

「ナノ界面技術の基盤構築」  
平成 20 年度採択研究代表者

一ノ瀬 泉

(独) 物質・材料研究機構 ナノ有機センター・センター長

## 界面ナノ細孔での液体の巨視的物性の解明

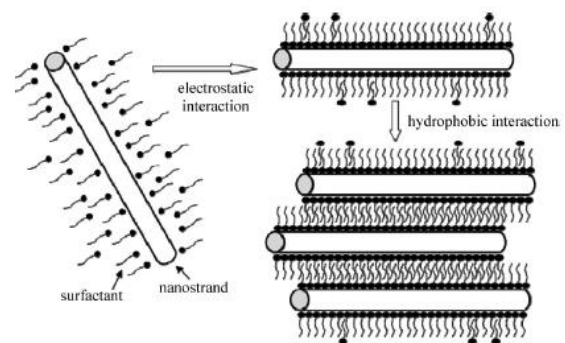
### 1. 研究実施の概要

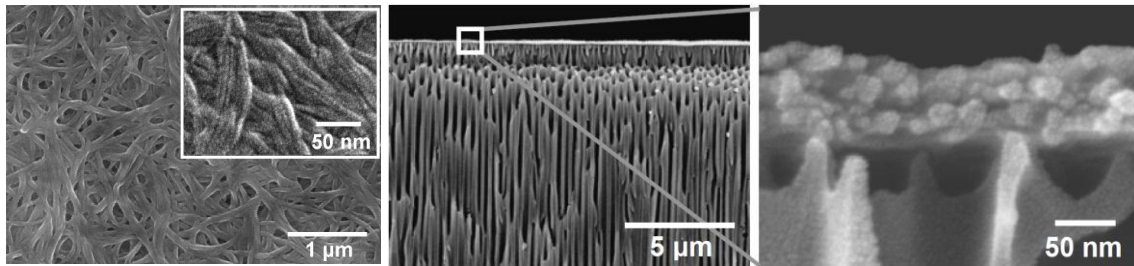
本研究は、バルクと平衡状態にある界面ナノ細孔における液体の巨視的物性を解明するために、多孔性ナノ薄膜の作製と物質透過特性の評価、ナノ細孔中の輸送現象の分子シミュレーション、ナノ細孔ならびに内部の液体の微細構造解析を行い、これらの基礎研究の成果を有機的に統合することで「革新的な分離機能材料」の開拓を目指すものである。具体的には、ナノ細孔中への水やエタノール、二酸化炭素、プロパンなどの炭化水素の選択的な取り込み、気液平衡などの物理化学的な特性、あるいは拡散や粘性などの流体力学的な挙動を明らかにすることで、超高速のナノ分離膜の開発やエネルギー効率に優れた分離材料を創出することを目標とする。平成20年度は、無機ナノストランドと界面活性分子からなる有機/無機ナノ複合ファイバーの合成、ナノ複合ファイバーを用いた濾過法による多孔性ナノ薄膜の製造、多孔性ナノ薄膜の水溶液系での分離性能の評価を行った。また、ナノ細孔中の水の運動性に関する分子シミュレーションを行い、水の構造化と細孔サイズとの相関に関する研究を開始した。さらに、電子顕微鏡を用いて高分解能で凍結液体を観察するための諸条件を確認し、最適な機種選定ならびに試料調製法の開発を行った。平成20年度は、本研究の第1年次であり、実験と理論と計測の研究グループの交流を密に行うことで、異分野間の相互理解に努めるとともに、ナノ細孔中での液体の構造化や相分離など次年度以降の研究対象に関連する共同の調査研究を行った。

### 2. 研究実施内容

#### 1. 濾過法による多孔性ナノ薄膜の製造(一ノ瀬G)

本研究では、数 10 ナノメートルの薄さの多孔性薄膜を研究対象としている。極薄の多孔性膜では、液体がナノ細孔の内部を粘性流として透過する場合でも、その透過速度が著しく向上することが期待できる。本年度は、極細のファイバーである水酸化カドミウムのナノストランドを利用して、濾過法により、





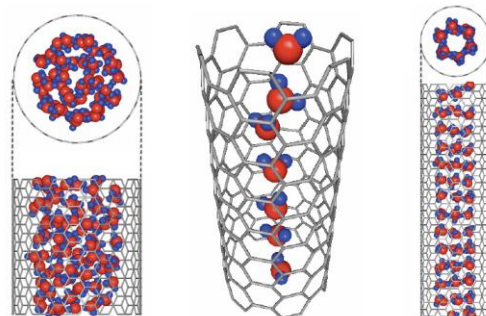
大面積の多孔性ナノ薄膜を製造することを検討した。

ナノストランドは、硝酸カドミウムの水溶液に2-アミノエタノールを加えることで調製した。このナノストランドは、直径 1.9 ナノメートル、長さ数マイクロメートルの極細のファイバーであり、表面のカドミウム原子の約 3 分の 1 が正に荷電している。このため、アニオン性の界面活性分子と静電的に相互作用し、バンドル様会合体を形成する。しかしながら、水中では、過剰の界面活性分子が存在するため、バンドル様会合体が高度に分散しており、これをメンブランフィルターで濾過することで、多孔性の不織布が得られる。この手法では、水に硝酸カドミウムと 2-アミノエタノールと界面活性分子を順次添加し、一定時間後に濾過するという単純な操作で、極薄の多孔性薄膜が得られる。バンドル様会合体の表面に過剰に吸着した界面活性分子は、水で洗浄することで容易に取り除けることが分かった。一ノ瀬グループでは、界面活性分子の種類や水溶液の濃度を幅広く変化させることで、大面積かつ極薄の不織布を作製することに成功した(論文1)。薄膜の厚みは、バンドル様会合体の水溶液の濾過量によって決まるが、極薄のものでは 60 ナノメートル以下の薄さとなる。断面の走査型電子顕微鏡観察から、非常に均質なナノ繊維状の膜が形成されていることが明らかとなった。

このようにして製造された薄膜は、その薄さにもかかわらず非常に丈夫であり、1 気圧程度の圧力をかけて水を透過させることができる。また、20 ナノメートルと 40 ナノメートルの金ナノ粒子の混合溶液を濾過すると、より小さなナノ粒子だけを選択的に透過させることが可能であった。ナノ粒子の濾過速度は、14,000 L/(h m<sup>2</sup> bar)であり、この値は、市販の同様な分画性能の限外濾過膜と比較して 5 倍から 10 倍大きい。今回得られたナノ繊維状の膜は、ナノ細孔をもつ非常に平滑なメンブランフィルターとも捉えることができ、製造プロセスが単純であることから、次年度以降の多孔性ナノ薄膜の製造のための基板としても有望であると考えられる。

## 2. 分子シミュレーションにおける水モデルの検証(大野G)

本年度は、ナノ細孔内部の水の物性に与える細孔サイズの影響を系統的に分子シミュレーションで調べることに着手した。ナノ細孔はキャップのない単層カーボンナノチューブでモデル化した。細孔内には外部の水の出入りが自由で、リザーバーの水には通常的环境条件(1気圧、300K)を設定した。水のモデルには TIP5P-E モデル(J. Chem. Phys., 120, 6085, 2004)を用いた。細孔直径が 2 ナノメートル程度の場合(左側の図、酸素原子を赤、水素原子を青で表示)、内部の密度や拡散係数等、水の性質はバルクとほ



ば変わらなかった。直径が1ナノメートル付近の細孔内部ではバルクと異なるユニークな水の性質が様々に報告されているが、そこで用いられているモデルも様々である。HummerらはTIP3Pモデル(J. Chem. Phys., 79, 926, 1983)を用いて、直径0.8ナノメートルの細孔内に直線的な水素結合が一本形成されることを報告している(Nature 414,188, 2001)。MashlらはSPC/Eモデル(J. Phys. Chem., 91, 6269, 1987)を用いて、直径1.2ナノメートルの細孔内に水素結合で繋がる水分子六量体が細孔の長さ方向に層状に積み重なることを報告している(Nano Lett., 3, 589, 2003)。我々が細孔サイズ効果の調査で用いるTIP5P-Eモデルで、これらの構造が再現されるかどうかを試みることは、既存および将来の研究結果に対するモデル依存の有無を確認する上で重要である。直径サイズを報告例のものと同じにした計算で得られた典型的スナップショットは既存の研究結果の特徴をよく再現している(中側および右側の図)。今後、細孔サイズを系統的に変える研究を進める上でTIP5P-Eモデルは問題のないことが確認できた。

### 3. ナノ細孔の構造評価手法の検討(倉嶋G)

本年度は、電子顕微鏡を用いて極薄の多孔性自立膜におけるナノ細孔の構造を詳細に評価するための技術調査ならびに条件等の検討を行った。透過電子顕微鏡へ導入可能な試料サイズは直径3ミリメートル、厚み100マイクロメートル前後であり、限られた空間に極薄の多孔性自立膜を納める必要がある。このため、極薄の多孔性自立膜を評価するための試料作製準備として、試料を支持するための各種グリッドやターゲット材料をグリッドへ支持するための手段について検討を行った。次に、多孔性自立膜が有機物質であることから、高加速の電子を照射する際に懸念される構造の劣化を考慮して、ターゲット材料を冷却しつつ材料評価を可能とする材料評価用の試料導入ホルダーについて調査を行った。本試料導入ホルダーとしては、電子顕微鏡外部において多孔性自立膜を冷却後、試料の冷却状態を保ちながら電子顕微鏡への導入を可能とするホルダー、さらには室温から液体窒素温度までの温度制御が可能なホルダーについて調査を行った。一方、電子線照射による構造劣化の影響が電子の加速電圧にも依存することが知られており、常用する加速電圧よりも低い加速電圧において材料評価が可能となるような装置設定や高感度記録系についての検討も行った。これらの技術調査ならびに観測条件の検討に基づき、21年度には、ナノ細孔中の凍結液体の観察に挑む予定である。

## 3. 研究実施体制

### (1) ナノ有機センター(一ノ瀬)グループ

① 研究分担グループ長: 一ノ瀬 泉(物材機構、センター長)

② 研究項目

多孔性薄膜の作製ならびにナノ細孔における物質透過特性の評価

### (2) 計算科学センター(大野)グループ

① 研究分担グループ長: 大野 隆央(物材機構、センター長)

② 研究項目

ナノ細孔中の液体の分子シミュレーション

(3) 電子顕微鏡クラスター(倉嶋)グループ

①研究分担グループ長: 倉嶋 敬次(物材機構、主任エンジニア)

②研究項目

ナノ細孔中の液体の構造解析

#### 4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表 (原著論文)

1. Xinsheng Peng, Santanu Karan, and Izumi Ichinose, Ultrathin Nanofibrous Films Prepared from Cadmium Hydroxide Nanostrands and Anionic Surfactant, *Langmuir*, **25**, (2009) in press (on web March 13)

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 0 件)