

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21年度は、無機ナノストランドの平滑な自立膜の上に架橋高分子をろ過することで、極薄の限外濾過膜を製造する手法の開発を行った。また、疎水性のナノ分離膜を製造するために、新たにフッ素ガスによる処理装置を製造し、その性能評価を行った。一方、本年度に購入したPCクラスターを活用し、ナノチューブ中の水の構造とダイナミクスに関する分子シミュレーションを行った。特に、水の構造秩序化とダイナミクスの変化に関し、有限長ナノチューブを用いて詳細に検討した。さらに、ナノ細孔中で凍結した液体の電子顕微鏡による評価の予備実験として、プラズマ法を用いて製造したナノ薄膜の微細構造解析を行った。また、本研究の成果である高速水処理膜を企業に技術移転することで、人工透析用フィルターとしての実用化を検討した。

### § 2. 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 (物材機構ナノ有機センター、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 (物材機構計算科学センター、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 (物材機構電子顕微鏡クラスター、主任エンジニア)

② 研究項目

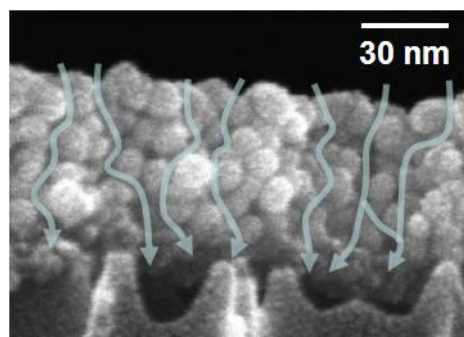
ナノ細孔中の液体の構造解析

### § 3. 研究実施内容

#### 1. 濾過法による多孔性ナノ薄膜の製造と透過特性の評価(一ノ瀬G)

ナノストランド分散液を濾過して得られる不織布は、2~3 ナノメートルの細孔をもつ多孔性薄膜であり、分岐した高分子やネットワーク状ポリマーを濾過することができる。本年度は、これを利用して、極薄の高分子薄膜の製造技術の開発を検討した。

具体的には、ポリエチレンイミン (PEI) とグルタルアルデヒドの混合水溶液をナノストランドの不織布を用いて濾過し、弱酸でナノストランドを除去することで、100nm 程度の薄膜を製造した。この PEI 膜は、タンパク質を 10,000L/hm<sup>2</sup> 以上の流束で除去できる限外濾過膜として、非常に有望なことが明らかになった。一方、本年度は、タンパク質(フェリチン)からなる多孔性ナノ薄膜が、同様



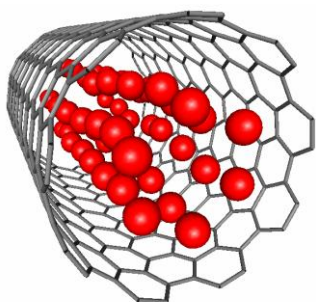
な分画分子量をもつ限外濾過膜の 1000 倍の速度で有機分子を濾過できることを明らかにし、Nature Nanotechnology 誌に報告する(文献1)とともに、プレスリリースを行った。フェリチン膜は、直径 12 ナノメートルの球状タンパク質からなる膜(右図)であり、水は、タンパク質の隙間を高速で透過し、幅が 1.5 ナノメートル以上の有機分子は、この隙間で完全に濾過される。この膜は、人工透析用のフィルターとして、旭化成クラレメディカルに実施許諾され、展開研究が進んでいる。さらに本年度は、水の吸着を阻止し、エタノール等の有機分子を選択的に透過するナノ分離膜を開発するために、フッ素ガス処理装置を開発した。この装置(右図)は、室温から



40℃の範囲で、窒素希釈した 1~20%のフッ素ガスを反応容器に導入し、有機化合物の水素原子をフッ素原子に置換することができる。その性能評価をポリスチレン等の汎用高分子を用いて行った結果、バルクの状態でほぼ 100%のフッ素置換が可能なが実証された。フッ素ガス処理装置は、高分子ナノファイバーの疎水化に有望であり、二酸化炭素の吸着分離材料の製造にも応用できると考えられる。ネットワーク状の高分子ナノファイバーの製造ならびにガス吸着特性は、本年度末に特許出願を行った。

## 2. 細孔内の水の構造秩序化とダイナミクスの変化(大野G)

本年度は、ナノ細孔中の水の構造秩序化と、それにとまうダイナミクスの変化を分子シミュレーションで調べた。ナノ細孔中の水分子は、温度や圧力などの環境変数を制御すると、バラエティに富む規則構造を与えることが、すでに知られている。例えば、カーボンナノチューブ(CNT)内において、高圧・低温条件で単層の ice nanotube 形成のシミュレーション報告例がある (e.g., Koga et al., *Nature* **412**, 802, 2001)。我々は、直径 0.8~2.8nm 程度の CNT 内の水の物性を系統的に調べるうちに、通常の実験室条件 (1気圧、室温)でも、細孔内部に水分子の規則構造が自己形成可能なことを見出し、安定および様々な準安定構造を確認した。一例を左図に示す (赤丸は各水分子の重心位置、灰色スティックは CNT の格子)。得られた構造は、一見、ice nanotube に似ているが、構造や水素結合の様子を詳細に調べたところ、ice nanotube とは大きく異なることが分かった。また、長時間シミュレーションを行うことで、一連の構造間遷移を経て、安定構造に移る様子を明らかにし、構造間遷移前後で水分子のダイナミクスに特徴的な変化が現れることを確認した。なお、シミュレーションで用いた水のモデルには、動的振舞いの記述に対しても信頼性の高いことで知られる TIP5P-E モデル (Rick, J. Chem. Phys., 120, 6085, 2004)を用いた。



## 3. ナノ細孔の構造評価手法の検討(倉嶋G)

本年度は、極薄の有機薄膜上に形成された多孔性ナノ薄膜の構造評価を行うために、透過電子顕微鏡の試料作製条件や観察条件について検討を行うとともに、電子線に安定な幾つかのナノ薄膜に対して透過電子顕微鏡による構造評価を実施した。一方、多くの多孔性ナノ薄膜が有機物質であることから、電子線による試料の構造劣化を抑制する手段の一つとして、冷却状態にある試料を観察するための試料ホルダーを購入した。さらに、電子線照射による試料損傷が入射電子の加速電圧に依存することから、様々な有機物質に適した加速電圧を選択することで、明瞭なイメージを得るための観察条件を精査した。

一ノ瀬グループにおいて合成されたカーボン系のナノ薄膜は、薄膜の製造条件ならびに走査電子顕微鏡による結果から膜厚が 15nm 前後であることが予想されていた。一方、透過電子顕微鏡によって 10nm 以下の膜厚領域を詳細に観察した結果、ナノ薄膜が基板の表面構造を反映し

た数 nm から 30nm 程度の微細構造を有していることが明らかとなった。また、透過電子顕微鏡によるドメイン構造の観察、水の透過速度などの結果と照らし合せて、濾過特性を膜の不均一性に関連づけて捉える必要があることが分かってきた。これらの結果に基づいて、次年度は、ナノ細孔中で凍結した液体の構造評価を行う予定である。

## § 4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

1. Xinsheng Peng, Jian Jin, Yoshimichi Nakamura, Takahisa Ohno, Izumi Ichinose, Ultrafast Permeation of Water through Protein-based Membranes, *Nature Nanotechnology*, **6**, 353-357, 2009. (DOI: 10.1038/nnano.2009.90)
2. Sharmistha Paul, Jimmy Stokes, Deepen Paul, Izumi Ichinose, Bio-Detection of Dipeptides by the  $ZrO_2/PVA/Cyt.c$  Multilayer Film, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **9**, 3396-3400, 2009. (DOI: 10.1166/jnn.2009.NS07)
3. Haili Qin, Jian Jin, Xinsheng Peng, Izumi Ichinose, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 858-861, 2010. (DOI: 10.1039/b923745n)

### (4-2) 知財出願

- ① 平成21年度特許出願件数(国内 4件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 4件)

### (4-3) その他の成果発表

「Separation materials: Proteins make for finer filters」 *Nature Nanotechnology*  
(2009/6/1) (DOI: 10.1038/nnano.2009.133)