

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22年度は、無機ナノストランドの平滑な自立膜を利用してナノ粒子をシート状に固定化し、これを化学的に架橋することで、細孔サイズが制御された限外濾過膜を開発した。また、極薄のダイヤモンド様カーボン(DLC)膜を用いて様々な有機溶媒の透過実験を行い、DLC膜中の1 nm以下の細孔を有機溶媒が高速の粘性流体として透過することを見出した。さらに、電子顕微鏡や固体NMR等により、この膜の細孔構造を詳細に検討した。一方、PCクラスタの計算ノード、ファイルサーバーを増強することで、ナノチューブ内での水やアルコールの長時間の振る舞いについて、系統的にシミュレーションすることが可能となった。その過程で、特に水の場合、常温常圧でも単一分域の強誘電構造が自発的に形成することが明らかになった。

§2. 研究実施体制

(1)「物材機構」グループ(1)

- ① 研究分担グループ長:一ノ瀬 泉 (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
・ナノ粒子を用いる多孔性シートの作製と濾過特性の解明

・DLC 膜の液体の透過挙動の解析

(2)「物材機構」グループ－(2)

① 研究分担グループ長:大野 隆央 (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

・ナノチューブ内の水の結晶化挙動の解明

・ナノチューブ内のエタノールの分子シミュレーション

(3)「物材機構」グループ－(3)

① 研究分担グループ長:倉嶋 敬次 (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

・DLC 膜、ナノチューブの構造解析

§3. 研究実施内容

(文中右肩の番号は(4-1)に対応する)

1. ナノ粒子シートの濾過特性および DLC 膜の液体透過挙動の解明 (一ノ瀬G)

水酸化銅や水酸化カドミウムのナノストランドの不織布が直径 12 ナノメートルのフェリチンを濾過できるという前年度までの成果に基づき、様々なサイズのラテックス粒子から濾過法により極薄のナノシートに加工する方法を考案した。ラテックス粒子としては、表面にアミノ基を導入したポリスチレン(PS)粒子を用い、0.2 マイクロメートルの垂直な孔をもつポリカーボネート(PC)膜の上にナノストランド層を形成後、PS 粒子を濾過し、グルタルアルデヒドで架橋させた。直径 50 ナノメートルの PS 粒子を用いた場合、約 80 ナノメートルの膜厚の均質な自立膜を形成でき、この厚みは、粒子 2 層分に相当した(図1)。また、金ナノ粒子の透過実験から、PS 粒子(直径: D)が六方最密充填構造を形成した場合に予測されるサイズの細孔(直径: d)が、ナノ粒子シートに形成されることが分かった¹⁾。ナノ粒子シートは、自立膜として安定に存在するが、1気圧以上の圧力をかけると徐々に変形し、細孔径が小さくなる。直径 15 ナノメートルの PS 粒子から形成したシートは、190 L/m²h の濾過流束で直径 2.5 ナノメートルのチトクロムCを完全に除去することが可能であった。

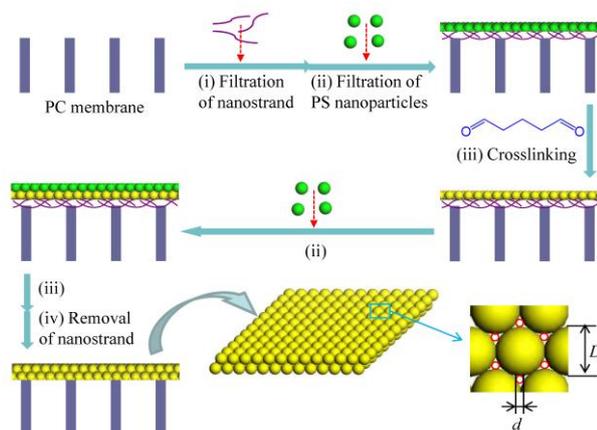


図1. ナノ粒子シートの製造¹⁾

ナノストランドの不織布は、平滑かつ容易に除去できる犠牲層となる。本年度は、ナノストランドシートの上にプラズマ CVD 法によりダイヤモンド様カーボン(DLC)膜を蒸着し、ナノストランドを酸で除去することで、陽極酸化アルミナ膜の上に DLC 膜を自立膜として形成させた。DLC 膜は、弾性率が 170 GPa に達し、固体¹³C-CP-MAS NMR 測定より sp^3 炭素と sp^2 炭素の比がほぼ 1:1 であることが確認された。XPS や FT-IR 測定の結果を合わせると、得られた DLC 膜は水素含有量が高い3次元架橋構造を有しており、その強度(弾性率)はダイヤモンドの 7 分の 1 程度であることが分かった。DLC 膜は、トルエンやクロロホルムなどの有機溶媒を高速で透過させる。興味深いことに、その透過速度は溶媒の粘性に反比例し、ハーゲン・ポアズイユの式に従うことが明らかになった。DLC 膜の細孔は、アゾベンゼンの阻止率(ほぼ 100%)から1ナノメートル以下と考えられる。このようなナノ細孔の内部を有機溶媒が粘性流として透過することは、今年度の大きな発見であった。

一方、乾燥泡膜の調製条件、安定性等の系統的な研究²⁾、ナノストランドに類似した無機ナノファイバーの研究³⁾、ナノ厚みの無機/タンパク複合自立膜の研究⁴⁾を行い、多孔性ゲルの内部の液体の透過機構に関する基礎的な知見を集めた⁵⁾。

2. ナノチューブ内での強誘電水の形成およびアルコールの分子秩序構造（大野G）

本年度は、開放端カーボンナノチューブ(CNT)内での水やアルコールの分子シミュレーションを行った。カーボンナノチューブは、水(またはアルコール)に浸されている状態を仮定しており、外部の液体をリザーバー液体と呼ぶ。開放端ナノチューブ内の円柱状の閉じ込め空間は、カーボン系ナノ濾過膜中の細孔モデルと考えることができる。サイズが異なるナノチューブ内での水の長時間の振る舞いについて、系統的にシミュレーションした結果、直径 1.1-1.2 ナノメートル程度の CNT 内で、単一分域の強誘電的な水分子配列が形成することが分かった⁶⁾。しかも、この強誘電水は、常温常圧で形成し、CNT 軸方向に大きな自発分極を生じさせる(図2)。CNT 内の特異な水分子配列に関するこれまでの研究では、低温・高圧で得られる「アイスナノチューブ」が有名である(例えば、Koga et al., *Nature* **412**, 802, 2001)。しかし、単一分域の強誘電構造の自発形成に関しては、これまで報告されていない。このような高秩序相が、常温常圧で形成し、少なくとも一定時間安定に存在することを見出したことは、従来の氷の相図と照らし合わせても非常に興味深い。

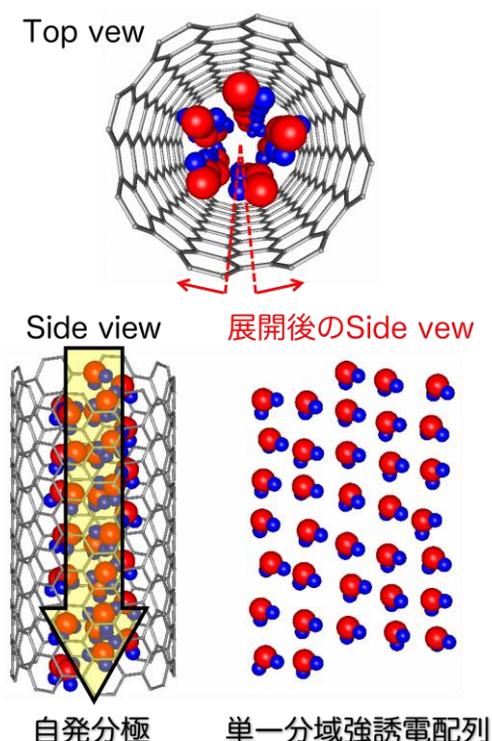


図 2. ナノチューブ中の水の強誘電構造⁶⁾

今回発見された強誘電水は、プロトンの秩序配列を維持したまま長距離拡散する「流動的な相」という一面も持ち合わせていることが分かった。また、本研究では、拡散ダイナミクスに関する“go/stop”の明確な変化や、自発分極の階段的变化も明らかになった。さらに、このような構造の自発的な形成には、分子間の水素結合、ナノ空間への閉じ込め効果に加え、開放端を介したリザーバー液体の揺らぎの直接的な影響が重要であることが分かった。我々は、この強誘電水を「Ferroelectric mobile water」と名付け、その特徴である集団的な拡散を「Proton-ordered diffusion」と呼んでいる。本成果は、PCCP 誌⁶⁾、および国内外の会議で発表した。さらに本年度は、リザーバー液体としてアルコールを想定した場合の計算にも着手した。メタノールを用い、CNT 直径を系統的に変えて計算を行った結果、CNT の直径が特定のサイズより小さくなると、通常の液体メタノールには見られない特異な分子秩序構造がナノチューブ内に現れることが分かった。この特異な構造は、ナノチューブの直径サイズに応じて、いくつかパターンを示す。今後は、チューブ長や温度とアルコールの分子秩序構造との関係を系統的に調査する必要がある。

3. ナノ細孔の構造評価手法の検討（倉嶋G）

本年度は、ナノ細孔中での水やアルコールの構造に関し、興味深い分子シミュレーションの研究成果が大野グループにおいて得られていることから、これに対応する極細のカーボンナノチューブへの水の導入と電子顕微鏡による観察条件の絞り出しを行った。現状では、ナノチューブ内で凍結した水の構造の確認に至っていないが、観察に適した試料を調整するための条件が明らかになりつつある。一方、一ノ瀬グループにおいて研究されている「有機溶媒を高速透過させるカーボン膜」に関し、プラズマ CVD に用いた原料ガス、膜厚が異なるものについて、系統的な研究を行った。その結果、膜厚が 10 ナノメートルの自立膜では、2 ナノメートル程度の無数の穴が形成されているのに対し、膜厚が 15 ナノメートルになると、膜の表面が均質なアモルファスカーボン層で覆われることが分かった。この直接観察により、DLC 膜の内部を有機溶媒が透過することを実証した。次年度は、以上の結果に基づいて、ナノ細孔中で凍結した液体の構造評価を詳細に行う予定である。

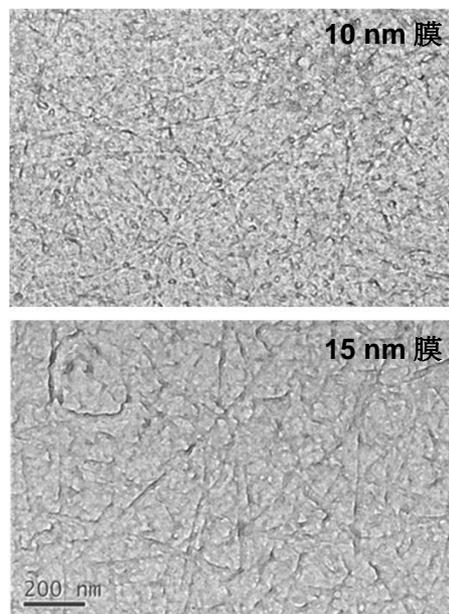


図 3. DLC 膜の TEM 像

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Qiugen Zhang, Sandeep Ghosh, Sadaki Samitsu, Xinsheng Peng, and Izumi Ichinose, “Ultrathin freestanding nanoporous membranes prepared from polystyrene nanoparticles”, *Journal of Materials Chemistry*, in press, 2011 (DOI: 10.1039/C0JM03334K)
2. Jian Jin, Weifeng Bu, and Izumi Ichinose, “Thermal and Mechanical Properties of Dried Foam Films and Their Incorporation of Water-Soluble Compounds”, *Langmuir*, 26, 10506–10512, 2010 (DOI: 10.1021/la100523b)
3. Xinsheng Peng and Izumi Ichinose, “Manganese oxyhydroxide and oxide nanofibers for high efficiency degradation of organic pollutants”, *Nanotechnology*, 22, 015701, 2011 (DOI: 10.1088/0957-4484/22/1/015701)
4. Xinsheng Peng, Qing Yu, Zhizhen Ye, and Izumi Ichinose, “Flexible Ultrathin Free-Standing Fluorescent Films of CdSexS1-x/ZnS Nanocrystalline and Protein”,

Journal of Materials Chemistry, **21**, 4424-4431, 2011 (DOI: 10.1039/C0JM03400B)

5. Qifeng Wang, Sadaki Samitsu, and Izumi Ichinose, “Ultrafiltration Membranes Composed of Highly Cross-Linked Cationic Polymer Gel: the Network Structure and Superior Separation Performance”, Advanced Materials, 2011, in press (DOI: 10.1002/adma.201100475)

6. Yoshimichi Nakamura, and Takahisa Ohno, “Ferroelectric mobile water”, Physical Chemistry Chemical Physics, 13, 1064-1069, 2011 (DOI: 10.1039/C0CP01428A)

(4-2) 知財出願

①平成22年度特許出願件数(国内 2件)

②CREST 研究期間累積件数(国内 6件)