

一ノ瀬 泉

(独)物質・材料研究機構 先端的共同技術部門 高分子材料ユニット・ユニット長

## 界面ナノ細孔での液体の巨視的物性の解明

### §1. 研究実施体制

#### (1) 物材機構グループ (1)

- ① 研究代表者: 一ノ瀬 泉 (物質・材料研究機構先端的共同技術部門、ユニット長)
- 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
  - ・DLC 膜のナノ濾過膜としての性能評価
  - ・濾過法による限外濾過膜の作製

#### (2) 物材機構グループ (2)

- ① 主たる共同研究者: 大野 隆央 (物質・材料研究機構先端的共同技術部門、ユニット長)
- ② 研究項目: ナノ細孔中の液体の分子シミュレーション
  - ・ナノチューブの細孔径に依存した水、メタノールの秩序構造の解析

#### (3) 物材機構グループ (3)

- ① 主たる共同研究者: 倉嶋 敬次 (物質・材料研究機構中核機能部門、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 膜の微細構造解析

### §2. 研究実施内容

(文中右肩の番号は §3(3-1) 原著論文リストの文献番号に対応する)

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。

これまでの研究では、無機ナノストランドの平滑な自立膜を利用して、タンパク質やナノ粒子、高分子ゲル、ダイヤモンド様カーボン(DLC)などの極薄の多孔膜を開発し、水や有機溶媒の高速透過を、主に化学工学的な視点から評価してきた。一方、短いカーボンナノチューブの内部での水の構造を、バルクとの平衡状態を仮定した分子シミュレーションにより検討し、様々な条件下における秩序構造の形成や拡散係数の変化を解明してきた。今後は、ナノ細孔と液体との相互作用について、吸着エンタルピーなどの熱力学特性を明らかにし、優れた分離材料の創出を目指したい。平成 23 年度の主な研究実施内容を以下に示す。

### 1. DLC 膜や PDMS 膜の作製と分離膜としての性能評価 (一ノ瀬G, 倉嶋G)

硝酸マンガンは、希薄なアルカリ性の水溶液中で数時間攪拌すると、部分的に酸化して、直径 3 - 5 nm の  $\beta$ -MnOOH のナノファイバーを与える。我々は、このナノファイバーをフィルターで濾過することで、約 10 nm の分画性能をもつ限外濾過膜が得られることを見出した<sup>1)</sup>。 $\beta$ -MnOOH のシートは、ポリジメチルシロキサン(PDMS)などのガス透過性が大きな高分子と複合化することができ、二酸化炭素を高速かつ選択的に透過させるガス分離膜として機能することが分かった。

一方、陽極酸化アルミナ膜の上にナノストランドのシートを形成し、ダイヤモンド様カーボン(DLC)を蒸着させた後、ナノストランドを酸で除去することにより、薄さ 10 - 40 nm の DLC 膜を自立膜として形成できる。我々は、蒸着時の基板温度をマイナス 20°C に設定することで、極薄の DLC 膜の内部に多くのナノ細孔を形成することに成功した<sup>2)</sup>。ナノ細孔の孔径は、複数の色素分子の阻止率に基づいて、Ferry や Anderson-Quinn の式から多角的に検討し、約 1 nm であることを確認した。一方、Hagen-Poiseuille の式からナノ細孔の開孔率を約 12 % と見積もった。極薄の DLC 膜にナノ細孔が形成される理由として、我々は、この膜が約 3 nm の DLC クラスタからなり、ナノクラスタの隙間に有機溶媒の流路が形成される構造を提案した(図1)。この構造を証明するために、乾燥泡膜の表面に蒸着させた 3 - 9 nm の薄さの

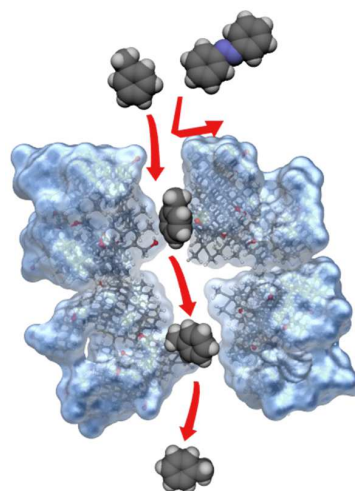


図 1. DLC 膜のナノ細孔<sup>2)</sup>

DLC 膜の電子顕微鏡観察を行った。その結果、Phase Contrast 像の詳細な解析からナノクラスタ構造の存在が確認された。本研究成果は、Science 誌に掲載されただけでなく、従来の有機溶媒用ナノ濾過膜の性能を約 1000 倍向上させており、実用化への期待が高まっている。

## 2. ナノチューブの細孔径に依存した水やメタノールの秩序構造の解析 (大野G)

水とメタノールは、いずれも水素結合する小分子であるが、後者には疎水性基が存在する。このため、水が立体的な水素結合ネットワークを形成するのに対し、メタノールは鎖状の水素結合を形成しやすい。疎水性ナノ細孔内での水やメタノールの秩序構造の形成、そのダイナミクスを検討するために、開放端カーボンナノチューブ (CNT) を液体槽に浸した系での分子シミュレーションを行った。水の場合、CNT の直径の減少とともに、「無秩序構造 → CNT の中心軸の回りの同心円状構造 → 中心軸に沿ったワイヤー構造」へと変化する様子が確認された<sup>3)</sup>。ワイヤー構造へ変化する直前の領域(直径 1 nm 付近)では、水の単分子レイヤーにおいてプロトンの向きが揃う現象が見られた<sup>4)</sup>。これらの分子シミュレーションは、現時点で利用できる最高精度の水分子モデルを用いて行われており、信頼度の高い計算結果と言える。

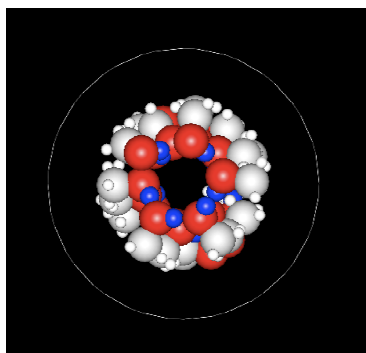


図2. CNT 内メタノール分子構造<sup>3)</sup>

メタノールの場合、親／疎水性基の配向に興味深い変化が見られた。CNT 内では、通常メタノールには見られない特異な秩序構造が現れる。その一例として、疎水性基を外側に向けたチューブ状の構造を図2に示す。ここでは、水酸基の酸素と水素、メチル基を、それぞれ赤／青／灰色で表示した。CNT の直径を小さくすると、最終的には水と同様の単一ワイヤー構造に至る。その過程で、水とは異なる特異構造が現れ、ダイナミクスが変化することが分かった。平成 23 年度には、水とアルコールの混合溶液についても、幾つかの予備計算を行った。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. Xinsheng Peng and Izumi Ichinose, “Green-Chemical Synthesis of Ultrathin  $\beta$ -MnOOH Nanofibers for Separation Membranes”, *Advanced Functional Materials*, vol. 21, No. 11, pp.2080-2087, 2011 (DOI: 10.1002/adfm.201002628)

2. Santanu Karan, Sadaki Samitsu, Xinsheng Peng, Keiji Kurashima, and Izumi Ichinose, “Ultrafast Viscous Permeation of Organic Solvents Through Diamond-Like Carbon Nanosheets”, *Science*, vol. 335, No. 6067, pp.444-449, 2012 (DOI: 10.1126/science.1212101)

3. Yoshimichi Nakamura and Takahisa Ohno, “Structure of Water Confined inside Carbon Nanotubes and Water Models”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 132, pp.682-687, 2012 (DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.086)

4. Yoshimichi Nakamura and Takahisa Ohno, “Single-Domain Ferroelectric Water and Its Concerted Diffusion in Nanotubes”, *Materials Science Forum*, vol. 700, pp.108-111, 2012 (DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.700.108)

#### (3-2) 知財出願

① 平成 23 年度特許出願件数(国内 3 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 9 件)