

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) 一ノ瀬グループ

① 研究代表者: 一ノ瀬 泉 ((独)物質・材料研究機構先端共同技術部門、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
ナノ粒子状高分子膜の限外濾過膜としての性能評価
ナノ濾過膜の大面积化

(2) 大野グループ

① 主たる共同研究者: 大野 隆央 ((独)物質・材料研究機構先端共同技術部門、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、アルコール及び混合系の秩序構造の解析

(3) 倉嶋グループ

① 主たる共同研究者: 倉嶋 敬次 ((独)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
多孔性膜の微細構造解析

§ 2. 研究実施内容

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やアルコールの構造を、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。さらに、非晶性高分子からネットワーク状のナノ多孔体を形成し、ナノ界面における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てきた。平成 24 年度の主な研究実施内容を以下に示す。

1. ナノ粒子状高分子膜の限外濾過膜としての評価 (一ノ瀬G)

良溶媒に溶かした高分子を貧溶媒と急速に混合する場合、濃度や攪拌条件に依存して、ナノ粒子が生成したり、沈殿が生じたりする。我々は、高分子の種類や混合条件を選択することで、生じたナノ粒子が自己会合して極細のナノファイバーを形成することを見出した。ポリビニルフェノールから得られたナノファイバーの直径は約 20 nm であり、走査透過電子顕微鏡(STEM)で観察すると、ネットワーク状の会合体が確認された(図1)。このナノ粒子状ファイバーは、透明な分散液を与え、精密濾過膜を用いて濾過することで、5 nm 程度の細孔を有する多孔性膜を与える。我々は、ポリフッ化ビニリデン、ポリアニリン、セルロース、ポリスチレンなどの様々な高分子から同様な多孔性膜が得られ、液体を高速で透過させることができ、かつ耐有機溶媒性である優れた限外濾過膜が得られることが分かった。本研究成果は、製膜プロセスが簡便であるため、実用化への期待が高まっている。

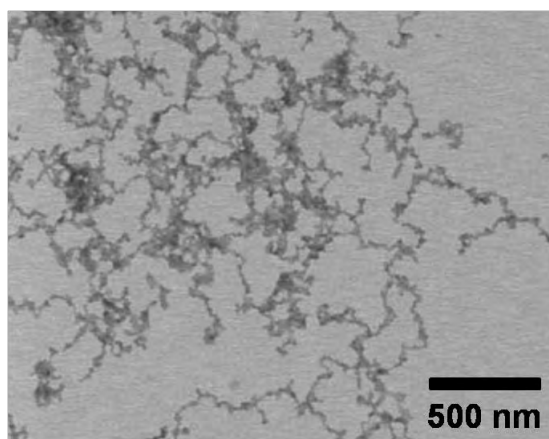


図 1. PVPh ナノ粒子状ファイバーの STEM 像

2. ナノストランドシートの大面積化（一ノ瀬G、倉嶋G）

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、約 1 nm の細孔を有する DLC 膜が得られる。本年度は、このような DLC 膜やカーボン膜を大面積で作製するために、工業用の陽極酸化膜を基板として利用して、約 1000 cm²程度の面積を有するナノストランドシートを製造するための装置開発を行った。

3. ネットワーク状高分子ナノファイバーの吸着性能の評価（一ノ瀬G）

非晶性高分子の溶液を急速に凍結させ、徐々に温度を上げていくと、溶媒のナノ結晶化によりネットワーク状の高分子ナノファイバーが形成される。この状態で良溶媒を貧溶媒で置換すると、比表面積が著しく大きな高分子ナノ多孔体が得られる。本年度は、このような多孔体の構造を TEM トモグラフィーにより解明し、ナノ界面における高分子鎖の運動性の増加を、温度変調 DSC、¹³C CP-MAS NMR などにより評価した。高分子ナノファイバーでは、二酸化炭素の吸収におけるヘンリー定数がバルクの約3倍になる。このような大きな変化は、ナノファイバー中の自由体積の増加によるものではなく、高分子鎖の運動性に起因することが明らかになった。さらに、本年度は、このような高分子ナノ多孔体を量産化に目処をつけるとともに、水に溶解したオイル成分の吸着材として応用するために、吸着等温線などの物理化学的な基礎データを蓄積した。

4. ナノチューブの細孔径に依存した水、アルコール及び混合系の秩序構造の解析(大野G)

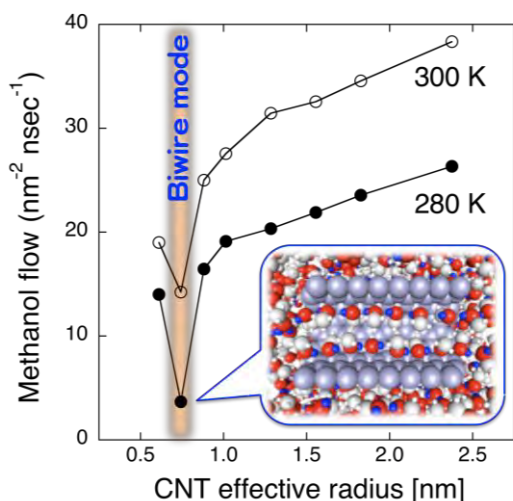


図2. CNT 有効半径と流量の関係(挿絵は、メタノールの二重ワイヤー構造)

短いカーボンナノチューブ (CNT) の内径を変化させながら、内部のメタノール分子の状態をシミュレーションした結果、特定の内径の場合に二重ワイヤー構造が形成されることを見出した(図2)。この構造が形成されると、チューブ内のメタノールの通過流量が極端に低下する。通常、液体メタノールは、CNT 内で単一鎖の水素結合ネットワークを作る。一方、二重ワイヤー構造は、単一鎖よりも安定であり、「分子 by 分子」の移動が起こりにくい。即ち、全体的にシフトするため、CNT 内の移動が困難となる¹⁾。

一方、水/メタノール混合系では、直径や温度等の従来のパラメーターに加えて、混合比を変化させながら分子シミュレーションを行った。パラメーターの増加に伴って計算量が膨大になるため、本年度は、PC クラスターの容量の増強を行った。図3には、直径 2.2nm、長さ 2.1nm の CNT を水/メタノール混合液(H₂O: 43.5%、CH₃OH: 56.5%)に浸した場合の分子分布を示す。CNT の直径が十分大きい場合、内部の割合

はバルクの混合比に近い。本年度は、CNTの細孔径依存性を系統的に検討するために、大容量入出力データに対応できる解析プログラムや可視化プログラムの開発にも取り組んだ。

これまでの計算ではナノ細孔の最も素朴なモデルとしてCNTを用いてきた。しかしながら、本研究では、細孔壁を介した液体の移動に関する評価も重要である。このため、水と同等のファンデルワールス力をもつ物理的な壁を仮定し、その中にカーボンと同等のファンデルワールス力をもつナノ細孔を形成させたモデルの検討も進めている。図4には、水分子を想定した実際の計算例を示す。これまでの研究から、CNTの場合と同様に、常温常圧であっても、ナノ細孔の直径が特定の範囲にある場合に、細孔内の水分子が“freeze”することが確認されている。次年度は、細孔の有効半径と拡散係数、透過流量との関係の解明を目指す。

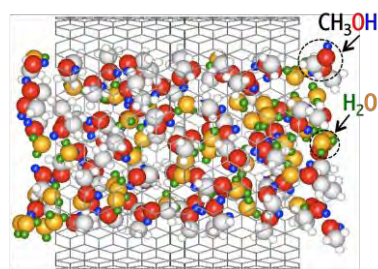


図3. 混合液系計算例

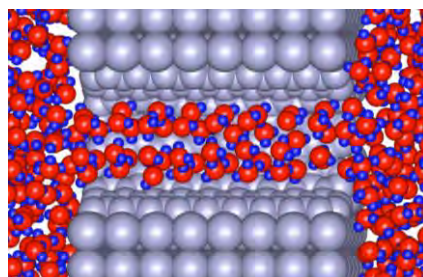


図4. 薄膜中の細孔モデルの例

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. Yoshimichi Nakamura and Takahisa Ohno, “Biwire structure of methanol inside carbon nanotubes”, Chemical Physics Letters, vol. 539, pp.123-127, 2012 (DOI: 10.1016/j.cplett.2012.05.016)

(3-2) 知財出願

① 平成24年度特許出願件数(国内 0件)

② CREST研究期間累積件数(国内 9件)