

特集
2

装置や技術的環境が整ってきた今こそ

ナノスケールで界面を制御する

物質が形成する気相、液相、固相などの「相」の中で、材料設計に最も適した相は固相であり、新たな材料を創出するためには気体や液体を「固体化」することが必要だ。このプロセスで重要な役割を演ずるのが「界面」だ。JST CRESTではいま、異種材料・異種物質状態間の界面をナノスケールの視点で扱うことにより、革新的材料の創出を目指す研究が行われている。

Part.1

1分子・1原子レベルで 界面が観察できる時代が到来



新海 征治

しんかい・せいじ

崇城大学 工学部教授

1972年、九州大学大学院工学研究科博士課程修了、長崎大学工学部助教授、九州大学工学部教授を経て、現在、崇城大学教授、九州大学名誉教授、同高等研究院特別主幹教授。JST ERATO、ICORP、SORSTで研究総括などを務め、2006年からJSTのCREST「ナノ界面技術の基盤構築」領域研究総括。

できるかもしれないと思い、本領域の研究総括を引き受けることにしたのです」

多様な「相」と「次元」で 界面をとらえる

バルクでは物質の状態を観察しても、その平均値しか得られない。分子運動の速いもの、遅いもの、右向きや左向き運動など多種の動きについては、バルクの研究ではわからないのだ。それを「界面」に持ち込むと、個々の分子や原子の特徴が出てくる。1分子ごとにバラバラに見たり、バルク中では引き出せなかった新しい性能を引き出すこともできる。新海さんはそこに大きな可能性があると言う。

仕掛けもいろいろ考えた。界面というと、「固相—固相」での接触ととらえがちだが、新海さんは多様な「相」の界面にまで研究の範囲を広げた。また、通常なら2次元（平面）で界面を考えるが、ここでも0次元（方向性のない閉じた界面）、1次元（ファイバー、カーボンナノチューブ）、2次元、3次元、場合によっては4次元（時間）まで拡張して考えることにした。

さらに新海さんは、「異分野間での共同研究を、研究者にしつこいぐらいにお願いした」という。例えば、ホームページに自分が提供できるモノ・技術と、自分が欲しいモノ・技術を領域の中で交換ができる「出合いの場」を作った。この試みによって、北川宏（京都大学）さんの3次元MOF（金属有機構

独自の発想、アイデアを 新領域の研究に生かしたい

「ナノ」とは「10億分の1」のことである。そんな極小世界で物性を研究すると、通常のマクロ世界とはどのような違いが見えてくるのか。CREST「ナノ界面技術の基盤構築」領域の研究総括を務める新海征治さん（崇城大学工学部教授）は、分子認識メカニズムに着目し、分子機械システムや、糖センサーなどを次々と研究開発してきた化学界の第一人者だ。新海さんはこれまで「オリジナルなアイデア」にこだわって研究を進めてきたと自身の歩みを振り返った。

「アメリカから九州大学に戻り、翌年長崎大学に移ることになったとき、持ち帰った最先端の研究テーマはほとんど捨てました。それは『自分が発想したもの』ではなく、『最先端の延長』でしかなかったからです。長崎大学に移って助教授になりましたが、研究資金はない、装置はない、私も経験不足と、

ないない尽くしの中で、全く新しいアイデアを出さないとはいけませんでした。ここが私の研究者人生の分岐点でした」

日頃から「辻褄が合わない」と感じていたことを追究した結果、アイデアが湧いてきたと新海さんは話す。

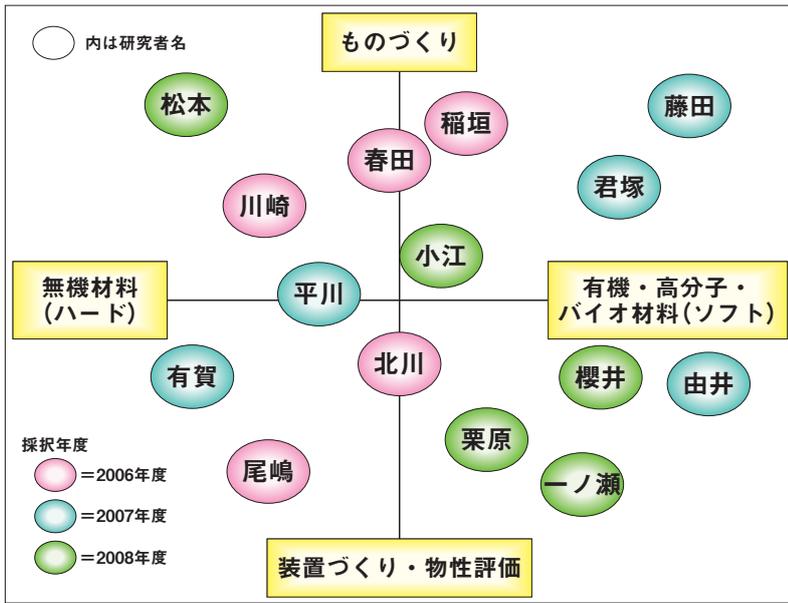
「人間、がけつぶちに追い込まれて初めて考えるものだと思います。人の心の中には保守的な面があって、その方が居心地がよいのですが、研究者として生きていこうとするなら、時には自分を非日常的なところに置くことも不可欠だと思います」

講義をしながら問題を解決に導くひらめきを得たこともあるという新海さんは、これまで長い間、「界面」ではなく「溶液、バルク（界面と接していない物質本体）」の研究に携わってきた。

「同じことを界面で研究すればもっと面白い展開があるのでは、ということに気づいていました。そこで、私のアイデアをCRESTの研究者に伝えていけば、何らかの貢献が



■CREST「ナノ界面」領域のマトリクス



本CRESTのプロジェクトでは、ナノサイズで界面をとらえ、それを制御するための「基盤構築」を目指している。そのためには、さまざまな視点を持つ研究者が参加する必要があると、新海さんは考えた。「ナノ界面」にマクロな見方で迫るため、この図はタテ軸に「ものづくり」から「装置づくり」まで、そして材料としてはヨコ軸に「無機材料」から「有機材料・高分子・バイオ(生体)材料」までのマトリクスを作り、幅広い分野の研究者の参画を得られるよう工夫してきた。

造体)、稲垣伸二さん(豊田中央研究所)の有機シリカ材料による効率的な光合成、川崎雅司さん(東北大学)の界面での超伝導、平川一彦さん(東京大学)の1分子トランジスタなど、斬新な成果を上げることができた。

「SPring-8」を活用できるから出せる成果

新海さんは成果の中で、「SPring-8」※1の果たした役割・貢献を指摘する。「SPring-8は日本の宝です。北川さんの金属有機構造体は単結晶ではないので、通常のX線装置では解析できません。そこで威力を発揮したのがSPring-8です。SPring-8で解析し、その結果から研究の次の一手を考えることが可能になりました。も

しSPring-8がなければ、何が悪いということもわかって、原因がまったく解明できず、ここまでの成果を上げることはできなかったでしょう」

ナノ界面の研究は、産業界にも大きく貢献すると言う。

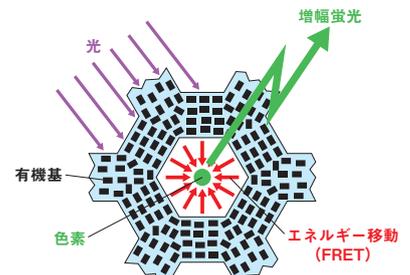
「バルクからナノ構造へと研究開発を進めることで材料のクオリティーが格段に上がり、いろいろな製品の品質も大きく向上します。いま、日本のモノづくりは非常に厳しい状況下にあります。しかし、ナノテクノロジーを駆使することができれば、10円のものが1万円になるのです。日本は“高付加価値”をキーワードに勝負するしかありません。ほかと差別化を図るために、ナノテク材料を十分に活用した製品開発は今後ますます重要になるでしょう」

ナノテクノロジーは基礎的技術であるが、製品へ応用するための出口戦略について新海さんは次のように考えている。

「基礎研究だけやってよいのかと言われるますが、本当のイノベーションはゼロから何かを生み出していくことだと思います。ですから、発想するときは出口を見ないで、しかし生まれてきたものについては出口を考えよう、というのが私の基本スタンスです」

新海さんはこれまで

■有機シリカによる人工光合成



豊田中央研究所 稲垣伸二さんが考案した有機シリカによる人工光合成の仕組み。自然の光合成よりも、強力で効率の良い光エネルギー変換材料の開発を目指している。

の「基礎的研究」である「化学」に携わりながら、多くの成果を実用化し企業にも技術移転を進めてきた。研究成果の社会還元についても独自の考えを持っている。

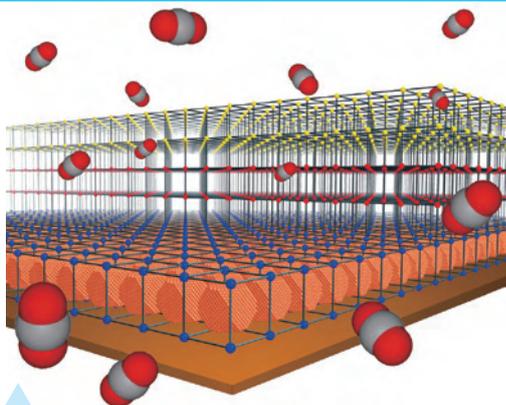
「サイエンスのわかる、理系出身の事務官を多数育てることが必要です。研究者と企業の間を取り持つ人も、日本は絶対的に不足しています。研究者は研究に専念し、研究事務や産学連携もそれぞれのプロに任せることで日本の科学技術はもっと強いものになっていくでしょう」

従来の研究方法にとらわれず、常に柔軟かつ効果的な方法を考え続ける新海さんのアプローチ——それが日本の科学研究の発展につながることを期待したい。

【用語解説】

※1 SPring-8 兵庫県播磨科学公園都市にある世界最高性能の放射光(細く強力な電磁波)施設。この放射光を用いてナノテクノロジー、バイオテクノロジーなどの研究が行われている。名前は「Super Photon ring-8 GeV (80億電子ボルト)」に由来する。

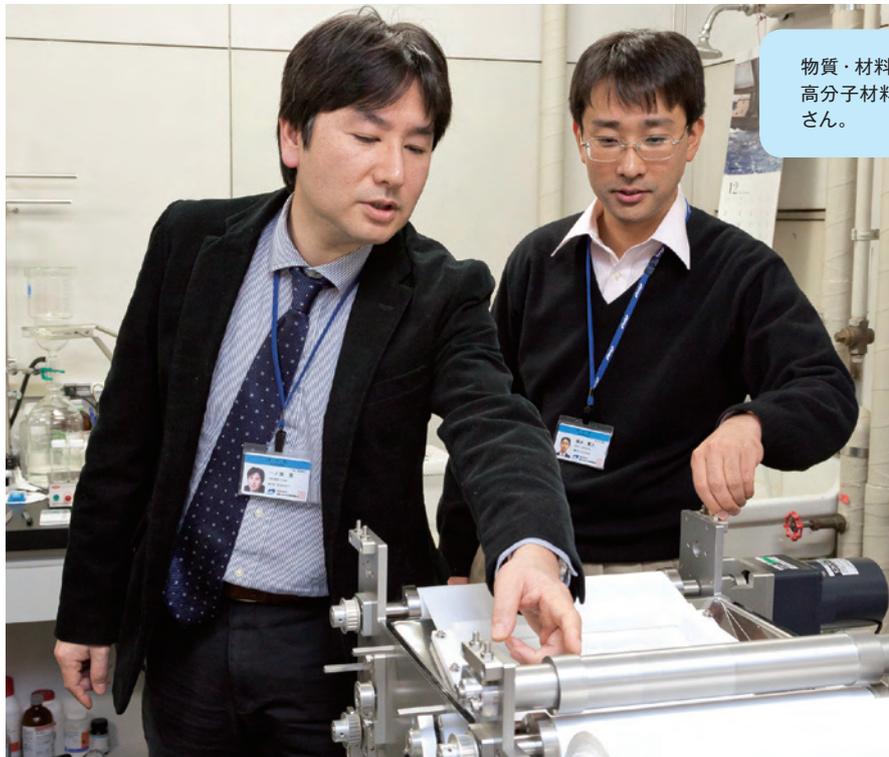
■3次元MOF(金属有機構造体)の構造



京都大学 北川宏さんの設計による3次元MOFの構造図。2次元の異なる層を積み重ねて立体化することで、さまざまな機能を持たせることができた。

Part.2 “1ナノメートル”の孔では 分子の振る舞いは変わるのか

CRESTの「ナノ界面技術の基盤構築」領域は、基礎的な研究はもちろん、「出口」までしっかり見据えた研究も行っている。その一つが物質・材料研究機構（NIMS）の一ノ瀬さん率いる研究領域「界面ナノ細孔での液体の巨視的物性の解明」だ。



物質・材料研究機構の研究室にて、左から先端的共通技術部門高分子材料ユニットの一ノ瀬泉ユニット長と研究員の藤井義久さん。

よらず、水は同じ振る舞いをする。しかし、コップがどんどん小さくなり、水分子（0.25nm）と近いサイズ（例えば1nm）になると、コップの中の水分子はガス状の気体になっているかもしれないし、氷（固体）になっているかもしれない。なぜなら、ナノ世界では水はコップの素材にも大きな影響を受け、しかも水分子の多くがコップ表面に接しているからだ。このため、以前から「カーボンナノチューブの中の水は凍っている」といった説もあった。

1nmの多孔性ナノシートを作る

そこで、一ノ瀬さんは極細の多孔性膜を作ることで、ナノ世界での振る舞いを確認しようとしてみた。その結果がどうだったかを聞く前に、どのようにして1nmという多孔性の膜を作ることができたのか、そのことを明らかにしておこう。

「手順としては、200nmぐらいの比較的大きな孔の開いているアルミナ膜に、**ナノストランド※2**（ファイバー）の水溶液を濾過します。すると、多孔性のアルミナ基板の上に、非常に均質な層（犠牲層）ができます。その

ナノ世界での物質の振る舞いを検証する

最近では2Lの大きな炭酸飲料がペットボトルで販売されているのを見かけるようになったが、かつてはガラス瓶しか存在していなかった。それが可能になったのは、ペットボトルの内側にDLC（Diamond-Like-Carbon）と呼ばれる、非常に緻密で硬質（ダイヤモンド膜に匹敵）なカーボン膜がコーティングされ、炭酸ガスなどを外に出さないためだという。

そのDLC膜を利用して、1~2nm（ナノメートル）の多数の孔のある分離膜を作ったのが、物質・材料研究機構（NIMS）の一ノ瀬さんだ。

「CRESTでの私の研究テーマは、ナノレベル、10億分の1という小さな世界でも、物質は私たちが普段目にするマクロの世界と同様の動き（振る舞い）を見せるのか、あるいは異なる振る舞いを起こすのか、それを調べるということです。具体的には液体が孔を通るとき、その流速と粘性の関係がナノ世界でも同じなのか、それを1~2nm（ナノメートル）の孔を利用して明らかにしようというものでした」

マクロな世界では、粘性の高い液体はゆっくり孔を通過し、水のような粘性の低いものは速く流れる（粘性と流速は反比例する）。ナノサイズの液体と固体が作り出す界面、すなわち1~2nmの孔では思いがけない振る舞いが起こる可能性がある。例えば、コップの中に水が入っているとき、ガラスコップでもプラスチックのコップでも、コップの素材に

膜分離技術は、世界中の人々の生活向上に貢献する技術です。

一ノ瀬 泉 いちのせ・いずみ

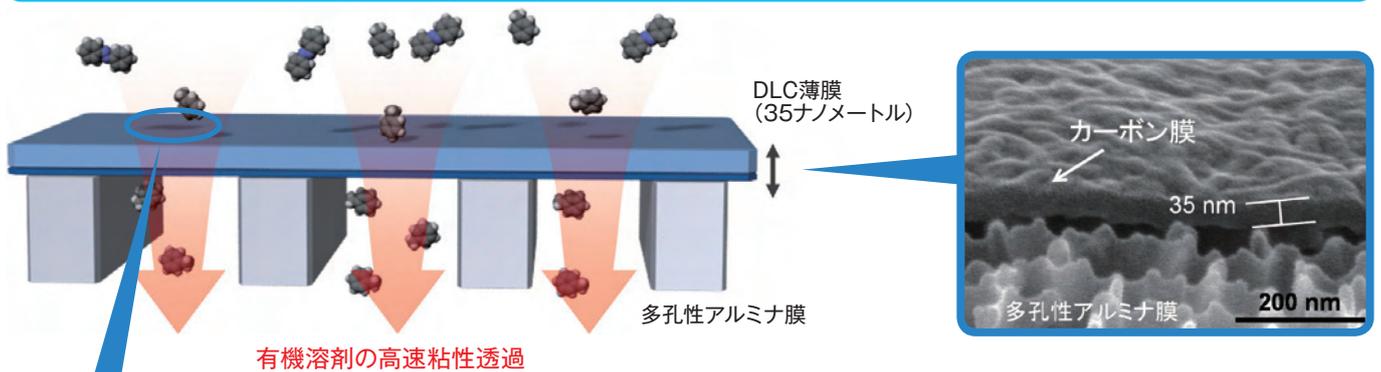
物質・材料研究機構 先端的共通技術部門
高分子材料ユニット ユニット長

1988年、九州大学工学部合成学科卒業、92年、同大学院工学研究科合成化学専攻博士後期課程を経て、九州大学助手となる。2000年、理化学研究所フロンティア研究員、03年、物質・材料研究機構グループリーダー、06年、同機構ナノ有機センター長などを経て、11年から現職。08年からCREST代表研究者。工学博士。九州大学教授を兼任。

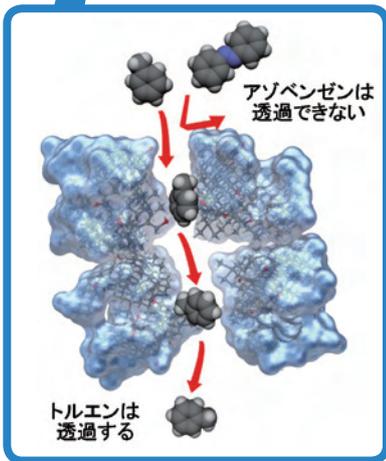




■ナノ細孔を持つDLCの高性能分離膜



有機溶剤の高速粘性透過



左上: DLCの高性能分離膜の模式図。直径1nmというDLC膜の極小の流路により、従来の膜と比較して1,000倍という高速で有機溶媒を透過させることができた。左下: DLC膜に作られた直径1nmの極細の孔をトルエン分子は透過するが、分子サイズの大きなアソベンゼンは取り除かれる。右上: 多孔性アルミナ膜の上に形成された35nmのカーボン (DLC) 膜の断面の走査電子顕微鏡像。

上に、「プラズマCVD法」という方法でDLCを蒸着し、その後、酸や水を通すと、ナノストランドの犠牲層が溶けてDLCのシートが残るという仕組みで、このDLC膜は1nmの孔が開いた、多孔性膜になっています」

少し不思議な話だ。CVD法といえば、半導体産業などでも使われている手法で、雪がしんと積もるように膜をきれいに堆積していく。なぜここではDLC膜は多孔性になるのだろうか。

「実は、半導体産業とは逆の発想で作っているのです。半導体で使う場合には、確かに『孔が開かないように、きれいに堆積する条件』で蒸着していますね。私たちは逆に、DLCが汚く、非常にいびつに積もることで、アチコチに1nmの孔が開くような特殊な条件を徹底的に探したのです。どうすれば、バラバラにDLCが落ちてくれて多孔性になるのか、温度だけでなく圧力など、さまざまな設定を考え、孔のサイズが1nmという多孔性膜を作ることに成功しました」

一ノ瀬さんは、原料を変え、製膜条件を変え、という試行錯誤を繰り返した。最終的には、通常高温が必要とされる製膜温度も、逆にマイナス20℃に下げたという。では、その結果はどうだったのだろうか。

「ナノ世界になると、異常に粘性が小さくなって、細い孔を通りやすくなるとか、マク

ロの世界では起きえないような不思議な現象が起きるかどうかを観察したのですが、それは起きませんでした。ナノ界面の研究としては、正直なところ、思いもしない振る舞いを期待していた面もあったのですが、『起きない』ことがわかったのは、逆に非常に重要なことだと思います」

つまり、「粘性と流速とは反比例する」という流体力学の原則が、この1nmの世界でも通用したということだ。一ノ瀬さんは説明する。

「10種類以上の有機溶媒をナノ細孔に流してみましたが、そのすべてにおいて『流速が粘性に反比例する』ことが明らかになりました。また、例えば、ベンゼンでナノ細孔が膨潤すれば、通過するときの流速が遅くなるはずですが、そうはなっていません。クロロホルムも同様です。ということで、論理的帰結として、どの溶媒でもこのナノ細孔は膨潤していない、あるいはどの溶媒でも一様に膨潤したといえます。その条件下で“粘性と流速は反比例する”という原則が保たれたのですから、ナノ世界では、流速と粘性などに特殊な振る舞いは存在しない、と結論づけることができました」

水の浄化で、人々の生活を潤し、日本企業の受注にも効果

ところで1nmという孔を持った膜は、分離膜として工業用などでの利用が期待されている。

「1nmという細孔膜ができた、しかもDLCという硬質な膜を利用しており、その透過性能は従来の有機溶媒耐性の膜と比較して、1,000倍も良かったのです。この1nmの膜は色素を除去することができます。更に、

0.7nmまで細孔を小さくすることができれば、有機溶媒を分けることもできるでしょう。例えば、キシレン、ナフタレンを取り除いて、メタノールは通すといったことが可能となります。0.7nmの孔になると、応用範囲が大きく変わるので」

分離膜は、工業用に使えるかどうか大きなポイントだ。海水の淡水化にも分離膜は使われている。それ以上に大きな市場と見られているのは、資源開発に関連した水処理の問題だという。

いま、石油の流通量は世界で300兆円といわれている。油田を掘ると石油だけでなく、一緒に大量の随伴水すいはんすいが出てくる。石油を採掘する際に出る随伴水の処理市場は10兆円ともいわれている。

この水を農業用水として利用する、あるいは飲料水にまで浄化できれば、水で困る多くの地域の人が助かるだろう。2012年3月、日本は分離膜の一つである逆浸透膜を活用した鉱山廃水処理プラント供給契約を南アフリカと締結した。このように、最近の鉱山開発では、日本の水処理技術によって土壌汚染を解決することも期待されているのだ。

一ノ瀬さんのナノシートが実用化され、水の浄化を始めとしたさまざまな液体の分離が可能となり、日本の技術がまた一歩人々の役に立つ日が来ることを祈っている。

【用語解説】

※2 ナノストランド

直径2nm、長さ10μm (10,000nm) の極細のナノファイバー。硝酸カドミウムなどの水溶液に微量のアルカリを加えると形成される。このナノストランドは一ノ瀬さんが世界で初めて作製したものだ。