

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20350098

研究課題名(和文) ナノ複合ファイバーの薄膜化による革新的分離機能の発現

研究課題名(英文) Innovative Separation Function of Nanocomposite Fiber Thin Films

研究代表者

一ノ瀬 泉 (ICHINOSE IZUMI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ有機センター・センター長

研究者番号：50243910

研究成果の概要(和文)： ナノストランドとタンパク質から極細のナノ複合ファイバーを調製し、その希薄溶液を濾過することで数10から数100ナノメートルの薄さの自立膜を作製した。この自立膜は、タンパク質を架橋することで力学的な強度が大幅に向上し、有機分子のサイズ選択的な分離膜として、従来の限外濾過膜の濾過性能を3桁向上させた。同様な方法により、ラテックス粒子や網目状高分子から自立膜を製造し、タンパク質の分離性能に優れた限外濾過膜を開発した。

研究成果の概要(英文)： Free-standing thin films with a thickness of a few tens to hundreds nanometers were prepared by filtering dilute solutions of nanocomposite fibers that were made of metal hydroxide nanostrands and proteins. The mechanical strength of the films was largely improved by cross-linking the proteins. The films showed filtration performance three orders of magnitude improved from the previous size-selective ultrafiltration membranes for organic molecules. We also prepared free-standing films of latex particles and network polymers by using the similar method and developed ultrafiltration membranes with superior separation properties for proteins.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2009年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2010年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：超薄膜、ナノファイバー

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化や水資源の枯渇など、現代社会は、かつてないグローバルな問題に直面している。また、石油価格の高騰は、これまでのコンビナートに依存した化学プロセスの大転換を予感させる。今後の分離膜の研究は、これらの社会的な変化に逐次対応する必要がある。例えば、バイオエタノールの製造

では、含水エタノールから水を除去する必要がある。このための安価で耐久性があり、効率的な分離膜が希求される。その最重要の条件は、エネルギーコストが著しく低い分離膜であることである。このような分離膜は、水資源の確保や環境問題の克服にも不可欠となる。

一般の分離膜は、高分子膜の相転移法によ

って得られる。アセトンなどで膨潤させた高分子を水に浸すと、溶媒の組成変化とともに高分子鎖が凝縮し、多孔性の膜となる。このような分離膜は、1~50 nmの細孔をもつ厚みが500 nm以下のスキン層を有する。一方、我々は、ナノストランドと呼ばれる極細の無機ファイバーを用いて、さらに緻密な多孔性の自立膜を作製することに成功した。本研究では、このようなナノ繊維状の自立膜の分離機能を探求することを目的とした。

真に革新的となるには、今日の社会システムを変化させるような材料である必要がある。分離機能膜の場合、化学プロセスに不可欠な耐久性を実現することも極めて重要である。一方、1 nm程度の細孔における分子やイオンの動きは、ナノ流体工学の最重要かつ未解決の課題であり、新たな科学的発見につながる可能性が大きい。ナノストランドを利用して得られる多孔性の自立膜は、このような課題の格好の研究対象を提供することが期待できる。

2. 研究の目的

本研究は、ナノストランドという極細のファイバーを合成し、その表面を分子精度でコーティングすることで、優れた材料特性をもつナノ複合ファイバーを製造することを目的とした。また、このファイバーを薄膜化することで、ナノ分離膜としての工学的応用を目指した。さらに、化学プロセスに不可欠な耐久性（熱、酸、有機溶媒に対する安定性）を実現することで、ナノ薄膜に革新的な分離機能を発現させることを目指した。

3. 研究の方法

ナノストランドは、硝酸塩の希薄な水溶液のpHを中性付近にすることで化学量論的に得られる。水酸化カドミウムのナノストランドは、直径が1.9 nmで長さが数 μm である。この長さは、6 kbp程度の二本鎖DNAに匹敵する。ナノストランドの最大の特徴は、その表面電荷であり、水酸化カドミウムの場合は、表面の金属原子の約3分の1が正電荷をもつ。このため、ナノストランドは水に分散し、その水溶液は無色透明である。しかしながら、水溶液をフィルターで濾過すると、ナノストランドの極薄のシートが得られる。

ナノストランドは、アニオン性の有機分子を化学量論的に吸着し、また、DNAやタンパク質との強力なポリオンコンプレックスを与える。幅が約2.5 nmの水酸化銅のナノストランドでは、ナノストランドの回りを約3 nmの導電性高分子でコーティングすることに成功している。このようなナノ複合ファイバーは、ナノストランドの水溶液にモノマーと酸化剤を添加するだけで得られる。さらに、ナノ複合ファイバーが水分散溶液として得

られたため、濾過により自己支持性の薄膜にすることができる。この膜は、酸やアルカリに対して安定であり、100 kPa以上の圧力を負荷しても破れず、300°C以上に加熱することもできる。即ち、ナノストランドは、ナノ分離膜の構成要素として、高いポテンシャルをもつ。

本研究では、ナノストランドの水中での自発的な形成ならびに分子精度のコーティングにより、優れた材料特性を示すコア/シェル型ナノ複合ファイバーを製造することを目指した。また、濾過法により、分子サイズの細孔をもち、且つ厚みが20 nm程度の自立膜を作製し、その徹底した構造解析を行った。さらに、ナノ細孔を介したガスや液体の透過挙動を物理化学的に評価し、ナノ分離膜としての可能性を探求することを目指した。

具体的には、著しく正に荷電した金属水酸化物のナノストランドの水中での安定性を個別に検討し、ナノストランドの回りを様々な1~3 nmの薄さの有機ポリマー層でコーティングする技術を研究した。一方、フェリチンを中心に、水中のタンパク質のナノストランドへの吸着挙動を電子顕微鏡により詳細に検討した。

このようにして調製したナノ複合ファイバーは、ポリカーボネート(PC)フィルター上で濾過することで、ナノ厚みの自立膜とした。本研究では、この自立膜を多孔性アルミナ基板に移し取ることで、分離膜としての幅広い特性評価をおこなった。阻止性能としては、水溶性色素の透過特性をUV-Visスペクトルから評価した。ここでは、色素のサイズや電荷、阻止率のpH依存性、流束の圧力依存性や経時変化などを検討し、分離膜としての性能を総合的に評価した。開発の数値目標としては、1 nmの細孔径をもち、膜厚が20 nmの分離膜を100 cm²以上の膜面積で作製し、耐圧性能が200 kPa以上、水の流束が10,000 L/m²h以上とした。

ナノ複合ファイバーの濾過法による薄膜化とは別に、ナノストランドシートを利用して高分子の濾過ケーキを作製し、これを架橋することにより、極薄の分離膜を製造する研究にも挑んだ。濾過ケーキの作製には、デンドリマー等の3次元的な広がりをもつ水溶性ポリマー、ラテックスナノ粒子を用いた。また、ナノストランドシートを用いてネットワーク状の3次元架橋高分子ゲルの極薄の濾過シートを調製し、分離膜としての性能評価を行った。優れた成果が得られている訳ではないが、これらの高分子膜では、二酸化炭素やメタン等のガス分離膜としての応用を目指した。同様な方法によりフッ素系化合物のフィルターケーキを形成させ、10 nm程度の疎水性の細孔の構築することで、乾燥空気の製造や水/エタノール混合液の脱水技術

の開発を目指した。

さらに、本研究では、ナノストランドシートの上に数 10 nm のダイヤモンド様カーボン (DLC) 膜を蒸着させ、その分離膜としての可能性を評価した。

4. 研究成果

20 年度は、水酸化カドミウム、水酸化銅や水酸化亜鉛のナノストランドの水中での熱的、化学的な安定性を詳細に検討した。特に、上記のナノストランドとアニオン性界面活性剤との相互作用を幅広く評価し、界面活性剤の種類や濃度を変えながら、ナノストランドとの複合ファイバーの形成を検討した。

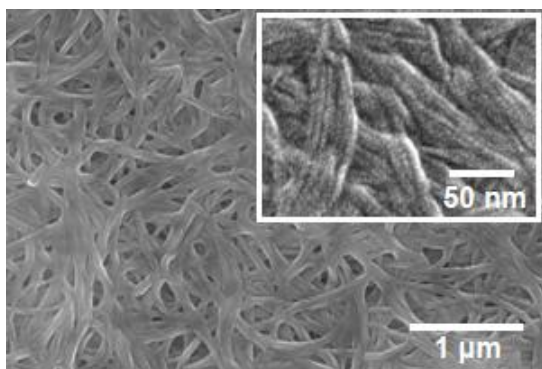


図 1. ナノストランドとアニオン性界面活性剤のナノ複合ファイバー

その過程で、長鎖スルホン酸型界面活性剤を用いて安定なバンドル様のナノ複合ファイバーが水分散液として得られることが分かった。このナノ複合ファイバーは、200 nm の細孔をもつポリカーボネート膜や多孔性アルミナ膜上で濾過することで、ナノ繊維状の超薄膜を与えた。超薄膜に過剰に吸着した界面活性剤を除去すると、限外濾過膜として利用できる力学的に安定な膜となり、90 kPa の圧力差で 1 時間、1 m² あたりに 12,000 L を超える流束で、ナノ粒子を分離することが可能であった。

一方、水酸化カドミウムのナノストランドとフェリチンのナノ複合ファイバーからは、ポリカーボネート膜を用いて濾過することで、厚みが 60 nm 程度の自立膜が得られた。これをグルタルアルデヒドで架橋し、酸処理によりナノストランドを除去すると、約 1.5 nm の細孔をもつ丈夫なフェリチン膜が得られた。この膜の空隙率は、含水率の測定から約 27% と見積もられた。フェリチンの間に形成された隙間は、水が透過するのに適しているが、幅が 1.5 nm 以上の有機分子の場合、膜を通過することができない。これは、3 つのフェリチンに挟まれた部分が狭くなっており、この部分の内径が 1.7~2.2 nm になっているためである。

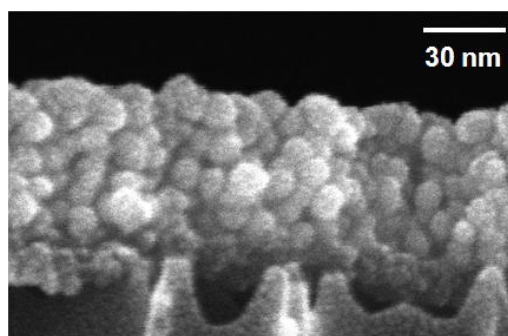


図 2. フェリチン膜の断面

膜厚が 60 nm の膜の場合、水の透過量は、9000 L/m²h であった。即ち、1 m² の面積のフェリチン膜は、1 気圧の圧力差で 1 時間あたり 9000 リットルの水を透過させる。この値は、同様な分画分子量をもつ限外濾過膜と比較して約 1000 倍大きい。水の透過量は、膜の前後の圧力差に比例して大きくなるのだが、20~100 kPa の間で確かめられた。

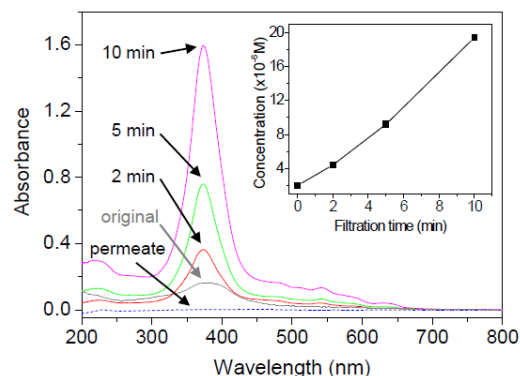


図 3. プロトポルフィリン水溶液の濃縮

水溶性の有機色素であるプロトポルフィリンは、分子量が 562.7 であるが、フェリチン膜によって完全に分離することができ、その濾過速度は、6000 L/m²h であった。比較実験において、市販の限外濾過膜 (分画分子量 3000) のプロトポルフィリンの阻止率は 84% 程度であった。フェリチン膜では、有機分子が高速で濾過されるにも関わらず、濾過速度の大幅な低下が見られない。これは、膜の表面で阻止された有機分子が、供給液中に速やかに拡散するためである。その結果、プロトポルフィリンの濾過実験では、供給液側の濃度が時間とともに増加する (図 3)。

21 年度は、精密濾過を用いて水酸化カドミウム (または水酸化銅、水酸化亜鉛) のナノストランドの水分散液を濾過することで、極薄のナノストランドシートを形成させ、このシートを用いてナノ粒子やタンパク質、架橋高分子などを濾過するプロセスを開発した。なお、その成果は、国内外に特許出願し

ている。

十分に発達したナノストランドのシートは、直径が 5 nm 程度のナノ粒子を濾過できる「限外濾過膜」の性能を有し、表面が著しく平滑で、水の透過速度が非常に大きい。本研究では、表面がアミノ基で修飾された直径 15 nm のポリスチレン粒子を用い、ナノストランドシート上に 80 nm 程度の極薄のフィルターケーキを形成させ、これを架橋固定化することで、化学的に安定な限外濾過膜を作製した。

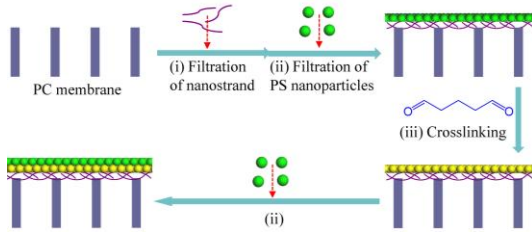


図4. ポリスチレン粒子の自立膜

このナノ粒子の膜は、市販の限外濾過膜の 10 倍以上の流速で、直径 2.5 nm のタンパク質（チトクロムC）を 100% 分離することが可能であった。さらに、ナノ粒子のサイズを選択することで、限外濾過膜の除去性能を厳密に制御できることが明らかとなり、工学的応用への大きな可能性が示された。

直径 15 nm のラテックス粒子から作製した膜厚 80 nm のナノ粒子膜では、80 kPa の圧力差での水の透過速度が 190 L/m²h であった。この値は、フェリチン膜と比較して 30 分の 1 程度であり、細孔の一部が圧力により潰れているようである。今後、剛直なナノ粒子を設計することで、この問題は解決できるであろう。ナノ粒子膜は、排除サイズが厳密であるため、タンパク質の分離膜として、他に類を見せない優位性をもつ。

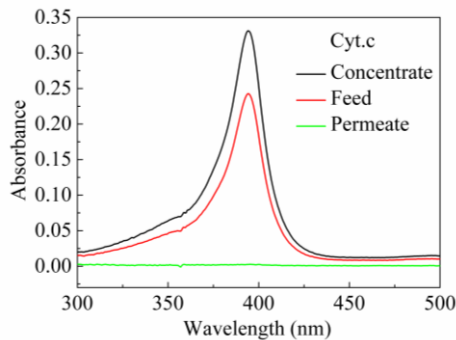


図5. ナノ粒子膜によるチトクロムCの分離

22 年度は、21 年度と同様、精密濾過膜を用いて水酸化銅や水酸化カドミウムのナノストランドから極薄のナノストランドシートを製造し、このシートを用いて、水溶性の

架橋高分子ゲルから限外濾過膜を製造するプロセスを開発した。

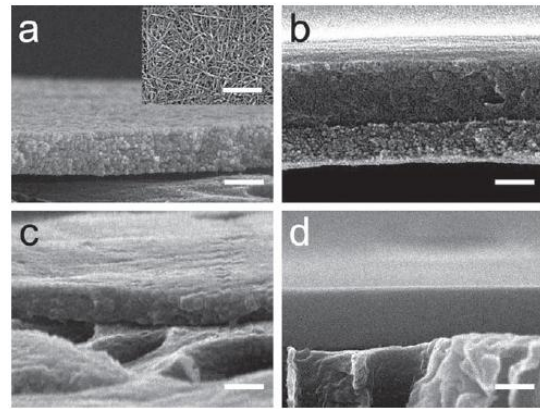


図6. 高分子ゲルのナノ薄膜の作製

ポリビニルピリジン (P4VP) をジブロモプロパンで架橋したカチオン性ゲルの場合、その希薄溶液からナノストランドシート (図 6 a) を用いて濾過することで、容易に濾過ケーキを作製できた。作製直後の濾過ケーキ (図 6 b) は、膨潤しているが、エタノールに浸漬後にジブロモプロパンで再度架橋すると、力学的に丈夫な膜となる。酸処理によりナノストランドを除去した膜を図 6 c に示す。減圧乾燥させた膜とは異なり、水で膨潤させて凍結乾燥させた膜 (図 6 d) では、表面が平滑で膜厚も約 1.5 倍厚い。

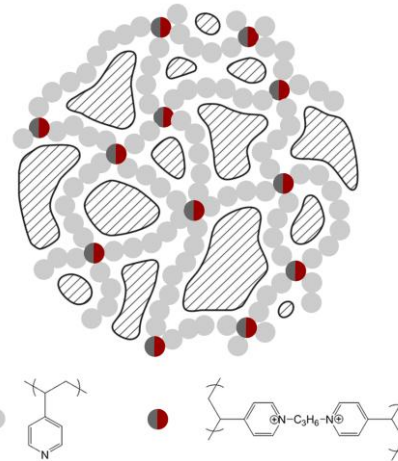


図7. 高分子ゲル薄膜の内部構造

P4VP のゲル薄膜は、カチオン性の色素分子を効率的に分離する限外濾過膜となる。この場合、色素の分離速度は、市販の限外濾過膜より 100 倍程度大きい。また、直径 2.5 nm のチトクロムCを 100% 分離することが可能であった。

本研究では、ゲルの架橋密度と阻止される色素分子の大きさからゲル内分の細孔サイズを 2.0 ± 1.0 nm と見積もった。この値は、

ナノ細孔中を水が連続体として移動すると仮定し、ハーゲン・ポアズイユの式を用いて流束から見積もった細孔サイズとほぼ一致した。この結果、ゲル内部の水の運動性が、巨視的な流体力学の式で説明できることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① 一ノ瀬泉、他、Ultrafiltration Membranes Composed of Highly Cross-Linked Cationic Polymer Gel: the Network Structure and Superior Separation Performance、Advanced Materials、査読有、23巻、2011、2004-2008
- ② 一ノ瀬泉、他、Flexible ultrathin free-standing fluorescent films of CdSe_xS_{1-x}/ZnS nano-crystalline and protein、Journal of Materials Chemistry、査読有、21巻、2011、4424-4431
- ③ 一ノ瀬泉、他、Green-Chemical Synthesis of Ultrathin β-MnOOH Nanofibers for Separation Membranes、Advanced Functional Materials、査読有、21巻、2011、2080-2087
- ④ 一ノ瀬泉、他、Manganese oxyhydroxide and oxide nanofibers for high efficiency degradation of organic pollutants、Nanotechnology、査読有、22巻、2011、015701
- ⑤ 一ノ瀬泉、他、Ultrathin freestanding nanoporous membranes prepared from polystyrene nanoparticles、Journal of Materials Chemistry、査読有、21巻、2011、1684-1688
- ⑥ 一ノ瀬泉、他、Ultrathin Nanofibrous Films Prepared from Cadmium Hydroxide Nanostrands and Anionic Surfactants、Langmuir、査読有、25巻、2009、8514-8518
- ⑦ 一ノ瀬泉、他、Ultrafast permeation of water through protein-based membranes、Nature Nanotechnology、査読有、6巻、2009、353-357
- ⑧ 一ノ瀬泉、水中に存在していた巨大カチオン、現代化学、査読無、450巻、2009、49-53

[学会発表] (計 10 件)

- ① 一ノ瀬泉、高分子薄膜のナノ構造制御と高度分離機能の創出、第 59 回高分子討論会、2010/09/15-17 (北海道大学)
- ② 一ノ瀬泉、Nanoporous Ultrathin Protein Films for Water Purification、Polymer Networks Group Meeting 2010、2010/08/29-09/1 (ドイツ)

- ③ 一ノ瀬泉、Ultrathin Free-Standing Nanoporous Membranes for Environmental Applications、NIMS Conference 2010、2010/07/12-14 (つくば国際会議場)
- ④ 一ノ瀬泉、Nanoporous Ultra-thin Free-standing Films and the Applications、RACI 2010 and the 12th IUPAC conference、2010/07/05、Melbourne Convention Centre (オーストラリア)
- ⑤ 一ノ瀬泉、分離機能材料におけるソフトインターフェースの役割、ソフトインターフェースの分子化学 第3回公開シンポジウム、2010/01/21 (筑波大学)
- ⑥ 一ノ瀬泉、Nanoporous Free-Standing Thin Films for Water Purification、Langmuir Workshop、2009/09/14、Melbourne Convention Centre (産業技術総合研究所)
- ⑦ 一ノ瀬泉、Ultrafast permeation of water through nanometer-thick protein membranes、8th Japan-France Workshop on Nanomaterials、2009/06/15-17 (物質・材料研究機構)
- ⑧ 一ノ瀬泉、無機ナノストランドを利用する高効率ナノ分離膜の製造、日本化学会第 89 春季年会、2009/3/27 (日本大学)
- ⑨ 一ノ瀬泉、Ultrathin Nanofibrous Membranes for Water Purification、9th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-9)、2009/01/20-23、(名古屋大学)
- ⑩ 一ノ瀬泉、From Hydrated Ions To Separation Membranes、Japan-England FOS Symposium、2008/10/03-06 (湘南国際センター)

[図書] (計 1 件)

- ① 一ノ瀬泉、Wiley-VCH、Free-Standing Nanostructured Thin Films in “Nanostructured Thin Films and Surfaces”、2009、277-302

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

名称：濾過フィルターの製造方法及び濾過フィルター

発明者：一ノ瀬泉、Peng Xinsheng、Ghosh Sandeep、王起峰

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2010-152776

出願年月日：22年7月5日

国内外の別：国内および国外

名称：ナノカーボン膜の製造方法及びナノカーボン膜

発明者：一ノ瀬泉、Peng Xinsheng、佐光貞樹、Karan Santanu

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2010-180194

出願年月日：21年8月11日

国内外の別：国内

名称：有機分子分離用濾過フィルター

発明者：一ノ瀬泉、Peng Xinsheng

権利者：物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特願 2009-180267

出願年月日：21年8月3日

国内外の別：国内および国外

○取得状況（計1件）

名称：金属酸化物ナノファイバー及びその製造方法、並びに該ナノファイバーを用いたナノ複合材料

発明者：国武豊喜、一ノ瀬泉

権利者：物質・材料研究機構、一ノ瀬泉

種類：特許

番号：特許第 4314362 号

取得年月日：21年5月29日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

一ノ瀬 泉 (ICHINOSE IZUMI)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ有機センター・センター長

研究者番号：50243910

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

ジン ジャン (JIN JIAN)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノ有機センター・主任研究員

研究者番号：20442733