

令和元年5月23日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05926

研究課題名(和文) ナノ細孔構造の精密設計に基づく高選択分離膜の創出

研究課題名(英文) Creation of Highly Selective Separation Membranes Based on Precise Design of Nanopore Structure

研究代表者

藤井 義久 (Fujii, Yoshihisa)

三重大学・工学研究科・准教授

研究者番号：70578062

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：石油・化学関連産業において分離精製を目的とする蒸留プロセスにおけるエネルギー損失は大きく、地球温暖化防止の観点からも、近年、相変化を伴わない膜分離プロセスが大規模な省エネルギー化を達成しうる有力な候補として注目されている。これまで、ナノ細孔を介した分離メカニズムの解明はゼオライトなど「硬い孔」を有する無機系材料を中心に展開されてきたが、高分子膜などの「柔らかい孔」を有する材料については未解決のままであった。そこで本申請課題では、高分子材料学の観点から揺らぎを持った動的な「柔らかい孔」をナノレベルで精密に設計し、動的ナノ空間における液体透過メカニズムの解明を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ細孔構造の精密設計に基づく高選択分離膜の創出は、「材料の構造・物性解析」と「新材料開発」および「ナノサイズにける高分子の物質透過」という新しい領域の組み合わせにより初めて実現可能である。また、動的ナノ細孔の精密設計の応用展開を分離材料に設定しているが、その基礎学理は、ほとんどの材料に適用可能であり、得られる成果は材料科学分野へ学術的に寄与する。さらに、社会的には、省エネルギー性に優れる次世代高速液相分離プロセスの普及が予想される。

研究成果の概要(英文)：Nanoporous carbon membranes were successfully obtained from graphite targets by using the magnetron sputtering method at room temperature. The characteristics of the newly prepared nanoporous carbon membranes were investigated using X-ray reflectivity (XR), ellipsometry, and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) methods. The results indicated that the nanoporous carbon membranes possess relatively low density and refractive index, nevertheless they consist of sp³ and sp² bonds as same as diamond-like carbon. Interestingly, our carbon membrane showed outstanding filtration properties. These filtration properties and porous structure may relate to its low density and refractive index. A more conclusive study including these effects will be reported in the near future.

研究分野：高分子構造・物性、薄膜

キーワード：カーボン 分離膜 ナノ薄膜 構造・物性 傾斜構造膜

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

石油・化学関連産業で使用されているエネルギーの40%が分離精製を目的とする蒸留プロセスで消費されており、地球温暖化防止の観点からも、近年、相変化を伴わない膜分離プロセスが大規模な省エネルギー化を達成しうる有力な候補として注目されている。膜分離法は相変化をとまわらないことから、相変化をとまらぬ分離技術に比べて原理的に分離エネルギーを低減できるポテンシャルを有している。そのため、現在は高分子膜を中心に、水処理、海水淡水化、純水製造など多くの分野で応用されている。また、近年は、無機素材を利用した膜の開発も進んできており、蒸留塔との組み合わせなど、過酷な分離系への応用が期待されている。金属-有機構造体(MOF)やゼオライトなどの多孔体は規則的なナノ細孔を有し、優れた分離特性を示すことが知られている。また、ナノ空間における科学も実験・理論の両面から多角的に研究がなされてきた。しかしながら、これらの無機系材料は優れた化学的安定性・分離特性に反して、硬いが脆いといった膜としての機械的強度に乏しいうえ、大面積・高速合成に適していないため、マクロスケールで膜状など様々な「形」に成形することは非常に困難であった。一方、高分子系分離膜は、耐熱性や耐有機溶剤性が低く、過酷な条件での使用には適していない等の課題は残されているが、高強度かつ高速合成、低コスト化が可能なことから様々なプロセスで使用されている。しかしながら、高分子膜中に形成されるナノスケールの細孔は、熱的に揺らいでいる分子鎖（柔らかい壁）に囲まれているため、従来の硬い細孔モデルでは未だに未解明であり、細孔の精密設計には至っていない。

そのため、高分子膜中のサブナノサイズの細孔を自由体積に代表されるような動的な空隙として捉えることで、ナノ細孔の理解を深化させ、細孔構造の精密設計を達成することが必要になるであろう。研究代表者はこれまでに、液体の浸透により膨潤した高分子薄膜の研究において、水の浸透による分子鎖ネットワークの変化について十分な検討を行ってきた。さらに、高分子材料の液体、ゴム、ガラスおよび結晶といった様々な状態における物性に関して研究を展開しており、特に自由体積やセグメント運動など分子鎖の揺らぎに起因した構造物性解析技術の確立に寄与している。「超高靱性カーボン膜の創出と高速液相分離技術への展開」において、水やエタノールが高速で透過する高架橋密度カーボン膜を見出し、膜中に存在するサブナノ孔によりアゾベンゼン等の低分子やNaCl等の塩の除去にも成功している。

2. 研究の目的

これまで、ナノ細孔を介した分離メカニズムの解明はゼオライトなど「硬い孔」を有する無機系材料を中心に展開されてきたが、高分子膜などの「柔らかい孔」を有する材料については未解決のままである。そこで研究代表者は、高分子材料学の観点から揺らぎを持った動的な「柔らかい孔」をナノレベルで精密に設計し、動的ナノ空間における液体透過メカニズムの解明を目指し、その工学的応用として、ナノ細孔構造（サイズと組成）制御に基づく高選択分離技術へと展開を目的とした。

分離機能を発現する高分子膜中のサブナノサイズの細孔を、自由体積に代表されるような動的な空隙として捉え、細孔構造を設計することは、これまでに無い新しい概念であり本研究の特徴的目的でもある。さらに、高分子構造・物性の視点から動的なナノ細孔中の物質透過メカニズムを追究する。一般にセラミックス系分離膜は、1ナノメートル以下の『分子サイズ』に制御された微細孔を利用した分子ふるい効果によって分離機能性を示すことが知られている。一方、高分子を素材とした分離膜では、ナノサイズの固定された孔という概念は適用できず、細孔サイズを時間的揺らぎと切り離して議論することは出来ない。

本研究の目的は、高分子膜中にナノ細孔構造と化学的特性を独立に設計する極めて独創的な手法の確立を基に展開し、動的ナノ空間における物質輸送の解明とした。

3. 研究の方法

(1) ナノ細孔の形成と制御

ナノ細孔を有する高分子膜はプラズマ化学気相蒸着（CVD）法に基づき作製した。成膜時のプラズマ出力と原料ガス濃度を精密に制御することで、多孔質な膜を作製できることが予測できるため、材料組成およびプラズマのエネルギー密度（原料ガスに1モルあたりの出力）を変数として材料探索を行うことで、サブナノレベルの細孔サイズ制御と細孔内の化学組成設計を達成できると考えた。また、細孔の親疎水性は細孔を形成する骨格組成と官能基に依存すると考えられる。この場合、積層構造の作製を得意とするCVD法を駆使すれば、膜厚方向の細孔分布あるいは化学組成分布も制御可能になることが予想され、次項に挙げる膜の構造・物性解析と併せて検討できることが期待され、材料科学と分子物性学の融合に繋がる。

(2) 動的ナノ細孔の構造・物性解析技術の確立

本研究では、ナノ細孔を有する高分子膜を高選択分離技術へ展開するために薄膜状態で使用する。そのため、薄膜の構造を深さ方向にナノメートル以下の分解能で明らかにする必要がある。また、柔らかい細孔には、液体透過の経路になり得る孔と分子鎖の揺らぎに起因したより小さな空隙とを区別することが重要になると予想される。さらに、液相分離膜として使用する場合、高分子膜は液体と接触した状態であり、膜の膨潤・可塑性により細孔のサイズや性質が変化すると考えられる。膜中におけるナノ細孔の構造は、分離性能に直結しているため、サブ

ナノレベルの細孔の構造・物性解析技術を確立し、詳細を明らかにした。

(3) 高選択分離膜の創出と分離メカニズムの解明

多孔性高分子膜の分離能はサイズの異なる標識分子の阻止率から検討を行う。さらに液体の親疎水性(表面自由エネルギー)と膜を透過する速度の関係、さらには、膜中への液体分子の拡散を時分割で評価することで、液相分離メカニズムを解明できる。

4. 研究成果

(1) 種々の炭化水素を原料に、多孔性基板上にプラズマCVDを行った。サブナノレベルの細孔構造は材料組成およびプラズマのエネルギー密度

(原料ガスに1モルあたりの出力)に依存すると考え、炭化水素の種類、組成、あるいは、真空度や成膜温度を任意に選択することで、細孔のサイズを制御した。さらに、プラズマの放電周波数は、電圧変化に应答できるイオンの質量(反応モノマーのサイズ)と密接に関係しているため、プラズマの放電周波数を低周波数(50kHz)から高周波数(13.6MHz)に変化させて製膜実験を行った。低周波数

(50kHz)のプラズマ放電では透過性の高いカーボン膜が得られていたが、高周波数(13.6MHz)のプラズマ放電を用いることで、より密な膜の形成に成功し、アゾベンゼンの阻止率がほぼ100%となる膜をプラズマの放電周波数を制御することで作り分けることが出来た。また、段階的にガス密度を変化させることで、柔軟で基板との密着性に優れたベースレイヤーと緻密で分離性能が高いトップレイヤーを連続膜として形成することが出来ることを見出した。さらに、原料ガスの組成およびプラズマのエネルギー密度を調整することで、無機多孔膜(アノード酸化ポーラスアルミナ、Anodisc)上に、直接プラズマCVDを行い、分離膜として使用可能な緻密なカーボン膜を成膜することが可能になった。(図1) また、製膜時の圧力についても、種々の圧力において20Wのプラズマ条件で濃度20%のアセチレンガス(流束3.5sccm)を60s照射することで検討した。(図2)

また、多孔性高分子膜の階層的構造として、細孔径と細孔の膜厚方向への分布および膜厚方向の密度プロファイルを明らかにした。そのため、細孔のサイズはサブナノ・ナノ空孔評価に対して非常に高感度な分析手法である陽電子寿命測定法も用いた。得られた陽電子の消滅寿命(τ)は0.36~0.38nsであった。これは、一般に知られているダイヤモンド表面の陽電子寿命0.365±0.020nsとよく一致していることから、ダイヤモンド骨格中での陽電子消滅を捉えているといえる。陽電子寿命は、固体中の空間・空隙サイズを反映しているため、得られた陽電子寿命から見積もったカーボン膜の球状欠陥の直径は0.52~0.64nmであった。これは、アゾベンゼン(分子量:182.2、分子幅:0.69nm)よりも僅かに小さい値である。したがって、プラズマCVD法に基づき作製したカーボン膜においてエタノール中のアゾベンゼンの阻止率が100%であることと比較しても妥当な結果であるといえる。

(2) 膜内部の化学組成は、赤外分光法およびX線光電子分光に基づき評価した。また、膜の厚み方向に組成が異なる傾斜構造膜に関しては、ラザフォード後方散乱および二次イオン質量分析法の深さ方向解析を併せて検討した。さらに、膜厚方向の密度プロファイルは、中性子反射率測定に基づき明らかにした。その結果、プラズマCVD法の条件を適切に選択することにより、膜厚方向に密度が僅かにことなる膜を作製することが可能になった。中性子が水素と重水素の違いを顕著に反映することを積極的に利用して、モノマーガスに重水素化合物を用いて成膜し、中性子反射率測定に基づき精密に評価した結果、カーボン膜中の水素(重水素)含有量が膜厚方向に傾斜をもって連続的に変化していることを見出した。さらに、詳細な検討を行うため、動的二次イオン質量分析法に基づきカーボン膜の組成評価を行い、水素および炭素の含有量の深さ依存性を明らかにした。(図3)

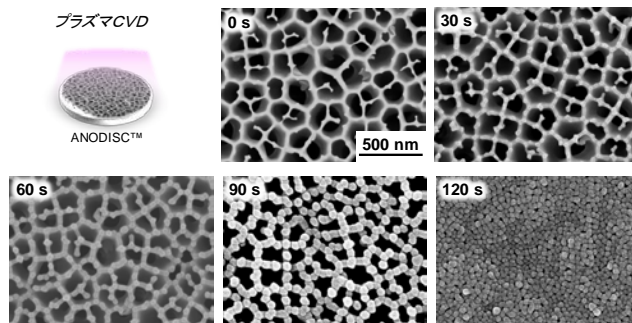


図1. 無機多孔膜(アノード酸化ポーラスアルミナ)上に、直接プラズマCVD製膜したカーボン膜の成長メカニズム

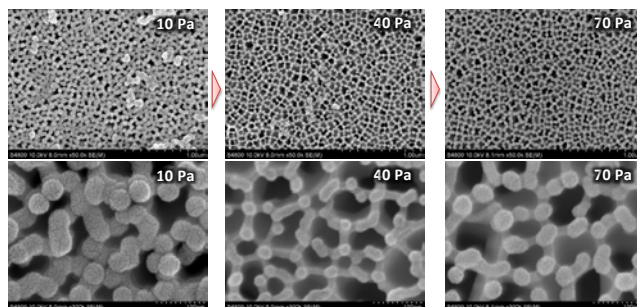


図2. 種々の圧力条件下で無機多孔膜上に、直接プラズマCVD製膜したカーボン膜のSEM像

図3 bより、水素の強度は膜表面からの距離が増加するにしたがって徐々に増加することが明らかとなった。さらに、傾斜構造を有したカーボン膜は、図3 dから、基板との界面近傍では表面と比較して40%も水素量が増加していることが示された。このように、種々の逆空間測定(X線反射率測定、中性子反射率測定)および実空間測定(飛行時間型動的二次イオン質量分析法)を相補的に解析することにより、傾斜構造カーボン膜(Gradient Carbon Membrane)中における水素量の深さ方向依存性は、密度およびsp²/sp³結合の変化に起因することが示唆された。

(3) 膜の分離性能(サイズ選択性)はサイズの異なる標識分子を濾過した際の流束と阻止率評価に基づき行った。例えば、分子サイズの異なるアルカン(n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-デカン、シクロヘキサン)を原液として用いて、-80kPaの吸引条件で流束を測定してカーボン膜の透過特性を検討した。その結果、ノルマルアルカンを比較した場合、分子サイズが大きくなるにしたがい、流束は低下した。つまり、流束の大小関係は、n-ヘキサン>n-ヘプタン>n-オクタン>n-デカンであった。その透過特性は、分子サイズだけでなく、分子形状の影響も受けた。n-ヘキサンとシクロヘキサンは分子量がほぼ等しいにもかかわらず、そのフラックスは大きく異なり、シクロヘキサンの流束はn-ヘキサンの流束の5分の1程度であった。つまり、n-ヘキサンの透過速度は、シクロヘキサンの透過速度の約5倍となった。n-ヘキサンの粘度は、0.295mPa・sであり、シクロヘキサンの粘度は0.887mPa・sである。ダイヤモンド状カーボン膜を介した液体の透過は、ダルシーの法則に従うものと考えられ、粘度の違いから、n-ヘキサンがシクロヘキサンより3倍速く透過すると言える。しかしながら、n-ヘキサンの透過速度は、粘度の影響を鑑みても十分に大きかった。n-ヘキサンとシクロヘキサンの流束の違いの一因は、孔径の違いによるものと考えられる。n-ヘキサンのオールトランスのコンフォメーション(最安定のコンフォメーション)での分子幅は、0.42nmから0.45nmの範囲にある。一方、シクロヘキサンの環状のコンフォメーション(最安定のコンフォメーション)での分子幅は、0.50nmから0.66nmの範囲にある。したがって、カーボン分離膜の分子構造制御することで、溶媒分子のこのような分子サイズを識別して、より小さなものを速く透過させることに成功した。

さらに、(2)で示した膜厚方向に水素含有量が連続的に変化する構造、つまり、カーボン膜内部に傾斜構造を組み込むことで、膜厚および細孔径を変えることなく流束が2倍になることが確認された。現在、ヘキサン、トルエンなどの有機溶媒系においても流束が2~4倍になることが確認されており、膜の組成を連続的に変化させることで、組成が一樣なこれまでの膜では達成することが困難であった高速液体透過膜を設計可能になることが期待される。

以上の結果より、本研究課題である「ナノ細孔構造の精密設計に基づく高選択分離膜の創出」について一定の成果が得られ、高機能・高選択分離能を有する膜の材料開発に繋がる設計指針と基礎メカニズムの理解を深めることが出来た。

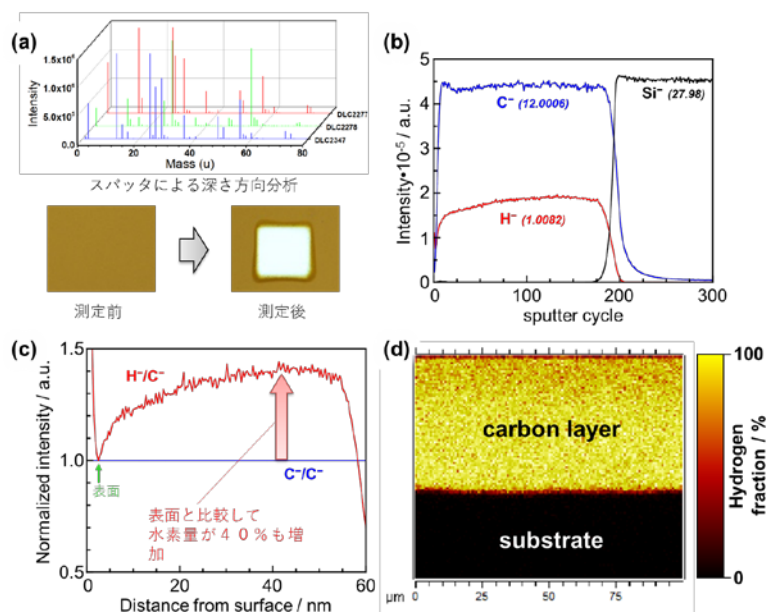


図3. 動的二次イオン質量分析法に基づきカーボン膜の組成評価 (a) Massスペクトル、(b) 炭素、水素、シリコンの強度のスパッタサイクル依存性、(c) スパッタ速度から換算した分析深さと炭素で規格化した水素含有量の関係、(d) TOF-SIMSより得られる水素量の断面図

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計1件）

- ① 藤井義久、鳥飼直也、中性子反射率法によるソフト界面・薄膜のその場ナノ構造解析、オレオサイエンス、査読有、16巻、2016、535-540
DOI:無し

〔学会発表〕（計10件）

- ① 藤井義久、界面構造解析に基づく分離材料開発、先導物質化学研究所 特別講演会、2019.
- ② 宮田淳史、藤井義久、鳥飼直也、キャスト溶媒の揮発性と吸湿性を利用したポリスチレン薄膜の表面形態制御、第49回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会、2018.
- ③ Atsushi Miyata, Yoshihisa Fujii, Naoya Torikai, Pore Size Controlling of Polystyrene Thin Films by Good Solvents, The 8th International Symposium for Sustainability, 2018.
- ④ Keigo Itakura, Yoshihisa Fujii, Naoya Torikai, Relationship Between Solvent Properties and Pore Size in Nonsolvent Induced Phase Separation Method, The 8th International Symposium for Sustainability, 2018.
- ⑤ 宮田淳史、山田優太、藤井義久、鳥飼直也、ポリスチレン薄膜の表面構造に及ぼす溶媒の揮発性と水の溶解度の効果、第67回高分子学会年次大会、2018.
- ⑥ 板倉圭吾、藤井義久、鳥飼直也、ポリスルホン相分離膜の形態観察と無機物添加の効果、第67回高分子学会年次大会、2018.
- ⑦ 藤井義久、塗膜および接着剤の界面構造解析と機能性制御、第5回関西支部 福岡講演会、2017.
- ⑧ 藤井義久、多孔性架橋高分子膜の分離特性、第161回東海高分子研究会講演会、2017.
- ⑨ 宮田淳史、山田優太、藤井義久、鳥飼直也、キャスト溶媒の吸湿性とポリスチレン薄膜の表面構造の関係、第16回産官学接着若手フォーラム、2017.
- ⑩ 山田優太、藤井義久、鳥飼直也、ポリスチレン薄膜の脱濡れ形態に及ぼす溶媒の吸湿効果、第66回高分子討論会、2017.

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

○取得状況（計1件）

名称：硬質カーボン膜製NF又はRO膜、濾過フィルター、2層接合型濾過フィルター及びそれらの製造方法

発明者：一ノ瀬泉、藤井義久、佐光貞樹

権利者：国立研究開発法人物質・材料研究機構

種類：特許

番号：特許第6202450号

取得年：平成29年

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.oms.chem.mie-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者 無し

(2) 研究協力者 無し

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。