

令和元年6月14日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K20065

研究課題名（和文）2025年に人類が直面する水不足を解決する究極のカーボンナノチューブ分離膜創製

研究課題名（英文）Realization of ultimate carbon nanotube-based separation membranes towards the solution of the water shortage facing humanity in 2025

研究代表者

林 靖彦（HAYASHI, Yasuhiko）

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：50314084

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：熱化学気相成長法（熱CVD）により、基板に垂直配向した長尺・高密度二層カーボンナノチューブ（DWCNT）アレーを高速で合成し、炭化水素高分子でコートし、DWCNTのチューブ空間を水流チャネルとする「水処理膜（分離膜）」を作製する。透過型電子顕微鏡からDWCNTの平均チューブ径は3.4nmで、チューブ径の細径化ができた。この膜を全量濾過方式のセルにより透水実験を行い、室温付近では透水性を示さず、温度上昇とともに透水流速が急増する特異的な現象を実験で突き止めた。時分解電線回折装置により水分子薄膜をその場で堆積させるシステムを開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

「2025年における世界の水不足」が予測され、多くの国が深刻な水不足の問題を抱え、水リスクへの対応に迫られており、分離膜を用いた革新的水処理技術の創出が求められている。この課題を解決するため、本研究では長尺・高密度で垂直配向したカーボンナノチューブ（CNT）が有する直径数nmのチューブ中空を利用した水処理膜の作製技術を確立、そして空間内を水が透過する際の動的な挙動について明らかにした。これまでは、小さなスケール水処理膜の作製は報告されているが、本研究では最大8インチサイズの大口径の水処理膜の作製に成功し、従来の逆浸透膜や比べて格段に低コスト水製造を可能にする革新的技術が開発できた。

研究成果の概要（英文）：A tall, high-density double-walled carbon nanotube (DWCNT) array vertically aligned on a substrate was rapidly synthesized by thermal chemical vapor deposition (thermal CVD). Hydrocarbon polymer is filled between the gaps of DWCNTs filled, and the water treatment membrane (separation membrane) by using inner tube space as a channel was produced. From the transmission electron microscope, the average tube diameter of DWCNT was 3.4 nm, and the tube diameter could be altered. This membrane was subjected to a permeability test using a total filtration type cell, and no specific permeability was shown around room temperature, and an experiment found a specific phenomenon in which the permeability flow rate increased rapidly with the temperature rise. We developed a system to deposit water molecule thin film in situ using time-resolved transmission electron diffraction apparatus.

研究分野：ナノテクノロジー

キーワード：2層カーボンナノチューブ（DWCNT） 熱化学気相成長法（熱CVD） 分離膜 の構造相転移ダイナミクス

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

## 1. 研究開始当初の背景

「2025年における世界の水不足の状況」では[1]、多くの国・地域が深刻な水不足の問題を抱え、水リスクへの対応が世界的に迫られており、分離膜を用いた高効率の革新的水処理技術の創出が求められている。発展途上国の人口増加や経済発展が、さらに水不足を深刻化させることが予測され、安全な水を手に入れること、水自給率の向上が喫緊の課題となっている。

このような問題を解決するために、貯水による水確保のほか、浸透膜で下水を浄化し紫外線等で雑菌処理する下水再生水の利用、海水淡水化することが考えられる。下水再生水、海水淡水化のいずれの場合も、高性能な水処理フィルター膜を開発する必要がある。

Das等は、カーボンナノチューブ（以後CNT）のチューブ径数nmの中空を活用した水処理膜の場合、現在の逆浸透膜と比較して流束は理論上で10万倍以上、実測約70倍と報告している[2]。しかし、「中空内径2nm以下の制御」、「水流チャンネルを埋設」といった技術的ハードルのため、理論計算と実測値には大きな隔たりがあった。すなわち、誰も計算で予測される直接的証拠を実験から明らかにしていないのが現状である。CNT中空部分を利用した分離方式（フィルター）を工業的に実現すると、飛躍的に大きな流束の得られることから、従来の逆浸透膜や他のプロセスに比べて格段に低コスト水製造を可能にする革新的技術が開発でき、実現すれば社会のあり方に大きな変革をもたらすことが期待される挑戦的な研究開発である。

## 2. 研究の目的

研究代表者等は、熱化学気相成長法（熱CVD法）により、単層CNTでもなく、多層CNTでもない、基板に垂直配向した数ミリメートルの長尺・超高密度二層カーボンナノチューブ

（DWCNT）構造体を数分で高速合成する基盤技術を開発している。DWCNTの選択合成技術は、他の追従を許さない研究代表者等の独自技術である。このコア技術をさらに進化させ、チューブ径を2nm程度（現在は4nm～7nm程度）まで細径化した、長尺・高密度で基板に垂直配向したDWCNTアレイ（形状からフォレストとも呼ばれる）の合成技術を開発する。

このDWCNTのチューブ間隙をポリマーで埋設し自立膜となるフィルター構造を作製し、表面と裏面を研磨等で除去することでCNTの中空を露出させることでCNTフィルターの作製を目指す。

作製した水処理膜フィルターを用いて、膜表面圧力、流束、阻止率の基礎物性を明らかにする。また、DWCNTのチューブ内の微細な空間空隙における水の構造についても評価を試みる。

これにより、実験的にDWCNTで構成される水処理膜の物性を実験的に明らかにすることで、理論との比較が可能になる。

## 3. 研究の方法

本研究では、微量の水分を導入する従来の熱CVDの方法ではなく[3]、水を使うことなく長尺・超高密度DWCNTを高速で合成する革新的な技術を開発する。DWCNTの細径化を実現するため、合成時に重要な役割を果たす触媒金属に着目した。DWCNTの生成メカニズムは完全に解明されていないが、これまでの知見から、触媒金属に溶け込んだ炭素原料が再結晶化するとき、触媒金属の触媒活性に寄与するエッジサイト（もしくは、粒径）がCNTのウォール層数を、触媒金属の曲率が直径を決定する推測している。熱CVDで秒単位での基板温度および炭化水素ガスおよび不活性ガスの導入をコンピュータで制御することで、CNT成長初期短時間に触媒金属の密度・粒径・エッジサイト・曲率の制御を行う。

DWCNT水流チャンネル間隙埋設として、有機半導体デバイスの封止技術や、バリア性が優れているために半導体産業等で普及し用いられているポリパラキシレン樹脂（パリレン）に着目し、蒸気圧炭化水素材料の気化供給による炭化水素重合積層反応によるコーティング・埋設技術を開発する。そして、DWCNT/炭化水素高分子複合体をはがし自立分離膜とするとともに、研磨後フィルターを作製し、液体の漏出を防ぎDWCNT中空部分のみ水を透過させ、イオンを阻止する分離膜の作製を試みる。この水処理膜による膜表面圧力、流束、阻止率の基礎物性を明らかにする。

DWCNTチューブ内での水の構造に関しては、密閉容器に入った水をヒーターで80-100°C程度に温めることにより、容器内を水蒸気で満たし、水蒸気をマスフローモニターで流量を監視しながら可変リークバルブ・ノズルを用いて少量ずつ時間分解電子線回折装置の真空チャンバー内に投入する装置を開発する。水蒸気を水流チャンネル間隙内に瞬時に吸着し、DWCNTチューブ内に固化する。一般に水は、-140°C以下で瞬間冷却すると[4]、アモルファス状態の氷になることが報告されている。電子線回折実験により水や氷の状態を確認することを試みる。

## 4. 研究成果

DWCNTの合成において、触媒金属の還元、粒子化を低温（～500°C）で5分間行ない、アセチレンガスをキャリアガスとともに流しながら昇温し合成温度（560°C）で20分間DWCNTを合成した。図1に低温粒子化プロセスにおける温度を350°Cから500°Cまで変化させた際のCNT外径を透過型電子顕微鏡で観察した結果を示す。DWCNT外径は450°Cまでは細径化し、

500°Cで太径に転じている。400°C以下では触媒が十分に粒子化、拡散しておらず、500°Cでは粒子の拡散が激しくなり粒子凝集が進み、サイズの大きな粒子からDWCNTが成長したことでDWCNTが太径になったと考えられる。

アニール温度を400°Cに固定し、昇温速度を変化させた際のDWCNTアレイ密度を図2に示す。高性能な水処理膜を実現するためには、DWCNTアレイの条件として高密度にCNTが垂直配向していることであるが、昇温速度によってDWCNTアレイ密度が大きく変化することがわかる。昇温速度が遅すぎるとDWCNTが成長を開始する温度(480°C)までに触媒粒子の凝集が進み、逆に昇温速度が速すぎる場合、拡散が不十分な状態で

CNTが成長してしまうためにアレイ密度が減少したものと考えられる。

アニール温度と昇温速度を制御し、適切な粒子拡散状態で合成開始温度に到達させることが、水処理膜作製に必要な細径DWCNTを合成する上で重要であることを明らかにした

合成した長尺・高密度DWCNTアレイ基板を用い、パリレンの蒸気圧炭化水素材料の気化供給による炭化水素重合積層反応により、DWCNT間隙およびDWCNTバンドル(DWCNTの強固な束)間隙を埋設することに成功し、その間隙からの漏水が無いことを確認した。基板から剥離したDWCNT-パリレン自立膜の表面と裏面を本実験ではプラズマアッシングにより、DWCNTのチューブ表面を露出させ、図3に示すよう水処理膜の作製に成功した。

透水実験は、全量濾過方式のセルにより実施した。膜の有効面積は0.2cm<sup>2</sup>、膜厚26μm、透水時の印加圧力は0.1MPaとした。毛管凝縮測定から得られたDWCNTの平均細孔径は3.4nm程度で、透過型電子顕微鏡TEMによる測定から得られたDWCNTの内径と一致していることが分かった。高角X線散乱から、DWCNTは一方向に高度に配向していることを確認することで、水処理膜の作製を確認した。膜の透水流速の測定から、室温付近では透水性を示さず、温度上昇とともに透水流速が急増する特異的な現象を突き止めた。この結果は、水分子が極微細なDWCNT中空内部で氷になっていることを示唆しており、バルク状態と違うことを示唆している。

チューブ空間に入った水の構造ダイナミクスは、研究期間内で実現できなかったが、時分解電線回折装置により窒化シリコン薄膜に水分子薄膜をその場で堆積させるシステムを開発した。窒化シリコン薄膜に堆積した氷薄膜から得られた電子線回折像より、本堆積した水分子薄膜はアモルファス状態の水分子であることが確認された。アモルファス材料の場合回折ピークのシフトは分子間距離の変化を表しており、本実験では光励起によりピークシフトが観察されたので分子間距離に不規則化が生じていることを突き止めた。今後、この手法を用いてDWCNT内に閉じ込められた水の構造ダイナミクスを追究する予定である。

#### <引用文献>

- [1] JST「世界の水需給逼迫状況に関する最新のアセスメントと将来希望」より
- [2] R. Das, M.E. Ali, S.B.A. Hamid, S. Ramakrishna, Z.Z. Chowdhury, "Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination," *Desalination* 336, 97-109 (2014).
- [3] K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, "Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes," *Science* 306, 1362-1364 (2014)
- [4] J.Y. Chen and C.S. Yoo, "High density amorphous ice at room temperature," *PNAS* 108, 7685-7688 (2011).

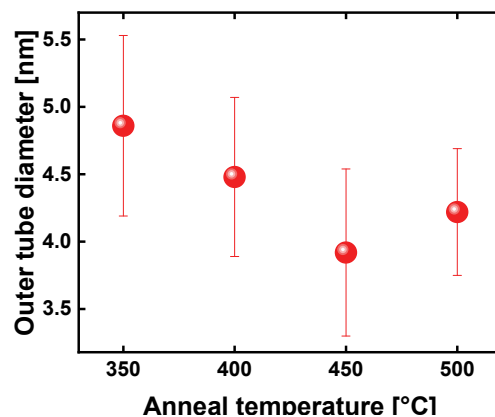


図1. アニール温度とチューブ径

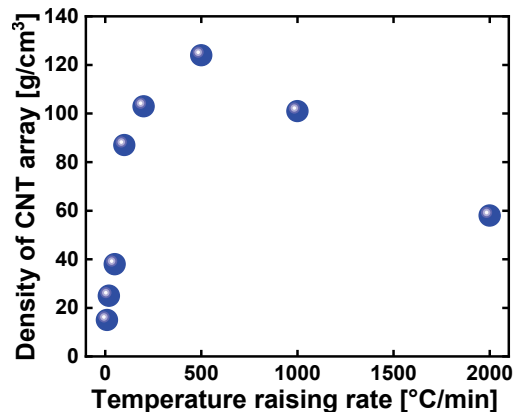


図2. 昇温速度とCNTアレイ密度

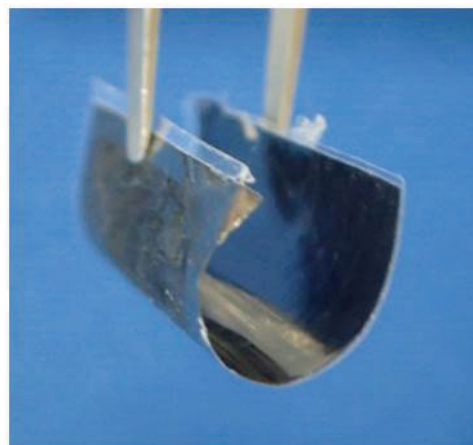


図3. フレキシブルDWCNT水処理膜

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計3件）

- 1) S. Shirahama, S. Zhang, M. Aiba, H. Inoue, M. Hada, Y. Hayashi, K. Hata, S. Tsuruoka, H. Matsumoto, “Temperature dependence of pressure-driven water permeation through membranes consisting of vertically-aligned double-walled carbon nanotube arrays,” *Carbon* 146, 785–788 (2019). 査読有  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.02.031>
- 2) M. Hada, Y. Shigeeda, S. Koshihara, T. Nishikawa, Y. Yamashita, Y. Hayashi, “Bond Dissociation Triggering Molecular Disorder in Amorphous H<sub>2</sub>,” *The Journal of Physical Chemistry A* 122, 9579–9584 (2018). 査読有  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.8b08455>
- 3) Matsumoto, S. Tsuruoka, Y. Hayashi, K. Abee, K. Hatae, S. Zhang, Y. Saito, M. Aiba, T. Tokunaga, T. Iijima, T. Hayashi, H. Inoue, G. A. J. Amaratungag, “Water transport phenomena through membranes consisting of vertically-aligned double-walled carbon nanotube array,” *Carbon* 120, 358-365 (2017). 査読有  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.05.034>

〔学会発表〕（計5件）

- 1) H. Inoue, T. Nakagawa, M. Hada, T. Nishikawa, Y. Yamashita, Y. Hayashi, "Drawable carbon nanotube arrays: required density and height," ISPlasma 2019/IC-PLANTS2019 (2019/3/17-21: Nagoya, Japan).
- 2) 井上寛隆, 中川智広, 羽田真毅, 西川亘, 山下善文, 林靖彦, 「紡績可能な細径 CNT 合成に向けた初期成長時の触媒粒子径制御」, 2019 年 第 66 回応用物理学会春季学術講演会 (2019 年 3 月 9 日～12 日: 東京都).
- 3) 井上寛隆, 中川智広, 羽田真毅, 西川亘, 山下善文, 林靖彦, 「化学気相成長法を用いた CNT 合成における合成温度条件がアレイ密度と紡績性に及ぼす影響」, 2018 年 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 (2018 年 9 月 18 日～21 日: 愛知県名古屋市).
- 4) 松本英俊, 白濱志帆, 張紹玲, 相羽誉礼, 井上寛隆, 林靖彦, 鶴岡秀志, 「垂直配向カーボンナノチューブアレイ/高分子コンポジット膜における透水挙動」, 第 67 回高分子学会年次大会 (2018 年 5 月 23 日～25 日: 愛知県名古屋市).
- 5) Y. Hayashi, Matsumoto, S. Tsuruoka, K. Abee, K. Hatae, S. Zhang, Y. Saito, M. Aiba, T. Tokunaga, T. Iijima, T. Hayashi, H. Inoue, G. A. J. Amaratungag, “Water flow through nanopores in large area double-walled carbon nanotube membranes,” 2017 MRS Fall Meeting (2017/11/26-12/1: Boston, Massachusetts).

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年：  
国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
更新中（ホームページ URL 変更）

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名：松本 英俊（東京工業大学 物質理工学院 准教授）

ローマ字氏名：Hidetoshi Matsumoto

研究協力者氏名：羽田 真毅（岡山大学 大学院 自然科学研究科 助教）

ローマ字氏名：Masaki Hada

研究協力者氏名：井上 寛隆（岡山大学 大学院 自然科学研究科 学生）

ローマ字氏名：Takahiro Inoue

研究協力者氏名：白濱 志帆（東京工業大学 物質理工学院 学生）

ローマ字氏名：Shiho Shirahama

研究協力者氏名：張 紹玲（東京工業大学 物質理工学院 学生）

ローマ字氏名：Shaoling Zhang

研究協力者氏名：相羽 誉礼（東京工業大学 物質理工学院 学生）

ローマ字氏名：Motohiro Aiba

※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。