

令和 2 年 5 月 16 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18994

研究課題名(和文) 垂直配向カーボンナノチューブ膜を用いた1次元ナノ空間における物質輸送機構の解明

研究課題名(英文) Elucidation of transport mechanism through vertically-aligned carbon nanotube array membranes

研究代表者

松本 英俊 (Matsumoto, Hidetoshi)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：40345393

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)：垂直配向カーボンナノチューブ(CNT)/高分子複合膜を用いて、CNT内の水透過挙動に与える温度と圧力勾配の影響を調べた。低圧力勾配下において、水は26℃まで膜を透過せず、その後、温度の増加に伴って、透水流量は増加し、36℃付近で活性化エネルギーが大きく変化する挙動を示した。一方で、有機溶媒の透過実験と高圧力勾配下における透水実験では、温度増加に伴う透過流量の急激な変化は観察されず、活性化エネルギーは一定であった。これらの結果は、CNT複合膜の液体透過挙動における特異な温度依存性が水に特有なものであり、ナノチューブ内において水分子の運動性が制限されている可能性を示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

カーボンナノチューブの内部空間を輸送チャンネルとする膜において、圧力勾配下においてチューブ内における水分子の運動性の制限によって、室温付近の温度域で複数の透水モードが存在することを実験によりはじめて明らかにした。研究成果の一部は、既に炭素材料分野において国際的に著名な学術誌であるCarbon誌に掲載されており、米国化学会をはじめとする国内外の学会においても口頭発表を行っている。

研究成果の概要(英文)：Water transport through carbon nanotube (CNT)-confined spaces has recently attracted considerable attention in the context of application to filtration and molecular gatekeeping. This study investigates the temperature dependence of pressure-driven liquid permeation through a membrane composed of a vertically-aligned double-walled carbon nanotube (VA DWCNT) array composited with poly(paraxylylene). We prepare a membrane with CNT inner diameter of 3.9 nm, which exhibits no water permeation below the critical temperature of 26℃, after which water permeability is first observed and increases with temperatures > 26℃. The observed water permeation in the CNT-confined space exhibits activation energy transitions around room temperature, which suggests that the confined water molecules in CNTs exhibit plural ordered structures.

研究分野：ナノ材料

キーワード：一次元ナノ空間 水輸送チャンネル カーボンナノチューブ スリップフロー 分離膜

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

分離膜の高機能化を目指した究極の設計指針は、生体における細胞膜の模倣である。細胞膜におけるイオンチャネルやウォーターチャネル(アクアポリン)のように完全な分子選択性をもつ輸送チャネルを人工的に構築し、さらに膜を貫通させ、輸送チャネルを膜マトリクス内に多数配置することによって、完全な分子選択性と飛躍的に大きな透過性を同時に実現することが可能になる(図1)。

円筒状の1次元ナノカーボンであるカーボンナノチューブ(CNT)は、平滑で疎水性の壁面で囲まれた内部空間を有しており、米国のローレンス・リバモア国立研究所など複数の研究グループからCNT内では水分子の移動が速いという実験結果が報告されている[1]。理論的にも分子動力学計算により、チューブ内では“スリップ・フロー”と呼ばれる低摩擦流による高速物質輸送の実現が予測されている[2]。このような背景から、近年CNTを高速輸送チャネルとする垂直配向CNT複合膜への注目は大きく、既存の逆浸透(RO)膜より優れた透水性能を示す高機能分離膜への応用が期待されている。

その一方で、CNT内部の水は“アイスナノチューブ”と呼ばれるバルクとは異なる特殊な固相構造をとることも報告されており[3]、近年では、CNT内での水分子の存在状態の解明を目指して、振動分光、蛍光分光、放射光コンプトン散乱など種々の計測技術を用いた研究が国内外で活発に進められている。しかしながら、CNT内の水の高速透過性とCNT内における水分子の存在状態を関連付けた研究はほとんど行われておらず、CNT内の水輸送現象の詳細は明らかになっていなかった。特に垂直配向CNT複合膜の透水性については、それまでの研究の多くが、1mm角程度のきわめて小さなサイズの膜を用いた実験によるものであり、体系的な評価がほとんど行われていない状況であった。

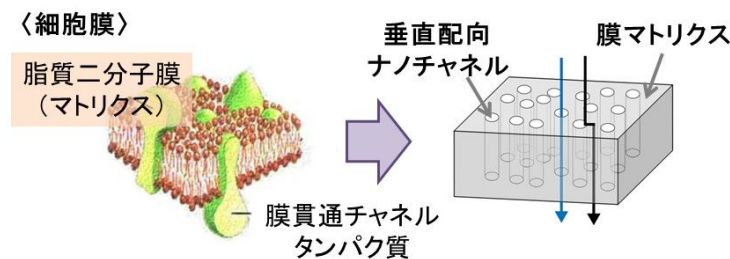


図1 高機能分離膜の設計指針

2. 研究の目的

本研究の目的は、垂直配向カーボンナノチューブ(CNT)/高分子複合膜を用いて、CNT内の水透過挙動に与える温度とCNT長の影響を詳細に調査することによって、CNT内部空間における水輸送メカニズムの解明に挑戦することである。

3. 研究の方法

申請者らが開発した全気相重合に基づく垂直配向CNT/高分子複合膜の作製法(図2)[4]を用いて、種々の条件下で体系的な透過実験を行い、CNT内での水透過現象の特徴を明らかにする。

特に、CNT内で室温付近でも形成が予測される水の規則構造(アイスナノチューブ)が透過挙動にどのように影響を与えるのか? CNT内の水透過挙動が古典的な流体モデル(Hagen-Poiseuille則、以下H-P則)に従うのか、或いはCNT内壁と水分子間に生じるエネルギー状態を考慮した流体モデルに従うのか? を明らかにするために、温度、圧力勾配、CNT直径の三つの因子がCNT内の水透過現象に与える影響に注目して研究を進める。

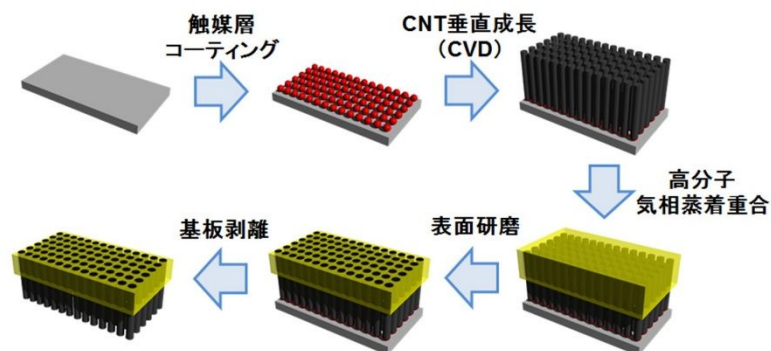


図2 垂直配向CNT/高分子複合膜の作製スキーム

4. 研究成果

化学気相成長 (CVD) 法とフッ素系高分子の気相蒸着重合を用いて、反応試薬と反応条件を詳細に検討することによって化学的安定性に優れた垂直配向 CNT アレイ/高分子複合膜を作製した。この膜の CNT の内径は 3.9 nm であった。

得られた CNT アレイ/高分子複合膜について全量濾過方式のセルを用いて、圧力差 0.1 および 0.5 MPa、測定温度 15 ~ 45°C の条件下で水および有機溶媒の透過流束を測定し、CNT 内の透水挙動を調べた。

図 3a に 0.1 MPa の圧力差における透水流束 J [g/m²h] の温度依存性を示す。水は 26°C まで膜を透過せず、その後、温度の増加に伴って、透水流束は増加し、36°C 付近で活性化エネルギーが変化する特徴的な挙動を示した。この結果から、CNT 内の水輸送において、室温付近の温度域において活性化エネルギーの異なる複数の透水モードが現れることをはじめて見出した。各透水モードにおける活性化エネルギーはアレニウスの式から求めた。

$$J = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

ここで A, R, T は、それぞれ頻度因子、気体定数、絶対温度である。

また、透水実験後の膜について示差走査熱量測定を行ったところ、転移点に相当する 36°C 付近で水の融解ピークが観察された (図 3b)。一方で、比較のために実施した、圧力差 0.1 MPa における有機溶媒 (n-ヘキサン) 透過実験と圧力差 0.5 MPa における透水実験では、透過流束の活性化エネルギーは一定であり、転移現象は現れなかった。

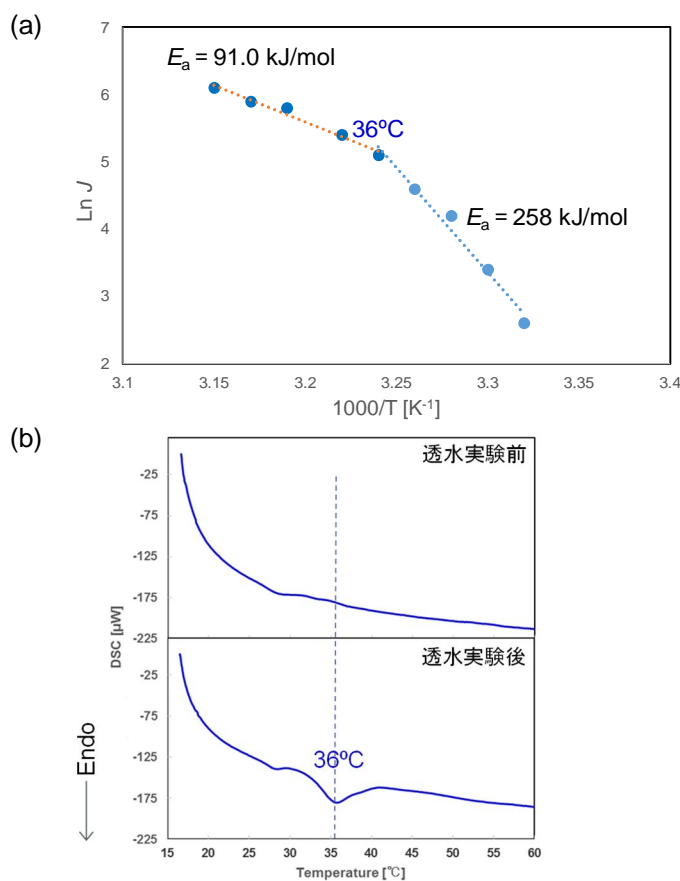


図 3 (a) 垂直配向 CNT アレイ/高分子複合膜を介した 0.1 MPa の圧力差における透水流束の温度依存性 (b) 透水実験前後の垂直配向 CNT アレイ/高分子複合膜の示差走査熱量曲線

これまでに得られた垂直配向 CNT アレイ/高分子複合膜の透水実験の結果について、ナノスケール空間で理論的に予測されている低摩擦流 (スリップ・フロー) の影響を考慮した流体モデルを用いた解析を行ったところ、低摩擦流の影響は、高温・高圧力勾配下において顕在化することが確認された。

本研究における検討の結果、CNT 内の液体透過挙動に関して、あらたに以下の知見が見出された。

- (1) CNT 内の透水挙動は特異な温度依存性を示す（複数の透水モードが存在する）。
- (2) (1) の透水挙動の温度依存性は圧力勾配の影響を受ける。
- (3) 室温付近の温度域において、CNT 内で水分子の運動性が制限されている可能性がある。

引用文献

- [1] Holt et al., *Science* 2006, 312, 1034
- [2] Holt et al., *Adv. Mater.* 2009, 21, 3542
- [3] Koga et al., *Nature* 2001, 412, 802
- [4] Matsumoto et al., *Carbon* 2017, 120, 358
- [5] Shirahama et al., *Carbon* 2019, 146, 785

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shiho Shirahama, Shaoling Zhang, Motohiro Aiba, Hirotaka Inoue, Masaki Hada, Yasuhiko Hayashi, Kenjiro Hata, Shuji Tsuruoka, Hidetoshi Matsumoto	4. 巻 146
2. 論文標題 Temperature dependence of pressure-driven water permeation through membranes consisting of vertically-aligned double-walled carbon nanotube arrays	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 785 ~ 788
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2019.02.031	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松本英俊, 白濱志帆, 張紹玲, 相羽誉礼, 井上寛隆, 羽田真毅, 林靖彦, 鶴岡秀志
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hidetoshi Matsumoto, Shiho Shirahama, Shaoling Zhang, Akito Saeki, Minoru Ashizawa, Hirotaka Inoue, Yasuhiko Hayashi, Shuji Tsuruoka
2. 発表標題 Water permeation behavior thorough vertically-aligned carbon nanotube array/polymer composite membranes: effect of temperature
3. 学会等名 ACS Fall 2019 National Meeting (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐伯章斗, 張紹玲, 白濱志帆, 芦沢実, 井上寛隆, 林靖彦, 松本英俊
2. 発表標題 垂直配向カーボンナノチューブアレイ/高分子複合膜の作製と液体透過挙動
3. 学会等名 2019年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐伯章斗, 張紹玲, 白濱志帆, 芦沢実, 井上寛隆, 林靖彦, 松本英俊
2. 発表標題 垂直配向カーボンナノチューブアレイ/高分子複合膜の作製と液体透過挙動
3. 学会等名 ナノファイバー学会第9回年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 松本英俊, 相羽誉礼	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 443-449
3. 書名 次世代のポリマー・高分子開発, 新しい用途展開と将来展望	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	林 靖彦 (Hayashi Yasuhiko) (50314084)	岡山大学・自然科学研究科・教授 (15301)	
連携 研究者	鶴岡 秀志 (Tsuruoka Shuji) (30608758)	信州大学・アクア・イノベーション拠点・特任教授 (13601)	