

令和 4 年 6 月 1 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21120

研究課題名（和文）ナノ界面における水分子の拘束に注目した人工輸送チャネル膜におけるゲート機能の創出

研究課題名（英文）Emergence of gate function in artificial transmembrane channels focusing on water molecules confined at nanointerface

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）：本研究では、人工輸送チャネル膜において、外部環境（温度と圧力勾配）をトリガーとする新規なゲート機能の創出を目指し、垂直配向カーボンナノチューブ（CNT）アレイ/高分子複合膜を用いて、種々の温度・圧力勾配条件下で水および溶質の透過実験を行った。透水実験の結果から、温度と圧力勾配の条件設定によって透水流束のON/OFFが可能であること、そして温度および圧力勾配条件はスリップフローの発生に影響を与えることを明らかにし、ナノチャネルにおける透水流束制御の可能性を示した。溶質分子の透過実験では排除率の温度依存性はみられなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人工輸送チャネルにおけるゲート機能の構築については、超分子を利用したチャネルに関する研究例はあるものの、CNTなどのナノ材料を利用したチャネルに関してはほとんど報告されていない。本研究では、CNTチャネル膜において、温度と圧力勾配の設定によって流束のON/OFFを含む、透水流束の制御が可能であることを明らかにし、外部環境をトリガーとするゲート機能創出の可能性を示した。将来的に外部刺激応答性を持つ人工チャネル膜は、分離膜やセンシング分野での応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：In order to create novel gate function in artificial transmembrane channels, we investigated the permeation behaviors of water and solute molecules through vertically-aligned carbon nanotube (CNT) array/polymer composite membranes under various temperature and pressure gradient conditions. The water permeation experiments showed that the permeation flux can be controlled on and off by tuning the temperature and pressure gradient conditions, and that the temperature and pressure gradient conditions influence the occurrence of slip flow through the CNT channels, indicating the possibility of controlling the permeation flux in nanochannels. On the other hand, the permeation experiments for solute molecules showed no temperature dependence of solute rejection.

研究分野：ナノ材料

キーワード：水輸送チャネル 分離膜 カーボンナノチューブ ナノ界面 スリップフロー ゲート機構

## 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。円筒状のナノカーボンであるカーボンナノチューブ(CNT)を高速輸送チャネルとする膜もその一つであり、近年高機能分離膜への応用が期待されている(図1)。一方で細胞膜のイオンチャネルにはゲートと呼ばれる扉がついてものが多く、膜電位の変化や神経伝達物質の結合などの刺激によって、ゲートが開閉し、流束を制御していることが知られている。人工輸送チャネルにおけるゲート機能の構築については、超分子を利用したチャネルに関する研究例はあるものの、CNTなどのナノ材料を利用したチャネルに関してはほとんど報告されていない。

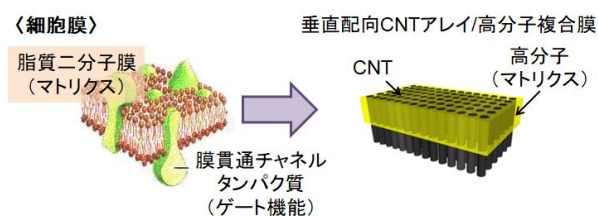


図1. 高機能CNTチャネル膜

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、代表者らが発見したCNTを水輸送チャネルとする膜に見られる温度に依存した透水流束の大きな変化を利用し[1]、外部環境(温度・圧力勾配)をトリガーとした、新規なゲート機能の創出に挑戦し、外部刺激応答性を持つ人工チャネル膜の実現を目指すことである。本研究では、人工輸送チャネル膜において、外部環境(温度と圧力勾配)をトリガーとする新規なゲート機能の創出を目指す。垂直配向カーボンナノチューブ(CNT)アレイ/高分子複合膜を用いて、種々の温度・圧力勾配条件下で水および溶質の透過実験を行い、(1)温度や圧力勾配のような外部環境の変化を利用した透水流束の制御が可能か?(2)チャネル内径よりも狭いサブナノスケールにおける分子選択が可能か?という問いについて検証を行い、新規なゲート機能の創出に挑戦する。

### 3. 研究の方法

申請者らが確立した全気相プロセスに基づく製膜法[1]を用いて、垂直配向CNTアレイ/高分子複合膜を作製し透水実験を行った。図2に製膜スキームを示す。垂直配向CNTの作製には化学気相成長、CNT間隙への高分子(poly(*p*-xylylene), Parylene®)の充填には気相重合、表面処理には酸素プラズマ処理をそれぞれ使用し、水輸送チャネルとなるCNTの平均層数3.2、チャネル平均内径3.9 nm、厚さ30 μmの膜を作製した。作製した複合膜について、温度制御が可能な全量ろ過式の加圧透水セルを用いて、圧力勾配0.1~0.5 MPa、測定温度15~45 °Cの条件下で透水実験を行った。

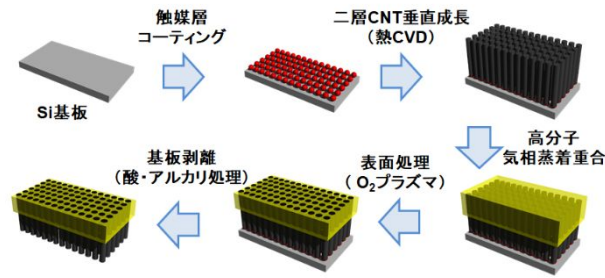


図 2. 垂直配向 CNT アレイ/高分子複合膜の製膜

#### 4. 研究成果

作製した CNT アレイ/高分子複合膜は圧力勾配と温度に依存する透水挙動を示した。図 3 に異なる圧力勾配条件下での複合膜の透水流束  $J$  のアレニウスプロットを示す。印加圧力 0.1 MPa では、28 以下の温度域では透水は起こらず、35 °C 付近で活性化エネルギーが 211 kJ mol<sup>-1</sup> から 78 kJ mol<sup>-1</sup> に大きく変化した。印加圧力 0.2 MPa では、17 以下の温度域では透水は起こらず、17 より高い温度域で透水の活性化エネルギーは一定 (114 kJ mol<sup>-1</sup>) であった。より高い印加圧力の 0.5 MPa でも測定温度域で透水の活性化エネルギーは一定 (28 kJ mol<sup>-1</sup>) であった。

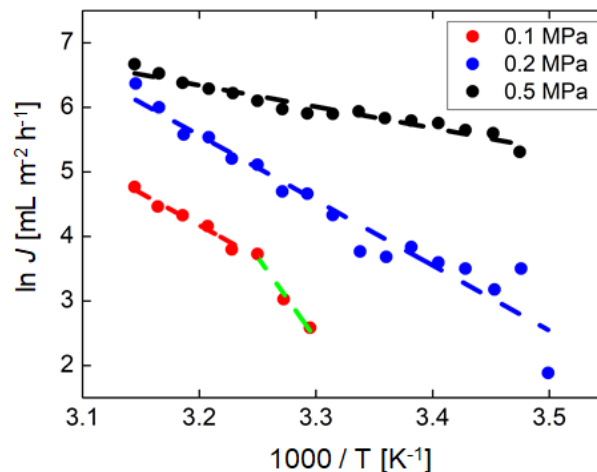


図 3. 異なる圧力勾配条件下における垂直配向 CNT アレイ/高分子複合膜の透水流束  $J$  の温度依存性(アレニウスプロット)

CNT 内でのスリップフローの発生による水輸送促進効果を評価するために、Enhancement factor (EF) を求めた。EF は透水実験から得られる流量  $Q_{\text{exp}}$  [m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>] と作製した膜についてスリップフローを考慮しない古典的な流れの式である Hagen-Poiseuille 式から予測される流量  $Q_{\text{HP}}$  [m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>] との比である ( $EF = Q_{\text{exp}} / Q_{\text{HP}}$ )。Hagen-Poiseuille 式は  $Q_{\text{HP}} = \pi \Delta P a^4 / 8 \eta L$  であらわされる。ここで、 $\Delta P$  [Pa] は圧力差 (= 印加圧力)、 $a$  [m] はチャネル (CNT) の半径、 $\eta$  [Pa · s] は水の粘性係数、 $L$  [m] はチャネル長 (= 膜厚) である。

結果を表 1 にまとめる。EF の値は、印加圧力と測定温度によって 20 ~ 300 の範囲で変化しており、1 を大きく上回る値を示した。この結果から、作製した膜中の CNT チャネルの透水挙動においてスリップフローが発生することが明らかになった。

**表 1** 印加圧力と測定温度がスリップフローの発生に与える影響

印加圧力 [MPa]	測定温度 [°C]	EF (= $Q_{\text{exp}}/Q_{\text{HP}}$ )
0.1	33	23
0.1	45	100
0.2	33	72
0.2	45	298
0.5	33	88
0.5	45	140

さらに、サイズの異なる溶質分子として無機塩である塩化カリウムとイオン性有機分子であるメチルオレンジを使用し、低圧印加条件で透水流束に大きな変化が確認された温度(36 付近)より高温域(45°C)と低温域(30~34°C)で透過実験を行った。作製した膜のイオン伝導度の温度依存性はバルク電解質伝導度の温度依存性から説明できるものであった。またメチルオレンジの透過実験からは温度によらずほぼ一定の溶質排除率が得られた。これらの結果から、本研究で検討した溶質分子の選択性について、明確な温度依存性はみられなかった。

#### 引用文献

- [1] 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 0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 松本英俊	4. 巻 46
2. 論文標題 ナノファイバー・ナノ材料を利用した多孔質分離膜の機能創出	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 膜	6. 最初と最後の頁 215～219
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5360/membrane.46.215	査読の有無 無
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5件（うち招待講演 3件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 松本英俊
2. 発表標題 エネルギー・環境分野への展開を目指したナノファイバー材料の機能開拓
3. 学会等名 高分子学会・高分子同友会勉強会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松本英俊
2. 発表標題 ナノファイバー・ナノ材料を利用した多孔質分離膜の機能創出
3. 学会等名 日本膜学会第43年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本英俊
2. 発表標題 エネルギー・環境分野への展開を目指した高分子ナノファイバー材料の機能開拓
3. 学会等名 令和3年度前期化学物質評価研究機構（CERI）寄付講座（公開講座）「ゴム・プラスチックの安全・安心 - 身の回りから最新の話題まで -」（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松本英俊
2. 発表標題 垂直配向カーボンナノチューブ/高分子複合膜の作製と透水性の評価
3. 学会等名 日本膜学会第44年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松本英俊
2. 発表標題 カーボンナノチューブを輸送チャネルとする高分子複合膜における透水挙動
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
英国	ケンブリッジ大学		