

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 27 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350105

研究課題名(和文)多孔性DLCナノ薄膜を利用する創エネルギー技術の開拓

研究課題名(英文)Development of new energy technology using porous DLC nano-membranes

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・高分子材料ユニット・ユニット長

研究者番号：50243910

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,400,000円、(間接経費) 4,620,000円

研究成果の概要(和文)：ダイヤモンド状カーボン(DLC)の高性能濾過フィルターを開発した。プラズマCVD又はスパッタ法により成膜されたDLC膜は、多孔性アルミナや適切な高分子基材を選択することで、耐有機溶媒性のナノ濾過膜としての優れた性能を示した。有機溶媒は、DLC層の内部に形成された直径1 nm以下の細孔を高速で透過し、有機溶媒の粘度に反比例して流速が大きくなった。DLC層に窒素原子を導入すると、ナノ細孔の親水性が大きく向上した。また、適切な高分子基材の選択と蒸着条件を制御することで、0.8 nm以下のナノ細孔が形成され、アゾベンゼンの阻止率が100%、塩化ナトリウムの阻止率が約90%の優れたナノ濾過膜が得られた。

研究成果の概要(英文)：High performance filtration membranes made of diamond-like carbon (DLC) were developed. DLC membranes obtained by plasma CVD or sputtering techniques showed superior properties as organic-solvent resistant nanofiltration membranes when proper porous alumina or polymeric substrates were used. Organic solvents quickly permeated through a DLC layer with pores less than 1 nm in diameter and the solvent flux increased inversely proportional to the viscosity of the solvents. The hydrophilicity of the nanopores increased when nitrogen atoms were introduced into the DLC layer. Furthermore, by the selection of proper polymeric substrates and controlling the deposition conditions, we could successfully fabricate nanopores no more than 0.8 nm in diameter, which can reject azobenzene perfectly and about 90% of sodium chloride.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学・無機工業材料

キーワード：DLC 分離材料 ナノ濾過膜

1. 研究開始当初の背景

(1) 持続的社会的実現には、エネルギー問題の解決が最重要の課題となるであろう。平成23年度に閣議決定された「第4期科学技術基本計画」では、環境エネルギーを対象とする「グリーンイノベーションの推進」を主要な柱の一つと位置づけた。東日本大震災や原子力発電所事故、引き続き石油や天然ガス価格の高止まりは、グリーンイノベーションへの期待を一段と高めた。今日、創エネルギーの観点から、太陽光や風力を利用する発電システム、地熱やバイオマスの利用などが盛んに研究されている。しかし、現時点では、エネルギー問題の抜本的な解決には至っていない。一方、オイルサンドやシェールガスなどの非在来型油ガス田の開発が世界中で行われるようになり、新たな環境問題を引き起こしつつある。これらの新資源の開発には大量の水が必要とされる。水のリサイクル技術や高度汚染水の処理技術の向上は、喫緊の課題となっている。

(2) 水処理膜は、排水処理や環境浄化の主要な技術として発展してきた。特に、最外層に数10nmの架橋ポリアミド層をもつ逆浸透膜(Reverse Osmosis MembraneまたはRO膜と呼ぶ)は、圧力駆動の分離プロセスにより海水から溶存イオンを分離することができる。このため、海水淡水化用の水処理膜として幅広く利用されている。しかしながら、既存のRO膜では、耐熱性が十分でなく、オイル成分が混入すると、耐圧性が著しく低下する。また、油ガス田開発では、硫化水素などの酸性ガスが混入した汚染水への耐性も重要となる。即ち、過酷な環境でも機能するロバストなRO膜の開発が求められていた。

(3) RO膜には、創エネルギー技術への利用も期待されていた。浸透圧発電では、海水と淡水との浸透圧を利用して、淡水側の水圧を上げ、このエネルギーを利用してタービンを回して発電する。現状のRO膜では、水の透過性が著しく小さく、十分な発電が行えないが、もしこれに成功すれば、大きなエネルギー源を手に入れることになる。バイオマスの利用や天然ガスの開発でも、エタノールや二酸化炭素を高速かつ選択的に透過させる膜の開発が求められていた。このためには、極薄かつ高強度の分離機能層を設計し、その内部にサブナノメートルの貫通孔を形成させる必要があった。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、有効膜厚が数nmから数10nmである多孔性DLC(ダイヤモンドライクカーボン)膜を創製し、その細孔径をサブナノメートル精度で制御するとともに、内部の親/疎水性を有機化学的に変換する技術を開発することを目的とした。さらに、最先端の構造解析技術ならびに液体の分子運動論に

立脚し、多孔性ナノ薄膜を介した水/有機溶媒の透過機構を解明することを目指した。

(2) また、上記の成果を基礎として、数100GPaの弾性率を有し、水が高速で透過する自立型正浸透膜(F0膜)を設計し、今世紀のエネルギー問題の解決に寄与する「浸透圧発電用DLC膜」を開発すること、また、超撥水性の多孔性DLC膜を設計することで、バイオマスタノール等の効率的な選択透過膜を実現し、ナノ分離膜による新しい創エネルギー技術を開拓することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 多孔性DLC膜の基材には、200nm以下の貫通孔をもつ陽極酸化アルミナ基材を用いた。また、エンジニアリング高分子の溶液を塗布し、貧溶媒中に浸漬することで作製した非対称膜もDLC膜の基材として用いた。大面積の多孔性DLC膜の作製には、工業用の陽極酸化アルミナ基材、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)基材、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)基材を用いた。

(2) 多くの基材では、表面に50nm以上の細孔を有するため、極薄のDLC膜を製造することが困難である。このため、基材の表面に濾過法によりナノストランド層を形成し、この層を犠牲層としてDLC膜を成膜し、後にナノストランド層を洗浄により除去した。一方、表面の細孔径が50nm以下である非対称膜の場合は、ナノストランド層を形成せずに、直接、DLC膜を成膜した。

(3) DLC膜の成膜は、プラズマCVD法、又はスパッタ法により50nm/min以下の成膜速度で行った。プラズマCVD法では、高周波プラズマの出力を2~50Wに設定し、10~100nmの厚みのDLC膜を作製した。原料ガスとしては、アセチレン、ピリジン、ヘキサメチレンジシロキサンなどの有機化合物を用いた。なお、成膜時の基板温度の上昇を押さえるために、マイナス20℃に冷却した条件下での成膜も行った。スパッタ法によるDLC膜の成膜は、アーク放電法、マグネトロン法、イオンアシスト法などを単独又は組み合わせて行った。

(4) DLC膜の分離性能の評価は、デットエンドの減圧濾過装置により行った。溶媒としては、水やエタノール、トルエンを用い、一定時間における透過流量を測定することで、流束(Flux)を評価した。膜の阻止性能の評価には、主にエタノールに溶かしたアゾベンゼンを用い、濾液における濃度の低下あるいは原液の濃度の上昇から阻止率を計算した。

4. 研究成果

(1) プラズマCVD法では、アルゴンガスで希釈したアセチレンガス(圧力:5Pa)に13.56

MHz の RF パワー (5 ~ 50 W) をかけることで、DLC 膜を成膜した。また、CVD 装置に気化チャンパーを取り付け、ピリジンやヘキサメチレンジシロキサン等の化合物を導入することで、DLC 膜中の窒素、ケイ素、炭素の組成を調整することを可能にした。

(2) 図 1 には、多孔性アルミナ基材 (開孔径: 200 nm) の上に、約 35 nm の厚みの DLC 膜が製造される様子を示す。まず、基材上に濾過法により水酸化カドミウムのナノストランド層を形成させた (図 1a)。この層は、アルミナ基材の表面を一様に覆うことができ、基材の 200 nm の開孔径を 10 nm 以下に小さくすることができる。高周波プラズマ CVD 法により極薄の DLC 膜を形成させると、この犠牲層の表面が DLC 膜で覆われる (図 1b)。アセチレンガスを用いた場合、やや疎水性の膜が形成され、72.5° の接触角を示した。酸処理により、犠牲層を除去すると、薄さ 35 nm の DLC 膜が自立膜として形成される (図 1c, d)。

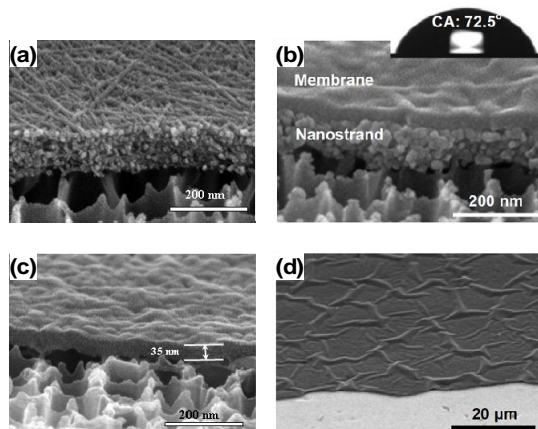


図 1 (a)多孔性アルミナ基材上の 80 nm の厚みの水酸化カドミウムのナノストランド層 (犠牲層) の走査電子顕微鏡 (SEM) 像、(b)犠牲層の上に成膜した DLC 膜 (挿入図は、DLC 膜上の水滴の写真と屈折角を示す)。(c)多孔性アルミナ基材上の 35 nm の厚みの DLC 膜、(d)(c) の低倍率イメージ

プラズマ CVD 法では、成膜時に基材が熱によりダメージを受ける。水酸化カドミウムのナノストランドも同様にダメージを受けるが、我々は、成膜温度をマイナス 20 にすることで、ダメージを低減させた。このようにして製造した DLC 膜は、その内部に 1 nm 以下の細孔が数多く形成され、ナノ濾過膜として用いることができる。

(3) アセチレンから製造した多孔性 DLC 膜では、 ^{13}C 固体核磁気共鳴 (NMR) 測定による構造評価を行った。その結果、 sp^3 、 sp^2 炭素の組成が、それぞれ 47%、53% と見積もられた。X 線光電子分光 (XPS) 測定により評価した膜の組成は、炭素が 95.6% であり、3.6% の酸素と 0.8% のアルゴンを含んでいた。

一部の炭素原子は、アルコキシル基、カルボニル基、エステル/カルボキシル基を形成していると考えられる。また、アルゴンを含むことから、得られた DLC 膜は、3 次元架構構造を有するものと考えられる。

(4) 多孔性 DLC 膜の力学的特性は、ナノインデンテーション測定から評価した。アセチレンを原料として得られた DLC 膜は、硬さが 20 GPa、弾性率が 170 GPa であった。後者の値は、ダイヤモンドの弾性率 (1050 ~ 1200 GPa) の約 7 分の 1 である。ピリジンおよびヘキサメチレンジシロキサンから得られた DLC 膜の弾性率は、およそ 100 GPa であった。一方、水晶発振子法により見積もられた多孔性 DLC 膜の密度は、1.96 ~ 2.45 g/cm^3 の範囲にあった。この値は、アモルファスカーボンの密度 (1.6 ~ 2.2 g/cm^3) に匹敵する高い値である。多孔性 DLC 膜は、エンジニアリングプラスチックの 50 倍、ダイヤモンドの 10 分の 1 程度の弾性率を有しており、非常に硬い高密度カーボン膜であると考えられる。多孔性 DLC 膜は、高い弾性率にもかかわらず、曲げに強く、優れた加工性を有する。しかしながら、引っ張りには弱く、基材の選択に制限を与える。特に、溶媒や熱により膨張する基材は、多孔性 DLC 膜の基材としては適さない。

(5) アセチレンから製造された多孔性 DLC 膜は、サブナノメートルの多くの細孔を有する。その結果、アゾベンゼン (分子量: 182.2、最小分子幅: 0.69 nm、幅と厚みと長さの平均値: 0.80 nm) を 94.4%、プロトポルフィリン (分子幅: 1.47 nm) を 100% 取り除くことができる。また、水中の大きなイオンを除去することもでき、フェリシアン化カリウムに対して 100% の除去率を示す。但し、塩化ナトリウムの阻止率は大きくない。

DLC 膜は、アゾベンゼンに対して大きな阻止率を示すのに対し、その溶媒であるトルエンを高速で透過させる。これらの分子は、同程度の分子幅を持つ。従って、DLC 膜中のナノ細孔は、アゾベンゼンを平均回転半径によって阻止していると考えられる。ナノ細孔の大きさは、アゾベンゼン分子 (平均回転半径を 0.8 nm と仮定) の阻止率から求めた。Ferry-Renkin の式を用いた解析では、直径 0.95 ~ 1.0 nm 程度のナノ細孔が形成されていると推定された。一方、ナノ細孔の開孔率は、Hagen-Poiseuille の式から、最小でも 12% 以上と推定された。

極薄の DLC 膜にナノ細孔が形成される理由は、必ずしも明らかになっていない。しかし、フェーズコントラスト法による電子顕微鏡観察の結果から、DLC 膜が約 3 nm のダイヤモンド状カーボンのクラスターから形成されており、その隙間に有機溶媒の流路が形成されるというモデル (図 2) が提案されている。

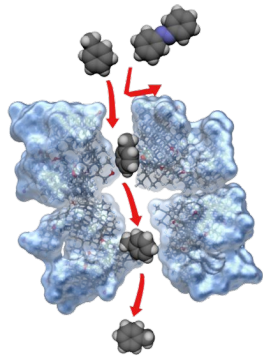


図2 . DLC 膜に形成されたナノ流路 (推定図)
(トルエンは透過し、アゾベンゼンは阻止される)

メタンを原料として得られた多孔性 DLC 膜は、アゾベンゼンやフルオレセイン誘導體 (分子量: 389.4、平均分子サイズ: 1.28 nm) に対する阻止率が低い。一方、ピリジンから製造した DLC 膜は、アゾベンゼンの阻止率が 90 % 以上であった。比較的低い高周波パワー (10 W) で製造した多孔性 DLC 膜は、エタノールの流束が大きく、アゾベンゼンに対して特に高い阻止率を示す。高周波パワーを小さくすると、DLC 膜の緻密化が妨げられ、サブナノメートルの細孔が数多く形成されるようである。即ち、ダイヤモンドのような sp^3 炭素の強固な 3 次元ネットワーク構造が発達しないため、1 nm 未満の細孔が多い DLC 膜となる。

(6) 図 3 には、アセチレンおよびヘキサメチレンジシロキサンを原料として製造された厚さ 35 nm の多孔性 DLC 膜に、それぞれ種々の有機溶媒をろ過し、溶媒粘度と流束をプロットした。アセチレンの DLC 膜では、80 kPa の減圧下において、粘度の小さなヘキサンの流束が $382 \text{ L/m}^2\text{h}$ に達し、粘度の大きな *n*-ブタノールの流束 $27.8 \text{ L/m}^2\text{h}$ の約 14 倍となった。興味深いことに、1 nm 以下

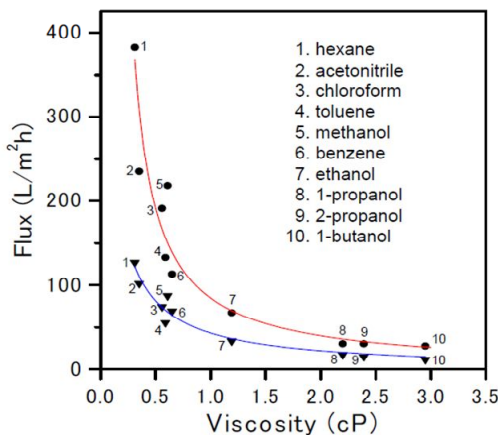


図3 . 多孔性 DLC 膜を介した有機溶媒の粘性透過 (有機溶媒の粘度に反比例して流束が増加する。赤はアセチレン、青はヘキサメチレンジシロキサンから得られた 35 nm の厚みの DLC 膜の結果を示す。)

の細孔を通過する場合でも、有機溶媒の透過速度は、バルクの粘度に反比例して増加する。同様な結果は、アルミナ基材上の全ての多孔性 DLC 膜で観察された。従って、ナノ細孔中の液体の透過も、巨視的な流れと同様な粘性透過であると結論できる。同時に、多孔性 DLC 膜の内部の細孔が有機溶媒に対して安定であり、膨潤や収縮を起こさないことを証明することができた。

(7) 多孔性 DLC 膜の親疎水性は、原料ガスにより変化し、これは液体の流束にも反映される。例えば、アセチレンから 50 W の高周波パワーで製造された DLC 膜では、80 kPa の減圧下におけるエタノールの流束が $21.8 \text{ L/m}^2\text{h}$ であるが、水の流束は、 $9.8 \text{ L/m}^2\text{h}$ に過ぎない。一方、ピリジンから同様な条件で得られた膜では、エタノールの流束が $37.8 \text{ L/m}^2\text{h}$ であるのに対し、水の流束が $75.6 \text{ L/m}^2\text{h}$ となる。即ち、後者の膜では、親水性が増加していると考えられる。これらの膜では、フェロシアン化カリウムの阻止率が 100% であり、直径 1 nm 近傍の細孔の親疎水性が変化していることは明らかである。

多孔性 DLC 膜への更なる親水性の付与の観点から、次亜塩素酸によるカルボニル基の酸化、あるいは硫酸によるスルホン酸基の導入を試みた。しかしながら、多孔性 DLC 膜は、これらの試薬との反応性が低く、水の流束の顕著な向上は確認できなかった。また、フッ素化によるナノ細孔の超撥水化とアルコールの選択分離の可能性も検討した。しかしながら、JST の CREST プログラムで実施された分子シミュレーションの研究において、1 nm 程度の疎水性孔では、アルコールを選択的に取り込めないことが明らかになったため、選択分離膜の開発を中止した。

(8) 将来の量産化における分離膜の歩留まりを向上させるために、プラズマ CVD 装置を利用して、様々な基材の上に多孔性 DLC 膜を製造し、その性能を評価した。また、大面積の分離膜では、基材の欠陥が濾過性能に大きく影響するため、色素による染色や分光学的な手法により、基材の品質を確認する方法を検討した。さらに、30 cm×30 cm の加圧式濾過装置を製作し、多孔性 DLC 膜を成膜する際の犠牲層となるナノストランド層を大面積で均質に形成できることを実証した。

(9) 浸透圧発電用 DLC 膜の製造には、孔径を 0.5 nm 程度まで小さくし、塩の阻止性能を大幅に向上させる必要がある。また、膜の内部を親水性にして、水の透過速度を大幅に向上させなければならない。さらに、少なくとも 30 気圧程度の圧力差に耐えうる基材強度が必要となる。3 年間の基盤研究では、これらの条件の全てを満足する DLC 膜は得られていない。しかしながら、幾つかの条件は、クリアすることができた。

まず、大面積化にむけて、一般的な相転移法により、エンジニアリングプラスチックの非対称膜を作製し、この上にプラズマ CVD 法やスパッタ法により、多孔性 DLC 膜を形成させた。基材として、表面に 20 nm 程度の細孔をもつポリスルホン膜の非対称膜を用い、プロピルアミンを原料として成膜すると、アゾベンゼンに対して 100%の阻止率を示す多孔性 DLC 膜が得られた。この結果は、細孔径が 0.80 nm 未満になっていることを示している。この膜では、塩化ナトリウムの阻止率が約 80%であることが、屈折率の測定から明らかとなった。多孔性 DLC 膜は、高性能の RO 膜とは言えないが、優れた NF 膜となる十分なポテンシャルを有する。

エンジニアリングプラスチックの非対称膜では、様々なスパッタ法を用いた DLC 膜の形成も検討した。その結果、アゾベンゼンに対して 99%以上の阻止率を与える膜が見出され、塩化ナトリウムの阻止率も 80%を超えることが分かった。スパッタ法でもプラズマ CVD 法でも、生成される炭素のラジカル種が類似していれば、同様な DLC 膜が形成されると考えられる。但し、スパッタ法では、DLC 膜への水素や窒素の導入に工夫を要するため、空隙率や親疎水性の制御が容易でないと考えられる。

多孔性 DLC 膜の製造では、基材のダメージを最小限にすることが重要となる。本研究では、冷却下で DLC 膜を形成することで、ダメージをある程度克服できることを明らかにした。今後は、量産化に向けて、基材の耐圧性、耐久性の向上が重要なターゲットとなるであろう。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計7件)

藤井 義久、佐光 貞樹、一ノ瀬 泉、DLC 濾過フィルター、New Diamond、査読有、112 巻、2014、pp. 35-37

藤井 義久、佐光 貞樹、一ノ瀬 泉、多孔性ダイヤモンド状カーボン膜の将来展望、膜 (MEMBRANE)、査読有、38 巻、2013、pp. 200-206

Santanu Karan, Qifeng Wang, Sadaki Samitsu、Yoshihisa Fujii、Izumi Ichinose、Ultrathin Free-Standing Membranes from Metal Hydroxide Nanostrands、Journal of Membrane Science、査読有、448 巻、2013、pp. 270-291

一ノ瀬 泉、ダイヤモンド状炭素ナノシートを介した有機溶媒の超高速粘性透過、サイエンス誌に載った日本人研究者、査読無、2013、14

カラン サンタヌ、佐光 貞樹、倉嶋 敬次、一ノ瀬 泉、ダイヤモンド様カーボンの高性能フィルターを開発、NIMS NOW、査読無、7 巻、2012、11

Santanu Karan, Sadaki Samitsu, Xinsheng Peng, Keiji Kurashima, Izumi Ichinose、Ultrafast Viscous Permeation of Organic Solvents Through Diamond-Like Carbon Nanosheets、Science、査読有、335 巻、2012、pp. 444-447

Xinsheng Peng, Izumi Ichinose、Green-Chemical Synthesis of Ultrathin β -MnOOH Nanofibers for Separation Membranes、Advanced Functional Materials、査読有、21 巻、2011、pp. 2080-2087

〔学会発表〕(計6件)

一ノ瀬 泉、Somewhat Unexpected Behaviors of Liquid and Gas at the Surface of Nanoporous Separation materials、International Conference on Polymer Interphases、2013/9/30-2013/10/2、フランクフルト

一ノ瀬 泉、Polymers and Membranes for Natural Resources Development、German Korean Polymer Symposium 2013、2013/8/28-2013/8/30、ハンブルグ大

一ノ瀬 泉、ダイヤモンド様カーボンの高速ろ過フィルター、第 12 回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、2013/1/30-2013/2/1、東京ビックサイト

一ノ瀬 泉、Polymers for Water and Natural Resources Development、Korea-Japan Joint Symposium 2012、2012/11/7-2012/11/10、Seoul National University

一ノ瀬 泉、有機溶媒耐性の高性能ろ過フィルター：液体の高速粘性透過を世界に先駆けて実証、NIMS フォーラム、2012/10/25、東京国際フォーラム

一ノ瀬 泉、技術革新のためのナノ分離膜の開発：その設計原理と物理化学、超分子研究会、2012/1/23、東京大学

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

〔その他〕

ホームページ等

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

<http://www.nims.go.jp/mfo/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

一ノ瀬 泉 (ICHINOSE, Izumi)

物質・材料研究機構・先端の共通技術部門
高分子材料ユニット・ユニット長

研究者番号：50243910