

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25708035

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Mechanical and Separation Properties of Nanoporous Thin Carbon Membranes

研究代表者

藤井 義久 (FUJII, Yoshihisa)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：70578062

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,700,000円

研究成果の概要(和文)：高分子の炭化とカーボン膜のアモルファス化の2つのアプローチにより、極薄のカーボン膜を創出し、膜の構造・物性解析および液相分離機構の動的な解析に基づき、ナノ空間における物質透過のメカニズムに取り組んだ。カーボン骨格に異種元素を導入することで、カーボン膜に靱性を付与することに成功した。さらに、カーボン膜中の細孔径を制御することで、NaClの水溶液から、水だけを透過しNaClを分離することにも成功した。塩の除去率は90%以上であり、疎水性のカーボン膜においても膜中にサブナノサイズの細孔を設計することで、水系の分離膜としても使用できることを見いだした。

研究成果の概要(英文)：Polymer-based membranes are widely used for gas separation, filtration, desalination of seawater, wastewater treatment, etc. Chemical, petrochemical, energy and environment-related industries, however, strongly require highly durable membranes applicable under extreme conditions, since the present polymeric membranes gradually deteriorate with time due to undesired swelling, clogging, and chemical reactions. At present, a widely used technique for diamond-like carbon (DLC) deposition is plasma chemical vapor deposition (CVD) using organic compounds. In the plasma CVD of organic compounds, a highly cross-linked network of sp³ carbons is obtained under certain conditions, resulting in thin carbon films with mechanical stability comparable to that of diamond. Recently, we successfully prepared nanoporous DLC membranes which exhibited extremely high permeability to water and organic solvents while maintaining a considerable degree of mechanical strength.

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

1. 研究開始当初の背景

(1) 耐有機溶媒性の濾過フィルターは、オイルサンドやオイルシェール開発における随伴水処理、化学工業における試薬・化成品の高純度化、あるいは溶媒のリサイクルなどに期待されている。しかしながら、多くの高分子膜は、酸やアルカリ、反応性の化学物質により、徐々に劣化してしまう。また、高分子は、高温に加熱すると軟化し、有機溶媒によっては膨潤・溶解する。一方、耐有機溶媒性のセラミックス膜では、ナノ細孔を有する優れた水処理膜が得られているが、このような膜を低コストで大量に製造するには限界がある。さらに、セラミックス膜は、親水性の細孔を有するために、有機溶媒の濾過フィルターとしては不向きである。そこで、化学的にも熱的にも安定なカーボン膜に着目し、濾過フィルターとしての応用を目指すことが急務である。

(2) カーボン材料も高分子材料もその骨格は炭素の共有結合からなり、高分子材料学の観点から、カーボン材料と高分子材料にその類似性を見出した。実際にカーボン材料と3次元架橋高分子は極めて近い存在であり、その違いは欠陥の有無や側鎖が存在することによる運動性が挙げられる。高分子材料において、その構造と粘弾性の関係は古くから議論されており、側鎖や分子鎖末端といったローカルな運動が、材料全体の力学物性に影響することが知られている。一方、完全なカーボン材料において側鎖や分子鎖末端は存在しないが、共有結合の欠陥部分はそれらに相当する。しかしながら、カーボン材料にどの程度の欠陥が存在すれば、高分子的性質が発現するかは明らかにされていない。また、高分子材料を炭化することでカーボン材料に近づける手法も知られているが、高分子材料とカーボン材料の境界は不明瞭である。したがって、両材料の類似性に着目し、有用な性質を両立する新カーボン膜を創出することは極めて重要である。その実現は高分子材料学に基づきアプローチすることで初めて可能となり、新しい学術分野を切り開くことが期待されるため、高分子分野で達成すべき重要な課題である。

2. 研究の目的

(1) 近年のナノテクノロジーの発展に伴い、カーボンナノチューブやフラーレン、グラフェンといった様々なカーボン材料の開発が進んでいる。しかしながら、カーボンを「高分子」として扱った研究例は殆ど無い。そのため、カーボン材料の「硬くて脆い」といった問題点も未解決のままである。そこで申請者は、高分子材料学の視点から、カーボン材料の研究を行うことで、セラミックスと高分子の有用な性質を両立する超高靱性カーボン膜の創出と新しい材料分野の開拓を目指す。具体的には、カーボン材料特有の耐熱性・耐薬品性と高分子材料特有の高い力学

的強度を併せ持つ超高靱性カーボン膜の創出し、その工学的応用として高速液相分離技術へと展開する。

(2) ガスバリアー用途や潤滑性用途で使用されるカーボン膜を分離材料として使用することは、これまでに無い概念であり、本研究の特色の一つである。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。さらに、有機溶剤中や高温環境下といった既存の分離膜では仕様困難な場面でも利用できる。一方、高分子を素材とした分離膜は耐熱性・耐薬品性が低く、高い分離性能が得られない場合が多いが、その力学強度(靱性)はセラミックス材料よりも優れている。本研究の特色は、両分野の構造・物性的特徴を融合させ、新しい材料の創出を試みる点にある。超高靱性カーボン膜の創出は、高分子の炭化とカーボン膜のアモルファス化の2つのアプローチにより実現することを目的とした。

3. 研究の方法

カーボン超薄膜は、原料として水素、炭素および窒素とから成るモノマーを用いて、容量結合型高周波プラズマ化学気相蒸着(CVD)法により自然酸化層を有するシリコン基板上に作製した。図1(a)は、シリコン基板上に成膜した多孔性カーボン超薄膜の光学写真であり、図1(b)は、マイクロメートルスケールの貫通孔を有する基板上に移し取ったカーボン膜の走査型電子顕微鏡(SEM)像である。カーボン膜の組成は、X線光電子分光(XPS)測定に基づき評価した。図2(a)は、作製したカーボン膜のXPSスペクトルであり、C1s、N1sおよびO1sに由来するピークが観測された。各ピークの面積比から算出したカーボン膜の元素組成は(C:N:O=79.8:14.3:5.8)である。図2(b)は、C1sスペクトルについてピークの波形分離を行った結果であり、カーボン膜はC-C/C-H、C-N/C-O、C=OおよびCOOから構成されていることが示唆された。膜組成は原料ガスの混合比で任意に制御できる。プラズマCVD法でカーボンコーティングを行う場合、通常、基板温度を上げて蒸着する。筆者らは、室温から-20℃前後で蒸着したカーボン膜が、エンブラを超える高強度のナノ多孔膜を形成し、優れたろ過フィルターとなることを見出した。

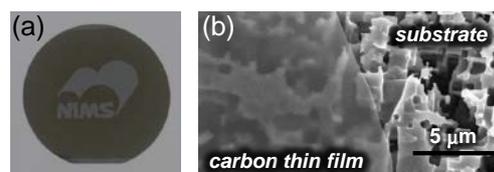


図1 (a) シリコン基板上に成膜した多孔性カーボン超薄膜の光学写真. (b) カーボン自立膜の走査型電子顕微鏡像

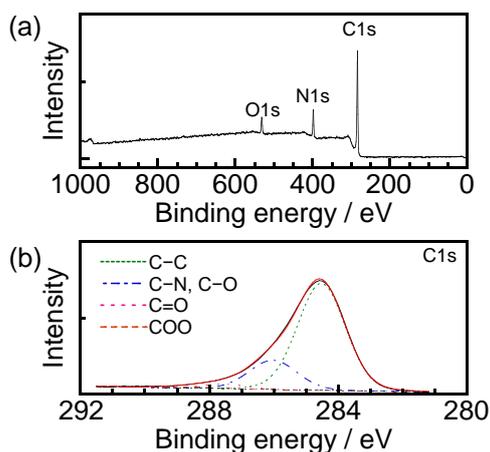


図2 (a) カーボン膜のXPSスペクトル
(b) C1s スペクトルの波形分離.

4. 研究成果

(1) プラズマCVD法で機械的強度に優れたカーボンコーティングを行う場合、一般には、基板温度を上げて蒸着する。低温で蒸着した場合は、膜の強度はやや低下するが、それでもエンジニアリングプラスチックと比較して50倍程度の硬い膜が得られた。ナノインデンテーション測定に基づき評価した多孔性カーボン超薄膜の力学的強度は、膜の硬さが20 GPa程度であり、弾性率は100 ~ 170 GPaであった。したがって、これらのカーボン超薄膜は、エンジニアリングプラスチックのおよそ50倍、ダイヤモンドの10分の1程度の弾性率を有しているといえる。図3は、濾過実験に用いたナノ細孔を有するカーボン超薄膜の断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である。ナノ細孔を有するカーボン膜は、基板から剥離させ、別の基板 (ポーラスアルミナ) に移し取っても、膜の形態が維持されていることから、その極めて高い弾性率にもかかわらず、曲げにも強く、優れた加工性を有することが示唆された。

プラズマCVD法で成膜したナノ細孔を有するカーボン超薄膜は、そのサブナノメートルの細孔により、アゾベンゼン (分子量: 182.2, 分子幅: 0.69 nm) を94.4% (図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。厚さ35 nmのカーボン薄膜の場合、トルエンは高速で透過するが、トルエンと同程度の分子幅で倍の長さのアゾベンゼンは、阻止されるのである。多孔性カーボン膜中のナノ細孔の大きさは、色素分子の阻止率に基づいて評価した。FerryやAnderson-Quinnの式を用いた解析からは、直径1 nm程度のナノ細孔が形成されていると考えられる。多孔性カーボン膜を介した有機溶媒の透過速度は、膜厚の減少に伴って著しく増加した。

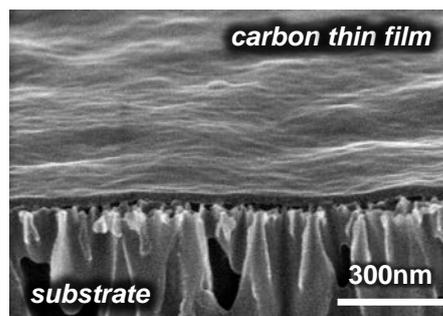


図3 ポーラスアルミナ基板に移し取った多孔性カーボン自立膜 (30nm) のSEM像.

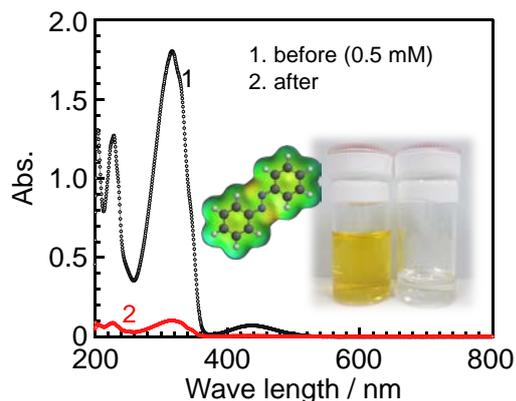


図4 多孔性カーボン膜を用いてアゾベンゼン/エタノール溶液の濾過前後のUV-Visスペクトルと濾液の写真.

(2) 図5は、シリコン基板上に成膜した多孔性カーボン超薄膜における膜厚と屈折率の温度依存性である。室温から473 K程度までの温度領域 (region 1) では、カーボン膜の厚みは熱処理温度の上昇に伴い増加した。一般に、プラズマCVD法で作製したカーボン膜には、成膜時の熱履歴によって生じる熱残留応力と成膜時に生じる膜自身の内部応力により圧縮残留応力が存在していることが知られているため、カーボン膜に熱処理を施すことにより、圧縮残留応力が緩和して膜厚が増加したと考えられる。同様に、region 1で観測された屈折率の低下は、膜厚の増加に伴う膜密度の低下で説明できる。一方、473 K以上の温度領域 (region 2) で熱処理した場合、カーボン膜の厚みの減少、および屈折率の増加が観測された。真空中で熱処理を行っているため、カーボン膜の酸化による熱分解が無いと考え、熱処理によってカーボン膜の分子構造が変化すると推察される。この仮定は、573 Kの熱処理において屈折率が增大している結果とも良く対応している。

熱処理によるカーボン膜内部の分子構造の変化を明らかにするために、赤外吸収分光 (FT-IR) 測定を行った。図6は、それぞれの温度で熱処理したカーボン膜のIRスペクトルである。region 1に対応する室温から473

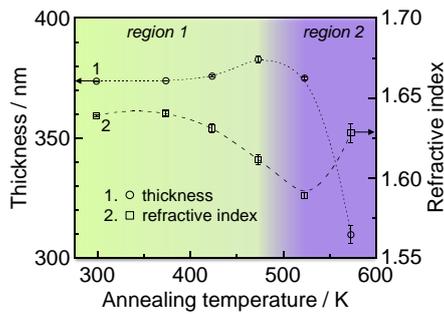


図5 シリコン基板上に成膜した多孔性カーボン超薄膜における膜厚と屈折率の温度依存性。

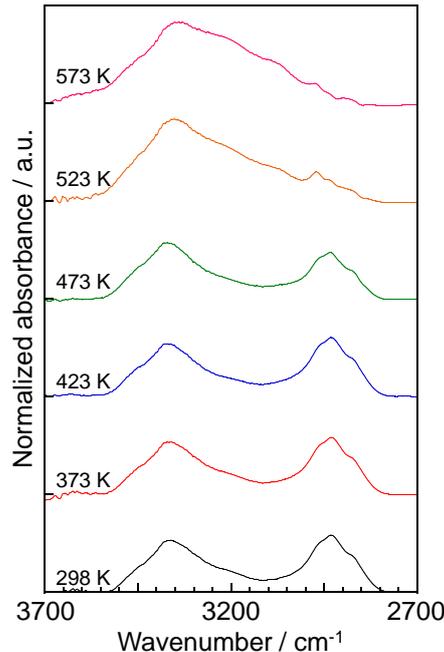


図6 種々の温度で熱処理したカーボン膜の IR スペクトル。

K 程度までの温度領域における熱処理では、スペクトルの変化は観測されなかった。これは熱処理によって残留応力のみが緩和し、分子構造が変化していないことを示している。一方、523 K および 573 K で熱処理した場合、メチレン基の C-H 振動に由来する 2930 cm^{-1} のピークが減少し、芳香環の C-H 振動に由来する $3100 - 3000\text{ cm}^{-1}$ のピーク、ならびに、フェノール性 O-H の伸縮振動に由来すると考えられる 3200 cm^{-1} 付近のピークが増大した。すなわち、熱処理によってカーボン膜内部の分子構造が変化し、メチレン鎖が減少して芳香環由来の構造が増加したと考えられる。また、region 2 における屈折率の増加も、芳香環構造の増加で説明することが出来、偏光解析測定に基づく屈折率の変化と赤外吸収測定により得られた構造変化の結果は良く一致している。

以上の結果から、プラズマ CVD 法により作製したナノ細孔を有するカーボン超薄膜は、熱処理することで圧縮残留応力を緩和させ、膜密度を低下（空隙を増加）させることが可能であり、膜の分子構造を制御できることが示唆された。

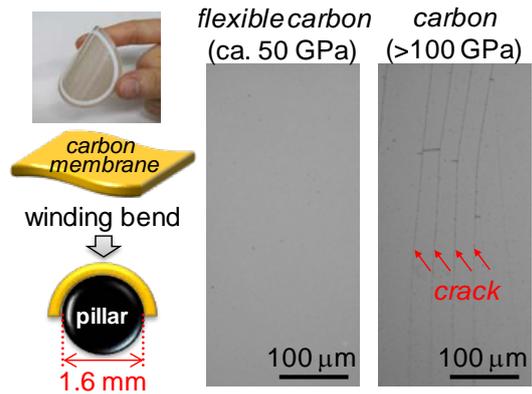


図7 カーボン膜中に窒素原子を導入したフレキシブルカーボン膜と窒素原子を含まない硬質カーボン膜の曲げ試験後の光学写真

(3) 本研究課題で作製した多孔性カーボン膜の強度については、曲げ試験に基づき膜表面に生じるクラックを観察することで評価した。図7は、カーボン膜中に窒素原子を導入することで靱性を付与したフレキシブルカーボン膜と窒素原子を含まない硬質カーボン膜の曲げ試験後の光学写真である。曲げ試験は、図中に示している方法で行った。その結果、硬質カーボン膜では表面に亀裂が生じたが、窒素原子を含むフレキシブルカーボン膜において亀裂は観測されなかった。この結果からも、カーボンの骨格構造を高分子に近づけることにより靱性を付与できることが明らかとなった。

最後に、カーボン膜の細孔径を種々のサイズの分子による濾過特性から評価した。図8は、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールを 5MPa の加圧条件で濾過した際の流束 ($\text{flux} / \text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$) の関係である。分子サイズが $0.3\text{ nm} \sim 0.4\text{ nm}$ の水分子やメタノール分子は高速で膜を透過するのに対し、それより大きい分子は膜をほとんど透過しないことがわかる。以上の結果より、カーボン膜のナノ細孔サイズと透過特性の関係が明らかになった。

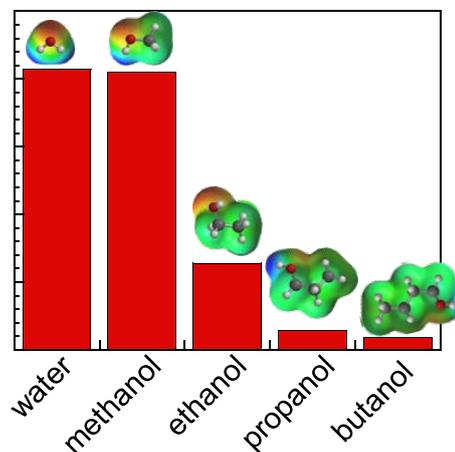


図8 種々の分子と流束の関係

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4件)

- ① 藤井義久、佐光貞樹、一ノ瀬泉、DLC ろ過フィルタ、ニューダイヤモンドフォーラム「NEW DIAMOND」、査読有、vol. 30、No. 1、2014、pp. 35-37、<http://www.jndf.org/katsudo/kaishi/backnumber/312-kaishi-112.html>
- ② 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、日本膜学会誌「膜 (MEMBRANE)」、査読有、vol. 38、No. 5、2013、pp. 200-206、https://www.jstage.jst.go.jp/article/membrane/38/5/38_200/_pdf
- ③ Santanu Karan、QifengWang、Sadaki Samitsu、Yoshihisa Fujii、IzumiIchinose、Ultrathin free-standing membranes from metal hydroxide nanostrands、Journal of Membrane Science、査読有、vol. 448、2013、pp. 270-291、doi:10.1016/j.memsci.2013.07.068

[学会発表] (計 8件)

- ① 藤井義久、佐光貞樹、一ノ瀬泉、多孔性カーボン膜の分離特性、平成 27 年度繊維学会年次大会、2015 年 6 月 10 日(水)、タワーホール船堀
- ② 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分離、『平成 26 年度東北地区先端高分子セミナー』、2015 年 3 月 9 日(月)、秋保温泉 岩沼屋
- ③ 藤井義久、佐光貞樹、一ノ瀬泉、Nanoporous Carbon Membranes for the Purification of Oil-Contaminated Water、2014 MRS Fall Meeting & Exhibit、2014 年 12 月 2 日(火)、Boston、Massachusetts
- ④ 藤井義久、佐光貞樹、一ノ瀬泉、ナノカーボン膜の力学特性、第 62 回レオロジー討論会、2014 年 10 月 17 日(金)、福井市地域交流プラザ
- ⑤ 藤井義久、佐光貞樹、一ノ瀬泉、ナノ細孔を有するカーボン超薄膜の分離特性、第 63 回高分子討論会、2014 年 9 月 24 日(水)、長崎大学文教キャンパス

- ⑥ 藤井義久、佐光貞樹、一ノ瀬泉、ナノ細孔を有するカーボン超薄膜の力学特性、平成 26 年度繊維学会年次大会、2014 年 6 月 12 日(木)、タワーホール船堀
- ⑦ 藤井義久、佐光貞樹、一ノ瀬泉、ナノ細孔を有するカーボン超薄膜の熱物性、第 63 回高分子学会年次大会、2014 年 5 月 28 日(水)、名古屋国際会議場
- ⑧ 藤井義久、佐光貞樹、一ノ瀬泉、ナノ細孔を有するカーボン超薄膜の力学物性、第 62 回高分子討論会、2013 年 9 月 11 日(水)、金沢大学角間キャンパス

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 4件)

- ① 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：PCT/JP2014/081601
出願年月日：平成 26 年 11 月 28 日
国内外の別：国際
- ② 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：特願 2015-551019
出願年月日：平成 26 年 11 月 28 日
国内外の別：国内
- ③ 名称：ダイヤモンド状カーボン膜、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：特願 2014-081284
出願年月日：平成 26 年 4 月 10 日
国内外の別：国内
- ④ 名称：ダイヤモンド状カーボン膜、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：特願 2013-248276
出願年月日：平成 25 年 11 月 29 日
国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 義久 (FUJII, Yoshihisa)

国立研究開発法人物質・材料研究機構

機能性材料研究拠点 主任研究員

研究者番号：70578062