

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410230

研究課題名(和文) 高分子界面を利用した多成分ナノ多孔体の創製と分離機能

研究課題名(英文) Fabrication of multicomponent nanoporous polymers involving polymer interfaces and their separation functions

研究代表者

佐光 貞樹 (Samitsu, Sadaki)

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：80432350

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：これまでの高分子メソ多孔体の研究は細孔径や細孔形状の制御が主題であり、細孔骨格の材料設計は検討されていなかった。そこで、多成分の高分子複合系を骨格とするメソ多孔体を作製することを本研究の目的とした。シリカナノ粒子やカーボンブラックを均一に分散した高分子溶液を調製し、独自に開発してきた急速凍結ナノ結晶化法を用いてメソ多孔体を作製した。得られたメソ多孔質ハイブリッド材料は、高分子のナノファイバー状ネットワーク中にナノ粒子が均一に担持された独自のナノ構造を持つ。大きなメソ細孔容量(0.5 cm<sup>3</sup>/g以上)と大きな比表面積(200 m<sup>2</sup>/g以上)を兼ね備えたメソ多孔構造が実現できた。

研究成果の概要(英文)：Previous researches on mesoporous polymers have been focused on control of pore size and porous morphology. However, materials design of pore framework has not been deeply investigated. Here we performed fabrication of mesoporous polymers with multi-component polymeric framework. We have developed flash-freezing nanocrystallization method for polymer solutions, which leads to mesoporous polymers with large mesopores volumes as well as high specific surface area. We applied the method to multi-component polymer solutions containing inorganic nanoparticles. The flash-freezing nanocrystallization method successfully gave mesoporous structure of multi-component polymer systems that contains silica nanoparticles and carbon blacks. The nanoparticle-containing mesoporous hybrids gave mesopore volumes larger than 0.5 cm<sup>3</sup>/g and specific surface area higher than 200 m<sup>2</sup>/g.

研究分野：高分子材料

キーワード：相分離 結晶化 ナノ結晶 メソ多孔体 ハイブリッド材料 ナノ粒子 高分子界面 分離機能材料

## 1. 研究開始当初の背景

ナノスケールの空間分解能と高い検出感度を有した表面計測法の進歩により、高分子表面・界面の分子描像は飛躍的に深化し、基礎科学として大きな成功を収めてきた。高分子薄膜の研究により、バルク中とは異なる高分子表面・界面近傍での特殊な高分子鎖の状態（広がった分子鎖形態・少ない絡み合い・分子鎖末端や分子組成による界面選択濃縮）が明らかになってきた。この新しい知見を活かして表面・界面特性を材料性能として具現化するための材料設計が求められている。

表面特性が材料物性を支配する代表例として、微細なナノ細孔と大きな比表面積を兼ね備えたナノ多孔体が挙げられる。高分子ナノ多孔体は、材料内部にある空隙（細孔）により透過性・吸収性・軽量性・緩衝性といった固有の材料特性を発現し、電池用のセパレーターや水処理用のろ過膜、人工透析用の中空糸といった高付加価値な産業部材として利用されている。乳化重合法・相分離法・フィルム延伸法・発泡法といったさまざまな多孔化技術が開発されてきたが、細孔径や細孔形態、使える材質や得られる外形といった材料特性の組合せにははまだ制約が多い。汎用高分子の相分離技術では、2 nm から数 10 nm の微細孔（メソ細孔）の作製技術は残された課題の 1 つであり、大きな比表面積を有するメソ多孔体の形成は困難であった。

これまでに我々は、微細なメソ細孔を形成する新たな相分離技術として、「急速凍結ナノ結晶化法」を開発してきた。この手法では、汎用高分子の溶液を急冷して低温で溶媒分子を結晶化させるだけでメソ細孔を試料全体に形成することができる。この手法はテンプレートを用いない簡便な工程でスケールアップに適している。結晶化というロバストな動作原理に基づくので多様な系への拡張も期待できる。3 次元の連通メソ細孔と 200  $\text{m}^2/\text{g}$  を超える大きな比表面積を持つメソ多孔体は分離機能材料として有望である。

## 2. 研究の目的

高分子メソ多孔体の研究では、細孔径や細孔形態の制御に着目した検討が広く行なわれてきた。その結果、メソ細孔は大きな表面自由エネルギーのために本質的に不安定であり、乾燥時の毛細管圧力による収縮や高温でのエージング過程により消失しやすいことが分かってきた。このメソ細孔の不安定性はメソ多孔体の用途展開を制限する要因になっている。高分子科学の歴史を振り返ると、限られた種類のホモポリマーからより強靱な力学特性を実現し、さらに新しい機能を付与するための有効な手法としてポリマーアロイ・ブレンド・コンポジットといった高分子複合系が用いられてきた。その一方で、多孔化技術の制約により細孔骨格の材料特性を自由に設計する試みは少ない。本研究では、メソ多孔化技術の基盤として、我々が開発し

てきた急速凍結ナノ結晶化法を高分子複合系に発展させることで、高分子メソ多孔体の細孔骨格組成を自在に設計することを目的とした。具体的な研究対象には、高分子・高分子のブレンド系、ブロックコポリマーなどを用いたアロイ系、高分子にフィラーを添加したナノコンポジット系が含まれる。今まで進めてきた多孔化技術と高分子界面のアプローチを融合し、組成分布をデザインしたナノ多孔体を創製することで、ナノ細孔の優れたガス・液体の透過特性と高分子界面への選択的な吸収・濃縮を両立できるだろうと考えた。高分子がガスや液体を大量に吸収するためには、高分子内部にそれらを収納するための余分な空間を生み出す必要がある。この体積膨張は、固体の吸収特性に対する大きなエネルギー障壁となり、吸収効率を低下させている。高分子界面はバルクよりも不安定な状態にあるため、より低い弾性エネルギー損失で材料内部にガスや液体を取り込むための空隙を生み、高分子メソ多孔体の吸収効率を大幅に向上させるだろう。

## 3. 研究の方法

実験には、4 種類のナノ粒子 (1) シリカ (アルドリッチ、BET 比表面積 175 - 225  $\text{m}^2/\text{g}$ 、主要粒子径 12nm)、(2) カーボンブラック (ストレム化学、BET 比表面積 80  $\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒子径 42nm)、(3) 酸化ニッケル (アルドリッチ、粒子径 < 50nm) (4) 酸化鉄 (III) (アルドリッチ、粒子径 < 50nm、50 - 245  $\text{m}^2/\text{g}$ ) を試薬メーカーから購入して使用した。粒子の表面濡れ性の効果を調べるために、購入したナノ粒子に対して、エキシマー光源の深紫外光 (波長 172 nm) を 15 分間、3 回照射して表面処理を行なったナノ粒子も調製した。

ポリスルホン (Udel, ソルベイ、2.0g) を N,N-ジメチルホルムアミド (8.0 g) に加えて室温で一晩攪拌し、濃度 20 wt% の溶液を調製した。この溶液に、ポリマー重量の 10 - 25% (0.2 - 0.5g) のナノ粒子を添加してナノ粒子が分散した高分子溶液を調製した。強力マグネチックスターラーで激しく攪拌した溶液にナノ粒子を少しずつ添加して、ナノ粒子が凝集しないように工夫した。以下、高分子溶液の濃度は、溶媒と高分子の全重量に対する高分子の重量比率で表し、ナノ粒子の比率は高分子に対する重量比で表す。

ナノ粒子分散高分子溶液をガラスバイアルに封入し、液体窒素中で回転させながら急速凍結した。凍結した溶液に  $-80^\circ\text{C}$  に冷却したメタノール (100mL) を加え、 $-80^\circ\text{C}$  の超低温フリーザー内に数日保持した。溶液を室温に戻してから、新しいメタノールでさらに洗浄した。溶媒を t-ブタノールに置換して凍結乾燥することで、メソ多孔体を得た。メソ多孔体を凍結切断し、断面形態を走査型電子顕微鏡で観察した。比表面積・細孔径および細孔容量を、窒素ガス吸着法で定量的に評価した。

#### 4. 研究成果

ナノ粒子を添加した高分子溶液の調製を行なった。添加するナノ粒子比率が大きくなると、高分子溶液がペースト状に固化してしまい、マグネチックスターラーによる攪拌では均一分散溶液を得ることが困難であった。濃度 20 wt% のポリスルホン溶液で調製可能な最大添加量は、シリカナノ粒子で 30%、カーボンブラックで 15% であった。

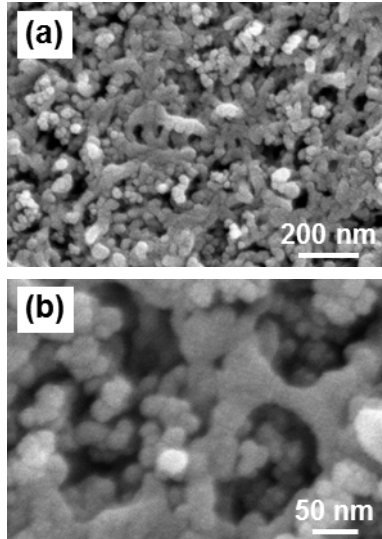


図 1. (a) シリカナノ粒子分散溶液から作製したポリスルホンメソ多孔質ハイブリッドの断面 SEM 画像. (b) 拡大図.

図 1 に購入したままのシリカナノ粒子を 25% 添加した分散溶液から調製したナノ粒子担持メソ多孔質ハイブリッドの断面 SEM 画像を示す。太さが 20 nm のナノファイバーネットワーク構造の隙間に 10–50 nm のメソ細孔が形成されていた。ナノ粒子は数個ずつ凝集した状態でメソ細孔に取り込まれ、試料断面に均一に分散している様子が見られた。ナノ粒子を含まない高分子溶液と同様に、急速凍結ナノ結晶化法を使ってナノ粒子分散溶液からもメソ多孔体が作製できることが確認できた。ガス吸着法で細孔構造を評価して、比表面積  $S_{\text{BET}}$  が 195 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、メソ細孔容量  $V_{\text{meso}}$  が 0.62 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )、マクロ細孔容量  $V_{\text{macro}}$  が 0.51 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) という結果を得た。

ナノ粒子表面の濡れ性と分散状態の関係を調べるために、ナノ粒子に紫外線照射処理を行なった後、高分子溶液に添加して、分散溶液を調製した。目視観察では、照射の有無で分散溶液の状態に明確な差異は見られなかった。照射処理を行なったナノ粒子の分散溶液から作製したポリスルホンメソ多孔質ハイブリッドの SEM 画像を図 2 に示す。照射なしのシリカナノ粒子と比較してナノ粒子の凝集は明らかに減少し、1 つずつのナノ粒子がナノファイバーネットワーク構造に担持されている様子が見られた。ガス吸着法で

細孔構造を評価して、比表面積  $S_{\text{BET}}$  が 199 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )、メソ細孔容量  $V_{\text{meso}}$  が 0.59 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )、マクロ細孔容量  $V_{\text{macro}}$  が 0.40 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) という結果を得た。SEM 画像で分散状態に明確な差が見られたのに対して、比表面積とメソ細孔容量は照射なしのシリカナノ粒子の場合とほぼ同じ値であった。

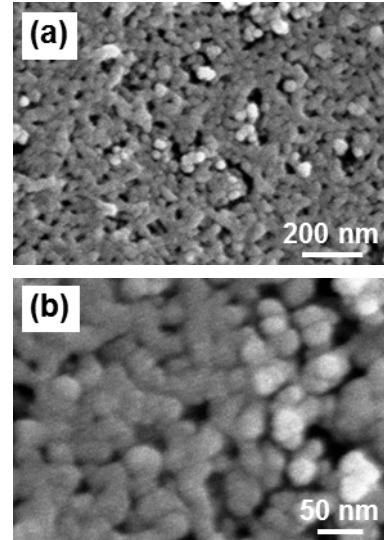


図 2. (a) 紫外線照射処理を行なったシリカナノ粒子の分散溶液から作製したポリスルホンメソ多孔質ハイブリッドの断面 SEM 画像. (b) 拡大図.

カーボンブラック分散溶液から作製したポリスルホンメソ多孔質ハイブリッドの SEM 画像を図 3 に示す。

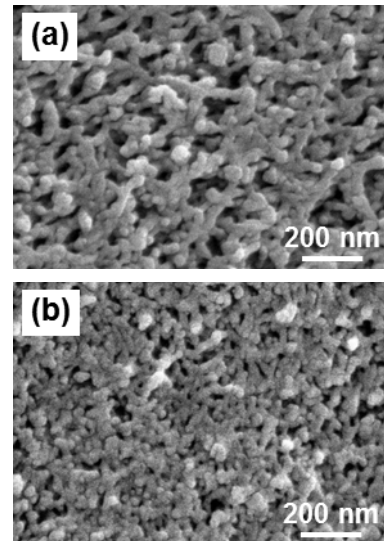


図 3. カーボンブラック分散溶液から作製したポリスルホンメソ多孔質ハイブリッドの断面 SEM 画像. カーボンブラックの紫外線照射処理なし(a)と照射あり(b).

紫外線を照射していないカーボンブラックの分散溶液から得られたメソ多孔体は粗いネットワーク構造であったのに対し、照射処理を行なったカーボンブラックの分散溶

液から作製したメソ多孔体は均一で微細なネットワーク構造を有していた。シリカナノ粒子の場合と同様に、紫外線照射処理を行なったカーボンブラックは凝集が少なく、ポリスルホンのナノファイバーネットワーク構造に均一に付着している様子が見られた。

カーボンブラック担持メソ多孔質ハイブリッドの細孔構造をガス吸着法で評価した。照射処理をしていないカーボンブラックでは、比表面積  $S_{\text{BET}}$  が  $203 \text{ (m}^2/\text{g)}$ 、メソ細孔容量  $V_{\text{meso}}$  が  $0.38 \text{ (cm}^3/\text{g)}$ 、マクロ細孔容量  $V_{\text{macro}}$  が  $0.83 \text{ (cm}^3/\text{g)}$  であった。紫外線照射処理を行なったカーボンブラックでは比表面積  $S_{\text{BET}}$  が  $210 \text{ (m}^2/\text{g)}$ 、メソ細孔容量  $V_{\text{meso}}$  が  $0.56 \text{ (cm}^3/\text{g)}$ 、マクロ細孔容量  $V_{\text{macro}}$  が  $0.85 \text{ (cm}^3/\text{g)}$  になった。照射処理の有無で比表面積はほとんど変化しなかったが、メソ細孔容量は 1.5 倍に増加した。ナノ粒子が均一に分散した溶液を使用すると、よく分散したナノ粒子がメソ細孔内に担持され細孔径が小さくなる。マクロ孔の細孔径が小さくなる結果として、より多くのメソ細孔を形成できるためと考えている。

図 4 に酸化ニッケルおよび酸化鉄(III)のナノ粒子分散溶液から作製したメソ多孔質ハイブリッドの断面 SEM 画像を示す。いずれの粒子も紫外線照射処理は行なわず、比率 10% で添加した。

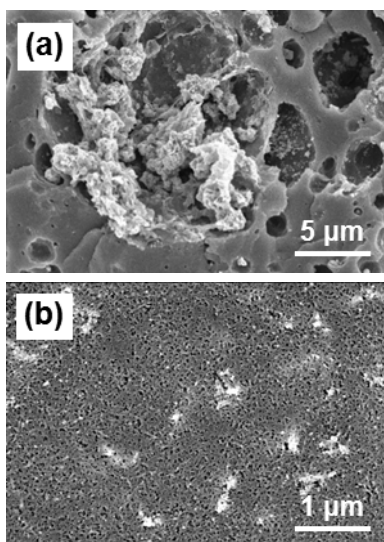


図 4. ナノ粒子の分散溶液から作製したポリスルホンメソ多孔質ハイブリッドの断面 SEM 画像 (a) 添加量 10% の酸化ニッケルナノ粒子、(b) 10% の酸化鉄(III)ナノ粒子。

酸化ニッケルナノ粒子は、数  $\mu\text{m}$  の大きな凝集体として存在しており、ポリスルホンのナノファイバーネットワークには取り込まれずに相分離していた。酸化鉄ナノ粒子は、高い電子密度の効果により、SEM 画像で白い輝点として明瞭に確認できた。よく分散して単粒子としてナノファイバーネットワークに取り込まれていたナノ粒子も一部にあったが、ほとんどは数  $100 \text{ nm}$  の大きさの凝集体としてナノファイバーネットワークから

分離していた。酸化ニッケルに比べて凝集体サイズはより小さくなった。

酸化ニッケルナノ粒子の多孔質ハイブリッドは比表面積  $S_{\text{BET}}$  が  $278 \text{ (m}^2/\text{g)}$ 、メソ細孔容量  $V_{\text{meso}}$  が  $1.14 \text{ (cm}^3/\text{g)}$ 、マクロ細孔容量  $V_{\text{macro}}$  が  $0.05 \text{ (cm}^3/\text{g)}$  という結果を得た。酸化鉄ナノ粒子では比表面積  $S_{\text{BET}}$  が  $267 \text{ (m}^2/\text{g)}$ 、メソ細孔容量  $V_{\text{meso}}$  が  $1.18 \text{ (cm}^3/\text{g)}$ 、マクロ細孔容量  $V_{\text{macro}}$  が  $0.30 \text{ (cm}^3/\text{g)}$  という結果を得た。凝集して相分離していた酸化ニッケルと酸化鉄ナノ粒子では、粒子が均一に分散していたシリカナノ粒子やカーボンブラックの系よりも大きな比表面積とメソ細孔容量を示した。この結果については、ナノ粒子が細孔内に取り込まれることにより細孔容量が減少している可能性が考えられる。また、ナノ粒子を分散した高分子溶液で急速凍結ナノ結晶化法を行なうと、添加したナノ粒子の影響で溶媒分子のナノ結晶ができにくくなっている可能性も考えられる。

#### まとめ

ナノ粒子の表面濡れ性を最適化することにより高分子溶液にナノ粒子を分散することができた。ナノ粒子が分散した高分子溶液を使用して、急速凍結ナノ結晶化法でナノ粒子を担持したメソ多孔質ハイブリッドを作製した。シリカナノ粒子とカーボンブラックでは、紫外線照射処理で表面濡れ性を高めることで、溶液中でナノ粒子を均一に分散させることができた。その結果、メソ多孔体を作製した時に、ナノ粒子をナノファイバーネットワークに均一に分散させることができた。ガス吸着法で比表面積と細孔容量を評価した結果、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の大きな比表面積と  $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上の大きなメソ細孔容量を持つ多孔質ハイブリッド材料が作製できることが確認できた。本研究の成果を活用し、ナノ粒子担持メソ多孔質ハイブリッド材料の持つさまざまな機能に着目して、その特性を活用した応用展開を見出していきたい。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件うち査読有 2 件)

- (1) Q. Wang, S. Samitsu, Y. Fujii, C. Yoshikawa, T. Miyazaki, H. Banno, I. Ichinose, Nanoprecipitation for Ultrafiltration Membranes, *J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys.*, 53, pp. 615-620 (2015). 査読有 DOI: 10.1002/polb.23688
- (2) M. Krishnan, S. Samitsu, Y. Fujii, I. Ichinose, Hydrophilic Polymer Nanofibre Networks for Rapid Removal of Aromatic Compounds from Water, *Chem. Commun.*, 50, pp. 9393 - 9396 (2014). 査読有 DOI: 10.1039/C4CC01786B
- (3) 佐光貞樹, 藤井義久, 一ノ瀬泉, エンプラのナノ多孔化技術とオイル吸着材への展開, *日本プラスチック工業連盟誌 プラスチックス*, 65 巻 2014, pp. 68-72 査読無

<http://ci.nii.ac.jp/naid/40020085591>

(4) 佐光貞樹, 藤井義久, 一ノ瀬泉, エンジニアリングプラスチックのメソ多孔体、MATERIAL STAGE、13 巻 2014、pp. 60-67  
<http://ci.nii.ac.jp/naid/40020009952>  
査読無

〔学会発表〕(計 15 件うち招待講演 3 件、国際学会 7 件)

(1) S. Samitsu, Flash-freezing nanocrystallization: new route for mesoporous polymers, 5th NU-NIMS Materials Genome Workshop, Evanston(USA) 2017/3/28-2017/3/28 招待講演

(2) S. Samitsu, New concepts on creating nanopores: mesoporous polymers and carbon-based reverse-osmosis membranes, Japan-Taiwan Joint Seminar EEYC 2016, Kaohsiung (Taiwan) 2016/06/24-25 招待講演

(3) 佐光貞樹, 藤井義久, 一ノ瀬泉, 急速凍結過程を用いた高分子メソ多孔化法、第 24 回ポリマー材料フォーラム、タワーホール船堀 (東京都・江戸川区)、2015-11-26 - 2015-11-27、第 24 回ポリマー材料フォーラム優秀発表賞受賞

(4) 佐光貞樹, 藤井義久, 一ノ瀬泉, ナノ結晶化相分離法による高分子の多孔化技術、第 64 回高分子討論会、東北大学 川内キャンパス (宮城県・仙台市) 2015-09-15 - 2015-09-17 招待講演

(5) S. Samitsu, M. Krishnan, Y. Fujii, I. Ichinose, Nanocrystallization Phase Separation: New Route on Fabrication Methodology of Mesoporous Polymers, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC2014), Epocal Tsukuba (Japan) 2014-12-02 - 2014-12-05、IPC2014 Young Scientist Poster Award 受賞

(6) 佐光貞樹, 藤井義久, 一ノ瀬泉, ナノ結晶化相分離法を用いた高分子メソ多孔体の創製とその応用、平成 26 年度繊維学会年次大会、タワーホール船堀 (東京都・江戸川区)、2014-06-11 - 2014-06-13

(7) 佐光貞樹, 藤井義久, 一ノ瀬泉, 高分子メソ多孔体からなるオイル吸着材、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム、東京国際フォーラム (東京都・千代田区)、2014-05-22 - 2014-05-23、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム GSC ポスター賞受賞

〔図書〕(計 2 件)

(1) 佐光貞樹, S&T 出版、ナノ結晶化相分離法による高分子メソ多孔体の作製 (多孔質フィルム/膜の製造方法)、2016、pp. 13-32

(2) 佐光貞樹, 技術情報協会、粉体・微粒子分析 テクニック事例集 (マイクロ・ナノ粒子のガス吸着法による比表面積評価)、2015、pp. 30-31

〔その他〕

文部科学大臣表彰若手科学者賞 受賞 (2015.5)

NIMS 理事長進歩賞 受賞 (2015.4)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐光 貞樹 (SAMITSU, Sadaki)

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: 80432350

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

(4) 研究協力者 なし