

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」
研究課題「界面ナノ細孔での液体の巨視的物性の解明」

研究終了報告書

研究期間 平成20年10月～平成26年3月

研究代表者：一ノ瀬 泉
(独)物質・材料研究機構先端的共通技術部門
高分子材料ユニット、ユニット長

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

膜を介した物質の移動は、化学工学の重要な一分野である。ガスや液体の移動は、熱力学や流体力学的なパラメーターを用いて理論的に予測することができ、実験結果ともよく一致する。高分子膜中の二酸化炭素の移動は、溶解と拡散機構により、おおむね説明できる。無機多孔体中の液体の透過速度は、ハーゲン・ポアズイユの式で予測できる。この場合、数ナノメートルの細孔内での液体の移動速度であっても、バルクの基礎物性を用いてほぼ予測できる。膜分離技術は、理論的にも、あるいは工業的にも、ほぼ完成された技術であった。

しかし、2000 年代の中頃から、ナノ細孔の様々な異常性が報告されるようになってきた。例えば、カーボンナノチューブの内部の水の透過速度は、流体力学から予測される値よりも著しく大きくなる。理論計算の研究者らは、ナノチューブ内の水の状態がバルクの水と大きく異なることを指摘した。ナノチューブの内径が小さくなり、分子の大きさに対して曲率の影響が無視できなくなると、様々な規則構造が生じてくる可能性がある。同じ頃、規則的なナノ細孔をもつ多くの新物質が合成され、例えば MOF と呼ばれる一連の多孔体の中には、メタンや二酸化炭素を選択的に吸着する物質が見つかった。ナノ孔へのガスの吸着は、一般に表面吸着と凝縮によって理解される。また、分子と表面の相互作用は、Lennard-Jones ポテンシャルで議論される。これらは、古典的で無味乾燥な理論であるが、多くの界面現象の説明に用いられてきた。しかし、MOF などのナノ細孔が特定の官能基で修飾されると、異常な吸着や凝集現象が起こるのかもしれない。フッ化炭素と炭化水素の表面特性は全く異なる。同様な表面特性の変化は、ナノ細孔では顕著になるのかもしれない。

1 ナノメートル程度のナノ細孔では、流体力学の基礎となる連続体近似が成り立たなくなる。また、表面の影響も急激に大きくなる。特に、水や臨界温度が室温付近にあるガスの場合は、液体とガスの中間的な状態、あるいはクラスターのような構造が形成される可能性が大きい。このような場合、粘度や拡散係数などの液体の巨視的物性は、どのように変化するのであろうか？ また、液体とナノ細孔との界面は、どのような性質を持つのであろうか？ 本研究では、これらの疑問を多角的に解明することで、ナノ細孔中の液体の有り様を明らかにし、環境やエネルギー問題の解決に「真に」貢献する革新的なナノ分離膜を開発することを目指した。

本研究では、上記の目的を達成するために、(1) 多孔性ナノ薄膜の作製と物質透過特性の評価（一ノ瀬）、(2) ナノ細孔中の液体の微細構造解析（倉嶋）、(3) ナノ細孔中の輸送現象の分子シミュレーション（大野）の 3 つのグループからなるチームを編成した。

一ノ瀬グループでは、ダイヤモンド状カーボン(DLC)、あるいは強靱なタンパク質や架橋高分子を用いて、数 10 ナノメートルの厚みの多孔膜を製造することを担当した。膜を介したガスや液体の透過速度は、膜厚に反比例して増加する。また、圧力駆動の膜分離プロセスでは、圧力差に比例して透過速度が大きくなる。即ち、耐圧性のある素材を用いて、膜の厚みを極限まで薄くすることは、透過速度を大きく向上させるための必要条件となる。一方、分離性能の向上には、ナノ細孔の孔径制御が重要となる。このため、高強度膜の内部に数ナノメートルの細孔を形成するための様々な製膜方法を検討した。また、液体粘度と膜透過速度の関係を化学工学的な手法により解明することも、このグループの主要な課題とした。

倉嶋グループは、様々な電子顕微鏡の手法を駆使して、ナノ分離膜の構造や組成、特に、ナノ細孔の可視化に取り組んだ。一方、大野グループは、ナノ細孔のモデルとして、カーボンナノチューブを用い、内部の水やアルコールの運動性、規則構造の形成を評価した。特に、ナノ分離膜に応用することを想定して、数ナノメートルの短いナノチューブを仮定し、バルクと平衡状態にある水分子に対して種々の分子シミュレーションを行った。

本研究では、分子シミュレーションの研究から、細孔径が水分子の 2 倍程度の場合に、協同的な動きが現れることが分かった。しかし、1 ナノメートル程度のナノ細孔を持つ多孔膜の透過特性では、特に異常と感じられる現象は見つかっていない。今後、興味深い輸送現象を見つけるには、サブナノメートル領域の細孔を設計する必要があるだろう。しかしながら、本研究では、極薄のナノ分離膜を追求した結果、従来の水処理膜の性能を 3 桁向上するような革新的な多

孔性 DLC 膜が開発された。その細孔径は、現在、0.8 ナノメートル近傍まで達している。液体の透過挙動の異常性は確認できていないものの、耐熱性と耐薬品性に優れた DLC 膜は、産業界での幅広い応用が期待されている。

(2) 顕著な成果

< 優れた基礎研究としての成果 >

1.

概要: 開放端カーボンナノチューブ(CNT)内での水の振る舞いについて、長時間の分子シミュレーションを行った結果、直径 1.1~1.2nm の CNT 内で、強誘電的な水分子配列が形成することが分かった。このような高秩序相は、低温・高圧では知られていたが、常温常圧でも、一定時間であれば、安定に存在する。発見された強誘電高秩序相は、秩序構造を維持したまま拡散する「流動的な性質」も持ち合わせている。(Physical Chemistry Chemical Physics 2011)

2.

概要: 低温でのプラズマ CVD 法により、膜厚約 35nm のダイヤモンド状カーボン(DLC)の自立膜の内部に、多くのナノ細孔を導入することに成功した。DLC 膜の空隙率は少なくとも 12% 以上であり、阻止性能を決定している細孔サイズは、Ferry-Renkin の式から 0.95nm と見積もられた。このような極小の孔であっても、有機溶媒の透過速度は、バルクの粘度と反比例する。即ち、ダルシーの法則は成り立っている。(Science 2012)

3.

概要: 内部に酸化鉄のコアを持つフェリチンと水酸化カドミウムのナノストランドから複合ナノファイバーを形成し、濾過により極薄の自立膜に加工後、ナノストランドを除去することで、約 2nm の細孔をもつ限外濾過膜が得られた。通常、このサイズの細孔は、乾燥時のラプラス力により消滅するが、剛直なフェリチン膜では消滅しない。陽極酸化アルミナ基材上に移し取った膜では、色素分子の超高速分離が達成された。(Nature Nanotechnology 2009)

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1.

概要: 濾過によるフェリチン膜の製造方法は、高分子製限外濾過膜の新しい製造法として展開された。ナノ沈殿法により得られた直径 15nm 程度の高分子ナノ粒子は、溶媒を適切に選択すると、溶液中で網目状のナノファイバーを形成する。このナノファイバーを精密濾過膜で濾過すると、5~10nm のナノ細孔をもつ多孔性被膜が形成される。この方法により、市販の限外濾過膜と比較して、分離性能を大きく向上させることに成功した。(PCT/JP2012/064639)

2.

概要: 多孔性 DLC の有機溶媒の濾過性能は、市販の有機溶媒耐性の濾過フィルターと比較して約 1000 倍大きい。さらに、酸や塩基、酸化還元剤にも安定であり、ダイヤモンドの約 7 分の 1 の力学的強度を示す。このため、資源採取などの過酷な環境での水処理膜として注目され、大学や企業を巻き込んで、実用化研究が展開している。プラズマ CVD 法は、製造コストが低く、ナノ濾過膜の大面积化が容易であり、これが実用化を後押ししている。(Science 2012)

3.

概要: 高分子の多孔化技術として、急速凍結法を徹底的に研究し、比表面積が 300 m²/g を超える高分子メソ多孔体の製造に成功した。この材料では、ナノファイバーが緻密なネットワーク構造を形成しており、ガス吸着のヘンリー定数が著しく大きくなる。また、水中の有機化合物を効率的に吸収することもできる。この新しいメソ多孔体は、随伴水用オイル吸着材としての実用化が検討されている。(PCT/JP2011/053035, Nature communications 2013)

§ 2. 研究構想

(1) 当初の研究構想

本プロジェクトは、バルクと平衡状態にある界面ナノ細孔における液体の巨視的物性を解明するために、多孔性ナノ薄膜の作製と物質透過特性の評価、ナノ細孔中の輸送現象の分子シミュレーション、ナノ細孔ならびに内部の液体の微細構造解析を行い、これらの基礎研究の成果を有機的に統合することで、「革新的な分離機能材料」の開拓を目指すものであった。具体的には、ナノ細孔中への水やエタノール、二酸化炭素、プロパンなどの炭化水素の選択的な取り込み、気液平衡などの物理化学的な特性、あるいは拡散や粘性などの流体力学的な挙動を明らかにすることで、超高速のナノ分離膜の開発やエネルギー効率に優れた分離材料を創出することを目標とした。

(2) 新たに追加・修正など変更した研究構想

① 中間評価で受けた指摘や助言、それを踏まえて対応した結果について

中間評価では、世界トップクラスのナノ薄膜材料が開発され、出口戦略的には高い成果を出していることが確認された。また、カーボンナノチューブ (CNT) を用い、ナノ細孔中の水分子の動きを理論的にシミュレートする研究にも進展があると認められた。一方、ナノレベルの微細構造解析が遅れており、理論計算から実験結果へのフィードバックにもチームとして努力が必要であることが指摘された。さらに、ナノ細孔内での液体と表面との相互作用、流体としての挙動の基礎学理の面からの検討が必要とされた。総合評価としては、「ナノ細孔」における液体の特異性の存在の有無に対する答えを説得力がある形で出すことが求められた。

上記の指摘を踏まえて、以下の検討を行った。

ナノレベルの微細構造解析では、乾燥泡膜などの先端的な技術を用いて、厚みが数ナノメートルの多孔性 DLC 膜を作製し、電子顕微鏡による多角的な解析を行い、フェーズコントラスト法により、ナノ細孔の可視化を検討した。ナノ細孔内での液体と表面との相互作用に関しては、分子シミュレーションを中心にその定量化を検討した。また、高分子メソ多孔体への液体吸着に関しては、気相からの蒸気の凝集エンタルピーをクラウジウス・クラペイロンの式から評価した。さらに、流体力学的手法により液体の粘度と透過挙動を詳細に検討した。

② 中間報告書 § 2. 当初の研究計画に対する進捗状況「(3) 今後の進め方、および研究成果の見通し」の記載事項に関し、研究を進めた結果について

フェーズコントラスト法により、DLC 膜が 3 ナノメートル程度のクラスターから構成されていることが示唆された。しかし、膜内部のナノ細孔の直接観察には成功していない。DLC 膜の細孔はサブナノメートルの領域に達しているが、その可視化には、観察技術の更なる向上が必要と考えられる。

分子シミュレーションのグループは、直径 1.1~1.2 ナノメートルの CNT 内での水の秩序構造の形成を確認している。この場合、CNT の内径は、0.5~0.6 ナノメートルとなる。この領域のナノ細孔を形成することは、非常に重要な課題であるが、現状では、細孔サイズを 0.8 ナノメートル(実験値)以下にすることは容易でない。また、少なくとも 1 ナノメートル以上のナノ細孔では、液体透過の異常性が確認されていない。分子シミュレーションの結果を実験的に確認するには、さらに小さな細孔をもつ DLC 膜を製造することが必要である。

③ 上記①②以外で生まれた新たな展開について

高分子メソ多孔体への蒸気の吸着実験と平行して、高圧での二酸化炭素の吸着挙動を検討した結果、比表面積が著しく大きな高分子メソ多孔体では、ヘンリー定数がバルク材料と比較して約 3 倍大きくなることを見出された。ポリスルホンの場合、その値は、二酸化炭素が液体のトルエンに溶解する場合のヘンリー定数に匹敵する。このメソ多孔体では、高分子ナノファイバーが緻密なネットワーク構造を形成しているが、このようなナノファイバー構造では、二酸化炭素による膨潤が起こりやすいと考えられる。一方、高分子メソ多孔体は、クレゾールなどの水溶性の有機化合物に対する高い吸着特性を有し、このような物質を大量に含んでいる石油随伴水などの汚染水の浄化に高いポテンシャルを有する。

§ 3 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 一ノ瀬グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
一ノ瀬 泉	物質・材料研究機構高分子材料ユニット	ユニット長	H20.10～H26.3
佐光 貞樹	物質・材料研究機構高分子材料ユニット	研究員	H21.4～H26.3
藤井 義久	物質・材料研究機構高分子材料ユニット	研究員	H24.6～H26.3
宮崎 豊秀	物質・材料研究機構高分子材料ユニット	研究業務員	H24.4～H26.3
伴野 秀邦	物質・材料研究機構高分子材料ユニット	研究業務員	H24.4～H26.3
清水 勝美	物質・材料研究機構高分子材料ユニット	研究業務員	H24.4～H25.7
山中 理沙子	物質・材料研究機構高分子材料ユニット	研究業務員	H25.4～H26.3
Jin Jian	物質・材料研究機構高分子材料ユニット	主任研究員	H20.10～H21.4
Peng Xinsheng	物質・材料研究機構高分子材料ユニット	研究員	H20.10～H22.7
Zhang Rui	物質・材料研究機構高分子材料ユニット	ポスドク研究員	H20.10～H22.3
Garai Ashesh	物質・材料研究機構高分子材料ユニット	ポスドク研究員	H21.5～H23.3
濱田崇	物質・材料研究機構高分子材料ユニット	ポスドク研究員	H23.4～H23.6
Zhang Qiugen	物質・材料研究機構高分子材料ユニット	ポスドク研究員	H21.9～H23.9
Wang Qifeng	物質・材料研究機構高分子材料ユニット	ポスドク研究員	H21.9～H24.9
Karan Santanu	物質・材料研究機構高分子材料ユニット	ポスドク研究員	H22.10～H24.7

研究項目

- ・ 多孔性薄膜の作製ならびにナノ細孔における物質透過特性の評価

② 大野グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
大野 隆央	物質・材料研究機構理論計算科学ユニット	ユニット長	H20.10～H26.3
奈良 純	物質・材料研究機構理論計算科学ユニット	主任研究員	H20.10～H26.3

中村 美道	物質・材料研究機構理論 計算科学ユニット	ポスドク研究員	H20.10～H25.9
-------	-------------------------	---------	--------------

研究項目

- ・ ナノ細孔中の液体の分子シミュレーション

③ 倉嶋グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
倉嶋 敬次	物質・材料研究機構電子 顕微鏡ステーション	主任エンジニア	H20.10～H26.3

研究項目

- ・ ナノ細孔中の液体の構造解析

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

本 CREST 研究では、物質・材料研究機構における知財のポートフォリオを強化するために、国内外の研究者や産業界との連携は、あえて行っていない。但し、得られたデータの活用に関しては、国内外の化学メーカーの研究者、高分子同友会や JCII(化学研究評価機構)のメンバーの方にご議論いただいた。

§ 4 研究実施内容及び成果

4. 1 多孔性薄膜の作製ならびにナノ細孔における物質透過特性の評価

(物質・材料研究機構 一ノ瀬グループ)

研究実施内容及び成果

(1) はじめに

分離機能材料の研究では、膜や吸着材を作製し、その性能を評価することになる。科学的に信頼できる実験データを得るには、信頼できる材料を作らなければならない。しかし、材料の信頼性をあげることは、必ずしも容易ではない。例えば、圧力駆動の分離膜を製造する場合、耐圧性の基材が必要となる。強度が大きく、圧力損失のすくない基材は、産業用に広く用いられているが、通常、入手が困難である。また、基材の特性は、製造する会社によっても異なり、標準化されている訳ではない。研究用には、様々な基材が市販されている。しかし、これらが必ずしも信頼できる訳ではない。製造ロットによって透過性能が変わったり、表面特性が変わったりするのである。研究に使用していた基材が製造中止になったり、新しいものになっても変わったりもする。前者の場合、研究が中止に追い込まれることにもなりかねない。本プロジェクトでは、基材の表面にナノ厚みの分離機能層を形成する必要があった。このため、基材には、親水性などの表面特性、あるいは形状が少なくともミクロンオーダーで均質であることが求められた。しかし、優れた基材を確保することは、容易なことではなかった。

ポリカーボネートやテフロン製の濾過フィルターは、水に馴染みやすいように、親水性ポリマーが混入されている。親水性ポリマーが一様に分子分散している場合は問題ない。しかし、その分布に偏りがあると、基材の表面にミクロンオーダーの疎水性表面が形成される。基材の濡れ性が不均一になると、その表面にナノ厚みの多孔性薄膜を製造することが困難になる。マクロな親水化処理としては、プラズマエッチングなども行われているが、この方法により、高分子基材の平滑性を保ったまま、均質に親水化することは容易でない。また、高分子の基材では、加熱や乾燥により、物性が大きく変化することにも注意を要する。ダイヤモンド状カーボン(DLC)膜の製造に用いた陽極酸化アルミナ基材では、表面にミクロンオーダーの欠陥が見られるものが数多く含まれた。このため、分離膜の性能が著しく低下することが頻繁に起こった。本プロジェクトでは、必ずしも学術的な成果とはならないが、信頼性のある実験データを得るために、基材表面の欠陥の検出技術、最適な洗浄方法を開発し、表面の構造解析や熱安定性など、カタログに記載されていない基礎データを集めることに尽力した。例えば、欠陥のある基材は、色素による染色や UV 照射により発光させることで、大まかに選別することができる。

適切な基材の上に多孔性膜を製造しても、実験データのバラツキは起こりえる。このバラツキが、実験誤差として学術的に許容できるのであれば、特に問題ない。しかし、幾つかの製造プロセスを経て多孔性膜を製造する場合、実験者が変わる毎に、実験データのバラツキが大きくなったり、得られるデータが異なっていたりすることもある。本プロジェクトでは、夏期に製造した膜の品質が悪くなるケースが頻繁に起こり、その原因の究明に相当の時間を費やした。また、湿式法で多孔膜を製造する場合、溶液の状態には、相当に注意を払う必要があった。高分子では、溶解させる温度や濃度により、あるいは溶媒の種類により、溶けている状態が異なる。タンパク質やナノ粒子では、時間の経過とともに会合したり沈殿したりする。このため、光散乱などの方法により、溶液の状態を頻繁にチェックすることが必要となる。一方、膜の濾過性能として、色素分子の阻止性能を評価する場合、色素の基材への吸着や会合体の形成にも注意が必要である。

10 枚の分離膜を別々に製造し、その全てにおいて同じ分離性能が得られるのであれば、製膜プロセスは確立されていると言えるであろう。しかし、10 枚の分離膜の内の 5 枚が優れた性能を示し、3 枚が中程度の性能を示し、2 枚の性能が非常に悪い場合、当然のことながら、信頼性の問題が生じる。液体の透過メカニズムの解明には、分離性能が良い 5 枚の膜に対して徹底的に研究し、優位性を実証することも重要である。一方、歩留まりが 50%であれば、製造プロセスとしては不十分である。3 枚の中程度の性能を示す膜は、プロセスの何処かに不安定で揺らぎやすい状態が存在することを示している。また、2 枚の非常に性能が悪い膜は、実験装置や用いた基材の本質的な

問題を示している。後者の場合、基材の耐圧性に問題があるかも知れないし、実験方法に問題がある可能性もある。性能が低下する原因は、製膜プロセスが複雑になるほど解明することが困難となる。このような場合、試行錯誤を繰り返すよりも、新しい評価手法を見つけた方がより効果的と思われる。

分子生物学の実験では、実験手順を詳細に説明したプロトコルが多用される。十分に確立したプロトコルがなければ、複雑な生命現象を科学することは不可能であろう。分離膜の研究でも、同様なプロトコルが必要不可欠である。本プロジェクトでは、企業へのライセンスや技術移転に関連して、実験データの再現性に苦しみ、プロトコルの重要性を何度も痛感した。複数の研究者がプロトコル通りに実験して、再現性が確認できなければ、技術として安心できない。特に、製膜プロセスが複雑な場合には、少なくとも要素プロセスごとに、安心できる実験条件の範囲を確認し、詳細な手順を写真やビデオ等を活用しつつ纏めておく必要がある。

実験データの信頼性は、材料の信頼性に基いているが、その向上は、意外に難しく、落とし穴も多い。例えば、高分子溶液を塗布して乾燥する工程でも、湿度や温度の影響を受けやすく、乾燥スピード(又は圧力)によって全く異なる薄膜が得られる。このため、どのような状態から、どのような方法で、どの程度乾燥させたのか?は、重要な技術情報となるのである。極薄の多孔膜の製造や液体の透過メカニズムの解明に関する研究は、産業界からの優れた基材の提供と、高分子科学やコロイド科学などをベースとする泥臭い実験の上に成り立っている。

優れた多孔膜が得られれば、解析は比較的容易である。一方、薄膜の製造は、試行錯誤の繰り返しとなる。新しいルートを考案し、プロセスを一つ一つ吟味し、信頼性を上げていく。その結果、満足できる材料が得られることもあるが、そうでない場合が圧倒的に多い。濾過フィルターでは、既に優れた製品が数多く提供されており、優位性を示すことは容易でないからである。しかし、薄膜の製造法には、改良の余地は十分にある。特に、サブナノメートルの孔の設計は、分離膜では未踏の領域である。

(2) 多孔性薄膜の製造と解析のための基礎技術の向上

本プロジェクトでは、多孔性薄膜を製造するための犠牲層として、金属水酸化物ナノストランドを利用した。ナノストランドは、銅や亜鉛、カドミウムなどの硝酸塩の水溶液にアルカリを加えることで形成される。水酸化カドミウムのナノストランドは、直径 1.9 ナノメートル、長さは数マイクロメートルに達し、表面の金属原子の約 3 分の 1 が正電荷を有している。ナノストランドの水溶液を精密濾過膜で濾過すると、濾過膜の表面がナノストランドで覆われる。この濾過ケーキは、超緻密な不織布となり、水やアルコールは高速で透過できるが、直径 10 ナノメートル程度のナノ粒子や大きめのタンパク質は透過できない。図 4.1.1 には、水酸化銅のナノストランドの走査型電子顕微鏡写真を示す。このナノストランドは、直径が約 2.5 ナノメートルであり、長さは数 10 マイクロメートルにも達する。水酸化銅のナノストランドは、水酸化カドミウムのそれより表面の正電荷の密度が大きい。色素の吸着実験では、ナノストランドの表面の銅原子の約半分が、正に荷電していると推定されている。このため、水酸化銅のナノストランドの水溶液は、水酸化カドミウムのナノストランドの水溶液よりも安定である。逆に、水酸化亜鉛のナノストランドは、表面の正電荷が少ないため、ナノストランドの成長後、約 1 時間で凝集体を形成する。

水酸化銅と水酸化カドミウムのナノストランドは、本プロジェクトの重要な基礎技術として利用されたため、その形成挙動を詳細に検討した。ナノストランドは、熱安定性が悪く、30℃以上の温度で沈殿を形成しやすい。このため、夏の間、特に空調が悪い実験室では、保管が難しい。ナノストランドの生成条件は、硝酸塩(又は塩酸塩)の濃度、添加するアルカリ(アミノエタノールなど)の濃度、水溶液の温度、混合の方法などに影響を受ける。また、ナノストランドの成長には1日から数日かか

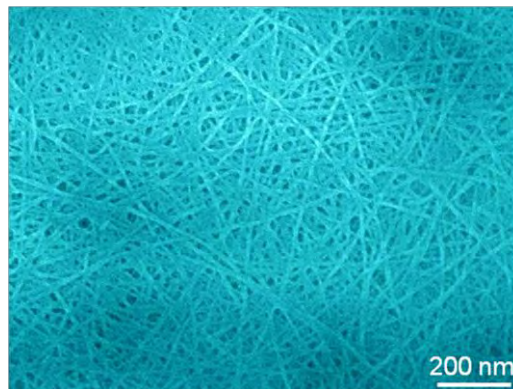


図 4.1.1 ナノストランドのSEM像

り、1ヶ月後には沈殿が生じる。このため、適切な調製条件と保管の条件を見つけ、プロトコルを作製した。特に、水酸化銅のナノストランドでは、紫外吸収スペクトルにより、ナノストランドの成長と沈殿の経時変化を確認することができた。

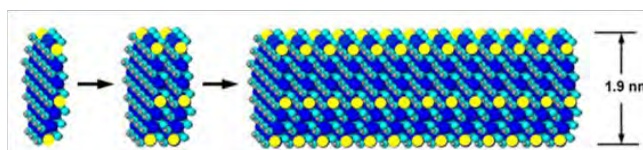


図 4.1.2 水酸化カドミウムのナノストランドの構造
(黄色は正に荷電したカドミウム原子)

ナノストランドを精密濾過膜で濾過

すると、極薄の濾過シートが形成できる。基材としては、セルロースアセテート、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなどの濾過フィルターが適しており、基材の表面の数マイクロメートルの孔は、ナノストランドによって均質に覆われる。また、ナノストランドは、酸性の水に容易に溶けるので、犠牲層としても最適である。我々は、信頼性の高い技術にするために、ナノストランドシートの徹底した評価を行った。まず、ナノストランドシートの厚みと液体の透過挙動、濾過フィルターとしての性能を評価し、一部を国際特許(PCT/JP2010/063166)として出願した。水酸化カドミウムのナノストランドでは、図 4.1.2 に示すように、ヘキサゴナルな金属水酸化物のシートが多重水素結合を介して積み重なっている。このため、耐圧性に優れ、1 気圧の圧力差にも十分に耐えることができる。水酸化銅のナノストランドでは、トポタクチックな脱水縮合が起こるため、220℃以上の熱安定性を示す。但し、加熱により耐圧性が大幅に低下する。

ナノストランドシートの表面を更に均質にする研究も行われた。例えば、水酸化カドミウムのナノストランドは、その水溶液を濾過することで緻密なナノストランドシートが形成されるが、乾燥により表面の粗さが大きくなる。これは、ナノストランドの表面が親水性であり、乾燥時に大きなラプラス力が働くためである。ラプラス力による表面粗さの増大は、疎水化処理により抑えられる。具体的には、ナノストランドを濾過した後、乾燥させる前に、スチレンスルホン酸ナトリウムの水溶液を濾過すると、ナノストランドの表面の正電荷が中和される。これにより、ナノストランドシートの表面の均質性が向上し、極薄の濾過フィルター(例えば、ダイヤモンド状カーボン(DLC)膜、Science 2012)の形成が可能になった。

ナノストランドはSDS(ドデシル硫酸ナトリウム)などの界面活性剤を静電的に吸着し、幅 30～60 ナノメートルのバンドル状の繊維を形成する。このような繊維を濾過することで、ナノ粒子を高速で濾過できる優れた限外濾過膜が得られる(Langmuir 2009)。同様な手法により、ナノストランドと金属ナノ粒子のシートを作製することも可能である(J. Mater. Chem. 2011)。水酸化銅、水酸化亜鉛、水酸化カドミウム以外のナノストランドを見つける研究も実施された。しかしながら、ナノストランドのような著しく大きなアスペクト比をもつナノファイバーは見つかっていない。その研究の過程で、酸化水酸化マンガンでは比較的アスペクト比が大きなファイバーが得られている(Nanotechnology 2011)。このファイバーは、高分子と複合化することで、ガス分離膜としての応用が検討されたが、既存のフィルターからの優位性は必ずしも大きくなかった(Adv. Funct. Mater. 2011)。

自己支持性膜の製造方法としては、乾燥泡膜の検討も行った。乾燥泡膜は、界面活性剤の水溶液をマイクロメートルサイズの孔に捕捉させ、これを乾燥させることで製造される 2 層の有機分子の自立膜である。乾燥泡膜は、その極薄の厚みにも関わらず、力学的強度が大きい(J. Mater. Chem. 2009)。また、金属やカーボンなどの無機物を蒸着することができ、電子顕微鏡の試料作製手法としても期待が持たれている。事実、我々は、極薄の DLC 膜の電子顕微鏡試料の調製に乾燥泡膜を利用している。本プロジェクトでは、幅広い界面活性剤から乾燥泡膜を作製し、その構造と特性を評価した(Langmuir 2010)。現在、乾燥泡膜は、光電子センサーを製造するための要素技術として、企業での応用研究が進められている。

(3) タンパク質を利用する多孔性薄膜の作製

ナノストランドの水溶液をタンパク質の水溶液と混合すると、正に荷電したナノストランドの回りにタンパク質がコーティングしたナノ複合ファイバーが得られる。このようなファイバーを精密濾過膜で濾過すると、極薄の濾過ケーキを製造できる。本プロジェクトでは、このようなタンパク質の濾過ケーキを化学的に架橋することで、高性能の水処理膜を製造することを目指した。タンパク質としてフェ

リチンを用いた場合、特に優れた水処理膜が得られた(Nature Nanotechnology 2009)。フェリチンは直径 12 ナノメートルの球状タンパク質であり、等電点が pH4.5 付近にあるため、ナノストランドと安定な複合体を形成する。また、フェリチンは、中心に酸化鉄のコアを有し、構造が安定している。フェリチンと水酸化カドミウムのナノストランドからなる濾過ケーキをグルタルアルデヒドで架橋すると、30 ナノメートルの薄さでも丈夫な自立膜を形成することができる。我々は、このような自立膜をエタノールに浸すことで基材から剥がし、陽極酸化アルミナ基材上に移し取り、酸性の水で処理することでナノストランドを除去した。このように製造した架橋フェリチン膜は、タンパク質の隙間に 2 ナノメートル程度の空隙を有し、有機分子の優れた除去性能を示す。60 ナノメートルの厚みのフェリチン膜の水の透過速度は、基材の開孔率で正規化すると、1 気圧の圧力差で 8000 L/m²h を越えるものもある。同様な性能の市販の限外濾過膜と比較すると、その流束は約 3 桁大きい。

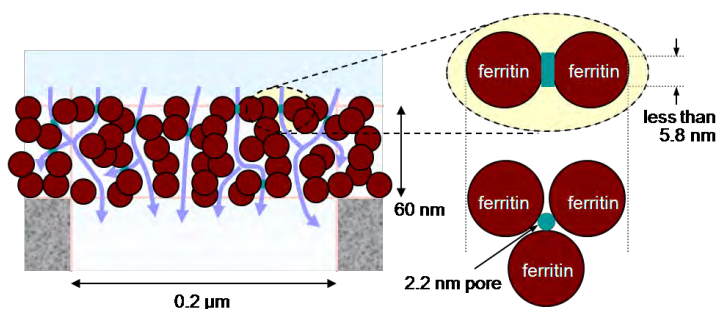


図 4.1.3 フェリチン膜における水の流路

色素分子の除去率、水の透過速度、フェリチンの最密充填構造から計算される開孔率から、ハーゲン・ポアズイユの式を用いて膜厚を計算すると、6 ナノメートルという値が得られた。この厚みは、実際の膜厚の 10 分の 1 であり、驚くほど薄い。一方、大野グループによって行われた分子シミュレーションの研究では、直径 2 ナノメートル程度の細孔中の水の拡散係数は、バルクと大きく変わらないことが分かった。即ち、ナノ細孔中の水の粘度もバルクと同程度と予想でき、フェリチン膜の大きな流束を説明できない。このため、我々は、図 4.1.3 に示すような 3 つのタンパク質で囲まれた部分が流束を決定し、その有効厚みが 6 ナノメートル程度であるというモデルを提案した。

分子シミュレーションで評価した水の拡散係数は、カーボンナノチューブをモデルとした細孔で計算されている。このモデルは、親水基が多いフェリチンの表面とは異なっている。しかし、仮にナノ細孔中の水分子が細孔表面と強く相互作用する場合でも、拡散係数が大きくなることは考えにくい。即ち、フェリチン膜の高い流束を水の異常性で説明するのは無理がある。本プロジェクトでは、フェリチン膜を介した水／エタノール混合溶液の透過挙動の検討も行ったが、流束が混合溶液の粘度と反比例することが確認された。このため、直径 2 ナノメートル程度のナノ細孔であれば、内部の液体の粘度は、バルクと変わらないと推定できる。

フェリチンからなる限外濾過膜は、タンパク質の精製やエンドトキシンなどの内毒素の除去が可能であり、医療用途での応用が期待された。このため、製造プロセスの簡略化や大面積化が検討されたが、必ずしも期待通りの性能が達成できていない。最大の問題は、フェリチンが、水に膨潤しやすい点にあり、ナノストランドの除去の過程で 2 ナノメートルよりも大きな孔が形成されてしまうことにある。我々は、ポリカーボネートの基材の上に形成したフェリチン／ナノストランドを架橋後、エタノールを用いて基材から剥がしているが、ナノストランドの量が少ない場合、フェリチン膜は凝縮する。従って、エタノールに浸すことで、非対称膜が形成されている可能性もある。基材からの剥離は、フェリチンを細密充填させるために好都合であるが、濾過フィルターの量産化には適していない。今後、架橋の方法と条件を最適化することで、本技術が実用化されることを期待している。

(4) ナノ粒子や高分子ゲルの架橋による多孔性薄膜の作製

ナノストランドシートは、ナノ粒子や高分子ゲルを濾過することができる。このことは、ナノストランドシートを犠牲層として、これらの材料の極薄の自立膜が作製できることを意味する。このコンセプトを具現化するために、表面がアミノ基で修飾されたラテックス粒子を濾過し、グルタルアルデヒドで架橋することで、極薄のナノ粒子シートを形成することを検討した。ナノストランドシート上の濾過速度が著しく速いため、一回の濾過操作では、ナノ粒子の均質なシートを形成することが困難であった。しかし、ナノ粒子の濾過とグルタルアルデヒドの架橋を 2 度繰り返すことで、欠陥のないナノ

粒子シートが得られた(J. Mater. Chem. 2011)。図 4.1.4 には、この操作を模式的に示した。直径 15 ナノメートル、25 ナノメートル、50 ナノメートルのラテックス粒子を用いて実験を行った結果、それぞれのラテックス粒子の細密充填構造から予想される細孔が形成されることが分かった。即ち、15 ナノメートルのラテックス粒子から得られた膜では、2 ナノメートルの金ナノ粒子が透過するが、約 3 ナノメートルのチトクロム C は全く透過しない。一方、25 ナノメートルのラテックス粒子から得られた膜では、チトクロム C が透過するが、5 ナノメートルの金ナノ粒子は全く透過しない。さらに 50 ナノメートルのラテックス粒子から得られた膜では、5 ナノメートルの金ナノ粒子が透過するが、10 ナノメートルの金ナノ粒子が透過しない。興味深いことに、50 ナノメートルのラテックス粒子では、膜厚 80 ナノメートル(粒子 2 層に相当)で、10 ナノメートルの金ナノ粒子を完璧に濾過することができる。

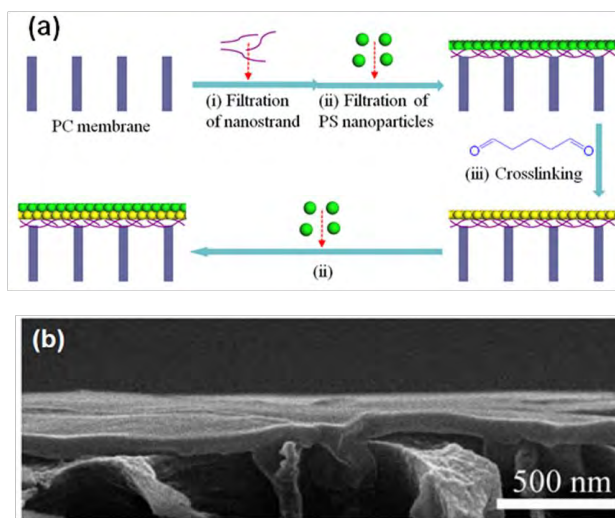


図 4.1.4 ラテックスナノ粒子の自立膜の製造(a)と膜断面の SEM 像(b)

このような理想的な濾過フィルターが得られるものの、架橋ラテックス粒子の多孔性薄膜は、耐圧性が十分でない。これは、恐らく、ポリスチレンとジビニルベンゼンから作られた粒子が柔軟であるからであろう。さらに、この多孔性薄膜では、ナノ細孔の安定性が低く、乾燥後は、多くの細孔が潰れ、流束が著しく小さくなるという問題がある。この問題は、表面にアミノ基を有する剛直なナノ粒子を用いることで解決されるかも知れない。

ナノストランドシートを用いた高密度架橋高分子ゲル薄膜の形成は、ポリ-4-ビニルピリジン(P4VP)とジブロモプロパンを用いて検討された(Adv. Mater. 2011)。まず、P4VP とジブロモプロパンを有機溶媒(ジメチルスルホキシド, DMSO)中でゲル化させる。この溶液を高度に希釈して、ナノストランドシートで濾過する。このような操作により、40 ナノメートル程度の高分子ゲル薄膜を成形することが可能となる。しかし、この状態では、ゲルは膨潤しており、濾過膜として利用できる強度を持たない。このため、ゲル膜中の水をエタノールに浸して抽出した後、再度、ジブロモプロパンで架橋することで、高強度の高密度架橋高分子ゲル薄膜を製造した。P4VP とジブロモプロパンの反応では、ピリジニウム基が形成されるため、ゲル膜は電荷を帯びる。この場合、カチオン電荷が固定されているため、アニオン電荷の動きに関してデバイの遮蔽効果が生じる。イオン強度が小さい場合、デバイ長が長くなる。このため、希薄なアニオン色素の水溶液では、色素の透過速度が小さくなる。図 4.1.5 には、高密度架橋高分子ゲル薄膜の網目状の構造を模式的に示した。ポリマー鎖と架橋点から形成される細孔のサイズは、 2.0 ± 1.0 ナノメートルであり、チトクロム C のような小さなタンパク質を除去するのに適した大きさである。このように、ナノストランドシートを用いると極薄の高分子ゲル薄膜を形成でき、限外濾過膜の作製手法として有望である。

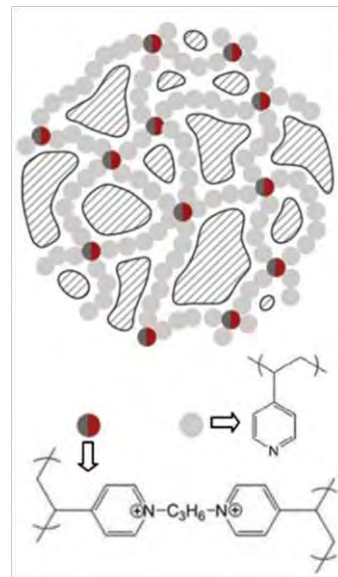


図 4.1.5 ジブロモプロパンで架橋した P4VP ゲルの構造

一方、高分子ゲルの耐圧性は、決して大きい訳ではない。P4VP は、ビニルポリマーであり、例え架橋しても、膨潤状態では柔軟である。濾過フィルターの流束は、圧力差に比例して大きくなるため、通常、液体の透過特性が悪くても、耐圧性があれば、十

分に利用価値がある。このため、市販されている限外濾過膜の多くは、高強度のエンジニアリングプラスチックを用いて、相転移法により製造される。ナノ薄膜の強度を上げ、かつ熱安定性を付与するには、主鎖が硬直な高分子、あるいは結晶性の高分子を利用する必要がある。P4VP とジブロプロパンからなる高密度架橋高分子ゲル薄膜は、低圧での濾過では一定の優位性をもつものの、製造プロセスが複雑であり、耐久性も耐熱性も十分でない。膨潤状態でも剛直で、耐熱性の架橋構造を形成できれば、革新的な分離膜となる可能性があるが、その目標の達成には、分子設計から見直す必要があると思われる。

(5) ダイヤモンド状カーボン(DLC)の多孔性薄膜の作製と透過機能の評価

高強度の多孔性薄膜として、本 CREST 研究では、ダイヤモンド状カーボン膜の多孔化を目指した。その研究成果は、2012 年に Science 誌に掲載され、量産化に向けた研究が急ピッチで進んでいる。ダイヤモンド状カーボン(DLC)は、ダイヤモンドに匹敵する高強度カーボン膜で、 sp^3 炭素を多く含む。また、グラファイトと比較して透明であり、工具のハードコーティングなどに利用されている。このような材料は 40 年ぐらい前から知られており、プラズマ CVD 法やスパッタ法で作られる DLC 膜は、工業的用途が非常に広い。一方、カーボン膜を水処理に使うというアイデアも、40 年ぐらい前から検討されており、初期の逆浸透(RO)膜の研究では、非常に有望視されていた。しかしながら、ポリアミド系の RO 膜の性能が優れていたため、その後、カーボン系の水処理膜の研究は下火になり、近年では、高温でのガス分離膜としての応用が目指されていた。CREST 研究では、高強度カーボン膜を薄くかつ無欠陥に作製し、水の透過速度を大幅に向上させることを検討した。

基材としては、陽極酸化アルミナ基材を用い、その表面に水酸化カドミウムのナノストランドシートを形成させた。ここでは、まず、良質なアルミナ基材を選定し、ナノストランドシートの表面粗さを抑えることが重要となる。ナノストランドシートで覆った基材は、プラズマ CVD のチャンバーに入れ、アセチレンやピリジンなどを原料として、13.56 MHz の高周波プラズマにより、約 35 ナノメートルの厚みの DLC 膜を蒸着した。犠牲層となるナノストランド層は、酸性の水に浸すことで取り除く。これにより、アルミナ基材の上に自立型の DLC 膜が形成される(図 4.1.6)。DLC 膜の裏側の約 10 ナノメートルは、ナノストランドが除去されたために、数ナノメートルの孔が形成されている。一方、表側には、約 20 ナノメートルの緻密な DLC 層が形成されている。但し、この緻密な層は、サブナノメートルの細孔を有する。ハーゲン・ポアズイユの式から見積もった空隙率は、少なく見積もっても 12%と考えられる。

DLC 膜の構造解析は、倉嶋グループと共同で行った。走査型電子顕微鏡(SEM)観察では、表面が平滑であった。しかし、比較的大きな加速電圧で観察すると、ナノストランドが取り除かれたことで

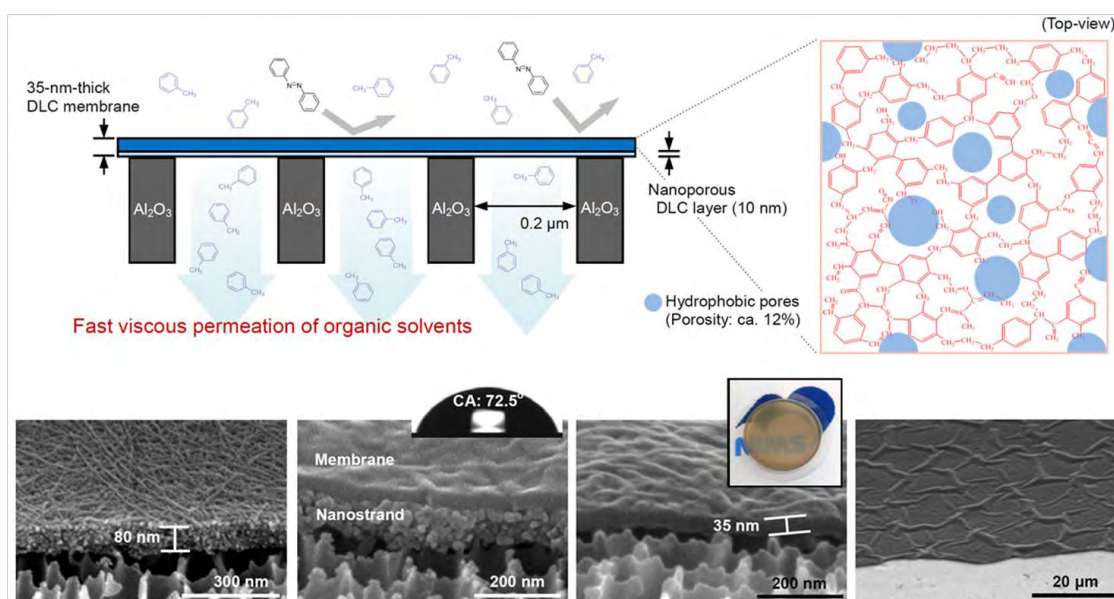


図 4.1.6 アルミナ基材での多孔性 DLC 膜の製造

生じるファイバー状の構造が確認できた。DLC 層の形成がナノストランド層の構造を反映していることは、傾き角を変えた透過電子顕微鏡 (TEM) 観察でも確認された (Science 2012)。固体 C^{13} -CP-MAS NMR 観察から、 sp^3 炭素と sp^2 炭素の比がほぼ 1:1 であることが分かった。また、水晶発振子による重力測定と SEM による膜厚測定から、DLC 膜の密度は $2.0 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ と見積もられた。この値から、比較的密な DLC 膜が形成されていることが判明した。アセチレンを原料として作製した DLC 膜では、ナノインデンテーション測定からヤング率が 170 GPa と見積もられ、ダイヤモンドの約 7 分の 1 の強度を有することが分かった。この値は、アモルファス状態のエンジニアリングプラスチックと比較して約 50 倍大きい。DLC 膜の構造は、FT-IR 測定や XPS 測定、EDX 測定からも評価された。その結果、原料にピリジンやシラン化合物を用いた場合、膜の内部に窒素やケイ素原子を導入できることが分かった。興味深いことに、窒素原子を導入した DLC 膜では、親水性が向上し、エタノールよりも水の透過速度が大きくなる。

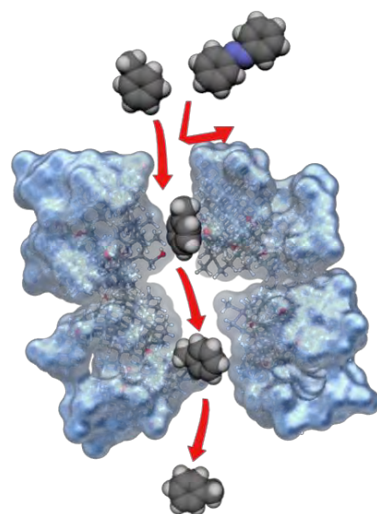


図 4.1.7 多孔性 DLC 膜中の液体の流路 (推定図)

倉嶋グループでは、乾燥泡膜の表面に約 6 ナノメートルの厚みの DLC 膜を蒸着し、透過型電子顕微鏡で得られた像を Phase Contrast 法で解析した。その結果、この膜が直径 3 ナノメートル程度のクラスター状の構造から形成されていることが推定された。但し、X 線回折からは周期性のある構造が確認されず、アモルファス状の DLC クラスターが形成されたと考えられる。現時点では、DLC 膜の中の液体の流路は、図 4.1.7 に模式的に示すように、クラスターの隙間に形成されていると考えられる。但し、この構造は、あくまでも推定構造である。

アセチレンを原料として作製した DLC 膜は、トルエンを高速で透過させるが、やや大きなアゾベンゼン分子を 94.4% 阻止する。また、その流束は、市販の有機溶媒耐性のナノ濾過膜と比較して約 1000 倍大きい。アゾベンゼンの阻止率から Ferry-Renkin の式を用いて細孔サイズを見積もると、0.95 ナノメートルという値が得られた。多孔性 DLC 膜の最大の特徴は、有機溶媒に対する耐性である。図 4.1.8 には、様々な有機溶媒のバルク粘度と DLC 膜を透過させた場合の流束をプロットしている。赤はアセチレンから得られた膜であり、青はヘキサメチレンジシロキサンから得られた膜である。何れの膜も、流束が有機溶媒の粘度と反比例の関係にあり、これらの膜で少なくともダルシーの法則が成り立っていることを示す (ハーゲン・ポアズイユの式が成り立つとすると、12% 以上の開孔率が推定できる)。サブナノメートルの細孔を通過する有機溶媒の流束がバルクの粘度で決まることは、分子運動論からは予想されることであるが、実験的に確認されると、幾分、不思議に感じられる。

図 4.1.8 の粘度と流束の関係は、DLC 膜が用いた有機溶媒に対して安定で、膨潤等の構造変化を起こさないことも示している。このような優れた耐有機溶媒性は、従来のカーボン系の水処理膜では確認されていない。DLC 膜は、強酸・強塩基、酸化剤などにも安定である。事実、本プロジェクトでは、多孔性 DLC 膜の親水性を向上させるための様々な方法を検討したが、その特性を大きく変えることができなかった。このことは、DLC 膜が資源・エネルギー分野で要求されている過酷な環境での使用に適していることを示している。

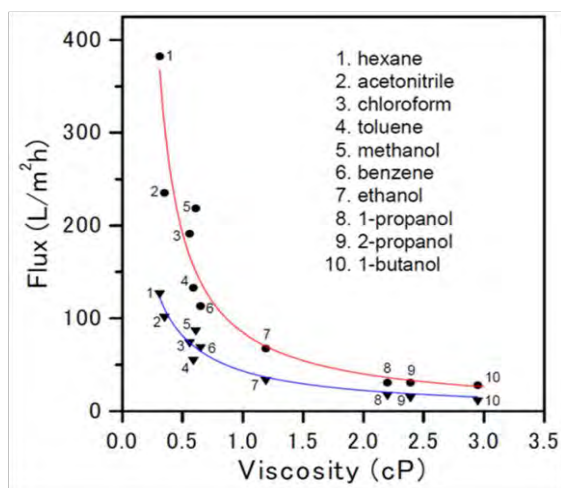


図 4.1.8 多孔性 DLC 膜における有機溶媒の粘度と流束の関係

(6) 高分子ナノファイバーからの限外濾過膜の作製

市販の限外濾過膜の多くは、高分子溶液の相転移によって作製されている。この方法では、高分子の濃厚溶液を塗布する必要があり、膜厚が数 10 マイクロメートルになってしまう。但し、非対称膜は、相転移法で容易に作製でき、エンジニアリングプラスチックを用いることで優れた耐圧性も得られることから、工業用の濾過フィルターとして大きな成功を収めている。

本プロジェクトでは、濾過法による多孔性薄膜の製造を検討した。これは、ナノストランドシートを犠牲層として、精密濾過膜の上に、数 10 ナノメートルの自立膜が形成できるからである。しかし、ナノストランドは、必ずしも工業プロセスに適している訳ではなく、できれば使わないことが望ましい。前述したラテックス粒子の架橋膜は、低い圧力では、優れた濾過性能を示した。ナノストランドを用いずにナノ粒子状の多孔膜を製造し、かつ耐圧性を高めることは、重要な課題と考えられた。このため本プロジェクトでは、ナノ沈殿法に基づく新しい限外濾過膜の製膜法を提案し、市販の限外濾過膜の性能を大きく向上させることに成功した (PCT/JP2012/064639)。

ナノ沈殿法では、良溶媒に溶かした高分子を貧溶媒中に分散させる。濃度が高い場合は、貧溶媒中で高分子が沈殿する。しかし、高分子の濃度が低い場合は、安定なナノ粒子を形成する。ナノ粒子の形成と言っても、その過程は複雑である。良溶媒と貧溶媒には、大きな浸透圧が働くため、高分子は一瞬にして分子分散する。次に、貧溶媒中の高分子は凝集して一次粒子を形成する。そのサイズは、数ナノメートルと言われるが、必ずしも明らかになっていない。高分子の一次粒子は、さらに凝集・融合を繰り返し、50 ナノメートル程度の大きなナノ粒子に成長する。ガラス転移温度が低い高分子では、この傾向が著しい。一方、高分子と貧溶媒を選択すれば、ナノ粒子の凝集と融合は、ある程度抑えることができる。例えば、ポリビリルフェノール (PVPh) やポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリアニリン (PANI) のような高分子では、直径 15 ナノメートル程度のナノ粒子となる。このナノ粒子は、内部に良溶媒を含んでおり、その表面は、貧溶媒中でも分子運動性を維持している。このため、ナノ粒子同士が結合するのであるが、大きなナノ粒子に凝集・融合を繰り返すほど柔軟ではない。ナノ粒子の表面に揺らぎがあるものの、内部は比較的硬くなっているのである。

上記のように適切な高分子と溶媒等の条件を選べると、ナノ粒子は、網目状の会合体を形成し、溶液中に分散するようになる。大きな沈殿がないため、その溶液は透明であるが、走査透過型電子顕微鏡 (STEM) の観察によると、網目状の会合体は、数 100 ナノメートルの広がりをもつことが分かった。この大きさであれば、ナノストランドシートを用いなくとも、精密濾過膜の上に薄膜を作製することができる。図 4.1.9 には、セルロースアセテート (CA) の精密濾過膜ならびに CA 膜の表面に作製した PVPh ナノ粒子薄膜の表面 SEM 像を示す。約 400 ナノメートルの厚みの PVPh 膜では、80 KPa の圧力差で、1800 L/m²h という非常に早い流束を示し、10 ナノメートルの金ナノ粒子を 99% 除去することができた。5 ナノメートルの金ナノ粒子の除去率も 90% に達する。水の流束は、80 KPa では 1900 L/m²h であり、2 MPa では 32500 L/m²h となる。耐圧性も非常によい。高分子ナノ粒子の網目状会合体は、分離機能層が数 100 ナノメートルである限外濾過膜の作製に利用でき、市販の限外濾過膜の性能を 1 桁向上することができる。

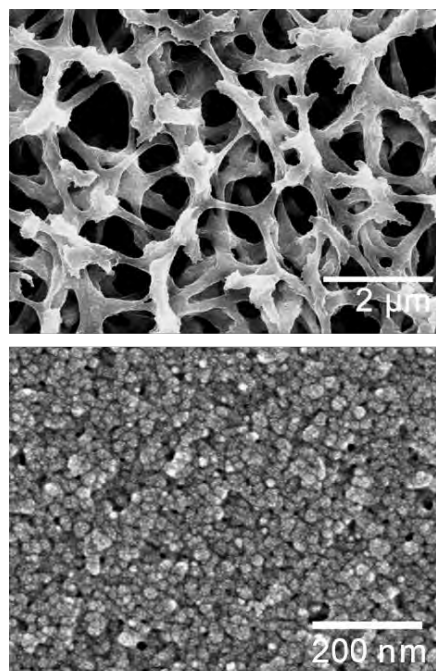


図 4.1.9 セルロースアセテート (CA) 膜の SEM 像、および CA 膜の表面に作製した PVPh ナノ粒子膜の SEM 像

(7) 大面積化のための要素技術の開発

本クレスト研究は、必ずしも実用化研究を目指した訳ではなく、分離膜の大面積化やモジュール化を研究対象としている訳ではない。しかし、数平方センチメートルの膜が優れた性能を発揮して

も、大面積化が可能とは必ずしも言い切れない。実際、架橋フェリチン膜の研究 (Nature Nanotechnology 2009) は、A-STEP における実用化研究 (本格研究開発ステージ／ハイリスク挑戦タイプ) に進んだが、製造方法を少し変えるだけで、性能が大幅に低下することが分かった。技術やプロセスの筋が良ければ、大面積化や量産化は容易かもしれないが、通常は、著しく難しい。

ダイヤモンド状カーボン膜では、プラズマ CVD 法を用いており、製膜法としては安定している。適切な基材を準備すれば、量産化が可能であろう。しかし、濾過に基づく製膜法は、気を付けるべき点が多い。例えば、高分子溶液と貧溶媒を混合してナノ粒子を調製する操作のプロトコルを作成しても、液量が変われば混合のスピードが変わり、必ずしも同じものができるとは限らない。プロセスの中に加熱や冷却が含まれる場合にも同様である。濾過法に特有な注意点としては、圧力の問題がある。面積が小さな分離膜を吸引濾過で作製する場合、通常のポンプで十分に排気できるが、大面積の場合には到達圧力に達するのに時間がかかる。一方、加圧により濾過する場合、大きな分離膜の作製には、巨大な耐圧容器が必要となる。大面積化では、洗浄や乾燥の方法にも注意を払う必要がある。さらに、数 10 ナノメートルの薄膜を最表面にもつ分離膜は、取り扱いも容易ではない。このため、分離機能層は、少なくとも次の工程に移動させることが可能な程度に力学的強度を持たなければならない。また、高分子膜の力学的強度は、劣化や耐久性にも関係しているのである。

基礎研究としては、製造プロセスまで考慮する必要はないが、少なくとも、上記の問題点を確認し、筋が悪い技術でないことを確認しておくべきであろう。このような考えから、本プロジェクトでは、凡そ 1000 cm² の濾過装置を用いて薄膜を製造し、そのサイズにおいて、上記の問題点を克服したプロトコルを作成することを目指した。図 4.1.10 には、大面積濾過装置の写真を示す。

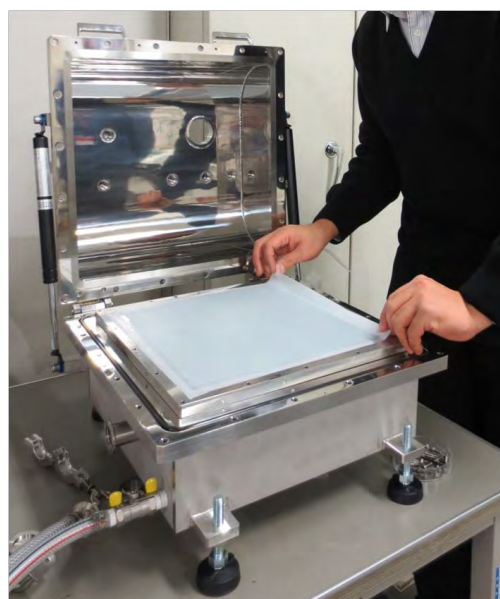


図 4.1.10 濾過面積 1000 cm² の製膜装置

我々は、細孔サイズ 0.2 マイクロメートルのポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 膜を基材として、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) のナノ粒子の網目状会合体を濾過し、30 cm 角の限外濾過膜が得られることを確認した。大面積の濾過操作では、高分子ナノ粒子の網目状会合体の粘着性を向上させ、濾過時間や洗浄工程を最適化する必要があった。また、適切な熱処理によりナノ粒子を硬化できることが見出され、乾燥や摩擦に強く、低吸着性の濾過フィルターの製造が可能となった。最終的なプロトコルでは、水の流束が 80 kPa の圧力差で 1200±100 L/m²h、10 ナノメートルの金ナノ粒子の除去率 96% 以上が達成されている。

(8) ネットワーク状高分子ナノファイバーの作製

汎用ポリマーのスピンナール分解によるメソ多孔性薄膜の作製は、NIMS の要素技術として、本クレスト研究の提案書でも記載されている。また、2008 年 9 月 27 日のキックオフ会議では、ポリスチレンの急速冷凍で形成される極細のファイバーに関して、ナノ分離膜の有望な製造技術 (未公開) として報告している。しかし、急速凍結で形成されるネットワーク状高分子ナノファイバーの形成メカニズムの解明には、高精度の DSC 測定を繰り返す必要があった。また、直径約 15 ナノメートルの高分子ナノファイバーには、(i) 2 つのガラス転移挙動、(ii) ガス吸着における大きなヘンリー定数、(iii) 油水分離における大きなオイル吸着容量が見つかり、その解明のために、長期にわたる研究が行われた。本材料は、2011 年に PCT 出願され、2013 年に Nature Communications 誌に報告された。

図 4.1.11 にネットワーク状高分子ナノファイバーの形成機構を示す。高分子溶液を急速凍結すると、良溶媒が高分子鎖の間でガラス化する。このとき、高分子溶液は、ガラス転移温度以下にな

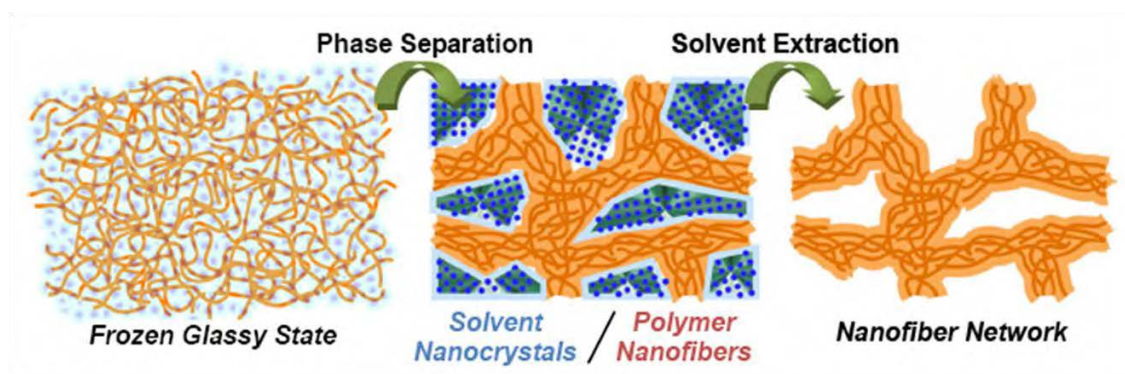


図 4.1.11 ネットワーク状高分子ナノファイバーの形成機構

っている。ここから温度を少し上げると、ガラス状態から過冷却液体に変化し、溶媒のナノ結晶化が起こる。しかし、溶媒のナノ結晶が形成（即ち、相分離構造が形成）されると、高分子リッチな相の高分子の濃度が上がり、ガラス化する。これは、高分子のガラス転移温度が濃度とともに変化するからである。高分子リッチな相がガラス化すると、溶媒のナノ結晶相は、成長がストップする。この状態で凍結した溶媒を貧溶媒と置換すると、高分子ナノファイバーからなるメソ多孔体が残る。このようにして製造したメソ多孔体の比表面積は、 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ を越えるものもある。図 4.1.12 には、ポリスチレンのネットワーク状高分子ナノファイバーの SEM 像を示す。

同様な高比表面積のメソ多孔体は、ポリスルホン (PSF) やポリエーテルスルホン (PES) などのエンジニアリングプラスチックからも製造することが可能であった。後者のポリマーは、ガラス転移温度が 225°C 付近にあり、耐熱性のメソ多孔体を与える。メソ細孔のサイズは、様々なパラメーターによって決定されるが、一般に、高分子濃度が高いほど小さくなる。例えば、40 wt% のポリスチレンの m-キシレン溶液では、細孔半径が 2.7 ナノメートルになることが、窒素の脱着等温線の BJH モデル解析から明らかとなっている。細孔半径は、混合溶媒を用いると、更に小さくすることができる。例えば、PES の場合、最小の細孔半径は 1.9 ナノメートルに達する。このサイズは、汎用高分子の中で最も小さいものであろう。凍結手法としては、当初は、液体窒素を用いていた。しかし、メソ細孔の形成メカニズムの解明とともに、制御すべき温度範囲が明らかになり、マイナス 100°C に冷却したメタノールでも優れたメソ多孔体が得られるようになった。これにより、半連続的にメソ多孔体を製造することが可能となった。図 4.1.13 には、得られたメソ多孔体の写真を示す。この材料は、将来の実用化を目指して、Polycapture という商標が登録されている。

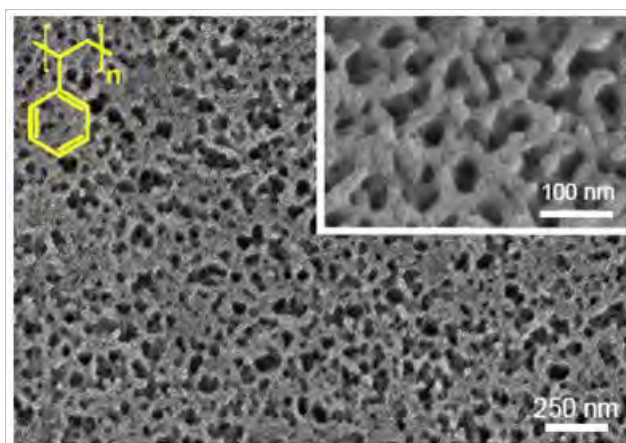


図 4.1.12 ポリスチレンのネットワーク状高分子ナノファイバーの SEM 像



図 4.1.13 高分子メソ多孔体 (Polycapture)

(9) 高分子メソ多孔体の吸着特性の解析

本プロジェクトで開発されたネットワーク状高分子ナノファイバー（メソ多孔体）は、比表面積が著しく大きな高分子材料であり、高分子ナノ界面の特徴を研究するために適した材料である。耐熱性高分子の表面特性は、試料の調製プロセスに依存するため、一般には十分にエージングした試料が研

究される。一方、高分子メソ多孔体は、ガラス転移温度 (T_g) 以上の温度でエージングすると、細孔構造が壊れてしまう。メソ多孔体の表面特性は、急速凍結と溶媒交換という製造方法に依存していることは注意すべきである。図 4.1.14 には、メソ多孔体のイメージ図を示した。

高分子メソ多孔体の熱的性質を温度変調 DSC 測定で評価すると、主要な T_g の約 20°C 低温側に熱容量の変化が確認された。主要な T_g は、熱分解を起こすポリアクリロニトリル (PAN) のメソ多孔体を除く全ての場合で、バルクの T_g と同じであった。低温側の熱容量の変化は、メソ多孔体を構成している高分子ナノファイバーの表面近傍の T_g と考えられる。一般に高分子の自立膜では、バルクの高分子より T_g が低下することが知られている。しかし、メソ多孔体の場合は、2 つの T_g が観察されるのである。我々は、幾つかの状況証拠から、急速凍結と溶媒交換により形成したナノファイバーでは、表面近傍での自由体積が大きくなっていると考えている。このため、表面部分の揺らぎが内部よりも約 20°C 低温で起こるのであろう。

図 4.1.15 には、ポリスルホン (PSF) のメソ多孔体に対する二酸化炭素の吸着等温線を示す。高圧での吸着等温線の測定では、導入ガス温度、サンプルセル温度でのビリアル定数補正、サンプル体積の補正およびセル吸着によるベースライン補正を行った。これらの補正は、特に 10 気圧以上で、非常に重要になる。興味深いことに、吸着等温線を Dual-mode Sorption Model で解析すると、メソ多孔体では、バルクの PSF と比較して約 3 倍のヘンリー定数を示すことが明らかになった。この値は、液体のトルエンのヘンリー定数とほぼ一致する。このような大きなヘンリー定数は、自由体積の増加だけでは説明しにくく、二酸化炭素による膨潤が起きているものと考えられる。但し、ナノ界面がガス吸着に優位であると結論づけるのは必ずしも正しくない。二酸化炭素の臨界点は 31.1°C であり、これ以下の温度では、高圧において、自由体積に二酸化炭素が凝縮していると考えられる。臨界点が室温以下のガスでは、高分子の自由体積がガスを吸収しても高分子鎖の軟化が起こらず、高圧でのヘンリー定数は減少するであろう。Dual-mode Sorption Model で得られたヘンリー定数の温度依存性からは、ファントホッフの式により、エンタルピー変化を求めることができる。このようにして求めた二酸化炭素の吸着エンタルピーは、 $-22.4 \pm 0.6 \text{ kJ/mol}$ であった。吸着等温線からは、クラウジウス・クラペイロンの式を用いて直接、吸着エンタルピーを得ることもできる。この場合、高吸着量 ($100 \text{ cm}^3\text{STP}/\text{cm}^3$ 以上) でのエンタルピー変化は、 -20 kJ/mol より小さくなる。ガス吸着材としての実用化の観点からは、吸脱着速度は重要なパラメーターとなるが、ポリスルホン (PSF) のメソ多孔体の場合、1 分以内に飽和吸着量の 90% まで二酸化炭素を吸着する。

PSF のメソ多孔体は、メタノールやアセトニトリル、ヘキサンなどの有機溶媒の蒸気を細孔内に凝縮させる。一方、表面の親水化処理をしていない場合、水を凝縮することはない。クラウジウス・クラペイロンの式から求められたメソ孔内へのメタノールの凝縮エンタルピーは、 $-38 \sim -41 \text{ kJ/mol}$ であり、この値は、報告されている凝集エンタルピー (-37.5 kJ/mol) より僅かに大きい。凝縮エンタルピーは、メタノールの吸着量が 6.4 wt% 程度で最大値を与える。但し、その理由を議論することは現時点では難しい。

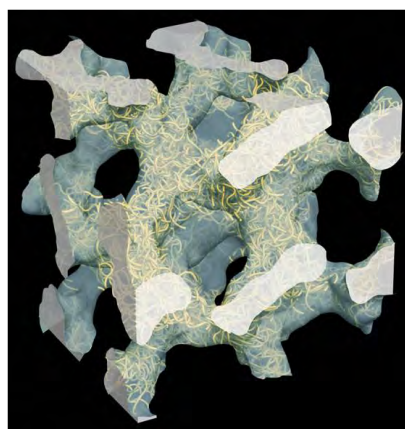


図 4.1.14 高分子メソ多孔体のグラフィックイメージ

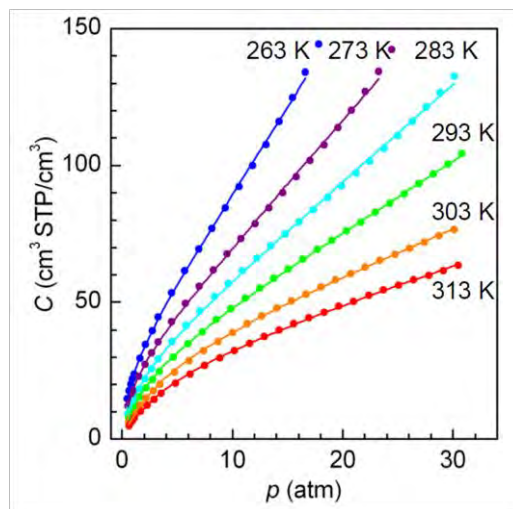


図 4.1.15 PSF メソ多孔体の CO_2 吸着等温線

高分子メソ多孔体は、水に溶けた数 ppm のオイルを効率的に吸収でき、高濃度の水溶液からは、テトラヒドロフランなどの水溶性の有機溶媒を吸収することができる。図 4.1.16 には、ポリスルホン (PSF) とポリエーテルスルホン (PES) のメソ多孔体の m-クレゾールに対する吸着等温線を示す。PES では、1 wt% の水溶液から 260 mg/g 以上のクレゾールを吸収することができる。実用的な見地からは、吸着等温線の大きな温度依存性は重要である。市販の活性炭や架橋高分子の吸着材では、オイルの吸着量が多いものの、脱着させることが容易でない。一方、高分子メソ多孔体では、吸着量が大きく、かつ脱着が容易なので、原理的には、ボイラーからのスチームを循環させることで再活性化することが可能である。油ガス田開発における汚染水 (随伴水) 処理では、このような吸着材が切望されている。

(10) おわりに

本プロジェクトは、ナノ細孔中への水やエタノール、二酸化炭素、プロパンなどの炭化水素の選択的な取り込み、気液平衡などの物理化学的な特性、あるいは拡散や粘性などの流体力学的な挙動を明らかに

にすることで、超高速のナノ分離膜の開発やエネルギー効率に優れた分離材料を創出することを目指していた。しかし、ナノ細孔中への選択的な取り込みは、残念ながら実現していない。

高分子メソ多孔体の研究では、細孔半径を 1.9 ナノメートルまで小さくすることに成功しており、低い分圧でのアルコール蒸気の凝縮を確認しているが、超高速のナノ分離膜を製造するまでには至っていない。実用的な膜にするためには、耐熱性の良い高分子を薄膜状に加工する必要があり、メソ孔の安定性や疎水性の調整など、克服すべき要件が多い。最終的には、適切な複合膜を設計することが必要になろう。本プロジェクトでは、メソ多孔体の製造法を確立するために約 5 年を費やしたが、蒸気やガス、水にとけた有機分子との相互作用を科学的に議論することが精一杯であった。

気液平衡などの物理化学的な特性、あるいは拡散や粘性などの流体力学的な挙動は、架橋フエリチン膜やダイヤモンド状カーボン (DLC) 膜において詳細に検討したが、少なくともナノメートルの領域では、異常な特性は見つからなかった。但し、大野グループは、サブナノメートルの細孔において、液体の興味深い構造化を観察している。サブナノメートルの細孔をもつ高強度カーボン膜の研究は、さらに進めるべきであろう。DLC 膜は、耐有機溶媒、耐熱性、耐薬品性のナノ濾過膜としての実用化が期待されており、その研究の過程で、サブナノメートルの細孔の「在り様」が解明されることを期待している。

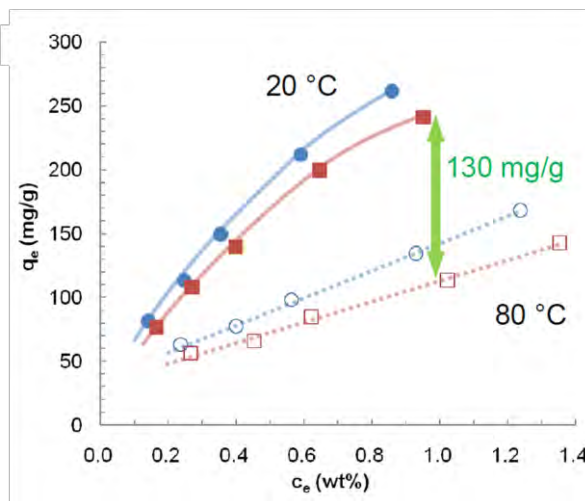


図 4.1.16 m-クレゾールに対する吸着等温線 (■と□ は PSF、●と○ は PES のデータ)

4. 2 ナノ細孔中の液体の分子シミュレーション

(物質・材料研究機構 大野グループ)

研究実施内容及び成果

(1) 水モデルとしての TIP5P-E モデルの検証

大野グループでは、最初に、ナノ細孔内部の水の物性に与える細孔サイズの影響を系統的に検討した。ナノ細孔としては、キャップのない単層カーボンナノチューブをモデルとして用いた。このモデルでは、細孔内へ水が自由に出入りできる。リザーバーの水には通常的环境条件(1気圧、室温付近)を設定した。水のモデルには TIP5P-E モデル(J. Chem. Phys., 120, 6085, 2004)を用いた。この水モデルは、酸素分子の非共有電子対が負に分極しており、水素結合の形成を高精度で再現することができる。

直径が1ナノメートル付近のナノチューブの細孔内部では、バルクと異なるユニークな水の性質が様々に報告されている。しかし、そこで用いられている水モデルも様々である。Hummer らは TIP3P モデル(J. Chem. Phys., 79, 926, 1983)を用いて、直径 0.8 ナノメートルの細孔内に直線的な水素結合が一本形成されることを報告している(Nature, 414, 188, 2001)。Mashl らは SPC/E モデル(J. Phys. Chem., 91, 6269, 1987)を用いて、直径 1.2 ナノメートルのナノチューブ内に水素結合で繋がる水分子六量体が形成し、細孔の長さ方向に層状に積み重なることを報告している(Nano Letter, 3, 589, 2003)。しかし、これらの水モデルは、水の分子特性を簡略的に捉えており、水素結合の方向性を必ずしも反映できるものではない。

我々は、水モデルに TIP5P-E モデルを用い、過去に提案されている構造の再現性を確認した。その結果、ナノチューブの直径が 2.0 ナノメートル程度の場合、内部の密度や拡散係数等、水の性質はバルクとほぼ変わらないことが判明した。一方、直径 1.0 ナノメートル程度のカーボンナノチューブの場合、TIP5P-E モデルを用いても Hummer や Mashl らの結果を再現できることがわかった。計算されたスナップショットの例を図 4.2.1 に示す。

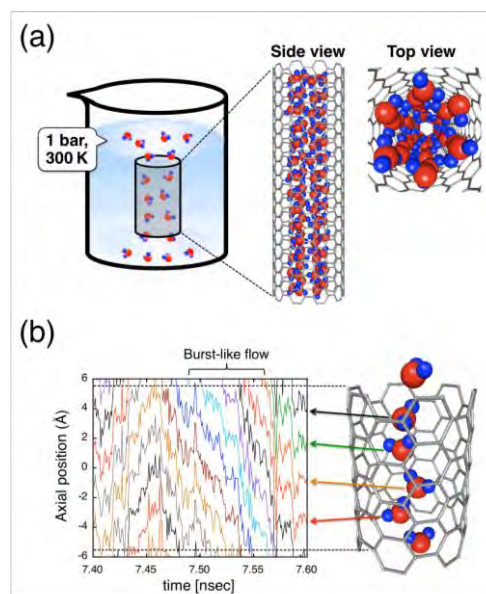


図 4.2.1 TIP5P-E 水モデルでの (a)水分子六量体層状構造と (b)一次元水分子鎖のダイナミクス (Nakamura & Ohno, Molecular Dynamics, InTech, 2012, ch.14)

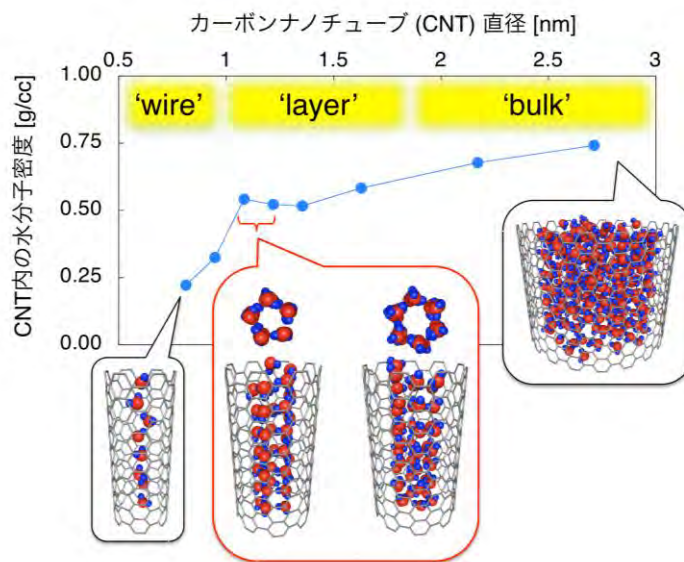


図 4.2.2 カーボンナノチューブ(CNT)直径に対する水分子物性(構造、密度)の依存性

温度 280K, CNT の長さ 2.1 nm。水分子密度は CNT 内部の幾何学的体積から計算した。(Nakamura & Ohno, Mater. Chem. Phys. 132, p.682, 2012; Nakamura & Ohno, Molecular Dynamics, InTech, 2012, ch.14)

(2) カーボンナノチューブ内の水の構造秩序化とダイナミクスの変化

次に我々は、カーボンナノチューブ(CNT)中の水の構造とダイナミクスの変化を TIP5P-E モデルを用いて検討した。ナノ細孔中の水分子は、温度や圧力などの変数が変わると、バラエティーに富む規則構造を与えることが知られている。

例えば、Koga らは、CNT 内に水分子を完全に閉じ込めた状況を想定したシミュレーションを行い、単層の Ice Nanotube の形成が 500 気圧・240K 付近で可能であることを予測した (Koga et al., Nature, 412, 802, 2001)。一方、我々は、開放端 CNT を水槽に浸した状況を想定し、CNT 直径 0.8~2.8 ナノメートル範囲で水分子の振舞いを系統的にシミュレーションした。その結果、直径 1.1~1.2 ナノメートルの CNT の場合、水分子の単層チューブ構造が常温常圧でも形成されることを発見した (図 4.2.2)。

得られた水分子単層チューブ構造は、一見、Ice Nanotube に似ているが、構造や水素結合の様子は、大きく異なる。カイラルインデックス(8,8)CNT (直径約 1.1 nm)と(9,9)CNT (直径約 1.2 nm)について、内部に形成される水分子5量体、6量体チューブ構造と、その展開図を図 4.2.3 に示す。Ice Nanotube 同様、水分子間の水素結合ネットワークが完成されており、いわゆる“ice rule”が成立している。しかし、展開図の中の補助線(点線矢印)が示すように、各構造は、1本の螺旋分子鎖で形成されており、Ice Nanotube とは異なる。また Ice Nanotube は文字通り“ice”であり、分子のダイナミクスはフリーズされているが、我々の得た水分子構造は、長距離拡散が可能であることが分かった。即ち、螺旋構造を保ちつつ、各水分子が互いの位置関係を変えずに“concerted motion”を行う。これは、固体／液体という従来の分類の枠を越えた新たな相の発見と言える。

また、図 4.2.3 をよく見ると、螺旋構造を形成する水分子の双極子モーメントが全て揃っており、CNT 軸方向に沿って、大きな自発分極が生じていることが分かる。図 4.2.4 の上は、(9,9)CNT において、水分子が準安定状態(6量体層状構造)から基底状態(螺旋構造)へ推移する様子を示している。各水分子は双極子モーメントの符号(CNT 軸方向成分 P_z の符号)によって、赤($P_z \geq 0$)、また

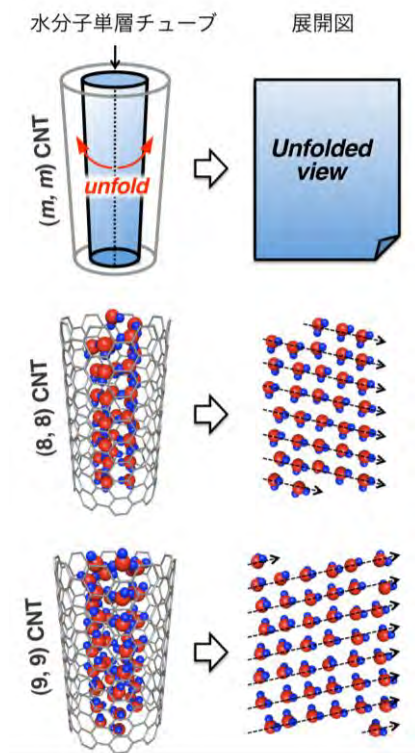


図 4.2.3 水分子螺旋構造 280K (Nakamura & Ohno, Molecular Dynamics, InTech, 2012, ch.14)

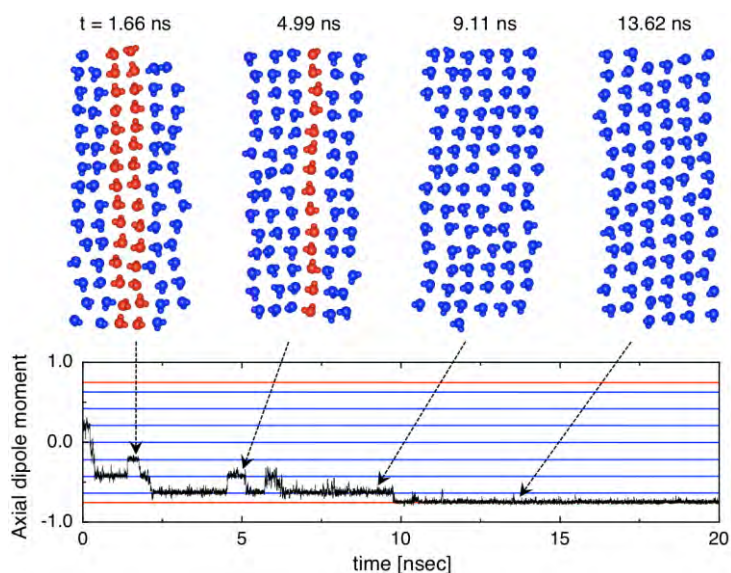


図 4.2.4 300K における(9,9)CNT 内の水分子チューブ構造の展開図(上)と水分子の正味の分極値の時間変化(下) 水分子1個の双極子モーメントの大きさを単位に CNT 軸方向の分極成分を P_z としてプロットした(赤: $P_z \geq 0$ 、青: $P_z < 0$)。CNT の長さは 4.0 nm。(Nakamura & Ohno, Mater. Sci. Forum 700, p.108, 2012)

は青 ($P_z < 0$) に色分けされている。図 4.2.4 の下は水分子の正味の分極値の時間変化を示す。階段的に値が変化しているが、これは CNT 軸方向に沿って位相の揃う分子鎖が、一本ずつ位相を逆転させていくことに対応する。準安定状態に留まっている間、水分子は CNT 軸方向の拡散が事実上できない。基底状態(螺旋構造)に辿り着くことで、上述の“concerted motion”の機構により拡散が可能になる。即ち、我々は、流動性に関する“ON/OFF”現象を発見した。

(3) カーボンナノチューブ内のメタノールの構造秩序化とダイナミクスの変化

水素結合性液体の典型例としてメタノールが挙げられる。メタノールは、水と同程度に小さい分子だが、疎水基を持ち、プロトドナーを1つ欠く点で、水と決定的に異なる。その結果、メタノールが CNT 内で水と異なる複雑な分子再配列を与えることをシミュレーションにより見出した。CNT 直径サイズの減少とともに、メタノールの分子クラスターが、「バルクの構造 → 二重壁構造 → 二重分子鎖構造 → 単一分子鎖構造」へと変化することが分かった。(10,10)CNT 内に形成された二重壁構造の例を図 4.2.5 に示す。親水基(水酸基のプロトンを青、酸素を赤で表示)が内壁、疎水基(灰色で示したメチル基)が外壁を形成している。メタノールは、このような分子配向により静電エネルギー的な安定化を実現している。

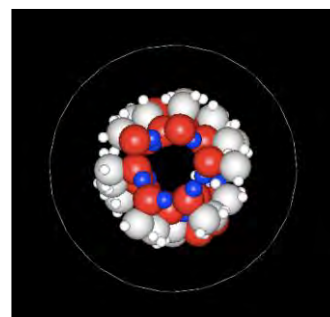


図 4.2.5 (10,10)CNT 内のメタノールの“二重壁”構造 (水酸基のプロトンを青、酸素を赤、メチル基の水素と炭素を灰色で表示)

二重分子鎖構造は、(8,8)CNT 内で発見された(図 4.2.6)。二重分子鎖を構成する2本の分子鎖は、各々、分子鎖方向に沿って水素結合を形成している。個々の分子鎖では、水酸基のプロトン同士、酸素同士が互いに最も避け合う配置になっている(同符号の分極電荷を持つもの同士が互いに避け合う配置になっている)。即ち、分子鎖内、および、分子鎖間の静電エネルギーを効率的に下げる分子配置が CNT 内で実現しているのである。二重分子鎖は、独立した2本の分子鎖が一緒に閉込められているのではなく、全体として、一つの強固な構造を形成している。そのため、CNT 内では、いわゆる“one by one”方式の分子移動が困難であり、分子が拡散するためには、二重分子鎖全体が CNT 軸方向にシフトするより他にない。これは非常に困難なプロセスであり、分離膜では、流量の低下を招くであろう。

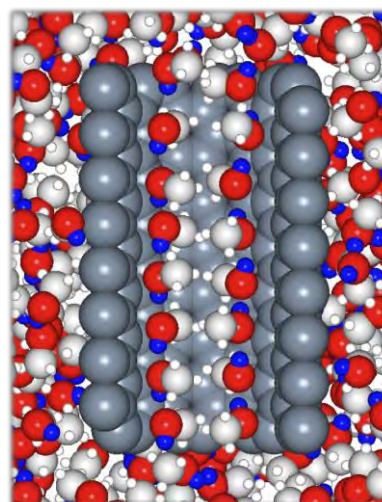


図 4.2.6 (8,8)CNT 内のメタノール“二重分子鎖”構造 (水酸基のプロトンを青、酸素を赤、メチル基の水素と炭素を灰色で表示)

流量の低下は、280K で、CNT の長さ 1.8nm の場合に詳細に検討された。ほぼバルク的な性質の(20,20)CNT 内メタノール分子の流量を基準にして CNT 内を貫通する分子の流れを比べた結果、(16,16)CNT で約 90%, (12,12)で約 77%, (10,10)CNT で約 73%, (9,9)CNT で約 63%と徐々に減少した。流量は、(8,8)CNT で約 14%と激減するが、(7,7)CNT では逆に約 53%に増える。シミュレーションでは、「細いチューブ内ほど液体は流れにくい」という直感にそぐわない興味深い性質が現れることが予測された。

メタノール二重分子鎖構造の発見を中心とした同成果は、Chem.Phys.Lett.誌 539 巻 p.123 (2012)に中村&大野の共著で掲載され、同巻の表紙に採用されている。

(4) CNT 内混合液系シミュレーション、および仕切り壁のあるナノ細孔シミュレーション

CNT 内の水/メタノール混合系では、直径や温度等のパラメーターに加え、混合比もパラメーターに加わる。図 4. 2. 7 は、直径 2.2 ナノメートル、長さ 2.1 ナノメートルの CNT を、水/メタノールが

ほぼ1:1の混合液(バルク側の混合比:H₂O 43.5%、CH₃OH 56.5%)に浸した場合に得られたスナップショット例である。この例のように CNT の直径が十分大きい場合、内部に入り込む混合分子の割合は、バルクの混合比に近い。

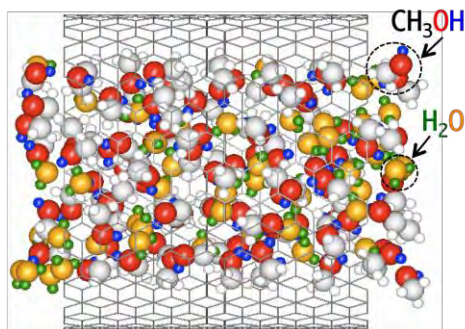


図 4.2.7 (16,16)CNT 内の水／メタノール混合系の分子シミュレーションのスナップショット (300K)

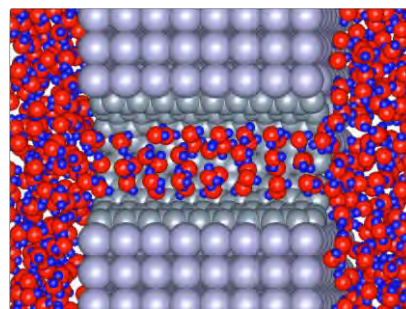


図 4.2.8 仕切り壁のあるナノ細孔付近の水分子構造 (細孔の内壁を(9,9)CNT でモデル化、仕切り壁の厚さは 2.1 nm、280K)

図 4.2.8 は、バルク液体中に浸した CNT 系ではなく、実際に仕切り壁を設け、その中にナノスケールの孔を開けることでナノ細孔をモデル化したシミュレーション結果の一例である。仕切り壁は極性をもたない、仮想的なファン・デル・ワールス粒子で構成されている。細孔内部の構造は CNT でモデル化した。水分子モデルを用いて計算を行った結果、バルク液体中に浸した CNT 系で見られたのと同様の異常な振舞いが再現できることを確認した。

大野のグループの研究の一部は、一ノ瀬グループと共同で行われたため、その部分は一ノ瀬グループの研究実施内容(本セクションの4. 1)で説明した。

4. 3 ナノ細孔中の液体の構造解析 (物質・材料研究機構 倉嶋グループ)

研究実施内容及び成果

倉嶋グループの研究は、一ノ瀬グループとの共同で行われたため、一ノ瀬グループの研究実施内容(本セクションの4. 1)で説明した。

§ 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0 件、国際(欧文)誌 17 件)

1. Xinsheng Peng, Santanu Karan, and Izumi Ichinose, Ultrathin Nanofibrous Films Prepared from Cadmium Hydroxide Nanostrands and Anionic Surfactant, *Langmuir*, **25**, 8154–8518, 2009. (DOI:10.1021/la8040693)
2. Xinsheng Peng, Jian Jin, Yoshimichi Nakamura, Takahisa Ohno, and Izumi Ichinose, Ultrafast Permeation of Water through Protein-Based Membranes, *Nature Nanotechnology*, **6**, 353–357, 2009. (DOI: 10.1038/nnano.2009.90)
3. Sharmistha Paul, Jimmy Stokes, Deepen Paul, and Izumi Ichinose, Bio-Detection of Dipeptides by the ZrO_2 /PVA/Cyt.c Multilayer Film, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **9**, 3396–3400, 2009. (DOI: 10.1166/jnn.2009.NS07)
4. Haili Qin, Jian Jin, Xinsheng Peng, and Izumi Ichinose, *Journal of Materials Chemistry*, **20**, 858–861, 2010. (DOI: 10.1039/b923745n)
5. Qiugen Zhang, Sandeep Ghosh, Sadaki Samitsu, Xinsheng Peng, and Izumi Ichinose, “Ultrathin Freestanding Nanoporous Membranes Prepared from Polystyrene Nanoparticles”, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 1684–1688, 2011. (DOI: 10.1039/C0JM03334K)
6. Jian Jin, Weifeng Bu, and Izumi Ichinose, “Thermal and Mechanical Properties of Dried Foam Films and Their Incorporation of Water-Soluble Compounds”, *Langmuir*, **26**, 10506–10512, 2010. (DOI: 10.1021/la100523b)
7. Xinsheng Peng and Izumi Ichinose, “Manganese Oxyhydroxide and Oxide Nanofibers for High Efficiency Degradation of Organic Pollutants”, *Nanotechnology*, **22**, 015701, 2011. (DOI: 10.1088/0957-4484/22/1/015701)
8. Xinsheng Peng, Qing Yu, Zhizhen Ye, and Izumi Ichinose, “Flexible Ultrathin Free-Standing Fluorescent Films of $\text{CdSe}_x\text{S}_{1-x}/\text{ZnS}$ Nanocrystalline and Protein”, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 4424–4431, 2011. (DOI: 10.1039/C0JM03400B)
9. Qifeng Wang, Sadaki Samitsu, and Izumi Ichinose, “Ultrafiltration Membranes Composed of Highly Cross-Linked Cationic Polymer Gel: the Network Structure and Superior Separation Performance”, *Advanced Materials*, **23**, 2004–2008, 2011. (DOI: 10.1002/adma.201100475)
10. Yoshimichi Nakamura, and Takahisa Ohno, “Ferroelectric Mobile Water”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 1064–1069, 2011. (DOI: 10.1039/C0CP01428A)
11. Xinsheng Peng and Izumi Ichinose, “Green-Chemical Synthesis of Ultrathin β - MnOOH Nanofibers for Separation Membranes”, *Advanced Functional Materials*, **21**, 2080–2087, 2011. (DOI: 10.1002/adfm.201002628)
12. Santanu Karan, Sadaki Samitsu, Xinsheng Peng, Keiji Kurashima, and Izumi Ichinose, “Ultrafast Viscous Permeation of Organic Solvents Through Diamond-Like Carbon Nanosheets”, *Science*, **335**, 444–449, 2012. (DOI: 10.1126/science.1212101)
13. Yoshimichi Nakamura and Takahisa Ohno, “Structure of Water Confined inside Carbon Nanotubes and Water Models”, *Materials Chemistry and Physics*, **132**, 682–687, 2012. (DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.086)
14. Yoshimichi Nakamura and Takahisa Ohno, “Single-Domain Ferroelectric Water and its Concerted Diffusion in Nanotubes”, *Materials Science Forum*, **700**, 108–111, 2012. (DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.700.108)
15. Yoshimichi Nakamura and Takahisa Ohno, “Biwire Structure of Methanol inside Carbon Nanotubes”, *Chemical Physics Letters*, **539**, 123–127, 2012. (DOI: 10.1016/j.cplett.2012.05.016)
16. Santanu Karan, Qifeng Wang, Sadaki Samitsu, Yoshihisa Fujii, and Izumi Ichinose, “Ultrathin Free-Standing Membranes from Metal Hydroxide Nanostrands”, *Journal of Membrane Science*,

- 448, 270-291, 2013. (DOI: 10.1016/j.memsci.2013.07.068)
17. Sadaki Samitsu, Rui Zhang, Xinsheng Peng, Mohan Raj Krishnan, Yoshihisa Fujii, and Izumi Ichinose, "Flash Freezing Route to Mesoporous Polymer Nanofibre Networks", *Nature Communications*, **4**, 2653, 2013. (DOI: 10.1038/ncomms3653)
 18. Yoshimichi Nakamura, Takahisa Ohno, "Nanotube-Confined Liquids: Water and Methanol", *Journal of the Physical Society of Japan (Supplement)*. (Accepted)
 19. Yoshimichi Nakamura, Takahisa Ohno, "Structural and Dynamical Variety of a Simple Amphiphilic Liquid in Hydrophobic Channels of Carbon Nanotubes", *Science of Advanced Materials*. (査読中)
 20. Mohan Raj Krishnan, Sadaki Samitsu, Yoshihisa Fujii, Izumi Ichinose, "Hydrophilic Polymer Nanofibre Networks for Rapid Removal of Aromatic Compounds from Water", *Chemical Communications*. (査読中)

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 一ノ瀬泉「超薄膜」現代界面コロイド化学の基礎, 日本化学会編, 丸善, 305-308, 2009.
2. 一ノ瀬泉「想像力と創造性」高分子, **59**(1), 23-24, 2009.
3. Izumi Ichinose, "Free-Standing Nanostructured Thin Films" in *Nanostructured Thin Films and Surfaces*, C. Kumar, Ed., Wiley-VCH, 277-302, 2010. (ISBN: 978-3-527-32155-1)
4. Yoshimichi Nakamura and Takahisa Ohno, "Simulations of Unusual Properties of Water inside Carbon Nanotubes" in "Molecular Dynamics - Studies of Synthetic and Biological Macromolecules", edited by Lichang Wang, Published: April 11, 2012, InTech. (ISBN 978-953-51-0444-5)
5. 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」*Science に載った日本人研究者* (2012) 14, (2013年3月)
6. 一ノ瀬泉「環境浄化のために新材料は必要か?」高分子, **62**, 431-433, 2013.
7. 藤井義久、佐光貞樹、一ノ瀬泉「ダイヤモンド状カーボンの将来展望」膜, **38**, 200-206, 2013.
8. 藤井義久、佐光貞樹、一ノ瀬泉「DLC 濾過フィルター」ニューダイヤモンド, **112**, 35-37, 2014
9. 佐光貞樹、藤井義久、一ノ瀬泉「エンジニアプラスチックのナノ多孔体」マテリアルステージ, March, 2014.
10. 佐光貞樹、藤井義久、一ノ瀬泉「エンブラのナノ多孔化技術とオイル吸着材への展開」プラスチック, 2014, in press.

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 14 件、国際会議 18 件)

1. Izumi Ichinose, "From Hydrated Ions To Separation Membranes" Japan-England FOS Symposium, Kanagawa, Oct. 3-6, 2008
2. Xinsheng Peng, Izumi Ichinose, "From Nanostrands to Ultrathin Separation Membranes" Nanomaterials and Nanostructures Symposium, China, Dec. 19-20, 2008
3. Izumi Ichinose, "Ultrathin Nanofibrous Membranes for Water Purification" 9th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-9), Nagoya, Jan, 20-23, 2009.
4. 一ノ瀬泉「無機ナノストランドを利用する高効率ナノ分離膜の製造」日本化学会第 89 春季年会 ATP セッション(2009年3月27-30日)
5. Izumi Ichinose, "Ultrafast permeation of water through nanometer-thick protein membranes" 8th Japan-France Workshop on Nanomaterials, Tsukuba, Jun. 15-17, 2009
6. Izumi Ichinose, "Protein-based Nanoseparation Membranes" Symposium on Tissue Engineering and Related Materials Science, Tsukuba, Jul. 21-24, 2009

7. Izumi Ichinose, "Nanoporous Free-Standing Thin Films for Water Purification" Langmuir Workshop at AIST, Tsukuba, Sept. 14, 2009
8. Xinsheng Peng, Izumi Ichinose, "Nanostructured ultrafast water separation membranes" The 8th China International Nanoscience and Technology Symposium, Xiangtan-China, Oct. 23-27, 2009
9. 一ノ瀬泉 「濾過による多孔性ナノシートの製造と超高速水処理膜への展開」 高分子同友会セミナー 新富町 (2009 年 7 月 17 日)
10. 一ノ瀬泉 「多孔性ナノシート分離膜の研究開発」 第 16 回旬の技術・見学講演会 つくば市 (2009 年 10 月 9 日)
11. 一ノ瀬泉 「超薄水処理ろ過膜」 ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム 東京都港区 (2009 年 12 月 2 日)
12. 一ノ瀬泉 「分離機能材料におけるソフトインターフェースの役割」 ソフトインターフェースの分子化学 第 3 回公開シンポジウム つくば市 (2010 年 1 月 21 日)
13. Izumi Ichinose, "Nanoporous Ultra-thin Free-standing Films and the Applications" RACI 2010 and the 12th IUPAC conference, Melbourne-Australia, Jul. 4 - 8, 2010
14. Izumi Ichinose, "Ultrathin Free-Standing Nanoporous Membranes for Environmental Applications" NIMS Conference 2010, Tsukuba-Japan, Jul. 12 - 14, 2010
15. Izumi Ichinose, "Nanoporous Ultrathin Protein Films for Water Purification" Polymer Networks Group Meeting 2010, Goslar-Germany, Aug. 29 - Sep. 18, 2010
16. 一ノ瀬泉 「高分子薄膜のナノ構造制御と高度分離機能の創出」 第 59 回高分子討論会 北海道大学 (2010 年 9 月 15-17 日)
17. Izumi Ichinose, "Design and Applications of Nanoporous Free-standing Membranes" Kyushu University Global COE - The 16th International Workshop, Kyushu University, Feb. 6, 2012
18. 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」 高分子学会-超分子研究会 東京大学 (2012 年 1 月 23 日)
19. 一ノ瀬泉 「オイルを浄化できる超高性能ろ過フィルターの開発」 石油・ガス生産現場における随伴水・汚染水の水処理技術、連合会館(御茶ノ水) (2012 年 6 月 14 日)
20. Izumi Ichinose, "Polymers for Water and Natural Resources Development" Korea-Japan Joint Symposium (KJJS) 2012, Seoul National University (Korea), Nov. 7 - 10, 2012
21. Izumi Ichinose, "From Produced Water to Tasty Water" 1st Nanotechnology Symposium of Iran in Japan, Happon-en Resort (Tokyo), Sep. 23, 2012
22. Yoshimichi Nakamura, Takahisa Ohno, "Structural and dynamical variety of a simple amphiphilic liquid in hydrophobic channels of carbon nanotubes" International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials 2012, Mercure Hotel Brisbane (Australia), Oct. 22-25, 2012
23. 一ノ瀬泉 「高分子とセラミックスの膜分離秘術の展望」 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム 名古屋大学 (2012 年 9 月 19-21 日)
24. Izumi Ichinose, "Polymers and Membranes for Natural Resources Development" German Korean Polymer Symposium 2013 (Hamburg), Aug. 25-30, 2013
25. * Izumi Ichinose, "Somewhat Unexpected Behaviors of Liquid and Gas at the Surface of Nanoporous Separation Materials" International Conference, Polymer Interphases in Research and Technology (Frankfurt), Sep. 30-Oct. 2, 2013
26. 一ノ瀬泉 「ダイヤモンド状カーボンの高性能ろ過フィルター」 日本膜学会第 35 年会 早稲田大学(西早稲田) (2012 年 5 月 20-21 日)
27. 一ノ瀬泉 「これからの資源開発と環境保全技術」 高分子同友会 例会 クラブ関東(丸の内) (2013 年 6 月 12 日)
28. 一ノ瀬泉 「資源開発のためのナノ濾過膜とオイル吸着材」 石油・ガス生産現場における汚染水対策と随伴水処理技術 連合会館(御茶ノ水) (2013 年 6 月 18 日)
29. 一ノ瀬泉 「資源開発のための新しい分離機能材料」 第 94 回有機デバイス研究会「ダイヤモンドライクカーボンの進展」 静岡大学工学部(浜松) (2013 年 7 月 19 日)
30. Sadaki Samitsu, Izumi Ichinose, "Fabrication of Mesoporous Polymer Materials through Solvent

Nano-crystallization” The 15th International Conference on Biomedical Engineering, Town Plaza, University Town, Singapore, Dec. 4-7, 2013

31. Yoshimichi Nakamura, Takahisa Ohno, “Non-simple behavior of simple hydrogen-bonded liquids inside carbon nanotubes” International Conference on Small Science (ICSS 2013), Red Rock Casino Resort & Spa, Las Vegas, USA, Dec. 15-18, 2013
32. 一ノ瀬泉「ダイヤモンド状カーボンの濾過フィルター」SAT テクノロジー・ショーケース 2014(つくば) (2014 年 1 月 24 日)

② 口頭発表 (国内会議 19 件、国際会議 5 件)

1. Santanu Karan, Xinsheng Peng, Izumi Ichinose, “Nanofibrous Composite Films Prepared from Metal Hydroxide Nanostrands and Anionic Compounds” ICNM 2009, India, Apr. 6-8, 2009
2. Xinsheng Peng, Izumi Ichinose, “From Metal Hydroxide Nanostrands to Ultrafast Separation Membranes” China NANO 2009, Beijing-China, Sep. 1-3, 2009
3. Xinsheng Peng, Izumi Ichinose, “Ultrathin Free-Standing Protein Films for Water Purification” JCS-Asia International Symposium, Japan, Mar. 28, 2010
4. Izumi Ichinose, “Nanoporous Ultrathin Free-standing Membranes and the Applications” International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS) -2010, Chiba-Japan, Sep. 19 - 21, 2010
5. Yoshimichi Nakamura, Takahisa Ohno, “Ferroelectric mobile water inside carbon nanotubes” The 11th Asia Pacific Physics Conference, Shanghai-China, Nov. 14 - 18, 2010
6. 中村美道、大野隆央「カーボンナノチューブ内の強誘電的液体状の水」日本物理学会2010年秋季大会 大阪府立大学 (2010 年 9 月 23-26 日)
7. クリシュナン モーハン ラジ、佐光貞樹、一ノ瀬泉「水溶液系におけるネットワーク状高分子ナノファイバーの分離機能」高分子学会第60回年次大会 大阪国際会議場 (2011 年 5 月 25-27 日)
8. 佐光貞樹、クリシュナン モーハン ラジ、一ノ瀬泉「ネットワーク状高分子ナノファイバーの表面特性評価」高分子学会第60回年次大会 大阪国際会議場 (2011 年 5 月 25-27 日)
9. 佐光貞樹、一ノ瀬泉「ネットワーク状高分子ナノファイバーのガス分離応用」第72回応用物理学学会学術講演会 山形大学 (2011 年 9 月 1 日)
10. 佐光貞樹、一ノ瀬泉「溶媒のナノクラスター化による高分子マイクロ相分離」第63回コロイドおよび界面化学討論会 京都大学 (2011 年 9 月 7-9 日)
11. 中村美道、大野隆央「ナノチューブ中の水の単一分域強誘電配列の発見」第63回コロイドおよび界面化学討論会 京都大学 (2011 年 9 月 7-9 日)
12. 中村美道、大野隆央「カーボンナノチューブ内の水分子構造と水分子モデルの関係」日本物理学会 2011 年秋季大会 富山大学 (2011 年 9 月 21-24 日)
13. 佐光貞樹、一ノ瀬泉「溶媒分子が駆動する高分子ナノ相分離構造」第60回高分子討論会 岡山大学 (2011 年 9 月 28-30 日)
14. 佐光貞樹、一ノ瀬泉「ナノ細孔・高比表面積を持つネットワーク状高分子ナノファイバー」第26回茨城地区「若手の会」交流会 つくばセミナーハウス (2011 年 11 月 21-22 日)
15. 中村美道「量子古典ハイブリッド計算プログラム CAMUS の紹介」NIMS ナノシミュレーションワークショップ 2011 学術総合センター(東京千代田区) (2011 年 11 月 25 日)
16. 一ノ瀬泉「高速水処理膜の開発と医療・環境・エネルギー分野での応用」「水と界面」ワークショップ 科学技術振興機構 (2012 年 1 月 25 日)
17. 中村美道、大野隆央「カーボンナノチューブ内のメタノール分子構造」日本物理学会 2012 年(年次大会) 関西学院大学(西宮市) (2012 年 3 月 24-27 日)
18. 一ノ瀬泉「新しい限外ろ過膜を用いたタンパク質の高速完全分離」Bio Tech 2012 アカデミックフォーラム 東京ビックサイト (2012 年 4 月 25-27 日)
19. 一ノ瀬泉「資源開発と環境保全のための革新的材料・技術の創出」ナノテクノロジー・材料分野俯瞰ワークショップ JST 東京本部 (2012 年 5 月 20 日)

20. 佐光貞樹、クリシュナン モーハン ラジ、一ノ瀬泉 「高分子溶液のナノ結晶化によるネットワーク状ナノファイバー多孔体の創製」 第61回高分子討論会 名古屋工業大学 (2012年9月19-21日)
21. 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、東京国際フォーラム(有楽町) (2012年10月25日)
22. 一ノ瀬泉 「水と有機分子を分けるためのナノ界面の設計」 CREST ナノ界面技術の基盤構築研究領域 第2回公開シンポジウム JST 東京本部 (2012年12月10日)
23. 長谷川明、小川展弘、佐光貞樹、一ノ瀬泉 「ナノポーラスポリマーの TEM トモグラフィー観察」 先端計測シンポジウム 物質・材料研究機構(つくば) (2013年2月28-3月1日)
24. 一ノ瀬泉 「界面ナノ細孔での液体の巨視的物性の解明」 NEDO-JST 意見交換会 NEDO 川崎本部 (2012年6月10日)

③ ポスター発表 (国内会議 11 件、国際会議 8 件)

1. Zhang Rui, Xinsheng Peng, Izumi Ichinose, "Synthesis of Free-standing Nano-structured Thin Films and their Applications" 5th IUPAC International Symposium on Novel materials, Shanghai-China, Oct. 18-22, 2009
2. Yoshimichi Nakamura, Takahisa Ohno, "Single-domain ferroelectric water and its concerted diffusion in nanotubes" Fifth International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, Wellington-New Zealand, Feb. 7 - 11, 2011
3. KRISHNAN Mohan Raj, Sadaki Samitsu, Izumi Ichinose, "Fabrication of Polymer Nanofiber Network and its Surface Chemistry", The 12th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-12), Nagoya University, Jan. 24-7, 2012
4. Santanu Karan, Sadaki Samitsu, Izumi Ichinose, "Fast Solvent Transport through Free-standing Nanoporous Membranes", The 12th International Symposium on Biomimetic Materials Processing (BMMP-12), Nagoya University, Jan. 24-27, 2012
5. クリシュナン モーハン ラジ、佐光貞樹、一ノ瀬泉 「水溶液系におけるネットワーク状高分子ナノファイバーの分離機能」 高分子学会第60回年次大会 大阪国際会議場 (2011年5月25-27日)
6. 一ノ瀬泉 「ナノ厚みのカーボン膜を介した有機溶媒の粘性透過」 CREST ナノ界面技術の基盤構築研究領域 第1回シンポジウム アキバプラザ(東京) (2011年10月25日)
7. 中村美道、大野隆央 「モデルナノ細孔中の液体構造秩序化とダイナミクス」 CREST ナノ界面技術の基盤構築研究領域 第1回シンポジウム アキバプラザ(東京) (2011年10月25日)
8. Qifeng Wang, Sadaki Samitsu, Izumi Ichinose, "Fibrous Assemblies of Polymer Nanoparticles in Solution", IACIS (International Association of Colloid and Interface Scientists) 2012, Sendai, May 13-18, 2012
9. Minghui Song, Nobuhiro Ogawa, Sadaki Samitsu, Izumi Ichinose, "Quantitative Analysis of Porosity of Nanoporous Polymer with TEM Tomography", IUMRS-ICEM 2012, Pacifico Yokohama, Sep. 23-28, 2012
10. Yoshimichi Nakamura, Takahisa Ohno, "Unusual Clustering of Methanol Molecules inside Carbon Nanotubes", 6th International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (AMN-6), University of Auckland (Auckland, NEW ZEALAND), Feb. 11-15, 2013
11. 長谷川明、小川展弘、佐光貞樹、一ノ瀬泉 「ナノポーラスポリマーの TEM トモグラフィー観察」 日本電子顕微鏡学会 第68回学術講演会 つくば国際会議場 (2012年5月14-16日)
12. 中村美道、大野隆央 「ナノチャンネル内アルコール分子の特異な物性」 CREST ナノ界面技術の基盤構築研究領域 第2回公開シンポジウム JST 東京本部 (2012年12月10日)
13. 一ノ瀬泉、藤井義久 「ダイヤモンド様カーボンの高速ろ過フィルター」 第13回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、東京ビックサイト (2013年1月29-31日)
14. 佐光貞樹、Mohan Raj Krishnan、一ノ瀬泉 「マクロ細孔を導入した高分子メソ多孔体」 第62回高分子討論会(金沢) (2013年9月11-13日)
15. 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(金沢) (2013 年 9 月 11-13 日)

16. 佐光貞樹、Mohan Raj Krishnan、藤井義久、一ノ瀬泉 「高分子多孔体におけるメソ・マクロ細孔制御法」 第 28 回茨城地区「若手の会」交流会(つくばセミナーハウス) (2013 年 10 月 7 日)
17. 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」 第 11 回環境研究シンポジウム 一橋講堂 (2013 年 11 月 13 日)
18. Yoshimichi Nakamura, Takahisa Ohno, “Nanotube-confined liquids: water and methanol”, 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12), Makuhari Messe, Chiba, Japan, Jul. 14-19, 2013
19. 一ノ瀬泉 「水・エネルギー資源開発のための分離機能材料」 日本化学会第 94 春季大会(名古屋) (2014 年 3 月 27-30 日)

(4)知財出願

国内出願 (10 件)

(5)受賞・報道等

①受賞

一ノ瀬泉、高分子学会 Wiley 賞、高分子学会 (Sep. 16, 2010)

一ノ瀬泉、平成 25 年度文部科学大臣表彰「科学技術賞」(開発部門) (Apr. 16, 2013)

一ノ瀬泉、SAT テクノロジー・ショーケース 2014「ベスト新分野開拓賞」、(Jan. 24, 2014)

②マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要もお書き下さい。)

- (1)プレスリリース 「多孔性ナノシートを用いて有機分子の超高速濾過を実現ー ナノ薄膜化により水の透過速度が 1000 倍にー」(2009/4/23) 新聞報道: 日本経済新聞、朝日新聞、毎日新聞、化学工業新聞、日刊工業新聞、日経産業新聞、科学新聞
- (2)プレスリリース 「物質・材料研究機構と旭化成クラレメディカルが共同開発に着手」(2009/8/18) 新聞報道: 日経産業新聞、化学工業新聞、フジサンケイビジネスアイ、日刊工業新聞、科学新聞
- (3)プレスリリース 「オイルを浄化できる超高性能ろ過フィルターを開発ー ナノ細孔中の高速粘性透過を世界に先駆けて実証ー」(2012/1/27) 新聞報道: 毎日新聞、日刊工業新聞、日経産業新聞、科学新聞、化学工業日報
- (4)プレスリリース 「資源開発のための高性能オイル吸着材の開発ー 工業用高分子をナノ多孔化する新製法を発見証ー」(2013/10/22) 新聞報道: 科学新聞、日刊工業新聞、化学工業日報
- (5)読売新聞「水不足解決 膜 日本のお家芸」 2014 年 1 月 9 日

③その他

- (1)「Separation materials: Proteins make for finer filters」 Nature Nanotechnology (2009/6/1) (DOI: 10.1038/nnano.2009.133) **(重要)**
- (2)「従来の 1000 倍の速度でろ過できるナノ膜！」 化学 (2009/7/1)
- (3)「ウォーター革命はナノの世界から」ソトコト(2009/8/1)
- (4)「超高速で濾過できる新型の薄膜」現代化学(2009/8/01)
- (5) *Science*, Creating New Types of Carbon-Based Membranes, (2012/1/27)(DOI: 10.1126/science.1216923) **(重要)**
- (6) *BCC news*, Science and Engineering, (2012/1/27)
- (7) *Physics World*, Carbon membranes excel at separating liquids, (2012/1/27)

- (8) *Chemical & Engineering News*, Carbon Crafted Into Membranes, (2012/1/30)
 (9) NIMS NOW 「ダイヤモンド様カーボンの高性能フィルターを開発」 2012 年 9 月
 (10) NIMS NOW 「地球規模の問題を解決するための分離機能材料」 2012 年 9 月
 (11) JST news 「1 ナノメートルの孔では分子の振る舞いは変わるのか？」 2013 年 2 月

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

- 金属水酸化物のナノストランド、ナノストランドを利用する濾過フィルターの製造に関する特許実施許諾 2 件 (non-exclusive)、ノウハウ提供契約 1 件、技術指導契約 1 件を行っている。
 ナノ粒子状高分子ナノファイバーを利用する濾過フィルターの製造に関する特許実施許諾 1 件 (non-exclusive) を行っている。また、カーボン系濾過フィルターとネットワーク状高分子ナノファイバーに関する技術指導契約をそれぞれ 1 件、後者ではサンプル提供契約も 1 件行っている。
- 信州大学では、平成 24 年度、文部科学省の「地域資源等を活用した産学連携による国際科学イノベーション拠点整備事業採択拠点」に採択されており、アクア・イノベーションに関する総合的な研究開発が計画されている。CREST 研究の成果である「ダイヤモンド状カーボンの高性能濾過フィルター」は、本拠点での主要な研究課題となっており、量産化技術が検討されている。

②社会還元的な展開活動

- 本 CREST 研究の成果である有機溶媒耐性の濾過フィルターやオイル吸着材は、石油随伴水処理への応用が検討されている。研究代表者は、1st Iranian Nanotechnology Symposium in Tokyo において、これらの成果を発表しているが、その後、イラン産の石油随伴水の提供を受け、溶存オイルの除去技術に関する研究を展開している。

§ 6 研究期間中の活動

6. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
H23 年 9 月 7 日	シンポジウム「液体のクラスター化にともなう新現象」	京都大学工学部	200 人	第 63 回コロイドおよび界面化学討論会にて一般シンポジウムを主催
H25 年 3 月 7-8 日	4 th International Symposium for Young Organic Chemists	物質・材料研究機構	50 人	高分子材料科学に関する若手国際シンポジウムを主催

§ 7 最後に

5年間半のプロジェクトで、丈夫な極薄の膜にナノスケールの細孔を造り、その内部の液体について研究してきました。サイエンスやネイチャー姉妹誌に3つの論文が掲載され、本プロジェクトで生まれた水処理膜には、量産化が検討されているものもあります。その意味では、非常に有意義なプロジェクトだったと思います。一方、表面や液体の科学への貢献度は、それ程大きなものではありません。この分野は、分子運動論や物理化学の黎明期から深みのある研究が行われており、学問としておよそ完成されています。本プロジェクトの研究成果は、ナノ界面の科学における大きな前進と言うより、これまでに曖昧だった部分を「少しだけ明らかにすることができた」というべきだと思います。

本プロジェクトでは、ナノ界面の科学を探究するだけでなく、分離膜としての工学的応用にも相当のエネルギーを注ぎ込みました。その結果として、実用化が見込める幾つかの成果が上がったのですが、その背後には、失敗に終わったケースも数多くあります。期待したような性能が出なかったり、材料としての強度や安定性に欠けていたり、使っていた基材の入手が困難になったりしたために、方向転換を余儀なくさせられたテーマも多くありました。実験者が変わると再現性が取れなくなることもあり、原因追求にも相当に苦労しました。この点では、企業の研究者の方々にも色々ご迷惑をお掛けしました。研究代表者として深く反省している次第です。

今後は、実用化が見込まれる水処理膜に関して、企業とともに市場化を目指すことになると思います。一方、基礎研究としては、サブナノメートルの孔に着目することになるでしょう。高分子材料の自由体積の制御、カーボン材料の微小空間の制御には興味を持っています。サブナノメートルの孔を作るには、丈夫な素材を選ぶ必要があります。丈夫な素材では、成形加工が著しく難しくなるでしょう。しかし、実環境での評価に耐えうる材料を作らなければ、真に意味のある知見は得られないと考えています。

サブナノメートルの孔には、有機化学や無機材料の研究者、あるいは膜や吸着材の研究者が昔から挑んでいます。そう言う意味では、全く新しいものではありません。しかし、タフな材料の内部に孔を作ることは、非常に重要です。本プロジェクトで検討したダイヤモンド状カーボン膜の多孔化も、その一例になるでしょう。タフな材料の多孔化、あるいは超薄膜化のためには、新しい材料創製ルートを開拓する必要があると思っています。また、高温高压での高分子材料の溶解性や反応性を調べることも、さらには極小の孔に対する構造解析手法を増やすことも、重要だと思います。

このような研究には、タフな研究者も必要です。研究は泥臭く、成果もすぐには上がらないでしょう。タフな材料の研究が、第一線のサイエンスになるように、研究者をサポートしていくことも必要だと感じています。