

## 第5章 産業応用を目指したナノ材料の微小重力実験

独立行政法人 宇宙航空研究開発機構 有人宇宙環境利用ミッション本部

宇宙環境利用センター 越川尚清

Nanomaterial experiments in microgravity for the industrial application

### ABSTRACT

To utilize and recognize the Japanese experiment module “Kibo” in the International Space Station (ISS) as an effective R&D tool for private company, JAXA established the “ISS applied research center promotion program” in 2004. In this program there are two research center for material sciences, one is The Nagoya Institute of Technology (NIT, Lead: prof. Takatoshi Kinoshita) and another is the Tokyo Univ. of Science (TUS, Lead: prof. Masahiko Abe). The microgravity experiment mission for NIT is 2 dimensional Nano Template, to develop high quality semiconductor substrate, by realizing the nano-patterning of peptide on substrates. And the microgravity experiment mission for TUS is Nanoskeleton, aimed at developing the high functional nano materials, which are expected to have excellent properties for catalysts and will be used for solar cells and air purification.

### 1. はじめに

国際宇宙ステーション (ISS) への「きぼう」モジュールへの取付けが2008年6月に成功裏に完了し、いよいよ日本の本格的なISS利用が始まった。このISS利用の一翼として、ISSを利用した宇宙実験成果の産業界への応用展開に資する成果を継続的に創出する産官学連体制の構築を目的として、平成16年度以降「蛋白質結晶生成」研究領域(大阪大学拠点:研究リーダー 中川敦史教授)と、「新素材の創成」領域(名古屋工業大学拠点:研究リーダー 木下隆利教授)、「界面ダイナミクス」領域(東京理科大学研究拠点:研究リーダー 阿部正彦教授)の3大学に研究拠点を設定し、宇宙実験を含む研究活動を進めてきた。これらの実験計画で共通していることは、比較的弱い相互作用である有機物質の「自己組織化」を活用している点であり、重力による浮上・沈降や対流の無い理想的な環境を利用して、以下の研究を実施している。

- ①対流の無い環境を利用し、拡散支配による欠陥の少ない結晶を得ることにより、より精度の高い蛋白質結晶の構造解析を行い、蛋白質の機能解明や新薬開発を目指す(大阪大学拠点)
- ②対流や沈降影響の抑制により高品質なペプチドのナノ配列パターンを宇宙で生産し、それを鋳型として地上で低欠陥Ga<sub>2</sub>N基板等を大量生産する(名古屋工業大学拠点)
- ③ナノ骨格を有する高機能多孔質材料(ナノスケルトン)の生成プロセスに対し、宇宙実験と地上実験との比較により、界面活性剤の自己組織化と化学反応における重力影響を定量化し、これを計算化学シミュレーションに取り込むことにより、高機能触媒等の製品の地上生産条件の予測に結びつける(東京理科大学拠点)

これらの研究活動と宇宙実験の成果により、産業界における新製品開発にISSの利用が有効であることの実例を示し、より活発な産業界によるISS利用につなげることを目指している。

以降、名古屋工業大学拠点と東京理科大学拠点の宇宙実験計画概要を示す。

## 2.1 名古屋工業大学研究拠点

### 2.1.1 はじめに

名古屋工業大学拠点では、高品質な窒化ガリウム(GaN)単結晶基板の開発を目指した宇宙実験を計画している。GaNは青色レーザー素子や高速通信を可能にする半導体基板として期待されており、アルミナやSiC等の単結晶基板上にGaNを成長させて作製するが、GaNと材料との格子定数の不整合により、成長したGaN基板上に欠陥が生じてしまうことが知られている。

欠陥は製品の品質や歩留まりに影響し、欠陥が少なくなればより高機能で生産コストも安いGaN基板の製造が可能となる。

この欠陥の抑制方法の一つとして、ベースとなる基板上にナノレベルの溝を形成し、格子不整合を緩和することにより、より欠陥の少ないGaN基板を作製する方法がある(図2.1-1)

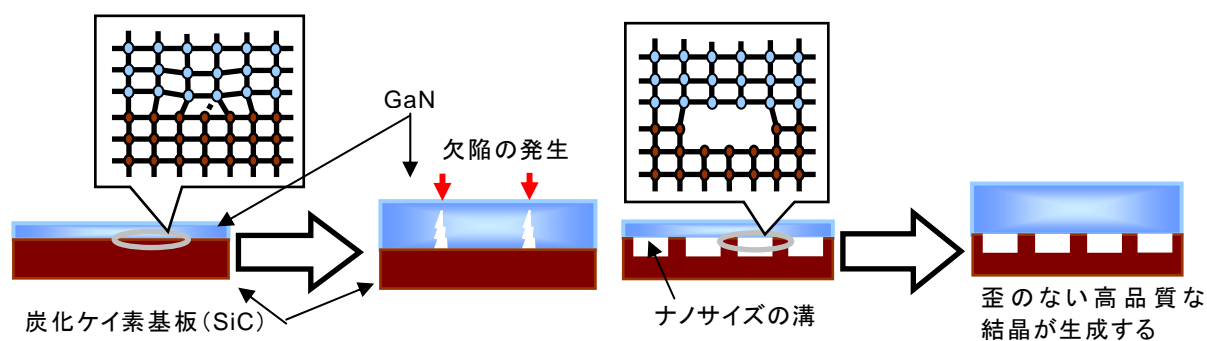


図2.1-1 格子不整合によるGaN単結晶基板欠陥発生の抑制方法

この方法を実現する場合、ナノサイズの溝を持つ規則構造を得る必要がある。これら微細構造を作製・加工する技術は近年盛んに研究されているが、バルク体から目的とする構造を削り出すエッチングやリソグラフィーの手法では技術的に数十ナノメートル以下のスケールでの加工は困難であるとされている。

そこで、名工大拠点ではナノ秩序構造の創製技術として、弱い相互作用によって分子が自発的に組織化する性質を利用してナノメートルスケールの秩序構造の構築を検討した。数十残基のアミノ酸からなるナノメートルサイズの分子長のペプチドを単分子膜化し、二次元的なナノパターン形成を可能にする方法を考案した。

さらに、2次元ナノ溝構造の形成に向け、 $\alpha$ -ヘリックスや $\beta$ -シートなど特有の二次構造を有しているペプチド、とくに20残基以下のオリゴペプチドに着目し、親水性アミノ酸と疎水性アミノ酸を交互に配した16残基からなるペプチド  $\text{Ac}(\text{LELE})_4\text{-PEG}(\text{CH}_3\text{CO}-(\text{Leu}-\text{Glu}-\text{Leu}-\text{Glu})_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{70}\text{-OH})$  を設計し、固相合成法により調製した。

得られたペプチド素子を水面上ないし基板表面上に自己組織的に配列することにより、(LELE)<sub>4</sub> 部位はβ-シート構造に基づく繊維状会合体を形成し、表面圧の制御によって繊維状会合体が二次元的に配向した単分子膜を形成することを見出した。さらに繊維状会合体を二次元的に均等に配列させるためには、ペプチド部位のC末端にポリエチレングリコール(PEG)を配したジブロック共重合体が有効で、PEG鎖がスペーサーとして作用することを見いだした(図2.1-2)。得られたAFM像からは、線幅5nmほどの細線が一定間隔に配列した構造が観察された(図2.1-3)。これらのことからβ-シート型ペプチドが10nm以下の極めて微細な線幅を有する二次元秩序構造を自発的に形成することが示された。

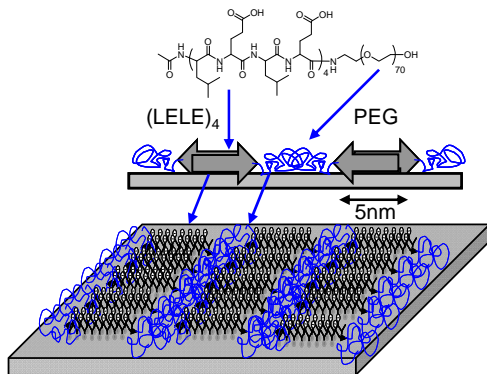


図2.1-2 ナノテンプレート形成用ペプチドと  
ナノ縞パターン

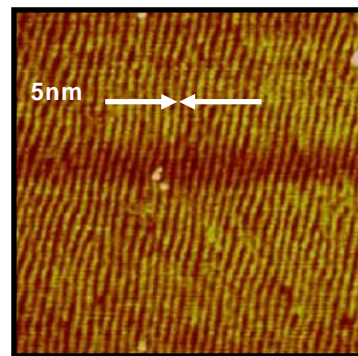


図2.1-3 地上実験で作成したペプチドナノ  
パターンの原子間力顕微鏡画像

従来単分子膜を作製する方法は、水表面を利用するLangmuir-Blodgett (LB) 膜法によるペプチドの二次元自己組織化が考えられていたが、本研究の中で、新たにペプチド溶液中で基板表面にペプチドによるナノパターンを形成する画期的な方法が考案できた。

この方法では、ペプチドを適度な濃度、温度、pHに維持することにより、自発的に二次元ナノパターンが形成でき、また基板表面に成長基点を設置することにより高精度に配列を制御する方法も実現できるようになった。このペプチドナノパターンをイオンエッチングすると、ペプチド部分がマスクとなり、GaN単結晶基板作製に必要なナノ溝が形成できる。

### 2.1.2 微小重力効果

地上では、基板表面へのペプチド-PEGの供給が早く、整然と並ぶ前に次々に並んでいくため、規則正しく配列できない懸念が有り、また、基板表面上にたどり着く前にペプチド-PEG同士が合体し、基板上に沈降することでランダムな配列を形成してしまう恐れがある(図2.1-4)。微小重力環境では、拡散のみによりペプチド-PEGがゆっくりと基板表面へ供給される。したがって、ペプチド-PEGの配列はゆっくりと成長してゆくため、大きな面積で規則的な配列が実現できると考えられる。

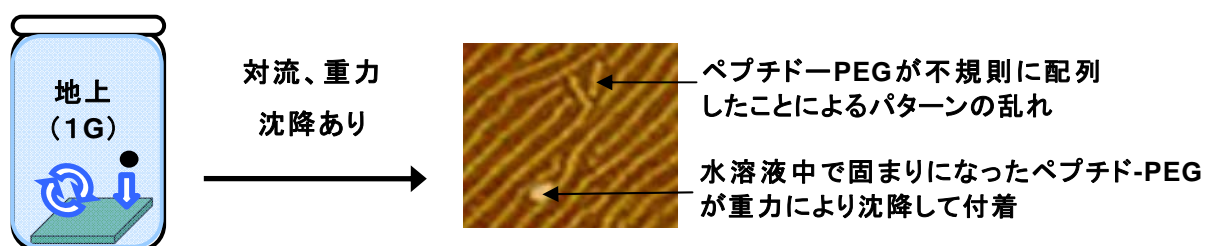


図 2.1-4 ペプチドナノパターン形成への重力影響

### 2.1.3 微小重力実験計画

現在、凝集体の沈降や対流による配列の乱れの抑制が期待される微小重力環境下で、 $\beta$ -シート型ペプチドを用いた実験を実施している。2010年4月に19Aスペースシャトルで打上げ、軌道上で約3ヶ月間の成長実験を行った後、2010年9月頃にULF5スペースシャトルで帰還する予定であった。しかしULF5シャトルの遅延から2011年3月の回収となり、想定外に長期間帰還軌道上で保管される状況となったため、同じ実験条件での再実験を計画している。

この実験のため、ナノテンプレートバッグという3重の独立した封入が可能なフィルム型容器を開発した(図2.1-5)。テフロン(FEP)製フィルムの簡便な実験容器であり、予め準備したペプチド濃厚溶液を、微小重力下で基板(SiCやマイカ)を浸した水溶液の区画に導入することにより、成長に適切な濃度が形成できる。この実験容器を適切な温度環境に保つことにより、基板表面上にペプチドが配列を開始する。3ヶ月の実験期間経過後、基板全面をペプチドが覆い安定する。その後の冷蔵保管の後、低温に維持したまま地上に持ち帰る計画である。基板の種類やペプチド濃度を変え8個の容器で第1回実験を実施している。

地上で持ち帰ったナノパターンをイオンエッチングや研磨加工等により、基板表面にナノ溝構造を形成した鋳型を作り、その鋳型によって大量のナノパターン素材を生み出すことを目指している。

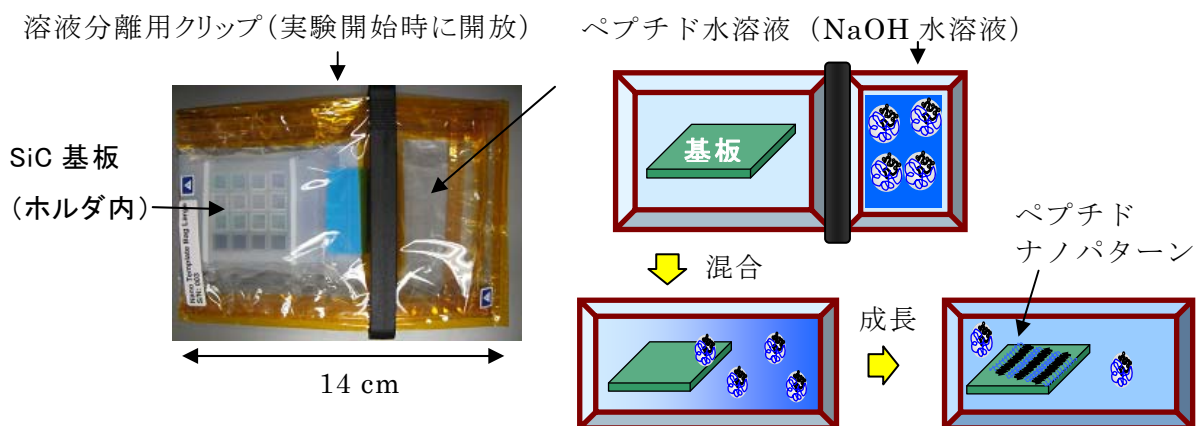


図2.1-5 2次元ナノテンプレート宇宙実験供試体

## 2.2 東京理科大学研究拠点

### 2.2.1 はじめに

東京理科大学研究拠点では、優れた触媒用素材となりうる機能性ナノ骨格構造体“ナノスケルトン”の宇宙実験を通じた開発を行っている。ナノスケルトンは、ナノサイズの高機能性骨格を有する物質群を示す言葉として本拠点で命名している。現在、チタニア( $\text{TiO}_2$ )系ナノスケルトン(以下、チタニアナノスケルトン)を対象にナノサイズの細孔構造と、高い光触媒活性を有する新材料の開発をターゲットとし、宇宙実験と計算化学シミュレーションの活用により現行の光触媒を上回る性能を有する触媒として商品化することを目標としている。

特に、結晶(特に、アナターゼ結晶)チタニアからなる細孔径が大きな構造体(直径7-15 nm)を構築することを目指しており、細孔構造由来の高比表面積が光触媒機能の活性点を増加させること、大孔径化に伴い、大きな分子(有機物など)が内包可能となること、さらには、結晶性向上により光触媒能が向上することが期待できる。

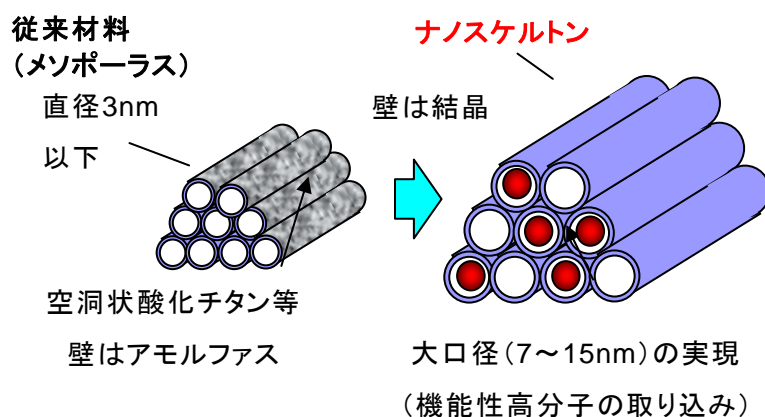


図2.2-1 目標とするナノスケルトンの概念図

ナノスケルトンを実現するための原料は、カチオン性界面活性剤(セチルトリメチルアンモニウムブロミド;  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ ; CTAB)と酸化硫酸チタン( $\text{TiOSO}_4$ )である。これらを水溶液中で混合すると、ヘキサゴナル状に並んだ棒状の界面活性剤ミセルの表面にチタニアが析出する。40°Cで3日間程度の期間を経て、厚みが1nm程度と極めて薄い結晶骨格が形成され、ナノスケルトンが誕生する。そのナノスケルトンを適切な温度で界面活性剤を焼却すると、ナノサイズの細孔構造を有する光触媒材料が誕生する。水溶液中で、2溶液の混合操作のみによる単純操作で、40~60°C程度の温度で生成することから、光触媒製品の製造設備も簡便化でき、コスト競争力も高い商品の開発も期待できる。

細孔径拡大のためには、最終的に細孔となる界面活性剤ミセルを大きくするため、有機化合物(たとえば、1,3,5-トリメチルベンゼン)を水溶液中に分散し、界面活性剤の中に油を取り込む方法を考案した(図2.2-1)。これにより、油の量や種類を調整することにより、細孔径の大きさを制御することが可能となった。従来3nm程度であった細孔が、現段階で約6nmの細孔径を有するヘキサゴナル状チタニアナノスケルトンが形成できるようになった。通常細孔径の2倍程度の拡大が認められたことになる。



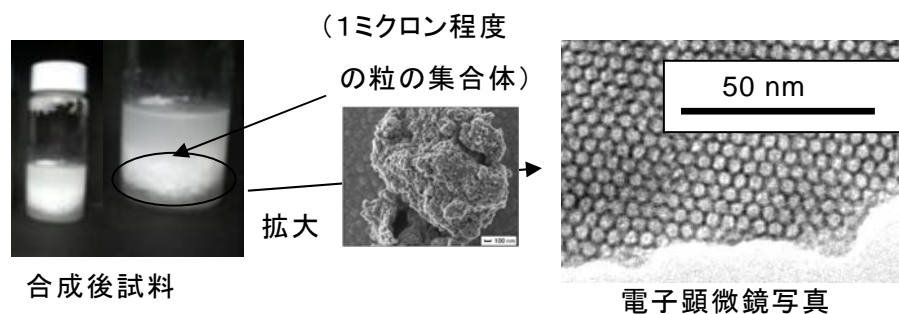


図2.2-2 地上実験で取得したナノスケルトンの電子顕微鏡写真

理科大拠点では、このナノスケルトンの開発にあたり、最も高性能なナノスケルトンの生成条件について計算化学シミュレーションを用いて導出する試みを行っている。界面活性剤がナノサイズの周期構造を生み出す条件や、その細孔を製品に適した孔径に拡大する方法や、結晶の壁が高品質化する方法を、材料の化学式や濃度条件、温度条件、生成物の結晶構造等をもとに計算を行うが、この計算に対して、重力による対流や沈降等の擾乱が解析を難しくしている。そこで重力影響の無い宇宙実験を利用して単純化した計算式と宇宙実験結果を比較することにより、ナノスケルトン生成のメカニズムを明らかにするとともに、重力が何に影響しているかを明確化する。その結果をもとに、地上生産時の最適条件を見出すことを目標としている。

微小重力環境を活用したチタニアナノスケルトン創製のためのマルチスケール計算化学の開発は、東北大学宮本明教授の研究グループによって遂行されている。

(1)ミセル形成に関する解析、(2)TiO<sub>2</sub>結晶化に関する解析、(3)反応場に関する解析、(4)ナノスケルトンの機能に関する解析、の4つの分野でマルチスケール解析を行い、ナノスケルトンの生成メカニズムを調べている。

また並行して、合成されたナノスケルトンの応用特性に関するシミュレーション開発も併行して行っており、ナノスケルトン材料の有する電気特性を予測し、光触媒や有機太陽電池用材料として高い特性を有する材料の生成条件の選択に活用できるよう研究を進めている。

## 2.2.2 微小重力効果

ナノスケルトンの重力影響としては、以下が考えられる。

### (1) 油の均一分散

大口径ナノスケルトンの生成には、界面活性剤ミセルを膨潤させるため、ミセルの周囲に油滴が存在し安定的な油の供給ができることが必要であるが、重力下では油と水溶液の比重差により油が浮上し上面にたまってしまうため、均一で大きな細孔径の実現が困難である。微小重力環境下では、微細化した油が長時間均一に溶液内に分散するため、細孔径の拡大と均一化が期待できる。

なお、加重力環境(3G)でチタニアナノスケルトンを調製すると、1G環境と比べて細孔径は小さくなるのが判明しており、油滴の浮上を抑制する微小重力環境がチタニアナノスケルトンの細孔径拡大に有効に作用する可能性が示されている。

(2) チタニア原料のゆっくりとした安定的な供給

チタニアの細孔壁形成は溶液内における結晶成長であるため、対流の影響があると結晶成長時の擾乱となることが想定される。微小重力環境により拡散支配による原料の供給レートが抑制できれば、より結晶中の欠陥の少ない材料が開発できる可能性がある。

(3)対流・沈降による粒子同士の合体抑制

現在、地上実験で得られる触媒粒子は、図 2.2-3 の重力影響③の写真中にあるような凝集体となっている。この凝集は有効表面積の大幅な減少をもたらすため、均一な細孔配列を持った微粒子が微分散することが望ましい。この凝集の発生は対流や沈降による粒子同士の衝突や合体による可能性があり、微小重力下ではこれが抑制できる可能性がある。

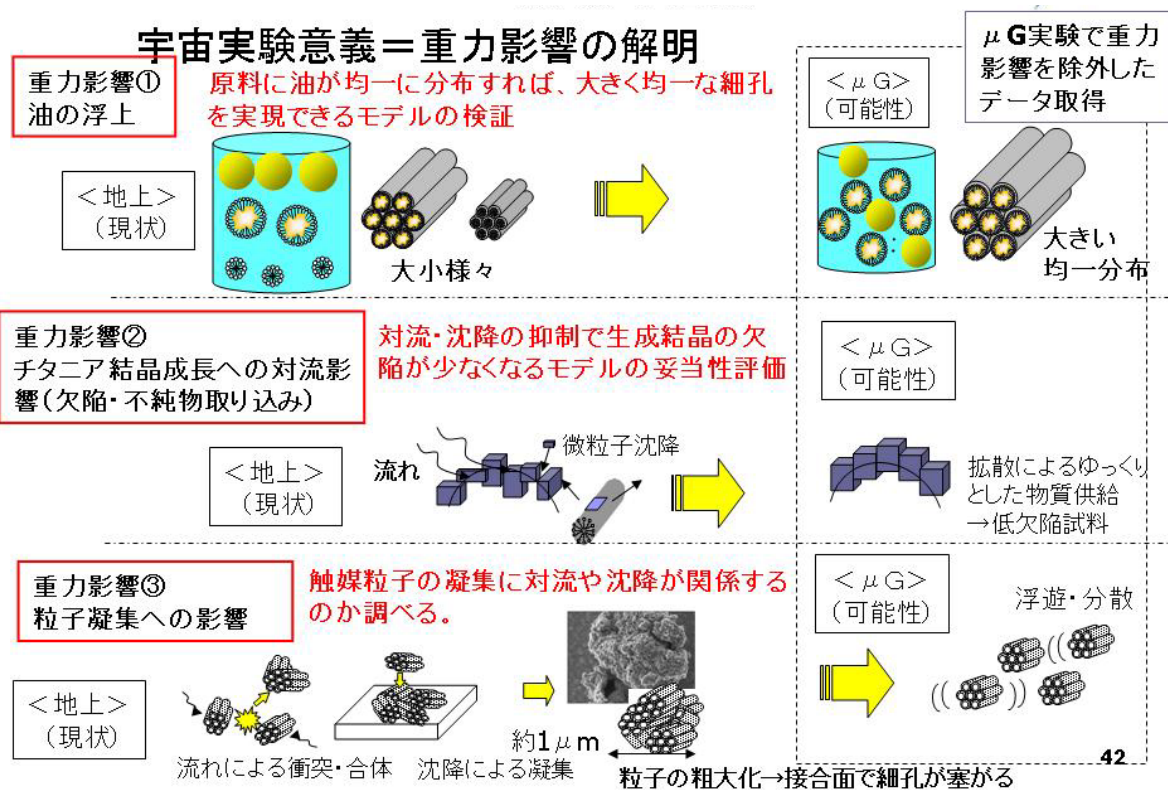


図2.2-3 ナノスケルトンにおける微小重力効果

2.2.3 微小重力実験

宇宙実験の供試体として、理科大拠点では3重に封入されたポリエチレン製の実験容器を開発した(図2.2-4)。クリップで2種類の溶液を分離した状態でクルーが手振り攪拌を行うことにより、混合前によく攪拌し油を水溶液中に微分散させる。その後、クリップを解除し2液が混合すると、化学反応が生じて溶液内に白濁が生じる。この白濁を、きぼう内の細胞培養実験装置を恒温槽として利用し、40℃で3日間程度保持すると、実験試料が取得できる。

また、加水分解によるチタニア結晶成長の様子を調べることと、微小重力下における油の合体進行の様子を調べるため、観察ユニット(V-MEU)を用いた観察実験も計画している。



図2.2-4 ナノスケルトン実験供試体

国際宇宙ステーションに滞在する宇宙飛行士により攪拌・混合を行った後、恒温槽を有する細胞培養実験装置に搭載し、3日～10日間程度の期間でナノスケルトンの合成と結晶壁の成長を行う計画である。

サンプルを回収してナノスケルトン試料の細孔径分布や結晶子サイズを測定し、地上実験の結果と宇宙実験のそれを比較することにより、油の浮上の影響の評価やチタニア結晶壁の質や成長速度に及ぼす対流影響を調べることを計画している。

### 2.3 まとめ

産業応用を目指したナノ材料の微小重力実験では、地上研究活動と宇宙実験準備を通じて、様々な新しい知見や技術を獲得することができた。現在実施している宇宙実験の結果も得られ始めており、宇宙実験成果を産業応用に反映する道が拓かれつつある。宇宙実験により、他の手法では得られない環境を活用し、早期の高機能ナノ材料の実現に貢献することが期待できる。