

# 高透水性と構造安定性を両立する 無機ナノシートろ過膜の開発

所属：神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科

助成対象者：中川 敬三

共同研究者：松山 秀人，吉岡 朋久

## 概要

近年の地球規模における気象変動や発展途上国の急激な人口増加・経済成長を元に、世界各地で水不足が深刻化しているが、その解決に膜分離技術は重要な役割を果たしている。本研究では、構造安定性および高い膜性能を有するナノシート膜の開発のため、架橋剤にトリエタノールアミン (TEOA) を利用した酸化グラフェン (GO) 膜、および酸化ニオブ (NbO) /GO 複合膜を作製した。TEOA により架橋した GO 膜 (GO-TEOA 膜) は、未修飾 GO 膜よりも水中で高い構造安定性を有し、架橋により塩の阻止性能が高められることがわかった。また加圧下においても安定な水透過性と高塩阻止性を示した。一方、GO と NbO ナノシートを複合した積層膜は、その複合化により透水性が向上し、特に NbO55/GO45 は元の NbO 膜や GO 膜と比較して、塩阻止性を保ちつつ、より高い透水性能を示すことが明らかとなった。

## abstract

Membrane separation has become an advanced technology for solving water shortage issue. In this study, graphene oxide (GO) membranes and niobium oxide (NbO) /GO composite membranes were fabricated using triethanolamine (TEOA) as a crosslinker in order to improve the membrane performance. GO membranes modified with TEOA (GO-TEOA) have a higher structural stability in water than unmodified GO membranes, resulting in the improved salt

rejection performance. Furthermore, GO-TEOA membranes show stable water permeance at applied pressures up to 9 bar with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  rejection of 85%. On the other hand, NbO/GO composite membranes with weight ratio of NbO to GO (NbO / GO) = 55/45 showed higher water permeance as compared with NbO membranes and GO membranes with similar rejection against salts.

## 研究内容

### 「背景」

近年の地球規模における気象変動や発展途上国の急激な人口増加・経済成長を背景に、世界各地で水不足が深刻化している。そのような水不足問題を解決するためには、海水淡水化や水の再利用、浄化技術の発展が必須であり、膜技術はそれらの根幹をなす。

ナノシートは分子レベルの薄さを有する二次元物質であり、その薄さに関わらず高い機械的強度や柔軟性、大量製造が可能という特徴を有し、超高速分離を可能にする理想的な膜材料である。近年、支持膜上にナノシートを積層させて形成するナノシート積層膜の研究が注目を集めている[1]。ナノシート積層膜は、簡易な手法によりナノオーダーの膜厚での薄膜形成が可能であり、高い透水性やナノシート層間で形成される二次元ナノチャネルを利用した高選択性が期待できる。しかし、ナノシートは水和時に表面電荷を有し静電反発の影響から積層構造が崩壊するといった水中での構造安定性が問題視されている。また積層膜に応用されているナノシートの種類は、主にグラフェン等に限定されている。本研究グループは金属酸化物ナノシートに注目し、世界で初めてニオブ酸化物(NbO)ナノシート積層膜を開発した[2]。NbO膜は水中において高い構造安定性を示し、また有機色素や塩類を高効率で分離し、ナノろ過膜として機能することが明らかとなっている。

本研究では、構造安定性および高い膜性能を有するナノシート膜を開発するため、簡易な吸引ろ過法を用いて、架橋剤にトリエタノールアミン(TEOA)を利用した酸化グラフェン(GO)膜、およびNbO/GO複合膜を作製した。

## 「結果」

### 1. TEOA により架橋した GO 膜 (GO-TEOA 膜) の開発

吸引ろ過法によりニトロセルロース支持膜上に GO 膜を作製した。支持膜上に約  $1\mu\text{m}$  の薄膜が形成していることが確認され (Fig. 1), その膜厚は吸引ろ過時の GO コロイド溶液の量を調節することで  $100\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$  で制御できた。Fig. 2 に TEOA/GO 比を変化させたときの (a) 透水性と (b) 塩阻止率の結果を示す。TEOA 添加によって透水性は半減するが, 塩阻止性は向上し,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  阻止率は 80% 程度まで向上することがわかった。また GO 膜の耐圧性を評価するために, 膜間差圧を変化させたときの透水性および  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  阻止率を評価した。未修飾 GO 膜の場合, 圧力の増加と共に透水性が低下し, また  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  阻止率は 40% となった。一方, GO-TEOA 膜は 9bar 加圧下においても安定な透水性を示し,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  において 85% の阻止性を示した。TEOA によって架橋することによって GO 膜の構造安定性が向上し, そのため高い阻止性が保持されたと考えられる。

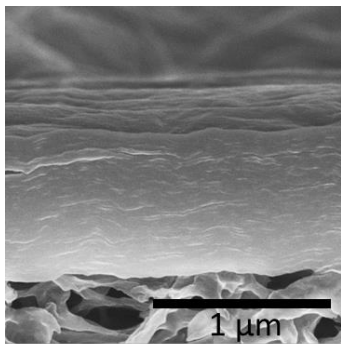


Fig. 1 GO-TEOA 膜の断面 SEM 像

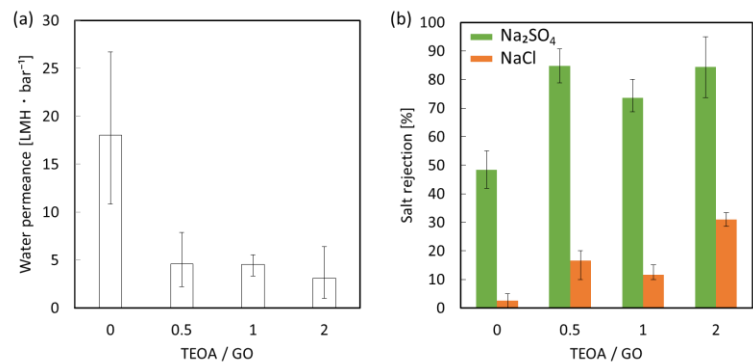


Fig. 2 TEOA/GO 比がそれぞれ (a) 透水性に及ぼす影響, (b) 塩阻止性に及ぼす影響

### 2. NbO/GO 複合膜の開発

同様な吸引ろ過法を利用して NbO/GO 複合膜を作製した。GO の複合比率を変えた際の膜の構造や性能について検討した。Fig. 3(a) に X 線回折 (XRD) 測定の結果を示す。乾燥状態で NbO 膜 (NbO100), NbO55/GO45 は  $2\theta = \text{約 } 9^\circ$  に, GO 膜 (GO100) は  $2\theta = \text{約 } 12^\circ$  に積層構造の層間隔に由来する (010) 面のピークが見られた。一方湿潤状態においては NbO100 と NbO55/GO45 はほぼ同じ位置にピークが見られたが, GO100 ではピークが低角度に大きくシフトした。GO 膜では層間に水分子が入り膨潤するためであると考えられるのに対して, NbO や NbO55/GO45 積層膜では TEOA によりシート間が化学的に架橋され水中でも安定な構造が形成されたと考えられる。Fig. 3(b) に膜性能評価の結果を示す。NbO/GO 複合膜はいずれも

NbO100 より高い透水性能を示し、GO の複合比率の低い膜では GO の比率に伴い  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の阻止率がわずかに向上した。NbO 積層膜はナノシートの積層過程で形成される空隙が細孔になると考えられている [2]。NbO55/GO45 は、中性分子のポリエチレングリコール (PEG) の阻止率の結果などから、NbO 積層膜と同様に空隙が細孔となり、かつ細孔径が増加したため透水性能が向上し、GO の導入により表面の電荷反発力が強まったため  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  の阻止性能が向上したと考えられる。以上より NbO 積層膜に GO を導入することで膜性能が大きく向上することが明らかになった。

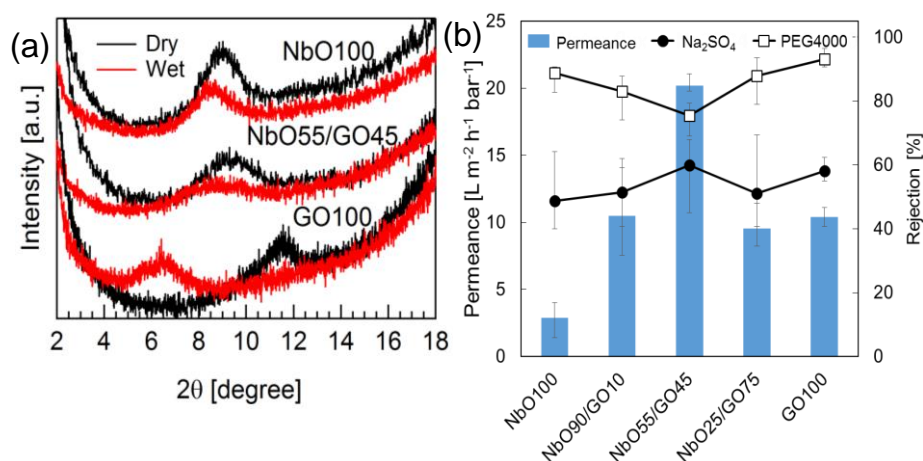


Fig. 3 (a) NbO 膜, GO 膜および NbO55/GO45 膜の XRD パターン, (b) NbO/GO 複合比の異なる膜の透水性および溶質阻止率

「今後」

近年蒸留プロセスを膜プロセスに置き換え、大幅な省エネ化を狙う試みがなされている [3]。この実現のために、有機溶剤系に耐え、且つ有機溶剤中で高い膜性能を有する分離膜の開発が望まれる。従来の高分子膜や無機膜に加えて、新たにナノシート膜もその候補膜の一つとして注目されている。本研究グループのナノシート膜は、アルコール系溶剤では分子量 1000 程度の色素において高い阻止性を示し、また従来膜に比べて高い透過性が得られることが明らかとなっている。今後、膜作製法の改良や新規なナノシート材料の適用による膜性能の向上が見込め、新規な有機溶剤系分離膜として利用することが期待できる。

引用文献

[1] R. R. Nair et al., *Science*, 335, 442 (2012), [2] K. Nakagawa et al., *Chem. Commun*, 53, 7929 (2017), [3] D. S. Sholl et al., *Nature*, 532, 435 (2016)

本助成に関わる成果物

[論文発表]

1. K. Nakagawa, S. Araya, M. Kunimatsu, T. Yoshioka, T. Shintani, E. Kamio, H. Matsuyama, “Fabrication of Stacked Graphene Oxide Nanosheet Membranes Using Triethanolamine as a Crosslinker and Mild Reducing Agent for Water Treatment”, *Membranes*, 8(4), 130 (2018)

[口頭発表]

1. 國松 美里, 中川 敬三, 世良 友宏, 佐伯 大輔, 吉岡 朋久, 新谷 卓司, 神尾 英治, 松山 秀人, “金属酸化物ナノシート/酸化グラフェン積層膜の作製と膜性能に及ぼす複合比の影響”, 第20回化学工学会学生発表会(東広島大会), 平成30年3月
2. K. Nakagawa, T. Sera, M. Kunimatsu, D. Saeki, T. Yoshioka, T. Shintani, E. Kamio, H. Matsuyama, “2D Niobium Oxide Nanosheet Membranes for Water Treatment: Effects of Nanosheet Preparation Methods on Their Membrane Performances”, The International Conference on Inorganic Membranes (ICIM)2018, Jun 2018
3. K. Nakagawa, M. Kunimatsu, D. Saeki, T. Yoshioka, T. Shintani, E. Kamio, H. Matsuyama, “Fabrication of 2D Niobium Oxide/Graphene Oxide Nanosheet Composite Membranes for Nanofiltration”, The 11th conference of the Aseanian Membrane Society (AMS)11, July 2018
4. 國松 美里, 中川 敬三, 吉岡 朋久, 新谷 卓司, 神尾 英治, 松山 秀人, “ニオブ酸化物ナノシート積層膜のナノろ過特性に及ぼす酸化グラフェン複合化の効果”, 化学工学会第50回秋季大会, 平成30年9月
5. K. Nakagawa, M. Kunimatsu, S. Araya, T. Yoshioka, T. Shintani, E. Kamio, H. Matsuyama, “Enhanced Membrane Filtration Performance of Stacked Niobate Nanosheet Membranes by The Addition of Graphene Oxide” (*Invited Lecture*), 6th International Workshop on Process Intensification (IWPI 2018), Nov 2018
6. 中川 敬三, 世良 友宏, 國松 美里, 山下 洋令, 吉岡 朋久, 新谷 卓司, 神尾 英治, 松山 秀人, “ニオブ酸化物ナノシート積層型分離膜の作製 - ナノシート調製法が膜性能に及ぼす影響 -”, 膜シンポジウム 2018, 平成30年11月

[ポスター発表]

1. 國松 美里, 中川 敬三, 佐伯 大輔, 吉岡 朋久, 新谷 卓司, 神尾 英治, 松山 秀人,  
“ニオブ酸化物ナノシート積層型分離膜の酸化グラフェン導入によるナノろ過特性の  
向上”, 日本膜学会第 40 年会, 平成 30 年 5 月
2. 國松 美里, 中川 敬三, 吉岡 朋久, 新谷 卓司, 神尾 英治, 松山 秀人, “酸化グラフ  
フェンの複合による金属酸化物ナノシート積層膜の膜性能向上”, JACI/GSC シンポジウ  
ム, 平成 30 年 6 月
3. 荒屋 伸太郎, 中川 敬三, 新谷 卓司, 吉岡 朋久, 神尾 英治, 松山 秀人, “アルカノ  
ールアミンを利用した架橋型酸化グラフェン積層膜の作製”, 膜シンポジウム 2018,  
平成 30 年 11 月
4. 國松 美里, 中川 敬三, 吉岡 朋久, 新谷 卓司, 神尾 英治, 松山 秀人, “ニオブ酸化  
物/酸化グラフェン複合ナノシート膜における積層構造と透水性の関係”, 膜シンポ  
ジウム 2018, 平成 30 年 11 月
5. S. Araya, K. Nakagawa, T. Yoshioka, T. Shintani, E. Kamio, H. Matsuyama,  
“Fabrication of cross-linked graphene oxide membranes by using alkanolamine”,  
第 28 回日本 MRS 年次大会, 平成 30 年 12 月

[その他] 受賞

1. 公益社団法人石油学会奨励賞 (出光興産賞) (平成 29 年度 (第 27 回))  
中川 敬三, “界面活性剤を用いたボトムアップ型金属酸化物ナノシート触媒の合成”
2. 学生賞  
國松 美里, 中川 敬三, 佐伯 大輔, 吉岡 朋久, 新谷 卓司, 神尾 英治, 松山 秀  
人, “ニオブ酸化物ナノシート積層型分離膜の酸化グラフェン導入によるナノろ過特  
性の向上”, 日本膜学会第 40 年会, 平成 30 年 5 月