

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 5 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420801

研究課題名(和文) 多分散ナノコロイドの湿式分級を目的とした超高空隙率ナノファイバー膜の開発

研究課題名(英文) Development of nanofiber membrane with ultrahigh porosity for wet classification of polydisperse nanocolloids

研究代表者

向井 康人 (Mukai, Yasuhito)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30303663

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：ナノファイバー膜は、同等の孔径を持つ精密濾過膜より水透過流束がかなり大きく、精密濾過膜に匹敵する粒子捕捉性能を持つ。また、繊維径の減少とともに孔径が減少し、粒子捕捉性能は向上する。ナノファイバー膜をコロイド粒子の湿式分級に応用すると、ナノファイバー膜特有の三次元ネットワーク構造と高空隙率が効果的に働き、大粒子群は膜層内部に侵入して捕捉され、小粒子群は膜層内部の空隙をスムーズに透過する。このように、ナノファイバー膜は篩分級に適した濾材である。分級精度の向上のためには、膜面上に大きな剪断力を与えることができるダイナミック濾過の適用と、粒子間の静電反発力が大きくなるような溶液環境の調整が有効である。

研究成果の概要(英文)：The electrospun nanofiber membrane has extremely high water permeation rate and is effective in the separation of the ultrafine particles in liquid. In addition, the pore size of the nanofiber membrane decreases with a decrease in the fiber diameter, resulting in the improvement of the particle retention performance.

When the nanofiber membrane is applied to classification of the colloidal particles, the larger particles are retained by the 3D nanofiber network and the smaller particles can pass smoothly through extremely porous space. Thus, the nanofiber membrane is a suitable sieving medium for classification of the colloidal particles.

By applying stirred filtration, the deposition of larger particles is excluded and consequently the passage of smaller particles is enhanced, and its effect is maximized at a certain stirring rate. In addition, it is effective to adjust the pH value to the alkaline condition where both colloidal particles and the membrane are more negatively charged.

研究分野：分離工学

キーワード：ナノファイバー ナノ粒子 分級 膜分離 エレクトロ・スピニング 繊維径 剪断力 ゼータ電位

1. 研究開始当初の背景

(1) 化学工業、エレクトロニクス、発電・エネルギー、医療、バイオなど広範な分野で、ナノ粒子の合成や機能化などナノテクノロジーに関連する多くの技術が応用されている。これに伴い、ナノ粒子の高度分離などプロセスに関する研究も極めて重要な課題となっており、高精度かつ大量処理が可能で省エネルギー的な膜分離法が適用技術として特に有望視されている。また、化粧品やコーティング剤、半導体などの分野では、原料となるナノ粒子の均質性、単分散性が最終製品の品質を決定づける場合が多いため、目的の径のナノ粒子を精度良く分離・精製する技術の創出が切望されている。

(2) 多分散スラリーの湿式分級は、一般に重力沈降や遠心沈降により、沈降速度の差を利用して行われるが、多分散ナノコロイドの場合、ブラウン運動の影響により重力場での分級は不可能であり、遠心沈降を利用する場合にも、超遠心操作が必要であり容易ではない。一方で、膜分離法による篩分級が有力な操作の一つに挙げられるが、膜面で捕捉された粒子群によるさえぎり、粒子間相互作用による凝集、膜細孔入口での架橋や膜細孔内壁への付着による目詰まりなど種々の要因が分級を困難にする可能性が高いと考えられる。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、新素材ナノファイバーを積層させて超高空隙率の構造を有する膜を作製し、これを多分散ナノコロイドの湿式篩分級に利用する手法を提案する。すなわち、ナノファイバー膜の複雑な三次元ネットワーク構造により大粒子群を捕捉し、同時に、ナノファイバー層特有の超空隙効果により小粒子群をスムーズに透過させ、ナノ粒子の分級操作を効果的に達成させる。このために、複雑な三次元ネットワークと従来にない超高空隙率の層構造を持つナノファイバー膜の調製方法を確立する。

(2) 膜表面に堆積した大粒子群が小粒子群の透過を妨げると予想されるため、表面近傍に流体力学的応力を与えて分級の障害因子となる大粒子堆積層を効果的に排除する。また、分級過程において粒子と繊維または粒子と粒子との間の相互作用を最小にするような溶媒環境を見いだす。これらの検討により、分級性能のさらなる改善を図る。

3. 研究の方法

(1) ナノファイバー膜はエレクトロスピニング法により作製し、生成したナノファイバーを基材表面に積層させて膜状に成形して完成させた。原料溶液濃度の調整により種々の繊維径のナノファイバー膜を作製し、基材面上への目付量を種々に変化させた。

(2) ナノファイバー膜の基本的な分離特性を究明するための濾過試験と、主目的である分級試験をそれぞれ実施した。濾過試験には、ナイロン6製のナノファイバー膜を使用し、試料粒子として種々の粒子径の単分散ポリスチレンラテックス(PSL)標準粒子を用いた。一方、分級試験にはポリアクリロニトリル製のナノファイバー膜を使用し、粒子径が異なる大小2種類のポリメタクリル酸メチル(PMMA)標準粒子または単分散PSL標準粒子のいずれかを試料に使い、大小2成分の分離特性により分級精度を評価した。また、比較のため、セルロース混合エステル製の従来の精密濾過膜も使用した。

(3) 図1に濾過および分級試験装置の概略を示す。フィルターホルダーにナノファイバー膜または精密濾過膜をセットし、試料液を封入した供給液タンクと接続した。窒素ガスにより一定圧力を作用させて濾過および分級試験を行い、濾過速度と濾液中の各粒子濃度の経時変化を測定した。また、走査型電子顕微鏡(SEM)で、ナノファイバー膜への粒子捕捉状態を観察した。

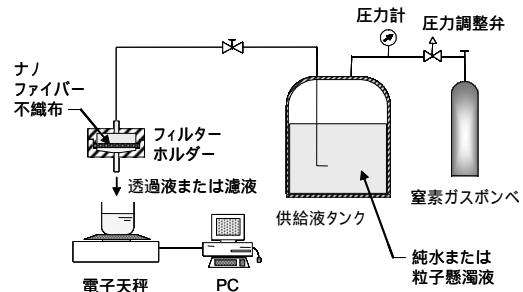


図1 実験装置図

(4) 膜面近傍に流体力学的応力を作用させるため、フィルターホルダーを攪拌セルに取り換えて、種々の回転数で攪拌濾過を行い、分級精度の改善を試みた。また、溶液環境の影響を調べるため、試料液に酸もしくはアルカリを適量加えて種々のpHに調整した。

4. 研究成果

(1) 種々の繊維径および目付量のナノファイバー膜を用いて純水透過試験を行い、透過速度と透過圧力の関係からナノファイバー膜の平均孔径 d_e を推算した。図2に d_e を繊維径 D_f に対してプロットした。本研究で作製した膜の孔径 d_e は $0.4 \mu\text{m}$ から $1.2 \mu\text{m}$ の範囲にあり、これは繊維径 D_f の5~6倍に相当する。また、 D_f が小さくなるに従い比表面積が増大するため、 d_e は減少する傾向を示した。一方、目付量 w_f が平均孔径に及ぼす影響は小さい。この図から、ナノファイバー膜は数百nmオーダーのコロイド粒子の分離に有効であることが示唆され、繊維径が小さいほど分離性能が高いことが予想される。

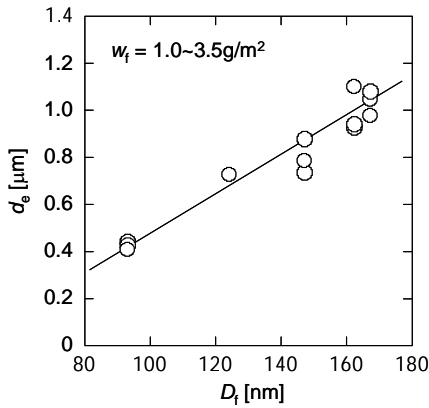


図2 孔径の繊維径依存性

(2) 種々の粒子径のPSL粒子を用いて濾過試験を行い、濾液濃度の測定値よりPSL粒子の阻止率 R を算出した。図3に R を D_f に対してプロットした。図より、阻止率は繊維径に大きく依存し、予想した通りに繊維径が小さくなるほど阻止率は大きくなる傾向を示した。また、この図は、 $0.100\mu\text{m}$ 、 $0.143\mu\text{m}$ の粒子をほぼ完全に阻止するためにはそれぞれ 90nm 以下、 125nm 以下の繊維径が必要であることを示唆している。これらの結果から、分離したい粒子サイズの0.9倍以下の繊維径を持つナノファイバー膜を用いれば、その粒子を完全に捕捉することが可能になると推察される。図4には、濾過の進行に伴う粒子の捕捉状態のSEM写真を示した。細孔より小さい粒子が細孔内部に侵入して捕捉される様子が観察された。このように、ナノファイバー膜を用いた濾過では、複雑な三次元網目構造により粒子の透過がさえぎられ、粒子が繊維表面に付着し、複数の粒子が互いに接触しながら徐々に空隙を埋めるようにして粒子捕捉が進行する。

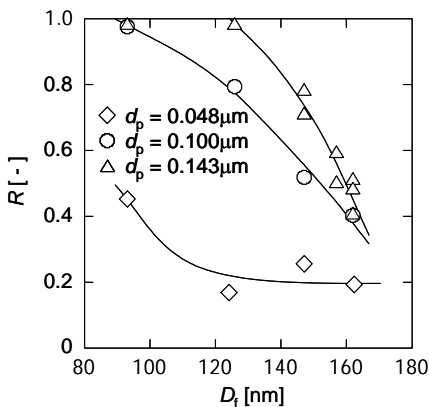


図3 阻止率の繊維径依存性

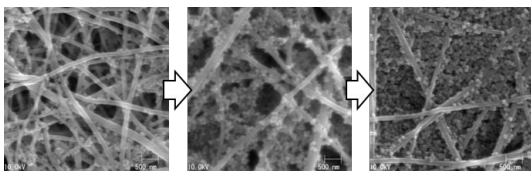


図4 濾過操作における粒子捕捉過程

(3) 2成分系の分級試験に先立ち、各粒子単成分系での濾過試験を行い、濾液中の粒子濃度の測定結果から各粒子の阻止率または透過率を算出した。膜細孔より大きな大粒子単成分系での阻止率を測定した結果、大粒子は濾過初期より膜面でほぼ完全に阻止されることが確認された。一方、膜細孔より小さな小粒子単成分系での透過率を測定した結果、小粒子は濾過期間を通じてほぼすべて膜を透過することが確認された。したがって、2成分混合系での濾過では小粒子のみが濾液中に含まれるものと考え、小粒子の透過率 T_{small} によって分級精度を評価することとした。すなわち、分級精度は T_{small} が1に近いほど高く、0に近いほど低い。次に、2成分系の分級試験の結果を示す。図5には、pH 11における各膜での大粒子と小粒子の透過率 T_{large} 、 T_{small} を、それぞれ単位膜面積あたりの濾液量 v に対してプロットした。いずれの膜も大粒子は濾過期間を通じて完全に捕捉されている。一方、各膜の小粒子透過率を比較すると、精密濾過膜は濾過が進行するにつれて透過率が減少する傾向を示すのに対し、ナノファイバー膜は図の濾過期間を通じて高い透過率を維持し、ナノファイバー膜の優位性が示された。これは、ナノファイバー膜の三次元ネットワーク構造と高空隙率の相互の結果によるものと考えられる。

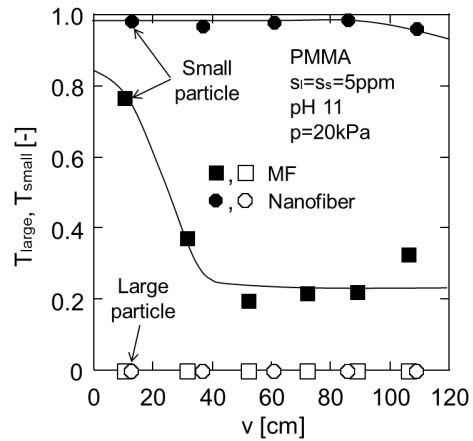


図5 ナノファイバー膜と精密濾過膜の比較

(4) ナノファイバー膜による大粒子の捕捉機構を究明するため、大粒子単成分系の濾過試験で観測された濾過速度の逆数 $(d\theta/dv)$ 対濾液量 v の結果を図6に示し、2種のpH条件で比較した。図6の実測値に式(1)の中間閉塞モデル[1]と式(2)のケーキ濾過モデル[2]を適用したところ、pH 5.5では濾過初期は式(1)に、その後は式(2)に、pH 11では全期間を通じて式(1)に、それぞれ精度良く一致した。

$$\text{中間閉塞} : \frac{d\theta}{dv} = \left(\frac{d\theta}{dv} \right)_0 \exp(K_1 v)$$

$$\text{ケーキ濾過} : \frac{d\theta}{dv} = \frac{2}{K_c} v + \left(\frac{d\theta}{dv} \right)_0$$

この結果より、pH 5.5 では比較的早期に膜面に大粒子のケーキ層が形成されるが、pH 11 では内部閉塞による捕捉が長期間続くものと考えられる。pH 11 におけるナノファイバー膜の粒子捕捉状態を SEM 写真 (図 7) で実際に確認したところ、図の範囲内である $v = 40, 150 \text{ cm}$ では、大粒子が膜内部に侵入し、空隙を残しつつ膜内部で逐次的に捕捉される様子が観察された。しかし、 $v = 300 \text{ cm}$ の SEM 写真に示されるように、図の範囲を超えて長時間濾過を継続すると、ケーキ濾過に移行する様子が観察された。

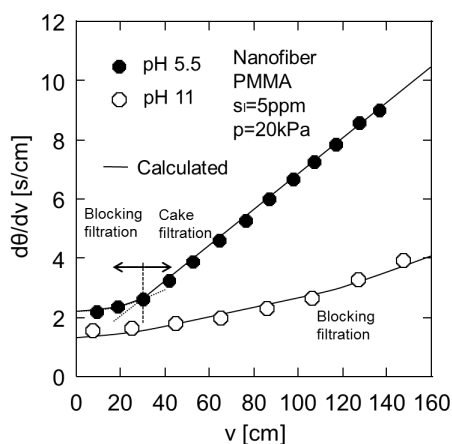


図 6 濾過モデルによる解析

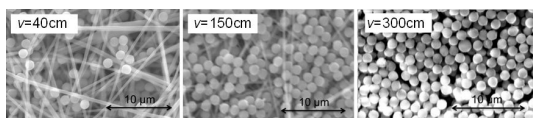


図 7 大粒子の捕捉過程 (pH 11)

(5) ナノファイバー膜による 2 成分の分級試験を pH 5.5、pH 11 の各条件で行い、 T_{large} 、 T_{small} をそれぞれ v に対して図 8 にプロットした。いずれの pH でも大粒子は濾過期間を通じて完全に阻止されているが、小粒子は pH 5.5 では濾過が進行するにつれて透過率が減少し、pH 11 では透過率がほぼ 1 を維持する傾向を示した。図 6 で示した大粒子単成分系の濾過挙動に基づいて考察すると、pH 5.5 では膜面に形成された大粒子のケーキ層により小粒子が早い段階で阻止される傾向を示すが、pH 11 では大粒子がより内部に侵入して捕捉されるため、小粒子は膜内部の空隙をスムーズに透過することができるものと結論づけられる。図 9 には、ナノファイバー膜と $0.5 \mu\text{m}$ 、 $1.0 \mu\text{m}$ の PMMA 粒子のゼータ電位を示す。なお、ナノファイバー膜は流動電位法で、PMMA 粒子は電気泳動法でそれぞれゼータ電位を測定した。いずれのゼータ電位も pH が大きくなるにつれて、その絶対値が大きくなる傾向を示す。図 8 において pH 5.5 と pH 11 で結果が大きく異なるのは、ゼータ電位の影響によるものと考えられる。すなわち、アルカリ性の環境下では、粒子、膜ともにマイナスに大きく帯電するため、粒

子同士および粒子と膜との反発が大きくなり、その結果、大粒子はより内部まで侵入することができ、小粒子は大粒子群や膜の阻害を受けにくくなるものと考えられる。

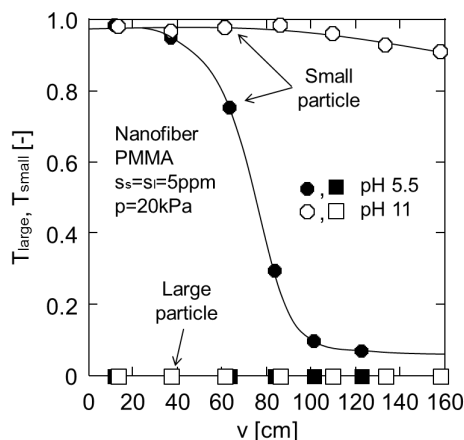


図 8 分級精度に及ぼす pH の影響

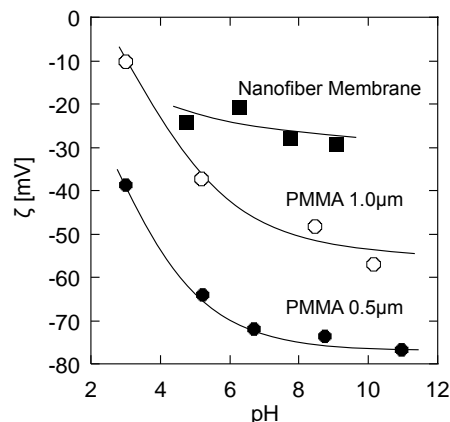


図 9 ゼータ電位

(6) pH 11 での 2 成分の分級試験において、小粒子濃度を固定して、大粒子濃度を变化させた場合の小粒子の透過率 T_{small} を、単位膜面積あたりに捕捉された大粒子の質量 w に対して図 10 にプロットした。図より、試料液の大粒子濃度が異なっても、小粒子の透過率の挙動はほぼ同一であることがわかった。これより、小粒子の透過率の低下は、膜によって捕捉された大粒子の量に支配されると考えられる。また、図 11 に大粒子濃度 5 ppm の条件でのナノファイバー膜表面の SEM 写真を種々の捕捉大粒子質量 w に対して示す。図 10, 11 より、大粒子がある程度捕捉されても、膜内部に十分な空隙が残されている間はほぼすべての小粒子が透過するが、空隙が大粒子で満たされるようになると小粒子が阻止され始め、透過率が急激に低下することがわかった。

(7) 図 12 には、小粒子と大粒子の各濃度が 2 ppm の混合懸濁液を用いて種々の回転数 ω で攪拌濾過したときの T_{small} 対 v を示した。非攪拌の濾過 ($\omega = 0$) では、濾過初期から小粒子は顕著に阻止され、透過率は $0.2 \sim 0.4$ の低

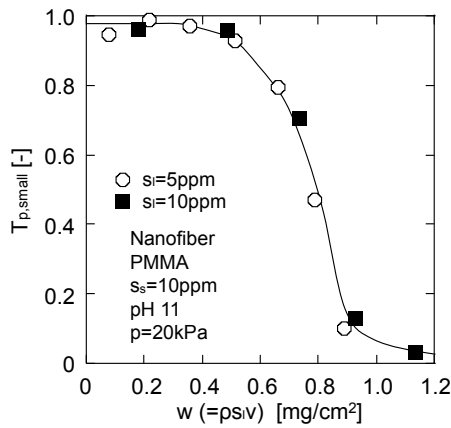


図 10 分級精度に及ぼす大粒子濃度の影響

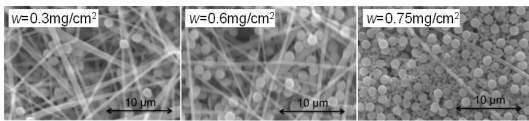


図 11 分級操作における粒子捕捉過程

い値となった。これは、膜面上に堆積した大粒子によるケーキ層が小粒子の透過に対する大きな障壁になったためである。しかし、攪拌操作を行い膜面上に剪断力を与えることにより大粒子の堆積量を大幅に低減することができ、 $\omega = 120, 250, 500, 600$ rpm と回転数が大きくなるにつれて分級精度は向上する傾向を示し、 $\omega = 500, 600$ rpm では、小粒子の透過率を $0.7 \sim 0.9$ まで高めることができた。さらに、 $\omega = 700, 800$ rpm と回転数を増加させると、透過率の顕著な減少が見られ、分級精度は低下した。これは、高い剪断力により小粒子の透過が妨げられ、堆積する大粒子とともに掃流されるためと推察される。同様の傾向は、既往の研究において、2成分系タンパク質溶液の分画操作でも観察されている[3]。理解をより深めるため、図12より $T_{s,small}$ の総括値を求め、図13に回転数 ω に対してプロットした。その他の濃度の実験結果も図13にまとめた。いずれの濃度においても、 $\omega = 500$ rpm 付近に透過率の最大値が認められた。このように、本操作では

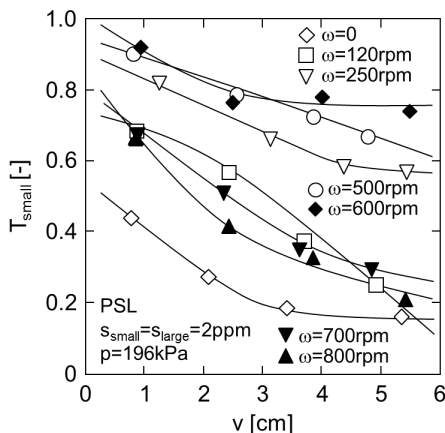


図 12 分級精度に及ぼす攪拌回転数の影響

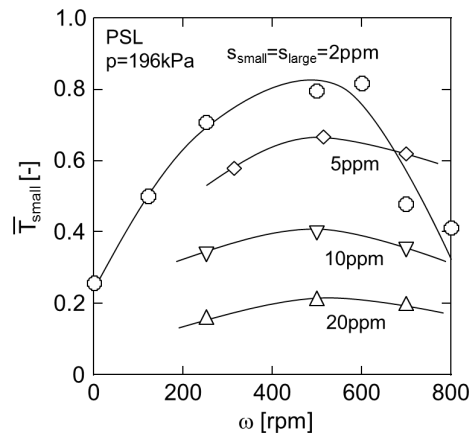


図 13 攪拌回転数と粒子濃度の影響の総括

攪拌速度の制御が極めて重要であると結論づけられる。しかし、粒子濃度が大きくなるにつれて分級精度は著しく低下し、攪拌回転数による変化も小さくなった。高濃度で分級操作を行うためには、膜面上に堆積した大粒子群の排除効果をさらに高める工夫が必要である。

<引用文献>

- [1] Hermia, J.: Constant Pressure Blocking Filtration Laws - Application to Power-Law Non-Newtonian Fluids, *Trans. IChemE*, **60**, 1982, 183-187
- [2] Ruth, B. F.: Studies in Filtration. III. Derivation of General Filtration Equations, *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 1935, 708-723
- [3] Mukai, Y., E. Iritani and T. Murase: Fractionation Characteristics of Binary Protein Mixtures by Ultrafiltration, *Sep. Sci. Technol.*, **33**, 1998, 169-185

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計7件)

Mukai, Y. and A. Takahashi: Evaluation of Classification Performance of Colloidal Particles Through Nonwoven Nanofiber Cloth, *Proceedings of the 12th World Filtration Congress*, 査読無, 2016, L12-4

向井康人, 馬文静, 高橋彩: 高分子膜によるコロイド粒子の分級操作に関する基礎研究, *濾過分離シンポジウム2015論文集*, 査読無, 2015, 34-37

Mukai, Y. and A. Mizuno: Preparation of Iron Ferrocyanide-Supported Nanofiber Membrane for Purification of Cesium-Contaminated Water, *Journal of Water Resource and Protection*, 査読有, **6**(4), 2014, 249-255

DOI: 10.4236/jwarp.2014.64030

向井康人: ナノファイバー不織布の水処理用濾材としての性能評価と応用展開, *WEB Journal*, 査読無, **139**, 2013, 25-28

[学会発表](計38件)

Mukai, Y. and A. Takahashi: Evaluation of Classification Performance of Colloidal Particles Through Nonwoven Nanofiber Cloth, The 12th World Filtration Congress (WFC12), 2016年4月15, Taipei (Taiwan)

向井康人, 馬文静, 高橋彩: 高分子膜によるコロイド粒子の分級操作に関する基礎研究, 濾過分離シンポジウム 2015, 2015年11月25日, タイム24ビル(東京)

Mukai, Y.: Fundamental Characteristics of Filtration and Classification of Fine Particles in Liquid by Electrospun Nanofiber Membrane, 2015 AIChE Annual Meeting, 2015年11月11日, Salt Lake City (USA)

向井康人: 高機能ナノファイバー濾材の開発と水処理への応用, 第5回とやまナノテククラスターセミナー, 2015年10月22日, 富山県工業技術センター(高岡)

Mukai, Y., A. Takahashi and Y. Bando: Application of Nanofiber Membrane to Classification of Fine Particles Dispersed in Water, Nanofibers2015, 2015年10月16日, Tokyo (Japan)

向井康人: ナノファイバー不織布膜による微粒子の濾過及び分級特性, 日本繊維機械学会第68回年次大会, 2015年6月6日, 大阪科学技術センター(大阪)

向井康人, 高橋彩: コロイド粒子の篩分級に適した濾材の検討, 粉体工学会 2015年度春期研究発表会, 2015年5月20日, 連合会館(東京)

高橋彩, 向井康人: ナノファイバー膜によるコロイド粒子の分級機構の解明, 化学工学会第80年会, 2015年3月21日, 芝浦工業大学(東京)

Takahashi, A. and Y. Mukai: Fundamental Properties of Classification of Colloidal Particles by Nanofiber Membrane, The 10th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST14), 2014年10月31日, Nara (Japan)

高橋彩, 向井康人: ナノファイバー膜に

よる2成分系コロイド粒子の分画特性, 化学工学会第46回秋季大会, 2014年9月18日, 九州大学(福岡)

高橋彩, 向井康人: ナノファイバー膜による微粒子分級に関する基礎研究, 分離技術会年会2014, 2014年5月30日, 名古屋大学(名古屋)

Mukai, Y., K. Takiguchi and E. Amano: Relationship between Preparation Conditions of Nanofiber Membrane and Filtration Performances of Particle Suspensions, Filtech 2013, 2013年10月22日, Wiesbaden (Germany)

向井康人, 瀧口佳介, 天野詠之: ナノファイバー不織布の液体清澄化への応用, 日本繊維機械学会第66回年次大会, 2013年5月31日, 大阪科学技術センター(大阪)

向井康人, 馬文静: 高分子膜によるナノ粒子の湿式分級における基礎特性, 粉体工学会 2013年度春期研究発表会, 2013年5月22日, 総評会館(東京)

[図書](計3件)

向井康人: 技術情報協会, 濾過スケールアップの正しい進め方と成功事例集, 第4章 濾材の開発と性能評価~規格と規制に適合した~, 第2節 ナノファイバー不織布, 2014, 116-120

松山秀人, 向井康人, 佐伯大輔: コロナ社, 低コスト・ハイパフォーマンス技術による水処理革命, 編 新技術を生み出す基礎と理論, 2. 膜を用いた水処理技術, 2013, 41-70

向井康人: 技術情報協会, 粉・粒体の構造制御, 表面処理とプロセス設計, 第8章 微粒子, 粉体の分散, 配列制御とそのトラブル対策, 第14節 ナノ粒子分散液の膜濾過操作の基礎特性, 2013, 689-693

[その他]

向井研 HP - 研究紹介
<http://www.nuce.nagoya-u.ac.jp/L6/sub1.html>

向井研 HP - 研究業績
<http://www.nuce.nagoya-u.ac.jp/L6/sub2.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

向井 康人 (MUKAI, Yasuhito)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 30303663