

平成 30 年 9 月 1 日現在

機関番号：16201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K12633

研究課題名(和文) ウェットプロセスによる酸化グラフェン 窒化炭素ハイブリッドのナノ構造制御

研究課題名(英文) Preparation of graphene oxide-carbon nitrides hybrid membranes for desalination

研究代表者

上村 忍 (Uemura, Shinobu)

香川大学・工学部・准教授

研究者番号：60423498

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、よりエネルギー及びメンテナンスコストを低減可能な逆浸透薄膜での海水淡水化を目指し、2種類のナノシートのハイブリッド化による逆浸透薄膜の作製を試みた。ナノシート材料として、高い機械的強度、化学修飾可能な酸化グラフェン、及び光触媒性を有する窒化炭素を利用した。それぞれのナノシートの混合薄膜、化学修飾による架橋、ナノシートのイオン化などを実施した結果、静電的相互作用により交互に積層した薄膜において、イオン透過性、膜厚を現在報告されている酸化グラフェン薄膜よりも大きく低減することを見出した。相互作用による層間距離及び空隙の低下が機能に大きく影響したと推測される。

研究成果の概要(英文)：Reverse osmosis (RO) membranes consisted of two-dimensional materials, such as graphene and graphene oxide (GO), have attracted increased attention in seawater desalination. In this research, various hybrid membranes consisted of GO and carbon nitride (CN; which is known as a photocatalyst with 2D nanosheet) have been prepared and their water permeability from saline water have been also investigated. The GO-CN hybrid membranes by electrostatic interaction were thinner and more stable in saline water than other GO and GO-CN hybrid membranes, and the lowest ion permeation were achieved. These results might be due to low void space between GO layers and CN layers for nanosheet structures and intermolecular interaction by the ionization.

研究分野：界面化学

キーワード：脱塩膜 ナノシート 酸化グラフェン 窒化炭素

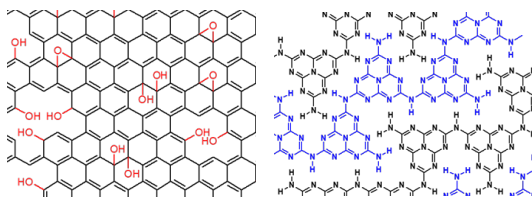
1. 研究開始当初の背景

気候変動に伴う渇水、汚染などから水資源の不安定化・不足は世界中で問題視されており、排水浄化や海水の淡水化など様々な取り組みが行われている。海水の淡水化には高分子からなる逆浸透膜が実用化されているが、逆浸透圧に耐えうる機械強度を担保する膜厚、水透過に伴う高濃度水溶液下での膜表面への塩析や有機分子の吸着などによるファウリング(目づまり)などが問題として挙げられている。中でもエネルギーコストにも関与する逆浸透圧を低下させる薄膜化に関する研究が展開されている。近年、1 nm 以下の単層構造、高い機械強度を有する多孔性グラフェンは理論的に優れた除去能を有することが報告され^[1]、それ以降親水性部位を多く有し、単層構造を容易に生成しやすい酸化グラフェン(GO)、または還元酸化グラフェンを用いた脱塩膜の研究が盛んにおこなわれている^[2]。

2. 研究の目的

本研究では、GO などの二次元ナノ材料を用い、簡便なウェットプロセスにより、ナノ構造制御されたGOハイブリッド薄膜を作製、海水淡水化のための逆浸透膜への応用を目指す。

二次元ナノ材料としては、すでに脱塩能(低いイオン透過率)が報告されているGOと窒化炭素(GCN)を用いる。GCNはグラフェンに類似した二次元構造といわれており、トリアジン環が縮合したヘプタジン環からなる分子骨格を有している。従来、耐火剤として利用されていたが、メタルフリー可視光応答性光触媒能が報告されて以来、半導体性の高分子として注目を集めるナノ材料である^[3]。類似した構造を持つGOとGCNをナノレベルで混合又は交互積層構造を構築することにより、照射による薄膜クリーニング機能(GCNの光触媒能による有機物分解除去)を有する長期使用に耐えうる薄膜が期待される。



Scheme 1. Chemical structures of graphene oxide (left) and carbon nitride (right).

GCNは高温での熱分解縮合重合で生成され、耐熱性、不溶性である物質である。現在まで報告されているGO-GCNのハイブリッド化はGO上でGCNを成長させるドライプロセス^[4]が中心であり、交互積層化等ナノ構造制御は一切行われていない。またこのドライプロセスではGOが熱還元し、大きな凝集体を形成するため、均一な製膜の点では不利である。一方、溶液中での分子間の相互作用

や化学修飾で達成されるウェットプロセスでは、大型な装置を必要としないことから安価なナノ構造制御の技術であり、環境負荷の低い脱塩薄膜だけでなく、低コストな燃料電池電極などへの応用も期待される。

本研究課題では、GO-GCNのナノハイブリッド薄膜の構築に関して2つの点から試みた。一つは、不溶性であり、水素結合により凝集体になりやすいGCNのシート状での分散を目指し、水熱処理及び静電的相互作用によるGCN-GO積層膜の作製とそのイオン透過性を測定した。2点目では、化学修飾によるGCN-GOハイブリッド膜を目指し、それぞれの物質への反応を試みた。

3. 研究の方法

(1) GO及びGCNの作製

GOはHummers法^[5]により合成した。GCNは既報^[3]に基づき、メラミンを550℃、2時間加熱により作製した。これらを用い、超音波又は水熱処理^[6]による水溶液への分散、それぞれの物質のイオン化を行い、さらには各物質への化学修飾による架橋を試みた。

(2) 各分散液の調整と薄膜作製

各分散液のゼータ電位測定を行い、溶液中での電荷を評価した。GOはいずれのpHにおいても負のゼータ電位を示したため、薄膜にはpH未調整の分散溶液を使用した。GCNはHCl溶液で処理^[7]を行った酸性溶液(pH 1.2)にて正のゼータ電位を示した。未調整のGO及びイオン化したGCNは他の水溶液よりも小さな粒子径を示し、水熱処理したGCNでも若干粒子径が小さくなり、より分散した溶液を得た。

薄膜は、上述のように調整した分散溶液を混合、または交互にメンブレンフィルター上に吸引濾過により作製した。作製された薄膜は加熱処理を行い、加熱によるGOの還元を促した。作製した一部の薄膜の作製・処理条件をTable 1にまとめた。

Table 1 Preparation conditions of the membranes

membranes	Treatment of GO	Treatment of GCN	Membrane treatment
GO	-	-	-
GO heat	thermal	-	100 °C, 2 h
GO-GCNht	(pH 4)	hydrothermal	-
GO-pCN-M	(pH 4)	HCl treatment	-
GO-GCN-M	(pH 4)	pH 1.2	-
GO-GCN-M-2	(pH 4)	pH 1.2	50 °C, 2 h
GO-GCN-M-24	(pH 4)	pH 1.2	50 °C, 24 h
GO-GCN-M-2'	(pH 4)	pH 1.2	100 °C, 2 h
GO-GCN-M-24'	(pH 4)	pH 1.2	100 °C, 24 h

(3) 各薄膜の評価

作製された薄膜の形状評価は走査型電子顕微鏡(SEM)、イオン透過性評価は薄膜をセットしたU字管に10 wt % NaCl水溶液とイオ

ン交換水を入れ、時間経過による導電率の測定にて評価を行った。

(4) GO-GCN の化学修飾によるハイブリッド化を目指した反応

GO は多くの官能基を有するため、化学修飾例は多い。シランカップリング剤やヒドラジンを用いた報告例などから、本課題では塩化シアヌルとの反応を調査した。

4. 研究成果

(1) 薄膜形状評価

メンブレンフィルター上に作製された各薄膜の形状を FE-SEM 観察により評価した。GO 薄膜 (Fig. 1A) では比較的平滑な表面であるものの、超音波分散に伴う GO 還元由来のシワ構造が若干観察された。また断面像では、層構造を有しており、層間距離が広く、最大で 1.8 μm の膜厚となっていた。一方、加熱した GO 分散溶液から作製された薄膜では、表面により多くのシワ構造が観察されるだけでなく、層間距離は GO よりも狭くなり、膜厚は 0.5 μm と大幅に減少した。このことより、加熱による GO の還元が GO 間の相互作用を促進させ、剥離しにくい薄膜が作製されたと推測される。

また、凝集体として得られやすい GCN は水熱処理により分子内水素結合が解離、不安定ながらナノシート構造を形成しやすい。また、アミノ基を多く有する GCN は強酸中でプロトン化することによりナノ化する。このような性質を利用し、ナノ化した GCN と GO

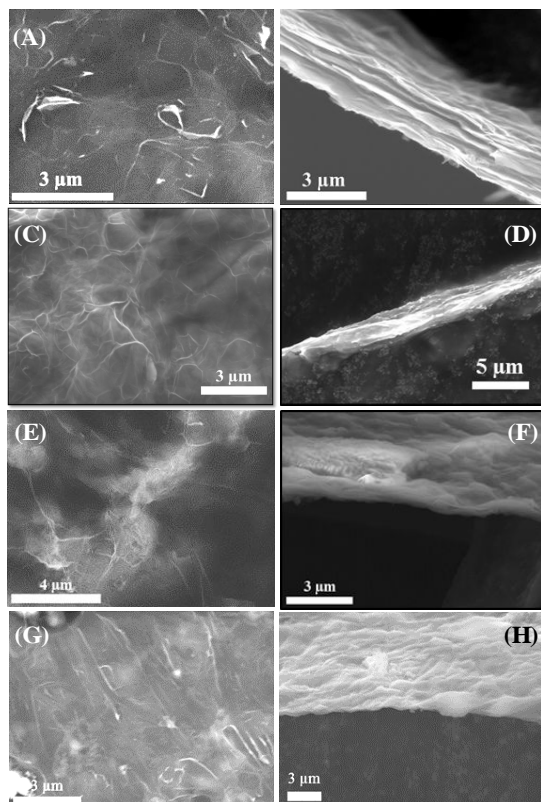


Fig. 1. SEM images of GO (A and B), GO-GCNht-M (C and D), GO-pCN-M (E and F), and GO-GCN-M-2 (G and H).

との混合薄膜を作製した。未処理の GCN を利用した薄膜と比較し、いずれの混合薄膜においても、表面に GCN 凝集体はほとんど観察されず、水熱または酸処理により GCN がナノ化したことが確認された (Fig. 1C and E)。また断面像では、酸処理によりカチオン化した GCN 混合薄膜 (GO-pCN-M) は層間に空隙がほとんど見られず、現在市販されている高分子膜脱塩部位と同程度以下の膜厚であったものの、凹凸のある薄膜が形成されていることが確認された (Fig. 1F)。一方、水熱処理 GCN 混合薄膜 (GO-GCNht-M) では比較的平滑であり、GO 単独よりも層間距離は狭くなっているものの存在していた (Fig. 1D)。剥離の原因は層間に存在していた水分子の影響であると推測されることから、水熱処理 GCN のナノシート化に伴う GO との相互作用 (水素結合及び π - π 相互作用) よりも、静電相互作用の方がより強く作用し、安定な薄膜を形成したことが確認された。

また、pH を酸性に調整しただけの GCN 分散溶液で作製した混合薄膜 (GO-GCN-M) では、ゼータ電位測定より GCN のプロトン化は不十分であったが、プロトン化 GCN 混合薄膜に近い膜厚と少ない層間空隙を達成した。この薄膜の加熱処理薄膜 (GO-GCN-M-X) では、最も薄い 100 nm の膜厚が達成されたものの、表面が波打った状態となり、加熱温度・時間によっては部分的に亀裂が入るなど、GO の熱還元が膜の形状に大きく影響を及ぼしていることが確認された。

(2) 各薄膜のイオン透過性評価

GO 薄膜及び加熱 GO 薄膜のイオン透過性評価では、わずかに加熱 GO 薄膜にて透過性制御が見られた。SEM 観察で見られた剥離は長時間の水溶液中での浸漬でも確認され、測定開始後 90 分で目視での GO の剥離及び導電率の上昇がみられた。GO-GCNht-M 膜では、GO 薄膜とほぼ同等の透過性制御であり、GCN の混合に伴う相違は特に見られなかった。

一方、酸処理の GO-pCN-M 膜では、最も良好な透過性制御を見せた。非加熱で最も薄い薄膜であるにも関わらず、剥離などは確認されず、溶液の導電性変化はわずかであった (Fig. 2)。酸性溶液で調整した GO-GCN-M 膜では、透過性は GO 薄膜より制御できず、再現性にもばらつきがみられた。GO-GCN-M は SEM 観察において pH 調整用に用いた NaCl 由来と思われる立方晶が見られていたことから、層間にも NaCl 由来の微小結晶が存在、層間に部分的に空隙が構築されたこと、そして長時間浸漬に伴い層間の微小結晶の溶解・流出から、層間の空隙を利用したイオンの透過が起こり低い再現性となったことが推測された。加えてメチレンブルーの透過性も実施したが、GO-pCN-M が最もメチレンブルーを除去することを確認した。以上のことから、混合膜における膜に対して垂直 (層

間)・水平方向の空隙が GO-pCN-M では大幅に減少していることが示唆され、静電的相互作用による薄膜構築は有用であり、脱塩薄膜として期待されることを見出した。

加熱処理した GO-GCM-M-X 膜では、未加熱よりも透過性制御は改善されたが、GO-pCN-M を凌駕する結果には至らなかった。

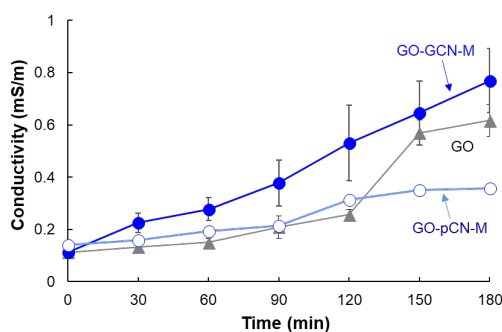


Fig. 2. Penetration process of ions through the prepared membranes.

Table 2 に各薄膜の薄膜構造と 3 時間後の水導電率をまとめた。Sun らは、ドロップキャスト法で作製した酸化グラフェン自立薄膜 (膜厚 10 μm 以下) でのイオン選択透過に関する評価を、本研究と同様の測定で行っている^[8]。0.1 mol/L の NaCl 溶液を用いた 3 時間後の水の導電率はおよそ 0.12 mS/m である。本研究では、既報の溶液よりも 15 倍以上高い NaCl 溶液を使用しており、膜厚は 1/50 程度で同レベルの結果を得ている。膜厚が厚ければイオン透過は低い傾向になることから、本研究で得られた結果は既報よりも大幅に改善されたと推測され、静電性の混合膜の優位性が明らかとなった。

Table 2 The membrane's features and the ion penetrations

sample	thickness (μm , ave.)	Density of membranes	Water conductivity (mS/m, 3 h later)
GO	1.8	Non-dense	0.62 (0.46)
GO heat	0.54	Non-dense	0.62 (0.46)
GO-pCN-M	0.17	Dense	0.36 (0.18)
GO-GCN-M	0.27	Dense	0.77 (0.60)
GO-GCN-M-2	0.19	Dense	0.38 (0.22)
GO-GCN-M-24	0.11	Dense	0.63 (0.48)
GO-GCN-M-2'	0.80	Dense	0.63 (0.47)
GO-GCN-M-24'	0.54	Dense	0.32 (0.17)

(3) GO への化学修飾の試み

GO と塩化シアヌルとの反応では、FT-IR スペクトルや元素分析による構造同定では十分判断することが困難であった。しかし、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた形状評価では、GO の酸化時間により異なる形状が得られた。

酸化時間の短い GO では、大面積のナノシート構造が得られ、塩化シアヌル由来と思われるナノ粒子 ($0.7 \pm 0.2 \text{ nm}$) がシート構造表面に多数観察された (Fig. 3 left)。一方、酸化時間の長い GO では、ナノシートの面積は小さく、前述と同サイズのナノ粒子はシートのエッジに観察された (Fig. 3 right)。この結果から、次のようなことが推測される。グラフェンの酸化部位からシートに欠陥が入り、短い酸化時間では、シート表面に水酸基などの官能基が導入された Scheme 1 のような構造となる。しかし、時間が長くなると参加が進行、酸化部分を起点として、シートが切断、微小化するため、官能基はシート表面よりもエッジ部分に集中する。塩化シアヌル由来と思われるナノ粒子はシアヌル酸など塩素部分が水酸基に変化していることから、GO の親水性の官能基と水素結合し、官能基が存在するところで多く観察されたと考えられる。

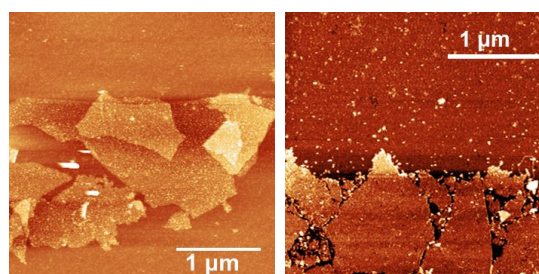


Fig. 3. AFM images of GO with cyanuric chloride (left) and long treatment GO with cyanuric chloride (right).

< 引用文献 >

- [1] D. Cohen-Tanugi and J. Grossman, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3602.
- [2] R. K. Joshi, P. Carbone, F. C. Wang, V. G. Kravets, Y. Su, I. V. Grigorieva, H. A. Wu3, A. K. Geim, R. R. Nair, *Science* **2014**, *343*, 752-754.
- [3] X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 76.
- [4] S. Yang, X. Feng, X. Wang, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 5339-5343.
- [5] W. S. Hummers Jr., R.E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1339.
- [6] Y. Zhao, F. Zhao, X. Wang, C. Xu, Z. Zhang, G. Shi, L. Qu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13934-13939.
- [7] V. W. Lau, M. B. Mesch, V. Duppel, V. Blum, J. Senker, B. V. Lotsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *137*, 1064.
- [8] P. Sun, M. Zhu, K. Wang, M. Zhong, J. Wei, D. Wu, Z. Xu, H. Zhu, *ACS Nano* **2013**, *7*, 428-437.

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計3件)

郷拓也,多田大地,難波篤人,喜安友宏,
山本拓宏,馮旗,上村忍,“PEG-酸化グ
ラフェン-窒化炭素混合薄膜の作製と
その機能評価”,第66回高分子討論会,
2017年9月.

郷拓也,永井裕也,多田大地,馮旗,上
村忍,“ウェットプロセスによる酸化グ
ラフェン混合薄膜の作製とそのイオン
透過性制御”,第6回CSJ化学フェスタ,
2016年10月.

郷拓也,永井裕也,多田大地,馮旗,上
村忍,“酸化グラフェン-窒化炭素混合
薄膜によるイオン透過性評価”,第65回
高分子討論会,2016年9月.

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上村 忍 (UEMURA, Shinobu)

香川大学・工学部・准教授

研究者番号: 60423498