

令和元年6月6日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06829

研究課題名(和文)優れたファウリング耐性を有する高機能性ナノシート積層膜の開発

研究課題名(英文) Development of highly functional stacked nanosheet membranes with antifouling property

研究代表者

中川 敬三 (Nakagawa, Keizo)

神戸大学・科学技術イノベーション研究科・准教授

研究者番号：60423555

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：多孔性無機膜は一般に耐熱性や耐薬品性、機械的強度に優れており、水処理に向けた様々な研究が精力的に進められている。本研究では高い透水性性能と分離性能、さらに優れたファウリング耐性を併せ持つ機能性無機膜の開発を目指し、二次元ナノシートを利用したナノシート積層膜の作製を行った。簡易な吸引ろ過法を利用し、水中において高い安定性を有するナノシート積層膜の作製に成功した。アニオン性有機色素や二価の塩において高い阻止性を示し、ナノろ過膜として機能することがわかった。また紫外光照射下において透水性性能が回復し、ファウリング耐性を有することが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で新規に開発したナノシート分離膜は、今後水のみならず大気環境の改善に繋がり、また膜性能を向上させることで材料低減に伴う省資源化や省スペース化、省エネルギー化にも寄与することが期待される。このような研究成果は、化学工学分野において重要な学術的知見となり、またグリーンイノベーション推進の観点においても社会的に貢献しうる。

研究成果の概要(英文)：Porous inorganic membranes have advantages of high temperature resistance, chemical stability and mechanical strength, therefore, various researches for water treatment have been investigated. In this study, stacked nanosheet membranes utilizing two-dimensional nanosheets were fabricated for the development of functional inorganic membranes with superior water permeability, separation performance as well as high antifouling property. We have successfully fabricated the stacked nanosheet membranes with high structural stability using simple vacuum filtration method. The nanosheet membranes show high rejection against anionic organic dyes and divalent salts, which were found to act as nanofiltration. Furthermore, the fouling resistance with recovery function of water flux under ultraviolet light irradiation was also confirmed.

研究分野：ナノ材料工学、膜分離工学、触媒反応工学

キーワード：ナノシート 分離膜 水処理 ナノろ過膜 ニオブ酸ナノシート

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

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。

無機膜は耐熱性や耐薬品性、機械的強度などに優れ、高分子膜では利用が困難な高温下や有機溶媒中での分離に関して多くの研究が進められている。特にチタニアなどの半導体材料では光触媒活性により汚染物質の除去が可能であり、有効なファウリング耐性を有している。優れた透過性と分離性を両立した無機膜を開発するためには、分離機能層をできる限り薄くし、ナノ～サブナノオーダーで細孔構造を制御できる新規な膜材料や膜作製技術の探索が必要である。

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ており、超高速分離を可能にする理想的な膜材料と言える。近年酸化グラフェン(GO)膜をはじめとして、ナノシートを多層に積み重ねることで形成するナノシート積層膜の研究が注目を集めている。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。現状では、積層膜に应用されているナノシートの種類は主にグラフェン系に限定されている。多く利用されている酸化グラフェンは容易に還元されるなど、外部環境の影響を受けやすいと言える。また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など、水中での構造安定性が問題視されている。このように、膜性能と共に高い構造安定性を有するナノシート積層膜が求められている。

2. 研究の目的

本研究では高い透水性能と分離性能、さらに優れたファウリング耐性を併せ持つ機能性無機膜の開発を目指し、新規な金属酸化物ナノシート積層膜の設計を目指した。本研究では、光触媒機能を有し、また分離膜として過去に報告例のないニオブ酸ナノシート積層膜の作製を試み、その膜性能評価やファウリング耐性の評価について検討を行った。本報告においては吸引ろ過法を利用したニオブ酸ナノシート積層膜の作製およびチャネル構造に関する考察を中心に報告する。

3. 研究の方法

金属酸化物ナノシートとしてニオブ酸ナノシートを選択した。ナノシートは金属源にペンタエトキシニオブ($\text{Nb}(\text{OEt})_5$)、修飾剤としてトリエタノールアミン(TEOA)を用いて、水熱合成(160℃, 24 h)を利用したボトムアップ法により調製した(K. Nakagawa, S. C. E. Tsang et al., *Chem. Commun.*, **50**, 13702-13705, (2014))。混合ニトロセルロース(NC)支持膜を3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)で修飾し、所定濃度のナノシートコロイド溶液を吸引ろ過することによってニオブ酸ナノシート積層膜(NbO膜)を作製した。分離性能はクロスフロー式透水性試験装置を用いて、分離対象にアニオン性色素のEvans Blue (EB, Mw: 960.8)やAcid red 265 (Mw: 635.6)、またNaCl, Na_2SO_4 の塩類を用い、各種阻止性能は紫外可視分光光度計やナトリウムイオン測定器にて測定した。

4. 研究成果

(1) ニオブ酸ナノシート積層膜の作製

ニオブ酸ナノシートは $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ の加水分解・縮重合反応により合成され、TEOAが $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ に配位しニオブ酸結晶の三次元方向の成長を抑制することで、単層ニオブ酸ナノシートが合成される(図1a)。膜断面構造のSEM観察では、支持膜上に約20 nmの薄膜が形成していることが確認され(図1b)、膜厚は吸引ろ過時のナノシートコロイド溶液の量を調節することで、20~90 nmの厚みに制御できた。

図2aに厚さ90nmのNbO膜のXRDパターンを示す。乾燥状態において $2\theta = 8.6^\circ$ に(010)面の回折ピークが得られ、Braggの式から層間距離が1.0 nmであることが確認できた。NbO膜および同様な吸引ろ過法により作製したGO膜の乾燥状態と湿潤状態における積層構造の比較を行ったところ、GO膜では0.7 nmから1.5 nmへと層間が膨潤するのに対して、NbO膜では1.0 nmから1.1 nmへと膨潤はほんのわずかであった(図2)。このように、NbO膜はシート層間が密で高い安定性を有する積層膜であることがわかった。この高い構造安定性は、NbOナノシートの表面酸特性と修飾剤として利用したTEOAが要因であると考えら

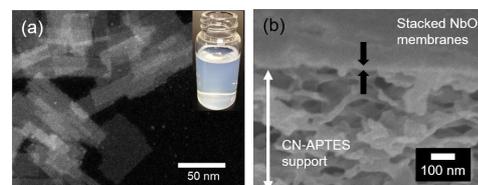


図1 (a) ニオブ酸ナノシートのSTEM像(挿入図)ナノシートコロイド溶液、(b) NbO膜断面のSEM像。

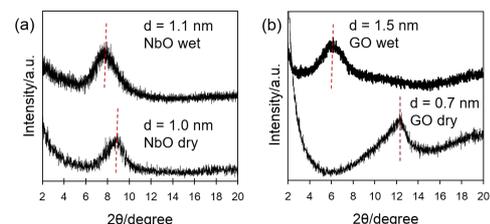


図2(a) NbO膜および(b) GO膜の湿潤および乾燥状態でのXRDパターン

れる .NbO ナノシートは強い酸強度を有する固体酸触媒であり 2D 結晶構造に由来する Lewis 酸点および Brønsted 酸点を有している (H. T. Kreissl, K. Nakagawa, S. C. E. Tsang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 36, 12670-12680 (2017)) ため, これらと TEOA のアミノ基が配位結合および水素結合により反応すると考えられる (図 3) . つまり, TEOA がシート間を効果的に架橋するバインダーとして機能することによって積層膜の構造が強められたと考えられる .

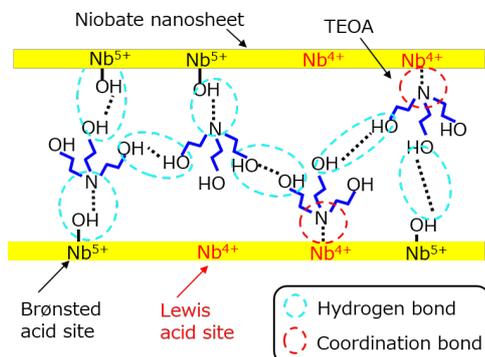


図 3 NbO 膜でのナノシート間における相互作用のイメージ図

(2) ニオブ酸ナノシート積層膜の膜分離性能

透水試験の結果より, 膜厚 20 nm のとき透水量は約 14 L/m² h bar であり, 膜厚さの増加と共に減少した . 図 4a に異なる膜厚の NbO 膜におけるポリエチレングリコール(PEG)を利用した分画曲線の結果を示す . 膜厚 20 nm の場合, 分画分子量は 4.3 kDa であり, アインシュタイン・ストークスの式より細孔径(ストークス径)が 3.4 nm に相当する流路が形成されていると推定される . 湿潤状態での層間距離は 1.1 nm であり, NbO ナノシートの厚み(0.9 nm)を考慮するとその隙間はわずか 0.2 nm となり, 水はほとんど透過できないと考えられる . このことから, 吸引過によってナノシートが積層する際, 図 4b に示すような空隙構造が形成され, ナノシートの厚みと層数に依存したサイズの細孔が形成すると考えられる . 分画曲線の結果より細孔径は 3.4 nm であることから, ナノシート約 3 層分に対応した空隙が分離対象物を分離する細孔になっていると考えられる . このように NbO 膜においては, シート層間を利用して分離する従来の GO 膜とは異なる透過機構であると考えられる .

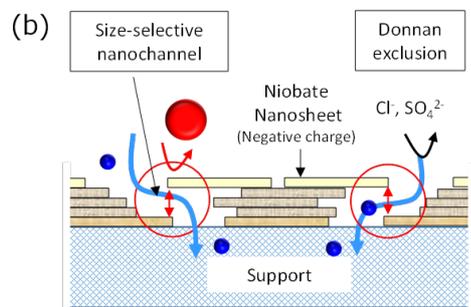
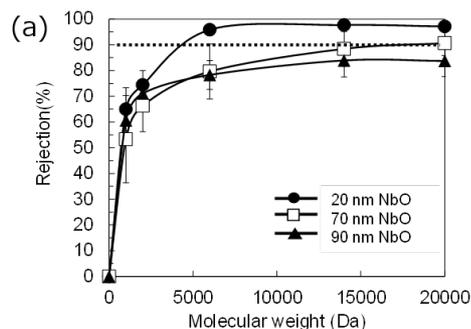


図 4 (a)NbO 膜の PEG を利用した分画曲線, (b)断面方向から見た NbO 膜のナノチャネル構造のイメージ図

Fig. 5 に NbO 膜の各種アニオン性色素分子と塩類の阻止率を示す .NbO 膜は色素分子では 90%以上, Na₂SO₄ で約 80%の高い阻止率を示し, ナノろ過膜として機能することがわかった . これらの分離性能は, 既報の同様な吸引過法や Layer by Layer 法により作製された GO 膜と同等の膜性能であることがわかった . ニオブ酸ナノシートは負に帯電した 2D 結晶構造を有しているため, 膜荷電と各アニオン種間の静電反発 (Donnan 排除) により比較的高い阻止率が得られたと考えられる . 以上より, 本研究で作製したニオブ酸ナノシート積層膜は, 水中で安定かつ高い分離性能を有することが確認された .

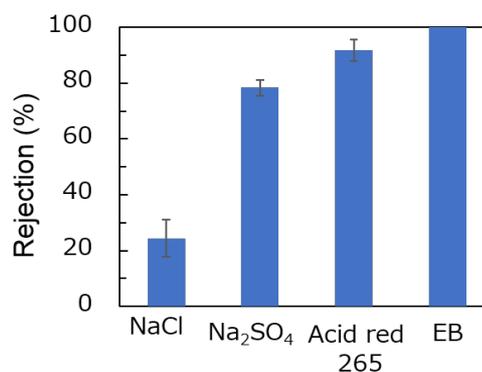


図 5 NbO 膜における各溶質の阻止率

(3) ナノシート調製法が膜性能に及ぼす影響

金属酸化物ナノシートの一般的な調製法は剥離作用を利用したトップダウン法である . 得られるナノシートのシートサイズや剥離剤は調製方法に依存するため, ナノシート調製法が及ぼす膜性能への影響を把握することが重要である . そこで水熱合成法および剥離法を利用して調製したニオブ酸ナノシートを利用した NbO 膜を作製し, 得られた膜構造や膜性能の比較検討を行った . 平均サイズは水熱合成法では 40 nm であるのに対し, 剥離法では 114 nm と大きく, また大きなサイズのシートも確認され分布が広いことがわかった . 剥離法の場合の膜では, 水熱合成法の場合よりも 2 倍程度高い透水性を示すが, 阻止性に関しては低い値を示した . 膜構造解析および膜性能評価の結果から, 剥離法の場合の膜においても同様な様に空隙構造からなるナノチャネルが形成していることが考えられる .

(4) ファウリング耐性の評価

ウシ血清アルブミン(BSA)を利用したファウリング性能について、初期透水性能に対する BSA 透過時の透水性能で比較したところ、市販 NF 膜では 40%程度であるのに対し、NbO 膜では 80%程度であることからファウリング耐性が高いことがわかった。ニオブ酸ナノシート表面の親水性が要因と考えられる。また BSA 溶液透過時の紫外光照射前後における NbO 膜の透水性能を評価したところ、光照射後は透水性能が回復し一定になることがわかった。光照射による NbO 膜表面の親水化、また光分解による BSA の除去効果が透水性能の回復に寄与したと考えられる。

(5) 結言

本研究では、ニオブ酸ナノシートを利用したナノシート積層膜の開発に成功した。得られた積層膜は、高い構造安定性を有しナノろ過膜レベルの膜性能を示すことを明らかとした。またナノシートの親水性や光触媒作用がファウリング耐性に効果があることが示唆された。一般的なナノシート調製法である剥離法により得られたナノシートにおいても膜性能が発揮されたことから、層状化合物から剥離される様々な種類の金属酸化物ナノシートを積層膜へ応用できる可能性があると言える。本研究では水処理に注目して検討を行ったが、今後ますます需要が高まると予想される有機溶剤分離など、水処理以外の応用研究への展開が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

Keizo Nakagawa, Metal Oxide Nanosheets Synthesized by Bottom-up Approach : Application to Catalyst and Separation Membrane, Journal of the Japan Petroleum Institute, 査読有, Vol. 62, No. 2, pp.53-60, 2019, DOI: 10.1627/jpi.62.53

Keizo Nakagawa, Tomohiro Sera, Misato Kunimatsu, Hiroharu Yamashita, Tomohisa Yoshioka, Takuji Shintani, Eiji Kamio, S. C. Edman Tsang, Hideto Matsuyama, Two-dimensional Niobate Nanosheet Membranes for Water Treatment: Effect of Nanosheet Preparation Method on Membrane Performance, Separation and Purification Technology, 査読有, Vol. 219, pp.222-229, 2019, DOI: 10.1016/j.seppur.2019.03.031

Keizo Nakagawa, Shintaro Araya, Misato Kunimatsu, Tomohisa Yoshioka, Takuji Shintani, Eiji Kamio and Hideto Matsuyama, Fabrication of Stacked Graphene Oxide Nanosheet Membranes Using Triethanolamine as a Crosslinker and Mild Reducing Agent for Water Treatment, Membranes, 査読有, Vol. 8 No.4, 130, 2018, DOI: 10.3390/membranes8040130

Keizo Nakagawa, Hiroharu Yamashita, Daisuke Saeki, Tomohisa Yoshioka, Takuji Shintani, Eiji Kamio, Hannah Theresa Kreissl, Shik Chi Edman Tsang, Shigeru Sugiyama and Hideto Matsuyama, Niobate nanosheet membranes with enhanced stability for nanofiltration, Chemical Communications, 査読有, Vol.53, pp.7929-7932, 2017, DOI: 10.1039/C7CC03911E

Hannah Theresa Kreissl, Molly Meng-Jung Li, Yung-Kang Peng, Keizo Nakagawa, Thomas Hooper, John V Hanna, Ashley M. Shepherd, Tai-Sing Wu, Yun-Liang Soo, and Shik Chi Edman Tsang, Structural Studies of Bulk to Nano-size Niobium Oxides with Correlation to Their Acidity, Journal of the American Chemical Society, 査読有, Vol.139, pp.12670-12680, 2017, DOI: 10.1021/jacs.7b06856

中川 敬三, 界面活性剤を用いたボトムアップ型二次元金属酸化物ナノシート触媒の開発, PETROTECH (公益社団法人石油学会), 査読有, No.41, No.10, pp.779-784, 2018 年

中川 敬三, 水処理分野における二次元ナノシート積層膜の最新動向, 膜 (日本膜学会), 査読有, Vol.42, No.4, 121 ~ 127 頁, 2017 年

[学会発表](計 14 件)

中川 敬三, 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, 2018. 11. 12, 神戸大学 (兵庫県神戸市)

Keizo Nakagawa, 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), Invited lecture, 2018. 11. 8, National Taiwan University (Taipei, Taiwan)

Keizo Nakagawa, 2D Metal Oxide Nanosheets Synthesized by A Bottom-up Approach:

Application to Catalyst and Membrane, Bilateral Kobe-Kiel Workshop, 2018. 09.26, Kobe University (兵庫県神戸市)

中川 敬三, 水処理膜への応用を目指した二次元無機ナノシート積層膜, JST 新技術説明会, 2018. 08. 21, JST 東京本部別館 1F ホール (東京都千代田区)

Keizo Nakagawa, Fabrication of 2D Niobium Oxide/Graphene Oxide Nanosheet Composite Membranes for Nanofiltration, The 11th conference of the Aseanian Membrane Society (AMS) 11, 2018. 07. 04, Rydges Southbank Hotel (Brisbane, Australia)

Keizo Nakagawa, 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, 2018. 06. 21, Hotel Westin Bellevue Dresden (Dresden, Germany)

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 (受賞講演), 石油学会第 61 回年会, 2018. 05. 22, タワーホール船堀 (東京都江戸川区)

中川 敬三, 2D 金属酸化物ナノシート材料を利用した積層膜の作製と膜分離性能, 化学工学会金沢大会 2017, 2017. 12. 08, 金沢商工会議所会館 (石川県金沢市)

中川 敬三, 金属酸化物ナノシート積層型分離膜の開発とナノろ過特性, 招待講演, 反応分離シンポジウム 2017, 2017. 11. 22, 神戸大学 (兵庫県神戸市)

中川 敬三, 二次元金属酸化物ナノシート積層膜の開発 - 水中における構造安定性と膜分離性能, 膜シンポジウム 2017, 2017. 11. 14, 富山大学 (富山県富山市)

Keizo Nakagawa, Fabrication of highly stable stacked niobate nanosheet membranes for nanofiltration”, The 11th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST17), 2017. 11. 11, Haeundae Grand Hotel, (Busan, Korea)

Keizo Nakagawa, Preparation and nanofiltration performance of niobate nanosheet membranes”, The 11th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM 2017), 2017. 07. 30, Hilton San Francisco Union Square (San Francisco, United States)

中川 敬三, 水処理分野における二次元ナノシート積層膜の最新動向, 招待講演, 日本膜学会第 39 年会, 2017. 05. 27, 早稲田大学 (東京都新宿区)

中川 敬三, 二次元チャンネル構造を有する金属酸化物ナノシート積層膜の膜性能評価, 化学工学会第 82 年会, 2017. 03. 07, 芝浦工業大学 (東京都江東区)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 4 件)

名称: ナノシート積層型分離膜及びその製造方法

発明者: 中川 敬三, 佐伯 大輔, 山下 洋令, 新谷 卓司, 吉岡 朋久, 松山 秀人

権利者: 同上

種類: 特許

番号: 特願 2016-162235

出願年: 2016 年

国内外の別: 国内

名称: ナノシート積層型分離膜及びその製造方法

発明者: 中川 敬三, 佐伯 大輔, 山下 洋令, 新谷 卓司, 吉岡 朋久, 松山 秀人

権利者: 同上

種類: 特許

番号: PCT/JP2017/29627

出願年: 2017 年

国内外の別: 国外

名称: 複合分離膜

発明者：中川 敬三，國松 美里，世良 友宏，新谷 卓司，吉岡 朋久，松山 秀人
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2018-20508
出願年：2018 年
国内外の別： 国内

名称：複合分離膜
発明者：中川 敬三，國松 美里，世良 友宏，新谷 卓司，吉岡 朋久，松山 秀人
権利者：同上
種類：特許
番号：PCT/JP2019/3016
出願年：2019 年
国内外の別： 国外

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.stin.kobe-u.ac.jp/outline/member/Nakagawa.html>

6．研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：松山 秀人

ローマ字氏名：Matsuyama Hideto

所属研究機関名：神戸大学

部局名：大学院工学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：50181798

研究分担者氏名：吉岡 朋久

ローマ字氏名：Yoshioka Tomohisa

所属研究機関名：神戸大学

部局名：大学院科学技術イノベーション研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：50284162

研究分担者氏名：佐伯 大輔

ローマ字氏名：Saeki Daisuke

所属研究機関名：信州大学

部局名：工学部物質化学科

職名：助教

研究者番号（8桁）：70633832

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。