

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05619

研究課題名(和文)分離膜を指向した窒化炭素系高分子のナノシートの創成

研究課題名(英文) Construction and investigation of carbon nitride based polymer nanosheets for separation membranes

研究代表者

上村 忍 (UEMURA, SHINOBU)

香川大学・創造工学部・教授

研究者番号：60423498

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、分離膜を指向した光触媒能を有する窒化炭素系高分子薄膜の作製を行った。窒化炭素類(GCN及びPPI)は合成温度及び水熱処理により、窒化炭素類の大面積化とナノ化が達成された。しかしながら、窒化炭素ナノシート薄膜は安定な薄膜ではなかったことから、分子間相互作用などによる安定化が不可欠であることを見出した。また、より安定な薄膜構築を目指した窒化炭素類の構造模倣した高分子の合成も試み、窒化炭素の構成分子とアルキル鎖導入反応の進行とオリゴマーの生成を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

海水淡水化膜などの分離膜は、現在エネルギーコスト低減のための膜厚の低下、有機物など吸着に伴う目詰まり防止などが望まれている。原子1層分の厚さであるナノシートは分離膜材料として有望視されているが、分離効率の高い大面積な多孔性ナノシートは限られている。窒化炭素類は均一な空孔を有するといわれている光触媒であり、この大面積ナノシートが構築されれば、メンテナンスフリーの分離膜などが期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this research, membranes composed of photocatalytic carbon nitrides nanosheets or their mimetic polymers were prepared for the application of separation membranes such as reverse osmosis membranes. The preparations of the nanosheets of carbon nitrides (including polyheptazine imide) with large areas were achieved by the control of synthetic temperature and the hydrothermal treatment. However, since the layered structures of carbon nitride nanosheets were not stable in the aqueous solution due to their hydrophilicity, it is found that the stabilization of the membranes by intermolecular interactions such as electrostatic interaction is required. Further, the syntheses of mimetic polymers of carbon nitrides have been attempted for stable membranes composed of carbon nitride derivatives. As the result, the oligomers consisting of alkyl chains and melem, which is the monomer unit of carbon nitrides, were synthesized and their chemical structures were confirmed by NMR.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：ナノシート 分離膜

1. 研究開始当初の背景

渇水、汚染などから水資源の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。海水の淡水化にはポリアミド逆浸透膜が主に利用されているが、有機物によるファウリング（目詰まり）や厚い膜厚（逆浸透圧に耐えうる機械的強度とイオン分離能を担保）により、高いエネルギーコストやメンテナンスなどが問題視されている。このため、単層構造ながら高い機械強度、そして理論的に優れたイオン除去能を有する多孔性グラフェンや酸化グラフェン (GO) などのナノシート材料を脱塩薄膜（逆浸透及び正浸透膜）として応用する研究が急激に展開されている^[1]。ナノシート系脱塩膜では、薄い膜厚と空隙からの透過を利用し、高い分離能や低エネルギーコストが期待されている。しかしながら、層間の相互作用の弱さに伴うナノシートの剥離、水分子の流路となるナノシート間での空隙の制御が課題となっており、多くの報告例では高分子とのハイブリッド化が試みられている。加えて、有機分子などの吸着に伴うファウリングは十分検討されていない状況である。このため、ナノシートの大面積化に伴うシート間空隙の低減、多孔性ナノシートによる選択性を有する空隙の構築、架橋などによる層間の安定化などが望まれている。

近年ナノシート材料として、グラフェンに似た構造を有する窒化炭素 (g-C₃N₄ 及びメロン) が可視光応答性光触媒能を有する半導体性高分子であることから、注目を集めている。トリアジン環が縮合したヘプタジン環を骨格とする窒化炭素は不溶性で多孔性構造を有した高分子であり、生成物の多くは一次的に成長したメロンである。ヘプタジン環外周のアミノ基がヘプタジン環の電子状態に影響し、高分子量体の窒化炭素よりも 2, 3 量体にて高い光触媒能を発現すること^[2]などが報告されている。この窒化炭素系ナノシートやヘプタジン誘導体からなる多孔性高分子が構築できれば、光触媒能などによりファウリングが少なく、安定なナノシート系逆浸透膜の開発が期待できる。

2. 研究の目的

本研究課題では、大面積のヘプタジン環含有ナノシートを作製、光触媒能などを有する脱塩膜や分離膜の創成を目指した。

申請者らは過去にメンテナンスフリー脱塩膜を目指し、窒化炭素と GO とのハイブリッド薄膜の構築を行ってきた。しかしながら、窒化炭素のナノ化までは成功したが、二次元成長が十分でなく、GO 間に窒化炭素ナノ凝集体による大きな空隙が存在、これに伴い色素分子の透過も部分的に見られた状況であった。このため、窒化炭素の大面積化とナノシート化、あるいは適切な空隙を有する窒化炭素模倣構造の多孔性高分子の構築が具体的な目的となる。

3. 研究の方法

(1) 窒化炭素 (GCN, Fig. 1(b)) ナノシートの大面積化, その積層膜の構築

GCN の大面積化は、①バルクでの反応温度の変化、②2 段階反応、③溶融塩を利用した合成 (ポリヘプタジンイミド (PHI, Fig. 1 (c))), という手法にて試みた。また、ナノシート化に関しては酸希薄溶液での水熱法による単層化を行った。

得られた窒化炭素ナノシートは吸引法による積層化を試みた。またナノシート層間の安定化のために、各ナノシートの対イオンとなる分子を混合し、積層膜の構築を行った。

(2) ヘプタジン誘導体への化学修飾: ソフトセグメントの導入

窒化炭素模倣高分子として、ヘプタジン誘導体であり、窒化炭素の構成成分であるメレム (Fig. 1 (a)) への化学修飾を試みた。ソフトセグメントとして、アルキル鎖及びエチレングリコール鎖を選択した。アルキル鎖導入反応はハロゲン化アルキルとアミノ基との求核反応、エチレングリコール鎖の導入ではマイケル付加反応にて実施した。

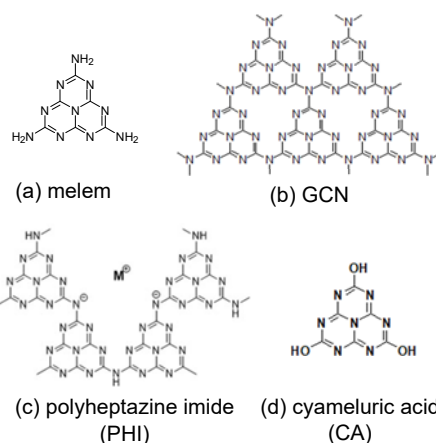


Fig. 1. 本研究で使用した分子の構造式. (a) メレム, (b) GCN, (c) PHI, (d) シアメルル酸.

4. 研究成果

(1) 窒化炭素ナノシートの反応温度, 酸水溶液中での水熱処理の影響

窒化炭素 (GCN) の反応温度による影響は、700 °C での反応により大面積かつナノシート化することが報告^[3]されている。しかしながら、この条件で得られた GCN は収量が著しく減少したこと (550 °C では約 60 %だが、700 °C では 10 %以下)、酸溶液中での水熱処理ではほぼ分解した

と思われる状況であった。そこで、反応温度を 650 °C にしたところ、収率は約 40 % であった。この酸溶液中で分散させた状態での GCN は、ゼータ電位が 34 mV、平均粒子径は 2800 nm であった。反応温度 550 °C の GCN を同じ条件で分散させた溶液では、ゼータ電位は -5 mV、平均粒子径は 1900 nm であり、加熱による大面積化が確認された。しかし、この状態ではまだ凝集体が多く存在することから、650 °C 合成の GCN を 1 M HCl 水溶液中 180 °C、10 時間の水熱処理を行い、遠心分離にて凝集体を除去することで、ナノシート分散溶液 (PAC-GCN-650) を得た。PAC-GCN-650 のゼータ電位は +35-50 mV、平均粒子径は 370 nm であり、ほぼナノシート化すると推測される。実際、AFM 測定では、厚さ 3-4 nm、長さ数 μm に及ぶ帯状のシートが多く観察された (Fig. 2)。部分的に数層重なった形状部分や小さな凝集体も見られているが、GO 同様ほぼ均一な高さのシートであることを確認した。この状態のナノシートを吸引法によりメンブレンフィルター上にて回収したところ、膜形成には至らず、粉体が残存した状態であった。このことから、大幅にナノシートを増加させることができたが、製膜性が低いことが示唆された。

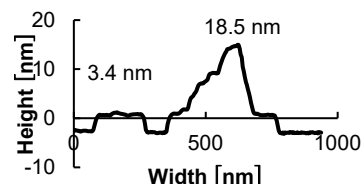
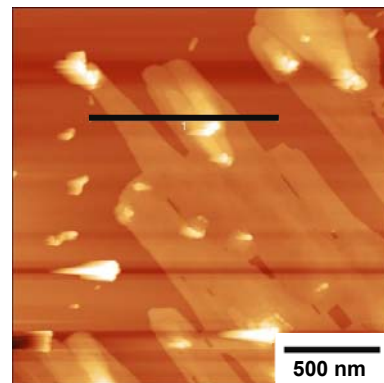


Fig. 2. PAC-GCN-650 の AFM 像および断面図(マイカ基板)。

(2) GCN への架橋反応

プロトン化による静電反発 (ナノシート化) と GCN の大面積化を両方達成する試みとして、同類の骨格を有する塩化シアヌルを用い、GCN 同士を共有結合させることを実施した。反応はアセトニトリルを溶媒として用い、反応後、生成物である GCNCC はゼータ電位が 30 mV、平均粒径は 1340 nm と、PAC-GCN-650 と同程度のカチオン化が進行しているものの、凝集体が多く存在していることが示唆された。実際、GO と GCNCC のハイブリッド薄膜は、非常に安定な薄膜を形成し、イオン透過率が低かったことから、2次元成長した部分が多いと推測される結果であった。現在さらなるナノシート化条件を精査している。

(3) PHI ナノシートの構築

窒化炭素は、塩化物系無機塩を合成時に混合すると、アニオン性の高分子 (ポリヘプタジンイミド (PHI)) が生成される。PHI は窒化炭素と同様のヘプタジン骨格を有する高分子であるが、部分的に存在するイミドなどから、アニオン性を有する分子である^[4]。PHI は水に分散しやすく、窒化炭素以上の光触媒能を有することが報告されているが、薄膜化に関する研究はない。そこで、PHI を水熱処理によりナノシート化させ、その成膜性に関して検討した。PHI の分散溶液 (中性) では、ゼータ電位が -35 ~ -40 mV、平均粒径は 250 ~ 350 nm であり、アニオンでありながら、前述の PAC-GCN-650 と同程度の粒子径であった。一方、水熱処理を行った PHI ではゼータ電位が -20 ~ -30 mV、平均粒径は 1200 ~ 2000 nm と、GCN 類とは異なり、水熱処理により粒子径の増大が見られた。これら PHI の吸引膜は、今までの GCN 類の吸引法で得られた粉状と異なり、GO 薄膜に近い光沢のある薄膜が得られたものの、いずれの薄膜も乾燥に伴い、薄膜に亀裂が入った (Fig. 3 (A, B))。FE-SEM 観察では、薄膜表面は比較的平滑であり、より凹凸の少ない薄膜は水熱処理 PHI (Fig. 3(D)) であった。このことから、PHI は GCN よりも凝集体が少なく、積層化しやすいこと、水熱処理 PHI ではよりナノシート化が促進しており、粒子径の増大はナノシート化による影響であることが示唆された。実際、水熱処理 PHI では、単層程度の数十 μm サイズの平滑なナノシートが観察されていたことから、水熱処理は PHI のナノシート化にも有用であったといえる。また、水熱処理 PHI ナノシートは数十 μm サイズであったことから、GO に匹敵する大面積なナノシートであるといえる。加えて、PHI 薄膜が乾燥に伴い割れる現象は、基板 (支持膜) との相互作用が弱いこと、薄膜内に欠陥構造が存在することなどに起因することが示唆される。このことから、現在支持膜 (メンブレンフィルター) との相互作用の改善、PHI の合成条件の再検討などを実施している。

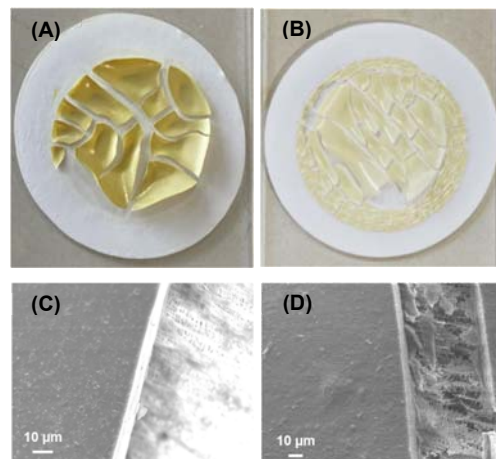


Fig. 3. 乾燥後の PHI 薄膜の光学写真 (A, B) 及び FE-SEM 像 (C, D)。 (A, C) PHI。 (B, D) 水熱処理 PHI。

以上のように、GCN は反応温度、プロトン化による静電反発、そして凝集体の除去により、PHI は水熱処理により、ナノシートの大面積化が可能であることを見出した。

(4) GCN 類積層膜の構築

GO 薄膜は高い親水性のため、長時間の水溶液への浸漬により剥離するため、高分子などによる安定化が行われている。本研究で合成した GCN 類はイオン性となっており、親水性のナノシートであることから、GO と同様のナノシート積層構造の安定化が必要である。そこで、カチオン性 GCN とアニオン性分子との静電相互作用を利用した混合膜の作製を行った。アニオン性分子として、GCN と同様の骨格を有するシアメルル酸カリウム(CA) 及び高分子のポリアクリル酸ナトリウム (PANa) を利用した。

PAC-GCN-650-PANa 混合溶液は、ゼータ電位がゼロ近傍になるように混合 (質量比 PAC-GCN-650 : PANa = 15~20 : 1) したところ、凝集体が形成された。この分散液をメンブレンフィルター上に吸引法で薄膜化したところ、PAC-GCN-650 よりも成膜性が向上したが、乾燥した薄膜には数 10 μm 幅のひびが見られた。この薄膜の XRD パターンは PAC-GCN-650 とほぼ変わらず、PAC-GCN-650 が積層している部分が多く存在していると推測される。この薄膜を水溶液に浸漬、イオン透過性の評価を試みたが、薄膜がほぼ剥離する状況であった。これは高い親水性を有する PANa がいとまり状で GCN 層間に存在、水分子が浸透することにより、高分子が膨潤、剥離したと考えられる。GO においてもカチオン性のポリエチレンイミンとの混合薄膜 (混合質量比 1:1) で同様の現象がみられていたことから、微量に含まれる高分子では、イオン相互作用は作用しても、膨潤に伴う剥離が起こることが確認された。

PAC-GCN-650-CA 混合溶液もまた PANa と同様、ゼータ電位がゼロ近傍になるように調整、薄膜を作製した。作製された薄膜は乾燥後、無数の亀裂が入り、数百 μm 四方の薄片が支持膜 (メンブレンフィルター) 上に存在していた。薄膜表面形状は PHI と比較し、非常に凹凸の多い計上であった (Fig. 4)。しかしながら、水溶液への長時間の浸漬 (3 h) では、剥離がほとんど確認されなかった。したがって、平面性のアニオンである CA は PAC-GCN-650 の層間に導入、ナノシートを安定化するようイオン性相互作用を発現した、と推測される。

以上のように、GCN 類は合成法及び水熱処理により、ナノシート化と大面積化が促進し、水溶液中での安定なナノシート膜の成膜も可能であった。しかしながら、本節での薄膜作製法は混合溶液を用いた薄膜形成であるため、膜断面図 (Fig. 4(B)) のように厚い膜厚と多くの空隙が確認される状況である。乾燥時の亀裂発生などから、膜中の欠陥構造の少ない成膜法を現在検討中である。

(5) メレムへの化学修飾：プロモアルケンを用いた反応

前述のように、GCN 系ナノシートでは、ナノシート間の相互作用が増大するとマクロな亀裂増加がみられる傾向があった。このことから、窒化炭素系分子を架橋することで、多孔性高分子薄膜の構築が可能か試みた。GCN の構成分子であるメレムは難溶性であるため、有機化学的な化学修飾の報告例は極めて限定される^[5]。

窒化炭素模倣高分子として、メレムへアルケニル鎖を導入、その後重合をすることでヘプタジン含有ネットワーク構造の構築を目指した。反応溶媒として DMF, DMSO を利用、窒素雰囲気下、100 $^{\circ}\text{C}$ でメレムとプロモヘプテンを反応させた (Scheme 1)。生成物はいずれも黄褐色～赤褐色のワックス状化合物であり、一般的な有機溶媒に可溶であり、白色粉体であるメレムとは異なる状態であった。またいずれの溶媒でも 25~35% であった。生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (Fig. 5) では、メレムの 1 つのアミノ基にアルケニルが 1 本導入されると推測されるが、全体の導入本数は不明であった。

さらに得られた生成物をジオキサン, DMSO, DMF を溶媒とし、同様の反応を行うことで、導入本数の向上を試みた。その結果、収率はいずれも第 1 段階と同様の 25~35% 程度であり、オイル状の生成物が確認された。生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは第 1 段階で見られた結合部位由来の 4.1 ppm のピークがほぼ消失、3.6 ppm 付近に新たなピークが出現し、それ以外のピークはブロード化していた。このことから、2 段階反応での生成物はアミノ基に 2 本のアルケニルが導入していると推測された。さらに、HPLC の精製を行い、27.6 min 付近に出現した最も存在量の多かった化合物を MALDI-TOF-MS で測定したところ、627.4934 に化合物のピークを確認した。メレムに 6 本

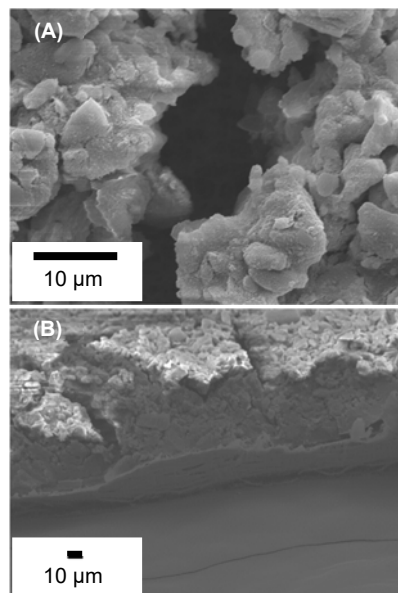
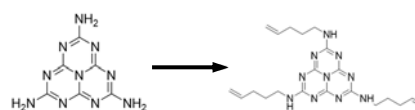


Fig. 4. PAC-GCN-650-CA 混合薄膜の FE-SEM 像. (A) 表面, (B) 断面.



Scheme 1. メレムのアルケニル鎖導入反応.

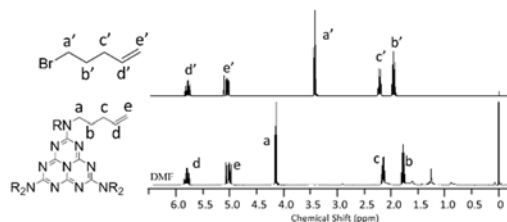
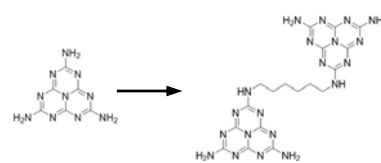


Fig. 5. 原料及び生成物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル.

アルケニル基が導入された場合の分子量は 626.4533 であることから、2 段階反応ではほぼ 6 本導入されたと推測される。

このように、1 段階反応では 1~3 本、2 段階反応では 6 本のアルケニル導入を見出した。この生成物の末端アルケンを利用し、メタセシス反応での重合を試みたが、反応が進行しなかった。ヘプタジン環は窒素豊富な部位であるため、グラブス触媒が機能しなかった可能性がある。このことから、金属イオン含有触媒を利用しない反応での重合が必要となった。

そこで、ジブロモアルカンを用いた反応を実施した (Scheme 2)。メレムとジブロモヘキサン (1:2) を DMSO 中窒素雰囲気下、170 °C、24 h 反応させた。その後カラムクロマトグラフィにて精製し、褐色のワックス状固体を得た。収率は 50% であり、アルケニルの反応より高い収率であった。この生成物は一般的な有機溶媒と可溶であったことから、ネットワーク化していないことが推測される。また、¹H-NMR スペクトルからは、2 つのメレムに結合したアルキル鎖由来の 3 つのピーク以外に、高磁場側に末端メチル由来と推測される非常に小さなピークが確認された。この積分比は 6:6:6:1 であったことから、4 つのメレムが結合したオリゴマーであることが示唆された。



Scheme 2. メレムとジブロモヘキサンの反応。

このように、メレムとジブロモアルカンとの反応は比較的良好に進むことを確認した。しかしながら、十分な重合が進行しなかったことから、濃度などを検討する必要がある。

(6) メレムへのエチレングリコール鎖導入反応

メレムへのソフトセグメント導入反応として、マイケル付加による反応を試みた。シロキサン含有メタクリレートとのマイケル付加反応では、シロキサン部位の高い疎水性の影響からか反応が全く進行しなかった。そこで、親水性の高いエチレングリコール鎖含有ジアクリレートを用いたマイケル付加反応を行った。メラミンとジアクリレートのマイケル付加反応の報告例は 1 例のみある⁶⁾。

メレムとエチレングリコール鎖含有ジアクリレート、触媒としてトリエチルアミンまたは無機塩を DMSO 中、室温で攪拌した。その結果、トリエチルアミンでは全く反応が進行しなかったが、無機塩を利用した場合、不溶性のゲルが回収された。しかしながら、本物質はメレムを含んでおらず、ジアクリレートが重合したものであった。本反応は大気中、室温で行っていることから、通常ゲル化するほど重合が進行しない。そこで、反応条件を精査した結果、エチレングリコール鎖と無機塩の金属イオンがキレートを形成、そのナノ空間に存在するアニオンで重合が進行したと推測された。

このように、目的としていたメレムのネットワーク高分子は構築できなかったが、ユニークな重合法を見出した。この新奇反応は穏やかな環境で進行する重合法である。本反応が他のモノマーへ応用できれば、よりエネルギーコストの低いポリマーの生産が期待される。

<引用文献>

1. K. A. Mahmoud, B. Mansoor, A. Mansour, M. Khraisheh, *Desalination* **2015**, 356, 208.
2. V. W.-h. Lau, M. B. Mesch, V. Duppel, V. Blum, J. Senker, B. V. Lotsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1064.
3. L. Cui, X. Hou, H. Du, Y. Yuan, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, 501, 144259.
4. A. Savateev and M. Antonietti, *ChemCatChem* **2019**, 11, 6166.
5. P. Audebert, E. Kroke, Ch. Posern, S.-H. Lee, *Chem. Rev.* **2021**, 121, 2515-2544.
6. W. Wang, R. Bao, W. Liu, CN107987285.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 上村忍, ファンジョジン, 中尾勇介, 友杉幸輝, 馮旗
2. 発表標題 ナノシート混合膜の作製とイオン透過性評価
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上村忍
2. 発表標題 窒化炭素系分子 酸化グラフェンハイブリッドの作製と脱塩膜へのアプローチ
3. 学会等名 第4回 繊維学会西部支部若手講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上村 忍, 山崎祐介, 武田祥徳, 馮旗
2. 発表標題 窒化炭素系分子による - 酸化グラフェン混合薄膜の積層構造への影響
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武田祥徳, 小川修平, 上村忍
2. 発表標題 アルケニル鎖長の異なるヘプタジン誘導体の合成とその評価
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 國方裕貴, 上村忍
2. 発表標題 静電相互作用を利用した酸化グラフェン-窒化炭素の積層構造の構造評価
3. 学会等名 第34回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原田汰一, 中尾勇介, 馮旗, 上村忍
2. 発表標題 窒化炭素系ナノシート積層膜の作製
3. 学会等名 第36回中国四国地区高分子若手研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上村忍, 原田汰一, 馮旗
2. 発表標題 窒化炭素のナノシート化及びそのイオン性分子との静電相互作用による積層化
3. 学会等名 第70回高分子年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武田祥徳, 上村忍
2. 発表標題 ヘプタジン誘導体含有構造体の構築とその評価
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------