

令和 6 年 4 月 29 日現在

機関番号：15401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18922

研究課題名（和文）コアシェル型オルガノシリカナノファイバーの創製と一次元構造を利用した超薄膜製膜

研究課題名（英文）Cellulose nanofiber membranes for thin-film formation via its one-dimensional structure

研究代表者

都留 稔了（Tsuru, Toshinori）

広島大学・先進理工系科学研究科（工）・教授

研究者番号：20201642

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究ではセルロースナノファイバー（CNF）をサブミクロン細孔径を有する多孔質支持体に直接コーティングする超薄膜製膜法を提案する。これまでに多孔質支持体として市販セルロースアセテートおよびポリエーテルスルホン精密ろ過膜を用い、CNFをキャスト法により複合膜が製膜可能であることを明らかとした。さらに、80 飽和水蒸気/窒素において経時変化を測定した結果、水蒸気透過率 $> 1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ 、水蒸気/窒素透過率比 > 100 の優れた水蒸気選択透過性を示し、高い水蒸気/アルコール選択性を示した。CNF膜の新しい展開を明らかにすることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

典型的な多孔質セラミック膜は、多孔質支持体の上に粒子層、中間層および分離層からなる多層構造を有するため、製膜プロセスは極めて複雑になっているだけでなく、各層の透過抵抗も無視できない。本研究ではセルロースナノファイバー（CNF）の一次元構造体を利用した薄膜コーティングを提案し、その可能性を明らかとした。NFは直径数nm程度、長さ数100nmのアスペクト比100以上を有するため、多孔質支持体あるいは粒子層に直接コーティングすることで超薄膜製膜できる可能性があり、従来の製膜概念を大きく変える画期的製膜法となりうる。

研究成果の概要（英文）：In this study, we propose an ultrathin film formation method in which cellulose nanofibers (CNFs) are directly coated onto a porous support with submicron pore size. We have demonstrated that composite membranes can be formed by casting CNF onto commercially available cellulose acetate and polyethersulfone microfiltration membranes as porous supports. The results showed that the water vapor selective permeability was $> 1 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \text{ s Pa})$ and the water vapor/nitrogen permeability ratio was > 100 , and that the water vapor/alcohol selectivity was high.

研究分野：化学工学

キーワード：セルロースナノファイバー 分離膜 水蒸気透過

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

典型的な多孔質セラミック膜は、多孔質支持体の上に粒子層、中間層および分離層からなる多層構造を有するため、製膜プロセスは極めて複雑になっているだけでなく、各層の透過抵抗も無視できない。本研究ではセルロースナノファイバー (CNF) の一次元構造体を利用した薄膜コーティングを提案する。NF も直径数 nm 程度、長さ数 100nm のアスペクト比 100 以上を有するため、多孔質支持体あるいは粒子層に直接コーティングすることで超薄膜製膜できる可能性があり、従来の製膜概念を大きく変える画期的製膜法となりうる。

様々な材質や形態のナノファイバーが次世代の新素材として注目されている。NF の集合体は極めて小さい空隙をもつ多孔性材料であり、膜分離材料としての利用が注目される。無機材料としてはアルミナナノファイバーを用い、ナノ濾過特性を示すことを報告した¹⁾。一方、セルロースは、循環型社会システムの構築にふさわしいバイオマス資源としてセルロースナノファイバー (CNF) の膜材料への利用についての研究が盛んに行われている。しかし、そのほとんどが精密濾過や限外濾過膜としての利用であり、蒸気などの気相系分離への応用例は少ない。

2. 研究の目的

本研究の目的は CNF 膜の製膜と水蒸気選択透過性の評価とした。具体的には、多孔質基材に CNF を直接コーティング製膜し、窒素雰囲気下あるいはアルコール蒸気下における水蒸気を選択透過性を評価した。

3. 研究の方法

セルロースナノファイバー (CNF) はスギノマシン製の各種 CNF (S, M, L) およびカルボキシメチルセルロース (CNF-CMC) を用いた。これら CNF の特性評価として熱重量測定 (TGA) あるいは FT-IR 測定を行った。多孔質基材は精密濾過膜 (セルロースアセテート (CA, 推算細孔径 0.2 μm) およびポリエーテルスルホン (PES, 推算細孔径 0.22 μm)) を用い、濾過法あるいはキャスト法によって種々の CNF 層厚みで CNF 膜を作製した。作製した CNF 膜は FE-SEM によって膜表面および膜断面を観察した。

透過測定は 80 °C の水蒸気バブリング窒素を供給し、透過側を減圧することによって水蒸気および窒素の透過率を測定した。また、供給湿度に対する水蒸気透過率の影響も測定した。さらに、各種アルコール (MeOH, EtOH, IPA) / 水蒸気を窒素とともに供給し、各成分の透過率の測定も行った。

4. 研究成果

4.1. CNF の特性評価と製膜

CNF-M および CNF-CMC ゴルの窒素雰囲気下において熱重量測定 (TGA) を行った。どちらの CNF ゴルも 300 °C 程度以上で相対質量が減少した。これは 300 °C 付近で CNF の熱分解が起こったことによるものと考えられる。これらの結果から CNF の耐熱性が 300 °C 程度であることが確認され、高温条件下での膜の使用も想定できることが示された。Fig.1 に CA 基材上に CNF-CMC を 3.9 μm になるようにキャスト法によって製膜し、1日室温で乾燥させて作製した膜の断面 SEM 画像を示す。断面 SEM 画像から CNF-CMC が CA 基材内に潜り込むことなく、多孔質基材表面に保持され、CNF 層を形成していることが確認された。また、CNF 層の厚みが CNF コーティング量から算出した厚みと同様に 3.9 μm で形成されていることも確認された。

上記の CNF 膜を用いて、80 °C 飽和水蒸気/窒素において経時変化を測定した結果を Fig.2 に示す。水蒸気透過率は $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、窒素透過率は $3.3 \times 10^{-9} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ を示し 8h にわたって安定した透過率を示した。また、透過率比は 490 と優れた水蒸気を選択透過性を示した。このことから CNF 膜が長期間安定して水蒸気を選択的に透過させることが可能であること

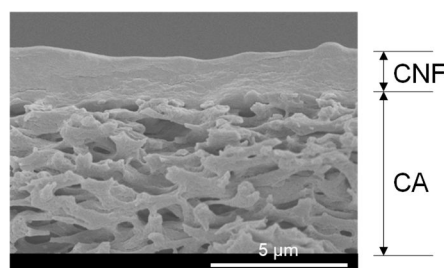


Fig. 1 Cross-section SEM image of CNF membrane.

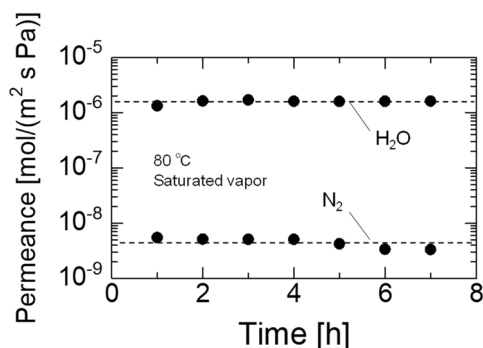


Fig. 2 Time course of vapor permeation performance.

が示された。

4.2. 供給湿度に対する CNF 膜の水蒸気透過性能

Fig.3 には CNF 膜の供給湿度に対する水蒸気および窒素の透過率の関係を示す。水蒸気透過率は供給湿度の増加と共に上昇することが確認され、80%以上の高湿度域において水蒸気透過率は $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以上の値を示した。一方で、湿度の低下とともに水蒸気透過率は低下し、30%以下では $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 程度を示した。これは、CNF の水蒸気吸着特性による影響であると考えられる。水蒸気の相対圧が高い領域において、CNF は水蒸気を多く吸着することが確認されている。よって、水蒸気は CNF に選択的に吸着して拡散・透過したと考えられる。

また、PES 基材を用いた CNF/PES 膜は、CNF/CA 膜とほぼ同じ水蒸気透過率を示し、供給湿度に対するトレンドは変化しなかった。一方、窒素透過率は大きく減少したが、窒素透過率は供給湿度に依存していないため、窒素は膜表面に生じたピンホールを透過したと考えられる。

4.3. 水/アルコール蒸気の透過特性

Fig.4 に CNF 膜の水蒸気、窒素、IPA の透過率の経時変化を示す。まず80 で水蒸気/IPA/窒素(モル比 4/1/5)の3成分測定を行った後、水蒸気/窒素の2成分測定を行った。さらに、再び水蒸気/IPA/窒素(モル比 4/1/5)の3成分で測定したところほぼ元の値を示したことから測定再現性と膜安定性を確認できた。両条件で水蒸気透過率は $(1.0 \sim 2.0) \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ とほぼ同じ値を示した。一方、IPA 透過率は検出限界($1.0 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)以下を示し、 $\text{H}_2\text{O}/\text{IPA}$ 透過率比は 10,000 以上を示した。これは、IPA と CNF との親和性が水蒸気と比べて極めて低く、水蒸気が IPA よりも優先的に透過したためと考えられる。

Fig.5 に H_2O 、メタノール、エタノール、イソプロパノール蒸気における CNF-CMC の吸着等温線を示す。吸着等温線より CNF がアルコールよりも水蒸気をより吸着することが確認された。よって、CNF が水蒸気を選択的に吸着して膜を透過したと考えられる。

以上より、セルロースナノファイバー (CNF) の一次元構造体を利用した CNF 膜を新規開発に成功し、以下を明らかにした。³⁾

- CNF 膜は高湿度域において優れた水蒸気を選択透過性を示した。水蒸気透過率は $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以上を示し、透過率比は 1000 程度を示した。
- IPA 蒸気中においても CNF 膜は水蒸気の高い選択透過性を示し、IPA の透過率は検出限界($1.0 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$)以下を示した。よって、アルコール蒸気中からの水蒸気選択透過膜として CNF 膜の応用可能性が示された。

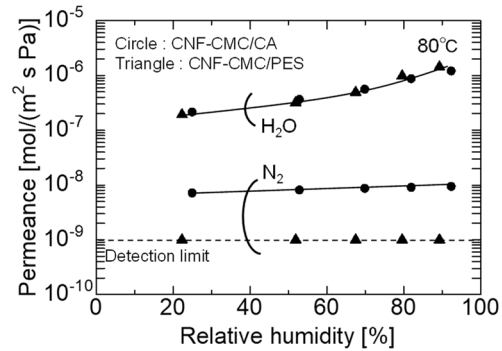


Fig. 3 Relationship between feed humidity and permeance.

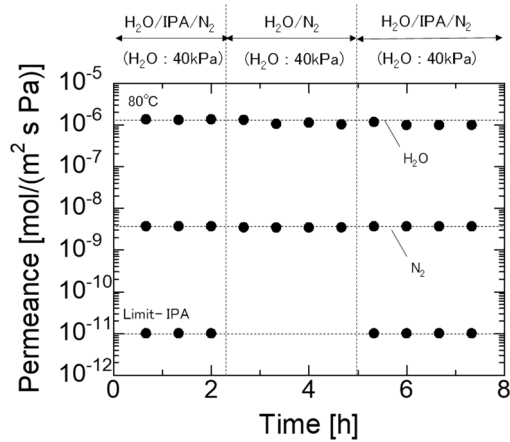


Fig. 4 Time course of $\text{H}_2\text{O}/\text{IPA}$ vapor permeation.

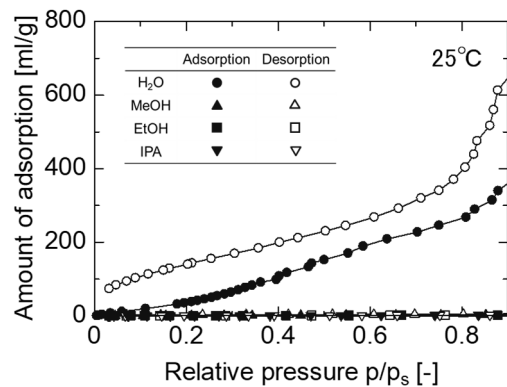


Fig. 5 Adsorption isotherms of various vapors (H_2O , MeOH, EtOH, and IPA).

引用文献

- 1) H. Ma et al., *Bio macromolecules*, **12** (2011) 970-976
- 2) Kenkichi Yagi, *膜(MEMBRANE)*, **46** (2021) 198-203
- 3) U. Anggarini et al., *J. Membr. Sci.* 691 (2024) 122229

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Anggarini Ufafa, Doi Takamasa, Moriyama Norihiro, Nagasawa Hiroki, Kanezashi Masakoto, Tsuru Toshinori	4. 巻 691
2. 論文標題 A highly water-selective carboxymethylated cellulose nanofiber (CNF-CMC) membrane for the separation of binary (water/N ₂) and ternary (water/alcohols/N ₂) systems in vapor-permeation	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Membrane Science	6. 最初と最後の頁 122229 ~ 122229
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.memsci.2023.122229	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 都留稔了
2. 発表標題 アモルファス構造を有するシリコン系膜のサブナノ細孔制御と分離プロセスへの展開
3. 学会等名 第41回無機高分子シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Toshinori Tsuru
2. 発表標題 Subnano-tuning of amorphous Silicon-based membranes for improved performance: Fabrication, characterization, and application to gas and liquid phase
3. 学会等名 The 16th International Conference on Inorganic Membranes（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022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
研究分担者	長澤 寛規 (Nagasawa Hiroki) (30633937)	広島大学・先進理工系科学研究科（工）・准教授 (15401)	

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
---------	---------