

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―

○中川 敬三<sup>1</sup>、山下 洋令<sup>2,3</sup>、世良 友宏<sup>1</sup>、佐伯 大輔<sup>2</sup>、吉岡 朋久<sup>1</sup>、

新谷 卓司<sup>1</sup>、神尾 英治<sup>2</sup>、松山 秀人<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>神戸大院科技イノベ・先端膜工学セ、<sup>2</sup>神戸大院工・先端膜工学セ、

<sup>3</sup>徳島大院先端技術科学)

<sup>1,2</sup>〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1、<sup>3</sup>〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1

## 【緒言】

多孔性無機膜は、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が、優れた透過性と分離性を両立した無機膜の開発のため、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望まれている。

近年酸化グラフェン(GO)膜をはじめとして、分子レベルの厚みを有する二次元(2D)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<sup>1,2</sup>。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。しかし、積層膜に応用されているナノシートの種類は、主にグラフェン等に限定されており、また 2D ナノシートは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。そこで安定かつ高い膜性能を有する新規な機能性ナノシート積層型分離膜の開発を目指し、本研究ではこれまで報告例のない金属酸化物ナノシート積層膜を作製した。水中での構造安定性や透水性能および膜分離性能の評価し、積層膜に形成されるナノチャネル構造について考察した。

## 【実験方法】

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ニオブペンタエトキシド( $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ )、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( $160^\circ\text{C}$ 、24 h)を利用したボトムアップ法<sup>3</sup>)により調製した。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、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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。

## 【結果および考察】

### 1. ニオブ酸ナノシート積層膜の作製と構造安定性

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(Fig.1a)<sup>3)</sup>。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(Fig.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。

Fig.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(Fig.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 酸点を有しているため<sup>4,5)</sup>、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(Fig.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<sup>6)</sup>。

## 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  $14.2 \text{ L/m}^2 \text{ h bar}$  であり、膜厚さの増加と共に減少した。Fig.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、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。湿潤状態での層間隔は 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

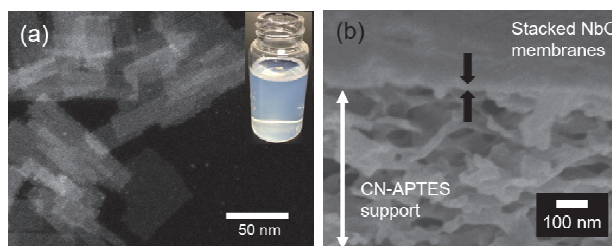


Fig. 1. (a) STEM image of niobate molecular sheets, inset: Picture of niobate sheets in colloidal suspension, (b) cross-section FE-SEM image of NbO membrane.

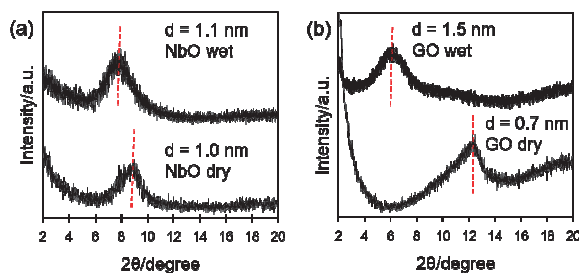


Fig. 2. XRD patterns of (a) NbO membranes and (b) GO membranes in dry and wet conditions.

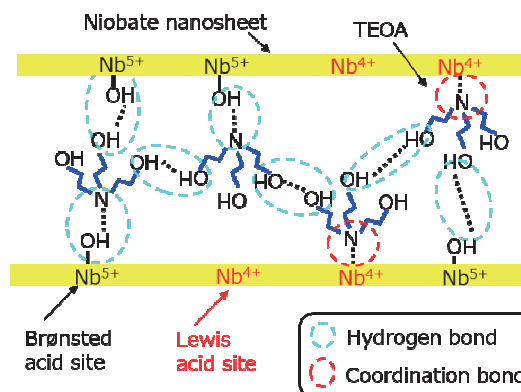


Fig. 3. Schematic diagram of interfacial interactions between nanosheets in NbO membranes.

る。このことから、吸引ろ過によってナノシートが積層する際、Fig.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<sup>6)</sup>。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。

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、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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、同様な吸引ろ過法にて作製された GO 膜<sup>1)</sup>よりも高く、また Layer by Layer 法により作製された GO 膜<sup>2)</sup>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。

【謝辞】 本研究は、JSPS 科研費 JP16K06829 および公益財団法人クリタ水・環境科学振興財団国内研究助成 16A078 の助成を受け、実施されたものである。

#### 【参考文献】

- 1) Wang J, Zhang P, Liang B, Liu Y, Xu T, Wang L, Cao B, Pan K : *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **8**, 6211–6218 (2016)
- 2) Wang T, Lu J, Mao L, Wang Z : *J. Memb. Sci.*, **515**, 125–133 (2016)
- 3) Nakagawa K, Jia T, Zheng W, Fairclough SM, Katoh M, Sugiyama S, Tsang SCE : *Chem. Commun.*, **50**, 13702–13705 (2014)
- 4) Kreissl HT, Nakagawa K, Peng YK, Koito Y, Zheng J, Tsang SCE : *J. Catal.*, **338**, 329–339 (2016)
- 5) Kreissl HT, Li MMJ, Peng YK, Nakagawa K, Hooper T, Hanna JV, Shepherd AM, Wu TS, Soo YL, Tsang SCE : *J. Am. Chem. Soc.*, DOI: 10.1021/jacs.7b06856 (2017)
- 6) Nakagawa K, Yamashita H, Saeki D, Yoshioka T, Shintani T, Kamio E, Kreissl HT, Tsang SCE, Sugiyama S, Matsuyama H : *Chem. Commun.*, **53**, 7929–7932 (2017)

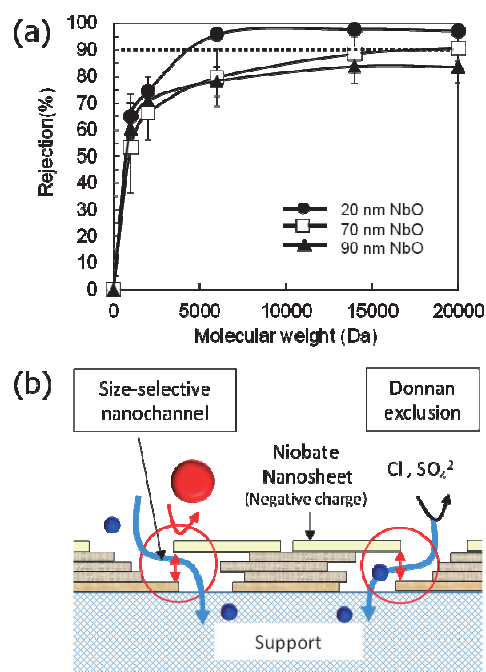


Fig. 4. (a) MWCOs of PEG for NbO membranes, (b) Schematic diagram of water permeation process and ion-selective nanochannels in NbO membranes seen from cross section.

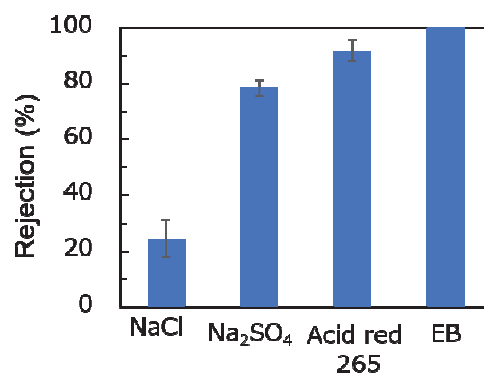


Fig. 5. Rejection performances of the NbO membranes for each solutes.