

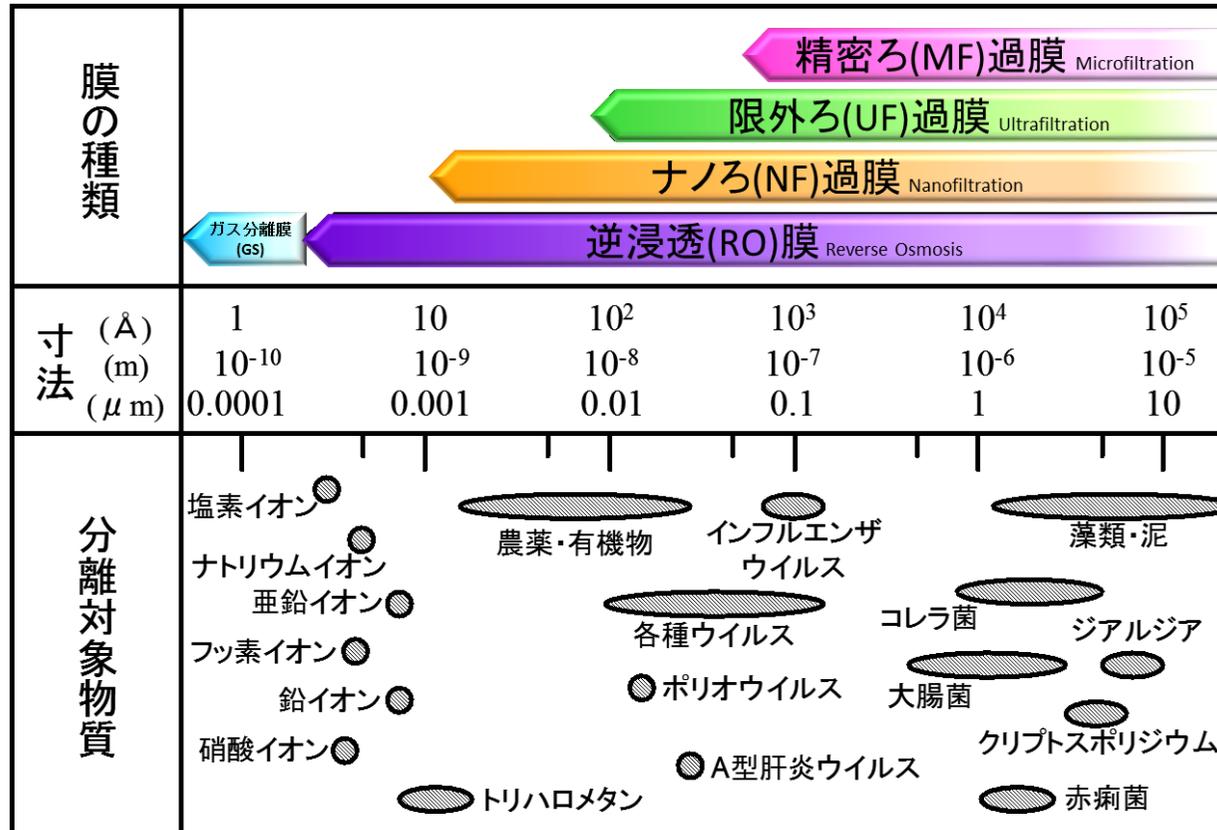
水処理膜への応用可能な ファウリング耐性を有する ナノシート積層型光触媒膜

神戸大学 大学院科学技術イノベーション研究科
先端膜工学研究センター
准教授 中川 敬三

2022年10月27日

背景技術 分離膜

- ◆無機膜：高分子膜と比較して，優れた耐熱性や耐薬品性，機械的強度
シリカ膜やゼオライト膜，カーボン膜とは異なる新規な無機膜
- ◆水処理膜（限外ろ過膜，ナノろ過膜，逆浸透膜）



従来技術とその問題点 ファウリング



A. Matin et al., *Desalination*, 281, 1-16 (2011)

バイオフィーム形成プロセス

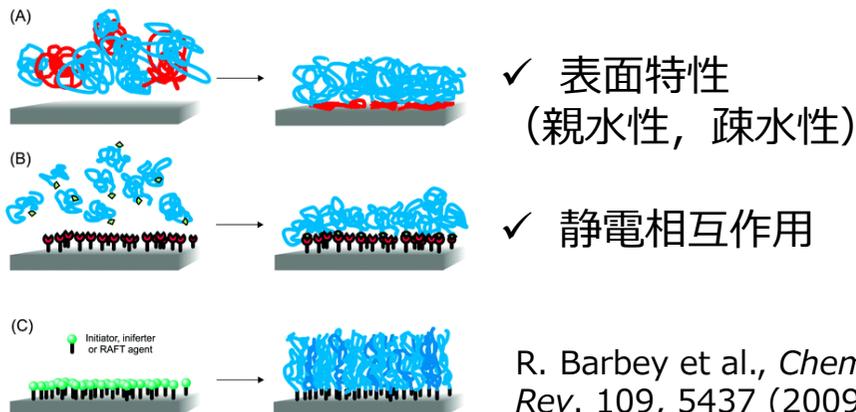
- ✓ コンディショニングフィルムの形成
- ✓ 微生物の初期付着
- ✓ 微生物の成長・増殖とEPSの分泌

EPS: 細胞外高分子物質

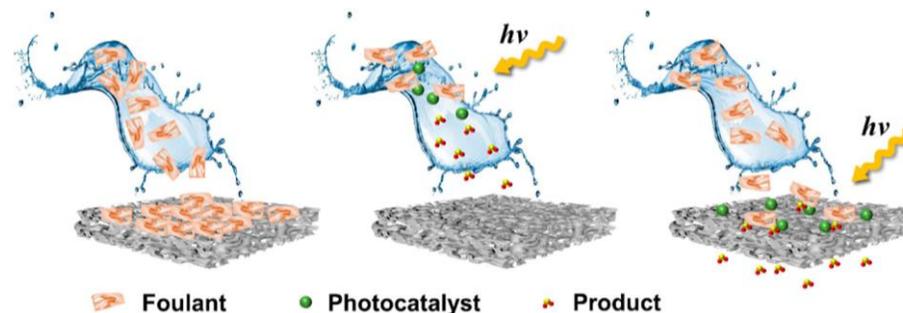


- ◆ 膜性能の低下
- ◆ 洗浄操作が必要（運転コストの増加）

1. ポリマーによる表面改質



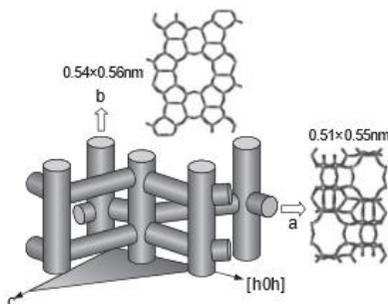
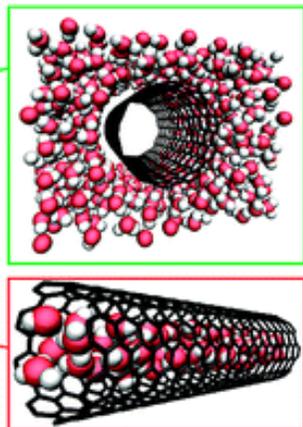
2. 光触媒膜による分解



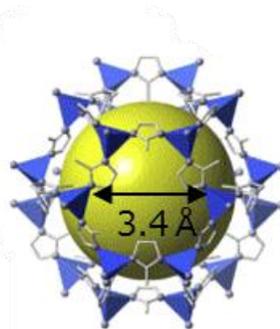
H. Zhang et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 13, 14844 (2021)

背景技術 分離膜

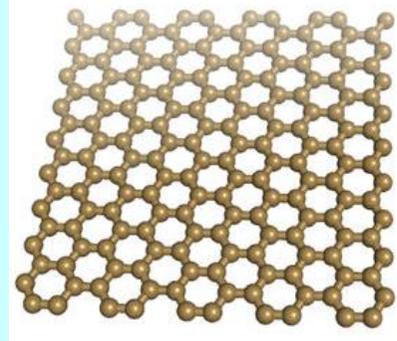
CNTs



Zeolite (ZSM-5)



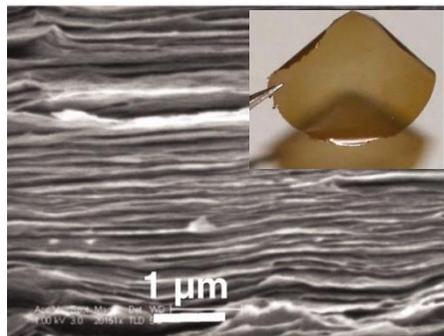
MOF (ZIF-8)



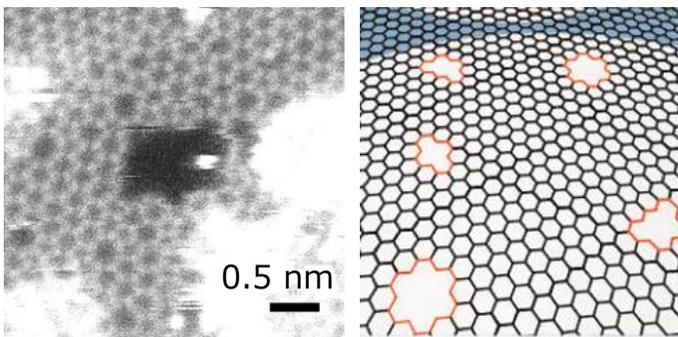
2D 材料 (Graphene)

T. Humplik et al., *Nanotechnology*, 22, 292001 (2011)

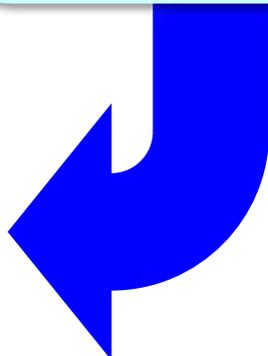
➤ 2D材料を利用した超薄膜



Graphene oxide (GO) membrane



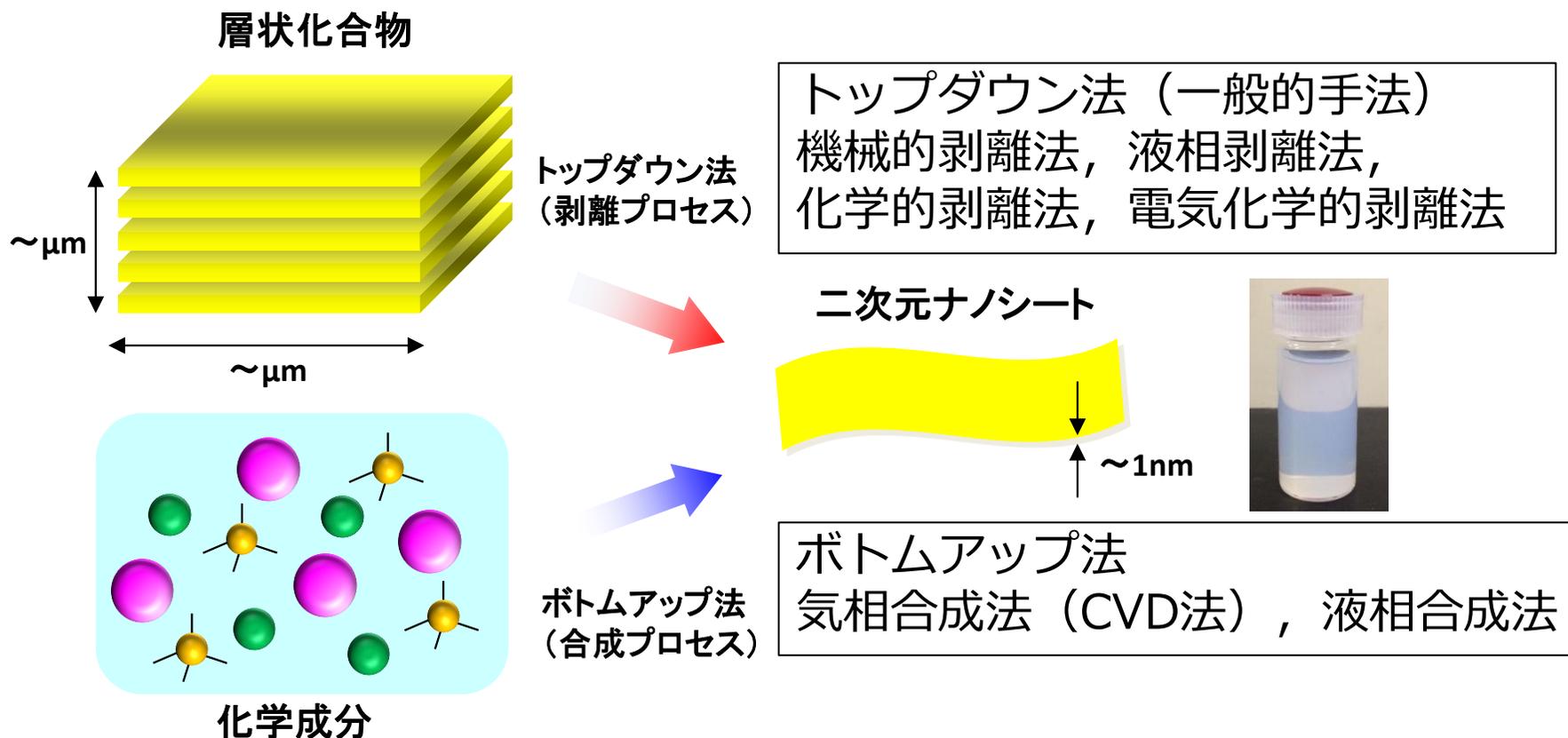
Graphene membrane with subnanometer pores



“2D membrane”
超高速分離を可能にする選択的分離膜

A. K. Geim et al., *Science*, 335, 442 (2012), S. C. O’Hern et al., *Nano. Lett.*, 14 (3), 1234 (2014)

背景技術 二次元ナノシート

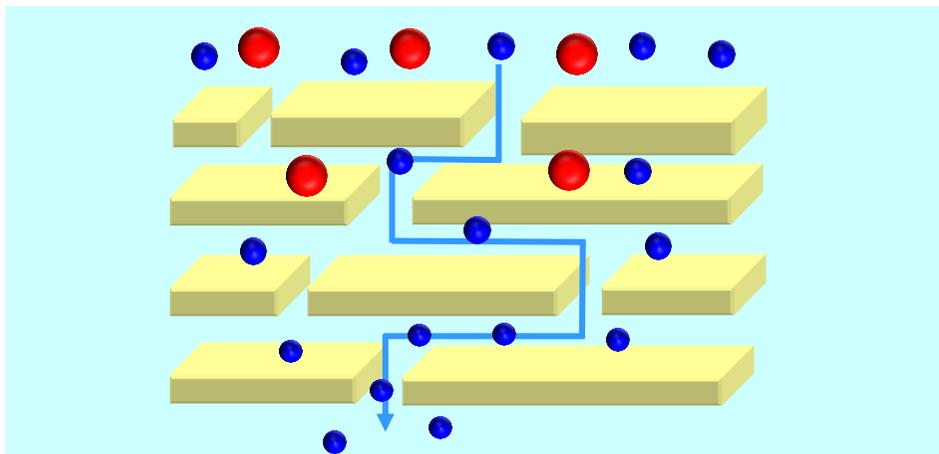


【特徴】

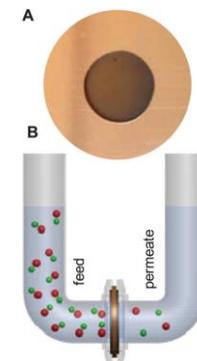
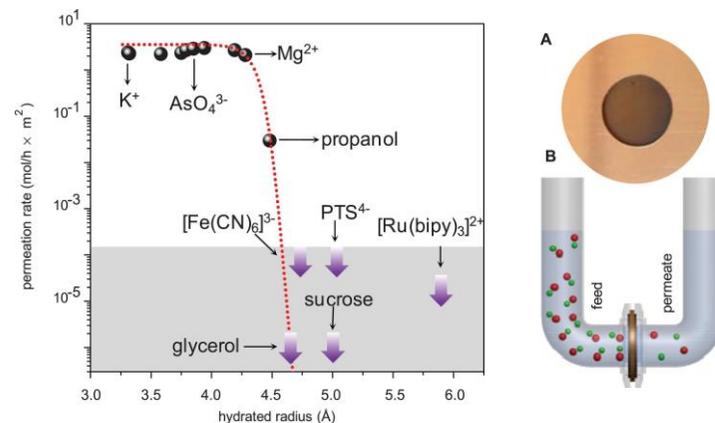
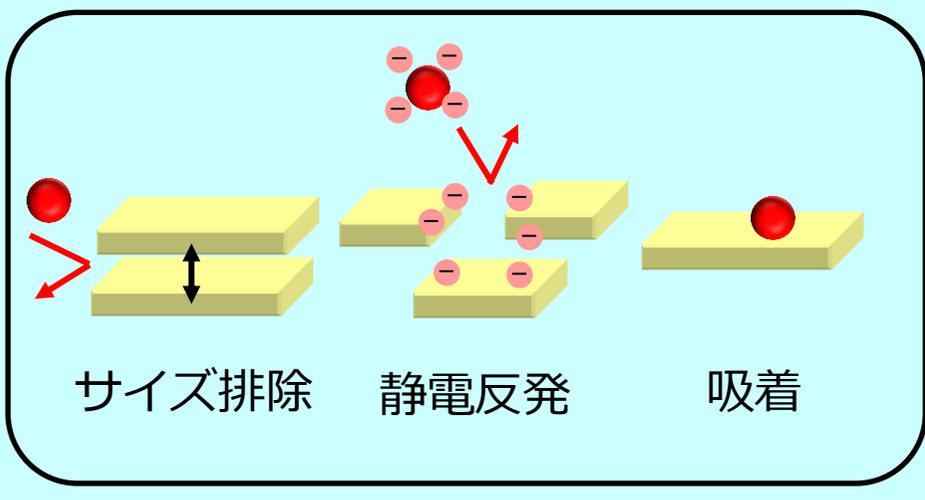
高アスペクト比, 高比表面積, 高結晶性, 表面電荷, 触媒特性

⇒ 超高速分離を可能にする膜材料として, 理想的な候補物質

背景技術 ナノシート積層膜

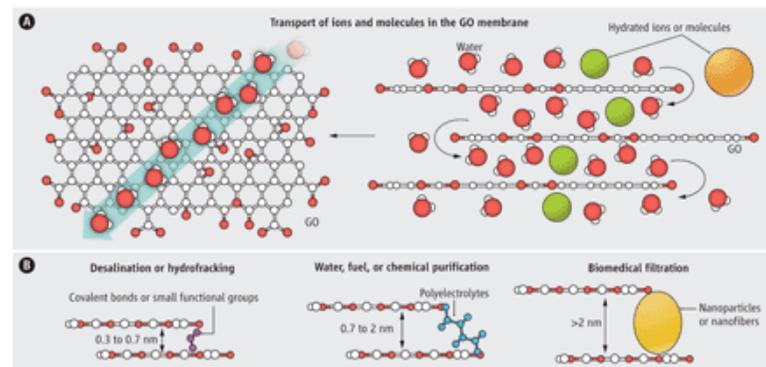


シート層間の2Dチャンネルが透過パスとなる



R. K. Joshi et al., *Science*, 343, 752 (2014)

水和半径4.5 Å以上の全ての溶質を阻止



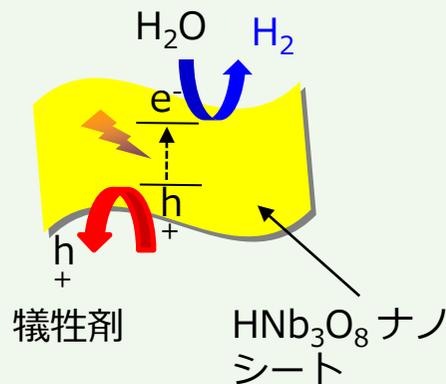
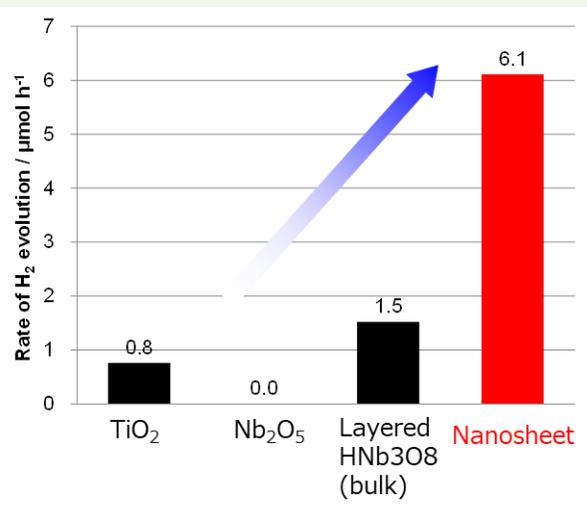
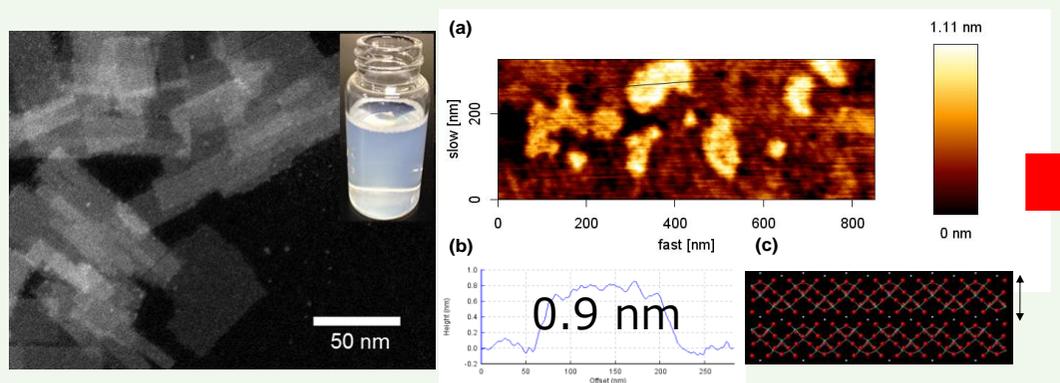
B. Mi et al., *Science*, 343, 740 (2014)

2D細孔の層間隔

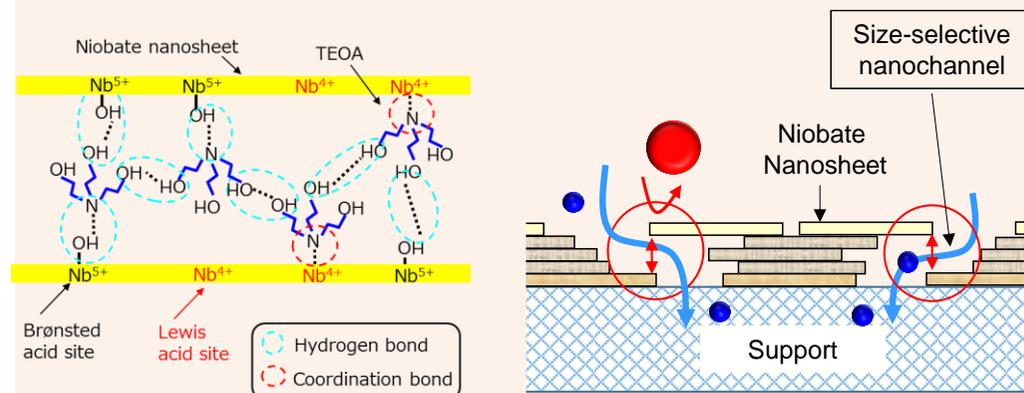
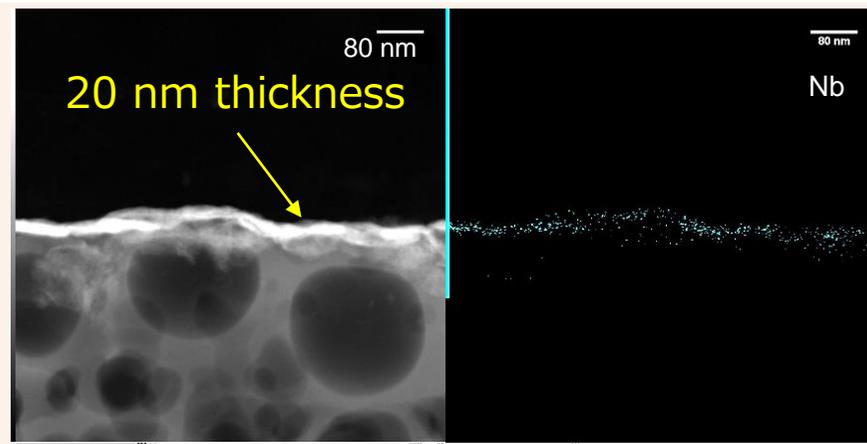
⇒1~2nmにできれば水処理, それ以上であれば幅広く利用可能

背景技術 ナノシート積層膜

□ HNb_3O_8 ナノシート光触媒



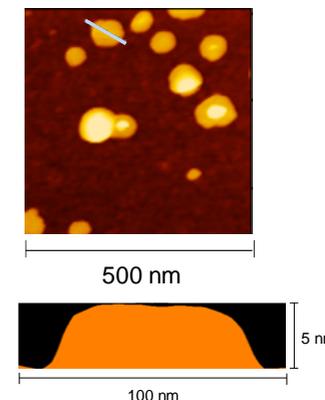
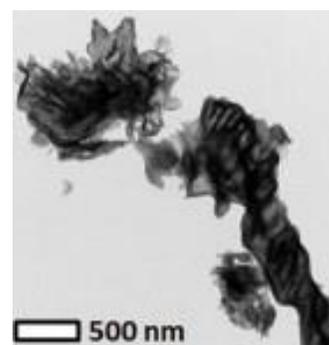
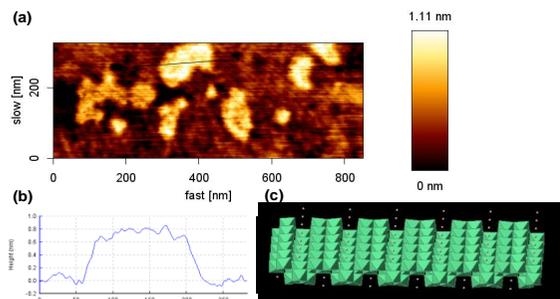
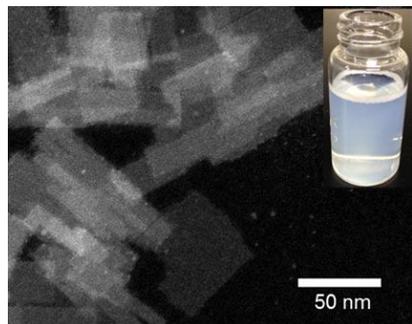
□ HNb_3O_8 ナノろ過膜



水中での高い安定性

ナノシート間での2Dチャネル

実施例 製膜方法

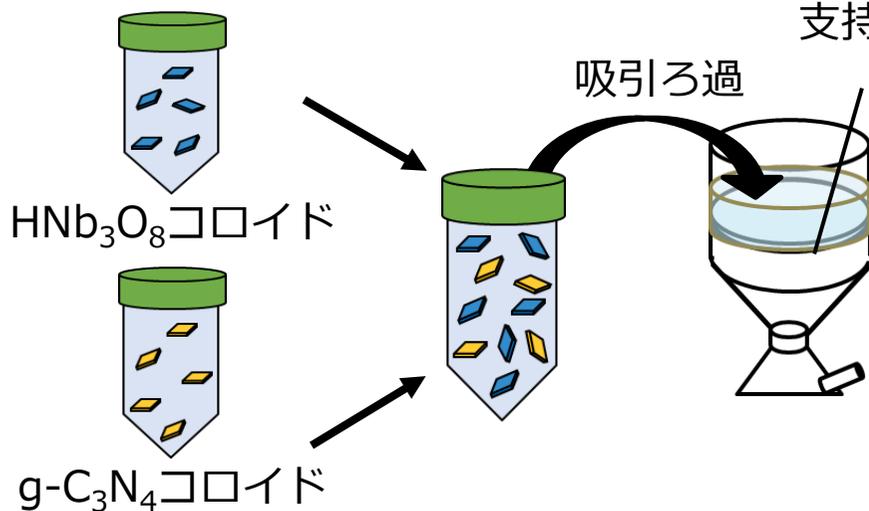


K. Nakagawa et al. *Chem. Commun.* 50, 13702 (2014)

H.-C. Yang et al. *Top. Catal.* 63, 1182 (2020)

支持膜：ニトロセルロース (CN, 孔径：50 nm)

製膜



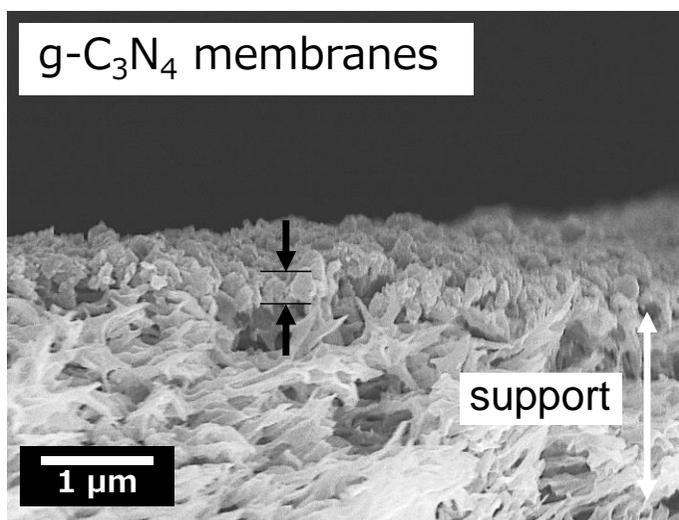
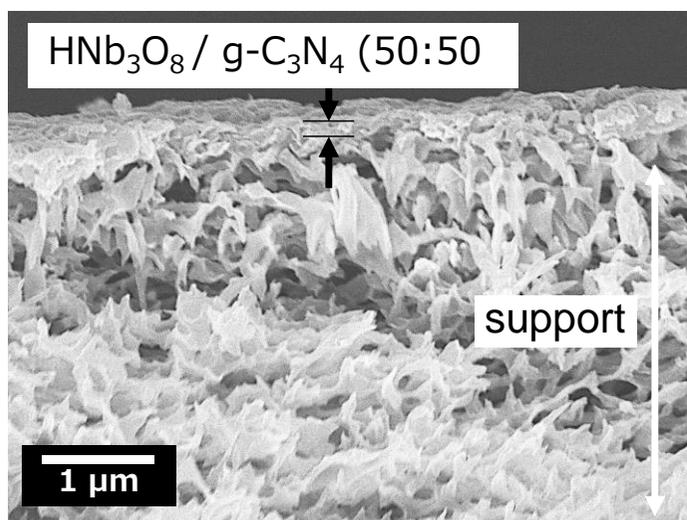
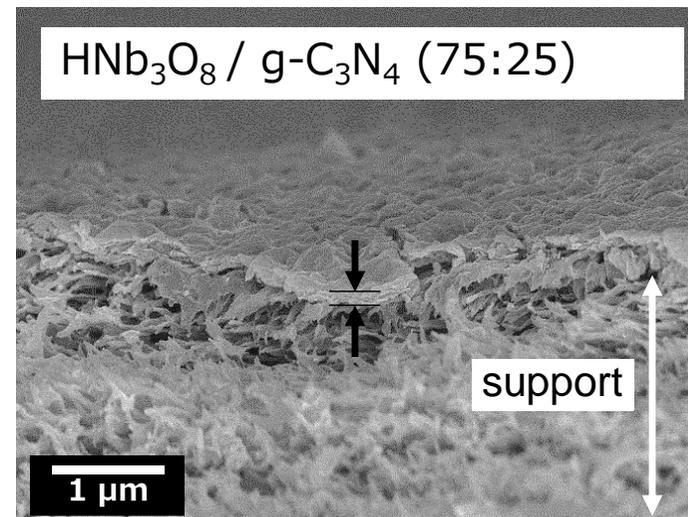
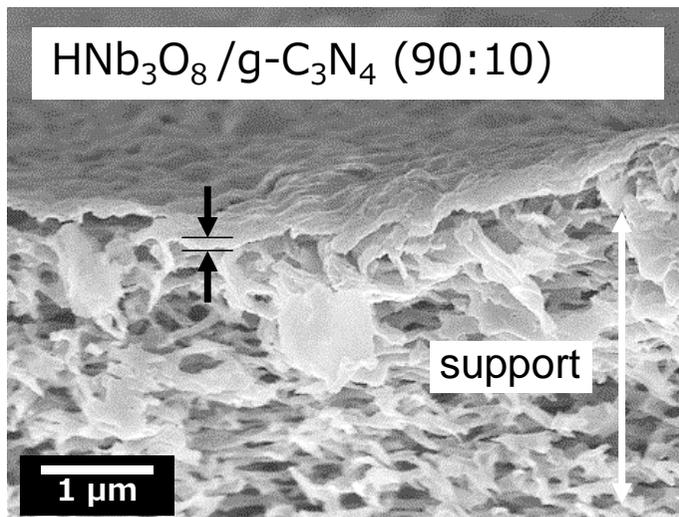
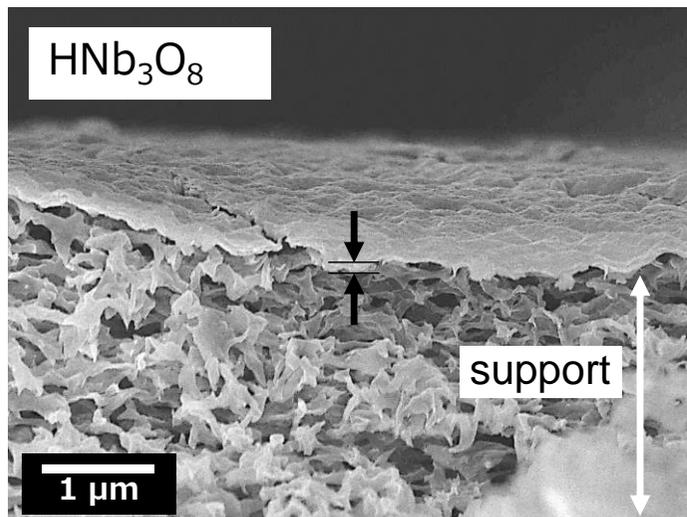
g-C₃N₄/HNb₃O₈複合積層膜



写真

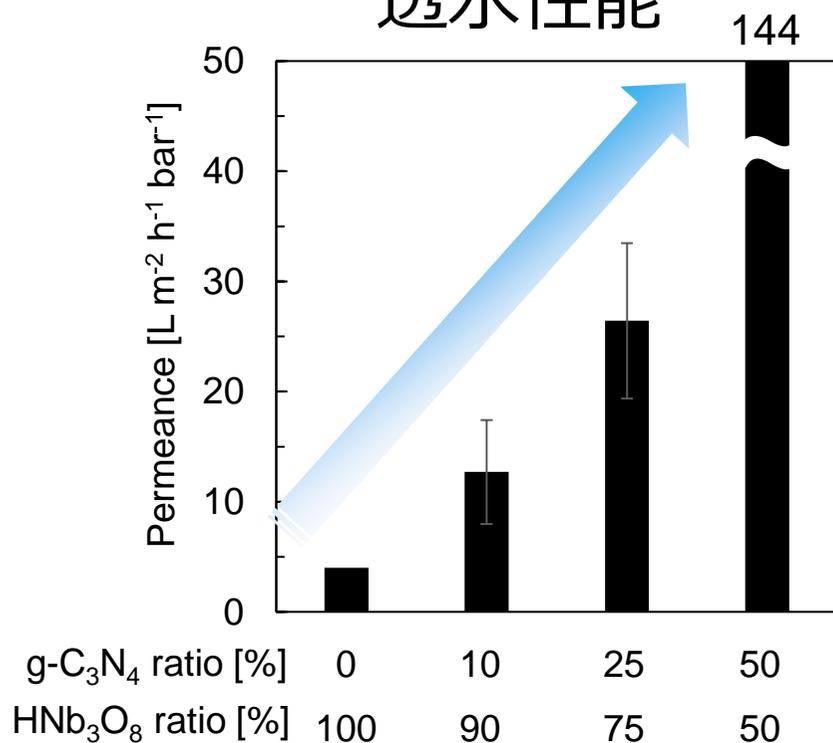


実施例 膜断面観察

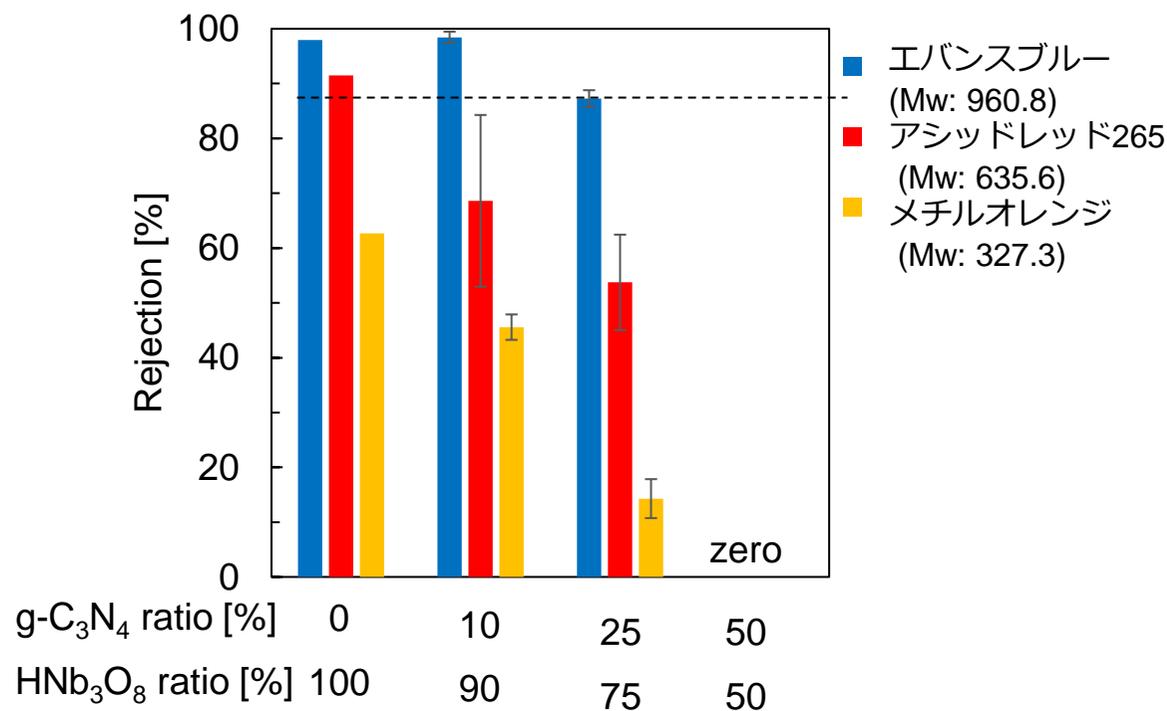


実施例 膜性能

透水性能



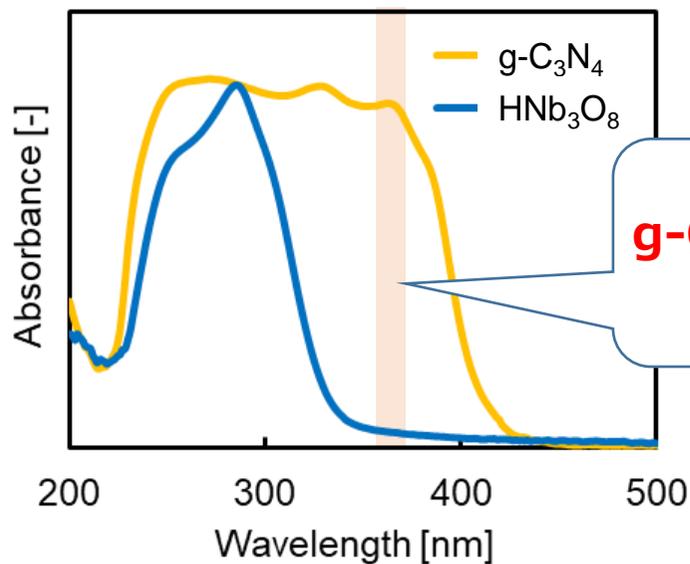
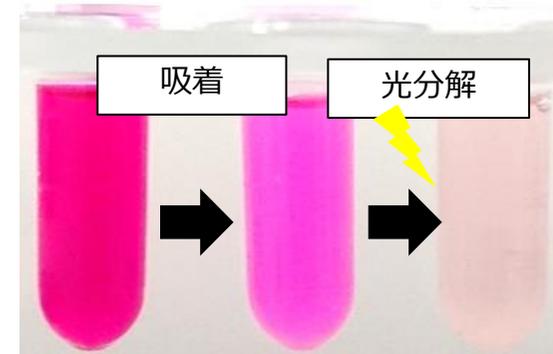
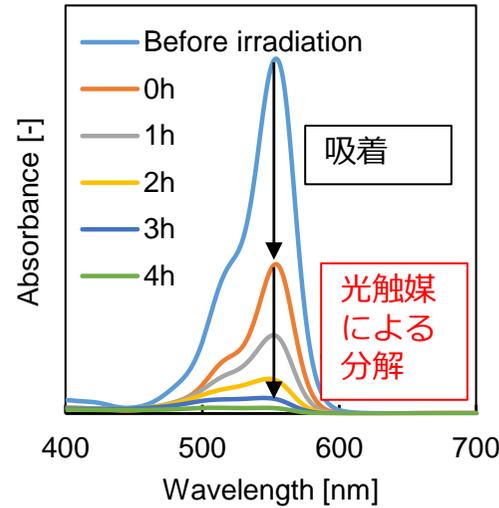
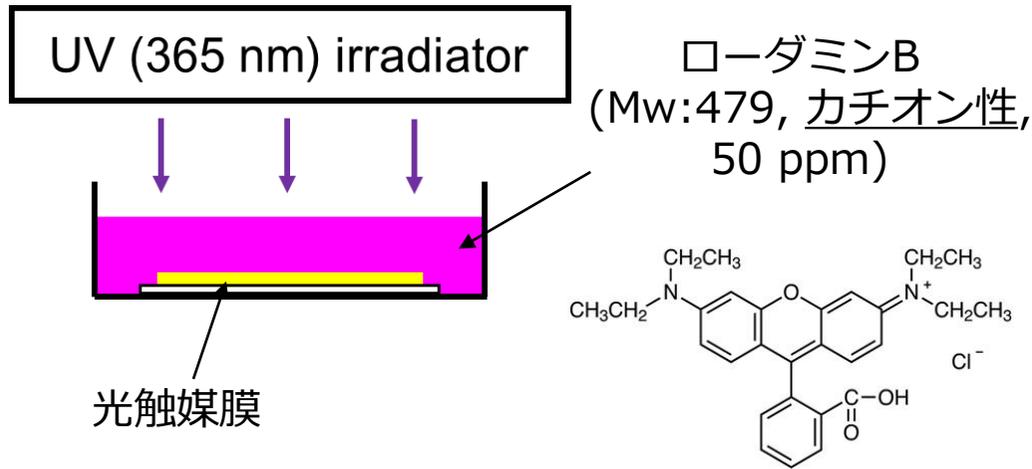
色素分離性能



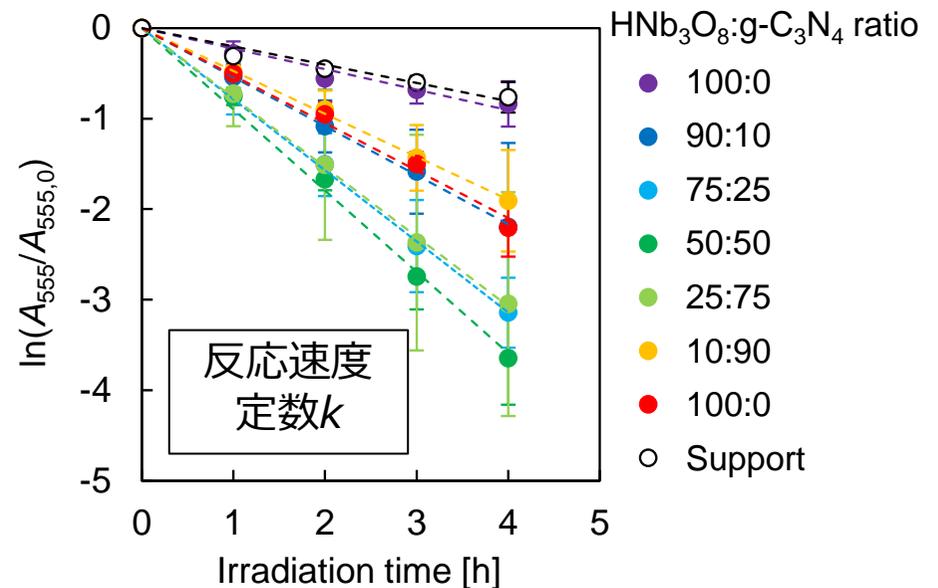
K. Nakagawa et al., *Chem. Eng. J.*, 442, 136254 (2022)

- ✓ HNb₃O₈膜にg-C₃N₄を複合することで透水性能が向上
- ✓ g-C₃N₄ 10, 25wt%の場合, EB (Mw:960.5) 約90%の阻止性

実施例 光触媒反応

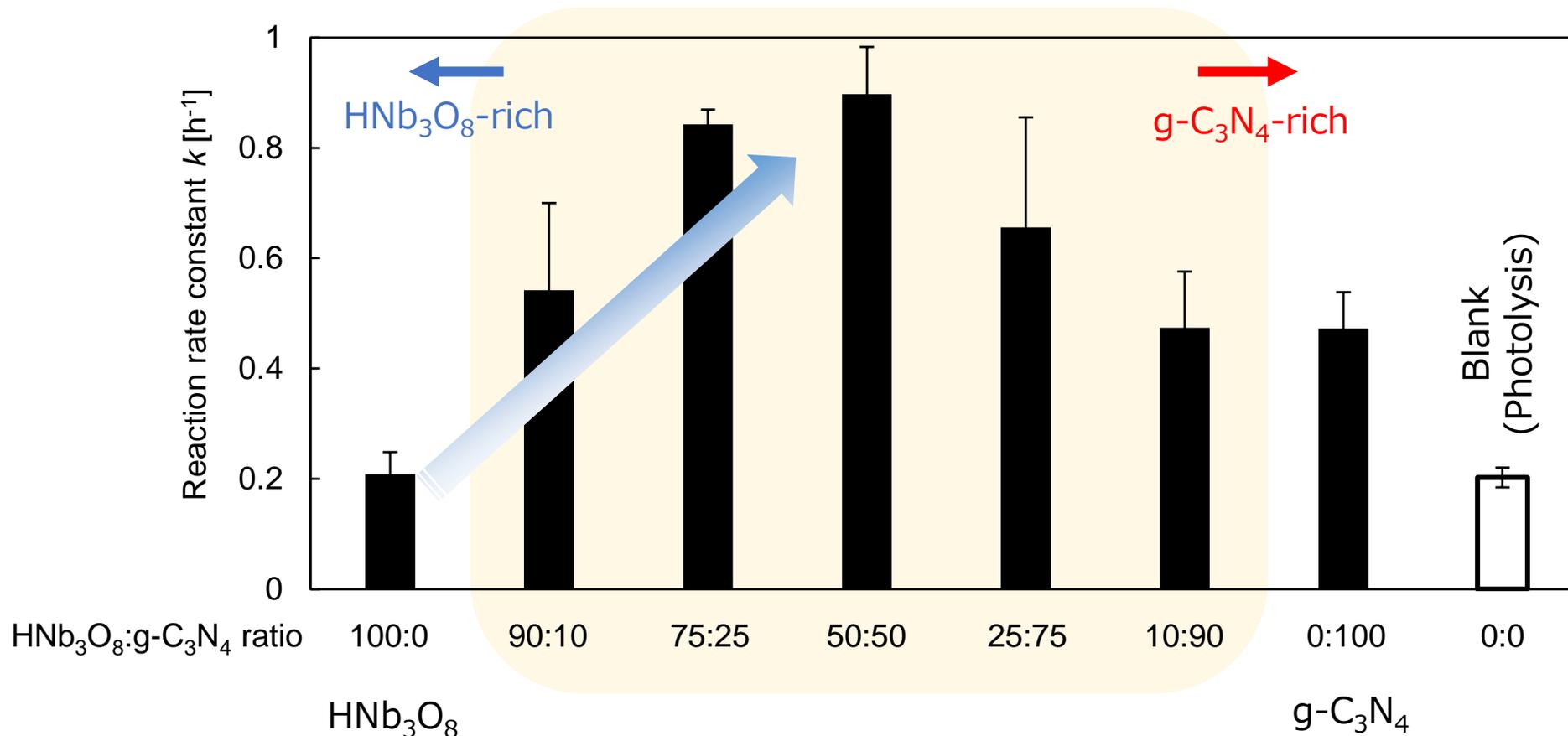


g-C₃N₄ ナノシートのみ光を吸収



実施例 ローダミンB光分解

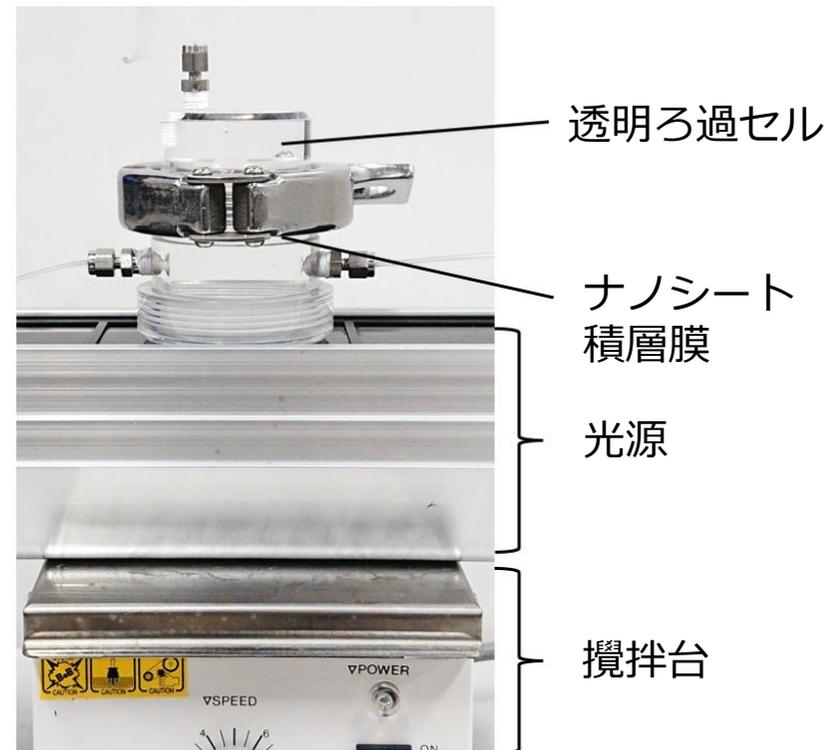
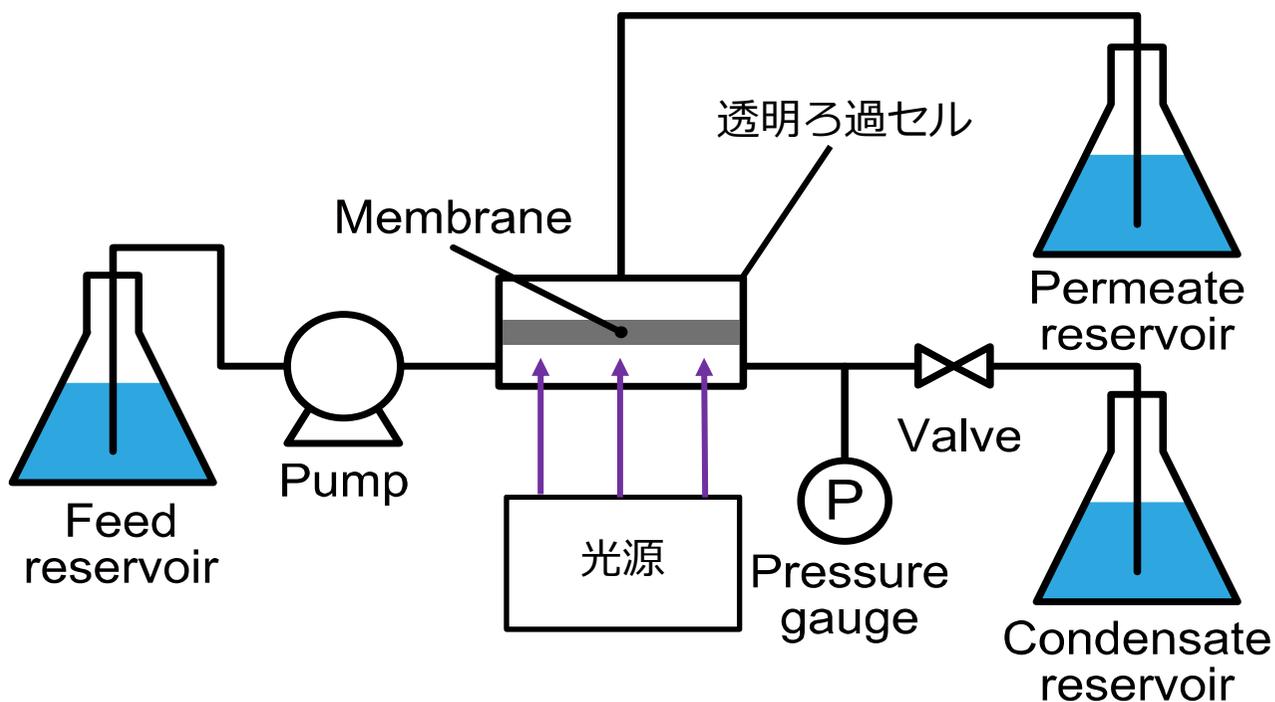
ナノシート総量 ($g\text{-C}_3\text{N}_4 + \text{HNb}_3\text{O}_8$): 1 mg



K. Nakagawa et al., *Chem. Eng. J.*, 442, 136254 (2022)

✓ HNb_3O_8 に $g\text{-C}_3\text{N}_4$ を複合することで光触媒活性が向上

実施例 ファウリング耐性試験

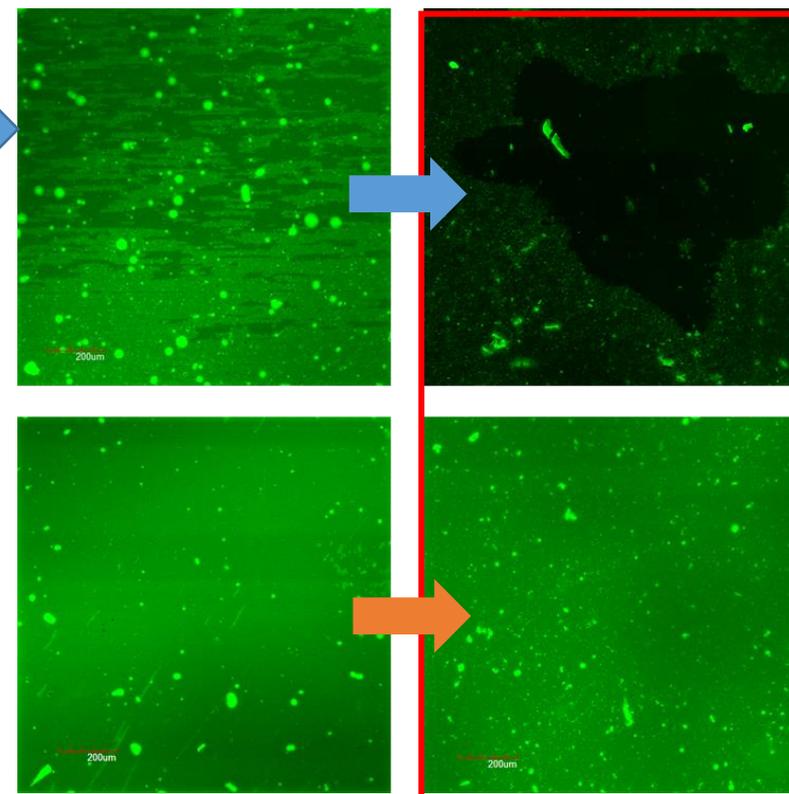
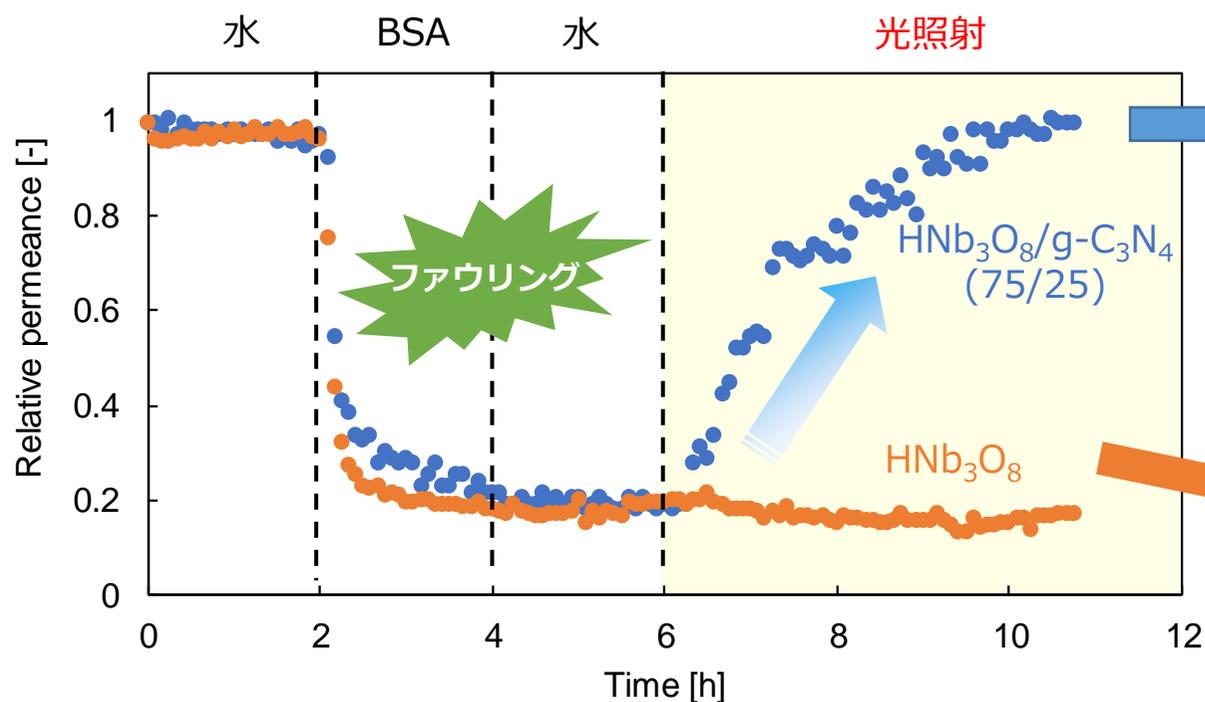


- ・ 印加圧力 : 1.0 bar
- ・ 流束: 1.0 mL/min
- ・ ファウラント : ウシ血清アルブミン(BSA)
- ・ 濃度 : 1.0 g/L
- ・ 光強度 : 1820 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$

アクリル製の透明ろ過セルを用いた
クロスフローろ過による試験

実施例 BSAファウリング試験

■ 共焦点顕微鏡像*



光照射前

光照射後

(*染色染料:フルオレセインイソチオシアネート)

✓ $\text{HNb}_3\text{O}_8/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 膜の場合、透水性が回復

✓ ナノシート積層型光触媒において、光照射により透水性が回復し、ファウリング耐性が得られる

想定される用途

- 浄水処理，海水淡水化等を目的とした水処理膜（**限外ろ過膜**，**ナノろ過膜**，**逆浸透膜**）として適用することで，**耐ファウリング性のメリット**があり，**クリーンな光エネルギーによる膜プロセスの提案**が可能と考えられる。
- また、効果的な光触媒性能に着目し、**新規な光触媒膜反応器（有機化合物の連続的な光変換反応）**といった分野に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 光触媒機能を有するナノシート材料の大量合成法の確立。
- ナノシート積層膜の大規模製膜法の確立。
- 光照射が可能な膜透過セルの設計。
- ベンチスケールでの膜性能評価の実施。

企業への期待

- ナノシートを機能性分離膜の材料としての利用を考えている企業との共同研究を希望。
- 大規模な製膜技術を持つ企業との共同研究を希望。
- 光エネルギーで膜ファウリングを解決したい、膜を利用した光触媒反応を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 可視光応答型ナノシート複合光触媒膜とその作製方法
- 出願番号 : 特願2022-019998
- 出願人 : 国立大学法人神戸大学、
国立台湾科技大学
- 発明者 : 中川 敬三、井元 誠志
Chechia Hu、吉岡 朋久、新谷 卓司

お問い合わせ先

神戸大学

産官学連携本部 産学連携・知財部門

TEL 078 - 803 - 5945

FAX 078 - 803 - 5389

e-mail : oacis-sodan@office.kobe-u.ac.jp