

助成番号 0608

## 表面特性を制御した酸化チタン膜の創製と電解質の高温ナノ濾過特性

都留 稔了

広島大学大学院工学研究科物質化学シテム専攻

**概要** ナノ濾過膜(分画分子量 200~1,000, 細孔径 1~2 nm)は逆浸透と限外濾過の中間の分画性能を有し、価数によるイオンの選択分離が可能となる。現状の市販ナノろ過および逆浸透膜は高分子(ポリアミド)を膜材料とするため耐熱性・耐薬品性に劣る。諸耐性に優れたセラミック材料でナノ濾過や逆浸透膜の作製が可能となれば、高温運転による透過流束の増大や様々な分野への応用が期待できる。そこで、本研究では、耐熱性・耐薬品性に優れるチタニア(酸化チタン)を分離活性層として選定し、チタニアの薄膜製膜技術および高温における透過特性の評価を行なうことを研究目的とした。具体的には、細孔径のナノチューニング技術と表面特性の評価・制御を行なうこと、電解質透過特性、特に高温(~70°C)での透過特性について検討を行なった。

まず、チタニアコロイドは、出発原料としてチタンテトライソプロポキシド(TTIP)を用い、60°Cイオン交換水に2-プロパノール溶液として少量ずつ加え30分間加水分解・縮重合させた。その後で、硝酸(HNO<sub>3</sub>)を加え、1~13時間煮沸攪拌することでチタニアコロイドを得た。酸濃度がコロイド粒径の制御因子であり、HNO<sub>3</sub>/TTIP比が5.2で最も小さいコロイド粒径を得た。また、焼成温度について検討し、焼成温度の上昇に伴い膜細孔径が増大することも明らかとした。コロイドおよび製膜条件を最適化することで、チタニア膜細孔径を1から4 nmの範囲で制御可能なことを明らかとした。

凝縮性ガスの毛管凝縮による非凝縮性ガス透過のブロッキングによって細孔径分布を推定する手法であるナノパームポロメトリー法を用いて、膜焼成温度が増加するにつれて、細孔内が疎水的になることを明らかとした。ナノ多孔性膜の親水性・疎水性の定量的な評価が出来る可能性を示した。

さらに、チタニア膜の純水および電解質透過特性を、特に高分子ナノ濾過膜では適用不可能な高温(~70°C)までについて検討した。その結果、体積透過係数  $L_p$  については温度と共に大きく増加すること、バルク粘度  $\mu$  との積で表される  $L_p\mu$  も増加することを見出し、チタニア膜のナノ細孔内の溶液透過機構は粘性流れと異なることを明らかとした。一方、電解質の阻止率は透過温度にかかわらずほぼ一定の阻止率を示すことを明らかとした。以上のことから、高温での操作の優位性が示唆された。

## 1. 研究目的

圧力差を分離駆動力とする膜分離手法は、分離対象とする溶液に応じて逆浸透、ナノ濾過、限外濾過、精密濾過法に分けられ、海水の脱塩、超純水の製造、バイオプロセスや化学工業プロセスでの分離濃縮、排水処理などにおいて重要な単位操作の一つとなっている。ナノ濾過(Nanofiltration, NF)膜は、一般的には、逆浸透膜と限外濾過膜の中間の分画分子量(200~1,000)を有する細孔径1~2 nm程度の多孔体であると考えられている。膜細孔径が1 nm程度となると、細孔表面と溶質との相互作用が透過機構に大きく寄与するために、膜表面特性、特に、表面荷電による分離性が発現するようになる。この荷電特性に基づく分離も、ナノ濾過膜の重要な応用分野となっ

ている。以上をまとめると、ナノ濾過膜の特徴は以下のようにまとめられる。

- ・細孔径 1~2 nm, 分画分子量 200~1,000(ナノ濾過膜の定義)
- ・低分子量有機物質に対する高い除去性能
- ・逆浸透膜よりも高い純水透過係数(高分子ナノ濾過膜:  $0.5 \sim 2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ )

さて、ナノ濾過膜を材質から眺めてみると、そのほとんどは有機膜、それもポリアミド系が用いられている。膜材質の性質上、耐熱性は最高40°C、使用pH範囲も3-10、耐塩素性に劣るという欠点がある。一方、無機膜は耐熱性・耐有機溶媒性などの特性を有するため、様々な応用分野への応用が期待されている。無機材料による濾過膜として

は精密濾過膜や限外濾過膜はすでに市販されており、現在最も活発に研究されているのは、細孔径のより小さなナノ濾過膜および逆浸透膜の開発である。シリカやチタニアなどの無機材料は表面水和層を有し、pHに応じて表面荷電を有することが知られている。中でも、チタニアは、ほとんどの酸・アルカリに溶解せず、最も安定な膜材質の一つである。チタニアを膜材質とする限外濾過膜は日本ガイシなどからすでに市販されている。一方、チタニアをナノ濾過膜の材料とする研究の多くは研究・開発段階と考えられる<sup>1)</sup>。

諸耐性に優れたセラミック材料でナノ濾過／逆浸透膜の作製が可能となれば、海水淡水化や製塩プロセスでの前処理コストの大幅な削減、高温での濾過による透過流速の増大も期待できる。そこで、本研究では、耐熱性・耐薬品性に優れるチタニア(酸化チタン)分離活性層として選定し、チタニアの薄膜製膜技術および高温における透過特性の評価を行なうことを研究目的とした。具体的には、①細孔径を1~3 nmの範囲で精密に制御可能とするナノチューニング技術を確立し高透過・高選択性チタニアナノろ過膜を開発すること、②ナノ細孔の表面特性の制御・評価を行なうこと、③チタニア膜の電解質透過特性、特に高分子ナノ濾過膜では適用不可能な高温(~70℃)での透過特性を明らかとすること、について検討を行なった。

## 2. 実験および方法

### コロイド調製と製膜

ゾルゲル法によるチタニア膜の作製では、まず、出発物質としてチタンテトライソプロポキシド(TTIP)を用いた<sup>2)</sup>。TTIPは(1)安価である、(2)液体であり定量しやすい、(3)エトキシドと比較して加水分解速度が速い、(4)加水分解後のIPAは水と完全に混合する等の理由から選定した。分散媒は加水分解時のアルコキシドのアルコール置換反応を考慮しなくてもよいようにIPAを選定した。Figure 1に示すように、解膠法によってチタニアコロイドゾルの調製を行った。その後調製したゾルを多孔性基材にコーティング・焼成することで、Figure 2に従って、多孔性チタニア膜を作製した。

解膠法によるチタニアゾルの調製であるが、まず、60℃イオン交換水にチタンテトライソプロポキシド(TTIP)、2-プロパノール(IPA)を少量ずつ加え30分間加水分解・縮重合させた。その後で、硝酸(HNO<sub>3</sub>)を加え、1~13時間煮沸攪拌した。蒸発した溶液分と等量の水を常時加えた。また、調製条件は、HNO<sub>3</sub>/TTIPモル比を7.8-0.65、酸濃度32.5-390 mol m<sup>-3</sup>とした。

多孔性チタニア膜は、α-アルミナ支持体の上へのコーティングによって製膜を行った。支持体は膜部の長さ55 mm、外径3 mm、肉厚0.36 mm、公称平均細孔径0.1 μm、空隙率50%のα-アルミナ多孔質管(NOK株式会社)を用いた。市販のチタニアコロイド(STS01, 石原産業株式会

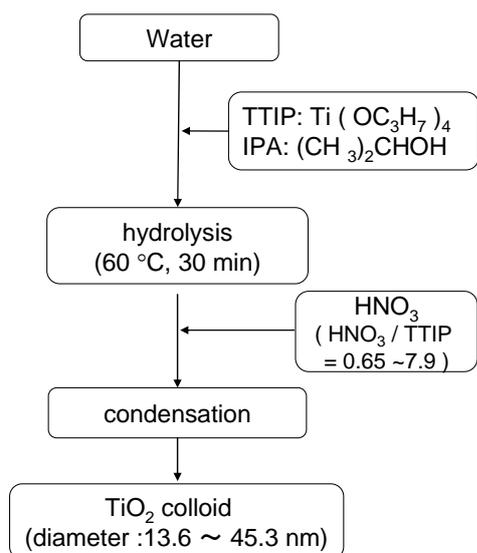


Figure 1 Preparation of TiO<sub>2</sub> colloidal sol.

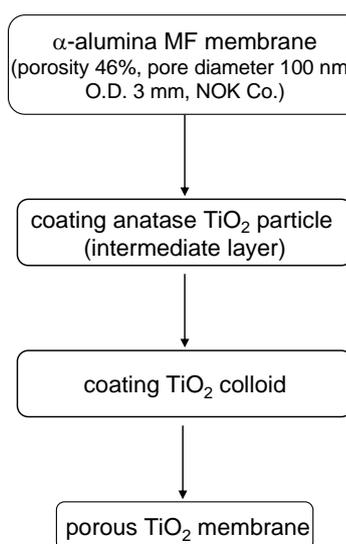


Figure 2 Preparation of TiO<sub>2</sub> nanoporous membranes.

社)をベンコットを用いて塗布し、乾燥・焼成(350～650℃)した。市販コロイド塗布、乾燥、焼成を数回繰り返して中間層を形成させた後、調製コロイドについても同じように塗布、乾燥、焼成を行った。

### 膜細孔径の評価

多孔性膜の細孔径分布は膜透過特性に決定的な影響を及ぼし、その測定法の確立は非常に重要である。我々がこれまでに提案した毛管凝縮法による細孔径分布測定法であるナノパームポロメリー法によって細孔径を評価した。具体的には、Nano-PermPorometer((株)西華産業)を用い膜細孔径分布の測定を行った。パームポロメリーは細孔内の凝縮成分の毛管凝縮作用による非凝縮成分の透過のブロッキングを原理としている。微細孔内では飽和蒸気圧以下でも、凝縮成分(H<sub>2</sub>O または C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)は、凝縮成分の蒸気圧と凝縮径の関係を表す Kelvin 式(1)に従って毛管凝縮する。

$$d = \frac{-4}{RT} \cdot \frac{\bar{v}\sigma \cos\theta}{\ln(P/P_s)} \quad (1)$$

ここで、

d: Kelvin 径 [m]

$\bar{v}$ : モル体積 [m<sup>3</sup>/mol]

R: 気体定数 (=8.314) [J/mol・K]

T: 温度 [K]

$\sigma$ : 表面張力 [N/m]

$\theta$ : 接触角 [deg]

P: 蒸気圧 [Pa]

P<sub>s</sub>: 飽和蒸気圧 [Pa]

である。蒸気成分が Kelvin 式に従って毛管凝縮するならば、毛管凝縮径以下の細孔は全て閉塞され、この毛管凝縮液によって凝縮成分と同時に透過させていた非凝縮成分(N<sub>2</sub>)の透過がブロッキングされる。この減少率から細孔径分布を推定するものである。

### 透過特性の評価

純水あるいは溶質(電解質溶質: NaCl, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 中性溶質: ポリエチレングリコール)を含む水溶液を、供給ポンプによって体積 250 cc のセル内に連続的に供給した。透過液および非透過液ともに供給タンクへ戻る全循環形式とした。圧力は供給流量およびニードルバルブで 1-5 kgf/cm<sup>2</sup> に、セル外側に巻きつけたラバーヒーターによってセル内温度が 30～70℃に制御した。電解質溶液の pH 調整には、同種イオンを含む酸あるいはアルカリを用いた。つまり、MgCl<sub>2</sub> で低 pH の透過実験を行なう場合は HCl、

アルカリ側とする場合は Mg(OH)<sub>2</sub> を用いた。配管には耐酸性、耐アルカリ性を持つテフロンチューブを用いた。電解質の濃度測定は電気伝導率によった。分画分子量の測定には、溶質としてポリエチレングリコール 500 ppm を用い、濃度は屈折率計によって決定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 コロイド調製・製膜条件、および膜特性評価

Figure 3 に、調製したチタニア粉末の X 線回折を示す。解膠ゾルを 70℃で乾燥させた粉末もアナターゼのピークが観察されたが、焼成温度の増加と共によりシャープなピークとなったことから、結晶成長がおこっていると考えられる。また、550℃でアナターゼからルチルに相転移し結晶が著しく成長したと考えられる。Figure 4 には作製した膜の表面および断面写真を示す。基材として用いた  $\alpha$  アルミナ管は厚み約 360  $\mu$ m であり、数  $\mu$ m の微粒子の充填による空隙が 0.1  $\mu$ m の細孔を形成している。チタニアコーティング層は約 0.2-0.3  $\mu$ m で形成されているようである。

コロイド調製時における HNO<sub>3</sub>/TTIP モル比 0.26 で一定における、動的光散乱法によって測定したコロイド粒径の経時変化を Figure 5 に示す。コロイド平均粒径は、縮合時間とともに増加する傾向を示した。これは縮合反応において、チタニアコロイドの縮合反応において、微小なコロイド同士が縮合することで粒子成長すること、および小さなコロイド粒子が大きなコロイドと結合しながら成長するとする Ostwald 熟成によるものと思われる。

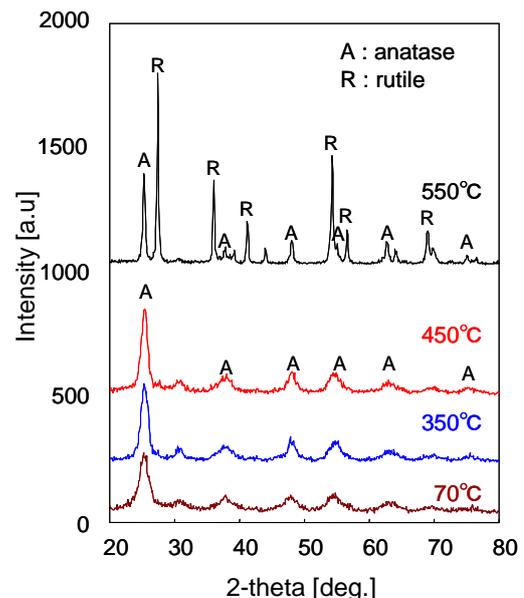


Figure 3 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> powders fired at different temperatures.

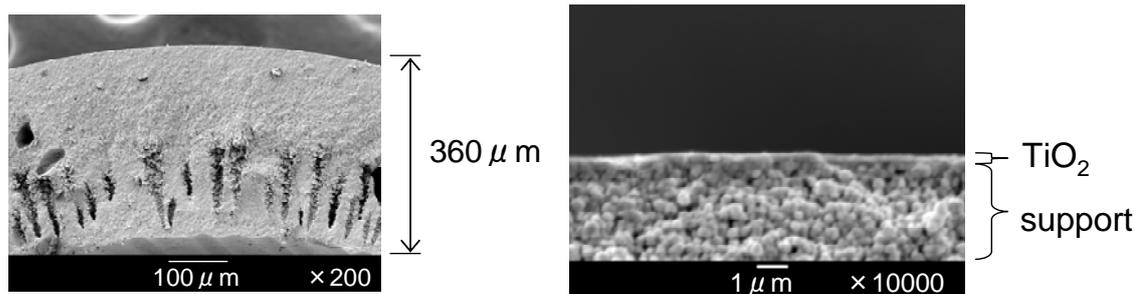


Figure 4 Cross-sectional photos of porous TiO<sub>2</sub> membranes (top: whole cross-section (x 200), bottom: magnified top layer (x 10,000))

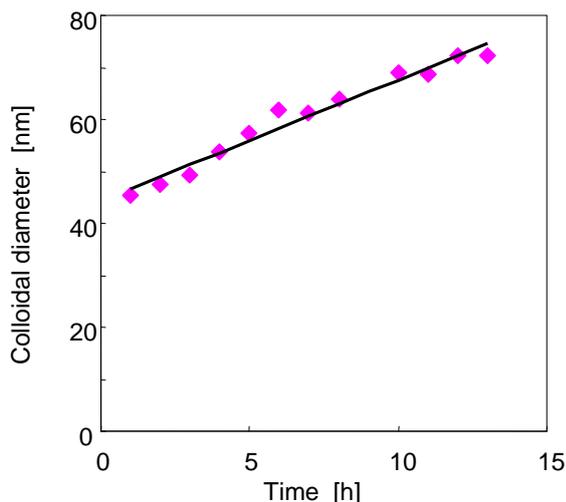


Figure 5 Time course of TiO<sub>2</sub> colloidal diameters. (HNO<sub>3</sub>/TTIP = 0.26)

コロイド調製条件として酸濃度に着目し、Table 1 に示すように HNO<sub>3</sub>/TTIP 比を 7.8 から 0.65 まで (酸濃度として 390~32.5 mol m<sup>-3</sup>) 変化させた。酸濃度の増加とともに、コロイド粒径は小さくなる傾向を示したものの、酸濃度が高すぎるとコロイドゾルは凝集し沈殿物を形成し、製膜に用いることは不可能であった。

Table 1 TiO<sub>2</sub> colloidal sols prepared at several acid concentrations and the average pore sizes of TiO<sub>2</sub> membrane fired at 450°C

mole ratio [HNO <sub>3</sub> /TTIP]	acid concentration [mol/m <sup>3</sup> ]	colloidal diameter [nm]	average pore diameter [nm]
7.8	390	precipitate	-
5.2	260	13.6	2
2.6	130	23.7	2.6
1.3	65	45.3	4.3
0.65	32.5	precipitate	-

また調製したコロイドを用いて作製した多孔性チタニア

膜の細孔径分布を、ナノパーンプポロメトリー法で測定した結果を Figure 6 に示す。ナノパーンプポロメトリー法では、凝縮性ガス(ヘキサン蒸気)と非凝縮性ガス(窒素)を多孔性膜に供給し、凝縮性ガスの毛管凝縮によって非凝縮ガスの膜透過がブロックされる現象から細孔径分布を推定する手法である。細孔径分布は、蒸気混合における窒素透過率を純窒素透過率で除した無次元透過率を y 軸とし、供給蒸気成分の分圧から求めた Kelvin 径を x 軸としてプロットすることで得られる。この無次元透過率が 50%となる Kelvin 径を平均細孔径として、Table 1 に合わせ示す。HNO<sub>3</sub>/TTIP モル比に対する、コロイド粒径および膜平均細孔径の関係から推察されるように、HNO<sub>3</sub>/TTIP モル比によって、コロイド粒径および膜細孔径が制御できることが示された。

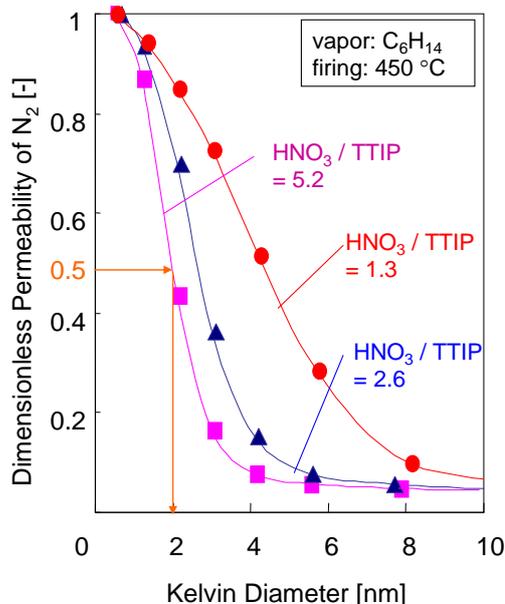


Figure 6 Nanopermporometry characterization of pore size distribution of TiO<sub>2</sub> membranes prepared from colloidal solutions of different acid concentrations (vapor: C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)

Figure 7には、HNO<sub>3</sub>/TTIP モル比 2.6 のコロイドで作製したチタニア膜の焼成温度依存性を示す。ヘキサン測定での細孔径分布に着目すると、焼成温度を 350 から 550℃へと高温にすると共に平均細孔径が 2.3 から 3.9 nm へと大きくなった。これは焼成温度を高くすることで、Figure 2 に示したようにチタニアの結晶化および結晶成長が進んだためと思われる。一方、水蒸気を用いた測定での平均細孔径は 2.7 から 12.9 nm と、ヘキサン蒸気を用いた場合と比べると、かなり大きくなった。

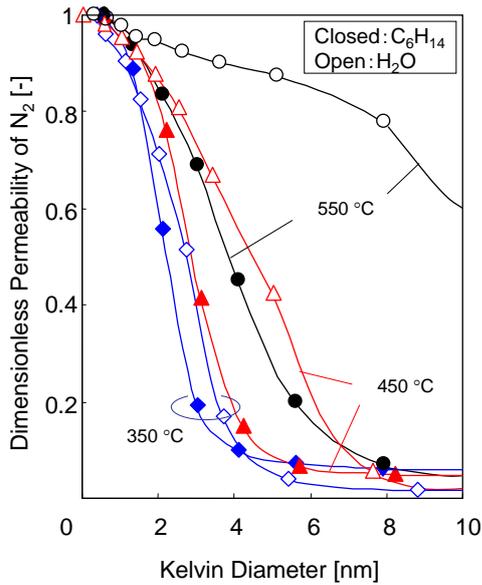


Figure 7 Pore size distribution of TiO<sub>2</sub> membranes fired at 350, 450 and 550°C ( vapor: H<sub>2</sub>O (unfilled) and C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (filled))

ナノパーンプロメトリー法では細孔径を Kelvin 径は、(1)式の Kelvin 式を用いて算出した。異なる蒸気種では膜表面との相互作用が異なるため、膜細孔内での接触角  $\theta$  は異なるのにもかかわらず、(1)式ですべての蒸気種に対して接触角  $\theta$  ゼロを仮定したためであると考えられる。Figure 8 に示すように、無次元透過率が同一であれば、実際の細孔径で同一であるはずである。そこでヘキサンの接触角をゼロと仮定し、

$$d_{hexane} = d_{H_2O} \cos \theta \quad (2)$$

とすることで、ナノ細孔中の水に対する接触角を求めることが可能と考えられる。Table 2 に膜平均細孔径の焼成温度依存性と細孔内の接触角を示すように、焼成温度の上昇に伴い水接触角は増加する傾向を示した。これはチタニア表面の OH 基が焼結し、結晶化が進行したことで膜細

孔が疎水的になったためと思われる、焼成温度によってナノ細孔内の親疎水性を制御可能になるとと思われる。

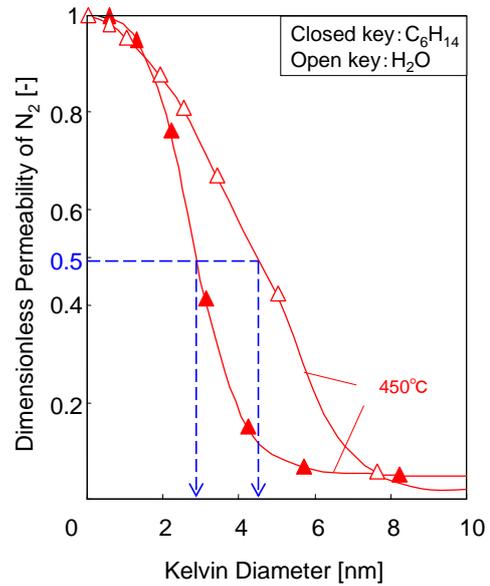


Figure 8 Comparison of pore size distributions obtained by water (open keys) and hexane (closed keys).

Table 2 Effect of firing temperature on pore sizes and contact angles

firing temperature [°C]	average pore diameter C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> [nm]	average pore diameter H <sub>2</sub> O[nm]	contact angle [°]
350	2.3	2.7	37.2
450	2.9	4.5	51.5
550	3.9	12.9	72.9

\*contact angles inside pores were (calculated by Eq. (2), assuming that of hexane was zero.

### 3. 2 チタニア多孔膜の透過特性

膜透過特性の評価として、まず、ポリエチレングリコール 500 ppm を用いて分画分子量の測定を行なった。Figure 9 に示すような、平均細孔径 3.0 nm および 1.3 nm を有する 450℃焼成チタニア膜 M-3.0, M-1.3 膜を用いた。測定した分画分子量カーブを Figure 10 に示すように、90%阻止率を示す分画分子量は、それぞれ約 2,000, 800 を示した。細孔径 2.5 nm (M-2.5) および 1.3 nm (M-1.3) 膜における、純水透過係数  $L_p$  と水粘度  $\mu$  をかけた  $L_p\mu$  の温度依存性を Figure 11, 12 に示す。いずれの膜も純水透過係数は温度の上昇と共に増大する傾向を示した。30℃と 70℃における純水透過係数は、それぞれ約 2 倍、3 倍にも増大した。

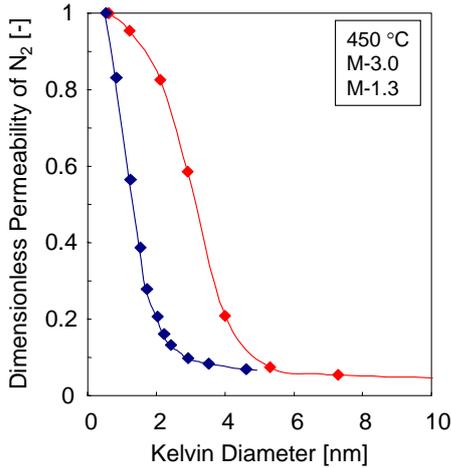


Figure 9 Pore size distribution (M-3.0, 1.3; condensable vapor: hexane)

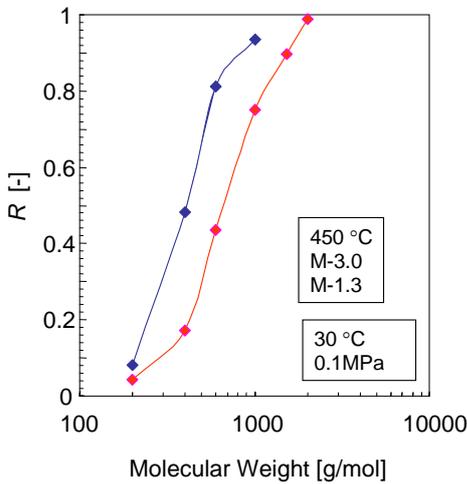


Figure 10 Molecular weight cut-off curves (M-3.0, 1.3; PEG 500 ppm, 30°C)

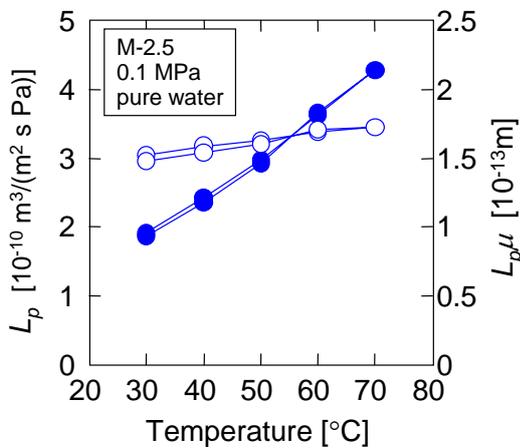


Figure 11  $L_p$ , water permeability (closed keys), and  $L_p\mu$ , permeability multiplied by viscosity (open keys), as a function of temperature (M-2.5 (pore size: 2.5 nm) )

多孔質膜の溶媒透過係数  $L_p$  については、以下の細孔モデルが用いられる。

$$L_p = \frac{r_p^2 A_k}{8\mu \Delta x} \quad (3)$$

ここに  $r_p$  膜細孔径、 $A_k$  開孔率、 $\Delta x$  有効膜厚を示し、透過温度にかかわらず膜固有の一定の値と考えられる。(3)式は、細孔  $r_p$  を粘性流れによって透過すると考えてモデル化されたものであり、膜細孔内の液体流れは粘性流れに従うならば、 $L_p\mu$  は一定となるはずである。しかしながら、図に示すように  $L_p\mu$  は温度と共に増大し、より細孔径の小さな膜ほどその温度依存性は大きい傾向を示した。ナノ細孔を有するシリカジルコニア膜において、水および有機溶媒透過性の温度依存性について同様の傾向を既に我々は見出している<sup>3)</sup>。この温度依存性について、いくつかの理由が考えられる。まず、細孔内表面に存在する親水基 TiOH に水が強吸着・固定化されており、この吸着層厚みが温度上昇と共に減少すると考えるものである。強吸着した水は膜透過に関与することが出来ず、透過に有効な細孔径を狭めていることに相当する。温度上昇に伴い吸着層厚みが減少するため、透過に有効な細孔径が増加し、透過流束が粘性流れ以上に増大すると考えられる。2番目の考え方は、細孔表面近傍の水はバルクの水と異なる物性、すなわち温度依存性をもっていると考えられるものである。すなわち、TiOH との強い相互作用によって、表面近傍の水分子はバルクと比較して分子運動が制約されており、そのために粘度およびその温度依存性が増大していると解釈することが出来る。今後はより詳細な検討が必要

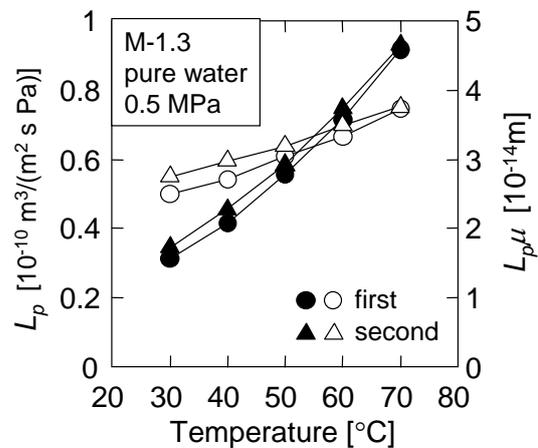


Figure 12  $L_p$ , water permeability (closed keys), and  $L_p\mu$ , permeability multiplied by viscosity (open keys), as a function of temperature (M-1.3 (pore size: 1.3 nm) )

と思われる。

Figure 13 には、30°Cにおける NaCl, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の阻止率の溶液 pH 依存性を示す。チタニアの等電点は pH 7 程度と報告<sup>2)</sup>されており、チタニア表面は低 pH では正に帯電し、高 pH では負に帯電すると考えられる。図から示すように、全ての種類の電解質の阻止率は pH 6-7 において最小を示した。低 pH においては、二価カチオン (Mg<sup>2+</sup>) からなる MgCl<sub>2</sub> は一価カチオンの NaCl よりも高い阻止率を示し、二価アニオンを有する Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> はほとんど阻止されなかった。一方、高い pH における阻止率は、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, MgCl<sub>2</sub> の順に小さくなった。また、用いた膜の細孔径は 2-3 nm と考えられ、分子篩によって電解質を阻止するには大きすぎる。従って、電解質の阻止性は、チタニア表面と電解質の静電的相互作用によって発現したものと考えられる。透過流束の pH 依存性に関しては、等電点付近で最も高い流束を示す傾向を示した。これは、細孔内の表面荷電による電気粘性によるものと考えられる。

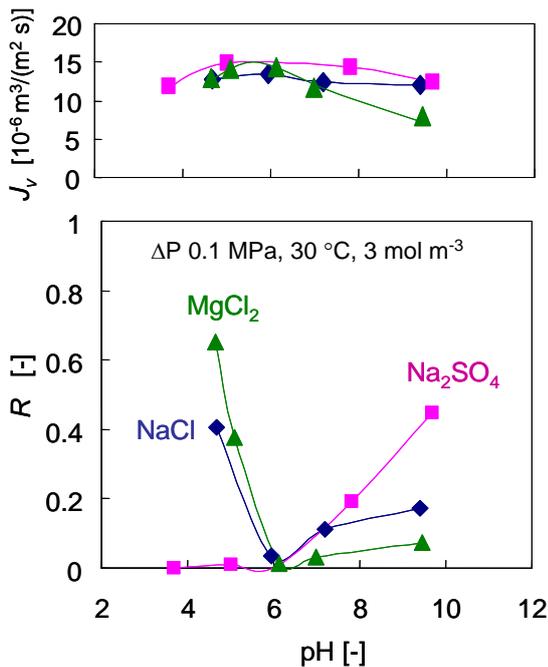


Figure 13 Permeate flux,  $J_v$ , and rejection  $R$  of NaCl, MgCl<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as a function of pH (30°C).

Figure 14 には、pH 3.5 における NaCl および MgCl<sub>2</sub> の阻止率および透過流束 ( $L_p$  および  $L_p\mu$  として表示) の温度依存性を示す。純水の場合と同様に、透過流束は温度上昇と共に増大した。電解質の種類によって温度依存性が異なるように思われるが、今後の研究課題であろう。一方、阻止率に注目すると、温度にかかわらずほぼ一定の阻止

率を示した。水溶液系における中性溶質の阻止率の温度依存性については、これまでに温度の上昇と共に阻止率が低下することが報告されている<sup>4)</sup>。分離膜の溶質透過流束  $J_s$  は、浸透圧差(溶質濃度差に相当)  $\Delta\pi$ 、溶質透過係数  $P$  および膜反射係数  $\sigma$  を用いて、次式の Kedem-Katchalsky 式

$$J_s = P\Delta\pi + (1 - \sigma)cJ_v$$

で説明される。一方、溶質透過流束  $J_s$  と体積透過流束  $J_v$  は、阻止率  $R$  および供給液濃度  $C_{feed}$  を用いて、

$$J_s = (1 - R)C_{feed}J_v$$

と関連付けられる。従って、中性溶質の場合は分子篩に基づき溶質の阻止性が発現される場合に相当するが、温度上昇によって体積透過流束  $J_v$  が増加する以上に、溶質透過係数  $P$  が大きくなったために阻止率が低下したと考えられ。一方、電解質の場合は、分子篩とは異なり、静電的相互作用による分離機構のため、阻止率の温度依存性が極めて小さかったものと考えられる。

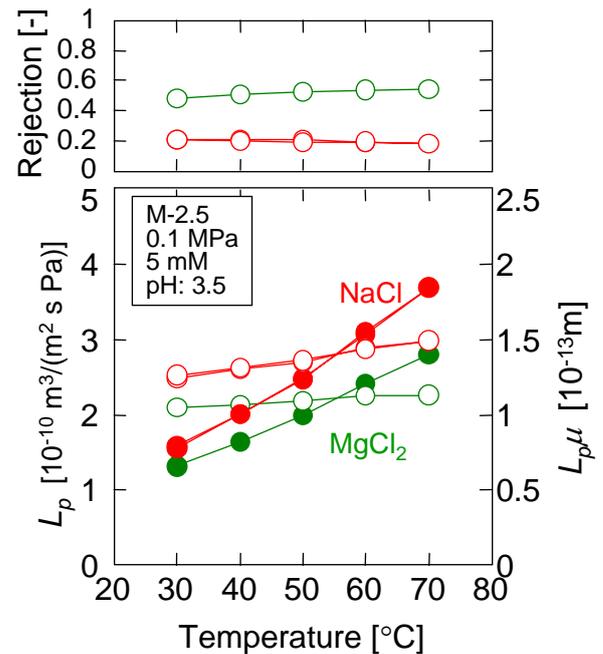


Figure 14 Effect of temperature on rejection,  $R$ , and permeate fluxes indicated as  $L_p$ , permeability and  $L_p\mu$ , permeability multiplied by water viscosity. (M-2.5 (pore size: 2.5 nm); pH 3.5; electrolyte concentration 5 mol m<sup>-3</sup>)

#### 4. 結論および今後の課題

本研究では、耐熱性・耐薬品性に優れるチタニア (酸化チタン) 分離活性層として選定し、チタニアの薄膜製膜技術および高温における透過特性の評価を行なうことを研究目的とし、以下の結論を得た。

- ①チタニア膜の細孔径を制御するナノチューニング技術について、コロイド調製条件および製膜条件について検討を加えた。コロイド調製時の酸濃度、および焼成温度によって、細孔径 1.3 nm~4 nm 程度に制御できることを明らかとした。
- ②ナノ細孔の表面特性の評価については、Nanopermporometry 法を用いることで、ナノ多孔性膜の親水性・疎水性の定量的な評価が出来る可能性を示した。
- ③チタニア膜の純水および電解質透過特性を、特に高分子ナノ濾過膜では適用不可能な高温 (~70°C) までについて検討した。その結果、体積透過係数  $L_p$  については、温度と共に大きく増加すること、バルク粘度  $\mu$  との積で表される  $L_p\mu$  も増加することを見出した。一方、電解質の阻止率は透過温度にかかわらずほぼ一定の阻止率を示すことを明らかとした。

今後の検討課題として、チタニア膜の細孔径制御に関しては、高透過流束を有し、さらに分画分子量を小さく制御するためのチタニアコロイド調製法と製膜法の検討が必要である。表面特性の制御に関しては、ナノ多孔性膜の親水性・疎水性の定量的な評価が出来る可能性を示した。

今後はナノ細孔内の表面特性の制御が必要になると思われる。さらに、透過特性については、透過流束や溶質阻止性について、圧力、濃度、温度依存性を明らかとし、ナノ細孔内における溶質分離特性を検討してゆく必要がある。

#### 参考文献

- 1) T. Tsuru, Inorganic Porous Membranes for Liquid Phase Separation, Separation and Purification Method, 30 (2001) 191-220.
- 2) T. Tsuru, D. Hironaka, T. Yoshioka, M. Asaeda, Titania Membranes for Liquid Phase Separation: Effect of Surface Charge on Flux, Separation and Purification Technology, 25 (2001) 307-314
- 3) T. Tsuru, T. Sudou, S. Kawahara, T. Yoshioka, M. Asaeda, Permeation of liquids through inorganic nanofiltration membranes, J. Colloid and Interface Science, 228 (2000)
- 4) T. Tsuru, M. Miyawaki, T. Yoshioka, M. Asaeda, Reverse osmosis of non-aqueous solutions through porous silica-zirconia membranes, AIChE J., 52 (2006) 522-531, 292-296

No. 0608

## Preparation of Titania Membranes with Controlled Surface Chemistry and Application to Nanofiltration at High Temperatures

Toshinori Tsuru

Department of Chemical Engineering, Hiroshima University

### Summary

Nanofiltration membranes, which shows intermediate separation performances between reverse osmosis and ultrafiltration membranes, can separate ions according to the electrostatic interaction between ions and the surface charge. At present, commercially available NF membranes are polymeric membranes, and the stability needs to be improved to be used in various applications such as filtration at high temperatures. In the present study, nanoporous titania membranes, which have excellent chemical and thermal stability, were prepared by sol-gel processing, using titanium isopropoxide as Ti source and HNO<sub>3</sub> as acid catalyst, and the permeation performance of electrolyte solutions up to 70 °C were investigated.

TiO<sub>2</sub> colloidal diameters were controlled by adjusting HNO<sub>3</sub>/TTIP molar ratio, showing the minimal diameter at HNO<sub>3</sub>/TTIP molar ratio of 5.2. With an increase in firing temperature, pore sizes of TiO<sub>2</sub> membranes were increased. Nano-size tuning of pore sizes of titania membranes were possible in the range of 1-4 nm, based on colloidal diameters and firing temperature.

Nanopermporometry characterization of TiO<sub>2</sub> membranes using water vapor and hexane vapor, suggested that nanopores became hydrophobic with an increase in firing temperatures.

With an increase in temperature, volumetric water permeabilities of TiO<sub>2</sub> nanoporous membranes,  $L_p$ , as well as  $L_p\mu$ , water permeability multiplied by  $\mu$ , water viscosity, increased, suggesting the permeation mechanism of water through nanoporous membranes is different from the viscous flow mechanism. On the other hand, rejection of electrolytes were found to be approximately constant, irrespective of permeation temperature, suggesting an advantageous operating condition at high temperatures.