

助成番号 0806

## 高透過性ナノ多孔性セラミック膜の開発と表面特性制御による電解質の高阻止化

都留 稔了

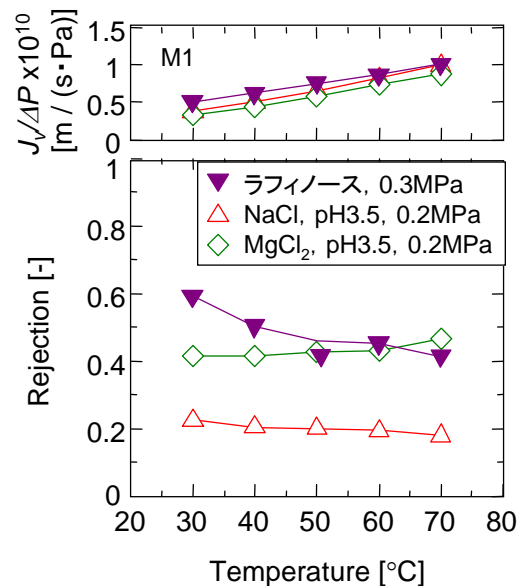
広島大学大学院工学研究科物質化学シテム専攻

**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・耐薬品性に優れたチタニア(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、および表面特性制御による阻止性の向上を研究目的とした。

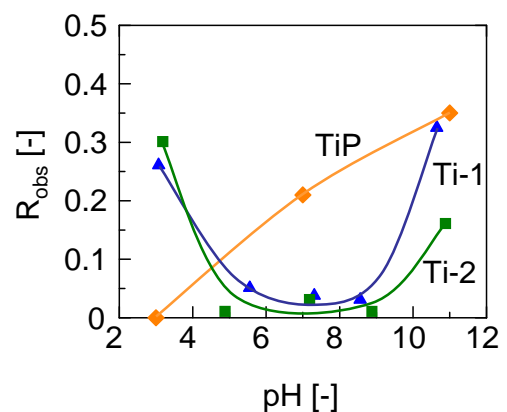
製膜条件について検討を加え、コロイド調製時の酸濃度および焼成温度によって、細孔径 0.7 nm~4 nm、分画分子量 600 - 2,000 程度に制御できることを明らかとした。

**Fig. 1**には、チタニア膜(細孔径 1.0 nm; 分画分子量 1,000)の透過特性の温度依存性を示す。中性溶質の阻止率は低下したにもかかわらず、電解質阻止率はほぼ一定の阻止率を示した。細孔内拡散の温度依存性の相違によると考えられる。電解質のナノ濾過分離においては、透過流束が大きく増加するにもかかわらず阻止率はほぼ一定のため、高温操作が有効なことが明らかとなった。

チタニアゾルの調製段階で五酸化リンを添加することで、リン酸修飾チタニアゾルの調製を行った。**Fig. 2**には、チタニア膜(Ti-1, 2)とリン酸修飾チタニア膜(TiP)膜の塩化ナトリウム阻止率の供給液 pH 依存性を示す。TiP 膜は Ti 膜と異なる阻止率の pH 依存性を示し、リン酸修飾ゾルを用いることで、表面リン酸化の可能性を明らかとなった。



**Fig. 1.** Temperature dependency of flux and rejection (M-1)



**Fig. 2.** NaCl rejection of TiO<sub>2</sub> (Ti-1, 2) and phosphorus-modified TiO<sub>2</sub> (TiP) membranes as a function of pH

## 1. 研究目的

液相系分離膜はその孔径によって逆浸透、ナノろ過、限外濾過、精密ろ過に分類されており、細孔径で定義すると1 nm以下の逆浸透膜、1 nm～2 nmのナノ濾過膜、2 nm～100 nmの限外濾過膜、さらに100 nm以上の精密濾過膜に分類される。最もポピュラーな膜材質は高分子材料であり、逆浸透・ナノろ過ではポリアミド、限外濾過・精密ろ過ではポリスルホン・ポリアクリロニトリルが多く使われている。様々な膜分離法の中でもナノろ過は現在、海水淡水化・軟水化・河川水処理など常温で使用されているが、今後、食品工業をはじめ、繊維産業・紙パルプ産業・砂糖産業などにおいて高温で使用可能なナノろ過膜が必要になるとと思われる<sup>[1,2]</sup>。

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。膜材質および膜モジュール構成材料によって、耐熱性は最高40℃、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おり、電解質の分離が可能となる。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り、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<sup>[3,4]</sup>。チタニアをナノ濾過膜の材料とする研究が多くなされており、その多くは研究・開発段階と考えられる。

本研究では、市販多孔質基材表面への、耐熱性・耐薬品性に優れるチタニア（酸化チタン）分離活性層の薄膜製膜技術を確立することを、第一の研究目的とした。また、ナノ細孔を有するチタニア膜の電解質分離機構は、チタニア表面荷電と電解質との静電的相互作用に起因しており、阻止率にはpH依存性があることが知られている。そこで、チタニアの表面荷電特性を作製コロイドにリン酸をドーピングすることで、表面荷電の制御を行うことを第二の研究目的とする。さらに、チタニア膜およびリン酸化チタニア膜の透過特性の評価を行うこと、とくに高温で

の透過特性評価を行うことを第三の目的とした。

具体的には、まず、チタン源であるチタニウムイソプロポキシドの加水分解・縮重合反応条件などのチタニアコロイド調製法、およびリン酸のドーピング法について検討を行った。また、透過特性の評価に関しては、ナノろ過特性に及ぼす操作温度の影響についての報告は極めて限定される。そこで、純水、および溶質（中性溶質、および電解質溶質）の透過実験を30～90℃の範囲で透過実験を行なうことで透過特性の評価を行うとともに、細孔内粘度および溶質拡散係数の温度依存性について検討を行った。

## 2. 実験および方法

### 2.1 コロイド調製と製膜

**Fig. 1**に示す解膠法によってチタニアコロイドゾル、および**Fig. 2**に示す成長法によるチタニアポリマーゾルの調製を行った。リン酸ドーピングチタニアゾルの調製は**Fig. 3**によって調製した。いずれのチタニアゾルも、多孔性基材にコーティング・焼成することで、多孔性チタニア膜を作製した<sup>[4,5]</sup>。

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。一方、成長法では、H<sub>2</sub>O/TTIPモル比を6と小さく設定することでTTIPの急激な加水分解反応を回避することで、ポリマー状のチタニアゾルを得た。リン酸ドーピングチタニアゾルには、チタン(IV)n-ブトキシドモノマー、五酸化リン、エタノールを用いた。P/Tiモル比をP/Ti = 1.5 および2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。**Fig. 4**に示すように、チタニアアナターゼコロイドを塗布し、乾燥・焼成（350～650℃）し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、焼成を行うことで、チタニア膜およびリン酸修飾チタニア膜の作

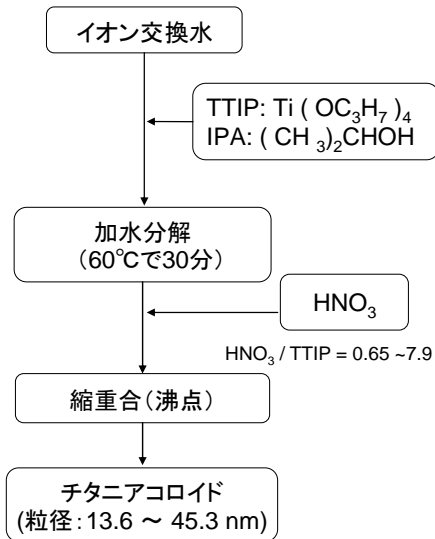


Fig. 1. Preparation of TiO<sub>2</sub> colloidal sol solutions

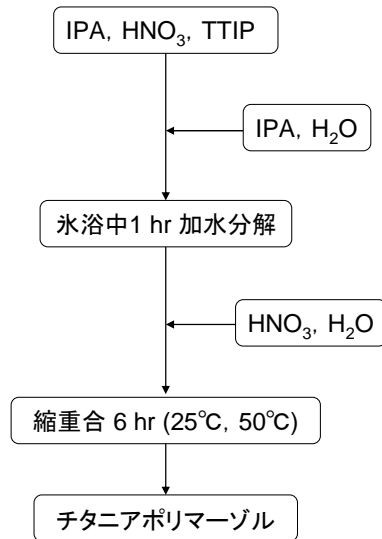


Fig. 2. Preparation of TiO<sub>2</sub> polymeric sol solutions

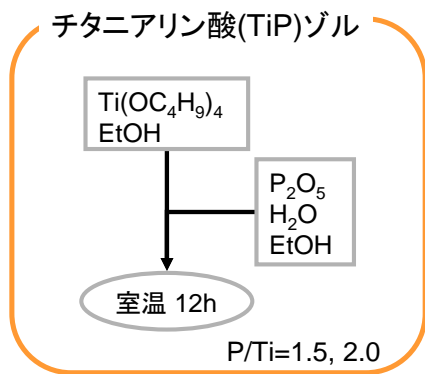


Fig. 3. Preparation of TiO<sub>2</sub> membranes

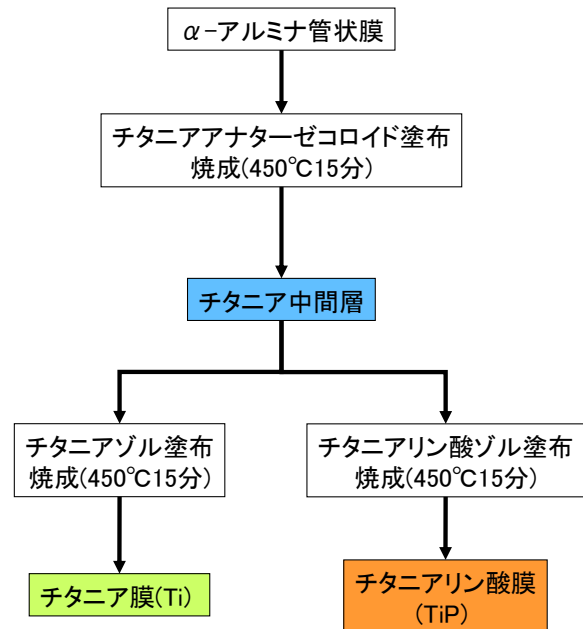


Fig. 4. Preparation of TiO<sub>2</sub> and phosphorus-modified TiO<sub>2</sub> membranes

製を行った。

## 2. 2 透過特性の評価

透過実験に用いた実験装置の概略を Fig. 5 に示す。純水あるいは溶質を含む水溶液は、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。セルに供給された液は膜により透過側と非透過側に分かれる。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 0.95 ~ 1.05 kgf/cm<sup>2</sup> に、温度はセル内の蛇管通し温水を流しセル内の温度が 30 ± 3°C になるように制御した。温度依存性の実験を行う場合は、セルの外側にリボンヒーターを巻きつけ、透過温度を 30 ~ 90°C とした。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。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および糖 500 ppm

を用いた。また、濃度の評価には全炭素分析計 (TOC) を用いた。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 チタニア多孔膜の透過特性

作製したチタニア膜細孔径分布をナノパームポロメトリー法によって測定を行った<sup>[6]</sup>。ナノパームポロメトリー法では、凝縮性ガスと非凝縮性ガス(窒素)を多孔性膜に供給

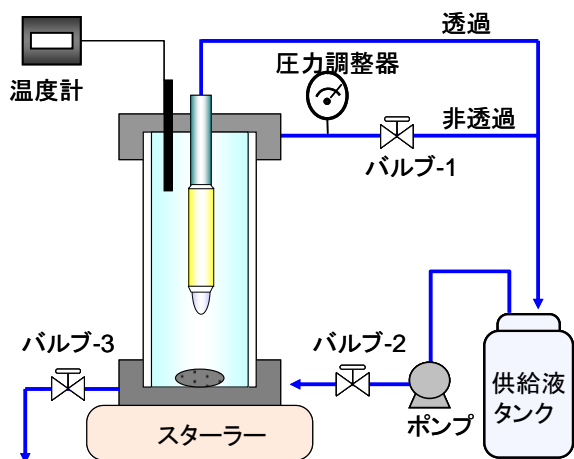


Fig. 5. Schematic experimental set-up for permeation experiments

Table 1. Summary of TiO<sub>2</sub> membranes

membrane	M0 (0.7 nm)	M1 (1.0 nm)	M2 (2.5 nm)
ゾル調製法	25°C ポリマーゾル	50°C ポリマーゾル	解膠コロイド
MWCO [g/mol]	600	1,000	2,000

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キングされる現象から細孔径分布を推定する手法である。無次元透過率が50%となるKelvin径を平均細孔径として、分画分子量測定結果とともに Table 1 に示す。

Fig. 6 には、作製した膜の中性溶質を用いて測定を行った、透過流束および中性溶質阻止率を示す。この分画分子量カーブより得られる、見かけの阻止率90%を示す分子量を、分画分子量とした。表には最終コーティング層として用いたチタニアゾルの種類とともに示すが、コーティングゾル種類によって分画分子量を600、1,000、2,000に制御可能であった。また、ナノバームポロメトリー法によって測定した平均細孔径は、M0 < M1 < M2の順番であり、この順番は得られた分画分子量の大小関係と一致している。

### 3.2 透過特性の温度依存性

Fig. 7 および Fig. 8 に、M1 および M2 膜における、中性溶質および電解質溶質の透過流束と阻止率の温度依存性を示す。電解質の分離実験では供給液pHを3.5とした。酸化チタンは等電点をpH7に有するため、供給液pH

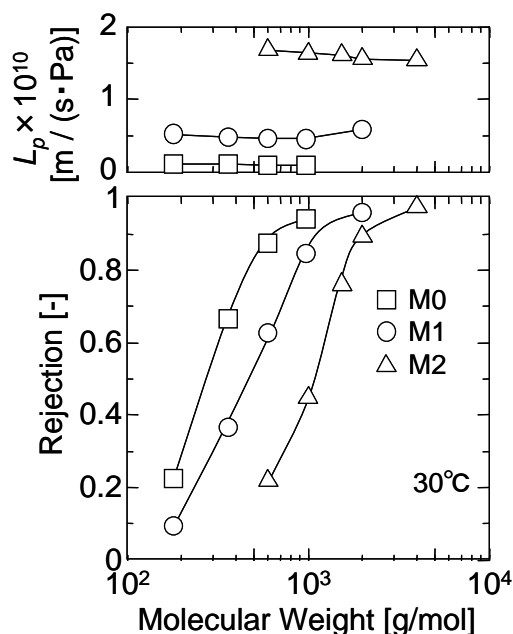


Fig. 6. Molecular weight-cut-off curves of TiO<sub>2</sub> membranes

3.5 では正の表面荷電を有する。従って、二価カチオンである Mg<sup>2+</sup> イオンは一価 Na<sup>+</sup> よりも大きな静電反発を受けたため、MgCl<sub>2</sub>はNaClよりも高い阻止率を示したと考えられる<sup>[5]</sup>。温度依存性に関しては、温度上昇とともに透過流束は増大し、30°Cと比べて70°Cでは2倍程度の値を示した。一方、阻止率に着目すると、中性溶質のラフィノースでは0.6から0.4まで低下したのに対して、電解質溶質のMgCl<sub>2</sub>やNaClでは透過温度にかかわらずほぼ一定の阻止率を示した。M2においても同様であり、PEG1000の阻止率は低下したのに対して、MgCl<sub>2</sub>やNaClではほぼ一定の阻止率を示した。これには細孔内拡散係数の温度依存性の相違に起因していると考えられる。電解質のナノ濾過分離においては、透過流束が大きく増加するにもかかわらず、阻止率はほぼ一定のため、高温操作が有効なことは明らかである。

そこで透過流束の温度依存性を明らかとするために、純水透過流束の温度依存性を検討した結果を Fig. 9 に示す。ナノ多孔質体の純水透過流束が粘性流れに従うならば、純水透過流束と液粘度の積である  $L_p\mu$  は一定値を示すはずである。すなわち、Hagen-Poiseuille式に従うならば、半径  $r_p$ 、膜厚  $\Delta x$ 、開孔率  $A_k$  の多孔質膜の純水透過係数は  $L_p\mu = \frac{r_p^2 A_k}{8\Delta x}$  で与えられる。右辺は膜形状で決定され

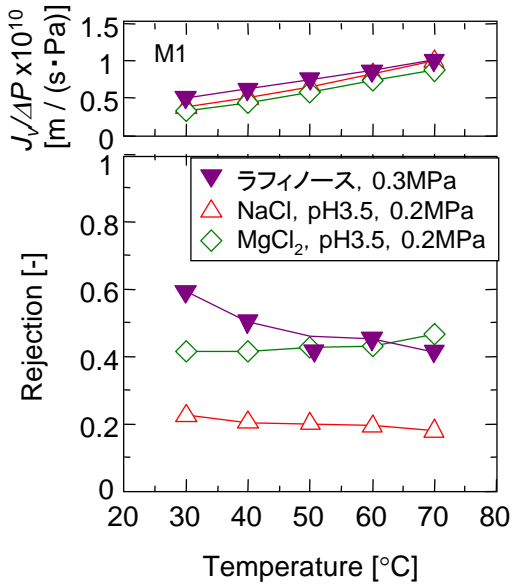


Fig. 7. Temperature dependency of flux and rejection (M-1)

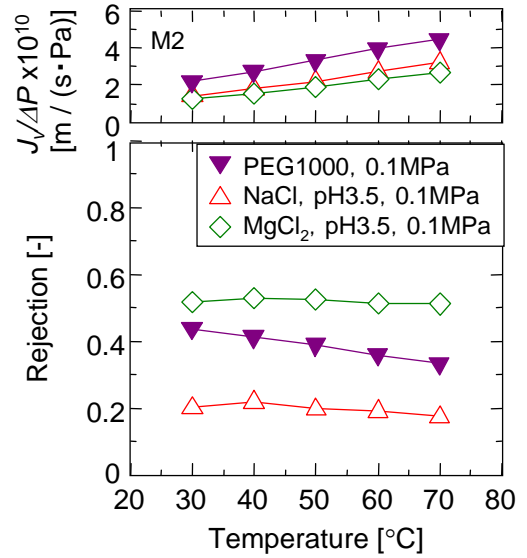


Fig. 8. Temperature dependency of flux and rejection (M-2)

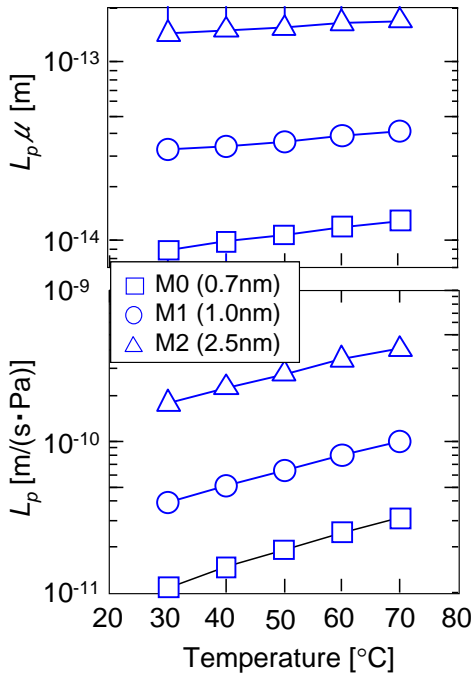


Fig.9. Temperature dependence of pure water permeability,  $L_p$ , and  $L_p\mu$

るパラメータであり、一定値のはずである。しかしながら、Fig. 9 上図に示すように、 $L_p\mu$ は一定とはならず、粘性流れに従わないことが明らかである。

Fig. 10 には、30°Cで規格化した  $L_p\mu$  の温度依存性を示す。粘性流れの場合は図にも示のように、30°Cで規格化した場合は1で一定値を示すはずであるが、温度上昇とともに増大する傾向を示し、細孔径が小さくなるほど顕著であっ

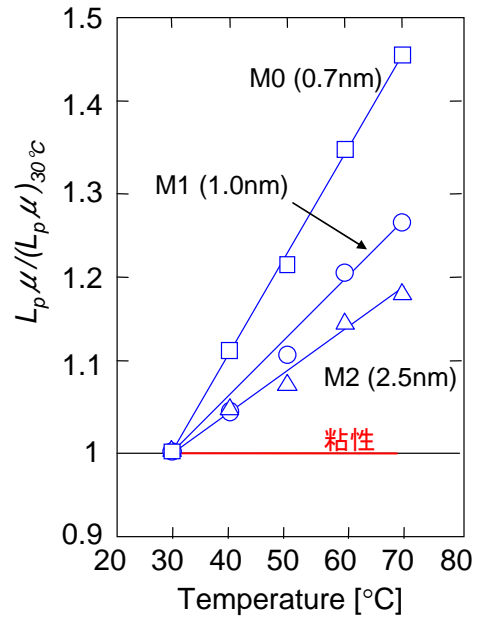


Fig.10. Temperature dependence of  $L_p\mu$  normalized at 30°C

た。この温度依存性の原因は明確ではないが、ナノ細孔表面に吸着した水分子が高温になることによって脱着し、水分子が通る細孔が拡大したこと、さらには、親水的なチタニア表面との相互作用により表面近傍の水はバルクの水と異なる温度依存性を示すことが考えられる。

### 3. 3 表面特性制御

Fig. 11 にリン酸修飾膜の透過流速および阻止率の経時変化の測定結果を示す。この測定には、同じ条件で同時に作製した3種類の膜を使用した。各pHでそれぞれ異

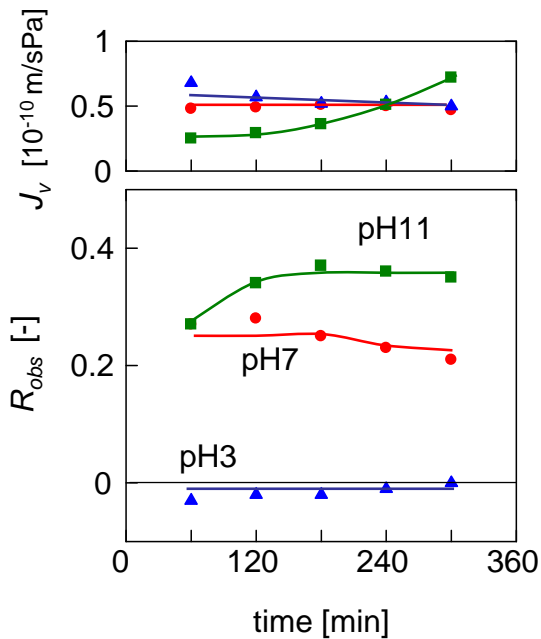


Fig. 11. Time course of permeability and rejection of phosphorus-modified  $\text{TiO}_2$  membrane at pH 3, 7 and 11

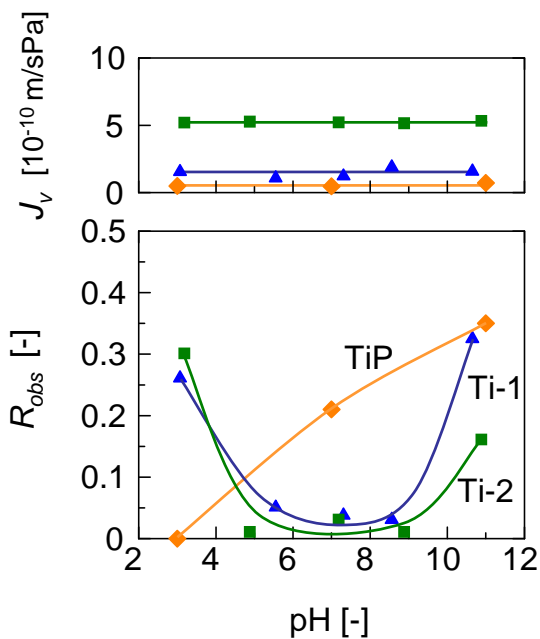


Fig. 12. Permeability and NaCl rejection using  $\text{TiO}_2$  (Ti-1, 2) and phosphorus-modified  $\text{TiO}_2$  (TiP) membranes as a function of pH of feed

なる膜を使用したため、それぞれの絶対値を比較することはできないと思われるが、透過流束および阻止率の経時的变化については十分議論が可能と思われる。透過流束

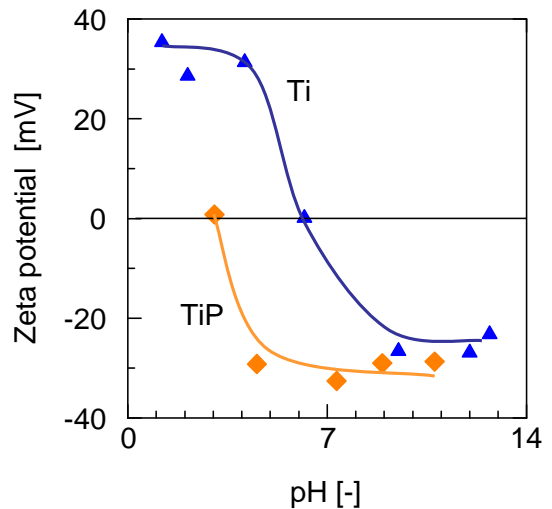


Fig.13. Zeta potential of titania and phosphorus-modified titania as a function of pH

については、pH 3、7 では経時的に一定値を示したことから、リン酸チタニア膜の安定性が確認できた。しかしながら、pH 11 では透過流束は増加する傾向が見られた。これはリン酸基の一部が溶出し、OH 基と交換されることで起きた現象ではないかと考えられる。阻止率に関しては、pH 3 ではほぼ阻止率はゼロであったが、pH 7 および pH 11 では阻止率 0.3 - 0.4 を示し、経時的にも安定であった。

Fig. 12 に、リン酸チタニア膜(TiP)とチタニア膜(Ti-1, Ti-2)の塩化ナトリウム阻止率の供給 pH 依存性を示す。チタニア膜は表面電荷がゼロとなる等電点を中性領域に有し、アルカリ側では負、酸性側では正の表面電荷を有する。このためチタニア膜は pH 6 - 8 では阻止性を示さず、アルカリ側では塩素イオンとの静電的相互作用により、酸性側ではナトリウムイオンとの静電的相互作用によって阻止性を示したものと考えられる。

一方、チタニアリン酸膜は、チタニア膜や中間層とは異なる pH 依存性を示した。すなわち、アルカリ側および中性領域で塩化ナトリウムを阻止したのに対して、pH 3 で阻止率ゼロを示した。Fig. 13 に、チタニアおよびリン酸修飾チタニアゾルを用いて測定したゼータ電位の pH 依存性を示す。図から明らかなように、リン酸基の表面修飾によってチタニアの等電点が pH 7 から pH 3 へとシフトしていることが示された。従って、チタニアリン酸膜の阻止率の pH 依存性は、等電点が pH 3 にシフトしたことで説明可能である。

以上のように、リン酸修飾チタニア膜の表面荷電を制御することで、電解質の阻止性を制御できる可能性が明らかとなった。

#### 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、および表面特性制御による阻止性の向上を研究目的とし、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 0.7 nm～4 nm、分画分子量 600 - 2,000 程度に制御できることを明らかとした。

② 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℃)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。

③ チタニアゾルの調製段階で五酸化リンを添加することで、リン酸含有チタニアゾルの調製を行った。チタニア膜と異なる阻止率の pH 依存性を示し、表面リン酸化の可能性を明らかとした。しかしながら、pH 1 では透過流束が経時的に増大し、リン酸の溶出の可能性が示唆された。

#### 文献

- [1] N. Amar, H. Saidani, A. Deratani, J. Palmeri, *Langmuir*, 23 (2007) 2937.
- [2] T. Tsuru, S. Izumi, T. Yoshioka, M. Asaeda, *AIChE Journal*, 46 (2000) 565-574.
- [3] T. Tsuru, *Separation and Purification Methods*, 30 (2001) 191-220.
- [4] T. Tsuru, *J. Sol-Gel Sci., Tech.*, 46(2008) 349-361.
- [5] T. Tsuru, D. Hironaka, T. Yoshioka, M. Asaeda, *Sep. Purif. Tech.*, 25 (2001) 307-314.
- [6] T. Tsuru, T. Hino, T. Yoshioka, M. Asaeda, *J. Membr. Sci.*, 186 (2001) 257-265.

No. 0806

## Development of Nanoporous Ceramic Membranes and Improved Rejection by Control of Surface Chemistry

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. In the present study, nanoporous titania membranes, which have excellent chemical and thermal stability, were prepared by sol-gel processing, using titanium isopropoxide (TTIP) as Ti source and HNO<sub>3</sub> as acid catalyst. Nanoporous titania membranes with controlled pore sizes in the range of 0.7 - 2.5 nm showed molecular weight cut-offs (MWCO) ranging from 500 - 2,000 with pure water permeability,  $L_p$ , of  $(1 - 15) \times 10^{-11} \text{ m}^3\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ .

The transport performance of nanoporous TiO<sub>2</sub> membranes was evaluated in the temperature range from 30 to 70°C. Permeate flux increased 2 - 3 times, depending on the pore sizes. The water permeation mechanism was found to be different from the viscous flow. Rejection of neutral solutes such as raffinose decreased with temperature, while that of electrolytes (MgCl<sub>2</sub>, NaCl) were approximately constant. The transport mechanism of neutral and electrolyte solutes, which are molecular sieving and charge effect, respectively, are found to be responsible for the temperature dependence.

Moreover, phosphorus modified TiO<sub>2</sub> (TiP) sols were prepared by adding phosphorus pentoxide into TTIP solutions. TiP membranes showed increased rejection toward electrolytes at pH 7, while no rejection was observed for unmodified TiO<sub>2</sub> membranes. Increased rejection confirmed successful control of surface chemistry by phosphorus modified TiO<sub>2</sub>.