

窒化炭素ハイブリッド薄膜の構築とその脱塩能評価

上村 忍

香川大学創造工学部先端材料科学領域

概要 海水淡水化技術では、高分子膜を利用した逆浸透法などが中心に行われ、海水中の有機物や高塩濃度による塩析などによるファウリングや厚膜化によるエネルギーコストなどが問題視されている。本研究課題では、脱塩薄膜の問題である厚膜とファウリングに着目、光触媒能を有するナノシート材料である窒化炭素を中心に、高分子や(現在脱塩薄膜として研究が展開されている)酸化グラフェンを静電相互作用にて積層化または高密度に混合、薄膜化させ、得られた薄膜のイオン透過性を評価した。

窒化炭素は不溶性の高分子であり、分子内水素結合やヘプタジン環スタックにより積層化(または凝集化)していること、静電相互作用による積層化を目指すことから、プロトン化処理(酸処理)による静電反発を利用した剥離を実施した。プロトン化窒化炭素の粒子径は最大 $2\ \mu\text{m}$ であった。一方、アニオン性のナノシートである酸化グラフェンは $10\ \mu\text{m}$ を超えるサイズも存在した。この大面積酸化グラフェンとプロトン化窒化炭素は溶液中で凝集体を形成、ゼータ電位が中性付近へ変化することから、静電相互作用により積層構造を構築していると推測された。この分散溶液を利用し、ハイブリッド薄膜を作製、イオン透過性を評価した。この結果、静電相互作用を利用した薄膜は、酸化グラフェンや成膜が困難な窒化炭素に比べ、長時間の水への浸漬にも耐えうる薄膜を形成した。また、イオン透過性も単体薄膜や単なる混合薄膜よりも大幅に低下させることを確認した。しかしながら、 $50\ \text{nm}$ 程度と予想される膜厚の薄膜では、 $150\ \text{nm}$ 膜厚の酸化グラフェン薄膜よりもイオンが透過した。これは、ハイブリッド化に伴う種々の空隙や薄い膜厚による短い流路から十分なイオン透過制御が行われなかったと推測される。

酸化グラフェン以外の窒化炭素との静電相互作用薄膜構築の組み合わせとして、アニオン性窒化炭素(ポリヘプタジンイミド)及びポリエチレンイミンなどを利用した。いずれの高分子においても静電相互作用による集合体を形成することを確認した。現在、これら高分子とナノシート材料を含めた3種混合下での混合薄膜の形成条件などを検討している。

1. 研究目的

水質汚濁、気候変動による渇水などから、水資源の不足は世界中で問題視されており、海水淡水化に関する研究が盛んにおこなわれている。海水淡水化の主要技術である逆浸透法ではポリアミド膜が用いられているが、逆浸透圧のための高圧力(エネルギーコストの増大)、各種イオンの透過を防ぐ(ポリマー間の空隙を担保する)厚膜化、ファウリングが問題となっている。現在、単層構造ながら高い機械強度、そして理論的に優れたイオン除去能を有する多孔性グラフェンや酸化グラフェン(GO)を脱塩薄膜(逆浸透及び正浸透膜)として応用する研究が急激に展

開されている¹⁾。これらはGOの欠陥から生じる孔を利用した逆浸透法による分離であり、より高い水分離能(脱塩能)を達成するため、GOの大面積化や高分子とのGOハイブリッド薄膜などナノシート間の空隙の低減が検討されている。

グラフェンに似た構造を有する窒化炭素(図1, GCN)はトリアジンが縮合したヘプタジン環を骨格とするユニークな高分子である。高温での熱分解・熱縮合反応から作製される窒化炭素は不溶性で多様な構造を有しており、生成物の多くは一次元的に成長したメロンである。C-Cよりも強い結合であるC-Nで構築される窒化炭素類は従来

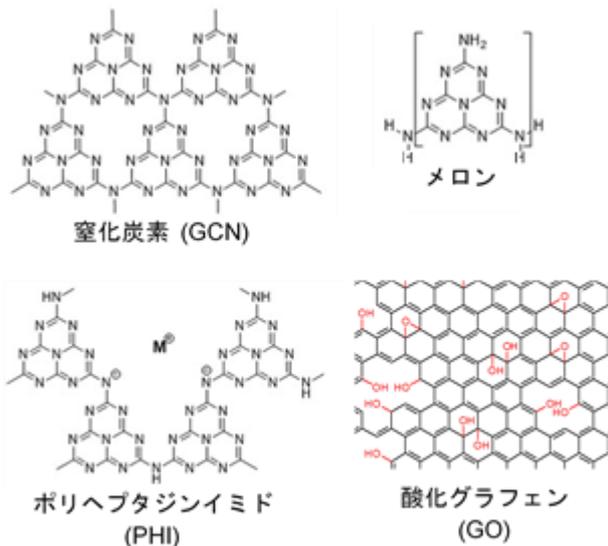


図 1 本研究のナノシート材料

耐火材として利用されていたが、2009 年に可視光応答性光触媒能が報告されて以来²⁾、半導体性(2.7 eV)や金属吸着能など機能に着目した研究が展開されている。GCN の類縁体には、アニオン性のポリヘプタジニミド (PHI)³⁾、トリアジン環から構築されるトリアジン環型窒化炭素 (TGCN)⁴⁾があり、いずれも化学的に安定な半導体性の高分子であり、光触媒能を有している。これら窒化炭素の光触媒能はヘプタジン環外周のアミノ基がヘプタジン環の電子状態に影響し、 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ やメロンなどの高分子量体よりも2, 3 量体にて高い光触媒能を発現することなどが報告されている⁵⁾。

本研究では、窒化炭素系高分子と酸化グラフェンや汎用性ポリマーなどのハイブリッド薄膜を作製、窒化炭素類のナノ化による空隙の低下、異種分子間の静電相互作用を利用したハイブリッド化(構造安定化)により薄膜形成し、ナノ構造を有しながら水が透過しやすい構造を構築することを目指した。

2. 実験および結果

2.1 窒化炭素およびプロトン化窒化炭素

窒化炭素は、メラミンまたはジシアンジアミドを窒素雰囲気下または大気下にて 550 °C で加熱することで黄色の粉体を得た²⁾。以降、窒素雰囲気下で作製された窒化炭素を GCN-N、また大気下で作製された窒化炭素を GCN-O とする。

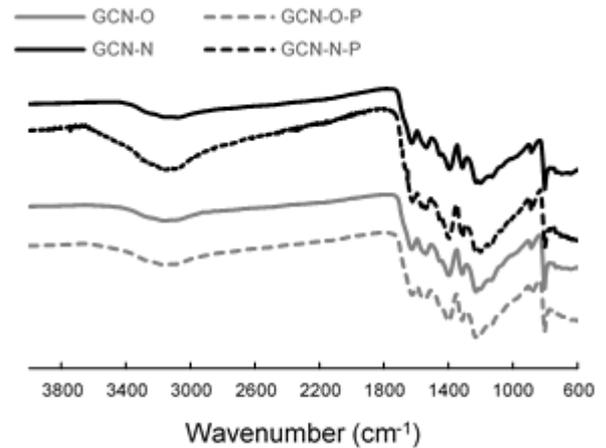


図 2 各窒化炭素の FT-IR スペクトル

これら窒化炭素は 10 M HCl 溶液中にて攪拌、ろ過洗浄することでプロトン化させた (p-GCN-N または p-GCN-O)⁶⁾。プロトン化後はいずれの窒化炭素も白色を帯びていた。

得られた 4 種の窒化炭素の構造同定は FT-IR スペクトル(図 2) 及び元素分析により行った。GCN-O および GCN-N では明確な差が見られず、いずれの条件でもほぼ同じような窒化炭素が作製されていると推測された。

また、プロトン化処理前後では明確な違いはほとんど確認されないものの、わずかに N-H 由来(3,150 cm^{-1} 付近)のピーク強度が増加しているように見える。このことから、強酸性条件下でもヘプタジン骨格の分解は起こっていないが、アミノ基が検出されやすくなっていることを確認した。

上記 4 種の粉砕した窒化炭素は、1 時間超音波処理を経てイオン交換水または酸性溶液 (pH 1~3) に分散し、ゼータ電位および粒子径測定を行った(図 3, 4)。GCN-O では、HCl 溶液 (pH 1~3) においても負のゼータ電位 (GCN-O (HCl): -75 mV) を、プロトン化処理後の p-GCN-O であっても酸性溶液中においてわずかながら正のゼータ電位 (p-GCN-O (H_2O): -48 mV, p-GCN-O (HCl): 3 mV) を示すことが確認された。一方、GCN-N に関しては、イオン交換水中への分散では -38 mV の負のゼータ電位であったものの、酸性溶液 (pH ~3) では 16 mV と、プロトン化しなくとも十分にカチオン化していることを確認した。プロトン化処理後においても同様の挙動を示し、酸性溶液中では 26 mV を示した。以上のことから、大気下での熱分解縮合反応では酸素が存在するため、FT-IR からは

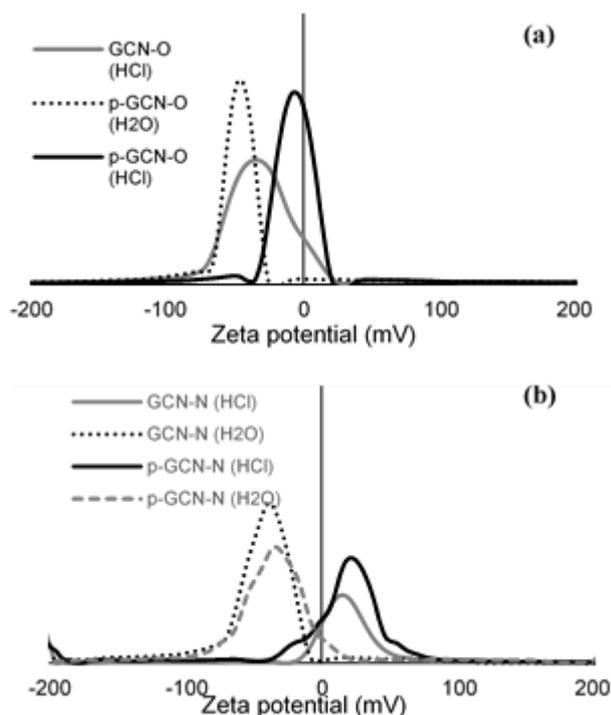


図3 各 GCN-O 分散溶液 (a) および GCN-N 分散溶液 (b) におけるゼータ電位測定

読み取れない OH 基などが導入されていることが示唆された。加えて、GCN-N では比較的高い pH にてカチオン化するアミノ基が多く存在することも示唆された。

粒子径測定では、酸処理することによりわずながら構造の分散性の相違がみられた。GCN-O (HCl) では 200~1,200 nm, p-GCN-O (HCl) では 900~2,000 nm と検出サイズが大きくなっている。一方、GCN-N (HCl) では約 1,000 nm, p-GCN-N (HCl) では 300~1,000 nm であった。また、超音波処理直後 (GCN-N (HCl) 2h) と処理後 2 時間経過 (GCN-N (HCl) after 2h) した分散液では、超音波処理直後のほうがほぼ単分散の粒子サイズであり、時間ともに分布範囲が増大する傾向が見られた。このことから、アミノ基のプロトン化は静電反発により構造が低次元化していることが推測され、プロトン化している状況であっても分子内のヘプタジン環スタックや水素結合などにより凝集しやすいことが示唆された。したがって、薄膜作成においては超音波処理直後の溶液での作製が重要であることが確認された。

2.2 ポリヘプタジンイミド (PHI)

PHI は窒化炭素同様、メラミンとアルカリ金属塩を混合した状態で窒素環境下高温での反応で合成、十分な水

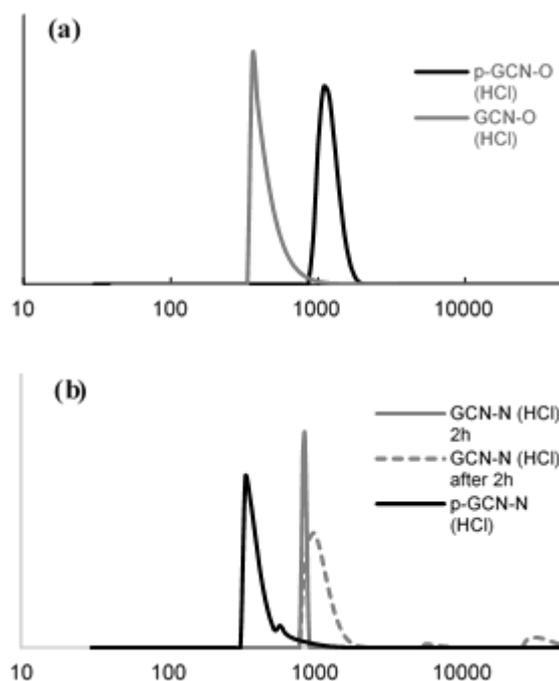


図4 (a) GCN-O 分散溶液, (b) GCN-N 分散溶液 の粒子径測定

洗浄、ろ過により回収された⁷⁾。通常の窒化炭素との FT-IR スペクトルにおける相違は、C≡N 由来 (2,200 cm^{-1} 付近) やアルカリ金属イオン由来のピーク (1,060 cm^{-1} 付近) が確認されている点である。十分な水洗浄の後でもアルカリ金属イオンが検出されており、このことから PHI はアニオンとして溶液中でも確認される。実際、PHI の分散液は GCN 類よりも分散しやすい状態であり、ゼータ電位は GCN-O と同程度の -30~-45 mV ではあるものの、ピーク強度は GCN-O よりも高い傾向がみられている。

得られた PHI の AFM 像 (図5) は論文などの報告ではナノシートであることが報告されているものの、多くは 10 nm 程度の高さを有する凝集体であった。前述の GCN と同様、超音波処理からの経過時間の影響も示唆されたが、既報で大面積化は確認されていない。

2.3 酸化グラフェン

本研究では効率的な空隙の低下を目指していることから、ナノシート間の空隙の低減を目指し、大面積酸化グラフェン (GGO)⁸⁾ を用いた。グラファイトを濃硫酸混合溶液中で攪拌、ろ過洗浄後、1,000°C で加熱した。この処理グラフェンを用い、Hummers 法にて GGO を得た。

得られた GGO は、従来の手法で作製された酸化グラフ

エン(GO)より小さい負のゼータ電位(図 6(a), -22 mV)であった。GO では、pH 4~9 においてゼータ電位は-40 mV 前後の値を示し、最大値は pH 7 付近で-45 mV を示している。pH 未調整分散液と pH 7 調整分散溶液とでは大きな差はなかった。

粒子径では GO と GGO では大きな差が確認された。GO では粒径が 200~600 nm 付近のものが最も多く、平均粒径は 490 nm であったのに対し、GGO では 4700~12,000 nm, 平均粒径は 7,270 nm であった。10 倍以上の差が確認されていることから、大面積化に成功していることを確認した。また、AFM(図 7)においてもその違いが明確に表れていることを確認した。GGO では、1 μm 程度の小さい剥片もわずかながら確認されるが、大面積のシートが大半である。一方、GO では数 μm のシートが主であった。

加えて、元素分析結果では GO の C/H 比よりも GGO のほうが大きく、また eles として得られる O の比率は GGO のほうが低い傾向であった。以上の少ない(面内の欠陥の少ない)ナノシートであることが推測された。

2. 4 各種混合溶液の評価と薄膜評価

GO は OH やエポキシ基を多く有しており、GCN のアミノ基やヘプタジン環との水素結合などを利用したハイブリッド化を試みたが、GO 単体薄膜だけでなく、GO-GCN 混合薄膜においても長時間の水への浸漬にて剥離することが確認されている。また、GCN 単体においては十分な面積を有するナノシートではないことから、GCN 単体での薄膜形成は困難であった。このような背景から、前述までに作製した分散溶液をもとに、静電相互作用を利用したハイブリッド化を試みた。

2. 4. 1 pGCN-GGO 混合

p-GCN (HCl) 及び GGO 分散溶液を混合、超音波処理を経て混合溶液を調整した。p-GCN (HCl)-GO 混合ではほぼ均一な分散溶液であったが、GGO-p-GCN (HCl) 混合では凝集体を生成、二層に分離した。ゼータ電位測定では、p-GCN (HCl)-GGO 混合溶液全体(完全に拡散した状態)は-6.24 mV, 凝集体が存在する下層は-0.97 mV, 無色透明な上層は-15.84 mV であった。下層はほぼゼロの値であることから、凝集体は GGO と p-GCN が静電相互作用をすることで、電荷が見た目中和した状況になったと推測される。

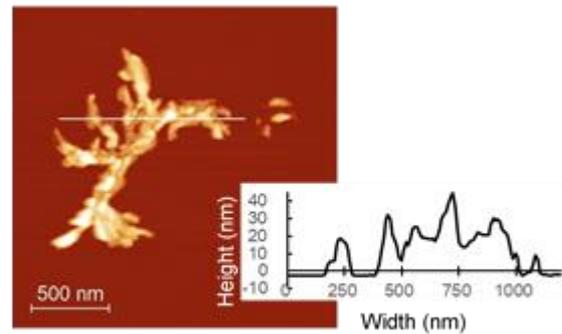


図 5 PHI の AFM 像およびその断面図

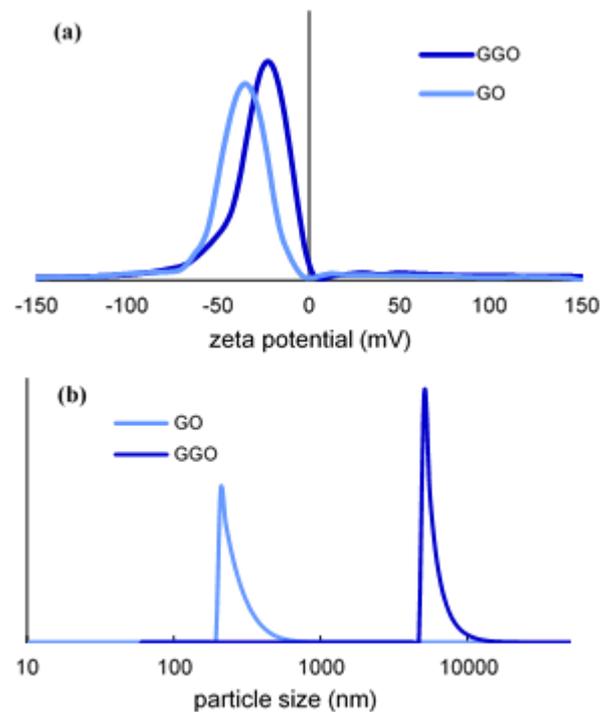


図 6 GGO のゼータ電位 (a) 及び粒子径測定 (b) 結果 (縦軸は個数分布 (%))

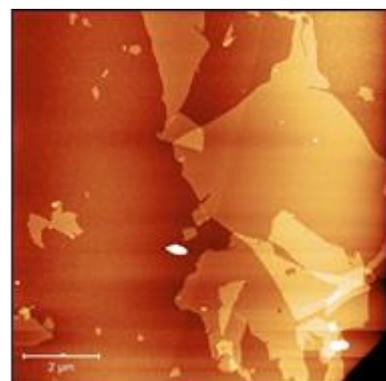


図 7 GGO の AFM 像 (scale bar: 2 μm)

粒子径測定では凝集化が明確であった(図 8)。
p-GCN-GGO 混合溶液では 1,000 nm 付近, 5,000 nm 付近, 35,000~100,000 nm 程度の 3 つの分布があり, 最も大きい粒径の分布が最も存在している結果となった。このことから, GGO-p-GCN 間では静電相互作用が良好に働くことを確認した。

この結果をもとに, 種々の GCN-GO 類混合薄膜をメンブレンフィルター上に形成し, そのフィルターを U 字管中央にはさみ, 10%NaCl 水溶液相に作製薄膜を接触させ, そのイオン透過性を評価した。

GO などをメンブレンフィルター上に積層させ薄膜を形成する例は数多く報告されているが, 利用されているメンブレンフィルターの孔径は 0.25 μm がほとんどである。本研究では, メンブレンフィルターそのものは支持膜として考え, 粒子サイズの小さい GO 混合膜では既報通り孔径 0.25 μm を, 大面積化した GGO 混合膜では孔径 1 μm のメンブレンフィルターを利用した。また, 本研究で作製した薄膜の膜厚は AFM または FE-SEM 観察より 170

nm 程度であることを確認している。

GO-GCN 混合薄膜(図 9(a), 水素結合およびスタックを利用した混合)では, なんだかイオン透過に伴う導電率が上昇し, いずれの時間においても GO 単層薄膜よりもイオンを透過している状況であった。一方, GO-p-GCN 混合薄膜では, なんだかイオン透過を見せるものの, 大きな変化は見られず, 最終的な導電性は GO の半分の導電率であった。また, GO 薄膜では 120 分付近で導電率が大きく

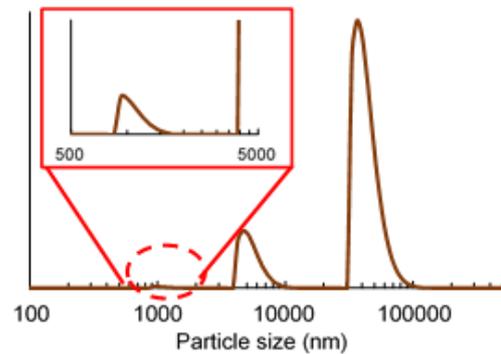


図 8 p-GCN (HCl) -GGO 混合溶液の粒子径測定

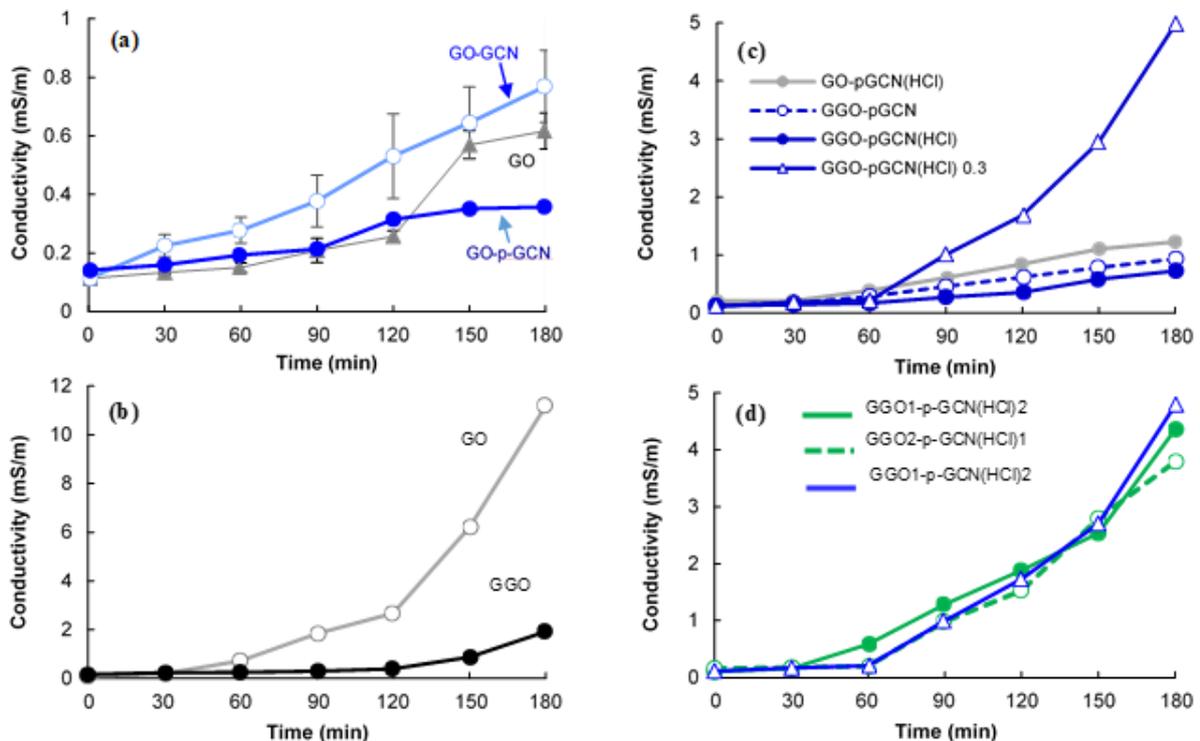


図 9 各種薄膜におけるイオン透過性評価

(a) 孔径 0.25 μm メンブレンフィルター上の GO, GO-GCN 混合, GO-p-GCN 混合薄膜。(b) 孔径 1 μm メンブレンフィルター上の GO, GGO 薄膜。(c) 孔径 1 μm メンブレンフィルター上の GO-p-GCN (HCl)混合, GGO-p-GCN 混合, GGO-p-GCN (HCl)混合, GO-p-GCN (HCl) 0.3 混合薄膜。(d) 孔径 1 μm メンブレンフィルター上の交互積層膜。

向上しており、混合薄膜でも若干 90 分前後での傾きが向上していることが確認された。

120 分付近の導電率の増大は、高い親水性を有する GO の長時間水への浸漬に伴う剥離である。高い親水性は水の浸透を向上させるが、水の親和性が高いため、GO 層間を何らかの相互作用または化学結合で安定化させる必要がある。GCN のナノ化が十分進行していない条件下での相互作用でのハイブリッド化は、相互作用が十分でなく、GO 層間の空隙を拡張している状況であることが推測された。逆にプロトン化した GCN では、効果的に静電相互作用が働き、時間とともにわずかに GO 層間が拡張しているが、120 分以降は大きな導電率変化がなく、薄膜を安定化させていることが確認された。また 3 時間後の GO-p-GCN 混合薄膜の導電率は、既報の同条件の GO 薄膜のイオン透過性⁹⁾と比較し、凌駕する結果であったことから、静電相互作用は有効であることが示唆された。

メンブレンフィルターは、現在の逆浸透法において前処理段階で利用されている。このため、メンブレンフィルターの空孔サイズの違いによる影響も兼ね、GO 及び GGO 薄膜でのイオン透過性を評価した(図 9(b))。90 分の時点で、GO 薄膜は 0.25 μm 孔メンブレンフィルター上の GO 薄膜の 3 時間後の導電率を上回り、最終的には 11.2 mS/m となった。一方、GGO では 90 分付近までほぼ横ばいの値であったが、120 分以降は上昇が顕著化し、3 時間後には 1.94 mS/m であった。これは GO 薄膜の 1/10 程度の値であり、GGO の大面積による空隙低下が効果的であることを示した。

メンブレンフィルターの空孔サイズの拡大は分散溶液中に存在する微小 GO をふるい落とし、より GGO および GO 層間および XY 方向のシート間の空隙が減少するため、より効率的なイオン制御を期待した。しかし、実際の結果は逆であったことから、微小 GO のふるい落としは膜厚の低下、元素分析結果から推測された面積当たりの親水基(アニオン性基)の減少に伴う GO 間の静電相互作用の低下などが示唆される(図 10)。

1 μm 孔メンブレンフィルターを用い、GGO-p-GCN 混合薄膜でのイオン透過を評価した。p-GCN 及び p-GCN(HCl)いずれが混合した場合であっても、GO、GGO 混合薄膜はなだらかにイオンを透過し、急激な導電性向上は見られなかった。3 時間後の導電率は、GO-p-GCN(HCl)

は 1.22 mS/m , GGO-p-GCN は 0.94 mS/m , GGO-p-GCN(HCl) は 0.73 mS/m, と GGO 薄膜よりも低いイオン透過性を示した。

p-GCN のカチオン化の効果 (GGO-p-GCN と GGO-p-GCN(HCl)の相違)は、ゼータ電位で確実にカチオンとなっている酸性溶液から作製した薄膜がわずかながらイオン制御能が高いことを示した。しかし、p-GCN のゼータ電位は十分カチオン性ではなかったものの、酸処理によるアミノ基の暴露及びアニオン性の GGO の存在に伴うカチオン化などから、静電相互作用が部分的に生じていることが示唆された。

GO のサイズのみが異なる GO-p-GCN(HCl)混合薄膜と GGO-p-GCN(HCl)混合薄膜では、導電率は 2 倍近く異なっているものの、差は 0.5 mS/m と、先の GO および GGO 単体薄膜との差ほど大きくはない。このことから、静電相互作用による凝集化、及びメンブレンフィルターの微小 GO のふるい落としが効果的に働き、大面積(シート間空隙の低下)を担保しうる効果を発揮したと推測される。

また、混合量を 30%まで減少させ、膜厚を従来の 1/3 以下にし、膜厚によるイオン透過性への影響も評価した(図 9(c) GGO-p-GCN(HCl) 0.3)。60 分以降急激な導電率上昇を見せ、3 時間後には 4.98 mS/m となった。作製条件は混合量以外相違ないことから、膜厚が従来の 1/3 以下になったことに伴い、短い流路となり、膜へ浸透したイオンが容易に透過したと推測される。

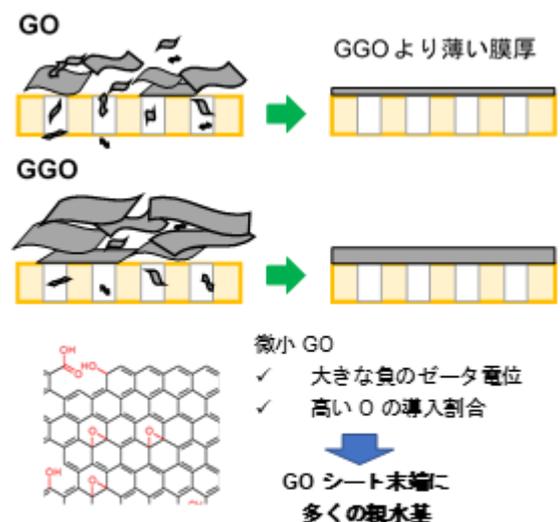


図 10 予想されるメンブレンフィルター上の GO 薄膜の形成状態

また前述の通り、分散溶液を混合することにより容易に凝集体が形成することから、凝集体形成による空隙形成の影響も示唆される。このため、メンブレンフィルター上に交互に積層することも試みた(図 9(d))。GGO-p-GCN(HCl)0.3 と同量であるが、p-GCN(HCl)→GGO→p-GCN(HCl) と積層(ただし p-GCN(HCl):GGO=2:1)した GGO1-p-GCN(HCl)2, GGO→p-GCN(HCl)→GGO と積層(ただし p-GCN(HCl):GGO=1:2)した GGO2-p-GCN(HCl)1 を作製した。

イオンは前述の GGO-p-GCN(HCl)0.3 と同様容易に透過し、それぞれの 3 時間後の導電率は GGO1-p-GCN(HCl)2 は 4.36 mS/m, GGO2-p-GCN(HCl)1 は 3.79 mS/m であった。GGO2-p-GCN(HCl)1 は溶液に分散した GGO-p-GCN(HCl)0.3 よりも低く、GGO 単体薄膜よりも高い結果である。p-GCN(HCl)の粒子径結果から、多くがメンブレンフィルターの空孔サイズよりも小さいことから、多くの p-GCN(HCl) がふるい落とされたこと、GGO のナノシートが効果的であり、GGO を多く積層したことが改善された理由であると推測される。

以上の結果から、凝集体形成の空隙や薄膜化に伴う短い流路はイオン透過性に関与することが確認された。

2. 4. 2 PEI 材料混合

ポリエチレンイミン(PEI)はカチオン性の汎用高分子であり、デンドロン型と線状型の 2 種類ある。本研究では PEI を利用し、やわらかい高分子を利用したシート間の空隙の低減を目指した。

大面積アニオン性ナノシートである GGO 分散溶液と PEI 0.1%, 0.04, 0.02%水溶液と混合した。その結果、いずれの溶液においても凝集体が目視で確認された。ゼータ電位測定では、PEI 0.1%では+65 mV, 0.04%では-2.7 mV, 0.02%では-23 mVとなった。このことから、GGO 分散溶液と電位を相殺しうる水溶液は 0.04%であることが確認された。

また、同じくアニオン性である PHI と PEI との混合を行い、ゼータ電位からほぼゼータ電位となる混合比も見出したが、GGO と異なり凝集体は観察されなかった。PHI の粒子径は GCN と同程度と推測されることから、目視可能な凝集体の形成は困難であったことが推測される。

3. 総括

本研究では、種々の窒化炭素系分子を利用し、静電相互作用によるハイブリッド薄膜を作製、逆浸透膜への応用を目指した。プロトン化処理窒化炭素やアニオン性窒化炭素 PHI はいずれも静電相互作用により集合体を形成することを確認した。特にプロトン化処理窒化炭素と大面積酸化グラフェンの薄膜においては、酸化グラフェンの大面積化とナノシート間の静電相互作用から、長時間の水への浸漬に耐える薄膜の形成と大幅に空隙を低減させた薄膜が作製可能であった。しかしながら、プロトン化処理にも関わらず、窒化炭素の大面積化は十分ではなく、時間とともに凝集する状況であった。現在他の汎用高分子などの利用により、窒化炭素の凝集の低減などを試みている。

4. 参考文献

1. K. A. Mahmoud, B. Mansoor, A. Mansour, M. Khraisheh, Functional graphene nanosheets: The next generation membranes for water desalination. *Desalination* **2015**, 356, 208-255.
2. X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light. *Nat. Mater.* **2008**, 8, 76-80.
3. M. Döblinger, B. V. Lotsch, J. Wack, J. Thun, J. Senker, W. Schnick. Structure elucidation of polyheptazine imide by electron diffraction—a templated 2D carbon nitride network. *Chem. Commun.* **2009**, 1541-1543.
4. A. Jin, Y. Jia, C. Chen, X. Liu, J. Jiang, X. Chen. Efficient photocatalytic hydrogen evolution on band structure tuned polytriazine/heptazine based carbon nitride heterojunctions with ordered needle-like morphology achieved by an in situ molten salt method. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 21497-21509.
5. W.-H. V. Lau, M. B. Mesch, V. Duppel, V. Blum, J. Senker, B. V. Lotsch. Low-Molecular-Weight Carbon Nitrides for Solar Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1064-1072.
6. Y. Zhang, A. Thomas, M. Antonietti, X. Wang.

- Activation of Carbon Nitride Solids by Protonation: Morphology Changes, Enhanced Ionic Conductivity, and Photoconduction Experiments, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 50-51.
7. Z. Chen, A. Savateev, S. Pronkin, V. Papaefthimiou, C. Wolff, M. C. Willinger, E. Willinger, D. Neher, M. Antonietti, D. Dontsova, "The Easier the Better" Preparation of Efficient Photocatalysts-Metastable Poly(heptazine imide) Salts. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1700555.
8. Z. Xu, H. Sun, X. Zhao, C. Gao, Ultrastrong Fibers Assembled from Giant Graphene Oxide Sheets, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 188-193.
9. P. Sun, M. Zhu, K. Wang, M. Zhong, J. Wei, D. Wu, Z. Xu, H. Zhu, Selective Ion Penetration of Graphene Oxide Membranes. *ACS Nano* **2013**, *7*, 428-437.

Preparation of Carbon Nitrides Hybrid Membranes for Desalination

Shinobu Uemura

Kagawa University

Summary

Currently, seawater desalination techniques such as reverse osmosis and thermal distillation separation have been developed for solution for water treatment to provide fresh water. In particular, thin film composite polyamide membranes are dominate the desalination membranes for membrane desalination due to their excellent desalting properties and high water permeations. However, the membrane desalination technique is limited by its high energy consumption and easy fouling. In this research, we research the preparation and investigation of nanosheet hybrid membranes consisted of carbon nitride and polymers or other nanosheet materials for antifouling desalination membranes.

Carbon nitrides used as a nanosheet material, which are layered (or aggregated) by intramolecular hydrogen bonding and heptazine stack, were exfoliated by protonation (acid treatment). The maximum particle size of the protonated carbon nitride is 2 μm , which is smaller than graphene oxide ($\sim 10 \mu\text{m}$) as anionic nanosheet material. The mixture of anionic nanosheets including graphene oxide and protonated carbon nitride formed aggregates in the solution, and the zeta potential changed to near neutral. This result was due to form the structures alternately layered protonated carbon nitrides and anionic nanosheets by electrostatic interaction.

Hybrid membranes consisted of carbon nitride and graphene oxides were prepared with the mixed solution, and their ion permeability was investigated. As a result, the membranes formed by electrostatic interaction (the membrane thickness: ca. 150–200 nm) were stable in aqueous solutions during the ion permeability measurements, compared with graphene oxide membranes. It was also confirmed that the ion permeability was also significantly reduced, compared to graphene oxide membranes and the composite membranes without electrostatic interaction.