

# 噴霧合成法によって高速製膜した MOF薄膜によるナノろ過

広島大学 先進理工系科学研究科

先進理工系科学専攻 化学工学プログラム

助教 久保 優

2024年2月15日

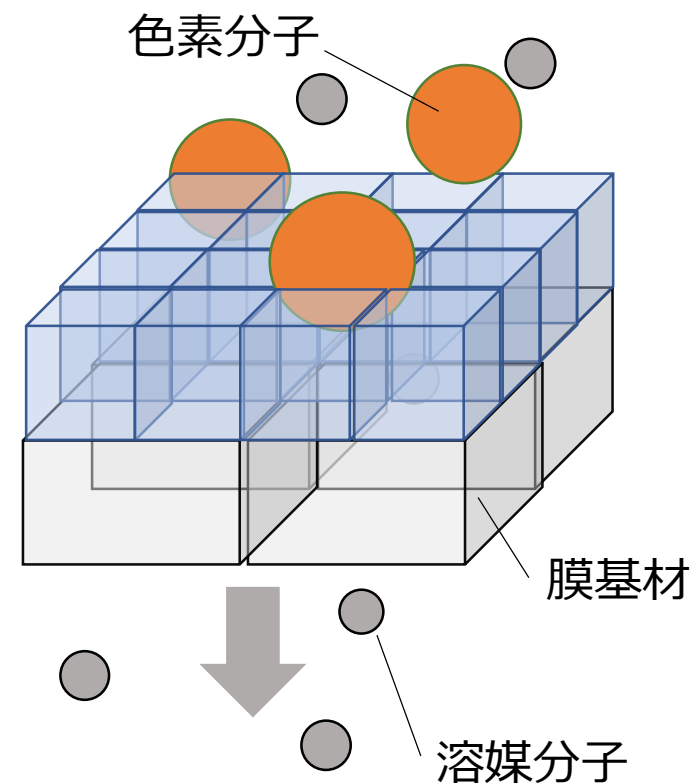
# ナノろ過とは？

ナノろ過は、ナノメートルサイズの細孔による分子ふるい効果で、液体や気体から粗大分子を分離  
→希薄溶液の濃縮に活用

分離対象：  
分子量 200~1000 g/mol  
分子サイズ 1~2 nm

蒸留を用いた分離と比べ  
約600分の1のエネルギー消費を削減可能<sup>1)</sup>

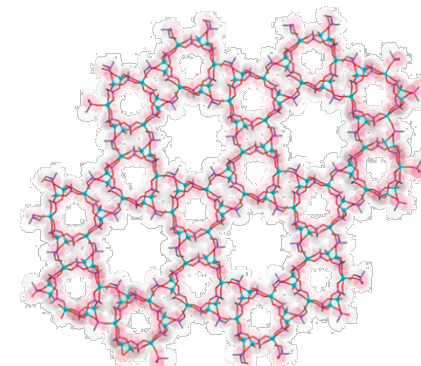
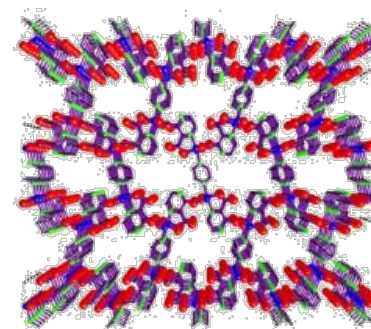
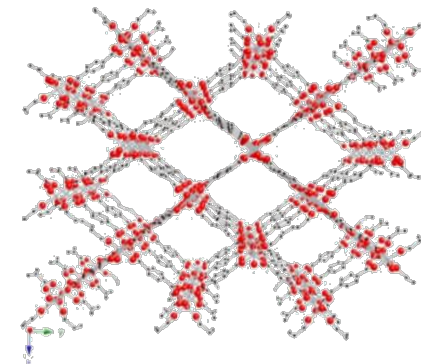
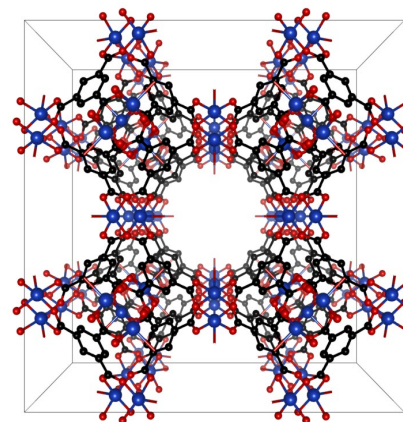
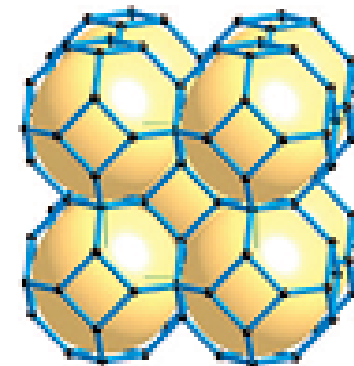
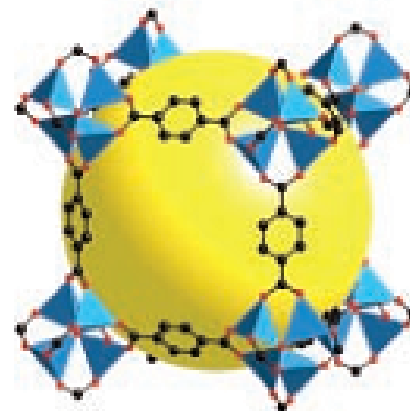
膜基材上に分離層の細孔構造によって  
ナノろ過性能指標である  
分子量カットオフや溶媒透過率が変化  
→分離層選択が重要！！



<sup>1)</sup>P. Marchetti et al., *Chem. Rev.* 2014, 114, 21, 10735–10806

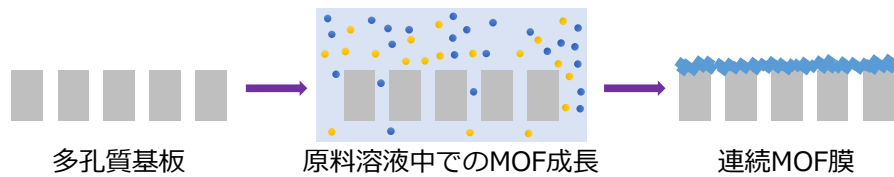
# MOF (Metal-organic framework)とは？

- 金属イオンと有機配位子の配位結合で構成される結晶性多孔質材料
- 多岐にわたり原料の組み合わせで数千を超える結晶構造
- 従来の多孔質材料と比べて
  - 高い比表面積(最大7,000 m<sup>2</sup>/g)
  - 細孔径の精密制御
  - 柔軟な骨格
- 様々な応用が期待
  - 吸着・分離
  - 触媒
  - センサー            など

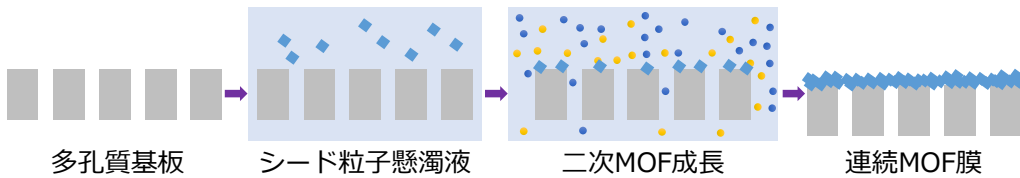


# 従来のナノろ過用MOF薄膜作製法とその課題

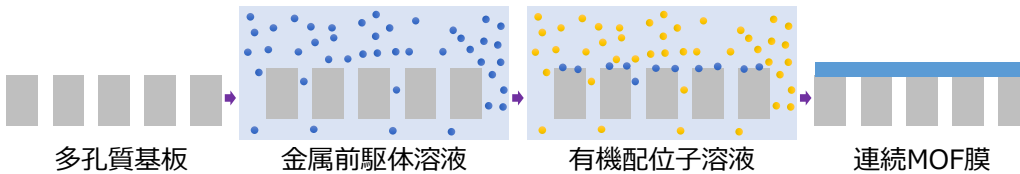
(A) *In situ* 成長  
a) *In situ* 成長



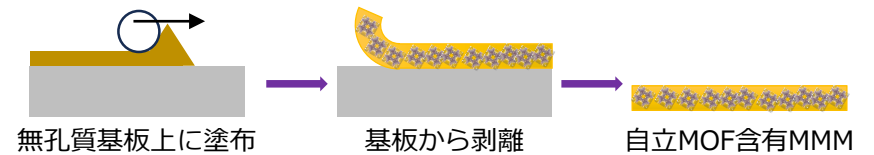
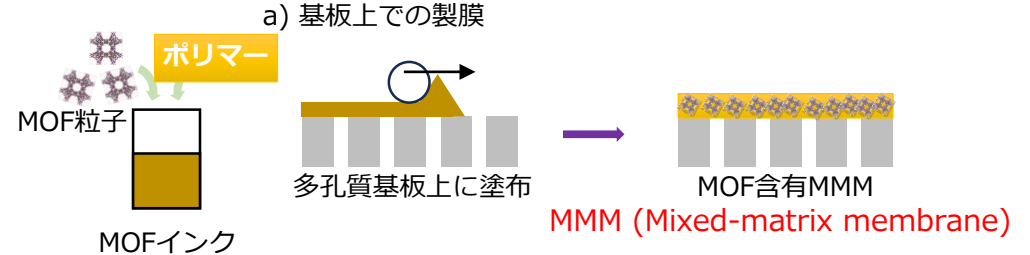
b) 二次核成長法



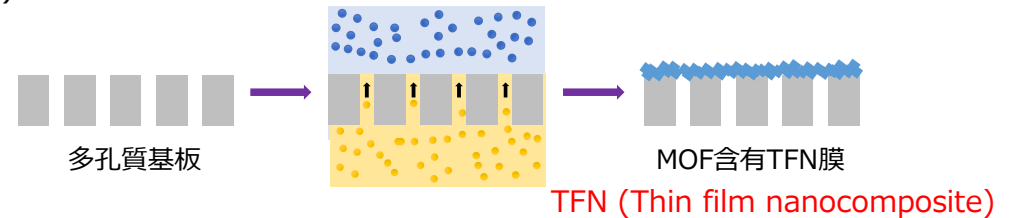
c) 液相エピタキシー成長法



(B) 混合法 X. Li et al., *Chem. Soc. Rev.* (2017)



(C) 界面成長法

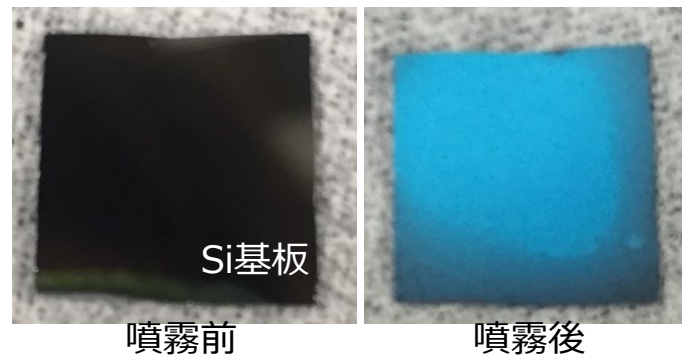
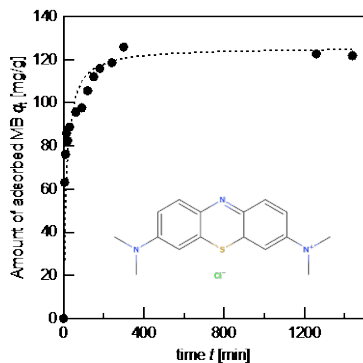
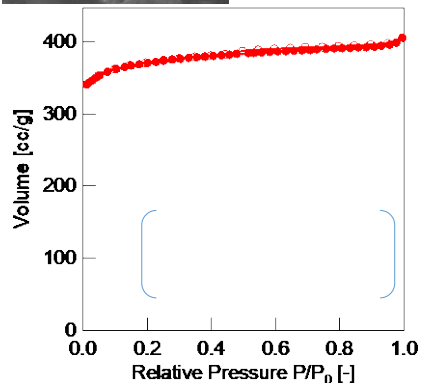
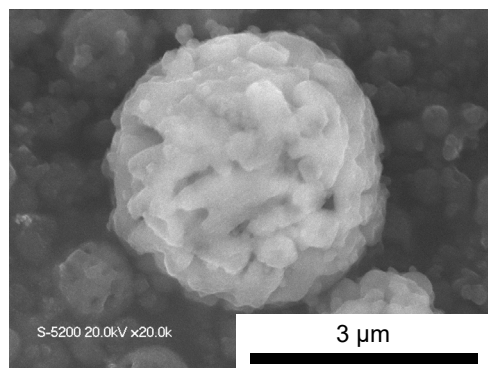
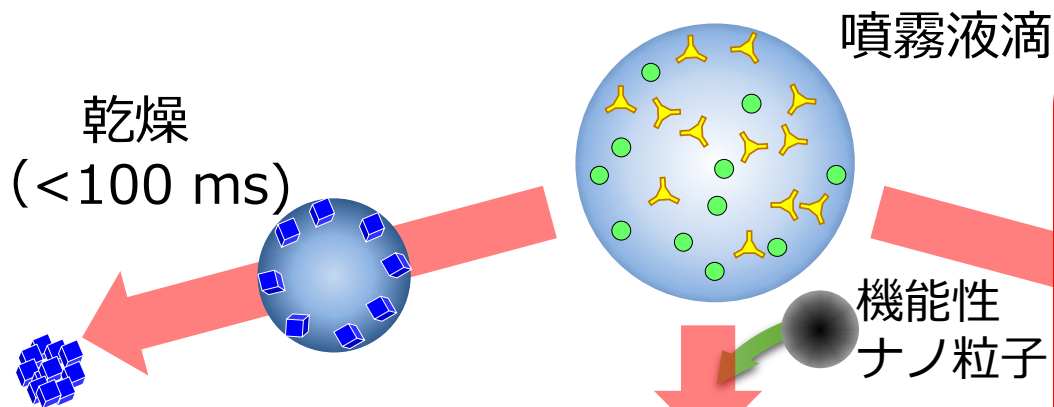


- 薄膜作製には複数ステップが必要であり、作製に時間がかかる
- 手法Aは基板に制限があり、スケールアップが困難
- 手法B、Cはポリマーとの複合のため、溶媒の透過率が低い

# 従来のナノろ過用MOF薄膜作製法とその課題

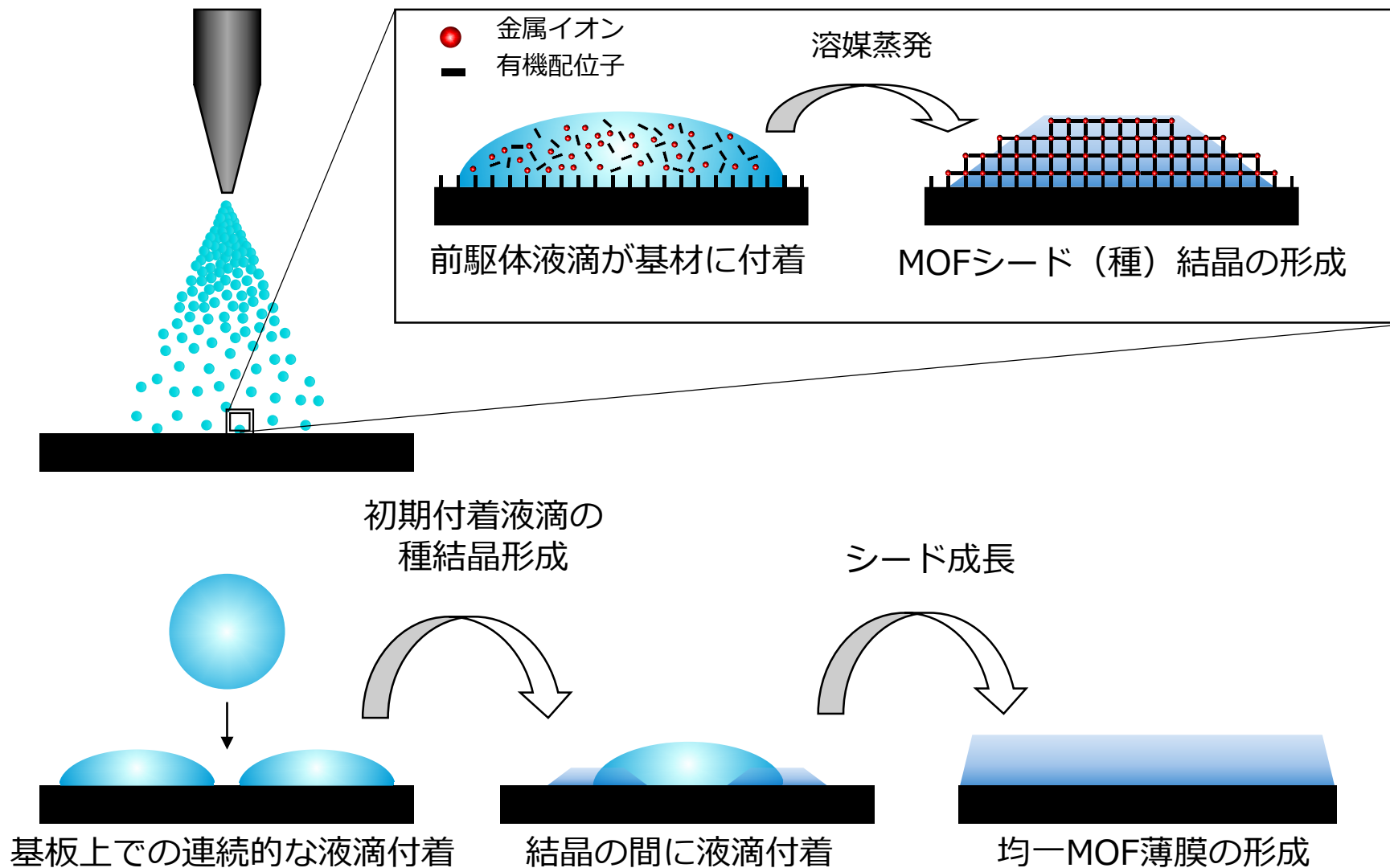
	In situ法	混合法	界面成長法	噴霧合成法
短時間	×	△	△	
簡便性	×	○	△	
スケールアップ <sup>o</sup>	△	○	×	
基板の多様性	×	△	○	
透過率	○	×	○	

# 私のこれまでの研究 — 噴霧液滴を用いたMOFの形態制御 —

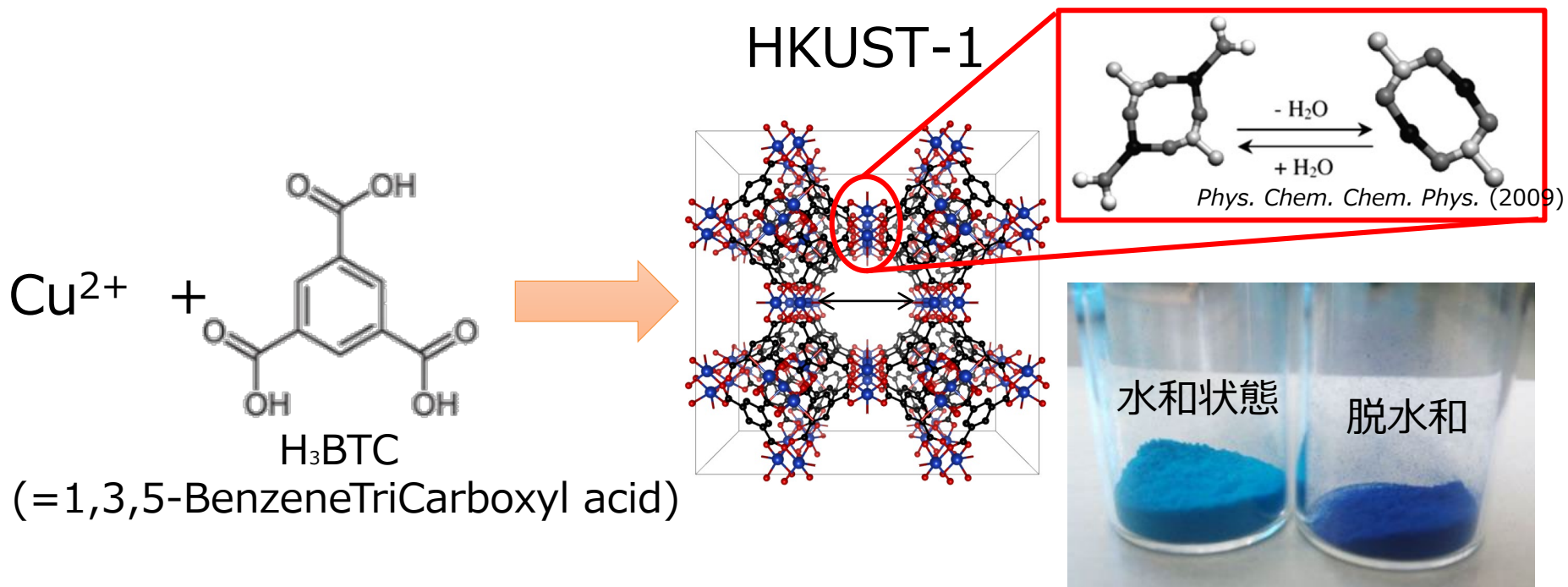


# 噴霧合成法によるMOF薄膜作製

MOF前駆体溶液を加熱基板に噴霧



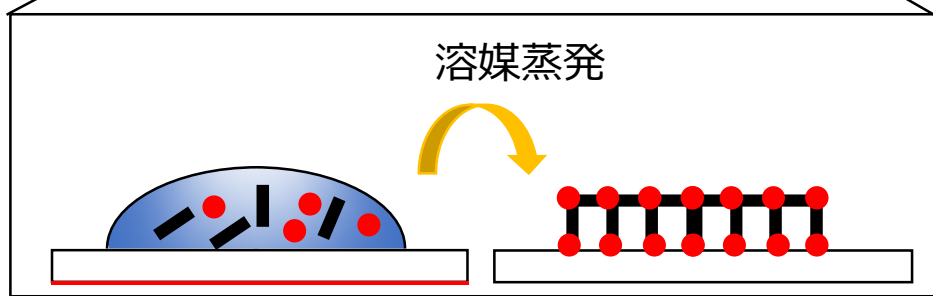
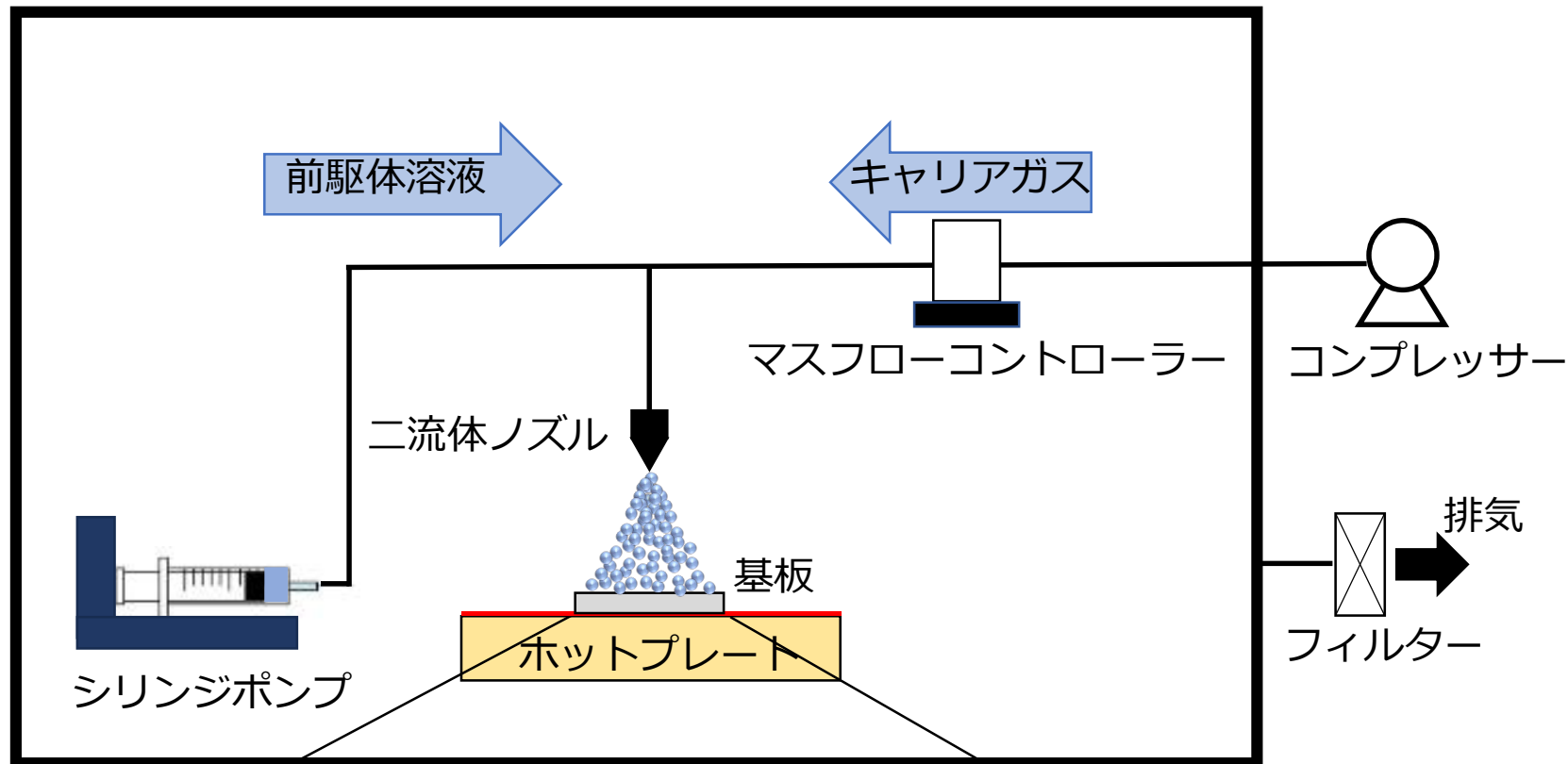
# 薄膜を作製したMOFについて



- 比表面積 (1880 m<sup>2</sup>/g)
- 細孔径 0.9, 0.35 nm

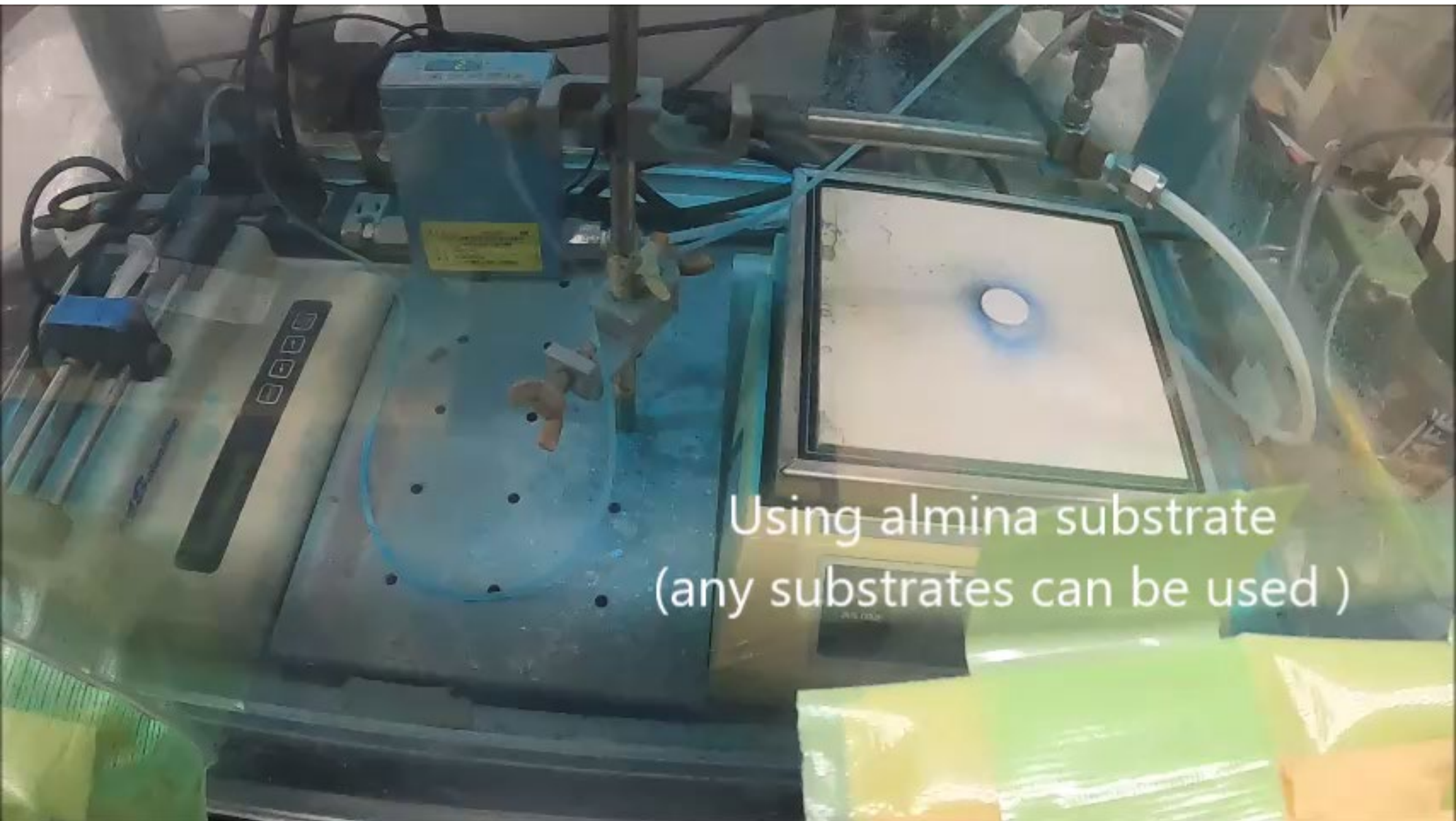
# MOF薄膜作製装置

グローブボックス



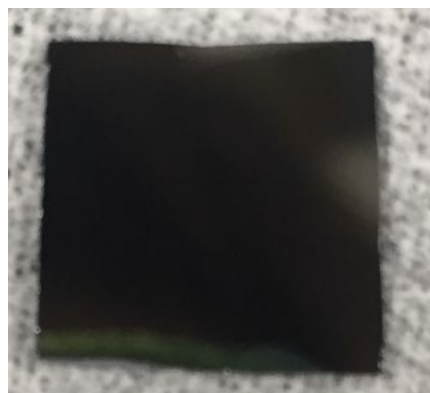
**ワンステップかつ  
数分で薄膜作製**

# MOF薄膜作製の様子

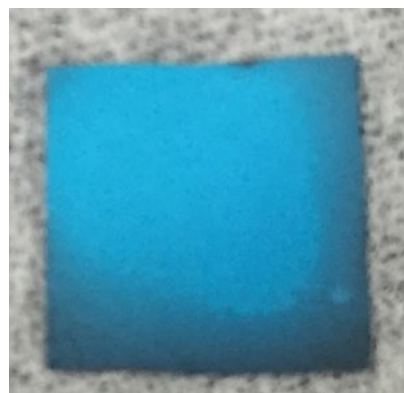


Using alumina substrate  
(any substrates can be used)

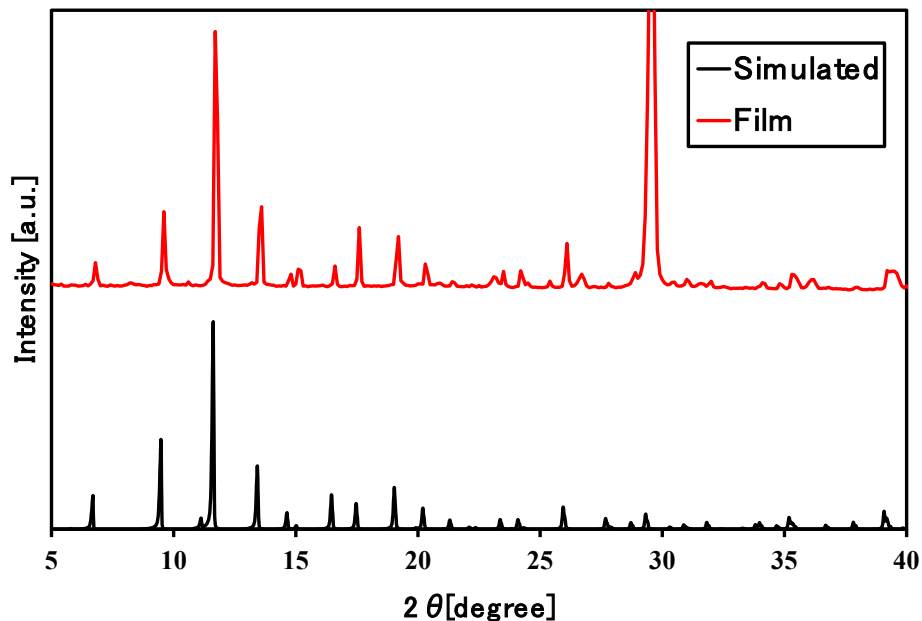
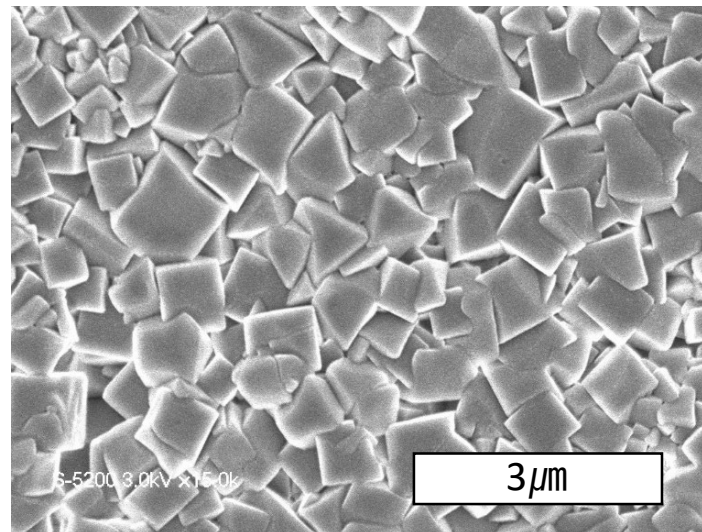
# 作製したHKUST-1薄膜



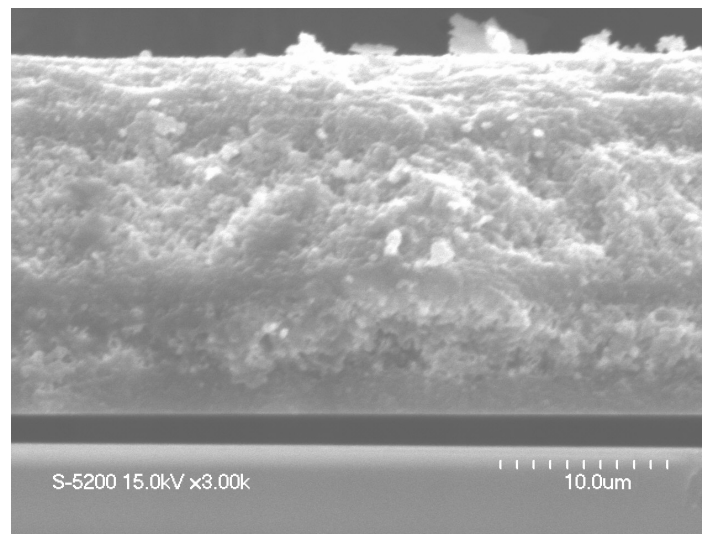
噴霧前



噴霧後



X線回折パターン

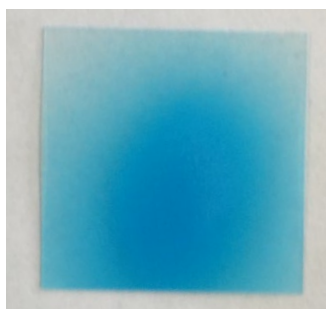


電子顕微鏡写真

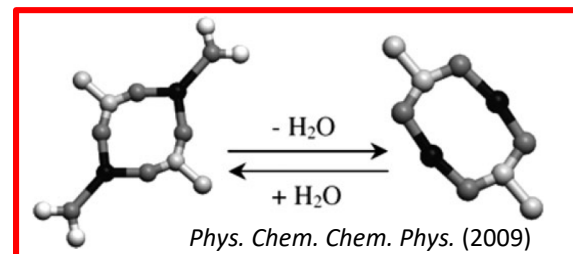
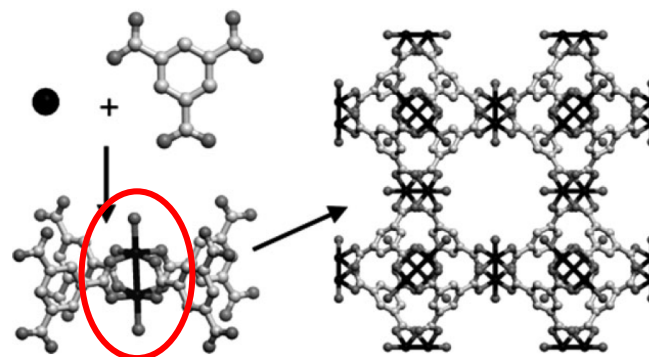
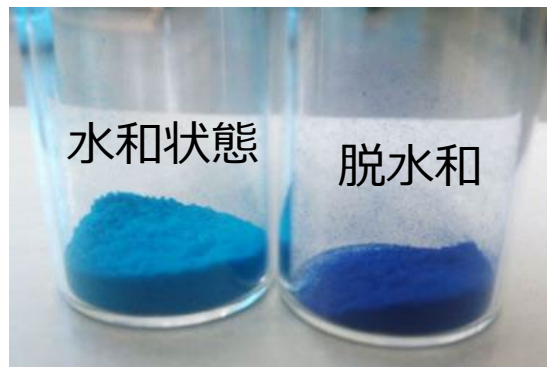
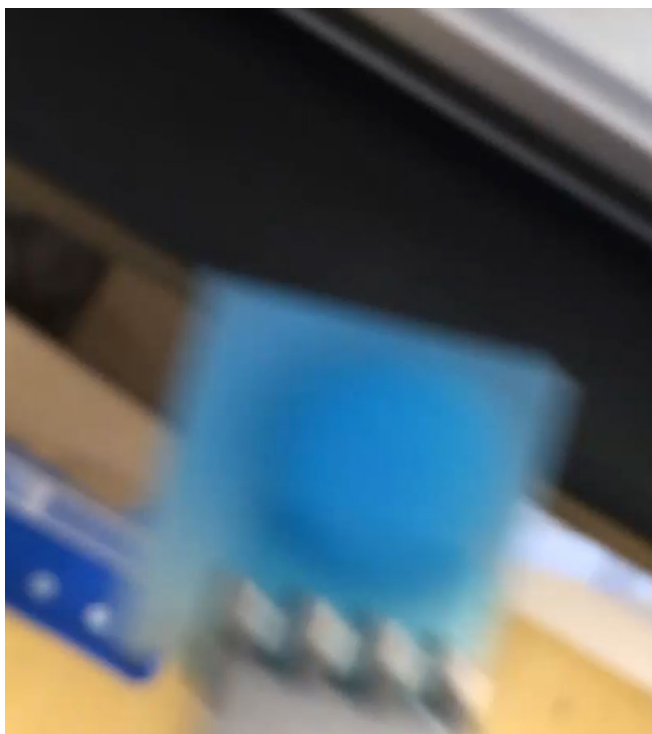
# 作製したHKUST-1薄膜

ガラス基板にも作製可能

作製直後



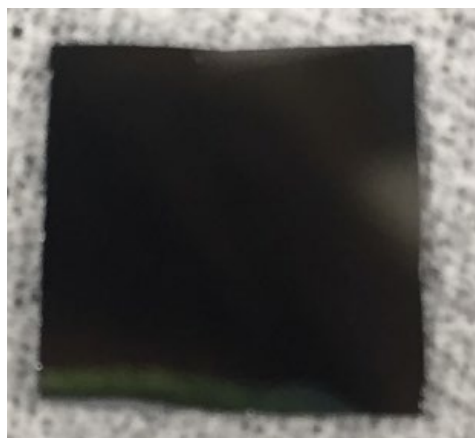
200℃加熱



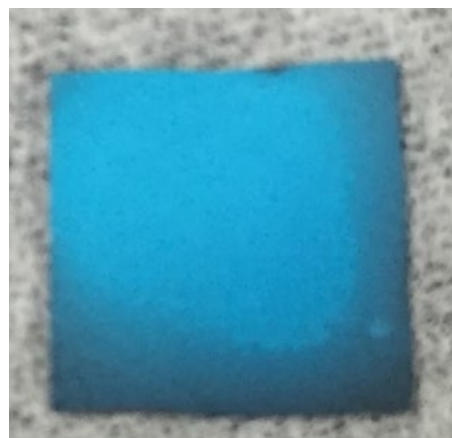
200℃で加熱すると急速に脱水され、色が変わる

# 基板の選択性

Si基板

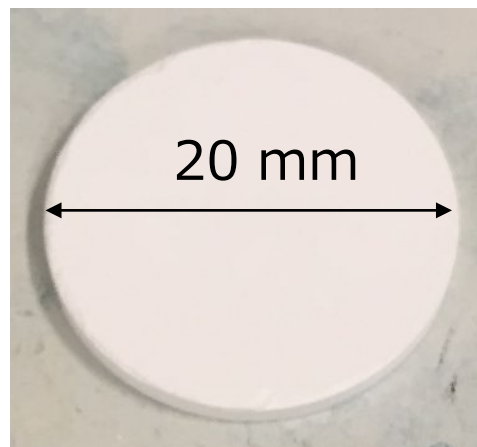


噴霧前

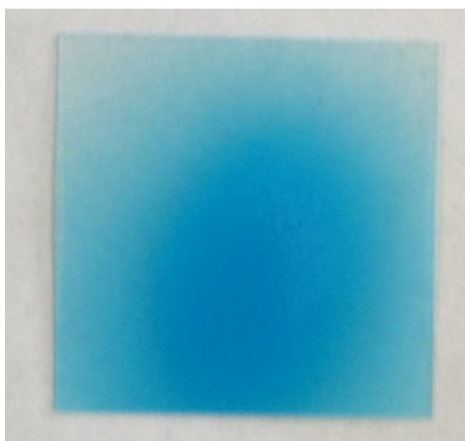


噴霧後

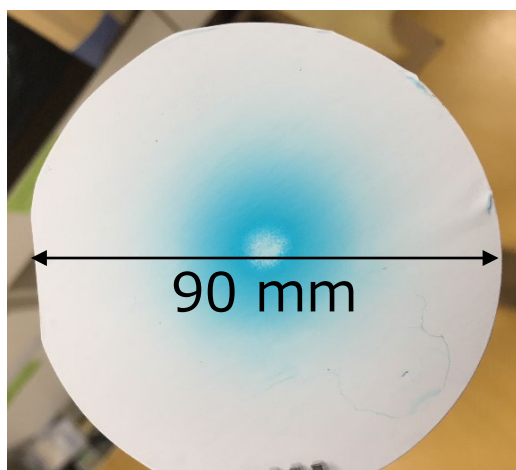
多孔質アルミナ



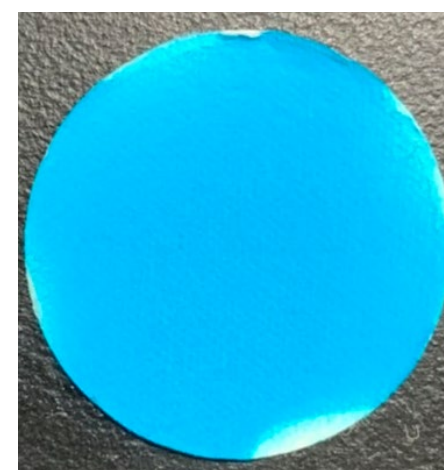
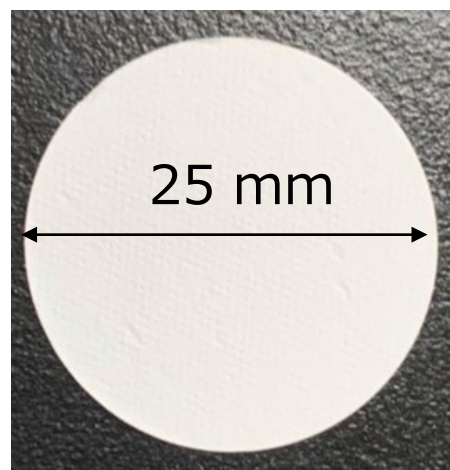
ガラス



PTFEフィルタ



ガラス繊維フィルター



# 従来のナノろ過用MOF薄膜作製法とその課題

	In situ法	混合法	界面成長法	噴霧合成法
短時間	×	△	△	◎
簡便性	×	○	△	◎
スケールアップ	△	○	×	?
基板の多様性	×	△	○	◎
透過率	○	×	○	?

製膜のスケールアップについて：

現時点ではノズルを固定しているため、製膜面積が限られる。

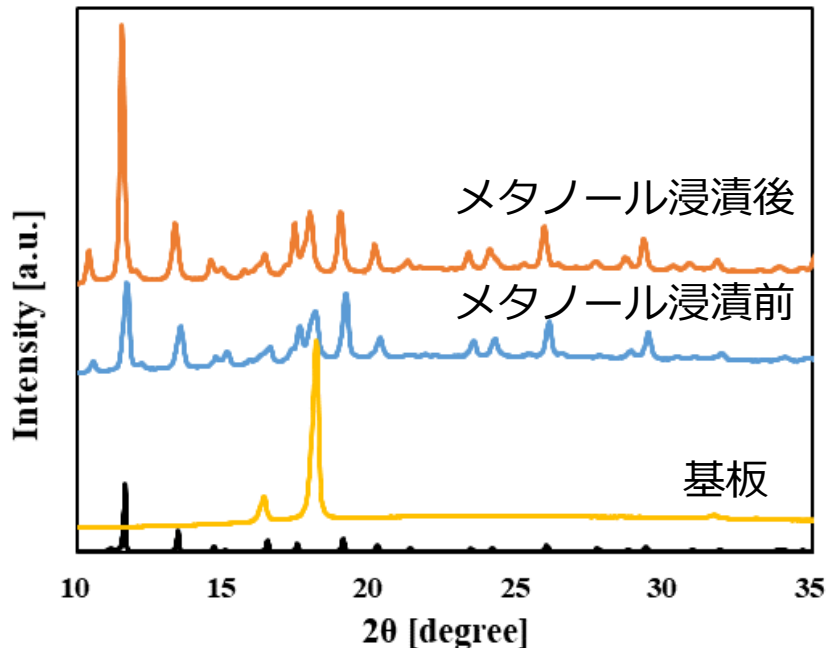
**→ノズルまたは基板を稼働させれば、製膜面積に制限がなくなり、他手法よりも優れることになると期待される。**

# ガラス繊維フィルターPG-60へのMOF薄膜作製

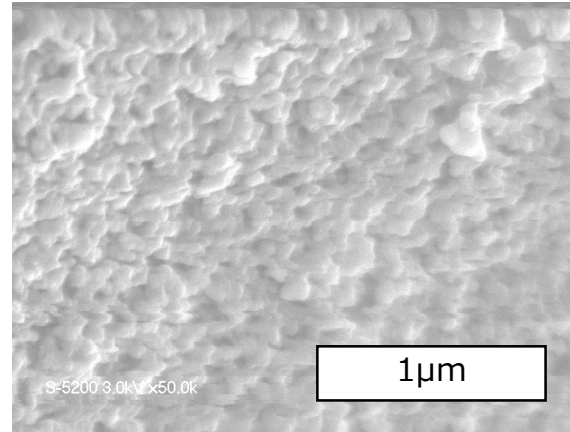
- ✓ フッ素樹脂バインダーガラス繊維フィルター (PG-60)

ろ紙 <sup>1)</sup>	PG-60
厚さ[mm]	0.15
圧力損失[kPa]*2	0.44
最高使用温度[°C]	260

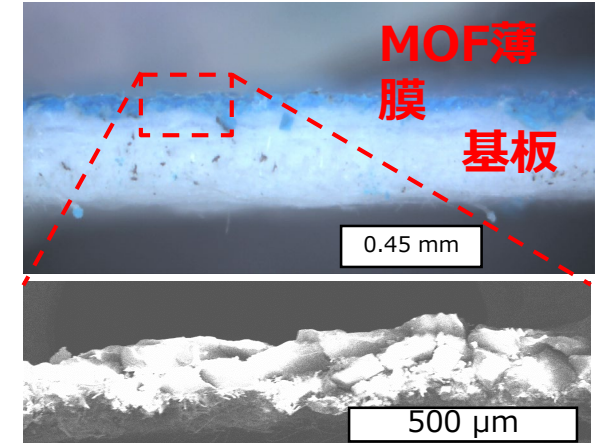
- ✓ XRD



- ✓ 膜表面

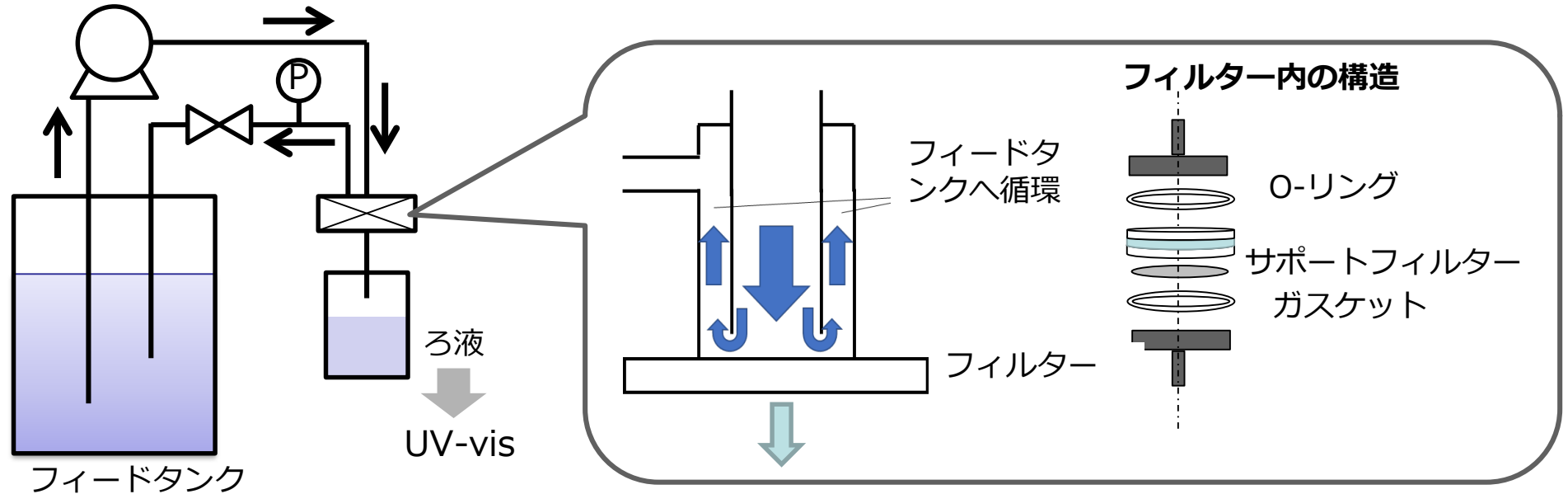


- ✓ 膜断面



- ガラス繊維フィルター上でもHKUST-1薄膜作製に成功
- HKUST-1薄膜の膜厚は200～300 μm程度
- ナノろ過溶媒であるメタノール浸漬前後どちらでもHKUST-1のピークを確認することができた
- メタノール浸漬後の方が鋭いピークを確認することができた、これはメタノール浸漬により膜中の不純物が洗われ結晶性が良くなったことが考えられる

# ナノろ過実験装置

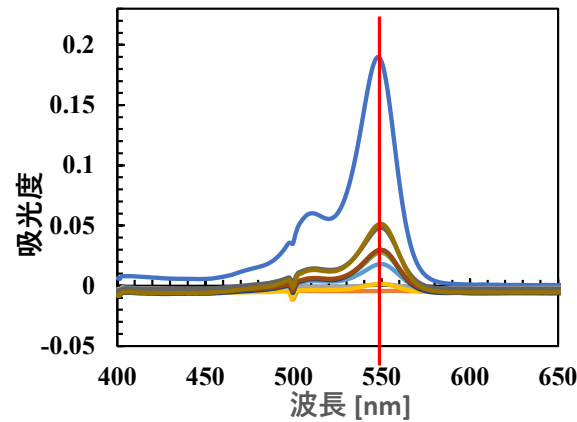


## UV-vis測定によるろ過阻止率の測定

1. ろ過前後の液の吸光度を測定
2. ろ過前の吸光度のピークの波長を基準として、ろ過後と比較する

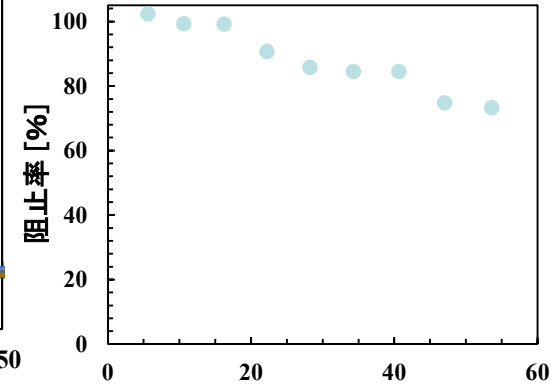
$$\text{除去率} = \frac{\text{ろ過前の吸光度} - \text{ろ過後の吸光度}}{\text{ろ過前の吸光度}}$$

$$\text{透過率} = \frac{\text{ろ液の透過量(5 mL)}}{\text{時間(t) \cdot 有効ろ過面積(3.8cm}^2\text{)ろ過圧力(0.2MPa)}}$$



ろ過前液  
ろ液5 mLごとの吸光度

— 5	— 10
— 15	— 20
— 30	— 35
— 40	



ろ液合計量 [ml]  
ろ過阻止率

# ナノろ過条件

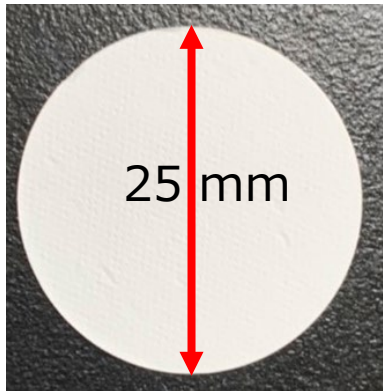
✓ ろ過条件 (溶媒: **メタノール**)

ろ過圧力	ろ液濃度	ろ過面積
[MPa]	[ $\mu$ M]	[cm <sup>2</sup> ]
0.2	2.0	3.8

✓ 基板

**フッ素樹脂バインダーガラス繊維フィルター (PG-60)**  
ガラス繊維フィルター (GA-100、GF-75、GB-140、GC-50)

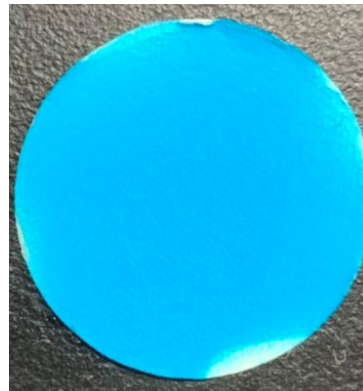
✓ 外観写真



基板



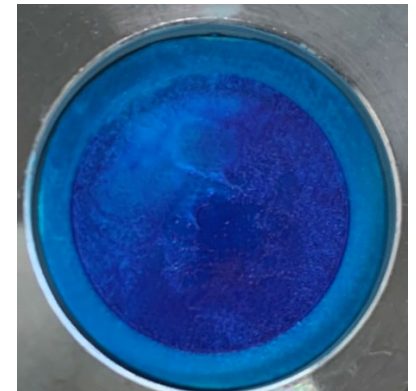
噴霧合成



HKUST-1薄膜



ろ過

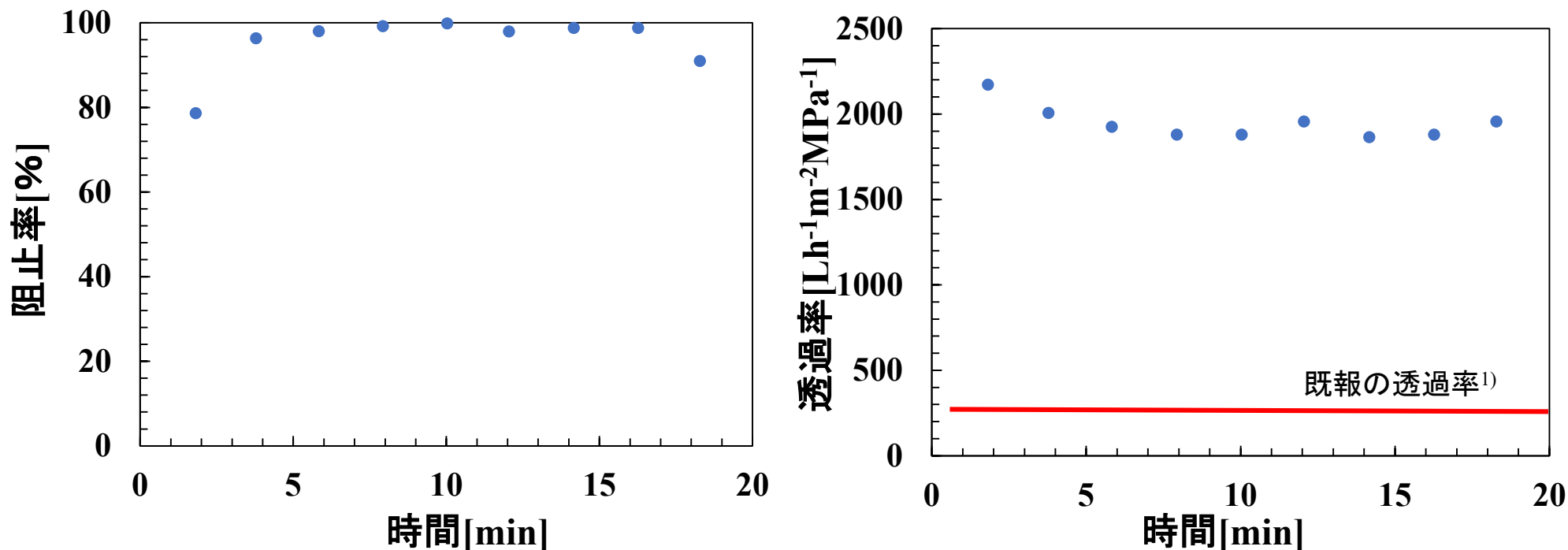


ろ過後の薄膜  
(フロキシシンB)

✓ 用いた色素

色素名	分子量 [g/mol]
メチルオレンジ	327.34
サンセットイエロー	452.36
酸性フクシン	585.54
エオシンY	691.85
フロキシシンB	829.63
ローズベンガル	1017.64

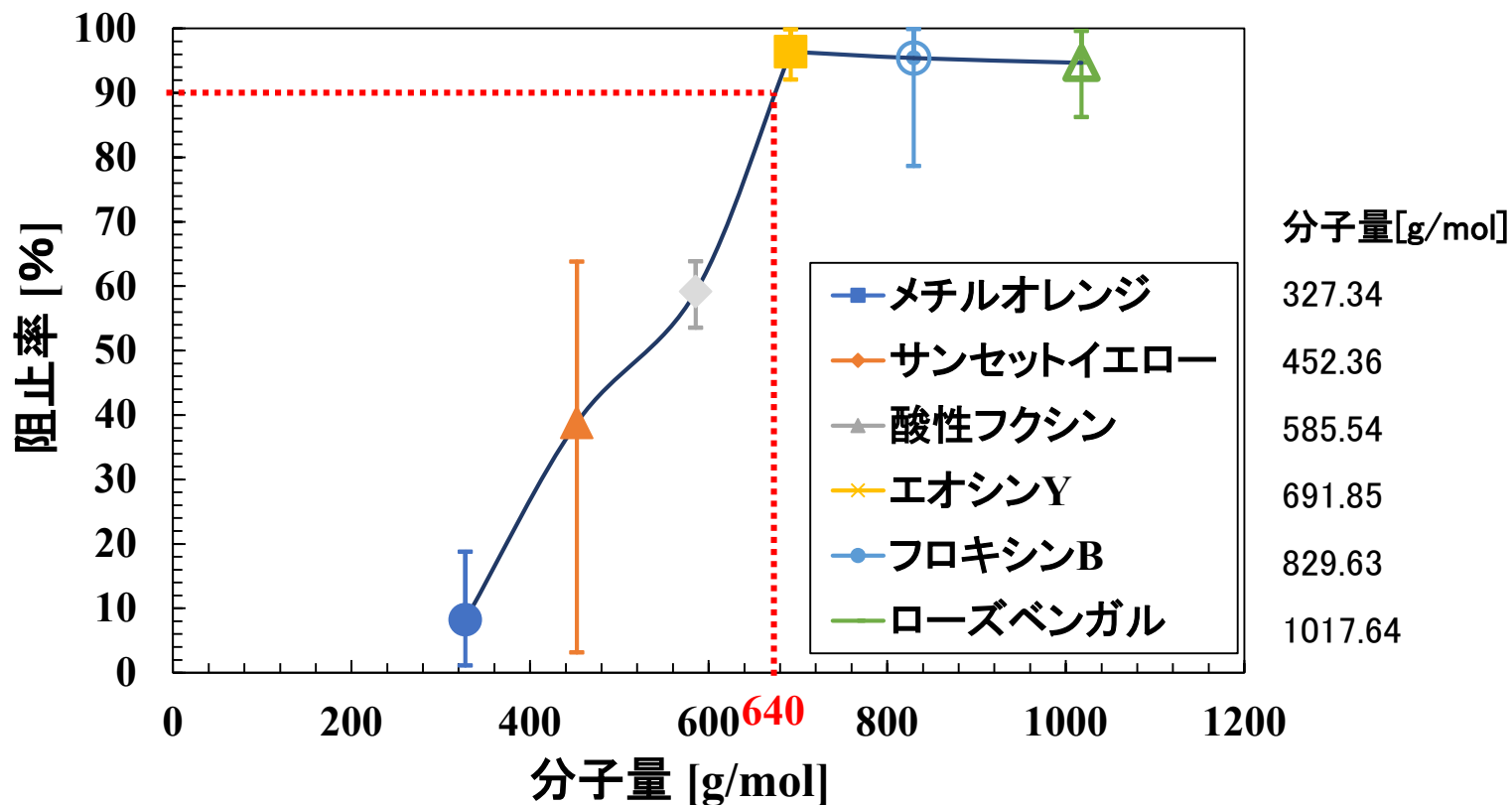
# フロキシシンB溶液でのナノろ過実験



- 安定して、拒止率99%以上を保持することができた
- 他研究のMOF複合膜では透過率が250 Lh<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>MPa<sup>-1</sup>程<sup>1)</sup>に対し、本研究では1900 Lh<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>MPa<sup>-1</sup>と5倍以上の大きい値をとった  
→これは基板自体の透過抵抗（圧力損失0.44 kPa）が低いことに加え、分離層がMOF結晶のみで形成されているためだと考えられる。

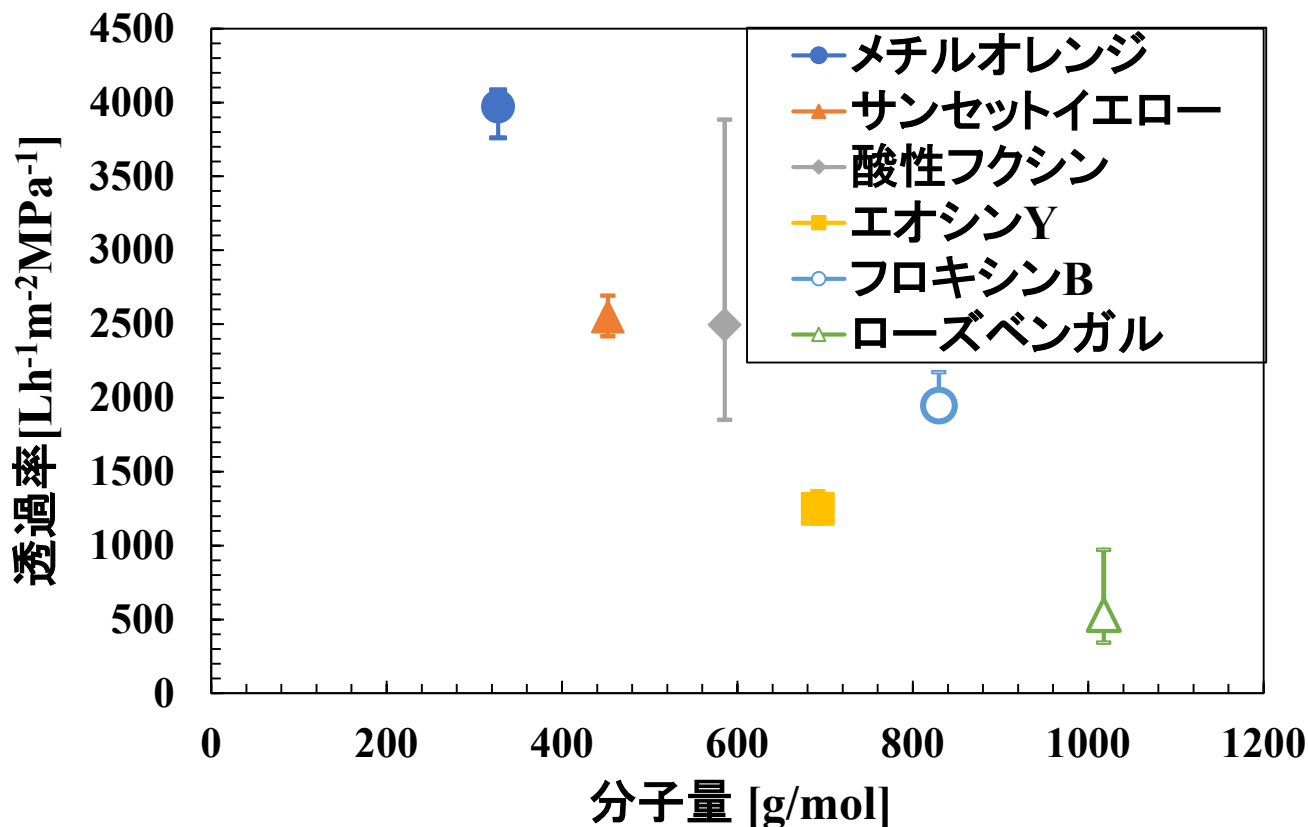
1) Y. Chen et al., Chem. Eng. J. 437, 135289 (2022).

# 異なる分子量の色素の阻止率



- 分子量640 g/mol以下の色素では、阻止率が60%以下になった。
  - 対して、分子量640 g/mol以上の色素では、阻止率が90%以上になった。
- 阻止率90%以上の分子量カットオフ<sup>1)</sup>は、640 g/molである

# 各色素でのメタノール透過率



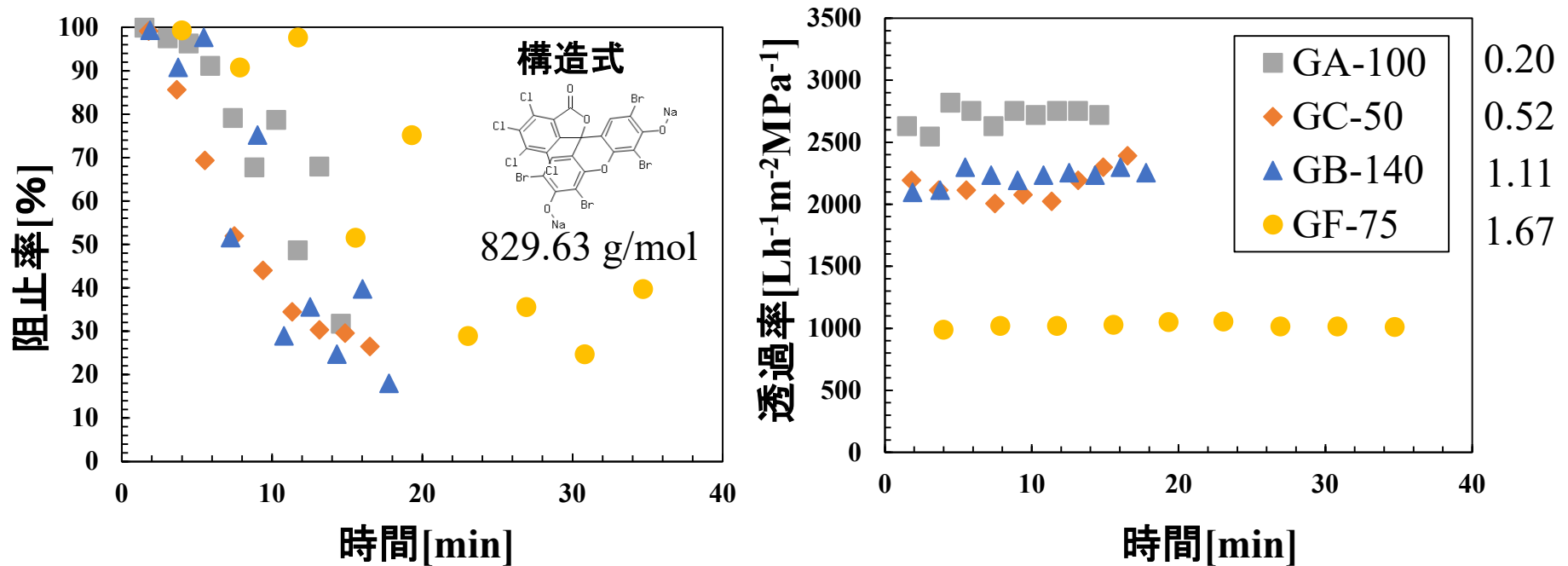
$$\text{透過率} = \frac{\text{ろ液の透過量(5 mL)}}{\text{時間(t)} \cdot \text{有効ろ過面積(3.8cm}^2\text{)} \cdot \text{ろ過圧力(0.2MPa)}}$$

- 透過率は分子量の増加とともに減少したが、これは膜で阻止された溶質分子による孔の閉塞が関係する可能性が考えられる<sup>1)</sup>

# 他の基板でのナノろ過実験(フロキシシンB溶液)

✓ 他のガラスろ紙上に作製したHKUST-1 薄膜でナノろ過を行った

圧力損失[kPa]



- ろ過初期は、阻止率99%をとることができたが、時間経過とともに減少した。これは膜が剥離してしまったためである。
- 基板自体の透過抵抗（圧力損失）が、HKUST-1 薄膜によるナノろ過の透過率に大きく影響することが考えられる

## まとめ

- 簡便・短時間：噴霧液滴を加熱基板上に付着させることでMOF(HKUST-1)薄膜をワンステップかつ短時間(数分)で作製可能である。
- 基板多様性：Si基板、ガラス、アルミナ、ガラス繊維フィルター等の様々な基板にMOF薄膜作製が可能である。
- 透過率：他製法膜と比較して本技術で作製した膜の透過率は5倍以上の $1900\text{Lh}^{-1}\text{m}^{-2}\text{MPa}^{-1}$ と大きかった。
- HKUST-1薄膜による6種類の色素を用いたナノろ過で、分子サイズの大きさに伴って阻止率に変化があり、作製した薄膜の分子量カットオフは $640\text{ g/mol}$ であった。

## 新技術の特徴・従来技術との比較

	In situ法	混合法	界面成長法	噴霧合成法
短時間	×	△	△	◎
簡便性	×	○	△	◎
スケールアップ	△	○	×	◎
基板の多様性	×	△	○	◎
透過率	○	×	○	◎

製膜に必要なプロセス数・時間（複数ステップ数時間～数日）

→ **ワンステップかつ5分以内と大幅に短縮**

製膜には特定の基板（表面修飾など）が必要

→ **様々な多孔質基板上への製膜**

ポリマー混合による低いナノろ過溶媒透過率

→ **250 から1,900Lh<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup>MPa<sup>-1</sup>に向上**

## 想定される用途

- 本技術の噴霧液滴によるMOF薄膜のワンステップかつ短時間での作製という特長を活かすためには、噴霧位置を移動させる技術と組み合わせることで、**大面積なナノろ過用の分離膜**を製造できる。
- 本技術ではMOFを変えることで、**細孔径由来の分子量カットオフの制御**も期待される。
- ナノろ過以外にも**ガス分離や触媒膜といった分野や用途**に展開することも可能と思われる。

## 実用化に向けた課題

- HKUST-1 以外のMOFの製膜については検討段階である。  
他のMOFの薄膜を作製できれば、  
**細孔径由来の分子量カットオフの制御**が見込まれる。
- 短時間での製膜は可能としたが、  
噴霧位置を固定しているため、  
**大面積基板への製膜**がまだ困難である。
- 作製したMOF薄膜の強度がまだ不足しており、  
ナノろ過中に剥離することがあるため、  
**MOF薄膜の強度を向上する技術**を確立する必要もあり。

## 企業への期待

- 未解決の大面積基板への製膜については、ノズルや基板を稼働することで克服できると考えている。
- 液滴の発生技術、噴霧コーティング技術を持つ企業、膜分離技術を求める企業との共同研究を希望。

## 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 分離膜の製造方法
- 出願番号 : 特願2023-034365
- 出願人 : 広島大学
- 発明者 : 久保優、島田学、谷口秀政

# お問い合わせ先

広島大学  
産学連携部 産学連携部門

T E L      082 - 424 - 4302

F A X      082 - 424 - 6189

e-mail [techrd@hiroshima-u.ac.jp](mailto:techrd@hiroshima-u.ac.jp)