

オイルを浄化できる超高性能ろ過フィルターを開発

ー ナノ細孔中の高速粘性透過を世界に先駆けて実証 ー

解禁日：平成24年1月27日（金） 午前4時

平成24年1月26日

独立行政法人 物質・材料研究機構

独立行政法人 科学技術振興機構

先端的共通技術部門 高分子材料ユニットの研究者らは、有機溶媒に耐性のある極薄の多孔性カーボン膜を開発し、従来のろ過フィルターと比較して、不純物の除去速度を約3桁向上させることに成功した。

【概要】

1. 独立行政法人物質・材料研究機構(理事長：潮田 資勝)先端的共通技術部門 高分子材料ユニット(ユニット長：一ノ瀬 泉)の分離機能材料グループの研究者らは、中核機能部門電子顕微鏡ステーションとの共同で、直径約1ナノメートルの細孔をもつ極薄の多孔性カーボン膜を開発することに成功した。
2. 耐有機溶媒性のろ過フィルターは、超低硫黄ディーゼル油の製造、オイルサンド開発における排水処理プロセス、化学工業における溶媒の再利用などに、期待がかけられている。しかしながら、従来のろ過フィルターは、酸・アルカリ、加熱などにより劣化しやすく、細孔径が1ナノメートル程度のフィルターでは、水以外の溶媒を透過させることが困難であった。
3. 今回の研究では、高強度のカーボン膜を形成させることで、約35ナノメートルの薄さでも優れた力学的強度を有するろ過フィルターを作製することに成功した。カーボン膜の内部には、直径約1ナノメートルの流路が無数に形成されており、有機溶媒を超高速で透過させることができる。オイルの1成分であるヘキサンの透過速度は、 $230 \text{ L/ hr m}^2 \text{ bar}$ を超えており、不純物のモデル物質として用いたアゾベンゼン(分子量：182.2)の阻止率は90%以上であった。この処理速度は、同等の性能の市販のフィルターと比較して、約3桁大きい。
4. 有機溶媒が配管中を流れる場合、その速度は溶媒の粘度に反比例して増大する。即ち、粘度が低い有機溶媒ほど配管中を速く流れる。今回の研究では、直径1ナノメートルという極小の流路においても、このような粘性透過が確認されることが分かった。分子スケールの流れが、粘性という巨視的な物性と関連していることは、驚くべき事実である。
5. 今回の成果は、JST-CREST「ナノ界面技術の基盤構築」研究領域(研究総括：新海 征治)の研究課題「界面ナノ細孔での液体の巨視的物性の解明」(研究代表者：一ノ瀬 泉)において得られた。なお、本成果は、平成24年1月27日発行のScience誌(AAAS、アメリカ)に掲載されている。

(論文：S. Karan, S. Samitsu, X. Peng, K. Kurashima, I. Ichinose “Ultrafast Viscous Permeation of Organic Solvents Through Diamond-Like Carbon Nanosheets” DOI: 10.1126/science.1212101)

研究の背景

世界規模での水不足が深刻になるにつれて、水処理技術への期待が高まっている。日本のメーカーが製造している水処理膜は、海水淡水化や廃水処理に幅広く利用されており、その性能はトップクラスであり、世界シェアも大きい。しかしながら、既存の膜にも欠点がある。例えば、膜を形成しているポリマー（高分子）は、酸やアルカリ、化学薬品の影響により、徐々に分解してしまう。また、多くの高分子膜は、高温に加熱すると軟化し、有機溶媒によっては溶解してしまう。高分子膜の内部に数ナノメートルの流路を形成する技術も、現状では十分に確立されていないのである。

耐有機溶媒性のセラミックス膜では、直径 1 ナノメートル程度の細孔をもつ水処理膜が製造されているが、このような膜を薄く均質に製膜するには限界があり、流束が著しく小さい。また、現状の膜では、有機溶媒を高速で透過させることができない。一方、カーボン膜は、ガスや水蒸気の分離膜として古くから研究されているが、有機溶媒の高速透過が実現できていない。その実現には、力学的強度が大きな極薄のカーボン膜に、溶媒分子よりも大きな貫通孔を形成させる必要があるが、これが従来の製膜法では非常に困難であった。

成果の内容

今回の研究では、高強度コーティングに用いられるダイヤモンド状カーボン（DLC）の製造方法（プラズマ CVD 法）を応用することで、開孔径が大きなアルミナ基板の上に、厚さ 35 ナノメートルの高強度カーボン膜を自立膜として形成させた（図 1、図 2）。また、製膜過程での基板温度を制御することで、カーボン膜の内部に約 1 ナノメートルの複数の流路を形成させることに成功し、有機溶媒の高速透過を実現させた（図 3）。

高性能ろ過フィルターの製造方法は、以下の通りである。まず、アノード酸化により形成された多孔性アルミナ膜¹⁾（開孔径：200 ナノメートル）の上に、ナノストランド²⁾と呼ばれる極細の無機ファイバーを濾過し、アルミナ膜の表面を均一に覆う。これに、アセチレン等のガスを原料として、プラズマ蒸着によりダイヤモンド状カーボン（DLC, diamond-like carbon）膜を形成させ、酸で処理することで、犠牲層として利用したナノストランド層を除去する。このような方法により、ヤング率³⁾が 170 ギガパスカル（ダイヤモンドの約 7 分の 1 程度）の高強度カーボン膜が得られる。

カーボン膜には、直径約 1 ナノメートルの多数の貫通孔が形成されており、減圧ろ過によりアゾベンゼン⁴⁾（分子量：182.2、平均分子サイズ：0.69 ナノメートル）を 94.4%、プロトポルフィリン⁵⁾（分子幅：1.47 ナノメートル）を 100%取り除くことができる。有機溶媒の透過速度は、ヘキサン⁶⁾で 239 L/ h・m²・bar となる（図 4）。また、ろ過フィルターの耐圧性は、20 気圧まで確認されており、圧力に比例して透過速度が大きくなることが実証されている。

高強度カーボン膜は、10 ナノメートルまで薄膜化することができる。この場合、細孔サイズは 3 ナノメートル程度になるが、ヘキサンの透過速度は 1800 L/ h・m²・bar を超える。これらの値は、市販の有機溶媒用のろ過フィルターと比較して約 3 桁大きく、世界最高性能を達成している。

波及効果と今後の展開

今回の高性能ろ過フィルターは、有機溶媒を高速透過させる画期的なものであり、化学工業における製品（塗料、機能性ポリマー、医薬品など）の分離、触媒等が混入した有機溶媒のリサイクルなどに応用できる。オイルサンド⁷⁾からの原油の抽出では、既存のフィルターの耐性が低いために、オイルを含んだ排水を処理することができない。しかしながら、耐有機溶媒性のろ過フィルターでは、オイルを含む水溶液から微粒子（コロイド状の粘土など）を除去することが可能となり、水の有効利用に貢献する。また、万が一、有害物質が地表水に混入した場合にも、汚染水の一次処理⁸⁾に利用できるであろう。一方、都市部の環境汚染の低減のために、超低硫黄ディーゼル油への要求が高まっているが、硫黄の含有量を 10 ppm 以下にするには、水素化処理やゼオライトによる吸着処理などが行われている。今回の高性能ろ過フィルターでは、分子状の硫黄化合物（主にジメチルベンゾチオフェン）を除去できる可能性があり、クリーンな超低硫黄ディーゼル油の製造に貢献するかもしれない。

プラズマ CVD⁹⁾ による高強度カーボン膜の製造は、広く産業界に普及している。CVD 法の大面積化は容易であり、実用化の妨げにはならない。一方、高強度カーボン膜を形成するための基板には、カーボン膜と同様な耐溶媒性と力学的性質が求められる。現状では、アノード酸化により製造された多孔性アルミナ膜を基板として用いているが、大面積のろ過フィルターを製造し、それをモジュール化するには限界がある。今後は、基板として炭素繊維シートなどの最先端の素材を利用することで、高性能ろ過フィルターの量産化が実現し、様々な用途に利用されていくであろう。

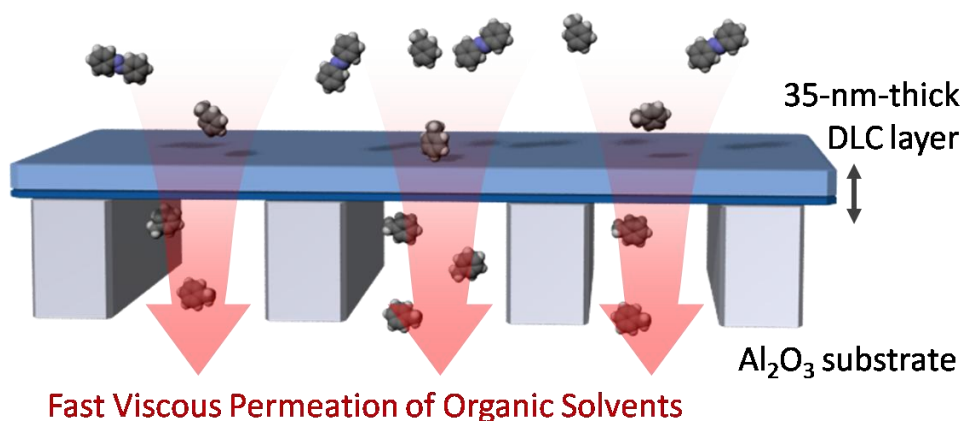


図 1. 高性能ろ過フィルターの模式図。有機溶媒（トルエン）は、35 ナノメートルの薄さのカーボン膜（DLC layer）を高速で透過するが、不純物のモデル物質（アズベンゼン）は、膜により阻止される。このカーボン膜は、ナノ多孔性のダイヤモンド状カーボン（DLC, diamond-like carbon）からなる。

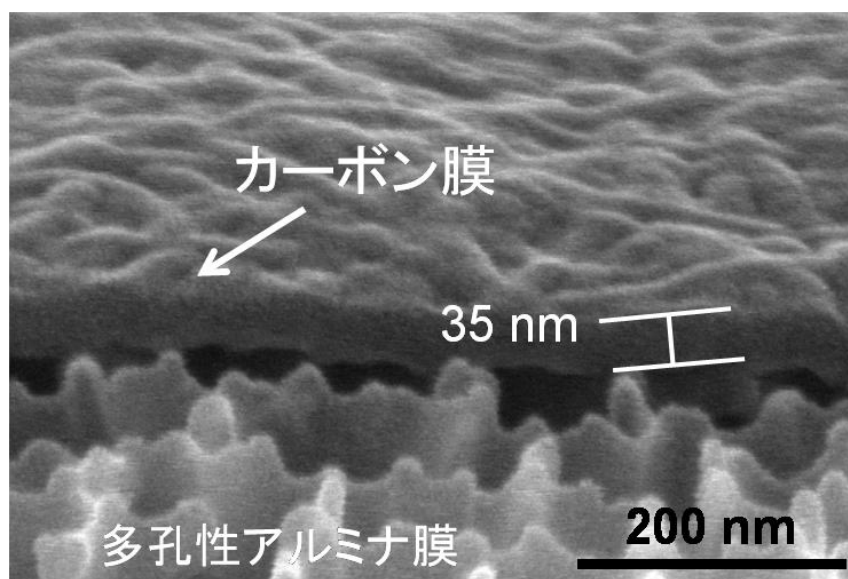


図2. 多孔性アルミナ膜の上に形成されたカーボン膜の断面の走査電子顕微鏡像。

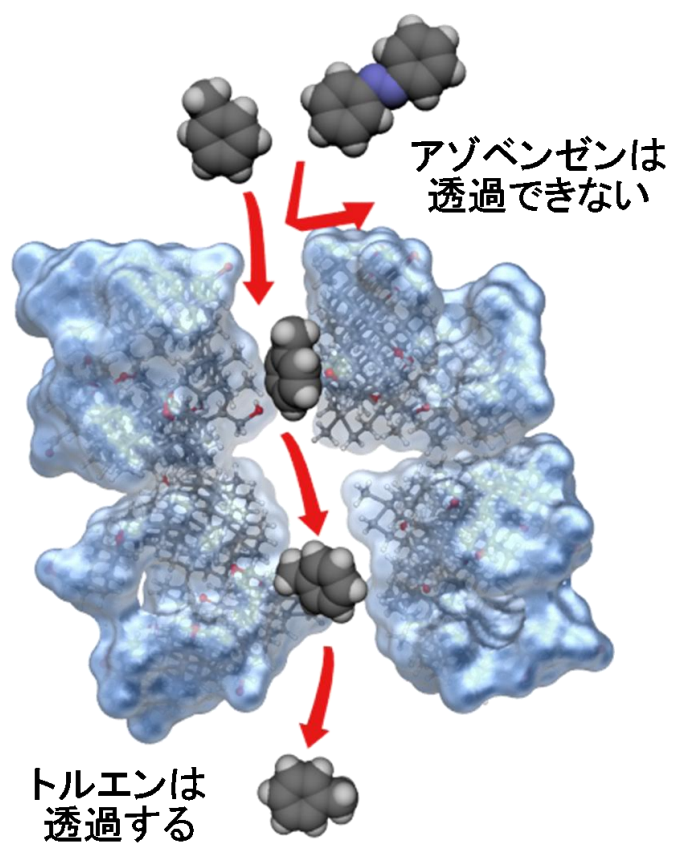


図3. トルエン分子は、高強度カーボン膜の内部に形成された極細の流路を透過する。

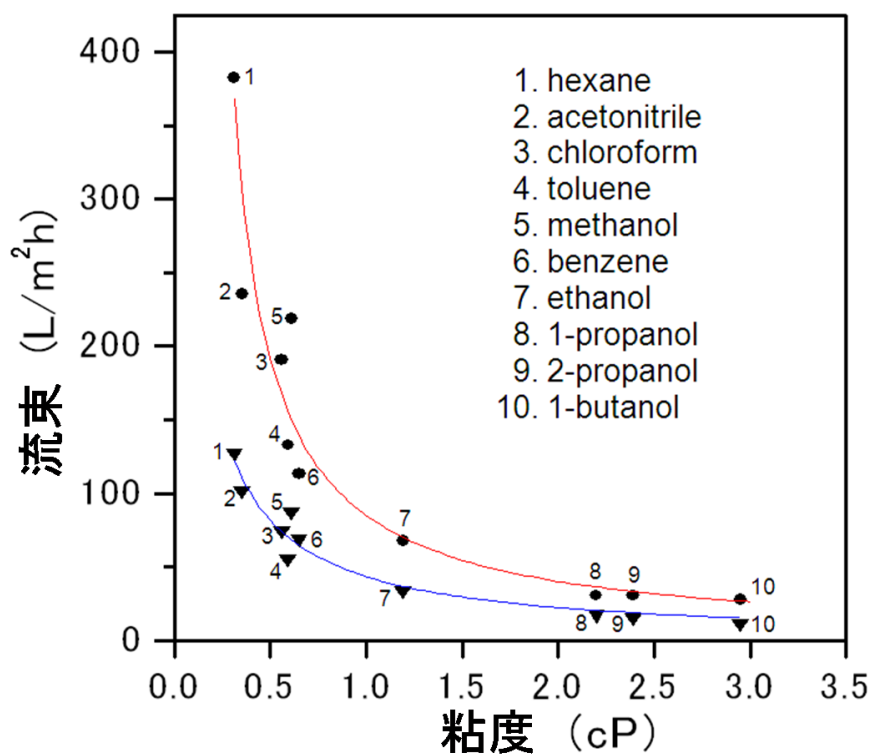


図 4. 有機溶媒の粘度と透過速度の関係。粘度が小さなヘキサン (No. 1) は、ろ過フィルターを高速で透過する。粘度が大きなブタノール (No. 10) は、透過速度が小さい。赤と青のラインは、異なる原料を用いて製造したカーボン膜における実験結果を示している。なお、図中の流束は、基板の開孔率 (50%) を考慮した値であり、実際に観察される流束は、その半分の値になる。(流束は、0.8 bar の減圧下で測定)

図中のヘキサンの流束は、 $382.2 \text{ L/ h} \cdot \text{m}^2$ であるが、実測値は半分の $191.1 \text{ L/ h} \cdot \text{m}^2$ であり、1 気圧 (1.0 bar) の圧力差に換算すると、 $239 \text{ L/ h} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{bar}$ となる。

本件に関するお問い合わせ先

(研究内容に関すること)

独立行政法人 物質・材料研究機構
先端的共通技術部門 高分子材料ユニット
ユニット長 一ノ瀬 泉 (いちのせ いずみ)
〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1
TEL : 029-851-3354 (内線 8326)
FAX: 029-852-7449
E-mail : ICHINOSE.Izumi@nims. go. jp

(JST の事業に関すること)

独立行政法人 科学技術振興機構
イノベーション推進本部 研究領域総合運営部
調査役 石井 哲也(いしい てつや)
〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K' s 五番町
TEL : 03-3512-3524
FAX : 03-3222-2064
E-mail : crest@jst. go. jp

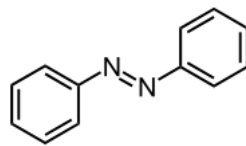
(報道担当)

独立行政法人 物質・材料研究機構 企画部門 広報室
〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1
TEL: 029-859-2026
FAX: 029-859-2017

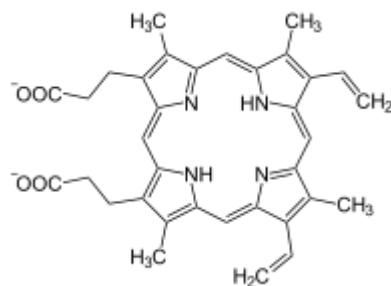
独立行政法人 科学技術振興機構 広報ポータル部
〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3
E-mail: jstkoho@jst. go. jp
TEL: 03-5214-8404
FAX: 03-5214-8432

用語解説

- 1) 多孔性アルミナ膜：アノード酸化によって形成された多孔性アルミナ膜は、垂直な貫通孔が形成されており、ろ過性能に優れた基板となる。
- 2) ナノストランド：銅や亜鉛、カドミウムなどの硝酸塩の希薄な水溶液にアルカリを加えることで形成される極細のナノファイバー。ナノストランドの直径は、約 2 ナノメートルであり、長さは数 10 マイクロメートルに及ぶ。その表面は、著しく正に荷電しており、水に高度に分散して存在する。フィルターでろ過すると、ナノファイバーからなる均質なシートを与える。
- 3) ヤング率：引っ張り（または圧縮）に対する材料の剛性の程度を示す。縦弾性係数とも呼ばれ、等方性材料の場合は、下記の式で表される。
[ヤング率：E] = [応力： σ] / [ひずみ： ε]
- 4) アゾベンゼン：赤色の有機化合物で、分子量（182.2）は、トルエンの約 2 倍。



- 5) プロトポルフィリン：一般に、プロトポルフィリン IX を指す。プロトポルフィリンの鉄錯体は、血液中の酸素の運搬に関与している。



- 6) ヘキサン： $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ で表される直鎖状アルカン。灯油のような臭いがする。灯油、ガソリンに多く含まれる。
- 7) オイルサンド：カナダやベネズエラなどに分布している極めて粘性の高い鉱物油分を含む砂岩のこと。埋蔵量は、通常の石油の約 2 倍。石油価格の高騰とともに、オイルサンドの生産量が拡大している。アメリカで使われる石油の最大の供給源は、カナダのオイルサンドとなっている。原油の抽出には、タール状を含む砂をアルカリ性の温水で処理する必要があり、大量の汚染水が生じる。現在、多くの汚染水は幾つかの処理工程を経て再利用されているが、そのコストは大きく、将来の環境破壊も懸念されている。

- 8) 汚染水の一次処理：オイル成分を含む汚染水の処理は厄介であるが、含まれるコロイド状の物質（ナノ粒子状の粘土）を除去できると、その処理が容易になる。耐有機溶媒性のろ過フィルターでコロイド状の物質を取り除いた後は、吸着剤や膜分離法を組み合わせ、水の浄化プロセスが完成できる。

- 9) プラズマCVD：ダイヤモンド状カーボン（DLC）のコーティングは、一般にプラズマCVDによって行われる。例えば、お茶などを入れるペットボトルの内側には、プラズマCVDによってDLC被膜が形成されており、長期間の品質保持が実現している。