

補助事業番号 2023M-269

補助事業名 2023年度 幾何学構造を制御したアルミナメンブレンフィルターの作製
補助事業

補助事業者名 東京都立大学 柳下 崇

1 研究の概要

Alの陽極酸化プロセスに基づいて、圧力損失が極度に小さく高い透過性能を示す極薄膜のフィルター層が支持層として機能する厚いフレームワーク構造の開口部に形成されたメンブレンフィルターの作製手法を確立し、その特性評価を行った。加えて、原子層体積法により、アルミナメンブレンフィルターにTiO₂をコーティングすることで、耐薬品性の向上、さらには光触媒特性の付与についても検討した。

2 研究の目的と背景

微粒子やウイルスなど様々な物質をろ過するためのメンブレンフィルターは、その広い応用分野から、近年、その重要度が増している。これまでも、ポリマーや金属酸化物など、様々な素材からなるメンブレンフィルターの作製手法が検討され、多くのメンブレンフィルターが実用化に至っている。メンブレンフィルターを用いて目的物質を高精度にろ過するためには、細孔径の精密な制御が必須となる。加えて、効率的なろ過を実現するためには、液体の透過性能が高い必要がある。加えて、実用的に利用する観点から、高い機械的耐久性も求められる。しかし、現在実用化されているメンブレンフィルターの中で、これらの性能をすべて満たすものはなく、今後、更なるメンブレンフィルターの応用範囲を拡大していくためには、細孔径制御性、高い溶液透過性能、高機械的耐久性を兼ね備えたメンブレンフィルターの作製手法の確立が焦眉の課題となっている。

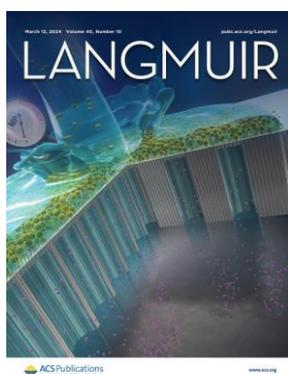
アルミニウムの陽極酸化によって得られる陽極酸化ポーラスアルミナは、サイズの均一な細孔が高密度で配列した構造を有するために、精密ろ過用のメンブレンフィルターとして有望な素材である。しかし、その細孔形状は円柱状であるため、膜厚が厚くなると圧力損失が高くなり溶液透過性能が低下するといった問題点がある。一方で、メンブレンの機械的耐久性は膜厚に依存して変化するため、十分な機械的耐久性を担保するためには厚膜化が必須である。そのため、陽極酸化ポーラスアルミナは、精密ろ過用メンブレンとして優れた膜構造を有しているにもかかわらず、溶液透過性と機械的耐久性を両立することができないために、応用範囲が制限されるといった問題点があった。本研究では、アルミニウムの陽極酸化プロセスに基づいて、高透過性と高い機械的耐久性を併せ持ったメンブレンフィルターの新規作成手法を開発し、膜構造がフィルター性能に与える影響について検討を行うことを目的とした。加えて、原子層体積法により、TiO₂薄膜を薄くコーティングすることによって、アルミナメンブレンフィルターの耐薬品性向上、光触媒特性付与を行うことについても検討した。

3 研究内容

(1) 幾何学形状を制御したアルミナメンブレンフィルターの作製に関する研究

(<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.3c03698>)

アルミニウムの陽極酸化で作製されるポーラスアルミナの幾何学構造を薄いフィルター層と厚い格子状の支持層の一体構造にすることによって、高い溶液透過性能と高い機械的耐久性を併せ持ったメンブレンフィルターの作製に成功した。本プロセスによれば、フィルター層の膜厚を $1\ \mu\text{m}$ 以下まで薄くすることが可能であるため、既存のメンブレンフィルターと比較しても高い透過性能を実現することが可能であった。加えて、その細孔はアルミニウムの陽極酸化によって形成されるものであるため、細孔サイズ均一性、制御性ともに、既存のメンブレンフィルターよりも優れていることも示された。



幾何学構造が制御されたアルミナメンブレンフィルターのイメージ図
(Langmuir誌のSupplementary journal coverに採用)

(2) アルミナメンブレンフィルターの耐薬品性向上に関する研究

(<https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2162-8777/ad2197>)

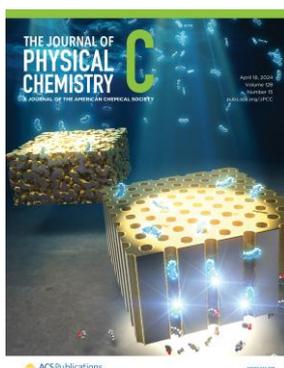
アルミニウムの陽極酸化によって形成されるポーラスアルミナは、アモルファスであるため耐薬品性に乏しい。そのため、アルミナメンブレンフィルターは、酸や塩基に溶解してしまうため、ろ過膜として利用できる用途が制限されるといった問題点がある。熱処理による結晶化を施せば、アルミナメンブレンフィルターの耐薬品性向上は可能であるが、結晶化が進行するとともにもろくなるため、容易に破断しやすくなり機械的耐久性が低下する。そこで、本研究では、原子層体積法により、アモルファスのアルミナと比較して耐薬品性に優れている TiO_2 の薄膜をメンブレン全面に薄くコーティングすることにより耐薬品性の向上を目指した。本プロセスであれば、結晶化を行う必要がないため、機械的耐久性を保持したままアルミナメンブレンの耐薬品性が向上できることを見出した。

(3) メンブレンフィルターへの TiO_2 コーティングと光触媒特性評価に関する研究

(<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.jpcc.4c01029>)

アルミナメンブレンフィルターに光触媒特性を付与することができれば、紫外光により

有害な有機系物質の分解除去を行うことが可能となるため、環境浄化型フィルターメンブレンとしての利用が期待できる。そこで、原子層体積法によりTiO₂薄膜のコーティングを行ったアルミナメンブレンの光触媒特性について検討した。本研究の結果、アルミナメンブレンの透明性は、細孔配列規則性が高いほど向上することが明らかとなり、より透明なアルミナメンブレンにTiO₂をコーティングした方が高い光触媒特性を示すことが確認された。これは、メンブレンの透明性が高いほど、膜内部にコーティングされたTiO₂も光触媒として利用できるためであると考えられる。



アルミナメンブレンフィルターの細孔内部で有機物質が分解されるイメージ図
(Journal of Physical Chemistry C誌のSupplementary journal coverに採用)

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

メンブレンフィルターを用いた分離技術は、他の分離技術と比較して環境負荷の小さい省エネルギーな技術であるため、食品、医薬、電子分野をはじめ様々な分野で広く用いられている。本研究で開発した幾何学構造が制御されたアルミナメンブレンフィルターは、既存のメンブレンフィルターに比べて、細孔サイズ均一性が著しく高いことに加え、透過性能の点でも優れている。今後、研究が進展すれば、大面積化も実現できると期待される、実用化も可能な技術であると考えている。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

これまでに、アルミニウムの陽極酸化プロセスに基づくナノホールアレイの形成と機能化に関する研究を進めてきた。陽極酸化プロセスによれば、細孔サイズ均一性が著しく高いナノホールアレイ構造の形成が可能であるため、得られた陽極酸化ポーラスアルミナは、精密ろ過用のメンブレンフィルターとしての期待されてきた。しかし、陽極酸化ポーラスアルミナの細孔形状は円柱状であるため、メンブレンフィルターとしての機械的耐久性を確保するために厚くすると圧力損失が大きくなるため透過性能が低下する一方で、透過性能を確保するために薄くすると機械的耐久性が確保できないというジレンマがあった。本研究で得られた成果を用いれば、機械的耐久性と高い透過性能を両立したメンブレンフィルターの作製を実現できる。得られたアルミナメンブレンフィルターは、精密ろ過を高速に実現するための分離膜として有望な素材であり、環境浄化、ガス

分離をはじめ様々な分野に応用展開するための足掛かりとなる研究成果を得ることができた。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

Anodic Porous Alumina Membranes with Chemical Stability Improved by Atomic Layer Deposition Coating of TiO_2

H. Itoh and T. Yanagishita, ECS J. Solid State Sci. Technol., 13, 023002 (2024).

Preparation of alumina membrane filters with framework structures by Al anodization

Y. Boushi and T. Yanagishita, Langmuir, 40, 5278 (2024)

Effects of pore arrangement of TiO_2 -coated porous alumina membranes on photocatalytic properties

H. Itoh and T. Yanagishita, J. Phys. Chem. C, 128, 6478 (2024).

7 補助事業に係る成果物

該当なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 東京都立大学都市環境学部(トウキョウトリツダイガクトシカンキョウガクブ)

住 所： 〒192-0397

東京都八王子市南大沢1-1

担 当 者： 教授 柳下 崇(ヤナギシタ タカシ)

担 当 部 署： 環境応用化学科 柳下研究室(カンキョウオウヨウカガクカ

ヤナギシタケンキュウシツ)

E - m a i l: yanagish@tmu.ac.jp

U R L: <https://yanagishita.fpark.tmu.ac.jp/>