

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6750017号
(P6750017)

(45) 発行日 令和2年9月2日 (2020.9.2)

(24) 登録日 令和2年8月14日 (2020.8.14)

(51) Int. Cl.

F I

B O 1 D 71/02 (2006.01)

B O 1 D 71/02

B O 1 D 69/10 (2006.01)

B O 1 D 69/10

B O 1 D 69/12 (2006.01)

B O 1 D 69/12

B O 1 D 71/56 (2006.01)

B O 1 D 71/56

B O 1 D 69/00 (2006.01)

B O 1 D 69/00

請求項の数 15 (全 38 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2018-531602 (P2018-531602)
 (86) (22) 出願日 平成28年12月15日 (2016.12.15)
 (65) 公表番号 特表2019-500212 (P2019-500212A)
 (43) 公表日 平成31年1月10日 (2019.1.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2016/066992
 (87) 国際公開番号 W02017/106540
 (87) 国際公開日 平成29年6月22日 (2017.6.22)
 審査請求日 平成30年8月7日 (2018.8.7)
 (31) 優先権主張番号 62/268,835
 (32) 優先日 平成27年12月17日 (2015.12.17)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 62/339,589
 (32) 優先日 平成28年5月20日 (2016.5.20)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 米国 (US)

(73) 特許権者 000003964
 日東電工株式会社
 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
 (74) 代理人 110000729
 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所
 (72) 発明者 チェン、シジュン
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92
 129、サン ディエゴ、オレンジ ヘイ
 ブン プレイス 8309
 (72) 発明者 北原 勇
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92
 130、サン ディエゴ、ピア キャング
 レージョ 3963
 (72) 発明者 小泓 誠
 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 選択透過性酸化グラフェン膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

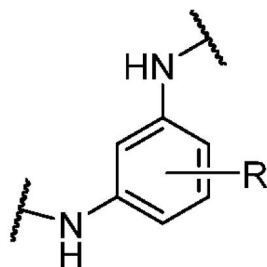
多孔質支持層と、

前記多孔質支持層と流体連通している、場合により置換されている架橋された酸化グラフェンを含有する酸化グラフェン層と

を含む膜であって、

前記場合により置換されている架橋された酸化グラフェンが、場合により置換されている酸化グラフェン、および下記式によって表される架橋：

【化 1】



(式中、R は、H、CO₂H、CO₂Li、CO₂Na、または CO₂K である)
 を含有し、

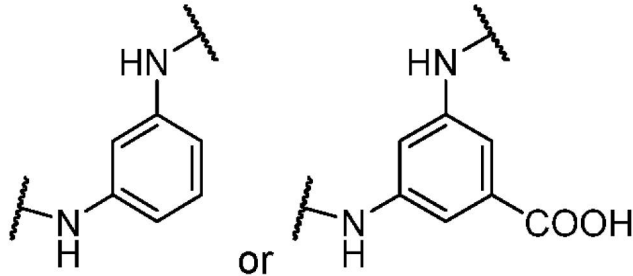
ここで、多孔性基材はドーパミンで前処理され、そして、

ここで、場合により置換されているメタ - フェニレンジアミンの、場合により置換されている酸化グラフェンに対する重量比 (M P D / G O) が、約 1 から約 7 の範囲である、膜。

【請求項 2】

前記架橋が、

【化 2】



10

である、請求項 1 に記載の膜。

【請求項 3】

前記多孔質支持層が、ポリマーまたは中空繊維を含有する、請求項 1 または 2 に記載の膜。

【請求項 4】

20

前記場合により置換されている酸化グラフェンが、プレートレットを含み、前記プレートレットが、約 0.05 μm ~ 約 50 μm であるサイズを有する、請求項 1、2 または 3 に記載の膜。

【請求項 5】

前記場合により置換されている架橋された酸化グラフェンが、約 20 原子% ~ 約 90 原子% 炭素である、請求項 1、2、3、または 4 に記載の膜。

【請求項 6】

前記場合により置換されている架橋された酸化グラフェンが、場合により置換されているメタ - フェニレンジアミン (M P D) を場合により置換されている酸化グラフェン (G O) と反応させることによって調製される、請求項 1、2、3、4、または 5 に記載の膜。

30

【請求項 7】

前記場合により置換されている酸化グラフェンが、官能化されていない酸化グラフェン、還元された酸化グラフェン、官能化された酸化グラフェン、官能化および還元された酸化グラフェン、またはそれらの組合せである、請求項 1、2、3、4、5、または 6 に記載の膜。

【請求項 8】

脱塩層をさらに含む、請求項 1、2、3、4、5、6、または 7 に記載の膜。

【請求項 9】

前記脱塩層が、メタ - フェニレンジアミンをトリメシン酸クロリドと反応させることによって調製されたポリアミドを含有する、請求項 8 に記載の膜。

40

【請求項 10】

親水性ポリマーを含有する保護層をさらに含む、請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、または 9 に記載の膜。

【請求項 11】

前記酸化グラフェン層の厚さが、約 5 nm ~ 約 200 nm である、請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、または 10 に記載の膜。

【請求項 12】

未処理の流体を脱水する方法であって、請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、または 10 に記載の膜に前記未処理の流体を曝露する工程を含む方法。

50

【請求項 13】

未処理の溶液から溶質を除去する方法であって、請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、または 11 に記載の膜に前記未処理の溶液を曝露する工程を含む方法。

【請求項 14】

前記未処理の溶液を前記膜に通す工程をさらに含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

前記未処理の溶液を前記膜に通す工程が、前記膜を横断する圧力勾配を印加することによって果される、請求項 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

【0001】

(発明者)

チェン、シジュン・北原 勇・小泓 誠・ワン、ボン・バルテルス、クレイグ ロジャー・山代 祐司・廣瀬 雅彦・能見 俊祐・リン、ウェイピン

(関連出願の相互参照)

本出願は、2015年12月17日に出願した米国特許仮出願第62/268,835号および2016年5月20日に出願した米国特許仮出願第62/339,589号の恩典を請求するものであり、前記仮出願は、それら全体が参照により援用されている。

【0002】

(技術分野)

20

本実施形態は、グラフェン材料を含有する膜を含む、高分子膜であって、水処理、塩水の脱塩、または水分除去などの用途のための高分子膜に関する。

【背景技術】**【0003】**

地球上の限られた淡水資源に加えて人口および水消費量の増加のため、安全な淡水を提供するための海水脱塩および水処理/再利用などの技術は、我々の社会にとってより重要になってきている。逆浸透(RO)膜を使用する脱塩法は、塩水から淡水を生産する先端技術である。現在の市販RO膜の大部分は、ミクロ多孔質支持層の上の薄い芳香族ポリアミド選択層、典型的には、不織ポリエステル上のポリスルホン膜からなる、複合薄膜(TFC)構造をとっている。これらのRO膜は、優れた脱塩率、より高い水透過流束を提供することができるが、ROのエネルギー効率をさらに向上させるために、より薄い、より親水性の高い膜が今もなお所望されている。したがって、上に記載したような所望の特性を実現するための新規膜材料および合成方法の需要は高い。

30

【発明の概要】**【0004】**

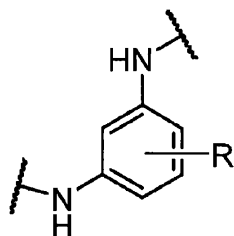
本開示は、高水透過流束用途に好適なGO膜組成物に関する。GO膜組成物は、水溶性架橋剤を使用することにより調製され得る。水溶性架橋剤は、逆浸透膜のポリアミドコーティングと相溶性であるものであり得る。これらのGO膜組成物を効率的かつ経済的に製造する方法も記載する。これらのGO膜組成物を調製する際の溶媒として水を使用することができ、このことが、この膜調製法をより環境に優しい、より対費用効果の高いものにする。

40

【0005】

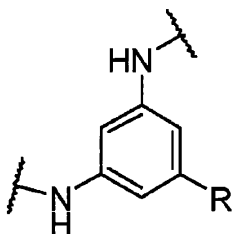
一部の実施形態は、水処理および塩水の脱塩のための選択透過性高分子膜、例えば、高水透過流束GO膜組成物を含有する膜を含む。一部の実施形態は、多孔質支持層と、該多孔質支持層と流体連通している、場合により置換されている架橋された酸化グラフェンを含有する酸化グラフェン層とを含む、GO-MPD(メタ-フェニレンジアミン)膜であって、前記場合により置換されている架橋された酸化グラフェンが、場合により置換されている酸化グラフェンと、式Iまたは式1Mにより表される架橋：

【化 1】



(1);

10



(1M);

(式中、Rは、Hであるか、または有機酸基もしくはその塩、例えば、 CO_2H 、 CO_2Li 、 CO_2Na もしくは CO_2K である)

とを含む、GO-MPD膜を含む。一部の実施形態において、本明細書に記載のGO-MPDを含有する、結果として得られる膜は、脱塩層、および/または保護層をさらに含む。

【0006】

一部の実施形態は、未処理の流体を上記膜に曝露する工程を含む、未処理の流体の脱水方法、または未処理の溶液を上述の膜に曝露する、もしくは上述の膜に通す工程を含む、未処理の溶液からの溶質の除去、例えば脱塩、方法を含む。一部の実施形態において、未処理の溶液を膜に通す工程は、膜を横断する圧力勾配を印加することによって果される。

【0007】

30

一部の実施形態は、脱水膜または脱塩膜などの膜を製造する方法であって、場合により置換されている酸化グラフェン(GO)と架橋剤、例えば、場合により置換されているメタ-フェニレンジアミンとを混合して水溶液を得た後、静置してコーティング混合物を得る工程、前記コーティング混合物を支持層に塗布する工程、および前記支持層上の前記GOと前記架橋剤を、それらが共有結合した状態になるまで、硬化させる工程を含む方法を含む。一部の実施形態では、場合により置換されているGO水溶液および場合により置換されているメタ-フェニレンジアミン架橋剤水溶液を支持層に別々に塗布した後、それらが共有結合した状態になるまで同じ硬化プロセスおよび条件を行うことを含む。一部の実施形態では、脱塩層および/または保護層を塗布する工程をさらに含む方法。

【図面の簡単な説明】

40

【0008】

【図1】GO-MPD膜の酸化グラフェン層を示す略図である。

【0009】

【図2A】脱塩層も保護コーティングも有さない膜の、可能な実施形態の描写の図である。

【図2B】脱塩層も保護コーティングも有さない膜の、可能な実施形態の描写の図である。

【0010】

【図3A】脱塩層を有さないが保護コーティングを有する膜の、可能な実施形態の描写の図である。

50

【図 3 B】脱塩層を有さないが保護コーティングを有する膜の、可能な実施形態の描写の図である。

【 0 0 1 1 】

【図 4 A】脱塩層を有するが保護コーティングを有さない膜の、可能な実施形態の描写の図である。

【図 4 B】脱塩層を有するが保護コーティングを有さない膜の、可能な実施形態の描写の図である。

【 0 0 1 2 】

【図 5 A】脱塩層および保護コーティングを有する膜の、可能な実施形態の描写の図である。

10

【図 5 B】脱塩層および保護コーティングを有する膜の、可能な実施形態の描写の図である。

【 0 0 1 3 】

【図 6】膜を製造する方法 - 交互吸着法 - の可能な実施形態の描写の図である。

【 0 0 1 4 】

【図 7】膜を製造する方法 - フィルター法 - の可能な実施形態の描写の図である。

【 0 0 1 5 】

【図 8】膜を製造する方法 - 混合物コーティング法 - の可能な実施形態の描写の図である。

【 0 0 1 6 】

20

【図 9 A】支持層、GO - MPD 層、および保護コーティング（樹脂）を示す、膜の SEM データを示す図である。

【図 9 B】支持層、GO - MPD 層、および保護コーティング（樹脂）を示す、膜の SEM データを示す図である。

【 0 0 1 7 】

【図 10】各々スライドガラス上の GO および GO - MPD についての XRD データのプロットと、各々のスライドガラスについての対照プロットの図である。

【 0 0 1 8 】

【図 11】GO および GO - MPD の赤外（IR）スペクトル比較を示すプロットの図である。

30

【 0 0 1 9 】

【図 12】水蒸気透過性およびガス漏洩試験の実験装置を図示する略図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 0 】

I. 概要：

選択透過性膜は、ある物質には比較的透過性であり、別の物質には比較的不透過性である膜を含む。例えば、膜は、水または水蒸気に対して比較的透過性であり得、有機液または酸素もしくは窒素ガスに対して比較的不透過性であり得る。

【 0 0 2 1 】

本明細書で用いている用語「静置する」、「静置すること」または「静置された」は、室温および大気圧で特定の期間、溶液をそのまま静かに放置する行為を含む。

40

【 0 0 2 2 】

別段の指示がない限り、化合物または化学構造、例えば、酸化グラフェンまたはフェニレンジアミンが「場合により置換されている」という場合、それは、置換基を有さない（すなわち、非置換である）か、または 1 つ以上の置換基を有する（すなわち、置換されている）、化合物または化学構造を含む。用語「置換基」は、当技術分野において公知の最も広い意味を有するものであり、親化合物または構造に結合している 1 個以上の水素原子に置き換わる部分構造を含む。一部の実施形態において、置換基は、有機化合物の構造上に存在し得る任意のタイプの基であって、15 ~ 50 g/mol、15 ~ 100 g/mol、15 ~ 150 g/mol、15 ~ 200 g/mol、15 ~ 300 g/mol、また

50

は15～500 g/molの分子量（例えば、置換基の原子の原子質量の合計）を有し得る基であり得る。一部の実施形態において、置換基は、0～30、0～20、0～10もしくは0～5個の炭素原子と、各々が独立してN、O、S、Si、F、Cl、BrまたはIであり得る0～30、0～20、0～10もしくは0～5個のヘテロ原子とを含むかまたはそれらからなるが、ただし該置換基が1個のC、N、O、S、Si、F、Cl、BrまたはI原子を含むことを条件とする。置換基の例としては、アルキル、アルケニル、アルキニル、ヘテロアルキル、ヘテロアルケニル、ヘテロアルキニル、アリール、ヘテロアリール、ヒドロキシ、アルコキシ、アリールオキシ、アシル、アシルオキシ、アルキルカルボン酸、チオール、アルキルチオ、シアノ、ハロ、チオカルボニル、O-カルバミル、N-カルバミル、O-チオカルバミル、N-チオカルバミル、C-アミド、N-アミド、S-スルホンアミド、N-スルホンアミド、イソシアナト、チオシアナト、イソチオシアナト、ニトロ、シリル、スルフェニル、スルフィニル、スルホニル、ハロアルキル、ハロアルコキシ、トリハロメタンスルホニル、トリハロメタンスルホンアミド、アミノなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0023】

便宜上、用語「分子量」は、たとえそれが完全な分子でないことがあっても、分子の部分構造または部分における原子の原子質量の合計を示すために分子の部分構造または部分に関して用いている。

【0024】

本明細書で用いている用語「流体」は、印加された剪断応力のもとで連続的に変形する、または流れる、任意の物質を含む。流体のそのような非限定的な例には、ニュートン流体および/または非ニュートン流体が含まれる。一部の実施形態において、ニュートン流体の例は、ガス、液体および/またはプラズマであり得る。一部の実施形態において、非ニュートン流体は、可塑性固体（例えば、トウモロコシデンプン水溶液、練り歯磨き）であり得る。

【0025】

本明細書で用いている用語「流体連通」は、流体が第1の構成要素を通過し、第2の構成要素またはより多くの構成要素へと進み、そして該第2のまたはより多くの構成要素を通過して進むことができることを意味し、これは、それらの構成要素が物理的に連通しているかどうか、またはそれらの構成要素の配列順序を問わない。

【0026】

II. 膜：

本開示は、有機化合物透過性が低く、機械的および化学的安定性が高い、高親水性膜が逆浸透（RO）膜中のポリアミド脱塩層を支持するのに有用であり得る、水分離膜に関する。本膜材料は、塩水からの脱塩などの未処理の流体からの溶質除去、または廃水処理などの、飲用水の精製に好適であり得る。本膜材料は、未処理の流体からの脱水、すなわち水/水蒸気除去において好適であり得る。本明細書に記載の一部の選択水透過性膜は、高い水透過流束を有するGO-MPD膜であり、該GO-MPD膜は、RO膜のエネルギー効率を向上させることおよび水の回収/分離効率を向上させ得る。前記水透過性GO-MPD膜は、場合により置換されている水溶性金属フェニレンジアミン（MPD）などの場合により置換されているアリーレンジアミンで架橋された、場合により置換されている酸化グラフェン（GO）を含む。したがって、前記親水性GO材料とMPDなどの水溶性架橋剤とを使用することにより、高い水透過性および高い透過選択性が重要である広範な用途を有する膜を得てもよい。水を溶媒として使用してこれらのGO-MPD膜を調製してもよい。このことが、この製造法をよりいっそう環境に優しい、対費用効果の高いものにし得る。

【0027】

一部の実施形態において、選択透過性膜は、ポリマーまたは中空繊維を含有する多孔質支持体などの、多孔質支持層または支持体をさらに含む。一部の膜については、GO-MPD層または膜が多孔質支持体上に配置される。GO-MPD層または膜は、さらに、支

10

20

30

40

50

持層と流体連通していることがある。GO-MPD層上に配置された脱塩層、保護層などのような、さらなる任意選択の層も含むことがある。一部の実施形態において、保護層は、親水性ポリマーを含有することができる。一部の実施形態において、膜を通過する流体は、すべての構成要素を通して進み、これは、それらの構成要素が物理的に連通しているかどうかまたはそれらの構成要素の配列順序を問わない。

【0028】

支持層は、GO-MBD膜の層などの層が堆積または配置され得る任意の好適な材料および任意の好適な形態であってもよい。一部の実施形態において、支持層は、多孔質材料、例えば、ポリマーまたは中空繊維を含有し得る。一部の実施形態において、ポリマーは、ポリエチレン(PE)、ポリプロパレン(polypropylene)(PP)、ポリスルホン(PSF)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリアミド(ナイロン)、ピリミド(PI)、および/またはそれらの混合物であり得る。一部の実施形態において、ポリマーは、ポリスルホンであり得る。一部の実施形態において、多孔質材料は、ポリスルホンに基づく限外濾過膜を含み得る。一部の実施形態において、多孔質材料は、中空繊維を含み得る。中空繊維は、キャストされたものであってもよく、または押し出されたものであってもよい。中空繊維は、例えば、中空繊維の調製方法に関するそれらの開示について参照により援用されている米国特許第4,900,626号、同第6,805,730号および米国特許出願公開第2015/0165389号明細書に記載されているように製造してもよい。

【0029】

一部の膜は、脱塩層、例えば、GO-MPD層上に配置された脱塩層をさらに含む。脱塩層は、塩の通過を防止するのに好適である任意の材料を含有し得る。一部の脱塩層は、ポリマー、例えば、ポリアミド、またはポリアミドの混合物を含有する。一部の実施形態において、ポリアミドは、アミン(例えば、メタ-フェニレンジアミン、パラ-フェニレンジアミン、オルト-フェニレンジアミン、ピペラジン、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミンなど)および塩化アシル(例えば、トリメシン酸クロリド、塩化イソフタロイルなど)から製造されるポリアシドであり得る。一部の実施形態において、アミンは、メタ-フェニレンジアミンであることができる。一部の実施形態において、塩化アシルは、トリメシン酸クロリドであることができる。一部の実施形態では、ポリアミドをメタ-フェニレンジアミンおよびトリメシン酸クロリドから(例えば、メタ-フェニレンジアミンおよび/またはトリメシン酸クロリドの重合により)製造することができる。一部の実施形態において、脱塩層を有することは、GO-MPD膜(同様に、MPDから製造されたもの)であって、その上に脱塩層が配置されているものであり、二層間に配置されると二層間の有害な相互作用を回避することができるGO-MPD膜と同じタイプの構造的特徴を含む。

【0030】

上で述べたように、一部の膜は、保護コーティングをさらに含み得る。例えば、保護コーティングを膜の上に配置して、その膜を環境から保護することができる。保護コーティングは、環境から膜を保護するのに好適な任意の組成物を有し得る。親水性ポリマーの1つまたは混合物、例えば、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリエチレングルコール(PEG)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリオキシエチレン(POE)、ポリアクリル酸(PAA)、ポリメタクリル酸(PMMA)およびポリアクリルアミド(PAM)、ポリエチレンイミン(PEI)、ポリ(2-オキサゾリン)、ポリエーテルスルホン(PES)、メチルセルロース(MC)、キトサン、ポリ(塩酸アリルアミン)(PAH)およびポリ(4-スチレンスルホン酸ナトリウム)(PSS)、ならびにこれらの任意の組合せなどの、多くのポリマーが、保護コーティングにおける使用に好適である。一部の実施形態において、保護コーティングは、PVAを含有することができる。

【0031】

脱塩層を有さない膜100の一部の非限定的な例は、図2A、2B、3Aおよび3Bに

10

20

30

40

50

示されているように構成され得る。膜 100 は、少なくとも支持層 120 および架橋グラフェン材料層 110 を含むことができる。一部の実施形態では、図 3 A および 3 B に示されているように、膜は、保護コーティング 140 をさらに含むこともある。一部の実施形態では、図 2 A および 2 B に示されているように、膜は、保護コーティングなしであることもできる。一部の実施形態では、架橋グラフェン材料層 110 を、最初に、酸化グラフェン 111 と架橋剤 112 の交互層を有するように作成することができる。一部の実施形態において、架橋グラフェン材料層は、酸化グラフェンと架橋剤 113 の混合物の単層を含むこともある。一部の実施形態において、支持層は、上述の 2 つの膜の間にサンドイッチされることもある。一部の実施形態において、膜は、水および / または水蒸気を通過させることができるが、ガスの通過に抵抗する。一部の実施形態では、それらの層の結果として、膜は、水蒸気を通過させるが他のガスの通過を排除することにより制御体積からの水を除去する手段であって、受動脱水をもたらす手段を提供し得る。

10

【0032】

一部の実施形態では、膜を使用して、制御体積から水または水蒸気を除去する一方で、溶質または他の流体、例えばガスの通過を妨げることができる。一部の実施形態において、膜は、流体連通している第 1 の流体溜部と第 2 の流体溜部の間に配置されることまたはそれらの溜部を離隔することもある。一部の実施形態において、第 1 の溜部は、膜の上流の、および / または膜の位置の、供給流体を収容し得る。一部の実施形態において、上流の流体は、ガスおよび水蒸気を含有することができる。一部の実施形態において、第 2 の溜部は、膜の下流の、および / または膜の位置の、処理された流体を収容し得る。一部の実施形態において、下流の流体は、第 1 の溜部の流体より低い湿度を有することができる。一部の実施形態において、膜は、水または水蒸気を選択的に通過させる一方で、ガスの通過に抵抗し、溶質または液体材料が通過することに抵抗する。一部の実施形態において、膜は、供給流体から溶質および / または懸濁汚染物を選択的に除去するためのフィルターになることもある。一部の実施形態において、膜は、所望の流量を有する。一部の実施形態において、膜は、限外濾過材料を含み得る。

20

【0033】

一部の実施形態において、膜は、約 $15 \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、約 $20 \sim 90 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、約 $25 \sim 90 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、約 $30 \sim 60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、約 $30 \sim 40 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、約 $40 \sim 60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、約 $40 \sim 50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、または約 $50 \sim 60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ の水蒸気透過性を示すことができる。一部の実施形態において、膜は、約 1000 cc / 分、約 500 cc / 分、約 100 cc / 分、約 40 cc / 分、約 25 cc / 分、約 5 cc / 分、10 cc / 分未満、または 5 cc / 分未満の最大 N_2 ガス漏洩量を有することもできる。

30

【0034】

脱塩層 130 を含む膜 200 の一部の非限定的な例は、図 4 A、4 B、5 A および 5 B に示されているように構成され得る。一部の実施形態において、膜 200 は、少なくとも支持層 120、架橋グラフェン材料層 110 および脱塩層 130 を含むことができる。一部の実施形態において、脱塩層 130 は、架橋グラフェン材料層 110 の上に配置されることがある。一部の実施形態では、図 5 A および 5 B に示されているように、膜は、その膜の構成要素を過酷な架橋から保護することができる保護コーティング 140 をさらに含むことがある。一部の実施形態では、図 4 A および 4 B に示されているように、膜は、保護コーティングなしであることができる。一部の実施形態において、最初は、架橋グラフェン材料層 110 は、グラフェン材料 111 と架橋剤 112 の交互層を有するように作成され得る。一部の実施形態において、架橋グラフェン材料層は、グラフェン材料と架橋剤 113 の混合物の単層を含むこともある。一部の実施形態において、支持層は、GO-MPD を含有する 2 つの層の間にサンドイッチされることもある。

40

【0035】

一部の実施形態において、膜は、水または水蒸気を選択的に通過させる一方で、ガス、

50

溶質または液体材料が通過しないようにする。一部の実施形態では、それらの層の結果として、膜は、水に対して選択透過性であって塩に対して透過性の低いものであることができる、耐久性脱塩システムを提供し得る。一部の実施形態では、それらの層の結果として、膜は、塩水、汚染水または供給流体を効率的に濾過し得る、耐久性逆浸透システムを提供し得る。

【0036】

一部の実施形態において、膜は、約 $10 \sim 1000$ ガロン・フィート⁻²・日⁻¹・パール⁻¹ ($\text{gal} \cdot \text{ft}^{-2} \cdot \text{day}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)、約 $20 \sim 750$ ガロン・フィート⁻²・日⁻¹・パール⁻¹、約 $100 \sim 500$ ガロン・フィート⁻²・日⁻¹・パール⁻¹、約 $200 \sim 400$ ガロン・フィート⁻²・日⁻¹・パール⁻¹、少なくとも約 10 ガロン・フィート⁻²・日⁻¹・パール⁻¹、約 20 ガロン・フィート⁻²・日⁻¹・パール⁻¹、約 100 ガロン・フィート⁻²・日⁻¹・パール⁻¹、約 200 ガロン・フィート⁻²・日⁻¹・パール⁻¹ の正規化された水体積流量、またはこれらの値のいずれかによって拘束される範囲内の正規化された水体積流量を示す。

10

【0037】

一部の実施形態において、架橋された酸化グラフェン層は、平均直径約 $0.01 \mu\text{m}$ (10 nm) \sim 約 $0.1 \mu\text{m}$ (100 nm)、および/または約 $0.01 \mu\text{m}$ (10 nm) \sim 約 $0.05 \mu\text{m}$ (50 nm) の平均孔径または流体通路を有し得る。

【0038】

一部の実施形態において、膜は、選択透過性であり得る。一部の実施形態において、膜は、浸透膜であり得る。一部の実施形態において、膜は、水分離膜であり得る。一部の実施形態において、酸化グラフェンなどのグラフェン材料を含有する水透過性および/または溶質不透過性膜は、所望の選択的ガス、液体および/または蒸気透過抵抗性を提供し得る。一部の実施形態において、膜は、逆浸透 (RO) 膜であり得る。一部の実施形態において、選択透過膜は、少なくとも1層がグラフェン材料を含有する、複数の層を含み得る。

20

【0039】

III. 架橋GO

本明細書に記載の膜は、架橋された、場合により置換されている酸化グラフェンを有する。これらの場合により置換されている架橋された酸化グラフェンは、水溶性架橋で架橋された、場合により置換されているグラフェン、または酸化グラフェンと水溶性架橋剤の架橋生成物である、場合により置換されているグラフェンを含む。

30

A. 酸化グラフェン

【0040】

グラフェン材料は、桁外れに高い機械的強度およびナノメートル規模の厚さを有する2次元シート様構造などの、多くの魅力的な特性を有する。グラファイトを酸化反応により剥離したものの (an exfoliated oxidation of graphite) である酸化グラフェン (GO) は、低コストで大量生産することができる。その高い酸化度に伴って、酸化グラフェンは、高い水透過性を有し、アミンまたはアルコールなどの多くの官能基により官能化されて様々な膜構造を形成するような多様性も示す。水が材料の細孔を通して輸送される旧来の膜とは異なり、酸化グラフェン膜では、水の輸送は、層間の空隙間でのものであることができる。酸化グラフェンの毛管作用の結果として滑水長が長くなることができ、その長い滑水長が速い水輸送速度をもたらす。加えて、グラフェンシートの層間距離を調整することにより、膜の選択性および水透過流束を制御することができる。

40

【0041】

層状構造を有する積層GO膜は、GO水溶液から真空濾過法により作製することができるが、高い流束下の水性環境で非常に分散されやすいものであり得る。この問題点を解決するために、層状構造を保ちながら水透過流束に耐えるようにGOシートをしっかりと架橋することができる。

50

【 0 0 4 2 】

高温でアミン基と容易に反応し得る多数（約 30 %）のエポキシ基が G O の基底面上に存在し得ると考えられる。また、G O シートは、他の材料と比較して大きい利用可能なガス / 水拡散面を提供する桁外れに高いアスペクト比を有すると考えられ、および G O シートには、流束を保持しながら汚染物浸出を最小にするように任意の支持層支持材料の有効孔径を減少させる能力があると考えられる。また、エポキシまたはヒドロキシル基は、前記材料の親水性を増加させ、それ故、膜の水蒸気透過性および選択性を増大させると考えられる。

【 0 0 4 3 】

一部の実施形態において、場合により置換されている酸化グラフェンは、シート、平面またはフレークの形態であり得る。一部の実施形態において、グラフェン材料は、約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ ~ 約 $5000\text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $150\text{ m}^2/\text{g}$ ~ 約 $4000\text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $200\text{ m}^2/\text{g}$ ~ 約 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $500\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ ~ 約 $2500\text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ ~ 約 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $100\text{ m}^2/\text{g}$ ~ $500\text{ m}^2/\text{g}$ 、約 $400\text{ m}^2/\text{g}$ ~ 約 $500\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積、またはこれらの値のいずれかによって拘束される範囲内の任意の表面積を有し得る。

【 0 0 4 4 】

一部の実施形態において、酸化グラフェンは、1、2 または 3 次元であるプレートレットであって、各次元のサイズが独立してナノメートル ~ マイクロメートル範囲である、プレートレットであり得る。一部の実施形態において、グラフェンは、約 $0.05 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $0.05 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $0.1 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $0.5 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $1 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $0.1 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $1 \sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $2 \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $3 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $4 \sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $5 \sim 7\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $6 \sim 8\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $7 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $10 \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $15 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $50 \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $60 \sim 80\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $50 \sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 、約 $25 \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ のプレートレットサイズを前記寸法のいずれか 1 つに関して有することもあり、またはこれらの値のプレートレットの最大表面の面積の平方根を有することもあり、またはこれらの値のいずれかによって拘束される範囲内の任意のプレートレットサイズを有することもある。

【 0 0 4 5 】

一部の実施形態において、グラフェン材料は、約 5000 ダルトン ~ 約 $200,000$ ダルトンの分子量を有するグラフェン材料を少なくとも 70 %、少なくとも 75 %、少なくとも 80 %、少なくとも 85 %、少なくとも 90 %、少なくとも 95 %、少なくとも 97 %、または少なくとも 99 % 含むことができる。

【 0 0 4 6 】

一部の実施形態において、場合により置換されている酸化グラフェンは、非置換であることもある。一部の実施形態において、場合により置換されている酸化グラフェンは、官能化されていないグラフェン基材を含むこともある。一部の実施形態において、グラフェン材料は、官能化されたグラフェン基材を含むことがある。官能化されたグラフェンは、酸化グラフェン中に存在しない 1 つ以上の官能基、例えば、グラフェン基材の C 原子に直接結合している OH でも COOH でもエポキシド基でもない官能基を含む。官能化されたグラフェン中に存在し得る官能基の例としては、ハロゲン、アルケン、アルキン、CN、エステル、アミドまたはアミンが挙げられる。

【 0 0 4 7 】

酸化グラフェンは、エポキシ置換基と飽和炭素原子とを有する任意のグラフェンを含む。一部の実施形態において、場合により置換されている酸化グラフェンなどのグラフェン材料は、官能化されたグラフェン基材を含むこともある。一部の実施形態では、場合により置換されている酸化グラフェンの約 90 % 超、約 80 % 超、約 70 % 超、約 60 % 超、約 50 % 超、約 40 % 超、約 30 % 超、約 20 % 超、または約 10 % 超が、官能化されていることがある。他の実施形態では、場合により置換されている酸化グラフェンの大部分が官能化されていることもある。さらに他の実施形態では、場合により置換されている酸化グラフェンの実質的にすべてが、官能化されていることもある。一部の実施形態におい

10

20

30

40

50

て、官能化された酸化グラフェンは、グラフェン基材および官能性化合物を含むこともある。一部の実施形態において、グラフェン基材は、酸化グラフェン（GO）、還元された酸化グラフェン（RGO）、官能化された酸化グラフェン、官能化かつ還元された酸化グラフェン、またはそれらの任意の組合せであることができる。

【0048】

一部の実施形態において、官能化されたグラフェンは、少なくとも1つのエポキシド基に加えて複数のタイプの官能基を含有する。一部の実施形態では、官能化されたグラフェン中には1つのタイプの官能基しかない。

【0049】

一部の実施形態において、エポキシド基は、酸化グラフェンを生成するためのグラフェンの酸化の副生成物であることができる。一部の実施形態において、エポキシド基は、さらなる化学反応によってグラフェン基材の表面に形成される。一部の実施形態において、エポキシド基は、酸化およびさらなる化学反応中に形成される。

【0050】

一部の実施形態において、グラフェン含有層の全組成物に対するグラフェン基材の質量百分率は、約1重量%～約95重量%、約10重量%～約95重量%、約30重量%～約80重量%、約20～50重量%、約30～50重量%、約40～60重量%、約60～80重量%、または80～95重量%であることができる。

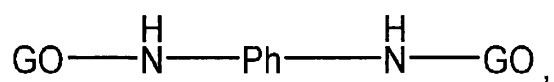
【0051】

一部の実施形態において、選択透過性膜は、架橋された、場合により置換されている酸化グラフェンを含むことができる。一部の実施形態において、架橋された、場合により置換されている酸化グラフェンは、隣接する、場合により置換されている酸化グラフェンに共有結合している架橋基を含有する。一部の実施形態において、場合により置換されているグラフェン材料は、グラフェン材料が架橋剤材料/架橋によって少なくとも1つの他のグラフェン基材と架橋していることがある、架橋グラフェンであってもよい。グラフェン材料の架橋は、グラフェンプレートレット間に強い化学結合と、水による容易なプレートレット通過を可能にする広い流路とを生じさせることにより、膜の機械的強度および水透過特性を向上させることができると考えられる。一部の実施形態では、グラフェン材料は、グラフェン基材においてグラフェン材料の少なくとも約1%、約5%、約10%、約20%、約30%、約40%、約50%、約60%、約70%、約80%、約90%、約95%またはすべてが架橋されている、架橋グラフェン材料を含み得る。一部の実施形態では、グラフェン材料の大部分が架橋されていることもある。一部の実施形態では、グラフェン材料の一部が架橋されていることがあり、前記グラフェン材料の少なくとも5%が他のグラフェン材料と架橋されている。架橋量は、グラフェン材料の総量と比較して架橋剤の重量に基づいて推定され得る。一部の実施形態において、架橋されているグラフェン基材の1つ以上が官能化もされていることがある。一部の実施形態において、グラフェン材料は、架橋されたグラフェンと架橋されていないグラフェンの両方はもちろん、架橋された、官能化された、官能化および架橋されていないグラフェンも含み得る。

【0052】

一部の実施形態では、隣接する、場合により置換されている酸化グラフェンを、場合により置換されているフェニレンジアミン架橋剤によって互いに共有結合させることができる。結果として得られる架橋された酸化グラフェンは、次のように表すことができる：

【化2】



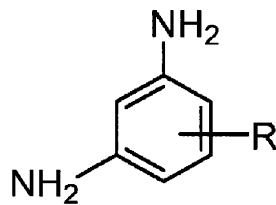
（式中、GOは、場合により置換されている酸化グラフェンを表し、Phは、場合により置換されているフェニレンを表す）。

【0053】

一部の実施形態において、フェニレンジアミン架橋剤は、式2で示されるような、場合

により置換されているメタ - フェニレンジアミンである：

【化 3】

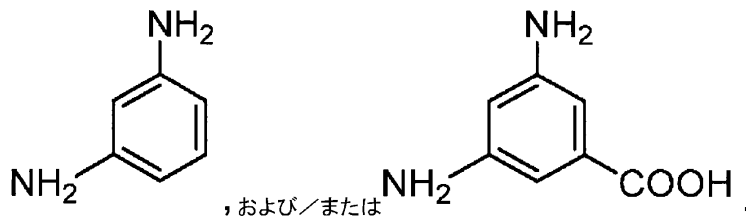


(2);

10

(式中、Rは、H、または場合により置換されているカルボン酸である)。一部の実施形態において、置換基は、Na、K、またはLiであることができる。一部の実施形態において、Rは、H、CO₂H、CO₂Li、CO₂Na、および/またはCO₂Kである。例えば、場合により置換されているメタ - フェニレンジアミンは、

【化 4】



20

であることができる。

【0054】

架橋剤が、ナトリウム塩、カリウム塩またはリチウム塩などの塩である場合、結果として得られるGO膜の親水性を増加させ、それによって水の総透過流束を増加させることができるだろう。

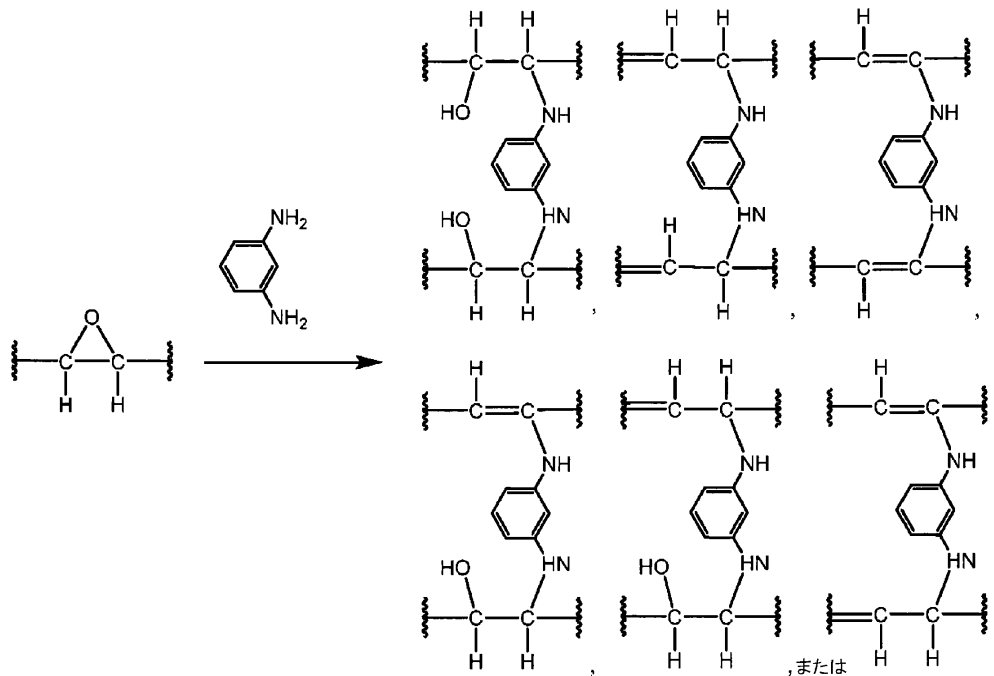
【0055】

一部の実施形態において、場合により置換されている酸化グラフェン(GO)間に2つのC-N結合を含有する架橋は、フェニレンジアミン架橋剤の2つのアミン基の各々の前記場合により置換されている酸化グラフェンの各々におけるエポキシド基の開環反応によって生成することができる。反応の例は、非置換メタ - フェニレンジアミンが使用される下記スキーム1で示される。

30

スキーム 1

【化5】

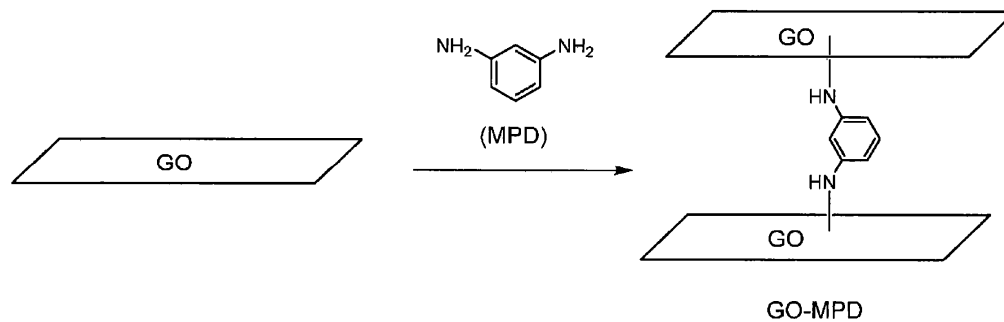


【0056】

一部の実施形態において、場合により置換されているメタフェニレンジアミンと場合により置換されている酸化グラフェンとの反応は、下記スキーム2で表わされるような2つの垂直に積層された酸化グラフェン間の架橋を形成することができる。

スキーム2

【化6】



【0057】

一部の実施形態において、場合により置換されているフェニレンジアミン架橋剤、例えば、置換されているメタフェニレンジアミンまたは非置換のメタフェニレンジアミンは、第1の場合により置換されている酸化グラフェンプレートレット面の第1の内部炭素原子と架橋結合し、かつ第2の場合により置換されている酸化グラフェンプレートレット面の第2の内部炭素原子と架橋結合する。場合により置換されている酸化グラフェンプレートレット面の内部炭素原子は、該場合により置換されている酸化グラフェンプレートレットの外縁部にはない炭素原子である。例えば、下に描かれている酸化グラフェンプレートレットについて、GO面の内部炭素原子は、肉太で示されており、残りの炭素原子は、GOの外縁部にある。下記構造は、内部炭素原子の原理を説明するために描かれたものにすぎず、酸化グラフェンの構造を限定しない。

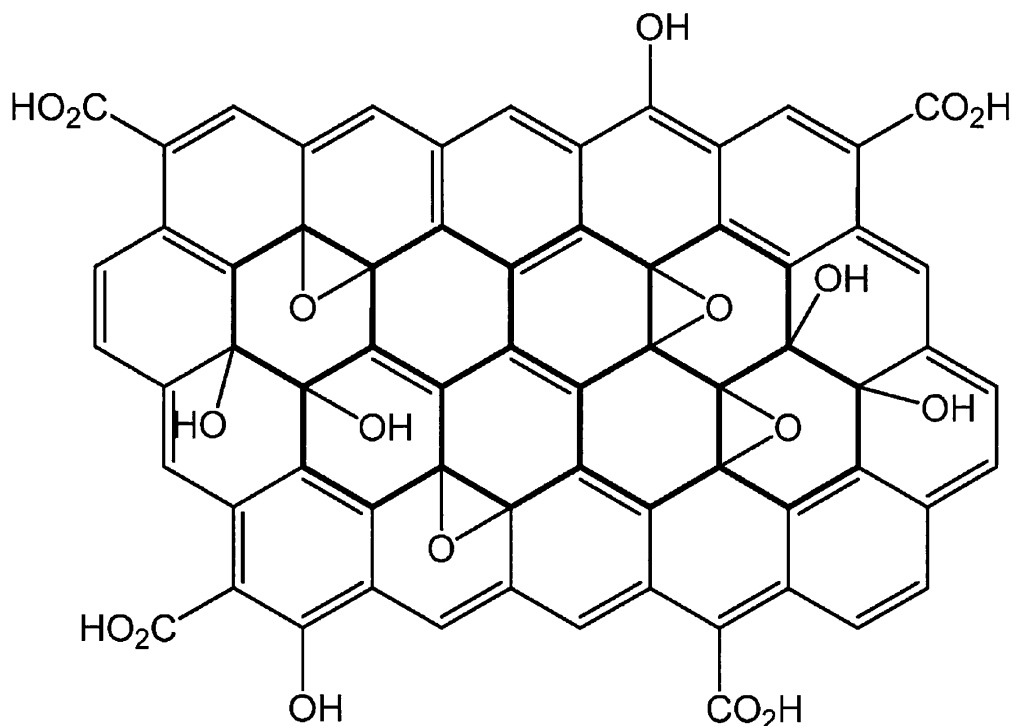
10

20

30

40

【化 7】



【 0 0 5 8 】

カルボキシル基は、上に描かれているように、エポキシド基の大部分が位置するグラフェンの本体または平面内部にではなく酸化グラフェンの縁部に主として存在するので、架橋剤との反応によってGO上のカルボン酸基からアミド結合を形成するのではなくエポキシド官能基からC - N結合を形成するほうが、垂直に積層された酸化グラフェン間の架橋（すなわち、グラフェン表面への架橋）度が高くなる結果となり得ると考えられる。さらに、隣接グラフェン材料間のこの面内結合は、架橋剤に加えてポリマーを必要とすることなく層状積層GO構造が水への分散に抵抗することを可能にし得る。

【 0 0 5 9 】

一部の実施形態において、MPD / GOの重量比（重量比 = メタ - フェニレンジアミン架橋剤の重量 ÷ 場合により置換されている酸化グラフェンの重量）は、約 0 . 0 5 ~ 1 0 0、約 0 . 1 ~ 1 0 0、約 0 . 2 ~ 5 0、約 1 ~ 1 0、約 1 ~ 5、約 5 ~ 1 0、約 5 ~ 8、約 6 ~ 1 0、約 6 ~ 8、もしくは約 7（例えば、7 mg のメタ - フェニレンジアミン架橋剤と 1 mg の場合により置換されている酸化グラフェン）、またはこれらの値のいずれかによって拘束される範囲内の任意の比であることができる。

【 0 0 6 0 】

一部の実施形態において、置換されているフェニレンジアミン、例えば置換されている m - フェニレンジアミン、または非置換のフェニレンジアミン、例えば非置換の m - フェニレンジアミンで架橋された、場合により置換されている酸化グラフェンは、約 5 ~ 6 0 原子%、約 5 ~ 1 0 原子%、約 1 0 ~ 1 5 原子%、約 1 5 ~ 2 0 原子%、約 1 5 ~ 2 5 原子%、約 2 0 ~ 4 0 原子%、約 2 0 ~ 2 5 原子%、約 3 0 ~ 3 5 原子%、約 4 0 ~ 6 0 原子%；少なくとも約 5 原子%、約 7 原子%、約 1 0 原子%、約 1 2 原子%、約 1 4 原子%、約 1 5 原子%、約 1 6 原子%、約 1 7 原子%、約 1 8 原子%、約 1 9 原子%もしくは約 2 0 原子%；約 2 1 原子%、約 3 4 %、もしくは約 3 3 %；またはこれらの値のいずれかによって拘束される範囲内の任意の原子%の酸素原子を有することができる。架橋の百分率は、X線光電子分光法（XPS）により決定することができる。

【 0 0 6 1 】

一部の実施形態において、置換されているフェニレンジアミン、例えば置換されている m - フェニレンジアミン、または非置換のフェニレンジアミン、例えば非置換の m - フェ

ニレンジアミンで架橋された、場合により置換されている酸化グラフェンは、約 20 ~ 90 原子%、約 30 ~ 80 原子%、約 40 ~ 75 原子%、約 60 ~ 75 原子%、約 60 ~ 70 原子%、約 50 ~ 70 原子%、約 60 ~ 65 原子%、約 68 %、約 63 % の炭素原子、またはこれらの値のいずれかによって拘束される範囲内の任意の原子%の炭素原子を有することができる。炭素原子の百分率は、XPS により決定することができる。

【0062】

一部の実施形態において、置換フェニレンジアミン、例えば置換 m - フェニレンジアミン、または非置換フェニレンジアミン、例えば非置換 m - フェニレンジアミンで架橋された、場合により置換されている酸化グラフェンは、約 1 ~ 5.5、約 1.5 ~ 5、約 1 ~ 5、約 1 ~ 4、約 1 ~ 3、約 2 ~ 5、約 2 ~ 4、約 2 ~ 3、約 1.6 ~ 4、約 1.7 ~ 3.5、約 1.8 ~ 3.3、約 3 ~ 4、約 3 ~ 3.5、約 1 ~ 2、約 1.5 ~ 2、約 3.2、もしくは約 1.9 の炭素対酸素原子比 (C/O)、またはこれらの値のいずれかによって拘束される範囲内の任意の C/O 原子比を有することができる。

10

【0063】

一部の実施形態において、置換されているフェニレンジアミン、例えば置換されている m - フェニレンジアミン、または非置換のフェニレンジアミン、例えば非置換の m - フェニレンジアミンで架橋された、場合により置換されている酸化グラフェンは、約 20 原子%未満、約 15 原子%未満、約 13 原子%未満、約 11.5 原子%未満、約 11 原子%未満、約 10 原子%未満、約 10 ~ 11 原子%、約 10.9 原子%、約 1 ~ 20 原子%、約 3 ~ 6 原子%、約 5 ~ 15 原子%、約 9 ~ 13 原子%、約 10 ~ 12 原子%の窒素、またはこれらの値のいずれかによって拘束される範囲内の任意の原子パーセントを有することができる。GO-MPD 膜における架橋度を反映し得る窒素原子の百分率は、XPS によって決定することができる。

20

【0064】

一部の実施形態において、置換されているフェニレンジアミン、例えば置換されている m - フェニレンジアミン、または非置換のフェニレンジアミン、例えば非置換の m - フェニレンジアミンで架橋された、場合により置換されている酸化グラフェンは、約 0.5 ~ 3 nm、約 0.6 ~ 2 nm、約 0.7 ~ 1.7 nm、約 0.8 ~ 1.5 nm、約 0.9 ~ 1.5 nm、約 1.4 ~ 1.5 nm、約 0.9 ~ 1 nm、約 1.4 nm、約 1.43、約 0.9 nm、約 0.93 nm の層間距離もしくは d - 間隔、またはこれらの値のいずれかによって拘束される範囲内の任意の距離を有することができる。d - 間隔は、X線粉末回折 (XRD) により決定することができる。

30

【0065】

GO-MPD 層は、任意の好適な厚さを有し得る。例えば、一部の GO-MPD 層は、約 5 ~ 200 nm、10 ~ 100 nm、約 10 ~ 50 nm、約 10 ~ 20 nm、約 20 ~ 30 nm、約 30 ~ 40 nm、約 40 ~ 50 nm、約 50 ~ 70 nm、約 70 ~ 100 nm、約 10 nm、12 nm、約 20 nm、約 30 nm、約 40 nm、約 50 nm、約 60 nm、約 80 nm、約 100 nm の厚さ、またはこれらの値のいずれかによって拘束される範囲内の任意の厚さを有し得る。

【0066】

40

IV. 含水量または溶質含有量を制御する方法

一部の実施形態は、流体中の含水量を制御する方法を含む。一部の実施形態において、流体は、液体を含むことができる。一部の実施形態において、流体は、ガスを含むことができる。一部の実施形態において、ガスは、水蒸気をはじめとする複数のガスを含むことができる。一部の実施形態において、前記方法は、ガス中の水蒸気の濃度を制御する。一部の実施形態において、前記方法は、液体中の水分濃度を制御する。一部の実施形態において、高濃度の水を含有する流体は、未処理の流体であり得る。一部の実施形態において、前記方法は、未処理の流体の所望の水分濃度に達するために、未処理の流体からの水の除去、すなわち、脱水をもたらす、それによって、処理された流体を生じさせることができる。

50

【 0 0 6 7 】

一部の実施形態において、未処理の流体の脱水方法は、未処理の流体を上述の膜のうちの1つ以上に接触させる工程を含む。一部の実施形態において、未処理の流体を膜に接触させる工程は、水に膜を通過させて第2の流体、または流出液に進ませる結果となり得る。一部の実施形態において、未処理の流体の膜への曝露は、処理された流体が所望の水分濃度を達成するのに十分な水の膜透過時間を与えることをさらに含む。一部の実施形態において、未処理の流体は気相にあり、この場合、除去される水は水蒸気である。一部の実施形態において、未処理の流体は液相にあり、この場合、除去される水は液体水である。一部の実施形態において、前記方法は、水蒸気を膜に通す工程を含む。一部の実施形態において、前記方法は、液体水を膜に通す工程を含む。一部の実施形態において、前記方法は、水蒸気と液体水の組合せを膜に通す工程を含む。所望の水分濃度は、凝縮、カビの増殖、および/または食物の腐食をもたらすことになるレベル未満である閉鎖空間内の水蒸気含有量の（しかしこれに限定されない）、濃度であることができる。

10

【 0 0 6 8 】

一部の実施形態では、浸透によって、または浸透圧の力のもとで、水を膜に通すことができる。一部の実施形態において、前記方法は、浸透背圧（osmotic back pressure）に打ち勝つために膜を横断する圧力勾配を与えて強制的に水を膜に通す工程をさらに含む。

【 0 0 6 9 】

一部の実施形態では、溶解した溶質を含有する水溶液から液体水を抽出する方法であって、汚染物質除去または脱塩などの用途のための方法が説明される。一部の実施形態において、未処理の溶液から溶質を除去する方法は、未処理の溶液を上述の膜のうちの1つ以上に接触させる工程を含むことができる。一部の実施形態において、前記方法は、溶液を膜に通す工程をさらに含む。一部の実施形態において、溶質を含有する水を膜に通す工程は、上部圧力を生じさせる手段を供給することにより遂行することができる。一部の実施形態において、上部圧力は、浸透背圧に打ち勝つのに十分なものであることができる。一部の実施形態において、前記方法は、水を通させながら膜により溶質を保持し、それによって水の溶質含有量を低下させる工程を含む。一部の実施形態において、前記方法は、膜を横断する圧力勾配を与える工程をさらに含むことができる。

20

【 0 0 7 0 】

一部の実施形態において、膜を横断する圧力勾配を与える工程は、第1の溜部において正圧を生じさせること、第2の溜部において負圧を生じさせること、または第1の溜部において正圧を生じさせ、かつ第2の溜部において負圧を生じさせることによって果すことができる。一部の実施形態において、第1の溜部において正圧を生じさせる手段は、ピストン、ポンプ、自然落下および/または水撃ポンプの使用によって遂行することができる。一部の実施形態において、第2の溜部において負圧を生じさせる手段は、第2の溜部に真空を適用することまたは第2の溜部から流体を回収することによって果すことができる。

30

【 0 0 7 1 】

V．膜を作製する方法

40

一部の実施形態は、膜を製造する方法であって、酸化グラフェンの溶液および架橋剤の溶液を調製する工程、前記溶液を支持層に塗布する工程、および前記混合物を支持層上で硬化させる工程を含む方法を含む。一部の実施形態では、溶液を支持層に塗布する工程が酸化グラフェンと架橋剤の複数の交互の層を一層一層に支持層に塗布することを含む、交互吸着法が使用される。非限定的な例が図6に示されている。一部の実施形態では、溶液を支持層に塗布する工程が、酸化グラフェンと架橋剤の混合溶液の単層を塗布する段階、およびその後、結果として得られるコーティング溶液を、前処理された支持層を通して濾過する段階を含む、濾過法が使用される。非限定的な例が図7に示されている。一部の実施形態では、酸化グラフェンと架橋剤の混合コーティング溶液の単層または複数の層を前処理された支持層に塗布して一層または複数の層を形成する、混合物コーティング法が使

50

用される。非限定的な例が図 8 に示されている。一部の実施形態において、酸化グラフェンは、場合により置換されている酸化グラフェンを含む。一部の実施形態において、架橋剤は、場合により置換されているメタ - フェニレンジアミンを含む。

【 0 0 7 2 】

一部の実施形態において、膜を製造する方法は、(a) 場合により置換されている酸化グラフェンと架橋剤を混合して水溶液を得る工程 ; (b) 前記溶液を 3 0 分 ~ 1 2 時間静置してコーティング混合物を生成する工程 ; (c) 前記コーティング混合物を支持層に塗布する工程 ; (d) 必要に応じて工程 (c) を反復して、所望の層厚または層数を達成する工程 ; および (e) 前記支持層上の前記場合により置換されている酸化グラフェンおよび前記架橋剤を 5 0 ~ 1 2 0 で 1 5 分 ~ 2 時間、前記場合により置換されている酸化グラフェンおよび前記架橋剤が共有結合した状態になるように硬化させる工程を含む。一部の実施形態において、コーティング混合物を支持層に塗布する工程は、先ず、支持層をコーティング混合物に浸漬する段階 ; およびその後、所望のコーティング厚を達成することができるまで、前記支持体を横断する負の圧力勾配を印加することにより前記支持層に前記溶液を引き込む段階によって果すことができる。一部の実施形態において、コーティング混合物を支持層に塗布する工程は、ブレード塗布、スプレー塗布、浸漬塗布、または回転塗布によって果すことができる。一部の実施形態において、前記方法は、支持層をコーティング混合物の塗布後に脱イオン水ですすぐ工程をさらに含むことができる。一部の実施形態において、前記方法は、脱塩層を塗布する工程をさらに含むことができる。

【 0 0 7 3 】

一部の実施形態は、場合により置換されているメタ - フェニレンジアミン架橋剤および場合により置換されている酸化グラフェンから膜を製造する方法であって、(a) 場合により置換されている酸化グラフェン水溶液および場合により置換されているメタ - フェニレンジアミン架橋剤水溶液を別々に支持層に塗布する工程 ; (b) 必要に応じて工程 (a) を反復して、所望の層厚または層数を達成する工程 ; および (c) 前記支持層上の前記場合により置換されている酸化グラフェンおよび前記架橋剤を 5 0 ~ 1 2 0 で 1 5 分 ~ 2 時間、前記場合により置換されている酸化グラフェンおよび場合により置換されているメタ - フェニレンジアミン架橋剤が共有結合した状態になり得るように硬化させる工程を含む方法を含む。水溶液を支持層に塗布する工程は、ブレード塗布、スプレー塗布、浸漬塗布、回転塗布などのような方法によって果すことができる。一部の方法は、場合により置換されているメタ - フェニレンジアミン架橋剤水溶液または場合により置換されている酸化グラフェン水溶液のいずれかの各々の塗布後に脱イオン水で支持層をすすぐ工程をさらに含むことができる。一部の実施形態において、前記方法は、脱塩層を塗布する工程をさらに含むことができる。

【 0 0 7 4 】

一部の実施形態において、前記方法は、酸化グラフェンの支持層への付着を補助するために場合により支持層を前処理する工程を含む。一部の実施形態において、支持層を前処理する工程は、支持層をドーパミン溶液で処理する段階を含む。一部の実施形態では、ドーパミン溶液を支持層上で重合してポリドーパミンを形成することができる。一部の実施形態において、前記方法は、前処理された支持層を約 4 0 ~ 9 0 で乾燥させる工程を含む。一部の実施形態では、前処理された支持層を約 6 5 で乾燥させることができる。

【 0 0 7 5 】

一部の実施形態において、前記方法は、酸化グラフェン水溶液および架橋剤水溶液を支持層に塗布する工程を含む。一部の実施形態において、酸化グラフェン水溶液および架橋剤水溶液を支持層に塗布する工程は、交互吸着法、フィルター法、または混合物コーティング法によって果すことができ、その結果、被覆された支持層が得られる。一部の実施形態では、酸化グラフェンおよび架橋剤の所望の層厚または層数が達成されるまで塗布手順を反復することができる。一部の実施形態において、層厚または層数は、結果として得られる膜が上述の膜性能基準を満たすように定義される。一部の実施形態において、所望の膜厚は、約 5 ~ 2 0 0 0 nm、約 5 ~ 1 0 0 0 nm、約 1 0 0 0 ~ 2 0 0 0 nm、約 1 0

～500nm、約500～1000nm、約50～300nm、約10～200nm、約10～100nm、約10～50nm、約20～50nm、または約50～100の範囲であることができる。一部の実施形態において、層数は、1～250、1～100、1～50、1～20、1～15、1～10、または1～5の範囲であることができる。この方法により、結果として、十分なコーティングを有する支持層が得られる。一部の実施形態において、前記方法は、酸化グラフェンと架橋剤の架橋、または共有結合形成を助長するために、十分なコーティングを有する支持層を加熱する工程をさらに含む。一部の実施形態では、十分なコーティングを有する支持層を乾燥器で約50～120、約40～150、約50～100、約80～90、約40～60、約120、約50、または約80で加熱することができる。一部の実施形態では、十分なコーティングを有する支持層を約15分～約2時間、約0.5～1時間、約1時間、または約30分間加熱して、膜を得ることができる。

10

【0076】

一部の実施形態において、膜を作製する方法は、脱塩層を膜または硬化された支持層に塗布して、脱塩層を有する膜を生じさせる工程をさらに含む。一部の実施形態では、硬化された支持層を混合溶媒中の前駆体の溶液に浸漬することによって、脱塩層を塗布することができる。一部の実施形態において、前駆体は、アミンおよび塩化アシルを含むことができる。一部の実施形態において、前駆体は、メタ-フェニレンジアミンおよびトリメシン酸クロリドを含むことができる。一部の実施形態において、メタ-フェニレンジアミンの濃度は、約0.01～10重量%、約0.1～5重量%、約5～10重量%、約1～5重量%、約2～4重量%、約4重量%、約2重量%、または約3重量%の範囲であることができる。一部の実施形態において、トリメシン酸クロリド濃度は、約0.001容量%～約1容量%、約0.01～1容量%、約0.1～0.5容量%、約0.1～0.3容量%、約0.2～0.3容量%、約0.1～0.2容量%、または約0.14容量%の範囲であることができる。一部の実施形態において、メタ-フェニレンジアミンとトリメシン酸クロリドの混合物を、浸漬を行う前に、重合が起こることができるような十分な時間、静置しておくことができる。一部の実施形態において、前記方法は、室温で約1～6時間、約5時間、約2時間、または約3時間、混合物を静置する工程を含む。一部の実施形態において、前記方法は、硬化された支持層をコーティング混合物に約15秒～約15分、約5秒～約5分、約10秒～約10分、約5～15分、約10～15分、約5～10分、または約10～15秒間浸漬する工程を含む。

20

30

【0077】

他の実施形態では、硬化された支持層に、水性メタ-フェニレンジアミン、および有機溶媒中のトリメシン酸クロリドの溶液を、別々に塗布することによって、脱塩層を塗布することができる。一部の実施形態において、メタ-フェニレンジアミン溶液は、約0.01～10重量%、約0.1～5重量%、約5～10重量%、約1～5重量%、約2～4重量%、約4重量%、約2重量%、または約3重量%の濃度を有することができる。一部の実施形態において、トリメシン酸クロリド溶液は、約0.001～1容量%、約0.01～1容量%、約0.1～0.5容量%、約0.1～0.3容量%、約0.2～0.3容量%、約0.1～0.2容量%、または約0.14容量%の濃度の濃度を有することができる。一部の実施形態において、前記方法は、硬化された支持層を水性メタ-フェニレンジアミンに、約1秒～約30分、約15秒～約15分、または約10秒～約10分間、浸漬する工程を含む。一部の実施形態において、前記方法は、次いで、硬化された支持層から過剰なメタ-フェニレンジアミンを除去する工程を含む。一部の実施形態において、前記方法は、次いで、硬化された支持層をトリメシン酸クロリド溶液に、約30秒～約10分、約45秒～約2.5分、または約1分間、浸漬する工程を含む。一部の実施形態において、前記方法は、その後、硬化された支持層を乾燥器で乾燥させて、脱塩層を有する膜を生じさせる工程を含む。一部の実施形態では、硬化された支持層を約45～約200で約5分～約20分間、約75～約120で約5分～約15分間、または約90で約10分間乾燥させることができる。このプロセスにより、結果として、脱塩層を

40

50

有する膜が得られる。

【0078】

一部の実施形態において、膜を作製する前記方法は、その後、膜上に保護コーティングを塗布する工程をさらに含む。一部の実施形態において、保護コーティングを塗布する工程は、親水性ポリマー層を付加する段階を含む。一部の実施形態において、保護コーティングを塗布する工程は、膜にPVA水溶液を塗布する段階を含む。保護層を塗布する工程は、ブレード塗布、スプレー塗布、浸漬塗布、回転塗布などのような方法によって果すことができる。一部の実施形態において、保護層を塗布する工程は、約1分～約10分、約1～5分、約5分、または約2分間、膜に保護コーティング溶液を浸漬塗布することによって果すことができる。一部の実施形態において、前記方法は、約75～約120で約5分～約15分間、または約90で約10分間、膜を乾燥させる工程をさらに含む。この結果として、保護コーティングを有する膜が得られる。

10

場合により置換されている酸化グラフェン(GO)、および架橋剤、例えば場合により置換されているメタ-フェニレンジアミンを支持層に塗布する3つの方法を、下段にてより詳細に説明する。

【0079】

1. 交互吸着法：

一部の実施形態では、酸化グラフェン水溶液、および場合により置換されているメタ-フェニレンジアミンなどの架橋剤水溶液を支持層に塗布するために交互吸着法が使用され、この方法は、前述の溶液を一層一層別々に塗布して複数の層を形成する工程を含む。一部の実施形態において、層数は、1～100、1～50、1～20、1～15、1～10もしくは1～5の範囲であることができ、または酸化グラフェンのコーティングおよび場合により置換されているメタ-フェニレンジアミン架橋剤のコーティングが単層と考えられる場合、10である。一部の実施形態において、酸化グラフェン水溶液は、約0.0001～0.01重量%の濃度を有することができる。一部の実施形態において、場合により置換されているメタ-フェニレンジアミン架橋剤水溶液は、0.0001～0.01重量%の濃度を有することができる。一部の実施形態では、場合により置換されているメタ-フェニレンジアミン架橋剤水溶液を塗布する工程の後に、酸化グラフェン水溶液を塗布する工程を続けることができる。他の実施形態では、酸化グラフェン水溶液を塗布する工程の後に、場合により置換されているメタ-フェニレンジアミン架橋剤水溶液を塗布する工程を続けることができる。一部の実施形態において、これらの水溶液を塗布する工程は、独立して、ブレード塗布、スプレー塗布、浸漬塗布、回転塗布、または当技術分野において公知の他の方法によって果すことができる。一部の実施形態において、溶液を塗布する工程は、約1分～約10分、約1～5分、または約5分間、それぞれの溶液を支持層に浸漬塗布することによって果すことができる。

20

30

【0080】

一部の実施形態において、交互吸着法は、被覆された支持層を生じさせるための酸化グラフェン水溶液および/または場合により置換されているメタ-フェニレンジアミン架橋剤水溶液のいずれかの塗布後に、結果として得られる支持層を脱イオン(DI)水ですすいで過剰な材料を除去する工程をさらに含む。

40

【0081】

2. 濾過法：

一部の実施形態では、酸化グラフェン水溶液および架橋剤水溶液を支持層に塗布するために濾過法が使用され、この方法は、混合コーティング溶液を生成する工程、前記コーティング溶液を静置してコーティング混合物を形成する工程、そしてその後、支持層を通して前記コーティング混合物を濾過して、被覆された支持層を生じさせる工程を含む。

【0082】

一部の実施形態において、混合コーティング溶液を生成する工程は、酸化グラフェンの水溶液と架橋剤の水溶液を混合することにより単一の混合コーティング溶液を調製する段階を含む。一部の実施形態において、混合コーティング溶液を生成する工程は、約0.0

50

0.01 ~ 0.1 重量%の濃度を有する酸化グラフェン水溶液と約0.0001 ~ 0.1 重量%の濃度を有する架橋剤水溶液とを混合してコーティング溶液を生じさせる段階を含む。

【0083】

一部の実施形態において、前記濾過法は、ほぼ室温で約30分~約12時間、約1~6時間、約2~5時間、2~4時間、約5時間、または約3時間、コーティング溶液を静置する工程を含む。コーティング溶液を静置する工程は、酸化グラフェンと架橋剤による共有結合を開始させて最終架橋層の生成を助長し得ると考えられる。一部の実施形態において、濾過法は、支持層をコーティング混合物に浸漬する工程を含む。一部の実施形態において、前記方法は、支持層を横断する負の圧力勾配を印加することによって支持層にコーティング混合物を引き込む工程をさらに含む。コーティング混合物の液体に強制的に支持層を通り抜けさせることにより、コーティング混合物の一部分を支持層の表面に配置することができ、その結果、混合物が支持層を通り抜けている期間に比例する層厚が得られると考えられる。一部の実施形態では、支持層の片面に減圧によって負の圧力勾配を印加することができる。一部の実施形態では、結果として得られるコーティング層の所望の総厚、例えば、約10~100nm、約10~50nm、約10nm、12nm、約20nm、約30nm、約40nm、約50nm、または約100nmが達成されるように混合物を引き込む期間を変えることができる。

10

【0084】

一部の実施形態において、濾過法は、被覆された支持層を生じさせるためのコーティング混合物の塗布後に、結果として得られる支持層を脱イオン(DI)水ですすいで過剰な材料を除去する工程をさらに含む。

20

【0085】

3. 混合物コーティング法:

一部の実施形態では、酸化グラフェン水溶液および架橋剤水溶液を支持層に塗布するために混合物コーティング法が使用され、この方法は、混合コーティング溶液を生成する工程、前記コーティング溶液を静置してコーティング混合物を形成する工程、およびその後、支持層の上に前記コーティング混合物を塗布して複数の層を形成する工程を含む。一部の実施形態において、層数は、単一混合層が単層と考えられる場合、1~約100の範囲であることができる。

30

【0086】

一部の実施形態において、混合コーティング溶液を生成する工程は、酸化グラフェンの水溶液と架橋剤の水溶液を混合することにより単一の混合コーティング溶液を生成する段階を含む。一部の実施形態において、混合コーティング溶液を生成する工程は、約0.0001~0.1 重量%の濃度を有する酸化グラフェン溶液と約0.0001~0.1 重量%の濃度を有する架橋剤水溶液とを混合してコーティング溶液を生じさせる段階を含む。

【0087】

一部の実施形態において、混合物コーティング法は、ほぼ室温で約30分~約12時間、約1~6時間、約5時間、または約3時間、コーティング溶液を静置する工程を含む。コーティング溶液を静置する工程は、酸化グラフェンと架橋剤による共有結合を開始させて最終架橋層の生成を助長すると考えられる。

40

【0088】

一部の実施形態において、混合物コーティング法は、コーティング混合物を支持層に塗布する工程をさらに含む。一部の実施形態において、コーティング混合物を支持層に塗布する工程は、ブレード塗布、スプレー塗布、浸漬塗布、回転塗布、または当技術分野において公知の他の方法によって遂行することができる。一部の実施形態において、コーティング混合物を塗布する工程は、支持層へのスプレー塗布によって果すことができる。

【0089】

一部の実施形態において、混合物コーティング法は、コーティング混合物の塗布後に、

50

結果として得られる支持層をDI水ですすいで過剰な材料を除去する工程を場合により含み、この工程により被覆された支持層が生じる。

【0090】

(実施形態)

(実施形態1)

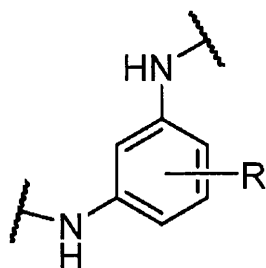
多孔質支持層と、

前記多孔質支持層と流体連通している、場合により置換されている架橋された酸化グラフェンを含む酸化グラフェン層と

を含む膜であって、

前記場合により置換されている架橋された酸化グラフェンが、場合により置換されている酸化グラフェン、および下記式(1)によって表される架橋：

【化8】



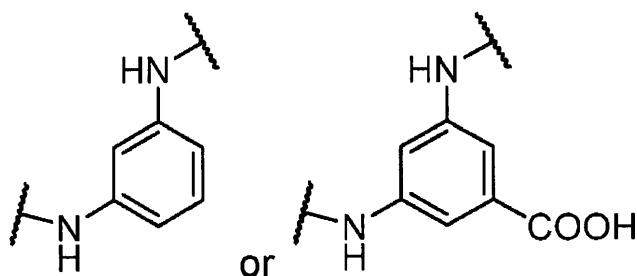
(1);

(式中、Rは、H、 CO_2H 、 CO_2Li 、 CO_2Na 、または CO_2K である)を含む、膜。

(実施形態2)

前記架橋が、

【化9】



である、実施形態1に記載の膜。

(実施形態3)

前記多孔質支持層が、ポリマーまたは中空繊維を含む、実施形態1または2に記載の膜。

(実施形態4)

前記場合により置換されている酸化グラフェンが、プレートレットを含む、実施形態1、2または3に記載の膜。

(実施形態5)

前記プレートレットが、約 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ ～約 $50\text{ }\mu\text{m}$ であるサイズを有する、実施形態4に記載の膜。

(実施形態6)

前記場合により置換されている架橋された酸化グラフェンが、約20原子%～約90原子%炭素である、実施形態1、2、3、4または5に記載の膜。

(実施形態7)

前記場合により置換されている架橋された酸化グラフェン材料が、約 1 原子% ~ 約 2 0 原子%窒素である、実施形態 1、2、3、4 または 5 に記載の膜。

(実施形態 8)

前記場合により置換されている架橋された酸化グラフェン材料が、約 3 原子% ~ 約 6 原子%窒素である、実施形態 1、2、3、4 または 5 に記載の膜。

(実施形態 9)

前記場合により置換されている架橋された酸化グラフェン材料が、約 5 原子% ~ 約 1 5 原子%窒素である、実施形態 1、2、3、4 または 5 に記載の膜。

(実施形態 10)

前記場合により置換されている架橋された酸化グラフェン材料が、約 9 原子% ~ 約 1 3 原子%窒素である、実施形態 1、2、3、4 または 5 に記載の膜。

(実施形態 11)

前記場合により置換されている架橋された酸化グラフェン材料が、約 1 0 原子% ~ 約 1 2 原子%窒素である、実施形態 1、2、3、4 または 5 に記載の膜。

(実施形態 12)

前記場合により置換されている架橋された酸化グラフェンが、場合により置換されているメタ - フェニレンジアミン (MPD) を場合により置換されている酸化グラフェン (GO) と反応させることによって調製され、場合により置換されているメタ - フェニレンジアミンの場合により置換されている酸化グラフェンに対する重量比 (MPD / GO) が、約 0 . 1 ~ 約 1 0 0 の範囲内である、請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、1 0 または 1 1 に記載の膜。

(実施形態 13)

場合により置換されているメタ - フェニレンジアミンの場合により置換されている酸化グラフェンに対する前記重量比 (MPD / GO) が、1 ~ 1 0 の範囲内である、実施形態 1 2 に記載の膜。

(実施形態 14)

場合により置換されているメタ - フェニレンジアミンの場合により置換されている酸化グラフェンに対する前記重量比 (MPD / GO) が、約 1、約 3、または約 7 である、実施形態 1 3 に記載の膜。

(実施形態 15)

場合により置換されているメタ - フェニレンジアミンの場合により置換されている酸化グラフェンに対する前記重量比 (MPD / GO) が、約 3、または約 7 である、実施形態 1 3 に記載の膜。

(実施形態 16)

場合により置換されているメタ - フェニレンジアミンの場合により置換されている酸化グラフェンに対する前記重量比 (MPD / GO) が、約 7 である、実施形態 1 3 に記載の膜。

(実施形態 17)

前記場合により置換されている酸化グラフェンが、官能化されていない酸化グラフェン、還元された酸化グラフェン、官能化された酸化グラフェン、官能化および還元された酸化グラフェン、またはそれらの組合せである、実施形態 1、2、3、4、5、6、7、8、9、1 0、1 1、1 2、1 3、1 4、1 5 または 1 6 に記載の膜。

(実施形態 18)

脱塩層をさらに含む、実施形態 1、2、3、4、5、6、7、8、9、1 0、1 1、1 2、1 3、1 4、1 5 または 1 6 に記載の膜。

(実施形態 19)

前記脱塩層が、酸化グラフェン層上に配置されている、実施形態 1 8 に記載の膜。

(実施形態 20)

前記脱塩層が、メタ - フェニレンジアミンをトリメシン酸クロリドと反応させることによって調製されたポリアミドを含有する、実施形態 1 8 または 1 9 に記載の膜。

10

20

30

40

50

(実施形態 21)

親水性ポリマーを含有する保護層をさらに含む、実施形態 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19 または 20 に記載の膜。

(実施形態 22)

前記酸化グラフェン層の厚さが、約 5 nm ~ 約 200 nm である、実施形態 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20 または 21 に記載の膜。

(実施形態 23)

前記酸化グラフェン層の厚さが、約 10 nm ~ 約 100 nm である、実施形態 22 に記載の膜。

10

(実施形態 24)

1 ~ 約 100 層の酸化グラフェン層を含む、実施形態 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、または 18、19、20、21、22、または 23 に記載の膜。

(実施形態 25)

GO および MPD の 1 層 ~ 10 層のコーティング層を含む、実施形態 24 に記載の膜。

(実施形態 26)

未処理の流体を脱水する方法であって、実施形態 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24 または 25 に記載の膜に前記未処理の流体を曝露する工程を含む方法。

20

(実施形態 27)

未処理の溶液から溶質を除去する方法であって、実施形態 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24 または 25 に記載の膜に前記未処理の溶液を曝露する工程を含む方法。

(実施形態 28)

前記未処理の溶液を前記膜に通す工程をさらに含む、実施形態 27 に記載の方法。

(実施形態 29)

前記未処理の溶液を前記膜に通す工程が、前記膜を横断する圧力勾配を印加することによって果される、実施形態 28 に記載の方法。

30

(実施形態 30)

膜を製造する方法であって、

(a) 場合により置換されている酸化グラフェンと水溶性架橋剤とを含有する溶液を約 30 分 ~ 約 12 時間静置して、コーティング混合物を生成する工程；

(b) 前記コーティング混合物を支持層に塗布する工程；

(c) 必要に応じて工程 (b) を反復して、所望の層厚または層数を達成する工程；および

(d) 前記支持層上の前記場合により置換されている酸化グラフェンおよび前記水溶性架橋剤を約 50 ~ 約 120 で約 15 分 ~ 約 2 時間、前記場合により置換されている酸化グラフェンと前記水溶性架橋剤が共有結合した状態になるように硬化させる工程を含む方法。

40

(実施形態 31)

前記コーティング混合物を前記支持層に塗布する工程が、前記支持層を前記コーティング混合物に浸漬する段階；およびその後、所望のコーティング厚が達成されるまで、前記支持体を横断する負の圧力勾配を印加することによって前記支持層に前記コーティング混合物を引き込む段階を含む、実施形態 30 に記載の方法。

(実施形態 32)

前記コーティング混合物を前記支持層に塗布する工程が、ブレード塗布、スプレー塗布、浸漬塗布、または回転塗布を含む、実施形態 30 に記載の方法。

50

(実施形態 33)

前記支持層を前記コーティング混合物の塗布後に脱イオン水ですすぐ工程をさらに含む、実施形態 30、31 または 32 に記載の方法。

(実施形態 34)

場合により置換されているメタ - フェニレンジアミン架橋剤および場合により置換されている酸化グラフェンから膜を製造する方法であって、

(a) 支持層に、1) 場合により置換されている酸化グラフェンの水溶液、および 2) 場合により置換されているメタ - フェニレンジアミン架橋剤の水溶液を、別々に塗布する工程；

(b) 必要に応じて工程 (a) を反復して、所望の層厚または層数を達成する工程；および

(c) 前記支持層上の前記場合により置換されている酸化グラフェンおよび前記架橋剤を、約 50 ~ 約 120 で約 15 分 ~ 約 2 時間、前記場合により置換されている酸化グラフェンと場合により置換されているメタ - フェニレンジアミン架橋剤が共有結合した状態になるまで硬化させる工程を含む方法。

(実施形態 35)

工程 (a) が、前記水溶液の一方または両方のブレード塗布、スプレー塗布、浸漬塗布または回転塗布によって果される、実施形態 34 に記載の方法。

(実施形態 36)

前記支持層を水溶液の各々の塗布後に脱イオン水ですすぐ工程をさらに含む、実施形態 34 または 35 に記載の方法。

(実施形態 37)

脱塩層を塗布する工程をさらに含む、実施形態 30、31、32、33、34、35 または 36 に記載の方法。

(実施形態 38)

前記脱塩層が、メタ - フェニレンジアミンをトリメシン酸クロリドと反応させる工程を含む方法によって調製されたポリアミドを含有する、実施形態 37 に記載の膜。

【実施例】

【0091】

本明細書に記載の選択透過性膜の実施形態は、他の選択透過性膜と比較して酸素ガスと水蒸気の両方に対する透過抵抗性向上と許容される材料特性を有することを見いだした。これらの利点を以下の実施例によってさらに立証する。以下の実施例は、本開示の説明に役立つことを意図したものであり、その範囲および根底にある原理を限定することを意図したものでは決していない。

【0092】

(実施例 1.1.1)

酸化グラフェン分散液 (GC - 1) の合成

GO 調製：改良ハマーズ法を使用してグラファイトから GO を調製した。グラファイトフレーク (2.0 g) (Sigma Aldrich、米国、ミズーリ州、セントルイス、100 メッシュ) を、2.0 g の NaNO_3 (Aldrich) と、(Aldrich) の 10 g KMnO_4 と、96 mL の濃 H_2SO_4 (Aldrich、98%) との混合物中で、50 で、15 時間、酸化させた。得られたペースト様混合物を 400 g の氷に注入し、その後、30 mL の過酸化水素 (Aldrich、30%) を添加した。次いで、得られた溶液を室温で 2 時間攪拌して二酸化マンガンを還元し、次いで、濾紙で濾過し、DI 水で洗浄した。固体を回収し、次いで、攪拌しながら DI 水に分散させ、6300 rpm で 40 分間遠心分離し、水性層をデカントした。次いで、残存固体を再び DI 水に分散させ、洗浄プロセスを 4 回反復した。次いで、精製された GO を超音波処理 (20 W の出力) しながら 2.5 時間、DI 水に分散させて、GO 分散液 (0.4 重量%) を GC - 1 として得た。

【0093】

(実施例2.1.1)

濾過による膜の調製

支持層の前処理：ポリアミド（ナイロン）（0.1 μm孔、Aldrich）である支持膜を支持層として使用し、それにpH 8.5のドーパミン溶液（2 g/Lのドーパミン（Aldrich）および1.3 g/LのTrizma塩基緩衝液（Aldrich））を浸漬塗布した。ドーパミンを支持層上で重合してポリドーパミンを形成した。次いで、そのポリドーパミンで被覆された支持層を乾燥器（DX400、ヤマト科学株式会社、日本、東京）で65℃で乾燥させた。このプロセスにより、結果として、前処理された支持層を得た。

10

【0094】

GO-MPD塗布／濾過法：先ず、GO分散液であるGC-1をDI水で希釈して0.1重量% GO水溶液を生成した。次に、適切な量のMPD（Aldrich）をDI水に溶解することによって、0.1重量%のメタ-フェニレンジアミン（MPD）水溶液を調製した。次いで、0.1重量% MPD水溶液および0.1重量% GO水溶液を1：1の重量比でDI水に溶解することによってコーティング混合物を生成した。次いで、得られた溶液を、約3時間、または通常はGOとアミンの反応が完了してしまうまで静置した。次いで、得られたコーティング混合物を、前処理された支持層で、真空下で該支持層を通して溶液を引き抜くように濾過した。支持層を通して溶媒を濾過した後、表面に混合物が堆積しているその得られた膜を、80℃の乾燥器（DX400、ヤマト科学株式会社）の中に30分間置いて、さらなる架橋を助長した。このプロセスにより脱塩層のない膜（MD-1.1.1.1.1）を生成した。

20

【0095】

(実施例2.1.1.1)

濾過によるさらなる膜の調製

表1に示すように特定の膜についてパラメータを変えたことを除いて、実施例2.1.1と同様の方法を使用してさらなる膜MD-1.1.1.1.2からMD-1.1.2.1.4を作成した。具体的には、支持層[例えば、ポリスルホン（PSF）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリアミド（ナイロン）、ポリイミド（PI）、またはポリフッ化ビニリデン（PVDF）]、層厚、架橋剤[例えば、MPDまたは3,5-ジアミノ安息香酸（COOHを有するMPD）（Aldrich）]、および架橋剤のGOに対する質量比を変えた。

30

【表 1】

表 1：脱塩層なしで製造した膜

膜	方法	架橋剤	架橋剤の GOに対する 質量比	支持層材料	コーティング厚 (nmまたは 層)
MD-1. 1. 1. 1. 1	濾過	MPD	1 : 1	0.1 μ m 孔 ナイロン	12
MD-1. 1. 1. 1. 2	濾過	MPD	1 : 1	PVDF	12
MD-1. 1. 1. 1. 3	濾過	MPD	1 : 1	PES	36
MD-1. 1. 1. 1. 4	濾過	MPD	1 : 1	PI	36
MD-1. 1. 1. 1. 5	濾過	MPD	1 : 1	0.1 μ m 孔 ナイロン	20
MD-1. 1. 1. 1. 6	濾過	MPD	3 : 1	0.1 μ m 孔 ナイロン	20
MD-1. 1. 1. 1. 7	濾過	MPD	7 : 1	0.1 μ m 孔 ナイロン	20
MD-1. 1. 1. 1. 8	濾過	MPD	7 : 1	0.45 μ m 孔 ナイロン	40
MD-1. 1. 1. 1. 9	濾過	MPD	7 : 1	0.45 μ m 孔 ナイロン	100
MD-1. 1. 1. 1. 10	濾過	MPD	7 : 1	延伸PP	16
MD-1. 1. 1. 1. 11	濾過	MPD	7 : 1	延伸PP	26
MD-1. 1. 1. 1. 12	濾過	MPD	7 : 1	延伸PP	40
MD-1. 1. 1. 1. 13	濾過	MPD	7 : 1	延伸PP	60
MD-1. 1. 1. 1. 14	濾過	MPD	7 : 1	延伸PP	80
MD-1. 1. 2. 1. 1	濾過	COOHを有する MPD	3 : 1	0.1 μ m 孔 ナイロン	20
MD-1. 1. 2. 1. 2	濾過	COOHを有する MPD	7 : 1	0.1 μ m 孔 ナイロン	20
MD-1. 1. 2. 1. 3	濾過	COOHを有する MPD	7 : 1	延伸PP	40
MD-1. 1. 2. 1. 4	濾過	COOHを有する MPD	7 : 1	延伸PP	80
MD-1. 2. 1. 1. 1 (Prop.)	混合物	MPD	1 : 1	0.1 μ m 孔 ナイロン	20
MD-1. 3. 1. 1. 1	交互吸着	MPD	1 : 1	PSF	1層
MD-1. 3. 1. 1. 2	交互吸着	MPD	1 : 1	PSF	5層
MD-1. 3. 1. 1. 3	交互吸着	MPD	1 : 1	PSF	10層

注記：

[1] 付番規定は、MD-J、K、L、M、Nであり、ここで、

J = 1 - 脱塩層なし；2 - 脱塩層

K = 1 - 濾過法による；2 - 混合物コーティング法による；3 - 交互吸着法による

L = 1 - MPD；2 = COOHを有するMPD；

M = 1 - 保護コーティングなし；2 - 保護コーティングあり

N = カテゴリーの中の膜番号

[2] すべてのPPおよびPVA/PP支持層は、おおよそ30 μ m厚であるが、ナイロン支持層は、65 μ m厚から125 μ m厚まで幅がある。

[3] (Prop.) - 提案例を示す。

【0096】

(実施例2.1.2)

混合物コーティングによる膜の調製(提案)

GO調製および支持層調製は、下記のように異なるGO-MPD調製方法を除いて、実施例2.1.1におけるものと同じ方法を使用することができる。

【0097】

GO-MPD塗布/混合物コーティング法(浸漬塗布)：まず、GO分散液であるGC-1をDI水で希釈して0.1重量%GO水溶液を生成することができる。次に、適切な量のMPD(Alrich)をDI水に溶解することによって、0.1重量%MPD水溶液を調製することができる。次いで、0.1重量%GO水溶液および0.1重量%MPD水溶液を1:1の重量比でDI水に溶解することによってコーティング溶液を生成することができる。得られたコーティング溶液を、約3時間、または通常はGOとアミンが予備反応し終えるまで、静置することができる。このプロセスにより、結果として、コーティング混合物を得ることができる。

【0098】

次いで、ポリドーパミン被覆支持層に上記コーティング混合物を、該支持層を該コーテ

10

20

30

40

50

ィング混合物に浸漬することによって塗布することができる。次に、支持層をD I水で入念にすすいで一切の過剰な粒子を除去することができる。上述のプロセス、すなわち、支持層のコーティング混合物への浸漬および次いでD I水でのすすぎを何サイクルも反復して、G OおよびM P Dの所望の層数または厚さを得ることができる。次いで、得られた膜を乾燥器（D X 4 0 0、ヤマト科学株式会社）の中で3 0分間、8 0 で保持して、さらなる架橋を助長することができる。このプロセスにより、結果として、脱塩層を有さない膜を得ることができる。

【0 0 9 9】

（実施例2 . 1 . 3）

交互吸着塗布による膜の調製（M D - 1 . 3 . 1 . 1 . 1）

10

G O調製および支持層調製は、G O - M P D塗布法が下記のように異なったことおよびポリスルホン（P S F）を支持層として使用したことを除いて、実施例2 . 1 . 1におけるものと同じ方法を使用した。

【0 1 0 0】

G O - M P D塗布 / 交互吸着法：適切な量のM P D（A l d r i c h）をD I水に溶解することによって、0 . 1重量% M P D水溶液を調製した。G O分散液であるG C - 1をD I水で希釈することによって、0 . 1重量% G O水溶液を製造した。次いで、ポリドーパミン被覆支持層を0 . 1重量% M P D水溶液に5分間浸漬し、D I水で入念にすすぎ、その後、0 . 1重量% G O溶液に5分間浸漬してG Oの第1の層を付着させた。次に、膜をD I水ですすいで過剰なG Oを除去した。支持層をM P D溶液およびG O溶液に交互に浸漬するこのプロセスを何サイクルも反復して、G OおよびM P Dの所望の層数を得ることができる。この特定の実施例では、1つの層を有する膜を調製した。次いで、得られた膜を乾燥器（D X 4 0 0、ヤマト科学株式会社）の中で3 0分間、8 0 で保持して、さらなる架橋を助長した。このプロセスにより、結果として、脱塩層のない膜（M D - 1 . 3 . 1 . 1 . 1）を得た。

20

【0 1 0 1】

（実施例2 . 1 . 3 . 1）

交互吸着塗布によるさらなる膜の調製

層数の感度を検査した。膜M D - 1 . 3 . 1 . 1 . 2およびM D - 1 . 3 . 1 . 1 . 3について使用した方法は、層数を2に示すように変えた、または具体的にはそれぞれ1層から1 0層まで変えたことを除いて、実施例2 . 1 . 3におけるものと同じであった。

30

【0 1 0 2】

（実施例2 . 2 . 1）

膜への脱塩層の付加

膜の脱塩能力を向上させるために、M D - 1 . 1 . 1 . 1 . 1にポリアミド脱塩層でさらに被覆した。適切な量のM P D（A l d r i c h）をD I水に溶解することによって、3 . 0重量% M P D水溶液を調製した。適切な量のトリメシン酸クロリド（A l d r i c h）をイソパラフィン溶媒（I s o p a r E & G、E x x o n M o b i l C h e m i c a l、米国、テキサス州、ヒューストン）で希釈することによって、0 . 1 4容量% トリメシン酸クロリド溶液を製造した。次いで、G O - M P Dで被覆された膜を、支持層に依存して1 0秒～1 0分間、M P D（A l d r i c h）の3 . 0重量%水溶液に浸漬し、その後、取り出した。次いで、膜上に残存する過剰な溶液を空気乾燥によって除去した。次いで、膜を0 . 1 4容量% トリメシン酸クロリド溶液に1 0秒間浸漬し、取り出した。次いで、得られた会合体を乾燥器（D X 4 0 0、ヤマト科学株式会社）の中で3分間、1 2 0 で乾燥させた。このプロセスにより、結果として、脱塩層を有する膜（M D - 2 . 1 . 1 . 1 . 1）を得た。

40

【0 1 0 3】

（実施例2 . 2 . 1 . 1）

さらなる膜への脱塩層の付加

実施例2 . 2 . 1におけるものと同様の手順を使用して、さらなる膜、M D - 1 . 1 .

50

1. 1. 2 から MD - 1. 1. 1. 1. 7、MD - 1. 1. 2. 1. 1、MD - 1. 1. 2. 1. 2 および MD - 2. 3. 1. 1. 3 を脱塩層で被覆した。生成された新たな膜の結果として得られた構成を表 2 に提示する。

【表 2】

表 2：脱塩層を有する膜。

膜	方法	架橋剤	架橋剤の GO に対する 質量比	支持層材料	コーティング厚 (nm または 層)
MD-2. 1. 1. 1. 1	濾過	MPD	1 : 1	0. 1 μm 孔 ナイロン	1 2
MD-2. 1. 1. 1. 2	濾過	MPD	1 : 1	PVDF	1 2
MD-2. 1. 1. 1. 3	濾過	MPD	1 : 1	PES	3 6
MD-2. 1. 1. 1. 4	濾過	MPD	1 : 1	PI	3 6
MD-2. 1. 1. 1. 5	濾過	MPD	1 : 1	0. 1 μm 孔 ナイロン	2 0
MD-2. 1. 1. 1. 6	濾過	MPD	3 : 1	0. 1 μm 孔 ナイロン	2 0
MD-2. 1. 1. 1. 7	濾過	MPD	7 : 1	0. 1 μm 孔 ナイロン	2 0
MD-2. 1. 2. 1. 1	濾過	COOH を有する MPD	3 : 1	0. 1 μm 孔 ナイロン	2 0
MD-2. 1. 2. 1. 2	濾過	COOH を有する MPD	7 : 1	0. 1 μm 孔 ナイロン	2 0
MD-2. 3. 1. 1. 3	交互吸着	MPD	1 : 1	PSF	1 0 層

注記：

- [1] 付番規定は、MD-J、K、L、M、N であり、ここで、
J = 1 - 脱塩層なし；2 - 脱塩層
K = 1 - 濾過法；2 - 混合物コーティング法；3 - 交互吸着法
L = 1 - MPD；2 = COOH を有する MPD；
M = 1 - 保護コーティングなし；2 - 保護コーティング
N = カテゴリーの中の膜番号

[2] すべての PP および PVA/PP 支持層は、おおよそ 30 μm 厚であるが、ナイロン支持層は、厚さに 65 μm から 125 μm まで幅がある。

[3] (Prop.) - 提案例を表す。

【0104】

(実施例 2. 2. 2)

保護コーティングを有する膜の調製

PSF の支持層への GO および MPD の交互吸着コーティングによって調製した 10 層膜である MD - 1. 3. 1. 1. 3 の試料を保護樹脂で被覆して、図 9 に示すような MD - 1. 3. 1. 2. 3 を生じさせた。この被覆は、当技術分野において公知の方法によって行った。

【0105】

他の選択された膜を保護層で被覆することができる。まず、20 g の PVA (Aldrich) を 1 L の DI 水中、90 で 20 分間、すべての顆粒が溶解するまで攪拌することによって、2. 0 重量 % の PVA 溶液を調製することができる。その後、その溶液を室温に冷却した。選択された支持層をその溶液に 10 分間浸漬し、その後、取り出すことができる。次いで、膜上に残存する過剰な溶液を、紙での拭き取りによって除去することができる。次いで、得られた会合体を乾燥器 (DX400、ヤマト科学株式会社) の中で 30 分間、90 で乾燥させることができる。このようにして保護コーティングを有する膜を得ることができる。

【0106】

(比較例 2. 1. 1)

比較膜の調製：

ポリスルホン膜 (PSF) (Sterlitech Corporation、米国、ワシントン州、セント) およびポリプロピレン (polypropylene) (PP) 濾過膜 (Celgard LLC、米国、ノースカロライナ州、シャーロット) の市販支持層成分を使用して、比較膜 (CMD)、CMD - 1. 1 から CMD - 1. 2 を生成した。PP 濾過膜を PVA/水溶液 (Aldrich) に 10 分間浸漬し、その後、得られた膜を乾燥器 (DX400、ヤマト科学株式会社) の中で約 30 分間、90 で乾燥さ

せることによって、PVA/PP膜であるCMD-1.3を生成した。

【0107】

(比較例2.1.2)

さらなる比較膜の調製：

表3に概要を示す差異を伴う実施例2.1.1で使用したものと同様の方法を使用して、比較膜CMD-2.1.1からCMD-2.2.2を製造した。

【表3】

表3：比較膜。

膜	方法	架橋剤	架橋剤の GOに対する 質量比	支持層材料	コーティング厚 (nm)
CMD-1.1	該当なし	-	-	PSF	-
CMD-1.2	該当なし	-	-	延伸PP	-
CMD-1.3	該当なし	-	-	延伸PP/PVA	該当なし
CMD-2.1.1	濾過	EDA	1:1	0.1μm孔 ナイロン	20
CMD-2.1.2	濾過	EDA	3:1	0.1μm孔 ナイロン	20
CMD-2.1.3	濾過	EDA	7:1	0.1μm孔 ナイロン	20
CMD-2.2.1	濾過	PPD	3:1	0.1μm孔 ナイロン	20
CMD-2.2.2	濾過	PPD	7:1	0.1μm孔 ナイロン	20

注記：

[1] すべてのPPおよびPVA/PP支持層は、おおよそ30μm厚であるが、ナイロン支持層は、厚さに65μmから125μmまで幅がある。

【0108】

(実施例3.1)

膜の特性評価

TEM分析：膜MD-1.1.1.1.1を透過型電子顕微鏡(TEM)で分析した。TEM手順は、当技術分野において公知のものと同様である。GO-MPD膜のTEM切片分析を図9に示す。膜厚は、約5~10nmであり、支持層に沿って続いている。

【0109】

XPS分析：膜MD-1.1.1.1.1をX線光電子分光法(XPS)によって分析して、原子スペクトルの相対分布を判定した。XPSの手順は、当技術分野において公知のものと同様である。表4に示すXPS分析は、MPDとGOの架橋に起因するGO-MPD膜中の窒素の有意な増加、およびエポキシドが有意に還元されたときの酸素の部分的還元を示している。

【表4】

表4：GOおよびGO-MPD膜のXPS分析結果。

試料	C	N	O	S	Cl
参照(GO)	65.2	—	34.0	0.8	—
GO-MPD	67.5	10.9	20.8	0.5	0.3
GO-(COOHを有するMPD)	62.6	4.4	32.5	0.5	—

【0110】

XRD分析：代表MD-1.1.1.1.1膜における基礎GO-MPD膜構造を図10に示す通りX線回折(XRD)により特性解析した。この構造は、試験を助長するために支持層がナイロン支持層であったことを除いて、MD-1.1.1.1.1と同じであった。格子のd-間隔は、ブラッグ方程式： $2d\sin\theta = n\lambda$ によって計算したものであり、GO-MPDが未修飾のGOより長い層間距離を有することを示す。表5を参照されたい。この層間距離の増加は、MPD架橋の効果に起因する可能性が高い。

【表 5】

表 5 : G O - M P D 膜の層間距離。

	2 θ (度)	D - 間隔 (nm)
G O	9 . 5	0 . 9 3
G O - M P D	6 . 1 6	1 . 4 3

【 0 1 1 1 】

I R 分析 : M D - 1 . 1 . 1 . 1 . 1 膜における G O - M P D 構造の赤外線 (I R) 分析を、当技術分野において公知の方法を使用して行った。C - N および N - H 結合の形成を示す、G O および G O - M P D 両方についての図 1 1 に示す通りの I R 分析。C - N および N - H 結合の存在は、架橋が起こったことを示唆している。

10

【 0 1 1 2 】

(実施例 4 . 1)

選択された膜の脱水 / 水分離性能試験

脱水特性 - 水蒸気透過性試験 : 膜の水蒸気透過性を試験した。ガス漏洩については、空気を模倣するために窒素を選んだ。

【 0 1 1 3 】

装置の見本略図を図 1 2 に示す。この試験装置は、各々がその固有の流入口および流出口を有する 2 つのプレナムを両側に形成するクロスフローテストセル (C F 0 1 6 A 、 S t e r l i t e c h) からなった。測定する膜を 4 5 mm x 4 5 mm 試験チャンバ内に配置し、テストセルの 2 つの部分の間にサンドイッチして、2 つの密封プレナムを生じさせた。これらのプレナムは、外殻を合せたときに形成されるものであり、各プレナムが膜のみを介して流体連通している。次いで、各プレナム内の流体流が向流構成になるように流入口および流出口を閉鎖した。湿潤 N₂ ガスを第 1 の側である湿潤側から装置に送り、その後、ガスは多少の残留水蒸気とともに退出し、膜試料から第 2 の側である乾燥側に透過した。スweep および乾燥 N₂ ガスを装置に送り、その後、ガスは膜から同伴してきた湿潤ガスとともに放出された。湿度 / 温度送信機 (R H X L 3 S D 、 O m e g a E n g i n e e r i n g , I n c . 、米国、コネチカット州、スタンフォード) を使用して、湿度および温度を次の 3 つの位置で測定した : 湿潤 N₂ ガス側の入口および出口、ならびに乾燥 N₂ ガス側の出口。加えて、2 台の空気流量センサ (F L R 1 2 0 4 - D 、 O m e g a) によって湿潤側と乾燥側の両方について流量も測定した。2 台のデジタル圧力計 (M e d i a G a u g e M G A - 3 0 - A - 9 V - R 、 S S I T e c h n o l o g i e s , I n c . 、米国、ウィスコンシン州、ジェーンズビル) によって湿潤側と乾燥側の両方でガス圧も測定した。

20

30

【 0 1 1 4 】

測定のために、選択した膜を装置内に配置し、湿潤側流入口を約 8 0 % ~ 約 9 0 % の間の相対湿度に設定した。乾燥側流入口は、0 % の相対湿度を有した。湿潤ガス流についての上流圧は、0 . 1 3 p s i g に設定した。乾燥ガス流についての上流圧は、0 . 0 3 p s i g に設定した。計器からの測定温度および湿度データから、3 つの測定ステーションでの水蒸気圧および絶対湿度を導出 / 計算した。次いで、水蒸気透過率を、絶対湿度、流量および膜の曝露面積の差から導出した。最後に、水蒸気透過性を、水蒸気透過率および 2 つのプレナム間の水蒸気圧差から導出した。窒素流量を乾燥 N₂ ガス排出量および湿潤 N₂ ガス投入量ならびに水蒸気透過率から導出した。

40

【 0 1 1 5 】

脱水特性 - 窒素漏洩試験 : 膜のガス漏洩を試験した。空気を模倣するために窒素を選んだ。これらの試験については、乾燥 N₂ 空気流入口を閉鎖し、乾燥 N₂ 流出口が大気に放出されるものではなく、膜を通っての流量漏洩を測定するために通常のテストセル (2 0 c c ~ 6 L P M 、 S e n s i d y n e) または低流量テストセル (1 c c / 分 ~ 2 5 0 c c / 分 、 S e n s i d y n e) を備えている流量測定装置 (D 8 0 0 2 8 6 G i l i b r a t o r - 2 S t a n d a r d A i r F l o w C a l i b r a t o r ; S e n s i d y n e 、米国、フロリダ州、セントピーターズバーグ) に放出されるものであった

50

ことを除いて、水蒸気透過性試験におけるものと同じ試験装置を使用した。約 1 c c / 分以下の N₂ 流量については、上記の流量計測装置を使用するのではなく、約 0 . 0 3 c c / 分 ~ 約 5 c c / 分の範囲を有する 0 . 5 m L 手動気泡流量計 (# 2 3 7 7 1、A l d r i c h) を使用して、漏洩量を決定した。

【 0 1 1 6 】

測定のために、選択した膜を装置内に配置し、湿潤側流入口を約 8 0 % ~ 約 9 0 % の間の相対湿度に設定した。乾燥側流入口を閉鎖して、膜を通して漏洩したガスのみが流量計測装置に行くことになるように流量計測装置の上流の部分を封鎖した。湿潤ガス流についての上流圧を 0 . 1 3 p s i g に設定し、膜を通っての N₂ の漏洩を測定した。

【 表 6 】

表 6 : 様々な膜の水蒸気透過性測定

膜	コーティング厚 (n m)	H ₂ O 蒸気透過性 (μ g / m ² · s · P a)	N ₂ ガス流量 (c c / 分)
0 . 1 μ m 孔 ナイロン上の GO-MPD 1 : 7 (MD-1 . 1 . 1 . 1 . 7)	2 0 n m	4 6 . 7	—
0 . 4 5 μ m 孔 ナイロン上の GO-MPD 1 : 7 (MD-1 . 1 . 1 . 1 . 8)	4 0 n m	4 9 . 4	2 7 . 2 5
0 . 4 5 μ m 孔 ナイロン上の GO-MPD 1 : 7 (MD-1 . 1 . 1 . 1 . 9)	1 0 0 n m	5 1 . 2	5 . 4 5
0 . 1 μ m 孔 ナイロン上の、 GO- (COOH を有する MPD) 1 : 7 (MD-1 . 1 . 2 . 1 . 2)	2 0 n m	4 4 . 5	—

【 0 1 1 7 】

表 6 に示した通り、より大きい支持層孔を使用することによって水透過性を維持することができる。加えて、より大きい支持層については、GO-MPD 層厚を増加させることによって大孔径に起因する欠損の影響を最小にし、その結果、他のガスの排除とともに高い水蒸気透過性を得ることができる。

【 表 7 】

表 7 : 様々な膜 (脱塩層なし) の水蒸気透過性測定。

膜	コーティング厚 (n m)	H ₂ O 蒸気透過性 (μ g / m ² · s · P a)	N ₂ ガス流量 (c c / 分)
延伸 P P 支持層 (CMD-1 . 2)	—	5 5 . 1	7 5 . 2 9
延伸 P P / P V A 支持層 (CMD-1 . 3)	—	5 1 . 8	9 0 . 0 0
延伸 P P 上の 1 : 7 GO-MPD (MD-1 . 1 . 1 . 1 . 1 0)	1 6 n m	4 4 . 9	2 . 6 7
延伸 P P 上の 1 : 7 GO-MPD (MD-1 . 1 . 1 . 1 . 1 1)	2 6 n m	5 1 . 2	0 . 1 0
延伸 P P 上の 1 : 7 GO-MPD (MD-1 . 1 . 1 . 1 . 1 2)	4 0 n m	3 8 . 9	0 . 1 9
延伸 P P 上の 1 : 7 GO-MPD (MD-1 . 1 . 1 . 1 . 1 3)	6 0 n m	4 1 . 4	0 . 2 8
延伸 P P 上の 1 : 7 GO-MPD (MD-1 . 1 . 1 . 1 . 1 4)	8 0 n m	3 6 . 9	0 . 2 4
延伸 P P 上の 1 : 7 GO- (COOH を有する MPD) (MD-1 . 1 . 2 . 1 . 3)	4 0 n m	3 2 . 3	0 . 2 4
延伸 P P 上の 1 : 7 GO- (COOH を有する MPD) (MD-1 . 1 . 2 . 1 . 4)	8 0 n m	2 8 . 4	0 . 1 4

【 0 1 1 8 】

表 7 に示した通りに、GO-MPD で被覆された PP 支持層は、厚さが 16 nm より厚いとき、水に加えて N₂ などの他のガスについての透過性の明らかな低下を示した。加えて、水蒸気透過性は、被覆されていない支持層 (CMD-1.2 または CMD-1.3 膜) のものの少なくとも 50 % のままであり、これは、膜を横断する水蒸気透過流束を維持しながら他のガスを拒絶する膜の能力を裏付ける。

【0119】

(実施例 4.2)

選択された膜の逆浸透性能試験

水透過流束および脱塩試験：様々な多孔質支持層上に被覆された GO-MPD 膜の水透過流束は非常に高く、現行の逆浸透膜において広範に使用されている多孔質ポリスルホン支持層と同等であることが判明した。

【0120】

交互吸着法によって製造した膜について、膜における層数に関連した水透過流束の感度を調査した。結果を表 8 に示す。表 8 に示す通り、GO-MPD 層数の増加の結果としての水透過流束の変化は然程ない。

【表 8】

表 8：交互吸着 (LBL) 法により調製した GO-MPD 膜の水透過流束および脱塩

	50 psi での DI 水透過 流束 (GFD)	100 psi での DI 水透過 流束 (GFD)	200 psi での DI 水透過 流束 (GFD)	225 psi での 1500 ppm NaCl 透過流束 (GFD)	脱 NaCl (%)
PSF (ドーパミン被覆) (CMD-1.1)	289	--	--	--	--
PSF (ドーパミン被覆) 上の GO-MPD 1 層 (MD-1.3.1.1.1)	136	267	457	307	16
PSF (ドーパミン被覆) 上の GO-MPD 5 層 (MD-1.3.1.1.2)	39	152	258	323	12
PSF (ドーパミン被覆) 上の GO-MPD 10 層 (MD-1.3.1.1.3)	122	213	335	223	16

【0121】

フィルター法については、生成した様々な膜を検査して、同じ上部圧力下で水透過流束の変化を見た。結果を表 9 に示す。表 9 は、膜 (ME-1.1.1.1.2) について、GO-MPD 支持層コーティングがあっても、水透過流束が、コーティングを有さない PSF 膜 (CMD-1.1) を超えることができることを示している。

【表 9】

表 9：濾過法により調製された GO-MPD 膜についての厚さに対する水透過流束データ、および支持層の違い。

	PSF (コーティング なし) (CMD-1.1)	ナイロン支持層上 の GO-MPD (MD-1.1. 1.1.1)	PVDF 支持層 上の GO-MPD (ME-1.1. 1.1.2)	PES 支持層上 の GO-MPD (ME-1.1. 1.1.3)	PI 支持層上 の GO-MPD (ME-1.1. 1.1.4)
コーティング厚	該当なし	12 nm	12 nm	36 nm	36 nm
30 psi での 水透過流束 (GFD)	243	208	854	199	64

【0122】

脱塩能力を試験するために、10 層の GO-MPD で被覆された支持層 (ME-3C) を含む逆浸透膜をまず試験して、膜の脱塩能力および妥当な水透過流束を保持する能力を判定した。表 10 表 10 から分かるように、膜は、高い脱 NaCl 塩および良好な水透過流束を実証した。加えて、様々な架橋剤を有する膜の脱塩能力も試験して異なる架橋剤材料の効果を判定し、比較例と比較して新たな架橋剤材料の相対効果を判定した。

【表 10】

表 10：選択されたポリアミド被覆膜の性能。

膜	1500ppm 脱NaCl (%)	水透過流束 (GFD)
PA + 10層 1:1 GO-MPD (MD-2.3.1.1.3)	95.99	16.8
PA + 20nm 濾過 1:1 GO-非置換 MPD (MD-2.1.1.1.5)	76	4.6
PA + 20nm 濾過 1:1 GO-EDA (CMD-2.1.1)	30	9.9
PA + 20nm 濾過 3:1 GO-MPD Unsub. (MD-2.1.1.1.6)	91	3.7
PA + 20nm 濾過 3:1 GO- (COOHを有するMPD) (MD-2.1.2.1.1)	93	7.0
PA + 20nm 濾過 3:1 GO-PPD (CMD-2.2.1)	59	5.7
PA + 20nm 濾過 7:1 GO-MPD (MD-2.1.1.1.7)	94	2.9
PA + 20nm 濾過 7:1 GO-(CO OHを有するMPD) (MD-2.1.2.1.2)	95.7	6.4
PA + 20nm 濾過 7:1 GO-EDA (CMD-2.1.3)	81	2.5
PA + 20nm 濾過 7:1 GO-PPD (CMD-2.2.2)	35	10.7
注記： [1] PA：ポリアミドコーティング（脱塩層） [2] セル試験条件：圧力：225psi、温度：25℃、pH：6.5～7.0、実行流量：1.5L/分		

【0123】

収集したデータから、メタ-フェニレンジアミン（MPD）架橋剤を有するGOは、同等の水透過流束で、エチレンジアミン（EDA）またはパラ-フェニレンジアミン（PPD）架橋剤を有する比較GO膜より脱塩に関する性能が優れていることが証明された。加えて、GO-（COOHを有するMPD）膜（MD-2.1.2.1.1）は、GO-（置換のないMPD）（CMD-2.1.1）より高い脱塩および高い水透過流束を示した。

【0124】

別段の指示がない限り、本明細書において使用している、成分、特性、例えば分子量、反応条件などについての量を表すすべての数は、すべての場合、用語「約」によって修飾されていると解されるものとする。各数値パラメータは、少なくとも、報告有効桁数に照らして、および通常の丸め技法を適用することによって解釈されるべきものである。したがって、相反する指示がない限り、数値パラメータは、達成を模索する望ましい特性、したがって本開示の一部と見なすべきものである望ましい特性に従って、変更してもよい。少なくとも、本明細書で示す実施例は、本開示の範囲を限定する試みとして存在するのではなく、単に例証のために存在する。

【0125】

本開示の実施形態を説明する文脈で（特に、後続の特許請求の範囲の文脈で）用いている用語「1つの(a)」、「1つの(an)」、「その(the)」および類似の指示対象は、本明細書中で別段の指示がない限り、または文脈による明確な否定がない限り、単数形と複数形の両方を対象にすると解釈されるものとする。本明細書に記載のすべての方法は、本明細書中で別段の指示がない限り、または文脈による別段の明確な否定がない限り、好適ないずれの順序で行ってもよい。本明細書中で与える任意のおよびすべての例、

または例示的な言葉（例えば、「～などの」）の使用は、本開示の実施形態をよりよく例証することを意図したものに過ぎず、いずれの請求項の範囲に対しても制限を課さない。本開示の実施形態の実施に不可欠な何らかの請求項不記載要素を示すと解釈すべき言葉は、本明細書中に存在しない。

【0126】

本明細書において開示する代替要素または実施形態の分類を限定と解釈すべきでない。個々に、各群の構成員に言及し、それを請求項に記載することもあり、または本明細書中で見つけられる群の他の構成員もしくは他の要素との任意の組合せで、各群の構成員に言及し、それを請求項に記載することもある。群の1つ以上の構成員が、適便性および/または特許性の理由で、群に含まれることもあり、群から削除されることもあると予想される。

10

【0127】

本実施形態を行うための本発明者らが知っている最良の方法を含む、ある特定の実施形態を本明細書に記載する。当然のことながら、当業者には、上述の説明を読むことで、記載されているこれらの実施形態の変形形態が明らかになるであろう。本発明者らは、当業者が必要に応じてそのような変形形態を用いることを予期しており、本発明者らは、本開示の実施形態が本明細書に具体的に記載されているのとは別の方法で実施されることを視野に入れている。したがって、本特許請求の範囲は、準拠法によって許可されるような、本特許請求の範囲に記載の主題のすべての修飾形態および均等物を包含する。さらに、本明細書中で別段の指示がない限り、または文脈による別段の明確な否定がない限り、上記要素のすべての可能な変形形態での任意の組合せを企図している。

20

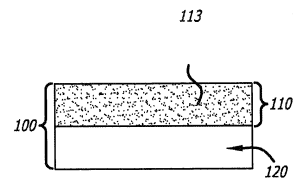
【0128】

最後に、本明細書において開示する実施形態が本特許請求の範囲の原理の説明に役立つものであることは理解されるはずである。用いられ得る他の修飾形態は、本特許請求の範囲に記載の範囲内である。それ故、例として、しかし限定としてではなく、代替実施形態が本明細書における教示に従って用いられることもある。したがって、本特許請求の範囲は、示したおよび記載した正にそのとおりの実施形態に限定されない。

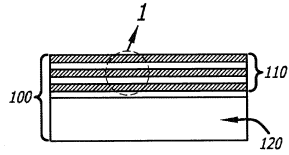
【図 1】



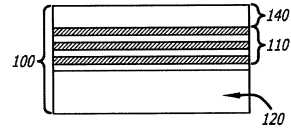
【図 2 B】



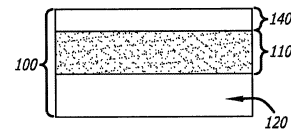
【図 2 A】



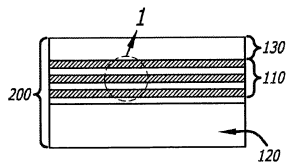
【図 3 A】



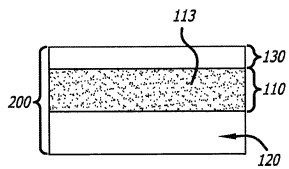
【図 3 B】



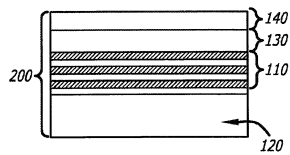
【図 4 A】



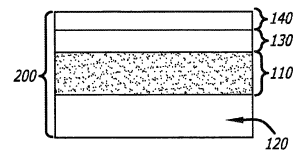
【図 4 B】



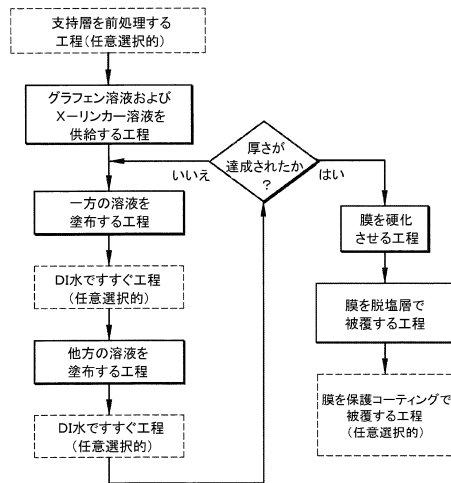
【図 5 A】



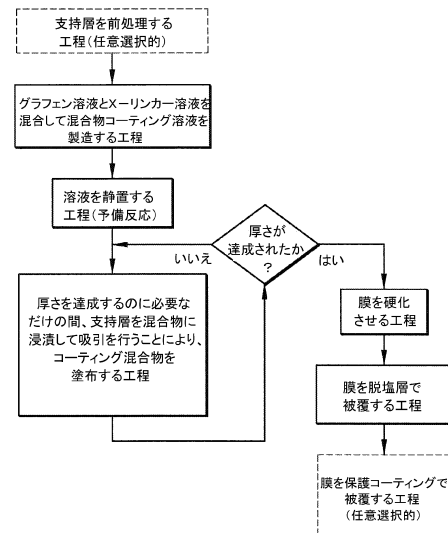
【図 5 B】



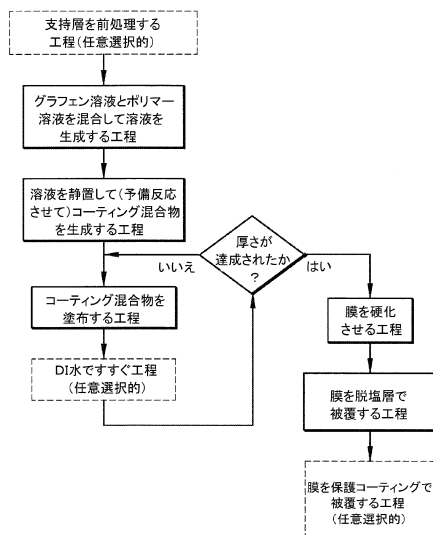
【図 6】



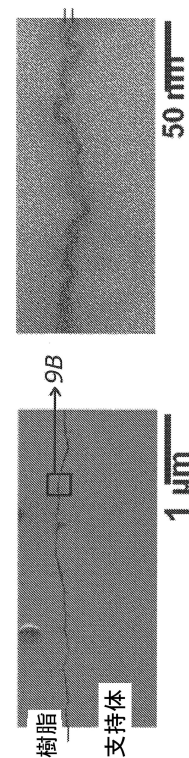
【図 7】



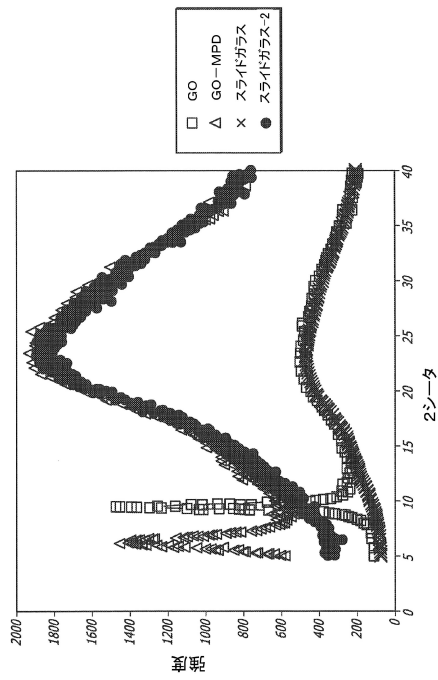
【図 8】



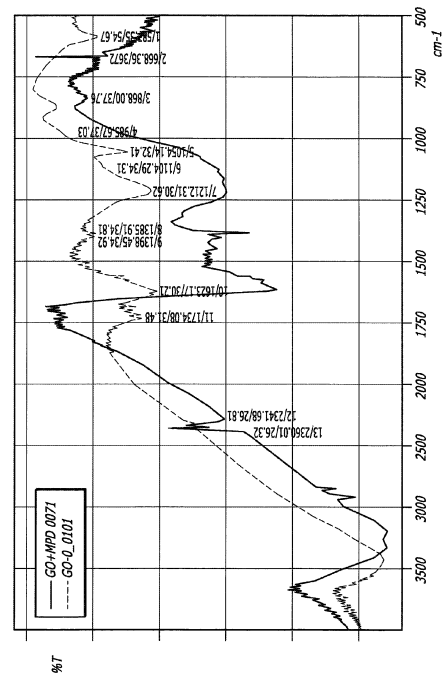
【図 9 A - 9 B】



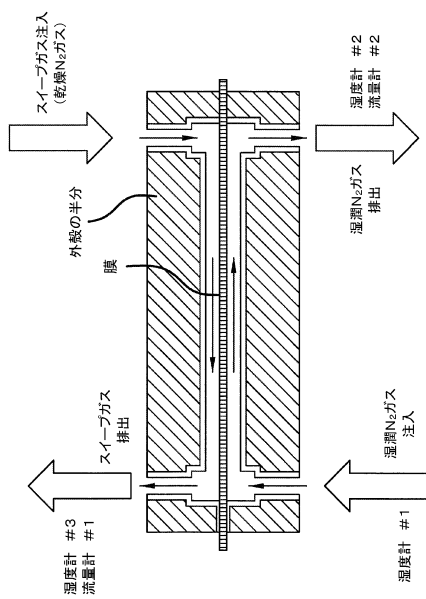
【図 10】



【図 11】



【図 12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 1 B 32/198 (2017.01) C 0 1 B 32/198

- (72)発明者 ワン、ボン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 2 1 2 8、サン ディエゴ、ダブプル ウェイ 1 2 0 6
2
- (72)発明者 バルテルス、クレイグ ロジャー
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 2 1 2 7、サン ディエゴ、アグアミエル ロード 1 7
9 4 1
- (72)発明者 山代 祐司
滋賀県草津市山寺町字笹谷 6 1 番 7 号
- (72)発明者 廣瀬 雅彦
滋賀県草津市山寺町字笹谷 6 1 番 7 号
- (72)発明者 能見 俊祐
滋賀県草津市山寺町字笹谷 6 1 番 7 号
- (72)発明者 リン、ウェイピン
アメリカ合衆国 カリフォルニア州 9 2 0 0 9、カールスバッド、カーレ ローマズ 7 8 2 4

審査官 山崎 直也

- (56)参考文献 特表 2 0 1 4 - 5 0 1 6 1 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 4 / 1 6 8 6 2 9 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 0 1 D 5 3 / 2 2
B 0 1 D 6 1 / 0 0 - 7 1 / 8 2
C 0 2 F 1 / 4 4