

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7185118号

(P7185118)

(45)発行日 令和4年12月7日(2022.12.7)

(24)登録日 令和4年11月29日(2022.11.29)

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 B 32/186 (2017.01)

C 0 1 B 32/186

B 0 1 D 69/00 (2006.01)

B 0 1 D 69/00

B 0 1 D 71/02 (2006.01)

B 0 1 D 71/02

C 0 2 F 1/44 (2006.01)

C 0 2 F 1/44

H

B 0 1 D 69/12 (2006.01)

C 0 2 F 1/44

K

請求項の数 20 (全53頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-548433(P2019-548433)

(86)(22)出願日 平成30年3月6日(2018.3.6)

(65)公表番号 特表2020-509985(P2020-509985
A)

(43)公表日 令和2年4月2日(2020.4.2)

(86)国際出願番号 PCT/AU2018/050204

(87)国際公開番号 WO2018/161116

(87)国際公開日 平成30年9月13日(2018.9.13)

審査請求日 令和3年3月3日(2021.3.3)

(31)優先権主張番号 2017900765

(32)優先日 平成29年3月6日(2017.3.6)

(33)優先権主張国・地域又は機関
オーストラリア(AU)

(31)優先権主張番号 2017905092

(32)優先日 平成29年12月20日(2017.12.20)

最終頁に続く

(73)特許権者 590003283

コモンウェルス サイエнтиフィック
アンド インダストリアル リサーチ オ
ーガナイゼーションオーストラリア 2 6 0 1 オーストラリア
ン・キャピタル・テリトリー、アクトン
、クルーニーズ・ロス・ストリート

(74)代理人 100145403

弁理士 山尾 憲人

(74)代理人 100132263

弁理士 江間 晴彦

(72)発明者 ドンハン・ソ

オーストラリア 2 6 0 1 オーストラリア
ン・キャピタル・テリトリー、アクトン
、クルーニーズ・ロス・ストリート、コ
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透過性グラフェンおよび透過性グラフェン膜

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

それぞれの層がナノチャネルを形成する 2 層以上の連続グラフェンを含む連続透過性グラフェンフィルムであって、ここに連続グラフェンのそれぞれの層は複数のグラフェン粒子および近隣グラフェン粒子が互いに重なる重なり領域を含み、それぞれのナノチャネルが近隣グラフェン粒子の重なり領域に位置し、該ナノチャネルが連続透過性グラフェンフィルム的一方の面から他方の面に流体通路を提供する、連続透過性グラフェンフィルム。

【請求項 2】

2 ～ 1 0 層のグラフェンシートを含む、請求項 1 に記載の連続透過性グラフェンフィルム。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の連続透過性グラフェンフィルムによって覆われた透過性支持膜を含む透過性膜。

【請求項 4】

バインダをさらに含む、請求項 3 に記載の透過性膜。

【請求項 5】

連続透過性グラフェンフィルムが 0.34 ～ 3.0 nm の範囲の機能的ポアサイズを有する、請求項 3 に記載の透過性膜。

【請求項 6】

2 成分膜の形式であって、透過性支持膜およびグラフェンフィルムが互いに近隣である

かまたは互いに結合している、あるいは、透過性支持膜が2つの連続透過性グラフェンフィルム間に挟まれ、それぞれの連続透過性グラフェンフィルムはそれを貫通する複数のナノチャネルを有する、請求項3に記載の透過性膜。

【請求項7】

密閉された周囲環境で、金属基板および過剰な炭素源を、蒸気が金属基板と接触するように炭素源から炭素を含む蒸気を生成する温度まで加熱し、グラフェン格子を形成するのに十分な時間その温度を維持し、減圧下、みなし冷却速度で遅延時間（delay time）、試料を冷却し、ついで、減圧下で基板をフラッシュ冷却して堆積透過性ナノチャネルグラフェンを形成するステップを含み、ここにみなし冷却温度はフラッシュ冷却の冷却速度よりも遅い冷却速度である、堆積透過性連続ナノチャネルグラフェンフィルムを調製する方法。

10

【請求項8】

周囲環境が大気圧の空気または真空である、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

金属基板がニッケルであって、周囲環境が大気圧の空気であるか、または金属基板が銅であって、周囲環境が密閉および加熱する前の排気チャンバーである、請求項7に記載の方法。

【請求項10】

炭素源がバイオマスであるかバイオマス由来のものである、請求項7に記載の方法。

【請求項11】

原料ガスを使用しない、請求項7に記載の方法。

20

【請求項12】

金属基板および炭素源を650℃～900℃の範囲のグラフェン格子を形成するのに十分な温度まで加熱する、請求項7に記載の方法。

【請求項13】

みなし冷却速度を5℃～10℃／分の速度で行う、請求項7に記載の方法。

【請求項14】

フラッシュ冷却を25℃／分～100℃／分の速度で行う、請求項7に記載の方法。

【請求項15】

請求項7に記載の基板上に堆積透過性連続ナノチャネルグラフェンフィルムを調製する方法であって、基板からフィルムを離して、遊離の透過性連続ナノチャネルグラフェンフィルムを提供し、ついで遊離の透過性連続ナノチャネルグラフェンフィルムを支持膜に適用する、支持膜上に堆積透過性連続ナノチャネルグラフェンフィルムを調製する方法。

30

【請求項16】

遊離の透過性連続ナノチャネルグラフェンフィルムに結合したバインダを利用するステップを含む、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

グラフェンフィルムを支持膜に適用した後に溶解によってバインダを除去する、請求項15に記載の方法。

【請求項18】

汚染物質を含むフィードウォーターがフィード側として連続透過性グラフェンフィルムに接触し、水をろ液側に透過性膜に通過させてろ液を提供し、それによって汚染物質がフィードウォーター側に保持されるように、請求項3に記載の透過性膜にフィードウォーターを供することを含む、汚染物質を含むフィードウォーターを精製する方法。

40

【請求項19】

汚染物質が界面活性剤、油もしくは石油または界面活性剤、油もしくは石油製品の残留物である、請求項18に記載の方法。

【請求項20】

フィードウォーターがNa⁺およびCl⁻を含む無機種および有機種を含む脱塩用の水である、請求項18に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、透過性グラフェンフィルム、透過性グラフェン膜、該フィルムおよび膜の製造方法ならびにそれらの使用、特に水濾過に関する。特に、本発明は透過性のナノ多孔性およびナノチャネルグラフェンに関する。透過性グラフェンフィルムは、周囲空気での熱的方法を含む単一工程プロセスにつづく高価な原料ガスを使用せずに真空中で冷却によって調製することができ、さらに再生可能バイオマスを炭素源として使用することができる。透過性グラフェン膜は、本発明の連続透過性グラフェンフィルムによって覆われた透過性支持膜を含む。

【背景技術】

【0002】

グラフェンは、独自の電子的、光学的、化学的、機械的特性を示す。非常に高い電子移動度（電子はシリコンよりもグラフェンを約100倍速く移動する）、可視スペクトルでの吸収が非常に低く、相対的な柔軟性および弾力性（酸化インジウムスズなどの無機物質と比較）が非常に低いため、活性な機能性材料としての支持水平グラフェンは多くの分野に革命をもたらしています。例えば、グラフェンは、エネルギー貯蔵デバイス（例えば、燃料電池、スーパーキャパシタ、太陽光発電、リチウムイオン電池など）、診断および治療用デバイス（例えば、バイオセンサー、バイオエレクトロニクス、ドラッグデリバリーなど）の柔軟で透明なウェアラブル電子機器、水精製（例えば、ポイントオブユース（point-of-use）の濾過膜）、および触媒作用（例えば、水素発生反応を促進する）に潜在的に有用である。グラフェンの欠陥含有量、微細構造、および表面化学特性の制御は、これらの用途でグラフェンの可能性を最大化するために重要である。

【0003】

グラフェンはさまざまな方法で製造できる。グラフェンの大量生産は、広範な商業的使用に不可欠であるが、現在までに少数の一般的なプロセス、特に以下のものが最も注目されている：

- ・ グラファイトの機械的粉碎および溶液中の分散それに続く自己組織化、
- ・ SiCの熱黒鉛化、
- ・ 金属基板への化学気相蒸着（CVD）。

【0004】

これら3つの方法のうち、金属基板へのCVDはグラフェンの可能性をより完全に実現するのに十分な高品質のグラフェンフィルムを生成するため、最も有望である。CVDは、ロールツーロール（roll-to-roll）グラフェン合成も可能にする。

【0005】

生成したグラフェンの品質は、高性能材料として機能するその性能のために重要である。高品質のグラフェンは、理想的な完全に規則的な sp^2 カーボンフィルムの欠陥を最小限に抑えており、また非常に薄い。すなわち、生成されるバルク材料にはできるだけ炭素原子層が含まれていない。

【0006】

グラフェンの品質は、その電子的および光学的性能の観点から定量的に表現できる。欠陥の数が少ないと、フィルム抵抗が非常に低くなり、通常は約 $200\ \Omega/\text{sq}$ になり得る。グラフェンの欠陥は、効率的な電界放出、超高速センシング、ナノエレクトロニクスベースのデバイスに必要な有望な特性を損なう面内電荷キャリア輸送を減少させる可能性がある。

【0007】

非常に薄いフィルム、例えば炭素原子層が1つ、2つ、または3つしか有さないものは透明度が高く、光学ディスプレイに有用である最大97%の透過率を有する。

【0008】

他の形態（グレインやコーティングなど）の厚膜フィルムおよびグラフェンは、触媒作用や濾過などの他の状況で役立ち得る。成長したグラフェンの厚さを制御できることが非常に望ましい。

10

20

30

40

50

【0009】

ただし、金属基板へのCVDには固有の制限がある。CVD装置自体は複雑で高価である。CVDは非常に大量の電力を消費し、現在使用されている他の熱的方法と同様に、低圧真空環境が必要である。これは、CVDに関連する多額の資本と継続的な運用コストがあることを意味する。また、真空装置のコストは、真空チャンバーのサイズとともに指数関数的に増加し、コスト効率の高い方法でプロセスをスケールアップする製造業者の能力を制限する。

【0010】

CVDでは、高純度の原料ガスを使用する必要もありますが、これは高価である。また、基板の不動態化に水素などのガスを使用し、炭素源ガスとしてメタンとエチレンを使用することは、追加の危険保護も導入する必要があることを意味する。

10

【0011】

また、CVDでは、成長、アニーリング、冷却の各ステップを実行するために、時間オーダーの比較的長い時間の枠が必要である。この固有の要件は、手頃な価格のグラフェンの迅速な大量生産にCVDが容易に対応できないことを意味する。

【0012】

グラフェンの新しい方法の探求は非常に活発な分野であり、多くの研究者は安全で、安価で、スケールアップしやすい高品質のグラフェンへの合成経路を調べている。

【0013】

本出願人は、以前の特許出願PCT/AU2016/050738でグラフェン合成の方法を説明しており、大量の高品質グラフェンの安価な生産を可能にしている。

20

【0014】

グラフェンの形態に修飾を加えると、追加の用途が生じる可能性がある。特に望ましい修飾の1つは、多孔性グラフェンの生成である。グラフェンフィルムの片側から反対側に通過するポアを有するグラフェンシートは、空気精製（粒子状、揮発性有機化合物の濾過）水精製（炭層ガス廃水処理、鉱山廃水処理、重金属除去処理、重金属除去）；浸透、逆浸透、脱塩、膜蒸留、溶媒抽出、溶媒分離などの液-液分離；空気精製、触媒作用；エネルギー貯蔵装置；医療機器（バイオエレクトロニクス、ドラッグデリバリー）など、での使用に大きな可能性があると考えられている。

【0015】

有用であるためには、多孔性グラフェンを経済的で再現可能な方法で生産する必要がある。これまでのところ、有用なポア構造を有し、商業的に有用であるために十分な規模で、高品質の多孔性グラフェンを得ることは、とらえどころのないことが判明している。

30

【0016】

グラフェンフィルムまたは層の一方から他方への通路は、固有の欠陥の結果として偶発的に発生する可能性がある。例えば、(i) グラフェン転送プロセス中に発生するもの（Suk, J.W.ら, ACS Nano 2011、5、6916-6924）または(ii) Cu上でのグラフェンのCVD成長による[Li, Xら, Science 2009、324、1312-1314]これらの多段階プロセスには、精製ガスの使用、大規模な真空処理、延長高温アニーリングが含まれます。これらの欠陥は散発的で孤立しており、付随するより大きな欠陥部位（つまり、亀裂や裂け目）を密閉するために追加のポリマー化学が必要になる場合がある。[Jain, T.ら, Nat Nano 2015、10、1053-1057；O'Hern, S.C.ら, Nano Letters 2015、15、3254-3260；O'Hernら, ACS Nano 2012、6、10130-10138]

40

【0017】

グラフェンにポアを作成する試みには、多くの技術が使用されてきた。

【0018】

1つのアプローチは、イオン衝撃である。このアプローチは非常に小規模な作業に限定され、超高真空条件を必要とする高価なプロセスである。[WO2014152407；US20130270188；US 8894796；O'Hern, S.C.ら；Nano Letters、2014、14、1234-1241；Surwade, S.P.ら、Nat Nano、2015、10、459-464；Celebi, K.ら、Science

50

、2014、344、289–292；Russo、C.J.；Golovchenko、J.A.、A. Proceedings of the National Academy of Sciences、2012、109、5953–5957]

【0019】

紫外線エッチングも使用されているが、形成されたポアの密度は非常に低く、ポアサイズには広い分布がある。[Koenig、S.P.ら、Nat Nano、2012、7、728–732；Liu、L.ら、Nano Letters、2008、8、1965–1970；Huh、S.ら、ACS Nano、2011、5、9799–9806]

【0020】

ブロック共重合体とナノスフェア（テンプレート）リソグラフィーも使用されている。このプロセスは非常に複雑で多段階であり、グラフェンをさらに損傷することなくテンプレートの残留物を慎重に除去するには、追加のリソグラフィー技術が必要とする。[US 20140154464；Safron、N.S.ら、Advanced Materials、2012、24、1041–1045；Liang、X.ら、Nano Letters、2010、10、2454–2460；Jackson、E.A.；Hillmyer、M.A.、ACS Nano、2010、4、3548–3553]

【0021】

高電圧電気パルスも使用されているが、これも小規模生産に限定され、複雑なセットアップを必要とする。[Rollings、R.C.ら、Nature Communications、2016、7、11408；Kuan、A.T.ら、Applied Physics Letters、2015、106、203109]

【0022】

電子ビームリソグラフィも使用されている。小規模プロセスであることに加えて、使用される高エネルギー電子ビームは、誘導アモルファス化やグラフェンへの炭素原子の堆積などの望ましくない欠陥を生成する。[US 20130309776；Garaj、S.ら、Nature、2010、467、190–193；Merchant、C.A.ら、Nano Letters、2010、10、2915–2921；Garaj、S.ら、Proceedings of the National Academy of Sciences、2013、110、12192–12196；Schneider、G.F.ら、Nature Communications、2013、4、2619；Fischbein、M.D.、Drndic、M.、Applied Physics Letters、2008、93、113107]

【0023】

ナノ多孔性グラフェンの調製に使用される現在の技術はすべて、グラフェンフィルムのCVD合成に続く追加の後処理ステップとして実行されるため、精製ガスを使用する必要性、大規模な真空処理、遅延時間の高温アニーリングのようなそれに固有のすべての不利な点を含む。これまでに使用された技術は、工業的に有用なサイズのフィルムへの拡張性の欠如、高コスト、高複雑性、後続のフィルムの一貫性および制御の欠如など、複数の欠点も抱えている。

【0024】

グラフェンは、水和イオンの直径に近い直径の原子的に定義されたナノチャネルを有する超薄膜として潜在的に有用である。グラフェンのプリスチン単層は、標準ガス（例えば、ヘリウム）に対して不透過性である¹。グラフェン格子全体に選択的欠陥が導入されると、水分子の透過が可能になる可能性がある。前述のように、CVDグラフェンの合成後の反応処理における最近の進歩により、水精製に潜在的に適した原子的に薄い透過性フィルムが生成された^{2、3、4}。しかし、これらの技術には、高密度で大規模に均一に実装するのが難しい、一連の高度に制御され、資源集約的な、かつ複雑な手順が含まれる。したがって、水精製および脱塩用のCVDグラフェンフィルムの機能は、小規模なデモ（ μm スケール）に制限されたままである。²さらに、CVD合成は、グラフェンフィルムの成長に良好な制御を与えるが、圧縮ガスと大規模な真空操作の必要性のために高価なプロセスのままである。さらに、多くの場合、CVDグラフェンの疎水性の性質は、水精製膜で利用するための追加のハードルを作成する。したがって、これらの技術的課題は、水精製用のCVDグラフェンフィルムの商業的実行可能性を妨げている。

【0025】

グラフェンは、水精製材料としての可能性を有する。清潔な水の供給に対する懸念、および産業用廃棄水の環境への影響により、水処理は世界規模の問題となり、シンプルで効

10

20

30

40

50

果的な解決策が求められている。

【0026】

水精製に使用される重要な技術は膜濾過であり、膜濾過の特に重要なサブセットはMDとしても知られている膜蒸留である。膜蒸留は、工業的な逆浸透プロセスを補完する。膜蒸留は、膜全体の圧力とは対照的に温度差を利用して、フラックスを維持しながら、塩濃度の範囲で高い除去率を実現する。MDにはいくつかの注目すべき欠点がある。すなわち、フィードウォーター温度を加熱および維持するエネルギー集約型プロセスと、MD膜が多様な汚染物質混合物を処理できないことである。^{7、9}最近、エネルギー集約型プロセスの問題は、膜界面に局所的に熱を発生させる有効な経路としてカーボンナノチューブ／ポリマー複合材料を実装することで解決された。¹⁰しかし、MDおよび同様の膜濾過プロセスに関するいくつかの重要な問題は未解決のままである。まず、MD濾過プロセス中に一般的な化学物質または油ベースの汚染物質が導入されると、膜は膜の性能を急速に劣化させ、膜の不可逆的な劣化を引き起こす重大なファウリング挙動を示す。^{11、12}MD操作中のこのようなファウリングの問題は、水の回収を減らし、汚染物質の除去を維持できず、厳しい化学洗浄の需要を増やし、膜の寿命を急速に低下させる。第二に、従来のMD膜では膜全体の熱伝導を遮断できないため、水蒸気のフラックスが低くなり、長期間の運転で性能が低下することがしばしばあり、これはもう1つの重大な課題として残る。¹³

10

【0027】

第三に、現在、どの膜も過酷な（高塩、酸、および／または塩基濃度）条件下で濾過性能を維持しないことが知られている。

20

【0028】

従来の膜のこのような制限は、これらの課題に対処できる防汚膜を実現する新しい材料の必要性を強調している。改良されたMD膜は、ポリマーの相反転やエレクトロスピンニングなどのいくつかの手法によって製造された。しかし、これらの方法のほとんどは、汚染物質を損傷するさまざまな膜の混合物の下でMD操作中に高い水蒸気フラックスと長期安定性を実証した防汚膜を達成することができなかった。

【0029】

水蒸気の通過を制限する小さな内在性ポアにもかかわらず、CVDグラフェンフィルムは、MD用途に有益な多くの物理化学的特性を備えている。これらには、優れた機械的強度、熱的および化学的安定性、疎水性、原子的に薄い厚さ、高い面外熱抵抗（Z方向の低い熱伝導率）が含まれる。^{16、17}最近、水精製プロセスの性能が向上した。しかし、これまで、水精製の2Dグラフェンフィルムの広範な約束と可能性は実現されていなかった。

30

【0030】

本発明の目的は、先行技術の欠点の少なくとも1つを克服または改善すること、または有用な代替物を提供することである。

【0031】

本明細書全体にわたる先行技術の議論は、そのような先行技術が広く知られていること、または当該分野における一般的な一般知識の一部を形成していることの承認として決して考えられるべきではない。

【0032】

文脈がそうでないことを明確に要求しない限り、説明および特許請求の範囲を通して、「含む」、「含む」などの言葉は、排他的または網羅的な意味とは対照的に包括的な意味で解釈される。つまり、「含むが、これに限定されない」ということを意味する。

40

【発明の概要】

【0033】

広範な局面において、本発明は、透過性グラフェンフィルム的一方の面から他方の面への流体通路を提供するナノチャネルまたはナノポアを有する連続透過性グラフェンフィルムを提供する。フィルムには、例えば1～40層のグラフェンが含まれ得る。

【0034】

別の広範な局面において、本発明は、透過性グラフェンフィルム的一方の面から他方の

50

面への流体通路を提供する２層以上の層のグラフェンおよびナノチャネルまたはナノポアを含む連続透過性グラフェンフィルムを提供する。フィルムには、例えば２～４０層のグラフェンが含まれ得る。

【００３５】

より好ましくは、本発明は、上記の広範な局面に記載される連続透過性グラフェンフィルムを提供し、それは２層以上のグラフェン形成ナノチャネルを含み、各ナノチャネルは、２層以上の近隣（または隣接、以下同じ）シール内の近隣グラフェン粒子の端部不整合間の流体の接続された一連のギャップからなり、該ナノチャネルは透過性グラフェンフィルム的一方の面から他方の面への流体通路を提供する。

【００３６】

第１の局面によれば、本発明は、２層以上のグラフェンを含む連続透過性グラフェンフィルムを提供し、ナノチャネルは該フィルムを通して延び、各ナノチャネルは、該２層以上の近隣シート内の近隣グラフェン粒子の端部不整合間の流体接続された一連のギャップからなり、該ナノチャネルは透過性グラフェンフィルム的一方の面から他方の面への流体通路を提供する。

【００３７】

ギャップはグラフェンフィルムの粒界の接合部にある。

【００３８】

２層以上は、好ましくは２～４０層のグラフェン、より好ましくは２～１０層のグラフェンを含み得る。

【００３９】

本明細書で使用する「連続透過性グラフェンフィルム」とは、フィルム的一方の側から他方の側に延びる開口を持つポアまたはナノチャネルナノを含むグラフェンのフィルムを意味する（すなわち、該ポアまたはナノチャネルはグラフェンフィルムの z -軸を通る流体通路を提供する）。グラフェンフィルムは、ポアまたはチャネルが存在する位置で、適切な分子サイズのガスの透過や、流体または物質がフィルムを横切って流れることを許容する。多孔性グラフェンの場合、連続した開口部は１つ以上のシート、例えば、１～５のグラフェンシートに存在し得る。ナノチャネルグラフェンの場合、開口部は２～１０または２～４０のグラフェンシートにまたがる相互接続された連続チャネルの形である。グラフェンシートの不整合積み重ねによってチャネルが作成される。

【００４０】

好ましくは、ギャップはグラフェンフィルムの粒界近くにある。また、ナノチャネルグラフェンフィルムの機能的ポアサイズは０.３７～３ nmであることが好ましい。

【００４１】

第２の態様によれば、本発明は、連続透過性グラフェンフィルムによって覆われた透過性支持膜を含む透過性膜を提供し、該連続透過性グラフェンフィルムはそれを貫通する複数のナノチャネルを有する。

【００４２】

好ましくは、連続透過性グラフェンフィルムは２層以上のグラフェンを含み、ここにナノチャネルは該連続透過性グラフェンフィルムを通して延び、各ナノチャネルは該２層以上の近隣シート内の近隣グラフェン粒子の端部不整合間の流体の接続された一連のギャップを含み、該ナノチャネルは透過性グラフェンフィルム的一方の面から他方の面に流体通路を提供する。

【００４３】

すなわち、本発明は、第１の態様の連続透過性グラフェンフィルムによって覆われた透過性支持膜を含む透過性膜を提供する。

【００４４】

２層以上のグラフェンは、好ましくは２～４０層のグラフェン、より好ましくは２～１０層のグラフェンを含み得る。

【００４５】

10

20

30

40

50

いくつかの実施形態において、連続透過性グラフェンフィルムの厚さは0.7～3.7 nmであり、例えば、連続透過性グラフェンフィルムの厚さは1.7 nmである。

【0046】

いくつかの実施形態において、連続透過性グラフェンフィルムは、0.34～3.0 nmの範囲、好ましくは0.34 nmの機能的ポアサイズを有する。

【0047】

好ましくは、透過性膜は、透過性支持膜とグラフェンフィルムとが互いに近隣するか、または互いに結合している2成分の膜である。

【0048】

別の実施形態において、本発明は、2の連続透過性フィルムの間に挟まれた透過性指示膜を含む透過性膜を提供し、各々の連続透過性グラフェンフィルムは其中を貫通する複数のナノチャネルまたはナノポアを有する。

【0049】

さらに別の実施形態において、膜はグラフェンフィルムが透過性支持膜に組み込まれた複合膜ともし得る。

【0050】

好ましくは、透過性支持膜は多孔性高分子膜であり、例えば、透過性支持膜はPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、ポリエチレンおよびポリスホンからなる群から選択される多孔性高分子膜である。しかし、グラフェンに十分な支持を提供する任意の多孔質膜または基体を使用し得る。

【0051】

透過性支持膜は、市販の多孔性高分子MD（膜蒸留）膜であってもよく、例えば、透過性支持膜は、ポアサイズ0.1 μm以上の市販の多孔性高分子MD膜蒸留膜とし得る。市販の多孔性高分子MD膜蒸留膜の厚さは、100～200 μm10の範囲とし得る。

【0052】

第3の態様によれば、本発明は、密閉された周囲環境内の金属基板および過剰の炭素源を、炭素源からの蒸気が金属基板と接触するように、炭素含有蒸気を生成する温度に加熱し、グラフェン格子を形成するのに十分な時間温度を維持し、減圧下で遅い冷却速度で試料を遅延時間冷却し、その後基板を減圧下でフラッシュ冷却して堆積透過性ナノチャネルグラフェンを形成するステップを含む、堆積透過性連続ナノチャネルグラフェンフィルムを調製する方法を提供する。

【0053】

この方法は、透過性連続ナノチャネルグラフェンフィルムを、本明細書に開示されているものなどの標準的な手順によって分離するステップをさらに含み得る。

【0054】

本明細書で使用される「遅延時間」とは、グラフェン格子の形成後に密閉環境を冷却した場合に、堆積したグラフェンフィルムが密閉環境内で冷却される時間を意味する。

【0055】

好ましくは、周囲環境は、大気圧の空気または真空である。重要なことに、当技術分野のほとんどの方法とは異なり、本発明の方法は、圧縮ガスを使用しない。原料ガスは必要ない。本明細書で使用される「原料ガス」には、エッチング、ブランケットまたは炭素源材料としてCVDプロセスで通常使用される精製ガスが含まれ、この用語には、水素ガス、アルゴンガス、窒素ガス、メタンガス、エタンガス、エチレンガスおよびアセチレンガスが含まれるが、これらに限定されない。

【0056】

金属基板は遷移金属基板であってもよく、好ましくは、金属基板はニッケルまたは銅であり、最も好ましくはニッケルである。金属基板は、任意の適切な形態、例えば平坦な箔またはワイヤであり得る。

【0057】

金属基板がニッケルである場合、周囲環境は大気圧の空気であることが好ましい。好ま

10

20

30

40

50

しくは、金属基板は純度99%以上のニッケルであり、最も好ましくは金属基板は多結晶ニッケルである。

【0058】

あるいは、金属基板が銅である場合、周囲環境は、密閉および加熱の前の真空チャンバーであることが好ましい。

【0059】

炭素源は、有利にはバイオマスであるか、バイオマスまたは精製バイオマスに由来し得る。バイオマスまたは精製バイオマスは、例えば、ダイズ油などの長鎖トリグリセリド（脂肪酸）であっても、セルロース材料であってもよい。再生可能なバイオマスを使用し得る。炭素源は、液体または固体形態などの任意の形態であり得るが、通常液体が有利と考えられる。

【0060】

方法には、原料ガスが含まれない。

【0061】

好ましくは、加熱工程は、炭素が豊富な環境、または炭素が過剰な環境を採用する。加熱ステップ中、金属基板と炭素源は両方とも1つの加熱ゾーンに位置することが好ましい。

【0062】

密閉された環境とは、クォーツ、ガラス、その他の誘電性耐熱容器などの不活性容器である。最も好ましくは、密閉環境は石英管に含まれる。

【0063】

好ましくは金属基板および炭素源は、800℃や900℃など、650℃～900℃の範囲のグラフェン格子を形成するのに十分な温度まで加熱する。グラフェン格子を形成するのに十分な温度は、適切な時間、理想的には0～3分維持する。

【0064】

好ましくは、加熱は加熱ゾーンで維持し、フラッシュ冷却は冷却ゾーンで行う。好ましくは、遅延時間がゼロまたはゼロに近づくように、フラッシュ冷却の前にグラフェン格子が加熱ゾーンから冷却ゾーンに移される。好ましくは、格子を加熱ゾーンから真空下の冷却ゾーンに移すことにより、グラフェン格子を減圧下でフラッシュ冷却する。

【0065】

好ましくは、フラッシュ冷却は、25℃/分～100℃/分の速度で行う。

【0066】

好ましくは、遅延時間が1分～5分になるように、グラフェン格子は加熱ゾーンから冷却ゾーンに移す。

【0067】

遅延冷却速度は5℃～10℃/分の速度で行い、より好ましくは遅延冷却速度は加熱ゾーンで10℃/分の速度で行う。

【0068】

この方法は、堆積グラフェンフィルムを基板から分離してグラフェンフィルムを得るステップをさらに含む。例えば、この方法は、連続透過性グラフェンフィルムを金属基板から除去または分離して、遊離の（free）連続透過性グラフェンフィルムを生成するステップをさらに含む。

【0069】

支持膜上に堆積透過性連続ナノチャネルグラフェンフィルムを調製する方法であって、第3の態様により基板上に堆積透過性連続ナノチャネルグラフェンフィルムを調製し、基板からフィルムを分離して遊離透過性連続ナノチャネルグラフェンフィルムを得、ついで遊離透過性連続ナノチャネルグラフェンフィルムを支持膜に適用することを含む。

【0070】

方法は、堆積グラフェンフィルムを基板から分離してグラフェンフィルムを得るステップをさらに含む。透過性またはナノ透過性グラフェンフィルムは、いずれかの定期的な手段によって分離される場合がある。

10

20

30

40

50

【0071】

透過性またはナノ透過性グラフェンフィルムは、いずれかの慣用的な手段によって分離し得る。例えば、酸性環境で基板を溶解することにより、下にある金属基板から分離し得る。特に、ニッケル基板は、有利には、 H_2SO_4 または HCl または FeCl_3 に溶解することができ、または銅基板は、前記したものまたは HNO_3 のいずれかに溶解し得る。

【0072】

方法は、遊離透過性連続ナノチャネルグラフェンフィルムに結合したバインダを利用するステップを含み得る。バインダは、グラフェンフィルムを支持膜に適用した後に除去し得、または使用中に保持し得る。つまり、最終製品は、堆積された透過性連続ナノチャネルグラフェンフィルム、バインダ層、および支持膜を含む。バインダ層は透過性である。

10

【0073】

例えば、連続透過性グラフェンフィルムは、例えば、PMMA支援プロセスによって除去されて、下層の金属成長基板から除去した中間PMMA結合グラフェンフィルムを生成する。ついで、PMMA結合グラフェンフィルムを支持膜に適用する。PMMA層は、例えば、溶解によって除去し得るいは、最終製品に保持し得る。

【0074】

本明細書で使用する時、用語「分離」、「分離する」などは、形成されたグラフェンを下にある基板から除去または持ち上げてグラフェンフィルムを単離することをいう。

【0075】

本発明は、汚染物質で汚染されたフィードウォーターを精製する方法を提供し、この方法は、フィードウォーターが供給側として連続透過性グラフェンフィルムに接触し、水が透過性膜を濾液側に通過して濾液を提供するように、該フィードウォーターを本発明による透過性グラフェンフィルムに提供することを含む。それによって汚染物はフィードウォーター側に保持される。

20

【0076】

透過性グラフェンフィルムは、ナノ多孔性グラフェン、またはより好ましくは、2層以上のグラフェンを含むナノチャネルグラフェンであり、ナノチャネルは該フィルムを通過して延び、各ナノチャネルは、該2層以上の近隣シート内の近隣グラフェンの端部不整合間の流体の接続された一連のギャップで構成される。該ナノチャネルは透過性グラフェンフィルム的一方の面から他方の面への流体通路を提供する。ナノ多孔性グラフェンフィルムまたはナノチャネルグラフェンフィルムは、従来の膜基板によって支持され得る。

30

【0077】

第5の局面によれば、本発明は、フィードウォーターが供給側として連続透過性グラフェンと接触するように、本発明による透過性グラフェンフィルムまたは透過性膜に該フィードウォーターを提供することを含む、汚染物質で汚染されたフィードウォーターを精製する方法を提供する。水は透過性膜を通過して濾液側に流れ、濾液を提供する。これにより、汚染物質はフィードウォーター側に保持される。

【0078】

好ましくは、プロセスは膜蒸留であり、フィードウォーターは、濾液に比べて高温で透過性膜に供給される。

40

【0079】

より好ましい実施形態において、プロセスは膜蒸留であり、フィードウォーターは濾液と比較して高温で透過性膜に供給され、連続透過性グラフェンフィルムは、濾液側をフィードウォーター側から断熱するように作用する。

【0080】

フィードウォーターは、例えば界面活性剤、オイルまたは石油、または界面活性剤の残留物、オイルまたは石油製品など、さまざまな無機および有機種を含み得る。無機種の具体例には、 Na^+ および Cl^- が含まれる。

【0081】

1つの実施形態において、フィードウォーターは、産業用廃棄水または脱塩用水である

50

。例えば、産業用廃棄水は、鉱業、農業または材料加工からのものであってもよい。

【0082】

特に好ましい1つの実施形態において、フィードウォーターは海水であり、汚染物質は塩である。本発明の透過性膜は、逆浸透およびより詳細には、膜蒸留などの脱塩プロセスに特に適している。

【0083】

方法は、極端に高いpH（pH9から約pH13）または極端に低いpH（pH 5から約pH 2）の場合、またはフィードウォーターが生理学的pH範囲の酸性または塩基性の外側（pH 5～9）の場合にも適用できる。しかし、濾過方法はどのpHでも適用可能であることは理解される。

【0084】

本発明の方法において、膜の透過性グラフェン側は、pH 2からpH 13まで、またはpH 3から10まで、またはpH 4から9までなどの広い範囲のpHにわたって電荷中性のままである。

【0085】

濾過される汚染物質は、水和イオンまたは溶媒和イオンであり得る。より詳細には、濾過される汚染物質は、半径が0.9 nm³を超える水和イオンまたは溶媒和イオンである。

【0086】

第6の局面によれば、本発明は、フィードウォーターが供給側として連続透過性グラフェンと接触するように、本発明による透過性グラフェンフィルムまたは透過性膜に該フィード溶液を提供することを含む、水和または溶媒和イオンを含むフィード溶液を分離する方法を提供する。水は透過性膜を通過して濾液側に送られて濾液が提供される。これにより、水和または溶媒和イオンはフィードウォーター側に保持される。

【0087】

別の局面において、本発明は、1～40層のグラフェンを含み、該フィルムを通過して延びる複数のポアまたはチャネルを有する連続透過性グラフェンフィルムを提供する。

【0088】

好ましくは、ポアは5～100 nmの開口サイズを有する。好ましくは、ポア密度はフィルム全体にわたって均一であり、より好ましくは、ポア密度はμmあたり50～220ポアである。

【0089】

より詳細には、この局面において、本発明は、1～5層のグラフェンを含み、該フィルムを通過して延びる複数のポアを有する連続透過性ナノ多孔性グラフェンフィルムを提供し、該ポアは5～100 nmの開口サイズを有する。

【0090】

本発明はまた、密閉された周囲環境において金属基板および過剰の炭素源を、炭素源から炭素含有蒸気が金属基板と接触するように、炭素源からの炭素含有蒸気を生成する温度まで加熱するステップを含む、堆積透過性ナノ多孔性グラフェンフィルムを調製する方法を提供する。グラフェン格子を形成するのに十分な時間温度を維持し、減圧下でグラフェン格子をフラッシュ冷却して、堆積透過性ナノ多孔性グラフェンフィルムを形成する。

【0091】

好ましくは、加熱は加熱ゾーンで維持され、フラッシュ冷却は冷却ゾーンで行われる。好ましくは、周囲環境は、大気圧の空気または真空である。最も好ましくは、周囲環境は大気圧の空気である。

【0092】

1つの実施形態において、周囲環境は大気圧の空気である。本発明は空気に関して説明しているが、必要に応じて、人工的に調製された気体または空気の作用を模倣する気体の組み合わせを使用することができる。そのような人工的な気体の組み合わせは、周囲圧力の空気によって達成される効果を模倣する圧力で使用し得る。

【0093】

10

20

30

40

50

別の実施形態において、周囲環境は、加熱前に排気されたチャンバーであり、好ましくは1 mmHg未満である。

【0094】

金属基板は遷移金属基板であってもよく、好ましくは、金属基板はニッケルまたは銅であり、最も好ましくはニッケルである。金属基板は、任意の適切な形態、例えば平坦な箔またはワイヤとし得る。

【0095】

金属基板がニッケルの場合、周囲環境は大気圧の空気である。好ましくは、金属基板は純度99%以上のニッケルであり、最も好ましくは金属基板は多結晶ニッケルである。

【0096】

あるいは、金属基板は銅であり、周囲環境は密閉および加熱前の真空チャンバーである。

【0097】

炭素源は、バイオマスであるか、バイオマスまたは精製バイオマスに由来することが有利であり得る。バイオマスまたは精製バイオマスは、例えば、ダイズ油などの長鎖トリグリセリド（脂肪酸）であっても、セルロース材料であってもよい。再生可能なバイオマスを使用し得る。炭素源は、液体または固体形態などの任意の形態であり得、通常液体が有利であると考えられている。

【0098】

この方法には、原料ガスが含まれない。本明細書で使用される「フィードストックガス」には、エッチング、ブランケットまたは炭素源材料としてCVDプロセスで通常使用される精製ガスが含まれ、この用語には、水素ガス、アルゴンガス、窒素ガス、メタンガス、エタンが含まれるが、これらに限定されないガス、エチレンガス、アセチレンガスが含まれる。

【0099】

好ましくは、加熱工程は、炭素過剰環境を採用する。加熱ステップ中、金属基板と炭素源は両方とも1つの加熱ゾーンに位置することが好ましい。

【0100】

好ましくは、密閉環境とは、クォーツ、ガラス、その他の誘電性耐熱容器などの不活性容器である。最も好ましくは、密閉環境は石英管に含まれる。

【0101】

好ましくは、金属基板および炭素源は、800℃や900℃など、650℃～900℃の範囲のグラフェン格子を形成するのに十分な温度に加熱される。グラフェン格子を形成するのに十分な温度は、好適な時間、理想的には0～3分維持される。

【0102】

好ましくは、フラッシュ冷却は、25℃/分～100℃/分の速度である。

【0103】

好ましくは、グラフェン格子を加熱ゾーンから真空下である冷却ゾーンに移すことにより、グラフェン格子を減圧下でフラッシュ冷却する。

【0104】

本発明は、密閉周囲環境内の金属基板および過剰の炭素源を、炭素含有炭素を生成する温度に加熱するステップを含む方法によって調製された連続透過性ナノ多孔性グラフェンフィルムを提供する。炭素源からの蒸気が金属基板と接触し、グラフェン格子を形成するのに十分な時間温度を維持した後、グラフェン格子を減圧下でフラッシュ冷却して、堆積透過性ナノ多孔性グラフェンを形成する。

【0105】

別の局面において、本発明は、透過性グラフェンフィルムの一方向の面から他方向の面への流体通路を提供する。該フィルムは、例えば1～40層のグラフェンを含み得る。

【0106】

また、本発明は、連続透過性グラフェンフィルム、該連続透過性グラフェンフィルムによって覆われた透過性支持膜を含む透過性膜を提供し、該連続透過性グラフェンフィルム

10

20

30

40

50

はそれを貫通する複数のナノチャネルおよびナノポアを有する。

【図面の簡単な説明】

【0107】

図1Aは、本発明のナノ多孔性透過性グラフェンの断面図を示す。

【0108】

図1Bは、本発明の透過性膜の調製に適したナノチャネル透過性グラフェンの構造の断面図を示す。

【0109】

図2は、本発明のナノ多孔性およびナノチャネル透過性グラフェンを調製するために使用される装置を示す。

【0110】

図3Aは、本発明のナノ多孔性透過性グラフェンを調製するために使用される時間および温度プロファイルを示す。

【0111】

図3Bは、本発明のナノチャネル透過性グラフェンを調製するために使用する時間および温度プロファイルを示す。

【0112】

図4Aおよび4Bは、それぞれグラフェンシートの結晶ドメインの成長および端部不整合を示す。

【0113】

図5は、本発明のナノチャネルグラフェンのTEMを示しており、特にグラフェンシートの端部不整合を同定する。(a)のスケールは50 nm、(b)のスケールは10 nmである。

【0114】

図6は、本発明の透過性膜を調製するのに適したナノチャネル透過性グラフェンを含む、様々なグラフェンの成長パラメーターを示す。

【0115】

図7は、さまざまな管状炉の寸法に対するグラフェン形成の異なる最小前駆体量を示す。

【0116】

図8．透過性グラフェンフィルム合成、および防汚剤としての利用、膜蒸留による水脱塩膜の概略図。概略図(a)は、ダイズ油などの再生可能資源からの大気(ambient-air) CVDプロセスによる多結晶Ni基板を使用した透過性グラフェンの合成を示す。合成された透過性グラフェンフィルムは、水脱塩試験のために、市販のPTFEベースのMD膜に湿潤移行(wet transferred)された。水精製および脱塩のメカニズムは、グラフェンのドメインと粒界の重なりなど、ユニークなグラフェンの特徴によって可能になったと考えられる(b)。さらに、CVDグラフェンの疎水性および面外(out-of-plane)熱抵抗特性は、防汚、長期フラックス安定MD膜の形成に有利な特徴として利用される。

【0117】

図9．水蒸気および水の脱塩および精製の透過を可能にする透過性グラフェンフィルムの特徴。透過性グラフェンフィルムのいくつかの微視的機能は、水の透過および精製を可能にする。グラフェンフィルムの微視的形態をSEMを用いて調査し、(a)低倍率および(b)高倍率でPTFE膜上のグラフェンフィルムを明らかにした。グラフェンフィルムの表面に多くの波紋が観察され、グラフェンフィルムの透明度が高いため、下にあるPTFE膜を観察できる。(c)低倍率、ならびに(d)明視野および(e)暗視野画像のTEM画像は、水蒸気通路のチャネルを形成する粒界の重なりに対応する多くの太い暗線を有する多くの小さなグラフェンドメインを示している。

【0118】

図10．透過性グラフェンフィルムでナノチャネルを形成する重複ドメインの詳細なTEM特性評価。(a)透過性グラフェンフィルムの延びたナノチャネルを形成する重なったドメイン境界(暗いコントラスト領域)のTEM画像。SAEDパターン(および補足情報の関連するラインプロファイル)は、ラベル付き領域を(b)回転軸29.5°の単層グラフェン

10

20

30

40

50

、(c) ~250 nm幅のナノチャネルを形成する重なったドメイン、(d) -7.6° および 25.1° の回転軸のターボストラティック二層グラフェンとして確認する。暗いコントラスト領域は、単一層から二層への移行と、フィーチャの両側のそれぞれの回転軸のシフトによる、重なった誤配向グラフェンドメイン境界またはナノチャネルと確認される。挿入図は、ドメインの回転は同等だが幅が狭いナノチャネルの、重なったドメイン境界の代表的な図を示す。

【0119】

図11．透過性グラフェンフィルムのさらなる構造的特徴。グラフェンフィルムのさらなる特徴付けは、その粗い表面テクスチャおよび厚さのばらつきを明らかにする。これらの特徴は、水蒸気透過のボトルネック領域を生成するのに適している。複数のナノ結晶質ドメインの存在は、水蒸気透過のための多数のチャネルの存在を示唆している。(a) マイカ基板上に堆積したグラフェンフィルムの端部のAFMトポグラフィー画像。画像の左側の暗い領域はマイカ基板であり；明るい領域はグラフェンフィルムであり、明るいスポットは湿式移動プロセスからの残留物である可能性が最も高い。(b) AFM画像(a)の相対高さヒストグラム。高さ0 nm付近の高い狭いピークはマイカ基板を表し、より広い分布はグラフェンフィルムを表し、18 nmの高さまでのテールは湿式移動プロセスの残留物を表している可能性が高い(c、d)。ID/IGおよびI2D/IGの強度比のラマンスペクトルマッピング分析。

【0120】

図12．異なる汚染環境（高濃度の塩水、高濃度のSDSの塩水、高濃度の鉱油の塩水）での市販のMD膜と透過性グラフェン系膜の脱塩性能の比較。市販のPTFE系MD膜および透過性グラフェン系膜の水蒸気フラックスおよび塩除去性能。(a) 市販のPTFE系MD膜、および(b) フィードとして 70 gL^{-1} のNaCl溶液を使用した、DCMDプロセスでの72時間の透過性グラフェン系膜。(c) 市販のPTFE系MD膜、および(d) フィードとして 70 gL^{-1} のNaCl溶液および1 mMドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を含む透過性グラフェン系膜。これらのDCMD試験の流量は、両方とも供給および透過ストリームで 6 Lh^{-1} に維持された。(e) 市販のPTFE系MD膜および(f) DCMDプロセスでの48時間の、 70 gL^{-1} のNaClおよび1 mM NaHCO_3 を含む 1 gL^{-1} の鉱油を含むフィード溶液を用いたDCMDプロセスでの透過性グラフェン系膜。供給温度および透過温度は、それぞれ 60°C と 20°C であった。これらのDCMD試験の流量は両方とも、供給および透過ストリームで 30 Lh^{-1} に維持された。本結果は、透過性CVDグラフェン系膜が強力な防汚特性を示す一方で、迅速な水蒸気透過および良好な塩除去を可能にすることを示す。

【0121】

図13．市販のMD膜および透過性グラフェン系膜とシドニー港との未処理海水の脱塩性能の比較。シドニー港地域の未処理の海水を使用した膜蒸留性能。(a) 市販のPTFE系MD膜および(b) 72時間のDCMDプロセスでの透過性グラフェン系膜の水蒸気フラックスと塩除去性能。供給温度と透過温度は、それぞれ 60°C および 20°C であった。すべてのDCMD試験の流量は、供給および透過水ストリームで 30 Lh^{-1} に維持された。本結果は、長い操作時間にわたって高く安定した水蒸気流フラックスを有する透過性グラフェンフィルムの強力な防汚性を再度実証している。さらに、安定した100%の塩除去率が維持される。

【0122】

図14．透過性グラフェンと市販のMD膜の表面の特徴と形態を明らかにする追加のSEM画像。ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)ポリマー、市販のPTFE系MD膜／透過性グラフェン接合からなる市販のMD膜の上部に大面積の均一な被覆グラフェンを示すSEM画像。元のPTFE系MD膜のSEM。(a) PTFE膜上の透過性グラフェンフィルムの大面積低倍率画像。多くのさざ波のような構造が存在することが明らかである。(b) グラフェンとPTFE膜の境界。(c) PTFE膜の高倍率SEM画像、マイクロポーラスウェブ状構造が明らかである。

【0123】

図15．膜試験に使用した数層のグラフェンフィルムの粒界の重なりを明らかにする追加のTEM画像。Cu TEMグリッド上の大面積グラフェンを明らかにするTEM画像であり、グラフェン粒界の不整合の重なり領域を表すTEM画像上の暗線を指す（赤い矢印）。

【0124】

図16．ナノチャネルを含む主に単層または二層のグラフェンの画像のTEM。ナノチャネルを含む単層から二層のグラフェンを合成して、グラフェンのドメイン境界の重なり存在を明確に示す。より暗いコントラスト領域のストリップは、ナノチャネルを表す（赤い矢印）。

【0125】

図17．レーシーカーボンTEMグリッド上の主に単層または二層のグラフェンの低倍率TEM画像のモンタージュ。暗いコントラストの延長線を示す領域、および（b）で赤で強調表示されている領域は、グラフェンシートの折り畳みまたは重なるドメイン境界（ナノチャネル）であり、SAED分析で確認し得る。多層は、より暗いコントラストと明確な角度の付いた端部を持つ領域として視認し得る。

【0126】

図18．透過性グラフェンの光透過スペクトル。移動後のスライドガラスから採取した透過性グラフェンフィルムの光透過率。サンプリング面積は 2 cm^2 であった。85%の透過率は、数層から多層のグラフェンフィルムを示唆する。

【0127】

図19．透過性グラフェン試料の選択した領域から取得した個々のラマンスペクトル。ラマンスペクトルは、グラフェンの層数の変動を伴う多層グラフェンの存在を示唆する。

【0128】

図20．水の脱塩と精製のためのセットアップ試験。試験は、透過性グラフェンフィルムが供給側と透過側の間に配置された連続クロスフローシステムで実施された。

【0129】

図21．塩水、SDS／塩水混合物およびミネラルオイル／塩水混合物を使用した、プリスチンPTFE膜のMD実験を繰り返した。すべてのファウリング実験は2回繰り返して、プリスチンPTFE系膜性能の再現性を実証した。（a、b）は塩水（ 70 gL^{-1} のNaCl）を用いた繰り返し実験を示し、（c、d）はSDS／塩水混合液（ $1\text{ mM SDS}/70\text{ gL}^{-1}$ のNaCl）を用いた繰り返し実験を示す。結果は、膜性能の急速な劣化が観察されることを示している。同様に、（e、f）は、鉱油／塩水混合物（ 70 gL^{-1} のNaClおよび 1 mM NaHCO_3 を含む 1 gL^{-1} の鉱油）の繰り返し実験を示す。結果は、水蒸気フラックスの大幅な減少が観察され、TOCレベルの増加に伴い48時間を超えると塩除去率が85～90%に低下し、油が膜を通過したことを示している。

【0130】

図22．透過性グラフェン膜の塩水、SDS／塩水混合物および鉱油／塩水混合物を用いたMD実験を繰り返しました。すべてのファウリング実験は2回繰り返して、透過性グラフェン系膜性能の再現性を実証した。（a、b）は塩水（ 70 gL^{-1} のNaCl）を用いた繰り返し実験を示す。（c、d）はSDS／塩水混合液（ $1\text{ mM SDS}/70\text{ gL}$ のNaCl）を用いた繰り返し実験を示す。その結果、72時間のMD操作で、99.9%を超える安定した脱塩率が達成された。同様に、（e、f）は、鉱油／塩水混合物（ 70 gL^{-1} のNaClおよび 1 mM NaHCO_3 を含む 1 gL^{-1} の鉱油）の繰り返し実験を示す。この場合、透過水のTOCも監視して、MD操作の48時間にわたるオイル除去を示す。結果は、水蒸気フラックスのわずかな減少が観察され、脱塩率は $>99.9\%$ であり、48時間にわたって安定したオイル除去が観察された。

【0131】

図23．異なるクロスフローおよび異なる供給温度での透過性グラフェンの膜性能。透過性グラフェン系膜の水蒸気輸送に影響する要因を調べるために、（a）フィードウォーターのクロスフローレートおよび（b）フィードウォーター温度などの異なるプロセスパラメーターを変化させて、水蒸気透過の変化を確認した。結果は、水流のクロスフローレ

10

20

30

40

50

ートが増加するにつれて、水蒸気のフラックスが増加することを示す。同様に、フィードウォーター温度が上昇するにつれて、水蒸気フラックスも増加した。すべての場合において、透過性グラフェン系膜の透過側では、MD操作の期間中、安定した水蒸気フラックスが維持された。すべての試験は塩類溶液（ 70 gL^{-1} のNaCl）で行った。

【0132】

図24．鉱油／塩水混合物およびSDS／塩水混合物を使用した市販PVDF系MD膜試験。別の広く使用されているMD膜は、PVDF系MD膜（Durapore）である。（a）鉱油／塩水混合物および（b）SDS／塩水混合物の下での市販PVDF系膜試験を行って、低表面張力液体に対するファウリングの問題を実証するために実施した。MD膜の問題。結果は、（a）鉱油／塩水混合物と（b）SDS／塩水混合物の両方の場合に、脱塩率の低下とともに著しいフラックスの減少が観察され、短いMD操作期間内の膜破損を示している。

10

【0133】

図25．粒子サイズ分布の実験に用いた鉱油／塩水混合物および鉱油／塩水混合物を使用した透過性グラフェンの試験後の写真。（a）実験で使用した鉱油／塩水混合物の写真グラフを示す。安定した油エマルジョンが形成されていることがわかる。（b）は、 78 nm から 180 nm のサイズの少数の含有量とともに、オイル含有量のほとんどが $1 \sim 3 \mu\text{m}$ のサイズであることを示すオイルサイズ分布曲線を示す。（c）は透過性グラフェンの試験後の写真である。48時間以上の濾過試験で、グラフェンフィルムの表面にかなりの油分が見られる。

【0134】

20

図26．120時間にわたるシドニー港から採取した海水による透過性グラフェンの長期膜性能。透過性グラフェン系膜の実用的適用性と長期安定性を実証するために、シドニー港から収集した海水で長期（120時間、5日間）膜性能試験を行った。その結果、透過性グラフェンにより、120時間のMD操作で安定した水流フラックスおよび99.9%を超える安定した脱塩率が達成され、透過性グラフェンの防汚、長期安定膜材料としての優れた能力が明らかにされた。

【0135】

図27．透過性グラフェンフィルムのAFMトポグラフィー測定。マイカ基板上のグラフェンフィルムの断面プロファイルは、図3aから抽出した。AFMトポグラフィー測定は、透過性グラフェンフィルムの表面が粗いことを示しており、これはグラフェンフィルムの高さの変動が 0.7 nm から 3.7 nm の範囲にあることを反映している。湿潤移行残渣は数 nm の高さであった。透過性グラフェンフィルムの粗い表面は、水蒸気透過に好ましい形態を作り出す。

30

【0136】

図28．MD膜に透過性グラフェンを組み込むことの追加の利点

フィードウォーターの高温でのMD実験を示す（フィードウォーター温度 90°C ）。透過した蒸気流量と膜表面でのフィードの温度および透過蒸気温度を4時間のMD運転で記録した。すべての試験は塩類溶液（ 70 gL^{-1} のNaCl）で行った。次に、実際のフィードウォーターと透過蒸気フラックスの温度の差をMD稼働時間にわたって計算した。まず、（a）水蒸気フラックス曲線は、ポリスチンPTFE膜の濡れ挙動が4時間にわたって水蒸気フラックスの急激な増加を示し、膜が高い供給温度で安定した性能を維持できないことを示している。しかし、透過性グラフェンフィルムが組み込まれた場合、MD操作の期間中、高く安定した水蒸気フラックスが維持され、高い温度勾配の下で透過性グラフェン系膜の優れた膜安定性が実証され、MDプロセスの安定運転温度ウィンドウを潜在的に広げることができる。（b）は、ポリスチンPTFE膜および透過性グラフェン系膜について記録された実際の温度差を示す。結果は、透過性グラフェンがMD操作の時間全体を通してポリスチンPTFE膜と比較してより高い温度勾配を維持することができたことを示しており、グラフェンフィルムをMDプロセスで使用するものの潜在的な熱的利点を示している。

40

【0137】

図29．透過性グラフェン／PTFE膜およびポリスチンPTFE膜の機械的強度測定。透過

50

性グラフェン組み込み後の膜の機械的強度の変化を調べるために、(a) プリスチンPTFE膜および(b) 透過性グラフェンの組み込み後に機械的強度試験を行った。結果は、透過性グラフェンフィルムが組み込まれた場合、膜の機械的強度のわずかな改善を示している。透過性グラフェンフィルムの薄い性質(厚さ数nm)は、バルク(厚さ120 μm)のPTFE膜と比較して改善はわずかであった。

【0138】

図30. 透過性グラフェンフィルム/PTFE膜および市販PTFE膜の接触角測定。上: グラフェン/PTFE膜。CA $81.3 \pm 0.51^\circ$ 。下: PTFE膜のみ。CA $131.32 \pm 8.63^\circ$ 。透過性グラフェンフィルムは、PTFE膜よりも親水性が高いことが示された。

【0139】

図31. SDS/塩水混合液下での試験後試料のラマン分析。プリスチンPTFE膜および透過性グラフェン表面へのSDSの異なる吸着挙動を定性的に視覚化するために、SDS/塩水混合物で試験した試験後(72時間)試料のラマン分析を行った。(a、b)は、(a) プリスチンPTFE膜および(b) 透過性グラフェン/PTFE膜の試験後試料の一部を示す。(c、d)は、試験後(c) プリスチンPTFE膜および(d) 透過性グラフェン/PTFE膜の個々のラマンスペクトルを示す。ついで、吸着挙動の違いを定性的に検証するために、SDSピーク強度のラマン領域マッピングを試験後に行った。(e) プリスチンPTFE膜および(f) 透過性グラフェン/PTFE膜試料。結果は、透過性グラフェン/PTFE膜の場合と比較して、プリスチンPTFE膜の方が有意に高いSDSピーク強度が観察されたことを示している。これらの知見は、プリスチンPTFE膜へのSDS吸着が著しく高いことを示唆しており、SDS分子とPTFE膜表面および透過性グラフェン表面との異なる吸着相互作用を明らかにしている。

【0140】

図32. 透過性グラフェンおよびプリスチンPTFE膜のゼータ電位測定。ゼータ電位測定は、本発明のグラフェンフィルムが、pH条件が変化すると2~4mV付近のほぼ平坦な線で示されるpH条件が変化してもほとんど無視できる電荷(電荷中性)を示すことを示している。プリスチンPTFE膜は、さまざまなpH条件下で負の表面電荷を示す。

【0141】

図33. 1cm^2 の透過性グラフェンをPTFE膜(US \$)に組み込むコスト分析。

【0142】

図34. フィード液として使用される軽質原油および鉱油の間の主要な物理化学的特性の比較。

【0143】

図35. シドニー港からの海水の組成分析。

【発明を実施するための形態】

【0144】

本発明は、低コストで非常に効果的なナノ多孔性およびナノチャネルグラフェン、およびこれらのグラフェンから調製された膜、特に水脱塩を含む水濾過および精製に適した膜に関する。グラフェンフィルムは、周囲の空気環境中でシングルステップの迅速な熱プロセスで合成され、再生可能形態のバイオマス、ダイズ油を前駆体として使用し得る。このプロセスは、圧縮ガスを必要としない。さらに重要なことは、このプロセスで開発したグラフェンは、水輸送用のグラフェンフィルムにナノポアを作成する合成後処理を含まない。

【0145】

むしろ、本発明の膜のグラフェン層は、水蒸気透過を可能にし、疎水性膜を必要とする膜蒸留(MD)などの脱塩プロセスでのその好ましい性能を促進する微細構造特徴のユニークな組み合わせを示す。

【0146】

逆浸透(RO)およびMDは、水を精製できる技術である。実際には、これらは脱塩の方法である。両方とも、塩水または他の種類の塩水溶液を膜と接触させ、膜の濾液側から脱塩した、理想的には飲用可能な、水を集めることを伴う。

【0147】

ROは圧力駆動プロセスであり、塩水供給側の高浸透圧と純粋な濾液側の低浸透圧との間の自然な流れの勾配に対抗するために、加えられた圧力を使用する。RO膜には高圧がかかるため、RO膜は特に汚染や詰まりの影響を受けやすい。必要な高い動作圧力を達成して維持することも複雑であり、かなりの量のエネルギーを必要とする。また、水の脱塩にRO膜を使用すると、例えば、非常に高濃度のNaClを含む保持液が生成される。この超濃縮塩溶液は環境に非常に有害であり、廃棄の面で重大な問題を提示する。

【0148】

対照的に、MDは熱駆動プロセスであり、廃棄する必要がある解法を生み出すが、それ自体は環境に有害である可能性がある。この場合、浸透圧差に対抗するために圧力ではなく熱が使用される。MDは、比較的低い温度、例えば、塩類溶液が単純な太陽熱で達成できる温度のタイプで実行できる。大量の塩類物質が生成されないようにMDシステムを操作することもできる。

【0149】

MDでは、水蒸気は膜を通過する。このように、膜が疎水性であるという要件は別として、プロセスは膜の化学的性質に比較的鈍感であるが、望ましくない種が膜を通過させてはならないため、ポアサイズは重要である。

【0150】

MDは、逆浸透（RO）およびさまざまな脱塩プロセスから得られる海水、工業排水、およびブラインの処理（脱塩および精製）に特に有望な急速に出現している技術である。⁷ MDプロセスでは、水精製は多孔性および疎水性の膜にわたる蒸気圧勾配によって稼働する。この状況は、水蒸気が膜の高温供給側の界面で形成され、反対側の低温透過側に輸送される、高温のフィード溶液および透過流の並行流によって生じる。⁸

【0151】

MDプロセスの主な有利な特徴には、フィード溶液の塩分にほとんど依存しない水の生産、ならびに溶解塩、有機物、コロイドなどの不揮発性成分の大部分を拒絶する可能性（単一の濾過プロセスでクリーンな水を精製する可能性を有する技術）および低品質の廃熱を利用してプロセスを稼働する能力が含まれる。これらのメリットにより、MDはさまざまな水処理利用でのゼロ液体排出の脱塩および精製プロセスのための有望なグリーンテクノロジーになる。⁹

【0152】

本発明の透過性膜は、従来のMD膜上に配置された透過性グラフェン層から形成される。透過性グラフェン層は、制御された端部不整合から形成されるナノチャネルを有する。各層間の端部不整合により、グラフェンシート間の平面空間への水の進入が許可される。グラフェンシートは、水などの小さな種の通過に適度に適した間隔である約0.34nmの間隔を空けており、水和イオンまたはより大きな分子は拒絶する。グラフェン層は非結合相互作用によりMD膜に保持されており、接着を維持するために他のメカニズムは必要ない。MD膜はグラフェンよりも大きなポアを持っているため、より大きな種の拒絶には関与せず、原子的に薄いグラフェン層を機械的にサポートする機能がある。

【0153】

したがって、グラフェン層の形態は、本発明の成功にとって重要である。本発明は、出願人の以前の出願PCT/AU2016/050738に開示されているグラフェン合成の基本プロセスを出発点として利用し、その内容は参照により本明細書に組み込まれる。

【0154】

堆積チャンバー内の遊離炭素密度を注意深く制御し、制御された所定の温度プロファイルで真空下で堆積材料を冷却することにより、得られるグラフェンの形態を制御できることが発見されました。

【0155】

本発明の単純なナノ多孔性グラフェンと本発明のナノチャネルグラフェンの両方を形成するプロセスは、両方とも、アニーリングプロセスの終了まで同じ共通のステップを有し

10

20

30

40

50

、冷却ステップで差異が生じる。

【0156】

堆積チャンバー中の遊離炭素密度を慎重に制御することによって、および制御された所定の温度プロファイルで真空下で堆積材料を冷却することにより、得られたグラフェンの形態を制御して、両方ともフィルターまたは透過性膜としての使用に優れた可能性を有する、多孔性またはナノ多孔性のいずれかの形態のグラフェンを精製することが可能であることを見出した。

【0157】

1つの形態の形態では、本発明のグラフェンフィルムは厚さが1～5層であり、幅が約5～100 nmのポアを有し、これは1～5層のグラフェンを直接横切る。すなわち、ポアは5～100 nmの幅および1～5のグラフェン層をそれぞれ有する。これは、本明細書では「ナノ多孔性グラフェン」という。構造を図1aに示す。

10

【0158】

他のタイプの形態では、グラフェンフィルムは2以上の（2～10）層のグラフェンであり、透過性はナノチャンネルによって提供されます。本明細書では、これを「ナノチャンネルグラフェン」と呼びます。ナノポアは、単純なポアよりも構造的に複雑ですが、堆積プロセス中の単純なポアへの変更に起因する。ナノチャンネル領域の断面を図1bに示す。

【0159】

理論に縛られることを望まないが、アニーリングの段階で、グラフェンは多くの核生成サイトで金属基板上に形成され始め、個々の個別のナノ結晶質ドメインが形成され始めると考えられる。これらのドメインの方向は、一致する場合としない場合がある。これらは図4aに見られる。これらのナノ結晶のそれぞれがアニーリング段階で成長すると、矢印で示すように、それらの端部が外側に移動する。最終的に、ナノ結晶質ドメインは互いに沿って侵入し始める。ドメインが整列している場合、個々のナノ結晶質ドメインは、「完全なステッチング」と呼ばれる方法で結合する。完全なステッチングが行われる場合、2つの別個のナノ結晶質ドメインが単一のナノ結晶質ドメインを形成する。各ナノ結晶質ドメインは、約100nm～500nmのサイズに成長する。

20

【0160】

ナノチャンネルは、各連続グラフェン内に形成されるグラフェンのナノ結晶質ゾーンの結果として発生する。グラフェンの後続の各層には独自のナノ結晶質ゾーンがあり、一部の不整合層の連続フィルムの重なりにより、2～10層のグラフェンを横切る曲がりくねったナノチャンネルの経路が確立される。

30

【0161】

ただし、ドメインが整列していない場合、つまり「不整合」であり、結晶が成長し続ける場合、ナノ結晶質ドメインの1つが別のナノ結晶質ドメインに重なる。図4bは、不整合のグラフェンドメインの成長を示す。グラフェンシートは約0.37nmで区切られている。

【0162】

本発明では、グラフェンのアニーリングが停止し、真空が適用されると、グラフェンの下のシステム内の同伴ガスがグラフェンフィルムを通して引き出される。その後、ポレートされたグラフェンの「スナップ冷却」により、単純な多孔性グラフェンが回復する。

40

【0163】

本発明の他の態様、ナノ多孔性グラフェン、ポアの形成までのメカニズムは必然的に同じであるが、高温で起こる遅延段階は、多孔性を「スナップ凍結」しない。グラフェン構造ではなく、ある程度の成長反応を可能にする。結晶ドメインの再成長が限られているため、グラフェンシートで満たされた5 nmから100 nmのポアと、粒界領域付近での不整合端部の形成が生じる。このようにして、図1bに示すように、すべての層のフィルム全体で近接する不整合端部を有する領域が形成される。

【0164】

例えば、水分子はグラフェン層の間のチャンネルを通過でき、不整合端部で通過できる。近隣の層に不整合が存在する場合、水分子もその中を移動できる。本発明において、分子

50

がグラフェン層を通過するためにとらなければならない蛇行経路は、本発明ではより短くなる。ナノチャネルグラフェンは、近接するすべての層で不整合を有する。

【0165】

したがって、ナノチャネルグラフェンのチャネルサイズは0.37 nm（グラフェンシートの通常のスタッキング距離）から最大約3 nmまでであり、初期データはナノ多孔性グラフェンが0.37–3 nm膜として機能することを示唆している。

【0166】

さらに、この徐冷段階を制御することにより、グラフェンシートの厚さも制御できる。例えば、冷却が遅いほど、シートが厚くなり、グラフェンの重なりや重なりも少なくなる。

【0167】

透過性濾過膜の調製での使用に特に適したグラフェンの形態は、ナノチャネルによって透過性が提供されるグラフェンフィルムwith 2以上の（例えば2–10）層のグラフェンである。本明細書では、これを「ナノチャネルグラフェン」という。ナノチャネル領域の断面を図1bに示す。

【0168】

上記のように、ナノ多孔性およびナノチャネルグラフェン材料を形成する最初のステップは同じである。手順は、ナノチャネルグラフェンの資料を参照して説明する。本発明の方法は、オープン内の密閉容器（1）内で実施される。一般的な構成を図2に示します

【0169】

通常、容器（1）は不活性管、例えば石英、アルミナ、ジルコニアなどで作られた管である。容器のサイズは、コーティングされる基板と比較的適合性があるように選択される。つまり、容器内のデッドスペースの量を最小限に抑えることが望ましい。

【0170】

オープンは、容器を800°Cのオーダーの温度に加熱するのに適した任意のタイプのオープンにすることができる。適切なオープンの1つのタイプは、管状容器を加熱するのに適した熱CVD炉（OTF-1200X-UL、MTI Corp）であることが判明した。適切な管状容器の一例は、長さ100 cm、直径5 cmの石英管である。

【0171】

本発明の方法は、成長基質（2）および炭素源（3）を容器内で互いに比較的近接して配置することを含む。管に直接配置するか、より一般的には、管に配置する前に、アルミナ坩などの不活性なつぼ（4）に配置する。次に、容器を密封してオープンに入れるか、あるいはオープンに入れて密封する。金属がニッケルの場合、ガスの排出やフラッシュは不要であり、プロセス開始時の密閉容器内の雰囲気は空気である。通常のメカニカルシールで十分大きな圧力差に耐えるために容器を密閉する必要はない。

【0172】

金属基板（金属箔または金属線）と炭素源は、互いに近隣の場所に配置される。基質と炭素源の両方が加熱ゾーン内にある限り、正確な距離は重要でない。炭素源からの蒸気の急速な熱膨張により、蒸気の濃度は加熱ゾーン全体でかなり一定になる。必要に応じて、加熱ゾーン内の前駆体の流れを助けるために、ある程度の真空を適用できる。

【0173】

容器内の炭素源と基質の位置は、容器がオープン内にあるときに炭素源と基質が両方とも加熱ゾーン内にあるようにすべきである（5）。

【0174】

基板は金属基板であり、最も望ましくは遷移金属基板であり、例えばニッケル基板である。本発明者らは、純度99.5%より高いニッケルを使用することから得られる利点はほとんどないことを確立した。99.9%以上の純度のニッケルは本発明での使用に適しているが、99.5%または99%の純度のニッケルよりも識別できる利点はなく、これはより高純度の材料の数分の1の費用で入手できる。

【0175】

基板（2）は非常に薄い場合がある。適切な基板の1つのタイプは、多結晶Ni箔（25 μ

10

20

30

40

50

m、99.5%) または多結晶Ni箔 (25 μ m、99%) である。

【0176】

理論に拘束されることを望まないが、Niはグラフェンの合成に不可欠な炭化水素種をより小さな建物単位に分解するための触媒として作用すると考えられる。

【0177】

他の遷移金属は、わずかな修正を加えて使用できる。例えば、ニッケルは周囲の大気条件下では有用な基質ですが、銅はプロセスの開始時に管内の周囲空気を排気することにより、グラフェンの成長の基質として使用できる。それ以外のプロセスの残りの部分は同じである。しかし、基板に関係なく、本発明の方法は、従来技術の方法で必要とされる高価な圧縮ガスの使用を回避する。

【0178】

ニッケル基板の使用は、空気の存在によって悪影響を受けないように見えるが、銅基板は、ガスがない場合、つまり空気がない場合にグラフェンドメインをより大きく成長させる。そのような場合、利用可能な炭素と反応する酸素の不在を補うために、炭素の量を調整する必要がある。競合する酸化反応の影響を受けやすい基板は、追加の排気ステップを必要とする条件下で有利に反応する。

【0179】

冷却後、基板(2)を取り外し、その上に成長したグラフェン(6)をTEM顕微鏡などを用いて分析した。

【0180】

炭素源は、周囲圧力で200~650°Cの温度で揮発性炭素を提供するいずれの材料源であってもよい。例えば、未加工の形の動物性または植物性脂肪は両方とも有用であることが見出されている。

【0181】

特に有用な炭素源の1つは、式 $C_{18}H_{36}O_6$ のトリグリセリドである生ダイズ油である。より豊富なバイオマスおよび産業副産物、例えば、セルロース系材料を使用し得る。本発明者らは、炭素源として高度に精製された材料を使用する必要がないことを確立した。

【0182】

本明細書に記載されているグラフェンのナノチャネルの形態を得るためには、堆積チャンバー内に所定の「わずかに炭素が豊富なまたは炭素が豊富な」環境を作り出す必要があることが判明した。堆積チャンバー内の単位体積あたりの炭素のモル量が重要なパラメーターであることが判明した。ナノチャネルグラフェンフィルムを形成するには、出願人の以前に出願したPCT/AU2016/050738における単純グラフェンフィルムを形成するのに必要な環境よりもわずかに炭素が豊富な堆積環境を作り出す必要があることが判明した。ただし、非常に濃いグラフェンが生成されるため、チャンバーの炭素による過飽和は避けるべきである。

【0183】

以下の計算では、ダイズ油と0.0016 m^3 チャンバーを参照して、チャンバー内の炭素量の計算方法と、本発明の多孔性およびナノ多孔性グラフェンフィルムを調製するための炭素リッチ環境の適切な範囲について説明する。

【0184】

まず、ダイズ油を使用した成長の間のリアクター内の酸素消費量を計算する必要がある。油は炭素に分解されるが、かなりの部分が二酸化炭素に変換され、現在の条件下ではグラフェンを生成するために反応しない。

【0185】

単純グラフェンフィルムを形成するための炭素過剰

単純な数層のグラフェンフィルムを形成するのに必要な炭素源としてのダイズ油(周囲温度で液体)の最適量は、0.00196 m^3 のチャンバーについて0.14 mLであると実験的に決定された。このチャンバーでは、0.14 mLが「カーボンニュートラル」環境を定義していると見なすことができる。つまり、金属の酸化につながるほど炭素に乏しくはなく、多

10

20

30

40

50

孔性またはナノ多孔性グラフェンを形成できるほど炭素が豊富でもない。

【0186】

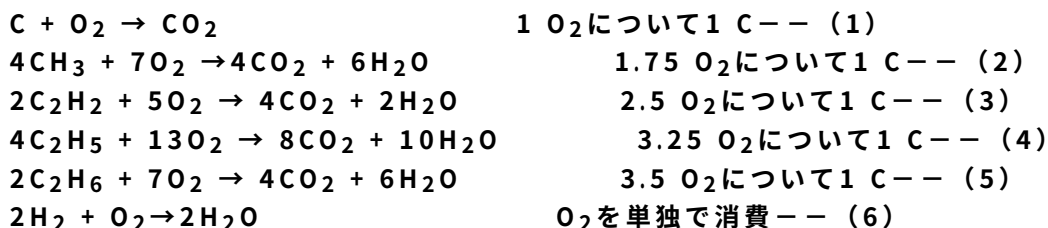
ダイズ油の平均密度 (0.917 g mL^{-1}) と平均化学組成 (リノール酸-52%、オレイン酸-25%、パルミチン酸-12%、リノレン酸-6%、ステアリン酸-5%) を使用すると、 $\sim 0.0081 \text{ mol}$ のCおよび $\sim 0.0151 \text{ mol}$ のHが最初に成長チャンバー内に存在すると計算される。ダイズ油によって提供される酸素の量はおよそ $\sim 0.0001 \text{ mol}$ なので、無視できる。

【0187】

ニッケルの場合に使用される周囲空気プロセスは、ダイズ油の熱分解に関与するため、堆積チャンバー内の酸素を考慮する必要があることを意味する。ダイズ油のこの分解は、さまざまな反応経路を介して O_2 を消費する多数の分子フラグメントを生成する複雑なプロセスになる。

【0188】

可能性のある燃焼反応は次のとおりである：



【0189】

成長チャンバーの寸法とSTP条件を使用すると、 0.0168 mol の O_2 (g) が存在すると計算される。また、周囲空気プロセスに関与する温度では、 CO_2 はそれ以上分解されないことに注意されたい。

【0190】

O_2 がCの反応 (上記の反応 (1)) によってのみ消費された場合、 O_2 はわずかに過剰になり、残りは 0.0087 mol になる。しかし、他のすべての反応経路では O_2 の消費率が高くなる。例えば、 O_2 が C_2H_5 の反応 (上記の反応 (3)) だけで消費された場合、すべての O_2 が消費され、Cは過剰になり、残りは 0.0035 mol になる。これらの反応経路はすべて進行する可能性が高いため、 O_2 を組み合わせ消費すると、チャンバー内で過剰なCが生成される。実験で使用した炭素源の量- 0.14 mL のダイズ油は、成長チャンバー内の O_2 を消費するだけで十分であり、現在のグラフェンが形成できる過剰なCを生成する。最適なグラフェンを形成するために使用される過剰は、 0.00196 m^3 あたり 0.0035 mol のC、または1リットル過剰あたり 0.00179 mol のC、すなわちグラフェン堆積に利用可能な1リットルあたり 0.00179 mol のCとして定量化できる。

【0191】

透過性グラフェンフィルムを形成するための炭素過剰

透過性グラフェンをナノ多孔性とナノチャネルの両方を形成するために、 0.0096 m^3 あたり約 0.15 または 0.19 mL の過剰なダイズ油が必要であることが判明した。チャンバー内の酸素は基本量の 0.14 mL ダイズ油によってほとんど消費されるため、この 0.14 mL 以上のダイズ油のさらなる $0.01 \sim 0.05 \text{ mL}$ は、堆積に利用可能な炭素に直接行く。

【0192】

ダイズ油は優先的には278付近の重量平均MWTを有する C_{18} 油である。 0.14 mL のダイズ油は約 0.008 mol の炭素に相当し、よって余分の 0.01 mL は余分の 0.0006 mol 付近の炭素を加え、余分の 0.02 mL は余分の 0.0012 mol の炭素を体積チャンバーに加える。

【0193】

したがって、 0.15 mL を使用すると、 0.00196 m^3 あたり 0.0041 ($0.0035 + 0.0006$) mol の炭素、または1リットルあたり 0.00209 mol 過剰なCになる。

【0194】

0.19 mL を使用すると、 0.00196 m^3 あたり 0.0059 ($0.0035 + 0.0024$) mol の炭

10

20

30

40

50

素、または1リットルあたり0.003モル過剰なCになる。

【0195】

したがって、過剰な炭素1リットルあたり約0.002 molのC-チャンバー容積1リットルあたり約0.0018~0.003 mol過剰なCの炭素環境を使用する必要がある。表1および2は、使用する管の長さに応じた前駆体量の計算のガイドを提供する。

【0196】

異なる炭素源（異なる油組成など）がグラフェン成長に必要な異なる前駆体量をもたらすことは、当業者によって理解される。同様に、異なるチャンバーサイズはグラフェン成長に異なる前駆体量を必要とするが、ここで説明する原理により、正確な前駆体の量を計算できる。

【0197】

ナノ多孔性グラフェンの形成方法

炭素源は、周囲温度の基板および加熱源とともにチャンバー内に密閉される。これを図3BのポイントAに示す。

【0198】

その後、炉の温度は20~30分間かけて約800℃（B）まで上昇する。（ab）に示されている典型的な上昇速度は、25~35℃/分である。ランピング段階（~300℃~350℃）で前駆体は蒸発し、ダイズ油の長い炭素鎖が熱解離によりガス状の炭素生成単位に分解され始める。当業者は、炭素源前駆体材料の化学的および物理的特性に基づいて、正確な解離温度が異なることを理解する。同時に、ガス状の炭素構成単位が管全体に拡散し、Ni箔成長基板に向かって拡散する。炉内の温度が徐々に800℃まで上昇すると、炭素前駆体はさらに金属基板の表面でグラフェンを生成するための単純な炭素ユニットに分解される。さらに、温度が上昇すると、Niにおける炭素溶解度が増加し、炭素構築単位がNiバルクに溶解し始める。500℃から、炭素原子がsp²構成で配列し始める黒鉛化プロセスが起こる。500℃~800℃で、グラフェン格子が成形される。

【0199】

グラフェン形成は650℃から起こることが観察されるが、最高品質のグラフェン（低欠陥という観点から）は約800℃から得られる。

【0200】

希望の温度に達すると、炉はその温度、例えば、800℃（純度99.5%のNi箔で10~15分間）に保持して、成長が可能になる。グラフェン粒は、このアニーリングプロセス中に拡大する。純度の低いフィルムを使用すると、アニーリング時間（bc）を短縮できる。例えば、純度99%のNi箔を使用すると、アニール時間を約3分まで短縮できる。

【0201】

本発明のナノ多孔性グラフェンを形成するために、アニーリングステップCの完了まで、わずかに炭素に富む環境を用いて、上記のようにプロセスを行う。アニーリングステップは、大気圧で行う（すなわち、管を密閉する以外の圧力制御はない）。アニーリングが完了すると、試料はすぐに加熱ゾーン（通常はオープン）から取り出され、真空が適用される冷却ゾーンに移動され、試料は毎分約20~30℃の速度でフラッシュ冷却される。より典型的には、真空を適用した状態で毎分約25℃（または、装置を損傷することなく実行可能な限り迅速に）の速度で冷却する。このステップでは、冷却が開始されてグラフェンの成長が停止する前に、消費されなかったガスが管から除去される。急速な冷却のため、シートの厚さは1~5グラフェン層である。ポアサイズは5~100nmである。

【0202】

ナノチャネルグラフェンの形成方法

ナノチャネルグラフェンを形成するために、アニーリングステップが完了するまで、炭素が豊富な環境を用いて、前記したようにプロセスを行う。

【0203】

前と同様に、ついで炉の温度は20~30分間かけて800℃（B）近くまで上昇する。（ab）に示す典型的な上昇速度は、25~35℃/分である。

10

20

30

40

50

【0204】

目的の温度に達したら、炉はその温度、例えば、800℃（純度99.5%のNi箔については10～15分）に保持して、成長が可能になる。このアニーリングプロセスは、アニーリング時間（bc）の間行う。

【0205】

上記プロセスのアニーリングステップは、大気圧（すなわち、管を密閉する以外の圧力制御はない）で行う。このプロセスは、図3Bを参照して説明する。（C）でアニーリングが完了すると、遅延ステップ（cd）が採用されるが、フラッシュ冷却は（D）で開始する。

【0206】

典型的に約1～5分のこの遅延ステップの間、熱源はオフにし、（C）で真空を適用するが、基板およびチャンバーはその場に（in situ）保持される。この期間の冷却速度は、毎分約10℃の間であり、より有利には毎分約0～10℃である。

【0207】

遅延（cd）フェーズの時間の長さが、ナノチャネル構造の正確な性質を決定する。遅延フェーズが完了すると、Dでチャンバーをオープンから取り外し、1分あたり約20～30℃、より典型的には1分あたり約25℃の速度で室温まで（または装置を損傷することなく、可能な限り迅速に）真空を適用してフラッシュ冷却（de）する。

【0208】

冷却速度が遅いと、グラフェンが厚くなり、通常は2～10層、チャネルサイズは0.37～3nmになる。

【0209】

本発明の膜に有用な不透過性グラフェン、ナノ多孔性グラフェンおよびナノチャネルグラフェンを含むグラフェンの範囲について、成長条件を図6に要約する。

【0210】

ナノチャネルおよびナノポアの両方を含むグラフェンの形成方法

透過性グラフェンの形成のメカニズムは、上記で詳細に説明している。成長の初期段階でナノチャネルグラフェンの形成プロセスを停止した場合、ナノポアおよびナノチャネルの両方を有するグラフェンフィルムを得ることが可能であることは注記する。ナノチャネルグラフェンについて記載したように成長プロセスを長く続けるほど、ナノチャネルの形成範囲が広がり、グラフェンでポアを得る可能性が低くなる。

【0211】

透過性グラフェンの形成メカニズム

理論に縛られることを望まないが、アニーリング段階の間、グラフェンは多くの核生成サイトで金属基板上に形成され始め、個々の個別のナノ結晶質ドメインが形成され始めると考えられる。これらのドメインの方向は、一致してもしなくてもよい。これらは図4aに見られる。これらのナノ結晶のそれぞれはアニーリングフェーズで成長すると、矢印で示すように、それらの端部が外側に移動する。最終的に、ナノ結晶質ドメインは互いに沿って侵入し始める。ドメインが整列している場合、個々のナノ結晶質ドメインは、「完全なステッチング」と呼ばれる方法で結合する。完全なステッチングが行われる場合、2つの別個のナノ結晶質ドメインは単一のナノ結晶質ドメインを形成する。各ナノ結晶質ドメインは、約100nm～500nmのサイズに成長する。

【0212】

ナノチャネルは、各連続グラフェン内で形成されるグラフェンのナノ結晶質ゾーンの結果として生じる。グラフェンの後続の各層には独自のナノ結晶質ゾーンがあり、一部の不整合層の連続フィルムの被覆により、2～10層のグラフェンを横切る曲がりくねったナノチャネル経路が確立される。

【0213】

しかしながら、ドメインが整列していない場合、換言すれば「不整合」であり、結晶が成長し続ける場合、ナノ結晶質ドメインの1つが別のナノ結晶質ドメインに重なる。図4bは、不整合のグラフェンドメインの成長を示す。グラフェンシートは約0.37nmで分離し

10

20

30

40

50

ている。

【0214】

本発明においては、グラフェンのアニーリングが停止し、真空が適用されると、グラフェンの下のシステム内の巻き込まれた (entrained) ガスがグラフェンフィルムを通して引き出される。その後、ポレートされたグラフェンの「スナップ冷却 (snap cooling)」により、単純な多孔性グラフェンが回復する。

【0215】

上記で論じたように、例えば、水分子はグラフェン層の間のチャンネルを通過でき、不整合端部で通過できる。近隣の層に不整合が存在する場合、水分子もそれを通して移動し得る。不整合の領域が近いほど、グラフェン層を通過する分子によってとられなければならない曲がりくねった経路は短くなる。本発明において、以前に形成したポアのために、ナノチャンネルグラフェンは近接するすべての層で不整合を有する。

【0216】

したがって、ナノチャンネルグラフェンのチャンネルサイズは0.37 nm (グラフェンシートの通常のスタッピング距離) から約3 nmの間であり、以下に詳細に示す保持データは、ナノ多孔性グラフェンが0.37~3 nmの膜として機能することを示唆している。

【0217】

さらに、この徐冷ステージを制御することにより、グラフェンシートの厚さも制御し得る。例えば、冷却が遅いほど、シートは厚くなり、グラフェンの重複や重なりも少なくなる。

【0218】

ニッケル基板の使用は、空気の存在によって悪影響を受けないように見えるが、銅基板は、ガスがない場合、つまり空気がない場合にグラフェンドメインをより成長させる。そのような場合、利用可能な炭素と反応する酸素の不存在を補うために、炭素の量を調整する必要がある。競合する酸化反応の影響を受けやすい基板は、追加の排気ステップを必要とする条件下で有利に反応する。

【0219】

冷却後、基板 (2) を除去し、その上で成長したグラフェン (6) をTEM顕微鏡などを用いて分析した。

【0220】

透過性グラフェン系膜および重なる粒界を通る水蒸気透過のメカニズム

透過性グラフェン膜は、上記他で詳細に説明されているように⁶、周囲空気CVDプロセスによって成長し、ついで市販のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) MD膜に湿式転写される。このプロセスは、図8 (パートa) に記載している。従来のCVD法とは異なり、周囲空気グラフェン合成技術は高価で爆発性の精製圧縮ガスを必要としない。¹⁹、²⁰グラフェン成長の源は、ダイズ油などの低コスト、安全で再生可能なバイオソースに置き換えられる。周囲空気CVDプロセスにより、多結晶Ni基板上に高密度のナノ結晶質粒界を有する連続グラフェンフィルムの成長が可能になる。これは、水蒸気透過性チャンネルとして望ましい。グラフェンは、その後、従来の支持する市販のPTFE MD膜に湿式転写する。PMM Aを使用した転写を使用でき、水精製でグラフェン系膜を試験する前にPMMAを除去する (コスト分析については表S1を参照されたい)。⁶図8 (パートb) は、CVDグラフェンフィルムにおける水透過の新しい提唱メカニズムを示す。以前の研究では、エネルギー集約型の拡張不可能なプロセスで成長後に生成されたCVDグラフェン中のポアを介した水の浸透が実証されている。²、²¹、²²、²³対照的に、本発明は、効果的な水蒸気透過チャンネルとして機能する粒界の重なりを有する数層の、ナノ結晶性、CVDグラフェンフィルムが、堅牢な防汚性脱塩膜を可能にすることを示す。同時に、膜は塩を排除すると同時に、界面活性剤および油などの水由来の汚染物質を損傷する。

【0221】

透過性グラフェンフィルムの構造特性および特徴

グラフェンフィルムの形態と構造特性を、走査型電子顕微鏡 (SEM) および透過型電子

10

20

30

40

50

顕微鏡（TEM）で分析した（図9および図14）。転写したグラフェンフィルムは、低倍率および高倍率で撮影されたSEM画像から明らかなように、PTFE膜を均一にコーティングした（図9a-b）。グラフェンフィルムは、部分的に見える下にある膜上のグラフェンフィルムの目に見えるしわによって示唆されるように、膜表面に適合することが示されている。さらに、グラフェンフィルム内のドメインサイズ、ドメインの向き、および厚さの分布を特徴付けた。単結晶性を示す六角形の形態を示す場合もある、ランダムに配向した重なり合った積層グラフェン層を有する連続数層グラフェンフィルムが低倍率TEMで確認された（図9c）。明視野（図9d）および暗視野（図9e）TEMイメージングは、基底の数層のグラフェンが、ドメイン境界でのコントラストの変動とグラフェンドメイン内のモアレ縞（周期的なストライプ）の存在によって示される、 $\sim 200\text{ nm}$ ～ 600 nm の範囲の誤配向ドメインを有する多結晶であることを示している。重要なことに、試料の複数の領域でドメイン境界のわずかな重なりが観察された—これらは水分子の通過の潜在的なチャンネルとして機能する（図15a-b）。²⁴TEM画像のコントラストに基づいて、これらのチャンネルは約 10 nm 重なり、粒界の長さ約 400 nm ～ $1\text{ }\mu\text{m}$ に沿って延びる。チャンネルの高さはグラフェンの層間間隔である。具体的には、本実験のようにニッケル上に成長したターボストラティック（turbostratic）CVDグラフェン層の場合、この値は 0.34 nm である。²⁵これらのナノチャンネルの高分解能TEMおよび選択領域電子回折（SAED）分析は、選択されたエリアの開口サイズと比較して、多層の厚さおよび小さなチャンネル幅のために制約される。

【0222】

透過性グラフェン中にナノチャンネルが存在することの決定的な証拠を得るために、より広いナノチャンネルを有する主に単層または二層のグラフェンの試料を合成した。チャンネル長が $>1\text{ }\mu\text{m}$ であり、チャンネル幅が $>100\text{ nm}$ で変動する、より暗いコントラストのナノチャンネルが見られる（図10aおよび図16、図17）。より広いナノチャンネルのSAEDが可能であり、グラフェンフィルムの折り目やしわではなく、重なるドメイン境界の存在を確認する。特に、図10は、単一層領域の誤配向重なり（図10a、左側）およびターボストラティックな二重層領域（図10a、右側）地域に起因して、長さ $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上で形成された幅 $\sim 250\text{ nm}$ のナノチャンネルが形成されていることを示す。より暗いコントラストの領域は、単一層から二層への遷移と、フィーチャのいずれかの側のそれぞれの回転軸のシフト（単一層側で 29.5° ）により、重なった誤配向グラフェンドメイン境界（またはナノチャンネル）として確認され（図10b）、および層状双層の -7.6° および 25.1° （図10d）（ドメインの相対的な回転を示す代表的な図については、図10aの挿入図を参照されたい）。ナノチャンネルの存在は、周囲空気CVDプロセスから成長した主に単層または二層のグラフェンフィルムを用いて確認できるが、これらの試料は、数層から多層グラフェンに比べて脆弱で劣った膜であることは注意を要する。理想的な透過性の少ない層のグラフェンフィルムのユニークな形態、すなわち、多数の粒界を有する高密度のサブマイクロメートル多結晶粒、およびナノチャンネルを生じる不整合グラフェン境界の重なりは、水蒸気の効率的な輸送のための複数の通路を生成する。

【0223】

グラフェンフィルムの構造特性は、ラマン分光マッピングと原子間力顕微鏡（AFM）によってさらに調査した（図11）。多層グラフェンフィルムは、厚さの異なる領域で、表面全体にわたって連続的に成長することが観察される。グラフェンフィルムのAFMトポグラフィイメージングは、 0.7 nm ～ 3.7 nm （ ~ 2 から 10 グラフェン層）の範囲の厚さ、および 1.7 nm の平均フィルム厚さを示す（図11a-b）。湿式転写プロセスにより、汚染物質が発生する可能性がある（例：グラフェン表面上のPMMA残留物およびFe粒子）。さらに、グラフェンフィルムの透過率を測定して、平均フィルム厚さを調べる。 550 nm で 85% の透過率が観察される（図18）。ラマンの特徴は、グラフェンが数層の多結晶フィルムであることを示す。グラフェンフィルムの欠陥分布および相対的な厚さ分布を示す ID/IG および $I2D/IG$ 強度比のラマンスペクトルマッピングを行い、フィルム内の欠陥および厚さ均一性を決定する（図11c-dおよび図19）。グラフェンのラマンスペクトルには、3つ

の異なるピークが存在する。すなわち、 1350 cm^{-1} の sp^2 炭素（Dバンド）の欠陥から生じる特徴的な無秩序ピーク、 $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ での sp^2 炭素（Gバンド）の面内振動 E_{2g} モードから生じるグラファイトピーク、および $\sim 2670\text{ cm}^{-1}$ での六角形炭素ネットワークの3次元平面間スタッキングから生じる2次2Dバンドである。IDの強度比／IGは $0.1\sim 0.3$ 、 I_{2D}/IG は $0.6\sim 1$ である（図11c-d）。この無秩序の内容は、Gピークの分析による粒界相互作用から生じる欠陥に起因する可能性がある。 I_{2D}/IG 強度比は、フィルムが数層のグラフェンで構成されており、フィルムの厚さが2から10原子層まで変動していることを示している。これらの特性は、TEMおよびその他の特性によって決定されるグラフェンフィルムの構造とよく一致している。

【0224】

汚損汚染物質を用いた水脱塩およびシドニー湾からの海水の脱塩のためのグラフェン系膜透過性グラフェン系（グラフェン／PTFE系MD膜）膜の性能は、界面活性剤、鉱油、およびシドニー湾から採取した本物の海水を含む溶液混合物の範囲を用いて直接接触MD（DCMD）によって行った。グラフェン膜による水の精製を特徴付けるために、水蒸気フラックスおよび脱塩を測定した。透過性グラフェン系膜の性能は、市販のPTFE MD膜（Ningbo Changqi、厚さ $120\text{ }\mu\text{m}$ 、ポアサイズ $0.4\text{ }\mu\text{m}$ ）に対してベンチマークしている。この試験は、図20に示す連続並流クロスフローシステムで行う。

【0225】

NaCl フィード溶液（ 70 gL^{-1} の NaCl 、典型的な塩水の濃度）を使用すると、透過性グラフェン系膜および市販のPTFE膜の両方で、72時間の稼働後に99.9%の塩除去率が示される。透過性グラフェン系膜では、プリスチンPTFE系MD膜と比較して、比較的高い水蒸気フラックスが観察された（図12a-b）。さらに、透過性グラフェン系膜の水蒸気透過支配要因を調査するために、膜を水流の異なるクロスフローレートおよびフィードウォーターの温度を上げることによって作成された異なる温度勾配の下で試験した（図21）。結果は、水流のクロスフローレート（cross flow rate）が増加するにつれて、水蒸気フラックスの体系的な増加が観察されたことを示す（図21a）。同様に、温度勾配が増加すると、水蒸気フラックスの系統的な増加が観察され（図21b）、水のクロスフローレートおよび温度勾配の両方が透過性グラフェンを介した水蒸気透過を制御する重要な要因であることを明らかにした。さらに、両方のケースで、異なるクロスフローおよび異なる温度勾配の下で、透過性グラフェン系膜はMD操作の全期間にわたって安定した水蒸気フラックスを示した。

【0226】

MD分離プロセスでは、表面張力の低い液体（すなわち、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）などの界面活性剤を含む塩類溶液）は、MD膜に有害なポアの汚れおよび／濡れを引き起こし、膜性能の著しい低下をもたらす（図22を参照）^{27, 28}。したがって、有害な汚染物質（foulant）を含む溶液の混合物の下での透過性グラフェン系膜の能力を調べるために、プリスチンPTFE膜および透過性グラフェン系膜の両方をSDSなどの界面活性剤を含む塩類溶液で試験した。プリスチンPTFE系MD膜処理用の塩類／SDSフィード溶液（ 1 mM SDSを含む 70 gL^{-1} の NaCl ）には、44時間にわたって $40\text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ から $8\text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ への水流フラックスの低下が見られる時間（図5c）。また、塩除去の顕著な劣化が100%から95%で観察される。対照的に、透過性グラフェン系膜は、同様の運転条件下での72時間のMD運転にわたって、安定した高い水蒸気フラックス（ $50\text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ）および安定した塩除去（100%）を示した（図12d）。

【0227】

透過性グラフェン系膜も、高濃度のオイル化合物を含めて試験した。これは、市販のPTFEおよびPVDF系MD膜など、広く使用されているMD膜で著しい濡れおよび汚れの問題を引き起こす別の一般的な汚染物質である（図12e-fおよび図22を参照されたい）。プリスチンPTFE系MD膜では、塩水／鉱油を処理するときに実質的な汚損が明らかである（実験に使用したエマルジョン混合物とそのオイルサイズ分布については図23a-bおよび図34を参照されたい）フィード溶液（ 70 gL^{-1} の NaCl および 1 mM NaHCO_3 を含む 1 gL^{-1}

10

20

30

40

50

鉱油) (図12)。これは、水流フラックスが $50 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ から $19 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ に急速に低下し、膜の塩除去能力が48時間で100%から89%に大幅に低下することで示される。対照的に、透過性グラフェン系膜は、市販のPTFE系MD膜よりも優れており、同様の条件下での48時間のMD操作について塩除去率(100%から99.9%)および水蒸気フラックス保持($52 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ から $39 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$) (図12)の顕著な改善を示す。MD操作後、グラフェン表面にかなりの量の油が見えたが、この結果は、透過性グラフェン系膜では、市販のPTFE系MD膜の場合とは異なり、膜表面の濡れまたは汚れがわずかであることを示している。本発明の膜の再現可能な性能を実証するために、すべての実験を繰り返した。繰り返し実験中、透過水流の総有機炭素(TOC)レベルを48時間にわたってモニターした(オイル除去を調べるため) (図22e-fを参照されたい)。その結果、MD操作の48時間にわたる安定した有機炭素除去が達成され、透過性グラフェン系膜による安定した油除去が明らかにされた。さらに、すべての繰り返し実験により、本発明の透過性グラフェン系膜は、塩水および界面活性剤や油などの汚染物質を含む塩水下で、優れた塩および油除去を備えた再現性のある安定した防汚性を示すことが明らかになった。全体として、透過性グラフェンを使用した本発明のMDデモンストレーションは、従来の膜が送達できない有害な水から生まれた汚染物質の混合物を含む液体の、高価で多段階の前処理不要の直接膜ベースの水精製を可能にする可能性を実証している。

【0228】

透過性グラフェン系膜を使用したシドニー港の海水の脱塩

透過性グラフェン系膜の実際の脱塩状況での実用的な適用性を実証するために、未処理の実際の海水供給による水脱塩試験(34.2 gL^{-1} の総溶解固形分)を実施した(図13)。オーストラリア、ニューサウスウェールズ州シドニー港から実際の海水を採取した(海水の分析については表S3を参照されたい)。海水採取サイトは、家庭環境と進行中の産業活動の中心である。結果は、72時間にわたって水蒸気フラックスを連続的に減少し($40 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ から $20 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$)、塩除去率がわずかに減少(100%~99%)させつつ未処理水を処理した(図13)。逆に、透過性グラフェン系膜は、 4 cm^2 の透過性グラフェン系膜での1日あたりの海水0.4~0.5 Lの実際の海水処理の脱塩において、高い水蒸気フラックス($50 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ から $46 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$)と72時間にわたる長期安定性を維持しながら、塩除去で優れた性能を示した(100%)。さらに、透過性グラフェン系膜の実際の海水供給下での長期安定性を実証するために、MD操作の長時間(120時間)の膜性能を試験した(図26を参照)。結果は、120時間にわたるMD操作で、99.99%の優れた脱塩を伴う安定した水蒸気フラックスが観察され、透過性グラフェン系膜の優れた長期安定性の実証された。さらに、濃度分極効果は、透過性グラフェン系膜では、多数の成分を含む実際の海水でのMDの長期運転においてさえ顕著でなかった。全体として、本結果は、本発明の周囲空気由来のCVDグラフェンフィルムがMDの有望な活性物質であることを示し、疎水性CVDグラフェンフィルムを水精製に適用できる有望な用途を示す。さらに、本研究は、膜水精製における重要な問題の解決に新しい2Dナノ材料を適用する相乗効果を示している。

【0229】

本発明の膜は、市販のPTFE系MD膜と比較して、グラフェン膜を通る比較的高い水蒸気フラックスを示した。これは、水蒸気が高速で輸送されることを許容するグラフェンフィルムにおける多数の潜在的な領域が存在することを示している。後処理技術がグラフェン表面にナノポアを作成する以前の研究とは異なり、本発明者らは、従来の意味で、現在の数層グラフェン微細構造においてナノポアを観察しなかった。むしろ、小さなドメインサイズに起因する多数のグラフェン粒界を有する多層グラフェンフィルムと、不整合グラフェン粒界を有する近隣のグラフェン粒の多数の重なり領域が観察された。

【0230】

グラフェンドメインの不整合および重なりによって作成されるこれらのナノチャネルは、水蒸気の高速輸送を促進するように思われる³⁰。かかる重なるグラフェンドメインを通る水分子の輸送の可能性をMDSを用いて確認し、これはさらにグラフェン系膜を通る観察

された有効な水輸送を確認する。最近、水輸送にグラフェンを使用する別の有利なメリットが示された。それは、グラフェンシート間で水または水蒸気を輸送される場合に、抵抗が最小限になることである。³¹さらに、複数の特徴付け（すなわち、AFM、SEMおよびTEM）は、本発明の多孔性グラフェンフィルムが、配向不良、重なり、およびサブミクロンサイズの粒子によって誘導される微視的領域上の層の数にばらつきがあることを示す。最近の研究では、このような構造特性がグラフェンフィルムの変形（すなわち、しわ）を促進することを示している。^{30、32}かかる微視的なしわは本発明の多孔性ぐらふいんフィルムの表面粗さを増加し、理想的な表面構造（すなわち、ナノ視野的なボトルネック部位）を作り出して水蒸気の侵入および急速な浸透を促進する。

【0231】

透過性グラフェンによる断熱効果および透過性グラフェン系膜の機械的強度

膜蒸留で考慮する必要がある別の重要な局面は、熱伝導である。従来のMD膜の主な欠点は、高温の供給側と低温の透過側の間で膜全体に断熱性を提供できないことである。¹³膜を介した連続的な熱損失は、水蒸気フラックスの低下と長時間にわたる水蒸気フラックスの減少につながります。MD膜の未解決問題の1つ。^{16、17、33}グラフェンは、熱伝導率の異方性が高い2次元ナノ材料であり、グラフェン格子のsp²結合とZ方向の熱伝導不良により、XY方向に高い熱伝導率が観察される弱いファンデルワールス相互作用から生じる。これは、MDアプリケーションに適した機能である。^{16、17、34、35}膜蒸留膜に透過性グラフェンフィルムを組み込むことの熱的利点を調べるには、水流フラックスと膜の供給側の温度と、浸透した蒸気の温度は、高い温度勾配（ $\Delta T = 70^\circ\text{C}$ ）での実際の温度差を計算するために必要であった。小さい膜領域で断熱効果を明確に確認するために、元のPTFE MD膜と比較した（図28）。予想されたように、高いフィードウォーター温度により液体入口圧力が低下し、MDプロセスの短時間で水蒸気フラックスが急速に増加したため、市販のPTFE MD膜の膜劣化を引き起こした。しかし、透過性グラフェン系膜は、フィードウォーターの高温でも安定した水蒸気フラックスを示した（図28a）。

【0232】

さらに重要なことに、透過性グラフェン系膜は、プリスチンPTFE膜と比較して安定した高い実際の温度勾配を維持することができた（図28b）、透過性グラフェンフィルムの断熱効果の実験的証拠を提供し、透過性グラフェンを用いてMDプロセスの安定動作温度ウィンドウを増加させる可能性も示している。

【0233】

膜の別の重要な特徴は、その機械的強度である。本発明の透過性膜は、プリスチンPTFE膜と比較して、透過性グラフェンを組み込んだ後の機械的強度のわずかな改善を示す（図29）。

【0234】

グラフェン膜の防汚特性

表面エネルギーは、MD膜の防汚性および抗-濡れ性に重要な役割を果たし、理想的なMD膜は疎水性が高い（すなわち、高い水接触角）。本発明のグラフェン系膜は穏やかな疎水性（接触角 81.3° ）であるが、市販のPTFE系MD膜の高度に疎水性の表面と比較して、著しく優れた防汚および防湿能力を示す（接触角 131.3° ）（図30）。したがって、汚染物質分子が水蒸気チャンネルをブロックしたり付着したりするのを防ぐ追加の要因が存在する。本発明の透過性グラフェンフィルムの防汚性をより良く理解するために、吸着エネルギーシミュレーションを行って、SDSなどの汚染粒子と粒界のナノチャンネルとの相互作用を調べた。計算では、粒界上の1つのSDS分子の吸着エネルギー E_{ad} は -2.36 eV であり、 H_2O の吸着エネルギーは -0.12 eV であり、グラフェンと汚染物質分子間の相互作用が弱い物理吸着であることを示している。SDSと同様の化学構造を有する分子には、同様の吸着エネルギーが期待される（例えば：鉱油）。さらに、グラフェン表面上の汚染物質の弱い物理吸着は、連続的なフィードウォーター流によって提供される運動エネルギーにより克服される。

【0235】

SDSと本発明のグラフェン表面との間の弱い物理吸着挙動を実験的に検証するために、プリスチンPTFE膜および透過性グラフェン系膜とSDS／塩水混合物とで72時間実験を繰り返し、ついで、試料を洗浄プロセスなしで乾燥させてラマン分光法で分析した。SDSが明確で明瞭なラマンピークを有することがわかっているため、SDSラマン強度の面マッピングを行って、プリスチンPTFE膜および透過性グラフェン表面のSDS吸着の相対的な差を見出した（図31）。結果は、透過性グラフェン表面で著しく低いSDSラマン強度が観察されたことを示しており、グラフェン表面とSDS間の相互作用がプリスチンPTFE膜よりも弱いことを実験的に明らかにし、吸着エネルギーシミュレーションを強化した。

【0236】

多結晶、不整合グラフェンドメインおよび結晶粒界の存在は、グラフェンの一部の適用（すなわち、高速電子デバイスなど）では不利であるが、本発明の結果は、そのような形態が水精製適用に有利であり、水蒸気の急速な浸透と汚染物質の効果的な排除を促進することに重要な利点を提供することを示す。

【0237】

したがって、合成後のポアエンジニアリングなしで、本発明の透過性膜は、高水フラックス（ 4 cm^2 で $\sim 50\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ 、1日あたり $\sim 0.5\text{ L}$ ）、高濃度の塩水（すなわち、 70 g L^{-1} のNaCl）を初期する場合の優れた塩除去（99.9%）、および一般的な水由来汚染物質の排除による優れた防汚特性を示す。

【0238】

極端なpHおよび塩水条件下での性能

水処理は、鉱業、農業および材料加工を含む多くの異なる産業の重要な部分である。これらの源からの水は、多くの異なるステップで処理されるが、ある時点で必ず逆浸透ステップが含まれる。このステップは、溶液から溶解した塩を除去するのに不可欠である。典型的なRO膜の仕様では、適用圧力1551 kPa、供給NaCl濃度0.034 Mで、99.5%の排除率で $44.6\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ の流量が必要である。ROステップの前に、水を処理して、膜は、有機またはその他の汚染物質の存在により汚損しないことを確保する必要がある。潜在的な汚染物質が除去された後でも、極端なpH溶液または塩分が存在する場合、問題は残る。

【0239】

ROに代わる膜蒸留は、圧力勾配を必要としませんが、代わりに温度勾配に依存して水流フラックスを生成する。この温度勾配は、廃熱源を用いて作成できる。MDプロセスは、濾過塩濃度が変化してもフラックスを維持するが、フラックスはROほど高くなく、プロセスはまだ初期段階にあると考えられる。さらに、MDは汚損およびpHの問題も抱えている。極端なpHでの膜の操作は困難であり、中性条件に比べてこれらの条件ではプロセスの効率が大幅に低下する。複合ポリアミン膜は1および13のpHで使用されている。達成された最高のフラックスは $16\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ であり、1000 kPaのROモードで0.034 M NaClのフィードから、NaClの排除は最大85%であった。

【0240】

さまざまなモードで作動する膜の性能を改善するために、2D材料が試験されている。浸透プロセスにおけるグラフェン系膜は、溶液中の多数の塩を排除できることが示されている。グラフェン酸化物とグラフェン粉末が膜にうまく組み込まれており、最高の報告された性能は順浸透モードで、7500 kPaの浸透圧を用いて97%のNaCl除去であり、水のフラックスは0.1 MのフィードNaCl濃度で $0.5\text{ L m}^{-2}\text{ h}^{-1}$ であった。化学気相堆積成長グラフェンは、成長後のポア生成であるが、膜材料としても研究されてきた。サブナノメートル半径の水和イオンの除去はとらえどころのないままであり、最高性能の膜は、半径が 0.9 nm^3 を超える水和イオンの最低90%の除去を達成する。修正の有無にかかわらず、CVDで成長した2D材料は、MDモードで動作する効果的な膜であることが示されていない。本出願人の知る限り、過酷な条件で動作することが示されているグラフェン系膜は存在しない。さらに、現在、過酷な条件に耐え、性能、水流フラックスおよび塩除去レベル、産業的に適用可能な時間を維持できる膜はない。

【0241】

透過性ナノチャネルグラフェンは、本発明の方法に従って調製され、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）MD膜などの広く使用されているMD膜に（PMMAアシスト湿式転写プロセスなどを介して）湿式転写した。

【0242】

PMMAなどのバインダ材料を使用すると、透過性グラフェンを化学的耐性のないPVDF膜などの他の膜基板でできるようになり、透過性グラフェンからバインダを除去すると、使用できる支持膜の範囲が制限される。

【0243】

驚くべきことに、PTFE支持膜上の透過性ナノチャネルグラフェンは、溶媒和塩イオンを排除するのみならず、中性pH水を得ることができる H_3O^+ および OH^- 溶媒和イオンも排除し、これは極端なpHのフィードウォーターにもかかわらず浸透する中性のpH水を得ることを許容する。

【0244】

さらに、PMMAバインダ／グラフェンを化学的耐性の低いPVDF支持膜に使用した同様の膜は、化学的に堅牢な透過性グラフェンによる支持膜の保護をもたらす。

【0245】

本発明の透過性ナノチャネルグラフェンフィルムの表面特徴を、走査型電子顕微鏡（SEM）により分析した。転写された透過性グラフェンフィルムは、低倍率および高倍率の両方のSEMで、支持PTFE膜に均一にコーティングされていることが判明した。高倍率のSEM画像は、グラフェン粒界を有する小さなナノメートルスケールのグラフェンドメインを明らかにしている。

【0246】

使用されたグラフェンフィルムは、厚さのばらつきが小さく、欠陥が少なく、構造品質が良好であり、多結晶グラフェンドメインを含む多層グラフェンフィルムを有していた。

【0247】

濾過試験後の透過性グラフェンフィルム試料のTEMおよび走査型TEM（STEM）分析は、効果的な精製膜としての優れた能力のさらなる証拠を提供した。使用されたグラフェン膜は、非常に少量の塩残留物を含んでおり、これは防汚性を示唆している。存在する最小限の塩残留物について、これらはナノ粒子または不均一な表面堆積物であり得る。まれに、塩の残留物が重なるドメインの長さに沿って蓄積する。これは、水輸送のメカニズムがグラフェン膜の透過性ナノチャネルを介していることを示している。

【0248】

極端なpHの水を精製するためのPTFE MD膜および透過性グラフェン／PTFE膜の膜性能の比較

溶媒和塩イオンを含む極端なpHの水の混合物の精製における透過性グラフェンの能力を実証するために、0.1 Mの硫酸を含む塩類溶液（ 35 gL^{-1} ）および0.1 Mの水酸化ナトリウムを含む塩類溶液（ 35 gL^{-1} ）を含む混合液の範囲を調製した。硫酸と水酸化ナトリウム溶液の量を調整することにより、フィードウォーターのpHを酸性の場合はpH 2、塩基性の場合はpH 13に調整した。ついで、透過性グラフェン／PTFE MD膜試験を直接接触MDにより行った。水蒸気フラックス、脱塩およびpHは、試験期間の72時間にわたって継続的にモニターした。同様に、比較のために、プリスチンPTFE MD膜試験の性能を行った。

【0249】

酸性のフィード溶液（ $35 \text{ gL}^{-1} \text{ NaCl} / 0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 、pH2）を用いた膜試験は、化学的耐性のあるプリスチンPTFE膜が72時間の試験後、構造的完全性および機械的安定性を保持することを示した。しかしながら、pHの緩やかな低下が72時間にわたって観察され、72時間の終わりにpHは6.0に達し、塩除去率が低下した。さらに重要なことは、72時間にわたって $23 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ から $17 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ へと水蒸気フラックスの継続的な減少があったため、膜の汚れが明らかになったことである。72時間の試験後、PTFE膜のSEM分析により、膜の部分的なポアブロッキングが示された。さらに、写真を試験した後、膜は、

潜在的な損傷の兆候またはプリスチンPTFE膜と比較した表面特性の変化も示した。酸性のフィード溶液と接触した膜は、72時間の試験の終了時に深い黒色を示した。しかしながら、透過性グラフェンをPTFE膜に組み込んだ場合、安定した中性pH透過液が保持され、72時間の稼働で99.9%の安定した塩除去および $25 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ の安定した水フラックスが観察された。これは、本発明の膜が防汚性、優れた脱塩能、および優れた H_3O^+ 阻止能力を有することを実証した。膜を塩基性フィード溶液 ($35 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl} / 0.1 \text{ M NaOH}$, pH13) で試験すると、プリスチンPTFE膜はpHの増加を示し、塩除去率が99.9から97%に減少し、72時間の終わりに7.5に達した。塩基性溶液の場合、膜性能が徐々に低下する酸性溶液の場合とは異なり、膜性能は48時間前後から急激に低下し始めた。さらに重要なことは、72時間にわたって $23 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ から $12 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ への水蒸気フラックスの継続的な低下が観察されたフラックス曲線から明らかのように、塩基性溶液の場合、膜の汚損はより顕著であった。PTFE膜の試験後のSEM分析は、72時間後に膜の著しいポアブロッキングを示した。酸性フィードウォーターの実験と同様に、膜は物理的安定性の低下と膜の変色の観点から、元のプリスチンPTFE膜に潜在的な損傷の兆候も示す。しかしながら、透過性グラフェンフィルムをPTFE膜に組み込ませた場合、72時間の操作で、安定した中性pH、99.9%の優れた安定した塩除去、 $25 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ の安定した水流フラックスが観察された。本発明のナノチャンネルグラフェン膜は、非修飾PTFE膜とは異なり、優れた防汚性、塩阻止能および OH^- 阻止能を示した。ナノチャンネルグラフェン膜は、144時間の試験後（72時間の酸性濾過、12時間の洗浄、72時間の塩基性溶液）に良好な構造的完全性を示し、グラフェンの表面に大量の塩が蓄積した。全体的に、極端なpH（pH2およびpH13）の水の混合物の場合、化学耐性のPTFEの精製能力でさえ72時間にわたって著しく低下したが、本発明の透過性グラフェンフィルムは、優れた、防汚、安定性、144時間のMD操作にわたる長期の膜性能により、透過性グラフェンフィルムは、低および高pHでの過酷な化学または鉱山廃水の単一ステップ、多段階の自由精製を可能にする有望な候補になる。

【0250】

極端なpHの水を精製するための、PVDF MD膜およびPMMAバインダを有する透過性グラフェン系膜の膜性能の比較

異なる支持膜における透過性グラフェンの広範な適用性を実証するために、グラフェンの湿式転写の結合剤としての一般的な用途のためPMMAバインダを用いた。この場合、バインダを除去する必要はなく、他の広く使用された利用が可能になるが、PMMAバインダ／ナノチャンネルグラフェンの支持層として、PVDF MD膜となる。透過性グラフェンにおけるバインダの利用により、他のタイプの高分子系膜への幅広い一体化が可能になる。

【0251】

MD試験は、比較のPVDF膜および本発明の複合PVDF／PMMA／ナノチャンネルグラフェン膜に対して行い、極端なpHの水 ($35 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl} / 0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, pH2および $35 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl} / 0.1 \text{ M NaOH}$, pH13) の同じ混合物を72時間にわたって用いて行った。水蒸気フラックス、脱塩およびpHは、試験期間の72時間にわたって継続的にモニターした。ただし、急激な膜破損の場合、実験は72時間前に中止した。

【0252】

酸性フィード液 ($35 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl} / 0.1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, pH2) による膜試験では、プリスチンPVDF MD膜の性能は、短時間の操作（10時間）にわたって大幅に低下することを示した。フィルム膜が柔らかくなり、形状を保持できなかった10時間後に膜の構造の一体性が失われた。さらに重要なことは、溶媒和イオンに対する拒絶層としての役割およびpHの除去が短期間で失敗した。pHの急速な低下が観察され、10時間の終わりに3.5のpHに達し、脱塩が61%に減少した。この場合、水蒸気フラックスは10時間で $23 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ から $140 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ に急激に増加し、酸性のフィード液と接触することでPVDF膜に潜在的な損傷または表面特性の変化の兆候が明らかになった。しかしながら、PMMAバインダを含む透過性グラフェンフィルムがPVDF膜に組み込まれた場合、99.9%の優れた安定な塩除去率と $20 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ($20.5 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ から $19.8 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) の安定した平均水フラックスが72時間の操作で観察された。これにより、バインダを含む透過性グラフェンフィルム

の防汚性、優れた塩除去能、および優れた H_3O^+ 除去能力が再び明らかになった。PMMA バインダを使用しない透過性グラフェンの場合と比較して、 $25 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ から $20 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ への水蒸気フラックスのわずかな低下が観察された。同様に、膜は塩基性フィード溶液 ($35 \text{ gL}^{-1} \text{ NaCl} / 0.1 \text{ M NaOH}$, pH13) でも試験した。プリスチンPVDF MD膜は、短時間の操作時間 (20時間) にわたって顕著な性能の低下を示した。pHの急激な上昇が再び観察され、20時間の終わりに9.6のpHに達し、99.9から53%に塩除去率が急速に低下した。酸性のフィード溶液の場合と同様に、水蒸気フラックスは20時間で $23 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ から $72 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ に急速に増加した。PVDF膜は、構造的完全性を失い、大きな変色が観察されたため、表面特性の変化の兆候も示した。しかしながら、PMMAバインダを含む透過性グラフェンフィルムがPTFE膜に組み込まれた場合、99.9%の優れた安定した塩除去と $21 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ ($20.5 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1} \sim 21 \text{ Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$) の安定した平均水フラックスが72時間の操作で観察され、プリスチンPVDF膜の場合とは異なり、バインダを含む透過性グラフェンフィルムの防汚性、優れた塩除去能、および優れた OH^{-1} 除去能力が示された。

【0253】

下にある膜の構造的な一体性を調べるために、グラフェンフィルムを支持PVDF膜から剥がした。ベースのPVDF膜は、構造的な一体性を維持し、酸性および塩基性のフィードウォーター濾過の72時間後に機械的に安定していた。さらに重要なことは、本発明の透過性グラフェンが化学的耐性の低いPVDF膜の優れた保護層として作用した場合、ベース膜の変色は観察されなかった。全体的に、極端なpH (pH2およびpH13) の水の混合物の場合、バインダを含む透過性グラフェンフィルムは、低い化学安定性のベース膜の保護に加えて、優れた防汚、pH中和、長期安定な膜として機能した。

【0254】

化学的に安定した透過性グラフェンフィルムによる支持膜の特性の保持

透過性グラフェンの膜を支持する保護層としての役割をさらに調べるために、一連の接触角を測定して膜の表面特性の変化を決定した。MDプロセスでは、効果的な水蒸気通過のために膜表面が高度に疎水性であることが必要である。そのため、PTFEおよびPVDF膜がMDプロセスに広く使用されている。プリスチンPTFE膜は、 131° の高い接触角で膜表面に球形の液滴が形成されることにより、非常に疎水性の高い表面を示す。しかしながら、72時間のMD操作後、酸性のフィード溶液での試験後に接触角が 96° に減少し、塩基性のフィード溶液での試験後に接触角が 107° に減少した。しかしながら、透過性ナノチャネルグラフェンが組み込まれた場合、グラフェンの接触角は試験後も変化せず、接触角が 121° のきれいな球形の水滴を示す下にあるPTFE膜の表面特性も変わらない。下にあるPTFE基材を露出させるには、グラフェンを基板から慎重に削り落とす必要があった。グラフェンを完全に除去することは、接着力が強かったため不可能であった。これは、元の表面特性との微妙な違いを説明するかもしれない。これらの実験は、透過性グラフェンの化学的安定性とベース膜の表面特性の維持における役割を明確に示している。

【0255】

同様の効果がPVDF膜の場合にも観察された。プリスチンPVDF膜は、 141° の高い接触角を持つ非常に疎水性の表面を示す。しかしながら、酸性および塩基性のフィード溶液で10時間および20時間の試験を行った後、PVDF膜の接触角は劇的に減少し、酸性のフィードウォーターでの試験後に 103° 、塩基性のフィード溶液での試験後に 64° になった。これは、元のより球状の液滴ではなく、膜表面にドーム型の水滴が存在することによって確認された。しかしながら、透過性グラフェンにバインダが組み込まれた場合、試験後の接触角は、酸性フィード溶液での試験後に 139° 、塩基性フィード溶液での試験後に 127° を示し、膜表面に球状の水滴の外観をよく保持した。これらの結果は、化学的耐性の低いPVDF膜の表面特性を維持する際のバインダを含む透過性グラフェンの役割を強化する。上記のPTFE膜の場合と同様に、バインダを含む透過性グラフェンの表面特性も、酸性および塩基性の水混合物を使用した試験の前後に保存された。グラフェンの化学的に安定した性質は、PTFEに対する透過性ナノチャネルグラフェン試料のラマン領域マッピングID/I

G比を行うことによって実証された。同様のID／IG比值0.1～0.3が試験前後で観察され、本発明の透過性グラフェンフィルムの構造特性は、酸性または塩基性のいずれかのフィード溶液で試験した後に安定であることが明らかになった。全体として、これらの測定値は、それ自体が優れた膜として化学的に安定した透過性グラフェンの重要な役割ならびに化学的に安定性の低い膜の膜表面特性を維持するその役割を示している。

【0256】

理論に縛られることを望まないが、フィードウォーターストリームでの溶媒和イオンの効果的な除去は、グラフェン層の粒界の重なりで起こり、それにより水は通過するが溶媒和イオンまたはより大きな種は通過できないと考えられる。本発明のナノチャンネルグラフェンフィルムの多結晶性は、水分子の有用なフラックスをもたらす多くのそのような粒界が存在することを意味する。

10

【0257】

グラフェン試料の試験後のSEM分析は、酸性および塩基性溶液に面したグラフェン表面が塩粒子で覆われていることを示している。しかしながら、膜側に面していた膜表面は、グラフェン表面のナトリウムイオンのEDXマッピングによって補強された、表面に塩の兆候のない非常にきれいなグラフェン表面を示した。これは、ナノチャンネルグラフェンフィルムの表面で溶媒和イオンの除去が行われたに違いないことを示している。ナノチャンネルが粒界の重なりから生じるという仮説をさらに調べるために、ナノチャンネルグラフェンフィルムに効果的な水通路および塩除去層を形成し、TEM分析およびEDXマッピングを重ねる粒界を有する領域で行った。

20

【0258】

試験試料のTEM分析により、グラフェンフィルムの広い領域にわたって粒界の重なる多数の領域が示された。粒界の重なる領域では、粒界に沿って塩の強い蓄積が観察され、粒界の重なりでのナトリウムイオンのEDXマッピングによって明らかにされた重なる領域が観察され、これらの境界の重なりまたは不整合が溶媒和イオン排除部位および水通過領域として機能するという仮説に強力な実験的証拠を提供している。透過性ナノチャンネルグラフェン表面上の他の金属塩の痕跡も、フィード溶液を加熱する金属合金発熱体のゆっくりとした溶解から生じると考えられる酸性および塩基性環境でのMDプロセスの長時間操作後に観察された。

30

【0259】

透過性グラフェンによる安定した、防汚、pHの除去

本発明者らは、過酷な酸性および塩基性条件下で安定であり、溶媒和塩イオンおよび H_3O^+ および OH^- イオンを除去し得る効果的な防汚膜としてナノチャンネルを含む多層グラフェンを用いる他の多くの重要な有利な特徴を見出した。このような過酷なpH条件に耐えることができる濾過膜がいくつかあるが、それらの膜は長時間の暴露後も損傷を受け、塩除去率が低く、透過流で中性pH水を得ることができない。

【0260】

本出願人の実験は、化学的耐性のPTFE MD膜でさえ、長時間の操作が最終的な膜性能の低下につながる極度に酸性または塩基性の溶液のフィード溶液からpHを中和できないことを示した。本発明のグラフェンフィルムの透過ストリームにおけるpHを中和する能力をさらに調べるために、X線回折分光法(XRD)測定を実験的に行い、分子動力学シミュレーションを用いて酸性および塩基性のフィード溶液と本発明の透過性ナノチャンネルグラフェンとの間の相互作用を調べた。PTFE膜上の透過性ナノチャンネルグラフェンのXRD測定を行って、濾過前後のグラフェンフィルムのD間隔を決定した。水透過チャンネルの優れた膜安定性を説明する本発明の透過性ナノチャンネルグラフェンフィルムのD間隔へは無視できる変化が存在した。

40

【0261】

分子動力学シミュレーション(MDS)は、グラフェンの重なる粒子、防汚性、および透過性ナノチャンネルグラフェン系膜の酸性および塩基性環境における水和イオン種の除去を通して現在提唱されている水輸送メカニズムを確認した。

50

【0262】

実施例

比較例1－非多孔性グラフェンフィルム

この例は、出願人の同時係属中のPCT/AU2016/050738に記載されており、シンプルで高品質のグラフェンフィルムを調製するための「ベース」プロセスを示している。

【0263】

グラフェンの成長は、熱CVD炉（OTF-1200X-UL、MTI Corp）で行った。石英管を使用した。成長基板として、多結晶Ni箔（25 μm 、99.5%または99%、Alfa Aesar）を使用した。

【0264】

2つのアルミナるつぼを石英管に装填した。1つのるつぼには、0.15~0.25 mLのダイズ油である炭素源を含めた。もう一方のるつぼは、正方形（10cm²）のNi箔成長基板を保持した。これらの2つのるつぼは、石英管内に近接して配置した。管は、両方のるつぼが炉の加熱ゾーン内に存在するように配置した。次に、石英管の開口端を密封した。

【0265】

炉の温度を800℃に上げ（30℃/分）、800℃で純度99.5%のNi箔で15分間、99%純度のNi箔で3分間温度を維持してグラフェン格子を形成した。格子形成後、成長基板を加熱ゾーンから冷却ゾーンにすぐに取り出して、制御された速度（50~100℃/分）で冷却し、グラフェン格子を金属基板から分離して堆積グラフェンを形成した。

【0266】

管内の圧力は周囲圧力に維持した。成長プロセス全体を通して、追加のガスは石英管に導入しなかった。

【0267】

周囲温度まで冷却したら、基板を管から取り出し、以下に説明するように、従来の技術を用いて成長したグラフェンフィルムを分析した。可視スペクトル透過率は94.3%であった。さらに、ラマンスペクトルは、グラフェンが比較的低い割合の欠陥で形成され、非常に薄い（3つ以下のフィルム）ことを示した。これらの特徴は、このプロセスから得られたこのグラフェンが高品質であることを示唆している。

【0268】

グラフェンのポリ（メチルメタクリレート）（PMMA）－支援転写を使用した。46 mg/mLのPMMA（Mw 996,000）をNi箔上の成長したグラフェン上にスピンコーティングした（3000 rpmで1分間）。その後、試料を屋外で12時間乾燥させた。その後、下にあるNi箔を30分間で1M FeCl₃に溶解した。PMMA/グラフェンフィルムは表面に浮かんだ。これを脱イオン水で数回洗浄した。次に、PMMA/グラフェンを脱イオン水浴から持ち上げ、ガラス基板に移した。次に、PMMAをアセトンで溶解し、試料を脱イオン水で繰り返し洗浄した。ガラス上で分離されたグラフェンは、その後の顕微鏡検査および電気的特徴付けに使用した。この移送方法は、本発明に従って製造したすべての透過性グラフェンフィルムに適用可能であった。

【0269】

比較例2－制御された厚さの非多孔性グラフェン

グラフェンの成長は、グラフェンの量と冷却速度を変更して、実施例1で説明したように行った。石英管を使用した。成長基板として多結晶Ni箔（25 μm 、99.5%または99%）を使用した。

【0270】

2つのアルミナるつぼを石英管に装填した。1つのるつぼには炭素源を入れ、もう1つのるつぼはNi箔成長基板を保持した。これらの2つのるつぼは、石英管内に近接して配置した。管は、両方のるつぼが炉の加熱ゾーン内に存在するように配置した。次に、石英管の開口端を密封した。

【0271】

炉の温度を800℃（30℃/分）に上げた後、温度を15分間維持して、純度99.5%のNi

10

20

30

40

50

箔で15分間および800℃で99%の純度のNi箔で3分間グラフェン格子を形成した。

【0272】

成長ステップの後、成長基板は加熱ゾーンから冷却ゾーンに直ちに移し、制御された速度で冷却した。

【0273】

管内の圧力は周囲圧力に維持した。成長プロセス全体を通して、追加のガスは石英管に導入しなかった。周囲温度まで冷却したら、基板を管から取り出して分析した。

【0274】

発明実施例3—ナノ多孔性グラフェン

グラフェンフィルム中にナノメートルサイズのポアを有するグラフェンフィルムの単一ステップ周囲空気成長

多孔性グラフェンフィルムの成長は、石英管を備えた熱CVD炉（OTF-1200X-UL、MTI Corp）で行った。成長基板として、多結晶Ni箔（25 μm、99.5%または99%、Alfa Aesar）を使用した。2つのアルミナるつぼを石英管に装填し、1つのるつぼに前駆体、0.15~0.16 mLのダイズ油、もう1つにNi箔成長基板を保持した。これらの2つのるつぼを炉の加熱ゾーンに配置し、石英管の開口部を密閉した。次に、炉の温度を800℃（30℃/分）に上げた後、800℃で3分間アニールした。アニーリング段階の間、管内の圧力は大気圧に維持した。アニーリングステップの後、急速に冷却できるように成長基板を加熱ゾーンからすぐに取り出し（25℃/分）、試料が加熱ゾーンから取り出された直後に、石英管内のすべての空気をチャンバーから取り除き、試料を真空下の冷却ゾーンで冷却した。成長プロセス全体を通して、圧縮ガスは石英管に導入しなかった。

【0275】

透過性グラフェン合成：圧縮ガスフリー、多結晶ナノチャンネルグラフェンの周囲空気CVD

ナノ透過性グラフェンフィルムの成長は、石英管を備えた熱CVD炉（OTF-1200X-UL、MTI Corp）で行った。成長基板として、多結晶Ni箔（25 μm、99%、Alfa Aesar）を使用した。実験概略図を図2に示す。2つのアルミナるつぼを石英管に装填した。1つのるつぼに前駆体、0.17 mLのダイズ油を、もう1つにNi箔成長基板を保持した。これらの2つのるつぼを炉の加熱ゾーンに配置し、石英管の開口部を密閉した。グラフェンの成長は、緩やかな加熱と急速な冷却温度プロファイルで進行した。まず、炉の温度を800℃（30℃/分）に上げた後、800℃で3分間アニールした。アニーリング段階の間、管内の圧力は大気圧に維持した。加熱段階（200~800℃）を通じて、このガスの蓄積を管の排気口から排出することにより、石英管内を大気圧に維持した。制御されたガス環境は、前駆体の蒸発によって生成されたガスの循環を可能にすることにより、管内に作成した。加熱段階の後、石英管内の圧力は大気圧で安定した。成長プロセス全体を通して、石英管に追加のガスは導入しなかった。そのような成長プロセスにより、多数の結晶粒界を有する多結晶グラフェンシートから多層グラフェンシートが形成されました。

【0276】

アニーリングステップの後、石英管内のすべての空気をチャンバーから除去し、試料を真空下で遅延時間で冷却した。遅延時間後、均質で連続的なグラフェンフィルムが分離するために、試料を加熱ゾーンから急速に冷却した。前駆物質の蒸発と熱膨張により、管内の圧力のわずかな上昇が観察された。しかしながら、冷却速度は、より遅い冷却速度（23~20℃/分）で制御した。加熱ゾーンからの試料の除去に遅延を導入することにより、より遅い冷却速度を生じた。冷却ゾーンへの試料の除去の遅れにより、ナノ結晶質ドメイン、グラフェンシート間でグラフェン重なりの不整合を有する多層グラフェン（2~10層）が生成された。このような不整合の重なりがグラフェンのナノ透過性を生み出す。成長プロセス全体を通して、圧縮ガスは石英管に導入しなかった。

【0277】

TEM顕微鏡写真は、グラフェン層間に透過性チャンネルの存在を表すグラフェンフィルムに、多くの不整合の重なり領域（TEM画像のより暗い線）を有して表される（TEM画像の

10

20

30

40

50

細い暗線) 多数の粒界 (ナノ結晶質グラフェン) を含む多層グラフェンを示している。

【0278】

グラフェンドメイン境界の重なり形成によるナノチャネルの存在を確認するためのさらなるTEM分析のために、周囲空気CVDプロセスにより、他のプロトコルを同一に維持しつつより少ない前駆体量0.155mlを用いてより薄いグラフェンフィルム (主に単層から二層) を合成した。

【0279】

グラフェンの転写

グラフェンのポリ (メチルメタクリレート) (PMMA) - 支援転写を採用した。簡単には、46 mg/mLのPMMA (Mw 996,000 Sigma Aldrich) をNi箔上の成長したままのグラフェン上にスピンコートした (3000 rpmで1分間)。試料は、その後、屋外で12時間、またはブロックヒーターで80°Cで10分間乾燥した。その後、必要に応じて、下のNi箔を1M FeCl₃に30~120分間溶解した。PMMA/グラフェンフィルムは表面に浮かんた。これを脱イオン (DI) 水で数回洗浄した。次に、PMMA/グラフェンをDI水浴から持ち上げ、膜基板に転写した。次に、PMMAをアセトンで溶解し、試料をDI水で濯いだ。

【0280】

PMMAバイнда/透過性グラフェン/PVDF膜の調製のために、PMMA/透過性グラフェン試料をDI水浴から持ち上げ、PVDF膜基板に移し、DI水で数回洗浄し、使用前に乾燥させた。同様に、PTFE膜上の透過性グラフェンの調製では、PMMA/透過性グラフェンを持ち上げた後、PTFE膜に移し、PMMAをアセトンで溶解した。試料は使用前に屋外で乾燥させた。試料を脱イオン水で濯いだ。透過性グラフェン/PTFE膜の調製には、市販のPTFE膜 (Ningbo changqi PTFE膜) を使いた。PMMAバイнда/透過性グラフェン/PVDF膜の合成には、PVDF膜をエレクトロスピンニング法を用いて製造した。

【0281】

顕微鏡検査および微量分析

ラマン分光法は、Renishaw inVia分光計を用いて、514 nmのArレーザー励起および約1 μm²のプロブスポットサイズで行った。原子間力顕微鏡 (AFM) 画像は、バジェットセンサーTAP150Al-Gカンチレバー (fR=123 kHz、Q=1745、k=2.1 Nm⁻¹、フリーエア振幅= 100 nm、フィードバック設定点= 70%) を用いて、インターミittentコンタクト (「トラッピング」) モードで操作するAsylum Research MFP-3D AFMを用いて獲得した。画像解析は、Image Metrology A/Sが作成したScanning Probe Image Processor (SPIP (商標)) ソフトウェアを用いて行った。200 kVで作動するJEOL 2200FS TEM顕微鏡を用いて、エネルギーフィルター透過電子顕微鏡 (TEM) を行った。オリンパスBX51光学顕微鏡で光学画像を取得した。Varian Cary 5000 UV-Vis分光光度計を用いて、透過率の測定値を取得した。2 cm²のグラフェン領域を使用し、300~400 nmから800 nmの波長範囲で光学スペクトルを記録した。

【0282】

膜蒸留セットアップ

閉ループベンチスケール膜試験装置を用いて、直接接触膜蒸留 (DCMD) を行った (図20)。膜セルは、周囲への熱損失を最小限に抑えるためにアクリルプラスチックで作成した。フローチャネルは、フィードセルおよび透過セルを構成する2つのアクリルブロックのそれぞれに彫った。各チャネルは、深さ0.3 cm、幅2 cm、および長さ2 cmであり; 活性膜の総面積は4 cm²であった。フィード溶液および留出液の温度は、2つのヒーター/チラー (Polyscience、米国イリノイ州) によって制御し、膜セルの入口と出口に挿入された温度センサーによって連続的に記録した。フィードと留出物の両方のストリームは、2つのギアポンプによって同時に循環した。MD膜全体の圧力差を最小化するために、30 L h⁻¹ (9 cm s⁻¹のクロスフロー速度に相当) の同じクロスフロー速度をフィードおよび蒸留物の両方に同時に適用した。留出物タンクの重量変化は、データロガーを備えた電子天秤 (Mettler Toled、米国オハイオ州) によって記録した。DCMD試験ユニットで使用されるすべての配管は、熱損失を最小限に抑えるために断熱フォームで覆った。

【0283】

塩水の膜蒸留のための実験プロトコル

MD汚染実験は、4種類の塩水および汚染物質混合物を含む塩水を用いて行った：70 g L⁻¹ NaCl溶液、1 mMドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を含む70 g L⁻¹ NaCl溶液、1 g L⁻¹ 鉱油および1 mM NaHCO₃を含む70 g L⁻¹ NaCl（それぞれ、モジュラーホモジナイザーを用いて20,000 rpmの速度で30分間激しく混合することにより調製した油）および実際の海水を含む溶液。鉱油および軽質原油の間の比較は、表S2の補足情報にまとめた。

【0284】

それぞれ4リットルと1リットルのフィード量および留出量を使用した。すべての実験で、入口のフィード溶液の温度は60℃であり；一方、留出液の入口ストリームの温度は20℃である。各実験に新しい膜試料を使用した。水蒸気フラックスは、デジタルバランスによって連続的に記録した。留出物の導電率は、導電率計（HQ14d、Hach、CO）で5分ごとに測定した。48時間行った鉱油試験の場合と120時間行った実際の海水フィードで長期安定性が実証された場合を除き、すべてのフィード溶液は72時間DCMDによって処理された。TOC／TN分析装置（TOC-VCSH、島津、京都）を用いて全有機炭素（TOC）を分析した。膜表面電荷はSurPASS界面動電分析装置（Anton Paar CmbH、Graz、オーストリア）で測定した。膜表面のゼータ電位は、Fairbrother-Maastinアプローチを用いて、測定されたストリーミング電位から計算した。すべてのストリーミング電位測定は、バックグラウンド電解液で行った（すなわち、10 mM KCl）。バックグラウンド溶液を用いて、塩酸（0.5 M）または水酸化カリウム（0.5 M）を使用したpH滴定の前にセルを完全にフラッシュした。膜の表面エネルギーは、Lifshitz van der Waals（無極性）とルイス酸-塩基（極性）アプローチを用いて、よく知られた表面張力の3種類の異なる液体（2の極性および1つの非-極性）を用いて接触角を測定することによって計算した。³⁶市販のPVDF MD膜（Durapore、ポアサイズ0.45 μm、厚さ280 μm）実験は、PTFE膜の場合と同じ実験プロトコルで行った。

【0285】

酸性および塩基性水の膜蒸留の実験プロトコル

実験は、塩水混合物を添加して、高pH（pH 13）および低pH（pH 2）の2種類の水を用いて行った。酸性溶液（pH 2）は、1Mの硫酸を35 g L⁻¹のNaCl溶液に加えてpH2にすることで調製した。同様に、1M NaOH溶液を35 g L⁻¹のNaCl溶液に加えることにより、塩基性溶液（pH 13）を調製した。

【0286】

それぞれ4リットルおよび1リットルのフィード量および留出量を使用した。すべての実験で入口フィード溶液の温度は40℃であったが、留出物の入口ストリームの温度は20℃であった。水蒸気フラックスは、デジタルバランスによって連続的に記録した。蒸留物の導電率は、導電率計（HQ14d、Hach、CO）で5分ごとに測定した。導電率とフラックスが大幅に増加したプリスチンPVDF膜を除き、フィード溶液はすべて72時間DCMDで処理した。透過性グラフェン／PTFE膜の試験を除くすべての実験に新鮮な試料を使用した。透過性グラフェン／PTFE膜の試験では、酸性水混合物の下で72時間の試験を最初に行った。試験後、塩基性の水混合液下で72時間試験する前に、試料をDI水で数回洗浄した。

【0287】

結論

したがって、本発明は、膜またはフィルターとして作用することができる複数のポアおよびチャンネルを有し、ならびに、再生可能な低品質バイオマス、大気圧の空気および低温を使用し、ポアを形成するために後処理プロセスを必要としないなどの利点を有する高品質のナノ多孔性またはナノチャンネルグラフェンを提供することがわかる。

【0288】

本発明は、高品質グラフェンフィルムの合成を、熱化学気相堆積により周囲空気環境で行うことを可能にする。真空チャンバーがないことは、現在のプロセスを非常にスケラ

10

20

30

40

50

ブルにすることができることを意味する。本発明による周囲空気合成は、工業生産に必要なロールツーロールまたはバッチ処理などの大規模グラフェン生産インフラストラクチャへの合理化された統合を促進する。

【0289】

本発明は、費用がかかりかつ／または爆発性が高い精製圧縮原料ガス（例えば、メタン、水素、アルゴン、窒素など）の不在下で熱ベースの合成を可能にする。本発明の合成技術は、精製された原料ガスを必要とせず、代わりに、グラフェンフィルムの合成の前駆体として再生可能バイオマスなどのはるかに安価な炭素源材料を利用することができる。注目すべきことに、これにより、本発明のプロセスは、技術的に持続可能であり、現在利用可能な方法よりも著しく安価で安全でもある。

【0290】

したがって、本方法は、グラフェン合成のための安全で、環境にやさしく、資源効率の高い技術である。

【0291】

参考文献

1. Bunch JS, et al. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Letters* 8, 2458-2462 (2008).
2. Surwade SP, et al. Water desalination using nanoporous single-layer graphene. *Nature Nanotechnology* 10, 459-464 (2015).
3. Garaj S, Hubbard W, Reina A, Kong J, Branton D, Golovchenko JA. Graphene as a subnanometre trans-electrode membrane. *Nature* 467, 190-193 (2010).
4. Abraham J, et al. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. *Nature Nanotechnology* 12, 546-550 (2017).
5. Sun P, Wang K, Zhu H. Recent Developments in Graphene-Based Membranes : Structure, Mass-Transport Mechanism and Potential Applications. *Advanced Materials* 28, 2287-2310 (2016).
6. Seo DH, et al. Single-step ambient-air synthesis of graphene from renewable precursors as electrochemical genosensor. *Nature Communications* 8, 14217 (2017).
7. Drioli E, Ali A, Macedonio F. Membrane distillation: Recent developments and perspectives. *Desalination* 356, 56-84 (2015).
8. Curcio E, Drioli E. Membrane Distillation and Related Operations—A Review. *Separation & Purification Reviews* 34, 35-86 (2005).
9. Tijting LD, Woo YC, Choi J-S, Lee S, Kim S-H, Shon HK. Fouling and its control in membrane distillation—A review. *Journal of Membrane Science* 475, 215-244 (2015).
10. Dudchenko AV, Chen C, Cardenas A, Rolf J, Jassby D. Frequency-dependent stability of CNT Joule heaters in ionizable media and desalination processes. *Nat Nano* 12, 557-563 (2017).
11. Lee J, Boo C, Ryu WH, Taylor AD, Elimelech M. Development of Omniphobic Desalination Membranes Using a Charged Electrospun Nanofiber Scaffold. *ACS Appl Mater Interfaces* 8, 11154-11161 (2016).
12. Lu X, Peng Y, Ge L, Lin R, Zhu Z, Liu S. Amphiphobic PVDF composite membranes for anti-fouling direct contact membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 505, 61-69 (2016).
13. Camacho L, et al. Advances in Membrane Distillation for Water Desalination and Purification Applications. *Water* 5, 94 (2013).
14. Lin S, Nejati S, Boo C, Hu Y, Osuji CO, Elimelech M. Omniphobic Membrane for Robust Membrane Distillation. *Environmental Science & Technology Letters* 1, 443-447 (2014).

10

20

30

40

50

15. Boo C, Lee J, Elimelech M. Omniphobic Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Membrane for Desalination of Shale Gas Produced Water by Membrane Distillation. *Environmental Science & Technology* 50, 12275-12282 (2016).
16. Pop E, Varshney V, Roy AK. Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications. *MRS Bulletin* 37, 1273-1281 (2012).
17. Jung H, et al. High Through-Plane Thermal Conduction of Graphene Nanoflake Filled Polymer Composites Melt-Processed in an L-Shape Kinked Tube. *ACS Applied Materials & Interfaces* 7, 15256-15262 (2015).
18. Woo YC, et al. Graphene/PVDF flat-sheet membrane for the treatment of RO brine from coal seam gas produced water by air gap membrane distillation. *Journal of Membrane Science* 513, 74-84 (2016).
19. Ruan G, Sun Z, Peng Z, Tour JM. Growth of Graphene from Food, Insects, and Waste. *ACS Nano* 5, 7601-7607 (2011).
20. Sun Z, Yan Z, Yao J, Beitler E, Zhu Y, Tour JM. Growth of graphene from solid carbon sources. *Nature* 468, 549-552 (2010).
21. O'Hern SC, et al. Selective Ionic Transport through Tunable Subnanometer Pores in Single-Layer Graphene Membranes. *Nano Letters* 14, 1234-1241 (2014).
22. Rollings RC, Kuan AT, Golovchenko JA. Ion selectivity of graphene nanopores. *Nature Communications* 7, 11408 (2016).
23. Jain T, et al. Heterogeneous sub-continuum ionic transport in statistically isolated graphene nanopores. *Nature Nanotechnology* 10, 1053-1057 (2015).
24. Dong J, Wang H, Peng H, Liu Z, Zhang K, Ding F. Formation mechanism of overlapping grain boundaries in graphene chemical vapor deposition growth. *Chemical Science* 8, 2209-2214 (2017).
25. Garlow JA, Barrett LK, Wu L, Kisslinger K, Zhu Y, Pulecio JF. Large-Area Growth of Turbostratic Graphene on Ni(111) via Physical Vapor Deposition. *Scientific Reports* 6, 19804 (2016).
26. Niyogi S, et al. Spectroscopy of covalently functionalized graphene. *Nano Letters* 10, 4061 (2011).
27. Lin S, Nejati S, Boo C, Hu Y, Osuji CO, Elimelech M. Omniphobic Membrane for Robust Membrane Distillation. *Environ Sci Technol Lett* 1, 443-447 (2014).
28. Oschmann N, Nghiem LD, Schaefer AI. Fouling mechanisms of submerged ultrafiltration membranes in greywater recycling. *Desalination* 179, 215-223 (2005).
29. Liu Y, Yakobson BI. Cones, Pringles, and Grain Boundary Landscapes in Graphene Topology. *Nano Letters* 10, 2178-2183 (2010).
30. Nair RR, Wu HA, Jayaram PN, Grigorieva IV, Geim AK. Unimpeded Permeation of Water Through Helium-Leak-Tight Graphene-Based Membranes. *Science* 335, 442-444 (2012).
31. Kim K, Lee Z, Regan W, Kisielowski C, Crommie MF, Zettl A. Grain Boundary Mapping in Polycrystalline Graphene. *ACS Nano* 5, 2142-2146 (2011).
32. Alkhubhri A, Darwish N, Hilal N. Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination* 287, 2-18 (2012).
33. Harb M, et al. The c-axis thermal conductivity of graphite film of nanometer thickness measured by time resolved X-ray diffraction. *Applied Physics Letters* 101, 233108 (2012).
34. Fugallo G, Cepellotti A, Paulatto L, Lazzeri M, Marzari N, Mauri F. Thermal Conductivity of Graphene and Graphite: Collective Excitations and Mean Free Paths. *Nano Letters* 14, 6109-6114 (2014).
35. Maphutha S, Moothi K, Meyyappan M, Iyuke SE. A carbon nanotube-infuse

10

20

30

40

50

d polysulfone membrane with polyvinyl alcohol layer for treating oil-containing waste water. Scientific Reports 3, 1509 (2013).

36. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters 77, 3865-3868 (1996). CLAIMS

【図面】

【図 1 A】

FIG 1A

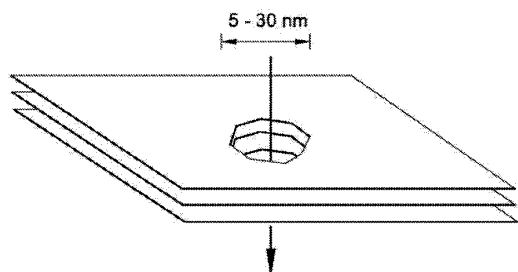
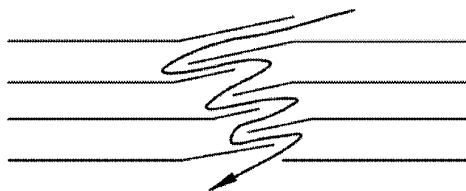


FIG 1A

【図 1 B】

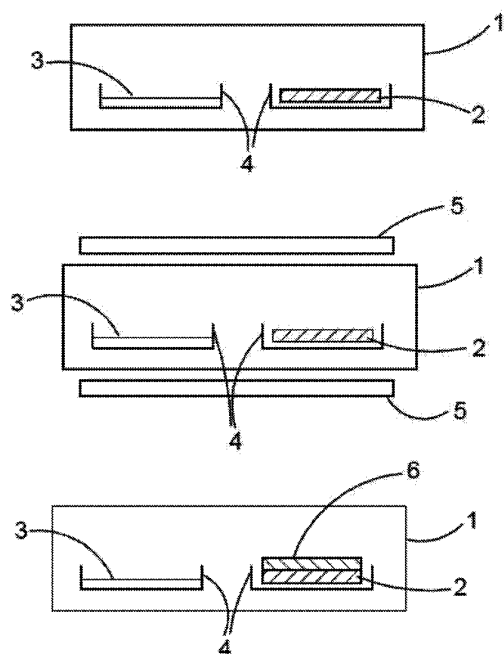
FIG 1B



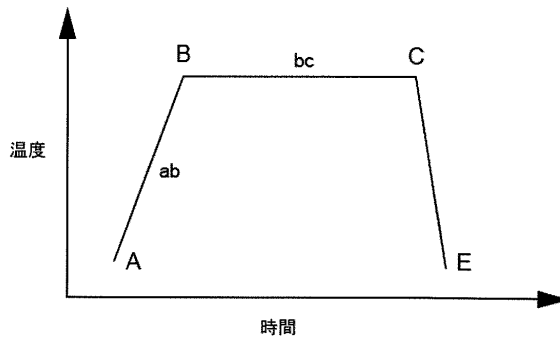
10

【図 2】

FIG 2



【図 3 A】



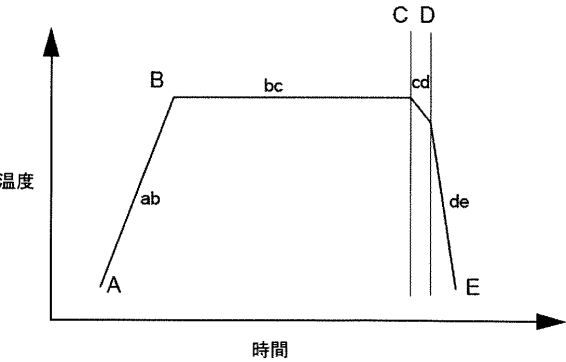
20

30

40

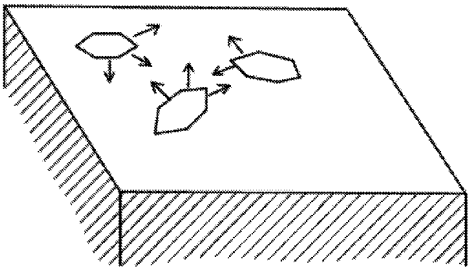
50

【図 3 B】



【図 4 A】

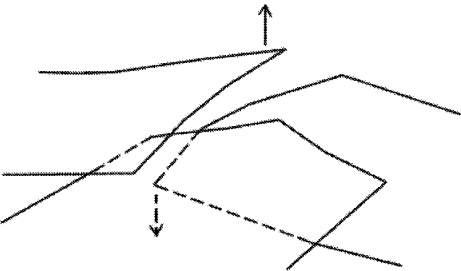
FIG 4A



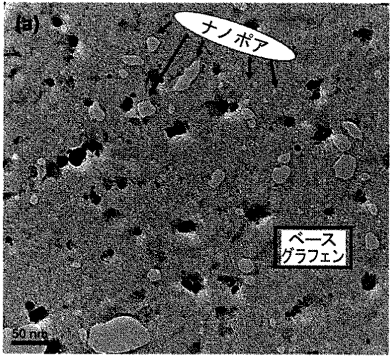
10

【図 4 B】

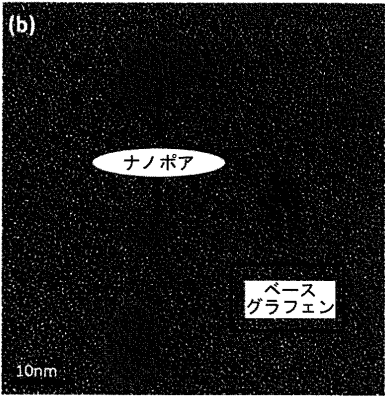
FIG 4B



【図 5】



20



30

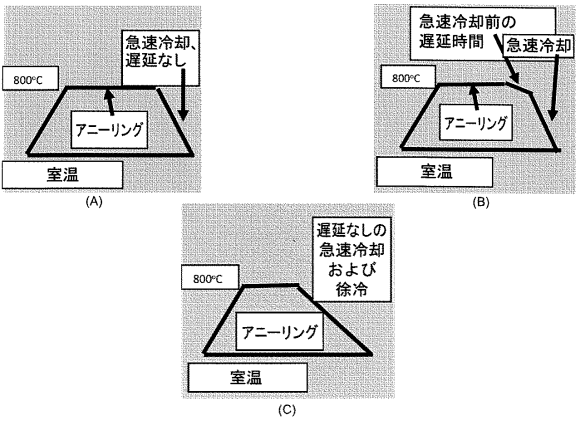
40

50

【図 6－1】

メートル法	ポア (5nm～100nm) を有するグラフェンフィルム	チャネル (<3nm) を有するグラフェンフィルム	ポアを有さないグラフェンフィルム
前駆体量	僅かにカーボンリッチ (2 インチ径*100cm の長さの管について 0.15～0.16 ml)	カーボンリッチ (2 インチ径*100cm の長さの管について 0.17～0.19 ml)	2 インチ径*100cm の長さの管について 0.15～0.25 ml)
アニーリング温度	800° C	800° C	800° C
アニーリング環境	空気	空気	空気
アニーリング時間	0～3 分	3 分	3～15 分
急速冷却前に用いた遅延時間	0 分	1～5 分	0 分
冷却環境	減圧下	減圧下	空気
加熱プロフィール	(A)	(B)	(C)

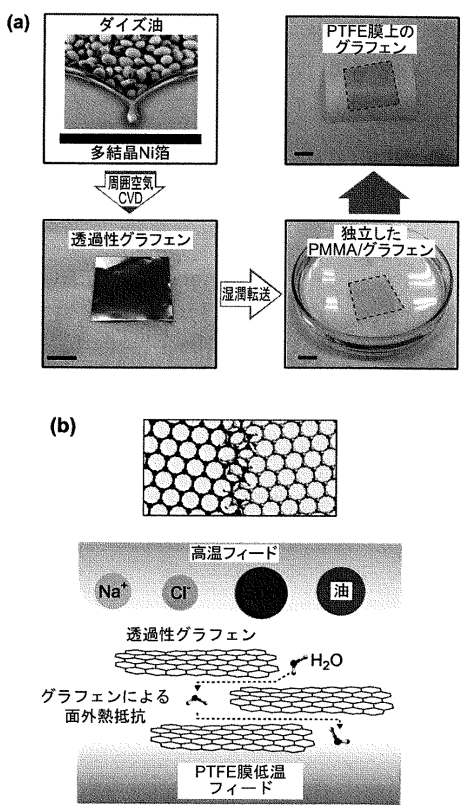
【図 6－2】



【図 7】

管径(管の長さは1mで一定)	グラフェン成長のための最小前駆体量
2インチ	0.15ml
3インチ	0.35ml
4インチ	0.62ml
5インチ	0.96ml

【図 8】



10

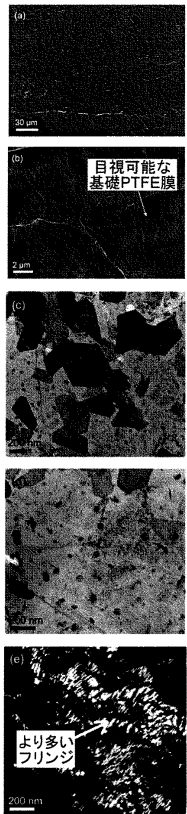
20

30

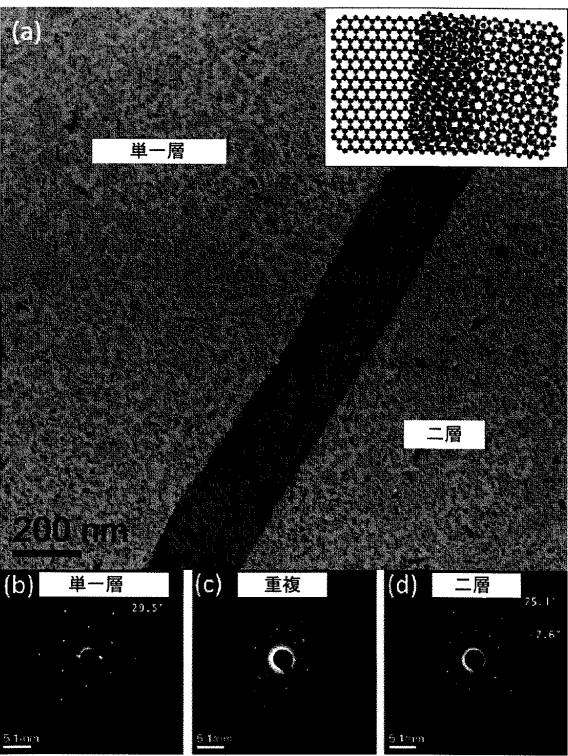
40

50

【図 9】



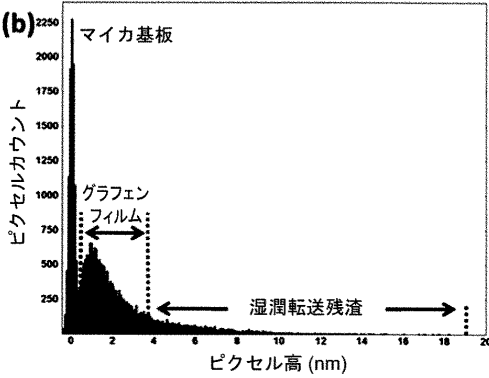
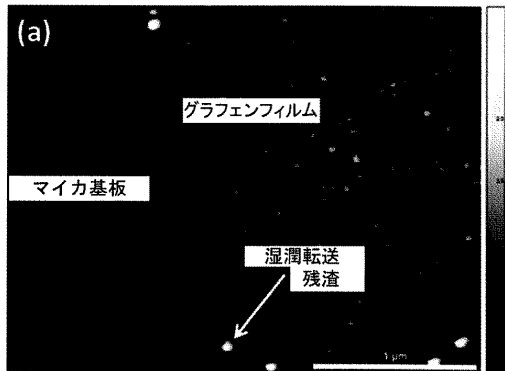
【図 10】



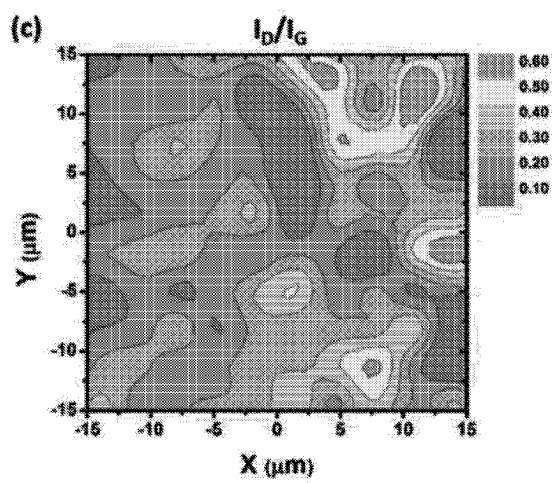
10

20

【図 11】



【図 11 (c)】

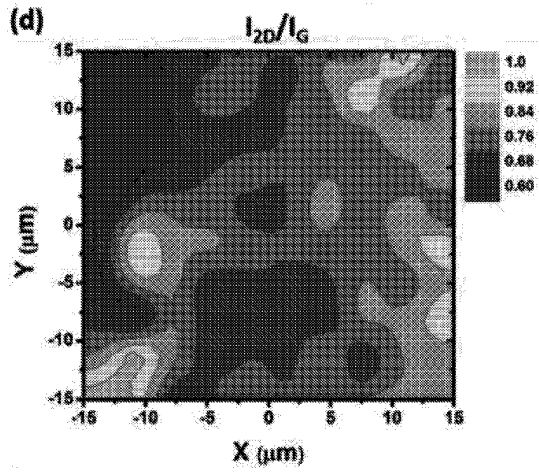


30

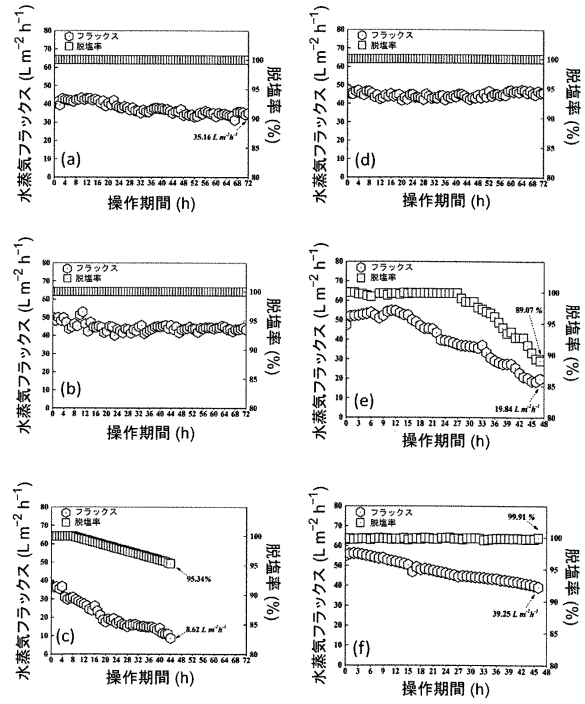
40

50

【図 1 1 (d)】



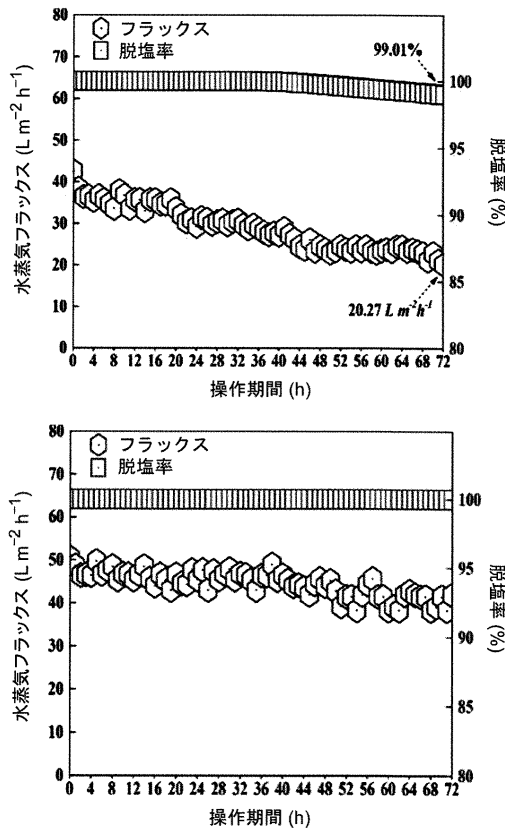
【図 1 2】



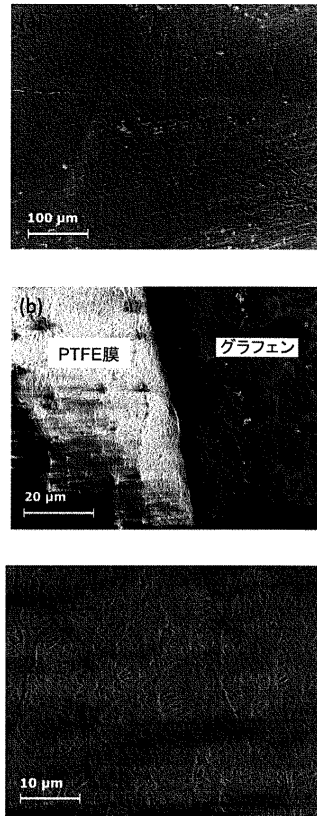
10

20

【図 1 3】



【図 1 4】

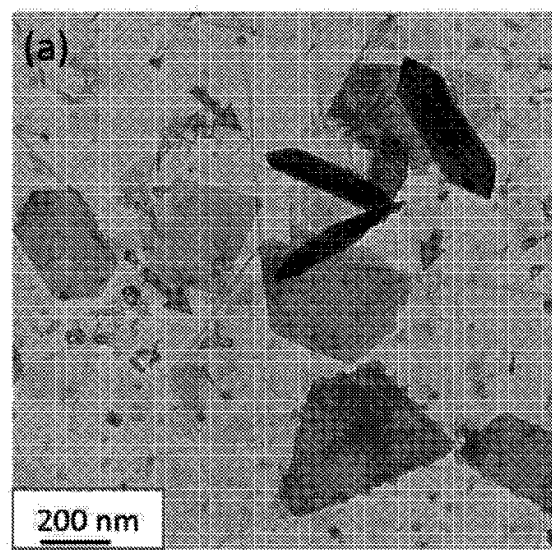


30

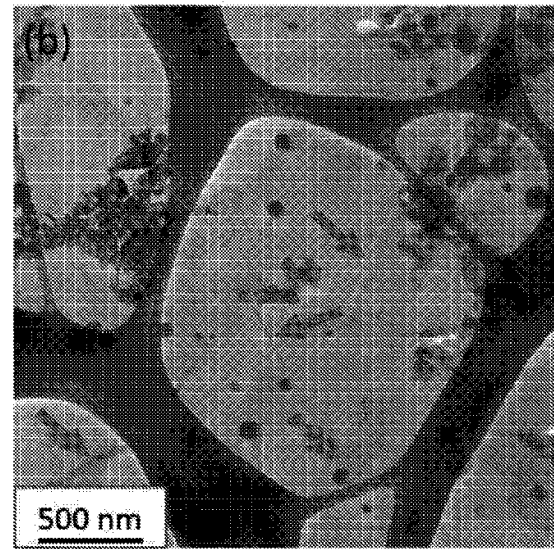
40

50

【図 1 5 (a) 】

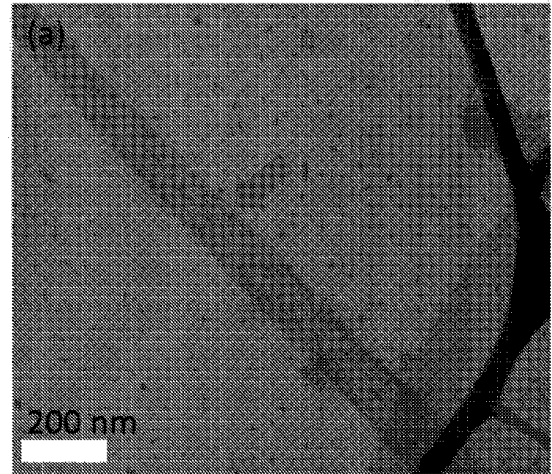


【図 1 5 (b) 】

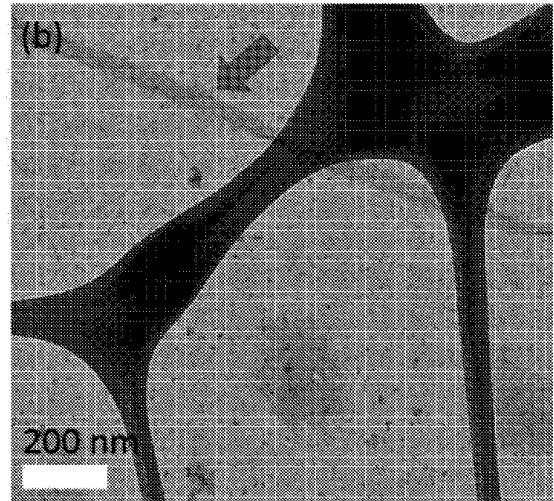


10

【図 1 6 (a) 】



【図 1 6 (b) 】



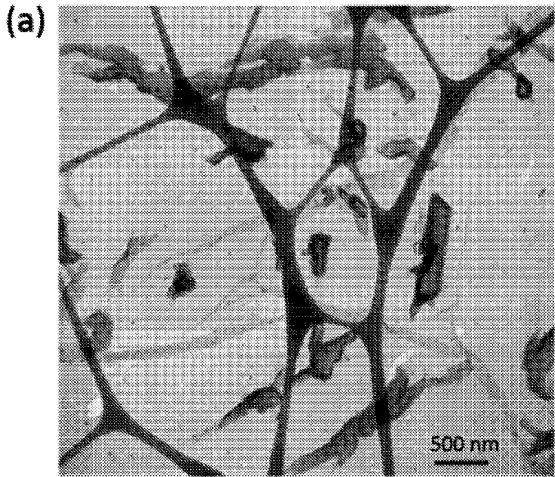
20

30

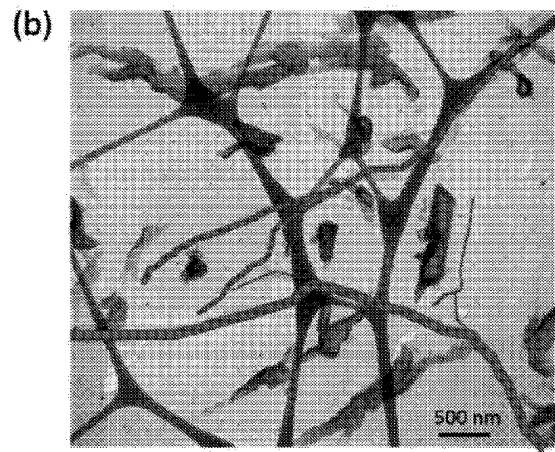
40

50

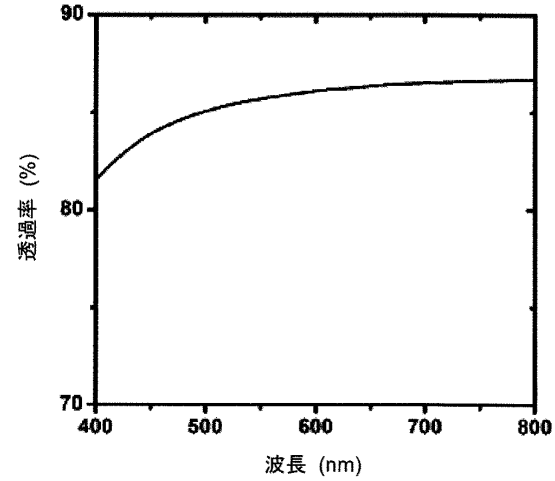
【図 17 (a)】



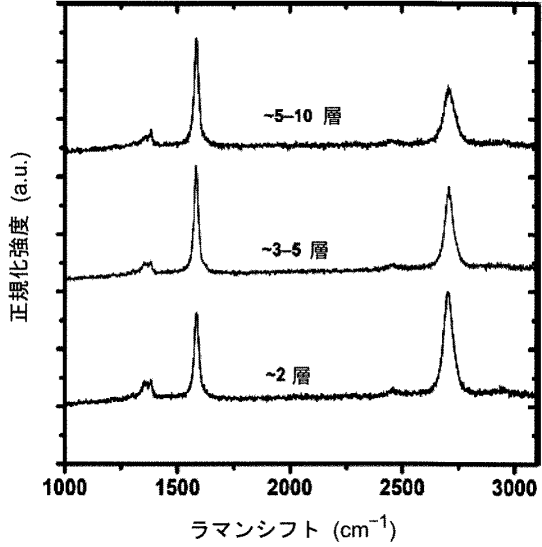
【図 17 (b)】



【図 18】



【図 19】



10

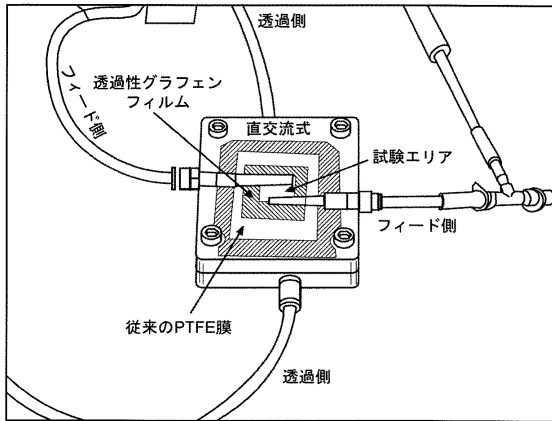
20

30

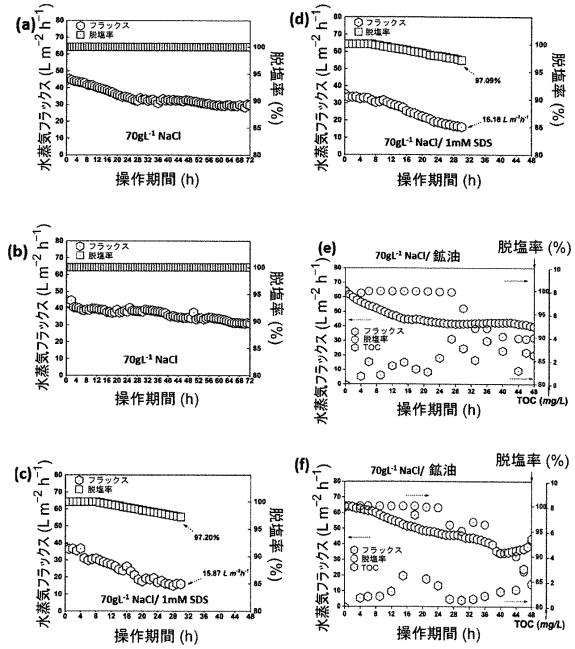
40

50

【図 20】



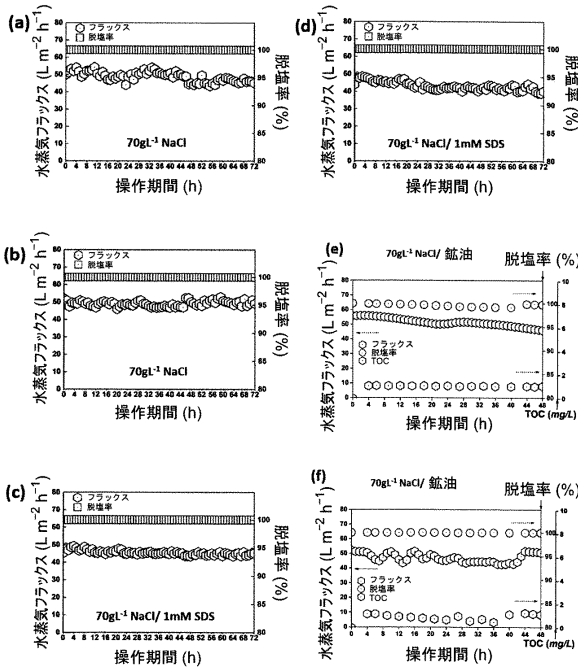
【図 21】



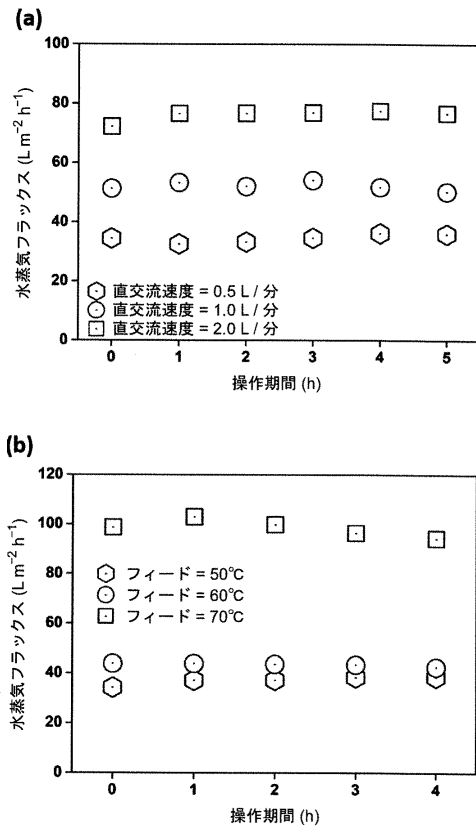
10

20

【図 22】



【図 23】

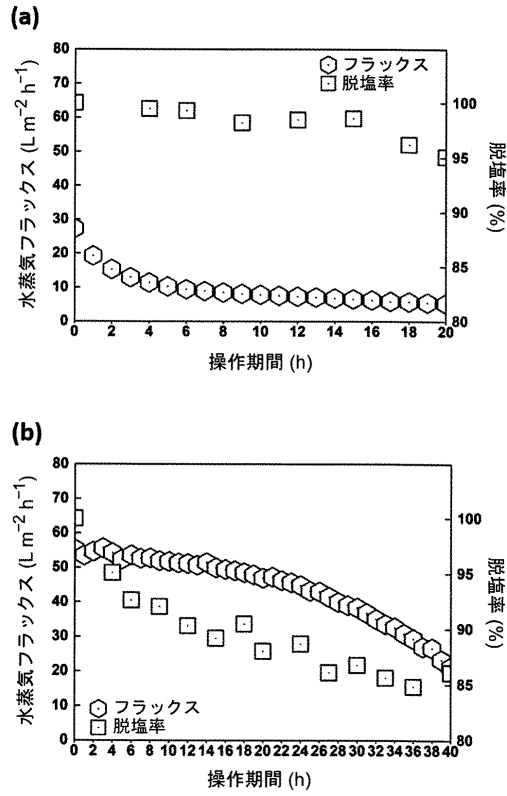


30

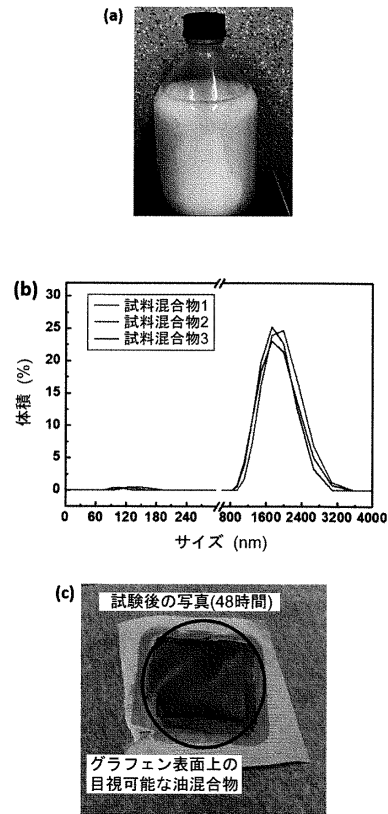
40

50

【図 2 4】



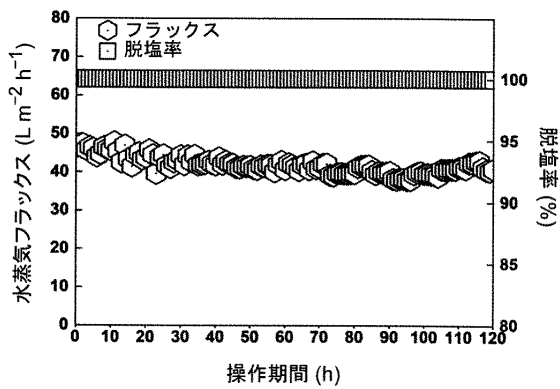
【図 2 5】



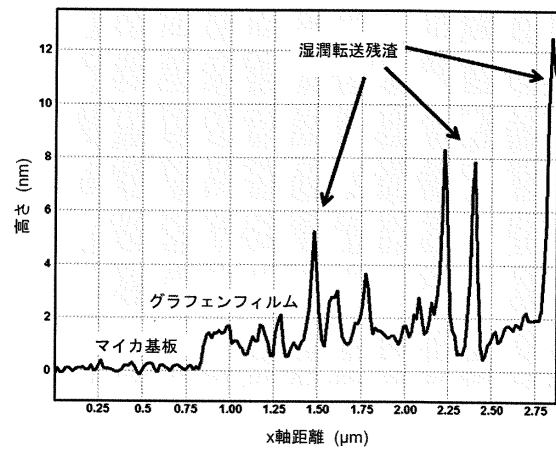
10

20

【図 2 6】



【図 2 7】

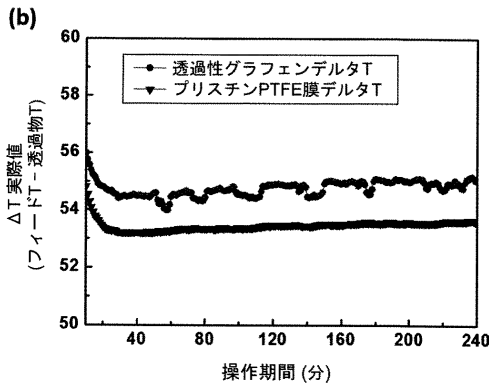
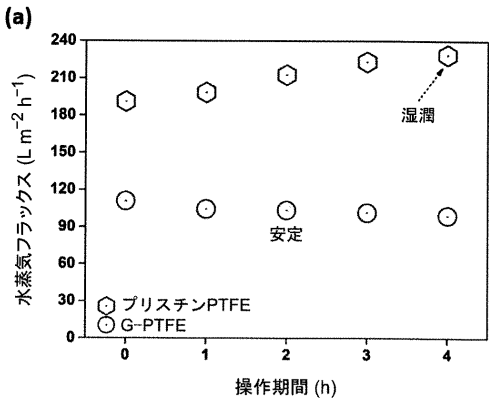


30

40

50

【図 2 8】



【図 2 9 - 2】

(b) 透過性グラフェン/PTFE 膜

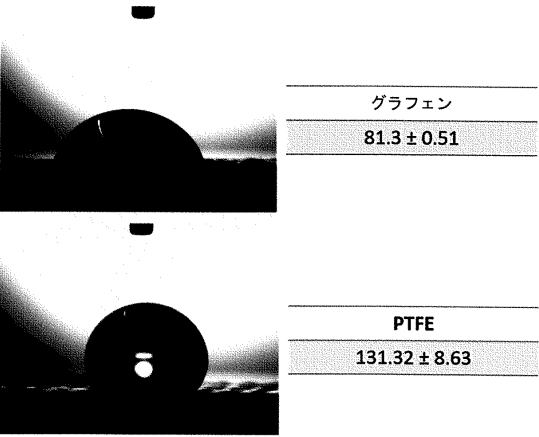
	最大荷重/降伏時の引張応力 (MPa)	引張破断応力 (MPa)	最大荷重での伸び (mm)
1	6.1733	1.9320	4.1050
2	2.6307	0.0173	4.0473
3	4.3667	2.7733	6.1297
4	3.8210	0.1600	4.8313
5	0.0173	0.0173	0.3795
6	0.0173	0.0173	0.2305
7	0.0173	0.0173	0.4552
8	5.0827	3.4720	4.9973
9	4.2773	4.0080	5.3467
10	1.0013	1.0013	1.6386
11	2.0213	0.1787	4.5721
12	2.1293	1.7173	4.9556

【図 2 9 - 1】

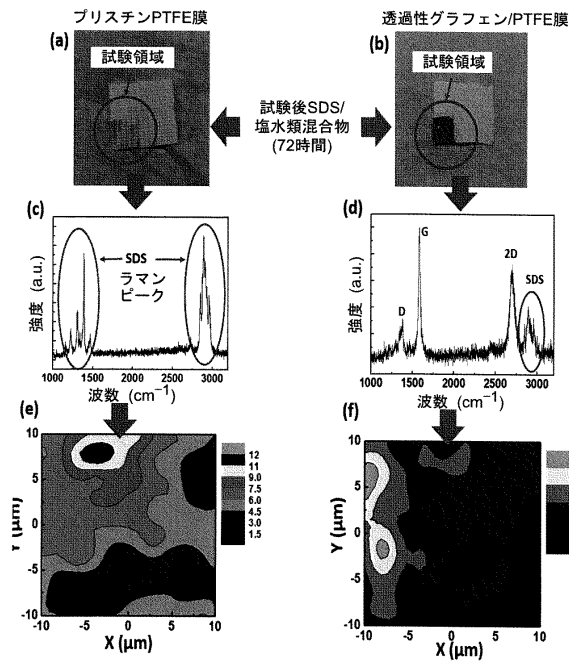
(a) プリスチン PTFE 膜

	最大荷重/降伏時の引張応力 (MPa)	引張破断応力 (MPa)	最大荷重での伸び (mm)
1	0.0173	0.0173	0.3802
2	4.2587	1.7707	6.1550
3	0.0173	0.0173	0.0000
4	0.0173	0.0173	0.0722
5	4.9027	3.2920	5.9447
6	2.9880	0.5187	5.0476
7	0.0173	0.0173	0.0225
8	0.0173	0.0173	0.0049
9	3.4893	0.3933	5.3870
10	2.5053	0.0173	5.9303
11	3.2747	0.8227	3.6886
12	0.0173	0.0173	1.4635

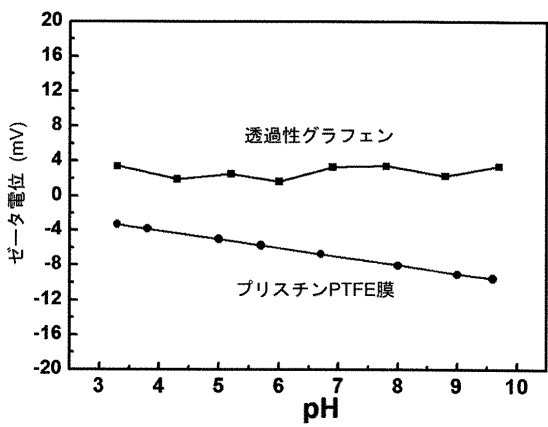
【図 3 0】



【図 3 1】



【図 3 2】



10

20

【図 3 3】

費用の内訳	透過性グラフェン
前駆体材料	使用したダイズ油 0.17 mL 9 cm ² 試料について 運転当たり \$0.00025
成長基板	Ni (25μm, 99%, Alfa Aesar 9cm ²) \$0.35
炉加熱用電気	合計 29 分 \$0.33 (運転当たり)
減圧下ポンプの動作	29 分間につき \$0.051 (運転当たり)
転送用化学物質	PMMA (Sigma Aldrich) FeCl ₃ (Sigma Aldrich) アセトン (Septone) \$0.1, \$0.35, \$0.1
ベンチトップヒーターの操作	30 分間につき \$0.04
9 cm ² の推定コスト	\$1.32
推定コスト (cm ² あたり)	\$0.15

【図 3 4】

仕様	軽質原油	鉱油 (Fork #2.5 バイクオイル)
密度 (kg/L)	0.825	0.827
粘度 (mm ² /s)	5.96	6.74

30

40

50

【図 35】

パラメーター	海水	パラメーター	海水
pH	8.19 ± 0.00	硫酸塩 (mg/L SO_4^{2-})	2,964.57 ± 4.42
伝導率 (mS/cm)	56.73 ± 0.01	塩化物/硫酸塩比	6.91 ± 0.07
総溶解塩 (TDS, mg/L)	38,576.12 ± 3.83	大腸菌群 (cfu/100 ml)	<1
濁度	0.20 ± 0.02	大腸菌糞便細菌 (cfu/100 ml)	<1
TOC (mg/L)	16.12 ± 1.33	UV ₂₅₄ (cm^{-1})	0.014 ± 0.002
SiVA ₃₅₄ (L/mg·m)	0.0867 ± 0.004	アルミニウム (mg/L)	0.011 ± 0.001
アルカリ度 (mg/L CaCO_3 相当)	120.52 ± 1.16	ヒ素 (mg/L)	<0.001
水硬度 (mg/L CaCO_3 相当)	6,461.23 ± 2.49	カドミウム (mg/L)	<0.001
リン酸 (mg/L P)	0.007 ± 0.000	クロム (mg/L)	0.003 ± 0.000
硝酸塩 (mg/L N)	0.007 ± 0.001	亜硝酸塩 (mg/L N)	<0.001
アンモニア (mg/L N)	0.039 ± 0.004	銅 (mg/L)	0.021 ± 0.003
ナトリウム (mg/L)	12,501.21 ± 12.47	鉄 (mg/L)	0.312 ± 0.011
カリウム (mg/L)	406.20 ± 1.35	マンガン (mg/L)	0.005 ± 0.000
カルシウム (mg/L)	417.23 ± 2.16	ニッケル (mg/L)	<0.001
マンガン (mg/L)	1,316.75 ± 3.79	鉛 (mg/L)	<0.001
ナトリウム吸収率 (SAR)	67.60 ± 2.62	亜鉛 (mg/L)	<0.001
塩化物 (mg/L)	20,505.33 ± 34.30	ケイ素 (mg/L)	2.35 ± 0.29

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 1 B 32/19 (2017.01)

F I

B 0 1 D 69/12

C 0 1 B 32/19

(33)優先権主張国・地域又は機関

オーストラリア(AU)

モンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガニゼーション内

(72)発明者

シャフィーク・ピネダ

オーストラリア2601オーストラリアン・キャピタル・テリトリー、アクトン、クルーニーズ・ロス・ストリート、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガニゼーション内

(72)発明者

エイドリアン・マードック

オーストラリア2601オーストラリアン・キャピタル・テリトリー、アクトン、クルーニーズ・ロス・ストリート、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガニゼーション内

(72)発明者

ジャオジュン・ハン

オーストラリア2601オーストラリアン・キャピタル・テリトリー、アクトン、クルーニーズ・ロス・ストリート、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガニゼーション内

(72)発明者

コスチャンチン・オストリコフ

オーストラリア2601オーストラリアン・キャピタル・テリトリー、アクトン、クルーニーズ・ロス・ストリート、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガニゼーション内

(72)発明者

ミン・シエ

オーストラリア2601オーストラリアン・キャピタル・テリトリー、アクトン、クルーニーズ・ロス・ストリート、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガニゼーション内

(72)発明者

ティモシー・ファン・デル・ラーン

オーストラリア2601オーストラリアン・キャピタル・テリトリー、アクトン、クルーニーズ・ロス・ストリート、コモンウェルス・サイエンティフィック・アンド・インダストリアル・リサーチ・オーガニゼーション内

審査官

青木 千歌子

(56)参考文献

米国特許出願公開第2012/0255899 (US, A1)

KIM, Hyo Won et al., Selective Gas Transport Through Few-Layered Graphene and Graphene Oxide Membranes, SCIENCE, 2013年10月04日, Vol.342, pp.91-95

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 1 B 32/182

B 0 1 D 69/00

B 0 1 D 71/02

C 0 2 F 1/44