

X線マイクロトモグラフィーによるろ過膜の3次元構造解析 Analysis of the Three-dimensional-morphology of Polymetric Membranes by X-ray Micro-tomography

皆川 正和, 小林 貴幸, 藤江 正樹, 末岡 加奈
Masakazu Minagawa, Takayuki Kobayashi, Masaki Fujie, Kana Sueoka

三菱レイヨン(株)
Mitsubishi Rayon Co.,Ltd.

サブ μm オーダーの多孔質構造を有する市販の PVDF メンブレンフィルター及び非溶媒相分離法により製膜した PVDF フィルムろ過膜について多孔質構造の X 線マイクロトモグラフィー観察を実施した。その結果、比較的軽元素(炭素、水素、フッ素)のみからなる PVDF ろ過膜においても位相差 CT 法によりコントラストを増強することで、サブ μm オーダーの多孔質構造の明瞭な投影像が得られることが確認された。

キーワード： 水処理膜、X 線マイクロトモグラフィー、位相差 CT

背景と研究目的：

世界的な水不足が懸念されるなか、水資源の有効利用に水処理膜及びその利用技術は不可欠なものとなってきている。水処理に用いられる膜のサブ μm オーダーの三次元的に連結した多孔構造は、透水性・阻止性能を発現する上で支配的な要素であり、水処理膜の高機能化へ向けてその構造解析及び制御は重要な課題である。

しかし、これまでのところ分画部の細孔構造の評価は電子顕微鏡等を用いた 2 次元的な観察による定性的な評価に留まっており、三次元構造を実験室レベルの X 線 CT では観察できていなかった。またこれまで、放射光を用いた観察例[1]はあるが、 μm レベルの分解能しか得られていなかったため、欠陥点の構造の観察に留まり、細孔構造の詳細な解析には至っていない。

本検討では、BL47XU において、これまで不可能であった PVDF 膜の高分解能マイクロトモグラフィーによる細孔構造の三次元的評価の技術確立を目的とし、三次元構造が明瞭に観察できる測定条件の探索を行った。

実験：

図 1 に実験装置の概観を示す。

サンプルとして市販の PVDF メンブレンフィルター及び非溶媒相分離法により製膜した PVDF フィルム膜について測定条件によるサンプルのダメージを透過像及び目視で確認した。

サンプルのダメージが認められなかった条件において、公称孔径の異なる 3 種のメンブレンフィルター及び非溶媒相分離法により製膜した PVDF フィルム膜については製膜条件が異なり、孔の連結度が異なると考えられる 2 種のサンプルについて観察を行った。サンプル形態の模式図を図 2 に、最終的に測定を実施した測定条件について以下に示す。

また今回用いた膜素材である PVDF は水素、炭素、フッ素と言った軽元素のみからなる物質であり、コントラスト増強を目的として位相差板を用いた位相差 CT での観察を試みた。

[サンプル]

- ・ ミリポア社製親水性 PVDF メンブレンフィルター 分画孔径 0.22, 0.45, 0.65 μm
- ・ 非溶媒相分離法により製膜した PVDF フィルム膜 2 種
(走査型電子顕微鏡による断面構造の観察結果(図 4)参照)

[測定条件]

- ・ X 線エネルギー：8 keV
- ・ ImpactGap：12.75 mm
- ・ Step 間隔：0.4°

結果および考察：

位相差板無しの場合、上記測定条件ではサンプルのダメージは無かったが、十分なコントラストが得られなかった。

位相差板を用いた位相差 CT により各サンプルとも高コントラストな像が得られることが出来た。図3(a)に0.22 μm メンブレンフィルターの X 線マイクロトモグラフィーでの観察結果について画像処理ソフトウェア ImageJ による再構築後リスライス画像を示す。また参照として図 3(b)に同サンプル表面の走査型電子顕微鏡写真を示した。

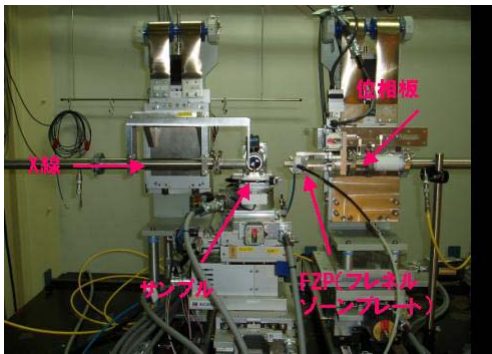


図 1. 実験装置の概観

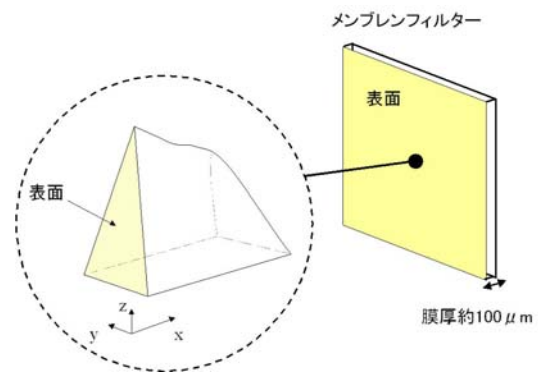


図 2. サンプル形態の模式図

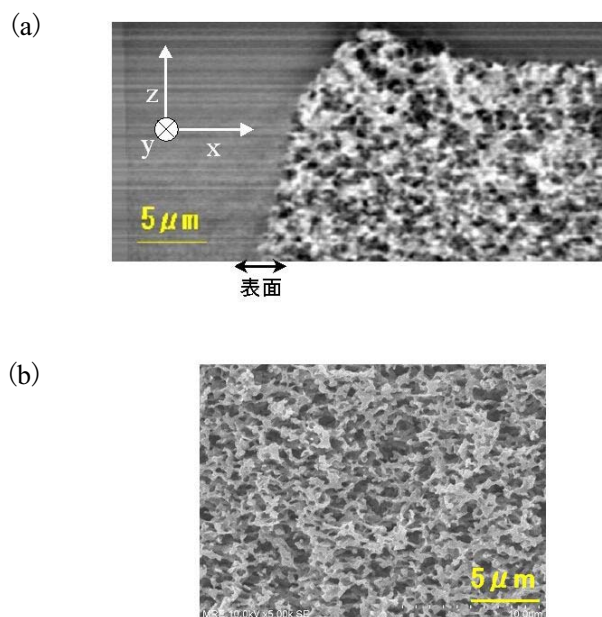


図 3. (a) 0.22 μm メンブレンフィルターの X 線マイクロトモグラフィーでの観察結果
(b) 0.22 μm メンブレンフィルターの走査型電子顕微鏡写真

同様に図 4(a)-1、(b)-1 に非溶媒相分離法により製膜した PVDF フィルム膜 2 種の X 線マイクロトモグラフィーでの観察結果について画像処理ソフトウェア ImageJ による再構築後リスライス画像を示す。また参照として図 4(a)-2、(b)-2 に同サンプル表面の走査型電子顕微鏡写真を示した。

上記の通り、比較的軽元素からなる多孔質膜において、位相差 CT 法を用いることにより、走査型電子顕微鏡で観察されるようなサブ μm オーダーの多孔質構造が明瞭に観察可能であることが確認された。本手法は水処理に用いられる様なサブ μm オーダーの多孔質膜の三次元構造把握に有用であると言える。

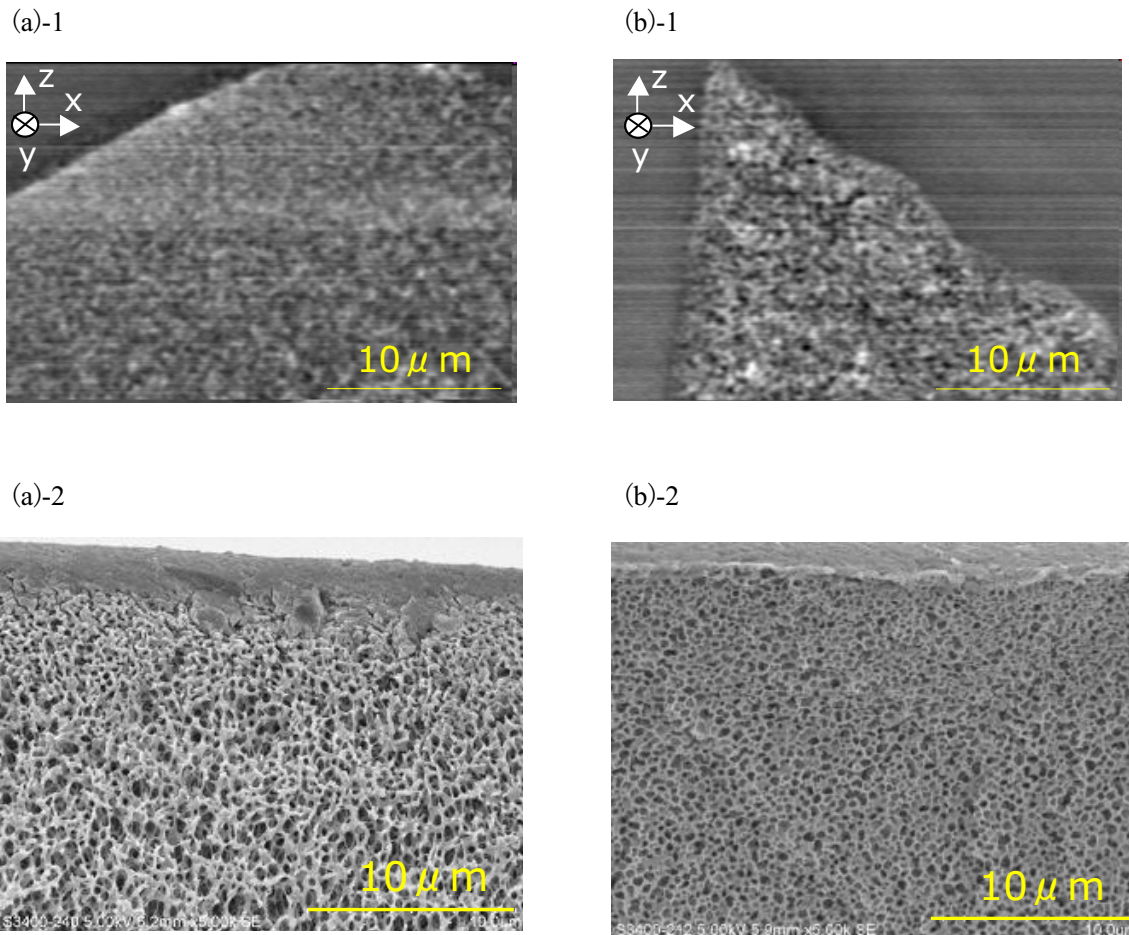


図 4. 非溶媒相分離法により製膜した PVDF フィルム膜 2 種の X 線マイクロトモグラフィーでの観察結果((a)-1,(b)-1)及び走査型電子顕微鏡写真((a)-2,(b)-2)

今後の課題：

今回得られた投影像の画像処理により、孔の連結性と言った膜性能に直結する特性の定量化手法を確立し、膜の開発検討へと反映させたい。

参考文献：

[1] J.C. Remigy, M. Meireles, X. Thibault, *Journal of Membrane Science*, **305**, 27-35, (2007).