

## 分子積層法を用いた新規逆浸透膜の創製と性能評価

Preparation of new reverse osmosis membranes via molecular layer deposition technique and evaluation of membrane performance

山口大学大学院 准教授 鈴木祐麻

### (研究計画ないし研究手法の概略)

#### <RO膜の作製手順>

PAN製で分子分画量が30,000 Daの限外ろ過膜(Synder社)を正浸透膜評価装置(CF016, Steritech社)にセットした。そして45°Cに加熱した1 mol/Lあるいは2 mol/LのNaOH水溶液をPAN膜の表面に接触させるように60分間循環させることでPAN膜表面の一部のシアノ基を加水分解して支持膜を作製した。その際、一部の実験ではPAN膜の裏面から窒素ガスで圧力をかけることによりNaOH水溶液のPAN膜内部への浸透を抑制した。NaOH水溶液のPAN膜内部への浸透を抑制してPAN膜の表面のみを加水分解した目的は、次段落に記述するステップでポリアミド活性層を形成する際にPAN膜の表面のみならず内部にもポリアミドが形成されて水透過性が低下することを避けるためである。その後、加水分解したPAN膜を超純水で十分にリンスして支持膜とした。

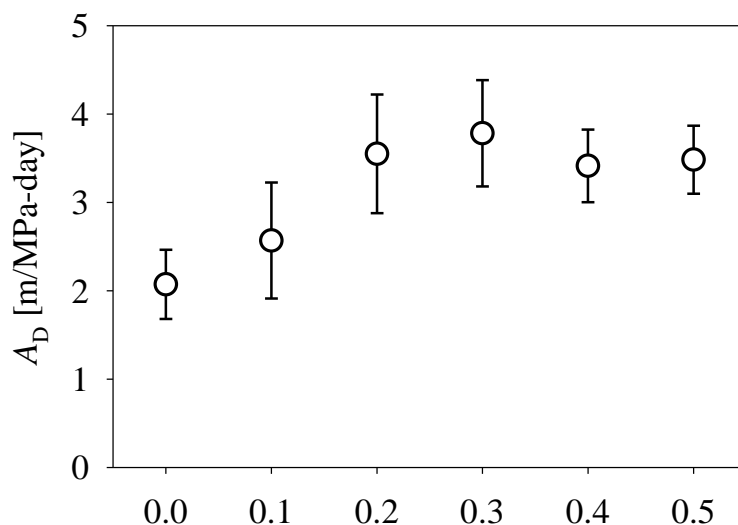
分子積層法によるポリアミド活性層の形成は、文献<sup>1)</sup>で用いられた手順にいくつかの変更を加えて行った。まず、支持膜をアセトンに浸漬することで水分を除去した。次に、1.0 vol.%のm-フェニレンジアミン(MPD)を含むトルエンに30秒間浸漬することによりPAN膜の加水分解で生成したカルボキシ基(R-COOH)とMPDのアミノ基を水素結合させた後に、未反応のMPDを除去するためにトルエンで十分にリンスした。さらに、1.0 vol.%のトリメソイルクロリド(TMC)を含むトルエンに30秒間浸漬することによりMPDとTMCを反応させてポリアミドを形成した後に、未反応のTMCを除去するために再びトルエンで十分にリンスした。このMPDを含むトルエンへの浸漬から未反応のTMCを洗浄するサイクルを1サイクルとし、このサイクルを最大20サイクル繰り返すことでポリアミド活性層を形成した。

#### <支持膜およびRO膜の物理化学的構造評価>

加水分解してR-COOHになったシアノ基の割合は、文献<sup>2)</sup>に報告されている方法に基づいて求めた。この方法の概略は下記の通りである。まず、pH10.0の希薄Ag<sup>+</sup>水溶液にサンプル膜を浸漬することで酸解離したR-COO<sup>-</sup>をAg<sup>+</sup>で飽和し、AgおよびNの元素濃度をX線光電子分光(XPS)で測定した。そして、AgおよびNの元素濃度からAg/(Ag+N)を計算することでR-COOHになったシアノ基の割合を算出した。また、支持膜の断面図は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、ポリアミド活性層を形成した後のRO膜はフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)およびSEMにより分析を行った。

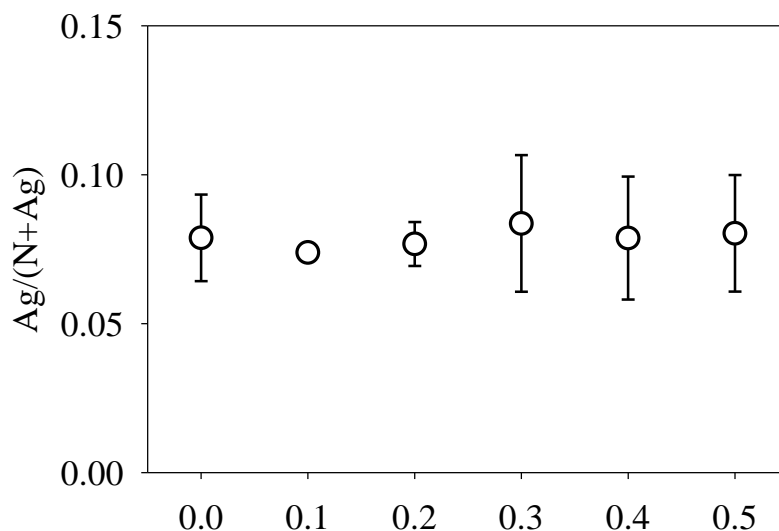
#### <ろ過実験>

セラミック製の透過液スパーサーと共に分子積層法で作製したRO膜あるいは市販のポリアミド系複合RO膜(以後市販RO膜Aと表記する)をクロスフロー型平膜試験セル(有効膜面積7.5 cm<sup>2</sup>)にセットし、デュアルポンプ(KP-22-33S, (株)フロム)を用いて30 mL/minの流量で0.05 mol/LのNaClを含む原液をセルに供給した。なお、本研究で用い



Applied pressure from backside of PAN membrane during hydrolysis [MPa]

Fig. 1 Influence of applied pressure from the backside of PAN membrane during hydrolysis on the water permeability. Hydrolysis conditions: NaOH concentration 2 mol/L, reaction temperature 45 degree in Celsius, reaction time 1 hour.



Applied pressure from backside of PAN membrane during hydrolysis [MPa]

Fig. 2 Influence of applied pressure from backside of PAN membrane during hydrolysis reaction on the formation of R-COOH. Hydrolysis conditions: NaOH concentration 2 mol/L, reaction temperature 45 degree in Celsius, reaction time 1 hour.

た市販 RO 膜のポリアミド活性層は本研究で用いたモノマーと同じ MPD と TMC を用いて界面重縮合反応により形成された芳香族ポリアミドであり、ポリビニルアルコールなどの親水性高分子によるコーティングはされていない。セル内の体積は約 8 mL であり、マグネティックスターラーで攪拌することによりセル内の原液を混合した。そして、未透過液および透過液が原液タンクに戻るよう水流路を設計することにより、原液の体積 (1.0 L) が保たれるようにした。また、pH 滴定装置 (AUT-701, 東亜 DKK (株)) を用いて HCl

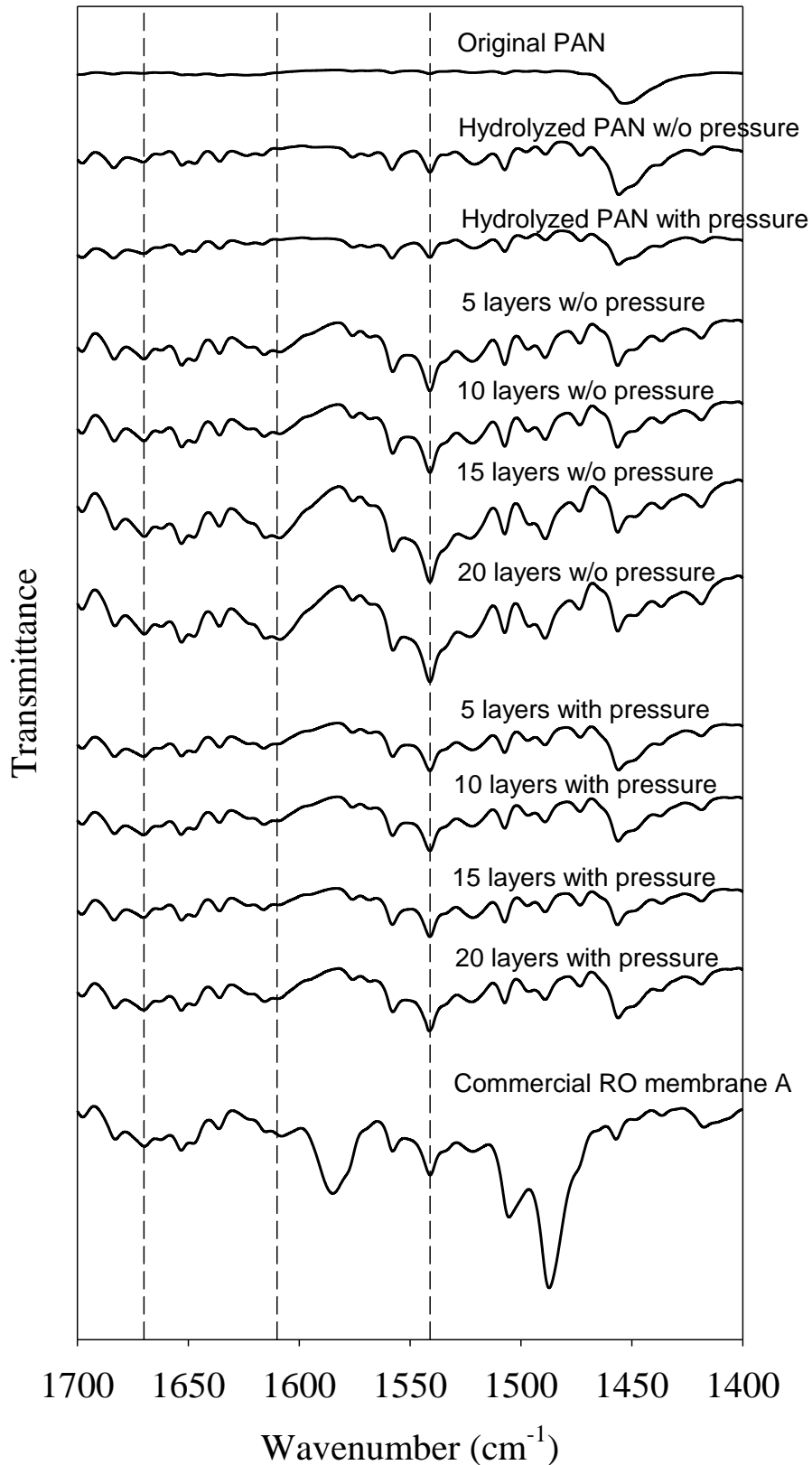


Fig. 3 Representative ATR-FTIR spectra of membrane samples. Peaks attributable to polyamide: 1,610  $\text{cm}^{-1}$  (H-bonded C=O) and 1,541  $\text{cm}^{-1}$  (amide II, N-H bending).

水溶液を添加することにより、原液の pH を  $6.0 \pm 0.1$  に保った。一週間 2 MPa の水圧で RO 膜の圧密化を行い水流束が安定したことを確認した後にろ過実験を開始して、水圧が水流束および NaCl の除去率に及ぼす影響を評価した。

## (実験調査によって得られた新しい知見)

### <支持膜の最適化>

支持膜の最適化を行うにあたり、まず加水分解により R-COOH へと加水分解されたシアノ基の割合を XPS で測定した。その結果、1 mol/L の NaOH 水溶液を用いた場合の  $Ag/(Ag+N)$  は  $0.040 \pm 0.022$  ( $n=4$ ) となり  $4.0 \pm 2.2\%$  のシアノ基が、そして 2 mol/L の NaOH 水溶液を用いた場合は  $7.9 \pm 1.5\%$  のシアノ基が R-COOH へと加水分解されていることが分かった。また、シアノ基が R-COOH に加水分解されることにより水透過性は低下した。具体的には、加水分解を行う前の PAN 膜の水透過性が  $7.8 \pm 0.14$  m/MPa-day であったのに対して 1 mol/L の NaOH 水溶液を用いて加水分解した PAN 膜の水透過性は  $5.4 \pm 0.40$  m/MPa-day に、そして 2 mol/L の NaOH 水溶液を用いて加水分解した PAN 膜の水透過性は  $2.1 \pm 0.39$  m/MPa-day となった。これは加水分解により PAN 膜の三次元構造が崩れたことが原因と考えられ、SEM 画像からも膜表面近傍の空隙が潰れていることが確認できた。

本研究の目的は支持膜の表面にポリアミド活性層を形成することであることを踏まえ、PAN 膜の内部まで加水分解されることは下記の二つの理由から望ましくない。まず一つ目の理由は、内部まで空隙が潰れることによる水透過性の低下である。そして二つ目の理由は、加水分解により内部にもカルボキシ基が生成されると、後のポリアミド活性層を形成するステップで支持膜の内部にもポリアミドが形成され、更なる水透過性の低下につながることである。そこで、極力 PAN 膜の表面のみを加水分解することを目的として、PAN 膜の裏面から窒素ガスで圧力をかけて NaOH 水溶液の PAN 膜内部への浸透の抑制を試みた。この際、加水分解に用いる NaOH 水溶液は、より多くのカルボキシ基が生成された 2 mol/L とした。その結果、Fig. 1 に示すように加水分解後の水透過性は増加して 0.3 MPa 以上では圧力をかけなかった場合の約 2 倍に水透過性を高めることができた。それに加え、Fig. 2 に示すように、支持膜の表面数 nm の領域における R-COOH に加水分解されたシアノ基の割合を XPS で測定した結果、裏面からの圧力に関わらず一定の割合のシアノ基が R-COOH に加水分解されていた。この結果から、裏面から圧力をかけて PAN 膜の表面のみを選択的に加水分解することで、支持膜表面の R-COOH 濃度を低下させることなく支持膜の水透過性の低下を最小限に抑えることができることが分かった。

### <分子積層法によるポリアミド活性層の形成>

PAN 膜の加水分解を行う際に PAN 膜の裏面から 0.3 MPa の圧力をかけない場合とかけた場合において、積層回数を 5 回、10 回、15 回、そして 20 回として作製した RO 膜を FT-IR 分析した結果を Fig. 3 に示す。裏面からの圧力の有無にかかわらずポリアミドの形成を示す波長領域にピークを示し、積層回数を増やすに伴いピークが大きくなっていることが分かる。しかし、裏面から 0.3 MPa の圧力をかけた場合は圧力をかけなかった場合に比べて若干ではあるがポリアミドのピークが小さかった。これは、裏面からの圧力により NaOH 水溶液の PAN 膜内部への浸透が抑制されて PAN 膜の内部に R-COOH が生成されず、その結果、ポリアミドが PAN 膜の表面にのみ形成されたことを意味している。

### <ろ過実験およびろ過実験データのモデリング>

RO 膜の水流通と水圧の関係 Fig. 4(a) に示す。また、Fig. 4(a) には、膜を透過した水のうち移流により膜を透過した割合  $\alpha$  が小さい場合に成立する式  $J_v = A_D(p_f - \pi_f)$  を用いて

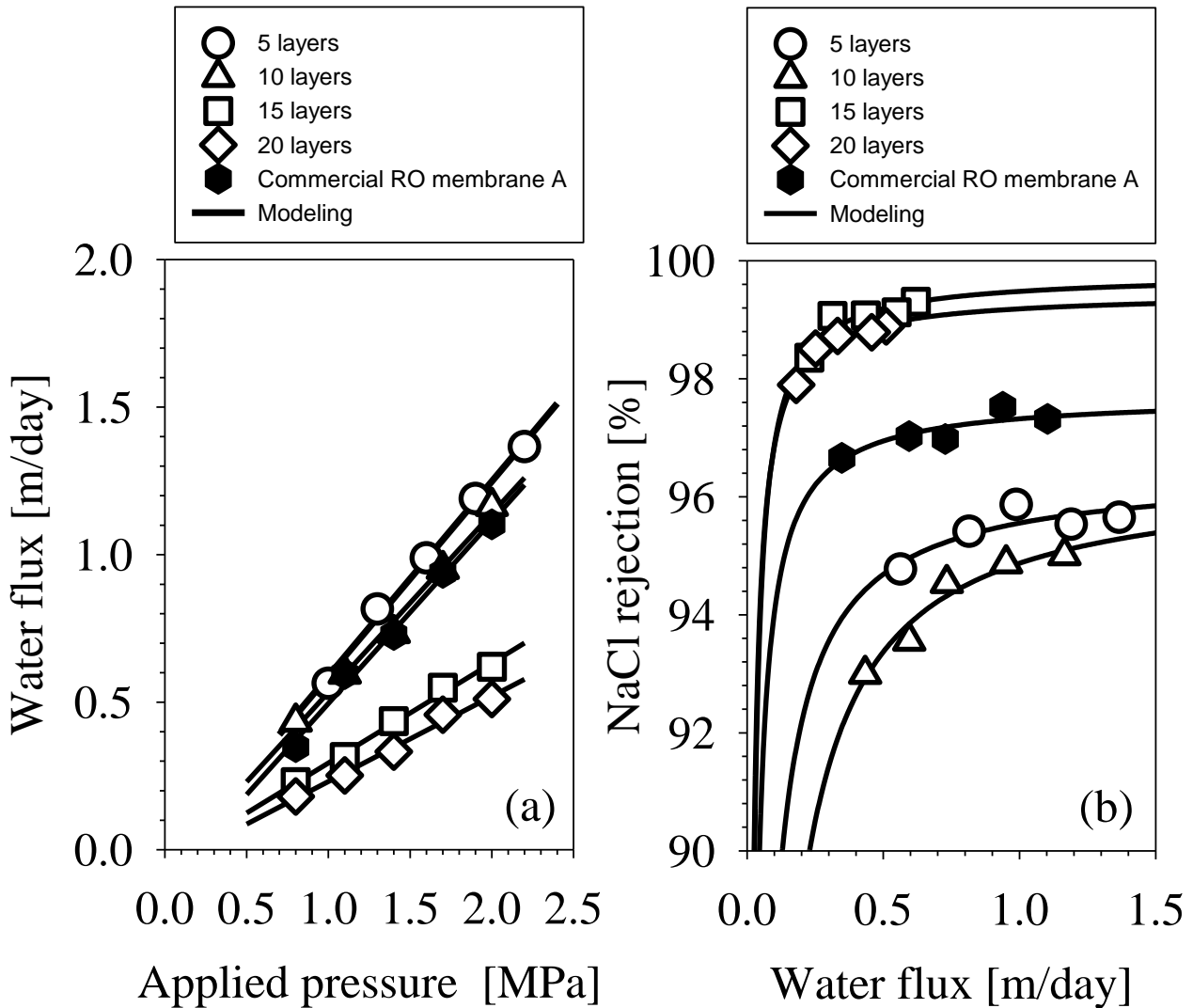


Fig. 4 Experimental (symbols) and modeled (continuous lines) water flux and NaCl rejection of RO membranes prepared with molecular layer-by-layer deposition technique and commercial RO membrane A

Table 1 Summary of water/NaCl transport parameters for RO membranes

	$A_D$ [m/MPa-day]	$a$ [-]	$B$ [m/day]	$A_D/B$ [1/MPa]
5 layers	0.66	0.036	0.0093	71
10 layers	0.61	0.036	0.016	38
15 layers	0.34	0.0021	0.0030	113
20 layers	0.29	0.0055	0.0027	107
Commercial RO A	0.62	0.023	0.0039	159

モデリングを行った結果も示し、Table 1 には得られた  $A_D$  をまとめて示した。分子積層法で作製した RO 膜の水流束は積層回数を増加するに伴い減少し、積層回数を 10 回とした場合に本研究で比較対象とした市販 RO 膜 A とほぼ同じ水流束を示した。次に、RO 膜の塩分除去率と水流束の関係を Fig. 4(b) に示す。積層回数を 5 回から 10 回に増やすことで塩分除去率は低下した。この予想に反する結果は RO 膜が再現性高く作製できていないこ

とを示しているが、全体的な傾向としては積層回数を増やすにつれて塩分除去率は高くなり、積層回数を 15 回あるいは 20 回とした場合は市販 RO 膜 A より高い塩分除去率が得られた。そこで、積算回数を 5 回あるいは 10 回とした場合に高い塩分除去率が得られない理由および積算回数を 15 回あるいは 20 回とした場合に市販 RO 膜 A より高い塩分除去率が得られる理由を明らかにするために、Fig. 4 に示した実験データを用いて汚染物質の透過係数  $B$  および  $\alpha$  を求めた (Table 1)。また、Table 1 には、ポリアミド活性層が均一と仮定できる際にポリアミド活性層の水と塩分の選択性を示す  $A_D/B$  ( $A_D/B$  が高い方が溶解/拡散プロセスにおける塩分除去率が高い) も合わせて示した。まず、溶解/拡散プロセスにおける膜性能を示す  $A_D/B$  について分子積層法で作製した RO 膜を市販 RO 膜 A と比較すると、分子積層法で作製した RO 膜の  $A_D/B$  が 38~113 の範囲であるのに対して市販 RO 膜 A は  $A_D/B$  が 159 であり、市販 RO 膜 A の方が効果的に塩分を阻止していることが分かる。さらに、積算回数を 5 回あるいは 10 回とした場合については  $\alpha$  が 0.036 と市販 RO 膜 A のそれ (0.023) より大きかった。つまり、積算回数が 5 回あるいは 10 回の RO 膜が市販 RO 膜 A より低い塩分阻止率を示す一因として、分子積層法で作製したこれらの RO 膜には市販 RO 膜 A より多くのナノスケールレベルの欠陥が存在し、その結果、より高い割合の水が移流によりナノスケールレベルの欠陥を通して膜を透過していることが明らかになった。しかし、積算回数を 15 回あるいは 20 回とした場合については  $\alpha$  が 0.0021 および 0.0055 と市販 RO 膜 A より低い値が得られており、市販 RO 膜 A よりナノスケールレベルの欠陥がより少ない RO 膜であった。つまり、溶解/拡散プロセスにおいては市販 RO 膜 A の方が高い効率で塩分を阻止していたにも関わらず、積算回数を 15 回あるいは 20 回とした RO 膜の方がナノスケールレベルの欠陥が少ない RO 膜であるために市販 RO 膜 A より高い塩分除去率を示したと結論づけることができる。

## 参考文献

- 1) J-E. Gu, S. Lee, C. M. Stafford, J. S. Lee, W. Choi, B-Y. Kim, K-Y. Baek, E. P. Chan, J. Y. Chung, J. Bang and J-H. Lee, "Molecular layer-by-layer assembled thin-film composite membranes for water desalination", *Adv. Mater.*, **25**, 4778-4782 (2013)
- 2) T. Suzuki, R. Tanaka, M. Tahara, Y. Isamu, M. Niinae, L. Liu, J. Wang, J. Luh and O. Coronell, "Relationship between performance deterioration of a polyamide reverse osmosis membrane used in a seawater desalination plant and changes in its physicochemical properties", *Water Res.*, **100**, 326-336 (2016)

## ( 発 表 論 文 )

- 鈴木祐麻, 岡村正樹, 濱野大輔, 新苗正和 : 「分子積層法によるナノスケールレベルの欠陥がない逆浸透膜の開発」日本海水学会誌, 2019 年, 第 73 巻, 第 4 号, pp.229-236.