

## 有機無機ハイブリッド材料を用いた新規海水淡水化膜の開発

都留 稔了, 吉岡 朋久, 金指 正言

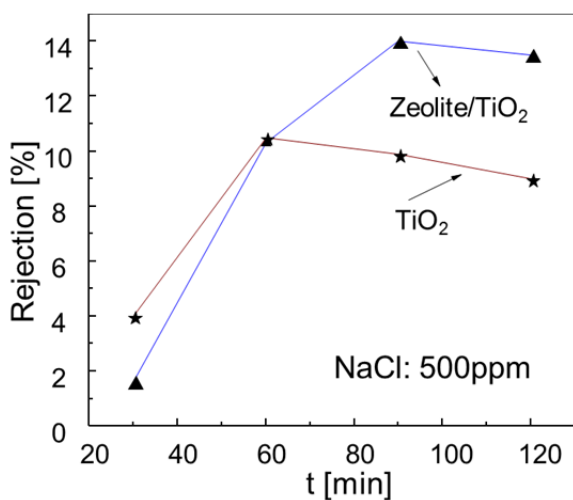
広島大学大学院工学研究院

**概要** 本研究では、諸耐性に優れるセラミック材料を用いて、従来全く報告例のないセラミック逆浸透膜を創製することを目的とし、以下を具体的な目標とした。

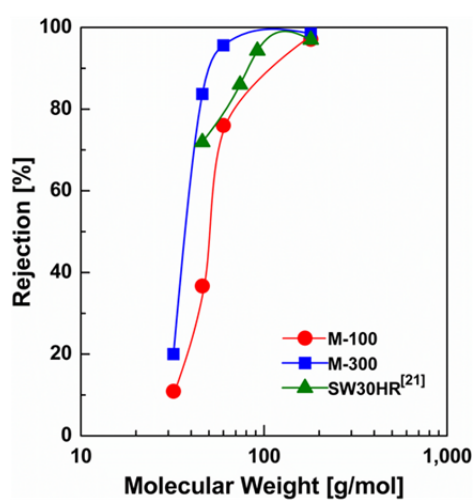
- ・耐酸性、耐アルカリ性に優れるチタニアを用いて、逆浸透セラミック膜の可能性を明らかとする。さらに、固有の細孔径を有するゼオライトとの混合ゾルを調製し、チタニア系セラミック逆浸透膜の可能性を明らかとする。
- ・有機無機ハイブリッド材料を用いて、セラミック RO 膜の可能性を明らかとする。

**Fig. 1** には作製した  $\text{TiO}_2$  および  $\text{NaA}/\text{TiO}_2$  膜による  $\text{NaCl}$  2,000 ppm に対する透過特性の経時変化を示す。 $\text{NaA}$  型ゼオライトは  $4\text{Å}$  の細孔径を有するため、 $\text{TiO}_2$  膜に分散させた  $\text{NaA}$  ゼオライトによる細孔が貫通するとすると、逆浸透膜としての応用が期待される。しかしながら、 $\text{NaCl}$  に対する阻止率は 10% 程度であり  $\text{NaCl}$  阻止率は低く、逆浸透膜としての応用は期待できないことが明らかとなった。

有機無機ハイブリッド材料として、橋掛けアルコキシド (bridged alkoxide) である 1,2-bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) を用いた。調製した BTESE ゾルを支持体上にコーティングし、焼成温度  $100^\circ\text{C}$  および  $300^\circ\text{C}$  として製膜した BTESE100 および BTESE300 の分画分子量曲線を **Fig. 2** に示す。両方の膜ともに極めて高い阻止率を示し、中性物質である IPA に対する阻止率は BTESE100 が 76%、BTESE300 が 95.6% を示した。実用化脱塩膜であるポリアミド系逆浸透膜である SW30HR と比べても BTESE300 は極めて高い阻止率を示し、有機無機ハイブリッド材料で逆浸透膜の創製が可能であることが明らかとなった。



**Fig. 1.** Time course of rejection for  $\text{TiO}_2$  and zeolite/ $\text{TiO}_2$  membranes



**Fig. 2.** Rejection of neutral solutes for BTESE membranes and the commercial polyamide RO membrane

## 1. 研究目的

「20 世紀は石油の世紀、21 世紀は水の世紀」と呼ばれており、高効率で安全な水の製造が世界的にも重要な研究課題となっている。省エネルギー・シンプルプロセスである膜分離は、今日では水処理に必要な不可欠となっており、特に海水から飲料水を一段で得ることができる逆浸透膜は界面重合法によるポリアミド(PA)で製膜されており、脱塩率 99%以上の高阻止率を示す。分離膜の実用上の最大の問題点はファウリングによる透過性低下であり、次亜塩素酸ソーダによる膜洗浄が一般的に行なわれる。しかしながら、芳香族に結合したアミドは数 ppm レベルの残留塩素によって容易に酸化分解されるため、海水利用プロセスにおいて PA 膜の耐塩素性向上が大きな課題となっている。

一方、シリカなどのセラミック材料を含む無機膜は優れた機械的強度・耐熱性・耐溶剤性を有することから、多孔質膜材料として、約 20 年前から研究・開発が開始された。最近では、シリカ膜やゼオライト膜は、高分子膜をはるかに凌ぐ高い分離性と透過性を示すことが明らかとなり、大きな注目を集め活発に研究が進められている。申請者の研究グループでは、アモルファス性シリカなどを用い、ゾルゲル法によって数 Å~数 nm の範囲における細孔径の精密制御に成功し、高い透過性と高い選択性が実現可能であることを明らかとしている。<sup>1, 2)</sup>

芳香族系ポリアミド膜にゼオライトなどの無機物を添加した、有機無機ハイブリッド膜を 2007 年に米国 UCLA グループが報告した。<sup>3)</sup> 多孔ナノ粒子内部の透過パスが発見し、PA 膜の透過流束を向上させることに成功したと説明し、技術的に飽和に達していたと考えられていた PA 膜のブレイクスルーとして世界的に大きな注目を浴びた。我々のグループも、ゼオライトナノ粒子(粒径 100-200 nm)を単

層に pre-assemble したゼオライト/PA ハイブリッド膜を提案し、阻止性は維持したまま、透過流束が 2~3 倍向上することを明らかとした。<sup>4, 5)</sup> しかし、PA とのハイブリッド膜のため、耐塩素性に関する問題点は依然解決できておらず、Robust 性に劣ると考えられる。

本研究では、諸耐性に優れるセラミック材料を用いて、従来全く報告例のないセラミック逆浸透膜を創製することを目的とし、以下を具体的な目標とした。

- ・アモルファス構造を制御したシリカ膜の創製:シリカアモルファスネットワークの細孔径制御技術として、従来法の珪酸エチルにかわり、有機官能基が Si 原子に直接結合した Si-C 結合<sup>6)</sup>を有する構造化アルコキシドの利用を提案する。本研究では、Figure 1 に示すように、アルコキシドの Si 原子数 2 個以上の構造化アルコキシドを用いるスパーサー法により、シリカネットワーク制御技術の確立を目的とする。<sup>7, 8)</sup>
- ・耐酸性、耐アルカリ性に優れるチタニアを用いて、逆浸透セラミック膜の可能性を明らかとする。さらに、固有の細孔径を有するゼオライトとの混合ゾルを調製し、チタニア系セラミック逆浸透膜の可能性を明らかとする。
- ・セラミック RO 膜の目標性能:無機 RO 膜は高分子逆浸透膜とは全く異なる製膜機構を想定しているが、汎用ポリアミド逆浸透膜の標準性能である NaCl 阻止率 90% 以上、純水透過係数  $1 \times 10^{-12} \text{ m}^3 / (\text{m}^2 \text{ s Pa})$ を開発目標とする。

## 2. 研究方法

### 2. 1 ゾル調製および製膜

Figure 2 に、TiO<sub>2</sub> 膜および NaA ゼオライトとのハイブリッド膜(zeolite/TiO<sub>2</sub>)の作製法を示す。TiO<sub>2</sub> ポリマーゾルは成長法により調製し、チタンテトライソプロポキシド

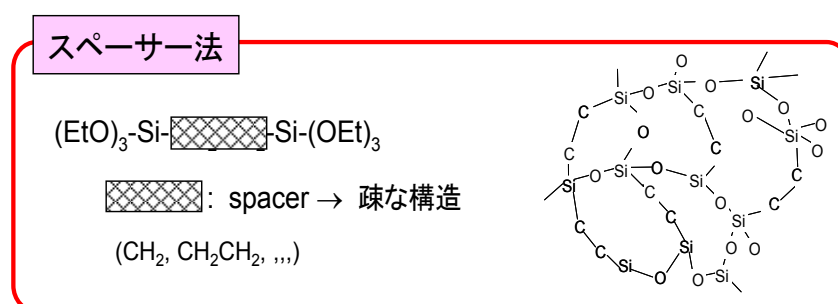
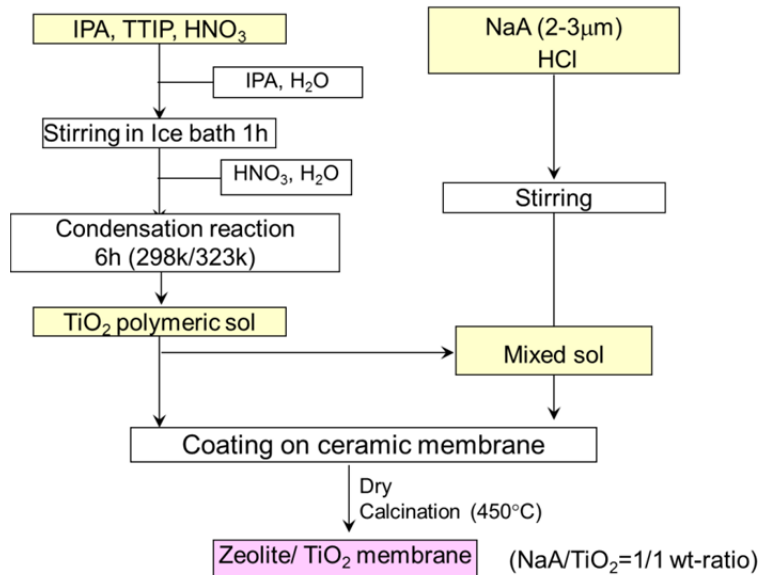


Figure 1. Schematic concept of silica networks

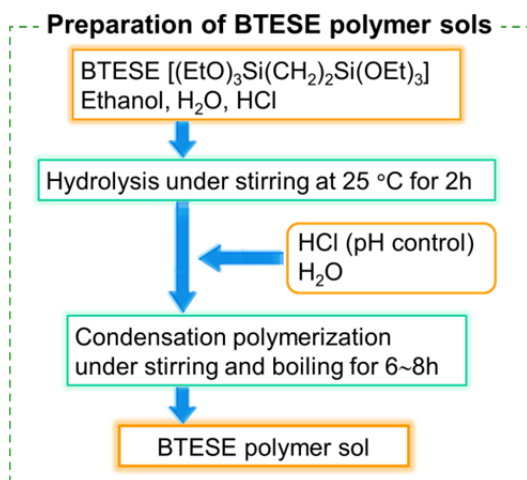
(TTIP)をTi原として用いた。2-プロパノール(IPA)溶媒中で、 $H_2O/TTIP$ モル比を6と小さく設定することでTTIPの急激な加水分解反応を回避することで、ポリマー状のチタニアゾルを得た。製膜には $\alpha-Al_2O_3$ 多孔質管(細孔径1 $\mu m$ )に $\alpha-Al_2O_3$ 微粒子、市販アナターゼ $TiO_2$ ゾルによる $TiO_2$ 中間層に、このチタニアポリマーゾルをコーティング

焼成することで、 $TiO_2$ 膜を作製した。さらに、ゼオライトNaA粒子と混合したゾル( $NaA/TiO_2$ )をコーティングすることで、 $NaA/TiO_2$ ハイブリッド膜を得た。

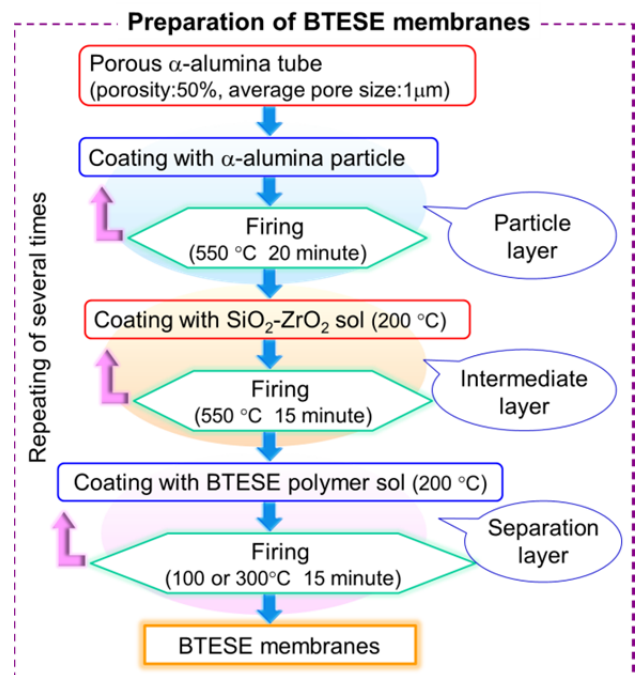
**Figure 3**と**4**には1,2-bis(triethoxysilyl) ethane (BTESE)ゾルの調製および製膜を示す。エタノールにBTESE、 $H_2O$ と触媒であるHClを加え、室温で加水分解・縮重合さ



**Figure 2.** Preparation of zeolite/ $TiO_2$  membranes



**Figure 3.** Preparation of BTESE sols



**Figure 4.** Preparation of BTESE membranes

せ BTESE ゾルを調製した。アルコキンド濃度は 5 wt% とした。製膜は  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  多孔質管(細孔径 1  $\mu\text{m}$ ) に  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粒子、 $\text{TiO}_2$  コロイドあるいは  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  コロイドゾルをコーティングし中間層を作製し、BTESE ゾルの順に塗布・焼成し BTESE 膜を作製した。

## 2. 2 逆浸透実験

透過実験に用いた実験装置の概略を Figure 5 に示す。純水あるいは溶質を含む水溶液は、供給ポンプによって体積 250 cc のセル内に 30 mL/min で連続的に供給した。セルに供給された液は膜により透過側と非透過側に分かれ、透過液および非透過液ともに供給タンクへ戻る全循環形式とした。圧力はニードルバルブで 0.2~1.15 MPa に調整し、透過実験温度はセルを浸漬した水浴の温度で制御し、25~90°C とした。配管には耐酸性、耐アルカリ性を有するテフロンチューブを用いた。

電解質として、NaCl および  $\text{MgSO}_4$  を用い、濃度測定には電気伝導度を用いた。分画分子量の測定には、溶質として各種のアルコール(メタノール、エタノール、プロパノール)および糖(グルコース)を 500 ppm を用いた。有機物濃度の測定には全炭素分析計(TOC)を用いた。

## 3. 研究結果と考察

### 3. 1 $\text{TiO}_2$ および NaA/ $\text{TiO}_2$ 膜

Figure 6 にはナノパーメトロメリー(Nanopermporometry)法によって測定した細孔径分布を示す。Nanopermporometry とは凝縮性ガス(たとえば水蒸気)と非凝縮性ガス(たとえば  $\text{N}_2$ )を多孔質膜に供給し、凝縮性ガスの細孔内での毛管凝縮による非凝縮性ガスのブロッキングにより、細孔径を推定するものである。Figure 6 に示すように、 $\text{TiO}_2$  ゾルを用いることで、 $\text{TiO}_2$  および NaA/ $\text{TiO}_2$  膜ともに、50%のブロッキングで定義する平均細孔径が 1 nm 程度の成膜が可能であった。

Figure 7 には作製した  $\text{TiO}_2$  および NaA/ $\text{TiO}_2$  膜による NaCl 2,000 ppm に対する透過特性の経時変化を示す。NaA 型ゼオライトは 4 Å の細孔径を有するため、 $\text{TiO}_2$  膜に分散させた NaA ゼオライトによる細孔が貫通すると、逆浸透膜としての応用が期待される。しかしながら、NaCl に対する阻止率は 10%程度であり NaCl 阻止率は低く、逆浸透膜としての応用は期待できないことが明らかとなった。

### 3. 2 BTESE 膜の開発

#### 3. 2. 1 BTESE 膜の特性評価

Figure 8 に BTESE 膜の断面写真を示す。 $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  中間層に、クラックのない BTESE 層が形成されていることが明らかである。コーティング層は 200 nm 以下で薄膜形成

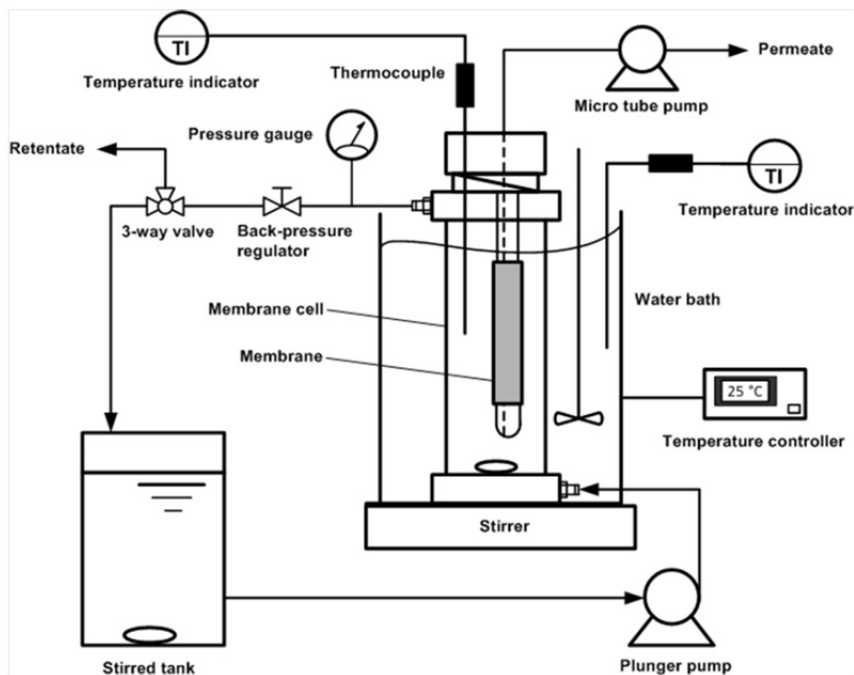
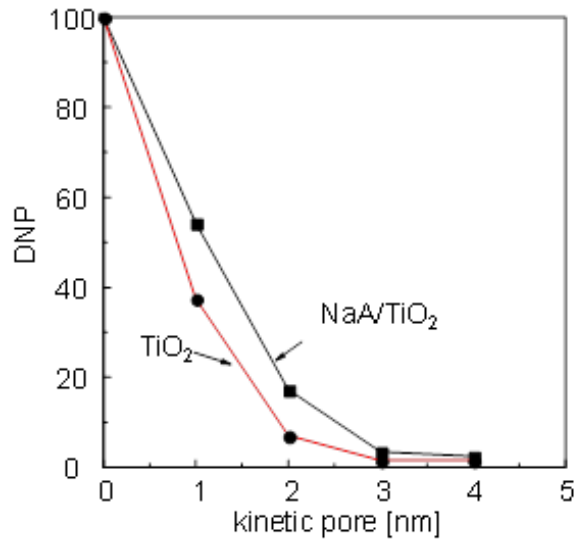
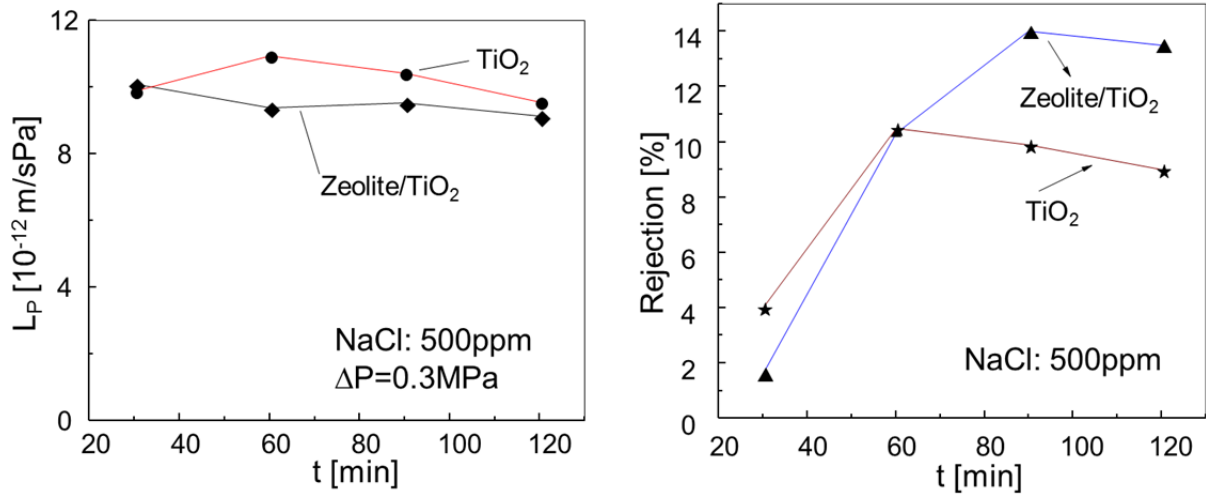


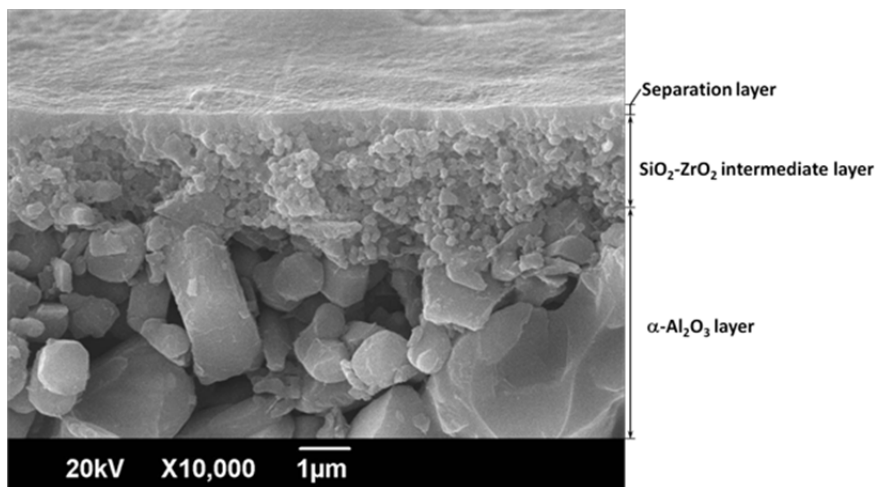
Figure 5. Experimental apparatus for RO/NF



**Fig. 6.** Pore-size distribution of TiO<sub>2</sub> and NaA/TiO<sub>2</sub> membrane determined by NanoPermoporometry (vapor: H<sub>2</sub>O)



**Figure 7.** Time course of RO performance (water permeability (left), rejection (right)) of TiO<sub>2</sub> and NaA/TiO<sub>2</sub> membrane for NaCl 500 ppm aqueous solutions



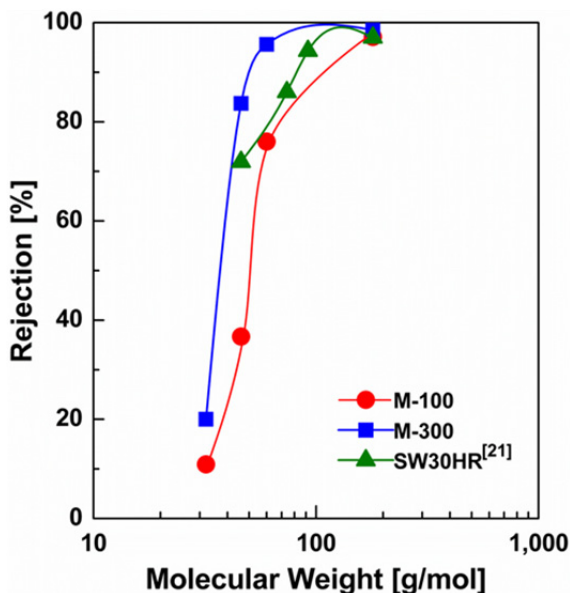
**Figure 8.** Cross-sectional SEM image of the BTESE-derived organosilica membrane

されている。

焼成温度 100°C および 300°C として製膜した BTESE100 および BTESE300 の分画分子量曲線を **Figure 9** に示す。両方の膜ともに極めて高い阻止率を示し、中性物質である IPA に対する阻止率は BTESE100 が 76%、BTESE300 が 95.6% を示した。実用化脱塩膜であるポリアミド系逆浸透膜である SW30HR と比べても BTESE300 は極めて高い阻止率を示し、有機無機ハイブリッド材料で逆浸透膜の創製が可能であることが明らかとなった。さらに、BTESE100 と BTESE300 の比較から、焼成温度で膜細孔径の調整が可能であることも明らかとなった。焼成温度が高い BTESE300 の方が高い阻止率を示したことから、焼成温度が高いほど BTESE ポリマーゾルの縮合反応が進行した。すなわち、シラノール基の脱水反応によるシロキサン結合が生成し、シリカネットワークが架橋することで膜構造が緻密化したものと考えられる。

**Figure 10** には、BTESE300 膜の NaCl および MgSO<sub>4</sub> の阻止率と体積透過係数  $L_p$  を示す。25°C、1.15 MPa において、NaCl 阻止率は 98% 以上を示した。Na<sup>+</sup> や Mg<sup>2+</sup> は水溶液中では、水和しており、Stokes 径は 0.72 nm と 0.86 nm と報告されている。分画分子量の値を考慮すると、高い脱塩率は分子篩によるものと考えられる。

### 3. 2. 2 BTESE 膜の特性／圧力および濃度依存性



**Figure 9.** Comparison of the rejection of neutral solutes for BTESE membranes and the commercial polyamide RO membrane, SW30HR (Dow FilmTec)

**Figure 11** には、BTESE-100 および BTESE-300 膜における透過特性の圧力依存性を示す。圧力を 0.7 MPa から 1.5 MPa に増大するとともに、阻止率は増加し、一定値に漸近する傾向を示したのに対して、透過流束は膜間差圧に比例して増大する傾向を示した。

BTESE100 は BTESE300 膜よりも低い NaCl 阻止率を示すとともに、高い透過流束を示した。分画分子量からも明らかのように、焼成温度が低い膜の方が細孔径が大きく、透過流束も大きな値を示すことが明らかとなった。

溶解拡散モデルによると、膜透過流束  $J_v$  と溶質透過流束  $J_s$  は以下の(1) (2)で表すことができる。

$$J_v = L_p (\Delta P - \Delta \pi) \quad (1)$$

$$J_s = B(C_f - C_p) \quad (2)$$

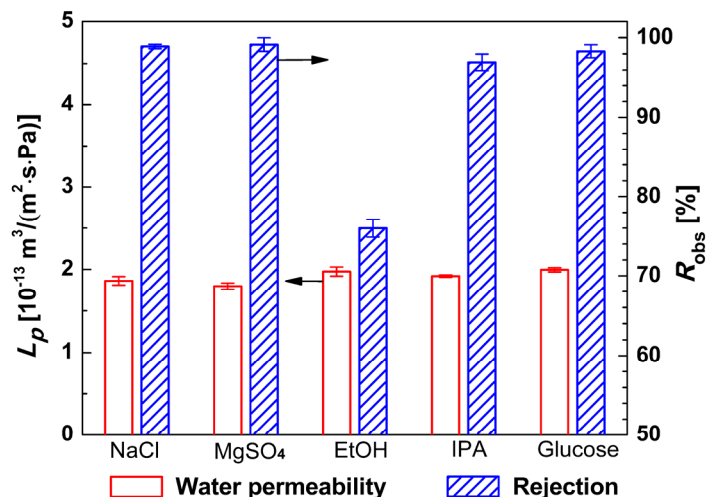
阻止率  $R$  は

$$R_{\text{obs}} = (1 - C_p/C_f) \times 100\% \quad (3)$$

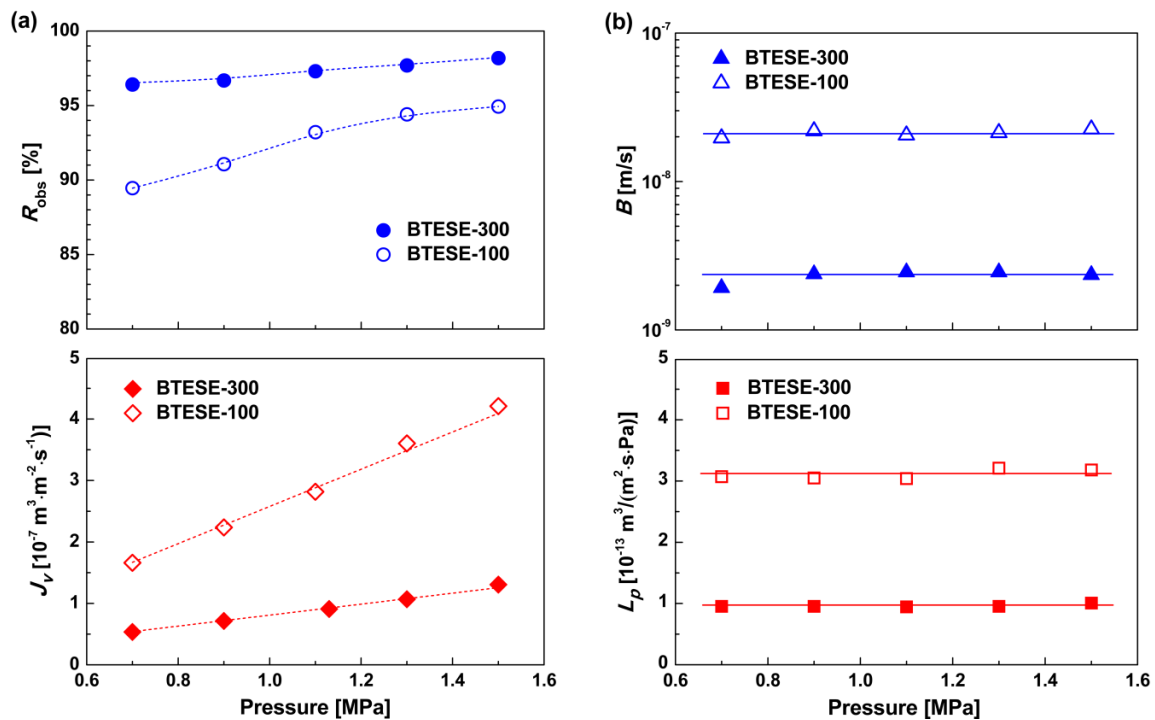
で表されることから、 $R$  は操作条件  $\Delta P$  を用いて、

$$R = \frac{L_p (\Delta P - \Delta \pi)}{L_p (\Delta P - \Delta \pi) + B} \times 100\% \quad (4)$$

それぞれの実験値 ( $J_v$ ,  $R$ ) から(1)-(3)をもちいて、 $L_p$  と  $B$  を求めることができ、それを **Figure 11(b)** にプロットした。圧



**Figure 10.** Rejection and water permeability of BTESE-300 membrane for 5 types of probe molecules at a temperature of 25°C and a pressure of 1.15 MPa



**Figure 11.** Effect of operating pressure on water flux and salt rejection (a), and on water permeability and salt permeability (b) at 25°C and 2,000-ppm NaCl feed (Dotted curves are calculated using Eqs. (1), (2), (3), and (15) with membrane parameters  $L_p$  and  $B$ ).

力によらずほぼ一定の、 $L_p$  と  $B$  を示すことが明らかである。また、**Figure 11(a)** の破線は、**Figure 11(b)** の、 $L_p$  と  $B$  の平均値を用いて、(1)-(3)によって求めた阻止率と透過流束の計算値であり、実験値と計算値はよく一致しており、溶解拡散モデルでのパラメータで  $L_p$  と  $B$  には圧力依存性がないことが明らかである。

**Figure 12** には、BTESE-300 膜における透過特性の供給 NaCl 濃度依存性を示す。**Figure 12** 下図に示すように、供給濃度を 500 ppm から 10,000 ppm に増加に伴い、膜間差圧 1.5 MPa における透過流束および阻止率はともに低下した。

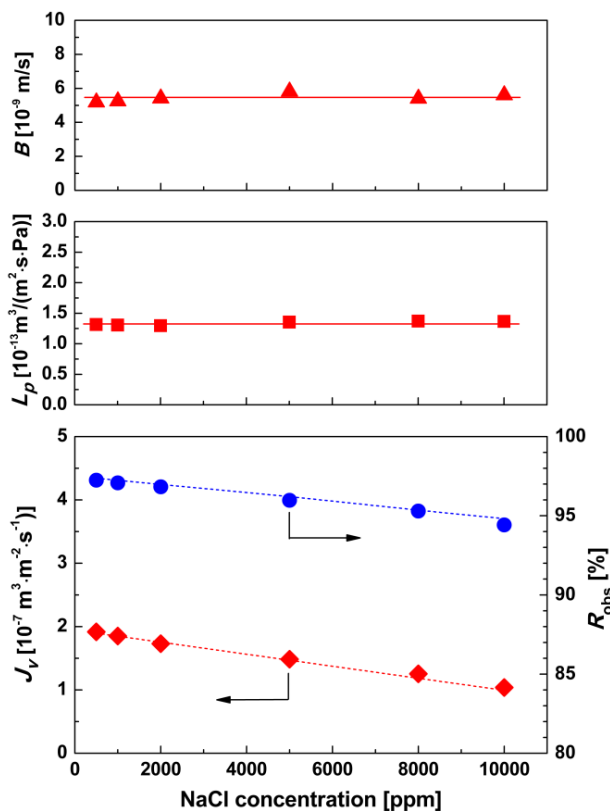
圧力依存性と同様に、それぞれの供給液濃度での実験値 ( $J_v$ ,  $R$ ) から (1) - (3) を用いて、求めた  $L_p$  と  $B$  を **Figure 12** 上および中図に示す。濃度にかかわらず、 $L_p$  と  $B$  はほぼ一定であった。逆浸透膜の分離機構には、透過分子サイズと膜細孔径のサイズで決定される分子篩、および電解質の際は膜荷電と福イオンの静電気反発 (Donnan exclusion) による阻止性があると考えられている。Donnan exclusion の場合は、供給液濃度の増大とともに、膜荷電

の影響が相対的に小さくなるために、膜内での拡散性の指標である  $B$  値は大きくなり、阻止性は低下することが理論的にも明らかになっている。**Figure 12** 上図から明らかのように、濃度にかかわらずほぼ一定であることから、NaCl 阻止性は荷電効果でなく、分子篩であることが明らかとなった。

### 3. 2. 3 BTESE 膜の耐酸化剤性

**Figure 13** には、BTESE-300 膜を用いた、耐塩素性試験の結果を示す。実験方法は、膜を所定の濃度の NaClO に浸漬し、定期的に膜を取り出して 2,000 ppm NaCl での RO 試験を行うことで評価した。浸漬した塩素濃度 (ppm) と時間 (h) の積である Chlorine exposure (ppm h) を横軸として示した。NaCl 阻止率は初期に若干低下したものの、35,000 ppmh (1 ppm として 4 年間に相当) においても、極めて安定した阻止率と透過流束を示した。

**Figure 13** 下図に、石英板に BTESE フィルムを製膜し Chlorine exposure 試験を行った FT-IR を示す。FTIR スペクトルはほぼ変化しておらず、BTESE は塩素に対して十分な耐性を有していることが明らかとなった。



**Figure 12.** Influence of NaCl concentration on permeation performances for the BTESE-300 membrane at 25°C and 1.5 MPa (Dotted curves are calculated using Eqs. (1), (2), (3), and (15) with membrane parameters  $L_p$  and  $B$ ).

#### 4. 結論と今後の課題

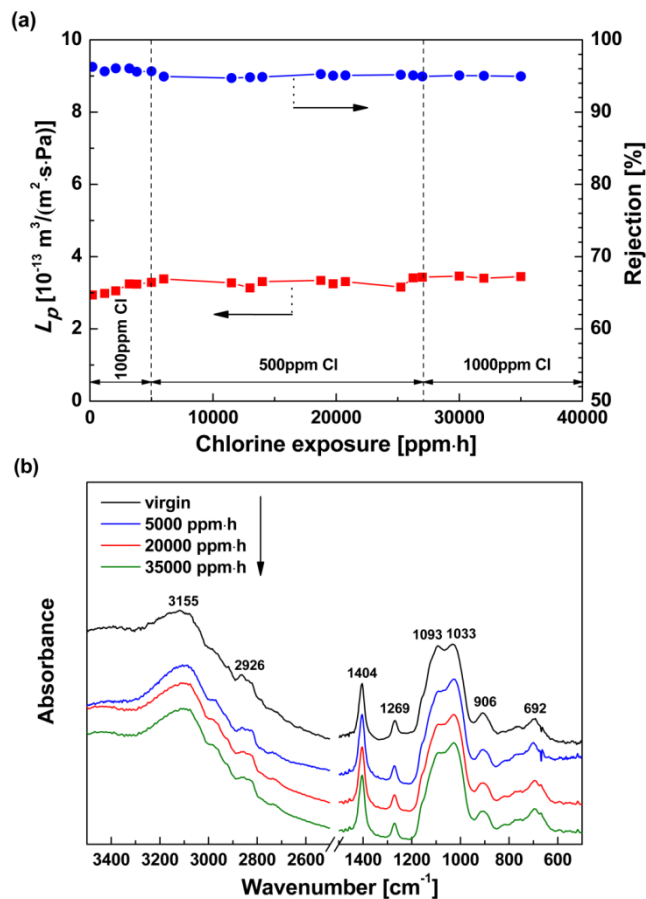
①新規な無機系逆浸透膜の開発として、

- ・ NaA/チタニア (NaA/TiO<sub>2</sub>) ナノコンポジット膜  
ゼオライト (NaA) を溶解し、チタニアゾルと混合
- ・ BTESE 膜 (BTESE)

の開発を行った。NaA/TiO<sub>2</sub> 膜の NaCl 阻止率が 10% 程度と低い値を示したのに対して、BTESE 膜は 99% 以上の阻止率を示した。

②BTESE 膜は、高い NaCl 阻止率 (>99%)、海水脱塩膜とほぼ同等の分画性、耐塩素性を示すことから、無機逆浸透膜の可能性を見出した。

今後の課題としては、透過係数  $L_p$  は  $10^{-13}$  オーダーであることから、水透過流速の向上が必要である。



**Figure 13.** (a) Effect of chlorine exposure on rejection and water permeability of BTESE-300 under various chlorine concentrations. (feed concentration: 2,000 ppm NaCl, pH: 7.0); (b) FTIR spectra of virgin and chlorine-exposed BTESE-300 membranes

#### 文献

- (1) 都留稔了, 水処理のための無機膜を展望する, 膜, 35 (2010) 175-181.
- (2) T. Tsuru, Nano/subnano-tuning of porous ceramic membranes for molecular separation, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 46 (2008) 349-361.
- (3) B. H. Jeong, E. M. V. Hoek, Y. Yan, A. Subramani, X. Huang, G. Hurwitz, A. K. Ghosh, A. Jawor, polymerization of thin film nanocomposites: a new concept for reverse osmosis membranes, *J. Membr. Sci.* 294 (2007) 1-7.
- (4) Chunlong Kong, Takuji Shintani, Toshinori Tsuru, “Pre-seeding”-assisted synthesis of high performance polyamide-zeolite nanocomposite membrane for water



- purification, *New Journal of Chemistry*, 34 (2010) 2101-2104.
- (5) Chunlong Kong, Akira Koushima, Takashi Kamada, Takuji Shintani, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Enhanced performance of inorganic-polyamide nanocomposite membranes prepared by metal-alkoxide-assisted interfacial polymerization, *Journal of Membrane Science*, 366 (2011) 382-388.
- (6) Castricum, H. L.; Sah, A.; Kreiter, R.; Blank, D. H. A.; Vente, J. F.; ten Elshof, J. E. *Chem. Commun.* (2008) 1103-1105.
- (7) Rong Xu, Jinhui Wang, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Highly chlorine-resistant hybrid silica membranes for reverse osmosis desalination, *Langmuir*, 27 (2011) 13996–13999.
- (8) Rong Xu, Jinhui Wang, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Reverse osmosis performance of organosilica membranes and comparison with the pervaporation & gas permeation properties, *AIChEJ*, submitted on February 8, 2012

## Development of Organic-Inorganic Hybrid Membranes for Seawater Desalination

Toshinori Tsuru

Department of Chemical Engineering, Hiroshima University

### Summary

Hybrid organically bridged silica membranes have attracted considerable attention because of their high performances in a variety of applications. Development of robust reverse osmosis (RO) membranes to withstand aggressive operating conditions is still a major challenge. In this study, two types of new microporous membranes have been developed and applied in reverse osmosis. The first type of RO membranes were prepared by using titania, which show an excellent stability to both acid and alkali solutions. Pure  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  mixed with zeolites were investigated in an attempt to develop RO performance. However, The average pores sizes were approximately 1nm, and show rather low rejection (approximately 10%) to NaCl. Another strategy is the use of organosilica membranes. Sol-gel derived organosilica RO membranes reject isopropanol with rejection higher than 95%, demonstrating superior molecular sieving ability for neutral solutes of low molecular weight. Due to the introduction of an inherently stable hybrid network structure, the membrane withstands higher temperatures in comparison with commercial polyamide RO membranes, and is resistant to water to at least 90°C with no obvious changes in filtration performance. Furthermore, both an accelerated chlorine-resistance test and FTIR analysis confirm excellent chlorine stability in this material, which demonstrates promise for a new generation of chlorine-resistant RO membrane materials.