

# AFM ナノコンタクトフォースによる海水淡水化逆浸透膜の ファウリング物質成長メカニズムの解明

米津 明生

中央大学工学部精密機械工学科

**概要** 本研究では、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた負荷除荷試験(ナノコンタクトフォース)によるナノ吸着力測定手法を確立し、海水淡水化用 RO 膜の塩素劣化メカニズムおよびファウリング機構を解明することを目的とした。つまり、ファウリング物質(有機物)を模擬したコロイダルプローブ作成法を確立し、RO 膜の塩素劣化およびファウリング機構を、AFM 吸着力測定の観点から明らかにすることである。はじめに、次亜塩素酸浸漬による塩素劣化した RO 膜を作成し、ろ過性能の変化について検討した。塩化ナトリウム(NaCl)水溶液の脱塩率、また AFM の表面形状や表面粗さの結果は、いずれも劣化 40 時間までは大きな変化はなかったが、劣化 47 時間で急激に変化することが分かった。つぎに、FT-IR および XPS を用いた分析により、塩素劣化した RO 膜の分子構造の特定を試みた。FT-IR による測定の結果、次亜塩素酸への浸漬時間が増加するにつれ、アミド基の N-H bending, C=O stretching および芳香環の C=C stretching, いずれのスペクトルも一様に低下する傾向が得られたことから、RO 膜の塩素劣化により、架橋芳香族ポリアミド層の分子構造が変化していることが分かった。また、XPS による分析結果では、劣化 40 時間まではポリアミド層表面に塩素原子が置換しているが、劣化 47 時間になるとその塩素原子が脱離していることが分かった。つぎに、有機物を模擬したコロイダルプローブ AFM 吸着力試験の結果、劣化 40 時間までは親水性の OH 基(多糖)の吸着力が増加し、一方の疎水性 C18 基の吸着力は減少していく傾向が見られた。しかし、劣化 47 時間では OH 基の吸着力が減少し、C18 基の吸着力は急激に増加する結果となった。以上の実験結果より、RO 膜の塩素劣化メカニズムおよびファウリング機構について検討した。特に劣化 40 時間までは親水性の増加、つまり多糖が吸着しやすくなることがわかり、その現象を検証するために、多糖物質を用いたろ過試験を行った。その結果、未使用の RO 膜と比べて劣化 RO 膜のろ過流量が大きく低下し、塩素劣化した RO 膜は多糖がファウリングしやすくなることが分かった。

本研究で開発した AFM ナノ吸着力測定は、様々な有機物の表面吸着力を定量的に測定でき、次亜塩素酸による RO 膜の塩素劣化やファウリング機構をナノ吸着力の観点から検討した。特に塩素劣化により変化した分子構造が、どのような物質を吸着しやすくなるか把握することが可能となった。

## 1. 緒言

近年、世界的な水資源の不足や需要の増加から、海水などから容易に淡水化ができる逆浸透膜(RO 膜)の利用が拡大している。しかしながら、長期間の使用により膜表面に有機物や微生物が吸着し、ろ過効率を低下させるファウリング現象が問題となっている<sup>(1)</sup>。ファウリングによって吸着した有機物や微生物を除去するために、次亜塩素酸などを用いた薬液洗浄を行う必要があるが、これらの薬品

は RO 膜を劣化させ、ろ過性能を低下させてしまうことが報告されている<sup>(2)</sup>。このため、劣化した RO 膜は廃棄されるが、近年では劣化 RO 膜を他の用途(前処理プロセス用の膜など)への再利用が検討されつつある。しかしながら、次亜塩素酸による劣化メカニズムは不明な点が多いため、ファウリングのメカニズムが新品の未劣化 RO 膜とは異なる可能性がある。

そこで、本研究では RO 膜の塩素劣化メカニズムの解

明および劣化に伴うファウリング機構の変化を明らかにすることを目的とした。そのため、本研究では原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた負荷除荷試験による吸着力の評価手法を確立した。具体的には、ファウリング物質の有機物を模倣するために、官能基を修飾したコロイド粒子を用いたコロイダルプローブを自作し、その負荷除荷試験を実施して表面吸着力を測定することで、ファウリング特性を評価した。また、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) および X 線光電子分光法 (XPS) を用いて RO 膜の分子構造を特定した。最後に、ファウリング物質のモデル材として、多糖を用いたろ過試験を行い、未使用膜および劣化膜のファウリング性の相違について検討した。以上の実験結果より、RO 膜の劣化メカニズムおよびファウリング機構について考察した。

## 2. 供試材および劣化材の作成

供試材には、市販の架橋芳香族ポリアミド複合逆浸透膜を用いた。Fig. 1 に示すように、膜の表面にろ過層である架橋芳香族ポリアミド、さらにその下に、支持層であるポリスルホン、ポリエステル不織布の 3 層構造を有している。RO 膜の劣化には、次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) を用いた。これを蒸留水に溶かし、濃度を 2,500 ppm、pH を 11 に調整した水溶液を作成し、RO 膜を浸漬させて塩素劣化膜を作成した。塩素劣化した RO 膜のろ過性能を調べるために、脱塩率の測定を行った。脱塩率 R は、ろ過による溶液中の溶質の除去率を示したもので、以下の式(1)で表される。

$$R = 1 - C_p / C_f \quad (1)$$

ここで  $C_f$  はろ過前の溶液に含まれる溶質の濃度で、 $C_p$  はろ過後の溶液に含まれる溶質の濃度である。これらの濃度は、ろ過前後の溶液の電気伝導度を測定することにより、簡易的に求めた。また、溶質として塩化ナトリウム (NaCl) を用い、ろ過試験は平膜クロスフロー評価試験セルを用いて行った。

Fig. 2 に次亜塩素酸への浸漬時間(劣化時間)に対する脱塩率の変化を示す。これより、劣化時間の経過とともに脱塩率、すなわち、ろ過機能が低下していることが分かった。また、劣化 30 時間までは、脱塩率がゆるやかに変

化しているが、劣化 30 時間以降では脱塩率が急激に変化していることが分かった。

Fig. 3 に劣化時間ごとの、RO 膜の表面形状像を示す。

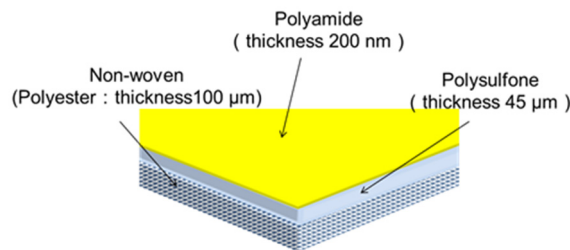


Fig. 1. Schematic of RO membrane

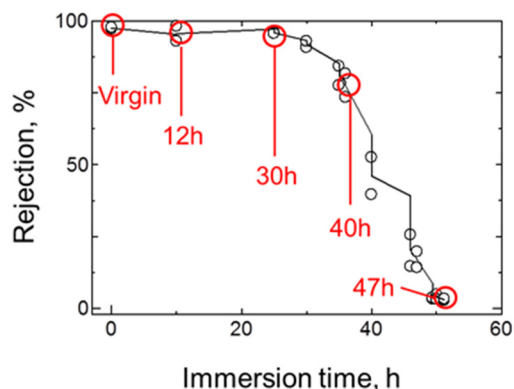


Fig. 2. Relationship between salt rejection and chlorine immersion time

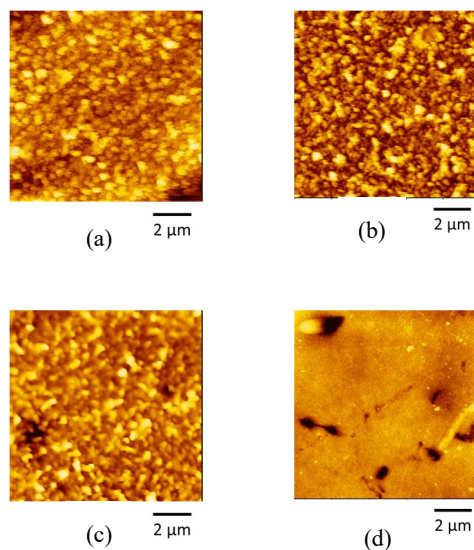


Fig. 3. AFM images of RO membrane, virgin (a), 12 h (b), 40 h (c), and 47 h (d)

測定には原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた。図のそれぞれは、(a)新膜、(b)劣化 12 時間、(c)劣化 40 時間、(d)劣化 47 時間の表面形状像である。図に示すように、劣化 40 時間までは、比較的新膜と同様の表面形状であったが、劣化 47 時間では表面形状が大きく変化していた。

### 3. RO 膜の分子構造の特定

#### 3. 1 FT-IR による分子構造の特定

つぎに、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用いて、赤外光スペクトルによる RO 膜の分子構造の特定を行った。測定では、①アミド基の N-H 変角振動、②芳香環の C=C 伸縮振動、③アミド基の C=O 伸縮振動の 3 つの分子構造について、劣化時間ごとの分子構造の変化について評価した。

Fig. 4 に波数に対する RO 新膜の赤外光スペクトルを示す。図中には、①アミド基の N-H 変角振動:  $1,541\text{ cm}^{-1}$ 、②芳香環の C=C 伸縮振動:  $1,609\text{ cm}^{-1}$ 、③アミド基の C=O 伸縮振動:  $1,663\text{ cm}^{-1}$  の位置を示している。測定は新膜、および劣化 12, 30, 40, 47 時間それぞれの RO 膜に対して行い、劣化時間に対する N-H 変角振動、C=C 伸縮振動、C=O 伸縮振動のピークの変化について調べた。

Fig. 5 に各劣化時間に対する赤外光スペクトルの変化を示す。図は新膜のピークに対する各劣化膜のピークの比を示しており、各劣化時間についてまとめた。実験結果より、N-H 変角振動、C=C 伸縮振動、C=O 伸縮振動のそれぞれのピークが、劣化時間の経過とともに、一様に低下する結果が得られた。このことから、劣化の経過とともに、ポリアミド層におけるアミド基の N-H、C=O および芳香環の C=C の構造が変化していると考えられる。

#### 3. 2 XPS による分子構造の特定

さらに、X 線光電子分光分析装置 (XPS 装置) を用いて、RO 膜表面の元素分析を行った。本研究では、全結合エネルギーの範囲にて、試料表面に存在する元素を定性的に測定する「サーベイスキャン」および、狭い結合エネルギー範囲のスキャンで測定し、得られた XPS スペクトルのピーク強度から、試料表面の元素の存在割合を調べることができる「ナロウスキャン」から試料表面の元素の存在割合を定量した。

Fig. 6 (a), (b) に、サーベイスキャンで測定した未使用および劣化 40 時間の RO 膜の XPS スペクトルを示す。こ

の結果より、 $285.0\text{ eV}$  に炭素原子、 $400.0\text{ eV}$  に窒素原子、 $532.0\text{ eV}$  に酸素原子の XPS スペクトルが見られた。また、劣化 40 時間の RO 膜では、 $200.5\text{ eV}$  に塩素原子の XPS スペクトルが見られた。また、Fig. 6(c) にナロウスキャンで測定した  $200.5\text{ eV}$  付近の塩素原子のスペクトルを示す。測定結果より、劣化 40 時間の RO 膜では、未使用の RO 膜では見られなかった塩素原子のスペクトルが見られたことから、塩素劣化により RO 膜表面に塩素原子が置換していることが分かる。FT-IR の測定結果と照合すると、RO 膜のポリアミド層に元々存在していた原子が、塩素原子と置換することによって、ポリアミド層の分子構造が変化したものと考えられる。

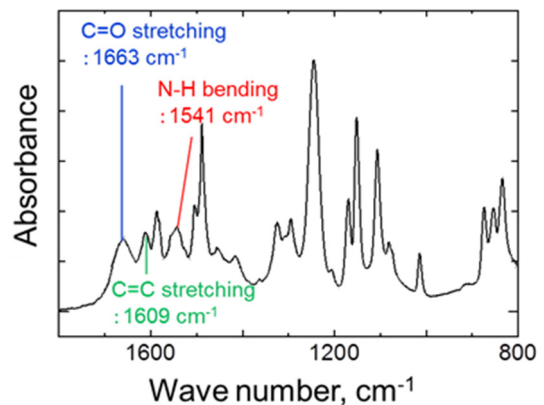


Fig. 4. FT-IR spectrum of virgin RO membrane

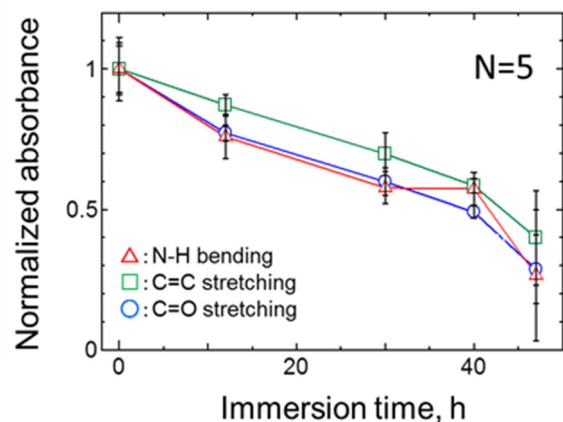
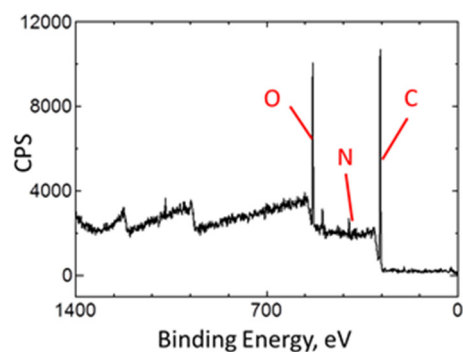
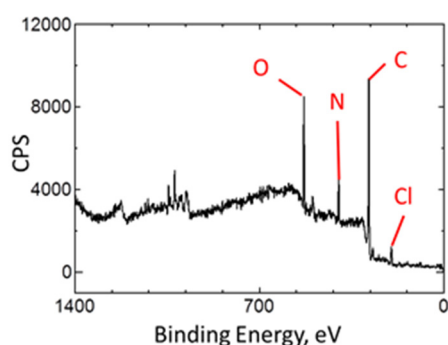


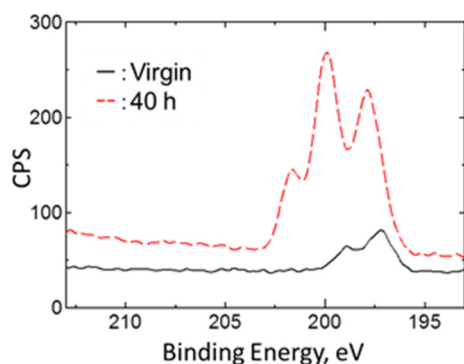
Fig. 5. Relationship between FT-IR spectra and chlorine immersion time



(a)



(b)



(c)

**Fig. 6.** Results of XPS spectra, survey scanning of virgin membrane (a), 44 h degraded membrane (b), and narrow scanning around Cl (c)

## 4. 実験方法

### 4. 1 AFM 用コロイダルプローブの作成

RO 膜に対するファウリング物質の吸着特性を調べるために、ファウリング物質を構成する有機物の吸着特性を

AFM で測定する。そのため、有機物を修飾させた AFM プローブを自作した。まず、始めに有機物を模擬した官能基を修飾した直径  $6.0 \mu\text{m}$  のポリスチレン (PS) コロイド粒子 (Micromod 社, micromer) およびばね定数  $0.2 \text{ N/m}$  の AFM プローブ (Nano World 社, ARROW) を用意する。そして、**Fig. 7** に示すように、(a) エポキシ樹脂をタングステンプローブで掬い取り、(b) AFM プローブのチップ先端にエポキシ樹脂を塗布する。(c) その後、別のタングステンを用いて、コロイド粒子をつかみ、(d) エポキシ樹脂が塗布された AFM チップ先端にコロイド粒子を接着後、(e) 数分間放置してエポキシ樹脂を硬化させることで、コロイダルプローブを作成した。本研究では、親水性の有機物として OH 基 (多糖)、疎水性の有機物として C18 基 (疎水性物質) の 2 種類の粒子を用いて作成した。

作成したコロイダルプローブを **Fig. 8** に示す。なお、コロイダルプローブの作成にあたっては、マイクロマニピュレータ (成茂科学器械研究所社, MN-4, MMO-203) を用いて行った。

### 4. 2 AFM による負荷除荷試験

つぎに、作成したコロイダルプローブを用いて AFM の負荷除荷試験を実施した。力の導出法として、プローブのたわみ量を利用した、光でこの原理を用いた。具体的には、まずプローブのたわみ量  $\delta$  を検出し、以下の式(2)に示す Hooke の法則を用いて力  $F$  を導出した。

$$F = k \cdot \delta \quad (2)$$

ここで  $k$  はプローブのばね定数である。**Fig. 9** は、負荷除荷試験を行った際のピエゾスキャナの変位量に対する力の変化を表した押し込み曲線である。図のように、まずプローブと試料が接触していない状態から、プローブと試料を接近させていくと、ある点において、プローブと試料が接触することで、立ち上がり点が現れる。この時、プローブと試料が接触することで反力が生じる。その後、最大負荷に到達して、除荷させる。そして、除荷中の平衡状態 ( $F=0$ ) より低下して、ある点において最小値を示す。このときのピーク点 (ジャンプアウト) をプローブ先端と試料表面が引き離された点とみなし、この力を吸着力<sup>①</sup>として評価した。以上の評価法を自作した 2 種類のプローブを用いて行い、新膜、劣化 12, 30, 40, 47 時間のそれぞれの RO 膜に対



して実施することで、RO 膜の塩素劣化および、それに伴うファウリング機構の変化について検討した。試験条件として、工場排水中の環境を模擬するために、炭酸水素ナトリウム( $\text{NaHCO}_3$ )を 1 mM, カルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ )を 25 mg/L を添加した水溶液中にて試験を行った。

### 4.3 ろ過試験

塩素劣化によるファウリング性の変化を調べるために、ファウリング物質のモデル材である、多糖(デキストラン)を用いた圧力制御によるろ過試験を実施した。そして、ろ過性能を評価する指標として、以下の式(3)に示すろ過流量の変化率を用いて、塩素劣化によるファウリング性の変化について評価した。

$$J_n = J/J_0 \quad (3)$$

ここで、 $J_n$ :初期ろ過流量に対するろ過流量の変化率(正規化流量)であり、測定中のろ過流量  $J$  を  $J_0$ (初期流量)で除した値である。

ろ過試験には平膜クロスフロー評価試験セルを用いて行った。試験条件は、未使用および劣化 40 時間の RO 膜に対して行い、デキストランの濃度を 25 mg/L, 炭酸水素ナトリウム( $\text{NaHCO}_3$ )を 1 mM, カルシウムイオン( $\text{Ca}^{2+}$ )を 25 mg/L を添加した水溶液中にて、35 時間のろ過試験を行った。

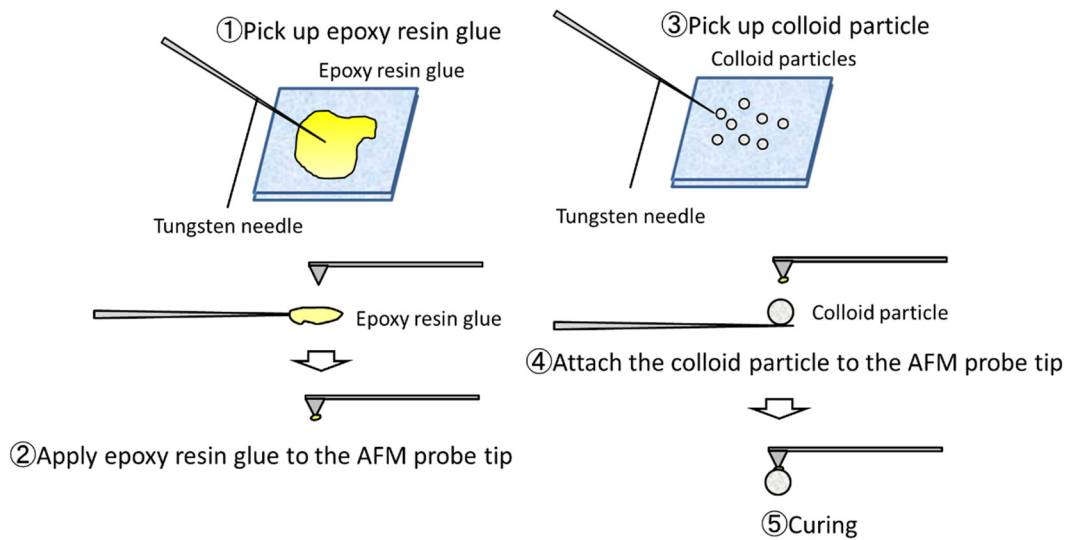


Fig. 7. Schematic of manipulation of colloidal probe

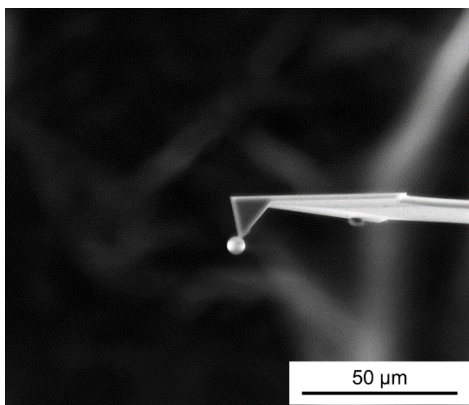


Fig. 8. SEM image of colloidal probe

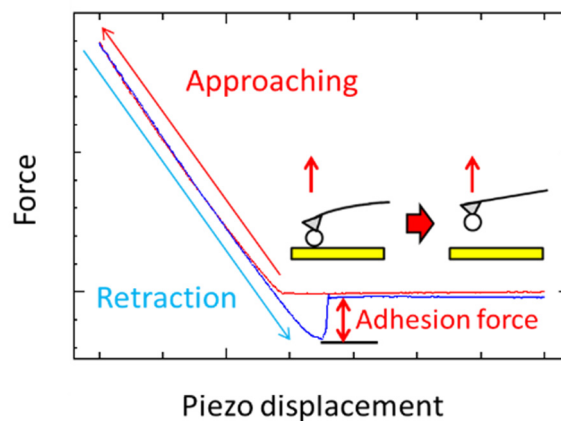


Fig. 9. AFM nano-indentation test

## 5. 実験結果および考察

### 5. 1 AFMによるRO膜の負荷除荷試験

Fig. 10 は、劣化時間ごとの吸着力の変化を示したものである。測定は、それぞれの条件で 50 か所行い、それらの結果を平均した。Fig. 10 の実験結果より、劣化 40 時間までは、親水性の OH 基の吸着力が増加する一方、疎水性の C18 基の吸着力が減少していく傾向が見られた。一方、劣化 47 時間では OH 基の吸着力が急激に減少するとともに、C18 基の吸着力が増加する結果が得られた。以上の結果より、劣化 40 時間までは、膜表面の親水性が増加するが、その後の劣化 47 時間では疎水性が増加すると考えられる。

### 5. 2 ろ過試験

Fig. 11 に未使用および劣化 40 時間の RO 膜のろ過試験の結果を示す。これより、未使用の RO 膜よりも劣化 40 時間の RO 膜の方が大きく正規化流量が低下していることから、劣化膜では、親水性の多糖がファウリングしやすいと予想できる。この傾向は、前述の AFM の実験結果と一致しており、劣化により RO 表面の親水性が増加したことにより、親水性の多糖がファウリングしやすくなったものと考えられる。

### 5. 3 塩素劣化とファウリングメカニズムの検討

以上の結果より、RO 膜の塩素劣化に伴うファウリング機構の変化について検討した。Fig. 12 に、次亜塩素酸による RO 膜(ポリアミド)の劣化反応プロセスを示す。まず、Fig. 5 および Fig. 6 の FT-IR および XPS での測定結果を踏まえ、劣化反応プロセスを考察すると、ポリアミドの①アミド基の N-H が塩素と置換し、N-Cl になる。さらに劣化が進行すると、②オルトン転位反応により N-Cl の塩素原子が芳香環に置換する。これにより、芳香環に極性が生じて親水性が増加したため、Fig. 10 の AFM の結果のように、親水性の OH 基の吸着力が増加したものと考えられる。さらに、極性が偏ることで、アミド基の C-N 結合が弱まり、③最終的に加水分解によりポリアミド層自身が減少し、表面に下地のポリスルホン層が現れると考えられる。以上より、劣化 40 時間までは膜表面に塩素が置換することで、膜表面の親水性が増加し、Fig. 11 のように親水性の多糖が吸着しやすくなったものと考えられる (Fig. 12 の 3 番目のプロセス)。一方、劣化 47 時間では加水分解により、表層のポリアミド層が減少し、下地のポリスルホンが露出するため、

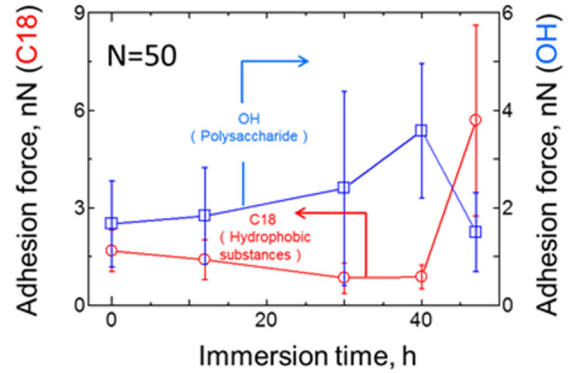


Fig. 10. Relationship between surface adhesion force and chlorine immersion time

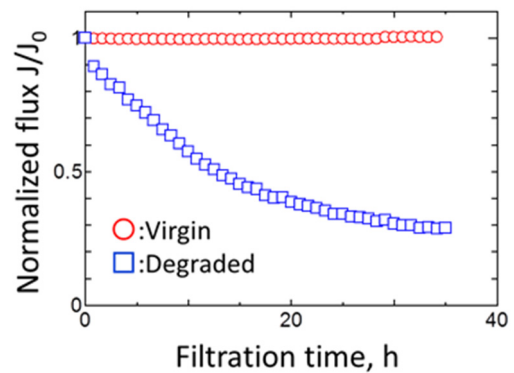


Fig. 11. Normalized flux of virgin and degraded RO membrane

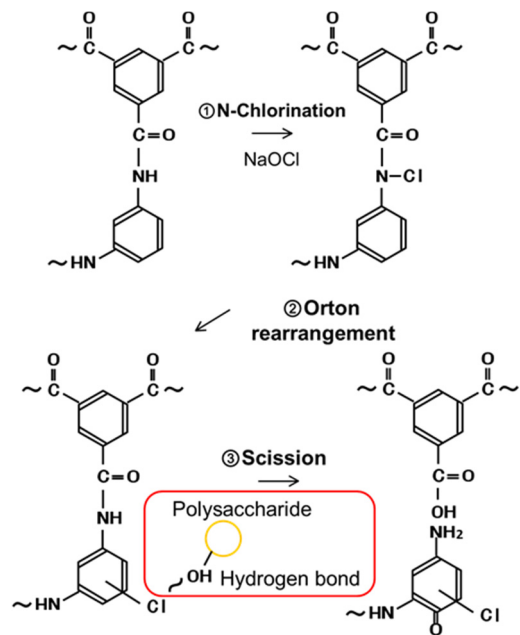


Fig. 12. Degradation mechanism of RO membrane by chlorine degradation

疎水性が急激に増加したと考えられる(Fig. 12の4番目のプロセス)。この傾向は、Fig. 3の表面形状像にも現れており、劣化47時間になると表面が平坦になり、下地が露出していることが伺える。また、Fig. 2のとおりに脱塩率も大きく低下しており、表層のポリアミド層はろ過機能していないと考えられる。これらの考察を踏まえると、劣化40時間までは親水性の物質が吸着しやすくなるため、Fig. 11のようにろ過中では多糖などの親水性の有機物がファウリングしやすくなると考えられる。

## 6. 結言

本研究では、AFMを用いたナノ吸着力測定法を開発し、次亜塩素酸によるRO膜の塩素劣化およびファウリングのメカニズムについて検討した。

- (1) 次亜塩素酸の浸漬による劣化RO膜を作成し、ろ過性能について検討した。脱塩率およびRO膜の表面形状は、劣化40時間(浸漬時間)まで大きく変化しなかったが、47時間で急激に変化した。
- (2) FT-IRを用いて、RO膜の分子構造を特定した結果、劣化時間が経過するにつれて、アミド基のN-H、C=Oおよび芳香環のC=Cのピークが減少した。また、XPS装置を用いてRO膜表面の元素分析を行った所、塩素原子がRO膜表面に置換していたことが分かった。
- (3) 官能基を修飾した直径6  $\mu\text{m}$ のコロイド粒子をAFMプローブの先端に接着した。そして、ファウリング物質を想定した有機物の吸着力試験を、AFMを用いて行った。

- (4) AFMの負荷除荷試験を実施し、劣化時間に対する吸着力の変化を評価した。劣化40時間までは、親水性の多糖の吸着力が増加し、疎水性物質の吸着力が減少した。一方、劣化47時間では多糖の吸着力が減少し、疎水性物質の吸着力が急激に増加した。
- (5) 親水性である多糖を用いたろ過試験を実施した所、劣化膜では未使用膜よりも流量が大きく低下したことから、多糖がファウリングしやすいことが分かった。
- (6) 上記の実験結果より、RO膜の塩素劣化に伴うファウリング機構の変化について考察した。劣化40時間までは、塩素原子が膜表面に置換することで、極性に偏りが生じ、親水性が増加する。一方、劣化47時間では、ポリスルホンが露出することにより、膜表面の疎水性が増加する。

## 参考文献

- (1) Raed A. Al-Juboori, T. Yusaf, Biofouling in RO system: Mechanisms, monitoring and controlling, Desalination 302 (2012) 1-23.
- (2) Van Thanh Do, Chuyang Y. Tang, Martin Reinhard, J.O. Leckie, Degradation of Polyamide Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes by Hypochlorite, Environmental Science and Technology 46 (2012) 852-859.
- (3) J.N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, Elsevier, 2011.

## Investigation into Fouling Mechanisms of Reverse Osmosis Membrane for Sea Water Desalination by Using AFM Nano-Contact Force Experiments

Akio Yonezu

Chuo University

### Summary

This study investigated the mechanism of chlorite degradation and foulant adsorption for reverse osmosis (RO) membrane. By immersing the membrane in liquid sodium hypochlorite (NaClO), the membrane was chemically degraded. The chlorine (Cl) degraded level was changed as a function of the immersing time. With the longer immersing, the filtering ability of sodium chloride (NaCl) became low, i.e. the salt rejection and flux decreased significantly. The molecular structure on the RO membrane surface was investigated by Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra in order to clarify the scheme of chemical reaction. It is expected that the chlorine degradation displaces the membrane to chlorine ion, resulting in encouragement of hydrogen bonding, and letting the membrane surface hydrophilicity. Next, to measure surface adhesion (hydrophilicity and hydrophobicity), atomic force microscopy (AFM) was used. For this AFM measurement, colloidal probe of chemical modified microsphere was prepared. The microspheres with hydroxyl group (OH) and hydrophobic matter (C18) were separately glued to the AFM silicon tip with epoxy resin. With this AFM tip, contact force measurements were conducted in order to investigate the absorption characteristics of RO membrane with respected to the Cl degraded level. Furthermore, to investigate the relationship between chlorite degradation and fouling absorption, filtration tests using dextran, as organic matter of polysaccharide, were carried out. From these results, this study clarified the degradation mechanism of reverse osmosis (RO) membrane, which leads to the changing of foulants adsorption.