

分子積層法を用いた 10 nm 以下の薄い活性層を有する次世代型逆浸透膜の創製

鈴木 祐麻

山口大学大学院創成科学研究科建設環境系専攻

概要 現在ポリアミド系逆浸透膜の作製に用いられている界面重縮合反応ではモノマー同士が無秩序に反応するためポリアミド活性層の厚さは不均一であり、その結果、ポリアミド活性層にナノスケールレベルの欠陥が存在することが指摘されている。本研究では従来の界面重縮合反応とは概念が異なる分子積層法によりポリアミド活性層を形成することにより、ナノスケールレベルの欠陥が少ない RO 膜の作製を試みた。2 種類のモノマーが有機相/水相の界面で無秩序に反応する界面重縮合反応に対して、分子積層法は 2 種類のモノマーが 1 層ずつ交互に積層されてポリアミドを形成していくためにポリアミド活性層の形態制御が比較的容易であり、薄くかつ凹凸が少ないポリアミド活性層の形成が可能と考えられる。本研究で得られた結果を下記にまとめる。

- PAN 膜を加水分解して支持膜を作製する際に裏面から 0.3 MPa の圧力をかけることで PAN 膜の表面のみを加水分解することができ、加水分解に伴う支持膜の水透過性の低下を抑制することができた。
- 積層回数を 5 回あるいは 10 回とした RO 膜は、本研究で対象とした RO 膜 A より低い塩分除去率を示したもののより高い水透過性を示した。その一方で、積層回数を 15 回以上とした RO 膜は RO 膜 A より高い塩分除去率を示し、モデリングの結果からその要因はナノスケールレベルの欠陥がほぼ存在しないことであることが示された。しかし、水透過性は RO 膜 A より低かった。
- 本研究で作製した RO 膜の水/NaCl 透過パラメーターを文献値と比較した結果、本研究で作製した RO 膜は一部の市販 RO 膜より高い膜性能を示した。

今後、より高い性能の RO 膜を作製するために、本研究で用いた 30,000 Da の PAN 膜より分子分画量が大きい PAN 膜を支持膜として用いることで支持膜のろ過抵抗を下げることで、より多くのシアノ基を R-COOH とすることでより密な構造を有するポリアミド活性層を形成すること、そして今後 TMC の溶解および洗浄にトルエンより TMC の溶解度が高いヘキサンを使用することで団塊の形成を防止することを検討している。

1. はじめに

世界各地で淡水資源の枯渇や水質悪化が顕著となっている一方で、水道水質基準は今後ますます厳しくなることが確実視されている。そのため、ウイルス¹⁻⁴⁾、農薬⁵⁻⁸⁾、塩分⁹⁻¹²⁾、重金属¹³⁻¹⁶⁾、そして塩素などの酸化剤との反応により毒性を有する消毒副生成物を生成するフミン物質¹⁷⁻¹⁹⁾を含む種々の溶質をワンステップで効率よく除去できる逆浸透膜 (RO 膜) を用いた水処理および海水淡水化は今後更に普及することが予想される。現在市販されている RO 膜で高いシェアを誇るものは、他の種類の RO 膜に比べて高い水透

過性と溶質除去率を示すポリアミド系複合 RO 膜であり、ポリアミド活性層は有機相/水相の界面で 2 種類のモノマーが重合する界面重縮合反応で形成されている。しかし、界面重縮合反応ではモノマー同士が無秩序に反応するためポリアミド活性層の厚さは不均一であり、その結果、ポリアミド活性層にナノスケールレベルの欠陥が存在することが指摘されている^{1, 2, 11, 12, 20-22)}。例えば Adham ら¹⁾や Mi ら²⁾は、既存 RO 膜によるバクテリオファージ MS2 の除去効率を評価した。そして、大きさが約 25 nm の MS2 の除去率が 100% とならない要因としてポリアミド活性層に存在

するナノスケールレベルの欠陥を挙げている。また、筆者を含む多くの研究者^{11, 12, 20-22)}が既存 RO 膜による溶質のろ過性能のモデリングを試みており、実験結果を精度高くモデリングするためにはナノスケールレベルの欠陥の存在を仮定する必要があることを報告している。そのため、複数の研究者が界面重縮合反応における条件を最適化することによりポリアミド活性層の形態制御を試みてきた^{例: 23, 24)}が、ポリアミドの形態制御によるナノスケールレベルの欠陥の形成抑制は未だに容易ではない。

本研究では従来の界面重縮合反応とは概念が異なる分子積層法^{25, 26)}によりポリアミド活性層を形成することにより、ナノスケールレベルの欠陥が少ない RO 膜の作製を試みた。2種類のモノマーが有機相/水相の界面で無秩序に反応する界面重縮合反応に対して、分子積層法は2種類のモノマーが1層ずつ交互に積層されてポリアミドを形成していくためにポリアミド活性層の形態制御が比較的容易であり、薄くかつ凹凸が少ないポリアミド活性層の形成が可能と考えられる。本報では支持膜として用いるポリアクリロニトリル(PAN)限外ろ過膜の加水分解の条件を最適化した結果、そして積層回数が膜性能に与える影響を溶解/拡散-移流モデルを用いたモデリングと合わせて評価した結果を報告する。

2. 研究方法

実験は室温(24 ± 1 °C)で行い水溶液の調整には比抵抗 18.2 MΩ・cm 以上の超純水(Direct-Q UV, メルク(株))を用いた。試薬はナカライテスク(株)あるいは富士フィルム和光純薬工業(株)の特級試薬を使用した。

2. 1 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(Fig. 1)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。この目的は、NaOH 水溶液の PAN 膜内部への浸透を抑制することで PAN 膜の内部まで加水分解されること、そして後のステップでポリアミド活性層を形成する際に PAN 膜の内部に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²⁵⁾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。そして、1.0 vol.% の m-フェニレンジアミン(MPD)を含むトルエンに 30 秒間浸漬することで、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トルエンで十分にリンスすることで未反応の MPD を除去した。次に 1.0 vol.% のトリメノイルクロリド(TMC)を含むトルエンに 30 秒間浸漬することで MPD と TMC を反応させポリアミドを形成した後に再びトルエンで十分にリンスすることで未反応の TMC を除去した。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。

2. 2 支持膜および RO 膜の物理化学的構造評価

加水分解(Fig. 1)して R-COOH になったシアノ基の割合は、文献^{11), 27)}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⁺ 水溶液にサンプル膜を浸漬することで酸解離した R-COO⁻ を Ag⁺ 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、Fig. 1 に示した反応式に基づいて、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 による表面観察を行った。

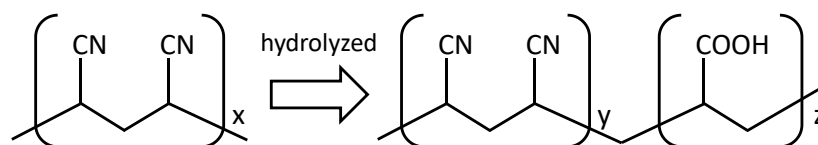


Fig. 1. The hydrolysis reaction of PAN with alkaline solution

2.3 ろ過実験

セラミック製の透過液キャリア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 cm²)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 水溶液を添加することにより、原液の pH を 6.0±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、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。

2.4 ろ過実験データのモデリング^{12,28)}

ろ過実験で得られたデータは溶解拡散-移流モデル^{11, 12, 20-22, 28)}を用いて解析を行った。このモデルでは、水の流束 J_v [m/day]は式(1)で表現される。

$$J_v = A_D (\Delta p - \Delta \pi) + A_A \Delta p = A_D (\Delta p - \Delta \pi) + \alpha J_s \quad (1)$$

ここで A_D [m/(MPa-day)]は溶解拡散による水の透過係数、 A_A [m/(MPa-day)]は移流による水の透過係数、 $\Delta p = p_f - p_p \approx p_f$ [MPa]は原液側(p_f)と透過液側(p_p)の水圧の差、 $\Delta \pi = \pi_f - \pi_p \approx \pi_f$ [MPa]は原液側と透過液側の浸透圧の差である。そして α [-]は膜を透過した水全体の中でナノスケールレベルの欠陥を移流により透過した水の割合である。

一方、溶質の流束 J_s は式(2)で表現される。

$$J_s = B(C_w - C_p) + \alpha J_v C_w = J_v C_p \quad (2)$$

ここで、 B [m/day]は溶解拡散における溶質の膜透過係数、 C_w [mol/L]は濃度分極層内の膜表面における溶質の濃度、そして C_p [mol/L]は透過液中の溶質の濃度である。

ただし、次章で述べるように、本研究の実験条件下では濃度分極の影響は無視できることが分かっている。つまり、 C_w は原液中の溶質の濃度 C_f [mol/L]と等しいと見なすことができ、式(1)および(2)から溶質の除去率 R ($R = 1 - C_p/C_f$)は式(3)で表現することができる。

$$R = \frac{1}{\frac{1}{1-\alpha} + \frac{B}{1-\alpha} \frac{1}{J_v}} \quad (3)$$

B および α の値は、式(3)の両辺の逆数をとった式(4)により求めることができる。

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{1-\alpha} + \frac{B}{1-\alpha} \frac{1}{J_v} \quad (4)$$

つまり、y 軸と x 軸にそれぞれ $1/R$ と $1/J_v$ をプロットすれば、傾きが $B/(1-\alpha)$ で y 軸切片が $1/(1-\alpha)$ の直線を得ることができ、これらの値から B と α を求めることができる。

2.5 測定方法

RO 膜による塩分除去率は、原液および透過液の電気伝導率をハック社の sensION5 あるいは(株)堀場製作所の LAQUAtwin で測定することにより評価を行った。膜サンプルの SEM 観察は JSM-7600F(日本電子(株))を用いて行い、XPS 分析は K-Alpha™+ XPS システム(Thermo Fisher Scientific 社)を用いて行った。ATR-FTIR 分析は FT/IR-4600(日本分光(株))を用いて行った。

3. 結果および考察

3.1 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 ± 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、加水分解を行う前の PAN 膜の水透過性が 7.8 ± 0.14 m/day-MPa 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 ± 0.40 m/day-MPa 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 ± 0.39 m/day-MPa 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、**Fig. 2(a)**および**(b)**に示した 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ると、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、**Fig. 2(b)**を踏まえて上述したように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. 2(c)**に示すように、裏面から窒素ガスで圧力をかけることで加水分解後の PAN 膜の空隙構造がある程度保たれており、さらに **Fig. 3**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. 4**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。

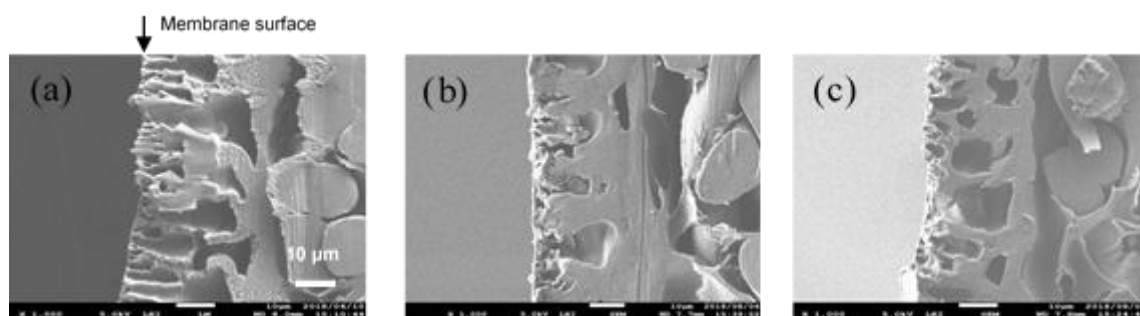


Fig. 2. Representative SEM images of (a) original PAN membrane, (b) hydrolyzed PAN membrane using 2 mol/L NaOH aqueous solution, and (c) hydrolyzed PAN membrane using 2 mol/L NaOH aqueous solution with the 0.3 MPa pressure from the backside of the membrane

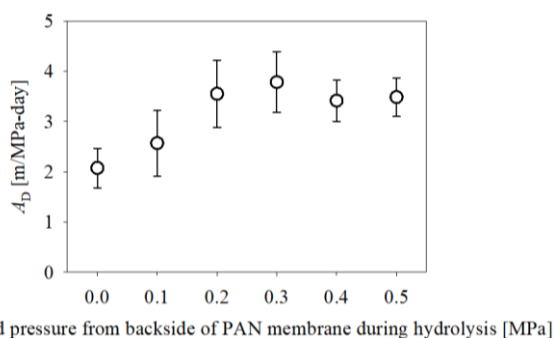


Fig. 3. Influence of applied pressure from the backside of PAN membrane during hydrolysis on the water permeability. Hydrolysis conditions: NaOH concentration 2 mol/L, reaction temperature 45 degree in Celsius, reaction time 1 hour

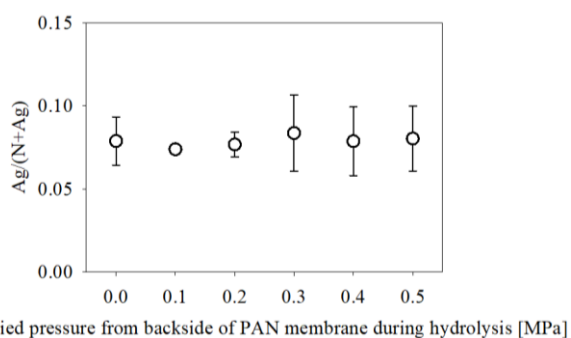


Fig. 4. Influence of applied pressure from backside of PAN membrane during hydrolysis reaction on the formation of R-COOH. Hydrolysis conditions: NaOH concentration 2 mol/L, reaction temperature 45 degree in Celsius, reaction time 1 hour

3. 2 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. 5 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。

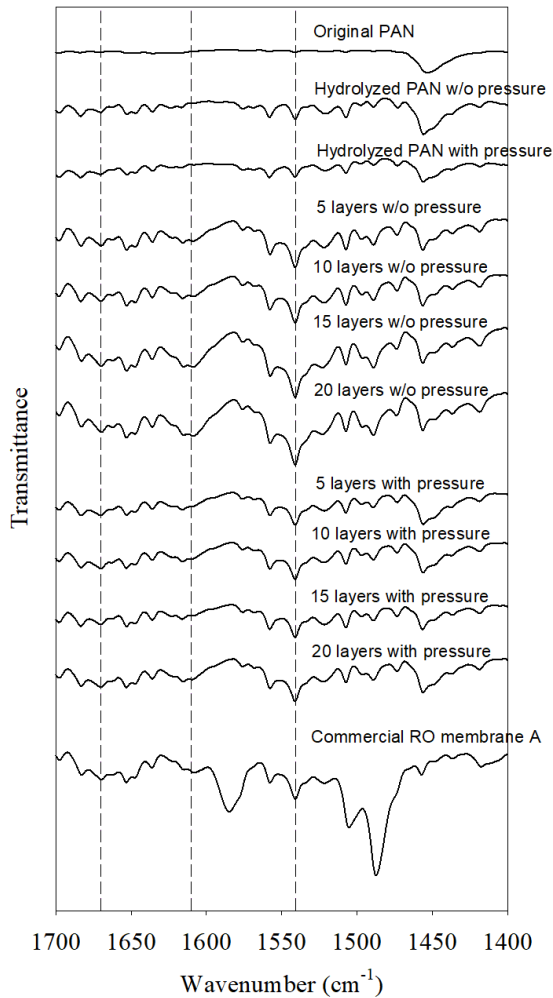


Fig. 5. Representative ATR-FTIR spectra of membrane samples. Peaks attributable to polyamide: 1,610 cm^{-1} (H-bonded C=O) and 1,541 cm^{-1} (amide II, N-H bending)

加水分解前の PAN 膜, 加水分解後の PAN 膜, そして積層回数を 20 回とした RO 膜の表面の SEM 画像を Fig. 6 に示す。Fig. 6(a)に示した加水分解前の PAN 膜では孔径が 5 nm から 10 nm の孔が確認できるのに対して、加水分解後の PAN 膜(Fig. 6(b))では孔が確認できない。この結果は、加水分解により PAN 膜の三次元構造が崩れて空隙が潰れていることを示した Fig. 2 の結果と一致している。そして、積層回数を 20 回とした RO 膜の表面(Fig. 6(c))は加水分解後の PAN 膜のと表面形態が異なることから、

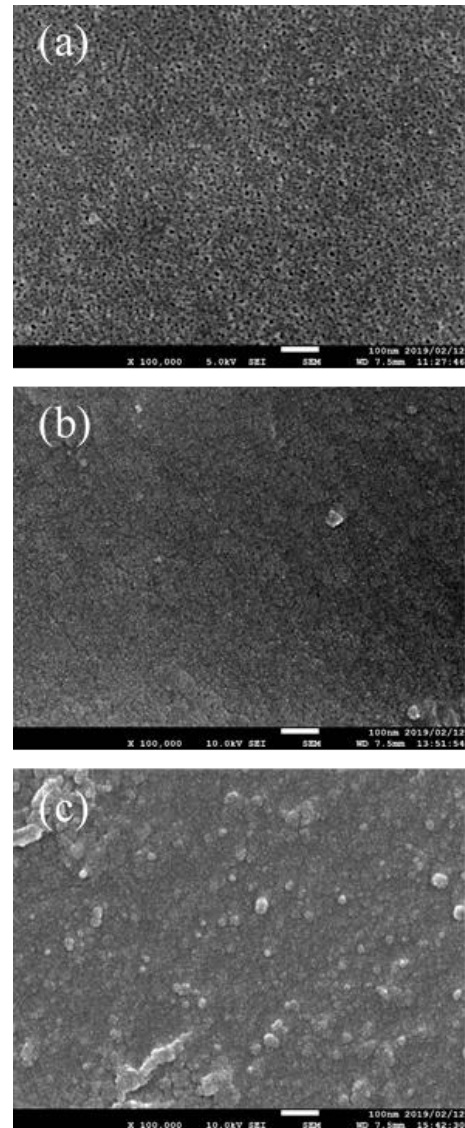


Fig. 6. Representative SEM surface images of (a) original PAN membrane, (b) hydrolyzed PAN membrane using 2 mol/L NaOH aqueous solution with the 0.3 MPa pressure from the backside of the membrane, and (c) RO membrane with 20 mLbL deposition cycles

支持膜がポリアミドで覆われていることが確認できた。しかし、ポリアミドの団塊が多く形成されており、我々が期待したような凸凹がない平らなポリアミド活性層ではなかった。推測の域を出ないが、この団塊が形成された要因はTMCがトルエンにより十分に洗浄されていないことである。そこで、今後はTMCの溶解および洗浄にトルエンよりTMCの溶解度が高いヘキサンを使用することで団塊の形成を防止するつもりである。

3.3 ろ過実験およびろ過実験データのモデリング

RO膜の水流束と水圧の関係 Fig. 7(a)に示す。また、Fig. 7(a)には、式(1)において膜を透過した水のうち移流

により膜を透過した割合 α が小さい場合に成立する式 $J_v = A_D(p_f - \pi_f)$ を用いて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. 7(b)に示す。積算回数を5回あるいは10回とした場合は市販RO膜Aより低い塩分除去率となったが、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

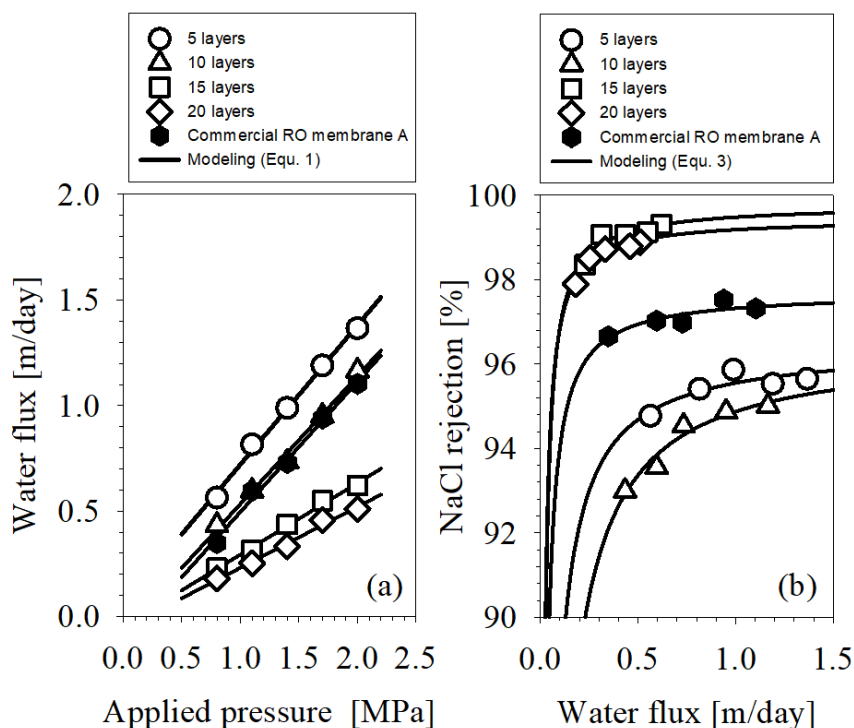


Fig. 7. Experimental (symbols) and modeled (continuous lines) water flux and NaCl rejection of RO membranes prepared with molecular layer-by-layer deposition technique and commercial RO membrane A

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

	A_D [m/day-MPa]	α [-]	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	0.003	113
20 layers	0.29	0.0055	0.0027	107
Commercial RO A	0.62	0.023	0.0039	159

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. 7 に示した実験データを用いて縦軸および横軸にそれぞれ $1/R$ と $1/J_v$ をプロットし、式(4)を用いてモデリングすることにより溶解/拡散における溶質の透過係数 B および移流により膜を透過した水の割合 α を算出した。モデリングの結果を Fig. 8 に、そして得られた B および α を Table. 1 に示す。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。さらに、Fig. 7(b)には Table. 1 にまとめたパラメーターを用いて除去率を算出した結果も合わせて示した。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 α 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 α 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。

3.4 本研究で作製した RO 膜と他の RO 膜との膜性能の比較

前節に示した結果より、本研究で作製した RO 膜は積層回数が 15 回以上であればナノスケールレベルの欠陥をほぼ含まず、市販 RO 膜 A より高い塩分阻止率を示す

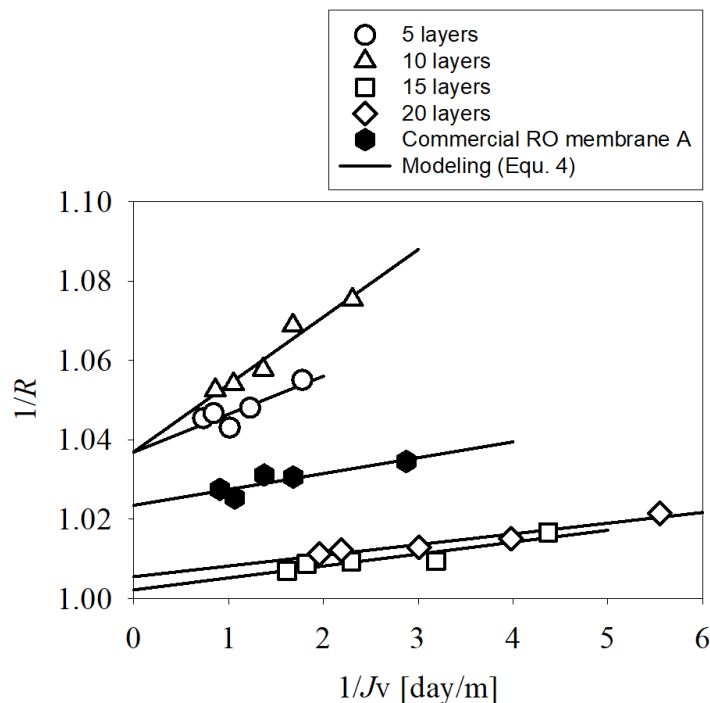


Fig. 8. Data analysis to obtain B and α for RO membranes. Plotting $1/R$ in the vertical axis and $1/J_v$ in the horizontal axis according to Equ. 4 visually provides useful information on the solute permeation mechanism. Specifically, Eq. 4 represents the linear line with the slope of $B/(1 - \alpha)$ and the intercept of $1/(1 - \alpha)$

ことが分かった。そこで、本研究で作製した RO 膜の A_D , A_D/B , そして α を文献²⁸⁾で報告されている種々の市販 RO 膜の値と比較した。その結果を Fig. 9 に示す。まず, Fig. 9(a) に示した市販 RO 膜の A_D と α の関係に着目すると, A_D が大きくなるにつれて α も大きくなる傾向が得られた。これは、水透過性を高めるためにポリアミド活性層を薄くすると、ポリアミド活性層の形態制御が困難な界面重縮合反応ではポリアミド多くのナノスケールレベルの欠陥が形成されてしまうことを意味している。次に、分子積層法で作製した RO 膜に着目すると、積層回数を 15 回もしくは 20 回とした場合は多くの市販 RO 膜より低い α を示したものの同時に A_D も低く、市販 RO 膜が示したトレードオフから脱却

できていない。また, Fig. 9(b) に示した A_D/B と α の値から、積層回数と 15 回もしくは 20 回とした場合は一部の市販 RO 膜よりも高い A_D/B と低い α を同時に達成しているものの、分子積層法で作製した RO 膜と同程度の α を示しながらより高い A_D/B を示している市販 RO 膜も一部存在した。つまり、本研究で作製した RO 膜は一部の市販 RO 膜より高い膜性能を示したものの、全ての市販 RO 膜を凌駕するような高性能の RO 膜ではないと結論づけることができる。低い α を保ちつつ市販 RO 膜より高い A_D および A_D/B を同時に達成するためには分子積層法における RO 膜の作製条件をさらに改良する必要があるが、そのアプローチとして本研究で用いた 30,000 Da の PAN 膜より分子分画量

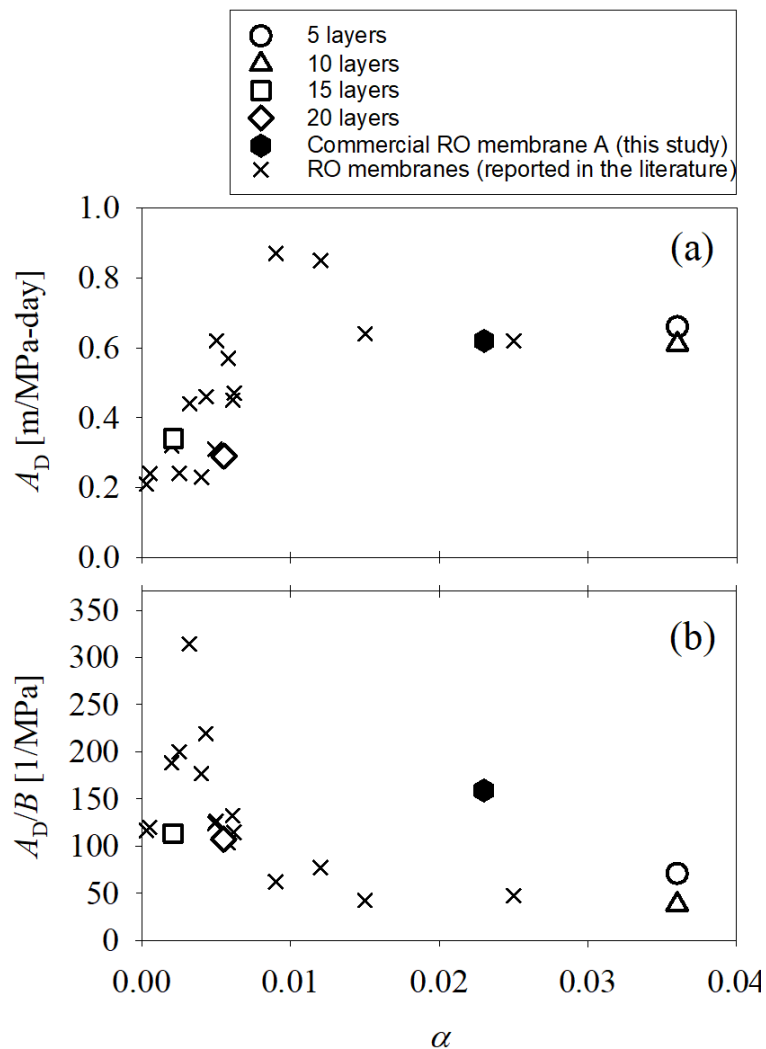


Fig. 9. Comparison of water diffusive permeation coefficient (A_D), water-to-NaCl diffusive permeation coefficient ratio (A_D/B), and the advective fraction of the total water flux (α) between RO membranes prepared with molecular layer-by-layer deposition technique, and commercial RO membrane A, and other commercial RO membranes studied in the literature

が大きい PAN 膜を支持膜として用いることで支持膜のろ過抵抗を下げること、より多くのシアノ基を R-COOH とすることでより密な構造を有するポリアミド活性層を形成すること、そして今後 TMC の溶解および洗浄にトルエンより TMC の溶解度が高いヘキサンを使用することで団塊の形成を防止することを検討している。

4. まとめ

本研究ではポリアミド活性層を分子積層法で形成することにより、界面重縮合反応で形成したポリアミド活性層を有する市販 RO 膜よりナノスケールレベルの欠陥が少ない RO の作製を試みた。本研究で得られた主な知見を下記にまとめる。

- PAN 膜を加水分解して支持膜を作製する際に裏面から 0.3 MPa の圧力をかけることで PAN 膜の表面のみを加水分解することができ、加水分解に伴う支持膜の水透過性の低下を抑制することができた。
- 積層回数を 5 回あるいは 10 回とした RO 膜は、本研究で対象とした RO 膜 A より低い塩分除去率を示したもののより高い水透過性を示した。その一方で、積層回数を 15 回以上とした RO 膜は RO 膜 A より高い塩分除去率を示し、モデリングの結果からその要因はナノスケールレベルの欠陥がほぼ存在しないことであることが示された。しかし、水透過性は RO 膜 A より低かった。
- 本研究で作製した RO 膜の水/NaCl 透過パラメーターを文献値と比較した結果、本研究で作製した RO 膜は一部の市販 RO 膜より高い膜性能を示した。

謝 辞

本研究の一部は公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団研究助成(助成番号 1806)の補助を受けて実施した。ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) S. S. Adham, R. S. Trussell, P. F. Gagliardo, R. R. and Trussell, R. R., "Rejection of MS-2 virus by RO membranes", *J. Am. Water Works Assoc.*, **90**, 130-135 (1998)
- 2) B. Mi, C. L. Eaton, J.-H. Kim, C. K. Colvin, J. C. Lozier and B. J. Mariñas, "Removal of biological and non-biological viral surrogates by spiral-wound reverse osmosis membrane elements with intact and compromised integrity", *Water Res.*, **38**, 3821-3832 (2004)
- 3) M. L. Pype, B. C. Donose, L. Marti, D. Patureau, N. Wery and W. Gernjak, "Virus removal and integrity in aged RO membranes", *Water Res.*, **90**, 167-175 (2016)
- 4) M. L. Pype, M. G. Lawrence, J. Keller and W. Gernjak, "Reverse osmosis integrity monitoring in water reuse: The challenge to verify virus removal – A review", *Water Res.*, **98**, 384-395 (2016)
- 5) K. O. Agenson, J. -I. Oh and T. Urase, "Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process", *J. Membrane Sci.*, **225(1-2)**, 91-103 (2003)
- 6) K. Kimura, G. Amy, J. E. Drewes, T. Heberer, T. U. Kim and Y. Watanabe, "Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes", *J. Membrane Sci.*, **227(1-2)**, 113-121 (2003)
- 7) C. Bellona, J. E. Drewes, P. Xu and G. Amy, "Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - A literature review", *Water Res.*, **38(12)**, 2795-2809 (2004)
- 8) P. Xu, J. E. Drewes, C. Bellona, G. Amy, T. Kim, M. Adam and T. Heberer, "Rejection of emerging organic micropollutants in nanofiltration-reverse osmosis membrane applications", *Water Environ. Res.*, **77(1)**, **40-48** (2005)
- 9) L. F. Greenlee, D. F. Lawler, B. D. Freeman, B. Marrot and P. Moulin, "Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges", *Water Res.*, **43(9)**, 2317-2348 (2009)
- 10) L. Malaeb and G. M. Ayoub, "Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review", *Desalination*, **267(1)**, 1-8 (2011)
- 11) 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)
- 12) R. Tanaka, T. Suzuki and M. Niinae, ” Modeling the pH effect on rejection of sodium chloride by reverse osmosis membranes”, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **71(2)**, 63-70 (2017) (in Japanese)
 - 13) H. Ozaki, K. Sharma and W. Saktaywin, “Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters”, *Desalination*, **144(1-3)**, 287-294 (2002)
 - 14) Z. V. P. Murthy and L. B. Chaudhari, “Application of nanofiltration for the rejection of nickel ions from aqueous solutions and estimation of membrane transport parameters”, *J Hazard. Mater.*, **160(1)**, 70-77 (2008)
 - 15) J. Shen and A. I. Schäfer, “Removal of fluoride and uranium by nanofiltration and reverse osmosis: A review”, *Chemosphere*, **117**, 679-691 (2014)
 - 16) M. S. Gaikwad and C. Balomajumder, “Simultaneous rejection of chromium(VI) and fluoride [Cr(VI) and F] by nanofiltration: Membranes characterizations and estimations of membrane transport parameters by CFSK model”, *J Environ. Chem. Eng.*, **5(1)**, 45-53 (2017)
 - 17) M. Alborzfar, G. Jonsson and C. GrØn, “Removal of natural organic matter from two types of humic ground waters by nanofiltration”, *Water Res.*, **32(10)**, 2983-2994 (1998)
 - 18) A. I. Schäfer, A. G. Fane and T. D. Waite, “Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions”, *Desalination*, **118(1-3)**, 109-122 (1998)
 - 19) J. Shen and A. I. Schäfer, “Factors affecting fluoride and natural organic matter (NOM) removal from natural waters in Tanzania by nanofiltration/reverse osmosis”, *Sci Total Environ.*, **527-528**, 520-529 (2015)
 - 20) R. I. Urama and B. J. Mariñas, ”Mechanistic interpretation of solute permeation through a fully aromatic polyamide reverse osmosis membrane”, *J. Membr. Sci.*, **123**, 267-280 (1997)
 - 21) T. Suzuki, Y. Lu, W. Zhang, J. S. Moore and B. J. Mariñas,” Performance characterization of nanofiltration membranes based on rigid star amphiphiles”, *Environ. Sci, Technol.*, **41**, 6246-6252 (2007)
 - 22) O. Cornell, B. Mi, B. J. Mariñas and D. G. Cahill, “Modeling the effect of charge density in the active layers of reverse osmosis and nanofiltration membranes on the rejection of arsenic (III) and potassium iodide”, *Environ. Sci Technol.*, **47(1)**, 420-428 (2012)
 - 23) T. D. Matthews, H. Yan, D. G. Cahill, O. Cornell and B. J. Mariñas, “Growth dynamics of interfacially polymerized polyamide layers by diffuse reflectance spectroscopy and Rutherford backscattering spectrometry”, *J. Membr. Sci.*, **429**, 71-80 (2013)
 - 24) X. Song, S. Qi, C. Y. Tang and C. Gao, “Ultra-thin, multi-layered polyamide membranes: Synthesis and characterization” , *J. Membr. Sci.*, **540**, 10-18 (2017)
 - 25) 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)
 - 26) S-B. Kwon, J. S. Lee, S. J. Kwon, S-T. Yun, S. Lee and J-H.Lee, “Molecular layer-by-layer assembled forward osmosis membranes” , *J. Membr. Sci.*, **488**, 111-120 (2015)
 - 27) O. Coronell, B. J. Mariñas, X. Zhang and D. G. Cahill,”Quantification of functional groups and modeling of their Ionization behavior in the active layer of FT30 reverse osmosis membrane”, *Environ. Sci, Technol.*, **42**, 5260-5266 (2008)
 - 28) T. Suzuki, R. Tanaka, K. Nakase and M. Niinae, ” Physico-chemical properties of active layers controlling the boric acid rejection by polyamide composite reverse osmosis and nanofiltration membranes”, *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jpn.*, **72(6)**, 316-324 (2018) (in Japanese)

Novel Reverse Osmosis with the Active Layer Thickness of Less than 10 nm Prepared by Molecular Layer-by-Layer Method

Tasuma Suzuki

Department of Sustainable Environmental Engineering, Graduate School of Sciences and Technology for
Innovation, Yamaguchi University

Summary

In this study, we used molecular layer-by-layer (mLbL) deposition technique to synthesize polyamide active layers without nano-scale imperfections. In the first part of this study, the hydrolysis conditions of polyacrylonitrile (PAN) support membranes were optimized. Experimental data showed that the hydrolysis of PAN was favored at higher NaOH concentration. Also, the pressure from the backside of PAN membrane hindered the penetration of the NaOH aqueous solution into the inside of PAN membrane, resulting in higher water permeability of PAN membrane without sacrificing the hydrolysis efficiency at the surface of the PAN membrane. In the second part of this study, the influence of the number of mLbL deposition cycles on the membrane performance was investigated. It was found that water permeability of RO membranes with 5 and 10 mLbL deposition cycles showed higher than that of commercial RO membrane investigated in this study. Also found was that the NaCl rejection of RO membranes with 15 and 20 mLbL deposition cycles was higher than that of the commercial RO membrane. Modeling analysis showed that the higher NaCl rejection by RO membranes with 15 and 20 mLbL deposition cycles was due to less presence of nano-scale imperfections.