

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

学位論文題目	ポリアミド系複合逆浸透膜の物理化学的構造および溶質除去メカニズムに関する研究
氏 名	田中 良平

1. 本研究の目的

世界各地の淡水資源の枯渇や水質悪化に伴い、逆浸透膜（RO 膜）による海水淡水化は今後ますます普及することが予想される。そのため、既存の RO 膜よりも高い塩分除去特性および高い水透過性を示す RO 膜の開発を目指して、RO 膜の膜性能に密接な関係性があるとされるポリアミド活性層が有する物理化学的構造の解明に多くの研究者が取り組んできた。しかし、RO 膜のポリアミド活性層は非常に薄く（ $\sim 100\text{nm}$ ）分析が容易でないために、ポリアミド活性層の物理化学的構造に関する知見は十分に得られていないのが現状である。

これらの背景を踏まえて、本研究ではポリアミド活性層を中心とする RO 膜の物理化学的構造を評価し、物理化学的構造と膜性能との関係に関する理解を深めることを目的とした。まず、ポリアミド活性層の深さ方向の不均一性を電荷密度の観点から評価し、その結果を踏まえて市販 RO 膜による塩化物イオンの除去率に pH が与える影響の定量的モデリングを試みた。次に、海水淡水化施設で長期間使用された RO 膜を対象とし、使用前と使用後の物理化学的構造および膜性能の変化から長期間の使用に伴う膜の劣化および目詰まりに関する知見を得ることを試みた。これらの知見は、より高性能の RO 膜の開発や海水淡水化の低コスト化に役立つと考えられる。

2. 本学位論文の構成と概要

本学位論文は 7 章で構成される。まず第 1 章では序論であり、本研究の目的、概要、および本学位論文の構成を述べた。第 2 章では、市販 RO 膜のポリアミド活性層の深さ方向の不均一性を、電荷密度の観点から評価した。そして第 3 章では、第 2 章で得られたポリアミド活性層の電荷密度が pH により変化することを踏まえ、pH 5.4 における塩化物イオンの除去率から pH 10.4 における除去率の定量的予測を行った。第 4 章では、ポリアミド活性層の電荷密度の測定方法に水晶振動子マイクロバランスを用い、電荷密度の測定への有用性を検討した。次に第 5 章では、海水淡水化プラントで長期間使用された RO 膜を対象として、長期間の使用に伴う物理化学的特性の変化と膜性能の変化との関係について評価を行った。第 6 章では、市販膜の膜表面をポリビニルアルコール（PVA）でコーティングし、PVA コーティングが RO 膜の溶質除去率に与える影響を評価した。最後に、第 7 章は本研究の総括であり、本研究で得られた結論を要約した。下記に本研究で得られた主な成果をまとめる。

・ポリアミド活性層の不均一性の評価および塩化ナトリウムの除去率に pH が与える影響の定量的モデリング

RO 膜のポリアミド活性層に含まれるカルボキシル基（ R-COOH ）は、pH によって脱プロトン化（ R-COO^- ）し、ポリアミド活性層に負電荷を与える。そこで、pH 5.4 と pH 10.4 における負電荷密度の違いを踏まえ、pH 5.4 における塩化物イオンの除去率から pH 10.4 における除去率の予測を試みた。その結果、均一な活性層を有する RO 膜については、pH 10.4 における塩化物イオンの除去率を精度よく予測することができた。しかし、不均一な活性層を有する RO 膜については、ごく表面の負電荷密度を用いて算出した予測値は実際の除去率より高い値を示した。そこで、ごく表面の負電荷密度に代わりポリアミド層全体の平均電荷密度を用いたところ、膜構造の不均一性に関係なく塩化物イオンの除去率を精度よく予測することができた。

・淡水化施設で使用されたポリアミド系 RO 膜の物理化学的構造および膜性能の変化

まず、淡水化施設で長期間使用された RO 膜と未使用膜を対象として透過実験を行った。その結果、長期間使用された RO 膜は水透過性および汚染物質の除去率が低下していることが分かった。次に、物理化学的構造の評価として元素分析、官能基の同定および空孔サイズの測定を行った結果、長期間使用された膜は PVA コーティングが剥離していることが確認された。さらに、ポリアミド活性層の臭素化に起因する空孔サイズの拡大が確認された。これらの結果を踏まえると、長期間使用された RO 膜の水透過性の低下はポリアミド活性層の親水性が要因であり、汚染物質の除去率の低下はポリアミド層の空孔サイズの拡大が原因であることが分かった。また、PVA コーティングの剥離が確

(様式 6-1 号)

認められたことから、長期間使用された膜は溶存有機化合物により目詰まりしやすいことが予想された。実際、溶存有機化合物としてフミン酸を選択して、目詰まりが水透過流束および溶質除去率に与える影響を評価した。結果、長期間使用された膜は未使用膜と比較して時間経過に伴い水透過性が著しく低下した。しかし、塩化物イオンおよび硝酸イオンの除去率については、ナノスケールレベルの欠陥がフミン酸によって閉塞されることで除去率が増加した。

学位論文審査の結果及び最終試験の結果報告書

(博士後期課程博士用)

山口大学大学院理工学研究科

報告番号	理工博甲 第 753 号	氏名	田中 良平
最終試験担当者		主 査 鈴木 祐麻 審査委員 佐伯 隆 審査委員 関根 雅彦 審査委員 新苗 正和 審査委員 樋口 隆哉	
【論文題目】			
ポリアミド系複合逆浸透膜の物理化学的構造および溶質除去メカニズムに関する研究 (Physico-chemical properties and solute rejection mechanisms of polyamide composite reverse osmosis membranes)			
【論文審査の結果及び最終試験の結果】			
<p>世界各地の淡水資源の枯渇や水質悪化に伴い、ポリアミド系複合逆浸透膜（以後 RO 膜）による海水淡水化や下水再利用は今後ますます普及することが予想される。比較的高コストとされている RO 膜の水処理コストを削減するためには、既存の RO 膜より高い性能を有する RO 膜を開発すること、そして水処理施設における膜寿命を延命することが必要である。しかし、RO 膜のポリアミド活性層は 100 nm 以下と非常に薄いことに加えて支持膜の厚み（約 50 μm）は活性層の 500 倍以上あるため、ポリアミド活性層を選択的に分析することは困難である。そしてその結果、ポリアミド活性層の物理化学的構造および膜性能との関係は十分に解明されていないのが現状である。これらの背景を受け、本研究ではポリアミド活性層の物理化学的構造に関する新しい知見を得ると共に、物理化学的構造と膜性能および溶質除去メカニズムの関係について理解を深めることを目的とした。</p> <p>第 1 章では、まず市販 RO 膜の大部分のシェアを占めるポリアミド系複合逆浸透膜の製膜方法である界面重合反応について概説した。次に、ポリアミド活性層の物理化学的構造と膜性能の関係について、文献を紹介しながら理解の現状をまとめると共に、より高性能の RO 膜を効率的に開発するためにはより深い理解が必要であることを指摘した。そして、本研究の目的と本論文の構成を述べた。</p> <p>第 2 章では、日東電工（株）の ESPA2 膜を対象として、カルボキシ基の酸解離に起因する負電荷密度を指標とすることでポリアミド活性層の深さ方向の不均一性を評価した。脱プロトン化したカルボキシ基を銀イオンで飽和し、ポリアミド活性層のごく表面（～数 nm）の電荷密度と平均電荷密度をそれぞれ X 線光電子分光法（XPS）とラザフォード後方散乱分光法（RBS）を用いて測定した。さらに、銀イオンで処理した RO 膜のポリスルホン支持膜をシクロヘキサノンで溶解除去した後に XPS で定量することにより、ポリアミド活性層の裏側の電荷密度を測定した。その結果、ESPA2 膜のポリアミド活性層は不均一であり、カルボキシ基の濃度は表面が最も高く、内部に向かうにつれて低くなることが分かった。</p> <p>第 3 章では、日東電工（株）の ESPA2 膜および ESPA3 膜を対象として、pH5.4 と pH10.4 における負電荷密度の違いを踏まえることにより pH5.4 における塩化物イオンの除去率から pH10.4 における除去率の予測を試みた。その結果、均一な活性層を有する ESPA3 膜については、pH10.4 における塩化物イオンの除去率を精度よく予測することができた。しかし、不均一な活性層を有する ESPA2 膜については、ごく表面の負電荷密度を用いて算出した予測値は実際の除去率より高い値を示した。しかし、RBS を用いて測定したポリアミド活性層の平均電荷密度を用いることにより、pH10.4 における塩化物イオンの除去率を精度よく予測することができた。</p> <p>第 4 章では、RBS に比べて安価で省スペースな水晶振動子マイクロバランス（QCM）を用いて、ポリアミド活性層内の電荷密度を容易に測定する手法を検討した。その結果、QCM を用いて測定した電荷密度は RBS を用いて測定した結果とよい相関が得られた。</p> <p>第 5 章では、海水淡水化施設で長期間使用された RO 膜を対象とし、長期間の使用に伴い膜性能が低下する</p>			

原因をポリアミド活性層の物理化学的構造の観点から解明することを試みた。その結果、海水淡水化施設で長期間使用された RO 膜の溶質除去率の低下は、ポリアミドの臭素化による孔の拡大が原因であることが明らかになった。

第 6 章では、親水性を高めるために一部の RO 膜に施されているポリビニルアルコール (PVA) による表面コーティングが溶質除去率に与える影響について検討した。ESPA2 膜の表面を PVA でコーティングし、コーティングする前後の溶質除去率を比較した結果、PVA コーティングは溶質除去率に影響を与えないことが分かった。

第 7 章では、本研究の総括を行い、得られた知見をまとめた。

本研究の学問的な意義は、深さ方向の不均一性という観点からポリアミド活性層の物理化学的構造に関する理解を深め、pH が塩化物イオンの除去率に与える影響を定量的にモデリングすることを通して、不均一性が膜性能に影響を与える因子であることを示したことである。これは、より高性能の新規 RO 膜の開発に貢献するものである。また、工学的な意義として、第 5 章および第 6 章で明らかとなった海水淡水化施設における膜劣化の要因は、運転条件の最適化により膜劣化の抑制が可能であることを意味しており、これは膜寿命の延長および淡水化コストの削減に有意義な知見である。

本審査および公聴会における主要なコメントと質問は、以下の通りである。

- ・溶解/拡散-移流モデルに含まれているパラメーターの物理的意味を明確に説明すること。
- ・染色法を用いてポリアミド活性層の不均一性を評価した過去の文献と比較して、本研究で用いた評価方法が優れている点を説明せよ。
- ・ポリアミド活性層の不均一性を考慮した塩化物イオンのモデリングについて、溶解/拡散-移流モデル以外のモデルを適用したら異なる結論が得られる可能性はないのか。
- ・圧力の増加に伴い塩化物イオンの除去率が向上する理由を説明せよ。
- ・本研究で得られた知見を踏まえ、より高性能の RO 膜を製膜するためには界面重縮合反応における条件をどのように設定すればよいか。
- ・膜企業は均一膜と不均一膜をどのようにして作り分けているのか。また、ポリアミド活性層を形成する際にモノマーの拡散速度を高めたら、均一膜と不均一膜のどちらが得られるのか。
- ・膜表面の凸凹と不均一性の関係を明確に説明すること。また、これらのポリアミド活性層の構造が溶質の膜透過メカニズムに与える影響を明確に説明すること。
- ・RBS に代わる電荷密度の測定手法として QCM を選択した理由は何か。

この他にも多数の質問があり、発表者から適切で明確な回答がなされた。

以上より、本研究は独創的であり、信頼性、有効性ともに優れており、博士 (工学) の論文に十分値するものと判断した。論文内容、審査会、および公聴会での発表と質疑に対する応答などから、最終試験は合格とした。なお、査読付き論文 (計 6 編、うち 1 編はショートペーパー) の発表状況は下記の通りである。

1. Suzuki, T.; Tanaka, R.; Tahara, M.; Isamu, Y.; Niinae, M.; Lin, L.; Luh, J.; Coronell, O. Relationship between performance deterioration of a polyamide reverse osmosis membrane used in a seawater desalination plant and changes in its physicochemical properties. *Water Research*, 2016, 100, pp.326-336.
2. 田中良平, 勇有弥, 鈴木祐麻, 新苗正和:「ポリアミド系複合逆浸透膜の膜性能にフミン酸によるファウリングが与える影響」*Journal of MMIJ*, 2016 年, 第 132 巻, 第 8 号, pp.123-128.
3. 田中良平, 鈴木祐麻, 新苗正和:「逆浸透膜による塩化ナトリウムの除去率に pH が与える影響の定量的モデリング」*日本海水学会誌*, 2017 年, 第 71 巻, 第 2 号, pp.63-70.
4. 田中良平, 勇有弥, 鈴木祐麻, 新苗正和:「ポリビニルアルコールによる表面コーティングがポリアミド系複合逆浸透膜の溶質除去率に与える影響」*日本海水学会誌*, 2017 年, 第 71 巻, 第 2 号, pp.71-77.
5. 田中良平, 原田美冬, 鈴木祐麻, 新苗正和:「水晶振動子マイクロバランスを用いたポリアミド系複合逆浸透膜の活性層内電荷密度の測定」*日本海水学会誌*, 2017 年, 第 71 巻, 第 2 号, pp.97-102.
6. Tanaka, R.; Suzuki, T.; Niinae, M. Heterogeneous elemental composition and carboxy group distribution across a polyamide active layer of ESPA2 thin-film composite reverse osmosis membrane. *Bulletin of the Society of Sea Water Science, Japan*, 2017, 71(6), pp.352-353.