

- ①-1 Robust 膜の開発 ①-1 (b) 炭化水素・ハイブリッド系
- ③ Robust 膜モジュールの製造と実証

§2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は (3-1) に対応する)

①Robust 膜の創製と Robust 性・ファウリング性評価

①-1 Robust 膜の創製

①-1 (a) シリコン系膜

(都留グループ)

市販されている bridged alkoxide ($(\text{EtO})_3\text{Si-R-Si}(\text{OEt})_3$) として、各種の架橋有機官能基 ($\text{R} = \text{CH}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_6\text{H}_{12}$) を有するアルコキシドを用いてゾル調製を行い、外径 1 cm, 長さ 10 cm のセラミック支持体へのコーティングおよび高温焼成 ($100\sim 300^\circ\text{C}$) することで製膜した。NaCl 阻止性および透水性により逆浸透特性の評価を行なった。透水性 L_p は $(1\sim 2) \times 10^{-13} \text{ m}^3/(\text{m}^2 \text{ Pa s})$ 程度を示し、今後最適化が必要なものの、架橋有機官能基 $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_2$ で NaCl 阻止率 99%以上を示すことを見出した¹⁾。

(大下グループ)

研究期間を通じてシリコン系 Robust 膜のための新規アルコキシド前駆体の合成と構造の最適化を進めて行くが、H23 年度は、新規なアルコキシド前駆体として、これまでのエチレン基よりもリジッドな骨格としてシクロアルカン、芳香族ユニット、アセチレン基などで架橋した $(\text{EtO})_3\text{Si-R-Si}(\text{OEt})_3$ 構造を持つ分子の合成を検討し、高分子量化に着手した。特に、新しくアセチレン架橋のビス (トリエトキシシラン) 誘導体の合成法を確立した。

①-1 (b) 炭化水素・ハイブリッド系膜 (新谷グループ)

今年度は主として素材スクリーニングを行った。ポリマー塗布型製膜系についてはスルホン化ポリエーテルスルホン (SPES), ジアミン・酸クロライド界面重縮合系としては新規ジアミンについて実施した。SPES に関しては、ポリマー構造の制御が可能か否かについて調査した。現状の SPES の構造はアタクティックとなっている。そこで、具体的にはアイソタクティック性やシンジオタクティック性を導入することができるかについて調査中。一方、分子構造的に耐性を有する新規ジアミン 20 種類を抽出しその中から 17 種類についてモデルポリマーを合成した。それらについてアミド結合強度スクリーニングを実施し数種類 ((\pm) -1,2-diphenylethylenediamine (1,2-DPED), N,N'-dimethyl-m-phenylenediamine (N,N'DMMPD), N,N'-diphenylethylenediamine (N,N'-DPED), 1,3-bis(aminomethyl)cyclohexane (1,3-bisAMCH), N-phenylethylenediamine (N-PED), piperazine (PIP)) の候補を選出した。現在, RO/NF 膜の製膜性や膜性能 (Rej./Flux) について評価中である。

①-1 (c) 気相蒸着系膜 (都留グループ)

多孔質基材として円筒状セラミック多孔質基材 (外径 3 mm) を用い、Ar および O_2 キャリアー下で含ケイ素化合物 (ヘキサメチルジシロキサン HMDSO) のプラズマ CVD 成膜が可能であること

を確認した。さらに、H24 年度購入予定のプラズマ CVD の仕様を決定した。

①-2 計算機による製膜支援

①-2 (a) 分子動力学を用いた膜構造および透過シミュレーションによる製膜支援 (都留・吉岡グループ)

材料開発シミュレーション統合ソフトウェアである MATERIALS STUDIO を用いてシリカおよび BTESE 構造を作製した。各構造の動径分布および細孔径分布を計算し、BTESE 構造がシリカに較べて空隙の大きいレースな細孔構造を有することが明らかとなった。また、BTESE 構造において水吸着シミュレーションを行ったところ、 $-C_2H_4$ 基近傍は疎水的である可能性が示唆された。

①-2 (b) 密度関数を用いた分子設計による製膜支援 (大下グループ)

新規シリコン前駆体を加水分解・ゲル化した際の細孔径を DFT (密度汎関数) 計算によって予測した。まず、単純な構造既知の化合物 (ヘキサメチルジシロキサン) の計算から、本計算のレベルを B3LYP/6-31G(d)//MM2 と定め、架橋基としてアセチレン結合を導入すると、シロキサン結合のみやエチレン基を導入してシリカ形成を行うよりも環径が大きくなる傾向があることを明らかにした。親水基であるヒドロキシメチル基の導入も検討し、これが自発的なシリカ形成に導ける可能性があることを見出した。

①-3 Robust 性およびファウリング性評価と製膜へのフィードバック

(都留グループ)

本研究項目は、①-1 と連動しており、新規の膜材料が開発されるたびに継続的に行う必要がある。H23 年度においては、bridged alkoxide として $R = C_2H_4$ の bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) 膜が、耐塩素性 100ppm、耐熱性 90°C を示すことを明らかとした。

(新谷グループ)

Robust 性の一つの指標として、素材スクリーニング時に、新規ジアミンを用いて合成した直鎖ポリアミドを用い 10,000ppm NaOCl (pH5, 12) でそれぞれの耐塩素性を評価し数種類 ((±)-1,2-diphenylethylenediamine (1,2-DPED), N,N'-dimethyl-m-phenylenediamine (N,N'DMMPD), N,N'-diphenylethylenediamine (N,N'-DPED), 1,3-bis(aminomethyl)cyclohexane (1,3-bisAMCH), N-phenylethylenediamine (N-PED), piperazine (PIP)) 選出した。

②多様な水源での Robust 性の評価 (西嶋グループ)

クロスフロー式の卓上連続ろ過システムにて RO/NF 膜のファウリングおよびその洗浄性を評価する実験系を構築した。本研究の目的は、多様な水源に対応可能な Robust 性を有する膜の開発であり、産業分野や地域内循環を想定した MBR 膜透過水や二次処理水および汚濁表流水を用いて評価する予定であるが、本年度は実際の活性汚泥の二次処理水を採取し、現在使用され

ているポリアミド系高分子膜を用いて、溶存物質を対象にファウリングの発現および膜に影響を及ぼさない短期間での塩素洗浄による膜性能の回復について評価した。20 日程度運転したろ過膜を用いて、2000ppm の次亜塩素酸水溶液による 10 時間の洗浄を試みたが、洗浄膜の塩阻止率がほぼゼロとなり膜の損傷が強く示唆された。今後既存膜において膜損傷が起こらない範囲内で塩素処理の有効性を確認し、有効な洗浄方法を評価するための実験系の確立を行っていく。

③Robust 膜モジュールの製造と実証（新谷グループ、西嶋グループ、都留グループ）

23 年度は西嶋グループの研究員であった堤教授を別グループとし、「③-3 システム評価」の一部の予定を前倒し、市場で今後求められる全体システムの技術的要求水準（膜の Robust 性等）、コスト・エネルギーについて調査を開始することを決定した。

§3. 成果発表等

（3-1）原著論文発表

- 論文詳細情報

1. Rong Xu, Jinhui Wang, M. Kanezashi, T. Yoshioka, T. Tsuru, Development of robust organosilica membranes for reverse osmosis, *Langmuir*, 27 (2011) 13996-13999. (DOI: 10.1021/la203711u)