

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04809

研究課題名(和文) 逆浸透膜のオペランドインピーダンス解析によるイオン分離機能の劣化メカニズム解明

研究課題名(英文) Characterization of active layer of reverse osmosis membrane by electrochemical impedance spectroscopy in quasi-filtration conditions

研究代表者

田中 厚志 (Tanaka, Atsushi)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：30417878

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：芳香族ポリアミド逆浸透膜(RO膜)の面直方向の複素インピーダンスを、不織布/支持層上に積層した状態で測定し、活性層を重点に解析を進めた。KCl 10 mmol/Lの電解液にRO膜を浸漬した場合、2 kHz以下の低周波領域に活性層のスペクトルが現れる。等価回路を用い実測値を解析し、活性層を始めとする各層のイオン伝導度および静電容量を算出した。さらにクロスフロー透水状態で、透水側に2価カチオンのMgCl<sub>2</sub>を注入し、透水側の支持層等のインピーダンス上昇を緩和することで精度よく活性層の解析が可能となった。この準透水状態における評価手法を用い、塩素イオンによる膜劣化の定量化が可能であることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

浸漬状態および準透水状態で活性層/支持層/不織布の積層状態で複素インピーダンスを測定し、活性層のスペクトルを分離・解析が可能となった。透水稼働状態におけるマクロな活性層のイオン選択透過性とインピーダンス測定による活性層のイオン伝導の定量評価を同一の評価系で同時に結び付ける評価が可能となったことは、RO膜の特性をメソスコピックに解析、理解することにつながり、学術的に大きな意義がある。芳香族ポリアミドRO膜の塩素イオン暴露の前後でのスペクトル変化も確認できた。アミド結合の損傷の初期過程や耐塩素性を有する膜の設計開発などにも寄与する先進的膜評価手法として工学的にも意義がある。

研究成果の概要(英文)：The complex impedance spectrum of a free-standing reverse osmosis (RO) membrane with a polyamide active layer was measured and analyzed. In the case of RO membranes immersed in a 10 mmol / L KCl electrolyte, the active layer spectrum was observed below 2 kHz. According to the Maxwell-Wagner model, the measurement data was fitted and the resistance and capacitance of each layer were estimated using an equivalent circuit model. In the cross-flow filtration state, divalent electrolyte, MgCl<sub>2</sub> was injected into the permeation side prior to the impedance measurement. This is because the low ion concentrations of support/no-woven layer makes it difficult to measure the active layer spectrum. This method was very effective in measuring the spectrum of the active layer without affecting the ionic conduction of the active layer. Using this method, we succeeded in quantifying the decrease in the resistance of the active layer by measuring the deteriorated RO membrane exposed to chloride ions.

研究分野：工学

キーワード：逆浸透膜 活性層 電気化学インピーダンス法 イオン伝導 Maxwell-Wagner Model 透水状態 膜劣化

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

逆浸透膜(RO膜)やナノ濾過膜(NF膜)は、サブナノメートルサイズの細孔におけるイオンと水分子の拡散速度の差を利用して、イオンを選択的に分離することで水を選択的に透過する。微細構造をもつ分離機能膜であるため、濾過プロセスを長時間継続すると、溶液に含まれる無機/有機成分が機能層の表面近傍や内部に付着・堆積し、分離機能が低下する。分離機能は、溶液の透過流速  $J_v$  と溶質(イオン)の透過流速  $J_s$  の比で表される。溶液の透過性能を表す  $A$  値を用いて  $J_v=A(\Delta p-\Delta \pi)$ 、溶質(イオン)の透過性能  $B$  値を用いて  $J_s=B(C_m-C_p)$  と表される。ここで  $\Delta p$  と  $\Delta \pi$  はそれぞれ膜を挟む溶液の圧力差と浸透圧差であり、 $C_m$  と  $C_p$  はそれぞれ機能層膜面溶質濃度と透過水の溶質濃度である。分離膜の機能低下については、多くは  $J_v$  の低下を主な論点とし、例えば励起光による蛍光検出や振動子を用いた質量変化などで膜表面への汚染物質の堆積を捉え、物理的な閉塞の進行過程に焦点を当てて解析されている。ただし、イオンの分離能そのもの、つまり  $B$  値の変動を解析する例は極めて少ない。本研究では、ファウリング現象による膜劣化を念頭に、RO膜の活性層のイオン透過性(阻止特性)そのものをインピーダンス測定により定量化できないか、その測定・解析手法の展開として、イオン分離機能の劣化を定量的かつ微視的に明らかにできないかとの目的意識を原点として開始した。

### 2. 研究の目的

本研究では、RO膜のEIS測定解析の基盤を確立し、膜中のイオン拡散・移動などの物理現象がスペクトル上にどのように表れるかを特定する。その技術的な基盤の上に活性層のスペクトルに焦点を当てて膜の分離機能の変化を検出し、特性劣化の過程をより微視的に把握、理解することにある。EISの測定・解析技術の基盤を構築するため、まずRO膜を電解液に浸漬した状態でスペクトル測定を行い、膜の内部構造やイオン種などの依存性を基に活性層に起因するスペクトルを分離し、活性層のイオン挙動の解析の基礎とする。この知見を基に透水状態におけるスペクトルの測定・解析を展開する。さらに、膜の劣化の基礎的な知見を得る。

### 3. 研究の方法

#### (1) 浸漬状態における測定系

測定に用いたセル構造を図1に示す。Jones-type cellを基礎とし、RO膜をセルのほぼ中央に配置した。膜を挟んで、左右のセルには等濃度、同種の電解液を充填した。また、白金黒処理を施した白金を電極とし、これにより低周波側で発生する電極分極の影響を大幅に低減でき活性層のスペクトルが測定可能となった。LCRメータは、Keysight社製のE4980Aを用い、補完的に日置電機社製のLCRも用いた。前者場合、測定周波数範囲は20Hz-2MHzである。測定帯域を確保できるように、セルの測定端子の直前まで同軸ケーブルで結線した。

測定した複素インピーダンスは、Maxwell-Wagner Modelにより解析した。典型的には、図2に示すような等価回路を用い、市販のインピーダンス解析ソフトZView(米国Scribner社製)を用いて、フィッティングを行い、RO膜を構成する各層の膜抵抗と静電容量を算出した。

#### (2) 透水状態における測定系

透水状態における測定系を図3に示す。クロスフロー型の透水セルの原水側(1次側)と、透水側(2次側)のセルの底面に測定用の電極を配置した。セルの内径、電極面積は、図1に示したものと同様で、電極間距離は13.0mmである。透水状態では、RO膜により原水側から選択的なイオンの透過(阻止)があるため、透水側のイオン濃度は原水に比べ低くなる。結果として、支持層など2次側のイオンピーダンスが上昇し、測定上の技術的課題が生じる。こうした困難を回避するため、2次側には外部から必要に応じて2価イオンの電解液などが注入できる構造とした。

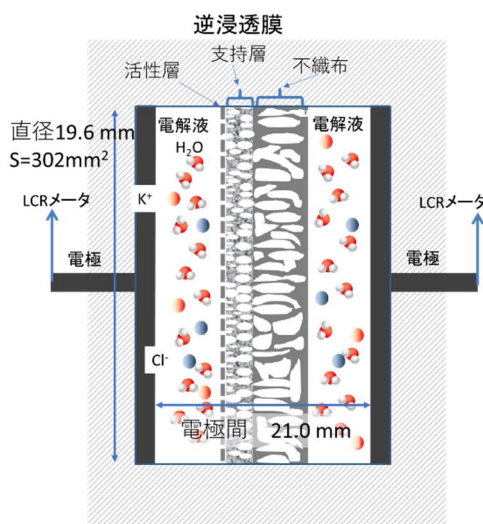


図1 浸漬状態における測定セルの構造。白金電極に白金黒処理を実施して低周波領域の測定を可能にした。

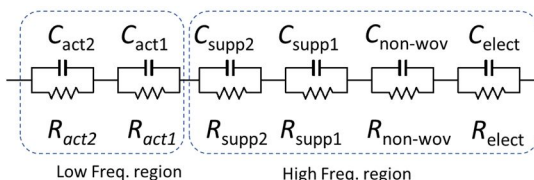


図2 RO膜の解析に用いた等価回路モデル。高周波領域は、不織布は1対で、支持層は2対で、また、低周波側に現れる活性層は2対のCR並列回路により解析した。

#### 4. 研究成果

(1) 等濃度浸漬状態におけるスペクトル  
市販の海水淡水化膜（日東電工製 SWC5）を用い、KCl 10 mmol/L の電解液に浸漬して測定した。典型的なスペクトルを図4に示す。複素インピーダンスの実部から Conductance を、また虚部を周波数で除し、Capacitance を算出した。芳香族ポリアミド活性層を形成する前の基材のインピーダンス測定などの結果を基に、2 kHz 以上の高周波領域の緩和現象は、不織布、支持層に起因、また 2 kHz 以下では芳香族ポリアミド活性層に起因するスペクトルとしてアサインできる。不織布/支持層と、活性層の膜相中でのイオンの拡散速度（移動度）に応じて、スペクトルは周波数軸上で明確に分離できた。

複素インピーダンスの緩和構造が可視化される Nyquist Plot 形式で議論する。先の図2に示した等価回路を用い、市販の解析ソフト ZView によりフィッティングした結果を図5に示す。2 kHz 以下の活性層を 2 対の C,R 並列回路で、また、細孔構造に傾斜を持つ支持層についても 2 対の C,R 並列回路でモデル化し、不織布、バルク電解液の要素を加え、計 6 対の C,R 並列回路を等価回路モデルとすることで実測データを十分精度よくフィッティングすることができた。これにより、各層のイオン伝導の抵抗(R)および膜相の静電容量(C)を算出した。

#### (2) 透水状態におけるスペクトル

透水状態におけるスペクトルの時間変化と活性層スペクトル測定上の課題

透水状態では、RO 膜を挟んで原水側と透水側のイオン濃度は大きく異なることになる。通常の稼働条件で透水させた場合、脱塩率が 99% 以上になるので、RO 膜を挟んでイオン濃度に 2 桁以上の差が生じる。その結果透水側のイオン伝導の抵抗が著しく上昇し、インピーダンスの支配要因となり、相対的に活性層スペクトルは測定しにくくなる。加えて、EIS は原理的に、同じ膜相に起因する緩和でも、電解液の電導度に依存してスペクトルが現れる周波数は変わる。先に述べた等濃度の電解液に浸漬した状態で 2 kHz 以上に観測された支持層・不織布のスペクトルは、透水状態では電導度が 2 桁程度低下するため、2 桁程度低周波側にシフトする。しかし、活性層のスペクトルは、活性層が接する原水のイオン濃度で緩和周波数が支配されるためシフトしない。その結果、透水状態では支持層のスペクトルが活性層スペクトルに重なることになり、活性層を分離して解析することは易しくはない。上記 2 つの理由により、透水状態での活性層のスペクトルの測定・解析は等濃度浸漬状態と比較して難易度が上がる。

一方で、予備的な実験を進めた結果、等濃度浸漬状態では、浸漬時間の経過により活性層スペクトルが低抵抗にシフトすること、さらに温度履歴によってもスペクトルが変化することが判明した。言い換えるならば、スペクトルはヒステリシスを持つが、これは主に活性層の膨潤現象により、活性層中のイオン濃度の上昇または、および、イオン拡散係数の上昇が起きた結果と推定される。透水を一定時間継続した後測定すると、活性層スペクトルを、ほぼ同じ状態に復帰させることができる。この観点から透水状態あるいは、透水直後のスペクトル測定が活性層中のイオン挙動を議論するうえで重要であり、基本となると考えられる。

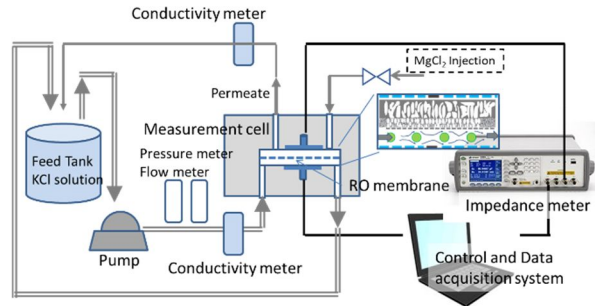


図3 透水状態における測定系。クロスフロー型の透水セルの原水側と透過側に対向して測定低電極を設け、インピーダンスを測定した。

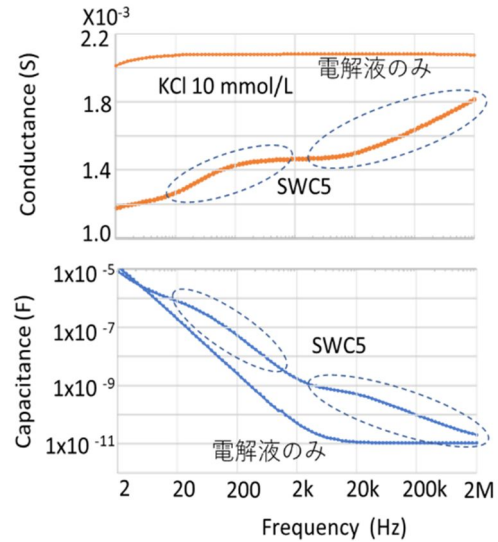


図4 海水淡水化用の市販の RO 膜 (SWC5) のスペクトル。電解液は KCl 10mmol/L。膜無し (電解液のみ) との差が、RO 膜による緩和である。

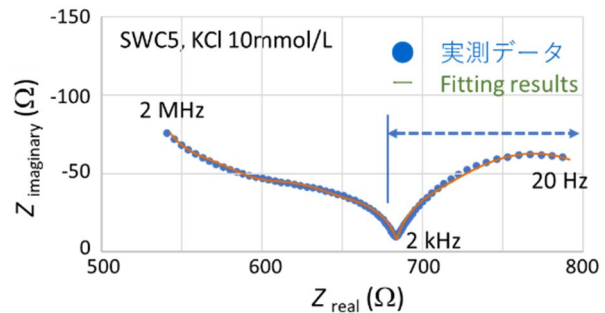


図5 海水淡水化用の市販の RO 膜 (SWC5) の Nyquist Plot と、図2に示した等価回路によるフィッティング結果。

準透水状態における活性層スペクトルの測定  
 上述のように、活性層の膨潤などの影響を排除し、透水状態におけるスペクトルを測定すべく、測定・解析上の困難の回避を試みた。透水状態のままの測定は、上述の通り困難であるため、測定時に透水側に2価の陽イオンからなる電解液、 $MgCl_2$ を注入した。これにより活性層のイオン分布などに大きな影響を与えることなく支持層、不織布のインピーダンスを低下させ、また、スペクトル周波数を高周波側にシフトさせた。測定手法の概念図を図6に示す。 $Mg^{2+}$ のストークス半径は、文献によれば0.53 nmであり、 $K^+$ のそれが0.13 nmと比較して非常に大きく、活性層中にはほとんど拡散せず、イオン伝導に寄与しないと考えられる。電気的な中性条件も加味すると、 $MgCl_2$ の注入は活性層中に存在するイオン濃度、分布に大きな影響を与えず、ほぼ、透水状態におけるイオン伝導が計測できていると考えられる。実際、浸漬状態におけるKClおよび $MgCl_2$ 電解液による活性層スペクトルでも、両者を比較すると活性層の膜抵抗には一けた以上の開きがあり、 $MgCl_2$ による活性層スペクトルへの影響は10%以下であると推定できる。本報告においては透水状態を十分な時間保持した後2次側から、2価イオンの電解液を注入した状態で測定したデータを、“準透水状態におけるスペクトル”と記載する。

この準透水状態におけるスペクトルを図7に示す。RO膜としていずれも日東電工社製の海水淡水化膜SWC5と低圧用膜ES20を測定した。この両者は、不織布（ポリエステル）/支持層（ポリスルホン）/活性層（芳香族ポリアミド）の同じ膜構造であるが、海水淡水化用のSWC5の芳香族ポリアミドの架橋は、低圧用のES20に比べより緻密であるとされる。得られた活性層のスペクトルはその膜内部の架橋構造の違いを反映して、一桁近い差を示し、SWC5では450Ω近い結果となった。

#### 次亜塩素酸暴露による劣化膜のスペクトル変化

ポリアミド結合を有するRO膜は、塩素イオンに対して脆弱である。その塩素イオンに対する膜劣化を、上記準透水状態におけるEISにより定量評価した。その結果を図8に示す。今回は、約200ppmの次亜塩素酸ナトリウムに計9時間浸漬した後、透水状態を保持し、準透水状態でインピーダンス測定を実施した。その結果、活性層の抵抗は450Ωから147Ωと約3分の1に減少した。イオンが移動しやすくなったことを示し、膜劣化を定量化できたといえる。

#### (3) 結言

芳香族ポリアミドRO膜を等濃度のKCl電解液に浸漬した状態で複素インピーダンスを測定し、活性層と支持層・不織布に起因するスペクトルを周波数軸上で分離し測定できた。測定データをMaxwell-Wagner Modelに従い適切な等価回路を用いてフィッティング解析することで、各層を分離し膜物性を評価する基本技術を確認した。これらを基礎に透水状態での解析を進めた。透水状態では、透水側のイオン濃度が原水に比べて2桁以上低下し、活性層の測定・解析は困難を伴うため、2次側から2価イオン電解液を注入することで、透水状態に準ずる状態での活性層の測定・解析を可能にした。この準透水状態における評価手法により、塩素イオンによる膜劣化の定量化が可能であることを示した。今後、膜の化学分析と組み合わせることで膜の劣化プロセスの微視的な解析などに展開して行きたい。

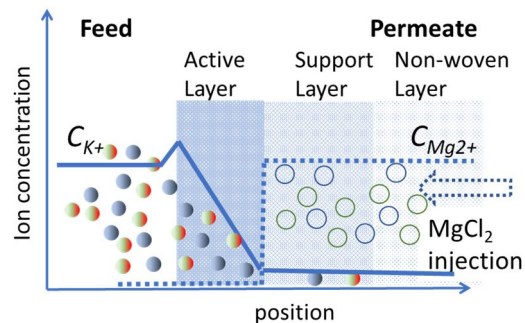


図6 透水側（2次側）から2価イオンの電解液を注入したときの、イオン分布の概念図。本研究では“準透水状態”として定義する。

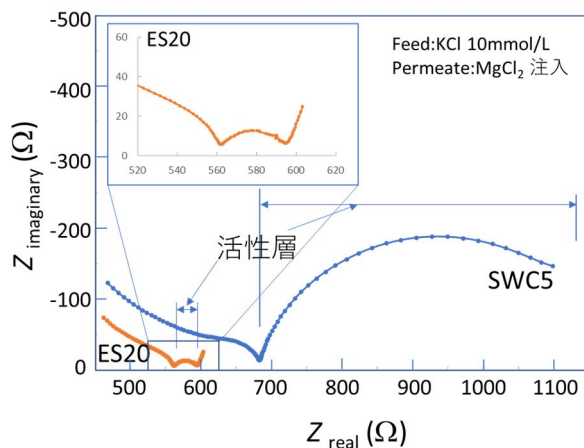


図7 準透水状態での海水淡水化用RO膜（SWC5）および低圧用RO膜（ES20）のスペクトル。

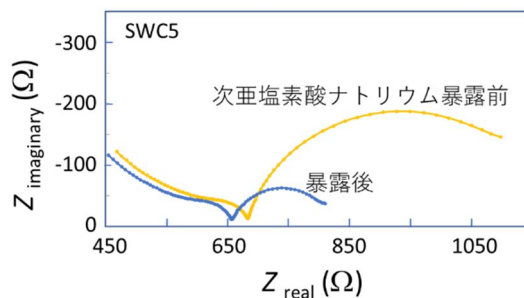


図8 次亜塩素酸ナトリウム水溶液（約200ppm）に暴露する前後のスペクトル変化。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 田中厚志	4. 巻 46
2. 論文標題 逆浸透膜の電気化学インピーダンス測定法による評価解析	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 膜	6. 最初と最後の頁 ---
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5360/membrane.46.---	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 田中厚志、巽広輔、木村睦、手嶋勝弥
2. 発表標題 電気化学インピーダンス測定による準透水状態の逆浸透膜の特性解析
3. 学会等名 日本膜学会 第43年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中厚志、巽広輔、手嶋勝弥
2. 発表標題 複素インピーダンス測定による逆浸透膜活性層中のイオン拡散挙動の直接観察とその解析
3. 学会等名 膜シンポジウム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中厚志、巽広輔、手嶋勝弥
2. 発表標題 逆浸透膜複素インピーダンススペクトルのダイナミック特性測定とその解析
3. 学会等名 日本膜学会 第42年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中厚志、巽広輔、手嶋勝弥
2. 発表標題 電解液 / 逆浸透膜複素インピーダンス測定による膜中のイオン濃度変化の解析
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Tanaka, Hirosuke Tatsumi, Katsuya Teshima
2. 発表標題 Analysis of local ion concentration near membrane by dynamic complex impedance measurement in electrolyte / reverse osmosis membrane system
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中厚志、巽 広輔、木村 睦
2. 発表標題 KCl電解液を用いた誘電緩和現象測定による逆浸透膜中のイオン挙動解析
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中厚志、木村 睦、巽 広輔
2. 発表標題 インピーダンス測定による逆浸透膜活性層の誘電緩和現象のイオン種依存
3. 学会等名 日本膜学会 第40年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中厚志、巽 広輔、木村 睦
2. 発表標題 電解液に浸漬したポリアミド系逆浸透膜の複素インピーダンス測定による膜構造の解析
3. 学会等名 第67回 高分子討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 フィルタ膜の透水性評価方法および装置	発明者 田中厚志、木村睦	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2019-132349	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 逆浸透膜の評価方法および評価装置	発明者 田中厚志、手嶋勝弥	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-7395	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	手嶋 勝弥 (Teshima Katsuya) (00402131)	信州大学・学術研究院工学系・教授  (13601)	
研究分担者	竹内 健司 (Takeuchi Kenji) (20504658)	信州大学・学術研究院工学系・准教授  (13601)	
研究分担者	巽 広輔 (Tatsumi Hirotsuke) (60336609)	信州大学・学術研究院理学系・教授  (13601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------