

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 8 月 23 日現在

機関番号：17601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15339

研究課題名（和文）正浸透プロセスに特化した熱相転移を伴う超低漏洩性駆動溶液の開発

研究課題名（英文）Development of a thermoresponsive draw solute with zero leakage for forward osmosis process

研究代表者

稲田 飛鳥（Inada, Asuka）

宮崎大学・工学部・助教

研究者番号：10803835

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：高浸透圧の発現と立体的な分子構造による膜漏洩性を大幅に低減する温度応答性相転移駆動溶質（DS）の開発を行うため、下限臨界溶液温度（Lower critical solution temperature; LCST）型のかさ高い新たなジェミニ型イオン液体の創製を試みた。その結果、カチオンとアニオンの疎水性を制御することで得られる一部のジェミニ型イオン液体が水透過流束を維持したまま、DSの漏洩性の低減できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、駆動溶質（DS）の構造を高くし、その構造をイオン液体化することにより、漏洩性を低く保ち、その構造の一部をイオン液体化することにより高浸透圧の発現を高浸透圧と超低膜漏洩性の両性質を兼ね備えたDS分子を新たに創製を試みた。このようなDSの検討例はこれまでになく、学術的に大きな意義がある。これらの成果によってFO膜プロセスという膜工学領域の開拓を促進し、分離工学に革新をもたらすことが期待される。

研究成果の概要（英文）：In order to develop a temperature-responsive phase transition draw solute that has high osmotic pressure and significantly reduces membrane leakage due to its three-dimensional molecular structure, a new bulky Gemini-type ionic liquids with a lower critical solution temperature were synthesized. As a result, it was shown that some Gemini-type ionic liquids obtained by controlling the hydrophobicity of cations and anions can reduce the leakage of DS while maintaining the water permeation flux.

研究分野：膜分離工学

キーワード：駆動溶液 正浸透 イオン液体 下限臨界溶液温度

1. 研究開始当初の背景

現在、人口増加や経済発展、気候変動などにより、世界各地で水不足が深刻化しており、世界人口の約半分にあたる 43 億人もの人々が水不足のリスクに直面している。また国連が掲げる持続可能な開発目標 (SDGs) においても水問題が大きく取り上げられるなど、水不足問題の解決は社会的インパクトが極めて大きい世界的課題といえる。膜分離技術はこのような水問題を解決するための有力な技術である。これまで膜を用いた水処理では、分画サイズの異なる精密ろ過膜 (MF 膜)、限外ろ過膜 (UF 膜)、逆浸透膜 (RO 膜) など様々な膜が開発されてきたが、すべて原料液側を加圧することにより水を透過させてきた。そのため、RO 膜法では多くのエネルギーが必要となってしまう。

2. 研究の目的

正浸透 (FO) 膜法は、自発的な水の移動現象を利用する省エネルギーな手法である。海水淡水化を例とした場合、逆浸透 (RO) 膜法では、水透過の駆動力として浸透圧よりも高い操作圧力を海水側に負荷する必要がある。一方、FO 膜法では、海水よりも高い浸透圧を有する駆動溶液 (DS) を用いることにより、海水側から DS 側へ浸透圧を駆動力として自発的に水が透過する。本研究では、嵩高い構造のイオン液体を新たに設計し、創製する。これにより従来の DS では不可能であった、高浸透圧の発現と立体的な分子構造による膜漏洩性の大幅な低減、相分離後希薄相の濃度低減による高効率 DS 再生を同時に実現可能な温度応答性相転移 DS の開発を目指す。一般に低分子化合物を DS として利用した場合、高浸透圧を発現するが、膜漏洩性は高くなる。一方で、漏洩性の低い高分子化合物を DS として利用すれば、浸透圧は低下する。このように高浸透圧と低膜漏洩性はトレードオフの関係にあり、本研究ではこのトレードオフを打開し、両性質を兼ね備えた DS 分子を新たに創製する

3. 研究の方法

高浸透圧の発現と立体的な分子構造による膜漏洩性の大幅な低減、相分離後希薄相の濃度低減による高効率 DS 再生を同時に実現可能な温度応答性相転移 DS の開発を行うため、多分岐構造を有する下限臨界溶液温度 (Lower critical solution temperature; LCST) 型のかさ高い新たなジェミニ型イオン液体の創生を試みた。水酸化テトラブチルアンモニウムに対して、テトラフルオロこはく酸、ヘキサフルオログルタル酸、オクタフルオロアジピン酸、ドデカフルオロスベリン酸、およびヘキサデカフルオロセバシン酸を 2:1 の物質質量比で水中で混合し、水を減圧留去することにより、ジェミニ型の疎水性イオン液体 5 種 (① [N4444]2[C2F4(COO)2]、② [N4444]2[C3F6(COO)2]、③ [N4444]2[C4F8(COO)2]、④ [N4444]2[C8F12(COO)2]、および⑤ [N4444]2[C10F16(COO)2]) を合成した。

さらに、水酸化テトラブチルホスホニウムを原料とした [P4444] を用いて、ジアニオンにはヘキサフルオログルタル酸、オクタフルオロアジピン酸、ドデカフルオロスベリン酸を用い、2:1 の物質質量比で水中で混合して水を減圧留去することにより、ジェミニ型イオン液体 (⑥ [P4444]2[C3F6(COO)2]、⑦ [P4444]2[C4F8(COO)2]、⑧ [P4444]2[C6F12(COO)2]) の合成を行った。

LCST を発現したジェミニ型イオン液体に関しては、相図、粘度、浸透圧、さらに FO 膜を用いた透過実験により透水性能などを詳細に評価した。

4. 研究成果

上記の方法で合成したジェミニ型イオン液体のアンモニウム塩系 (①~⑤) についての相分離性を確認したところ、①~③については、室温~80°C の温度域では 2 相に分離せず、1 相となり溶解し、⑤は室温~80°C の温度域では 2 相に分離した。④については、室温において水中で固体、80°C においては 2 相に分離した。続いて、溶解していた①と②の浸透圧の測定を行った。その結果、①、②のどちらにおいても濃度の増加にともない 25°C における浸透圧は増加し、50wt% 水溶液で 87 bar、および 55 bar をそれぞれ示した。①と②を比較した際、②の方が分子量が大きいために浸透圧が低下したと考えられる。これらの [N4444] タイプの合成したジェミニ型イオン液体は LCST を示さなかったが、④付近に相分離と溶解の境界がみられたため、④の物性に近いイオン液体を合成することにより LCST を示すジェミニ型イオン液体を創生できることが示唆された。

続いて、ホスホニウム塩系 (⑥~⑧) について、⑦の構造式を図 1 に示す。3 種類の合成したジェミニ型イオン液体の温度変化による相分離性を確認したところ、⑥については、室温~80°C の温度域では 2 相に分離せず、1 相となり溶解し、⑧は室温~80°C の温度域で 2 相に分離した。⑦については、図 2 に相図を示すように、LCST 型の相図を示した。続

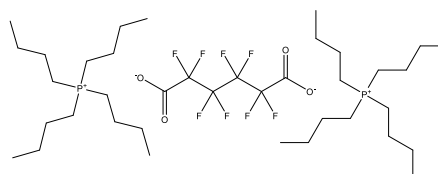


図 1. ジェミニ型イオン液体 : ⑦ [P4444]2[C4F8(COO)2] の構造。

いて、⑥と⑦の浸透圧の測定の結果を図3に示す。図3より、⑥、⑦のどちらも濃度の増加にと
もない25°Cにおける浸透圧は増加し、50wt%水溶液で40.6 bar、および17.6 barをそれぞれ示
した。⑥と⑦を比較した際、⑦の方が分子量が大きいため
に浸透圧が低下したと考えられる。図4に⑦の粘度測定
の結果を示すが、80wt%と高濃度においても80 mPa・sを
下回り、低粘性であることがわかった。さらに⑦について、
三酢酸セルロース製FO膜による透水試験を行った結果を
図5に示す。DS濃度が59.8 wt%（浸透圧28 bar）の時
に水透過流束は1.23 LMHで、DS透過流束は1.67 gMH
を示した。ジェミニ型ではない類似構造の
[P4444][CF3COO]イオン液体の試験結果と比較し、水透
過流束は同程度にもかかわらず、DS透過流束を抑制でき
たため、本DSによって膜漏洩性の低減に成功した。

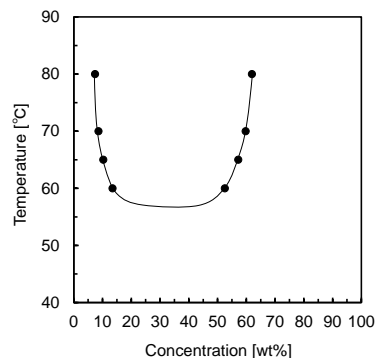


図2. [P4444]2[C4F8(COO)2]の相図.

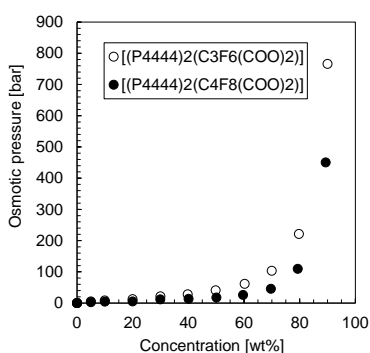


図3. [P4444][C3F6(COO)2]、
[P4444]2[C4F8(COO)2] の浸
透圧.

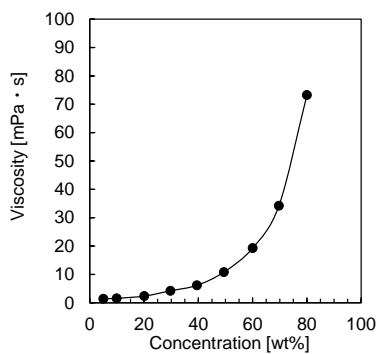


図4. [P4444]2[C4F8(COO)2]
の25°Cにおける粘度.

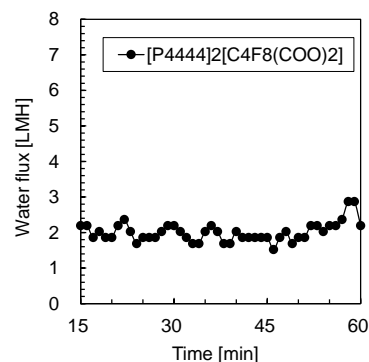


図5. [P4444]2[C4F8(COO)2]
の水透過流束.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 元山 愛梨、稲田 飛鳥、弓矢 健一郎、松山 秀人
2. 発表標題 駆動溶液として用いるUCST型温度応答性を示すイオン液体の創製
3. 学会等名 第22回化学工学会学生発表会(岡山大会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 K. Kumagai, A. Inada, K. Yumiya, Y. Hashizume, H. Matsuyama
2. 発表標題 Development of Steric Thermoresponsive Block-co-oligomers having Glycerol Substructure as Draw Solute for Forward Osmosis Process
3. 学会等名 12th conference of the Aseanian Membrane Society (AMS 12) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 A. Inada, K. Kumagai, H. Matsuyama
2. 発表標題 Evaluation of Physical Properties of Morpholine Derivatives as a Thermoresponsive Draw Solute for Forward Osmosis Desalination
3. 学会等名 12th conference of the Aseanian Membrane Society (AMS 12) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 稲田飛鳥、熊谷和夫、松山秀人
2. 発表標題 温度応答性ポリアルキレングリコールのF0駆動溶液としての特性評価と分子量の影響
3. 学会等名 化学工学会第85年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

神戸大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 膜工学グループ ホームページ
<http://www2.kobe-u.ac.jp/~matuyama/cx14HP/>
神戸大学 先端膜工学研究センター ホームページ
<http://www.research.kobe-u.ac.jp/eng-membrane/center/>
宮崎大学 工学教育研究部 大島・大榮・稲田研究室 ホームページ
<https://www.chem.miyazaki-u.ac.jp/~chemeng/>

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------