

都留 稔了

広島大学工学研究院  
教授

多様な水源に対応できるロバスト RO/NF 膜の開発

## § 1. 研究実施体制

### (1) 都留グループ

- ① 研究代表者: 都留 稔了 (広島大学工学研究院, 教授)
- ② 研究項目
  - ①-1 Robust 膜の開発
    - ①-1 (a) シリコン系膜
    - ①-2 (c) 気相蒸着系膜
  - ①-2 計算機科学による製膜支援
  - ①-3 Robust 性とファウリング性評価と製膜へのフィードバック

### (2) 大下グループ

- ① 主たる共同研究者: 大下 浄治 (広島大学工学研究院, 教授)
- ② 研究項目
  - ①-1 Robust 膜の開発
    - ①-1 (a) シリコン系
  - ①-2 計算機科学による製膜支援

### (3) 西嶋グループ

- ① 主たる共同研究者: 西嶋 渉 (広島大学工学研究院, 教授)
- ② 研究項目
  - ② 多様な水源での Robust 性の評価
  - ③ Robust 膜モジュールの製造と実証

### (4) 新谷グループ

- ① 主たる共同研究者: 新谷 卓司 (日東電工株式会社, メンブレン事業部 開発部 部長)

② 研究項目

- ①-1 Robust 膜の開発      ①-1 (b) 炭化水素・ハイブリッド系
- ①-3 Robust 性とファウリング性評価と製膜へのフィードバック
- ③ Robust 膜モジュールの製造と実証

(5) 堤グループ

- ① 主たる共同研究者: 堤 行彦 (福山市立大学都市経営学部, 教授)
- ② 研究項目
- ③ Robust 膜モジュールの製造と実証

## § 2. 研究実施の概要

### ①-1 Robust 膜の創製（都留グループ、大下グループ、新谷グループ）

シリコン系については H24 年度の研究を継続し、架橋構造が膜の物性に及ぼす影響を検討した。新規アルコキシドとして、剛直なジイン類やアルケニル置換トリアジン環を有する架橋型アルコキシドを合成し製膜を行った。また、膜の親水性を向上することにより水透過性を改善することを目的とし、アンモニウム基が置換したシリカ膜の作製を行った。また、剛直なアセチレンを架橋構造として有する BTESA ((EtO)<sub>3</sub>Si-C≡C-Si(OEt)<sub>3</sub>) を用いて作製したシリカ膜は、これまで検討してきたエタン型やエチレン型の膜に比べて細孔径が拡大し、高透水化が可能であることを明らかにした。このような架橋構造の違いが透水性に及ぼす影響は、以下に示す計算機を用いた分子動力学法による透過シミュレーションで得られた予測値と良く一致した。

計算機による製膜支援については、材料開発シミュレーション統合ソフトウェアを用いて有機架橋基の異なるオルガノシリカ膜構造モデルの構築を行い、各種ガス分子および水分子の吸着・拡散シミュレーションを行うことにより、透過性の予測と実測値との比較を行った。予測値は実測値と良好に一致したことから、計算機シミュレーションが膜材料の設計に重要な情報を与えることが出来ることを明らかにした。

炭化水素・ハイブリッド系については、H24 年度ラボスケールで作製した耐塩素性ポリアミド膜の生産実機スケールでの製膜検討を行い、製膜条件を確立した。また、生産実機で作製した膜はラボスケール膜と同等の耐塩素性を有することを確認した。

気相蒸着系については、各種シリカ前駆体を用いて製膜を行い、前駆体の化学構造が膜の透過特性に影響を及ぼすことを明らかにした。

### ② 多様な水源での Robust 性の評価（西嶋グループ）

蛍光光度計を用いた簡便なバイオフィーム形成ポテンシャル評価手法の開発を完了した。開発した手法を用いて、水質や膜素材の違いによるバイオフィーム形成ポテンシャル、塩素濃度とバイオフィーム形成ポテンシャルの関係について評価を開始した。

また、市販 RO 膜の塩素耐性を調査により、2 価の金属イオン共存下で塩素劣化が著しく促進されることを見出した。

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

生産実機で作製した膜を用いて膜モジュールを製造し、目標とする膜性能を達成することを確認した。また、国内外の MBR 施設および RO 施設に関するコスト・エネルギー等の情報収集を行い、既存 RO 膜処理システムの処理性能・コスト等に関する評価を行った。

### § 3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### 論文詳細情報 (国内)

なし

##### 論文詳細情報 (国際)

- 1 Rong Xu, Jinhui Wang, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Reverse Osmosis Performance of Organosilica Membranes and Comparison with the Pervaporation and Gas Permeation Properties, *AIChE Journal*, 59 (2013) 1298-1307. (DOI: 10.1002/aic.13885)
- 2 Genghao Gong, Jinhui Wang, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshiori Tsuru, Sol-gel spin coating process to fabricate a new type of uniform and thin organosilica coating on polysulfone film, *Materials Letters*, 109 (2013) 130-133. (DOI: 10.1016/j.matlet.2013.07.061)
- 3 Hiroki Nagasawa, Hironobu Shigemoto, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru, Characterization and gas permeation properties of amorphous silica membranes prepared via plasma enhanced chemical vapor deposition, *Journal of Membrane Science*, 441 (2013) 45-53. (DOI: 10.1016/j.memsci.2013.03.056)
- 4 Rong Xu, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Tetsuji Okuda, Joji Ohshita, Toshinori Tsuru, Tailoring the Affinity of Organosilica Membranes by Introducing Polarizable Ethenylene Bridges and Aqueous Ozone Modification, *ACS Applied Materials & Intereface*, 5 (2013) 6147-6154. (DOI: 10.1021/am401056a)
- 5 Takashi Shimoyama, Tomohisa Yoshioka, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, Molecular dynamics simulation study on characterization of bis(triethoxysilyl)-ethane and bis(triethoxysilyl)ethylene derived silica-based membranes, *Desalination and Water Treatment*, 51 (2013) 25-27. (DOI: 10.1080/19443994.2013.768747)
- 6 Jinhui Wang, Genghao Gong, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Kenji Ito, Toshinori Tsuru, Pervaporation performance and characterization of organosilica membranes with a tuned pore size by solid-phase HCl post-treatment, *Journal of Membrane Science*, 441 (2013) 120-128.(DOI: 10.1016/j.memsci.2013.03.038)
- 7 Suhaina M. Ibrahim, Rong Xu, Hiroki Nagasawa, Akinobu Naka, Joji Ohshita, Tomohisa Yoshioka, Masakoto Kanezashi, Toshinori Tsuru, A closer look at the development and performance of organic-inorganic membranes using 2,4,6-tris-[3(triethoxysilyl)-1-propoxyl]-1,3,5-triazine (TTESPT), *RSC Advances* (2014) 124004-12407. (DOI: 10.1039/c3ra47736c)

- 8 Yamamoto, K., Ohshita, J., Mizumo, T., Tsuru, T. (2014) Polymerization behavior and gel properties of ethane, ethylene and acetylene-bridged polysilsesquioxanes, J. Sol-Gel Sci. Technol, in press. (DOI 10.1007/s10971-014-3322-8)
- 9 Genghao Gong, Jinhui Wang, Hiroki Nagasawa, Masakoto Kanezashi, Tomohisa Yoshioka, Toshiori Tsuru, Fabrication of a layered hybrid membrane using an ornanosilica separation layer on a porous polysulfone support, and the application to vapor permeation, Journal of Membrane Science, in press.
- [proceedings (査読審査の入るものに限る) ]
- 10 Tetsuji Okuda, Wataru Nishijima, Atsunori Ootoshi, Srinivasa Reddy Mallampati, Satoshi Nakai, Mitsumasa Okada, Fouling in membrane bioreactors with microbial autolysis caused by endogenous respiration, Proceedings of 3rd International conference on biotechnology (ICBioE'13), Kuala Lumpur, Malaysia, 2013/07/04.

### (3-2) 知財出願

- ① 平成 25 年度特許出願件数 (国内 4 件)
- ② CREST 研究期間累積件数 (国内 4 件)