

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H02312

研究課題名(和文)世界牽引型フォワードオスモシス膜の創製と究極的ゼロエネルギー水処理プロセスの構築

研究課題名(英文) Development of innovative forward osmosis membranes and construction of water treatment process with infinitely close to zero energy consumption

研究代表者

松山 秀人 (Matsuyama, Hideto)

神戸大学・工学研究科・教授

研究者番号：50181798

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、究極の省エネルギー水処理技術の開発に向けて、独創的かつ革新的なフォワードオスモシス(FO)膜及び駆動溶液(DS)の創製を行った。新規FO膜については、高透水性かつ高イオン阻止性を両立する生体機能模倣型ウォーターチャネルFO膜、荷電反発機能を有するマイクロ相分離ハイドロゲルFO膜、及び耐溶剤性や高機械強度を有するロバスト無機FO膜の創製に成功した。新規な再生可能DSとしては、光応答性DS、及び二酸化炭素と温度応答性を有するDSの創製に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this study, innovative forward osmosis (FO) membranes and draw solutions (DSs) were developed for the purpose of construction of water treatment process with infinitely close to zero energy consumption. The water channel membrane with biomimetic property having high water permeability and high salt rejection, hydrogel membrane with micro-phase separation and electrostatic repulsion property, and robust inorganic membrane with high organic solvent resistance and high mechanical strength were successfully developed as FO membranes. In addition, photo-responsive DS and both carbon dioxide responsive and thermo-responsive DS were developed as novel regenerable DSs.

研究分野：化学工学、膜分離工学

キーワード：正浸透膜 生体機能模倣膜 ウォーターチャネル ロバスト膜 ハイドロゲル膜 駆動溶液 光応答性分子 温度応答性分子

### 1. 研究開始当初の背景

次世代の水処理技術として注目されている正浸透 (Forward Osmosis, FO) 膜法は、自発的な水の移動現象を利用する究極的な省エネルギー的手法である。RO 膜法では、水透過流束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させる必要がある。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) を用いることで、海水側から DS 側へ浸透圧駆動により自発的な水透過が生じる。次いで、希釈された DS から純水のみを取り出すと同時に DS を再生することが出来れば、自発的な水透過によるゼロエネルギー海水淡水化が実現される。

### 2. 研究の目的

フォワードオスモシス膜 (FO 膜) 法は自発的な水透過が起こる究極の省エネルギー水処理技術として世界的に注目されているが、根幹となる FO 膜自体の開発や高浸透圧の発現に必要な駆動溶液 (DS) 開発の難易度が高く、未だ本格的な実用化に至っていない。本研究は、独創的で革新的な FO 膜及び DS の開発を行うと共に、企業研究協力者 (東洋紡 (株)) によるシステム構築やフィージビリティ評価を通して、将来の実用化を強く視野に入れながら、基礎から実用化に至る一連の検討を行うことを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) ウォーターチャンネルを有する生体機能模倣型 FO 膜の創製

本研究で検討した生体機能模倣型 FO 膜は、生体膜の機能を模倣し、脂質二分子膜を基本骨格とし、そこにチャンネル物質が透過孔として導入された構造を有する。主に、チャンネル物質の透水性発現と FO 膜としての透水性評価、安定性向上に関する検討を行った。

チャンネル物質については、Amphotericin B (AmB) を用いた。AmB は脂質二分子膜中において、Ergosterol (Erg) 存在下で水分子が透過可能なチャンネルを形成する。まず、Stopped-flow 法によってリポソーム内に形成された AmB のチャンネルの透水性性能を評価した。リポソームを構成する脂質としては、1-palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (POPC), 1,2-dilauroyl-sn-glycero-3-phosphorylcholine (DLPC) を検討した。次に、多孔体表面への AmB 導入脂質二分子膜を展開し、FO 膜としての透水性評価について検討した。安定性については、多価電解質交互吸着法により最表面が緻密な高分子多孔体を作製し、脂質二分子膜の担体として用い、耐圧性の向上を検討した。

#### (2) 革新的口バスト無機 FO 膜の創製

図 1 に示すような橋架けエトキシシランを用いたスペーサー法によるシリカネットワーク制御技術による多孔膜開発を行った。橋架けエトキシシランは、2 個の Si が各種

官能基で架橋されており、一般式として  $(EtO)_3Si-R-Si(OEt)_3$  (R: 架橋基, アルキレン基  $C_nH_{2n}$  など) と表される。Si-R-Si 基は加水分解・縮合反応で安定なためシリカネットワークに残存し、架橋基 R でシリカネットワークの細孔径制御が可能となる。

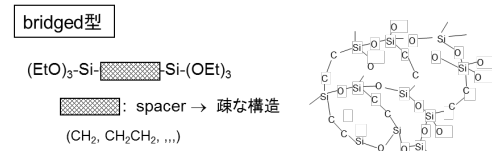


図 1 架橋型シランによる細孔径制御

本研究では、架橋基がエタンである bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE,  $(EtO)_3Si-C_2H_4-Si(OEt)_3$ ) を前駆体として用い、BTESE の細孔ネットワークチューニング機構を明らかとするために、ゾルおよびゲル調製条件の検討として、加水分解・縮合反応条件 (酸モル比, 水モル比, 反応温度など) に着目した。さらに、水溶液処理膜として応用のために、BTESE 膜の面積製膜技術の開発、さらに FO および逆浸透 (RO) 特性の評価を行った。

#### (3) 荷電反発機能を有するマイクロ相分離ハイドロゲル FO 膜の創製

チオール末端基を有するポリビニルアルコール (PVA) に開始剤とモノマーを添加し、PVA 系ブロックコポリマーを合成した。得られたポリマーをそれぞれ、または交互に塗布することで、PVA 系荷電型 FO 膜、または PVA 系バイポーラ型 FO 膜 (どちらも FO-1B) を作製した。得られた FO-1B 膜に対して熱処理および化学的架橋を行う際の熱処理温度、架橋剤濃度、架橋反応時間などを変更して最適な製膜条件を検討した。

得られた FO-1B 膜を用いて、イオンバリア性の指標となる DS から FS への塩の漏洩速度を測定した。

イオンバリア性能と FO-1B 膜の荷電状態との関係を明らかにするため、FO-1B 膜の膜電位を検討した。また膜電位と塩の漏洩速度を関連付ける新たな理論式を導出し、その妥当性について検討した。

#### (4) 計算機科学による高機能 FO 膜開発支援

FO 膜開発支援を目的として、分子動力学法を用いた新規な透過シミュレーション手法の開発を行った。水透過膜モデルの作成には、市販の分子シミュレーションソフトウェア (BIOVIA 社製 MATERIALS STUDIO) を用いた。シリカガラスを構成する酸素原子の約 25% を有機官能基に置換することによりオルガノシリカ構造 (図 2 (左)), および、8 つのアミノ酸残基から構成される環状ペプチド分子を 8 個スタックし、周囲に四塩化炭素を配置することで安定化させた人工ウォーター

ーチャンネル (Cyclic Peptide Nano Tube, CPNT) を作成した (図 2 (右))。

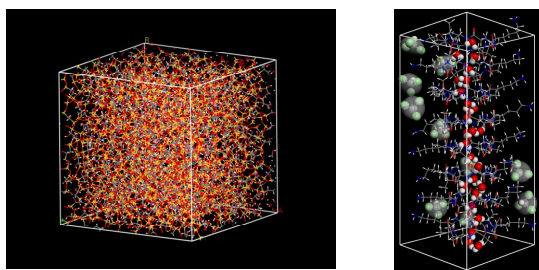


図 2 オルガノシリカモデル (左) と四塩化炭素で安定化させた環状ペプチドから成るウォーターチャンネルモデル (右)

いずれの膜においても、水分子の透過係数を吸着性と拡散性から推算するとともに、非平衡場における分子動力学透過シミュレーションを行うことで、より現実に近い状態で透過係数の直接評価を行った。

#### (5) 光応答性分子を利用した DS の開発

可視光にตอบสนองして凝集する溶質として N-isopropylacrylamide (NIPAAm) とアクリロイル化 spiropyran (SPAA) との共重合体 (P(NIPAAm-co-SPAA)) を合成した。さらに、可視光照射前後の水溶性の変化を検討し、光にตอบสนองした凝集挙動の利用により容易に濃縮できる駆動溶液を設計した。

NIPAAm および SPAA を DMSO に溶解させ、開始剤として 2,2'-azobis(isobutyronitrile) を加えた後、アルゴン雰囲気下、65 °C で 10 時間重合させ P(NIPAAm-co-SPAA) を合成した。得られた P(NIPAAm-co-SPAA) を超純水に溶解させ、spiropyran が開環する 254 nm の UV 光と spiropyran が閉環する 400 nm 以上の可視光を照射した後、各温度における透過率により凝集挙動を測定した。

#### (6) 二酸化炭素と温度応答性を有する新規ポリアミン誘導体 (PAs) DS の創製

新規ポリアミン誘導体 (PAs) DS として、6 個又は 4 個のジアルキルアミノプロピル基を末端に有する 5 種類の 1.0 世代 dendrimer (6-DM3-TAEA, 6-DE3-TAEA, 6-DE3-TAPA, 4-DE3-EDA, 4-DE3-BDA) を合成した。

30 wt% に調製した各種 dendrimer 水溶液を室温から 90 °C まで加熱操作を行い、相図を作成した。また、様々な濃度に調製した各種 dendrimer 水溶液の浸透圧を測定した。6-DE3-TAEA および 4-DE3-EDA 水溶液については、室温で CO<sub>2</sub> バブリング処理を行い、処理前後の浸透圧を測定することにより、CO<sub>2</sub> 吸収性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) ウォーターチャンネルを有する生体機能模倣型 FO 膜の創製

AmB のウォーターチャンネルとしての機能を

評価するため、Stopped-flow 法によって AmB 導入リポソームの収縮速度を評価したところ、リポソームに AmB とともに Erg を導入することにより、水透過による散乱光強度の増加が確認された (図 3 (左))。これはリン脂質二分子膜中で AmB-Erg 複合体が形成され、水チャンネル構造を形成し、組成依存的に水透過が増加したためと考えられる (図 3 (右))。次に疎水化アルミナ多孔膜を支持体として、リポソーム融合法により脂質二分子膜を展開してチャンネル型 FO 膜を作製した。得られた膜の透水性と塩阻止性を評価したところ、AmB を 10 mol%, Erg を 5 mol% 導入した膜が非常に高い透水量と高い塩阻止率を示した (表 1)。よって、本方法により欠陥の無い二分子膜が形成されていると考えられる。

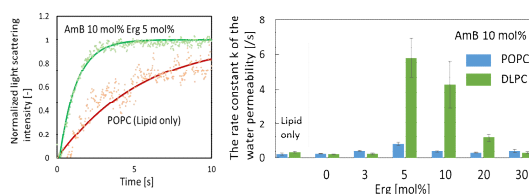


図 3 Stopped-flow 法で測定した AmB 含有リポソームの透水性 (左)、AmB 含有リポソームの透水性への Erg 濃度と脂質分子種の影響 (右)

表 1 AmB と Erg を導入した生体機能模倣型 FO 膜の透水性と塩阻止率

AmB:Erg(mol%)	透水性(LMH)	NaCl 阻止率(%)
10:5	48	98.5

また、膜の安定性の向上を目指し、layer-by-layer 法により異なる電荷を有する多価電解質を交互吸着させることで緻密な最表面を有する高分子膜を作製し、これを支持体として用い、脂質二分子膜の展開を試みた。未処理の高分子膜、あるいは多価電解質の吸着数が少ない場合は僅かな透水圧でも透水量の急激な増加が見られ、膜構造の崩れが示唆されたのに対し、3.5 層以上多価電解質を積層することで、6 bar 以上の透水圧でも膜構造は崩壊せずに透水性を維持でき、耐圧性を付与できることが分かった。但し透水性の低下が見られたので、透水性と強度の両立が今後の課題と考えられる。

以上より、生体機能模倣型 FO 膜の透水性発現、耐圧性向上に関する指針を得る事ができた。

#### (2) 革新的ロバスト無機 FO 膜の創製

bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE) の大面積製膜技術として、基材へコーティングゾルを流動させながらコーティングする Flow-induced 製膜技術を開発した。従来の製膜サイズは 7.5x4cm サイズでの製膜であったが、A4 サイズに製膜サイズを造出させることに成功した。また、その際の逆浸透 (RO) 阻止率は、2000ppm-NaCl に対して 97.5-99%、耐圧 3MPa 程度であることを明らかとした。

BTESE 膜により NaCl を DS として用いることが可能であることが明らかとなったことから F0 評価を行ったが、内部濃度分極により透過流束は極めて低かった。そこで F0 膜としては、転写法により不織布へ BTESE 分離層の製膜を行った。DS として 0.8mol/L-NaCl を用い、透過流束および透過 NaCl 流束の評価を行った結果を表 2 に示す。

表 2 F0 試験における体積透過流束  $J_w$  および溶質透過流束  $J_s$

Test Time (h)	$J_w$ (LMH)	$J_s$ (gMH)
0.5	—	0.31
1.0	176	492
1.5	139	756
2.0	139	3940

BTESE 膜の体積透過流束  $J_w$  は 100LMH 以上を示し、高透過流束の可能性が明らかとなった。しかしながら NaCl 流束  $J_s$  も大幅に増加したため、転写法による BTESE 膜の製膜条件について更なる検討が必要であると考えられる。

### (3) 荷電反発機能を有するマイクロ相分離ハイドロゲル F0 膜の創製

作製した F0-IB 膜の水輸送特性およびイオンバリア性能について検討を行った結果を図 4 に示した。市販の HTI 社製の各種 F0 膜 (CTA-ES, TFC-ES) を用いたデータも比較に表記しており、活性層の向きが FS 側、または DS 側に向いている条件でそれぞれ測定を行っている。図中の左上に位置するプロットは水流束が高く、塩漏洩が少なく、つまり最も高性能な F0 膜であることを示している。結果より、今回作製した F0-IB 膜は市販膜と同等またはそれ以下の水流束を示しているが、イオンバリア性能が非常に優れている F0 膜であることが明らかとなった。

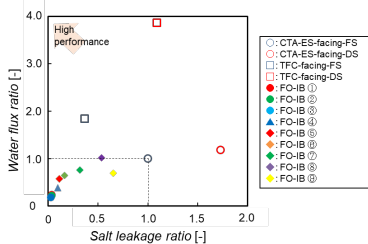


図 4 F0-IB 膜の輸送特性の検討結果

F0 膜のイオンバリア性能について更に考察をするため、F0 膜の透水時の膜電位を考慮したイオン透過モデルを今回新たな構築し、モデルの妥当性を評価した結果を図 5 に示した。図中の点線が膜電位を考慮せずに算出した塩漏洩速度であり、実線が膜電位を考慮した塩漏洩速度の理論予測線となる。プロットである実験値と理論線が良好に相関性を

示しており、イオンの種類や膜の向きを変えた場合においても良好な一致を示した。したがって膜の荷電状態を示す膜電位値とイオンバリア性能を関連付けることができ、現象を定量的に予測することができた。

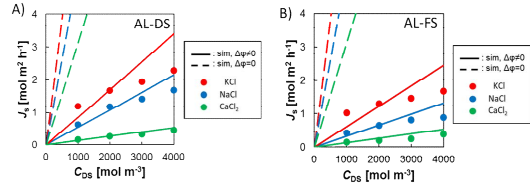


図 5 F0-IB 膜の塩の漏洩速度の推算結果 (A)AL-DS, (B)AL-FS

### (4) 計算機科学による高性能 F0 膜開発支援

図 6 に示した非平衡分子動力学透過シミュレーションセルを用いて F0 膜の水透過シミュレーションモデルの構築を行った。これをオルガノシリカ膜における水透過シミュレーションに適用した結果を図 7 に示す。実験的に報告されているオルガノシリカ膜の透水性を良好に再現できており、膜モデルと透水シミュレーションの妥当性が示された。

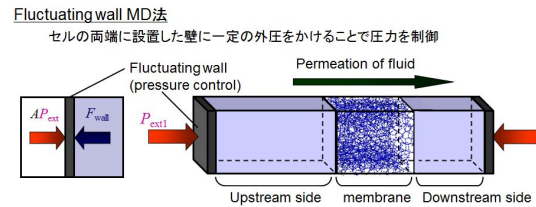


図 6 非平衡分子動力学透過シミュレーションセル

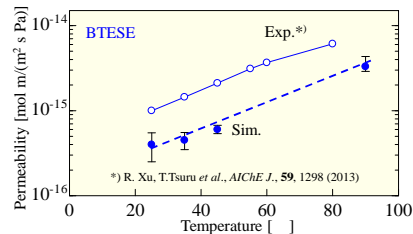


図 7 オルガノシリカ (BTESE) 膜における透水性

次に、生体機能模倣型水チャネルモデルへの適用を検討した。その結果、8 アミノ酸残基で構成される人工水チャネル (CPNT) モデルにおいても、非平衡状態での F0 シミュレーションを行うことが可能となり、作成した CPNT は塩の透過は認められず、環状ペプチド分子の部分電荷分布がチャネル入口でのアニオンの反発・進入阻止とチャネル内でのカチオンの補足と低拡散性に寄与する機序を明らかにすることができた。

以上のように、F0 膜の水透過と塩阻止性をシミュレートする計算手法の確立に成功したことで、水チャネルの分子設計が可能となった。

### (5) 光応答性分子を利用した DS の開発

可視光照射前後における

P(NIPAAm-co-SPAA)水溶液の透過率の温度依存性を検討した。P(NIPAAm-co-SPAA)水溶液は、温度の上昇に伴って透過率が減少し、また、可視光照射前と比較して可視光照射後のP(NIPAAm-co-SPAA)水溶液は低い温度で透過率が減少した。これは、可視光照射によりP(NIPAAm-co-SPAA)の spiropyran が親水性の開環体から疎水性の開環体に異性化し、疎水性が増したためと考えられる。従って、光応答性分子を利用したDSの創製に成功した。

#### (6) 二酸化炭素と温度応答性を有する新規ポリアミン誘導体(PAs)DSの創製

各種 dendrimer の相転移試験および浸透圧測定の結果を図8に示す。ジメチルアミンを末端官能基とする6-DM3-TAEAは相転移を示さず、ジエチルアミン構造を有するその他4種の dendrimer においてLCST型相転移が観察された。CO<sub>2</sub>吸収前の浸透圧について、6分岐型と4分岐型では分子量の大きい6分岐型の方が、また末端官能基や分子全体としての親水性が高いほど、高い浸透圧を発現する傾向が確認された。これらの結果から、6-DE3-TAEAは高い透水性能を有し、CO<sub>2</sub>応答性と温度応答性を有することが明らかとなったことから、有用性の高い水処理用DSを創製することができた。

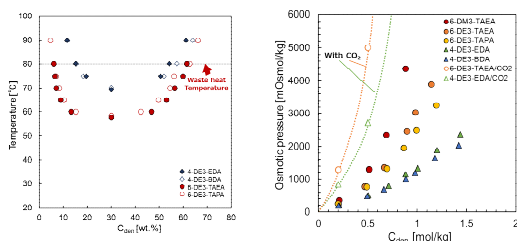


図8 各種 dendrimer 水溶液の相図(左)と各種 dendrimer 水溶液の浸透圧(右)

#### (7) 開発 F0 膜・開発 DS を用いた F0 プロセスの構築と実証

海水淡水化の小型連続実証装置を製作し、開発 F0 膜・開発 DS を用いて全体プロセスの実証を行った。開発 F0 膜としてはウォーターチャンネルを有する生体機能模倣型 F0 膜、開発 DS としては温度応答性を有するアミン誘導体 DS、処理対象水として模擬海水(NaCl 溶液 3.2wt%)を用いた。その結果、70 程度の熱で DS を連続再生しながら、海水から淡水を連続的に取り出すことに成功した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

#### [雑誌論文](計46件)

H. Wu, T. Yoshioka, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, D. Saeki, H. Matsuyama, Preparation of Cyclic Peptide Nanotube Structures and Molecular Simulation of Water

Adsorption and Diffusion, Journal of Membrane Science, 査読有, 537 巻, 2017, 101-110

DOI:10.1016/j.memsci.2017.04.060

W. Miyashita, D. Saeki, H. Matsuyama, Formation of supported lipid bilayers on porous polymeric substrates induced by hydrophobic interaction, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 査読有, 538 巻, 2018, 297-303

DOI:10.1016/j.colsurfa.2017.11.006

M. Higa, D. Shigefuji, M. Shibuya, S. Izumikawa, Y. Ikebe, M. Yasukawa, N. Endo and A. Tanioka, Experimental study of a hollow fiber membrane module in pressure-retarded osmosis: Module performance comparison with volumetric-based power outputs, Desalination, 査読有, 420 巻, 2017, 45-53

DOI:10.1016/j.desal.2017.06.015

他43件

#### [学会発表](計161件)

T. Yoshioka, H.-C. Wu, K. Nakagawa, T. Shintani, H. Nagasawa, M. Kanezashi, T. Tsuru, D. Saeki, H. Matsuyama, Molecular Simulation of Cyclic Peptide Nanotubes for Novel Water Channel, The 11th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST17), 2017.11.10, 釜山(韓国)

S. Nishimori, T. Takahashi, T. Hamada, H. Matsuyama, Forward osmosis performances of thermal/CO<sub>2</sub> dual responsive dendrimers as draw solute, The 11th International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM 2017), 2017.8.1, San Francisco (USA)

他159件

#### [図書](計2件)

Masahiro Yasukawa, Tasuma Suzuki, Mitsuru Higa, Elsevier, Membrane-Based Salinity Gradient Processes for Water Treatment and Power Generation (1<sup>st</sup> Edition) (Chapter 1: Salinity Gradient Processes: Thermodynamics, Application, and Future Prospects), 2018, 516

他1件

#### [産業財産権]

出願状況(計7件)

名称：選択性透過膜及びその製造方法，該選択性透過膜を用いる水処理方法  
発明者：松山秀人，佐伯大輔，高井徹，川勝孝博  
権利者：神戸大学 他  
種類：特許  
番号：PCT/JP2017/008486  
出願年月日：2017年3月3日  
国内外の別：国外

名称：ドロ-溶液及びそれを用いた発電装置，水処理装置  
発明者：松山秀人，高橋智輝，右田啓哉，後藤伸一  
権利者：神戸大学 他  
種類：特許  
番号：2017-090352  
出願年月日：2017年4月28日  
国内外の別：国内

他5件

取得状況（計1件）

名称：選択性透過膜，その製造方法及び水処理方法  
発明者：松山秀人，佐伯大輔，宮下若菜，川勝孝博  
権利者：神戸大学 他  
種類：特許  
番号：6265287  
取得年月日：2018年1月24日  
国内外の別：国内

〔その他〕  
ホームページ等

神戸大学大学院工学研究科 膜工学グループ（松山・吉岡研究室）  
[http://www2.kobe-u.ac.jp/~matuyama/cx14HP/index\\_j.html](http://www2.kobe-u.ac.jp/~matuyama/cx14HP/index_j.html)

山口学大学院創成科学研究科 機能性高分子工学研究室（比嘉研究室）  
[http://piano.chem.yamaguchi-u.ac.jp/1\\_2\\_F0\(Japanese\).html](http://piano.chem.yamaguchi-u.ac.jp/1_2_F0(Japanese).html)

広島大学大学院工学研究科 分離工学研究室（都留・金指・長澤研究室）  
<http://home.hiroshima-u.ac.jp/membrane/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松山 秀人（MATSUYAMA, Hideto）  
神戸大学・工学研究科・教授  
研究者番号：50181798

### (2) 研究分担者

都留 稔了（TSURU, Toshinori）  
広島大学・工学研究科・教授  
研究者番号：20201642

比嘉 充（HIGA, Mitsuru）  
山口大学・創成科学研究科・教授  
研究者番号：30241251

吉岡 朋久（YOSHIOKA, Tomohisa）  
神戸大学・科学技術イノベーション研究科・教授  
研究者番号：50284162

中川 敬三（NAKAGAWA, Keizo）  
神戸大学・科学技術イノベーション研究科・准教授  
研究者番号：60423555

通阪 栄一（TOORISAKA, Eiichi）  
山口大学・創成科学研究科・准教授  
研究者番号：40363543

鈴木 祐麻（SUZUKI, Tasuma）  
山口大学・創成科学研究科・准教授  
研究者番号：00577489

神尾 英治（KAMIO, Eiji）  
神戸大学・工学研究科・助教  
研究者番号：30382237

高橋 智輝（TAKAHASHI, Tomoki）  
神戸大学・工学研究科・特命助教  
研究者番号：80535518

安川 政宏（YASUKAWA, Masahiro）  
神戸大学・工学研究科・特命助教  
研究者番号：20647309

佐伯 大輔（SAEKI, Daisuke）  
神戸大学・工学研究科・特命助教  
研究者番号：70633832

三野 泰志（MINO, Yasushi）  
神戸大学・工学研究科・特命助教  
研究者番号：70709922

稲田 飛鳥（INADA, Asuka）  
神戸大学・工学研究科・学術研究員  
研究者番号：10803835

### (3) 連携研究者

宮田 隆志（MIYATA, Takashi）  
関西大学・工学部・教授  
研究者番号：50239414

### (4) 研究協力者

熊野 敦夫（KUMANO, Atsuo）  
東洋紡株式会社・機能膜事業総括部・主幹  
研究者番号：60574936