

## アクア・イノベーション拠点 (COI)

### －信州大学における大規模シミュレーションを用いた ナノ炭素複合水処理膜の耐ファウリング特性に関する研究の紹介 Introduction of study of the mechanism of innovative nanocarbon membrane for water treatment system using a large scale simulation (: localized in Global Aqua Innovation Center at Shinshu University)

高度情報科学技術研究機構  
山中 綾香、手島 正吾

平成25年度からスタートしたアクア・イノベーション拠点 (COI) ー信州大学の参画機関として、RISTは信州大学の実験グループと連携して大規模シミュレーションを用いた高性能水処理膜の特性の把握とその機能向上に取り組んでいる。ここでは、本プロジェクトで開発した高性能水処理膜、メッシュスペーサーに関して、シミュレーションを通してその水処理機構を原子・分子レベルでの説明をすることができたので、ここに紹介する。

#### 1. はじめに

経済協力開発機構の報告によると、2013年現在、安全な飲料水にアクセスできずに、環境衛生（排水処理など）用水を適切に確保できないために汚れた水から起こる感染症や汚染水で命を落とす人口は数十億人にのぼり、世界に於ける水不足は人類の生命を脅かす課題となっている。

これらの課題を解決するために、文部科学省の「COIプログラム」として、信州大学に設置された『世界の豊かな生活環境と地球規模の持続可能性に貢献するアクア・イノベーション拠点』では、低コストで耐久年数が長い、海水から淡水を生み出すロバスト水処理膜を、世界で初めてカーボン系材料から合成し世界に供給するために、その研究開発に取り組んでいる。

現在、世界中で95%以上の海水淡水化水は逆浸透膜濾過法によって生産され、特に、ポリアミド (PA) 膜は、脱塩と浄水に使用されているほとんどの逆浸透膜を構成している。

しかしながら、逆浸透膜表面に発生す膜の汚れにより水処理機能を低下させる膜汚損 (ファウリング) は、逆浸透膜濾過法の最大の課題の1つとなっている。たんぱく質、有機酸、フミン酸等の有機物は十分に除去されず膜に吸着し、膜の汚染 (ファウリング) を引き起こす。一旦ファウリング層が形成されてしまうと水の透過率が下がってしまうため、性能を保つために塩素水を用いた膜の洗浄が必要となる。その際、膜中のPAが塩素によって破壊されるため、頻繁に洗浄が行われると膜の劣化が急速に進む。そのため、水処理膜に汚れが付着しない耐ファウリング性能を持った逆浸透膜の開発が大変重要であり、本プロジェクトでも、カーボンナノチューブ (CNT)/PA複合水処理膜を対象に耐ファウリング性能向上のための水処理膜の合成技術の確立と性能評価を行っている。これまでに、牛血清アルブミン (BSA) を用いた性能評価実験により、CNT/PA膜のタンパク質に対する耐ファウリング性の実証され、さらにアル

ギン酸とフミン酸を用いた実験によりCNT/PA複合水処理膜のタンパク質以外の有機物に対する耐ファウリング性も確認された。ここでは、分子動力学シミュレーションにより明らかになった、これらの有機物に対する耐ファウリング機構について報告する。最後に最近の研究成果のメッシュスパーサーの耐ファウリング性について述べる。

## 2. 牛血清アルブミン (BSA) に対する耐ファウリング性

シミュレーションに際して、CNT/PA複合水処理膜の構造を3層のグラフェン+PA (GPA) とモデル化し、まず膜の性質について解析を行った。図1の上段がGPA、下段がPAに対する解析結果である。(a, b) にGPA膜、PA膜中の水分子のスナップショットを示す。図中白点線で囲まれた領域に対して、(c, d) に膜中のPA構成原子の拡散係数、(e, f) に水分子の拡散係数、(g, h) に水分子-PA間の水素結合の拡散係数の密度分布を示

した。

解析の結果、GPA膜はPA膜に比べ、PA部の拡散係数が半分ほどに低下することが明らかになった。PAの剛性があることでBSAとの構造整合性が低下し、耐ファウリング性につながると考えられる。また、重要な知見として、GPA膜において膜表面に水分子が水素結合し、界面水を形成していることがあげられる。界面水が形成されることでその後のBSAの膜への付着が阻害される。

次に、膜上にBSAを配置しシミュレーションを行った。膜の表面は図2 (a, b) から分かるようにGPA膜がPA膜よりも滑らかである、それらの膜の表面にBSAを置くと、GPA膜上ではPA部の剛性と界面水の効果により膜への付着がほとんどないのに比べ (図2 (c))、PA膜上ではBSAは膜に付着してしまっている (図2 (d))。水流を加えると、GPA膜上のBSAは水に流されて移動したが、PA膜上ではほとんど動かなかった。PA膜上のBSAはGPA膜上に比べてエネルギー的に安

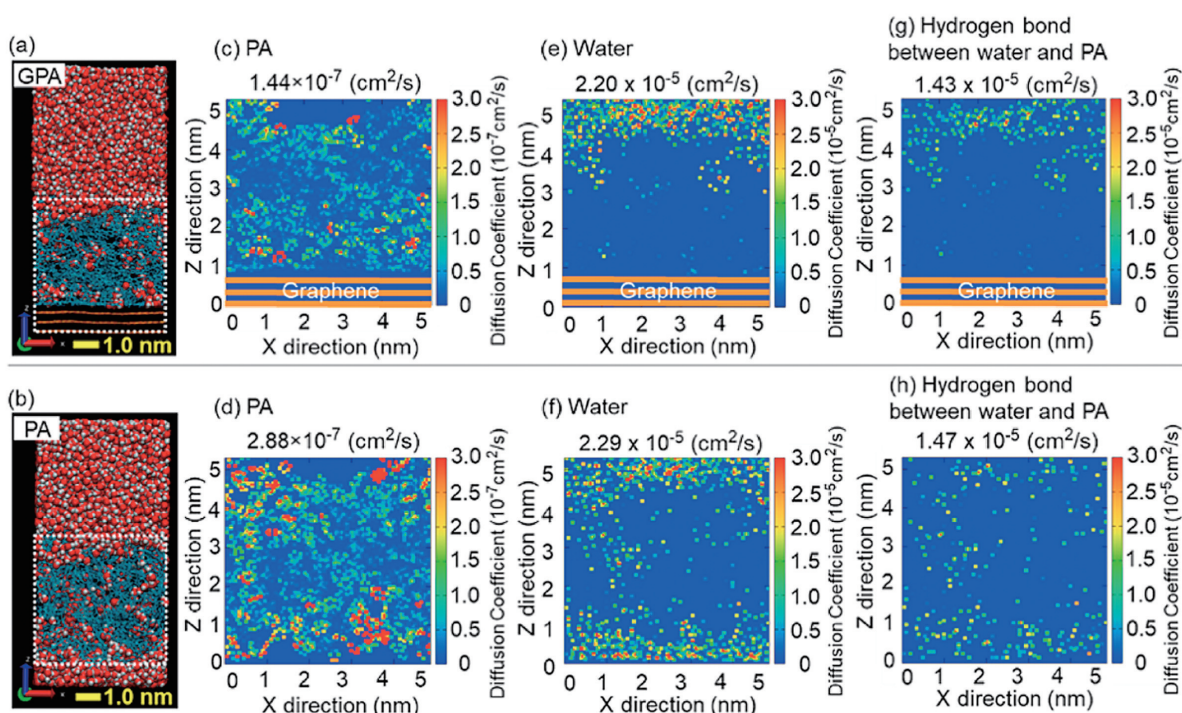


図1 (a) GPA、(b) PA膜のスナップショット、および (c, d) 膜中のPA、(e, f) 水分子、(g, h) 水分子-PA間の水素結合の拡散係数の2次元プロット。

定であり (図 2 (e))、これはBSAが膜と水素結合を組み (図 2 (f))、その相互作用により安定化しているためである。

シミュレーションの結果、CNT添加により、(i) PA部の剛性上昇によるBSAとの構造

整合低下、(ii) 膜表面の滑らかさ上昇、(iii) 界面水形成によるBSA-膜間相互作用障害、の3効果が水処理膜に加わり、これがCNT/PA複合水処理膜の耐ファウリング性の起源となることが明らかになった (図 3)。

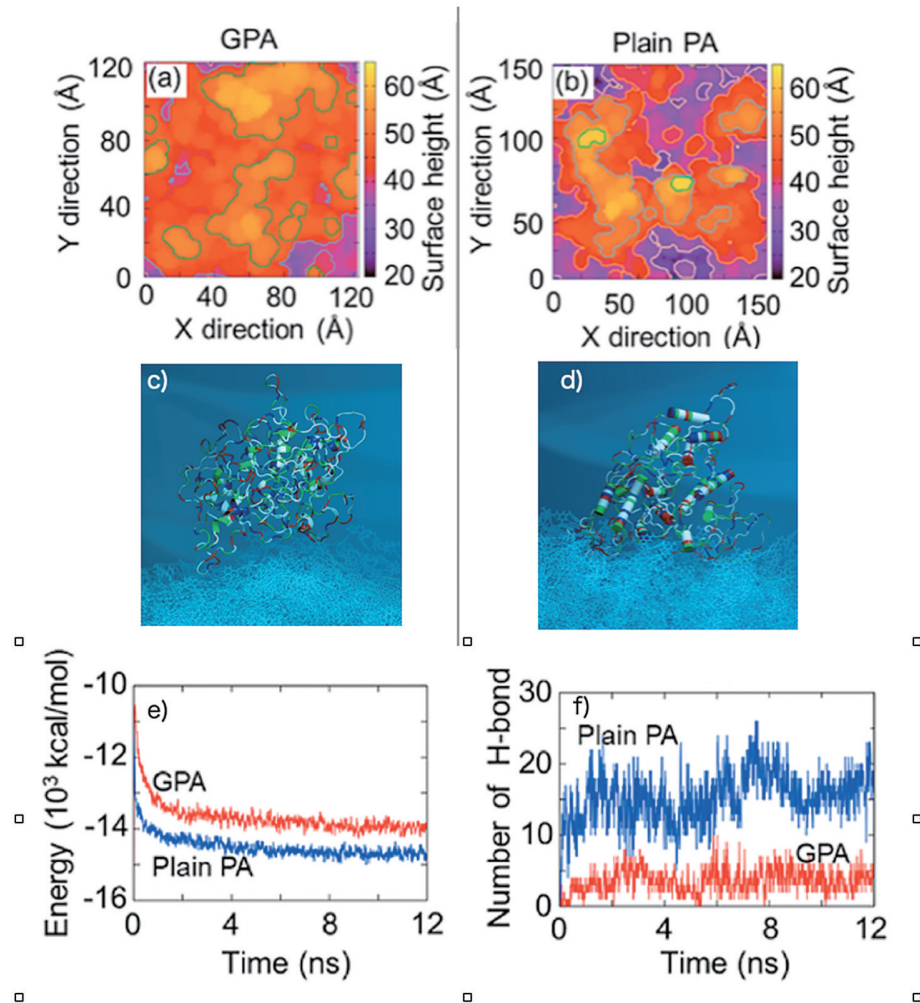


図 2 (a) GPA、(b) PA膜表面の高さ分布、(c) GPA上、(d) PA上のBSAのスナップショット、(e) 膜上のBSAのエネルギー、(f) BSA-膜間水素結合数。

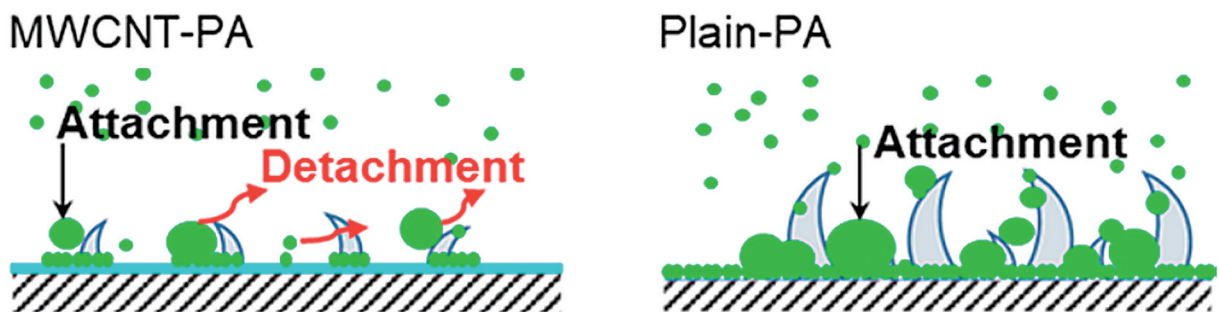


図 3 CNT/PA複合水処理膜の耐ファウリング性起源

### 3. アルギン酸に対する耐ファウリング性

BSAのシミュレーションと同様、(1) CNT/PA複合水処理膜の構造を3層のグラフェン+PA (GPA) とモデル化したものと、(2) PAのみからなるものを用意し、それぞれの膜上にアルギン酸Caを配置し、分子動力学計算を行った。水流を加えてシミュレーションを行ったところ、どちらの場合も、表面にアルギン酸が吸着する様子が見て取れた(図4、5)。図4に示す通り、PAのみの膜の場合、PA膜表面に存在するCOOHとアルギン酸内のCOOHないしはCOO<sup>-</sup>の間がCaイオンにより架橋されることにより、アルギン酸Caが固まりのまま水流に流されず膜上に強固に付着することが明らかになった。一方、図5に示すGPA膜上においては、アルギン酸どうしを架橋するCaイオンが離れるこ

とによりアルギン酸Caの形状が変化し、膜上にはアルギン酸のみが広がる結果となった。これは、グラフェンへの電荷移動によりGPA膜の表面のPAが弱く正に帯電するため、同じく正の電荷を持つCaイオンが反発することに起因する。

PA膜上にアルギン酸Caとアルギン酸のみを配置した2つの系の透水シミュレーションを比較したところ、アルギン酸のみの場合、アルギン酸Caに比べて透水方向の水の拡散係数が4割ほど高く、アルギン酸のみの付着は透水に影響を与えにくい結果となった(図6)。このことから、表面にファウラントが付着はするものの透水への影響は小さいという実験結果はCNT添加による電荷移動のため表面のアルギン酸CaからCaイオンが離れてアルギン酸となるためと明らかになった。

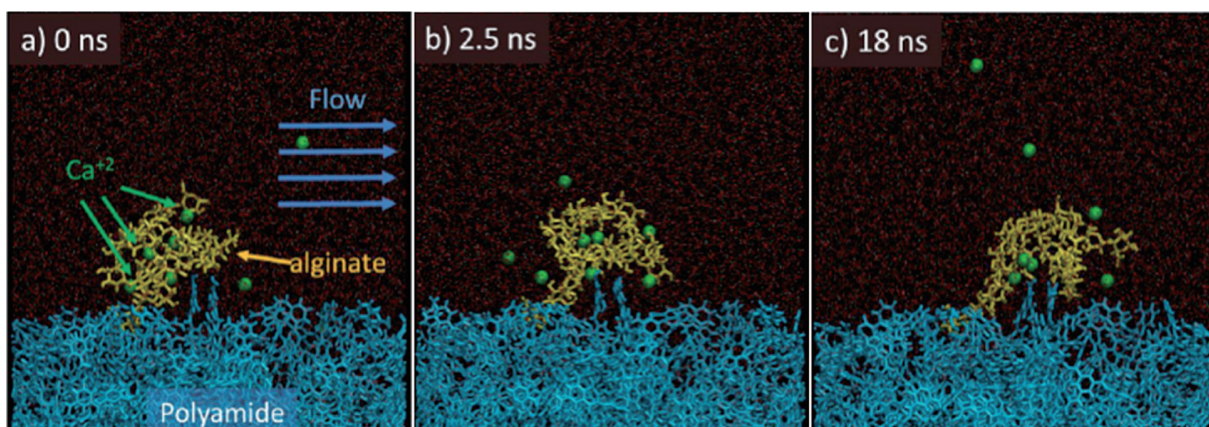


図4 PA膜表面でのアルギン酸Caの構造

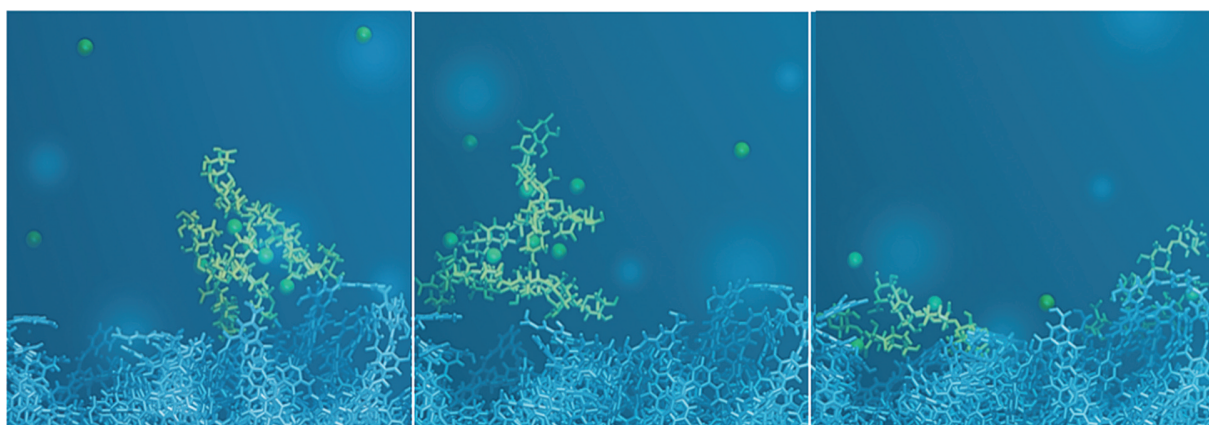


図5 CNT/PA膜表面でのアルギン酸Caの構造

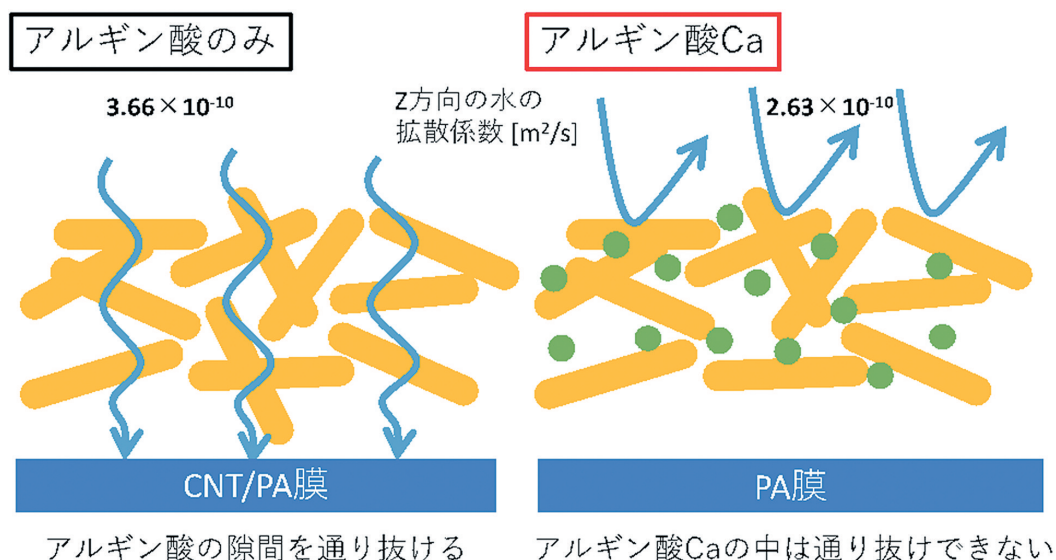


図6 CNT/PA膜のアルギン酸Caに対する耐ファウリング機構の概略

#### 4. フミン酸に対する耐ファウリング性

植物などが微生物による分解を経て形成された最終生成物であるフミン質（腐植物質）のうち、酸性の無定形高分子有機物をフミン酸という。実際のフミン酸は複雑で多様な構造のため、MDシミュレーションを実行するためのモデルの選択に任意性がある。本研究では、ファウリング評価実験で使用したフミン酸試薬を対象に分子量測定実験と質量分析実験を実施した結果を踏まえ、Temple-Northwestern-Birmingham (TNB) モデルを採用した。CNT/PA複合水処理膜の構造モデルとして、BSAのファウリングシミュレーションの際に用いた3層グラフェン/PA (GPA) モデルを用いた。まず、水中でのフミン酸のMDシミュレーションを実施した結果、フミン酸は水中では球状に凝集した構造で、従来型PA膜表面の多く存在する1 nm以上の凹みにちょうど収まるサイズであることが明らかとなった（図7）。そこで、フミン酸ファウリング過程におけるCNT/PA膜および従来型PA表面への吸着の影響を調べるため、2段階のMDシミュレーションを実施した。

第1段階目では、CNT/PA膜およびPA膜モデル表面へのフミン酸1分子吸着状態を検

討するためのシミュレーションを実施した（表1）。いずれの膜モデルでも、フミン酸が膜へ吸着結合するサイトは膜の凹面であることが確認でき、フミン酸などの小分子の一次吸着が、タンパク質表面での小分子のドッキングに類似した機構に従うことが明らかとなった。また、CNT/PA膜では吸着サイトの膜の凹みが浅く狭いため、フミン酸と膜表面の接触表面積が少なく相互作用点も少ない結果となった。一方で、従来型PA膜では、吸着サイトの膜の凹みが深くフミン酸が十分に凹みに嵌る大きさとなるため、フミン酸と膜表面の接触表面積が多くなり相互作用点も多い結果となった。

第2段階では、水のクロスフローの効果を評価するため、各吸着モデルを対象に膜上に水流を加えた際にフミン酸が脱離する過程を検討するためのシミュレーションを実施した（表1，図8，9）。

CNT-PA膜の場合、18ケースのシミュレーションを実施した内、12ケース（66%）でフミン酸が表面から脱離し、4ケースで部分的に吸着し、表面に安定に吸着し続けたのは2ケースのみとなった。従来型PA膜の場合、9ケースのシミュレーションを実施した内、

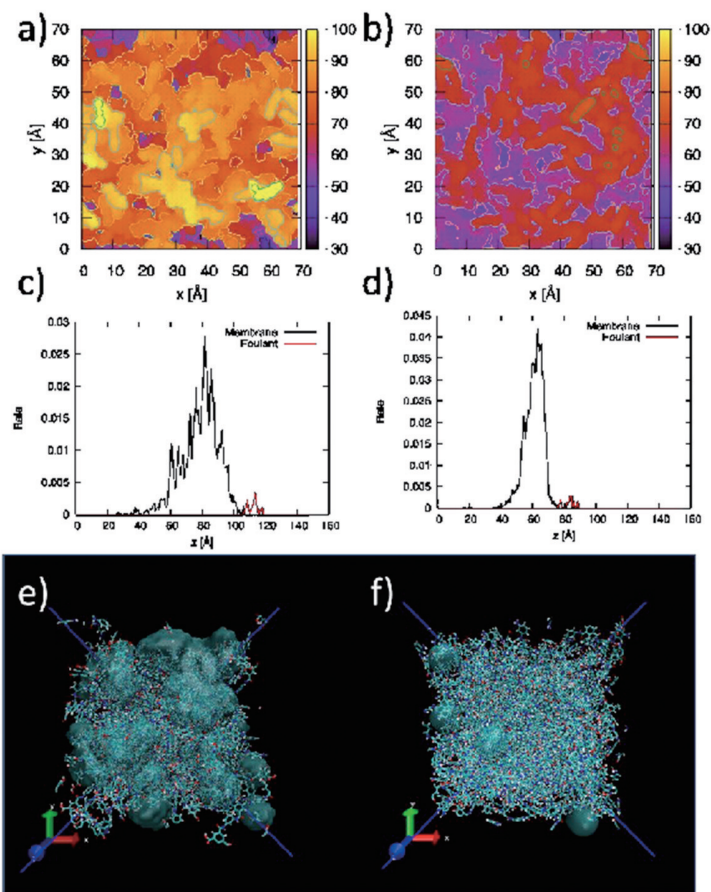


図7 CNT/PA膜とPA膜モデル表面形状の比較  
 (a) PA膜の等高線図、(b) CNT/PA膜の等高線図、(c) PA膜とフミン酸の密度分布、  
 (d) CNT/PA膜とフミン酸の密度分布、(e) PA膜ポアサイズ分布、(f) CNT/PA膜ポアサイズ分布

表1 CNT/PA膜とPA膜表面へのフミン酸吸着サイト、水流を与えた際の流れやすさ、膜表面-フミン酸間相互作用点数

CNT-PA (model 6)									
site	1	2	3	4	5	6	7	8	9
shape	convex	concave	concave	convex	concave	concave	convex	convex	concave
flowing	○	○	○	○	×	○	○	○	△
interactions									
min	43	139	163	67	223	117	111	199	134
max	163	287	307	225	412	255	214	353	286
mean	109	220	228	139	310	184	168	275	220

CNT-PA (model 6) continued									
site	10	11	12	13	14	15	16	17	18
shape	concave	concave	concave	convex	concave	concave	concave	convex	concave
flowing	△	○	○	△	○	○	×	○	△
interactions									
min	134	171	127	154	127	295	137	121	256
max	286	326	272	289	252	459	299	246	409
mean	220	249	203	223	184	379	225	179	337

PA model 1									
site	1	2	3	4	5	6	7	8	9
shape	convex	concave	convex	convex	concave	concave	concave	concave	concave
flowing	○	×	○	○	×	×	×	×	×
interactions									
min	81	216	81	109	310	246	102	127	142
max	226	370	217	230	456	434	241	285	290
mean	153	296	154	169	383	344	168	200	216

○: dragged, △: flowing slightly, ×: Stable

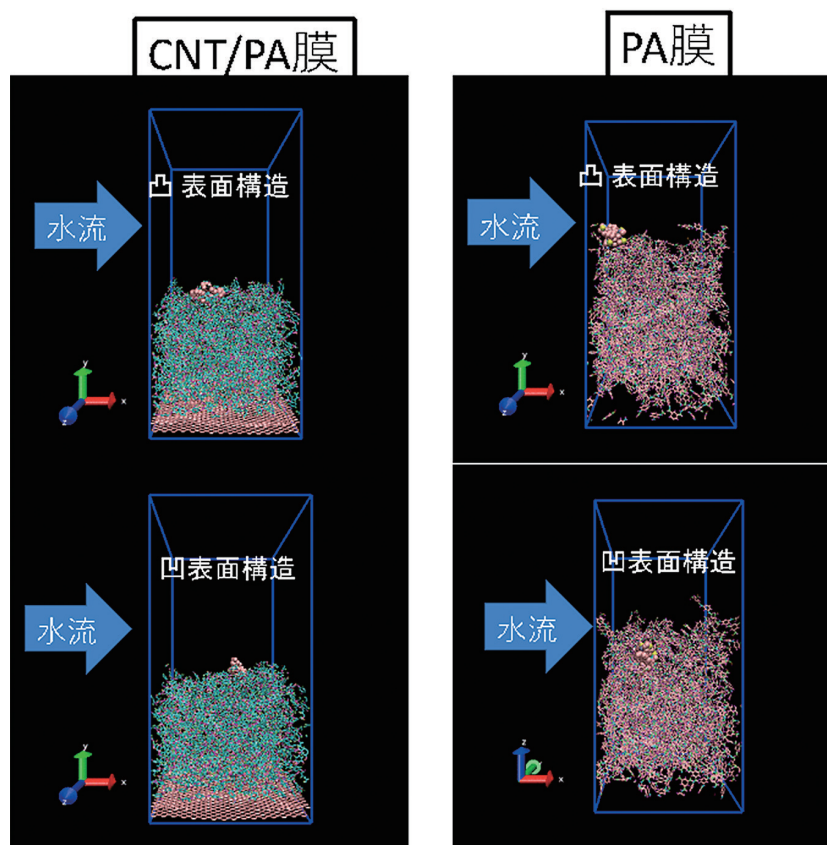


図8 CNT/PA膜およびPA膜へのフミン酸ファウリングシミュレーションの模式図

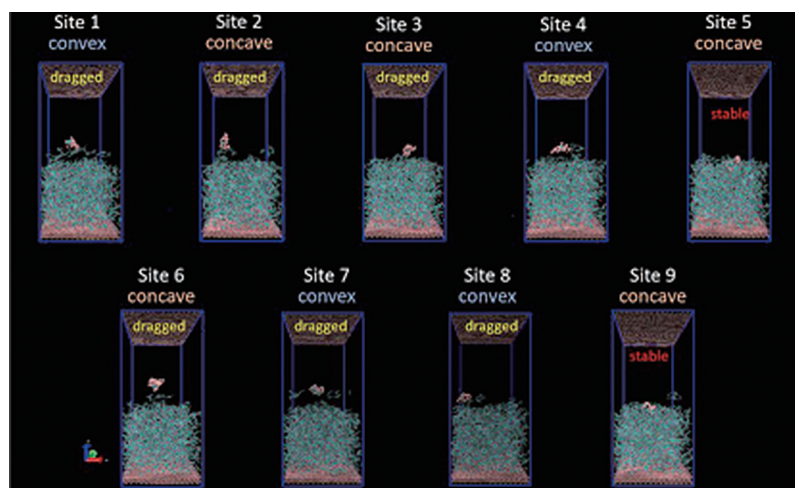


図9 CNT/PA膜モデル上に水流を加えた際のフミン酸脱離過程のシミュレーション

6 ケース (67%) でフミン酸は安定に吸着し脱離せず、3 ケースのみ脱離した。CNT/PA膜では、フミン酸が膜に弱く吸着しているため流水が直接当たることで、流水を加えることにより容易に脱離することが示された。従来型PA膜ではフミン酸が膜の深い凹みに強

固に吸着し流水も吸着サイト深くに入り込めないため、流水を加えても容易には脱離しないことが示された。本研究で実施したMDシミュレーションの結果は、ファウリング初期過程で起こるフミン酸などの小さなファウラント分子の膜への初期吸着を防ぐために、な

めらかな膜表面形成による膜-ファウラント分子相互作用の抑制と、直接水流を作用させられることによるファウラント分子の脱離促進の重要性を示唆している (図10)。

### 5. メッシュスペーサーの耐ファウリング性について

最後に簡単にメッシュスペーサーの耐ファウリング性について述べる。水処理膜は強度を保つためにメッシュスペーサー補強されたシート状に加工される。メッシュスペーサー

に汚物が付着することで2次的に水処理膜が汚染されやすくなる (図11)。信州大学ではポリプロピレンからなるメッシュスペーサーにナノ炭素材料を分散させることで、水処理膜同様に、メッシュスペーサーの耐ファウリング性に向上に成功した (図12)。また、最近、カーボンナノチューブに代えて、セルロースナノファイバー CNFを分散させて、メッシュスペーサーの耐ファウリング性の向上に取り組んでいる (図13)。

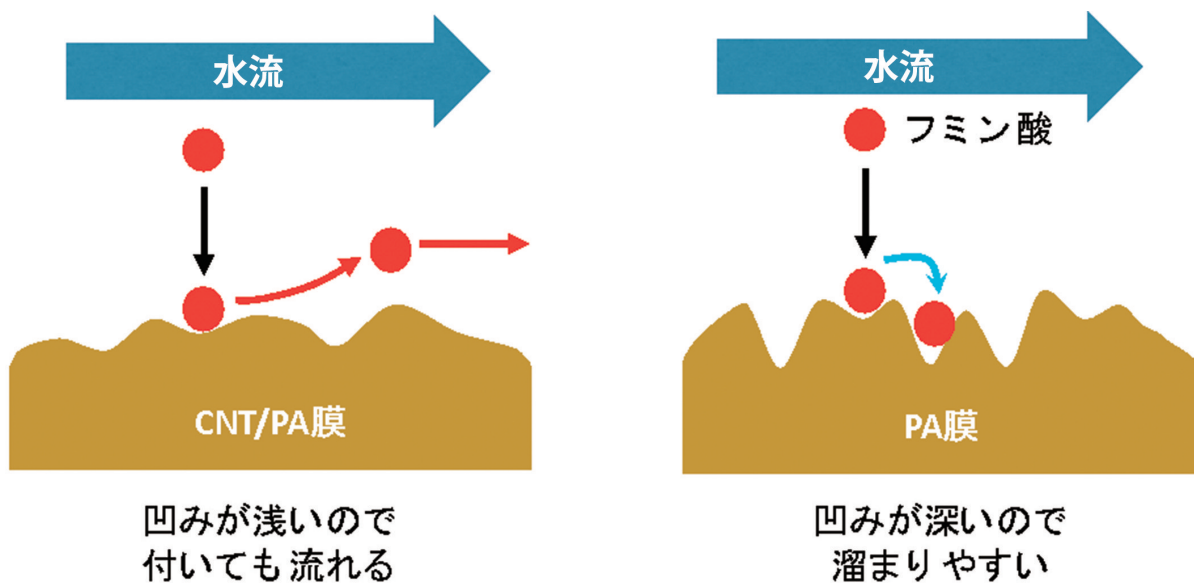


図10 CNT/PA複合膜のフミン酸に対する耐ファウリング機構の概略

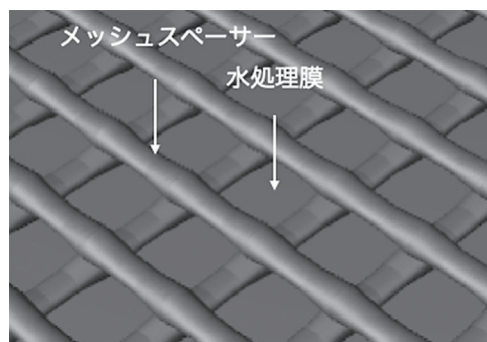


図11 水処理膜・メッシュスペーサーからなるシート状の逆浸透膜



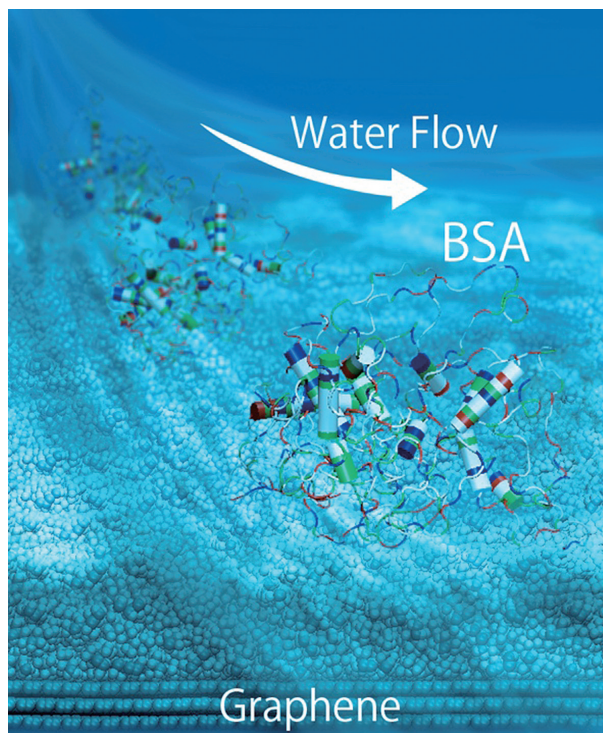


図12 ナノ炭素材添加によるスペーサーの耐ファウリング性の向上

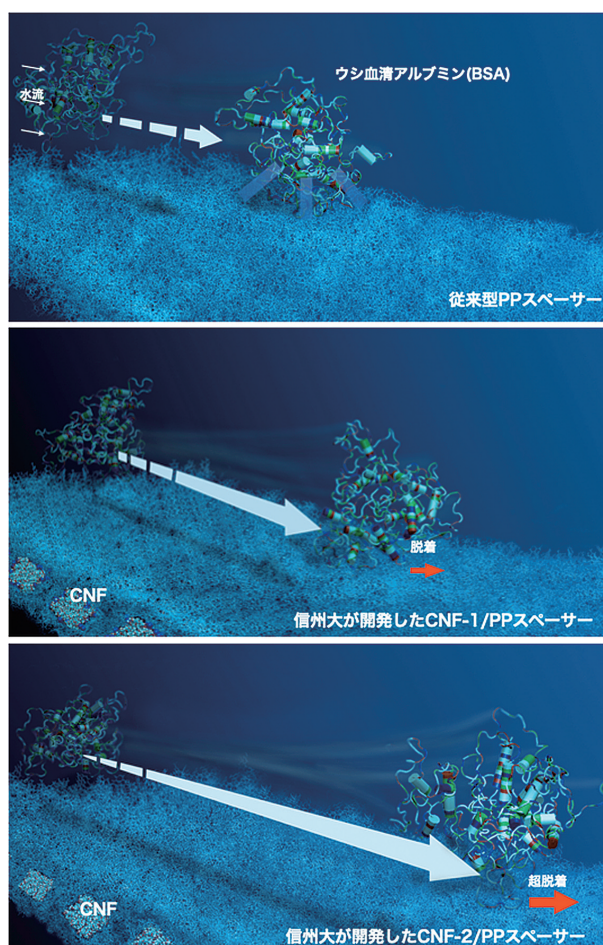


図13 CNF添加によるスペーサーの耐ファウリング性の向上

## 6. まとめ

計算機シミュレーションにより、実験だけでは得ることの出来ない膜の原子構造、透水・脱塩の振る舞いを原子レベルで理解することが可能となった。ここでは、アクア・イノベーション拠点において合成に成功したCNT/PA複合水処理膜加えてスパーサーメッシュに対する有機物の耐ファウリング性について、BSA、アルギン酸、フミン酸を対象としたシミュレーションを行うことにより詳細な機構を解明することに成功した。アクア・イノベーション拠点では、現在も特性の異なる多くの高機能水処理膜の開発が進んでいる。これら水処理膜の機能を科学的根拠に基づき説明するにはシミュレーションが欠かせない。そして、より複雑な構造を短時間で高精度に計算するためにはスパコンは必須である。今後も、原子・分子レベルに着目した大規模シミュレーションを活用して、実験と連携して産業利用を目的とした実用の水処理膜(材料)開発に取り組み、高機能水処理膜の社会実装に寄与し、世界規模で持続可能な社会にシミュレーション技術が貢献できるように、更に研究開発に取り組んでいきたいと思っている。

## 参考文献

- [1] Y. Takizawa, S. Inukai, T. Araki, R. Cruz-Silva, N. Uemura, A. Morelos-Gomez, J. Ortiz-Medina, S. Tejima, K. Takeuchi, T. Kawaguchi, T. Noguchi, T. Hayashi, M. Terrones and M. Endo, “Antiorganic Fouling and Low-Protein Adhesion on Reverse-Osmosis Membranes Made of Carbon Nanotubes and Polyamide Nanocomposite”, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9, 32192 (2017).
- [2] R. Cruz-Silva, Y. Takizawa, A. Nakaruk, M. Katouda, A. Yamanaka, J. Ortiz-Medina, A. Morelos-Gomez, S. Tejima, M. Obata, K. Takeuchi, T. Noguchi, T. Hayashi, M. Terrones, and M. Endo, “New Insights in the Natural Organic Matter Fouling Mechanism of Polyamide and Nanocomposite Multiwalled Carbon Nanotubes-Polyamide Membranes”, Environ. Sci. Technol. 53, 6255 (2019).