

大規模シミュレーションを用いた革新的ロバスト炭素膜による水処理機構に関する研究

課題責任者

遠藤 守信

信州大学 先鋭領域融合研究群 カーボン科学研究所

著者

手島 正吾^{*1,2,3}、山中 綾香^{*1}、河東田 道夫^{*1}、牛山 浩¹

^{*1} 高度情報科学技術研究機構

^{*2} 信州大学 先鋭領域融合研究群 カーボン科学研究所

^{*3} 信州大学 アクアイノベーションセンター

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。

本研究では、信州大で開発したカーボンナノチューブ（CNT）/PA 複合膜が従来 PA 膜と比較して、NOM とアルギン酸に耐ファウリングを示すことを分子動力学（MD）シミュレーションを用いて調べた。低分子量のフミン酸は PA 構造の表面空洞に結合し、高い表面粗さによって引き起こされる不可逆的な吸着を引き起こした。また、アルギン酸塩分子は、サイズがより大きく、アルギン酸分子は、 Ca^{2+} ブリッジを介して結合する構造から解かれて表面に広がり変化させる能力を示した。

この研究は、カーボンナノチューブが分子スケールで膜の表面の粗さとポリマーの移動度を低下させるのに役立つことを示しており、防汚膜を設計するための新しい方法となっている。

キーワード：カーボンナノチューブ、ポリアミド（PA）、アルギン酸、フミン酸、分子動力学（MD）

1. はじめに

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ている。この膜淡水化プロセスは、他の方法と比べて比較的簡易で大型化が可能で、そのエネルギー効率も高いためである。しかしながら、逆浸透膜表面に発生する膜汚染（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、膜中のポリアミド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、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、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。H29 年度には、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が実証された。さらに、同年度に実施した MD シミュレーションによる解析の結果、CNT 導入による PA の剛性の向上と親水性の向上により、BSA の膜への付着が抑制される機構が明らかとなった。

さらに H29 年度には、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。しかしながら、この耐ファウリング性の起源については明らかとなっていない。そこで、本研究では分子動力学計算を実施し、アルギン酸とフミン酸の膜ファウリング過程の MD シミュレーションを実施し、耐ファウリング機構を明らかにした。

2. 実験とシミュレーションによる水処理膜評価

2.1 アルギン酸に対する耐ファウリング性

XPS による膜表面に堆積した Alg. Ca 量の比較を示し結果、本研究で用いた PA 内に MWCNT を導入したものが高

いファウリング特性を持つことが分かった。他のもの（実験室製 Lab-PA、市販品を購入したもの）と比較しても、膜表面に堆積するものの数が少ないことが分かった。こうした状況下、我々はシミュレーションを行った。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) 膜にモデル化した。このようにモデル化したものと、通常の PA のみからなるものを用意した。それぞれの膜中に PA 構成原子、水分子、アルギン酸、カルシウム、及び Ca^{2+} を導入し、分子動力学計算を行った。どちらの場合も、表面にアルギン酸が吸着している様子が見て取れる。ファウリングを洗い流すために表面に水を流した。図1はCNT/PA 複合水処理膜、図2は通常の PA 膜である。これらのモデルを用いて、CNTがある場合とない場合を比較した。PA 膜上では、アルギン酸塩は Ca^{2+} を介して結合し、さらに PA 膜表面と絡みついているが(図2 d)、CNT/PA 複合膜では表面が正に帯電するため Ca イオンは表面と反発し、その結果アルギン酸は伸びて表面に広がる(図1 c)。それらが堆積した場合の概念図が図3である。PA 膜上では、 Ca イオンを介してアルギン酸は隙間のない層を作るために水を透過させないが、CNT/PA 膜上では、アルギン酸のみで堆積し水が透過することができる。

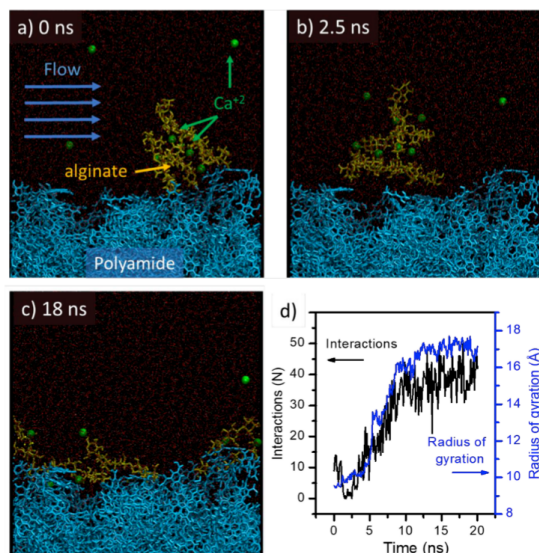


図1 CNT/PA 膜表面でのアルギン酸 Ca の構造

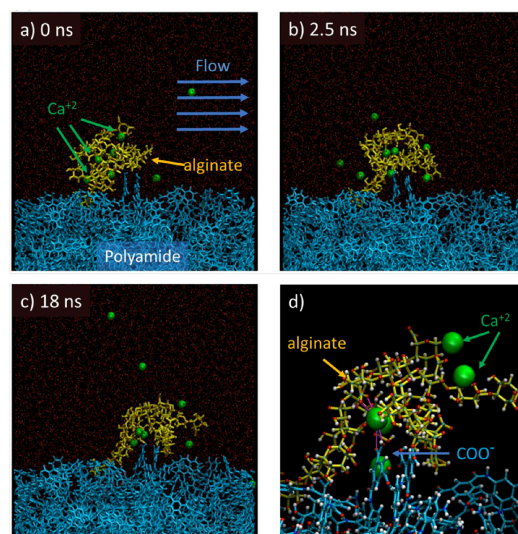


図2 PA 膜表面でのアルギン酸 Ca の構造

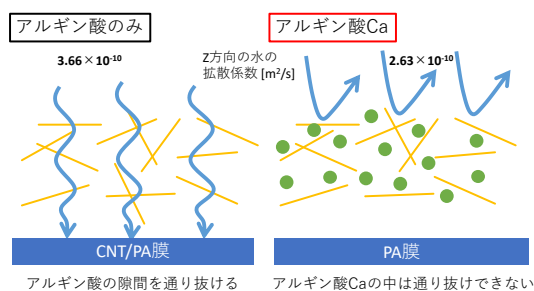


図3. CNT/PA 膜のアルギン酸 Ca に対する耐ファウリング機構の概念図

2.2 フミン酸に対するCNT/PAの耐ファウリング性

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。フミン酸は異物の除去処理を行っても、逆浸透膜で処理する水中に残っているため、フミン酸に対する耐ファウリング性能を持つ膜の開発が重要な課題となっている。今年度実施した実験の結果、CNT/PA 膜のフミン酸に対する耐ファウリング性が明らかとなった。この耐ファウリング特性を解明するために MD シミュレーションを用いた解析を行った。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。TNB モデルは、様々な官能基を持つ低分子フミン酸の標準モデルとして分子シミュレーションの際によく用いられている。さらに、TNB モデルの分子量と質量パーセントは実験結果で得られた分子量 (800 g/mol 以下) と質量パーセント (C: 50-60 %mass、O: 30-40 %mass、H: 5-8 %mass) および官能基数の平均 (カルボキシル基数 3.3) とよく一致するため、妥当なモデルと判断し採用した。CNT/PA 複合水処理膜の構造モデルとして、昨年度実施した 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 1nm 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 4)。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。

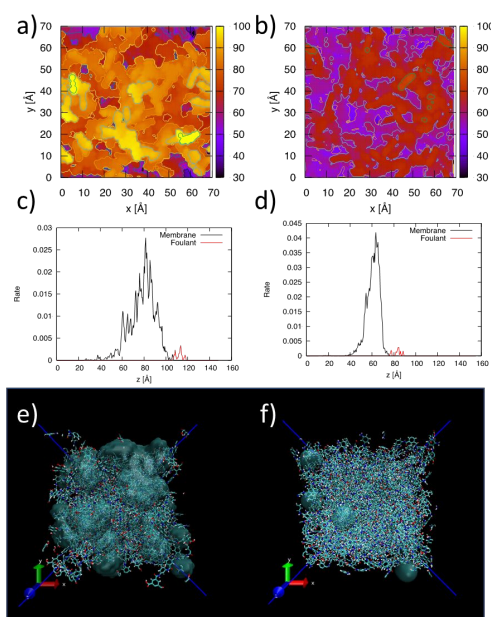


図 4. CNT/PA 膜と PA 膜モデル表面形状の比較 (a) PA 膜の等高線図. (b) CNT/PA 膜の等高線図. (c) PA 膜とフミン酸の密度分布. (d) CNT/PA 膜とフミン酸の密度分布. (e) PA 膜ポアサイズ分布. (f) CNT/PA 膜ポアサイズ分布

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
site	10	11	12	13	14	15	16	17	18
shape	concave	concave	concave	convex	concave	concave	concave	convex	convex
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

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 5, 6)。

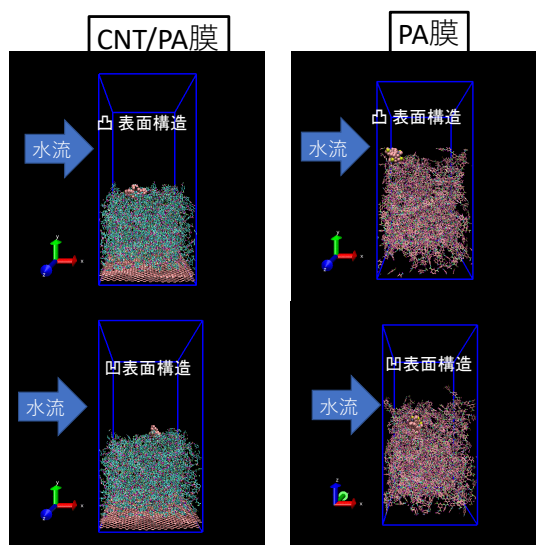


図 5. CNT/PA 膜および PA 膜へのフミン酸ファウリングシミュレーションの模式図

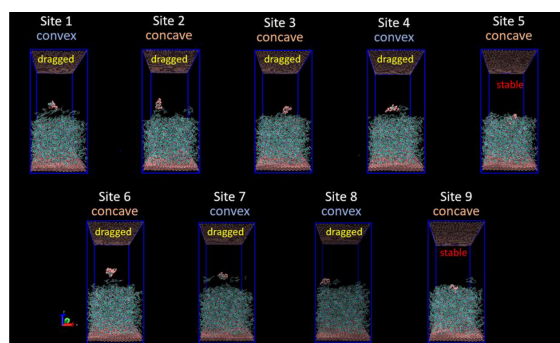


図 6. CNT/PA 膜モデル上に水流を加えた際のフミン酸脱離過程のシミュレーション

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、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 7）。

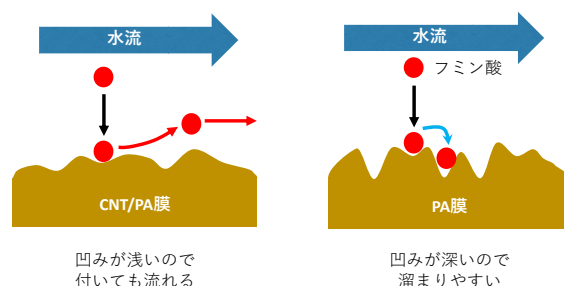


図 7. CNT/PA 複合膜のフミン酸に対する耐ファウリング機構の概略

3. まとめ

信州大学では革新的な造水・水循環システムの構築を目指し、基盤技術である水処理膜の合成と、計算機シミュレーションによる評価とメカニズムの把握に取り組んでいる。今年度は合成に成功した CNT/PA 複合水処理膜に対する有機物の耐ファウリング性について、アルギン酸と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。

謝辞

本研究は科学技術振興機構 (JST) によるセンター・オブ・イノベーション (COI) プログラムの一環として実施しております。

文献

1 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).

Study of the Mechanism of Innovative Robust Nano Carbon Membrane for Water Treatment System Using a Large Scale Simulation

Project Representative

Morinobu Endo Institute of Carbon Science and Technology, Shinshu University

Authors

Syogo Tejima ^{*1,2,3}, Ayaka Yamanaka ^{*1}, Michio Katouda ^{*1}, Hiroshi Ushiyama ^{*1}

^{*1} Research Organization for Information Science and Technology, ^{*2} Institute of Carbon Science and Technology, Shinshu University, ^{*3} Global Aqua Innovation Center, Shinshu University

Water shortages will be a key issue in ensuring the sustainability of the human race in the 21st century. The lack of clean and fresh water causes many worldwide problems: More than 1.1 billion people lack access to safe drinking water, 2.6 billion have little or no sanitation, millions of people die annually—3,900 children a day—from infections through unsafe water or human excrement. For the purpose of solving such problems, Shinshu University's Center has been launched as Global Aqua Innovation Center for Improving Living Standards and Water-sustainability among the Center of Innovation (COI), supported by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology and the Japan Science and Technology Agency. We believe that the finding and synthesis of innovative high-performance, reliable, durable and inexpensive reverse osmosis (RO) composite membrane make it possible to product abundance of clean water by desalinating sea water or by purifying wastewater. The main objective of our simulation group is understanding the chemical and physical properties and mechanism of real RO composite membrane developed by the experimental group at Shinshu university. In this report, we present the all-atom classical molecular dynamics simulation study of graphene-polyamide (GPA) membranes to elucidate antifouling mechanism of multi-wall carbon nanotube (MWCNT-PA) membranes against natural organic matter (NOM).

Keywords : Carbon nanotube, Aromatic polyamide (PA), Alginic acid, Humic acid, Molecular dynamics (MD)

1. Introduction

The availability of clean water has become a global problem because of the continuously increasing costs of energy and increasing scarcity of water resources. By far, the RO membrane process persists as the most reliable and cost-effective water desalination technique and numerous large-scale RO plants have been constructed around the world.

Our project has been studying performances of the new nano-composite membrane from both experimental analysis and computational simulations. Experimental team showed carbon that nanotubes/polyamide nano-composite thin films have become very attractive as RO membranes. It was found that the addition of SWCNTs decreases the pore size of the composite membrane and increases the Na and Cl ion rejection. In this work, we have performed the all-atom classical molecular dynamics (MD) simulation of GPA membranes to elucidate antifouling mechanism of MWCNT-PA membranes against NOM.

2. Results

2.1 Antifouling mechanism against alginic acid

Alginic acid form fouling cake as alginate with divalent ions such as Ca^{2+} and Mg^{2+} on membrane surface. In

experiment, it was observed that less deposition of alginate on MWCNT-PA membrane than that of other commercial/laboratory-made plain PA membranes. To elucidate this anti-fouling mechanism, we have performed the all-atom classical MD simulation of GPA membranes as the equivalent simulation model of MWCNT-PA membranes.

Under the water flow, alginate Ca molecules on GPA membrane was unzipped because of the detachment of Ca^{2+} ions (Fig. 1). Charge transfer between graphene and PA makes PA slightly plus charge, leading Ca^{2+} to avoid GPA membrane surface. On the other hand, alginate Ca was pinned on plain PA membrane because of the construction of Ca bridge between COO^-/COOH in alginate and PA (Fig. 2). These results indicate that MWCNT-PA membrane inhibit the formation of insoluble alginate Ca, leading less deposition of alginate.

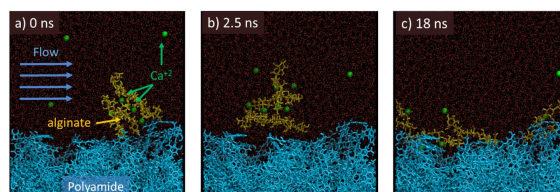


Fig. 1 Alginate Ca on GPA membrane.

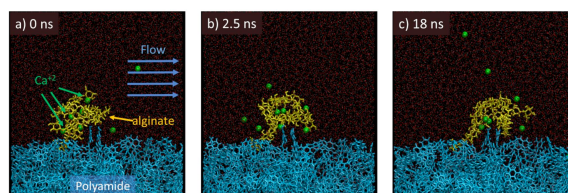


Fig. 2 Alginate Ca on plain PA membrane.

2.2 Antifouling mechanism against humic acid

It is also important to investigate the behavior of humic acid on membrane because it remains in water after removal of foreign matter. Fouling experiment showed that the MWCNT-PA membrane have anti-fouling nature against the humic acid. As in the case of alginic acid, MD simulation of GPA membranes were performed to elucidate this anti-fouling mechanism.

We considered the several adsorption sites on GPA and PA membrane and putted humic acid at these sites. In the case of GPA membrane, humic acid detached at 66 % of sites, while detached at only 33 % of sites in the case of plain PA membrane (Table 1). This is originated from surface structure of membrane shown in Fig. 3. Rough surface of plain PA has the pores which size are similar to the humic acid, leading to stable fouling. On the other hand, humic acid hardly attach at smooth surface of GPA membrane.

Table 1 Shape, flowing behavior, and number of interaction points at each adsorption site.

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	○	○	○	○	x	○	○	○	○									
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									
site	10	11	12	13	14	15	16	17	18									
shape	concave	concave	concave	convex	concave	concave	concave	convex	concave									
flowing	△	○	○	△	○	○	○	x	○									
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	○	x	○	○	x	x	x	x	x									
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, x: Stable

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

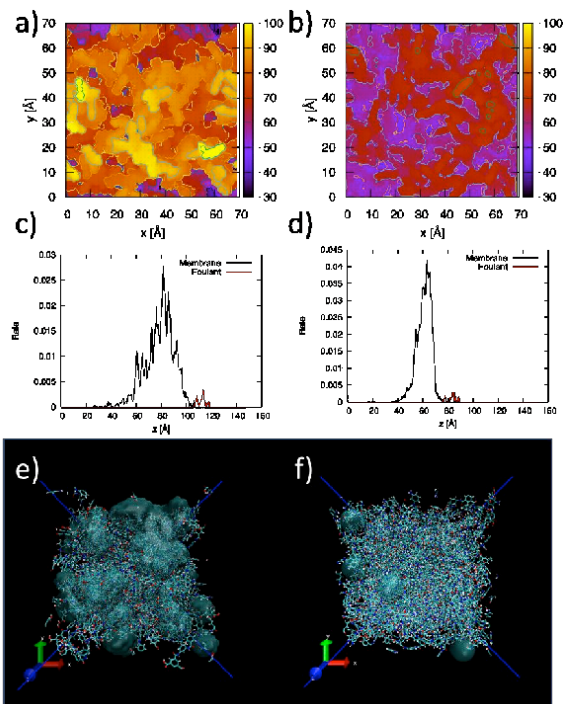


Fig. 3 Height map of (a) plain PA and (b) GPA, height distribution of (c) plain PA and (d) GPA, and pore distribution in (e) plain PA and (f) GPA.

3. Summary

In this work, we performed the all-atom classical MD simulation of GPA membranes to elucidate antifouling mechanism of MWCNT-PA membranes against NOM. In the case of alginic acid, charge transfer between graphene and PA leads Ca to avoid membrane surface, resulting the unzipping of insoluble alginate Ca. In the case of humic acid, smooth surface structure of GPA reduce the attachment of humic acid. Our simulations clearly showed that the antifouling behavior of MWCNT-PA membranes against alginic acid and humic acid.

Acknowledgement

This research is supported by the Center of Innovation (COI), supported by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology and the Japan Science and Technology Agency.

References

- [1] 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).