

海水淡水化システムの低コスト化に貢献 『新規多層カーボンナノチューブ-ポリアミドナノ複合逆浸透 (RO) 膜 の耐ファウリング性発現メカニズムの解明』

発表者；遠藤守信 (COI 拠点研究リーダー、信州大学特別特任教授)、滝沢善洋 (信州大学 COI 拠点研究員)、手島正吾 (信州大学カーボン科学研究所特任教授、高度情報科学技術研究機構)、川口武行 (信州大学カーボン科学研究所特任教授)

発表のポイント

- ◇実験と分子動力学法を用いた理論的アプローチにより、新規に開発した多層カーボンナノチューブ (MWCNT)-ポリアミド (PA) ナノ複合 RO 膜にタンパク質 (BSA) の膜汚染物質の汚れがつきにくい、すなわち優れた耐ファウリング性が発現するメカニズムを解明しました。
- ◇その結果、MWCNT-PA ナノ複合 RO 膜は、海水淡水化システムにおけるファウリングに対する透水性劣化を抑制し、これによりメンテナンス作業が大幅に低減されることで、システムの運用費の低コスト化に貢献することが期待できます。
- ◇本研究成果は、米国化学会の *ACS Applied Materials & Interfaces* 誌に 2017 年 9 月 20 日 (米国時間) に掲載されました。

1. 発表の概要

近年の途上国の経済成長や気候変動等により世界的な水資源不足が問題となっており、水処理は国連が進める持続可能な開発目標 (SDGs) の取り組みの一つでもあります。造水におけるコスト効率、および操作の簡便さから、逆浸透 (RO) 膜による水の浄化または脱塩処理、淡水化が主要なプロセスとなっています。一般的な RO 膜は、優れた透水性と脱塩率を有する芳香族ポリアミド (PA) をベースに構成されています。一般的に逆浸透膜造水プロセスでは膜の汚れを最小限に抑えるため、膜工程に先立って塩素、オゾン処理、ナノ濾過等の前処理が行われています。しかし、これらの前処理を行っても、原水に含有されている有機物は依然として膜表面に付着し、膜面の深刻な汚れを引き起こし透水量の著しい減少を発生します (ファウリング)。これにより、透水性及びプロセス全体のエネルギー効率を低下させてしまいます。膜汚染に対して安定した造水を保持するためには、より高い圧力をかけることや頻繁な膜の洗浄が必須となり、電力費や洗浄作業コストが増加してしま

います（全体の運転コストの約 30%が電力費、約 10%が膜交換費、約 5%が洗浄用薬品費）。しかしながら、PA 膜は洗浄に使用する塩素水に対して化学的に脆弱で、洗浄によって RO 膜が劣化し、造水品質、膜の寿命ともに低下するという大きな問題があります。したがって、汚染物質（ファウラント）が付着しない、すなわち耐ファウリング性を有する RO 膜を開発することが今日の RO 膜開発の大きな課題であり、これが実現すると安定した効率的な水処理が可能となります。

信州大学 COI 拠点の研究グループでは、これまでのナノカーボンに関する研究実績を基盤とし MWCNT-PA ナノ複合 RO 膜を開発し、高い脱塩率に加え高透水性と耐ファウリング性を兼備していることを報告しました。今回、蛍光剤を用いた有機ファウリング現象の可視化とナノ複合 RO 膜の優れた耐ファウリング性の発現メカニズムを示す新たな研究成果が米国化学会の *ACS Applied Materials & Interfaces* に掲載されました。すなわち、MWCNT-PA ナノ複合 RO 膜について、実験的手法と分子動力学法を用いた理論的手法を組み合わせることで優れた耐ファウリング性発現メカニズムを解明することに成功しました。実験的手法として、蛍光成分フルオロセインイソチオシアネート (FITC) を標識としたタンパク質のウシ血清アルブミン (BSA) をモデルファウラントとして使い、ファウリングの試験によって膜表面への付着の様子を蛍光顕微鏡でその場観察しました。その結果、膜上へのファウラントの付着は、通常の PA 膜や市販 PA 膜に比べて顕著に少ないことを確認しました(図 1)。さらに、BSA 付着による透水量については、実験室で調製した PA 膜および市販の PA 膜では 34%~50%の低下であり、MWCNT-PA ナノ複合膜では元の値の 15%の低下で極めて劣化レベルは少なくなっています。これにより、開発膜の極めて高い耐ファウリング性を発現することを見出しました。

実験的手法と分子動力学法を用いた解析によって、MWCNT が PA 中に存在すると、①PA の剛直性が増加することで PA の表面官能基が物理的に拘束されるため、タンパク質の官能基との結合が困難になる、②膜の表面構造がより平滑になることでタンパク質が膜の表面に引っかかりにくくなる、また③PA から MWCNT への電荷移動による効果によって膜表面に一様に薄い界面水が形成、覆うことで、膜表面にタンパク質が付きにくくなることが理論的にも証明されました。さらに、付いたタンパク質膜が離脱して透水性能が自己回復する優れた新機能も見出され、付着した BSA が離れやすいという耐ファウリング性が発現するメカニズムも解明しました(図 2)。

今回、MWCNT-PA ナノ複合 RO 膜の耐ファウリング性の実証およびその発現メカニズムを解明したことで、今後、更なる高い耐ファウリング性を有する高ロバスト性（頑強性）の先進 RO 膜の開発を進めることが可能となりました。

本成果により、我々の開発した革新的な MWCNT-PA ナノ複合 RO 膜を用いることで、ファウリングに対するメンテナンスの所要作業を低減し、低コストでの運用が可能な海水淡水化システムの実現が期待されます。

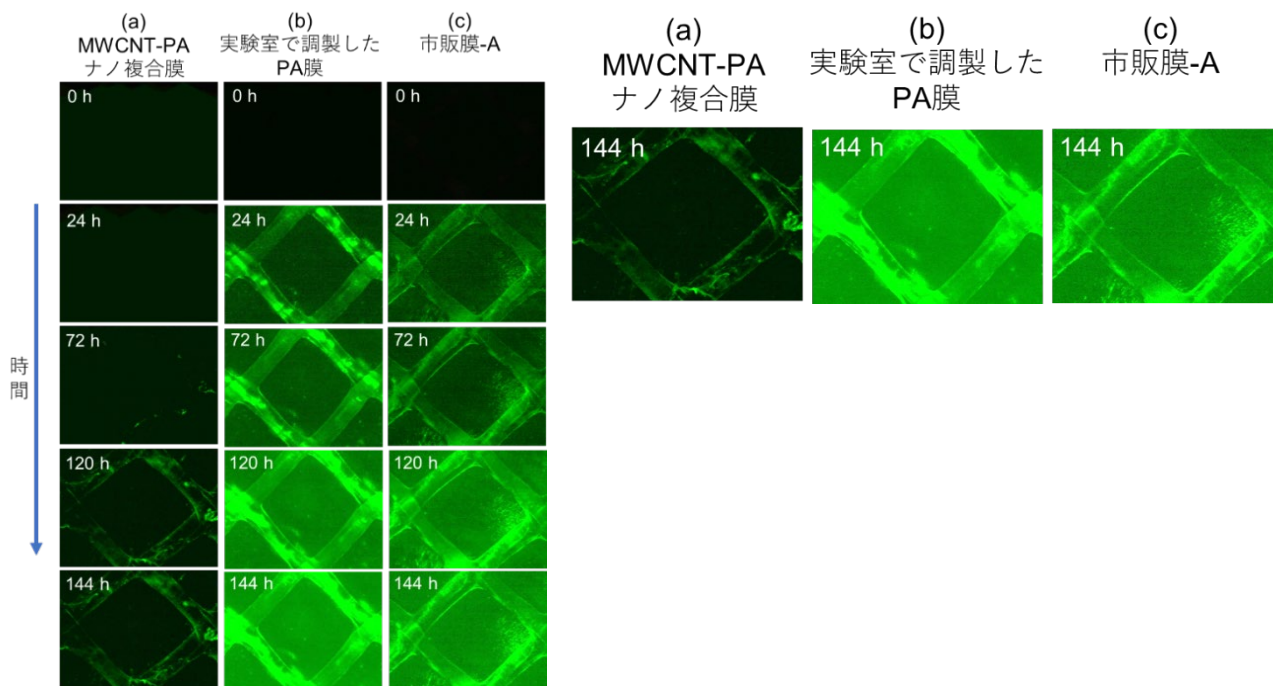


図1 耐汚染性試験における各膜への BSA の付着評価 (a) MWCNT-PA 膜, (b)内製 PA 膜, (c)市販膜-A
 緑色部はファウリングが生じている部分を示す。すなわち、MWCNT-PA ナノ複合膜 (a) へのファウリングは、実験室で調製した PA 膜 (b)と市販膜-A に比べて著しく少ないことが確認できました。

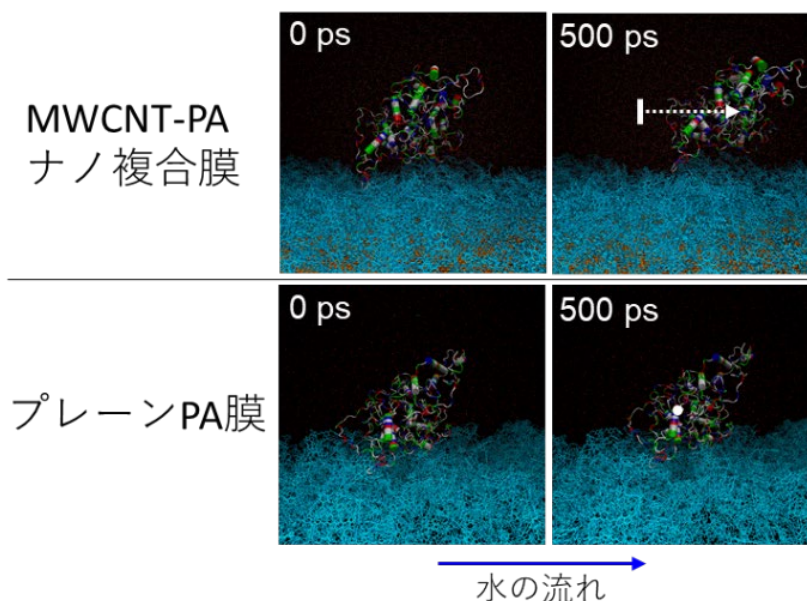


図2 分子動力学法による MWCNT-PA ナノ複合膜とプレーン PA 膜上への BSA の付着と脱着シミュレーション

2. 発表の背景

この研究成果は、科学技術振興機構 (JST) が推進するセンター・オブ・イノベーション (COI) プログラム「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」**のプロジェクトから得られた成果です。同プロジェクトは、「活気ある持続可能な社会の構築」という将来ビジョンの下、信州大学を中核機関として、革新的な造水・水循環システムの構築を目指す研究開発を行っ

ています。

プロジェクトチームがSDGsの開発目標でもある世界的な水不足の解消のために注目したのは、海水、石油随伴水、かん水という3つの水源です。これらは、すべて塩分を含んでおり、脱塩のためにキークテクノロジーとして取り組んでいるのが、ナノカーボンを使った新たなコンセプトによるRO膜やナノ濾過膜等の研究開発です。今回の発表は2015年9月7日付けでプレス発表した『カーボンナノチューブ・ポリアミドのナノ複合膜による高性能、多機能性RO膜の開発に成功～革新的な造水システムにより地球規模の持続可能性に貢献～』の研究で得られた新規RO膜の優れた特性を発展させ、かつその機構を解明した研究成果です。

3. 今後の展開

今回実証された有機ファウリングに対する優れた特性は、現行RO膜の弱点を克服する上で重要な意味を持ち、本拠点が掲げる造水膜の開拓と運転上のコストの低減に対しても大いに寄与するものであります。次世代の革新的な水分離膜として、連携する企業とともに脱塩モジュールの完成（モジュール化）、プラントにおける全体最適（システム化）を経て、「地球上の誰もが十分なきれいな水を手に入れられる社会」の実現に寄与するべく、産学官の連携により世界各地への社会実装を目指して研究・開発を推進してまいります。

* *ACS Applied Materials & Interfaces* 誌（コピー配布）

Yoshihiro Takizawa, Shigeki Inukai, Takumi Araki, Rodolfo Cruz-Silva, Noriko Uemura, Aaron Morelos-Gomez, Josue Ortiz-Medina, Syogo Tejima, Kenji Takeuchi, Takeyuki Kawaguchi, Toru Noguchi, Takuya Hayashi, Mauricio Terrones and Morinobu Endo, Antiorganic Fouling and Low-Protein Adhesion on Reverse-Osmosis Membranes Made of Carbon Nanotubes and Polyamide Nanocomposite

（リンクはこちらへ・・・<http://pubs.acs.org/journal/aamick>）

** センター・オブ・イノベーション(COI)プログラム

科学技術振興機構（JST）による公募型研究開発プログラムの1つです。将来社会に潜在する課題とあるべき社会の姿、暮らしの在り方を見据えたビジョンに基づき、企業だけでは実現できない革新的なイノベーションを創出すると共にイノベーションプラットフォームを整備することを目的として、産学連携による研究開発に取り組んでいます。

信州大学は、ビジョン3「活気あふれる持続可能な社会の構築」の1つで、「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」の中核機関です。

- ・プロジェクトリーダー(PL) 上田新次郎（日立製作所産業・水業務統括本部技術最高顧問）
- ・研究リーダー(RL) 遠藤守信（信州大学特別特任教授）
- 《中核機関》国立大学法人信州大学
- 《中心企業》株式会社日立製作所、東レ株式会社
- 《サテライト・連携機関》国立研究開発法人物質・材料研究機構
- 《サテライト機関》国立研究開発法人理化学研究所

《共同実施機関》一般財団法人高度情報科学技術研究機構、昭和電工株式会社、北川工業株式会社、トクラス株式会社、栗田工業株式会社

《COI-S 機関》国立研究開発法人海洋研究開発機構

《共同実施機関》株式会社ソニーコンピュータサイエンス研究所、学校法人中央大学

・研究開発期間 平成 25 年度～平成 33 年度(予定)

4. お問い合わせ先

〈研究に関すること〉

竹内健司 信州大学カーボン科学研究所准教授

TEL 026-269-5656, FAX 026-269-5667

E-mail takeuchi@endomoribu.shinshu-u.ac.jp

〈プロジェクトに関すること〉

田中厚志 信州大学環境・エネルギー材料研究所教授

アクア・イノベーション拠点研究推進機構・副機構長（戦略支援統括）

TEL 026-269-5766 or 5747, FAX 026-269-5710

E-mail attanaka@shinshu-u.ac.jp