

アクアポリンを模倣した高い透水性と塩阻止性能を有する新規逆浸透膜の理論設計

高羽 洋充

工学院大学先進工学部

概要 海水淡水化に利用される逆浸透膜では、低圧でも高い透水性と塩阻止性能を有する膜が必要である。そこで、より高性能な膜を開発する上で新しい透過メカニズムに基づく逆浸透膜の開発が望まれている。本研究では、アクアポリンのような生体膜の水チャンネルにおける水の透過メカニズムに注目し、新しい透過メカニズムに基づく逆浸透膜の理論設計を、分子シミュレーションを用いて行なった。アクアポリンは水チャンネルを有しており、細孔壁を構成するアミノ酸残基との水素結合により水分子の高速輸送が実現されている。このような透過メカニズムは高分子の溶解・拡散をベースとした従来の逆浸透膜とは異なるものであり、圧力差を駆動力とした人工膜でも実現できれば、新しい逆浸透膜の開発につなげることができる。本研究では独自開発した膜透過分子動力学法プログラムを用いて、アクアポリンの水チャンネルを模擬した一次元細孔モデルにおける水透過流束の理論評価、水素結合など分子間相互作用と透過挙動の関連性、透過メカニズムの視覚化について検討した。今回の膜透過シミュレーションで利用した *Fluctuating wall*-分子動力学法は、膜を隔てた二つの液相の圧力を一定に保つことで、一定の圧力差を駆動力とした膜透過のシミュレーションを可能としている。本研究では、アクアポリンの水チャンネルを単純化した細孔モデルとして単層カーボンナノチューブ様の細孔を用い、アクアポリンの水チャンネル内部での連続的な水素結合の形成を模擬するため、細孔壁に電荷を配置し、細孔壁と透過水分子の間に水素結合を形成できるようにした。透過シミュレーションの結果から、水分子が1分子ずつ細孔に侵入して一列拡散している様子が明らかにされ、細孔壁に配置された電荷と水素結合を形成しながら、分子の配向性が非常に整った透過が起きることが明らかとなった。このような水分子の透過挙動の違いは透過流束にも影響し、細孔壁に二重螺旋状に電荷を配置することで、アクアポリンで報告されている水分子の透過速度 10^8 mole./s より大きい透過速度が観測された。また透過流束は圧力に比例して増加し、より低圧で透過が起こることも明らかとなった。以上より、水分子の細孔内での分子配向性を制御する新しいメカニズムに基づく新規な逆浸透膜が、高い透過流束を示すことが明らかとなった。

1. 研究目的

海水淡水化に利用される逆浸透膜では、低圧でも高い透水性と塩阻止性能を有する膜が必要である。これまでの逆浸透膜は1960年代から開発されてきた酢酸セルロース膜や芳香族系ポリイミド膜をベースとした材料の最適化によって高性能化が実現されてきた。しかしながら、より高効率な膜を開発する上で、これまでにない新しい透過メカニズムに基づく逆浸透膜の開発が必要となっている。そこで、本研究で着目するのが、アクアポリンのような生体膜の水チャンネルにおける水の透過メカニズムである。近年の研究により、水分子が1分子通れるほどの細孔に、水素結合

を形成できるアミノ酸残基が適切に分布していることで、浸透圧を駆動力として水分子の選択的でスムーズな透過が起こると考えられている。また、膜中の水素結合の生成によって水分子が膜に進入する際の透過抵抗を小さくし、さらに水素結合の連続形成によって水分子の運動を制御することで、結果として水分子が高速に輸送されている可能性がある。このような透過メカニズムは高分子をベースとした従来の逆浸透膜とは異なるものである。したがって、このような新しい透過メカニズムが、圧力差を駆動力とした人工膜でも実現できることが明らかとなれば、新しい水選択分離膜の開発につなげることができる。アクアポリンは

生体物質であり安定性がないため実際の分離膜プロセスに組み込むことは難しく実験的な開発は容易ではない。そこで、本研究では分子シミュレーションによる仮想実験を行うことで、まずは新しい水選択透過膜としての可能性を理論的に明らかにした。具体的には、独自開発した膜透過分子動力学法プログラムを用いて、水素結合の形成と透過速度の関連性を明らかにし、透過メカニズムの視覚化、水分子を高速に輸送する細孔構造の検討について実施した。

2. 研究方法

2.1 膜透過分子動力学法シミュレーション

シミュレーション方法として分子動力学(MD)法を用いた。MD法は原子一つ一つの動的挙動を、原子間力を考慮した運動方程式の数値積分から求める。逆浸透膜分離は圧力を駆動力として移動速度の差にもとづいて分離を行う方法であるため、シミュレーションにおいては、膜を隔てて存在する一定の圧力差をどのように取り扱うかが問題となる。このような透過現象をシミュレーションできるMD法の一つに Fluctuating-wall MD 法がある。Fig. 1 には Fluctuating-wall MD 法で用いる基本セルモデルを示した。この方法では、中心部に置かれた膜モデルを隔てて両脇に供給液領域と透過液領域を配置し、それぞれの領域に液体分子を封入し、同時に一定の圧力を Fluctuating wall を介して液体分子に付与する。二つの Fluctuating wall にそれぞれ異なる圧力を反対方向に与えることで、一定の圧力差に基づく膜透過シミュレーションを行なうことができ

る⁽¹⁾。

2.2 膜モデルの作成

アクアポリンの水チャンネルを単純化した細孔モデルを用いてシミュレーションを実施した。単純化した膜構造として、単層カーボンナノチューブを使用した。単層カーボンナノチューブは(5,5)のチューブを選択し、細孔径は3.38Åである。これは、アクアポリンの最狭部が水分子1個通れる程度の3Åであることを考慮して決められた。アクアポリンの水チャンネル内部での連続的な水素結合の形成を模擬するため、細孔壁に電荷を配置し、細孔壁と透過水分子の間に水素結合を形成できるようにした。電荷配置は、対角の位置にある原子にそれぞれ正電荷(0.3)、負電荷(-0.3)をもたせ、合計の電荷が0となるようにした。電荷配置の異なるモデルを二種類作成した。正と負の電荷を細孔の直径上に直線的に並べたものを直線モデル、正と負の電荷を細孔の直径上に螺旋を描くように回転させて並べたものを二重螺旋モデルとした。膜モデルの細孔部のみの構造を Fig. 2 に示した。

透過シミュレーションでのナノチューブの長さは50Åである。カーボンナノチューブの両端には、グラフェンで膜表面構造を作成し、水分子が細孔を透過する膜モデルを構築した。供給側と透過側のそれぞれの領域に200分子の水分子を液体密度で封入した。透過シミュレーションは全て室温(300 K)で行なった。水分子の配置を緩和するために、中心部のカーボンナノチューブとグラフェンを固定し、アンサンブルNVT、温度300 Kで100 psのMD計算を行った。その後、圧力差を考慮するために、透過側の

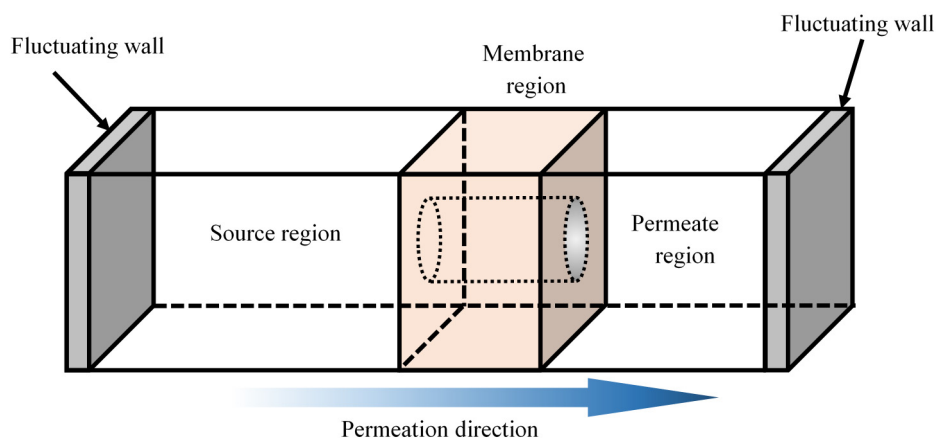


Fig. 1. Schematic figure of a unit cell used for fluctuating-wall molecular dynamics

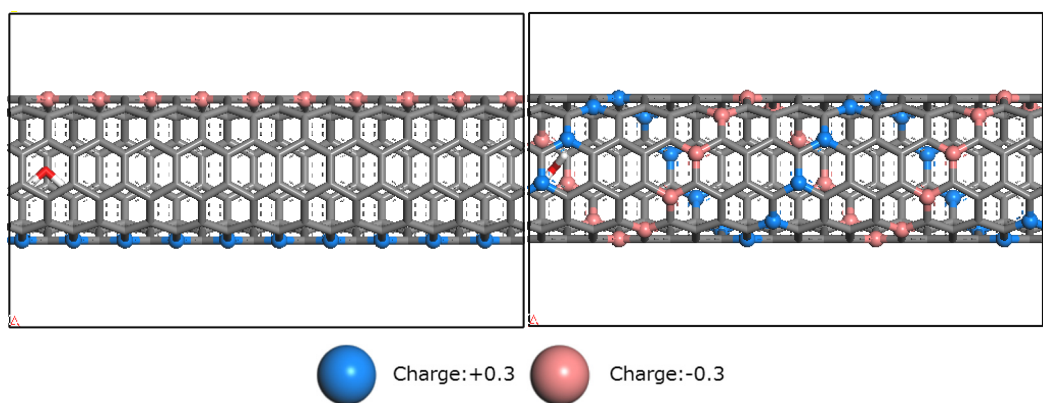


Fig. 2. Side views of membrane pores. (Left) Straight model. (Right) Double helix model. Charged carbon-like atoms are spheres colored by blue (shade) or red (light)

Fluctuating-wall を圧力 100 atm , 供給側の Fluctuating-wall を圧力 100 atm から 1,000 atm まで 100 atm 刻みで変化させ、温度 300 K で 400 ps の分子動力学法計算を行った。

3. 研究結果

3.1 透過挙動

Fig. 3 には、供給側圧力 500 atm で透過シミュレーションを行なった結果を 500 ps 後のスナップショットで示した。水分子は左の供給側から右に透過しており、供給側の体積が減少していることがわかる。また、細孔内には水分子が 1 分子ずつ侵入して一列拡散していることがわかる。これは膜の細孔径からの予測されるものである。また、直線モデルでは、水分子は細孔壁に配置した電荷の影響を受けて、常に一定の配向性を保持して透過していた。水分子の1水素原子は壁に配向し、残り1水素原子が前の水分子の酸素原子と水素結合するように配向している。二重螺旋モデルにおいても、前後の水分子が水素結合を形成しているが、細孔壁に螺旋状に配置された電荷の影響を受けて水分子は少しずつ回転しながら細孔を透過する様子が示されている。一方、細孔壁に電荷がないモデルにおいては、水分子は透過側方向に水素原子を向けており、前後の水分子間で水素結合を形成している。ただ、壁との水素結合は形成されていないので、直線モデルや二重螺旋モデルに比べると水分子の配向性はやや乱雑であることがわかる。このように細孔壁に電荷分布があると透過する水分子は異なる配向性をもって透過することが明らかとなった。

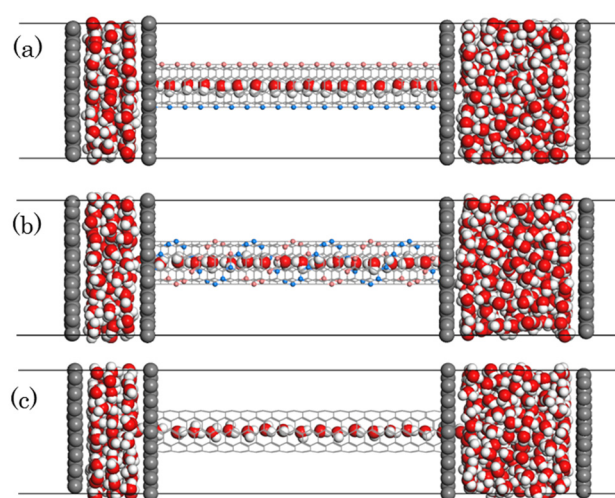


Fig. 3. Side view of the unit cells at 500 ps calculated by MD. The snap shots for the straight model (a), the double helix model (b), and the non-charged model (c)

次に、水分子の双極子モーメントと透過方向のなす角を算出し、透過における分子の配向性の時間変化を解析した。解析は透過する水1分子を対象におこない、その中から典型的な角度分布のプロットを **Fig. 4** に示した。点線で示されている時間範囲では水分子は細孔中に存在しており、その他の時間では、供給相か透過相に存在している。

(a)は直線モデル、(b)は二重螺旋モデル、そして(c)は電荷なしモデルの結果を示す。いずれにおいても分子が膜以外の液相中に存在している時間においては、分子は頻繁に回転していることが示されている。一方、(a)の細孔中に存在する時間帯では、液相中に比べて角度変化がほとんどなく分子の配向性がほぼ一定に保たれて透過し

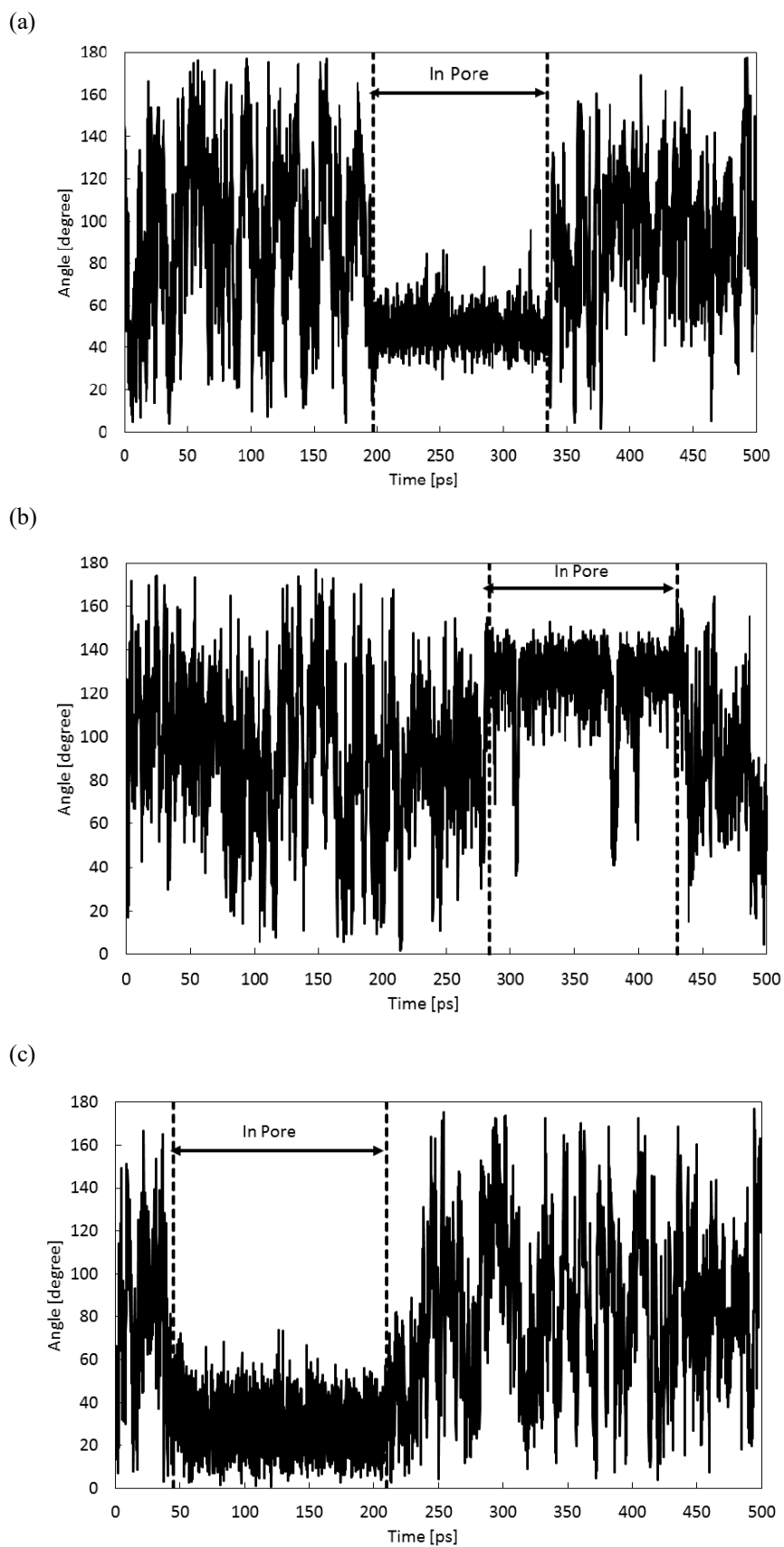


Fig. 4. Changes of molecular orientation of one H₂O during the permeation when the applied pressure of feed side was 500 atm. (a) the straight model, (b) the double helix model, and (c) the non-charged model

ていることがわかる。(b)においては電荷配置が螺旋状のため細孔の透過中に数回回転している様子がみとれるが、ほぼ配向性を一定に保ち透過している。これは、細孔中の細孔壁原子との静電的相互作用により分子の回転が制御された透過が起きていることを示唆している。また、(c)では細孔中での水分子の角度の振れ幅は(a)(b)よりも大きい。しかしながら、角度は 30° 付近で振動しており、 $\pm 20^\circ$ 程度の振動を繰替えていることがわかる。以上より、今回のような分子1個が透過できるほどの細孔径では、透過水分子は水素結合を形成しながら一列拡散し、(a)(c)のような膜細孔壁に電荷が存在する場合には、細孔壁との水素結合生成が優先され、分子配向性より強く制御された透過が起こることが明らかとなった。このような分子配向性の挙動の違いが透過速度に与える影響を次節で解析した。

3.2 透過流束

透過側領域における水分子の個数変化について解析した結果を Fig. 5 に示す。膜透過では、透過水分子数は線形に増加し、その傾きから透過流束が求められる。Fig. 5 に示されるように透過分子数は線形に増加しており、一定の圧力差を駆動力とした透過現象が良好にシミュレーションできていることがわかる。またその傾きは供給側圧力の増加に伴って大きくなっている。一方、細孔壁に電荷がない(c)のモデルでは、供給側圧力が 200 atm 以下では分子数が逆流する挙動もみられ、線形な増加とはいえない結果となった。これは透過抵抗が圧力差の駆動力よりも大

きいためである。(a)と(b)では 200 atm 以下でも一定の透過が起こっていることから、細孔壁に電荷を付与することで水分子がより小さな駆動力で透過できるようになったことがわかる。また 200 atm 以下の場合について(a)と(b)を比較すると、(a)の方が透過分子の増加が大きい。これは(a)の方が、透過抵抗が小さいことを示している。Fig. 3 に示されるように、(b)では分子の回転を伴う透過が起きているのに対し、(a)では分子が回転することなく透過している。このような分子の回転によるエネルギー損失が透過抵抗を大きくしていると推測される。

Fig. 5 のプロットから求めた透過流束を Fig. 6 に示す。

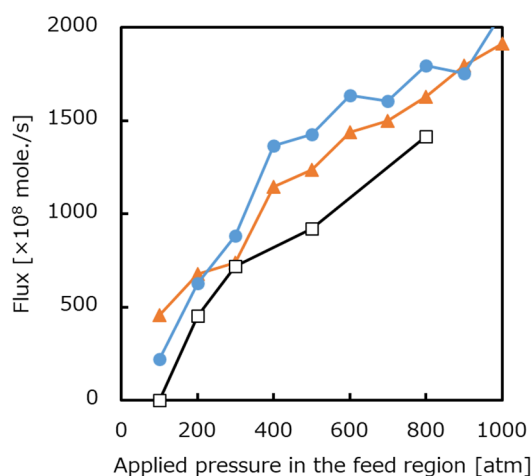


Fig. 6. Dependency of calculated flux. Keys: ●straight model, ▲double helix model

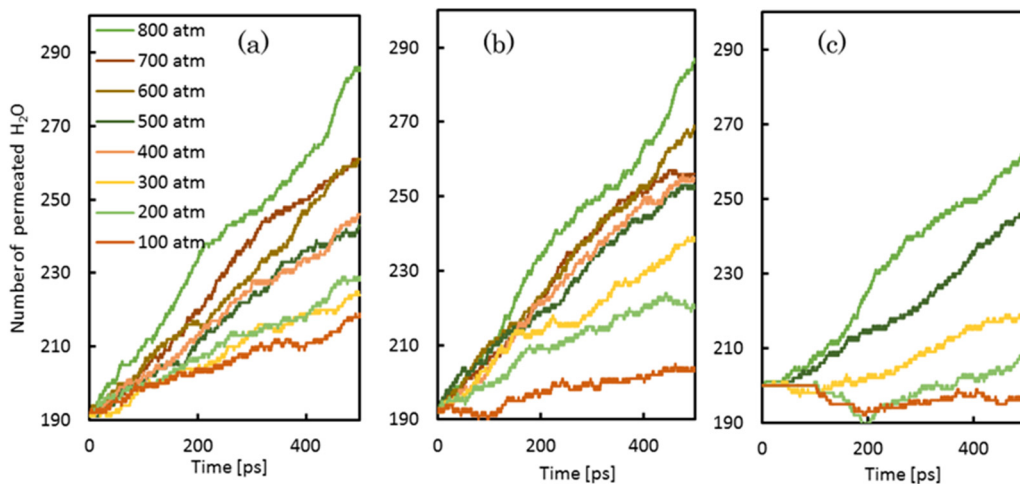


Fig. 5. Change of number of permeated H_2O molecules for various different applied pressure system calculated by NEMD. (a) The straight model, (b) the double helix model, and (c) the non-charged model

200 atm 以下の領域においては、直線モデルの透過流束が最も大きく、より高圧側においては、二重螺旋モデルの透過流束が最も大きくなった。直線モデルと二重螺旋モデルでの細孔壁の電荷密度を考えると、二重螺旋モデルの方が細孔壁の電荷密度が大きい。低圧側では透過速度が相対的に遅いために細孔壁との間で水素結合を形成しやすく、水素結合の形成数が多くなる。その結果、透過抵抗は電荷密度が大きいほど大きくなると考えられる。これは、流束を低下させる。一方、高圧では透過流束が相対的に速く分子が水素結合を十分に形成するように回転する時間が与えられず、細孔壁電荷密度の影響が小さくなったと考えられる。その結果、二重螺旋モデルの方が、透過流束が大きくなったと考えられる。さらに、電荷なしモデルでの透過流束は一番小さいものとなった。これは、細孔壁を構成する sp² 炭素の疎水性効果により、細孔中で水分子がエネルギー的に不安定となり、その結果、水分子が液相から細孔に侵入する頻度が減少したためだと考えられる。なお、計算された透過速度は全てのモデルで、アクアポリンで報告されている水分子の透過速度 10⁸ mole./s に比べ速くなった。これは、アクアポリンでの透過速度は浸透圧を駆動力としているのに対して、本研究で用いたモデルでは、浸透圧よりも大きな圧力を加えているためである。

3.3 カーボンナノチューブを鋳型とする芳香族ポリアミド膜

前節においてアクアポリンの水チャンネルを模擬したカ

ーボンナノチューブを細孔構造として、細孔壁に規則的な電荷を付与することで高い透水性が実現できることを示した。ここでは、検討したカーボンナノチューブ膜の構造を、より現実的な逆浸透膜材料である芳香族ポリアミドでも構築できるかについて検討した。具体的には、海水淡水化逆浸透膜に多く用いられている 1,3-フェニレンジアミン [MPD (m-phenylene diamine)] と 1,3,5-ベンゼントリカルボニルトリクロリド [TMC (trisoyl chloride)] の共重合体である芳香族ポリアミドのポリマーを用いて膜の構築を行った。MPD-TMC モノマーの分子構造を Fig. 7 に示す。このモノマーには、正電荷をもつ部位としてアミド基、負電荷をもつ部位としてカルボニル基がある。これらの官能基を、規則正しく配置させる構造の作成を試みた (Fig. 8)。

まず、前節で検討した二重螺旋モデルのカーボンナノチューブを、周期境界条件を課した基本セルの中心に鋳

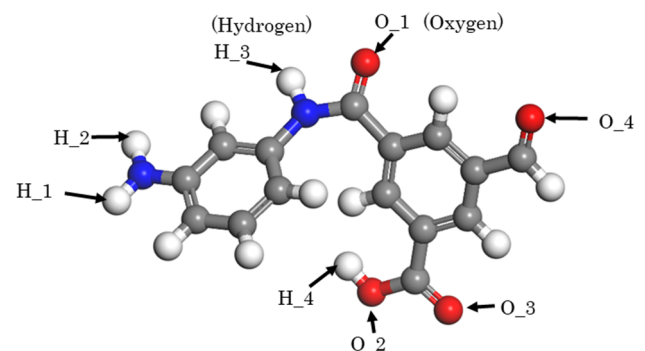


Fig. 7. Molecular structure of monomer of modeled polyamide polymer

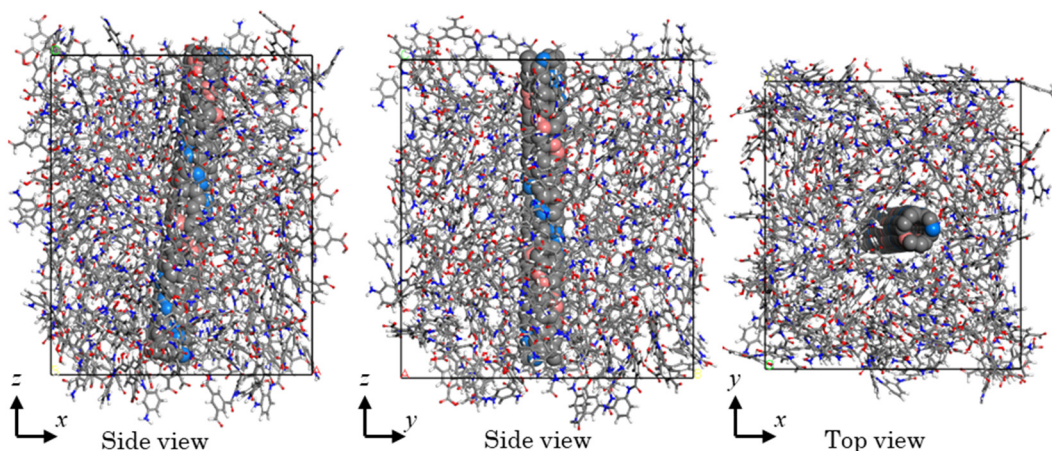


Fig. 8. Different views of the unit cell modeled of a membrane structure of polyamide membrane with double helix nanotube energetically stabilized by MC and MD

型として配置し、その周囲にポリマーを安定的な配置をモンテカルロ法計算と MD 法計算を用いて求めた。鋳型の二重螺旋モデルのカーボンナノチューブの細孔壁の電荷分布にしたがって、ポリマーの極性官能基が近くに配位することが期待できる。この構造から鋳型を取り除けば、二重螺旋に官能基が配置した芳香族系ポリアミド膜が作成できているはずである。ナノチューブ細孔壁の各電荷の近くに極性基が分布しているかどうかを確かめるために、原子間の動径分布関数(RDF)を求めた(Fig. 9)。Fig. 9より、H_1、H_2 が細孔壁に配置された負電荷原子の周囲

に多く分布していることがわかる。また、ポリマー中の酸素原子と細孔壁に配置された正電荷の RDF からは、O_1 と O_4 の周囲に細孔壁の正電荷原子が選択的に分布していることがわかる。したがって、この構造からナノチューブの鋳型を取り除くと、アミド基の NH とカルボニル基の C=O が二重螺旋モデルのような電荷配置をもった構造になることが明らかとなった。以上より、適当な芳香族構造を用いて正負電荷の規則的な配置をポリマー中に作成できれば、水分子を高速に透過させるポリマー膜を実現できる可能性が示された。

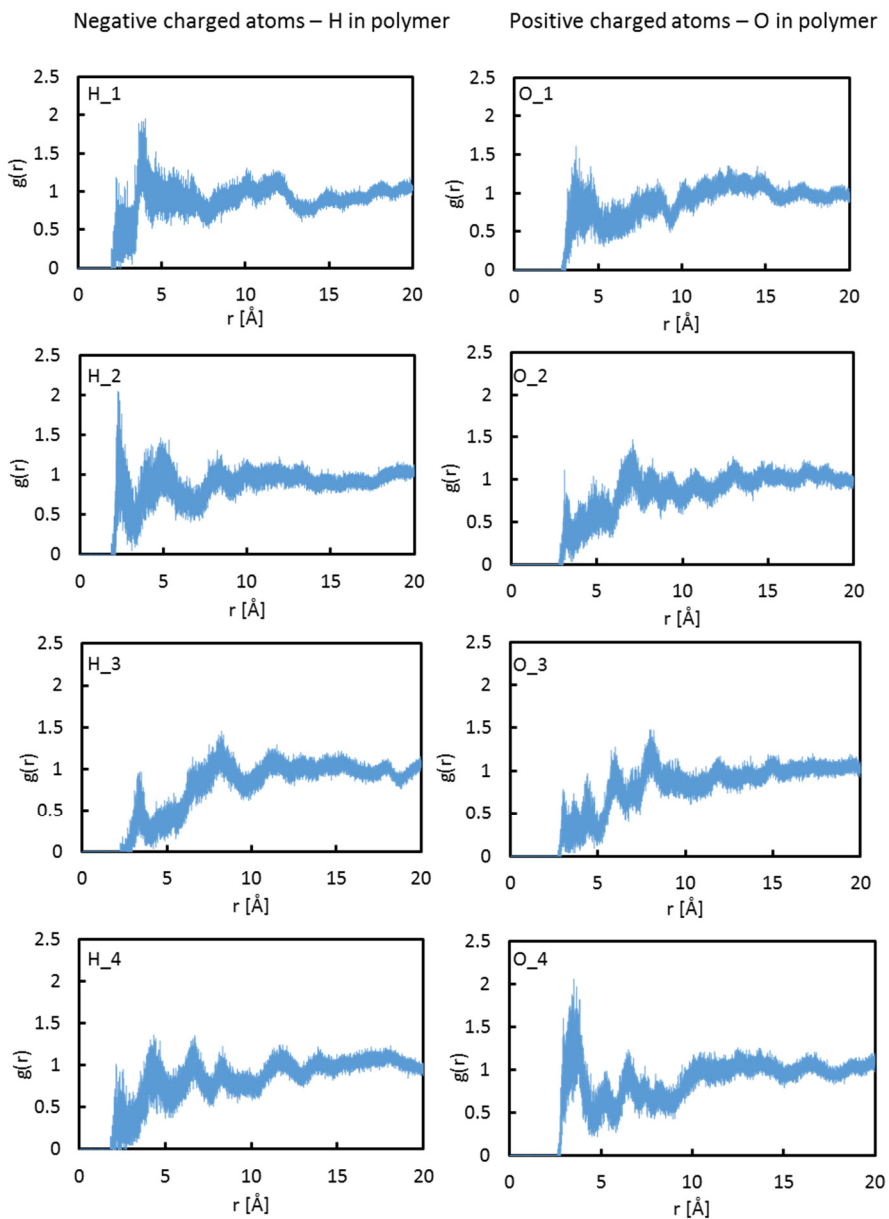


Fig. 9. Calculated radial distribution function between charged atoms in the carbon nanotube pore wall and polarized functional groups in the polyamide chains

4. 考 察

Fluctuating wall -MD 法を用いた逆浸透膜の分子シミュレーションでは、膜を隔てた二つの液相の圧力はそれぞれ一定に保たれており、膜透過現象の再現に必要な、一定の圧力差を駆動力とした定常的な分子の移動がシミュレーションできている。また、水分子の膜透過速度は細孔壁の電荷密度の影響を受けることが明らかとなった。また、電荷原子の配置は、透過する水分子の配向性を大きく変えることも明らかとなった。本研究では、直線的な配置と二重螺旋的な配置の二つを検討したが、二重螺旋的な配置の方が高圧領域で高い透過流束を示した。つまり、電荷の配置を最適化することで透過流束を増加させることが可能である。また、低圧において細孔壁に電荷がない無極性なナノチューブでは水分子の透過が起こらなかった。これはより低圧で高い透過流束を得るためには、細孔壁に極性基の存在が必要であることを示唆している。また芳香族系ポリアミドの NH 基と C=O 基を適切に配置させることができれば、水分子の高速な透過パスを構成できることが示唆された。これは、従来の逆浸透膜の更なる改良の可能性を示唆している。

5. 今後の課題

今後は逆浸透膜性能の重要な指標である、塩の阻止率のシミュレーションを行なっていく必要がある。細孔壁に存在する電荷が円の阻止率にどのような影響を与えるのかは興味深い課題である。また、これらのシミュレーション濃度分極などの影響などを定量的に評価していく必要がある。より長時間の透過シミュレーションを行う必要があるだろう。阻止率の定量的な把握にはさらなる検討が必要である。また電荷をもつカーボンナノチューブを鋳型とした芳香族系ポリアミド膜モデルを用いた透過シミュレーションでどの程度の透過流束が得られかの検討は今後の課題である。

6. 文 献

- 1) Hiromitsu Takaba, Yasushi Onumata and Shin-ichi Nakao, "Molecular Simulation of Pressure-driven Fluid Flow in Nanoporous Membranes", J. Chem. Phys., 127 (2007) 054073.

Theoretical Design of Novel Aquaporin Like Reverse Osmosis Membrane to Realize High Water Flux and Salt Rejection

Hikomitsu Takaba

School of Advanced Engineering, Kogakuin University

Summary

For reverse osmosis membranes used for seawater desalination, membranes with high water permeability and salt rejection are required even at low pressure. Therefore, it is desired to develop a reverse osmosis membrane based on a novel transport mechanism to overcome conventional membrane performance. In this study, we focused on the mechanism of water permeation in water channels of biological membranes such as aquaporin, and theoretical design of reverse osmotic membrane based on novel transport mechanism was carried out by molecular dynamics (MD). Aquaporin has a water channel, showing a high-speed transport of water molecules realized by forming a continuous hydrogen bonding with amino acid residues in the pore wall. Such a transport mechanism would be different from the conventional reverse osmosis membrane based on polymer sorption / diffusion mechanism, and if it can be realized even with artificial membranes using a pressure difference as a driving force, it will lead to the development of a novel reverse osmosis membrane. In this study, theoretical evaluation of water flux in a one-dimensional pore model modeling aquaporin water channel. Fluctuating wall – MD was used for modeling of permeation under a constant pressure difference by keeping the pressure of two liquid phases across the membrane constant. Single-walled carbon nanotube-like pores were used as a simplified pore model of aquaporin water channel. Charged atoms were arranged in the pore wall to form a hydrogen bonding with permeating water molecules. From the MD results, it is clarified that water molecule shows a single file diffusion with highly controlled molecular orientation by forming hydrogen bondings with charged atoms in the pore wall. The difference in the permeation behavior of water molecules influences the flux, and by arranging charges in a double helix in the pore wall, observed water flux was much higher than that reported in aquaporin of 10^8 molecule / s. It was also revealed that the flux increases in proportion to the applied pressure. It would be concluded that a reverse osmosis membrane based on a novel mechanism with controlling molecular orientation in the pores has a potential to show a extremely high permeation flux compared to the conventional ones.