

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 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）

本利用申請課題は平成 25 年 11 月、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』の一環として実施する。

本研究では、信州大学 COI で購入したスパコンによるシミュレーション/地球シミュレータを活用した大規模シミュレーションと信州大学の革新的実験技術との連携により、これまでの延長上にはない強靱で透水性の優れた水処理膜を世界で初めてカーボン系材料から開発することを目的とした提案であり、社会実装を目指した革新的な「造水・水循環システム」を構築し、生命維持、地球環境に大きく貢献する国家プロジェクトとして実施されている。CNT 複合ポリアミド膜、DLC 膜、ナノ炭素複合膜など、高機能水処理膜のメカニズムの把握とさらなる向上を目指す。

現在、水処理膜は主に架橋芳香性ポリアミドが主に用いられ、分離膜の耐久性、耐薬品性、耐熱性、表面特性等の一定の評価が得られているが、本研究の目指す水処理膜は、さらに耐久年数を延ばし耐薬品性に優れたロバストな炭素系膜であり、従来の延長技術にない、オリジナリティを有する。本研究の研究拠点 COI プロジェクト「アクア・イノベーション拠点」は H25 年度～H34 年度の期間にて実施され、最終目標は造水システムの社会実装であり、全体の研究体制は膜の材料設計、モジュール化、システム設計などを受け持つ産官民からなる。本研究グループの短期的目標は実験グループが合成した水処理膜の原子構造を理解し、水処理を向上させる要因、阻害する要因をナノレベルの原子挙動から把握し、改善策を実験グループにフィードバックし、水処理膜機能向上を目指すことにある。

シミュレーション研究手法として、第一原理手法である DFT 計算、パラメタを用いた古典分子動力学に従い、ロバスト水処理膜の透水性、脱塩性、耐久性などの評価を行う。利用

する計算コードは、地球シミュレータで高効率計算が期待できる PHASE、Quantum ESPRESSO、Dl_class を利用した。

既知の論文を参考にグラフェンに空けた細孔から海水 (NaCl 入りの水) から水分子のみが小さい水クラスターとなって通過する現象を再現した (図 1)。

成果として、信州大学の実験チームが合成に成功した CNT とポリアミドの複合水処理膜に関して、古典分子動力学シミュレーションより、その膜の透水性、脱塩性能を既存の RO 膜と比較することで解明した (図 2)。CNT の周りにポリアミドを合成する MPD、TMC 分子が CNT の六員環と π - π 結合で配向し、振動が抑えられることによる効果であることが分かった。この振動の抑制により CNT 周りのポリアミド部分が従来の RO 膜よりも固くなり、塩 (NaCl) の侵入を妨げる原因となることが分かった。また現在は単層カーボンナノチューブだけでなく、二層チューブなどでの膜構造も得ている。二層チューブではポリアミド部分の配向性がより高くなっている結果が得られている。

さらに、これらの基礎になる計算として、水中におけるポリアミドの周りの水の拡散運動について (図 3)、水分子が (グラフェンに空けた) 細孔を通りやすくするための分子修飾 (図 4) について、第一原理分子動力学計算を数原子から数千原子の系で実施した。さらに、多数の CNT とポリアミドの複合水処理膜に関して、大規模な古典分子動力学シミュレーション用の構造作成とシミュレーションコードの改良を行った。

図 3 では、芳香族ポリアミドを構成する 2 つの MPD 分子と 2 つの TMC 分子が結合しており、それらのアミド結合部分と水酸基 OH が周りの水と水素結合し、水を近づけている様子が示された。また、一方で炭素の周りでは水の水素結合が切れており、自由な水になっていることが予想された。今後も計算を継続す

る。

図4により、炭素細孔を水素で修飾した場合は、膜の運動は殆ど無く水と水素との相互作用は弱く、単純な細孔径が水の通りやすさを決定することが示された。アミノ基 NH_2 の場合、水酸基 OH の場合、膜は非常に活発に動くことが示され、これらは電荷を帯びて水と水素結合し、特に水酸基は水を強く引き付け、細孔近傍まで水を呼び寄せることが示された。

図5により、MPD分子とTMC分子とが重合し大規模ポリアミドを作成し、CNTと混ぜることができた。また、古典分子動力学コード `d1_class_1.9` を改良し、数百万原子の系でMD計算を可能にした。このモデルは約150万原子の規模で、この大規模の古典分子動力学シミュレーションより、より実験に近い膜の構造を明らかにした。具体的にはCNTにキャップがある場合にもキャップ部分に沿ってポリアミドは配向することがわかった。

この様に、水処理膜の種々のシミュレーションに対し、地球シミュレータは非常に効果的である。

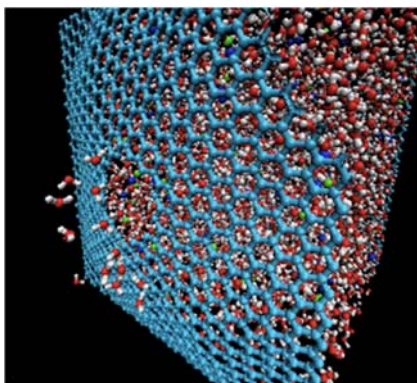


図1: グラフェン膜の水透過シミュレーション

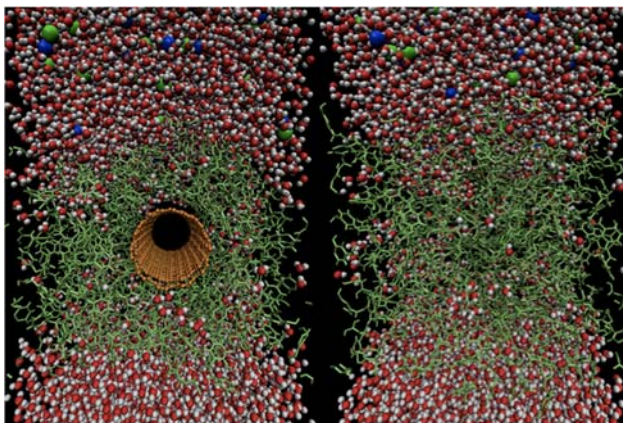


図2: 信州大学の開発したCNT入りポリアミド(左)と単体ポリアミド膜(右)の脱塩の様子

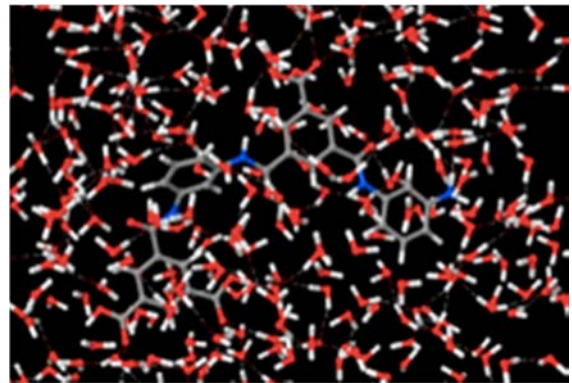


図3: 短いポリアミドが水分子と水素結合する様子(約400水分子)

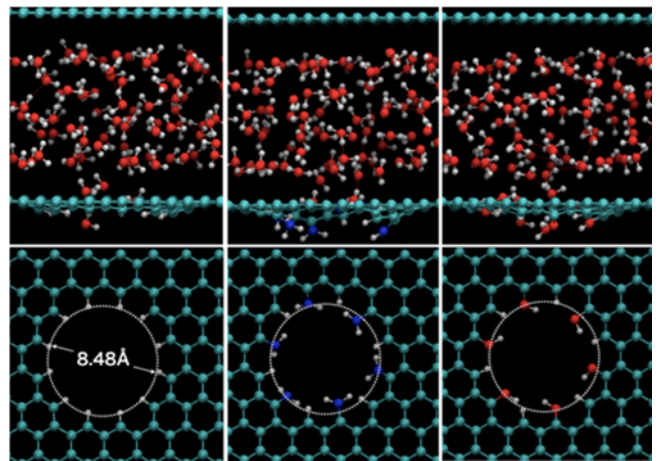


図4: グラフェン面の細孔をそれぞれ左からH, NH_2 , OH で修飾し、水を透過させた様子

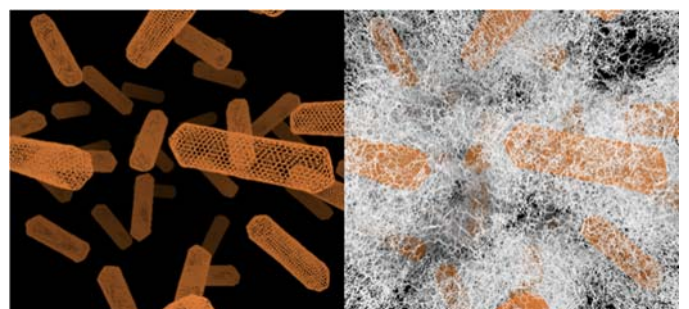


図5: 単体CNT(左)から大規模ポリアミド複合膜(右)を作成した様子