### 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, 荒木 拓海 \*1,2,3, Rodolfo Cruz-Silva\*3, Josue Ortiz-Medina\*3, Aaron Morelos-Gomez\*3

- \*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、厳しい自然環境条件での海水淡水化が求められる中東地域等にも広く普及可能な、耐汚染性、膜洗浄用の薬品への耐性を持ちうる水処理膜を世界で初めてカーボン系材料から合成すことを目指し、その研究開発に取り組んでいる。

本研究課題は、地球シミュレータを活用した大規模シミュレーションにより、本プロジェクトで開発した炭素系水処理膜の構造、透水性、脱塩性のメカニズムを原子・原子の相互作用から明らかにし、実験にフィードバックして、より高性能の水処理膜の設計を目的にしている。今年度は、信州大学で開発に成功したカーボンナノチューブ(CNT)+ポリアミド水処理膜、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜について、実験とシミュレーションとの連携により得られた成果と、水と膜との基礎的な振る舞いの研究結果について報告する。

キーワード:ナノカーボン、カーボンナノチューブ、芳香族ポリアミド、水処理膜、脱塩性能

#### 1. はじめに

経済協力開発機構の報告によると、2013 年現在、世界で11億人余りが安全な飲料水にアクセスできず、26億人が環境衛生(排水処理など)用水を適切に確保できない状況である。また汚れた水から生じる感染症により現在でも、2百万人以上の子供が汚染水で命を落とし、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。さらに最近ではシェールガスなどのガス資源の採取時には、採取資源の7倍にも及ぶ大量の油を含む『随伴水』が発生し、環境における水資源汚染が問題になっている。

信州大学アクアイノベーション拠点では、革新的な「造水・水循環システム」を構築し、それを用いた造水システムの社会実装が最終目標である。全体の研究体制では、膜の開発、モジュール化、プラント・システム設計などの産官民連携による開発が特徴である。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。

現在、水処理膜は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。しかし世界的に普及させるためには、 これらの耐性に優れ、長期に渡り水処理膜としての性能を 維持するロバストな水処理膜が必要である。

本プロジェクトでは、従来の高分子膜、無機膜、セラミック膜などの耐久性が不十分な素材から作るのではなく、ナノカーボンによるダイヤモンドライクカーボン、CNT複合材、グラフェン複合材などのロバストな性質を有する材料から耐久性の高い革新的ロバスト炭素膜を創生する、これまでにない新しい手法で水処理膜の合成に取り組んでいる。

信州大学は、カーボン研究では世界を先導する国際的研究機関であり、H27年度にCNT+芳香族ポリアミド膜、DLC膜に関して、優れた水処理膜の合成技術に成功した。これらの実験データをもとにした膜の原子構造をシミュレーションにより構築し、これらの膜がなぜ水・イオン分離機能に優れているかを、膜と水・イオンとの原子間相互作用に基づく分子動力学法により膜を評価した。今年度は主に、構造作成のためのシミュレーション技術、透水性、脱塩性の定性的理解に焦点を当てて報告する。

本研究では、パラメタを含む経験的ポテンシャルに基づく古典分子動力学により、膜の構造最適化、膜内の水・イオンの相互作用による透水性、脱塩性を評価した。パラメ

タは第一原理手法である DFT 計算により得た。計算コードは、地球シミュレータで最適化済の PHASE、Quantum ESPRESSO、DI poly を利用した。

本研究の体制は、実験による革新的膜の合成は遠藤グループ(COI 研究統括責任者)、膜分析評価は林グループ(COI サブ研究リーダー)が実施し、水分離膜の元素構成比・密度、TEM 像、水処理機能(脱塩率、流水量)などの膜機能特性データを収得し、高度情報科学技術研究機構(RIST)グループでは実験データから原子構造を作成し、第一原理シミュレーションで膜機能特性を評価した。実験とシミュレーションが連携して、現実の膜の水処理メカニズムの特性把握を試みた。

#### 2. 実験とシミュレーションによる水処理膜評価

#### 2.1 CNT ポリアミド水処理膜シミュレーション

水処理膜では、海水と淡水を半透明膜(水は通すが塩分(Na, Cl イオン)は通さないない膜)で分離させ、海水側に生じる浸透圧に逆らい圧力をかけて、海水から淡水をつくる逆浸透膜が、エネルギーコスト面から支流になっている。

信州大学の実験チームでは、従来のポリアミド水処理膜に CNT を添加して、耐久性が強く脱塩性能が高い CNTポリアミド複合水処理膜の合成に成功した [1]。従来技術では、CNT はポリアミドにほとんど添加出来なかったが、信州大学ではこれまでの 150 倍にあたる 15.5 重量%まで添加して、複合水処理膜としての高性能を得ることを世界で初めて可能にした。以下に、この複合膜の合成過程と、逆浸透圧での脱塩性能に関する水処理メカニズムをシミュレーションの側面から説明する [2]。

芳香族ポリアミドは、1,3-diaminobenzene(メタフェニレンジアミン、MPD)と 1,3,5- benzenetricarbonyl trichloride(ベンゼントリカルボニルトリクロリド、TMC)の分子同士の重合過程することにより合成される(図 1)。

本シミュレーションでは、実験と同様な手順(図2の 左から右に向かう手順)により膜を合成した。まずCNT

図1 MPDとTMCの重合からできたポリアミドモノマー。

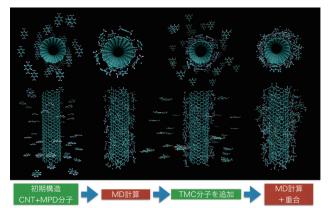


図2 CNT に配向した MPD、TMC の重合結合からなるポリアミド。

を MPD に添加し MD 計算を、その後 TMC を添加し MD 計算を行い、TMC が MPD に接近したところで重合する モデルを導入して、ポリアミド複合膜を形成した。その 結果、MPD は CNT との $\pi$  -  $\pi$  結合によって CNT に沿って配向する結果が得られた。この結果は実験の TEM 像と 一致する。

この CNT ポリアミド複合膜を隔てて、海水側(右)に 圧力 50 気圧をかけ、浸透圧に逆らって淡水(左)側に真 水を通す逆浸透圧シミュレーションを実施した(図 3)。 従来 CNT 水処理膜では、水は CNT の内部を透過するモデ ルとなっているが、本研究では水は CNT の表面を通るモ デルが特徴である。

水処理膜の機能として、塩分の阻止率(脱塩性)について調べた。図4には、海水側から塩分( $Na^{\dagger}$ ,  $C\Gamma$  イオン)が膜にどの程度の厚さ浸透するか、開発した RO 膜と従来の RO 膜で比較した。

その結果、従来 RO 膜では膜の内部 15Å 程度塩分が膜に進入するのに対し、開発した RO 膜では塩分は膜の表面で遮断され、優れた脱塩性能を有することがシミュレーションで示された。脱塩の観点から膜が薄くても十分脱塩が可能であることが示された。脱塩性が向上した理由について、CNT がポリアミドに添加されたことによる水と膜の動きやすさの目安となる拡散係数を求めた。拡散係数は  $D_i=1/6t$  ( $|\mathbf{r}_i(t)-\mathbf{r}_i(0)|^2$ ),  $t\to$ 無限大、で定義される。表 1 に計算結果を示す。

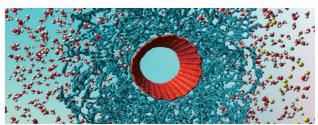


図3 CNTポリアミド複合膜による逆浸透圧シミュレーション (水分子の個数は実際より間引いて表示している。右側が 海水、左側が水。赤:酸素、白:水素、黄色:Na、緑:塩素)

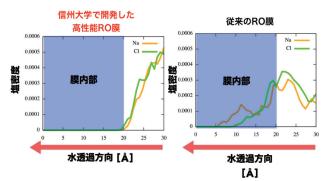


図4 開発したRO膜と従来のRO膜への塩分透過の比較

表 1 ポリアミド、CNT ポリアミド膜の水と膜の拡散係数 (拡散定数の単位 cm²/s)

膜	ポリアミド	CNT ポリアミド
水の拡散係数	$3.38 \times 10^{-5}$	$3.07 \times 10^{-5}$
膜の拡散係数	$2.72 \times 10^{6}$	$2.13 \times 10^{6}$

CNT をポリアミドに添加したことにより、ポリアミドの拡散係数が減少している。これはポリアミドと CNT とが $\pi$ - $\pi$ 結合し、ポリアミドが CNT に沿って配向したために振動の自由度が制限され、膜のゆらぎが減少し膜が固くなったためと考えられる。一方、水の拡散係数はあまり減少していない。これらから、(1) ポリアミドが規則正しく整列した結果、膜の動きが抑制されイオン半径の大きな塩イオンが膜の隙間を通すことが難しくなった、(2) 配向したポリアミド膜の隙間を水は膜との衝突が減少して通ることができる、と考察される。シミュレーション結果は、CNT ポリアミド膜は透水性に優れているという実験結果とも一致する。

CNT ポリアミド膜は従来のポリアミド膜と比較して、 脱塩性、透水性は同等かそれ以上であり、構造的には CNT により膜の強度が増し、耐久性の面では CNT ポリア ミド膜が優れている。

#### 2.2 DLC 水処理膜シミュレーション

CNT ポリアミド水処理膜が海水—淡水化による飲水処理に使う RO 膜に対し、次に報告する DLC 水処理膜は、石油や非在来型資源開発など厳しい条件下での随伴水の水処理膜の応用として利用される膜である。実験分析の結果、信州大学で開発された膜は、従来の DLC 膜より柔らかく、脱塩性は 0.2% の NaCl 水溶液から最大で 96% とい NaCl 除去率を示した。最大の特徴は、添加する窒素ドープ量を制御することにより、膜の構造を変え、脱塩性、透水性、耐塩素性などの特性が変化し、最適条件を探ることが可能なことである。そこで窒素ドープ量による膜がどのように構造変化するかを、計算機シミュレーションを用いて調べた [3] (図 5)。

DLC 膜では、炭素原子が sp³、sp² 共有結合のいずれかで近接原子と結合している。sp³ 共有結合では 4 個の近接原子と 3 次元的なダイヤモンド結合し、sp³ 共有結合では 3 個の近接原子と 2 次元的な CNT、グラフェンの様な平面的な結合をしている。sp³、sp² 共有結合の比を制御できれば、DLC の構造固有な構造、例えば細孔のサイズ、空孔の大

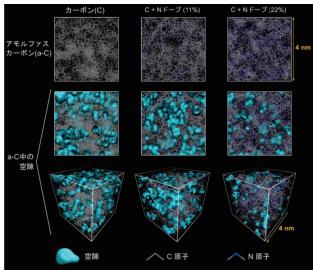


図5 窒素をドープした DLC 水処理膜の構造特性。

きさに影響を及ぼすと予想して、共有結合の比の制御を考 察した。

シミュレーションでは、窒素をドープすることにより 共有結合の比が変化する結果が得られた。炭素だけではダイヤモンド結合(sp³ 結合)を作る傾向が強く、その結果、 炭素原子間のネットワークが終端し、空孔が増した(図 5 の左)。一方、窒素ドープ量が増えると窒素を介した sp² 結合が増し、この結合は炭素間のネットワークを作りやす く、空間を埋め尽くして空孔が減少する結果を得た(図 5 の右)。空孔のサイズが小さくなれば脱塩性は向上する。 これら窒素ドープした DLC 構造の変化について、実験と シミュレーションの計算結果は一致している。現在、シミュレーションにより脱塩性、透水性の特性評価を進めている (図 6)。

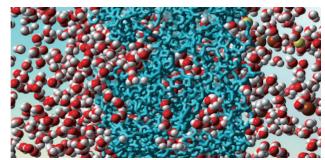


図6 DLC 膜による逆浸透圧シミュレーション。

## 2.3 細孔を形成する分子が水の透水性に与える効果について

水分子が細孔を通過するときの通りやすさについて、細孔端の修飾分子を変えて、第一原理計算により評価した。ポリアミド構造は複雑で、その細孔における修飾分子を取り扱いには様々なバリエーションがあるので、まず、単純にグラフェンに細孔を作り、3種類の水素 H、アミノ基NH、水酸基 OH で細孔端を原子修飾したモデルを作成した。

図7の様に、下方に細孔をもつグラフェン、上方にグラフェン、その間に水を挟んで、100気圧程度になる空間に水を閉じ揉めた。シミュレーションの結果、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、この場合は単純な細孔径が水の通りやすさを決めてい

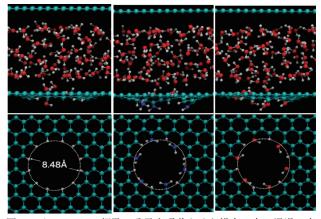


図7 グラフェンの細孔に分子を吸着させた場合の水の通過の変化(左から、水素、アミノ基、水酸基を細孔端に修飾)。

ると考えられる。アミノ基 NH<sub>2</sub> と水酸基 OH の場合、膜は非常に活発に動くことが示された。これらは電荷を帯びており親水性であり、水分子と水素結合し、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、通りやすくしていることを示唆した。

#### 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性能評価とメカニズム把握に取り組んでいる。合成に成功した CNT ポリアミド複合水処理膜、DLC水処理膜について、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、シミュレーションにより原子レベルで理解することが可能となった。今年度は水分子の定性的な解析であったが、今後はより定性的な解析を行い、膜設計に資するデータの獲得に取り組む予定である。また水分子、塩イオンと膜との相互作用を、水分子の濡れ性、表面張力、親水性/疎水性、等のマルチフィジックスの側面から理解し、加えてファウリングなどの膜の耐性も評価し、実験とシミュレーションとの連携により水処理膜の向上に努めたい。

#### 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された。

#### 文献

- [1] Shigeki Inukai, Rodolfo Cruz-Silva, Josue Ortiz-Medina, Aaron Morelos-Gomez, Kenji Takeuchi, Takuya Hayashi, Akihiko Tanioka, Takumi Araki, Syogo Tejima, Toru Noguchi, Mauricio Terrones & Morinobu Endo "High-Performance Multi-Functional Reverse Osmosis Membranes Obtained by Carbon Nanotube- Polyamide Nanocomposite." Scientific Reports 5, Article number: 13562, 2015.
- [2] Takumi Araki, Rodolfo Cruz-Silva, Syogo Tejima, Kenji Takeuchi, Takuya Hayashi, Shigeki Inukai, Toru Noguchi, Akihiko Tanioka, Takeyuki Kawaguchi, Mauricio Terrones, and Morinobu Endo, "Molecular Dynamics Study of Carbon Nanotubes/Polyamide Reverse Osmosis Membranes: Polymerization, Structure, and Hydration," ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (44), pp 24566-24575, 2015.
- [3] Josue Ortiz-Medina, Hiroki Kitano, Aaron Morelos-Gomez, Zhipeng Wang, Takumi Araki, Cheon-Soo Kang, Takuya Hayashi, Kenji Takeuchi, Takeyuki Kawaguchi, Akihiko Tanioka, Rodolfo Cruz-Silva, Mauricio Terrones and Morinobu Endo, "Nanostructured carbon-based membranes: Nitrogen doping effects on reverse osmosis performance", NPG Asia Materials, 8, e258, 2016.

### 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<sup>\*1, 2, 3</sup>, Takumi Araki<sup>\*1, 2, 3</sup>, Rodolfo Cruz-Silva<sup>\*3</sup>, Josue Ortiz-Medina<sup>\*3</sup> and Aaron Morelos-Gomez<sup>\*3</sup>

- \*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 describe the properties of water permeation and salt rejection for newly synthesized single-walled carbon nanotube(CNT)/polyamide(PA) nano composite by using molecular dynamics (MD) simulation.

Keywords: carbon nanotube, polyamide, water purification, desalination, molecular dynamics

#### 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 used molecular dynamics to simulate the influence of SWCNTs on the PA molecular structure of RO membrane.

# 2. Performance of NWCNT/PA composite as RO membrane[1]

Aromatic PA's are produced from the cross linked reaction

of 1,3- diaminobenzene (m-phenylendiamine or MPD) and 1,3,5-Benzenetricarbony trichloride (trimesoyl chloride or TMC) as shown in Fig. 1

Fig. 1 Reaction scheme of cross linked aromatic PA synthesis by MPD and TMC.

According to the cross linked reaction process, we construct both conventional PA membrane structures and new SWCNT+PA nanocomposite membrane structures using MD relaxation starting from different initial conditions shown in Fig. 2. The MPD adsorption simulations were performed by means of the DL-poly code and the atomic charges of the MPD and TMC monomers were determined by ab initio quantum calculation using the NWCHEM and Quantum Espresso codes.

We continued our analysis of the membranes by investigating

the diffusion of water molecules in the membrane region and analyzing the membrane mobility using the mean-squared displacement equation shown in Fig. 3. The plots of Figs. 3(e) and 3(f) show that the SWCNT+PA membrane has lower network mobility, which is explained by the strong van der Waals interaction of the PA aromatic molecules in the vicinity of the nanotube with the nanotube surface. The resulting PA network is more rigid and has properties very different from those of the conventional plain PA. Finally, the hydration of both membranes was investigated in simulated seawater solution. The resulting density profiles of water and salt ions are shown in Fig. 4(a) and Fig. 4(b), respectively. The addition of SWCNT to the PA might result in a high salt rejection membrane, suggesting a greater potential for desalination than the plain PA membrane, particularly for membranes used in one-step direct desalination from seawater.

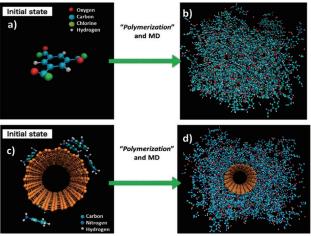


Fig. 2 Conventional PA and SWCNT+PA nano-composi membrane structure using MD relaxation starting from different initial condition.

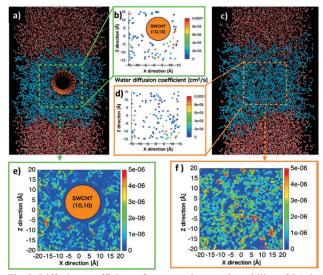


Fig. 3 Diffusion coefficient of water and network mobility of PA in the plain PA and SWCNT+PA after hydration with the water membrane.

The CNT provides new insights into the fabrication of novel membranes reinforced with tubular structures for enhanced desalination performance.

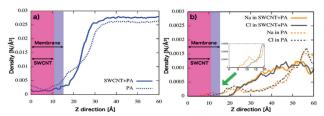


Fig. 4 Density profiles of Na, Cl, and water across the membrane.

#### Acknowledgment

The research is supported by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technologyand Technology.

#### Reference

[1] Takumi Araki, Rodolfo Cruz-Silva, Syogo Tejima, Kenji Takeuchi, Takuya Hayashi, Shigeki Inukai, Toru Noguchi, Akihiko Tanioka, Takeyuki Kawaguchi, Mauricio Terrones, and Morinobu Endo, "Molecular Dynamics Study of Carbon Nanotubes/Polyamide Reverse Osmosis Membranes: Polymerization, Structure, and Hydration," ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (44), pp 24566-24575, 2015.