

# 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 高度情報科学技術研究機構  
信州大学 先鋭領域融合研究群カーボン科学研究所  
信州大学 アクアイノベーションセンター

荒木 拓海 高度情報科学技術研究機構  
信州大学 先鋭領域融合研究群カーボン科学研究所  
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、低コストで耐久年数が高い、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としている。今年度は、信州大学で開発された多層カーボンナノチューブ（MWCNT）+ポリアミド水処理膜、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）膜について脱塩性・透水性、膨張黒鉛について油吸着、について得られた成果を報告する。

キーワード：ナノカーボン、多層カーボンナノチューブ、芳香族ポリアミド、膨張黒鉛、グラフェン、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、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。また、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、最終目標は造水システムの社会実装である。全体の研究体制は膜の開発、モジュール化、プラント・システム設計などを産官民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、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。実験による構造分析により、膜の原子構造を提案し、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。今年度は昨年度に続き、膜構造の解析、透水性、脱塩性の評価を詳細に行った。

用いた計算手法は、パラメータを含む経験的ポテンシャルを使った古典分子動力学（Molecular Dynamics:MD）である。パラメータは文献値と第一原理DFT計算で得られ

た値を用いた。計算コードは、地球シミュレータで最適化済の PHASE と、オープンソースコードである Quantum ESPRESSO、Dl\_poly を利用した。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。

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)、シミュレーションは高度情報科学技術研究機構 (RIST) グループが中心となって実施した。計算結果から導かれた水分子と水処理膜の現象について、実験とシミュレーションが連携して、議論して研究を進めた。

## 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) は通さない膜) で仕切ると、海水の塩分濃度を下げようと淡水側から海水側に圧力がかかる (浸透圧)。この圧力に逆らって、海水側に圧力 (逆浸透圧) をかけると、半透明膜で塩分が遮断され、淡水を得ることができる。通常、海水側には 50 気圧をかけている。図 1 その概念図である。

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している。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。

CNT ポリアミド複合水処理膜に対し、昨年度は単層カーボンナノチューブ (SWCNT) でシミュレーションを実施したが、今年度は実験で使用しているより原子数の多い多層カーボンナノチューブ (MWCNT) に対し、ポリアミドとの複合膜を作成し、逆浸透膜シミュレーションを行った。

図 2 では、MWCNT ポリアミド複合膜を隔てて、海水側 (図 2 右) に圧力 50 気圧をかけ、浸透圧に逆らって淡水 (図 2 左) 側に真水を通す逆浸透圧シミュレーションを示している。従来 CNT 水処理膜では、水は MWCNT

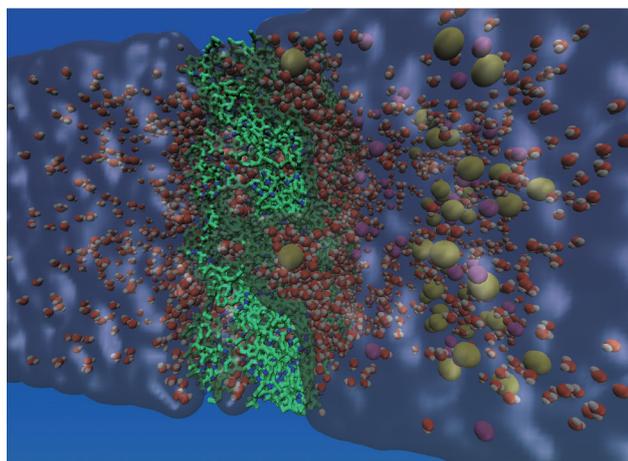


図 1 水処理膜の概念図 (中央が複合水処理膜。左が淡水、右が塩イオンを含む海水)

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 MWCNT の内部を透過していない。水は MWCNT の表面付近を通るモデルが本研究の特徴である。さらに、MWCNT に沿って配向したポリアミド層が透水経路を構成し、さらに電荷移動の効果により、透水率のアップに寄与していることを確認した。シミュレーションの結果は、MWCNT ポリアミド複合膜は従来のポリアミド膜単体よりも透水性に優れ、耐塩素性に関しても、CNT とポリアミド間の相互作用により塩素を阻止しやすくなることを示し、実験結果に一致した。

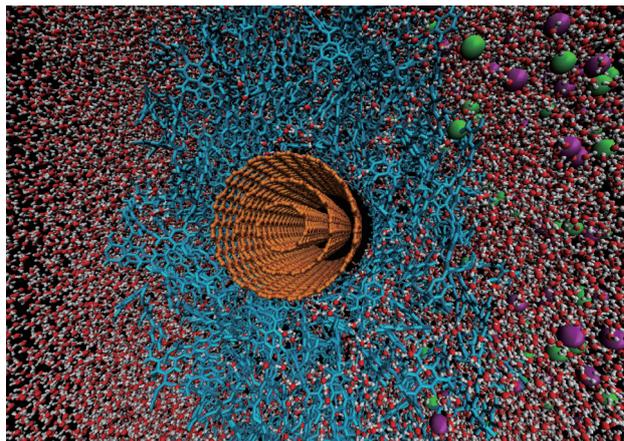


図 2 多層 CNT の逆浸透膜シミュレーション (ナトリウム (紫色) と塩素 (緑) を含んだ海水 (右側) に対して 50 気圧をかけ、真水 (左側) を取り出す。真ん中のオレンジが MWCNT で青緑がポリアミド部分を表している)。

### 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 Diamond-like-Carbon (DLC) 水処理膜は、石油やシェールガスなどの生産に伴い副次的に生産される地層水など、随伴水と呼ばれる汚染水の水処理膜として利用される膜である。そのため、厳しい条件下で利用される。

図 3 に示すように、DLC 膜では炭素原子が  $sp^3$ 、 $sp^2$  共有結合のいずれかで近接原子と結合し、膜が原子結合して厚みをもつのが特徴である。

信州大学で開発された DLC 膜は、実験分析の結果、従

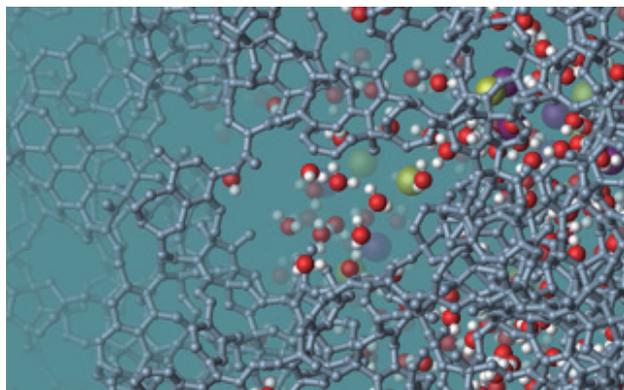


図 3 DLC 水処理膜 (膜構造は六員環がつながり、3次元構造を作っている。水は酸素 (赤) と水素 (白) からなり、塩分はナトリウム (紫) 塩素 (黄色) からなる)

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% の NaCl 除去率を示した。また、最大の特徴は、添加する窒素ドーブ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 [1]。窒素ドーブ量により膜がどのように構造変化するか、シミュレーションの結果を以下に示す。

DLC 膜では、 $sp^3$  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、 $sp^2$  共有結合では 3 個の近接原子と 2 次元的な CNT やグラフェンの様な平面的な結合をしている。 $sp^3$ 、 $sp^2$  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。

シミュレーションの結果、原子構造において、炭素だけでは  $sp^3$  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 4 の左)。一方、窒素ドーブ量が増えると窒素を介した  $sp^2$  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した(図 4 の右)。このような窒素ドーブした DLC 構造の変化について、シミュレーションの計算結果は実験と一致している。

また、DLC の電荷移動に対し、窒素は炭素と結合することにより炭素から電子を奪い、負の電荷を帯びることになる。この効果をモデルに考慮し、脱塩性、透水性の逆浸透膜シミュレーションを行った(図 5)。炭素のみの DLC 膜(図 5 左)と窒素添加した DLC 膜(図 5 右)を比較した場合、窒素添加 DLC の方が水分子がよく膜内に侵入することが示された(図 5 下)。これは窒素添加による分極の効果で、分極が現れたことにより水分子を引きつける効果が発現した。この分極効果は水分子以外にも塩(ナトリウム、塩素)に対して従来 DLC にない脱塩効果があることがシミュレーションからも分かった。

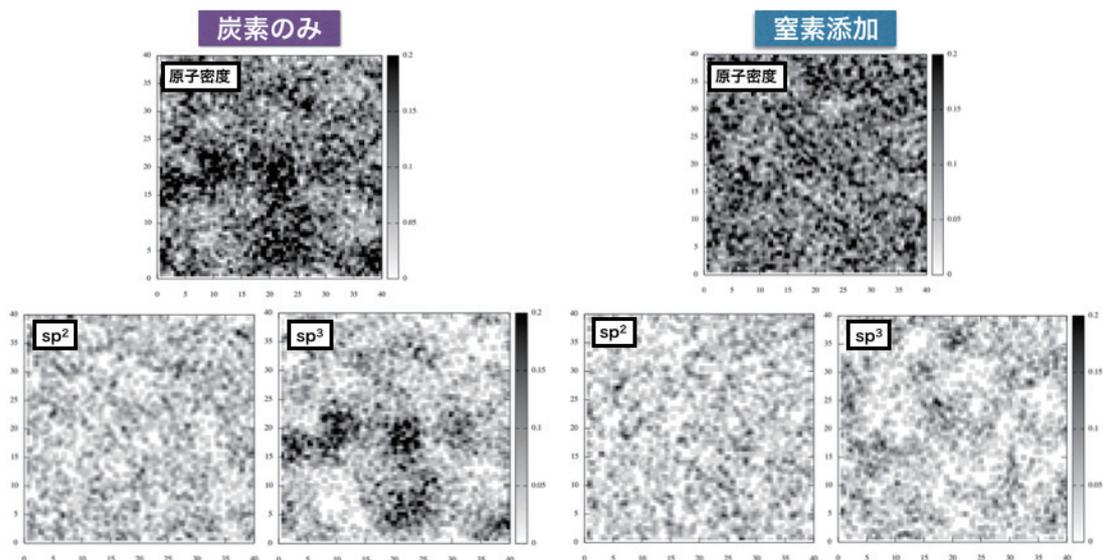


図 4 炭素のみの DLC と窒素添加した DLC の構造の違い

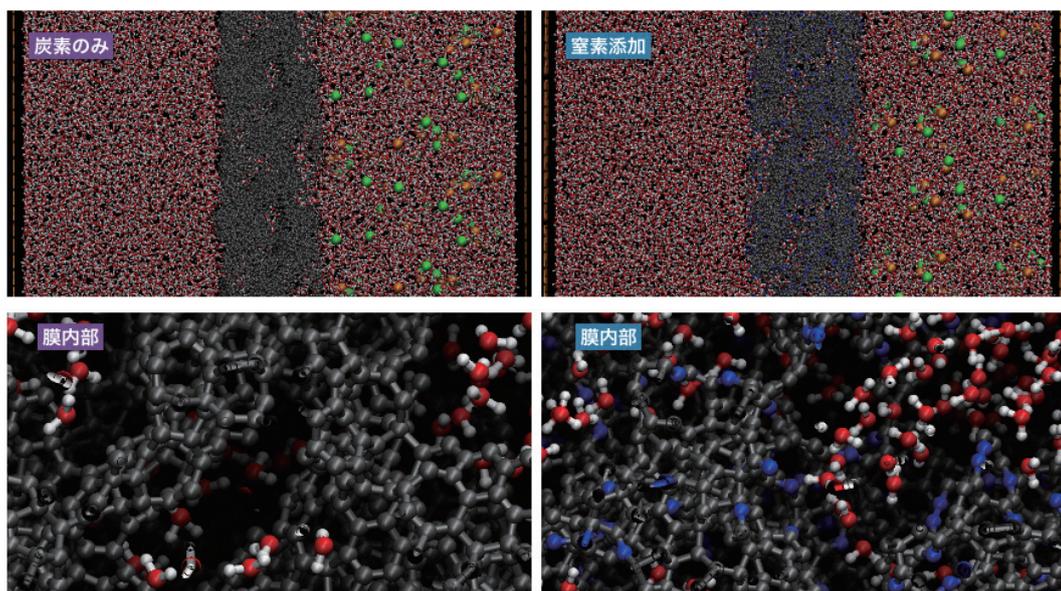


図 5 DLC 膜の逆浸透膜シミュレーション

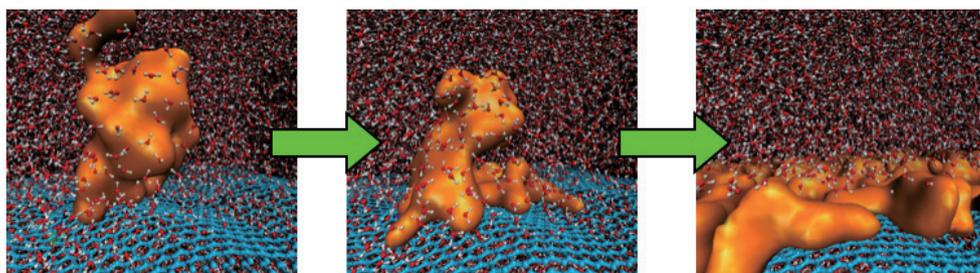


図6 膨張黒煙に対する油分の吸着の様子

### 2.3 膨張黒煙による油分吸着シミュレーション

信州大学では、DLC膜の他に、天然黒鉛から得られる膨張黒鉛（空隙の大きい黒鉛）を使い、随伴水から油分を選択的に吸着し、残留油分を当初の1/1000に低減することに成功した。本研究では、この実験に対するシミュレーションとして隙間の大きいグラフェン膜に対して、油滴分子を膜の直上に配置し、吸着の様子を検証した。MDシミュレーションにより、油滴が膨張黒煙の表面上に拡散的に吸着した結果を得た（図6）。膨張黒煙の表面付近に油滴が近づいた場合（図6左）、油滴が一気に表面に押し出され（図6真ん中）、完全に油滴と水の層に分離する（図6右）。この機構は疎水的相互作用がメインであり、水分子が油滴を膨張黒煙の表面に押し出すことで水素結合を稼ぎ、エネルギー的に安定した状態になることがメカニズムである。

### 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。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。今年度は透水性、脱塩性について、詳細なメカニズムを得ることができた。今後はより膜設計に資するデータの獲得に取り組み、さらに、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、シミュレーションの連携により、水処理膜の向上に取り組みたい。

### 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しております。

### 文献

- [1] 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 Research organization for Information Science and Technology  
Institute of Carbon Science and Technology, Shinshu University  
Global Aqua Innovation Center, Shinshu University

Takumi Araki Research organization for Information Science and Technology  
Institute of Carbon Science and Technology, Shinshu University  
Global Aqua Innovation Center, Shinshu University

Water will be a key issue in ensuring the sustainability of the human race in the 21st century. The many problems in the worldwide associated with the lack of clean, fresh water are occurred: 1.2 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 diseases transmitted through unsafe water or human excreta. 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. Our simulation group's objective is the understanding of chemical and physical properties and mechanism of real RO composite membrane developed by the experimental group at Shinshu university. In this report we show the properties of water permeability and salt rejection about the water process membrane consisted of new developed multi-walled-carbon nanotube (MWCNT)-polyamide (PA) and diamond like carbon (DLC) by a Molecular Dynamics simulation.

**Keywords:** MWCNT, PA, DLC, water permeability, desalination, MD simulation

## 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. The RO membrane as a semipermeable film removes ions, molecules, and larger particles among seawater under an applied pressure to overcome osmotic pressure.

Our project has been studying performances of the new nano-composite membrane from both experimental analysis and computational simulations. One membrane was carbon nanotubes/polyamide nano-composite thin films. It was found that the addition of MWCNTs to PA membrane decreased the pore size of the composite membrane and increases the Na and Cl ion rejection. The other was the DLC membrane with atomic combination of  $sp^3$  and  $sp^2$  carbon hybridization. Nitrogen doping on the carbon-based membranes resulted in high salt

rejection and high water permeability [1]. In this work, we used molecular dynamics to simulate the influence of such nano carbon structured water process membranes.

## 2. Research on the Membrane of the Water Treatment Process Based on Simulations and Experiments

### 2.1 Mechanism of Water Process for MWCNT-PA-based Membrane

Experimental group of Shinshu-university successfully prepared a high-performance RO composite thin membrane using MWCNT and aromatic PA by interfacial polymerization. The membrane indicates that it contains 15.5 wt. % of MWCNT, which is at least 150 times higher than previously reported MWCNT-PA membranes. Consequently, high performance membrane processes in terms of the not only water permeability, but also water desalination obtained in a suitable amount of MWCNT in PA.

In previous years we have carried simulations using single-

wall CNT, but in current year we have done using multi-wall CNT containing of the more number of atoms. In Fig.1, clean water molecules are located at the left side of the membrane, and seawater, consisting of water and NaCl molecules, is located at the right of the membrane. The membrane separated the clean water from seawater. MD simulations were performed to allow for membrane hydration under a pressure of approximately 5 MPa in the seawater side of the membranes. In the conventional RO model using MWCNT composite, water molecule can flow inside the CNT, but in our model water molecules flow on the surface of the MWCNT. We found that orientation of the PA network along the MWCNT surface increased the water permeability. Furthermore, the charge transfer from PA to MWCNT contributed to the higher water permeability. The results of the simulation reveal that MWCNT-PA-based membrane is higher water permeability and salt rejection than conventional simple PA membrane, because of strong interaction between MWCNT and PA. These simulation results agree to experimental results.

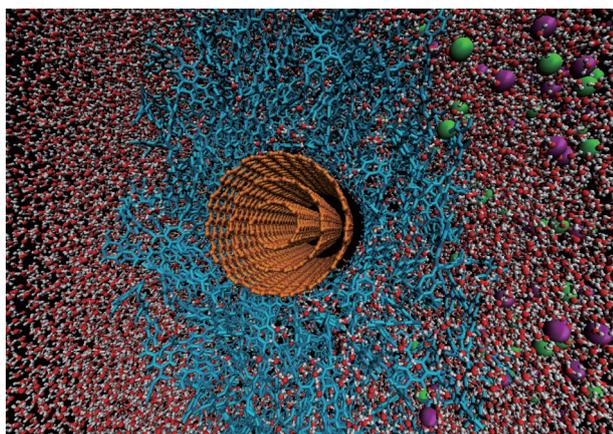


Fig. 1 The water process model using MWCNT-PA-based membrane.

## 2.2 Mechanism of Water Process for DLC-based Membrane [1]

The amorphous carbon based nano structure shown in Fig.2 is called diamond-like-carbon (DLC) membrane. Atomic bonds among DLC membrane are the combination of  $sp^3$  and  $sp^2$  carbon hybridization. Molecular simulations indicate nitrogen doping on the carbon-based membranes drastically modifies the pore distribution and avoids the formation of clustered regions of high-density carbons. The optimum nano-carbon-based membrane has up to 96% salt rejection rate for 0.2 wt% NaCl saline water, with high water permeability. The effect of nitrogen doping on DLC induced the charge transfer from carbon to nitrogen atom. So it results that water permeability of nitrogen doping DLC is higher than that of pure DLC because the charged DLC structure attracts water molecular with a polarization in Fig. 3

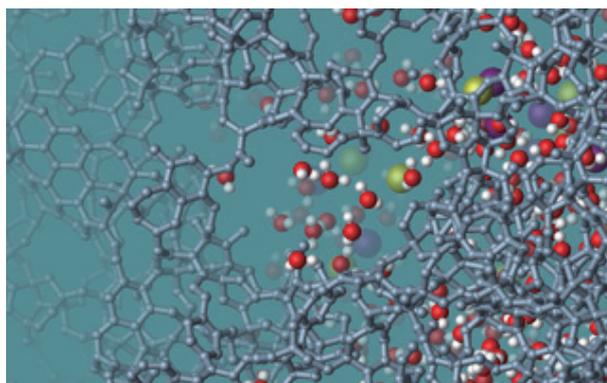


Fig. 2 Atomic nano structure of DLC membrane.

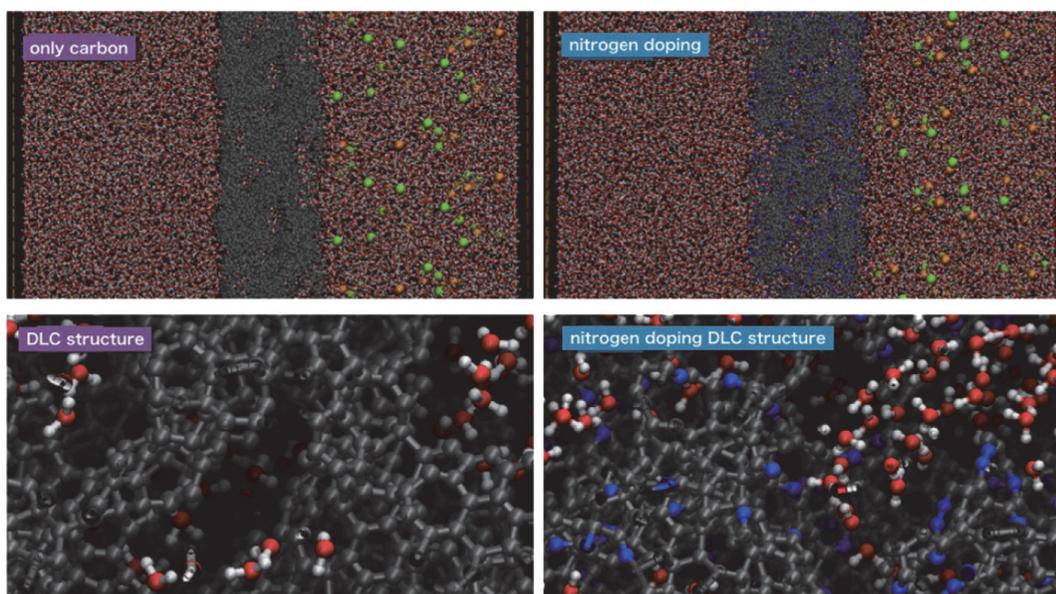


Fig. 3 Water permeability (upper part) and nano structure(lower part) of pure DLC (left side) and nitrogen doped DLC (right side).

### 3. Summary

Nano scale molecular simulations are able to the understanding of chemical and physical properties and mechanism of real composite membrane of water process. The collaboration between experimental and simulation group would be leading to the innovation of water process membrane consisted of robust carbon composite materials.

### Acknowledgements

This research is supported by the Center of Innovation Program, Global Aqua Innovation Center for Improving Living Standard and Water Sustainability from Japan Science and Technology Agency (JST).

### Reference

- [1] 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.

