

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

山中 綾香 高度情報科学技術研究機構

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。

これらの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、耐ファウリング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、信州大学で開発された多層カーボンナノチューブ(MWCNT) + ポリアミド(PA)水処理膜のタンパク質に対する耐ファウリング性の全原子古典分子動力学シミュレーション、膜の透水性の粗視化モンテカルロシミュレーションを実施し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(DLC)、カーボンナノチューブ(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古典分子動力学(Molecular Dynamics:MD)シミュレーションにより膜を評価した。今年度は昨年度に続き、耐ファウリング性、透水機構の評価を詳細に行った。

古典MDシミュレーションではパラメタを含む力場ポテンシャルを用いる必要があるが、パラメ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、Lammps、DLpoly 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 牛血清アルブミン (BSA) を用いたファウリングシミュレーション

逆浸透膜による水の淡水化処理を行う際、先立つプロセスとして、塩素処理、オゾン処理、ナノ/マイクロスケールのろ過等による異物の除去が行われるが、たんぱく質等の有機物は十分に除去されず膜に吸着し、膜の汚染 (ファウリング) を引き起こす。一旦ファウリング層が形成されてしまうと水の透過率が下がってしまうため、性能を保つために塩素水を用いた膜の洗浄が必要となる。その際、膜中のポリアミドが塩素によって破壊されるため、頻りに洗浄が行われると膜の劣化が急速に進む。そのため、耐ファウリング性能を持った逆浸透膜の開発が大変重要である。

信州大学で開発された MWCNT/PA 複合水処理膜は、従来技術の 150 倍の 15.5 重量 % の CNT 添加を実現し、高い耐久性と脱塩性能の両立に成功している。今回、牛血清アルブミン (BSA) を用いた実験により、この CNT/PA 複合水処理膜のたんぱく質に対する耐ファウリング性が発見された。本研究では、この耐ファウリング性の起源について MD シミュレーションを用いて解析を行った。

シミュレーションに際して、CNT/PA 複合水処理膜の構造を 3 層のグラフェン+PA (GPA) とモデル化し、まず膜

の性質について解析を行った。図 1(a, b) に GPA 膜、PA 膜中の水分子のスナップショットを示す。図中白点線で囲まれた領域に対して、膜中の PA 構成原子、水分子、水分子-PA 間の水素結合の拡散係数とその分布の解析を行ったところ (図 1(c-h))、GPA 膜は PA 膜に比べ、PA 部の拡散係数が半分ほどに低下することが明らかになった。PA の剛性が高まることで BSA との構造整合性が低下し、耐ファウリング性につながると考えられる。また、重要な知見として、GPA 膜において膜表面に水分子が水素結合し、界面水を形成していることがあげられる。界面水が形成されることでその後の BSA の膜への付着が阻害される。

次に、膜上に BSA を配置しシミュレーションを行った。膜の表面は図 2(a, b) のように GPA 膜が PA 膜よりも滑らかであり、その上の BSA は図 2(c, e) のようになった。

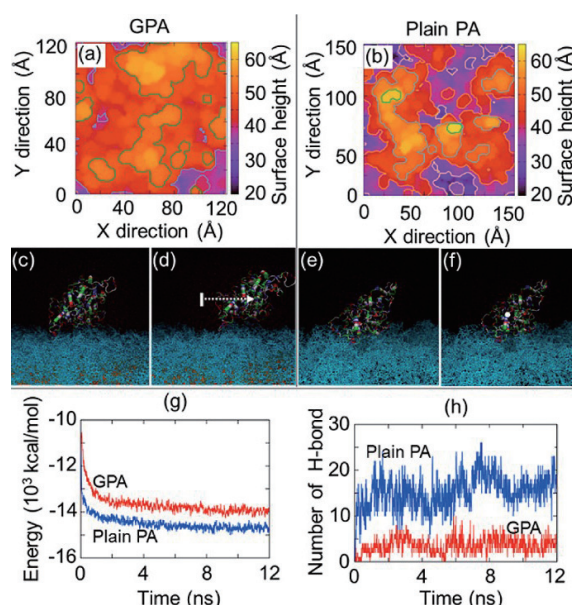


図 2 (a) GPA, (b) PA 膜表面の高さ分布、(c) GPA 上、(d) GPA 上水流有、(e) PA 上、(f) PA 上水流有の BSA のスナップショット、(g) 膜上の BSA のエネルギー、(h) BSA-膜間水素結合数。

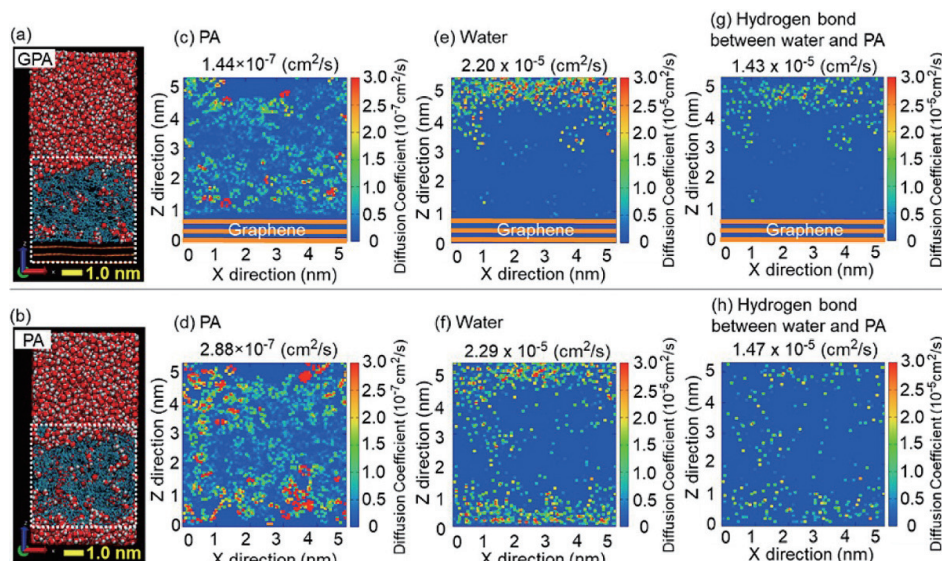


図 1 (a) GPA, (b) PA 膜のスナップショット、および (c, d) 膜中の PA、(e, f) 水分子、(g, h) 水分子-PA 間の水素結合の拡散係数の 2 次元プロット。

GPA 膜上では PA 部の剛性と界面水の効果により膜への付着がほとんどないのに比べ、PA 膜上では BSA は膜に付着してしまっている。水流を加えると、GPA 膜上の BSA は水に流されて移動したが、PA 膜上ではほとんど動かなかった。PA 膜上の BSA は GPA 膜上に比べてエネルギー的に安定であり (図 2(g))、これは BSA が膜と水素結合を組み (図 2(h))、その相互作用により安定化しているためである。

シミュレーションの結果、CNT 添加により、(i) PA 部の剛性上昇による BSA との構造整合低下、(ii) 膜表面の滑らかさ上昇、(iii) 界面水形成による BSA- 膜間相互作用阻害、の 3 効果が水処理膜に加わり、これが CNT/PA 複合水処理膜の耐ファウリング性の起源となることが明らかになった (図 3)。

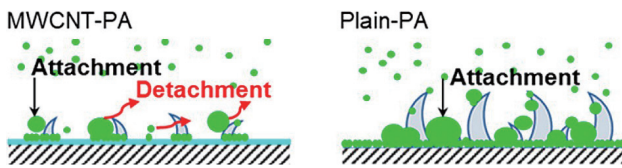


図 3 CNT/PA 複合水処理膜の耐ファウリング性起源

2.2 CNT/PA 膜の透水性解明のための粗視化モンテカルロシミュレーション

昨年度までに、PA 単体の膜に比べて CNT/PA 複合膜では、CNT の近傍の PA は配向しかつ PA から CNT への電荷移動により電荷を帯びているため、電荷を帯びた PA に水分子が引き寄せられ膜内に浸透することにより、高速透水性の機能が発現することが明らかになった。図 4 は MD シミュレーションの結果であり、上段の CNT/PA 膜の PA 近傍では、単体の PA 膜と比較して、水密度と水拡散係数が上昇している。

逆浸透膜で水処理を行う際には、ピストンにより 5 MPa の水圧が海水側にかけている。水分子が膜内部をどのように拡散するかを調べるために、全原子 MD シミュレーションを行い水分子の軌跡を追跡した。シミュレーションの結果、膜内部の水分子のダイナミクスは図 5(a, b, d, e) のようになった。図 5 の上段は CNT/PA 膜内部、下段は

PA 膜の水分子のダイナミクスであり、上から下に向かって圧力がかけられている。その結果、CNT/PA 膜の内部では、水分子はより直線的に移動することが明らかとなった (図 5(a, b))。一方、PA 単体の内部では、水分子は何度も前後左右に揺れ動きながら時間をかけて移動することが明らかとなった (図 5(d, e))。MD 結果より得られた水分子の運動を、拡散運動にマッピングするために CNT/PA 膜と PA 膜の水の自由エネルギー場 (図 5(c), (f)) を調べたところ、CNT の存在する領域で自由エネルギー場が安定になるため、水が拡散しやすくなることが明らかとなった。

さらに、PA 膜中での CNT 密度が 15wt% 近傍の CNT/PA 膜を用いた場合に水の浸透率が最も良いという実験事実が、信州大学の実験グループの検討より明らかとなった。前述の全原子 MD シミュレーションの結果を踏まえると、CNT/PA 膜中を水が透過する際には水は自由エネルギー的に効率が良い CNT 近傍の経路を通る機構が考えられるが、その詳細な機構および CNT 密度が 15wt% 近傍が最も水浸透率が良い理由については解明されていなかった。そこで膜厚が数百 nm 程度のよりマクロな膜系で

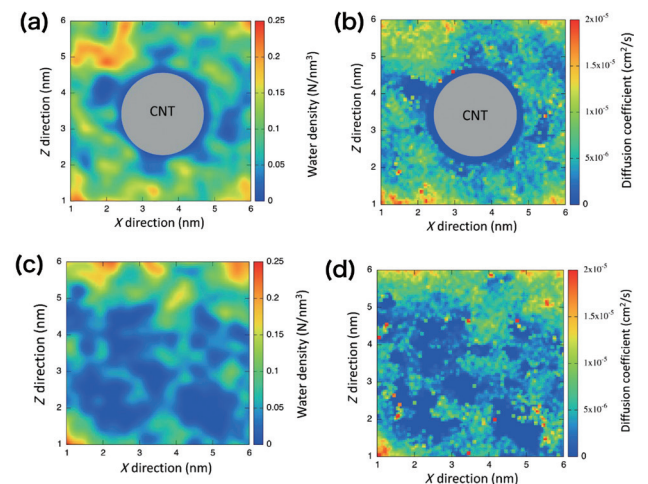
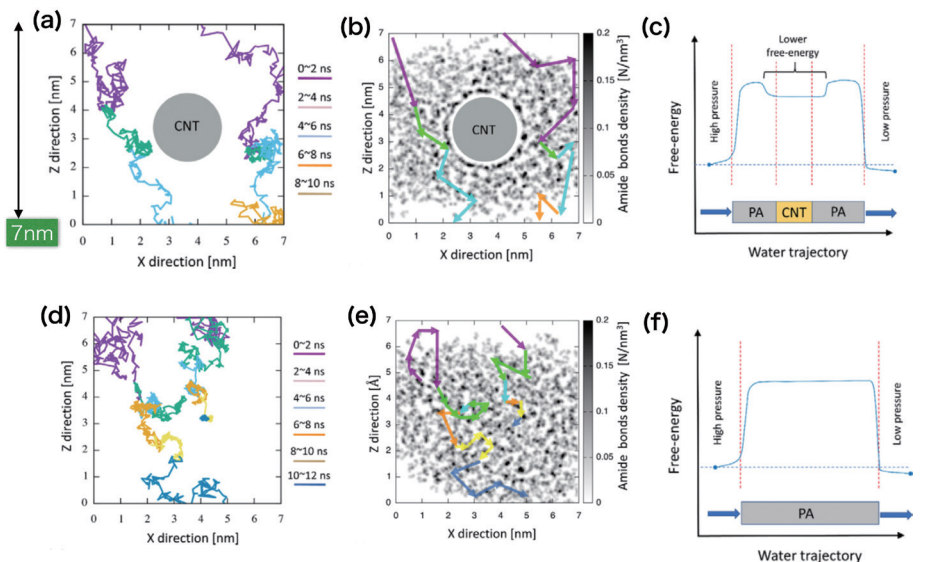


図 4 含水状態での膜モデルの水密度と水分子の拡散係数。上段は CNT/PA モデルの (a, b) 水密度と水分子の拡散係数、下段は PA 単体モデルの (c, d) 水密度と水分子の拡散係数

図 5 水分子が膜を通過する時の軌跡と、そこで水分子が感じる自由エネルギー。上段は CNT/PA 膜モデル中の (a) MD 計算による水分子の軌跡 (b) 粗視化した水分子の軌跡 (c) 水分子が感じる自由エネルギー、下段は PA 単体モデル中の (a) MD 計算による水分子の軌跡 (b) 粗視化した水分子の軌跡 (c) 水分子が感じる自由エネルギー



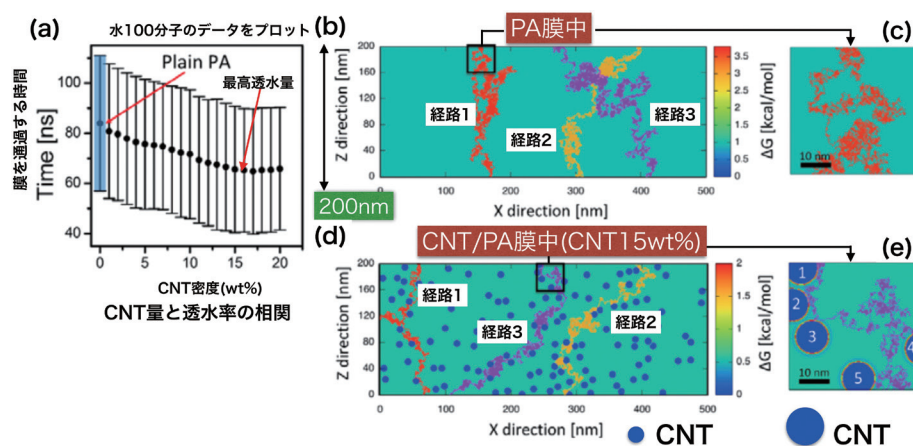


図6 200nmの厚さの逆浸透膜を通過するキネティックモンテカルロシミュレーションで得られた(a)水分子の軌跡と、水分子が膜を通過する時間のCNTwt%の依存性。PA膜モデル中の(b)拡散する水分子の3つの軌跡と(c)その拡大図、CNT/PA単体モデル中の(d)拡散する水分子の3つの軌跡と(e)その拡大図

の水の浸透過程を現実的な計算コストで評価することが可能なキネティックモンテカルロシミュレーションを用いて膜中での水の浸透過程の評価を行った。本シミュレーションでは、全原子古典MDシミュレーションで得られたCNT/PA膜およびPA膜中の水の拡散速度分布と自由エネルギー場(図5(c, f))の計算結果を用いて水が拡散する際に感じるポテンシャルを粗視化し、そのポテンシャル中を水が拡散する過程をランダムウォークとして評価することにより、全原子古典MDシミュレーションで得られた水拡散経路(図5(a, d))を定性的によく再現するとともに、CNT/PA膜およびPA膜モデルとして膜厚200nmのより現実に近い系を対象とした水の膜浸透過程のシミュレーションを実現することに成功した。

本シミュレーションをCNT密度を0-20wt%まで変化したモデル系を対象に、各膜モデル当たりシミュレーションを1000回行い水が膜を浸透するのに要する平均時間を評価した。その結果、CNT密度が15wt%の際に膜浸透時間が最短になる実験結果とよく一致した結果が得られた。さらに、膜中の水浸透経路をより詳細に検討するために、シミュレーション結果として得られた膜中の水の拡散経路の解析を行った。PA膜単体でのシミュレーションでは膜に浸透した水は膜中を迷走し長い拡散経路を通る(図6(b)(c))ため、膜透過に長い時間を必要とすることが明らかとなった。それに対し、CNT/PA膜ではCNT近傍での水が自由エネルギー的に安定化する効果により、水はCNT近傍を短絡的に乗り移る拡散経路を通ることができるため(図6(d)(e))、PA膜のみの系と比較して短時間で膜を透過できることが明らかとなった。特にCNT/PA膜中でのCNT密度が15wt%の場合には、水は最も短絡的な拡散経路を通るため膜浸透時間が最短になることが明らかとなり、実験では不明であった同条件で水の浸透効率が最も良いと理由を解明することに成功した。

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/PA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CNT/PA複合水処理膜のたんぱく質に対する耐ファウリング性、マクロな透水機構について、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.
- [2] Y. Takizawa, S. Inukai, T. Araki, R. Cruz-Silva, N. Uemura, A. Morelos-Gomez, J. Ortiz-Medina, S. Tejima, K. Takeuchi, T. Kawaguchi, T. Noguchi, T. Hayashi, M. Terrones and M. Endo, "Antiorganic Fouling and Low-Protein Adhesion on Reverse-Osmosis Membranes Made of Carbon Nanotubes and Polyamide Nanocomposite", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 32192, 2017.
- [3] T. Araki, R. Cruz-Silva, S. Tejima, J. Ortiz-Medina, A. Morelos-Gomez, K. Takeuchi, T. Hayashi, M. Terrones and M. Endo, "Water Diffusion Mechanism in Carbon Nanotube and Polyamide Nanocomposite Reverse Osmosis Membranes: A Possible Percolation-Hopping Mechanism", *Phys. Rev. Appl.*, 9, 24018, 2018.

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

Ayaka Yamanaka Research Organization for Information Science and Technology

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 reverse osmosis (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 mechanism and performance of the new nano-composite membrane from both experimental analysis and computational simulations. In this report, we present the all-atom classical molecular dynamics simulation study of graphene-polyamide membranes to elucidate antifouling mechanism and low BSA protein adhesion performance of multi-wall carbon nanotube-polyamide (NWCNT-PA) membranes. We also have present the course grain kinetic Monte-Carlo simulation study of water diffusion in real membrane model to elucidate the percolation mechanism of NWCNT-PA membranes.

Keywords: Nanocarbon, Multi-layer carbon nanotube, Aromatic polyamide, Expanded graphite, Graphene, Membrane separation of water, Desalting performance

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 reverse osmosis (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.

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. 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 single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) decreases the pore size of the composite membrane and increases the Na and Cl ion rejection. In this work, we have performed the all-atom classical molecular dynamics (MD) simulation of graphene-polyamide (G-PA) membranes to elucidate antifouling mechanism and low BSA protein adhesion performance of multi-wall carbon nanotube-polyamide (NWCNT-PA) membranes. We also have performed the course grain kinetic Monte-Carlo (MC) simulation of water diffusion in real membrane model to elucidate the percolation mechanism of NWCNT-PA membranes.

2. Results

2.1 All-atom classical MD simulation of BSA protein fouling of G-PA membranes

It was observed that BSA anchoring on the smooth MWCNT-PA membrane was considerably weaker than that of other commercial/laboratory-made plain polyamide (PA) membranes. To elucidate this anti-fouling mechanism, we

have performed the all-atom classical MD simulation of G-PA membranes as the equivalent simulation model of MWCNT-PA membranes. It is found that the antifouling and outstanding low protein-adhesion properties of the G-PA membrane against BSA foulant are induced by the smooth and stiff surface structure of PA membrane and the interfacial water layer. G-PA surface is smoother (Fig. 1(a)) than plain PA surface (Fig. 1(b)). The water layer on the G-PA is well-ordered and more compact than that on plain PA. This induces that the hydrogen bonds established between water molecules and PA are localized at the surface region in G-PA. The water layer thus hinders the amide bonds from the surface, preventing their possible interaction with the BSA protein. We performed the MD simulation to investigate the effect of water flow on the surface of a fouled model membrane. In the case of the G-PA, BSA is relatively easy to remove with a water flow from the surface (Fig. 1 (c), (d)) as compared to plain PA (Figure 1 (e), (f)). The average of total energies (interaction strength) of BSA adsorption on G-PA is lower than plain PA (Fig. 1(g)) indicating that BSA attached more strongly on the uneven surface by interacting with polyamide chain branches by hydrogen bonds (Fig. 1(h)). The water permeation hindrance by the BSA attachment on the membrane is weaker in G-PA due to the smaller number of hydrogen bonds established between PA in G-PA and BSA.

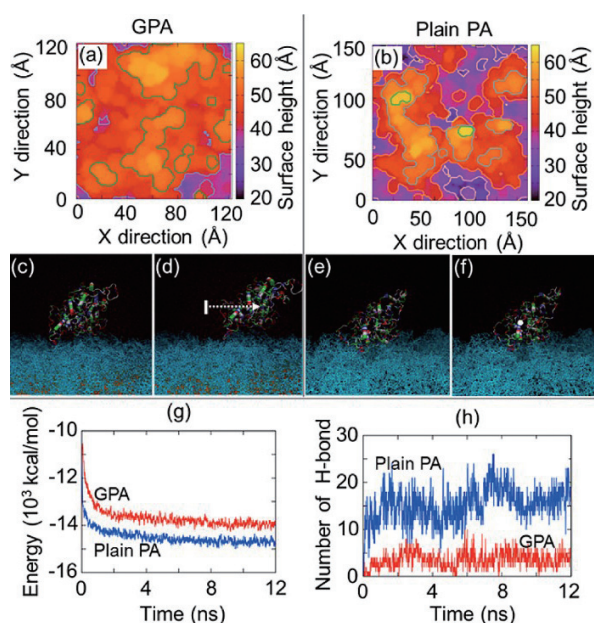


Fig. 1 Two-dimensional plots of the membrane surface based on aromatic rings distribution to the Z direction of (a) G-PA and (b) plain PA. BSA attached on the G-PA membrane (c) without water flow and (d) with water flow, and BSA on the plain PA membrane (e) without water flow and (f) with water flow. 1.0×10^{-6} nm/ps of water flow is applied for 500 ps. The white line and arrow indicate the displacement of BSA. (g) The total energy (interaction strength) between the attached BSA and membrane for the simulation time. (h) The number of hydrogen bonds between the BSA and membrane for the MD time.

2.2 Course-grain kinetic MC simulation of water diffusion in real NWCNT-PA membrane model

One of the greatest potentials of MD simulation is the better understanding of the water flow within reverse osmosis membranes. In this context, we have analyzed several trajectories of water molecules to compare the water diffusion in the MWCNT-PA membrane and the plain PA membranes. In both cases, it is found that the diffusion occurs by a clear hopping mechanism. The trajectories in the MWCNT-PA membrane have a more straightforward shape while those in plain PA usually move back and forth several times until they cross the membrane. It is also found that charge transfer between CNT and PA coming from the amide bond polarization decreases the free energy of water near CNT and water molecules can move in a shorter path where they can find free energy minimum.

It is found experimentally that only nanotube concentrations close to 15 wt% can improve water permeation in the membranes. Higher CNT concentrations result in lower permeation membranes, which is understandable because the permeation path increases considerably due to the impermeability of CNTs. To elucidate this phenomenon by the theoretical approach, it is required to perform simulation using the realistic membrane models where several numbers of CNTs are scattered in the few-nm thick membrane. However, it is difficult to perform the all-atom classical MD simulation with these models. Thus, we have carry out a course-grain kinetic MC simulation to investigate water permeation across the real-sized 200-nm-thick nanocomposite membrane. In this simulation, the diffusion of water is treated as a random-walk in the simplified potential field determined by the diffusion and free-energy data derived from the results of all-atom classical MD simulation. It is found that the results can provide a glimpse of the possible diffusion mechanism of the CNT and PA nanocomposite membranes. The water molecule is moving using the low-free-energy areas of the sequentially labeled nanotubes to direct its path in MWCNT-PA membrane (Fig. 2(b)). When hopping from CNT to CNT, the trajectory seems to be less convoluted than a typical trajectory in a plain PA membrane shown for comparison in the enlarged area of Fig. 2(a). By simulating different CNT fractions, keeping the free energy of the matrix fixed, we find that the average permeation time decreases from 84 ns for the plain PA to 63 ns with 17 wt% of CNTs [Fig. 2(c)]. As expected, higher fractions of CNTs impose tortuosity paths and increase the permeation time to 66 ns at 20 wt%. It is seen that fractions of CNTs larger than 17% introduce a penalty to the diffusion path by imposing excessive tortuosity to the trajectories.

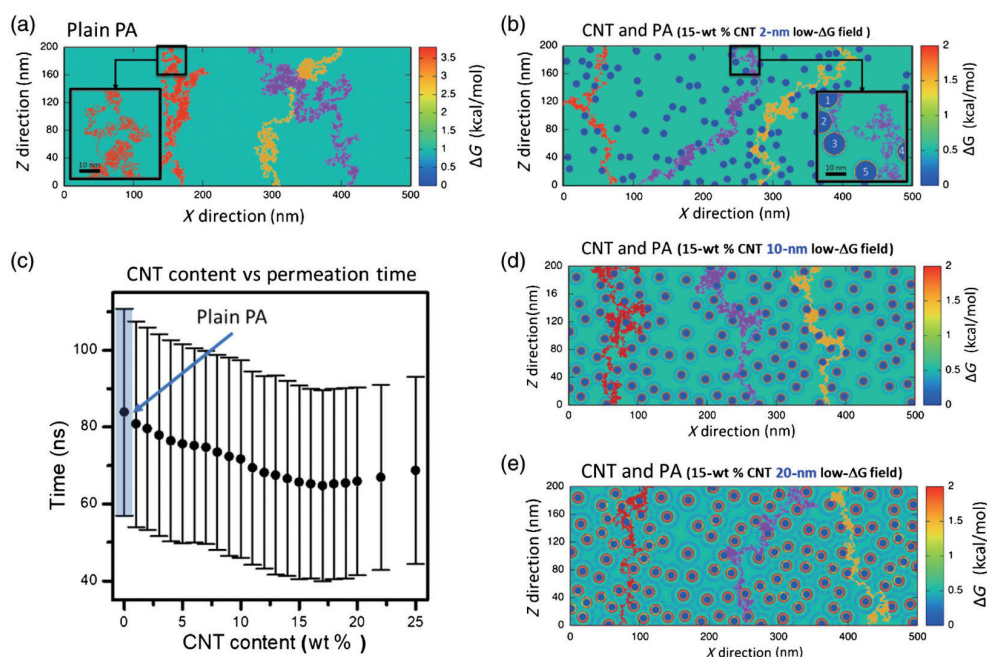


Fig. 2. Trajectories obtained by MC simulation of water diffusion across 200-nm-thick reverse osmosis membranes. Trajectories are drawn using red, purple, yellow, and black lines to facilitate their visualization. (a) Plain PA membrane, (b) nanocomposite CNT and PA membrane with 15 wt% of CNTs and a low-free-energy field of 2 nm from the surface. CNT regions are forbidden areas and represented by blue circles. (c) Average values of permeation time as a function of CNT wt%. Additional results show the simulations for nanocomposite membranes containing 15 wt% of CNT with a low-free-energy structure that extends (d) 10 nm from the CNT surface and (e) 20 nm from the CNT surface. Increasing the low-free-energy area results in less convoluted trajectories.

3. Summary and Future Outlook

In this work, we performed the all-atom classical MD simulation of G-PA membranes to elucidate antifouling mechanism and low BSA protein adhesion performance of NWCNT-PA membranes. We also have performed the course grain kinetic MC simulation of water diffusion in real membrane model to elucidate the percolation mechanism of NWCNT-PA membranes. We believe the correct understanding of the antifouling mechanism and the water diffusion mechanism will be useful for designing the optimal structure to improve the desalination performance of these promising types of RO membranes.

Acknowledgement

This research is supported by the Center of Innovation (COI), supported by the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology and the Japan Science and Technology Agency.

References

- [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.
- [2] Y. Takizawa, S. Inukai, T. Araki, R. Cruz-Silva, N. Uemura, A. Morelos-Gomez, J. Ortiz-Medina, S. Tejima, K. Takeuchi, T. Kawaguchi, T. Noguchi, T. Hayashi, M. Terrones and M. Endo, “Antiorganic Fouling and Low-Protein Adhesion on Reverse-Osmosis Membranes Made of Carbon Nanotubes and Polyamide Nanocomposite”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 32192, 2017.
- [3] T. Araki, R. Cruz-Silva, S. Tejima, J. Ortiz-Medina, A. Morelos-Gomez, K. Takeuchi, T. Hayashi, M. Terrones and M. Endo, Water Diffusion Mechanism in Carbon Nanotube and Polyamide Nanocomposite Reverse Osmosis Membranes: A Possible Percolation-Hopping Mechanism, *Phys. Rev. Appl.*, 9, 24018, 2018.

