

TSUBAME 共同利用 平成28年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 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  
英文: Study of the mechanism of innovative robust nano carbon membrane for water treatment system using a large scale simulation

利用課題責任者  
林 卓哉

所属  
信州大学 工学部

URL  
<http://www.shinshu-u.ac.jp/>

邦文抄録(300 字程度)

21世紀における人類の持続性は、誰もがきれいな水を容易く手にすることにかかっている。海水淡水化、水浄化には逆浸透水処理膜が有効であり、膜技術の技術革新は、膜を汚染するファウリングを激的に減らし、膜の有効期限を向上させることである。逆浸透膜に使われるポリアミド膜はファウリングし易いが、信州大学の実験チームはポリアミド/多層カーボンナノチューブ複合水処理膜が、ファウリングし難い性質を獲得することを示した。シミュレーションの結果、ポリアミド膜の表面がより平らになったことにより汚染物質のファウラントが膜と結合し難くなり、さらに、ポリアミドとナノチューブの間で電荷の移動が起こったことにより膜表面に膜を保護する界面水が生じやすくなるメカニズムが示された。

英文抄録(100 words 程度)

Accessing to safe drinking water easily will be a key issue in ensuring the sustainability of the human race in the 21st century. Worldwide, reverse osmosis (RO) membrane technology is the most efficient method for desalination or purification of water. One of the most important challenges is to increase the membranes life-time by reducing the fouling. The broadly used polyamide(PA) RO membranes exhibit a typical rough morphology that tend to fouling. In the simulations, by adding multi wall carbon nanotubes (MWCNT) to PA, we showed that CNT/PA membranes get antifouling properties because of appearance of plain and charged structure on the PA surface.

*Keywords:* desalination of water, purification of water, reverse osmosis (RO) membrane, CNT/PA membrane

背景と目的

現状、世界人口が増加する中で、豊かな生活環境を形成・維持するためには必要な水の確保が困難な状態に直面している。統計によると、全世界の取水量は2030年には1995年と比べて4割以上増加すると見込まれている。

水をとりまく現在の世界的な課題は、(1)世界で11億人余りが安全な飲料水にアクセスできず、また農業水が十分に確保されない等で9億人余りが食料不足にさらされている、(2)経済発展に必要な工業用水や資源開発用水の確保に加えて、資源算出時の排水処理や水汚染問題は国際的な環境課題であり循環して利用する新技術が求められている、(3)世界的に見ると水

が偏在化しているが、それ以上に人口の偏在化も起こっており、需要と供給のバランスがとれておらず、「水の危機」が問題視されている、(4)水不足を補う水源として、海水・かん水等が注目されているが、海水・かん水の淡水化等の造水においては、低コスト化、省エネ化が普及を阻害している、(5)かん水、海水等には有用資源も含まれており、水圏有用資源の採取が不十分、などがあげられる。

この様な水に関する世界的課題を解決し、豊かに水を確保するためには、既存技術の延長にないロバスト(頑強)な水処理分離膜による革新的な「造水・水循環システム」の開発が必要不可欠である。すなわち、水処理分離膜を従来型の高分子膜、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、ロバストな性質を有するナノ炭素材料を基本とした材料から耐久性の高い革新的ロバスト炭素膜材料を創生する必要がある。

既に信州大学の実験チームは、従来の芳香族ポリアミド(PA)に多層カーボン・ナノチューブ(MWCNT)を分散させた MWCNT/PA 水処理複合膜の合成に成功し、脱塩率、透水率で優れた膜性能を示すことを確認した。さらに、ロバスト性では、耐塩素性、耐ファウリング性(膜の汚染に対する耐性)が従来の PA より優れていることを示した。

ファウリング性については、海水にタンパク質(BSA)を注入した後の透水量の変化を調べた結果、透水量は一時的に低下するが短時間で初期の透水量に自己回復している画期的な性能を得ることが出来た。しかしその特異な現象についてのメカニズムの把握には至っていなかった。

TSUBAME を活用した本プロジェクトの目的は、従来の PA 膜では起きやすかったファウリングが、MWCNT/PA 膜ではなぜ抑えることができたか、そのメカニズムを原子・分子の数万粒子からなる系の分子動力学シミュレーションをもちいた分子の特性から明らかにすることである。

## 概要

本研究では、スパコン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カーボン系材料からロバストな耐塩素性、耐ファウリング性を持ち、優れた透水性、脱塩性を兼ね備えた逆浸透(RO)水処理膜を開発し、高度な造水・水循環システムにより世界の水問題を解決することを目的としている。従来使われている芳香族ポリアミドは、優れた透水性、脱塩性を有しているが、海水・淡水化処理では海水中のタンパク質が膜の細孔に付着・体積しファウリング(膜の汚染)を起こし、その表面洗浄に塩素が使われるため、細孔の破壊につながり水処理膜の機能が低下することから、より耐久性の高い強靱な水処理膜が望まれていた。これまで信州大学では、CNT 複合ポリアミド膜、DLC 膜、ナノ炭素複合膜などの高機能水処理膜を合成し、透水性、脱塩性、

などのシミュレーション結果を得ており、さらにファウリングが起き難いことが特徴であるが、そのメカニズムが未だ解明されていない。本件研究ではそのメカニズム解明に取り組む。本利用申請課題は、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』の研究開発の一環として実施する。

## 結果および考察

TSUBAME を利用したシミュレーションでは、MWCNT を模擬した性質が同じ炭素膜(グラフェン)上に PA 膜を形成した複合膜モデルを提案して、水中で PA 膜と BSA がどのように相互作用して結合するか、古典分子動力学計算でその動的変化を調べた。計算コードは米国 Sandia 国立研究所で開発された LAMMPS コードを利用し、分子間ポテンシャルの妥当性は量子計算コード NWChen を用いた少数分子系の計算結果で確認した。GPU を用いたことにより、CPU 計算と比較して 8 倍の高速化を達成し、MPI と OpenMP 機能による並列化を行った。

シミュレーション条件として、系のサイズは 51 万原子、MD 時間は 100 万ステップ、グラフェン膜に PA 膜を蒸着し、その上に BSA を置いた膜構造を用いた。実験と同様、BSA を PA 表面から剥がすために表面沿って水を流水(クロスフロー)を適用した。

シミュレーションの結果 PA 膜が炭素膜上に形成されているために、PA 膜間の間隔が狭まり、表面が平滑化しファウリングし難い構造に変化した。かつカーボンナノチューブとポリアミドの間で電荷の移動が発生し、その結果 PA 表面に界面水を形成し、ファウラント(汚染物質)を PA 表面に近づけない効果が働いていることも分かった(図1)。

グラフェン膜で得られたこれらの結果は、同様な炭素膜のある MWCNT 場合も得られると考えられる。シミュレーションで得られた結果は、実験で観測された現象を説明するメカニズムとして十分であり、原子レベルから実験結果を実証することができた。

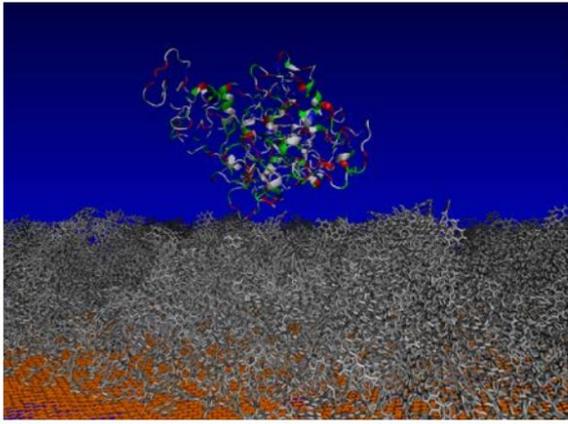


図1. グラフェン炭素膜上にポリアミド膜を形成した複合水処理逆浸透膜に BSA を置いた構造モデル。シミュレーションでは、表面横方向に水流を起こし、BSA が表面から剥がれた。

#### まとめ、今後の課題

実験で観測された耐ファウリング性を説明するメカニズムを原子レベルのシミュレーションにより明らかにし、実験結果を実証することができた。今後は炭素膜として MWCNT を用いて、さらに様々な無機、有機ファウラントに対し、今回と比較して約10倍の原子数で、様々な現実に即した構造に対しシミュレーションに取り組む。