

# アクア・イノベーション拠点(COI) – 信州大学における 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の紹介 Introduction of study of the mechanism of innovative robust nano carbon membrane for water treatment system using a large scale simulation ( : localized in Global Aqua Innovation Center at Shinshu University )

一般財団法人高度情報科学技術研究機構  
荒木 拓海、手島 正吾

平成25年度からスタートしたアクア・イノベーション拠点(COI)-信州大学の参画機関として、RISTは信州大学の実験グループと連携して大規模シミュレーションを用いた高性能水処理膜の特性の把握とその機能向上に取り組んでいる。ここでは、アクア・イノベーション拠点(COI)の概要と、本プロジェクトで開発した高性能水処理CNTポリアミド膜に関して、シミュレーションを通してその水処理機構を原子・分子レベルでの説明をすることができたので、ここに紹介する。

## (1) アクア・イノベーション拠点(COI) – 信州大学の概要

文部科学省では、平成25年度から「革新的イノベーション創出プログラム(COI STREAM)」をスタートした。その目的は、現在潜在している将来社会のニーズから導き出される「あるべき社会の姿、暮らしの在り方(ビジョン)」を設定し、このビジョンを基に10年後を見通した革新的な研究開発課題を特定し、既存分野・組織の壁を取り払い、企業だけでは実現できない革新的なイノベーションを産学連携で実現することである。

このCOI STREAMの一つとして、信州大学を中心とする「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」が設置され、RISTは参画機関としてこの事業に取り組んでいる。

アクアイノベーション拠点の研究課題は、革新的な「造水・水循環システム」を実現し、世界の水問題を解決することである。

世界の水を取り巻く現状は深刻で、人口爆

発が進み、2030年には世界人口が80億人超となる中で、豊かな生活環境を形成・維持するために必要な水の確保が困難な状況に直面している(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)。現在、世界で11億人余が安全な飲料水にアクセスできず、また農業用水が十分に確保されない等で9億人余が食糧不足にさらされている。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、資源産出時の排水処理や水汚染問題は国際的な環境問題であり、循環して利用する新技術が求められている。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、省エネ化が最大の課題となっている。

このような世界の抱える水の課題を解決して、世界中の人々に安全・安心な水を十分に提供するために、信州大学等が得意とする炭素材料・繊維材料等の研究開発成果と、長野県をはじめとする我が国のモノづくり技術を駆使

して、オールジャパン体制の強固な産学官連携によって、革新的な『造水・水循環システム』の研究開発から社会実装までを一貫して行うのがアクア・イノベーション拠点である。

拠点の中核施設である信州大学国際科学イノベーションセンターは、文部科学省の「地域資源等を活用した産学連携による国際科学イノベーション拠点整備事業」（平成24年度）により国の支援を受けて設置された施設であり、平成27年6月から研究開発を後押ししている。拠点にはオールジャパン体制で、大学等の研究者や、企業の技術者等が常駐し、産学官が一つ屋根の下に集い、異分野融合体制で取り組み、革新的な『造水・水循環システム』の実用化を目指して、ナノカーボン等の革新的材料を用いた耐久性のある水分離膜等の開発、分離膜等のモジュール化、システム化、プラント化、ビジネス化等を行う。

提案機関には日立製作所、東レ、昭和電工、物質・材料研究機構、長野県など、参画機関として、理化学研究所、そしてRISTが加わっており、プロジェクトリーダー、サブプロジェクトリーダー、研究リーダーは、それぞれ、日立製作所、東レ、信州大学で構成されている。このようにプロジェクトリーダーが企業から選出されているのがこのプロジェクトの特徴でもあり、社会実装を見据えての布陣である。

このプロジェクトにおけるRISTの役割は「水関連科学」として、信州大学の遠藤グループと連携し、信州大学の開発した水処理膜の原子構造、透水性、脱塩性、耐久性等を、大規模シミュレーションにより明らかにすることである。水処理膜の原子・分子の粒子間相互作用モデルから機能発現のメカニズムを示し、実験にフィードバックして、さらなる膜の向上に役立てていくため、RISTが得意とするスーパーコンピュータを活用し、実験と連携して、実際の膜の設計にシミュレーションを活用している。

信州大学では様々なロバスト炭素水処理膜の開発に取り組んでいるが、その中の一つ、カーボンナノチューブ（CNT）とポリアミドの高性能複合水処理膜に関して合成が実験で成功し、シミュレーションによりナノレベルで膜の構造、透水性、脱塩性能が明らかにすることができたので、その結果を以下に紹介する。

## (2) 高性能水処理CNTポリアミド膜について [1, 2]

本プロジェクトの遠藤教授を中心とする信州大学の実験チームが高性能逆浸透（RO）膜の開発に成功した。この膜は図1に示すように、多層CNTと芳香族ポリアミドから構成される複合膜であり、母材であるポリアミド中にCNTが分散している。

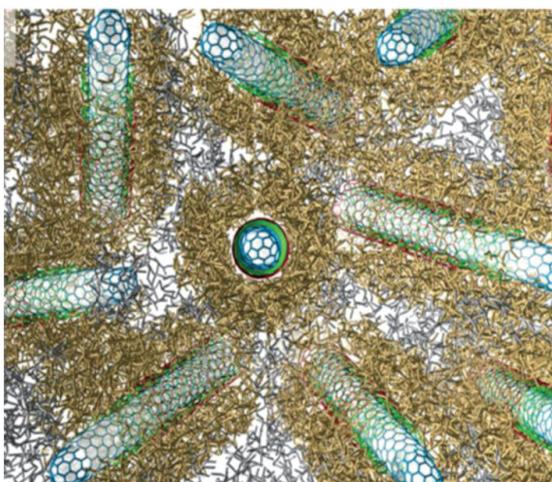


図1 CNTとポリアミドの複合膜の構造モデル（茶色の部分がポリアミドで青緑の筒がCNT）

水処理膜に使われるRO膜には、通常、芳香族ポリアミが使われている。芳香族ポリアミはm-phenylenediamine (MPD) benzene1, 3,5-tricarboxylic acid chloride (TMC) と呼ばれる2つの分子が重合し、ランダムな配向性かつ不均一な構造を持った鎖状及び網目状の高分子構造を取ることが知られている。一方、本プロジェクトで開発した高性能RO膜では、カーボンナノチューブ近傍において芳香族ポリアミの配向性 (CNT表面に対して分子が平行に配置) が確認されている。しかし、この配向性と水処理膜の機能との関係は明らか

になっていなかった。そこで、RISTはシミュレーションによりこの課題に取り組んできた。

### (3) シミュレーションによる、分子・原子レベルによるCNTポリアミドの高機能複合水処理膜の研究 [2, 3, 4]

まず芳香族ポリアミの配向性の原因を明らかにするために古典分子動力学を用いて、MPD分子のグラフェン及び単層 (SWCNT) カーボンナノチューブへの吸着の様子を考察した。

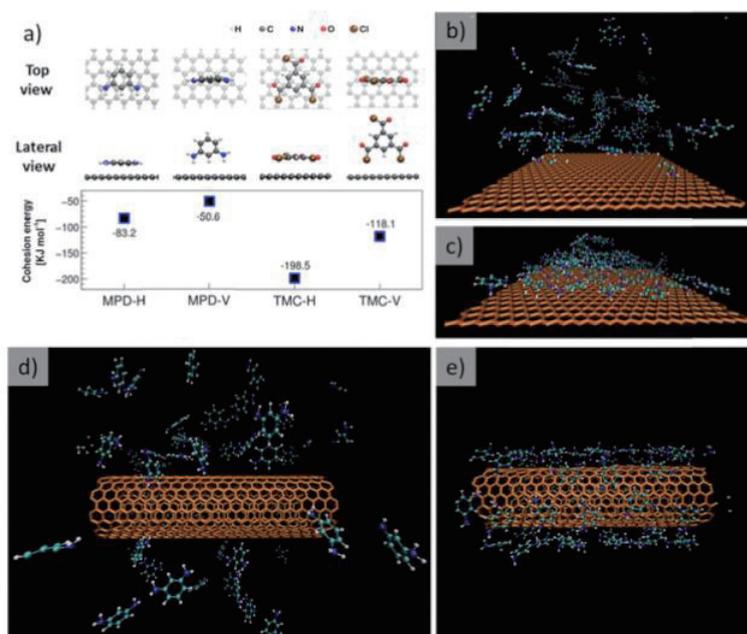


図2 分子の吸着の様子 [2]。a) はMPD分子とTMC分子のグラフェンへの吸着エネルギーの比較。b)、c) はグラフェンとMPD分子の吸着計算の初期状態と吸着後の状態。d)、e) はSWCNTとMPD分子の吸着計算の初期状態と吸着後の状態。

図2 b)、c) のグラフェンに対するTMC分子の吸着、図2 d)、e) のSWCNTに対するTMC分子の吸着について、どちらもMPD分子は配向 (グラフェン及びSWCNTの六員環とMPD分子の芳香族部分の六員環が向き合う) して吸着する。これはグラフェン及びSWCNTとMPD分子の芳香族部分の間に働く $\pi$ - $\pi$ スタッキングの効果のためである。MPD分子の数が増えた場合には配向した部

分が一層だけでなく多層になって吸着する。MPD分子の代わりにTMC分子についても同様の計算を行ったところ、MPD分子と同じような配向性を持つことが分かった。このことからMPD分子とTMC分子を重合して得られる芳香族ポリアミドもCNTの表面との間に $\pi$ - $\pi$ スタッキングの効果で配向することが推察される。

このことを確かめる為に、次にSWCNT-

ポリアミド複合膜とポリアミド単体の構造モデルを作成し、その配向性を比較した。まず、2本の結合手を持つMPD分子と3本の結合手を持つTMC分子が重合反応をして、

鎖状及び網目状の構造を生成する方法でポリアミドを作成した。図3に重合前と重合後のSWCNT-ポリアミド複合膜とポリアミド単体の構造モデルを示す。

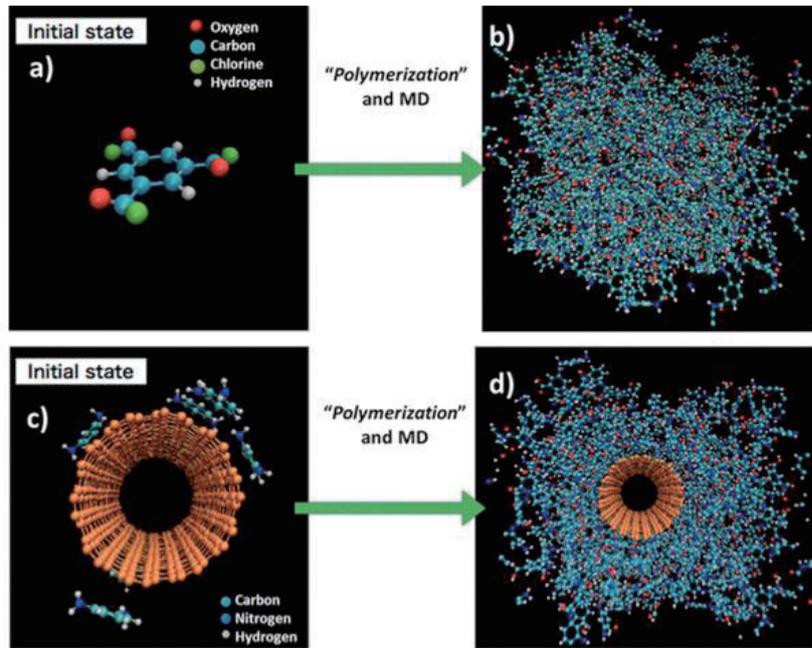


図3 通常のポリアミド膜とSWCNTとポリアミドによる複合膜の構造モデル。

ポリアミド単体膜の初期状態としてTMC分子を選択し(図3a)、そこに順次MPD分子、TMC分子を結合手の部分に付け足し、重合反応を進める。その後、密度が実験値と一致する様に、シミュレーションセルを制御しながらMD計算を実行した(図3b)。SWCNT+ポリアミド複合膜に関しては、図

3c)のようにSWCNTにMPD分子が吸着した状態を初期状態とし、ポリアミド単体膜と同じ手順で構造モデルを作成した。(図3d)。

2つの膜構造を作成後、MD計算を行い、MPD分子とTMC分子の位置の統計データから配向性を数値化した(図4a)。

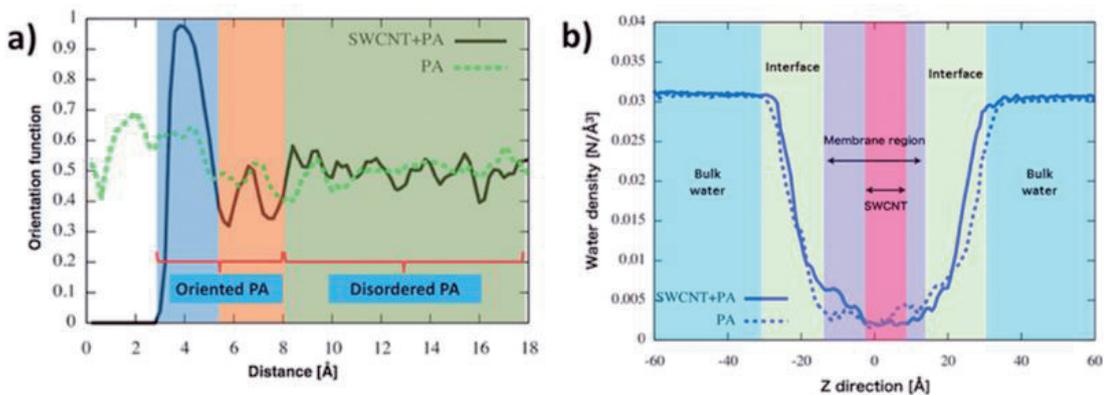


図4 a) ポリアミド部分の配向性とb) SWCNTとポリアミドの複合膜とポリアミド膜の透水性

図 4 a) は、SWCNT表面に対してポリアミドの芳香族部分がどのような向きを持つか調べる配向関数を定義し、それをSWCNT表面からの距離の関数としてプロットしたものである。この関数はポリアミド部分がSWCNT表面に対して平行であれば1、垂直であれば0の値をとり、ランダム性がある場合には0.5に近い値をとる。ポリアミド単体膜の場合には中心部分に仮想的にSWCNTがあるものとして計算している。この結果からSWCNTとポリアミドの複合膜ではSWCNT表面から3 Å 辺りでピークが立ち始め、4 Å 辺りで配向関数の値が1に近い強い配向性を持つことが分かる。それよりも距離が離れると配向性は下がり、ランダム性が目立つようになる。これはSWCNT周りに一層分の配向したポリアミド層が出来ていることを示している。

次にこの両方の膜の透水性について検証した。得られた膜モデルの上下に対して水分子

を配置し、水が膜内に侵入するまでMD計算を実行した。図 4 b) は水分子の密度を膜に対して垂直方向にプロットしたものである。水色の領域がバルクの水の領域（通常の水の性質を持つ領域）で、灰色の領域は膜とバルクの水の間の界面領域を表す。紫色の領域が膜領域で、膜内の水分子の挙動解析はこの領域内で計算を行った。また赤色の領域はSWCNT+ポリアミド複合膜におけるSWCNTの領域である。水の密度をSWCNT+ポリアミド複合膜とポリアミド膜単体の場合で比較すると、SWCNTの存在する領域ではポリアミド単体の方が水分子の密度が高いが、膜領域全域においてはどちらも同程度の透水性を示した。また、膜領域における水の拡散係数を計算したところ（図 5 a)、 b)、 c)、 d))、SWCNTが存在している場合でもポリアミド膜単体での水の拡散係数に近い値が得られた。これはSWCNTが水の拡散を大きく阻害しないことを示している。

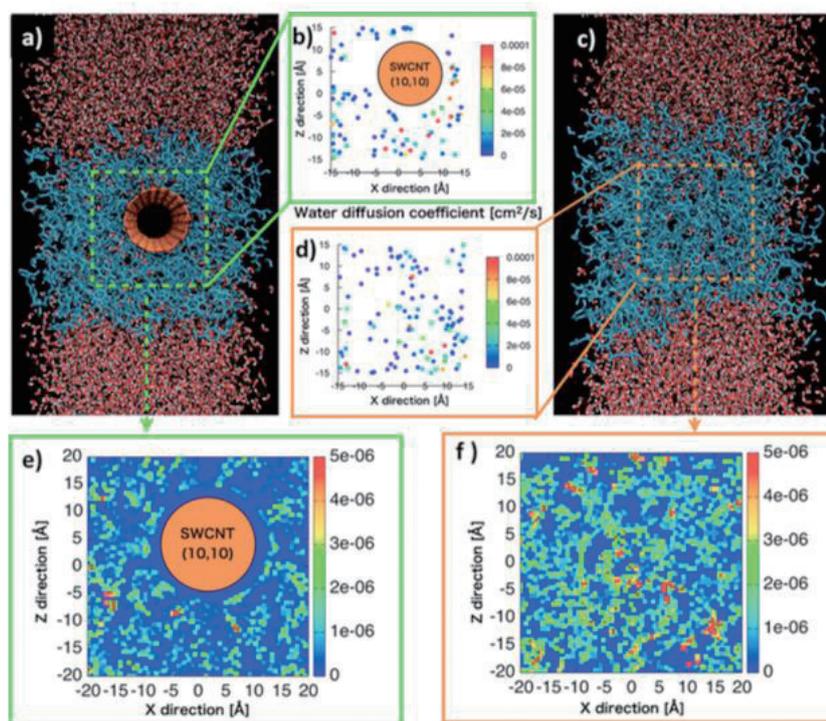


図 5 SWCNT+ポリアミド複合膜とポリアミド単体膜の水分子及び膜を構成する炭素の拡散係数。a)、c) はMDのスナップショット。b)、d) は膜内に存在する水分子の位置を拡散係数と共にプロットした。e)、f) はポリアミド部分の炭素の拡散係数を原子密度に直してプロットした。

SWCNTの一番大きい影響はポリアミド部分のフレキシブル性への影響である。図5 e)、f) は芳香族ポリアミド部分の炭素の拡散係数をプロットしたものである。ポリアミド単体の場合、ポリアミドを構成する炭素は激しく動くのに対し、SWCNT複合膜の場合にはポリアミド部分は動きづらくなっている。このポリアミド部分の拡散の抑制が塩の除去率に影響すると考えられる。

従来のポリアミド単体膜ではフレキシブル性が高く、膜内の細孔の大きさが変化しやすく、この細孔の大きさ変化に伴い水は通り易

くなるが、一部の塩 (NaCl) もポリアミド部分を掻き分けて膜内に侵入し易くなる。ポリアミド膜内に侵入した塩素 (Cl) とポリアミド鎖が反応し、この鎖の破損に伴い膜が劣化していく。一方、SWCNTが存在する場合、ポリアミド部分の動きが抑制され、細孔の大きさは変化しにくく、細孔自体は固くなるので、Clはポリアミド部分を掻き分けて膜の中に入るのは難しくなる。

実際に膜の一方を海水 (NaCl濃度 3%) にし、もう片方を真水にした状態で分子動力学を行った結果を図6に示す。

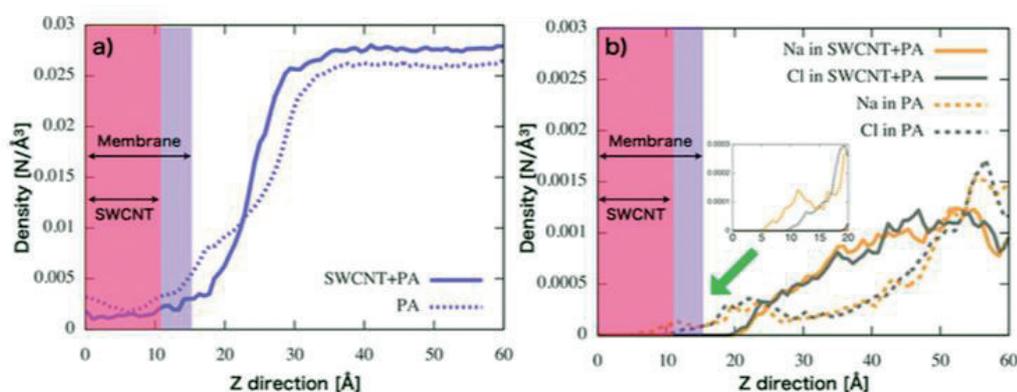


図6 純水-RO膜-海水での海水部分の水の密度a) とNaClの密度b)

図6 b) はNaClの密度を膜と垂直方向にプロットした図であるが、ポリアミド単体の場合 (点線) では、膜内を表す紫の領域にまでNaClが侵入している。一方、SWCNT+ポリアミド複合膜では膜内に侵入していない。これは上述したポリアミド部分の細孔の可変性が抑制された為と考えられる。

このように、シミュレーションによって、SWCNT+ポリアミド複合膜の水処理膜としての有効性が実証され、原子・分子レベルで透水、脱塩のメカニズムを示すことができた。

なお、本シミュレーションは、COIにおいて信州大学が導入した富士通製の「PRIMERGY RX200 S8」と「PRIMEHPC FX10」を用いて実施した。

## まとめ

アクアイノベーション拠点-信州大学で開発されたCNT+ポリアミドの高性能複合水処理膜に対して、実験では分からなかった透水、脱塩のメカニズムを原子・分子レベルのシミュレーションによって示すことができた。アクアイノベーション拠点では、現在も特性の異なる多くの高機能水処理膜の開発が進んでいる。これら水処理膜の機能を科学的根拠に基づき説明するにはシミュレーションが欠かせない。そして、より複雑な構造を短時間で高精度に計算するためにはスパコンは必須である。今後も、原子・分子レベルに着目した大規模シミュレーションを活用して、実験と連携して産業利用を目的とした実用の水処理膜 (材料) 開発に取り組み、高機能水

処理膜の社会実装に寄与し、世界規模で持続可能な社会にシミュレーション技術が貢献できるように、更に研究開発に取り組んでいきたいと思っている。

### 謝辞

RISTのナノ炭素研究の始まりは、H14日本国内のナノ炭素研究者とカーボンナノチューブシミュレーション研究会を立ち上げたことに端を発している。このコンソーシアムメンバーとして、H14～H24までの10年間、地球シミュレータ共同研究利用を利用して、研究課題「カーボンナノチューブの特性に関する大規模シミュレーション」に取り組み、ナノ炭素に関するシミュレーション研究を進めてきた。この10年に及ぶ期間、カーボンナノチューブシミュレーション研究会の責任者としてシミュレーション研究を先導されたのが本プロジェクトの研究リーダー遠藤守信先生であった。再び遠藤守信先生の前、『アクア・イノベーション拠点』で、RISTのナノ炭素シミュレーション研究を信州大学の実験チームとの連携に導いて下さり、心より感謝申し上げます。また、日頃、ディスカッションを通して実験とシミュレーションの溝を埋めて下さる林卓哉教授、ルドルフォ特任教授に深く感謝する。

### 参考文献

[1] 2015.09.08 プレス発表

<http://www.shinshu-u.ac.jp/coi/news/2015/09/ro201597.php>

[2] 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 (2015), “High-performance multi-functional reverse osmosis membranes obtained by carbon nanotube · polyamide nanocomposite”, Scientific Reports, published on September 3 th 2015.

[3] 2015.11.18プレス発表  
<http://www.shinshu-u.ac.jp/coi/news/2015/11/cntparoro.php>

[4] 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, 2015, 7 (44) , pp 24566–24575