

信州大学審査学位論文

ナノカーボンの水処理技術への応用と  
機能発現機構に関する研究

2020年9月

北野 宏樹

## 論文要旨

炭素は新しい文明を拓くトリガーの役をその時代時代に登場した新規炭素体が果たしてきた。特に、20 世紀後半、さまざまな新規炭素体が登場し、人類の文明の歴史上もっとも華やかな先端技術時代を拓くことに貢献した。カーボンファイバーとグラファイトファイバー、グラファイト層間化合物、リチウムイオン電池用負極炭素、人造ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボンなどがあげられる。それまでの縁の下の力持ち的存在から時代のスポットライトを浴びるスター材料の名声を与えられ、人類の文明の発展に貢献した。そしてこのナノカーボンこそ、歴史がそうであったように 21 世紀のイノベーションを実現できると期待されている。当研究ではそのイノベーティブなナノカーボンに着目し、応用について研究展開しているが、最重要の課題はいかなる応用で社会貢献を目指すかである。ナノカーボン応用によるナノ物質の産業振興とバックキャストリングによる世界貢献であり、有効な応用につながるナノカーボン応用の POC (Proof of Concept) の提示がこの研究のゴールである。ナノカーボンの社会実装を目指した POC を確立するべく社会貢献を果たす応用テーマ探索は、バックキャストリングで考察した。今後 10 年における世界的課題は様々考えられるが、注目したいのは水問題である。近年、人口爆発が進み、人口増加に伴う生活活動などにより水不足が深刻化している。経済協力開発機構の報告によると、2000 年時点の世界の水需要は 2000 年から 2050 年の間に、主に製造業の工業用水、発電、生活用水の増加により、深刻な水不足に見舞われる可能性もあると予想されている。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。このようなバックキャストリングの考察と、そしてナノカーボンの有する応用上のポテンシャルから、造水技術への応用展開が研究のゴールに設定した場合に極めてイノベーティブな研究テーマとなり、大きな期待が可能と判断した。

そこで本研究では、ナノカーボンを造水技術に展開させることを目的に以下の二点の研究を行った。まず第一に、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜をベースとした全炭素体逆浸透 (RO) 膜である。過去、同様の挑戦があったものの RO 膜としての性能は不十分であった。そこで今回、ナノカーボン膜中のナノ構造を制御し、RO 膜に使用可

能なナノカーボン膜の生成および RO 膜への応用の試みを推進した。逆浸透圧に耐える機械的機能と分子レベルの細孔制御、透水機能と構造の相関などが骨子のテーマである。これまでの我々グループのナノカーボン構造制御の高いレベルの研究ノウハウによって、RO 膜として期待できるレベルの全炭素製 RO 膜を実現し、所期の目標を達成することができた。具体的には、ナノカーボン膜中のアモルファスカーボン構造に窒素などの原子を導入することで、柔軟性がありかつ高い分離機能を示すナノカーボン分離膜の開発が出来た。その分離特性は、塩除去率 96%を超え、透水流束が約  $22.9 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$  (NaCl 濃度 : 0.2 wt%) となり、過去のカーボンベース分離膜の中でも特にすぐれた特性を示した。また、構造解析による高性能発現のメカニズム解明、導入する窒素量の最適化、水压による膜圧縮による性能向上など、現在のポリマーベース RO 膜のいくつかの欠点を克服する可能性を備えた、高機能分離膜の開発が出来た。

第 2 の研究テーマは、実用化が可能な水技術での貢献を目指したもので、ナノカーボンの一つ、カーボンナノチューブ (CNT) を一般的な原水スぺーサー材料のポリプロピレン (PP) 材と複合化して得られる CNTs/PP 複合原水スぺーサーの開発研究である。実際の海水淡水化は RO 膜をスパイラル上に捲回していわゆるモジュールを構成し、逆浸透圧を印可して海水淡水化が実行される。その際の主たる膜の故障原因は、膜表面に水に含まれる有機物やバクテリア等の汚れ成分が付着することを意味するファウリングである。一般的にこのファウラント堆積は透水性や塩排除性の変化をもたらし、またファウラント堆積の洗浄に際し使用される塩素系薬剤は膜の劣化をもたらすのみならず、脱塩後の排水における薬品含有による海洋汚染が危惧されている。この膜表面のファウラントの堆積は膜間に装填される原水スぺーサーへのファウラント付着とも関係している。耐ファウリング性を有するスぺーサー開発は、海水淡水化モジュール開発において重要なテーマであり、多くの研究蓄積がなされたものの十分な成果には至っていない。そこで、耐ファウリング性を有する原水用スぺーサーとして CNT と PP を複合化させた原水スぺーサーを開発し、耐ファウリング性で優れた機能の実現実証、その優れた機能発現の機構を明らかとした。この CNTs/PP 複合原水スぺーサーは実用上も直ちに採用可能な優れた技術であることを示した。

## 目 次

<b>第1章 序論.....</b>	<b>1</b>
1.1 ナノカーボン.....	1
1.2 ナノカーボン応用による POC (Proof of Concept) の開拓と バックキャストイング.....	9
1.3 水問題と造水技術、特に海水淡水化分野へのナノカーボン応用の 期待の概要.....	12
1.4 本研究で対象とするナノカーボン (DLC) 膜による全炭素 RO 膜と ナノカーボン (CNT) の造水技術への応用 (複合スぺーサ) ....	15
1.5 本論文の構成.....	22
1.6 参考文献.....	23
 <b>第2章 ナノカーボン膜による高機能逆浸透膜の開発.....</b>	<b>25</b>
2.1 はじめに.....	25
2.2 実験方法.....	25
2.2.1 材料.....	25
2.2.2 製膜.....	25
2.2.3 測定.....	29
2.2.4 シミュレーション.....	31
2.3 結果および考察.....	32
2.3.1 ナノカーボン膜の構造解析.....	32
2.3.2 ナノカーボン膜の性能.....	45
2.3.3 分子動力学 (MD) シミュレーションによるナノカーボン膜の構造.....	52
2.4 結論.....	55
2.5 参考文献.....	56
 <b>第3章 ナノカーボン膜の膜圧縮による更なる高性能化.....</b>	<b>59</b>
3.1 はじめに.....	59

3.2	実験方法.....	59
3.2.1	材料.....	59
3.2.2	製膜.....	59
3.2.3	測定.....	60
3.2.4	シミュレーション.....	62
3.3	結果および考察.....	64
3.3.1	圧縮されたナノカーボン膜の性能.....	64
3.3.2	圧縮されたナノカーボン膜の構造解析.....	65
3.3.3	MD シミュレーションによるナノカーボン膜の 高性能化メカニズム解析.....	69
3.4	結論.....	73
3.5	参考文献.....	74

#### 第4章 カーボンナノチューブ / ポリプロピレン複合による

	機能性原水スプレーの開発.....	76
4.1	はじめに.....	76
4.2	実験方法.....	77
4.2.1	材料.....	77
4.2.2	複合材の調製.....	77
4.2.3	測定.....	78
4.2.4	シミュレーション.....	80
4.3	結果および考察.....	81
4.3.1	複合材の構造解析.....	81
4.3.2	複合材の性能（耐ファウリング性）.....	84
4.3.3	MD シミュレーションによる耐ファウリング性メカニズム解析.....	90
4.4	結論.....	95
4.5	参考文献.....	96

<b>第5章 総括.....</b>	<b>100</b>
5.1 本研究で得られた成果.....	100
5.2 本研究の工学的意義.....	101
研究業績.....	102
発表論文.....	102
口頭発表.....	103
本研究と直接関係ある特許.....	103
謝辞.....	104

## 第1章 序論

### 1.1 ナノカーボン

炭素は 14 族元素としてシリコン (Si) やガリウム (Ge) と同族にある。20 世紀に入って、Si や Ge は半導体として一世を風靡し、特に Si は産業の米と称されるほど集積回路が進化して一大イノベーションを実現し、コンピュータや携帯電子機器全盛の時代を実現した立役者である。一方、炭素は Si のような華々しさはないものの、その研究の歴史は古く、Si を遡ることおよそ百年も早く、科学的研究の糸口についた物質である。そして興味深いことに、炭素は歴史的にも新しい文明を拓くトリガーの役をその時代時代に登場した新規炭素体が果たしてきた。すなわち古くは、16 世紀の英国ボローデル溪谷で産出されたグラファイト結晶に糸を巻き付けた鉛筆である。その後、英仏戦争の際に英国の禁輸措置が出て、フランスではナポレオンが自国内で代替の鉛筆技術をニコラス・コンテらに開発を命じ、今日の鉛筆の元となった焼き物で作った鉛筆芯を開発するに至った。また 19 世紀は一大発明となったエジソンによる電球フィラメントの開発がある。京都産の竹籤で作ったコイル状のフィラメントを炭化して製作した炭素フィラメントが最も良好な性能を発揮し、人類にとって夜の暗闇を克服する技術となった。この歴史的なエジソンによる発明は、その後に登場するタングステン製の金属フィラメントにとってかわられることになるが、炭素フィラメントは人類の歴史にとって一大発明となった。19 世紀でもう一つの炭素と文明のかかわりが起きていた。それは自動車用のタイヤである。電気自動車が初めて登場した時代 (1873 年ごろ) のタイヤはしばしば歴史的な写真として紹介されているがタイヤは白色である。このタイヤは強度的には不十分であり、大きな変革が必要と認識されていた。この課題を解決するために、ベースとなる天然ゴムにカーボンプラックを添加することで強度が改善し、長距離の使用が可能になり今日の自動車用タイヤの原型が開発された。すなわち、ゴム架橋剤としてのカーボンプラックによる材料革新であり、自動車文明の発展をタイヤ用カーボンプラックが創出したとするのも決して過言ではない。事実、今日においても高性能タイヤにいかなるカーボンプラックを添加するかは重要な最高技術の一つであり、高耐久性、省エネ用タイヤなど、商用生産タイヤの核心的技術となっている。そして 20 世紀後半、さまざまな新規炭素体が登場し、人類の文明の歴史上もっとも華やかな先端技術時代を拓

くことに貢献した。カーボンファイバーとグラファイトファイバー、グラファイト層間化合物、リチウムイオン電池用負極炭素、人造ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボンなどがあげられる。これらは 20 世紀の後半、炭素を”科学文明の担い手“、”時代の寵児“、”黒い騎士“などと称し、それまでの縁の下の力持ち的存在から時代のスポットライトを浴びるスター材料の名声を与えられ、人類の文明の発展に貢献した。(Fig. 1.1) そのような 20 世紀末に登場した先端新規炭素材料の中で、ここではカーボンファイバーに注目してみたい。

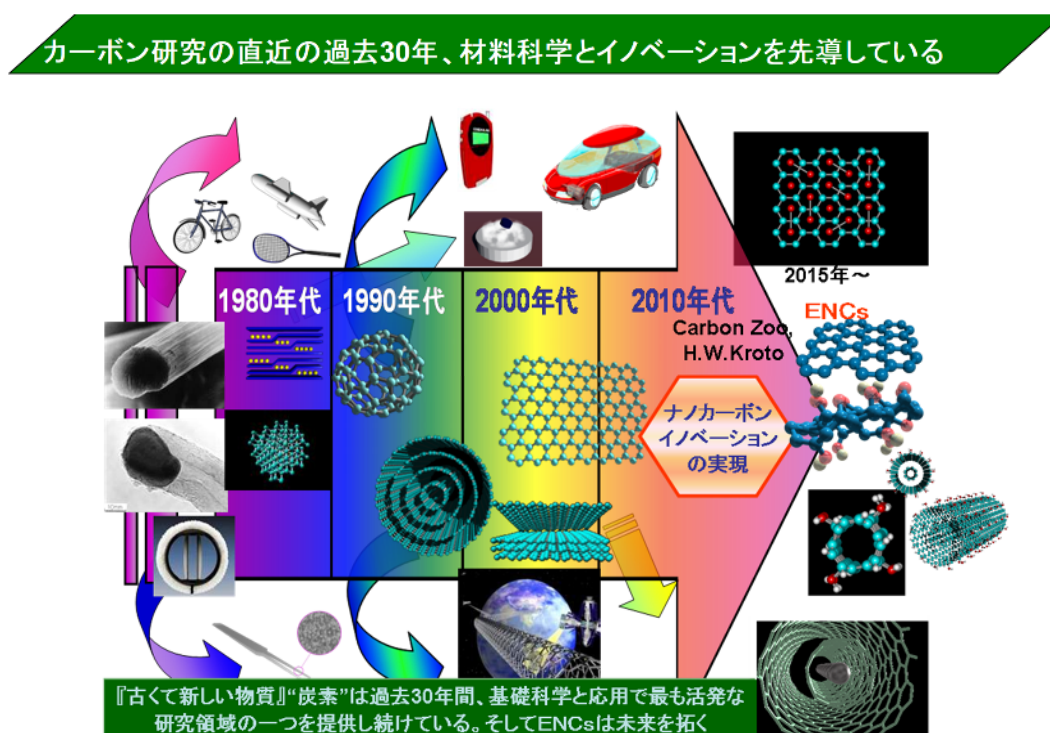


Fig. 1.1 古くて新しい炭素は 20 世紀末から 21 世紀にかけて、先端材料科学を牽引している

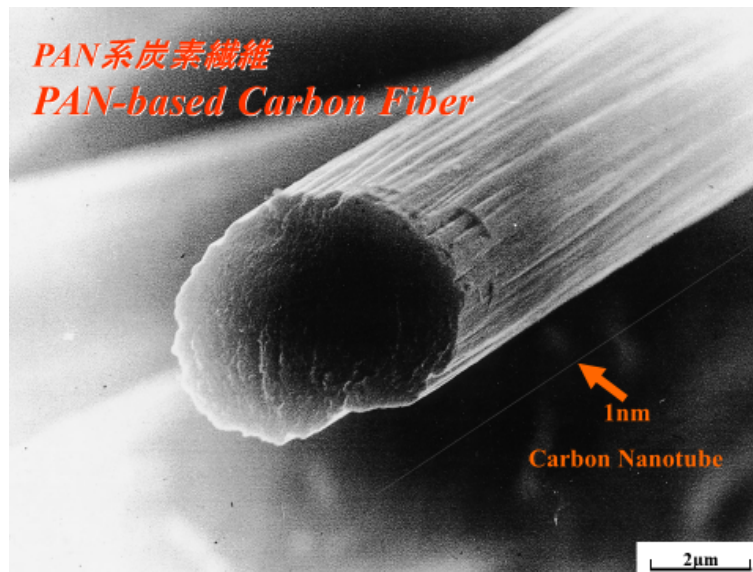


Fig. 1.2 カーボンファイバー

Fig. 1.2 に代表的な PAN (Polyacrylonitrile) 系カーボンファイバーを示す。このカーボンファイバーは軽くて強く、工業材料としては最高の物質である。この軽量・高強度特性は、人類の宇宙空間への到達という歴史的に最大なイベントを実現した。樹脂とカーボンファイバーで複合材を構成し、この軽くて強い素材が地球重力に逆らい、宇宙への搬送を可能にした。このカーボンファイバーの製造上の原型はエジソンによる竹炭で構成したフィラメントにある。当初のカーボンファイバーはレーヨン系材料で製造がスタートし、まさに竹炭と同様の製法であった。大きなブレークスルーはカーボンファイバー用の新規プレカーサーの開拓にあった。もともと炭素科学の歴史的な視点に立てば、炭素体の機能はその炭素体の構造に大きく依存するが、その炭素体の構造は炭化やグラファイト化の条件よりも、炭化以前のプリカーサーあるいは出発原料の有機物質に依存するとの通説があった。つまりカーボンファイバーの性能のブレークスルーはかかる炭素科学の常道手段に沿ったもので、高性能化は新たな原料となる有機物質の探索に絞られていった。その結果、PAN がカーボンファイバーとして最高の強度、弾性率を実現することが見出され、工業化と応用が一気に加速した。この PAN 系炭素繊維で製造応用が軌道に乗り、宇宙産業から、セメント複合材としての建材、スポーツ用品まで広範な産業を支える重要な産業材料に成長するに至った。まさに、炭素科学はよく言われるように、『温故知新』の所産でもあることが再現された。このカーボンファイバーの科学

的視点でも興味深いものがある。カーボンファイバーは、バルク体炭素から一次元炭素体と新たに認識させることになった。それまでのバルク体炭素に比較して桁違いの強度や弾性率を発現したのがカーボンファイバーで、それは細くて長い一次元性によっても発現する新機能が存在することの新たな概念である。すなわち、ここで初めて炭素体に次元性の重要性が炭素の科学と技術の両分野に発生したことである。カーボンファイバーに高性能を付加するために一次元性が重要で、その上で前駆体由来の微視的炭素構造の制御が革新的強度と弾性率をカーボンファイバーに発現することになった。A.Oberlinは、伝統的な炭素研究者であったが、高分解能電子顕微鏡解析を駆使して、カーボンファイバーのナノ構造と強度特性の相関を見事に明示した。<sup>[1]</sup> すなわち、高強度カーボンファイバーは短い炭素網面が繊維軸方向に配向するもののナノポアの周辺に配置し、この構造によって引っ張りに対する破壊によるクラック伝播が阻害されてマクロな強度特性に反映されるとした。一方、高弾性率はよく発達した炭素網面が繊維軸方向に高度に配向し、この長く成長した炭素網面とその優越配向性が高弾性率を生むと説明した。ミクロな構造を提案し、それによってカーボンファイバーのマクロな機械的機能を説明した点で、炭素科学に新たな進歩を生み出した。すなわち、炭素体の次元性とそこでもミクロな構造の制御によって、目的とする機能発現が達成されとの見解は、以降の炭素科学に大きな影響を与えることとなった。そしてかかる流れの中で Fig.1.3 で示すようなカーボンナノチューブが見出された。

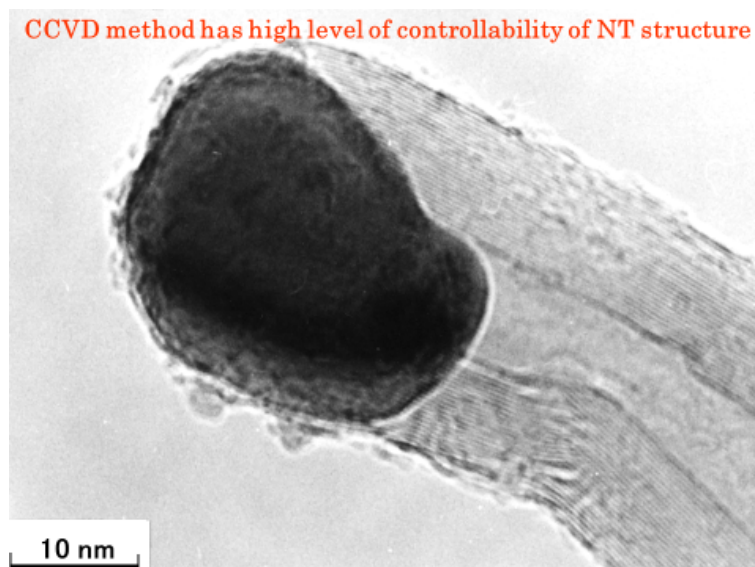


Fig. 1.3 CCVD(Catalytic Chemical Vapor Deposition)法により作製されたカーボンナノチューブ

20 世紀の終盤から 21 世紀にかけて、材料科学の全盛期ともいえる時代になったが、中でも炭素物質はそこでも異彩を放っている。H.W.Kroto らによる C<sub>60</sub> フラーレンの発見 (1985 年<sup>[2]</sup>)、カーボンナノチューブ (Carbon nanotube, CNT) の登場 (1976 年<sup>[3]</sup>&1991 年<sup>[4]</sup>)、グラフェンの登場 (2004 年<sup>[5]</sup>) である。これらは、伝統的なカーボン材料に対して Endo は 1991 年に“ナノカーボン”と一括りにした定義によって新たな総称を定義した。<sup>[6]</sup> 以来、このナノカーボンは国際用語として広く採用されてきた。Endo によるとこの“ナノカーボン”は次のように定義されている。すなわち、ここで重要な点は、「巨視的並びに微視的構造において炭素体をナノメートルサイズで人為的に制御し、それによって革新的機能発現を目指す炭素体」がナノカーボンである。(Figs. 1.4-5) 前述の 3 種の新規炭素体は当然であるが、伝統的炭素物質でも、ナノメートルレベルで人為的に構造を制御して革新的機能発現が可能となる炭素体も包括される。本論文でも後述するが我々によって開発された構造制御によって新機能発現が可能となったダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like Carbon, DLC) 等もこのナノカーボンに含まれる。いかなる機能発現がナノ構造制御で可能になったかについては後の章 (第 2-3 章) で詳述する。

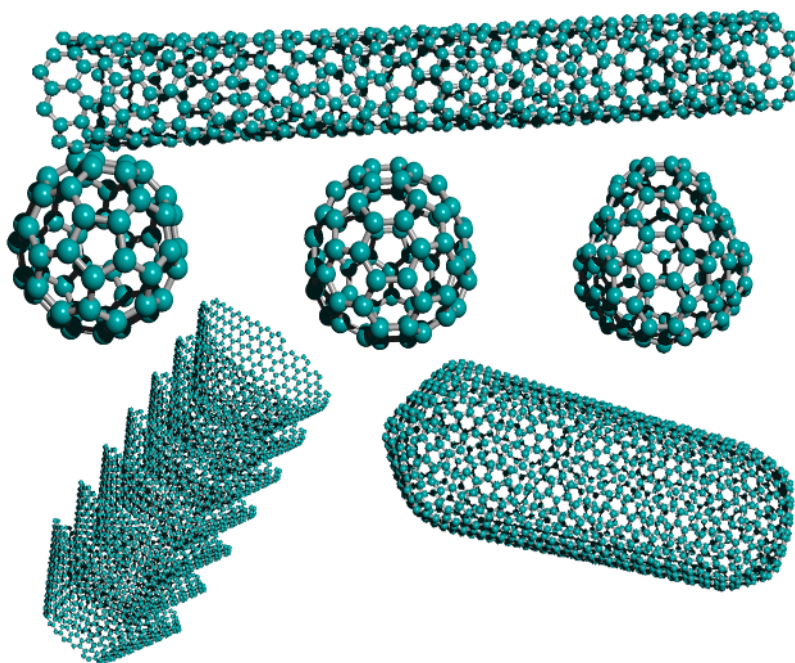


Fig. 1.4 ナノカーボンの物質群

	$sp$	$sp^2$	$sp^3$
0D	—	(a) Fullerene (b) Nanoring	(c) Nano Diamond
1D	(d) Carbyne	(e) Nanoribbon (f) Nanotube	—
2D	—	(g) Graphene	—
3D	—	(h) Graphite	(i) Diamond

Fig. 1.5 様々な炭素の同素体と具体的ナノカーボンの例<sup>[7]</sup>

DLC とは、高い機械的特性、化学的不活性、および光透過性のため、多くの用途で使用されており、工業規模で生産されている。<sup>[8]</sup> DLC は 1971 年に ダイヤモンドの気相合成の研究過程で Aisenberg ら<sup>[9]</sup>によって発見された。ダイヤモンド構造に対応する  $sp^3$  結合を有する炭素と、グラファイト構造に対応する  $sp^2$  結合を有する炭素が不規則に混在した特定の結晶構造を持たないアモルファス構造となっていると言われている。カーボン以外に水素が炭素の結合手を終端していることもある。1990 年代には Robertson ら<sup>[10]</sup>が DLC 膜の構造とその特性について詳細に調べ、水素含有量やダイヤモンド成分の割合などを調べそれに関連付けた、硬度、ヤング率、摩擦係数、屈折率などの特性をまとめている。DLC の分類は、 $sp^2$ 、 $sp^3$  比率および水素含有量からなる 3 元系状態図でよく表される。2000 年に Ferrai と Robertson<sup>[11]</sup>により提唱された、3 元系状態図を Fig. 1.6 に示す

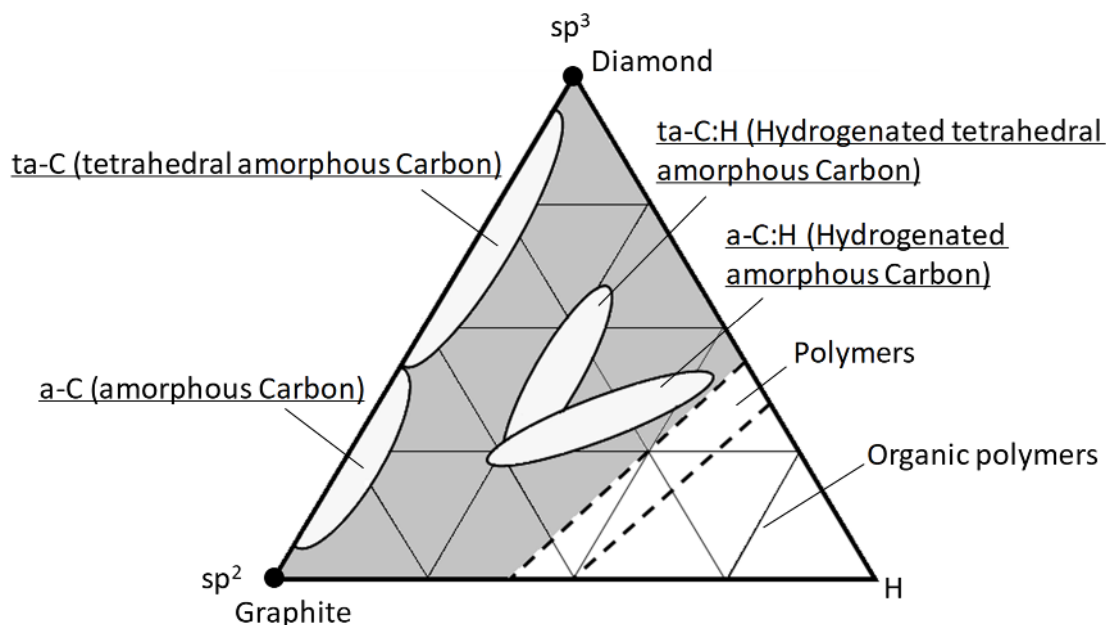


Fig. 1.6 DLC の分類

Fig. 1.6 の 3 頂点はそれぞれ、上の頂点がダイヤモンド、左下の頂点がグラファイト、右下の頂点は水素に該当する。図に示される通り、DLC は大きく 4 つに分類される。 $sp^3$  の比率が高いものを ta-C (tetrahedral amorphous- Carbon) と表現される。また、 $sp^2$  の比率が高いものを a-C (amorphous- Carbon) と表現され、どちらも基本的に水素を含ま

ない。水素を含有したものは、ta-C:H (Hydrogenated tetrahedral amorphous- Carbon) や a-C:H (Hydrogenated amorphous- Carbon) と区別される。DLC の体表的な生成方法とし、グラファイトなどの固体カーボンを原料に使用し、固体原料表面で放電させプラズマを生成し、カーボンをイオン化させて蒸着する、PVD (Physical Vapor Deposition) 法。CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> などの炭化水素ガスを原料に使用し、放電させプラズマを生成し、ガスを分解・イオン化させて蒸着する、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法などがある。PVD 法では固体カーボンを蒸発源に使用するため、カーボンのみからなる膜の製膜が可能である。

さて、ナノマテリアルが注目され始めたのは 21 世紀技術として米国が新たなイノベーション創出の基礎技術としてナノテクノロジーを戦力的に取り上げ、国家プロジェクト NNI (National Nanotechnology Initiative) として膨大な国家予算を集中的に投資することをスタートしてからである。現在、第一期目の 10 年が経過して第二期目の 10 年に入っている。第一期目において科学の発展が大いに促進され、ナノ科学の全盛を誇った。新たに物理、化学、生物学を融合したナノ科学が構築され、幾多のイノベーションを創出してきた。そして上述のようにこれまでの科学が縦割りであったが、まさに伝統的学問の境界を取り払った新たな融合領域として認識された。これこそ、いま世界が熱い期待を持つ学問の融合によるイノベーションの創発に直結する概念になっている。企業における開発者として大いに重視している概念である。このナノ科学のコンセプトが米国を中心に科学の基礎として 10 年代初頭までに構築された。

そして現在の NNI の第二期目のコンセプトは、『ナノ科学において構造の精緻な制御によって機能発現が科学的に確立され、いよいよナノテクの社会実装によって経済や雇用など人類貢献を明確にする時代』(Fig. 1.7) と謳われている。すなわち、国際的にもナノ物質の一つであるナノカーボンを有効に活用し社会貢献を果たすフェーズにおいて、いかなる人類貢献をめざして応用を具体化するかが強く要請されている。そしてこのナノカーボンこそ、歴史がそうであったように 21 世紀のイノベーションを実現できると期待されている。



Fig. 1.7 NNI の新しいコンセプト<sup>[12]</sup>

## 1.2 ナノカーボン応用による POC (Proof of Concept) の開拓とバックキャスティング

本論文ではナノカーボンの応用について研究展開したが、そこで最重要の課題はいかなる応用で社会貢献を目指すかである。科学研究が大部分の研究であり、少なくとも POC を研究のゴールに設定して研究推進してきた。当然ながらナノカーボンの機能や構造を総合的に勘案して、かつ企業人として工学ベースでのメリットを考慮してその応用法について POC を提示すべく、当論文の研究に至った具体的経緯と動機について以下に記したい。すなわち、当研究の動機はナノカーボン応用によるナノ物質の産業振興とバックキャスティングによる世界貢献であり、有効な応用につながるナノカーボン応用の POC の提示がこの研究のゴールである。

ナノカーボンの社会実装を目指した POC を確立すべく社会貢献を果たす応用テーマ探索は、バックキャスティングで考察した。すなわち今後 10 年における世界的課題は様々考えられるが、C60 発見でノーベル化学賞の Smalley が示している。(Fig. 1.8) これらの課題は比較的普遍的なものとして捉えていいだろう。



Fig. 1.8 Smalley 教授の地球規模で顕在化する課題と危惧される地球規模の水不足

中でも注目したいのは水問題である。気候変動、温暖化、砂漠化気候、途上国の経済発展などで水不測の顕在化が発生し、地球規模で大きな問題となろう。21世紀は水の世紀とも称されるが<sup>[13]</sup>、実際、人口爆発が進み、国際連合の「世界人口推計 2019 年版」によれば、世界の人口は 2019 年の 77 億人から 2030 年の 85 億人へ、さらに 2050 年には 97 億人へと増えることが予測されている。人口増加に伴う、生活活動などにより水不足が深刻化している。経済協力開発機構の報告によると、2000 年時点の世界の水需要は 2000 年から 2050 年の間に、主に製造業の工業用水、発電、生活用水の増加により、全体で 55%の増加が見込まれている。(Fig.1.9)

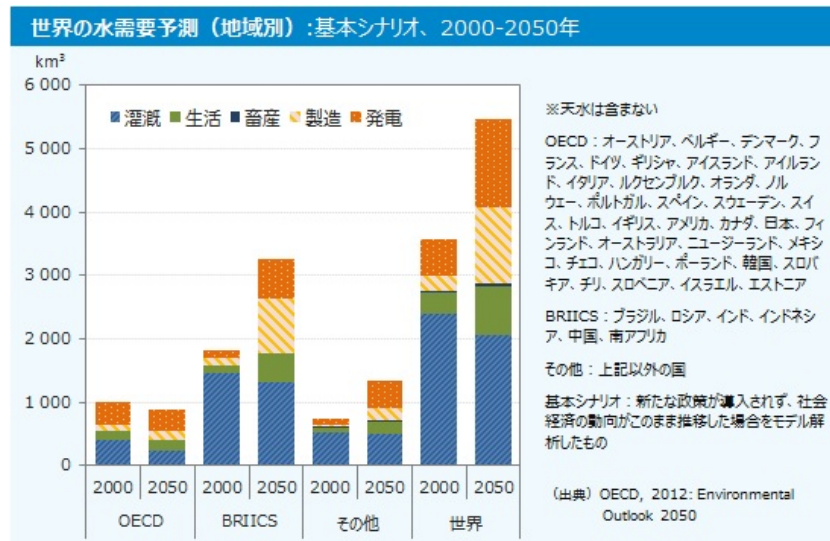


Fig. 1.9 世界の水需要予測<sup>[14]</sup>

すなわちバックキャスティングによると今後 10 年においてナノカーボンの応用において水問題の解決に貢献できるテーマの設定は、本研究のゴールとして POC を提示できれば、その後の R&D を経て大きな人類貢献に帰結できると期待される。(Fig. 1.10)

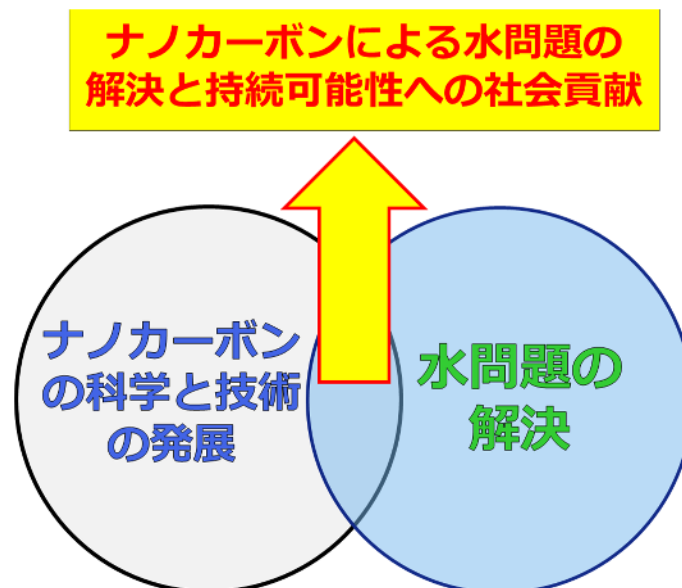


Fig. 1.10 研究の動機とバックキャスティングによる人類貢献

### 1.3 水問題と造水技術、特に海水淡水化分野へのナノカーボン応用の期待の概要

バックキャスティングによる考察と、そしてナノカーボンの有する応用上のポテンシャルから、Fig. 1.10 で示したように造水技術への応用展開が POC を研究のゴールに設定した場合に極めてイノベーティブな研究テーマとなり、大きな期待が可能と判断した。そこで水問題がどのような状況にあるかを概説する。Fig. 1.11 に示すように、もともと地球に存在する水量内、生活用水として人が利用可能な淡水は、約 0.01% (10 万 km<sup>3</sup>) に過ぎない。

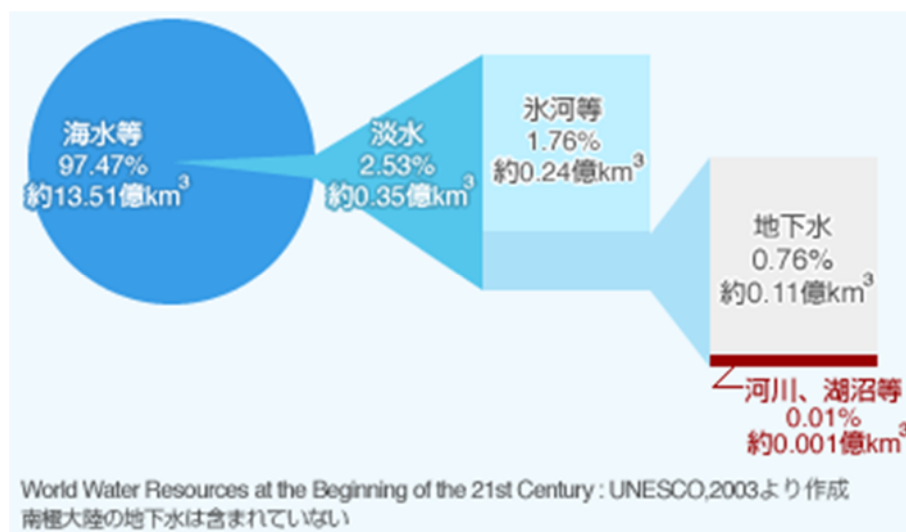


Fig. 1.11 地球の水の量<sup>[14]</sup>

また 2015 年 9 月の国連総会において、世界の 153 か国が一致協力して持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals, SDGs) が設定され 2030 年までの実現を謳っている。<sup>[15]</sup> 当然我が国もこれを批准し、国際協調の下で 17 の共通テーマが設定された。

(Fig. 1.12 a) 中でもまさに 21 世紀は水の世界と称される、世界のあらゆる国、地域において安全、安心の飲料水が確保されることが 6 番目のテーマ (水とトイレ) に掲げられている。従って、我々にとって水は解決されるべき課題であり、限られた水資源により国際的にも水紛争が頻発する事態にもなってきた。かかる状況から、水問題の解決は人類共通のテーマであり、SDGs の課題とされただけではなく、その他の 17 テーマの中心的課題と認識されている。例えばアフリカ諸国では女性や子供の仕事として水くみが

普遍的であり、1日8時間もかけて飲料水確保の労働が課せられている。水問題の解決は5番目のテーマであるジェンダー平等にもつながっている。<sup>[16]</sup> そのような視点で、Fig. 1.12 b に示すように水問題の解決は特に重要なテーマといえる。

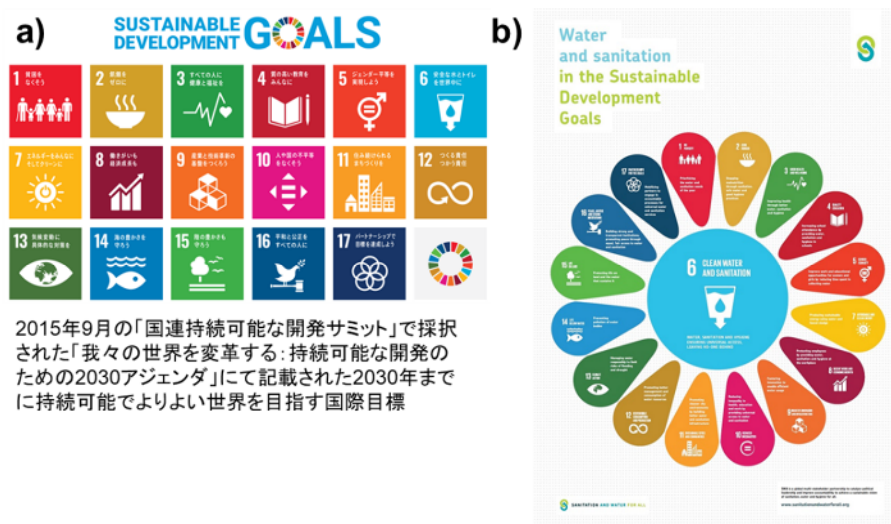
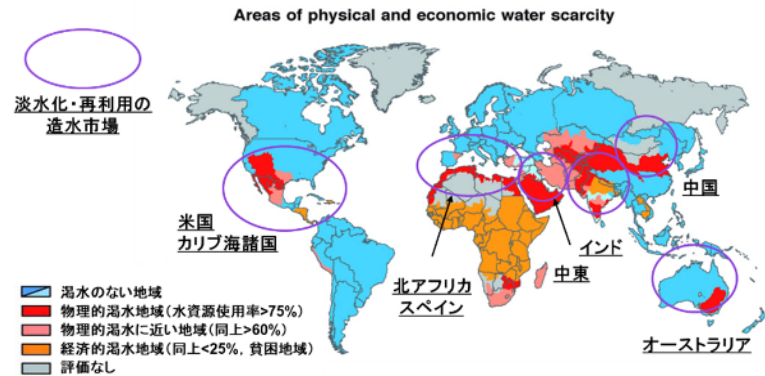


Fig. 1.12 a) 持続可能な開発目標<sup>[15]</sup>、b) SDGs は水問題が中心的テーマと考えられる<sup>[16]</sup>

現在並びに今後10年間ににおける世界の水枯渇状況は国際水協会からも示され<sup>[17]</sup>、早急な供給体制の構築が必要とされている。Fig. 1.13 には世界の水資源の現状を示す。アジア諸国においても、モンスーンによる豊かな水環境にあると認識されるが、現実的には経済成長と生活レベルの改善で、そこでも水不足が顕在化しつつある。当然、温暖化による気候変動で砂漠化もアフリカや中東では顕著である。かかる対策として、逆浸透膜を使った海水の淡水化、かん水の淡水化、都市排水の浄化、汚染表層水の浄化などが現在も使われているが、さらに普遍化する上でその中核技術である逆浸透膜に技術革新が求められて久しい。

## 水資源の現状

世界的な水の不足状況(出典: IWMI Report 2006)



人口増加・大都市への集中、環境汚染等で問題は益々深刻化

Fig. 1.13 水資源の現状<sup>[17]</sup>

かかる逆浸透膜技術にナノカーボンを応用する構想は近年、国際的にも大きな関心が払われている。前述したように、NNIプロジェクトの国際的高まりとともに、このナノテク物質であるナノカーボンを逆浸透膜分野に応用してそこにイノベーションを期待する提案が活発になされた。その背景については、現状の逆浸透膜技術による海水淡水化等の応用に際しての問題点が指摘されている。すなわち、現在のメンブランの寿命が短い、表面汚濁（ファウリング）などの問題があり、これに対して期待される解決策がナノ素材、特にCNTの適用が有効と知られている。これこそ、本研究が構想したテーマの一つであり、CNTを含めたナノカーボンを使った膜を新しい逆浸透膜等の造水技術への応用を指向する研究である。逆浸透膜による海水淡水化は1960年に開発され、酢酸セルロース非対称膜が用いられた。以来、およそ50年間に幾多の高分子逆浸透膜が開発され、現在は芳香族架橋ポリアミド膜が最も高性能を実現して広く実用され海水淡水化の主流の材料技術になっている。しかしながら、まだ上述のように性能の改善や新たな機能開拓も要請されており、いよいよ水の世紀の中盤に向けてSDGsをターゲットに活発な研究が国際的にも展開されている。その中で著者が本論文で対象としたナノカーボンを用いる新規浄水膜や関連技術が先進的であることが知られる。実際、Fig. 1.14に示すように国際誌でも、ナノカーボンを用いた水処理膜の報告がしばしばなされている。<sup>[18, 19]</sup>

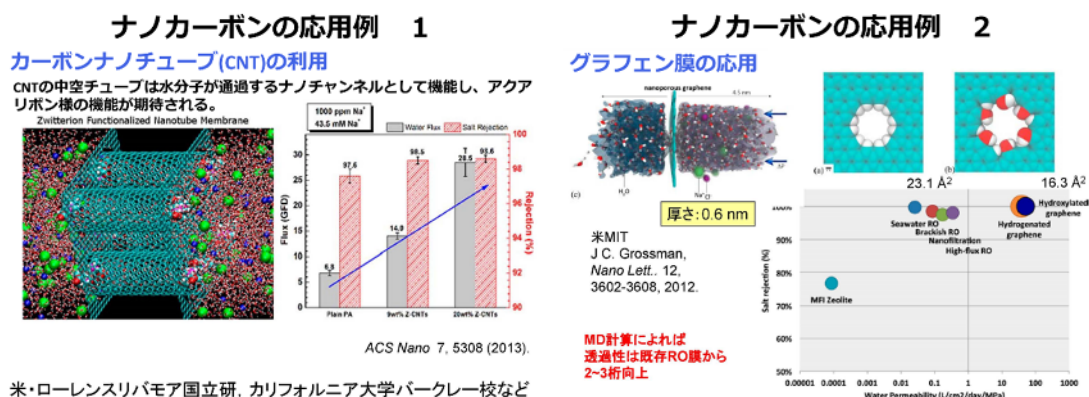


Fig. 1.14 ナノカーボンを用いた水処理膜の報告例<sup>[18,19]</sup>

## 1.4 本研究で対象とするナノカーボン（DLC）膜による全炭素 RO 膜とナノカーボン（CNT）の造水技術への応用（複合スぺーサ）

ここで改めて、逆浸透（Reverse osmosis, RO）膜について説明する。Fig. 1.15 で示すように、半透膜を挟んで濃厚溶液と希釈溶液を入れておくと、濃厚溶液側へ膜を介してイオン等が移動し、両サイドで水位差（浸透圧）が生じる。それとは反対に、濃厚溶液側にこの浸透圧以上の圧力をかけると、希釈溶液側から希釈溶液側へ水が移動する現象が発生する。この現象を「逆浸透」という。この現象を水処理に応用する際、使用される半透膜が RO 膜であり、主にポリマーベースの膜である。

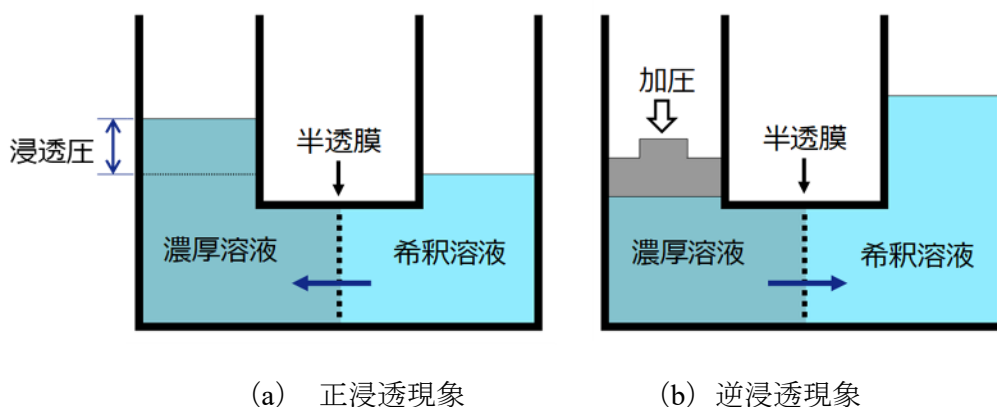


Fig. 1.15 浸透現象

Fig.1.16 に RO 膜の構造を示す。ポリエステルなどの不織布の上に、ポリサルホンなどの多孔質高分子層を有している。多孔質高分子層の上に芳香族架橋ポリアミドなどの機能層の構造となっている。

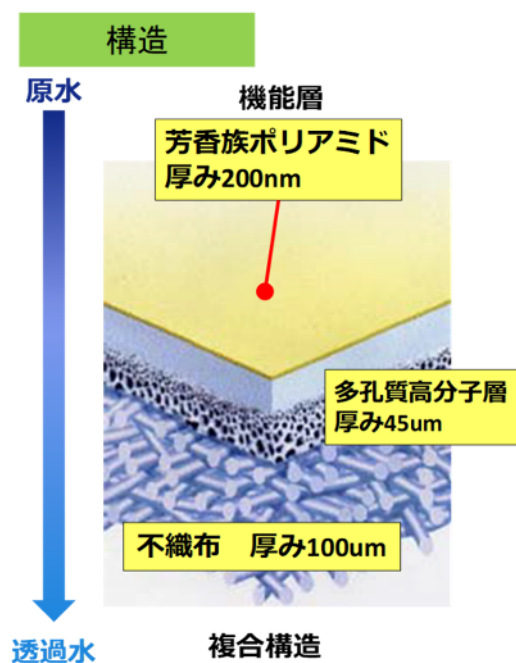


Fig. 1.16 RO 膜構造

現状、最も広く実用化されている各種膜技術による造水のカテゴリーを Fig. 1.17 に示す。RO 膜に海水の塩濃度 3.2 wt%に対して浸透圧が発生し、それに逆らって逆浸透圧を課すことによって塩水の淡水化が実現する。十分な機械的機能が必要になる。また逆浸透膜では膜内の水分子の拡散が支配し（フィックの拡散方程式）、そこでのいわゆる自由体積、すなわち分子間の空隙が水分子の通過路になり、構造調整は最重要の課題である。一方、精密ろ過膜などのより大きな不純物除去はいわゆるふるい効果（Hagen-Poiseuille の式）によるもので、RO 膜は分子レベルのより精緻な構造制御が要請される。

分離法	精密ろ過 限外ろ過 血液ろ過	電気透析 ナノろ過 血液透析	逆浸透 ガス分離 薬物徐放
分離機構	ふるい効果	ドナン効果	膜相への溶解
膜構造	粗多孔膜	微多孔膜 ← イオン交換膜	緻密(溶解拡散)膜
孔径	1 μ ~ 5nm	5nm ~ 1nm	1 nm >
理論	ハーゲンポアズユ流 (ダルシーの法則)	不可逆過程の熱力学に基づく線形現象論的關係 ネルンスト・プランクの式	フィックの拡散方程式

Hagen-Poiseuilleの式

$$J = \frac{\varepsilon \pi r_p^2 \Delta p}{8 \mu \delta \tau}$$

J: 流量, ε: 表面空隙率, r<sub>p</sub>: 細孔半径, μ: 粘度, δ: 膜厚, τ: 曲折率, Δp: 圧力差

フィックの第一法則

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

拡散方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

D: 拡散係数

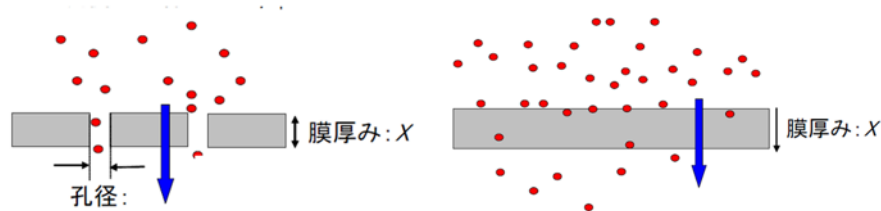
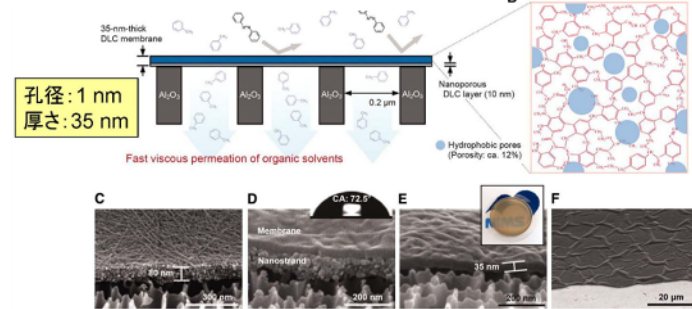


Fig. 1.17 各種膜技術による造水のカテゴリー

本論文では以下の二点についてナノカーボンの造水技術への展開について対象とした。第一は DLC 膜を用いた全炭素体 RO 膜である。1970 年代に Yasuda ら<sup>[20]</sup>による挑戦があったものの RO 膜としての性能は不十分であった。近年では Fig. 1.18 に示すように NIMS の Ichinose ら<sup>[21]</sup>が *Science* 誌に報告しているが、機能は UF 膜レベルで、水分子の拡散現象を伴う RO 膜機能の実現には至っていない。すなわち、海水淡水化機能は発現しておらず、RO 膜はまだ生成できない状況である。ここではまず Ichinose らの研究実績をスタート点に、RO 膜生成に挑戦した。これまでの当グループのナノカーボンの構造制御の高いレベルの研究ノウハウによって RO 膜として期待できるレベルの全炭素製 RO 膜を実現し、所期の目標を達成することができた。

### ナノカーボンの応用例 3

#### Ichinose らによるDLC膜の研究概要



有機溶媒の高速透過に有利

Hagen-Poiseuille (HP) equation

$$J = \frac{\epsilon \pi r_p^2 \Delta p}{8 \mu \delta \tau}$$

日本・物材機構

Ichinose et al., Science, **354**, 444, 2012

Fig. 1.18 ナノカーボンを用いた水処理膜の報告例<sup>[21]</sup>

本論論文の最初のテーマ①は、次の様にまとめられる。

①ナノカーボンでも特に DLC 膜をベースとし、ナノ構造を制御して RO 膜に使用可能なナノカーボン膜を生成し、RO 膜に応用する試みを推進した。逆浸透圧に耐える機械的機能と分子レベルの細孔制御、透水機能と構造の相関などが骨子のテーマである。そしてその実用化に向けた POC の確立が研究のゴールに設定した。RO 膜としての期待できる膜機能を実現し、その RO 膜としての動作メカニズムを明らかにできた。これはまさにイノベーティブな膜開発研究で基礎科学的領域である。(Fig. 1.19)

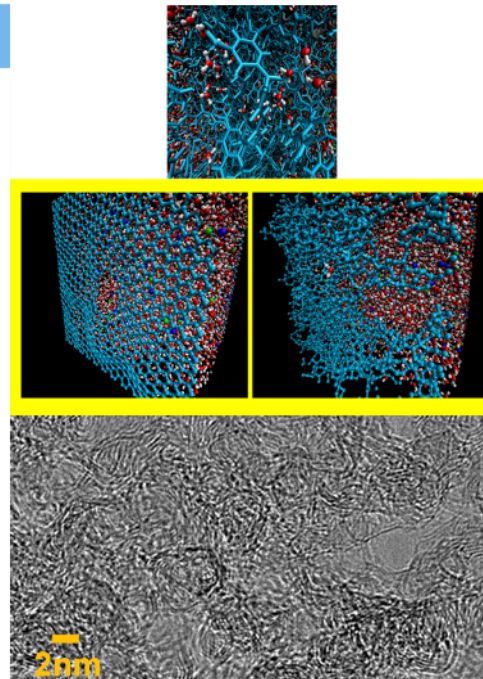
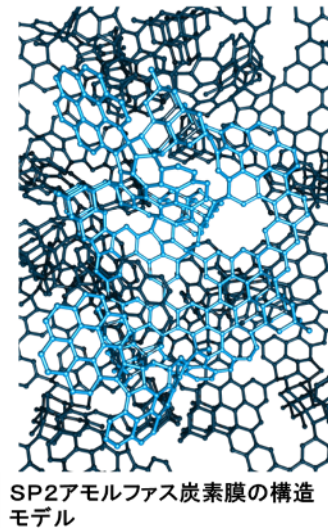


Fig. 1.19 DLC 膜の理想的構造モデルとそこで期待される透水機能の分子シミュレーション

第2の研究テーマは、実用化が可能な水技術での貢献を目指したもので、ナノカーボンの一つCNTを一般的な原水スパーサー材料のポリプロピレン (Polypropylene, PP) 材と複合化して得られるCNTs/PP複合原水スパーサーの開発研究である。実際の海水の淡水化はRO膜をスパイラル上に捲回していわゆるモジュールを構成し、そこに逆浸透圧を印可して海水の淡水化が実行される。(Fig. 1.20) その際の主たる膜の故障原因は、Fig. 1.21 に示すように、表面汚濁いわゆる膜表面に水に含まれる有機・無機物やバクテリア等の汚れ成分が付着することを意味するファウリングである。一般的にこのファウラント堆積は透水性や塩排除性の変化をもたらし、またファウラント堆積の洗浄に際し使用される塩素系薬剤は膜の劣化をもたらすのみならず、脱塩後の排水における薬品含有による海洋汚染が危惧されだした。この膜表面のファウラントの堆積は膜間に装填される原水スパーサーへのファウラント付着とも関係している。耐ファウリング性を有するスパーサー開発は、海水淡水化モジュール開発において重要なテーマであり、多くの研究蓄積がなされたものの十分な成果には至っていない。

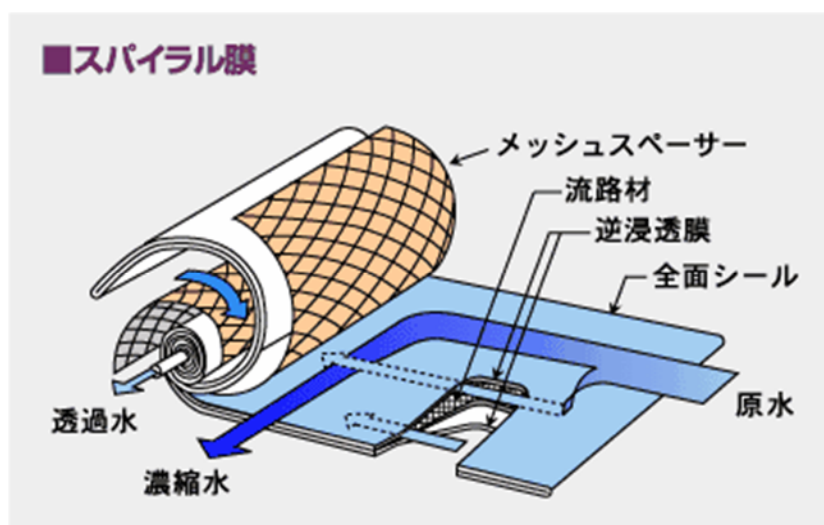


Fig. 1.20 造水膜モジュールの構造<sup>[22]</sup>

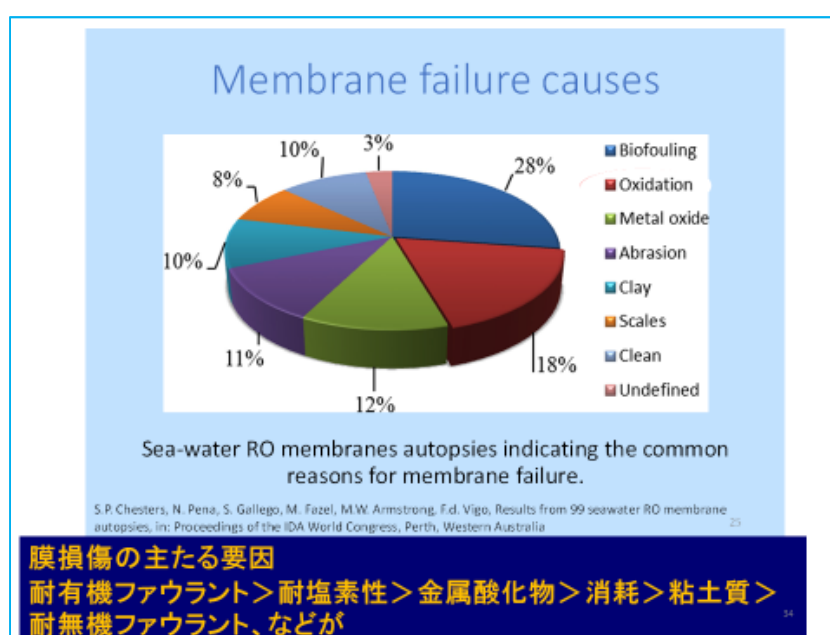


Fig. 1.21 膜モジュールの故障原因<sup>[23]</sup>

すなわちのテーマ②は、次の様にまとめられる。②耐ファウリング性を有する原水用スパーサーをナノカーボンたる CNT と PP の複合スパーサーを開発し、耐ファウリング性で優れた機能を実現するとともに、そこでの優れた機能発現の機構を明らかとした。この CNTs/PP 複合原水スパーサーは実用上も直ちに採用可能な優れた技術であることを示した。

以上のように、本研究並びに論文ではナノカーบอนを今後ますます重要な地球規模のテーマになる水問題の解決に資する基礎並びに応用に資する 2 つのテーマ、すなわち① DLC 膜をベースとしたナノカーボン膜による全炭素製 RO 膜研究と②CNTs / PP 複合原水スパーサー開発について報告する。いずれも、水分野の技術として大きな貢献を果たすことができた。

## 1.5 本論文の構成と概要

《第1章 序論》では、ナノカーボンの科学と技術についてこれまでの研究経緯と水問題解決に向けた応用の期待と人類貢献の可能性について本研究の構想も含めて記述した。

《第2章 ナノカーボン膜による高機能逆浸透膜の開発》では、ナノカーボン膜を用いた高性能分離膜の研究を行う。DLC膜をベースとした、逆浸透圧に耐える機械的機能と分子レベルの細孔制御、透水機能とその動作メカニズムについて報告する。

《第3章 ナノカーボン膜の膜圧縮による更なる高性能化》では、第2章で得られたナノカーボン膜の実用化に向け、水圧により膜を圧縮し、圧縮された膜の分離特性、また圧縮が膜の構造に与えるの影響について報告する。

《第4章 カーボンナノチューブ / ポリプロピレン複合化による高機能原水スパーサーの開発》では、CNTを用いた水処理用耐ファウリング性原水スパーサーの開発を行う。ベース材には、一般的に使用されているPPを選択し、CNTを複合させ、スパーサーとしての優れた耐ファウリング性の挙動とそのメカニズムについて報告する。

《第5章 結言》では、総括であり本研究で得られた成果と工学的意義をまとめる。

## 1.6 参考文献

- [1] Thrower, Peter A. Chemistry & Physics of Carbon : Volume 22. P3 (1989).
- [2] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* 318, 162–163 (1985).
- [3] Oberlin, A., Endo, M. & Koyama, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *Journal of Crystal Growth* 32, 335–349 (1976).
- [4] Iijima, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. *Nature* 354, pp56-58 (1991).
- [5] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. & Firsov, A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 306, 666–669 (2004).
- [6] 篠原久典. ナノカーボンの科学-セレンディピティーから始まった大発見の物語. P6 (2007)
- [7] 藤沢一範, 林卓哉, 村松寛之, 鶴岡秀志, 竹内健司, 遠藤守信. ナノカーボンのこれまでと今後の展開. 日本画像学会誌 第 53 巻 第 1 号:3-45 (2014)
- [8] Vetter, J. 60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications. *Surface of Coatings Technology* 257, 213–240 (2014).
- [9] Aisenberg, S. & Chabot, R. Ion-Beam Deposition of Thin Films of Diamondlike Carbon. *Journal of Applied Physics* 42, 2953-2958 (1971).
- [10] Robertson, J. Properties of diamond-like carbon. *Surface and Coatings Technology* 50, 185-203 (1992).
- [11] Ferrari, A. C. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B* 61, 14095-14107 (2000).
- [12] Nano.gov HP <https://www.nano.gov>
- [13] Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Marinas, B. J. & Mayes, M. A. Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature* 452, 301–310 (2008).
- [14] 国土交通省 HP <http://www.mlit.go.jp>

- [15] 国際連合広報センターHP <https://sustainabledevelopment.un.org>
- [16] Sanitation and Water for All (SWA) HP <https://sanitationandwaterforall.org>
- [17] International Water Management Institute (IWMI) HP <https://www.iwmi.cgiar.org>
- [18] Chan, W. -F., Chen, H. -Y., Surapathi, A., Taylor, M. G., Shao, X., Marand, E. & Johnson, J. K. Zwitterion functionalized carbon nanotube / polyamide nanocomposite membranes for water desalination. *ACS Nano* 7, 5308-5319 (2013).
- [19] Cohen-Tanugi, D. & Grossman, J. C. Water Desalination across Nanoporous Graphene. *Nano Letters* 12, 3602-3608 (2012).
- [20] Yasuda, H. & Lamaze, C. E. Preparation of reverse osmosis membranes by plasma polymerization of organic compounds. *Journal of Applied Polymer Science* 17, 201–222 (1973).
- [21] Karan, S., Samitsu, S., Peng, X., Kurashima, K. & Ichinose, I. Ultrafast viscous permeation of organic solvents through diamond-like carbon nanosheets. *Science* 335, 444–7 (2012).
- [22] 福岡市水道局 HP <https://www.city.fukuoka.lg.jp/mizu/somu/index.html>
- [23] Chesters, S.P., Pena, N., Gallego, S., Fazel, M., Armstrong, M.W. & del Vigo, F. Results from 99 seawater RO membrane autopsies. *IDA Journal of Desalination and Water Reuse* 5, 40–47 (2013).

## 第2章 ナノカーボン膜による高機能逆浸透膜の開発

### 2.1 はじめに

序論で述べたように、本章ではナノカーボンでも特に DLC をベースとしナノ構造を制御して RO 膜に使用可能なナノカーボン膜を生成し、RO 膜に応用する試みを推進した。詳細として、まずはナノカーボン膜の製膜準備として、従来の芳香族 PA 膜などにも使われている、多孔質ポリマー基板に直接製膜可能とする基材準備の方法、続いて、その基材へのナノカーボン膜の製膜方法を説明する。最後に、生成した膜の化学的および構造的特性評価、透水性特性評価結果について報告する。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 材料

固体グラファイトターゲットは、(株) 明浄金属製の高純度グラファイト（純度：99.999 %）を使用した。製膜ガスは、岡谷酸素（株）製の Ar (G3)、CH<sub>4</sub> (G1)、N<sub>2</sub> (G1) を使用した。支持基材には、AlfaLaval DSS 製の多孔質ポリスルホン（Polysulfone, PSU）支持膜の GR40PP を使用した。ポリビニルピロリドン（Polyvinylpyrrolidone, PVP）粉末は、富士フイルム和光純薬（株）製 K30 を使用した。エタノール（特級）は、ナカライテスク（株）製を使用した。塩化ナトリウム（純度 >99.5 %）、次亜塩素酸ナトリウム水溶液（有効塩素濃度 >5.0 %）は、関東化学（株）製を使用した。

#### 2.2.2 製膜

ナノカーボン膜の製膜工程を Fig. 2.1 に示す。工程は、大きく 2 つに分けることができ、1 つ目に、直接製膜可能な基材準備として、支持基材への PVP 溶液を用いた犠牲層のコーティング、2 つ目は、HiPIMS（High Power Impulse Magnetron Sputtering）によるカーボンスパッタである。1 つ目の工程に用いる、PVP 溶液の調製方法として、PVP 粉末を水：エタノール（体積比 2：8）の混合物に PVP が 10 wt% となるように溶解させた。多孔質 PSU 基材（約 500×500 mm）はガラス板に粘着テープで固定した。コーティング方法は、バーコーティング（直径約 5 mm のガラス棒）の要領で、多孔質 PSU 基材に PVP 溶液を滴下し、過剰分の PVP 溶液を手動で削ぎ落した。その後、室温で少なくとも

も 10 時間乾燥させ、犠牲層となる PVP をコーティングした。2 つ目の工程として、1 つ目の工程で準備した犠牲層を有する PSU 基材の表面に HiPIMS にて、固体グラファイトターゲットをスパッタリングし、ナノカーボン膜を製膜した。スパッタリング成膜は、成膜装置 (ICF-500SHp、ナノテック (株) 製) にて、周波数 1.5 kHz、Duty サイクル比 25 % と設定した。また、スパッタ原料として用いる固体グラファイトターゲットは、PSU 基板表面から 142 mm 離れた位置に配置した。スパッタガスは、Ar、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> を使用し、Table 2.1 に示す 4 つの条件で実施した。膜厚は、製膜時間を変化させ、厚さ 30 ± 2 nm となるように調整した (比較のために使用する一部の膜は、25 ± 2 nm で製膜)。スパッタリングによる製膜後、サンプルを取り出し、水 : エタノール (1 : 1) の混合液に 1 時間浸し、犠牲層である PVP を除去した。

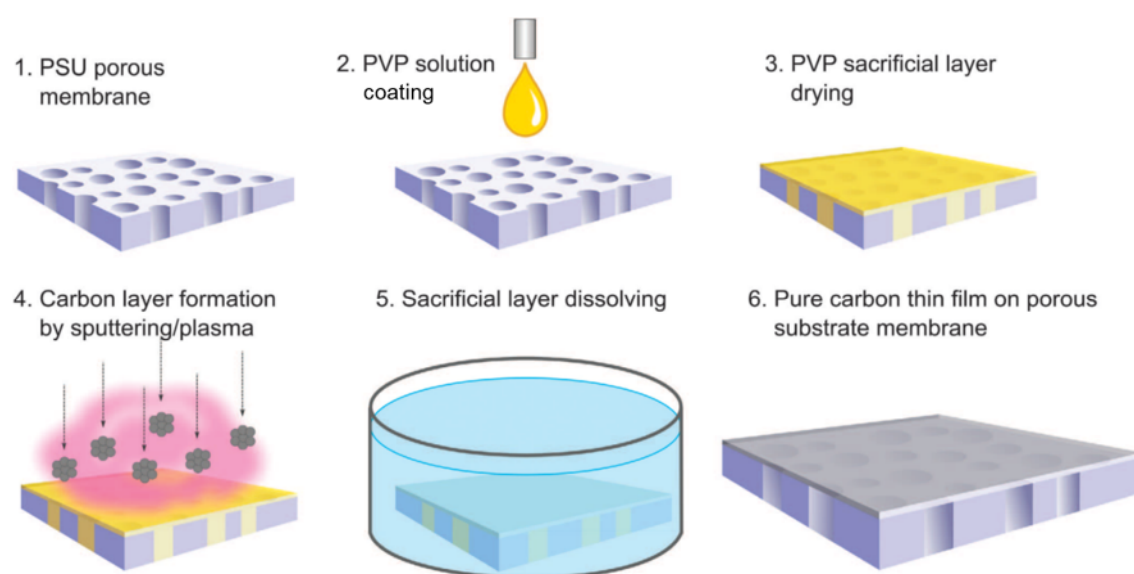


Fig. 2.1 Steps for the nanocarbon membrane fabrication, which included the coating of PVP solution for sacrificial layer formation on porous PSU substrate, followed by sputtered carbon deposition and sacrificial layer removal by ethanol:water mixture.

Table 2.1 各種製膜条件

Sample	Component gas proportion (vol%)			Peak target power density (W cm <sup>-2</sup> )	Average target power density (W cm <sup>-2</sup> )	Deposition pressure (Pa)	Deposition time (sec)
	Ar	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>				
Ar	100	-	-	2.09	0.24	0.35	1380
Ar:CH <sub>4</sub>	92	-	8	8.47	0.65	0.38	160
Ar:N <sub>2</sub>	50	50	-	1.14	0.09	0.61	825
Ar:N <sub>2</sub> :CH <sub>4</sub>	48	48	4	2.91	0.23	0.64	315

Fig. 2.2 は、オシロスコープ (DSO-X 2012A、Agilent Technologies InfiniVision 製) にて取得した、各ガス条件下による製膜時の電流及び電圧のパルス波形を示す。混合するガス条件の違いにより、電流密度に大きな違いがあることが示された。また、Fig. 2.3 は各ガス条件下での製膜中のプラズマ発光スペクトルを示す。取得には、光ファイバーを介して分光計 (USB2000+ spectrometer、Ocean Optics 製) を使用して取得した。観測されたピークは、NIST データベース<sup>[1]</sup>を参照し、スペクトル系列によって識別した。N<sub>2</sub> の取り込みは、CH<sub>4</sub> の取り込みと比較して、プラズマプロセス中により多くのイオン種を発生させることが確認出来た。

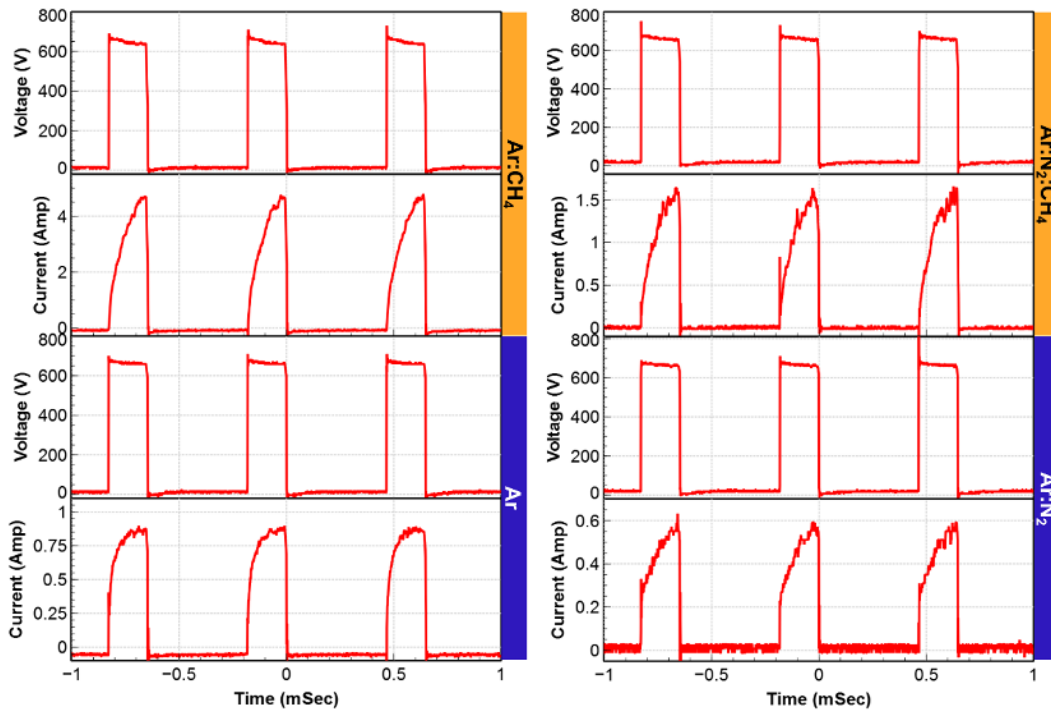


Fig. 2.2 Voltage and current pulses for HiPIMS process, for all the gas mixtures used. The signals reveal a substantial difference in average power for current (and thus ionized particles) density.

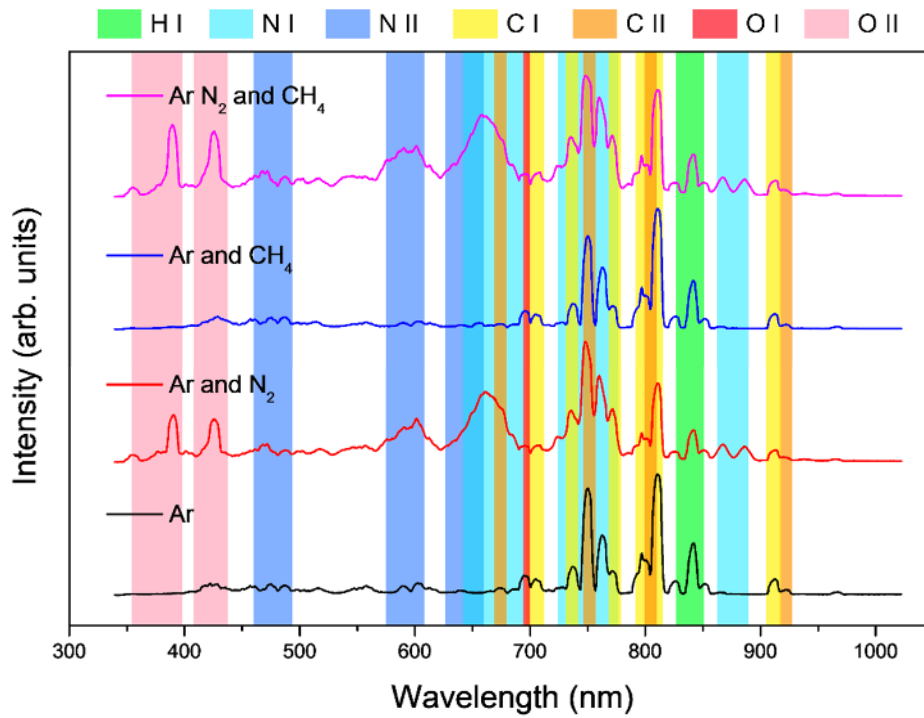


Fig. 2.3 VIS-NIR spectra of the plasma chamber with different gases.

### 2.2.3 測定

構造評価として、走査型電子顕微鏡 (SEM、SU8000 FE-SEM、(株) 日立ハイテク製) および原子間力顕微鏡 (AFM、AFM 5500、アジレント・テクノロジー製) にて観察した。透過型電子顕微鏡 (TEM、JEM 2100F HR-TEM、日本電子 (株) 製) は、KBr 結晶上にナノカーボン膜を製膜し、KBr を溶解させ、ナノカーボン膜のみを TEM グリッド上に転写し、観察した。イメージング X 線光電子分析装置 (XPS、Axis-Ultra、Kratos 製) および、ラマン分光計 (In-Via microscope、Renishaw 製、レーザー光源 : 532 nm) は、ノンドーパ Si (100) ウェハース上にナノカーボン膜を製膜し、分析した。また、減衰全反射 - フーリエ変換赤外分光法 (ATR-FTIR、Nicolet 6700 FT-IR、Thermo Scientific 製) も、KBr 結晶上にナノカーボン膜を製膜し分析した。電子エネルギー損失分光法 (EELS) は、TEM とともに解析した。密度測定は、X 線反射率 (XRR、SmartLab、(株) リガク製) にて、Si ウェハース上のナノカーボン膜を分析した。最後に接触角測定は、接触角測定装置 (DSA30, KrüssDrop Shape Analyzer 製) にて、Si ウェハース上のナノカーボン膜に対し、水とエチレングリコールの接触角度を観察した。膜の分離特性評価として、Fig. 2.4 に示す実験室規模の小型クロスフローシステムにて評価した。ステンレス製 (有効膜面積 : 2.27 cm<sup>2</sup>) 評価セルに製膜したナノカーボン膜を設置し、操作圧力を 1.0~5.0 MPa にて実施した。供給流量は、300 mL・min<sup>-1</sup> を維持しながら実施した。

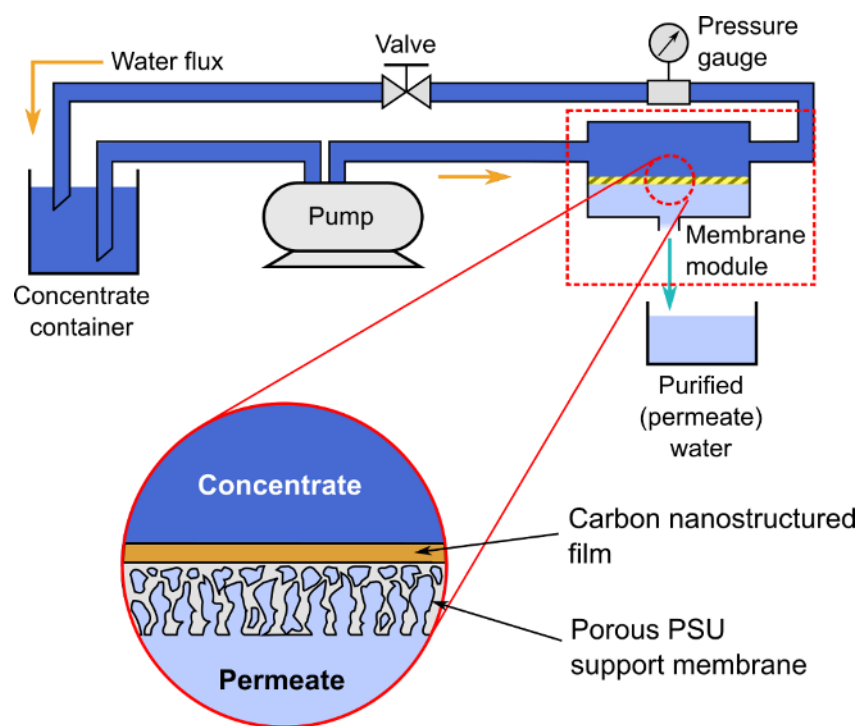


Fig. 2.4 Scheme of cross-flow system used for water permeation and rejection tests on nanocarbon membranes. The scheme displays the membrane module, and a cross section description of membrane configuration.

評価に使用した NaCl 濃度は、0.2 wt%および 3.5 wt%に調整した。膜の分離特性として、透水性および塩排除性を確認した。透水性は、所定の操作圧力における膜有効面積に対して、単位時間あたりの透過水体積を測定し、次の式（1）にて計算した。

$$J = \frac{\Delta V}{A \Delta t} \quad \dots \quad (1)$$

ここで、 $J$ は透過流束で単位は  $\text{L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{hour}^{-1}$ 、 $\Delta V$ は透過水の体積、 $A$ は膜の有効面積、 $\Delta t$ は測定時間である。

塩排除性は、導電率計（LAQUAact ES-71、（株）堀場製作所製）にて原液（供給側）および透過液の導電率をそれぞれ測定し、次の式（2）にて計算した。

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) 100 \quad \dots \quad (2)$$

ここで、 $R$ は塩排除率で単位は%、 $C_p$ は透過液導電率、 $C_f$ は原液導電率である。透過流束、塩排除率は、それぞれ  $n=3\sim5$  の平均であり、透過流束、塩除去率が安定したときに測定を実施した。

耐塩素試験は、200 ppm に調整した次亜塩素酸ナトリウム水溶液に、室温で 24 時間、ナノカーボン膜を浸漬した。浸漬後、膜を取り出し水洗いし、クロスフローシステムにて透水性と塩排除性の測定を実施した。NaCl 濃度 0.2 wt% と 3.5 wt% にて、操作圧力はそれぞれ 3.0 MPa と 5.0 MPa にて実施した。評価に用いたナノカーボン膜は、Ar : N<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub> のガス条件をベースに N<sub>2</sub> ガス流量のみを変化させ、N<sub>2</sub> の体積比率が 48、18、15、9 vol% なるように製膜した。

#### 2.2.4 シミュレーション

ナノカーボン膜の構造を明確にするために、LAMMPS コードを使用して、分子動力学 (MD) シミュレーションを実行した。<sup>[2]</sup> 本シミュレーションにおいて、3 つの立方体ユニットセルを準備し、各ユニットセルの構成は、炭素原子のみの Puer C、炭素原子および窒素原子を含み窒素原子の含有量を 11 % した C+N doping (11 %)、窒素原子の含有量を 22 % した C + N doping (22 %) とした。セルのサイズは、 $x,y,z$  がそれぞれ 4.0 nm × 4.0 nm × 4.0 nm と設定した。各ユニットセルの原子数は、Puer C は C 原子 7600 個、C+N doping (11 %) は、C 原子 6764 個および N 原子 836 個、C+N doping (22 %) は、C 原子 5945 個および N 原子 1655 個と設定した。次に、各原子の結合環境を Tersoff ポテンシャルによって決定した。続いて、NPT アンサンブル下で  $x,y,z$  周期セルの LAMMPS コードを用い、原子変位を決める為、モンテカルロ法を使用して MD アニーリングシミュレーションを実行した。Tersoff 電位は、それぞれ炭素<sup>[3]</sup>と窒素<sup>[4]</sup>のパラメーターとした。アニーリングシミュレーションプロセスでは、300 K から 8000 K まで昇温し、その後 300 K に冷却した。Fig. 2.5 は、アニーリングシミュレーション時の温

度プロファイルを示す。

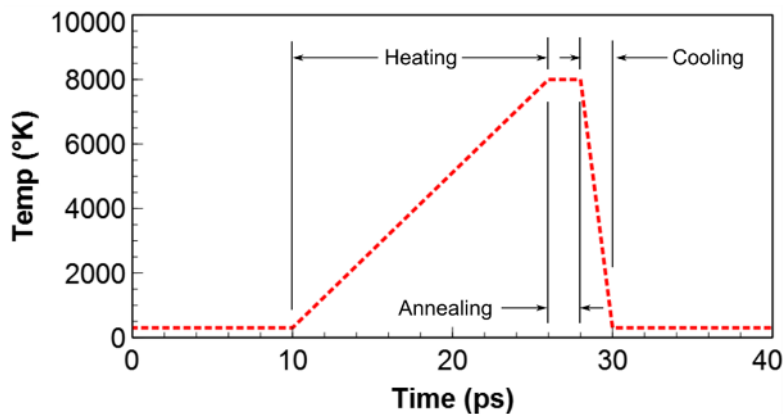


Fig. 2.5 Simulated annealing profile for DLC molecular models.

モデルアニーリング後、セル内に作られた空隙を確認する為に、クイックソートアルゴリズムを使用し、識別および視覚化した。<sup>[5]</sup> ここで空隙確認に用いたパラメーターは次の通りである。球形プローブサイズ：0.3~0.6 nm、空隙を考慮したクラスター化球形プローブの最小数：10 個

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 ナノカーボン膜の構造解析

Fig. 2.6 a は、多孔質 PSU 基材に直接カーボンスパッタ製膜を可能とする、PVP 溶液を用いた犠牲層コーティング工程の詳細を示す。PVP による多孔質基材の細孔の一時的な充填と、カーボン膜の製膜後の PVP の洗浄による除去を示している。この工程は、多孔質 PSU 基材上に直接、ナノスケール厚さで均一なナノカーボン膜を製膜するための重要な工程である。Fig. 2.6 b-e は、PVP コーティング前後の多孔質 PSU 基板の表面および断面を SEM にて観察した結果を示す。Fig. 2.6 b は、10~70 nm までの細孔がはっきり確認でき、典型的な多孔質構造が確認できる。それに対して、Fig. 2.6 d では、PVP をコーティングしたことにより、細孔は確認できず、均一な表面が観察された。さらに、Fig. 2.6 f は、製膜するカーボン膜に対し、PVP の犠牲層コーティングの微細な効果を示す。今回の基材は PVDF 繊維膜にエレクトロスピンニング法にて PVP のコーティングを

した実施した基材である。製膜前に PVP コーティングしなかった基材は、不規則なカーボン膜が形成されており、完全に表面が覆われておらず基材の一部が露出している。一方、PVP コーティングを実施した基材は、均一で薄いカーボン膜が形成されていることが確認できた。この観察結果から、PVP の犠牲層としてのコーティングの有効性が確認された。また、PVP 利用の利点は、切手の糊、化粧品や医薬品などにも使用されており、環境にやさしく、安全かつ無害で、取り扱いが簡便である。更に PVP をコーティングする利点として、多孔質 PSU 基材とナノカーボン膜の密着性を向上させることである。これに関しては、密着力が強化されることが近年、報告されている。<sup>[6]</sup>

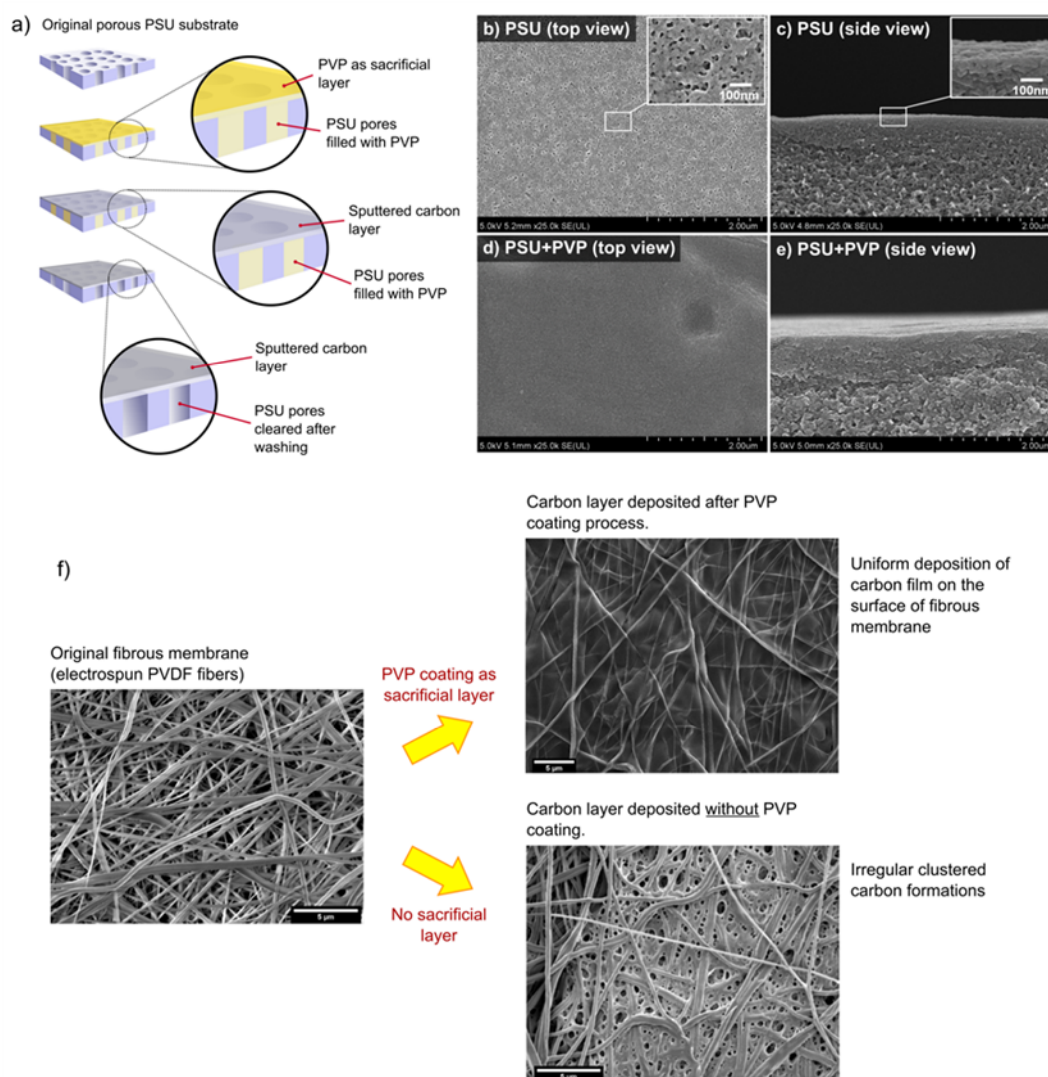


Fig. 2.6 (a) Detail of PVP coating of porous PSU membrane, as sacrificial layer for nanocarbon membranes formation by carbon sputtering. (b-e) SEM micrographs of PSU substrate membrane before and after PVP coating, where the effect of creating a uniform surface for carbon layer deposition can be observed. (f) SEM micrographs of electrospun PVDF fibrous membrane, where the difference of carbon layer formation in function of PVP coating can be seen.

Fig. 2.7 a の SEM 画像は、各ガス条件にて製膜したナノカーボン膜の表面および断面図を示す。断面図から、多孔質 PSU 基材とナノカーボン膜（平均厚さ：31 nm）が確認できる。また、Ar : N<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub> の混合ガスによって製膜されたナノカーボン膜の表面形状は凹凸のある波状となっている。これは、シリコン系ゴムのような柔軟な基板の上に

DLC を製膜したものと類似している。<sup>[7,8]</sup> また一方で表面形状は、製膜中に使用される混合ガスによって変化することも観察された。この凹凸のある波状形状は、ナノカーボン膜の柔軟性に関連している可能性が高く、製膜中に  $\text{CH}_4$  が添加されたことにより、スパッタされたカーボンクラスター間にプラズマ重合によって生成された PLC (polymer-like-carbon) が介在することによって説明できる。純粋な PLC の介在は、スパッタされたカーボンクラスターと比較すると、非常に異なるナノ構造を示したことは注目に値する。これは、官能基の量と密度が異なることに関連している可能性がある。また、 $\text{CH}_4$  の効果は、Fig. 2.7 b の AFM 観察結果と対照的だった。AFM 観察は、Si ウェハー上に製膜したナノカーボン膜の 3 次元像、表面凹凸像を比較している。3 次元像、表面凹凸像の両方から、製膜中の  $\text{CH}_4$  の添加が表面形状を劇的に変化させたことが明らかとなった。Ar :  $\text{CH}_4$  および Ar :  $\text{N}_2$  :  $\text{CH}_4$  の混合ガスによって製膜されたナノカーボン膜は、Ar のみで製膜されたナノカーボン膜の粒子高さ (1 nm 程度) とは対照的にかなり大きなクラスターを表す粗い表面を示した。興味深いことに、 $\text{N}_2$  の添加は、クラスターのような構造の合成を助長し、その結果、Ar :  $\text{N}_2$  ガスを使用した場合、約 8 nm のナノサイズのクラスターが散在した。

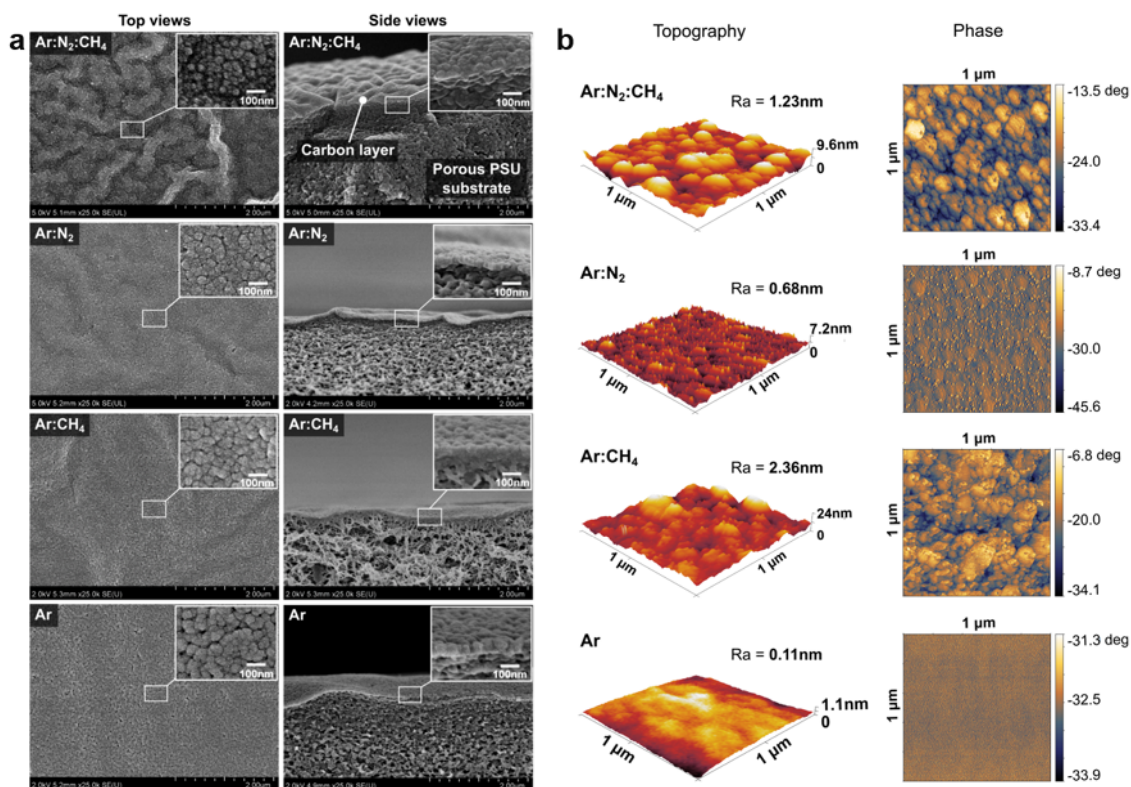


Fig. 2.7 (a) SEM micrographs of sputtered nanocarbon membranes on PSU porous support, including membranes prepared by (Ar, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>), (Ar and N<sub>2</sub>), (Ar and CH<sub>4</sub>) and (Ar) as sputtering gas. (b) Atomic force microscopy analysis of carbon films deposited on Si, by the different sputter gas mixtures. The topography and phase images are shown, along with the roughness value.

Fig. 2.8 a は、各ガス条件にて製膜したナノカーボン膜の TEM 観察結果を示す。各試料の有意差を確認する為、薄い切片を確認できたナノカーボン膜の縁部で観察した。4つのナノカーボン膜は、明確な平面方位が観察されず、アモルファス構造を表した。TEMで観察した領域で EELS を実施した。得られたスペクトルを Fig. 2.8 b に示す。Ar のみで製膜したナノカーボン膜とは対照的に製膜中に CH<sub>4</sub> を添加する事により、 $\sigma^*$ ピークが大幅に増加するが確認できる。さらに、製膜中に N<sub>2</sub> を添加する事により、sp<sup>2</sup>炭素に関連する  $\pi^*$ ピークがシャープになった。この効果は、Bhattacharyya ら<sup>[9]</sup>による窒素化アモルファスカーボン膜の詳細分析の報告からも確認できる。報告によると窒素の効果は、報告にあるカーボンベース膜では窒素濃度 > 10 at%でエネルギーがダウンシフトする

と報告されている。Fig. 2.8 c は、EELS から定量的に推定された  $(sp^3)(100) / (sp^2 + sp^3)$  の比を示す。 $sp^2$  の増加による  $sp^3$  比率の減少 (Ar の約 58 %から Ar : N<sub>2</sub> の約 52 %へ) は、Bhattacharyya ら<sup>[9]</sup>の報告から、C-N 結合に対し優先的に C=N 結合が生成され、 $sp^2$  の増加を引き起こしたことで説明できる。さらに、製膜中の CH<sub>4</sub> の添加は、C-H 結合の生成を促進し、 $(sp^3)(100) / (sp^2 + sp^3)$  比を増加させる効果を一様に表した。

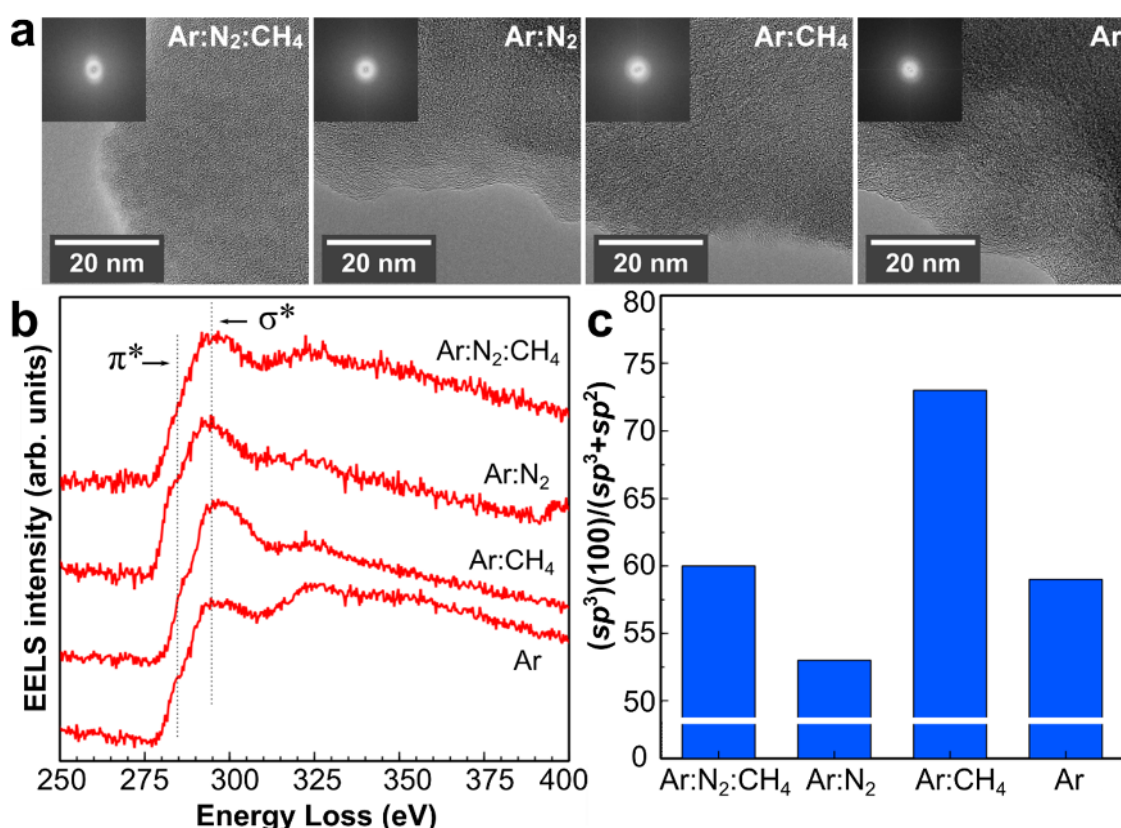


Fig. 2.8 (a) TEM micrographs for the sputtered nanocarbon membrane samples using different gas mixtures. (b) EELS spectra in the carbon K-edge region, for the studied carbon membranes. The dotted vertical lines depict the energy loss for 1s to  $\pi^*$  and 1s to  $\sigma^*$  peaks. (c) Calculated  $(sp^3)(100) / (sp^2 + sp^3)$  ratios from EELS  $\pi^*$  and  $\sigma^*$  peaks.

XPS による表面化学分析では、AFM で観察された形状や、この後記述する透水性や塩排除性に関連する特徴を明らかにした。Fig. 2.9 は、各ガス条件にて製膜したナノカーボン膜の C 1s、N 1s および O 1s の XPS スペクトルを示す。C 1s は、3 つの主要な結合エネルギー領域 : R<sub>C1</sub>、R<sub>C2</sub>、R<sub>C3</sub> として解析した。R<sub>C1</sub> (284-285 eV) は、典型的な

グラファイトの  $sp^2$  炭素が確認される領域に対応する。また、 $R_{C1}$  の高エネルギー側は、アモルファスカーボンを理論的に研究した報告<sup>[10]</sup>があるように、より長い C-C 結合を持つ  $sp^3$  にも敏感に反応する。 $R_{C2}$  (285 - 287 eV) は、窒素または  $sp^3$  が結合する  $sp^2$  炭素に対応する。窒素を含むナノカーボン膜において、この領域でピークが増加したのはこれに反応している。 $R_{C3}$  領域は、窒素に最も近く、 $sp^3$  炭素に対応する。 $N\ 1s$  は、2つの主要な結合エネルギー領域： $R_{N1}$ 、 $R_{N2}$  として解析した。 $R_{N1}$  は、先の研究<sup>[10, 11]</sup>によれば、2 価もしくは 3 価の窒素が飽和炭素に結合した構造に起因すると考えられる。高エネルギー領域の  $R_{N2}$  は、芳香族炭素に直接結合している窒素もしくは芳香族炭素内にある窒素に対応する。注目すべき点は、 $R_{N2}$  領域において、 $Ar : N_2$  より  $Ar : N_2 : CH_4$  の割合（合成ピークのエリア比 50 at% vs. 59 at%）が高かった。これは、PA 膜によく見られる窒素基の増加を示唆する。そして、後述するナノカーボン膜の塩排除性の相違でも説明する。最後に、 $O\ 1s$  も、2つの主要な結合エネルギー領域に分け解析した。 $R_{O1}$  は、窒素化合物の中に含まれている炭素原子に酸素が結合したものを示し、 $R_{O2}$  は他の典型的な C-O グループを示す。<sup>[12]</sup> ここで言及する必要があるのは、 $O_2$  は製膜時に使用していないということである。 $O_2$  を使用していないことを考えると、ナノカーボン膜の製膜後、膜が大気中に暴露された際に、膜の表面に存在する非常に活性されたラジカルと酸素が反応した可能性が非常に高いと考える。Fig. 2.10 には、記載した各 XPS 領域に対応する化学モデルの模式図を記載する。

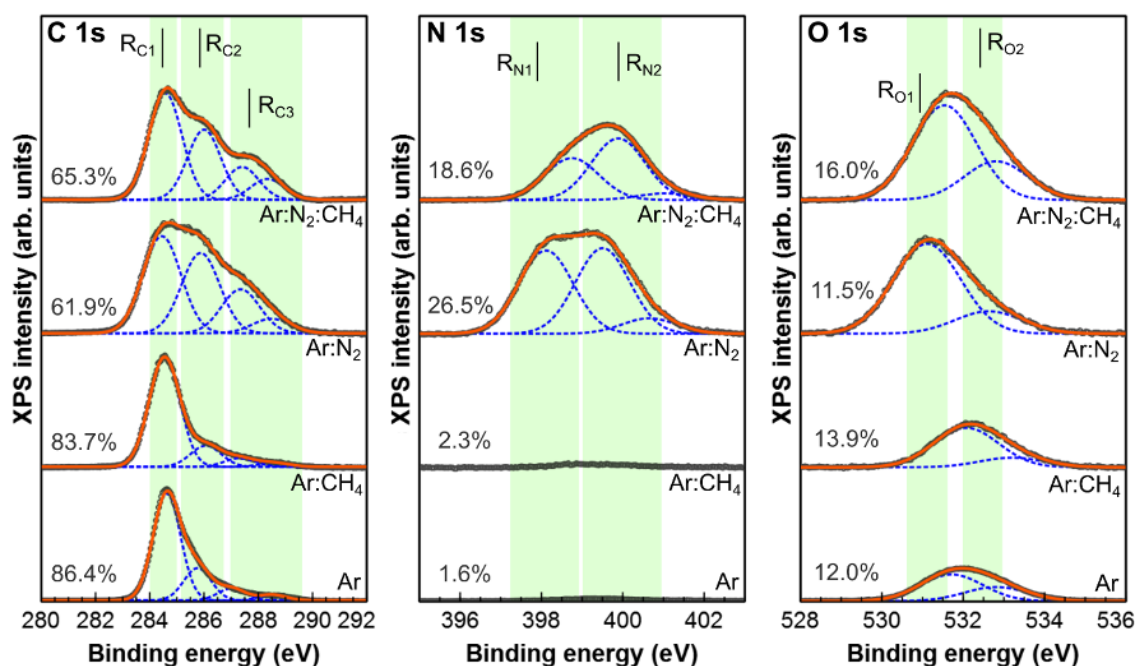


Fig. 2.9 XPS spectra for sputtered nanocarbon membranes, produced with different gas mixtures. The C 1s, N 1s and O 1s peaks are shown, including their atomic percentage of total composition, and a deconvolution for general chemical species identification.

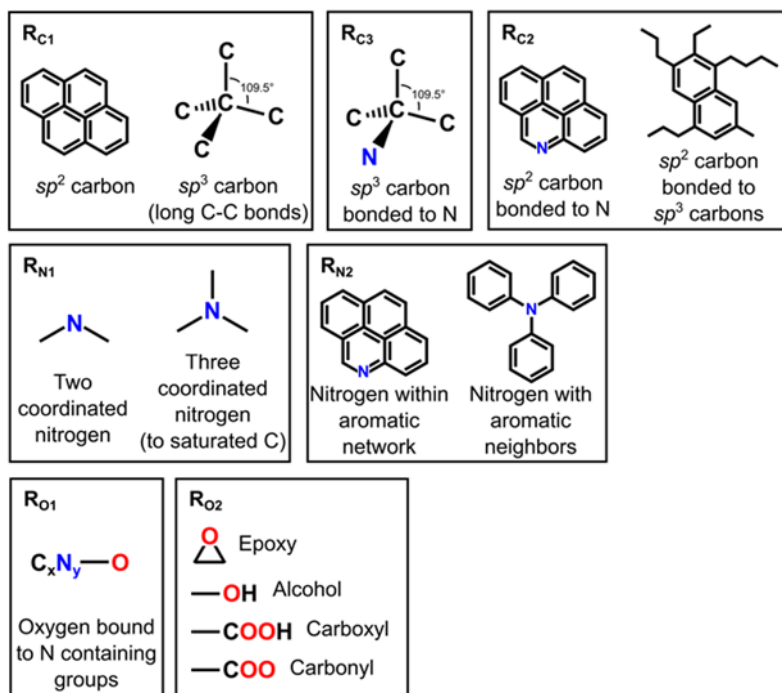


Fig. 2.10 Model chemical structures corresponding to each region as identified in XPS spectra: R<sub>C1</sub>, R<sub>C2</sub> and R<sub>C3</sub> for C 1s, R<sub>N1</sub> and R<sub>N2</sub> for N 1s, and R<sub>O1</sub>, R<sub>O2</sub> for O 1s.

Fig. 2.11 a は、各ガス条件にて製膜したナノカーボン膜のラマンスペクトル（レーザー光源：532 nm）を示す。いずれの結果もアモルファスカーボンの特徴であるブロード波形が観察された。また観察した波形をグラファイトの  $sp^2$  炭素に起因する G バンド（1580  $cm^{-1}$  付近）およびダングリングボンドを持つ炭素原子の  $sp^3$  結合や  $sp^2$  炭素ネットワークの欠陥に起因する D バンド（1380  $cm^{-1}$  付近）に分離した。Fig. 2.11 b には D、G バンドのピーク強度比（ID / IG）と、Fig. 2.11 c はその D、G バンドのピークポジションの変化を示す。これらの解析結果から、製膜時に添加するガスの違いにより、興味深い変化が明らかになった。Ferrari ら<sup>[13]</sup>や、Robertson<sup>[14]</sup>によれば、カーボン膜の製膜中に  $CH_4$  のような化合物を導入すると、炭素鎖がナノサイズのグラファイトクラスターになるため、アモルファス構造となり、D バンドの共振が抑制され、ID/IG 比が減少すると提唱している。つまり、 $sp^2$  炭素ネットワークの欠陥である。一方、G バンドピークのシフトアップは、おそらく C-H 結合鎖の生成によって  $sp^3$  の様な結合の増加に起因している可能性がある。対照的にブリージングモードがラマン D モードの重要な要素であり、炭素環状構造が優先的に観察されていると考えると窒素の取り込みは、D バンドの強度やピーク位置の大幅な変化を示さなかった。これは Ar :  $N_2$  :  $CH_4$  の場合に特に顕著であり、XPS 分析結果から Ar :  $N_2$  の N 原子と比較して芳香族炭素構造内の N 原子がわずかに優先的に示された影響と考える。

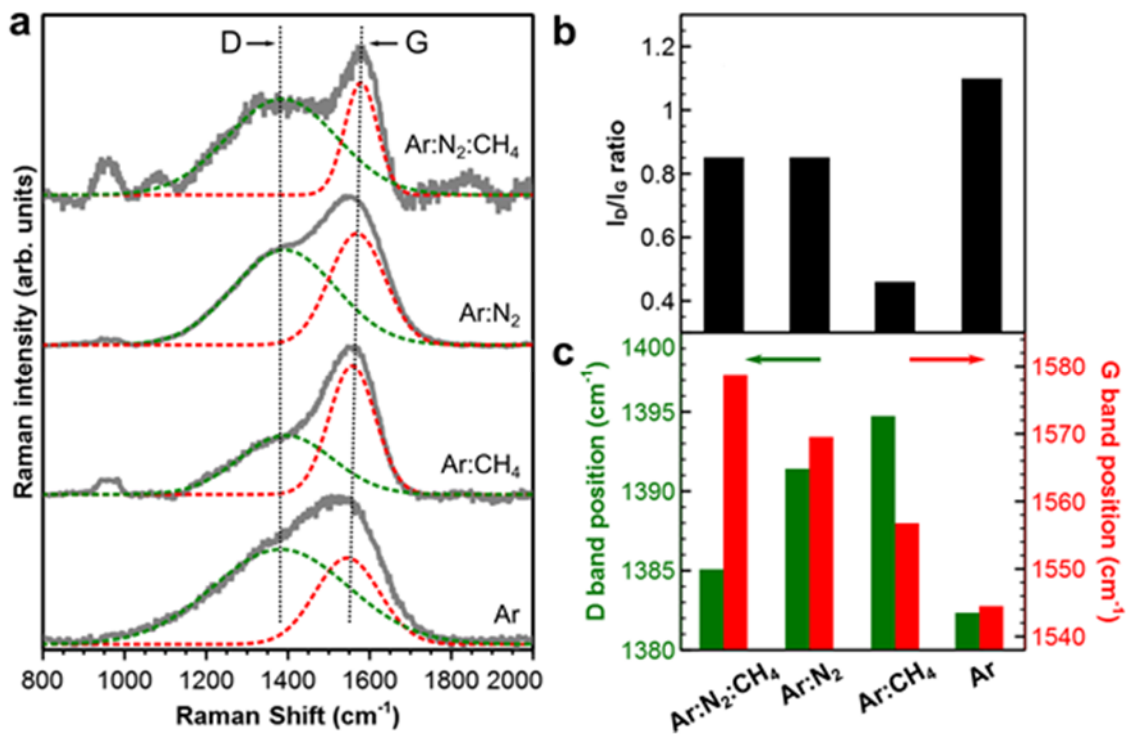


Fig. 2.11 (a) Visible Raman spectra for nanocarbon based membranes, with deconvoluted D and G bands, and changes in (b) ID/IG ratios, (c) D and G band position shiftings.

Fig. 2.12 は ATR-FTIR の解析結果を示す。Ar ガスのみで製膜したナノカーボン膜は、実質に官能基を示さなかった。これはナノサイズのグラファイトクラスターのみでカーボン膜を形成しているため、予想通りの結果だった。Ar : CH<sub>4</sub>、Ar : N<sub>2</sub> および Ar : N<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub> で製膜したナノカーボン膜では、OH 基 (3000 - 3500 cm<sup>-1</sup>) と CH<sub>n</sub> (2800 - 3000 cm<sup>-1</sup>) に由来するピークが観察された。C-N および C-O (1500 - 1800 cm<sup>-1</sup> および 2100 - 2250 cm<sup>-1</sup>) に由来するピークも観察された。観察されたピークを比較すると、Ar : N<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub> のナノカーボン膜は、OH 基からの吸収が最も強く、Ar : CH<sub>4</sub> と Ar : N<sub>2</sub> のナノカーボン膜は吸収が弱かった。また、Ar ガスのみで製膜したナノカーボン膜は実質的に OH 基を含まないことも確認できた。OH 基の存在は、導入した N<sub>2</sub> や CH<sub>4</sub> ガスが成膜時にプラズマ分解され反応性の非常に高い基が膜表面に生成されることにより、大気暴露後に空気の酸素と反応し増加したと説明できる。この傾向は、XPS 解析結果と一致する。このような官能基の存在は、後述するナノカーボン膜の実験的な分離特性評価で示す水

の透水性において、重要な役割を果たしている。窒素に由来する官能基、 $C\equiv N$  および  $C=N$  基 ( $2200 - 2300\text{ cm}^{-1}$  および  $1600 - 1750\text{ cm}^{-1}$ ) の吸収の増加は、製膜時に導入した  $N_2$  に由来すると想像できる。注目すべき点は、すべてのナノカーボン膜において、 $Ar : N_2$  のによるナノカーボン膜に顕著に確認された  $C\equiv N$  基の由来の小さな吸収ピークが確認できた。これは、製膜中のプラズマの影響により、PSU 基材または犠牲層としての PVP から窒素が放出された可能性を示唆している。

$Ar : N_2 : CH_4$  によるナノカーボン膜は、 $C\equiv N$  結合より  $C=N$  結合を優先的に生成しているように観察できた。これは XPS の結果と一致しており、この現象はおそらく、EELS とラマンの結果から考えると、導入した  $CH_4$  により炭素鎖の飽和に伴う  $sp^3$  炭素が増加したためと考えられる。また、製膜時の  $CH_4$  導入によるナノカーボン膜中の  $C\equiv N$  基の減少は、電離した  $CH_4$  分子がプラズマ化した  $N_2$  と優先的に反応したとことによって説明できる。これらの結果に関連する以前の研究<sup>[15,16]</sup>と比較すると、 $Ar : N_2$  に  $CH_4$  を導入する効果は、 $H_2$  のみの場合とは大きく異なることが分かった。

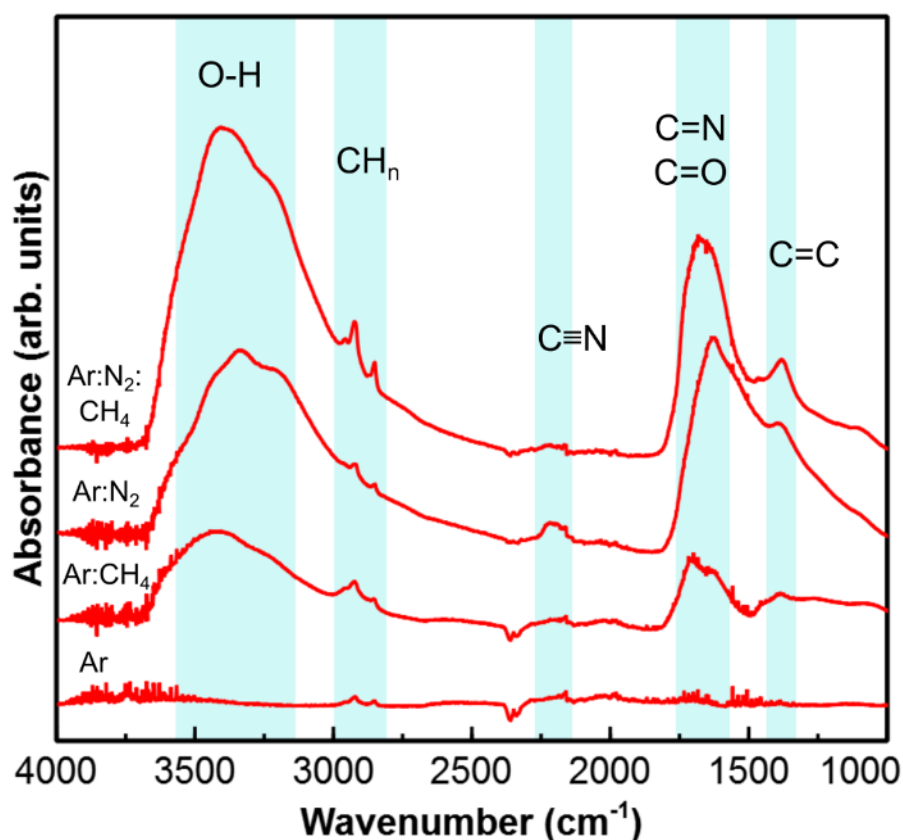


Fig. 2.12 ATR-FT-IR spectra for nanocarbon film samples. The shadowed areas correspond to characteristic functional groups fingerprints, related with their different chemical composition and thus, with properties such as water permeability.

膜表面の接触角の測定は、表面の疎水性/親水性の直接的な評価として一般的に使用される手法であり、さらに、表面エネルギーなどの主要パラメーターの確認も可能である。Fig. 2.13 a は、Si ウェーハ上にスパッタ製膜した、ナノカーボン膜への水の接触角の写真と接触角度を示し、Fig. 2.13 b は、水とエチレングリコールを使用した測定結果から計算された表面エネルギーを示す。表面エネルギーの計算は、2 種類の既知の液体の接触角と表面張力データに基づいて、表面エネルギーの極性成分と分散成分を取得する一般的な方法を用いて算出した。今回は、水とエチレングリコールを用い、次のヤングの式 (3) より導出した。

$$1 + \cos \theta = 2 \left( \frac{\sqrt{\gamma_l^d} \sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_l} + \frac{\sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\gamma_l^p}}{\gamma_l} \right) \dots (3)$$

ここで、 $\theta$ は接触角、 $\gamma$ は表面エネルギー（上付き文字として示される  $d$ ：分散または  $p$ ：極性成分および下付き文字として示される  $s$ ：基板または  $l$ ：液体）である。トマス・ヤングによるヤングの式は、DLC コーティングの表面エネルギー計算に一般的に使用されている。<sup>[17]</sup> 表面エネルギーは、極性成分と分散成分の2つの成分の合計として表した。分散成分は非極性基に関連しており、Ar ガスのみで製膜されたカーボン薄膜は比較的高い疎水性を示した。興味深いことに、CH<sub>4</sub> または N<sub>2</sub> のいずれかを使用したナノカーボン膜は、全体の表面エネルギーだけでなく、特にその極性成分が増加し、水の接触角が減少した。Ar ガスのみで製膜した膜の高分散成分は、ペンタン、ヘキサン、トルエン、クロロホルムなどの有機溶媒など、非極性液体分離に潜在的な優れた性能を示唆している。これは、DLC ベース薄膜にてすでに実験的に定義されている。<sup>[18]</sup>

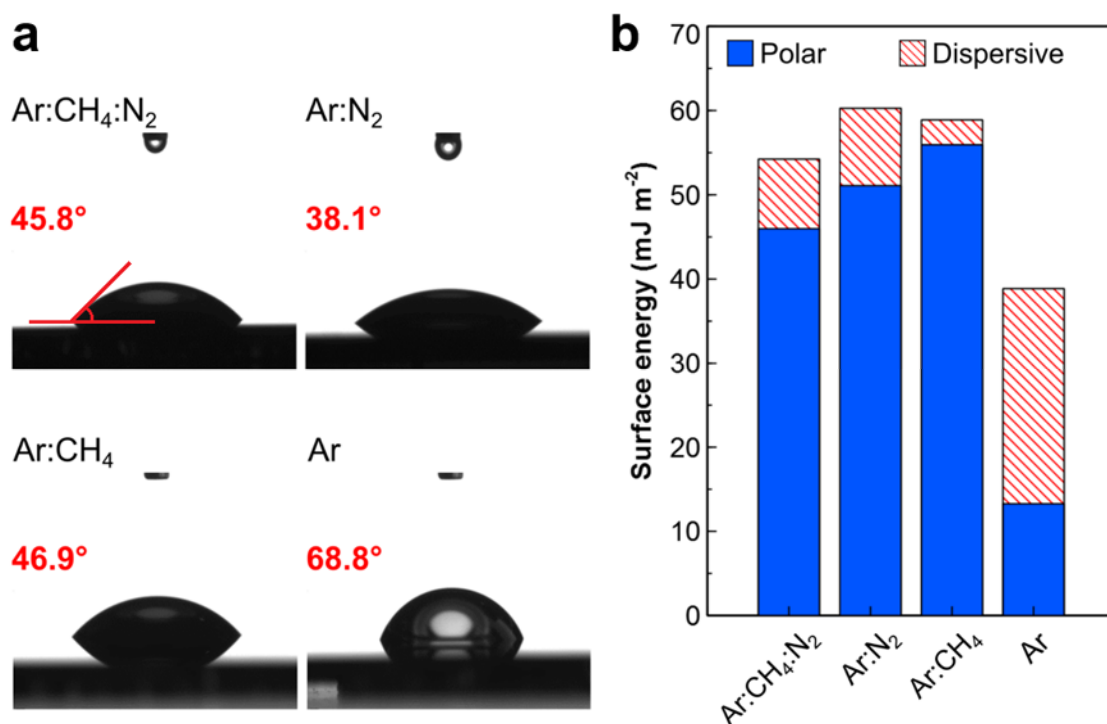


Fig. 2.13 (a) Pure water contact angle photographs for the nanocarbon films deposited on Si wafers, with their corresponding angle value. (b) Surface energy scheme, where the total energy is shown with its polar and dispersive components for each type of carbon layer.

### 2.3.2 ナノカーボン膜の性能

膜の特性評価として、クロスフローシステムによって4つのナノカーボン膜の透水性および塩排除性を測定した。Fig. 2.14に4つのナノカーボン膜の測定結果を示す。

測定条件は、NaCl濃度 0.2 wt%を用いて、操作圧力 3.0 MPa で実施した。横軸に透過流束 ( $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hour}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ )、縦軸に塩排除率 (%) を示す。Ar : N<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub> のナノカーボン膜は、塩排除率は約 96 %および透過流束は  $21.6 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hour}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$  となり、すべての膜の中で最も優れた特性を示した。塩排除率に関しては、Ar : N<sub>2</sub> のナノカーボン膜が約 71 %となり、2 番目に高い値となった。これは、ナノカーボン膜中のアモルファスカーボン構造に結合する窒素基によって引き起こされた効果を示唆しており、それらは、現代の多くの芳香族ポリアミド RO 膜技術における窒素基の役割と一致している。<sup>[19]</sup> Ar と Ar : CH<sub>4</sub> にガスにより製膜したナノカーボン膜は、低い塩除去性を示した。それ

にもかかわらず、CH<sub>4</sub>の存在は、Ar : N<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub>のナノカーボン膜によって示されたように、高い透水性および塩排除性にとって重要であることが確認された。

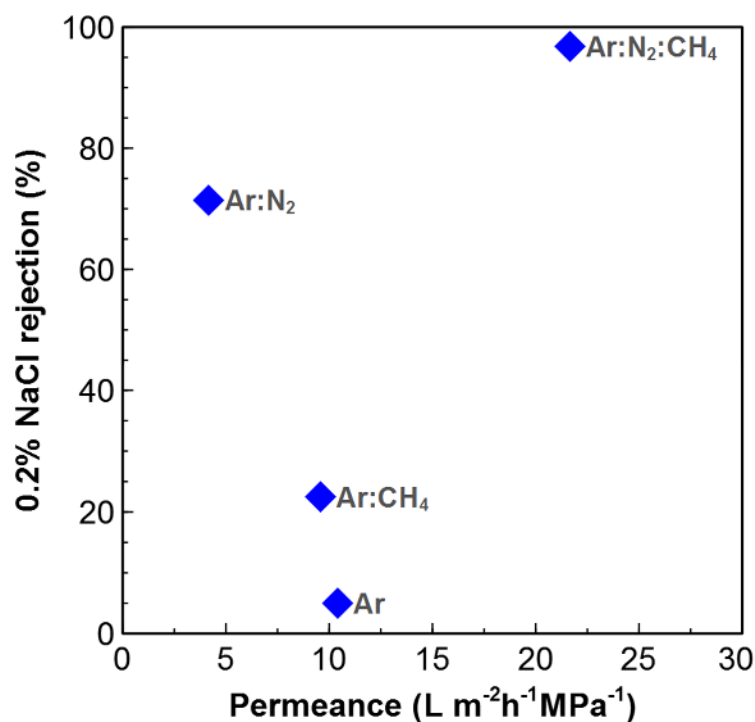


Fig. 2.14 Comparative of salt rejection performance and permeance for nanocarbon membranes produced by different sputter gas mixtures. The tests were performed in cross-flow desalination test system, using 0.2 wt% NaCl saline water operating at 3.0 MPa.

構造解析の結果から、各ガス条件にて製膜したナノカーボン膜の透水性と塩除去性の違いは、主に2つの要因に関係する可能性がある。

(1) 窒素基の存在で、特に sp<sup>2</sup> のような炭素に囲まれた構成が優れた塩除去性に重要である。

(2) CH<sub>4</sub> の存在で、製膜中に窒素との結合により、芳香族炭素の周りに優先的に窒素原子の配位を促進するようになり、同時にこのような構造が親水性環境を維持することにより透水性の向上に寄与したと考えられる。

芳香族ポリアミド RO 膜においても、塩排除性および透水性に対する依存性は、窒素基

の存在によって確立されており、それは、帯電したアミン基が水和イオンに対し反発効果をおよぼし、またポリマー全体を親水性に保ち、水を拡散させているためと考えられる。

最も優れた特性を確認できた  $\text{Ar}:\text{N}_2:\text{CH}_4$  のガスによって製膜したナノカーボン膜に焦点を絞り、追加評価を実施する。測定条件は、NaCl 濃度 0.2 wt%、3.5 wt%、および操作圧力 1.0~5.0 MPa で測定した。Fig. 2.15 は、測定された膜の透過流束と塩排除率の値を示す。結果は、NaCl 濃度に依存せず、安定した水拡散率（平行流束 / 操作圧力勾配）を示し、典型的な RO 膜の挙動を示した。また、ナノカーボン層の厚さの影響を比較するために、膜厚を薄くしたナノカーボン膜を作製し、透水性と塩排除性の評価も実施した。Fig. 2.16 に示す結果から、膜厚は性能に重要な影響をおよぼすが確認できた。これは、透水性が膜厚に直接に影響しているだけでなく、膜が薄くなることにより、欠陥が発生しやすくなるためと考える。さらに、原水の供給流量の減少が、塩排除性におよぼす影響を評価した。この評価は供給流量の変化に伴う膜表面の塩濃度分極に関連する。NaCl 濃度 3.5 wt%を用い、操作圧力 5.0 MPa とし、流量を  $75\sim 270\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  に変化させ測定した。結果は、Fig. 2.17 に示すように、供給流量の違いにより約 7%の塩除去率が変化することが確認出来た。本結果からも、典型的な RO 膜の挙動を示した。

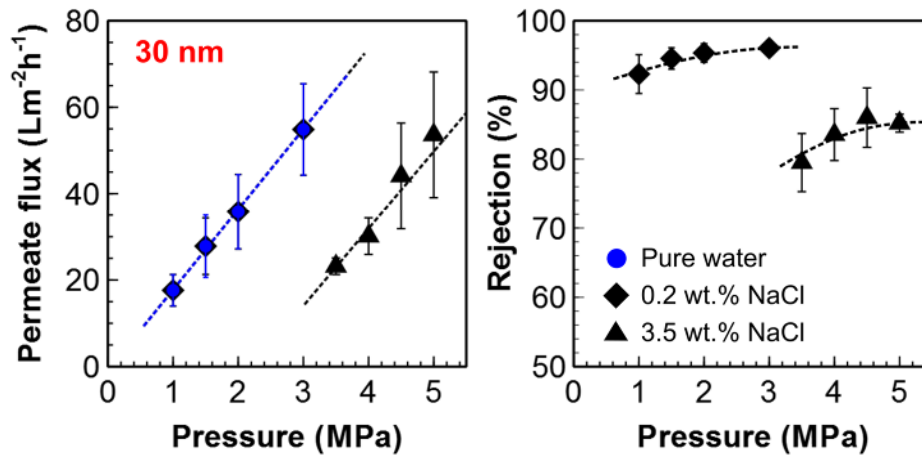


Fig. 2.15 Permeate flux and water desalination performance plots, for nanocarbon membranes deposited using Ar:N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> (30 nm thickness). The results are shown for contrasting permeation for pure and concentrated saline water (0.2 and 3.5 wt% NaCl), and their corresponding salt rejection rates, in function of pressure under cross-flow tests. The segmented lines are used as an eye-guide.

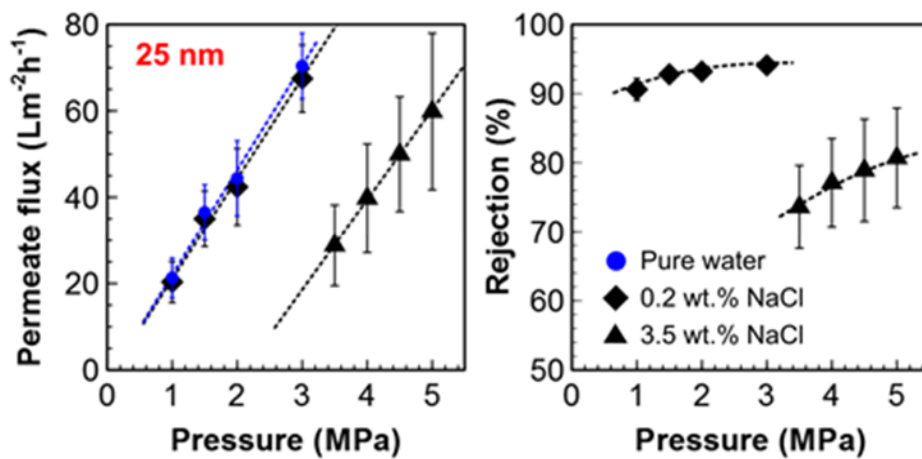


Fig. 2.16 Permeate flux and salt rejection plots for nanocarbon membrane produced using Ar:N<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub> mixture, with 25 nm thickness.

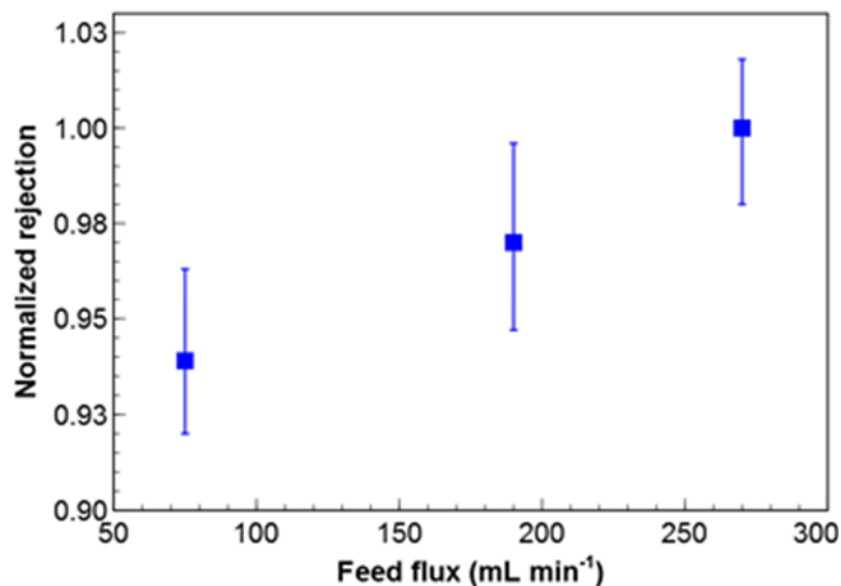


Fig. 2.17 Salt rejection changes in function of changes in feed flux (flux on top of membrane during cross-flow experiments using 3.5 wt.% NaCl water). The plot depicts the normalized rejection with respect to the highest value averaged at the highest feed flux (270 mL · min<sup>-1</sup>).

Fig. 2.18 は、他の研究グループがフレキシブルな基板に直接、プラズマ重合により生成したカーボンベース膜との比較表を示す。<sup>[20-23]</sup> 比較表から、我々のナノカーボン膜は高い塩排除性 (> 95 %) を示し、Hinman ら<sup>[20]</sup>、Yasuda ら<sup>[21]</sup>、Peric ら<sup>[22]</sup>などの最高値に引けを取らない。そして、NaCl 濃度 0.2 wt%ではかなり高い透過流束 (約 4.5 倍) となった。一方で、NaCl 濃度 3.5 wt%ではの塩除去率は約 86 %に低下するが、透過流束は Yasuda らと比較すると約 4 倍になっている。他の研究グループのカーボンベース膜は操作圧力 10.3 MPa で実施されていたのに対し、我々の操作圧力 1.0~5.0 MPa である。これは、我々のナノカーボン膜が低圧で高い塩除去率を発揮することを示し、造水時のエネルギー消費量が削減される可能性を示唆している。さらに我々の膜のもう一つの利点は、PVP による犠牲層コーティングを用いることである。それは、多孔質基板上にナノスケール厚さで均一なカーボン膜を直接製膜できることにより、費用対効果も高く、また、化粧品や、錠剤 (医薬品または食品) の賦形剤にも使用されている点から人体・環境にもやさしいということである。

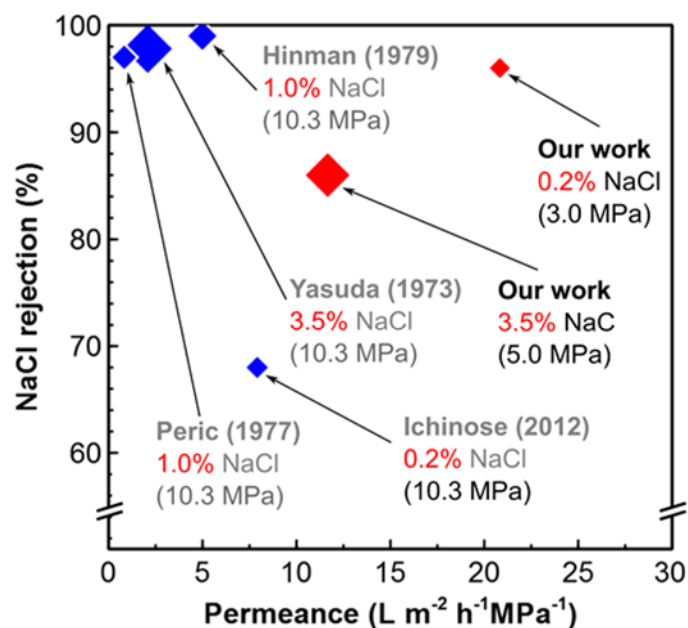


Fig. 2.18 Comparative chart of previous carbon based membranes for RO, where the water permeation and rejection performance can be compared with our NC-based membranes results, for different water salinities (NaCl), and normalized permeate flux. The value in parenthesis corresponds to the pressure used for the reported rejection and permeate flux measurements.

次に NaClO 水溶液を使用した耐塩素性試験を実施した。一般的に汚染された水に存在する細菌や微生物などの殺菌や膜の洗浄などに NaClO 水溶液を含む塩素系洗剤が使用される。しかし、塩素イオンによる膜の分解・劣化は、現在の芳香族ポリアミド RO 膜が直面する最も重要な課題の 1 つである。

Ar : N<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub> のガス条件で製膜したナノカーボン膜を用いた事前の耐塩素評価において、耐久性を示さなかった。特に窒素添加量が多い膜は塩素に対す破損が顕著だった。この点から、ベースとなる Ar : N<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub> のガス条件に N<sub>2</sub> 添加量を変化させてたナノカーボン膜を製膜し、塩素イオンが膜に及ぼす影響を評価した。Fig. 2.19 は、4 つの異なる N<sub>2</sub> 添加量によるナノカーボン膜の耐塩素試験結果を示す。N<sub>2</sub> ガスの添加量は、スパッタ製膜中に添加するガスの体積分率として表した。ベースとなる Ar : N<sub>2</sub> : CH<sub>4</sub> のナノカーボン膜（すなわち、N<sub>2</sub> 添加量 約 48 vol%）は、塩素暴露後に著しく破損し、暴露前

に示していた、塩排除率 96 % (NaCl 濃度 0.2 wt%、操作圧力 3.0 MPa) および 74 % (NaCl 濃度 3.5 wt%、操作圧力 5.0 MPa) がそれぞれ 0 % となり、全くの塩排除性を示さなかった。同時に、塩素暴露前の透過流束  $115 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  (NaCl 濃度 0.2 wt%、操作圧力 3.0 MPa) は、暴露後に約 6 倍に変化した。それに対し、 $\text{N}_2$  添加量を 16 vol% で製膜したナノカーボン膜は塩素イオンによる劣化の抑制効果を示し、塩素暴露後の塩排除率 86 % (NaCl 濃度 0.2 wt%、操作圧力 3.0 MPa)、67 % (NaCl 濃度 3.5 wt%、操作圧力 5.0 MPa) を示し塩排除性が維持できた。これにより、耐塩素性を有するナノカーボン膜の  $\text{N}_2$  添加量の閾値は、約 16 vol% と確認できた。

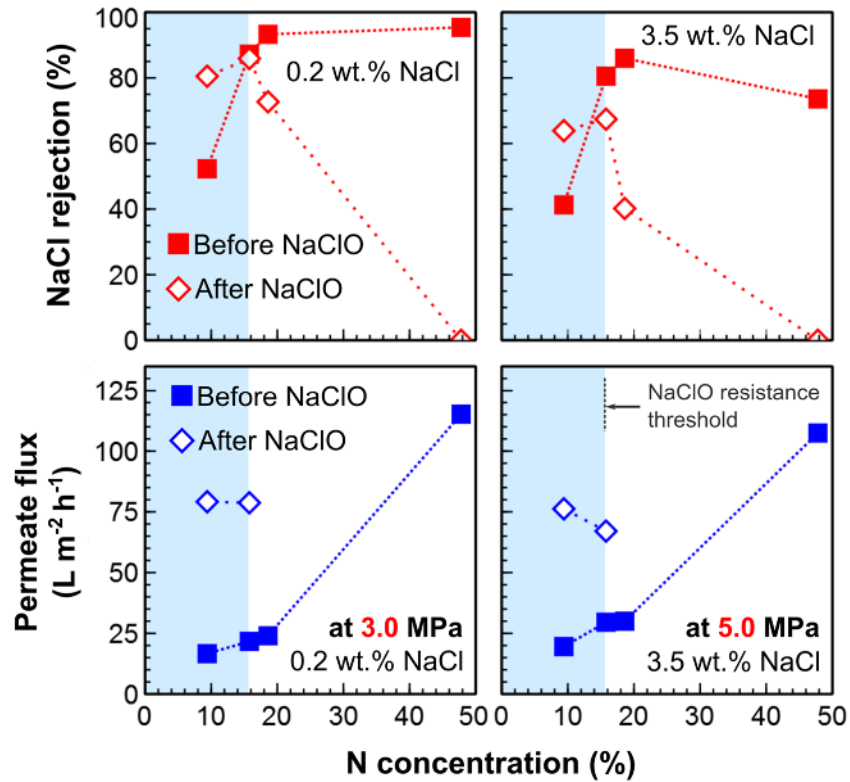


Fig. 2.19 Salt rejection performance degradation by NaClO exposure. The plots show the degradation as function of nitrogen concentration for tests made on Ar: $\text{N}_2$ : $\text{CH}_4$  nanocarbon based membrane. The related permeate flux is also shown. Note that performance for tests on nanocarbon based membranes with nitrogen concentrations above a threshold of 16 vol% (in sputter gas mixture) resulted in very high flux and reduced salt rejections, due to highly damaged carbon membrane.

### 2.3.3 分子動力学 (MD) シミュレーションによるナノカーボン膜の構造

Fig. 2.20 には、 Tersoff ポテンシャルと MD アニーリングシミュレーションを用いた、各アモルファスカーボン (a-C) 分子モデルを示す。各モデルは、炭素原子のみからなる単純な Pure C、窒素原子の含有量を 11%とした C+N doping (11%)、窒素原子の含有量を 22%とした C+N doping (22%) である。含有窒素の作用による細孔密度および流路構造を視覚化するために、空隙の表面をシアン色で表した。シミュレーションの結果から、総体積に対する自由体積の割合は、Pure C が約 0.46 %、C+N doping (11%) が約 0.37 %、C+N doping (22%) が約 0.30 %と算出された。これらのシミュレーション解析結果および実験的な分離特性評価を比較すると、アモルファスカーボン構造内における空隙は、分離特性に直接関連する要因でなかった。何故ならば、Pure C 構造内における非極性の細孔は、荷電粒子の通過、又は吸着に影響を与える可能性があり、<sup>[24]</sup> 水分子の通過を妨げることができるからである。このようなことは、今回の実験的な分離特性評価および、他の研究において非極性有機分子の浸透と比較した際に純粋なカーボン膜が、低い透水性を示すことから理解できる。<sup>[18, 23]</sup>

今回のシミュレーションにより示された分子モデルによって、ナノカーボン膜内のアモルファスカーボン構造内への窒素の取り込みは、構造内の空隙の減少によって均一な構造をもたらし、その結果、クラスター形成を減少させる傾向が確認された。

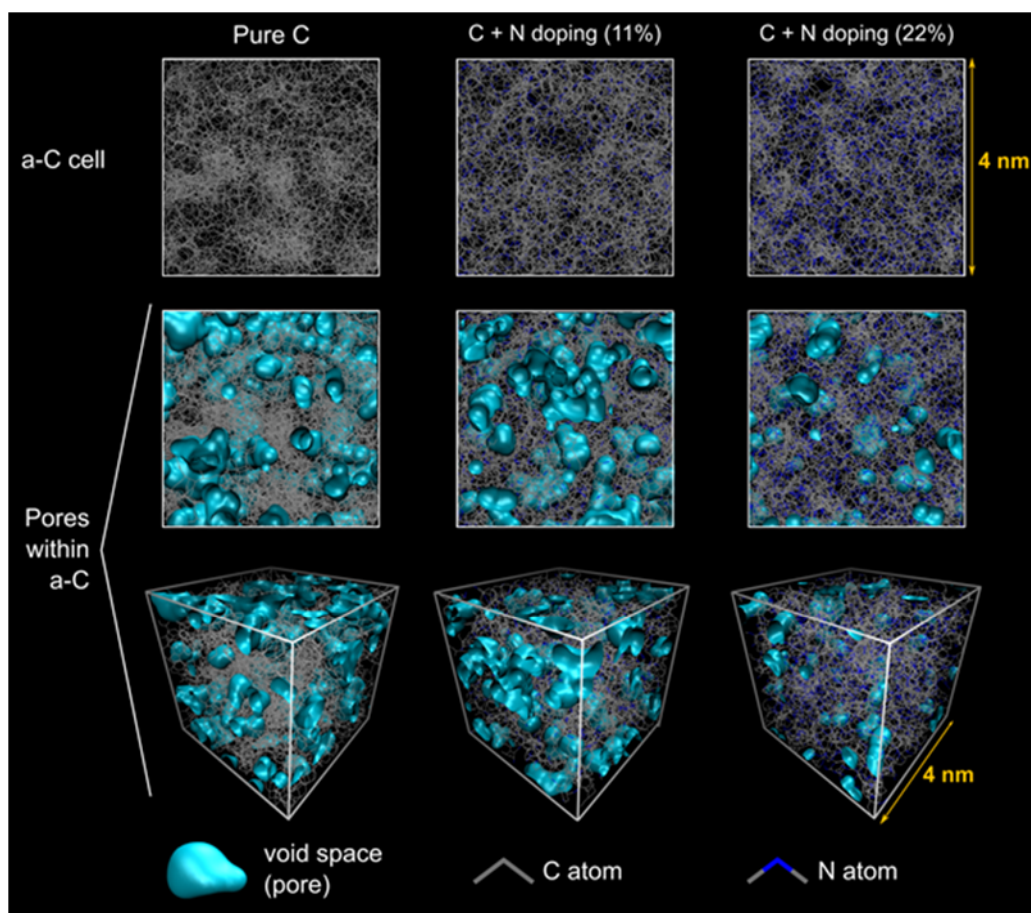


Fig. 2.20 a-C cells constructed using Tersoff potential and simulated annealing. The cells are made of pure carbon atoms (represented as a gray sticks) and different concentrations of nitrogen (11 at% and 22 at%, represented as blue sticks). The middle and bottom cells show volumetric surfaces representing the pores within a-C structure, seen as cyan blobs.

シミュレーションによる、a-C 分子モデルによって示された、ナノカーボン膜内のカーボンプラスター形成の差による構造内の空隙の変化は、膜密度測定によっても確認確認出来る。ナノカーボン膜の膜密度測定として XRR 解析を実施した。XRR 測定の原理は、X 線を低角度  $\theta$  (約  $0.1^\circ$  から  $3.0^\circ$ ) で入射、その入射角対鏡面方向に反射した X 線の反射強度を測定する。反射強度は、製膜された膜の密度、膜厚、表面粗さによって、特有の振動構造を示す。主な原理は Parratt<sup>[25]</sup>によって示され、反射強度は、原子番号 ( $Z$ )、原子量および原子数比 ( $M$ )、密度 ( $\rho$ ) などの材料の固有の性質に関連しており、さらに X 線の波長 ( $\lambda$ )、アボガドロ数 ( $N_A$ )、および古典的電子半径 ( $r_0$ ) などのパラメー

ターから、以下の式 (4) にて臨界角  $\theta_c$  が計算できる。

$$\theta_c = \lambda \sqrt{\frac{N_A r^0}{\pi} \sum \frac{\rho}{M} (Z + f')} \quad \dots \quad (4)$$

Fig. 2.21 は、XRR にて Si 基板上に製膜したナノカーボン膜を解析した結果を示す。ガス条件の違いにより、膜密度が変化していることが確認できた。シミュレーションと同様の結果を示した。

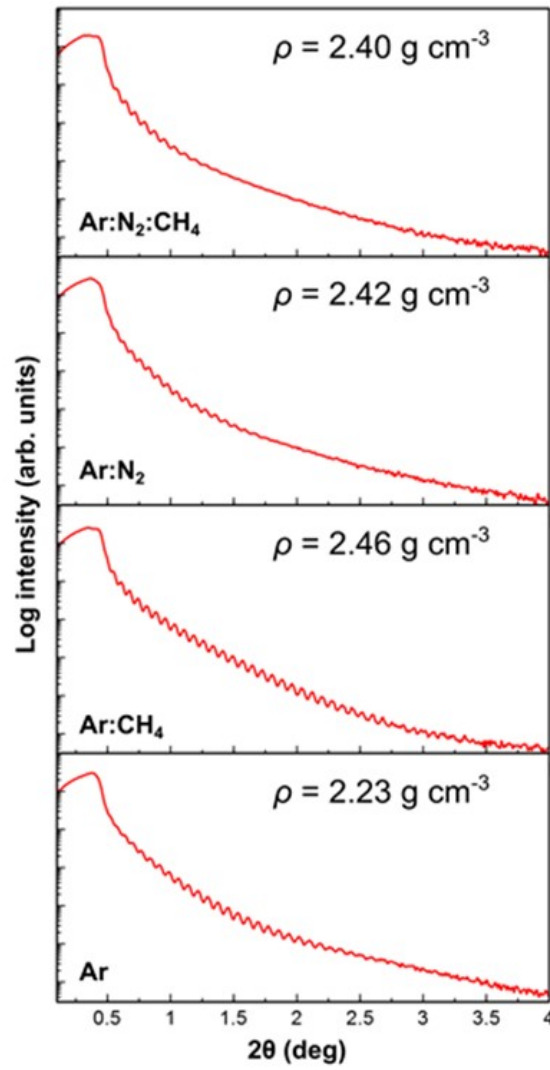


Fig. 2.21 XRR plots for the nanocarbon membranes produced under different sputter gas mixtures. The resulting density from reflectograms fitting is indicated for each case.

## 2.4 結論

DLC をベースとしたナノカーボン膜中に最適に窒素を導入しすることで、RO 膜としての期待できるレベルのナノカーボン分離膜の開発に成功した。さらに、開発したナノカーボン分離膜は、PVP を用いた犠牲層コーティングを実施することに多孔質 PSU 基材上に直接製膜を可能とした。このプロセスは、簡便で、安全で無害であり環境にやさしいことは、特筆すべき特徴でもある。開発したナノカーボン膜の詳細な構造解析の結果から、製膜されるナノカーボン膜は製膜中に導入するガスの違いによって、ナノカーボン膜中のナノ構造へ与える影響を明らかにした。特に、 $sp^2$  炭素ネットワークと窒素基の結び付きが、高い塩排除性と高い水透性の重要な要素であることを確認した。また、クロスフローシステムを用い、実験的に実施した分離特性評価の結果から、 $Ar:N_2:CH_4$  ガスを導入し製膜したナノカーボン膜は、塩除去率 96 %を超え、透過流束が約  $22.9 \text{ Lm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$  (NaCl 濃度 0.2 wt%) となり、最良の結果を示した。

耐塩素評価においては、特に  $N_2$  含有量の多いナノカーボン膜が塩素に対して脆弱であることが確認された。この結果をふまえ、製膜中に導入する  $N_2$  含有量を低減させた評価により、塩素イオンに対す耐久性を有する膜の  $N_2$  含有量も確認出来た。その、 $N_2$  含有量の閾値は導入ガスの体積分率で約 16 Vol%であることを確認した。この  $N_2$  含有量で製膜されたナノカーボン膜は、塩除去率の低下が少なく、耐塩素性を有するナノカーボン膜の開発にも成功した。

さらに、シミュレーションによる分子モデルを用いた理論解析結果は、実験的な解析結果と相関し得る構造変化を明らかにした。ナノカーボン膜内に含まれる窒素の存在は、構造内の空隙に変化をもたらし、構造の緻密化に直接的な効果をもたらした。また、分極し帯電した窒素基に誘起され、透水性、塩排除性の向上をもたらすことを確認した。

## 2.5 参考文献

- [1] US Department of Commerce, NIST Atomic Spectra Database.  
<http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>
- [2] Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*. 117, 1-19 (1995).
- [3] Li, L., Xu, M., Song, W., Ovcharenko, A., Zhang, G. & Jia, D. The effect of empirical potential functions on modeling of amorphous carbon using molecular dynamics method. *Applied Surface Science*. 286, 287–297 (2013).
- [4] De Brito Mota, F., Justo, J. F. & Fazzio, A. Structural and electronic properties of silicon nitride materials. *International Journal of Quantum Chemistry* 70, 973–980 (1998).
- [5] Le Guilloux, V., Schmidtke, P. & Tuffery, P. Fpocket: An open source platform for ligand pocket detection. *BMC Bioinformatics* 10, 168 (2009).
- [6] Li, A., Mu, Y., Jiang, W. & Wan, X. A mussel-inspired adhesive with stronger bonding strength under underwater conditions than under dry conditions. *Chemical Communications* 51, 9117–9120 (2015).
- [7] Nakahigashi, T., Tanaka, Y., Miyake, K. & Oohara, H. Properties of flexible DLC film deposited by amplitude-modulated RF P-CVD. *Tribology International* 37, 907–912 (2004).
- [8] Pei, Y. T., Bui, X. L. & De Hosson, J. Th. M. Flexible protective diamond-like carbon film on rubber. *Scripta Materialia* 63, 649–652 (2010).
- [9] Bhattacharyya, S., Lübke, M., Bressler, P., Zahn, D. R. T. & Richter, F. Structure of nitrogenated amorphous carbon films from NEXAFS. *Diamond and Related Materials* 11,8–15 (2002).
- [10] Titantah, J. T. & Lamoen, D. Carbon and nitrogen 1s energy levels in amorphous carbon nitride systems: XPS interpretation using first-principles. *Diamond and Related Materials* 16, 581–588 (2007).
- [11] Gammon, W. J., Kraft, O., Reilly, A. & Holloway, B. C. Experimental comparison of N (1s) X-ray photoelectron spectroscopy binding energies of hard and elastic amorphous carbon nitride films with reference organic compounds. *Carbon* 41, 1917–1923 (2003).

- [12] Truica-Marasescu, F. & Wertheimer, M. R. Nitrogen-rich plasma-polymer films for biomedical applications. *Plasma Processes and Polymers* 5, 44–57 (2008).
- [13] Ferrari, A. C. & Robertson, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of The Royal Society A Mathematical Physical and Engineering Sciences* 362, 2477–512 (2004).
- [14] Robertson, J. Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering R Reports* 37,129–281 (2002).
- [15] Durand-Drouhin, O., Benlahsen, M., Clin, M. & Bouzerar, R. Deposition mechanism of sputtered amorphous carbon nitride thin film. *Applied Surface Science* 223, 269–274 (2004).
- [16] Othman, M., Ritikos, R., Khanis, N. H., Rashid, N. M. A., Gani, S. M. A. & Rahman, S. A. Effects of hydrogen dilution on CN<sub>x</sub> film properties deposited using rf PECVD from a mixture of ethane, nitrogen and hydrogen. *Materials Chemistry and Physics* 144, 377–384 (2014).
- [17] Roy, R. K., Choi, H.-W., Park, S.-J. & Lee, K.-R. Surface energy of the plasma treated Si incorporated diamond-like carbon films. *Diamond and Related Materials* 16, 1732–1738 (2007).
- [18] Karan, S., Samitsu, S., Peng, X., Kurashima, K. & Ichinose, I. Ultrafast viscous permeation of organic solvents through diamond-like carbon nanosheets. *Science* 335, 444–7 (2012).
- [19] Lee, K. P., Arnot, T. C. & Mattia, D. A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—Development to date and future potential. *Journal of Membrane Science* 370,1–22 (2011).
- [20] Hinman, P. V., Bell, A. T. & Shen, M. Composite reverse osmosis membranes prepared by plasma polymerization of allylamine. Evaluation of membrane performance for the treatment of washwater and its components. *Journal of Applied Polymer Science* 23, 3651–3656 (1979).
- [21] Yasuda, H. & Lamaze, C. E. Preparation of reverse osmosis membranes by plasma polymerization of organic compounds. *Journal of Applied Polymer Science* 17, 201–222 (1973).
- [22] Peric, D., Bell, A. T. & Shen, M. Reverse osmosis characteristics of composite membranes prepared by plasma polymerization of allylamine. Effects of deposition conditions. *Journal of Applied Polymer Science* 21, 2661–2673 (1977).

- [23] Ichinose, I., Peng, X., Samitsu, S. & Karan, S. Method for Producing Nanocarbon Film. Japan, Patent number 2012-036061; filed 11 August 2010, and issued 23 February (2012).
- [24] Merlet, C., Rotenberg, B., Madden, P. A., Taberna, P.-L., Simon, P., Gogotsi, Y. & Salanne, M. On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes. *Nature Materials* 11, 306–310 (2012).
- [25] Parratt, L. G. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Physical Review Online Archive* 95, 359–369 (1954).

### 第3章 ナノカーボン膜の膜圧縮による更なる高性能化

#### 3.1 はじめに

第2章では、DLCをベースとしたカーボン膜中に最適に窒素を導入したナノカーボン膜の優れた分離特性および構造解析により機能発揮メカニズムを示した。発明したナノカーボン膜は、まだ開発途上であり、更なる高機能化、膜の安定性は、実際の膜システムに用いる場合に、求められる特性である。一般的に、工業的に用いられている膜モジュールは、装置に新規で設置した際、使用する前に洗浄および特性の安定化を兼ねて、水圧による分離膜の圧縮を実施する。このような方法はよく知られており、日常的に実施されている。また、ポリマーベースPA膜の膜圧縮の影響は、透過性の低下をもたらし、それに伴い、溶質排除性が向上するといった報告<sup>[1]</sup>など、膜の圧縮に関する研究もいくつも報告されている。<sup>[2-5]</sup>しかし、我々の知る限りでは、カーボンベース膜において、水圧による膜の圧縮に与える影響に関する研究はさほど多くはない。<sup>[6-8]</sup>そこで、我々はナノカーボン膜の実用化に向け、更なる膜の高性能化および膜安定性を求め、水圧による膜圧縮に着目した。

本章では、開発したナノカーボン膜の水圧により圧縮された膜の特性評価を行い、また圧縮が膜の構造に与えるの影響の検証を実施した。

#### 3.2 実験方法

##### 3.2.1 材料

固体グラファイトターゲットは、(株) 明浄金属製の高純度グラファイト（純度：99.999%）を使用した。製膜ガスは、岡谷酸素（株）製のAr（G3）、CH<sub>4</sub>（G1）、N<sub>2</sub>（G1）を使用した。支持基材には、AlfaLaval DSS製の多孔質PSU支持膜のGR40PPを使用した。ポリビニルピロリドン（PVP）粉末は、富士フイルム和光純薬（株）製K30を使用した。エタノール（特級）は、ナカライテスク（株）製を使用した。塩化ナトリウム（純度>99.5%）、関東化学（株）製を使用した。

##### 3.2.2 製膜

製膜は、前章同様に、PVP溶液を用いた犠牲層のコーティングを施した多孔質PSU

膜基材を使用し、HiPIMS によりナノカーボン膜を作製した。PVP 溶液は、前章同様に、PVP 粉末を水：エタノール（体積比 2：8）の混合液に PVP が 10 wt% となるように調製した。製膜装置（ICF-500SHp、ナノテック（株）製）、製膜条件は前章同様に 1.5 KHz、Duty サイクル比～25 %とした。製膜時のガスは、Ar ( $44 \text{ cm}^3 / \text{min}$ )：N<sub>2</sub> ( $44 \text{ cm}^3 / \text{min}$ )：CH<sub>4</sub> ( $44 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ) の混合ガスおよび Ar ( $44 \text{ cm}^3 / \text{min}$ ) ガスのみの 2 つの条件で製膜した。スパッタ製膜のターゲット原料として、固体グラファイトを使用し、PSU 基板表面から 142 mm 離れた位置に配置した。製膜実施後、ナノカーボン膜を取り出し、PVP の犠牲層を除去するために、水：エタノール（1：1）の混合液に 1 時間浸した。犠牲層が除去された、ナノカーボン膜を作製した。

### 3.2.3 測定

構造特性評価は、多孔質 PSU 膜の表面に製膜された Ar：N<sub>2</sub>：CH<sub>4</sub> の混合ガスのナノカーボン膜（以下、a-C：N 膜）と Ar ガスのみで製膜したナノカーボン膜（以下、a-C 膜）の圧縮前後の各膜を、走査型電子顕微鏡（SEM、SU8000 FE-SEM、（株）日立ハイテック製）で観察した。透過型電子顕微鏡（TEM、JEM 2100F HR-TEM、日本電子（株）製）は、圧縮前後の各膜の多孔質 PSU 基板を溶解させ、TEM グリッド上にナノカーボン膜のみを転写し観察した。Fig. 3.1 は、作製したナノカーボン膜の評価に用いる、クロスフローシステムの概略図を示す。作製したナノカーボン膜をステンレス製（有効面積：3.46 cm<sup>2</sup>）評価セルに設置され、設置した膜を境に、上部は加圧された原液（濃縮水）が流れ、下部は膜を介した透過水が流れ出る構成となっている。また、今回、膜の水圧による膜圧縮を実施した。膜圧縮はクロスフローシステム内で実施した。圧縮に用いる溶液は、膜への影響を考え、純水を用いた。膜圧縮条件は、分離特性と同等の操作圧力を 5.5 MPa とし、22 時間実施した。

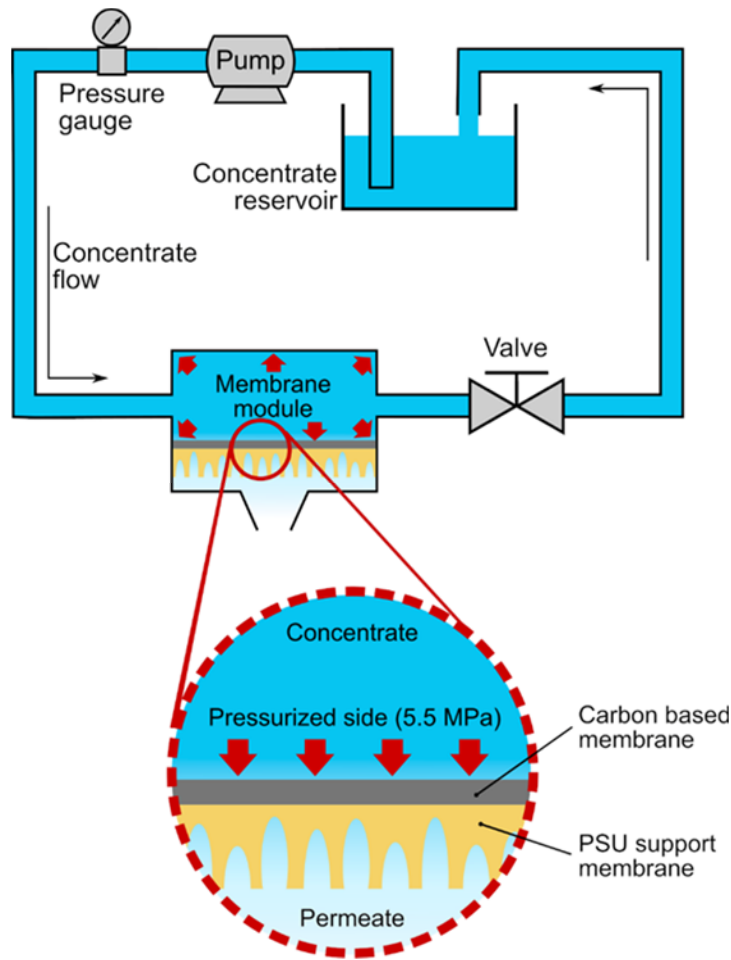


Fig. 3.1 Scheme of the laboratory-scale cross-flow setup used for a-C based membranes compaction and test. The membrane was placed on a cell where a hydraulic transmembrane pressure of 5.5 MPa was used during compaction and desalination phases.

膜の分離特性評価は、NaCl 濃度 3.2 wt%（実海水を模擬した濃度）、操作圧力は 5.5 MPa にて行った。透水性は、所定の操作圧力において膜の有効面積に対して、単位時間あたりの透過体積を測定し、次の式（1）にて計算した。

$$J = \frac{\Delta V}{A \Delta t} \quad \dots \quad (1)$$

ここで、 $J$ は透過流束で単位は  $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{hour}^{-1}$ 、 $\Delta V$ は水の透過体積、 $A$ は膜の有効面積、 $\Delta t$ は測定時間である。塩排除性は、導電率計（LAQUAact ES-71、（株）堀場製作

所製)にて原液(供給側)および透過液の導電率をそれぞれ測定し、次の式(2)にて計算した。

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) 100 \quad \dots \quad (2)$$

ここで、 $R$ は塩排除率の単位は%、 $C_p$ は透過液塩濃度、 $C_f$ は原液塩濃度である。透過流束、塩排除率は、それぞれ  $n=3\sim 5$  の平均であり、透過流束、塩除去率が安定したときに測定を実施した。

#### 3.2.4 シミュレーション

圧縮された a-C:N 構造をより詳しく解析するため、LAMMPS コードを使用して、分子動力学(MD)シミュレーションを実施した。<sup>[9]</sup> 本シミュレーションでは、2つの立方体ユニットセルを用い、それぞれ単純な a-C と窒化 a-C (a-C : N)、サイズは  $x, y, z$  がそれぞれ  $2.0 \times 2.0 \times 2.0$  nm と設定した。(Fig. 3.2 を参照) このセルには 994 個の炭素原子が含まれており、その中の 10% が水素原子である。a-C:N セルは、窒素原子の含有量を 20% と固定した。2つのセルの  $sp^2$  混成炭素の開始部分は、含有数が全炭素原子の 50% に固定した。本シミュレーションでは、すべての原子タイプに LAMMPS パッケージ内で実装されている Reax / C ペアポテンシャルを使用した。<sup>[10]</sup> シミュレーション手順は2段階構成である。まず、初期構造のエネルギーを  $1.0 \times 10^{-6} \text{ Kcal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$  まで最小化するために、分子緩和過程を全てのセルに実行した。構造のエネルギーの最小化を実施した後、NVT アンサンブル下の Nose-Hoover 法を使用して、10 K から 300 K までタイムステップ 50 ps にて、アニーリングシミュレーションを実施した。最後に、a-C セルを 300 K で 50 ps 保持してから、VMD 可視化&分析ソフトに組み込まれたアルゴリズムで、緩和された a-C セル上の C-C ペアの動径分布関数(Radial distribution function, RDF)を計算した。<sup>[11]</sup>

つぎに、a-C および a-C:N セル内の水分子の結合はランダムに構成した。(炭素原子構造の 10 at%) その後、300 K で 200 ps の MD シミュレーションを実行した。MD シミュ

レーション完了後、軌道ファイルを用い、酸素原子の位置をモニターし、水分子の平均軌道を使用し、水の平均二乗変位（Mean square displacement, MSD）を、次の式（3）にて計算した。

$$MDS = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N [r_n(t) - r_n(0)]^2 \quad \cdot \cdot \cdot \quad (3)$$

ここで、 $N$ は a-C セル内の水分子数、 $r_n$ は時間  $t$  におけるそれらの位置である。更に、MSD プロット（距離の二乗 vs. 時間）の勾配から、拡散係数（Diffusion coefficient,  $D$ ）を導き出した。

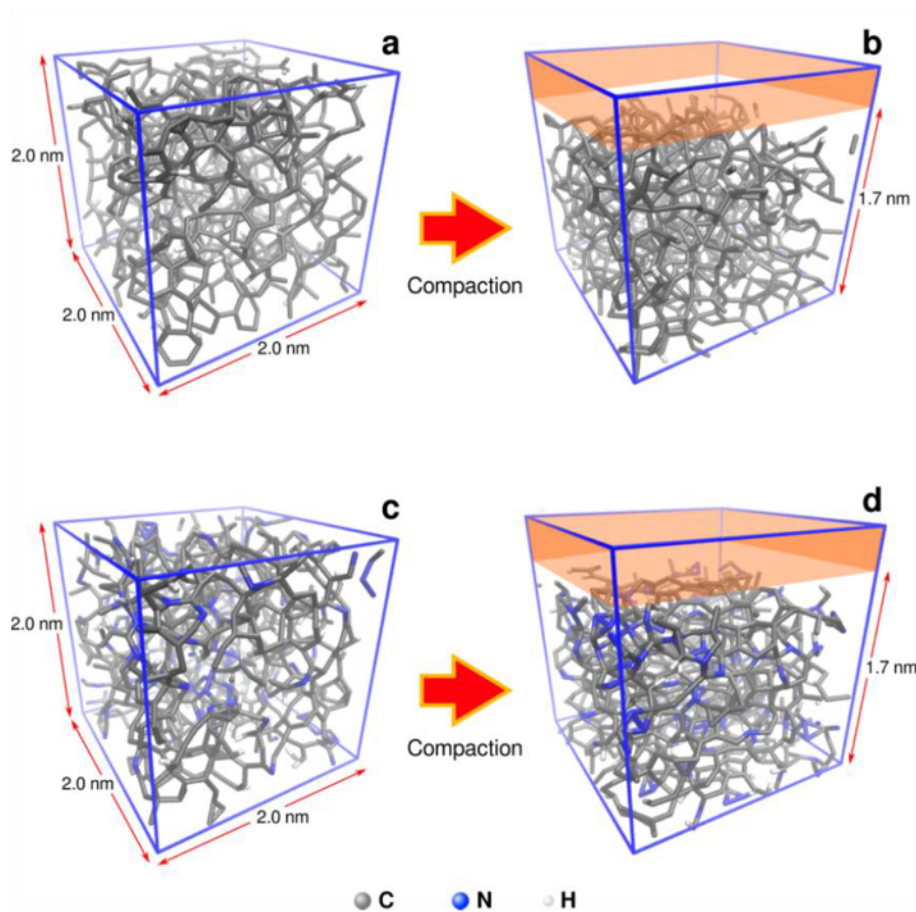


Fig. 3.2 Molecular models of a-C (a, b) and nitrogenated a-C (c, d) used for compaction simulation. The original size of the cubic cells is 2.0 nm each side. The compaction process was simulated as a reduction of 15 % in volume on the z dimension (from 2.0 to 1.7 nm).

### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 圧縮されたナノカーボン膜の性能

Table 3.1 は、クロスフロー評価による各膜の塩排除率と透過流束の結果を示す。膜圧縮により、塩排除率と透過流束に影響をおよぼす結果となった。圧縮前の a-C:N 膜は、塩除去率が約 96.5 %、透過流束が約  $9.5 \text{ L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{hour}^{-1}$  となった。一方、a-C 膜は塩排除性を示さず（塩除去率 0.0 %）、透過流束が約  $130.0 \text{ L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{hour}^{-1}$  と非常に高くなり、対象的な結果となった。これらの結果は、前章でも報告した性能と一致している。a-C:N 膜の優れた特性は、ナノカーボン膜中に存在するアモルファスカーボン構造に結合する窒素基の存在に起因する。それにより、a-C 膜と比較すると、塩排除性の向上や機械的安定性が向上している。それに対して、a-C 膜を構成する純粋なカーボンネットワークの剛性を考えると、水圧による機械的圧力に対して、破損およびその他に関連する構造的損傷の傾向が高まると推測できる。これは、a-C 膜の塩排除性が実質的にゼロであるのに対し、一般的な RO 膜より透水性が高すぎるように見える理由を示している。a-C:N 膜の塩排除率が約 96.5 %、透過流束が約  $9.5 \text{ L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{hour}^{-1}$  となった結果は、前章で報告したように、ナノカーボン膜中のアモルファスカーボン構造と結合する窒素基の存在によって、ナノカーボン膜の親水性の増大や、柔軟性のある構造に寄与されたことが説明できる。次に圧縮後の各膜の特性としては、Table 3.1 にも示すように、a-C:N 膜は、塩排除率は約 97.6 % となり、圧縮前と比較し約 1.1 % の増加となった。透過流束は  $10.6 \text{ L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{hour}^{-1}$  となり、約  $1.1 \text{ L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{hour}^{-1}$  の増加となり、塩排除性および透水性の両方が向上した。膜の圧縮による、分離特性の両特性の改善傾向は特筆すべき点である。従来は、塩排除性と透水性は反比例する。つまり、高い塩排除性を示す場合は、低い透水性を示す関係性がある。この結果は膜内のアモルファスカーボン構造に結合する窒素基が誘導する親水性と、高水圧による緻密化しにくい柔軟な構造に起因し、a-C : N 膜の透水性にほとんど影響をおよぼさなかった可能性がある。対象的に a-C 膜の塩排除率も 0.0 % から 7.4 % へとわずかに改善されたが、透水性は従来のポリマーベースの RO 膜でも予想されるように、 $130.0$  から  $28.5 \text{ L} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{hour}^{-1}$  に減少している。これらの結果は、水圧による膜の圧縮が膜厚、細孔径、および多孔度の減少につながることを報告する他の研究と一致している。<sup>[12]</sup> これらの現象は、適用される操作圧力によって、膜の選

損性が損なわれる可能性がある。<sup>[1]</sup>

Table 3.1 Salt rejection and water permeability results for a-C and a-C:N, before and after compaction process.

Membrane		NaCl rejection (%)	Water Permeation (L · m <sup>-2</sup> · hour <sup>-1</sup> )
a-C	No compacted	0.0	130.0
	Compacted	7.4	28.5
a-C:N	No compacted	96.5	9.5
	Compacted	97.6	10.6

### 3.3.2 圧縮されたナノカーボン膜の構造解析

Fig. 3.3 は、a-C 膜、a-C : N 膜の圧縮前後の表面および断面の SEM 画像を示す。Fig. 3.3 a-d の表面図からは、a-C 膜、a-C : N 膜共に圧縮前後に変化がなく、塩排除性、透水性の変化を説明するような欠陥は確認出来ない。しかし、a-C : N 膜 (Fig. 3.3 e) と比較すると、a-C 膜はクラスターを構成をしているように確認が出来る。この a-C : N 膜のクラスターの欠如は、前章でも述べた、アモルファスカーボン構造内への窒素取り込みによる影響であると考ええる。その影響とは、ナノカーボン膜内のアモルファスカーボン構造の緻密化であり、これは分離性能の向上にも関連している。実際、前章で実施した、分子モデルシミュレーションの結果から、a-C 膜は、総体積に対する自由体積の割合は、約 0.46 %であり、a-C : N 膜は約 0.37 %や 0.3 %となっている。窒素の取り込みが、高密度カーボンクラスターを抑制していることを意味しており、これにより、a-C : N 膜にクラスターの欠如につながっていると推測する。

断面図に関しては、このスケールにおける圧縮前後の違いが確認出来なかったため、圧縮前の断面図 (Fig. 3.3 e,f) のみを示している。断面図からは、典型的な多孔質 PSU 基材上にナノカーボン膜 (膜厚 : 100 nm 未満) が成形されていることが確認出来る。

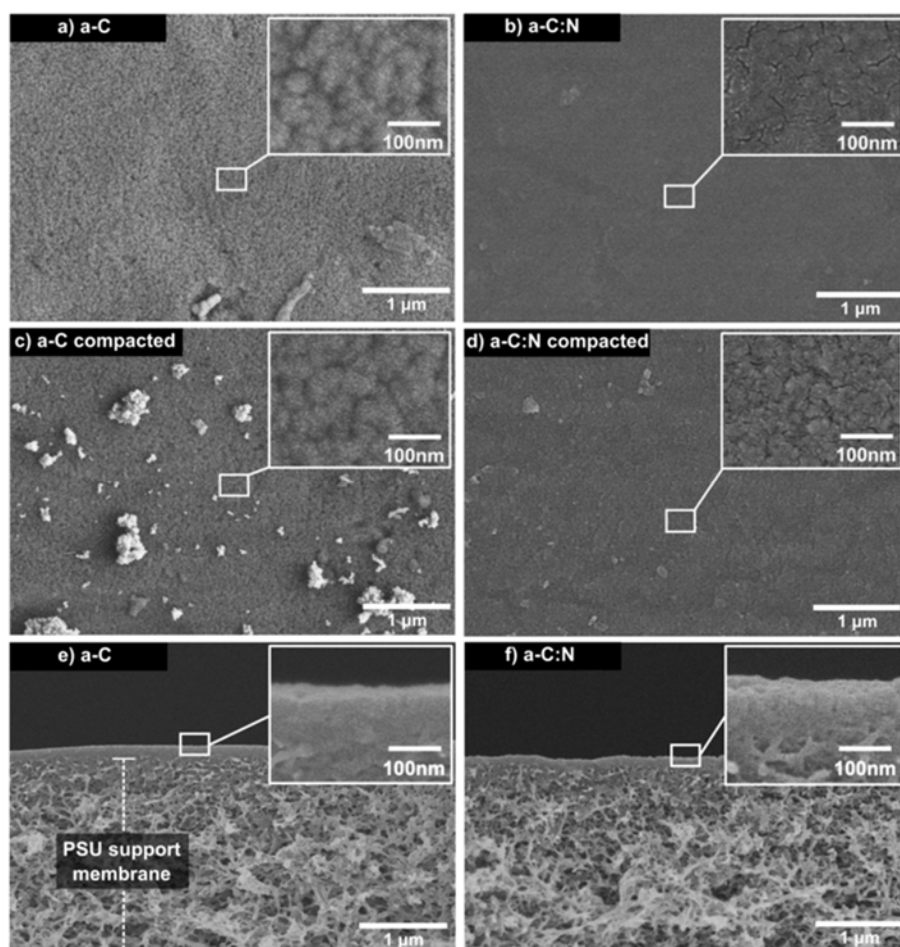


Fig. 3.3 SEM images of carbon-based membranes. Images (a) and (c) show top views for the a-C membranes before and after compaction, respectively, whereas (b) and (e) show the same for a-C:N based membranes. (e-f) display side views for a-C and a-C:N membranes respectively, where the PSU porous support can be visualized.

Fig. 3.4 は、圧縮前後の a-C 膜および a-C : N 膜の TEM 画像を示している。Fig. 3.4 a,c,e および g の画像は、各試料の構造を示し、Fig. 3.4 b,d,f および h は、取得した TEM 画像を画像処理し得た、回折パターンを示す。(ImageJ<sup>[13]</sup>ソフトウェアを使用し、実装されている高速フーリエ変換 (Fast fourier transform, FFT) によって処理をした)。TEM 画像より、圧縮前後のいずれの膜においても明確な平面方位が観察されず、また、各画像に対応する回折パターンでも、アモルファス構造を示す特有のハローパターンが観察された。

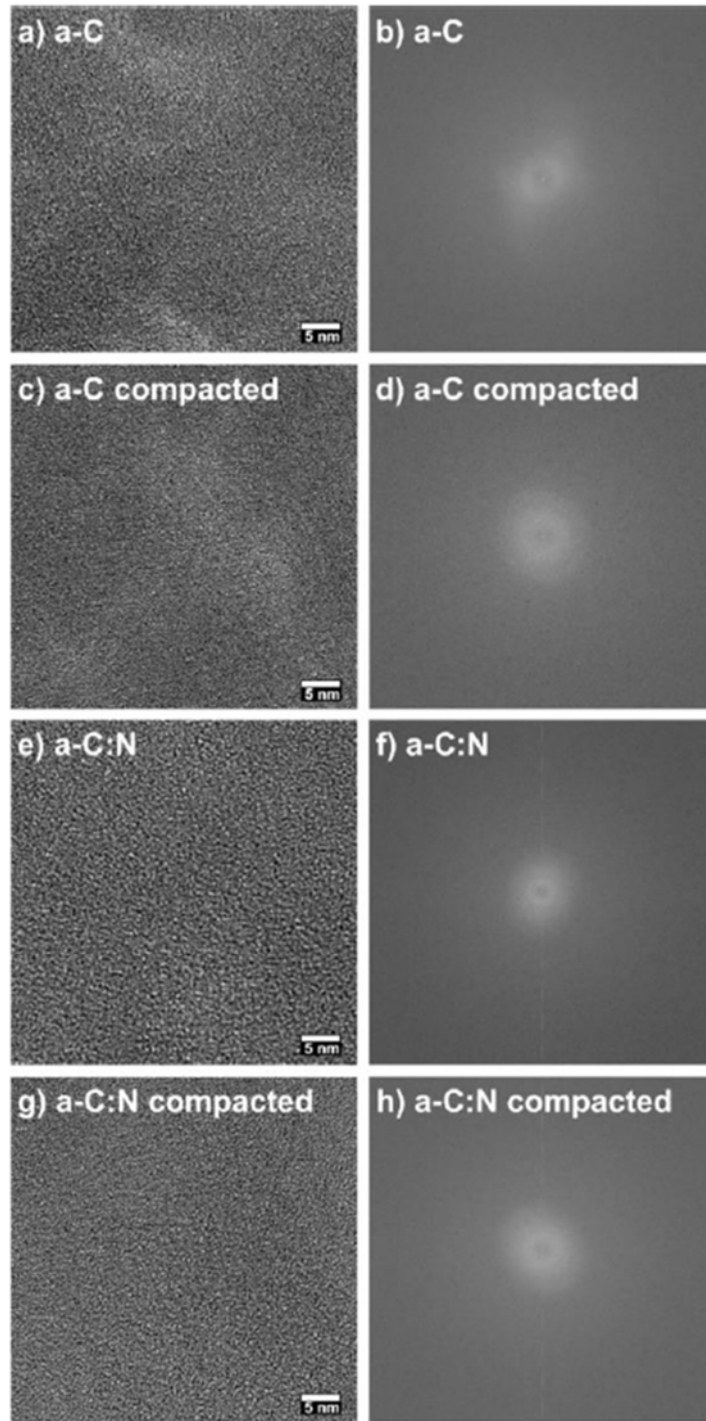


Fig. 3.4 TEM images of a-C before (a) and after (c) compaction, and for a-C:N before (e) and after (g) compaction. The corresponding images to the right (b, d, f, and h) show the FFT simulated diffraction patterns, where the halos can indicate changes in the interstitial spacing due to the membrane compaction process.

さらに水圧による圧縮が膜に与える微細な変化を確認するために、圧縮前後の a-C 膜および a-C : N 膜の回析パターンから取得した、強度プロファイルの解析を実施した。Fig. 3.5 は、Fig. 3.4 の回析パターンから取得した、各膜の強度プロファイルを示す。また、強度プロファイルの取得は、Fig. 3.5 a に挿入した回析パターンに示した黄色い破線に対応している。各膜の圧縮後の強度ピーク間隔（逆格子空間）の増加から水圧による膜圧縮の微細な変化を推測できる。強度プロファイルに示す強度ピークの後ろにあるピンク色のエリアは、圧縮前のピーク間隔を表し、青色のエリアは圧縮後の変化したピーク間隔を表す。圧縮後に膜のピーク間隔が大きいということは、実際の構造では間隔が小さくなっていることを意味する。特筆すべき点は、a-C : N 膜 (Fig. 3.5 b) が最大の変化を示したことである。（ピーク間隔の変化から、それぞれ a-C 膜は約 12 %、a-C : N 膜は約 60 %、減少した）これはナノカーボン膜中のアモルファスカーボン構造に結合する窒素基の存在によって、膜の柔軟性が増加したことによって説明できる。

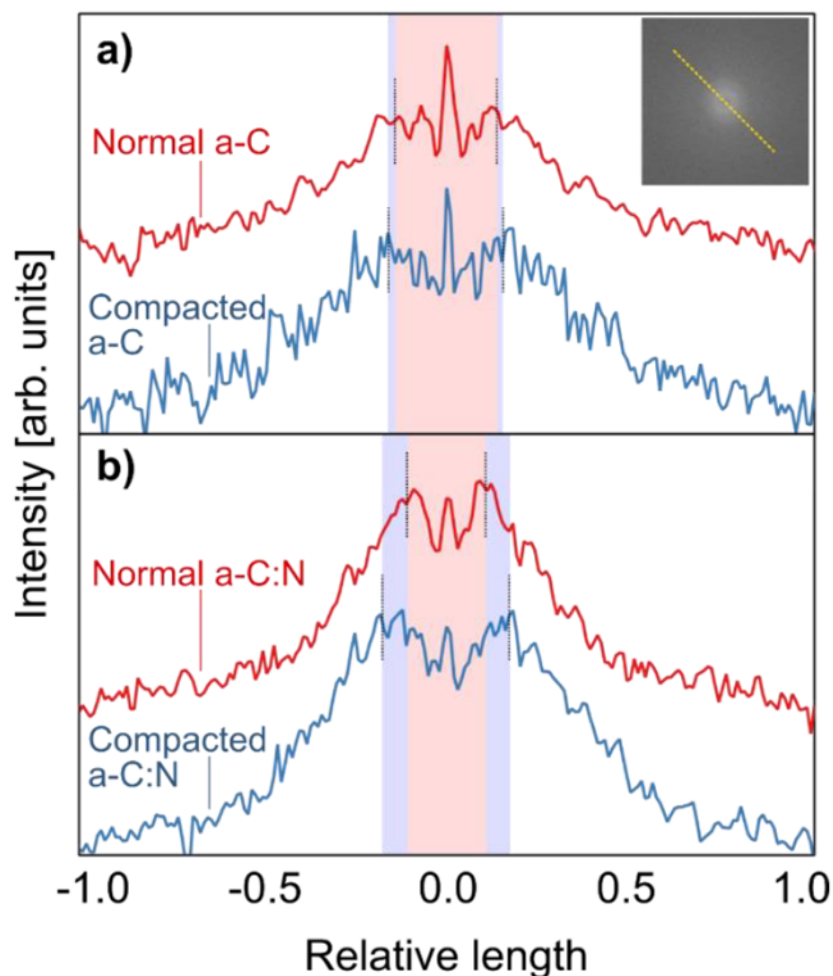


Fig. 3.5 Intensity profiles taken on the FFT calculated patterns, from the TEM images shown in figure 3.4. The profiles correspond to the intensity profile along the dashed yellow line as pictured in the inset. The top plots (a) correspond to the a-C membranes, before (red) and after (blue) compaction, whereas the bottom (b) plots correspond to the a-C:N membranes. The pink central shaded areas represent the space between the intensity peaks for uncompact membranes, and the blue shades show the increment in spacing (reciprocal space) due to the compaction process.

### 3.3.3 MD シミュレーションによるナノカーボン膜の高性能化メカニズム解析

Fig. 3.6 は、MD シミュレーションした単純な a-C および a-C:N セルの RDF を示す。RDF の計算は、圧縮プロセスの前後でも実施し、体積を 15 %減少させたときに生じる C-C 近接の変化を計算した。算出したプロットより、1.44 Å 付近のメインピークは位置も強度も大きな変化を示さず、どちらの場合もその変化は無視できる。これは、両タイ

プのセルの炭素質構造が全体的に不変性であることを示し、この種の炭素材料の魅力的な特徴の1つである。

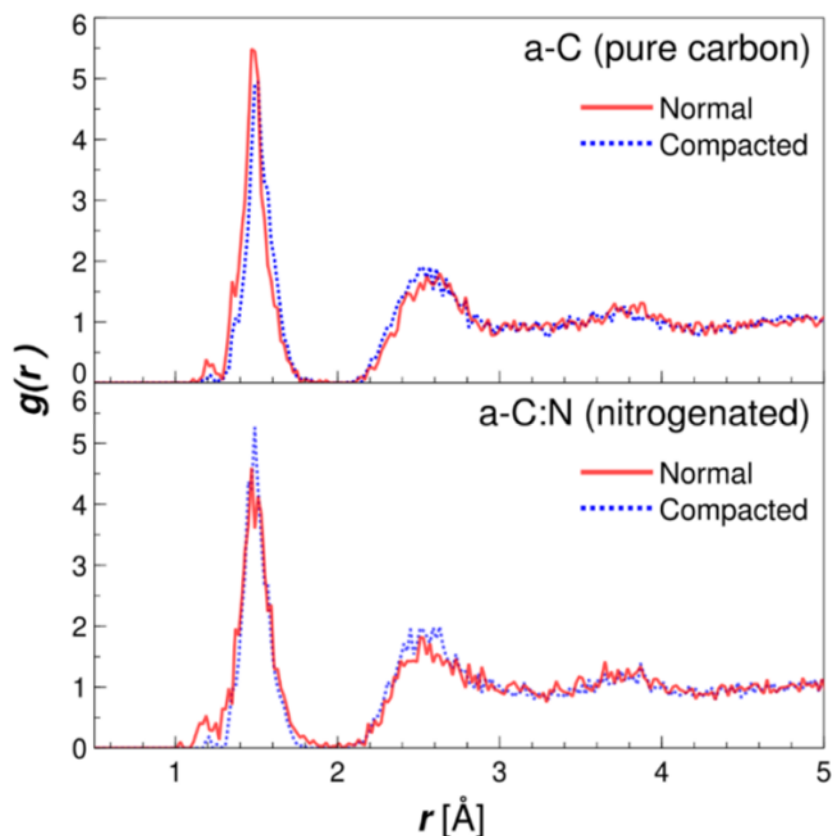


Fig. 3.6 Radial distribution functions (RDF) for the simple (a-C) and nitrogenated (a-C:N) amorphous carbon cells. The RDFs are plotted for both structures, before (solid lines) and after (dotted lines) compaction of 15% in volume (see Fig. 3.2), calculated as C-C pair distribution functions.

それにもかかわらず、Fig. 3.7 に示すように、圧縮プロセスによって確認された水の拡散率の変化を比較すると、a-C:N の水の透過率はかなりの変化を示すことが分かる。a-C の場合、D（拡散係数）は約 12 % ( $3.03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$  から  $2.66 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$  に変化) 減少した。一方、a-C : N の場合、D は約 46 % ( $3.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$  から  $1.78 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$  に変化) となった。また、非圧縮状態である開始時の a-C : N の D ( $3.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ) は a-C の D ( $3.03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ) より、わずかに高いことも注目すべき点である。これは

実験からも観察された特性の 1 つである。拡散係数の計算によって、駆動力として加えられた外部圧力の存在がない状態で a-C 構造内の水分子の移動度を示すことも注目すべき点である。D が a-C : N の構造圧縮に対して影響が大きかったことは、窒素化された構造の効果的な柔軟性がその機械的安定性や優れた塩排除性に関連している。

また、a-C 膜の透過性がより大きな変化を示すことが観察された実験的結果とシミュレーションによる D の違いを説明する。実験的に製膜した a-C 膜は、シミュレーションモデルとは対照的に、クラスター化されたもろい構造となっておりその結果、低いまたはゼロの塩排除性で、高い透水性を生み出す、微小な破壊を引き起こした可能性がある。

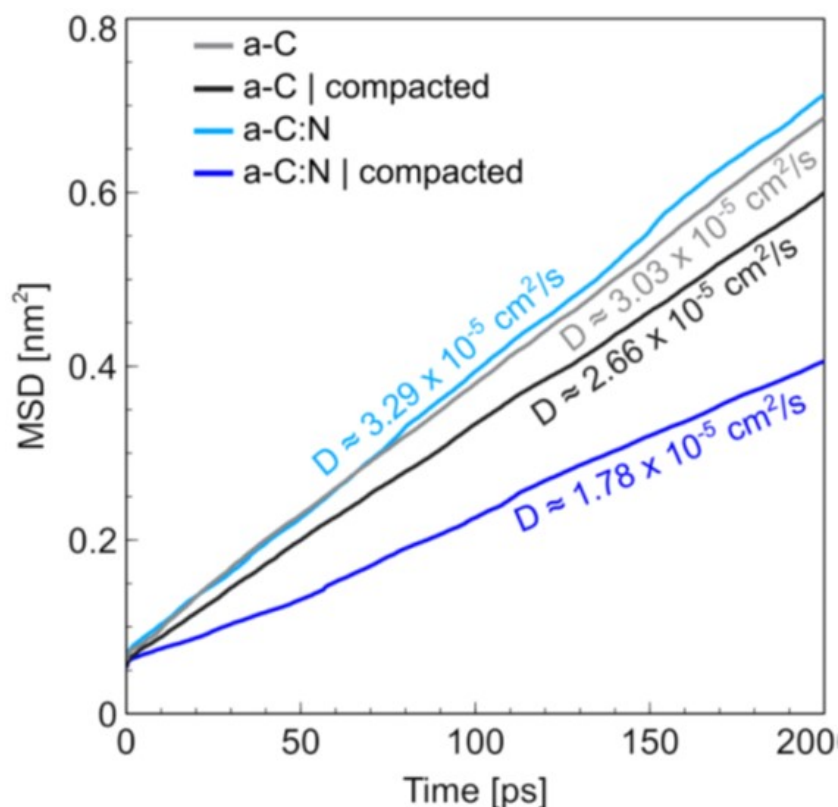


Fig. 3.7 Mean squared displacement (MSD) for water in a-C and (nitrogenated) a-C:N. The plots are shown for cells in a normal and compact state. The water diffusivity, calculated as the slope of the MSD plot, indicates a larger difference between normal and compacted state for the a-C:N cell, compared with the difference shown by plain a-C cell.

前章で我々の開発したナノカーボン膜と他の研究チームが報告<sup>[14-16]</sup>しているカーボンベース膜の透水性を比較した。結果、我々のナノカーボン膜は、アモルファスカーボン構造内の窒素基が分極し帯電した誘導領域によって、親水性環境が促進し、透過性を高めた。最近のいくつかの研究では、高度に窒素化された四面体構造の炭素（基本的に炭窒化物）が海水淡水化に優れた特性を示すことを提案している。<sup>[17]</sup>

カーボンベース膜における水の透水性を研究する他の最近の理論的アプローチは、炭素構造内の細孔の制御が、水の透過性を調整することを実現可能な方法として提案している。例えば、Babicheva ら<sup>[18]</sup>は密度汎関数理論（DFT）および MD シミュレーション結果から、特定の細孔配置を持つ炭素構造が水の透過流束が  $140 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{heure}^{-1}$  を示すことを報告した。実際の膜システムではかなり高い値だが、シミュレーションしたカーボン膜は単一の原子層を使用して計算されており、理解できる。対照的に、計算された拡散係数は、実際に a-C および a-C : N ベースの膜で計算されたもの（ $1.7 \times 10^{-5}$  から  $3.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ 、Fig. 3.7 を参照）よりも低い（最大  $1.75 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$ ）結果を報告している。もう 1 つの最近の研究では、DFT シミュレーションの結果を使用して、カーボンベース膜の多孔質構造の重要性を強調しており<sup>[19]</sup>、細孔サイズは、水分子のファンデルワールス径（ $2.8 \text{ \AA}$ ）よりも大きくなければならないが、塩排除膜の場合、水和イオンを分離するために十分に小さくしなければいけないと主張している。これに関して、前章で、我々のナノカーボン膜は水分子の通過可能な範囲の多孔質構造を示すと報告した。さらに、ナノカーボン膜中のアモルファスカーボンネットワークに結合する窒素基により、より均一な細孔分布が得られる。ここで示した結果をふまえると、すでに議論し Fig. 3.5 に示したとおり、窒素化されたカーボン構造が膜に柔軟性を与え、水圧によって膜に加えられる機械的応力に対して弾力性を持つようになる。

### 3.4 結論

クロスフローシステム内で水圧による膜の圧縮を実施した結果、膜の圧縮により膜の更なる性能向上を示した。この結果は、MD シミュレーションの解析結果によってアモルファスカーボン構造内の窒素の存在が、水圧による膜圧縮の性能向上に重要な役割を果たすことを実証した。

具体的には、実験的に実施した分離特性評価および構造解析結果から、a-C : N 膜において、水圧により膜が圧縮され膜の構造内に存在する細孔が減少しても、a-C 膜と比較して、透水性の著しい低下を示さなかった。同時に、ほとんどの一般的なポリマーベース RO 膜で発生するような、膜の圧縮による塩排除性の向上を示した。これらの結果は、前章と一致しており、アモルファスカーボン構造内への窒素基の取り込みによって誘発された構造の柔軟性と親水性の向上に起因すると考える。

今回、開発したナノカーボン膜は、現在のポリマーベース RO 膜のいくつかの欠点を克服するのに役立つ可能性を備えた、高機能分離膜としての魅力的な特性を確認することが出来た。

### 3.5 参考文献

- [1] Park, S.-M. & Lee, S. Influence of Hydraulic Pressure on Performance Deterioration of Direct Contact Membrane Distillation (DCMD) Process. *Membranes* 9, 37 (2019).
- [2] Hussain, Y. A. & Al-Saleh, M. H. A viscoelastic-based model for TFC membranes flux reduction during compaction. *Desalination* 344, 362–370 (2014).
- [3] Handge, U. A. Polym. Int., Analysis of compaction and life - time prediction of porous polymer membranes: influence of morphology, diffusion and creep behaviour. *Polymer International* 66, 521–531 (2017).
- [4] Majda, P. & Skrodzewicz, J. A modified creep model of epoxy adhesive at ambient temperature. *International Journal of Adhesion and Adhesives* 29, 396-404 (2009).
- [5] Stade, S., Kallioinen, M., Tuuva, T. & Manttari, M. Compaction and its effect on retention of ultrafiltration membranes at different temperatures. *Separation and Purification Technology* 151, 211-217 (2015).
- [6] Wei, Y., Zhang, Y., Gao, X., Yuan, Y., Su, B. & Gao, C. Declining flux and narrowing nanochannels under wrinkles of compacted graphene oxide nanofiltration membranes. *Carbon* 108, 568-575 (2016).
- [7] Xia, S., Ni, M., Zhu, T., Zhao, Y. & Li, N. Ultrathin graphene oxide nanosheet membranes with various d-spacing assembled using the pressure-assisted filtration method for removing natural organic matter. *Desalination* 371, 78-87 (2015).
- [8] Li, W., Wu, W. & Li, Z. Controlling Interlayer Spacing of Graphene Oxide Membranes by External Pressure Regulation. *ACS Nano* 12, 9309-9317 (2018).
- [9] Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics* 117, 1-19 (1995).
- [10] Aktulga, H. M., Fogarty, J. C., Pandit, S. A. & Grama, A. Y. Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic techniques. *Parallel Computing* 38, 245-259 (2012).
- [11] Humphrey, W., Dalke, A. & Schulten, K. VDM: visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics* 14, 33-38 (1996).

- [12] Blandin, G., Vervoort, H., D'Haese, A., Schoutteten, K., Vanden Bussche, J., Vanhaecke, L., Myat, D. T., Le-Clech, P. & Verliefde, A. R. D. Impact of hydraulic pressure on membrane deformation and trace organic contaminants rejection in pressure assisted osmosis (PAO). *Process Safety and Environmental Protection* 102, 316-327 (2016).
- [13] Schneider, C. A., Rasband, W. S. & Eliceiri, K. W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods* 9, 671-675 (2012).
- [14] Peric, D., Bell, A. T. & Shen, M. Reverse osmosis characteristics of composite membranes prepared by plasma polymerization of allylamine. Effects of deposition conditions. *Journal of Applied Polymer Science* 21, 2661-2673 (1977).
- [15] Yasuda, H. & Lamaze, C. E. Preparation of reverse osmosis membranes by plasma polymerization of organic compounds. *Journal of Applied Polymer Science* 17, 201-222 (1973).
- [16] Hinman, P. V., Bell, A. T. & Shen, M. Composite reverse osmosis membranes prepared by plasma polymerization of allylamine. Evaluation of membrane performance for the treatment of wash water and its components. *Journal of Applied Polymer Science* 23, 3651-3656 (1979).
- [17] Zhou, J.-Q., Li, L., Fu, C., Wang, J., Fu, P., Kong, C.-P., Bai, F.-Q., Eglitis, R. I., Zhang, H.-X. & Jia, R. A novel T-C<sub>3</sub>N and seawater desalination. *Nanoscale* 12, 5055–5066 (2020).
- [18] Babicheva, R. I., Dmitriev, S. V., Kistanov, A. A., Dahanayaka, M., Law, A.-K. & Zhou, K. New carbon membrane for water desalination via reverse osmosis. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering* 447, 012053 (2018).
- [19] Tomanek, D. & Kyrylchuk, A. Designing an All-Carbon Membrane for Water Desalination. *Physical Review Applied* 12, 024054 (2019).

## 第4章 カーボンナノチューブ/ポリプロピレン複合化による機能性原水スぺーサの開発

### 4.1 はじめに

第3章では、従来のポリマーベースのPA膜に代わる、新規水处理膜の開発をおこない、開発した新規ナノカーボン膜分離膜の優れた特性およびその発生メカニズムを示した。

実際の海水淡水による造水システムで用いられる、膜モジュールの故障モードで最も多いのは、序論でも示したとおり膜表面に付着するファウラントである。膜表面の耐ファウリング特性は、モジュールの効率的な長期間の動作にとって重要である。しかし、膜表面だけがファウリングが発生しやすいモジュールの唯一の部分ではない。それは、原水スぺーサーである。スぺーサーの最適化に向けて多くの研究が行われ<sup>[1-3]</sup>ており、これらの研究からも耐ファウリング性を有するスぺーサ開発は、海水淡水化モジュール開発において重要なテーマであることがわかる。このスぺーサは、乱流の発生と圧力損失のバランス、モジュール作製時の膜活性面欠陥対策、平滑性、ファウリングが付着しない等の機能が求められている。一般的にスぺーサ形状の最適化の研究<sup>[4-7]</sup>が進められてきたが、大規模なスぺーサー製造での実装は依然として困難であった。一方、表面機能やファウラントが堆積しにくいスぺーサの研究もなされてきたが<sup>[8-12]</sup>、必しも耐ファウリング性の効果は確立されていない。また、原水スぺーサーの原料として使用されているPPは、優れた機械的特性と良好な加工性を備えた低コストの汎用ポリマーである。いくつかの研究では、特定のポリマーへのCNTの添加<sup>[13]</sup>、または、PPスぺーサー表面の化学修飾などを行うことにより防汚性を向上させる<sup>[11,14]</sup>といった報告がある。CNTは、機械的および化学的安定性の向上、軽量化による低コスト化などの優れた特性を示すナノコンポジット材料であり、広く使用されている。さらに、CNTはポリアミドRO膜の活性層に複合化されることにより、耐ファウリング性や耐塩素性の向上などの注目すべき結果が報告されている。<sup>[15-19]</sup> スぺーサー材料と膜材料ではファウリングのメカニズムは異なると考える。材料の親水性を改善することがタンパク質などのファウラントの吸着を減らす最も簡単な方法であると考えた。<sup>[14]</sup> そこで今回我々はナノカーボンの一つ、CNTに着目し、一般的に使用されているPP材に複合し、その複合材を用いて原水スぺ

ーサーの開発を行った。

本章では、PP材にCNTsを複合化して得られたCNTs/PP複合原水スパーサーの優れた耐ファウリング性およびそのメカニズムの報告をする。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 材料

PP 材は、日本ポリプロピレン（株）製の J137M を使用した。CNTs/PP マスターバッチは CNT（CNano Technology 製 FloTube9000）が 20 wt%含まれた CNano Technology 製の CP360-20 を使用した。ウシ血清アルブミン（Bovine serum albumin, BSA）は、Jackson Immuno Research Laboratories, Inc.製の IgG-Free and protease-free（001-000-162）を使用した。フルオレセインイソチオシアネート（Fluorescein isothiocyanate, FITC）は、（株）同仁化学研究所製の蛍光標識試薬（349-03661）を使用した。塩化ナトリウム（純度 > 99.5%）は、関東化学（株）製を使用した。RO 膜は、日東電工（株）製の SWC-5 を使用した。

### 4.2.2 複合材の調整

CNTs / PP 複合原水スパーサーは、PP および CNTs / PP マスターを事前に、それぞれの CNTs 配合量が 5 wt%、10 wt%、15 wt%になるように計量し、混合機（DMV-50、ダイコー精機（株）製）にて攪拌した。攪拌した材料を乾燥機（P0-80、（株）松井製作所製）にて 80 °C で 4 時間乾燥した。乾燥した材料を Fig. 4.1 に示すような射出成形機（TR60EH、ソディック（株）製）に投入し、成形タイム約 20 s で金型に射出し、評価用のスパーサーを成形した。また、比較用の PP スパーサーの成形に用いた PP 材も同様の条件で乾燥し、射出成型機でスパーサーを成形した。

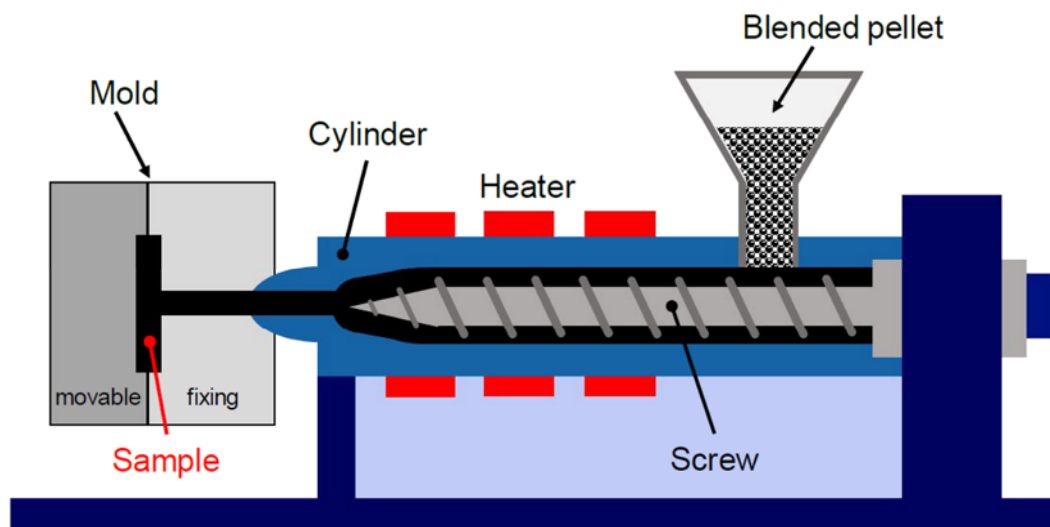


Fig. 4.1 Scheme and details of CNTs / PP spacer prepared by injection.

#### 4.2.3 測定

射出成型機にて作製した各スペーサーの構造は、デジタルマイクロスコープ（VHX-1000、（株）キーエンス製）、走査型電子顕微鏡（SEM、SU-8000、（株）日立製作所製）、光学顕微鏡（スタンダードモデルL3、レーザーテック（株）製）で観察した。広角・小角X線散乱（Wide angle X-ray scattering : WAXS・Small angle X-ray scattering : SAXS）は、作製したスペーサーから切り取り（半径約1 mm）、愛知シンクトロン内のBL8ラインを使用して分析した。得られた回折パターンは、Fit2Dソフトウェアを使用して解析した。<sup>[20]</sup> 表面ゼータ電位測定は、固体表面分析用ゼータ電位測定装置（SurPASS3、Anton Paar製）にて測定した。PPおよびCNT 配合量違いのCNTs / PP複合スペーサーをシート状に加工（各2枚、10×20 mm）し、専用ホルダーに防水両面テープで固定した。測定は、110 μm間隔でシートが向かい合わせてとなるようにセットした。滴定にはKOH（0.05 mol / L）とHCl（0.05 mol / L）を使用し、電解液にはKCl（1.0 mmol / L）を使用した。接触角測定は、水を用い接触角測定装置（DSA30、KrüssDrop Shape Analyzer製）にて、PPおよびCNTs / PP複合スペーサーを測定した。

スペーサーの耐ファウリング評価は、小型クロスフローシステム（SEPA CF II、トクス（株）製）によって評価した。Fig. 4.2 a に作製したCNTs / PP複合スペーサー、Fig. 4.2 bに透過スペーサーの実体顕微鏡（SMZ18、（株）ニコン製）画像を示す。Fig. 4.2 c に

示す透明なアクリル製評価セルを用い、一番上にスペーサー、RO膜、透過スペーサーとなるように設置した。ファウリング溶液は、NaCl濃度 0.06 wt%およびBSAを混ぜて使用した。BSAは、スペーサーに付着したことを識別する為、FITCによって蛍光標識させた。実験クロスフローシステムの概略図をFig. 4.2 d に示す。操作圧力は0.7 MPa、流量を $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ に維持し、評価中のファウリング溶液温度は $21 \pm 1^\circ\text{C}$ となるように調整し、評価を実施した。評価の事前準備として、使用する市販のRO膜の透過流束を安定させるため、NaCl濃度0.06 wt%水溶液にて最初の72時間のならし運転を実施した。その際の溶液はpH7に調整した。市販のRO膜が安定したのち、NaCl水溶液にFITC-BSA（濃度 100 ppm）溶液を混合した。その際の溶液はpH 10となった。

RO膜およびスペーサーのBSAによるファウリング状況を確認する為、青色光 ( $\lambda=490 \text{ nm}$ ) を用いて蛍光光学顕微鏡で観察した。顕微鏡にNikon P2-EFLC(グリーンフィルター付き)を取り付けた落射蛍光モードを搭載した実体顕微鏡 (SMZ18、(株) ニコン製) を用いた。撮影に使用したカメラは、CMOS顕微鏡デジタル接眼レンズカメラ (MC500、Ostec製) を用い、撮影条件は、露光時間196 msで撮影した。その顕微鏡にてアクリル製評価セル越しにスペーサーおよびRO膜表面を観察した。また、観察間隔は、24時間毎、計144時間実施した。ファウリング評価前後のスペーサー表面は、走査型電子顕微鏡 (SEM、SU-8000、(株) 日立製作所製) で観察した。

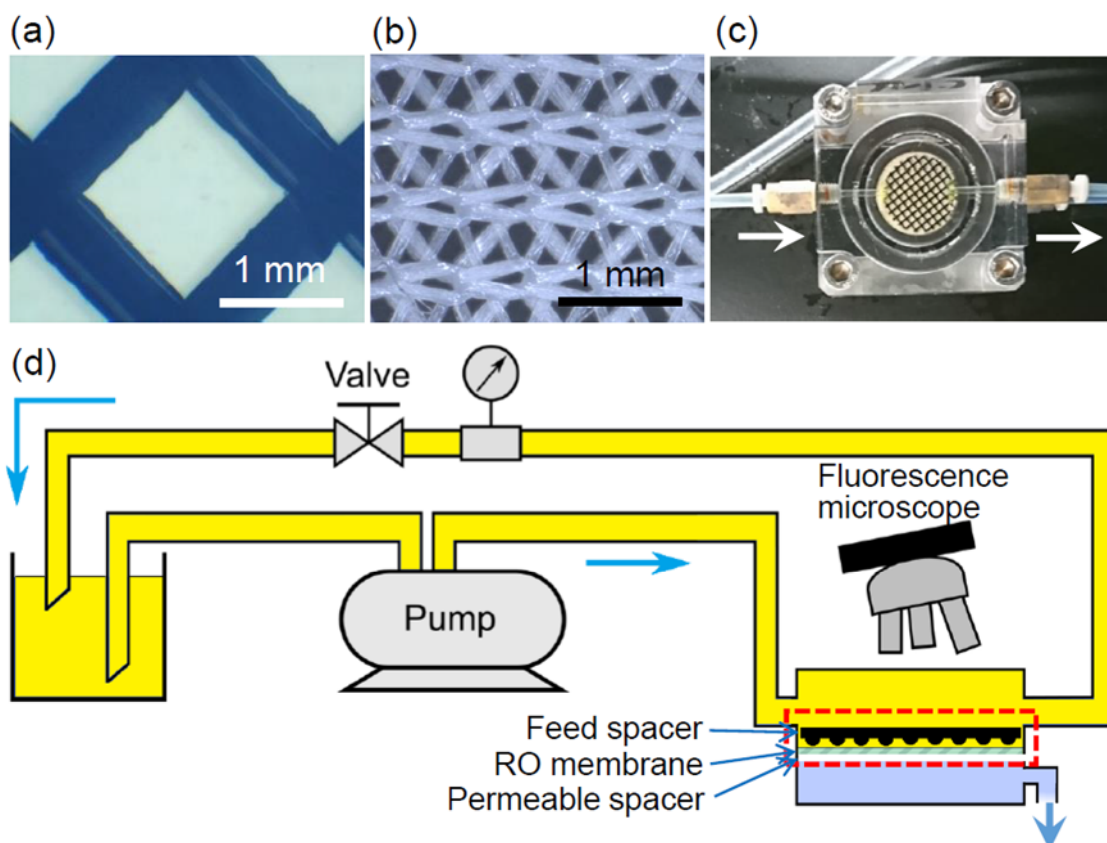


Fig. 4.2 Optical microscopy image of (a) CNTs / PP nanocomposite feed spacer, (b) permeate collector spacer, (c) acrylic transparent cell, and (d) cross-flow fouling tests system of the spacers using fluorescence microscope for in situ observation.

#### 4.2.4 シミュレーション

PP と CNTs 間の実験的相互作用を確認するため、LAMMPS コードを使用して、分子動力学 (MD) シミュレーションを実施した。<sup>[21]</sup> Plain PP モデルの下に 3 層のグラフェン層を設定した。パルク PP モデルは、100 個の PP チェーンからなり、球状凝集を避けるために、任意に選択した PP 原子にばねの様な点を加えた。原子電荷は、plain PP モデルとグラフェン層を有する PP (GPP) モデルの両方で、電荷平衡法を使用して設定した。<sup>[22, 23]</sup> BSA 分子モデルは、Bujacz, A の報告<sup>[24]</sup>を参考に、Protein Data Bank から PDB ファイル (PDB ID : 4F5S) のタンパク質結晶の単鎖を抽出した。PP および CNTs / PP は General Amber Force Field<sup>[25]</sup>、BSA は CHARMM force field<sup>[26]</sup>を採用した。水分子モデルは、SPC/E モデルを採用した。<sup>[27]</sup> なお、分子間の相互作用は、Lennard-Jones と粒子間

メッシュソルバーによるクーロン相互作用によって計算した。<sup>[28]</sup> PP と水分子の相互作用は、PP 表面から 4 Å 以内の水分子を考慮して計算した。すべての計算は、NPT アンサンブルを 1 気圧、温度 300 K、Nosé-Hoover 法<sup>[29]</sup>の周期的境界条件下で、タイムステップ 1 fs で計算した。

## 4.3 結果および考察

### 4.3.1 複合材の構造解析

Fig. 4.3 a に射出成型機にて作製した PP および、CNT を 15 wt%を含む CNTs / PP 複合スパーサー（以下、15 wt% CNTs / PP とする）の外観写真を示す。各スパーサーは写真に示すような円形（直径 33 mm）にて作製した。また、作製したスパーサーは Fig. 4.3 b,c に示すように線（フィラメン）が交差する形状とした。これは、一般的な原水スパーサーの形状を模擬した。Fig. 4.3 d,e には PP と 15 wt% CNTs / PP 複合スパーサーのフィラメントの破断面 SEM 画像を示す。Fig. 4.3 e の CNTs / PP 複合スパーサーのフィラメント断面からは、PP マトリックス内に CNT が観察でき、CNT が複合されていることが確認出来る。Fig. 4.3 f-i は、PP と 15 wt% CNTs / PP 複合スパーサー表面の光学画像と 3D プロファイルを示す。CNT の複合により、表面状態が変化していることが確認できる。Fig. 4.3 j,k では PP と 15 wt% CNTs / PP スパーサーの WAXS パターンを示す。CNTs / PP 複合スパーサーでは、複合材内に含まれる高度に規則化された CNT と明確な結晶化度の増加によって、より高い散乱が観察された。CNT の添加によって、結晶ピークとアモルファスのハロー領域のピーク / ピーク比が増加し、これは核生成による影響を示唆した。グラファイトカーボンに代表される (001) のピークが消えた原因は、CNT の指向がビームと垂直になり、ピークが極めて弱くなり、ポリマーのピークにカバーされてしまったと考えられる。

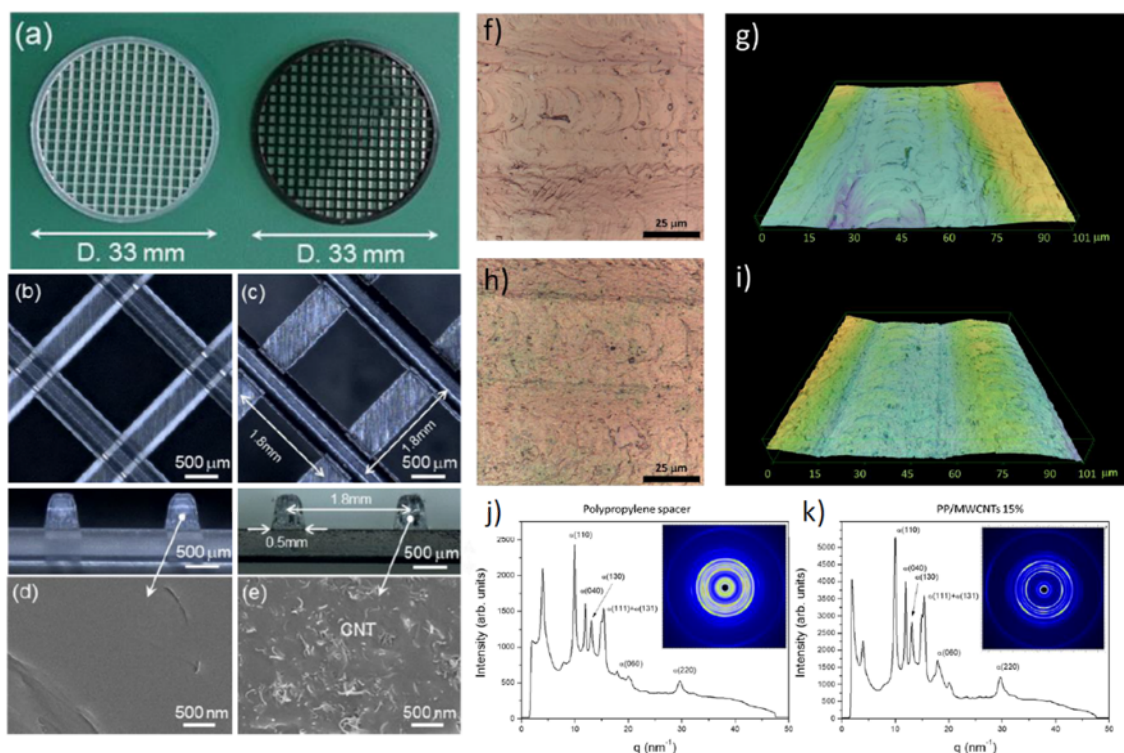


Fig. 4.3 (a) Samples of the PP and CNTs / PP nanocomposite feed spacers. Optical microscopy images of (b) PP and (c) 15 wt% CNTs / PP with cross-sectional images. SEM images of the cross sections of (d) PP and (e) 15 wt% CNTs / PP. (f) Optical microscopy image of the PP surface. (g) Topography obtained by laser confocal microscopy. (h) Optical microscopy image of the 15 wt % CNTs /PP spacer surface. (i) Topography obtained by laser confocal microscopy. Wide-angle X-ray scattering (WAXS) patterns of the (j) plain PP spacer and (k) 15 wt% CNTs / PP spacer. The insets show the two-dimensional (2D) scattering pattern, where a clear biaxial orientation can be seen.

しかし、Fig. 4.4 で示す SAXS パターンから、CNT の添加が原因となる球晶サイズの大幅な減少を証明した。積分する前の WAXS のパターンは明らかな 2 軸配向を示し、その由来は射出成型中で起こったポリマーの配向である。この配向現象は、CNTs / PP 複合材では特に顕著である。実際に CNT の存在は、射出成型中のせん断応力の影響でポリマーの配向を誘導し、ナノ複合材料の機械的特性を向上させる報告がある。<sup>[19]</sup>

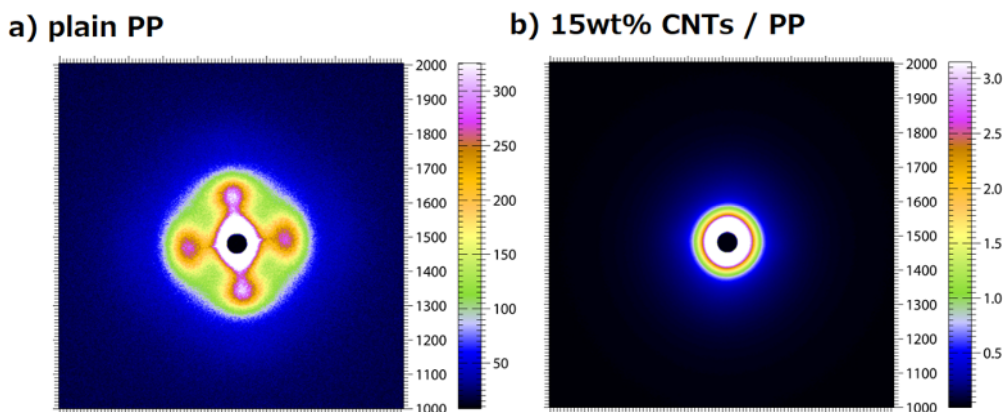


Fig. 4.4 Small angle X-ray scattering patterns of the a) plain PP matrix and b) 15 wt % CNTs /PP composite.

Fig. 4.5 の DM シミュレーションでは、Fig. 4.5 a に CNTs / PP モデルを示し、PP と CNTs 層に適切に接続されていることと CNT の良好な相互作用、電荷移動によって移動性が低いため、移動度マップは下から上への勾配となった。CNTs に近い PP は、低い拡散を示し、低い移動性を示した。これに対し、Fig. 4.5 b のバルク PP は比較的に均一な移動性を持つ。これらの結果から、CNTs は PP 材によく分散され、且つよく配列しており、これらの結果は機械性能向上の可能性を示唆している。

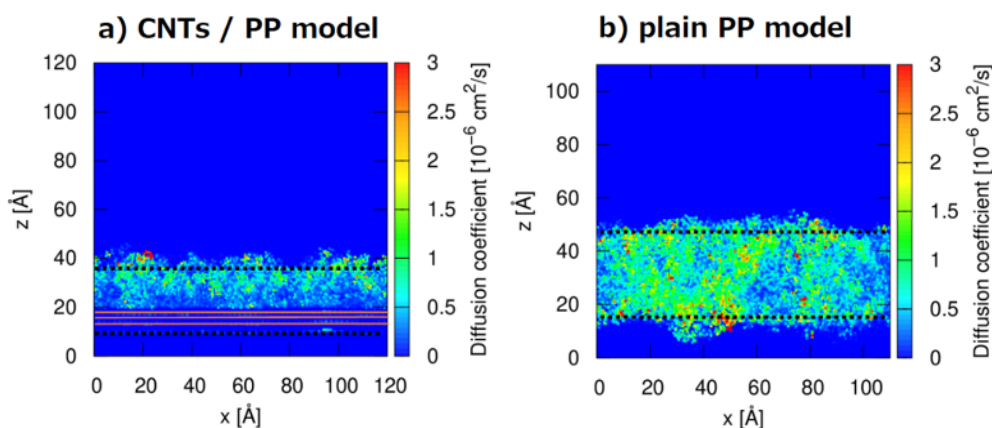


Fig. 4.5 Molecular dynamics simulation of the mobility of the PP matrix. a) CNTs / PP model. A three-layer graphene at the bottom of the polypropylene layer represents the outer walls of the CNTs, b) bulk PP.

#### 4.3.2 複合材の性能（耐ファウリン性）

通常、ナノ構造カーボンを含む複合材料は、蛍光物質に対しクエンチ（消光）効果をもたらし、その特性を活かし評価や新しいセンサー設計に使用されている。<sup>[30]</sup> この消光は、色素と炭素材料間の電荷移動を促進する  $sp^2$  炭素ネットワークの非局在化電子間の強い相互作用に起因している。このような現象が発生すると、今回実施しようとする蛍光顕微鏡を用いた、FITC による蛍光標識した FITC-BSA のファウラント挙動を監視することが不可能となる。したがって、CNTs/PP 複合材に対して、FITC-BAS が消光しないことを最初に確認した。確認方法として、FITC-BSA（200 ppm）溶液を  $8\mu\text{L}$  のスぺーサー表面に滴下し、1 時間ごと、最大 24 時間に青色光（ $\lambda=490\text{ nm}$ ）の蛍光強度を観察した。PP 及び 15 wt% CNTs / PP 複合スぺーサーにて実施した。観察された画像を Fig. 4.6 に示す。結果は、PP 及び 15 wt% CNTs / PP 複合スぺーサー共に蛍光強度は、2 時間から最大 24 時間まで変化しないことが確認された。また蛍光強度は、時間経過とともに均一でわずかなに低下傾向を示したが、おそらく退色が原因と考える。したがって、2 つのスぺーサー材料において消光効果は確認されず、蛍光染色法によるファウリング評価の有用性が検証された。消光の欠如は、PP マトリックス内で CNTs が良好な分散状態となり、複合材表面に露出している CNTs がほとんどないため、蛍光色素と CNT 表面との直接的な相互作用が防げ、蛍光色素の消光が回避され则认为る。

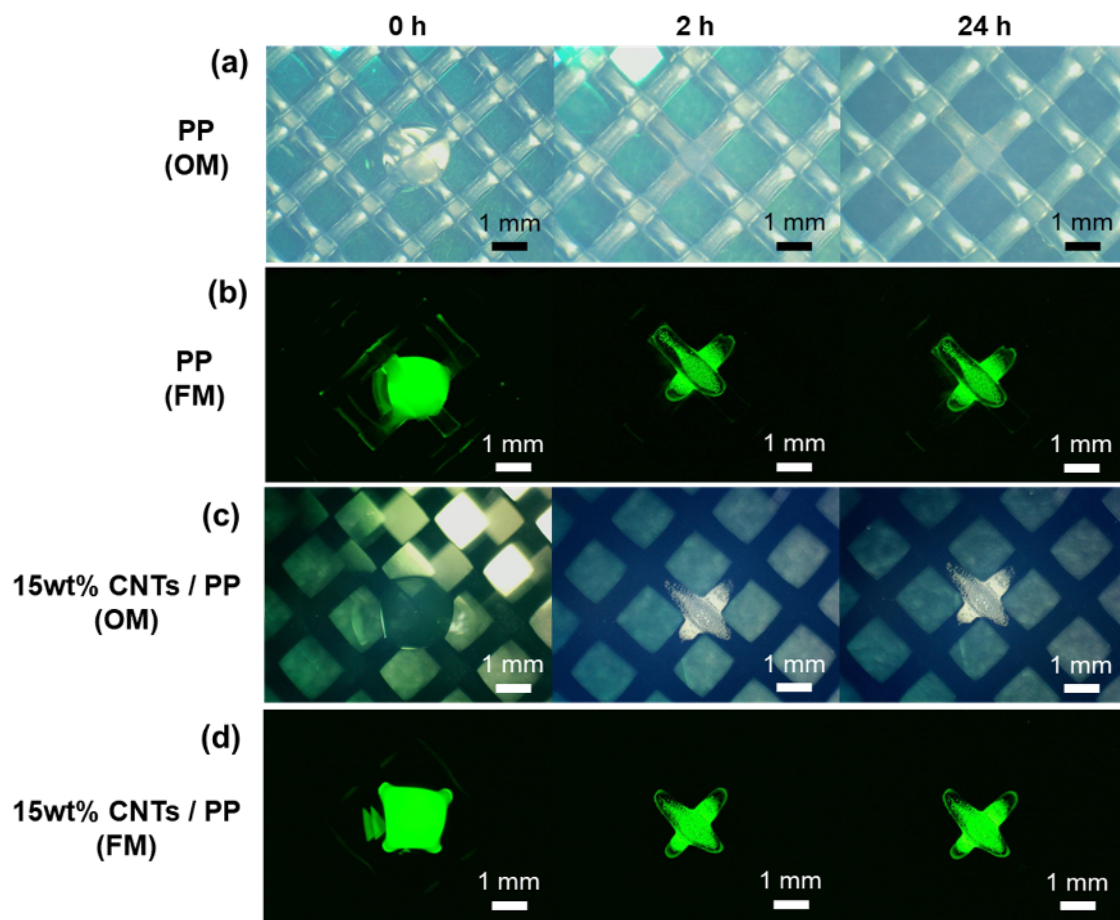


Fig. 4.6 Verification of the absence of quenching of fluorescence in plain PP and 15wt% CNTs / PP nanocomposite feed spacers (organic foulant:FITC-BSA). Images correspond to optical (a, c) and fluorescence microscopy (b, d) images with time for the droplet on the spacer, respectively (FITC-BSA solution: 8  $\mu$ L).

また、追加確認として実施した、PP および 15 wt% CNTs / PP 複合材の表面に 100～400 ppm に調整した FITC-BSA 溶液を滴下した結果を Fig. 4.7 に示す。結果は、BSA 濃度と蛍光強度の関係が各材料で観測できた。

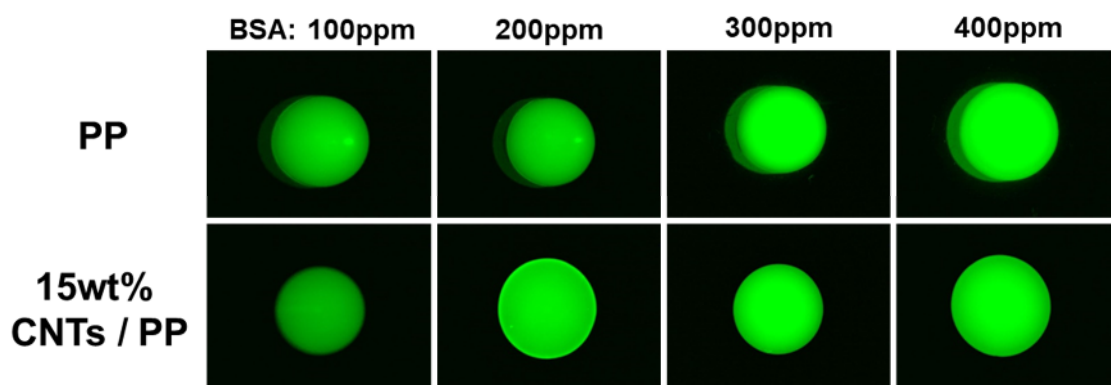


Fig. 4.7 BSA concentration dependency on brightness on PP and CNTs/PP plates

(FITC-BSA solution: 8  $\mu$ l).

BSA によるファウリング評価前と 144 時間経過後の PP および CNT を 5 wt%を含む CNTs/PP 複合スぺーサー（以下、5 wt% CNTs/PP とする）、CNT を 10 wt%を含む CNTs/PP 複合スぺーサー（以下、10 wt% CNTs/PP とする）、15 wt% CNTs/PP スぺーサーの走査型電子顕微鏡（SEM）画像と、それに対応するクロスフロー評価セル内のスぺーサーの光学および蛍光画像を Fig. 4.8 に示す。すべてのスぺーサーで、BSA 由来の堆積物が観察された。しかし、CNT が PP に少量でも添加された場合、蛍光の欠乏が確認でき、スぺーサー表面に BSA の堆積をしなかったことを示唆している。この結果は、以前の耐ファウリング性を改善するために少なくとも 10 wt%の CNT が必要であった CNT ポリアミドナノコンポジット膜の報告とは対照的だった。<sup>[16,17]</sup> この後の評価では、主に 15 wt% CNTs / PP 複合スぺーサーと BSA による耐ファウリング評価に焦点を絞り実施した。

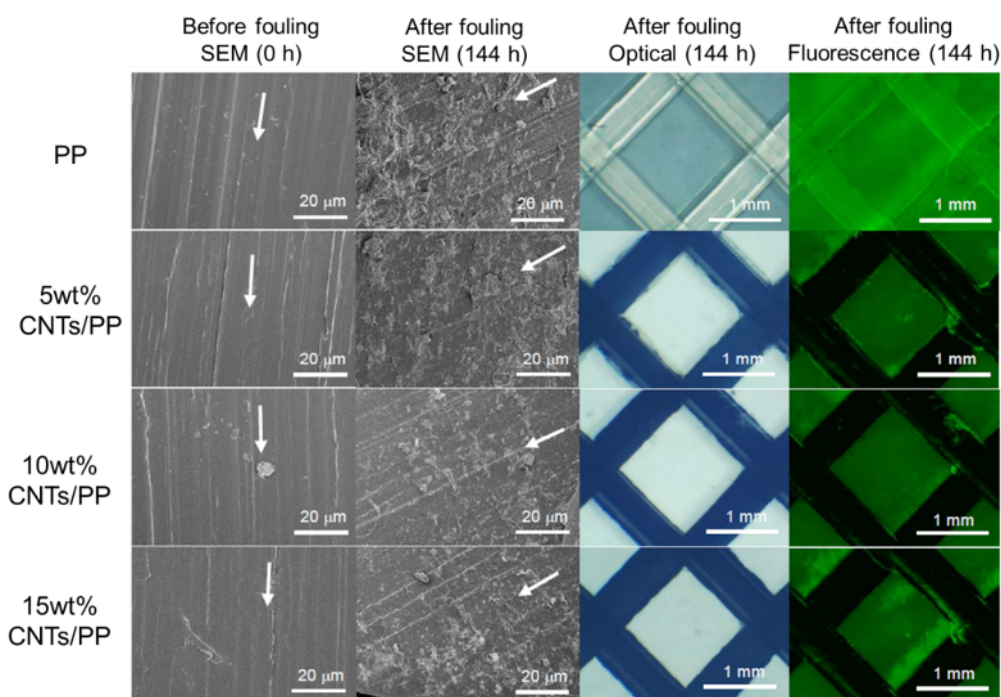


Fig. 4.8 SEM, optical, and fluorescence images of the surfaces of PP and different CNTs / PP nanocomposite feed spacers before and after 144 h of BSA fouling test. Arrows indicate the spacer thread main axis.

Fig. 4.9 は、市販 RO 膜上に配置されたスペーサーに 144 時間の間、模擬ファウラントの FITC-BSA を流し続け、24 時間ごとに撮影した蛍光顕微鏡画像 (Fig. 4.9 a) およびスペーサー表面の 24 時間ごとの蛍光強度変化 (Fig. 4.9 b) を示す。実験開始時に、PP および各 CNTs/PP 複合スペーサーは弱い蛍光強度が観察された。また、PP の観察された画像では、時間経過と共にファウラントの堆積が増加したことを示した。それに対して、CNTs / PP へのファウラントの付着は、PP に比べて CNTs の含有量に関係なく著しく少なく、さらに堆積は時間とともに増加しな傾向を示した。

CNTs/PP 複合スペーサーと対照的にスペーサーで囲まれた中央の市販 RO 膜領域は、ファウラントにが堆積している。これらの画像から、CNTs / PP 複合スペーサーが BSA に対して優れた耐ファウリング機能を備えていることを示している。以前に報告<sup>[31]</sup>されたように、ファウラントは最初にスペーサーと膜の隙間に堆積し、その後スペーサーの近傍や上面に蓄積し、そして最後に残りの RO 膜表面に広がる。しかし、CNTs / PP 複

合スパーサーの場合、スパーサーのフィラメント付近に蓄積されたファウラントの RO 膜表面への広がり、PP スパーサーよりもはるかに少なく、スパーサーのフィラメントへのファウラントの堆積は稀だった。観察結果は、CNTs / PP 複合スパーサーの表面にファウラントが付着しづらいことを示している。したがって、水の流れが滞る部分からファウラントの堆積が進行していると考えられる。CNTs / PP 複合スパーサーへのファウラントの蓄積は、膜とスパーサーの狭い隙間と水流に相関しており、膜とスパーサーの狭い隙間の水流ははるかに低いと予想される。

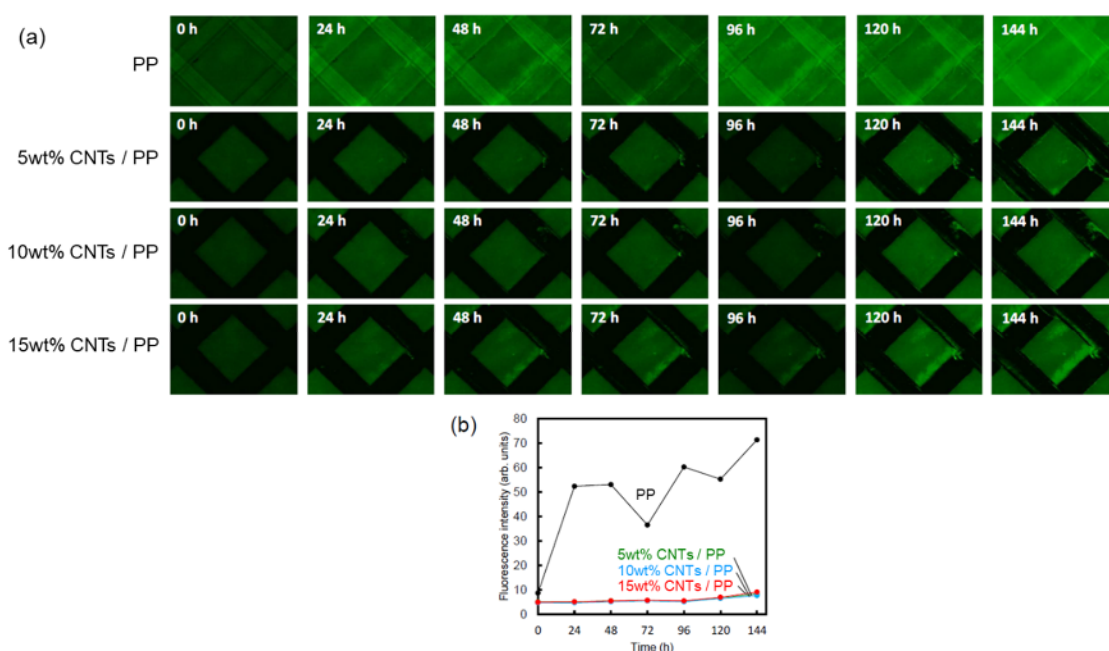


Fig. 4.9 (a) Fluorescence microscopy images of PP and CNTs/PP nanocomposite spacers observed in the cross-flow fouling test using organic foulant (BSA) stained by FITC with time. (b) Intensity of the fluorescence from the spacer surface are plotted for each spacer as a function of fouling time.

RO 膜がスパーサーに対するファウリングの影響を確認するために、ファウリング評価前後の PP と 15 wt% CNTs / PP 複合スパーサーのみの表面の光学および蛍光画像を Fig. 4.10 に示す。RO 膜からスパーサーへのファウリングを促進しないことが確認出来た。また、すべての場合において、スパーサーと膜の隙間にいくらかのファウラントは

堆積する。

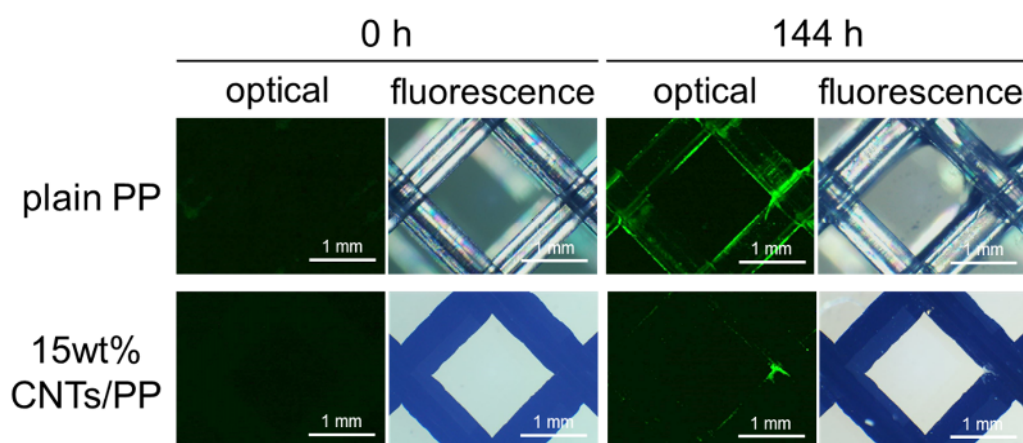


Fig. 4.10 Optical and fluorescence images for the surfaces of PP and 15wt% CNTs/PP composite feed spacers without membrane at the beginning and after 144 h of cross-flow filtration.

Fig. 4.11 は、各スパーサー（PP、5、10 および 15 wt% CNTs / PP）の表面ゼータ電位測定結果（各サンプルについて 2 つの測定値）を示す。すべてのスパーサーは、pH 4 付近を境に負に帯電している。CNT の含有量に応じて、スパーサーのゼータ電位がわずかにニュートラル側にシフトする傾向が確認でき、PP よりも BSA が付着しにくことが考えられる。材料表面のゼータ電位がファウラント物質の吸着に影響を与える可能性があることはよく知られている。BSA の等電点は 4.6 から 5.1 の間であるため、海水淡水化の離特性評価時、つまり pH が 7 から 8.5 の間では負に帯電する。したがって、負に帯電した基材は、BSA に対する静電反発力が大きく、負の電荷とともに増加する。ただし、塩の存在下では、イオンが電荷相互作用を遮蔽するため、BSA の高分子基材への接着は疎水性相互作用によって支配される。<sup>[32]</sup>

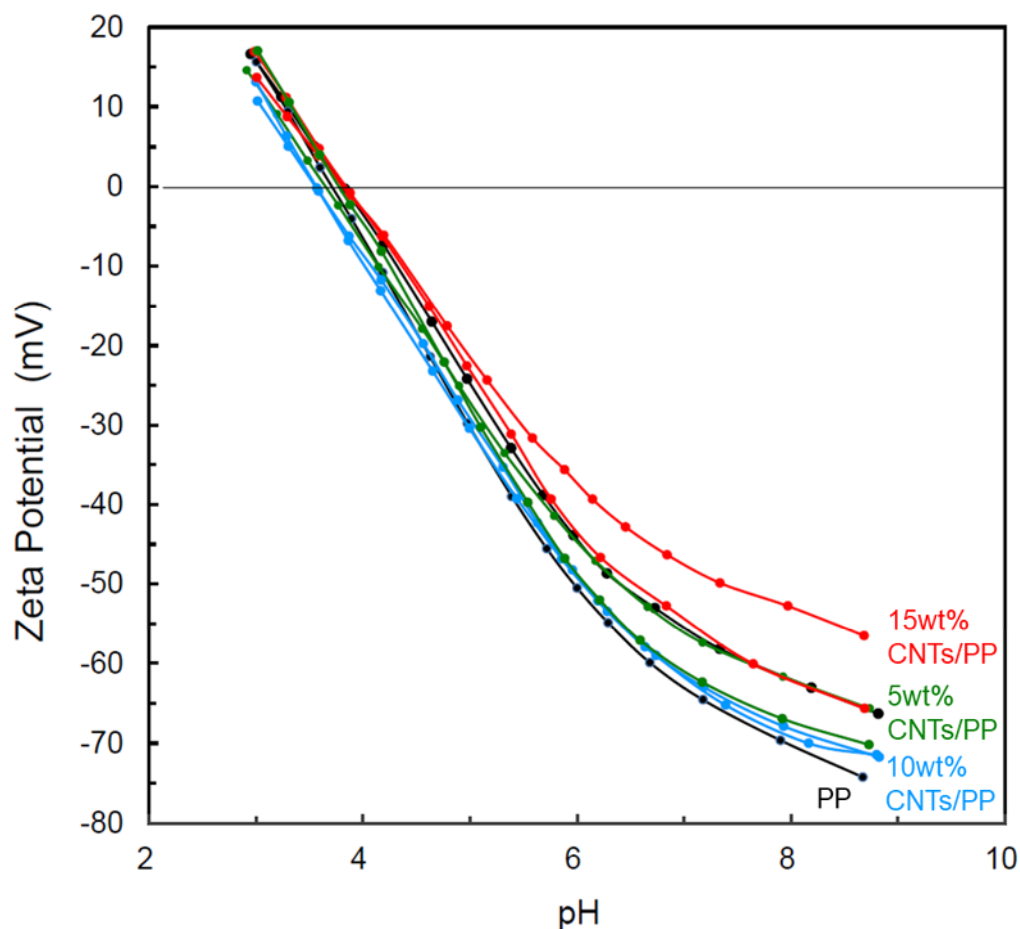


Fig. 4.11  $\zeta$ -Potential of various feed spacers (plain PP, 5, 10 and 15 wt % CNTs/PP) measured (each 2 points) as a function of pH.

#### 4.3.3 MD シミュレーションによる耐ファウリング性メカニズム解析

MD シミュレーションを用いて、PP へのファウリング性を検証した。BSA 分子は、PP または CNTs / PP モデルの表面に平衡化させた。Fig. 4.12 a,b に、0.5 ns 後のシミュレーション結果の画像を示す。また Fig. 4.12 c は BSA と 2 つのモデル間の接触表面積の変化を示す。Fig. 4.12 a の PP-BSA 間の接触面は、Fig. 4.12 b の CNTs / PP-BSA 間の接触面よりもかなり大きくなっており、Fig. 4.12 c が示すように、経過時間と共にこの傾向が増加している。この吸着の違いは、Fig. 4.12 d の 2 つのモデルと BSA および水分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 間の相互作用エネルギーの変化を示す結果から、PP-BSA (Fig. 4.12 d、赤い点線) に対して CNTs / PP-BSA (Fig. 4.12 d、黒い点線) の低い相互作用エネルギーに由

来して、CNTs / PP に BSA が吸着し難いことを示している。CNTs / PP- H<sub>2</sub>O の相互作用エネルギー (Fig. 4.12 d、黒の実線) が PP- H<sub>2</sub>O の相互作用エネルギー (Fig. 4.12 d、赤の実線) よりも強くより H<sub>2</sub>O を引き寄せ、CNTs / PP 表面の界面水の効果を高めている。一方、PP-BSA の相互作用エネルギーは PP-H<sub>2</sub>O の相互作用エネルギーよりも低くなるため、水より BSA のほうが PP に吸着しやすい。実際に、Fig. 4.12 e,f の 2 つのモデル表面の結合水の層を可視化し画像から、Fig. 4.12 e の PP の表面に結合した水の層が、Fig. 4.12 f の CNTs / PP と比較してわずかに薄いことを示している。

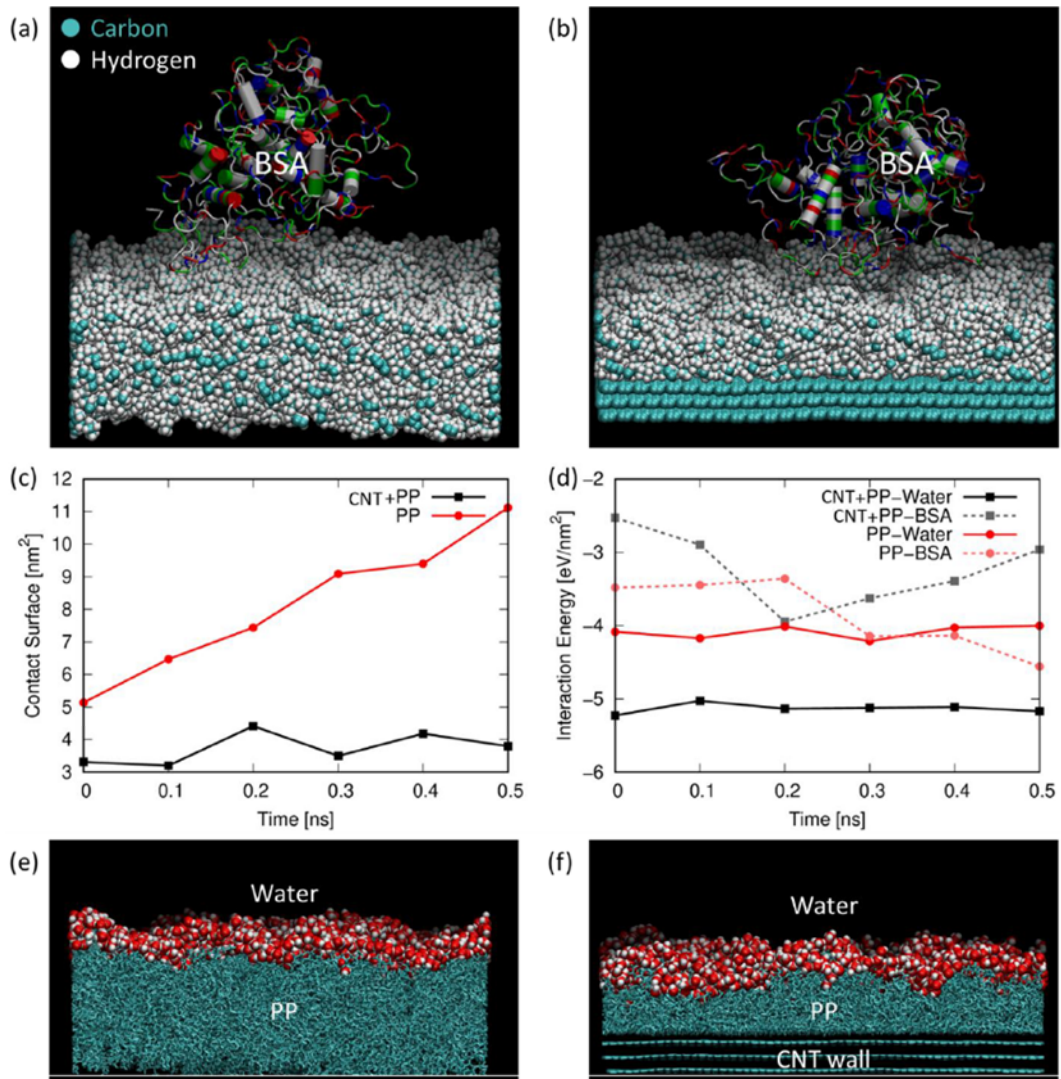


Fig. 4.12 Molecular dynamics snapshots of (a) BSA-on-PP and (b) BSA-on-CNTs/PP models. (c) Contact surface area evolution between BSA and the two spacer models. (d) Interaction energies between PP and CNTs/PP and water (solid lines) and PP and CNTs/PP and BSA (dotted lines). Visualization of the surface-bound water layer on (e) plain PP and (f) CNTs/PP model.

相互作用エネルギーの影響に加えて、一般的な PP ベースのスペーサーと比較して CNTs / PP 複合スペーサーがファウラントの堆積に対して高い耐性を示す理由として、表面形態も考慮する必要がある。Fig. 4.13 は、15 wt% CNTs / PP (Fig. 4.13 a) および、plain PP (Fig. 4.13 b) の表面をレーザー光学顕微鏡で観察した画像を示す。15 wt% CNTs / PP の表面は PP と比較すると、金型形状起因と思われる凹凸が少なく、BSA 分

子が吸着しにくい滑らかな表面を示している。

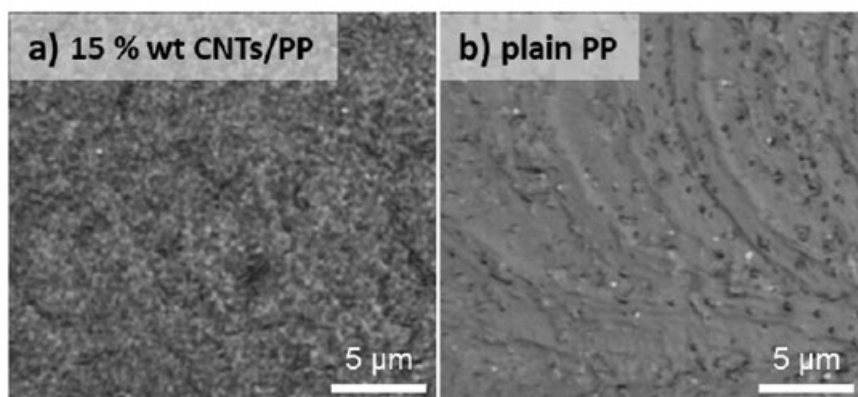


Fig. 4.13 Laser scanning microscope images for the surface of (a) 15 wt.% CNTs/PP and (b) plain PP feed spacer.

Fig. 4.14 は PP および CNTs / PP 複合材の純水を用いた接触角度の測定結果を示す。CNTs / PP 複合材は PP 材に対して、わずかな接触角の増加を示した。接触角の増加を示しにもかかわらず、BSA は CNTs / PP 複合スペーサー表面に付着しにくくなっている。理由は、BSA と CNTs / PP 複合材の相互作用が比較的低いことが考えられる。実際、一般的に接触角が大きいポリオレフィンほど、BSA によるファウリング傾向が高くなる。しかし、今回の結果では、CNTs / PP 複合材はその傾向に沿っていない。したがって、BSA と CNTs / PP 複合材の相互作用が低いとともに、BSA の吸着を防ぐ滑らかな表面などによって耐ファウリング性が向上したと考える。

Sample	Time (s)	
	0 s	30 s
PP	100.4°	99.0°
15 wt% CNTs/PP	106.6°	105.1°

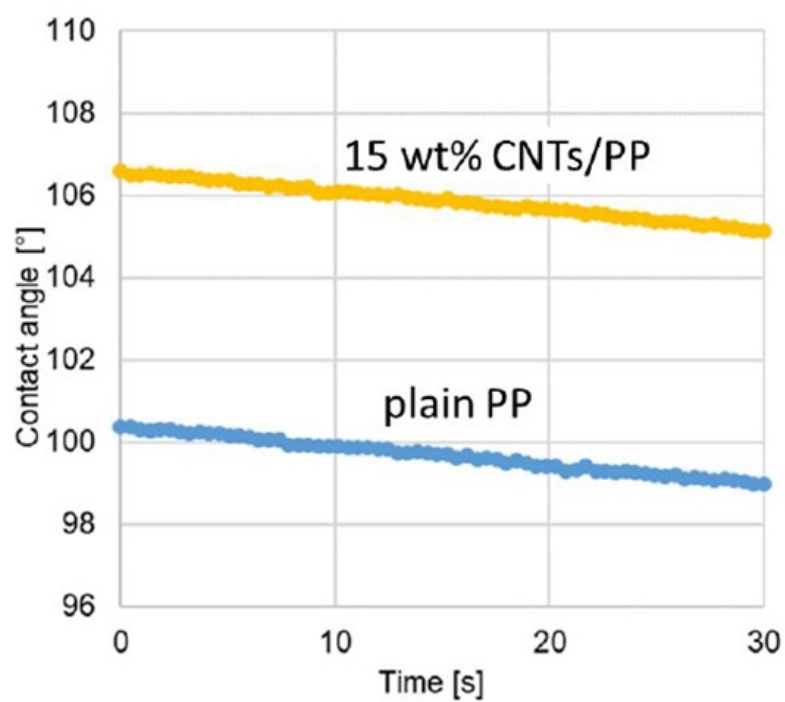


Fig. 4.14 Contact angle data of the surface of plain PP and 15 wt% CNT/PP composite feed spacer.

#### 4.4 結論

一般的に用いられる PP 材に CNTs を複合化して得られた CNTs / PP 複合原水スパーサーによって、優れた耐ファウリング性を有する原水スパーサーの開発に成功した。今回、開発した CNTs / PP 複合原水スパーサーは、現在使用されている一般的な PP ベースの原水スパーサーと比較して、ファウラントの堆積に対して高い耐性を示した。これは、RO 膜を使用したクロスフローシステムでの有機物質(BSA)のファウラン付着評価によって確認された。また、CNTs / PP 複合原水スパーサーの優れた耐ファウリング性のメカニズムとして従来の PP 材との比較実験やシミュレーション結果により、①BSA の接触面積が小さい、②スパーサ表面結合水が多い、③弱い負の表面帯電、④平滑な表面などの誘導によって発現することが分かった。

CNTs / PP 複合原水スパーサーの有する耐ファウリング性は、膜モジュールでの造水時、ファウラント堆積による圧力損失が減少することにより、膜モジュール全体の造水パフォーマンスが向上すると予想される。私たちの提案する CNTs 複合スパーサーは有望な特性を示し、海水淡水化から地下水、工業用水、下水に至るまで、さまざまな水処理操作で効率的な膜モジュールを実現できます。さらに、この原水スパーサーは、生物学的、製薬、および食品加工に関連する膜技術の分野での応用に期待できるかもしれない。

#### 4.5 参考文献

- [1] Abid, H. S., Johnson, D. J., Hashaikh, R. & Hilal, N. A review of efforts to reduce membrane fouling by control of feed spacer characteristics. *Desalination* 420, 384–402 (2017).
- [2] Linares, R. V., Bucs, S. S., AbuGhdeeb, Z., Li, M., Amy, G. & Vrouwenvelder, J. S. Impact of spacer thickness on biofouling in forward osmosis. *Water Research* 57, 223–233 (2014).
- [3] Araujo, P. A., Kruithof, J. C., Van Loosdrecht, M. C. M. & Vrouwenvelder, J. S. The potential of standard and modified feed spacers for biofouling control. *J. Journal of Membrane Science* 403–404, 58–70 (2012).
- [4] Bucs, S. S., Farhat, N., Kruithof, J. C., Picioreanu, C., van Loosdrecht, M. C. M. & Vrouwenvelder, J. S. Review on strategies for biofouling mitigation in spiral wound membrane systems. *Desalination* 434, 189–197 (2018).
- [5] Siddiqui, A., Farhat, N., Bucs, S. S., Linares, R. V., Picioreanu, C., Kruithof, J. C., van Loosdrecht, M. C. M., Kidwell, J. & Vrouwenvelder, J. S. Development and characterization of 3D-printed feed spacers for spiral wound membrane systems. *Water Research* 91, 55–67 (2016).
- [6] Gu, B., Adjiman, C. S. & Xu, X. Y. The effect of feed spacer geometry on membrane performance and concentration polarization based on 3D CFD simulations. *Journal of Membrane Science* 527, 78–91 (2017).
- [7] Koutsou, C. P. & Karabelas, A. J. Towards optimization of spacer geometrical characteristics for spiral wound membrane modules. *Desalination and water treatment* 18, 139–150 (2010).
- [8] Yang, H.-L., Lin, J. C.-T. & Huang, C. Application of nanosilver surface modification to RO membrane and spacer for mitigating biofouling in seawater desalination. *Water Research* 43, 3777–3786 (2009).
- [9] Ronen, A., Lerman, S., Ramon, G. Z. & Dosoretz, C. G. Experimental characterization and numerical simulation of the antibiofouling activity of nanosilver-modified feed spacers in membrane filtration. *Journal of Membrane Science* 475, 320–329 (2015).
- [10] Ronen, A., Semiat, R. & Dosoretz, C. G. Impact of ZnO embedded feed spacer on biofilm development in membrane systems. *Water Research* 47, 6628–6638 (2013).
- [11] Hausman, R., Gullinkala, T. & Escobar, I. C. Development of low-biofouling

polypropylene feedspacers for reverse osmosis. *Journal of Applied Polymer Science* 114, 3068-3073 (2009).

[12] Miller, D. J., Araujo, P. A., Correia, P. B.; Ramsey, M. M., Kruithof, J. C., van Loosdrecht, M. C. M., Freeman, B. D., Paul, D. R.; Whiteley, M. & Vrouwenvelder, J. S. Short-term adhesion and longterm biofouling testing of polydopamine and poly(ethylene glycol) surface modifications of membranes and feed spacers for biofouling control. *Water Research* 46, 3737-3753 (2012).

[13] Madaeni, S. S., Zinadini, S. & Vatanpour, V. Preparation of superhydrophobic nanofiltration membrane by embedding multiwalled carbon nanotube and polydimethylsiloxane in pores of microfiltration membrane. *Separation and Purification Technology* 111, 98-107 (2013).

[14] Yang, Q., Xu, Z.-K., Dai, Z.-W., Wang, J.-L. & Ulbricht, M. Surface Modification of Polypropylene Microporous Membranes with a Novel Glycopolymer. *Chemistry of Materials* 17, 3050-3058 (2005).

[15] Inukai, S., Cruz-Silva, R., Ortiz-Medina, J., Morelos-Gomez, A., Takeuchi, K., Hayashi, T.; Tanioka, A., Araki, T., Tejima, S., Noguchi, T., Terrones, M. & Endo, M. High-performance multifunctional reverse osmosis membranes obtained by carbon nanotube-polyamide nanocomposite. *Scientific reports* 5, 13562 (2015).

[16] Takizawa, Y., Inukai, S., Araki, T., Cruz-Silva, R., Uemura, N., Morelos-Gomez, A., Ortiz-Medina, J., Tejima, S., Takeuchi, K., Kawaguchi, T., Noguchi, T., Hayashi, T., Terrones, M. & Endo, M. Antiorganic Fouling and Low-Protein Adhesion on Reverse-Osmosis Membranes Made of Carbon Nanotubes and Polyamide Nanocomposite. *ACS Applied Materials & Interfaces* 9, 32192–32201 (2017).

[17] Takizawa, Y., Inukai, S., Araki, T., Cruz-Silva, R., Ortiz-Medina, J., Morelos-Gomez, A., Tejima, S., Yamanaka, A., Obata, M., Nakaruk, A., Takeuchi, K., Hayashi, T., Terrones, M. & Endo, M. Effective Antiscaling Performance of Reverse-Osmosis Membranes Made of Carbon Nanotubes and Polyamide Nanocomposites. *ACS Omega* 3, 6047–6055 (2018).

[18] Ortiz-Medina, J., Inukai, S., Araki, T., Morelos-Gomez, A., Cruz-Silva, R., Takeuchi, K.,

- Noguchi, T., Kawaguchi, T., Terrones, M. & Endo, M. Robust water desalination membranes against degradation using high loads of carbon nanotubes. *Scientific reports* 8, 2748 (2018).
- [19] Xiao, Y., Zhang, X., Cao, W., Wang, K., Tan, H., Zhang, Q., Du, R. & Fu, Q. Dispersion and mechanical properties of polypropylene/multiwall carbon nanotubes composites obtained via dynamic packing injection molding. *Journal of Applied Polymer Science* 104, 1880-1886 (2007).
- [20] Hammersley, A. P. FIT2D: a multi-purpose data reduction, analysis and visualization program. *Journal of Applied Crystallography* 49, 646-652 (2016).
- [21] Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics* 117, 1-19 (1995).
- [22] Rappe, A. K. & Goddard, W. A.. Charge equilibration for molecular dynamics simulations. *Journal of Physical Chemistry* 95, 3358-3363 (1991).
- [23] Aktulga, H. M., Fogarty, J. C., Pandit, S. A. & Grama, A. Y. Parallel reactive molecular dynamics: Numerical methods and algorithmic techniques. *Parallel Computing* 38, 245– 259 (2012).
- [24] Bujacz, A. Structures of Bovine, Equine and Leporine Serum Albumin. *Acta Crystallographica Section D* 68, 1278–1289 (2012).
- [25] Cornell, W. D., Cieplak, P., Bayly, C. I., Gould, I. R., Merz, K. M., Ferguson, D. M., Spellmeyer, D. C., Fox, T., Caldwell, J. W. & Kollman, P. A. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *Journal of the American Chemical Society* 117, 5179–5197 (1997).
- [26] MacKerell, A. D., Banavali, N. & Foloppe, N. Development and Current Status of the CHARMM Force Field for Nucleic Acids. *Biopolymers* 56, 257-265 (2000).
- [27] Berendsen, H. J. C., Grigera, J. R. & Straatsma, T. P. The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry* 91, 6269-6271 (1987).
- [28] Pollock, E. L. & Glosli, J. Comments on P(3)M, FMM, and the Ewald method for large periodic Coulombic systems. *Comput. Computer Physics Communications* 95, 93-110 (1996).
- [29] Hoover, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical*

review. *A, General physics* 31, 1695–1697 (1985).

[30] Zhang, H., Zhang, H., Aldalbahi, A.; Zuo, X., Fan, C. & Mi, X. Fluorescent biosensors enabled by graphene and graphene oxide. *Biosensors & Bioelectronics* 89, 96–106 (2017).

[31] Baker, J., Stephenson, T., Dard, P. & Cote, S. Characterisation of Fouling of Nanofiltration Membranes used to Treat Surface Waters. *Environmental Technology* 16, 977-985 (1995).

[32] Shaikh, A. R., Karkhanечи, H., Yoshioka, T., Matsuyama, H., Takaba, H. & Wang, D.-M. Adsorption of Bovine Serum Albumin on Poly (vinylidene fluoride) Surfaces in the Presence of Ions: A Molecular Dynamics Simulation. *Journal of Physical Chemistry B* 122, 1919-1928 (2018).

## 第5章 総括

### 5.1 本研究で得られた成果

本研究並びに論文ではナノカーボンを今後ますます重要な地球規模のテーマになる水問題の解決に資する基礎並びに応用に資する2つのテーマ、①DLC膜をベースとしたナノカーボン膜による全炭素製RO膜研究と②CNTs / PP複合原水用スぺーサー開発について報告してきた。本研究で得られた成果を以下にまとめる。

①DLC膜をベースとしたカーボン薄膜による全炭素製RO膜研究として、RO膜に使用可能なナノカーボン膜による高機能性RO膜の開発を目指した結果、ナノカーボン膜中に窒素などの原子を導入させることにより、柔軟性があり、かつ高い分離機能を示すナノカーボン分離膜の開発が出来た。その特性は、塩除去率96%を超え、透水流速が約 $22.9 \text{ Lm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$  (NaCl濃度: 0.2 wt%) となり、カーボンベース分離膜の中でも特にすぐれた特性を示した。また、構造解析による高性能発現のメカニズムの解明、導入する窒素量の最適化、膜の圧密化による更なる高性能化により、現在のポリマーベースRO膜のいくつかの欠点を克服するのに役立つ可能性を備えた、高機能分離膜の開発が出来た。

②CNTs / PP複合原水用スぺーサー開発として、高機能原水スぺーサーの開発を目指した結果、一般的に用いられているPPにCNTsを複合することにより、耐ファウリング性を有する高機能CNTs / PP複合原水スぺーサーの開発が出来た。その特性として、従来のPP材と比べて、スぺーサー表面に有機物質(BSA)の付着が抑制され、優れた耐ファウリング性を示す。また、この優れた特性は、構造解析やシミュレーション結果により、耐ファウリング性の発現メカニズムの解明に至っている。ファウラントの抑制効果として、膜モジュールを用いた造水時にファウリングによる圧力損失が減少し、膜モジュール全体の造水パフォーマンスが向上すると予想される。我々の開発したCNTs / PP複合原水スぺーサーは有望な特性を示し、海水淡水化から地下水、工業用水、下水に至るまで、さまざまな水処理操作で効率的な膜モジュールを実現できる可能性を示した。

## 5.2 本研究の工学的意義

本研究によって開発された2つのナノカーボン材の水技術への応用は、水処理技術の発展につながる大きな貢献を果たすことを示唆する成果となった。DLC 膜をベースとしたナノカーボン膜の RO 膜は、現在の主流のポリマーベース RO のいくつかの欠点である、耐塩素性、水圧による特性変化などを克服する可能性を備えた画期的なものである。また、耐ファウル性を有する CNTs / PP 複合スペーサーは、造水技術での最大の課題である膜モジュールのファウリングによる造水能力低下を克服する可能性を示しており、海水淡水化から地下水、工業用水、下水に至るまで、さまざまな水処理操作で効率的な膜モジュールを実現が期待できる。

本技術は、造水時のエネルギー消費量が削減に直接的に寄与するばかりか、ナノカーボン膜および CNTs / PP 複合スペーサーともに作製方法は複雑ではなく、費用対効果も高く、また、環境にもやさしいということがあり、実用上も直ちに採用可能な優れた技術と考えられる。

これらの可能性を示したナノカーボンは、21 世紀のイノベティブを実現できると期待されているナノカーボンの新たな可能性を明らかにするとともに、ナノカーボンの社会実装に向け、バックキャストिंगからの世界的課題の水問題の課題解決に向け、大きな前進につながったと考える。

## 研究業績

### 発表論文

(レフェリー制のある学術雑誌)

- [1] 著者 : 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,  
Morinobu Endo  
題名 : Nanostructured carbon-based membranes: nitrogen doping effects on  
reverse osmosis performance  
雑誌 : *NPG Asia Materials* 8, e258 (2016).
- [2] 著者 : Hiroki Kitano, Kenji Takeuchi, Josue Ortiz-Medina, Isamu Ito,  
Aaron Morelos-Gomez, Rodolfo Cruz-Silva, Taiki Yokokawa, Mauricio Terrones,  
Akio Yamaguchi, Takuya Hayashi, Morinobu Endo  
題名 : Enhanced desalination performance in compacted carbon-based reverse  
osmosis membranes  
雑誌 : *Nanoscale Advances* 2, 3444-3451 (2020).
- [3] 著者 : Hiroki Kitano, Kenji Takeuchi, Josue Ortiz-Medina, Rodolfo Cruz-Silva,  
Aaron Morelos-Gomez, Moeka Fujii, Michiko Obata, Ayaka Yamanaka,  
Shogo Tejima, Masatsugu Fujishige, Noboru Akuzawa, Akio Yamaguchi,  
Morinobu Endo  
題名 : Enhanced Antifouling Feed Spacer Made from a Carbon Nanotube-Polypropylene  
Nanocomposite  
雑誌 : *ACS Omega* 4, 3, 15496-15503 (2019).

口頭発表 ○は発表者

- [1] 著者：○北野 宏樹, Josue Ortiz-Medina, Aaron Morelos-Gomez, 林 卓也,  
竹内 健司, 藤重 雅嗣, 山口 晃生, 遠藤 守信  
題名：窒素ドーピングしたアモルファスナノカーボン膜を用いた水分離膜  
会議：第 65 回応用物理学会春季学術講演会  
掲載：講演予稿集 18a - C303 - 8
- [2] 著者：○北野 宏樹, 藤井 萌香, 小畑 美智子, Josue Ortiz-Medina,  
Rodolfo Cruz-Silva, 竹内 健司, 山口 晃生, 遠藤 守信  
題名：ポリプロピレン (PP) にカーボンナノチューブ (CNT) 複合した耐汚染性水  
用スパーサー  
会議：第 66 回応用物理学会春季学術講演会  
掲載：講演予稿集 11a - W621 - 6
- [3] 著者：○北野 宏樹, 竹内 健司, Josue Ortiz-Medina, Rodolfo Cruz-Silva,  
藤井 萌香, 小畑 美智子, 山中 綾香, 手島 正吾, 山口 晃生, 遠藤 守信  
題名：カーボンナノチューブ (CNT) - ポリプロピレン (PP) 複合水用耐汚染性  
スパーサー (II)  
会議：第 67 回応用物理学会春季学術講演会  
掲載：講演予稿集 15a - A403 - 6

本研究と直接関係ある特許

- [1] 特許 6682077 (特願 2016-047293) 逆浸透膜の製造方法  
発明者：北野 宏樹, 山口 晃生, 遠藤 守信, ホスエ オルティス メディナ
- [2] PCT / JP2018 / 048261 (特願 2017-253965) 水処理用流路材  
発明者：北野 宏樹, 山口 晃生, 遠藤 守信, ロドルフォ クルス シルバ
- [3] PCT / JP2019 / 002195 (特願 2018-009722) 逆浸透膜、及び逆浸透膜の製造方法  
発明者：北野 宏樹, 山口 晃生, 遠藤 守信, ホスエ オルティス メディナ

## 謝辞

本研究の推進と論文作成にあたり、終始懇切丁寧なご指導・ご鞭撻を賜りました信州大学工学部 先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所 遠藤守信特別荣誉教授、主指導教員の信州大学工学部 水環境・土木工学科 竹内健司准教授（主査）、パンアメリカン大学 Josue Ortiz-Medina 教授（前 信州大学特任准教授）（副査）に対して深く感謝申し上げます。

信州大学工学部 水環境・土木工学科 林卓也教授、村松寛之准教授ならびに清野竜太郎准教授には学位論文の審査（副査）をしていただきました。ご各位様に心より感謝申し上げます。特に林卓也教授には、審査ならびに構造評価のご協力、ご助言を頂き、深く感謝を申し上げます。

本研究の推進と論文作成にあたり、信州大学工学 先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所 Rodolfo Cruz-Silva 特任教授、Aaron Morelos-Gomez 特任准教授には、多大なるご指導と、物性評価ならびに考察において大変貴重なご意見を賜りましたことを心より感謝を申し上げます。

本研究の推進に関して、多大なご助言、ご助力ならびに幅広い議論を賜りました、川口武之先生（前 信州大学工学カーボン科学研究所特任教授）ならびに信州大学 先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所 谷岡明彦特任教授には心より感謝を申し上げます。

多大なご支援、ご助力を頂きました、信州大学学術研究 産学官連携推進機構 藤重雅嗣准教授、伊藤勇助教、阿久沢昇先生、藤井萌香研究員、小畑美智子研究員、信州大学 先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所 Cheon-Soo Kang 様、信州大学工学部 横川泰貴様、江西师范大学 王志朋教授（前 信州大学工学カーボン科学研究所助教）、北川工業株式会社 山口晁生様に心より感謝を申し上げます。

構造シミュレーションなどの理論解析において、信州大学 先鋭領域融合研究群 先鋭材料研究所 手島正吾特任教授、高度情報科学技術研究機構（RIST） 山中綾香研究員、荒木拓海研究員（前 RIST）に対して心より感謝申し上げます。

ペンシルベニア州立大学 Mauricio Terrones 教授には、学術論文を投稿するにあたり、ご指導、ご助言等、大変貴重なご意見を賜りましたことを心から感謝を申し上げます。最後にこれまでの研究を支えていただきました方々に深く感謝を申し上げます。