

令和 2 年 6 月 25 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03401

研究課題名(和文)カーボンナノチューブ/ポリアミド複合膜における高性能逆浸透膜機能発現の機構解析

研究課題名(英文) Mechanism of high performances in carbon nanotubes / polyamide reverse osmosis composite membrane

研究代表者

遠藤 守信 (Endo, Morinobu)

信州大学・先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所・特別特任教授

研究者番号：10021015

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：多層カーボンナノチューブ(CNT)と架橋ポリアミド(PA)の複合膜を逆浸透(RO)膜に応用し、実用上有望なRO膜が開発された。本研究は当該膜の高性能発現機構を理論的に解析し、広く膜科学の発展に資することを目的としている。まず、CNT/PA膜によるRO膜の透水機構についてマルチスケールシミュレーションによって解析し、高透水性は透過水分子の軌跡がCNT添加で短縮されることに起因することを示した。非可逆的ファウリングを発生する天然有機物(NOM)に対する当該膜の優れた耐性について、MD解析によって表面構造や膜内の電荷移動等、固有の構造因子が複合して反映されて優れたNOM防汚性を発現することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、カーボンナノチューブ(CNT)とポリアミド(PA)複合RO膜の高性能発現機構の理論的解析を通して、当該膜とRO膜一般の科学と技術の発展に寄与し、もって水の世紀に貢献する膜技術のイノベーション創出に資することを目的としている。すなわち、カーボンナノチューブとポリアミドの複合膜の優れたRO機能発現のメカニズムを理論的に解析し、当該複合膜の高透水性と耐ファウリング性は固有の複合構造によってもたらされることを理論的に解明した。この成果は、膜技術の発展に資するとともにSDGs No.6への貢献そして21世紀の水の世紀において海水淡水化と造水技術に寄与する新規膜技術の知見を提供している。

研究成果の概要(英文)：To contribute to the basic science and technology of water production membrane, the theoretical analysis on the high performances of CNT/PA composite membranes have been done. The excellent water permeability of the composite membrane is given rise to the shorter path of the water molecules diffusing in the composite membrane than that of pristine PA membrane, by the multiscale simulation. The high antifouling property of the composite membrane for natural organic matter (MOU) is shown theoretically to be originated from the specific surface structure as well as the charge transfer effect of the composite membrane, by MD calculation. This study can contribute to the further development of new membrane science and technology.

研究分野：工学

キーワード：カーボンナノチューブ 逆浸透膜 耐ファウリング性 マルチスケールシミュレーション 分子動力学シミュレーション

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

現在、逆浸透膜 (RO) の市場規模は膜ベースで数千億円であり主流の活性膜は界面重合で合成される芳香族ポリアミド (PA) 膜であり、1970 年代に技術確立された。海水淡水化や都市上水処理、食品分野等で大きな人類貢献を果たしてきている。この PA 製 RO 膜は当初は日本のお家芸であったが、技術のコモディティ化が進み、世界膜市場において日本産業は劣勢に立たされている。その理由は膜イノベーションの停滞である。わが国のインフラ輸出の拡大は重要戦略であり、市場有利性を復活するために、革新的 RO 膜の先進科学と技術の開拓は極めて重要なテーマである。また、現在の PA 製逆浸透膜は膜性能の向上も強く要請されている。すなわち、脱塩率は源水が 3.2% の海水で 99.8% 以上が実現できており、現状の 1\$/t の造水コストを低減する観点から、高脱塩率を維持しつつ高速透水膜が期待されている。このような膜が実現すれば造水要請の大きな中東、アフリカ、アジア諸国、米国西海岸での海水淡水化事業が一層発展し、緑化、農業用水の拡大等によって気候変動対策に資することも期待できる。また、海水中の天然有機物 (NOM) 等によるファウリングメカニズムの解明や耐性の付与については、まだ充分には解明されていない。すなわち基礎科学の開拓や新規 RO 膜におけるイノベーションの創出は、水の世紀における地球規模の要請であり、SDGs への貢献も果たすことができる。

2. 研究の目的

多層カーボンナノチューブ (CNT) と架橋 PA の複合化膜を逆浸透 (RO) 膜の活性層に應用して、脱塩性、透水性、耐ファウリング性で特色のある有望な RO 膜を開拓している。そのプロジェクトは具体的な社会実装を目指して実用化研究が急がれているが、本研究はそこでは対象とされない基礎科学を探究し、当該膜の高性能発現の理論的解明を対象とし、それを RO 膜一般の科学に展開して当該分野の革新に寄与することを目指している。CNT/PA 複合膜はその技術と科学にイノベーションをもたらすことが期待でき、ここではかかる複合膜の卓越性を理論的に検討し、その背景となっている基礎科学の確立によって膜科学の広範な分野の発展に寄与しようとした研究である。

3. 研究の方法

CNT/PA 複合膜は種々のロバスト性が優れた総合的機能を有する革新的 RO 膜が期待でき、諸機能発現のメカニズムを理論的アプローチで解明する。そのため、RO 膜機能発現の機構にはアクアポリン様の透水機構が想定され、高脱塩性、優れた耐ファウリング性、高耐塩素性の発現機構について、理論的アプローチによってそのメカニズムを解明し、もって逆浸透膜一般の科学・技術的ブレークスルーに繋げる。その際、スパコンによって ~ を検証し、総合的な膜基礎研究を展開する。

4. 研究成果

CNT/PA 複合膜のモデルケースとして、分子動力学 (MD) シミュレーションにより様々な解析を行った。

CNT/PA 複合膜の有望性からこれまで国際的にも多くの研究者によって様々な提案がされてき

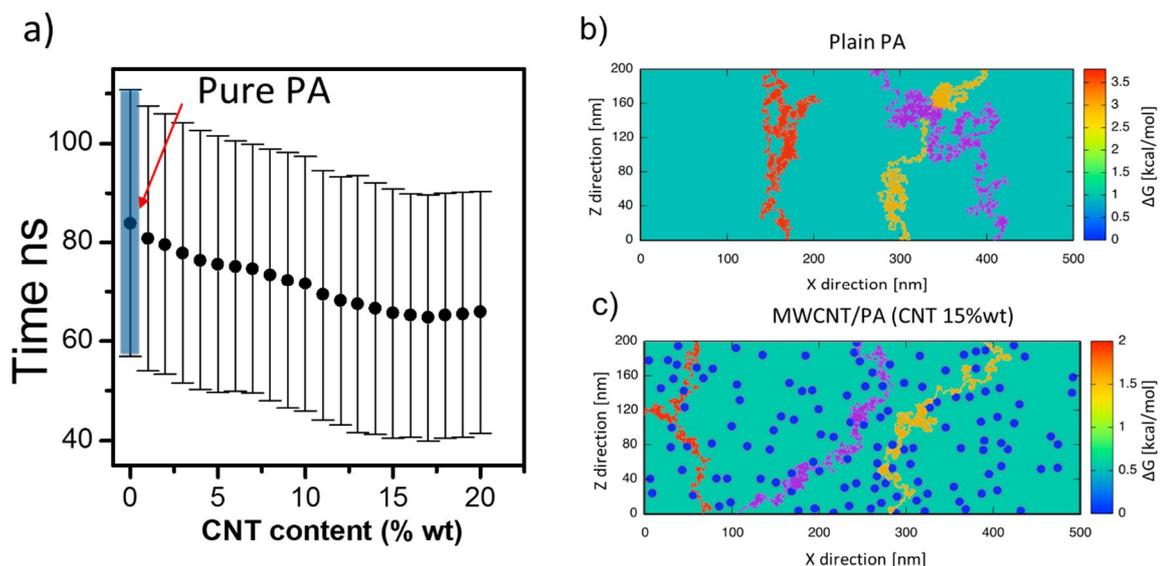


図1 マルチスケールシミュレーションによる CNT 含有量に対する水分子の平均透過時間(a)と水分子の通過軌跡 (CNT/PA 膜 (厚さ 200 nm) を通る水の拡散軌道) (b)。

たが、実験的検討が主で、CNT/PA 複合膜の水拡散機構の理論的検討は十分にはなされておらず、そこでのメカニズムは明確になってはいない。そのためここでは独自に、マルチスケールによる MD シミュレーション（マルチスケールシミュレーション）によってその解析を試みた。その結果、平均自由エネルギーは CNT/PA 複合膜（0.79 kcal/mol）と PA 膜（0.94 kcal/mol）では異なっており、CNT 添加は水透過に有利であることを明らかとした。

また、拡散メカニズムを調べるためにモンテカルロシミュレーションにより CNT/PA 複合膜（厚さ 200 nm）を通過する水の拡散軌道を調べた（図 1）¹⁾。CNT 含有量に対する水分子の平均透過時間は、プレーン PA では 84 ns であり、一方、CNT/PA 複合膜では CNT 含有量が 17wt% の時に 63 ns にまで減少する。高 CNT 含有量になると CNT の障害物としての影響で蛇行経路となり、20 wt% で 66 ns まで透過時間が増加する。これらの結果は、直ちに透水量に変換できないが、CNT/PA 複合膜の潜在的な拡散メカニズムが示唆され、CNT 含有量と透水性の最高値が実験結果と概ね一致し、シミュレーションでうまく説明できた¹⁾。すなわち、CNT/PA 膜では高度な透水機能が理論的にも証明され、また CNT 含有量が 15wt% で透水性が最適となる報告された実験結果をよく反映したものとなっている結果となり、理論的解明が我々をはじめ多くの研究報告をよく説明することができた。

現在、世界中で 95% 以上の海水淡水化水は逆浸透膜濾過法によって製造されている。この膜淡水化プロセスは、他の方法と比べて比較的簡易で大型化が可能で、そのエネルギー効率も高いためだ。しかしながら、逆浸透膜表面に発生する膜汚損（ファウリング）は、逆浸透膜濾過法の最大の課題の 1 つとなっており、現在でも膜科学と技術において主要なテーマとなっている。

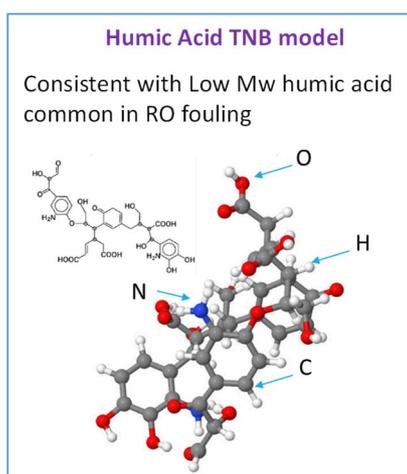
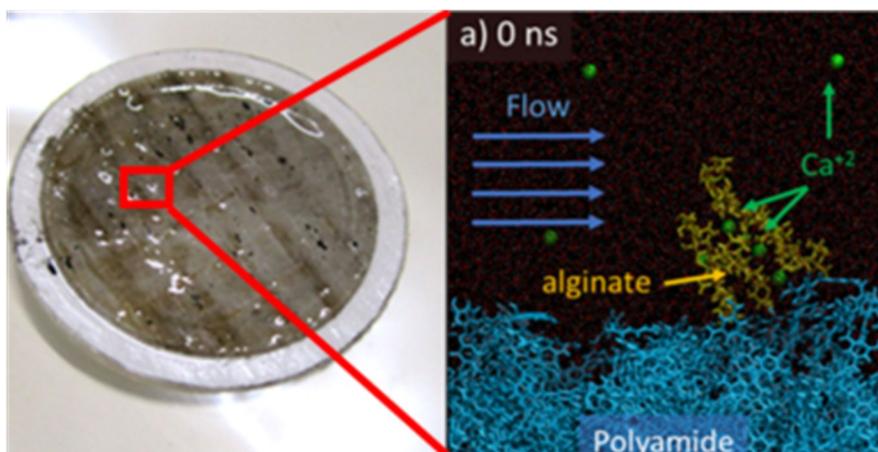


図 2 アルギン酸が付着した PA 膜とその吸着シミュレーションスナップショットと構成された Humic Acid TNB model

膜汚損（ファウリング）は、膜の供給側表面に原水中に存在する様々な不純物が堆積して脱塩率や透水性など膜機能を著しく低下させる現象である。堆積汚損物質は供給水の水質に依存し、例えば高い塩分含有量を有する地下水の場合には一般に炭酸カルシウム等の無機物であり、海水では様々な有機物、河川水の場合には樹木の葉などから由来する天然有機物がある。特に天然有機物（NOM）とは、その組成が場所によって、そして季節によっても異なり、多様なグループ化合物を総称したものである。この NOM に存在する 2 つの代表的な化合物は、アルギン酸塩およ

びフミン酸であり、これらの化合物に対して良好な耐汚性を有する逆浸透膜を開発することは現在、極めて重要なテーマとなっており、活発な研究が展開されている。アルギン酸塩は海洋に存在する海藻等から生産される多糖類であり、またフミン酸は植物の分解に由来する湖沼や河川水では一般的な含有物である。この NOM ファウリングは、塩素水等の膜洗浄でも回復が困難ないわゆる非可逆的ファウリングを発生する解決の難しいテーマである。これまでに検討されたアプローチには、膜表面の化学的修飾、供給水中への添加剤の使用、断続的逆洗、および超音波処理等があるが、十分な効果を得るには至っていない。したがって、NOM の防汚特性を有する逆浸透膜を開発しその機構を解明することは、造水膜の科学と技術において極めて重要かつ今日的課題であり、その理論的背景の解明は膜科学に大きな貢献を果たすことになる。これまで CNT/PA 膜は、海水等の優れた淡水化性能と耐塩素性を有し、さらにタンパク質や無機スケール、そして NOM などの幅広い含有不純物群に対して優れた防汚性を有することが示されている。アルギン酸は海藻由来の粘着状であり、RO 膜としての著しい性能低下が起こり、PA 膜はシミュレーション結果から表面にアルギン酸が吸着することが証明された(図 2)。

次に PA 膜および CNT/PA 膜を用いた NOM のフミン酸およびアルギン酸を含んだ原水のクロスフロー透水試験結果は、フミン酸およびアルギン酸共に PA 膜(青)は通水 200-300H 頃から大きく透水量が低下するのに対して、CNT/PA 膜(黒)はほとんど透水量が変わらないことが示されている。これは PA 膜は NOM が徐々に吸着して膜表面が汚染されてしまうが、CNT/PA 膜は NOM が一旦付着してもクロスフローによる流水によって剥離して、取り除かれるものと考えられた。ファウリング試験後の PA 膜および CNT/PA 膜の表面の観察から、PA 膜に比べると CNT/PA 複合膜の方が付着物が少ないことが明らかとされている。

かかる NOM に対する CNT/PA 複合膜の優れた NOM に対する防汚性能のメカニズムを解明するために、詳細な分子動力学シミュレーションにより、当該複合膜の複数の固有の機能が組み合わさって優れた NOM 防汚挙動を発現することを理論的アプローチで見出した(図 3)²⁾。すなわち、CNT/PA 膜が PA 膜に比べてより表面が平坦でより低い負電荷密度および低いポリマー分子の運動などの相乗効果によることを計算機化学で明らかとした²⁾。これらの要因が組み合わさって、膜表面へのアルギン酸塩やフミン酸の両方の物質の初期吸着を低減することもコンピュータシミュレーションで示した。すなわち、膜表面への不純物の堆積すなわちファウリング現象はこの初期の“吸着過程”を経て発生するもので、この段階での吸着現象を当開発複合膜の機能によって低減でき、それは分子レベルでの膜機能の強化によるものであることを明らかとした。

以上より、様々なファウリング種の形成機構についてこの CNT/PA 膜の類いまれなる広範な水中不純物に対して顕著な耐ファウリング性を発現する優れた膜機能を有することが理論的に解明できた³⁾。これは膜科学に新たな領域を拓くとともに、また工学的にも永らく期待されていた新しい膜技術を提供するための重要な応用基礎を開拓できた点で意義深い成果である。

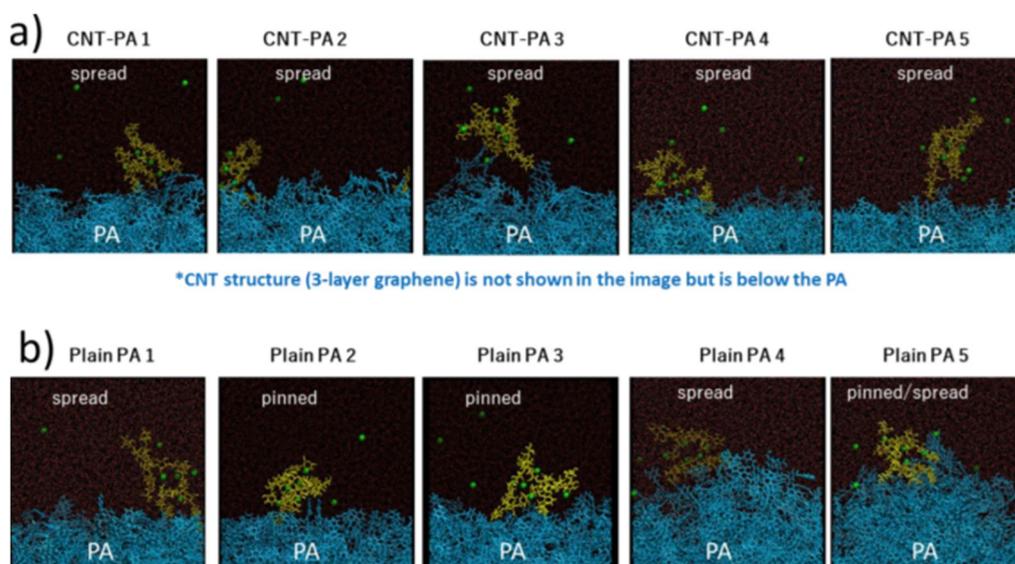


図 3 (a)アルギン酸を含む水を流した時の CNT/PA 膜および(b)PA 膜表面のシミュレーションスナップショット、PA 膜は CNT/PA 膜に比べてファウラントがより膜表面に結合、吸着する。

CNT/PA 複合膜におけるこれらの成果は、現行 RO 膜の弱点を克服する上で重要な意味を持ち、造水膜の開拓と運転上でのコスト低減に対しても大いに寄与する。殊に自然有機物に対する防汚性能が向上した RO 膜の開発だけでなく、そのメカニズムを解明することによって、防汚性を備

えた逆浸透膜を設計する新しい提案にもつながるものである。本研究は、世界で広く実用されている海水淡水化技術の発展に貢献し、21世紀の世界の水の世紀において廃水処理、灌漑用水、工業用水さらに健康で清潔な造水技術に大きな貢献を果たすものと期待される。

<引用文献>

1. T. Araki, R. C. Silva, S. Tejima, J. O. Medina, A. M. Gomez, K. Takeuchi, T. Hayashi, M. Terrones, M. Endo, Water diffusion mechanism in carbon nanotube/polyamide nanocomposite reverse osmosis membranes: A possible percolation-hopping mechanism, *Physical Review Applied* 9, 024018 (2018).
2. R. C.-Silva, Y. Takizawa, A. Nakaruk, M. Katouda, A. Yamanaka, J. O.-Medina, A. M.-Gomez, S. Tejima, M. Obata, K. Takeuchi, T. Noguchi, T. Hayashi, M. Terrones, M. Endo, New Insights in the Natural Organic Matter Fouling Mechanism of Polyamide and Nanocomposite Multiwalled Carbon Nanotubes-Polyamide Membranes, *Environ. Sci. Technol.* 53, 11, 62555-6263 (2019).
3. Morinobu Endo, ABTIFOULING AND CHLORINE RESISTANT CARBON NANOTUBES-AROMATIC POLYAMIDE DE-SALINATION MEMBRANES, IDA World Congress 2019.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takumi Araki, Rodolfo Cruz-Silva, Syogo Tejima, Josue Ortiz-Medina, Aaron Morelos-Gomez, Kenji Takeuchi, Takuya Hayashi, Mauricio Terrones, Morinobu Endo	4. 巻 9
2. 論文標題 Water Diffusion Mechanism in Carbon Nanotube and Polyamide Nanocomposite Reverse	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 PHYSICAL REVIEW APPLIED	6. 最初と最後の頁 24018
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevApplied.9.024018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Rodolfo Cruz-Silva, Yoshihiro Takizawa, Auppatham Nakaruk, Michio Katouda, Ayaka Yamanaka, Josue Ortiz-Medina, Aaron Morelos-Gomez, Syogo Tejima, Michiko Obata, Kenji Takeuchi, Toru Noguchi, Takuya Hayashi, Mauricio Terrones, Morinobu Endo	4. 巻 -
2. 論文標題 New Insights in the Natural Organic Matter Fouling Mechanism of Polyamide and Nanocomposite Multiwalled Carbon Nanotubes-Polyamide Membranes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Environ. Sci. Technol. (ACS)	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.est.8b07203	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 3件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Morinobu Endo
2. 発表標題 ANTIFOULING AND CHLORINE RESISTANT CARBON NANOTUBES-AROMATIC POLYAMIDE DE-SALINATION MEMBRANES
3. 学会等名 IDA WORLD CONGRESS 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Morinobu Endo
2. 発表標題 Nanocarbons for environmental applications
3. 学会等名 The 9th IEEE International Nanoelectronic Conference（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Morinobu Endo
2. 発表標題 Nanocarbons and Carbon Nanotubes ~Safe innovation in the 21st century and promise for the future~
3. 学会等名 INASCON2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 遠藤守信
2. 発表標題 水処理膜の新しい展開 ~高速透水・耐ファウリング性膜~
3. 学会等名 インターアクア2020 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Rodolfo Cruz-Silva
2. 発表標題 CARBON NANOTUBES EFFECT ON THE MORPHOLOGY AND TRANSPORT PROPERTIES OF AROMATIC POLYAMIDE REVERSE OSMOSIS MEMBRANES
3. 学会等名 Carbon2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Josue Ortiz-Medina
2. 発表標題 IMPROVED PERFORMANCE OF AMORPHOUS CARBON MEMBRANES BY RESTRUCTURING DURING HIGH PRESSURE WATER DESALINATION
3. 学会等名 Carbon2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Rodolfo Cruz-Silva, Takumi Araki, Shigeki Inukai, Josue Ortiz-Medina, Aaron Morelos-Gomez, Shogo Tejima, Takuya Hayashi, Toru Noguchi, Kenji Takeuchi, Mauricio Terrones, Morinobu Endo
2. 発表標題 Polyamide-Carbon Nanotubes Nanocomposite Membranes for Desalination-Synthesis, Performance and Computational Studies
3. 学会等名 2017 MRS Fall Meeting (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	モレロス・ゴメス アーロン (Morelos Gomez Aaron) (00793746)	信州大学・先鋭領域融合研究群カーボン科学研究所・特任准教授 (13601)	
研究分担者	竹内 健司 (Takeuchi Kenji) (20504658)	信州大学・学術研究院工学系・准教授 (13601)	
研究分担者	C r u z R o d o l f o (Cruz Silva Rodolfo) (30597878)	信州大学・先鋭領域融合研究群カーボン科学研究所・特任教授 (13601)	
研究分担者	林 卓哉 (Hayashi Takuya) (80313831)	信州大学・学術研究院工学系・教授 (13601)	
研究分担者	オルティス・メディナ ホスエ (Ortiz Medina Josue) (30793765)	信州大学・先鋭領域融合研究群カーボン科学研究所・特任准教授 (13601)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	犬飼 茂樹 (Inukai Shigeki) (10529738)	信州大学・アクア・イノベーション拠点(C01)・研究員 (13601)	削除：平成29年7月28日
研究 分 担 者	滝沢 善洋 (Takizawa Yoshihiro) (10795082)	信州大学・アクア・イノベーション拠点(C01)・研究員 (13601)	