

博士学位論文

氏名(本籍)	樋口 隼人 (東京都)
学位の種類	博 士 (工 学)
学位記番号	甲 第186号
学位授与年月日	令和6年3月31日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項
学位論文題目	非平衡分子動力学法による ナノ細孔膜の液相透過現象の解明 Elucidation of liquid phase permeation phenomena in nanoporous membranes by non-equilibrium molecular dynamics

論文審査委員	主査 高羽 洋充 教授
	副査 赤松 憲樹 教授
	〃 奥村 和 教授
	〃 久保 百司 教授 (東北大学)
	〃
	〃
	〃

工学院大学大学院

目次

第 1 章	序論.....	1
1.1	研究背景：膜分離法による水処理	1
1.2	膜分離法の分子シミュレーション技術.....	4
1.2.1	ガス系の分子シミュレーション技術	5
1.2.2	液系の分子シミュレーション技術	7
1.3	分子動力学法の原理	9
1.3.1	運動量補正	12
1.3.2	原子間相互作用のポテンシャル	14
1.4	Fluctuating-wall 分子動力学法	16
1.5	本論文の目的	18
第 2 章	非平衡状態分子動力学法による正浸透流の定量評価.....	20
2.1	はじめに	20
2.2	計算方法	22
2.3	結果及び考察	26
2.3.1	計算モデルの妥当性	26
2.3.2	正浸透における溶媒和の影響.....	29
2.4	結言	34

第3章 逆浸透ゼオライト膜による有機溶媒分離過程のシミュレーション ...	36
3.1 はじめに	36
3.2 計算方法	38
3.3 結果及び考察	40
3.3.1 Bz/Chx 系の分離性評価	40
3.3.2 アルコール/Chx 系の分離性評価	43
3.4 結言	47
第4章 有機溶媒分離におけるゼオライト膜表面改質の影響	50
4.1 はじめに	50
4.2 計算方法	54
4.3 結果及び考察	55
4.4 結言	59
第5章 細孔壁電荷の配置制御による高透水性ナノ多孔質膜の設計	61
5.1 はじめに	61
5.2 計算方法	64
5.2.1 透過シミュレーション方法	64
5.2.2 膜モデル	65
5.3 結果及び考察	67

5.4 結論	75
第 6 章 非平衡分子動力学による高透水性新規膜構造の提案と評価	79
6.1 はじめに	79
6.2 計算方法	80
6.3 結果及び考察	83
6.3.1 新規膜の透水性の定量評価	83
6.3.2 細孔径が透水性に及ぼす影響	86
6.4 結言	89
第 7 章 総括	91
謝辞	94

第1章 序論

1.1 研究背景：膜分離法による水処理

近年、世界的な都市の開発や人口の増加に伴い水不足が世界各地で大きな社会問題となっている。水不足を解消し、持続的社会を実現していくためには非在来水源の活用が重要で、具体的には海水淡水化や下水や排水などからの水の再利用が必須となる。このような水の効率的な循環利用を実現する技術として、膜分離技術が有効である。今日では、膜分離技術は海水淡水化や濃縮海水からの有効資源回収、産業排水処理、下水道処理など幅広い水処理分野へと展開されている。

海水淡水化、工業廃水や上水、下水処理などの水処理プラントや、正浸透法との組み合わせによる発電などは、液相系膜分離プロセスである。これらのプロセスでは高い透水性・高阻止性・耐ファウリング性のある高性能な膜材料が必要である。

大熊は膜材料の開発について次のように述べている[1]。NF 膜や UF 膜の材料は、汎用性プラスチック素材からエンジニアリングプロセスプラスチック素材へと広がり、耐薬品性が向上し膜がファウリングした際の洗浄し易さが各段に向上している。また、MBR（膜活性汚泥）技術が飛躍的に発展した理由の一つに、新しい膜材料である PVDF（ポリビニリデンフルオライド）製の膜の登場がある。MBR では膜が活性汚泥の代謝物である多糖類やタンパク質により汚染されるため、塩素を使った洗浄が必須となる。そのため対塩素性に優れている PVDF が開発された。最近ではテフロン製の膜も開発され、さらに耐久性が向上している。脱塩性能を有する NF 膜や RO 膜ではポリアミド系が主体であるが、膜の素材よりも表面の微細構造で透水性能を向上させることで、低压処理が実現され、市場の拡大に寄与している。

このように多様な材料の膜が開発され高性能化されてきているが、造水コストや処理コストの削減のためには、更なる高性能な膜の開発が必要である。

効率的な膜の開発のためには、既往の実験的な方法で膜を開発するだけでなく膜透過機構に基づいた理論的な膜の開発が望まれる。そのため、膜分離法におけるシミュレーション技術の利用が期待されており、適用方法に関する研究が必要とされている。

膜分離法におけるシミュレーション技術には、液体を連続体として扱う流体解析や、物質収支に基づくプロセス解析、原子単位で取り扱う量子化学計算や分子シミュレーションがある。図 1.1 には各シミュレーション技術が対象とする時間と空間のスケールを示した。

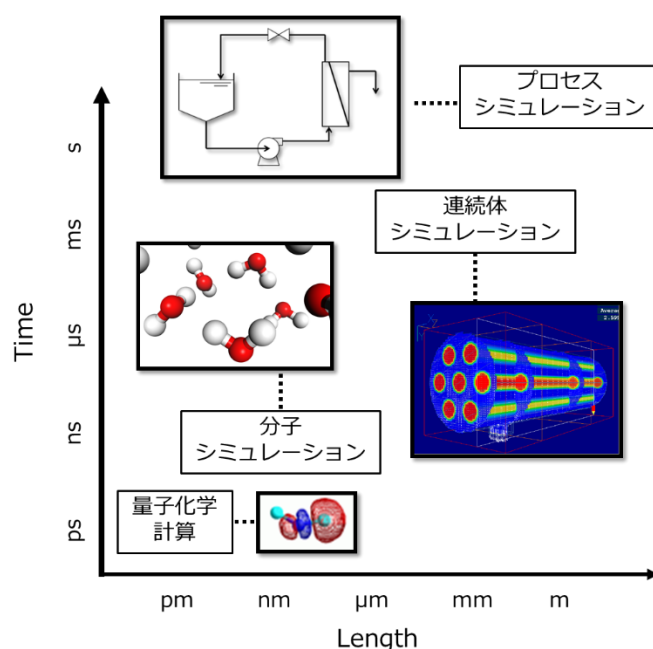


図 1.1 量子スケールからプロセススケールまでの膜分離法シミュレーション技術

一般的な輸送方程式に基づく膜性能の推算では分離機構の仮定や拡散係数などの基礎的な膜物性が必要である。そのため推算に必要な膜物性を求めるには基礎実験が必要であり、そのような実験を行う前に膜性能を予測することはできない。したがって新しい分離系における膜分離プロセスの有用性を事前に評価するためには、より根本的な理論的手法が必要となってくる。分子動力学法（MD）は透過モデルを仮定せずに分離過程をシミュレートできるため、膜透過性能の予測のシミュレーション手法

として有効である。しかしながら、計算負荷が大きく検討例が少ないため定量性が不十分であり、適用範囲が不明な点が実際の応用において課題となっている。

高分子膜の設計のツールとして分子シミュレーションの有効性が議論されている[2,3]。Heiranian らは、実験からでは直接算出することのできない連続体シミュレーションに必要な定数を MD 計算で求めることで、これらの定数と膜物性との関係性が明らかにでき、次世代の膜材料の開発指針が得られると述べている[2]。Shahbabaei らは MD シミュレーションを行うことで、RO 膜の透過機構として溶解拡散機構よりも pore-flow モデルの方が妥当であると述べている。また観測の難しい膜内のサブナノスケールの細孔構造と水分子/クラスターの関係について考察し、水の透過を支配する摩擦係数を MD で明らかにすることができれば膜材料の透水性の改良ができると報告している[3]。このように分子シミュレーションは、膜性能の予測と新規膜材料の開発に有効なツールである。しかしながら、非平衡状態である液相系の膜透過現象の MD シミュレーション技術は発展途上であり、新しい分離系などの様々な膜分離プロセスへの有用性を検証していく必要がある。

1.2 膜分離法の分子シミュレーション技術

分子シミュレーションは、原子間相互作用パラメータに基づいて原子の運動方程式を解いて透過実験をシミュレーションする方法論であり、マイクロポーラスな細孔をもつ膜や、ポリマー膜などの無孔膜の膜特性を分子レベルで理解できるツールである。特に、分離機構などの知見獲得に有用であり、さらには実験データの合理的な解釈を助け、研究開発を効率的に進める新しい分離系で膜分離プロセスの有用性を事前に評価するのに特に役立つと考えられる。分子シミュレーション手法にはいくつかの方法論があるが、膜分離系で利用されるのは主に分子動力学法である。分子動力学法は、1990年代から膜工学分野に適用され、理論的にも非平衡系の特殊な適用例として多くの研究者が取り組んできた。当初はガス分離系が対象であったが、今日ではコンピュータ性能の向上と高速な分子動力学法プログラムの普及に伴い、水処理系へも適用されるようになってきた。

1.2.1 ガス系の分子シミュレーション技術

分子シミュレーションによる性能評価法は、膜透過現象を直接シミュレーションする方法と、透過理論などを併用することによって計算量を軽減する組み合わせ法の2つに大別される[4]。表 1.1 にいくつかのシミュレーション手法の特徴をまとめた。直接シミュレーション法はいずれも 1994 年に Heffelfingert らによって開発された Dual Control Grand Canonical Molecular Dynamics (DCV-GCMD)と名付けられた非平衡分子動力学法の概念に基づいている[5]。また組み合わせ法としては、溶解-拡散機構による評価方法、Maxwell-Stefan 理論に基づく方法がある。溶解-拡散機構による評価方法は透過係数の算出に必要なパラメータを分子シミュレーションにより求める。Maxwell-Stefan 理論を併用する方法は、表面拡散流れが成り立つ場合に適用できるもので、理論式に現れる Maxwell-Stefan 拡散係数および吸着パラメータを分子シミュレーションで求める。この方法は主にゼオライト膜の透過性評価に利用されている。

表 1.1 ガス系における膜透過分子シミュレーション方法の一覧[4]

方法名	別名	特徴	長所	短所
直接法				
体積制御型グラ ンドカノニカル 分子動力学法	DCV- GCMD 法, 非平衡 MD, GCMD	分子動力学法と モンテカルロ法 を併用	分離機構の仮定不要, 多成 分計算が容易, 厳密な化学 ポテンシャル勾配を計算	計算量大, 数 10 nm 程 度の膜構造が計算限 界
非平衡ダイナミ ック・モンテカ ルロ法	Kinetic MC 法, Dynamic MC 法	ホッピング係数 から時間を算出	計算量小, 多成分計算が容 易, μ オーダーの膜構造の 計算が可能	拡散パスに関する情 報, ホッピング係数 が必要
透過分子発生型 グラントカノニ カル分子動力学 法		気体分子運動論 に基づき透過分 子を発生	分離機構の仮定不要	理想気体の仮定が成 り立つ領域でのみ適 用可能
圧力勾配型分子 動力学法		圧力方の実験に 相当, NVT アンサ ンプル分子動力 学法	市販プログラムで対応可 能, 計算量小, 分離機構の 仮定不要	差圧一定の透過シミ ュレーションは不可
仮想粒子分子動 力学法		透過側に仮想粒 子を配置, NPT ア ンサンブル分子 動力学法	市販プログラムで対応可 能, 分離機構の仮定不要	計算量大, 数 10 nm 程 度の膜構造が計算限 界
変動壁非平衡分 子動力学法	FW-NEMD 法	ピストンにより 一定の圧力差で 計算が可能	分離機構の仮定不要	計算量大, 数 10 nm 程 度の膜構造が計算限 界
組み合わせ法				
溶解-拡散機構 による評価		$P=DS$ に基づき溶 解性と拡散性を 別々に算出	市販プログラムで対応可 能	機構の仮定が必要
Maxwell-Stefan 理論の併用		拡散係数と吸着 定数から透過係 数を算出	計算量小, 多成分計算可	表面拡散流れ機構が 成り立つ径のみ適用 可

1.2.2 液系の分子シミュレーション技術

膜透過現象は化学ポテンシャル勾配に基づく物質移動であり、この現象を正確に再現するためには、非平衡状態を取り扱えるシミュレーション手法が必要である。一般的な分子シミュレーションは平衡系を対象としており、そのため差圧や濃度差などの非平衡状態を考慮するためには何等かの工夫が必要となる。一定の圧力を液相に付加して、透過現象をシミュレーションできる分子動力学法の一つに、Fluctuating-wall 分子動力学法がある（図 1.2 参照）[1,2]。この方法では、分子の挿入や消去は行わずに、液体を供給側から透過側に壁を押し込むピストン操作を連続的に行う。間に膜を介することで、膜の透過シミュレーションが可能となる。

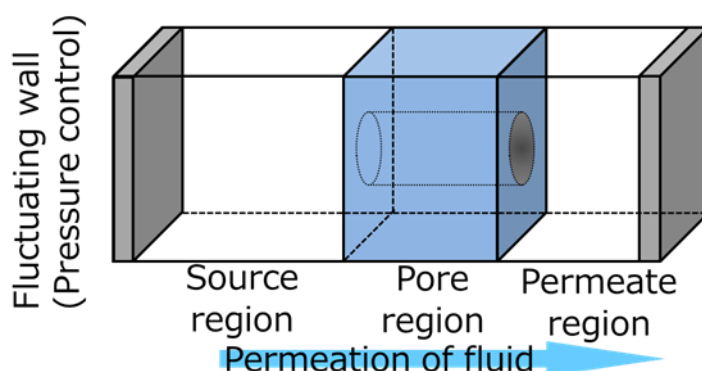


図 1.2 Fluctuating-wall 分子動力学法

この方法を用いると、ナノろ過膜や逆浸透膜のシミュレーションが可能だが、供給側の溶液濃度を一定に保つことはできないため、いわゆる **dead-end** 型の膜プロセスを対象としていることになる。供給側の溶液濃度を一定に保つためには、透過した溶媒や溶質を透過側で削除し、供給側に再挿入することが考えられる。しかしながら密な液相に分子を挿入するのは非常に難しいため、図 1.3 に示すように供給側に密度が疎な気相を導入して原子を挿入できる空間を確保することが考えられる。この気相領域

において透過側で削除した分子の挿入と供給側の圧力の制御を行うことで、供給側の溶液濃度を一定に保った透過シミュレーションが可能である[6]。分子動力学法の特徴は、あらゆる素材や分離系を対象に、仮想的に構造を検討できることである。もちろん、原子間の相互作用に関するパラメータが必要であるが、今日では多くの汎用的な力場（相互作用パラメータのセット）が提案されており、この点についてはそれほど気にする必要はない。以上のように、水処理膜に適用できる分子動力学法は方法論的に発展を続けている。本論文の検討では、供給側の濃度変化が少ない時間域を対象と考え、その影響は小さいものとして Fluctuating-wall 分子動力学法を用いている。

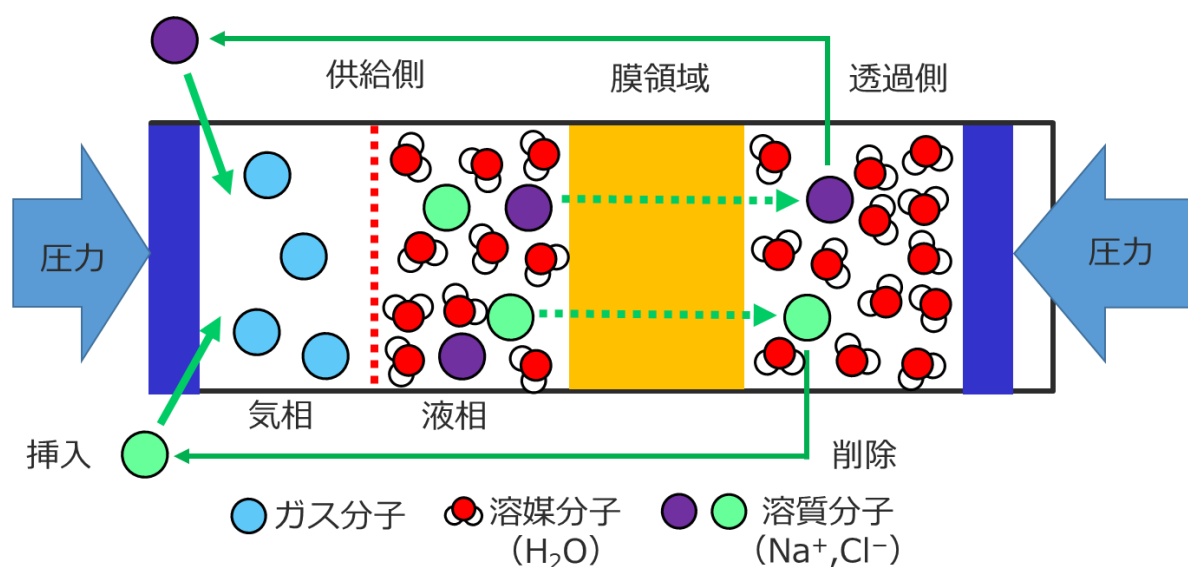


図 1.3 供給液濃度を一定にできる Fluctuating-wall 分子動力学法

1.3 分子動力学法の原理

分子動力学法は原子・分子の集合体を取り扱い、その動的な性質を解明することが可能な、分子シミュレーション手法の一つである。現実の物質は 10^{23} 個以上の原子・分子から構成されているが、計算機的能力により扱える原子数は制限される。よって、分子動力学法シミュレーションでは、サイズの有限性や系の表面の影響が問題となる。この影響をできる限り小さく抑えるため、分子動力学法では、図 1.4 に示すような周期境界条件を基本セルに適用している。現実の物質の一部分である $10^2 \sim 10^5$ 個程度の原子群を取り出し、基本セルと呼ばれる箱の中に配置する。周囲には基本セルをコピーしたレプリカを配置することで、基本セルとレプリカ内の原子・分子の力の寄与も加えたバルク状態を取り扱うことが可能となる。図 1.4 には、その周期境界条件の模式図を示す。

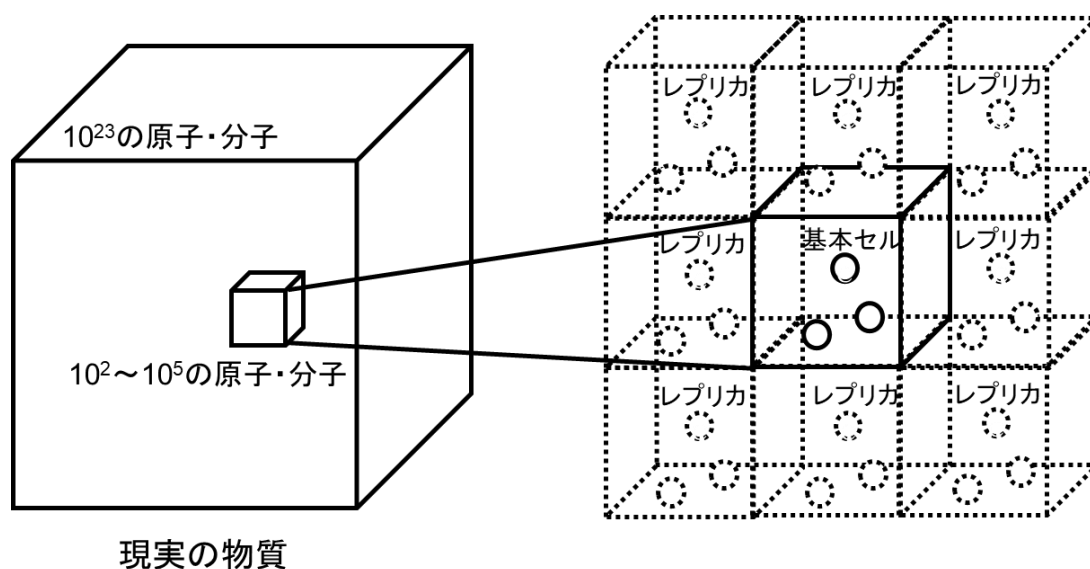


図 1.4 周期境界条件下における原子・分子のバルク状態の模式図

系内の粒子数 N 、全エネルギー E 、体積 V の三つの量を一定に保つアンサンブルを NVE アンサンブルという。このときのセル内の原子・分子の運動方程式は、式(1.1)となる[7]。

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i \quad (1.1)$$

m_i は原子の質量、 \mathbf{r}_i は原子の位置座標である。 \mathbf{F}_i は原子 i に働く原子間相互作用の合力であり、式(1.2)で表される。

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i \sum_{j \neq i}^N \phi_{ij} \quad (1.2)$$

ϕ_{ij} は、原子 i と原子 j の間のポテンシャル関数（力場）であり、レナード・ジョーンズポテンシャル（式(1.3)）などの相互作用関数によって定式化される。

$$\phi_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6] \quad (1.3)$$

ここで、 r は原子間の距離で ϵ_{ij} は結合の強さ、 σ_{ij} は原子の半径を表すパラメータである。

図 1.5 には、一般的な分子動力学のフローチャートを示した。式(1.1)は数値積分法により解かれ、図 1.5 の流れで計算される。まず、原子の初期の位置座標と速度を設定し、時間更新のループに入る。ループの中では、位置座標を使って原子に働く相互作用力 \mathbf{F}_i を求める処理、位置座標・速度を更新する処理、そして物理量を計算する処理を、所定の時間になるまで繰り返して計算を完了する。

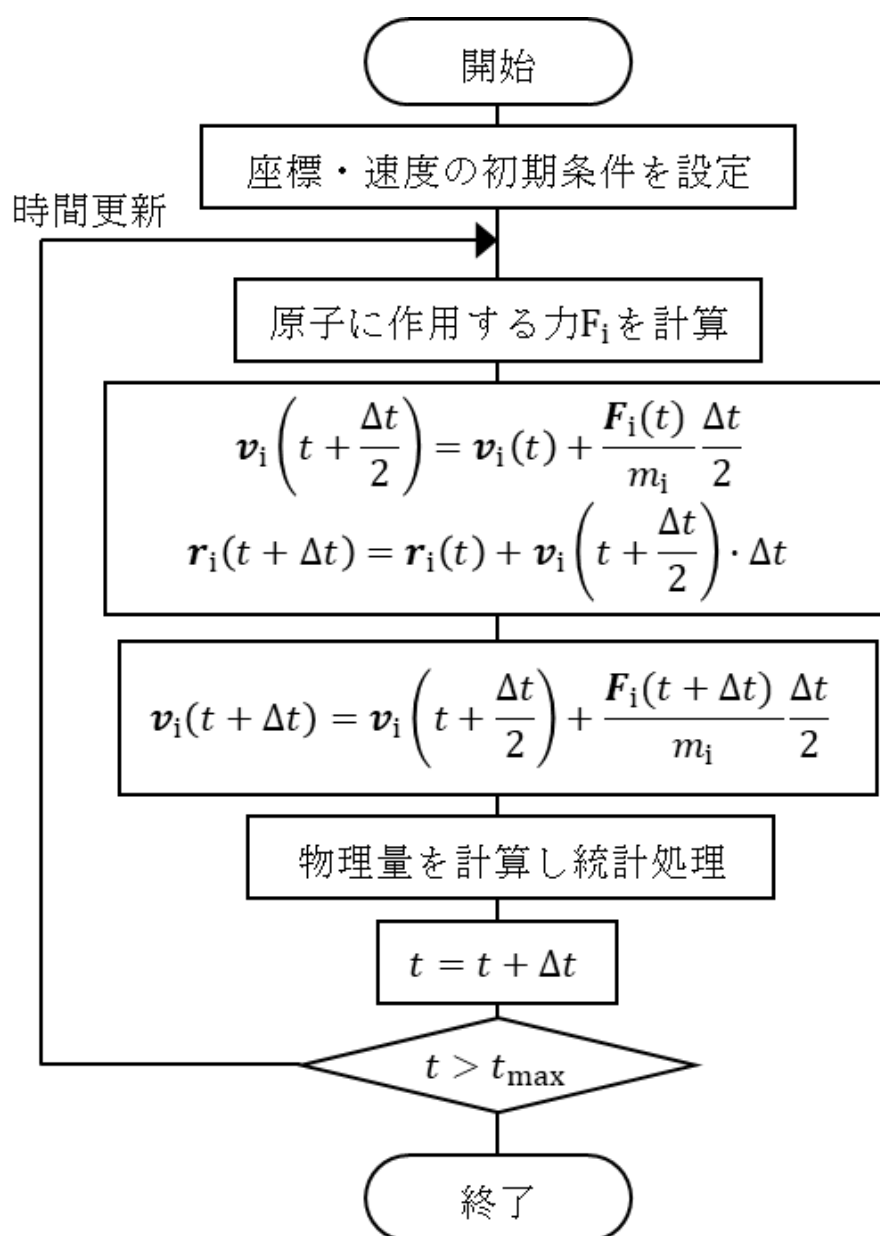


図 1.5 分子動力学法の流れ

1.3.1 運動量補正

分子動力学法では、浮動小数点演算の誤差（桁落ち、情報落ちといった丸め誤差）や有限差分アルゴリズムに伴う打ち切り誤差（微分方程式の真の解と近似解の差）により、系内の全運動量の平均値が時間とともに増加あるいは減少していく可能性がある。そこで系内の運動量の保存するため、全運動量を一定の間隔で監視し補正する必要がある。以下にその方法について説明する。

まず、補正する原子(1~ N 個)の速度 v [m/s] に質量 W [kg] をかけ、重心の運動量 M_{sum} [kg m/s] と、総重量 W_{total} [kg] を算出する。

$$M_{sum} = \sum_{i=1}^N (v_i W_i), \quad W_{total} = \sum_{i=1}^N W_i \quad (1.4)$$

求めた重心の運動量 M_{sum} を原子数 N で割り、平均の運動量 M_{av} (原子一個当たりの保存されるべき運動量) を算出する。

$$M_{av} = \frac{M_{sum}}{N} \quad (1.5)$$

平均運動量 M_{av} を総重量 W_{total} で割り、平均の速度 v_{av} を (原子一個当たりの保存されるべき速度) を算出する。

$$v_{av} = \frac{M_{av}}{W_{Total}} \quad (1.6)$$

各原子の現在の速度 v_i から平均の速度 v_{av} を引く。これにより、原子の速度が速度 v_{i_new}

に補正され、結果として原子の運動量が補正されることになる。

$$v_{i_new} = v_i - v_{av} \quad (1.7)$$

Fluctuating-wall 分子動力学法では、溶媒分子は一方向に流れているため、重心補正には慎重を要する。多くの場合、重心補正を行うことで、溶媒分子は透過方向とは逆に引き戻されることになり、正確な透過流束の算出を妨げることになる。本論文で用いた Fluctuating-wall 分子動力学法のプログラムでは、計算開始時に系全体に重心補正を行うものの、その後においては重心補正を外したシミュレーションを行っている。重心補正を外すと、系の重心が等加速度運動する懸念があるが、本論文のような、大きな透過抵抗となる膜が基本セルの中心に配置され、その構成原子の座標が固定されたシミュレーションでは、膜が等加速度運動を妨げる壁のように働き、加速度運動は起こらないか、少なくとも短い計算時間で明確に観測できるほどの大きさを持たないと思われる。

1.3.2 原子間相互作用のポテンシャル

本研究では、分子間のポテンシャル関数として Consistent valence forcefield (cvff)を用いた。cvff は汎用的な原子価力場であり、1988 年に Dauber らによってアミノ酸や水、および他の様々な官能基のパラメータセットとして開発された[8]。cvff で使用されるエネルギーの式を、以下に示す。

$$\begin{aligned}
 E_{pot} = & \sum_b D_b [1 - e^{-\alpha(b-b_0)}]^2 + \sum_{\theta} H_{\theta} (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\phi} H_{\phi} [1 - s \cos(n\phi)] \\
 & + \sum_x H_x x^2 + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'} (b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_{\theta} \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
 & + \sum_b \sum_{\theta} F_{b\theta} (b - b_0)(\theta - \theta_0) + \sum_{\phi} F_{\phi\theta\theta'} \cos(\theta - \theta_0) (\theta' - \theta'_0) \\
 & + \sum_x \sum_{x'} F_{xx'} xx' + \sum \varepsilon \left[\left(\frac{r^*}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right] + \sum \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}}
 \end{aligned} \tag{1.8}$$

- 1 : 二原子間結合力(Morse)
- 2 : 三原子間角度項(Angles)
- 3 : 四原子間 2 面角項(Torsion)
- 4 : 四原子間面外角(out of plane)
- 5-9 : 交差項(cross terms)
- 10 : ファンデルワールス力
- 11 : クーロン力

なお、透過シミュレーションにおいては、膜を構成する原子の座標は固定されている。溶媒分子および溶質分子については、構造の単純さから、5-9 の交差項は適用されていない。一般に、交差項は分子内の振動スペクトルを再現するよう導入されたものであり、計算不可の割には安定構造にはあまり影響しない。本論文で行われたシミュレーションでは、この点で近似が入っていると考えられるが、これは広く使われている近似であり、問題はないと考えられる。

1.4 Fluctuating-wall 分子動力学法

分子動力学法に基づいて、ナノサイズの細孔をもつ膜における溶媒の透過現象を解析する方法として、Fluctuating-wall 分子動力学(FW-MD)法がある[9]。一般に、ナノろ過膜の評価はハーゲンポアズイユ則に基づいてなされるが、細孔の大きさがシングルナノに近くなると、流れに対する溶媒分子の大きさが無視できなくなり、連続流体近似が成り立たずハーゲンポアズイユ則からのずれが生じると予測される。この点については、一定の圧力を溶媒に付加し、膜透過現象をシミュレーションできる特殊な分子動力学 (FW-MD) 法を用いて、膜と溶媒分子との相互作用が透過に及ぼす影響が研究されている。シミュレーションでは、溶媒分子が細孔を透過していく過程において、細孔入口近傍にあった分子が拡散しながら細孔に侵入していく様子が明らかにされている。また、流束のハーゲンポアズイユ則からの差を調べ、細孔内部での溶媒密度との間に線形の相関性があることを見出している[9]。壁と溶媒原子の相互作用が強いほど細孔内部での溶媒の密度は溶媒相比べて大きくなり、透過流束はハーゲンポアズイユ則の予測値よりも小さくなると報告されている。このように FW-MD 法を応用することで、さまざまな分離系の透過流束の理想的な値を予測できると考えられる。

FW-MD 法では、まず直方体の基本セルを構築し、それに流れ方向を除いた周期境界条件を適用し、流れ方向に垂直になるように基本セルの両側に 2 つの Fluctuating-wall (可動壁) を設定することにより、中心部に置かれた膜を隔てて一定の圧力差を生み出し、それを維持する手法である。Fluctuating-wall(壁)は架空の質量を持ち、基本セル内の流体分子および膜と相互作用して、摩擦のないピストンのように動作する。壁には、一定の外圧を壁に加えることで、原子間相互作用に基づく流体分子との相互作用とその外力とのバランスをとりながら、ニュートンの運動方程式に基づいて移動する。外力を両壁で違えることで、一定の差圧が達成されることになる。

流れ方向に沿って流体粒子から可動壁に及ぼされる力 F_{wall} は、次の式(1.9)で与え

られる。

$$F_{\text{wall}} = - \sum_i^N F_i^{\text{wall}}(|Z_i - Z_{\text{wall}}|)$$

$$F_{\text{wall}} = - \sum_i^N F_i^{\text{wall}} \left[- \frac{d}{dz_{iw}} V_{\text{wall}}(|z_i - z_{\text{wall}}|) \right] \quad (1.9)$$

ここで、 z_i は流れ方向に沿った流体分子の位置、 z_{wall} は流れ方向に沿った Fluctuating-wall の位置、 V_{wall} は流体分子と Fluctuating-wall の間の位置エネルギー、 N は流体分子の総数である。流れ方向に沿った Fluctuating-wall の運動方程式は次のように表される。

$$M_{\text{wall}} \ddot{z}_{\text{wall}} = F_{\text{wall}} + P_{\text{ext}} A \quad (1.10)$$

ここで、 M_{wall} は壁の質量、 P_{ext} は外圧、 A は壁の表面積である。さらに、流体分子により Fluctuating-wall にかかる圧力 P_{fluct} は次の式で求められる。

$$P_{\text{fluct}} = F_{\text{wall}} / A \quad (1.11)$$

(1.10)式により、Fluctuating-wall は、(1.11)が P_{ext} と一致するように、可動することになる。

1.5 本論文の目的

FW-MD 法により、圧力差を駆動力とする液相透過のシミュレーションが可能であるが、これまでの検討例は、LJ 流体の単純系のみの検討例が主であり、FO や RO などの実在系での適用例は少ない。本論文では実在系に FW-MD 法を適用し、定量的な有効性を明らかにするとともに、FW-MD 法による高透水性を実現する膜材料の理論的設計指針を得ることを目的とする。

ガス系については、1.2.1 項でも述べたように DCV-GCMD 法による NEMD 計算を用いた膜性能の評価が広く検討されているが、本論文では、液相系の膜分離の NEMD シミュレーション方法について検討する。計算アルゴリズムについては 1.2.2 項で述べたように、化学ポテンシャル勾配を維持して膜透過現象を取り扱える、FW-MD 法を用いる。

本論文で対象とする膜プロセスは、逆浸透 (RO) 膜分離法である。RO 膜は無孔膜と呼ばれることもあるが、溶媒分子が透過することから、サブナノスケールの細孔を有するとも考えられている。しかしながら、その詳細を実験的に観測することが困難なことから、分子レベルからの RO 膜透過機構の解明が望まれている。

本論文の目的は、FW-MD 法を従来報告されていない膜分離系に適用し、シミュレーション技術としての定量性を明らかにした上で、透過性に優れる新規な分離膜構造を FW-MD 法シミュレーションで提案することである。具体的には、シミュレーション技術としての定量性評価 (第 2 章)、カーボンナノチューブ (CNT) やゼオライトなどの異なる膜材料への適用 (第 3 章および第 5 章)、有機溶媒系への適用 (第 3 章および第 4 章)、新規 RO 膜として超分子膜における透水性の評価 (第 6 章) を行った。

参考文献

- [1] 大熊那夫紀、水処理用分離膜の開発最前線、シーエムシー出版、pp. 1-2
- [2] M. Heiranian, R.M. DuChanois, C.L. Ritt, C. Violet, M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.*, **56** (6) (2022), pp. 3313-3323
- [3] M. Shahbabaei, T. Tang, *PCCP*, **24** (48) (2022), pp. 29298-29327
- [4] 高羽洋充、最先端の機能膜技術、シーエムシー出版、pp. 127-129
- [5] G. S. Heffelfinger, F. van Swol, *J. Chem. Phys.*, **100**, 7548(1994)
- [6] 樋口隼人、水処理用分離膜の開発最前線、シーエムシー出版、pp. 306-307
- [7] B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.*, **27** 1208 (1957)
- [8] P. Dauber-Osguthorpe, V.A. Roberts, D.J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest, A.T. Hagler, *Proteins*, **4** (1988), pp. 31-47
- [9] H. Takaba, Y. Onumata, S. Nakao, *J. Chem. Phys.*, **127**, (2007) 054073.

第2章 非平衡状態分子動力学法による正浸透流の定量評価

2.1 はじめに

正浸透 (FO) 膜を用いた分離システムは、エネルギー効率がよく、海水と川水との塩濃度の違いをエネルギー源として活用できるなど、新しい膜分離技術として注目されている。FO の水透過性には、異なる濃度をもつ二つの液相間の浸透圧が関係する。したがって、FO は廃水处理[1] や浸透圧発電 (PRO) [2,3] など、様々な分離システムへの適用が検討されている。しかしながら、圧力駆動の膜分離系と比べて、FO では一般的に水透過流束が著しく小さいという課題がある。さらに、膜支持体中の内部濃度分極とファウリングにより、透過流束が低下することも報告されている[4,5]。したがって、特定の分離系に最適化された膜を開発することが必要とされており、この観点から膜構造と透過特性の関係を理解し、透過現象をシミュレーションする技術を開発することは重要である。

FO 膜のプロセスを最適化することを目的として、これまでにいくつかのシミュレーション的なアプローチが研究されている。一つは透過モデルによる解析で、FO 膜を透過する溶媒と溶質の物質移動を、移動現象論に基づいて定式化するものである[6]。実験的に測定された浸透流は、膜中だけではなく、支持体における濃度分極の影響を受けていることが報告されている。Nagy らは PRO に使用される FO 膜の特性を説明できる透過モデルを報告している[7]。彼らのモデルは、FO 膜の性能を巨視的に評価するのに効率的だが、透過ダイナミクスに関する基本的な膜構造の物性を個別に評価する必要がある。

もう一つのアプローチが、分子シミュレーションである。このアプローチは、膜材料のナノスケールの構造と分離特性の相関関係を調査するのに有効である。平衡もしくは非平衡分子動力学法 (NEMD) は、逆浸透膜およびナノろ過膜系に適用されてい

る [8-13]。これらのシミュレーションでは、膜の分子モデルによる圧力勾配が導入され、ナノスケールの細孔を持つ膜の透過を定量的に再現する Fluctuating-Wall (FW) 法を用いた透過シミュレーションも行われている[10]。同様の方法がカーボンナノチューブ (CNT)、グラフェン、高分子膜を用いた様々な分離システムに適用されている [11-13]。FO 膜系の場合、浸透圧を分子動力学 (MD) 法で計算する必要がある。van't Hoff 式が成り立つ溶質が低濃度の領域における浸透圧が、MD によって定量的に計算できることが報告されている[14]。この研究では、基本セルに設定した仮想半透膜を隔てて二種の粒子の相互拡散から浸透圧を求め、van't Hoff 式からの浸透圧との比較を行っている。MD シミュレーションはさらに FO 膜に適用され、Liu らは基本セルの中心に配置されたグラフェン膜を通るイオン透過特性をシミュレートした。次に、溶質濃度の異なる溶液についても検討している[15]。彼らのシミュレーションでは、セル全体に圧力を加えて FO 膜のダイナミクスを定性的に調査している。しかしながら、透過量の溶液濃度の依存性に関して、定量的な評価結果を報告していない。

本章では、FW-MD 法を用いて FO 膜における透過シミュレーションを実施し、正浸透流の定量的評価が可能かどうかを検証した。浸透現象は、希薄溶液では van't Hoff 式によって一貫して説明できるが、高濃度溶液では溶質濃度と浸透圧の相関が非線形になるため van't Hoff 式を適用することはできない。高濃度溶液の浸透圧の非線形変化において溶媒-溶質間の相互作用が重要な役割を果たすと考えられる。そこで、相互作用によって変化する溶媒和構造に注目し、溶質の溶媒配位数によって濃度を補正することを提案する。さらに、この方法で高濃度溶液における透過流束を推定できるかどうかを検証した。

2.2 計算方法

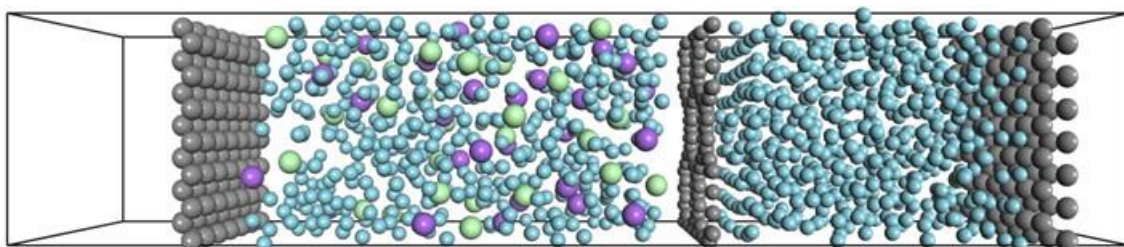
膜を介した圧力差が比較的小さいため、FO 膜プロセスは RO 膜系と比較してはるかに透過速度が低速である。従って、FO の単純化されたモデル系に対して FW-MD 法を実行した。図 2.1(a)は、膜モデルが二つの液相に挟まれた基本セルを示す。基本セルは $25.5661 \text{ \AA} \times 27.060 \text{ \AA} \times 130.000 \text{ \AA}$ であり、浸透方向を除いて周期境界条件を適用した。シミュレーションでは、レナードジョーンズ (LJ) 型の流体を考慮した。半透膜を介して純溶媒領域と溶液領域の二つの領域を用意した。純溶媒領域には 500 個の LJ 流体原子を配置した。溶液領域では 20、30、40、60 原子の NaCl (二つの異なる溶質原子) を溶媒原子と一緒に配置して 3.5、4.5、5.9、9.1 wt% の溶液をモデル化した。NaCl はあくまでもモデルであり、Na 及び Cl 原子が LJ 流体の溶媒に溶けると想定し溶液領域の総原子は 500 とした。膜である多孔質層は二つの領域を介した半透膜として設定した。(図 2.1(b)) 構成原子の LJ パラメータは、溶媒の LJ パラメータと同様とし、細孔径は溶質原子の直径よりも小さい 9.2 \AA とした。溶質と溶液を混合させ、FW-MD 法による透過計算の前に安定化させた。

FW-MD 法による NEMD はナノポーラス膜を通る Hagen–Poiseuille 流れが再現可能であることが報告されている[10]。各液相にかかる圧力は液体領域の両側に配置した二つの Fluctuating-wall で $1.0 \times 10^{-4} \text{ GPa}$ で独立に制御した (図 2.1(a))。溶液と溶媒の二つの流体層は膜を介して配置した。一定の外圧を加えて液相と Fluctuating-wall の力をつり合わせた。基本セル流体が液体であるため速度スケールリングを用いて温度を $0.807(T/T_c)$ に制御した[16]。時間ステップを 1 fs とし浸透を観察するのに十分な 30 ns の時間スケールでシミュレーションを行った。

表 2.1 に本研究で用いた LJ パラメータをまとめたものを示す。異種原子間の相互作用については Lorentz-Berthelot 則 [16] を用いた。すべての原子の部分電荷を 0 とした。溶媒原子と溶質原子の ϵ を 2 倍にして、FO に対する溶媒和の影響を調査した。

LJ 相互作用のカットオフ距離は 10 \AA とした。

(a)



(b)

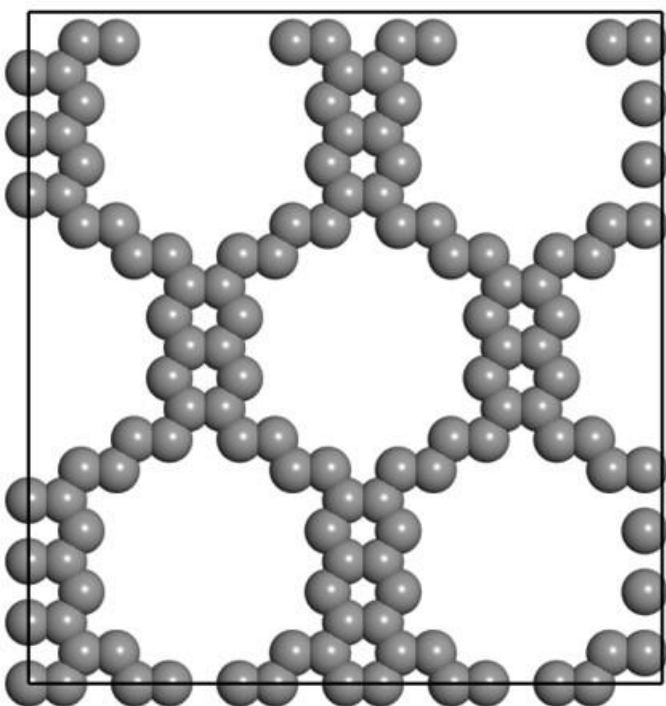


図 2.1 (a) 溶液濃度 9.1 wt% の FO 透過モデルの基本セルと (b)膜モデル。水色、灰色、緑、紫はそれぞれ溶媒原子、Fluctuating-wall、Na、Cl を表す。

表 2.1 本研究で用いた Lennard-Jones ポテンシャルパラメータ

Pair	$\varepsilon [\times 10^{-21} \text{ J}]$	$\sigma [\text{\AA}]$	M_w [$\times 10^{-3} \text{ kg/mol}$]
溶媒 – 溶媒	1.71	3.42	39.948
膜 – 溶媒			
溶質 – 溶質	1.71	5.13	Na = 23.000 Cl = 35.500
膜 – 溶質	1.71	4.27	-

浸透流は、次の式で示される透過理論に基づいて解析した。

$$J_w = L_p(\sigma_r \Delta\pi - \Delta P) \quad (2.1)$$

ここで $J_w, L_p, \sigma_r, \Delta\pi, \Delta P$ は膜を介した透過流束[$\text{kg/m}^2 \text{ s}$]、純溶媒の透過係数[$\text{kg/m}^2 \text{ s Pa}$]、溶質反射係数[-]、膜で隔てた二つの液相間の浸透圧差[Pa]、膜を介した圧力差[Pa]をそれぞれ表す。 $\Delta\pi$ は van't Hoff 式（式 (2.2)）より次のように記述できる。ここで ΔP は FO 膜系では 0 である。

$$J_w = L_p \sigma_r \frac{n}{V} RT \quad (2.2)$$

n, V, R, T は溶液相における溶質の物質質量[mol]、溶液相の体積[m^3]、気体定数[J/K mol]、温度[K]を示す。FW-MD 法における溶液相の体積変化を考慮すると式 (2.3) は次のように変換できる。

$$J_w = \frac{nRT}{V + \frac{1}{\rho} \int_0^t J'_w S dt} L_p \sigma_r \quad (2.3)$$

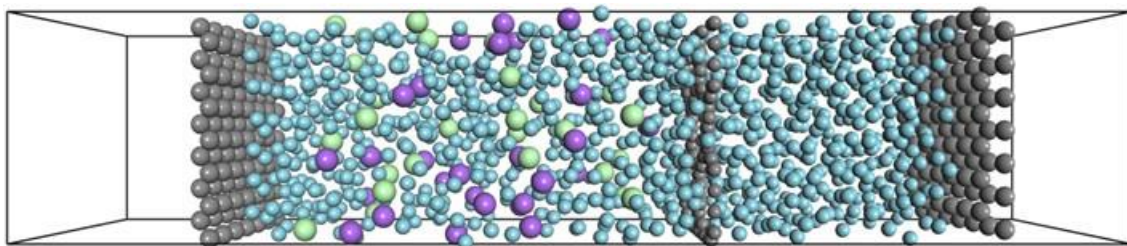
ここで ρ , S , t はそれぞれ、溶液の密度[kg/m³]、基本セル中の膜面積[Å²] (25.5661 Å × 27.060 Å)、シミュレーション時間[s]を表す。 L_p は回帰分析により 2.91 kg/Pa m² s と決定した。 σ_r は溶質が膜を透過できなかったため 1.0 が妥当であると考えた。動径分布関数 (RDF) から溶媒和構造を調査した。

2.3 結果及び考察

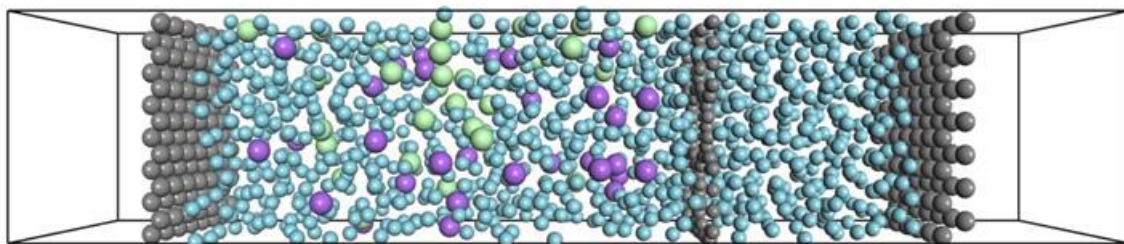
2.3.1 計算モデルの妥当性

図 2.2 には溶液濃度 9.1 wt% の MD 計算結果のスナップショットを示す。溶質は溶液相全体に分布しており、膜表面への吸着は見られなかった。溶媒は両方の液相から膜を透過したが、溶質は膜細孔径より大きいため透過は見られなかった。溶媒相の体積は時間の経過とともに減少した。膜への原子の総衝突頻度は同じだが、溶媒の衝突頻度の違いにより、溶媒相から溶液相への流束が生じた。これは FW-MD 法が FO 膜による正浸透を再現できたことを示している。

(a)



(b)



(c)

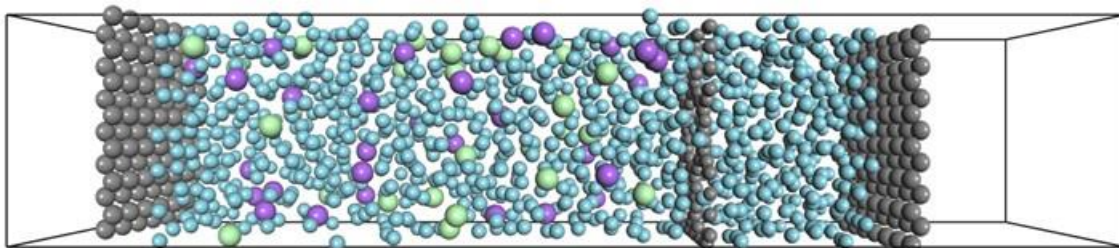


図 2.2 (a) 10, (b) 20, (c) 30 ns 時の基本セルにおける結果のスナップショット（溶質濃度 9.1 wt%）

図 2.3(a)には透過シミュレーションにおける相対的な分子数の経時変化を示す。 N_0 は 0 fs における溶液相の初期溶媒原子数である。 N/N_0 は時間とともに増加し、高濃度（5.9、9.1 wt%）では低濃度（3.0、4.5 wt%）より変化量が大きくなることが確認できた。 N_0 は初期濃度によって変化するため、透過流束に基づいてさらに解析を行った。

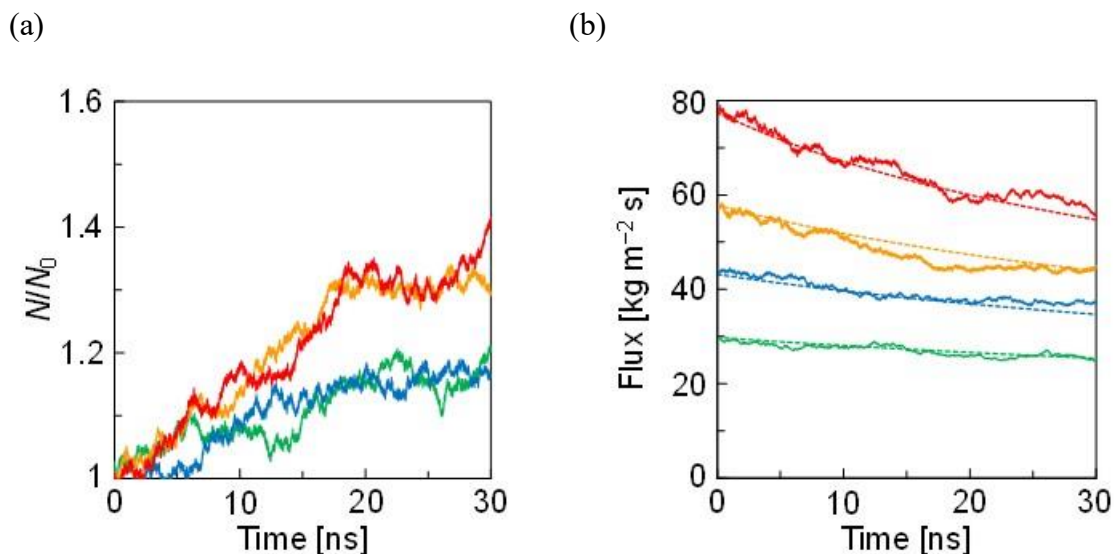


図 2.3 透過シミュレーションにおける(a) N/N_0 の経時変化の、(b) 透過流束の経時変化。緑、青、橙、赤、はそれぞれ溶液濃度 3.0, 4.5, 5.9, 9.1 wt.% の NaCl 溶液を示す。実線は透過シミュレーション結果から、破線は式(2.3)より得た。

図 2.3(b)は透過シミュレーションにおける透過流束の経時変化を示す。溶液濃度が高いと透過流束も大きくなることが確認できた。さらに、FW-MD 法の結果は式 (3) から得られた透過流束と一致した。これは、今回のすべての溶液濃度で van't Hoff 式に従うことを意味する。高濃度溶液では $\Delta\pi$ が大きくなるため、FW-MD 法の初期段階での透過流束の変化量が大きくなった。対して、低濃度では $\Delta\pi$ が小さくなるため勾配は比較的小さくなった。一般的に van't Hoff 式は濃厚溶液では適応できない。しかし、この透過シミュレーションでは溶質原子と溶媒原子の相互作用は溶媒原子間と等しく取り扱っていたため、van't Hoff 式が成立したと考えられる。よって、溶質と溶媒間の原子間相互作用が溶媒間の相互作用に比べて大きくなると van't Hoff 式を用いた透過流束と実際の浸透流の相関性は成立しない可能性がある。

2.3.2 正浸透における溶媒和の影響

FO における溶媒和の影響を調査するため、溶質と溶媒間の ε の値を 2 倍にして同様の FW-MD 法を行った。図 2.4 は透過シミュレーションにおける相対的な分子数の経時変化を示す。 N/N_0 は図 2.3(a) に示す値と比較するとどの溶液濃度においても増加していた。また図 2.3(a) とは異なり、溶液濃度による変化の違いが明確であった。図 2.4(a) において N/N_0 が 1.4 に漸近するのは、シミュレーション時間の後半では駆動力である浸透圧差が小さいことが原因である可能性がある。図 2.3 と図 2.4 を比較すると、明らかにより多くの溶媒原子が溶媒相から溶液相に浸透していることがわかる。以上より、溶質と溶媒間の原子間相互作用は膜表面への溶媒原子の衝突頻度に影響を与えたことが明らかになった。よって、分子間相互作用に関連する微視的な溶媒和構造に着目する必要がある。

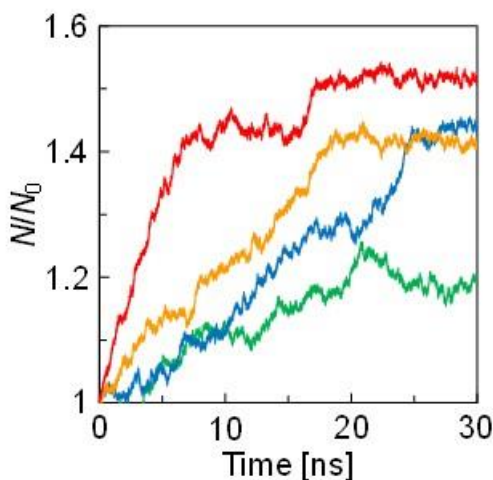


図 2.4 溶質と溶媒の ε の値が 2 倍の時の N/N_0 の経時変化

緑、青、橙、赤、はそれぞれ溶液濃度 3.0, 4.5, 5.9, 9.1 wt.% の溶液を示す

RDF から溶質環境に対する ε の影響を明らかにした。図 2.5(a)、(b) は二つのシミュレーションにおける Na と溶媒の RDF を示す。この時、Cl と溶媒の RDF は Na と溶媒の RDF と一致した。二つのピークがそれぞれ一番目と二番目の溶媒和として 4.8 Å、

8.0 Å 付近に現れた。 ϵ が 2 倍になると、最初のピーク強度が著しく強くなった。これより、より多くの溶媒原子が溶質原子と配位することが分かった。表 2 には溶媒原子の増加した配位数をまとめたものを示す。配位数の増加量は溶質と溶媒間の相互作用に由来する。従って、相互作用を 2 倍にすると、溶質あたり 3~4 の溶媒原子が影響を受けた。図 2.6 には二つのシミュレーションの違いの概略を示す。強くなった相互作用により、より多くの溶媒原子が溶質に束縛されていた。従って、より少ない溶媒原子が溶媒相に浸透し、 $\Delta\pi$ が大きくなることで N/N_0 の値は増加した。

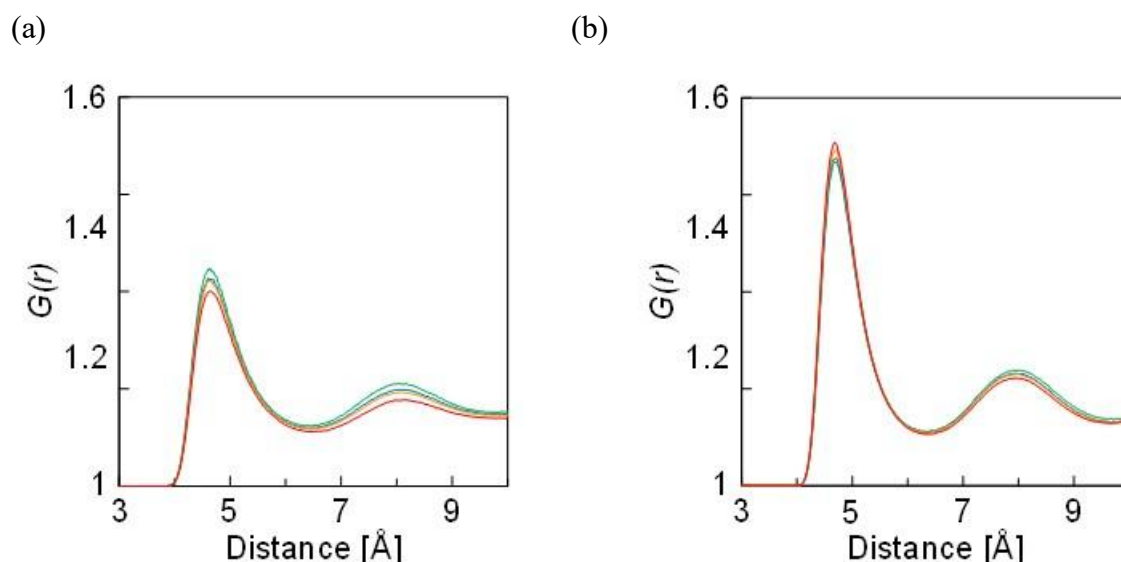


図 2.5. Na と溶媒の動径分布関数。溶媒と溶質の ϵ の値は(a)では表 1 に、(b)では 2 倍とした。緑、青、橙、赤、はそれぞれ溶液濃度 3.0, 4.5, 5.9, 9.1 wt.% の溶液を示す。

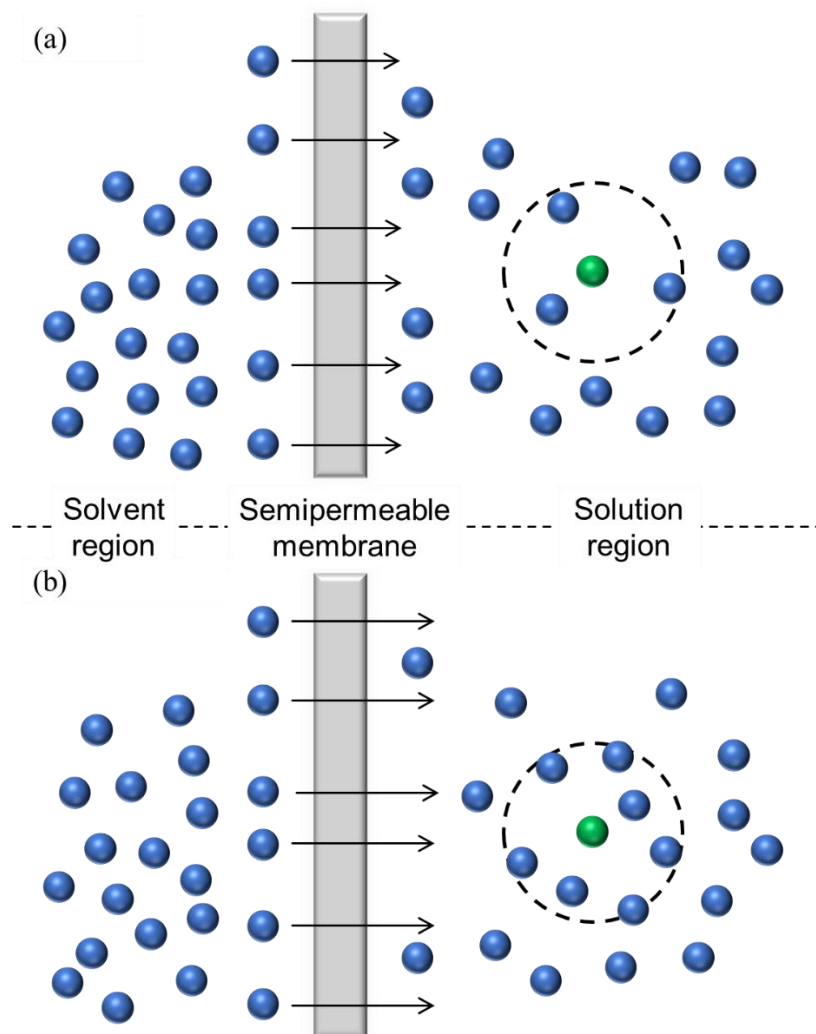


図 2.6 溶質の ε の値が表 1 の(a)と 2 倍の(b)の時の模式図。青と緑の球は溶媒と溶質を表す。

図 2.5(a)、(b)の RDF の第一溶媒和まで積分し求めた。表 2.2 にはその時の各溶液濃度における溶質-溶媒原子間の配位数を示す。図 2.6 に示すように ε を 2 倍になると第一溶媒和が拡大していることが確認できる。

表 2.2 各濃度における溶媒原子の配位数の比較

Solution	Coordination number		
	ε	doubled ε	increased amount
3.0 wt%	13.7	16.7	3.0
4.5 wt%	12.8	16.6	3.8
5.9 wt%	12.3	16.4	4.1
9.1 wt%	11.0	15.4	4.4

図 2.7 は ε を 2 倍にした FW-MD 法から得られた透過流束の変化を示している。 ε が 2 倍になると $\Delta\pi$ が大きくなり、透過流束は図 2.3(b)の曲線とは一致しない。これは原子間の相互作用に起因するものである。より多くの溶媒原子が溶質に配位したため、溶媒としてふるまう溶媒原子が減少した。この数に注目し式(3)の n を用いた溶液濃度計算において、配位した溶媒原子の数を差し引くことで溶液濃度の補正を行った。その結果、FW-MD 法から得られた透過流束は濃度補正を含む式と一致した。溶液濃度 9.1 wt%の時、計算の初期段階での差は、初期の大きな浸透圧差により原子の動きが激しくなり透過流束に影響を及ぼしたと考えられる。このように配位数による溶質濃度補正は、透過シミュレーション結果を効果的に再現した。言い換えれば、FW-MD 法による NEMD は、溶質濃度の影響が大きい場合でも、FO の透過流束を定量的に推定できる。

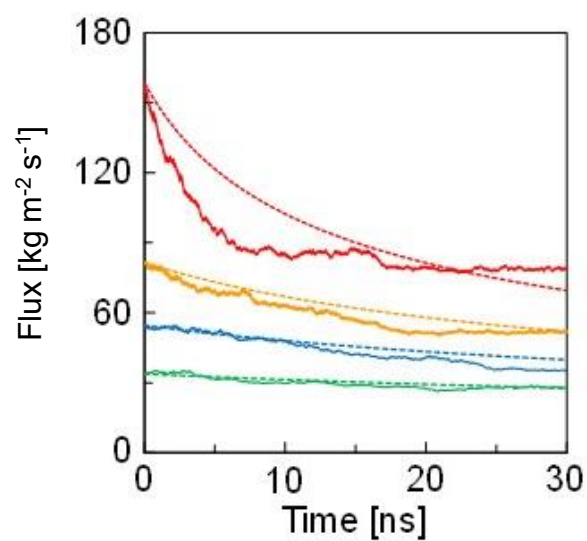


図 2.7 溶質の ε が 2 倍の系の FW-MD 法におけるフラックス変化。緑、青、橙、赤、はそれぞれ溶液濃度 3.0, 4.5, 5.9, 9.1 wt.% の溶液を示す。実線は FW-MD 法の結果、破線は溶液濃度を補正した式(3)よりそれぞれ得た。

2.4 結言

FO 膜の LJ 流体透過は FW-MD 法による NEMD によってモデル化できた。シミュレーションの透過流束は透過理論と van't Hoff 式の組み合わせによる理論値と一致しており、FO 過程を十分に実証したことを示している。溶液濃度に対する透過依存性は、溶媒原子の配位数を考慮して定量的に推定できた。これより、FW-MD 法による NEMD は内部濃度分極を含む複雑な膜構造の透過挙動をさらに定量的に研究することに効果的である。

参考文献

- [1] R. Thakura, S. Chakraborty, P. Pal, *Clean Technol. Environ. Policy*, **17** (2015), pp. 2299-2310
- [2] S. Zhao, L. Zou, C.Y. Tang, D. Mulcahy, *J. Membr. Sci.*, **396** (2012), pp. 1-21
- [3] S. Loeb, *J. Membr. Sci.*, **1** (1976), pp. 49-63
- [4] S. Lee, C. Boo, M. Elimelech, S. Hong, *J. Membr. Sci.*, **365** (2010), pp. 34-39
- [5] G.T. Gray, J.R. McCutcheon, M. Elimelech, *Desalination*, **197** (2006), pp. 1-8
- [6] J.R. McCutcheon, M. Elimelech, *J. Membr. Sci.*, **284** (2006), pp. 237-247
- [7] E. Nagy, *J. Membr. Sci.*, **460** (2014), pp. 71-81
- [8] Y. Zhang, K. Nakagawa, M. Shibuya, K. Sasaki, T. Takahashi, T. Shintani, T. Yoshioka, E. Kamio, A. Kondo, H. Matsuyama *J. Membr. Sci.*, **566** (2018), pp. 15-24
- [9] L. Wang, R.S. Dumont, J.M. Dickson *RSC Adv.*, **6** (2016), pp. 63586-63596
- [10] H. Takaba, Y. Onumata, S. Nakao, *J. Chem. Phys.*, **127** (2007) 054073.
- [11] L. Wang, R.S. Dumont J.M. Dickson, *Mol. Phys.* **115** (2017), pp.981-990
- [12] S.E. Strong, J.D. Eaves, *J. Phys. Chem. Lett.*, **7** (2016), pp. 1907-1912
- [13] M. Shen, S. Keten, R.M. Lueptow, *J. Membr. Sci.*, **506** (2016), pp. 95-108
- [14] S. Murad, J.G. Powles, *J. Chem. Phys.*, **99** (1993), pp. 7271-7272
- [15] B. Liu, A.-W.-K. Law, K. Zhou, *J. Membr. Sci.*, **550** (2018), pp. 554-562
- [16] M.P. Allen, D.J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids: Second Edition," Second Edition, 2017, Oxford University Press.

第3章 逆浸透ゼオライト膜による有機溶媒分離過程のシミュレーション

3.1 はじめに

石油精製分野を中心に有機溶媒分離の産業利用の需要が高まっている。従来の分離方法である蒸留ではエタノール(EtOH)とシクロヘキサン(Chx)では沸点がそれぞれ 351 K と 354 K であり共沸点を持つため精製濃度には限界がある。またエネルギー効率の低さも大きな問題であり、省エネルギー技術が重要になってきている[1]。有機溶媒における溶媒分子の動的分子径は 10 Å 未満であるため、パーバレーション(PV) または逆浸透 (RO) [2-5] による膜分離法が用いられている。PV ではベンゼン(Bz) /Chx、n-ヘプタン/トルエン、ジメチルスルホキシド/トルエン、メタノール/メチル-t-ブチルエーテル、EtOH/Chx の系で報告例がある[6-10]。しかし、PV では加熱と減圧のエネルギーが必要なため圧力駆動で液-液分離が可能な RO が蒸留代替として有望である。有機溶媒逆浸透 (OSRO) では、これまで酢酸セルロースやポリイミドなどの高分子膜による検討例がある [11]。しかし、高分子膜では溶媒分子の膨潤による耐久性の欠如や低い選択性により実プロセスに適用するには課題があるため、OSRO における理想的な膜設計はいまだなされていない。一方、ゼオライトや有機金属錯体などの無機多孔質材料は化学的かつ熱的安定性に優れているため、PV プロセスで実績のあるゼオライト膜の利用が考えられる。

ゼオライト膜は水からの有機溶媒分離も報告されている[12,13]が、有機溶媒分離への応用は非常に限られている。PV プロセスでは NaY や NaX ゼオライト膜を用いた様々な有機溶媒混合系で優れた分離係数が報告されているが[14-16]、透過流束については課題がある。OSRO 膜の性能が向上することでこの問題が解決する可能性がある。OSRO では、有機溶媒は溶媒拡散機構に基づいて分離される。従って OSRO 膜の溶媒原子のダイナミクスは膜性能の最適化において重要であるが、実験的に直接観察する

ことは難しい。分子動力学法は、ナノ構造と分子の拡散性を含む物性を調査するのに有効なアプローチであり、新しい膜材料設計の知見を得るのに役立つ。OSRO では供給側と透過側で圧力が異なるため、FW-MD 法による透過シミュレーションが適している[17]。

そこで本研究では高温環境や有機系で有効であり、PV で実績のある NaY 型ゼオライト膜が OSRO でも適用可能か FW-MD 法による検証を行った。

3.2 計算方法

図 3.1、3.2(a)(b)には NaY 型ゼオライト膜モデルがそれぞれ有機溶媒相に挟まれた基本セルを示す。基本セルの大きさはそれぞれ $60.88 \text{ \AA} \times 35.14 \text{ \AA} \times 200.00 \text{ \AA}$ と $29.816 \text{ \AA} \times 34.429 \text{ \AA} \times 250.00 \text{ \AA}$ であり、透過方向を除いて周期境界条件を適用した。ゼオライト膜モデルは FAU 型の最も細孔径の大きい 12 員環の面がある 111 面を膜表面とした。ベンゼン(Bz)、メタノール(MeOH)、エタノール(EtOH)濃縮過程とするためモル比が 9:1 の供給液相とした。NaY 型ゼオライト膜の系では EtOH900 分子と Chx100 分子からなる有機溶媒、ハイシリカ FAU 型ゼオライト膜の系では EtOH450 分子と Chx50 分子からなる有機溶媒、透過側には EtOH500 分子からなる液相とした。液相はバルク系で MD により十分に混合させた状態で配置した。透過シミュレーションを開始する前に膜内の溶媒分子数が定常になるまで事前に FW-MD 法による計算を行った。供給側には有機溶媒液相の浸透圧より十分に大きい 20.0 MPa、透過側には大気圧相当である 0.1 MPa の圧力でそれぞれ独立に制御することで FW-MD 法による圧力駆動の透過シミュレーションを行った。温度は速度スケーリング法により 300 K に制御した[18]。時間ステップを 1 fs とし透過を観察するのに十分な 30 ns の時間スケールでシミュレーションを行った。力場としては Consistent valence forcefield (cvff) を用いた。

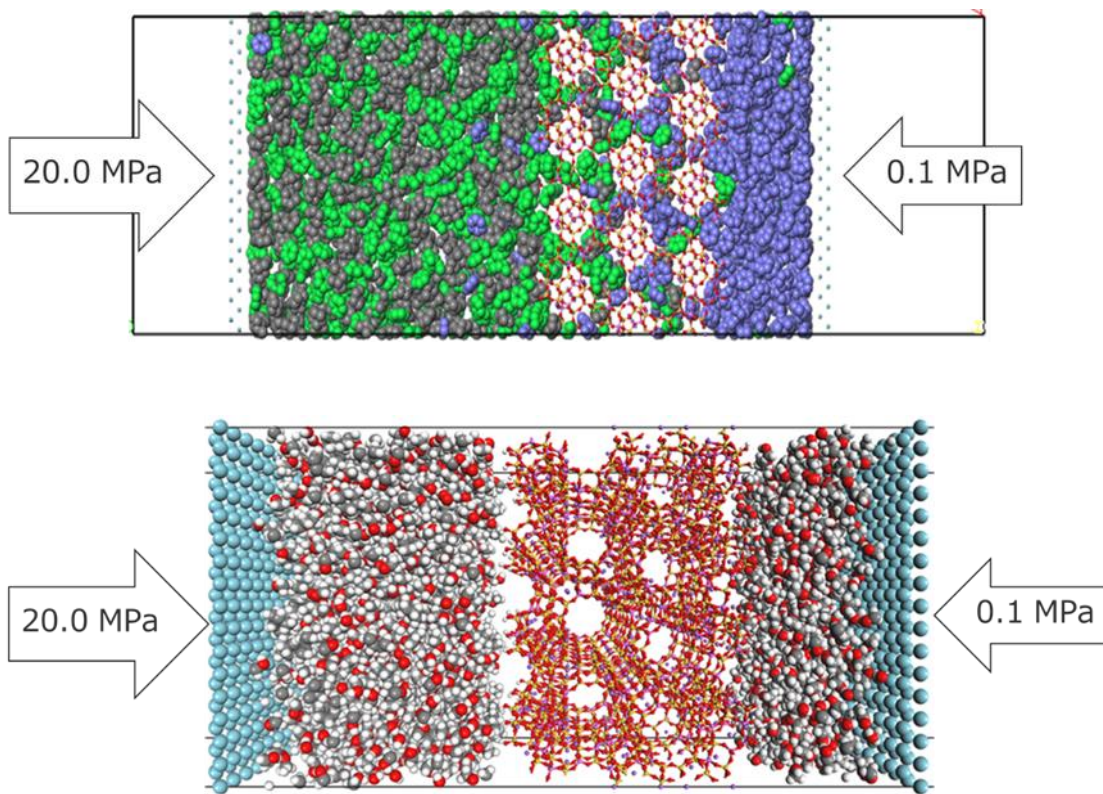


図 3.1 (a) NaY 型ゼオライト膜による Bz/Chx 逆浸透分離の基本セル
(b) NaY 型ゼオライト膜による EtOH/Chx 逆浸透分離の基本セル

3.3 結果及び考察

3.3.1 Bz/Chx 系の分離性評価

図 3.2 に Bz/Chx 混合系の透過シミュレーション結果のスナップショットを示す。黒は Bz、緑は Chx を示し、透過シミュレーション開始時の初期配置が供給側である。青は初期配置が透過側である Bz を示す。Bz、Chx がほとんど膜を透過していないことが確認できる。また図 3.3 に示すように透過側の Bz の増加は確認できなかった。

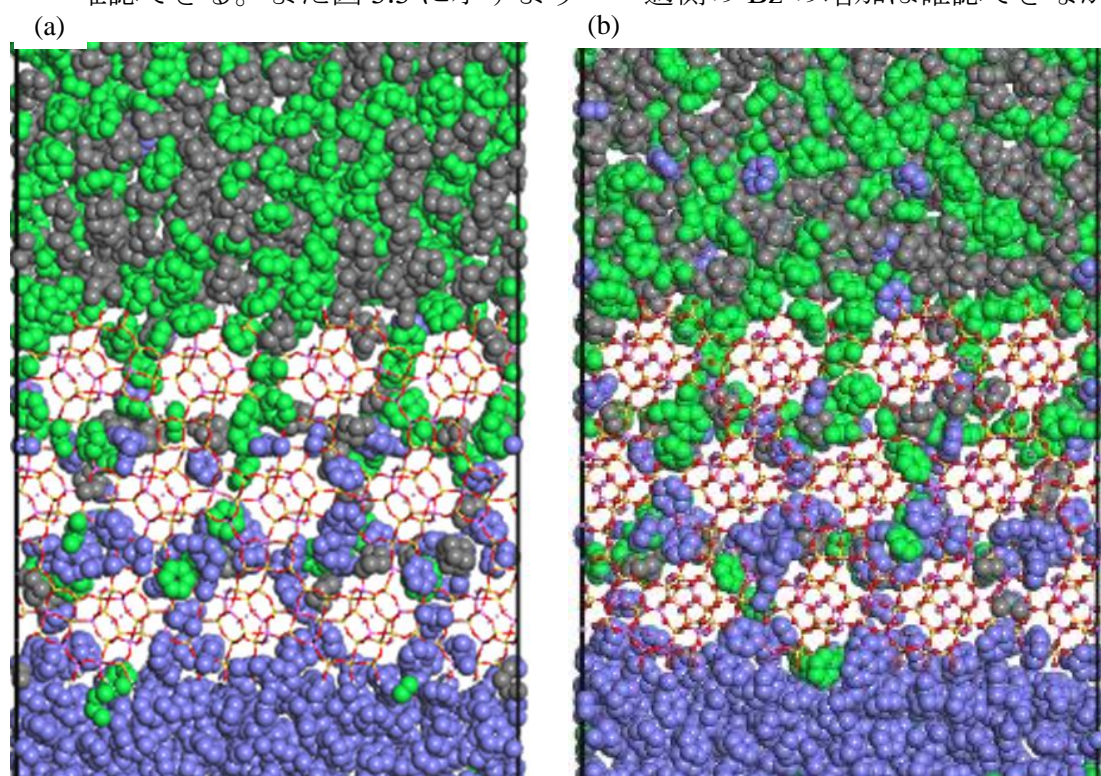


図 3.2 Bz/Chx における結果のスナップショット (a) 10 ns , (b) 20 ns (黒、青: Bz 緑: Chx)

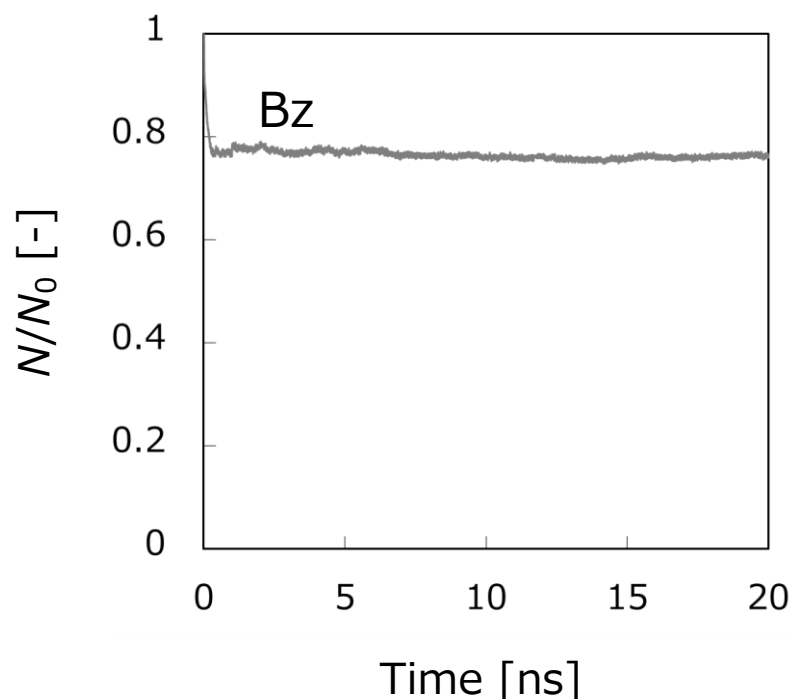


図 3.3 Bz/Chx における透過側の Bz 分子数の経時変化

またゼオライト膜の特性として被覆率 θ が拡散係数 D に依存する。図 3.4 には Bz と Chx における被覆率と拡散係数の関係を示す。RO 過程は高圧が付与されているため、膜透過側のベンゼンの被覆率が 1 に近い状態である。一方、PV 過程では、透過側はほぼ真空であるため、ベンゼンの被覆率が 0 に近い状態になる。対して RO 過程では透過側は液体であるため、ベンゼンの被覆率が 1 と拡散が遅くなる。したがって拡散係数は RO と PV では拡散係数の差は約 2 倍程度となる。従って、ゼオライト膜の OSRO では PV から想定される分離特性と異なる場合があり、OSRO に適した膜材料を選定する必要がある。

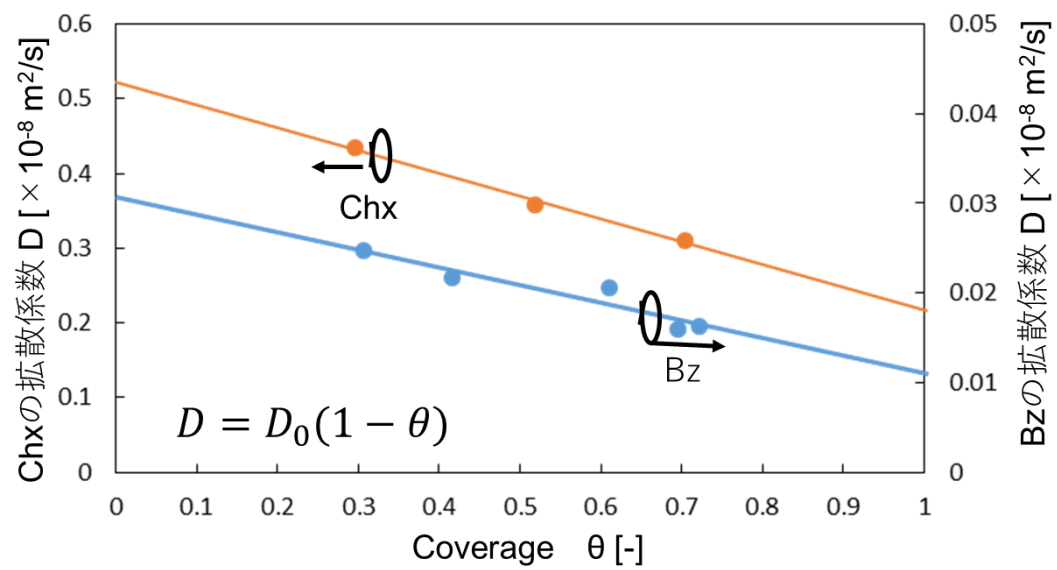


図 3.4 各成分の被覆率と拡散係数の関係

3.3.2 アルコール/Chx 系の分離性評価

図 3.5 に MeOH/Chx、図 3.6 に EtOH/Chx の透過シミュレーション結果のスナップショットを示す。この時アルコール分子を緑色、Chx を青色で色分けしている。図 3.5、図 3.6 が示すように MeOH 系、EtOH 系が共に透過側領域の体積が増加していることから、圧力駆動の透過シミュレーションが取り扱えていることが確認できる。また MeOH/Chx 系では Chx の透過が確認できるが EtOH/Chx 系での Chx の透過は確認できなかった。

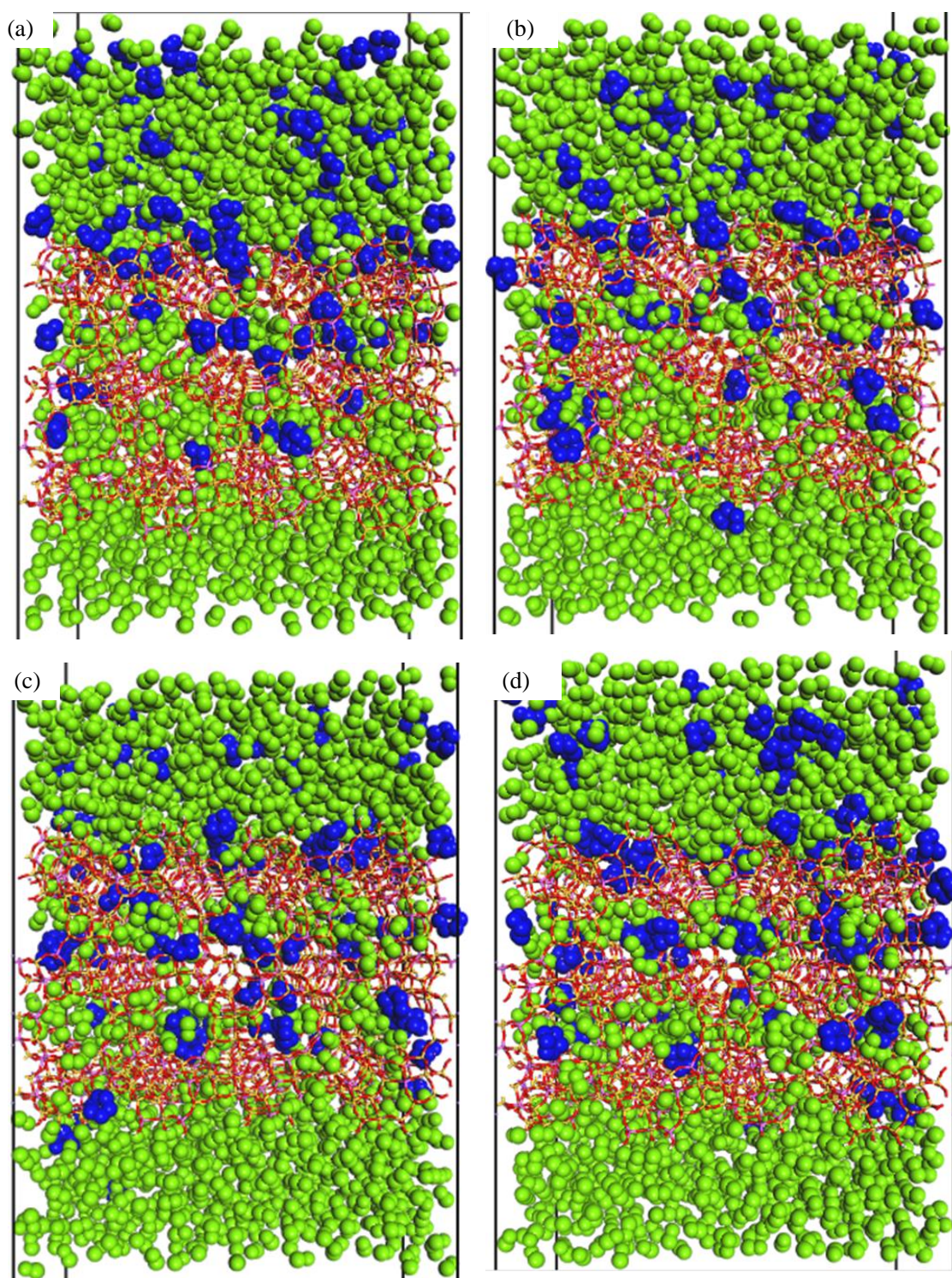


図 3.5 メタノール/シクロヘキサンモデルにおける結果のスナップショット

(a) 5.0 ns, (b) 10.0 ns, (c) 15.0 ns, (d) 20.0 ns

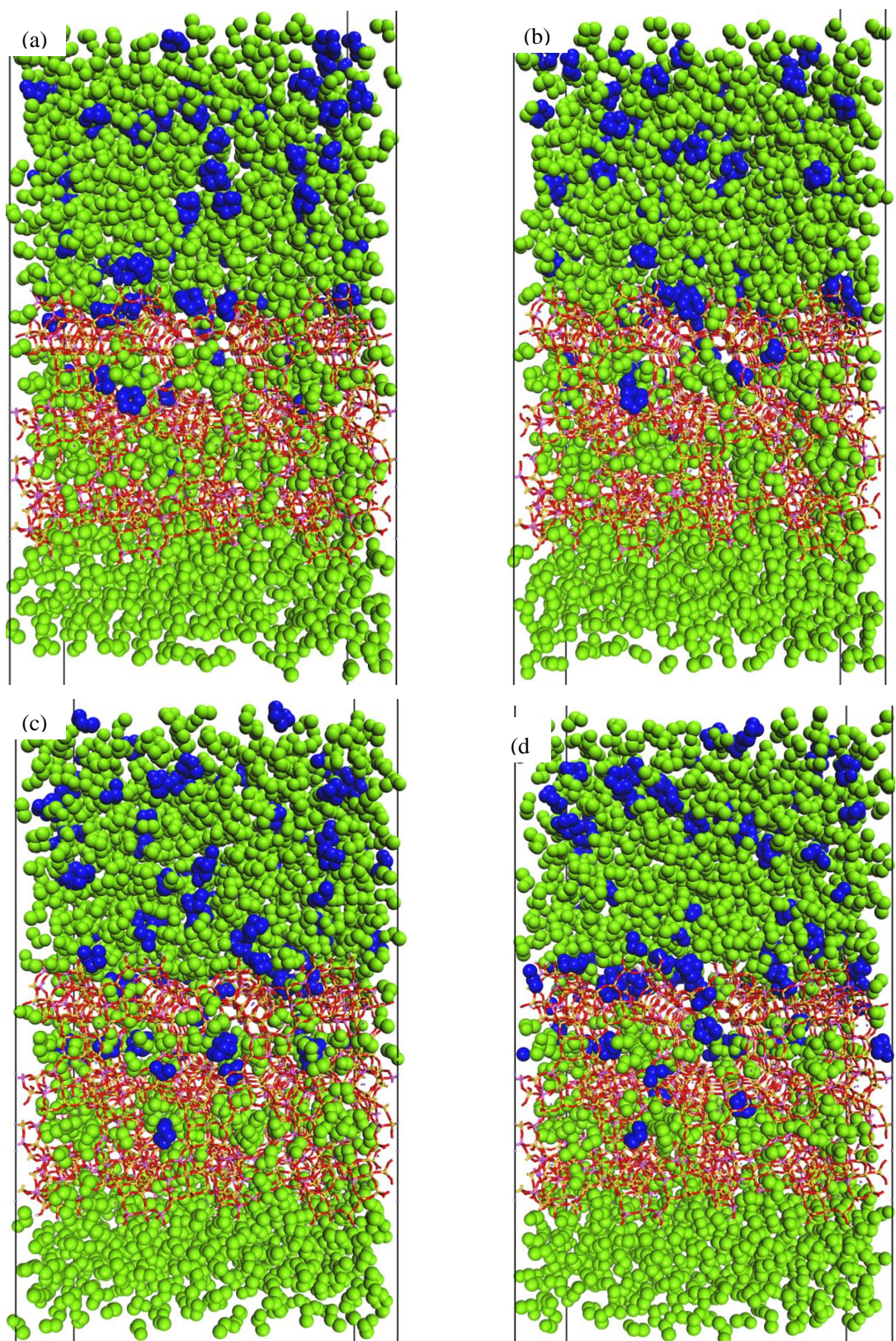


図 3.6 エタノール/シクロヘキサンモデルにおける結果のスナップショット

(a) 5.0 ns, (b) 10.0 ns, (c) 15.0 ns , (d) 20.0 ns

図 3.7 に MeOH/Chx 系における透過側の MeOH 数の経時変化、図 3.8 に EtOH/Chx における透過側の EtOH 数の経時変化を示す。

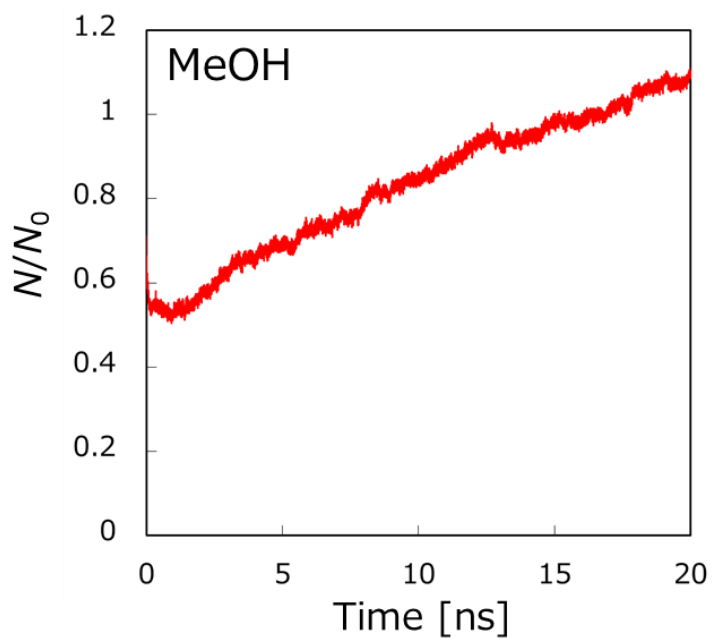


図 3.7 MeOH/Chx における透過側の分子数の経時変化

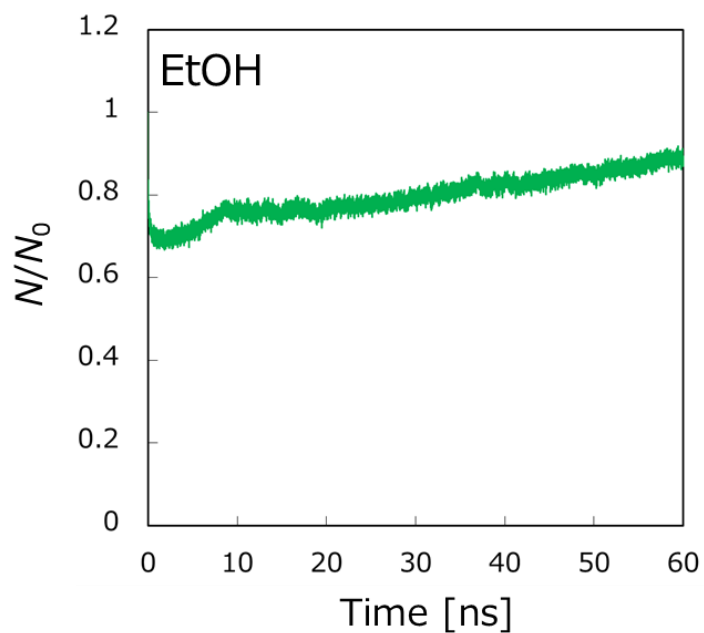


図 3.8 EtOH/Chx における透過側の分子数の経時変化

図 3.7 より MeOH/Chx 系では MeOH 分子が 5 ns 以降で単調に増加し、図 3.8 では EtOH/Chx 系では MeOH 分子が 30 ns 以降で単調に増加していることが確認できる。以上より圧力駆動の OSOR を取り扱えていることが確認できる。

表 3.1 には透過シミュレーション結果での NaY 膜における MeOH、EtOH のフラックスと分離係数を示す。MeOH/Chx 系、EtOH/Chx 系でともに高透過性、高分離性を示す値となった。これは NaY 型ゼオライトでは 12 員環をもつ比較的大きな径をもつためであると考えられる。

表 3.1 NaY 膜における MeOH、EtOH の分離性

	フラックス [kg/(m ² s)]	分離係数 α
MeOH	27.9	43.1
EtOH	15.9	∞

3.4 結言

Bz、MeOH、EtOH/Chx 系の透過シミュレーションを FW-MD 法より行い、OSRO 分離が NaY 型ゼオライトで適用可能か評価した。OSRO 過程では液-液分離であるため膜透過側の被覆率が高くなるため、拡散性の高い MeOH や EtOH において NaY 型ゼオライト膜が適していることを示した。このように PV では性能を発揮する膜でも OSRO では必ずしも適していないことが明らかとなり、OSRO に適した膜材料を選定する必要があり、液相系分離におけるゼオライト膜では被覆率も高くなることから拡散性が大きい分離系が有効である。

参考文献

- [1] C.H. Ma, W.J. Koros, *J. Membr. Sci.*, **451** (2014), pp. 1-9
- [2] C. Liu, R. Takagi, D. Saeki, L. Cheng, T. Shintani, T. Yasui, H. Matsuyama, *J. Membr. Sci.*, **618** (2021), 118710
- [3] J. Chau, P. Basak, K.K. Sirkar, *J. Membr. Sci.*, **563** (2018), pp. 541-551
- [4] K. Rezzadori, F.M. Penha, M.C. Proner, G. Zin, J.C.C. Petrus, M. Di Luccio, *Chem. Eng. Technol.*, **42** (2019), pp. 2700-2708
- [5] J. Kopecek, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **9** (1) (1970), pp. 5-12
- [6] J. Li, M. Wang, Y. Huang, B. Luo, Y. Zhang, Q. Yuan, *RSC Adv.*, **4** (2014), pp. 40740-40747
- [7] White L., Wildemuth C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45** (26) (2006), pp. 9136-9143
- [8] H. Jang, J.R. Johnson, Y. Ma, R. Mathias, D.A. Bhandari, R.P. Lively, *AIChE J.*, **65** (2019) p16757
- [9] C. Liu, R. Takagi, T. Shintani, L. Cheng, K.L. Tung, H. Matsuyama, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12** (2020), pp. 7586-7594
- [10] J. Chau, P. Basak, K.K. Sirkar, *J. Membr. Sci.*, **563** (2018), pp. 541-551
- [11] J. Chau, P. Basak, J. Kaur, Y. Hu, K.K. Sirkar, *Sep. Purif. Technol.*, **199** (2018), pp. 233-241
- [12] M. Weyd, H. Richter, P. Puhlfürß, I. Voigt, C. Hamel, A. Seidel-Morgenstern, *J. Membr. Sci.*, **307** (2008), pp. 239-248
- [13] X. Wu, Y. Li, X. Chen, M. Zhu, F. Zhang, T. Gui, N. Hu, X. Chen, H. Kita, *Sep. Purif. Technol.*, **234** (2020), Article 116055
- [14] N. Schmitz, C.F. Breitzkreuz, E. Ströfer, J. Burger, H. Hasse, *J. Membr. Sci.*, **564** (2018), pp. 806-812
- [15] N. Liu, L. Li, B. McPherson, R. Lee, *J. Membr. Sci.*, **325** (1) (2008), pp. 357-361

- [16] H. Kita, K. Fuchida, T. Horita, H. Asamura, K. Okamoto, *Sep. Purif. Technol.*, **25** (2001), pp. 261-268
- [17] H. Takaba, Y. Onumata, S. Nakao, *J. Chem. Phys.*, **127**, (2007) 054073
- [18] M.P. Allen, D.J. Tildesley, "Computer Simulation of Liquids: Second Edition," Second Edition, 2017, Oxford University Press

第4章 有機溶媒分離におけるゼオライト膜表面改質の影響

4.1 はじめに

エネルギー効率の観点から蒸留代替として、膜ベースの分離プロセスへの期待が高まっている。既往の報告例としてメタノール/シクロヘキサン混合系における浸透気化(PV)分離がある[1,2]。しかし、PV分離は相変化を伴う分離であり、逆浸透法(RO)での有機溶媒分離の報告例はほとんどない。有機溶媒逆浸透分離(OSRO)では、水溶液系と比べて溶媒の分子量が大きいため、透過流束の圧力依存性が小さい[3]。そのため、分離コストを下げるためには透過流束が大きいほどよいが、OSROでは高圧にしても高い透過流束を得ることは困難である。

そこで本章では、透過流束の改善のため極性が小さいハイシリカ FAU 型ゼオライト膜を選定し、OSROでの有効性をFW-MD法で検証した。また、第3章の結果から、OSROでは透過側膜表面での脱離挙動が大きな透過抵抗となっている可能性がある。多孔質ガラス膜では表面改質により、水/有機溶媒系において非極性有機溶媒の選択性が向上することが報告されている[4]。そこで、透過側の膜表面改質効果について透過側の膜表面の原子間相互作用パラメータ ϵ を変化させ表面改質による透過流束の改善を行った。図4.1には一例としてEtOHとChxを構成するEtOH分子のC原子とハイシリカFAU膜を構成するSi原子のポテンシャルカーブを示す。 ϵ が小さくなると原子間引力が弱まるため膜内における溶媒分子の吸着性は減少する。

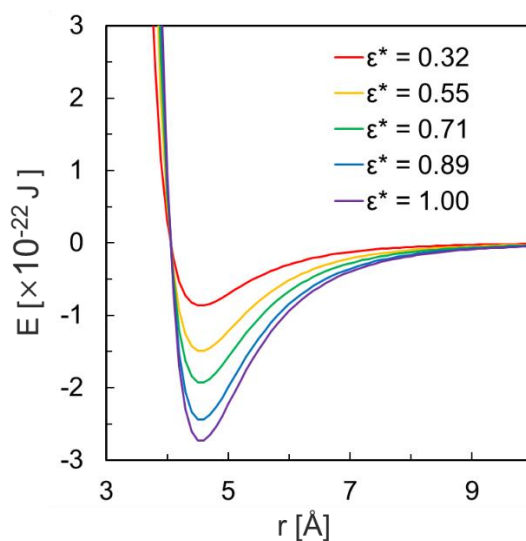


図 4.1 非結合性の原子相互作用である LJ ポテンシャルカーブ

吸着性の事前評価として、ハイシリカ FAU 型ゼオライトのバルク構造に対してグランドカノニカルモンテカルロ法を用いて吸着計算を行った。図 4.2 に各 ϵ における EtOH, CHx の単成分での吸着等温線を示す。どの条件においても、ラングミュア式に従う吸着挙動を示し吸着量が ϵ に依存することを示した。また EtOH, Chx それぞれの飽和吸着時のハイシリカ FAU 型ゼオライトのバルク構造に対して、分子動力学計算を行い拡散性の事前評価も行った。図 4.3 にハイシリカ FAU 型ゼオライトの飽和吸着量時における EtOH, Chx 単成分の MSD、表 4.1 には EtOH, Chx の自己拡散係数を示す。拡散性も吸着性と同様に ϵ に依存していることが確認できる。以上より ϵ を変化させることで表面改質を表現できるといえる。極性のないハイシリカ FAU では NaY と比較すると EtOH の拡散性が増加し、Chx の拡散性が減少していることから NaY と比べて分離性能が高くなることが予想される。

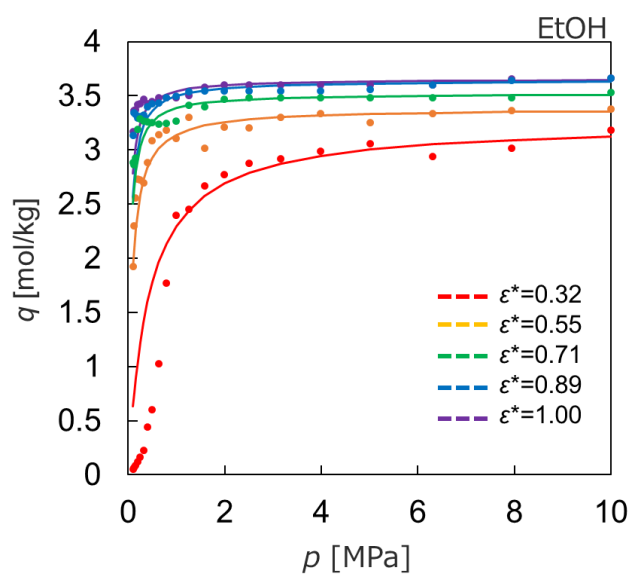


図 4.2 ハイシリカ FAU 型ゼオライトにおける各 ϵ での吸着等温線

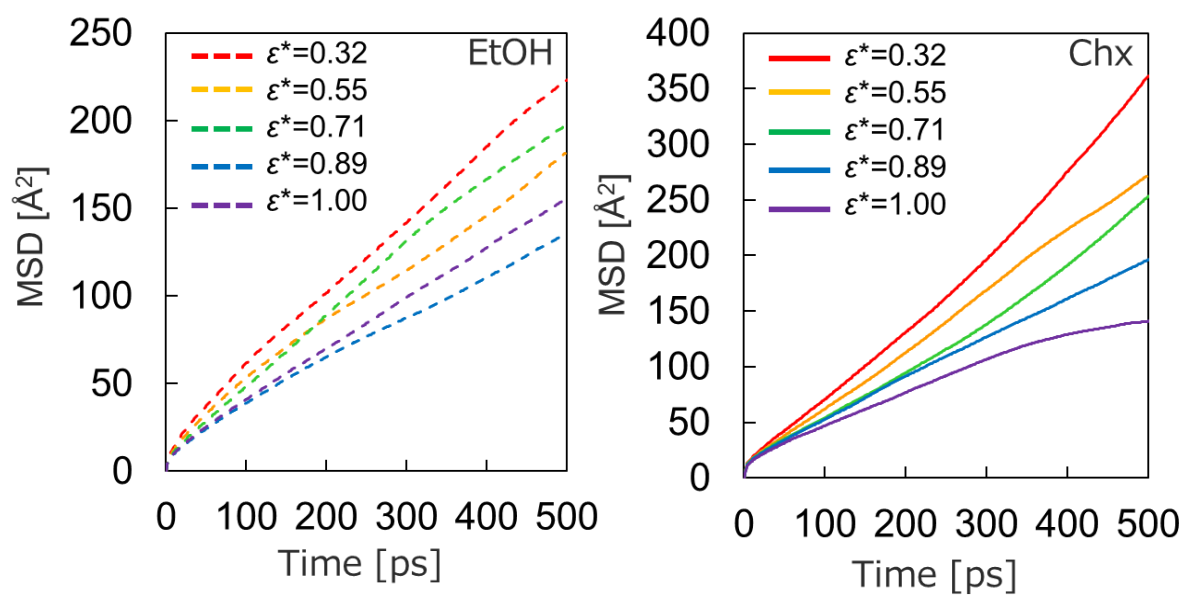


図 4.3 飽和吸着量時における各 ϵ^* の MSD

表 4.1 各 ϵ^* における自己拡散係数 D_{self}

ϵ^*	$D_{\text{self}}[\times 10^{-10} \text{ m}^2 / \text{s}]$					
	0.32	0.55	0.71	0.89	1.00	NaY
EtOH	6.93	5.62	5.42	4.08	4.72	2.36
Chx	13.7	8.44	9.61	5.79	2.79	4.95

4.2 計算方法

図 4.4 にはハイシリカ FAU 型ゼオライト膜モデルが、有機溶媒相に挟まれた基本セルを示す。基本セルの大きさはそれぞれ $29.816 \text{ \AA} \times 34.429 \text{ \AA} \times 250.00 \text{ \AA}$ であり、透過方向を除いて周期境界条件を適用した。ゼオライト膜モデルは、FAU 型の最も細孔径の大きい 12 員環の面がある 111 面を膜表面とした。EtOH 濃縮過程とするため、供給液相は EtOH450 分子と Chx50 分子からなるモル比が 9:1 の有機溶媒液相、透過側には EtOH500 分子からなる液相とした。液相はバルク系で MD により十分に混合させた状態で配置した。透過シミュレーションを開始する前に、膜内の溶媒分子数が定常になるまで事前に FW-MD 法による計算を行った。供給側には有機溶媒液相の浸透圧より十分に大きい 20.0 MPa、透過側には大気圧相当である 0.1 MPa の圧力でそれぞれ独立に制御することで、FW-MD 法による圧力駆動の透過シミュレーションを行った。温度は速度スケーリング法により 300 K に制御した。時間ステップを 1 fs とし透過を観察するのに十分な 30 ns の時間スケールでシミュレーションを行った。力場としては Consistent valence forcefield (cvff) [5]を用いた。また透過抵抗を小さくするため、図 4.4 に示すように膜領域の透過側のハイシリカ FAU 型ゼオライトを構成する O 原子と Si 原子の ϵ を変化させ透過流束に及ぼす影響を調査した。

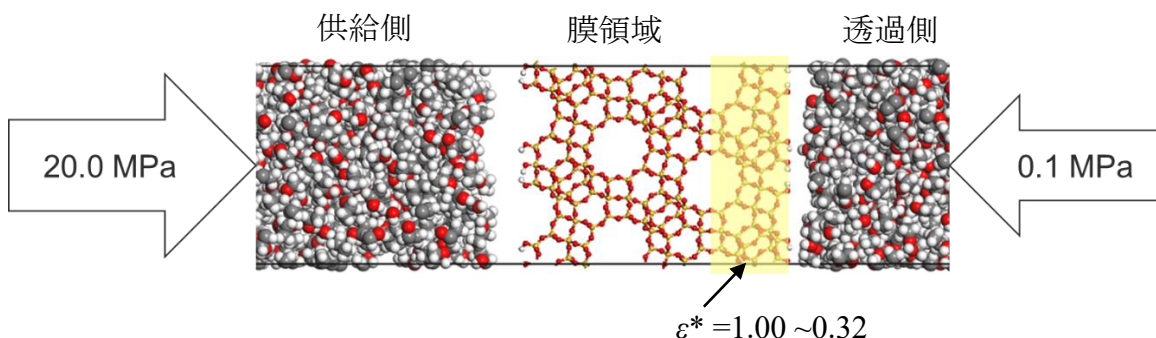


図 4.4 ハイシリカ FAU 型ゼオライト膜による EtOH/Chx 逆浸透分離の基本セル

4.3 結果及び考察

図 4.5 には FW-MD 法による透過シミュレーションにおける 10 ns、30 ns の結果のスナップショットを示す。緑は EtOH 分子、青は Chx 分子を示す。EtOH と Chx 分子でハイシリカ FAU 型ゼオライト膜中の細孔を十分に満たしていることがわかる。EtOH、Chx 共に、計算ステップが進むにつれ膜内を拡散し透過側まで到達した。また図 4.5(c)の透過側の膜表面に着目すると、表面改質により(a)と比較して(c)の膜透過側の濃度が明らかに変化していることが確認できる。図 4.6 には透過シミュレーションにおける透過側の EtOH 分子数の経時変化を示す。どの条件においても EtOH 透過数が単調に増加し、圧力駆動の OSRO 過程が定量的に再現できていることが確認できる。この時、 ϵ^* が小さく透過抵抗が緩和された条件において透過流束が最大となった。

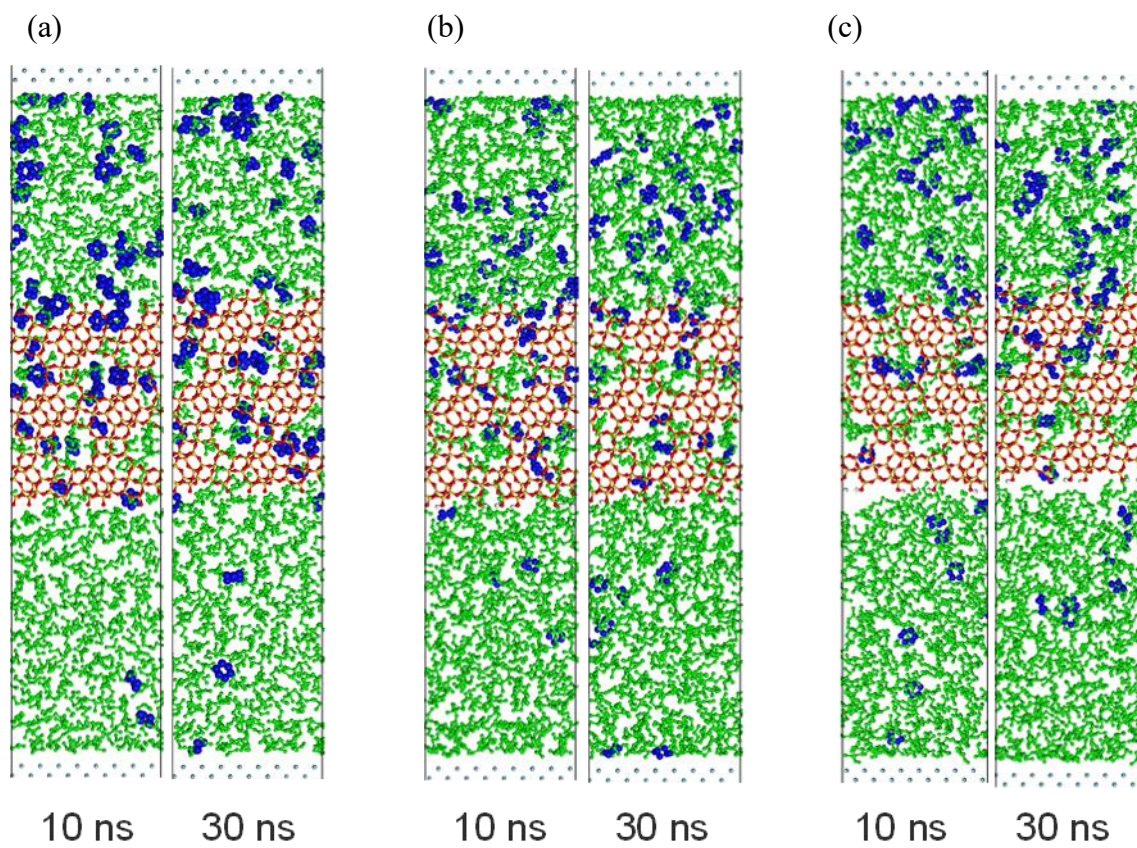


図 4.5 ハイシリカ FAU 型ゼオライト膜による EtOH/Chx 分離の結果のスナップショット(緑: EtOH, 青: Chx), (a) $\epsilon^*=1.00$, (b) $\epsilon^*=0.71$, (c) $\epsilon^*=0.32$

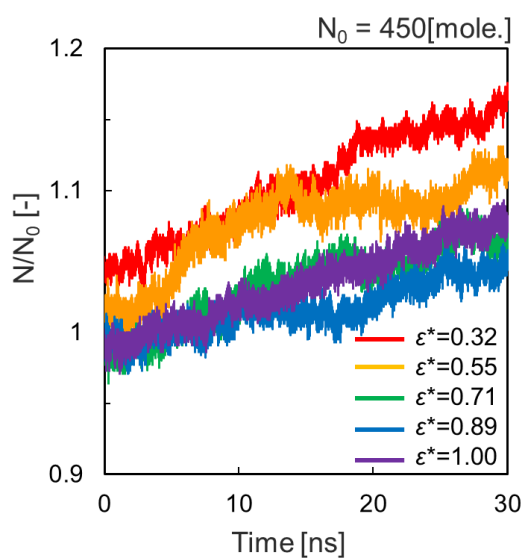


図 4.6 NaY 型ゼオライト膜における透過シミュレーション結果 (a) N/N_0 の経時変化、(b) 30 ns 間における EtOH と Chx の濃度分布

図 4.7 には計算セルにおける EtOH、Chx それぞれの濃度分布を示す。透過側膜表面である z 座標(117 Å)付近において ϵ^* に依存して膜の透過側の濃度が減少し、透過抵抗が低減されたことが確認できる。表 4.2 には各条件におけるハイシリカ FAU 型ゼオライトの透過係数をまとめたものを示す。表 4.2 よりハイシリカ FAU 膜が NaY 膜より透過流束、選択性ともに優れていることがわかる。またゼオライト膜における表面改質が透過流束の改善に有効であることを示した。

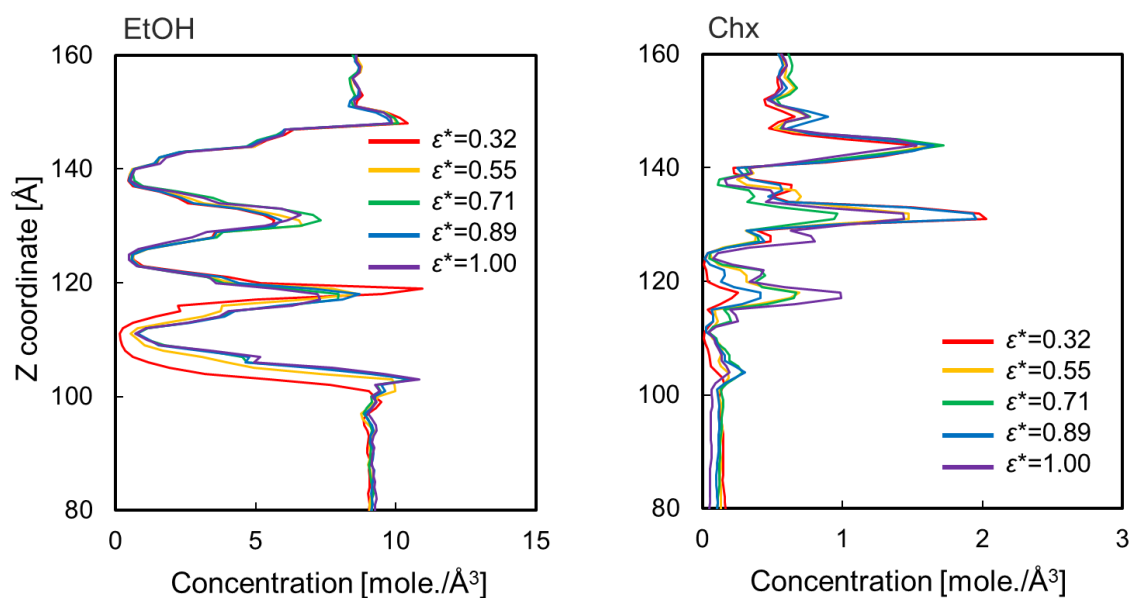


図 4.7 膜内における濃度分布 (a)EtOH, (b)Chx

表 4.2 各条件におけるハイシリカ FAU 型ゼオライトの透過係数の比較

		Flux [kg/(m ² s)]	Separation Factor α [-]	Permeability [$\times 10^{-15}$ (kg m)/(Pa m ² s)]
USY(RO)	$\epsilon^*=1.00$	10.4	30.4	2.13
	$\epsilon^*=0.89$	6.14	8.35	1.26
	$\epsilon^*=0.71$	9.65	2.84	1.98
	$\epsilon^*=0.55$	9.93	7.03	2.04
	$\epsilon^*=0.32$	13.9	11.8	2.85
	Thickness= 45Å	11.1	∞	2.95
USY(PV)		12.4	15.9	2.55
NaY(RO)		5.62	6.92	1.11

4.4 結言

ハイシリカ FAU 型ゼオライト膜を用いて、EtOH/Chx 混合系で RO 分離シミュレーションを FW-MD 法を用いて行った。EtOH/Chx 混合系において、RO 分離では NaY 型よりもハイシリカ FAU 型ゼオライトの方が、透過流束と選択性どちらにおいても優れていることがわかった。また、ゼオライト膜における表面改質によって透過流束の向上が期待できることを明らかにした。OSRO に適した膜材料は分離対象系の原子間相互作用の観点から選択する必要がある。

参考文献

- [1] K. Iwakabe, M. Nakaiwa, K. Huang, T. Nakanishi, A. Røsjorde, T. Ohmori, A. Endo, T. Yamamoto, *Appl. Therm. Eng.*, 26 (13) (2006), pp. 1362-1368
- [2] M. Yoshikawa, H. Shimada, K. Tsubouchi, *J. Membr. Sci.*, 177 (2000), p. 49
- [3] D. R. Paul, *J. Membr. Sci.*, 241 (2004) pp. 371-386
- [4] T. Jin, *NEW GLASS*, 23, 1, (2008)
- [5] P. Dauber-Osguthorpe, V.A. Roberts, D.J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest, A.T. Hagler, *Proteins*, 4 (1988), pp. 31-47

第5章 細孔壁電荷の配置制御による高透水性ナノ多孔質膜の設計

5.1 はじめに

海水の淡水化や水処理に利用される逆浸透 (RO) 膜には、高い透水性と効果的な脱塩性が求められる。1960 年代から開発されてきた酢酸セルロース膜や芳香族系ポリアミド膜をベースとした材料の最適化によって RO 膜の高性能化が実現されてきた。しかしながら、より高効率な膜を開発するためには、新しい透過メカニズムに基づく RO 膜の開発が必要となっている。このような観点から、多様なナノ構造をもつ膜材料が注目を集めている。

たとえば、酸化グラフェン(GO)などの二次元層状化合物は、高い塩阻止性と汚れに対する堅牢な耐性を示している[1-6]。Thebo らは、タンニン酸とテアニンアミノ酸を、GO 膜の還元剤と架橋剤として利用することで耐久性の問題を改善し、100%に近い塩阻止率かつ $10,000 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ もの高い透水性を報告している[4]。

分子動力学(MD)シミュレーションは、理想的な RO 膜の性能を評価するのに利用されている[7-10]。Lin らは、一部に還元処理を施した酸化グラフェン膜(rGO)の透水性と塩阻止率を MD 計算により評価している。彼らの合成した膜は、99%の塩阻止率を示したことから新しい膜材料として有望であると報告している[5]。Zhang らは、GO 膜の膨潤による剥離に起因する性能劣化を防ぐために、多孔質ポリマーと中空糸からなる複合膜を合成し、その膜性能を報告している。彼らの膜は、97~98%の高い塩阻止率を示した[6]。

共有結合性有機構造体(COF) も、分離膜として有望であると報告されている[11-16]。Ito らは、COF による多孔質構膜が高い透水性を持つことを報告している[9]。また、Zhou らは、非平衡分子動力学を利用して、多層 COF 膜の水透過性と塩阻止率を評価している。従来のナノ濾過膜よりも高い水透過性と非常に高い MgCl_2 阻止率を示し、

脱塩膜として有望であると述べている[10]。Fan らはアルミノ支持体を持つ COF 膜を合成し、従来の NF 膜よりも高い透水性を示すことを報告している[11]。しかし、塩阻止率は 12%と低く依然として課題である。

一次元のナノ細孔を備えた通常のグラファイトから作られた CNT は、フィルターやガス吸着剤だけでなく水処理膜もある[17-21]。CNT を膜に形成することには課題があるが、その透水性は MD を使用して理論的に評価されている [22-26]。Majumder らは CNT とポリアミド膜を混合させた逆浸透膜は、CNT 膜の疎水性により高い透水性と塩阻止性を示すと述べており、従来の RO 膜とは異なる透過メカニズムがあることを報告している[24]。Endo らは壁との相互作用および表面疎水性が一例拡散と表面選択性に与える影響について検討している[25]。また、Corry らは CNT の直径に着目し、0.6 nm 未満の CNT は高い透水性と塩阻止率を示すことを報告している[26]。

MD を用いて膜透過現象を研究するには、駆動力である圧力差を維持することが重要であり、FW-MD 法が膜の透過現象の研究に使用されている [7, 27-30]。多層 CNT、異なる細孔サイズ、官能基の修飾など、さまざまな構造における CNT の透水性と脱塩特性も FW-MD 法により評価されている[31-33]。これらの研究では、CNT が非極性の疎水性材料として取り扱われている。

アクアポリンのような生体膜水チャネルでは、一般的な RO 膜と異なる水透過機構が支配的であることが知られている。水素結合を形成できるアミノ酸残基が、細孔内に適切に分布し、浸透圧下で選択的かつスムーズな水分子の透過を可能にしている[34]。膜内での水素結合などの相互作用によって、水分子が膜に進入する際の透過抵抗が軽減され、さらに水分子の配向性が制御されることで迅速な輸送が実現されている。この特異な水透過メカニズムは、従来のポリマーベースの RO 膜とは異なる。したがって、このような透水機構をナノ構造膜に導入することは、革新的な水選択性分離膜を開発できる可能性がある。

本章では、FW-MD 法を使用して、部分的に電荷をもつ細孔壁のある CNT 膜の透水性を評価する。電荷を持った CNT は疎水性 CNT とは異なる特徴を持つと関画られ、これが生体膜と同様の独特の透水性をもたらす可能性がある。CNT 内部での水素結合の形成と透過速度の関係を解明し、従来の高分子膜に比べて水分子の透過性が促進されるかどうか検証する。

5.2 計算方法

5.2.1 透過シミュレーション方法

図 5.1 には計算に用いた FW-MD 法による透過シミュレーションの基本セルを示した。この図に示されるように、供給領域と透過領域を、中央に配置された膜モデルを挟んで両側に配置した。2 つの Fluctuating-wall に反対方向に異なる圧力を加えることで、一定の圧力勾配の下で膜透過を行った[35]。

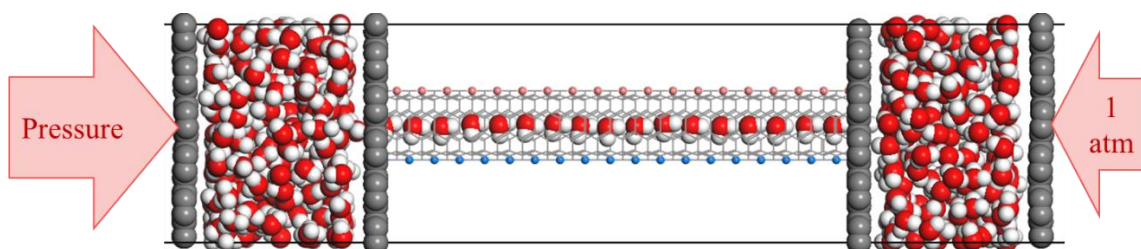


図 5.1 計算に用いた基本セル

透過シミュレーションでのナノチューブの長さは 50 \AA とした。CNT の両端に、グラフェンで膜表面構造を作成し、水分子が細孔を透過する膜モデルを構築した。供給側と透過側のそれぞれの領域に 200 分子の水分子を液体密度で封入した。透過シミュレーションは全て室温 (300 K) で行なった。水分子の配置を緩和するために、中心部の CNT とグラフェンを固定し、アンサンブル NVT、温度 300 K で 100 ps の MD 計算を行った。その後、圧力差を考慮するために、透過側の Fluctuating-wall を圧力 100 atm 、供給側の Fluctuating-wall を圧力 100 から 1000 atm まで 100 atm 刻みで変化させ、温度 300 K で 400 ps の透過シミュレーションを行った。

5.2.2 膜モデル

膜モデルとして、電荷のあるものと電荷のない2種の単層CNTを用いた。CNTのモデルとして、 3.38 \AA の細孔サイズをもつカイラル指数(5,5)とした。これは単一の水分子の通過を可能にする 3 \AA と推定されるアクアポリンの最も狭いセグメントに基づいて決定した。アクアポリンと同様に水素結合の形成を促進させるために、電荷が細孔壁に配置し、壁と透過する水分子との間に水素結合が形成されるようにした。電荷配置は、CNT壁内の原子に正電荷(0.3)または負電荷(-0.3)を割り当て、正味電荷は0とした。なお予備計算として原子電荷をより大きくしたものについて検討したが、水の透過が非常に遅くなった。そのため、水分子の電荷と同程度とした。電荷配置が異なる2つの膜モデルを検討した。直線モデルは細孔に沿って正および負の電荷が直線状に配置されているのに対し、二重らせんモデルは細孔に沿って正および負の原子電荷の配置がらせん状になっている。それら2つの膜モデルを図5.2に示す。

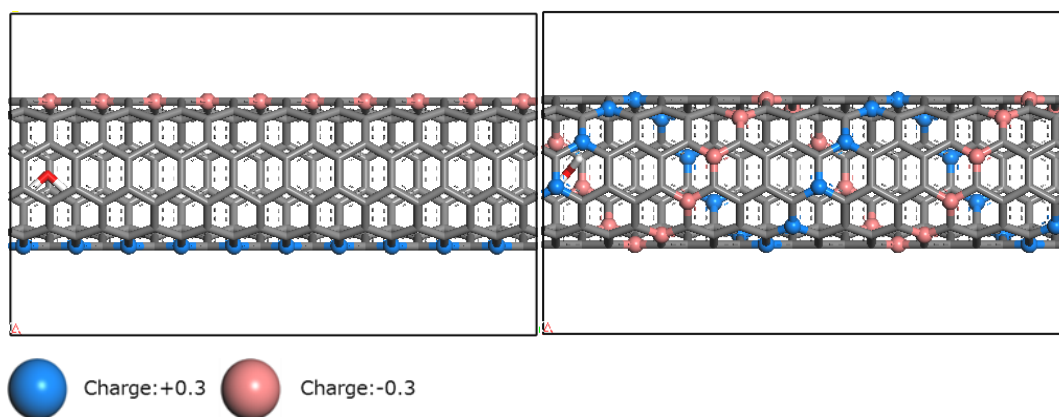


図 5.2 2つの膜モデルにおける細孔の側面図 (左) 直線モデル, (右) 二重らせんモデル。電荷をもつ炭素状原子は青または赤で着色してある。

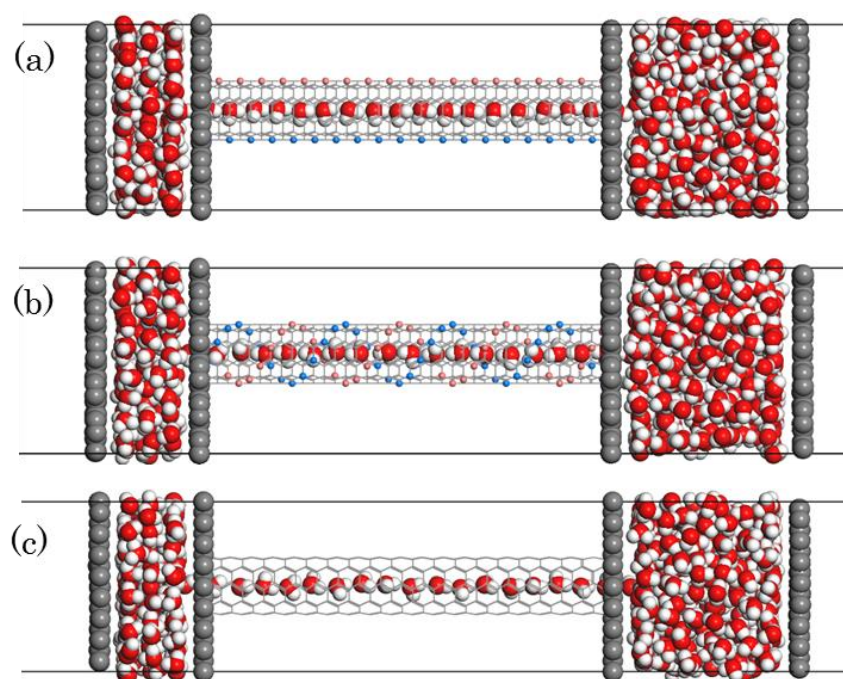


図 5.3 透過シミュレーション結果から得られた 500 ps における基本セルの側面図

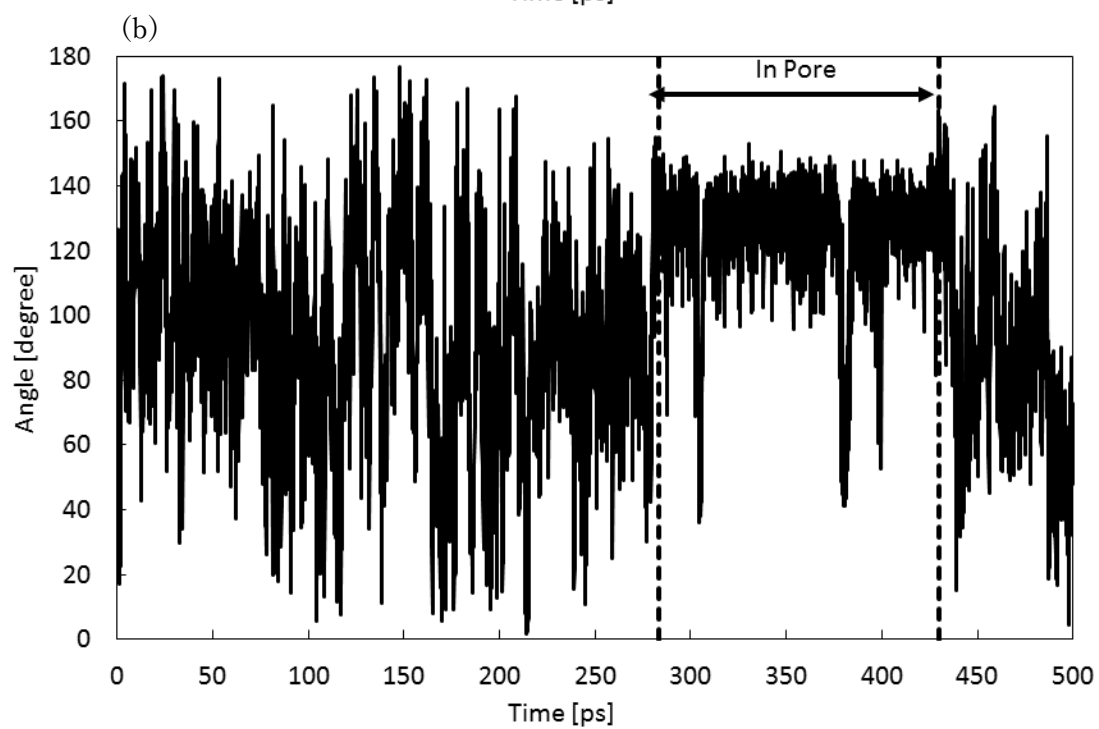
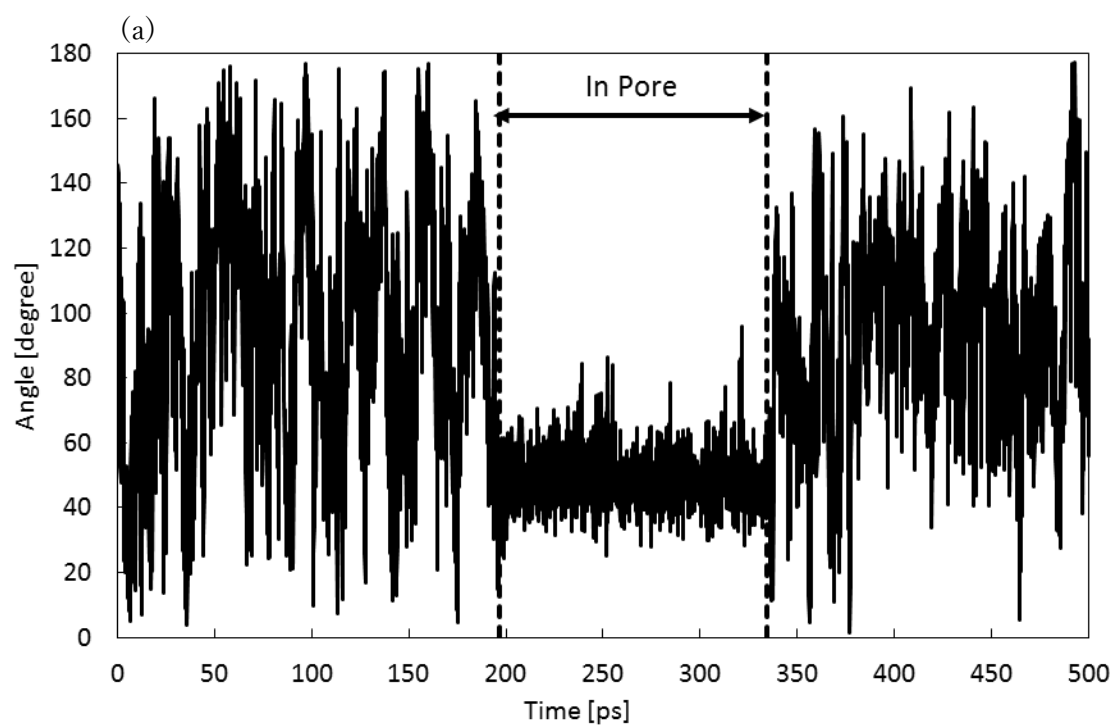
(a) 直線モデル、(b) 二重らせんモデル、(c) 無電荷モデル

5.3 結果及び考察

供給領域の圧力に 500 atm を加えた透過シミュレーション結果における 500 ps 後の基本セルのスナップショットを図 5.3 に示す。この図は、水分子が左側の供給領域から右側に浸透し、供給領域の体積が減少していることがわかる。細孔サイズから予想されるように、水分子が細孔内に順次侵入し、一列になって拡散することが示されている。さらに、直線モデル (図 5.3 (a)) では、水分子は細孔壁にある電荷の影響を受けて常に一定の配向性を維持していた。具体的には、水分子の水素原子は壁に向かって整列し、残りの水素原子はその前の水分子の酸素原子と水素結合を形成する。逆に、二重らせんモデル (図 5.3 (b)) では、細孔壁上の電荷のらせん配置により、細孔を通る水分子は回転運動をしていた。細孔壁に電荷を配置していない無電荷モデル (図 5.3 (c)) では、水分子は水素原子を透過側に向ける傾向があり、隣接する水分子間で水素結合が形成されていた。細孔壁とは水素結合を形成していないため、水分子の配向性は、線形または二重らせんモデルで観察されるよりも乱れている。細孔壁上の原子電荷の存在により、透過する水分子の配向性は明らかに変化していた。

分子配向の時間的変化を分析するために、水分子の双極子モーメントと透過方向の間の角度変化を解析した。透過する単一の水分子に着目したときの角度プロットを図 5.4 に示す。分子は、膜内での挙動とは異なり、供給領域または透過領域に存在する間、頻繁に回転していることが示されている。それに対して、図 5.4 (a) では分子が細孔内に存在する間、角度は供給領域または透過領域と比較してほとんど変化しておらず、透過中にはほぼ一定の配向性を維持していることがわかる。図 5.4 (b) では、細孔壁上にらせん状に電荷が配置されていることで、細孔内での水分子の回転が起こり瞬間的に大きな変化もみられたが、細孔内での配向角の分布はほぼ一定であり、分子の回転が細孔壁上の原子との静電相互作用によって制御されていることを示唆している。一方、図 5.4 (c) では細孔内の水分子の角度振幅が (a) と (b) に比べてより広範囲となって

いる。角度は約 30° を中心として振動し、約 $\pm 20^\circ$ の振動幅を示していた。細孔直径が 1 つの水分子のサイズに近い場合には、水分子同士が水素結合を形成しながら一列に拡散する。さらに、膜細孔壁に電荷が存在する場合には、細孔壁との水素結合生成が優先され、分子配向性がより強く制御された透過が起こることが明らかとなった。



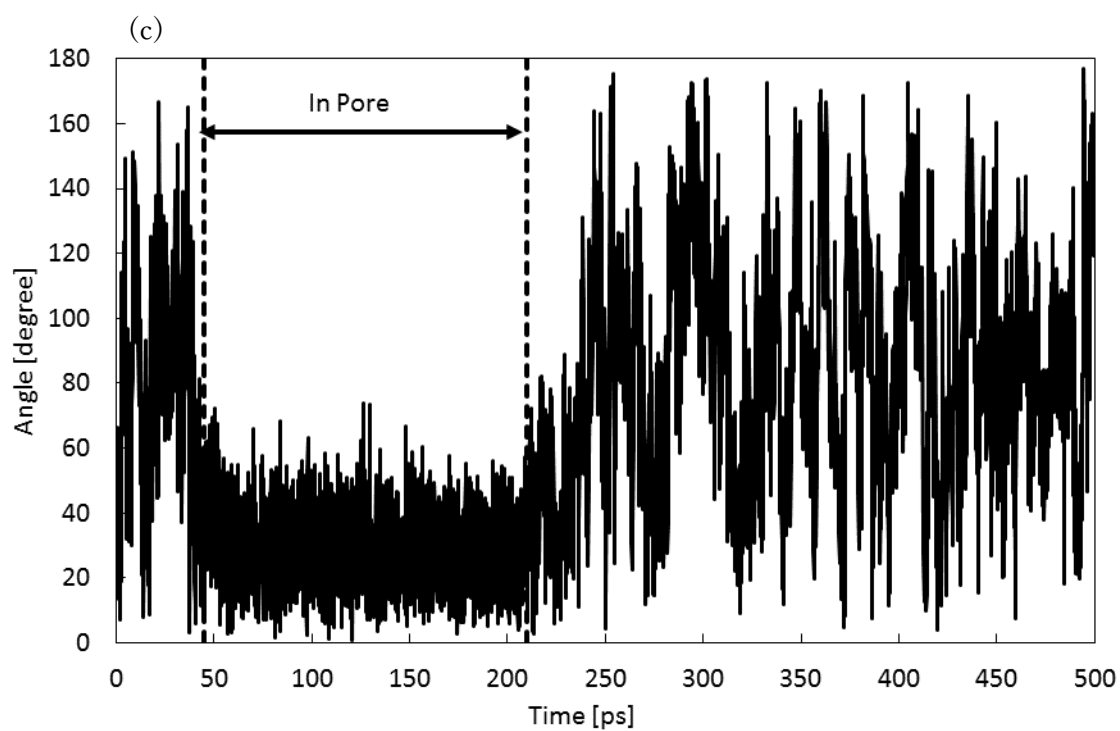


図 5.4 膜を透過する 1 つの水分子の配向角の時間変化 (500 atm)

(a) 直線モデル、(b) 二重らせんモデル、(c) 無電荷モデル

図 5.5 にはバルク中（供給側、透過側）での水分子の平均水素結合と CNT（無電荷、直線、二重らせんモデル）内の平均水素結合数を示す。この水素結合数の算出は透過方向に CNT の周期境界条件を適用し、水一分子に力を加えた時の水素結合数の時間平均である。水素結合と透水性に関しては、RO 膜において溶質の阻止率と水素結合の観点から考察した報告例がある[37]。よって、水素結合形成が水の透過速度を決める重要な要因であり、液相系と同等の水素結合数が理想的であると考えられる。

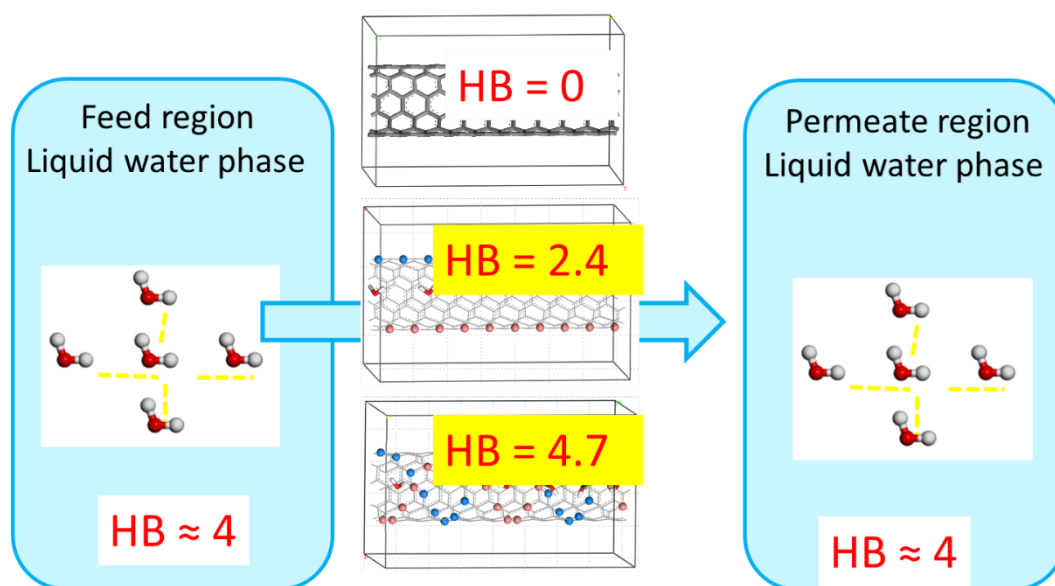


図 5.5 バルク中と CNT 内での水分子の平均水素結合数

透過側領域における水分子の個数変化について解析した結果を図 5.6 に示す。膜透過では透過水分子数は線形に増加し、その傾きから透過流束が求められる。図に示されるように、透過分子数は線形に増加しており、一定の圧力差を駆動力とした透過現象が良好にシミュレーションできていることを示唆している。またその傾きは供給側圧力の増加に伴って大きくなっている。一方、細孔壁に電荷がない(c)のモデルでは、供給側圧力が 200 atm 以下では水分子が逆流する挙動もみられ、線形な増加とはいえない結果となった。これは透過抵抗が駆動力よりも大きいためである。(a)と(b)では 200 atm 以下でも一定の透過が起こっていることから、細孔壁に電荷を付与することで水分子がより小さな駆動力で透過できるようになったことがわかる。また 200 atm 以下の場合について(a)と(b)を比較すると、(a)の方が透過分子の増加が大きい。これは(a)の方が透過抵抗が小さいことを示している。図 5.3 に示されるように、(b)では分子の回転を伴う透過が起きているのに対し、(a)では分子が回転することなく透過している。このような分子の回転によるエネルギー損失が透過抵抗を大きくしている要因だと推測される。

図 5.7 には MD 計算結果から求めた透過側の水分子数の経時変化と供給圧力の関係を示した。直線モデルでは 200 atm 以下の範囲で最も大きい透過流束を示しているが、それよりも高い圧力では二重らせんモデルが最も大きな透過流束を示した。直線モデルと二重らせんモデルの細孔壁の電荷密度の違いを考慮すると、後者の方が細孔壁の電荷密度が 2 倍大きい。透過流束が比較的小さい低圧では、水分子の移動速度が遅くなるため、細孔壁との水素結合形成が容易に起こる。その結果、電荷密度の大きい二重らせんモデルは透過抵抗が増加し、結果的に流束が減少する。それに対して、高圧下では、透過する水分子の移動速度が速くなるため、細孔壁と水素結合を形成することが困難になる。したがって、細孔壁の電荷密度が大きい二重らせんモデルにおいてより水素結合が形成され、配向性が制御された水の透過が起こり、結果としてより大

きな流束になったと考えられる。一方、無電荷モデルでは、細孔内での水分子の配向性が制御されておらず、また細孔壁の疎水効果により水分子が細孔に入る頻度が低下するため透水性が減少したと考えられる。

このモデルで計算されたすべての流束は、報告されているアクアポリン中の水分子透過速度 108 mole./s を上回っていた[34]。これはこの研究で設定した供給圧力差がアクアポリンの透過駆動力である浸透圧よりも高いことも影響している。Hinds らは[36]は、CNT 垂直配向膜を合成し、透過係数が $4.68 \times 10^{-5} \text{ m mol/m}^2/\text{s}/\text{bar}$ であると報告していた。本研究の二重らせんモデルにおける透過係数は $4.35 \times 10^{-6} \text{ m mol/m}^2/\text{s}/\text{bar}$ であり、両者を比較すると約 10 倍の差があった。これは、実験で使用された膜の不完全性によるものであり、本研究の膜モデルには欠陥がないため、透過シミュレーションの値が実験値よりも小さいのは当然であると考えられる。

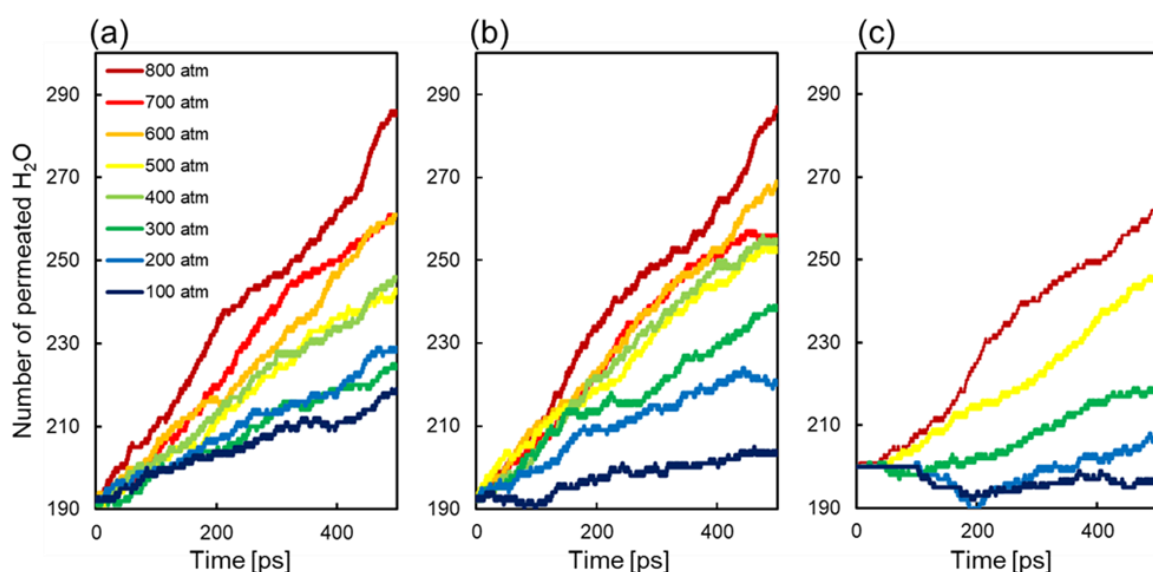


図 5.6 異なる加圧力条件における透過水分子数の変化

(a) 直線モデル、(b) 二重らせんモデル、(c) 無電荷モデル

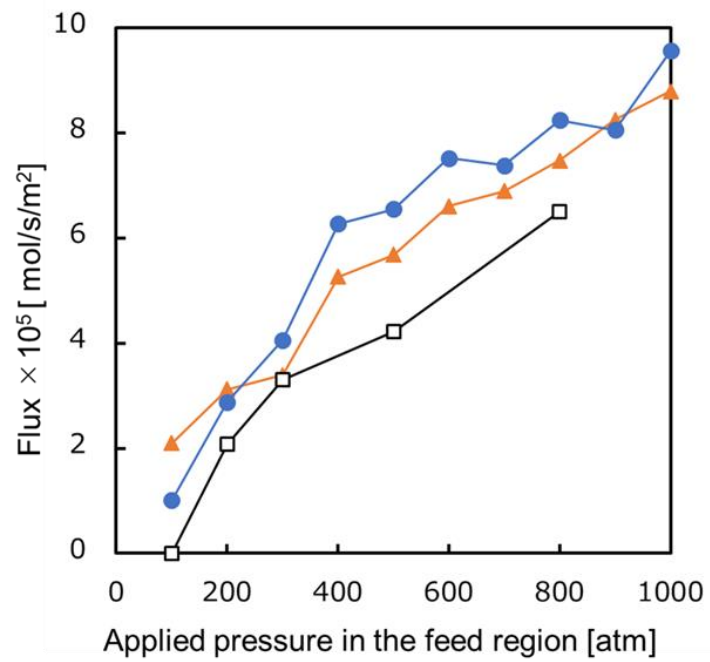


図 5.7 3つの異なるモデルの適用された供給圧力に対する流束の依存性

- 二重らせんモデル、▲ 直線モデル、□ 無電荷モデル

5.4 結論

電荷をもつ CNT 膜における水の透過について FW-MD 法による NEMD シミュレーションを行った。本章では、細孔壁上の 2 つの異なる電荷配置モデルである直線モデルと、二重らせんモデルについて検討した。後者は、細孔壁との水素結合の頻繁な形成により、200 atm 以上の高い供給圧力において高い透過流束を示した。電荷をもつ CNT モデルにおける透過流束は、無電荷 CNT モデルにおけるものと比較して、より高い水透過流束を示した。無電荷モデルの流束は、供給圧力が 100 atm 以下ではほぼゼロであった。これは疎水性効果によるものであると考えられた。したがって、電荷配置の最適化により、特により低い圧力において、CNT 多孔膜の水透過性が向上することが明らかとなった。これは、従来の RO 膜とは異なる透過機構に基づくものであり、現状の RO 膜の更なる高性能化の可能性を示唆している。

参考文献

- [1] P. Su, F. Wang, Z. Li, C.Y. Tang, W. Li, *J. Mater. Chem. A*, **8**, (2020) pp. 15319-15340
- [2] M. Zhang, K. Guan, Y. Ji, G. Liu, W. Jin, N. Xu, *Nat. Commun.*, **10**, (2019) 1253
- [3] J. Liu, N. Wang, L.J. Yu, A. Karton, W. Li, W.X. Zhang, F.Y. Guo, L.L. Hou, Q.F. Cheng, L. Jiang, D.A. Weitz, Y. Zhao, *Nat. Commun.*, **8**, (2017) 2011
- [4] K.H. Thebo, X. Qian, Q. Zhang, L. Chen, H. Cheng, W. Ren, *Nat. Commun.*, **9**, (2018) p1486
- [5] L.-C. Lin, J.C. Grossman, *Nat. Commun.*, **6**, (2015) pp. 1-7
- [6] C. Zhang, B.H. Wu, M.Q. Ma, Z. Wang, Z.K. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, (2019) pp. 3811-3841
- [7] L.-C. Lin, J. Choi, J.C. Grossman, *Chem. Commun.*, **51**, (2015) pp.14921-14924
- [8] W. Zhang, L. Zhang, H. Zhao, B. Li, H. Ma, *J. Mater. Chem. A*, **6**, (2018) pp. 13331-13339
- [9] Itoh, Y., S. Chen, R. Hirahara, T. Konda, T. Aoki, T. Ueda, I. Shimada, J. Cannon James, C. Shao, J. Shiomi, V. Tabata Kazuhito, H. Noji, K. Sato, T. Aida, *Science*, **376**, (2022) pp. 738-743
- [10] W. Zhou, M. Wei, X. Zhang, F. Xu, Y. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, (2019) pp. 16847-16854
- [11] H. Fan, J. Gu, H. Meng, A. Knebel, J. Caro, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **57**, (2018) pp. 4083-4087
- [12] S. Rathinavel, K. Priyadharshini, D. Panda, *Mater. Sci. Eng. B*, **268**, 115095 (2021).
- [13] A.O.A. Rashed, Merenda, T. Kondo, M. Lima, J. Razal, L. Kong, C. Huynh, L.F. Dumée, *Sep Purif Technol*, **257**, (2021) 2019
- [14] M. Sianipar, S.H. Kim, K. Khoiruddin, F. Iskandar, I.G. Wenten, *RSC Adv.*, **7**, (2017) pp. 51175-51198

- [15] M. S. Dresselhaus, D. Gene, A. Phaedon, (2001).
- [16] M. Meyyappan, "Carbon Nanotubes: Science and Applications," (2005).
- [17] M. Takaba, T. Hisabe, T. Shimizu, M.K. Alam, *J. Membr. Sci.*, **522**, (2017) pp. 237-244
- [18] R. Nagumo, Y. Muraki, S. Iwata, H. Mori, H. Takaba, H. Yamada, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, (2016) pp. 8200 -8206
- [19] A.R. Shaikh, E. Kamio, H. Takaba, H. Matsuyama, *J. Phys. Chem. B*, **119**, (2015). pp. 263-273
- [20] T. K. Yoshioka, K. Nakagawa, T. Shintani, H.-C. Wu, H. Matsuyama, Y. Fujimura, T. Kawakatsu, *Membranes*, **8**, (2018) 127
- [21] T. Araki, R. Cruz-Silva, S. Tejima, K. Takeuchi, T. Hayashi, S. Inukai, T. Noguchi, A. Tanioka, T. Kawaguchi, M. Terrones, M. Endo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, (2015) pp. 24566-24575
- [22] G. Hummer, J.C. Rasaiah, J.P. Noworyta, *Nature*, **414**, (2001) pp. 188-190
- [23] Kalra, A., S. Garde, G. Hummer, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **100**, (2003) 10175
- [24] Majumder, M., N. Chopra, R. Andrews, B.J. Hinds, *Nature*, **438**, (2005) pp. 44-45
- [25] Corry, B., *J. Phys. Chem. B*, **112**, (2008) pp.1427-1434
- [26] Higuchi, H., M. Miyagawa, H. Takaba, *Membranes*, **12**, (2022) 1249
- [27] F. Hirosawa, K. Watanabe, M. Miyagawa, H. Takaba, *J. Membr. Sci.*, **677**, (2023) 121594
- [28] F. Hirosawa, M. Miyagawa, H. Takaba, *Membranes*, **13**, (2023) 278
- [29] T. Yoshioka, T. Tsuru, M. Asaeda, *Sep. Purif. Technol.*, **25**, (2001) pp. 441-449
- [30] C. Rizzuto, G. Pugliese, M.A. Bahattab, S.A. Aljlil, E. Drioli, E. Tocci, *Separ. Purif. Technol.*, **193**, (2018). pp. 378-385
- [31] M. Thomas, B. Corry, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, **374**, (2016) 20150020
- [32] W.-F. Chan, H.Y. Chen, A. Surapathi, M.G. Taylor, X. Shao, E. Marand, J.K. Johnson,

ACS Nano, **7**, (2013) pp. 5308-5319

- [33] W.D. Nicholls, M.K. Borg, D.A. Lockerby, J.M. Reese, *Mol. Simul.*, **38** (2012) pp. 781-785
- [34] B.L. De Groot, H. Grubmüller, *Science*, **294**, (2001) pp. 2353-2357
- [35] H. Takaba, Y. Onumata, S.I. Nakao, *J. Chem. Phys.*, **127**, (2007) pp. 054703–054709
- [36] B.J. Hinds, N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas, L.G. Bachas, *Science*, **303**, (2004) pp. 62-65
- [37] M. Shen, S. Keten, R. M. Lueptow, *J.Membr.Sci*, **506** (2016) pp. 95-108

第6章 非平衡分子動力学による高透水性新規膜構造の提案と評価

6.1 はじめに

水処理用の逆浸透膜では、プロセスの効率化のため、低圧でも高い透水性と塩阻止性能を有する膜の開発が望まれている。アクアポリンのような生体膜の水チャネルにおける水の透過では、細孔壁を構成するアミノ酸残基との水素結合による水分子の高速輸送が実現されている[1]。このような透過メカニズムは、高分子の溶解・拡散をベースとした従来の逆浸透膜とは異なるものである。従って、アクアポリンのような、新しい透過メカニズムに基づく圧力差を駆動力とした人工膜が実現できれば、より高性能な水処理膜の開発につなげることができる。しかしながら、アクアポリンは生体物質であり不安定なため、実際の分離膜プロセスに組み込むことは困難であり実験的な開発は容易ではない。近年、特異的な水透過機構をもつ材料として、超分子重合によるフッ素化ナノチューブが報告されている[2]。このナノチューブはアクアポリンと比べて 4500 倍の透水速度と 100%の塩阻止を示し、吸着カラムとして有効な構造であった。

本研究では、新規水選択透過膜として、超分子である 2-フェニル-1,3,4-オキサジアゾールの環状四量体の柱状構造に着目した。この分子の環状四量体は π — π 相互作用による自己組織化による積層構造により細孔を持つことが報告されている[3]。積層した分子はさらに自己組織化することから、透過に適した微細孔をもつ逆浸透膜を作成できる可能性がある。そこで本章ではこの超分子を膜化したときの透水性と透過機構について FW-MD 法を用いて検討した。従来の逆浸透膜と透過速度を比較することで新規膜の性能の理論評価を行った。

6.2 計算方法

膜透過シミュレーション方法として膜透過現象を扱える非平衡分子動力学法 (NEMD) である Fluctuating-wall MD 法を用いた[4,5]。超分子膜のモデルとして、2-Phenyl-1,3,4-oxadiazole (POZ) の環状体を積層させたものを考慮した。POZ を複数積層させて図 6.1(a)に示すような環状四量体を作成し、それを 6 層重ねて厚み約 2 nm の POZ 膜を作成した。POZ 膜の初期構造は密度汎関数法(DFT)により構造最適化計算 (GGA-PBE)を適用することで安定構造を得た。シミュレーションでは原子座標は固定した。図 6.1(b)には作製した $2 \times 2 \times 6$ の POZ 膜からなる MD 基本セルの側面図を示した。環状 4 量体で形成される細孔径は約 5 Å であり、積層することで 1 次元細孔が形成される。図 6.1(b)に示すように、1 次元細孔が透過方向と等しくなるように POZ 膜を配置した。POZ 間は van der Waals 相互作用によって凝集し、図 6.1(c)に示すように膜表面上で構造的な隙間を生じるが、その隙間は狭すぎて水分子が透過することはできない。また、膜モデルの細孔径が水の透過性に与える影響を考察するために細孔径が異なる POZ 膜を作成した。環状を形成する POZ 分子の数を変えることで細孔径を変化させることができる。環状六量体と環状八量体の構造を図 6.1(d)に示す。各環状 POZ の構造は DFT を用いて最適化(GGA-PBE)した。細孔径は 5 Å~12 Å であり、環状四員環と環状八員環では細孔は円に近く、環状六員環では長方形である。また、環状六員環と環状八員環では細孔表面に N 原子が露出している。

図 6.1(b)で示される FW-MD 法で使用した基本セルの大きさは $25.6669 \text{ Å} \times 25.8250 \text{ Å} \times 150.0000 \text{ Å}$ であり、透過方向を除いて周期境界条件が適用される供給領域と透過領域には、それぞれ 500 分子の水分子を配置し液相とした。各液相にかかる圧力は液体領域の両端に配置した二つの Fluctuating-wall で制御し、供給側は 30~100atm 透過側は 1atm になるよう独立に制御した。速度スケールリングを用いて温度を 300 K に制御した[5]。膜表面方向には体積は膨張しないものとした。積分時間は 1 fs とし、透過

を観察するために十分な時間である 10 ns のシミュレーションを実施した。原子間相互作用には cvff ポテンシャル[6]を用い、静電的相互作用は Ewald 法、Lennard-Jones 相互作用の計算にはカットオフ距離は 10 Å を採用した。

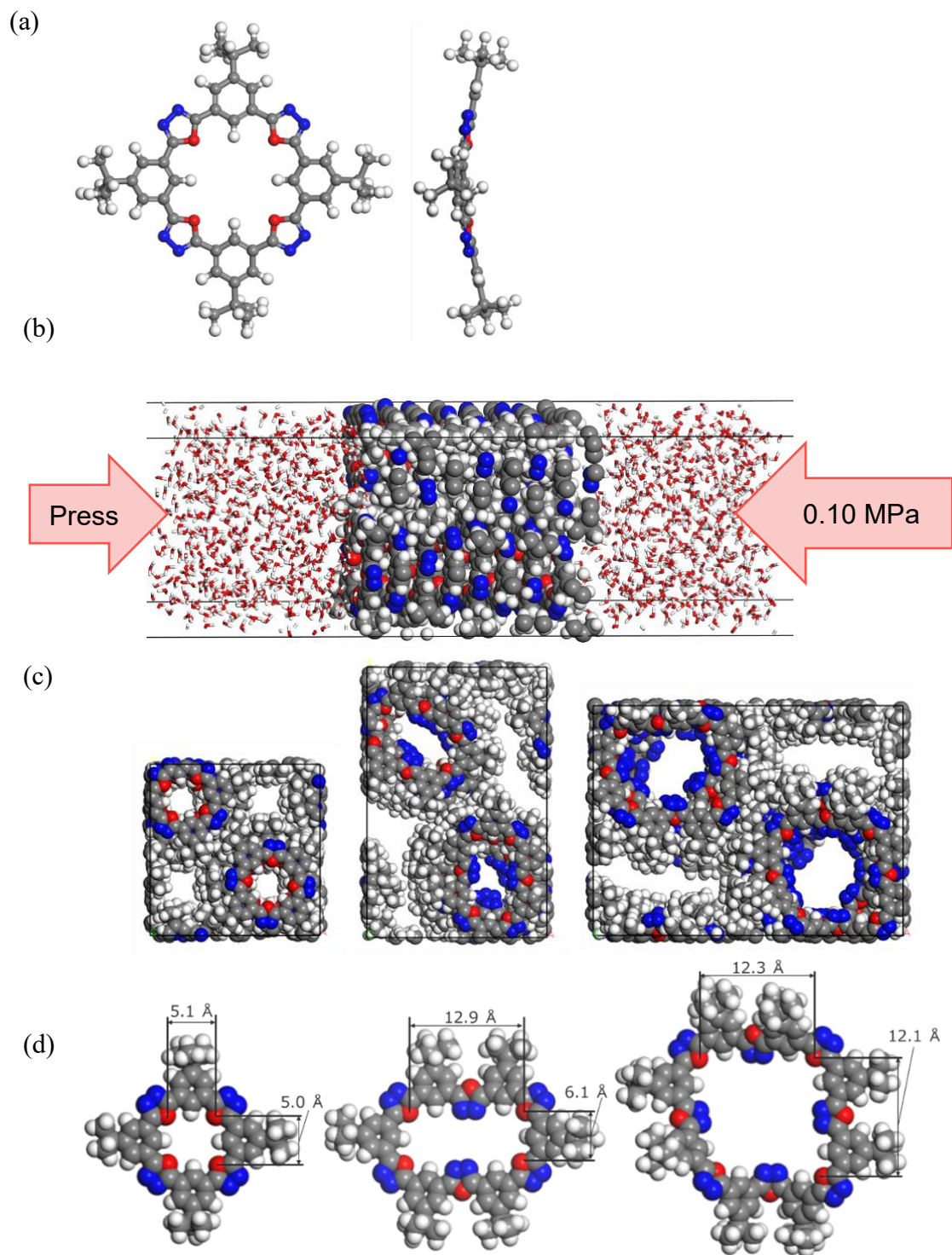


図 6.1 (a) 2-フェニル-1,3,4-オキサジアゾールの環状四量体分子 (b) FW-MD 法で用いた基本セル (c) 各超分子膜セルの上面図 (d) 環状四量体、環状六量体、環状八量体 POZ 分子の細孔径。白色、灰色、青色、赤色はそれぞれ H、C、N、O 原子を示す。

6.3 結果及び考察

6.3.1 新規膜の透水性の定量評価

供給側圧力 100 atm での環状四量体の POZ 膜の FW-MD 法による透過シミュレーションの結果を図 6.2 に示す。水分子は左の供給側から右に透過しており、供給側の体積が時間の経過とともにわずかに減少していることがわかる。また、細孔内には水分子が一分子ずつ透過し、ワイヤ状に連なりながら一列に透過していた。図 6.2(b)に示されるように、時間が経過しても水分子の列は途切れることはなく連続的であった。水分子は、透過方向に対して常に一定の配向性を保持して透過している。これは、透過している水分子が前後の水分子と水素結合を形成しているためである。POZ 膜の細孔径は約 5 Å であり、水分子は 1 分子ずつしか細孔に侵入できない。そのため、連続的な水素結合を形成しながら膜を透過したと考えられる。なお、供給側圧力を 3.0 MPa、5.0 MPa、8.0 MPa と変化させても同様の傾向が得られた。

このような水素結合を形成した一列透過のダイナミクスを調べるために、透過水分子数の経時変化を求めた。図 6.3(a)には FW-MD 法中の透過領域における相対的な水分子数の経時変化を示す。 N_0 は 0 fs における透過領域の初期水分子数である。約 3 ns まで透過分子は 0 であったが、その後増加し、約 7 ns 以降に急激に線形に増加した。計算の開始時点では膜内に水分子が存在してなかったため、細孔が水分子で満たされるまでに 3 ns かかり、約 7 ns 以降で水分子のダイナミクスが定常になったと考えられる。

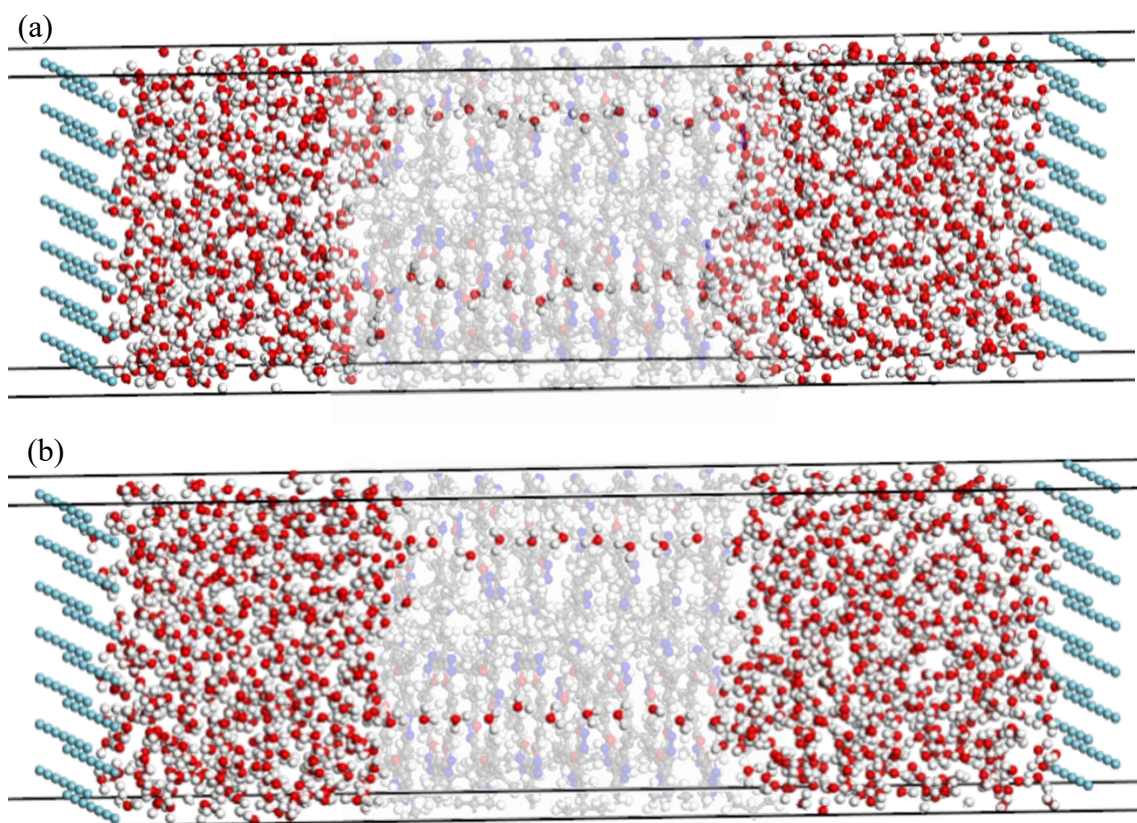


図 6.2 (a) 5 ns, (b) 10 ns 時の基本セルにおける結果のスナップショット

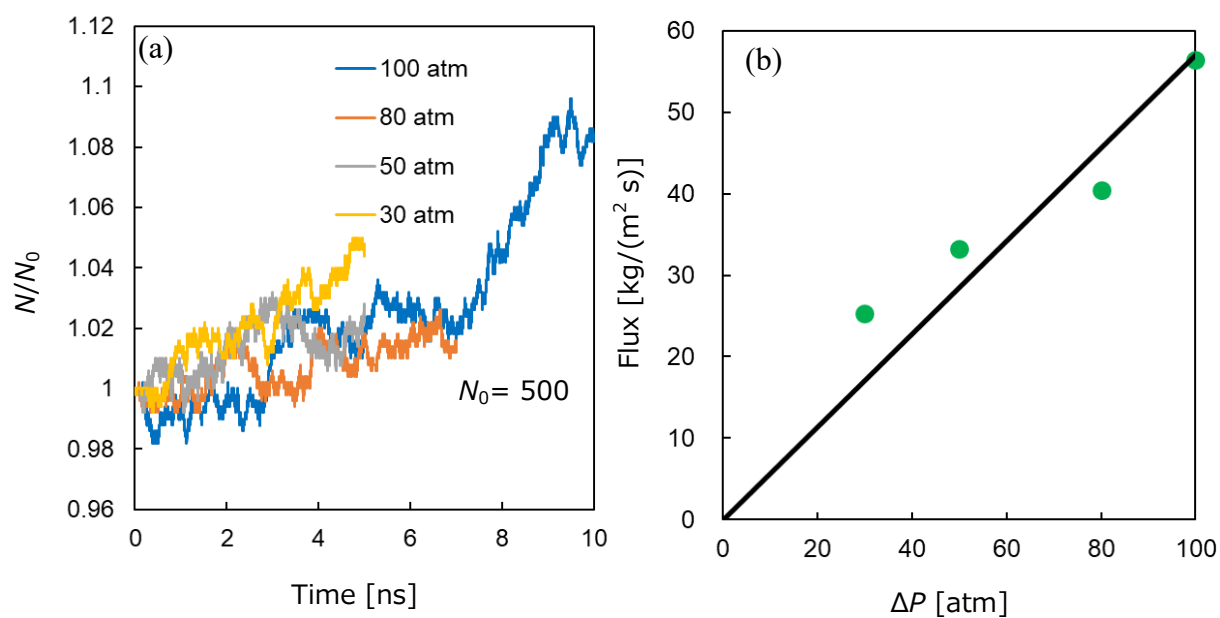


図 6.3 (a) 圧力差 10.0 MPa における透過領域の水分子数の経時変化

(b) 透過流束の圧力依存性

定圧透過の場合、透過分子数は時間に対して線形に増加する。約 7 ns 以降を線形変化と考えると、その傾きから透過流束を算出した。供給側の圧力を変化させたシミュレーション結果も加えて、図 6.3(b)に透過流束の圧力依存性を示した。この図に示されるように、透過流束は圧力の増加にともなって線形に増加した。線形の依存性は一般的な RO 膜で観察されるものであり、この結果は FW-MD 法の妥当性を示しているともいえる。また、圧力差で透過流束を補正した環状四量体 POZ 膜の透過係数は、一般的な逆浸透膜の 2 倍弱であり、透過流束では生体膜のアクアポリンと匹敵する透水性をもつことが示された（表 6.1）。POZ 膜の細孔壁はそれよりも親水的であり、それが透過流束に影響する可能性がある。水素結合の影響についての考察は次節において行う。

表 6.1 透過流束 ($\Delta P = 100 \text{ atm}$) と透過係数の比較

	透過流束 [kg/(m ² s)]	透過係数 [$\times 10^{-14}$ kg m/(Pa m ² s)]
一般的な RO 膜	0.3	0.86
アクアポリン	58.0	-
環状四量体分子	56	1.5

6.3.2 細孔径が透水性に及ぼす影響

図 6.5 には、透過領域における水分子数比の経時変化を示した。計算の初期においては、膜内に吸着する水分子数が多いため水分子数比が減少している。減少の幅は、細孔径が大きいほど顕著であった。しかしながら、どちらの膜モデルでも 2 ns 以降は、ほぼ線形に増加し定常状態になった。

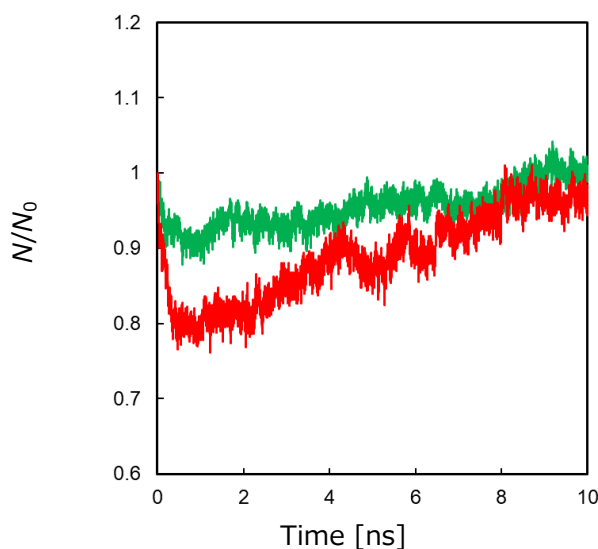


図 6.5 圧力差 100 atm における六量体膜、八量体膜の透過領域の水分子数の経時変化
(緑: 六量体、赤: 八量体)

図 6.6 には、環状六量体と環状八量体の POZ 膜における、10 ns 時の膜細孔内のスナップショットを示した。膜細孔内の水分子に着目するため、細孔内部では水分子がワイヤ状とならずに透過していた。環状六量体 POZ 膜では、水分子がお互いに水素結合してクラスター化しており、細孔内部で不連続な配置となっていた。また、環状八量体 POZ 膜でも水分子はクラスター化しており、水分子は透過方向に対して連続的に水素結合を形成しているものの、水分子同士の水素結合も発達している。また、他の POZ 膜ではあまりみられなかった膜を構成する極性原子との水素結合形成もみ

られる。このように水分子同士が三次元的に水素結合することで、水分子の動きが乱雑となっていることが推測される。一方、環状四量体 POZ 膜では、水分子が一つ入る細孔径であるため、一列に整列しながら連続的な水素結合を形成していた。このように、膜細孔壁との水素結合が起こりにくいことで、スムーズな透過が実現され、結果として高い透水性が実現できたと考えられる。

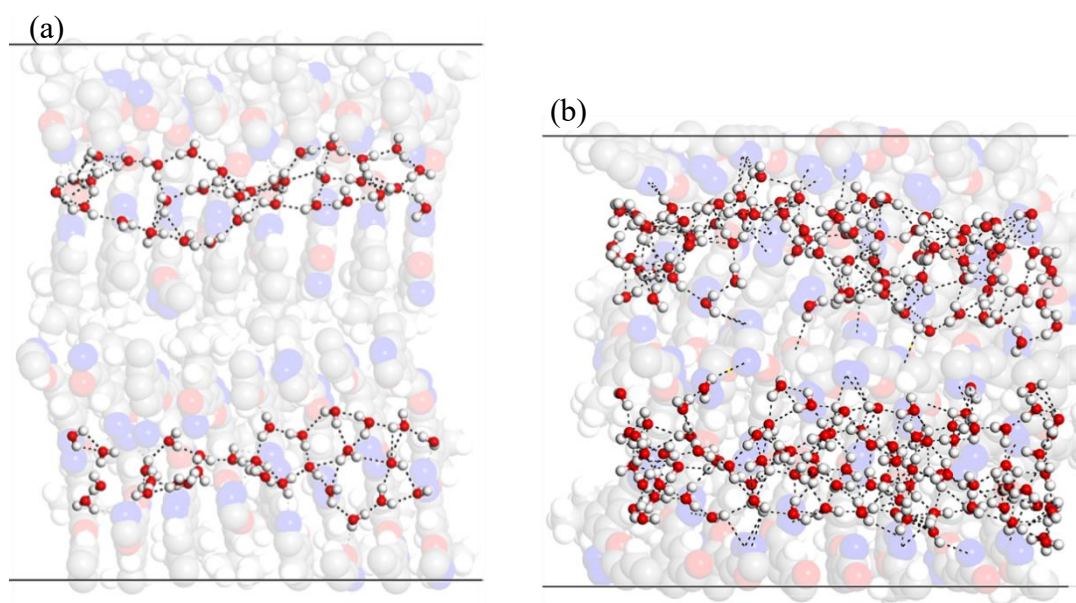


図 6.6 (a) 六量体 10 ns, (b) 八量体 10 ns 時の膜細孔内における結果のスナップショット

表 6.2 には、各 POZ 膜の透過流束と透過係数の計算値を示した。環状四量体の POZ 膜が、開孔比がもっとも小さいにもかかわらず、一番高い透過性を示した。一般的に細孔径が大きく、開孔比が大きい膜の方が透過流束は大きくなると期待される。環状六量体 POZ 膜と環状八量体 POZ 膜ではこの傾向と一致するが、環状四量体 POZ 膜では異なる結果となった。

表 6.2 各 POZ 膜における開孔比と透過流束の比較

	Flux [kg/(m ² s)]	Permeability [$\times 10^{-14}$ kg m / (Pa m ² s)]	Surface Pore Ratio	Flux/Surface Pore ratio	Ave. Hbonds in Mem.
四量体	56	1.50	0.04	905	2.58
六量体	11	0.31	0.07	154	2.50
八量体	28	0.87	0.11	262	3.05

6.4 結言

POZ を環状に積層させた POZ 膜の分子モデルを作成し、膜化したときの透過性を FW-MD 法で検証した。環状四量体で構成される POZ 膜では従来の RO 膜よりも高い透水性が得られることがわかった。膜内部で水分子は、ワイヤ状に一系列に水素結合を形成しながら膜を透過する様子が明らかとなった。また、環状の POZ 分子数を変えて異なる細孔径をもつ POZ 膜の透過性を同様に評価した。その結果、細孔径が大きくなり、開孔比が大きくなったにも関わらず、透過流束は環状四量体の POZ 膜よりも減少することが明らかとなった。これは、環状六量体以上では水分子がバルク状に水素結合多数係数することで、環状四量体とは異なる様式で透過するためだと推測された。つまり、POZ 膜は高い透水性を示す可能性があるが、それは細孔径が水分子程度の場合に限られることが明らかとなった。膜内の水分子の水素結合が透過方向に対して連続的であり、膜細孔壁との水素結合が起こりにくいほど、水分子は規則正しく移動する。その結果、高い透水性が実現できると考えられる。POZ 膜はそのような分離機構を実現する可能性があり、高性能な逆浸透膜に有望な膜材料候補だと考えられる。

参考文献

- [1] A. kidera, M. Ikeda, *Biochemistry*, **80**, 10 (2008), pp. 940-947
- [2] Y. Itoh, *et al.*, *Science*, **376**, (2022) pp. 738-743
- [3] K. Ono, K. Tsukamoto, *Nano Lett*, **9** (1) 2009, pp. 122–125
- [4] H. Takaba, Y. Onumata, S.Nakao, *J. Chem. Phys.*, **127** (2007) 054073.
- [5] M.P. Allen, D.J. Tildesley, “Computer Simulation of Liquids: Second Edition,” Second Edition, 2017, Oxford University Press.
- [6] P. Dauber-Osguthorpe, V. A. Roberts, D. J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest A. T. Hagler. *Proteins: Structure, Function and Genetics*, **4**, (1988) pp. 31-47

第7章 総括

本論文は、水処理分野などに応用される、ナノ細孔をもつ分離膜における液相透過現象の解明を目的として、分子シミュレーション手法の一つである非平衡分子動力学法による検討の結果をまとめたものである。分子シミュレーションはナノ構造体における流動現象を分子レベルで解析できる手法であるが、膜透過現象のような非平衡系への適用においては、方法論的な困難さと計算負荷の観点から、これまでの研究例は限られていた。本論文では、非平衡系を取り扱える Fluctuating-wall 分子動力学 (FW-MD) 法に注目し、これまで報告例がなかった液相の膜分離系のシミュレーションに適用した。本論文は全7章からなる。

第2章の非平衡分子動力学法による正浸透流の定量評価では、FW-MD 法の FO プロセスへの適用可能性を評価すること目的として、異なる溶液濃度において正浸透流の定量評価を行った。まず仮想的な半透膜を考慮した FW-MD 法を実施し、希薄溶液系での FO 膜における透過流束を定量的に再現できることを示した。一方、高濃度溶液では溶質濃度と浸透圧の相関が非線形になるため、van't Hoff 式に基づく定量評価はできなかった。高濃度溶液の浸透圧の非線形変化においては、溶媒-溶質間の相互作用が大きく影響する。そこで、溶媒-溶質間の相互作用に基づく溶媒和構造に注目し、溶質の溶媒配位数によって見かけ上の濃度を補正することで高濃度溶液の透過流束を推定した。その結果、溶媒-溶質原子間の相互作用が比較的大きい高濃度領域においても、透過流束を定量的にシミュレーションできることが明らかとなった。以上より、FW-MD 法で FO の浸透流を取り扱えることが示された。

第3章の逆浸透ゼオライト膜による有機溶媒分離過程のシミュレーションでは、PV で優れた性能を示す NaY 型ゼオライト膜を OSRO に適用した場合の分離性能を、FW-MD 法で予測した。その結果、ベンゼン/シクロヘキサン混合系の OSRO において、PV で報告されているような高い分離性能を示さないことが明らかとなった。この要

因としては、透過側が真空の PV と比較して、RO では液相系であるために透過側での透過抵抗が大きくなるためだと考えられる。一方、NaY 型ゼオライト中でより大きな拡散性を示す分離系、メタノール、エタノール/シクロヘキサン混合系では高い分離性能が得られることが明らかとなった。したがって、ゼオライト膜の OSRO では PV から想定される分離特性と異なる場合があり、OSRO に適した分離系や膜材料を選定する必要があることが示された。

第 4 章の有機溶媒分離におけるゼオライト膜表面改質の影響では、透過流束を改善するために極性が小さい USY（ハイシリカ FAU 型ゼオライト）膜を選定し、OSRO での有効性を FW-MD 法で検証した。また、第 3 章の結果から、OSRO では透過側膜表面での脱離挙動が大きな透過抵抗となっている可能性が示唆された。そこで、透過側の膜表面改質効果についても検討した。その結果、エタノール/シクロヘキサン混合系において、OSRO 分離では NaY 型よりもハイシリカ FAU 型ゼオライトの方が、透過流束と選択性どちらにおいても優れていることが明らかとなった。また、透過側の膜表面改質を、溶媒分子とゼオライト構成原子との相互作用を変化させることで表現し FW-MD 法を実施したところ、膜透過側の吸着量が減少し、透過抵抗が緩和されることで透過流束が向上することを確認した。以上より OSRO に適した膜材料は、PV とは異なる観点からの選定が必要であり、透過側の表面改質によって性能を向上できることが明らかとなった。

第 5 章の細孔壁電荷の配置制御による高透水性ナノ多孔質膜の設計では、FW-MD 法により、CNT からなる円筒細孔壁に電荷を直線状に配置したモデルと、二重らせん状に電荷を配置したモデルの、二つの仮想的な CNT 膜の透水性を評価した。その結果、操作圧力が低い条件でも、AQP の透過速度(10^9 mole./s)と比較して、非常に高い透過速度が得られることが明らかにした。電荷を直線状に配置したモデルと二重らせん状に配置したモデルでは、細孔内での水素結合数がバルクと同程度となる二重らせん

モデルの方が高い透水性を示した。以上より、水素結合が形成できるように細孔壁に電荷を適切に配置することで、高透水性ナノ多孔質膜を実現できることが明らかとなった。

第 6 章の非平衡分子動力学による高透水性新規膜構造の提案と評価では、FW-MD 法を高透水性新規膜構造の材料スクリーニングに応用した。新規膜の構造として、超分子である 2-フェニル-1,3,4-オキサジアゾールの環状四量体の柱状構造に着目した。この環状四量体は、 π - π 相互作用による積層構造をとることで、1 次元の細孔を形成することが報告されている。従って、積層したものを、さらに自己組織化し膜化することができれば、透過に適した微細孔をもつ逆浸透膜として利用できる可能性がある。FW-MD 法の結果から、超分子膜細孔内では水分子が一分子ずつ透過し、ワイヤ状に連なりながら一列に透過することが明らかとなった。この時の透過係数は、アクアポリンと同程度の高い透水性を示した。また異なる細孔径をもつ超分子膜（環状四量体、六量体、八量体）の透過性を、同様に評価したところ、細孔径が異なることで細孔内での水素結合性が変化し、細孔径が一番小さい膜モデルで高い透過係数が得られた。つまり、超分子膜は高い透水性を示す可能性があり、特に、細孔径が水 1 分子程度の場合に最も高い透水性が得られることが明らかとなった。

本論文では、一貫して FW-MD 法を用いて、液相系の膜透過現象のシミュレーションを行った。FW-MD 法を利用することで、膜間差圧を一定としたナノ細孔における膜透過現象の解析に成功した。得られた知見は、ナノ細孔を利用した水処理系の分離膜の開発や改良において、理論的な設計指針を与えるものである。本論文の成果は、今後の膜分離工学におけるシミュレーション技術の発展に、大きく寄与することが期待される。

謝辞

本博士論文は、工学院大学大学院 化学応用学専攻 博士（後期）課程在学中に計算化学工学研究室にて行った研究成果をまとめたものです。本論文の執筆と研究遂行にあたり、多くの方々からのご指導・ご鞭撻・ご協力を賜りました。この場を借りて深く感謝申し上げます。

指導教員である高羽洋充教授には学部4年生の4月に研究室に配属されてから8年間と大変お世話になりました。基礎的なコーディングから膜分離技術や分子シミュレーションに関する知識や研究に対する姿勢など、大変多くのことをご指導いただきました。特に学会発表は国内、国外問わず様々なところで発表する機会をいただき、多くの研究者の方と交流する機会を賜りました。その中で、研究者としてあるべき姿をお示ししてくださったことに対し、重ねて感謝申し上げます。研究活動を通じて得た知識や経験を今後は社会を還元できるよう精進に励みたいと思います。

工学院大学 先進工学部 環境化学科の赤松憲樹教授、工学院大学 先進工学部 応用化学科の奥村和教授、東北大学 金属材料研究所 久保百司 教授には本論文の作成にあたり、大変お忙しい中査読をしていただき、貴重なご助言を賜りました。心より厚く御礼申し上げます。

工学院大学 先進工学部 環境化学科の宮川雅也助教には、私が博士課程に進学してから4年間お世話になりました。ご自身が多忙な中でも、私の研究活動を支援していただきました。心より厚く御礼申し上げます。

研究室の吉村雅子秘書には、学部4年生から研究活動において様々な場面で細やかな支援をしていただき、誠に感謝しております。おかげさまで研究活動に集中でき、多くの学会発表で研究成果を報告する機会を得ることができ、大学外の多くの方と交流する経験を積むことができました。改めて心より厚く御礼申し上げます。

最後に、これまで私を経済的・精神的に支えてくれました両親には心より感謝申し上げます。