

博士学位論文要旨

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

工学院大学大学院 工学研究科 博士後期課程

化学応用学専攻 計算化学工学研究室

学籍番号

BD19004

氏名

樋口 隼人

指導教員

高羽 洋充 教授

目次

第1章 序論

- 1.1 研究背景：膜分離法による水処理
- 1.2 膜分離法の分子シミュレーション技術
- 1.4 Fluctuating-wall 分子動力学法
- 1.5 本論文の目的

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
- 2.2 計算方法
- 2.3. 結果及び考察
- 2.4 結言

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
- 3.2 計算方法
- 3.3 結果及び考察
- 3.4 結言

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
- 4.2 計算方法
- 4.3 結果及び考察
- 4.4 結言

第5章 細孔壁の原子電荷配置の制御による高透水性ナノ多孔質膜の設計

- 5.1 はじめに
- 5.2 計算方法
- 5.3 結果及び考察
- 5.4 結論

第6章 非平衡分子動力学による新規膜構造の提案と評価

- 6.1 はじめに
- 6.2 計算方法
- 6.3. 結果及び考察
- 6.4 結言

第7章 総括

第1章 序論

近年、都市の開発や人口の増加に伴う水不足は、世界各地で大きな社会問題となっている。水不足の対応には非在来水源の活用が重要であり、水の再利用が必須となり膜処理技術の活用が期待されている。このような水処理に使われる分離膜には、高い透水性と耐久性が処理コストの低減のために必要とされる。ナノろ過 (NF) 膜や限外ろ過 (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、耐薬品性と耐ファウリング性が各段に向上した。また、海水淡水化では脱塩性能を有する NF 膜や逆浸透 (RO) 膜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ている。また、近年ではロバスト膜と称し、脱塩性能を持ちさらに対塩素性もある膜が開発されている。このように新しい膜材料が日々開発されている中で、材料レベルから膜の透水性や分離性能を評価できるシミュレーション技術が求められている。

一般的な輸送方程式に基づく膜性能の推算には、物質移動係数や拡散係数などの基礎的な膜物性が必要である。このような膜物性を求めるには基礎実験が必要であり、実験を行う前に膜性能を予測することはできない。したがって新しい膜材料、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分子シミュレーション手法の活用が期待されている。しかしながら、差圧や濃度差などの非平衡状態である膜透過をシミュレーション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非平衡分子動力学法の一つに、Fluctuating-wall 分子動力学 (FW-MD) 法がある。この方法は、液体を面した壁面をピストンのように押し込む操作を連続的に行い、膜を介した両側を異なる圧力で保つ。

しかしながら、FW-MD 法の従来研究はモデル流体/膜からなる単純系に限られており、正浸透 (FO) 膜法など多様な分離形態、ゼオライト膜などの分離材料、有機溶媒などの非水系への適用例はほとんどない。したがって、膜材料レベルから膜の透水性や塩の阻止性を評価できるシミュレーション技術として FW-MD 法を利用するためには、これまで適用例が報告されていなかった溶媒系や膜材料、異なるプロセス形態での有効性を明らかにする必要がある。

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、透水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。

第 2 章 非平衡分子動力学法による正浸透流の定量評価

近年、正浸透膜による脱水や脱塩プロセスが注目されている。本章では 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 シミュレーションを実施し、希薄溶液系での FO 膜における透過流速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てい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 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

蒸留代替の分離技術として、圧力駆動で液－液分離が可能な有機溶媒逆浸透膜分離（OSRO）が注目されている。しかしながら、実用的な膜は開発途上であり、また理想的な分離膜特性に関する検討も不十分である。一方、浸透気化分離（PV）ではNaY型ゼオライト膜が様々な有機溶媒混合系で優れた分離性を示すことが報告されている。そこで本章では、PVで実績のあるNaY型ゼオライト膜のOSROにおける性能を、実験に先駆けてFW-MD法で評価した。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で報告されている分離性能を示さなかった。これは透過側が真空のPVと比較して、ROは液相系であるため透過側での透過抵抗が大きいためだと考えられる。一方、NaY型ゼオライト中でより拡散性が大きな分離系である、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を示した。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ことが明らかとなった。

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

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。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ある。そこで、透過側の膜表面改質効果について検討した。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USY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させることも可能であることが明らかとなった。

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

アクアポリンのような生体膜水チャネルでは、膜内の水素結合などの相互作用を介して水分子の迅速な輸送を可能にしている。この独特の透過機構は、従来のポリマーベースのRO膜とは異なるものである。したがって、このような透過機構をナノ構造膜に導入することで革新的な水選

択性分離膜を開発できると考えられる。本章では 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となった。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配置することで、水透過速度を向上させた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 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

有用な膜を開発するには、分子シミュレーションによる理論的な材料スクリーニングが有効である。本章では、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 次元の細孔を形成でき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を作成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であった。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するためだと推測された。つまり、超分子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 1 分子程度の場合に限られることが明らかとなった。

第 7 章 総括

本章は、6 章までの内容の総括である。FW-MD 法は水処理系の分離膜シミュレーション手法として有用であることが本論文により明らかにされた。しかしながら、現状での FE-MD 法は取り扱える時間・サイズスケールには限界があり、他のプロセスシミュレーションなど複数のシミュレーション技術と組み合わせることで、最終的な材料レベルからの膜設計が実現できると考えられる。本論文の成果は、そのための基礎研究と位置付けられ、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寄与するものである。