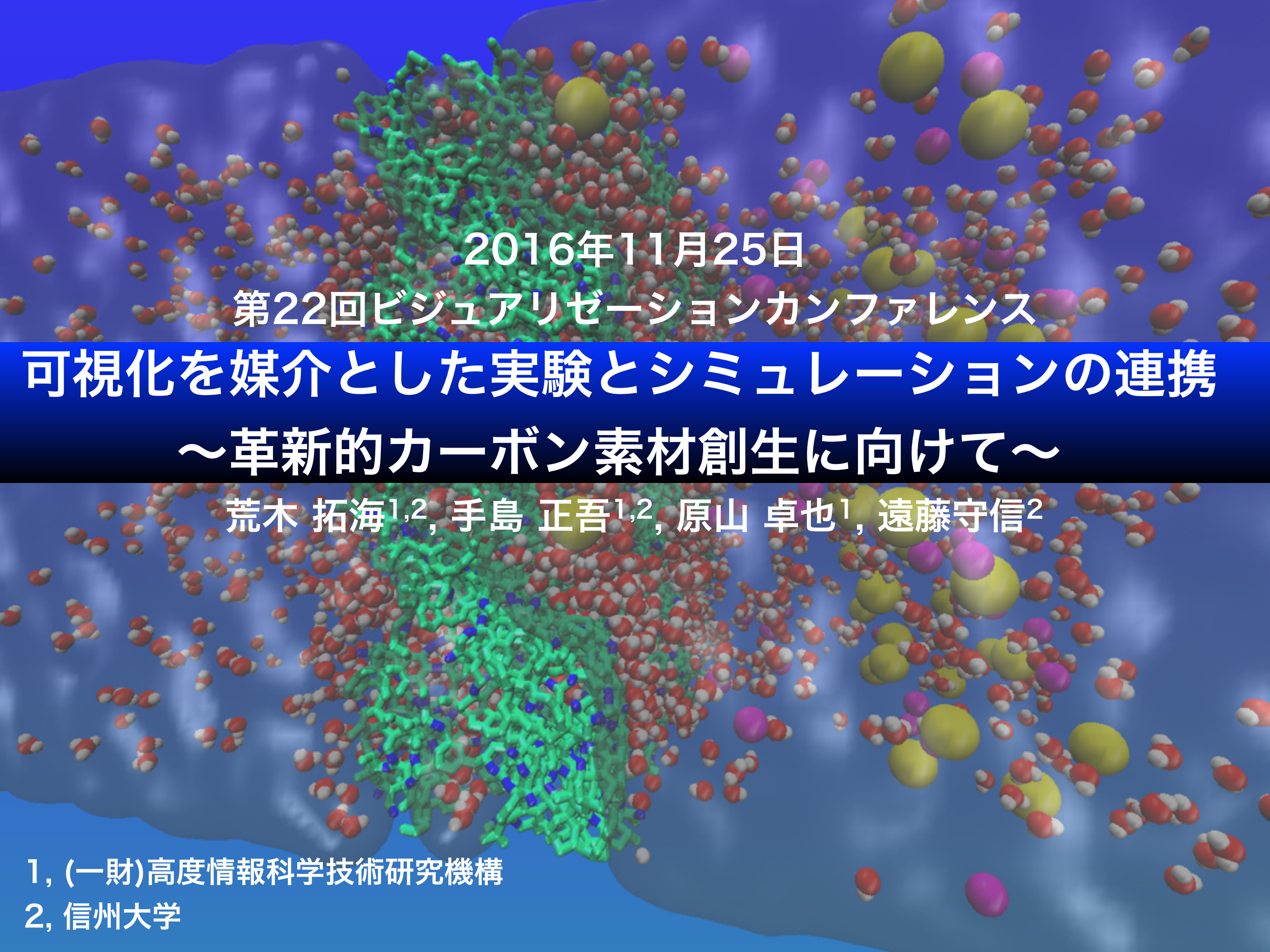


The background of the slide is a 3D molecular simulation. It features a dense cluster of green and blue atoms in the center, surrounded by numerous water molecules (red and white spheres) and other larger, colored spheres (yellow, pink, purple) scattered throughout a blue, hazy environment.

2016年11月25日

第22回ビジュアルリゼーションカンファレンス

可視化を媒介とした実験とシミュレーションの連携 ～革新的カーボン素材創生に向けて～

荒木 拓海^{1,2}, 手島 正吾^{1,2}, 原山 卓也¹, 遠藤守信²

1, (一財)高度情報科学技術研究機構

2, 信州大学

- 背景
- 成果事例紹介 (CNT/PA複合膜シミュレーション)
- 成果事例紹介 (DLC膜シミュレーション)
- 成果事例紹介 (膨張黒鉛油分吸着シミュレーション)
- まとめと今後の展開

背景

COIアクアイノベーション拠点

センターオブイノベーション(COI)プログラム

10年後、どのように社会が変わるべきか、人が変わるべきか、その目指すべき社会像を見据えたビジョン主導型のチャレンジング・ハイリスクな研究開発を支援するのが、COIプログラム

プログラムの特徴

バックキャスト型研究開発

研究から生まれるシーズから実用化を発想する「フロントキャスト」型ではなく、社会のあるべき姿を出発点として取り組むべき研究開発課題を設定する「バックキャスト」型の研究開発を推進します。

アンダーワンルーフ

一つ屋根の下、大学や企業の関係者が議論し、一体となって研究開発に取り組むイノベーション拠点を構築します。

支援

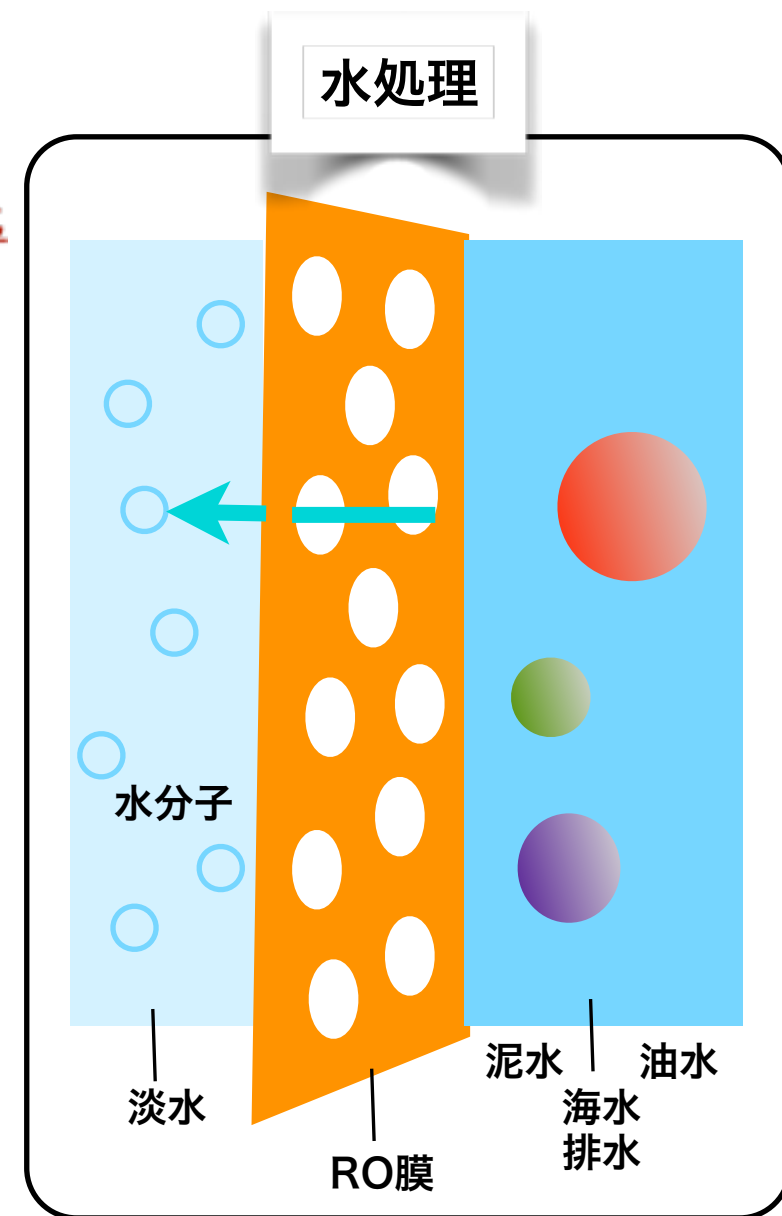
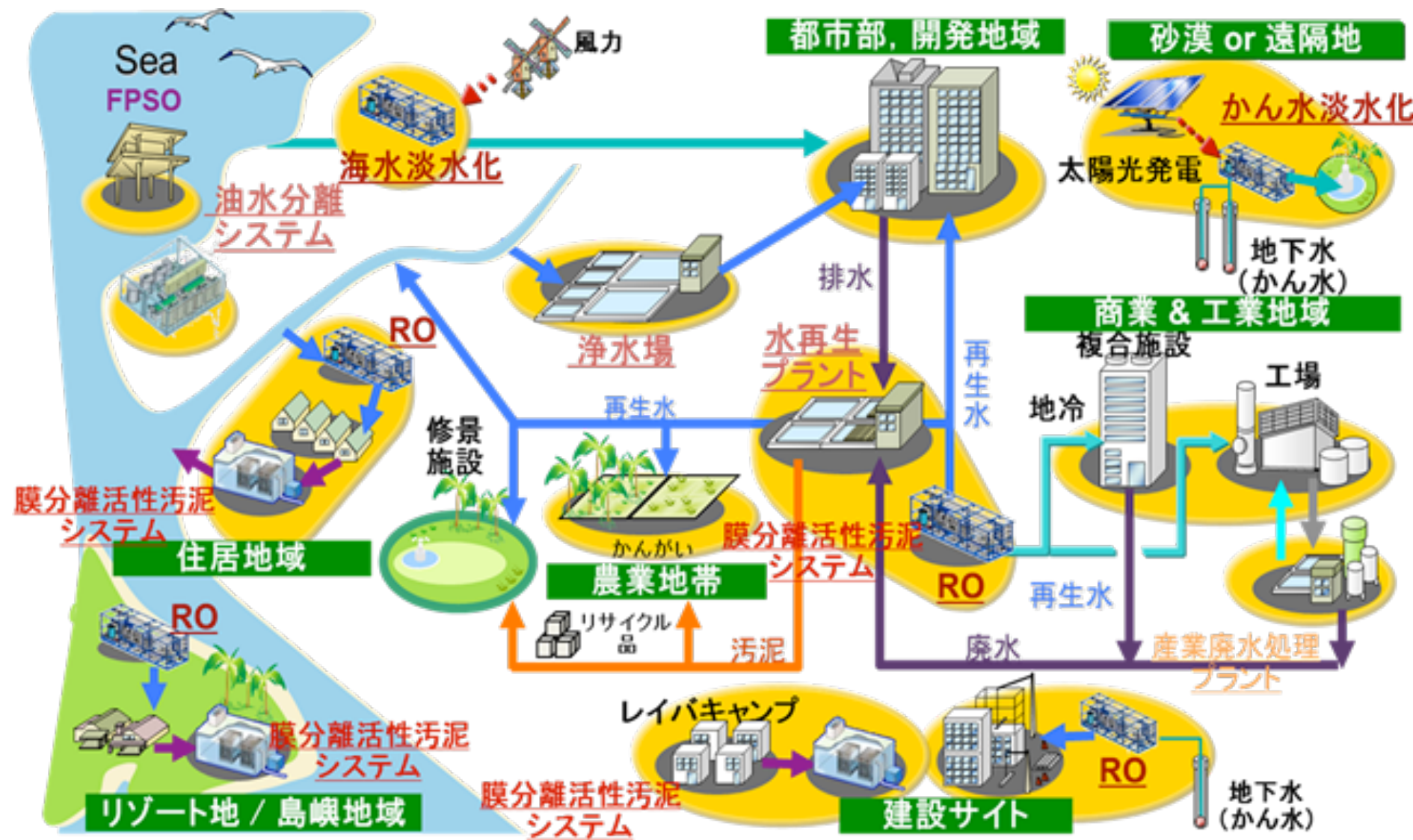
革新的な研究等に対し、最長9年間、拠点あたり年間1～10億円程度（間接経費含む）の支援を実施します。

2013年10月、信州大学を中心とした機関の提案した「世界の豊かな生活環境と地球規模の持続可能性に貢献するアクア・イノベーション拠点」がCOIの中核拠点に選出

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



社会実装のイメージ



世界の豊かな生活環境と地球規模の持続可能性に貢献するアクア・イノベーション拠点

長野県長野市若里4-17-1 信州大学長野（工学）キャンパス内 [信州大学国際科学イノベーションセンター](#)

Tel : 026-269-5762 / Fax : 026-269-5710

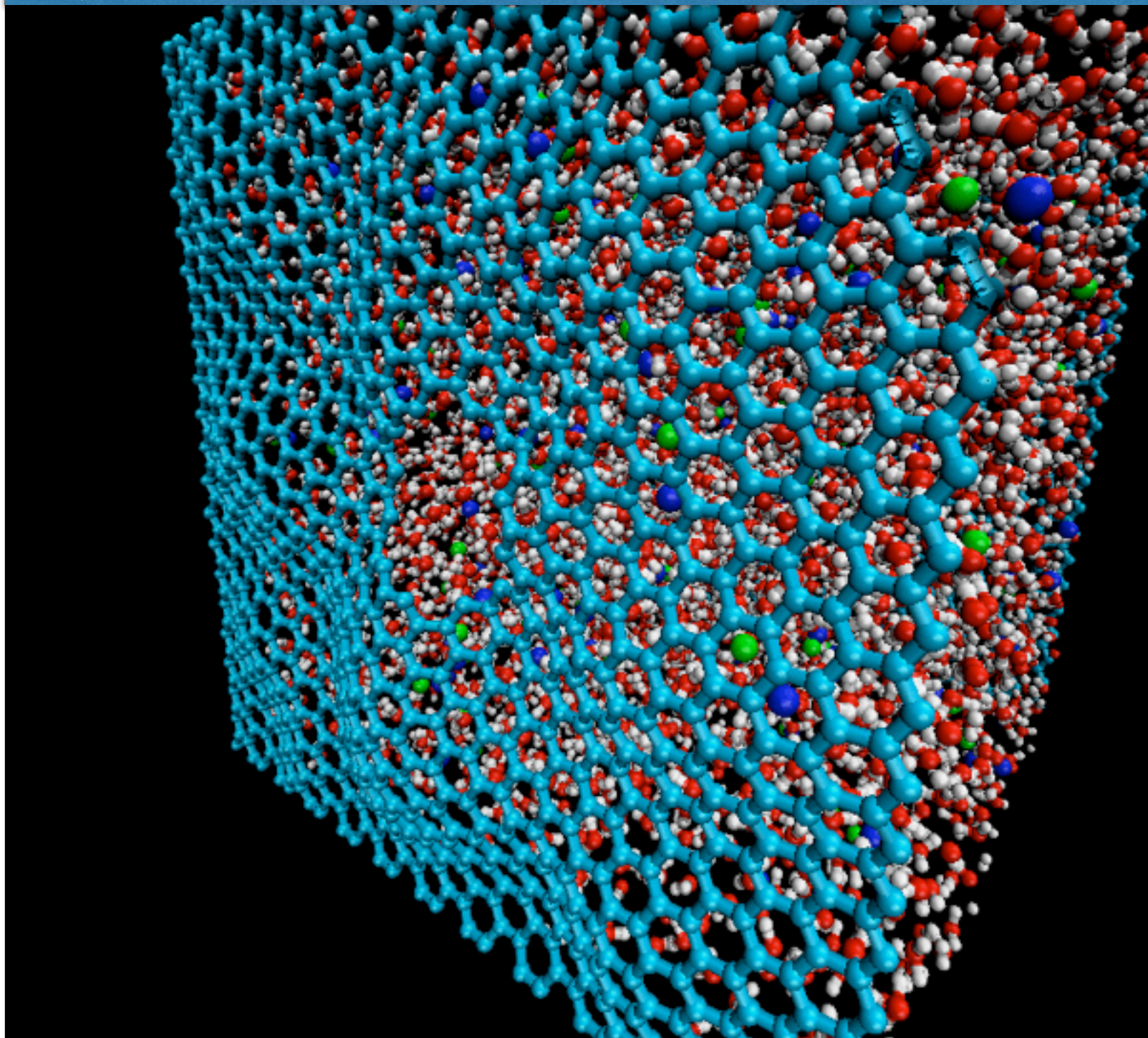
Copyright ©2016 Shinshu University All right reserved.

革新的な『造水・水循環システム』の実用化を目指して、ナノカーボン等の革新的材料を用いた耐久性のある水分離膜等の開発、分離膜等のモジュール化、システム化、プラント化、ビジネス化等を行う

革新的炭素分離膜

ナノカーボン技術をベースに革新的なロバスト分離膜の開発を目指す

例) グラフェン膜の水透過シミュレーション



 水分子(H_2O)

 グラフェン膜

 ナトリウムイオン(Na^+)

 塩素イオン(Cl^-)

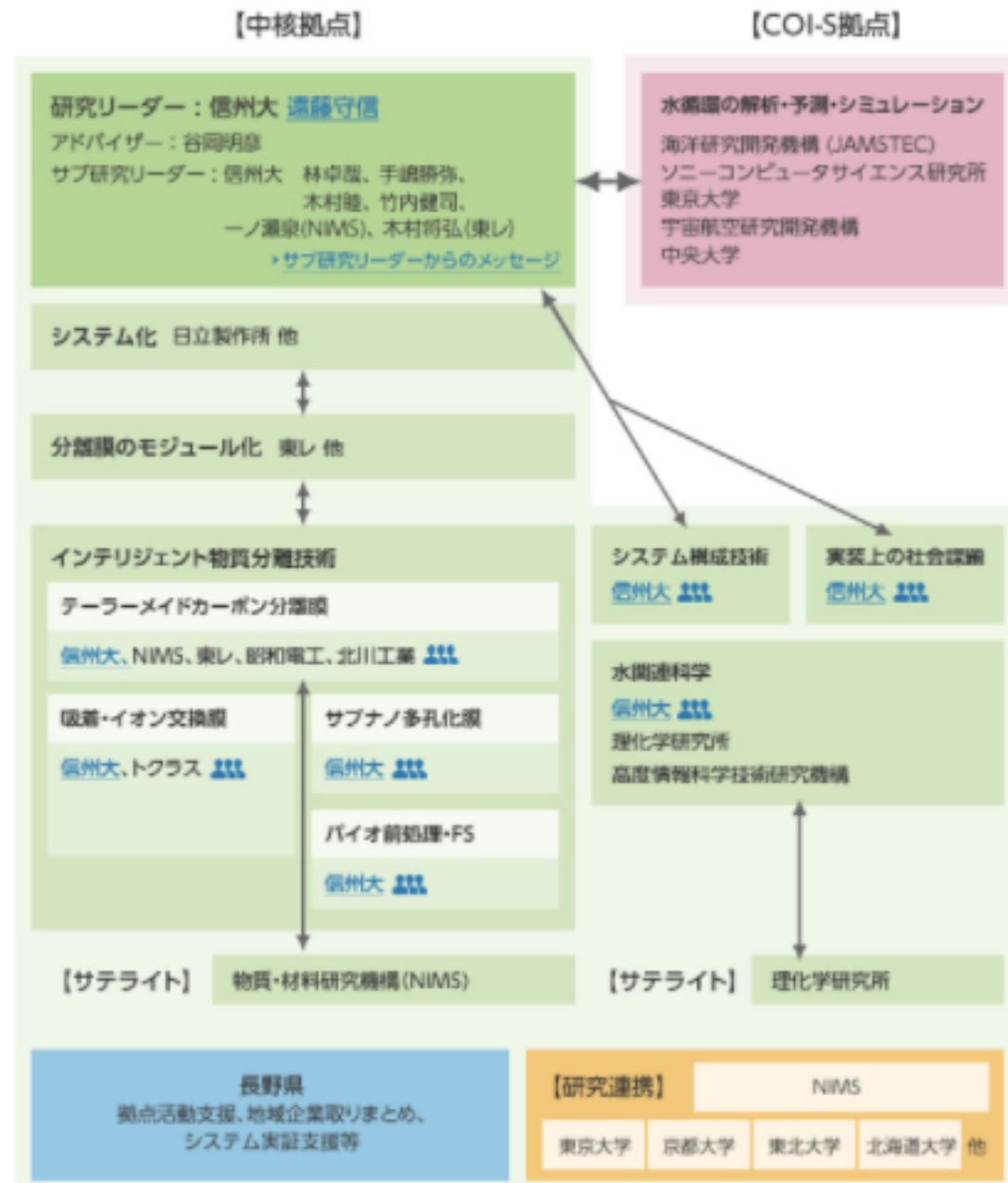
水分子のみが透過し、
塩(NaCl)は通さない
(グラフェン膜による海水の浄化)

研究体制とロードマップ

信州大学COI 研究開発体制概要

プロジェクトリーダー：日立製作所 上田新次郎（全体統括）
サブプロジェクトリーダー：東レ 辺見昌弘

・ごあいさつ



事業化に向けたロードマップ



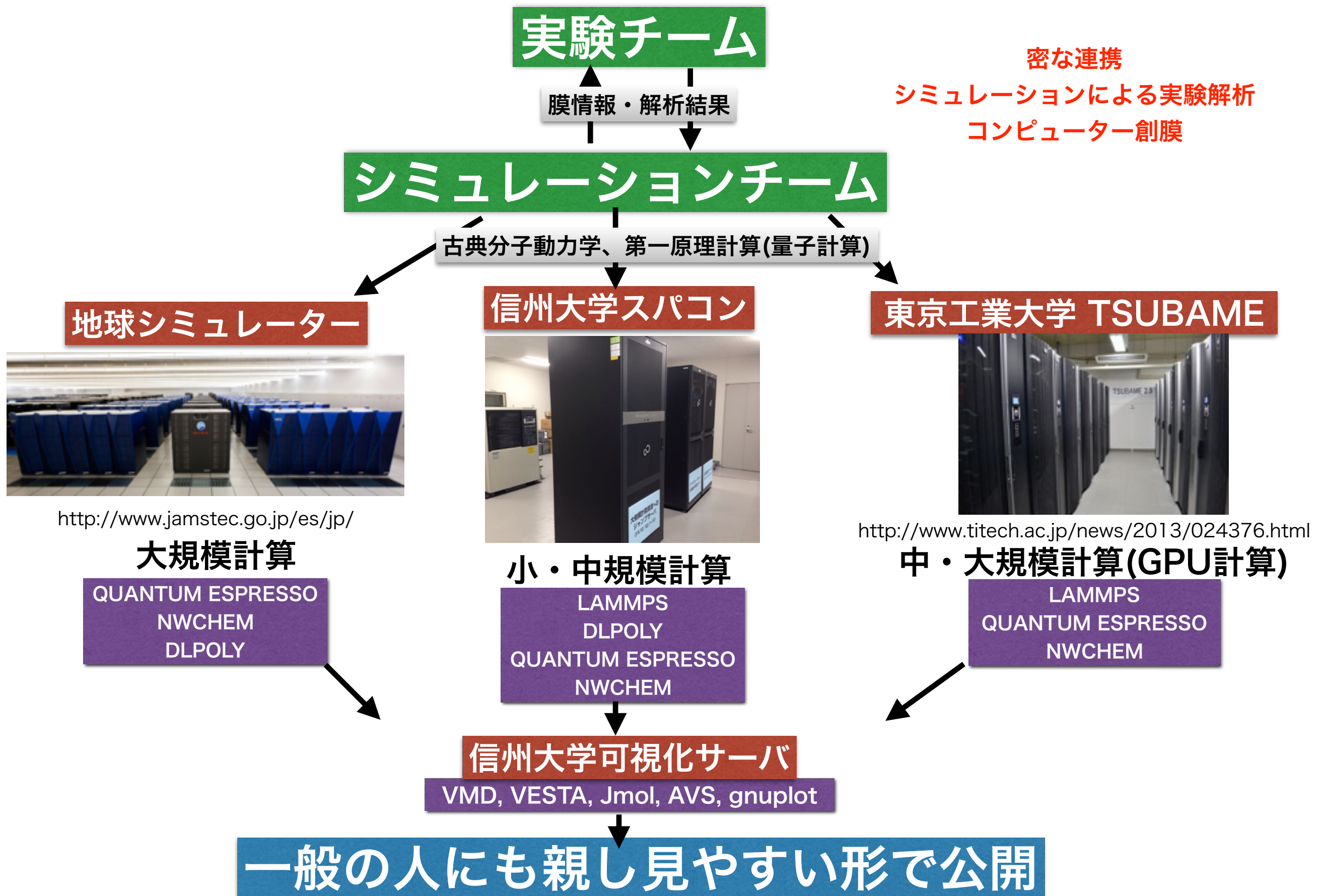
RISTはシミュレーションチームとして参画、今回はPhase1の成果を紹介



Global Aqua Innovation Center
for Improving Living Standards and Water-sustainability



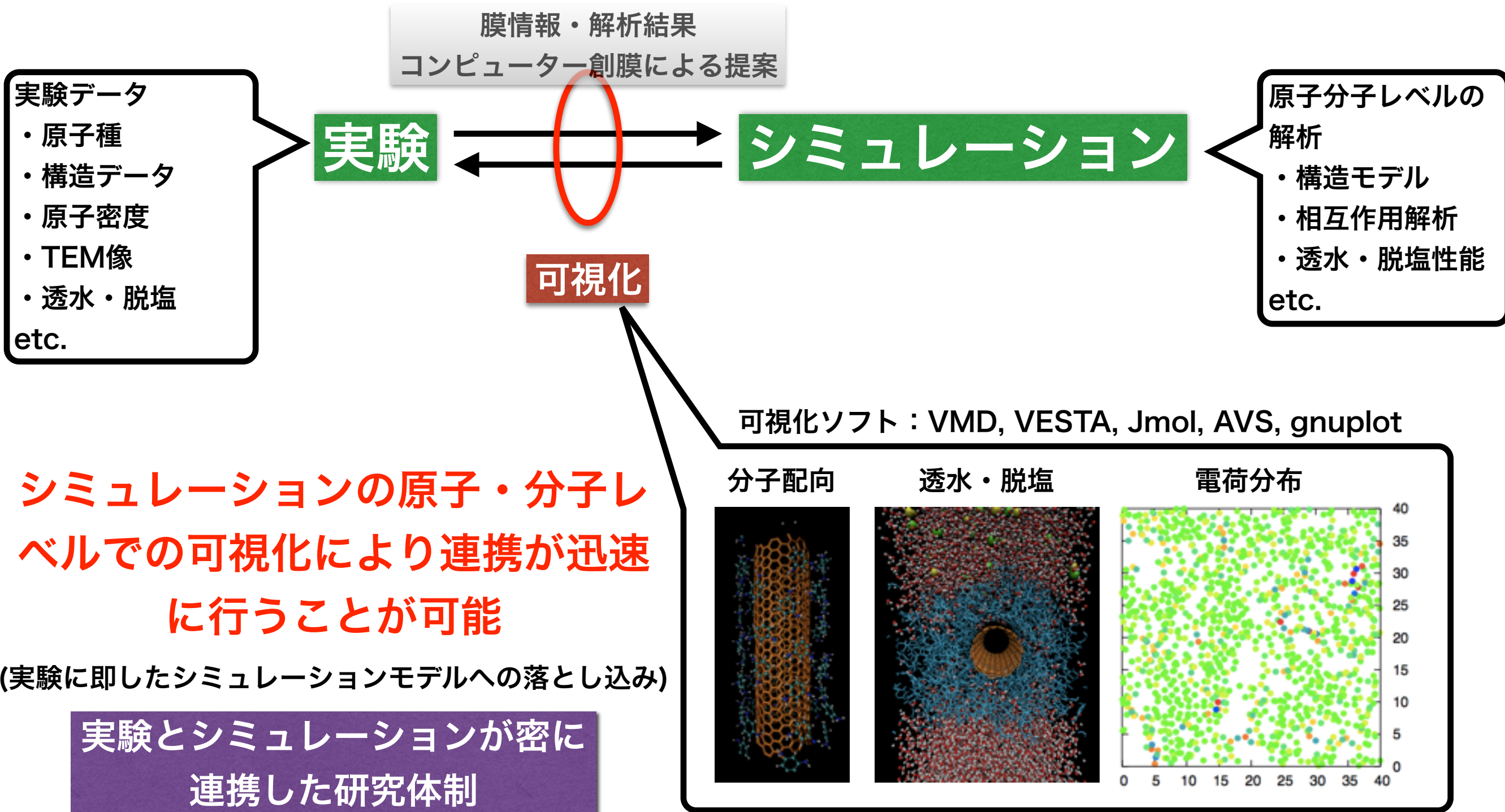
専門家による先端研究を一般の人に公開するには



革新的口バスト性カーボン膜創生に向けて

如何にして、革新的な口バスト性カーボン膜を創生していくか？

→ 実験とシミュレーションの密な連携は必須



成果事例紹介 (CNT/PA複合膜シミュレーション)

カーボンナノチューブ・ポリアミド複合膜

実験論文

www.nature.com/scientificreports

SCIENTIFIC REPORTS

OPEN

High-performance multi-functional reverse osmosis membranes obtained by carbon nanotube-polyamide nanocomposite

Received: 26 March 2015
Accepted: 30 July 2015
Published: xx xx xxxx

Shigeki Inukai¹, Rodolfo Cruz-Silva¹, Josue Ortiz-Medina¹, Aaron Morelos-Gomez², Kenji Takeuchi^{1,3}, Takuya Hayashi^{1,3}, Akihiko Tanioka¹, Takumi Araki^{1,3}, Syogo Tejima^{1,3}, Toru Noguchi^{1,3}, Mauricio Terrones^{2,4} & Morinobu Endo^{1,3}

Clean water obtained by desalinating sea water or by purifying wastewater, constitutes a major technological objective in the so-called water century. In this work, a high-performance reverse osmosis (RO) composite thin membrane using multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) and aromatic polyamide (PA), was successfully prepared by interfacial polymerization. The effect of MWCNT on the chlorine resistance, antifouling and desalination performances of the nanocomposite membranes

シミュレーション論文

ACS APPLIED MATERIALS & INTERFACES

Research Article

www.acsami.org

Molecular Dynamics Study of Carbon Nanotubes/Polyamide Reverse Osmosis Membranes: Polymerization, Structure, and Hydration

Takumi Araki,^{†,§} Rodolfo Cruz-Silva,[†] Syogo Tejima,^{†,§} Kenji Takeuchi,^{†,‡} Takuya Hayashi,^{†,‡} Shigeki Inukai,[†] Toru Noguchi,^{†,‡} Akihiko Tanioka,[‡] Takeyuki Kawaguchi,[‡] Mauricio Terrones,^{‡,||} and Morinobu Endo^{*,†,‡}

[†]Global Aqua Innovation Center, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

[‡]Institute of Carbon Science and Technology, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

[§]Research Organization for Information Science & Technology, 2-32-3, Kitashinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo, 140-0001, Japan

^{||}Department of Physics, Chemistry and Materials Science and Engineering, and Center for 2-Dimensional and Layered Materials, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania 16802, United States

 Supporting Information

ABSTRACT: Carbon nanotubes/polyamide (PA) nanocomposite thin films have become very attractive as reverse osmosis (RO) membranes. In this work, we used molecular dynamics to simulate the influence of single walled carbon nanotubes (SWCNTs) in the polyamide molecular structure as a model case of a carbon nanotubes/polyamide nanocomposite RO membrane. It was found that the addition of SWCNTs decreases the pore size of the composite membrane and increases the Na and Cl ion rejection. Analysis of the radial distribution function of water confined in the pores of the membranes shows that SWCNT+PA nanocomposite membranes also exhibit smaller clusters of water molecules within the membrane, thus suggesting a dense membrane structure (SWCNT+PA composite membranes were 3.9% denser than bare PA). The results provide new insights into the fabrication of novel membranes reinforced with tubular structures for enhanced desalination performance.

KEYWORDS: nanocomposite membrane, desalination, diffusion, polymer network, molecular dynamics, radial distribution

1. INTRODUCTION

Water desalination has become one of the most important

between flow and salt rejection, i.e., high-flow membranes show lower desalination performance whereas membranes with high salt rejection show low flow. (9–11) Several studies have

信州大学が高機能、多機能性を備えた逆浸透(RO)膜を開発

実験とシミュレーションが連携し、それぞれ論文を発表
(新しい試みとして評価)



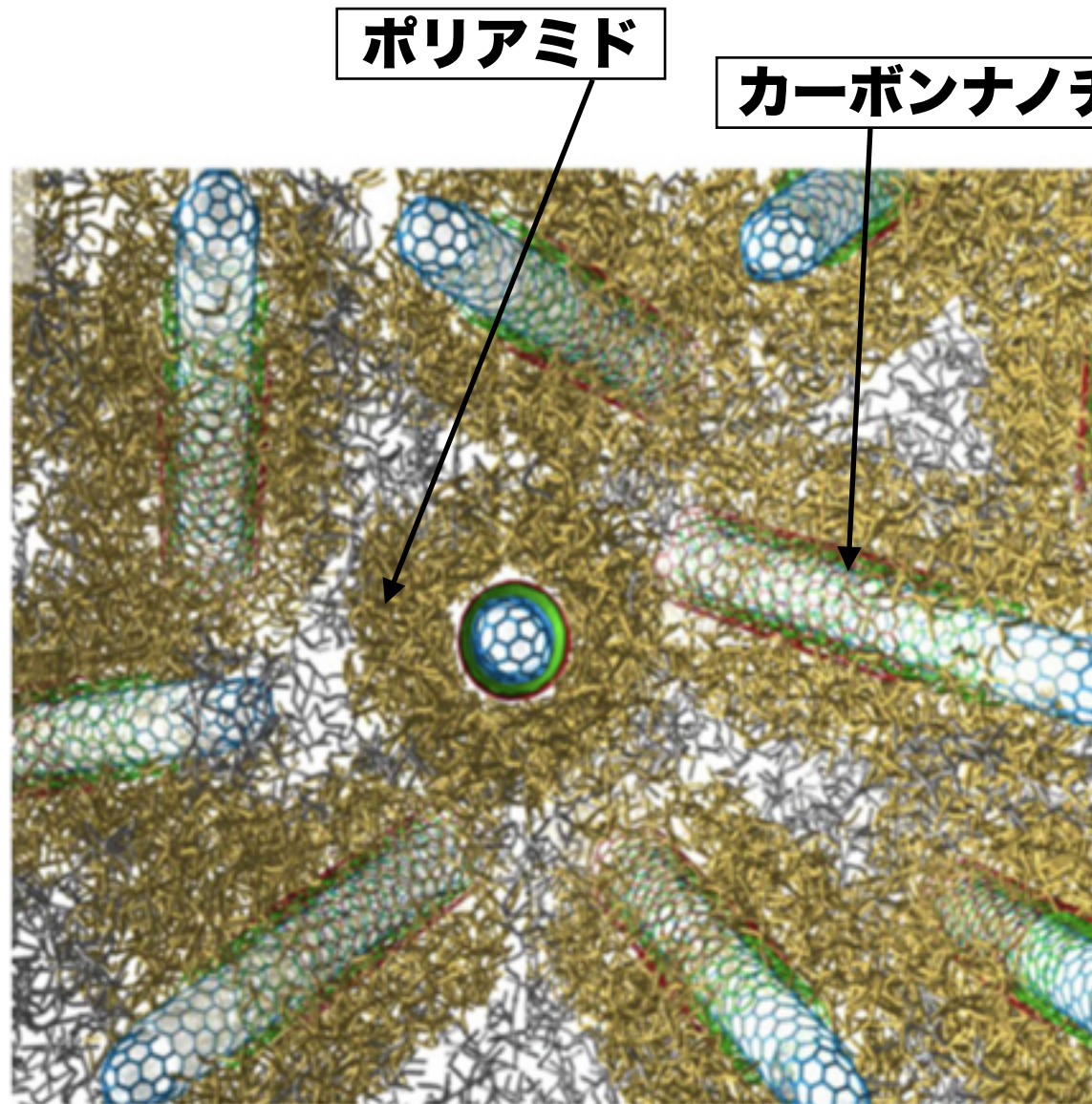
Global Aqua Innovation Center
for Improving Living Standards and Water-sustainability



カーボンナノチューブ・ポリアミド複合膜

カーボンナノチューブ・ポリアミド複合膜(CNT/PA複合膜)

従来は不可能であった、高濃度のCNTが解維分離したポリアミド複合膜によるRO開発に成功



信州大学プレスリリース, 2015.09.08

性能の特徴(従来RO膜と比較)

- 高速透水性
- 高脱塩性
- 耐塩素性の向上
- 耐ファウリング性の向上

構造の特徴

- ポリアミド部分がナノチューブ表面に沿って配向
- 質量比15.5%程度のMWCNTの均一分散

実験とシミュレーションが密に議論して、実験に即したモデルを構築

CNT/PA複合膜の構造的特徴

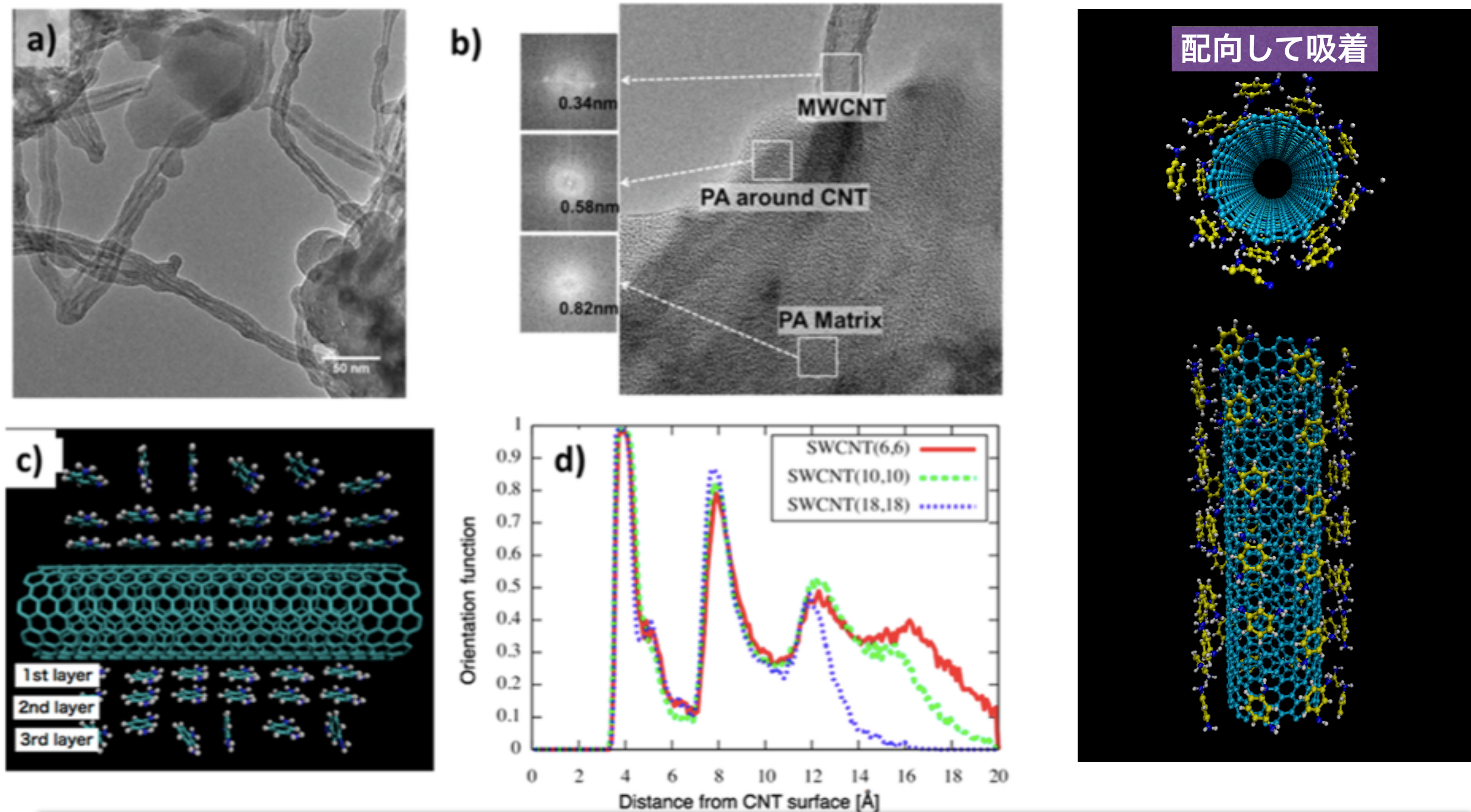


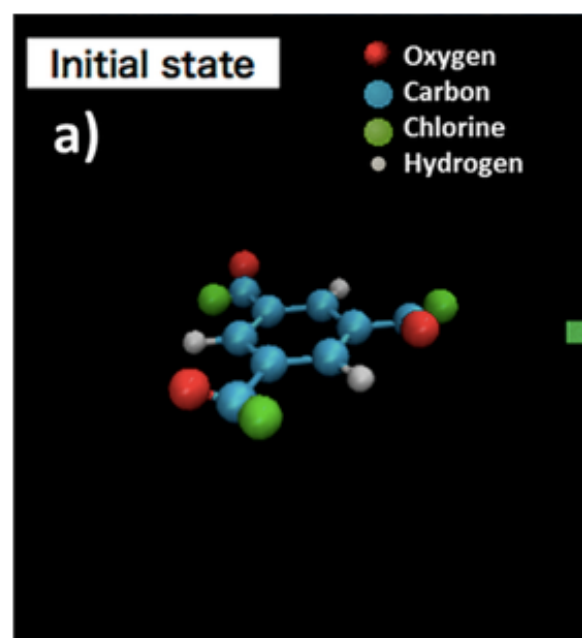
図: a),b) カーボンナノチューブ+芳香族ポリアミド膜のTEM画像、c) ナノチューブ付近の芳香族ポリアミド配向イメージ図、d) 一層ナノチューブ付近での芳香族ポリアミドの配向性(計算結果)

ポリアミドを構成する分子は配向して吸着(実験と比較)

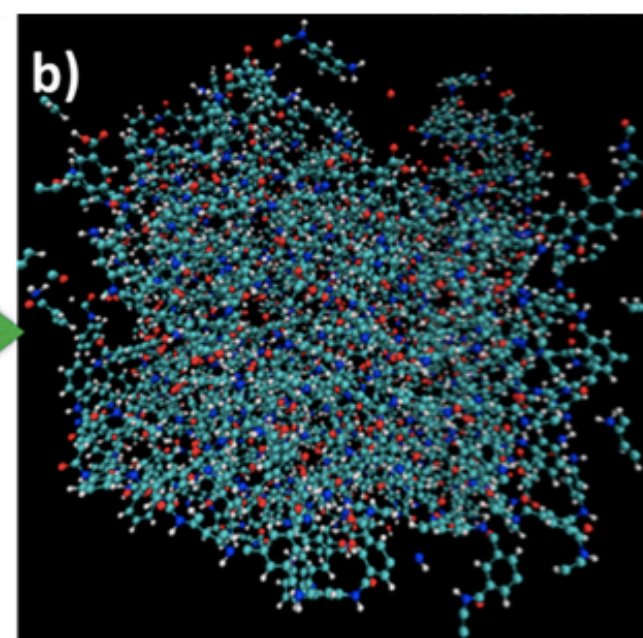
CNT/PA複合膜のモデリング

COIプロジェクトで開発された高性能RO膜のモデリング

従来のRO膜
(ポリアミド膜)

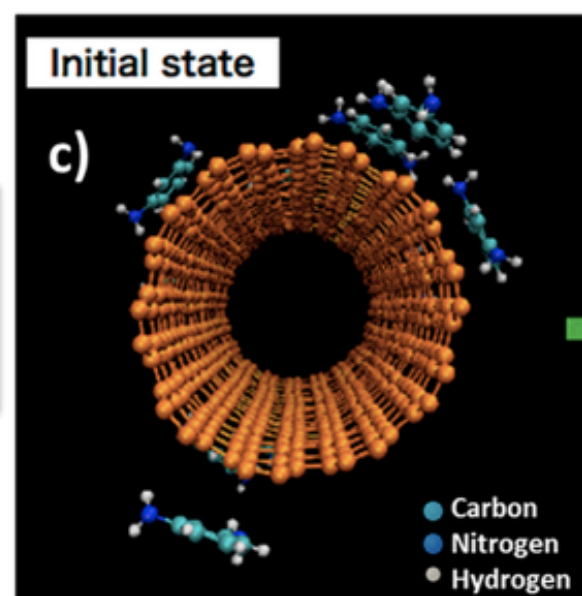


"Polymerization"
and MD

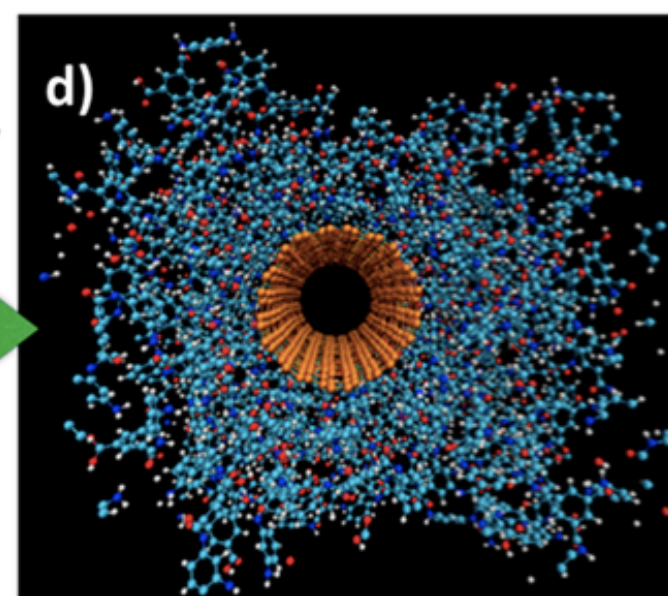


PA部分がランダム
に配置されている

COIプロジェクトで
開発された高性能RO膜
(CNT+ポリアミド膜)



"Polymerization"
and MD



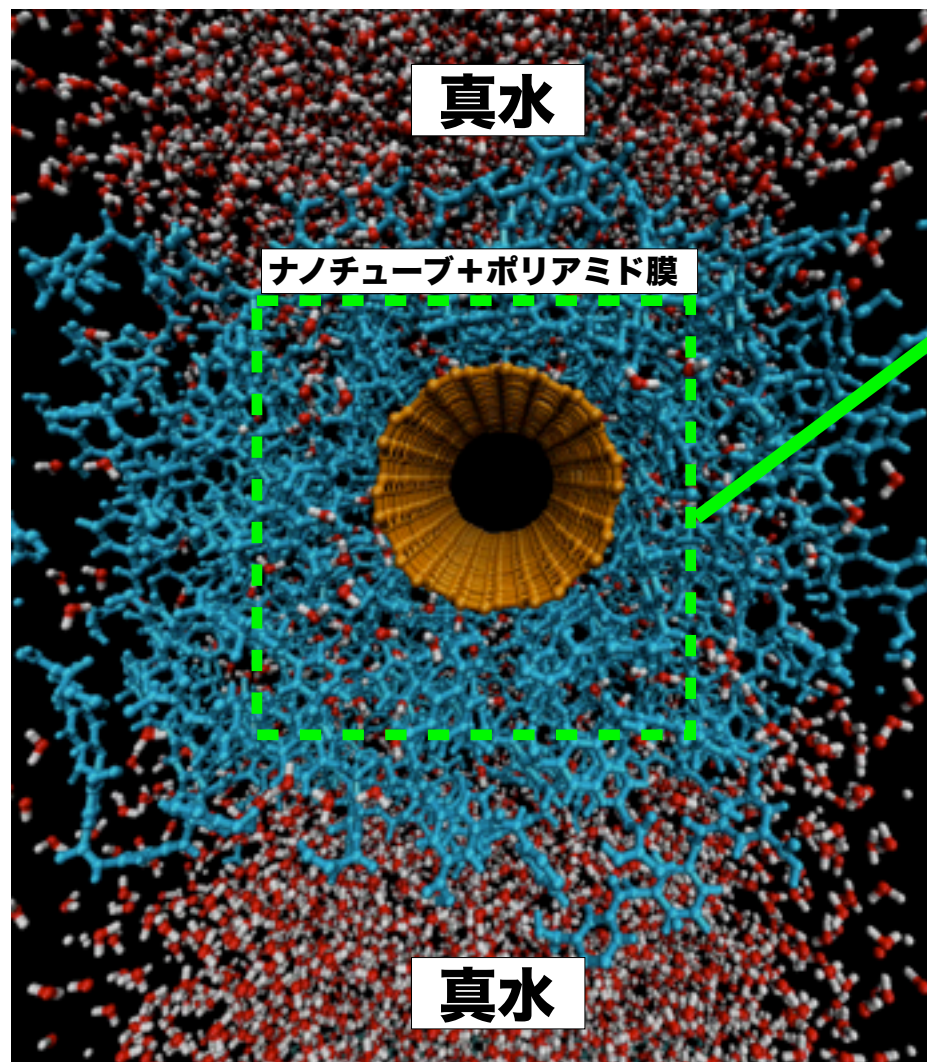
PA部分はCNT表面
に対して平行に配向
している

図 :a) PA膜の重合前の状態、b) 重合後に得られたPA膜のモデル、c) SWCNT-PA複合膜の重合前の状態、d) 重合後に得られたSWCNT-PA複合膜のモデル

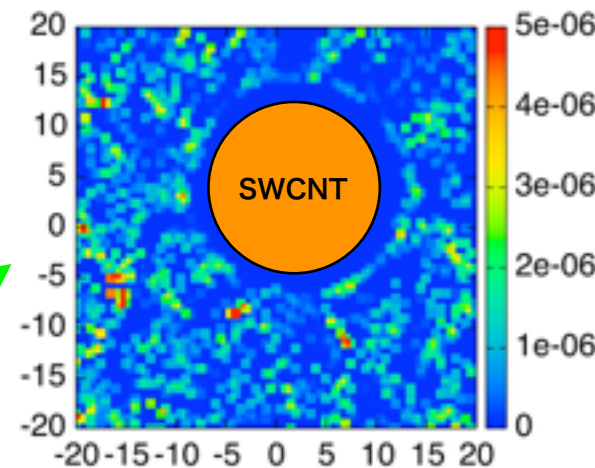
実験に則したモデルに対して透水・脱塩シミュレーションを実施

CNT/PA複合膜の透水シミュレーション

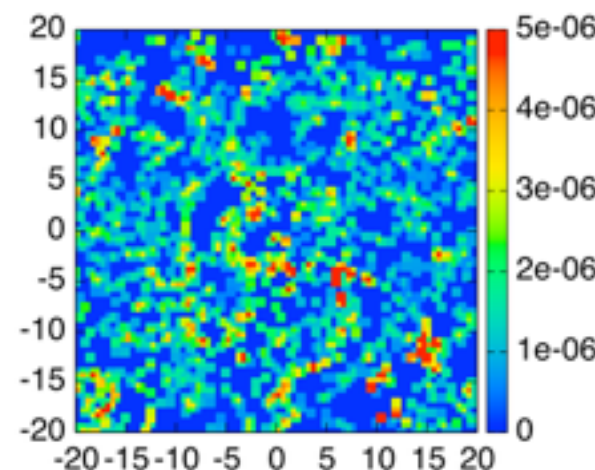
COIプロジェクトで
開発した高性能RO膜



CNTが存在する場合の
ポリアミド膜の動きやすさ



ポリアミド膜の動きやすさ



従来のRO膜

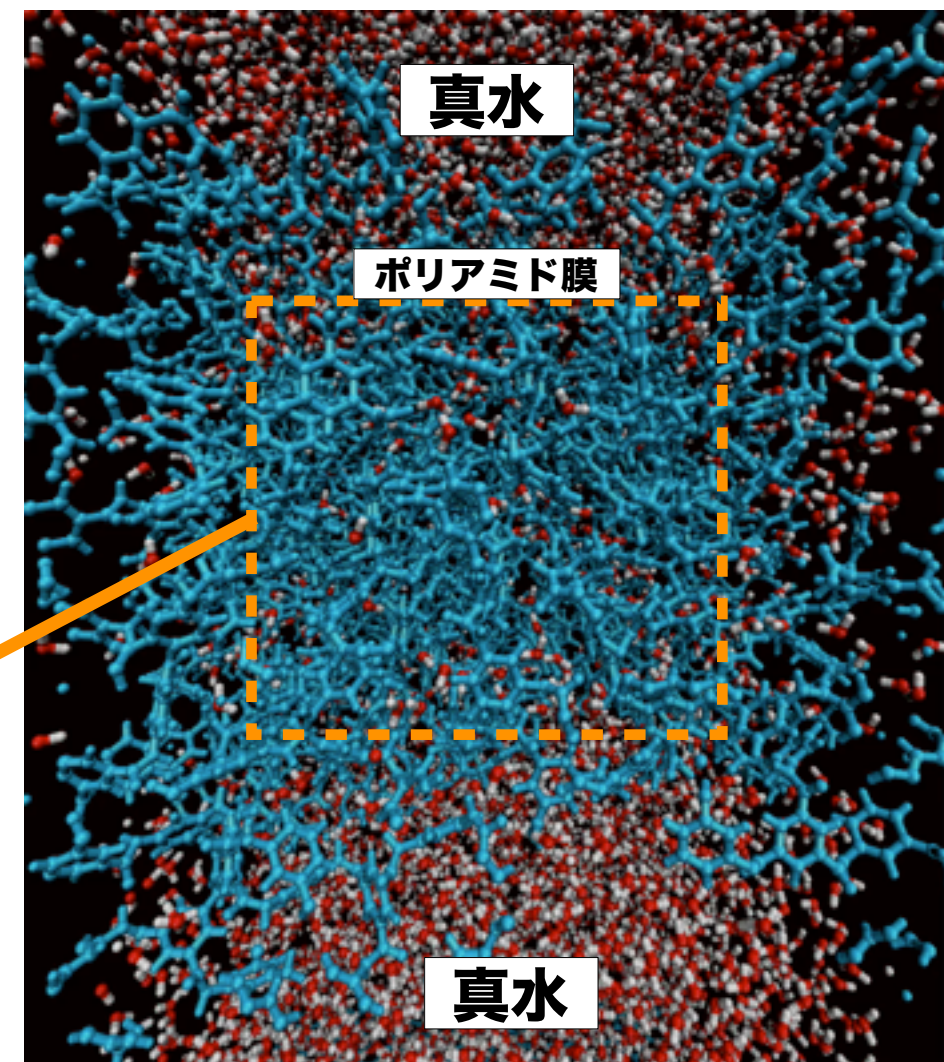


図: 高性能RO膜(左)と従来RO膜(右)の透水比較シミュレーションと透水時のポリアミド部分の移動度

CNTの存在によりファンデルワールス力が働き、
ポリアミド膜部分が強固になる

CNT/PA複合膜の脱塩シミュレーション

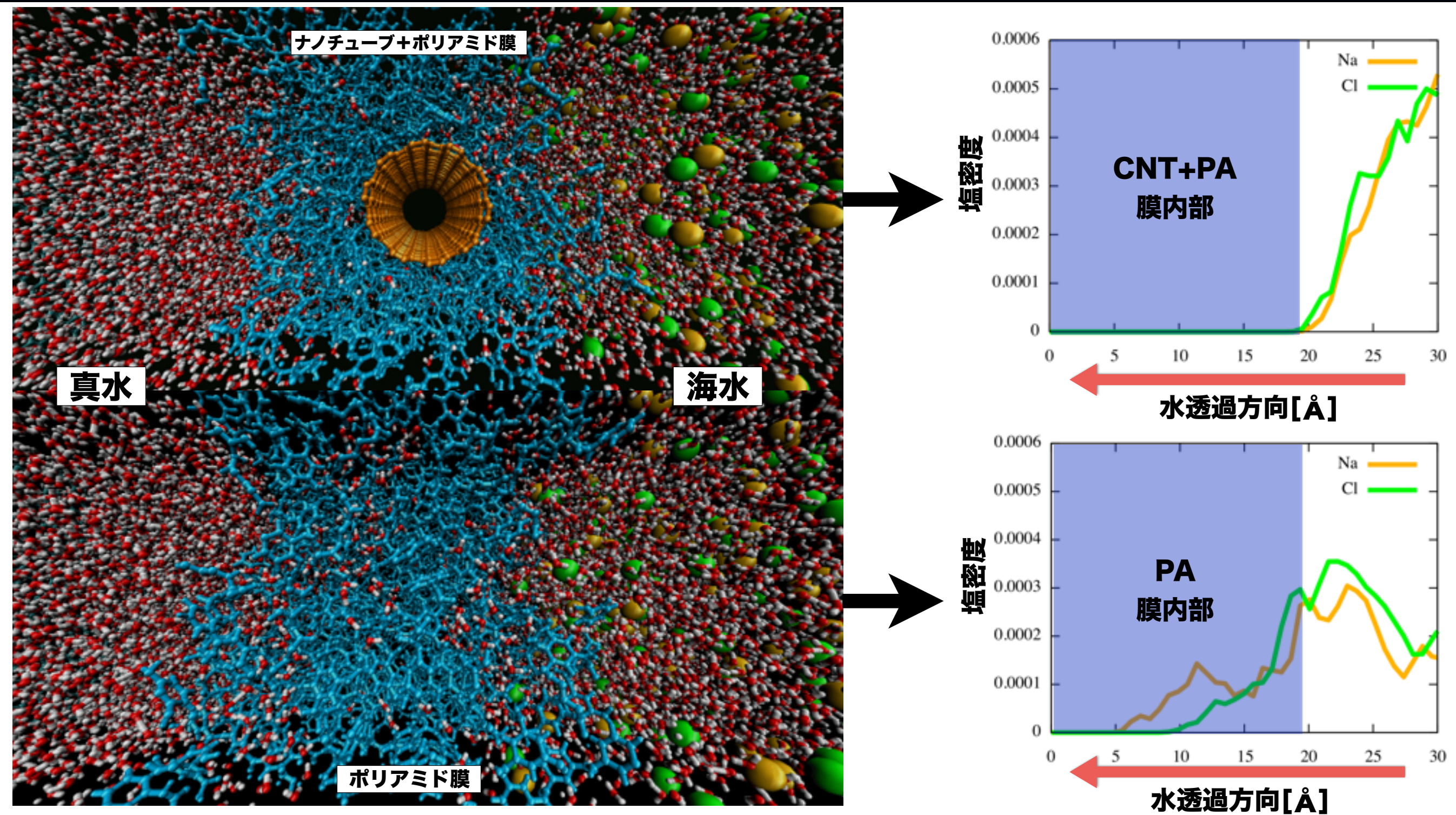


図: 高性能RO膜(上)と従来RO膜(下)の脱塩比較シミュレーションと塩(NaCl分子)の膜への侵入率

CNTの存在によりポリアミド部分が強固になり塩の侵入を妨げる

成果事例紹介 (DLC膜シミュレーション)

ナノ構造制御カーボンの水分離膜(DLC膜)

窒素添加ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜

従来のDLC膜に比べ、高い脱塩特性、透水性、ロバスト性を併せ持つ
(資源開発など厳しい条件下での水処理膜の実用化に期待)

実験

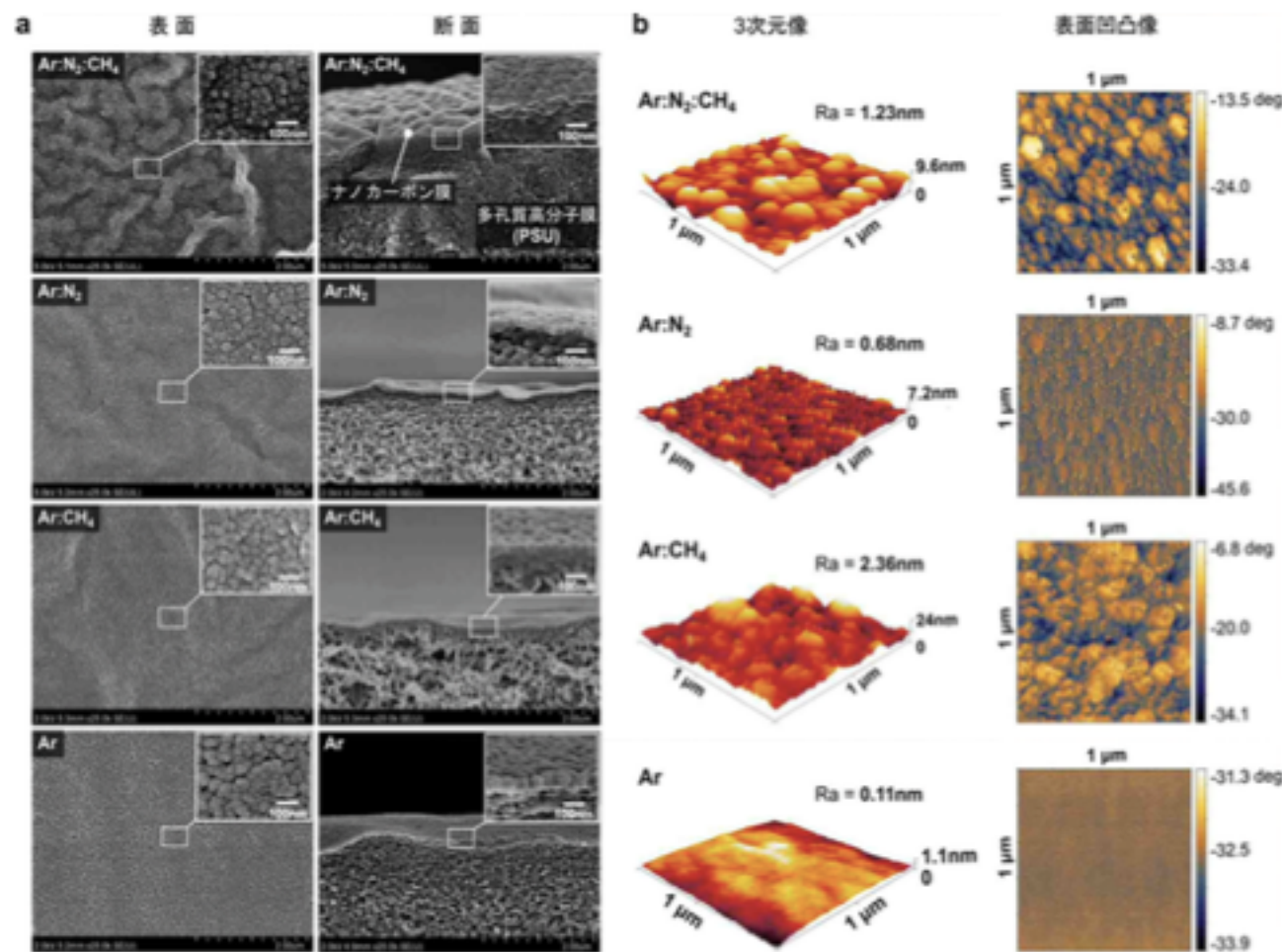


図2 各調製条件におけるナノカーボン分離膜の表面および断面 SEM および AFM 像¹

シミュレーション

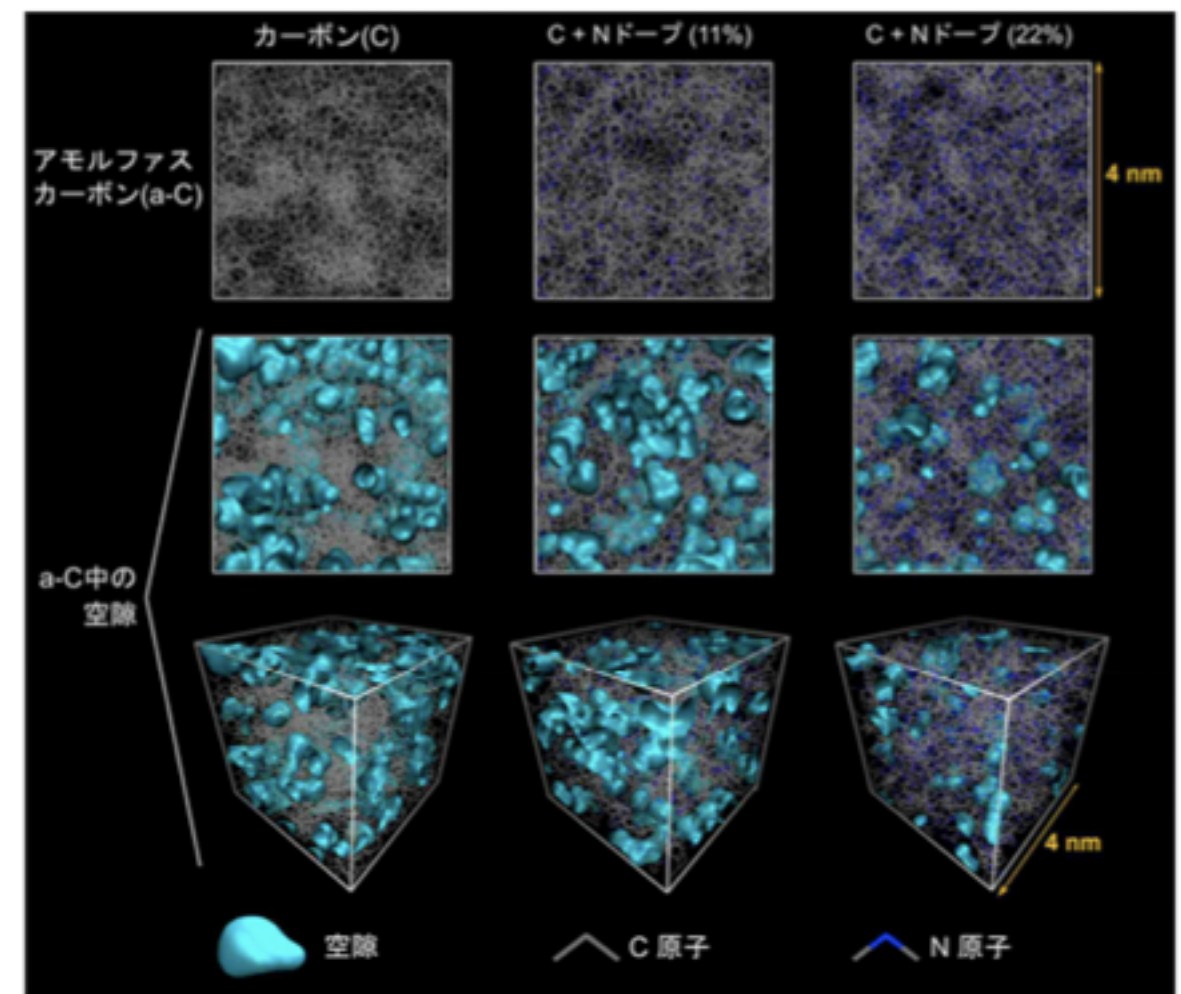


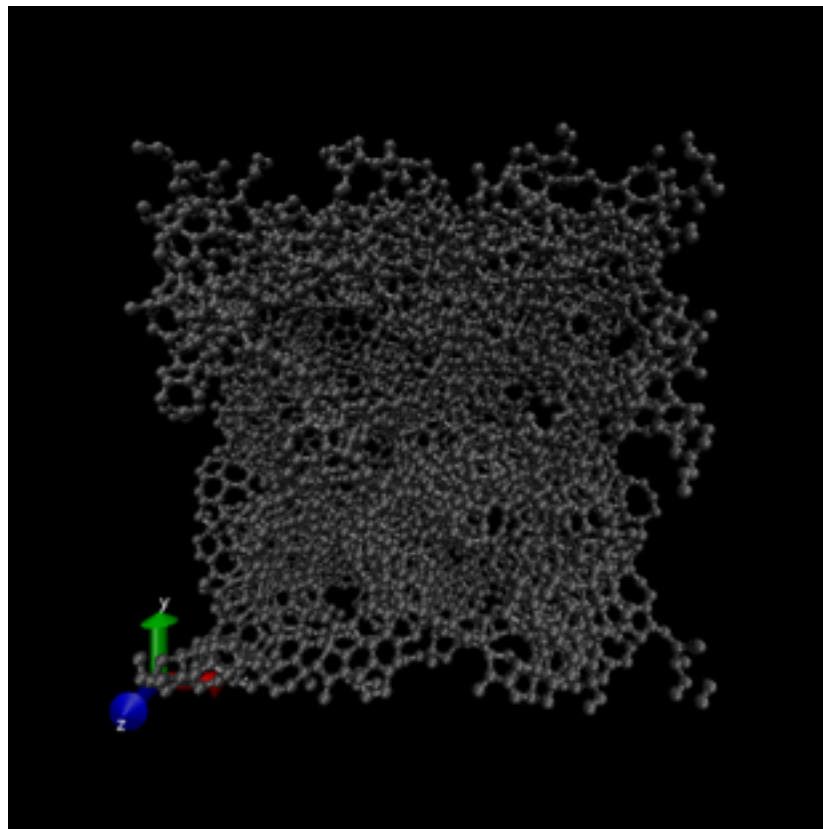
図4 スーパーコンピュータによる窒素をドーピングしたナノカーボン分離膜の構造モデル

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 and Morinobu Endo, "Nanostructured carbon-based membranes: Nitrogen doping effects on reverse osmosis performance", NPG Asia Materials,8,(2016). DOI:10.1038/am.2016.27

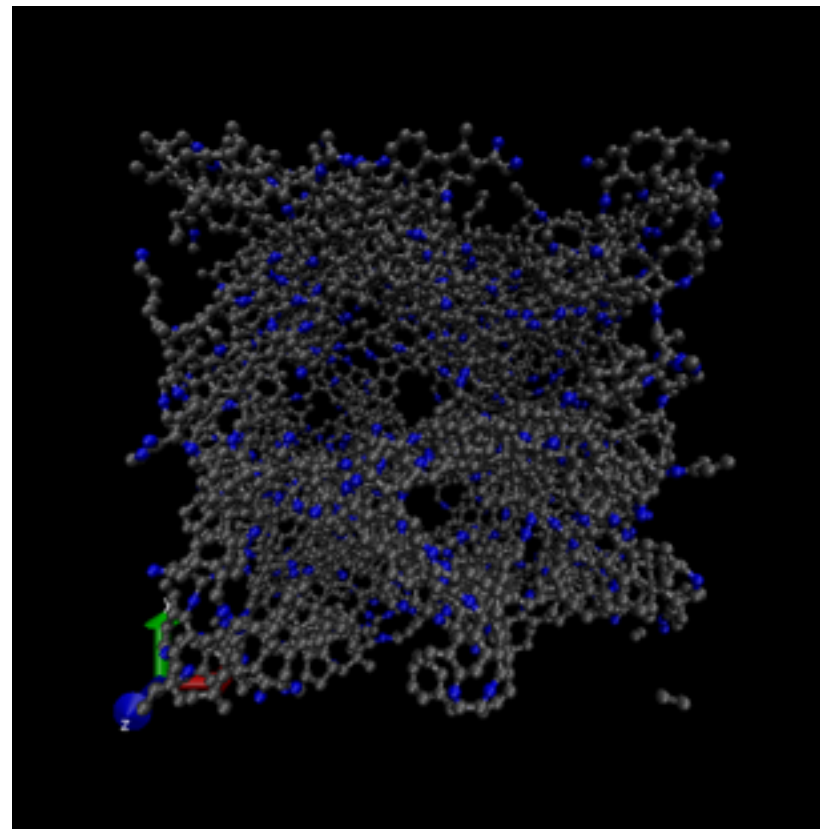
窒素添加DLCの構造モデル

窒素添加率 0%, 11%, 22%の3パターンについてモデリング

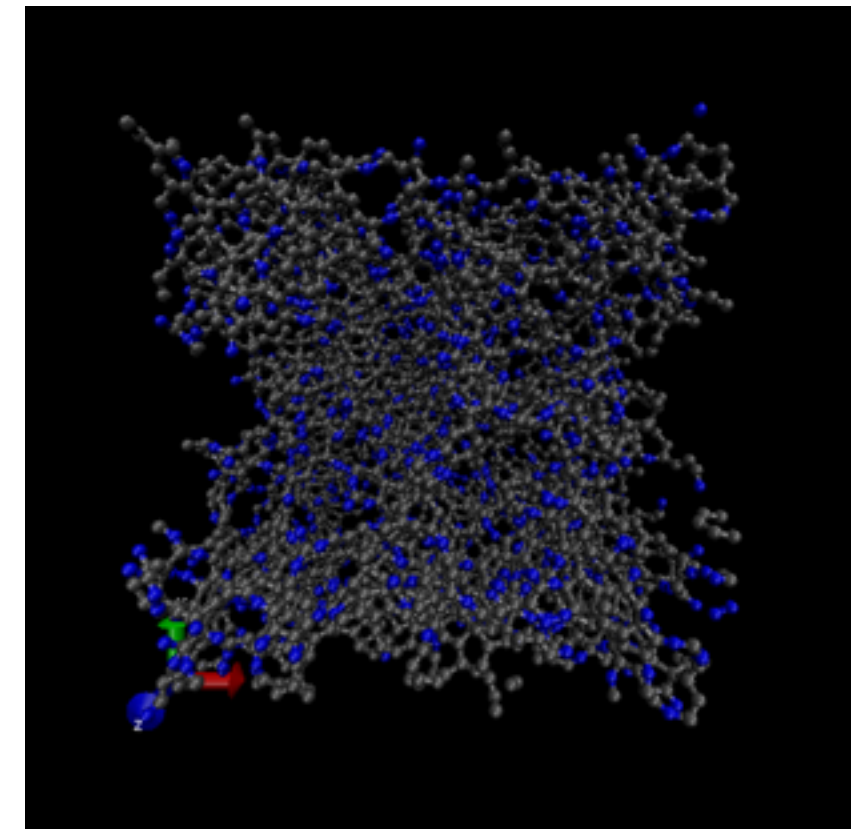
窒素0% (炭素のみ)



窒素11%

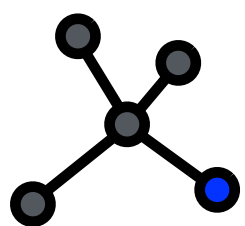


窒素22%

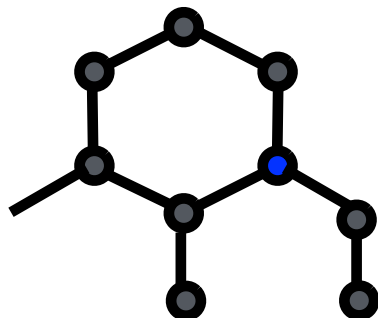


● : 炭素 ● : 窒素

sp³ 結合
(ダイヤモンド結合)



sp² 結合
(グラファイト結合)



DLCはsp³結合とsp²結合を持つ物質で、窒素がドーピングされた場合の構造モデルをシミュレーションで作成

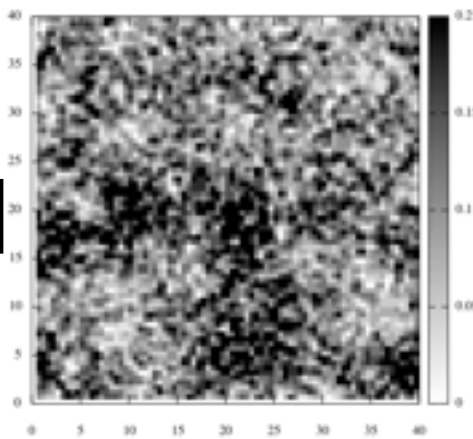
窒素添加DLCの構造モデル

炭素のみ

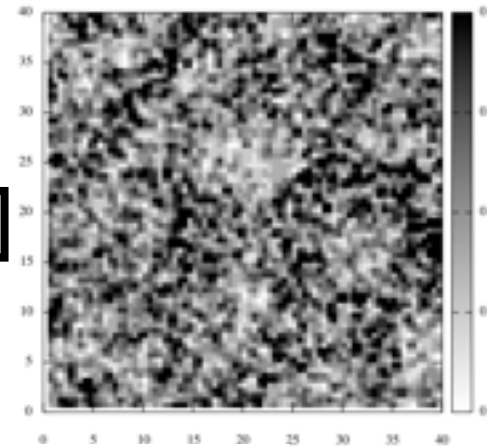
窒素11%

窒素22%

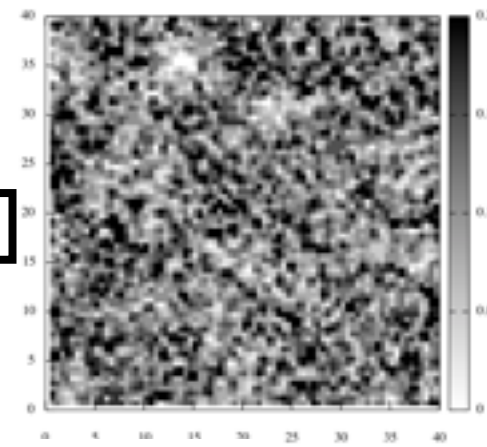
原子密度



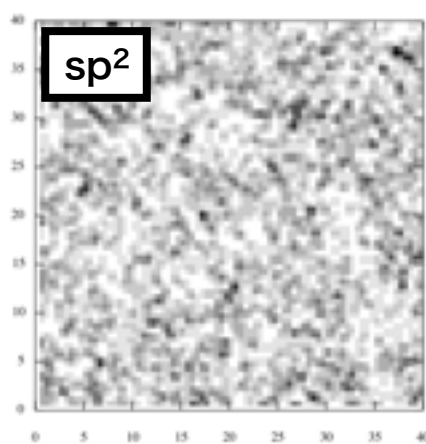
原子密度



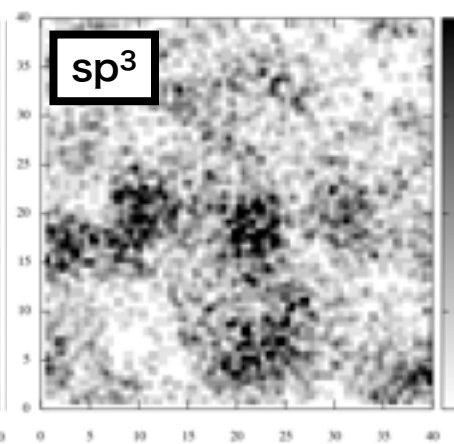
原子密度



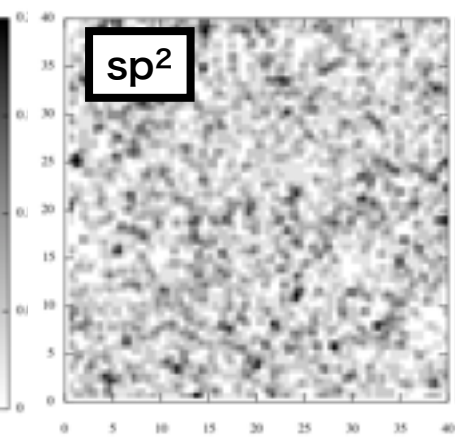
sp²



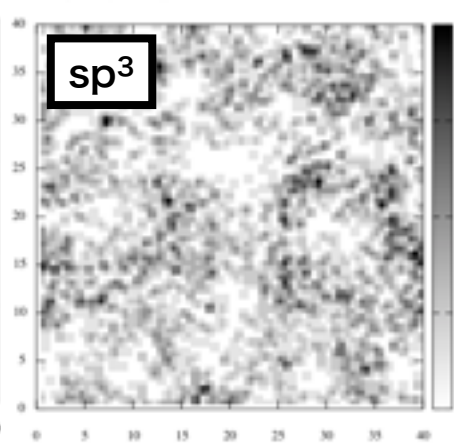
sp³



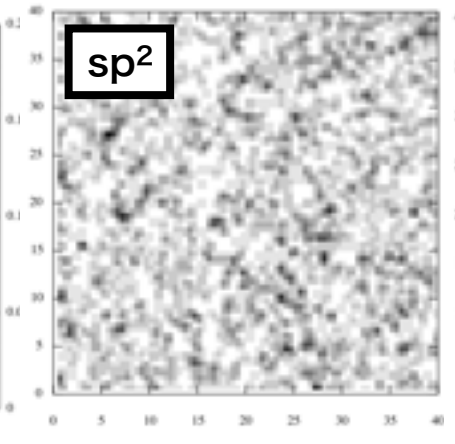
sp²



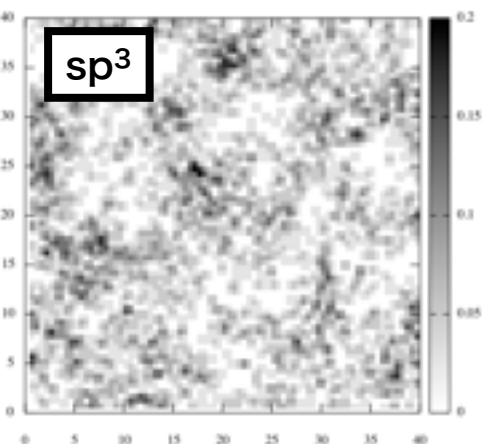
sp³



sp²



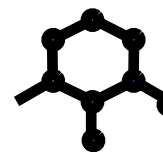
sp³



少ない



sp²

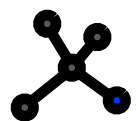


多い

多い



sp³



少ない

窒素が入るとsp²結合が増加し、空隙が狭くなる

硬い



窒素が入るとsp²結合が増加し、膜自体が柔らかくなる

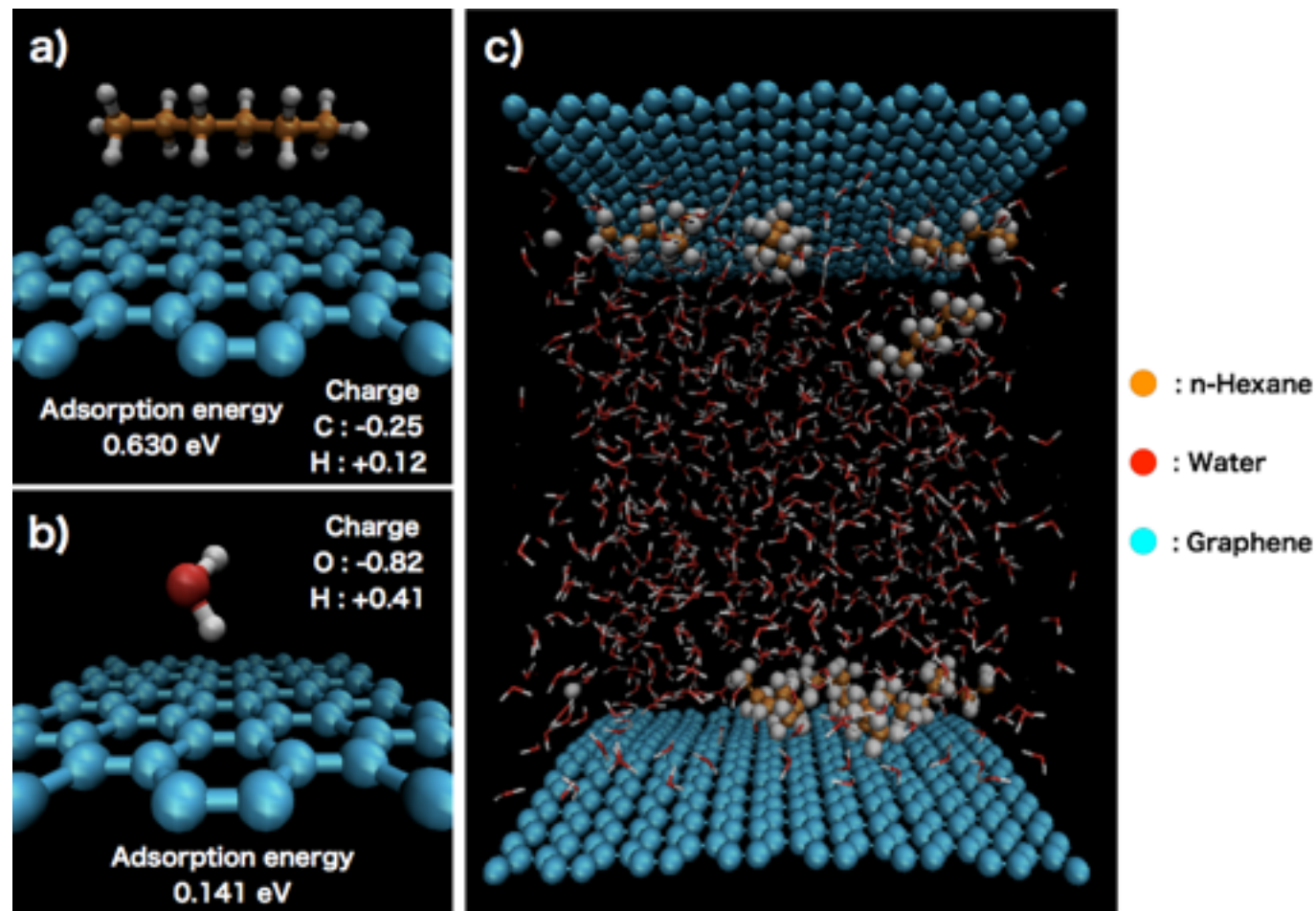
柔らかい

成果事例紹介（膨張黒鉛油分吸着シミュレーション）

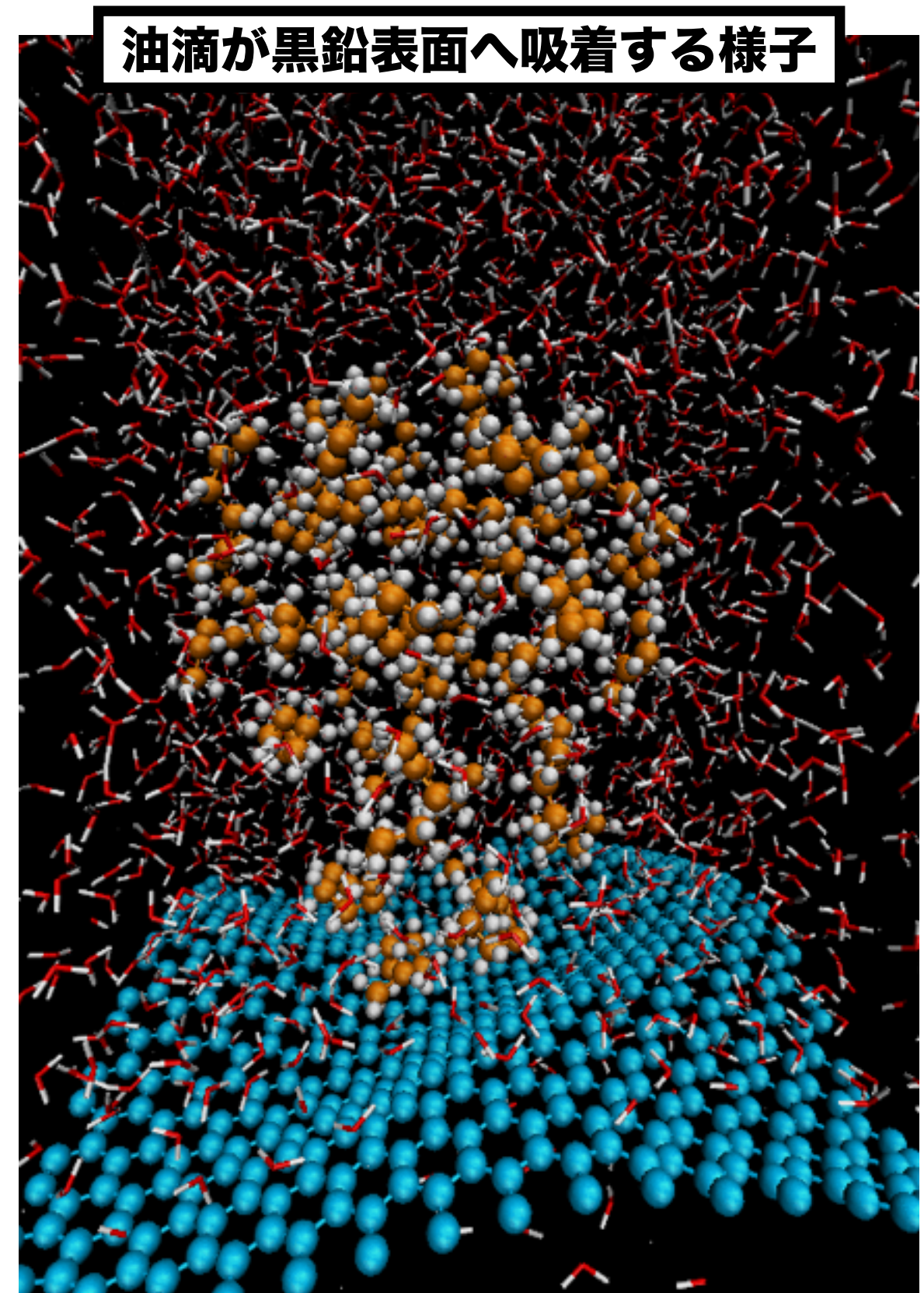
膨張黒鉛の油分吸着計算

COIプロジェクトにおいて、信州大学が天然黒鉛から得られる膨張黒鉛(空隙の大きい黒鉛)を使い、随伴水(エンジンオイル+蒸留水)から油分を選択的に吸着し、残留油分を当初の1/1000に低減することに成功。

シミュレーションにより油分が選択的に
吸着されるメカニズムを解析



Kenji Takeuchi, Masatsugu Fujishige, Hidenori Kitazawa, Noboru Akuzawa, Josue Ortiz Medina, Aaron Morelos-Gomez, Rodolfo Cruz-Silva, Takumi Araki, Takuya Hayashi, Mauricio Terrones, Morinobu Endo, Journal of Water Process Engineering 8, 91-98(2015)

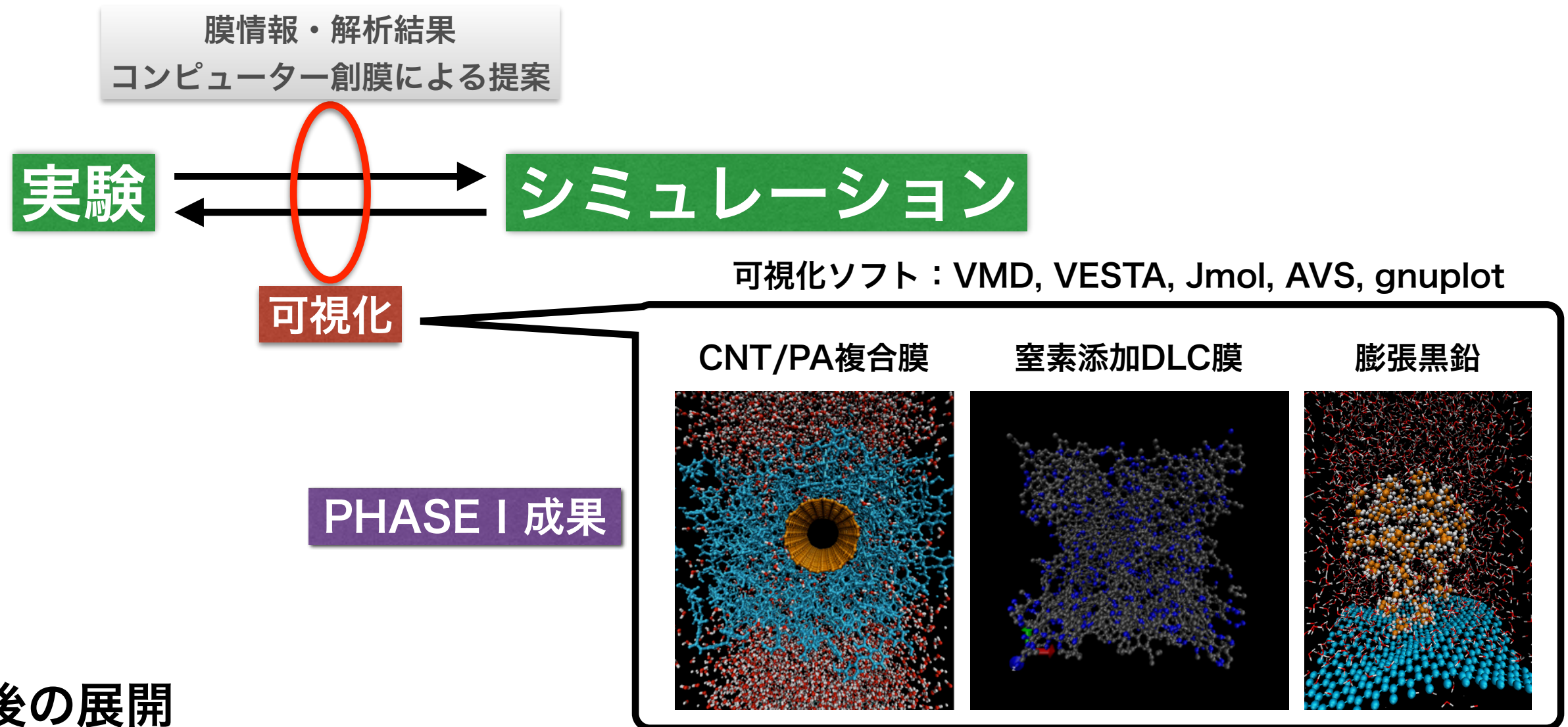


まとめと今後の展開

まとめと今後の展開

■ まとめ

現在COIプロジェクトでは可視化を媒介として、日々密に議論が交わされている



■ 今後の展開

PHASE I：分子動力学で原子・分子レベルの定性的解析(モデル化および解析)

PHASE II以降：分子動力学で透水量・脱塩性能などの定量化

流体力学でモジュール化や実用時での性能や問題をシミュレーション