

水の存在とファウリング挙動の因果関係に着目した逆浸透膜の材料設計

南雲 亮

名古屋工業大学大学院工学研究科工学専攻

概要

地球規模で深刻化する水資源問題に対応するため、持続可能な水処理技術の開発が急務である。筆者らはこれまで、逆浸透 (RO) 膜法におけるファウリング低減を目指し、分子動力学 (MD) 法を利用したマイクロな視点からの研究に取り組んできた。RO 膜法は大規模型の海水淡水化システムであるが、この手法を補完し得る小規模分散型プロセスとして、指向性溶媒抽出 (DSE) 法が最近注目されつつある。そこで筆者らは、MD 法を応用して、最適な溶媒設計に向けたモデリング手法の構築を試みた。当該年度は、イミダゾリウム系のイオン液体 ([bmim][TfN] および [emim][TfN]) と水の 2 成分混合系を検討対象に設定した。含水率は 50wt%、70wt%、90wt% の 3 通りに設定し、300 K および 350 K の温度条件下で MD 計算を実施した。得られた計算データを解析し、系内のマイクロ相互作用を評価するための動径分布関数 (RDF) と、相溶性を評価するための第 2 ビリアル係数 (B_2) を算出した。

その結果、特に含水率 90wt% の系では、温度上昇ともにイオン液体と水がより分散する傾向が観察された。この傾向は既報の実験結果とも一致する。イオン液体と比べて水分子の運動性は有意に高いため、特に水分子のモル分率が高い含水率 90wt% の系では、計算のサンプリング精度の向上により、信頼性の高いデータが得られたものと推察される。これに続き RDF を解析した結果、アニオン近傍における水分子の水和ピークの位置が、カチオン近傍における水分子の水和ピークやアニオンとカチオン間の会合ピークと比べて有意に近いことが確認された。この結果から、アニオンと水分子のマイクロ相互作用が、系内の分散・凝集状態に強く寄与することが示唆された。

今後検討すべき取り組みは、主に以下の 2 点である。第一は、イオン液体のアニオンとカチオンを構成する原子の部分電荷を高精度に計算する取り組みである。本研究では半経験的手法によって部分電荷を決定したが、より精度の高い非経験的手法で評価するアプローチが求められる。そして第二は、イオン液体のカチオンを構成するアルキル鎖長の違いが系内の分散・凝集状態に与える影響を究明する取り組みである。

本研究は、DSE 法に適用すべき溶媒を合理的に選択するための方法論構築を目指すアプローチと位置づけられ、将来的には、持続可能な水処理技術の高度化に寄与することが期待される。

1. 研究目的

世界的な水不足の深刻化を背景に、海水を淡水化する技術は水需要を満たす重要な手段と位置づけられている。こうした背景のもと、逆浸透 (RO) 膜を用いた海水淡水化プロセスがすでに社会実装されているが、プロセスの効率化に向けては海水中の浮遊物 (ファウラント) が膜表面に付着し、透水性能の経時劣化を招く、いわゆる膜ファウリングを低減する取り組みが欠かせない⁽¹⁻⁵⁾。また最近では、

大規模集約型の海水淡水化プロセスを補完し得る小規模分散型システムを開発する取り組みが検討されており、その代表例が指向性溶媒抽出 (Directional solvent extraction: DSE) 法^(6, 7)である。DSE 法は抽出分離により海水から淡水を得る技術であるが、工場排熱などの低温熱源を利用できるため、エネルギーコストの観点からのメリットが期待できる。そこで我々のグループでは、RO 膜のファウリング機構を解析する従前からの取り組みと合わせて、

当該年度は DSE プロセスに関連する基礎的研究を実施した。

DSE プロセスの概要を以下に示す。まず、溶剤を入れた容器に海水を混合した後、容器内を攪拌する。この時点では、溶剤と海水は相互溶解せずに分離する。そこで容器内の二相溶液を低温排熱などにより 60~80°C 付近まで昇温する。その結果、海水中の水分が溶剤と相溶し、溶剤と水が混合した 2 成分系の溶液と、高濃度塩水の二相が得られる。よって高濃度塩水を除去すれば、溶剤と水の混合液を得ることができる。この混合液を 20~30°C の室温付近まで冷却すると水と溶剤が相分離するため、溶剤を除去してリサイクルに回すことで淡水を得ることができる。

しかし、ここで問題となるのは、DSE に適用すべき溶剤をいかにして選定するかという点である。上記のプロセス概要からも明らかな通り、適用すべき溶剤には 20~30°C の室温付近では水と完全に相分離し、60~80°C 付近では水と完全に相溶する性質が求められる。そして所要エネルギーの観点からは、溶剤と水が相溶する温度はより低い方が望ましい。既往の研究⁽⁶⁾においては、オクタン酸やデカン酸などの長鎖脂肪有機酸が、DSE に適用可能な溶剤としての物理化学的特性を持つことが報告されている。しかし、オクタン酸やデカン酸を DSE に適用する場合、消費エネルギーは決して少なくないにもかかわらず、淡水の収率は必ずしも高いものではない。

こうした背景から、Rish ら⁽⁷⁾は最近、オクタン酸やデカン酸などの有機酸に替わりうる新たな DSE 溶剤として、カチオンとアニオンのペアで構成されるイオン液体(IL)に着目し、DSE プロセスに適用した場合の性能評価を試みた。具体的には、イミダゾリウムカチオンを有する [bmim][Tf₂N] および [emim][Tf₂N] の 2 種類の IL を対象に、各々を DSE 溶剤に用いた場合の淡水収率、塩阻止率、水の溶解度を測定し、デカン酸を DSE 溶剤に用いた場合と比較した。その結果、3 種類の溶剤の中では [emim][Tf₂N] が最も優れた性能を発揮し、次いで [bmim][Tf₂N]、そして 3 番目にデカン酸、という序列を示すことを明らかにした。しかし一方で、DSE の性能は粘度や疎水性などといった溶剤の諸物性にも依存するため、温度や圧力などの運転条件に応じた適切な溶剤を選択することが重要となる。

そこで本研究では、種々の適用条件に応じた最適な DSE 溶剤を絞り込むためのアプローチ構築に向けた予備検討として、既往の研究⁽⁷⁾で得られた実験的序列を再現できる方法論を構築することを試みた。その際には、系内に存在する様々な分子のミクロな振る舞いを詳細に解析できる分子動力学(MD)法を応用した。本稿では、その方法論と MD 計算により得られた計算結果の概要を報告する。

2. 研究方法

2.1 計算モデルの構築と計算条件

計算対象としての DSE 溶剤には、イミダゾリウムカチオンを有する [bmim][Tf₂N] および [emim][Tf₂N] の 2 種類の IL を採用し、各々の IL を水分子と混合した 2 成分混合モデルを構築した。IL と水分子のミクロ相互作用のモデル化に際しては、それぞれ general AMBER force field⁽⁸⁾ と TIP3P モデル⁽⁹⁾を採用した。IL を構成する原子の部分電荷は AM1-BCC^(10, 11)によって計算し、既往の研究⁽¹²⁻¹⁴⁾に倣いその計算値に所定の乗数を掛けることで決定した。計算モデルの構築に際しては、系内における含水率を 50wt%、70wt%、90wt% の 3 通りに設定した。MD 計算における設定温度は 300 K と 350 K の 2 通りを設定した。前者は昇温前の常温条件を、後者は低温排熱による昇温条件を想定している。構築後の計算セルを対象に、圧力 1 bar の等温・等圧条件のもと、50 ナノ秒間の MD 計算を実施した。得られた計算データを解析し、IL と水分子のミクロ相互作用を評価した。

計算セル内に配置した各組成の分子数を以下に記す。まず含水率 50wt% の [emim][Tf₂N]/水系においては、4520 個の水分子と 255 組のイオンペアで構成される IL を直方体の計算セル内に配置した。含水率 70wt% の [emim][Tf₂N]/水系においては、9826 個の水分子と 200 組のイオンペアで構成される IL を直方体の計算セル内に配置した。含水率 90wt% の [emim][Tf₂N]/水系においては、7975 個の水分子と 50 組のイオンペアで構成される IL を直方体の計算セル内に配置した。続いて含水率 50wt% の [bmim][Tf₂N]/水系においては、4306 個の水分子と 185 組のイオンペアで構成される IL を直方体の計算セル内に配置した。含水率 70wt% の [bmim][Tf₂N]/水系においては、6083 個の水分子と 112 組のイオンペアで構成される IL を直方体の計算セル内に配置した。含水率 90wt% の

[bmim][Tf₂N]/水系においては、7776 個の水分子と 37 組のイオンペアで構成される IL を直方体の計算セル内に配置した。構築後の各計算セルを対象に、等温・等圧条件のもと、50 ナノ秒間の MD 計算を実施した。

2. 2 解析方法

2. 2. 1 動径分布関数

既往の研究⁽¹⁵⁻¹⁷⁾に倣い、本研究では動径分布関数 (RDF) を解析した。RDF を解析することで、解析中心に設定した原子から距離 r の位置に存在する対象原子の相対的な密度分布を解析できる。これにより、原子間に働くマイクロ相互作用を評価できる。

2. 2. 2 第 2 ビリアル係数

本研究では、IL と水分子のマイクロ相互作用を解析すべく、系の分散・凝集状態を評価するための「第 2 ビリアル係数 (B_2)」を導入した。この B_2 は以下の(1)式⁽¹⁸⁾で定義され、ナノ粒子系の分散・凝集状態のモデル化に際し、これまで様々な研究で用いられている。

$$B_2 = -\frac{1}{2} N_A \int_0^{r'} [g(r) - 1] 4\pi r^2 dr \quad \dots(1)$$

上式において N_A はアボガドロ数、 r は対象原子間の距離、 $g(r)$ は対象原子間の動径分布関数 (RDF)、 r' は積分区間の終点となる対象原子間の距離である。(1)式より、 B_2 は距離 r' の関数として扱うことができる。本研究では、水分子間とアニオン間の各 RDF から B_2 を算出し、両者の傾向を比較した。この B_2 が小さいほど、系内に存在する 2 種類の成分間のマイクロ相互作用は弱く、相溶せずに系内で互いに凝集する傾向を示す。逆に B_2 が大きいほど、2 成分間のマイクロ相互作用は強く、相溶して系内で分散する傾向を示す。よって B_2 を評価すれば、系内における 2 成分の相溶性を定量的に評価できる。そこで本研究は、300 K および 350 K の 2 通りの温度に対して B_2 を解析した。これにより、IL と水の混合状態 (相溶しているか、または相分離しているか) を評価できるものと考えた。

3. 研究結果

3. 1 第 2 ビリアル係数の距離依存性

3. 1. 1 水分子間の動径分布関数に基づく解析結果

前節の方法論に基づき、含水率 50wt% の系における [bmim][Tf₂N]/水および [emim][Tf₂N]/水の各 2 成分系を対象に、水分子間の RDF から B_2 の距離依存性を算出した。その結果を Fig. 1 に示す。本図より、横軸の距離 r' が増加するに従い、 B_2 の値は単調減少の傾向を示すことが確認された。また温度の違いに伴う B_2 の明瞭な変化は観測されないことも判明した。本図の結果は、含水率 50wt% の系を対象とする計算系においては、昇温に伴い IL と水が相分離するという既往の実験的知見⁽⁷⁾の再現には至らないことを示唆するものである。

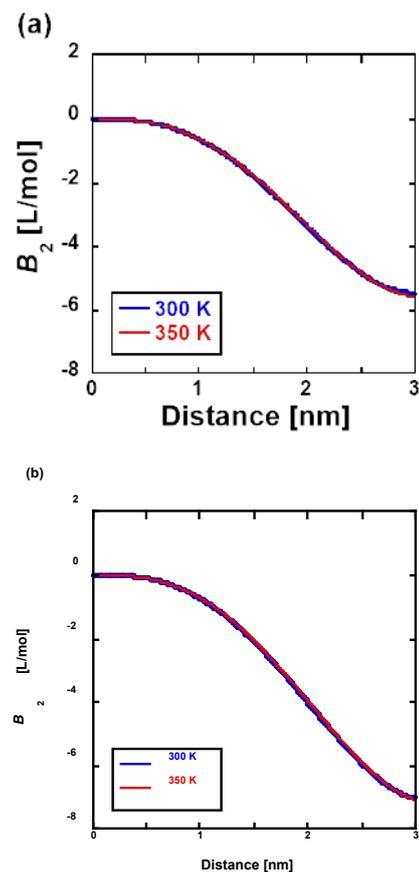


Fig. 1 (a) [bmim][Tf₂N]/水および(b) [emim][Tf₂N]/水の各 2 成分系における B_2 の距離依存性 (含水率 50wt%、水分子間の RDF から算出した場合)

そこで含水率を 70wt%に変更し, [bmim][Tf₂N]/水および[emim][Tf₂N]/水の各 2 成分系を対象に, 水分子間の RDF から B_2 の距離依存性を算出した。その結果を Fig. 2 に示す。本図より, 含水率が 50wt%の系 (Fig. 1) と比較して, B_2 の値はやや大きく, 系内に存在する水分子がより分散していることが判明した。これは含水率 50wt%の系と比べて含水率 70wt%の系の方が IL の個数に対する水分子の個数の割合が高く, 系内の水分子が分散するのが容易になるためである。さらに Fig. 1 と同様, 横軸の距離 r' が増加するに従い B_2 の値は単調減少の傾向を示すことが確認された。加えて温度の違いに伴う B_2 の明瞭な変化が観測されないことも判明した。このことは, 含水率 70wt%の系を対象とする計算系においても, 昇温に伴い IL と水が相分離するという既往の実験的知見⁷⁾の再現には至らないことを示唆している。

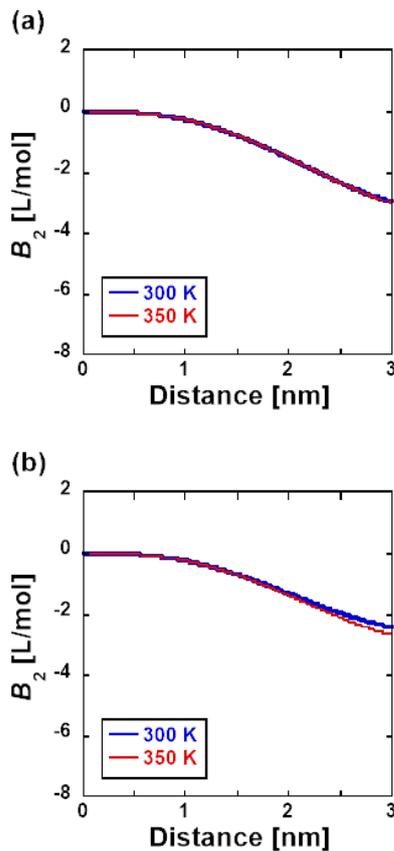


Fig. 2 (a) [bmim][Tf₂N]/水および(b) [emim][Tf₂N]/水の各 2 成分系における B_2 の距離依存性(含水率 70wt%、水分子間の RDF から算出した場合)

上記の結果を踏まえ, 含水率を 90wt%における [bmim][Tf₂N]/水および[emim][Tf₂N]/水の各 2 成分系を対象に, 水分子間の RDF から B_2 の距離依存性を算出した。その結果を Fig. 3 に示す。本図より, 含水率が 50wt%の系 (Fig. 1) および 70wt%の系 (Fig. 2) と比べて B_2 の値は大きく, 系内に存在する水分子がより分散していることが確認された。これは含水率 50wt%の系および 70wt%の系と比べて含水率 90wt%の系の方が IL の個数に対する水分子の個数の割合が有意に高く, 系内の水分子が容易に分散するためである。その一方, Fig. 1 および Fig. 2 とは異なり, 横軸の距離 r' に対する B_2 の変化に極小点を生じることが確認された。こうした極小点が生じる原因については今後の検討課題と位置づけている。なお, Fig. 3 においては, Fig. 1 および Fig. 2 とは異なり, 300 K から 350 K への温度上昇に伴い B_2 がやや増加する傾向が観測された。この事実は, 含水率 90wt%の系において, 昇温に伴い IL と水が相溶するという既往の実験的傾向⁷⁾と一致する。

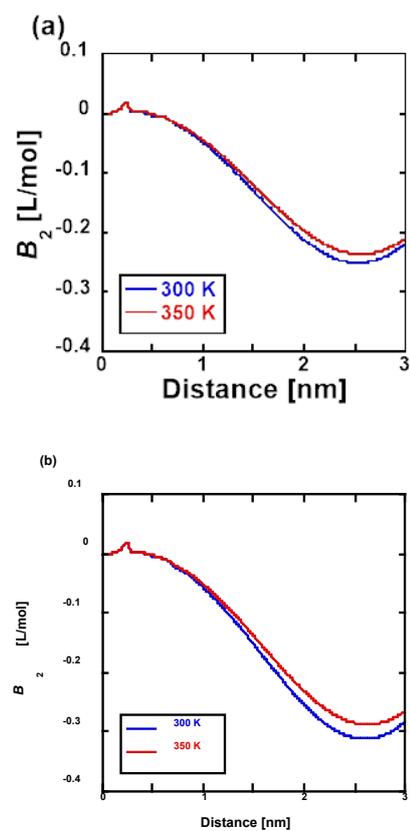


Fig. 3 (a) [bmim][Tf₂N]/水および(b) [emim][Tf₂N]/水の各 2 成分系における B_2 の距離依存性(含水率 90wt%、水分子間の RDF から算出した場合)

3. 1. 2 アニオン間の動径分布関数に基づく解析結果

含水率 50wt%の系における[bmim][Tf₂N]/水および[emim][Tf₂N]/水の各 2 成分系を対象に、アニオン間の RDF から B_2 の距離依存性を算出した。その結果を Fig. 4 に示す。本図より、横軸の距離 r が増加するにしたがい B_2 の値は単調減少の傾向を示すことが確認された。また温度の違いに伴う B_2 の明瞭な変化は観測されないことも判明した。本図の結果は、Fig. 1 と同様、含水率 50wt%の系を対象とする計算系においては、昇温に伴い IL と水が相分離するという既往の実験的知見⁽⁷⁾の再現には至らないことを示唆している。

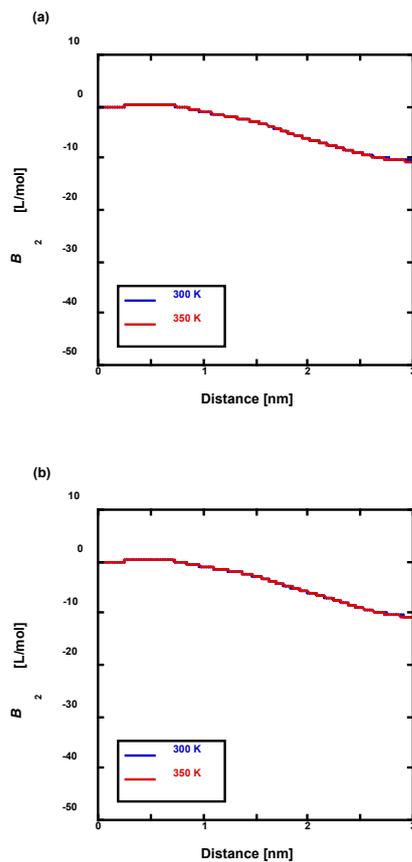


Fig. 4(a) [bmim][Tf₂N]/水および(b) [emim][Tf₂N]/水の各 2 成分系における B_2 の距離依存性(含水率 50wt%、アニオン間の RDF から算出した場合)

これに続いて含水率 70wt%における[bmim][Tf₂N]/水および[emim][Tf₂N]/水の各 2 成分系を対象に、アニオン間の RDF から B_2 の距離依存性を算出した。その結果を Fig. 5 に示す。本図より、含水率が 50wt%の系 (Fig. 4) と比べて B_2 の値は有意に小さく、系内に存在するアニオンがより凝集する傾向を示すことが判明した。これは含水率 50wt%の系と比べて含水率 70wt%の系の方が水分子の個数に対する IL の個数の割合が低いためである。さらに Fig. 4 と同様、横軸の距離 r が増加するにしたがい B_2 の値は単調減少の傾向を示すことが確認された。加えて温度の違いに伴う B_2 の明瞭な変化が観測されないことも判明した。このことは、Fig. 2 と同じく、含水率 70wt%の系を対象とする計算系においては、昇温に伴い IL と水が相分離するという既往の実験的知見⁽⁷⁾の再現には至らないことを示唆している。

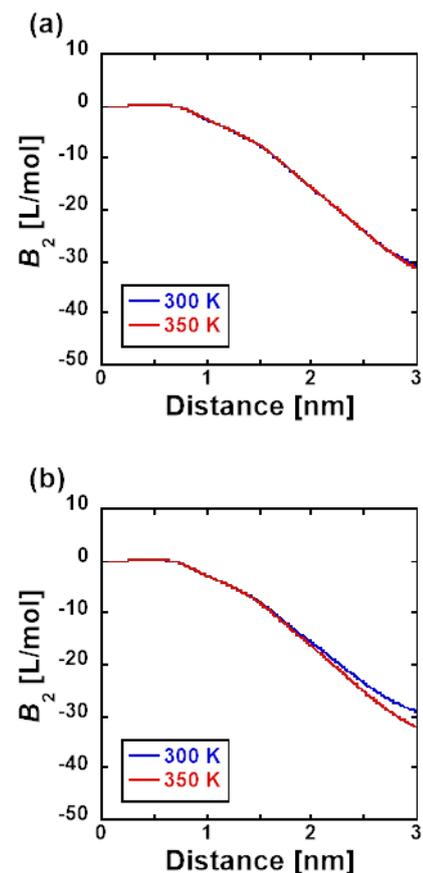


Fig. 5 (a) [bmim][Tf₂N]/水および(b) [emim][Tf₂N]/水の各 2 成分系における B_2 の距離依存性(含水率 70wt%、アニオン間の RDF から算出した場合)

これに続いて含水率 90wt%における[bmim][Tf₂N]/水および[emim][Tf₂N]/水の各 2 成分系を対象に、アニオン間の RDF から B_2 の距離依存性を算出した。その結果を Fig. 6 に示す。本図より、含水率が 50wt%の系 (Fig. 4) および 70wt%の系 (Fig. 5) と比べて B_2 の値は小さく、系内に存在するアニオンがより凝集していることが確認された。これは含水率 50wt%および 90wt%の系と比べて含水率 90wt%の系の方が水分子の個数に対する IL の個数の割合が低いことに起因するものと考えられる。その一方、Fig. 4 および Fig. 5 とは異なり、Fig. 3 と同様、横軸の距離 r に対する B_2 の変化に極小点を生じることが確認された。さらに Fig. 4 および Fig. 5 とは異なり、Fig. 6 においては Fig. 3 と同じく、300 K から 350 K への温度上昇に伴い B_2 が増加する傾向が観測された。この事実は、含水率 90wt%の系において、昇温に伴い IL と水が相分離するという既往の実験的知見⁽⁷⁾と一致する。

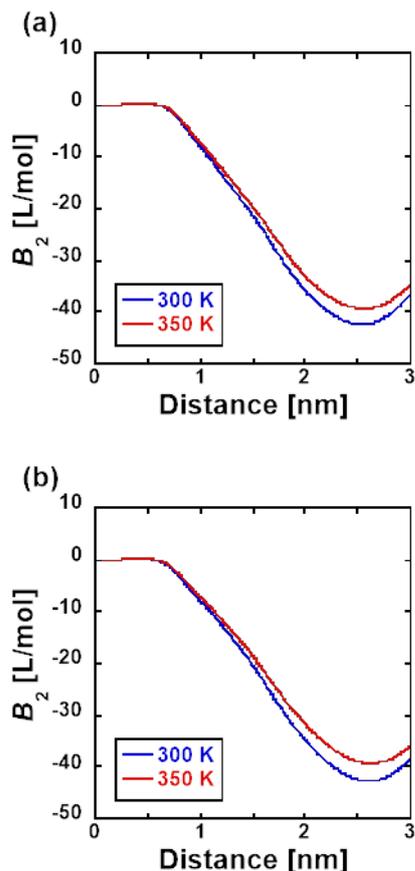


Fig. 6 (a) [bmim][Tf₂N]/水および(b) [emim][Tf₂N]/水の各 2 成分系における B_2 の距離依存性(含水率 90wt%、アニオン間の RDF から算出した場合)

3. 2 動径分布関数

含水率 70wt%の[bmim][Tf₂N]/水 2 成分系について、[bmim]の N⁺原子と[Tf₂N]の N⁻原子間の会合 RDF を解析した。その結果を Fig. 7(a)に示す。本図より、0.41 ~ 0.43 nm 程度の原子間距離において高さ 4.1 ~ 4.4 程度の第一ピークが観測された。温度 300 K における第一ピークの高さは約 4.5 であるのに対し、温度 350 K における第一ピークの高さは約 4.4 であり、温度上昇に伴うピーク高さの変化は軽微である。さらに 0.45 ~ 0.47 nm 程度の原子間距離において高さ 4.4 ~ 4.5 程度の第二ピークが観測された。温度 300 K における第二ピークの高さは約 6.4 であるのに対し、温度 350 K における第二ピークの高さは約 6.2 であり、温度上昇に伴うピーク高さの変化は軽微である。これらの第一および第二ピークはともに 0.4 nm を超える原子間距離において観測されているが、これは[bmim]の N⁺原子と[Tf₂N]の N⁻原子にそれぞれ炭素原子や硫黄原子が共有結合しており、N⁺原子と N⁻原子は立体的な障害により必ずしも接近が容易ではない事実を反映しているものと推測される。続いて同じく含水率 70wt%の[emim][Tf₂N]/水 2 成分系について、[emim]の N⁺原子と[Tf₂N]の N⁻原子間の会合 RDF を解析した。その結果を Fig. 7(b)に示す。本図より、0.45 ~ 0.47 nm 程度の原子間距離において高さ 3.9 ~ 4.0 程度の第 1 ピークが観測された。温度 300 K における第一ピークの高さは約 4.0 であるのに対し、温度 350 K における第一ピークの高さは約 3.9 であり、温度上昇に伴うピーク高さの変化は軽微である。さらに 0.57 ~ 0.60 nm 程度の原子間距離において高さ 5.6 ~ 5.9 程度の第 2 ピークが観測された。温度 300 K における第二ピークの高さは約 5.8 であるのに対し、温度 35 K における第二ピークの高さは約 5.6 であり、温度上昇に伴うピーク高さの変化は軽微である。これらのピークは [bmim][Tf₂N]/水 2 成分系と同様、0.4 nm を超える原子間距離において観測されているが、[emim]の N⁺原子と[Tf₂N]の N⁻原子にはそれぞれ炭素原子や硫黄原子が共有結合しており、N⁺原子と N⁻原子は立体的な障害により必ずしも接近が容易ではない事実を反映しているものと推測される。また[bmim][Tf₂N]/水 2 成分系の会合 RDF (Fig. 7(a)) と比べて[emim][Tf₂N]/水 2 成分系の会合 RDF (Fig. 7(b)) におけるピークの位置はやや遠い。詳しい原因の究明については今後の詳細な検討が必要であるが、

[bmim][Tf₂N]を構成するカチオンのイミダゾリウム環には *n*-ブチル基が共有結合しているのに対し、[emim][Tf₂N]を構成するカチオンのイミダゾリウム環にはエチル基が共有結合しているという化学構造の違いが何らかの影響を与えているはずである。たとえば[bmim][Tf₂N]のほうが[emim][Tf₂N]よりもカチオンとアニオン間の疎水性相互作用が強いと推測され、これによりカチオンの N⁺原子とアニオンの N⁻原子の距離が相対的に短くなることが考えられる。

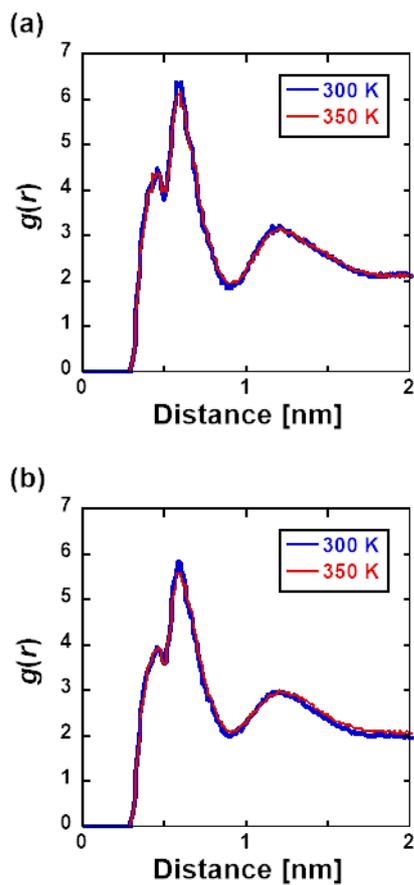


Fig. 7(a) [bmim][Tf₂N]/水および(b) [emim][Tf₂N]/水の各2成分系におけるN⁺-N⁻原子間の会合 RDF 曲線(含水率 70wt%)

カチオンの N⁺原子とアニオンの N⁻原子間の会合 RDF に続き、同じく含水率 70wt%の[bmim][Tf₂N]/水 2 成分系について、[bmim]の N⁺原子と水分子を構成する酸素原子(本稿では O_w 原子と表記)の水和 RDF を解析した。その結果を **Fig. 8(a)**に示す。本図より、0.45~0.46 nm 程度の原子間距離において高さ0.36~0.39程度の水和ピークが観測された。温度 300 Kにおける第一ピークの高さは約 0.38 であるのに対し、温度 350 K における第一ピークの高さは約 0.37 であり、温度上昇に伴うピーク高さの変化は軽微である。これらのピークは 0.4 nm を超える原子間距離において観測されているが、これは[bmim]の N⁺原子に複数の炭素原子が共有結合しており、N⁺原子と O_w 原子は立体的な障害により必ずしも接近が容易ではない事実を反映しているものと推測される。続いて同じく含水率 70wt%の[emim][Tf₂N]/水 2 成分系について、[emim]の N⁺原子と O_w 原子の水和 RDF を解析した。その結果を **Fig. 8(b)**に示す。本図より、0.45~0.47 nm 程度の原子間距離において高さ0.45~0.48程度の水和ピークが観測された。温度 300 K における第一ピークの高さは約 0.48 であるのに対し、温度 350 K における第一ピークの高さは約 0.45 であり、温度上昇に伴うピーク高さの変化は数%程度と軽微である。これらのピークは 0.4 nm を超える位置で観測されているが、これは[emim]の N⁺原子に複数の炭素原子が共有結合しており、N⁺原子と O_w 原子は立体的な障害により必ずしも接近が容易ではない事実を反映しているものと推測される。また[bmim][Tf₂N]/水 2 成分系の水和 RDF (**Fig. 8(a)**)と比べて[emim][Tf₂N]/水 2 成分系の水和 RDF (**Fig. 8(b)**)における水和ピークの位置はやや遠い。詳しい原因の究明については今後の詳細な検討が必要ではあるが、[bmim][Tf₂N]を構成するカチオンと[emim][Tf₂N]を構成するカチオンの化学構造が違うことに伴うマイクロ相互作用の違いの影響であると推測される。

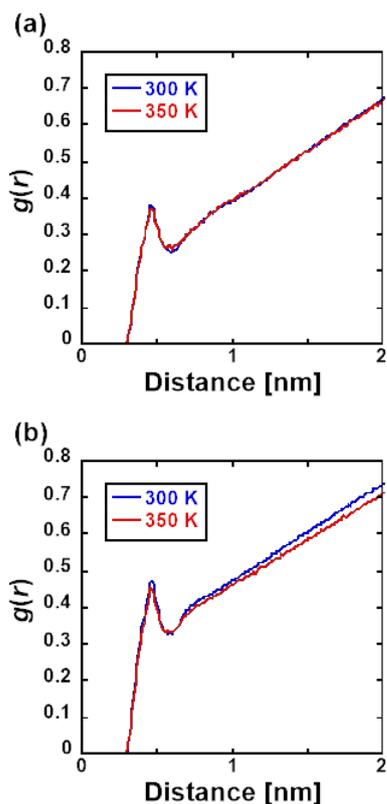


Fig. 8(a) [bmim][Tf₂N]/水および**(b)** [emim][Tf₂N]/水の各 2 成分系における N⁺-O_w 原子間の水和 RDF 曲線 (含水率 70wt%)

同じく含水率 70wt%の[bmim][Tf₂N]/水 2 成分系について、[Tf₂N]の N⁻原子と水分子を構成する O_w 原子の水和 RDF を解析した。その結果を **Fig. 9(a)**に示す。本図より、0.28~0.29 nm 程度の原子間距離において鋭い水和ピークが観測された。これらの水和ピークの位置は、[bmim]の N⁺原子と[Tf₂N]の N⁻原子間の RDF における会合の第一ピーク(0.41~0.43 nm 付近, **Fig. 7(a)**)や、[bmim]の N⁺原子と O_w 原子の RDF における水和ピークの位置(0.45~0.46 nm 付近, **Fig. 8(a)**)と比べて有意に近いことが判明した。3 個の炭素原子が共有結合している [bmim]の N⁺原子と比べて[Tf₂N]の N⁻原子には硫黄原子が 2 個しか共有結合しておらず、水分子が接近する際の立体障害が軽減されるためと推測される。さらに温度 300 K における水和ピークの高さは約 0.25 であるのに対し、温度 350 K における水和ピークの高さは約 0.20 であり(**Fig. 8(a)**)、温度 350 K のピーク高さに対する 300 K のピーク高さは約 25%高い。

続いて同じく含水率 70wt%の[emim][Tf₂N]/水 2 成分系について、[Tf₂N]の N⁻原子と水分子を構成する O_w 原子の水和 RDF を解析した。その結果を **Fig. 9(b)**に示す。本図より、0.28~0.29 nm 程度の原子間距離において鋭い水和ピークが観測された。これらの水和ピークの位置は、[emim]の N⁺原子と[Tf₂N]の N⁻原子間の RDF における会合の第一ピーク(0.45~0.47 nm 付近, **Fig. 7(b)**)や、[emim]の N⁺原子と O_w 原子の RDF における水和ピークの位置(0.45~0.47 nm 付近, **Fig. 8(b)**)と比べて有意に近いことが確認された。3 個の炭素原子が共有結合している [emim]の N⁺原子と比べて[Tf₂N]の N⁻原子には硫黄原子が 2 個しか共有結合しておらず、水分子が接近する際の立体障害が軽減されるためと推測される。さらに温度 300 K における水和ピークの高さは約 0.24 であるのに対し、温度 350 K における水和ピークの高さは約 0.19 であり(**Fig. 8(b)**)、温度 350 K のピーク高さに対する 300 K のピーク高さは約 29%高い。

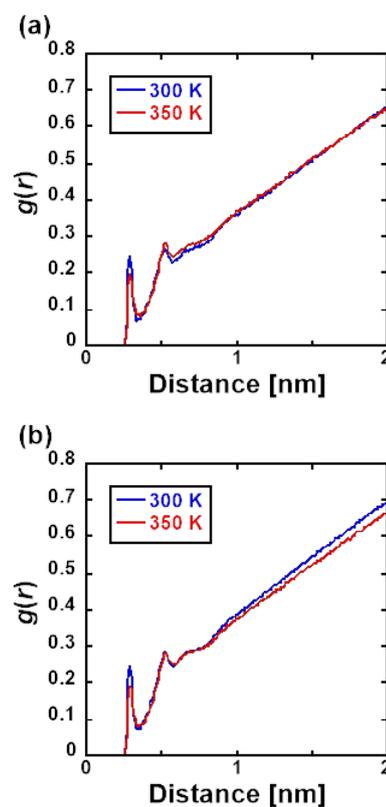


Fig. 9(a) [bmim][Tf₂N]/水および**(b)** [emim][Tf₂N]/水の各 2 成分系における N-O_w 原子間の水和 RDF 曲線 (含水率 70wt%)

以上を踏まえると、含水率 70wt%の[bmim][Tf₂N]/水および[emim][Tf₂N]/水の各 2 成分系においては、[Tf₂N]の N 原子と水分子を構成する O_w 原子の水和 RDF (Fig. 9) が、[bmim]または[emim]の N⁺原子と[Tf₂N]の N 原子間の会合 RDF (Fig. 7) およびカチオンの N⁺原子と O_w 原子の水和 RDF (Fig. 8) と比べて、ピーク位置が有意に近く、また温度上昇に伴うピーク高さの変化率も有意に高い。これら 2 つの結果から、アニオンと水分子のマイクロ相互作用が、温度上昇に伴う系の分散・凝集状態の挙動に影響している可能性が示唆された。

4. 考察

3. において既述の通り、本稿の計算条件下においては、含水率 90wt%の系において、昇温に伴い IL と水が相溶するという既往の実験的傾向⁷⁾と一致した。含水率 90wt%の系は、含水率 50wt%の系や 70wt%の系と比べて IL の個数に対する水分子の個数の割合が高い。IL は極性の高いカチオンやアニオンで構成されるため周囲のイオンや分子をイオン性相互作用により強く束縛するのに対し、水分子は IL よりも分子量が小さく、さらには IL のような強いイオン性相互作用を生じない。よって水分子の系内における運動性は IL よりも顕著に高いと推測される。こうした水分子と IL の運動性の顕著な違いにより、系内における水分子のモル分率が相対的に高い含水率 90wt%の系においては、系内の分子運動性が含水率 50wt%や 70wt%の系よりも顕著に高い。これにより、含水率 90wt%の系における MD 計算のサンプリング精度が向上し、RDF および B_2 を高い精度で算出するに至ったものと推測される。

5. 今後の課題

本稿で紹介した MD 計算においては、2. 1に既述の通り、IL を構成する原子の部分電荷は簡便な半経験的手法である AM1-BCC^(10, 11)によって計算した。そこで精度の高い非経験的手法を用いて IL を構成する各原子の部分電荷を計算し、部分電荷の違いが系内の分散・凝集性能に与える影響を詳細に解析する必要があると考える。

また 3. 2において既述の通り、[bmim][Tf₂N]/水 2 成分系の RDF (Fig. 7(a))および Fig. 8(a))と比べて[emim][Tf₂N]/水 2 成分系の会合 RDF (Fig. 7(b))および Fig. 8(b))におけるピークの位置はやや遠い。[bmim][Tf₂N]を構成するカチオンのイミダゾリウム環には *n*-ブチル基が共有結合しているのに対し、[emim][Tf₂N]を構成するカチオンのイミダ

ゾリウム環にはエチル基が共有結合しているという化学構造の違いが何らかの影響を与えているはずである。どのような影響を与えているのかについて検証することも、今後の検討課題と位置づけられる。

6. 文献

1. M. A. Shannon, P. W. Bohn, M. Elimelech, J. G. Georgiadis, B. J. Mariñas, and A. M. Maye, *Nature*, 2008, **452**, 301–310.
2. L. F. Greenlee, D. F. Lawler, B. D. Freeman, B. Marrot, and P. Moulin, *Water Res.*, 2009, **43**, 2317–2348.
3. M. Elimelech and W. A. Philip, *Science*, 2011, **333**, 712–717.
4. R. Zhang, Y. Liu, M. He, Y. Su, X. Zhao, M. Elimelech, and Z. Jiang, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 5888–5924.
5. N. AlSawafah, W. Abuwatfa, N. Darwish, and G. Husseini, *Water*, 2021, **13**, 1327.
6. A. Bajpayee, T. Luo, A. Muto, and G. Chen, *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 1672–1675.
7. J. Guo, Z. D. Tucker, Y. Wang, B. L. Ashfeld, and T. Luo, *Nat. Commun.*, 2021, **12**, 437.
8. J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, and D. A. Case, *J. Comput. Chem.*, 2004, **25**, 1157–1174.
9. W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.*, 1983, **79**, 926–935.
10. A. Jakalian, B. L. Bush, D. B. Jack, and C. I. Bayly, *J. Comput. Chem.*, 2000, **21**, 132–146.
11. A. Jakalian, D. B. Jack, and C. I. Bayly, *J. Comput. Chem.*, 2002, **23**, 1623–1641.
12. H. Liu and E. Maginn, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 124507.
13. C. M. Tenney, M. Massel, J. M. Mayes, M. Sen, J. F. Brennecke, and E. J. Maginn, *J. Chem. Eng. Data*, 2014, **59**, 391–399.
14. K. G. Sprenger, V. W. Jaeger, and Jim Pfaendtner, *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 5882–5895.
15. R. Nagumo, R. Suzuki, T. Miyake, H. Furukawa, S. Iwata, and H. Mori, *J. Chem. Eng. Japan*, 2017, **50**, 333–338.
16. R. Nagumo, T. Matsuoka, and S. Iwata, *ACS Biomater.*

Sci. Eng., 2021, **7**, 3709–3717.

17. R. Nagumo, Y. Suzuki, I. Nakata, T. Matsuoka, and S. Iwata, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, 2023, **9**, 4269–4276.
18. J. S. Smith, D. Bedrova, and G. D. Smith, *Compos. Sci. Technol.*, 2003, **63**, 1599–1605

A Study on the Relationship between the Behavior of Water Molecules and Fouling Phenomena for the Materials Design of Reverse Osmosis Membranes

Ryo Nagumo

Department of Engineering, Nagoya Institute of Technology

Summary

To address the escalating global water crisis, the development of sustainable water treatment technologies is an urgent challenge. Our group has been conducting molecular-level investigations using molecular dynamics (MD) simulations to mitigate membrane fouling in reverse osmosis (RO) processes. While RO is a large-scale and widely established method for seawater desalination, attention is increasingly being drawn to directional solvent extraction (DSE) as a decentralized and small-scale complementary process. In response to this emerging trend, we have applied MD simulations to develop a modeling methodology aimed at rational solvent design for DSE applications.

In this study, we focused on binary mixtures of water and imidazolium-based ionic liquids, specifically [bmim][Tf₂N] and [emim][Tf₂N]. Three different water contents—50wt%, 70wt%, and 90wt%—were examined under temperature conditions of 300 K and 350 K. We performed MD simulations under each condition and calculated the radial distribution function (RDF), which characterizes microscopic interactions, as well as the second virial coefficient (B_2), which serves as an indicator of component miscibility.

Our analysis revealed that in binary mixtures with 90wt% water content, the ionic liquid and water exhibited increased dispersion at elevated temperatures. This trend was consistent with previously reported experimental findings. Given that water molecules exhibit significantly higher mobility than ionic liquids, it is presumed that systems with high water mole fractions—particularly the 90wt% case—yielded more reliable data due to improved sampling accuracy in the simulations. Further RDF analysis indicated that the hydration peak of water molecules around the anion was significantly closer to the anion than both the hydration peak around the cation and the cation–anion association peak. This suggests that the microscopic interactions between anions and water molecules play a crucial role in governing the dispersion and aggregation states within the system.

This research aims to establish a methodology for rational solvent selection in DSE processes and is expected to contribute to the advancement of sustainable water treatment technologies in the future.