

기능화된 탄소나노튜브 멤브레인의 이온 선택성에 관한 분자동역학 연구

석 명 은[†]

동의대학교 IT융합부품소재공과대학 기계자동차로봇부품공학부 기계공학과
(2018년 11월 8일 접수, 2018년 12월 17일 수정, 2018년 12월 19일 채택)

Molecular Dynamics Study to Investigate Ion Selectivity of Functionalized Carbon Nanotube Membranes

Myung Eun Suk[†]

Department of Mechanical Engineering, IT Convergence College of Components and Materials Engineering,
Dong-eui University, 176 Eomgwangro, Busanjin-gu, Busan 47340, Republic of Korea
(Received November 8, 2018, Revised December 17, 2018, Accepted December 19, 2018)

요 약: 탄소나노튜브(CNT) 기반의 멤브레인은 높은 물 전달률과 직경에 따른 이온 배제율로 해수담수, 물질 정화 등을 위한 분리막으로써의 가능성을 보여 주었다. 이온 선택성은 CNT 기반 멤브레인의 응용 분야를 확대하기 위한 중요한 요소이며, 기능을 이용하여 이온 선택성의 조절이 가능함이 보고되었다. 다양한 원자가/크기의 이온이 혼합될 경우, 이온-기능기 간 작용력 뿐만 아니라 이온-이온간의 작용력, 이온의 크기에 의한 반발력 등이 복합적으로 작용한다. 이에 본 연구에서는 분자동역학 전산모사를 통하여, 상이한 원자가/크기를 가진 이온의 혼합이 기능화된 CNT의 이온 선택성에 미치는 영향을 연구하였다. Potential of Mean Force 계산을 통하여 이온 투과에 대한 자유 에너지 장벽을 계산하였으며, CNT 크기 변화, 전하량 변화를 통하여 이온 선택성과 배제에 영향을 미치는 요소를 분석하였다. 본 연구는 CNT 멤브레인을 이용한 분리막 설계, 생체 이온 전달 채널 모사 등에 유용할 것으로 기대한다.

Abstract: Carbon nanotube (CNT) based membranes are promising candidates for separation membranes by showing high water transport rate and ion rejection rate according to their radii. The ion selectivity is an important factor to discover the full potential of CNT membranes, and it is affected by the functionalization of CNTs. With multivalent/size ion mixtures, the ion selectivity is affected by not only ion-functional groups interaction but also ion-ion interactions and ion size exclusion in a complex manner. In this study, molecular dynamics simulations are performed to study the ion selectivity of functionalized carbon nanotubes when multivalent/size ions are contained. The permeation energy barriers are calculated by plotting potential of mean force profiles, and various factors, such as CNT size and partial charges, affecting ion selectivity are investigated. The results presented here will be useful for designing CNT membranes for ion separation, biomimetic ion channels, etc.

Keywords: Carbon nanotube membrane, ion selectivity, ion rejection, molecular dynamics, potential of mean force

1. 서 론

탄소나노튜브(Carbon Nanotube, CNT)를 기반으로 한 멤브레인은 높은 물질 전달률과 선택성을 보임으로

써[1-5] 해수담수화, 스마트 재료, 에너지 하베스팅 등 다양한 분야에 적용이 제안되었으며 활발한 연구가 이루어 졌다. 특히 반경 1 nm 이하의 CNT를 소재로한 멤브레인 제작은 90% 이상의 높은 이온 배제율(rejection rate) [1,2]과 기존 멤브레인 대비 수십~수백

[†]Corresponding author(e-mail: msuk@deu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-8804-0696>)

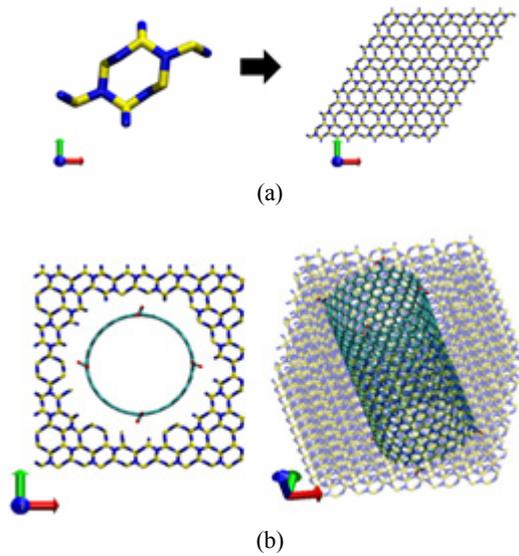


Fig. 1. (a) Construction of Si_3N_4 Matrix (b) Functionalized CNT embedded in Si_3N_4 matrix.

배 높은 물 투과율(Permeation rate)[3,4]을 보임으로써 해수담수 멤브레인으로써의 적용 가능성을 보였다[6-8]. 또한, 기능화를 통해 이온 선택성을 조절할 수 있음을 입증하였으며[2,9], 이는 이온 교환막의 적용[10]과 생체 모사 이온 전달 채널로서의 가능성[11]을 나타낸다.

Majumder et al.[9]은 음전하의 염료 분자로 CNT를 기능화시켰을 경우, 이온의 투과율이 급격히 증가하는 것을 관찰하였으며, 이러한 경향은 ionic strength를 증가시킬 경우 사라지는 것을 관찰하였다[9]. CNT 내부를 카르보닐 그룹으로 세밀하게 기능화 시킬 경우, K^+ 와 Na^+ 의 유사 크기에도 불구하고 Na^+ 대비 K^+ 선택성을 관찰할 수 있다[11]. 이는 CNT의 세밀한 기능화를 통하여 세포막의 KcsA와 같은 이온 전달 채널을 모사할 수 있음을 보여준다.

다양한 원자가/크기의 이온이 혼합될 경우, 이온과 CNT 기능기 간 정전기적 작용력뿐만 아니라 이온-이온 간의 정전기적 작용력, 이온의 원자가/크기 등 다양한 요소들이 영향을 미친다. 단일 원자가 및 동일 크기 이온의 투과(permeation)와 선택성(selectivity), 이온 배제(rejection)에 대한 연구는 활발히 이루어진 반면, 상이한 크기/원자가 혼합 이온에 대한 연구는 미비하여, 본 연구에서는 분자동역학 시뮬레이션을 이용하여 상이한 원자가/크기의 이온으로 구성된 용매의 이온 선택성과 배제에 대한 Potential of Mean force (PMF) 분석 연구를 수행하였다. PMF 프로파일을 통하여 이온

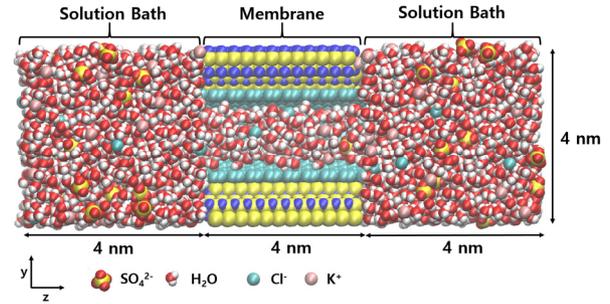


Fig. 2. Simulation set-up. The half of membrane atoms are removed to show the inside. Total simulation box size is $4 \times 4 \times 12$ nm.

투과에 대한 에너지 장벽을 계산하였고, CNT 크기, 전하량 등을 변화시켜 이온 배제에 영향을 미치는 요소를 분석하였다.

2. 방법

2.1. 시스템 모델링 및 구성

분자동역학 전산모사 수행을 위하여 기능화된 CNT를 Si_3N_4 매트릭스에 삽입하여 Fig. 1과 같이 CNT 기반의 분리막을 구성하였다. 먼저 Si_3N_4 단위 격자를 확장하여 매트릭스를 구성하였으며, 매트릭스 중앙에 지름 1.54 nm인 (24,0) CNT를 삽입하였다. CNT 내부에 존재하는 Si 및 N 원자들은 물론 Si-C, N-C 간에 van der Waals 척력이 작용하는 근거리 Si 및 N 원자들은 제거하였다. (24,0) CNT는 끝단에 각각 4개, 총 8개의 COO⁻ 그룹을 통하여 기능화 시켰으며, 나머지 불포화 결합된 끝단 탄소는 수소 결합으로 포화시켰다.

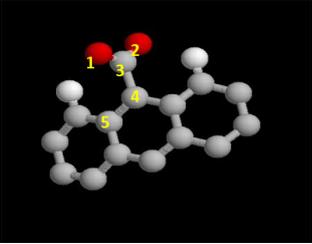
이온 전달 전산모사 수행을 위하여 모델링된 멤브레인에 물과 이온 분자들을 추가하여 Fig. 2와 같이 시스템을 구성하였다. 멤브레인의 두께는 ~4 nm이며, 분자동역학 전산모사에 이용된 물 분자는 SPC/E 모델을 이용하였다. SPC/E 모델은 물의 확산 계수, 점성 등 전달 관련 성질을 잘 묘사하는 것으로 보고되었다[12]. 이온은 2 M KCl/ K_2SO_4 혼합이온과 2 M KCl/KBr 혼합이온이 사용되었다. 주기 셀의 총 크기는 4 nm × 4 nm × 12 nm로써, 주기경계조건을 모든 방향으로 적용하였다.

2.2. Force Field

2.2.1. Interaction Potential

본 연구에서는 GROMOS Force-Field를 이용하였다.

Table 1. Force-field Parameters for Functional Group of CNT

Functional Group Atom Index					
					
Force-Field Parameters					
Bond Length		Bond Angle		Dihedral Angle	
i-j	r_{ij} (Å)	i-j-k	θ_{ijk}	l-j-k-l	ϕ_{ijkl}
1-3	1.26	1-3-2	125	1-3-4-5	63
2-3	1.26	1-3-4	119	2-3-4-5	-116.5
3-4	1.53	2-3-4	116	3-4-5-6	-164.6
		3-4-5	120		

결합 작용력(Bonded interaction)은 다음 관계식과 같이 Bond Stretching 및 Bond angle은 harmonic 함수로 Dihedral angle은 cosine 함수로 표현하였다.

$$V = \frac{1}{2} K_r (r_{ij}^0 - r_{ij})^2 + \frac{1}{2} K_\theta (\theta_{ijk}^0 - \theta_{ijk})^2 + K_\phi \{1 + \cos(n\phi - \phi_{ijkl})\} \quad (1)$$

COO⁻ 기능기는 세 요소를 모두 고려하였으며, 관련 파라미터들은 Table 1에 나타내었다. Si₃N₄ 및 CNT의 결합 작용력은 계산 없이 시뮬레이션 과정 동안 고정된 위치를 이용하였다. SO₄²⁻ 이온은 Bond Stretching 및 Bond angle을 고려하여 작용력을 계산하였다.

물, 이온, 멤브레인 사이의 비결합 작용력(Non bonded interaction)은 다음 관계식과 같이 Lennard Jones (LJ) Potential과 Electrostatic Potential로 표현될 수 있다.

$$V_{ij} = 4\epsilon_{ij} \left\{ \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right\} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2)$$

멤브레인과 용매에 적용된 LJ 파라미터와 전하는 Table 2에 정리하였으며, CNT의 부분 전하량 계산은 다음 절에 설명하였다. CNT의 LJ 파라미터는 [11]에서 채택하였다. 서로 다른 타입의 원소 간 LJ 파라미터는

Table 2. LJ Parameters and for Si₃N₄, CNT, Water and Ions

		σ (Å)	ϵ (kJ/mol)	q
Si ₃ N ₄	Si	3.39	2.45	0.768
	N	3.25	0.711	-0.576
CNT Functional Group	C	3.75	0.439	DFT calculation (Fig. 3)
	O	2.96	0.879	
CNT	C	3.39	0.290	
	H	2.42	0.126	
Water	H	-	-	0.424
	O	3.17	0.650	-0.848
SO ₄	S	3.55	1.05	2
	O	3.15	0.837	-1
Ions	K	3.33	0.418	+1
	Cl	4.40	0.418	-1
	Br	2.60	0.377	-1

Lorentz -Berthelot mixing rule을 이용하여 계산하였다.

2.2.2. CNT 부분 전하량 계산

CNT의 금속성 성질은 손대칭성(chirality)에 따라 다른 특성을 지닌다. 본 연구에서는 반도체적 성질을 지닌 지그재그 CNT를 이용하였으며, CNT와 이온/물 분자 사이의 정전기적 작용력 계산을 위하여 CNT의 부분전하량을 계산하였다. Gaussian 프로그램을 이용하여 6-31G**/B3LYP 수준에서 밀도범함수이론을 적용하였고, 부분 전하량은 CHELPG Scheme을 통하여 최종 계산되었다. CNT 전하량은 끝단 부위에 집중하므로[14], 계산 시간 절약을 위하여 중앙 부위를 제거하여 계산하였고 전하량이 끝단부위에 집중, 내부 부분전하량은 0에 가까운 것을 확인하였다. 기능기 COO⁻ 그룹의 C의 전하량은 +0.770, O의 전하량은 각각 -0.786, -0.648로 계산되었다. CNT를 구성하는 C는 기능기의 근접성과 축방향 위치에 따라 다른 전하량을 가지며, C의 위치에 따른 전하량을 Fig. 3(a)에 색으로 나타내었다. 또한 끝단 부분의 축 방향 전하량을 위치에 따라 평균을 내어 Fig. 3(b)에 나타내었다. 끝 단 부위에서 음 전하량을 가지며 양전하량, 음전하량을 반복하며 중단 부위로 갈수록 극성이 없어지는 것을 알 수 있다.

2.3. 전산모사 과정

분자동역학 전산모사는 GROMACS 코드를 이용하여

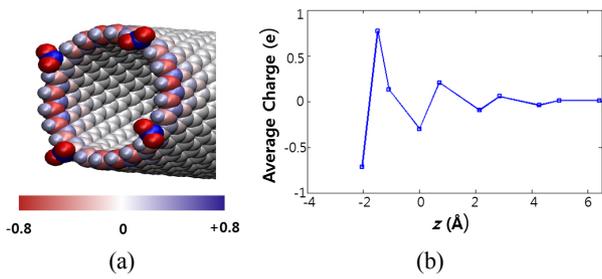


Fig. 3. (a) Charge distribution of functionalized CNT. CNT end is protonated and functionalized by COO⁻. Red color indicates negative partial charge and blue indicates positive partial charge. (b) Average atomic partial charge of CNT along its axis. The first carbon rim of the CNT is positioned at $z = 0$. The functional group and hydrogens reside $z < 0$.

수행하였다. NVT ensemble을 수행하였으며, 온도는 시간 상수 0.1의 Nosé-Hoover thermostat으로 300 K을 유지하였다. 적분은 Leap-frog algorithm을 1 fs의 시간 단계(time step)를 사용하여 수행되었다. LJ 작용력은 1 nm의 Cutoff Scheme을 적용하였으며, 원거리 Coulomb 작용력은 Particle Mesh Ewald (PME) 방법을 통하여 계산하였다. SPC/E 물 분자의 결합 길이와 각도는 SETTLE algorithm을 통하여 유지하였다. 각각의 계는 10 ns 동안 평형 전산모사를 수행하였으며, 이후 PMF profile 생성을 위한 Umbrella Sampling을 수행하였다.

2.4. Potential of Mean Force Profile 생성

기능화된 CNT의 이온 선택성 고찰을 위하여, 다음과 같이 정의되는 이온의 PMF 에너지 프로파일을 계산하였다.

$$\text{PMF}(z) = -k_B T \ln(P(z)/P_0) \quad (3)$$

PMF는 CNT의 축 방향으로 이온이 존재할 확률을 나타내며, 다음과 같이 이온에 작용하는 힘의 평균을 적분함으로써 계산할 수 있다.

$$\text{PMF}(z) = \int_{z_0}^z \langle F(z') \rangle dz' \quad (4)$$

이온의 개수와 시뮬레이션 수행 시간의 제한으로 직접적인 $\langle F(z) \rangle$ 의 계산보다는 Umbrella Sampling을 이용한 계산을 수행하였다. z 방향으로 너비 $\Delta z = 0.25$

Å인 Window를 $z = 2$ nm부터 $z = 8$ nm까지 설정하였으며, 각각의 구성(configuration)은 500 ps 길이로 총 26~30 ns 길이의 전산모사가 수행되었다. 각 구성으로부터 z 방향의 Total PMF 프로파일은 WHAM을 통하여 생성하였다[16]. 생성된 PMF 프로파일의 최대값으로부터 최대 에너지 장벽을 다음 관계식과 같이 계산하였다.

$$\Delta G_{\max} = \max|\text{PMF}(z)| - \text{PMF}(z_0) \quad (5)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. Potential of Mean Force

이온 선택성의 측정은 이온의 CNT 멤브레인 투과율을 직접적으로 관찰하여 계산할 수 있으나, 전산모사 수행 시간 동안 투과하는 이온의 개수는 제한적이어서, 통계학적으로 의미 있는 결론 도출이 어렵다. 이에 Umbrella Sampling을 통한 PMF Profile을 생성하였으며, 이는 이온의 멤브레인 투과 및 이동에 따른 자유 에너지 프로파일을 나타낸다. PMF로부터 도출된 에너지 장벽은 생체 이온 채널, CNT 등 단일 채널의 이온 선택성과 배제를 이해하기 위하여 유용하게 사용되어 왔다[15,16]. PMF 프로파일은 용매의 중앙에서부터 생성하였으며 멤브레인의 입구 전후로 모든 이온에서 에너지 장벽이 관찰되었다(Figs. 4, 5). 에너지 장벽의 높이에 따라 투과율이 결정될 수 있으며, 이온에 따른 에너지 장벽의 차이는 곧 이온 선택성이 있음을 의미한다.

3.2. 혼합 이온의 영향

먼저 혼합 이온의 원자가의 영향을 살펴보기 위하여, KBr/KCl 혼합 이온과 K₂SO₄/KCl 혼합이온의 에너지 장벽을 비교하였다. 에너지 프로파일은 Fig. 4에 나타내었으며, 최대 에너지 장벽, ΔG_{\max} 는 Table 3에 정리하여 비교하였다. Table 3에 정리한 바와 같이 최대 ΔG_{\max} 는 KBr/KCl 혼합의 경우 Cl⁻가 2.40 k_BT, Br⁻가 이와 유사한 2.20 k_BT로 나타났다. 이에 대하여 동일 원자가의 음이온 선택성과 배제에 대하여서는 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 다만 K⁺ 이온의 경우 이보다 낮은 1.06 k_BT로, 음이온 대비 양이온 선택성이 있는 것을 알 수 있다. 이는 CNT 입구의 음이온화된 COO⁻ 기능기의 영향으로 음전하간 정전기적 척력이 작용하는 것으로 추정할 수 있다.

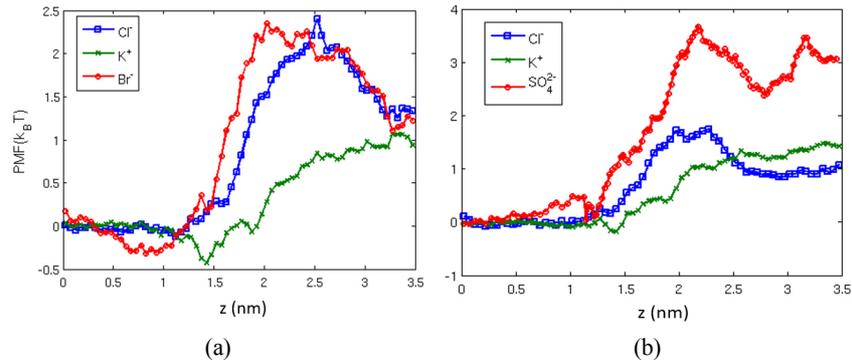


Fig. 4. Potential of mean force analysis for (a) KCl/KBr ion mixture and (b) KCl/K₂SO₄ ion mixture.

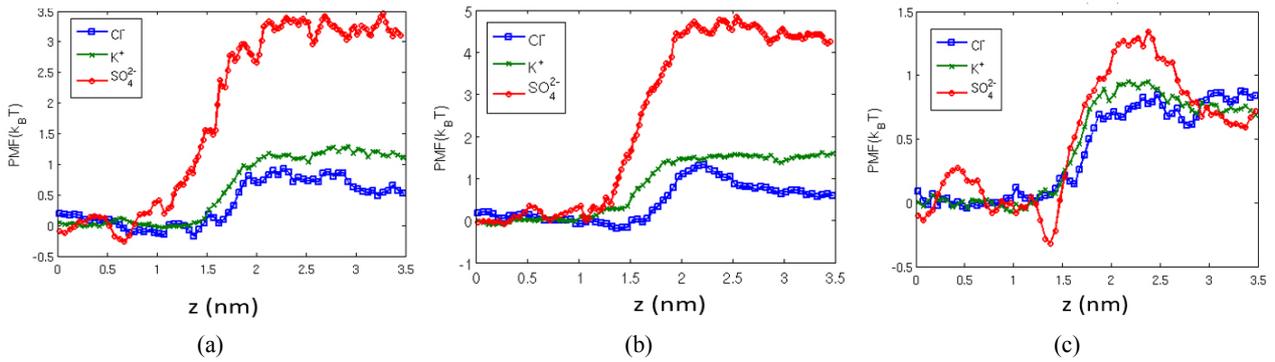


Fig. 5. Potential of mean force analysis for (a) COOH functionalized CNT and (b) charge removed (24,0) CNT and (c) charge removed (30,0) CNT.

K₂SO₄/KCl의 이온 혼합으로 원자크와 크기가 큰 음이온을 혼합하였을 경우, Cl⁻의 에너지 장벽은 1.74 k_BT로 계산되었다. 하지만, SO₄²⁻의 경우 3.67 k_BT로 단일 원자크 음이온 보다 두 배 이상 높이 측정되었다. 이는 동일 음이온이라 하더라도 SO₄²⁻ 대비 Cl⁻ 이온 선택성이 있음을 보여준다. 하지만 K⁺의 경우 1.48 k_BT로서 Cl⁻와 큰 차이가 없어서 양이온 선택성은 나타나지 않았다. 이는 SO₄²⁻ 이온 배제율이 커짐에 따라서 상대적으로 동일 음이온인 Cl⁻ 이온 배제율은 낮아져서 K⁺ 양이온과 유사하게 나타나는 것을 알 수 있다.

정리하자면, KBr/KCl 동일 원자크로 구성된 혼합 이온의 경우 CNT의 음 전하량을 가진 기능기의 영향으로 양이온 선택성이 있는 반면, K₂SO₄/KCl의 복수 원자크로 구성된 혼합 이온의 경우 양이온 선택성은 미미한 반면 SO₄²⁻ 이온 대비 단일 원자크이며 작은 크기의 K⁺/Cl⁻ 이온의 선택성을 보여준다. 이는 SO₄²⁻ 이온의 높아진 배제성에 따른 상대적 영향으로 추정되며 SO₄²⁻의 높은 배제성의 원인을 분석하기 위하여 CNT 전하

Table 3. Comparison of Maximum Free Energy Barrier for Ions Passing through COO Functionalized Carbon Nanotubes

	KCl/KBr	KCl/K ₂ SO ₄
K ⁺	1.06	1.48
Cl ⁻	2.40	1.74
Br ⁻ or SO ₄ ²⁻	2.20	3.67

량과 크기를 각각 조절하였다.

3.3. 전하량의 영향

SO₄²⁻ 이온 배제에 영향을 미치는 두 가지 조건으로 CNT의 기능기와 음이온 간 작용하는 정전기적 반발력 (electrostatic exclusion)과 SO₄²⁻ 이온의 크기가 CNT 내부 직경에 근접함에 따라 발생하는 크기 반발력(Size exclusion)을 생각할 수 있다. 두 조건 중 SO₄²⁻ 이온 배제율을 결정짓는 조건을 알아보기 위하여, 이온화 되지 않은 카르복실 그룹(COOH)으로 기능화되었을 때의 PMF 프로파일을 계산하였다(Fig. 5(a)). CNT-COOH

Table 4. Comparison of Maximum Free Energy Barrier for COO⁻ Functionalized Carbon Nanotubes and COOH Functionalized Carbon Nanotubes

	COO ⁻	COOH
K ⁺	1.48	1.28
Cl ⁻	1.74	0.93
SO ₄ ²⁻	3.67	3.46

멤브레인의 경우 표면 전하 및 전체 멤브레인 전하량은 0으로 중성을 나타낸다. CNT-COOH 멤브레인의 경우, SO₄²⁻의 ΔG_{\max} 는 3.46 k_BT로 큰 변화가 없었으며, Cl⁻의 ΔG_{\max} 는 0.93 k_BT로 감소하였다(Table 4). 이는 Cl⁻ 이온 배제 현상에는 정전기적 반발력이 작용함을 알 수 있으며, SO₄²⁻ 이온 배제 현상의 주원인은 분자 크기로 인한 반발력이라 추정할 수 있다.

3.4. CNT 크기의 영향

크기에 의한 반발력을 확증하기 위하여 CNT 크기의 영향만을 고려하여 시뮬레이션을 수행하였다. 먼저 전하량을 제거한 (24,0) CNT에 대한 시뮬레이션을 수행하였으며 이를 (30,0) CNT의 경우와 비교하였다. Table 5에 보여지듯이, 전하량을 제거한 (24,0) CNT의 에너지 장벽은 4.85 k_BT로 측정되었으며, (30,0) CNT의 경우 1.34 k_BT로 큰 폭으로 감소하는 것을 관찰하였다. 이는 크기에 의한 반발력이 SO₄²⁻ 이온 배제의 주원인으로 작용함을 나타낸다. 또한 K⁺와 Cl⁻ 이온의 에너지 장벽은 두 경우 모두 유사하게 측정되어 CNT의 전하량을 제거함에 따라 유사한 크기의 K⁺와 Cl⁻에 대한 선택성은 없어지는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 기능화된 CNT의 이온 선택성에 관한 분자동역학 시뮬레이션을 수행하였다. 상이한 크기/원자가의 이온 혼합을 통하여 이온-이온, 이온-기능기간 작용력에 따른 복합적인 요소로 이온 선택성이 결정됨을 알 수 있다. 유사한 크기와 동일 원자가의 음이온이 혼합되었을 경우, 음이온 대비 양이온 선택성을 보여주었다. 반면, SO₄²⁻와 Cl⁻ 같이 상이한 음이온을 혼합하였을 경우, 크기로 인한 반발력 작용으로 SO₄²⁻ 대비 Cl⁻ 이온의 선택성을 보였으며 동일 원자가/크기의 양이온과 음이온 간의 선택성은 나타나지 않았다. 이는 혼

Table 5. Comparison of Maximum Free Energy Barrier for Small CNT (d = 1.54 nm) and Large CNT (d = 2.17 nm)

	Small CNT	Large CNT
K ⁺	1.62	0.95
Cl ⁻	1.32	0.87
SO ₄ ²⁻	4.85	1.34

합 이온의 크기 차이에 따라서 이온 전달 현상을 조절할 수 있음을 보여주며, 추가적으로 기능화된 CNT의 표면 전하량 또한 이온 전달 현상에 영향을 주는 것을 알 수 있다. 본 연구는 기능화된 CNT 멤브레인의 이온 전달채널 설계에 도움을 줄 것으로 기대하며, 또한 생체 이온 전달 채널의 이온 선택성을 이해하는 데 유용할 것으로 기대한다.

감 사

본 연구 결과의 정리 및 해석은 2018학년도 동의대학교 교내연구비에 의해 수행되었음(과제번호: 2018 02860001).

Nomenclature

- V : interatomic potential
- K : spring constant
- r : distance between atoms
- θ : bonding angle
- ϕ : dihedral angle
- ϵ : Lennard Jones energy parameter
- σ : Lennard Jones distance parameter
- ϵ_0 : vacuum permittivity
- q : atomic charge
- z : dimension in the perpendicular direction of the membrane
- z_0 : z -coordinate for the center of the solution bath
- k_B : Boltzmann constant
- T : temperature
- F : force acting on ions in the z -direction
- $P(z)$: probability for ions to locate at z

Reference

1. B. Corry, "Designing carbon nanotube membranes for efficient water desalination", *J. Phys. Chem. B.*, **112**, 1427 (2008).
2. F. Fornasiero, H. G. Park, J. K. Holt, M. Stadermann, P. Grigoropoulos, A. Noy, and O. Bakajin, "Ion exclusion by sub-2-nm carbon nanotube pores", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **105**, 17250 (2008).
3. J. K. Holt, H. G. Park, Y. Wang, M. Stadermann, A. B. Artyukhin, C. P. Grigoropoulos, A. Noy, and O. Bakajin, "Fast mass transport through sub-2-nanometer carbon nanotubes", *Science*, **312**, 1034 (2006).
4. M. Majumder, N. Chopra, R. Andrews, and B. J. Hinds, "Enhanced flow in carbon nanotubes", *Nature*, **438**, 44 (2005).
5. H. W. Yoon, H. D. Lee, and H. B. Park, "Gas transport behavior of modified carbon nanotubes/hydrogel composite membranes", *Membr. J.*, **23**, 5 (2013).
6. M. E. Suk and N. R. Aluru, "Fast reverse osmosis using boron nitride and carbon nanotubes", *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 133120 (2008).
7. R. Das, M. E. Ali, S. B. A. Hamid, S. Ramakrishna, and Z. Z. Chowdhury, "Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination", *Desalination*, **336**, 97 (2014).
8. T. Lee, H. Lee, and H. Park, "Current research trends in polyamide based nanocomposite membranes for desalination", *Membr. J.*, **26**, 5 (2016).
9. M. Majumder, N. Chopra, and B. J. Hinds, "Effect of tip functionalization on transport through vertically oriented carbon nanotube membranes", *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 9062 (2005).
10. D. Kim and M. Kang, "Development and applications of pore-filled ion exchange membranes", *Membr. J.*, **28**, 5 (2018).
11. H. Amiri, K. L. Shepard, C. Nuckolls, and R. H. Sánchez, "Single-walled carbon nanotubes: Mimics of biological ion channels", *Nano Lett.*, **17**, 1204 (2017).
12. P. Mark and L. Nilson, "Structure and dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E water models at 298 K", *J. Phys. Chem. A.*, **105**, 9954 (2001).
13. G. Chen, Y. Guo, N. Karasawa, and W. A. Goddard, "Electron-phonon interactions and superconductivity in K3C60", *Phys. Rev. B.*, **48**, 13959 (1993).
14. M. Vögele, J. Köfinger, and G. Hummer, "Molecular dynamics simulations of carbon nanotube porins in lipid bilayers", *Faraday Discuss.*, **209**, 341 (2018).
15. T. W. Allen, O. S. Andersen, and B. Roux, "Molecular dynamics-potential of mean force calculations as a tool for understanding ion permeation and selectivity in narrow channels", *Biophys. Chem.*, **124**, 3 (2006).
16. J. S. Hub and B. L. de Groot, "Mechanism of selectivity in aquaporin and aqaglyceroprin", *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **105**, 1198 (2008).