

# 博士學位論文

氏名（本籍）	廣澤 史也（東京都）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲 第182号
学位授与年月日	令和5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	微細空間制御による 高効率二酸化炭素分離膜の理論設計 Control of micro space in membranes for high efficient separation of carbon dioxide

論文審査委員	主査 高羽 洋充 教授
	副査 大倉 利典 教授
	〃 赤松 憲樹 教授
	〃 野村 幹弘 教授（芝浦工業大学）
	〃
	〃
	〃

工学院大学大学院

## 目次

第1章 序論 .....	1
1.1 CO <sub>2</sub> 分離と膜分離 .....	1
1.2 分子動力学法 .....	8
1.3 原子間相互作用ポテンシャル .....	10
1.4 気体透過機構 .....	11
1.5 ゼオライトにおけるガス吸着 .....	13
第2章 ゼオライト膜における CO <sub>2</sub> 分離機構と分子シミュレーション .....	16
2.1 はじめに .....	16
2.2 計算方法 .....	16
2.2.1 Maxwell-Stefan 理論に基づく透過予測法 .....	16
2.2.2 透過シミュレーション .....	19
2.3 結果および考察 .....	22
2.3.1 MS 理論と分子シミュレーションを併用した透過予測 .....	22
2.3.2 完全結晶型 MFI 型ゼオライト膜における CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 透過シミュレーション .....	26
2.4 まとめ .....	31
第3章 粒界制御型 CHA ゼオライト膜における CO <sub>2</sub> 分離シミュレーション .....	33
3.1 はじめに .....	33
3.2 計算方法 .....	34
3.2.1 吸着 .....	34
3.2.2 透過シミュレーション .....	34
3.3 結果および考察 .....	38
3.3.1 吸着特性評価 .....	38
3.3.2 NEMD 法による完全結晶膜モデルの透過分離性能評価 .....	40
3.3.3 NEMD 法による粒界制御型膜モデルの透過分離性能評価 .....	43
3.4 まとめ .....	47
第4章 CHA 型ゼオライト膜による高圧 CO <sub>2</sub> 分離における透過機構の解明 .....	50
4.1 はじめに .....	50
4.2 計算方法 .....	51
4.3 結果および考察 .....	53
4.3.1 完全結晶の CHA 型ゼオライト膜における CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 透過シミュレーション .....	53
4.3.2 Vertical 型粒界の CHA 型ゼオライト膜における CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 透過シミュレーション .....	57
4.4 まとめ .....	60
第5章 交換カチオンを含む CHA 膜における CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> 透過シミュレーション .....	63
5.1 はじめに .....	63
5.2 計算方法 .....	64
5.2.1 交換カチオンを含む CHA 型ゼオライト(SAR=60)における吸着シミュレーション .....	64

5.2.2 NEMD 透過シミュレーション .....	66
5.3 結果および考察 .....	67
5.3.1 吸着シミュレーション .....	67
5.3.2 完全結晶膜モデルにおける NEMD 透過シミュレーション .....	67
5.3.3 NEMD 透過シミュレーション .....	71
5.4 まとめ .....	75
第 6 章 MFI 型ゼオライトをフィラーとした Mixed Matrix 膜における CO <sub>2</sub> 分離機構の解明 .....	76
6.1 はじめに .....	76
6.2 計算方法 .....	78
6.2.1 吸着等温線 .....	78
6.2.2 非平衡分子動力学シミュレーション .....	79
6.2.3 MMMs における透過選択性の予測 .....	82
6.3 結果および考察 .....	83
6.3.1 PIM-1 および MFI 型ゼオライトにおける CO <sub>2</sub> と CH <sub>4</sub> の吸着等温線 .....	83
6.3.2 NEMD 法による透過シミュレーション .....	84
6.3.3 MMMs におけるガスの透過経路解析 .....	88
6.3.4 NEMD 透過シミュレーション結果と透過モデルによる予測結果の比較 .....	93
6.4 まとめ .....	94
第 7 章 総括 .....	98
研究業績 .....	100
謝辞 .....	103

## 第1章 序論

### 1.1 CO<sub>2</sub>分離と膜分離

CO<sub>2</sub>は温室効果ガスとして地球温暖化の主な原因として考えられており、化石燃料から再生可能エネルギーへの転換が推進されているものの、依然として化石燃料に依存している状況である。二酸化炭素の大気中への排出を削減するために、CCS (Carbon dioxide Capture and Storage)や CCUS (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage)技術の開発など、世界的に様々な取り組みが行われており、CO<sub>2</sub>分離技術に高い関心が集まっている[1]。CO<sub>2</sub>分離プロセスの代表例の一つに天然ガスの精製プラントが挙げられる[2]。天然ガスは、燃焼時におけるCO<sub>2</sub>排出量が他の化石燃料と比較して少ないという特徴をもち、今後生産量のさらなる増大が見込まれている。クリーンエネルギーとして注目されている天然ガスの主成分はCH<sub>4</sub>であり、精製プラントでは主にCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合系を対象としているが、実際の実分離系にはエタンやプロパン、ブタンなどの軽質炭化水素、カーボン数が6以上(C<sub>6</sub>+ )の重質炭化水素、H<sub>2</sub>Sなどの硫黄化合物など多くの不純物が存在するとされている[3]。このような非常に複雑な混合ガスであるため、産出された天然ガスは多くの分離精製工程を経る必要がある。一般的な天然ガス精製プロセスには化学吸収法が用いられているが、高濃度のCO<sub>2</sub>を含む場合では吸収剤の再生コストが高くなるため、化学吸収プラントだけではエネルギー的に不利なプロセスとなる。

CO<sub>2</sub>分離技術として、吸収法、深冷分離法、吸着法、膜分離法が挙げられている[1]。吸収法は、化学吸収法と物理吸収法の二つに大別される。化学吸収法は、アミンなどのCO<sub>2</sub>を選択的に溶解できるアルカリ性溶液を吸収剤として用いて、化学反応によってCO<sub>2</sub>を吸収させる手法である。高いCO<sub>2</sub>回収率や大容量のガスを処理できるなどの長所がある反面、処理ガス中のCO<sub>2</sub>濃度が増加すると、多大な加熱用エネルギーが浪費されてしまう。物理吸収法は、高圧・低温下においてCO<sub>2</sub>を吸収剤に吸収させ、減圧後にCO<sub>2</sub>を放散する方法である。物理吸収法も化学吸収法と同様に高いCO<sub>2</sub>回収率を誇るが、吸収剤がCO<sub>2</sub>とともに炭化水素を吸収してしまうため、炭化水素ロスが発生してしまうことが課題である。また、深冷分離法は原料ガスを低温に冷却して液化させて、凝縮時の温度の違いを利用して蒸留や部分凝縮をすることで分離する方法である。深冷分離法を単体で用いた場合、プロセスにおけるCO<sub>2</sub>濃度を目標値まで低減させることが難しく、複合プロセスとして提案されることが多い。吸着法は、多孔質な吸着剤にCO<sub>2</sub>を吸着させ、除圧や加熱によって分離する方法である。媒体が液である吸収法とは異なり、吸収部と再生部間における媒体移動が困難であるため、媒体を複数の塔によって固定して、環境条件を変化させるスイング法がよく用いられている。CO<sub>2</sub>濃度が高いプラント条件では吸着量が多大となるため、装置の設備コストが課題になる。膜分離法は、吸収法や吸着法に比べて再生や移動に要求されるエネルギーが不要であるため、プロセスの省エネルギー化が可能な方法として知られている。膜分離法ではCO<sub>2</sub>のみを分離することは難しいが、連続的な運転が可能であるため前処理プロセスとして活用する試みもある。

これまでの天然ガスのガス田開発では、技術的な課題が少なく採算性も高いなどという利点から、不純物が少ない大規模なガス田を対象とされてきた。しかしながら、不純物の少ないガス田の枯渇や天然ガスの価格高騰などを背景に、今後は高濃度のCO<sub>2</sub>を含むようなガス田も開発対象となると考えられている[1]。近年、このような高濃度のCO<sub>2</sub>を含む混合ガスを分離する方法として、Fig.1.1に示されるような膜分離法と化学吸収法を併用したプロセスが提案されている[4]。このプロセスでは第一工程である膜分離法によりCO<sub>2</sub>濃度を低減させ、低いCO<sub>2</sub>濃度のガスから化学吸収法を用いて分離する

ことで低コスト・省エネルギー化が可能になる。特に天然ガス精製においては、ガス田から噴出されるガス圧が 10 気圧を超えるような非常に高圧なプロセスであるため、圧力差が駆動力となる膜分離法は他の CO<sub>2</sub> 分離技術法よりも装置コストを必要せず、よりコンパクトなプラントで運用できる利点がある。天然ガス分野では高分子膜が製品化されているが[5]、高分子材料では CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の分離係数が小さく、耐熱性や耐化学性、耐水性などの耐久性に課題が残る(Fig.1.2)。また天然ガス中に微量に含まれる芳香族炭化水素に対して高い親和性を示すなど、天然ガスの成分条件によっては実用性に乏しい。天然ガスは CH<sub>4</sub> を主成分としているが、CO<sub>2</sub> ガスの成分割合は産出地によって異なり、10~90% と大きな違いがある。また軽質炭化水素の割合が 10% を超えるガスもあれば、5% にも満たないことも珍しくない[5]。そのため高分子膜による分離では、膜分離に期待される特性をさらに高める必要があるが、透過性と選択性の間に存在するトレードオフ関係など克服しなければならない課題も多い。

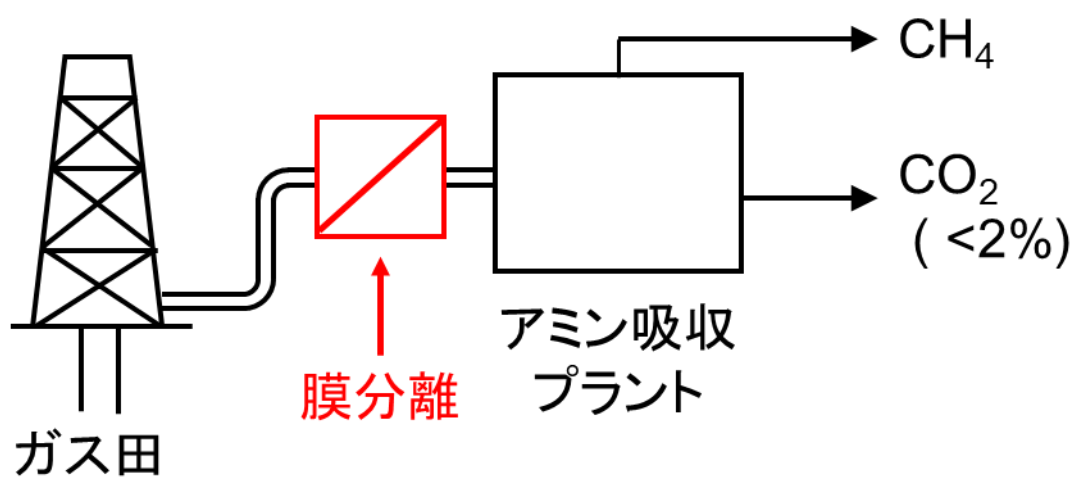


Fig.1.1. Diagram of natural gas processing combined with the chemical adsorption process and membrane separation process.

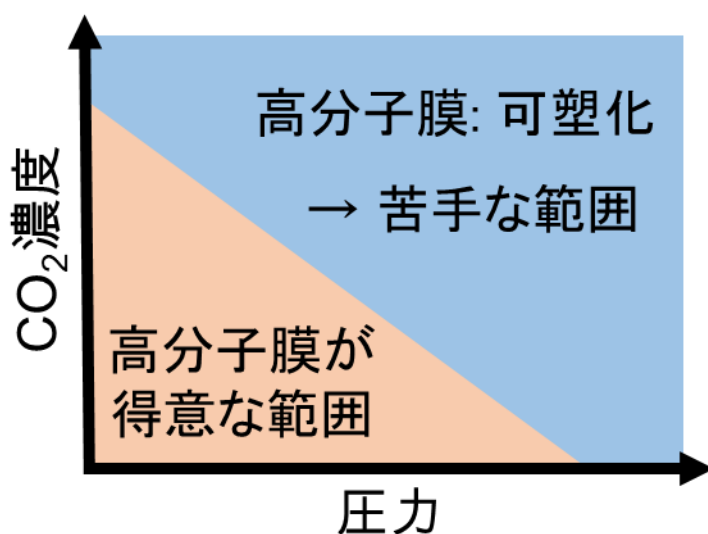


Fig.1.2. Illustration of the scope of application of polymeric membranes.

一方、ゼオライト膜やシリカ膜といった無機多孔性膜は、結晶構造中の均一な細孔構造に起因する分子篩効果や特定の物質との高い親和性を持つことが特徴である。特にゼオライト膜は、優れた耐久性を有しているため天然ガープラントのような過酷な操作条件における分離にも適用性が高く、高いCO<sub>2</sub>分離性を持つ分子篩膜の開発が進められている。特にCHAやDDRのような8員環の細孔径(3.8×3.8 Å)を有するゼオライト膜は、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>の混合物分離において分離係数が100を超える高い分離性能を示すことが報告されている[6,7]。Fig.1.3に示されるようにガス分子の動的分子径と等しい細孔径を有するゼオライトは高い分子篩効果が期待できる。すなわち、ゼオライト膜には分離対象の混合ガス系により適したゼオライトを選定することが重要であるといえる。

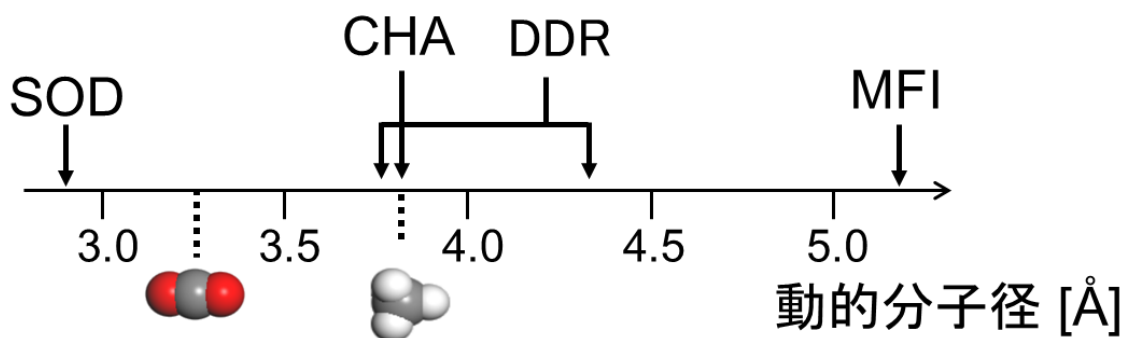


Fig.1.3. Relation between pore size of zeolites and kinetic diameter of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> molecules.

ゼオライト膜は支持体を用いない場合では機械的強度や緻密性が課題となるため[8]、多孔質支持体にゼオライト結晶が緻密に析出した多結晶構造の膜にする必要がある。支持体上に製膜するため、高分子膜よりも透過性に乏しいため薄膜化することが実用化の条件となるが、薄膜化するとゼオライト膜層に欠陥(クラックや結晶粒界)が生じやすくなることが課題となる。Fig.1.4にゼオライト膜構造の模式図を示す。膜の製造過程において種結晶をゼオライト層に成長させる間に互いに衝突し、マイクロ細孔あるいはメソ細孔オーダーの結晶粒界が形成される[9]。この結晶粒界における透過機構については、エタノール/水系に対して silicalite-1 を用いた pervaporation(PV)による検討がされており、吸着性で分離を行う系において最適な結晶粒界の探索が重要であることが示されている[10]。しかしながら、このような粒界における透過機構については膜の片側が液になっている場合が多く、ガス透過における透過機構についてはよく理解されていない。形成される結晶粒界はゼオライト膜の細孔径よりも大きいことが多く、細孔径よりも大きいガスであっても容易に透過するため、混合ガスを対象にしたときの膜分離性能の予測は困難である。特に、分子篩を活用する膜の性能は微細構造に大きく依存しており、高い分離性能を得るためには膜の微細構造におけるガス透過現象を理解することが極めて重要な要素となる[11]。ChoiらはMFI膜に対して RTP (Rapid Thermal Processing)による粒界の修復を行ない、いくつかの分離系における分離性能を比較したところ、*p*-*o*-Xyleneでは分離性能が大幅に改善されたのに対し、*n*-*i*-Butaneではほとんど影響がなかったと報告している[12]。これは粒界が膜分離性能に与える影響は分離対象となる混合ガスの分子径や特性によって異なることを示唆している。これらの他にも粒界による膜の性能低下を抑制することを目的とした研究も数多く報告されている[13,14]。最近の研究では、蛍光共焦点光学顕微鏡 (FCOM)と画像処理技術を組み合わせることで、MFI型ゼオライト膜における結晶粒界の影響を定量的に評価する試みも行われており、ゼオライト膜の分子篩効

果を低下させる最大の要因はクラック(結晶割れ)であることも明らかになっている[15,16]。しかしながら、ゼオライト膜から粒界を完全に除去することは難しく、ゼオライト固有(完全結晶のゼオライト膜)の性能を超えることはできない。最近の実験的な検討により、製膜されたゼオライト膜中には 0.7 nm 程度の結晶粒界が存在していることが明らかになっているが[17]、1.0 nm 以下の大きさで形成される結晶粒界のような微細な空間におけるガスの透過機構を理解するには至っていない。

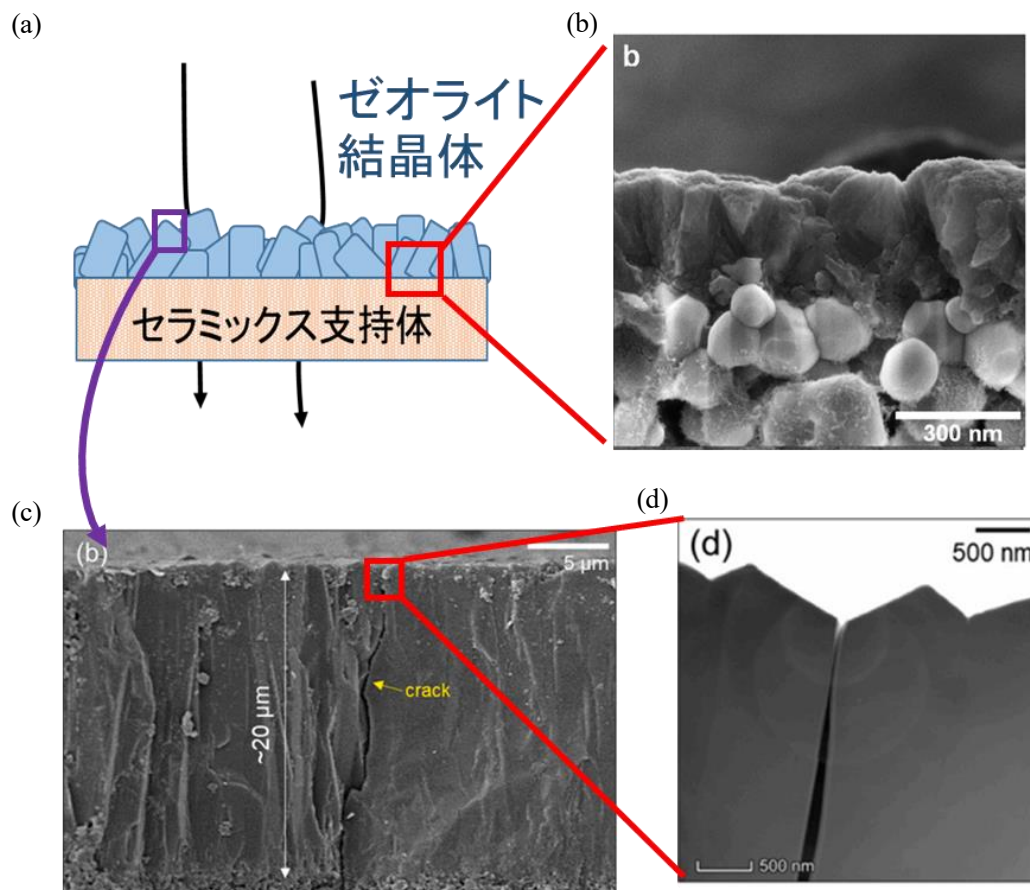


Fig.1.4. Illustration of zeolite membrane structure and image of the defects on zeolite, (a) structure of zeolite membrane, (b) Cross-sectional SEM images of the zeolite membrane on support[13], (c) cross-sectional view SEM images of zeolite membrane surface[15], (d) enlarged the defects (crack) on the zeolite crystal surface[15].

近年、このようなナノスケールの空間における分子の挙動を解析するのに計算科学技術を用いたアプローチが極めて有効な手法になってきており、膜分離技術に対する分子シミュレーション研究が数多く報告されている[18,19]。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き、原子・分子の動きをシミュレートする方法である。このシミュレーション方法を膜分離分野に適用する場合、分子シミュレーションは根本的な原理によって現象を記述するといった特徴から、分離対象系に対する分離機構や物質移動係数などの知見は必要ない。そのため、未知の分離系に対しても任意の膜モデルを作成することで膜分離性能を予測することが可能であり、作成した膜モデルから膜の設計指針を得ることができる。一般的に分子シミュレーションはマイクロな空間の原

子・分子の挙動から平衡場における物性を評価する。そのため、膜透過係数を算出する場合は、膜の透過理論に平衡分子シミュレーションから得られた物性データを用いることで予測可能になる[20-22]。しかしながら、膜透過は非平衡場における現象であるため平衡分子シミュレーションでは膜構造を含めた分離性能の評価は厳密には難しいといった課題がある。一方、非平衡分子動力学(NEMD)法は、Feed 側と Permeate 側それぞれの空間でガス分子数を制御することで、膜内のガス透過現象を直接シミュレーションすることができる(Fig.1.5)。膜透過を直接シミュレーションする手法としては、Dual-Control Volume grand canonical MD (DCV-GCMD)や、DCV-GCMD から Monte calro (MC)のスキームを除いたシンプルな NEMD も報告されている[23,24]。

ゼオライト膜のような細孔径が 1.0 nm 以下の空間やゼオライト結晶同士が形成する結晶粒界などについても検討でき、膜構造に由来する分離性能を直接的に評価できる。本論文では、NEMD シミュレーションを用いて、粒界を有するゼオライト膜の透過機構に関する研究を行なった。その結果、スリット状に制御された粒界を持つゼオライト膜が、ゼオライト固有の CO<sub>2</sub> 分離性能よりも高い分離性能を示すことを見出した[25]。この結果は、従来のゼオライト膜開発の目標であった”欠陥の無い(=完全結晶)のゼオライト膜”とは異なる指針として、Fig.1.6 に示すような”粒界の制御”が CO<sub>2</sub> 分離において重要であることを示している。すなわち、ゼオライト膜における粒界のような微細な空間の制御が膜の分離性能を向上させる可能性がある。本論文では、微細空間の制御が新しい膜開発のコンセプトになると考え、制御された微細空間を持つ膜構造を提案し、その透過挙動について研究を行なった。

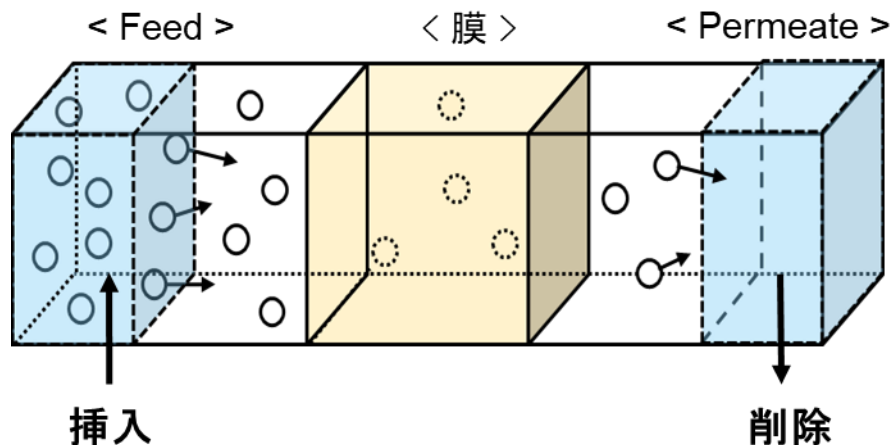


Fig.1.5. Scheme of Non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) simulation.



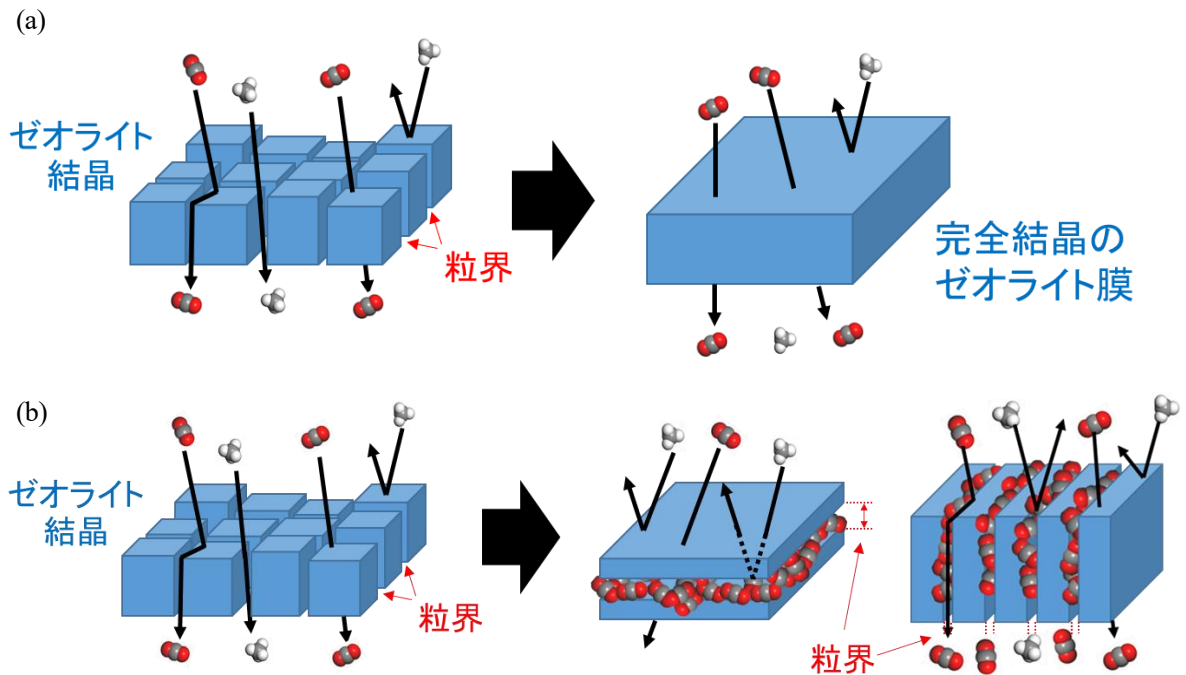


Fig.1.6. Illustration of “controlling the grain boundary to zeolite membrane”, (a) perfectly crystalline membrane, (b) zeolite membrane with controlling grain boundary.

混合マトリックス膜(Mixed Matrix Membranes, MMMs)はゼオライトを用いた複合膜材であり、Fig.1.7(a)に示すように高分子膜内にゼオライトなどの無機粒子を分散させた膜構造をもつ。この膜の分離性能は高分子膜と無機膜の中間に位置しており(Fig.1.8)、無機膜よりも安価で加工しやすいことが特徴となっている[26]。ゼオライト結晶間に生じる結晶粒界は無機材料-無機材料間における微細空間とみなすことができ、微細空間の制御というコンセプトは MMMs にも適用可能だといえる。すなわち、高分子膜にゼオライト粒子を分散させた MMMs では無機材料-有機材料間の界面が存在しており(Fig.1.8(b))、その界面構造を制御することで MMMs の  $\text{CO}_2$  分離性能を向上させることができると考えた。

本博士学位論文の目的は、CHA 型ゼオライト膜を対象にした NEMD シミュレーションの結果より得られた”微細空間の制御”というゼオライト膜の新しい開発コンセプトの提案と、 $\text{CO}_2$  高効率分離を目指した粒界制御型 CHA ゼオライト膜構造の提言である。さらに、このコンセプトの MMMs への応用を目指して、高分子膜内に分散したゼオライト粒子周囲に形成される界面が膜性能に与える影響を NEMD シミュレーションにより調査し、ゼオライト粒子を添加する効果を最大化できる MMM 構造について考察する。

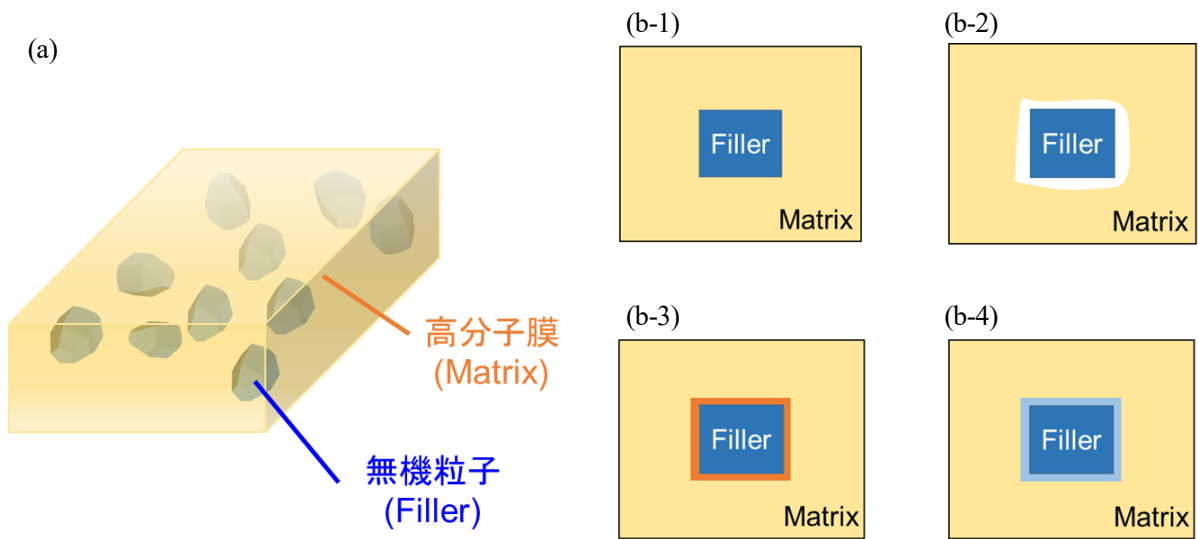


Fig.1.7. Illustration of the structure of MMMs and of the interface on matrix and filler, (a) MMMs structure, (b) interface structure, (1) ideal morphology, (2) interface voids, (3) rigidified polymer, (4) structure changing on filler surface.

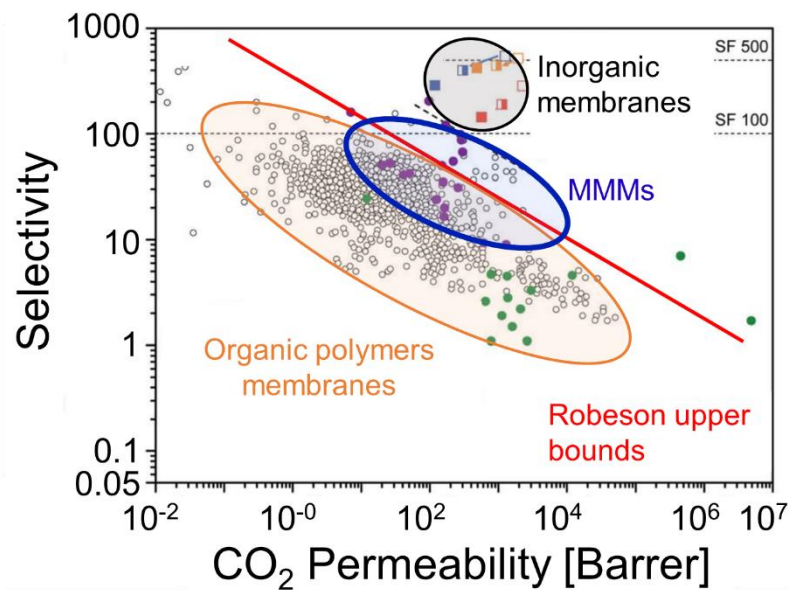


Fig.1.8. Robeson plot and upper bound [27].

## 1.2 分子動力学法

分子動力学(Molecular Dynamics, MD 法)は多原子系における原子の動きを運動方程式から求める方法である。物質系を構成する原子や分子の1つ1つに対する運動方程式を数値的に解き、位置や速度の時間変化やエネルギーなどの変化を追跡する。したがって、MD 法はコンピュータ上に分子や原子の動きを模擬的に再現し、分子系の動的な構造変化や機能発現の仕組みを、直接実験を行わずに明らかにする手法である[28,29]。

互いに力を及ぼし合って運動している  $N$  個の粒子からなる物質系の運動方程式は、以下の Eq.(1.1) で表される。

$$m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = F_i(t) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad \dots(1.1)$$

ここで、 $r_i$  と  $m_i$  はそれぞれ粒子  $i$  の位置ベクトルおよび質量で、 $F_i(t)$  は粒子  $i$  が他の粒子から受ける力を示している。 $F_i$  は以下の Eq.(1.2) を用いて計算する。

$$F_i = \nabla_i V(r_1, r_2, \dots, r_N) = \left( -\frac{\partial V}{\partial x_i}, -\frac{\partial V}{\partial y_i}, -\frac{\partial V}{\partial z_i} \right) = (F_{x_i}, F_{y_i}, F_{z_i}) \quad \dots(1.2)$$

ここで  $V(r_1, r_2, \dots, r_N)$  はポテンシャル関数を表す。Eq.(1.2) を数値的に解くことで、任意の時間での各粒子の速度や位置を予測することができる。以下の Fig.1.9 に分子動力学法のフローチャートを示す。

近年、コンピュータの性能向上が目覚ましいものの、取り扱うことができる原子は数百万( $\sim 10^6$ )が限界である。アボガドロ数が  $10^{23}$  個オーダーであることを踏まえると、現状シミュレーションできる範囲では不十分な数字だと言わざるを得ない。これを解決するために、多くの MD 法で用いられている手法が周期境界条件(Periodic Boundary Condition, PBC)である。以下の Fig.1.10 のように周期境界条件を仮定すると、初めに用意した MD セルを基本セルとして、その周囲にイメージセルを周期的に配置する。計算過程において、基本セルとイメージセル間で全運動量を保存することで、実際には基本セル内の分子のみを考慮するだけで、広い範囲の領域を扱うことができる。また基本セルの原子とイメージセルの原子の相互作用については、ある距離  $r_c$  (セル一辺の長さの半分未満) を仮定して、その半径内における原子間のみを相互作用を考慮することで、全エネルギーを保存することができる。

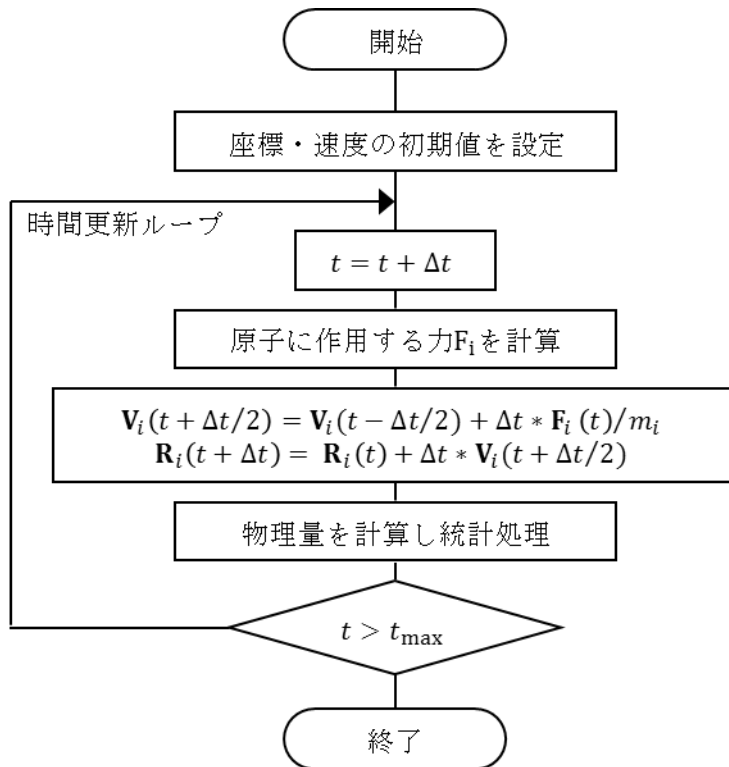


Fig.1.9 Flowchart of molecular dynamics (MD).

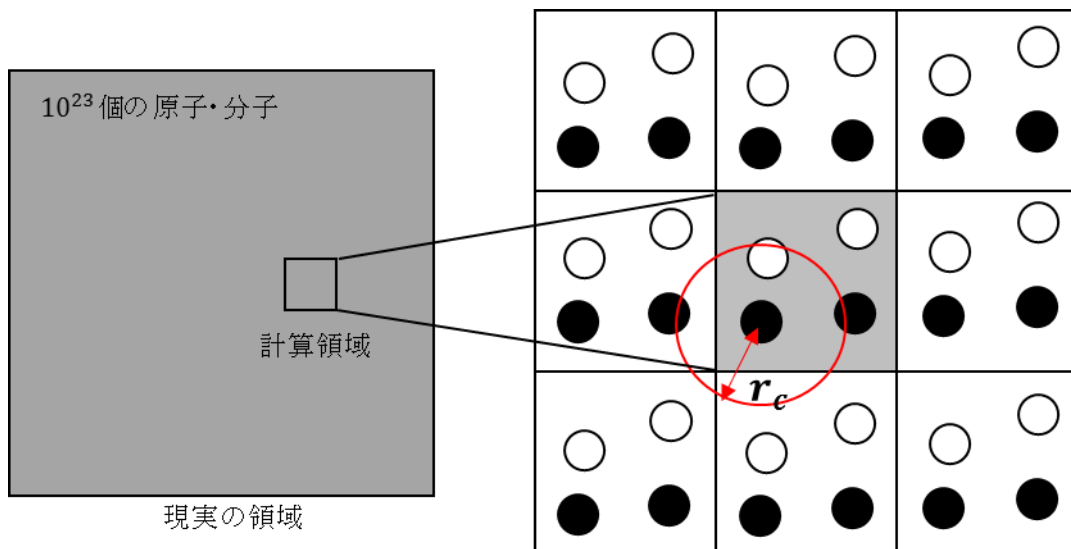


Fig.1.10 Diagram of 3D periodic boundary conditions.

### 1.3 原子間相互作用ポテンシャル

各原子に対する運動方程式には原子間に働く力が考慮されており、分子動力学法において原子の運動を決定づけるもののひとつである。分子動力学法では、原子間相互作用は原子の位置および種類のみから計算することができ、原子の座標を引数とした簡便なポテンシャル関数として表現される。ポテンシャル関数は分子内相互作用と分子間相互作用に分けられる。分子内相互作用は2原子間の伸縮振動、3原子間の変角振動、ねじれ角として4原子間の二面角および面外角、さらに交差項(cross terms)が含まれる。一方、分子間相互作用は van den Waals 力とクーロン力によって記述されている[30]。なお、cvffでは van den Waals 力の関数に Lennard-Jones ポテンシャルパラメータを利用している。本研究では、ポテンシャル関数に対して pcff (Polymer Consistent Force Field)のパラメータ[31]を用いてシミュレーションを行なった。以下の Eq.(1.3)に pcff で用いられているエネルギー計算式を示す。

$$\begin{aligned}
 E = & \sum_{i=2}^4 \sum_{i=2}^4 k_i^b (b - b_0)^i + \sum_{i=2}^4 \sum_{i=2}^4 k_i^a (\theta - \theta_0)^i + \sum_{i=1}^4 k^0 (\chi - \chi_0)^2 + \sum_{i=1}^4 \sum_{i=1}^4 k_i^t (1 - \cos i \phi)^i \\
 & \quad (1) \qquad \qquad (2) \qquad \qquad (3) \qquad \qquad (4) \\
 & + \sum_{i=1}^4 k^c (b - b_0)^2 + \sum_{i=1}^4 k^c (a - a_0)(b - b_0) + \sum_{i=1}^4 k^c (a - a_0)^2 \\
 & \quad (5) \qquad \qquad (6) \qquad \qquad (7) \\
 & + \sum_{i=1}^3 (\theta - \theta_0) \sum_{i=1}^3 k_i^c (1 - \cos i \phi) + \sum_{i=1}^3 (b - b_0) \sum_{i=1}^3 k_i^c (1 - \cos i \phi) \\
 & \quad (8) \qquad \qquad (9) \\
 & + \sum_{ij} \sum_{ij} \epsilon_{ij} \left[ 2 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left( \frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{ij} \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \qquad \dots(1.3) \\
 & \quad (10) \qquad \qquad (11)
 \end{aligned}$$

- (1) 二原子間結合力 (Harmonic)
- (2) 三原子間角度項 (Angles)
- (3) 四原子間二面角項 (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 (van den Waals)
- (11) クーロン力

#### 1.4 気体透過機構

ゼオライト膜やシリカ膜などの無機多孔膜によるガス分離の透過機構は、以下の Fig. 1.11 に示すような4つの機構がある。Fig.1.11(a)に示されるような、Knudsen 拡散は分子同士の衝突頻度よりも細孔壁との衝突頻度が支配的な場合に生じる機構である。Knudsen 機構では、分子量の違いに起因した速度差を利用することによってガス分離が可能である。また、分子の速度は分子量の平方根に反比例し、膜に対する衝突頻度は以下の Eq.(1.4)で示される。

$$Z_w = \frac{p}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} \quad \dots(1.4)$$

Knudsen 拡散に細孔壁への吸着が伴う場合、細孔壁上の細孔の入り口(window)から出口まで経路において吸着するガスの濃度勾配が生じる。この濃度勾配が推進力となり、細孔壁を拡散するような機構を表面拡散(Surface-diffusion)機構と呼ばれている Fig.1.11(b)。ゼオライトのような 1.0 nm 以下の細孔における拡散はこの表面拡散によって行われるとされており、Krishna や Kapteijin らによって Maxwell-Stefan(MS)モデルが提案されている[32]。

表面拡散が生じる空間よりもさらに小さい細孔径においては、細孔内で凝集する現象が生じ、Capillary condensation 機構になる Fig.1.11(c)。細孔は凝集成分ガスによって閉塞し、非凝集成分ガスの透過を妨げることが生じる。

さらに細孔径が小さくなって分子径と細孔径が同レベルとなると、Fig.1.11(d)に示されるような分子篩の機構が出現する[33]。透過ガス分子の大きさや構造などによってふるい分けされる。これらの分子篩機構によるガス透過は活性化拡散によって起こり、高温度になるほど分子径の小さいガス種の透過が促進され、細孔を透過できない大きな動的分子径をもつガス種との分離が可能になる。Permeance の活性化エネルギー $E_a$ は Eq.(1.5)で表されるアレニウス式により計算することができる。

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad \dots(1.5)$$

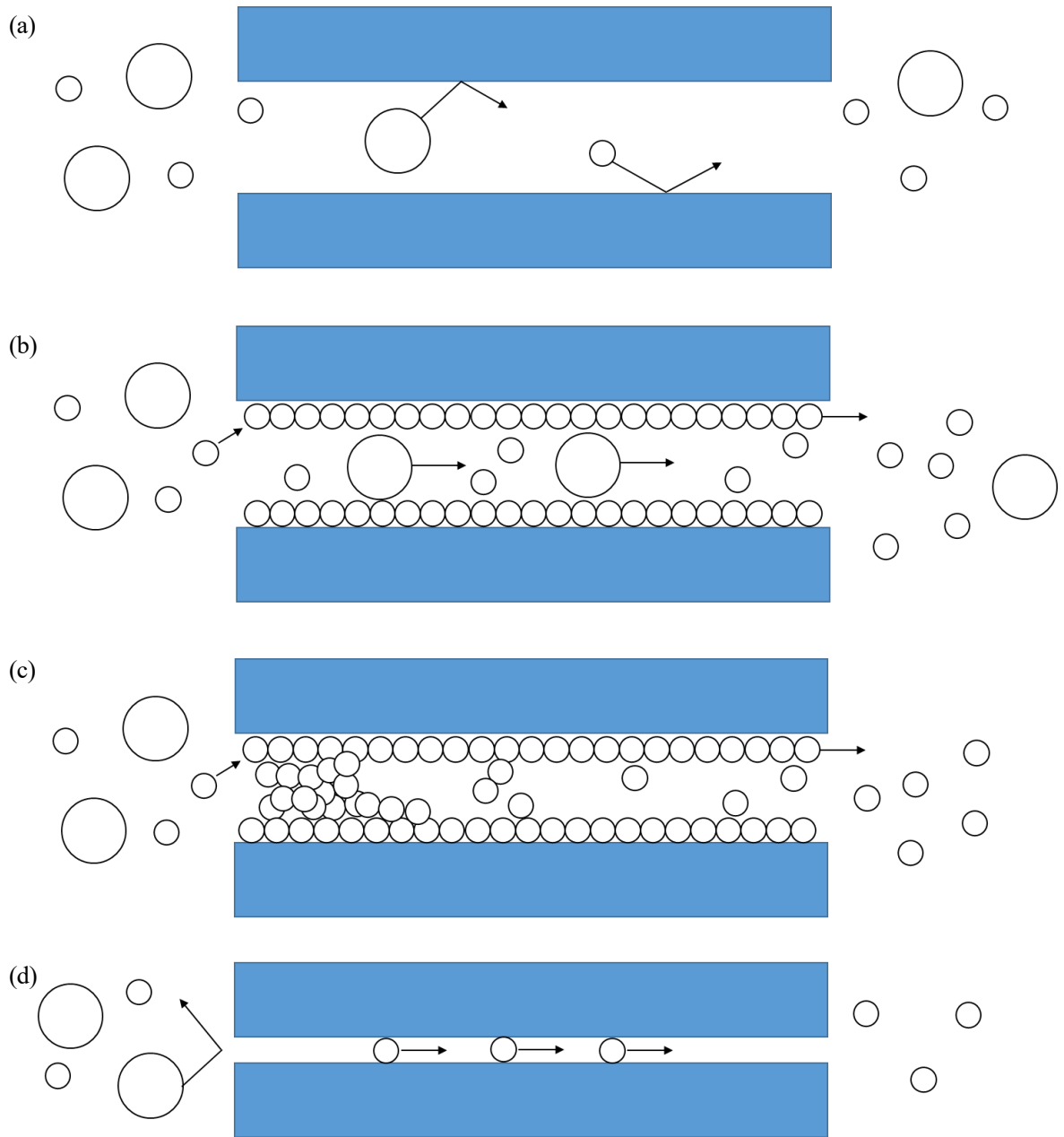


Fig.1.11. Permeation mechanism in inorganic porous membranes, (a) Knudsen diffusion, (b) surface-diffusion (c) capillary condensation diffusion, (d) molecular sieving diffusion.

## 1.5 ゼオライトにおけるガス吸着

ゼオライトは、高い吸着選択性を示すことがあるため、吸着量の評価は重要である。吸着に基づく分離機構は、無機膜と透過分子の吸着性を利用する分離方法で、細孔径のサイズで整理される分子篩機構とは異なる。ゼオライト膜の親疎水性に着目した開発が代表的であり、疎水性ゼオライト膜によるアルコール選択透過膜や、親水性ゼオライト膜による脱水膜などが挙げられる。このような無機膜細孔表面への選択的な吸着により分離性能が出現する場合は、ラングミュア型の吸着機構によることが多い。ラングミュア型の吸着は以下の Eq.(1.6)で表現される。

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp} \quad K = \frac{k_a}{k_d} \quad \dots(1.6)$$

ここで、 $\theta$ は吸着分子の被覆率を示しており、 $K$ は平衡定数(吸着速度と脱離速度の比)を示している。つまり、 $K$ が大きくなると表面吸着が強くなる。ゼオライトへの吸着機構では、強吸着物質と弱吸着物質が共存する場合、弱吸着物質の透過が阻害される。このような競争吸着が起こるため、表面吸着が支配的な系では、多成分系吸着評価が非常に重要となる。

分子シミュレーションを用いた吸着量の測定は、Grand Canonical Monte Carlo(GCMC)法がある。平衡場における分子シミュレーションの一つである Monte Carlo (MC)法は、分子の配置をある確率法則の下での乱数を用いて多数発生させ、そのアンサンブル平均から諸物性を求める確率論的な手法である。さらに Grand Canonical Monte Carlo 法とは、系の体積・温度・化学ポテンシャルが一定に保たれる条件下でのモンテカルロ法を示し、エネルギーや粒子の出入りを許す開いた系を取り扱うのに非常に適している[34]。GCMC 法の具体的な手順は次の通りである[35]。まず、3つの試行(発生・消去・移動)の中からランダムに試行を選び実行する。発生は分子の位置をランダムに決定し、消去あるいは移動は適用される分子に対してそれぞれの試行後のポテンシャルエネルギー値を計算し、より低い方を採用し実行する。不採用の場合は、熱力学的に起こる確率から採否を判断する。これらを繰り返し、最終的に膜に吸着したかを判断する。



## Reference

- [1] 経済産業省 カーボンリサイクル技術ロードマップ, 2019年6月(2021年7月改訂).
- [2] E. S. Rubin, J. E. Davison, H. J. Herzog, The cost of CO<sub>2</sub> capture and storage, *Int. J. Greenh. Gas Control*, **40** (2015), 378-400.
- [3] R. W. Baker, K. Lokhandwala, Natural Gas Processing with Membranes: An Overview, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008), 2109-2121.
- [4] 日揮ホールディングス株式会社「DDR型ゼオライト膜によるCO<sub>2</sub>分離・回収プロセスの実証試験を開始～エネルギー供給の拡大と温暖化対策の両立に向けて～」.
- [5] 森里 敦 CO<sub>2</sub>原油強制回収施設における膜分離法によるCO<sub>2</sub>分離技術, *膜 (MEMBRANE)*, **42** (2017), 11-20.
- [6] K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, Pure silica CHA-type zeolite membranes for dry and humidified CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures separation, *Sep. Purif. Tech.*, **197** (2018), 116-121.
- [7] M. Lee, S. Hong, D. Kim, E. Kim, K. Lim, K. Lim, J. C. Jung, H. Richter, J. Moon, N. Choi, J. Nam, J. Choi, Chabazite-type zeolite membranes for effective CO<sub>2</sub> separation: the role of hydrophobicity and defect structure, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (2019), 3946.
- [8] 喜多英敏, 気体分離膜の進展 *膜 (MEMBRANE)*, **33** (2008), 247-253.
- [9] G. Bonilla, M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, G. Xomeritakis, Fluorescence confocal optical microscopy imaging of the grain boundary structure of zeolite MFI membranes made by secondary (seeded) growth, *J. Membr. Sci.*, **182** (2001), 103-109.
- [10] M. Nomura, T. Yamaguchi, S. Nakao, Ethanol/water transport through silicalite membranes, *J. Membr. Sci.*, **144** (1998), 161-171.
- [11] I. Lee, H. Jeong, Synthesis and gas permeation properties of highly *b*-oriented MFI silicalite-1 thin membranes with controlled microstructure, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **141** (2011), 175-183.
- [12] J. Choi, H. Jeong, M. A. Snyder, J. A. Stoeger, R. I. Masel, M. Tsapatsis, Grain boundary defect elimination in a zeolite membrane by rapid thermal processing, *Science*, **325** (2009), 590-593.
- [13] J. Kim, E. Jang, S. Hong, D. Kim, E. Kim, H. Richter, A. Simon, N. Choi, D. Korelskiy, S. Fouladvand, J. Nam, Microstructural control of a SSZ-13 zeolite film via rapid thermal processing, *J. Membr. Sci.*, **591** (2019), 117342.
- [14] D. Korelskiy, P. Ye, M. S. Nabavi, J. Hedlund, Selective blocking of grain boundary defects in high-flux zeolite membranes by coking, *J. Mater. Chem. A*, **5** (2017), 7295.
- [15] D. Korelskiy, M. Grahn, J. Mouzon, J. Hedlund, Characterization of flow-through micropores in MFI membranes by permoporometry, *J. Membr. Sci.*, **1** (2012), 183-192.
- [16] S. Park, M. Lee, S. Hong, Y. Jeong, D. Kim, N. Choi, J. Nam, H. Baik, J. Choi, Low-temperature ozone treatment for *p*-xylene perm-selective MFI type zeolite membranes: Unprecedented revelation of performance-negating cracks larger than 10 nm in polycrystalline membrane structures, *J. Membr. Sci.*, **668** (2023), 121212.
- [17] S. Hong, D. Kim, H. Richter, J. Moon, N. Choi, J. Nam, J. Choi, Quantitative elucidation of the elusive role of defects in polycrystalline MFI zeolite membranes on xylene separation performance, *J. Membr. Sci.*, **569** (2019), 91-103.

- [18] 吉岡 朋久, 分子シミュレーションによる微細孔無機膜における気体透過・分離機構の解明, *膜 (MEMBRANE)*, **32**(2007), 71-79.
- [19] 高羽 洋充 計算化学を用いたセラミックス膜の気体透過機構の解明と性能予測法に関する研究, *膜(MEMBRANE)*, **31**(2006), 195-201.
- [20] R. Nagumo, H. Takaba, S. Nakao, Prediction of Ideal Permeability of Hydrocarbons through an MFI-Type Zeolite Membrane by a Combined Method Using Molecular Simulation Techniques and Permeation Theory, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003), 14422-14428.
- [21] H. Takaba, A. Yamamoto, K. Hayamizu, Y. Oumi, T. Sano, E. Akiba, S. Nakao, Dependence of the Diffusion Coefficients of Methane in Silicalite on Diffusion Distance as Investigated by <sup>1</sup>H PFG NMR, *Chem. Phys. Lett.*, **393** (2004), 87-91.
- [22] H. Takaba, A. Yamamoto, K. Hayamizu, S. Nakao, Gas Diffusion in Polycrystalline Silicalite Membranes Investigated by <sup>1</sup>H Pulse Field-Gradient NMR, *J. Phys. Chem. B*, **109**(2005), 13871-13876.
- [23] G. Arya, H. Chang, E. J. Maginn, Acritical comparison of equilibrium, non-equilibrium and boundary-driven molecular dynamics techniques for studying transport in microporous materials, *J. Chem. Phys.*, **115** (2001), 8112-8124.
- [24] T. Yoshioka, T. Tsuru, M. Asaeda, Transport properties of condensable and non-condensable gas mixtures through microporous silica membranes studied with molecular dynamics simulation, *Sep. Purif. Tech.*, **25** (2001), 441-449.
- [25] F. Hirose, M. Miyagawa, H. Takaba, Selectivity enhancement by the presence of grain boundary in chabazite zeolite membranes investigated by non-equilibrium molecular dynamics, *J. Membr. Sci.*, **632** (2021), 119348.
- [26] J. Dechnik, J. Gascon, C. J. Doonan, C. Janiak, C. J. Sumby, Mixed-Matrix Membranes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** (2017), 9292-9310.
- [27] L. M. Robeson, The upper bound revisited, *J. Membr. Sci.*, **320** (2008), 390-400.
- [28] 長岡正隆(編集), *すぐできる分子シミュレーション ビギナーズマニュアル*, 講談社 (2008).
- [29] 片岡洋右, *計算化学シリーズ 分子動力学法とモンテカルロ法*, 講談社 (2005).
- [30] 岡崎進, *コンピュータシミュレーションの基礎*, (株)化学同人 (2006).
- [31] H. Sum, S. J. Mumby, J. R. Maple, A. T. Hagler, An ab Initio CFF93 All-Atom Force Field for Polycarbonates, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994), 2978-2987.
- [32] R. Krishna, J. A. Wesselingh, The Maxwell-stefan approach to mass transfer, *Chem. Eng. Sci.*, **52** (1997), 861-911
- [33] 吉川 正和, *機能膜技術の応用展開*, シーエムシー出版 (2011).
- [34] 小野嘉夫・鈴木勲, *吸着の科学と応用*, 講談社サイエンティフィク (2003).
- [35] 上田顯 「計算物理入門——分子シミュレーションを中心に」, サイエンス社 (2001).

## 第2章 ゼオライト膜における CO<sub>2</sub> 分離機構と分子シミュレーション

### 2.1 はじめに

分子シミュレーションを活用してゼオライト膜の性能を予測する方法は、計算セル内において化学ポテンシャル勾配を維持できる非平衡分子動力学(Non-Equilibrium Molecular Dynamics, NEMD)法と、平衡系の分子シミュレーションと膜の透過理論を併用する方法の2つがある。NEMD法は任意の膜構造をモデル化して透過現象をシミュレートする方法で、透過理論を併用する手法は理想的な完全結晶のゼオライト膜における透過性能を予測できる。本章では、MFI型ゼオライトのシリカライト膜によるCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離を対象として、NEMD法および透過理論を併用した方法を用いて透過予測を行ない、実験値との整合性について検討した。

### 2.2 計算方法

#### 2.2.1 Maxwell-Stefan 理論に基づく透過予測法

無機多孔膜の透過理論の一つに Maxwell-Stefan 理論(MS 理論)がある[1]。MS 理論は表面拡散モデルが成り立つ場合に適用されるものでゼオライト膜におけるガス透過性をよく説明できる。このモデルは以下の Fig.2.1 に示すように、吸着した分子が吸着サイトから近隣する吸着サイトへホッピングするモデルであり、分子サイズに近い微細孔を持つゼオライト膜の透過モデルとして支持されている。

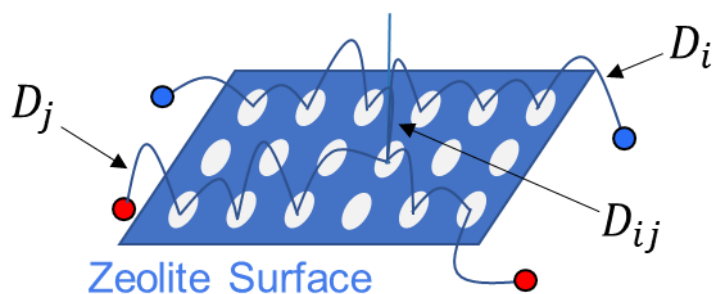


Fig.2.1. The scheme of Maxwell-Stefan (MS) model.

MS 理論は、ガスの吸着量と拡散係数のパラメータを用いて以下の Eq. (2.1) のように定義される。

$$-\rho \frac{\theta_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dx} = \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{q_j N_i - q_i N_j}{q_{i,sat} q_{j,sat} D_{ij}} + \frac{N_i}{q_{i,sat} D_{ii}} \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (2.1)$$

ここで、 $\rho$ はゼオライト膜の密度[g/cm<sup>3</sup>]、 $q$ は吸着量[mol/kg]、 $q_{sat}$ は飽和吸着量[mol/kg]、 $N$ は流束[mol/(m<sup>2</sup>s)]、 $\theta$ は被覆率(=  $q/q_{sat}$ )[-]、 $\mu$ は化学ポテンシャル[J/mol]、 $D$ は拡散係数[m<sup>2</sup>/s]である。吸着および拡散に関するパラメータを平衡分子シミュレーションから求めることで、ゼオライト膜におけるガス透過性について予測することができる。

上記に示すように MS 理論に基づく透過予測には、拡散のモデルに加えて吸着のモデルが必要となる。吸着量と圧力の関係式についてはどのようなモデルを用いても透過予測は可能であり、単成分ガス系には Langmuir の吸着モデルが用いられることが多く[2]、混合ガス系における吸着量の予測では IAS(Ideal Adsorbed Solution)モデルが最も実験値を再現することが報告されている[3]。IAS モデルは一

般的に吸着相を理想溶液として取り扱うモデルであり、気液平衡における Raoult(ラウール)の法則に相当する。このモデルは、熱力学的な導出から以下の Eq. (2.2)で定義されている。

$$\pi_i = \frac{RT}{A} \int_0^P q_i(p) d \ln p \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad \dots(2.2)$$

ここで $\pi_i$ は*i*成分の拡張圧[kPa]、 $R$ は気体定数[Pa m<sup>3</sup>/(mol K)]、 $T$ は温度[K]、 $A$ は吸着可能な体積[m<sup>3</sup>]、 $q_i$ は成分*i*の吸着量[mol/kg]である。本論では、単成分における吸着量のパラメータは Langmuir モデルを用いて算出しており、MS 理論に基づく透過予測には二成分系の吸着における IAS 理論と Langmuir 式から導出される Eq. (2.3)を用いた。

$$q_{m,A} \ln \left( 1 + \frac{K_A y_A P}{x_A} \right) = q_{m,B} \ln \left( 1 + \frac{K_B (1-y_A) P}{1-x_A} \right) \quad \dots(2.3)$$

ここで $x_i$ は吸着相における成分*i*のモル分率、 $y_i$ は吸着相における成分*i*のモル分率であり、以下の Eq. (2.4)を満たす。

$$\frac{1}{q_t} = \frac{x_A}{q_A} + \frac{x_B}{q_B}, \quad q_A = q_t \frac{x_A}{x_A + x_B}, \quad q_B = q_t \frac{x_B}{x_A + x_B} \quad \dots(2.4)$$

二成分混合ガス系において Eq.(2.1)は以下の Eq.(2.5)ように拡張することができる[3]。

$$-\nabla \mu_i = RT \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \theta_j \frac{u_i - u_j}{D_{ij}^s} + RT \frac{u_i}{D_i^s} \quad \dots(2.5)$$

ここで、 $-\nabla \mu_i$ は速さ $u_i$ で表面を動こうとする *i* への作用力[N/m<sup>2</sup>]、 $D_{ij}^s$ 、 $D_i^s$ は補正された Maxwell-Stefan 表面拡散係数[m<sup>2</sup>/s]である。透過の駆動力となる化学ポテンシャル勾配を圧力に対する吸着量の勾配として導出すると、以下の Eq. (2.6)になる。

$$-\frac{\theta_i}{RT} \nabla \mu_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{q_j N_i - q_i N_j}{q_i^{sat} q_j^{sat} D_{ij}} + \frac{N_i}{q_i^{sat} D_i} \quad \dots(2.6)$$

ここで、 $\theta_i = \frac{q}{q_i^{sat}}$ である。Eq. (2.6)を熱力学的因子 $\Gamma_{ij}$ を用いて整理すると以下の Eq. (2.7)になる。

$$-\frac{\theta_i}{RT} \nabla \mu_i = \sum_{j=1}^n \Gamma_{ij} \nabla \theta_j, \quad \Gamma_{ij} \equiv \frac{\theta_i}{p_i} \frac{\partial p_i}{\partial q_j} \quad \dots(2.7)$$

Eq. (2.7)に IAS 理論を適用して整理すると透過流束  $N$  は以下の Eq. (2.8)となる。

$$(N) = -\rho[B']^{-1}[\Gamma](\nabla\theta) \quad \dots(2.8)$$

ここで、 $B'_{ii} = \frac{1}{q_i^{sat}D_{ii}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{q_j}{q_i^{sat}q_j^{sat}D_{ij}}$  ,  $B'_{ij} = -\frac{q_i}{q_i^{sat}q_j^{sat}D_{ij}}B_{ii} = \frac{1}{D_{ii}} + \sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{\theta_j}{D_{ij}}$  ,  $B_{ij} = -\frac{\theta_i}{D_{ij}}$ である。こ

の透過モデルはゼオライトにおけるガスの吸着パラメータと拡散パラメータを用いて膜内の濃度変化を予測することができる。本研究では Feed 側膜表面における混合ガスの吸着量を IAST から算出し、Permeate 側表面の吸着量を 0 とすることで CO<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> の透過係数を数値的に予測した。なお、Permeate 側の吸着量については NEMD 透過シミュレーションモデルに基づいて決定した。NEMD シミュレーションモデルについては後述する。この透過モデルを用いたガス透過係数の予測法の模式図を Fig.2.2 に示す。

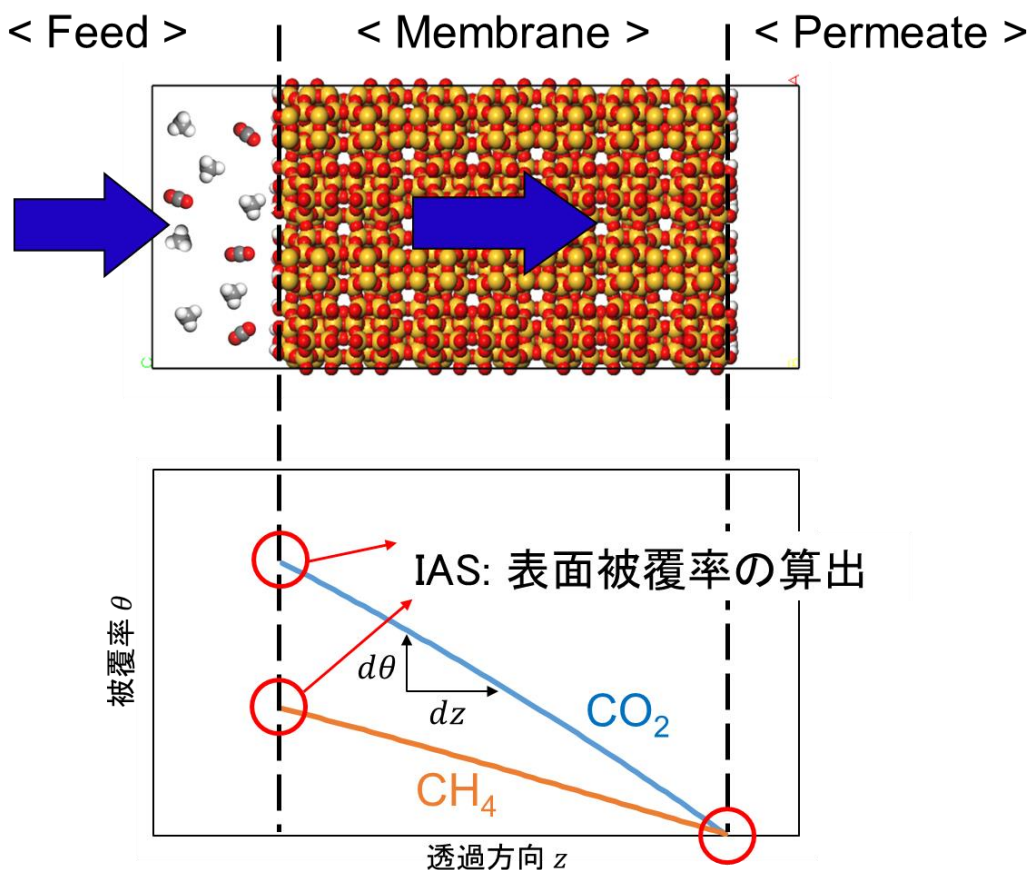


Fig.2.2. Schematic diagram of prediction for gas permeability on zeolite with Maxwell-Stefan (MS) model.

この透過予測モデルに用いた吸着と拡散に関するパラメータは、平衡系の Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 法と分子動力学(MD)法を用いて算出した。GCMC シミュレーションは Metropolis アルゴリズムに基づいた手法であり[4]、BIOVIA 社の Materials studio 7.0 ソフトウェアパッケージに実装された Sorption モジュールを用いた。また、MD シミュレーションには BIOVIA 社の Materials studio 7.0 ソフトウェアパッケージに実装された Forcite モジュールを用いた。どちらのシミュレーション

にも、非結合性の原子間ポテンシャルに van der Waals 相互作用と静電相互作用を考慮し、静電相互作用の計算には Ewald summation 法[5] を、van der Waals 相互作用の計算には、1.0 nm のカットオフを持つ 9-6 Lennard Jones ポテンシャルを使用した。なお、9-6 Lennard Jones ポテンシャルのパラメータには、PCFF 力場におけるパラメータを用いた[6]。ゼオライトを構成する原子とガス分子の部分点電荷は QEq (charge equilibration) 法[7] を用いて決定した。

MD 法では、分子の運動を時間の関数として表現できる。そのデータから、拡散係数や粘性率、熱伝導率などの輸送係数を求めることができ、それぞれ対応する時間相関関数から導かれる。拡散係数の算出には、距離の変位の二乗を時間  $t_0$  について平均した量である平均二乗変位 (Mean Square Displacement, MSD) を用いて算出される。ある時刻  $t_0$  に位置  $r(t_0)$  にいた粒子が拡散により時間  $t$  経過後に  $r(t + t_0)$  に移動したとする。MSD は経過時間のみ依存するため、対称系の拡散的な振る舞いを特徴づけ、以下の Eq. (2.9) のように表現できる。

$$\text{MSD} = \langle |r(t_0 + t) - r(t_0)|^2 \rangle \quad \dots(2.9)$$

この式は十分に時間が経過した後では  $t$  に比例する関数になり、アインシュタインの関係式として以下の Eq. (2.10) のように知られている。

$$\langle |r(t_0 + t) - r(t_0)|^2 \rangle = 6D \cdot t \quad \dots(2.10)$$

Eq.(2.10)の右辺の  $D$  は、分子自身が拡散する速さの尺度である自己拡散係数  $D_s$  を示し、MSD を時間  $t$  に対してプロットして、それにより得られる傾きを用いて以下の Eq.(2.11) のようになる。

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t_0 + t) - r(t_0)|^2 \rangle \quad \dots(2.11)$$

また MS 理論では、自己拡散係数の他に Maxwell-Stefan 拡散係数  $D_{ii}$ 、 $D_{ij}$  が定義されている。これらは経験的に得られたパラメータであり、ゼオライト膜への吸着度に依存するため、吸着モデルによって異なる。本研究では、以下の Eq.(2.12) および Eq. (2.13) と定義している。

$$D_{ii} = D_s \frac{1}{1 - \theta_i} \quad \dots(2.12)$$

$$D_{ij} = [D_{ii}]^{\frac{\theta_i}{\theta_t}} \cdot [D_{jj}]^{\frac{\theta_j}{\theta_t}} \quad \dots(2.13)$$

### 2.2.2 透過シミュレーション

NEMD 法では、計算セル内に膜モデルを介して気体分子の出現層と削除層を設けることで、それぞれの領域で分子数を制御する手法である。これにより、膜モデルの上流 (Feed 側) と下流 (Permeate 側) で

膜に衝突するガス分子数に差が生じるため、圧力差を駆動力とする定常的な膜透過現象をシミュレーションできる。NEMD 法の計算セルにおいて、ガス分子が膜表面で反射して出現層まで戻ってきた場合は膜の透過に関与しないとして削除される。一方、膜を透過して Permeate 側まで到達した分子は削除層にて消去される。これを膜内のガス分子数が定常状態に至るまで繰り返す。流束  $J$  は定常状態における時間  $\Delta t$  内に透過した分子数  $n$  をカウントし、膜の表面積  $S$  で除算することで計算した(Eq. (2.14))。

$$J = \frac{n}{\Delta t \cdot S} \quad \dots (2.14)$$

得られた流束を膜厚  $L$  と圧力差  $\Delta p$  で補正し、透過係数  $P (= J \times L / \Delta p)$  を算出した。分離係数はこの透過係数の比である。NEMD 透過シミュレーションの Feed 側混合ガス条件には条件(A)と条件(B)の2つで行った。条件(A)では Feed 側圧力が 0.5 MPa, 温度 298 K の CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> が等モルの混合ガスを、条件(B)では Feed 側圧力が 8.0 MPa, 温度 333 K の CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>=30:70 の混合ガスを用いた。条件(A)はラボスケールの実験条件[8]に、条件(B)では天然ガス精製プラントを想定した条件[9]である。

Fig.2.3 に完全結晶膜の Silicalite-1 (MFI 型ゼオライト骨格)における透過シミュレーションモデルを示す。Othman らの実験[8]で用いられた Silicalite-1 膜の XRD 解析により、MFI 型ゼオライトの(020)結晶面が高いピークを示したことから、(020)面が膜表面になるように配向させた膜モデルを用いた。MFI 型ゼオライトは  $b$  軸方向にストレートチャネルをもつ骨格構造であるため、Fig.2.3(d)に示されるように、本研究で用いた完全結晶の Silicalite-1 膜モデルは透過方向に酸素 10 員環細孔が垂直に配向したモデルである。Fig.2.3(a)に示すように、ガスの出現層は膜モデルから十分離れた場所に設定した。膜厚は 60Å とし、膜表面の不飽和の O 原子末端には H 原子で終端させた。また、NEMD シミュレーションにおいて透過方向に対する粒界の影響を評価するために、Fig.2.4 に示すような、(020)と(101)の結晶面が透過方向に対して垂直になるように配向させた 2 つの結晶モデルで粒界(粒界サイズ: 0.55 nm)を挟み込んだ粒界膜モデルを作成し、完全結晶膜モデルと同様に CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスの NEMD 透過シミュレーションを実施した。

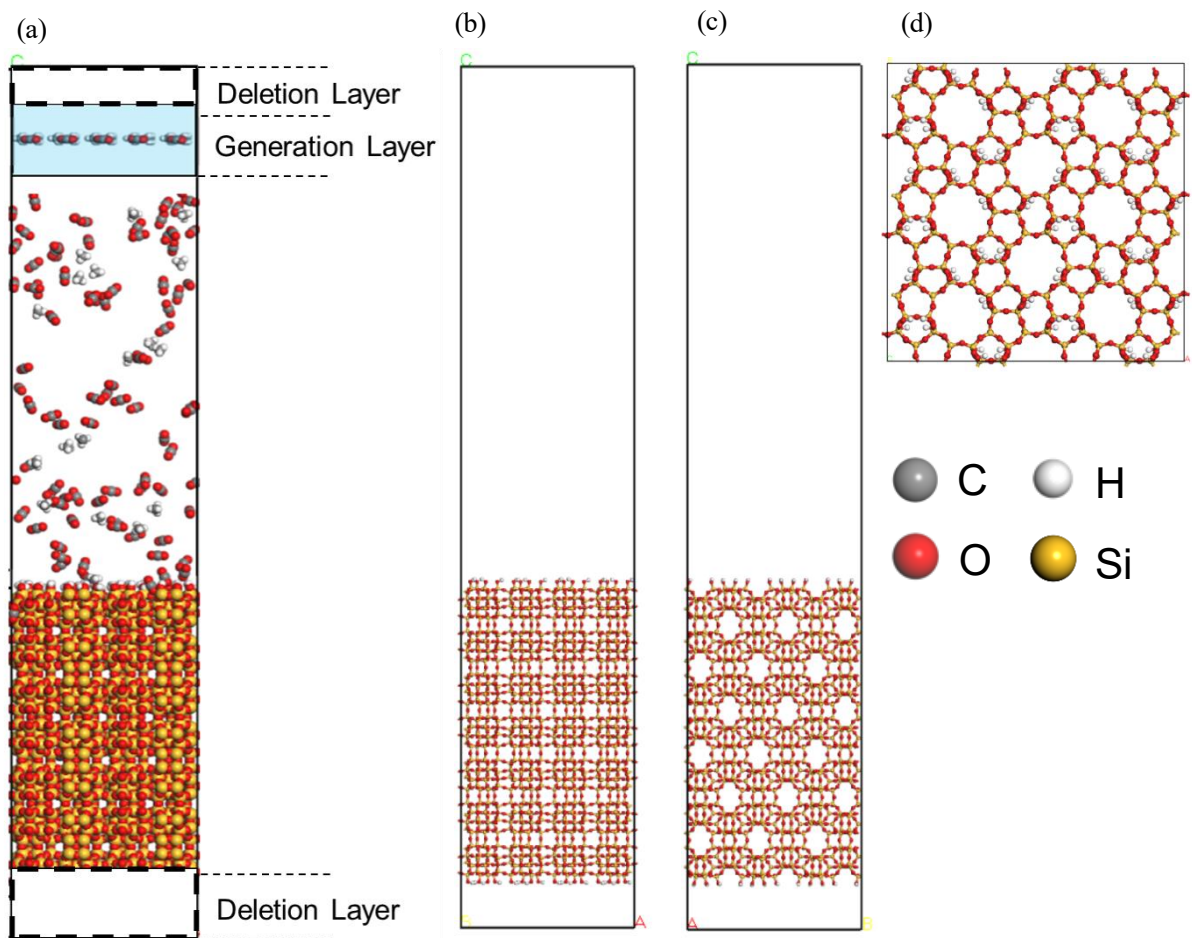


Fig.2.3. Perfect crystalline silicalite-1 membrane model for NEMD, (a) schematic diagram of NEMD, (b) side view, (c) another side view, (d) surface.

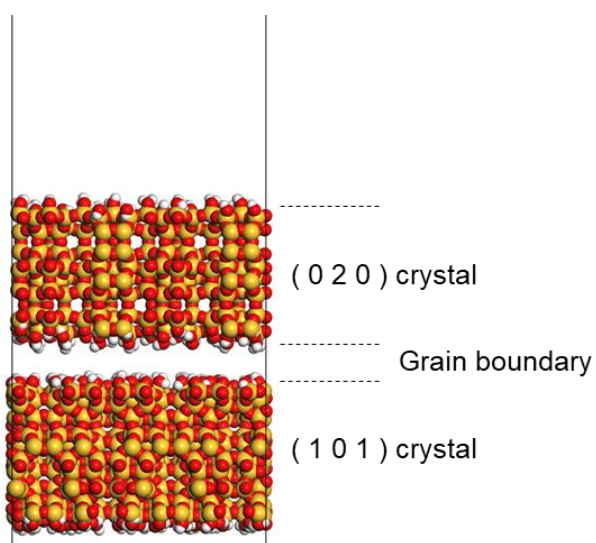


Fig.2.4. Polycrystalline model combined the (0 2 0) and (1 0 1) surface crystal model.



## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 MS 理論と分子シミュレーションを併用した透過予測

CO<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> の MFI 型ゼオライトにおける吸着等温線および拡散係数を、GCMC 法および MD 法を用いて算出した。Fig.2.5 に CO<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> の MFI 型ゼオライトにおける吸着等温線を示す。GCMC 法により計算された吸着等温線は実験結果[10]を良好に再現しており、吸着特性に関するシミュレーションの妥当性が示された。また、Fig.2.6 に MFI 型ゼオライトにおける CO<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> の拡散係数の濃度依存性を示す。被覆率が増加するほど拡散係数は低下した。これは被覆率が増加することでガス分子の吸着可能な自由体積が減少し、ガス分子同士の衝突頻度が増加するためだと考えられる。Kapteijin らはガス分子径よりも大きい細孔径をもつゼオライトにおけるガス分子の拡散は同様の傾向を示すことを報告している[11]。MFI 型ゼオライトは CO<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> の動的分子径よりも大きい細孔のストレートチャンネルとジグザグチャンネルが交差した結晶構造を持つことから、吸着量に応じたガス同士の衝突頻度が拡散障壁になるため被覆率に応じて直線的に拡散係数が減少したと考えられる。さらに、Darken モデル[12]に基づき無限希釈時の拡散係数  $D_0$  を算出した。Fig.2.5 および Fig.2.6 より計算された吸着パラメータおよび拡散パラメータを Table 2.1 に示す。Table 2.1 と Eq.(2.3)より、IAS モデルを用いて Feed 側における混合ガス中の CO<sub>2</sub> 濃度を変化に対する吸着量を予測した(Fig.2.7)。Fig.2.7 に示されるように、MFI 型ゼオライトにおける CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスの吸着では、CO<sub>2</sub> のモル分率が 0.2 以上であれば CO<sub>2</sub> が選択的に吸着することが明らかになった。

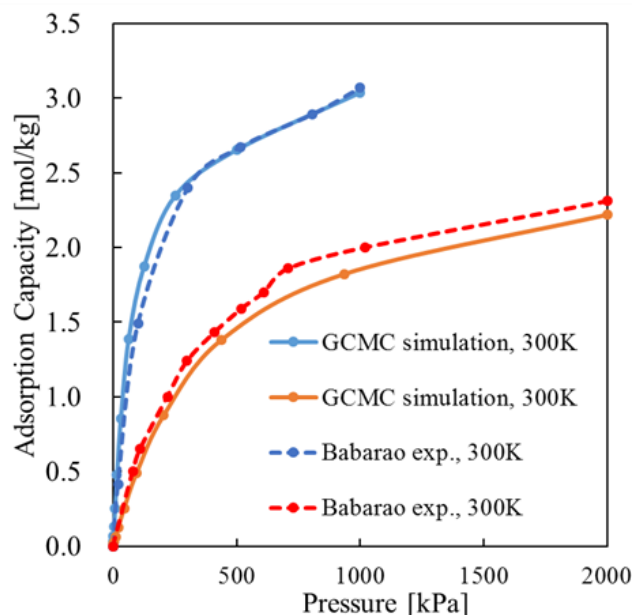


Fig.2.5. Comparison of calculated adsorption isotherms for single CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases in MFI with those from experiments [10]. Blue lines are for CO<sub>2</sub> at 300 K and orange lines are for CH<sub>4</sub> at 300 K.

Table 2.1. Langmuir parameters and diffusion parameters of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in MFI zeolite at 300 K for the prediction model. GCMC means the calculated value from the result shown in Fig.2.5.

	Saturated adsorption capacity [mol/kg]		Equilibrium adsorption constant [1/Pa]		Diffusivity calculated by Darken equation [10 <sup>-8</sup> m <sup>2</sup> /s]
	GCMC	Exp.	GCMC	Exp.	
CO <sub>2</sub>	6.0	5.8	2.2	3.3	0.60
CH <sub>4</sub>	3.4	3.3	1.4	1.6	2.18

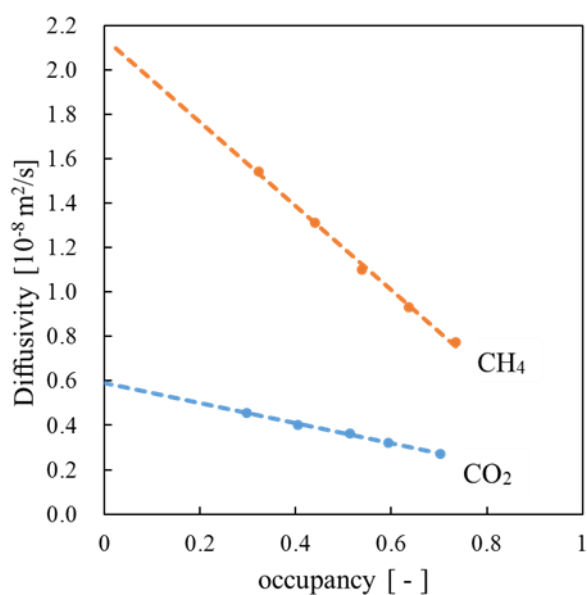


Fig.2.6. Calculated diffusivity for single gases in MFI zeolite at 300 K. CO<sub>2</sub> is the blue line and CH<sub>4</sub> is the orange line.

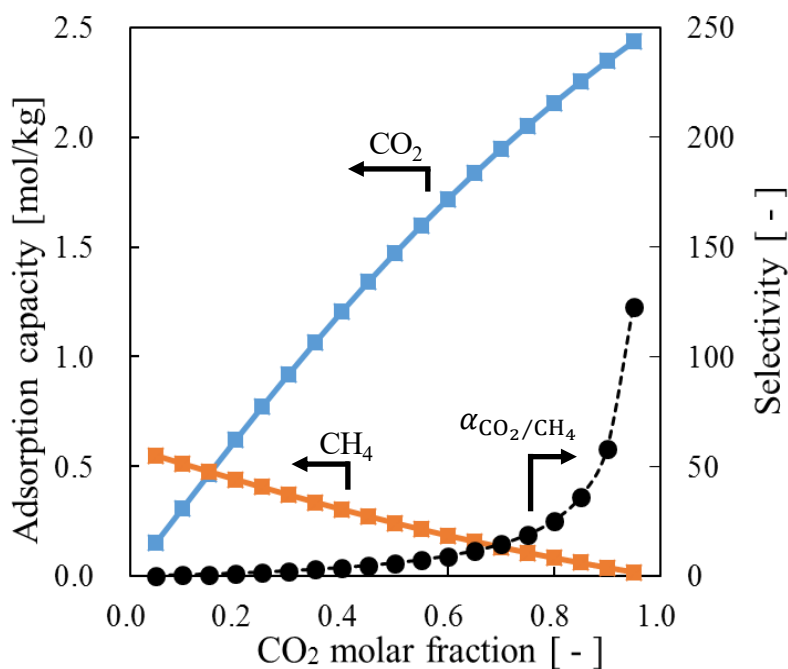


Fig.2.7. Equilibrium adsorption capacity for changes in CO<sub>2</sub> concentration in the mixture gas on Feed calculated from IAS model.

Fig.2.7 より、MFI 型ゼオライト膜における Feed 側膜表面に対する平衡時の CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスの吸着量を算出し、Eq.(2.8)を用いて膜厚が 60 Å の MFI 型ゼオライト膜内部における吸着量の変化を予測した(Fig.2.7)。Fig.2.8 に示されるように、CO<sub>2</sub> 吸着量のプロファイルは上に緩やかに凸の形状を示し、CH<sub>4</sub> はほぼ直線の結果になった。ゼオライト膜における透過方向に対するガスの吸着量のプロファイルは、吸着力の強い透過ガス種は上に凸の曲線を、吸着力の弱い透過ガス種は直線的になることが報告されている[12]。すなわち、オールシリカの MFI(Silicalite-1)において CO<sub>2</sub> は強吸着物質である一方で、CH<sub>4</sub> は弱吸着物質となることが示された。MFI 型ゼオライトの細孔径はこの透過モデル式の妥当性については次節にて NEMD シミュレーション結果と併せて述べる。

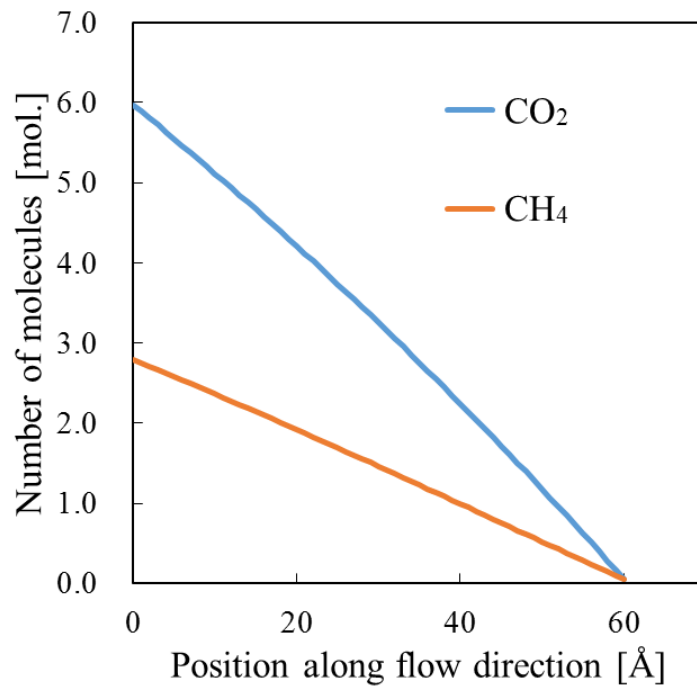


Fig.2.8. Prediction of changes in gas adsorption profile in MFI zeolite membranes with a thickness of 60 Å using a permeation model (Eq.(2.8)).

### 2.3.2 完全結晶型 MFI 型ゼオライト膜における CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>透過シミュレーション

欠陥のない完全結晶の MFI 型ゼオライト膜モデルを用いて、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガス透過の NEMD シミュレーションを実施した。NEMD シミュレーションにおける Feed 側ガス条件には、実験(A): Othman らの実験条件[8]および実験(B):天然ガス精製の実プラント条件[9]を想定した。MFI 型ゼオライト膜は表面が(010)面となるように配向させたモデルを用いた。Fig.2.8 に実験(A)条件における NEMD シミュレーションのスナップショットおよび透過方向に対するガスの吸着量分布を示す。Fig.2.8 に示されるように、Feed 側に複数のガス分子を確認でき、ユニットセルの下部にはガス分子が吸着していない相が存在した。これは膜を透過した分子としてカウントされた分子が系内から削除されたためである。膜内は多くの CO<sub>2</sub> が吸着しており、MFI のチャンネルには CO<sub>2</sub> 分子が 1 分子ずつ連続的に並ぶ様子が観察された。また、CO<sub>2</sub> が膜表面をホッピングするような挙動も観察された。

CO<sub>2</sub> は、膜表面からストレートチャンネルを拡散し、インターセクションからジグザグチャンネルに拡散する分子とそのまますトレートチャンネルを拡散する分子が存在した。Fig.2.8 の濃度分布に示されるように、CO<sub>2</sub> の鋭く規則的なピークが得られた。これらのピーク位置がジグザグチャンネルの座標に対応していることから、インターセクションからジグザグチャンネルに拡散してチャンネル上に吸着した CO<sub>2</sub> 分子が多く存在したことを示している。一方、CH<sub>4</sub> は CO<sub>2</sub> の濃度分布と比べてジグザグチャンネルにおけるピークが低い。MFI ゼオライトの細孔径は CH<sub>4</sub> の動的分子径よりも大きいため、CO<sub>2</sub> と同様に容易にジグザグチャンネルを拡散できるはずである。これはジグザグチャンネルには CO<sub>2</sub> が選択的に透過するためだと考えられる。これは細孔壁に沿って拡散する CO<sub>2</sub> はストレートチャンネルからジグザグチャンネルに選択的に拡散する一方、CH<sub>4</sub> は CO<sub>2</sub> よりも大きい球状の分子であるため、チャンネルよりも細孔容積が大きいインターセクションの中心まで拡散しなければならない。分子径の小さい CO<sub>2</sub> はジグザグチャンネルに拡散しやすいため、CH<sub>4</sub> はジグザグチャンネルよりもストレートチャンネルを選択的に拡散したと考えられる。

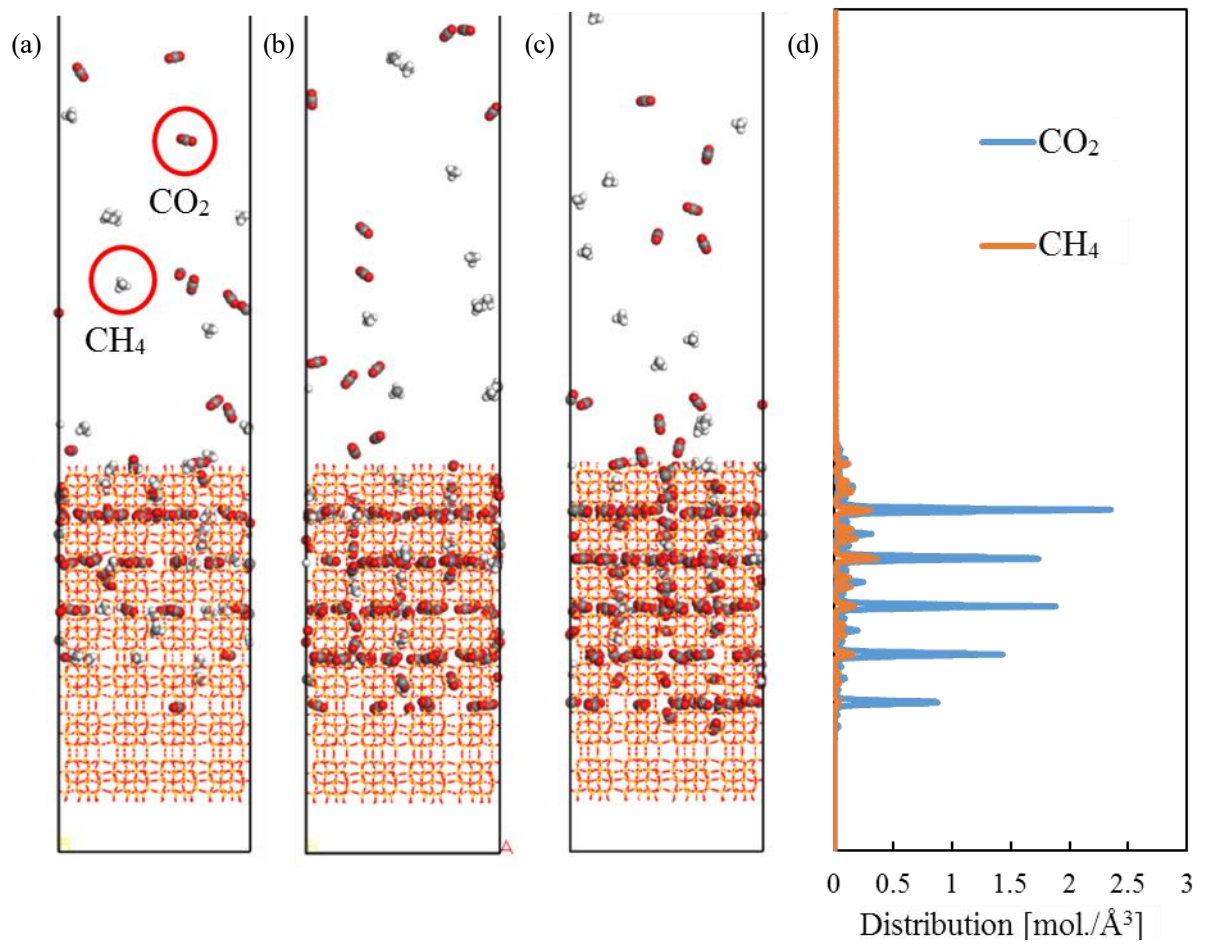


Fig.2.8 Snapshots of the unit cell from NEMD for perfectly crystalline. (a) 5 ns, (b) 10 ns, (c) 20 ns, (d) Distribution of gas molecules.

また、実プラント条件を想定した NEMD シミュレーションの 20 ns 時のスナップショットとガスの吸着量分布を Fig.2.9 に示す。CO<sub>2</sub> の吸着量分布は Fig.2.8 と同じ傾向を示す一方で、CH<sub>4</sub> の吸着量分布は増加した。また、CO<sub>2</sub> の膜内の吸着量分布の値は全体的に減少したことから、高圧条件では膜内に吸着する CH<sub>4</sub> 分子数は低圧時よりも多くなる。これは、高圧になるとジグザグチャンネルに拡散する CH<sub>4</sub> 分子数が増加するためだと考えられる。吸着性の強い CO<sub>2</sub> は比較的低压な条件から膜表面で平衡に達する。ガス条件(B)は、Fig.2.9(b)に示されるように Feed 側において CH<sub>4</sub> リッチな混合ガスであり、高圧になると膜面に衝突する CH<sub>4</sub> 分子数が増加するため、MFI 結晶内に透過できる CH<sub>4</sub> が多くなる。Fig.2.5 より、MFI ゼオライト結晶内では CH<sub>4</sub> 分子は CO<sub>2</sub> 分子よりも早く拡散するため、膜内の CH<sub>4</sub> 濃度が高くなるとジグザグチャンネルに拡散する CH<sub>4</sub> 分子が低圧時よりも相対的に多くなると考えられる。

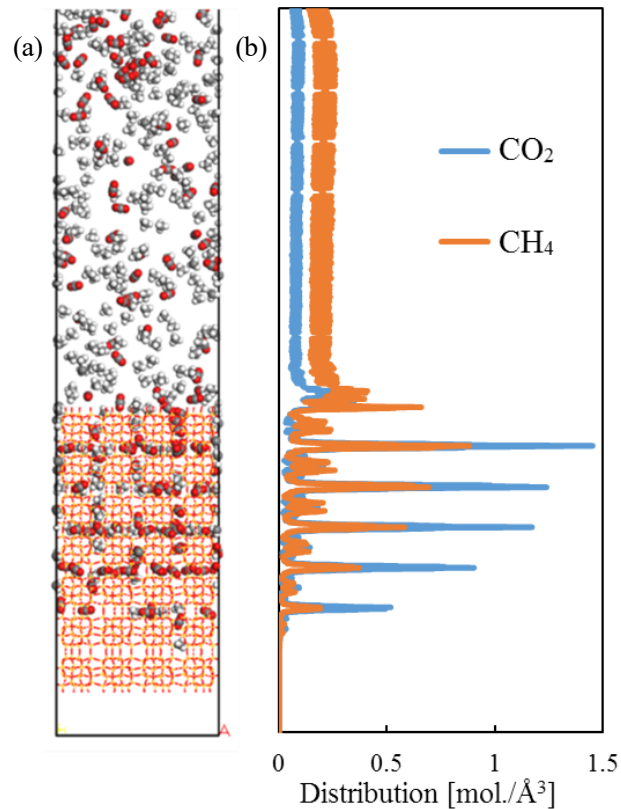


Fig. 2.9. The results of NEMD for perfect crystalline membrane model. (a) snapshot at 20 ns, (b) distribution of gas molecules.

NEMD シミュレーションの結果と MS モデルより予測された、MFI 型ゼオライト膜に対する透過係数および分離係数を Table 2.2 にまとめた。NEMD 透過シミュレーションおよび MS モデルによる透過予測の手法においても分離係数は Othman らの実験値とほぼ同じ値を示した。一方、MS モデルより算出された透過係数は実験データよりも 1 桁大きいことがわかった。Zhang らの報告においても、ZSM-5(MFI 型ゼオライト膜の一種)によるプロパン/プロピレン系の分子シミュレーションより、実験値よりも大きくなる傾向を示した[12]。これは実際の膜には結晶粒界やクラックが存在するためだと考えられる。ゼオライト膜に存在する結晶粒界におけるガスの拡散係数は、ゼオライト結晶中の拡散係数よりも小さくなることが報告されている[15]。すなわち、透過方向に対して粒界が存在することによって結晶粒界がガス透過の抵抗になることを示唆している。

NEMD と MS の透過係数を比較すると、条件(A)では NEMD の方が小さく、条件(B)では NEMD の方が大きいことが明らかになった。これは、表面抵抗の影響によるものだと考えられる。NEMD で用いた膜モデルは表面をもつ非常に薄い膜をモデル化しているため、表面抵抗が存在する場合、その影響は大きくなると予想される。低圧な条件では表面抵抗の影響が相対的に大きくなるため NEMD の透過係数は小さくなる一方、高圧では Fig.2.9 に示されるように表面吸着量が増加するため、表面抵抗の影響が小さくなったと考えられる。

Table 2.2 Comparison of NEMD and MS permeation model for permeability and selectivity ( $\alpha$ ) on perfectly crystalline MFI membrane.

		Permeability [ $10^{-13}\text{m}^3(\text{STP})\text{m}/(\text{m}^2\text{Pas})$ ]		$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
Gas condition(A): Conditions at experiment	NEMD	5.2	2.3	2.3
	MS	15.0	6.7	2.3
	Exp.[8]	1.1	0.49	2.3
Gas condition(B): Assumed Natural gas prant condition	NEMD	2.0	0.98	2.1
	MS	1.2	0.48	2.3



Fig.2.4 に示す粒界膜モデルを用いて、ガス条件(A)における NEMD シミュレーションを実施し粒界の透過抵抗について評価した。Fig.2.10.に粒界膜モデルにおける NEMD のスナップショットおよび透過方向に対する濃度分布を示す。Fig.2.10 より、一層目の(020)結晶内のチャンネルはCO<sub>2</sub>およびCH<sub>4</sub>で占有されている様子が観察された。また、二層目の(101)結晶においてガスの分布が表われていない範囲は削除層となる。Fig.2.10(c)より、粒界はCO<sub>2</sub>が選択的に存在する空間になることが明らかになった。粒界の幅が MFI の細孔径と同程度になるようにモデル化された膜モデルであるが、粒界領域における濃度分布のピークは(020)結晶のストレートチャンネル内よりもややブロード化していることがわかる。これは粒界におけるガス分子は結晶中よりも自由度が高いためだと考えられ、粒界においてガス分子は様々な配置をとる可能性があることを示唆している。

粒界膜モデルにおける透過係数を算出したところ、CO<sub>2</sub>は $1.2 \times 10^{-13} \text{ m}^3(\text{STP}) \text{ m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、CH<sub>4</sub>は $0.47 \times 10^{-13} \text{ m}^3(\text{STP}) \text{ m m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となり、Othman らの実験データとおおよそ一致した。これは粒界における透過抵抗を考慮することで実測の条件により近い透過シミュレーションが可能になることを示唆している。本研究で用いた膜モデルは非常に薄い膜を考慮しており、粒界における透過抵抗は実験の膜よりも相対的に大きくなると考えられるが、透過係数の値が実験値と一致したことから本研究で用いた NEMD シミュレーションは実際の膜における粒界の抵抗を考慮できるモデルだといえる。すなわち、本論文における NEMD シミュレーションは最適な粒界構造の探索について有効であることが示された。

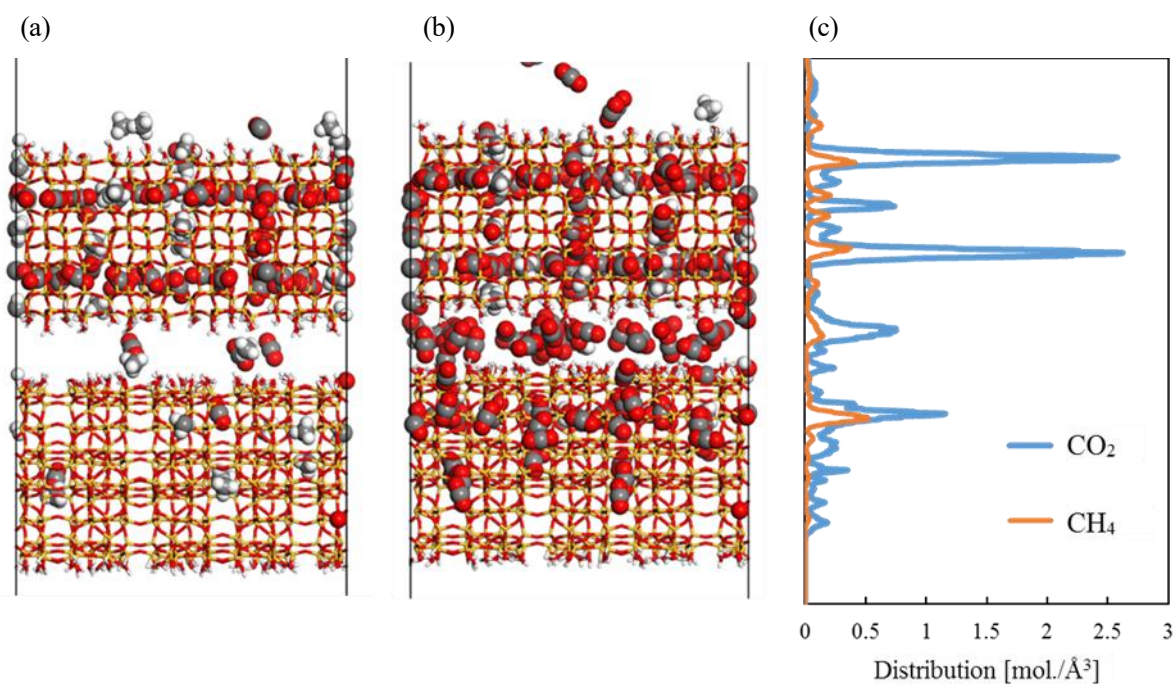


Fig. 2.10. The results of NEMD for a polycrystalline membrane model. (a) snapshot at 5 ns, (b) snapshot at 15 ns, (b) distribution of gas molecules.

## 2.4 まとめ

本章では、MS 理論と分子シミュレーションを併用した透過予測法について述べ、代表的なゼオライト膜である MFI 膜における  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合ガスの透過予測を行なった。さらに、NEMD 法による  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合ガスの透過シミュレーションを完全結晶の MFI 型ゼオライト膜モデルにて行ない、MS モデルによる予測結果および実験結果と比較することで、NEMD シミュレーションの妥当性について検証した。その結果、NEMD シミュレーションで得られた分離係数は MS モデルによる予測結果や実験データとほぼ一致した。NEMD シミュレーションにおける透過係数は MS モデルより予測された値よりも実験データに近い値を示した。これらの結果は、ゼオライト中のガスの吸着特性を良好に再現できる力場パラメータを使用することで、NEMD シミュレーションはより実験データに近い結果を計算できることを示している。すなわち、作成した膜モデルごとの特徴を踏まえた透過シミュレーションが可能であることを示している。

## Reference

- [1] R. Krishna, J. A. Wesselingh, The Maxwell-stefan approach to mass transfer, *Chem. Eng. Sci.*, **52** (1997), 861-911.
- [2] H. Takaba, Permeation mechanism and property prediction of ceramic membranes investigated by molecular modeling techniques, *MEMBRANE*, **31** (2006), 195-201.
- [3] R. Krishna, J. M. van Baten, Using molecular simulations for screening of zeolites for separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures, *Chem. Eng. J.*, **133** (2007), 121-131.
- [4] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, A. H. Teller, Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 1087-1092.
- [5] P. P. Ewald, Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale, *Ann. Phys.*, **64** (1921), 253-287
- [6] H. Sum, S. J. Mumby, J. R. Maple, A. T. Hagler, An an intio CFF93 all-atom force field for polycarbonates, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994), 2978-2987.
- [7] Rappe, A. K., Goddard, W. A., Charge equilibration for molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 3358-3363.
- [8] M. R. Othman, S. C. Tan, S. Bhatia, Separability of carbon dioxide from methane using MFI zeolite-silica film deposited on gamma-alumina support, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **121** (2009), 138-144.
- [9] R. W. Baker, K. Lokhandwala, Natural Gas Processing with Membranes: An Overview, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008), 2109-2121.
- [10] R. Babarao, Z. Hu, J. Jiang, Storage and Separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in Silicalite, C168 Schwarzite, and IRMOF-1: A Comparative Study from Monte Carlo Simulation, *Langmuir*, **23**(2007), 659-666.
- [11] F. Kapteijin, J. A. Moulijn, R. Krishna, The generalized Maxwell-Stefan model for diffusion in zeolites: sorbate molecules with different saturation loadings, *Chem. Eng. Sci.*, **55** (2000), 2923-2930.
- [12] R. Nagumo, H. Takaba, S. Nakao, Prediction of Ideal Permeability of Hydrocarbons through an MFI-Type Zeolite Membrane by a Combined Method Using Molecular Simulation Techniques and Permeation Theory, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003), 14422-14428.
- [13] E. S. Rubin, J. E. Davison, H. J. Herzog, The cost of CO<sub>2</sub> capture and storage, *Int. J. Greenh. Gas Control.* **40** (2015), 378-400.
- [14] Y. Zhang, S. Furukawa, T. Nitta, Molecular Simulation Studies on Adsorption of Propane/Propylene in NaA Zeolite by Using a Monte Carlo Technique, *Sep. Purif. Technol.*, **32** (2003), 215-221.
- [15] H. Takaba, A. Yamamoto, S. Nakao, Modeling of methane permeation through a defective region in MFI-type zeolite membranes, *Desalination*, **192** (2006), 82-90.

## 第3章 粒界制御型 CHA ゼオライト膜における CO<sub>2</sub> 分離シミュレーション

### 3.1 はじめに

天然ガスやバイオガス中の CO<sub>2</sub> を効率的かつ選択的に分離する技術として、膜分離法は他の分離技術よりも低コストかつ省エネルギーで分離可能な技術である。これまでに高分子膜[1,2]、無機膜[3-6]、Metal Organic Framework(MOF)[7]、Mixed Matrix Membranes(MMMs)[8]などが製膜されており、高い CO<sub>2</sub> 分離性能を有することが報告されている。特に、ゼオライト膜は規則的な微細孔構造に由来する分子篩効果や選択的な吸着特性、優れた機械的強度を持つことから天然ガス精製プラントに高い適用性を有すると考えられている。Chabazite(CHA)型や Deca-Dodecasil 3 rhombohedral(DDR)型ゼオライトなどの酸素 8 員環細孔を有するゼオライト膜は CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガス分離に対して高い CO<sub>2</sub> 選択性を示すことが報告されており[5,6]、これらのゼオライト膜は天然ガス精製プラントにおける CO<sub>2</sub> 除去に適用できる可能性がある。特に、CHA 型ゼオライトは 3 次元細孔構造をもち、高い透過速度が期待できる。

ゼオライト膜は、ゼオライトの結晶を多孔質の担体上や内部に密に成長させた多結晶体の構造である。ゼオライト膜の分子篩効果は微細構造に大きく依存するため、高い分離性能を得るためにはその制御が極めて重要である[9,10]。種結晶が成長しゼオライト層が形成されることで製膜させるため、マイクロポアやメソポアのスケールの結晶粒界やクラックが存在する[11]。結晶粒界はゼオライトがもつ細孔径よりも大きいケースが多く、CO<sub>2</sub> や CH<sub>4</sub> などの動的分子径が小さいガス分子は粒界を容易に透過できる。粒界における選択性についてはよく理解されていないが、基本的には膜のガス分離性を低下させる欠陥として捉えられている。混合ガスの透過過程における影響はガス種の組み合わせによって変化し、非常に複雑な透過メカニズムになると考えられる。Li らは、Feed 側のガスに炭化水素 (nC<sub>3</sub>, nC<sub>4</sub> など) が 1% 含まれると、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスにおける分離性能が約 20% 低下したことを報告している[12]。また、ゼオライト結晶に対する膜中の非晶質領域の比率によっても分離性能の低下率が大きく異なることを報告している。これらは粒界の数や量、大きさなどの粒界構造によって膜分離性能が変化することを示唆している。結晶粒界の修復方法として Choi らは RTP (Rapid Thermal Processing)法を用いて Silicalite-1 膜における粒界を処理することで、*p*-*i*-*o*-キシレン分離系では選択性が 20 倍ほど向上したことを報告している[13]。しかしながら、*n*-*i*-Butane 分離系では修復の効果がなかったことも報告されている。これは分離対象のガス種に応じて、粒界領域におけるガス透過機構を理解する必要があることを示しており、ガス種の組み合わせと粒界構造によって選択性が大きく異なる可能性を示唆している。

また、ゼオライト膜の製膜過程で亀裂(クラック)が生じることもあり、結晶粒界よりも大きな欠陥として考えられている。このような欠陥による膜性能の劣化を抑制することを目的とした研究が数多く報告されている[14,15]。最近の研究では、蛍光共焦点光学顕微鏡 (FCOM) と画像処理技術を組み合わせることで、MFI ゼオライト膜の粒界の影響を定量的に評価する試みがなされている[16]。しかし、結晶粒界が膜性能に及ぼす影響の具体的なメカニズムについては未だ解明されていない。これは実験的には粒界構造を直接的に制御することが難しく、粒界の数・大きさ・形状などの粒界構造を最適化するの是非常に困難であるといえる。したがって、粒界の構造がガス透過挙動に与える影響について新たな知見が獲得することは、ゼオライト膜のさらなる性能向上を目指した開発指針を示すことになると考えられる。

本章では、多結晶 CHA ゼオライト膜モデルにおける CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスに対する分離特性を非平衡

分子動力学(Non-Equilibrium Molecular Dynamics, NEMD)法により評価し、欠陥が無い膜モデル(完全結晶膜モデル)と比較することで膜分離性能に対する結晶粒界の影響について考察した。本章の結果では、粒界構造が選択性を向上させる可能性があることを示唆しており、CO<sub>2</sub>分離用ゼオライト膜の性能を向上させるためには粒界制御が非常に効果的であることを報告している。

## 3.2 計算方法

### 3.2.1 吸着

ゼオライト結晶へのガス分子の吸着等温線は、Metropolis アルゴリズムに基づく Grand Canonical ensemble Monte Carlo (GCMC) 法で計算した[25]。GCMC シミュレーションは、BIOVIA 社の Materials studio 7.0 ソフトウェアパッケージに実装された Sorption モジュールを用いた。非結合性の原子間ポテンシャルには van der Waals 相互作用と静電相互作用を考慮した。静電相互作用の計算には Ewald 総和法 [28] を使用し、Ewald 精度パラメータは 0.4184 J/mol に設定した。van der Waals 相互作用の計算には、1.0 nm のカットオフを持つ 9-6 Lennard Jones ポテンシャルを使用した。9-6 Lennard Jones ポテンシャルのパラメータは、PCFF 力場のパラメータを用いた[26]。ゼオライトの原子とガス分子の部分点電荷は QEq (charge equilibration) 法[27] を用いて決定した。平衡計算後、1×10<sup>6</sup> ステップの GCMC サンプルングを行ない、GCMC の試行における回転運動、並進運動、交換の比率はそれぞれ 0.225、0.225、0.550 とした[29]。GCMC シミュレーションにおける温度とガスの分圧については、実験条件に基づいて決定した[30, 31]。CHA 結晶の基本骨格[32]を 3×6×3 倍したモデルで GCMC シミュレーションを実施し、ユニットセルの格子パラメータは a=0.3 nm、b=0.23 nm、c=4.0 nm である。

### 3.2.2 透過シミュレーション

NEMD 法は、無機膜の分離特性を調べるのに適した分子シミュレーション手法であり、本章では吉岡らによって報告された NEMD シミュレーションのスキームを用いた[33]。Fig.3.1 に NEMD シミュレーションで用いたユニットセルを示す。ユニットセルの内に CHA ゼオライト膜モデルを配置し、膜モデルの上下に真空領域を設けた。膜モデルの上部を Feed 側、下部を Permeate 側とした。Feed 側と Permeate 側の間に一定の圧力差がある状態のガス透過をモデル化するために、Feed 側で印加圧力に対応した一定の時間間隔で、Feed 側の最上部からガス分子を発生させた。ガス分子を発生させる時間間隔  $f$  は、Feed 側のガス圧  $P$  の関数として以下の Eq.(3.1)より算出した[33]。

$$f = \frac{PS}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad \dots(3.1)$$

ここで、 $S$  は膜の表面積[m<sup>2</sup>]、 $m$  はガス分子の分子量[kg]、 $k_B$  はボルツマン定数[m<sup>2</sup> kg /s<sup>2</sup> K]、 $T$  は温度 [K]である。Feed 側の全圧は 0.5 MPa とし、Permeate 側の圧力は 0 とした。Feed 側のガス組成は実験条件[5]に基づき、等モルの CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスを想定した。NEMD シミュレーションはすべて 298 K にて行われ、系全体の温度制御には速度スケージング法を用いた。このガス条件で NEMD における CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の出現頻度  $f$  を算出したところ、それぞれ 3000 fs と 5000 fs となった。

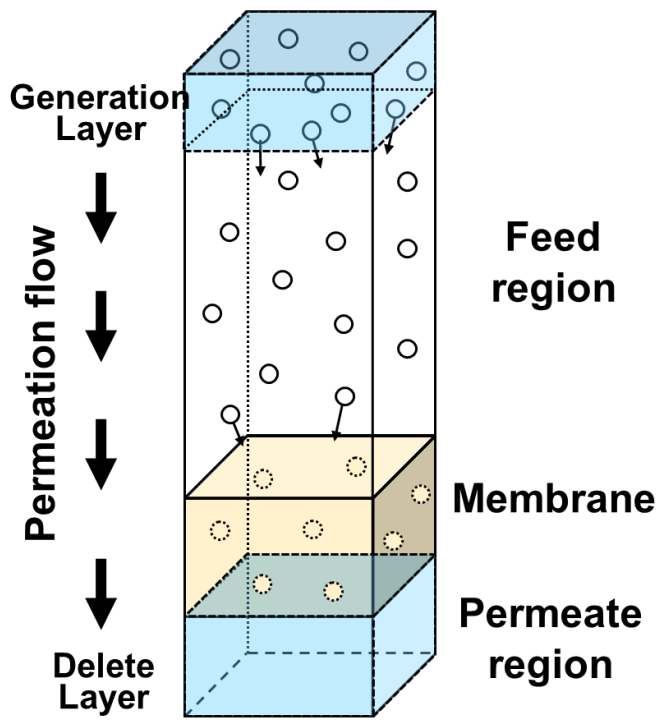


Fig.3.1 Schematic figure of a unit cell used in NEMD.

NEMD シミュレーションにおけるユニットセルには、膜表面に沿った 2 つの直交座標に対して周期境界条件を適用した。Feed 側のガス相にて分子同士が衝突して Feed 側上部に戻ったガス分子および膜を透過して Permeate 側に到達したガス分子は、それぞれの領域におけるガス圧を一定に保つために計算セルから削除した。本研究では、膜を透過した分子は膜の下側に到達した時点で削除しており、透過側での透過抵抗は考慮していない。出現させるガス分子の初速度分布は Maxwell の速度分布に準じて設定した。ニュートン方程式の数値積分には速度ベルレ法を用い、時間ステップは 1.0 fs とした。NEMD シミュレーションにおいて MD の実行時間はすべて 50ns とした。ガス透過係数の算出は、膜内におけるガス吸着量が定常状態に達した後のデータを用いており、Permeate 側で削除された分子数の経時変化から計算した。原子間相互作用は PCFF[26] の力場に基づいて計算し、GCMC における原子間相互作用と同じものを考慮した。

NEMD シミュレーションでは、膜表面の結晶方位が異なる CHA 型ゼオライト結晶からなる 3 種類の完全結晶膜モデルと、CHA 型ゼオライト膜内に粒界領域を持つ 2 種類の粒界膜モデルを用いた。完全結晶膜モデルには(001)、(100)、(101)の 3 種類の結晶方位を持つ膜をモデル化しており、それぞれ異なる長さの透過パスを持つ(Fig.3.2)。Fig.3.3 に粒界膜モデルのユニットセルを示す。Fig.3.3 (a) のモデル(Horizontal モデル)では、粒界は上下にあるゼオライト結晶で挟み込んで配置させた。Fig.3.3(b) のモデル(Vertical 型)では、粒界はゼオライト結晶に沿うように Feed 側表面から Permeate 側表面まで縦方向に真っ直ぐ配置させ、膜の表面に結晶粒界が開いている。どちらのモデルにおいても粒界は、(100)面と(101)面の異なる面を持つ 2 つの結晶が対になる形で構成されており、幅 0.6 nm 程度のスリット孔と見なせるモデルである。モデルの膜厚はすべて 0.45 nm 程度である。また、本章で用いた CHA 型ゼオライト膜は Si/Al 比が無窮大であり、表面に露出している O 原子には H 原子で終端したモデルを用いた。一方、粒界表面に露出している O 原子は H 原子で終端していない。OH 基で終端させたモデルを用いた NEMD の試験計算では膜性能の計算に大きな差がなく、OH 基で終端しないことによって境界面は粒界のサイズを明確に定義したといえる。

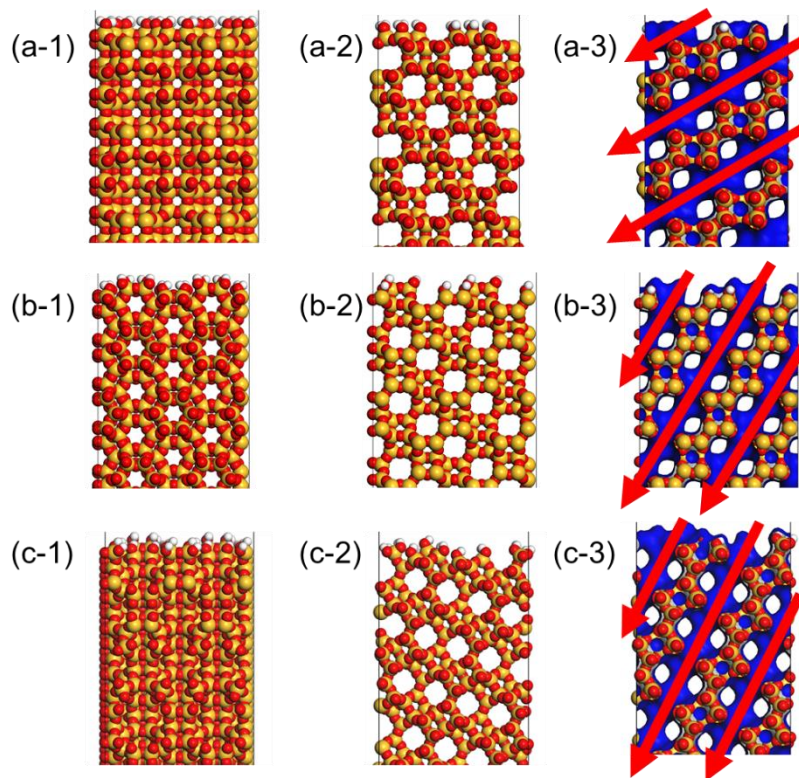


Fig.3.2 Models of perfectly crystalline CHA zeolite membrane: Three models with different orientations (a)  $(001)$  (b)  $(100)$  (c)  $(101)$ , (1) is  $xz$ -plane (2) is  $yz$ -plane (3) is permeation pathway on  $yz$ -plane.

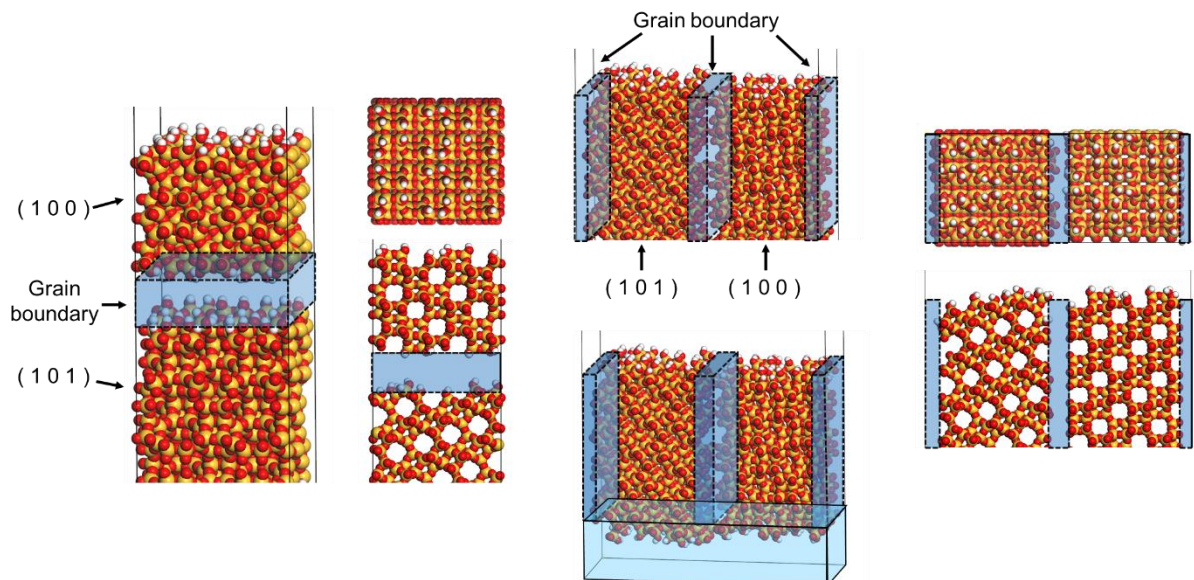


Fig.3.3 The cross view of two membrane models having a grain boundary region; (a) is a Horizontal model and (b) is a vertical model.



### 3.3 結果および考察

#### 3.3.1 吸着特性評価

CHA ゼオライト結晶中の単ガスについて、GCMC シミュレーションを用いて吸着等温線を計算した。Fig.3.4 に CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の単ガスに対する吸着等温線の計算結果および実験結果[30,31]を示す。CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> ともに吸着等温線の計算値は実験値とよく一致しており、吸着特性に関するシミュレーションの妥当性が示された。Fig.3.4 の吸着等温線から得られた Langmuir パラメータを実験値と比較したものを Table 3.1 に示す。CO<sub>2</sub> の飽和吸着量は CH<sub>4</sub> の飽和吸着量のほぼ 2 倍となった。これは CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合系における理想吸着分離係数が 1.76 であり、実験値 1.75 と一致することを意味している。

天然ガスパロセスで想定される実験条件(8000 kPa, 298 K) [1]までの高圧における単ガスおよび二成分混合ガスの吸着等温線を Fig.3.5 に示す。これらの吸着等温線は 8000 kPa でも CO<sub>2</sub> の吸着量は飽和しないことを示している。二成分混合系ガスにおいて、CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の吸着量はともに減少しており、CH<sub>4</sub> の吸着量は 4000 kPa 付近の比較的低い圧力で飽和することが示された。これは CO<sub>2</sub> との競争吸着によって、混合ガス系における CH<sub>4</sub> の吸着量が単ガスの場合よりも大幅に抑制されたことを示唆している。また、CH<sub>4</sub> に対する CO<sub>2</sub> の吸着選択性は 8000 kPa で 7.92 であったことから、CHA 型ゼオライトは高圧条件下でも高い CO<sub>2</sub> 選択性を持つことが明らかになった。

しかし、この選択性は、これまで報告されている CHA 膜における選択性に比べて明らかに小さい。例えば、Kida らは、高シリカ CHA 型ゼオライト膜において、298K、供給圧力 0.1 MPa、等モル混合ガスで CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 選択性が 130 であると報告している[5]。この差は拡散選択性の寄与によるものと推測される。Krishna ら[34]の分子動力学シミュレーションによると、300K の等モル CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 系では、拡散選択性はサイトの占有率に依存して 10 程度であり、膜化することで吸着選択性や拡散選択性を超える性能を示すことがわかる。

Table3.1. Langmuir parameters of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in CHA zeolite at 298K. GCMC means the calculated value from the result shown in Fig. 3. Experimental values are taken from refs. [30, 31]

	Saturated adsorption capacity [mol/kg]		Equilibrium adsorption constant [1/Pa]	
	GCMC	Exp.	GCMC	Exp.
CO <sub>2</sub>	6.0	5.8	2.2	3.3
CH <sub>4</sub>	3.4	3.3	1.4	1.6

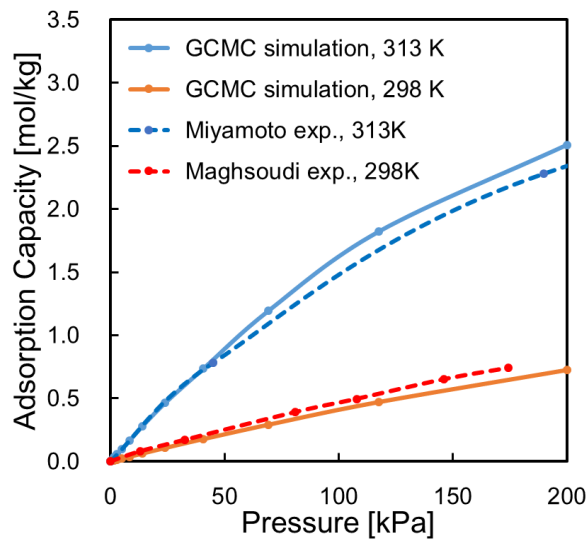


Fig.3.4 Comparison of calculated adsorption isotherms for single CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases in CHA with those from experiments [30,31]. Blue lines are for CO<sub>2</sub> at 313 K and orange lines are for CH<sub>4</sub> at 298 K.

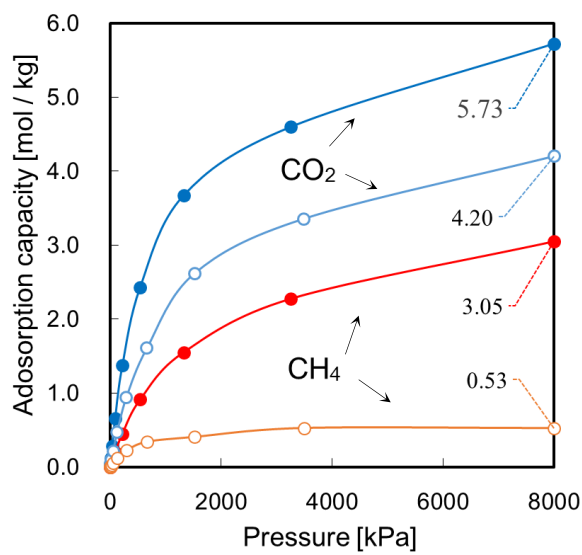


Fig.3.5 Calculated adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in CHA zeolite over the pressure up to 8000 kPa at 298 K. Single gas (filled symbols) and binary gas (open symbols).

### 3.3.2 NEMD 法による完全結晶膜モデルの透過分離性能評価

3 種類の完全結晶膜モデルを用いて、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガス透過の NEMD シミュレーションを実施した。NEMD の結果から得られた 50 ns 時におけるユニットセルのスナップショットを Fig.3.6 に示す。Fig.3.6 に示されるように、ガス相にはいくつかのガス分子が存在し、膜モデルの下部の領域ではガス分子が透過した分子としてカウントされ系から削除されるためガス分子は吸着していない。CHA ゼオライト結晶におけるほとんどの細孔は CO<sub>2</sub> 分子によって占有されており、CH<sub>4</sub> 分子はごくわずかしき吸着しないことが観察された。これらの吸着挙動は、すべての膜モデルで同様に観察された。したがって、50 ns の NEMD 計算中に多数の CH<sub>4</sub> 分子が孔の入り口に近づいたが、CO<sub>2</sub> による排除体積効果によって、CH<sub>4</sub> 分子は数個しか細孔内に進入することができなかったと考えられる。

Fig.3.7 は Fig.3.6 で示した 3 つのモデルについて、それぞれの膜モデルにおける CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の透過分子数の時間変化を示している。いずれの膜モデルでも CO<sub>2</sub> は 50 ns で 200 分子以上も透過したのに対し、CH<sub>4</sub> は数分子だけしか透過していない。15 ns 以降の傾きから計算した透過係数と分離係数を Table3.2 にまとめた。3 つの膜モデルの中で(100)に配向したモデルが最も高い CO<sub>2</sub> 選択性を示し、CO<sub>2</sub> 透過係数は  $73 \times 10^{-14} \text{ m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  であった。この選択性は、Kida ら[5]による実験値(CO<sub>2</sub> 選択性 : 130、CO<sub>2</sub> 透過係数  $9 \times 10^{-14} \text{ m}^3 (\text{STP}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )と同程度であり、NEMD による高い選択性は妥当だと考えられる。(100)モデルでの CO<sub>2</sub> 透過性が最も大きく、(001)モデルに比べて 2 倍以上の値となった。これは透過に要する拡散距離の違いを反映していると考えられる。

膜内での吸着量分布を解析すると(Fig.3.8)、(001)モデルでは細孔(分子が長く滞在できる広い領域)の分布に対応して鋭いピークが表れているのに対し、それらの接続領域では分子の分布はほとんどみられない。一方、(100)モデルでは、膜内の CO<sub>2</sub> 分布は常にある一定以上を示している。(001)モデルにおける CO<sub>2</sub> の透過パスは(100)モデルのものに対して、Fig.3.2 に示すように斜めに配置している。したがって、(001)モデルでは(100)モデルよりも透過パスが長くなり、CO<sub>2</sub> 透過係数が小さくなったと考えられる。また、(101)モデルの CO<sub>2</sub> 透過係数は(100)モデルの結果よりも小さい結果となった。これは(101)モデルにおける CO<sub>2</sub> の透過経路が斜め方向のみであるためだと考えられる。Fig.3.6 でも読み取れるように、(100)モデルの透過パスは、透過方向に対して平行なものと、斜め方向の 2 つが存在する。それに対し、(101)モデルでは互いに斜めに交差している 2 つの透過パスがある。つまり、2 つの透過パスの長さが異なり、それに応じて透過係数の大小関係が決まることを示している。以上のことから、完全結晶の CHA 膜における CO<sub>2</sub> 透過係数は膜表面の配向性に依存しており、透過性を最大にするには表面の配向性の制御が重要であることがわかる。

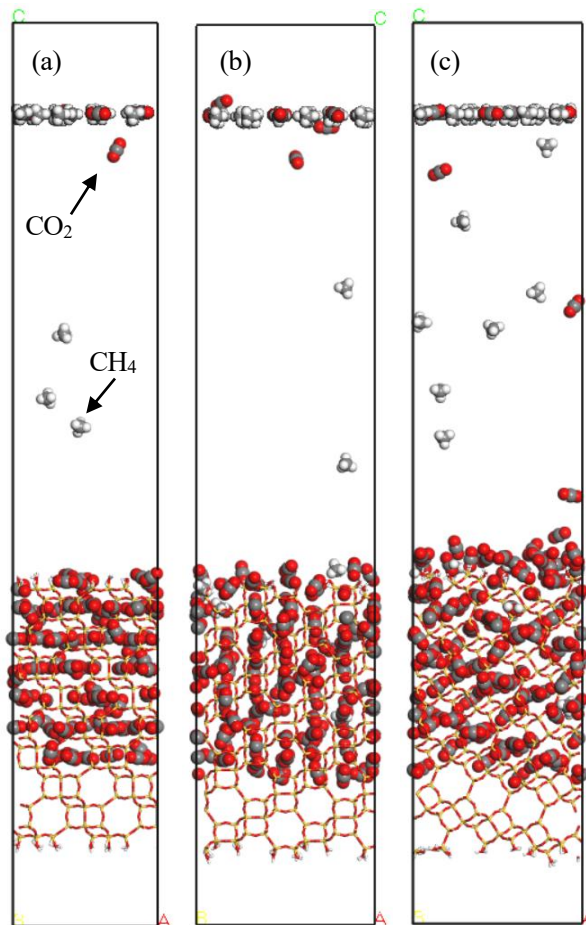


Fig.3.6 Snapshots of the unit cell from NEMD for three perfectly crystalline membrane models at 50 ns. The atoms of the membrane are represented as rods and the gas molecules are represented as spheres. (a) (001) plane, (b) (100) plane, and (c) (101) plane models.

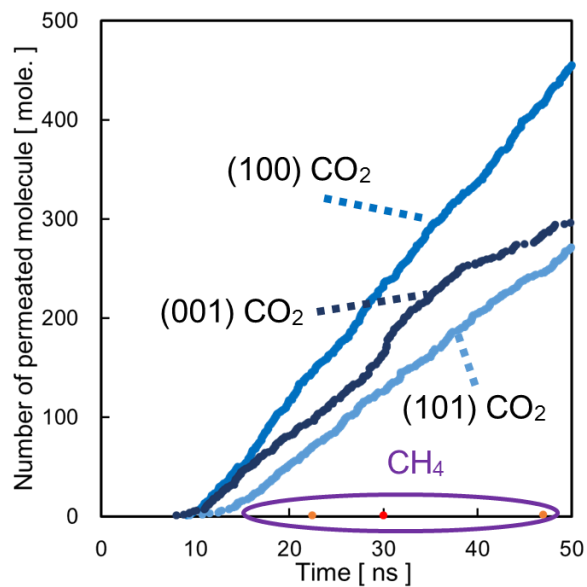


Fig.3.7 Changes of number of permeated molecules through perfect crystal membrane models as a function of NEMD time.

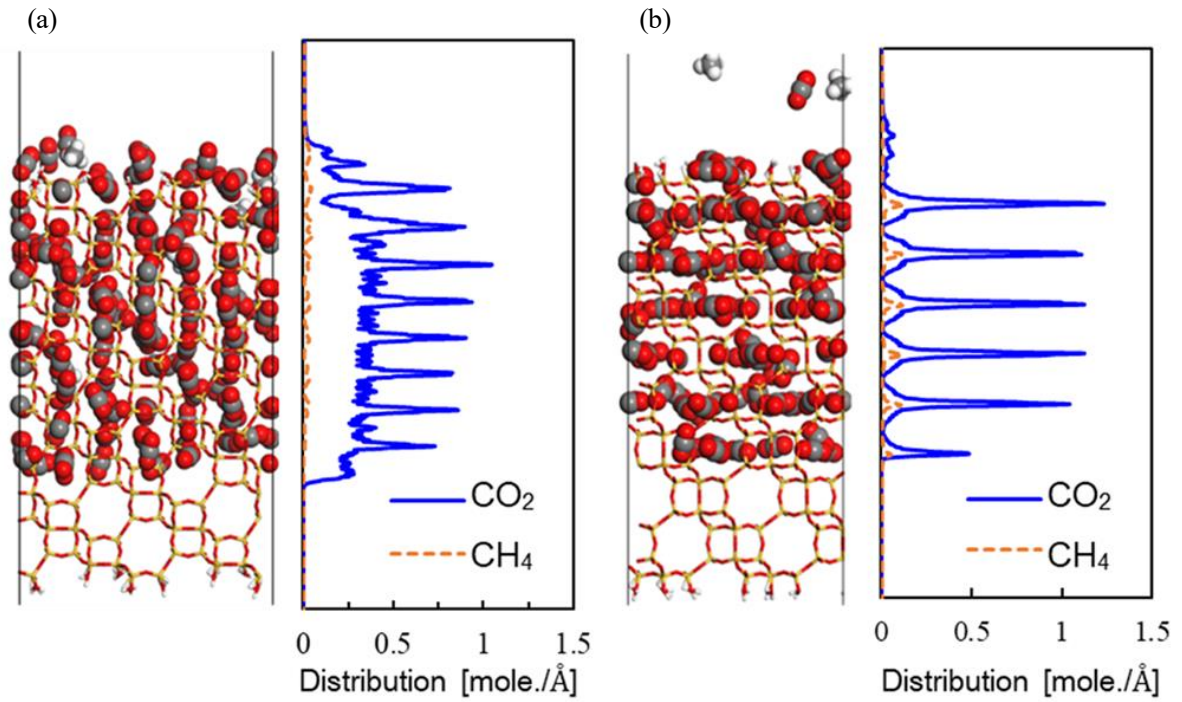


Fig.3.8 Distribution of gas molecules on perfectly crystalline membrane models, (a) (100) (b) (001).

Table 3.2. Calculated permeability and selectivity ( $\alpha$ ) for perfect crystal membrane models.

Membrane model	Flux [ $\text{m}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ]		Permeability [ $10^{-14} \text{ m}^3 \text{ (STP)} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]		$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ [-]
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
(001)	26	1.5	37	0.16	228
(100)	53	1.9	73	0.26	278
(101)	37	2.0	53	0.29	183

### 3.3.3 NEMD 法による粒界制御型膜モデルの透過分離性能評価

膜内の結晶粒界によるガス透過特性への影響を調査するために、Horizontal 型膜モデル(Fig.3.3(a))と Vertical 型膜モデル(Fig.3.3(b))の 2 つの粒界膜モデルを用いて NEMD シミュレーションを実施した。Fig.3.9 に Horizontal 型膜モデルの NEMD 結果におけるユニットセルのスナップショットを示す。シミュレーション時間の経過とともに、CO<sub>2</sub> 分子が選択的にゼオライト細孔に吸着し、粒界に凝縮していく様子が観察された。CO<sub>2</sub> の凝縮は、CO<sub>2</sub> の極性および流れ方向に沿った粒界における透過抵抗のために生じたと考えられる。ゼオライト結晶中の結晶粒界(空隙)はエントロピー効果によってガスの拡散性を低下させるように働くことが報告されている[35]。

Fig.3.10 に、Horizontal 型膜モデルにおけるガス分子の濃度プロファイルを示す。ゼオライトの結晶領域よりも結晶粒界における CO<sub>2</sub> 分子の濃度および CO<sub>2</sub> 選択性が高いことがわかる。また、ゼオライト結晶領域において CO<sub>2</sub> の規則的な鋭いピークがみられ、ガス分子の吸着を許容する大きな空間が存在したことを意味している。粒界領域では、結晶領域よりも高くより広いピークが観測されており、この領域で CO<sub>2</sub> が選択的に凝縮していることを示している。粒界より下部の領域では、Feed 側から Permeate 側への圧力降下に対応して CO<sub>2</sub> のピークが徐々に減少しており、CH<sub>4</sub> のピークは観察されなかった。これは、結晶粒界で CO<sub>2</sub> が凝縮し、CH<sub>4</sub> の拡散を阻害していることを示唆している。すなわち、結晶内にある閉じた粒界領域での凝縮は、高い CO<sub>2</sub> 透過選択性をもたらすと考えられる。

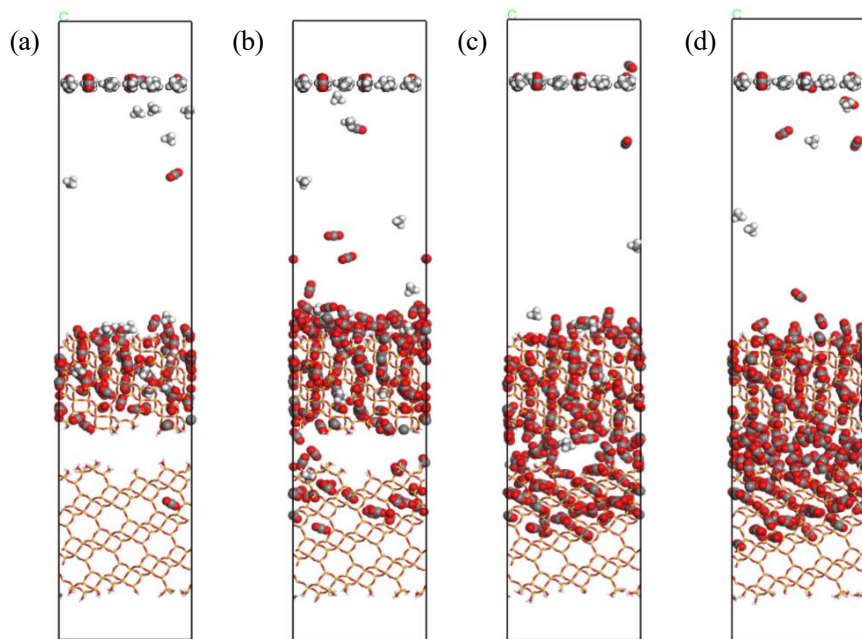


Fig.3.9 Snapshots of the cross view of the unit cell from NEMD results for a horizontal membrane model. (a) 5 ns, (b) 10 ns, (c) 20 ns, and (d) 25 ns.

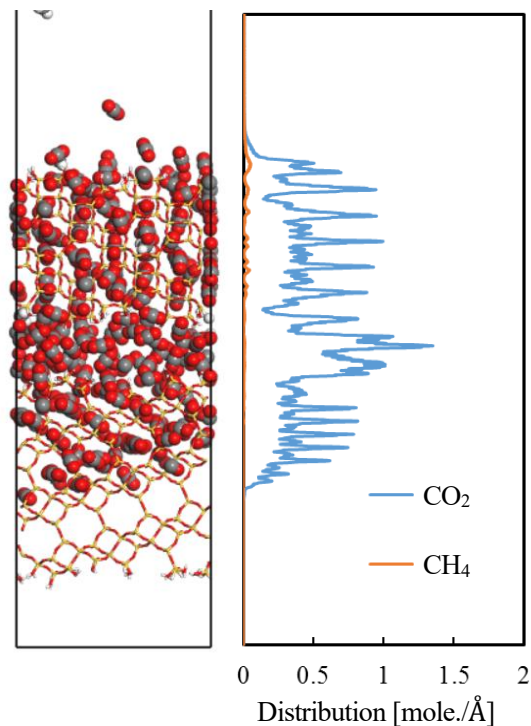


Fig.3.10 Concentration profile of gas molecules along the flow direction in the horizontal membrane model shown in the left side. The sampling period was 0 ns - 50 ns.

Fig.3.11 は Vertical 型膜モデルにおける NEMD 結果を示している。比較的早いシミュレーション時間から、粒界領域において  $\text{CO}_2$  が選択的に吸着していることがわかる。また、CHA ゼオライトの細孔内における吸着分子数は、粒界領域の吸着分子数よりも少ないことが観察できる。これらは、 $\text{CO}_2$  分子が主に粒界領域を透過しているためだと考えられる。Fig.3.12 は、Vertical 型膜モデルの NEMD 結果から計算されたガス分子の濃度プロファイルを示している。 $\text{CO}_2$  の濃度プロファイルは、膜表面から透過領域に向かって直線的に減少しており、Horizontal 型膜モデルの結果(Fig.3.10)とは異なる形状になった。ゼオライト膜での透過方向に対するガスの濃度プロファイルは、吸着力の強い透過ガス種は上に凸の曲線を示し[36]、吸着力の弱い透過ガス種では直線的なプロファイルが観察されるのが一般的である。したがって、Fig.3.12 の濃度プロファイルには、粒界とゼオライト結晶の体積比にもよっても変わるが、主に粒界領域における吸着が寄与していると考えられる。

また、 $\text{CH}_4$  濃度は粒界の存在によって増加していないことから、 $\text{CO}_2$  の凝集エネルギーは  $\text{CH}_4$  よりも大きいと考えられる。これらの結果から、 $\text{CO}_2$  は粒界領域で選択的に凝縮し、ゼオライト結晶領域よりも粒界領域を拡散しやすいことが結論付けられる。

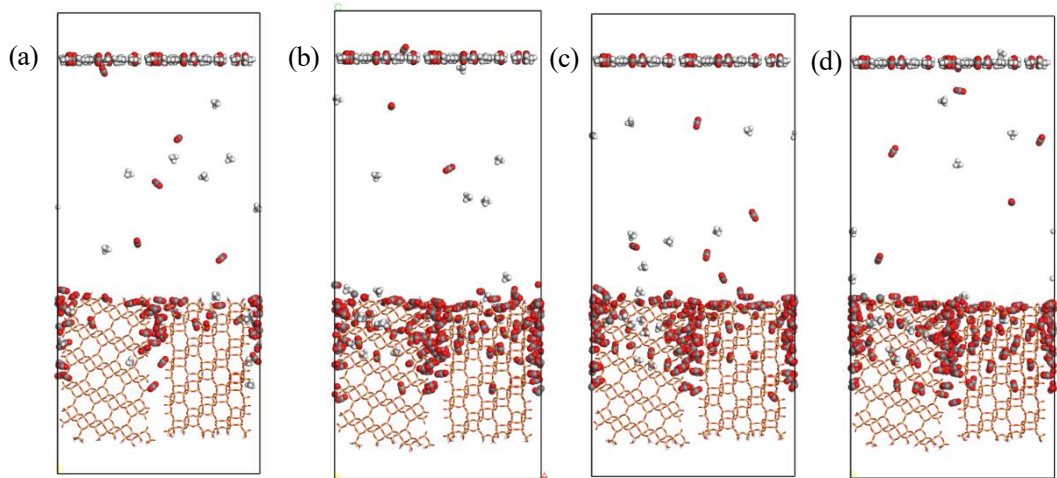


Fig.3.11 Snapshots of NEMD results for vertical membrane model at different simulation time at (a) 5 ns, (b) 10 ns, (c) 20 ns, and (d) 25 ns.

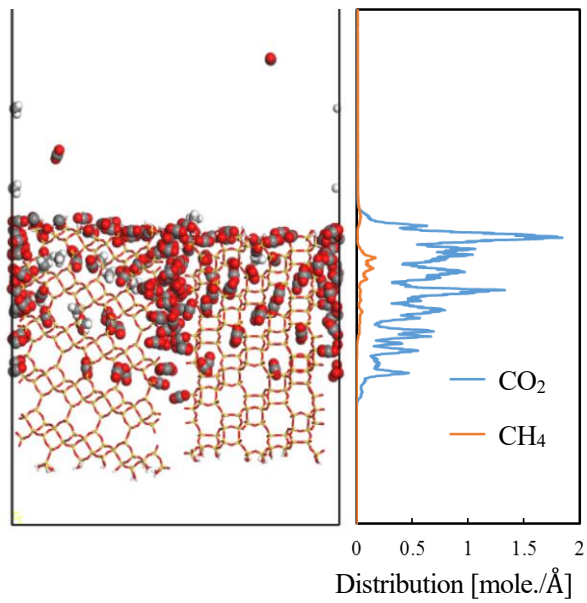


Fig.3.12 Concentration profile of gas molecules along the flow direction in the vertical membrane model shown in the left side. The sampling period was 0 ns - 50 ns.



Fig.3.13に、Horizontal型膜モデルとVertical型膜モデルにおける透過分子数の経時変化を示す。CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>のどちらの透過分子数も20ns以降は単調に増加していることから、ガスの透過は20 nsほどで定常状態に達したといえる。Table 3.3に、Fig.3.13の定常に達した後の傾きから算出した透過係数およびCO<sub>2</sub>選択性を示す。Horizontal型膜モデルにおいて、CH<sub>4</sub>に対して著しく高いCO<sub>2</sub>選択性が得られた。Fig.3.11に示すように、膜モデルの第1層目のゼオライト結晶領域に進入したCH<sub>4</sub>分子は僅かであり、50nsのNEMDシミュレーションを実施してもCH<sub>4</sub>は1分子も透過しない結果であった。これは、粒界領域におけるCO<sub>2</sub>の凝縮が、粒界領域から第2層目のゼオライト結晶領域へのCH<sub>4</sub>の透過を阻害したためだと考えられる。すなわち、CHA膜は結晶粒界が存在する場合でも、結晶粒界の構造によって膜内部にCO<sub>2</sub>が凝集することで分子篩効果よりも高いCO<sub>2</sub>選択性を示す可能性がある。

Vertical型膜モデルは、完全結晶モデルと比較すると、CO<sub>2</sub>選択性はやや低下するものの、CO<sub>2</sub>透過係数が高いことがわかった。これは、CH<sub>4</sub>分子はゼオライト細孔よりも大きい結晶粒界を選択的に透過するため完全結晶膜モデルよりCO<sub>2</sub>選択性が低下してしまうが、Vertical型膜モデルでは結晶粒界と親和性の高いCO<sub>2</sub>分子がより選択的に透過することを示している。これらのことから、粒界領域でのCO<sub>2</sub>の凝縮効果によって膜性能を向上させることができ、結晶粒界の構造によって完全結晶のゼオライト膜に期待される性能を超える可能性があることを示唆している。

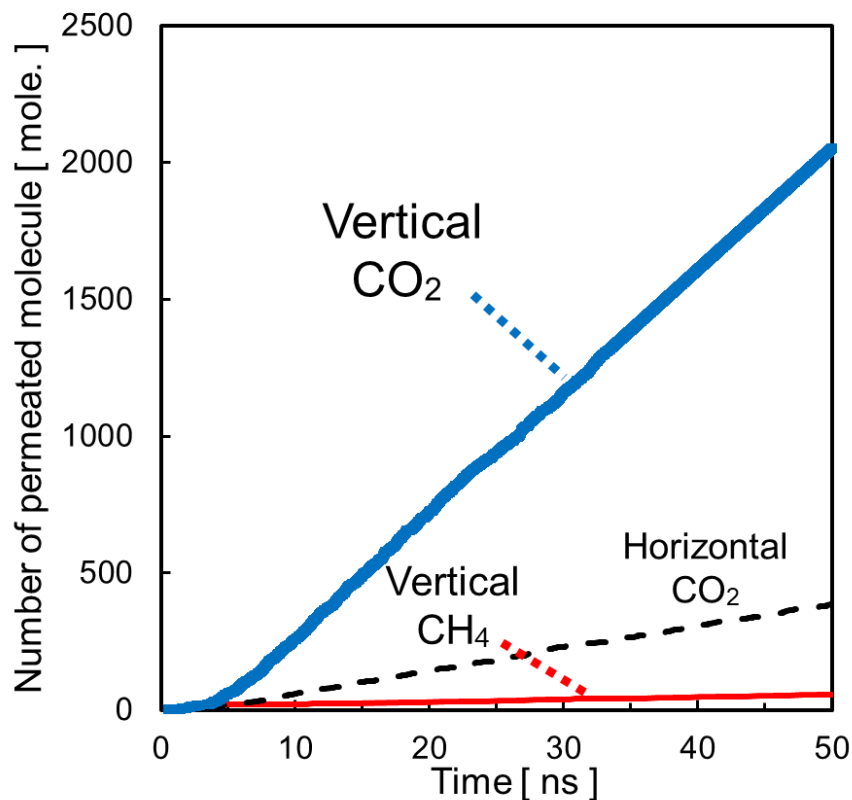


Fig.3.13 Time evolution of the number of permeated gas molecules through two grain boundary membrane models calculated by NEMD.

Table3.3. Calculated permeability and selectivity for two grain boundary membrane models.

	Permeability [ $10^{-14} \text{ m}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]		$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$ [ - ]
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
Horizontal	69	—	$\infty$
Vertical	141	2.5	55

### 3.4 まとめ

本章では、CHA ゼオライト膜における結晶粒界が CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスにおけるガス透過性および CO<sub>2</sub> 選択性に与える影響を調べるために、完全結晶型膜モデルと粒界を導入した膜モデルの NEMD シミュレーションを行った。その結果、CHA 型の完全結晶ゼオライト膜は、膜表面における結晶の配向によって分離性能が異なるものの、分子篩効果による高い CO<sub>2</sub> 選択性を示すことがわかった。検討したガス圧下では、CO<sub>2</sub> 分子が結晶粒界に選択的に吸着する様子が観察でき、その結果、CHA 膜の CO<sub>2</sub> 分離性能が向上した。膜表面に開口しない結晶粒界が存在する場合、膜内部で CO<sub>2</sub> 分子が凝縮することにより分子篩効果よりも高い CO<sub>2</sub> 選択性が発現する可能性が示唆された。一方、結晶粒界が膜表面に開口している場合、粒界における CO<sub>2</sub> 分子の凝縮によって CH<sub>4</sub> の透過を阻害しつつ、ゼオライト結晶よりも高い CO<sub>2</sub> 透過係数を示すことがわかった。これらの結果から、粒界構造を精密に制御したゼオライト膜は、完全な結晶のゼオライト膜よりも凝縮性ガスに対する選択性と透過性を高めることが可能であることが示された。

## Reference

- [1] J. D. Wind, D. R. Paul, W. J. Koros, Natural gas permeation in polyimide membranes, *J. Membr. Sci.*, **228** (2004) 227-236
- [2] M. Scholz, T. Melin, M. Wessling., Transforming biogas into biomethane using membrane technology, *Renew. Sustain. Energ. Rev.*, **17** (2013) 199-212
- [3] M. R. Othman, S.C. tan, S. Btatia, Separability of carbon dioxide from methane using MFI zeolite-silica film deposited on gamma-alumina support, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **121** (2009), 138-144
- [4] S. Himeno, T. Tomita, K. Suzuki, S. Yoshida, Characterization and selectivity for methane and carbon dioxide adsorption on the all-silica DD3R zeolite *Micropor. Mesopor. Mater.*, **98** (2007), 62-69
- [5] K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, Pure silica CHA-type zeolite membranes for dry and humidified CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures separation, *Sep. Purif. Tech.*, **197** (2018), 116-121
- [6] M. Lee, S. Hong, D. Kim, E. Kim, K. Lim, K. Lim, Chabazite-type zeolite membranes for effective CO<sub>2</sub> separation: the role of hydrophobicity and defect structure, J. C. Jung, H. Richter, J. Moon, N. Choi, J. Nam, J. Choi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11** (2019), 3946
- [7] J. Yu, L. Xie, J. Li, Y. Ma, J. M. Seminario, P. B. Balbuena, CO<sub>2</sub> Capture and separations using MOFs: computational and experimental studies, *Chem. Rev.*, **117** (2017), 9674-9754
- [8] M. J. C. Ordonez, K. J. Balkus Jr., J. P. Ferraris, I. H. Musselman, Molecular sieving realized with ZIF-8/Matrimid® mixed-matrix membranes, *J. Membr. Sci.*, **361** (2010), 28-37
- [9] H. Kita, Outlook for gas separation membranes, *Membrane*, **33** (2008), 247-253
- [10] I. Lee, H. Jeong, Synthesis and gas permeation properties of highly *b*-oriented MFI silicalite-1 thin membranes with controlled microstructure, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **141** (2011), 175-183
- [11] G. Bonilla, M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, G. Xomeritakis, Fluorescence confocal optical microscopy imaging of the grain boundary structure of zeolite MFI membranes made by secondary (seeded) growth, *J. Membr. Sci.*, **182** (2001), 103-109
- [12] S. Li, G. Alvarado, R. D. Noble, J. L. Falconer, Effects of impurities on CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations through SAPO-34 membranes, *J. Membr. Sci.*, **251** (2005), 59-66
- [13] J. Choi, H. Jeong, M. A. Snyder, J. A. Stoeger, R. I. Masel, M. Tsapatsis, Grain boundary defect elimination in a zeolite membrane by rapid thermal processing, *Science*, **325** (2009), 590-593
- [14] J. Kim, E. Jang, S. Hong, D. Kim, E. Kim, H. Richter, A. Simon, N. Choi, D. Korelskiy, S. Fouladvand, J. Nam, Microstructure control of a SSZ-13 zeolite film via rapid thermal processing, *J. Membr. Sci.*, **591** (2019), 117342
- [15] D. Korelskiy, P. Ye, M. S. Nabavi, J. Hedlund, Selective blocking of grain boundary defects in high-flux zeolite membranes by coking, *J. Mater. Chem. A*, **5** (2017), 7295
- [16] S. Hong, D. Kim, H. Richter, J. Moon, N. Choi, J. Nam, J. Choi, Quantitative elucidation of the elusive role of defects in polycrystalline MFI zeolite membranes on xylene separation performance, *J. Membr. Sci.*, **569** (2019), 91-103
- [17] R. Krishna, Thermodynamic insights into the characteristics of unary and mixture permeances in microporous membranes, *ACS Omega*, **4** (2019), 9512-9521
- [18] H. Takaba, Permeation mechanism and property prediction of ceramic membranes investigated by molecular

- modeling techniques, *MEMBRANE*, **31** (2006), 195-201
- [19] R. Krishna, J. A. Wesselingh, The Maxwell-stefan approach to mass transfer, *Chem. Eng. Sci.*, **52** (1997), 861-911
- [20] T. Yoshioka, Gas permeation and separation mechanisms through microporous inorganic membranes studied with molecular simulations, *MEMBRANE*, **32** (2007), 71-79
- [21] Y. Zhang, S. Furukawa, T. Nitta, Computer simulation studies on gas permeation of propane and propylene across ZSM-5 membranes by a non-equilibrium molecular simulation, *Sep. Purif. Tech.*, **32** (2003), 215-221
- [22] H. Takaba, A. Yamamoto, K. Hayamizu, S. Nakao, Gas diffusion in polycrystalline silicalite membranes investigated by <sup>1</sup>H Pulse field-gradient NMR, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005), 13871-13876
- [23] H. Takaba, A. Yamamoto, K. Hayamizu, Y. Oumi, T. Sano, E. Akiba, S. Nakao, Dependence of the Diffusion Coefficients of Methane in Silicalite on Diffusion Distance as Investigated by <sup>1</sup>H PFG NMR, *Chem. Phys. Lett.*, **393** (2004) 87-91.
- [24] T. Yoshioka, M. Asaeda, T. Tsuru, A molecular dynamics simulation of pressure-driven gas permeation in a micropore potential field on silica membranes, *J. Membr. Sci.*, **293** (2007), 81-93
- [25] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, A. H. Teller, Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953), 1087-1092
- [26] H. Sum, S. J. Mumby, J. R. Maple, A. T. Hagler, An anisotropic CFF93 all-atom force field for polycarbonates, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994), 2978-2987
- [27] Rappe, A. K., Goddard, W. A., Charge equilibration for molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991), 3358-3363
- [28] P. P. Ewald, Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale, *Ann. Phys.*, **64** (1921), 253-287
- [29] M. Rahmati, H. Modarress, Selectivity of new siliceous zeolites for separation of methane and carbon dioxide by Monte Carlo simulation, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **176** (2013), 168-177
- [30] M. Miyamoto, Y. Fujioka, K. Yogo, Pure silica CHA type zeolite for CO<sub>2</sub> separation using pressure swing adsorption at high pressure, *J. Mater. Chem.*, **22** (2012), 20186-20189
- [31] H. Maghsoudi, M. Soltanieh, H. Bozorgzadeh, A. Mohamadazizadeh, Adsorption isotherms and selectivities of hydrogen sulfide and carbon dioxide over methane for the Si-CHA zeolite: comparison of carbon dioxide and methane adsorption with the all-silica DD3R zeolite, *Adsorption*, **19** (2013), 1045-1053
- [32] Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Atlas of Zeolite framework Types, *Elsevier, Amsterdam, 6th edn.*, (2007)
- [33] T. Yoshioka, T. Tsuru, M. Asaeda, Molecular dynamics studies on gas permeation properties through microporous silica membranes, *Sep. Purif. Tech.*, **25** (2001), 441-449
- [34] R. Krishna, J. M. van Baten, Using molecular simulations for screening of zeolites for separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures, *Chem. Eng. J.*, **133** (2007), 121-131
- [35] H. Takaba, A. Yamamoto, S. Nakao, Modeling of Methane Permeation through a Defect Region in Zeolite Membranes, *Desalination*, **192** (2006) 82-90.
- [36] R. Nagumo, H. Takaba, S. Nakao, Prediction of Ideal Permeability of Hydrocarbons through an MFI-Type Zeolite Membrane by a Combined Method Using Molecular Simulation Techniques and Permeation Theory, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003), 14422-14428

## 第4章 CHA 型ゼオライト膜による高圧 CO<sub>2</sub> 分離における透過機構の解明

### 4.1 はじめに

地球温暖化の主な原因とされる温室効果ガスのうち、CO<sub>2</sub> の大気中への排出量を削減する必要がある。その達成に向けて CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) や CCUS (Carbon dioxide Capture, utilization, and storage) は世界的に注目されている取り組みであり、CO<sub>2</sub> 分離はその基盤技術である。代表的な CO<sub>2</sub> 分離プロセスとして天然ガス精製が挙げられる[1]。ガス田から産出される随伴ガスには主成分の CH<sub>4</sub> のほかに不純物として CO<sub>2</sub> などが含まれており、天然ガスの利用には CH<sub>4</sub> を純化するプロセスが不可欠である。随伴ガスの組成は産地によって大きく異なり、CO<sub>2</sub> 濃度だけでも 10~90% と大きな差があることが知られている[2]。

天然ガス精製では化学吸収法が現行のプロセスであるが、高濃度の CO<sub>2</sub> を分離する場合はアミン吸収剤の再生に非常に大きなコストがかかる。膜分離は化学ポテンシャル勾配(濃度や圧力)を利用したプロセスであり、シンプルな装置で連続運転が可能であるため、天然ガス精製プラントではガス田から噴出するガスの圧力を駆動力としてそのまま利用することができる。天然ガスの分野において、これまでに高分子膜が実用化されているものの、その適用は比較的圧力の低いガス田に限られており、高いガス圧条件における分離では CO<sub>2</sub> 分離性能と膜の耐久性に問題がある[3]。また、高分子膜は天然ガス中に微量に含まれる芳香族炭化水素との親和性が高く、生産される天然ガスの組成条件によっては実用化が困難な場合がある。

一方、ゼオライト膜は分子篩効果、選択的なガス吸着性、規則的な細孔構造による高い機械強度などの優れた特性を持つことから、CO<sub>2</sub> 分離膜として期待されている。近年では Chabazite (CHA) や DDR (Deca-dodecasil 3R) などの 8 員環細孔サイズ (3.8×3.8 Å) のゼオライト膜の製造に成功しており、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合分離で分離係数 100 を超える高い分離性能を示すことが報告されている[4,5]。これは CO<sub>2</sub> 分子の動的分子径 (3.3Å) が CHA ゼオライトの細孔径より小さく、CH<sub>4</sub> 分子の動的分子径 (3.8Å) が細孔径とほぼ等しいことに起因するものだと考えられる。

ハイシリカの CHA 型ゼオライト膜は、3 次元的な細孔構造と大きな細孔容積により、高いガス透過性を示す[6-8]。しかし、高圧の CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガス系では、CHA 型ゼオライト膜の CO<sub>2</sub> 透過性が低下することが報告されている[9,10]。そのため、天然ガス精製などの高圧 CO<sub>2</sub> 分離にゼオライト膜を適用するためにはガス透過性の更なる向上が課題となる。

ゼオライト膜の製膜過程で形成される粒界は、分子篩性を低下させる要因として実用化に向けて解決すべき課題とされている。ゼオライト膜は支持体がないと機械的強度や緻密化が問題となる[11]。そのため、ゼオライト膜の薄膜化による透過性の向上では欠陥(粒界やクラック)が形成しやすくなるといった課題がある。粒界の形成を抑制できる膜の製膜法や形成後の修復法が提案されている[12-14]。近年では、Hong らは蛍光共焦点光学顕微鏡 (FCOM) と画像処理技術を組み合わせることにより、シリカライト-1 (MFI) 膜の粒界の影響を定量的に評価することを試み、クラックがゼオライト膜の分子篩効果を低下させる最大の要因であることを明らかにしている[15,16]。

しかしながら、ゼオライト膜から粒界を完全に除去することは困難であり、ゼオライト本来の性能を超えることはできない。また、粒界におけるガス分離のメカニズムもよく理解されていない。これまでに平衡分子動力学(EMD)シミュレーションを用いて MFI 内部の粒界におけるガス拡散性を報告したが[17,18]、混合ガス系における粒界の影響については化学ポテンシャル勾配が EMD 法には考慮

されていないため困難である。一方、非平衡分子動力学(NEMD)法は、膜中のガス透過現象を直接シミュレーションすることができる。膜透過を直接シミュレーションする手法としては、Dual-Control Volume grand canonical MD (DCV-GCMD)や、DCV-GCMD から MC のスキームを除いたシンプルな NEMD も報告されている[19,20]。我々はこれまでに NEMD シミュレーションを用いて、粒界を有するゼオライト膜の透過機構について調査してきた。その過程で、スリット状に制御された粒界を持つゼオライト膜が、ゼオライト固有の CO<sub>2</sub> 分離性能よりも高い分離性能を示すことを見出した[21]。特に、ガスの透過方向と平行に粒界を制御した CHA 膜では、高い CO<sub>2</sub> 透過性を示すことを報告している。筆者は、この効果を高圧 CO<sub>2</sub> 分離にて活用することができれば、分離性を低下させずに、高効率な分離が可能なゼオライト膜になると考えた。

本章では、ハイシリカ CHA 型ゼオライト膜の完全結晶モデルと粒界を制御した膜モデル(Vertical 型)を作成し、異なる圧力条件下で NEMD 法を用いて CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガス透過シミュレーションを行い、粒界制御が CO<sub>2</sub> 透過性に与える影響を議論した。NEMD シミュレーションの結果、ゼオライト結晶内に拡散の遅い CH<sub>4</sub> が存在すると CO<sub>2</sub> 透過率が低下することがわかり、粒界における CO<sub>2</sub> 凝集効果を利用して CHA 膜の CO<sub>2</sub> 透過率を向上させることができることが示唆された。

## 4.2 計算方法

CHA 型ゼオライト膜の CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 透過シミュレーションには、我々が既に報告した NEMD 計算スキームを用いており、実験的な吸着等温線データを再現するように原子間相互作用パラメータを最適化した[21]。本研究では、全原子間のファンデルワールスに対して PCFF のパラメータを適用しており、ゼオライト結晶中のシリカ、酸素および末端の酸素の原子電荷はそれぞれ、1.244、-0.622、-0.311 である。Fig.4.1 は、NEMD における完全結晶モデルと多結晶モデルのユニットセルである。ガス分子は出現層から膜モデルに向かってボルツマン分布に従って所定の速度で出現し、透過した分子は削除領域でユニットセルから除去した。この方法により、Feed 側と Permeate 側で膜に衝突するガスの数を制御し、様々な圧力条件における透過シミュレーションを実施した。出現頻度については後述した。

CHA 型ゼオライトの骨格は Al 原子を全く含まない SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=∞の構造とし、欠陥のない完全結晶モデルおよび結晶方位が異なる表面からなる Vertical 型膜モデルを用いた。Al を含まないハイシリカ CHA 膜は疎水性であるため、蒸気を含む天然ガス田に非常に有利なゼオライト膜となる[6]。Vertical 型モデルは表面に垂直な粒界を持つ膜とした。Vertical 型モデルにおける粒界は、幅 0.6 nm のスリット孔とみなした。すべてのモデルの膜厚は約 0.45 nm である。NEMD シミュレーションでは膜表面に沿った 2 つの直交座標で周期境界条件を使用することで、膜表面方向に無限に大きい膜をモデル化した。また、CHA ゼオライトの結晶性を維持するために、ゼオライトの構成原子である Si と O の座標は NEMD シミュレーション中で固定した。Feed 側および Permeate 側の膜表面にある不飽和の酸素原子は水素原子で終端した一方、粒界表面のむき出しの O 原子は水素原子で終端していないモデルを採用した。

Feed 側ガスには CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> が等モルになる混合ガスを用い、ガス分子を発生させる時間間隔  $f$ [22] を変化させることで Feed 側のガス圧に応じた異なる分圧条件における透過シミュレーションを実施した(Eq.(4.1))。

$$f = \frac{PS}{\sqrt{2\pi mk_B T}} \quad \dots(4.1)$$

ここで、 $S$ は膜の表面積[m<sup>2</sup>]、 $m$ はガス分子の分子量[kg]、 $k_B$ はボルツマン定数[m<sup>2</sup> kg/(J・K)]、 $T$ は温度[K]である。Table4.1に本研究で用いた出現間隔 $f$ をまとめた。なお、ガス分子は Permeate 側に到達する直前に削除したため permeate 側圧力は 0 である。透過流束 $J$ は、Permeate 側で削除したガス分子数 $n$ と定常状態における透過時間 $\Delta t$ 、膜の表面積 $S$ から下記の Eq.(4.2)より算出した。

$$J = \frac{n}{\Delta t \cdot S} \quad \dots(4.1)$$

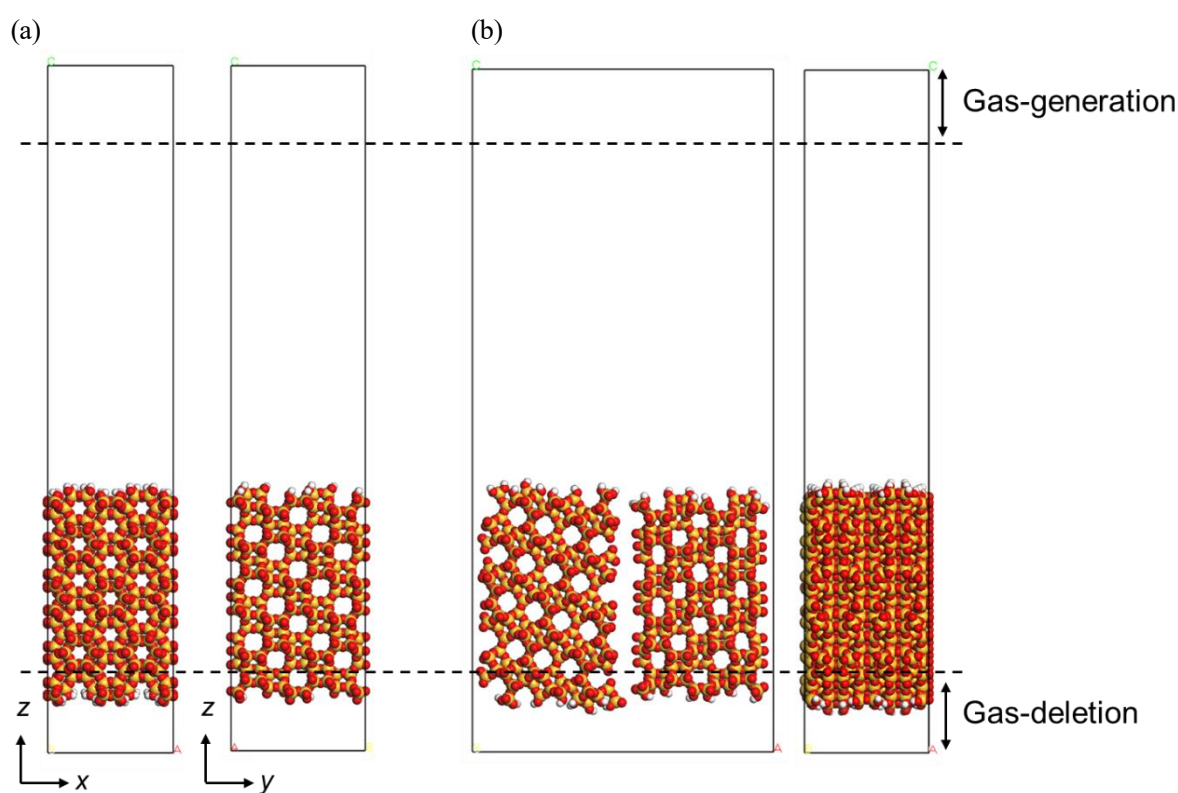


Fig.4.1 The cross view of CHA zeolite membrane on NEMD; (a) is a perfectly crystalline model and (b) is a polycrystalline model (Vertical). The atoms by CPK model represent the silica atoms in yellow, oxygen atoms in red. The layer at the top and the layer at the bottom shows the gas-generation region and the gas-deletion region, respectively.

Table4.1 Calculated the time interval  $f$  for generating a gas molecule on each membrane models.

		$f$ [fs]				
		0.5 MPa	2.0 MPa	4.0 MPa	6.0 MPa	8.0 MPa
Perfectly crystalline	CO <sub>2</sub>	21524	5381	2690	1794	1345
	CH <sub>4</sub>	12978	3245	1622	1082	811
Polycrystalline	CO <sub>2</sub>	9146	2287	1143	762	572
	CH <sub>4</sub>	5515	1379	689	460	345

### 4.3 結果および考察

#### 4.3.1 完全結晶のCHA型ゼオライト膜におけるCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>透過シミュレーション

(100)配向および(101)配向の完全結晶のCHA型ゼオライト膜におけるCO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>が等モルの混合ガス透過シミュレーションを行なった。0.5、2、4、6、8 MPaの圧力に制御したNEMDシミュレーションを透過が定常になるまで実施し、透過係数および分離係数を算出した。Fig.4.2に、0.5 MPa時および8.0 MPa時の完全結晶CHA型ゼオライト膜におけるCO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の透過分子数の経時変化を示す。Fig.4.2より、どちらの圧力条件下においてもCO<sub>2</sub>が選択的に透過した一方で、0.5 MPaでほとんど透過しなかったCH<sub>4</sub>が8.0 MPaでは40分子ほど透過した。透過数の違いについて考察するために、(100)配向および(101)配向の完全結晶のCHA型ゼオライト膜モデルを用いて、混合ガス透過シミュレーション時と同じ出現間隔にてCO<sub>2</sub>およびCH<sub>4</sub>の単ガス透過シミュレーションを実施した。Fig.4.3にNEMDシミュレーションより得られた透過係数および分離係数を、Fig.4.4にCO<sub>2</sub>単ガス透過シミュレーションとCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合ガス透過シミュレーションにおける50 ns時のユニットセルのスナップショットを示す。CO<sub>2</sub>の透過係数は、単ガス系・混合ガス系のどちらも高圧下で減少した一方で、CH<sub>4</sub>の透過係数はどちらも増加した。これはKidaらの報告[9]の傾向と一致する。Fig.4.4に示されるように、CO<sub>2</sub>単ガス透過シミュレーションにおいてCO<sub>2</sub>分子はCHAゼオライト膜の細孔を占有しながら透過することが明らかになった。

膜内のCO<sub>2</sub>分子の向きは透過方向と平行であり、一列に並んでいる様子が観察された。このような拡散の様式は”Single-file 拡散”と呼ばれ[23]、CO<sub>2</sub>分子の配列はCHA膜の8員環細孔の方向と一致した。これはゼオライトの細孔径がCO<sub>2</sub>の動的分子径とほぼ等しく、完全結晶のCHA型ゼオライト膜におけるCO<sub>2</sub>透過は細孔間の拡散が律速になっていることを示している。本研究で用いたガス分子とゼオライト間に働く原子間相互作用は、実験で測定された吸着等温線を再現できるパラメータを用いている。よって、CO<sub>2</sub>分子はゼオライト結晶内を”Single-file 拡散”にて透過することで高いCO<sub>2</sub>選択性を得られることを示唆している。

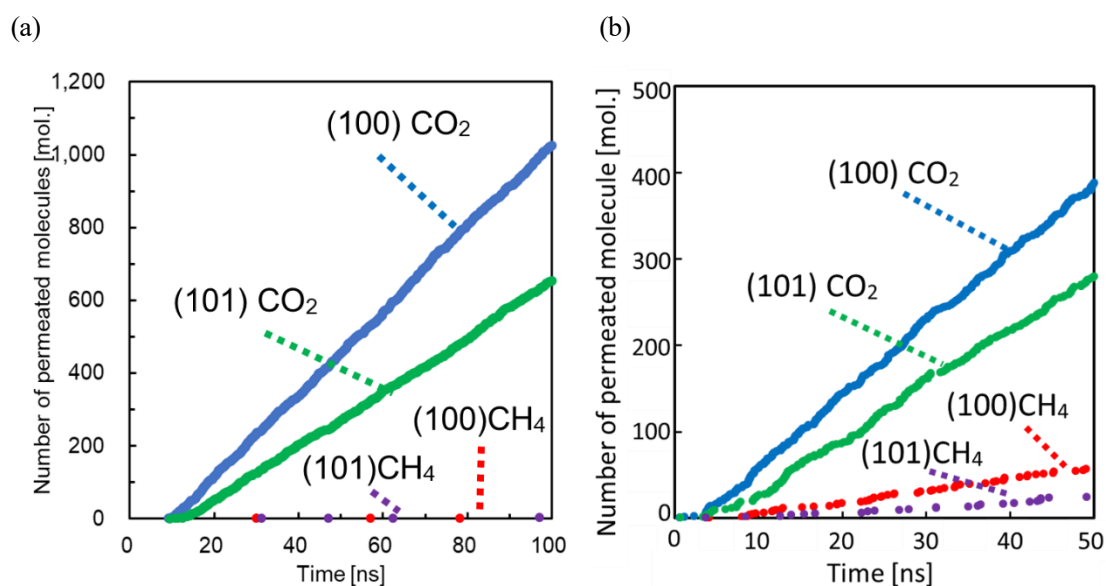


Fig.4.2 Changes of number of permeated molecules through perfectly crystalline membrane models as a function of NEMD time. (a) 0.5 MPa, (b) 8.0 MPa.



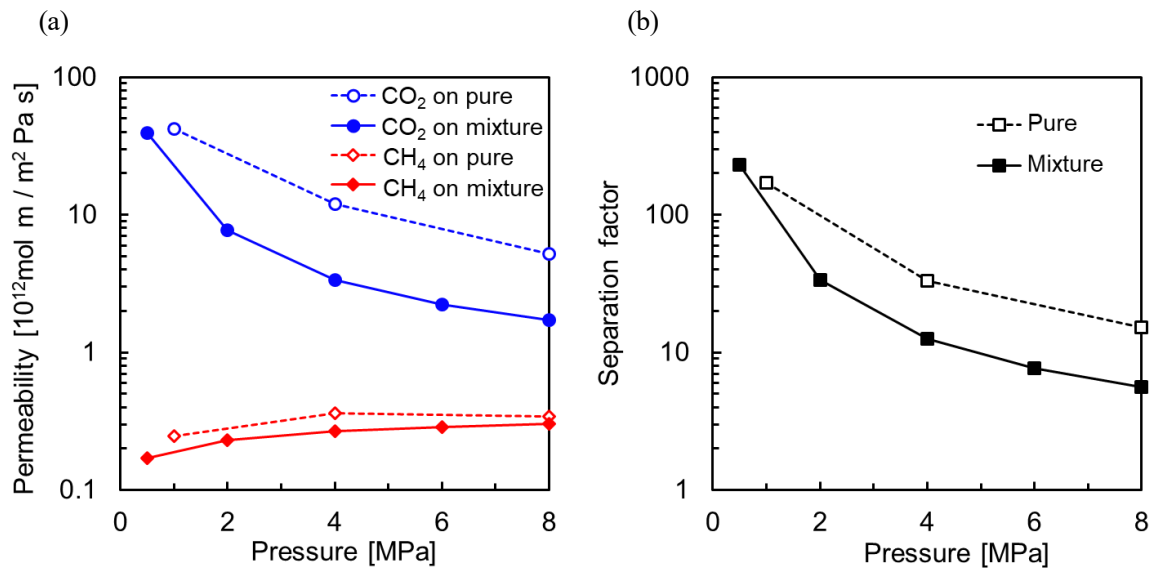


Fig.4.3 Changes of NEMD results on perfectly crystalline CHA membrane models as a function of pressure on feed. (a) permeability, (b) separation factor.

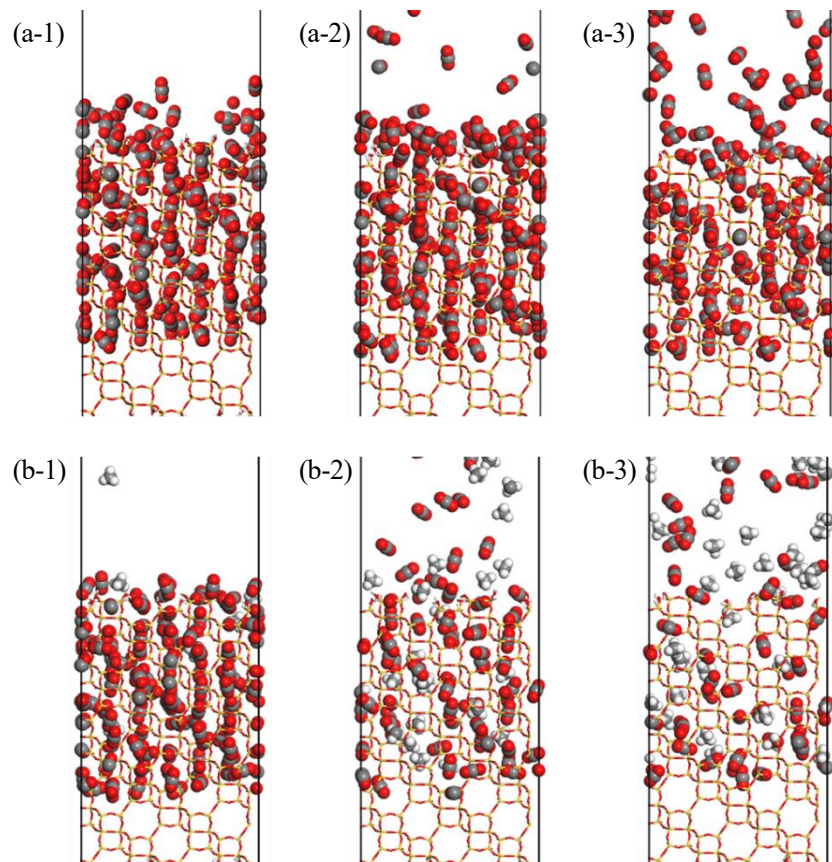


Fig.4.4 Snapshots of the unit cell from NEMD for perfectly crystalline CHA membrane model with the orientation of (1 0 0) at 50 ns. (a) pure CO<sub>2</sub>, (b) CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixture, (1) 0.5 MPa, (2) 4.0 MPa, (3) 8.0 MPa.

混合ガス透過シミュレーションでは高圧になると膜内における  $\text{CO}_2$  分子数が少なく、膜内の  $\text{CH}_4$  分子数は高圧で増加した。NEMD シミュレーションの結果から、 $\text{CH}_4$  の透過数は Feed 側圧力が増加するほど透過数が増大する傾向を示した。Feed 側の圧力条件を変えた場合の完全結晶 CHA 膜モデルにおけるガス分子の濃度分布(Fig.4.5)を解析すると、Feed 側の膜表面付近の  $\text{CO}_2$  濃度は圧力の上昇とともに減少していることがわかった。一方、 $\text{CH}_4$  濃度は圧力が高くなると増加する傾向を示し、膜表面に吸着した  $\text{CH}_4$  分子が  $\text{CO}_2$  透過を阻害していることが示唆された。Fig.4.5 に示すように、膜内の  $\text{CH}_4$  分子濃度は高圧になると増加する傾向となり、4.0MPa 以上ではほぼ同じ値を示した。一方、膜内の  $\text{CO}_2$  の分子濃度は高圧になると減少した。これは  $\text{CO}_2$  分子の透過が  $\text{CH}_4$  分子によって阻害される効果が高圧になるほど大きいためだといえる。

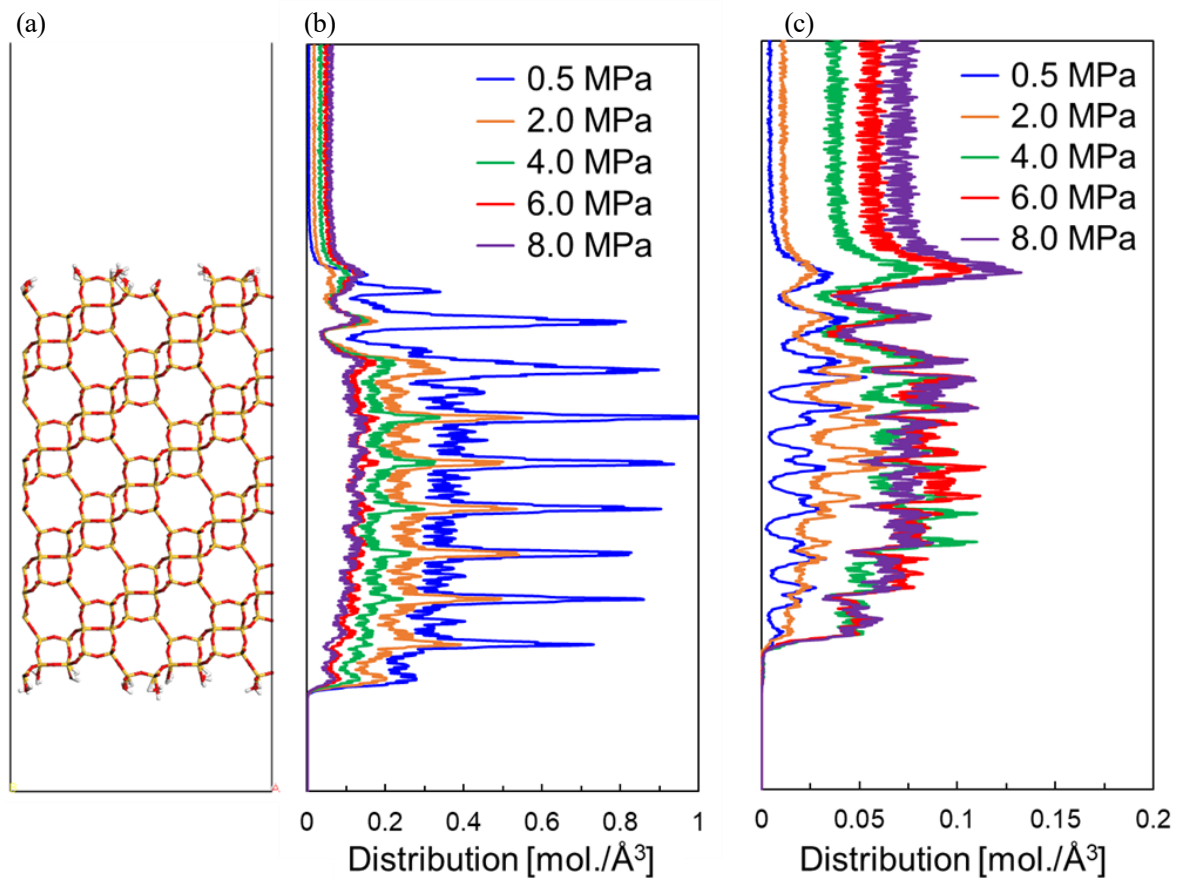


Fig.4.5 Concentration profile of gas molecules in the (100) perfectly crystalline model on NEMD simulation at different pressure conditions. (a) schematic of membrane model, (b) concentration profile of  $\text{CO}_2$ , and (c) concentration profile of  $\text{CH}_4$ .

2章で示したように、 $\text{CH}_4$ 分子は細孔内において $\text{CO}_2$ 分子よりも拡散係数が2桁小さいため、膜内の $\text{CH}_4$ 分子数が増加する高圧条件では阻害効果が大きくなると考えられる。Krishinaらは、ゼオライト膜におけるガス分子の拡散は、拡散速度の遅い分子に強く影響されると報告している[26]。Fig.4.6は、膜内のガス透過速度を透過方向に対して解析した結果であり、0.5MPaでは $\text{CO}_2$ 分子は $\text{CH}_4$ 分子よりも非常に速く透過するが、圧力が高くなるほど遅くなった。一方、 $\text{CH}_4$ 分子では逆の傾向が見られた。低圧では $\text{CO}_2$ 分子が孔を占有するため $\text{CH}_4$ の透過が阻害されるが、高圧で膜に吸着した $\text{CH}_4$ 分子の数が増えると、拡散の遅い $\text{CH}_4$ 分子の透過が律速になると考えられる。Liらの透過実験により、CHAに近い細孔を持つSAPO-34膜では $\text{CO}_2$ は $\text{CH}_4$ 吸着を阻害する一方で、 $\text{CH}_4$ は $\text{CO}_2$ 拡散を鈍化させることが明らかになった[27]。つまり、CHA膜の高圧下での $\text{CO}_2$ 透過係数の低下には、膜表面での吸着よりもゼオライト結晶内の拡散の寄与が大きいことが明らかになった。8.0 MPaにおける等モル $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 混合ガスのCHA型ゼオライトの吸着選択性は8程度であり[19,28]、8.0 MPaでのNEMDシミュレーション結果は、拡散による $\text{CO}_2$ 選択性が少ないことを示唆している。

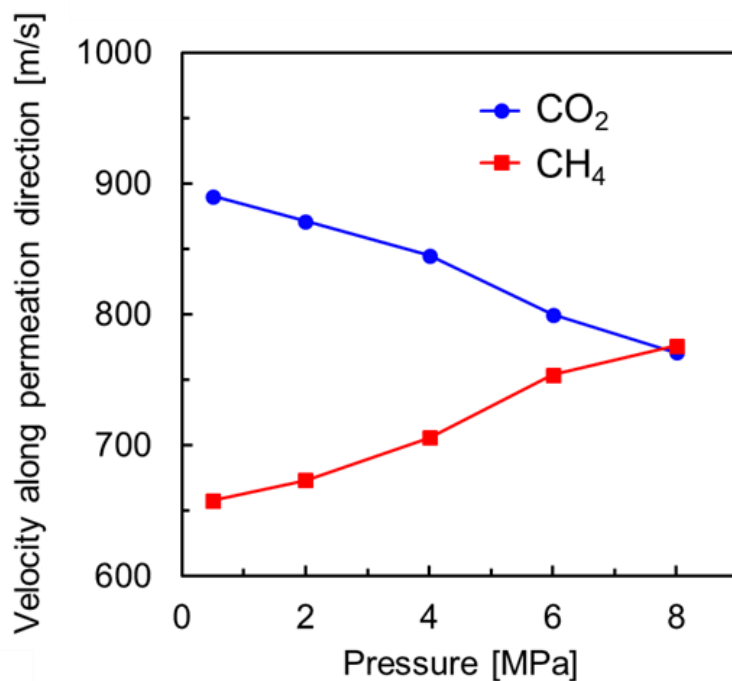


Fig.4.6 Velocity of gas molecules along permeation direction in a (1 0 0) perfectly crystalline model of CHA zeolite membrane on NEMD simulation at different pressure conditions.

#### 4.3.2 Vertical 型粒界の CHA 型ゼオライト膜における CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>透過シミュレーション

(100)面と(101)面を組み合わせて作成した Vertical 型粒界の CHA 型ゼオライト膜モデルにおける CO<sub>2</sub>と CH<sub>4</sub>が等モルの混合ガス透過シミュレーションを行なった。0.5、2、4、6、8 MPa の圧力に制御した NEMD シミュレーションを透過が定常になるまで実施し、透過係数および分離係数を算出した。Fig.4.7 に 8.0 MPa 時における Vertical 型粒界の CHA 型ゼオライト膜モデルの CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合ガス透過シミュレーションのスナップショットを示す。Fig.4.7 に示されるように、粒界に CO<sub>2</sub>分子が選択的に吸着する様子が観察された。

混合ガスを等モル比で Feed 側の出現層から 0.5 ~8.0 MPa の圧力に応じて出現させた NEMD 透過シミュレーションから得られた透過係数および分離係数を Fig.4.8 に示す。Vertical 型膜モデルでのガス透過係数は完全結晶膜の 10 倍以上となった。さらに、Vertical 型膜モデルの低圧における CO<sub>2</sub> 選択性は、完全結晶膜モデルよりも小さい。これは、粒界が CH<sub>4</sub>の動的分子径より大きいため分子篩効果が小さくなった影響であり、実験的な傾向と一致する[8]。しかし、Fig.4.8(c)の 4.0MPa 以上の圧力では、Vertical 型膜モデルの CO<sub>2</sub> 選択性が完全結晶膜モデルよりも大きいことがわかった。これは、Vertical 型膜モデルは粒界領域での CO<sub>2</sub>透過量が多く、ゼオライト結晶内で生じる CH<sub>4</sub>分子による CO<sub>2</sub>透過阻害の影響を受けにくいためと考えられる。完全結晶膜モデルを用いて高圧で CH<sub>4</sub>から CO<sub>2</sub>を分離する場合、CO<sub>2</sub>分子は CHA 結晶中の CH<sub>4</sub>分子を追い越すことが困難である。これは、CO<sub>2</sub>分子が細孔間で一次的に拡散(Single-file 拡散)しているためと考えられる。一方、本研究でモデル化した Vertical 型膜の構造はスリット状であり、粒界が存在すると CO<sub>2</sub>分子が 2 次的に拡散できる CH<sub>4</sub>分子を追い越すことが可能になったと考えられる。

粒界による効果のメカニズムの説明図を Fig.4.9 に示す。ゼオライト結晶内の透過経路において、CO<sub>2</sub>分子が CH<sub>4</sub>分子を追い越すことは動的分子径の関係で非常に困難である。一方、粒界がある場合、ゼオライト結晶内から粒界への透過経路が存在する。つまり、CH<sub>4</sub>分子が結晶内の経路を占有していても、CO<sub>2</sub>分子は結晶から粒界に拡散することで CH<sub>4</sub>分子を追い越すことができる。8.0MPa での Vertical 体モデルの CO<sub>2</sub> 選択性は、CHA ゼオライトの吸着選択性 ( $\alpha=8$ ) よりも大きい。高圧条件下では、粒界に吸着するガス量がゼオライトの結晶よりも多くなることが報告されている[29]。したがって、粒界を有する CHA 膜では、CO<sub>2</sub>分子は結晶内の CH<sub>4</sub>分子の透過阻害効果の影響を受けず、Vertical 型膜モデルは高圧条件において完全結晶型よりも高い分離性能を示す能力を有すると考えられる。つまり、粒界を微細に制御することによって、ゼオライト結晶がもつ固有の分離性能を上回る可能性を示唆している。

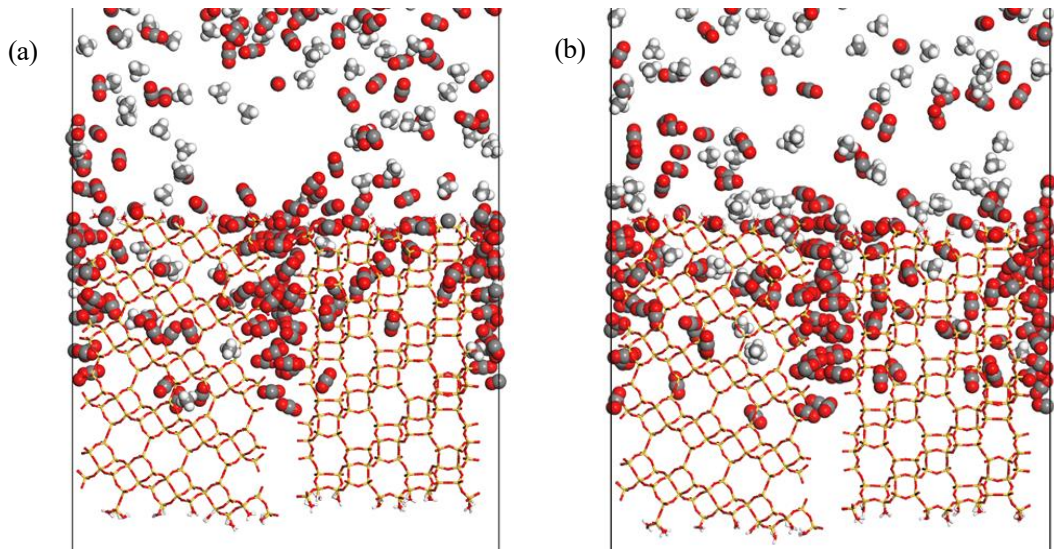


Fig.4.7 Snapshots of the unit cell from NEMD for Vertical-type grain boundary CHA membrane model. (a) 5.0 ns, (b) 15.0 ns.

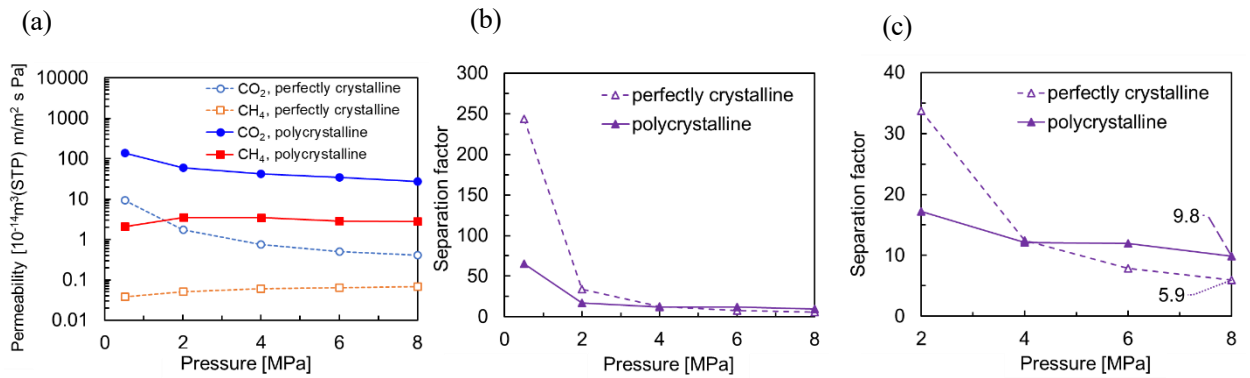


Fig.4.8 Comparison of NEMD results on the polycrystalline and perfectly crystalline membrane models at different pressure conditions. (a) permeability, (b) Separation factor, (c) enlarged (b) at high pressure.

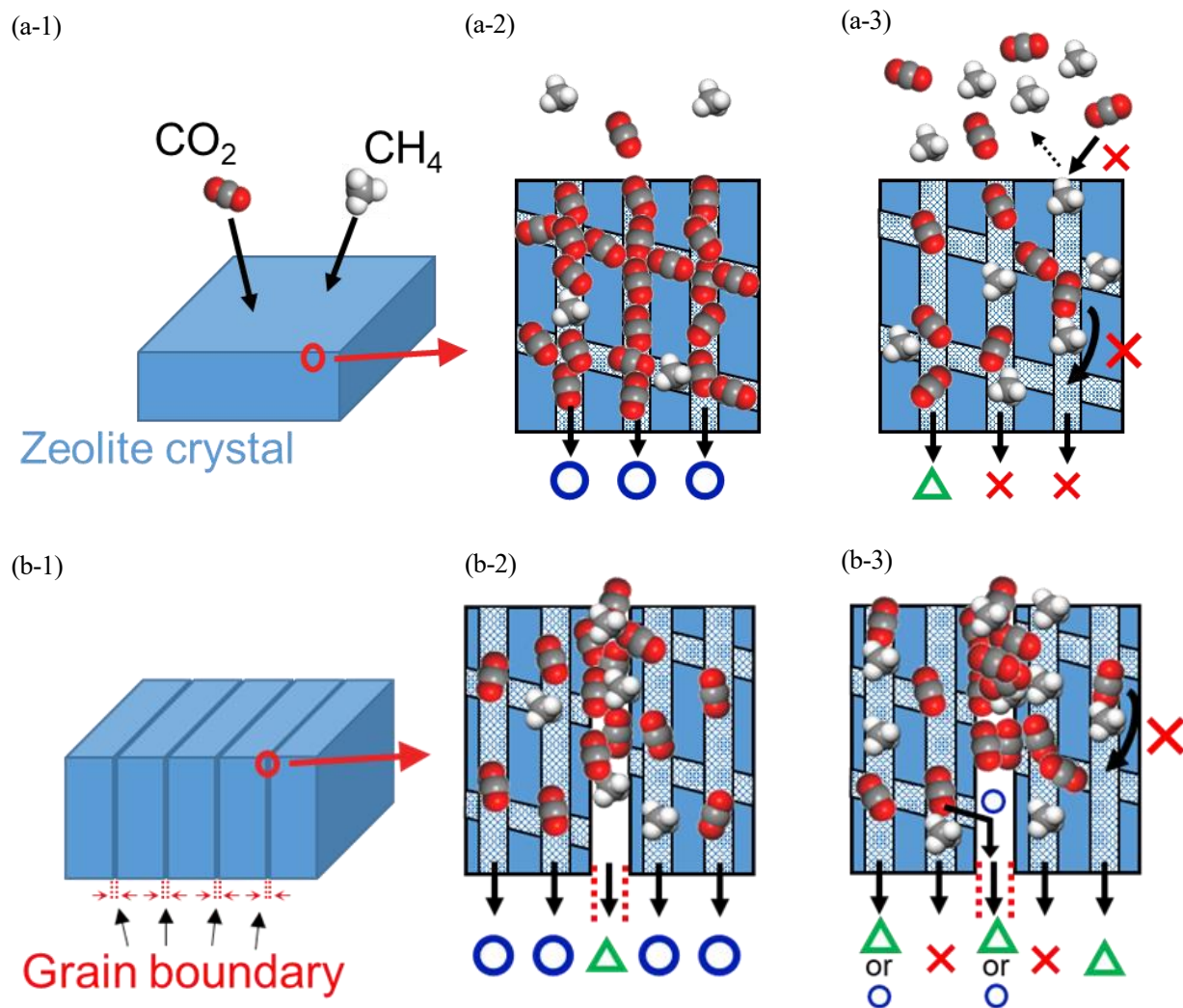


Fig.4.9 The illustration of the mechanism of effect in permeability by grain boundaries at low and high pressure. (a) perfectly crystalline, (b) polycrystalline. (1) Schematic of membrane model, (2) low pressure, (3) high pressure.

#### 4.4 まとめ

本章では、完全結晶膜モデルと Vertical 型の粒界膜モデルを用いて、CHA ゼオライト膜による高圧 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>透過シミュレーションを実施し、高圧条件における CO<sub>2</sub>透過機構について検討した。NEMD の結果、CHA ゼオライト膜内部では拡散係数の小さい CH<sub>4</sub>分子が細孔内に吸着することによって CO<sub>2</sub>分子の透過が阻害され、この阻害効果により高圧での CO<sub>2</sub> 選択性が低下することがわかった。一方、膜表面に粒界を開いた CHA 膜では、粒界から CO<sub>2</sub>が選択的に透過するため、ゼオライト結晶内の CH<sub>4</sub>によるブロッキング効果が抑制されることがわかった。また、微細に制御された粒界を積極的に利用することにより、CO<sub>2</sub> 選択性を維持したまま透過流束を向上させる可能性が示唆された。また、CHA 膜における粒界が完全結晶膜に比べて高いガス透過性を示した。以上のことから、粒界構造を精密に制御することで、従来のゼオライト膜よりも高圧で効率的に CO<sub>2</sub>を分離できる可能性があることを示した。

## Reference

- [1] E. S. Rubin, J. E. Davison, H. J. Herzog, The cost of CO<sub>2</sub> capture and storage, *Int. J. Greenh. Gas Control.*, **40**(2015), 378-400.
- [2] R. W. Baker, K. Lokhandwala, Natural Gas Processing with Membranes: An Overview, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(2008), 2109-2121.
- [3] Koros, W. J.; Mahajan, R. Pushing the limits on possibilities for large scale gas separation: which strategies?, *J. Membr. Sci.*, **175**(2000), 181-196.
- [4] X. Kong, H. Qiu, D. Meng, X. Tang, S. Yang, W. Guo, Y. Zhang, L. Kong, Y. Zhang, Z. Zhang, Reproducible synthesis of all-silica CHA zeolite membranes in a homogeneous mother liquor, *Sep. Purif. Tech.*, **274**(2021), 119104.
- [5] L. Wang, C. Zhang, X. Gao, L. Peng, J. Jiang, X. Gu, Preparation of defect-free DDR zeolite membranes by eliminating template with ozone at low temperature, *J. Membr. Sci.*, **539**(2017), 152-160.
- [6] K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, Preparation and gas permeation properties on pure silica CHA-type zeolite membranes, *J. Membr. Sci.*, **522**(2017), 363-370.
- [7] P. Karakiliç, X. Wang, F. Kapteijn, A. Nijmeijer, L. Winnubst, Defect-free high-silica CHA zeolite membranes with high selectivity for light gas separation, *J. Membr. Sci.*, **586**(2019), 34-43.
- [8] S. Araki, Y. Okubo, K. Maekawa, S. Imasaka, H Yamamoto, Preparation of a high-silica chabazite-type zeolite membrane with high CO<sub>2</sub> permeability using tetraethylammonium hydroxide, *J. Membr. Sci.*, **613**(2020), 118480.
- [9] K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, Pure silica CHA-type zeolite membranes for dry and humidified CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixtures separation, *Sep. Purif. Tech.*, **197**(2018), 116-121.
- [10] J. Zhou, F. Gao, K. Sun, X. Jin, Y. Zhang, B. L., R. Zhou, Green Synthesis of Highly CO<sub>2</sub>-Selective CHA Zeolite Membranes in All-Silica and Fluoride-Free Solution for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separations, *Energy Fuels*, **34**(2020), 11307-11314.
- [11] G. Xomeritakis, A. Gouzinis, S. Nair, T. Okubo, M. He, R. M. Overney, M. Tsapatsis, Growth, microstructure, and permeation properties of supported zeolite (MFI) films and membranes prepared by secondary growth, *Chem. Eng. Sci.*, **54**(1999), 3521-3531.
- [12] D. Korelskiy, P. Ye, M. S. Nabavi, J. Hedlund, Selective blocking of grain boundary defects in high-flux zeolite membranes by coking, *J. Mater. Chem. A*, **5**(2017), 7295-7299.
- [13] J. Choi, H. Jeong, M. A. Snyder, J. A. Stoenger, R. I. Masel, M. Tsapatsis, Grain Boundary Defect Elimination in a Zeolite Membrane by Rapid Thermal Processing, *Science*, **325**(2009), 590-593.
- [14] J. Kim, E. Jang, S. Hong, D. Kim, E. Kim, H. Richter, A. Simon, N. Choi, D. Korelskiy, S. Fouladvand, J. Nam, J. Choi, Microstructural control of a SSZ-13 zeolite film via rapid thermal processing, *J. Membr. Sci.*, **591**(2019), 117342.
- [15] S. Hong, D. Kim, H. Richter, J. Moon, N. Choi, J. Nam, J. Choi, Quantitative elucidation of the elusive role of defects in polycrystalline MFI zeolite membranes on xylene separation performance, *J. Membr. Sci.*, **569**(2019), 91-103.
- [16] S. Park, M. Lee, S. Hong, Y. Jeong, D. Kim, N. Choi, J. Nam, H. Baik, J. Choi, Low-temperature ozone treatment for p-xylene perm-selective MFI type zeolite membranes: Unprecedented revelation of performance-



- negating cracks larger than 10 nm in polycrystalline membrane structures, *J. Membr. Sci.*, **668**(2023), 121212.
- [17] H. Takaba, A. Yamamoto, K. Hayamizu, Y. Oumi, T. Sano, E. Akiba, S. Nakao, Dependence of the diffusion coefficients of methane in silicalite on diffusion distance as investigated by <sup>1</sup>H PFG NMR, *Chem. Phys. Lett.*, **393**(2004), 87-91.
- [18] H. Takaba, A. Yamamoto, K. Hayamizu, S. Nakao, Gas Diffusion in Polycrystalline Silicalite Membranes Investigated by <sup>1</sup>H Pulse Field-Gradient NMR, *J. Phys. Chem. B*, **109**(2005), 13871-13876.
- [19] G. Arya, H. Chang, E. J. Maginn, A critical comparison of equilibrium, non-equilibrium and boundary-driven molecular dynamics techniques for studying transport in microporous materials, *J. Chem. Phys.*, **115**(2001), 8112-8124.
- [20] T. Yoshioka, T. Tsuru, M. Asaeda, Molecular dynamics studies on gas permeation properties through microporous silica membranes, *Sep. Purif. Tech.*, **25**(2001), 441-449.
- [21] F. Hirose, M. Miyagawa, H. Takaba, Selectivity enhancement by the presence of grain boundary in chabazite zeolite membranes investigated by non-equilibrium molecular dynamics, *J. Membr. Sci.*, **632**(2021), 119348.
- [22] T. Yoshioka, M. Asaeda, T. Tsuru, A molecular dynamics simulation of pressure-driven gas permeation in a micropore potential field on silica membranes, *J. Membr. Sci.*, **293**(2007), 81-93.
- [23] R. Nagumo, H. Takaba, S. Nakao, A Methodology to Estimate Transport Diffusivities in ‘Single-File’ Permeation through Zeolite Membranes Using Molecular Simulations, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **40**(2007), 1045-1055.
- [24] M. Miyamoto, Y. Fujioka, K. Yogo, Pure silica CHA type zeolite for CO<sub>2</sub> separation using pressure swing adsorption at high pressure, *J. Mater. Chem.*, **22**(2012), 20186-20189.
- [25] R. Krishna, J. M. van Baten, Insights into diffusion of gases in zeolites gained from molecular dynamics simulations, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **109**(2008), 91-108.
- [26] R. Krishna, J. M. van Baten, Maxwell–Stefan modeling of slowing-down effects in mixed gas permeation across porous membranes, *J. Membr. Sci.*, **383**(2011), 289-300.
- [27] S. Li, J. G. Martinek, J. L. Falconer, R. D. Noble, T. Q. Gardner, High-Pressure CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation Using SAPO-34 Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**(2005), 3220-3228.
- [28] R. Krishna, J. M. van Baten, Using the spreading pressure to inter-relate the characteristics of unary, binary and ternary mixture permeation across microporous membranes, *J. Membr. Sci.*, **643**(2022), 120049.
- [29] H. Takaba, A. Yamamoto, S. Nakao, Modeling of methane permeation through a defective region in MFI-type zeolite membranes, *Desalination*, **192**(2006), 82-90.

## 第5章 交換カチオンを含むCHA膜におけるCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>透過シミュレーション

### 5.1 はじめに

オールシリカのCHA型ゼオライト膜は、アルミノシリケートのゼオライト膜に比べて細孔容積が大きく、膜内におけるガスの拡散性は増加する。これにより、膜内に交換カチオンを含まないゼオライト膜では細孔内におけるガス拡散性が最大化されるため、ガス透過係数が高くなる傾向を示す。これまで合成に成功しているゼオライト膜の多くはアルミノケイ酸塩の膜であり、膜内に存在するAl量についてはシリカアルミナ比( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , SAR)と表される。製膜過程において、アルミナ支持体上にゼオライト結晶を成長させることが一般的であるため、ゼオライト膜分離においてAlおよび交換カチオンの影響を理解することが重要となる。また、CHA型の骨格構造を有するSAPO-34膜は、分離対象の混合ガス中にCH<sub>4</sub>以外の炭化水素が微量に含まれるだけでも、CO<sub>2</sub>分離性能を大きく低下することが報告されている[1]。これは細孔内における交換カチオンによるガスの拡散性の低下が一つの要因として考えられる。また、Feed側におけるガスの濃度分極や[2]、結晶粒界やクラックなどの欠陥の影響もあると考えられているが[3]、その詳細については不明な点が多い。

また、粒界制御型のゼオライト膜ではゼオライト結晶よりも粒界領域における透過の寄与が大きいことが3章および4章で示された。骨格構造にAlを含むゼオライト膜はCO<sub>2</sub>との親和性が高くなることが知られており、CHA膜の分離性能に対するゼオライト結晶内におけるCO<sub>2</sub>透過の寄与が大きくなると予想される。すなわち、骨格構造の一部のSiがAlに置換されたゼオライト膜はCO<sub>2</sub>の透過が粒界領域よりも結晶内における影響が相対的に高くなると考えられる。

本章では、NEMD法を用いてSARが異なるCHA型ゼオライト膜における混合ガス透過シミュレーションを行ない、実験データとの比較を行うことでNEMDシミュレーション結果の妥当性について評価した。また、骨格構造の一部のSiがAlに置換されたCHA膜における粒界の影響について評価した。

## 5.2 計算方法

### 5.2.1 交換カチオンを含むCHA型ゼオライト(SAR=60)における吸着シミュレーション

Fig.5.1 に International Zeolite Association より引用した CHA 型ゼオライトの基本構造を示す。CHA 型ゼオライトにおいて Al の置換サイトは一つであることが報告されており[4,5]、交換カチオンの安定なサイトは Fig.5.2.(a)に示されるように4つあり、交換カチオン種によって優先的に配位するサイトが異なる。本研究で用いた交換カチオンは  $\text{Na}^+$  と  $\text{K}^+$ 、 $\text{H}^+$  であり、SIII' の位置で安定化することが報告されていることから[4]、交換カチオンをすべて SIII' に配置した CHA ゼオライトをモデル化し(Fig.5.2(b))、実験の CHA 膜の組成[6,7]に基づいて Fig.5.3 に示すような吸着シミュレーションモデルを作成した。

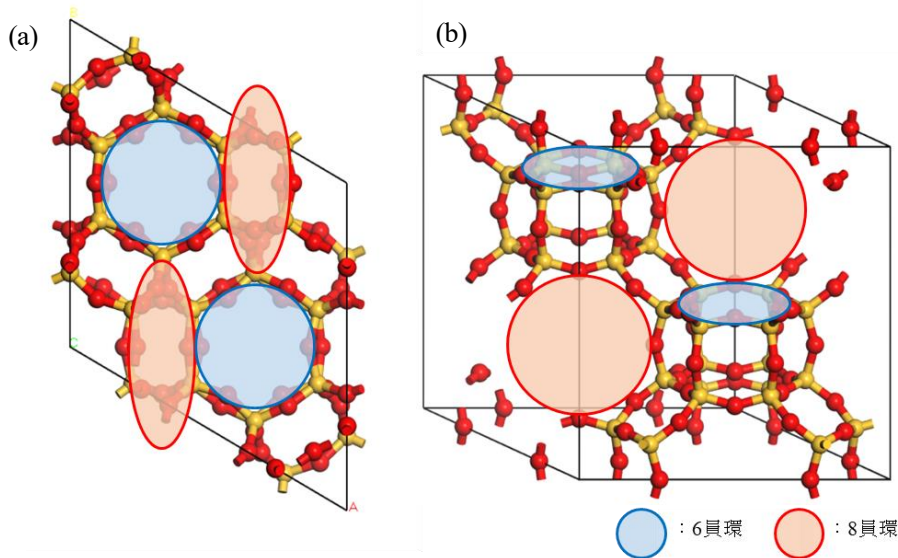


Fig.5.1 The unit cell of CHA zeolite, (a) xy surface, (b) 3D-model.

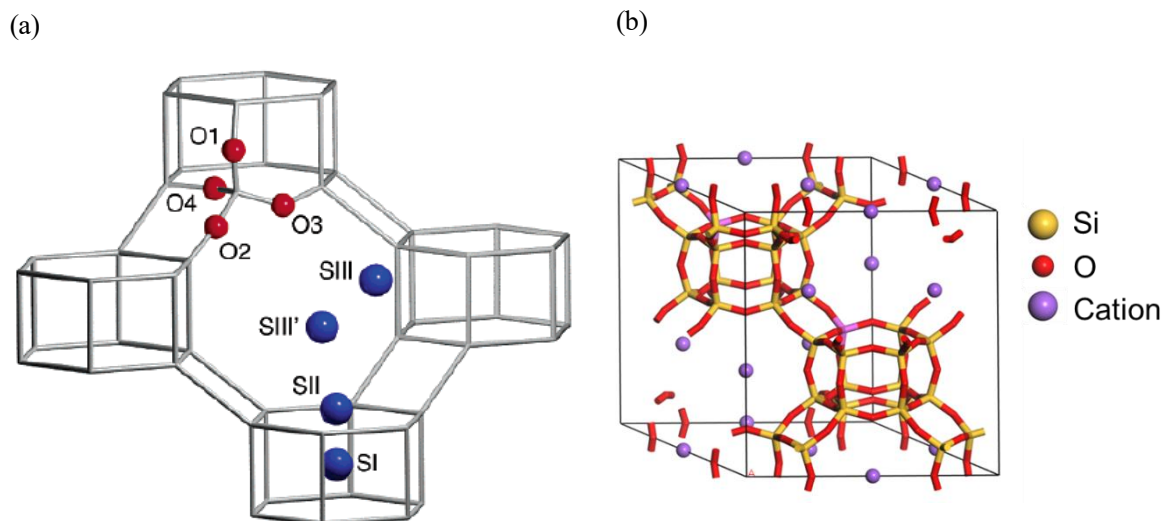


Fig.5.2 The unit cell of CHA zeolite, (a) xy surface, (b) 3D-model.

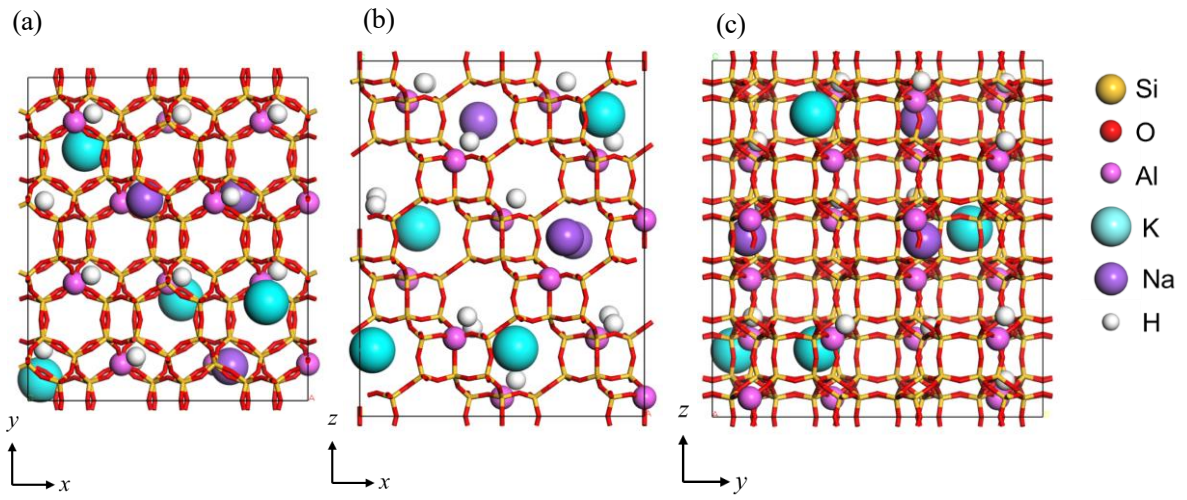


Fig.5.3 CHA zeolite model with different SAR for calculation of adsorption isotherm. (a)  $xy$  surface, (b)  $xz$  surface, (c)  $yz$  surface.

### 5.2.2 NEMD 透過シミュレーション

混合ガスの透過シミュレーションには 3.2.2 項で示した NEMD 法を用いた。Fig.2 に本章で用いた CHA 型膜モデルをまとめる。完全結晶の膜モデルとして、(100)面を表面に配向させた膜モデルを用い、実験データと比較できるように(100)膜モデルの SAR は 62 とした。完全結晶の膜モデルの透過シミュレーションの Feed 側混合ガス条件には 2 種の条件にて行った。条件(A)は Feed 側圧力が 0.3 MPa の  $\text{CO}_2:\text{CH}_4=60:40$  の混合ガス、条件(B)は Feed 側圧力が 3.5 MPa の  $\text{CO}_2:\text{CH}_4=10:90$  の混合ガスとし、それぞれ実験データ[6,7]と比較した。さらに粒界膜モデルとして(100)面を配向させた膜モデル 2 つ並べた Vertical 型粒界膜モデルを用いた。この膜モデルでは SAR を完全結晶膜モデルと同等の値にするために、完全結晶膜の  $xz$  面(Fig.5.4(a))のセル越しに結合している O 原子が粒界表面における末端になるモデルを用いた。粒界の幅を 4、6、10 Å と変更した膜モデルを作成し、粒界の大きさによる  $\text{CO}_2,\text{CH}_4$  混合ガス透過への影響について評価した。

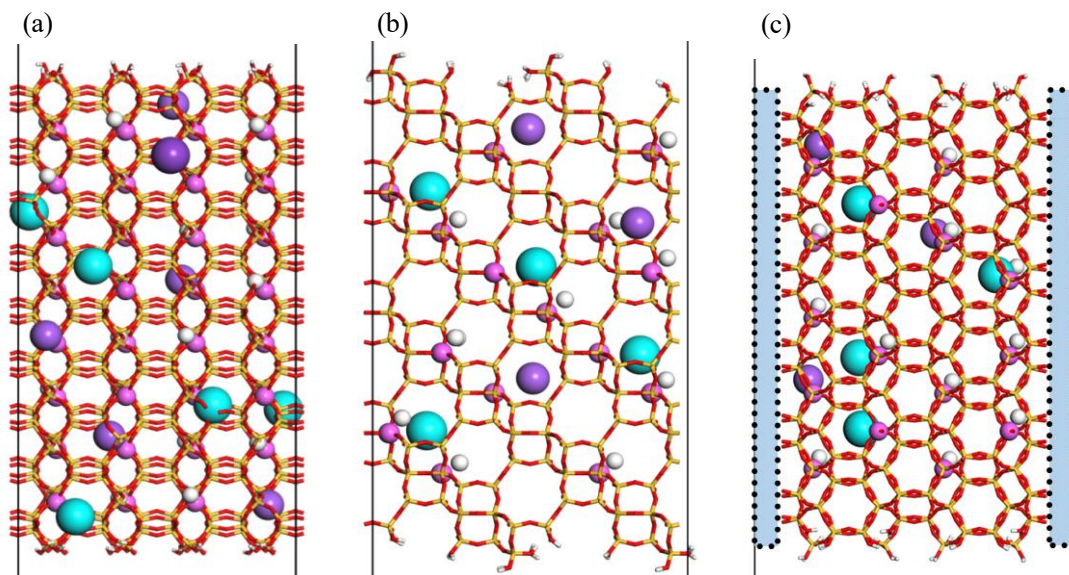


Fig.5.4. CHA zeolite membrane model with orientation of (100) for NEMD simulation. (a)  $xz$  surface of perfectly crystalline model, (b)  $yz$  surface of perfectly crystalline model, (c) vertical model The SAR of membrane model was 62.

### 5.3 結果および考察

#### 5.3.1 吸着シミュレーション

GCMC シミュレーションによる Al 含有型の CHA ゼオライトにおける CO<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> の吸着等温線を Fig.5.5 に示す。CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> ともに吸着等温線の計算値は実験値[8]と良好に一致しており、本研究で用いた CHA ゼオライト-ガス分子間における原子間相互作用パラメータは実験におけるガス吸着特性をよく再現できることが示された。

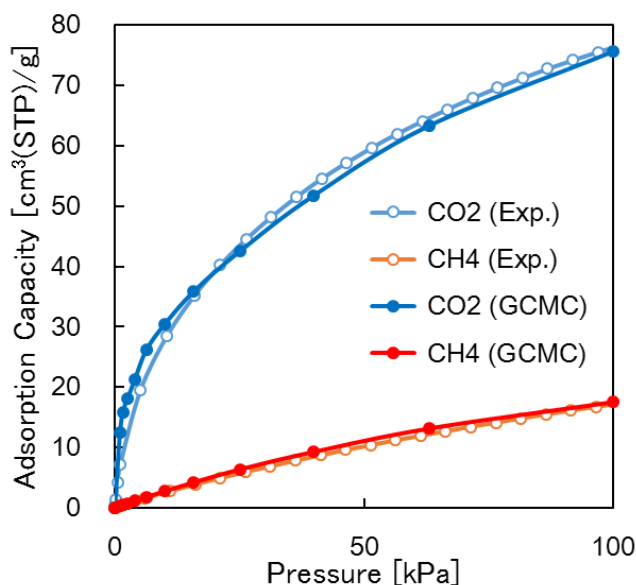


Fig.5.5. Comparison of calculated adsorption isotherms for single CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases in CHA zeolite that SAR is 27, Experimental data is [8].

#### 5.3.2 完全結晶膜モデルにおける NEMD 透過シミュレーション

SAR が 62 の Al 含有 CHA 型ゼオライト膜における CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 透過シミュレーションを実施した。Fig.5.6 に Feed 側ガス条件(A)における NEMD シミュレーションより得られたユニットセルのスナップショットを示す。Fig.5.4 に示されるように、Feed 側膜表面に CO<sub>2</sub> 分子が選択的に吸着し、ゼオライト細孔を占有しながら透過する様子が観察された。一方、膜内に CH<sub>4</sub> 分子が透過している様子はなく、膜表面で反射して気相に戻る様子が観察された。Fig.5.7 に膜内におけるガスの吸着数と透過したガス分子数の経時変化を示す。Fig.5.7(a)に示されるように、膜内はほとんど CO<sub>2</sub> で占有された一方で、20 ns 以降の CH<sub>4</sub> 分子数は 0 であった。また、CO<sub>2</sub> は 30 ns ほどから透過した一方で CH<sub>4</sub> は全く透過しなかった。これは、膜内が CO<sub>2</sub> 分子によって占有されることによって、CH<sub>4</sub> 分子の透過が阻害されているためだと考えられる。50 ns 以降の膜内における CO<sub>2</sub> の吸着分子数はほぼ一定であることから、この CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガス透過シミュレーションは 50 ns 以降に定常状態に達したと考えられる。3 章のオールシリカの透過数の結果と比較すると、定常状態に到達するまでに要したシミュレーション時間が 30ns ほど長い。これは細孔内に存在する交換カチオンによってガスの透過が制限されたためだと考えられる。すなわち、ゼオライト結晶内では交換カチオンによって CO<sub>2</sub> 分子の拡散が抑えられることで、オールシリカの CHA 膜よりも高い分子篩効果が得られることを示唆している。

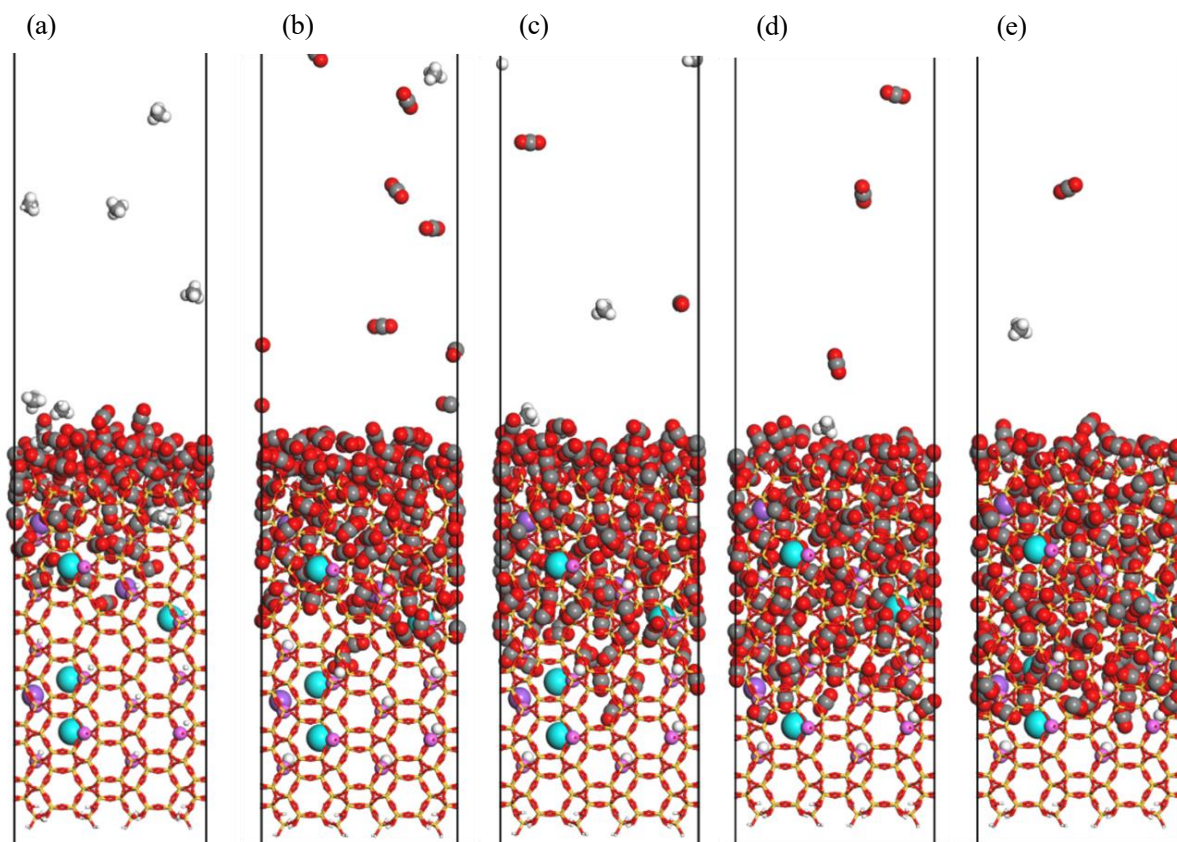


Fig.5.6. Snapshots of the unit cell from NEMD at the condition (A) for perfectly crystalline CHA membrane model with the orientation of  $(1\ 0\ 0)$ . (a) 5 ns, (b) 10 ns, (c) 20 ns, (d) 30 ns, (e) 40 ns.

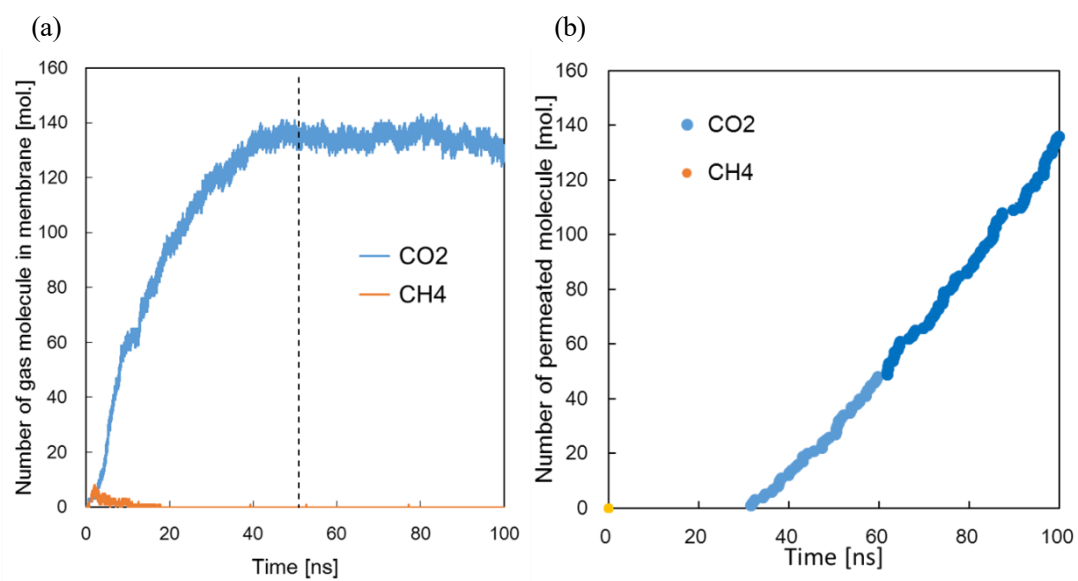


Fig.5.7. Analysis results as a function of NEMD time at the condition (A). (a) Number of gas molecule in CHA zeolite membrane, (b) Changes of number of permeated molecules through perfectly crystalline membrane.

Fig.5.8 に Feed 側ガス条件(B)における NEMD シミュレーション結果より得られたユニットセルのスナップショットを示す。ガス条件(A)とは異なり、膜内にある  $\text{CO}_2$  分子は少ない結果となった。これは 4 章におけるオールシリカ CHA 膜における傾向と同様である。Fig.5.8 より、 $\text{CH}_4$  分子は膜の表面には吸着する様子が観察できるものの、膜モデルの半分より下の領域、すなわち交換カチオンが存在する細孔を超えて透過した分子は全くない。条件(B)の  $\text{CO}_2$  分圧は条件(A)と等しく、 $\text{CH}_4$  分圧が高い混合ガスであることから、ガス条件(A)よりも多くの  $\text{CH}_4$  分子が吸着する。そのため、ガス条件(B)では 4.3.1 項のオールシリカ膜と同様に、膜表面に吸着した  $\text{CH}_4$  分子によって  $\text{CO}_2$  分子の透過が阻害されたと考えられる。

一方、膜内部に吸着した  $\text{CH}_4$  分子はほとんどなく、膜表面近傍から膜内に拡散した  $\text{CH}_4$  分子は数分子程度であった。膜内の分子数を解析したところ、Fig.5.9 に示されるように、ガス条件(A)よりも膜内の  $\text{CH}_4$  分子数が増加したものの  $\text{CH}_4$  の透過数は 0 であった。これは、交換カチオンが存在する細孔には  $\text{CO}_2$  分子が選択的に拡散し細孔内を占有するため、ガス条件(A)と同様に  $\text{CH}_4$  分子の透過が阻害されたと考えられる。また、Fig.5.9(a)に示されるように、膜内における  $\text{CH}_4$  の吸着数は計算初期からほとんど変わっていないものの、ガス条件(A)よりも膜内の  $\text{CH}_4$  分子は多い結果となった。これは、 $\text{CO}_2$  分子による細孔占有度が低い、交換カチオンが存在しない細孔に吸着したためだと考えられる。しかしながら、Fig.5.9(b)に示されるように、 $\text{CH}_4$  は 1 分子も透過していない。これは、本研究で用いた膜モデルでは交換カチオンが存在する細孔と存在しない細孔が交互に並んだ膜であり、 $\text{CH}_4$  分子が透過できる経路が少ないためだと考えられる。これは Al の置換サイトを制御することで  $\text{CH}_4$  の透過を阻害し、CHA 膜の  $\text{CO}_2$  選択性を向上できることが示唆された。

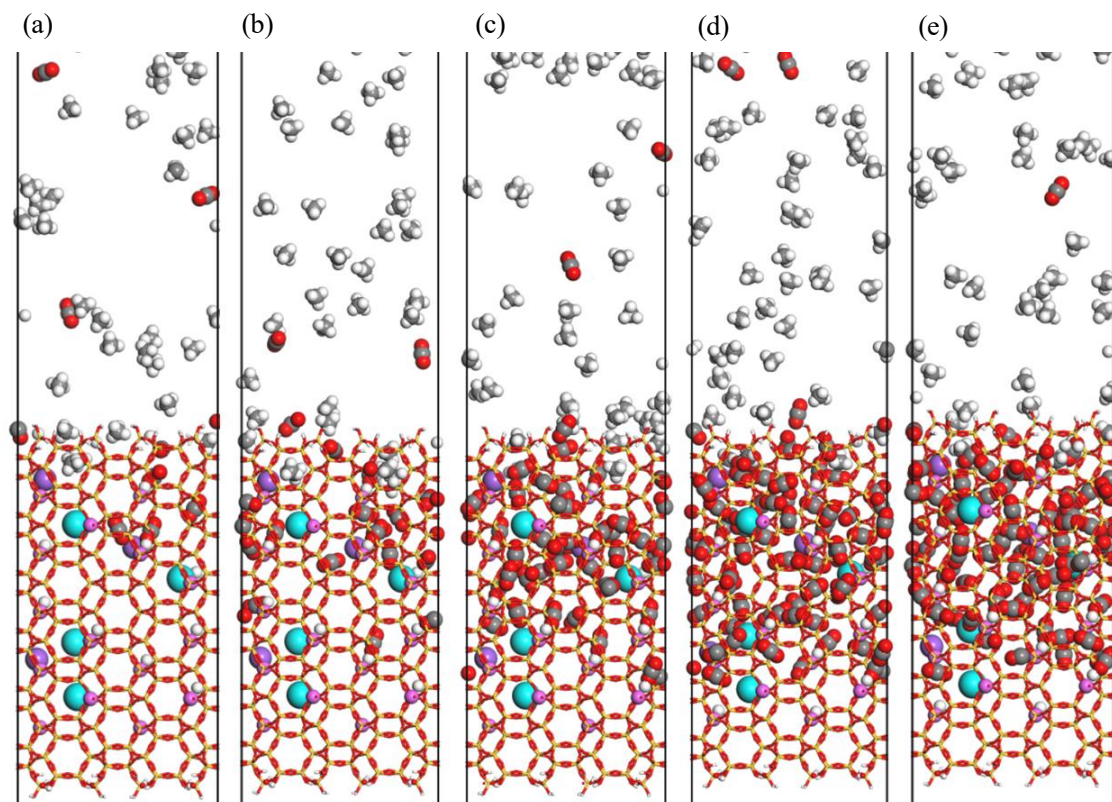


Fig.5.8 Snapshots of the unit cell from NEMD at the condition (B) for perfectly crystalline CHA membrane model with the orientation of (1 0 0). (a) 5 ns, (b) 10 ns, (c) 20 ns, (d) 30 ns, (e) 40 ns.



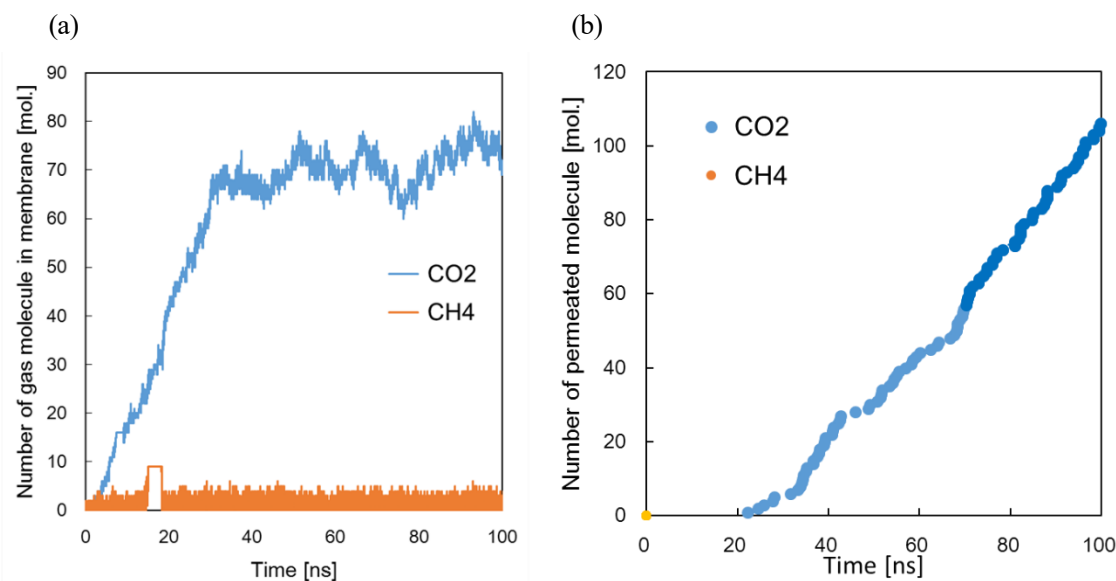


Fig.5.9. Analysis results as a function of NEMD time at the condition (B). (a) Number of gas molecule in CHA zeolite membrane, (b) Changes of number of permeated molecules through perfectly crystalline membrane.

Table 5.1 に NEMD シミュレーションより得られた透過係数および分離係数と実験データを示す。どちらの条件においても NEMD の結果は実験データと良好に一致した。NEMD では CH<sub>4</sub> の透過は観察されなかった一方で、10<sup>-13</sup> オーダーの透過係数が得られている。これは欠陥の有無によるものだと考えられる。実験で使用された CHA 膜は非常に緻密な膜構造をしており[6]、クラックのような大きな欠陥はなく、膜欠陥として結晶粒界のみが形成されている膜だといえる。したがって、実験で得られた CH<sub>4</sub> 透過係数は結晶粒界における CH<sub>4</sub> 透過によるものだと考えられる。また、本研究で用いた完全結晶膜モデルより得られた CO<sub>2</sub> 透過係数と実験データ[7]がおおよそ一致したことから、実験で得られた CO<sub>2</sub> 透過係数は CHA 結晶におけるガス透過の寄与が大きいと推測される。

Table.5.1. Calculated permeability and selectivity ( $\alpha$ ) for perfect crystal membrane models with the orientation of (100).

Feed gas condition		Permeability [mol m m <sup>-2</sup> ·Pa <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ]		$\alpha_{CO_2/CH_4}$ [-]
		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
(A)	NEMD	1.3×10 <sup>-11</sup>	N/A	N/A
	Exp.	1.2×10 <sup>-11</sup>	7.4×10 <sup>-13</sup>	162
(B)	NEMD	4.7×10 <sup>-12</sup>	N/A	N/A
	Exp.	4.9×10 <sup>-12</sup>	4.8×10 <sup>-13</sup>	102

### 5.3.3 NEMD 透過シミュレーション

SAR が 62 の Al 含有 CHA 型ゼオライト膜に Vertical 型の粒界を設けた膜モデルにおける CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 透過シミュレーションを実施した。Fig.5.10 に粒界幅: 4 Å の粒界膜モデルにおける NEMD シミュレーションより得られたユニットセルのスナップショットを示す。Fig.5.8 により、10 ns 時において CHA 結晶領域よりも粒界領域における CO<sub>2</sub> 分子の方が早く Permeate 側に到達している様子が観察できる。40 ns では結晶と粒界の CO<sub>2</sub> はどちらの領域においても Permeate 側に到達した。これは、CHA 結晶内の CO<sub>2</sub> 透過速度は、前項で示したように、交換カチオンが存在するため遅い一方で、スリット状の粒界表面を 2 次元的に拡散できるため早く透過したと考えられる。Fig.5.11 に粒界幅: 10 Å の粒界膜モデルにおける NEMD シミュレーションより得られたユニットセルのスナップショットを示す。一方、粒界サイズが大きくなるとスリット状の粒界表面をホッピングしやすく、CO<sub>2</sub> の凝集が起こりにくくなり、より速い速度で透過したと考えられる。また、粒界幅が 10 Å の時、粒界における CO<sub>2</sub> 透過が早いため、CHA 結晶内の多くの CO<sub>2</sub> 分子は粒界領域に拡散する様子が確認された。その結果、40 ns 時の CHA 結晶内の CO<sub>2</sub> 分子数は粒界幅が 4 Å の膜モデルよりも 10 Å の膜モデルの方が少なくなったと考えられる。

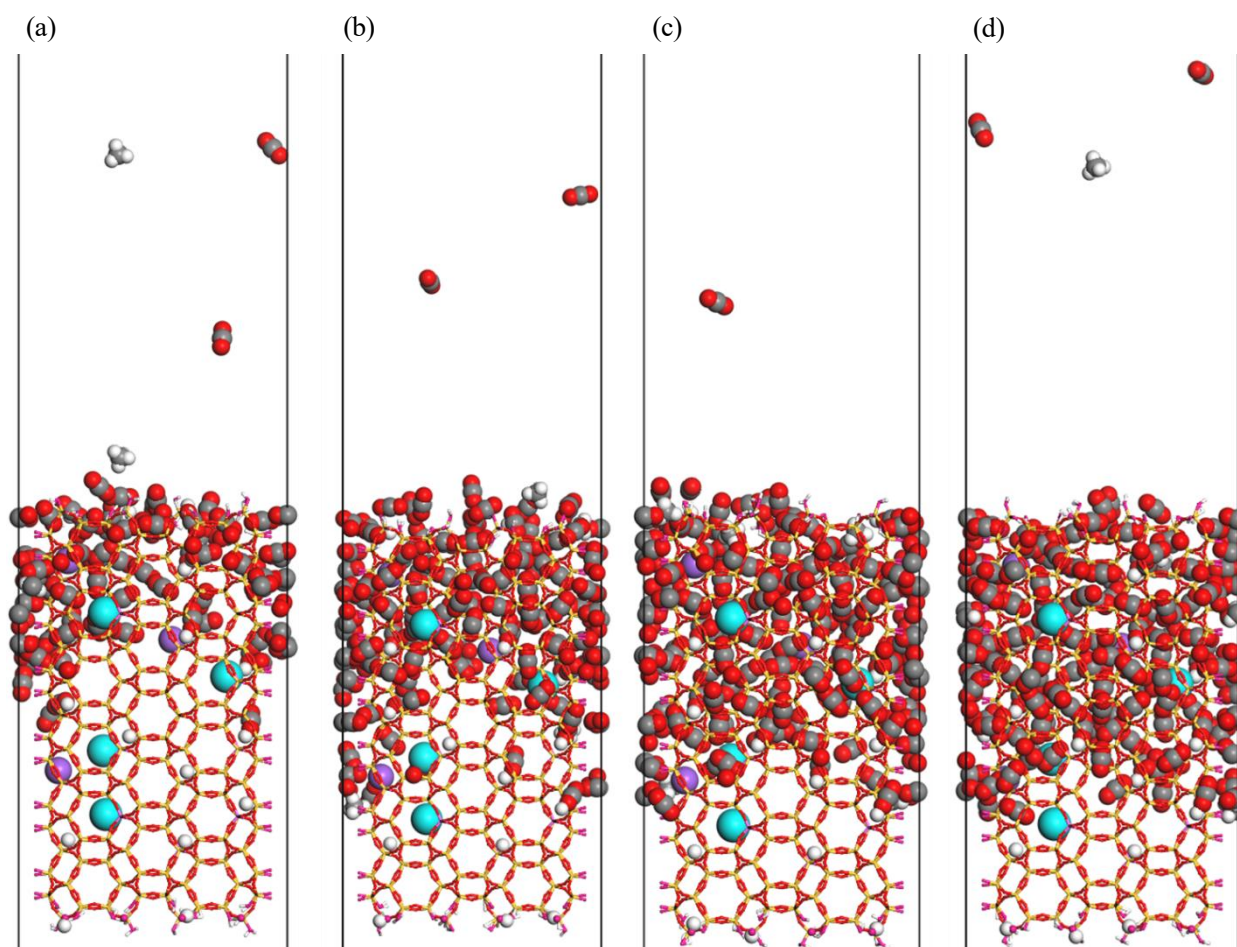


Fig.5.10. Snapshots of the unit cell from NEMD for polycrystalline CHA membrane model with grain boundary of vertical-type(size: 4 Å ). (a) 5 ns, (b) 10 ns, (c) 20 ns, (d) 40 ns.

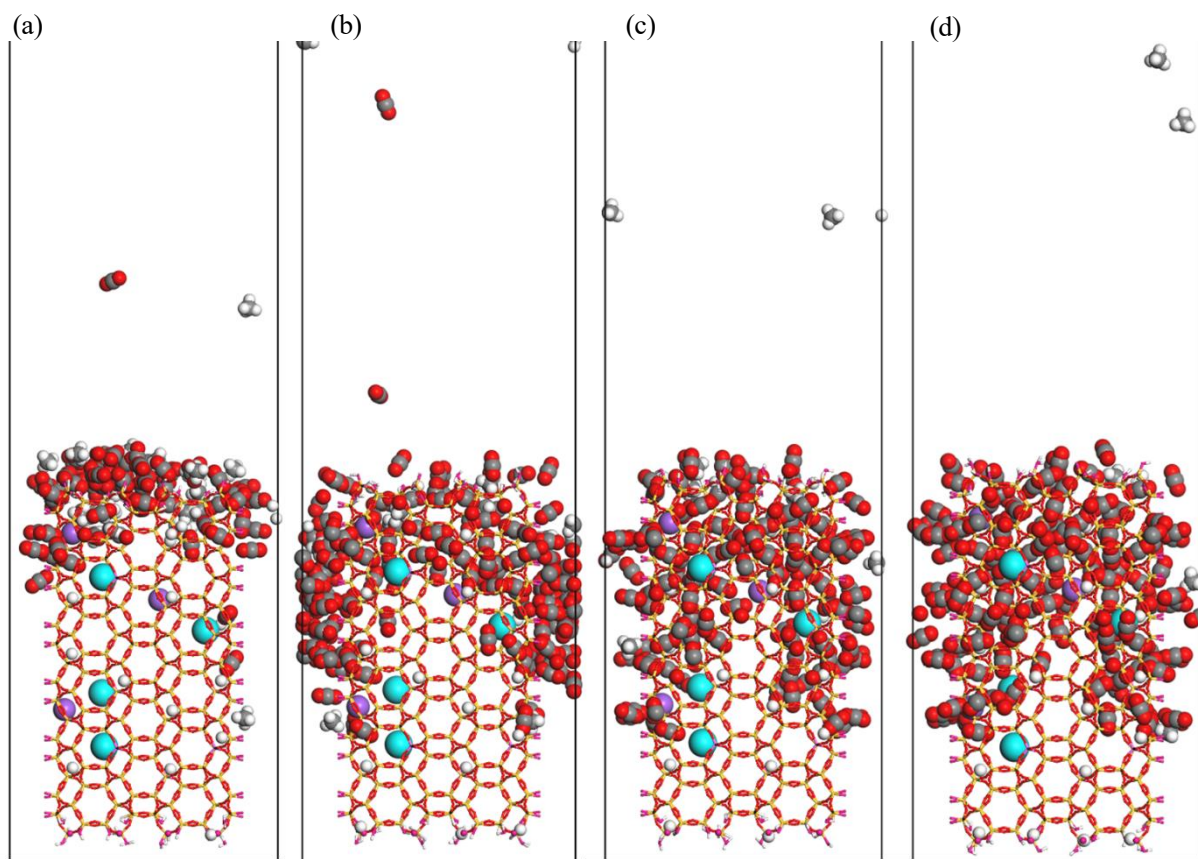


Fig.5.11. Snapshots of the unit cell from NEMD for polycrystalline CHA membrane model with grain boundary of vertical-type(size: 10 Å ). (a) 5 ns, (b) 10 ns, (c) 20 ns, (d) 40 ns.

粒界幅を変えた粒界膜モデルにおける NEMD 透過シミュレーションより得られた透過係数および分離係数を Fig.5.12 に示す。Fig.5.12 に示されるように、CO<sub>2</sub> の透過係数は粒界のサイズによらず影響は小さいことがわかった。これは、Al を含む CHA 膜における CO<sub>2</sub> 透過はゼオライト結晶における透過の寄与が大きいためだと考えられる。一方、CH<sub>4</sub> の透過係数は粒界サイズが大きくなるほど増加した。これは CH<sub>4</sub> と CHA 結晶との親和性が低く、粒界を選択的に透過したためだと考えられる。NEMD シミュレーションの結果は、粒界サイズが大きくなるほど CHA 膜の分子篩性が低減することを示しており、実験的な傾向と一致する[9]。粒界制御されたオールシリカの CHA 膜では、粒界に CO<sub>2</sub> が選択的に吸着するため、粒界における CO<sub>2</sub> 凝集効果を活用した高 CO<sub>2</sub> 透過性をもつと考えられる。一方、Al や交換カチオンによって CO<sub>2</sub> との親和性が向上した CHA 膜では粒界よりも CHA 結晶に選択的に吸着するため、粒界制御による性能向上効果はオールシリカの CHA 膜よりも相対的に小さくなると考えられる。

粒界幅が 4 Å の粒界膜モデルにおける NEMD 透過シミュレーションより得られた CH<sub>4</sub> 透過係数 ( $0.93 \times 10^{-12} \text{ mol m m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) は、Table 5.3 に示されるように、ガス条件(A)の実験データにおける CH<sub>4</sub> 透過係数  $0.74 \times 10^{-12} \text{ mol m m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  とおおよそ等しい値となった。Vertical 型粒界の CHA 膜モデルは Feed 側から Permeate 側まで粒界がストレートに続く構造である。これらの結果より、非常に複雑な実際の膜構造における透過性について、Vertical 型モデルのようなシンプルな膜構造モデルを用いて NEMD シミュレーションを実施することで、実験で得られるようなオーダーの粒界における CH<sub>4</sub> 透過係数を再現できることが示唆された。

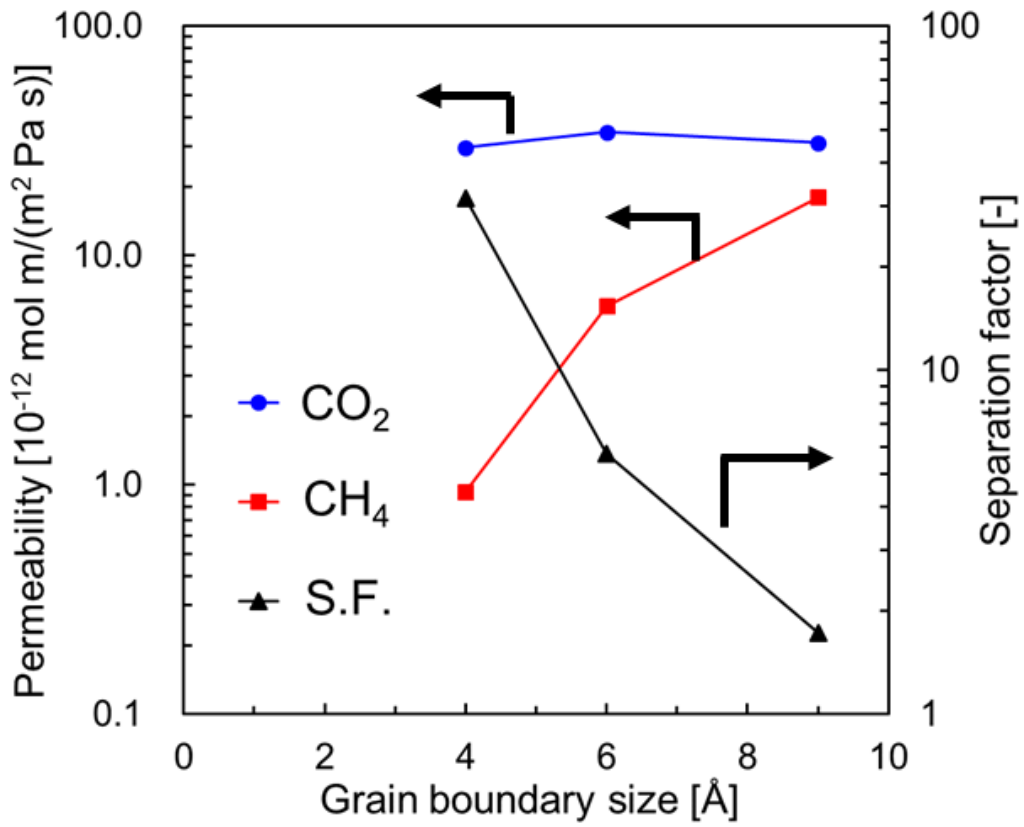


Fig.5.12. Relationship of ratio of grain boundary in CHA membrane and calculated the permeability and separation factor from the NEMD results.

## 5.4 まとめ

本章では、Al を含有した CHA 膜を対象として、完全結晶モデルと Vertical 型の粒界モデルを作成した。これらのモデルを用いて、NEMD シミュレーションによる CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスの透過シミュレーションを実施し、Al および交換カチオンをもつ CHA 膜における CO<sub>2</sub> 透過機構について調査した。

NEMD の結果、CHA ゼオライト膜の細孔内にある交換カチオンによって CO<sub>2</sub> の吸着量が増加する一方、膜内における CO<sub>2</sub> の拡散が制限されることがわかった。これは交換カチオンによって CHA の細孔容積が減少するためだと考えられる。また、CO<sub>2</sub> によって細孔が占有されることにより CH<sub>4</sub> の透過が阻害され、完全結晶膜モデルでは非常に高い CO<sub>2</sub> 選択性を示した。

また、完全結晶膜モデルにおける NEMD の CO<sub>2</sub> 透過係数は、緻密に製膜された CHA 膜の実験データによく一致した。これは Al を含有した CHA 膜ではゼオライト結晶における透過が膜全体の CO<sub>2</sub> 透過に対する寄与率が高いことを示唆しており、粒界膜モデルにおいても同様の傾向を示した。Vertical 型の粒界サイズを変更した膜モデルを用いて NEMD 透過シミュレーションを実施したところ、CO<sub>2</sub> 透過係数はほとんど変化しない一方で、CH<sub>4</sub> 透過係数は粒界が大きくなるほど増加するがわかった。これは実験で観測されている傾向と一致しており、Vertical 型のようなシンプルな膜モデルでも実験で得られる CH<sub>4</sub> 透過係数を再現できることが示された。

また、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガス分離において、Al を含む CHA 膜ではゼオライト結晶における CO<sub>2</sub> 透過の寄与が大きいため、オールシリカの CHA 膜で粒界制御によって得られる CO<sub>2</sub> 分離性能の向上効果は得られにくいことが示唆された。

## Reference

- [1] S. Li, G. Alvarado, R. D. Noble, J. L. Falconer, *J. Membr. Sci.*, **251** (2005), 59-66.
- [2] Y. Li, Y. Wang, M. Guo, B. Liu, R. Zhou, Z. Lai, High-performance 7-channel monolith supported SSZ-13 membranes for high-pressure CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separations, *J. Membr. Sci.*, **629**(2021), 119277.
- [3] N. Kosinov, C. Auffret, G. J. Borghuis, V. G. P. Sripathi, E. J. M. Hensen, Influence of the Si/Al ratio on the separation properties of SSZ-13 zeolite membranes, *J. Membr. Sci.*, **484**(2015), 140-145.
- [4] B. Civalleri, A. M. Ferrari, M. Llundell, R. Orlando, M. Mérawa, P. Ugliengo, Cation selectivity in alkali-exchanged chabazite: An ab initio periodic study, *Chem. Mater.*, **15** (2003), 3996-4004.
- [5] I. A. Bryukhanov, A. A. Rybakov, A. V. Larin, Carbonate-Promoted Drift of Alkali Cations in Small Pore Zeolites: Ab Initio Molecular Dynamics Study of CO<sub>2</sub> in NaKA Zeolite, *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**(2019), 2191-2195.
- [6] 杉田美樹, 武脇隆彦, 大島一典, 藤田直子, 特許 5585126 (2014).
- [7] 三菱ケミカル株式会社様より提供いただいた CHA 膜の CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> の分離性能データ.
- [8] 三菱ケミカル株式会社様より提供いただいた CHA 膜の CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の吸着等温線データ.
- [9] J. Kim, E. Jang, S. Hong, D. Kim, E. Kim, H. Richter, A. Simon, N. Choi, D. Korelskiy, S. Fouladvand, J. Nam, Microstructural control of a SSZ-13 zeolite film via rapid thermal processing, *J. Membr. Sci.*, **591** (2019), 117342.

## 第6章 MFI 型ゼオライトをフィラーとした Mixed Matrix 膜における CO<sub>2</sub> 分離機構の解明

### 6.1 はじめに

CCUS (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage)において、天然ガス精製プロセスの重要性は年々高まっている[1]。パイプラインを使用するために、70~80%もの非常に高濃度な CO<sub>2</sub> を含む天然ガスを2%未満まで薄めることが要求される[2]。さらに、想定されるプロセスは10 MPa以上と非常に高圧な操作条件である。膜分離法はエネルギー効率や装置コストが優れているため、従来の CO<sub>2</sub> 分離技術(化学吸収法や物理吸着法など)よりもプロセス的に有利である。これまでに開発対象になった膜材料として、ポリマーを薄膜化した高分子膜[3,4]や、ゼオライトなどの無機結晶体を緻密に堆積させた無機膜[5,6]などが挙げられる。一般に、高分子膜は製造コストを抑えることができハンドリング性に優れているが、プロセスに適用するには CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離におけるロブソン上限[7]を打破するような性能が求められる。また、高分子膜は高濃度の CO<sub>2</sub> によってポリマーが可塑化することが報告されており[8]、高圧の CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガス条件では選択性が著しく低下することが懸念されている。一方、無機膜は製造コストやハンドリング性といった点で高分子膜に劣る。これらの欠点を克服するために、高分子マトリックスに分子篩能を有する無機フィラー粒子を組み込んだ混合マトリックス膜(Mixed Matrix Membranes, MMMs)が開発された[9-11]。この混合膜の性能は単体の高分子膜よりも高く、製造コストが無機膜よりも低いことが特徴であり、新しい CO<sub>2</sub> 分離膜として期待されている。

MMMs の構造はフィラーがマトリックス中を均一に分散した状態が理想的である。しかし、材料の組み合わせによってはマトリックスとフィラーの界面にボイドが生じ、このボイドが膜の分離性能を低下させることが報告されている[12]。これはフィラーの高い表面エネルギーによる凝集効果や、フィラーとマトリックス間に働く弱い相互作用がボイドを発生させると考えられている[13]。このボイドを持つ MMMs では、ガス分子はフィラー内部ではなく周囲のボイドを優先的に拡散するため[14]、ガス透過性は向上する一方で選択性は著しく低下してしまう。一方で、マトリックスとフィラーの界面にボイドとは異なるナノサイズの空隙が生じることもある[15]。このような空隙の場合では、ガスとマトリックス、フィラーの3つの材料間における親和性が重要となると考えられる。Chen らはフィラーの表面を改質することでマトリックスとフィラー間の相互作用を改善されると、膜のガス分離性能が向上することを報告している[16]。また、Kanehashi らは界面のボイドにガスと親和性の高いイオン液体を充填させることで分離性能が改善したことを示している[17]。さらに MMMs 内の界面においては、フィラーの添加に伴うポリマー構造の剛直化や、マトリックスによってフィラーの孔の閉塞することなどが生じ、膜の透過特性が変化することが知られている[18]。以上のように、MMMs 中のマトリックスとフィラー間の界面構造によってガス分離性能は大きく異なると考えられる。すなわち、高い分離性能をもつ MMMs の効率的な設計には界面構造による効果を詳細に理解することが最も効果的だといえる。

MMMs における界面構造の効果をモデル化しようと、これまでに数多くの数学的なモデルが提案されてきた。Bouma らは MMMs の材料となるポリマーとフィラーにおけるガスの透過特性を用いて、理想的な MMMs におけるガスの透過性を予測できるガス透過モデルを考案した[19]。この透過モデルをベースに、ポリマー構造の剛直化[20]、フィラーの凝集[21]、ボイドの発生[22]など、界面における効果を予測できるように進歩してきた。これらのモデルは膜性能を事前に評価する際には非常に有効

的かつ実用的なモデルだといえる。しかし、予測する際に経験的なパラメータを用いているため、界面における現象や界面構造の効果について説明することは難しい。

このようなナノ空間におけるガスの挙動を調査することを目的に、分子動力学(MD)法やモンテカルロ法などの分子シミュレーションは極めて有効な手法になってきた[23]。MMMsにおけるガス透過性を計算できる分子シミュレーション法は平衡分子動力学(EMD)法と非平衡分子動力学(NEMD)法の二つに大別される。EMD法では、グランドカノニカルモンテカルロ(GCMC)法やEMD法を用いてガスの溶解度および拡散係数を算出し、溶解拡散モデルに基づいて透過係数を予測する[24]。様々な材料の組み合わせに対してシミュレートすることができるため、PEBAやPAなどの高分子膜にゼオライトやMOFなどのフィラーを混合したMMMsにおけるガス透過性など既に報告例がある[25-28]。ただし、計算コストの観点からシミュレーションセルには制限があるため、透過係数などの実験的なデータを再現するには課題がある。これは、ガス分子やMMMのモデルの初期構造に依存する可能性が高いためである。また、実際の膜透過ではFeed側とpermeate側の差圧を駆動力としており、ガスは透過方向に対して主に拡散する。つまり、等方向に対する拡散をシミュレートするEMD法ではガス分子の拡散挙動が実際の膜透過における拡散と異なるため、EMD法では透過における拡散係数を直接推定することは困難である。

NEMD法では薄膜モデルの上下にガス圧の異なるガス層を構築し、ガス層の分子数を制御することで定圧下における膜透過現象をシミュレートできる[29,30]。そのため、NEMD法はEMDよりも実際の透過現象を再現するのに適した方法だといえる。しかし、EMD法よりも非常に大きな計算コストを要するため、MMMsを用いたNEMDシミュレーションの報告例は非常に少なく、フィラー相を高分子膜で挟み込んだLayer型と呼ばれるシミュレーションセルに限られる[31]。OzcanらはPIM-1とZIF-8を混合したMMMsのLayer型モデルを用いてH<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合ガスの透過シミュレーションを行ない、PolymerとMOFの界面に非選択的なvoidsが存在するときH<sub>2</sub>透過選択性は低下することを報告した[32]。Layer型以外のシミュレーションセルを用いた数少ない検討として、Kongらは粒子型のPOC(porous organic cage)をフィラーとしたMMMsの結果を報告している[33]。しかしながら、MMMのような不均一膜では、ガス分子は主に透過抵抗の小さい領域を透過するため、実際のMMM内においてvoidなどの空隙における透過量が全透過量に対してどの程度寄与しているかは不明なままである。

界面構造における効果を考察するためには、気体分子の「透過経路」の違いが全透過量に対してどのように寄与しているかを明らかにする必要がある。フィラーを分散させた高分子膜では、フィラーを含まない高分子相のみを透過する経路と、高分子相とフィラーの両方を透過する経路が存在する可能性がある。これらの経路におけるガス透過係数は、MMMの基本的な考え方に基づくマトリックスとフィラー材料の透過抵抗に依存しており、フィラー内部の拡散が高分子相内部の拡散よりも早い[19]。これらの異なる経路を同時に議論するためには、NEMD法を用いて界面における空隙の効果を検討する必要があるといえる。

本研究では、MFI型ゼオライトをフィラーとするMMMsモデルに対して、NEMD法を用いてガス透過シミュレーションを実施し、異なる経路を同時にモデル化することで透過選択性に及ぼす空隙の影響を検討した。NEMDシミュレーションは空隙におけるガス透過が膜透過係数および選択性に及ぼす影響、ならびに膜透過性における界面構造の制御の重要性を議論することを目的とし、その結果、



膜全体の透過性に対する異なる経路ごとの寄与を明らかにした。

## 6.2 計算方法

### 6.2.1 吸着等温線

本研究では MMMs のマトリックス材としてマイクロポーラスポリマーの 1 種である polymer of intrinsic microporosity-1 (PIM-1)を用いた[34]。PIM-1 モノマーは剛直なラダー型の構造と屈曲な構造を有し、PIM-1 膜は大きな自由体積に由来する非常に高い気体透過性をもつことが知られている[35]。PIM-1 はガラス状ポリマーであり、CO<sub>2</sub>が吸着することで可塑化して膜が膨潤する[36]。分子シミュレーションによる吸着等温線の計算には Metropolis アルゴリズム[37]に基づくグランドカノニカルモンテカルロ(GCMC)法を用いることが一般的であるが、通常の GCMC 法では高分子の構造は固定化されるため、膨潤を伴う吸着シミュレーションには適さない。特に、天然ガスプラントのような CO<sub>2</sub>分圧が高い環境ではポリマー膜は容易に膨潤することが予想されるため、透過シミュレーションにおいて高分子相の膨潤は無視できない。

そこで PIM-1 における CO<sub>2</sub>および CH<sub>4</sub>の吸着シミュレーションにおいて、グランドカノニカルモンテカルロ(GCMC)法に Quenching MD 法を組み合わせる手法を採用した。Quenching MD 法は高分子の構造に熱を加えることで構造を緩和させることができ、通常の MD 法よりも短い時間で最安定な構造を得ることができる手法である[38]。まず、PIM-1 モノマーの 5 量体を 1 本鎖とした分子構造 22 本をユニットセルにパッキングし、Quenching MD 法にて構造を安定化させることで PIM-1 の分子モデルを得た。Quenching MD 法では、NPT アンサンブルにて初期温度を 300 K、中間温度を 1500 K とし、1.0 kPa の圧力で系全体を制御した。温度制御には Nose 法を、圧力制御には Andersen 法を用いた。次に得られた PIM-1 モデルに GCMC 法を用いてガスを挿入し、上記と同様の計算条件で Quenching MD 法にて PIM-1 の構造を緩和させた。構造緩和後、NVT アンサンブルの MD 計算にて系全体を 323 K で平衡化させた。これら 3 つの手順を 1 セットとして、100 kPa ごとに 1 セットごとに繰り返し実行し、1000 kPa までの吸着等温線を計算した。なお、計算には BIOVIA 社の Materials studio7.0 ソフトウェアパッケージに実装された Sorption モジュールと Forcite モジュールを用いた。GCMC 法では、サンプリング数は  $1 \times 10^6$  ステップで行ない、GCMC の各試行における回転・並進・交換の比率はそれぞれ 0.250、0.250、0.500 である。非結合の原子間相互作用ポテンシャルはファンデルワールス相互作用と静電的相互作用で表現した。ファンデルワールス相互作用には 1.0nm のカットオフ距離を導入し、PCFF の力場パラメータ[39]に基づく 10-6 Lennard-Jones のパラメータを使用した。静電的相互の総和には Ewald 精度パラメータ 0.4184 J/mol の Ewald 総和法を使用した。なお、ガス分子の部分点電荷は QEq (charge equilibration)法[40]を用いて決定した。

本研究では、MMMs のフィラーとして非常に小さい MFI 型のゼオライト結晶が用いられ、結晶の基本的な単位である TO<sub>4</sub>ユニット(T=Si, Al, Ti, B など)における T サイトがすべてシリカのモデルを採用した。MFI 型のゼオライト構造は斜方晶系に分類され、直交座標系( $a, b, c$ )のうち  $a$  軸方向にジグザグな 10 員環細孔(0.55 nm×0.51 nm)を、 $b$  軸方向にストレートな 10 員環細孔(0.56 nm×0.53 nm)を有する。MFI ゼオライトは CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合系において分子ふるい効果は小さいものの、CO<sub>2</sub>を選択的に吸着するため CO<sub>2</sub> 選択性を有することが知られている[41]。吸着等温線の計算では、MFI 型ゼオライトの結晶構造を IZA (International Zeolite Association)より引用した。単位セルは MFI 結晶の基本セルの 2×

2×3 から構成され、 $a = 4.0 \text{ nm}$ ,  $b = 3.9 \text{ nm}$ , and  $c = 4.0 \text{ nm}$  の寸法である。ゼオライトは一般的に剛直な結晶構造を有していることから、GCMC 法だけを用いて吸着等温線を計算した。GCMC 法の計算条件は PIM-1 と同様のものを使用した。なお、ゼオライトの部分点電荷は QEq 法から得られた電荷を各原子で平均化した値を用いた。

## 6.2.2 非平衡分子動力学シミュレーション

PIM-1 のみで構成された Neat モデルと、PIM-1 膜に MFI の粒子を 1 つ添加した MMMs モデルを用いて NEMD シミュレーションを 40 ns 実施した。前項で作成した PIM-1 の分子モデルを最小ユニットとし、Neat モデルには 20 ユニット分の分子モデルがパッキングした(Fig.6.1(a))。MMMs モデルには PIM-1 の分子モデル 19 ユニットと MFI 粒子モデル 1 個をパッキングした(Fig.6.1(b))。MFI のフィラーモデルは IZA から引用された MFI 型ゼオライトの単位セルを 1 辺が  $20 \text{ \AA}$  を超えるように整数倍された結晶モデルを作成し、MFI フィラーの表面が O 原子で終端されるように切り抜いた。

パッキングには、Fig.6.1 に示されるように、分子モデルの上下に配置された壁に圧力を加えて圧縮する方法を用いた。この手法を用いることにより、平坦な表面を持つ膜のモデルの作成が可能になる。パッキングされた MMMs モデルにおけるフィラーの割合は 12.4 wt% であった。NEMD シミュレーションのスキームには第 3 章におけるガス分子の透過シミュレーション手法として用いた[30]。CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> が等モルの混合ガスを Feed 側のガスとして用い、全圧が 1.0 MPa になるようにガス分子が気体の運動論に基づいて出現層から膜モデルに向けて発生した[42]。また、ガス分子を削除する層が膜モデルの下部に設定されたため、Permeate 側の圧力は 0 kPa となる。NEMD シミュレーション中は系全体で 323 K になるように温度を制御した。NEMD シミュレーションにおける MMMs の基本セルを Fig.6.2 に示す。NEMD シミュレーションでは MFI 型ゼオライトの結晶性を維持するためにフィラーの座標を固定して計算を実行した。この時の結晶粒子の配向性はガス分子の透過方向(膜を真上から俯瞰した方向)に MFI 型ゼオライトのストレートチャンネルが見えるように配置した(Fig.6.2(b), (c))。

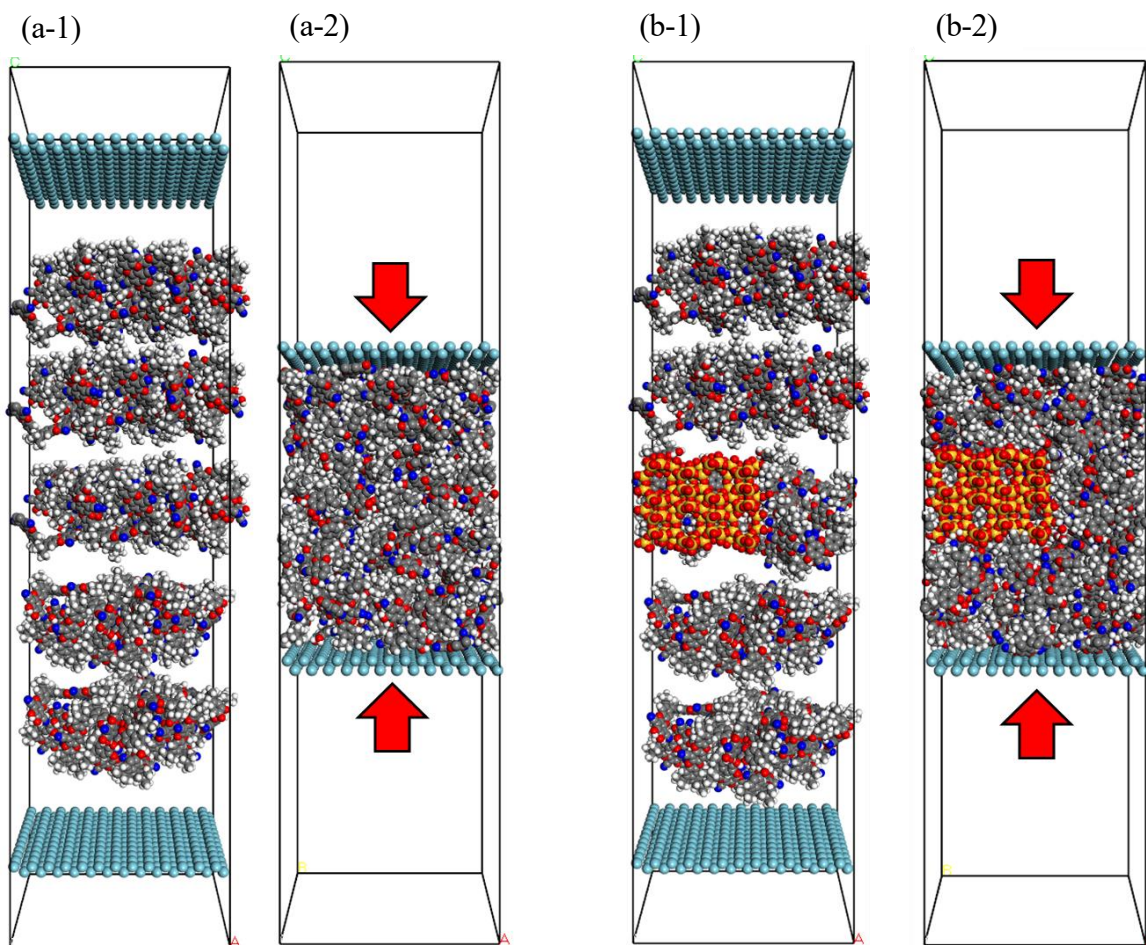


Fig.6.1 Construction of MMM model used in NEMD. (a) Neat membrane of PIM-1. (b) MFI/PIM-1 MMM. (1) Initial model before compression. (2) Membrane model after compression. The atoms by CPK model represent the silica atoms in yellow, oxygen atoms in red, carbon atoms in gray, nitrogen atoms in blue, hydrogen atoms in white, and atom-consisting walls in light blue.

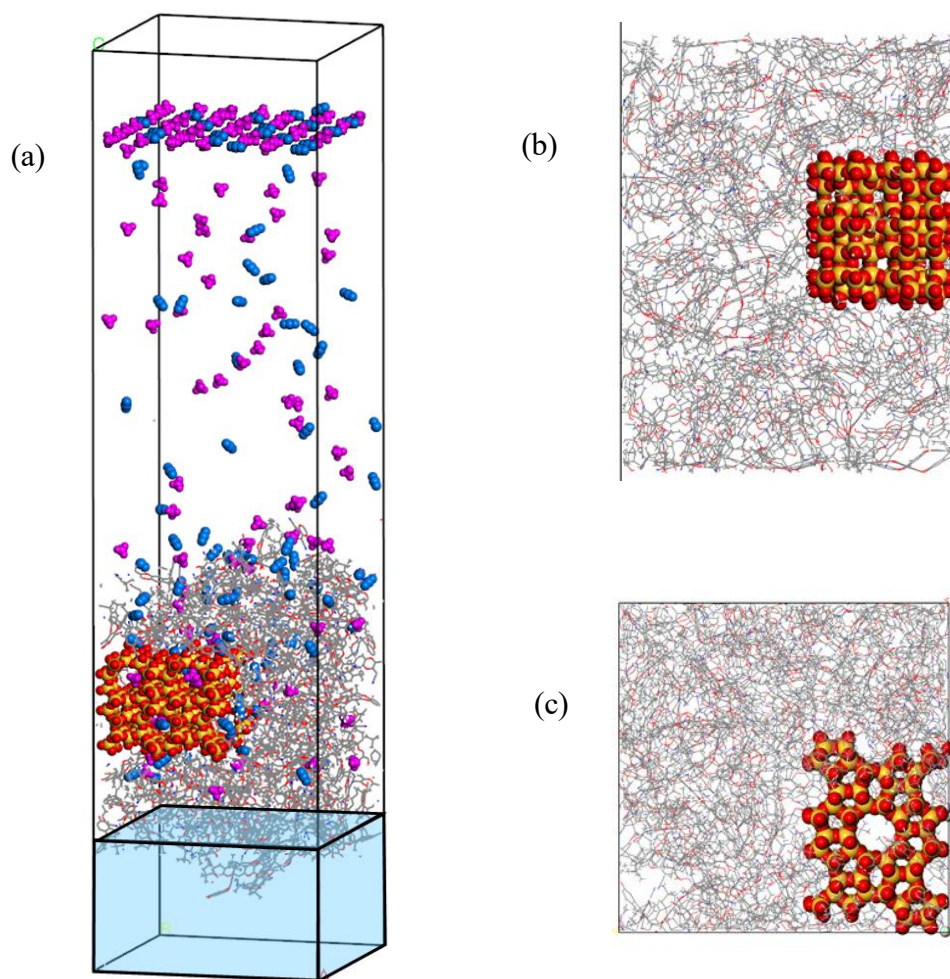


Fig.6.2 The unit cells used in NEMD simulation. (a) Whole of the unit cell. The box at the bottom of the unit cell is the removal region where permeating molecules are removed. (b) Cross-sectional view of MMM model, and (c) the top view of MMM surface. The PIM-1 was represented by the framework model. The gas molecules and MFI filler are represented by CPK spheres. CO<sub>2</sub> molecules are shown in blue, CH<sub>4</sub> molecules purple, silica atoms in MFI in yellow and oxygen atoms in MFI in red.

### 6.2.3 MMMs における透過選択性の予測

MMMs におけるガスの透過係数はマトリックスおよびフィラーそれぞれのガス透過係数を数学的なモデルに代入することで予測可能である。本研究では、Maxwell モデルおよび Bruggeman モデルを用いて PIM-1/MFI における CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の透過係数を予測した。Maxwell モデル(Eq.(6.1))はフィラーの体積分率が 20 % 以下の場合に MMMs における実験的なガス透過係数をよく再現することが知られている。

$$P_c = P_m \frac{P_f \cdot (1 + 2\phi_f) + P_m \cdot (2 - 2\phi_f)}{P_f \cdot (1 - \phi_f) + P_m \cdot (2 + \phi_f)} \quad \dots(6.1)$$

ここで、 $P_c$  は MMMs の透過係数、 $P_m$  はマトリックスの透過係数、 $P_f$  はフィラーの透過係数、 $\phi_f$  はフィラーの体積分率である。PIM-1 の透過係数は NEMD シミュレーションから得られた値を用いた。また、MFI ゼオライトの透過係数は、2 章で得られた完全結晶の MFI 膜における CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスの NEMD シミュレーションの結果を用いた。Maxwell モデルではフィラーまわりの流れは存在しないと仮定され、void などの界面の影響について考慮されていない。Bruggeman モデル(Eq.(6.2))は Maxwell モデルに Void の影響を考慮したものである。

$$\left[ \frac{(P_c/P_m) - (P_f/P_m)}{1 - (P_f/P_m)} \right] \cdot \left( \frac{P_c}{P_m} \right)^{-1/3} = 1 - \phi_f \quad \dots(6.2)$$

Eq.(6.1)や Eq.(6.2)より得られた透過係数を用いて、フィラーの体積分率に対する MMMs の透過選択性比( $S_c/S_m$ )を予測した(Eq.(6.3)、Eq.(6.4))。

$$\text{Maxwell : } \left( \frac{S_c}{S_m} \right) = \frac{1 + 2\phi_f}{1 - \phi_f} \cdot \frac{2 + \phi_f}{2 - 2\phi_f} \quad \dots(6.3)$$

$$\text{Bruggeman : } \left( \frac{S_c}{S_m} \right) = \frac{1}{(1 - \phi_f)^{9/2}} \quad \dots(6.4)$$

ここで、 $S_c$  は MMMs の透過係数、 $S_m$  はマトリックスの透過係数である。

## 6.3 結果および考察

### 6.3.1 PIM-1 および MFI 型ゼオライトにおける CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の吸着等温線

PIM-1 モノマーの 5 量体を 1 本鎖とした分子構造 22 個がパッキングされ、Quenching MD 法により PIM-1 の分子モデルが作成された。Quenching MD 計算後のユニットセルの密度は 1.05 g/cm<sup>3</sup> ほどで平衡化し、文献で報告されている PIM-1 の密度[43]とおおよそ一致した。Fig.6.3 に PIM-1 および Silicalite-1 における CO<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> の吸着等温線を示す。Fig.6.3(a)に示されるように、PIM-1 における吸着等温線はどちらのガスの吸着量も Exp.の結果におおよそ一致した。この結果は GCMC 法と Quenching MD 法を繰り返すスキームが PIM-1 の自由体積の増大に伴う吸着量の増加に対応したことを示している。すなわち、本研究で使用した MMMs-ガス分子間の原子間の相互作用パラメータが PIM-1 の構造変化を再現したことを示している。

一方、Fig.6.3(b)に示すように MFI 型ゼオライトにおける CO<sub>2</sub> および CH<sub>4</sub> の吸着等温線はどちらも Exp.と良好に一致した。低圧側の CO<sub>2</sub> の吸着量の勾配は CH<sub>4</sub> より大きく、競争吸着により高い CO<sub>2</sub> 選択性が得られると考えられる。MFI 型ゼオライトでは 1000 kPa においてどちらのガスも飽和吸着量[44]に近い値を示した。しかしながら、PIM-1 では圧力が増加するにつれて CO<sub>2</sub> の吸着量は緩やかに増加し続けていることから、飽和状態に達していないと考えられる。実験における吸着等温線の傾向も同様であることから、CO<sub>2</sub> の分圧が増加するほど PIM-1 内の自由体積が増加すると推測される。

単位セル中における自由体積の割合(Fractional Free Volume, FFV)を計算した結果、GCMC を実施する前の PIM-1 の FFV は 23 vol%であったのに対し、1000 kPa のシミュレーションが終了した後は 37 vol%であった。すなわち、CO<sub>2</sub> 分子が PIM-1 に吸着することによって PIM-1 の FFV が増加し、ポリマー構造が可塑化したことを示している。一方、無機多孔質の MFI ゼオライトの FFV は 31 vol%であった。したがって、PIM-1 は CO<sub>2</sub> が吸着することによって可塑化し、CO<sub>2</sub> の分圧が高いとき PIM-1 の吸着容積が MFI ゼオライトよりも大きくなると考えられる。

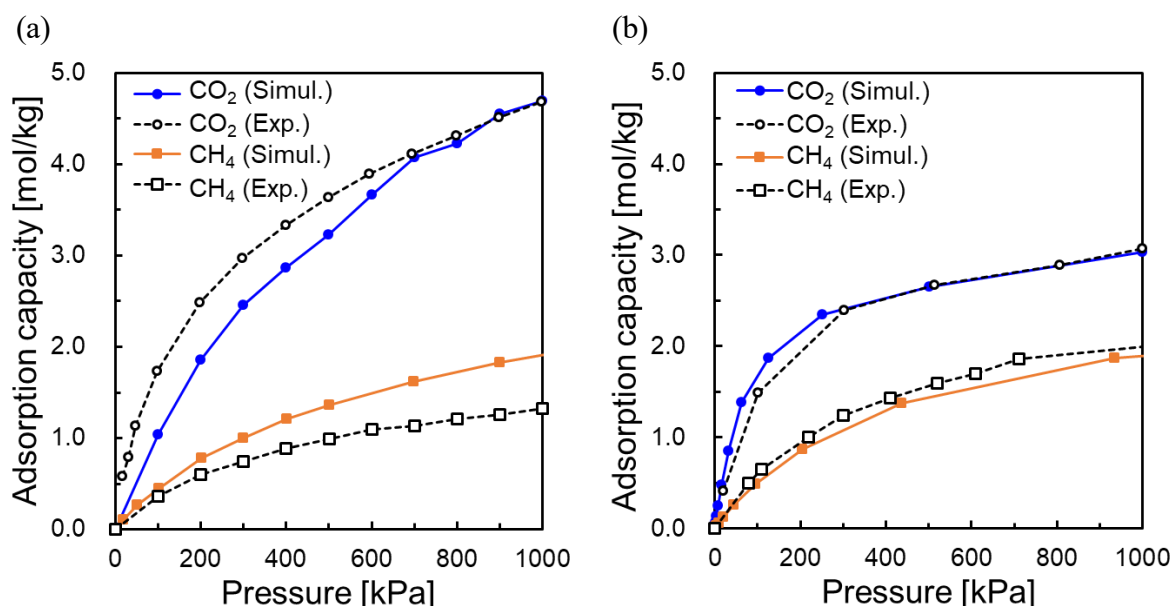


Fig.6.3 Calculated adsorption isotherms of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> gases for (a) PIM-1 and (b) MFI zeolite over the pressure up to 1000 kPa at 333 K. The experimental data were taken from ref. 19 for (a) and ref. 44 for (b). GCMC data shown as filled symbols, experimental data as open symbols.

### 6.3.2 NEMD 法による透過シミュレーション

Neat膜およびMMMsにおけるCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合ガスのNEMD透過シミュレーションを40ns実施した。Fig.6.4にNeat膜におけるNEMD透過シミュレーションのスナップショットを、Fig.6.5にMMMsのものをそれぞれ示す。Fig.6.5中の点線はパッキング直後の膜表面を示しており、点線間の距離はパッキング直後のMMMsの膜厚である。MFIフィラーは球状の原子で表されており、黄色がシリカ原子で赤色が酸素原子である。PIM-1は線状の原子で表示している。Neat膜とMMMsのどちらの場合においても、ガス分子は膜表面に吸着後、徐々に膜内部に拡散した。また、時間が経つにつれて両方の膜表面が徐々に点線を超え、膜の体積が増加した。これらはCO<sub>2</sub>分子がPIM-1に収着することによって膜が膨潤したことを示している。Neat膜では膜表面が全体的に膨らんだのに対し、MMMsでは不均一に膨潤した。

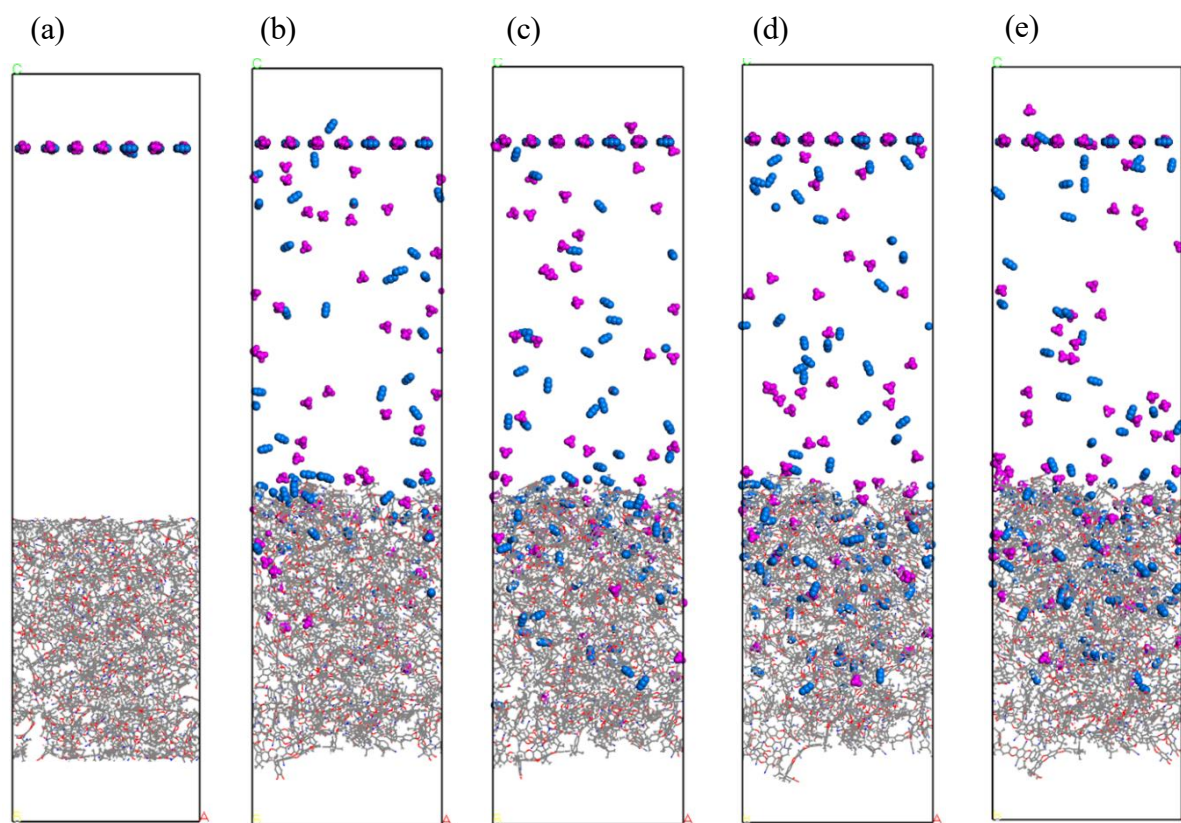


Fig.6.4 The snapshots of the simulation cell at different simulated times obtained from NEMD using the neat membrane model. Only the gas molecules were represented by a CPK model, whereas the polymer of PIM-1 were represented by lines. (a) 0 ns, (b) 10 ns, (c) 20 ns, (d) 30 ns, (e) 40 ns.

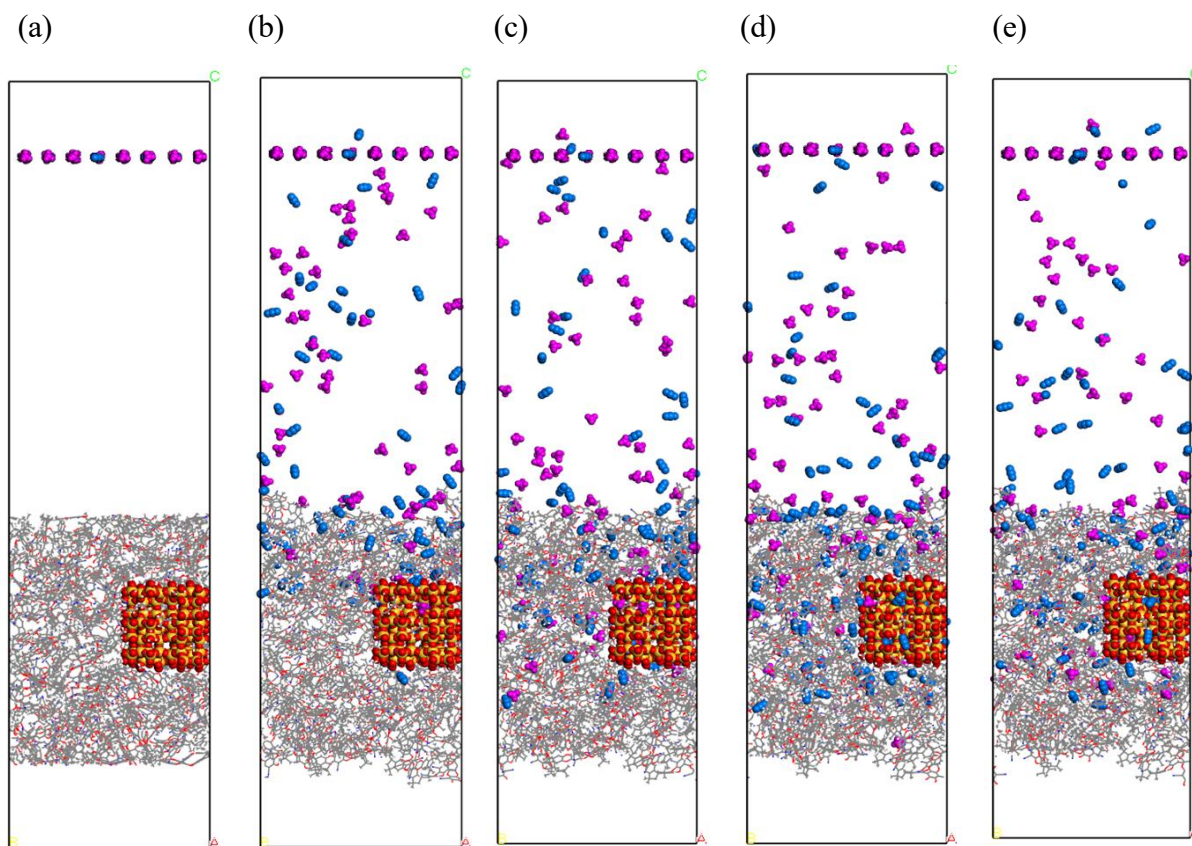


Fig.6.5 The snapshots of the unit cell at different simulated times obtained from NEMD using the MMM membrane model. The gas molecules and MFI filler were represented by CPK model, with silica atoms in yellow and oxygen atoms in red. (a) 0 ns, (b) 10 ns, (c) 20 ns, (d) 30 ns, (e) 40 ns.



40 ns の NEMD シミュレーションによって、MMMs のマトリックス相は 10.8 vol%増加し、Neat 膜は 15.4 vol%増加した。GCMC 法を用いた吸着シミュレーションでは CO<sub>2</sub> 吸着によって PIM-1 の FFV が 14%増加したことから、Neat 膜は完全に膨潤したと考えられる。実験的には完全に膨潤しないと考えられるが、本研究では非常に薄い Neat 膜のモデルを用いたため完全に膨潤した構造になったと考えられる。一方、MMMs は Neat 膜よりも体積変化量が小さいことがわかる。これは MFI フィラーの添加によって MMMs のマトリックス相の膨潤が抑制されたことを示している。Jusoh らは、ガラス状ポリマーにゼオライトフィラーを添加した場合、MMMs の可塑化圧力がポリマーのものよりも大きいことを報告している[45]。これはフィラーの添加がポリマーの膨潤を抑制したことを示唆している。また、Dutta らは EMD 法を用いてポリイミドと MFI フィラーの MMMs において、フィラーの周囲に高密度のポリマー層が形成されることを報告している[46]。すなわち、フィラーの周囲にあるポリマー分子の構造は変化が起りにくいと推測される。

本研究の NEMD の単位セルでは、膜の表面方向に周期境界条件を適用しており、MMMs は MFI フィラーが PIM-1 相内を膜表面方向に等間隔に並んだ構造をもつ。Fig.6.6 に膨潤する前後の MMMs の表面を示す。なお、表面を識別できるように Materials studio7.0 に搭載されている自由体積の解析ツールを用いて、原子の van der Waals 体積を可視化した。青色の面は原子の外表面を示し、灰色の面は原子の内表面を表している。Fig.6(a)より、MMMs の表面はフィラーの上部が凹んだ形状を示した一方、フィラーがない表面では盛り上がった形状を示した。これはフィラーの周囲だけではなく、フィラー間にある PIM-1 の膨潤が抑制されたことを示している。すなわち、MFI フィラー間において密なマトリックス相が形成されたことで、MMMs の膨潤が抑制されたと考えられる。以上のことから、PIM-1 に MFI フィラーを均一に分散させた MMMs は膜が完全に膨潤するような CO<sub>2</sub> 分圧が高い条件においても膜の膨潤が抑制されるため、より高圧なプロセスへの適用が可能になることを示唆している。

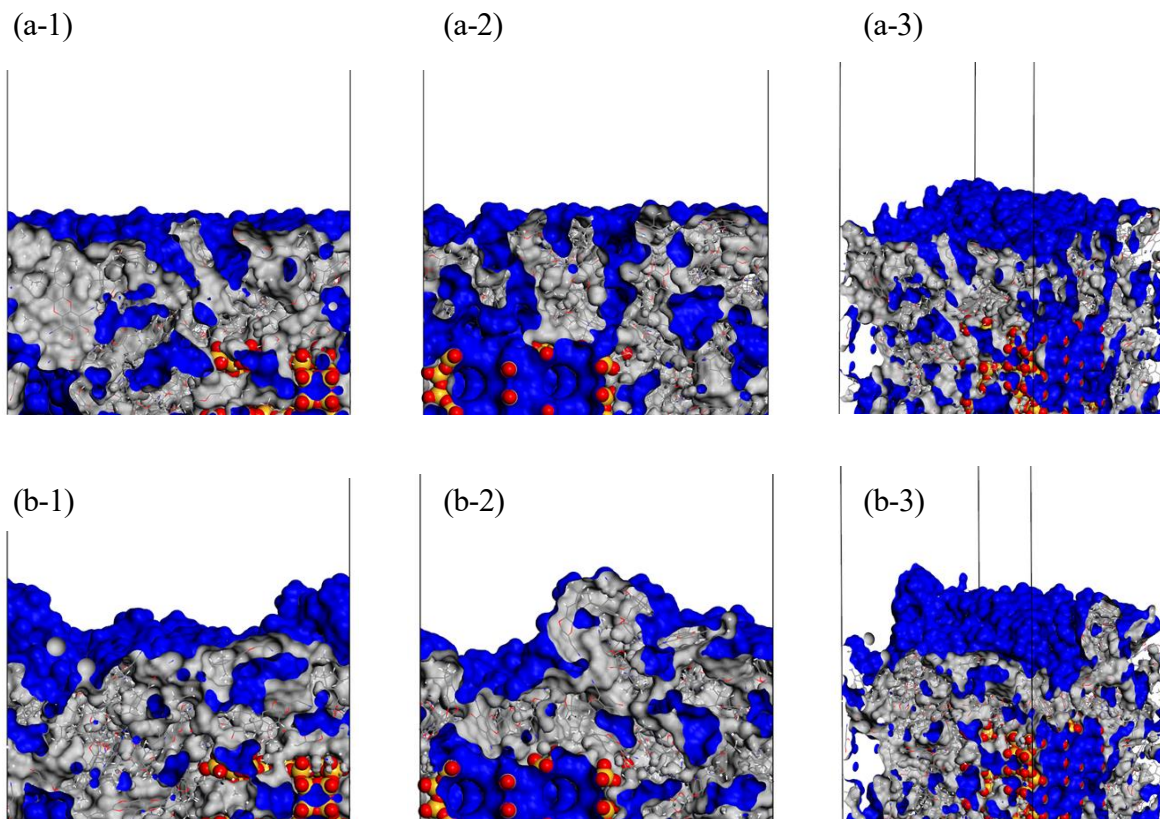


Fig.6.6 Schematic figure of the colony surface of the membrane surfaces before and after NEMD simulation. (a) indicates the initial structure. (b) indicates the structure after 40 ns of NEMD. (1) is the xz direction view. (2) is the yz direction view. (3) is the 3D-view. The surface of the polymer matrix and MFI cluster is indicated by blue, while the inside of the surface is represented by gray.

### 6.3.3 MMMs におけるガスの透過経路解析

Fig.6.7 に NEMD シミュレーションにおける透過したガスの分子数の経時変化を示す。Fig.6.7(a)より、Neat 膜におけるガス分子の透過数は 15ns 以降に単調に増加した。これは、15 ns で Neat 膜が完全に膨潤したことを示している。一方、MMMs では、Fig.6.7(b)に示されるように、25 ns 以降のガス分子の透過数が単調に増加した。MMMs では膨潤が抑制されたため、膜の透過が定常状態になるのに Neat 膜よりも長い時間が必要だったことを示唆している。

Table 6.1 に MMMs、PIM-1 膜における透過係数と分離係数を示す。なお、透過係数は膜の透過が 25ns で定常になったと判断し、それ以降の勾配から算出した。MMMs は CO<sub>2</sub> 選択性を発現したが、PIM-1 膜の CO<sub>2</sub> 選択性は発現しなかった。PIM-1 膜は高い CO<sub>2</sub> 選択性をもつことが実験的に報告されているが[47]、本研究の Neat 膜において CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の透過係数に差はほとんどない。これは膜モデルが非常に薄く、PIM-1 が膨潤した影響を大きいためだと考えられる。一般的にポリマー膜におけるガスの透過係数は溶解度係数と拡散係数の積で表される[48]。GCMC による吸着シミュレーションでは PIM-1 は CO<sub>2</sub> 選択性であったことから、NEMD シミュレーションではガスの拡散性が選択性に大きく寄与したと考えられる。つまり、PIM-1 膜が可塑化した影響が実験よりも相対的に大きく、CH<sub>4</sub> 分子が拡散しやすい膜であったため CO<sub>2</sub> 選択性が発現しなかったと考えられる。

一方、MMMs における CO<sub>2</sub> 透過係数は PIM-1 膜と同程度で、CH<sub>4</sub> 透過係数は PIM-1 膜の半分以下となった。この結果は PIM-1 の膨潤が MFI フィラーの添加によって抑制されたためだと考えられる。Dutta らの EMD シミュレーションによると、密なポリマー層では CH<sub>4</sub> 分子の拡散が CO<sub>2</sub> 分子よりも制限されるため、CO<sub>2</sub> 選択性が向上することが判明している[46]。つまり、マトリックス相の膨潤が抑制されたため、フィラー周辺の影響が相対的に大きくなったことを示唆している。

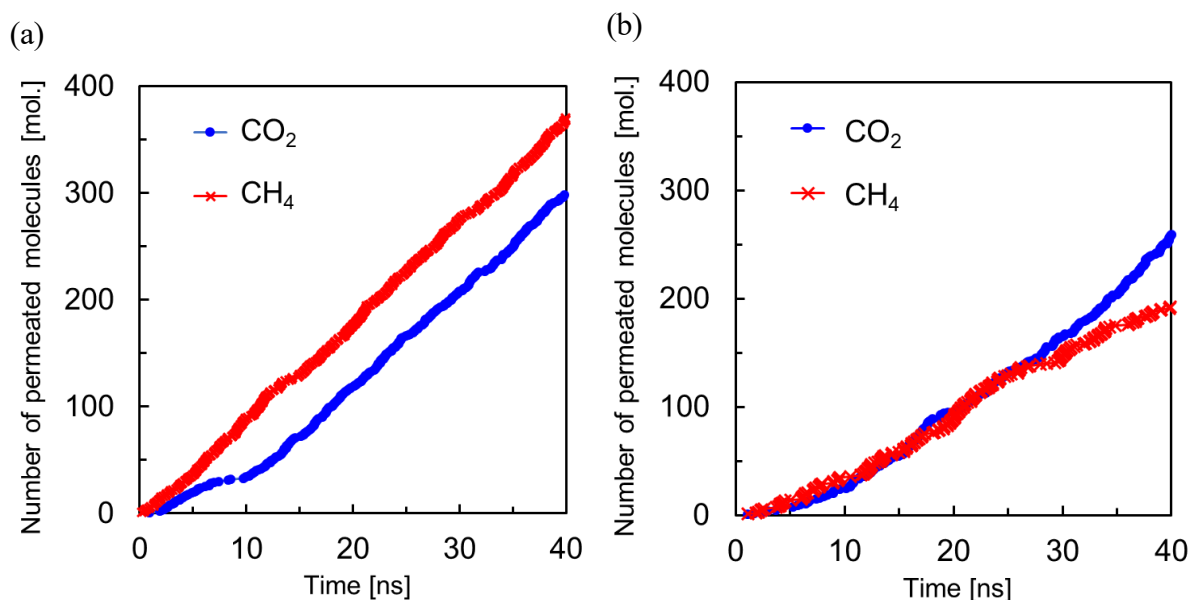


Fig.6.7 Changes in the number of permeated molecules through the (a) PIM-1 and (b) MMM membrane models.

Table 6.1 Calculated permeability and CO<sub>2</sub> selectivity on Neat membrane, Silicalite-1 and MMM.

	Neat membrane		MFI		MMM	
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
Permeability [Barrer]	27958	29954	69188	30318	23650	11201
CO <sub>2</sub> selectivity	0.93		2.2		2.1	

MMMs 内における構造がガスの透過に与える効果を詳細に調査するため、透過したガス分子の透過経路を解析した。Fig.6.8 は透過経路の区分と、透過した分子数に対するそれぞれの透過経路の割合を CO<sub>2</sub> 分子と CH<sub>4</sub> 分子で算出した結果である。透過経路は 3 種類に分類し、(A) は MFI フィラー内を透過した分子、(B) は MFI フィラーと PIM-1 相の界面を透過した分子、(C) は PIM-1 相のみを透過した分子である (Fig.6.8(a))。Fig.6.8(b) に示されるように、80% 以上の CO<sub>2</sub> 分子が MFI フィラー内部およびその界面を選択的に透過し、PIM-1 相のみを透過した分子はわずか 17% であった。一方、CH<sub>4</sub> 分子が PIM-1 相のみを透過した割合は 40% ほどであり、CO<sub>2</sub> 分子のように経路ごとの顕著な差は見られなかった (Fig.6.8(c))。Table 6.2 にそれぞれの経路におけるガスの透過係数および透過係数比を示す。経路 A と経路 B は CO<sub>2</sub> 選択性を示し、経路 C は Neat 膜の CO<sub>2</sub> 選択性とおおよそ一致した。興味深いことに経路 A と経路 B の CO<sub>2</sub> 選択性がほとんど同じ値を示した。Fan らはマトリックス材とフィラー材のどちらも CO<sub>2</sub> との高い親和性を持つ MMMs ではマトリックス-フィラーの空隙には CO<sub>2</sub> が選択的に吸着したことを報告している [31]。つまり、PIM-1 と MFI フィラーのどちらもが CO<sub>2</sub> と高い親和性を有するため、これらによって形成される界面がフィラーの内部と同じくらい CO<sub>2</sub> の透過経路として機能したと推測される。以上のことから、CO<sub>2</sub> の透過は MFI フィラー内部およびその周囲の空隙がメジャーとなり、膨潤が抑制された PIM-1 相では透過しにくいことが示唆された。

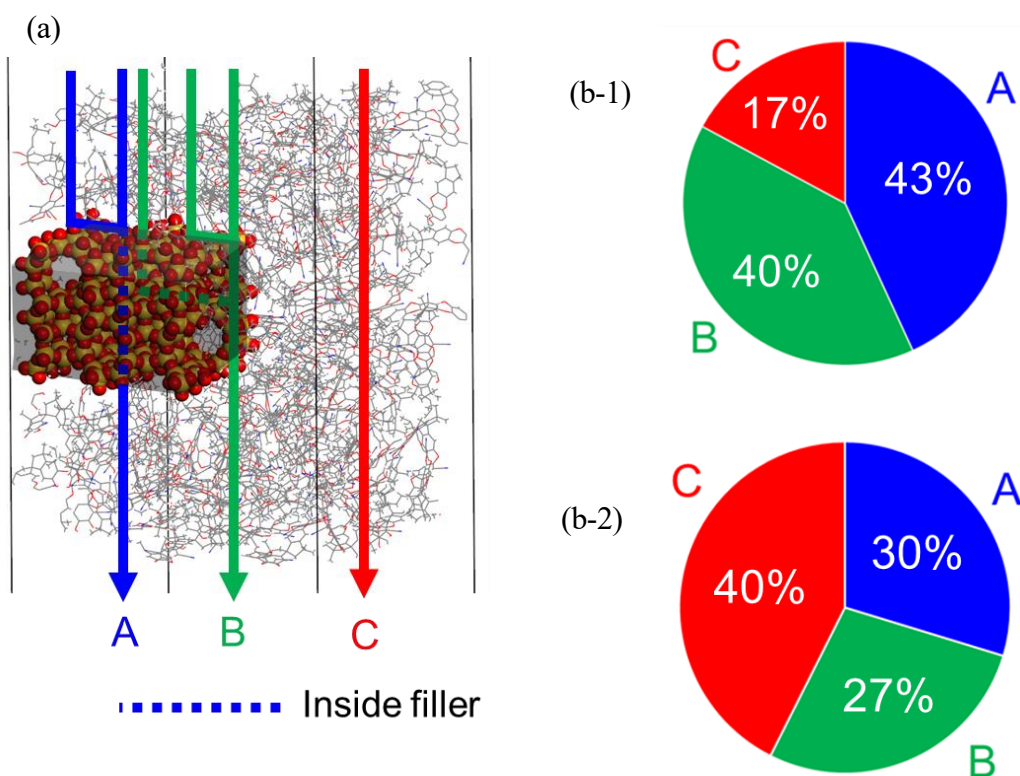


Fig.6.8 Analysis of permeation pathways on MMMs from NEMD. (a) the schematic of three different permeation paths, where A is the path through both the filler and matrix, B is the path through the void and matrix, and C is the path through the matrix. (b-1) and (b-2) show the ratio of each permeation path for permeal CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, respectively.

Table 6.2 Permeability and selectivity for different permeation pathways calculated from the NEMD result shown in Table 6.1.

	Permeability [Barrer]		$\alpha_{CO_2/CH_4}$
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
A	10169	3360	3.0
B	9459	3024	3.1
C	4020	4480	0.90

Fig.6.9 にそれぞれの透過経路においてガス分子が透過に要した時間を解析した結果を示す。平均透過時間( $t_{Ave.}$ )はグラフの中央値である。Fig.6.9 に示されるように、 $CO_2$  と  $CH_4$  のどちらもフィラー内部における  $t_{Ave.}$  は PIM-1 相の半分以下となり、フィラー内部のガスの透過速度はマトリックス相よりも高速であることが示唆された。高分子膜に多孔質材料をブレンドする目的の一つはガスの拡散性の増加である。つまり、NEMD シミュレーションの結果を透過経路ごとに解析することはこれらの効果を定量化することに非常に有効であることを示した。また、MFI フィラー内部および PIM-1 相において  $CH_4$  は  $CO_2$  よりも早く透過した。これは MFI ゼオライトと PIM-1 膜に対して  $CO_2$  が  $CH_4$  よりも強く吸着したためだと考えられる。ガスの透過はゼオライト膜では表面拡散機構[49]によって、高分子膜では溶解拡散機構[48]によって記述される。これらの理論に基づくとガスの拡散性は膜内の吸着量に依存し、高濃度であるほど拡散性は低下する。よって、膜内に多く吸着した  $CO_2$  の拡散性は低下し、吸着量の少ない  $CH_4$  は早く拡散したと考えられる。

Neat 膜における  $t_{Ave.}$  を算出したところ、 $CO_2$  は 1.2 ns となり、 $CH_4$  は 0.8 ns となった。これは MMMs 内の PIM-1 相においてガスの透過性が低下していることを示しており、マトリックス相の膨潤が抑制されたことでガスの透過速度が低下したと推測される。一方、界面においては  $CO_2$  の透過時間が  $CH_4$  よりも短く、界面における  $CH_4$  の透過時間は他の経路よりも長かった。つまり、PIM-1 と MFI フィラーを混合した MMMs による  $CO_2/CH_4$  分離において、MMMs 内の界面は  $CO_2$  の透過を加速させる一方で  $CH_4$  の透過を遅くされる効果があることを示唆している。

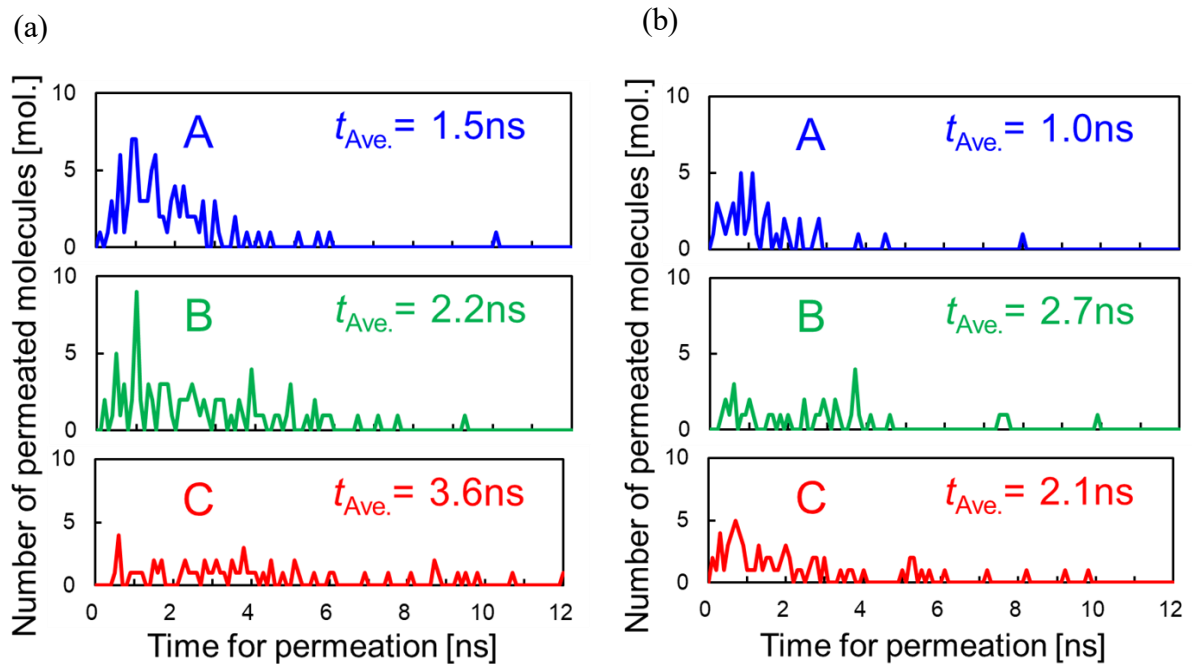


Fig.6.9 The distribution of the time for permeation through MMM model along different permeation paths (see the caption of Fig.6.8 for the notation). (a) and (b) are distributions for  $CO_2$  and  $CH_4$ , respectively. Average times needed for permeation are shown as  $t_{Ave.}$ .

### 6.3.4 NEMD 透過シミュレーション結果と透過モデルによる予測結果の比較

Fig.6.10 は PIM-1 に MFI フィラーを混合することによる選択性の向上効果( $S_{\text{MMMs}}/S_{\text{PIM-1}}$ )について、MMMs における透過モデルから予測した結果と NEMD の結果を示したものである。なお、 $S_{\text{MMMs}}$  は MMMs の、 $S_{\text{PIM-1}}$  は PIM-1 膜の  $\text{CO}_2$  選択性である。MMMs の透過係数比は原理的にマトリックスおよびフィラーそれぞれの透過係数比の間になると考えられている[20]。Maxwell モデル[19]および Bruggeman モデル[50]に基づく透過選択性比の予測は、フィラーの形状係数を導入することによって、フィラーの体積分率のみから解析的に解くことが可能となる。それぞれの透過モデルから透過選択性比( $S_{\text{MMMs}}/S_{\text{PIM-1}}$ )を予測した。Fig.6.10 に示されるように、MMMs における NEMD の結果は透過モデルによる予測値よりも大きくなった。これは、NEMD 計算の結果が完全に膨潤した PIM-1 膜に MFI フィラーを添加した際に得られる最大の選択性を示しているためだと考えられる。

また、MMMs の材料とガス間の親和性も重要な要素だと考えられる。Maxwell モデルではフィラーが理想的に分散した MMMs における透過係数比を予測でき、Bruggeman モデルはこのモデルにフィラーとマトリックスが形成する界面の効果を考慮したものである。しかしながら、Bruggeman モデルは混合させる材料とガスとの親和性を考慮していない。つまり、NEMD の結果は MMMs における空隙が有効な  $\text{CO}_2$  の透過経路として機能した際の分離性能を示していると考えられる。以上のことから、 $\text{CO}_2$  と親和性の高い界面を MMMs に形成させることで、マトリックス材が完全に膨潤するような高い  $\text{CO}_2$  分圧下においても MMMs の分離性能が維持される可能性があることが示唆された。

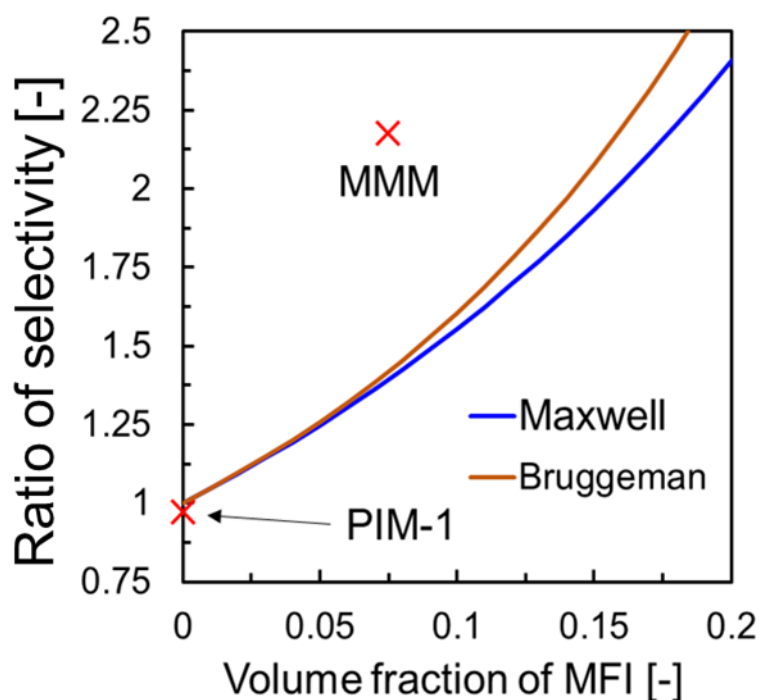


Fig.6.10 Comparison of the ratio of the  $\text{CO}_2$  selectivity with that for the PIM-1 membrane model. The changes in the ratio of the selectivity calculated from the permeation models are also shown.



## 6.4 まとめ

本章では、PIM-1 に MFI 型ゼオライトを混合した MMM における界面構造が  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  混合ガスの透過に与える影響を NEMD 法により検討し、MMM モデルにおけるガス透過をシミュレートすることに成功したことを報告している。フィラーとマトリックスの界面における空隙、マトリックス、フィラーを同時に透過させる NEMD シミュレーションを実施した。NEMD シミュレーションの結果、PIM-1 膜に 12.4 wt% の MFI 型ゼオライトフィラーを均一に配置することでマトリックス相の膨潤が抑制され、高い  $\text{CO}_2$  分圧下においても高い  $\text{CO}_2$  選択性を示すことが明らかになった。また、NEMD の結果に対してガスの透過経路を調査したところ、80% 以上の  $\text{CO}_2$  分子がフィラー内部と界面の空隙を透過したことがわかった。これはフィラーの占める表面積比を考慮しても非常に大きい。高分子膜に多孔質材料を混合する目的の 1 つはガスの拡散性を向上させることである。NEMD の結果は、MMM ではマトリックスとフィラーの界面における透過にもこの効果が現れることを明確に示唆している。界面における  $\text{CO}_2$  と  $\text{CH}_4$  の透過係数比はフィラー内部と同程度であり、界面の影響により  $\text{CO}_2$  分離性能を向上することが確認されました。この結果は、MMM は膜内のフィラーの配置に制御することでマトリックス相の膨潤を抑制でき、 $\text{CO}_2$  との親和性の高い界面を導入することでフィラーによる選択性の向上効果を最大化できることを示唆している。

## References

- [1] E. S. Rubin, J. E. Davison, H. J. Herzog, The cost of CO<sub>2</sub> capture and storage, *Int. J. Greenh. Gas Control.* **40** (2015), 378-400.
- [2] R. W. Baker, K. Lokhandwala, Natural Gas Processing with Membranes: An Overview, *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** (2008), 2109-2121.
- [3] P. Bernardo, E. Drioli, G. Golemme, Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** (2009), 4638-4663.
- [4] D. F. Sanders, Z. P. Smith, R. Guo, L. M. Robeson, J. E. McGrath, D. R. Paul, B. D. Freeman, Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review, *Polymer* **54** (2013), 4729-4761.
- [5] N. Kosinov, J. Gascon, F. Kapteijn, E. J. M. Hensen, Recent developments in zeolite membranes for gas separation, *J. Membr. Sci.* **499** (2016), 65-79.
- [6] K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, Preparation and gas permeation properties on pure silica CHA-type zeolite membranes, *J. Membr. Sci.* **522** (2017), 363-370.
- [7] L. M. Robeson, The upper bound revisited, *J. Membr. Sci.* **320** (2008), 390-400.
- [8] A. F. Ismail, W. Lorna, Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane, *Sep. Purif. Technol.* **27** (2002), 173-194.
- [9] J. Dechnik, J. Gascon, C. J. Doonan, C. Janiak, C. J. Sumbly, Mixed-Matrix Membranes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** (2017), 9292-9310.
- [10] C. R. Mason, M. G. Buonomenna, G. Golemme, P. M. Budd, F. Galiano, A. Figoli, K. Friess, V. Hynek, New organophilic mixed matrix membranes derived from a polymer of intrinsic microporosity and silicalite-1, *Polymer* **54** (2013), 2222-2230.
- [11] Z. Zhang, H. T. H. Nguyen, S. A. Miller, S. M. Cohen, polyMOFs: A Class of Interconvertible Polymer-Metal-Organic-Framework Hybrid Materials, *Angew. Chem.* **127** (2015), 6250-6255.
- [12] S. Kanehashi, H. Gu, R. Shindo, S. Sato, T. Miyakoshi, K. Nagai, Gas permeation and separation properties of polyimide/ZSM-5 zeolite composite membranes containing liquid sulfolane, *J. Appl. Polym. Sci.* **128** (2012), 3814-3823.
- [13] R. Mahajan, W. J. Koros, Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 1, *Polymer Eng. and Sci.* **42** (2004), 1420-1431.
- [14] M. M. H. S. Buddin, A. L. Ahmad., A review on metal-organic frameworks as filler in mixed matrix membrane: Recent strategies to surpass upper bound for CO<sub>2</sub> separation, *J. CO<sub>2</sub> Utilization* **51** (2021), 101616.
- [15] S. Kanehashi, G. Q. Chen, C. A. Scholes, B. Ozcelik, C. Hua, L. Ciddor, P. D. Southon, D. M. D'Alessandro, S. E. Kentish, Enhancing gas permeability in mixed matrix membranes through tuning the nanoparticle properties, *J. Membr. Sci.* **15** (2015), 49-55.
- [16] K. Chen, L. Ni, H. Zhang, C. Xiao, L. Li, X. Guo, J. Qi, C. Wang, X. Sun, J. Li, Incorporating KAUST-7 into PIM-1 towards mixed matrix membranes with long-term stable CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance, *J. Membr. Sci.* **661** (2022), 120848.
- [17] S. Kanehashi, M. Kishida, T. Kidesaki, R. Shindo, S. Sato, T. Miyakoshi, K. Nagai, CO<sub>2</sub> separation properties of a glassy aromatic polyimide composite membranes containing high-content 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid, *J. Membr. Sci.* **430** (2013), 211-222.

- [18] T. Chung, L. Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja, Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation, *Prog. Polym. Sci.* **32** (2007), 483-507.
- [19] R. H. B. Bouma, A. Checchetti, G. Chidichimo, E. Drioli, Permeation through a heterogeneous membrane: the effect of the dispersed phase, *J. Membr. Sci.* **128** (1997), 141-149.
- [20] T. T. Moore, R. Mahajan, D. Q. Vu, W. J. Koros, Hybrid membrane materials comprising organic polymers with rigid dispersed phases, *AIChE J.* **50** (2004), 311-321.
- [21] R. Pal, New Models for Thermal Conductivity of Particulate Composites, *J. Reinf. Plast. Compos.* **26** (2007), 643-651.
- [22] B. Shimekit, H. Mukhtar, T. Murugesan, Prediction of the relative permeability of gases in mixed matrix membranes, *J. Membr. Sci.* **373** (2011), 152-159.
- [23] A. Gonciaruk, K. Althumayri, W. J. Harrison, P. M. Budd, F. R. Siperstein, PIM-1/graphene composite: A combined experimental and molecular simulation study, *Micropor. Mesopor. Mater.* **209** (2015), 126-134.
- [24] N. Vergadou, D. N. Theodorou, Molecular Modeling Investigations of Sorption and Diffusion of Small Molecules in Glassy Polymers, *Membranes* **9** (2019), 98-133.
- [25] M. Asghari, M. Mosadegh, H. R. Harami, Supported PEBA-zeolite 13X nano-composite membranes for gas separation: Preparation, characterization and molecular dynamics simulation, *Chem. Eng. Sci.* **187** (2018), 67-78.
- [26] M. Dehghani, M. Asghari, A. F. Ismail, A. H. Mohammadi, Molecular dynamics and Monte Carlo simulation of the structural properties, diffusion and adsorption of poly (amide-6-b-ethylene oxide)/Faujasite mixed matrix membranes, *J. Mol. Liq.* **242** (2017), 404-415.
- [27] M. Balçık, S. B. Tantekin-Ersolmaz, M. G. Ahunbay, Interfacial analysis of mixed-matrix membranes under exposure to high-pressure CO<sub>2</sub>, *J. Membr. Sci.* **607** (2020), 118147.
- [28] I. Salahshoori, A. Babapoor, A. Seyfaee, Elevated performance of the neat, hybrid and composite membranes by the addition of nanoparticles (ZIF-67): A molecular dynamics study, *Polym. Bulletin* **79** (2022), 3595-3630.
- [29] M. Zhai, T. Yoshioka, J. Yang, J. Wang, D. Zhang, J. Lu, Y. Zhang, Molecular dynamics simulation of small gas molecule permeation through CAU-1 membrane, *Chinese J. Chem. Eng.* **33** (2021), 104-111.
- [30] F. Hirose, M. Miyagawa, H. Takaba, Selectivity enhancement by the presence of grain boundary in chabazite zeolite membranes investigated by non-equilibrium molecular dynamics, *J. Membr. Sci.* **632** (2021), 119348.
- [31] D. Fan, A. Ozcan, N. A. Ramsahye, D. Zhao, G. Maurin, R. Semio, Is Porosity at the MOF/Polymer Interface Necessarily an Obstacle to Optimal Gas-Separation Performances in Mixed Matrix Membranes?, *ACS Mater. Lett.* **3** (2021), 344-350.
- [32] A. Ozcan, R. Semio, G. Maurin, A. O. Yazaydin, Modeling of Gas Transport through Polymer/MOF Interfaces: A Microsecond-Scale Concentration Gradient-Driven Molecular Dynamics Study, *Chem. Mater.* **32** (2020), 1288-1296.
- [33] X. Kong, J. Liu, An Atomistic Simulation Study on POC/PIM Mixed-Matrix Membranes for Gas Separation, *J. Phys. Chem. C* **123** (2019), 15113-15121.
- [34] M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, D. Wang, Solution-Processed, Organophilic Membrane Derived from a Polymer of Intrinsic Microporosity, *Adv. Mater.* **16** (2004), 456-459.
- [35] L. J. Abbott, K. E. Hart, C. M. Colina, Polymatic: a generalized simulated polymerization algorithm for

- amorphous polymers, *Theor. Chem. Acc.* **132** (2013), 1334-1353.
- [36] O. Hölck, M. Böhning, M. Heuchel, M. R. Siegert, D. Hofmann, Gas sorption isotherms in swelling glassy polymers—Detailed atomistic simulations, *J. Membr. Sci.* **428** (2013), 523-532.
- [37] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, Equation of State Calculations by Fast Computing Machines, *J. Chem. Phys.* **21** (1953), 1087-1092.
- [38] S. D. O'Connor, P. E. Smith, F. Al-Obeidi, B. M. Pettitt, Quenched Molecular Dynamics Simulations of Tuftsin and Proposed Cyclic Analogues, *J. Med. Chem.* **35** (1992), 2870-2881.
- [39] H. Sum, S. J. Mumby, J. R. Maple, A. T. Hagler, An an intio CFF93 all-atom force field for polycarbonates, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994), 2978-2987.
- [40] A. K. Rappe, W. A. Goddard, Charge equilibration for molecular dynamics simulations, *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 3358-3363.
- [41] M. R. Othman, S. C. Tan, S. Bhatia, Separability of carbon dioxide from methane using MFI zeolite–silica film deposited on gamma-alumina support, *Micropor. Mesopor. Mater.* **121** (2009), 138-144.
- [42] T. Yoshioka, T. Tsuru, M. Asaeda, Molecular dynamics studies on gas permeation properties through microporous silica membranes, *Sep. Purif. Tech.* **25** (2001), 441-449
- [43] G. S. Larsen, K. E. Hart, C. M. Colina, Predictive simulations of the structural and adsorptive properties for PIM-1 variations, *Mol. Simul.* **40** (2014), 599-609.
- [44] R. Babarao, Z. Hu, J. Jiang, Storage and Separation of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in Silicalite, C<sub>168</sub> Schwarzite, and IRMOF-1: A Comparative Study from Monte Carlo Simulation, *Langmuir* **23** (2007), 659-666.
- [45] N. Jusoh, Y. F. Yeong, K. K. Lau, A. M. Shariff, Enhanced gas separation performance using mixed matrix membranes containing zeolite T and 6FDA-durene polyimide, *J. Membr. Sci.* **525** (2017), 175-186.
- [46] Q. Song, S. Cao, R. H. Pritchard, B. Ghalei, S. A. Al-Muhtaseb, E. M. Terentjev, A. K. Cheetham, E. Sivaniah, Controlled thermal oxidative crosslinking of polymers of intrinsic microporosity towards tunable molecular sieve membranes, *Nature Communications* **5** (2014), 4813-4825.
- [47] R. C. Dutta, S. K. Bhatia, Structure and Gas Transport at the Polymer–Zeolite Interface: Insights from Molecular Dynamics Simulations, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018), 5992-6005.
- [48] T. Graham F. R. S., LV. On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa, *Phil. Mag. S.* **32** (1866), 401-420.
- [49] R. Krishna, J. A. Wesselingh, The Maxwell-Stefan approach to mass transfer, *Chem. Eng. Sci.* **52** (1997), 861-911.
- [50] R. Pal, Permeation models for mixed matrix membranes, *J. Colloid Interface Sci.* **317** (2008), 191-198.

## 第7章 総括

本研究では、非平衡分子動力学(NEMD)法を用いて、ゼオライト膜および MMMs (Mixed Matrix Membranes)における CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離を対象にした透過シミュレーションを行ない、ガス透過機構に関する以下の知見を得た。さらに、ゼオライト膜や MMMs の膜材の内部においてゼオライト結晶間や高分子-ゼオライト結晶間に形成される微細な空間におけるガスの透過機構についても検討し、高圧の CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガス分離に有効な膜材の設計指針について以下の知見を得た。

第2章では、MS 理論と分子シミュレーションを併用した透過予測法について述べ、代表的なゼオライト膜である MFI 膜における CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスの透過予測を行なった。さらに、NEMD 法による CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスの透過シミュレーションを完全結晶の MFI 型ゼオライト膜モデルにて行ない、MS モデルによる予測結果および実験結果と比較することで、NEMD シミュレーションの妥当性について検証した。その結果、NEMD シミュレーションで得られた分離係数は MS モデルによる予測結果や実験データとほぼ一致した。NEMD シミュレーションにおける透過係数は MS モデルより予測された値よりも実験データに近い値を示した。これらの結果より、ゼオライト中のガスの吸着特性を良好に再現できる力場パラメータを使用することで、NEMD シミュレーションはより実験データに近い結果を計算できることを示した。

第3章では、CHA ゼオライト膜における結晶粒界が CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 混合ガスにおけるガス透過性および CO<sub>2</sub> 選択性に与える影響を調べるために、完全結晶型膜モデルと粒界を導入した膜モデルの NEMD シミュレーションを行った。その結果、CHA 型の完全結晶ゼオライト膜は、膜表面における結晶の配向によって分離性能が異なるものの、分子篩効果による高い CO<sub>2</sub> 選択性を示すことがわかった。検討したガス圧下では、CO<sub>2</sub> 分子が結晶粒界に選択的に吸着する様子が観察でき、その結果、CHA 膜の CO<sub>2</sub> 分離性能が向上した。膜表面に開口しない結晶粒界が存在する場合、膜内部で CO<sub>2</sub> 分子が凝縮することにより分子篩効果よりも高い CO<sub>2</sub> 選択性が発現する可能性が示唆された。一方、結晶粒界が膜表面に開口している場合、粒界における CO<sub>2</sub> 分子の凝縮によって CH<sub>4</sub> の透過を阻害しつつ、ゼオライト結晶よりも高い CO<sub>2</sub> 透過係数を示すことがわかった。これらの結果から、粒界構造を精密に制御したゼオライト膜は、完全な結晶のゼオライト膜よりも凝縮性ガスに対する選択性と透過性を高めることが可能であることが示された。

第4章では、NEMD 法を用いて粒界制御型 CHA 型ゼオライト膜における混合ガス透過シミュレーションを行ない、高圧で CHA 膜の CO<sub>2</sub> 分離性能を低下する要因について調査するとともに、実プラント条件の分離に適した CHA 型ゼオライト膜構造について検討した。その結果、高圧ではゼオライト結晶内において拡散が遅い CH<sub>4</sub> によって CO<sub>2</sub> の透過が阻害されることがわかった。また、粒界制御型 CHA 膜における NEMD シミュレーションにより、高圧下でも粒界に CO<sub>2</sub> が選択的に吸着することが明らかになった。さらに、完全結晶型の CHA 膜は結晶内における CH<sub>4</sub> の透過阻害効果が無視できないため高圧で不利になるのに対し、スリット状に結晶粒界を制御した膜構造では粒界-結晶間の拡散が可能になるため高圧下での CO<sub>2</sub> 分離性能の低下を抑制できる可能性が示唆された。

第5章では、NEMD 法を用いて SAR が異なる CHA 型ゼオライト膜における混合ガス透過シミュレーションを行ない、実験データとの比較を行なうことで NEMD シミュレーション結果の妥当性について検証した。さらに、CO<sub>2</sub> 親和性の高い CHA 結晶間の粒界における CO<sub>2</sub> 透過機構について調査した。その結果、完全結晶型のゼオライト膜において膜内の細孔を CO<sub>2</sub> が占有することで CH<sub>4</sub> の透過を

阻害する効果がみられた。CO<sub>2</sub>の透過係数は実験データとほぼ一致したことから、交換カチオンを含むCHA膜の場合はゼオライト結晶内における透過が優位であることが示された。さらに、スリット状の粒界膜モデルにおいて粒界サイズを変更した膜モデルを作成し、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合ガス透過シミュレーションを実施したところ、非常にシンプルな粒界膜モデルにおいて粒界を調整することによって実測のCH<sub>4</sub>透過係数値を再現できることが示唆された。また、Alを含有したCHA膜ではゼオライト結晶におけるCO<sub>2</sub>親和性が粒界よりも高いため、従来の開発指針であった膜の緻密化がCO<sub>2</sub>分離に有効であることが確認された。

第6章では、PIM-1にMFI型ゼオライトを混合したMMMにおける界面構造がCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合ガスの透過に与える影響をNEMD法により検討し、MMMモデルにおけるガス透過をシミュレートすることに成功したことを報告した。フィラーとマトリックスの界面における空隙、マトリックス、フィラーを同時に透過させるNEMDシミュレーションを実施した。NEMDシミュレーションの結果、PIM-1膜に12.4wt%のMFI型ゼオライトフィラーを均一に配置することでマトリックス相の膨潤が抑制され、高いCO<sub>2</sub>分圧下においても高いCO<sub>2</sub>選択性を示すことが明らかになった。また、NEMDの結果に対してガスの透過経路を調査したところ、80%以上のCO<sub>2</sub>分子がフィラー内部と界面の空隙を透過したことがわかった。これはフィラーの占める表面積比を考慮しても非常に大きい。高分子膜に多孔質材料を混合する目的の1つはガスの拡散性を向上させることである。NEMDの結果は、MMMではマトリックスとフィラーの界面における透過にもこの効果が現れることを明確に示唆している。界面におけるCO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の透過係数比はフィラー内部と同程度であり、界面の影響によりCO<sub>2</sub>分離性能を向上することが確認されました。この結果は、MMMは膜内のフィラーの配置に制御することでマトリックス相の膨潤を抑制でき、CO<sub>2</sub>との親和性の高い界面を導入することでフィラーによる選択性の向上効果を最大化することができることを示す結果が得られた。

## 研究業績

### I. 査読付き論文

#### 筆頭論文

1. **Fumiya Hirosawa**, Masaya Miyagawa, Hiromitsu Takaba, “Selectivity enhancement by the presence of grain boundary in chabazite zeolite membranes investigated by non-equilibrium molecular dynamics”, *J. Membr. Sci.*, 632 (2021), 119348
2. **Fumiya Hirosawa**, Masaya Miyagawa, Hiromitsu Takaba, “High efficient CO<sub>2</sub> separation at high pressure by grain boundary controlled CHA zeolite membrane investigated by non-equilibrium molecular dynamics”, *Membranes*, 13 (2023), 278.
3. **Fumiya Hirosawa**, Kyohei Watanabe, Masaya Miyagawa, Hiromitsu Takaba, “Direct evaluation of void effect on gas permeation in mixed matrix membrane by non-equilibrium molecular dynamics”, *J. Membr. Sci.*, *in press*.

#### 共著論文

1. Masaya Miyagawa, **Fumiya Hirosawa**, Hiromitsu Takaba, “Intercalation-Induced Ordered Nanostructure in the Interlayer Modified with Methylviologen by Molecular Dynamics Simulation”, *Langmuir*, 38,11(2022), 3514-3521.
2. Masaya Miyagawa, **Fumiya Hirosawa**, Hiromitsu Takaba, “Inhomogeneity of Organically Modified Montmorillonite Revealed by Molecular Dynamics Simulation”, *ACS Omega*, 6, 29(2021), 19314-19322.
3. Md. Khorshed Alam, Shuhei Saito, **Fumiya Hirosawa**, Masaya Miyagawa, Hiromitsu Takaba, “Conformational effect of Pt<sub>2</sub>Ru<sub>3</sub> nanoparticle on surface coverage of CO/H<sub>2</sub> by materials informatics-integrated computational method”, *MRS Communications*, *in press*.
4. Hayato Shobuke, Takumi Matsumoto, **Fumiya Hirosawa**, Masaya Miyagawa, Hiromitsu Takaba, “Estimation of Adsorbed Amounts in Organoclay by Machine Learning”, *ACS Omega*, *in press*.

### II. その他の研究論文（著書、学術雑誌など）

1. **廣澤史也**, 宮川雅矢, 高羽洋充, 「CO<sub>2</sub>の分離・回収・貯留技術の開発とプロセス設計 第4章第9節 Mixed Matrix 膜による CO<sub>2</sub> 分離とシミュレーションによる理論設計」, 技術情報協会 2022年.
2. **廣澤史也**, 宮川雅矢, 高羽洋充, 「総説 粒界構造の積極的利用による CHA 膜の CO<sub>2</sub> 選択性向上メカニズム」, ゼオライト, 日本ゼオライト学会, 38(4) p.110-p.118, 2021年.
3. **廣澤史也**, 宮川雅矢, 高羽洋充, 「金属空気二次電池-要素技術の開発動向と応用展望」, 第5章, サイエンス&テクノロジー株式会社, p.193-p.212, 2021年.
4. **廣澤史也**, 樋口隼人, 高羽洋充, 「マテリアルズインフォマティクスのための計算化学シミュレーション技術」, 機能材料, 株式会社シーエムシー出版, p.17-p.26, 2020年.

### III. 口頭研究発表

#### 国内学会

1. **廣澤史也**, 渡辺恭平, 宮川雅矢, 高羽洋充, “非平衡分子動力学法を用いた Mixed matrix 膜における CO<sub>2</sub> 分離機構の解明”, 膜シンポジウム 2022, 神戸大学, 2022 年 11 月 10 日.
  2. **廣澤史也**, 岡本怜, 松本拓海, 宮川雅矢, 高羽洋充, “機械学習によるゼオライトの骨格構造と CO<sub>2</sub> 吸着特性との相関の解明”, 日本膜学会第44年会, 早稲田大学 (オンライン), 2022年6月9日.
  3. **廣澤史也**, 宮川雅矢, 高羽洋充, “計算化学を用いたMixed matrix膜におけるCO<sub>2</sub>透過機構の解明”, 化学工学会第87年会, 神戸大学 (オンライン), 2022年3月18日.
  4. **廣澤史也**, 宮川雅矢, 高羽洋充, “粒界制御型ゼオライト膜によるCO<sub>2</sub>選択性の向上効果”, 膜シンポジウム2021, 早稲田大学, 2021年11月17日.
  5. **廣澤史也**, 宮川雅矢, 高羽洋充, “CHA膜のCO<sub>2</sub>分離特性における微量な成分の影響の解明”, 分離技術会年会2021, オンライン, 2021年11月5日.
  6. **廣澤史也**, 須田あかね, 岡本俊樹, 宮川雅矢, 高羽洋充, “タンパク質によって形成される高分子膜上の中間水のダイナミクス”, 化学工学会第52回秋季大会, オンライン, 2021年9月24日.
  7. **廣澤史也**, 宮川雅矢, 高羽洋充, “微量炭化水素によるSi-CHA膜のCO<sub>2</sub>透過性低下のメカニズムの解明”, 化学工学会第52回秋季大会, オンライン, 2021年9月22日.
  8. **廣澤史也**, 宮川雅矢, 高羽洋充, “高圧条件下におけるハイシリカCHA膜のCO<sub>2</sub>分離機構”, 化学工学会第86年会, オンライン, 2021年3月20日.
  9. **廣澤史也**, 愛智朋弥, 尾澤健明, 宮川雅矢, 高羽洋充, “Mixed Matrix膜によるCO<sub>2</sub>分離の非平衡分子動力学シミュレーション”, 膜シンポジウム2020, オンライン, 2020年11月12日.
  10. **廣澤史也**, 宮川雅矢, 高羽洋充, “CHA膜のCO<sub>2</sub>分離特性の圧力依存性に関する分子論的考察”, 化学工学会第51回秋季大会, オンライン, 2020年9月24日.
  11. **廣澤史也**, 高羽洋充, “高圧下におけるゼオライト膜のCO<sub>2</sub>分離特性に関する計算化学的検討”, 化学工学会第85年会, 関西大学 (講演要旨集記載の範囲で発表成立), 2020年3月17日.
  12. **廣澤史也**, 高羽洋充, “CHA膜における多成分系ガスの透過過程の分子シミュレーション”, 膜シンポジウム, 大阪大学, 2019年11月12日.
  13. **廣澤史也**, 高羽洋充, “ゼオライト膜粒界による選択透過性の促進効果”, 分離技術会年会2019, 名古屋工業大学, 2019年5月24日.
  14. **廣澤史也**, 高羽洋充, “ゼオライト膜の粒界中における多成分ガスの透過分子シミュレーション”, 化学工学会第84年会, 芝浦工業大学, 2019年3月15日.
  15. **廣澤史也**, 高羽洋充, “ガス分離特性に微量ガス成分が与える影響の解明: 計算化学的研究”, 膜シンポジウム2018, 神戸大学, 2018年11月13日.
  16. **廣澤史也**, 高羽洋充, “ゼオライト膜における多成分系ガスの透過挙動の予測”, 第17回無機膜研究会, 駒ヶ根ふるさとの家, 2018年10月26日.
  17. **廣澤史也**, 高羽洋充, “シリカライト膜における複数成分を含む天然ガスからのCO<sub>2</sub>分離特性の理論的性能予測”, 化学工学会第50回秋季大会, 鹿児島大学, 2018年9月19日.
  18. **廣澤史也**, 高羽洋充, “炭化水素分離を対象としたMFI膜における多成分ガス透過モデルに関する研究”, 日本膜学会第40年会, 早稲田大学, 2018年5月8日.
  19. **廣澤史也**, 高羽洋充, “MFI型ゼオライト膜における多成分ガス透過モデルに関する研究”, 化学工学会第83年会, 関西大学, 2018年3月15日.
- その他 (共著) : 32件

#### 国際学会

1. **Fumiya Hirosawa**, Kyohei Watanabe, Masaya Miyagawa, Hiromitsu Takaba, “Investigation of CO<sub>2</sub> permeation mechanism on mixed matrix membrane using non-equilibrium molecular dynamics simulation”, International Conference on Materials Science and Engineering (Materials Oceania), Gold Coast Australia,



December 5, 2022.

2. **Fumiya Hirosawa**, Masaya Miyagawa, Hiromitsu Takaba, “A new concept for preventing the selectivity decrease of Chabazite membranes in high-pressure CO<sub>2</sub> separation”, The 13th Conference of the Aseanian Membrane Society (AMS13), Singapore (Online) , July 6, 2022.
3. **Fumiya Hirosawa**, Hiromitsu Takaba, “Computational chemistry study for separation characteristics on zeolite membrane considering microstructure of grain boundaries”, The 16th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM16), Online, June 28, 2022.
4. **Fumiya Hirosawa**, Masaya Miyagawa, Hiromitsu Takaba, “Molecular modelling of pressure dependency of CO<sub>2</sub> permeance through CHA type zeolite membranes with grain boundary region”, Pacificchem2021, Online, December 20, 2021.
5. **Fumiya Hirosawa**, Masaya Miyagawa, Hiromitsu Takaba, “Separation mechanism of carbon dioxide through CHA membrane under high pressure”, International Symposium on Advanced Technology (ISAT), Kogakuin University (Online), November 23, 2021.
6. **Fumiya Hirosawa**, Hiromitsu Takaba, “Design of enhanced CO<sub>2</sub> selective inorganic membranes”, 2019MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston Massachusetts, December 4, 2019.
7. **Fumiya Hirosawa**, Hiromitsu Takaba, “Effect of grain boundary region of CHA zeolite membranes on gas selectivity investigated by Non-equilibrium molecular dynamics”, 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019), Sapporo Convention Center, September 24, 2019.
8. **Fumiya Hirosawa**, Hiromitsu Takaba, “Investigation of Effect of Grain Boundary on Zeolite Membrane for Separation Characteristics of Multicomponent Gas by Molecular Simulation”, AMS12, Jeju Korea, July 4, 2019.
9. **Fumiya Hirosawa**, Hiromitsu Takaba, “Effect of presence of hydrocarbons for natural gas purification using zeolite membranes investigated by molecular simulation”, AMS11, Brisbane, July 4, 2018.
10. **Fumiya Hirosawa**, Hiromitsu Takaba, "Multicomponent gas permeation model for hydrocarbon separation using MFI zeolite membrane ", ISAT 16th, Kogakuin University, November 2, 2017.

その他 (共著) : 6 件

## 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なった研究成果をまとめたものです。本論文の執筆および研究遂行にあたり、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 6 年間と大変お世話になりました。分子シミュレーションや膜分離技術に関する知識や研究に対する姿勢など、様々なことをご指導いただきました。この数年で研究室を取り巻く環境が大きく変化し、時には思うような研究活動ができないこともございましたが、最後まで辛抱強くご指導いただけたことに大変感謝しております。研究室内で様々な研究テーマに関わることで、幅広い知識・考え方を吸収でき、自由に研究活動を行なうことができたため、本論文の成果を得ることができたと考えております。誠にありがとうございます。さらに、学部 4 年生のころから学会に参加する機会を数多くいただき、自身の研究に対して多角的に取り組むことができ、またその中で、研究者としてあるべき姿をご教授くださったことに対し、重ねて感謝申し上げます。高羽先生にご指導いただき、研究活動を通じて得た経験や多くの人と関わることができた時間は、私にとって一生の宝です。

工学院大学 先進工学部 応用化学科 大倉利典 教授、工学院大学 先進工学部 環境化学科の赤松憲樹 教授、芝浦工業大学 工学部 応用化学科の野村幹弘 教授には、本論文の作成にあたって、お忙しい中査読していただき、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矢助教には、私が博士課程に進学してからの 3 年間お世話になりました。社会が新型コロナウイルスの感染拡大という未曾有の事態に直面し、研究室も混乱している中で私の研究活動を支えていただきました。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、学部生 4 年生の時から研究室活動における様々場面でサポートしていただき、誠に感謝しております。おかげさまで研究に集中でき、多くの学会発表で研究成果をアウトプットする機会を得るとともに、大学外にて多くの人と交流する経験を積むことができました。この経験は生涯で大切な思い出となりました。改めて心より厚く御礼申し上げます。

研究室の樋口隼人 氏、尾関悠斗 氏、西村翔馬 氏、松本拓海 氏には私が博士課程生として在籍していた 3 年間で公私ともに大変お世話になりました。共に研究に勤しみ、時には励ましあうことで成長することができたと感じております。おかげさまで日々充実した研究室生活を過ごすことができました。心より感謝申し上げます。笑いあいながら過ごした日々は一生忘れません。

私が学部 4 年生、修士課程生の時、同研究室に所属していた添野壮大 氏、平本拓也 氏には修士課程修了後も気にかけてもらいました。おかげさまで研究を続ける励みとなり、本論文を完成させるための原動力の一つになったと感じております。改めて心より感謝申し上げます。

個々のお名前は失礼ながら控えさせていただきますが、同研究室の先輩方、同期、後輩の皆様には日々大変お世話になりました。おかげさまで充実した毎日を過ごすことができ、最後まで走り切ることができました。心より感謝申し上げます。

最後に私事で恐縮ですが、本研究ならびに生活全般にわたって経済的・心身的に支えてくれた、父 恵一、母 智子、弟 直也には感謝の念に堪えません。私のやりたいことを自由にさせてもらい、ずっと見守ってくださったからこそ、博士学位論文を完成させることができました。心から感謝いたします。

皆様、本当にありがとうございました。

2023年3月  
廣澤 史也