

2024 年 2 月 26 日

論文審査要旨

主査 高羽 洋充

本論文は、水処理分野などに応用されるナノ細孔をもつ分離膜における液相透過現象の解明を目的として、分子シミュレーション手法の一つである非平衡分子動力学法による検討の結果をまとめたものである。分子シミュレーションはナノ構造体における流動現象を分子レベルで解析できる手法であるが、膜透過現象のような非平衡系への適用においては、方法論的な困難さと計算負荷の観点から、これまでの研究例は限られていた。本論文では、非平衡系を取り扱える Fluctuating-wall 分子動力学 (FW-MD) 法に注目し、これまで報告例がなかった液相の膜分離系のシミュレーションに適用している。液相透過現象のシミュレーション技術としての定量性を明らかにした上で、これまで検討例がなかった有機溶媒分離や、新規な水透過膜の性能評価に応用し、ナノ細孔内部での透過現象を分子レベルで明らかにしている。

本論文は、第 1 章～第 7 章で構成されている。第 1 章では、序論として本研究の背景と目的、研究方針が説明されている。世界的な水不足問題への対処方法としての膜分離技術の重要性と、膜工学における分子シミュレーションの役割が説明され、分子動力学法の原理と FW-MD 法の方法論的な特徴が述べられている。

第 2 章では、ナノ細孔をもつ正浸透膜の透過流束の予測に、FW-MD 法を適用した結果が述べられている。正浸透膜は浸透圧差を駆動力としており、浸透圧がわかれば透過流束を予測できる。FW-MD 法によって求めた透過流束は理論値とほぼ一致していた。また、浸透圧の濃度依存性を溶質周りの溶媒和構造から簡便に求める方法を提案し、FW-MD 法による模擬系のシミュレーション結果から、その妥当性を明らかにしている。本章で用いられている膜モデルは比較的単純なものであるが、より複雑な膜構造や操作条件を考慮した正浸透膜研究への、FW-MD 法の有効性が明らかにされているといえる。

第 3 章では、蒸留代替の分離技術として注目される、有機溶媒逆浸透膜分離 (OSRO) に、FW-MD 法を適用した結果が述べられている。ナノ細孔をもつ Y 型ゼオライト膜における有機溶媒の透過性能と分離性能を予測し、膜細孔内での透過現象を分子レベルで可視化した。その結果、浸透気化膜分離とは透過特性が異なることを明らかにした。結果の考察から、OSRO を有効に行うためには、OSRO に適した膜材料や分離系を選定する必要があると指摘している。その考えに基づき、低分子アルコール混合溶液の分離に FW-MD 法を適用し、Y 型ゼオライト膜が有用であることを明らかにした。

第 4 章では、OSRO において透過流束を向上させる方法を提案し、FW-MD 法で検証している。OSRO では透過流束の圧力依存性が水溶液系よりも小さいため、操作圧力が増加しても十分な透過流束が得られない。そこで、透過流束を増加させるために、Y 型ゼオライト膜よりも極性が小さいハイシリカ FAU 型ゼオライトを選定し、OSRO

での有効性を FW-MD 法で検証した。その結果、エタノール/シクロヘキサン混合系において、透過流束と選択性の両者が、Y 型ゼオライト膜と比較して向上することを示した。また、透過側の膜表面の吸着特性を変化させることで、透過流束が向上することも明らかにした。結論として、OSRO に適した膜材料は、浸透気化膜法で利用される膜材料とは異なることが具体的に示された。また、透過側の膜表面改質によって透過流束を向上できることも明らかにしている。

第 5 章では、FW-MD 法による新しい膜の構造設計の一例として、細孔壁に電荷を配置した、カーボンナノチューブ状のナノ細孔における透水性の評価を行っている。細孔壁に配置した電荷を変えることで、透過する分子の配向性が変化し、透過流束も増減した。この要因として、細孔壁の電荷と透過水分子間の水素結合の形成のしやすさが影響していることを分子レベルで明らかにした。これらの結果から、ナノ細孔壁の電荷配置の適切な設計によって、高い透水性をもつ水透過膜の実現が可能であると述べている。

第 6 章では、高透水性を実現する新しい分離膜として、超分子が自己組織化した新しい膜素材を提案し、その性能を FW-MD 法で予測している。超分子である 2-フェニル-1,3,4-オキサジアゾールの環状四量体の柱状構造に着目し、この超分子が積層された膜細孔内での、水の透過現象を詳細に解析している。分子が細孔内で一列拡散することで、高い透水性が得られることを明らかにした。また、超分子構造を変えることで細孔径を変えた複数の膜モデルを作成し、透水性を最大にする細孔径も明らかにしている。示されている超分子膜の透過機構は特異なものであり、高透水性を実現する新しい水透過機構を提唱している。

第 7 章は、第 6 章までの総括である。本論文では、一貫して FW-MD 法を用いて、液相系の膜透過現象のシミュレーションを行っている。FW-MD 法を利用することで、膜間差圧を一定とした、膜透過現象の解析に成功している。得られた知見は、ナノ細孔を利用した水処理系の分離膜の開発や改良においての、理論的な設計指針を与えるものである。水を選択的に透過させる分離膜は、非在来水源の有効活用が必要とされる水不足対策に必要であり、本博士学位論文の成果は工業的にも重要である。

以上のことから、本論文は博士（工学）の学位請求論文として十分価値があり、合格と判断できる。

2024年2月11日

工学院大学大学院 樋口隼人 氏
博士学位論文 「非平衡分子動力学法によるナノ細孔膜の液相透過現象の解明」
審査内容

東北大学金属材料研究所
教授 久保百司



2024年1月30日に開催された工学院大学大学院樋口隼人氏の博士学位論文の審査にオンラインにて参加した。論文タイトルは、「膜透過特性の理論的評価を目的とした非平衡分子動力学法の応用に関する研究」であり、プレゼンテーション、論文の内容ともに博士号に値すると評価し、合格と判断した。

論文は、第1章から第7章で構成されている。第1章では、序論として、論文の背景である膜分離技術と本研究で活用する Fluctuating-wall 分子動力学 (FW-MD) 法の特徴などに関する内容が良くまとめられている。

第2章では、「非平衡分子動力学法による正浸透流の定量評価」として、希薄溶液系で FW-MD 法は正浸透膜において透過流速を定量的に評価できるのみならず、溶質の溶媒配位数によって見かけ上の濃度を補正することで、高濃度溶液でも透過流速を定量的にシミュレーションできたことは高く評価できる。

第3章では、「逆浸透ゼオライト膜による有機溶媒分離過程のシミュレーション」として、ゼオライト膜の有機溶媒逆浸透膜分離において、浸透気化分離から想定される分離性能とは異なる場合があることを見出した成果は高く評価できる。

第4章では、「有機溶媒分離におけるゼオライト膜表面改質の影響」として、有機溶媒逆浸透膜分離に適した膜材料について、透過側の表面改質によって性能を向上させることが可能であることを明らかにした成果は高く評価できる。

第5章では、「細孔壁電荷の配置制御による高透水性ナノ多孔質膜の設計」として、水素結合が形成できるように細孔壁に電荷を配置することで高透水性ナノ多孔質膜を実現できることを提案した成果は高く評価できる。

第6章では、「非平衡分子動力学による高透水性新規膜構造の提案と評価」として、超分子膜は高い透水性を示す可能性があるが、それは細孔径が水1分子程度の場合に限られることを示すと同時に、細孔径が異なることで細孔内での水素結合が変化するために透過性が変化することを明らかにした成果は高く評価できる。

最後に、第7章では全体の総括を行っている。研究目的、研究成果、結論ともに、博士論文として十分高いレベルにあり、本論文は膜透過技術の発展に貢献するものである。

以上