

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K14644

研究課題名(和文)高分子膜を用いた気体分離過程の分子論的解明

研究課題名(英文)Molecular insight into gas separation processes in polymeric membranes

研究代表者

吉本 勇太(Yoshimoto, Yuta)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・助教

研究者番号：90772137

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、分子シミュレーションを用いて、高分子気体分離膜内における気体の溶解・拡散過程を解析した。具体的には、固有微細孔性高分子の一つであるPIM-1と、PIM-1/シリカから成る有機・無機ハイブリッド膜を対象とし、膜内における二酸化炭素、メタン、窒素の溶解・拡散挙動を解析した。その結果、PIM-1/シリカ界面近傍に多くの気体分子が溶解し、溶解度係数が増加することが分かった。また、シリカが存在することで、分子鎖のパッキングが阻害され、メタン・窒素の拡散係数は増加する一方、シリカ表面のヒドロキシ基の影響で、二酸化炭素の拡散係数は低下することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機・無機ハイブリッド膜は、二酸化炭素の高透過性・高選択性を両立できる気体分離膜として、大きな注目を集めている。有機・無機ハイブリッド膜では、ポリマーと無機粒子の界面近傍における気体の溶解・拡散挙動が分離性能に大きな影響を与えるが、界面近傍の現象を実験的に詳細に捉えるのは容易ではない。本研究では、分子シミュレーションを用いることで、固有微細孔性高分子/シリカ界面における気体の溶解・拡散挙動を解明することに成功した。本研究結果は、有機/無機界面系における気体の溶解・拡散過程に関する基礎的知見を与えるものであり、種々の有機・無機ハイブリッド膜の解析に応用できるものと期待される。

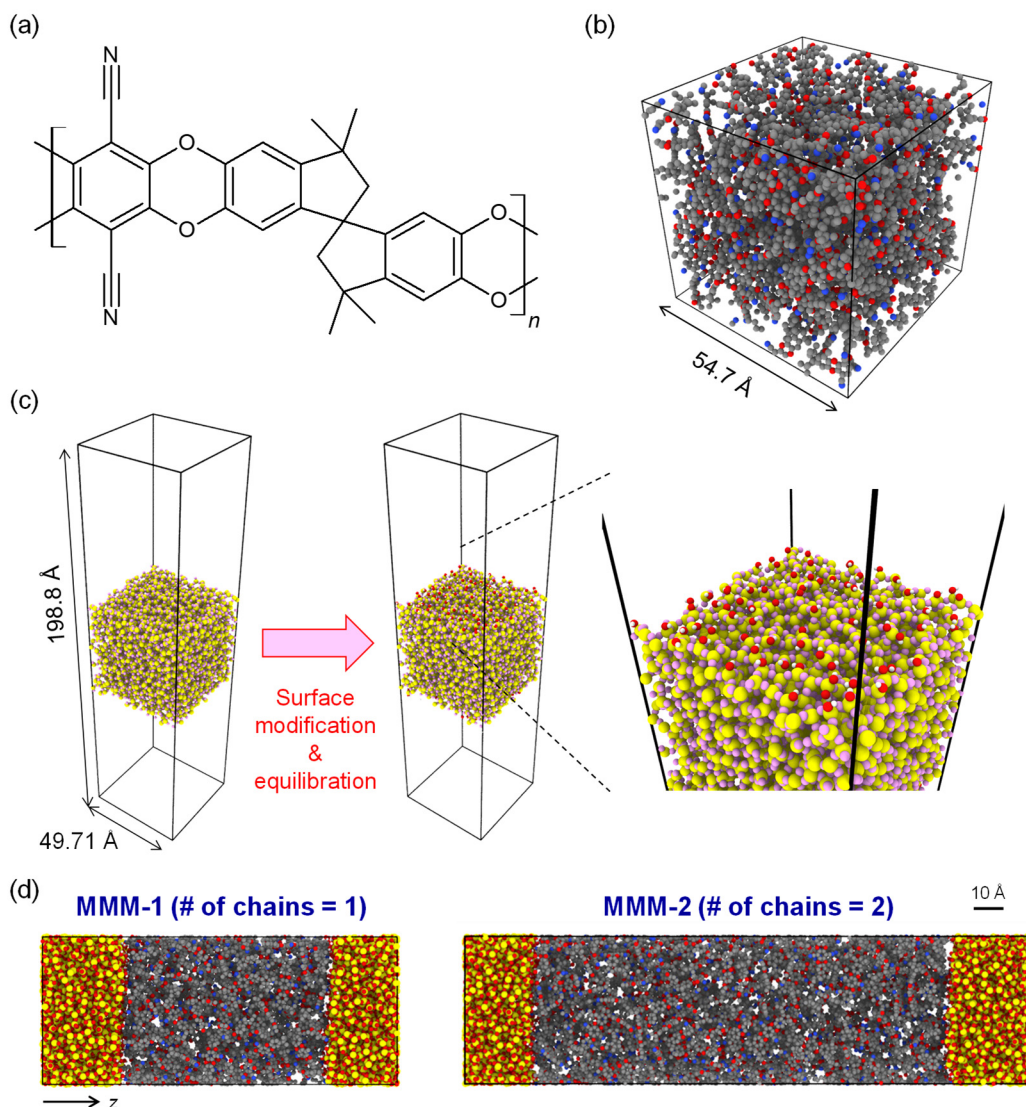
研究成果の概要(英文):We investigate the adsorption and diffusion behaviors of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> in interfacial systems composed of a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1) and amorphous silica using molecular simulation techniques. Gas adsorption analysis indicates that gas molecules are preferentially adsorbed in microcavities distributed near silica surfaces, resulting in an increase in the solubility coefficients. Interestingly, CO<sub>2</sub> diffusivity decreases in the presence of silica surfaces, whereas CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub> diffusivities increase. These differences are attributed to competing effects of silica surfaces: the emergence of larger pores resulting from chain packing disruption, which enhances gas diffusion, and a quadrupole-dipole interaction between gas molecules and silica surface hydroxyl groups, which retards gas diffusion. These findings add to our understanding of gas adsorption and diffusion behaviors in the vicinity of PIM-1/silica interfaces, which are unobtainable in experimental studies.

研究分野：計算科学

キーワード：高分子気体分離膜 有機・無機ハイブリッド膜 固有微細孔性高分子 シリカ 二酸化炭素 溶解度係数 拡散係数 分子シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の原因の一つである大気中への CO<sub>2</sub> 排出を抑制する技術として、高分子気体分離膜が注目を集めている。従来のアミン吸収液に比べて、高分子気体分離膜には、エネルギー効率が高い、省スペースである、動作が簡便である、モジュール性が高い等の利点がある。高分子膜内における気体の透過係数  $P$  は、拡散係数  $D$  と溶解度係数  $S$  の積で表され ( $P=D \times S$ )、選択性は透過係数の比で表される。一般的に、CO<sub>2</sub> 透過性・選択性にはトレードオフの関係があることが知られているが<sup>(1)</sup>、それらを両立できる高分子膜として、内部の空隙サイズが 2 nm 以下の固有微細孔性高分子 (polymers of intrinsic microporosity, PIMs) が注目を集めている<sup>(2)</sup>。加えて、高分子膜内にシリカやゼオライト、金属有機構造体等のナノ粒子を分散させた有機・無機ハイブリッド膜 (mixed matrix membranes, MMMs) では、CO<sub>2</sub> 透過性がさらに向上することが報告されている<sup>(3)</sup>。MMM では、高分子とナノ粒子の界面近傍における気体の溶解・拡散挙動がバルクとは大きく異なると予想されるが、それらを実験的に検証することは容易ではない。そこで、本研究では、分子動力学 (molecular dynamics, MD) 及びグランドカノニカルモンテカルロ (grand canonical Monte Carlo, GCMC) シミュレーションを用いて、PIM の一つである PIM-1 (図 1(a)) とアモルファスシリカから成る界面系における CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> の溶解・拡散挙動を解析した<sup>(4)</sup>。



**Figure 1.** (a) PIM-1 monomer structure. (b) A representative snapshot of PIM-1 with a degree of polymerization of 200. Carbon, oxygen, and nitrogen atoms are represented by the gray, red, and blue spheres, respectively. (c) Fabrication of amorphous silica surfaces with a silanol group number density of 3.08 /nm<sup>2</sup>. The yellow, pink, and white spheres represent silicon, bridging oxygen, and hydrogen atoms, respectively, whereas the red spheres represent hydroxide oxygens for easy identification. (d) MMMs composed of PIM-1 chains and amorphous silica. The number of PIM-1 chains is one (left) and two (right), referred to as MMM-1 and MMM-2.

## 2. 研究の目的

本研究では、分子シミュレーションを用いて、ポリマー/無機ナノ粒子の界面近傍における気体の溶解・拡散挙動を明らかにすることを目的とする。具体的には、高い CO<sub>2</sub> 透過性を有する PIM-1 をポリマー相、アモルファスシリカを無機相とし、PIM-1/シリカ界面系を解析対象とする。MD/GCMC シミュレーションを用いた詳細解析により、界面近傍における気体 (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>) の溶解・拡散過程に対する影響因子を明らかにする。

## 3. 研究の方法

Polymatic<sup>(5)</sup>と LAMMPS<sup>(6)</sup>を用いた重合シミュレーションにより、重合度 200 の PIM-1 分子鎖を作成した (図 1(b))。結合性・非結合性相互作用パラメータには、それぞれ GAFF<sup>(7)</sup>, TraPPE-UA<sup>(8)</sup>のものを採用した。また、 $\beta$ -cristobalite を初期構造として、melt-quench 法によりアモルファスシリカを作成した。真空層を挿入後、緩和計算を行い、表面のダングリングボンドを OH 基で修飾した (図 1(c))。その後、真空層に分子鎖を 1 本 (MMM-1) もしくは 2 本 (MMM-2) 挿入し、圧縮計算を行うことで、PIM-1/シリカ界面系を作成した (図 1(d))。ここで、シリカには CWCA 力場<sup>(9)</sup>を採用し、表面の OH 基のみ運動するものとした。

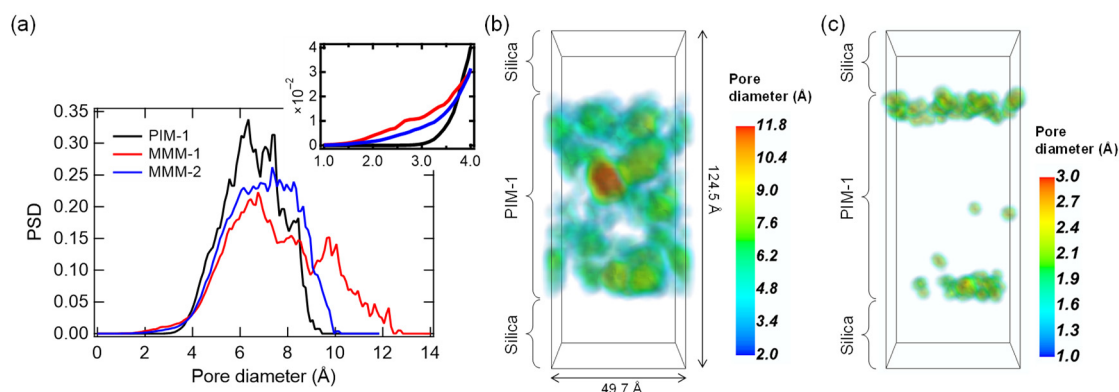
気体の溶解性の解析には、GCMC シミュレーションを用いた。PIM-1 及び MMM の各々について、グランドカノニカルアンサンブルの下で、圧力を 0.1–20 atm 程度まで変化させた吸着シミュレーションを行い、CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> の吸着等温線を取得した。その結果、いずれの気体においても、得られた吸着等温線は、Henry 則に従う吸着過程と Langmuir 則に従う吸着過程の足し合わせでよく近似できることが分かった。なお、溶解度係数は、吸着等温線の圧力ゼロ付近における傾きから算出した。

気体の拡散性の解析には、MD シミュレーションを用いた。PIM-1 及び MMM の各々について、系内に 10 個の気体分子を挿入し、平均二乗変位を計算した。長時間領域において、気体分子が正常拡散に至ったことを確認した後、平均二乗変位の傾きから自己拡散係数を計算した。なお、ポリマー相は非常に不均一な空隙ネットワークを有しているため、気体分子が正常拡散に至るには、50 ns 程度の長時間が必要であることが分かった。

## 4. 研究成果

PIM-1 及び MMM-1, MMM-2 のポリマー領域における空隙分布を図 2(a) に示す。MMM-1 では、シリカ表面の影響により、分子鎖のパッキングが阻害され、直径 10 Å 以上の大きな空隙が生成されていることが分かる。図 2(b) から、MMM-1 のポリマー領域に大きな空隙が生成されていることが分かる。一方、MMM-2 では、MMM-1 に比べてシリカ表面間の距離が長く、よりバルクに近いポリマー領域が存在するため、空隙分布はバルク PIM-1 に近いものとなる。加えて、図 2(a) の挿入図にあるように、MMM-1, MMM-2 では、直径 3 Å 以下の小さな空隙が生成されている。このような小さな空隙は、図 2(c) に示すように、主に PIM-1/シリカ界面近傍に多く分布している。

GCMC シミュレーションから得られた CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> の溶解度係数を表 1 に示す。PIM-1 にお



**Figure 2.** (a) Pore size distributions (PSDs) in representative PIM-1 and polymer regions of representative MMM-1 and MMM-2 (i.e., PIM-1 and PIM-1/silica mixing regions). The inset shows a zoomed-in view of the PSDs with pore diameters ranging from 1 to 4 Å. (b) A three-dimensional visualization of the PSD in MMM-1's polymer region, with the PIM-1 and silica omitted for clarity. (c) A visualization of the microcavities ( $\leq 3$  Å) distributed in the PIM-1/silica mixing regions of MMM-1.

**Table 1** Solubility coefficients  $S$  [ $\times 10^{-2}$  cm<sup>3</sup>(STP) / cm<sup>3</sup>·cmHg] and diffusion coefficients  $D$  [ $\times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s] of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> in PIM-1, MMM-1, and MMM-2, respectively. The subscripts “sim” and “exp” denote calculated and experimental values.

Membrane	Gas	$S_{\text{sim}}$	$S_{\text{exp}}^{(9)(10)}$	$D_{\text{sim}}$	$D_{\text{exp}}^{(10)(11)}$
PIM-1	CO <sub>2</sub>	102.9 ± 1.4	29.6, 88.0	29.9 ± 4.2	26, 120
	CH <sub>4</sub>	17.4 ± 0.3	9.37, 18.0	43.8 ± 9.9	6.8, 40
	N <sub>2</sub>	5.43 ± 0.06	2.05, 4.2	184.1 ± 38.1	22, 120
MMM-1	CO <sub>2</sub>	134.0 ± 3.8	—	17.7 ± 2.9	—
	CH <sub>4</sub>	26.1 ± 0.7	—	87.4 ± 23.3	—
	N <sub>2</sub>	8.16 ± 0.21	—	532.8 ± 92.9	—
MMM-2	CO <sub>2</sub>	123.8 ± 1.5	—	16.5 ± 1.5	—
	CH <sub>4</sub>	22.9 ± 0.3	—	78.6 ± 7.4	—
	N <sub>2</sub>	6.79 ± 0.13	—	194.5 ± 13.1	—

ける溶解度係数の計算値は、実験値<sup>(10)(11)</sup>とよい一致を示している。また、いずれの気体においても、溶解度係数は MMM-1 で最も高くなる。これは、MMM-1 の界面近傍に存在する小さな空隙 (図 2(c)) に、より多くの気体分子が溶解していることに起因する。MMM-2 では、ポリマー領域に対する界面近傍領域の割合が相対的に小さくなるため、溶解度係数は MMM-1 の場合よりも小さくなる。

GCMC シミュレーションから得られた CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> の溶解度係数を表 1 に示す。PIM-1 における溶解度係数の計算値は、実験値<sup>(10)(11)</sup>とよい一致を示している。また、いずれの気体においても、溶解度係数は MMM-1 で最も高くなる。これは、MMM-1 の界面近傍に存在する小さな空隙 (図 2(c)) に、より多くの気体分子が溶解していることに起因する。MMM-2 では、ポリマー領域に対する界面近傍領域の割合が相対的に小さくなるため、溶解度係数は MMM-1 の場合よりも小さくなる。

気体の拡散係数に関しては、MD シミュレーションから自己拡散係数を計算した後、dual-mode sorption モデルに基づく較正<sup>(12)</sup>を行い、実験値と比較した。表 1 に示す通り、PIM-1 における拡散係数の計算値は、実験値<sup>(10)(11)</sup>と概ねよい一致を示している。また、溶解度係数の場合とは異なり、MMM における拡散係数は、気体の種類によって異なる傾向を示している。即ち、PIM-1 に比べて、MMM では CO<sub>2</sub> の拡散係数が低下しているのに対して、CH<sub>4</sub> 及び N<sub>2</sub> の拡散係数は増加している。これらの異なる傾向は、シリカ表面が及ぼす 2 つの競合する効果に起因する。即ち、「シリカ表面が存在することで、分子鎖のパッキングが阻害され、ポリマー領域に大きな空隙が生成されることで (図 2)、気体の拡散性が促進される効果」と、「気体分子とシリカ表面 OH 基の間の四重極子-双極子相互作用によって、気体の拡散性が阻害される効果」である。計算結果より、PIM-1/シリカ界面の近傍では、CH<sub>4</sub> と N<sub>2</sub> は前者の影響をより強く受けるのに対して、CO<sub>2</sub> は自身の持つ強い四重極子モーメントにより、後者の影響をより強く受けることが示唆された。このような、界面ごく近傍における気体分子の特異的なふるまいは、これまで実験的には捉えられておらず、本研究で初めて明らかになったものである。

#### <引用文献>

- (1) Robeson, L. M., “The Upper Bound Revisited,” *Journal of Membrane Science*, Vol. 320, No. 1–2 (2008), pp. 390–400.
- (2) Wang, Y., Ma, X., Ghanem, B. S., Alghunaimi, F., Pinnau, I., and Han, Y., “Polymers of Intrinsic Microporosity for Energy-Intensive Membrane-Based Gas Separations,” *Materials Today Nano*, Vol. 3 (2018), pp. 69–95.
- (3) Rezakazemi, M., Ebadi Amooghin, A., Montazer-Rahmati, M. M., Ismail, A. F., and Matsuura, T., “State-of-the-Art Membrane Based CO<sub>2</sub> Separation Using Mixed Matrix Membranes (MMMs): An Overview on Current Status and Future Directions,” *Progress in Polymer Science*, Vol. 39, No. 5 (2014), pp. 817–861.
- (4) Yoshimoto, Y., Tomita, Y., Sato, K., Higashi, S., Yamato, M., Takagi, S., Kawakami, H., and Kinefuchi, I., “Gas Adsorption and Diffusion Behaviors in Interfacial Systems Composed of a Polymer of Intrinsic Microporosity and Amorphous Silica: A Molecular Simulation Study,” *Langmuir* (accepted).
- (5) Abbott, L. J., Hart, K. E., and Colina, C. M., “Polymatic: A Generalized Simulated Polymerization Algorithm for Amorphous Polymers,” *Theoretical Chemistry Accounts*, Vol. 132, No. 3 (2013), 1334.
- (6) Thompson, A. P., Aktulga, H. M., Berger, R., Bolintineanu, D. S., Brown, W. M., Crozier, P. S., in ’t Veld, P. J., Kohlmeyer, A., Moore, S. G., Nguyen, T. D. et al., “LAMMPS - a Flexible Simulation Tool

for Particle-Based Materials Modeling at the Atomic, Meso, and Continuum Scales,” *Computer Physics Communications*, Vol. 271 (2022), 108171.

- (7) Wang, J., Wolf, R. M., Caldwell, J. W., and Kollman, P. A., and Case, D. A., “Development and Testing of a General Amber Force Field,” *Journal of Computational Chemistry*, Vol 25, No. 9 (2004), pp. 1157–1174.
- (8) Eggimann, B. L., Sunnarborg, A. J., Stern, H. D., Bliss, A. P., and Siepmann, J. I., “An Online Parameter and Property Database for the TraPPE Force Field,” *Molecular Simulation*, Vol. 40, No. 1–3 (2014), pp. 101–105.
- (9) Cruz-Chu, E. R., Aksimentiev, A., and Schulten, K., “Water-Silica Force Field for Simulating Nanodevices,” *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 110, No. 43 (2006), pp. 21497–21508.
- (10) Budd, P. M., Msayib, K. J., Tattershall, C. E., Ghanem, B. S., Reynolds, K. J., McKeown, N. B., and Fritsch, D., “Gas Separation Membranes from Polymers of Intrinsic Microporosity,” *Journal of Membrane Science*, Vol. 251, No. 1–2 (2005), pp. 263–269.
- (11) Staiger, C. L., Pas, S. J., Hill, A. J., and Cornelius, C. J., “Gas Separation, Free Volume Distribution, and Physical Aging of a Highly Microporous Spirobisindane Polymer,” *Chemistry of Materials*, Vol. 20, No. 8 (2008), pp. 2606–2608.
- (12) Paul, D. R. and Koros, W. J., “Effect of Partially Immobilizing Sorption on Permeability and the Diffusion Time Lag,” *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 14, No. 4 (1976), pp. 675–685.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yuta Yoshimoto, Yuiko Tomita, Kohei Sato, Shiori Higashi, Masafumi Yamato, Shu Takagi, Hiroyoshi Kawakami, Ikuya Kinefuchi	4. 巻 -
2. 論文標題 Gas Adsorption and Diffusion Behaviors in Interfacial Systems Composed of a Polymer of Intrinsic Microporosity and Amorphous Silica: A Molecular Simulation Study	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 富田 結子, 吉本 勇太, 金子 敏宏, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 マイクロポラスポリマー膜における気体分子の溶解・拡散過程の分子シミュレーション
3. 学会等名 日本機械学会 2020年度年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 富田 結子, 吉本 勇太, 山登 正文, 高木 周, 川上 浩良, 杵淵 郁也
2. 発表標題 固有微細孔性高分子膜の気体分離特性の分子論的解析
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉本 勇太, 富田 結子, 佐藤 康平, 山登 正文, 高木 周, 川上 浩良, 杵淵 郁也
2. 発表標題 固有微細孔性高分子/シリカハイブリッド膜の気体透過性の分子論的解析
3. 学会等名 第34回数値流体力学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 富田 結子, 吉本 勇太, 佐藤 康平, 東 しおり, 山登 正文, 高木 周, 川上 浩良, 杵淵 郁也
2. 発表標題 固有微細孔性高分子/シリカハイブリッド膜における気体溶解・拡散過程の分子シミュレーション
3. 学会等名 日本機械学会 関東支部 第27期総会・講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐藤 康平, 富田 結子, 吉本 勇太, 東 しおり, 山登 正文, 高木 周, 川上 浩良, 杵淵 郁也
2. 発表標題 固有微細孔性高分子/アモルファスシリカハイブリッド膜における気体の溶解・拡散過程の分子論的解析
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉本 勇太, 富田 結子, 佐藤 康平, 高木 周, 杵淵 郁也
2. 発表標題 固有微細孔性高分子/シリカ界面系における気体の溶解・拡散挙動の解析
3. 学会等名 日本機械学会 関東支部 第28期総会・講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件



8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------