OUKA
Osaka University Knowledge Archive

Title	Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulation Studies on Gas Permeation through Carbon Membranes
Author(s)	古川, 信一
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3169474
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

氏名	古川信一（ふるかわしんいち）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 15511 号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Non-Equilibrium Molecular Dynamics Simulation Studies on Gas Permeation through Carbon Membranes （非平衡分子動力学法を用いた炭素膜の気体透過に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授 新田 友茂 （副査） 教授 平田 雄志　教授 上山 惟一

論文内容の要旨

無機膜は、高温・高圧下での安定性や耐薬品性などの利点を持っており、この利点を活かしたガス分離プロセスが多くの注目を浴びている。著者は非平衡分子動力学法を開発し、無機膜の設計と開発に必要な分子レベルの透過挙動と分離機構を解析した。

第1段階では、膜透過のシミュレーションに適した、非平衡状態の分子挙動の観察と定常状態の密度分布と流束を得ることができる非平衡分子動力学法を開発した。そして、平滑な細孔壁を持ったスリット状炭素膜におけるメタンとエタンの純・混合ガスの透過シミュレーションを行った。細孔内の分子挙動は、表面流れを形成していることをコンピュータグラフィックアニメーションで確認した。分離係数は透過分子の吸着力の差で決まり、競争吸着で理想分離係数よりも大きくなることが解った。

第2段階では、細孔壁のランダムな不均一性が膜透過に及ぼす影響を検討した。シミュレーションの結果、不均一度が大きくなると透過抵抗が増加し、混合系では、吸着力が弱い分子の透過が吸着力の強い分子に抑制されて透過抵抗が同じ値となることが解った。分離係数は、不均一性が大きくなると減少し、平衡吸着量から予測される分離係数（平衡吸着分離係数）よりも小さくなることが解った。

第3段階では、透過の際に避けられないポテンシャルバリアを持ったスリット状炭素膜の透過シミュレーションを行った。ポテンシャルバリアが大きくなると、強吸着成分の細孔表面への吸着で弱吸着成分の有効ポテンシャルバリアが小さくなり、弱吸着成分の透過抵抗は強吸着成分よりも小さくなることが解った。また、ポテンシャルバリアが大きくなると、競争吸着力が小さくなると共に弱吸着成分の透過抵抗が小さくなるために、分離係数は平衡吸着分離係数よりもかなり小さくなることが解った。

第4段階では、それぞれ異なる細孔構造を持った3種類の炭素膜で透過シミュレーションし、気体透過に対する細孔構造の影響を検討した。細孔内の透過に対する影響を透過抵抗と平衡吸着量に分けて解析したところ、分離係数は透過分子の吸着力の差と透過抵抗の比で決まることが解った。

以上のように本研究は、(1)非平衡分子動力学法が膜透過挙動および分離機構を分子レベルで解析するツールとして有効な手法であることを示し、(2)細孔表面と膜構造の違いが炭素膜の透過挙動と分離特性に及ぼす影響を明らかにし、(3)選択的吸着（表面流れ）を利用した膜で高い選択性を得るための膜設計指針を導いたものである。

論文審査の結果の要旨

ゼオライトや炭素からなる無機膜は、高温・高圧下で安定であり、耐薬品性も高いという利点がある。最近、高い選択性を持った無機膜の合成が報告されるようになり、膜の透過機構や分離性能に関する分子レベルの知見が求められるようになってきた。

本研究は、(1)膜の気体透過機構を調べるのに適した非平衡分子動力学を開発し、(2)それを利用した気体の炭素膜透過シミュレーションの結果をまとめ、(3)分離性能のよい膜構造の特徴について考察したものである。

第1章では、膜の透過理論および計算機シミュレーションの背景を調査し、解説した。

第2章では、境界制御型の非平衡分子動力学法（μVT−NEMD）を提案した。基本セルは膜の両端に密度差を持たせながら周期境界条件を満足するように作り、手法的にはグランドカノニカル・モンテカルロ法と通常の分子動力学法を組み合わせている。この方法で、メタンおよびエタンに対するスリット状炭素膜の透過シミュレーションを行い、膜の細孔径や透過温度が透過流束に及ぼす影響を検討した。その結果、細孔内では表面拡散であること、膜分離機構が細孔内の競争吸着支配であることを明らかにした。

第3章では、スリット状細孔の表面第1層にある炭素原子をランダムに取り除いた表面（ランダム不均一表面）からなる細孔壁を作って透過シミュレーションを行った。その結果、表面の不均一性が増加すると透過流束が急速に減少すること、膜内の透過の特徴は表面拡散が主であること、分離機構も競争吸着支配であることを示した。

第4章では、スリット状細孔の表面第1層にある炭素原子をベルト状にまとめて取り除き、透過分子がポテンシャルバリアを必ず越えるような表面からなる細孔壁を作って透過シミュレーションを行った。その結果、透過のバリアが増加すると透過流束が急速に減少し、分離機構が競争吸着支配から拡散抵抗支配に変わることを明らかにした。

第5章では、ミクログラファイトからなる炭素膜の細孔構造として菱（ダイアモンド）型、ジグザグ型、平滑スリット型の3つのモデル膜を考え、高密度気体と低密度気体の間に膜をおいて透過シミュレーションを行った。その結果、膜の透過抵抗の大きさは菱型、ジグザグ型、平滑型の順であるが、平滑型は膜出口の透過抵抗が圧倒的に大きく、他の2つは拡散抵抗が大きいことがわかった。また、膜の吸着力と膜内部の拡散抵抗あるいは膜出口の透過抵抗には正の相関関係があり、吸着力の違いで生じた分離が透過抵抗の差によって悪くなることが明らかになった。すなわち、炭素膜の分離係数は、膜内の吸着力の大小と透過抵抗の大小のバランスによって決まること、また、細孔構造を変えることによってそのバランスを変える可能性があることを示した。

以上のように、本研究は、新しく提案したμVT−NEMD法を用いて炭素膜の気体透過シミュレーションを行い、膜の透過特性と膜の分離係数に及ぼす膜構造の影響を明らかにしたものであり、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。