

# マイクロポラスポリマー膜内部における気体拡散の 分子動力学シミュレーション

Molecular Dynamics Simulations of Gas Diffusion in Microporous Polymer Membranes

- 富田結子, 東大, 東京都文京区本郷 7-3-1, E-mail : tomita@fel.t.u-tokyo.ac.jp
- 吉本勇太, 東大, 東京都文京区本郷 7-3-1, E-mail : yyoshimoto@fel.t.u-tokyo.ac.jp
- 金子敏宏, 東大, 東京都文京区本郷 7-3-1, E-mail : tkaneko@fel.t.u-tokyo.ac.jp
- 高木周, 東大, 東京都文京区本郷 7-3-1, E-mail : takagi@mech.t.u-tokyo.ac.jp
- 柘淵郁也, 東大, 東京都文京区本郷 7-3-1, E-mail : kine@fel.t.u-tokyo.ac.jp

Yuiko TOMITA, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

Yuta YOSHIMOTO, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

Toshihiro KANEKO, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

Shu TAKAGI, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

Ikuya KINEFUCHI, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan

Polymers of intrinsic microporosity (PIMs) have recently attracted much attention as gas separation membranes in terms of scalability, energy cost, and environmental friendliness. In the present study, we investigate CO<sub>2</sub> diffusion in PIM-1 based membranes using molecular dynamics simulations. Long-time diffusion is characterized via the mean squared displacements of CO<sub>2</sub> molecules, indicating that it takes them over 50 ns to reach normal diffusion in the PIM-1 membranes. Specifically, the systems with unimodal pore size distributions (PSDs) are likely to cause the gas molecules to reach normal diffusion within the time window of 50 ns, while the systems with multimodal PSDs lead to sub- or super-diffusion of the molecules in that time window. These results imply that PSDs are closely related to gas diffusional behavior in PIM-1 based membranes.

## 1. 緒言

近年地球温暖化が大きな問題となっている。2009 年に行われた G8 ラクイラ・サミットでは、2050 年までに先進国においては温室効果ガスを 80%以上削減する長期目標が建てられた。しかし、既存の技術のみではこの目標を達成することは容易ではない。温室効果ガスの削減のために二酸化炭素回収・有効利用・貯留 (CO<sub>2</sub> capture, utilization and storage, CCUS) が検討されている<sup>(1)</sup>。CCUS は産業ガスから二酸化炭素を分離し、地中に輸送・貯留・利用するプロセスのことだが、分離過程においては大きなコストがかかる。より低コストな分離過程の実現のために現在注目されているのがマイクロポラスポリマー膜を用いた膜分離である。マイクロポラスポリマー膜は、2 nm 以下の孔を有し<sup>(2)</sup>二酸化炭素の分離に適した素材であると期待されている。一般的に、ガスの選択性と透過性にはトレードオフの関係があるが、マイクロポラスポリマー膜は分離膜としての性能を評価する指標である Robeson's upper bound を克服する可能性がある<sup>(3)</sup>。本研究では特にマイクロポラスポリマー膜の 1 種である polymer of intrinsic microporosity-1 (PIM-1) に着目した<sup>(4)(5)</sup>。PIM-1 は剛直なラダー型構造及び屈曲構造を有する高分子であり、自由空間が大きく、非常に高い気体透過性を備えている<sup>(6)(7)</sup>。そこで、本研究では、分子動力学 (molecular dynamics, MD) シミュレーションにより PIM-1 の計算系を構築し、膜内部における CO<sub>2</sub> の拡散挙動を解析した。さらに、膜内部の自由空間割合 (fractional free volume, FFV) や空隙分布 (pore size distribution, PSD) を解析し、CO<sub>2</sub> の拡散挙動との対応関係を検証した。

## 2. 計算モデルの構築と構造解析

図 1 に PIM-1 モノマーの構造式を示す。計算系に PIM-1 のモノマーユニットを 200 個配置し、Polymatic<sup>(8)</sup>を用いた重合シミュレーションにより、重合度 200 の分子鎖

が 1 本入った系を構築した。力場は、非結合性相互作用は TraPPE-UA<sup>(9)-(13)</sup> の united-atom transferable potentials から、結合性相互作用は general Amber force field (GAFF)<sup>(14)</sup> を用いている。Polymatic を用いて重合度 200 の系を 20 個得た。しかし、PIM-1 はガラス転移温度が高く、緩和時間が長いいため平衡化が起りにくい。そのため、重合をただけでは実験値に対応した密度を有する系は得られない。したがって、重合後に実験値に対応する密度まで圧縮する必要がある<sup>(15)</sup>。そこで、Abott<sup>(8)</sup> が提案した 21 ステップ平衡化計算により構造緩和を行なった。また、得られた 20 個の系に関しては、NPT アンサンブル、 $T=300$  K、 $p=1.0$  atm の条件下で 100 枚程度のスナップショットを取得し、Poreblazer<sup>(16)</sup> を用いて、FFV, PSD を評価した。

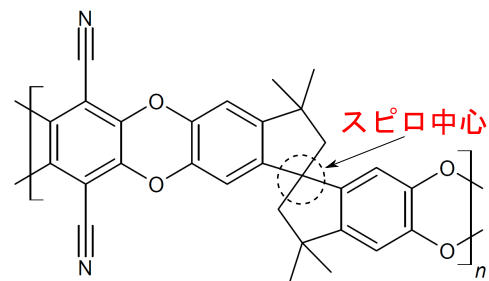


Fig. 1: A PIM-1 monomer unit.

## 3. 平均二乗変位

ポリマー内に CO<sub>2</sub> をランダムに 10 個配置し、MD を用いて平均二乗変位 (mean squared displacement, MSD)

を算出し、自己拡散係数を式 (1) により得た。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)| \rangle^2}{6t} \quad (1)$$

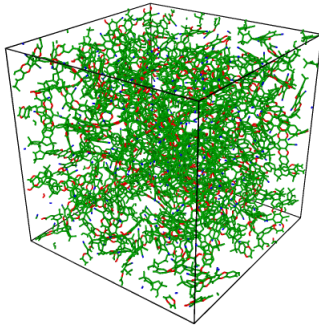
しかし、多孔性ポリマーのような屈曲した自由空間を有する閉じ込め系においては、normal diffusion に至るまでに長い拡散時間を要する。特に非晶質ポリマーでは、5 ns 以下の短い時間スケールでは異常拡散が観測されることがわかっている<sup>(17)(18)</sup>。そこで本研究では、PIM-1 は NVT アンサンブル、CO<sub>2</sub> は NVE アンサンブルの条件下で拡散時間 50 ns の MSD を計算した。

#### 4. 結果・考察

##### 4.1 計算モデルの構築と構造解析

図 2 は 21-step 平衡計算後の PIM-1 の構造を可視化したものである。セルサイズは、系によって微妙に異なるが、約 5.5 nm 程度であった。図 2 で示す通り、PIM-1 はスピロ中心の影響で屈曲した構造を形成し、多孔性を有する。骨格密度  $\rho_{\text{skel}}$  と空隙率 FFV は、単位質量あたりの空隙の体積  $\varphi$  cm<sup>3</sup>/g、単位質量あたりの空隙の体積  $V_f$  cm<sup>3</sup>/g、単位質量あたりのバルク密度の逆数  $V_{\text{sp}}$  cm<sup>3</sup>/g、式 (2)-(4) のように求められる。

(a)



(b)

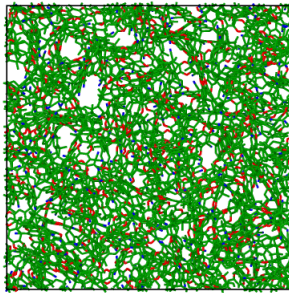


Fig. 2: A bird's eye view (a) and a front view (b) of a representative PIM-1 system.

$$V_f = V_{\text{sp}} - 1.3(V_{\text{sp}} - \varphi) \quad (2)$$

$$\frac{1}{\rho_{\text{skel}}} = \frac{1}{\rho_{\text{bulk}}} - V_f \quad (3)$$

$$\text{FFV} = \frac{V_f}{V_{\text{sp}}} \quad (4)$$

20 系に対して、それぞれの骨格密度と FFV を算出し、更に全ての系のバルク密度  $\rho_{\text{bulk}}$ 、骨格密

度  $\rho_{\text{skel}}$ 、FFV の平均と標準偏差を求めた。結果は、 $\rho_{\text{bulk}}=0.94 \pm 0.0141$  g/cm<sup>3</sup>、 $\rho_{\text{skel}}=1.24 \pm 0.0116$  g/cm<sup>3</sup>、FFV=24.5±1.15%である。これは、PIM-1 の骨格密度の実験値  $\rho_{\text{exp}}=0.94^{(19)}-1.4^{(20)}$  g/cm<sup>3</sup> とよく一致している。そのため、密度などの観点からは系として妥当であると考えられる。

##### 4.2 MSD

図 3 に PIM-1 内部における CO<sub>2</sub> の MSD を示す。ガスの拡散現象は平均二乗変位を  $t$  の関数として、 $\text{MSD}(t) \propto t^\gamma$  と表すことができる。図 3 に示す MSD では、50 ns 程度で  $\gamma = 1$  となっており、気体分子はランダムウォーク的な拡散挙動を示している。今回計算した 20 系のうち、50 ns で normal diffusion に達したものは 5 系であり、その平均と標準偏差は  $D=(8.74 \pm 2.54) \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s であった。残りの 15 系は sub-diffusion または super-diffusion となっており、まだ MSD を計算するのに十分な時間が経っていないとも言えない。このことから、PIM-1 の CO<sub>2</sub> の拡散においては少なくとも 50 ns 以上の MSD 計算が必要であることがわかる。実験的には、PIM-1 内部での CO<sub>2</sub> の拡散係数として  $D_{\text{exp}} = 2.6 \times 10^{-11(21)}-1.20 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s<sup>(22)</sup> 程度の値が報告されている。合成条件や成膜条件によって実験値にも 1-2 オーダー程度のばらつきがあるが、本計算結果は実験値と概ねよい一致を示しているといえる。また、MD シミュレーションを用いた研究では、 $D_{\text{sim}} = (1.51 \pm 0.47) \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s<sup>(23)</sup> が報告されており、本研究でも同オーダーの拡散係数が得られている。

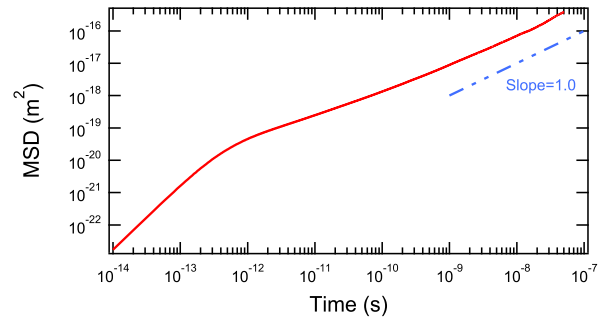


Fig. 3: MSD exhibiting normal diffusion.

##### 4.3 拡散係数と構造の関係

4.2 で述べた MSD の解析結果と合わせて、Poreblazer によって算出された PSD との関係について考察する。先ほどの MSD の sub-diffusion, normal diffusion, super-diffusion のそれぞれの状態に当てはまる系に対して PSD との関係性を考察した。図 4 は、前述の 3 つの条件それぞれに対する PSD の計算結果を 1 系ずつ代表してプロットしたものである。図 4(a) は、normal diffusion に対応した系の PSD であり、比較的均質に空隙が分散しているため、拡散現象がより早くランダムウォーク的になったと考えられる。図 4(b) は、sub-diffusion に対応した系の PSD であり、ピークが複数立っていることがわかる。更に normal diffusion の場合と比較して、空隙が 6 Å よりも小さな領域においてピークが立っている。そのため、計算時間内では CO<sub>2</sub> が小さな空隙の領域にトラップされている可能性がある。図 4(c) は super-diffusion に対応した系の PSD であり、こちらもピークが複数立っている。特に、normal diffusion のピークよりも空隙が大きな領域でピークが比較的多く立っているため、空隙が小さな領域から大きな領域へガスのホッピングが起こったため、拡散が急に大きくなるような現象が起こった可能性がある。しかしながら、ガスの拡散現象には、表面拡散や分子の分極などの影響、空隙の分布など、複合的な要因が重なるため、今後さらなる検討を進めていく。しかし、いく

つかの系においては、空隙の分布と拡散現象との関連が見られる系もあるため、空隙の分布は拡散現象を議論するために有効な可能性がある。

## 5. 結論と今後の展望

本研究で得たシミュレーション系の密度と FFV は実験値と良好な一致を示した。したがって、実際の PIM-1 の構造に近い系を構築することができた。MSD は、実験値と概ね良い一致を示している。拡散現象は、空隙の分布のみでは評価できないが、いくつかの系においては、sub-diffusion, normal diffusion, super-diffusion それぞれに対する空隙の分布と拡散係数などの相関を考察できた。そのため、空隙の分布は拡散現象を評価する 1 つの指標になる可能性がある。

今後取り組みたいことは、PIM-1 の分離膜としての性能を更に詳細に分析することである。CO<sub>2</sub> の他にも CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> などの種々の気体分子の拡散・吸着過程を計算することで、PIM-1 の拡散・吸着過程のメカニズムへの理解を深めるとともに、PIM-1 の分離膜としての性能を選択性と透過性などの観点から評価する。また、拡散現象において 1 つ 1 つの分子の拡散挙動に着目することで、拡散挙動の予測なども行いたいと考えている。

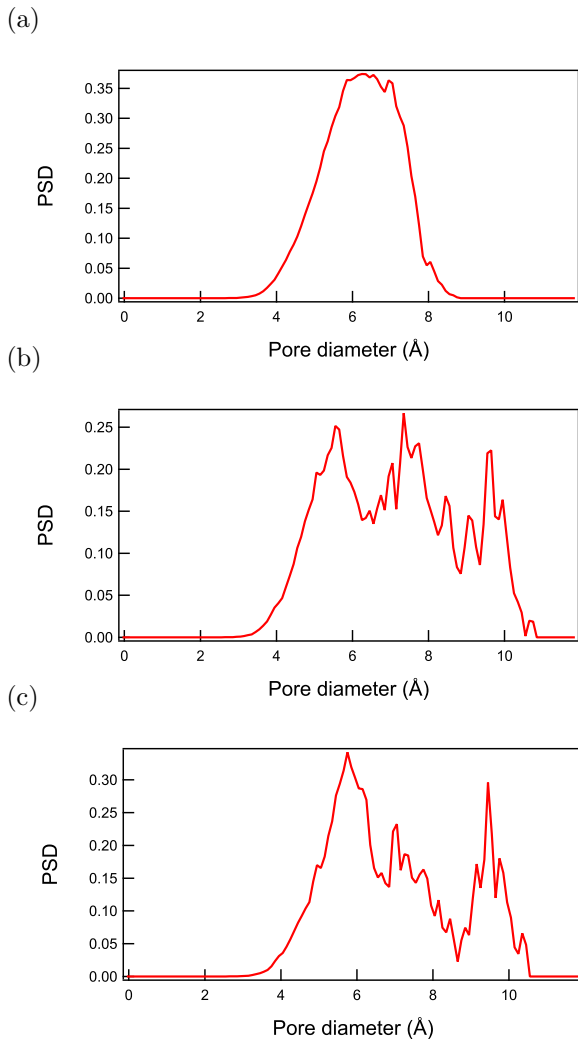


Fig. 4: PSDs of the systems where normal diffusion (a), sub-diffusion (b), and super-diffusion (c) are observed for the diffusion time of 50 ns

## 参考文献

- (1) B. Metz, O. Davidson, Heleen de Coninck, M. Looks, Leo Meyer, IPCC (2005).
- (2) J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, Recommendations for the characterization of porous solids, *Pure & Appl. Chem.* 66 (1994) 1739-1758.
- (3) L. M. Robenson, The upper bound revisited, *J. Memb. Sci.* 320 (2008) 390-400.
- (4) P. M. Budd, E. S. Elabas, B. S. Chanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, D. Wang, Solution-Processed, Organophilic Membrane Derived from a Polymer of Intrinsic Microporosity, *Adv. Mater.* 16 (2004) 456-459.
- (5) N. Du, H. B. Park, G. P. Rpbertson, M. M. Dal-Cin, T. Visser, L. Scoles, M. D. Guiver, Polymer nano sieve membranes for CO<sub>2</sub>-capture applications, *Nat. Mater.* 10 (2011) 372-375.
- (6) K. Sing, The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, *Colloids Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 187-188 (2001) 3-9.
- (7) L. D. Gelb, Modeling Amorphous Porous Materials and Confined Fluids, *MRS Bull* 34 (2009) 592-601.
- (8) L. J. Abott, K. E. Hart, C. M. Colina, *Polymeric: generalized simulated polymerization algorithm for amorphous polymers*, *Theor Chem Acc*, (2013) 132:1334.
- (9) M. G. Martin, JI Siepmann, Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of *n*-Alkanes, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1998) 2569-2577.
- (10) M. G. Martin, JI Siepmann, Novel Configurational-Bias Monte Carlo Method for Branched Molecules. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 2. United-Atom Description of Branched Alkanes, *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 4508-4517.
- (11) C. D. Wick, MG Martin, JI Siepmann, Transferable Potentials for Phase Equilibria. 4. United-Atom Description of Linear and Branched Alkenes and Alkylbenzenes, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 8008-8016.
- (12) C. D. Wick, JM Stubbs, N. Rai, J. I. Siepmann, Transferable Potentials for Phase Equilibria. 7. Primary, Secondary, and Tertiary Amines, Nitroalkanes and Nitrobenzene, Nitriles, Amides, Pyridine, and Pyrimidine, *J. Phys. Chem. B*. 109 (2005) 18974-18982
- (13) N. Rai, J. I. Siepmann, Transferable Potentials for Phase Equilibria. 9. Explicit Hydrogen Description of Benzene and Five-Membered and Six-Membered Heterocyclic Aromatic Compounds, *J. Phys. Chem B*. 111 (2007) 10790-10799.
- (14) J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, Development and testing of a general amber force field, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1157-1174.

- (15) D. Hofmann, L. Fritz, J. Ulbrich, C. Schepers, M. Boehning, Detailed atomistic molecular modeling of small molecule diffusion and solution processes in polymeric membrane materials, *Macromol Theory Simul.* 9 (2000) 293-327.
- (16) L. Sarkisov, A. Harrison, A Computational structure characterisation tools in application to ordered and disordered porous materials. *Mol. Simul.* 37 (2011) 1248-1257.
- (17) F. Müller-Plathe, Permeation of polymers—A computational approach. *Acta Polym.* 45 (1994) 259-293.
- (18) F. Müller-Plathe, S. C. Rogers, W. F. van Gunsteren, Computational evidence for anomalous diffusion of small molecules in amorphous polymers. *Chem. Phys. Lett.* 199 (1992) 237-243.
- (19) G. S. Larsen, *et al.*, Simulations and experiments on gas adsorption in novel microporous polymers, Ph.D. diss. The Pennsylvania state University, 2011.
- (20) M. Heuchel, D. Fritsch, P. M. Budd, N. B. McKeown, D. Hofmann, Atomistic packing model and free volume distribution of a polymer with intrinsic microporosity (PIM-1), *J. Memb. Sci.* 318 (2008) 84-99.
- (21) P. M. Budd, K. J. Msayib, C. E. Tattershall, B. S. Chanem, K. J. Reynolds, N. B. McKeown, D. Fritsch, Gas separation membranes from polymers of intrinsic microporosity. *J. Memb. Sci.* 251 (2005) 263.
- (22) C. L. Staiger, S. J. Pas, A. J. Hill, C. J. Cornelius, Gas separation, free volume distribution, and physical aging of a highly microporous spirobisindane polymer, *Chem. Mater.* 20 (2008) 2606.
- (23) W. Fang, Liling Zhang, Jianwen Jiang, Polymers of intrinsic microporosity for gas permeation: a molecular simulation study, *Molecular Simulation*, 36:12 (2010) 992-1003.