

公益財団法人 立松財団 御中
様式 2021A1,A2,B

2024年 3月 31日

所属: 名古屋大学

氏名: 神田 英輝



2021年度 助成

終了 報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	<p>吸着化学の研究手法に基づく超臨界流体抽出の熱力学モデルの構築と分子動力学による検証</p>
研究の結果	<p>まず、ナノ細孔内で吸着質の気体・液体・固体・臨界点に変化する現象について分子動力学(MD)法シミュレーションを実施した。細孔の中と外(バルク相)を同時に模擬可能な独自のユニットセルを開発し、細孔サイズが 7.5σ~11.5σ(σは吸着質の Lennard-Jones パラメータ)のスリット状ナノ細孔について臨界点を把握するとともに、熱力学モデルを構築しその妥当性を検証した。熱力学モデルでは『ナノ細孔内で吸着質の臨界点や三重点等の温度・圧力が変化する際の化学ポテンシャルの変化量』が、『細孔壁から吸着質が受ける相互作用ポテンシャルと、吸着質メニスカス相の表面張力(過剰ポテンシャル)の総和』と等しくなるような熱力学モデルを数式化し、この熱力学モデルを、別途実施した MD の結果と比較・検証して調節パラメータを一切用いずに溶解度を推算可能にすることを目的とした。</p> <p>まず、気液共存状態から臨界点に昇温昇圧したところ、臨界点よりも十分に低い温度域では、吸着等温線がステップ状に不連続に変化し、気体→液体の明確な一次相転移が観察された。高温域では圧力上昇に伴って吸着等温線は緩やかに連続的に上昇し、明確な一次相転移を観察できなかった。これは気体→超臨界流体への変化に特有な挙動である。しかし吸着等温線からの臨界点の決定は心許ないことから、拡散係数の変化も加味して、ナノ細孔内での臨界点を決定したところ、ナノ細孔内での臨界点は、バルクの臨界温度とほぼ同等で低圧側(気液共存曲線上)にシフトするとの結果を得た。これを先述の概念に基づく熱力学モデルを構築して比較したところ、MD 結果を熱力学モデルに一切組み込むこと無く、先験的に熱力学モデルは MD 結果と概ね良好に一致した。</p> <p>続いて、バルク相における超臨界流体(溶媒 LJ パラメータ ϵ_1)と固体(溶質 ϵ_2)との平衡関係についても実施したところ、固体のバルク相での再現が困難であることが判明し、バルク相を液体に変更することとなった。また、現実の現象(高圧の溶媒ほど溶質の溶解度が上昇する)を再現するには、LJ パラメータを $\epsilon_1 \approx \epsilon_2 < \epsilon_2$ の関係に設定する必要性が判明した。この設定に基づく MD の場合には、MD 結果に超臨界流体への溶質の溶解度の、温度・圧力依存性を表す Chrastil モデル(超臨界流体と溶質との相互作用のみを考慮した熱力学モデル)を適用可能であり、Chrastil モデルによる推算パラメータを決定できた。</p> <p>熱力学モデルでは『溶解度の変化に伴う化学ポテンシャルの変化量』が、『細孔壁から吸着質が受ける相互作用ポテンシャル』と等しくなるよう熱力学モデルで記述し、MD の結果と比較・検証して先験的に溶解度を推算可能にすることを試みた。</p> <p>まず、スリット状ナノ細孔内の吸着質(=溶質)の、細孔の外部(バルク相)の超臨界流体への溶解度を明らかにすることに成功した。Chrastil モデルで決定した推算パラメータは、バルク相の値と異なることから、当初の目論見の通り、従来の超臨界抽出分野の Chrastil モデルが完全ではないことを確認した。また、MD シミュレーションの開発途中において、溶媒が亜臨界の液体の場合についてナノ細孔内の溶質液体の飽和溶解度の変化についても検討し、細孔が小さいほど飽和溶解度が著しく低下することを確認し、さらに熱力学モデル方程式で説明することに成功した。</p>

研究発表 (実績)	<p>論文</p> <p><u>Hideki Kanda</u>, Takeshi Hiramatsu, Wahyudiono, Motonobu Goto, Chemical Engineering Science, 248, 117116, 2022</p> <p><u>Hideki Kanda</u>, Wahyudiono, Motonobu Goto, Chemical Engineering Science, 248, 117115, 2022</p> <p><u>Hideki Kanda</u>, Takeshi Hiramatsu, Wahyudiono, Motonobu Goto, Chemical Engineering Science, 244, 116829, 2021</p> <p>発表</p> <p>神田 英輝、平松 健史、Wahyudiono、後藤元信、円筒状ナノ細孔内での三態相平衡の熱力学モデルによる記述と分子動力学法による検証、化学工学会第 89 年会、福岡大学、2023</p> <p>神田英輝、平松 健史、後藤元信、ナノ細孔内での三態相平衡を記述する熱力学モデルの分子動力学シミュレーションによる検証、分離技術会年会 2022、オンライン、2022</p> <p>神田英輝、平松 健史、シリンダ状ナノ細孔内での三重点と気固共存状態の熱力学モデルの構築と分子動力学による検証、日本吸着学会第 35 回研究発表会、長野市・オンライン併用 2022</p> <p>神田英輝、Wahyudiono、後藤元信、ナノ細孔における毛管相分離現象の熱力学モデルの構築と分子動力学シミュレーションによる検証、第 73 回日本化学会コロイドおよび界面化学討論会、広島大学、2022</p> <p>神田英輝、渡辺 晨平、後藤元信、ナノ細孔内臨界点の熱力学モデルの構築と分子動力学による検証、化学工学会第 53 回秋季大会、信州大学・オンライン併用 2022</p> <p>神田英輝、後藤元信、ナノ制限空間内抽出平衡の熱力学モデルの構築と分子動力学による検証、化学工学会第 87 回年会(オンライン開催)2022</p> <p>神田英輝、Wahyudiono、後藤元信、分子動力学法を用いたシリンダ状ナノ細孔内での Lennard-Jones 液液相平衡の熱力学モデル化、日本吸着学会 研究発表会(オンライン開催)2021</p> <p>田畑 英晃、神田英輝、Wahyudiono、後藤元信、分子動力学法を用いたスリット状ナノ細孔内での Lennard-Jones 超臨界流体-液体の毛管相分離の検討、日本吸着学会 研究発表会(オンライン開催)2021</p> <p>渡辺 晨平、神田英輝、Wahyudiono、後藤元信、分子動力学法を援用したスリット状ナノ細孔内での Lennard-Jones 流体の臨界点変動の熱力学モデル化、日本吸着学会 研究発表会(オンライン開催)2021</p>
--------------	---

提出期限：研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。
 年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。