

TSUBAME 共同利用 令和3年度 学術利用 成果報告書

利用課題名 二酸化炭素の分離回収におけるゼオライト構造の最適化
英文: Optimization of zeolite structure for CO₂ separation

利用課題責任者 池田歩
Ayumi Ikeda

所属 産業技術総合研究所
National Institute for Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
<https://www.aist.go.jp/>

邦文抄録(300 字程度)

二酸化炭素吸着に適したゼオライト構造を探索するため、二酸化炭素の分子径に近い細孔径をもつゼオライトについて、第一原理計算に基づく密度汎関数理論 (DFT) 計算を利用して、二酸化炭素の吸着エネルギーを算出した。まず、ゼオライトの組成 (Si/Al 比) ごとに、最安定エネルギーを計算し、各組成のゼオライト中に二酸化炭素を存在させたときのエネルギーを計算した。この結果、算出したチャバザイト型ゼオライトの CO₂ 吸着エネルギーは、実験値と良好に一致することを確認した。これより、DFT 計算を利用することで、分子動力学法やモンテカルロ法と異なり、ノンパラメータでゼオライトに対する CO₂ 吸着エネルギーが算出できることを示した。

英文抄録(100 words 程度)

Searching for zeolite structures suitable for carbon dioxide adsorption, we used DFT calculations based on the first-principles calculations to calculate the adsorption energy of carbon dioxide for zeolites with pore diameters close to the molecular diameter of carbon dioxide. First, the structure-optimized energy was calculated for each zeolite composition, and then the energy of carbon dioxide in zeolite structure was calculated. As a result, the calculated CO₂ adsorption energy of chabazite zeolite was confirmed to be in good agreement with the experimental value. This shows that the DFT calculation can calculate the CO₂ adsorption energy for zeolite with non-parameters.

Keywords: DFT calculation, CO₂ adsorbent, zeolite

背景と目的

カーボンニュートラルの実現には、省エネルギーな CO₂ 分離回収技術が必要である。分離回収プロセスで使用される CO₂ 分離材料は、CO₂ 分離回収プロセスの省エネルギー性能に大きな影響を及ぼす。ここでは、CO₂ 分離材料としてゼオライトに注目する。ゼオライトは、直径が 1 ナノメートル未満の細孔を有する結晶性無機材料であり、その CO₂ 吸着性能は細孔容積と組成によって決定される。細孔容積は骨格構造に依存し、組成は骨格内のアルミニウム含有量や対カチオンによって変化することが知られている。本研究では、第一原理計算に基づく DFT 計算 (RSDFT) を利用して、ゼオライト中の Al やカチオンの安定位置の特定、CO₂ 吸着エネルギーの算出を行う。本研究により、DFT 計算によって、ゼオライトの構造及び組成が CO₂ との相互材用に及ぼす影響を解明できれば、固体 CO₂ 吸着材

料の設計指針を確立でき、吸着材開発の加速化を期待している。

概要

本研究では、TSUBAME を利用して第一原理計算に基づく DFT 計算 (RSDFT) を実行できる環境を整えた。数種のゼオライトについて、アルミニウム含有量を変えた際の最も安定な構造とそのエネルギー CO₂ をゼオライト骨格内に配置したときのエネルギーを計算し、その差から吸着エネルギーを算出した。この結果、0.38 nm の細孔をもつチャバザイト型ゼオライトの CO₂ 吸着エネルギーが実験値と良好に一致することを示した。

結果および考察

はじめに、8 員環をもつチャバザイト型ゼオライトにつ

いて、アルミニウム(Al)原子とナトリウムイオンの安定位置を決定した。図 1 は、チャバザイト型ゼオライトの骨格構造を示す。チャバザイト型ゼオライトのユニットセルの組成は $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Si}_{36-x}\text{O}_{72}$ とし、Al 原子数 $x=1, 2$ (Si/Al 比=35, 17) で計算した。Si/Al 比=35 (ユニットセル内の Al 原子 1 個) のチャバザイト型ゼオライトについて、Al 原子を二重 6 員環と 4 員環の交点に配置したとき、ナトリウムイオンが 4 員環より 6 員環近傍にある方が -0.53 eV 安定であった。Al 原子とナトリウムイオンの距離に着目すると、ナトリウムイオンを 4 員環近傍に配置した場合、距離が近いほど構造最適化エネルギーは低くなり、安定であることが分かった。一方、ナトリウムイオンを二重 6 員環近傍に配置した場合、Al 原子とナトリウムイオンの距離が構造最適化エネルギーに有意な差を与えなかった。以後、二重 6 員環近傍にナトリウムイオンを配置した場合について考える。

Si/Al 比=17 (ユニットセル内の Al 原子 2 個) のとき、ナトリウムイオンが 6 員環近傍かつ各イオンが最も離れた位置にあるとき、もっともエネルギーが低くなった。

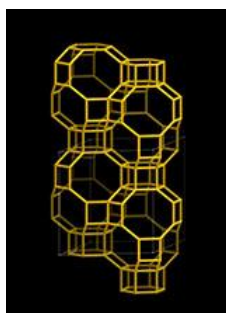


図 1 チャバザイト型ゼオライトの構造^[1]

次に、チャバザイト型ゼオライトに対する CO_2 の吸着エネルギーを算出した。式(1)に、 CO_2 の吸着エネルギーつまり、吸着熱 ΔH_{ads} と DFT 計算から得られるエネルギーの関係を示す。

$$\Delta H_{\text{ads}} = E_{\text{zeolite}+\text{CO}_2} - (E_{\text{zeolite}} + E_{\text{CO}_2}) \quad \dots(1)$$

ここで、 E_{zeolite} は構造最適化したゼオライト構造のエネルギー、 $E_{\text{zeolite}+\text{CO}_2}$ は CO_2 を配置して構造最適化したゼオライト構造のエネルギー、 E_{CO_2} は CO_2 分子がもつエネルギーを表す。

Si/Al 比=35 (ユニットセル内の Al 原子 1 個) のとき、Al 原子とナトリウムイオンの位置が CO_2 吸着熱に与え

る影響を検討した (表 1)。このとき、 CO_2 は二重 6 員環に対して垂直に配置して計算した。表 1 より、二重 6 員環の上面にナトリウムイオンが存在する場合 (A,B)、ナトリウムイオンが二重 6 員環内にある場合 (C) と比較して CO_2 吸着エネルギーは高いことが分かった。ここで、実験値の CO_2 吸着熱は 37.4 kJ mol^{-1} だったことから、現実のチャバザイト型ゼオライト膜中のナトリウムイオンは A や B の構造に近い可能性があると推察した。

表 1 Al 原子と Na イオンの位置が CO_2 吸着エネルギーに与える影響 (Si/Al 比=35, 黄: Na イオン, 赤: Al)

	A	B	C
二重6員環近傍の Al原子とNaイオン			
CO_2 吸着エネルギー [kJ mol^{-1}]	37.4	41.4	21.6

次に、Si/Al 比の異なるチャバザイト型ゼオライトについて CO_2 の吸着熱を DFT 計算により求めたところ Si/Al=3~ ∞ において実験結果とよく一致することが明確になった。

まとめ、今後の課題

DFT 計算を利用することで、力学パラメータ無しで、チャバザイト型ゼオライトに関する CO_2 吸着エネルギーおよび拡散係数を算出できるようになった。今後、吸着等温線を描画するため、圧力依存性と温度依存性を表現することが課題である。

Reference

- [1] Ch. Baerlocher and L.B. McCusker, Database of Zeolite Structures:
<http://www.iza-structure.org/databases/>