

《 解 説 》

PFG-NMR 法で探る Polycrystalline ゼオライト膜での
拡散メカニズム

高羽洋充, 山本 淳, 中尾真一

東京大学大学院工学系研究科

多数の結晶が膜化したゼオライト膜における拡散や吸着性は、ゼオライト単結晶のものと同じであろうか。それともゼオライト結晶個々の特性を反映しながらも、膜という集合体では物性は変わるのだろうか。我々はこれまでに単結晶のデータを用いて、Polycrystalline ゼオライト膜の透過物性を理論的に解釈することを試みてきた。しかしながら、定性的には実験結果を再現できるものの、透過流速の絶対値はどう見積もっても理論値の方が実験値よりも一桁以上大きくなる。我々はこの相違の原因を、多結晶という微細構造の影響だと考え、パルス磁場勾配スピネコー核磁気共鳴法を用いて、MFI型シリカライト膜におけるメタン拡散係数の直接測定を試みた。その結果、膜中での拡散性は単結晶のものよりもかなり減少することを見出した。本稿では、このようなPolycrystalline ゼオライト膜における拡散性が単結晶のものと比較して減少するメカニズムを、微細構造と関連付けながら考察した結果を報告する。

1. はじめに

ゼオライト細孔内部におけるガス拡散係数は、分離や触媒などゼオライトが応用されるあらゆる分野で重要な基礎物性であり、従来から様々な方法による測定がなされてきた。従来の測定は主に、ゼオライト結晶固有の拡散係数を求めること目的としてきたが、ゼオライト材料を機能性材料として捉えた場合、よりマクロな構造と拡散係数の相関を明らかにすることが機能を説明する上で重要となってくる。例えば、膜化されたゼオライトでは、ゼオライト粒子単体の拡散係数だけで膜分離性能を説明することはできず、1 nm 以下の距離で密に詰められたゼオライト粒子の集積体として捉え、そのような高次構造の影響を反映した拡散係数を知る必要がある。筆者らはこれまで、膜透過理論や計算化学の手法を用いて、主にMFI型シリカ膜における無機/有機ガスの透過性について検討してきた¹⁻³⁾。その結果、膜内部での拡散性は、完全結晶の

ものよりも小さいことが理論計算と実験結果との比較から示唆されている。しかしながらこのような傾向は、従来のゼオライト膜の透過機構として考えられてきた、ゼオライト結晶内部と結晶間隙部分に二種類の透過パスがあるという二元透過モデルでは説明することができない。一般に結晶間隙はゼオライト固有の細孔径よりも大きいと考えられるため、そこでの拡散はKnudsen流に近くなり、細孔内部での拡散性に変化がないとするならば膜全体の拡散性は結晶のものよりも増加してしまうからである。そこで、筆者はゼオライト膜における拡散性と単結晶での拡散性の違いを明らかにするために、パルス磁場勾配スピネコー核磁気共鳴 (PFG-NMR) 法を用いて、膜内部でのガス拡散係数の直接測定を試みてきた。PFG-NMRによる拡散係数測定は、任意に拡散時間を変更することができるため、分子の移動度に応じた拡散係数を測定できる。そのため、ミクロンオーダーの微細構造と拡散性の相関について考察することが可能である。本稿では、これまでの成果とゼオライト膜内部での拡散メカニズムについて、特に結晶内部での拡散性ととの違いについて述べていきたい。

受理日：2005年2月25日

〒113-8656 文京区本郷7-3-1

東京大学大学院工学系研究科

e-mail: takaba@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

2. 拡散係数の測定方法

ゼオライトにおける拡散係数の測定法としては様々な方法があるが、大まかには巨視的なものと微視的なものに分類される。巨視的な測定法の代表例としては、gravimetric uptake法、zero-length column chromatography (ZLC)法、frequency response (FR)法などがあり、微視的な測定法としてQuasi-Elastic Neutron Scattering (QENS)法やPFG-NMR法がある⁴⁾。巨視的な測定法は、吸着分子がゼオライト粒子内部に拡散あるいは通過する際のフラックスを求め、その変化量に理論式を適用することで拡散係数を求める。例えば、ZLC法では、二つの円盤にゼオライト粒子を挟んだ非常に薄いゼオライト粒子層を吸着平衡にした後キャリアガスを供給し、ゼオライトから脱着してくる分子濃度を測定する。得られた脱着曲線に拡散方程式から得られた理論式を適用することで粒子内拡散係数が求められる。また、gravimetric uptake法では、予め秤量したゼオライトに吸着物質を導入し、その重量変化に理論式を適用することで拡散係数を求める。このようにマクロな測定法では、直接拡散係数を測定するのではなく重量変化や脱着濃度を測定しているため、得られる拡散係数は理論式を導くモデルに依存することはいうまでもなく、粒子外での熱輸送、物質移動抵抗や粒子内濃度勾配が影響するという問題点がある。

一方、ミクロな測定法は平衡状態で直接的に平均二乗変位から自己拡散係数を求める方法であり、巨視的な手法と比較し、より短距離での拡散係数を求めることができる。PFG-NMR法で測定できる分子の拡散時間はmsのオーダーであり、一般的なゼオライトにおけるガス拡散を考えるとその間に拡散する距離は μm オーダーとなる。また、QENS法ではこれらのオーダーがもう一桁小さくなる。これらの拡散距離は、一般にゼオライト粒子の大きさよりも小さいため、純粋な細孔内部での拡散係数を求めることができる。また、熱輸送や濃度勾配の影響、粒子外での物質輸送抵抗を排除できるなどの利点もある。本研究では、 μm オーダーでの拡散係数の変化を追跡することを目的としているため、拡散係数測定法としてPFG-NMR法を選択した。

3. 磁場勾配パルススピンNMR

PFG-NMR法は、時間をずらして二つの磁場勾配パルス (FG) を照射し、両パルス間における分子の移動量をスピンエコーシグナルの減衰曲線から求め

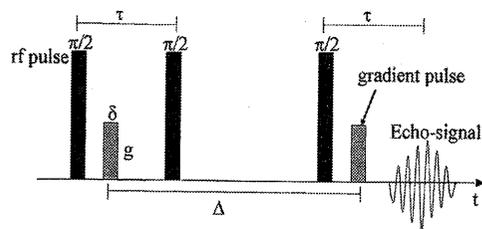


図1 Stimulated echo pulse sequence.

る方法である。移動距離の度合いによってスピンエコーシグナルが変化することを利用する。本研究ではスピンエコーシグナルを得るために、Stimulated echoと呼ばれるパルス系列 (図1) を用いており、これは二つの等価なFGの前後に 90° のエコーパルスを印加するもので、スピンはz成分で移動することになる。自由拡散する分子の移動に起因するスピンエコーシグナルの減衰は、次のSejskal-Tanner式⁵⁾で定式化される。

$$R = \exp(-D(\gamma g \delta)^2(\Delta - \delta/3)) \quad (1)$$

ここで、 R はFGをかけたときとかけていないときのシグナル強度の比、 D は自己拡散係数、 γ は核種の磁気回転比、 g はFG強度、 δ はFG照射時間、 Δ はFGの間隔すなわち拡散時間である。この式に基づいて、 g または δ を変化させて、縦軸に $\ln(R)$ を、横軸に $(\gamma g \delta)^2(\Delta - \delta/3)$ を取ったグラフを描いてその傾きから D を算出する。

PFG-NMRでは D は Δ の関数として求められる。分子の拡散がランダムで均質な空間におけるものであれば、その間の平均移動距離はEinstein則から $(6D\Delta)^{1/2}$ となり、 D は Δ によらず一定となる。しかしながら、不均一な空間では Δ の変化によって D も変化する。構造に関する情報を間接的に与えてくれることになる。PFG-NMRで測定可能な拡散距離は、ゼオライト膜を構成する結晶サイズとはほぼ同じオーダーであることから、拡散係数の距離依存性を測定することで膜の微細構造の情報を得ることができる。なお、以下の測定は、温度173~243 Kで $\Delta = 0.5 \sim 4$ ms、 $g = 9.2 \text{ Tm}^{-1}$ 、 $\delta = 0.01 \sim 0.25$ msの条件で行っている。

4. シリカライト膜

MFI型シリカライト膜におけるメタンについて測定を行った。PFG-NMR測定を行うためには、少なく

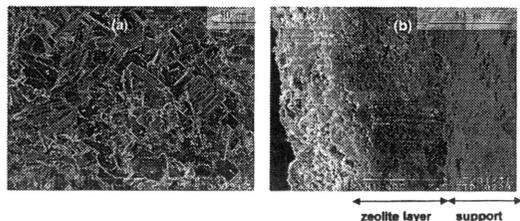


図2 SEM images of the prepared MFI-type silicalite membrane; (a) is the surface view and (b) is the cross-sectional view.

とも粒子サイズが10 μm 以上で支持体からの金属成分の溶出のないサンプルを作る必要がある。シリカライト膜の製膜方法には種結晶を用いた2次成長法^{6,7)}や *in-situ*法⁸⁾などがあるが、*in-situ*法で作製した膜は比較的膜厚が厚くまたステンレスを支持体として製膜した場合にはゼオライト層の剥離が比較的容易である。そこで本研究では *in-situ*法を用いて製膜を行った⁸⁾。コロイダルシリカをシリカ源とし $\text{SiO}_2 \cdot 0.1 \text{ TPABr} \cdot 0.05 \text{ Na}_2\text{O} \cdot 80 \text{ H}_2\text{O}$ に調整したものを、直径5 cmのステンレス基板(細孔径10 μm)を底に沈めた300 mlのオートクレーブに入れ、170°Cで48 h水熱合成した。その後500°Cで20 h焼成することによりSDAを除去した。図2に合成されたシリカライト膜のSEM像を示す。約5 \times 5 \times 30 μm の大きさの結晶が膜表面にみられ多結晶構造であることがわかる。また膜厚は約50 μm であった。この膜を用い10 wt%の水/エタノールを供給液として浸透気化実験を行ったところ、分離係数25、透過流速0.11 $\text{kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ という結果が得られた。また *n*-*iso*-ブタンガス透過実験から得られた理想分離係数は2、メタンガスの透過流速は1.4 $\times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。これらの結果はシリカライト膜の特徴を示している。透過実験を行った後に衝撃を与えてステンレス基板からゼオライト層を剥がし、さらに数mm四方程度の破片に砕いたものをサンプル管に導入する方法でNMRサンプルを作成した。

5. NMR 測定結果⁹⁾

いくつかの Δ に対して測定されたシリカライト膜中のメタンのエコーシグナル減衰曲線を図3に示した。先にも述べたように、均質空間における拡散では減衰曲線は式(1)に従い、直線となるはずである。この図をみると、 $\Delta = 1.0 \text{ ms}$ では減衰曲線は完全な直線

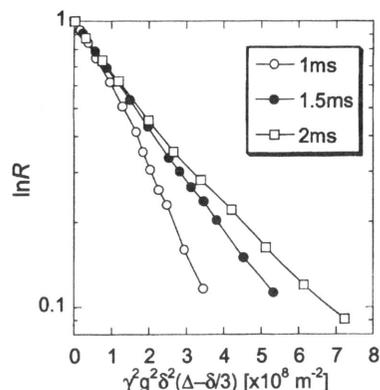


図3 Normalized PFG-NMR spin-echo attenuation curves for methane at 173 K. The values inside the graph list the values of Δ .

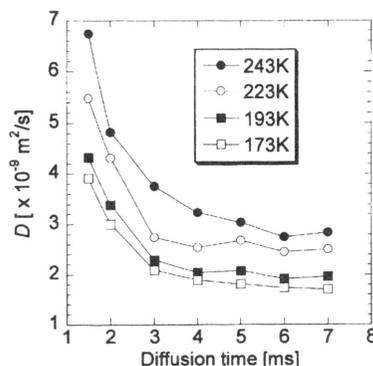


図4 The relationship between the estimated diffusion coefficients of methane and the diffusion time at various temperatures.

ならず若干ではあるが上に凸となっている。このような傾向は、拡散が不均質な空間で起こっていることを示唆しており、膜中になんらかの拡散障壁がある可能性を示している。また Δ が増加するに従い減衰曲線は直線に近づき、やがて下に凸な形状に変化している。このような変化は、 $\Delta = 1.0 \text{ ms}$ のときにみられている拡散障壁が“硬い壁”のようなものではなく、“透過性のある”壁であることを示している。

減衰曲線に式(1)をフィッティングし、その傾きから D を求めたものが図4である。厳密には減衰曲線が直線でないと式(1)でのフィッティングはできないので、ここではほぼ直線と近似できる $\Delta = 1.5 \text{ ms}$ 以上のものについてフィッティングした結果を示した。この

表1 Comparison of self-diffusivity of methane in silicalite membrane with that in single silicalite crystal. Long- and short-time D_s were calculated from the attenuation plots at $\Delta = 7$ ms and $\Delta = 1.5$ ms, respectively.

method	Temperature [K]	D_s (long-time/short-time) [$\times 10^{-9}$ m ² /s]	
This work	PFG NMR	173	2.2/5.0
		193	2.4/5.4
		223	2.9/6.4
		243	3.1/7.6
		301	3.7*/8.8*
Jobic ¹⁰⁾	QENS	250	4.8
Caro <i>et al.</i> ¹¹⁾	PFG NMR	300	11 ~ 14
June <i>et al.</i> ¹²⁾	MD	300	16
Talu <i>et al.</i> ¹³⁾	Single crystal membrane (diffusivity along c-axis)	323	4.1

*extrapolation.

図に示されるように、各温度において拡散係数は拡散時間の増加に伴い急激に減少し、やがて一定値に収束している。どの温度においても、拡散時間の増加に伴い拡散係数は低下したことから、ゼオライト膜中の拡散障壁の存在が示唆される。短い拡散時間における拡散係数は主にゼオライト固有の結晶部分での拡散を反映しているが、拡散時間が長くなると拡散障壁を通過する分子の数が減少し最終的には平均化されて一定値になっていると考えられる。

得られた拡散係数と、既報のシリカライト結晶における拡散係数を比較したものを表1に示す。なおここでは、吸着量の影響をなくすため $D_s = D/(1 - \theta)$ の式を用いて拡散係数を補正した自己拡散係数を示してある (θ は被覆率)。拡散時間が1.5 msのときの D_s (short-time D_s) は、PFG-NMR法で測定されたシリカライト単結晶ものに近いが若干小さい。これは、1.5 msの拡散時間でも拡散分子の一部は拡散障壁に到達しており、その影響があらわれているためだと考えられる。一方、拡散時間が7 msのときの D_s (long-time D_s) は、Caroら¹¹⁾が報告している単結晶での D_s の約4分の1であった。シリカライト膜における真の拡散係数はlong-time D_s であると考えられ、それは単結晶のものとは比べ非常に小さいといえる。

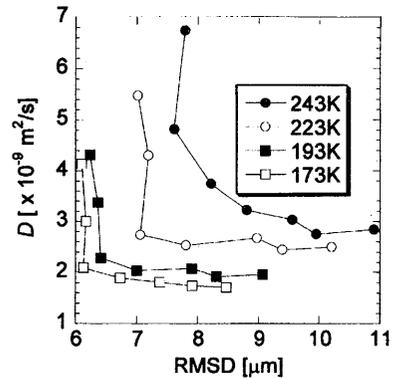


図5 The relationship between the estimated diffusion coefficients of methane and the root mean square displacement (RMSD) at various temperatures.

6. 拡散障壁のモデル化

膜中での拡散係数が単結晶のものとは小さくなる現象を微細構造から説明することを目的に、NMR測定結果に基づいてモデル化を試みた。まず、図4に示した D_s と拡散時間の関係に、アインシュタイン式 $D = \langle r^2(t) \rangle / (6t)$ を適用し、拡散距離 (RMSD) と拡散係数の関係を求めた (図5)。拡散距離が小さいときに D_s は大きい距離の増加に伴い急激に減少し、やがて一定値に収束している。このような拡散係数の変化は、不均一系での拡散挙動として理解することができる。Mitraらのグループはポーラスな媒体中での流体のエコーシグナルの拡散時間変化についての定式化を試みている (スケールの異なる若干マクロである)¹⁴⁾。彼らのモデルによれば、NMR測定結果から流体が移動している細孔のサイズを推測することができる。Geierら¹⁵⁾のグループはこのモデルを応用し、Mitraらが考えている細孔をゼオライト結晶内部、そして細孔壁をゼオライト結晶の外表面に相当すると仮定し、約10 μmほどのNaX粒子が密に詰まったベッド層における炭化水素拡散に適用している。彼らは、粒子間隙の影響を受けてマイクロオーダーで変化する拡散係数が、このモデルで定量的に説明できることを示した。そこで我々もMitraらのモデルの適用を試みたが、拡散距離が短い領域での D_s の急激な減少を説明することができなかった。彼らのモデルでは D_s はRMSDの増加に伴い定性的にはほぼ直線的に減少しなければならない。

そこで、我々はTannerの制限拡散理論モデル¹⁶⁾の適用を行った。この理論では図6に示すような平行な

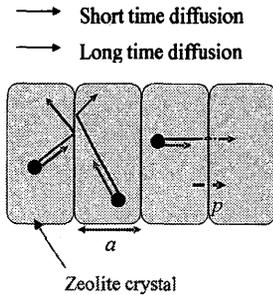


図6 Tanner's model.

平面状の障壁（その透過率を p とする）が等間隔に並んだモデルを拡散媒体として考えており、核の移動度の条件確率と PFG-NMR のシグナル比 E の関係を定式化している。このモデルを適用することで、構造パラメータとして拡散障壁間の距離 (a) を得ることができる。具体的には、図5に示した結果に対して、次式をカーブフィッティングすることにより微細構造パラメータ (a, p) が算出される¹⁷⁾。

$$R(t) = \exp \left[- \frac{\theta^2 D_0 t}{a^2} (\sin^2 \alpha + A) \right] \cdot \frac{2}{\pi^2 d^2} \left\{ 1 - \cos \pi d + 2 \sum_{n=1}^m \left[\frac{1 - (-1)^n \cos \pi d}{(1 - n^2/d^2)^2} \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2 D_0 B t}{a^2} \right) \right] \right\} \quad (2)$$

ただし、 $\theta = \gamma g \delta a$, $d = (\theta/\pi) |\cos \alpha|$, $P = ap/D_0$, $A = \cos^2 \alpha / (1 + 1/P)$, $B = 1/(1 + P)$, α は障壁と gradient pulse の軸との角度である。また、 t は Δ に相当し、媒体中の真の自己拡散係数 D_0 は結晶障壁の影響がほとんどないと考えられる $\Delta = 1.0$ ms の測定結果から求めた。このモデルを用いると、RMSD の小さい領域における D_s の急激な減少をある程度説明することができる。表2にはフィッティング結果から求められた微細構造パラメータを示した。透過率 p は温度上昇によって増加する傾向を示した。また、シリカライト膜中での a は各温度で同じであり、拡散障壁は $5 \mu\text{m}$ の間隔で存在していることを示している。このサイズはシリカライト膜表面を構成する結晶サイズの最小辺 (図2) とほぼ一致しており、結晶間隙が拡散障壁として働いていることを示唆している。

なお、ここでは Tanner の制限拡散理論モデルの方が今回の測定結果とよく一致したが、ゼオライト中の

表2 Estimated D_∞ , a and p in Tanner's model.

Temp. [K]	D_∞ [$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$]	a [μm]	p [10^{-4} m/s]
173	2.20	5	6.1
193	2.44	5	6.6
223	2.91	5	7.7
243	3.14	5	8.0

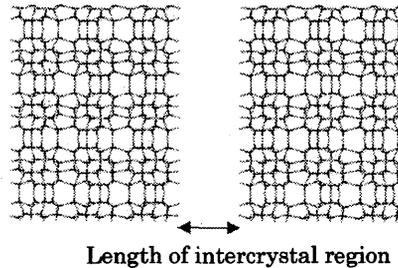


図7 Picture of unit cell used in MD.

拡散には異方性があり、また結晶形が長方体であるなど、Tanner 理論で仮定している構造モデルとは必ずしも同じではない。そのため、モデルの妥当性には検討の余地があり、今後ゼオライト構造の特徴を考慮したより精密なモデルの構築が望まれる。

7. 膜中での拡散ダイナミクス

Tanner のモデルの適用により、結晶界面がサイズ的に拡散障壁となっている可能性が唆された。そこで、結晶間隙の存在が本当に拡散性を減少させるのかどうかを検証するために、分子動力学 (MD) 法による検討を行った。MD 法は各原子間の相互作用ポテンシャルから分子個々の動きをシミュレーションする手法であり、間隙での分子のダイナミクスを視覚化して解析することができる。シミュレーションを行うためには界面間隙構造を構成する原子個々の座標が必要となるが、間隙構造の詳細が明らかでないため、図7に示したようなモデルを仮定した。表面をシラノール基で修飾したゼオライト結晶界面を相面するように配置し、両表面のシラノール基間の距離を結晶間隙幅と定義した。一般にシリカライト膜の粒界は 1 nm 以下だといわれている。そこで、間隙幅を $0 \sim 2 \text{ nm}$ の間で変化させた構造を用いてメタン拡散のシミュレーションを行った。

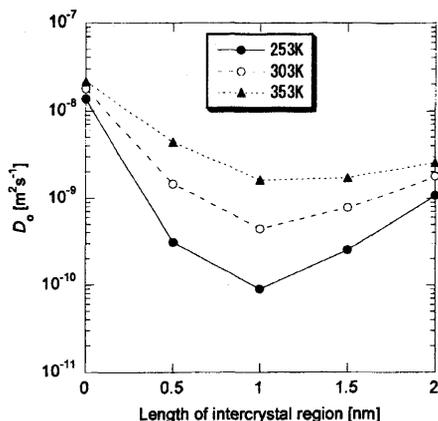


図8 Calculated diffusion coefficient by MD.

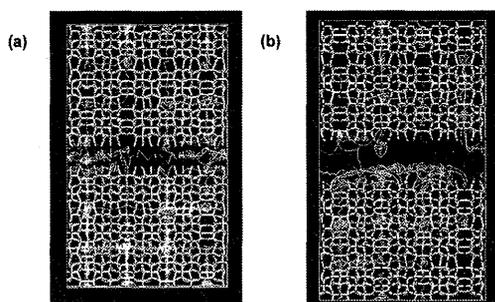


図9 Molecular trajectories of methane in the intercrystalline region model obtained from MD calculations. (a) The width of the intercrystalline region = 0.5 nm, (b) The width of the intercrystalline region = 1.0 nm.

図8にMD計算から求められた間隙と垂直な方向への拡散係数を示した。拡散係数は、間隙があることで減少している。拡散係数が減少する傾向は、PFG-NMRによる観測結果と一致している。また1~1.5 nmの領域で拡散係数は最小値を示した。図9は拡散するメタン分子の軌跡を図示したものである。結晶間隙に拡散した分子は、一度間隙に拡散した後に反対側の結晶へと侵入している。また間隙幅が1.0 nmの場合の軌跡では、間隙に存在する界面で表面拡散が起きている様子がみられる。このように結晶構造が不連続になることで拡散の連続性が損なわれ、結果として間隙方向への拡散係数が低下したと考えられる。また分子が間隙近くまで拡散しても再度結晶内部へと拡散方向をかえるような挙動もみられた。実際の膜では、

結晶間隙を透過していく分子は結晶内部への吸脱着を繰り返しながら膜を透過していくものと考えられる。メタン分子は細孔内部の方がポテンシャル的に安定であり、細孔内から間隙に拡散するにはその相互作用に打ち勝つだけのエネルギーが必要である。そのエネルギーが拡散障壁の一因であると考えられる。

8. おわりに

ゼオライト膜の透過流束から間接的に求められた拡散係数は単結晶のものよりも小さい。しかしながらその妥当性については、膜厚測定の不確かさ、また結晶間隙は拡散性を増大させるという先入観と相反する結果であったことから、あいまいな議論しかなされてこなかった。今回我々は、PFG-NMR法を用いてシリカライト膜におけるメタンの拡散係数を直接測定し、多結晶構造をもつ膜におけるメタンの拡散係数が単結晶のものよりもかなり小さいことを定量的に示した。また、Tannerの理論を適用することで、拡散性を減少させる要因である障壁の間隔が膜を構成する結晶とほぼ同サイズであることを示し、分子動力学法計算からは非連続な結晶構造が拡散性を低下させることを示した。ここで得られた知見は裏を返せば、膜中の結晶間隙の数が少ない膜ほど透過流束が大きくなることを意味している。実際に我々の分子シミュレーションによる試算では、結晶間隙が全くない完全結晶膜での透過流束は、現状の10倍以上であるという結果が出ている^{2,3)}。透過流束の増加は、処理量に対する必要膜面積を減らすので、膜コストを下げプロセスとしての競争力を増大させる効果がある。ゼオライト膜の性能は、まだまだ向上するはずである。今後、微細な構造を制御する技術が進展し、ゼオライトのポテンシャルを最大限に発揮できるゼオライト膜が開発されることを期待したい。

9. 謝辞

本研究は産業技術総合研究所の早水紀久子氏との共同研究の賜物です。早水氏にはPFG-NMRについて懇切丁寧に教えて頂きました。また、膜合成では北陸先端大学の佐野庸治教授と近江靖則助手にご協力を頂きました。本稿では紹介できませんでしたがシリカライト粒子のNMR測定では3名と我々の共著で論文ができています¹⁸⁾。3名にはこの場を借りて深く感謝いたします。

文 献

- 1) S. Suzuki, H. Takaba, T. Yamaguchi, and S. Nakao, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1971 (2000).
- 2) R. Nagumo, H. Takaba, S. Suzuki, and S. Nakao, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **48**, 247 (2001).
- 3) R. Nagumo, H. Takaba, and S. Nakao, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14422 (2003).
- 4) J. Karger and D. M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, Wiley, New York (1992).
- 5) E. O. Stejskal and J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **42**, 288 (1965).
- 6) Z. P. Lai, G. Bonilla, I. Diaz, J. G. Nery, K. Sujaoti, M. A. Amat, E. Kokkoli, O. Terasaki, R. W. Thompson, M. Tsapatsis, and D. G. Vlachos, *Science*, **300**, 456 (2003).
- 7) M. C. Lovallo and M. Tsapatsis, *AIChE J.*, **42**, 3020 (1996).
- 8) T. Sano, H. Yanagishita, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and K. Haraya, *J. Membr. Sci.*, **95**, 221 (1994).
- 9) H. Takaba, A. Yamamoto, K. Hayamizu, and S. Nakao, *J. Phys. Chem. B*, in press.
- 10) H. Jovic, M. Bee, and G. J. Kearley, *Zeolites*, **9**, 312 (1989).
- 11) J. Caro, M. Bulow, W. Schirmer, J. Karger, W. Heink, H. Pfeifer, and S. P. Zdanov, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **81**, 2541 (1985).
- 12) R. L. June, A. T. Bell, and D. N. Theodorou, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8232 (1990).
- 13) O. Talu, M. S. Sun, and D. B. Shah, *AIChE J.*, **44**, 681 (1998).
- 14) P. P. Mitra, P. N. Sen, and L. M. Schwartz, *Phys. Rev. B*, **47**, 8565 (1993).
- 15) O. Geier, R. Q. Snurr, F. Stallmach, and J. Karger, *J. Chem. Phys.*, **120**, 367 (2004).
- 16) J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.*, **69**, 1748 (1978).
- 17) E. von Meerwall and R. D. Ferguson, *J. Chem. Phys.*, **74**, 6956 (1981).
- 18) H. Takaba, A. Yamamoto, K. Hayamizu, Y. Oumi, T. Sano, E. Akiba, and S. Nakao, *Chem. Phys. Lett.*, **393**, 87 (2004).

Diffusion in Polycrystalline Zeolite Membranes Investigated by ^1H PFG NMR

Hiromitsu Takaba, Atsushi Yamamoto, and Shin-ichi Nakao

Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo

The mass transport in membrane pore is of fundamental in zeolite membranes. There has been reported many studies on mass transport in zeolite single crystal, however, a few report has been reported on mass transport in zeolite membranes that shows a crystal aggregation structure. In order to design and analyze membrane performance, information on mass transport in zeolite membranes with consideration of intercrystal region is necessary. In this study we carried out ^1H pulse gradient-field spin-echo (PFG) NMR and molecular simulation to study the diffusion phenomena in polymeric membranes. PFG NMR is used to reveal the relationship of diffusion coefficient and diffusion time. We also apply a Tanner's restricted diffusion model to evaluate the structural parameters of intercrystal region. Measured diffusion coefficients show strong decay with increase in diffusion time. This means that diffusion coefficients decrease with increase in diffusion length, and suggests the existence of a diffusion barrier. This trend agrees with the MD results. Observed diffusion coefficients approach to certain values, and those values can be concluded diffusion coefficients of methane in silicalite membrane. Those are by a factor of four smaller than the diffusion coefficient in single crystal. Fitting by Tanner's equation gives 5 μm for the distance between diffusion barriers. This value corresponds with the size of crystal unit consists of the membrane revealed by scanning electronic microscopy.

Keywords: diffusion coefficient, ^1H pulse gradient-field spin-echo (PFG) NMR, silicalite membrane