

氏名	神 田 英 輝
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 1970 号
学位授与の日付	平成 12 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科化学工学専攻
学位論文題目	制限空間内相転移モデルの構築とナノ細孔特性評価法への応用

論文調査委員 (主査) 教授 東谷 公 教授 三浦孝一 教授 田門 肇

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、ナノスケールの細孔（ナノ細孔）を有する多孔質固体の合理的な応用を図るため、ナノ細孔内に制限された分子集団の相転移モデルの構築と、そのナノ細孔特性評価法への応用に関する研究の成果をまとめたものであって、序、第 I 編、第 II 編、総論からなっている。

序では、多孔体と吸着モデルの歴史、本研究の動機についてまとめている。

第 I 編は緒論と他 3 章で構成されており、ナノ細孔での気液相転移モデルの構築と、そのナノ細孔径評価法への応用に関する研究についてまとめている。

緒論では、既往のナノ細孔内気液相転移モデルの問題点の説明と、ならびに第 I 編の研究意義と構成についてまとめている。

第 1 章では、表面張力の表面曲率依存性と細孔壁ポテンシャルの凝縮現象への影響を考慮して、ナノ細孔内気液相転移モデルを構築している。このモデルは、多分子層吸着量、細孔径と臨界凝縮圧との関係、臨界凝縮相-気相界面の形状、凝縮相内部圧力を定量的に予測する。このモデルは、組み込まれた細孔壁ポテンシャルの影響を表す関数形を限定しないため十分な汎用性を有する。モデル式は簡便に計算可能であり、高い実用性を有する。

第 2 章では、理想的実験系として分子シミュレーション（MC 法・MD 法）を用いて提案モデルを検証している。シミュレーション結果は、多分子層吸着量、細孔径と臨界凝縮圧との関係、臨界凝縮相-気相界面の形状、凝縮相内部圧力に関し、提案モデルの予測と定量的に一致し、モデルの妥当性が確認されている。

第 3 章では、実在の高規則性シリカ多孔体 FSM-16 への窒素吸着等温線を用いて提案モデルの妥当性を検証している。電子顕微鏡観察により特定された FSM-16 の「正確な細孔径」3.2 nm に対して、提案凝縮モデルは細孔径を 3・4 nm と予測し、極めて正確な細孔径評価が工学的に可能であることを示している。

第 II 編は緒論と他 4 章で構成されており、ナノ細孔での固液相転移モデルの構築と、そのナノ細孔形状評価法への応用に関する研究についてまとめている。

緒論では、ナノ細孔内固液相転移現象に関する既往の研究の問題点を指摘し、第 II 編の研究意義と構成についてまとめている。

第 4 章では、シリンダ状ナノ細孔内凝固現象を扱っている。シリンダ状ナノ細孔内凝固点を「細孔壁ポテンシャルによる凝固促進効果」、「細孔形状とバルク固体結晶構造との不整合による凝固阻害効果」、「細孔内固相の物性変化による凝固点変動増幅効果」の三つの基本概念を用いて定量的にモデル化している。提案モデルは細孔形状に関する情報を含むため、本モデルの運用により細孔形状の同定が可能であることが期待される。

第 5 章では、第 4 章の凝固モデルの妥当性を MC シミュレーションを用いて検証している。シリンダ状細孔内では固相はバルク結晶構造とは異なる秩序構造を形成し、凝固阻害効果がこの構造に起因することを明らかにしている。また、凝固促進効果と凝固阻害効果の二効果が互いを打ち消す帰結として、細孔径への依存性に乏しい凝固点上昇・降下が起きることを

明らかにしている。さらに、細孔内融解熱の減少による凝固点変動増幅効果の存在を確認している。シミュレーション結果は第4章のモデル予測値と定量的に一致し、モデルの妥当性を確認している。

第6章では、第4章の凝固モデルの適用の際の外乱として、細孔外の気相圧力の影響に着目し、その影響を凝固点変動因子としてモデル化している。このモデルを第1編で提案した凝縮モデルと連立させることで、ナノ細孔内三重点のモデル式に成功している。

第7章では、第6章の提案モデルの妥当性をMDシミュレーションを用いて検証している。様々な温度・圧力下での細孔内の固液相転移挙動を観察した結果、僅かな平衡気相圧の低下にも関わらず、細孔内凝固点・三重点は著しく変動した。このシミュレーションにより得られた細孔内凝固点は圧力に著しく依存する上、提案モデルの予測値と定量的に一致し、提案モデルの妥当性が確認されている。

総論では、以上の結果を総括するとともに、今後の展望について述べている。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、これまで不明であったナノメートルオーダーの細孔を有する多孔体内部での分子集団の相転移モデルの構築と、ナノ細孔サイズとナノ細孔形状の同定手法への相転移モデルの応用に関する研究の成果をまとめたものである。得られた主な成果は次の通りである。

(1) モンテカルロ法による細孔内凝縮シミュレーションを用いた検討の結果、シリンダ状細孔に特有の吸着量増加現象を見だし、これと細孔壁外力場の影響を考慮してナノ細孔内凝縮モデルを構築した。モデルによる気液相転移点の予測と分子動力学法による細孔内凝縮シミュレーション結果は定量的に一致した。また、実在の高規則性シリカ多孔体を用いた検証実験の結果、提案モデルの運用により、細孔直径誤差 $2 \text{ \AA}$ 以内の細孔径予測が工学的に実行可能であることを示した。

(2) 細孔径同定時に先験的に必要な情報である細孔形状の推定手法の開発を目的として、細孔空間形状と平衡気相圧が細孔内凝固点変動に及ぼす影響を考慮して、新たに二種のナノ細孔内凝固モデルならびにナノ細孔内三重点モデルを構築した。モデルによる凝固点・三重点予測とモンテカルロ法・分子動力学法による細孔内凝固シミュレーション結果は定量的に一致し、本モデルが細孔形状の推定手法として応用可能であることが示された。

以上要するに、本論文で提案された五種類の相転移モデルは、分子シミュレーション結果と定量的に整合している。また、実在多孔体の細孔直径の高精度評価に成功したことから、気液相転移モデルに関しては、その工学的実用性を確認している。

本論文は、制限空間内相転移現象の基礎的理解とそのモデル化、ならびに細孔特性評価という工学的応用に関する研究を行ったものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成12年2月22日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。