

京都大学	博士（工学）	氏名	山根 康之
論文題目	分子篩炭素の <i>in silico</i> 合成による合理的設計指針の探索と用途展開		
（論文内容の要旨） 本論文は、分子シミュレーションと実験の両面のアプローチからの、分子篩炭素 (Carbon Molecular Sieve: CMS) の合理的設計指針とその用途展開に関する研究の成果を記述しており、全 6 章から構成されている。 第 1 章の序論では、CMS の特徴および従来用途である空気分離における高性能化の必要性および蒸留法では分離困難なオレフィン/パラフィン分離や同位体分離への用途展開の重要性と課題について述べるとともに、合理的設計指針の探索の方法として、化学気相蒸着 (Chemical Vapor Deposition: CVD) による細孔狭窄過程と得られた CMS の細孔構造におけるガス分子の吸着挙動の検討に分子シミュレーションを用いることの有用性を述べている。 第 2 章では、CVD シミュレーション開発のために、前駆体活性炭および CVD によって形成される熱分解炭素の構造同定を行い、その結果、活性炭モデルには 3 層のグラフェンシートを対向に配置したスリット型細孔モデルを、炭素-炭素相互作用ポテンシャルにはアモルファスカーボンの構築に適した reaction state summation ポテンシャルを採用するに至っている。 第 3 章では、高い O₂/N₂ 分離特性を発現する CMS の合理的設計指針の提示を目的として、前駆体活性炭モデルの両端に気相密度を調整するためのセルを配置し、活性炭表面に原料ガスを拡散・反応させる分子動力学計算と、気相密度を調整するグランドカノニカルモンテカルロ試行を反復する CVD シミュレーションコードを開発している。さらに、異なる CVD ガスを用いた CVD シミュレーションを行い、前駆体活性炭モデル上に形成される熱分解炭素の構造は CVD ガス種に依存し、CMS モデルの細孔入口径と形状の制御に極めて重要な役割を担うことを明らかにしている。また、得られた CMS モデルの構造的特徴を単純化した理想的なモデル (シンプルモデル) を用いた検討から、高性能な CMS を合成するためには、単一のエネルギー障壁となる薄いアモルファスカーボンを前駆体活性炭の細孔入口上に形成し、複数のエネルギー障壁の形成を防ぐ必要があることを見出している。これらのシミュレーション結果は、CMS 合成 (実験) とそのガス透過性の評価によって確認された。 第 4 章では、高い C₃H₆/C₃H₈ 分離特性を発現する CMS の合成とその分離機構の解明を目的として、CMS 合成 (実験) と CVD シミュレーションを用いた検討を行っている。第 3 章で得られた知見を基に、C₃H₆ の拡散を阻害しない程度に細孔を発達させた前駆体活性炭に対し、ベンゼンを用いた CVD を行うことで単一のエネルギー障壁を有する CMS の合成を試み、その結果、C₃H₈ に対する C₃H₆ の選択性が 2000 以上で、且つ C₃H₆ の吸着速度が従来の吸着材と同等である CMS を得ることに成功している。さらに、CMS の C₃H₆/C₃H₈ 分離特性は、CVD 時の炭素導入量によって制御可能であり、C₃H₆/C₃H₈ 選択率を C₃H₆ の吸着速度定数の関数として求めた特性曲線は、既報の全ての CMS のデータを上回ることを見出している。加えて、C₃H₆ および C₃H₈ の混合ガスを用いた破過曲線の測定結果から、合成された CMS が C₃H₆ のみを選択的に吸着することを明らかにしている。また、CVD シミュレーションおよび遷移状態理論による検討によって、C₃H₆/C₃H₈ 選択率は細孔入口径に強く依存し、0.01 nm オーダーの細孔入口径制御が、			

京都大学	博士（工学）	氏名	山根 康之
高い $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 分離特性を発現するために重要であることを明らかにしている。さらに、シンプルモデルを用いた検討から、高い C_3H_6 選択性と適度な C_3H_6 拡散性を同時に実現するには、スリット状よりも正方形状の細孔入口の方が好ましいことを見出している。これは、細孔入口の開口面積が小さいため速度定数が小さくなる点では不利であるが、3 原子分子である C_3H_6 および C_3H_8 の回転を抑制できる正方形状細孔入口の方が、C_3H_6 選択性が高くなる点で有利なためであり、高い $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 分離特性を発現する CMS の開発には、エネルギー障壁を単一にすることに加えて、細孔入口のアスペクト比の制御も重要であると結論付けている。 第 5 章では、D_2/H_2 分離への CMS の応用可能性を予測するため、第 3 章において構築した CMS モデルに対して Feynman-Hibbs 有効ポテンシャルを用いた遷移状態理論を適用した検討を行っている。D_2/H_2 選択率と細孔入口径との関係から、細孔入口径が 0.32 nm よりも小さくなるとき、従来技術である深冷蒸留（温度 20 K）による選択率 1.5 や化学交換法による選択率 2.3 を上回る選択率が得られることを見出している。さらに、この結果を基に、CMS を合成（実験）し、77 K における D_2/H_2 分離特性を評価したところ、平衡論的および速度論的な D_2/H_2 選択率が、それぞれ、2.0 と 2.4 となることを明らかにしている。この CMS に対して $\text{D}_2:\text{H}_2 = 1:1$ の混合ガスを流通した結果、その選択率は 3 を超えることを示し、CMS が D_2/H_2 分離に有用であることを実証している。 第 6 章では、本論文で得られた成果を総括するとともに今後の展開について述べている。			