

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		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>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。</p> <p>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。</p> <p>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。</p> <p>第 3 章では、高い O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 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。</p> <p>第 4 章では、高い C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 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、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 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、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> に対する C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> の選択性が 2000 以上で、且つ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 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 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 分離特性は、CVD 時の炭素導入量によって制御可能であり、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 選択率を C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 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、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> および C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 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 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 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、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 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、</p>			

京都大学

博士（工学）

氏名

山根 康之

高い  $C_3H_6/C_3H_8$  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  $C_3H_6/C_3H_8$  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 よりも小さくなる時、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  $D_2:H_2 = 1:1$  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。

## (論文審査の結果の要旨)

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分子篩炭素(Carbon Molecular Sieve: CMS)の合理的設計指針とその用途展開を検討しており、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 非平衡な CVD 過程を再現できるシミュレーションコードを開発し、得られた CMS モデルに対して遷移状態理論を適用してガスの吸着速度定数の推算を行うことで、ガス分離特性を評価する手法を確立した。
2. 高い O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分離特性を発現する CMS を合成するには、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の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という合成指針を明らかにした。また、熱分解炭素の構造は CVD ガス種に強く依存することを予測・実証した。
3. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 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ベンゼンを用いた CVD を行うことで、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> に対する C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> の選択性が 2000 以上で、且つ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> の吸着速度が従来の吸着材と同等である高い C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 分離特性を発現する CMS の合成に成功した。さらに、高い C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 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いう設計指針を明らかにした。
4. CVD シミュレーションによって構築した 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することで、CMS が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 D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 選択率を持ち得ることを予測した。さらに、選択率 3 を超える極めて高い D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分離特性を発現する CMS の合成(実験)に成功した。

本論文は、高性能 CMS を合成するための設計指針を見出すことができた点および蒸留法で分離困難なオレフィン/パラフィン分離や同位体分離に対して CMS の適用が有望であることを予測・実証できた点で、工学的意義は極めて高い。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、令和 4 年 2 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、(本論文の内容が学術誌に掲載されるまでの間)当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。