

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                              |    |      |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 博士（工学）                                                                                                                                                                                       | 氏名 | 有馬 誉 |
| 論文題目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Theoretical and Experimental Identification of Guest-Induced Structural Transition in Flexible Metal–Organic Frameworks at the Single Particle Level (構造柔軟性を有する金属–有機構造体が示す吸着誘起構造転移挙動の単一粒子解析) |    |      |
| <p>（論文内容の要旨）</p> <p>本論文は、構造柔軟性を有する金属-有機構造体 (Metal–organic frameworks; MOFs) がガス吸着の際に示す吸着誘起構造転移現象 (ゲート吸着) について、これまで粉末や構造転移の最小単位セルに限定されていた議論を、熱力学的解析・分子シミュレーション・原子間力顕微鏡を用いた実験などを通して、粒子レベルへ拡張することを目的としており、序論・結論の他 4 章より構成されている。</p> <p>序論では、工業プラントにおける過剰なエネルギー消費に対して問題提起を行い、持続可能な世界に向けて、エネルギーロスの大きい蒸留分離プロセスからの転換が急務だと述べている。さらに、化石燃料の枯渇リスクに伴い、燃料としての気体の重要性が高まっている 21 世紀において、多孔質材料を用いた吸着分離プロセスを発展させる意義を提唱している。炭素材料やゼオライトといった従来の吸着材を引き合いにして、MOF が示す高い細孔性・ガス分子選択性・分子設計性をいくつかの実例と共に明示し、吸着材料としての MOF の優位性を主張している。さらに、従来型の等温線に比べて、ゲート吸着に特徴的なステップ状の吸着挙動が、圧力変化に対する吸着量変化が大きいことに着目し、吸着分離プロセスへの応用を見据えた検討の必要性を述べている。特に、MOF 粒子のサイズや形状などの粒子特性を変えることで、分離性能を決定づける構造転移圧が精密に操作できるといった事例を提示しており、その要因を解明するために、単粒子レベルでのゲート挙動を明らかにすることの重要性を示唆している。そもそも、構造柔軟性 MOF 粒子の内部において、構造転移の最小単位セル (UC) が一斉に変形するのか、逐次的に変形するのかといった根本的な問題すら明らかになっていない現状を指摘し、本論文の目的とそのためのアプローチ、各章の概要を述べている。</p> <p>第 1 章では、粒子内の構造転移挙動が顕著に重要となる系について報告している。まず工業利用に向けた取り組みの中で、積層構造を有する構造柔軟性 MOF の一種である ELM-11 を高分子バインダーでペレット化すると、特徴的なステップ吸着挙動が緩慢化してしまうことを述べている。この緩慢化現象に対して、熱力学的な自由エネルギー解析を行い、その原因が、ELM-11 粒子が高分子から受ける外力によるものと明らかにしている。解析を行うにあたり、ELM-11 粒子内における各層の転移モードを顕に考える必要があったため、各層が一斉に変形するモードと逐次的に変形するモードという極端な二例を提示し、それらの挙動を比較している。その結果、ELM-11 の各層が一斉変形するようなモードでは、外力の寄与により、その転移圧が高圧化するにすぎず、各層が逐次的に構造変形すると仮定することで初めて、実験系でも見られたような緩慢なゲート吸着挙動が生じることを明らかにした。</p> |                                                                                                                                                                                              |    |      |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |        |    |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|----|------|
| 京都大学                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 博士（工学） | 氏名 | 有馬 誉 |
| <p>第2章では、前章で仮定した逐次的な構造変形機構の妥当性を検証するべく、分子シミュレーションを用いて、構造転移機構を直接的に観察している。複数層が共存するような粒子モデルを構築し、骨格自身の構造変形も含めた計算を行うことで、粒子レベルでの安定構造の決定および粒子全体での自由エネルギープロファイルの算出を行っている。得られた結果が第1章で仮定した自由エネルギープロファイルと同等であったことから、ELM-11 粒子内においては逐次的な構造変形機構が妥当だと結論づけている。さらに、前章での緩慢化理論を他の系でも確認するべく、異なる MOF 材料を成形し、緩慢化挙動を比較・検討している。特にここでは、構造変形時の体積膨張の大きさに着目し、ELM-11 よりも体積膨張率が小さい構造柔軟性 MOF では、ゲート吸着の緩慢化が抑えられることを理論的に示したのちに、実験事実も明示している。その他にも、繰り返し吸脱着を行った際の挙動やすり潰した成形体への等温線解析などにおいても違いを見出しており、これらが理論に即した結果であることを明らかにしている。以上二点の検討により、ゲート吸着緩慢化挙動の理論を確固たるものとしている。</p> <p>第3章では、ここまでに構築された MOF 粒子モデルをさらに発展させ、ゲート吸着挙動が示す粒子サイズ依存性の解明を試みている。従来のゲート吸着の熱力学理論では、粒子サイズ依存性を説明することは不可能であった。それは、従来の理論では MOF 粒子内における一つの UC に注目しており、UC 同士の協奏性という視点が抜けていたためであった。そこで、UC が複数共存した粒子モデルを構築し、UC 同士の相互作用を加味した相転移シミュレーションを行っている。さらに、詳細な自由エネルギー解析を実施し、ゲート吸脱着挙動の粒径依存性が UC 同士の協奏的な構造転移に起因していることを明らかにしている。</p> <p>第4章では、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた外力印加によって、構造柔軟性 MOF の構造変形を強制的に誘起し、得られた力-距離曲線を熱力学的に解析することで、構造柔軟性 MOF 粒子の転移挙動を実験的に示している。特に、構造の異なる二種類の MOF が特徴的な力-距離曲線を示すことを明らかにし、この要因が粒子内における協奏的な構造転移機構の違い—UC の逐次変形もしくは一斉変形—に依るものだと解明している。これらの構造転移機構を実験的に実証した例は他になく、粒子内における構造転移機構の解明という観点から、本 AFM 手法の実用性を示している。さらに、これまでに構築された熱力学理論を用いて、粒子一つ一つの転移圧力を計算し、単一粒子レベルでの吸脱着挙動の算出に成功している。</p> <p>最後に結論として、本論文で得られた成果を総括するとともに、今後の展望について述べている。</p> |        |    |      |

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、構造柔軟性 MOF が示すゲート吸着挙動について、これまで粉末や構造転移の最小単位セルに限定されていた議論を、熱力学的解析・分子シミュレーション・原子間力顕微鏡を用いた実験などを通して、粒子レベルへ拡張した成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. MOF の成形体が示したゲート吸着の緩慢化挙動に対し、熱力学的な自由エネルギー解析を粒子レベルで行うことで、その原因が、MOF 粒子が高分子から受ける外力だと明らかにしている。ここでは、対象とした MOF の構造変形が粒子内において逐次的に生じると仮定することで、その緩慢化挙動を説明している。
2. 上記の理論の中で仮定していた MOF 粒子の逐次変形の妥当性を検証している。MOF 骨格の変形も含んだシミュレーションを実施することで、粒子全体での自由エネルギープロファイルを算出し、逐次変形の仮定が概ね正しいと結論づけている。さらに、構造変形時の体積膨張が小さい MOF では緩慢化が抑制されることを示しており、理論をより強固にしている。
3. ここまでの MOF 粒子モデルをさらに発展させ、ゲート吸着挙動が示す粒子サイズ依存性の原因を究明している。粒子内における構造変形の最小単位セル同士の構造歪みを考えることで、それらの協奏的な構造転移が粒子サイズ依存性を示す要因だと明らかにしている。
4. 原子間力顕微鏡を用いて吸着状態の MOF 粒子に対して外力を加えることで、構造変形を強制的に誘起する手法を提案し、得られた力-距離曲線を解析することで、構造柔軟性 MOF 粒子の転移挙動の実験的な観察に成功している。本手法により、二種類の MOF が、それぞれに特徴的な結果を示し、それらが粒子内における構造転移機構の違いによるものだと明らかになった。さらに、熱力学的解析により、単一粒子レベルで構造転移圧を算出している。

本論文は、粉末や構造転移の最小単位セルに限定されていたゲート吸着の議論を、実験的な根拠を示しつつ粒子レベルへ拡張することに成功している。分離プロセスの最適化に重要な構造転移圧を操作する粒子ごとの挙動を明らかにしており、学術上、実際に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、令和 7 年 2 月 19 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、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。