

博 士 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏名	CONS BACILLA ANA CAROLINA
学位名	博士（理学）
学位番号	乙 第 21 号
論文題目	Investigation of microstructures of confined inorganic gases in carbon micropores（カーボンミクロ孔にとじ込められた無機分子の微視的構造の検討）
論文審査委員	主査 飯山 拓 大木 寛 太田 哲 金 継業 上田貴洋 （大阪大学）

（博士論文審査の結果の要旨）

多孔性物質は、エネルギーを消費することなく物質を濃縮することができ、社会の持続的発展を可能とするためのキーテクノロジーのひとつとして注目されている。多孔性固体への分子の吸着は主としてミクロ孔で生じている。ミクロ孔はその径が 2 nm 以下の細孔の総称で、その径が分子直径の数倍程度という極微小空間であることから、その内部で生じる現象については、分子レベルの現象の可視化と理解が強く求められている。本研究は多孔性物質に含まれるナノ空間中に捕えられた無機分子に関する 2 つの課題について扱っている。ひとつは窒素とアルゴンの細孔内吸着状態の解明について、もうひとつは二酸化炭素が細孔内で形成するアモルファス構造および新規の結晶相についてである。

多孔性物質の活用のためにはその細孔形状の正しい評価が必要であり、そのために適切な吸着分子をプローブとした吸着等温線測定が行われる。プローブ分子としては一般的に窒素分子が広く用いられているが、窒素が 2 原子分子であるため完全な球形ではなくかつ四重極子モーメントを持つことが問題視されている。理想的なプローブ分子としては単原子分子であるアルゴンが挙げられているが、窒素に比べ実験コストが高いことが問題となる。本研究では、これまでほとんど行われてこなかった、窒素およびアルゴンの細孔内分子間構造について、XRD を用いて直接的な比較検討を行った。また、Monte Carlo 法によるコンピュータ・シミュレーションを併用し、バルク液体との構造比較も行っている。活性炭への両者の吸着状態について実験を行い、動径分布解析法を用いた分子レベルでの構造解析を行った結果、窒素の回転楕円体形状を考慮する必要があるものの、窒素の持つ四重極子の分子間構造への影響は少なく、活性炭試料に対しアルゴンと同等にプローブ分子として扱えることが確認された。この成果は論文 (Chemistry Letters 誌) にまとめられ、発表されている。

二酸化炭素は代表的な温室効果ガスであり、排気ガス、大気からの分離濃縮、除去が強く望まれている。コスト面から、カーボン系多孔体はこの用途への最も有望な物質系である。二酸化炭素は無機ガス分子の中でも際立って大きな四重極子を持つため、細孔内に閉じ込めた際にはその影響による分子配向を生じると考えられる。本研究では、カーボン細孔中の二酸化炭素の分子間構造を独自の実験的手法により検討し、細孔の大きさに細孔内二酸化炭素の配向が大きく影響されることを見出した。また、一部の条件では二酸化炭素が細孔内で結晶構造を生じることを発見した。この結晶について、ポテンシャル計算を駆使することによって、実験によって得られた構造情報を再現し、また安定に存在しうる結晶構造を見出した。この構造は、既知の固体二酸化炭素構造とは異なり、カーボン細孔ポテンシャルの存在によって生じる新しい結晶相であった。この成果は論文 (Carbon 誌) にまとめられ、発表されている。

以上の成果は、新しい知見を含んでおり、博士論文に値するものである。

審査は提出された論文草稿、および論文目録、口頭発表、ならびに質疑応答から成る最終試験により行った。審査の結果、論文が学位取得に値する新規の知見を含んでいることが認められた。多孔体の評価、二酸化炭素の吸着除去など、実用上重要な課題につながる成果である点が高く評価される。

論文は、学術誌に投稿・出版された 2 報の学術論文の内容に基づいて書かれていることを確認した。(2 報とも、申請者が筆頭著者)

以上により、本論文は博士学位論文としてふさわしいと判断される。

(公表主要論文名)

1. Ana Carolina Cons Bacilla, Ryusuke Futamura, Taku Iiyama, “Effect of Quadrupole of Nitrogen, as a Probe Molecule for Surface Area Estimation: XRD and HRMC Investigation”, Chemistry Letters, 2022, 51, 338-341. <https://doi.org/10.1246/cl.210728>
2. Ana Carolina Cons Bacilla, Ryusuke Futamura, Yasuhiro Sugiyama, Takahiro Ueda, Taku Iiyama, “Formation of amorphous and quasi-two-dimensional microcrystalline structures of CO₂ in activated carbon pores at low temperatures”, Carbon, 2022, 193, 88-97. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.02.061>