

令和 6 年 6 月 17 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04977

研究課題名（和文）高温・高圧におけるナノ空間中での物理吸着分子の新規特異状態の解明

研究課題名（英文）Elucidation of novel states of adsorbed molecules in nanospaces at high temperature and high pressure

研究代表者

飯山 拓 (Iiyama, Taku)

信州大学・学術研究院理学系・教授

研究者番号：30313828

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：物理吸着現象の機構解明は多孔体を用いた有害物質除去、エネルギー分子の貯蔵等の応用のために重要である。特に、高温・高圧での物理吸着現象の機構解明は、実験的に困難であることからほとんど進んでいない。本研究では、高温・高圧対応の *in situ* 測定セルを開発し、申請者らがこれまで行ってきたX線による微小空間中の分子のマイクロ・メソスコピックな解析法を適用した。この測定システムにより、二酸化炭素の細孔内擬2次元結晶構造の形成を始めとする新たな知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

吸着現象はエネルギーを消費することなく分子を濃縮することができ、有害物質の除去やエネルギー分子の貯蔵への利用が期待されている。吸着現象が顕著に生じる多孔体中のナノ空間は、分子数個分の空間であり、分子レベルでの構造解析を行う必要がある。本研究は、吸着現象をより広い温度・圧力範囲に適用するためのセルを開発し、二酸化炭素の細孔内擬2次元結晶構造の形成等の成果を挙げることができた。

研究成果の概要（英文）：Elucidation of the mechanisms of physical adsorption phenomena is important for applications such as removal of toxic substances and storage of energy molecules using porous materials. In particular, the elucidation of these mechanism under high temperature and high pressure has not progressed well due to experimental difficulties. In this study, we developed an *in situ* X-ray measurement cell with an extended applicable temperature and pressure range and applied a microscopic analysis method for molecules in a small space. This measurement system provided new findings, such as the formation of quasi-two-dimensional crystal structures in the pores of carbon dioxide.

研究分野：物理化学

キーワード：物理吸着 ナノ空間 有害物質除去 二酸化炭素 カーボンニュートラル 2次元物質 エネルギー貯蔵  
X線回折

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

物理吸着現象の機構解明は多孔体を用いた有害物質除去、エネルギー分子の貯蔵等の応用のために重要である。近年では、活発な合成多孔体の開発が行われ、その適用範囲の拡張が求められている。吸着が顕著に生じる多孔体中のナノ空間は、分子わずか数個分の空間であり、その内部で生じる現象を明らかにするためには、分子レベルの構造解析法の開発が必要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、吸着現象の利用の拡張のために、広い温度・圧力範囲、特に高温・高圧でナノ空間中分子の構造解析を行うための装置開発を行った。この測定機構を用いて、広い温度・圧力範囲で生じるナノ空間中の分子挙動を明らかとする。対象として、地球温暖化の原因物質であるとされる二酸化炭素分子を含める。

### 3. 研究の方法

この測定機構を用いて、吸着状態の *in situ* (その場) X 線測定を行い、申請者らがこれまで行ってきた微小空間中の分子のマイクロ・メソスコピックな解析法を適用した。また、コンピュータによる計算機的手法と実測の構造データを組み合わせるリバースモンテカルロ法のプログラム開発を行い、細孔内分子の分子レベルでの現象に迫る。

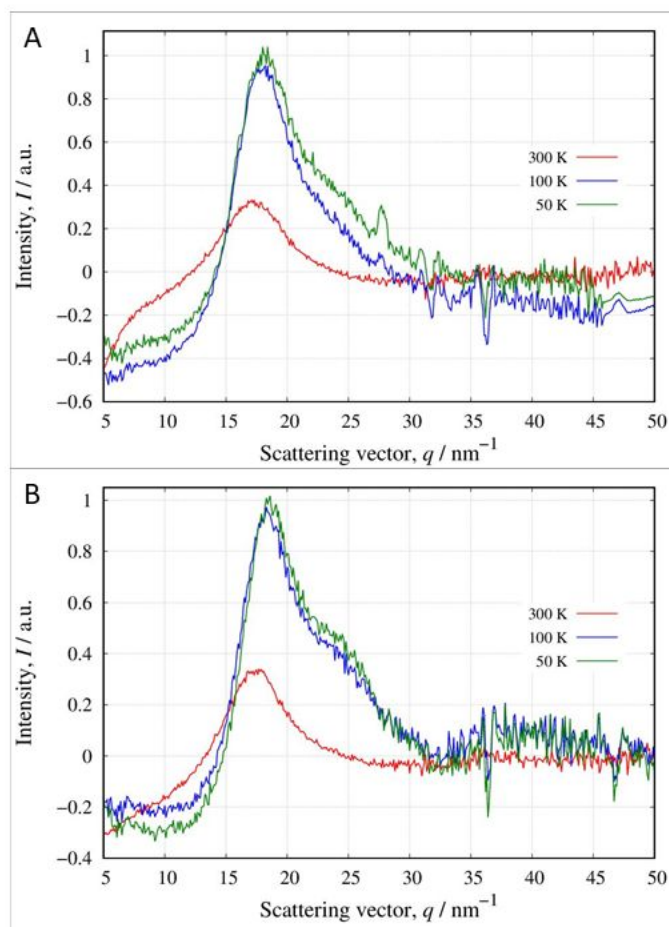
### 4. 研究成果

本測定機構、解析手法を用いて、いくつかの吸着系の構造解析を行った。特に、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素については、活性炭-二酸化炭素系では、細孔内で形成されるアモルファス構造を定量的に明らかとし、その強い四重極子モーメントによって擬 2 次元結晶構造が現れることを明らかとした。また、高温での吸着現象について、X 線によって吸着量や吸着分子構造を明らかにするためのノウハウを多く蓄積することができた。

#### (1) 活性炭細孔中の二酸化炭素の分子間構造について

二酸化炭素は地球温暖化の原因物質として大気濃度の低下が強く求められている。ナノ空間への吸着はその除去や濃縮のために期待される手段のひとつである。二酸化炭素分子は無極性分子であるが、小分子としては極めて大きな四重極子モーメントを持ち、細孔内のような制限空間内では、特殊な配向を生じると考えられる。また二酸化炭素は常圧では昇華性を持ち、液体相を示さない。一般にナノ空間中の分子は液体様の構造を持つとされており、ナノ空間中の二酸化炭素の分子間構造の理解はその除去や濃縮のために重要である。

本研究では、*in situ* セルを用いて、活性炭細孔中に捉えられた二酸化炭素分子の分子間構造の直接検討を行った。実測した二酸化炭素分子の構造因子はブロードな形状を示し、固体様や気体様ではなく、液体、あるいはアモルファス構造を持つことが明らかとなった。ただしピーク位置は強い温度依存性を示し、高圧でみられる液体の二酸化炭素構造よりも構造の温度変化が大きいことがわか

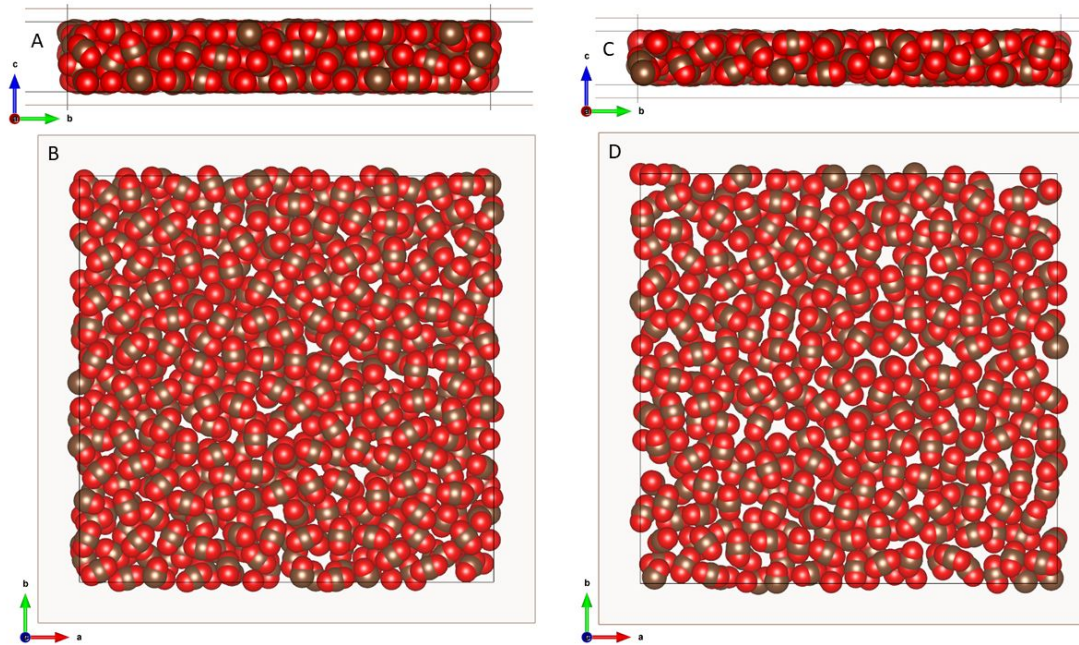


活性炭細孔中に捉えられた二酸化炭素の構造因子 A 細孔径 0.9 nm B 細孔径 0.7 nm

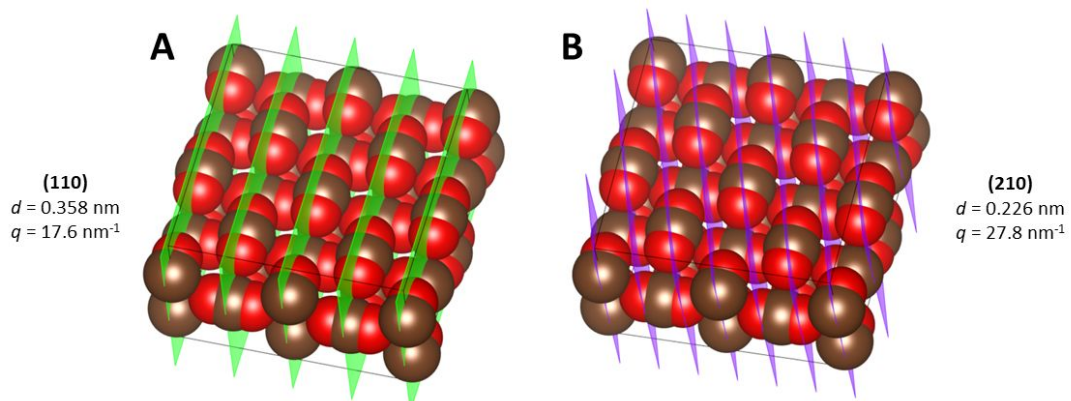
る。ただしピーク位置は強い温度依存性を示し、高圧でみられる液体の二酸化炭素構造よりも構造の温度変化が大きいことがわか

った。

本研究ではこの実測の構造情報と、コンピュータによる計算機的手法を組み合わせるリバースモンテカルロ法のプログラム開発を進め、3次元的な分子間構造情報の抽出を行った。3分子、あるいは2分子分の幅を持つナノ空間中において、特徴的なT型の配列を持つ二酸化炭素のアモルファス構造が明らかとなった。また、3分子程度の幅を持つスリット型空間では、結晶様のピークが現れ、一部の二酸化炭素分子は分子3層から成る擬2次元結晶構造を取ることを明らかとした。これらの結果は、大きな四重極子モーメントに由来する二酸化炭素分子のナノ空間中での独特な振る舞いを明らかとしたもので、ナノ空間を利用した二酸化炭素分子の除去・濃縮につながる成果であると言える。



活性炭細孔中に捉えられた二酸化炭素のアモルファス構造 A 細孔径 0.9 nm B 細孔径 0.7 nm



活性炭細孔中の二酸化炭素の擬2次元結晶構造 A(110)面 B(210)面

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Sugiyama Yasuhiro, Futamura Ryusuke, Iiyama Taku	4. 巻 51
2. 論文標題 Ice-like Structure of Water Confined in Hydrophobic Sub-nanometer Spaces at Room Temperature	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 760 ~ 764
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.220203	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Bacilla Ana Carolina Cons, Futamura Ryusuke, Iiyama Taku	4. 巻 51
2. 論文標題 Effect of Quadrupole of Nitrogen, as a Probe Molecule for Surface Area Estimation: XRD and HRMC Investigation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 338 ~ 341
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210728	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Cons Bacilla Ana Carolina, Futamura Ryusuke, Sugiyama Yasuhiro, Ueda Takahiro, Iiyama Taku	4. 巻 193
2. 論文標題 Formation of amorphous and quasi-two-dimensional microcrystalline structures of CO2 in activated carbon pores at low temperatures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 88 ~ 97
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2022.02.061	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 杉山 泰啓、二村 竜祐、飯山 拓
2. 発表標題 サブナノメートルサイズでの水の特異性
3. 学会等名 第73回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩月 倫、二村 竜祐、飯山 拓
2. 発表標題 活性炭-水系における吸着等温線の精密測定による等量吸着熱の検討
3. 学会等名 第35回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横山 昶、松田 優花、二村 竜祐、飯山 拓
2. 発表標題 微小空間溶液の吸着等温線測定による物性解明
3. 学会等名 第35回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 杉山 泰啓、柴崎 裕樹、若林 大佑、船守 展正、二村 竜祐、飯山 拓
2. 発表標題 超高压でも結晶化しない疎水性ナノ空間中の水
3. 学会等名 第35回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 椿原 樹、二村 竜祐、飯山 拓
2. 発表標題 小角X線散乱法の液相吸着への適用による分子吸着状態の解明
3. 学会等名 第35回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 松田 優花、二村 竜祐、飯山 拓
2. 発表標題 光刺激による細孔内メニスカスの崩壊
3. 学会等名 第35回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 杉山 泰啓、二村 竜祐、飯山 拓
2. 発表標題 多孔性カーボンの持つサブナノメートル細孔中で形成される室温でも融けない氷様構造
3. 学会等名 第49回炭素材料学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 杉山 泰啓、二村 竜祐、若林 大佑、柴崎 裕樹、船守 展正、中野 智康、清水 弘和、飯山 拓
2. 発表標題 ナノ空間中では結晶化しない超高压下の水
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 横山 起、松田 優花、二村 竜祐、飯山 拓
2. 発表標題 細孔内溶液形成による吸着量の増加と新たな形状の吸着等温線
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ana Carolina Bacilla、二村 竜祐、飯山 拓
2. 発表標題 微小空間中の二酸化炭素の特異な結晶・非晶質構造形成
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ana Carolina Cons Bacilla, Ryusuke Futamura, Taku Iiyama
2. 発表標題 Elucidation of a new CO <sub>2</sub> crystalline structure inside of micropores
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉山 泰啓、二村 竜祐、飯山 拓
2. 発表標題 サブナノメートル空間中で水が形成する室温でも融けない氷様構造
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河又 悠真、二村 竜祐、飯山 拓
2. 発表標題 吸着速度と X 線散乱の精密測定による水吸着機構の検討
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉山 泰啓、二村 竜祐、飯山 拓
2. 発表標題 疎水性表面に囲まれた極微小水集団の室温でも融けない氷様構造
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 河又 悠真、二村 竜祐、飯山 拓
2. 発表標題 カーボン表面官能基の水吸着過程および細孔内の水の相転移への影響
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	二村 竜祐  (Ryusuke Futamura)  (90647223)	信州大学・学術研究院理学系・助教    (13601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------