

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550017

研究課題名(和文) 微小空間中の分子混合状態のマクロ・メソスケールからの解明

研究課題名(英文) Study of molecular mixing state in nanospace from macro- and mesoscopic viewpoints

研究代表者

飯山 拓 (IIYAMA, Taku)

信州大学・学術研究院理学系・准教授

研究者番号：30313828

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：空間中の分子混合状態は、その重要性にもかかわらず、実験的困難のためにその解明が十分に進んでいない。本研究では申請者らが開発した「圧力フィードバック法」を応用し、成分別の吸着量、および吸着速度を正確に測定する新しい測定法を開発した。この装置を用いて、活性炭-水、メソポーラスシリカ-窒素系などの吸着速度からの機構解明を行った。また、活性炭-水-エタノール系等について、等温線測定とともにX線、中性子回折、およびリバースモンテカルロ法によって、その細孔内分子混合状態を明らかとした。これらの知見は、多孔体を用いた分子分離、分子貯蔵の効率化に有用な情報である。

研究成果の概要(英文)：Although the molecular mixing state in a small space is important in many applications, it has not understood yet by the experimental difficulties. In this research, we developed new facilities for precise determination of rate of adsorption, and adsorption isotherm of each component in mixing adsorption, by using pressure feedback system. We applied this measurement system and determined the rate of adsorption of the activated carbon-water, mesoporous silica-nitrogen, and etc. systems. Furthermore, for the activated carbon-water-ethanol mixing system, we applied the component adsorption isotherm measurement and also X-ray, neutron diffraction measurements, and reverse Monte-Carlo analysis for determination of molecular mixing-state in the nanospaces. The results of these experiment are variable information for the understanding and efficiency applying for the using of porous materials for molecular separation and storages.

研究分野：コロイド・表面科学

キーワード：分子混合状態 微小空間 ナノ空間 マクロ・メソスケール X線回折 吸着等温線 多成分 分子分離

1. 研究開始当初の背景

活性炭やゼオライトに代表される多孔性固体に多量に含まれる「細孔」は、壁面との相互作用によりエネルギーを消費することなく種々の分子を濃縮することのできる有用な空間である。集積型金属錯体や鋳型合成法による規則性シリカなどの細孔のデザインが可能で新規多孔体の登場によって、吸着現象の利用は新たな段階に達している。

多孔体の重要な利用のひとつに物質の分離があり、その過程では微小な空間中に2種の分子が同時に存在する。このような微小空間中における分子混合状態のミクロな視点からの理解は、コンピュータ・シミュレーションによる研究が開始されているが、実験的検討は十分には進んでいない。またマクロな視点から見ても、成分別の吸着量や、分子混合熱の測定法は確立しておらず、理解はまだ十分には進んでいない。

2. 研究の目的

本研究課題では、多孔質固体に2種の分子を同時に吸着させた際の細孔内状態について、ミクロ、マクロ両面からの測定手法を確立し、微小空間中の分子混合を明らかとすることを目的とする。達成目標を順に列挙する。

(1) マクロな視点からの多成分吸着状態の解明のため、吸着速度の精密な決定法を開発する。多孔体を用いた多成分気体の分離では、成分間の平衡吸着量の違いによる吸着平衡分離法に加え、吸着速度の違いによる吸着速度分離法がエネルギー消費も少ないことから重要である。申請者らがこれまでに開発してきた新規の吸着量測定法、圧力フィードバック法を応用して吸着速度の厳密測定、特にこれまで困難だった吸着量に伴う吸着速度の変化を実測し、動的な吸着現象について明らかとする。

(2) 微小空間中の分子混合状態は、その重要性にもかかわらず、実験的困難のためにその解明が十分に進んでいない。前項と同じく圧力フィードバック法を応用して、各成分の分圧、温度を変数とした成分別の吸着量測定法を確立する。混合吸着における成分別の吸着量は、現象を理解するための極めて基礎的な物理量であるにもかかわらず、その測定法は確立していなかった。測定は自動化して組成(分圧)に伴う吸着量変化を連続的に測定できるようにし、実験データの不足を抜本的に解決する。

(3) X線および中性子を用いた回折実験により、細孔内の分子混合状態について検討する。本法についても、微視的な手段による実験法、およびそのデータの解析法は確立しておらず、これらを確立しながら研究を進める。解析には回折実験から得た実測の構造情報と理論計算を組み合わせるリバースモンテカルロ法を用いる。

(4) 2種の分子が細孔内に同時に存在する場合において、実際の適用で最も重要なのは一方

が水である場合である。水が共存する吸着系におけるX線を用いた微視的検討をいくつか行った。

3. 研究の方法

(1) 圧力フィードバック法を応用し、等圧条件を保ったまま吸着速度を決定できる新規の測定装置を製作した。吸着量が正しく測定できているかを既存の測定装置との比較により確かめながら実験を行った。対象の吸着系として、活性炭-水系、メソポーラスシリカ-水系、メソポーラスシリカ-窒素系についてまず実験を進行させた。特にメソポーラスシリカを用いて行った性質の異なる2種の分子(水、窒素)の吸着速度の比較は、2分子が同時に存在する場合の吸着挙動を理解するうえで重要である。

(2) 圧力フィードバック法を応用し、2種の分子を同時に導入した場合の成分別の平衡吸着量を測定する装置を新たに測定した。実験は活性炭-水-エタノール系について行い、これまで得られなかった「成分別吸着等温線」の実測を行った。

(3) X線、および中性子回折実験により、分子混合状態の微視的な検討を行った。実験は活性炭-水-エタノール系、および活性炭-水-メタン系について行った。

4. 研究成果

(1) 3種の活性炭を用いて、吸着速度から見た水の吸着挙動の解明を行った。活性炭は表面が疎水性であることから、水の吸着機構が他の無機分子と全く異なっている。無機分子の分離除去や水中からの有害物除去等、多孔体の実際の適用においては水が共存分子として存在することが非常に多いので、その理解は極めて重要である。図1に今回用いた試料の水吸着等温線を示す。等温線は活性炭-水系に特有の、中相対圧で急激な立ち上がりを示すIUPAC-V型となり、細孔の大きさにより立ち上がり位置やヒステリシス形状が異なっていることがわかる。この系について新規に製作した装置を用いて吸着量に伴う吸着速度の変化を測定した。

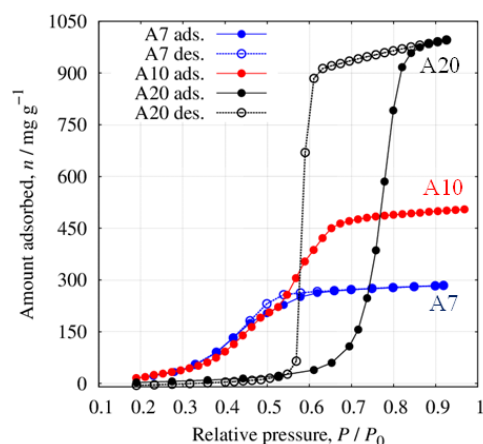


図1 活性炭試料の水吸着等温線

吸着速度測定はこれまで水を導入した後、系を閉鎖系にすることによって行われており、吸着に伴って系の水蒸気圧が変化してしまうために厳密な測定が困難であった。本法では圧力フィードバック機構によって圧力を一定に保ちつつ吸着速度を測定することが可能となった。

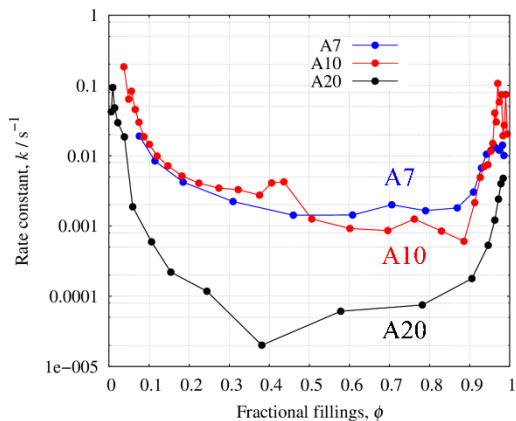


図2 活性炭への水吸着速度

図2に吸着量に伴う水吸着速度の変化を示す。横軸は細孔充填率 ϕ であり、吸着の進行に伴い吸着機構がどのように変化しているかが明確にわかる。いずれの試料でも、吸着初期($\phi < 0.1$)および吸着終了時($\phi > 0.9$)は吸着速度が速く、その中間領域($0.1 < \phi < 0.9$)が遅い。その変化幅は極めて大きく、2桁から3桁に達する。吸着初期、および終了時の吸着は活性炭表面への単純な吸着であると考えられる。疎水性表面を持つ活性炭では水が安定に吸着できる箇所は少なく、中圧での吸着の進行は水分子間の引力によるクラスター成長であると考えられる。この過程は表面吸着に比べて極めて遅い。またこの「遅い過程」の速度は試料の細孔径に強く依存していることが明らかとなった。我々はX線小角散乱による検討で細孔径によって細孔内クラスターの大きさが異なることを明らかとしており、このようなクラスターの大きさが、吸着速度に1桁以上にもおよぶ大きな影響を与えることを明らかとした。これは水が共存する全ての吸着現象を理解するために非常に重要な知見であると言える。

規則性メソポーラスシリカを用いた検討では、水に加え窒素についても吸着速度の検討を行った。図3(a)は規則性メソポーラスシリカに対する水の、図3(b)は窒素の吸着速度の吸着量に対する変化を表している。毛管凝縮機構によるIUPAC-VI型の等温線を示すメソポーラスシリカ-窒素の場合でも、急峻な立ち上がりを生じる領域で2桁程度の速度低下が生じることが明らかとなった。これらの系では同一示量であるにもかかわらず低圧における吸着等温線形状が異なる(窒素の場合のみ、低圧における立ち上がりがある)が、吸着速度のふるまいでも、窒素ではほぼ吸着速度が一定であるのに対し、水では吸着の進行とともに

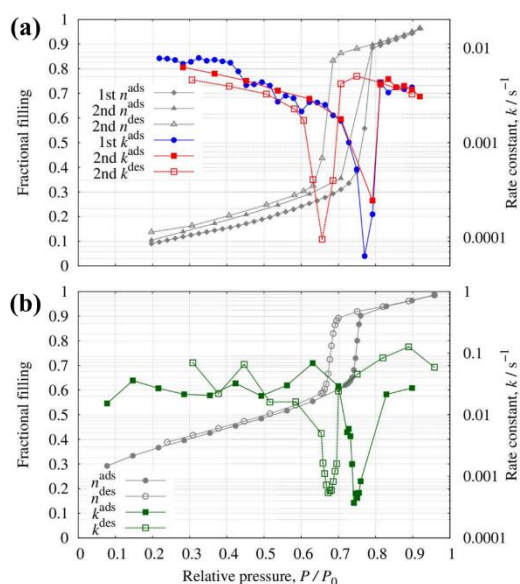


図3 メソポーラスシリカへの水(a)、窒素(b)の吸着速度

に遅くなってゆくという差異が生じている。これは各分子の吸着機構の違いを明確に示している。

(2) 申請者らが開発した圧力フィードバック吸着量測定装置に、あらたに組成分析センサーと複数のガス導入機構を加えた多成分吸着量測定装置を作成し、それによる実測と、改良を進めてきた。この機構を用いて、活性炭-水-エタノール系の複数の気相モル比に対応した成分別吸着等温線を測定することに成功した。これはこれまで記述法、実験法がほとんど確立していなかった混合吸着系をシンプルに、かつ的確に表現する実測法であり、極めて大きな成果と言える。

(3) 活性炭-水-エタノール混合系について、X線回折および中性子回折実験を行った。実験は組成比、および吸着量を系統的に変化させ、微小な空間中での分子混合状態を直接に検討した。水、エタノールはそれぞれ単成分の状態においても通常(バルク)状態とは全く異なった分子間構造を取る。水の場合では、バルクに比べ第1隣接分子が少なく、第2隣接分子が多い氷類似の構造を取る。エタノールの場合では、球形分子に近いふるまいとなり、バルク状態に比べ構造秩序性が非常に大きくなる。両者を混合させた場合でもその構造はバルク状態とは異なり、細孔内の単成分吸着状態の特徴を強く残す傾向が明らかとなった。解析のために、分子ごとのポテンシャルモデルを用いて構造実験データを再現するリバースモンテカルロプログラムを作成し、ポテンシャルモデルと矛盾のない実験データの解釈を可能とした。

より穏やかな条件での貯蔵が望まれるメタン分子についてもX線による実験を行い、その細孔内での振る舞いについての知見を得た。

(4) 水中からカフェインを効率よく吸着する粘土鉱物について、*in situ* X線測定を行い、吸着に伴う粘土鉱物の構造変化を明らかとした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

- ① Ryusuke Futamura, Sumio Ozeki, Taku Iiyama, An X-ray investigation of the adsorption of methane, water, and their mixtures in carbon micropores, *Carbon*, 85, 8-15, 2015, 査読有
DOI:10.1016/j.carbon.2014.12.043
- ② Hiromitsu Ito, Taku Iiyama, Sumio Ozeki, Kinetics of Cluster-mediated Filling of Water Molecules into Carbon Micropores, *Journal of Physical Chemistry C*, 119, 4118-4125, 2015, 査読有
DOI:10.1021/jp5118085
- ③ Hiromitsu Ito, Keisuke Asakura, Tomohiro Ogino, Taku Iiyama, Sumio Ozeki, Kazuyuki Nakai, Kinetic Analysis of the Adsorption of Polar and Nonpolar Molecules onto Ordered Meso-porous Silica Using the Pressure-Feedback Method, *Chemistry Letters*, 44, 524-526, 2015, 査読有
[Selected as Editor's Choice]
DOI:10.1246/cl.141187
- ④ Tomohiko Okada, Junpei Oguchi, Kenichiro Yamamoto, Takashi Shiono, Masahiko Fujita, Taku Iiyama, Organoclays in water causes expansion that facilitates caffeine adsorption, *Langmuir*, 31, 180-187, 2015, 査読有
DOI: 10.1021/la503708t
- ⑤ Masafumi Fukano, Toshihiko Fujimori, Julie Segalini, Etsuro Iwama, Pierre-Louis Taberna, Taku Iiyama, Tomonori Ohba, Hirofumi Kanoh, Yury Gogotsi, Patrice Simon, Katsumi Kaneko, Vertically Oriented Propylene Carbonate Molecules and Tetraethyl Ammonium Ions in Carbon Slit Pores, *J. Phys. Chem. C*, 117, 5752-5757, 2013, 査読有
DOI:10.1021/jp311869q
- ⑥ Hiromitsu Ito, Taku Iiyama, Atom Hamasaki, Sumio Ozeki, Satoshi Yamazaki, Study of Water Adsorption on Hydrophobic Na-ZSM-5 and H-ZSM-5 by Directly Measuring Adsorption Isobars and Isotherms, *Chemistry Letters*, 41, 1279-1281, 2012, 査読有
DOI: 10.1246/cl.2012.1279
- ⑦ Taku Iiyama, Fumika Fujisaki, Ryusuke

Futamura, Atom Hamasaki, Sumio Ozeki, Akinori Hoshikawa, Toru Ishigaki, Structure Determination of Hydrogen-bonding Network of Water in Hydrophobic Nanospace by Neutron and X-ray Diffractions, *Chemistry Letters*, 41, 1267-1269, 2012, 査読有
DOI: 10.1246/cl.2012.1267

[学会発表] (計 23 件)

- ① Masatsugu Yoshimoto, Taku Iiyama, Hiroyuki Makino, Takaaki Takagi, Kazuyuki Nakai, Sumio Ozeki, Toshiya Otomo, Investigation of Intermolecular Structure of Water and Ethanol Binary Mixture in Slit-Like Pore by Diffraction Techniques and Hybrid Reverse Monte Carlo Method, 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2015), 名古屋, 2015. 3. 30.
- ② Taku Iiyama, Determination of Intermolecular Structure of Water and Solutions Confined in Hydrophobic Nanospaces, 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2015), 名古屋, 2015. 3. 29. [Invited]
- ③ 是兼 由李子、浅倉 啓介、飯山 拓、尾関 寿美男、イオン液体を用いた規則性メソポーラスシリカの吸着挙動制御、第95日本化学会春季年会、船橋、2015. 3. 28.
- ④ Takaya Ohta, Ryusuke Futamura, Taku Iiyama, Applying the Diffraction Techniques and Reverse Monte Carlo Method to the Phase Transition of Water in Carbon Nanospaces, The 4th symposium on Future Challenges for Carbon-Based Nanoporous Materials (CBNM-4), 長野, 2015. 3. 18.
- ⑤ 吉元 政嗣、飯山 拓、浜崎 亜富、尾関 寿美男、大友 季哉、散乱法によるカーボンナノ空間内での分子混合状態の解明、第41回炭素材料学会年会、福岡、2014. 12. 8.
- ⑥ 浅倉啓介、伊藤博光、飯山拓、吸着速度の直接測定による規則性メソポーラスシリカ/水蒸気吸着系の速度論的解明、化学工学会新潟大会2014、新潟、2014. 11. 22、**[学生賞(銅賞)受賞]**
- ⑦ 藤田真彦、飯山拓、浜崎亜富、尾関寿美男、ACF-液相吸着系における *in-situ* SAXS測定とその検討、第28回日本吸着学会研究発表会、札幌、2014. 10. 23.
- ⑧ 吉元 政嗣、飯山 拓、牧野 浩之、浜崎 亜富、尾関 寿美男、大友 季哉、X線・中性子回折法を用いた制限空間内における水

- エタノール 2 成分系の分子間構造の検討、第 8 回分子科学討論会、広島、2014. 9. 21.
- ⑨ 太田 貴也、近藤 智生、二村 竜祐、飯山 拓、尾関 寿美男、星川 晃範、石垣 徹、ND, XRD による、活性炭細孔に吸着した水の相転移現象の解明、第 65 回コロイドおよび界面化学討論会、東京、2014. 9. 3
- ⑩ T. Iiyama, M. Yoshimoto, H. Makino, T. Takagi, K. Nakai, S. Ozeki, Structure determination of confined multi-component molecular systems by diffraction technique, 10th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids (COPS-X), スペイン・グラナダ, 2014. 5. 12.
- ⑪ H. Ito, T. Iiyama, A. Hamasaki, S. Ozeki, A direct measurement of rate of adsorption : a kinetics study of water adsorption on activated carbon fibre, 10th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids (COPS-X), スペイン・グラナダ, 2014. 5. 12.
- ⑫ 吉元政嗣、飯山拓、浜崎亜富、尾関寿美男、石垣徹、星川晃範、中性子回折を用いた CC14 における細孔内相転移現象の解明、日本化学会第 94 春季年会、名古屋、2014. 3. 29
- ⑬ 牧野浩之、飯山拓、高木和輝、仲井和之、浜崎亜富、尾関寿美男、実測による微小空間中の分子混合状態の解明、第 27 回日本吸着学会研究発表会、千葉、2013. 11. 22
- ⑭ 吉元政嗣、牧野浩之、浜崎亜富、尾関寿美男、飯山拓、中性子回折による四塩化炭素の細孔内における構造の温度依存性、第 27 回日本吸着学会研究発表会、千葉、2013. 11. 21. [学会ポスター賞受賞]
- ⑮ 近藤智生、飯山拓、浜崎亜富、尾関寿美男、活性炭-アルゴン系における吸着状態の制御と吸着構造、第 27 回日本吸着学会研究発表会、千葉、2013. 11. 21
- ⑯ Taku Iiyama, Toshihiko Fujimori, Julie Segalini, Etsuro Iwama, Masafumi Fukano, Tsutomu Ito, Tomonori Ohba, Hirofumi Kanoh, Sumio Ozeki, Yury Gogotsi, Patrice Simon, Katsumi Kaneko, Intermolecular-structure of electrolytic solution in the carbon micropore, 2013 International Conference on Advanced Capacitors, Osaka, 2013. 5. 28. [Invited]
- ⑰ Hiromitsu Ito, Taku Iiyama, Atom Hamasaki, Sumio Ozeki, Water Adsorption Kinetics on Microporous Carbon: From a Dependency on Pore Size, 11th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA11), Baltimore, USA, 2013. 5. 21.
- ⑱ Tomohiro Ogino, Taku Iiyama, Sumio Ozeki, Investigation of Phase Transition Phenomena in Confined Spaces by Measuring Adsorption Isotherm and Isobar, 11th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA11), Baltimore, USA, 2013. 5. 21.
- ⑲ Takaya Ota, Taku Iiyama, Atom Hamasaki, Sumio Ozeki, Takahiro Ueda, Investigation of the Structure of Confined Molecules in Crystal Porous Solids, 11th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA11), Baltimore, USA, 2013. 5. 21.
- ⑳ Taku Iiyama, Ryusuke Futamura, Takaya Ota, Tomoki Kondo, Sumio Ozeki, Akinori Hoshikawa, Toru Ishigaki, Phase Transition of Water in Hydrophobic Nanospaces: Structure Analysis by Neutron and X-ray Diffractions, 11th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA11), Baltimore, USA, 2013. 5. 20.
- 21 伊藤博光、飯山拓、浜崎亜富、尾関寿美男、速度論的解釈によるマイクロ孔性活性炭素繊維への水吸着現象、第 26 回日本吸着学会研究発表会、つくば、2012. 11. 14.
- 22 荻野智大、飯山拓、尾関寿美男、等温線、等圧線測定による細孔内固液相転移現象の解明、第 26 回日本吸着学会研究発表会、つくば、2012. 11. 14.
- 23 Taku Iiyama, The Structure and behavior of water in confined hydrophobic spaces, First International Symposium on Advanced Water Science and Technology, 2012. 11. 12, 名古屋 [Invited].

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：吸着速度測定方法
 発明者：飯山拓、伊藤博光
 権利者：国立大学法人信州大学
 種類：特許
 番号：特願 2015-008204
 出願年月日：2015 年 1 月 20 日
 国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

飯山 拓 (IIYAMA, Taku)
 信州大学・学術研究院理学系・准教授
 研究者番号：30313828

