

研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19685002
 研究課題名（和文） X線の小・中角散乱とリバースモンテカルロによるナノ空間内の分子混合状態の解明
 研究課題名（英文） Elucidation of molecular mixing state in a nanospace by the small and middle angle X-ray scattering and reverse Monte Carlo method
 研究代表者
 飯山 拓 (IIYAMA TAKU)
 信州大学・理学部・准教授
 研究者番号：30313828

研究成果の概要（和文）：ミクロな構造情報の実測法であるX線小角散乱法(SAXS)およびX線回折法(XRD)に、計算機科学の一手法であるリバースモンテカルロ法(RMC)を組み合わせ、ナノ空間中の分子混合状態の決定法を確立することが本研究の目的である。吸着状態のIn situ(その場)測定に最適化したX線測定装置を構築し、RMC法の混合吸着系への適用を行って、活性炭-硫酸-水系をはじめとする種々の吸着系への適用を行った。その結果、細孔内で硫酸イオンと水が水和クラスターとも呼ぶべき共同的振る舞いをするをはじめとする細孔内分子の特異な振る舞いを見出し、ナノ空間中の分子混合系の実験的、解析的な記述法を大きく進展させることができた。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this theme is the establishment of measurement and analysis methods of the molecular mixing state in the micropore of various porous solids. X-ray small angle scattering and X-ray diffraction are used as the experimental investigation and reverse Monte Carlo method is used as the analysis method of the micro molecular mixing. X-ray measurement system was optimized to the in situ measurement of adsorption state using parallel incident beam and transmission geometry. This apparatus and analysis method were applied to the some adsorption system such as the activated carbon-sulfate acid-water system. We found the characteristic features of molecules in the micropore such as the formation of the “hydration cluster” which is the cooperative behavior of sulfate ion and water molecules in the micropore. The microscopic description method of molecular mixing state was improved by this study, both of experimental and analysis procedures.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	15,200,000	4,560,000	19,760,000
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	19,200,000	5,760,000	24,960,000

研究分野：コロイド科学
 科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：ナノ空間、クラスター、分子混合、X線回折、X線小角散乱、リバースモンテカルロ、多孔性固体、ゆらぎ

1. 研究開始当初の背景

多孔性固体に大量に含まれる「細孔」は、複数の壁面からの相互作用の重なりによって、常温・常圧に近い穏やかな条件においても種々の分子をその内部に捉える。この特性は脱臭や除湿をはじめ、分子の分離・精製、有害物質の除去などに利用されてきた。この多孔性固体の特徴は、低エネルギー消費、低環境負荷という近年の社会的要請にマッチし、その用途は超臨界ガス(水素、メタン)の貯蔵や二酸化炭素の固定化、蓄電素子である電気二重層キャパシターなど、さらなる広がりを見せている。さらに近年ではカーボンナノチューブや集積型金属錯体など、細孔の形状をデザイン可能な新規の多孔体の合成が活発に行われ、細孔を利用した科学は「用途に合わせて細孔をデザインする」という新しい段階へと進みつつある。

一方で、細孔に捉えられる分子の研究は吸着量や吸着熱など、マクロな量の測定を主として行われ、細孔内部での分子の配列や分子集団の形成状況など、ミクロな視点からの検討は十分には行われていなかった。さらに細孔中に複数の分子が存在する「混合吸着」状態は、水環境からの細孔を用いた有害物質除去や、電解質溶液(電解質分子と溶媒分子の混合状態)を用いる電気二重層キャパシターなど、既に利用が進められているにもかかわらずミクロな視点からの研究は極めて少なかった。

細孔は固体に囲まれた空間であるために、その内部の情報を得るための方法は限られる。我々はこれまでX線によるアモルファス構造解析法を構築、適用し、疎水性ナノ空間中の水の細孔内クラスター形成や、広い温度範囲にわたる連続的な固液相転移、室温での秩序構造の形成等を見出ししてきた。

2. 研究の目的

本研究は、多孔性固体への分子混合吸着状態について、X線の小角から中角領域の *in situ*(その場)散乱測定を可能とし、計算機科学の一手法であるリバースモンテカルロ法を利用した解析法により、細孔内の分子混合状態の分子間構造から分子集団構造にわたるミクロな情報の測定法および解析法を確立することを目的とする。

ミクロ孔性固体に含まれる細孔の径は 1 nm(水分子の直径の 3~4 倍)のオーダーであるから、その内部に捉えられた分子集団は、少数の分子から成る系を構成することとな

る。細孔内部では、前述の強調されたポテンシャルとともに、このような系を構成する分子数の少なさが、細孔内部の分子の特異な振る舞いの原因となる。例えばバルク条件(分子が大量に存在する通常の状態)では混じり合わない水と油であっても、1 対の水分子と油分子の間に働く相互作用は斥力ではなく引力である。分子の混合状態は系の大きさに強く依存すると考えられ、細孔内での二種以上の分子の混合状態を明らかにすることは、バルクの一部を取り出してそのミクロな性質を理解するために、またバルクでは見られない特異な混合状態を探索し利用するために重要である。本研究では、細孔を分子を閉じ込める極めて小さな容器として利用し、その内部の分子混合を理解することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 吸着 *in situ* 条件での X 線小角・中角散乱測定法の確立

分子の混合状態について *in situ* 条件での測定が可能な SAXS-XRD 測定装置を製作する。申請者は制御用コンピュータプログラムを含む吸着系コントロールシステムの製作経験があり、ノウハウを十分に蓄積している。これまでの技術的蓄積と、現有設備(クライオスタット、XRD セル、単成分の吸着量コントロールシステム)を利用し、短期間のうちに装置の製作と立ち上げを行う。

(2) 単成分吸着系での細孔内分子状態の圧力(吸着量)、温度依存性の検討

装置の検証を兼ね、単成分吸着系において細孔内分子状態の圧力および温度依存性を検討する。X線の小角領域の散乱からは分子が表面被服層を形成しているか、クラスター様の分子集団を形成しているか、またその大きさなど、分子集団構造に関する情報が得られる。中角・広角散乱からは分子集団内の分子間の距離、隣接分子数など、分子間構造に関する情報が得られる。これらの測定により、系の圧力、温度を変化させた際の細孔内の分子状態を検討する。なお、圧力は飽和蒸気圧以下であるので、圧力変化は吸着量変化の測定に相当する。

(3) リバースモンテカルロ法の吸着系への適用

リバースモンテカルロ(RMC)法は計算機科学の一手法であり、X線回折強度等の実験的構造情報を入力とし、総当り的な方法によつ

これを再現するような分子配置を推測する方法である。我々はこれまでの研究で初めて吸着相へのRMC法の適用を行った。この方法を拡張し、さらに混合吸着系への適用法の確立を行う。X線は元素識別能をもたないが、この方法の適用により分子混合構造の3次元的理解が可能となる。

(4) 硫酸水溶液の細孔中での構造の検討

本方法の最初のアプリケーションとして、電気二重層キャパシターで実際に利用されている活性炭-硫酸水溶液系についての検討を行った。電気二重層キャパシターでは電極として用いる活性炭の比表面積の増加に応じてキャパシター容量が増加することが期待されるが、実際にはマイクロ孔の領域において細孔径がキャパシター容量に強く影響することが知られている。これは細孔内での硫酸イオンの水和構造が通常と異なっていることが原因であると考えられ、そのマイクロな視点からの検討が望まれている。

(5) 中性子回折法の混合吸着系への適用

X線は近距離から遠距離にわたる分子間構造情報を得ることができる強力な手段であるが、元素識別能をもたず、電子を1個しか持たない水素原子の情報はほとんど得られない。この弱点を補い、特に無極性分子周辺の水の水和構造についての情報を得るため、中性子回折法の混合吸着系への適用を行った。

4. 研究成果

(1) 吸着 in situ 条件での X 線小角・中角散乱測定法の確立

X線測定装置は、平行化した入射ビームと透過法の測定幾何を用い、サンプルセルの圧力、温度調整機構を加えて吸着 in situ 測定のための最適化を行った。窓材の改善、透過法における試料・光軸の位置合わせ方法の確立、吸着系の温度管理の改善などを実験の進行に合わせ随時行い、研究初期に生じていた測定上の困難の多くを克服し、小・中角から広角領域にわたる吸着 in situ X線散乱(回折)測定法をほぼ確立させた。前処理温度の高温対応についても現在取組中である。

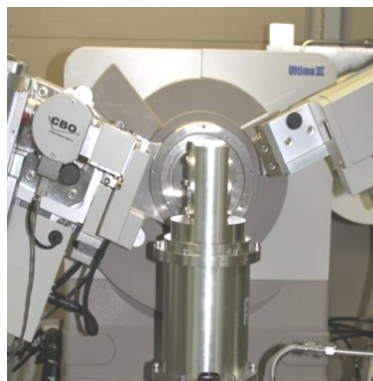


図1 吸着 in situ 小・中角 X 線散乱装置

(2) 単成分吸着系での細孔内分子状態の圧力(吸着量)、温度依存性の検討

① 活性炭-二酸化炭素系

細孔内の分子混合状態を検討するための基礎的実験として、活性炭素繊維(ACF)中の二酸化炭素単成分の構造解析を行った。本系は二酸化炭素の吸着を利用した固定化の基礎データとして重要である。二酸化炭素はバルク状態においては常圧で固相、気相の2相のみを示すが、ACF細孔(細孔径1.36nm)中においては常温(300K)付近ではアモルファス、または液体様の構造に由来するブロードな回折ピーク形状を示すことがわかった。また、温度を下げると細孔中の二酸化炭素も結晶相に転移することも示唆された。また、この測定においてXRDの小角端の強度は大きく変化しており、SAXS領域の散乱強度に吸着相の状態変化に関する情報が含まれていることがわかる。

② 活性炭-水吸着系

細孔内混合の2成分のうち一方が水である系はアプリケーションでの利用例が多く、またその振る舞いの特異性からも重要である。これを踏まえ、活性炭への水単成分の検討を詳細に行った。これによりアモルファス様のピークの温度冷却に伴う低角シフトが得られ、これまでの研究により得られていた細孔中の水分子が室温でも氷様の構造を持っていること、温度冷却により構造がさらに秩序化することを確認した。これに加え、吸着量が多い場合結晶様のピークが生じること、温度冷却に伴い小角散乱強度が増加すること、すなわち吸着系の密度揺らぎが増加することを見出した。

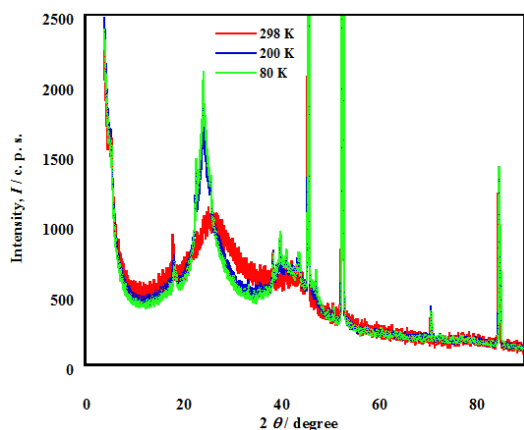


図 2 活性炭-水吸着系の X 線散乱強度の温度依存性

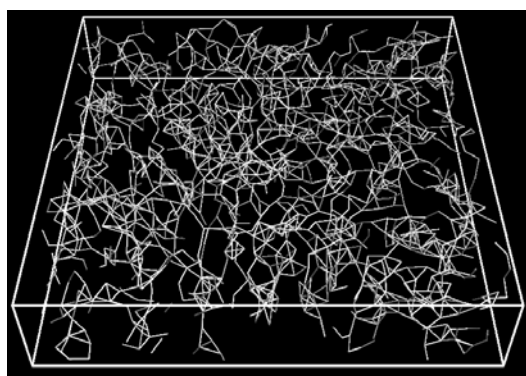


図 3 X 線散乱実験値と RMC による活性炭細孔中の 80 K における水の構造

③ ゼオライト-水、ゼオライト-アルゴン系
結晶性の多孔体であるゼオライトを用いて、RMC 法の結晶性多孔質へ適用と、RMC 法の吸着系への適用法の改善、確立を行った。数種のゼオライトに水、またはアルゴンを吸着させ、ピーク強度が変化すること、改善の余地はあるものの RMC 法で吸着状態の検討が行えることを確認した。

(3) 硫酸水溶液の細孔中での構造の検討
多孔性固体として、細孔径の異なる複数の活性炭素繊維 (ACF) を用い、その内部に閉じこめられた硫酸-水混合系について、細孔充填率などを変えながら詳細な測定を行った。その結果、細孔充填率が低い状態においても硫酸イオンはその周囲に水分子を伴っていることがわかった。また、水和直径よりも大きな細孔径を持つ空間内では、ACF 表面が疎水的であるにもかかわらず、硫酸イオンは直接表面と接していない。これは硫酸イオンとその水和水分子が協同的にふるまう「水和クラスター」が細孔中で形成していることを示唆している。これは微小空間内での水和構造を理解する上で非常に重要な知見であると

いえる。また、千葉大学と共同で有機溶媒系についても検討を行い、ナノ空間中でイオンの水和、溶媒和構造がバルクと異なっていることを明らかとした。

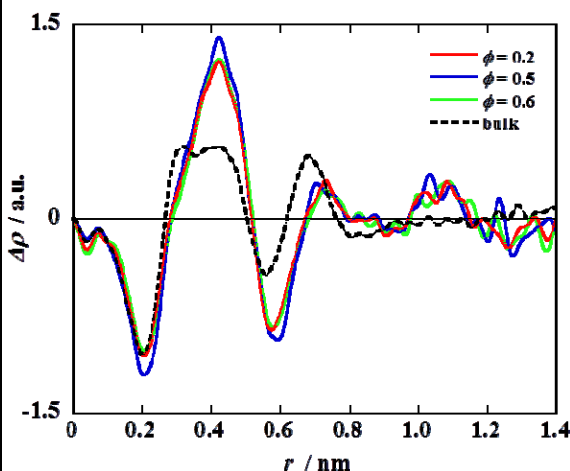


図 4 活性炭細孔中 (細孔径; 1.36 nm) の硫酸水溶液の動径分布関数

(4) 中性子回折法の混合吸着系への適用
大強度陽子加速器施設 (J-Parc) の物質・生命科学実験施設を利用したナノ空間中の水素結合ネットワークの構造検討研究を開始した。活性炭-水吸着系、および活性炭-クロロホルム-水混合吸着系について測定を行い、現在解析法などは確立の途上ではあるが、中性子回折法により、水素の位置情報が得られることを確認した。

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 1 件)
1. Taku Iiyama, Kousuke Hagi, Takafumi Urushibara, Sumio Ozeki, "Direct determination of intermolecular structure of ethanol adsorbed in micropores using X-ray diffraction and reverse Monte Carlo analysis", *Collids and Surfaces A*, 347, 133-141 (2009). 査読有

[学会発表] (計 19 件)
1. 飯山 拓、二村竜祐、藤崎布美佳、浜崎亜富、尾関寿美男、星川晃範、石垣徹、"疎水性微小空間中の水の水素結合ネットワーク構造"、日本化学会第 90 春季年会、2010.3.29、関西学院大学
2. 二村竜祐、飯山 拓、浜崎亜富、尾関寿美男、"カーボンナノ空間に閉じ込められた水溶液に対する X 線散乱法からのアプローチ"、第 23 回日本吸着学会研

- 究発表会、2009.11.28、豊橋技術科学大学
3. 田中亜季実、大場友則、加納博文、飯山拓、尾関寿美男、金子克美、”カーボンナノ空間中の有機電解質溶液の構造”、第23回日本吸着学会研究発表会、2009.11.27、豊橋技術科学大学
 4. 清家敦子、飯山拓、山崎誠志、浜崎亜富、尾関寿美男、”リバースモンテカルロ法によるゼオライトの細孔内吸着分子間構造の解明”、第62回コロイドおよび界面化学討論会、2009.9.19、岡山理科大学
 5. 二村竜祐、飯山拓、浜崎亜富、尾関寿美男、”カーボンミクロ細孔中におけるナノ硫酸水溶液のXRD及びSAXSによる構造解析”、日本化学会第89春季年会、2009.3.29、船橋
 6. 清家敦子、飯山拓、尾関寿美男、”リバースモンテカルロ法による細孔内吸着分子構造の解明”、日本化学会第89春季年会、2009.3.29、船橋
 7. 清家敦子、飯山拓、尾関寿美男、”吸着相のリバースモンテカルロシミュレーションにおける細孔モデルの構築”、第22回日本吸着学会研究発表会、2008.10.24、福岡
 8. 二村竜祐、飯山拓、尾関寿美男、”ナノ空間における硫酸塩水溶液の構造解析”、第61回コロイドおよび界面化学討論会、2008.9.8、福岡
 9. 飯山拓、二村竜祐、尾関寿美男、”X-ray diffraction and reverse Monte Carlo technique study of multi-component adsorption on carbon micropore”, Symposium on Future Challenges for Carbon-Based Nanoporous Materials, 2008.7.11, 千葉
 10. 飯山拓、羽木孝輔、清家敦子、浅見圭一、清水篤史、尾関寿美男、”The Determination of Intermolecular Structure of Adsorbed Phase in the Micropore by X-ray techniques and Reverse Monte Carlo Method”, 8th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids、2008.6.11、イギリス・エジンバラ
 11. 清家敦子、飯山拓、尾関寿美男、”Molecular Modeling of Activated Carbons for The Reverse Monte Carlo Method of Adsorbed Phase”, 8th International Symposium on the Characterisation of Porous Solids”、2008.6.11、イギリス・エジンバラ
 12. 飯山拓、尾関寿美男、”The Direct Determination of Intermolecular Structure of Pollutants in Micropore Using in situ X-Ray Diffraction”, 5th International Conference Interfaces Against Pollution 2008、2008.6.2、京都
 13. 二村竜祐、飯山拓、尾関寿美男、”カーボンミクロ細孔中の硫酸ナノ水溶液の構造解析”、日本化学会第88春季年会、2008.3.28、東京
 14. 飯山拓、”細孔内吸着分子集団の構造解析～実験でつなぐ吸着現象のミクロとマクロ”、第21回日本吸着学会研究発表会、2007.9.28、東京
 15. 二村竜祐、飯山拓、尾関寿美男、”X線による微小空間中での硫酸水和構造の検討”、第21回日本吸着学会研究発表会、2007.9.27、東京
 16. 羽木孝輔、飯山拓、尾関寿美男、”二酸化炭素の活性炭細孔内における吸着構造の解明”、第60回コロイドおよび界面化学討論会、2007.9.22、松本
 17. 二村竜祐、飯山拓、尾関寿美男、”カーボンミクロ孔中での硫酸イオンの水和構造の検討”、第60回コロイドおよび界面化学討論会、2007.9.22、松本
 18. 飯山拓、羽木孝輔、浅見圭一、清水篤史、尾関寿美男、”制限空間内におけるエタノール分子の水素結合構造および相転移現象”、第60回コロイドおよび界面化学討論会、2007.9.21、松本
 19. 飯山拓、羽木孝輔、浅見圭一、清水篤史、尾関寿美男、”Intermolecular structure and phase transition phenomena of 1-dimensional hydrogen bonding liquids in carbon micropores”, 9th International Conference on Fundamentals of Adsorption”、2007.5.22 イタリア・ナクソス
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
- 飯山拓 (IIYAMA TAKU)
- 信州大学・理学部・准教授
- 研究者番号：30313828