

氏名（本籍・生年月日）	伊藤 博光（長野県・昭和 62 年 04 月 20 日）		
学位の種類	博士（理学）		
学位記番号	甲 第 104 号		
学位授与の日付	平成 27 年 3 月 20 日		
学位授与の要件	信州大学学位規程 第 5 条第 1 項該当		
学位論文題目	精密マクロ物性測定による疎水性ナノ細孔への水の吸着挙動の解明		
論文審査委員	主査 飯山 拓 准教授	尾関 寿美男 教授	
	樋上 照男 教授	大木 寛 教授	
	松本 明彦 教授	（豊橋技術科学大学）	

論 文 内 容 の 要 旨

タンパク質の周囲や電極表面など、固体表面近傍に存在する水分子は、表面から疎水的・親水的相互作用を受けるため、凝固点や並進運動の低下、高い構造的な分子間構造の形成など特異な性質を示す。さら活性炭、疎水性ゼオライト、メソポーラスシリカなどの疎水的な細孔内に存在する水は、クラスター様の分子会合体を形成するなど、より特異な挙動を示すことが知られている。この興味深い水の物性について、多くの研究者が様々な微小空間を用い、その解明に取り組んでいるが、水クラスターの成長過程と吸着量や吸着速度といったマクロ物性との関連は、いまだ十分に解明されていない。そのため本研究では、疎水性ゼオライト ZSM-5、活性炭素繊維、及び規則性メソポーラスシリカ SBA-15 を用いて疎水性空間場における水の吸着挙動の解明に取り組んだ。

疎水性ゼオライト ZSM-5 を用いた研究では、Na 型と H 型の ZSM-5 (Si/Al = 25) を使用し、細孔中に存在する吸着サイトの差異がマクロ物性である吸着量に与える影響を等温線・等圧線測定より検討した。これらの測定では、吸・脱着過程で吸着量の異なるヒステリシス現象が確認され、Na 型の ZSM-5 の方が細孔内に水分子を強く吸着する事が判明した。また詳細な比較により、ヒステリシスを生じる原因が水和層の形成過程とその成長過程の両者に関係することを示唆した。

細孔径（細孔の幅）の異なる 3 つの活性炭素繊維 A7, A10, A20 への水吸着実験では、新たに開発した圧力フィードバック法を用い、吸着速度の時間変化を測定して吸着速度定数を求め、水吸着の速度過程についての議論を行った。その結果、水の吸着速度定数は A7, A10 では高い値を示し、その一方 A20 では一桁以上低い値を示すことが判明した。細孔径は、細孔内で形成する水クラスターのサイズに影響を与える。我々の小角 X 線散乱測定による検討より、マイクロ孔の中でも A7, A10 のような比較的小さなマイクロ孔の場合、小さな水クラスターが形成しその数が増えるように吸着過程が進行するのに対して、A20 のような大きなマイクロ孔では、クラスターが徐々に成長するように進行することが明らかになっている。この結果を考慮すると小さなマイクロ孔と大きなマイクロ孔で生じる水吸着の速度定数の大きな差異は、細孔中のクラスター形成過程の違いと関係していることが考えられる。

規則性メソポーラスシリカ SBA-15 を用いた研究では、窒素・水吸着等温線測定（測定温度 窒素 ; 77 K、水 ; 298 K）、異なる粒子サイズの SBA-15 を用いた吸着速度測定、速度定数の比較より水の吸着挙動を検討した。その結果、水の測定温度 (298 K) が窒素の測定温度 (77 K) に比べ非常に高いにも関わらず、ほとんどの細孔充填率の範囲で、水の水速度定数の方が小さな値を示す事が判明した。表面吸着過程では、窒素では細孔内での吸着質ガスの拡散が律速であるのに対し、水では会合体間の水の移動などの表面拡散が律速であるという律速過程の違いが考えられる。また毛管凝縮過程では、どちらの吸着質ガスでも律速過程は非平衡過程であるブリッジ状の吸着相の形成過程であると考えられる。窒素のブリッジ状の吸着相が形成する前の表面吸着相は、細孔壁に対して比較的均一である。その一方で水の表面吸着相は、吸着サイトを核として分子会合体が局所的に形成するため不均一である。この表面吸着相形成の違いより、窒素吸着ではブリッジ状の吸着相の形成は細孔内の様々な場所で生じることが考えられるが、水吸着では会合体間でのみ形成するため、その頻度が低く速度定数が小さな値することが考えられる。

以上のように平衡論的および動的な視点の両者から検討を行い、疎水性微小空間に吸着した水の状態を理解するためには、水分子会合体の形成やその成長・崩壊過程が重要であることを明らかにした。その水素結合ネットワークを紐解くことが更なる解明につながると考えられる。