

学位論文の審査結果の要旨

活性炭やメソポーラスシリカ等の多孔質材料は nm オーダーの微小空間を有し、大量の分子をその内部に取り込む。微小空間中の分子は、閉じ込め効果と表面の特性の影響を大きく受けバルク状態とは異なる物性や分子間構造を示す。本論文では、X線・中性子散乱測定を活性炭細孔内の CCl₄系、水-エタノール混合系、水-シクロヘキサン混合系、アルゴン系に適用し、疎水性ナノ空間内のマイクロ・メソスコピックな分子間構造の検討について論じている。

球状の形状を持つ CCl₄分子は、バルク状態では固相と液相の中間の温度領域で分子回転運動のみが存在する「柔粘性結晶」を発現する。細孔内の CCl₄構造の温度依存性を中性子回折測定から検討した。得られた動径分布関数では、最隣接分子間の Cl-Cl 原子間距離に対応する $r = 0.38$ nm のピークが温度に対して敏感に変化し、低温になるとその強度が大きくなった。これは CCl₄分子が細孔内でも柔粘性結晶を発現し、またその温度領域はバルクに比べ低温まで広がり、回転運動がバルクに比べ容易になっていることを示していた。細孔表面は分子の並進運動だけでなく、回転運動にも影響を与えることが実験的に明らかとなった。

X線、中性子散乱測定と Hybrid reverse Monte Carlo (HRMC)法を用いて、ACF 細孔内に吸着した水-エタノール混合吸着状態の分子間構造を検討した。単成分時の結果は、吸着水は Ice Ic 様の構造であることを、吸着エタノールは水素結合構造が顕著には形成せず、分散力によってヘキサゴナル様の密な分子間構造を形成することを示唆していた。水-エタノールの混合状態では、エタノールのヘキサゴナル様の構造が安定に存在する一方、水の分子間構造は系内の水モル分率に大きく依存することが明らかとなった。

バルクでは混じり合わない水-シクロヘキサン系についても検討を行った。中性子回折から得た動径分布関数は同種成分同士による小さなドメイン構造の形成を示唆していた。メソスコピックなオーダーでの水とシクロヘキサンの混合状態を検討するために、一方の吸着成分の散乱長密度を固体相に、もう一方の散乱長密度を空隙に調整したコントラスト変調中性子小角散乱 (CV-SANS)測定を行った。CV-SANS 測定プロファイルから固体相と空隙の広がりを示す実効長を求めた。その結果、シクロヘキサンは ACF の表面に薄い層状のドメイン構造を、水は細孔の中心付近にドメイン構造を形成していることが明らかとなった。

活性炭は非常に広く使用されている吸着媒であるが、コンピュータ・シミュレーション等を適用する際には細孔が均一でないことが解析上の問題となる。活性炭-アルゴン吸着系を対象として、細孔径分布を考慮した HRMC 法を適用し分子間構造の検討を行った。その結果、アルゴン吸着は小さな細孔でのマイクロポアフィリングと、大きな細孔での多分子層吸着の二つの過程が同時に生じていることがわかった。

ナノ空間内の分子間構造を 実測で明らかにしようとする場合、試料の細孔の不均一性や表面の特性、2成分吸着における種々の構造情報の重なり等の複雑さを解決しなければならない。本研究では、X線と中性子散乱測定を組み合わせた HRMC モデリングや CV-SANS 法の適用、細孔径分布を考慮したモデリング法の開発により、各成分の構造情報の抽出と詳細な構造の議論を可能にした。

以上のように、論文は新規の内容を含んでおり、学位論文としてふさわしいと認められる。

公表主要論文名

- Masatsugu Yoshimoto, Yukihiro Yoshida, Yohei Noda, Satoshi Koizumi, Shinichi Takata, Junichi Suzuki, Akinori Hoshikawa, Toru Ishigaki, Sumio Ozeki, Taku Iiyama*, “Mesoscopic Investigation of an “Immiscible” Cyclohexane and Water Micro-Mixture in Carbon Micropores by Contrast Variation Small-Angle Neutron Scattering”, Chemistry Letters, 2018, 47, 336-339. DOI: 10.1246/cl.171055
- Masatsugu Yoshimoto, Ryusuke Futamura, Akinori Hoshikawa, Toru Ishigaki, Taro Uchida, Taku Iiyama*, “Unusually Stable Plastic Crystal Phase of CCl₄ Confined in Graphitic Slit-Shaped Micropores from Neutron Diffraction”, Chemistry Letters, 2017, 46, 923-925. DOI: 10.1246/cl.170142