

|             |   |
|-------------|---|
| 氏名（本籍・生年月日） | 吉元 政嗣（福岡県・平成 02 年 11 月 30 日）                        |
| 学位の種類       | 博士（理学）  |
| 学位記番号       | 甲 第 122 号   |
| 学位授与の日付     | 平成 30 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      | 疎水性ナノ空間内で形成するミクロ・メソスコピックな分子集団構造の解明                  |
| 論文審査委員      | 主査 飯山 拓 教授 尾関 寿美男 教授<br>大木 寛 教授 金 繼業 教授<br>上田 貴洋 教授 |

## 論 文 内 容 の 要 旨

活性炭やメソポーラスシリカなどの多孔質材料は "nm オーダー" の空間を有し自重の 3~7 割にも相当する大量の分子をナノ空間中に取り込む。ナノ空間内の分子の振る舞いは、空間の広がりや表面との相互作用に強く影響される。例えば、疎水性ナノ空間内の水分子は、Ice Ic 様の構造を形成することが知られている。これは細孔内に吸着した水分子と表面間の相互作用が小さく、主として「小さな空間」としての特徴が現れていると考えられている。本研究では、X 線・中性子散乱測定を活性炭素繊維(ACF)細孔内の CCl<sub>4</sub>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ミクロ・メソスコピックな分子間構造の検討を行った。

球状である CCl<sub>4</sub> 分子は、バルクでは固相と液相の中間の温度領域で分子の並進運動がなくなり回転運動のみが存在する「柔粘性結晶」を発現することが知られている。細孔内に吸着した CCl<sub>4</sub> で柔粘性結晶相(以下、細孔内 PC 相)が発現するのかを中性子散乱測定から検討した。中性子散乱プロファイルから算出した示差動径分布関数の  $r = 0.38 \text{ nm}$  付近に現れるピークが温度変化に対して敏感に変化していた。このピークは最隣接分子間の Cl-Cl 原子間距離に対応しており、低温で相関が大きくなる結果となった。これらの結果は、ACF に吸着した CCl<sub>4</sub> 分子が細孔内 PC 相を発現し、またその温度領域はバルクに比べ低温まで広がっており回転運動が容易になっていることを示している。細孔表面は分子の並進運動だけでなく、回転運動にも影響することを実験的に明らかにした。X 線、中性子散乱測定と Hybrid reverse Monte Carlo (HRMC) 法を用いて、ACF 内に吸着した水-エタノール 2 成分吸着状態の分子間構造を検討した。細孔内に吸着した水は Ice Ic 様の構造であることを示していた。細孔内に吸着した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は水の共存下でも安定に存在し、水の分子間構造は系内の水モル分率に大きく依存していた。水のモル分率が小さい時は、水分子はエタノールの OH 基に配位した分子間構造を形成し、水のモル分率が大きい時は大部分の水は Ice Ic 様の分子間構造を形成していた。細孔はバルクでは混じり合わない 2 種の分子もその内部に同時に捉えることができる。典型的な ”相分離する” 分子の組み合わせである水-シクロヘキサン系についても検討を行った。水-シクロヘキサン 2 成分吸着状態の示差動径分布関数は、単成分の足し合わせで表現できる相関と、細孔内で水とシクロヘキサンが共存することによって生じる新たな相関が存在していた。水とシクロヘキサンが細孔内に共存するとバルクのように完全には相分離しないことを明らかにした。水とシクロヘキサンの 2 成分吸着状態のメソスコピックな分子間構造を検討するために、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溶媒を用いて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 プロファイルから固体相と空隙の長さを求めた。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を明らかにした。活性炭は非常に広く使用されている吸着媒であり、コンピュータ・シミュレーション等による研究が多く行われているが、細孔が均一でないことが解析上の問題となる。ACF-アルゴン吸着系を対象として、X 線散乱実験の解析と HRMC 法を用いて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ミクロ孔充填と、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。この結果は GCMC 法によって予測された吸着メカニズムと一致した。また  $w \geq 1 \text{ nm}$  の細孔では、全ての細孔内がアルゴンで充填されても、その温度におけるバルク液体に近い構造ではなく高温のアルゴンに近い分子間構造を形成していた。

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。2 成分吸着系では X 線と中性子散乱測定を組み合わせた HRMC 法を行うことで各成分の構造情報の分離に成功し詳細な構造の議論を可能にした。2 成分吸着系のメソスコピック構造は、吸着相の散乱長密度を目的の値に制御し、CV-SANS 測定プロファイルから各成分の構造情報を抽出し詳細な構造の議論を可能にした。ACF-アルゴン系では、吸着等温線から導出した細孔径分布を HRMC 法の中に組み込むことで、平均細孔径では議論が困難だった細孔の充填過程の詳細な分子間構造の議論を可能にした。