

平成 30 年 6 月 26 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03767

研究課題名(和文) 細孔径と分子識別能を調整可能な新しいナノ空間の創製

研究課題名(英文) Creation of new nanospaces which have adjustable pore size and molecular separation property

研究代表者

飯山 拓 (Iiyama, Taku)

信州大学・学術研究院理学系・教授

研究者番号：30313828

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：エネルギーを消費しない効率的な分子分離法の確立が強く求められている。本研究では、イオン液体に代表される不揮発性の液体をナノ空間中に導入し、その種類及び量を変えることで、実効細孔径と特定の分子に対するポテンシャルを調整可能なナノ空間の創製を行った。不揮発性物質としてイオン液体、およびパラフィン、吸着媒としてメソポーラスシリカを用い、その合成法を確立し、吸着特性評価を行うことで、合成した多孔体の実効細孔径が制御可能で、またいくつかの有機分子に対して特異な吸着特性を示すことを確認した。

研究成果の概要(英文)：There is a strong demand for establish of an efficient molecular separation method without energy consuming. In this study, we introduce nonvolatile liquids such as ionic liquids into nanospaces to adjust the effective pore size and the molecular separation properties. We used ionic liquids and paraffins as the nonvolatile substance, and mesoporous silicas as the adsorption medium. We established its synthesis method and characterizing adsorption properties and was confirmed that the effective pore size of the synthesized porous materials can be controlled, and it exhibits specific adsorption phenomenon for some organic molecules.

研究分野：コロイド科学

キーワード：微小空間設計 ナノ空間 吸着 分子分離 分子貯蔵 イオン液体 機能性空間 機能性材料

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。吸着現象は分子間の相互作用を利用した穏やかな現象であり、エネルギーを消費することなく分子を濃縮、また脱離させることができる。集積型金属錯体やテンプレート合成法による規則性シリカなどの新規多孔体の登場によって、細孔のデザインが可能となり、吸着現象の利用は新たな段階に達している。

多孔体の重要な応用のひとつに物質の分離がある。より効率的な物質分離のために、多孔体中にアセチレンや二酸化炭素等の特定の分子にのみ作用する吸着サイトを組み込んだり、細孔サイズを分子径に合わせ精密に制御した合成多孔体の開発が行われている。このような多孔体の合成には目的の混合系に合わせた細孔デザインが必要であり、合成プロセスの開発および実施のための高いコストを要することが問題となっている。これを解決するために、より簡便な方法で、細孔サイズや分子識別能を調整する物質が求められている。

2. 研究の目的

そこで本研究では、イオン液体に代表される不揮発性物質を多孔体に導入することで、簡便に細孔サイズや分子識別能を調整できる新たなナノ空間の創成を試みた。イオン液体は近年盛んに研究が行われている新規物質であり、イオン液体自身が様々な機能を持つことから、その機能性を多孔体に導入することも期待できる。

3. 研究の方法

本研究では、不揮発性物質としてイオン液体、およびパラフィン、吸着媒としてメソポーラスシリカを用い、新しい多孔性ハイブリット体を構築した。メソポーラスシリカは鋳型として界面活性剤を用いる既存の鋳型合成法によって、細孔径を制御しつつ新規に合成して用いた。多孔体のキャラクタリゼーションには、本研究助成で導入した自動窒素吸着測定装置を使用した。

4. 研究成果

多孔体としてメソポーラスシリカ SBA-15、導入物質としてパラフィンをういた際の検討結果を例として示す。図1はパラフィンを導入した SBA-15 の 77 K における窒素吸着等温線である。SBA-15 は物質中のメソ孔(直径 6 nm, BJH 解析による)に由来する中圧部での立ち上がりを示す。これにパラフィンを量を変えながら導入すると、窒素吸着量が減少するとともに、メソ孔による中圧の立ち上がり圧力が低圧側へとわずかにシフトする。また、SBA-15 ではメソ孔の表面は平坦ではなく大

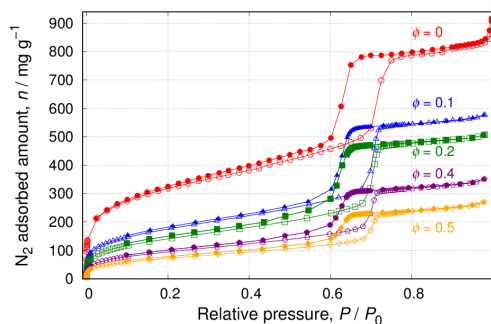


図1 パラフィンを導入したメソポーラスシリカ SBA-15 の窒素吸着等温線

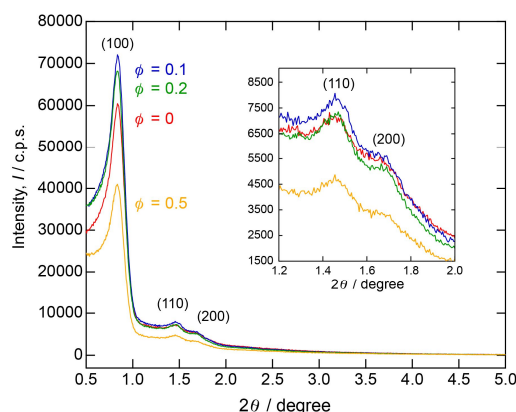


図2 パラフィンを導入したメソポーラスシリカの X 線回折図(小角領域)

きなラフネスを有しており、その部分がマイクロ孔的にふるまい、窒素吸着等温線では低圧部の立ち上がりとして表れている。パラフィンはこの部分にも吸着していることがわかる。図2は同試料の X 線回折図の小角部分である。規則的なメソ孔構造に由来したメインピーク($2\theta = 0.9^\circ$)の強度は、パラフィンの導入によりいったん増加し、その後減少に転じている。これはパラフィンがまずマイクロ孔に吸着し、その後メソ孔を充填する過程に移行していることを示している。パラフィンの導入により、メソ孔、マイクロ孔ともにその容量が減少していることから、不揮発性物質の微小空間中への導入に成功し、その細孔形状を制御することが可能であることを示した。他の多孔体、不揮発性物質についても検討を行っており、固体表面と導入物質の相互作用の違いによって、孔の充填の様式はいくつかのバリエーションがあることも明らかとなっている。

また、研究では導入した不揮発性物質の状態について、赤外線吸収、および X 線広角散乱を用いて、マイクロな視点からの検討も行った。また、いくつかの有機蒸気吸着において、通常多孔体では見られない吸着特性を見出している。

以上のように、本研究では、メソポーラスシリカ-不揮発性物質のハイブリッド体について、その合成法を確立し、吸着特性評価を行うことで、合成した多孔体の実効細孔径が制御可能で、またいくつかの有機分子に対して特異な吸着特性を示すことを確認した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

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 査読有.

<https://doi.org/10.1246/cl.171055>

Taro Uchida, Minoru Deguchi, Keisuke Asakura, Sumio Ozeki, Taku Iiyama, “Is Physisorption Useful for Fine Pore Structure Control? Control of the Pore Structure and Properties of SBA-15 by Paraffin Physisorption”, *Chemistry Letters*, 2018, 47, 27-30 査読有.

<http://dx.doi.org/10.1246/cl.170873>

Ryusuke Futamura, Taku Iiyama, Yuma Takasaki, Yury Gogotsi, Mark Biggs, Mathieu Salanne, Julie Ségalini, Patrice Simon, Katsumi Kaneko, “Partial breaking of the Coulombic ordering of ionic liquids confined in carbon nanopores”, *Nature Materials*, 2017, 16, 1225-1232 査読有.

<http://dx.doi.org/10.1038/nmat4974>

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 査読有.

<http://dx.doi.org/10.1246/cl.170142>

〔学会発表〕(計 17 件)

吉元政嗣、二村竜祐、飯山拓、”細孔径分布を考慮した吸着アルゴンの分子間構造の検討”、第 31 回日本吸着学会研究発表会、2017、口頭.

出口実、内田太郎、尾関 寿美男、飯山拓、”パラフィンの物理吸着による

SBA15 の吸着特性制御”、第 31 回日本吸着学会研究発表会、2017、ポスター[学会ポスター賞受賞].

Taku Iiyama, Masatsugu Yoshimoto, Ryusuke Futamura, Toshiya Otomo and Sumio Ozeki, “Intermolecular Structure of Binary Mixture in Confined Spaces: by XRD, ND, and RMC”, 6th Symposium on Challenges for Carbon-based Nanoporous Materials (CBNM2017), 2017, Oral.

Masatsugu Yoshimoto, Taku Iiyama, “Mesoscopic Investigation to Binary Mixture of Water and Cyclohexane by SANS and ND”, 6th Symposium on Challenges for Carbon-based Nanoporous Materials (CBNM2017), 2017, ポスター.

出口 実、浅倉啓介、是兼由季子、尾関 寿美男、内田太郎、飯山拓、”物質添加による細孔特性制御”、日本化学会第 97 春季年会、2017、口頭.

FUTAMURA Ryusuke, Iiyama Taku, SIMON Patrice, SALANNE Mathieu, GOGOTSI Yury, KANEKO Katsumi, “Effects of polarization on superionic state in nanopores between conductive carbon walls”, 日本化学会第 97 春季年会、2017、口頭.

吉元政嗣、飯山拓、尾関 寿美男、大友季哉、”コンファインド系における水・エタノール混合状態の分子構造の解析”、日本中性子科学会第 16 回年会 2016、ポスター.

Taku Iiyama, Masatsugu Yoshimoto, Ryusuke Futamura, Toshiya Otomo and Sumio Ozeki, “Intermolecular Structure of Binary Mixture in Confined Spaces”, 2016 AIChE Annual Meeting, 2016, Oral.

出口実、是兼由季子、浅倉啓介、内田太郎、尾関寿美男、飯山拓、”物質添加による細孔構造制御”、第30回日本吸着学会研究発表会、2016、ポスター。

吉元政嗣、飯山拓、尾関寿美男、大友季哉、”回折法とHRMC法を用いた疎水性ナノ空間中における水-エタノール混合状態の分子間構造の解明”、第30回日本吸着学会研究発表会、2016、ポスター。

T. Iiyama, R. Futamura, T. Ota, M. Yoshimoto, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, “Investigation of intermolecular structures of water and solutions in confined spaces by reverse Monte Carlo method”, 12th International Conference on the Fundamentals of Adsorption (FOA12), 2016, Poster.

M. Yoshimoto, T. Iiyama, S. Ozeki, T. Otomo, “Study of binary mixture structure of water and ethanol in slit-like pore by X-ray and neutron diffraction and Hybrid Reverse Monte Carlo method”, 12th International Conference on the Fundamentals of Adsorption (FOA12), 2016, Poster.

是兼由季子、浅倉啓介、内田太郎、尾関寿美男、飯山拓、”イオン液体 Emim[EtSO₄]による SBA-15 の表面修飾と吸着挙動の解明”、第29回日本吸着学会研究発表会、2015、口頭。

是兼由季子、飯山拓、尾関寿美男、”メソポーラスシリカ SBA-15 への Emim[EtSO₄]の導入と吸着特性の検討”、第6回イオン液体討論会、2015、ポスター。

是兼由季子、浅倉啓介、飯山拓、尾関寿美男、”メソポーラスシリカへのイオン液体の修飾とその手法の検討”、第66回コロイドおよび界面化学討論会、2015、ポスター。

太田貴也、内田太郎、飯山拓、尾関寿美男、”回折法を用いた吸着による相転移現象の解明”、第66回コロイドおよび界面化学討論会、2015、ポスター。

井上奈穂、牧野浩之、内田太郎、飯山拓、”2成分混合吸着における水素結合構造のマクロな視点からの解明”、第66回コロイドおよび界面化学討論会、2015、ポスター。

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・教授
研究者番号：31313828

(2) 研究分担者

内田太郎 (UCHIDA, Taro)
信州大学・先鋭領域融合研究群 環境・エネルギー材料科学研究所・助教
研究者番号：70581643