

論文の内容の要旨

論文題目 メソポーラスシリカに吸着する水の分子論的研究

氏 名 山下 恭平

第1章 序論

多孔質材料はその特徴を生かして相分離、フィルタ、センサ、触媒、貯蔵、蓄熱、吸着など多方面に応用されている。多孔質材料への吸着現象や細孔内部における移動現象は、これらアプリケーションにおける性能を決定づける重要な役割を果たすことから、多くの実験及び理論的な研究がなされている。メソポーラスシリカは、細孔径が2~10 nm程度のメソポーラス領域において均一な細孔径と規則的な細孔構造を持つことを特徴としている。メソポーラスシリカへの吸着現象は、その吸着・脱着過程において特定の狭い相対圧力範囲にて大幅な吸着量の増加・減少を示す。この相変化のような吸着量の変化は、メソ細孔内部での毛管凝縮・毛管蒸発によるものであり、メソポーラスシリカの吸着特性において最も特徴的な現象である。水蒸気吸着材として見たとき、メソポーラスシリカは従来の吸着材にはない大きな吸着量を示し、更に、毛管凝縮・毛管蒸発による狭い相対圧力範囲での大きな吸着量の増減が可能である。また材料の合成法により細孔径や構造を制御できることから、高性能な新規の水蒸気吸着材（デシカント）として近年注目されている。

メソ細孔への毛管凝縮・蒸発については、窒素やアルゴン等の単純な分子の吸着を主として多くの研究が行われ、細孔径や細孔構造による影響などが比較的明らかにされている。しかしながら、メソポーラスシリカへの水蒸気吸着においては、シリカ表面と水との比較強い相互作用が存在するため、吸着特性の正確な予測には至っていない。また、実験的な限界から親水性ナノ細孔内の水の移動現象は十分に明らかにされていない。そこで本論文では、メソポーラスシリカへの水蒸気吸着における毛管凝縮・蒸発について、相対圧力の正確な予測や動特性のより詳細な理解のために、吸脱着過程において細孔内に吸着された水が示す構造的・動的性質や細孔内の水の移動現象を分子レベルで解析する。

本論文では、まず第2章において、細孔径の異なる2つのモデル化したメソポーラスシリカ薄膜に平衡吸着した水について GCMC および NVT-MD を行い、吸着または脱着が進む過程での気液界面の振る舞いや、吸着水の構造的、動的性質を解析する。続いて、第3章では、メソポーラスシリカ薄膜モデルの入り口に凝縮した水を配置した非平衡 MD を行い、

細孔内に吸着される水の緩和プロセスと水の移動機構を解析する。第4章では、粗略化した水分子モデルを用い、親和性の異なる親水性ナノ細孔から真空に蒸発する過程について非平衡 MD を行い、親和性による脱着速度や吸着された水の蒸発及び移動現象への影響について解析を行う。最後に第5章において本論文で得られた知見をまとめる。

第2章 メソポーラスシリカ薄膜に平衡吸着する水の分子シミュレーション

細孔径と薄膜厚さが異なる2つのメソポーラスシリカ薄膜をモデル化し、吸着された水について300 KのGCMCおよびNVT-MDシミュレーションを行った。メソポーラスシリカ薄膜は α -quartzを基にした有限長の完全に水酸化されたシリンダ細孔としてモデル化し、上下に気相空間と接する表面が存在する。細孔半径、薄膜厚さがそれぞれ1.38, 5.66 nmのModel 1と1.81, 7.30 nmのModel 2をモデル化した。シリカにはTsuneyukiモデル[1]、水にはSPC/Eモデル[2]を用い、シリカ-水間のポテンシャルはShironoら[3]のパラメータを用いた。図1にGCMCにより得られた吸着等温線を示す。いずれのモデルにおいても、吸着過程と脱着過程にヒステリシスを伴うV型の吸着等温線を示し、細孔径の大きいModel 2の方が、大きい化学ポテンシャル μ で毛管凝縮・毛管蒸発が起こり、ヒステリシスの幅が広がった。この結果の妥当性は、DBdBモデルによる理論的な予測との比較によって確かめられた。図2はNVT-MDにより得られた密度等高線図である。図2に示すように細孔上下表面に形成される吸着層の成長・収縮に伴った細孔内での吸着層やメニスカスを安定状態として得ることができ、毛管凝縮・毛管蒸発の予測に重要となる吸着・脱着現象が進行するときの気液界面の振る舞いを詳細に解析できた。更に、細孔内部における吸着した水分子の動径分布関数や振動スペクトル、自己拡散係数などを解析し、細孔径の違いによって吸着された水の構造的特性が変化し、それが動的特性に影響していることを明らかにした。

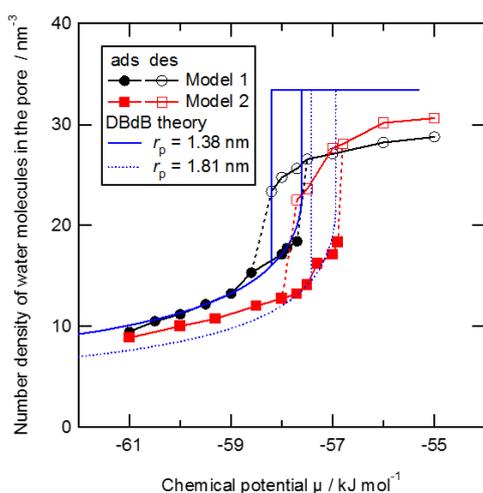


図1 GCMCによる吸着等温線とDBdB理論による予測

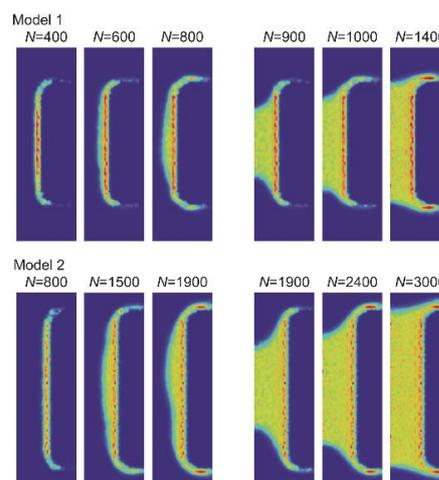


図2 NVT-MDにより得られた密度等高線図

第3章 メソポーラスシリカに水が吸着する分子動力学

メソポーラスシリカへ吸着する水の動特性を理解するために、第2章と同様に作成した細孔半径 1.38 nm、薄膜厚さ 7.93 nm のメソポーラスシリカ薄膜モデルを用いて、細孔内部を凝縮した水が移動する MD シミュレーションを行った。初期条件として、メソポーラスシリカ薄膜モデルの上下に異なる水分子数の液膜を配置し、細孔内部へ水が吸着される緩和過程のシミュレーションを行った。その結果、図3のスナップショットに示すように、初期に配置する水分子の数によって細孔表面を液膜が進行する過程と、メニスカスを形成して液柱が進む過程の2つが得られた。図4に細孔内の水分子数の時間変化を示す。液膜と液柱の両方の場合で、初期の短い時間範囲において凝縮した水は移流と拡散により移動していることが示され、この水の移動は Lucas-Washburn 則により説明できることを示した。また、後半の不均一な吸着層厚さの緩和過程については Fick の拡散法則により説明した。緩和速度の温度依存性より活性化エネルギーの計算を行い、その結果、水が細孔表面から離れることにより動きやすくなるなり、液膜における水が移動する活性化エネルギーは吸着層の厚さに依存することを明らかにした。一方、液柱の移動に関して、活性化エネルギーは水の粘性に由来していることを示した。

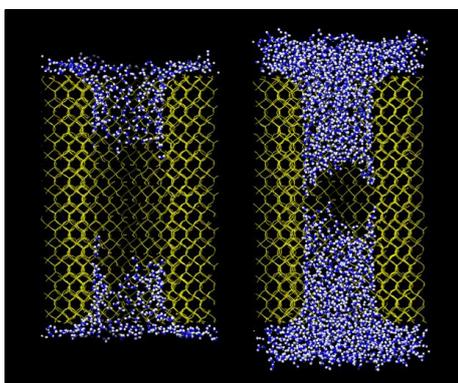


図3 液膜および液柱の場合においてMDより得られたスナップショット

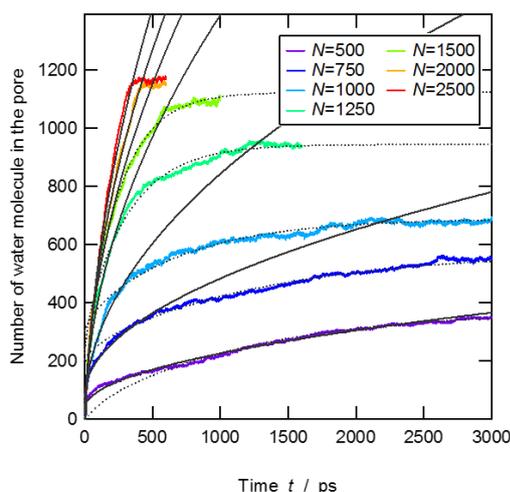


図4 300 Kにおける細孔内の水分子数の時間変化

第4章 親水性ナノ細孔から脱着する水の分子動力学

水を単サイトで表現したCoarse-grainedモデル (ELBA水モデル[4]) を用いて、異なる親和性にモデル化した3つの親水性ナノ細孔薄膜 (細孔半径1.4 nm、薄膜厚さ10.0 nm) に吸着した水が真空へ脱着する非平衡MDシミュレーションを行った。細孔壁分子と水との親和性および親水性ナノ細孔への吸着特性は、平板への液滴の接触角、細孔内に吸着した水の密度・自己拡散係数プロファイル及び吸着等温線の計算により評価を行った。初期状態として、

350 Kにおけるポアフィリングの平衡状態をNVT-MDを用いて計算し、続いて、非平衡MD計算により真空への脱着過程をシミュレーションした。図5に脱着過程で得られた気液界面の時間変化を示す。計算の結果、細孔入り口に形成されるメニスカス曲率が大きくなる過程、メニスカス曲率が一定の状態で細孔内の液柱が収縮する過程（毛管蒸発過程）、吸着層厚さが薄くなる過程の3つを捉えることができ、図6に示す脱着過程の緩和曲線のように毛管蒸発過程では一定の脱着速度を示した。気相へ脱着する水のほとんどは細孔入り口付近に凝縮していた水であり、毛管蒸発過程では細孔入口に向かった水の質量流束があり、親和性が高く表面に吸着層が形成されることにより水の移動が促進されることが示された。その一方で、毛管蒸発過程で脱着する水分子が細孔壁から受けている相互作用は親和性に依らず同程度であり、脱着速度は親和性による影響を大きく受けなかった。

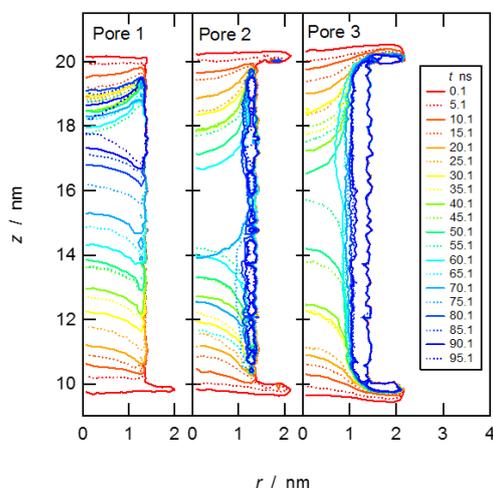


図5 脱着過程における気液界面の時間変化

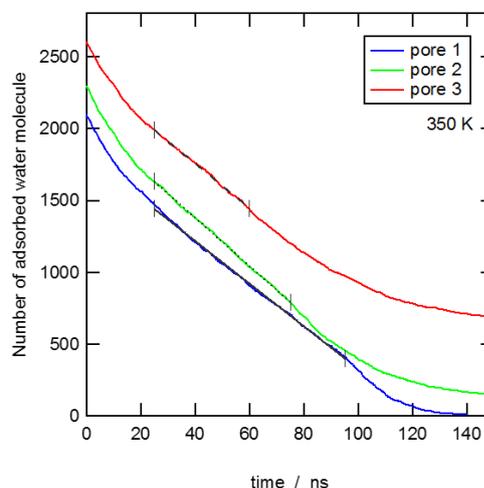


図6 細孔に吸着した水分子数の時間変化

第5章 結論

本論文ではメソポーラスシリカへの水蒸気吸着について分子レベルでの解析を行い、特にシリンダ状の均質な細孔内部での水の吸着及び移動現象を明らかにした。メソポーラスシリカは合成条件により細孔サイズ・構造、表面特性を制御できることから、本論文で開発を行った分子論的解析のソフトウェアを応用した解析を行うことで、吸着材だけでなく、相分離や触媒などの高機能性多孔質材料の材料設計が可能となることが期待できる。

参考文献

- [1] Tsuneyuki, S., *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 869.
- [2] Berendsen, H. J. C., *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6269.
- [3] Shirono, K., *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 7938.
- [4] Orsi, M. *Mol. Phys.* **2013**, *112*, 1566.