

論文の内容の要旨

論文題目

Effects of Confinement and Polarization on the Adsorption Behavior of Methane in Porous Crystals

(多孔質結晶体におけるメタンの吸着挙動 – 閉じ込めおよび分極の効果 –)

氏名 木島 まどか

研究内容

多孔質材料に対する室温近傍におけるメタンの吸着について、材料特性と吸着特性の関係を明確化することを目的とし、種々の多孔質結晶体を用いて実験的に検討を行った。得られた吸着特性を熱力学および統計熱力学に基づいて解析することにより、これらの関係を明らかにした。

吸着材料として、結晶性の多孔質材料であるゼオライトおよびその類縁物質を用いた。ゼオライトは多孔質なため大きい比表面積をもつだけでなく、分子サイズの小さい細孔をもつために細孔内における材料-分子間相互作用が強く、比較的低い気相圧力において吸着量が大きい。また結晶性のため、比較的均一な構造をしており、その構造がある程度解明されている。さらに、組成や構造によって、局所電場や酸・塩基点といった特異な局所場を有する材料がある。

吸着材料の材料特性の評価は、2つの実験的手法に依った。1つはアルゴン吸着等温線測定で、得られた等温線を解析することにより細孔径および細孔容量を評価することができる。もう1つは赤外分光法によるプローブ分子のその場観察で、材料に吸着させたプローブ分子の分極状態から、材料表面の局所場の種類、相互作用の強さを評価することができる。

吸着材料に対するメタンの吸着特性の評価は、メタン吸着等温線測定という実験的手法に依った。

材料特性と吸着特性との関係については、両者の単純な相関関係を議論するだけでなく、両者がどのような分子の状態によって関連付けられるか、2段階の解析を用い、ミクロな分子の状態とマクロな吸着特性との関係の明確化を試みた。1段階目の解析は熱力学に基づき、吸着等温線から細孔内の吸着相の微分モルエネルギー \bar{U} 、微分モルエントロピー \bar{S} を求めるものである。この解析は、特に吸着相の状態について仮定を用いる必要がなく、全ての実験値に適用することができる。 \bar{U} 、 \bar{S} と分子の状態の関係について、定量的議論はできないが定性的な考察が可能である。2段階目の解析は、統計熱力学に基づき、吸着相の状態としてあるモデルを仮定し、 \bar{U} 、 \bar{S} と、分子の状態に関するいくつかの因子との関係を記述するものである。本研究では、均一な相互作用場を仮定したモデルを用いて \bar{U} 、 \bar{S} を記述し、これを特異な相互作用場のないゼオライトについての実験値に適用し、フィッティングすることにより分子の状態に関する各因子の値を求めた。これにより、特異な相互作用場のない材料について、材料特性と、吸着特性を決めている各因子の関係を定量的に議論できた。

研究成果 1: 材料特性

用いた材料のひとつである ETS-10 は、塩基性触媒作用をすることが知られている。赤外分光法によるプローブ分子のその場観察を用いて、この材料の Na イオン交換体、Cs イオン交換体について局所場の評価を行った。その結果、Na-ETS-10、Cs-ETS-10 は塩基性酸化物である MgO と同程度の塩基強度をもつ塩基点を有することがわかり、塩基点として働く骨格酸素原子の位置も推定することができた。また、Na-ETS-10 は強い局所電場をもつことがわかった。

研究成果 2： 特異な局所場をもたない材料におけるメタンの吸着挙動（閉じ込め効果）

特異な局所場（局所電場、酸・塩基点）をもたない材料については、統計熱力学的解析により、分子の状態と吸着特性の関係を定量的に関連づけることができた。マイクロ孔内では分子が材料-分子間相互作用によって安定化を受ける（化学ポテンシャルが下がる）とともに、分子運動の制約によってエントロピー的に不安定化する（化学ポテンシャルが上がる）ことが明らかになった。また、密度増加にともなう分子-分子間相互作用による安定化効果が、マイクロ孔内では小さくなることもわかった。有効細孔径 0.6 - 0.7 nm（アルゴン吸着による）の領域では、これらの効果の細孔径依存性は顕著である。

研究成果 3： 特異な局所場をもつ材料におけるメタンの吸着挙動（閉じ込めおよび分極の効果）

特異な局所場をもつ材料については、統計熱力学的解析が可能なモデルの構築が困難なため、熱力学的解析によって得られる吸着相の微分モルエネルギー \bar{U} 、微分モルエントロピー \bar{S} についての定性的な考察にとどまる。結論として、細孔内に強い静電場や塩基点を有するゼオライトにおいても、有効細孔径 0.6 - 0.7 nm の領域では吸着特性はほぼ細孔径によって決まり、強い静電場や塩基点の影響は顕著に現れないことがわかった。

研究の独創性

本研究で用いた熱力学的および統計熱力学的解析の手法を、メタンのマイクロ孔材料における吸着に適用し、ミクロな分子の状態とマクロな吸着特性との関係を明確化した例はほとんどない。特に、異なる細孔径をもつ数種の材料について検討し、細孔内の分子の状態と細孔径との関係を定量的に議論した点が本研究の独創的点である。これにより、これまであまり詳細に検討されていなかった細孔内の吸着相とバルクのエネルギーやエントロピーの違い（閉じ込め効果）が明確になった。

メタンの吸着挙動はメタンの吸着貯蔵という応用的観点から興味深く、検討例は少なくないが、用いている材料の種類が炭素材料などに限られている。本研究では様々なゼオライトを用いることにより材料特性を幅広く変え、材料特性と吸着特性との関係を明確にした。これにより、メタンの貯蔵材料に対する材料選択、材料設計の指針が得られた。