

【緒言】 活性炭への水吸着は McBain 等の研究以来活発になされている。¹ 活性炭等の細孔中への水吸着現象は表面への水の濡れとは大きく異なっており、特に疎水性細孔中への水吸着は通常分子吸着とは異なるメカニズムで吸着されていると考えられる。すなわち、疎水性ナノ細孔中での水吸着ヒステリシス現象はケルビン式などで表される毛管凝縮理論では説明できず、新しい概念を取り入れる必要がある。我々はこれまで、疎水性ナノ細孔中での水吸着挙動を解明する試みを行ってきた。² 比較的規則的な疎水性ナノ細孔を多量に有する活性炭素繊維(ACF)を用いて水吸着を測定すると平均細孔径が 0.7 nm の ACF だと明瞭な水吸着ヒステリシスがみられないが、1.1 nm の平均細孔径を有する ACF の場合は明瞭な水吸着ヒステリシスが観測される。本研究ではこの水吸着ヒステリシス現象を明らかにするために、*in situ* 小角 X 線散乱 (SAXS)、及び分子シミュレーションにより水のナノ構造解析、動的構造変化を調べた。

【実験・分子シミュレーション】平均細孔径 0.7, 0.9, 1.1 nm の ACF (ACF0.7, ACF0.9, ACF1.1) の 303 K における水吸着等温線を測定した。その中で、明瞭な水吸着ヒステリシスを持たない ACF0.7 と持つ ACF1.1 に対して、水吸着した ACF の *in situ* SAXS 測定 (30 kV, 20 mA, 3600 s 積算) し、Ornstein-Zernike 理論を用いて相対密度揺らぎを求めた。また、実験で求めた密度揺らぎを密度揺らぎ構造解析シミュレーションと比較することにより、水の集合構造解析を行った。また、統計力学的 Canonical Monte Carlo シミュレーション、分子動力学シミュレーションにより、吸着水分子の安定構造・ダイナミクスを検討した。分子シミュレーションで用いたモデルは水分子間相互作用には TIP-5P ポテンシャルモデルを用い、水・炭素ナノ細孔間の相互作用には Steele ポテンシャルモデルを用いた。^{3,4}

【結果】 ACF0.7 では明瞭な水吸着ヒステリシスは観測されないが、ACF0.9 ではわずかな水吸着ヒステリシスがみられ、ACF1.1 では著しい水吸着ヒステリシスがみられる。また、規則性のメソポーラスシリカの場合も水吸着ヒステリシスの細孔径依存性がみられている。⁵ これら水吸着ヒステリシスの機構を解明するために、水を吸着させた ACF1.1 と ACF0.7 に対し、*in situ* SAXS 測定を行い、吸着構造解析を行った。SAXS を Ornstein-Zernike 解析を行うことにより、水充填率に対する相対密度揺らぎを得ることができる。(Fig. 1(a)) Fig. 1(b)は充填率が 0.4 でのナノ細孔中での水吸着構造をそれぞれ上から順にナノクラスター、モノレイヤー、均一分散、ナノクラスター会合モノレイヤー構造を仮定している。これらの構造モデルから相対密度揺らぎを求めると、細孔径 0.7 nm のとき、ナノクラスター: 1.0、モノレイヤー: 0.6、均一分散: 0.5 となる。(ナノクラスター会合モノレイヤーは細孔径が狭すぎ

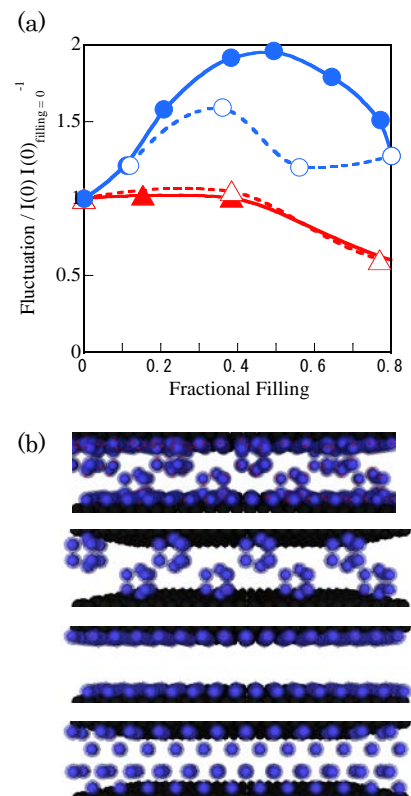


Fig. 1 相対密度揺らぎ(a)と吸着構造モデル(b). ●: ACF1.1 and ▲: ACF0.7

るために形成できない。) 細孔径 1.1 nm のとき、ナノクラスターは 1.8、モノレイヤー : 0.6、均一分散 : 0.5、ナノクラスター会合モノレイヤー : 1.3 となる。これを実験から得られた相対密度揺らぎと比較すると、ACF0.7 は吸脱着過程ともにナノクラスターを形成していることがわかるが、ACF1.1 では吸着過程ではナノクラスター、脱着過程ではナノクラスター会合モノレイヤーを形成していることがわかる。すなわち、水吸着ヒステリシスは吸脱着過程においてナノ細孔中水分子が異なる構造形成をしているために発現することが明らかとなった。

次に、なぜ水分子が吸脱着過程で異なる構造をとるのかを吸着構造の安定性・構造変化からその原因を検討した。Canonical Monte Carlo シミュレーションによって配向最適化された吸着構造モデル (Fig. 1(b)) の安定化エネルギーを求めた。(Fig. 2) 細孔径 0.7 nm のとき、ナノクラスター構造がどの充填率においても最安定であるが、細孔径 1.1 nm では最安定構造が充填率に応じて変化する。充填率 0.4 まではナノクラスターが最安定であるが、充填率 0.4~0.65 ではモノレイヤー、充填率 0.65 以上では均一分散モデルが最安定となる。これらの構造変化が起きるかどうかをナノクラスター、モノレイヤー、均一分散構造間の構造変化のダイナミクスを検討した。充填率 0.2 のときはナノクラスターが最安定構造となる。このとき、モノレイヤー、均一分散モデルからの動的構造変化をみると、均一分散モデルでは 1ps で既にナノクラスターが形成されるのに対し、モノレイヤーでは 3ps 以上の時間を有することが明らかとなった。すなわち、モノレイヤー、ナノクラスター間の構造変化は動的に抑制されていることが示唆される。この動的構造変化抑制機構を考慮に入れると、細孔径 1.1 nm での水吸着構造は吸着過程では充填率 0.8 までナノクラスター構造であり、その後均一分散構造に移る。一方、脱着過程では充填率 0.8 で均一分散構造からモノレイヤーに移る。これは SAXS から得られた構造とも一致する。疎水性ナノ空間中での水吸着ヒステリシス現象は動的な構造変化抑制により、発現しているといえる。

1. J. W. McBain, J. L. Porter, and R. F. Sessions, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55, 2294.
2. T. Ohba, H. Kanoh, and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1560, *Chem. Euro. J.* **2005**, 11, 4890.
3. M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 8910.
4. Steele, W. A. *Surf. Sci.* **1973**, 36, 317-352.
5. S. Inagaki and Y. Fukushima, *Microporous Mesoporous Mater.* **1998**, 21, 667.

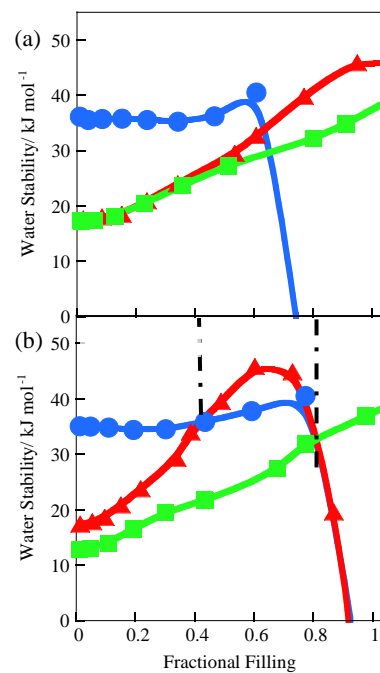


Fig. 2 構造モデルの安定化エネルギー (a: 細孔径 0.7 nm, b: 細孔径 1.1 nm) ●: ナノクラスター、▲: モノレイヤー、■: 均一分散モデル。

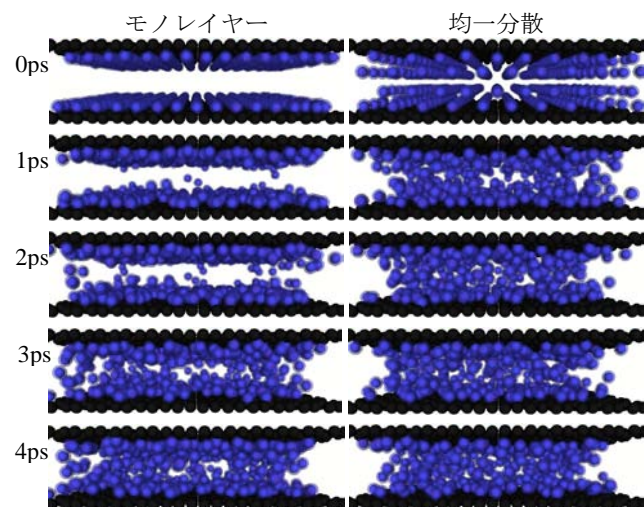


Fig. 3 分子動力学シミュレーションのスナップショット