

論文審査の結果の要旨

氏名 山下 恭平

メソポーラスシリカは規則的なナノ細孔をもつシリカ多孔体であり、吸着材、分離膜など多くの環境技術への応用が期待されている。メソポーラスシリカの特徴的な機能の一つとして、水蒸気吸着特性を挙げることができる。その吸着等温線は細孔径に応じて、特定の相対湿度で毛管凝縮による大きな水蒸気吸着量変化を示し、また、低湿度においてはほとんど水蒸気を吸着しないため、低温で水蒸気を脱着させることができる可能性を示している。このような特性は低温排熱を利用した省エネルギー性の高いデシカント空調システムへの応用を期待させる。しかし、ナノ細孔内部における凝縮水の挙動は必ずしも明らかにされておらず、したがって、毛管凝縮が起こる相対湿度の正確な予測や吸着・脱着の動特性の評価が十分になされていない。このような背景から、本論文においては、メソポーラスシリカに吸着する水の分子シミュレーションを行い、ナノ細孔内部における水の構造的・動的性質、および毛管凝縮・毛管蒸発のメカニズムを明らかにすることを目的としている。

本論文は、「メソポーラスシリカに吸着する水の分子論的研究」と題し、全5章から構成されている。

第1章は序論であり、ナノ多孔質材料、デシカント材料、吸着・移動現象に関する研究など従来の研究を示した上で、本論文の位置づけ及び目的について述べられている。

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」では、シリンダー形状の細孔構造をもつメソポーラスシリカ薄膜をモデル化し、グランドカノニカルモンテカルロ法とカノニカルアンサンブル分子動力学法により、水の吸着等温線、および水の構造的・動的性質を明らかにした。ここでは、薄膜の上下面と垂直方向に有限長のナノ細孔をモデル化することにより、薄膜上下表面と細孔内部に吸着する水を同時に解いた。その結果、薄膜上下面における吸着層の成長／収縮と細孔内部における層状吸着の成長／細孔入口におけるメニスカス曲率の増大を同時に再現することが可能になり、毛管凝縮直前の吸着層厚さや毛管蒸発直前のメニスカス曲率を評価することが可能になった。また、水の吸着等温線、および細孔内部の水の構造的・動的性質について、細孔径の影響を明らかにした。

第3章「メソポーラスシリカへ吸着する水の分子動力学」では、第2章でモデル化したメソポーラスシリカ薄膜の上下表面に凝縮水を配置し、細孔内へ移動する水の分子動

力学シミュレーションを行い、その緩和過程を明らかにした。ここでは、薄膜の上下表面に初期配置する水分子数を変数とした。その結果、水分子数が少ない時は、細孔表面に沿った液膜の移動、水分子数が多い時は、細孔全体に渡る液柱の移動を捉えることができた。また、水分子数の増加に伴い、緩和速度が増加することを明らかにした。さらに、緩和速度の温度依存性を評価することにより水の移動の活性化エネルギーを計算した。液膜の場合は、吸着層厚さが増加するにつれて活性化エネルギーが低下することから、活性化エネルギーは細孔表面のエネルギー障壁に起因し、一方、液柱の場合は、計算値から活性化エネルギーは水の粘性に起因すると解釈できた。

第4章「親水性ナノ細孔から脱着する水の分子動力学」では、シリンダー形状の親水性ナノ細孔に凝縮した水が真空中へ脱着する過程について非平衡分子動力学を行い、細孔表面の親水性の影響を明らかにした。この計算系は長時間の計算を必要とすることから、粗視化した水分子モデル、および親水性の異なるナノ細孔モデルを用いた。計算結果より、脱着過程は、水の蒸発に伴いポアフィリングの状態からメニスカス曲率が増大する過程、メニスカス曲率を一定に保ったまま水の蒸発が進む毛管蒸発過程、および細孔壁面の吸着層から水が蒸発する過程の3つから成ることが分かった。毛管蒸発過程においては、脱着速度は一定に保たれ、細孔入口付近から気相中に脱着していることが示された。また、細孔表面の親水性の違いにより細孔表面に形成される水の吸着層厚さが異なることが示された。水の吸着層は細孔内の凝縮水の移動を促進させるが、脱着速度は細孔表面の親水性にはあまり依存しないことが示された。

第5章は結論であり、以上の考察から得られた知見をまとめている。

以上述べたように、本論文では、メソポーラスシリカに吸着する水の分子シミュレーションを行い、ナノ細孔内部における水の吸着・移動特性を明らかにした。特に、ナノ細孔内部における凝縮水の構造的・動的性質、および毛管凝縮・毛管蒸発の過程を明らかにした。これらの結果は、吸湿材として有用な多孔質材料の設計指針を示すばかりでなく、多孔質材料を用いた様々な環境・エネルギー技術においても有用な知見であり、その環境学的な意義は大きい。

したがって、博士（環境学）の学位を授与できると認める。

以上1992字