

Adsorption News

Vol. 29, No. 4 (January 2016)

通巻 No.115

目 次

○巻頭言.....	2
基礎研究と実用プロセス開発の狭間で —吸着系プロセス研究の現状と役割—	児玉 昭雄
○平成 27 年度日本吸着学会学会賞	3
○平成 27 年度日本吸着学会大学院生研究奨励賞	5
○ホットトピックス.....	6
ナノ空間に内包された機能性分子の配向制御に向けた 計算化学的アプローチ	湯村 尚史
○吸着基礎シリーズ.....	12
吸着等温線の解析法—メソ孔径分布解析—	田中 秀樹
○第 29 回日本吸着学会研究発表会開催報告	20
	加藤 雅裕
○第 29 回日本吸着学会研究発表会ポスター賞	22
○第 25 回吸着シンポジウム（吸着夏の学校）開催報告	26
	松田亮太郎
○会告.....	29
日本吸着学会国際交流スカラーシップについて 日本吸着学会大学院生研究奨励賞について 平成 28 年度日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領	
○関連学会のお知らせ.....	33
○維持会員一覧.....	34
○事務局移転のお知らせ.....	34

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

基礎研究と実用プロセス開発の狭間で

～吸着系プロセス研究の現状と役割～

金沢大学理工研究域 児 玉 昭 雄



2015年4月より理事・運営委員長を仰せつかっております金沢大学の児玉でございます。2011年度から3年間、学会事務局を担当させていただきました。その節は種々ご協力を賜り、誠にありがとうございました。事務局担当を終え、ほっとしているところに理事・運営委員長就任の要請があり、「少し休憩したい」と思いましたが、学会執行部にプロセス工学分野の学側人材が不足していることは否めず、お引き受けすることにいたしました。

さて、ご存知の通り、本学会設立の趣旨の1つは、吸着に関わる研究者の交流と連携です。しかしながら、近年、工学分野とりわけプロセス工学に関する研究が少なくなってきたとの声が聞かれます。私もこの分野に携わる者として実感するところですが、この機会にその傾向を数値で追いかけてみることにしました。図は、研究発表会での発表割合の推移です。総発表数に対する装置・プロセス関連の発表割合を示します。これらの数字はAdsorption News掲載の研究発表会プログラムから拾い上げたものですが、「装置・プロセス関連（＝吸着あるいは吸脱着現象を利用した各種分離プロセスおよびエネルギー関連プロセス等）」の定義に確たる根拠もなく、その分類も発表題目と私の主観に拠るものです。数値に曖昧さが残ることをご理解いただいた上で図をご覧ください。開催年によって増減はありますが、装置・プロセス関連の発表数割合は口頭・ポスター発表の別に関係なく確かに漸減傾向にあります。2000年代以降では、全体の10%以下になることもしばしばです。その要因の1つに、「装置・プロセス関連研究の難しさ、研究環境の厳しさ・変革」があげられます。

プロセス工学は、大学等における基礎研究と企業におけるプロセス開発を橋渡しする役割を負っていますが、基礎研究の応用研究領域への拡大、企業でのプロセス基礎研究実施により、その存在意義を見失いつつあります。このため、基礎領域に研究の主軸を移すプロセス工学系研究者も少なくありません。また、プロセス研究ではたとえ理論研究であっても実証実験が不可欠です。実験には、多額の経費と多くの時間、そして経験とノウハウを要します。加えて、実用に近くなると潤沢な研究経費と人材を擁する企業が競争相手になり、大学等における研究が瞬間に陳腐化します。このようなリスクがあるにもかかわらず、大学等の研究者には経費相当のアウトプット（主として学術論文）が求められ、その要求も年々厳しくなっています。こ

の結果、プロセス研究→泥臭い→時代遅れとなり、若手から敬遠されることになります。しかし、前々号の巻頭言で太陽日酸の中村様がかかれておりますように吸着プロセスの研究は吸着材料の開発と二人三脚で進んできました。新規吸着材料が続々と提案・合成されている現在、プロセス開発には従来にはない考え方や柔軟性・迅速性が求められています。柔らかな頭を持った若手のプロセス工学系研究者の育成が急務です。そこで重要となるのは、企業との信頼関係に基づく連携です。維持会員の皆様におかれましては、若手研究者が興味と余裕を持って研究に取り組めるよう有機的な連携をお願いできれば幸いです。一方で、私たち中堅・ベテラン層も若手へのノウハウ・技術の伝承ができていない現状を鑑みなくてはなりません。

昨年11月の日本吸着学会総会にて宮原会長から本会の人材を生かした実用技術プロジェクトを立ち上げるためのワーキンググループ設置が提案され了承されました。ここでは、維持会員企業、ベテラン・中堅・若手の吸着研究者がそれぞれのニーズやシーズを持ち寄りながら人材育成や会員増強にもつながるプロジェクト提案が検討されます。もちろん、プロセス工学が果たす役割は甚大です。最後になりますが、2016年度の吸着シンポジウム「吸着夏の学校」は9月12-13日（長野県茅野市）、研究発表会は11月10-11日（長崎大学）に開催予定です。この他、会員の皆様のお役に立つような企画を検討実施して参ります。引き続き、日本吸着学会の活動をご支援下さいますようお願い申し上げます。

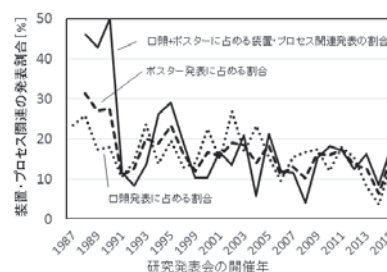


図 研究発表会での装置・プロセス関連発表割合の推移

氏名	児玉昭雄
所属	金沢大学理工研究域機械工学系 教授
略歴	
1995年3月	熊本大学自然科学研究科博士課程修了
1995年4月	熊本大学工学部応用化学科 助手
2002年12月	金沢大学工学部人間・機械工学科 助教授
2011年4月	現職

平成 27 年度日本吸着学会学会賞

会員の皆様にご推薦をお願いしておりました平成 27 年度日本吸着学会学術賞、奨励賞（カルゴンカーボンジャパン賞）、技術賞につきまして、学会賞選考委員会における審議を経て、以下のように受賞者が決定されました。第 29 回研究発表会に合わせて開かれました日本吸着学会総会において報告され、引き続き表彰式にて各賞の顕彰が行われました。（各賞の受賞者名、団体名は五十音順）

学 術 賞

応募なし

奨 励 賞（カルゴン カーボン ジャパン賞）

瓜田 幸幾 氏（長崎大学大学院工学研究科）

受賞対象研究：カーボンナノ細孔内における物質構造の
特異性解明

数ナノメートルオーダーの制約されたナノ空間は、細孔壁からの物理的相互作用が強調されたバルク相とは異なる“場”である事が知られており、新たな機能性発現の場として期待されている。瓜田氏は、その特異的な場に注目し、カーボンナノ空間場が及ぼす効果や空間内現象の解明を行ってきた。1 つにナノ空間の空間次元性と物質創製場としての機能に関する研究がある。ナノ空間は擬高圧効果を示すことが知られていたが、その空間次元性については不明確であった。そこで、1 次元ナノ細孔と 2 次元ナノ細孔性カーボンを用いて、高圧下（1.9 GPa）で構造相転移が起こるヨウ化カリウム結晶のナノ空間中への創製を試み、結晶構造とその安定性を調べた。その結果、2 nm 程度の細孔が 1.9 GPa 以上の高圧場であり、1 次元細孔では高圧相の構造が安定に存在出来ることを示した。一方、2 次元細孔では細孔内とバルク相の分子移動が容易であり、外部雰囲気の影響を受けやすいことを示し、微細結晶の安定性が細孔の次元性に強く依存していることを明らかにした。蓄電デバイスにおけるナノ空間の機能に着目した研究では、電気二重層キャパシタ (EDLC) 特性向上に関わるカーボン電極材料のナノ空間構造を解明している。EDLC 容量は、電極表面へ溶媒和イオンが二重層を形成することで発現するため、溶媒和イオンサイズ程度のマイクロ孔は寄与しないと考えられてきたが、近年、脱溶媒によりマイクロ孔が容量向上に寄与することが報告された。しかしながら、幾何学的な構造は明確化されておらず電極材料設計の指針は示されていなかった。そこで、本研究では種々の細孔構造を有するカーボン電極材料の空間構造を詳細に解析し、電極空間中のイオン状態との相関性を明らかにした。その中で、脱溶媒和の程度が空間構造に強く依存し、EDLC 特性に強く影響していることを示した。

以上の成果は、吸着学会奨励賞を授与するにふさわしいものである。



技 術 賞（2件）

JFE スチール株式会社

対象技術：PSA 法による高炉ガスからの炭酸ガス分離技術の構築

開発担当者：茂木康弘、原岡たかし、柴垣伸行、齊間 等（現・九州大学）

日本の炭酸ガス排出量は約 14 億トンであり、そのうち製鉄業では約 2 億トンが排出されている。そこで一般社団法人日本鉄鋼連盟では NEDO の支援を受けて、炭酸ガス排出の抑制と、分離・回収により、炭酸ガス排出量を 30% 削減する環境調和型製鉄プロセス技術開発（通称 COURSE 50）を 2008 年より開始した。その一環として、JFE スチール(株)では「PSA 法による高炉ガスからの炭酸ガス分離技術」の開発を行っている。



分離・回収された炭酸ガスは地中貯留する計画であり、本開発においては炭酸ガスの高純度化は不要で、いかに低コストで分離・回収するかが課題となる。まずラボ試験において、高炉ガス（炭酸ガス、窒素、一酸化炭素、水素）の分離基礎試験を行った。この結果を基に、炭酸ガス回収能力 3 t/日規模（吸着剤使用量 720 kg）のベンチプラントを建設し、実高炉ガスを用いて種々の試験を行った。この試験では、炭酸ガス回収量 6 t/日、真空ポンプ電力原単位 120 kWh/t- CO_2 という成果を得た。これらの成果から、炭酸ガス回収量 100 万 t/年の実機イメージの構築を行った。1 塔あたり 65 t の吸着剤が充填された吸着塔 3 塔で構成される PSA システムを 2 系列用いた全体プロセスイメージを作成し、2000 円/t- CO_2 の分離・回収コスト目標を達成可能な見通しを得た。

この技術は、世界最高水準のエネルギー効率を持つ日本鉄鋼業の地球温暖化対策に寄与する重要な技術であり、日本吸着学会技術賞を授与するにふさわしいものである。

大阪ガスケミカル株式会社

対象技術：蓄熱材を併用した自動車向けキャニスター用吸着剤の開発および実用化

開発担当者：関 建司、千代 健文、小嶋 夏子、中陳 武志

一般にガスおよび蒸気を吸着する際には必ず吸着熱が発生し、吸着材の温度が上昇するため、本来の吸着能力を発揮することができない。また、同様に吸着したものを脱着する際は、温度が低下し、脱離能が低下する。この点を改善するために、吸着剤に相変化現象により蓄熱が可能なマイクロカプセル潜熱型蓄熱材を混合し、吸脱着時の温度制御を実施することにより、吸脱着性能を向上することを見出した。今回、本技術の適用先として自動車用のキャニスターに応用することにより、蒸散ガスの吸着時の温度抑制効果による BWC 性能の向上および異なる相変化温度の蓄熱材を用いることに



よる、空気での再生時の温度低下抑制効果に起因するパージ性能の向上に成功した。この技術の価値が評価され、国内キャニスターメーカーより、米国向けハイブリッド 4 車種に採用され、2011 年より販売を開始し、約 40 万台の車両に本蓄熱材が搭載された。以上、本技術はこれまでにないオリジナル技術であり、また PSA および除湿機等多くの吸着分野への水平展開が期待されるものであり、日本吸着学会技術賞を授与するにふさわしいものである。



平成 27 年度日本吸着学会学会賞授賞式風景

平成 27 年度日本吸着学会大学院生研究奨励賞

日本吸着学会は、将来の日本の吸着関連分野を支える人材育成のため、吸着関連の研究で博士号取得を目指す学生会員の研究中間成果と今後の研究計画に対して審査を行い、優秀と認めたものに対して研究奨励賞を授与して研究を支援します。平成 27 年度は下記の 2 件が選ばれました。活躍を祈念いたします。

平塚 龍将（京都大学大学院工学研究科）

「極低温 He-TPD 測定による細孔表面ラフネスの同定法開発」

吉元 政嗣（信州大学大学院総合工学系研究科）

「散乱法による制限空間内の 2 成分混合状態の解明」

ホットピックス

ナノ空間に内包された機能性分子の 配向制御に向けた計算化学的アプローチ Computational Approaches toward Controlling Orientation of Functional Molecules inside a Nano-meter sized Space

京都工芸繊維大学 材料化学系
Kyoto Institute of Technology,

Faculty of Material Science and Engineering

湯村尚史
Takashi Yumura

1. はじめに

カーボンナノチューブ (図1a) は、その内部にナノメートルサイズの空間を有し、さまざまな分子を取り込むことが可能である [1]。このため、この制限されたナノ空間を利用したゲスト分子の配向制御、およびその結果としての機能コントロールが期待される。例えば、チオフェンオリゴマーがナノチューブに内包されたホストゲスト材料は特異な光学的特性を示すことが知られている [2-4]。この光学的特性を制御するものとして、ナノチューブ内部のチオフェンオリゴマーの配向 (図1b) が重要になると考えられている。しかし、ゲスト分子の配向に関する原子レベルでの情報は未だ得られていないのが現状である。

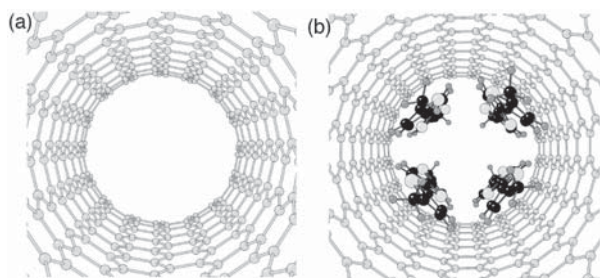


図 1. カーボンナノチューブ (a) とその内部空間にチオフェンオリゴマーを内包したホストゲスト材料 (b)。

この原子レベルの情報を得るための有効な手段の一つとして第一原理密度汎関数法計算が挙げられる。この計算では、密度汎関数理論により全系の基底状態のエネルギーが電子密度の汎関数として一意的に決まることが保証され、さらに一電子密度を決める式が与えられる。実際には、コーン・シャム (Kohn-Sham) 方程式を自己無撞着に解くことに帰着される。この方法を用いる利点は、電子相関を直

接とりこんだ形で、数百原子からなる大規模系に適応可能なことである。このため大規模密度汎関数法計算は、実験から得られる現象を説明するだけでなく、機能性ナノ材料の理論設計においても不可欠な手段になりつつある。本稿では、筆者のカーボンナノチューブ内部の複数チオフェンオリゴマーの配向のコントロールとその機能制御に関する研究を紹介する。この際、密度汎関数法計算の概略とともに計算精度を支配するファクターを解説しつつ、密度汎関数法計算からどのような情報が得られるかを説明する。

2. 密度汎関数法計算の概要

密度汎関数法では、波動関数の代わりに基底状態の電子の確率密度を用いて、エネルギーやその他の物理量を電子密度の汎関数として算出している。実際、この方法では、Kohn-Sham 法を用いることにより全エネルギーを以下のよう

$$E = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \varphi_i^{KS}(r_1) \Delta_1 \varphi_i^{KS}(r_1) dr_1 - \sum_{A=1}^N Z_A \int \frac{\rho(r_1)}{r_{1A}} dv_1 + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + E_{xc} \quad (1)$$

右辺の第一項および第二項は、それぞれ一つの電子の運動エネルギーと核引力エネルギーの和の平均である。第三項はクーロン反発ポテンシャルで、第四項は交換相関項である。この交換相関項は、相互作用のない参照電子系では記述できない多電子効果を表している。このため、式 1 のエネルギーは電子相関をあらわに含んだ形であることがわかる。

密度汎関数法計算で得られる全エネルギーの精度を議論するうえで、交換相関項の選択が重要になる。最も基本的な交換相関項として一様な電子ガスモデルを基礎にした局所密度近似法 (LDA) や密度勾配を考慮した一般化勾配近似 (GGA) が挙げられる。さらなる計算精度の向上を目的として、Kohn-Sham 軌道を用いて得られる Hartree-Fock 交換エネルギーと LDA 交換項を混合して作られるハイブリッド汎関数も開発されており、その代表例が B3LYP 汎関数である (式 2)。

$$E_{xc} = (1-a_0)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_x(E_x^{B88} - E_x^{LDA}) + a_cE_c^{LYP} + (1-a_c)E_c^{VWN2} \quad (2)$$

右辺の第一項と第二項で局所密度近似に基づく交換項に Hartree-Fock 交換エネルギーを混合し、第三項は交換項における勾配補正部、第四項と五項には相関項の混合部とな

っている。なお定数 a_0 , a_x および a_c は、第二周期元素の原子化エネルギーやイオン化エネルギー等を再現するように決められている。この B3LYP 法は共有結合に関する情報について、対応する実験値との良い一致を示している。

しかし、一般の密度汎関数法計算では、ファン・デル・ワールス力などの分散力を表現することは苦手である。この点が、この計算方法を物理吸着現象に適応することへの妨げとなっていた。この欠点を克服するため分散力を合理的に記述する汎関数の開発が活発に行われており、その一つとして 2006 年 Grimme [6] により発表された B97D 汎関数が挙げられる。この汎関数は式 3 で与えられるように、GGA の一種である B97 交換相関項に分散力が補正された形になっている。

$$E_{xc}^{B97-D} = E_{xc}^{B97} - s_6 \sum \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (3)$$

この汎関数の発表以降、弱い相互作用が重要となるホスト・ゲスト材料に密度汎関数法計算が適応されてきた。その一例として筆者らによるカーボンナノチューブ内部のチオフェンオリゴマーの配向 (図 1b) の研究が挙げられるが、それを本稿では紹介する。

ナノチューブ内部のチオフェンオリゴマーの配向を決定する上で、CH- π 相互作用や π - π 相互作用が重要になる [7]。この遠距離力に関する情報を得るため、ナフタレンとチオフェンとのポテンシャルエネルギーについての知見を得た (図 2)。

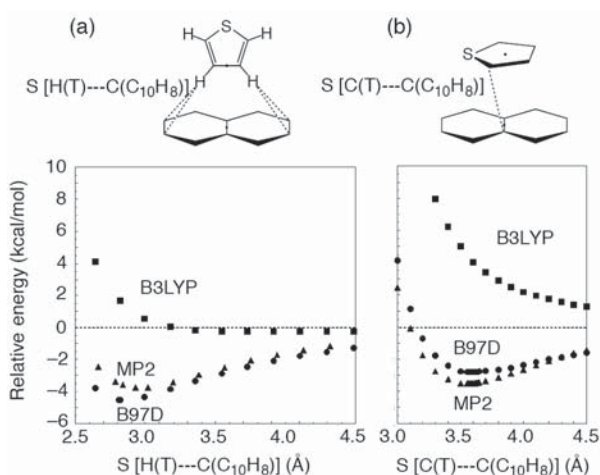


図 2. チオフェンがナフタレンに近づくときのポテンシャルエネルギー曲面. (a) CH- π 相互作用, および (b) π - π 相互作用によるエネルギー変化. (計算方法: B97D 法 (●), B3LYP 法 (■) および MP2 法 (▲)).

ここでは B97D および B3LYP 汎関数に基づく計算に

加え、二次の摂動項を考慮した MP2 法計算も行った。図 2 からわかるように、ナフタレンとチオフェンとのポテンシャルエネルギーは汎関数の種類に依存する。実際、B3LYP 計算のポテンシャルエネルギーは分子間距離が小さくなるにつれて増大する。この挙動は、B97D 計算で得られたポテンシャルエネルギーとは大きく異なる。実際、B97D 計算で得られたポテンシャルエネルギーでは、分子間距離が小さくなるにつれてエネルギーが減少し、ある点でエネルギーが増加に転じる。この極小点における二つのパラメーター (平衡原子間距離 S_e と安定化エネルギー E_s) が表 1 に示されている。この表 1 および図 2 から、B97D 計算で得られるポテンシャルエネルギーは MP2 計算で得られるものと同等であることがわかる。

表 1. チオフェン-ナフタレン局所安定構造における構造パラメーター (S_e (Å) および E_s (kcal/mol)).

	B97D 計算		MP2 計算	
	S_e	E_s	S_e	E_s
H(T)---C(C ₁₀ H ₈)	2.81	-4.5	2.78	-3.4
C(T)---C(C ₁₀ H ₈)	3.57	-2.8	3.55	-3.5

この B97D 計算はチオフェンオリゴマーのフロンティア軌道 (HOMO および LUMO) やそのギャップといった電子特性をうまく記述することはできるのであろうか? これに答えるために、有限長のチオフェンオリゴマーの HOMO-LUMO ギャップを調べた (図 3)。

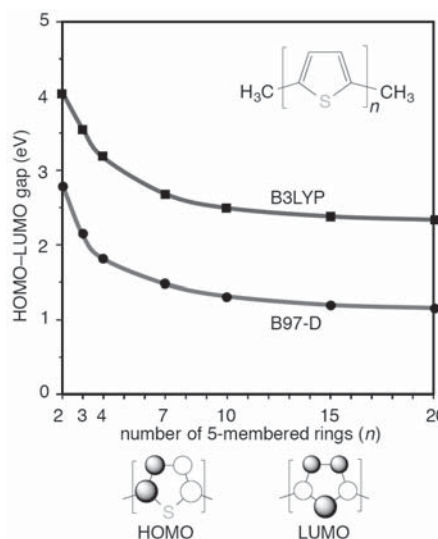


図 3. 有限鎖チオフェンオリゴマーの HOMO-LUMO ギャップ. (計算方法: B97D 法 (●) および B3LYP 法 (■)).

図 3 からチオフェンオリゴマーの鎖長が伸びるほどギャップが減少し、ある値に収束することがわかる。この傾向はどちらの汎関数にも共通である。しかし、このギャップ

の収束値には汎関数依存性が見られ、B3LYP 計算では 2.5 eV, B97D 計算では 1.1 eV となった。尚、対応する実験値は 2.2 eV である [8]。従って、GGA を基本した B97D 計算は、HOMO-LUMO ギャップを過小に評価する傾向があることがわかる。このことから HOMO-LUMO ギャップの算出に関してはハイブリッド汎関数である B3LYP 計算のほうが適当である。このように、汎関数の長所・短所を知った上で密度汎関数法計算することが物質の特性を正確に予測する上では必要となる。実際、筆者らの研究においては、全エネルギー計算およびその最適化構造の取得には B97D 汎関数を用い、最適化構造における軌道エネルギーの算出には B3LYP 汎関数を用いた。

3. ナノチューブ内部のチオフェンオリゴマー一本鎖の挙動

直径 13.3 Å のナノチューブ ((10,10)チューブ) に内包されたチオフェンオリゴマー (3 つの 5 員環からなるオリゴマー: 3T と略記) の配向についての知見を得るため、B97D 汎関数に基づいた密度汎関数法計算をおこなった(図 4)。ここで比較のために B3LYP 汎関数についても同様のことを行った。以降、このホスト・ゲスト材料を $n \times 3T @ (m, m)$ と略する (n : 鎖数, この場合 $n = 1$)。図 4 より汎関数に依存して、ナノチューブ内部のチオフェンオリゴマーの配向が異なることがわかる。実際、B3LYP 計算はナノチューブの中心にチオフェンオリゴマーを配置するものの、B97D 計算の場合、チオフェンオリゴマーはナノチューブの内壁近傍で最適化された。前節の議論のように、この配向の違いは分散力補正の有無に由来する。

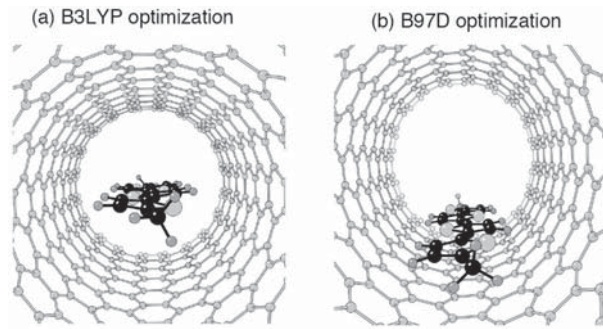


図 4. チオフェンオリゴマー一本鎖を取り込んだナノチューブ。(計算方法: B3LYP 法 (a) および B97D 法 (b)).

ここでホストとゲストに働く弱い力の起源を探るため、B97D 最適化構造におけるナノチューブ内壁とチオフェンオリゴマーとの原子間距離に注目する (図 5)。このヒストグラムの度数は、図 2 に示す平衡核間距離 S_e 近傍に多く分布している。従って、チオフェンオリゴマーはナノチューブの内壁と π - π 相互作用や CH - π 相互作用をすることにより安定化していることがわかる。この遠距離力は、ナ

ノチューブ内部のチオフェンゲストの構造にも影響を与える。実際、チオフェンゲストの平面性はナノチューブホストの曲率に依存して変化する (チューブ曲率が小さいほど、チオフェンゲストの平面性は向上する)。チオフェンオリゴマーの平面性は導電性など特異な機能的発現に重要なため、ホスト・ゲスト間の弱い力を利用して、ゲスト分子の機能が制御可能であることが示唆される。

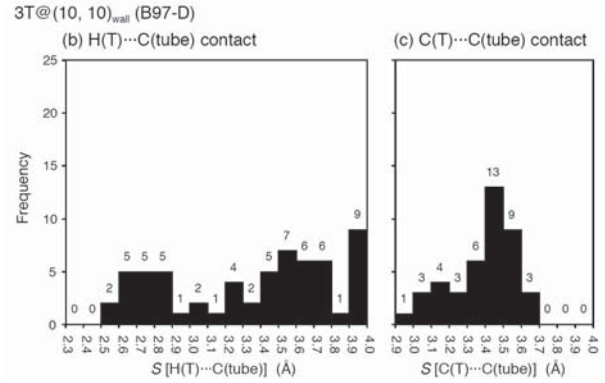


図 5. 3T チオフェンオリゴマーを内包した (10,10) ナノチューブにおける原子間距離に関するヒストグラム。(a) チオフェン水素とナノチューブ炭素との原子間距離、(b) チオフェン炭素とナノチューブ炭素との原子間距離。

4. ナノチューブ内部の複数チオフェンオリゴマーの配向

図 4 よりナノチューブ内部のチオフェンオリゴマー一本鎖は内壁近傍に存在することがわかった。この結果から、ナノチューブはさらなるチオフェンオリゴマーを内包できる空間を有していることがわかる。この知見に基づき、筆者はカーボンナノチューブの制限された空間を用いて内部の複数チオフェンオリゴマーの配向に関する密度汎関数法計算をおこなっている [9] (図 6)。図 6 からチューブ直径に依存してチオフェンゲストの配向が大きく異なることがわかる。この構造のエネルギーを議論するうえで以下の二つのパラメーターを定義した。

$$E_{bind}(n \times 3T @ (m, m)) = E_{total}(n \times 3T @ (m, m)) - E_{total}((m, m)) - n \times E_{total}(3T) \quad (4)$$

$$E_{interact}(n \times 3T @ (m, m)) = E_{bind}(n \times 3T @ (m, m)) - n \times E_{bind}(1 \times 3T @ (m, m)) \quad (5)$$

ここで、 $E_{total}(n \times 3T @ (m, m))$ 、 $E_{total}((m, m))$ 、および $E_{total}(3T)$ は、ホスト・ゲスト材料、 (m, m) ナノチューブおよび 3T チオフェンオリゴマーの全エネルギーである。また、 $E_{total}(1 \times 3T @ (8, 8))$ は -52.7 kcal/mol、および $E_{total}(1 \times 3T @ (10, 10))$ は -48.5 kcal/mol であった。

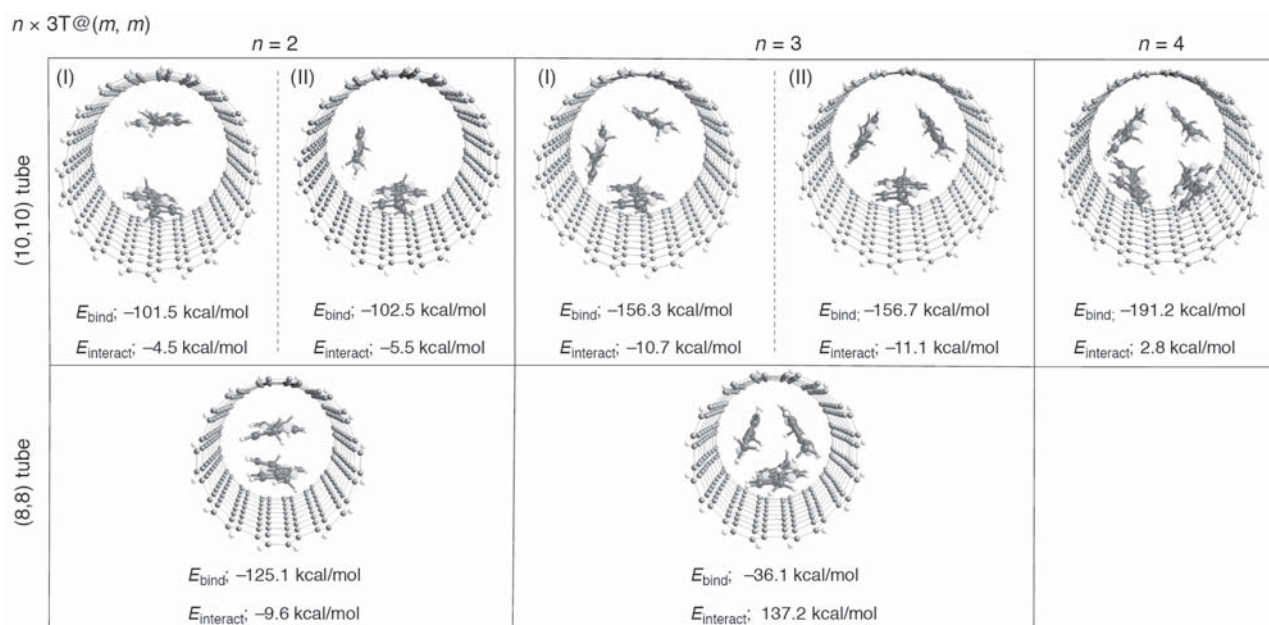


図 6. ナノチューブに取り込まれたチオフェンオリゴマー集合体の配向とエネルギー論 (E_{bind} および E_{interact}). ホストとして直径 13.3 Å の (10,10) ナノチューブ (上段) と直径 11.3 Å の (8,8) ナノチューブ (下段) を考えた.

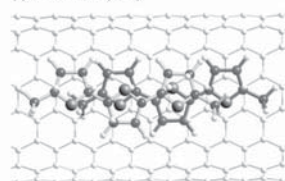
この E_{bind} 値はホスト・ゲスト構造の安定性を表している指標である. 実際, 負の E_{bind} 値はホスト・ゲスト構造がナノチューブとチオフェンオリゴマーの解離極限よりもエネルギー的に有利であることを示している. 従って, 図 6 のホスト・ゲスト構造はゲストの配向に依存せずエネルギー的に安定であることがわかる. このように密度汎関数計算では, ある構造における安定性を議論することが可能である. さらに, 我々は E_{interact} 値を用いることにより, 鎖間相互作用に関する知見を得ることに成功している [9]. 実際, E_{interact} 値が負 (正) の場合, 鎖間に引力的 (反発的) な相互作用が働く. 尚, E_{interact} の定義を, 共有結合によるカーボンナノチューブの化学修飾にも適用でき, その解析の結果として二つの修飾分子 (実際にはカルベン) の協同現象を見出している [10-13]. この協同現象は, 共有結合生成にともなう炭素表面の局所変形に由来する.

図 6 からわかるように, ホスト・ゲスト材料のホスト直径またゲスト鎖の本数に依存して E_{interact} 値が変化する. 実際, 細いナノチューブ内部に多くの鎖が入るほど鎖間の相互作用は強くなる. 例えば, 直径 11.3 Å のチューブにチオフェンオリゴマーが内包される場合, E_{interact} 値は顕著になる. これは, 強い鎖間の相互作用が働くことを意味する. 二つのチオフェンゲストの鎖間距離は 3.8 ~ 3.9 Å 程で, 二つのオリゴマーの間には十分な鎖間相互作用 (9.6 kcal/mol) が働き, 安定化する. 一方, 三本鎖の場合は反発的な相互作用が働く. この結果は, 直径 11.3 Å のチューブが, 二つのチオフェンオリゴマーがパイ・スタック配向をとるのに最適な空間を有することを意味する. 一方, 直径 13.3 Å のナノチューブの場合, 内部に余裕があるため三

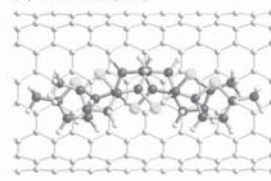
つのチオフェンオリゴマーまで鎖間に安定化相互作用が働く状況で内包できる. ここで注目すべきは細いナノチューブ内部のチオフェンオリゴマーは, タイトにパッキングしていることである. このパッキングはチオフェンオリゴマーに特有のものである. 実際, 同種の骨格を有するオリゴフラン (3F と略記) がナノチューブに内包された場合, 一つの五員環分ずれた配向をとる (図 7). この違いは π 共役オリゴマーの剛直性により生み出されるものである [14].

(a) Dimer arrangement of π conjugated oligomers inside the (8,8) tube

(I) $2 \times 3F@(8,8)$

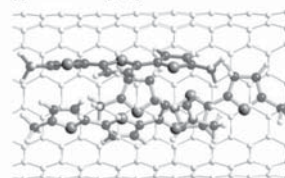


(II) $2 \times 3T@(8,8)$



(b) Trimer arrangement of π conjugated oligomers inside the (8,8) tube

(I) $3 \times 3F@(8,8)$



(II) $3 \times 3T@(8,8)$

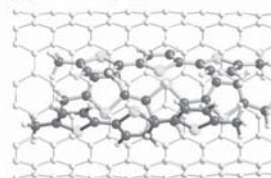


図 7. ナノチューブ内部に取り込まれたチオフェンオリゴマー (3T) またはオリゴフラン (3F) 集合体における配向.

以上の知見から, ナノチューブ内部のチオフェンオリゴマ

一の配向を決定する要因をまとめる。まず、最も重要なファクターとして、ナノチューブとチオフェンオリゴマーとの遠距離力が挙げられる。二番目に重要な相互作用は、チオフェンオリゴマー間の鎖間相互作用である。この二つの相互作用の大きさを比較すると、ナノチューブとチオフェンオリゴマーとの遠距離力のほうが顕著である。ある程度内部空間に余裕がある場合、チューブホストとチオフェンゲストとの安定化エネルギーを最大にするようにゲストを配列させる。一方、内部空間に余裕がない場合、ホストとゲストとの相互作用と隣接するゲストとの間に働く鎖間相互作用のバランスでゲストの配向が決定される。つまり、ナノチューブとチオフェンオリゴマーとの相互作用を保った状態で、しかも鎖間相互作用を最大化させる配向をとる傾向にある。その結果としてナノチューブの閉じ込めが内部チオフェンオリゴマーの配向に影響をあたえる。

5. ナノチューブ内部複数チオフェンオリゴマーの電子特性

前節では、ナノチューブ内部複数のチオフェンオリゴマーがさまざまな配向をとることを紹介した。ナノチューブの閉じ込めによりチオフェンオリゴマーが近接した場合、そのゲスト同士には鎖間相互作用が働く。この鎖間相互作用は、チオフェンオリゴマーのフロンティア軌道のエネルギー準位に影響を及ぼす (図 8)。

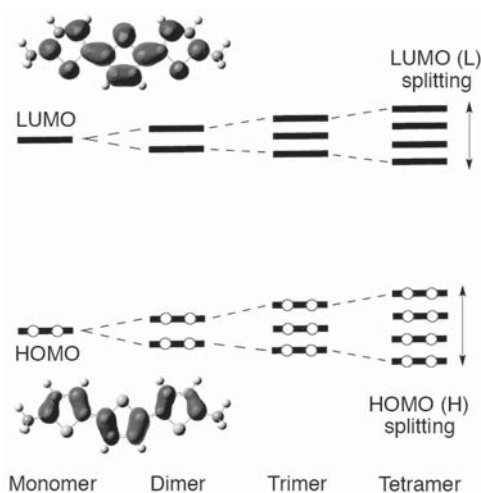


図 8. チオフェンオリゴマーのフロンティア軌道と、その集合体形成におけるフロンティア軌道の分裂。

実際、チオフェンオリゴマーのフロンティア軌道 (HOMO および LUMO) は、鎖の本数が増えるとそれぞれが相互作用し、その結果としてフロンティア軌道は図 8 のように分裂する。このフロンティア軌道の分裂幅は、鎖間の相互作用が大きいくほど顕著になる。従って、チオフェンオリゴマ

ーを内包するナノチューブの直径を制御することによりフロンティア軌道の分裂幅がコントロールできるものと予測される。この予測に従い、筆者は内包チオフェンオリゴマー集合体のフロンティア軌道の分裂幅 (ΔE_{HOMO} もしくは ΔE_{LUMO}) に関する知見を得た (表 2)。表 2 からわかるように、細いナノチューブに内包された場合の $\Delta E_{\text{orbital}}$ 値は、太いナノチューブの場合よりも顕著である。この分裂幅は鎖間の電子移動を支配する因子になるものと考えられるためナノチューブの直径を変えることにより複数チオフェンオリゴマーゲストの電子特性がコントロールされるものと期待される。

表 2. ナノチューブ内部複数チオフェンオリゴマー ($n \times 3T@(m,m)$) の $\Delta E_{\text{orbital}}$ (eV)。

チオフェン鎖 (n)	(10,10)		(8,8)	
	ΔE_{HOMO}	ΔE_{LUMO}	ΔE_{HOMO}	ΔE_{LUMO}
2	0.05	0.08	0.02	0.24
3	0.07	0.15	0.38	0.63
4	0.13	0.26	—	—

6. おわりに

本稿では、密度汎関数法計算の概略の簡単に解説し、その適応例としてカーボンナノチューブにチオフェンオリゴマーを内包したホストゲスト材料に関する筆者の最近の研究例を紹介した。

従来の密度汎関数法計算では、大規模系をある程度の計算精度を保った状態でエネルギー計算が可能であるという長所を有しており、特に、共有結合が支配する系において成功を収めてきた。一方、密度汎関数法計算の短所としてファン・デル・ワールス力をうまく記述できないことも知られており、この手法をホストゲスト材料に適用することは不可能であった。この欠点を克服するため、最近、分散力補正を行った新たな汎関数が開発されており、本稿ではその一例として Grimme の開発した汎関数を取り上げた。

その後、チオフェンオリゴマーを内包したナノチューブに関する研究を例として、分散力補正密度汎関数法計算においてどのような情報が得られるかを紹介した。実際には、チオフェンオリゴマーを内包したナノチューブのエネルギー論を議論し、その結果としてホスト内部のゲストの配向を決定する因子に関する情報を紹介した (図 9)。最も重要な因子として、ナノチューブホストとチオフェンオリゴマーに働く相互作用が挙げられる。この相互作用は太いナノチューブホストからなる材料では支配的な役割を演じる。一方、細いナノチューブにチオフェンオリゴマーが内包された場合、ホストゲスト相互作用に加え、チオフェン鎖間の相互作用も重要となり、その結果、チオフェンオリゴマー同士の相対的な配向を決定する。このことは、ナノチューブの閉じ込め効果により内部チオフェンオリ

ゴマーの配向がコントロールされることを意味する。また、理論化学計算の結果、チオフエンオリゴマーのフロンティア軌道およびそのエネルギー準位の情報をえることができた。実際、ナノチューブ内部チオフエンオリゴマーのフロンティア軌道の分裂幅は鎖間相互作用の大小に依存し、その結果としてその電子特性が変調することが予測された。従って、この計算化学的アプローチから“ナノチューブホストの直径を変化させることにより複数チオフエンオリゴマーゲストの電子特性をコントロールできる”ことも予想できた(図9)。

このように、密度汎関数法計算は物質の構造に関する知見を原子レベルの精度で得ることができるため、機能性材料の設計に不可欠なツールになりつつある。しかし、このツールを有効に使うにはどのような計算方法を選択するかが重要であり、その注意を促して本稿を閉じたい。

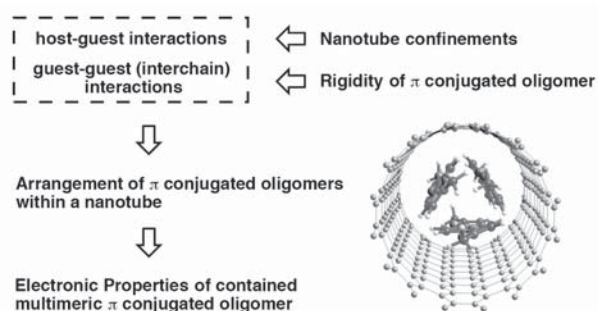


図9. ナノチューブ内部チオフエンオリゴマー集合体の配向の決定因子。

[参考文献]

- 1) B. W. Smith, M. Monthieux, and D. E. Luzzi, *Nature*, **396**, 323 (1999).
- 2) M. A. Loi, J. Gao, F. Cordella, P. Blondeau, E. Menna, B. Bártoová, C. Hébert, S. Lazar, G. A. Botton, M. Milko, and C. Ambrosch-Draxl, *Adv. Mater.*, **22**, 1635 (2010).
- 3) J. Gao, P. Blondeau, P. Salice, E. Menna, B. Bártoová, C. Hébert, J. Leschner, U. Kaiser, M. Milko, C. Ambrosch-Draxl, and M. A. Loi, *Small*, **7**, 1807 (2011).
- 4) L. Alvarez, Y. Almadori, R. Arenal, R. Babaa, T. Michel, R. Le Parc, J.-L. Bantignies, B. Jousselmé, S. Palacin, P. Hermet, and J.-L. Sauvajol, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 11898 (2011).
- 5) R. G. Parr, and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, US (1994).
- 6) S. Grimme, *J. Comput. Chem.*, **27**, 1787 (2006).
- 7) H. Yamashita, and T. Yumura, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 9681 (2012).

- 8) T. C. Chung, Kaufman, J. H. A. J. Heeger, and F. Wuld, *Phys. Rev. B*, **30**, 702 (1984).
- 9) T. Yumura, and H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 5510 (2014).
- 10) T. Yumura, and M. Kertesz, *Chem. Phys. Lett.*, **444**, 155 (2007).
- 11) T. Yumura, M. Kertesz, and S. Iijima, *Chem. Mater.*, **19**, 1028 (2007).
- 12) T. Yumura, M. Kertesz, and S. Iijima, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1099 (2007).
- 13) T. Yumura, and M. Kertesz, *Modeling of Chemical Reactivity of Carbon Nanotubes: A Review*, in “Practical Aspects of Computational Chemistry II: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends” edited by J. Leszczynski, and M. K. Shukla, Springer (2012).
- 14) T. Yumura, and H. Yamashita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 22668 (2015).



湯村尚史

京都工芸繊維大学 材料化学系
准教授

略歴

- 2003年3月 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士課程 修了
- 2003年–2007年 日本学術振興会特別研究員
- 2007年3月 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科物質工学部門 助手
- 2007年5月 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科物質工学部門 助教 (配置換)
- 2013年12月 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科物質工学部門 准教授
- 専門: 量子化学・計算科学

吸着基礎シリーズ

吸着等温線の解析法 - メソ孔径分布解析 -

京都大学大学院工学研究科
田中 秀樹

1. はじめに

本稿では、まず、Dollimore と Heal により提案¹⁾されたメソ孔径分布の解析法 (DH 法) において用いられる各基礎式を導出し、メソ孔径分布の計算アルゴリズムについて紹介します。この DH 法は多分子吸着等温線式 (Halsey 式) と Kelvin の毛管凝縮式を用いることによってメソ孔径分布の評価を可能としたもので、Brrett, Joyner, Halenda らによる BJH 法²⁾ とほぼ同様のものです。また、Broekhoff と de Bore によるメソ孔径分布の解析法 (BdB 法)^{3),4)} についても紹介します。BdB 法は、BJH 法や、DH 法のように Kelvin 式から出発するのではなく、毛管凝縮時における系の自由エネルギー変化を定式化することによって導出、提案されたもので、毛管凝縮現象についての熱力学的理解を与える優れた手法です。さらに、DH 法、BdB 法と、nonlocal density functional theory (NLDFT) 法との比較を行い、それらの適用例と問題点について述べます。最後に、メソ孔への毛管凝縮においてしばしば観測されるヒステリシスループの型と、その型に応じたメソ孔径分布の解析法について解説します。

2. Dollimore-Heal (DH) 法

半径 r_K の半球状メニスカスを有する毛管凝縮液を考えると、Kelvin 式は以下のように表されます。

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{2\gamma V}{r_K RT} \cos\theta \quad (1)$$

ここで、 P/P_0 は相対圧 (P_0 : 飽和蒸気圧)、 γ は毛管凝縮液の表面張力、 V はモル体積、 θ は接触角であり、 R は気体定数、 T は温度です。

以下では、 n 個の両端が開放されたシリンダー型のメソ孔を持つ多孔体への窒素吸着 (温度 77 K) を仮定します。そして、図 1 に示すように、 i 番目のメソ孔内に毛管凝縮層が形成されるとき相対圧を $(P/P_0)_i$ 、そのメニスカス半径を r_{Ki} 、 $\theta = 0^\circ$ とするならば、式 (1) は式 (2)

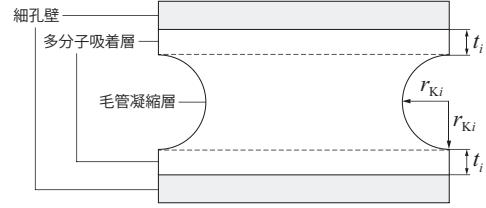


図 1 DH 法における毛管凝縮モデル

のように整理することができます。

$$r_{Ki} [nm] = -\frac{0.953}{\ln(P/P_0)_i} \quad (2)$$

また、DH 法では、毛管凝縮層と細孔壁の間には多分子吸着層が形成されていると仮定します (図 1)。このとき、 i 番目のメソ孔における多分子吸着層の厚み t_i は以下のように求められます (Halsey 式)。

$$t_i [nm] = 0.43 \left[\frac{-5}{\ln(P/P_0)_i} \right]^{1/3} \quad (3)$$

ちなみに、この Halsey 式はノンポーラス材料への窒素吸着等温線から得られたものです。

さて、図 2 に示すように、 n 個のメソ孔について、細孔半径が最も大きいものから順に、1, 2, 3, ..., n とし、また、その細孔半径を、 $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$ として表すとすると、相対圧 $(P/P_0)_1$ では、全てのメソ孔内において毛管凝縮層が形成されていることになります。ここで、メソ孔 1 における半径 r_{K1} の毛管凝縮層の体積を ΔV_{K1} とし、相対圧 $(P/P_0)_1$ から $(P/P_0)_2$ への圧力減少 (ステップ 1) に伴う、メソ孔 1 の多分子吸着層の体積減少を $\Delta V_{m,p1}(\Delta t_1)$ とするならば (添え字 $p1$ はメソ孔 1 を意味します)、ステップ 1 において脱着すべき毛管凝縮層と多分子吸着層の体積 ΔV_1 は以下のように表されます (図 2 および図 3 を参照して下さい)。

$$\Delta V_1 = \Delta V_{K1} + \Delta V_{m,p1}(\Delta t_1) \quad (4)$$

ここで、 Δt_1 は多分子吸着層の厚みの変化量であり、

$$\Delta t_i = t_i - t_{i+1} \quad (5)$$

とします。同様に、ステップ 2 およびステップ 3 において脱着する毛管凝縮層と多分子吸着層の体積はそれぞれ、

$$\Delta V_2 = \Delta V_{K2} + \Delta V_{m,p2}(\Delta t_2) + \Delta V_{m,p1}(\Delta t_2) \quad (6)$$

$$\Delta V_3 = \Delta V_{K3} + \Delta V_{m,p3}(\Delta t_3) + \Delta V_{m,p1}(\Delta t_3) + \Delta V_{m,p2}(\Delta t_3) \quad (7)$$

となります。これを一般化すると、ステップ i において脱

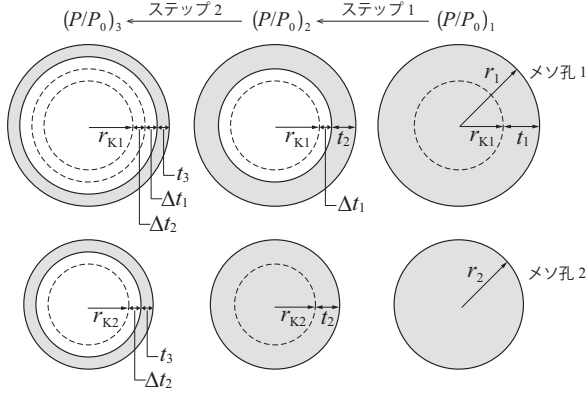


図2 毛管凝縮層と多分子吸着層の脱着メカニズム

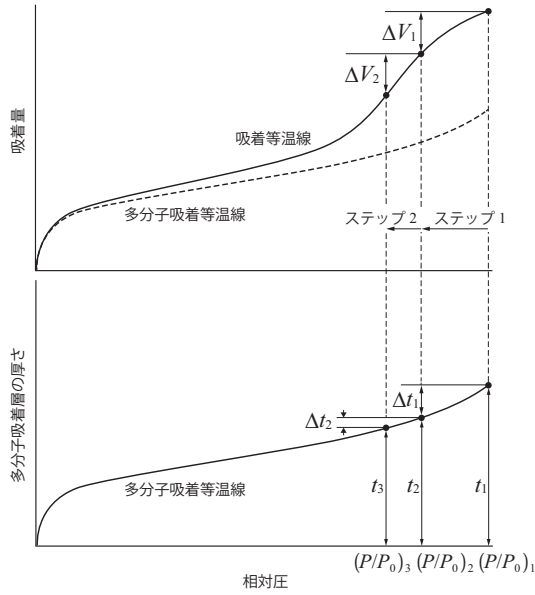


図3 メソ多孔体への吸着等温線と多分子層吸着等温線

着する毛管凝縮層と多分子吸着層の全体積 ΔV_i は、以下のように表されます。

$$\Delta V_i = \Delta V_{K_i} + \Delta V_{m,pi}(\Delta t_i) + \sum_{j=1}^{i-1} \Delta V_{m,pj}(\Delta t_j) \quad (8)$$

$$= \Delta V_{ci} + \Delta V_{mi}$$

ここで、

$$\Delta V_{ci} = \Delta V_{K_i} + \Delta V_{m,pi}(\Delta t_i) \quad (9)$$

$$\Delta V_{mi} = \sum_{j=1}^{i-1} \Delta V_{m,pj}(\Delta t_j) \quad (10)$$

としました。 ΔV_{ci} は、ステップ i においてメソ孔 i から脱着する毛管凝縮層と多分子吸着層の体積の合計であり、メソ孔 i の細孔軸方向の長さを L_i とするならば、以下のように計算することができます。

$$\Delta V_{ci} = \pi(r_{K_i} + \Delta t_i)^2 L_i \quad (11)$$

また、メソ孔 i の全体積 ΔV_{pi} は、

$$\Delta V_{pi} = \pi r_i^2 L_i \quad (12)$$

と表されます。そして、式(11)と式(12)の二式より πL_i を消去すると、

$$\Delta V_{pi} = \Delta V_{ci} \left(\frac{r_i}{r_{K_i} + \Delta t_i} \right)^2 \quad (13)$$

が得られます。

ここで、メソ多孔体は実際のところ、 $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$ といったような離散的な細孔径分布では無く、連続的な分布を持つと仮定するのが自然です。そのような場合、相対圧 $(P/P_0)_i$ から $(P/P_0)_{i+1}$ への圧力減少(ステップ i)では、 r_i から r_{i+1} の細孔半径を持つ一連のメソ孔において毛管凝縮液が蒸発することになります。そこで、ステップ i において毛管凝縮液が蒸発する全てのメソ孔の平均体積として ΔV_{pi} を再定義し、以下のように計算できるものとします。

$$\Delta V_{pi} = \Delta V_{ci} \left(\frac{\bar{r}_i}{\bar{r}_{K_i} + \Delta t_i} \right)^2 \equiv \Delta V_{ci} R_i \quad (14)$$

ここで、 $\bar{r}_i$ は平均細孔半径、 $\bar{r}_{K_i}$ は毛管凝縮層の平均半径であり、以下のように計算されます。

$$\bar{r}_i = \frac{1}{2}(r_i + r_{i+1}) = \frac{1}{2} \{ (r_{K_i} + t_i) + [r_{K(i+1)} + t_{i+1}] \} \quad (15)$$

$$\bar{r}_{K_i} = \frac{1}{2} [r_{K_i} + r_{K(i+1)}] \quad (16)$$

また、同じくステップ i において毛管凝縮液が蒸発する全てのメソ孔の多分子吸着層の平均厚さ $\bar{t}_i$ 、および多分子吸着層の厚さの変化量の平均値 $\Delta \bar{t}_i$ を以下のように定義しておきます。

$$\bar{t}_i = \frac{1}{2}(t_i + t_{i+1}) \quad (17)$$

$$\Delta \bar{t}_i = \Delta t_i = t_i - t_{i+1} \quad (18)$$

上述の R_i の値[式(14)]は、式(15)、式(16)、式(18)に、式(2)および式(3)の値を代入することで求めることができます。

ステップ i までに毛管凝縮液が蒸発するメソ孔の平均表面積の合計 $\sum S$ 、およびメソ孔の平均長さの合計 $\sum L$ は、以下のように計算することができます。

$$\sum S = 2\pi \sum_{j=1}^{i-1} \bar{r}_j \bar{L}_j \quad (19)$$

$$\sum L = \sum_{j=1}^{i-1} \bar{L}_j \quad (20)$$

ここで、 L_j は $\bar{r}_j$ の平均細孔半径を持つメソ孔の平均長さとし、また、ステップ i において毛管凝縮液が蒸発する平均細孔半径 $\bar{r}_j$ ($\bar{r}_j > \bar{r}_i$)のメソ孔の多分子吸着層の平均体積は、

$$\pi \left[\bar{r}_j^2 - (\bar{r}_j - \bar{t}_i)^2 \right] \bar{L}_j = \pi (2\bar{r}_j \bar{t}_i - \bar{t}_i^2) \bar{L}_j \quad (21)$$

と表されます。よって、ステップ i までに毛管凝縮液が蒸発している全てのメソ孔の多分子吸着層の体積は、

$$\begin{aligned} V_{mi} &= \sum_{j=1}^{i-1} \pi (2\bar{r}_j \bar{t}_i - \bar{t}_i^2) \bar{L}_j \\ &= 2\pi \bar{t}_i \sum_{j=1}^{i-1} \bar{r}_j \bar{L}_j - \pi \bar{t}_i^2 \sum_{j=1}^{i-1} \bar{L}_j \end{aligned} \quad (22)$$

となります。ここで、 $\bar{t}_i$ はステップ i にのみ依存し、 $\bar{r}_j$ の値には依存しないことに注意します。この式 (22) に、式 (19) および式 (20) を代入しますと、以下のようになります。

$$V_{mi} = \bar{t}_i \sum S - \pi \bar{t}_i^2 \sum L \quad (23)$$

そして、式 (23) の両辺を $\bar{t}_i$ で微分すると、

$$dV_{mi} = d\bar{t}_i \sum S - 2\pi \bar{t}_i d\bar{t}_i \sum L \quad (24)$$

となり、有限の微小ステップ Δ を考えるならば、式 (24) は、

$$\Delta V_{mi} = \Delta \bar{t}_i \sum S - 2\pi \bar{t}_i \Delta \bar{t}_i \sum L \quad (25)$$

となります。ここで、 $\Delta \bar{r}_i = \Delta \bar{t}_i$ [式 (18)] としています。また、式 (8) および式 (14) より、

$$\Delta V_{pi} = R_i \Delta V_{ci} = R_i (\Delta V_i - \Delta V_{mi}) \quad (26)$$

ですので、これに式 (25) を代入しますと、

$$\Delta V_{pi} = R_i \left(\Delta V_i - \Delta \bar{t}_i \sum S + 2\pi \bar{t}_i \Delta \bar{t}_i \sum L \right) \quad (27)$$

が得られます。この式 (27) が、求めるべきメソ孔の体積変化を求める式です。ここで、ステップ i において毛管凝縮液が蒸発するメソ孔の平均表面積を $\bar{S}_i$ とすると、

$$\bar{S}_i = 2\pi \bar{r}_i \bar{L}_i \quad (28)$$

$$\Delta V_{pi} = \pi \bar{r}_i^2 \bar{L}_i \quad (29)$$

であることから、

$$\bar{S}_i = \frac{2\Delta V_{pi}}{\bar{r}_i} \quad (30)$$

$$\bar{L}_i = \frac{\bar{S}_i}{2\pi \bar{r}_i} \quad (31)$$

の関係が得られます。つまり、各ステップ i における $\bar{S}_i$ および $\bar{L}_i$ の値を式 (30) および式 (31) によって求め、積算するならば、 $\sum S$ および $\sum L$ を計算することができます。

また、ステップ i におけるメソ孔の細孔半径の変化量は、

$$\Delta \bar{r}_i = [\bar{r}_{k(i+1)} + \bar{t}_{i+1}] - (\bar{r}_{ki} + \bar{t}_i) \quad (32)$$

として求められますので、この式 (32) と式 (27) によって

$\Delta V_i / \Delta r_i$ を計算することができます。

メソ孔径分布の計算アルゴリズムについて、以下に簡単に触れます。まず、十分に高い相対圧 $(P/P_0)_1$ において全てのメソ孔に毛管凝縮が生じているものとします。そして、ステップ 1 において相対圧が $(P/P_0)_2$ へと減少するとき、毛管凝縮液が蒸発するメソ孔の体積は式 (26) より、

$$\Delta V_{p1} = R_1 \Delta V_1 \quad (33)$$

と計算されます。この時、 $\Delta V_{m1} = 0$ であることに注意します。この式 (33) と式 (32) によって $\Delta V_i / \Delta r_i$ を求めることができます。また、得られた ΔV_{p1} より、以下の各値を求めます[式 (30) および式 (31) より]。

$$\bar{S}_1 = \frac{2\Delta V_{p1}}{\bar{r}_1}, \quad \sum S = \bar{S}_1 \quad (34)$$

$$\bar{L}_1 = \frac{\bar{S}_1}{2\pi \bar{r}_1}, \quad \sum L = \bar{L}_1 \quad (35)$$

続くステップ 2 では、式 (27)、式 (34)、式 (35) より、

$$\Delta V_{p2} = R_2 \left(\Delta V_2 - \Delta \bar{t}_2 \sum S + 2\pi \bar{t}_2 \Delta \bar{t}_2 \sum L \right) \quad (36)$$

を求め、この式 (36) と式 (32) によって $\Delta V_2 / \Delta r_2$ を計算することができます。また、ステップ 1 と同様にして、

$$\bar{S}_2 = \frac{2\Delta V_{p2}}{\bar{r}_2}, \quad \sum S = \bar{S}_1 + \bar{S}_2 \quad (37)$$

$$\bar{L}_2 = \frac{\bar{S}_2}{2\pi \bar{r}_2}, \quad \sum L = \bar{L}_1 + \bar{L}_2 \quad (38)$$

を得ます。

以降のステップは、ステップ 2 と同様の操作となります。実際の計算方法については、文献 5) に記載されている Fortran コードを参考にされると良いでしょう。

ちなみに、BJH 法におけるメソ孔の体積変化を求める式は以下のように表されます。

$$\Delta V_{pi} = R_i \left(\Delta V_i - \Delta \bar{t}_i \sum_{j=1}^{i-1} c_j \bar{S}_j \right) \quad (39)$$

$$c_j = \frac{\bar{r}_j - \bar{t}_i}{\bar{r}_j} \quad (40)$$

式 (39) を、式 (28) と式 (40) を用いて整理してみますと、

$$\Delta V_{pi} = R_i \left(\Delta V_i - \Delta \bar{t}_i \sum_{j=1}^{i-1} \bar{S}_j + 2\pi \bar{t}_i \Delta \bar{t}_i \sum_{j=1}^{i-1} \bar{L}_j \right) \quad (41)$$

となりますので、式(39)は DH 法における式(27)に等しいことが分かります。従いまして、BJH 法において用いられる多分子吸着等温線は、式(3)とはやや異なっていますが、式(39)を用いて解析するならば、DH 法とほぼ同じ結果が得られるものと思います。ここで、Brett, Joyner, Halenda らの時代は高性能なデジタル計算機の使用が困難でしたので、以下のように、近似的に c_j を定数 c として計算することが提案されています。

$$\Delta V_{pi} = R_i \left(\Delta V_i - c \Delta t_i \sum_{j=1}^{i-1} \bar{S}_j \right) \quad (42)$$

もちろん、 c_j の値は細孔径に依存しますので、解析すべき多孔体に応じて、 $c = 0.75 - 0.9$ (細孔径 2.5 nm – 15 nm に相当) の値を適切に選択することが推奨されています。

3. Broekhoff-de Bore (BdB) 法

図4のように細孔半径 r 、長さ L の両端が開放されたシリンダー型のメソ孔に、厚さ t の多分子吸着層が形成されている状態を仮定します。温度 T および圧力 P が一定の時、気体相(化学ポテンシャル μ)から多分子吸着層(化学ポテンシャル μ_m)へと dN の分子が移動(N : 分子数)する際のギブズ自由エネルギー変化 dG は以下のように表されます。

$$dG = \mu_m dN - \mu dN + \gamma dA \quad (43)$$

ここで、 γ は表面張力、 dA は dN mol の分子の吸着に伴う、多分子吸着層の自由表面の面積変化です。また、この時、多分子吸着層の厚さが dt だけ変化したとすると(図4)、

$$VdN = 2\pi(r-t)L dt \quad (44)$$

$$dA = 2\pi[r - (t+dt)]L - 2\pi(r-t)L = -2\pi L dt \quad (45)$$

と表されます。ここで、 V は多分子吸着層のモル体積です。式(44)と式(45)を式(43)に代入すると、

$$dG = \frac{2\pi L}{V} [(r-t)(\mu_m - \mu) - \gamma V] dt \quad (46)$$

となります。さらに、飽和蒸気圧下における液体の化学ポテンシャルを μ_0 とし、細孔壁からの距離 t において多分子吸着層が細孔壁から受ける相互作用ポテンシャルを $F(t)$ とする時、多分子吸着層の化学ポテンシ

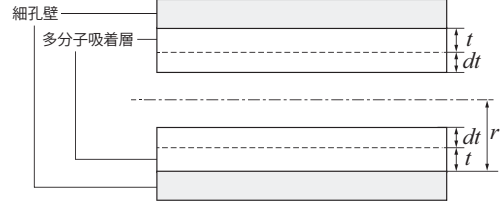


図4 BdB 法における毛管凝縮モデル

ヤル μ_m は以下のように表されるとします。

$$\mu_m = \mu_0 + F(t) \quad (47)$$

つまり、 μ_m は t の関数であって、この式(47)を式(46)に代入すると、

$$dG = \frac{2\pi L}{V} \{ (r-t)[\mu_0 - \mu + F(t)] - \gamma V \} dt \quad (48)$$

が得られます。ここで、理想気体を仮定しますと、

$$\mu_0 - \mu = RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (49)$$

ですので、これを式(48)に代入しますと、

$$dG = \frac{2\pi L}{V} \left\{ (r-t) \left[RT \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) + F(t) \right] - \gamma V \right\} dt \quad (50)$$

となります。そして、系が平衡状態にあるとする時、 $dG = 0$ ですので、式(50)は以下のように整理することができます。

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = -\frac{\gamma V}{r-t} + F(t) \quad (51)$$

この式(51)は $F(t) = 0$ である時、曲率半径 $r-t$ のシリンダー型のメニスカスを持つ液体の Kelvin 式に同じです。

一方、上と同様な導出を平坦な固体表面上に形成された多分子吸着層について行ってみますと、 $VdN = Sdt$ (S は表面積) および $dA = 0$ ですので、以下の式が得られます。

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = F(t) \quad (52)$$

この式(52)は、Polanyi の吸着ポテンシャル理論⁶⁾ の表現に同じです。つまり、この式の意味するところは、Halsey 式[式(3)]のような、相対圧に対する多分子吸着層の厚み t の依存性の式が得られるならば、 $F(t)$ の t 依存性を推算することができるということです。

Broekhoff と de Bore は、ノンポーラス材料への窒素吸着等温線から得られた以下のような多分子吸着層の厚み t の式を用いています。

$$\log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right) = 0.034 - \frac{13.99}{t^2}, \quad t \leq 1 \text{ nm} \quad (53)$$

$$\log_{10}\left(\frac{P}{P_0}\right) = 0.1682 \exp(-0.1137t) - \frac{16.11}{t^2}, \quad t > 1 \text{ nm} \quad (54)$$

両式を式(52)にそれぞれ代入すると、

$$\frac{F(t)}{2.303RT} = 0.034 - \frac{13.99}{t^2}, \quad t \leq 1 \text{ nm} \quad (55)$$

$$\frac{F(t)}{2.303RT} = 0.1682 \exp(-0.1137t) - \frac{16.11}{t^2}, \quad t > 1 \text{ nm} \quad (56)$$

となります。

さて、気相圧力 P および温度 T が一定の条件下において、多分子吸着層の厚みが t_i から t まで増加する際のギブズ自由エネルギー変化 ΔG は、式(50)を以下のように積分することで求めることができます。

$$\begin{aligned} \Delta G &= \frac{2\pi L}{V} \int_{t_i}^t \left\{ (r-t) \left[RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) + F(t) \right] - \gamma V \right\} dt \\ &= \frac{\pi L}{V} \left\{ \left[(r-t_i)^2 - (r-t)^2 \right] RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) \right. \\ &\quad \left. + 2 \int_{t_i}^t (r-t) F(t) dt - 2\gamma V(t-t_i) \right\} \end{aligned} \quad (57)$$

さらに、多分子吸着層の厚みが r まで増加し、熱力学的平衡状態において毛管凝縮が生じるための条件は $\Delta G = 0$ [平衡状態にある多分子吸着状態 ($t_i = t_{eq}$) と毛管凝縮状態 ($t = r$) における系の自由エネルギーが等しい] ですので、

$$(r-t_{eq})^2 RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) + 2 \int_{t_{eq}}^r (r-t) F(t) dt - 2\gamma V(r-t_{eq}) = 0 \quad (58)$$

となります。この式(58)と、式(51) ($t = t_{eq}$)、式(55)、式(56)によって、メソ孔の細孔半径 r と毛管凝縮が生じる相対圧との関係が得られますので、DH 法と同様な手法によってメソ孔径分布を計算することができます。

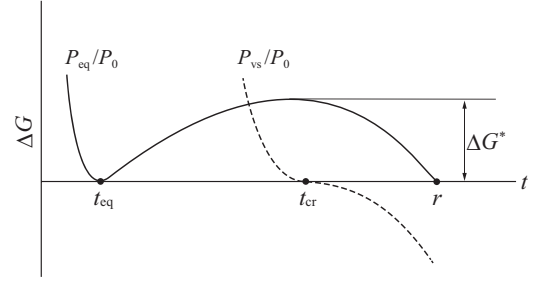


図5 ギブズ自由エネルギー変化 ΔG の t 依存性の模式図

ここで、式(57)によると、熱力学的平衡状態において毛管凝縮が生じる時(相対圧を P_{eq}/P_0 とします)、多分子吸着状態 ($t_i = t_{eq}$) と毛管凝縮状態 ($t = r$) の間にはエネルギー障壁 ΔG^* が存在します(図5)。Broekhoff と de Bore は、吸着過程において、系はその ΔG^* を乗り越えることができず、 $\Delta G^* = 0$ となる相対圧 P_{vs}/P_0 ($> P_{eq}/P_0$) となって初めて毛管凝縮が生じるとしています。逆に脱着過程では、シリンダー型のメニスカスでは無く、半球状のメニスカスがすでに形成されていますので、活性化過程は存在せず、上述の熱力学的平衡状態において毛管凝縮液の蒸発が生じるものとした。つまり、式(58)は脱着等温線に適用すべきことになります(詳細は5節において述べます)。

また、Broekhoff と de Bore によれば、吸着過程において $\Delta G^* = 0$ (P_{vs}/P_0) となり、多分子吸着状態から毛管凝縮が生じる時、 ΔG は多分子吸着層の臨界厚み t_{cr} において変曲点を持ちます(図5)。よって、 $t = t_{cr}$ における式(57)の二階微分を求めると、

$$\left(\frac{d^2 \Delta G}{dt^2} \right)_{t=t_{cr}} = \quad (59)$$

$$\frac{2\pi L}{V} \left\{ RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) - F(t_{cr}) + (r-t_{cr}) \left(\frac{dF(t)}{dt} \right)_{t=t_{cr}} \right\}$$

となりますので、 $(d^2 \Delta G / dt^2)_{t=t_{cr}} = 0$ より、

$$(r-t_{cr}) \left(\frac{dF(t)}{dt} \right)_{t=t_{cr}} = RT \ln\left(\frac{P_0}{P}\right) + F(t_{cr}) \quad (60)$$

が得られます。つまり、吸着等温線(吸着過程)の解析では、この式(60)と、式(51) ($t = t_{cr}$)、式(55)、式(56)によって、メソ孔径分布を評価すべきことになります。

4. DH 法, BdB 法, NLDFT 法の比較

DH 法, BdB 法, NLDFT 法によって得られたメソ孔の細孔径 $d = 2r$ と窒素の毛管凝縮(77 K)が生じる相

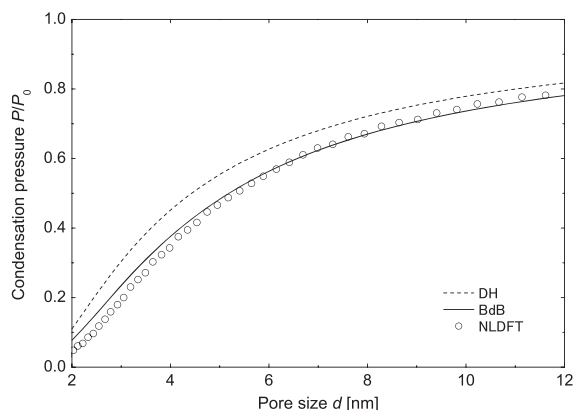


図 6 DH 法, BdB 法, NLDFT 法による窒素の毛管凝縮圧の細孔径依存性(77 K)

対圧との関係を図 6 に示します。DH 法については、式(2)と式(3)により計算し、BdB 法では式(58)と、式(51) ($t = t_{eq}$)、式(55)、式(56)、 $\gamma = 0.008874$ N/m、 $V = 34.75$ mol/cm³を用いました。また、NLDFT 法については Tarazona らの手法^{7),8)}を用いて計算し、Ravikovitch ら⁹⁾と同一のシリンダー型シリカ細孔モデルおよび相互作用パラメーターを使用しました。細孔径の定義は $d = D - \sigma_{ss}$ [D : 細孔壁原子中心間距離, $\sigma_{ss} = 2.76$ nm: Lennard-Jones (LJ) 酸素のサイズパラメーター]とし、図 6 には熱力学的平衡状態(多分子吸着状態と毛管凝縮状態における系の自由エネルギーが等しい)において毛管凝縮が生じる相対圧をプロットしています。

図 6 によると、DH 法は NLDFT 法に対してメソ孔径を 1 nm ほど過少評価してしまうことが分かります。一方、BdB 法は、細孔径 $d = 5$ nm 以上において NLDFT 法と良好に一致しています。これは、3 節において述べま

したように、BdB 法では多分子吸着層が細孔壁から受ける相互作用ポテンシャル $F(t)$ を考慮しているためと考えられます。また、細孔径 $d = 5$ nm 未満では、BdB 法と NLDFT 法とに若干の差異が見られますが、これは、BdB 法において、平坦な固体表面を持つノンポラス材料から得られた $F(t)$ を用いていることが原因の一つと考えられます。つまり、細孔径が小さくなるに従って $F(t)$ の絶対値が大きくなることを考慮する必要があると考えられます。さらに、表面張力 γ がメニスカスの曲率半径に依存すべきことも原因の一つと思われます。最近では、吸着分子-固体間相互作用ポテンシャルを LJ ポテンシャルに基づいて適切に計算し、かつ、メニスカスの曲率半径に対する γ の依存性を考慮した毛管凝縮モデルの構築が行われています。^{10),11)}

図 7 はメソポラスシリカ MCM-41 の窒素吸着等温線(脱着枝, 77 K)です。これに、2 節で述べました DH 法および BdB 法[式(58)]を適用して得られたメソ孔径分布を図 8 に示します。また、NLDFT によって計算された各種シリンダー型シリカ細孔モデルへの吸着等温線群(kernel)を MCM-41 の窒素吸着等温線にフィッティングした結果をあわせて図 7 に示します。ここで、使用した NLDFT kernel は全て熱力学的平衡転移点により構成されたものであり、そのフィッティングではチホノフ正則化法を用いました(詳細は次号において解説予定です)。このフィッティングによって得られたメソ孔径分布も図 8 に示しています。図 8 より、やはり、DH 法は NLDFT 法よりもメソ孔径を 1 nm ほど過少評価してしまいましたが、BdB 法と NLDFT 法のピークトップの差異は 0.35 nm と小さな値となっていることが分かりま

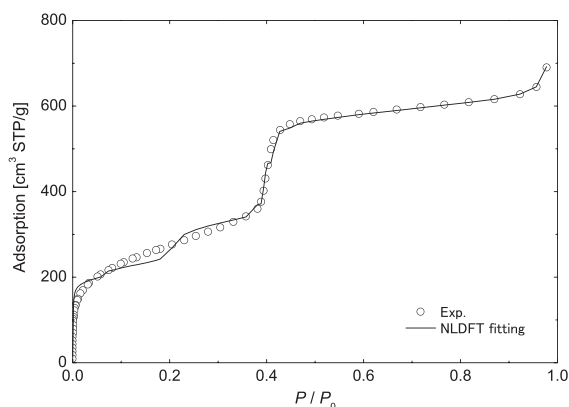


図 7 MCM-41 への窒素吸着等温線(77 K)および NLDFT kernel のフィッティング結果

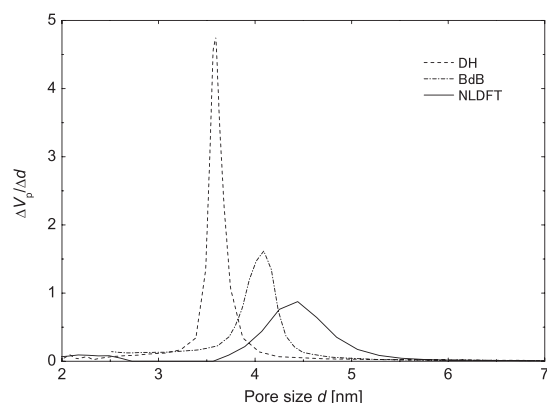


図 8 DH 法, BdB 法, NLDFT 法により得られた MCM-41 のメソ孔径分布

す。一方、NLDFT 法によるメソ孔径分布は DH 法や BdB 法よりもブロードになっています。これは、NLDFT kernel のうち、この細孔径領域において用いられているシリンダー型シリカ細孔モデルの細孔径の間隔が約 0.2 nm と比較的大きいことに原因があるかもしれません。もちろん、0.1 nm 間隔で kernel を構築することも可能ですが、上述のような kernel をフィッティングする手法では、宿命的にメソ孔径分布を広めに評価してしまう傾向にあることに留意する必要があるように思われます。

5. ヒステリシスとメソ孔径分布解析

メソ孔への毛管凝縮では、多くの場合、吸着枝と脱着枝の相対圧が異なるヒステリシスループが観測されます。この時、吸着枝と脱着枝については、(a)一方が準安定状態からの相転移であり、もう一方が熱力学的安定状態からの相転移(平衡転移)である、あるいは、(b)両方が準安定状態からの相転移(スピノーダル転移)である二通りが考えられます。最近、IUPAC におけるヒステリシスの分類に変更があり、H1, H2(a), H2(b), H3, H4, H5 となりましたが、¹²⁾ H1 型ヒステリシスは両端が開放されたシリンダー型細孔などにおいて見られるもので、脱着枝が平衡転移に対応するとの考え方が多いようです。つまり、上述の DH 法、BdB 法[式(58)], NLDFT 法(kernel:平衡転移)については、脱着枝を用いて解析するのが良いと思われます。また、NLDFT 法では、多分子層吸着状態からの気-液スピノーダル転移について計算をした kernel を利用することができますので、これを吸着枝に適用しても良いでしょう。さらに、吸着枝の解析に BdB 法[式(60)]を用いることも可能ですが、準安定限界状態(エネルギー障壁 $\Delta G^* = 0$)を仮定しているために、NLDFT 法(必ずしも $\Delta G^* = 0$ ではありません)よりもメソ孔径を過少評価する傾向があります。詳しくは、Neimark と Ravikovitch の報告を参照して下さい。¹³⁾

H2(a) および H2(b) 型ヒステリシスについては、吸着枝と脱着枝の両方がスピノーダル転移であると考えられています。つまり、吸着枝は H1 型ヒステリシスと同じく多分子層吸着状態からの気-液スピノーダル転移によるものですが、脱着枝ではメソ孔のボトルネック部における pore blocking 効果によって凝縮液の蒸発が妨

げられ、液-気スピノーダル転移を生じると考えられています。また、ボトルネック部のサイズが小さい場合には、凝縮液の cavitation が生じるようになり、特に H2(a) のようにシャープな脱着枝が観測されます。pore blocking 効果、あるいは cavitation が生じる場合、脱着枝はボトルネック部のサイズや、凝縮液(吸着質)の物性にのみ依存しますので、DH 法、BdB 法[式(58)], NLDFT 法(kernel:平衡転移)によってメソ孔径分布を正確に評価することはできません。従いまして、NLDFT 法(kernel:気-液スピノーダル転移)を吸着枝に適用するのが最も適切であると考えられます。また、BdB 法[式(60)]を吸着枝に適用するのも良いでしょう。

H3, H4, H5 型ヒステリシスについては、やはり、吸着枝と脱着枝の両方がスピノーダル転移であると考えられています。各型ヒステリシスにおいて特徴的な、中相対圧領域における脱着枝のシャープなステップは、cavitation によるものと考えられており、77 K の窒素吸着では、決まって相対圧 0.4–0.5 の範囲において観測されます。従いまして、H3, H4, H5 型ヒステリシスについても、吸着枝に対して NLDFT 法(kernel:気-液スピノーダル転移)を用いるのが適切であると考えられます。

一方、シリンダー型のメソ孔の一端が閉じている場合には、ヒステリシスループは生じないものと考えられています。メソ孔径が 4 nm 以下の MCM-41 への窒素吸着(77 K)では、両端が開放されたシリンダー型細孔であるにもかかわらず、ヒステリシスループが観測されません。¹⁴⁾ そのヒステリシスループの消失メカニズムについては、現在も議論が続けられており、^{15)–17)} 今後の研究の進展を待たねばなりません。ヒステリシスループが観測されない以上、吸着枝と脱着枝のいずれも平衡転移によるものであることは明らかですので、メソ孔径分布を評価するためには、どちらか一方に、DH 法、BdB 法[式(58)], NLDFT 法(kernel:平衡転移)を適用すべきと考えられます。

6. おわりに

H1 型ヒステリシスについては、吸着枝がスピノーダル転移であり、脱着枝が平衡転移であるとする考え方を紹介しましたが、その逆であるとする研究報告もあり、

¹⁸⁾ 実は未だ解決されていない問題です。また、吸着

枝を用いた解析には、NLDFT 法(kernel:気-液スピノーダル転移)を用いるべきと述べましたが、NLDFT によって計算される気-液スピノーダル転移圧の妥当性についてはさらなる検証が必要と思われます。例えば、メソ孔径が 4 nm 程度よりも小さい MCM-41 への窒素吸着(77 K)における吸着枝と、NLDFT による気-液スピノーダル転移では、圧力が一致しないという問題があります。¹⁹⁾ つまり、NLDFT 法も完璧ではありませんので、メソ多孔体の細孔構造解析では、比較プロット法などによって、比表面積 S と細孔容量 V_p を求め、予想されるメソ孔の幾何学形状から平均メソ孔径 d を求める(シリンダー型細孔では $d = 4V_p/S$)、あるいは、XRD や TEM による構造解析を行うなど、種々の解析手法を併用することが望ましいと言えます。

謝辞

本稿で用いました NLDFT kernel およびチホノフ正規化法を用いた kernel のフィッティングアルゴリズムは、JST 研究成果展開事業(先端計測分析技術・機器開発プログラム)における「多孔性材料の細孔分布解析ソフトウェアの開発」(チームリーダー:宮原 稔教授, サブリーダー:仲井 和之博士)(開発年度 H21-H23)によって開発されたものであり、その使用にあたってご協力を頂きました開発担当者の皆様(マイクロトラック社:家上 治雄氏, 吉田 将之博士, 仲田 陽子氏, 船橋 太一氏)に厚く御礼申し上げます。また、本稿の執筆にあたりご協力を頂いた京都大学大学院工学研究科 平塚 龍将君に謝意を表します。

【参考文献】

- 1) D. Dollimore and G. R. Heal, *J. Appl. Chem.* **14**, 109 (1964).
- 2) E. P. Barrewtt, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 373 (1951).
- 3) J. C. P. Broekhoff and J. H. de Bore, *J. Catal.* **9**, 8 (1967).
- 4) J. C. P. Broekhoff and J. H. de Bore, *J. Catal.* **9**, 15 (1967).
- 5) 金子 克美, コロイド科学 IV. コロイド科学実験法, 11 章, 日本化学会編, 東京化学同人
- 6) M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 316 (1932).
- 7) P. Tarazona, *Phys. Rev. A* **31**, 2672 (1985); **32**, 3148 (1985).
- 8) P. Tarazona, U. Marini Bettolo Marconi, R. Evans, *Mol. Phys.* **60**, 573 (1987).
- 9) P. I. Ravikovitch, S. C. Ó Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schüth and K. K. Unger, *Langmuir* **11**, 4765 (1995).
- 10) M. Miyahara, H. Kanda, T. Yoshida and M. Okazaki, *Langmuir* **16**, 4293 (2000).
- 11) T. Hiratsuka, H. Tanaka and M. Miyahara, *J. Chem. Phys.*, to be submitted.
- 12) M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051 (2015).
- 13) A. V. Neimark and P. I. Ravikovitch, *Micropor. Mesopor. Mater* **44-45**, 697 (2001).
- 14) P. L. Llewellyn, Y. Grillet, F. Schuth, H. Reicherta and K. K. Unger, *Microporous Mater.*, **3** 345 (1994).
- 15) S. Inoue, Y. Hanzawa and K. Kaneko, *Langmuir* **14**, 3079 (1998).
- 16) H. Tanaka, T. Hiratsuka, N. Nishiyama, K. Mori, M. T. Miyahara, *Adsorption* **19**, 631 (2013).
- 17) T. Hiratsuka, H. Tanaka and M. Miyahara, *J. Chem. Phys.*, submitted.
- 18) K. Morishige and M. Ito, *J. Phys. Chem.* **117**, 8036 (2002).
- 19) A. V. Neimark, P. I. Ravikovitch and A. Vishnyakov, *Phys. Rev. E* **62**, R1493 (2000).

第 29 回日本吸着学会研究発表会開催報告

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 加 藤 雅 裕

第 29 回日本吸着学会研究発表会は、平成 27 年 11 月 19 日(木)、20 日(金)の 2 日間、平成 26 年 4 月に竣工し、まだ新築の匂いの残る徳島大学地域連携プラザで開催された。四国で初めての開催であり、交通の便も決してよくない徳島まで、多くの皆様にお越しいただけるか不安であったが、一般講演に 76 件のお申し込みをいただき、参加者も 172 名の盛況となった。このように多くの方々に、海を越え徳島までお越しいただけたことに深く感謝申し上げる。

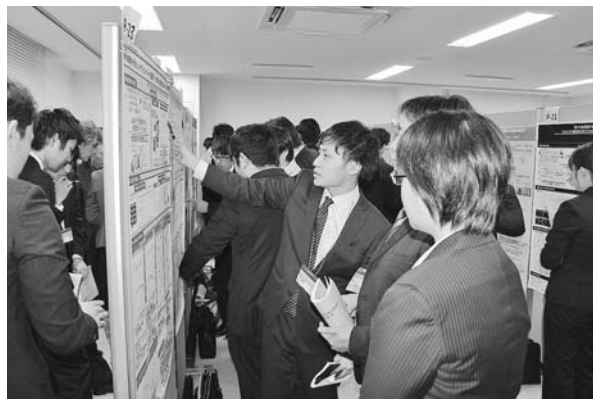
研究発表会では、1 件の招待講演、36 件の口頭発表と 40 件のポスター発表が行われた。1 日目には、午前中に 6 件の口頭発表と招待講演が、午後にはポスターセッションに加え、9 件の口頭発表がプログラムされた。招待講演、口頭発表は、地域連携大ホール(常三島けやきホール)で行われた。招待講演は、本年度の奨励賞(カルゴン カーボン ジャパン賞)受賞者である瓜田幸幾先生(長崎大学)による受賞講演「カーボンナノ細孔内における物質構造の特異性解明」であった。



奨励賞(カルゴン カーボン ジャパン賞)受賞講演

ポスターセッションは多目的室 2 で行われた。多くの発表申込をいただいた結果、手狭となったポスター会場では廊下も使って発表を行っていただいたが、会場内密度が非常に高く、発表者と質問者間の距離に反比例した活発な討論が行われた。今回も学生を除く参加者全員に投票をお願いし、その結果 5 件のポスター賞を選出した。受賞者はポスター番号順に「金属成分を添加した繊維状活性炭の細孔構造及び吸着特性」中

野智康さん(アドール)、「多孔体の弾性変形を利用した水蒸気吸脱着挙動の可逆的制御」野村啓太さん(東北大多元研)、「除湿暖房を目的としたデシカントロータの湿度スイング操作と吸着等温線形状の影響」神田優さん(金沢大院自然)、「He による死容積測定が吸着等温線に与える影響」下村真理江さん(産総研)、「吸着分子をプローブとした細孔表面ラフネスの同定手法開発」高田健斗さん(京大院工)であった。受賞ポスターの詳細は受賞者からの寄稿をご参照いただきたい。



活発な討論が行われたポスター発表会場



懇親会の席で表彰されるポスター賞受賞者の皆様

午後の口頭発表後、日本吸着学会総会、奨励賞(カルゴン カーボン ジャパン賞)、技術賞授賞式が行われ、続いて懇親会が工学部の工業会館メモリアルホールに場所を移して開催された。鳴門近海で獲れた豊富な魚介類を盛った舟盛りや四国 4 県(徳島・高知・愛媛・香川)の地酒、ちょうど解禁日となったボージョレ・ヌーヴォーをご用意させていただいた懇親会

は、会長の宮原先生のご挨拶と乾杯で始まった。途中、ポスター賞の授賞式が行われ、続いて、徳島での懇親会の目玉である有名連「うずき連」の躍り込みとなった。まずは、うずき連の優美な女踊りと勇壮な男踊りを堪能し、続いて、参加者が踊り方の手ほどきを受け、多くの参加者の皆様がうずき連と共に、会場内を踊りまわった。また、参加者が踊っている間に厳正な審査が行われ、奨励賞とダブル受賞となった瓜田先生を筆頭に5名の方に優秀賞が授与された。懇親会の最後には、次回、長崎大学で開催される研究発表会の実行委員長である森口勇先生のお言葉で閉会となった。

2日目は、発表会終了後に東京行きの飛行機に乗れるよう、終了時刻を16時半に設定したため、早朝8時半から始まった。午前中に9件、午後に12件の口頭発表があり、最後のセッションまで活発な討論が行われた。

今回の研究発表会では、カーボン系材料やMOF等規則構造を有する多孔体に関する発表、二酸化炭素や水蒸気吸着に関する発表が多かった。全体としては、基礎科学的な発表と実用を指向した発表の両方があり、本研究発表会の目的である「吸着の基礎科学から応用技術にわたる最新の研究成果が討論される1年に1度の大会」としての役割を果たせたと感じている。

最後に今回の研究発表会の準備・運営にあたっては、前回の実行委員長の向井紳先生（北海道大学）、前運営委員長の松本明彦先生（豊橋技術科学大学）、現運営委員長の兄玉昭雄先生（金沢大学）、学会事務局の飯山拓先生（信州大学）をはじめ、多くの方々にご協力とご支援をいただいた。私が、学会事務局を担当していた2年間お手伝いいただいた卒業生の山本さんには、9月より発表会の準備をサポートいただき、当日も受付を担当いただいた。特に、当日の運営には、徳島大学の杉山茂先生、堀河俊英先生、中川敬三先生のサポートに加え、18名の学生が熱心に働いてくれた。さらに、東北大学在学中の私の恩師である山崎達也先生（石巻専修大学）が、石巻で開催した際に受付を担当していた経験者2人（菊池さんと高橋さん）を連れて、遠路徳島まで応援にきてくださった。これらご支援に深く感謝する。

また、要旨集への広告掲載で、マイクロトラック・ベル株式会社、カンタクローム・インスツルメンツジャパン合同会社、株式会社西部技研の各社に、会場での企業展示では、上記3社に加え、マイクロメリティックスジャパン合同会社に財政面でご支援いただ

いた。ここに謝意を表す。



懇親会の様子



阿波踊りを乱舞しながらもカメラに鋭い視線を送る宮原会長



阿波踊りで優秀賞を受賞された皆様

第 29 回日本吸着学会研究発表会ポスター賞

金属成分を添加した繊維状活性炭の細孔構造及び吸着特性 (ポスター番号：P-14)

株式会社アドール
中野智康、宇山豊樹

この度はポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。多くの方々に発表ポスターをご覧いただくとともに、有意義なご意見を賜り、心より御礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただきます。

弊社では、原料の石炭ピッチに金属塩などの添加剤を混合し、紡糸することで、賦活工程における金属成分の作用によってメソ孔を持つ繊維状活性炭を調製することが可能です。本研究では、Mg、Mn、Y の 3 種の金属を添加した繊維状活性炭 (Mg-ACF、Mn-ACF、Y-ACF) を調製し、細孔構造及び総トリハロメタン (THM) 吸着性能を評価しました。

金属未添加の繊維状活性炭(ACF)と、金属分散 ACF の窒素吸着等温線を Fig.1 に示します。金属未添加 ACF は I 型の吸着等温線を示し、ミクロ孔性の細孔構造を持ちます。これに対し、金属分散 ACF では窒素吸着等温線の形状が異なり、ミクロ孔とメソ孔が混在する細孔構造を持つことが分かりました。また、添加した金属種の違いによって得られる細孔構造が異なることから、賦活工程での金属成分の作用は金属種に固有の特徴があると考えられます。今回検討した 3 種の金属では、 $Mg < Y < Mn$

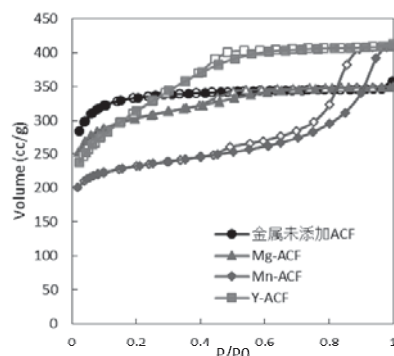


Fig.1 金属分散 ACF の窒素吸着等温線

の順にメソ孔発現効果が高いことが分かりました。

これらの金属分散 ACF の THM 吸着性能を測定した結果、Y-ACF が最も高性能である結果が得られました。BJH 法によるメソ孔分布図を比較すると、Y-ACF では、金属未添加 ACF や Mg-ACF、Mn-ACF に比べて細孔径 2~4nm の細孔量が多く、このようなミクロ孔から連続する小さなメソ孔の存在が THM 吸着性能の向上に寄与したと考えられます。

以上のように、添加する金属種を検討することで、実用に適した細孔構造を設計できる可能性が示唆されました。

多孔体の弾性変形を利用した水蒸気吸脱着挙動の可逆的制御 (ポスター番号：P-19)

東北大学多元物質科学研究所
野村啓太、西原洋知、京谷隆

この度はポスター賞をいただき、大変光栄に存じます。発表に際しまして、多くの方々に本研究についてご関心を持っていただき、貴重なご意見を賜りましたこと、心より御礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただきます。

多孔体へのガス/蒸気吸着では、「温度」や「圧力 (濃度)」といった因子により吸脱着制御を行うのが一般的です。しかし本研究では、Fig. 1 に示すミクロポーラス多孔体であるゼオライト鑄型炭素 (ZTC, ヤング率: 0.016 GPa) が機械的に柔軟であり、応力の印加によって細孔を弾性変形させるこ

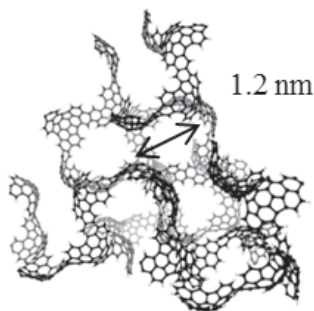


Fig. 1 The structure of ZTC

とができることに着目し、「機械的応力」によって吸脱着制御ができるのではないかと考え、検討を行っています。

その一つとして、サンプルに機械的応力を印加できる自作の密閉セルの中に ZTC を封入し、水蒸気を 25 °C、2.18 kPa で平衡になるように導入した (Fig. 2a) 後、密閉したセルの中で ZTC への機械的応力印加を繰り返すという実験を行っています。ZTC に応力を印加すると、ZTC が圧縮されて細孔内に吸着していた水蒸気が脱着し (Fig. 2b)、それに伴ってセル内の蒸気圧が上昇します (Fig. 2c, (i))。また、機械的応力を解放すると、ZTC が元の状態へ戻り水蒸気を再吸着し、セル内の蒸気圧が減少します (Fig. 2c, (ii))。このような応力による吸着／脱着サイクルは可逆的に繰り返すことが可能であり (Fig. 2c, (iii))、さらには応力に応じて連続的に吸脱着量を変化させることもできます (Fig. 2c, (iv))。

この結果は機械的に柔軟な多孔体において、「応力」による吸脱着制御が可能であることを示します。そして、このような系の温度や圧力に頼らな

い新たな吸脱着操作は、ガスの分離や貯蔵、エネルギー変換等に繋がるものと期待しています。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたり日頃よりご指導賜っております、京谷隆教授、西原洋知准教授に深く御礼申し上げます。この賞をいただいたことを励みに、今後とも研究の発展を目指し邁進して参りたいと思います。

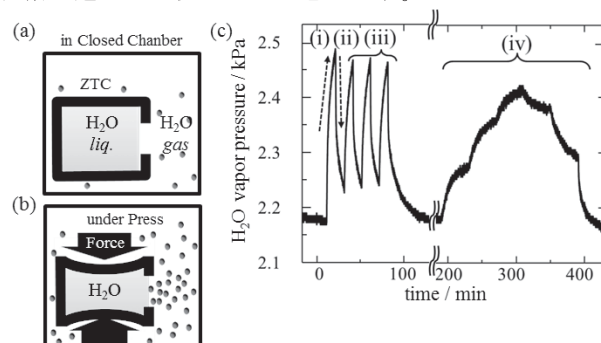


Fig. 2 Illustrations of (a) ZTC saturated with H₂O and (b) subsequent compression. (c) Change of H₂O vapor pressure in a closed chamber.

除湿暖房を目的としたデシカントロータの湿度スイング操作と吸着等温線形状の影響 (ポスター番号：P-23)

金沢大学大学院自然科学研究科
神田 優、辻口拓也、大坂侑吾、児玉昭雄

この度はポスター賞をいただき、大変光栄に存じます。多くの方々に発表ポスターをご覧頂くとともに、有意義なご指摘、貴重な意見を賜りましたこと、心よりお礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただきます。

園芸用ビニルハウスには作物の育成管理や病気の抑制のため、除湿需要があります。通常、吸着材デシカントロータは温度スイング操作によって除湿を行います。吸着と再生空気に相対湿度差があれば除湿が進行します。すなわち、Fig.1 に示すように、相対湿度が高い温室内の空気を除湿対象とし、冬季の乾燥した外気を再生空気とする湿度スイング操作を行えば、温室内を減湿でき、同時に吸着熱発生によって暖房効果も得られます。

本研究では、水蒸気吸着等温線形状が異なる複数のデシカントロータを用いて除湿暖房挙動を調べました。評価指標は吸着空気の昇温幅(Fig.2)

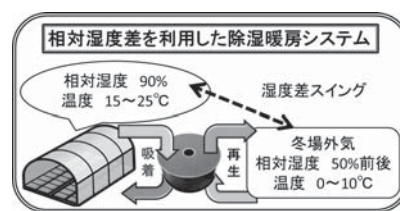


Fig.1 除湿暖房システム概要

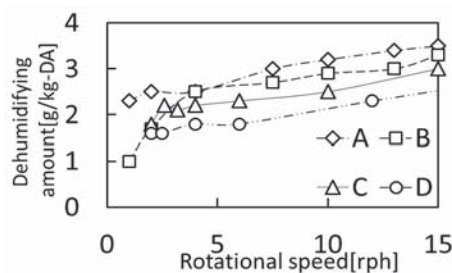


Fig.2 温度上昇度

及び除湿量(Fig.3)です。吸着材ロータが異なると、昇温幅、除湿量に差異が生じます。その要因として、①有効吸着量差による吸着推進力差②ロータ

密度の違いによるロータ顕熱負荷の差③吸着材種類の違いによる吸着熱発生量の差が挙げられます。また回転数の増加に伴う除湿量の増加、及び昇温幅の減少が見られる原因としてはロータの全熱交換挙動が挙げられます。今後はこの全熱交換挙動を抑えながら除湿暖房性能の向上を図る施策を検討し、農業用除湿暖房システムの実現を目指していきたいと考えております。

最後になりますが、本研究を進めるにあたり御指導を賜りました、児玉昭雄教授、辻口拓也助教、大坂侑吾助教に厚くお礼申し上げます。

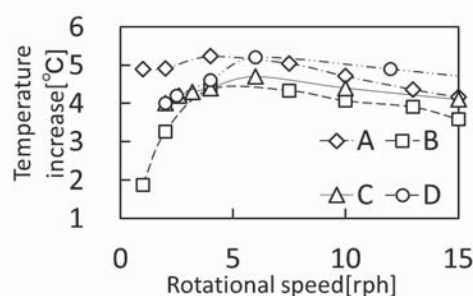


Fig.3 除湿量

He による死容積測定が吸着等温線に与える影響

(ポスター番号：P-30)

産業技術総合研究所¹、マイクロトラック・ベル²

下村真理江¹、吉田将之²、遠藤 明¹

この度はポスター賞をいただきまして誠にありがとうございます。多くの方に発表ポスターをご覧いただき、貴重なご意見を賜りましたことを心より感謝申し上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただきます。

死容積測定は吸着等温線の測定前にHeを用いて行われることが一般的ですが、ウルトラマイクロ孔を有する試料では死容積を過大に見積もることが指摘されています¹⁾。そこで本研究では、様々な試料（カーボンブラック、アエロジル、Y型ゼオライト、メソポーラスシリカ）について、窒素吸着等温線（77.4K）、水蒸気吸着等温線（298K）、二酸化炭素吸着等温線（298K）の測定を行い、Heによる死容積測定が吸着等温線に与える影響を系統的に検証しました。

いずれの測定結果においても、死容積測定を吸着等温線の測定前に行ったもの（before）は、測定後に行ったもの（after）に対して吸着点が高相対圧側へシフトしました。特にY型ゼオライトについては、顕著に高相対圧側へシフトし吸着等温線の立ち上がりが急峻となりました（Fig.1）。これらは、死容積測定で導入したHeが試料内に残存し、続く吸着等温線の測定でそのHeが放出されたことによる試料管内の圧力上昇が主な原因と考えられます。このHeの影響は、77.4Kでの測定だけでなく298Kでの測定においても見られ、またマイクロ孔を有する試料だけでなくメソ多孔性、非多孔性の試料

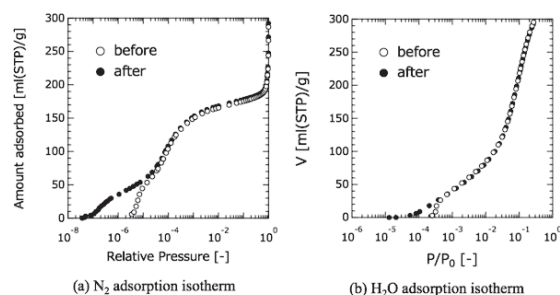


Fig.1 N_2 and H_2O adsorption isotherms on zeolite Y performed with He calibration before and after the measurements.

についても無視できないことが明らかとなりました。一方、死容積測定を吸着等温線の測定後に行う場合には、試料内の吸着質の残存は死容積に対して十分に小さく無視できるため、死容積の見積もりに影響を与えないことが分かりました。以上の結果より、死容積測定を吸着等温線の測定後に行うことが、極低相対圧からの吸着等温線をより正確に測定することを可能にし、マイクロ孔のキャラクタリゼーションや表面特性の評価において有用であると言えます。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたりご指導いただきました皆様に深く御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) Joaquin Silvestre-Albero, et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 16885 (2013).

吸着分子をプローブとした細孔表面ラフネスの同定手法開発

(ポスター番号：P-31)

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

高田 健斗, 平塚 龍将, 田中 秀樹, 宮原 稔

このたびはポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。多くの方々に発表ポスターをご覧いただくとともに、有意義なご意見を賜り、心より御礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただきます。

ナノ多孔体やナノ材料は比表面積の大きさゆえに表面の物性が支配的であり、その物性は表面原子が生み出すラフネスの程度によって大きく左右されます。そのため、固体材料の開発において表面構造の定量的評価は必要不可欠です。そこで本研究では表面ラフネスがもたらす吸着エネルギー分布 (Adsorption Energy Distribution: AED) を測定することで、表面ラフネスがもたらす吸着エネルギー分布を同定する手法の開発を行っています。その先駆けとして、表面ラフネスと AED の関係を明らかにすべく、種々の表面ラフネスを有するシリカ表面構造モデルを分子シミュレーションにより構築し、得られた構造モデルにおいて AED を計算しました。

Fig. 1 のようにランプ波状として設定した電子密度分布 (幅を Δ とする) を再現するように、アモルファスシリカブロック表面の Si および O 原子をランダムに取り除くことで、種々の表面ラフネスを有する Atomistic シリカ表面モデル ($\Delta=0, 1.5, 3.0$ nm) を構築しました。これらのモデルに対し、Ar 吸着シミュレーションを行い、Ar プローブが受ける相互作用を計算することで、各モデルの AED

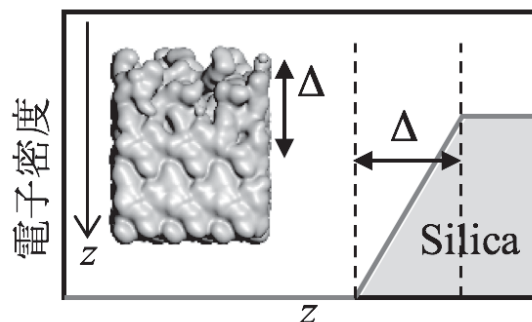


Fig.1 ランプ波状電子密度分布

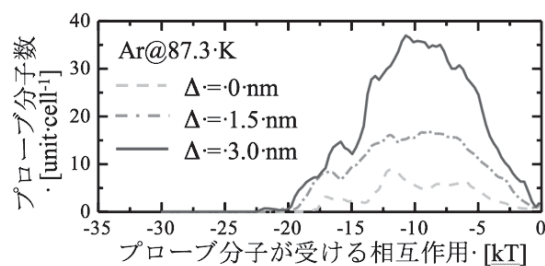


Fig. 2 各種 Atomistic シリカ表面モデルの AED

を求めました。その結果を Fig. 2 に示します。Fig. 2 より Δ の値が大きくなるに従って、強い相互作用を受ける Ar の個数が多くなっていることがわかりました。このように、表面ラフネスと AED には相関関係が存在し、表面ラフネスの評価指標として AED を用いることの妥当性を確認することができました。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたり御指導を賜りました、宮原稔教授、田中秀樹講師に厚く御礼を申し上げます。

第 25 回吸着シンポジウム(吸着夏の学校)開催報告

名古屋大学大学院工学研究科 松 田 亮太郎

第 25 回吸着シンポジウムは、2015 年 8 月 31 日－9 月 1 日に、京都市左京区、関西セミナーハウス〈修学院きらら山荘〉で開催されました。「吸着夏の学校」は若手研究者・技術者を中心に吸着について学び、交流を深める場にしようとの趣旨のもので、今年は静かで趣のある京都、修学院の地で行われました。5 名の講師の先生をお招きし、基礎技術講習 2 件、特別講演 1 件、研究トピック講演 2 件、をご講演いただき、また一般講演として、参加者から 5 件の発表をしていただきました。参加者は講師の先生を含め合計 50 名(うち学生 19 名)もの方のご参加をいただき、盛大に行う事ができました。

講演タイトルおよび講師のリスト

基礎技術講習

「既存元素に関する「新しい化学」を創り出す無機固体表面」

黒田 泰重 (岡山大学)

「吸脱着プロセスの基礎と応用展開」

児玉 昭雄 (金沢大学)

特別講演

「技術開発の成功への秘訣」

関 建司 (大阪ガスケミカル株式会社)

研究トピック講演

「多孔性配位高分子 (PCP/MOF) の特異な吸着現象」

上代 洋 (新日鐵住金株式会社)

「Pillar[n]arene の超分子集合体を利用した吸着材料の創製」

生越 友樹 (金沢大学)

一般講演

丸山 香名江 (株式会社西部技研)

坂本 裕俊 (名古屋大学)

杉原 圭亮 (京都大学)

高田 健斗 (京都大学)

堀 彰宏 (京都大学)

(以上、敬称略)

会場の関西セミナーハウスは叡山電鉄修学院駅から



講演の様子



全体写真

東へ急な山坂道を 15 分ほど歩いた場所にあり、徒歩で参加された方は、ひと汗かいてからの参加となったのではないかと思います。午後 1 時半の開会宣言ののち、早速、黒田先生のご講演となり、ゼオライトを基盤とした最先端の研究を絡めながら、ゼオライトの吸着および触媒反応に関する講習を行っていただきました。1 時間 20 分の講演時間があっという間に過ぎてしまい、「もっと聞きたい」、という声が多く聞かれました。これに引き続き、上代先生より多孔性配位高分子 (PCP/MOF) に関する、基礎的な内容から、最近の研究・応用の動向までを聴講することができました。映像やイラスト等で分野外の方にもわかりやすく PCP/MOF の魅力が伝わる内容で、特に吸着に伴って柔軟な構造変化を示す PCP/MOF は私自身も取り扱っていることもあり、面白く聞かせていただきました。生越先生からは Pillar[n]arene という有機物で作

られた、まったく新しい多孔体の合成や吸着物性に関する講演をしていただきました。有機合成的に細孔サイズを厳密に決め、しかも分子性の化合物を集合化させることでマイクロ孔物質の物性を示すことは非常に面白く、新しい多孔性材料としての可能性を大いに感じさせられるものでした。関先生からは、いかにして企業の中でアイデアを具体化し、それを企業内で展開していくかという事を、ご自身の体験に基づいてお話されました。取り扱っていらっしゃる物質やアイデアの面白さもすごいものでありましたが、関先生のエネルギーに活躍されるストーリーは刺激的で、学生のみなさんは今後の研究スタンスに大いに役立つものだったと思います。

一日目はバーベキューで夕食を兼ねた懇親会を開催し、バーベキューのあとはロビーで深夜まで親交を深めました。全館貸し切りで行えたので、思う存分楽しんでいただけたのではないかと思います。特に、事前に用意していたドリンク類は早々になくなり、追加で注文した館内の在庫をすべて空にしてしまい、セミナーハウスのスタッフの方からは「こんなに飲む…元気のよい会はないです」と、お褒めの言葉をいただき、吸着学会の未来は明るいと感じた次第です。

二日目の講演は児玉先生による吸脱着プロセスに関する講演を基礎的事項から応用展開までお話いただき

ました。一日目に材料に関する内容が多かったので、児玉先生の圧力スイング等の吸着分離プロセスに関するお話で、多孔性物質をどのように利用するかという事を聞くことができ、2日間を通して吸着全般を学んでいただけたのではないかと思います。このほか紙面の都合上割愛させていただきましたが、5件の一般講演もしていただきました。この場を借りて改めて5名の講師の先生方と一般講演を行っていただいた5名の方に感謝申し上げます。

本会の終了後皆様に会の感想のアンケートを取ったところ、全般的に好評で、「また聞きたいという声」も聞かれ世話人冥利に尽きるところでありました。反省点としては、少し窮屈なスケジュールであった感があり、余裕を持って時間配分できればよかったと思うのですが、その一方で、一般講演も議論が深まっていたので、今後もっと積極的に発表いただければという気持ちもあり、難しいところです。

最後になりましたが、本会は岡山大学の久保先生、京都大学の渡邊先生をはじめ、吸着学会の先生方に多大なサポートをいただき開催することができました。紙面をお借りしまして改めて御礼申し上げます。以上簡単ですが、参加いただいたすべての方に感謝申し上げます、第25回吸着シンポジウムのご報告とさせていただきます。

吸着夏の学校に参加して

京都大学物質—細胞統合システム拠点 大 場 惟 史

第25回吸着シンポジウム吸着夏の学校は京都修学院の関西セミナーハウスで8月31日から9月1日にわたり開催されました。参加者は大学36名、企業14名、全50名の参加となっており大学と企業が2:1程度に混合した会でした。あらかじめ世話人から連絡があった通り企業の方も私服で参加しており打ち解けやすい会になっていました。

初日の基礎技術講習では黒田先生からゼオライト中での吸着現象について電子状態変化をもとに講義していただきました。研究トピック講演では生越先生から構造制御した炭素材料の吸着現象を、上代先生には多孔性配位高分子を利用した特異な吸着をそれぞれ講演していただき材料開発の基礎的な知見を広げることができました。初日最後の特別講演の関先生の講演では

吸着だけでなく企業におけるテーマ選定からその進め方と成功の秘訣に至るまで研究における含蓄のあるお話を聞くことができました。

これらの講演中で印象的だったのは、講演者・参加者ともに議論を深めようとする姿勢です。講演中に不明な点がある場合、その場で質問・議論が展開され納得するまで内容の理解を深めようしていました。また、講演内容も成果発表だけでなく現在の課題に対する率直なコメントを求める講演もあり、これまで私が経験した学会や夏の学校とは違う一丸となって学校を盛り上げる雰囲気伝わってきました。

夕食を兼ねた懇親会では、バーベキューが行われました。多くは同年代の学生や企業の方同士で集まり議論を深めていましたが、学生と企業の方が親睦を深め

一幕もありました。また、懇親会後に行われた二次会は深夜まで議論に花が咲いていました。私も企業の方とお話を伺える機会に恵まれました。

2日目は深夜まで宴会を満喫していたにも関わらず、ほぼ全員が講演開始時刻に集合し講演が始まりました。児玉先生の基礎技術講習では吸脱着プロセスの基礎と理論を実用化における問題点とからめて講演していただきました。一般講演では炭素材料や多孔性配位高分子中の特異な吸着挙動の講演や、吸着現象をシミュレーションによって検討した講演があり実験と理論の

講演を聞くことができました。盛況のうちに夏の学校が終わったように思います。

この夏の学校はこれまで私が参加してきた学会や夏の学校と違い、実用化と基礎について企業と大学が参加してざくばらんに議論をできる非常に珍しい良い機会であると思います。今年度から吸着の研究に携わることになった私には、吸着の知見を広げる良い機会となりました。残念な点としては私が講演への積極的な参加ができていなかった点があるので、来年も是非参加し、積極的な交流を深められればと思います。

基礎から応用までの充実した二日間

京都大学物質—細胞総合システム拠点 Ko Nakeun

2014年12月からのポスドク生活以来、私の研究分野関連の初めての教育的シンポジウムだった。また、このシンポジウムでは受講生と実行委員、二つの役割を担う事になり貴重な経験を得られる機会でもあった。私がいた韓国ではこのような短期教育シンポジウムは少なく、特に吸着に関してはめったになかったので期待が大きかった（これまでに参加したのは、水素貯蔵プロジェクトの報告会での一時間ぐらいの特別講演だけだった）。

シンポジウムの構成は基礎的な吸脱着の概論から最近の研究動向（様々な材料による吸脱着及びその応用）まで幅広い内容を著名な先生方が講演されるようにプログラムされており、非常に充実していた。また、吸着原理に基づいた装置の実用化に関する検討や技術開発の成功への秘訣、学問的な講演だけではなく実用的な部分まで用意されている誰にでも推薦できる二日間であった。

特に児玉先生の吸脱着プロセスの基礎に関する講習は今まで頭の中でもややもやした状態だった吸着の概念を明確にする糸口になった。また坂本博士の分子ナノカーボンに関する研究はこれからの私の新しい研究テーマで応用してみたいくらい興味深いものであった。

全般的に満足したシンポジウムの一つだけ残念だと思うのは少し短い日程だ。今回の実質24時間の日程は学生と先生方とも時間に追われている気がした。もう少し余裕のある日程なら夏の学校の目的をより効果的に生かすことができると思う。

最後に、この夏の学校のようなシンポジウムを韓国に帰って開催したいと思いついた（無論この分野の専門家になるのが先だが）。これは多孔性物質による吸脱着の理解を深くして幅広い研究を可能とする根幹になると信じている。まだ年明けだがもう今年の夏の学校が楽しみだ。

会 告

日本吸着学会国際交流スカラーシップ (吸着関連国際学会の参加登録料の援助) について

日本吸着学会は、吸着関連分野を研究する学生諸君が、最先端の研究成果について学びながら海外の研究者と直接交流できる国際会議に積極的に出席することを奨励し、将来国際的に活躍する広い視野を持った研究者に成長してもらうことを願って、国際会議に出席し自らの研究成果を発表する学生会員諸君に、審査の上、国際交流スカラーシップとして参加登録費を援助します。

これまで支援を行ってきた FOA (International Conference Fundamental of Adsorption), PBAST (Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology) に加え、吸着関連の国際学会、および国際学会の吸着関連セッションを対象とします。

今回、2016 年上半期 (4 月～9 月) 開催の学会への参加登録料の援助の募集を下記の要領で行いますので、奮ってご応募下さい。

募集要項

応募資格：国際会議に出席して自ら吸着関連分野の研究発表を行う日本吸着学会学生会員 (会員受付は随時行っています)。ただし、本会以外の団体 (学会、法人等、学会の Travel Grants を含む) から援助が見込まれる者あるいはすでに決定している者は除く。

対象学会：2016 年度上半期 (4 月～9 月) に開催される国際学会。
(2016 年度下半期分の募集は 9 月を締切として行う予定です。)

援助の条件：援助を受けられる場合は、以下の事柄を了解していただきます。

1. 本会会員にふさわしい、しっかりとした研究発表を行うこと。
2. 世界各国から集まる優れた研究者の最新の研究について学び、彼等と積極的に交流して、学術・文化に関するより深い知見を得るように努めること。
3. 会議終了後、速やかに参加報告書を提出すること (本会機関紙 “Adsorption News” に掲載予定です)。
4. 発表において日本吸着学会 (Japan Society on Adsorption) への謝辞を付すこと。

援助額：参加登録費 (学生) 相当額 但し 5 万円を上限とする (総額 25 万円/半期程度を予定)
なお、指導教員毎の申込数、発表内容、学会の開催場所、これまでの吸着学会研究発表会での発表状況等により審査を行い、補助対象学生数を制限する場合があります。

応募方法：下記事項をもれなく記入の上、日本吸着学会事務局に e-mail で送付して下さい。

1. 申請者氏名、2. 会員番号、3. 所属・学年、4. 連絡先 (住所、所属 (研究室名まで記入))、TEL、FAX、e-mail アドレス、5. 指導教員氏名、6. これまでの日本吸着学会研究発表会における発表履歴、7. 参加する国際学会名とホームページアドレス 8. 発表タイトル

応募先および問い合わせ先：日本吸着学会事務局 e-mail : info@j-ad.org

応募締切：2016 年 3 月 11 日 (金) 必着

日本吸着学会大学院生研究奨励賞について

日本吸着学会は、将来の日本の吸着関連分野を支える人材育成のため、吸着関連の研究で博士号取得を目指す学生会員の研究中間成果と今後の研究計画に対して審査を行い、優秀と認めたものに対して研究奨励賞を授与して研究を支援します。

募集要項

応募資格：将来の日本の吸着科学の発展に貢献する意思を持った、吸着関連のテーマにより国内外の大学において博士課程の研究を行う大学院生。

奨励金額：15万円

審査方法：研究概要、これまでの吸着学会研究発表会での発表状況、当学会による支援の必要性等により審査を行い、最大3名程度の方に授与を行います。

受賞の条件：支援を受けられる場合は、以下の事柄を了解していただきます。

1. 採択テーマ、および氏名は“Adsorption News”およびホームページに掲載します。
2. 学位取得時に、本会機関紙“Adsorption News”に研究概要をご寄稿いただきます。
3. 学位取得前に研究を終了したり、テーマを変更する場合には、奨励金の返還をしていただく場合があります。
4. 採択された方の同奨励賞への再度の応募はできません。

応募方法：下記事項をもれなく記入の上、日本吸着学会事務局に e-mail で送付して下さい。

1. 申請者氏名、2. 会員番号、3. 所属・学年・学位取得見込み年月・博士課程入学年月、4. 連絡先（住所、所属（研究室名まで記入））、TEL、FAX、e-mail アドレス、5. 指導教員氏名、6. これまでの日本吸着学会研究発表会における発表履歴、7. 他の経済支援状況（学術振興会特別研究員、育英会奨学金など）8. 研究テーマ 9. 研究概要（1000 字程度）

応募先および問い合わせ先：日本吸着学会事務局 e-mail: info@j-ad.org

応募締切：2016 年 4 月末日 必着

平成 28 年度日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領

学術賞

賞状、副賞ならびに記念品の授与をもって表彰致します。受賞対象者は吸着における科学技術に関する一連の論文、著作等、学術的研究成果が特に優れた正会員とし、1 名程度を選考する予定です。

候補者をご推薦ください。自薦、他薦は問いません。推薦される方は下記の事項と論文のコピーを事務局にお送りください。

＜送付事項・書類＞

1. 候補者氏名、2. 生年月日、3. 所属、4. 略歴（学歴、職歴、研究略歴）、5. 連絡先（住所、電話番号、E-mail アドレスを含む）、6. 受賞対象研究名、7. 研究概要（800 字以内）、8. 受賞対象研究に関連する論文、著作等のリスト、9. 代表的な論文等の別刷りあるいはコピー（3 件程度）

奨励賞（カルゴンカーボンジャパン賞）

賞状、副賞ならびに記念品の授与をもって表彰致します。受賞対象者は受賞年度において 45 歳未満の正会員および維持会員である企業等に所属する者とし、3 名程度を選考する予定です。選考はおおむね過去 5 年間に、原著論文、著書、特許、学協会が主催する研究発表会・年会等における口頭発表およびポスター発表、社報、ニュースリリース等により対外的に発表された研究開発の成果に関して行います。

候補者をご推薦ください。自薦、他薦は問いません。推薦される方は下記の事項と業績のコピーを事務局にお送りください。

＜送付事項・書類＞

1. 候補者氏名、2. 生年月日（年齢）、3. 所属、4. 略歴（学歴、職歴、研究略歴）、5. 連絡先（住所、電話番号、E-mail アドレスを含む）、6. 受賞対象研究名、7. 研究概要（800 字以内）、8. 対象となる業績のリスト、9. 対象となる業績の別刷りあるいはコピー等（5 件以内）

技術賞

賞状および記念品の授与をもって表彰致します。受賞対象は維持会員である法人に属する技術者または技術グループが開発した技術とし、実用歴、実施例を考慮して 2 件程度を選考する予定です。

候補技術および開発にあたった技術者（5 名以内）をご推薦ください。自薦・他薦は問いません。推薦される方は候補者に関する下記の事項を事務局にお送りください。

＜送付事項・書類＞

1. 維持会員名、2. 対象技術、3. 対象技術の開発を担当した技術者名（原則 5 名以内。グループで開発にあたった場合は全員の職・氏名）、4. 連絡先（住所、電話番号、E-mail アドレスを含む）5. 設計図、試験成績書あるいは学会発表など候補技術を証明するもの、6. 実用歴（納入先一覧で可）

●表 彰 式 2016 年秋に長崎大学で開催予定の第 30 回研究発表会会期中に執り行います。

●受賞講演 学術賞および奨励賞（カルゴン カーボン ジャパン賞）の受賞者は、2016 年秋開催予定の第 30 回研究発表会において、それぞれ受賞特別講演をお願いする予定です。技術賞受賞者は、受賞後に開催される吸着シンポジウム等での講演をお願いする予定です。

●送 付 先 応募書類は新事務局宛てにお送りください。

（問合せ先）〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門内

日本吸着学会事務局（担当 遠藤 明）

（電話：029-861-4653 FAX：029-861-4660 E-mail：info@j-ad.org）

応募に関する問い合わせは現事務局でもお受けいたします。

信州大学理学部化学科内日本吸着学会事務局（担当 飯山 拓）

（電話：0263-37-2469 FAX：0263-37-2559 E-mail：info@j-ad.org）

※メール添付による応募書類提出も受け付けます。但し、大きなサイズのファイルは送受信に支障が出る場合がございますので、送信後には必ず送信の旨をご連絡下さいますようお願いいたします。

●締 切 2016 年 4 月末（事務局必着）

関連学会のお知らせ

日本膜学会第 38 年会のお知らせ

日本膜学会第 38 年会を下記の要領で早稲田大学にて開催いたします。例年通り人工膜、生体膜、ならびに境界領域と、膜学の広範囲な内容を含む年会を企画しております。一般発表以外に人工膜と生体膜の特別講演を各 1 件、ならびに人工膜 2 件、生体膜 1 件、境界領域 1 件の計 4 件のシンポジウムを開催します。基礎から応用まで膜の科学・技術に関心をお持ちの皆様のご参加とご発表（口頭およびポスター発表）をお待ちしております。詳細は膜学会ホームページ（<http://maku-jp.org/>）にてお知らせいたします。会員でない皆様も、これを機に是非ともご参加、ご発表頂きたく案内申し上げます。また、学生による優秀な発表に対し学生賞を設けていますので、ふるって応募して下さい。ただし、学生賞の審査対象はポスター発表に限りです。

記

開催日程：2016 年 5 月 10 日(火)・11 日(水)

開催会場：早稲田大学（西早稲田キャンパス 63 号館）

主 催：日本膜学会 共 催：早稲田大学

日本膜学会第 38 年会プログラム

●人工膜特別講演

「イオンや分子を輸送する液晶性自己組織化膜の構築」

加藤 隆史（東京大学）

●生体膜特別講演

「膜脂質ダイナミクスを介する細胞機能の制御機構」

梅田 真郷（京都大学）

◆人工膜シンポジウム 1 「膜による水処理技術を展望するⅦ」

オーガナイザー：川勝孝博（栗田工業）、谷口雅英（東レ）、赤松憲樹（工学院大学）

◆人工膜シンポジウム 2 「無機膜が拓く新しいプロセス技術の展望Ⅳ」

オーガナイザー：松方正彦（早稲田大学）、野村幹弘（芝浦工業大学）

◆生体膜シンポジウム「新技術が切り拓く生体膜研究」

オーガナイザー：寺田智祐（滋賀医科大学）、森田真也（滋賀医科大学）

◆境界領域シンポジウム「Hierarchical Membrane：人工膜と生体膜からのアプローチ」

オーガナイザー：馬越 大（大阪大学）、島内寿徳（岡山大学）、岡本行広（大阪大学）

問合せ先 日本膜学会事務局第 38 年会係

〒113-0033 東京都文京区本郷 5-26-5-702

Tel & Fax：03-3815-2818、E-mail：membrane@mua.biglobe.ne.jp

日本膜学会 会長 高野 幹久
日本膜学会 第 38 年会組織委員長 山口 猛央
副組織委員長 岡村恵美子

維持会員一覧

維持会員として、以下の企業各社にご協力を頂いております。

(平成 28 年 1 月現在、50 音順)

(株)アドール	(株)エア・ウォーター総合開発研究所
大阪ガス(株)	大阪ガスケミカル(株)
オルガノ(株)	カルゴンカーボンジャパン(株)
カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社	(株)キャタラー
クラレケミカル(株)	栗田工業(株)
興研(株)	JFE スチール(株)
(株)重松製作所	システムエンジニアサービス(株)
水 ing (株)	(株)西部技研
大陽日酸(株)	谷口商会(株)
月島環境エンジニアリング(株)	帝人ファーマ(株)
東ソー(株)	東洋紡績(株)
日本エンバイロケミカルズ(株)	日本たばこ産業(株)
富士シリシア化学(株)	フタムラ化学(株)
マイクロトラック・ベル(株)	マイクロメリティックスジャパン合同会社
三菱重工業(株)	ミドリ安全(株)
ユニオン昭和(株)	ローム・アンド・ハース・ジャパン(株)

事務局移転のお知らせ

平成 26 年 4 月より 2 年間、信州大学理学部化学科内におかれておりました本会事務局が、平成 28 年 4 月より下記に移転致します。2 年間、学会運営と管理につきまして、飯山拓先生には大変なご尽力を賜りました。会員の皆様と共に心より感謝申し上げます。

新事務局は産業技術総合研究所化学プロセス研究部門内におかれ、遠藤明先生が担当されます。新体制におきましても学会運営に変わらぬご支援を賜りますよう、会員の皆様をお願い申し上げます。

尚、新事務局の連絡先は下記の通りです。

新事務局

〒305-8565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5
国立研究開発法人 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門内
連絡担当 遠藤 明
Tel : 029-861-4653 Fax : 029-861-4660
E-mail : info@j-ad.org

編 集 委 員

委員長 森口 勇 (長崎大学)

委 員 瓜田 幸幾 (長崎大学)

大場 友則 (千葉大学)

岡 伸樹 (三菱重工業株式会社)

近藤 篤 (東京農工大学)

田中 秀樹 (京都大学)

三輪 聡志 (栗田工業株式会社)

森貞真太郎 (佐賀大学)

山崎 誠志 (静岡理工科大学)

(五十音順)

Adsorption News Vol.29 No. 4 (2016) 通巻 No. 115 2016 年 1 月 30 日発行

事務局 〒390-8621 長野県松本市旭 3 - 1 - 1 信州大学理学部 化学科 内

Tel : 0263-37-2469 Fax : 0263-37-2559 E-mail: info@j-ad.org

編 集 瓜田 幸幾 (長崎大学)

Tel&Fax : 095-819-2668 E-mail: urita@nagasaki-u.ac.jp

日本吸着学会ホームページ <http://www.j-ad.org/>

印 刷 〒850-0875 長崎県長崎市栄町 6 -23 株式会社昭和堂

Tel : 095-821-1234 Fax : 095-823-8740

General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)

Department of Chemistry, Faculty of Science,

Shinshu University

3-1-1, Asahi, Matsumoto, Nagano 390-8621, JAPAN

Tel : +81-263-37-2469 Fax : +81-263-37-2559 E-mail: info@j-ad.org

Editorial Chairman

Professor Isamu MORIGUCHI

Graduate School of Engineering, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi,

Nagasaki 852-8521, JAPAN

Tel & Fax : +81-95-819-2669 E-mail : mrgch@nagasaki-u.ac.jp

Editor

Koki URITA, Nagasaki University

Tel & Fax : +81-95-819-2668 E-mail : urita@nagasaki-u.ac.jp

Home Page of JSAd : <http://www.j-ad.org/>