

# Adsorption News

Vol. 16, No. 4 (December 2002)

通巻No. 63

## 目 次

- 巻頭言  
Adsorption News、これからの2年 …………… 迫田 章義 2
- 吸着技術講習会のお知らせ …………… 3
- 会 告  
平成15年度日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領 …… 4  
新名誉会員のご紹介 …………… 4
- 平成14年度日本吸着学会賞 …………… 5  
奨励賞を受賞して …………… 7  
技術賞を受賞して …………… 8
- 報 告  
第13回吸着シンポジウムを終えて …………… 迫田 章義 10  
第16回日本吸着学会研究発表会を終えて …………… 尾関寿美男 10  
CARBON'02に参加して …………… 藤堂 あや 11  
第6回日韓合同分離技術シンポジウムに参加して …長谷川貴洋 12
- スポットライト  
水蒸気吸着ヒートポンプの吸着に伴う熱・物質同時移動制御に  
関する工学的研究 …………… 山本 英里 14  
ナノ細孔における分子制約 …………… 田中 秀樹 19
- 関連学会のお知らせ  
8th International Conference on Fundamentals of Adsorption  
(FOA8) …………… 27

日本吸着学会  
The Japan Society on Adsorption

## 巻頭言

### Adsorption News、これからの2年

東京大学生産技術研究所 迫田 章義



このたび本誌Adsorption Newsの次期編集長(編集担当理事、編集委員長)を務めさせて頂くことになりました。このお話をお聞きした当初は、現編集長の京都大学・田門肇先生、編集担当の鈴木哲夫先生をはじめ、歴代編集長・編集委員の方々のご努力・ご苦勞等を改めてお察しし、自分に務まるものかといへん不安を抱いたのが正直なところです。しかしながら、思いきってお引受けし、何かしらの新風を吹き込んで、より一層読者を多くして次の方にバトンタッチできるよう全力投球しようという決意を、やっと固めたところです。会員の皆様のこれまで以上のご協力・ご指導・ご鞭撻を宜しくお願い申し上げます。

さて、この機会にAdsorption Newsに関する所信表明をもって巻頭言にかえさせて頂き、「有言実行」のプレッシャーを自分にかけておこうと思います。ずばり、Adsorption Newsをもっともっと「会員増強」の道具として利用すべきで、またそのような道具に仕上げていくべきだと思います。ここで小生の言う「会員増強」は、本会の持続のためとか勢力拡大のためとかを意図するものではなく、自分の研究分野の拡大、友人・知人枠の拡大などの機会を得る、つまり自分にとって会員であることが楽しくなることを意図します。では、どのような方々とお友達になりましょうか。

基本的に吸着は実に地味な学問・技術でありましょうが、幸いにも実は環境・エネルギー・材料といった理工学のような分野だけでなく、医療・薬剤などの分野でも重要な役割を担っている現象・単位操作です。2004年5月23日-28日に、FOA8 (8th International Conference on Fundamentals of Adsorption, 第8回国際吸着会議) がアメリカのグランドキャニオン近郊で開催されます。このFOA8について、先月、チェ

アマンのOrhan Talu教授(米国Cleveland State University)と打合せをする機会を持ちました。その際に、FOA8の目玉のひとつとしてNew/Related Applicationsというセッションを設け、そこではFOA7までには見られなかった分野、特に医薬関連の分野における吸着現象や吸着応用技術などに関する発表を充実させようということになりました。このようなFOAの動きに歩調を合わせるということも念頭において、Adsorption Newsにも吸着学会の会員でない方にもご寄稿願ひ、会員でない研究者・技術者・学生等が目を通して「おもしろい」と感じてもらえる記事も掲載し、自分の仕事・勉強は実は「吸着」に深く関与しているのだということを認識してもらえるような企画を導入しては、と考えています。もちろん、これまでに培ってきた「会告」「研究ハイライト」「技術ハイライト」等々、新しいところでは「掲示板」等は、会員にとって「おもしろい」記事でありましょし、情報共有には必須のものでしょう。ここには新しい企画の具体的な内容や本誌の配布先などのアイデアは書きませんが、このことが「会員増強」の最も正当、具体的、上品な策ではないでしょうか。

---

迫田 章義	東京大学生産技術研究所教授
略歴	1984年 東京大学大学院工学系研究科化学工学専門課程博士課程修了 工学博士
	1984年 東京理科大学理工学部助手
	1987年 アメリカ合衆国ミシガン大学博士 研究員
	1989年 東京大学生産技術研究所助手、 講師、助教授
	2000年 同教授

## 吸着技術講習会のお知らせ

### 炭化技術の基礎と最近の応用展開

#### — 吸着剤としての利用を中心に —

近年、木炭や竹炭が吸着剤をはじめ各種用途に利用され注目を集めています。また有機汚泥や廃プラスチック、廃木材、食品廃棄物等の有機系廃棄物を炭化、活性炭化することによって吸着剤等としてリサイクルする試みが活発に行われるようになってきています。炭化や細孔生成工程に新たな技術を導入すれば、環境にやさしい持続性のある新規吸着剤の開発が可能になると考えられます。本講習会ではそれぞれの分野の第一線でご活躍の先生方に、炭化技術と賦活技術、使用目的に合った細孔生成技術、廃棄物や木質原料の炭化技術と応用展開、各種炭化炉の開発と応用展開などを分かりやすく解説していただきます。

主催：日本吸着学会

協賛：日本木材学会、炭素材料学会、廃棄物学会など

日時：平成15年3月12日(水) 10:00-16:30

場所：キャンパスプラザ京都 (JR京都駅ビル駐車場西側)

〒600-8216 京都市下京区西洞院塩小路下る Tel: 075-353-9120 Fax: 075-353-9121

場所等の詳細は <http://www.consortium.or.jp/campusplaza/index.html> をご参照下さい。

参加費：吸着学会および協賛団体会員5,000円、非会員10,000円

会員外で吸着学会に入会を希望される場合は、平成14年度会費(5,000円)とともに10,000円となります。当日入会を受け付けます。

定員：150名

申込方法：氏名、所属、住所、電話番号、ファックス番号、電子メールアドレス、所属学会を明記の上、下記に電子メール、葉書、またはファックスでお申し込み下さい。参加費は当日申し受けます。

申込先：〒606-8501 京都市左京区吉田本町 京都大学工学研究科化学工学専攻 田門 肇

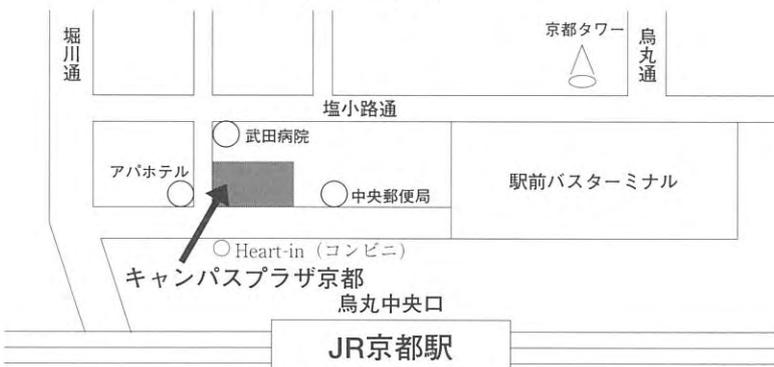
E-mail: [fuji@cheme.kyoto-u.ac.jp](mailto:fuji@cheme.kyoto-u.ac.jp) Tel: 075-753-5564 Fax: 075-753-3346

申込締切：平成15年3月3日(月)

プログラム：

- |             |   |
|-------------|---|
| 10:00-11:30 | 吸着剤としての使用目的に合った炭化技術と活性炭化技術<br>安部郁夫 (大阪市立工業研究所)  |
| 12:30-13:45 | 各種廃棄物を原料とした吸着剤の製造技術と応用展開<br>田門 肇 (京都大学大学院工学研究科) |
| 14:00-15:15 | 各種木質原料の炭化技術と応用展開<br>今村祐嗣 (京都大学木質科学研究所)          |
| 15:15-16:30 | 各種炭化炉の開発と応用展開<br>澤井正和 (川崎重工業株式会社)               |

京都市大学のまち交流センター  
キャンパスプラザ京都



#### 交通のご案内

★地下鉄・JR・近鉄京都駅から徒歩3分

★市バス京都駅前から徒歩3分

財団法人 大学コンソーシアム京都

〒600-8216 京都市下京区西洞院塩小路下る

東塩小路町939番地

Tel: 075-353-9100 Fax: 075-353-9121

<http://www.consortium.or.jp>

## 会 告

### 平成15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. 受賞対象研究名、6. 研究概要（800字以内）、7. 受賞対象研究に関連する論文、著作等のリスト、8. 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（三菱化学カルゴン賞）

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歳未満の正会員とし、3名程度を選考する予定です。選考は過去3年間に発表された3件程度の論文に関して行います。

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. 受賞対象研究名、6. 研究概要（800字以内）、7. 対象となる論文リスト、8. 対象となる論文の別刷りあるいはコピー

#### 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. 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、5. 実用歴（納入先一覧で可）

#### ●表彰式

2003年9月26日～27日の第17回研究発表会期間中に開催予定の平成15年度総会に引き続き行います。

#### ●受賞講演

学術賞および奨励賞（三菱化学カルゴン賞）受賞者は、2003年9月26日～27日の第17回研究発表会において、特別講演および依頼講演をお願いする予定です。技術賞受賞者は、2004年夏に開催される吸着シンポジウムでの講演をお願いする予定です。

#### ●送付先

〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1 九州大学大学院総合理工学研究院物質科学部門内  
日本吸着学会事務局（担当：寺岡靖剛）

#### ●締切

2003年4月1日（事務局必着）

### 新名誉会員のご紹介



さる10月18日に開催された日本吸着学会平成14年度総会において、岡崎守男氏（京都大学名誉教授）が本会名誉会員になりました。岡崎氏は、本会理事、副会長を歴任され、1993年4月から1995年3月まで本会会長を務められました。その他、第3回研究発表会（1989年）の実行委員長を担当され、第4回国際吸着会議（京都、1992年）では運営に参画されるなど、設立当初から本会の運営と発展にご尽力下さったことは全ての吸着学会会員の知るところであります。この度本会名誉会員になりましたことは、本学会の榮譽でもあります。岡崎氏には謹んでお慶び申し上げますとともに、今後とも本学会へのご指導ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。

## 平成14年度日本吸着学会賞

かねて会員の皆様にご推薦をお願いしておりました平成14年度日本吸着学会学術賞、奨励賞（三菱化学カルゴン賞）、技術賞につきましては、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16回研究発表会に合わせて10月18日（金）に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。

### 学術賞

小沢 泉太郎氏（秋田大学工学資源学部教授 工学博士）

受賞対象研究：圧力をプローブとした吸着状態の解析に関する研究

小沢泉太郎氏は高圧力を主な手段として物理吸着状態の解明に取り組み、顕著な研究業績を挙げてきた。高圧下における気体、液体の吸着を詳細に検討し、界面過剰量と絶対吸着量の関係の解明、吸着量の相関法の解析などを行い、吸着相の物性測定的重要性を指摘した。これらは、吸着の重要な基礎的知見であるとともに、水素や天然ガスの高効率貯蔵、深海底科学などの地球環境や資源利用に関する今日的な課題に関わる先駆的な業績である。さらに、高圧下での吸着研究を吸着相の分光学的研究や高圧触媒反応速度の解析へと展開し、液相不均一系反応における吸着の役割を明らかにしている。

同氏はこれらの一連の研究に対し、学術的に優れた47報の原著論文等を発表している。よって、同氏の研究は日本吸着学会学術賞を授与するにふさわしいものである。

### 奨励賞（三菱化学カルゴン賞）

高辻 渉氏（和歌山県工業技術センター化学技術部 博士(工学)）

受賞対象研究：塩基性陰イオン交換樹脂およびキトサン樹脂の有機酸吸着機構に関する研究

弱塩基性陰イオン交換樹脂およびキトサン樹脂に対する有機酸の吸着平衡と速度を詳細に調べ、吸着平衡関係式の導出と実測値との相関性の検討、有機酸の吸着機構、吸着選択性、粒子内拡散機構などを明らかにした。さらにこれらの結果をもとに、梅ワインからの有機酸の吸着除去、電気透析法と吸着法を組み合わせた梅調味液からの過剰の食塩と有機酸の効率的除去などの技術を提案、実証した。

以上の研究は、イオン交換樹脂およびキトサン樹脂における吸着の基礎と応用に大きく貢献するものである。よって、同氏の研究は日本吸着学会奨励賞を授与するにふさわしいものである。

### 奨励賞（三菱化学カルゴン賞）

仲井 和之氏（日本ベル株式会社技術開発部 博士(理学)）

受賞対象研究：二成分ガス吸着解析装置の開発に関する研究

吸着分離法では、混合ガス中の各成分の吸着挙動を知ることは重要である。しかし、混合ガス中では異種分子間の相互作用が働くため単独成分で測定した吸着等温線からでは正確な情報が得られない。そこで仲井氏は、定容量法と重量法を併用することにより二成分吸着量を簡便に測定できる装置を考案、開発し、活性炭素繊維に対する水/エタノール二成分吸着において、その有用性を実証した。

以上の混合ガスの吸着等温線測定技術の開発に関する研究は、混合ガスの吸着に関する基礎と応用に大きく貢献するものである。よって、同氏の研究は日本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

三菱重工業株式会社・長菱設計株式会社\*

泉 順氏、安武 昭典氏、朝長 成之氏、川島 正文氏、常岡 晋氏、中野 和男氏\*

受賞対象技術：省エネルギー型大気圧吸着—真空再生除湿装置（VPSA—ドライヤー）の開発

圧カスイング法および温度スイング法による空気等からの除湿は広い産業分野で普及しているが、前者は消費電力が大きいこと、後者は吸着剤の熱劣化に改善の余地がある。泉氏は、ゼオライト系ハニカムを充填した吸着塔及び大気圧吸着-真空再生法(VPSA)を採用することにより、低消費電力(30Wh/m<sup>3</sup>N-air)、コンパクトさ(Max 2100m<sup>3</sup>N/h/ton)、極低露点(<-68℃)の特徴をもつ高性能除湿装置を開発した。本装置は工業所有権の取得、学会発表等により既に一定の評価を得ており、10~5000m<sup>3</sup>N/hの領域で7台の納入実績がある。

よって、吸着法による省エネルギー型除湿装置の開発、実用化に関する本技術は、日本吸着学会の技術賞を授与するにふさわしいものである。

## 技術賞

ミドリ安全株式会社

一ノ瀬 秀仁氏、三船 裕造氏、小野口 義和氏、山口 裕之氏、渡部 勝臣氏

受賞対象技術：生活空間の空気浄化装置

近年、生活空間の質的向上の現れとして悪臭防止の要求が高まっている。一ノ瀬氏は、この社会的ニーズにいち早く対応し、代表的な臭気であるタバコ臭、厨房排気臭に対して吸着材の再生などの後処理技術を工夫し、長期間使用可能な高効率除去装置を開発、実用化した。即ち、電気集塵式分煙装置では光触媒機能をもつハニカムフィルターを有効に利用することにより高効率脱臭を実現し、既に1300台の納入実績がある。また、厨房排気臭に対しては吸脱着機能と酵素反応による自己再生機能を有するハニカム状脱臭材を開発し、10台の納入実績がある。

このように吸着技術を利用した生活空間脱臭装置に関する本技術は、日本吸着学会の技術賞を授与するにふさわしいものである。



学術賞を受賞された小沢泉太郎氏



平成14年度日本吸着学会賞表彰式風景

## 奨励賞を受賞して

### 受賞対象研究：

#### 塩基性陰イオン交換樹脂およびキトサン樹脂の有機酸吸着機構に関する研究

和歌山県工業技術センター

高辻 渉



この度は日本吸着学会奨励賞（三菱化学カルゴン賞）を賜り誠に光栄に存じます。本研究を進めるにあたり、多大なご指導、ご助言を賜りました大阪府立大学大学院工学研究科教授の吉田弘之先生に厚く御礼申し上げます。また、小生の研究に対し、ご支援を下さいました和歌山県工業技術センターの皆様方にこの場を借りまして厚く御礼申し上げます。

本研究は、当センターで開発しました梅ワインからの酸味除去の研究に端を発します。当時、固定化酵母による梅ワインの開発を行っていました。梅は有機酸を多く含んでいるため、梅ワインは大変酸味の強いものでありました。醸造業における減酸法としては、希釈法が一般に行われています。しかし他の成分濃度にも影響を及ぼすため、梅ワインから酸だけを選択的に取り除くことが必要になりました。吸着法による減酸は、ジュースで実用化されていましたが、醸造業での研究は進んでいませんでした。梅ワインからの有機酸除去を検討した結果、キトサン樹脂キトパールCCSおよび弱塩基性陰イオン交換樹脂DIAION WA30が、ワイン中のアルコールおよび糖を変化させず、酸を選択的に除去できることが判明しました。酸の主成分であるリンゴ酸およびクエン酸の平衡関係は、Langmuir式（1成分系）とMarkham-Benton式（2成分系）が適用できることを示しました。しかし酸低濃度領域での実測値は、これらの式から外れるため、有機酸吸着機構を詳細に検討しました。DIAION WA30に対する有機酸（酢酸、リンゴ酸、クエン酸）吸着を調べた結果、酸の解離を考慮して導出した平衡関係式は、1成分系および2成分系での実測値を良く相関できること、吸着選択性はクエン酸が一番高く、次いでリンゴ酸、酢酸の順であることが判明しました。キトパールCCSの吸着平衡関係式は、樹脂中の4種類のアミノ基に対する塩基性度の大きい順に、解離した有機酸が酸・塩基中和反応により吸着すると仮定して、質量作用の法則を適用することにより導出できることを示しました。次に、これらの樹脂における酢酸および乳酸の粒子内拡散機構を検討しました。粒子内拡散機構は、固相内拡散とマクロポーア拡散が並列的に起こると仮定した並列拡散モデルが適用できることが判明しました。分配係数と拡散係数からなるパラメーター $\beta$ から粒子内物質移動を分類することができ、 $\beta > 3$ の時は固相内拡散律速、 $\beta < 0.3$ の時はマクロポーア拡散律速で近似できること、また $0.3 < \beta < 3$ では並列拡散モデルを適用しなければならないことが判明しました。

有機酸は、原料として広く用いられており、特に生分解性プラスチックの原料として注目されています。この場合有機酸純度が製品のコストおよび性能に大きな影響を及ぼします。また排水中にある場合は、COD上昇の原因となるため有機酸除去が必要であります。このように有機酸分離技術は、これから益々重要になってくるものと考えられます。

現在、梅調味廃液の再使用のために、廃液中の有用成分であるアミノ酸を残し、過剰の食塩と有機酸だけを効率的に取り除く方法として、電気透析法と吸着法を組み合わせた方式を提言し、その実用化研究を行っています。今回の受賞を励みとしまして、今後はさらに吸着技術をもって産業に貢献して行く所存であります。また日本吸着学会でも活躍できるよう努力して行きたいと考えております。今後ともよろしくお願い申し上げます。

### 受賞対象研究：

#### 二成分ガス吸着解析装置の開発に関する研究

日本ベル株式会社

仲井 和之



この度は日本吸着学会奨励賞（三菱化学カルゴン賞）を賜り誠に光栄に存じます。本研究を進めるにあたり、的確なご指導、ご助言を賜りました関西学院大学名誉教授の直野博光博士に深く感謝いたします。また日頃より私の研究に対してご指導下さいました日本吸着学会の先生方、日本ベル株式会社の社員の方々にこの場をお借りして厚く御礼申し上げます。

私が吸着技術とはじめて出会ったのは、1980年に関西学院

大学の直野研究室を訪問したときです。その当時は、ガス吸着装置はガラス製で手動により1点1点手間を掛け時間を掛け測定していました。また吸着量や比表面積・細孔分布計算においては、テキサスインスツルメントの関数電卓がとても重宝されていた時代でした。その後NECよりPC9801が発売され、1984年吸着装置の自動化を直野博士と始めました。液体窒素の自動供給装置・装置自動制御ソフト・吸着等温線解析ソフトなどを開発し、それまで測定から解析まで3日程度掛かっていたものを約1日に短縮でき無機粉体の表面・構造解析を迅速に進めることが可能となりました。

次に行ったのが蒸気吸着装置の開発でした。固体表面を調べるときには水分子を用いることによりその親水性・疎水性の評価を行うことが可能になります。その当時はカーンの電子天秤を用い重量法により測定を行っていましたが、取り扱いが不便で故障が多く何とかならないものかと考えていました。1989年に定容量法による水蒸気吸着装置の製作に取り掛かりました。定容量法の場合、装置壁面への吸着をどのようにして少なくするか、またその壁面吸着量をどのように補正

するかが課題でした。まず壁面吸着量減少には装置全体を空気恒温槽に入れ温度を上げ吸着しにくくするを行いました。またその壁面への吸着量を測定する技術も開発しその量を補正することにより微小な吸着量を再現性良く測定できるようにしました。

1996年には本受賞対象研究である2成分ガス吸着装置の開発を進めました。2成分ガス吸着等温線は実際の吸着工業プロセスへの応用において必要なものです。その当時2成分ガス吸着等温線は単成分ガス吸着等温線から推測したりガスクロマトグラフによる気相濃度変化の測定を1点1点行ったり、気の遠くなるような測定でした。その時直野博士より定容量法と重量法を組み合わせ異なる物理量を同時測定することにより、その結果2成分ガス吸着等温線が測定できることを教えていただきました。しかし一般に市販されている重量測定装置はその内部容積が大きく重量法の精度は出せても死容積が大きいため容量法の精度が上がらないので多大なサンプルを用いないと測定できないことがわかりました。その時、ド

イツのACHEMAの展示会に行きRubotherm社の磁気浮遊天秤を知ることでなりました。この天秤は内部容積が約25mlととても少なく2成分吸着には適切なものでした。早速輸入交渉し装置製作を行い、水/エタノールや窒素/炭酸ガスの2成分吸着等温線を活性炭素繊維にて測定することに成功しました。また同時に高圧吸着等温線の自動測定装置の開発も行いました。

この約20年間に吸着量測定装置は著しい発達を遂げ広く一般に使用される分析装置となり、またそれらの装置により特にマイクロポアの解析理論が発達してきました。今後吸着技術はさらに精度を高め、広範囲における吸着量測定技術が開発され、粉体や固体の表面構造解析へと発達してゆくことと思います。今回の受賞を励みとし、より一層吸着量測定装置の開発・応用を進めるとともに、日本吸着学会の発展に貢献したいと考えております。今後ともご指導ご鞭撻のほどよろしくお願い申し上げます。

## 技術賞を受賞して

受賞対象技術：

省エネルギー型大気圧吸着－真空再生除湿装置（VPSA－ドライヤー）の開発

三菱重工株式会社・長菱設計株式会社\*

泉 順、安武 昭典、朝長 成之、  
川嶋 正文、常岡 晋、中野 和男\*



今回受賞の対象となりました技術は、「吸着法を用いた除湿装置の開発」という、吸着法の中でも最も一般的なテーマの一つです。一般的で長年多くの技術者によって研究開発がなされたものですが、市場も大きく又設備費、変動費の更なる低減へのニーズは根強いものがあります。本技術の開発に着手した頃、中小容量を主体に普及していた圧力スイング法については装置構成は簡単なものの、圧縮に関わる動力、設備

費の負担が大きく、大容量を対象に普及していた温度スイング法は吸着剤の劣化等にかかわる保守の煩雑さが課題となっていました。このようなおりに吸着剤焼成用ロータリーキルンの乾燥空気製造装置（1,000m<sup>3</sup>N/h、露点－68℃以下）の製作の依頼があり、設備費、変動費、保守費の低減を同時に実現すべく、省エネルギー型の操作法として酸素製造装置等で評価されつつあった大気圧吸着－真空再生法を除湿装置（VPSA－ドライヤー）に導入することといたしました。その間最初の試験が厳冬期であったため夏場に至って容量不足が発生するとか、ゼオライトの不可逆吸着量の過小評価とか、向流パージの製品露点への影響の最適化等で、当初考えていたよりはかなりの時間を要しましたが、約半年の開発を経て実用化に至ったものです。本装置の従来法との比較については、第2回環太平洋吸着学会にて発表しておりますように、ゼオライト系ハニカムを充填した吸着塔及び大気圧吸着－真空再生法（VPSA）を採用することにより、低消費電力（30wH/m<sup>3</sup>N-air）、コンパクトさ（Max 2,100m<sup>3</sup>N/h/ton）、極低露点（<－68℃）の高性能除湿性能を示しております。この成果を受けて弊社の開発した各種ガス分離装置（窒素製造装置、SO<sub>2</sub>濃縮装置、NO<sub>2</sub>濃縮装置、CO<sub>2</sub>濃縮装置等）の前処理用除湿装置として採用して参りました。除湿は吸着法の中でも最も一般的な技術の一つですのでこれからも普及に努めてまいりたいと考えております。今後は、本装置コストダウンの鍵となる「真空ポンプの合理化」、性能の向上と適用対象の拡大を計るべく、「極低露点用吸着剤の開発」、「共存ガスの共吸着を抑制した水分吸着剤の開発」を実施するつもりです。本関連技術の更なる改良には日本吸着学会の継続的なご支援が必要と考えております。引き続き会員各位のご指導、ご鞭撻を賜りますようお願いいたします。

## 受賞対象技術：

### 生活空間の空気浄化装置

ミドリ安全株式会社



一ノ瀬 秀仁、三船 裕造、  
小野口 義和、山口 裕之、  
渡辺 勝臣

このたびは栄誉ある日本吸着学会の技術賞を賜りまして誠にありがとうございました。

今回の対象技術となった生活空間の空気浄化装置、すなわち分煙装置の脱臭装置および厨房排気用脱臭装置の2つは、対象の臭気が異なるだけではなく設置場所の面でも前者が室内、後者が屋外というように全く異なるため、それぞれゼロからの研究開発のスタートでした。共通の開発コンセプトは長期間使用可能な脱臭装置、開発担当者にとっては重い命題でした。

まず1番目の分煙装置の脱臭装置には、長期間使用の素材として光触媒を想定しました。常温で使用可能な触媒はオゾン分解触媒と光触媒の2つしかなく、オゾン分解触媒は分煙装置排気臭には効果がないことがわかっておりましたので、残るのは光触媒しかありませんでした。光触媒は強力な酸化作用によりガス分解作用を有すると言われておりますが、実際にテストをしてみると確かに効果はありますが、反応速度が極めて遅いので、通常行われている、分煙装置の排気側に設置する方法では十分な効果が得られないと思われました。装置のヒントとなったのが、「他の時間帯にはニオイは気にならないが、分煙装置を始動させる朝にニオイがする」とのお客

様の一言でした。分煙装置からの排気臭は、分煙装置が運転停止した夜間に装置内に貯留するのではないかと思い、調べてみると、確かにこの臭気には貯留性があることがわかりました。それなら、分煙装置内に脱臭のための閉空間を形成し、集塵しない夜間に脱臭運動を行ってはどうだろうかと思い立ちました。この方式であれば光触媒のガス分解作用を生かすことができると思ったわけです。予想通り、この方式を用いることにより分煙装置からの排気臭を劇的に低減することができました。

2番目の厨房排気用脱臭装置には油分解酵素の利用を考えました。厨房排気中に含まれる油脂分が脱臭材の性能低下の原因になることがわかっておりましたので、何らかの油分解機構を設けないと長期間の使用ができません。グリーストラップなど水分の多い場所での油分解酵素の利用はよく行われておりますが、厨房排気ダクトのような水分の少ない場所にも使用できないかと考えました。そして、ある種の多孔性物質を組合せることにより、酵素反応が働き吸着性能が低下しないことがわかりました。

このように、2種類の脱臭装置にはそれぞれの特性に応じて長期使用可能な機構を考案しました。しかし、基本となるのは臭気成分と脱臭素材との吸着であり、分煙装置の脱臭装置では吸着表面積の多いハニカムを採用し、厨房排気用脱臭装置では吸着特性の優れた吸着材を選定しました。

今回、受賞のため研究発表会に初めて参加させて頂きましたが、発表内容のレベルの高さに驚き、浅学な我が身を振り返りただだ恥じ入るばかりでした。受賞は私への励ましと捉え今後さらに研鑽を深めていく所存です。

最後に受賞に際しては多くの先生方にご高配賜りました。この誌面をお借りして深謝申し上げます。

(一ノ瀬 秀仁)

---

編集局より：學術賞を受賞されました小沢泉太郎様には次号への記念寄稿をお願いいたしました。

---

## 報 告

### 第13回吸着シンポジウムを終えて

東京大学生産技術研究所 迫田 章義

第13回吸着シンポジウムは、「化学物質の管理と吸着技術」というテーマで、恒例の真夏の2日間、2002年8月22日(木)～23日(金)、東京大学生産技術研究所で開催された。今回は社団法人環境科学会との共催とし、そのテーマも現在両学会に共通して重要な課題である「化学物質の管理」を取り上げた。この共催の意図したことは、双方の学会会員が日常あまり接することのない情報を共有することと、会員相互の人脈(?)の拡大であった。

参加者はいずれかの会員が37名、これに加えていずれもの

非会員19名の計56名で、いわゆるホームページで企画を知って参加された方が多かったのには改めて驚いた。

会場ではこれまでには無かった全く異なる視点からの質問や、吸着とは直接は無縁に思える内容の議論など、吸着学会の会員参加者にとっても有意義なシンポジウムであったろうと自負している。吸着が様々な分野に広く深く展開していることは会員個々の周知の事実であろうが、改めて違った角度から吸着を見なおす機会がもっとあってもいいのではなかろうか。このことは今後の大きな会員増強にもつながると思う。

### 第16回日本吸着学会研究発表会を終えて

信州大学理学部 尾関 寿美男

例年なら紅葉には遅すぎる10月18日と19日に第16回日本吸着学会研究発表会が松本(信州大学理学部)で開催されました。暖かかったせいで葉の色もまだだらしく、そのくせ平年より1ヶ月も早く常念岳は冠雪し、なんとも季節の定まらない空気の中での開催となりました。予約登録者が80名程で、美しい地の利を信じて楽観はしていたものの不安は拭えず、あいまいな季節の映しえのような初日を迎えました。特別な趣向もなく、参加者の方々には申し訳なく思っておりますが、金子教授(千葉大学)の計らいでベン・ステートからラドビック教授を、吉田会長(大阪府立大学)と山本副会長(オルガノ)のお世話で海老江教授(北見工業大学)をお招きでき、会の大きな救いとなりました。広告掲載や展示でも多くの企業にご協力いただき、感謝申し上げます。引き合っただろうか。段取りやら、スケジュールやら先の見えない不安は前実行委員長の橋高教授(岡山理科大学)と事務局の寺岡教授(九州大学)からのアドバイスで解消されました。一方、会の運営は自前でこなさねばならず、藤尾、飯山両氏の舵取

りに任せていたので安心してはいたものの、会の終了後に会長や幾人かの方にお褒めをいただいて、やっとほっとした次第です。ご協力いただいた皆様に感謝申し上げます。

特別講演2件、招待講演3件(受賞講演)、口頭発表26件で、少しタイトなスケジュールでしたが、2日目を早めに切り上げるようにしました。ビデオプロジェクターとOHPとの併用ははじめての経験でしたので、運営上の混乱を心配していましたが、飯山氏と学生諸氏の活躍で流れを止めることなく進行しました。時計係は懇親会開始時間の制約から気が抜けず、議論が弾むと楽しめない因果な役回りでしたが、うまくタイムキーパーになりきってくれました。というわけで、総会も時間通り始めることができました。

Adsorption News誌上での2回目のアナウンスメントの際に、発表申込み期日を手違いで1ヶ月ほど早めてしまったために、ポスターのみで済ませていただいた方がおられました。申し訳なく思っております。それもあってか、ポスター発表件数は37件と充実しておりました。そのわりにはポスター発

表時間が十分ではなく、ウッドデッキで山間の雰囲気の中、議論を楽しんでいただく間もなく終了してしまいました。ポスター賞には、立川利彦（山梨大学）、立川裕美（長崎大学）、藤田洋崇（東京大学）、松村聖美（信州大学）諸氏の4件の論文が選出されました。おめでとうございます。参加者全員の投票を実行委員会で集計して得票順に並べ、田門理事、迫田理事の立会いのもとで決定しました。表彰状は飯山氏の手作りでしたが、吸着学会、会長、実行委員長の印が押されるとそれなりにりっぱでした。学会終了後、著者全員に表彰状を郵送しました。事務局の寺岡教授にはここでもお世話になりました。

懇親会は東急イン松本で行いました。実は、地元のアルビコグループ（松本電鉄グループ）経営のホテルブエナビスタで開催するつもりでしたが、予約が遅れたための措置でした。東急インほどの全国版になると、東急インブランドのワインや灘の酒やらの全国一律のメニューが用意され、地元の酒やワインは用意できず、また、料理もそば以外は月並みなものになってしまいました。とはいえ、懇親会の本来の目的は料理や酒ではないので、楽しんでいただけたと想像しています。実行委員長挨拶から始まりましたが、頭が働かず、招待者へのお礼などの大切なことは抜け、気の利いた一言も出ず、さんざんでした。吉田会長はじめ招待者の方々はさすがにりっぱなご挨拶をされ、敬服しました。ポスター賞授賞式、学術賞、奨励賞、技術賞、ポスター賞受賞者の挨拶などが目白押しで、歓談の時間がなくなるのではないかと心配しましたが、皆さん歯切れ良く話を纏めていただいたお陰で、懇親会の目的を損なわないで済みました。

口頭発表では材料開発とその気相吸着性などの基礎研究が主で、シリカ系、カーボン系、複合系（イオン交換や担持も含む）が目立ちました。動的吸着プロセスや液相吸着が少な

いようにみえました。ポスター発表は新しい吸着剤の開発をはじめ、シミュレーションのような基礎から応用までバラエティーに富んでいて、楽しいものでした。メソポーラスシリカ関連の熱もさめ、新しい物質群に移行しようとする気配が感じられました。環境絡みの研究も目立ちましたが、新しいグループからの発表は多くはありませんでした。磁気吸着・分離のみの集まりでも150人ほどが集まるようですので、正統派の吸着分離のみならず、新しい試みが手段も含めて吸着学会から提案できるようにしたいものです。吸着学会の発展には常連の方々の活力とともに、新規会員の力も必要のようです。

吸着、分離、貯蔵、輸送技術がますます重要になるにつれて、本研究発表会の成果を日本吸着学会の名のもとに発信していくことが大切になってきているように思います。このような時期に、本研究発表会を開催させていただいたことと合わせて、ご協力していただいたことに深く感謝申し上げます。



ポスター賞受賞者（左から、松村聖美さん、立川裕美さん、藤田洋崇さん、立川利彦さん）

## CARBON'02に参加して

千葉大学大学院自然科学研究科 藤堂 あや

Carbon'02は2002年9月15日から19日の日程で中国北京にて開催された。この会議がアジアで開催されるのは今回がはじめてのことであり、今後はアメリカ、ヨーロッパと共にアジアでも行われるようになるとのことである。

会場となったのは北京市郊外の清華大学（Tsinghua University）であった。大学内は整備された美しい芝生が広がり、様々な建物がそれぞれ様式を違えてあるなど全体に雰囲気の

良い大学であった。北京市中心部からは少し離れているがバス一本で中心まで辿り着けるのでそれほど不便な立地条件ではなく、周辺にも店がある上に大学内の設備も充実しているため、過ごしやすい。ただし、北京市内は車の急速な普及に伴う交通渋滞が激しく、ラッシュアワーの移動には非常に長い時間を要する場合があった。北京市は言うまでもなく中華人民共和国の首都であり、寺院、宮殿などの歴史的建築物に

はこと欠かない魅力的な都市である。9月は気候も穏やかで、朝晩は冷え込むものの日中は日差しが暖かく、空気が乾燥していることを除けば非常に過ごしやすかった。

今回学会参加者は開催国中国の参加者は当然のごとく多数を占めたが、それについて日本人の参加者が非常に多く、両国の参加者をあわせると全体の50%以上の人数となった。発表内容ではPorous Carbons and Adsorption分野の発表が多数を占めたほか、Nanotubeなどの合成に関する発表も目立ち、やはり炭素材料の合成にかかわる分野への興味が強いことが窺えた。

Plenary LectureではProf. Boris I. YakobsonによるBuckytubesについての講演をはじめとし、新奇炭素材料についての講演や近年のその発展について様々な講演が行われた。

少々残念だったのは、ポスターセッション終了直後にポスターが撤去されてしまうために後でゆっくり見ることが出来なかった点である。これは会場が建物入り口近くのホールだったためであろうか。

学会会期中には学会主催のOptional tourも充実しており、ほぼ全日夜はExcursionが行われた。内容も頤和園 (Summer Palace)、天安門広場 (Tian'anmen) などの主要観光地を巡ったり、夕食に餃子や北京ダックなどが饗されたりと、中国らしいものであった。学会終了後の20日には一日観光がOptional tourとして用意されていたが、ここでは万里の長城にも行くことができたために参加者も多く、学会会場から離れ、和やかな雰囲気の中で様々な人と親睦を深める良い機会になっていた。万里の長城ではなんと2008年の北京オリンピ

ック開催の記念行事として2008mの綱渡りをする、ということも中国的なイベントがちょうどそのとき行われており、参加者みなが仰天して上を見上げていたのが印象的であった。

学会期間中はこれらのOptional tour以外に観光を行えるような合間時間はほとんどなかったが、時間を作って市内でさえすればそこには故宫博物院、天壇などの歴史的建造物が多数存在し、また有名な天安門広場を見るもよしという調子で、大都市でありかつ観光地でもある北京の街は見所が多い。中国らしさを求めるなら食料品店などを見ているだけでもあきることはいないだろう。街中に出ることが出来なくても学内の超市 (Super market) で売っているものの豊富さだけでも目をみはるものがあった。

学会自体は最終日19日夕方、Banquetを残して無事終了し、さらに20日のOptional tourをもって付属のイベントを含め全てが恙無く終了した。次回の会議はスペイン、オビエドにおいて開催される予定となっている。



藤堂 あや

千葉大学大学院自然科学研究科  
1998年 千葉大学理学部化学科卒業  
現在 千葉大学大学院自然科学  
研究科博士後期課程3年  
主な研究テーマ：制約空間中での酸素  
の磁気的性質

## 第6回日韓合同分離技術シンポジウムに参加して

京都大学大学院工学研究科 長谷川 貴洋

本シンポジウムは、分離技術をめぐって日本と韓国の交流とその発展のために1987年から3年おきに開催されており、今回の東京開催で6回目を数える。設立当時は蒸留、晶析、吸着および固液分離の4セッションで行われていたが、現在は吸収、抽出、膜分離および相平衡のセッションを加えて8セッションにまで拡大した。私は今回吸着セッションに参加し、1日目は自分の研究テーマの概要について口頭発表し、2日目はその詳細をポスターで発表した。

開催場所は早稲田大学の国際会議場であった。ここは国際会議が開催されるにふさわしい立派な建物で、井深大記念ホールというメインホールを中心に、各セッション用には会議

室が設けられていた。そして各会議室の前のラウンジには、ポスター発表用の多くのボードが並べられていた。私が会場に着いて最初に聴講した特別講演は、その井深大記念ホールという、まさにテレビのニュースで見かけるような大ホールで行われていた。恥ずかしながら私は「いぶか・だいきねんほーる」と認識してしまっただが、館内には多くの「本田宗一郎と井深大」を宣伝するポスターが貼ってあり、幸いその無知がゆえの間違いに気付くのは早かった。同じように読んでしまった方には、早急にインターネットで「井深大」氏を検索されることをお勧めする。

国際シンポジウムといっても日韓2国のみであることから、

失礼ながら私は当初やや小規模なものを予想していた。しかし、予想以上に大きな規模であることは勿論のこと、発表準備に追われて発表題目に目を通すことができなかつた私は、現地にてその研究テーマの幅広さに驚くこととなった。それと同時に、ほぼ日本人及び韓国人で占められる会場で、東洋人同士が英語で交流しているというある種滑稽な光景を目にして、英語の重要性を再認識するとともに、自分は国際会議に来ているのだという実感を得ることができた。

さてこうして始まった会議ではあったが、自分の出番が近づくにつれ堂々と口頭発表ができるのかどうかという不安な気持ちが募り、先ほどの新鮮な驚きなどがすぐに忘れてしまっていた。初めての英語発表ということでどんなハプニングが起こるのか全く予想できず、また日本語と違ってアドリブが効かない（これは私の英語能力の拙さが原因であるが）ことから、ミスは許されないというプレッシャーが押し掛かってきたのである。ところが、プレッシャーに弱いというのが私の大の弱点であり、これを乗り越えられるかどうかは自分の中で大きな試練であるように感じていた。

と、ここまで大袈裟に書いてきておきながら申し訳ないのだが、実はというとなった3分間のショートプレゼンテーションなのだ。肝の弱い私にはちょうど良い経験値稼ぎである。但し短いからといってなおざりにして良い訳ではなく、日程上の事情からポスターへと続く概論的な内容であり、いかに簡潔にいかにスムーズにポスター前での議論につなげるかということが最も重要で、非常にやり甲斐のある仕事であった。また直前まで来ると、ようやく他の発表に耳を傾けられるほどの余裕ができてきて、程よい緊張感のもと自分の番を迎え

ることができた。とにかく結論から言うと、学生としては客観的に可もなく不可もなくといったところではないかと思っているが、もともと英語の苦手であった私としては自分に及第点をつけてあげたい気分であった。ようやくこれで英会話学校に通った成果があらわれ、レッスンの先生にも顔向けできるなど一安心である。

続いては翌日のポスター発表であるが、人前が苦手な私にとってこちらはそれほど緊張することはなかった。ただ残念であったのは、私のテーマに興味がなかったのか、韓国人の観客が少なかったことである。こちらが返答に困るような鋭い視点で問題を指摘されることがなかったのは安心できたが、英語でコミュニケーションをとる貴重なチャンスであるので、やはりこの機会をもっと生かしたかったというのが本音である。私のポスターは会場の暑さを和らげようという意図から青を基調としていたが、ワールドカップでの活躍が目覚しかった今年、韓国人はやはり赤が好きなのではないか、という教訓を得た私にとって初めての国際会議であった。



長谷川 貴洋

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻

1999年 京都大学工学部工業化学科卒業

現在 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻博士課程2回生

研究テーマ：Liイオン電池負極用炭素材料の高容量化

# スポットライト

## 水蒸気吸着ヒートポンプの吸着に伴う 熱・物質同時移動制御に関する工学的研究 Study of Controlling Simultaneous Heat and Mass Transfer Operation in Water Vapor Adsorption Heat Pump

三菱化学株式会社  
Mitsubishi Chemical Corporation

山本 英里  
Eri Yamamoto

はじめに

吸着ヒートポンプ（以下AHP）は吸着の際に生じる吸着熱の発生、およびその際の吸着質の相変化を利用して熱の組み上げを行うものである。これは100℃程度以下の低温熱エネルギーによって作動可能であることに加え、使用される吸着材が無害であること、作動媒体として水、アルコールが使用でき、ノンフロン型であること等の点から最も優れた低温排熱回収型冷熱生成システムの一つと言える。しかしながらこの冷熱生成を目的とした水蒸気系AHPは、機械圧縮式など現在主流のヒートポンプ技術と比較するとなお冷熱出力が小さい。このためこれまでに出力増大を目的として、吸着時における吸着器側の伝熱速度の改善を中心に検討が行われてきており、伝熱促進はもはや究極に達している<sup>1,3)</sup>といえる。これに対し、もう一つの支配因子である物質移動速度については十分な改善がなされていない。これは吸着現象が複雑な熱・物質同時移動現象であり、かつ吸着材粒子内の物質移動挙動が明確にされていないことによる。

こうした背景に基づき、筆者は博士論文において吸着器内および充填粒子における熱・物質移動機構制御指針の把握に重点を置いた検討を行った。本稿ではその内容を一部紹介させて頂く。

### 1. シリカゲル充填層内の水蒸気吸着における熱・物質移動機構

吸着ヒートポンプの高出力化のためには、吸着材高密度最適吸着器充填法を確立することが不可欠となる。その指針を得るため、ここでは吸着器内の水蒸気吸着の精密な熱・物質移動挙動を明らかにした。具体的には充填層内における熱・物質移動挙動を表現する水蒸気移動モデルを提案し、これに基づく計算を行いモデルの妥当性を検討した。これらに基づき吸着速度に及ぼす充填粒子層高、充填粒子径の影響を検討した。

#### 1.1 熱・物質移動の解析モデル

後述の充填層型吸着塔実験装置における理論解析を行うにあたり用いた解析モデルをFig. 1-1に、熱・物質移動の基礎方程式を次に示す。なお解析において、充填層内の粒子間隙隙

における蒸気密度収支は蒸気密度差による物質移動と吸着による蒸気減少の2項で表されるものとした。また吸着材は均一粒径の微小球形粒子が一様に充填されており、粒子内温度は均一、かつ充填された粒子と吸着器壁面との熱抵抗は無視できる等の仮定に基づいた。水蒸気透過係数 $D_b$ に関しては、シリカゲル粒子充填層における低圧水蒸気透過係数測定を行い、その結果から充填層間の差圧と水蒸気移動量の関係を求め、粒状層内層流流動のDarcy則を用いて算出した。

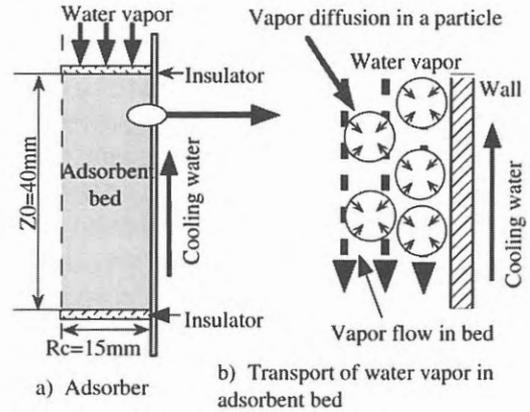


Fig. 1-1 Schematic diagram of adsorber and transport of water vapor in adsorbent bed.

充填層内の物質収支式

$$\varepsilon \frac{\partial \rho_v}{\partial \theta} = \frac{D_b}{\mu \rho_0} \left\{ \rho_v \left( \frac{\partial^2 \rho_v}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial \rho_v}{\partial R} + \frac{\partial^2 \rho_v}{\partial Z^2} \right) + \left( \frac{\partial \rho_v}{\partial R} \right)^2 + \left( \frac{\partial \rho_v}{\partial Z} \right)^2 \right\} - (1 - \varepsilon) \rho_A \frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} \quad (1-1)$$

吸着材粒子内の物質収支式

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} = D_c \left[ \frac{\partial^2 \bar{q}}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \bar{q}}{\partial r} \right] \quad (1-2)$$

充填層内の熱収支式

$$\rho_A C_p \frac{\partial T_s}{\partial \theta} = \rho_A \Delta H \frac{\partial \bar{q}}{\partial \theta} + k \left\{ \left( \frac{\partial^2 T_s}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T_s}{\partial R} \right) + \frac{\partial^2 T_s}{\partial Z^2} \right\} \quad (1-3)$$

境界条件

$$r = 0; \frac{\partial \bar{q}}{\partial r} = 0, \quad R = 0; \frac{\partial T_s}{\partial R} = 0, \quad \frac{\partial \rho_v}{\partial R} = 0 \quad (1-4)$$

$$R = R_c; -k \frac{\partial T_s}{\partial R} = U(T_s - T_w), \quad \frac{\partial \rho_v}{\partial R} = 0 \quad (1-5)$$

$$Z = Z_0; \frac{\partial T_s}{\partial Z} = 0, \quad \frac{\partial \rho_v}{\partial Z} = 0 \quad (1-6)$$

$$Z = 0; \frac{\partial T_s}{\partial Z} = 0, \quad \rho_v = \rho_0 \quad (1-7)$$

#### 1.2 実験装置および方法

充填層型吸着実験装置の概略及び吸着器詳細図をFig. 1-2に示す。充填層内温度は軸方向および半径方向2点の計4点においてK熱電対により、また系内圧力は図中の3点で圧力センサーによりそれぞれ測定を行った。

実験は系内を脱気した後、吸着器温度  $T_{\text{ads}} = 303\text{K}$ 、蒸発器温度  $T_{\text{eva}} = 293\text{K}$  に設定する。水蒸気を導入し、蒸発器水位計の変化が無くなるまでの、吸着の進行に伴う充填層内温度および圧力の測定を行った。

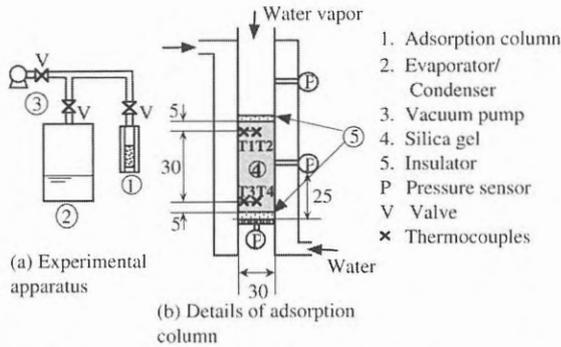


Fig. 1-2 Schematic drawing of experimental apparatus and adsorption column.

### 1.3 結果および考察

#### 1.3.1 充填層内圧力および温度変化

各  $d_p$  のシリカゲル粒子をそれぞれ40mm充填した場合の充填層底部における圧力経時変化についての実測値を解析結果と併せてFig. 1-3に示す。本図は横軸に時間  $\theta$ 、縦軸に充填層底部圧力を蒸発器蒸気圧力で除した無次元化値で整理した。なお、充填層上部における圧力は実験開始直後からほぼ蒸発器圧力に等しいことが確認された。

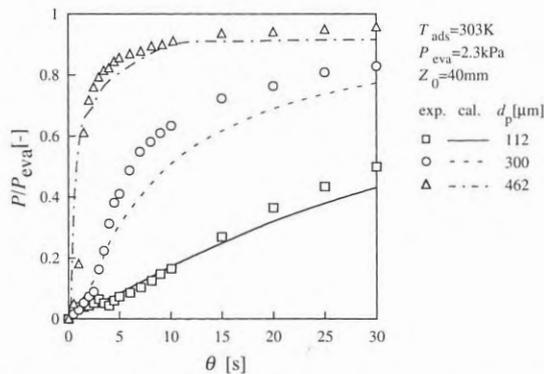


Fig. 1-3 Effect of particle size on pressure drop in packed bed.

各  $d_p$  における層底部での圧力変化について、1節で示した熱・物質移動の解析モデルに基づいた解析結果と実測値は傾向的に良好な一致を示していることが伺える。圧力経時変化の傾向は  $d_p$  によって大きく異なり、 $d_p$  の増大に伴い圧力増加の立ち上がりは大きくなる。

充填層内軸方向の温度変化について温度測定点T2、T4を一例としてFig. 1-4に示す。本図の縦軸は吸着塔設定温度からの温度差  $\Delta T$  を示す。本結果より T2、T4とも計算結果と実測値は傾向的に良好な一致を示していることが分かる。また充填層上部における温度 (T2) は実験開始直後に吸着熱による急激な上昇を示し、 $\theta = 1 \sim 2\text{min}$  で最大上昇温度 ( $\Delta T_{\text{max}}$ ) に到達した後、緩やかに設定温度に回復しているのに対し、充填

層下部における温度 (T4) については温度上昇傾向が大きく異なり、 $d_p$  の増大に伴い  $\Delta T_{\text{max}}$  が大きく、かつ  $\Delta T_{\text{max}}$  に達する  $\theta$  が縮小する傾向がみられる。

以上より充填層内熱・物質移動に関する本理論計算が充填層内圧力および温度変化において妥当であるとの知見を得たと考え、以下の理論検討を行った。

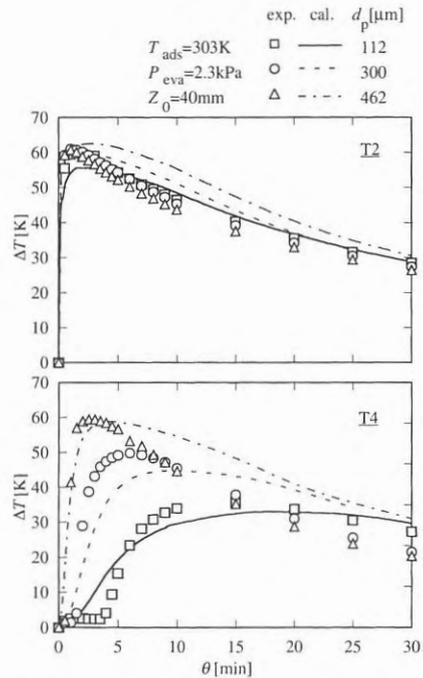


Fig. 1-4 Effect of particle size on temperature rise in axial direction of adsorbent bed.

#### 1.3.2 充填層内吸着量分布

数値解析による充填層内吸着量分布について  $\theta = 180\text{s}$  を一例としてFig. 1-5に示す。各図は吸着材充填層における吸着の進行状況を濃淡で表したものであり、 $r/R_c = 0, 1$  をそれぞれ円管中心および管壁、また  $z/Z_0 = 0, 1$  をそれぞれ充填層上部および底部とする。図より、 $d_p$  が小さいほど、充填層軸方向無次元数  $z/Z_0$  が大きくなるにつれて吸着進行が不十分となる様子が明らかである。充填層内半径方向に関して、無次元数  $r/R_c$  が増大するに従い、吸着量は  $d_p$  に関わらず大幅に増大することが観察される。また、充填層平均の吸着量としては、 $d_p$  の増大に伴い大きくなることが伺える。

#### 1.3.3 粒径および充填層高の吸着量変化に対する影響

充填層高および  $d_p$  が充填層平均吸着量 ( $q_{\text{av}}$ ) に及ぼす影響の一例として  $\theta = 180\text{s}$  における計算結果をFig. 1-6に示す。 $d_p < 500\mu\text{m}$  の範囲では、 $z$  が増大すると  $d_p$  の増大に伴い  $q_{\text{av}}$  は大幅に増加していく傾向がみられる。一方、 $d_p > 500\mu\text{m}$  の範囲ではその傾向は逆転し、 $z$  が増大すると  $d_p$  の増大に伴い  $q_{\text{av}}$  は減少していく傾向がみられる。

これより本吸着材粒径範囲での充填層平均吸着速度に関して、 $z$  の増大とともに  $d_p$  の小さい範囲において  $q_{\text{av}}$  は大きく減少することが分かる。これは圧力損失の影響が吸着材単粒子の

重量当たりの吸着速度に比べて大きくなるためと考えられる。一方、 $d_p > 500\mu\text{m}$ では $d_p$ 増大とともに充填層高が $q_{av}$ の減少傾向に及ぼす影響は小さくなるが、これは粒子間の蒸気移動抵抗が小さくなるために充填層軸方向の水蒸気透過量が増大することによるものであると考えられる。またこの範囲で $d_p$ の増大に伴い $q_{av}$ が減少していくのは、粒子内部の蒸気移動抵抗の影響が大きくなるためであると思われる。

以上の結果から、充填層平均吸着速度に関して、 $d_p$ および充填層高の間に極大値の存在することが確認された。

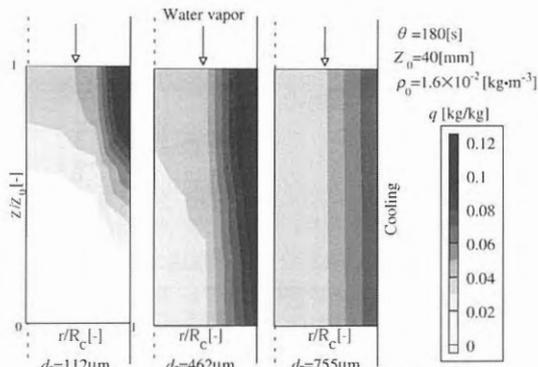


Fig. 1-5 Distribution of amount adsorbed in adsorbent packed bed.

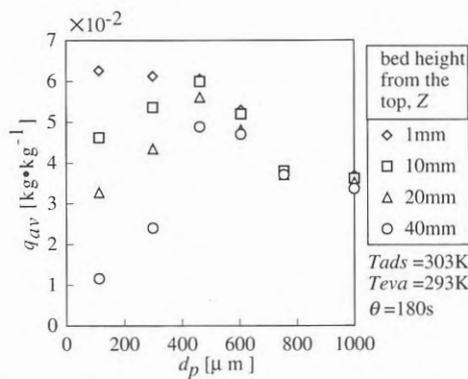


Fig. 1-6 Effect of bed height on relation between particle size and mean amount adsorbed.

## 2. シリカゲル単粒子内の水蒸気吸着における熱・物質移動機構

本章では充填層内に用いる吸着材の吸着速度特性の改善を目的とし、高速吸着性を示す新たな吸着材を設計するための指針を得るために吸着材一粒子に着目した。比較的大粒径なシリカゲルにおける水蒸気吸着の吸・脱着過程それぞれについて単一粒子内温度分布及び吸着量の経時変化の測定を行い、吸着材粒子内の物質移動を表現する2つの拡散モデルに基づいた計算結果との比較検討を行った。

### 2.1 吸着機構解析モデルによる数値解析

Fig. 2-1(1)に、吸着質が粒子表面で吸着し、吸着質は吸着量勾配を推進力として粒子内部に拡散すると考える表面拡散モデルを示す。表面拡散モデルにおいては、吸着は粒子外表面

のみで起こるため、吸着熱による発熱も同様に粒子外表面のみで生じ、その後粒子中心部へと伝導で伝わる。それに対し、Fig. 2-1(2)に示す粒子内分子拡散モデルでは、吸着質が気体のまま粒子の細孔内を移動し、細孔内表面で吸着する。つまり吸着が表面のみならず粒子内部でも起こるため、吸着熱も粒子全体で発生する。

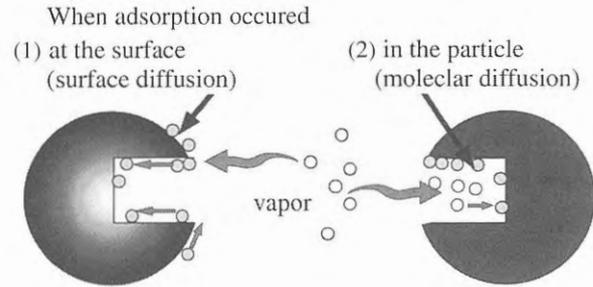


Fig. 2-1 Schematic diagram of the transport of water vapor.

この2モデルを表現するにあたり、粒子内物質移動をそれぞれ異なった表現式・仮定に基づいて示した。大きく異なる点は、分子拡散モデルでは吸着材粒子内における物質移動は、粒子内の水蒸気濃度勾配を推進力とし、吸着材粒子内の細孔表面において局部的に吸着平衡が成立するとの仮定に基づいたのに対し、表面拡散モデルにおいては、吸着材粒子内における物質移動は、吸着量勾配を推進力とし、吸着材粒子表面において常に吸着平衡が成立するとの仮定に基づく点である。尚紙面の都合上数式は割愛した。

### 2.2 実験装置および方法

Fig. 2-2に実験装置の概略図を示す。本研究では一粒子の吸着挙動について実験的検討を行うために容量法を採用した。吸着器内には図のように半径3.2~3.6mmに調整したシリカゲル粒子が壁面と接触しないように設置されている。粒子内測定点は中心、表面、及び中心と表面の間接点の3点とし、熱電対の熱容量を小さくし、それによる熱移動の影響を無視小にするために線径30 $\mu\text{m}$ の熱電対を用いた。実験は所定の温度における吸着実験を行い、その際の粒子内温度の経時変化および系内の圧力変化を測定した。また本研究では2種の異なるシリカゲルを用いた。Fig. 2-3に吸着等温線を示す。

### 2.3 結果および考察

Fig. 2-4に吸着結果の一例として、吸着器温度303Kに設定し、293Kの飽和蒸気圧である2.3kPaの水蒸気を導入し吸着を行った場合の、粒子内温度及び吸着量の経時変化をB type粒子について示す。本図は横軸に時間を対数でとり、縦軸は温度変化、及び圧力変化から吸着量を算出し、それを最終圧力における平衡吸着量で除した値によって整理した。

吸着開始3時間後の圧力変化より、最終吸着量はFig. 2-3で示される相対圧0.27における平衡吸着量と一致しており本法の妥当性が示される。また吸着開始後約60sで吸着材温度はいずれの測定点においても最大となり、その後緩やかに減少し、

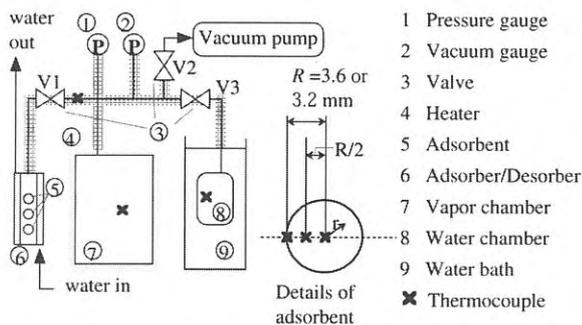


Fig. 2-2 Schematic diagram of experimental apparatus for measurement of heat and mass transfer in an adsorbent.

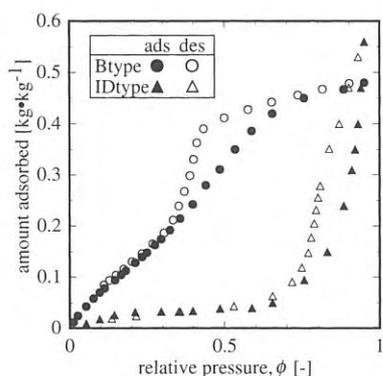


Fig. 2-3 Adsorption isotherms of H<sub>2</sub>O vapor on silica gel at 303K.

約3時間で初期設定温度に達する様子が伺える。吸着量については、初期において緩やかに上昇し、その後温度の下降に伴い徐々に増加する。半径方向の温度分布については、吸着開始直後では中心温度が最も低く、表面に向かうにつれてより高くなっているが、時間を経るに従い逆転し、ピーク時においては中心温度が最も高くなる。

Fig. 2-4には先述した2つのモデルに基づいた理論計算の結果のうち、表面および中心の温度変化を実線及び点線で示した。これより両モデルの途中の温度分布の形状、温度のピーク時間に大きな相違が見られる。すなわち表面拡散支配を仮定した場合には吸着による発熱が粒子外表面のみとなるため、吸着初期の粒子内の温度は粒子外表面が最も高くなる。それに対し、分子拡散支配である場合は粒子全体で吸着が起り、粒子全体の温度は表面拡散支配の場合と比べ一様化する。ここでB typeの粒子内温度変化の実験結果を比較すると、前述の2モデルのうち分子拡散モデルに基づく計算結果とより一致することが明らかである。これらの傾向はID type粒子についても、また他の温度条件においても同様な傾向を示した。以上より本系の粒子内物質移動は、分子拡散モデルによって説明されるものと考えられる。

同様の検討を組み込み吸着系のもう一つの有力候補とされる活性炭/水蒸気系に関しても検討を行った結果同様な傾向を示すことが観察され、シリカゲル/水蒸気系と同様に吸着材粒子内の水蒸気移動が分子拡散支配であると考えられるこ

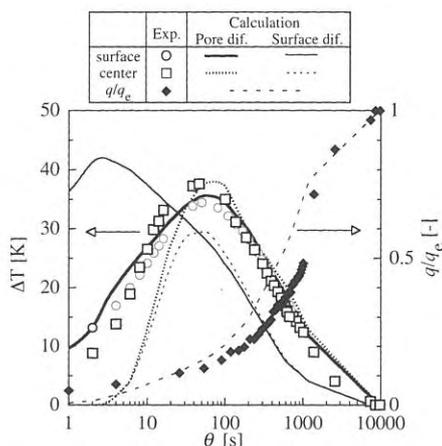


Fig. 2-4 Simulation results of the amount adsorbed and temperature distribution on adsorption process at 303K (B type).

とが分かった。

#### 2.4 細孔拡散係数

Table 2-1に実験で得られた吸着量変化と解析に用いたフィッティングさせることによって求めた粒子内分子拡散係数 $D_p$ とそれに関連する値を示す。

Table 2-1  $D_p$  and other values

		$D_p$ [ $\times 10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s]	$D_k$ [ $\times 10^{-6}$ m <sup>2</sup> /s]	$D_s'$ [ $\times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> /s]	$D_s$ [ $\times 10^{-9}$ m <sup>2</sup> /s]
B type	ads.303 [K]	3.0	0.716	0.122	1.3
	ads.313 [K]	5.3	0.728	0.414	2.7
	ads.333 [K]	6.0	0.59	1.24	8.8
	des.303 [K]	1.6	0.716	0.0475	0.48
ID type	ads.303 [K]	7.0	5.41	0.472	7.8
	des.303 [K]	6.3	5.41	0.246	2.4

細孔内の拡散が分子拡散のみで起こる系の拡散係数 $D_k$ は通常次式で示される。

$$D_k = \left(\frac{\varepsilon_p}{\tau}\right), \quad D_{pk} = \left(\frac{\varepsilon_p}{\tau}\right) \left(\frac{2r}{3} \sqrt{\frac{SRT}{\pi M_A}}\right) \quad (2-1)$$

$\varepsilon_p$ は粒子内の空隙率である。rは通常拡散する場所のスリット幅(本系では細孔径)を示す。τは迷宮度で、一般に用いられる一定値4として、(2-1)式で計算されるクヌッセン拡散支配条件における細孔拡散係数 $D_k$ を表に示す。表面拡散が起らない系では $D_k$ と $D_p$ は等しくなるが、本結果では全ての $D_p$ が $D_k$ より大きい値を示している。これは本系が分子拡散のみならず表面拡散も起る並列拡散になっていることによると考えられる。ここで、分子拡散モデルの $D_p$ 値がクヌッセン拡散と表面拡散の和として表せるとすると、 $D_k$ と $D_p$ の関係は次式で表される。

$$D_p = D_k + D_s \rho \frac{dq}{dC} \quad (2-2)$$

ここで右辺の第2項は並列拡散において表面拡散の寄与度と

示す。\$D\_p\$が\$D\_k\$よりかなり大きい値を示しているのはこの算出に用いる細孔径が平均値であるので比較的大きな径の影響を受けてしまうといった問題があり、今後の検討課題と思われる。しかし本系が分子拡散モデルで表されることは先の実験から明らかであると思われる。

### 3. 活性炭の水蒸気吸着機構と吸着速度に及ぼす平衡特性の影響

本章では吸着速度のもう一つの支配因子となる吸着平衡特性に着目し、吸・脱着速度的に好ましい吸着平衡特性を理論的に検討した。

#### 3.1 吸・脱着速度に及ぼす吸着平衡特性の影響

吸着ヒートポンプの操作範囲に相当する相対圧範囲で吸着等温線が1)上に凸(S1)、2)吸着量と相対圧が比例関係(S2及びA1)、3)下に凸(A2)の3つの場合について粒子内温度および吸着量の経時変化を計算した。吸着開始後200秒までの\$r/R = 0.5\$における粒子内温度及び吸着量の経時変化をFig. 3-1に示す。本図は横軸に時間、縦軸は吸着器設定温度からの温度差\$\Delta T\$、及び吸着量で整理した。

いずれの結果も吸着材温度はシリカゲル、活性炭でそれぞれ80~100sおよび150s付近で最大となり、その後緩やかに回復し、これと同時に吸着量も増加する。その温度変化、吸着量変化および最大温度上昇幅はシリカゲル、活性炭共にS1、S2およびA1、A2の順で大きくなる。

これより、吸着過程における吸着速度は平衡吸着特性に支配され、低相対圧側に吸着等温線の大きな傾きを持つ吸着系ほど大きくなるのが分かる。また脱着過程における脱着速度についても吸着と同様に検討を行った結果、平衡特性の影響は吸着過程の鏡写しの結果となり、平衡特性が吸・脱着速度に影響を及ぼすこと、吸・脱着速度促進には吸着平衡が直線を示す場合が最も好ましいことが明らかとなった。

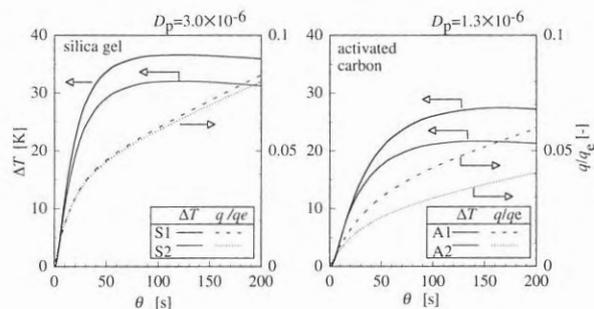


Fig. 3-1 The amount adsorbed and temperature distribution on adsorption process at 303K.

### 4. 活性炭細孔内への親水性シリカ添着による吸着平衡制御

AHPでは使用する吸着材の性能不足もその実用化を阻む根本的な要因となる。そこで本章では、水蒸気AHP吸着材の性能改善を目的とし、新たに細孔表面シリカ膜形成による活性炭の親水性化法を提案し、本法を適用した材料の試作、性能

Table 4-1 Experimental conditions and results

material	C [wt%]	\$\rho\$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	\$S \times 10^{-3}\$ [m <sup>2</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]	\$V_{total} \times 10^3\$ [m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> ]	amount adsorbed at \$P/P_S=1\$ [kg·kg <sup>-1</sup> ]
AC	0	765	1390	2.61	0.52
	0.1	767	1200	1.57	0.45
	1	783	1180	1.30	0.47
	9	862	1060	2.44	0.41
AB	0	1150	1080	0.416	0.36
	0.1	1150	-	-	-
	1	1150	606	0.377	0.33
	9	1190	442	0.344	0.29
BG	0	1000	1200	0.589	0.38
	0.1	1000	851	0.467	0.38
	1+0.1	1000	-	1.25	0.38
	9	-	834	1.26	0.38
silica gel	-	820	650	0.37	0.37

Inflection point of adsorption isotherm [-]	\$\Delta q_{AIR}\$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	\$\Delta q_{AHP}\$ [kg·m <sup>-3</sup> ]	amount silica [%]
0.68	15.3	15.3	0
0.60	107	38.3	0.27
0.50	160	38.3	2.45
0.61	90.3	7.65	12.7
0.59	230	11.5	0
-	-	-	0.069
0.42	276	46.3	0.42
0.43	249	47.6	3.49
0.57	50.0	10.0	0
0.47	189	78.0	0.94
0.41	209	90.0	2.10
0.36	120	89.8	-
-	82.0	98.3	-

評価を行った。

#### 4.1 試料

被添着材料として、椰子殻粒状活性炭(活性炭AC)(太平洋化学)、及び2種のフェノール樹脂系粒状活性炭(活性炭ABおよびBG)(鐘紡; AB10-4, BG12-1)を用いた。使用に当たってACは粒径1mm以下に調製した。ABは粒径約0.3mmである。BGは粒径約10μmの活性炭を粒径1mmに造粒したものである。各活性炭の諸物性値をTable 4-1に示す。

#### 4.2 実験結果及び考察

Fig. 4-1に、各原料活性炭およびシリカ添着活性炭の303Kにおける水蒸気吸着等温線の一例として、BG炭の結果を示す。またTable 4-1に、\$P/P\_S = 1\$における吸着量、並びに等温線は全てS字型となるのでここでは吸着側等温線の変曲点の\$P/P\_S\$値を求め、これらおよび比表面積、細孔容積を実験条件と併せて示す。オープン系、クローズド系の吸着ヒートポンプ用として要求される\$P/P\_S = 0.3 \sim 0.6\$および\$P/P\_S = 0.1 \sim 0.35\$の範囲の吸着量差\$\Delta q\_{AIR}\$、\$\Delta q\_{AHP}\$を求め、これらについても他炭の結果と共にTable 4-1に併記した。表中の\$C = 1 + 0.1\$などの表記は初回に\$C = 1\text{wt}\%\$、2回目に\$0.1\text{wt}\%\$のケイ酸濃度で添着

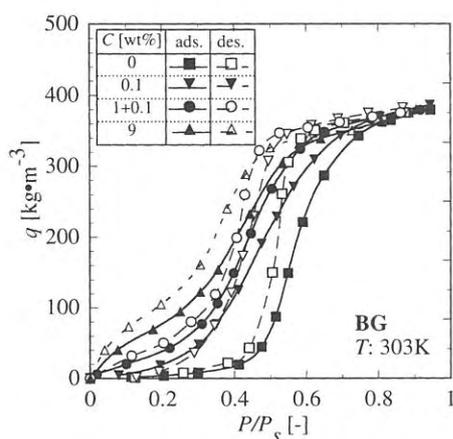


Fig. 4-1 Adsorption isotherms of water vapor for BG at 303K.

を行ったことを示す。さらにシリカ添着量について、原料重量に対する割合を併記した。

これらの図表より、BG炭では原炭に比べ、シリカ添着活性炭は1) ケイ酸ナトリウム濃度Cの増大に伴って、 $P/P_S = 1$ での吸着量の減少は見られない、2) 変曲点の $P/P_S$ 値が低相対圧側へシフトする割合は、 $C = 1\text{wt}\%$ で最大となる、3)  $\Delta q_{\text{AHP}}$ は実験条件によっては原炭の3倍の値を示す、等のことが分かる。また他炭においても同様の低相対圧側へのシフトが見られることから、提案した活性炭へのシリカ添着法により大きな吸着容量の減少を伴うことなく、等温線を低相対圧側へシフトさせることが可能であると言える。また本法によって作製したシリカ添着炭破断面のSEMおよびEDX写真を撮影したところ、SEMでは両試料に大きな変化は観察されないが、そのEDXの結果では白点で示されるシリカが粒子内にはほぼ均一分布していることが観察され、活性炭粒子内にシリカが添着していることが分かった。

以上の結果から、1) シリカ添着炭は原炭と比べ、 $P/P_S = 1$ における吸着容量の大きな減少を伴うことなく水蒸気吸着等

温線の変曲点の位置が低相対圧側へ移動すること、2) 本法によって発現した親水性は、活性炭の細孔内に添着したシリカの存在によることが明らかとなり、本法が活性炭の親水性化に対して有効に機能することが示唆された。

おわりに

本稿では水蒸気AHPにおける吸着器内熱・物質同時移動現象に関して、吸着速度と吸着平衡の観点から検討を行った結果を紹介した。AHPにおける熱・物質同時移動現象を制御するための基本的指針は得られつつあるものの、実用化にはまだ克服すべき点が多い。本稿がAHPに関する理解の一助となり、今後の技術確立のお役に立つことができれば幸いである。

最後になりましたが、このような紹介の機会を与えてくださいました諸関係者の皆様に感謝致します。

## 文献

- 1) Ito, M., F. Watanabe and M. Hasatani; *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **22**, 163-170 (1996).
- 2) Kanamori, M., M. Hiramatsu, F. Watanabe, H. Matsuda and M. Hasatani; *J. Chem. Eng. Japan*, **30**, 434-439 (1997).
- 3) Kanamori, M., K. Katsurayama, F. Watanabe, H. Matsuda, M. Hasatani, S. Tsujimoto and Y. Kayahara; *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **24**, 131-133 (1998).

山本 英里

三菱化学株式会社

博士 (工学)

平成13年3月 名古屋大学工学研究科

博士後期課程修了

平成13年4月より現職

連絡先: 〒510-8530

四日市市東邦町1

E-mail: 5504867@cc.m-kagaku.co.jp



## ナノ細孔における分子制約

Molecular Confinement in Nanopores

千葉大学電子光情報基盤技術研究センター  
Center for Frontier Electronics and Photonics,  
Chiba University

田中 秀樹

Hideki Tanaka

### 1. はじめに

ナノ細孔性固体へのガス吸着現象は、ガスの精製や分離、

そして貯蔵など工業的に広く応用されており、非常に重要な現象の一つである。またナノ細孔は、その幾何学的形状、および吸着分子と細孔との相対的な大きさに拠って、分子の一次元制約系や二次元制約系を実現し得る。すなわち、ナノ細孔は、バルク相とは異なる、低次元かつミクロスコピックな分子集団を生ずべき場を提供してくれる。ゆえに、ナノ細孔はサイエンティフィックにも興味深い現象を発現すべき可能性を持っていると言える。

ナノ細孔は一般的にその細孔径 $w$ によって分類され、IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) では、 $w \leq 2\text{nm}$ の細孔をマイクロ細孔、 $2\text{nm} < w < 50\text{nm}$ の細孔をメソ細孔と分類する。一般にマイクロ細孔への蒸気の物理吸

着では、その強い分子-固体相互作用のために極めて低い圧力から吸着が進行する（ただし“マイクロ細孔性カーボン-水吸着”の系<sup>1)</sup>などは除く）。この現象はマイクロポアフィリングと呼ばれ、メソ細孔への蒸気の毛管凝縮と並んで非常に重要な吸着現象の一つである。近年、グランドカノニカルモンテカルロ (grand canonical Monte Carlo: GCMC) シミュレーションや密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT) 計算によって、このマイクロポアフィリングについての理解は急速に進展しつつある<sup>2,3)</sup>。特にDFT計算はGCMCシミュレーションに比べて計算時間を大幅に短縮できる利点があり、吸着現象の理論研究において広く用いられるようになった。しかし、マイクロ細孔性固体への吸着実験結果と、GCMCシミュレーションやDFT計算との比較が厳密に為された例は少ない。その理由としては、マイクロ細孔性固体のモデルとして適した物質が比較的少ないことが考えられる。例えば、一般的なマイクロ細孔性カーボンは、必ずしも理想的なスリット型細孔を持っている訳ではなく、またある程度の細孔径分布を持っている。さらに電子顕微鏡やX線回折測定によって、詳細で完全な細孔構造を決定することも難しい。またゼオライト類については、正確な結晶構造を知ることが可能であるが、その構造は複雑なものが多く、カチオンの存在がそのモデル化を困難にしている。一方、アルミノリン酸塩 (aluminophosphate) である $\text{AlPO}_4\text{-5}$ は、ヘキサゴナルに配列したシリンダー状のマイクロ細孔 ( $\sim 0.73\text{nm}$ ) を持っている。この $\text{AlPO}_4\text{-5}$ のマイクロ細孔は、隣り合うマイクロ細孔との接続が無いために一次的であり、かつその細孔表面が酸素原子により構成される中性表面であることからモデル化が容易であり、DFTやGCMCシミュレーションによる理論研究のためのモデル物質として極めて適しているものと考えられる。

$\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{Ne}$ など非常に質量が軽い原子・分子は、極低温下において量子性流体として振舞う。これらが低温下でマイクロ細孔内に閉じ込められた場合、どのような挙動を示すのだろうか。そして、 $77\text{K}$ における $\text{N}_2$ などの古典的な分子の吸着挙動に比べてどのような違いが見られるのか興味を持たれる。この極低温における量子性流体のマイクロ細孔への吸着に関する研究は少なく、わずかに瀬戸山ら<sup>4)</sup>が活性炭素繊維 (ACF) への $\text{He}$ 吸着 ( $4.2\text{K}$ ) において、その量子効果が無視できないことを示唆している。

以下では、まず一般によく用いられているDFT計算法について簡単に紹介したい。また、実験による $\text{AlPO}_4\text{-5}$ への $\text{Ne}$ 吸着等温線と、古典的なレナード・ジョーンズ (Lennard-Jones: LJ) 分子を取り扱ったDFTによる理論 $\text{Ne}$ 吸着等温線を比較することにより見出された、吸着 $\text{Ne}$ 原子における量子効果について報告したい。

## 2. 密度汎関数理論 (Density Functional Theory: DFT)

DFTは不均質な流体を記述する上で便利な手法である。不均質流体からなる系は、位置 $\mathbf{r}$ における局所密度 $\rho(\mathbf{r})$ によって記述され、DFT法では不均質流体の自由エネルギーが局所密度 $\rho(\mathbf{r})$ の汎関数によって表されるとする。このDFTの基本的な考え方、およびレビューについては、文献<sup>5,6)</sup>を参照されたい。まずDFTの中で最もシンプルなもの、局所密度近似 (local

density approximation: LDA) を用いたものであり、濡れ<sup>7)</sup>、気-液体界面<sup>8)</sup>、および毛管凝縮<sup>9)</sup>などの理論研究に用いられてきた。しかし、LDAでは固体表面近傍における流体の密度プロファイル $\rho(\mathbf{r})$ の大きな振動を再現することができない<sup>10)</sup>。その固体表面上における $\rho(\mathbf{r})$ の振動は、流体中粒子の近距離相関に起因している。そこで、Tarazonaら<sup>11,12)</sup>は、その近距離相関を考慮にいたした加重密度近似 (weighted density approximation: WDA) を用いたDFT法を開発した。このWDAは、制約空間中における流体粒子のパッキングの制限に起因する $\rho(\mathbf{r})$ の振動を再現することができ、GCMCシミュレーションによる結果と良く一致することが明らかにされている<sup>10)</sup>。このため、TarazonaらによるDFT法は、計算時間が少なく済む利点もあり、細孔性固体への物理吸着の理論研究に盛んに用いられるようになった<sup>2,13-15)</sup>。特に近年では、活性炭の細孔径分布 (pore size distribution: PSD) を評価するために、DFTにより計算された吸着等温線を、実験による窒素吸着等温線に最小自乗フィッティングし、PSDを求める方法が標準化しつつある。

WDAを用いたDFT法は、他にもRosenfeld<sup>16)</sup>や、Kierlikら<sup>17)</sup>によって提案されているが、ここではTarazonaらによる計算手法について述べることにする。一般的にモデル細孔への物理吸着等温線の計算において、DFTによるアプローチでは、細孔の幾何学的構造は変化せず、その細孔は外に開いており、かつバルク流体と接触していると仮定する。こういった系では、温度 $T$ と体積 $V$ 、および化学ポテンシャル $\mu$ が一定のグランドカノニカル集団 (grand canonical ensemble) が適切である。ここで、細孔内の位置 $\mathbf{r}$ に存在する分子が受ける外部ポテンシャル (分子-固体相互作用ポテンシャル) を $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ とすると、グランドポテンシャル $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ は以下のような汎関数で表される。

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = F[\rho(\mathbf{r})] + \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - \mu] \quad (1)$$

ここで、 $F[\rho(\mathbf{r})]$ はヘルムホルツの自由エネルギーである。熱力学的平衡状態において、この $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ は最小値を取り、その最小値は系の熱力学的グランドポテンシャルに一致する。また $F[\rho(\mathbf{r})]$ は、剛体球流体系におけるヘルムホルツの自由エネルギー項と、引力相互作用項とに分離して考える。

$$F[\rho(\mathbf{r})] = F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r}); d] + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}') \Phi_{\text{att}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (2)$$

$F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r}); d]$ は剛体球流体の自由エネルギー汎関数、 $d$ は剛体球の直径、 $\Phi_{\text{att}}(|\mathbf{r}|)$ は分子の2体間相互作用における引力項を表す。ここでは、この引力項として、次のようなLJポテンシャルのWCA型<sup>18)</sup>を用いる。

$$\Phi_{\text{att}}(r) = \begin{cases} -\varepsilon, & r < r_m \\ \Phi_{\text{LJ}}(r), & r_m < r < r_c \\ 0, & r_c < r \end{cases} \quad (3)$$

$$\Phi_{\text{LJ}}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

$\varepsilon$ および $\sigma$ はLJパラメーター、 $r_m = 2^{1/6}\sigma$ はLJポテンシャルのミニマムの位置、 $r_c$ は分子間相互作用のカットオフ距離である。次に $F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r}); d]$ についてであるが、三次元流体について、この

汎関数を正確に知ることはできない。従って、 $F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r}); d]$ を近似的に理想ガス成分と、その余剰成分とに分離する。

$$F_{\text{hs}}[\rho(\mathbf{r}); d] = F_{\text{id}}[\rho(\mathbf{r})] + F_{\text{ex}}[\rho(\mathbf{r}); d] \quad (5)$$

理想成分 $F_{\text{id}}[\rho(\mathbf{r})]$ は、以下のように与えられる。

$$F_{\text{id}}[\rho(\mathbf{r})] = kT \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) [\ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) - 1] \quad (6)$$

ここで、 $\Lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ は質量 $m$ の分子の熱ド・ブロイ (de Broglie) 波長であり、 $h$ はプランク定数、 $k$ はボルツマン定数である。また余剰成分 $F_{\text{ex}}[\rho(\mathbf{r}); d]$ は以下のように表される。

$$F_{\text{ex}}[\rho(\mathbf{r}); d] = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) f_{\text{ex}}[\rho_s(\mathbf{r}); d] \quad (7)$$

$f_{\text{ex}}[\rho_s(\mathbf{r}); d]$ は、剛体球流体における1分子あたりの自由エネルギーであり、以下のCarnahan-Starlingの状態方程式<sup>19)</sup>によって計算される。ちなみに、LDAではこの余剰成分 $f_{\text{ex}}[\rho_s(\mathbf{r}); d]$ が考慮されていない。

$$f_{\text{ex}}[\rho_s(\mathbf{r}); d] = kT \frac{\eta(4-3\eta)}{(1-\eta)^2} \quad (8)$$

ここで、 $\eta = \pi\rho_s d/6$ である。また平滑化密度 $\rho_s(\mathbf{r})$ は、重み関数 $w$ を用いて $\rho(\mathbf{r})$ を平滑化することにより得られる。

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \rho_s(\mathbf{r})] \quad (9)$$

この重み関数 $w[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \rho_s(\mathbf{r})]$ には、Tarazonaらによって均一な剛体球流体の2体相関関数についてのPercus-Yevick近似を良く再現するように求められた関数を用いる<sup>12)</sup>。すなわち、重み関数は平滑化密度 $\rho_s(\mathbf{r})$ のべき級数で表される。

$$\begin{aligned} w[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \rho_s(\mathbf{r})] &= w_0(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\ &+ w_1(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho_s(\mathbf{r}) \\ &+ w_2(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [\rho_s(\mathbf{r})]^2 \end{aligned} \quad (10)$$

係数 $w_i$  ( $i = 0, 1, 2$ )については、Tarazonaらの論文<sup>11,12)</sup>を参照されたい。この(10)式を用いると、(9)式は以下のように簡単化される。

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \rho_{s0}(\mathbf{r}) + \rho_{s1}(\mathbf{r})\rho_s(\mathbf{r}) + \rho_{s2}(\mathbf{r})[\rho_s(\mathbf{r})]^2 \quad (11)$$

ここで係数 $\rho_{si}(\mathbf{r})$ ;  $i = 0, 1, 2$ は以下のような関数である。

$$\rho_{si}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w_i(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \quad (12)$$

(11)式について物理的に意味のある解はつぎのようになる。

$$\rho_s(\mathbf{r}) = \frac{2\rho_{s2}(\mathbf{r})}{1 - \rho_{s1}(\mathbf{r}) + [(1 - \rho_{s1}(\mathbf{r}))^2 - 4\rho_{s0}(\mathbf{r})\rho_{s2}(\mathbf{r})]^{1/2}} \quad (13)$$

さて、吸着平衡状態にある吸着相の局所密度プロファイル $\rho(\mathbf{r})$ は、グランドポテンシャル $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ が最小となるように求められる。すなわち、

$$\left. \frac{\delta \Omega[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \right|_{\rho=\rho_{\text{eq}}} = 0 \quad (14)$$

とする。この(14)式はEuler-Lagrangeの式であり、極値存在の必要条件である。これを解くと、

$$\begin{aligned} \mu &= V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + kT \ln(\Lambda^3 \rho(\mathbf{r})) + f_{\text{ex}}(\rho_s(\mathbf{r})) \\ &+ \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') f'_{\text{ex}}(\rho_s(\mathbf{r}')) \frac{\delta \rho_s(\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &+ \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \Phi_{\text{att}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \end{aligned} \quad (15)$$

となる。ここで、

$$\frac{\delta \rho_s(\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{w[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \rho_s(\mathbf{r}')] }{1 - \rho_{s1}(\mathbf{r}') - 2\rho_{s2}(\mathbf{r}')\rho_s(\mathbf{r}')} \quad (16)$$

である。(15)式右辺は、すなわちバルク流体の化学ポテンシャルに等しい。密度が $\rho_b$ の均質なバルク流体の化学ポテンシャルは、以下のように表される。

$$\mu = \mu_{\text{hs}}(\rho_b) + \rho_b \int d\mathbf{r} \Phi_{\text{att}}(|\mathbf{r}|) \quad (17)$$

$\mu_{\text{hs}}(\rho_b)$ は、Carnahan-Starlingの状態方程式より計算される剛体球流体の化学ポテンシャルである。

$$\begin{aligned} \mu_{\text{hs}}(\rho_b) &= kT \ln(\Lambda^3 \rho_b) + f_{\text{ex}}(\rho_b, d) + \rho_b f'_{\text{ex}}(\rho_b, d) \\ &= kT \left[ \ln(\Lambda^3 \rho_b) + \frac{8\eta - 9\eta^2 + 3\eta^3}{(1-\eta)^3} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

ここで、 $\eta = \pi\rho_b d/6$ である。また、(17)式の右辺第2項の積分は、以下のように解析的に計算することができる。

$$\begin{aligned} &\int_{|\mathbf{r}| < r_c} d\mathbf{r} \Phi_{\text{att}}(|\mathbf{r}|) \\ &= -\frac{32}{9} \pi \varepsilon (r_m)^3 + \frac{16}{9} \pi \varepsilon \sigma^3 \left[ 3 \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^3 - \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^9 \right] \\ &= -\alpha \end{aligned} \quad (19)$$

以上より、(15)式右辺を(17)式左辺に代入して整理すると、

$$\begin{aligned} kT \ln \left( \frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_b} \right) &= f_{\text{ex}}(\rho_b) + \rho_b f'_{\text{ex}}(\rho_b) \\ &- \rho_b \alpha - V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - f_{\text{ex}}(\rho_s(\mathbf{r})) \\ &- \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') f'_{\text{ex}}(\rho_s(\mathbf{r}')) \frac{\delta \rho_s(\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})} \\ &- \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \Phi_{\text{att}}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \end{aligned} \quad (20)$$

となる。または(20)式右辺を $\Psi$ と表すと、

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_b \exp(\Psi/kT) \quad (21)$$

となり、この(21)式は数値反復法によって解くことができる。すなわち、初期値 $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$ を任意に選び、新しい解 $\rho^{(1)}(\mathbf{r})$ ,  $\rho^{(2)}(\mathbf{r})$ , ...を、(21)式により収束条件が達成されるまで逐次計算する。しかし、この反復法は、たいてい数回の計算ステップで発散してしまうという点で不十分である。従って、その発散を防ぐために、次のような重み係数 $\omega$ を用いる。

$$\rho^{(i)}(\mathbf{r}) = \omega \rho_{\text{out}}^{(i)}(\mathbf{r}) + (1 - \omega) \rho^{(i-1)}(\mathbf{r}) \quad (22)$$

ここで $\rho_{\text{out}}^{(i)}(\mathbf{r})$ は、重み係数 $\omega$ を用いずに、(21)式に $\rho^{(i-1)}(\mathbf{r})$ を代入して得られる解である。この重み係数 $\omega$ は計算時間が短くなるように最適な値を選ぶと良い。例えば、変化率 $\Delta = |\rho_{\text{out}}^{(i)}(\mathbf{r}) - \rho^{(i-1)}(\mathbf{r})|$ が小さくなるに従って、係数 $\omega$ を大きくすると効率良く収束する。また、グランドポテンシャル $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ を最小とする解を求める手法としては、他にLagrangeの未定乗数法を用いる方法がある<sup>20)</sup>。

上に述べたように、DFT法ではバルク流体の密度が $\rho_b$ である時の吸着相の局所密度プロファイル $\rho(\mathbf{r})$ が得られる。この密度プロファイルから吸着量を計算する方法については後に述べる。また、DFTにより得られた吸着等温線を実験結果と比較するためには、バルク流体の密度 $\rho_b$ を用いるよりも、その圧力を用いた方が便利である。バルク流体の圧力は、以下の状態方程式から計算することができる。

$$P = P_{\text{hs}}(\rho_b) + \frac{1}{2}\rho_b^2 \int d\mathbf{r} \Phi_{\text{att}}(|\mathbf{r}|) \quad (23)$$

$$= P_{\text{hs}}(\rho_b) - \frac{1}{2}\rho_b^2 \alpha$$

ここで $\eta = \pi\rho_b d/6$ とすると、剛体球流体の圧力 $P_{\text{hs}}(\rho_b)$ は、

$$P_{\text{hs}}(\rho_b) = \rho_b kT \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \quad (24)$$

と表される。また、バルク流体の化学ポテンシャルは(17)式に示した。これらの状態方程式、(17)および(23)式は、剛体球の直径 $d$ と積 $\varepsilon\sigma^3$ の関数である。剛体球の直径 $d$ はWCA理論によると、温度と流体の密度に依存する。従って、モデルとする流体および系の温度によって、最適な剛体球の直径 $d$ を決定する必要があり、いくつかの方法が提案されている。例えば、(1) 剛体球の直径 $d$ はLJパラメーターの $\sigma$ に等しいとする<sup>10,21</sup>)、(2) 剛体球の直径 $d$ としてBarker-Henderson (BH) のモデル<sup>22</sup>)を用いる、(3) BHモデルの近似であるが、シミュレーションによって計算されたLJ流体の液-気共存曲線における液体密度を再現するようにフィッティングした直径 $d$ を用いる、などである。(3)の方法は、Luら<sup>8</sup>) およびVerletら<sup>23</sup>)によって提案された方法であり、以下のような関係式を用いる。

$$\frac{d}{\sigma} = \frac{\xi_1 kT/\varepsilon + \xi_2}{\xi_3 kT/\varepsilon + \xi_4} \quad (25)$$

Lastoskieら<sup>24</sup>) は(25)式を用いて、LJ流体のシミュレーション結果にフィッティングすることにより、 $\xi_1 = 0.3837$ ,  $\xi_2 = 1.035$ ,  $\xi_3 = 0.4249$ ,  $\xi_4 = 1$ を得ている。

### 3. AIPO<sub>4</sub>-5へのネオン吸着<sup>25</sup>

**<実験>** AIPO<sub>4</sub>-5へのNe吸着等温線の測定のため、ギホード-マクマホン (GM) 冷凍機を用いたクライオスタットを有する吸着測定装置を作製し、実験を行った。測定方法は一般的な容量法である。前処理条件は<0.1mPa, 443K, 12hとし、27, 30, 33KにおいてNe吸着等温線を測定した。吸着等温線の測定中において、温度は±0.03K以内で制御された。また、吸着平衡圧力の測定においては、Takaishiらの式<sup>26</sup>)を用いて熱分子効果についての補正を行った。

**<分子-固体相互作用ポテンシャルと量子効果>** AIPO<sub>4</sub>-5が持つシリンダー状細孔には、細孔軸方向にその半径が $\delta$  (酸素原子間距離で) 0.501nmおよび0.5347nmとなる部分が交互に存在している。しかし、本研究では簡単のために、AIPO<sub>4</sub>-5の細孔のモデルとして、無限に長く、滑らかなシリンダー状細孔を仮定した。従って、分子間相互作用としてLJポテンシャルを仮定し、これを全シリンダー表面について積分すると、分子-固体相互作用ポテンシャル (外部ポテンシャル) として次式が得られる<sup>27</sup>)。

$$V_{\text{ext}}(r, R) = \pi^2 \rho_s \varepsilon_{\text{sf}} \sigma_{\text{sf}}^2 \left[ \frac{63 F(-4.5, -4.5, 1.0; \beta^2)}{32 [R^*(1 - \beta^2)]^{10}} - 3 \frac{F(-1.5, -1.5, 1.0; \beta^2)}{[R^*(1 - \beta^2)]^4} \right] \quad (26)$$

$$\beta = r/R, \quad R^* = R/\sigma_{\text{sf}} \quad (27)$$

$F(\alpha, \beta, \gamma; \chi)$ は超幾何関数、 $R$ は細孔の半径、 $\sigma_{\text{sf}}$ および $\varepsilon_{\text{sf}}$ はLJパラメーター、 $\rho_s$ は細孔壁の原子密度である。細孔の半径としては、 $R = 0.501\text{nm}$ および $R = 0.5347\text{nm}$ の二つを採用し、

それぞれ、AP-50およびAP-53モデルと呼ぶことにする。ここで、Feynmanの“effective potential”法<sup>28</sup>)を用い、分子-固体相互作用ポテンシャルにおける量子効果の寄与について考えてみる。Feynmanによると、量子効果を考慮に入れた場合の相互作用ポテンシャルは、古典的なポテンシャル関数を用いて以下のように表される。

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = \left( \frac{\sqrt{3}}{l\sqrt{\pi}} \right)^3 \int d\mathbf{r}' V_{\text{ext}}(\mathbf{r}') \exp[-3(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)^2/l^2] \quad (28)$$

量子分子の質量を $m$ とすると、 $l^2 = \hbar^2/(6mkT)$ である。さらに、ここでは簡単のために半径 $R = 0.501\text{nm}$ の単層カーボンナノチューブを仮定し、ナノチューブ内においてNe原子が受ける相互作用ポテンシャルを計算することにする。すなわち、ナノチューブにおける古典的なポテンシャル関数 $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ として(26)式を用い、 $\sigma_{\text{sf}} = 0.308\text{nm}$ ,  $\varepsilon_{\text{sf}}/k = 29.6\text{K}$ ,  $\rho_s = 38.2\text{nm}^{-2}$ として(28)式より計算した温度 $T = 5\text{K}$ および $T = 27\text{K}$ におけるeffective potentialをFig. 1に示す。同時に(26)式からの古典的なポテンシャル関数も示した。Fig. 1からeffective potentialは、温度が低くなるにつれて古典的なポテンシャルよりもミニマムが浅くなり、かつその位置が細孔壁から離れる方向へシフトすることがわかる。特に $T = 5\text{K}$ の場合、その量子効果による寄与が大きいことがうかがえる。つまり、細孔壁とNe原子との相互作用が弱まり、かつ斥力が働く範囲が広がっている。しかし、 $T = 27\text{K}$ において、effective potentialのミニマムは古典的なポテンシャルよりも約2K浅くなる程度であることから、 $T = 27\text{K}$ 以上における分子-固体相互作用ポテンシャルに限っては、量子効果による影響は小さいものと予想される。一方、分子間相互作用の場合においても同様な効果が期待される。つまり、分子間での実効的な相互作用が弱まり、かつ実効的な分子の直径が大きくなることになる。これについては後述する。

**<DFT>** AIPO<sub>4</sub>-5のAP-50およびAP-53モデルへのNe吸着等温線は、古典的なLJ分子を取り扱ったTarazonaらのDFT法を用いて計算した。また、Ne流体として最適なLJパラメーター( $\sigma_{\text{ff}}$ および $\varepsilon_{\text{ff}}$ )、およびリファレンスシステムとしての剛体球

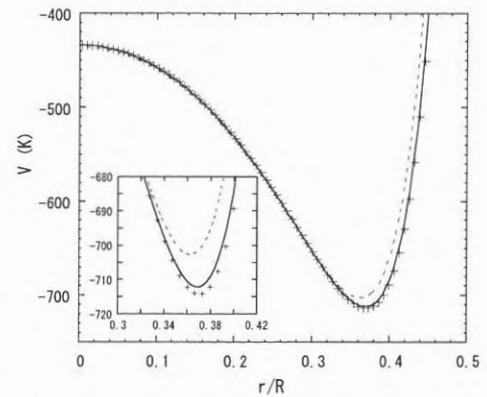


Fig. 1 Molecular potentials for neon inside a single-wall carbon nanotube with  $R = 0.501\text{ nm}$  as a function of reduced distance from the axis. The cross symbols indicate the potential for the classical neon. The dashed and solid lines represent the quantum effective potentials at  $T = 5$  and  $T = 27\text{ K}$ , respectively. The inset shows the magnified potential around the minimum.

の直径 ( $d$ ) を決定するため、まず  $d = \sigma_{\text{ff}}$  と仮定し、状態方程式(17)および(23)式が、温度27.102K、飽和蒸気圧101.32kPaにおけるネオンの気-液共存状態の密度 ( $\rho_{\text{liq}} = 1.204\text{g/cm}^3$  および  $\rho_{\text{gas}} = 9.46 \times 10^{-3}\text{g/cm}^3$ ) を再現するように、 $\sigma_{\text{ff}}$  と  $\varepsilon_{\text{ff}}$  のパラメータフィッティングを行った。ここで、相互作用のカットオフ距離  $r_c$  を  $5\sigma_{\text{ff}}$  とした。求められた各パラメータは、それぞれ  $d = \sigma_{\text{ff}} = 0.2751\text{nm}$ 、 $\varepsilon_{\text{ff}}/k = 31.26\text{K}$  である。また、単位体積あたりのNe吸着量は局所密度プロファイルを用いて以下のように計算した。

$$\Gamma_v = \frac{2}{(R - \sigma_{\text{ss}}/2)^2} \int_0^{R - \sigma_{\text{ss}}/2} r dr [\rho(r) - \rho_b] \quad (29)$$

ここで、 $\sigma_{\text{ss}}$  は細孔壁中の原子の実効的な直径である。

〈吸着熱〉 DFTでは以下に示す式から分かるように、容易に積分吸着熱  $q_{\text{int}}$  を計算することができる<sup>29)</sup>。

$$\begin{aligned} q_{\text{int}} = & - \int dr \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \\ & - \frac{1}{2} \iint dr dr' \rho(\mathbf{r}') \Phi(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \\ & + \frac{1}{2} RT \int dr \rho(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (30)$$

ここで、 $\Phi$  は吸着分子間の相互作用ポテンシャルである。従って、微分吸着熱  $q_{\text{diff}}$  および等量吸着熱  $q_{\text{st}}$  はそれぞれ以下のように計算される。

$$q_{\text{diff}} = (\partial q_{\text{int}} / \partial n_a)_T, \quad q_{\text{st}} = q_{\text{diff}} + RT \quad (31)$$

$n_a$  は絶対吸着量である。また、圧力が0の極限においては、吸着分子間の相互作用は存在せず、この極限における等量吸着熱は分子-固体相互作用ポテンシャル  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  を用いて次のように計算することができる<sup>30)</sup>。

$$q_{\text{st}}^0 = RT - \frac{\int dr V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \exp(-V_{\text{ext}}(\mathbf{r})/kT)}{\int dr \exp(-V_{\text{ext}}(\mathbf{r})/kT)} \quad (32)$$

一方、実験的には異なる温度における吸着等温線を測定することにより、次式のように等量吸着熱を求めることができる。

$$q_{\text{st}} = -R \left( \frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} \right)_{n_a} \quad (33)$$

ここで  $P$  は圧力である。さらに、吸着分子間の相互作用が無視できるヘンリー則領域における等量吸着熱は、ヘンリー係数を  $k_{\text{H}}$  とすると(33)式より次のように導出される。

$$q_{\text{st}} = R \left( \frac{\partial \ln k_{\text{H}}}{\partial (1/T)} \right) \quad (34)$$

この(34)式は、近似的に圧力が0の極限における等量吸着熱とみなすことができる。そこで、実験により得られた27Kおよび30KにおけるNe吸着等温線から各ヘンリー定数を求め、(34)式を用いて等量吸着熱を求めたところ3.8kJ/molであった。この値を(32)式が再現するように、分子-固体相互作用ポテンシャル  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  における未知のパラメータ ( $\rho_s \varepsilon_{\text{sf}}$ ) をフィッティングしたところ、AP-50モデルでは  $\rho_s \varepsilon_{\text{sf}}/k = 1028\text{K/nm}^2$  となり、AP-53モデルでは  $\rho_s \varepsilon_{\text{sf}}/k = 1077\text{K/nm}^2$  となった。ここで、AP-50およびAP-53モデルの細孔壁は酸素原子によって構成されていると仮定して、 $\sigma_{\text{ss}} = 0.265\text{nm}$  を採用し<sup>30)</sup>、 $\sigma_{\text{sf}}$  は Lorentz-Berthelot 則により求めた。

Fig. 2に実験により得られたNe吸着等温線 (27, 30, 33K) を示す。同時にAP-50およびAP-53モデルについて、DFTにより

計算した理論吸着等温線を示した。ここで、吸着量は  $\text{AlPO}_4$ -5のユニットセルあたりのNe原子数 (atoms/uc) として表している。実測の吸着等温線については、 $\text{AlPO}_4$ -5のユニットセルの重量 ( $12 \times \text{AlPO}_4$ : 72原子) を用いてNe原子数を算出し、DFTによる計算結果については、各モデルのユニットセルの体積を  $\pi(R - \sigma_{\text{ss}}/2)^2 \times c$  として計算した ( $c = 0.838\text{nm}$  は細孔軸方向の格子定数)。またFig. 3には、DFT計算から得られた温度  $T = 27\text{K}$ 、相対圧  $P/P_0 = 0.075$  における吸着Ne原子の局所密度プロファイルを示す (AP-50およびAP-53モデル)。まず、2つのモデルについてのDFTによる計算結果は、全て実験結果よりも吸着量が大きくなっている (Fig. 2)。この原因の一つとしては、 $\text{AlPO}_4$ -5の結晶における欠陥が細孔の一部をブロックしており、Ne原子が入りこめないことが考えられる。実際に、同じサンプルに対するアルゴン吸着等温線 (87.3K) を測定したところ、相対圧  $P/P_0 = 0.1$  において吸着量が 5.3atoms/ucであり、Martinらの結果<sup>31)</sup> (6.5atoms/uc,  $T = 77\text{K}$ ) よりも小さくなった。つまり、本研究で用いた  $\text{AlPO}_4$ -5 サンプルはX線回折測定によれば非常に良い結晶性を示しているが、 $\text{AlPO}_4$ -5の細孔が一次元的であるがゆえに、わずかな欠陥によって細孔内に原子が入りこめなくなってしまうもの

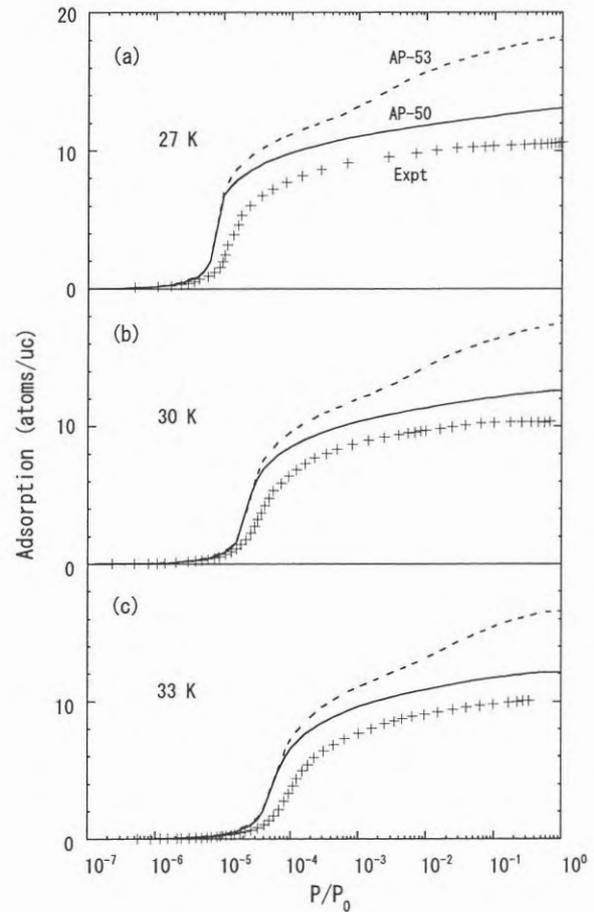


Fig. 2 Adsorption isotherms for neon on  $\text{AlPO}_4$ -5: (a) at 27 K, (b) at 30 K, and (c) at 33 K. The experimental data are given by the cross symbols. The solid and dashed lines represent the DFT results for the AP-50 and AP-53 models, respectively.

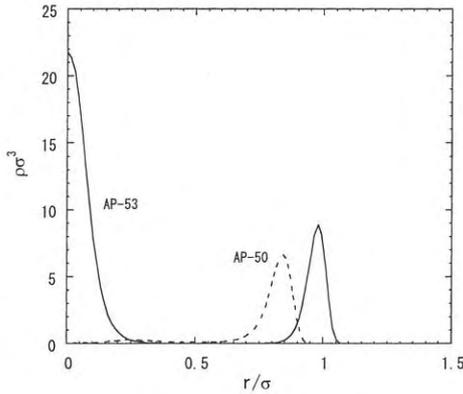


Fig. 3 Density profiles for neon in the  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  models at 27 K and  $P/P_0 = 0.075$ . The dashed and solid lines denote the density profiles from the AP-50 and AP-53 models, respectively.

と思われる。従って、Neの吸着量の差異について議論することは難しい。しかし、3つの温度におけるAP-50モデルについての計算結果は、実験による吸着等温線の形状と良く似ている一方で、AP-53モデルにおいては二つの吸着ステップが見られ、実験結果とは異なる形状を示している。すなわち、AP-50モデル ( $T = 27\text{K}$ ) では相対圧  $P/P_0 = 10^{-5}$  付近で細孔壁上に急激な層形成が起き、 $P/P_0 = 0.075$  においても第一層の形成のみが観測される (Fig. 3)。これに対して、AP-53モデル ( $T = 27\text{K}$ ) では細孔壁上への第一層形成の後、細孔の中心部に第二層目の形成が起き (Fig. 3)、吸着等温線の第二のステップとなって現われている。またAP-50およびAP-53モデル共に(32)式の  $q_{\text{st}}^0$  がヘンリー則領域における等量吸着熱を再現するように  $\rho_s \varepsilon_{\text{st}}$  の値をフィッティングしたにも関わらず、細孔壁上への第一層形成の圧力が実験結果よりも低相対圧側となっている。この原因の一つとして、モノレイヤー形成時におけるNe原子同士の相互作用ポテンシャルが、量子効果によってDFT計算に用いたものよりも小さくなっている可能性が考えられる。Youngによると<sup>32)</sup>、古典的分子間相互作用がLJポテンシャル  $V_{\text{LJ}}(|r-r'|)$  で表される場合、量子効果による寄与は、LJパラメーター ( $\sigma$  および  $\varepsilon$ ) を温度と  $\lambda$  ( $\lambda = h/\sigma(m\varepsilon)^{1/2}$ ) に依存するパラメーター ( $\sigma'$  および  $\varepsilon'$ ) に置き換えることによって考慮することができる。すなわち、量子Ne原子対のポテンシャルミニマムの位置と深さがそれぞれ  $2^{1/6}\sigma'$  および  $-\varepsilon'$  にシフトする。そのパラメーター  $\sigma'$  および  $\varepsilon'$  は、Feynmanのeffective potential法によって求めることができ、(28)式中の  $V_{\text{ext}}$  を  $V_{\text{LJ}}$  に置き換え、かつ  $p^2 = \hbar^2/(mkT)$  として近似的に求めることができる。これによると、Ne流体の場合、温度27Kにおいて  $\sigma'/\sigma = 1.014$  および  $\varepsilon'/\varepsilon = 0.947$  となり、量子効果によってNe原子間相互作用が小さくなることわかる。

また最近、Wangら<sup>33)</sup> は経路積分モンテカルロ (PIMC) シミュレーションによってカーボンスリット型細孔 (細孔径:  $H/\sigma_{\text{ff}} = 3.5$ ) へのパラ水素の吸着等温線 (20K) を計算し、古典的LJ水素をモデルとしたGCMCシミュレーションとの比較を行った。それによると、古典水素は細孔壁上にモノレイヤーを形成した後に、それよりも高い相対圧において細孔の中心部に第二層を形成する。これに対して量子水素は、古典

水素よりも高い相対圧においてモノレイヤーの形成が起き、第二層の形成は見られない。本研究におけるDFT計算では古典的LJネオンを取り扱っているが、ここでネオンについての実験結果が量子効果による寄与を含んでいるとするならば、Wangらの研究と状況が極めて似ていることがわかる。すなわち、量子効果によって、モノレイヤーが形成される圧力のシフトおよび実験によるNe吸着等温線の形状を説明できる可能性がある。本研究のAP-50モデルでは、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の細孔の最も狭い部分の細孔径を採用しているのに対し、AP-53モデルでは  $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の細孔径の平均径を用いている。従って、AP-53モデルの方が現実的であると考えられる。このAP-53モデルの細孔径はLJネオンの約3個分の大きさ  $[(2R - \sigma_{\text{ss}})/\sigma_{\text{ff}} = 2.92]$  に相当している。ゆえに、細孔の中心部へのLJネオンの充填による吸着等温線の第二ステップが見られる。しかし、実験結果にはそのような二段目のステップは現われない。この違いは、やはり量子効果によるものである可能性が考えられる。つまり、量子ネオンの実効的な直径がLJネオンよりも大きく、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の細孔が量子ネオンを細孔の中心部に収容するだけの大きさを持っていないものと考えられる。別な表現で言うならば、量子ネオンがLJネオンよりも大きな粒子として振舞っているために、粒子径と細孔径との相対比がAP-50モデルに近いものとなり、結果として実験による吸着等温線の形状を良く再現したものと考えられる。Wangらも、カーボンスリット型細孔 ( $H/\sigma_{\text{ff}} = 3.5$ ) へのパラ水素吸着等温線 (20K) における第二ステップが消失することについて、量子水素の実効的な直径が、LJ水素よりも大きくなることをその理由として挙げている。

Fig. 4にDFTにより計算した、AP-50およびAP-53モデルについての等量吸着熱曲線を示す。等量吸着熱曲線は(30)式および(31)式を用いて計算した。ここで、(30)式の右辺第1項は分子-固体相互作用、第2項は分子間相互作用に対応し、Fig. 4にそれぞれの相互作用による寄与を示している。また、27, 30, 33Kにおいて測定したNe吸着等温線から、(33)式を用いて等量吸着熱を計算し、DFTによる計算結果と比較した (Fig. 4)。

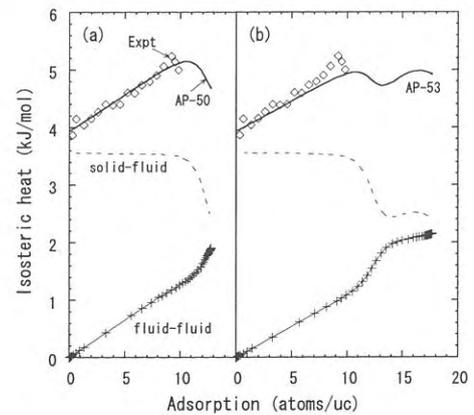


Fig. 4 Isothermic heats of adsorption for neon in the  $\text{AlPO}_4\text{-5}$  models. The experimental data are given by the open diamonds. The solid line shows the data obtained from the DFT calculation for the AP-50 model (a) and the AP-53 model (b). The solid lines with a cross and dashed lines represent the fluid-fluid and solid-fluid contributions, respectively.

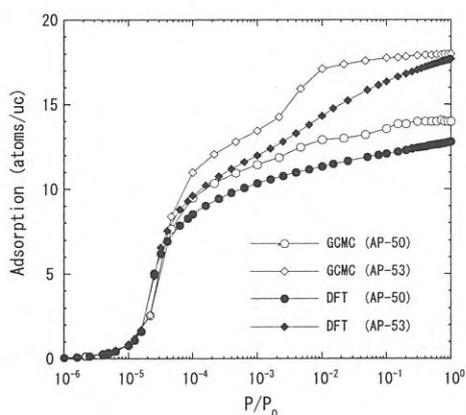


Fig. 5 Comparison between DFT isotherms and GCMC isotherms from the AP-50 and AP-53 models at 30 K.

AP-53モデルでは、やはり実験結果とは異なる等量吸着熱曲線となる一方で、AP-50モデルは実験結果と見かけ上、良く一致しており、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ へのNe吸着において量子効果による寄与があることを示唆しているものと考えられる。

〈DFTとGCMCシミュレーション〉 Fig. 5にDFTにより計算したAP-50およびAP-53モデルへのNe吸着等温線(30K)と、GCMCシミュレーションによるNe吸着等温線との比較を示す。GCMCシミュレーションでは古典的なLJネオンを用い、DFTと同じ分子-固体相互作用パラメーターを使用した。また、分子間相互作用パラメーターは、DFTの場合とわずかに異なり、 $\sigma_{\text{ff}} = 0.275\text{nm}$ ,  $\varepsilon_{\text{ff}}/k = 35.8\text{K}$ とした。各モデルについてのDFTとGCMC吸着等温線では、吸着量の絶対値に違いが見られるが、その形状は似通っていると言える。従って、DFTを用いて上に述べた見解には特に大きな影響を与えない。しかしながら、各モデルについてDFTとGCMC吸着等温線が一致しないことには問題がある。DFT吸着等温線がGCMCシミュレーションによる結果に良く一致しない原因としては、シリンダー型細孔であるAP-50およびAP-53モデルの細孔径が、やや小さすぎることが考えられる。すなわち、AP-50およびAP-53モデルの細孔径が小さく、一次元的な制約系となっているため、WDAでの加重密度計算において十分広い範囲まで積分を実行できず、結果としてGCMCシミュレーションと異なる結果を与えたものと考えられる。事実、二次元制約系であるスリット型細孔の場合、かなり狭いスリット幅のものについても、DFTとGCMCシミュレーションにおいて良い一致が得られ、また、半径が $R/\sigma_{\text{ff}} = 2.5$ 程度以上(AP-50モデルでは $R/\sigma_{\text{ff}} = 1.82$ 、AP-53モデルでは $R/\sigma_{\text{ff}} = 1.94$ である)のシリンダー型細孔においても両吸着等温線は良く一致する<sup>10)</sup>。従って、小さなシリンダー型細孔モデルにDFTを適用する場合は注意が必要と言える。また、DFTでは上に述べたように、正確な吸着等温線を計算するため、バルク流体の密度や飽和蒸気圧などを良く再現するようにLJパラメーターおよび剛体球の直径のパラメーターフィッティングを行う必要がある。このように、DFTを用いて吸着現象の研究を行うにあたっては、まず細孔モデルについて幾何学的制約(一次元的制約系への適用には注意が必要、複雑な形状の細孔モデルについて

の計算は積分が複雑になるため難しい、など)があることや、若干煩雑な手続き(LJパラメーター、剛体球の直径などのパラメーターフィッティング)が必要であるなどのデメリットがある。しかし、DFTはGCMCシミュレーションにおいて計算時間的に困難を伴う、メソ細孔への吸着等温線を容易に計算することができ、また系のグラッドポテンシャルを簡単に得ることができるなどメリットも多い。従って、DFT計算においては、その特性を十分理解した上で利用することが肝要と思われる。

#### 4. 最後に

密度汎関数理論(DFT)による物理吸着相の局所密度プロファイルの計算法について簡単に紹介し、またマイクロ細孔性である $\text{AlPO}_4\text{-5}$ への低温ネオン吸着において、量子効果による特異な吸着現象が存在する可能性について述べた。ただし、本研究において用いた $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の細孔モデルはシンプルなものであるため、今後、より実際のモデルを用い、かつPIMCシミュレーションなどによってNe吸着における量子効果を詳細に検討する必要があると考えている。

先にも述べたように、極低温下での物理吸着における量子効果についての研究は極めて少なく、今後のこの分野における研究の進展に期待したい。

本研究は千葉大学博士課程在学中において、金子克美教授の指導のもと行ったものである。また同課程在学中に行った、赤外分光法による吸着アセトニトリル( $\text{CH}_3\text{CN}$ )分子の束縛状態の研究<sup>34)</sup>、および炭素材料(活性炭および単層カーボンナノチューブ)へのメタン貯蔵に関するDFT計算<sup>35)</sup>については割愛させていただいた。

私の千葉大学博士課程における研究活動において、一貫してご指導下さった金子克美教授に心より感謝致します。また、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ サンプルを提供して下さいました産業技術総合研究所の小平哲也博士、DFT計算プログラムの作成に協力下さったMustapha El-Merraoui博士、本研究の遂行において様々な援助を下さった信州大学の鈴木孝臣助教授、千葉大学の加納博文助教授、および千葉大学金子研究室の全ての皆さんに深く御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Otowa, T. Suzuki, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10075 (1995).
- 2) C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *Langmuir*, **9**, 2693 (1993).
- 3) T. Ohba, T. Suzuki, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 158 (2000).
- 4) N. Setoyama, K. Kaneko, *Adsorption*, **1**, 1 (1995).
- 5) J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic Press, London, 1990).
- 6) R. Evans, in *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*, ed. by D. Henderson (Marcel Dekker, New York, 1992).
- 7) D. E. Sullivan, *J. Chem. Phys.*, **74**, 260 (1981) 4.
- 8) B. Q. Lu, R. Evans, M. M. Telo da Gama, *Mol. Phys.*, **55**, 1319 (1985).

- 9) R. Evans, U. M. B. Marconi, P. Tarazona, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **82**, 1763 (1986).
- 10) B. K. Peterson, K. E. Gubbins, G. S. Heffelfinger, U. M. B. Marconi, F. van Swol, *J. Chem. Phys.*, **88**, 6487 (1988).
- 11) P. Tarazona, *Phys. Rev. A*, **31**, 2672 (1985); **32**, 3148 (1985).
- 12) P. Tarazona, U. M. B. Marconi, R. Evans, *Mol. Phys.*, **60**, 573 (1987).
- 13) J. P. Olivier, *J. Porous Mater.*, **2**, 9 (1995).
- 14) P. I. Ravikovitch, S. C. Ó Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schüth, K. K. Unger, *Langmuir*, **11**, 4765 (1995).
- 15) P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, A. V. Neimark, *Phys. Rev. E*, **64**, 011602 (2001).
- 16) Y. Rosenfeld, *Phys. Rev. Lett.*, **63**, 980 (1989).
- 17) E. Kierlik, M. L. Rosinberg, *Phys. Rev. A*, **44**, 5025 (1991).
- 18) J. D. Weeks, D. Chandler, H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **54**, 5237 (1971).
- 19) N. F. Carnahan, K. E. Starling, *J. Chem. Phys.*, **51**, 635 (1969).
- 20) A. V. Neimark, *Langmuir*, **11**, 4183 (1995).
- 21) P. C. Ball, R. Evans, *J. Chem. Phys.*, **89**, 4412 (1988).
- 22) J. A. Barker, D. Henderson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4714 (1967).
- 23) L. Verlet, J. J. Weis, *Phys. Rev. A* **5**, 939 (1972).
- 24) C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4786 (1993).
- 25) H. Tanaka, M. El-Merraoui, T. Kodaira, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **351**, 417 (2002).
- 26) T. Takaishi, Y. Sensui, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 2503 (1963).
- 27) G. J. Tjatjous, D. L. Feke, J. A. Mann, Jr., *J. Phys. Chem.*, **92**, 4006 (1988).
- 28) R. P. Feynman, *Statistical Mechanics* (Benjamin Reading, MA, 1972).
- 29) J. P. Olivier, in: K. K. Unger, G. Kreysa, J. P. Baselt (Eds.), *Characterization of Porous Solids*, 5th International Symposium (Elsevier, Amsterdam, 2000).
- 30) R. F. Cracknell, K. E. Gubbins, *Langmuir*, **9**, 824 (1993).
- 31) C. Martin, N. Tosi-Pelleng, J. Patarin, J. P. Coulomb, *Langmuir*, **14**, 1774 (1998).
- 32) A. Young, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 638 (1980).
- 33) Wang, J. K. Johnson, *Mol. Phys.*, **95**, 299 (1998).
- 34) e.g., H. Tanaka, T. Iiyama, N. Uekawa, T. Suzuki, A. Matsumoto, M. Grün, K. K. Unger, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **293**, 541 (1998).
- 35) H. Tanaka, M. El-Merraoui, W. A. Steele, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **352**, 334 (2002).

#### 田中 秀 樹

千葉大学電子光情報基盤技術研究センター 非常勤研究員

博士 (理学)

1997年 千葉大学理学部化学科卒業

2002年 千葉大学大学院自然科学

研究科博士後期課程物質

高次科学専攻修了

現在の研究内容: 次世代エネルギーガスの精製および貯蔵技術の研究

連絡先: 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

千葉大学電子光情報基盤技術研究センター

E-mail: tanaka@pchem2.s.chiba-u.ac.jp



関連学会のお知らせ

8<sup>th</sup> International Conference on  
Fundamentals of Adsorption

**FOA8**



**May 23-28, 2004**

**Hilton Sedona Resort & Spa**

**Sedona, Arizona, USA**

*Information*

[www.csuohio.edu/foa8](http://www.csuohio.edu/foa8)

---

**Abstracts Due: July 1, 2003**

---

詳細は <http://envchem.iis.u-tokyo.ac.jp/sakoda/FOA8/FOA8.html> または <http://www.csuohio.edu/foa8> を御覧下さい。  
なお、日本語版パンフレットは現在作成中で、次号のAdsorption Newsに同封してお届けする予定です。

## 入会申込書・変更届（正会員用）

平成 年 月 日			会員番号				
フリガナ名 氏名				男 女	生年 月日	西暦 年 月 日	
最終学歴		卒業年月				学位	
勤務先	名称						
	部署					職名	
	所在地	〒				電話	
	E-mail						
自宅住所 必ずしも記入の 必要はありません	〒		電話	Fax		E-mail	
通信連絡先	勤務先・自宅（何れかに○）		本会からE-mailによる連絡希望		あり・なし（何れかに○）		
紹介者（該当する場合のみご記入ください）							
会員名簿、事務局への問合せ等に対して 非公開を希望する項目（該当する項目に○）			自宅住所・自宅電話番号/Fax/E-mailアドレス その他（ ）				
その他・連絡事項							

**正会員として入会を希望される場合：**上記の申込書に必要な事項を記入の上、事務局あて郵便あるいはFaxにてお送りください。なお、申込書の内容を電子メールで事務局まで送信頂いても結構です。 **年会費(学生を含む)：5,000円**

**変更の場合：**必ず会員番号と氏名を明記の上、該当する項目のみをご記入頂き、事務局あて郵便あるいはFaxにてお送り下さい。なお、会員番号、氏名と該当事項を電子メールで事務局までお知らせ頂いても結構です。

### 編集委員

委員長 田門 肇 (京都大学)	迫田 章義 (東京大学)
委員 音羽 利郎 (株式会社スワトー)	上甲 勲 (栗田工業株式会社)
加納 博文 (千葉大学)	近沢 正敏 (東京都立大学)
川井 雅人 (日本酸素株式会社)	茅原 一之 (明治大学)
神鳥 和彦 (大阪教育大学)	湯浅 晶 (岐阜大学) (五十音順)

Adsorption News Vol. 16 No. 4 (2002) 通巻No. 63 2002年12月28日発行

事務局 〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1 九州大学大学院総合理工学研究院物質科学部門内  
Tel: (092) 583-7526 Fax: (092) 573-0342 E-mail: jsad@mm.kyushu-u.ac.jp

編集 鈴木 哲夫 (京都大学)  
Tel: (075) 753-5574 Fax: (075) 753-3346 E-mail: suzuki@cheme.kyoto-u.ac.jp

ホームページ <http://athena4.cheme.kyoto-u.ac.jp/jsad/>

印刷 〒606-8225 京都市左京区百万遍交差点上ル東側 昭和堂印刷所  
Tel: (075) 721-4541 Fax: (075) 711-0331

General Secretary  
THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)  
Department of Molecular and Material Sciences, Graduate School of Engineering Sciences  
Kyushu University, Kasuga-shi, Fukuoka 816-8580, JAPAN  
Tel: +81-92-583-7526 Fax: +81-92-573-0342 E-mail: jsad@mm.kyushu-u.ac.jp

Editorial Chairman  
Professor Hajime TAMON  
Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, JAPAN  
Tel: +81-75-753-5564 Fax: +81-75-753-3346 E-mail: tamon@cheme.kyoto-u.ac.jp

Editor Tetsuo SUZUKI, Kyoto University  
Tel: +81-75-753-5574 Fax: +81-75-753-3346 E-mail: suzuki@cheme.kyoto-u.ac.jp

WWW of JSAd: <http://athena4.cheme.kyoto-u.ac.jp/jsad/>