Adsorption News

Vol. 30, No. 1 (May 2016)

通巻 No.116

目 次
 ○巻頭言
○研究ハイライト3
カーボンナノ細孔内における物質構造の特異性解明
瓜田 幸幾
 ○吸着基礎シリーズ
○会告19
第 30 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ 第 26 回吸着シンポジウム(吸着夏の学校)開催のお知らせ
○関連学会のお知らせ
○維持会員一覧

日本吸着学会 The Japan Society on Adsorption

巻 頭

私を成長させてくれた吸着学会及び小職からのメッセージ 「頑張れ決断力、自身の意見が無い、Slow な日本人」



きっと、読者はこれから読まれる当方の内容に笑い 及びズバリ本音を期待されている方が多いとお察しし ます。巻頭言は学会の世界でも著名な方が記載され、 内容的にも高尚なものが多いと思われますが、ここは やはり、折角の機会であり目立って、読者の記憶に残 ることが重要かと思いますので、少し本音を交えて記 載します。

当方の大学時代および会社での最初の研究は吸着と は全く違うもの、その分野の全くの素人でした。しか しながら、入社4年目ぐらいの時に、ある研究での神 のささやき(セレンディピティー)により、本分野に 足を踏み入れるきっかけとなりました。その研究が、 今や世界中でもっとも注目を浴びている PCP

(MOF) であります。当時は全く誰もが実施してい なく、小生が発表するたびに、何とかの賞を総なめで 頂いた記憶があります。本学会でも、ポスター賞およ び奨励賞をいただきました。その際に感じたことおよ びその後の成長に繋がる以下の気づかせをさせていた だきました(詳細は Vol 17、NO 4の Adsorption News を)。一つ目は、画期的な研究を行なうためには、他 関連機関との交流による他分野の技術の取り込みまた はその応用が重要であり、これによりこれまでにない 材料または発想が生まれます。そのためには、多くの 分野の方々との幅広い交流が必要であると思いました。 二つ目は、やはり新たな発見は実際に手を動かし、注 意深く観察することにより偶然に発見されます。その 際に重要なのは、その現象(神のささやき)が新しい 発見であることがわかるだけの知識を事前に習得して いることであります。この研究により、本当に多くの 方々に当方という人間を知っていただき、その過程で 多くの人脈および吸着という未知の分野に関する知識 のご教授を頂いたおかげで、現在の小生および地位が あると感謝しております。Give and Take とよく言わ れますが、その文字の通り、先ずはこちらから相手に 対して価値ある GIVE を提供できるかが、その後の関 係および成果に繋がるかの POINT です。そのために は、やはり、他者とは違う技術、情報および商品を持っ ているかです。先行している競合品と同じ性能を目標 にするのではなく、更に上位の目標を目指すべきであ ります。海外のメーカに PR する際には、必ず、その 提案によるメリット及び独創性(特許有無)が問われ

ます。この点は、特に今後の日本の技術を支える若い 方には、ご理解していただき、技術立国日本の復活に 期待しております。

司

建

さて、次の点は、先日の吸着若手の学校でも講演し た内容ですが、如何にして我々の研究を事業に結びつ けるかです。今までは、特にアカデミック業界では、 如何に他より早く、新たな発見をし、有名なジャーナ ルにアクセプトされるかが評価の基準であったかと思 います。しかしながら、やはりこれからは、オリジナ リティーがある技術を如何にして実用化できるまでを 考えたテーマの創出および実用化が重要と感じており ます。特にアメリカ等海外は、多くの大学からのベン チャー的な発明による画期的な商品が多く、日本もそ れを真似るべきかと。但し、大学関係者は、なかなか 事業に関するニーズおよび事業化への開発 STEP が 分からないと思われます。その際に、我々のようなあ る程度技術を理解し、しかも事業化の経験を有する企 業人をリエゾンとして活用してください(詳細は、夏 の学校の要旨を)。現在は、開発スピードが重要で、 如何にしてゴールに向かって最短距離で開発ができる かにかかっています。その際に途中の研究結果(神の ささやき)をどのように理論的に解析し、次の手を打 てるかです。この一手が間違った方向に行けば、どん どん遅くなり、The Endです。ゴールに至るまでに はこの判断が何度もあり、それを如何に正しい方向に 進めることができるかの深い専門性および幅広いその 他の知識を有しているかです。

最後に良いか悪いがわからないがこのような小生を 築けたことに対する本学会に感謝するとともに、今後 の学会メンバーには、独創的な技術開発および自分が 開発した技術を世に役立つ商品として実用化できるよ うに、努力いただける機会となれば幸いです。

氏名	関 建司	l (seki@og	c.co.jp)		
所属	大阪ガス	ケミカル梯	式会社		
略歴	1989 年	大阪大学	大学院	工学研究	宅科
		応用精密伯	匕学専攻	前期過種	呈 修了
	1990年	大阪ガス樹	朱式会社	入社	
	2002年	大阪大学	理学博-	七号 取得	旦 ず
	2008年	大阪ガスク	アミカル柊	朱式会社	出向

研究ハイライト Æ

カーボンナノ細孔内における 物質構造の特異性解明

Study on Specific Molecular Structures in Carbon Nanospaces

長崎大学大学院工学研究科 Graduate School of Engineering, Nagsaki University 瓜田 幸幾

Koki Urita

1. はじめに

細孔径が数 nm 以下の極微少固体空間は、細孔壁分 子からの分子間相互作用が強調された場であるために バルク相とは異なる現象を示す1)-4)。この様な制約さ れたナノ空間の理解は、ガス貯蔵・エネルギー貯蔵と いった持続可能な社会実現に向けた材料の設計だけで はなく、生体内のイオンチャンネル機構といった私達 の生命現象を理解する上でも非常に重要である。ナノ 空間はカーボン・シリカ・アルミノケイ酸塩・金属錯 体・タンパク質など種々の原料から構成されるが、筆 者は構成元素がカーボンのみからなる活性炭やカーボ ンナノホーンといった材料に着目し、その局所的な場 における物質の特異性解明に関わる研究を行ってきた。 一般的に、多孔性材料の細孔構造(比表面積・細孔容 量・細孔径など)評価は気体吸着等温線から得られる。 また、細孔内に取り込まれたイオンや分子に対しては、 X線吸収微細構造解析・X線回折解析などにより考察 することが可能である5%。それでは材料に多数存在す る細孔の1つに着目した場合、その空間内での分子状 態はどの様に評価したら良いだろうか。その様な問題 に対して、「材料の物性は材料全体の特性を示してい るのだから、1つの細孔内の状態評価をして果たして 意味があるのか」と疑問を呈する人もいるだろう。し かし、局所的な現象を一つ一つ明確化することは材料 を設計する上で非常に重要である。例えば、リチウム イオン二次電池の合金系負極材料(Sn・Siなど)は、 多孔性カーボン材料との複合化による充放電特性の向 上が試みられているが、その中で細孔内における合金 化物質の担持状態が電気化学特性に強く影響してい る"。つまり、理想的な電極材料を設計するためには、

合金系材料とカーボン材料との複合体状態、充放電過 程における反応界面の変化といった局所構造を理解す る必要がある。筆者らは、幸運にもその様な局所的な 現象を解明するツールを扱える研究環境下にあり、バ ルク相とは異なるいわゆる「ナノの世界」を目の当た りにすることができた。それが、高分解透過型電子顕 微鏡(HR-TEM)による局所構造解析である。電子 顕微鏡による構造評価は、材料全体を評価することに は不向きだが(多くの母集団を観察することで可能だ が、それらの平均を考えるのであれば他のツールを用 いた方が賢いやり方である)、細孔内などの局所構造 を詳細に評価するためには、非常に強力なツールであ る。特に、電子顕微鏡の技術は観察像のボケの一番の 要因となっていた球面収差に対する補正装置が導入さ れたことで、0.1 nm 程度の間隔であれば容易に観察 できるまでになっている8-100。また、測定セルの多様 化により高温・低温・ガス雰囲気・液中などにおける 対象試料の直接観察が可能となっている11-15)。現在、 吸着分野における電子顕微鏡の利用は材料の形状評価 にとどまっているが、今後、幅広い利用が望まれるツー ルであることは確かである。本稿では、カーボンナノ 空間内における分子やイオンの特異的な現象について、 HR-TEM 観察結果を中心に紹介したい。

2. ナノ空間内の観察

HR-TEM は試料を透過した電子が結像に寄与する ため、ナノ構造・空間内分子の状態観察には、電子線 が透過することができる薄い試料を準備する必要があ る。90年代に飯島らによって発見されたカーボンナ ノチューブ(CNT)類¹⁶¹⁷⁾は、グラフェン1枚が円筒 状に巻いた1次元空間を形成し、細孔径が0.4 nm¹⁸⁾ ~数 nm であることから、ナノ空間内の分子状態を観 察するためにうってつけの材料であった(図1:単層 カーボンナノチューブ(SWCNT)、2層カーボンナ



図1. カーボンナノチューブ類のTEM 像(a)SWCNT、(b) DWCNT、(c)MWCNT、(d)SWCNH、スケールバー: 2 nm (a-c)、5 nm(d)



ノチューブ (DWCNT)、多層カーボンナノチューブ (MWCNT)、単層カーボンナノホーン (SWCNH))。 J. Sloan らは SWCNT 内へ種々のイオン結晶を創製し、 1次元ナノ空間中における結晶構造の観察を行い、制 約空間での特異的な構造を報告している1%。一方、筆 者は SWCNT に金属単原子が内包されたフラーレン を導入した金属内包フラーレンピーポッド(M@Cx peapod, M:金属, Cx:フラーレンサイズ)を用いて ナノ空間内における金属単原子の挙動²⁰⁾や DWCNT における構造欠陥の形成²¹⁾に関して HR-TEM で直接 観察することに成功した。TEM 観察で用いられる程 度のエネルギーを持った電子線をカーボン材料に照射 すると、炭素原子が弾き出される「knock-on 欠陥」 が生じる。knock-on 欠陥はカーボン材料の曲率に強 く依存し、フラーレンが最も生じやすく CNT では直 径が小さくなるほど起こりやすいことが分かった(図 2)。図2(a)は、低温と高温下で電子線を照射続けた 際の構造変化を示す TEM 像と各観察温度と欠陥形成 割合の変化を示すグラフである。TEM 像から低温下 では欠陥形成が進行しており(特に曲率の大きい内側 のチューブにおいて)、闘エネルギーを超えた高温下 では容易に構造欠陥が修復されることが分かった。図 2(b)は(Gd@C₈₂、Gd₂@C₉₂) peapod に電子線照射を 行いながら構造変化を捉えた TEM 像である。peapod 中の金属単原子は、フラーレン間に生じた欠陥同士の 連結部を通してフラーレン間を自由に移動することが 分かった。TEM 観察の条件として「対象試料が電子 線を透過しやすい」ことが上げられるが、筆者はナノ 空間現象に着目した局所構造解析を通して実像として

表1 イオン結晶の構造相転移が起こる圧力

イオン結晶	相転移圧 [GPa]	参考文献
NaF	27	(24)
NaCl	30	(25)
LiF	48	(26)
LiCl	14.4	(20)
RbI	0.4	(27)
KI	1.9	(27)





B1 (NaCl-type)

B2 (CsCl-type)

図3. KI 結晶の構造相転移(左:常圧相、右:高圧相(>1.9 GPa))

ナノレベルの現象を描写できる点で分子吸着の分野に おける TEM 観察の有用性を感じている。以下にその 研究例を紹介する。

3. ナノ空間中のイオン結晶

1991年に金子らのグループは2次元ナノ空間内に おける気体分子の高圧反応の可能性を報告した²²⁾。ナ ノ空間が与えるこの効果は「擬高圧効果」と呼ばれて いる。この様な効果は分子シミュレーションからも示 されており、例えば、宮原らは2001年にミクロ細孔 内ではメタンの凝固点がバルク相よりも高く、細孔径 が小さくなるほど上昇することを報告している²³⁾。筆 者らは擬高圧効果を示すミクロ細孔の新規材料創製場 としての可能性を探索すべく、高圧下で構造相転移が 起こるイオン結晶(表1)をミクロ細孔内で合成しそ の構造評価を行った。ここでは、常圧で NaCl 型(B 1タイプ)構造をとり高圧下ではCsCl型(B2タイ プ)構造をとるヨウ化カリウム(KI)結晶(図3) を対象として細孔内への導入を行った。ここで、固体 をカーボン細孔内へ導入する方法は気相法と液相法が ある。気相法は多孔性カーボン材料と導入する物質を 入れたガラス(もしくは、石英)管を真空封かんし、 加熱することで細孔内へ導入する。一方、液相法は溶 液中にカーボン材料を入れてかくはんする。液相法は 簡便な方法であるが、これまでの TEM 観察の経験か ら細孔内への充填率が低くカーボン材料の表面が汚れ る(導入分子・溶媒分子によるものと考えられる)と いった問題点があるため、気相法により細孔内での KI 結晶作製を行った。この様な観点から、筆者は加熱に

より分子が壊れてしまう場合を除き、細孔内への分子 導入は気相法をお薦めしたい。

空間次元性による結晶創製の違いを確認するために、 カーボン材料は2次元細孔を有する活性炭素繊維 (ACF、㈱アドール社提供)及び1次元細孔を有す るSWCNHを用いた。通常、SWCNHの内部空間を 利用するためには酸化処理を施しホーンの先端を開口 するが、1)処理の際に生じた小分子が内部空間を汚 す(図4)、2)SWCNTをモデルとして考えた場合 に 30% 程度は既に開口していると考えられる²⁸⁾こと から、ここでは酸化処理を施さずに SWCNH を用い た。KIとカーボン材料の混合比は77Kにおける窒素 吸着等温線より各カーボン材料のミクロ孔容積を求め、 充填率が100%となるようにした。また、KIの気相 導入温度は熱重量測定(Ar 気流下)より確認した昇 華温度(960K)に設定した。得られた試料に対して、 XRD(全体の構造)及びTEM(局所構造)よりKI の結晶構造の同定を行った。ここで、KIを導入した 試料をそれぞれ KI@ACF、KI@SWCNH と示す。

上述するように、気相導入法は真空封かんした石英 管の中で行われるが、KI@ACFは試料を大気に取り 出すと即座に表面が白色に変化することが確認された。 図5にTEM 像及び XRD パターンを示す。TEM 像

(図5(a))からACF表面に数nmサイズのKIナノ 結晶が存在していることが分かった。TEM 像は透過 電子の結像によって得られるため、電子が透過しにく い場所ほど暗いコントラストが得られる。つまり、黒 点の部分は KI 結晶の I 元素を反映していると考えら れる。

一方、XRD パターン(図 5(b))は常圧で安定 なB1タイプ構造のみを示しており、先に確認された 表面の変化は大気暴露により KI 結晶が表面に析出し た結果と考えられる。つまり、TEM 像 (図5(c)) か ら分かるように ACF は外表面から細孔内部へのアク セスサイトが多く、大気中において潮解性のある KI は細孔内にとどまることなく、外表面に析出しやすい と考えられる。一方、KI@SWCNH では真空封かんし た石英管を大気開放しても ACF のような試料表面の 変化は確認されなかった。SWCNH の場合、開口部位 は先端部や側面の屈曲部分であり、外部とのアクセス がACFと比較して少ないために細孔内部に KI 結晶 が安定に存在していると考えられる。図6に KI@ SWCNHのTEM像とXRDパターンを示す。TEM 像から SWCNH の内部空間に KI 結晶が成長している ことが分かる。KI 結晶は SWCNH の空間次元性を反



図4. (a)開口していないSWCNH、(b)開口化処理を行った SWCNH、△(白色)は内部に存在するコンタミ成分、 スケールバー:2nm



図5. (a)KI@ACFのTEM像、黒点がKIナノ結晶を示す(b)KI @ACFとKIのXRDパターン、(c)ACFのエッジ部分の TEM像とモデル図

映して細孔内で異方成長しており、結晶の原子間距離 はSWCNHのチューブ軸方向と垂直方向で異なって いることが分かった。TEM像から決定した原子間距 離とXRDパターンより、SWCNHの1次元細孔内で はB1タイプに加えてB2タイプの結晶構造が存在す ることが分かった。以上のことから、数nmの空間は 高圧場として働き(前述の擬高圧効果)、制約空間の 空間次元性を反映した構造を形成することが明らかと なった。また、SWCNHは外部とのアクセスサイトが 少ないために外部からの影響が少なく細孔内導入分子 が安定して細孔内に存在することが分かった²⁰。



図6. (左図) KI@SWCNH, SWCNH, KI の XRD パターン, (右図) TEM 像及び KI 結晶のシミュレーション像

4. ナノ空間中の溶媒和分子

1999年に大久保らは、液相のエタノールが2次元 ナノ細孔中において細孔径が小さくなるにつれて、固 体の分子密度に近づくことを報告している³⁰⁾。また、 SWCNT(直径:~0.9 nm)のチューブ内では水和数 が減少することが報告されており³¹⁾、ミクロ細孔は液 相に対しても分子配列を制約すると考えられる。溶液 中の分子配列がその特性に大きく影響するものとして 電気二重層キャパシタ(EDLC)が上げられる。EDLC は電極表面に溶媒和したイオンが二重層を形成し EDL容量を発現する。

$$C = \int \frac{\varepsilon}{4\pi d} dS \qquad (\vec{\mathbf{x}} \ 1 \)$$

式1が示すように、EDL 容量は電極表面積が大き く二重層の厚みが薄いほど、高容量化が期待できるこ とが分かる。ここで、Sが電極表面積、d が二重層の 厚みを示す。ゆえに、EDLC の電極材料の研究は高比 表面積かつ溶媒和イオン(バルク相ではイオンは溶媒 和した状態にある)が侵入し二重層を形成できるメソ 細孔性カーボン材料が主流であった。一方、ミクロ細 孔性カーボンは高比表面積ではあるが、溶媒和イオン がミクロ細孔に侵入できず二重層を形成することがで きないと考えられており、メソ細孔性カーボンと比較 して研究報告は格段に少なかった。2006年に Chmiola らは 4 級アンモニウム塩/アセトニトリル (裸のカ チオンサイズ:~0.68 nm)を電解液とし、カーバイ ド由来のカーボン(TiC-CDC)を電極として用いた 系において、裸のイオンサイズ程度の平均細孔径を持 つミクロ細孔性カーボンにおいて高い EDL 容量が発 現されることを示し³²⁾、EDLC 電極材料としてミクロ 細孔性カーボンの研究が活発に行われるようになる。 しかしながら、全てのミクロ細孔性カーボンにおいて Chmiola らが示すような高容量が発現することはなく、

どの様な細孔形状が高容量発現に有利であるかは疑問 のままであった。そこで、筆者らは種々の多孔性カー ボン材料の細孔形状を詳細に調べることで細孔形状と EDL 容量の関係を明らかにすることを試みた。カー ボン材料はAシリーズ (Ax: X=1-5)、Tシリーズ $(T_x : x = 1, 2), W \ge U - \vec{X} (W_x : x = 1, 2),$ CH \ge $\cup -$ \overrightarrow{X} (CHx : x = 1a, 1b, 2, 3)³³⁾, M \ge $\cup -$ ズ (Mx: x = 1 - 3、1a)、PorCX (X = 17、45)³⁴⁾と 表記する。カーボン材料の構造評価は TEM 観察・窒 素吸着等温線(77 K)測定より行った。EDL 容量は 電解液に1 mol/L LiClO₄/Propylene carbonate (PC) 溶液、作用極にカーボン材料と PTFE を混練したも の、参照極と対極にLi箔を用いた3極式セルにより、 カットオフ電位を2-4Vに設定して定電流充放電測 定から決定した。自然電位 (OCV;~3V) 以下の電 位では Li の二重層形成・脱離、OCV 以上の電位では ClO₄の二重層形成・脱離が起こるが、筆者らはLiイ オンの溶媒和サイズ (~1.4 nm; バルク相で Li-4PC を形成)³⁵⁾がミクロ細孔に対応することから、Liイオ ンの二重層形成に着目して OCV-2V の電位範囲か ら EDL 容量を求めている。また、窒素吸着等温線か ら GCMC 法により決定した細孔径分布は、溶媒分子 が進入できないサイズ (w≤0.55 nm)、溶媒和イオン が脱溶媒和により進入可能なサイズ(0.55<w≦1.5 nm)、溶媒和イオンが進入可能なサイズ(1.5<w≤ 3nm)、細孔の両面に二重層が形成可能なサイズ(w >3nm)に分類して細孔割合を決定した。

図7に各カーボン材料の TEM 像を示す。TEM 像 からカーボン骨格形状によってスリット形状(A シ リーズ及び W シリーズ)とケージ形状(CH シリー ズ及び M シリーズ)に分類できることが分かった。 また、PorC シリーズはシリカコロイド結晶を鋳型と しており、シリカ粒子の直径が17.45 nm の直径を反



図7.カーボン材料の TEM 像。スリット状のカーボン骨格 (a),ケージ状のカーボン骨格 (b),メソ細孔性カーボン (c)で分類



図8. 各カーボン材料の比容量 [µF/cm²]

映した細孔を有していることを確認した。定電位充放 電測定より求めた単位重量辺りのEDL容量を比表面 積(細孔径 w>0.55 nm)で規格化した比容量を図8に 示す。先のTEM 観察からカーボン骨格をスリット形 状とケージ形状に分類したが、ケージ形状を持つカー ボン材料が高いEDL容量を示すことが分かった。図 9にケージ形状のカーボン材料の細孔径割合の分布と 比容量を示す。1.5-3 nmの細孔径割合を中心に凸 となる変化(ただし、溶媒分子が進入できない細孔径 が0.55 nm 以下の空間は除く)を示すカーボン材料 において高比容量を示すことが分かった。つまり、溶 媒和イオンサイズより小さい細孔が大きい細孔に連結 した、いわゆる、階層構造が高比容量を発現するため に必要な電極構造であるといえる。

さらに、いくつかのカーボン材料に対して電解液を 含浸させた状態で Raman 分光測定及び NMR 測定を 行い、Li イオンの溶媒和状態の考察を行った。既往 研究において Raman 分光測定から濃度の異なる LiClO₄/PC 溶液のLi イオンの溶媒和数が決定されて おり³⁰、筆者らは同様の手法により濃度に対する平均



図9 ケージ状カーボン材料の細孔割合と比容量



 図 10. 各カーボン材料の(a)⁷Li-NMR スペクトル (b)Li-PC の平 均溶媒和数に対するミクロ細孔内の Li イオンの割合と 比容量の関係

溶媒和数の関係を求め、NMR 測定から濃度に対する 化学シフトの関係を求めることで化学シフトに対する 平均溶媒和数の関係を決定し、これを含浸試料の溶媒 和数を決定するための参照曲線とした。図10に含浸 試料の(a)^rLi-NMR スペクトル及び(b)Li イオンの溶媒 和数と比容量の関係を示す。NMR スペクトルのデコ ンボリューション結果は、各カーボン材料の細孔割合 を反映しており、化学シフトが0ppm 近傍は外表面、 マクロ細孔、-1-0ppm はメソ細孔、<-1ppm はミクロ細孔に起因するピークと考えられる。図10 (b)に各カーボン材料のLiイオンの平均溶媒和数に対 するミクロ細孔内の Li イオン割合と比容量の関係を 示す。平均溶媒和数の小さいケージ形状のミクロ細孔 において高比容量が得られていることが分かる。以上 のことから、階層構造を持つカーボン材料では、溶媒 和イオンが細孔径の大きい空間に進入し、それに続く ミクロ細孔へ脱溶媒和の形で二重層を形成することで、 高容量を発現したと考えられる。

5. おわりに

今回、電子顕微鏡像の結果ばかりを示しており、い ささか写真集のような毛色が強いところではあるが、 ナノ空間が空間内に存在する分子に与える特異性など について紹介させて頂いた。しかしながら、ここで紹 介した内容はナノ空間が与える特異性のほんの一部で あり、まだまだ未解明なことばかりである。今後、電 極材料のみならず種々の利用場に適したナノ空間構造 の提案ができるように電子顕微鏡を駆使した研究を発 展させていきたい。

9. 謝辞

本研究を行うにあたり、カーボン材料をご提供頂き ました産業技術総合研究所の飯島澄男博士・湯田坂雅 子博士、ご指導を賜りました信州大学の金子克美特別 特任教授・産業技術総合研究所の末永和知博士・千葉 大学の加納博文教授・長崎大学の森口勇教授、ほか多 くの方々にご協力頂きました。また、研究の一部は科 学研究費補助金若手研究(B) (No. 13221358)の助成を 受けて行われました。この場をお借りして厚く御礼申 し上げます。

[参考文献]

- 1) S. Granick, Science, 253, 1374 (1991).
- 2) T. Iiyama, K. Nshikawa, T. Ohba and K. Kaneko, J. Phys. Chem., 99, 10075 (1995).
- 3) K. Kaneko, Colloid Surf. A, 109, 319 (1996).
- 4) L. D. Gelb, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan and M. Sliwinska-Bartkowiak, *Rep. Prog. Phys.*, **62**, 1573 (1999).
- 5) T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa and K. Kaneko, J. Am. Chem. Soc., 124, 11860 (2002).
- 6) A. Tanaka, T. Iiyama, T. Ohba, S. Ozeki, K. Urita, T. Fujimori, H. Kanoh and K. Kaneko, J. Am. Chem. Soc., 132, 2112 (2010).
- 7) S.Oro, K. Urita and I. Moriguchi, *Chem. Commun.*, 50, 7143 (2014).
- 8) H. Sawada, T. Sasaki, F. Hosokawa, S. Yuasa, M. Terao, M. Kawazoe, T. Nakamichi, T. Kaneyama, Y. Kondo, K. Kimoto and K. Suenaga, *Ultramicroscopy*, **110**, 958-961 (2010).
- 9) R. Senga, H-P, Komasa, Z. Liu, K. H. Takai, A. V. Krasheninnikov and K. Suenaga, *Nat. Mat.*, 13, 1050-1054 (2014).
- H. Sawada, T. Sasaki, F. Hosokawa and K. Suenaga, *Phys. Rev. Lett.*, **114** 166102 (2015).

- K. Urita, K. Suenaga, T. Sugai, H. Shinohara and S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 155502 (2005).
- 12) S. Hofmann, R. Sharma, C. Ducati, G. Cu, C. Mattevi, C. Cepek, M. Cantoro, S. Pisana, A. Parve, F. C. Sodi, A. C. Ferrari, R. D. Borkowski, S. Lizzit, L. Petaccia, A. Goldoni and J. Robertson, *Nano Lett.*, 7, 602-608 (2007).
- C. Chen, Z. Hu, Y. Li. L. Liu, H. Mori and Z. Wang, Sci. Rep., 6, 19545 (2016).
- 14) M. J. Dukes, B. W. Jacobs, D. G. Morgan, H. Hegde and D. F. Kelly, *Chem. Commun.*, **49**, 3007-3009 (2013).
- 15) M. E. Holtz, Y. Yu, D. Gunceler, J. Gao, R. Sundararaman, K. A. Schwarz, T. A. Arias, H. D. Abruña and D. A. Muller, *Nano Lett.*, 14, 1453-1459 (2004).
- 16) S. iijima, Nature, 354, 56-58 (1991).
- 17) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai and K. Takahashi, *Chem. Phys. Lett.* **309**, 165-170 (1999).
- 18) L. C. Qin, X. Hao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando and S. Iijima, *Nature*, **408**, 50 (2000).
- 19) J. Sloan, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison and M. L. H. Green, *Chem. Commun.* 13, 1319-1332 (2002).
- 20) K. Urita, Y. Sato, K. Suenaga, A. Gloter, A. Hashimoto, M. Ishida, T. Shimada, H. Shinohara and S. Iijima, *Nano Lett.*, 4, 2451-2454 (2004).
- K. Urita, K. Suenaga, T. Sugai, H. Shinohara and S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, 155502 (2005).
- 22) J. Imai, M. Souma, S. Ozeki, T. Suzuki and K. Kaneko, J. Phys. Chem., 95, 9955 (1991).
- 23) M. Miyahara and K. E. Gubbins, J. Chem. Phys., 106, 2865 (1997).
- 24) T. Yagi, T. Suzuki and S. –I. Akimoto, J. Phys. Chem. Solids, 44, 135 (1983).
- 25) A. Bassett, T. Takahashi, H. K. Mao and J. S. Weaver, J. Appl. Phys., 39, 319 (1968).
- 26) A. J. Cohen and R. G. Gordon, *Phys. Rev. B*, 12, 3228 (1975).
- 27) K. Assaumi, T. Suzuki and T. Mori, *Phys. Rev. B*, 28, 3529 (1983).
- 28) K. Murata, J. Miyawaki, M. Yudasak, S. Iijima and K. Kaneko, *Carboni*, 43, 2817 (2005).
- 29) K. Urita, Y. Shiga, T. Fujimori, T. Iiyama, Y.

Hattori, H. Kanoh, T. Ohba, H. Tanaka, M. Yudasaka, S. Iijima, I. Moriguchi, F. Okino, E. Morinobu and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10344 (2011).

- 30) T. Ohkubo, T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki and K. Kaneko, J. Phys. Chem B, 103, 1859 (1999).
- M. Nishi, T. Okubo, K. Tsurusaki, A. Itadani, B. Ahmmad, K. Urita, I. Moriguchi, S. Kittaka and Y. Kuroda, *Nanoscale*, 5, 2080 (2013).
- 32) J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon and P. L. Taberna, *Science*, **313**, 1760 (2006).
- 33) S. Aono, T. Tsurudo, K. Urita and I. Moriguchi, *Chem. Commun.*, 49, 2939 (2013).
- 34) I. Moriguchi, F. Nakahara, H. Furukawa, H. Yamada and T. Kudo, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A221 (2004).
- 35) H. Ohtani, Y. Hirao, A. Ito, K. Tanaka and H. Osamu, J. Therm. Anal. Calorim, 99, 139 (2010).



瓜田 幸幾 長崎大学大学院 工学研究院 助教

- 2008年3月 千葉大学大学院自然科学研究科 博士後期課程修了
- 2008年4月 千葉大学産官学連携研究員、特任研究 員
- 2009年10月 長崎大学工学部応用化学科 助教
- 2011年4月
 長崎大学大学院工学研究科
 助教

 現在に至る。
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1
 1</



吸着等温線の解析法 - NLDFT/GCMC 法による マイクロ・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、密度汎関数理論(density functional theory:DFT) やグランドカノニカルモンテカルロ (grand canonical Monte Carlo:GCMC) 法によって 計算された吸着等温線群(kernel)を実験による吸着 等温線にフィッティングし、多孔性材料のマイクロ・ メソ孔径分布を求める手法について紹介します。近年、 DFT 法は物質の電子状態計算において広く用いられ ており、邦文の成書も数多く出版されていますが、本 稿において対象とする DFT は不均一流体系の局所密 度を計算するもので、この分野についての成書はあま り例が無いようです。そこで本稿では、まず、この不 均一流体系の DFT 計算の基礎について (Adsorption News、Vol. 16、No. 4 にて紹介させて頂いた内容の焼 き直しですが)詳述します。そして、DFT 法と GCMC 法によって得られる吸着等温線の比較を行います。さ らに、DFT 法によって計算された kernel を吸着等温 線にフィッティングする際に用いられるチホノフ (Tikhonov)の正則化法について紹介し、その適用 例と本細孔径分布解析法における問題点等について解 説します。

2. DFT 計算の基礎

種々のマクロな不均一流体系(濡れ、気-液体界面、 毛管凝縮など)の計算には、局所密度近似(local density approximation:LDA)に基づくDFT法を用いるこ とができますが、このLDAでは固体表面近傍の位置 \mathbf{r} における流体の局所密度 $\rho(\mathbf{r})$ の複雑な振動(流体 分子の規則構造に起因する)を再現することができま せん。このため、Tarazona ら^{1.2}は、流体分子間の近 距離相関を考慮にいれた非局所平滑化密度近似(nonlocal smoothed density approximation:SDA)を用い たDFT法を開発しており、これが、昨今において、 non-local density functional theory(NLDFT)法と呼 ばれているものです。以下では、この NLDFT 法に ついて解説することとします。

ここでは、モデル細孔が外に開かれ、かつ、バルク 流体と接触しているものとし、温度 Tと体積 V、お よび化学ポテンシャル μ が一定のグランドカノニカ ル集団 (grand canonical ensemble)を構成するもの とします。この時、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 (吸着分子 – 固体相互作用ポ テンシャル)を $\boldsymbol{\varphi}_{ext}(\mathbf{r})$ とすると、系の自由エネルギー (以下、グランドポテンシャルとします) $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ は以下のような汎関数として表されます。

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

ここで、 $F[\rho(\mathbf{r})]$ はヘルムホルツの自由エネルギー です。この $F[\rho(\mathbf{r})]$ は、さらに、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ことができます。

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

 $F_{hs}[\rho(\mathbf{r}):d]$ 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、 $\boldsymbol{\varphi}_{att}(|\mathbf{r}|)$ は分子の2体間相互作用 における引力項です。この引力項の関数形としては、 以下のような Lennard-Jones(LJ)ポテンシャルの WCA 型³が用いられます。

$$\Phi_{\rm att}(r) = \begin{cases}
-\varepsilon_{\rm ff}, & r < r_{\rm m} \\
\Phi_{\rm LJ}(r), & r_{\rm m} < r < r_{\rm c} \\
0, & r_{\rm c} < r
\end{cases}$$
(3)

$$\Phi_{\rm IJ}(r) = 4\varepsilon_{\rm ff} \left[\left(\frac{\sigma_{\rm ff}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\rm ff}}{r} \right)^6 \right] \tag{4}$$

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

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

$$F_{\rm ex}[\rho(\mathbf{r});d] = \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})f_{\rm ex}[\rho_{\rm s}(\mathbf{r});d]$$
(7)

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、hはプランク定数、kは ボルツマン定数、Tは温度です。 $\rho_{s}(\mathbf{r})$ は平滑化密度 ですが、やや後で説明します。また、 $f_{ex}[\rho_{s}(\mathbf{r}):d]$ は 1分子あたりの余剰自由エネルギーですが、これは、 以下の剛体球流体系における Carnahan-Starling の状 態方程式⁴より導出されます。

$$\frac{P_{\rm hs}}{\rho_{\rm b}kT} = \frac{1 + y + y^2 - y^3}{(1 - y)^3} \tag{8}$$

ここで、 $y = \pi \rho_b d^3/6$ 、 ρ_b はバルク流体密度、 P_{hs} は圧力です。つまり、(8)式をyについて積分して得られる 余剰自由エネルギー

$$f_{\rm ex}(y) = kT \frac{y (4-3y)}{(1-y)^2}$$
(9)

より、 $f_{ex}[\rho_{s}(\mathbf{r});d]$ は以下のように定義されます。

$$f_{\rm ex}\left[\rho_{\rm s}\left(\mathbf{r}\right);d\right] = kT\frac{\eta\left(4-3\eta\right)}{\left(1-\eta\right)^2} \tag{10}$$

ここで、 $\eta = \pi \rho_s(\mathbf{r}) d^3/6$ です。この(10)式で用いられて いる平滑化密度 $\rho_s(\mathbf{r})$ は、以下のように重み関数 w に よって $\rho(\mathbf{r})$ を平滑化して計算されるものです。

$$\rho_{s}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') w[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \rho_{s}(\mathbf{r})]$$
(11)

Tarazona らは、(7)式の汎関数微分によって得られる 均一剛体球流体の2体相関関数が、Percus-Yevick 近 似から得られる2体相関関数を良く再現するようなw $[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \rho_s(\mathbf{r})]$ として、以下のような重み関数を得て います。^{1.2)}

$$w [|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|; \rho_{s}(\mathbf{r})] = w_{0} (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + w_{1} (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho_{s}(\mathbf{r}) + w_{2} (|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) [\rho_{s}(\mathbf{r})]^{2}$$
(12)

$$w_{0}(r) = \begin{cases} \frac{3}{4\pi d^{3}}, \ r \le d\\ 0, \ r > d \end{cases}$$
(13)

$$w_{1}(r) = \begin{cases} 0.475 - 0.648 \left(\frac{r}{d}\right) + 0.113 \left(\frac{r}{d}\right)^{2}, \ r \le d \\ 0.288 \left(\frac{d}{r}\right) - 0.924 + 0.764 \left(\frac{r}{d}\right) \\ -0.187 \left(\frac{r}{d}\right)^{2}, \ d < r \le 2d \\ 0, \ r > 2d \end{cases}$$
(14)

$$w_{2}(r) = \begin{cases} \frac{5\pi d^{3}}{144} \left[6 - 12\left(\frac{r}{d}\right) + 5\left(\frac{r}{d}\right)^{2} \right], \ r \le d \\ 0, \ r > d \end{cases}$$
(15)

(12)式を(11)式に代入すると以下の式が得られます。

$$\rho_{s}(\mathbf{r}) = \rho_{s0}(\mathbf{r}) + \rho_{s1}(\mathbf{r})\rho_{s}(\mathbf{r}) + \rho_{s2}(\mathbf{r})[\rho_{s}(\mathbf{r})]^{2} \qquad (16)$$

ここで、 $\rho_{si}(\mathbf{r})$:i=0, 1, 2については、以下のように定義します。

$$\rho_{\rm si}\left(\mathbf{r}\right) = \int d\mathbf{r}' \rho\left(\mathbf{r}'\right) w_i\left(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|\right) \tag{17}$$

そして、(16)式に解の公式を適用すると、物理的に意味 のある解として以下のような関数が得られます。

$$\rho_{s}(\mathbf{r}) = \frac{2\rho_{s0}(\mathbf{r})}{1 - \rho_{s1}(\mathbf{r}) + \left\{ [1 - \rho_{s1}(\mathbf{r})]^{2} - 4\rho_{s0}(\mathbf{r})\rho_{s2}(\mathbf{r}) \right\}^{1/2}}$$
(18)
以上より、グランドボテンシャル $\Omega[\rho(\mathbf{r})] \quad l$ は、

$$\Omega[\rho(\mathbf{r})] = kT \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r}) \{\ln[\Lambda^{3}\rho(\mathbf{r})] - 1\} + \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})f_{ex}[\rho_{s}(\mathbf{r});d] \qquad (19) + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')\Phi_{att}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) + \int d\mathbf{r}\rho(\mathbf{r})[\Phi_{ext}(\mathbf{r}) - \mu]$$

と表されます。

さて、平衡状態にある吸着相のグランドポテンシャ ル $\Omega[\rho(\mathbf{r})]$ は極小値を取るべきです。すなわち、極 値存在の必要条件は、

$$\frac{\delta \Omega \left[\rho \left(\mathbf{r}\right)\right]}{\delta \rho \left(\mathbf{r}\right)} = 0 \tag{20}$$

であって、この Euler-Lagrange 式は、以下のように 整理することができます。

$$\mu = \Phi_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + kT \ln \left[\Lambda^{3}\rho(\mathbf{r})\right]$$

+ $f_{\text{ex}}\left[\rho_{s}(\mathbf{r});d\right]$ (21)
+ $\int d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r}')f_{\text{ex}}'\left[\rho_{s}(\mathbf{r}');d\right]\frac{\delta\rho_{s}(\mathbf{r}')}{\delta\rho(\mathbf{r})}$
+ $\int d\mathbf{r}'\rho(\mathbf{r}')\Phi_{\text{att}}\left(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|\right)$

ここで、

$$\frac{\delta\rho_{s}(\mathbf{r}')}{\delta\rho(\mathbf{r})} = \frac{w\left[|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|;\rho_{s}(\mathbf{r}')\right]}{1 - \rho_{s1}(\mathbf{r}') - 2\rho_{s2}(\mathbf{r}')\rho_{s}(\mathbf{r}')}$$
(22)

となります。(21)式の右辺は、位置 \mathbf{r} における吸着相の 化学ポテンシャルを表していますが、これは、吸着相 と平衡状態にある均一なバルク流体の化学ポテンシャ ル μ_b に等しくなければなりません。この μ_b は、バル ク流体の密度を ρ_b とすると、以下のように表されま す。

$$\mu_{\rm b} = \mu_{\rm hs}(\rho_{\rm b}) + \rho_{\rm b} \int d\mathbf{r} \Phi_{\rm att}(|\mathbf{r}|)$$
(23)

ここで、µ_{hs}(ρ_b) は剛体球流体系の化学ポテンシャル であり、以下のように理想項と余剰項の和として計算 することができます。

$$\mu_{\rm hs}(\rho_{\rm b}) = \mu_{\rm id}(\rho_{\rm b}) + \mu_{\rm ex}(\rho_{\rm b}) \tag{24}$$

$$\mu_{\rm id}(\rho_{\rm b}) = k T \ln \left(\Lambda^3 \rho_{\rm b} \right) \tag{25}$$

$$\mu_{\rm ex}(\rho_{\rm b}) = f_{\rm ex}(y) + y\left(\frac{df_{\rm ex}(y)}{dy}\right) = kT \frac{8y - 9y^2 + 3y^3}{(1-y)^3} \quad (26)$$

ここで、yの定義は(8)式と同じく、 $y = \pi \rho_b d^3/6$ です。

また、(23)式の右辺第2項の積分は、以下のように解析 的に求めることができます。

$$\begin{aligned} \int_{|\mathbf{r}| \le r_{\rm c}} d\mathbf{r} \boldsymbol{\varPhi}_{\rm att} \left(|\mathbf{r}| \right) \\ &= -\frac{32}{9} \pi \varepsilon_{\rm ff} (r_{\rm m})^3 + \frac{16}{9} \pi \varepsilon_{\rm ff} \sigma_{\rm ff}^3 \bigg[3 \bigg(\frac{\sigma_{\rm ff}}{r_{\rm c}} \bigg)^3 - \bigg(\frac{\sigma_{\rm ff}}{r_{\rm c}} \bigg)^9 \bigg] \quad (27) \\ &= -\alpha \end{aligned}$$

以上より、(21)式の左辺に(23)-(27)式を代入(µ=µb)して整理すると、

$$kT \ln\left(\frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho_b}\right) = f_{ex}(y) + y f'_{ex}(y) - \rho_b \alpha - \Phi_{ext}(\mathbf{r}) - f_{ex}[\rho_s(\mathbf{r});d] - \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') f'_{ex}[\rho_s(\mathbf{r}');d] \frac{\delta \rho_s(\mathbf{r}')}{\delta \rho(\mathbf{r})} - \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \Phi_{att}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$$
(28)

となります。さらに、(28)式の右辺を $E[\rho(\mathbf{r})]$ として 表すならば、

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_{s} \exp\{\Xi[\rho(\mathbf{r})]/kT\}$$
(29)

となり、この(29)式は数値反復法によって解くことがで きます。つまり、初期値 $\rho^{(0)}(\mathbf{r})$ を任意に設定し、式 (29)によって新しい解 $\rho^{(1)}(\mathbf{r}), \rho^{(2)}(\mathbf{r}), \dots$ を収束条件が 達成されるまで反復計算すれば良いことになります。 しかし、この反復法は、計算が発散しやすいという問 題がありますので、以下のような重み係数 ω を用い た計算を行うと良いでしょう。

$$\rho^{(i)}(\mathbf{r}) = \omega \rho_{\text{out}}^{(i)}(\mathbf{r}) + (1-\omega)\rho^{(i-1)}(\mathbf{r})$$
(30)

ここで、 $\rho_{out}^{(i)}(\mathbf{r})$ は重み係数 ω を用いずに、(29)式の右辺に $\rho^{(i-1)}(\mathbf{r})$ を代入して得られる解です。さらに、この重み係数 ω は、局所密度の変化率 $|\rho_{out}^{(i)}(\mathbf{r}) - \rho^{(i-1)}(\mathbf{r})$ が小さくなるに従って、大きな値を取るようにすると効率良く収束させることができます。

以上より、NLDFT 法は、温度 T においてバルク 流体の密度が ρ_b である時の吸着相の局所密度 $\rho(\mathbf{r})$ プロファイルを求める手法であると言っても良いで しょう。ここで、モデル細孔としてスリット型細孔(ス リット幅 H、スリット片面の面積 S、固体壁原子の LJ サイズパラメーター σ_{ss} 、スリット幅方向を z 軸とす る)を考え、ある z 値における吸着相の局所密度 $\rho(x, y, z)$ がx, y 値によらず全て等しいと仮定するなら ば、(29)式の積分は、x-y 方向については解析的に実 行することができ、z 軸方向についてのみ数値積分を すれば良いことになります。この場合に得られる局所 密度 $\rho(z)$ から単位細孔容量当たりの吸着量 Γ_v (表面 過剰量)を計算するには、以下のようにします。

$$\Gamma \mathbf{v} = \frac{S \int_{\sigma_{ss}/2}^{H-\sigma_{ss}/2} dz \left[\rho\left(z\right) - \rho_{b} \right]}{S(H-\sigma_{ss})} = \frac{\int_{\sigma_{ss}/2}^{H-\sigma_{ss}/2} dz \rho\left(z\right)}{H-\sigma_{ss}} - \rho_{b} \quad (31)$$

さて、上述のバルク流体の密度 ρ_b をパラメーター とする NLDFT 法によって得られた吸着等温線を実 験結果と比較するためには、ρ_b を以下のように圧力 P_b に変換する必要があります。

$$P_{\rm b} = P_{\rm hs} \left(\rho_{\rm b}\right) + \frac{1}{2} \rho_{\rm b}^2 \int d\mathbf{r} \Phi_{\rm att} \left(|\mathbf{r}|\right)$$

= $P_{\rm hs} \left(\rho_{\rm b}\right) - \frac{1}{2} \rho_{\rm b}^2 \alpha$ (32)

ここで、 $P_{hs}(\rho_b)$ は(8)式より計算することができます。 この(8)式は、バルク流体の化学ポテンシャル μ_b [23) 式]と同じく、剛体球の直径dの関数となっていま すが、WCA 理論³⁾によると、この直径dの値は温度 に依存します。このため、モデルとする流体分子およ び系の温度によって、適切な剛体球の直径dを決定 して やる 必要 が あ り ま す。こ れ に は、Barker-Henderson モデル⁵⁾の近似である以下の式

$$\frac{d}{\sigma} = \frac{\xi_1 k T / \varepsilon + \xi_2}{\xi_3 k T / \varepsilon + \xi_4} \tag{33}$$

をシミュレーション結果にフィッティングし、各パラ メーターを決定する方法が提案されており、Lastoskie ら⁶は、 $\xi_1=0.3837$ 、 $\xi_2=1.035$ 、 $\xi_3=0.4249$ 、 $\xi_4=1$ を 用いています。

さらに、圧力 P_b を相対圧に変換し、実験結果と比 較するためには、バルク流体の飽和蒸気圧 P_{b0} を計算 する必要があります。この P_{b0} を決定するためには、 まず、(23)式によって種々の流体密度 ρ_b に対する化学 ポテンシャル μ_b を計算します。そして、得られた S 字ループに対して Maxwell の等面積則を適用するこ とで気 – 液共存点を決定し、その時の気相密度 ρ_b を (32)式に代入すれば良いでしょう。図1は、(23)式によっ て N_2 流体の $\mu_b - \rho_b$ 曲線 (77.347 K) を計算し、気 –



図1 (23)式により計算した N₂流体の μ_b-ρ_b 曲線および気-液 共存点 (77.347 K)

表1 NLDFT/GCMC 法における N₂の相互作用パラメーター

	NLDFT	GCMC
$\sigma_{\scriptscriptstyle\mathrm{ff}}$ [nm]	0.3575	0.3615
d[nm]	0.3575	_
$oldsymbol{arepsilon_{ ext{ff}}}/k[ext{K}]$	94.45	101.5

液共存点を決定したものです。計算に使用したパラ メーター^{7.8)}は表1にまとめてあります。

3. NLDFT 法と GCMC 法の比較

以下では、2節で述べましたスリット型細孔を用い て NLDFT 法と GCMC 法による計算結果を比較して みます。まず、細孔壁にはグラファイトを仮定し、グ ラファイト壁と吸着分子との相互作用ポテンシャルと して Steele の 10-4-3 ポテンシャルを用いること にします。

 $\phi_{sf}(z) = 2\pi\rho_{s}\epsilon_{sf}\sigma_{sf}^{2}\Delta \left[\frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{4} - \frac{\sigma_{sf}^{4}}{3\Delta(0.61\Delta + z)^{3}}\right] (34)$ ここで、z はグラファイトと吸着分子間の距離、グラ ファイトの密度 $\rho_{s} = 11.4 \text{ nm}^{-3}$ 、 $\epsilon_{sf}/k = 53.72 \text{ K}$ 、 $\sigma_{sf} = 0.3508 \text{ nm}$ 、 $\Delta = 0.335 \text{ nm}$ とします。この無限に広い 2 枚のグラファイト壁をスリット幅 H で配置した カーボンスリット型細孔と吸着分子間の相互作用ポテ ンシャル $\phi_{ext}(z)$ は以下のようにして計算することが できます。

$$\Phi_{\text{ext}}(z) = \phi_{\text{sf}}(z) + \phi_{\text{sf}}(H - z)$$
(35)

また、ここでは、細孔径 w を以下のように定義する ことにします (σ_{ss} =0.34 nm)。

$$w = H - \sigma_{\rm ss} \tag{36}$$

さらに、吸着分子には LJ N₂ を仮定し、NLDFT 法と GCMC 法のそれぞれに用いた相互作用パラメーター は表1にまとめてあります。吸着温度は 77.347 K と します。

図2は、NLDFT 法によって得られた細孔径 w=3.275 nm のカーボンスリット型細孔内における N₂の 局所密度 $\rho(z)$ プロファイル(相対圧 $P/P_0=1$)で す。これが、NLDFT 法による直接的なアウトプット であり、統計的な吸着分子の位置座標と平均分子数を 求める GCMC 法とは異なる点です。この局所密度プ ロファイルと、GCMC 法による吸着分子の位置座標 を解析して得られた局所密度プロファイルとを比較し ますと、若干の差異は見られるものの、概ね一致して いると言って良いでしょう。また、図3は、NLDFT



図 2 NLDFT 法および GCMC 法によって得られたカーボンス リット型細孔内における № の局所密度プロファイル(細 孔径 w=3.275 nm、相対圧 P/P₀=1、温度 77.347 K)



図3 NLDFT 法および GCMC 法によって得られたカーボンス リット型細孔への N₂吸着等温線 [(a) *w*=0.76 nm、(b) *w*=1.66 nm、(c) *w*=7.66 nm、温度 77.347 K]

法および GCMC 法によって得られた N₂吸着等温線 [(a)w=0.76 nm、(b)w=1.66 nm、(c)w=7.66 nm] を比較したものですが、細孔径が小さくなるほど、最 大吸着量の差異がやや大きくなる傾向にあります。さ らに、図3(c)から明らかなように、NLDFT 法では、 多分子層吸着に起因するステップが強調されています。 以上のような NLDFT 法と DFT 法との間において見 られる差異は、NLDFT 法において採用されている



図4 NLDFT 法によって得られたカーボンスリット型細孔へのN₂吸着等温線およびグランドポテンシャル(細孔径 w=3.275 nm、温度77.347 K)

種々の近似に起因するものと考えられます。

上述の比較から明らかなように、NLDFT 法は GCMC 法による真の LI 流体の吸着等温線に対して、 あくまで近似的な吸着等温線を与える手法ではありま すが、二つの大きな利点を持っています。その一つは 計算速度です。GCMC 法では細孔径が 10 nm よりも 大きくなると計算が困難となりますが、NLDFT 法で は 50 nm 程度の細孔でも容易に計算することができ ます。また、もう一つの利点は、局所密度プロファイ ルを計算することで、直ちに系のグランドポテンシャ ル [(19)式] を得ることができるということです。例え ば、図4(a)は、NLDFT 法によって得られた細孔径 w=3.275 nm のカーボンスリット型細孔への N₂ 吸着 等温線ですが、毛管凝縮に起因する吸着枝(圧力 Pvs) と脱着枝(圧力 P_i)が一致しないヒステリシスが見 られます。Pvs と Pls の両圧力における相転移はそれぞ れ、vapor-like の準安定状態から液体状態(毛管凝縮 状態)への相転移(vapor-like spinodal)、および、liquid -like の準安定状態から気体状態(多分子層吸着状態) への相転移 (liquid-like spinodal) によるものですが、 すべての吸着点が熱力学的平衡状態からなる kernel を構築するためには、PvsとPbの両圧力の間に存在す るべき熱力学的平衡状態における相転移点(平衡転移 点: 圧力 P_{eq})を決定しなければなりません。この平 衡転移点は、吸着過程と脱着過程におけるグランドポ テンシャルが等しい点ですので [図4(b)]、NLDFT の出力データより直ちに決定することができます。こ のため、細孔径の異なる100個以上の細孔モデルにつ



図5 NLDFT kernel [カーボンスリット型細孔への N₂ 吸着(平 衡転移点)、細孔径 0.36 nm - 49.66 nm、温度 77.347 K]: (a) linear scale、(b) log scale

いての NLDFT 吸着等温線からなる kernel の構築が 実現可能となり、昨今、マイクロ・メソ孔径分布解析 法として、NLDFT kernel のフィッティング法が広く 用いられるようになったものです。図5(a) および 図5(b) は、NLDFT kernel の一例です [カーボンス リット型細孔への N₂ 吸着 (平衡転移点)、細孔径 0.36 nm-49.66 nm、温度 77.347 K]。

一方、GCMC法によってもNLDFT法と同様に、 メソ細孔については吸着枝と脱着枝が異なるヒステリ シスが生じますが、GCMC法では系のグランドポテ ンシャルを直接的に求めることができず、別途のMC シミュレーションおよび自由エネルギー解析を実施す ることで平衡転移点を決定しなければなりません。そ の手法としては、PetersonとGubbinsの「熱力学的 積分法」⁹⁹や、NeimarkとVishnyakovによる「Gauge Cell法」¹⁰⁰が知られていますが、計算コストが高く、 上述のようなkernelの構築に用いることは現実的で はありません。この問題を解決するため、Miyahara とTanakaは、MC法をベースとする「開放セル法」¹¹⁰ を開発しています。本手法の開発によって、平衡転移 点の決定が比較的容易となり、細孔径10 nm までの kernelをGCMC 吸着等温線のみによって構築するこ とが現実的なものとなっています。先の 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)「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)において開発 された「GCMC Slit Carbon N₂/77 K Kernel(細孔径 0.36 nm-49.66 nm)」は、細孔径 10 nm 以下の local isotherm としては全て GCMC 吸着等温線を採用し、 10 nm を超える細孔については、GCMC 吸着等温線 と NLDFT 吸着等温線のハイブリッドとした local isotherm によって構築されています。¹²⁾

4. マイクロ・メソ孔径分布の計算法

NLDFT 法によって、あらかじめ細孔径の異なる各 種モデルについて吸着等温線(local isotherm)を求 めておき、その吸着等温線群(kernel)を実験による 吸着等温線にフィッティングすることでマイクロ・メ ソ孔径分布を求めるという手法の草分けは、Lastoskie ら⁶⁾、Ravikovitchら⁷⁾、Olivier¹³⁾であると言って良い かと思います。最近では、NLDFT 法あるいは GCMC 法により構築された kernel を用いてマイクロ・メソ 孔径分布解析を行う手法を、「NLDFT 法」あるいは 「GCMC 法」と呼ぶことが通常となってきているよ うですが、この定義において、両手法は local isotherm の計算手法(kernel の構築手法)のみが異なってい ます。以下では、その kernel のフィッティング手法 について紹介します。¹⁴⁾

まず、細孔径をw、 P/P_0 を相対圧、kernel を $A(P/P_0, w)$ 、実験による吸着等温線を $b(P/P_0)$ 、求めた いマイクロ・メソ孔径分布をx(w)とします。この時、 実験による吸着等温線は、以下のような Fredholm 型 積分方程式の形で表すことができます。

$$\int A(P/P_{0}, w)x(w)dw = b(P/P_{0})$$
(37)

この(37)式を離散化すると、以下のような線形方程式と なります。

$$Ax = b$$

(38)

 $A は m 行 (P/P_0) n 列 (w) の行列、x は n 次元列ベ$ クトル、<math>b は m 次元列ベクトルです。ここで、b の実 験結果と、評価 Ax には必然的に誤差が存在すること から、その誤差 $e^2 = ||Ax - b||^2$ を最小にするような解 x を最小二乗法によって求めることになります。ただ し、通常、n の数は m よりも大きい (A が横長であ る)ために、解が不定になりやすいという問題(illposed problem)が生じます。これを避けるため、ま た、マイクロ・メソ孔径分布が連続的になるという物 理的に好ましい解を得るため、チホノフの正則化 (regularization)法が用いられます。このチホノフ 正則化法とは、以下の Lagrange 関数

$$L(\boldsymbol{x},\boldsymbol{\lambda}) = \|\boldsymbol{A}\boldsymbol{x} - \boldsymbol{b}\|^2 - \boldsymbol{\lambda} \|\boldsymbol{x}\|^2$$
(39)

を最小化するものであり、条件付きで解の不連続さを 表す評価量 $\|x\|^2$ を最小化しようとするものです。こ こで、未定乗数 λ (>0) は、正則化パラメーターと呼 ばれますが、この値は任意に設定すべきものではあり ません。この正則化パラメーター λ の決定法としては L-curve 法が知られています。このL-curve 法とは、 種々の λ の値について得られる $\|Ax-b\|$ と $\|x\|$ を用 いて、横軸に $\log_{10}\|Ax-b\|$ 、縦軸に $\log_{10}\|x\|$ をプロッ トすると、L字状のカーブが得られるというもので、 L字カーブのコーナー部分に対応する λ が、フィッ ティング誤差と解の連続性についてのバランスが取れ た値であり、そのコーナーの決定においては、L-curve の曲率が最大となる点(λ)を選択すれば良いと報告 されています。¹⁵⁾

図6は、ある活性炭についての N₂吸着等温線(77 K)について、上述の NLDFT kernel をチホノフ正則 化法に基づいてフィッティングし、L-curve を求めた ものであり、図7は、(a) λ =1、(b) λ =100、(c) λ =1000 とした時のフィッティング結果、図8(a) – (c)は、それぞれの λ の値について得られたマイクロ・ メソ孔径分布です。 λ =1の時、||Ax-b||の値が最も 小さく(図6)、当然ながら、NLDFT kernel が最も 良く実験結果にフィッティングしていることが分かり



図6 チホノフ正則化法によって活性炭の N₂吸着等温線(77 K) に NLDFT kernel をフィッティングして得られた Lcurve

-15-



図7 チホノフ正則化法によって活性炭の N₂ 吸着等温線(77 K) に NLDFT kernel をフィッティングした結果: (a) 正則化パラメーター λ=1、(b) λ=100、(c) λ=1000

ます [図7 (a)]。しかし、得られたマイクロ・メソ 孔径分布は極めて離散的なものとなっており [図8 (a)]、現実的な分布であるとは思われません。一方、 λ =1000とすると、 $\|x\|$ が小さな値となって、マイク ロ・メソ孔径分布は連続的となりますが [図8 (c)]、 NLDFT kernel が全くフィットしていないことが分か ります [図7 (c)]。しかし、L-curve の曲率が最大と なる λ =100を用いると、フィッティング結果は λ = 1の場合と比べて遜色無いにもかかわらず [図7 (b)]、 物理的に好ましい連続的な分布となることが分かりま す [図8 (b)]。

現在、各吸着装置メーカーより NLDFT kernelの フィッティングソフトウェアが提供されていますが、 基本的には、上述のようなチホノフ正則化法に基づく アルゴリズムが搭載されていると思われます。その他 には、x(w)がガウス分布の足し合わせで表される と仮定したアルゴリズムもありますが、多孔性材料の マイクロ・メソ孔径分布が、予め monomodal あるい は bimodal であることが分かっているもの以外(特に 活性炭)については、一意な解を得ることができませ ん(つまり、有効な手法ではありません)ので注意が 必要です。



図8 チホノフ正則化法によって活性炭の N₂吸着等温線(77 K) に NLDFT kernel をフィッティングして得られたマ イクロ・メソ孔径分布:(a) 正則化パラメーターλ=1、 (b) λ=100、(c) λ=1000

5. NLDFT/GCMC 法によるマイクロ・メソ孔径分 布解析における問題点

前々号においても触れましたように、活性炭への N₂ 吸着等温線(77K)に対して GCMC 法を適用して得 られるマイクロ・メソ孔径分布には、0.9nm付近に 大きな凹みが生じることがあります。これは、NLDFT 法の場合においても同様です [図8(b)]。この現象 は、平均細孔径が比較的大きな活性炭のマイクロ・メ ソ孔径分布において、ほぼ確実に見られることから、 local isotherm に起因する artifact であると考えられ ています。図9は、図8(b) に NLDFT 法によって 得られた細孔径 w=0.49-2.96 nm のカーボンスリッ ト型細孔への local isotherm を加え、比較したもので すが、問題となる 0.9 nm 付近の細孔径(w=0.86 nm および w=0.96 nm) を持つカーボンスリット型細孔 への local isotherm は、ミクロポアフィリングによる シャープな立ち上がりを示していることが分かります。 この特徴的な local isotherm の形状のために、実測吸 着等温線にフィットし難くなり、P/P₀=10⁻⁵-10⁻⁴に おけるフィッティングの下方への逸脱が生じたものと 考えられます。また、 $P/P_0 = 10^{-4} - 10^{-3}$ におけるフィッ ティングの上方への逸脱については、細孔径 w=1.97



図 9 活性炭の N₂ 吸着等温線(77 K)、NLDFT kernel のフィッ ティング結果、および NLDFT 吸着等温線の比較

nm および w = 2.96 nm を持つカーボンスリット型細 孔の local isotherm から明らかなように、モノレイ ヤーの形成による吸着量増加のステップがシャープで あることが原因と考えられます。上述のシャープなミ クロポアフィリングは、吸着分子間の協同的な相互作 用によるものですが、無限に広く滑らかな二つのカー ボン壁が平行に設置された細孔モデルを用いたことに より、その効果がより顕著になっていると考えられま す。また、モノレイヤーの形成がシャープなものとなっ ているのは、ひとえに表面が滑らかで欠陥の無いカー ボン壁を仮定しているためです。つまり、NLDFT/ GCMC 法を用いた活性炭のマイクロ・メソ孔径分布 解析における artifact の問題は、両手法において採用 されている滑らかな細孔壁モデルにその原因を帰すこ とができます。このため、最近になって、Ravikovitch ら¹⁶⁾および Neimark ら¹⁷⁾は細孔壁に表面のラフネスを 導入した Quenched Solid DFT (QSDFT) 法を開発 しています。このQSDFT法では、fundamental measure theory (FMT) を採用していますが、基本 的に、ヘルムホルツの自由エネルギーの余剰成分 Fex の計算方法のみが NLDFT 法とは異なっています。 この FMT 法は、多成分流体の計算が容易であるとい う特徴を持っており、例えば、二成分流体(1および 2)の系の自由エネルギーが最小となる局所密度 p₁ (\mathbf{r}) および $\rho_2(\mathbf{r})$ を同時に決定することができます。 QSDFT 法では、この特徴を生かして、細孔壁原子の 局所密度 $\rho_{\text{solid}}(\mathbf{r})$ を固定(クエンチ)し、系のグラン ドポテンシャルが最小となるように吸着相の局所密度 $\rho_{\text{fluid}}(\mathbf{r})$ を決定するという方法を採用しています。つ まり、QSDFT 法では、細孔表面ラフネスを表現する よう、細孔中心部に向かって固体原子の密度が小さく なるような $\rho_{\text{solid}}(\mathbf{r})$ を設定し、そのラフネス部に流体

が"染み込む" $[\rho_{solid}(\mathbf{r}) \geq \rho_{fluid}(\mathbf{r})$ が重なりを持つ] というような計算をしています。これによって、ミク ロポアフィリングやモノレイヤー形成のステップが緩 やかに立ち上がる local isotherm を計算することが可 能となり、活性炭のマイクロ・メソ孔径分布解析にお いて見られる細孔径 w=0.9 nm 付近における artifact の発生が抑えられることが報告されています。¹⁷

結局のところ、NLDFT/GCMC 法と QSDFT 法と では、細孔壁の表面構造についての仮定のみが異なっ ていると言うことができます。つまり、どちらの手法 を選択するべきかは、解析対象である多孔性材料の細 孔表面構造によります。これは、比較プロット法にお いて、多孔性材料の表面化学特性に類似する、ノンポー ラス材料への吸着等温線を標準に用いるべきことと同 じです。ちなみに、Neimark ら¹⁷⁷は、QSDFT 法によ る open surface への吸着等温線が、ノンポーラスカー ボンへの吸着等温線にフィットするように ρ_{solid} (r)を 決定しています。つまり、解析対象とする活性炭の細 孔壁構造が当該のノンポーラスカーボンと大きく異 なっている場合は、QSDFT 法といえども正しいマイ クロ・メソ孔径分布を与えないことに留意する必要が あります。

6. おわりに

上述の artifact の問題は、活性炭に限らず、多孔性 のシリカ材料についても共通した問題です。特にシリ カ材料では炭素材料に比べて表面ラフネスが大きいも のが多く、また、そのラフネスの程度は、合成法にも 大きく依存します。このため、QSDFT 法を「適切」 に用いるためには、様々な表面ラフネスを仮定した kernel を構築しなければならず、現状では、非現実 的であると言えるでしょう。つまり、NLDFT/GCMC 法と QSDFT 法による kernel のどちらを用いるにせ よ、それらを「標準」として、対象とする多孔性材料 を相対的に評価することが肝要と思われます。

また、現在、kernel構築に用いられている細孔モ デルの幾何学構造としては、スリット、シリンダー、 球状などがありますが、細孔壁の化学組成と細孔径 w が同じであっても毛管凝縮圧は大きく異なり、基本的 にスリット>シリンダー>球状の順となります。従い まして、kernelの選択に当たっては、対象とする多 孔性材料の細孔幾何学構造についての十分な考察が必 要です。また当然ながら、吸着分子と細孔壁間の相互 作用ポテンシャルは細孔壁の化学組成に依存し、結果 として、ミクロポアフィリングや毛管凝縮の圧力が異 なったものとなりますので、kernelの構築において 仮定されている細孔モデルについて良く把握しておく 必要があるでしょう。

さらに、kernelの中には、毛管凝縮圧として平衡 転移点(圧力 P_{eq})を採用したものと、スピノーダル 転移点(圧力 P_{vs})を採用したものがあります。それ ぞれのkernelをどのようにして用いるべきかにつき ましては、前号の5節において解説しておりますので、 ご参照頂けましたら幸いです。

謝辞

NLDFT kernel のフィッティングによるマイクロ・ メソ孔径分布の計算には、マイクロトラック・ベル社 のソフトウェア BELMaster (ver. 6. 3. 0. 0) を使用し ました (NLDFT Slit Carbon N₂/77K Kernel)。この BELMaster に搭載されている「NLDFT Slit Carbon N²/77K Kernel」およびチホノフ正則化法を用いた 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、本ソフトウェアの使用にあ 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・ベル社: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]

- P. Tarazona, *Phys. Rev. A* 31, 2672 (1985); 32, 3148 (1985).
- P. Tarazona, U. Marini Bettolo Marconi and R. Evans, *Mol. Phys.* 60, 573 (1987).
- 3) J. D. Weeks, D. Chandler and H. C. Andersen, J. Chem. Phys. 54, 5237 (1971).
- 4) N. F. Carnahan and K. E. Starling, J. Chem. Phys. 51, 635 (1969).
- 5) J. A. Barker and D. Henderson, *J. Chem. Phys.* 47, 4714 (1967).
- 6) C. Lastoskie, K. E. Gubbins and N. Quirke, J. Phys. Chem. 97, 4786 (1993).
- 7) P. I. Ravikovitch, S. C. Ó Domhnaill, A. V. Neimark,

F. Schüth and K. K. Unger, *Langmuir* 11, 4765 (1995).

- 8) P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov and A. V. Neimark, *Phys. Rev. E* 64, 011602 (2001).
- 9) B. K. Peterson, K. E. Gubbins, G. S. Heffelfinger, U. M. B. Marconi, and F. Vanswol, *J. Chem. Phys.* 88, 6487 (1988).
- A. V. Neimark and A. Vishnyakov, *Phys. Rev. E* 62, 4611 (2000).
- M. T. Miyahara and H. Tanaka, J. Chem. Phys. 138, 084709 (2013).
- M. T. Miyahara, R. Numaguchi, T. Hiratsuka, K. Nakai and H. Tanaka, *Adsorption* 20, 213 (2014).
- 13) J. P. Olivier, Carbon 36, 1469 (1998).
- P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo and A. V. Neimark, *Langmuir* 16, 2311 (2000).
- 15) 細田陽介、北川高嗣、日本応用数理学会論文誌
 2、55 (1992).
- P. I. Ravikovitch and A. V. Neimark, *Langmuir* 22, 11171 (2006).
- A. V. Neimark, Y. Lina, P. I. Ravikovitch and M. Thommes, *Carbon* 47, 1617 (2009).

第30回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

告

φ

Ъ

日本吸着学会研究発表会は、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年に一度の大 会です。多数の皆様のご参加をお願い申し上げます。

主 催:日本吸着学会

Ъ

- 共催:長崎大学(予定)
- **会** 期:平成 28 年 11 月 10 日(木)、11 日(金)
- 会場:長崎大学文教キャンパス(〒852-8521 長崎市文教町1-14)
 交通アクセス(http://www.nagasaki-u.ac.jp/ja/access/bunkyo/index.html)の詳細につきましては、
 ホームページをご参照ください。
- 宿 泊:各自で手配をお願いいたします。JR 長崎駅周辺が便利です。*観光時期と重なります。早めにご手配くださいますようお願い申し上げます。

会

- 講演会場:長崎大学中部講堂(口頭発表及びポスター発表)
- **発表要領**:口頭発表:講演12分、質疑7分、交代1分。プロジェクター(Power Point)での発表をお願いします。 ポスター発表:発表時間1時間30分。ポスターサイズは、横90 cm 程度、縦120 cm 程度。

発表申込:日本吸着学会のWebサイト(http://www.j-ad.org/annual_meeting/)よりお申込下さい。
 (ただし、Mac版 Internet Explorer には対応しておりません。)
 申し込みサイトへのアクセスにはユーザー名とパスワードの入力が必要です。以下に従って入力してください。

ユーザー名:jsad

パスワード:gakkai30

発表形式(口頭・ポスター)についてはご希望に添えない場合がありますので予めご了承ください。

- 要旨集原稿:A4版1ページに、講演題目、1行あけて所属(略称)、氏名(発表者に○)、1行あけて要旨を1行 あたり45字、1段送りで記載し、最下行に連絡先(TEL、FAX、E-mail)を記入してください。原 稿は E-mail の添付書類(MS Word 2000-2010、あるいは PDF 形式)として、下記実行委員会宛てお 送りください。なお、学会ホームページに原稿のテンプレート(MS Word 2003 形式)を用意します のでご利用ください(http://www.j-ad.org/annual_meeting/abst_template_2016.doc)。参照できない 場合には下記連絡先までお問い合わせください。
- **懇 親 会**:11月10日休 長崎大学生協学生食堂2F(詳細は学会会場にてご案内いたします。)

参加登録費: · 予約登録(9月30日締切)

日本吸着学会・協賛学会会員:5,000円(官・学)、7,000円(産)、1,500円(学生) 非会員:8,000円(官・学)、10,000円(産)、2,000円(学生) 但し、維持会員企業からの参加者については、予約登録に限り3名までの参加登録費を無料に致しま すので、奮ってご参加をお願いします。 (web登録時に、参加種別として「維持会員」を選択してください。) ・当日登録(10月1日以降) 日本吸着学会・協賛学会会員:7,000円(官・学)、9,000円(産)、3,000円(学生) 非会員:10,000円(官・学)、12,000円(産)、4,000円(学生) (要旨集のみ購入の場合は1冊3,000円) **懇 親 会 費**: · 予約参加(9月30日締切)

一般 6,000 円、学生 3,000 円

・当日参加(10月1日以降)

一般 8,000 円、学生 5,000 円

なお、懇親会費につきましては、維持会員企業からの参加者につきましても、一般の懇親会費を頂戴 致しますのでご注意願います。

参加予約申込:日本吸着学会のWebサイト(http://www.j-ad.org/registration/registration.html)よりお申込下さい。(ただし、Mac版Internet Explorerには対応しておりません。)お申し込み後は速やかに予約参加登録費と予約懇親会費を下記銀行口座にお振込みください。(振り込み手数料は各自ご負担ください。)

振込先:ゆうちょ銀行【記号番号】17680-25828731

【口座名義人】 森口 勇(モリグチ イサム)

【ゆうちょ銀行以外からお振込みの場合】

ゆうちょ銀行 【店名】:七六八(ナナロクハチ)【店番】:768

【普通預金】2582873 【口座名義人】森口 勇(モリグチ イサム)

- **発表申込締切**: 平成 28 年 9 月 2 日 金)
- **要旨原稿締切**: 平成 28 年 9 月 30 日 金
- **参加予約締切**:平成 28 年 9 月 30 日途)
- **実行委員会(問い合わせ・連絡先)**: 〒852-8521 長崎県長崎市文教町1-14 長崎大学大学院工学研究科 森口 勇 E-mail:ads30ngk@gmail.com、TEL/FAX:095-819-2669

第26回吸着シンポジウム(吸着夏の学校)開催のお知らせ

吸着分野で活躍する若手研究者の活性化と相互の交流を目的として、吸着シンポジウム(吸着夏の学校)を1泊 2日の合宿形式で開催します。第一線でご活躍の講師陣により、吸着関連の基礎技術から最新の研究成果、現行の 技術やその展望、また吸着技術に期待される役割等々についてご講演頂きます。また、若手有志による研究発表も 予定しております。1日目の夜には懇親会も予定しておりますので、大いにディスカッションを交わし、参加者相 互のつながりを強めていただきたいと考えております。大学生・大学院生・ポスドクを含む大学、研究機関、企業 の研究者、技術者の方々の申込をお待ちしております。

会期:2016年9月12日(月)-9月13日(火) 1泊2日の合宿形式会場:新日本空調株式会社 茅野研究所 (長野県茅野市)

招待講演:

- ・基礎技術講習 金子 克美 先生(信州大学)
 「表面性固体の界面科学」
- ・基礎技術講習 松方 正彦 先生(早稲田大学) 「ゼオライトをはじめとしたミクロ多孔体を用いた膜分離プロセスの基礎と応用」
- ・基礎技術講習 中村 章寛 先生(大陽日酸株式会社) 「PSA/TSA などの吸着分離プロセスとその産業応用」
- ·特別講演 瀬戸山 亨 先生(三菱化学株式会社)

「20世紀の材料が出来なかったこと、21世紀にはできそうなこと?教科書記述を疑おう!吸着が関わる機能 革新」

- ・研究トピック講演 武脇 隆彦 先生(三菱化学株式会社)
 「CHA 型ゼオライト水蒸気吸着材」
- ・研究トピック講演 大橋 雅史 先生(東京ガス株式会社) 「家庭用燃料電池システム"エネファーム"向け脱硫器開発」
- 参加費(宿泊費・食費を含む):学生(吸着学会員・非会員不問) 5,000円
 - 一般(吸着学会員・維持会員企業の方) 15,000円
 - 一般(非会員) 20,000円

定員:40名

宿泊は、基本的に男女別の相部屋です。個室等をご希望の場合はご相談下さい。

- 若手研究発表:若手(大学院生、ポスドクを含む大学、研究機関、企業の主に20~30代の方々)によるオーラルプレゼンテーションを募集します。学会ではありませんので、既に学会等で発表されている内容を含んでいても構いません。また、研究成果だけでなく、現在行きあたっている問題や解釈が難しい結果など、自由に発表・議論していただいて結構です。発表時間はディスカッションを含めて20-30分程度を予定しています。なお、発表者につきましては、参加者からの発表希望をもとに実行委員長が決定いたしますのでご了承下さい。
- 参加申込方法:下記の参加者情報をご記入の上、件名を『吸着シンポジウム参加申込』として、第26回吸着シンポ ジウム実行委員宛に E-mail でお申込下さい。
- 参加者情報:1.氏名(ふりがな)
 - 2. 所属(学生の方は研究室名まで記入)
 - 3. 学年(学生のみ)
 - 4. 発表希望(若手発表)の有無
 - 5. 性別
 - 6. 連絡先(E-mail アドレス、電話番号)
 - 7. 学生・正会員・維持会員・非会員(該当するものを残してください)
 - 8. 年齢 20~30代・40代・50代以上(該当するものを残してください)
- 申込先:第26回吸着シンポジウム実行委員

E-mail: adsorptionsummer26@gmail.com

- 参加申込締切: 7月31日(日)
- 問い合わせ先:実行委員長 近藤 篤(東京農工大)

E-mail: kondoa@cc.tuat.ac.jp

関連学会のお知らせ

φ

ф

第27回キャタリシススクール

- 主 催:一般社団法人触媒学会
- 共催(予定,順不同):カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン,島津製作所,ダッソー・システムズ・バイオビア,日本分光,日立ハイテクノロジーズ,マイクロトラック・ベル,マイクロメリティックスジャパン,リガク
- 協 賛(予定,順不同):日本化学会,高分子学会,化学工学会,電気化学会,石油学会,自動車技術会,日本機 械学会,有機合成化学協会,日本表面科学会,色材協会,日本イオン交換学会,日本エネルギー学会,日 本吸着学会,日本膜学会,粉体工学会,ゼオライト学会
- **会 期**: 平成 28 年 6 月 22 日(水)~24 日(金)
- 会場:スクーリングは東京大学(本郷キャンパス)山上会館

参加申込締切:5月13日金,定員(60名)になり次第

6月22日(水)

Ъ

- 1. キャタリシススクールへようこそ (東北大) 村松 淳司 校長
- 2. 触媒調製 I (千葉大) 佐藤 智司 先生
- 3. 触媒調製Ⅱ(横国大)窪田 好浩 先生
- 4. 吸着と反応速度(東北大) 冨重 圭一 先生
- 5. キャラクタリゼーション: 担持金属触媒(岩手大) 白井 誠之 先生
- 6. キャラクタリゼーション:固体酸・塩基触媒(東工大)野村 淳子 先生
- 6月23日(木)

触媒研究室でのキャラクタリゼーション実習(大学の研究室における共催分析機器メーカーによる実習)

- 6月24日(金)
 - 1. 触媒反応工学(静岡大)福原 長寿 先生
 - 2. 酸化触媒(東工大)山中 一郎 先生
 - 3. 環境触媒(東京大)小倉 賢 先生
 - 4. 工業触媒 (アイシーラボ) 室井 高城 先生
 - 5. 実用触媒の開発(東京農工大)山松 節男 先生
 - 6. 触媒劣化(成蹊大)里川 重夫 先生
 - 卒業式·卒業証書授与

参加費:40,000円(主催/協賛学協会会員),50,000円(一般),20,000円(学生),テキスト販売のみ10,000円 申込方法:触媒学会HP(http://www.shokubai.org)より申込書をダウンロードし,下記へメール又はFAXにて お送り下さい。

問合せ・申込先:関根 泰 (第27回キャタリシススクール運営委員長)

FAX: 03-5286-3114, E-mail: ysekine@waseda.jp

〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1 早稲田大学先進理工学部応用化学科

第29回イオン交換セミナー

テーマ:「産業界に貢献するイオン交換技術!」

- 主催:日本イオン交換学会
- 協 賛:日本化学会,日本分析化学会,高分子学会,電気化学会,日本薬学会,日本原子力学会,日本生物工学会, 環境科学会,日本海水学会,日本吸着学会,日本膜学会,分離技術会,無機マテリアル学会,資源素材学 会,ゼオライト学会
- 日時:平成28年7月1日金 10:00~17:30 (懇親会:18:00~)
- 会場:上智大学四ツ谷キャンパス(〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町7-1)
 図書館9階 L-921室
 JR中央線、東京メトロ丸ノ内線・南北線/四ッ谷駅 麹町口・赤坂口から徒歩5分

〈プログラム〉

- 10:00~10:10 イオン交換セミナー開催挨拶 島津 省吾 氏(日本イオン交換学会会長:千葉大学)
- 10:10~11:00 イオン交換樹脂技術の日本での開発の歴史と将来

 草野 裕志 氏(元 国立科学博物館)

 11:00~11:50 極性転換方式電気透析を用いたかん水脱塩技術

 松井多嘉夫 氏(株式会社アストム)

- 11:50~13:00 昼食
- 13:00~13:50 イオン捕捉剤 IXE の技術および関連製品の紹介

大野 康晴 氏 (東亞合成株式会社)

- 13:50~14:40 医薬・食品精製用イオン交換樹脂の展開矢野 勝彦 氏(三菱化学株式会社)
- 14:40~15:30 イオン相互作用を利用した分離・精製の技術
- 15:30~15:40 休憩
- 15:40~16:30 連続再生式電気脱イオン装置(CDI)の概要および産業界での実用例

亀田 英邦 氏(栗田工業株式会社)

- 16:30~17:20 化学プロセスにおけるイオン交換樹脂の利用技術
 - 伊藤 美和 氏(オルガノ株式会社)

大倉 幸洋 氏 (三菱レイヨンアクア・ソリューションズ株式会社)

- 17:20~17:30 閉会挨拶 鈴木 達也 氏(日本イオン交換学会 企画委員長)
- 18:00~ 懇親会
- 参加申込締切:平成28年6月24日金)予定
- **参加申込方法**:本会 Web(http://www.jaie.gr.jp)より「参加申込」フォームに必要事項をご記入の上、お申し込 み下さい

平成28年5月中ごろから申し込みサイトオープン予定

問い合わせ先:長岡技術科学大学 原子力システム安全工学専攻 鈴木達也 TEL:0258-47-9692, e-mail:tasuzuki@vos.nagaokaut.ac.jp

第30回日本キチン・キトサン学会大会 開催案内

- **主 催**:日本キチン・キトサン学会
- 共 催:日本化学会、日本生化学会、日本生物工学会
- 協 賛:キトサン工業会、高分子学会、セルロース学会、繊維学会、日本栄養・食糧学会、日本応用糖質科学会、 日本吸着学会、日本食物繊維学会、日本水産学会、日本 DDS 学会、日本糖質学会、日本農芸化学会、日 本バイオマテリアル学会、日本膜学会、日本薬学会、ファンクショナルフード学会(50 音順・予定含む)
- **会 期**:2016 年 8 月 18 日(木)~19 日(金)
- 会場:ウエスタ川越 (1 F 多目的ホール)
 〒350-1123 埼玉県川越市新宿町1-17-17 Tel 049-249-3777
- 参加費:本会正会員および共催・協賛学会会員 4,000円(当日受付 5,000円)

本会学生会員 2,000 円(当日受付 3,000 円)

一般参加者 5,000 円(当日受付 6,000 円)

- **要旨集**:4,000円(本会会員には事前配布)
- 懇親会: 8月18日(木) 18:30~20:30 ウエスタ川越
 - 会費 正会員8,000円(当日受付10,000円)
 - 学生会員 3,000 円 (当日受付 4,000 円)
- 参加申込:事前登録を原則とします。参加費・懇親会費の内訳、氏名、所属等を明記の上、6月30日(れまでにお 支払いください(学会誌22巻1号に同封の払込取扱票をご利用ください)。
 *事前登録の期日を過ぎると当日受付になりますのでご注意ください。

郵便振替口座番号:00100-2-324132 加入者名:和田 政裕

プログラム:

第1日目

・特別講演1

「海洋資源の普及に伴う新たな市場開発~キチン・キトサンの海外展開を見据えたハラルへの理解~(仮)」 杉林 堅次(城西大学副学長・教授)

・特別講演2

「海洋生物の繁栄戦略とキチナーゼ(仮)」

松宮 政弘 (日本大学生物資源科学部教授)

・特別セッション1

「キチン・キトサンと医用分野との接点」

- 演者:大西 啓(星薬科大学)、
 - 服部 秀美(防衛医科大学校)、
 - 徳留 嘉寛 (城西大学薬学部)

一般講演1

・ポスター発表 (コアタイム)

第2日目

・特別セッション2

「機能性素材としてのキチン・キトサン研究の新展開」

演者:五十嵐 庸(順天堂大学医学部)、

東 和生 (鳥取大学農学部)、

長田 光正 (信州大学繊維学部)、

野村 義宏 (東京農工大学農学部)

・一般講演2

・ポスター発表

*大会のプログラムについては、学会誌(22巻2号)および日本キチン・キトサン学会ホームページ(http://jscc. kenkyuukai.jp)で詳細をご案内いたします。

連絡先: 350-0295 埼玉県坂戸市けやき台1-1 城西大学薬学部
 和田政裕(第 30 回大会運営委員長)
 TEL&FAX: 049-271-7643
 Mail: jscc30@josai.ac.jp

運営委員

委員長:和田政裕(城西大学)

委員:中谷祥恵(城西大学)、榎本光一(城西大学)、古旗賢二(城西大学)、清水純(城西大学)、石原雅之(防 衛医科大学校)、服部秀美(防衛医科大学校)、松宮政弘(日本大学)、滝口泰之(千葉工業大学)、戸谷一 英(一関工業高等専門学校)、長田光正(信州大学)、藤井保(川研ファインケミカル)、伊東豊文(川研 ファインケミカル)、高森吉守(甲陽ケミカル)、澤田陽子(アサヒグループ食品)、前崎祐二(日本化薬 フードテクノ)、山下和彦(ヤヱガキ醗酵技研)

第54回炭素材料夏期セミナー

- 主催:炭素材料学会炭素材料夏季セミナー実行委員会
- **日 時**: 平成 28 年 8 月 29 日(月)午後~ 8 月 30 日(火)
- 会場:富士通労働組合総合センター 長野県上水内郡飯綱町高坂1308-63
- 定員:60名
- 内 容:研究講演会、企業による研究トピックスおよび会社紹介、学生によるポスター発表、交流会
- 1. プログラム (予定)
- (1) 基調講演および招待講演 最前線で活躍されている多数の先生方をお招きし、炭素材料の基礎から最新の研究紹介まで、充実した講演 内容を企画しています。内容は順次 Web サイトにて公開予定です。
- (2) 企業の研究トピックスと会社紹介
- (3) 学生によるポスター発表優秀な発表に対してポスター賞を授与します。
- (4) 交流会

2. 参加費

協賛会員の優遇措置・あり

日本吸着学会正会員:25,000円、学生会員:15,000円、日本吸着学会法人会員:30,000円、 ※主催学会及び共催団体と同額の参加費を設定させて頂きます。参考まで、非会員35,000円です。

3. URL

http://www.tanso.org/contents/event/seminar/summer-seminar54.html (詳細情報は随時更新予定です)

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4月現在、50音順)

(株)アドール 大阪ガス(株) オルガノ(株) カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社 クラレケミカル(株) 興研(株) ㈱重松製作所 水ing㈱ 大陽日酸(株) 月島環境エンジニアリング(株) 東ソー(株) 日本エンバイロケミカルズ(株) 富士シリシア化学(株) マイクロトラック・ベル(株) 三菱重工業㈱ ユニオン昭和(株)

Ъ

(株)エア・ウォーター総合開発研究所 大阪ガスケミカル(株) カルゴンカーボンジャパン(株) (株)キャタラー 栗田工業(株) JFE スチール(株) システムエンジサービス(株) (株)西部技研 谷口商会(株) 帝人ファーマ(株) 東洋紡績(株) 日本たばこ産業(株) フタムラ化学(株) マイクロメリティックスジャパン合同会社 ミドリ安全(株) ローム・アンド・ハース・ジャパン(株)

ե

Æ

編集委員

~ >	124		//				
委	員	瓜田	幸幾	(長崎大学)	田中	秀樹	(京都大学)
		大場	友則	(千葉大学)	三輪	聡志	(栗田工業株式会社)
		岡	伸樹	(三菱重工業株式会社)	森貞真	〔太郎	(佐賀大学)
		近藤	篤	(東京農工大学)	山崎	誠志	(静岡理工科大学)

(五十音順)

Adsorption News Vol.30 No.1 (2016) 通卷 No.116 2016 年 5 月●日発行

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 Tel:029-861-4653 Fax:029-861-4660 E-mail:info@j-ad.org

編 集 瓜田 幸幾(長崎大学)

委員長 森口 重(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) National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) Research Institute for Chemical Process Technology, Central 5, 1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN Tel: +81-29-861-4653 Fax: +81-29-861-4660 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/