

Adsorption News

Vol. 31, No. 3 (October 2017)

通巻 No.122

目 次

○巻頭言.....	2
「Adsorption News 編集担当を終えて」	森口 勇
○第 31 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ	3
○第 31 回日本吸着学会研究発表会プログラム	4
○ホットトピックス.....	9
多孔性イオン結晶による分子やイオンの高選択的吸着・ 反応・伝導特性	内田さやか
○吸着基礎シリーズ.....	15
XAFS 一元素選択的局所構造解析—	大久保貴広
○関連学会のお知らせ.....	26
○維持会員一覧.....	31

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

Adsorption News 編集担当を終えて

長崎大学大学院工学研究科 森 口 勇



平成 19～20 年度に学会事務局を担当した後に一度寄稿 (Vol. 24、No 4) させて頂きましたが、この度、前編集委員長を終えていろいろと思うところを寄稿下さいとのご依頼でしたので、巻頭言には相応しくないかもしれませんが、勝手ながら思うところを述べさせていただきます。

故寺岡靖剛先生 (当時の会長) より、やさしいお言葉で“編集担当をお願いしますね”とご依頼を受け、平成 25～28 年度の 4 年間、小職と瓜田幸幾先生で Adsorption News (以下、AN 誌) の編集担当を努めて参りました。当初は 1 期 (2 年) の担当予定 (そのつもり) でしたが、長崎は印刷費が安かったとの理由もあって、もう 1 期継続担当になってしまいました。安請け合いましたものの、どうこなすべきか? 当初は少々戸惑いもありました。前ご担当の岡山大学黒田泰重先生や大久保貴広先生より引き継ぎを受け、いろいろとご助言を頂きつつ、AN 誌はどうあるべきか、初めて真面目に (それなりにですが) 考えたときでもありました。会員誌として学会活動内容の会員への伝達は当然の事ながら、当学会における学術および技術開発の発展に向けた情報提供、会員サービスや当学会の外へ向けたアピール等の観点において、AN 誌が十分に役割を果たしているか? 情報提供内容は十分か? 編集委員会において議論を重ね、新しい企画をいくつか検討いたしました。その一つが「吸着基礎シリーズ」であり、特に若手研究者や吸着分野に不慣れな方を対象とした学術・技術的基礎の情報提供を通して、当学会の裾野拡大を意図したものになります。また、若手会員が情報交換しやすいように、執筆は活発に研究をされている若手の先生にお願いさせて頂きました。本シリーズはまだ継続中ですが、ご執筆頂いた先生方のご尽力により、掲載内容も大分蓄積されてきており、将来的にはこれらを取りまとめた本として出版されることも期待いたします。その他、維持会員の企業さまや大学・研究機関の研究室のご紹介等の企画も計画してはいましたが、時間的に実行に移すまでには至らなかったのは少々心残りではあります。会員皆様のための AN 誌として、また学会発展に向けた情報発信元として、今後のさらなる充実に期待したい。

AN 誌編集で特に苦勞したことは、執筆者の確保と

定期発行に向けた原稿の収集でした。会員の皆様には、寄稿依頼等がありました際には、何卒ご協力をお願いしたく存じます。この 4 年間、編集委員会委員の方々のご協力により、滞りなく AN 誌発行を行うことができました。また、編集においては、2 年目以降 (1 年目は海外留学中) は瓜田先生に全ての実務を行って頂きました。この場を借りて、関係の方々に厚く御礼申し上げます。

ところで、宮原 稔前会長や現事務局の遠藤 明先生らが以前の巻頭言で述べられたように、「吸着」に対する認識のずれ、一般へのアピールはなんとかしたいものでありますが、AN 誌や学会 HP のみでは如何ともしがたいところです。そもそも、化学や材料等関連分野の研究者において、当学会の存在を知らない方も意外に多いようであります。驚いたことに、マクロ、メゾ、ミクロの細孔サイズの定義すら知らない研究者もしばしば見受けられます。また、セラミックスや触媒、炭素等電極材料などの構造評価において、毛管凝縮やマイクロポアフィリング等を考慮せずに過剰評価した比表面積を用いた学会発表や学術論文も未だ見受けられるのは残念であります。当学会の存在をもっとアピールし、“吸着”をよく知って頂くことは、他分野の学術の発展においても重要であると考えます。かくいう小職は、講演依頼を受けた際には、できるだけ日本吸着学会の名前を出すように最近心がけるようにしています。ぜひ、皆さまで、折に触れて少しずつでも当学会 (吸着) のアピールをお願いできればと思う次第です。

氏名 森口 勇

所属 長崎大学大学院工学研究科物質科学部門 教授

略歴 1988 年 3 月 九州大学大学院工学研究科
修士課程修了

1988 年 4 月 長崎大学工学部 助手

(1997 米国 Clarkson 大学客員研究員)

1999 年 7 月 長崎大学工学部 助教授

(2001～2005 JST さきがけ研究員)

(2005 東北大学客員助教授)

2006 年 6 月 現職

第 31 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

会 期：平成 29 年 11 月 16 日(木)、17 日(金)

会 場：静岡市民文化会館（〒420-0856 静岡市葵区駿府町 2 番 90 号）

交通アクセス（<http://www.scch.shizuoka-city.or.jp/access/>）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 静岡駅周辺が便利です。

講演会場：静岡市民文化会館 大会議室（口頭発表）および A 展示室（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 20 分。

ポスターサイズは、横 90 cm 程度、縦 120 cm 程度。

参加登録費：[当日登録] 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）、（要旨集のみの購入の場合は 1 冊 3,000 円）

懇 親 会：11 月 16 日(木) 静岡グランドホテル中島屋（<http://www.sn-hotels.com/sgh/>）
（詳細は学会会場にてご案内します。）

懇 親 会 費：[当日参加] 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いたしますのでご注意ください。

研究発表会ホームページ：http://www.j-ad.org/annual_meeting/

実行委員会（問い合わせ・連絡先）：

〒437-8555 静岡県袋井市豊沢 2200-2

静岡理科大学理工学部物質生命科学科 山崎 誠志

E-mail：adsorption31@gmail.com、TEL：0538-45-0167、FAX：0538-45-0110



第 31 回日本吸着学会研究発表会プログラム

● 第 1 日目 平成 29 年 11 月 16 日(木)

9 : 00 受付開始

9 : 20-10 : 20 口頭発表〔大会議室〕

〔座長 飯山 拓 (信大)〕

1-01 毛管凝縮の平衡論・速度論を記述する包括的モデルの構築

(京大院工) ○平塚 龍将、田中 秀樹、宮原 稔

1-02 窒素と水脱離等温線による規則性ケージ状多孔体のネック径分布の評価

(岡山理大理) ○森重 國光

1-03 MSE 構造をもつチタノシリケートのミクロ孔内の局所的な親水場の評価

(横浜国大院工、産総研) ○稲垣 怜史、金田 みどり、武山 芽生、遠藤 明、窪田 好浩

10 : 20-11 : 40 口頭発表

〔座長 近藤 篤 (東農工大)〕

1-04 噴霧乾燥を利用して合成した ZIF-8 多結晶粒子の吸着特性

(関西大工) ○田中 俊輔、宮下 凌

1-05 高速オルソ-パラ水素転換触媒能を有するナノポーラス錯体の創製

(名大院工) ○堀 彰宏、金島 奎太、三島 章雄、馬運声、松田 亮太郎

1-06 表面機能化炭素微小球-チタニア複合構造及び可視光触媒活性

(産総研) 伍 暁麗、呉 浩怡、○王 正明、根岸 信彰、忽那 周三

1-07 光に応答する結晶性細孔

(東大院工、京大 iCeMS) ○佐藤 弘志、鄭 永太、北川 進

11 : 40-12 : 10 口頭発表

〔座長 宮原 稔 (京大)〕

1 A-01 招待講演 学術賞受賞講演

ゼオライトを利用した新奇電子状態の創出と小分子の吸着・活性化

(岡山大院自然) 黒田 泰重

12 : 10-13 : 00 昼食 (理事・評議員会)

13 : 00-14 : 20 ポスター発表〔A 展示室〕

14 : 20-15 : 40 口頭発表

〔座長 加藤 雅裕 (徳島大)〕

1-08 炭素系吸着剤への水蒸気吸着挙動とその温度依存性

(徳島大院理工) ○堀河 俊英、D. D. Do、外輪 健一郎、J. Rafael Alcántara-Avila

1-09 黒鉛化炭素材料へのアルゴンガス特異吸着

(マイクロトラック・ベル (株)、徳島大院理工、Queensland 大) ○仲井 和之、堀尾 佳史、堀河 俊英、D.D. Do

- 1-10 カーボンナノリング疎水性細孔への水吸着
(名大院理・ERATO) ○坂本 裕俊、尾崎 仁亮、伊丹 健一郎
- 1-11 シリカを含む植物を原料とした多孔質炭素材料 TriporousTM (トリポーラスTM) の開発とその吸着特性
(ソニー) 山ノ井 俊、飯田 広範、○田畑 誠一郎

15:40-17:00 口頭発表

[座長 児玉 昭雄 (金沢大)]

- 1-12 湿潤条件における炭酸ナトリウムによる二酸化炭素吸蔵反応の基礎的検討
(千葉大院理) 駱 紅超、○加納 博文
- 1-13 ソフト多孔性錯体が示す自己熱補償能の解析と CO₂ 吸着分離への応用可能性の検討
(京大院工) ○平出 翔太郎、田中 秀樹、宮原 稔
- 1-14 ハニカムロータ CO₂ 濃縮法の限界とブレイクスルーの可能性
(西部技研) ○岡野 浩志
- 1-15 疑似移動層から見た温度スイング吸着
(吸着の研究舎) ○広瀬 勉

17:00-17:30 日本吸着学会総会

17:35-17:55 日本吸着学会学術賞・奨励賞 (カルゴン カーボン ジャパン賞) 授賞式

18:20-20:00 懇親会

● 第2日目 平成29年11月17日(金)

9:10-9:40 口頭発表 (大会議室)

[座長 加納 博文 (千葉大)]

2A-02 招待講演 学術賞受賞講演

環境問題の解決をめざした吸着プロセスおよび吸着剤の開発研究
(放送大、東大生研) 迫田 彰義

9:40-10:40 口頭発表

[座長 田中 秀樹 (京大)]

- 2-16 Low Temperature Adsorption Based Oxygen Isotope separation using one-, two- and three-dimensional porous materials
(Center for Ener. and Env. Sci., Shinshu Univ.) ○Sanjeev Kumar, Ryusuke Futamura, Masahiko Matsukata, Yury Gogotsi, Katsumi Kaneko
- 2-17 ナノ細孔性カーボンの水蒸気吸着性での顕著な同位体効果
(信大環エネ研) 小野 勇次、二村 竜祐、Nurul Chotimah、酒井 俊郎、○金子 克美
- 2-18 含浸吸着材を用いた高レベル放射性廃液からの発熱性核種 Cs(I) 分離プロセスの構築
(東北大院工) ○金 聖潤、伊藤 辰也

10:40-12:00 口頭発表

[座長 稲垣 怜史 (横浜国大)]

- 2-19 規則性メソポーラスシリカのナノ限定空間を用いたフラーレン C₆₀ の物性制御
(豊橋技科大院工) ○伊藤 博光、佐々木 祐太、松本 明彦

- 2-20 CHA 型ピュアシリカゼオライトによるプロピレン／プロパン速度差分離
(奈良先端大、RITE) ○井谷 真、来田 康司、余語 克則
- 2-21 粉碎再結晶化 CHA 型ゼオライトのガス吸着特性
(産総研、栃木県産技センター、アシザワ・ファインテック、東大院工、マイクロトラック・ベル)
○遠藤 明、下村 真理江、金田 健、松本 泰治、石井 利博、脇原 徹、吉田 将之
- 2-22 金属イオン上で起る酸素分子の活性化のメカニズムを解析するための新手法：
Franck Condon 解析による MFI 中の Co-peroxo と Ni-superoxo の同定
(JST・さががけ、岡山大院自然) ○織田 晃、豆成 優樹、南條 翼、大久保 貴広、黒田 泰重

12：00－13：00 昼食（運営委員会、Adsorption News 編集委員会）

13：00－14：10 口頭発表

〔座長 松田 亮太郎（名大）〕

- 2 A-03 招待講演 奨励賞（カルゴン カーボン ジャパン賞）受賞講演
ゼオライト類似錯体の構造・形態制御と吸着特性に関する研究
(関西大工) 田中 俊輔
- 2-23 金属有機構造体 (MOF) の耐水性評価
(豊田中研) ○向江 友佑、瀬戸山 徳彦、矢野 一久、志知 明、馬場 直樹
- 2-24 多孔性配位高分子 ZIF-8 に対する嵩高い分子の吸着挙動—吸着速度と活性化エネルギーによる考察—
(阪大院理・阪大博物館) 山谷 達也、○上田 貴洋

14：10－15：30 口頭発表

〔座長 上田 貴洋（阪大）〕

- 2-25 窒素吸着等温線測定 of SI トレーサブルな不確かさ評価—要因と寄与の解明
(産総研・マイクロトラックベル) ○水野 耕平、田中 秀幸、吉田 将之、桜井 博
- 2-26 含浸吸着材の吸着挙動解析に向けたマイクロ PIXE 分析の適用
(東北大工、東北大院工) ○三輪 美沙子、伊藤 辰也、金 聖潤、松山 成男、植木 裕、及川 紘奈
- 2-27 カーボンナノ細孔中でイオン液体が形成する“非クーロンの”構造の制約依存性
(信大環エネ研) ○二村 竜祐、飯山 拓、Patrice Simon、Mathieu Salanne、Mark J. Biggs、Yury Gogotsi、金子 克美
- 2-28 細孔径分布を考慮した吸着アルゴンの分子間構造の検討
(信大院総工、信大環エネ研、信大理) ○吉元 政嗣、二村 竜祐、飯山 拓

15：30－16：50 口頭発表

〔座長 遠藤 明（産総研）〕

- 2-29 高容量多孔性炭素 EDLC 電極材料の細孔および表面構造特性
(長崎大院工、マイクロトラック・ベル) ○瓜田 千春、瓜田 幸幾、藤田 浩介、堀尾 佳史、吉田 将之、森口 勇
- 2-30 Exact pore structural analysis of nanodiamonds of hygroscopic property
(Shinshu Univ.) ○Pina Salazar Elda Zoraida, Radovan Kukobat, Sakai Toshio, Eiji Osawa, Katsumi Kaneko
- 2-31 硫酸酸性水溶液からのアンチモンの吸着分離
(産総研) ○尾形 剛志、成田 弘一
- 2-32 リグニン由来芳香族の液相吸着分離
(東大生研) ○Tran Ngoc Linh、藤田 洋嵩、迫田 章義

ポスター発表 [A展示室] (第1日目 13:10-14:40)

- P-01 アルカリ処理を施した SAPO-34 ゼオライトの水蒸気吸脱着挙動
(徳島大院先端、徳島大工、徳島大院社会産業理工) ○堀内 公太、佐藤 文香、青柳 皓太、加藤 雅裕、杉山 茂
- P-02 USY ゼオライトのケミカル処理・メカノケミカル処理による細孔構造の変化
(横浜国大院) ○高橋 駿佑、窪田 好浩、稲垣 怜史
- P-03 パラフィンの物理吸着による SBA 15 の吸着特性制御
(信大院理 信大環エネ研) ○出口 実、内田 太郎、尾関 寿美男、飯山 拓
- P-04 硫黄-多孔質炭素複合体の細孔構造の評価
(横浜国大院) ○近藤 裕毅、平野 耀子、鬼頭 卓史、窪田 好浩、稲垣 怜史
- P-05 窒素含有カーボンへの水蒸気吸着挙動
(東農工大、RITE) ○藤木 淳平、余語 克則
- P-06 メロンの長期輸送・貯蔵への調湿材の適用
(北海道立総合研究機構) ○執行 達弘、森 武士、野村 隆文
- P-07 QAE-Sephadex ゲル吸着を用いた医療用 Gd 錯体の環境水中における安定性評価
(名大院工) ○片山 優介、松宮 弘明
- P-08 相変化物質内包カーボンナノチューブによる迅速な吸着熱の制御
(東大生研) ○崔 智慧、藤田 洋崇、小倉 賢、迫田 章義
- P-09 吸着等温線・吸着熱測定による活性炭素繊維への環状エーテル分子吸着に関する研究
(東京電機大院) ○坂口 尚牙、延澤 聡美、類家 正稔
- P-10 X線回折による円筒形微小空間内でのアルコール分子の集団構造
(信大理) ○岩下 浩章、吉元 政嗣、内田 太郎、飯山 拓
- P-11 高分解能 TEM 画像マッチングを用いた多孔性炭素構造解析手法の開発
(京大院工) ○清水 亮、田中 秀樹、宮原 稔
- P-12 メソ孔内におけるイオンの動的水和構造の NMR 研究に向けた実験条件の検討
(阪大院理) ○小倉 涼太、上田 貴洋
- P-13 1,3,5-tris (4-carboxyphenyl) benzene を配位子として用いた層状 Zr-MOF の剥離と膜化の検討
(東農工大院工) ○堀江 隆弘、近藤 篤、前田 和之
- P-14 炭化水素基の化学的修飾による 3 次元 MOF の疎水化
(東農工大院工) ○田中 友也、近藤 篤、前田 和之
- P-15 いくつかの炭化水素気体の吸着・脱離に伴う ELM-11 のゲート効果発現挙動
(石巻専修大理工) ○菊池 尚子、山崎 達也
- P-16 シアノ架橋型ナノポーラス錯体のガス吸着特性評価
(名大院工) ○三島 章雄、堀 彰宏、馬 運声、松田 亮太郎
- P-17 動的長分子鎖を有するナノポーラス錯体のガス吸着機能
(名大院工) ○長田 勇樹、堀 彰宏、馬 運声、松田 亮太郎
- P-18 構造柔軟性を有するナノポーラス錯体の in-situ 吸着熱測定
(名大院工) ○鈴木 貴也、金島 奎太、堀 彰宏、馬 運声、松田 亮太郎
- P-19 メソポーラスカーボンの新規合成プロセスの開発
(関西大) ○谷口 剛志、田中 俊輔
- P-20 Alcohol Molecules-mediated Pore Structure Control of Graphene Monoliths
(Center for Ener. and Env. Sci., Shinshu Univ.) ○Austina Dwi Putri, Toshio Sakai, Katsumi Kaneko

- P-21 グラフェン－セルロースナノファイバー複合エアロゲル及び吸着特性
(産総研) 呉 浩怡, ○王 正明, 遠藤 貴士
- P-22 Porous SWCNT/Graphene Films
(Center for Ener. and Env. Sci., Shinshu Univ.) ○Nurul Chotimah, Toshio Sakai, Katsumi Kaneko
- P-23 集合状態の異なるカーボンナノチューブの細孔構造解析
(産総研) ○小橋 和文, 山田 健郎, フタバドン, 張 民芳, 岡崎 俊也
- P-24 酸化黒鉛の二酸化炭素吸着特性
(千葉大院理) ○福田 堯夫、加納 博文
- P-25 K_2CO_3/Na_2CO_3 担持ハニカムにおける低濃度 CO_2 の周期的収着／脱着挙動
(西部技研、金沢大) ○下茂野 香名江、岡野 浩志、児玉 昭雄
- P-26 CHA 型ペリアシリカゼオライトを用いたプロピレン／プロパン吸着分離
(奈良先端大、RITE) ○井谷 真、来田 康司、余語 克則
- P-27 乾燥雰囲気下での粒状活性炭における有機ガス破過時間相対値
(労働者健康安全機構) ○安彦 泰進、古瀬 三也、高野 継夫
- P-28 Molecular separation with graphene nanowindows
(Shinshu Univ.) ○Fernando Vallejos-Burgos, FX. Coudert, K. Kaneko
- P-29 水酸化ジルコニル封入アルギン酸カルシウムビーズによるヒ素の吸着
(兵庫県立大) ○野村 真也、西岡 洋、宮西 賢一
- P-30 有機ナノチューブによる高塩濃度排水中の重金属吸着
(産総研) ○小木曾 真樹
- P-31 カーボンのミクロ孔構造が臭化物イオンの吸着に与える影響
(岡山大院自然) ○平野 由莉、大久保 貴広、黒田 泰重
- P-32 プルシアンブルー複合球状磁性吸着剤の調製とその Cs イオン吸着特性
(徳島大院理工) ○白井 大輝、堀河 俊英、外輪 健一郎、J. Rafael Alcántara-Avila
- P-33 フェロシアン化金属を用いた高レベル放射性廃液からの白金族元素及びモリブデンの回収
(東工大院環境・社会理工) ○斎藤 慧太、三島 理愛、鄒 遥路、針貝 美樹、高橋 秀治、稲葉 優介、竹下 健二
- P-34 機能性ガラスを用いた放射性セシウムの回収
(東工大院環境・社会理工) ○山下 健仁、高橋 秀治、針貝 美樹、稲葉 優介、竹下 健二

ホットピックス

多孔性イオン結晶による分子やイオンの 高選択的吸着・反応・伝導特性

Selective Uptake, Reaction, and Conduction
of Molecules and Ions by Porous Ionic Crystals

東京大学大学院総合文化研究科
School of Arts and Sciences The University of Tokyo

内田さやか
Sayaka Uchida

1. はじめに

高校化学で学習する塩化ナトリウム (NaCl) をはじめとしたイオン結晶は、異符号のイオン同士が等方的かつ長距離まで働くクーロン力により結びつけられることにより、対称性が高く密な構造をとる。したがってイオン結晶は、結晶性多孔体のモチーフとしては不向きであると考えられる。ところが、単核イオン（例えば Na^+ 、 Cl^- ）の代わりにナノサイズの分子性イオンを用いると、イオン間に小分子が進入できる隙間が生じ、さらに、分子性イオンの官能基の種類に応じてイオン結合以外の結合様式（水素結合や π - π 相互作用）

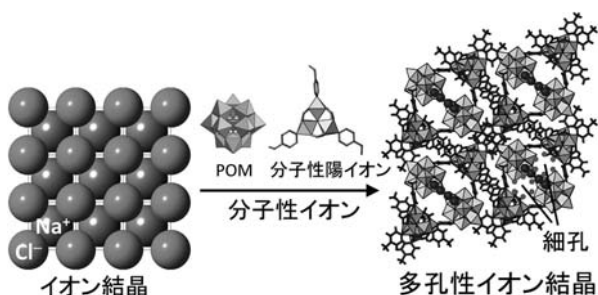


図1. 分子性イオンを用いた多孔体の構築

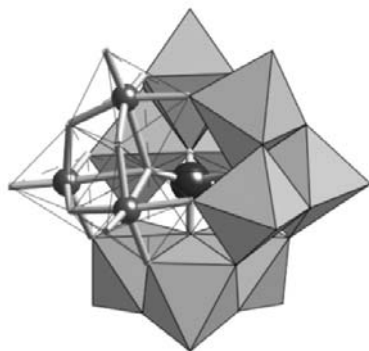


図2. ポリオキソメタレート (POM) $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ の分子構造。中心の大きな丸がSi、小さな丸がWを示す

用)も利用できることから、細孔が構築される(図1)。このような多孔性イオン結晶の特徴を、既存の結晶性多孔体であるゼオライトやMOFs (Metal-Organic Frameworks)と比べると、(1) 分子性イオンの存在に基づき細孔内に働く電場が、外部から取り込まれる分子やイオンの吸着状態に影響を及ぼすこと、(2) あらかじめ分子性イオンに機能(酸化還元や酸性質)を付与できること、(3) 等方的に働くイオン結合に基づく結晶構造の柔軟性、などが挙げられる。

分子性イオンのなかでもポリオキソメタレート (polyoxometalate, POM) は、一般式 $\text{M}_x\text{O}_y^{n-}$ (Mは前期遷移金属: Mo、V、W、など) で表される酸素酸イオンであり、pH、濃度や共存イオンに応じた脱水縮合反応により生成する¹⁾。例えば、ケイ酸イオンとタングステン酸イオンを酸性条件下で反応させると、 $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ が生成する(図2)。



POMは、金属に酸素が四ないし六配位した四面体あるいは八面体を基本単位とし、稜または頂点を共有して結合している。例えば $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ は、 WO_6 八面体が互いに縮合して $\text{W}_{13}\text{O}_{33}$ ユニットを形成し、 SiO_4 四面体と一つの酸素を共有している(図2)。 $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ は対称性が高く (T_d 対称)、直径約1 nmの球とみなすことができる。POMの特徴として、(A) サイズ、構造、電荷や構成元素が原子レベルで精密に制御される、(B) 構成元素の一部が異種元素で置換される、(C) 固体化の際に、対カチオンや溶媒分子の種類や量により、様々な三次元配列をとる、ことが挙げられる。

POMはアニオンなので、適切な対カチオンとの複

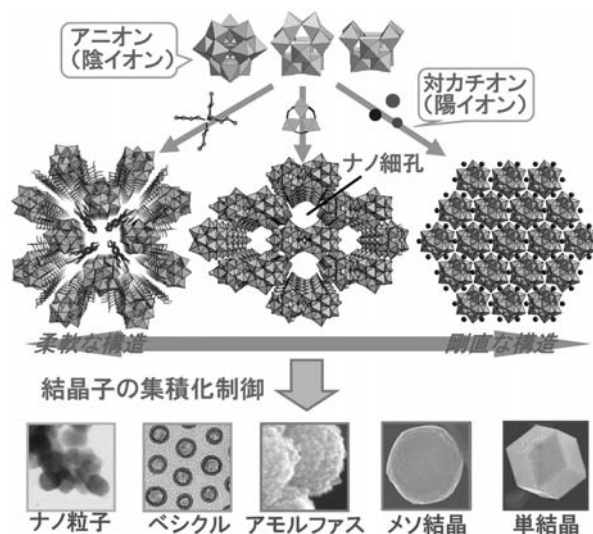


図3. イオン結晶の階層的構築

合化により固体化し、固体内部に分子サイズの空間を有する多孔性イオン結晶が得られる。空間のサイズが分子径に近いため、分子は壁と強く相互作用し、特定の分子を貯蔵する、混合物から分離するといった機能を発揮する。さらに、触媒機能を付与することにより、貯蔵した分子をより有用な分子に変換することも可能である。

我々のグループでは、(I) POM の分子設計、(II) POM と分子性カチオンとの複合化による機能性イオン結晶の創製、(III) 複合体生成過程の素反応解析による粒子形態制御、といったサブナノからマイクロメートルに至るイオン結晶の階層化を行っている。本項では (II) に焦点を絞り、以下にその概要を紹介する。

2. 分子の吸着分離機能

分子構造は同じだが負電荷が-4、-6 と異なる POM を、それぞれ、分子性カチオン(カルボキシレート架橋 Cr(III) 三核錯体)と複合化させると、前者は孔径 0.5 nm×0.8 nm の一次元細孔(化合物 1)、後者は孔径 0.3 nm (化合物 2) のイオン結晶として得られる²⁾。化合物 1 から 2 へと細孔径が小さくなるのは、POM の負電荷が-4 から-6 へと増加してイオン間に働くクーロン力が強くなり、構成ブロックがより密な配列をとるためと考えられる。細孔径の大きな 1 は、炭素鎖が 3 つ程度までの様々な有機分子(例えば *n*-プロパノール)を吸着し、この特性はアルコール混合物の吸着分離や酸化反応の選択性にも反映された。一方、細孔径の小さな 2 は水のみを吸着し、この特性を利用すると、高純度エタノール溶液に含まれる微量の水の選択除去も可能であった³⁾。

分子性カチオンの配位子を替えると、POM に囲まれ結晶水を含んだ親水性細孔と有機配位子に囲まれた疎水性細孔とを併せ持つイオン結晶が得られる(化合物 3)^{4,5)}。化合物 3 は、水と有機塩素化合物をそれぞれ

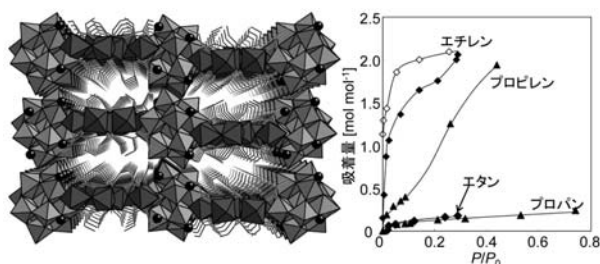


図4. 化合物 4 ($\text{Ag}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$) の結晶構造 (黒丸が Ag^+) とガス吸着等温線 (298 K)

れ親水性細孔、疎水性細孔に取り込むことができる。また、イオン結晶の構成ブロックとして銀イオン (Ag^+) を用いると (化合物 4)、錯体化学分野でよく知られる Ag^+ とエチレンとの錯形成反応が活用できる。エチレンは最も重要な工業原料の一つであるが、化合物 4 は、エチレンとエタンの混合ガスからエチレンを選択的に吸着でき、エタンとの分離係数は 298 K、100 kPa で約 20 と既報の 2 倍以上の値を示した (図 4)⁶⁾。

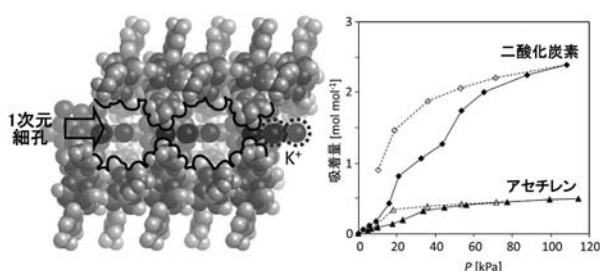


図5. 化合物 5 ($\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{etpy})_3]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$, $\text{etpy} = 4\text{-ethylpyridine}$) の結晶構造 (黒丸が K^+) とガス吸着等温線 (298 K)

POM を、芳香族配位子を有する分子性カチオン及びカリウムイオン (K^+) と複合化すると、芳香族配位子間に働く π - π 相互作用により一次元細孔を持つ多孔性イオン結晶が得られる (化合物 5、図 5)。孔径は約 0.35 nm であり、細孔内にはゲスト分子の吸着点として働く K^+ が存在する。化合物 5 は、低压から二酸化炭素 (CO_2 : 分子径 0.33 nm, 沸点 195 K) を吸着するものの、性質が似通ったアセチレン (C_2H_2 : 分子径 0.33 nm, 沸点 189 K) の吸着量は少ない (図 5)。二酸化炭素とアセチレンとの分離係数は、298 K、100 kPa で 4.8 であった⁷⁾。なお、ほとんどのゼオライトや MOFs は二酸化炭素よりもアセチレンの吸着量が多く、化合物 5 とは逆の選択性を示すことが知ら

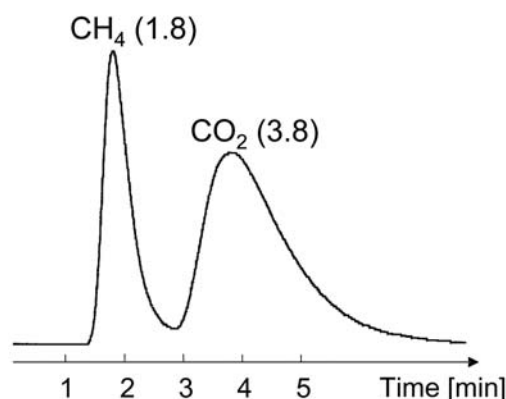


図6. 化合物 5 によるメタンと二酸化炭素の混合ガスの分離 (室温)

れている。化合物5の特異な吸着選択性の原因として、分子内の分極がより大きな二酸化炭素が、イオン結晶の細孔壁とより強く相互作用できることが挙げられる⁸⁾。この特長を活かすと、室温・短時間における二酸化炭素とメタンの混合ガスの分離も容易に行える(図6)⁸⁾。このように、多孔性イオン結晶は、既存の結晶性多孔体とは異なる「分子ふるい作用」を示すことが明らかとなってきた。

3. 固体触媒機能

一例として、分子性カチオン(カルボキシレート架橋金属三核錯体)の配位水を活性点とした形状選択的な酸触媒反応が進行することを紹介する。分子性カチオンの中心金属イオンをそれぞれCr(III)(化合物6)、Fe(III)(化合物7)としたイオン結晶には、隣接する分子性カチオン間に働く π - π 相互作用により八員環が構築され、八員環の内部にはPOMが存在している(図7)⁹⁾。化合物6、7を触媒としてピナコール転位反応を行うと、どちらの触媒を用いた場合にも転化率は同程度であるが、反応の終結までに要する時間は、6は12時間、7が6時間であり、金属錯体の中心金属(Cr(III) vs Fe(III))により異なっていた。中心金属がFe(III)の場合に反応速度が大きい理由として、アクアイオンの酸解離定数がより大きく酸強度が

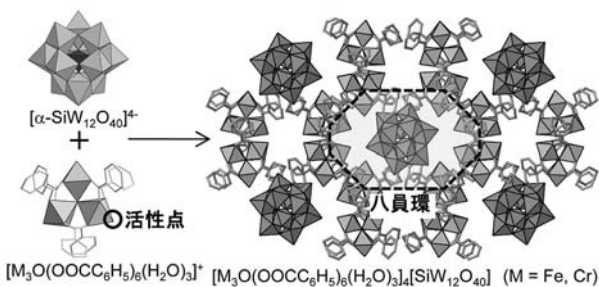


図7. 化合物6、7の構成ブロックと結晶構造

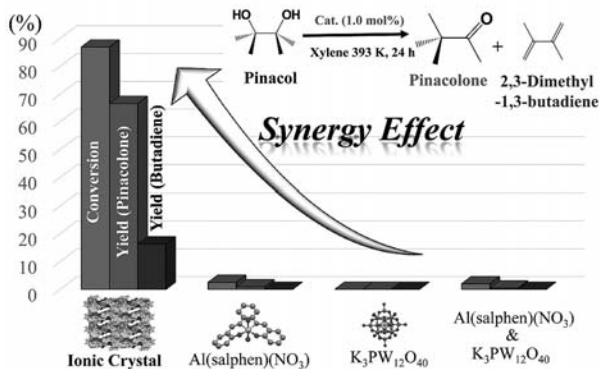


図8. 化合物8(左)とその原料(真ん中二つ)及び物理混合物(右)の酸触媒活性

高いことが挙げられる。なお、ベンゾピナコールを基質とした場合にも反応は全く進行せず、反応は基質に対して形状選択的に進行している。

分子性カチオンとしてより酸強度の高いAl(III)-salphen 錯体 salphen = *N, N'*-phenylenebis(salicylideneimine)を用い、固体酸触媒として高機能化を図った(化合物8)¹⁰⁾。すなわち、化合物の設計段階で、カチオン(酸点=反応活性点)とアニオン(反応促進作用)のシナジー効果を利用することを構想した(図8)。POMは末端酸素がソフトな塩基性を持つため、反応中間体であるカルボカチオンを安定化させることが知られている。化合物8は、孔径が0.5 nmと0.6 nm×1.2 nmのチャンネルが交差した三次元細孔を有しており、その空隙率は約40%と高い。化合物8の三次元細孔は、ゲスト分子の拡散性に対して優位に働くと考えられ、化合物6、7と比較して、ピナコール転位反応がより低温で進行した。一方、化合物8の原料(分子性カチオン及びPOM)及びこれらの物理混合物はほとんど触媒活性を示さなかった。以上の結果は、カチオンとアニオンのシナジー効果だけでなく、化合物8が提供するナノスケールの反応場も重要であることを示唆している。

4. アルカリ金属イオンの吸着分離機能

これまで、多孔性イオン結晶による分子の吸着分離と触媒機能について述べたが、酸化還元活性なPOMを構成ブロックとすると、イオンの吸着分離も可能になる。

POMの構成元素として酸化還元活性なモリブデン

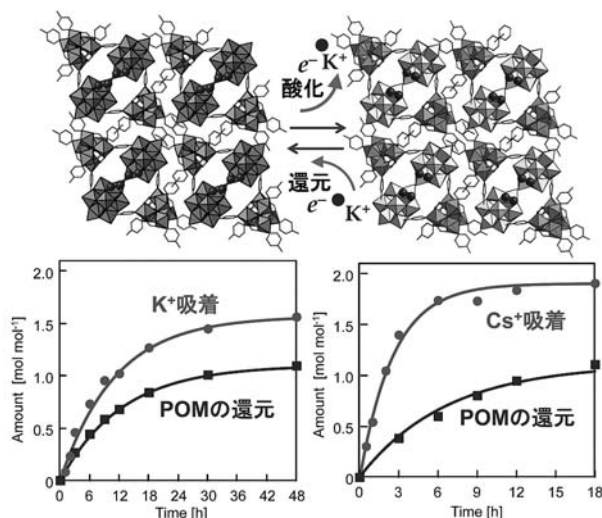


図9. 化合物9の結晶構造とカチオンと電子の協奏吸着脱離。還元剤添加による化合物9のアルカリ金属イオン吸着とPOMの還元の経時変化

(Mo) を使用して、連続した一次元細孔を有するイオン結晶の合成を行った (化合物 9)¹¹⁾。化合物 9 に還元剤 (ビタミン C 水溶液) を加えると POM が還元され (= 電子を受け取って負電荷が増加)、負電荷の中和のため、水溶液から細孔内へとカチオンが吸着される。カチオンの吸着速度 (とそれに伴う POM の還元速度) の序列は、アルカリ金属イオンのなかでは、セシウムイオン (Cs^+) > ルビジウムイオン (Rb^+) > K^+ の順である (図 9)。この序列は、水和イオン半径の序列¹²⁾ と合致しており、水溶液から細孔内へと陽イオンと電子が協奏的に拡散するメカニズムにより説明が可能である。

この現象を活かし、アルカリ金属やアルカリ土類金属イオンの中から Cs^+ のみを高選択的に吸着するイオン結晶 (化合物 10) の合成に成功している (図 10)¹³⁾。化合物 10 は孤立した細孔のみを有するため、上述のイオン吸着速度の序列がより明確な形で発現するのだと考えられる。2011 年 3 月に発生した東日本大震災に伴う福島第一原発の事故により、ヨウ素 (^{131}I) やセシウム (^{137}Cs) といった放射性物質が環境中に大量に放出された。特に ^{137}Cs は半減期が約 30 年と長いいため、その除去が強く望まれている。しかし、複数種かつ高濃度の陽イオンを含む環境水 (海水や地下水) からの低濃度の放射性 Cs^+ の吸着除去に関し、既存の吸着剤の性能は不十分である¹⁴⁾。化合物 10 は、高性能な次世代の放射性 Cs^+ 吸着剤の候補の一つとなりうると期待しており、性能向上のための改良が続けている。

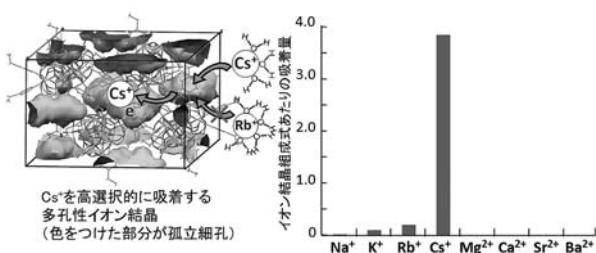


図 10. 化合物 10 ($(\text{etpyH})_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{etpy})_3][\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]$, etpy = 4-ethylpyridine) の結晶構造と高選択的 Cs^+ 吸着特性

5. ミクロからメソ細孔へ

分子やイオンの拡散という観点からは、これまでに挙げたミクロ細孔 (International Union of Pure and Applied Chemistry による定義: $< 2 \text{ nm}$) よりも、メソ細孔 ($> 2 \text{ nm}$) を持つ化合物が有利と考えられる。そこで、分極の大きなシアノ基 ($-\text{CN}$) を有する分子性カチオンと POM とを水中で複合化させたとこ

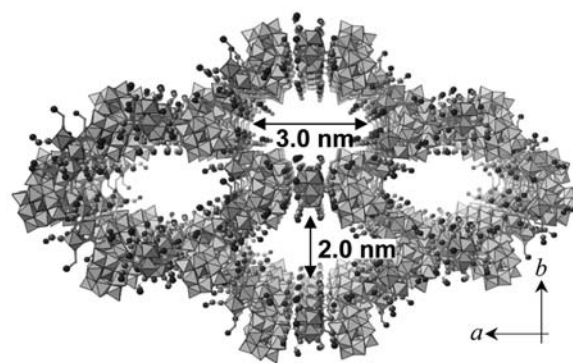


図 11. 化合物 11 ($\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2$) の結晶構造

ろ、メソポーラスイオン結晶 (化合物 11、図 11) が得られた¹⁵⁾。化合物 11 は、孔径 $3.0 \times 2.0 \text{ nm}$ の一次元細孔を有し、細孔内にはテンプレートとして結晶水が存在し、シアノ基が結晶水と相互作用している。また、明確な酸点 (H^+) がないにもかかわらず、室温・水蒸気存在下 (相対水蒸気圧 95%) で $1.0 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ という高いプロトン伝導度を示し、これは氷の伝導度の 1 万倍程度の値である。さらに化合物 11 は、ベンズアルデヒドのアリル化などの酸反応の触媒としても働く。これらの機能は、水分子を分子性イオンに囲まれたナノサイズの空間に閉じ込めることにより発現したと考えられ、イントロで述べた多孔性イオン結晶の特長 1 (電場の効果) と関わると考えている。化合物 11 はメソ細孔を有することから、糖など比較的大きなバイオマス由来の分子の変換反応に適すると考えられ、現在、検討を行っている。

6. アルカリ金属イオン交換体のプロトン伝導機能

POM は、Nafion と並び、燃料電池の固体電解質 (プロトン伝導体) の候補として、長年研究がなされてきた^{16, 17)}。しかし、高湿度下における構造安定性が低いこと、湿度の低下によるプロトン伝導度の低下が著しいことから、実用化の日の目を見ることはなかった。しかしながら、POM は表面電荷の低いソフトなアニオンであり、プロトンの伝導をアシストするのに適した分子構造と物性を確かに有している。

先述の化合物 5 の一次元細孔内には、組成式あたり 2 つの K^+ と結晶水が存在し、化合物 5 を他のアルカリ金属イオンの硝酸塩/塩化物を大過剰に含む水溶液中で攪拌すると、 K^+ は他のアルカリ金属イオンに交換される。一方、水溶液中の金属イオンは、イオンの周囲の水分子が構築する水素結合ネットワークの状態を制御することがよく知られている¹⁸⁾。イオン電位 (z

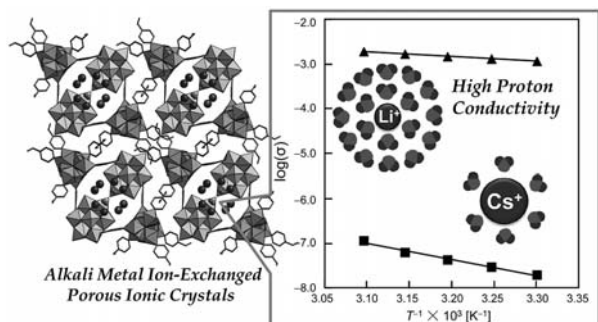


図 12. 化合物 5 の細孔中のアルカリ金属イオンの種類とプロトン伝導特性

r : z は電荷、 r はイオン半径) の高いカチオン (例: Li^+) は水素結合ネットワークを発達させる “structure-making ion” であり、逆にイオン電位の低いカチオン (例: Cs^+) は “structure-breaking ion” であることがよく知られている。

特に低温 ($< 100^\circ\text{C}$) で作動する固体電解質の性能には、吸着水の水素結合ネットワークを介したプロトン伝導 (Grotthus 機構) が密接に関わることがよく知られている。最近、細孔内に Na^+ を含むアルミノリン酸塩が高いプロトン伝導性を示すことが報告されている¹⁹⁾が、細孔内のカチオンの種類とプロトン伝導性の相関を包括的に議論した例はなかった。そこで、カチオン交換特性を有する化合物 5 (5-A^+ と略記。 A^+ は細孔内に存在するアルカリ金属イオン) をモチーフとして、検討を行うことにした。

その結果、323 K、相対湿度 95% 下で、プロトン伝導度は、 $1.2 \times 10^{-7} (5\text{-Cs}^+) < 1.6 \times 10^{-4} (5\text{-K}^+) < 4.4 \times 10^{-4} (5\text{-Na}^+) < 1.9 \times 10^{-3} (5\text{-Li}^+) [\text{S cm}^{-1}]$ の順に増加し、逆に活性化エネルギーは、 $0.75 (5\text{-Cs}^+) > 0.56 (5\text{-K}^+) > 0.33 (5\text{-Na}^+) > 0.23 (5\text{-Li}^+) [\text{eV}]$ の順に減少した²⁰⁾。アルカリ金属イオンのイオン電位が高いほど、プロトン伝導度が高く、活性化エネルギーが低いといえる。したがって、イオン電位の高い Li^+ は、より多くの水分子を吸着して水素結合ネットワークを発達させ、 5-Li^+ の細孔内ではより効率よくプロトン伝導が進行するものと推察される (図 12)。以上の推察は、水蒸気吸着等温線及び *in situ* IR 測定により裏付けられた。

7. 終わりに

本稿では、筆者がこれまで取り組んできた新しい多孔体である「多孔性イオン結晶」について紹介した。上述のとおり、多孔性イオン結晶は、アルコール混合物、微量の水やエチレンとエタンガスの吸着分離、ア

ルカリ金属イオンのなかでも特にセシウムイオンの吸着分離、プロトン伝導といった化学産業や環境問題を巡る諸課題の解決に役立つ機能を示すことが明らかになりつつあり、我々のグループだけでなく、世界中で研究が進められている。

8. 謝辞

本研究の遂行にあたり、東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻内田研究室の卒業生・現役学生の皆さん、及び、大学院工学系研究科応用化学専攻水野－山口研究室 (前所属) のスタッフ・研究に関わった卒業生の皆さんに御礼申し上げる。また本研究は、JST－さきがけ「超空間制御と革新的機能創製」(研究総括：早稲田大学黒田一幸教授) の支援により遂行された。さきがけ研究を通じて共同研究を行った皆様、アドバイスをいただいた先生方に御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) 日本化学会編、ポリ酸の化学：金属酸化物分子と集合体の構造と機能、季刊化学総説 No. 20、1993 年。
- 2) S. Uchida, M. Hashimoto, and N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2814-2817 (2002).
- 3) S. Uchida and N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 1602-1603 (2004).
- 4) R. Kawamoto, S. Uchida, and N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10560-10567 (2005).
- 5) C. Jiang, A. Lesbani, R. Kawamoto, S. Uchida, and N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 14240-14241 (2006).
- 6) S. Uchida, R. Kawamoto, H. Tagami, Y. Nakagawa, and N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 12370-12376 (2008).
- 7) R. Eguchi, S. Uchida, and N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 1635-1640 (2012).
- 8) R. Eguchi, S. Uchida, and N. Mizuno, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 16105-16110 (2012).
- 9) S. Uchida, A. Lesbani, Y. Ogasawara, and N. Mizuno, *Inorg. Chem.*, **51**, 775-777 (2012).
- 10) R. Kawahara, R. Osuga, J. N. Kondo, N. Mizuno, and S. Uchida, *Dalton Trans.*, **46**, 3105-3109 (2017).
- 11) R. Kawahara, S. Uchida, and N. Mizuno, *Chem. Mater.*, **27**, 2092-2099 (2015).
- 12) E. R. Nightingale Jr., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1381-1387

- (1959).
- 13) S. Seino, R. Kawahara, Y. Ogasawara, N. Mizuno, and S. Uchida, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 3987-3991 (2016).
 - 14) 国立研究開発法人農業環境技術研究所、<http://www.niaes.affrc.go.jp/>
 - 15) R. Kawahara, K. Niinomi, J. N. Kondo, M. Hibino, N. Mizuno, and S. Uchida, *Dalton Trans.*, **45**, 2805-2809 (2016).
 - 16) O. Nakamura, T. Kodama, I. Ogino, and Y. Miyake, *Chem. Lett.*, 17-18 (1979).
 - 17) O. Nakamura, I. Ogino, and T. Kodama, *Solid State Ionics*, **3-4**, 347-351 (1981).
 - 18) Y. Marcus, *Chem. Rev.*, **109**, 1346-1370 (2009).
 - 19) Y. Sun, Y. Yan, Y. Wang, Y. Li, J. Li, and J. Yu, *Chem. Commun.*, **51**, 9317-9319 (2015).
 - 20) S. Uchida, R. Hosono, R. Eguchi, R. Kawahara, R. Osuga, J. N. Kondo, M. Hibino, and N. Mizuno, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press, DOI: 10.1039/C7CP04619G.



内田 さやか
東京大学大学院総合文化研究科広
域科学専攻
博士（准教授）

1997 年 東京大学工学部応用化学科卒業
2002 年 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻
博士課程修了 博士（工学）
2003 年 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻
助手
2009 年 10 月 - 東京大学大学院総合文化研究科広域
科学専攻准教授（現職）
2013 年 10 月 - 2017 年 3 月 JST-さきがけ「超空間
制御と革新的機能創成」研究者（兼任）

吸着基礎シリーズ

XAFS

—元素選択的局所構造解析—

XAFS

— Analysis of local structure around a selected element —

岡山大学理学部
Faculty of Science, Okayama University

大久保貴広
Takahiro Ohkubo

1. はじめに

X線吸収分光法 (X-ray absorption spectroscopy, XAS) は文字どおりX線を用いた吸収分光法である。「X線」は、非破壊イメージングや散乱・回折法による構造解析で多用されており、一方で「吸収分光法」と言うと、多くの読者が紫外・可視、或いは赤外吸収分光法を真っ先に思い浮かべることだろう。実はXASから得られるスペクトルも他の吸収分光法と同様に、測定試料にX線が入射した際の吸光度を入射X線のエネルギーの関数として表しているに過ぎない。ただし、用いる電磁波のエネルギー領域がX線、可視・紫外、および赤外との間で全く異なるため、得られる情報はそれぞれで異なる。それでは、X線領域の電磁波を吸収分光法のプローブとして用いるとどのような情報が得られるのであろうか。本稿では、XASの基本原則からスタートし、得られたスペクトルの基本的な解析法や実験の要点を述べる。

2. XASとXAFSスペクトル

先にも述べたとおり、XASはX線を用いた吸収分光法であり、入射X線と試料との間でエネルギーのやり取りが存在する。入射するX線のエネルギー (E) は波長 (λ) と次式のように反比例の関係がある。

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

ここで、 h はプランク定数、 c は光速である (この式でエネルギーを keV 単位、波長を nm 単位で表したとき、 $E \approx 1.24/\lambda$ であることを覚えておくくと便利である)。XAS では入射X線の波長をコントロールすることにより、必要なエネルギーをもつX線を得ることができる。

X線の波長領域に関する明確な定義はないが、数十 pm～数十 nm の範囲であり、エネルギーに換算すると 100 eV 程度から 100 keV 程度である。この領域は、原子を構成する電子を励起するために必要なエネルギーに相当する。例えば、ある元素の第1イオン化エネルギーは、元素の最外殻の電子を1つだけ取り除くために必要なエネルギーとして定義されるが、このエネルギーは概ね数 eV から数十 eV の範囲である。即ち、低エネルギー領域のX線 (軟X線) は、主に最外殻や最外殻近傍の電子と相互作用し、入射X線のエネルギーが電子を束縛するエネルギー以上になったときに電子が飛び出てくる。この現象は光電効果と呼ばれ、X線による光電効果によって飛び出てきた電子 (光電子) の運動エネルギー分布を解析することで、電子の束縛状態を解析する手法はX線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) として知られている。最外殻およびその近傍の電子は各元素の価数や化学結合状態と密接に関係することから、軟X線は主として元素の化学状態の解析に用いられる。

一方、多くの元素のK殻やL殻の電子を最外殻付近の空軌道や真空準位まで励起するために必要なエネルギーは数 keV から数十 keV の範囲にあり、内殻電子を励起するためには、より高エネルギー領域のX線 (硬X線) が必要となる。このことを簡単な事例を交えて説明する。

ここではX線管球を考える。例えば、最も汎用されている Cu K α 線 ($\lambda = 0.154$ nm) は、銅のK殻 (1s 軌道) の電子を加速電子により励起し、空いたK殻をL殻 (2p 軌道) の電子が埋める際にK殻とL殻とのエネルギー差に相当する電磁波がX線となって放出されるものである (図1)。そのため、加速電子は銅の

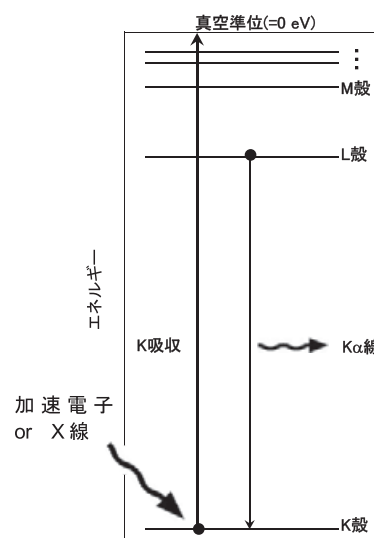


図1 内殻電子の励起と特性X線

K殻の電子をたたき出すのに十分な運動エネルギーを有している必要がある。銅のK殻の電子を真空準位まで励起するために必要なエネルギーは約9 keVであることから、加速電圧が10 kV程度以下の場合、十分な強度のCu K α 線を得ることができず、通常は20 kV以上の電圧で運用される。同じ理由で、銅よりも原子番号が大きいモリブデンの場合、1s軌道の電子が原子核から受ける相互作用が銅よりも大きいため、Mo K α 線($\lambda=0.071$ nm)を得るためには25 kV以上の加速電圧が必要となる。

このように銅やモリブデンのK α 線を得る場合には加速電子を用いることになるが、光電効果の場合と同様にK殻の電子をX線によって真空準位まで励起することも可能である。このとき、K殻と真空準位間のエネルギー(K吸収端)に相当するX線を銅に入射するとX線の吸収が起こる(図1)。一般に、XASはこのような内殻電子の励起を伴う吸収分光法として定義される。具体的な例として、銅のK吸収端近傍のX線吸収スペクトルを図2に示す。K吸収端(8980 eV)付近で吸収強度が大きく増加していることがわかる。ここで、吸収端よりも高エネルギー側で吸収強度が大きく波打っている点に注目して欲しい。この波打ち構造(微細構造)こそが本稿で主題とするX線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure, XAFS(ザフス))である。XAFSのうち、吸収端の前後50 eV付近の領域をX線吸収端近傍構造(X-ray absorption near edge structure, XANES(ゼーンズまたはザーネス))、XANES領域よりも高エネルギー側のうち吸収端から1 keV付近までの領域を広域X線吸収微細構造(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS(イグザフス))と呼んで区別する。尚、過去の文献

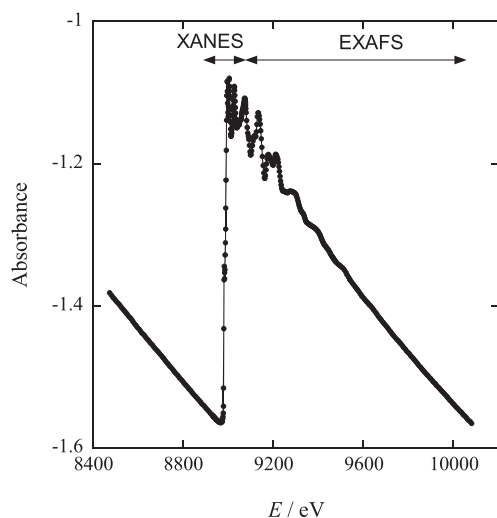


図2 銅箔のCu K吸収端 XAFS スペクトル(生データ)

ではNEXAFS(near-edge X-ray absorption fine structure)という略称も用いられているが、最近では同義であるXANESを使うことが多い。いずれにしても、吸収端のエネルギーは元素に固有な値であるため、元素選択的に局所構造や化学状態に関する情報を得ることができる点こそXASの利点である。尚、本稿では、「XAS」と「XAFS(XANES, EXAFS)」を意識して使い分けている。前者はX線吸収スペクトルを得るための実験方法を指し、後者は得られる微細構造を指す略称として用いる。

3. XANES と EXAFS

XANES と EXAFS とを曖昧に区別したが、これらの領域を明瞭に分けることは難しい。しかし、XANES と EXAFS とでは得られる情報や解析方法が異なる。本節では、スペクトルに微細構造が出現する原理を述べると共に、EXAFS については構造情報を抽出するための解析の流れを示す。

3.1 XANES

吸収端近傍に見られる XANES スペクトルには対象となる元素の化学状態やその原子(吸収原子)近傍の構造情報が含まれている。結論から言うと、XANES スペクトルをルーチンに従って簡単に解析する手法はこれまでのところ存在しない。XANES スペクトルを解析するためには量子論やX線の散乱理論を駆使した理論計算が不可欠である点がその理由である。現在ではFEFF¹⁾に代表される市販の理論計算ソフトが開発され(日本 XAFS 研究会のホームページ²⁾ではFEFFの日本語版マニュアルも公開されている)、XANES スペクトルを解析できる環境が整いつつあるが、それでも誰もが簡単に解析できる状況ではない。本節では、XANES スペクトルが現れる要因とスペクトルの見方および簡単な使い方について概説する。

一例として、酸化銅(CuO)のCu K吸収端 XANES スペクトルを図3に示す。まず、8982~9000 eV 付近にかけて見られる複数の吸収バンドは、銅の1s軌道から空の反結合性軌道への遷移に帰属される。また、これらのバンドよりも更に低エネルギー側に1s-3d遷移に帰属される小さな吸収バンドも見られる。通常、s軌道からd軌道への遷移は禁制であるが、他の軌道が一部混成することで出現するバンドである。このように、吸収端近傍に出現するバンドは、空の軌道への遷移に帰属され、吸収原子の価数や結合状態、或いは対称性を反映したエネルギー位置にバンドが出現する。通常、量子化学計算などを駆使すれば吸収バンドの帰

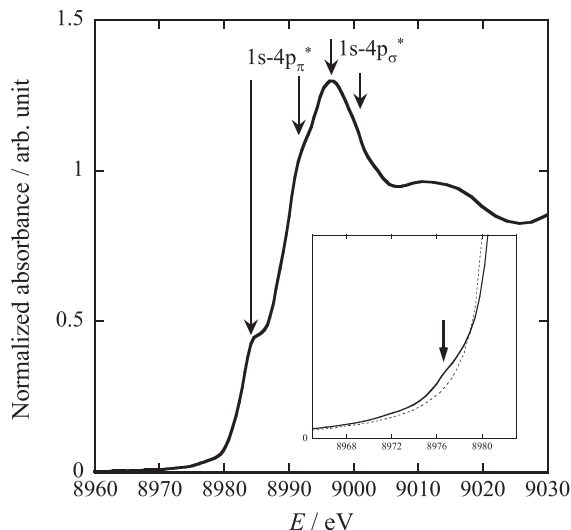


図3 酸化銅のCu K吸収端 XANES スペクトル
(挿入図は 8976 eV 付近を拡大したもので、挿入図中の矢印の近傍に 1s-3d 遷移に帰属されるショルダー状のバンドがみられる。挿入図には比較のために銅箔の XANES スペクトル (点線) も示す。)

属を行うことも可能であり、バンドの位置や吸収強度の変化から、試料の化学状態の変化や吸収原子近傍の構造変化を予測することも可能である。

高度な理論計算が不可欠な XANES スペクトルの解析ではあるが、比較的簡単な利用方法もある。XAFS スペクトル全般に共通している特徴として、吸収原子が複数の状態をとる場合、純物質から得られるスペクトルの加重平均が実験結果として得られる。もし、未知試料の XANES スペクトルが構造既知の試料から得られるスペクトルのいずれとも異なる場合、2種類以上の純物質から得られたスペクトルの重ね合わせであると仮定すると、パターンフィッティングにより組成比が得られる可能性もある³⁾。

3.2 EXAFS

XANES スペクトルの解析方法が一義的に定まっていない状況であるのに対し、EXAFS スペクトルについては初学者でもルーチンに従って解析結果が得られるような状況にまで進歩している。本節では、EXAFS スペクトルで微細構造が得られる理由を簡単に述べた後に、具体的な解析手法について説明する。

3.2.1 2 原子系から得られる EXAFS スペクトル

まず、図4のように吸収原子の近傍に1つの原子がある場合を考える。吸収原子から励起された電子 (図4 (i)) は周囲の原子 (散乱原子) まで到達した後 (図4 (ii))、散乱原子によって散乱されて (図4 (iii)) 吸収原子まで再び戻ってくる (図4 (iv)、(v))。このと

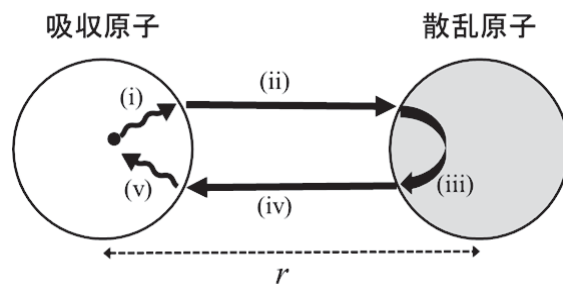


図4 2 原子系における散乱モデル

き、吸収原子から散乱された波と散乱原子で散乱されて戻ってきた (後方散乱) 波とが干渉して微細構造として観測される。図4のような2原子系 (原子間距離 r) から得られる EXAFS スペクトル ($\chi(k)_{2atoms}$) は式(2)により表すことができる。

$$\chi(k)_{2atoms} = \frac{F(k)}{kr^2} \sin \{2kr + \phi(k)\} \quad (2)$$

ここで、 $F(k)$ は散乱原子の後方散乱振幅、 $\phi(k)$ は位相シフトと呼ばれる。また k は波数と呼ばれ、ド・ブロイの関係式を使って次式で定義される。

$$k \equiv \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\sqrt{2m(E-E_0)}}{\hbar} \quad (3)$$

m は電子の静止質量、 E は入射X線のエネルギー、 E_0 は吸収端のエネルギー (即ち、 $E-E_0$ は励起電子の理想的な運動エネルギー)、 $\hbar$ はプランク定数を 2π で割った定数である。現在、解析の場で広く用いられているソフト (REX 2000⁴⁾、Athena-Artemis⁵⁾) では、 k とエネルギーの単位として専ら $\text{\AA}^{-1}$ と eV をそれぞれ用いる。このとき、次式を使うと好都合である。

$$k = \sqrt{0.2625(E-E_0)} \quad (3')$$

さて、式(2)に戻り $F(k)$ と $\phi(k)$ について説明する。 $F(k)$ は散乱原子による散乱能を表しており、散乱原子の元素種に固有の関数である。一方、 $\phi(k)$ は吸収原子と散乱原子による位相のずれ (位相シフト) を表し、吸収原子と散乱原子の元素種、および吸収原子近傍の構造によって決まる。電子は散乱される際、吸収原子と散乱原子のそれぞれから相互作用 (図4 (i)、(iii)、(v) の各過程) を受けて位相が変化することを考慮している。ちなみに、図4中の (ii) と (iv) においては、位置依存性のない一定のポテンシャル場中を散乱波が進行するとみなす。これをマフィンティン (muffin-tin; マフィンを焼く器具の形にポテンシャルの形状が似ていることに由来) 近似という。 $F(k)$ と $\phi(k)$ を未知試料の XAFS スペクトルから直接求めることができないため、構造が既知の試料から実験的に求めるか、或いは理論計算から得られた値を用い

ることになるが、詳細は 4.4 で述べる。

3.2.2 多原子系から得られる EXAFS スペクトル

図5に示すように、ここでは複数の原子から構成される系が短距離秩序性⁶⁾を有すると仮定する。同種の散乱原子が吸収原子から平均距離 r_i に N_i 個存在すると考え、この散乱原子による後方散乱振幅を $F_i(k_i)$ 、適切な方法により求める位相シフトを $\phi_i(k_i)$ とすると、多原子系の EXAFS スペクトルを表す式は基本的に式(2)の和を取れば求まる。

$$\chi'(k) = \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} \sin \{2k_i r_i + \phi_i(k_i)\} \quad (4)$$

式(4)は多原子系に単純に拡張しただけであるが、実際の EXAFS スペクトルは以下に示す要因で振幅が小さくなる。

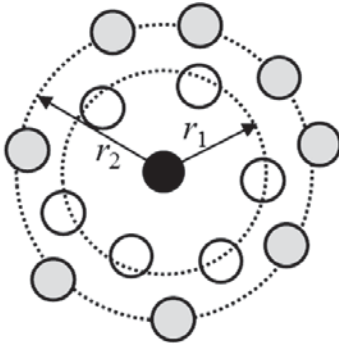


図5 短距離秩序性を有する多原子系モデル
黒丸が吸収原子、白丸が最近接原子（平均距離 r_1 、 $N_1 = 6$ ）、
灰丸が第2隣接原子（平均距離 r_2 、 $N_2 = 8$ ）

【要因1】散乱原子の分布と熱振動に起因する無秩序性

式(4)の前提条件として「散乱原子が平均距離 r_i に N_i 個」と仮定したが、実際の試料では熱振動や静的構造の不規則性（液体やアモルファス固体など）により、図5のように r_i の近傍に分布した構造をとる。この分布が正規分布（ガウス分布）であるとすると、正規分布の標準偏差を σ として $\exp(-2k_i^2 \sigma_i^2)$ という減衰因子を式(4)に乘じる必要がある。このときの σ は Debye-Waller (DW) 因子と呼ばれ、構造の無秩序性が高くなるに従い大きな値を示す。尚、4.4.3 で述べる解析により未知試料の DW 因子を求めることができるが、熱振動に起因する無秩序性と静的構造の無秩序性の両方を含むため、熱振動の効果を論じたいのであれば、DW 因子の温度依存性を検討するなどの工夫が必要である。また、DW 因子では散乱原子が正規分布していることが前提であるため、例えば、振動の非調和性を論じる場合には別の減衰因子を用いる必要がある。

【要因2】多体効果

多体効果とは、吸収原子の内殻電子の励起に伴い励起電子以外の電子も励起される効果である。多体効果が無い場合、励起されて原子から飛び出た内殻電子の運動エネルギーは一義的に決まるが、多体効果により、理想的な運動エネルギーよりも小さくなり、且つ分布をもつようになる。その結果、得られる EXAFS スペクトルの振幅が小さくなるので、その効果を考慮する必要がある。実際には、 S_0^2 という減衰因子を式(4)に乘じる。この S_0^2 は intrinsic loss 因子などと呼ばれるが、単に減衰因子とだけ呼ぶ場合も多い。通常、 S_0^2 の k 依存性は考慮されず、定数として扱われる、また、 S_0^2 は吸収原子の元素種のように依存するので、構造が既知の試料のスペクトルから解析的に求めることができる。

以上の【要因1】と【要因2】を式(4)に反映させると EXAFS の基本公式と呼ばれる式(5)が導かれる。

$$\begin{aligned} \chi(k) &= S_0^2 \sum_i \chi_i(k_i) \\ &= S_0^2 \sum_i \frac{N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \sin \{2k_i r_i + \phi_i(k_i)\} \quad (5) \end{aligned}$$

EXAFS スペクトルの解析では、適切な方法で得られた S_0^2 、 $F_i(k_i)$ 、 $\phi_i(k_i)$ を固定することで、配位数 (N_i)、原子間距離 (r_i)、DW 因子 (σ_i) を求めることができる。また、固定した $F_i(k_i)$ と $\phi_i(k_i)$ は散乱原子依存性がある。つまり、XAFS スペクトルは吸収原子に対して元素選択的な構造解析が可能ばかりでなく、散乱原子の元素種についても区別できる。ただし、原子番号が近い散乱原子の元素種を区別することは困難な場合も多い。経験的に、周期表で1周期程度異なる元素であれば区別できる場合が多い。

4. EXAFS スペクトルの解析方法

実験データとしての $\chi(k)$ は次式で定義される $\chi(E)$ から求まる。

$$\chi(E) \equiv \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (6)$$

ここで、 $\mu(E)$ は吸収係数、 $\mu_0(E)$ は孤立した吸収原子から得られる（微細構造をもたない）吸収係数である。 $\mu_0(E)$ を実験的に求めるのは極めて困難であるため、実際の解析では式(6)' が用いられる。

$$\chi(E) \approx \frac{\mu_{\text{exp}}(E) - \mu_s(E)}{\mu_0 \mu_{\text{vic}}(E)} \quad (6)'$$

$\mu_{\text{exp}}(E)$ は実験から得られる生データ、 $\mu_s(E)$ は解析的に得られるバックグラウンドに起因する吸光度、 μ_0 は吸収端の大きさ（エッジジャンプ）、 $\mu_{\text{vic}}(E)$ は Victoreen の式で与えられる元素の吸収係数である。

$$\mu_{vic}(E) = C \left(\frac{hc}{E} \right)^3 - D \left(\frac{hc}{E} \right)^4 \quad (7)$$

ここで、 C と D は元素毎に与えられる定数である。

一方、 $\mu_{exp}(E)$ は Lambert-Beer 則により

$$\mu_{exp}(E) = \mu(E) c_a l = -\ln \left(\frac{I(E)}{I_0(E)} \right) \quad (8)$$

となる。ここで、 c_a は吸収原子の濃度、 l は光路長、 $I_0(E)$ と $I(E)$ はそれぞれ試料にエネルギー E の X 線が入射する際の強度と透過後の強度である。つまり、実験的には通常の吸収分光法と全く同じで、試料に入射する前後の X 線強度を入射 X 線のエネルギーに対してプロットしたものが得られれば良い。本章では図 2 のような生データが得られた後の解析手法について述べる。通常の解析は、以下の順で行われる。

- 1) 吸収端位置の決定
- 2) バックグラウンドの除去と規格化による $\chi(k)$ 抽出
- 3) フーリエ変換
- 4) フーリエフィルターとカーブフィッティング

以下では透過法で得られた銅箔の K 吸収端のデータ (図 2) を未知試料と想定して、1) ~ 4) のそれぞれについて概説する。

4.1 吸収端位置の決定

実験データから吸収端の位置を決める方法は幾つか提唱されているが、吸収端近傍の変曲点を用いることが多い。4.4.1 と 4.4.2 で述べるが、理論計算から求めた $F_i(k_i)$ と $\phi_i(k_i)$ を用いるとき、吸収端の位置も変数の一つとなるため大きな問題にならないが、構造既知の試料から得られた $F_i(k_i)$ と $\phi_i(k_i)$ を未知試料の解析に用いる際には吸収端の位置の評価に注意する必要がある。

4.2 バックグラウンドの除去と規格化による $\chi(k)$ 抽出

式(6)' は更に以下のように変形できる。

$$\chi(k) = \frac{\mu(E) - \mu_{pre}(E) - \mu_{post}(E)}{\mu_0 \mu_{vic}(E)} \quad (9)$$

ここで、 $\mu_{pre}(E)$ は吸収端前のバックグラウンド成分、 $\mu_{post}(E)$ は吸収端よりも高エネルギー側で滑らかに減少する成分である。

$\mu_{pre}(E)$ については、式(7)にエネルギー依存性のない定数を変数として加え、これと C 、 D の 3 変数でフィッティングを行い、高エネルギー側まで外挿する。通常の Victoreen 式は式(7)で表されるが、XAS では I_0 と I の測定で異なる検出器を用いるため、検出効率が異なるなどの理由から定数をフィッティングパラメータとすると都合が良い。

$\mu_{post}(E)$ については吸収原子が既に励起された状態であり、 $\mu_{pre}(E)$ のように簡単な式で表すのは困難であるが、 $\mu_{post}(E)$ の取り方が以後の解析の成否を決めるといっても過言ではない。これまでに、 $\mu_{post}(E)$ を決定する手法が幾つか提案されている。現在、日本の研究者の多くが REX 2000 や Athena-Artemis を用いているが、それらのソフトで多く採用されている方法として Cook and Sayers 法がある。詳細は他の文献⁷⁻¹⁰⁾に譲るが、この方法は、得られた $\mu_{post}(E)$ の成否を決定する方法の一つである。 $\mu_{pre}(E)$ の場合と異なり、特別な理論式や経験式は一切用いず、自在に変形する関数を $\mu_{post}(E)$ として実験データにフィッティングし、Cook and Sayers 法で提唱されている方法で判別することで最適な $\mu_{post}(E)$ の形状を決定する。図 6(a)に Athena で解析した結果得られた $\mu_{pre}(E)$ と $\mu_s(E)$ を生データと共に示す。

ここまででバックグラウンドを除去したスペクトルを得ることができた。最後に式(6)' の分母を求める。まず μ_0 は、吸収端近傍 (吸収端から数十 eV 程度高エネルギー側) の $\mu_{post}(E)$ と定める。 μ_0 も c_a と l に比例するので、 μ_0 で割ることにより $\mu_{exp}(E)$ を単位原子あたりの値に規格化できる。一方、 $\mu_{vic}(E)$ については文献等^{8,9)}から吸収原子の C 、 D を代入して求めることで、実験データから $\chi(E)$ を求め、式(3)を用いて $\chi(k)$ にする。

4.3 フーリエ変換

式(5)で示したとおり、EXAFS スペクトルは複数の原子からの散乱波に起因する sin 波の重ねあわせである。平均距離 r_i に存在する N_i 個の散乱原子が寄与する振幅 $A(k_i)$ は

$$A(k_i) = \frac{S_0^2 N_i F_i(k_i)}{k_i r_i^2} e^{-2k_i^2 \sigma_i^2} \quad (10)$$

となり、 $F_i(k_i)$ の形状を除けば波数 k_i の増加に伴い振幅が減少する傾向にある。そのため、高波数領域の sin 波の情報を取り出す目的で、通常、図 6(b)のように得られた $\chi(k)$ に k^n を乗じたスペクトルを用いて解析する。 n には 1, 2 または 3 が用いられるが、迷ったら $n = 3$ で進めて問題ない。散乱原子が炭素や酸素などの軽元素により構成される場合、 $n = 2$ で解析すると良い場合もある。何故ならば、散乱原子が軽元素の場合、式(10)における $F_i(k_i)$ が k に対して単調減少して sin 波の振動が急激に減衰することから、低波数領域の振動が重要となる場合が多いからである。一方、散乱原子が重元素の場合、 $F_i(k_i)$ は複雑な形状を示し、高波数領域の振動を無視できない場合も多いので、 k^3

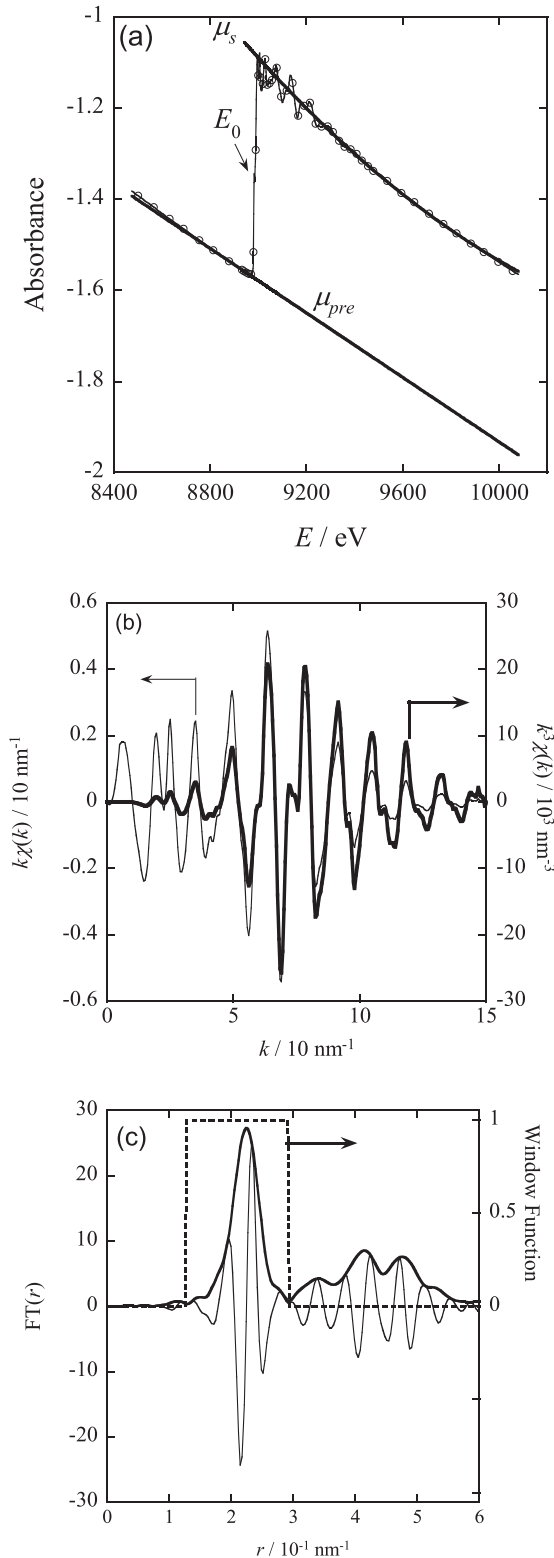


図6 銅箔のCu K吸収端 EXAFS スペクトルの解析プロセス
 (a) 吸収端の決定とバックグラウンド除去
 (b) $k\chi(k)$ (細線) と $\chi(k)$ (太線) の比較
 (c) フーリエ変換後のスペクトル (太線: 動径構造関数、
 細線: 虚部のスペクトル、点線: 窓関数)

で乗じた $\chi(k)$ を用いると良い。

得られた $k^n\chi(k)$ を式(11)によりフーリエ変換すると、構造に関する情報が得られる。

$$FT(r) = \int_{k_{min}}^{k_{max}} k^n \chi(k) w(k) e^{2ikr} dk \quad (11)$$

ここで、 k_{min} と k_{max} はそれぞれフーリエ変換を行う k の範囲の最小値と最大値である。また、 $w(k)$ は窓関数と呼ばれ、有限範囲の関数をフーリエ変換する際に k_{min} と k_{max} 付近で関数を滑らかにつなぐために乗じる関数である。通常、Hanning 関数 (図 6(c)) に代表される台形型の関数が用いられるが、このような関数を乗じると k_{min} と k_{max} 付近でスペクトルが歪み、構造情報の一部が失われる。有限関数をフーリエ変換する際にはこのような打ち切り誤差が必ず生じるが、 k_{min} と k_{max} を $\chi(k)$ が 0 になる付近で設定しておくことで、誤差を少なくすることができる。

EXAFS スペクトルのフーリエ変換では式(11)のような複素フーリエ変換を用いる。そのため、変換後に得られるスペクトルは実部と虚部に区別できる。一般に EXAFS スペクトルから得られる動径構造関数 (吸収原子の位置を $r=0$ とした場合の電子密度分布に対応した関数) は、実部と虚部の二乗和の平方根としたものを指すことが多いので、本稿でも以後、実部と虚部の二乗和の平方根を動径構造関数と定義する。

銅箔の $k^3\chi(k)$ をフーリエ変換した結果を図 6(c)に示す。動径構造関数は必ず正の値をとる一方で、虚部の結果は負の値もとる点で大きく異なる。動径構造関数は我々にとってイメージしやすい図ではあるものの、位相シフトの効果が含まれるため、ピークトップの位置は実際の原子間距離とは異なっている点には十分注意すべきである。動径構造関数のピークトップの位置は実際の原子間距離よりも通常 0.02~0.05 nm 程度短距離側に位置する。正確な原子間距離を求めるためには 3.4 で述べる解析を行う必要があるが、フーリエ変換スペクトルの虚部からも確認することができる。虚部には位相シフトの項が入っていないため、虚部のピークトップの位置は実際の原子間距離を反映した位置に現れる。原子間距離だけを簡易的に確認したい場合には虚部のスペクトルを見ると良い。

4.4 フーリエフィルターとカーブフィッティング

図 6(c)に示した動径構造関数には複数の配位圏の情報が含まれている。通常、配位圏毎に解析をすることになるので、動径構造関数の必要な部分のみに範囲を絞って逆フーリエ変換 (フーリエフィルター) した後に得られたスペクトルを解析することになる。例えば、

図 6(c)に示した動径構造関数のうち、第一配位圏に帰属できる範囲 (0.13~0.29 nm) に窓関数を乗じた後、逆フーリエ変換して得られたスペクトルを図 7 に示す。この逆フーリエ変換後のスペクトルには第一配位圏の構造情報のみが含まれているはずなので、式(5)で示した複数の項のうち $i=1$ のみを使って図 7 に示した逆フーリエ変換スペクトルに対してカーブフィッティングを行えば、必要な構造情報を得ることができる。ただし、3.2.1 で述べたとおり、後方散乱振幅と位相シフトは未知試料の構造の違いを反映した値ではなく、吸収原子と散乱原子の元素種だけに依存する値であるため、予め決めておく必要がある。解析に必要な後方散乱振幅と位相シフトを求める方法として構造既知の標準サンプルから求める方法と理論計算から求める方法が使われている。

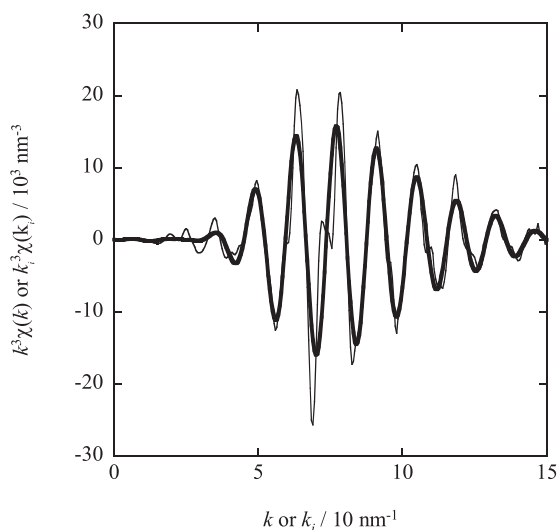


図 7 最近接配位圏の逆フーリエ変換スペクトル (太線) とフーリエ変換前の $k^3\chi(k)$ (細線) 尚、フーリエ変換前の $k^3\chi(k)$ は図 6(b)で挙げたデータを比較のために掲載した

4.4.1 標準サンプルから後方散乱振幅と位相シフトを求める方法

構造既知の試料について $\chi(k)$ を求め、式(5)を使って後方散乱振幅と位相シフトを求めることができる。このとき、配位数と原子間距離は既知の値で固定し、DW 因子は可能な限り小さい値 ($\sigma < 0.01$ nm) で固定する。後方散乱振幅と位相シフトについては k に関する多項式を用いて既知試料のスペクトルに合うようにカーブフィッティングを行うことで得られる。また、後方散乱振幅は S_0^2 との積で得られるため、 S_0^2 を別途求める作業は不要である。市販のソフトでは、REX 2000 がこの方法に対応している。

標準サンプルによる方法でポイントとなるのが、標

準サンプルの選び方である。例えば、銅ナノ粒子における最近接の銅原子間距離を求めたいとしよう。銅ナノ粒子の構造は金属の銅に近い構造であると推定されるので、金属箔のデータを標準サンプルとして使うと良い。酸化銅にも当然のことながら銅原子間に帰属できる構造があり、フーリエフィルターしたスペクトルを得ることも可能だ。しかし、酸化銅における銅原子の最近接原子が酸素であることを考えると、合理的な後方散乱振幅が得られたとしても (後方散乱振幅は吸収原子の元素種だけに依存)、誤った位相シフト (吸収原子と散乱原子の元素種に依存) を求めてしまう可能性もある。また、吸収原子の価数が異なる点でもふさわしくない。標準サンプルの選択にあたっては、未知試料と構造や化学的性質が大きく異なるものを選択すべきである。

4.4.2 理論計算から後方散乱振幅と位相シフトを求める方法

未知試料と構造が類似する結晶構造の情報を用いて理論計算から後方散乱振幅と位相シフトを求める方法である。REX 2000 や Athena-Artemis では FEFF による理論計算を行うことができる。この際、結晶構造に関するデータベースなどを活用すれば、未知試料の解析に適した結晶構造を見つけることができる。

理論計算による方法では S_0^2 の取り扱いに注意しなければならない。標準試料を用いた方法ではあらかじめ考える必要がなかったが、理論計算は S_0^2 を与えてくれないので別途求める必要がある。 S_0^2 は EXAFS スペクトルの振幅のみに関係するので、配位数と相関がある。即ち、配位数が既知の試料を解析し、得られた「仮」の配位数を既知の配位数で割ることで S_0^2 を求めることができる。通常、 S_0^2 は 1 より小さい正の値で、経験上、0.6~0.9 程度になることが多い。理論計算による方法は後方散乱振幅と位相シフトを与えてくれるが、配位数を正確に求める際に必要な S_0^2 については、既報の値に頼るか、標準サンプルの解析に頼っているのが現状である。

4.4.3 未知試料の構造決定：カーブフィッティング

後方散乱振幅と位相シフトが決まると、カーブフィッティングにより構造パラメータを得ることができる。また、4.1 で述べたとおり必要に応じて吸収端のエネルギーも最適化パラメータとして扱う。

カーブフィッティングを行う際の注意点を 3 つ指摘しておく。まず、パラメータ間の相関である。式(10)のとおり、EXAFS スペクトルの振幅は配位数と DW

因子の関数であり、これらは互いに相関がある。また、原子間距離と吸収端のエネルギーシフト値も相関がある。極端な例ではあるが、本来とは異なる散乱原子を仮定してフィッティングを行っても結果が収束したり、誤った配位数でも DW 因子を恣意的に調整することでよいフィッティング結果が得られたりする場合すらある。他の実験結果や報告も参考にしながら、解析の結果得られた構造パラメータが妥当であるか否かを検証しなければならない。

2つ目は、同時に動かすことができるフィッティングパラメータの数には限界があるという点である。同時に動かすことができるパラメータの数(自由度、 M)を与える式(ナイキストの定理^{10,11)})が知られている。

$$M \approx \frac{2\Delta k \cdot \Delta r}{\pi} \quad (12)$$

ここで、 Δk はフーリエ変換の範囲 ($k_{\max} - k_{\min}$)、 Δr は逆フーリエ変換の範囲である。式(12)で得られる以上の数のパラメータを同時に動かしてはならない。例えば、 Δk と Δr の両方が極端に狭ければ、動かすことができるパラメータの数は減少し、誤った解析結果を与えかねない。そのような意味でも、 Δk と Δr を可能な限り広範囲にすることが重要であり、広いエネルギー範囲で良質なスペクトルを得ることが要となる。

3つ目は、第2配位圏以遠の構造解析をする際には、多重散乱の効果を考えなければならない点である。図8に多重散乱の概念をイメージとして示す。最近接の原子間で多重散乱が問題になることはないが、それよりも以遠の配位圏では、吸収原子から散乱された波が第2配位圏の原子から直接戻ると干渉する場合だけでなく、途中の原子により散乱される場合も考慮しなければならない。第2配位圏以遠の構造を求める際には、どのような多重散乱の寄与が含まれているのかを検証しながら解析を進める必要がある。

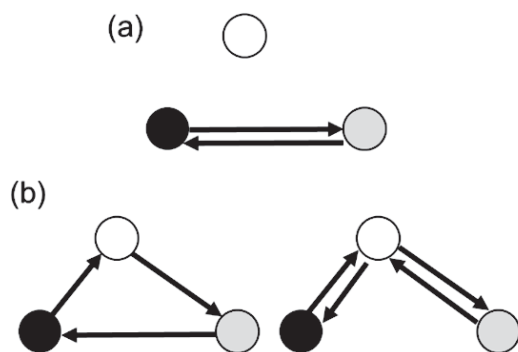


図8 3個の原子から成る系で考えられる散乱波の経路
(黒：吸収原子、白と灰：散乱原子)
(a) 1回散乱
(b) 多重散乱(2回散乱、3回散乱)

いざカーブフィッティングを行ってみても、フィッティングがうまく収束しないことも珍しくない。このような時は $\chi(k)$ の抽出プロセスを見直したり(特に4.2で述べた $\mu_s(E)$ が問題になることが多い)、散乱原子の元素種に違いはないかを確認したり、適切な後方散乱振幅と位相シフトを用いているのかを再検討するなど、手間をかけて吟味しなければならない。

5. XAS 実験の概略と勘どころ

XAFS スペクトルを得るためには式(8)で示したとおり、吸収原子の吸収端近傍のエネルギー領域で、試料への入射前後におけるそれぞれのX線強度を測定すれば良い。本章では、入射X線と透過X線の強度によりXAFS スペクトルを得る透過法のみ言及する。透過法はXAS 実験で最も基本的、且つ基本原理に忠実な方法である。しかし、透過法は万能な測定法でなく、サンプルの条件や吸収原子の元素種によって蛍光(収量)法や電子収量法といった別の方法に頼る必要が出てくる場合もある。透過法以外の方法については他のテキスト等を参照願いたい^{9,10,12)}。

5.1 放射光が何故必要か？

XRD や SAXS については研究室で測定できるケースも多い。一方、XAS については市販の装置もあるが、放射光施設で測定するケースが大半を占める。XRD や SAXS では決まった波長のX線(図1で示した特性X線)が必要であるのに対し、XAS では連続(白色)X線が必要になる。X線管球を用いた場合、特性X線と連続X線の強度を同じ加速電圧と電流下で比べたとき、特性X線の方がはるかに強力である。XAFS スペクトルを透過法で得るためには、サンプルに入射する前後のX線の強度を1 keV 以上の範囲で測定することになるが、X線の強度が弱いとノイズの影響が大きくなり、良質なスペクトルを得ることが困難である。つまり、大強度の連続X線が得られるという理由から、放射光がXASの実験で多用される。

放射光施設での実験に敷居の高さを感じている方も多いのではないかな。確かに、測定試料があれば誰でもすぐに実験ができるような手軽さには乏しいが、一昔前の玄人向けの装置制御(キーボードからコマンドを入力するなど)は皆無で、測定の経験者の立会いの下でラボの装置と同様の感覚で実験を行うことができる。次節以降、放射光について簡単に述べた後、XAS 実験を放射光施設で行うにあたって理解しておくべき光学系の原理や透過法に適した試料の作成方法を説明する。

5.2 放射光とは

放射光とは、図9に示すように、限りなく光速に近い速度まで加速された電子が磁場との相互作用で進行方向が曲がった際、接線方向に放出される電磁波である。電子の運動エネルギーにもよるが、この電磁波には赤外線領域からX線領域に至る様々な波長の電磁波が含まれている。加速された電子の速度が速いほど、そして加速電子を曲げる角度が大きいほど高エネルギー（短波長）の電磁波を得ることができる。そのため、X線を利用するためには大きなエネルギーで加速する必要がある、SPring-8のような大規模施設が必要となる（ちなみに、SPring-8の名称にもなっている「8」は、電子の加速エネルギーが8 GeVであることに由来している）。一方、軟X線領域で実験をするのであれば、SPring-8のような規模は不要である（例えば、分子研のUVSORなど）。図9で示したように、直線的に加速された電子を磁石（偏向磁石）で曲げて放射光を得る「第2世代」の施設が主流であったが、現在では、電子の運動を蛇行させることで高輝度の放射光（アンジュレーター光）が得られる「第3世代」の施設が主流となりつつあり、「第4世代」の放射光としてX線自由電子レーザーを使った研究もSPring-8に併設するSACLAで数年前に始まった¹³⁾。

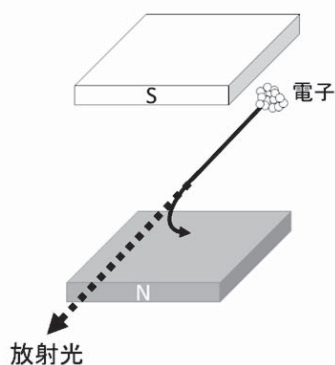


図9 放射光出射のイメージ

5.3 XAS専用ビームラインの光学系

放射光施設内の様子をご存知の方は、様々な機器類や、多くのスイッチ類がある制御盤を見て、自らが実験することに抵抗を感じる方もいるのではないかと思います。しかし、ユーザーの立場でXAS実験をする限り、基本的にはパソコンの画面上でクリックしたり数値や文字を入力する時間が最も長く、時々、制御系のダイヤルを回したり、X線を照射するためにスイッチボタンを押す程度の操作が必要になるだけである。操作そのものは難しくないが、光学系を制御するからには、一つ一つの操作の意味を知っておく必要がある。

特にXASの実験では、モノクロメーターとミラーと呼ばれる2つの光学系が重要である。

5.3.1 モノクロメーター

5.2で触れたように、放射光は元来、様々な波長の電磁波が混ざっている。XAS実験では、この中から特定のエネルギーのX線だけを選択的に取り出す（単色化する）必要があり、そのために活躍するのがモノクロメーターである。図10に概略図を示すが、使っている原理はブラッグの関係式だけである。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (13)$$

ここで d は結晶面の面間隔の長さ、 θ は回折角の半分の角度、 n は整数である。つまり、単色化前の放射光を結晶面に対して θ の角度で入射すると、特定の波長 λ のX線を得ることができる。得られる λ と式(1)を使えばX線のエネルギーに換算できる。

実際の光学系では2結晶モノクロメーターが用いられている。2つの結晶を用いる理由は主に2つある¹⁴⁾。1つは単色化されたX線の出射方向を一定に保つことができ、モノクロメーターの角度に応じて測定試料を大きく動かす必要が少ないということである。そのため、試料の測定環境を様々なチャンバー等を用いて自由に設定することができる。もう1つの理由は、高次光と呼ばれる測定に不要な光を取り除くことができるということである。高次光に関して少し説明する。

式(13)において同じ結晶面で θ を固定した場合、 $n\lambda$ も固定される。そのため、 $n=1$ の条件を満たすX線が欲しい場合であっても $n=2, 3, 4, \dots$ の条件を満たす $1/2, 1/3, 1/4, \dots$ 倍の波長のX線もモノクロメーターから出射されてしまう。このように $n>1$ を満たす光は高次光と呼ばれる。詳細は省略するが、同じ結晶の反射面から得られるX線回折プロファイルの幅は n^2 に反比例することが知られている¹⁴⁾。図10に示した2枚のモノクロメーターの平行性を少しだけずらすと、 $n=1$ からの回折プロファイルは幅が広く重なりが大きいために減衰幅が小さいが、高次光の場合、回折プロファイルの幅が狭く、2枚の平行性の異なる結晶で

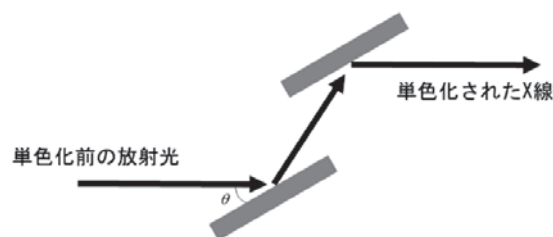


図10 2結晶モノクロメーター
実際には出射方向が一定になるように複雑な構造になっている

反射されると消滅する。このように、2結晶モノクロメーターの平行性を取えずらすことをデチューンと呼んでいるが、デチューンを行うことで高次光の出射を抑えることが可能である。高次光が混ざったEXAFSスペクトルは解析不能な場合が多いので、実験データが得られたら即座に $k^2\chi(k)$ のデータを見てスペクトルの良否を確認すると良い。特に、生データのスペクトルが大きく歪んでいたり、高波数領域の $\chi(k)$ が潰れたりガタガタになっていたりしている時には高次光の可能性を疑うべきである。

5.3.2 ミラー

可視光領域の光は凸レンズを使って集光できるが、X線については有効な集光レンズを作ることが非常に困難である（ないわけではない）。その最大の理由はX線の屈折率の小ささにある。そこで、X線を集光して強度を高めるためにはX線が表面で全反射することを利用し、機械的に湾曲させたミラー（全反射ミラー）を使う必要がある（衛星放送のパラボラアンテナと類似のイメージ）。X線が全反射するとき、入射光が結晶面となす角度（ θ_R ）は

$$\theta_R \leq \sqrt{\frac{r_e N}{\pi}} \lambda \quad (14)$$

から求まる。ここで、 r_e は電子の半径、 N はミラー表面を構成する材料の単位体積中の電子数である。X線のように λ が短いとき、 θ_R は極端に小さくなる。しかし、 N の大きな重元素の場合、条件を満たす θ_R が比較的大きくなり全反射ミラーを作りやすい。X線を集光することで、シグナル強度が強くなり良質なスペクトルを得ることができる。

ミラーにはもう一つ重要な役割がある。式(14)を見ると、 θ_R を固定したとき、全反射条件を満たす最短波長が決まることがわかる。このことを利用すると、高次光を除去することができる（高次光除去ミラー）。特に、長波長領域に関しては5.3.1で述べたデチューンではなく、専らミラーを使って高次光を除去することになる。

5.4 測定試料

XAFSスペクトルは、測定試料の相（液体、固体、超臨界など）、環境（高温、低温、高圧、真空など）および状態（結晶、粉末、溶液、ゲル、バインダーの有無など）に関係なく「一定の条件」が揃えば得ることができる。本節では測定試料に関する「一定の条件」について、ユーザーが知っておくべきポイントをまとめる。

【条件1】試料が均一であること

溶液や金属箔などでは、測定試料全体に渡ってターゲットとなる吸収原子が均一に存在しているが、粉末の混合物などでは、不均一になる場合も多い。測定試料が不均一だと、吸収原子濃度が薄い部分を透過したX線の影響が相対的に強くなり、微細構造を捉えることが困難となる。また、粉末試料をペレットにして測定する場合、X線が透過する部分の一部が欠けていると、その部分を透過したX線の強度が相対的に強くなってしまう。いずれにしても、良質なスペクトルを得ることは期待できず、例えば、スペクトル内の一部にスパイク状の鋭い吸収（グリッチ）が出現する。XAFS専用の解析ソフトの中には、グリッチのデータ点を取り除くためのプログラムが組み込まれているものもあるが、試料を再度準備の上測定するべきである。試料が均一であることは良質なスペクトルを得るための第一歩である。

【条件2】エッジジャンプの大きさに気をつける

生データ上に見られる微細構造の振幅はエッジジャンプの大きさに比例するが、大きければ良いということにはならない。例えば、式(8)を参考にすると、吸収端の前後において $\mu_{\text{exp}}(E)$ の差（エッジジャンプ）が4だとすると、右辺の $I(E)/I_0(E)$ が0.02以下にならない。これは、試料を透過後のX線強度が透過前の2%以下にまで弱まってしまいうことを意味している（実際には更に弱くなる）。精度の良いスペクトルを得るためには透過後のX線強度もある程度強くなければならない。詳細な理論は省くが、透過法においては、エッジジャンプが概ね1程度になるように、測定試料の濃度や光路長を選ぶと良いとされている。ただし、エッジジャンプの大きさは目安程度に考えて欲しい。経験的ではあるが、エッジジャンプが0.5程度から2程度の範囲であれば概ね良質なEXAFSスペクトルを得ることができると考えてよい。エッジジャンプはX線が透過する部分の吸収原子濃度と光路長に比例するので、試料の濃度や厚さによりコントロールすることができる。

【条件3】吸収原子の元素以外によるX線吸収が少ないこと

吸収原子の元素以外でX線を吸収する媒体として、容器、窓材、バインダー、溶媒、空気等が考えられる。溶液や真空下の試料を測定したい場合、容器に入れたり専用のチャンバーを用いたりすることになる。このとき、容器や窓材による吸収の効果を考える必要がある。例えば、銅のK吸収端（8980 eV）XAFSスペクトルを真空条件下で得たい場合、窓材として石英やガ

ラスは不向きである。この場合、高分子フィルム等の軽元素から成る素材を選ばなければならない。また、粉末試料を測定するとき、バインダーを用いてペレットにすると良質なスペクトルが得られる場合が多いが、バインダーとしてできる限り軽元素から成る安定な物質を選ぶと良い。例えば、窒化ホウ素は XAS 測定用のペレットを作る際に多用されている。更に、溶媒や、時として空気による吸収すら妨害要素となる場合もある。例えば、カルシウムの K 吸収端 (4038 eV) の XAFS スペクトルを得ようとする、空気による X 線の吸収が無視できないほどに大きくなるので、X 線の光路を短くする、或いは、光路を真空にしたり軽元素且つ化学的に安定なヘリウムガスで満たしたりするなどの工夫が必要になる場合もある。

【条件 4】妨害元素による吸収がないこと

測定対象とする元素の XAFS スペクトル内に他の元素の吸収端が含まれると解析できない。例えば、銅の K 吸収端 XAFS スペクトルを得たいとき、亜鉛が含まれていると EXAFS 領域に亜鉛の K 吸収端が現れ、EXAFS 振動を高波数領域まで得ることができない。妨害元素は、測定試料中は勿論のこと、窓材、および X 線強度を測定する検出器の中を満たす不活性ガス（窒素、貴ガス）にも含まれる可能性がある。例えば、臭素の K 吸収端 XAFS スペクトルの場合、X 線の検出器中を満たすガスとして用いられることがあるクリプトンガスが僅かにでも残っていると EXAFS 領域に吸収端が現れて解析が困難となる。

6. まとめ

XAS は元素選択的な構造・化学状態解析を得意とした実験手法である。1980 年代前半に日本で第 2 世代の放射光施設が本格的に利用され始めた頃、XAS は主として物理系の研究者を中心に利用されていたが、現在では、様々な分野の研究者・技術者が汎用的に使えるようになるまで発展を遂げた。

本稿では、XAFS スペクトルの解析方法とスペクトルを得るための実験に関する入門的な部分のみを概説した。本稿の中に「構造既知の標準試料」という言葉が何度も出てきたが、未知試料の XAFS スペクトルのみから構造を決めることは不可能に近い。標準試料のデータや理論計算から得られた結果や、時として他の実験から得られた結果も駆使することによって初めて未知試料の解析を行うことができる。放射光施設で実験をできるチャンスは限られており、研究対象とする試料の解析でどのような標準試料のデータが必要か、どのような計算が必要なのか、実験前に入念に決

めておく必要がある。もし、本稿を通じて XAS に興味を抱き、ご自身の研究でも使ってみたいと思って頂けたのであれば望外の喜びである。

【参考文献】

- 1) <http://www.feffproject.org/index-feffproject.html>
S. Zabinsky, J. Rehr, A. Ankudinov, R. Albers, and M. Eller, *Phys. Rev. B*, **52**, 2995 (1995).
- 2) <http://pfwww.kek.jp/jxs/>
- 3) T. Ohkubo, M. Nishi, and Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 14954 (2011).
- 4) <https://www.rigaku.com/ja/products/xrd/software/rex2000>
T. Taguchi, T. Ozawa, and Y. Yashiro, *Phys. Scr.*, **T115**, 205 (2005).
- 5) <http://bruceravel.github.io/demeter>
B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, **12**, 537 (2005).
- 6) 飯山拓, *Adsorption News*, **121**, 11 (2017).
- 7) J. W. Cook and D. E. Sayers, *J. Appl. Phys.*, **52**, 5024 (1981).
- 8) B. K. Teo, "EXAFS: Basic Principles and Data Analysis", Springer-Verlag, Berlin (1986).
- 9) 太田俊明 編, 「X 線吸収分光法－XAFS とその応用－」, アイピーシー (2002).
- 10) 日本 XAFS 研究会 編, 「XAFS の基礎と応用」, 講談社 (2017).
- 11) E. Stern, *Phys. Rev. B*, **48**, 9825 (1993).
- 12) 「XAFS/EELS による局所構造解析・状態分析技術」, 情報機構 (2014).
- 13) 大野治彦, 平野馨一 編, 「放射光ビームライン光学技術入門」, 日本放射光学会 (2008).
- 14) <http://pfxafs.kek.jp>
野村昌治, 「XAFS 実験ステーション利用の手引き」 (2001).

関連学会のお知らせ

実力養成分離技術研修コース (吸着技術の基礎マスター)

主 催：分離技術会

協 賛：日本吸着学会、化学工学会分離プロセス部会、材料界面部会、日本化学会

日 時：平成 29 年 11 月 22 日(水)、24(金)開催日にご注意ください。

会 場：東洋大学白山キャンパス 5 号館 (東京都文京区白山 5-28-20)

<http://www.toyo.ac.jp/site/access/access-hakusan.html>

吸着技術は物質の分離・除去・精製や材料の構造解析・性能評価など、さまざまな分野で使われています。吸着技術を用いるには、適切な吸着剤の選定と吸着材の性能を十分に発揮させる操作設計・制御も重要になります。恒例となりました、分離技術シリーズ「分かり易い吸着の測定と解析」(元本会会長、明治大学名誉教授 竹内 雍編著)をテキストに用いた吸着分離基礎研修を行います。講演と演習により代表的な吸着分離技術の基礎についてご紹介致します。吸着技術の基本を習得したい方、吸着技術でどのようなことが出来るのか把握したい方、吸着の研究・開発の取りかかり実験や測定に取り組もうとする方、これまで吸着技術に関わる研究・開発従事者で改めて基本を再確認し諸々の疑問を解決したい方などにお薦めです。個別の質問の時間も設けます。講習を全日修了後、学会公認の吸着技術研修修了証を発行致します。吸着の測定・評価技術をマスターする絶好の機会ですので、ぜひご利用下さい。参加登録者には演習用のエクセルファイルをお送りしています。

プログラム

第 1 日目

1. 吸着技術の基礎・データ取得と解析 (10:00~10:30)

(東洋大学教授) 清田 佳美 氏

はじめに、吸着技術の基礎となる事項(吸着剤の選定、吸着平衡、吸着現象モデル化、吸着速度、主要データ取得装置の形式と操作法など)の概要を説明する。

2. データ取得と解析法(回分吸着) (10:30~12:00)

(同上)

回分吸着法について吸着測定法と測定時の注意点、吸着等温線、吸着の時間的变化(減衰曲線)の解析から吸着機構や分離プロセスに必要な設計パラメータを求める方法を説明するとともに簡単な演習を行う。

3. データ取得と解析法(カラム吸着) (13:00~15:00)

(東京農工大学准教授) 徳山 英昭 氏

カラム吸着法について吸着測定法と測定時の注意点、破過曲線の解析から吸着機構や分離プロセスに必要な設計パラメータを求める方法を説明するとともに簡単な演習を行う。

4. 吸着分離プロセスの実際 (15:15~16:45)

(株式会社ダイセル CPI カンパニー生産部) 田辺 載 氏

移動層を用いた分離プロセスの例として、擬似移動層による分離の原理、プロセス設計、操作法から実際の適用例を紹介する。

第 33 回ゼオライト研究発表会

主 催：一般社団法人日本ゼオライト学会

共 催：岐阜大学

協 賛：一般社団法人日本粘土学会、公益社団法人石油学会、一般社団法人日本エネルギー学会、日本吸着学会、日本イオン交換学会、公益社団法人有機合成化学協会、公益社団法人日本化学会、一般社団法人触媒学会、公益社団法人化学工学会、日本地質学会、公益社団法人日本セラミックス協会、日本膜学会（予定、順不同）

後 援：岐阜観光コンベンション

日 時：2017 年 11 月 30 日(木)～12 月 1 日(金)

会 場：長良川国際会議場（〒502-0817 岐阜市長良福光 2695- 2、Tel：058-296-1200、<http://www.g-ncc.jp/>）

テーマ：ゼオライト、メソ多孔体、およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

講演の種類：

1) 特別講演（1 日目）

黒田 泰重 氏（岡山大）「ゼオライト空間を利用した新奇電子状態の創出（仮）」

一般公開講座（1 日目）

清水 慎一郎 氏（清水清三郎商店）

「鈴鹿の酒造り」

2) 総合研究発表（成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって、既発表の研究成果であっても、それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて 30 分）

3) 一般研究発表（未発表の研究成果の発表。討論を含めて 20 分）

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表のみ。PC は各自ご用意下さい。

講演申込：総合研究発表及び一般研究発表を募集いたします。総合研究発表及び一般研究発表の登壇者は日本ゼオライト学会会員に限ることとします（発表申込時入会申請中でも可）。7 月 1 日(土)よりゼオライト学会のホームページ上の講演申込フォームに従いお申し込みください。

また、若手優秀講演賞（学生部門及び一般部門）を設けます。学生会員の発表は自動的に学生部門にエントリーされます。一般部門は一般会員または法人会員の社員で 30 歳以下（2018 年 3 月 31 日時点）の学生でない会員の発表を対象としますが、エントリーを希望される方は講演申込フォームのエントリー希望欄にチェックしてください。総合研究発表・一般研究発表の別は問いません。

* Web 申込が利用できない場合には、2017 年 7 月 10 日(月)までに問い合わせ先までご連絡ください。

講演申込締切：2017 年 9 月 1 日(金)

予稿原稿締切：2017 年 10 月 31 日(火)（9 月中旬に執筆要領をお送りします。）

予稿送付先：zeolite@gifu-u.ac.jp（予定）

登録費：会員（主催ならびに協賛の学協会の個人会員、およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む）5,000 円、シニア会員・学生 2,000 円、非会員 10,000 円（予稿集代を含む。）

懇親会：11 月 30 日(木)講演終了後。参加費（未定）

問い合わせ先：

上宮 成之（岐阜大学、実行委員長）、近江 靖則（岐阜大学）

Tel&FAX：058-293-2583（上宮）、Tel：058-293-2037、FAX：058-293-2036（近江）、

E-mail：uemiya@gifu-u.ac.jp（上宮）、oumi@gifu-u.ac.jp（近江）

炭素材料学会 1 月セミナー

「伝導材料としての炭素材料～IoT 社会を拓くユニークなカーボン材料」

様々なものがインターネットにつながる IoT。ますます IT が進化する時代のニーズに合わせて、電子部品などの先進材料に対して軽量化、薄層化、小型化、ハイパワー化（高電圧・大電流）が求められています。これらを実現するための高電導材の開発が盛んに行われています。また、発熱量の大きな電子デバイスを用いる製品分野が広がるのに伴い、電子材料などから発生した熱を効率良く逃がす放熱材料のさらなる開発が求められています。

本セミナーでは高電導・熱伝導材料の開発を行っている企業の方々に自社の研究開発状況ならびに今後の展開などを講演していただきます。炭素材料研究、電子、エネルギーデバイスの開発などに取り組まれている方々の多数のご参加をお待ちしております。

日 時：平成 30 年 1 月 26 日(金)10：00～16：45

場 所：日本教育会館

(〒101-0003 東京都千代田区一ツ橋 2 - 6 - 2 TEL：03-3230-2831 URL：http://www.jec.or.jp/)

主 催：炭素材料学会

協 賛（予定）：日本化学会、電気化学会、応用物理学会、日本セラミックス協会、日本表面科学会

日本金属学会、日本吸着学会、日本 MRS、触媒学会、表面技術協会、フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会

定 員：80 名

参加費：正会員（協賛学協会含）・賛助会員 25,000 円、学生会員（協賛学協会含）5,000 円、
非会員 35,000 円、学生非会員 10,000 円（消費税及びテキスト代を含む）

プログラム

1. 10：00～11：00

グラフェンの視点から見た炭素材料の電気伝導および熱伝導

（法政大学）高井 和之

- 1) グラフェンの電子構造
- 2) グラフェンおよび炭素材料の電気伝導
- 3) グラフェンおよび炭素材料のフォノン構造
- 4) グラフェンおよび炭素材料の熱物性
- 5) おわりに

2. 11：00～12：00

炭素材料の熱伝導関連部品への適用可能性

（株）サーモグラフィティクス）竹馬 克洋

- 1) 高熱伝導性の炭素材料の特徴や構造
- 2) 用途及び市場動向
- 3) 熱対策部品への利用方法
- 4) 熱抵抗、信頼性評価
- 5) まとめ

3. 13：30～14：30

グラファイト・ポリマー複合体の新規作製法とその特徴および用途展開

（積水化学工業(株)）野里 省二

- 1) はじめに
- 2) 新規複合材料（エッジ剥離グラファイト／EE_xG）の作製方法と特性
- 3) 用途展開 1；リチウムイオン電池用導電性添加剤
- 4) 用途展開 2；リチウムイオン電池用負極材料

5) まとめ

4. 14:30~15:30

銅炭素複合材について

((株) アカネ) 砂本 健市

1) 銅炭素複合材の特性と利用

2) 天然黒鉛の表面改質

3) 複合材の焼結

4) 複合材の劣化

5) その他

5. 15:45~16:45

高熱伝導性グラファイトシートの特性と応用

((株) カネカ) 西川 泰司

1) グラファイトシートの作製

2) グラファイトシートの特性

3) グラファイトシートを用いた放熱技術

4) グラファイトの応用技術

申込方法: 郵便振替での支払を希望される方は、学会 HP から 1 月 11 日(木)までにお申込みください。

クレジットカードでの決済の場合、申込登録は、1 月 23 日(火)まで受付可能です。

学会 HP: http://www.tanso.org/contents/event/seminar/january_2018.html

登録完了後、郵便振替票付請求書をお送りさせていただきます。参加費は 1 月 18 日(木)までにご納入ください (払込期日厳守)。当日の申込みも会場にて受付けております。

■参加申込に関するお問い合わせはこちら

炭素材料学会 1 月セミナーヘルプデスク

E-mail: tanso-desk@bunken.co.jp

FAX: 03-5227-8632

<http://www.jec.or.jp/koutuu/>

至 飯田橋駅

至 水道橋駅西口

至 水道橋駅東口

至 御茶ノ水駅

九段下交差点

至 市ヶ谷

九段下駅

★ 交番

九段郵便局

六

リそな銀行

専大前交差点

靖国通り

城南信用金庫

日本教育会館

みずほ銀行

三菱東京UFJ銀行

キムラヤ 神保町交差点

神保町駅

岩波ホール

さくら通り

三井住友銀行

さくら通り

中環

神保町交番 ★

小学館

白山通り

学士会館

至 岩本町

駿河台下交差点

至 岩本町

至 神田

共立女子学園

共立講堂

学術総合センター

住友商事 竹橋ビル

毎日新聞社

竹橋駅

首都高速

丸紅

至 北の丸公園

至 大手町

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 29 年 10 月現在、50 音順)

株式会社アドール	エア・ウォーター株式会社
MHI ソリューションテクノロジーズ株式会社	
大阪ガス株式会社	大阪ガスケミカル株式会社
オルガノ株式会社	カルゴンカーボンジャパン株式会社
カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社	
株式会社キャタラー	株式会社クラレ
栗田工業株式会社	興研株式会社
JFE スチール株式会社	株式会社重松製作所
システムエンジニアサービス株式会社	水 ing 株式会社
株式会社島津製作所	株式会社西部技研
株式会社タカギ	大陽日酸株式会社
月島環境エンジニアリング株式会社	帝人ファーマ株式会社
東ソー株式会社	東洋紡株式会社
ニチアス株式会社	フタムラ化学株式会社
富士シリシア化学株式会社	マイクロトラック・ベル株式会社
ミドリ安全株式会社	ユニオン昭和株式会社
ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社	

編 集 委 員

委員長 松本 明彦（豊橋技術科学大学）

委 員 伊藤 博光（豊橋技術科学大学）

上村 佳大（産業技術総合研究所）

瀬戸山徳彦（株式会社豊田中央研究所）

飛騨野龍也（太陽日酸株式会社）

大場 友則（千葉大学）

近藤 篤（東京農工大学）

田中 秀樹（京都大学）

山根 康之（大阪ガスケミカル株式会社）

（五十音順）

Adsorption News Vol.31 No.3 (2017) 通巻 No.122 2017 年 10 月 31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 伊藤 博光（豊橋技術科学大学）

Tel : 0532-44-6815 Fax : 0532-44-6929 E-mail : hiro_ito@ens.tut.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 Akihiko MATSUMOTO

Graduate School of Engineering, Toyohashi University of Technology

1-1, Hibarigaoka Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, JAPAN

Tel : +81-53-244-6811 E-mail : aki@ens.tut.ac.jp

Editor

Hiromitsu ITO, Toyohashi University of Technology

Tel : +81-53-244-6815 E-mail : hiro_ito@ens.tut.ac.jp

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