

信州大学審査学位論文

疎水性ナノ空間内で形成する
ミクロ・メソスコピックな分子集団構造の解明

2018年3月

吉元 政嗣

信州大学大学院

総合工学系研究科 物質創成科学専攻

目次

1 緒言	1
1.1 吸着現象	1
1.1.1 吸着の歴史と概要	1
1.1.2 吸着に関連する2体間ポテンシャル	4
1.1.3 吸着媒の微視的な評価	5
1.2 制限空間内の分子間構造	6
1.3 本研究の目的	8
2 理論	9
2.1 X線, 中性子回折の違い	9
2.2 広角散乱(回折)	11
2.2.1 広角X線散乱測定データの補正	12
2.2.2 測定データの強度の規格化	13
2.2.3 コンファインド系の液体の散乱プロファイルの導出	17
2.2.4 中性子散乱測定データの変換	18
2.2.5 中性子散乱における吸収因子の補正	19
2.2.6 非干渉性散乱, 反跳因子の補正	22
2.2.7 吸着状態の構造因子の算出	23
2.2.8 示差動径分布関数解析法	25
2.3 小角散乱	26
2.3.1 小角散乱の基礎理論	26
2.3.2 Debye-Bueche(DB)理論	27
2.3.3 コントラスト変調法	30
2.3.3.1 散乱長密度	31
2.3.4 多孔質材料の散乱長密度の決定	32
2.4 Hybrid Reverse Monte-Carlo(HRMC) モデリング	32
2.4.1 HRMC モデリングの概説	32
2.4.2 細孔径分布を考慮したHRMC モデリング	37
2.4.2.1 部分構造因子の係数の算出	37
2.5 容量法における吸着量の算出	39
2.5.1 吸着量測定装置	39
2.5.2 測定手順	39
2.5.3 吸着量の計算	41
3 実験	43
3.1 活性炭素纖維	43
3.1.1 活性炭素纖維の前処理	44
3.2 吸着質	44

3.2.1	窒素・アルゴン吸着等温線測定	44
3.2.2	蒸気吸着等温線測定	44
3.2.3	X線散乱測定	45
3.2.4	中性子散乱測定	45
3.2.5	小角中性子散乱測定測定	45
3.3	測定装置	46
3.4	X線散乱測定	46
3.4.1	2成分吸着系	47
3.4.2	活性炭素纖維-アルゴン吸着系	48
3.5	中性子散乱測定	49
3.5.1	中性子全散乱測定	50
3.5.2	中性子小角散乱測定(SANS測定)	50
3.6	窒素, アルゴン吸着等温線測定	51
3.6.1	全自動容量法吸着量測定装置	51
3.6.2	細孔径分布の計算	51
3.7	蒸気吸着等温線測定	53
3.8	熱重量測定	53
3.9	HRMC法	54
3.9.1	活性炭素纖維- CCl_4 系	55
3.9.2	活性炭素纖維-2成分混合系	55
3.9.3	活性炭素纖維-Ar系	56
4	結果・考察	57
4.1	窒素吸着等温線	57
4.1.1	細孔パラメータの算出	58
4.1.2	QSDFT法による細孔径分布(PSD)の算出	62
4.2	A20- CCl_4 系	63
4.2.1	中性子散乱測定結果	64
4.2.2	HRMC法を用いた細孔内 CCl_4 の分子間構造の考察	68
4.3	A10-水・エタノール2成分吸着系	75
4.3.1	広角X線散乱測定結果	76
4.3.2	広角中性子散乱測定結果	80
4.3.3	HRMC法の結果	82
4.3.3.1	$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0$ (純水)の分子間構造	83
4.3.3.2	$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ (純エタノール)の分子間構造	86
4.3.3.3	バルクの水・エタノール混合溶液の結果	91
4.3.3.4	水・エタノール2成分吸着状態	96
4.3.4	HRMC法から求めた分子間構造の考察	104
4.3.4.1	$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30$ の吸着状態	105
4.3.4.2	$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60$ の吸着状態	105

4.3.4.3	$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90$ の吸着状態	105
4.3.5	ポテンシャルからの水・エタノール2成分吸着系の考察	106
4.4	A10 - 水・シクロヘキサン2成分吸着系	108
4.4.1	広角中性子散乱測定結果	108
4.4.2	CV-SANS 測定	111
4.5	PSD を考慮した HRMC 法の計算方法の確立	124
4.5.1	アルゴン吸着等温線	124
4.5.1.1	細孔パラメータの算出	125
4.5.1.2	QSDFT 法を用いた PSD の算出	125
4.5.1.3	窒素吸着等温線との比較	127
4.5.2	X 線散乱測定	129
4.5.2.1	FSDP の解析	130
4.5.2.2	相関距離, ξ と I_0 からの考察	134
4.5.2.3	構造因子と示差動径分布関数からの検討	139
4.5.2.4	$\phi = 0.90$ の時の分子間構造の検討	142
4.5.3	HRMC 法を用いたモデリング	143
4.5.3.1	A 20 の細孔充填率依存性	145
4.5.3.2	PSD を考慮した HRMC 法で再現した分子間構造の検討	150
5	総括	153
5.1	A20 - CCl ₄ 系	153
5.2	A10 - 水・エタノール混合系	154
5.2.1	単成分水の吸着状態	155
5.2.2	単成分エタノールの吸着状態	156
5.2.3	水・エタノール混合吸着状態	157
5.2.3.1	$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30$ の吸着状態	157
5.2.3.2	$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60$ の吸着状態	157
5.2.3.3	$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90$ の吸着状態	158
5.3	A10 - 水・シクロヘキサン系	158
5.4	ACF - Ar 系	160
謝辞		163
参考文献		164

1 緒言

1.1 吸着現象

1.1.1 吸着の歴史と概要

吸着は我々の生活に密接に関係している重要な現象であり、古くから除湿・脱色や脱臭など物質の精製や分離、不要物の除去などに利用されてきた。吸着を利用し始めた歴史は古く、古代エジプトでは木綿、絹などの動植物性纖維の染色や飲食物の脱色精製が行われてきた。アジアでは中国長沙市で発見された西暦前 178 年の豪族の古墳「馬王堆」で木炭を用いた防水に利用されていた。C. W. Sheele(1773 年)によって木炭にガスが吸着することが初めて観察された。その後多くの研究者らによってさまざまな物質の各種ガスや液体の吸着性が盛んに研究され、20 世紀前半に I. Langmuir、J. W. McBain と S. Brunauer らの研究で吸着科学の基盤が確立された [1], [2]。

吸着は、表面や界面に接している物質の濃度がバルクとは異なる現象である。吸着される物質を吸着媒(adsorbent)、吸着する物質を吸着質(adsorbate)という。吸着現象は、関わる分子の相状態により固体 - 気相、固体 - 液相、固体 - 固体、液相 - 気相、液相 - 液相に分類される。さらに、吸着媒 - 吸着質間の相互作用により化学吸着と物理吸着に分類される。化学吸着は化学反応を伴う不可逆的な吸着現象であり、吸着時に発生する吸着熱は数百 kJ mol^{-1} になる。一方物理吸着は、化学反応を伴わない可逆的な吸着現象であり、吸着熱は大きくても数十 kJ mol^{-1} になる。本研究で吸着と述べる場合、多孔質固体への気体の吸着を指すものとする。

実在する多くの物質は構造の欠陥などから少なからず細孔を有している。その中でも特に、粘土鉱物やシリカゲル、ゼオライトや活性炭といった物質には非常に多くの細孔が含まれている。細孔へのガスの吸着の振る舞いは、細孔のサイズ w によって大きく異なることが知られている。 $w < 2 \text{ nm}$ の細孔はミクロ孔と呼ばれている。ミクロ孔の中でも分類があり、

$w < 0.7 \text{ nm}$ のミクロ孔をウルトラミクロ孔 (ultra micropore) といい、 $0.7 \text{ nm} < w < 2 \text{ nm}$ までのミクロ孔をスーパーミクロ孔 (super micropore) という。ウルトラミクロ孔とスーパーミクロ孔の境界線は窒素分子 2 層分の厚さに対応している。ミクロ孔へのガスの吸着は表面からのポテンシャルが重なることで非常に強くなる。 $2 \text{ nm} < w < 50 \text{ nm}$ の細孔をメソ孔といい、この大きさの細孔へのガスの吸着では多分子層吸着に引き続いて毛管凝縮 (capillary condensation) 現象が起こることが知られている。 $50 \text{ nm} < w$ の細孔をマクロ孔といい、このサイズの細孔になると窒素吸着等温線を用いた細孔の評価が非常に困難となる [3]。細孔のサイズとその呼び方を Table. 1 にまとめる。

Table 1. 細孔の分類 [3], [4]

pore type	pore size
ミクロ孔	$w < 2 \text{ nm}$
ウルトラミクロ孔	$w < 0.7 \text{ nm}$
スーパーミクロ孔	$0.7 \text{ nm} < w < 2 \text{ nm}$
メソ孔	$2 \text{ nm} < w < 50 \text{ nm}$
マクロ孔	$50 \text{ nm} < w$

固体への気体の吸着量 (n) は圧力 (P) と温度 (T) と気体の種類、分子と固体表面との相互作用と比表面積に強く依存している。固体と吸着分子の相互作用を調べる方法は、 T を一定にして、 n と P の関係を調べる方法 (吸着等温線測定) がある。蒸気を用いる場合は測定温度での飽和蒸気圧 (P_0) で規格化した相対圧 (P/P_0) を用いる。吸着等温線は、S. Brunauer、L.S. Deming、W.E. Deming 及び E. Teller によって初めて典型的な 5 種類に分類された (BDDT の分類)[5]。現在では BDDT の分類に K. S. Sing が 1 つの型を加えた 6 種の吸着等温線の分類が、International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) で定義されている [4]。Figure. 1 にその形状を示す。

I 型の吸着等温線は、ミクロ孔を有する多孔質材料へのガス吸着に見られる。II 型の吸着

等温線は非多孔質材料へのガス吸着が示すことが知られている。III型やV型の吸着等温線は、固体と吸着ガス間の相互作用が非常に小さい時に現れる。IV型の等温線は多孔質材料がメソ孔を有するときに見られる。VI型の吸着等温線は極めて滑らか(表面からのエネルギーが均一)な表面に対する希ガスや窒素が吸着するときに見られる形状である。VI型の吸着等温線が階段状になるのは、表面への多分子層吸着が層ごとに段階的に起こるためである[3]。

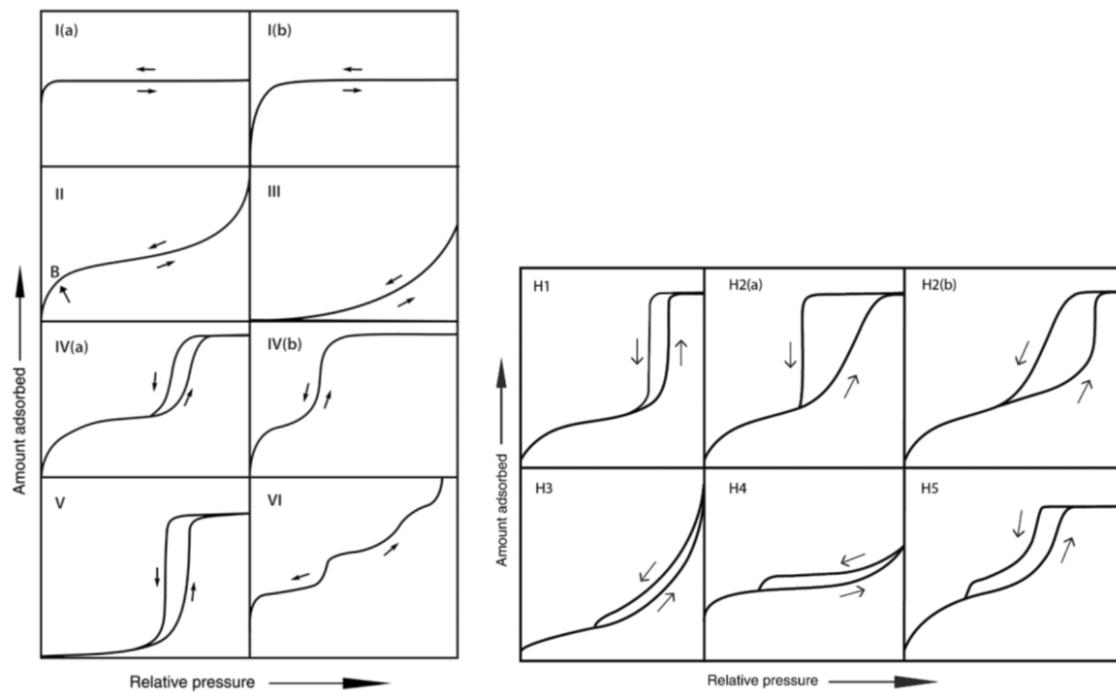


Figure 1. 吸着等温線の IUPAC による分類(左: I~IV 型の吸着等温線, 右: ヒステリシスの分類)[3], [4]

多孔質材料の評価には 77 K における窒素吸着等温線測定が一般的に用いられる。窒素分子は無極性分子であり、吸着質 - 吸着質間の相互作用が小さく多孔質材料の細孔の評価に適していると考えられている。測定した窒素吸着等温線測定から、細孔容量、比表面積と細孔径分布 (Pore size Distribution, PSD) を求めることが出来る。近年では、密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT) を応用した non localized DFT (NLDFT) 法や quench solid DFT (QSDFT) 法を用いることでより精確な細孔径分布を得ることが出来るようになってき

た [6], [7], [8], [9]。

1.1.2 吸着に関する 2 体間ポテンシャル

固体に対する分子の物理吸着では、吸着媒 - 吸着質、吸着質 - 吸着質間の相互作用が寄与していると考えられる。Equation. 1 に表記されているように分子間の相互作用ポテンシャルは London の分散力 φ_D と斥力によるポテンシャル φ_R 、静電相互作用ポテンシャル φ_E の線形結合で表記される [10]。

$$\varphi = \varphi_D + \varphi_R + \varphi_E \quad (1)$$

その中でも特に φ_D と φ_R で表記される London の分散力と斥力は合わせて考えられることが一般的であり、Equation. 2 で示す 12, 6 Lennard - Jones (LJ) ポテンシャルの形状で表記される。 r^{-12} の項は斥力項を表し、 r^{-6} の項は引力項を表している。LJ のポテンシャル曲線の例を Figure. 2 に示す。LJ ポテンシャル曲線がゼロを示す距離は 2 つあり、1 つは $r = \infty$ で 2 つ目は $r = \sigma$ である。一般的に σ は原子の van der Waals 直径に一致する。 ε は原子間のポテンシャルの溝の深さを示すパラメータであり、 $U(1.12\sigma) = -\varepsilon$ となる。

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (2)$$

$\sigma/\text{\AA}$: 分子の大きさを示すパラメータ
 ε/K : ポテンシャルの深さを表すパラメータ

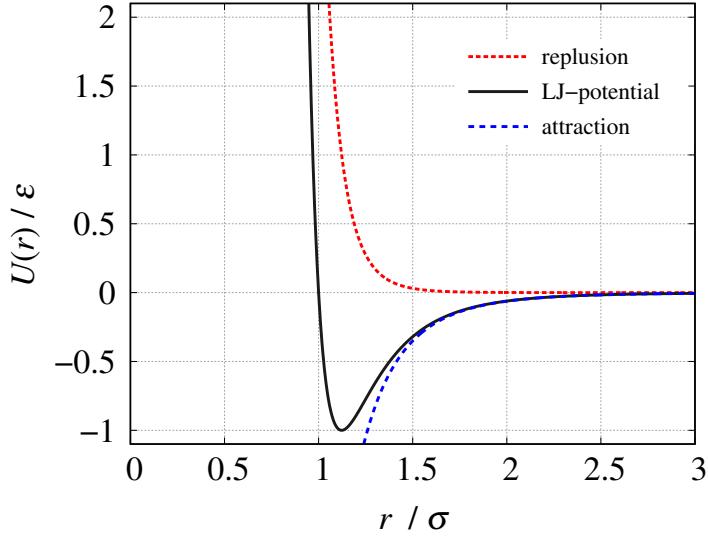


Figure 2. 12, 6 Lennard - Jones, LJ ポテンシャル曲線

φ_E は静電相互作用 (Coulombic force) であり、Equation. 3 で示される。式中に示す $q q'$ は電荷、 ε_0 は真空での誘電率である。

$$\varphi_E = -\frac{qq'}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad (3)$$

1.1.3 吸着媒の微視的な評価

Figure. 3 に示した微視的な活性炭のモデルのように活性炭の細孔はスリット状に近似でき、六角網面の積層はグラファイトに近似できる。このことから、表面と吸着分子間のポテンシャルは Steele's 10 - 4 - 3 ポテンシャルで表される [11]。2つのグラファイト面に挟まれたスリット型細孔中のポテンシャル曲線のグラファイト面間隔 z 依存性を Figure. 4 に示す。細孔径が広い時は極小値が二つあるが、 $w \leq 0.80 \text{ nm}$ 未満の細孔では極小値が一つになりポテンシャルの溝が深くなっているのが分かる。

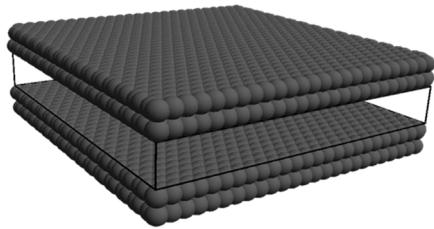


Figure 3. 活性炭のスリット状細孔モデル

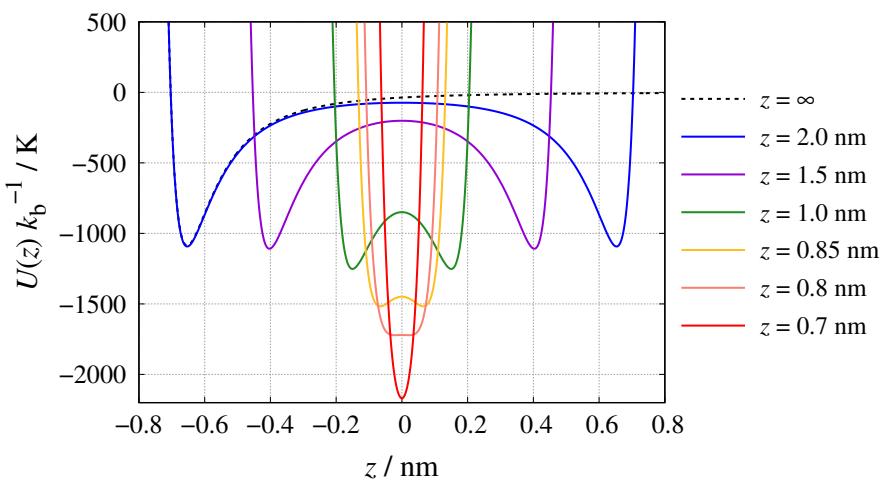


Figure 4. カーボン細孔内における Steele's 10 - 4 - 3 ポテンシャル曲線 [11]

1.2 制限空間内の分子間構造

多孔質材料の評価や表面との相互作用の大きさは吸着等温線測定から議論できることを前節で述べてきた。また吸着に伴う熱量の議論は DSC, DTA 測定により行うことが出来るが、これらの測定から得られるのはマクロな情報であり、ミクロな情報である分子間構造の情報を得るには異なる測定法を用いなければいけない。細孔内の分子間構造もバルク同様に、X 線・中性子散乱測定、X 線吸収端近傍構造 (EXAFS)、NMR 等の測定から検討することが出来る。規則性メソポーラスシリカ MCM 41 内に吸着した窒素分子という単純な系であっても未だ詳細な分子間構造は明らかになっていない。A. K. Soper らは窒素吸着の多

分子層における 1 層目は表面の影響を強く受けた吸着相を形成し、表面と窒素分子の長軸が平行となるような吸着相を形成しているが、2 層目以降は窒素分子の配向性がなくなっていくことを中性子散乱実験とシミュレーション結果によって報告している [12]。O. Sel らは、中性子小角散乱測定から MCM 41 の表面ラフネスが窒素が吸着していくことを実験的に明らかにした [13]。私たちの生活に最も身近な液体である水が細孔内に閉じ込められた時の分子間構造も古くから検討されている。疎水性表面を有する活性炭細孔内に吸着した水の分子間構造はバルクの水に比べ水素結合構造が発達していることが報告されている [14], [15], [16]。活性炭の細孔への水の吸着過程の X 線小角散乱測定による解析は、表面官能基近傍に水のクラスターが形成され成長することによって、細孔内へ水が吸着されていくことや測定温度によって形成されるクラスターが異なることが報告されている [17], [18], [19]。また、低温でも明確な相転移点を示すことはなく細孔内では温度に対し連続的に構造が変化している等も X 線小角散乱測定から明らかになっている [20]。親水性を示すメソポーラスシリカ (MCM 41 や SBA 15) 内の水は、親水性の界面と水素結合構造を形成しているもののバルクの水で形成される四面体構造が歪みその傾向は細孔径が小さいほど顕著になり、冷却することによって歪んだ水素結合構造が一部分再構築されることも明らかとなった [21]。また、単分子層で吸着した水は温度の影響をほぼ受けない事も報告されている [21], [22]。中性子準弾性散乱測定や NMR 測定からメソポーラスシリカ内の水の動的構造情報も測定されており、細孔内の水の拡散や回転運動がバルクに比べると小さな値を示すことが知られている [23], [24], [25]。

静的構造や動的構造がバルク状態と大きく異なる要因は、細孔の閉じ込め効果や細孔内の分子が表面と多く接することによって表面 - 分子間の相互作用が大きくなるためであると考えられている。さらに細孔の形状や空間の大きさも静的構造や動的構造に大きな影響を与えると考えられる。

X線散乱測定からは炭素(C)や酸素(O)の構造情報を、中性子散乱測定からは水素(H or D)に関連する構造情報が得られる。散乱原子によっての大きさの異なるX線散乱実験と中性子散乱実験を行った。実測した構造情報(構造因子, $S(Q)$)を用いて、Hybrid reverse Monte-Carlo法を用いて擬2次元細孔に分類される活性炭の細孔内に吸着した分子の分子間構造について検討した。用いた解析法の詳細は2章で述べる。

1.3 本研究の目的

本研究の目的は、X線・中性子散乱測定により疎水性ナノ空間内の詳細なミクロ・メソスコピックの分子間構造を検討することである。

活性炭素纖維に四塩化炭素(CCl_4)を吸着させ中性子散乱測定を用いて、細孔内に閉じ込められた分子の回転運動がバルクに比べどのように変化しているのかを検討した。

続いて2成分吸着状態の分子間構造について検討した。2成分吸着状態に与えるさまざまな要因のなかでも特にバルクで混合している/相分離しているという要因に重点を置いた。バルクで混合する水エタノール系と、バルクで相分離する水・シクロヘキサン系について、X線・中性子散乱測定、Hybrid reverse Monte-Carlo(HRMC)法により検討した。

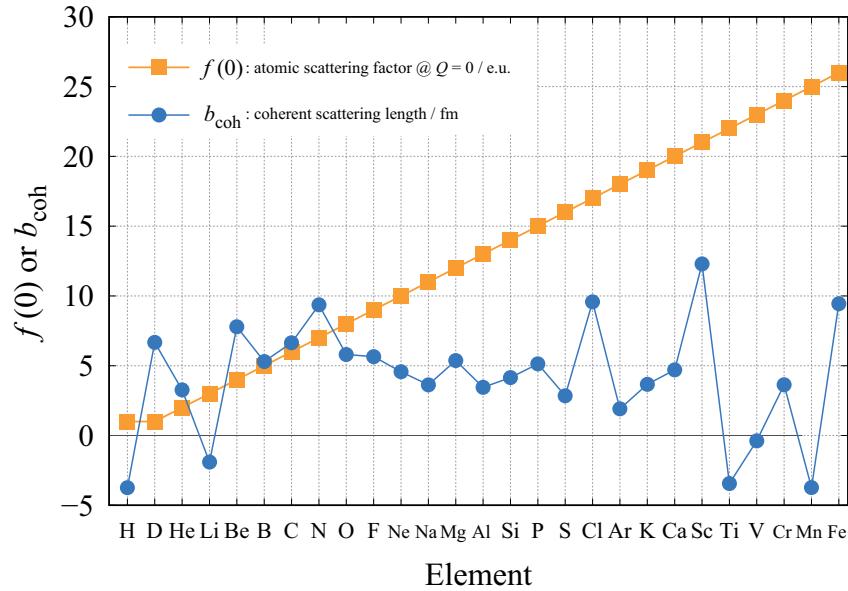
分子間構造に与える細孔径分布の影響を考慮するために、単原子分子であり活性炭の表面との相互作用を引力と斥力のみで表現できるアルゴン分子を活性炭細孔内に吸着させ、X線散乱測定により実測した構造情報に対し吸着等温線から算出した細孔径分布から異なる3つの細孔を用いたHRMC法により分子間構造の計算を行った。

2 理論

2.1 X線, 中性子回折の違い

物質による散乱や吸収などは、試料に照射する電磁波 / 粒子線と物質中の粒子との相互作用によって決定される。本研究で主に扱う X 線は電磁波であり、中性子線は粒子線である。X 線は主に物質内の電子との電磁的相互作用によって散乱が起こるため、X 線散乱 (X-ray scattering) では物質内の電子密度分布状態の情報を得ることができる。中性子は原子核と相互作用し散乱が起きるため、中性子散乱 (neutron scattering) では物質内の原子核の分布状態の情報を得ることができる。中性子散乱は核散乱と磁気散乱と呼ばれる 2 種の散乱を生じる。前者は中性子と原子核との相互作用によるためすべての原子核に対して散乱が起るが、後者は中性子と原子の磁気モーメントとの相互作用によるもので、磁気モーメントを有する磁性原子がある場合のみに起こる散乱である。中性子散乱では、原子核の位置、運動状態についての情報と磁性原子の情報を得ることができる。本論文では、中性子散乱と記してある場合前者の核散乱から生じる散乱を指す。

前述の通り X 線は電子と相互作用することにより弾性散乱が生じると、原子による X 線散乱の散乱振幅は原子散乱因子 $f(Q)$ (Q , 散乱ベクトル Equation. 4 参照) で示され散乱能は概ね電子数の 2 乗に比例する。そのため、X 線散乱実験では軽元素の構造情報が得られにくい。一方、中性子散乱は、原子核と相互作用によって散乱が生じるため各元素の散乱能は原子番号に依存せず原子種によって異なる。各元素に対する原子散乱因子の $Q = 0$ の値 $f(0)$ と干渉性散乱長 b_{coh} を Figure. 5 を比較する。

Figure 5. X 線原子散乱因子 $f(0)$ と中性子干渉性散乱長 b_{coh} と各元素の相関図

各元素の $f^2(0)$, b_{coh} , b_{inc} , σ_{coh} , σ_{inc} , σ_{abs} を Table. 2 に示す。 $\sigma (= 4\pi b_i)$ は散乱断面積である。

Table 2. X 線と中性子の散乱能の違い ([26] 参照)

element	$f^2(0)$	b_{coh} / fm	b_{inc} / fm	σ_{coh} / barn	σ_{inc} / barn	σ_{abs} / barn
H(¹ H)	1	-3.74	25.274	1.7583	80.27	0.3326
D(² H)	1	6.67	4.04	5.592	2.05	0.000519
C	36	6.65	--	5.551	0.001	0.0035
N	49	9.36	11.01	0.5	1.9	
O	64	5.83	--	4.232	0.0008	0.00019
Cl	289	9.5770	--	11.5257	5.3	33.5

$$\text{fm} = 10^{-15} \text{ m}, \text{barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$$

Table. 2 より、本研究で中性子散乱を利用するこの利点は水素原子の散乱能が非常に大きいことである。このため、X 線散乱と中性子散乱測定プロファイルを組み合わせることで、水素原子の構造情報を含んだ分子間構造の検討を行うことが出来る。中性子散乱における重水素(D)の散乱能は、散乱長が正の値を持ち、かつ炭素や酸素の散乱能に匹敵し

ている。非干渉性散乱 (incoherent scattering) は測定したプロファイルのバックグラウンドを大きくしてしまう。H は D に比べると 40 倍近く非干渉性散乱断面積が大きく、反跳因子 (recoil effect) の影響もでてくるため、全散乱測定を行う場合は、重水素化した試料を用いるべきである。

2.2 広角散乱(回折)

液体・溶液や非晶質(結晶以外という観点でまとめて非晶質物質とする)のイメージというのは基本的に"乱れた系"である。しかし、"nm オーダー" で見たときには非晶質物質の構成分子の持つ形や分子同士の相互作用を反映した構造が存在している。その構造を調べるためにには結晶構造解析と同様に、広角散乱測定が強力な手段である。一般的に広角散乱実験は、散乱ベクトル (Q , 小角散乱の場合は q が用いられることが多い) に対する強度測定である。散乱ベクトル Q と測定波長、散乱角の関係を Equation. 4 に示す。

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (4)$$

θ : 散乱角
 λ : X 線, 中性子の波長

しかし非晶質物質の構造解析は、結晶の解析法とは大きく異なっている。それは以下にあげる 2 点が大きな理由である。1 つ目は、結晶の散乱パターンが逆格子空間で決まったところでしか値を持たないのに対して、非晶質物質のプロファイルは連続関数となる点である。low Q 領域に比較的散乱強度の強いシャープなピーク (しばしば First sharp diffraction peak, FSDP と表現される) が出現し、ブロードな第 2, 3 ピークが現れ、high Q 領域にはハローパターン (halo) が現れる。多原子分子性液体の場合は、FSDP は系内の平均構造情報が含まれており、ハローパターンには分子内の結合情報が含まれている。2 つ目は、単結晶の回折実験では 3 次元の結晶構造から 3 次元構造情報が得られるのに対して、非晶質物質の

場合、"nm オーダー" では 3 次元的な構造も存在しているが実験で捉えることのできるのは時間的・空間的に平均化された 1 次元の構造情報である。

ここまで説明したように、広角散乱実験のプロファイルから構造因子を算出することで、示差動径分布関数に変換することができる。次節以降は X 線・中性子散乱プロファイルから構造因子を算出するまでの過程を示す。

2.2.1 広角 X 線散乱測定データの補正

先ほど述べた通り、非晶質物質の散乱プロファイルは全体的にブロードな連続関数として現れるため大強度・高分解能の散乱実験が必然的に求められる。構造因子をフーリエ変換するときの、打切り効果に伴う誤差をできるだけ小さくするためになるべく広範囲の散乱プロファイルを測定する必要がある。従って、本研究における広角散乱の実験では波長が短く、高い Q 領域まで測定ができる Mo K α 線 ($\lambda_{K\alpha} = 0.0710730 \text{ nm}$) を用いた。利用する X 線の波長がなるべく単色となり、X 線の散乱強度が減衰しないようにするために K β フィルターを用いた X 線の単色化方法を採用した。Table. 3 に Cu 管球と Mo 管球から生じる X 線の K α , K β 線の波長と K β フィルターを示す。

Table 3. X 線の K α , K β 線の波長と使用した K β フィルター

element	K α^* / nm	K α_1 / nm	K α_2 / nm	K β / nm	K β filter
Cu	0.1541838	0.1540562	0.1544390	0.1392218	Ni
Mo	0.0710730	0.0709300	0.0713590	0.0632288	Zr

*K α_1 線に K α_2 の強度の 2 倍の重みをつけ平均したものを K α 線の波長とした

測定結果の散乱強度は、原子数等で規格化されておらず任意の単位で表されている。構造因子 $S(Q)$ を求めるには、いくつかの補正が必要である。測定した X 線散乱プロファイルには、吸収因子 $A(\theta)$, 偏光因子 $P(\theta)$, セルの形状因子 $G(\theta)$ が含まれている。各補正因子と

測定データ $I_{\text{obs}}(Q)$ の関係は Equation. 5 のようになる。以降の補正は、文献 [27] - [30] を参考した。

$$I_{\text{obs}}(Q) = I'_{\text{obs}}(Q) \cdot P(\theta) \cdot A(\theta) \cdot G(\theta) \propto (I_{\text{coh}}(Q) + I_{\text{inc}}(Q)) \quad (5)$$

$I_{\text{coh}}(Q)$: 干渉性散乱, $I_{\text{inc}}(Q)$: 非干渉性散乱

吸収因子 $A(\theta)$ について示す。透過法で平板試料の場合は、Equation. 6 に示す関数となる。

$$A(\theta) = \frac{1 - \exp[-\mu t(\sec 2\theta - 1)]}{\mu t(\sec 2\theta - 1)} \quad (6)$$

μ : 線吸収係数 t : 試料の厚み

偏光因子 $P(\theta)$ について示す。本研究では、K β フィルターで透過した X 線を用いたので、散乱角 θ に対しては Equation. 7 で与えられる。

$$P(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (7)$$

形状因子 $G(\theta)$ は、X 線の散乱角に対して光路長が異なることに対する補正である。ここではセルは完全に平板であると仮定すると Equation. 8 で与えられる。

$$G(\theta) = \frac{1}{\cos \theta} \quad (8)$$

2.2.2 測定データの強度の規格化

前述の補正をした散乱強度 $I'_{\text{obs}}(Q)$ は、 $(f_{\text{coh}}(Q) + f_{\text{inc}}(Q))$ に比例するが、まだ任意の単位で表されている。high Q 領域 ($Q \geq 100 \text{ nm}^{-1}$) の散乱強度は、分子間構造と分子内構造の干渉の影響が小さく個々の原子からの散乱の単なる和で表すことができる。high Q 領域の理論散乱強度は Equation. 9 で表される。

$$\begin{aligned}
 I'_{\text{high}Q} &= I_e N \left\{ \sum_m f_m^2(Q) + \sum_m (z_m - \sum_j f_{mj}^2(Q)) \right\} \\
 I'_{\text{obs}}(Q) &= k I'_{\text{high}Q}
 \end{aligned} \tag{9}$$

$f_m(Q)$ は m 番目の原子の原子散乱因子であり、括弧内の第 1 項は干渉性散乱を、第 2 項は非干渉性散乱を表している。 z_m は m 番目の原子の原子番号である。 $f_{m,j}(Q)$ は原子内の電子の構造因子を表している。また、第 2 項に含まれている $\sum_j f_{m,j}^2(Q)$ は近似的に Equation. 10 で表すことができる。

$$\sum_j f_{mj}^2(Q) = \frac{f_m^2(Q)}{z_m} \tag{10}$$

上述の理論により、high Q の測定した散乱強度の high Q 領域における値 $I'_{\text{obs}}(Q)$ を Equation. 9 の数値に等しくなるように k を決めることで、測定強度を絶対強度に規格化することができる。Equation. 11 に規格化条件を示す。

$$\begin{aligned}
 I'_{\text{obs}}(Q) &= \sum_m f_m^2(Q) + \sum_m (z_m - f_m^2(Q)) \\
 60 \leq Q \leq 120 \text{ nm}^{-1}
 \end{aligned} \tag{11}$$

Equation. 11 を用いて、X 線の強度を規格化した例を Figure. 6, 7 に示す。

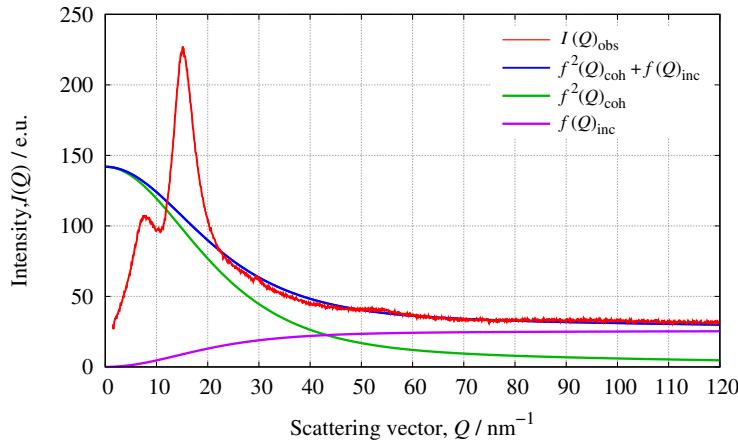


Figure 6. 強度を規格化したバルクのエタノールの散乱曲線

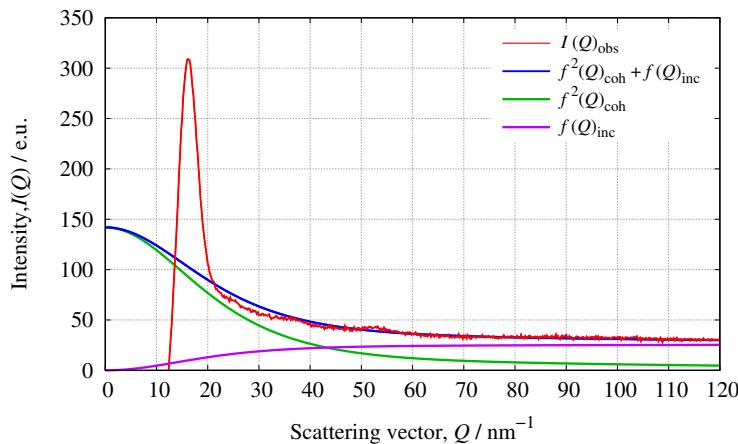


Figure 7. 強度を規格化したコンファインド系のエタノールの散乱曲線

$I'(Q)_{\text{obs}}$: 規格化した散乱強度, $f_{\text{coh}}^2(Q)$: 干渉性散乱, $f_{\text{inc}}(Q)$: 非干渉性散乱

規格化した散乱強度からの構造因子($S(Q)$)の導出では、導出モデルの違いから2つの $S(Q)$ を求めることが可能である。1つ目は電子雲の広がりを取り除いている構造因子(Faber-Ziman型構造因子)である[31]。2つ目は電子雲の広がりを考慮した構造因子である。

Faber-Ziman型構造因子の導出の式をEquation. 12に示す。Faber-Ziman型構造因子はEquation. 11により強度を規格化した散乱強度に対して、 $f_{\text{coh}}^2(Q)$ で割ることで電子雲の広

がりを除去したものである。電子雲の広がりを除去することでピークの分離はよくなり、より r の小さな相関まで論じることが出来るようになる。しかし、Faber-Ziman 型構造因子は high Q 側の強度が大きくなってしまうことからフーリエ変換に伴う打切り誤差が大きくなってしまう。フーリエ変換の打切り誤差を改善するために窓関数 (window function) の導入を行う [30]。窓関数の係数がフーリエ変換時に与える影響については、**2.2.8** 節で詳細に論じる。

$$S(Q) - 1 = \frac{I'_{\text{obs}}(Q) - \left\{ \sum_m f_m^2(Q) + \sum_m (z_m - \sum_j f_{mj}^2(Q)) \right\}}{\sum_m f_m^2(Q)} \quad (12)$$

次に、電子雲の広がりを考慮した $S(Q)$ の導出式を Equation. 13 に示す。Equation. 12 と異なる部分は、右辺の分母の $\sum_m Z_m^2$ である。 $\sum_m Z_m^2$ で規格化することで、含まれる分子 1 個当たりの大きさになるようにしている。電子雲の広がりを考慮した規格化方法は、Faber-Ziman 型構造因子を導出した場合とは異なり high Q 側の値は小さな値となる。したがって、フーリエ変換した時に、 r が大きくなても、フーリエ変換の打切り誤差に伴う「うねり」の影響が小さくなる。電子雲の広がりを考慮した構造因子から求めた示差動径分布関数は、長距離までの分子性液体の配列等を論じるときには有用である。なぜなら、長距離までの配列を論じるときは分子内の相関よりも分子間の相関がどのようにになっているのかを論じることが多いからである。

$$S(Q) - 1 = \frac{I'_{\text{obs}}(Q) - \left\{ \sum_m f_m^2(Q) + \sum_m (z_m - \sum_j f_{mj}^2(Q)) \right\}}{\sum_m Z_m^2} \quad (13)$$

Faber-Ziman 型構造因子を用いるのか電子雲の広がりを考慮した構造因子を用いるのかは、目的に応じた選択を行うべきである。本研究では、X 線散乱プロファイルから求めた $S(Q)$ と中性子散乱プロファイルから求めた $S(Q)$ の比較を行うために Faber-Ziman 型構造因子を用いている。上述で説明した測定した X 線散乱プロファイルの解析・補正手順を Figure. 8 に示す。

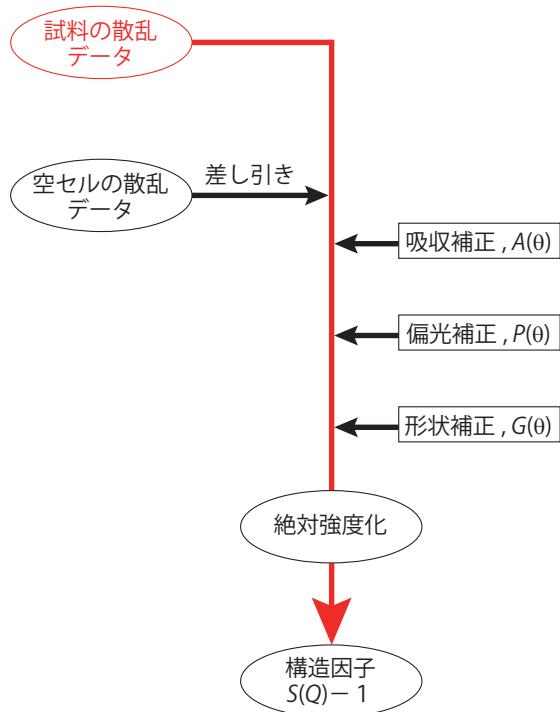


Figure 8. 測定した X 線散乱プロファイルの解析・補正の流れ

2.2.3 コンファインド系の液体の散乱プロファイルの導出

多孔質材料に吸着した液体の散乱プロファイルの導出は T. Iiyama らによって報告されている方法を参照した [32], [21]。多孔質材料に吸着した液体の散乱プロファイルは、Equation. 14 に示されている項が含まれている。Equation. 14 中の I_{s-s} の項は未吸着の多孔質材料の散乱プロファイルである。実測した散乱プロファイルから未吸着の多孔質材料の散乱プロ

ファイルを差し引くことにより後ろ2つの項のみを求めることが出来る。差し引いた散乱プロファイルをコンファインド系液体の散乱プロファイルとした。実際の導出例を Figure. 9 に示す。

$$I_{\text{obs}} = I_{\text{s-s}} + I_{\text{s-a}} + I_{\text{a-a}} \quad (14)$$

- s-s: 多孔質材料のみからの散乱プロファイル,
- s-a: 固体とコンファインド系の液体間からの散乱プロファイル,
- a-a: コンファイド系の液体のみからの散乱プロファイル

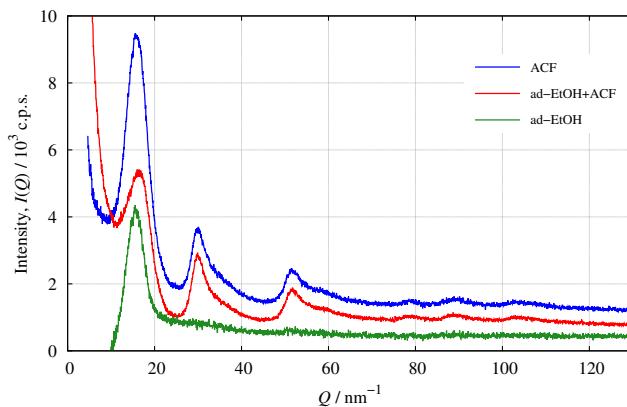


Figure 9. 活性炭の散乱プロファイルとの差し引きによって求めた吸着した分子の散乱プロファイル

2.2.4 中性子散乱測定データの変換

J-PARC では検出器の位置を固定し試料から散乱された個々の波長 λ (エネルギー) の関数として測定する。Figure. 10 (a) のパルス中性子源の特徴は高強度な白色中性子が短い時間間隔で繰り返し出てくる点である。中性子のエネルギーを測定するために TOF (time of flight, 中性子の飛行時間/ μ s) 法を用いている。検出器で検出された中性子の時間 t と試料から検出器までの距離 L から中性子の速度 ($v = L / t$) を計算することが出来る。また、中性子線は粒子線であるためド・ブロイの式 (the de Broglie equation) を用いることで中性子

の飛行速度から波長を算出することが出来る。ド・ブローイの式を Equation. 15 に示す。 h はプランク定数 ($= 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$)、 $p (= mv)$ は運動量、 m は中性子の質量 ($= 1.675 \times 10^{-27} \text{ kg}$)、 v は中性子の飛行速度を示す。

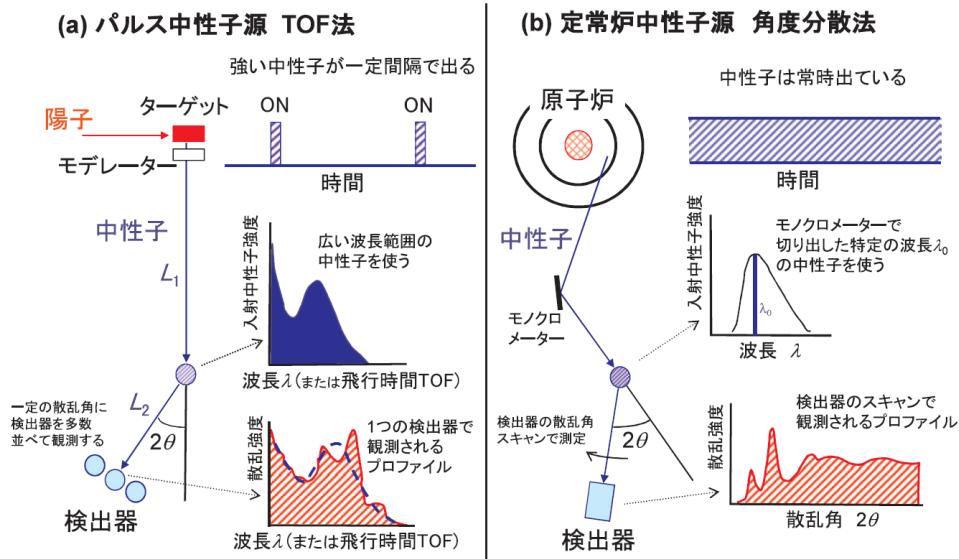


Figure 10. 中性子回折・全散乱法の原理

(a) パルス中性子源 TOF 法、(b) 定常原子炉中性子源 角度分散法 ([33] 内 Figure. 9 より抜粋)

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (15)$$

波長から散乱ベクトル Q への変換は Equation. 4 を用いることで行うことができる。測定した中性子散乱プロファイルには、非干渉性散乱因子、反跳因子、吸収因子が含まれている。次節からこれらプロファイルに含まれている因子の補正について説明していく。

2.2.5 中性子散乱における吸収因子の補正

核種により中性子に対する吸収断面積 σ_{abs} が異なる。吸収断面積が小さい核種しか含まれていない時には核種による吸収の影響を無視することが出来る。しかし、吸収断面積の大きい核種が系内に存在する場合には吸収補正を行わなければいけない。Figure. 11 に各元

素の吸収断面積を [26]、Table. 4 に我々の系で取り扱う系の吸収断面積 (σ_{abs}) の値を示す。

σ_{abs} の値は NIST(National Institute of Standards and Technology) の Neutron scattering lengths and cross sections を参照した。

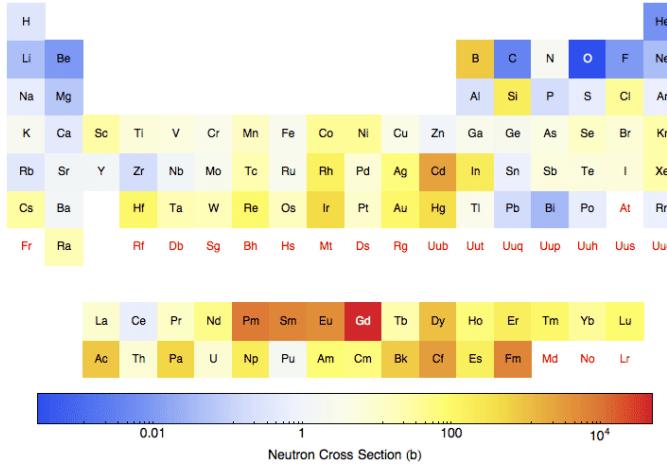


Figure 11. 元素の周期律と吸収断面積の関係 ([34] 参照)

Table 4. 各元素の吸収断面積 σ_{abs}

	H	D	C	O	Cl
$\sigma_{\text{abs}} / \text{barn}$	0.3326	0.000519	0.0035	0.00019	33.5

$\text{barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$

C: ¹²C, ¹³C, O: ¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O, Cl: ³⁵Cl, ³⁷Cl の各核種の吸収断面積に各核種の存在分率をかけた平均値を用いている

中性子のエネルギーが $E = 1 \text{ eV}$ 以下の範囲において、中性子の吸収断面積は中性子の飛行速度に反比例する。これを $1/v$ 則 ($1/v$ law) という [33], [35], [36]。また、測定強度と補正強度の間には Equation. 17 に示す関係が成立する。

$$I = I_0 \exp(-\sigma_{\text{ads}} l A_d) \quad (16)$$

$$\sigma_{\text{ads}} = \frac{v_0 \sigma_0}{v} \quad (17)$$

$$A_d = \frac{\rho N_a}{M_w} \quad (18)$$

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{v_0 \sigma_0}{v} l \frac{\rho N_a}{M_w}\right) \quad (19)$$

Equation. 19について両辺対数を取ると次式になる。

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\frac{v_0}{v} \sigma_0 l \frac{\rho N_a}{M_w} \quad (20)$$

I_0 : 補正後の中性子散乱強度, I : 測定した中性子散乱強度

σ_{abs} : v m/s における吸収断面積, σ_0 : $v_0 = 2200$ m/s における吸収断面積

l : 中性子の透過距離, M_v : 原子質量, ρ : バルク密度

N_a : アボガドロ定数, A_d : 原子数密度

試料セル内の重量等は既知の値であるので、中性子の照射体積に含まれている、原子数比を計算し Equation. 19 内に代入し、吸収補正曲線を計算した。測定データから補正曲線を割ることにより吸収補正を行った。

Figure. 13 に例として活性炭素繊維 - CCl₄ 吸着系における吸収補正前後と活性炭のみの t.o.f. データを示す。 I_0 のグラフの概形は水平となり吸収補正がうまくいっていることが分かる。

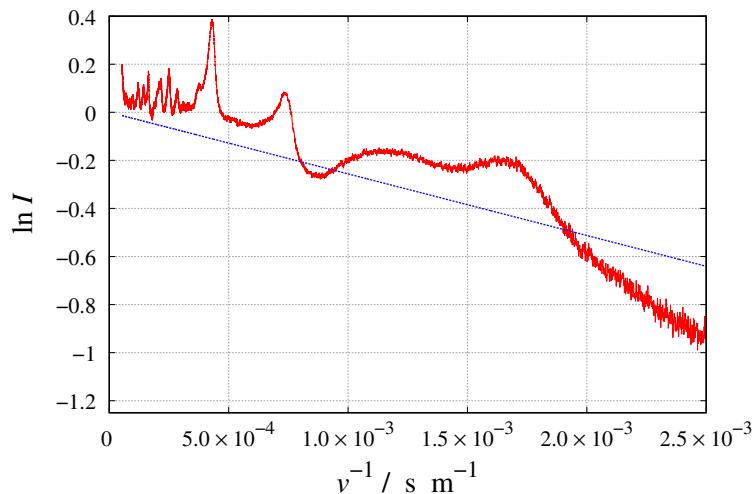


Figure 12. 測定プロファイルと吸収補正直線

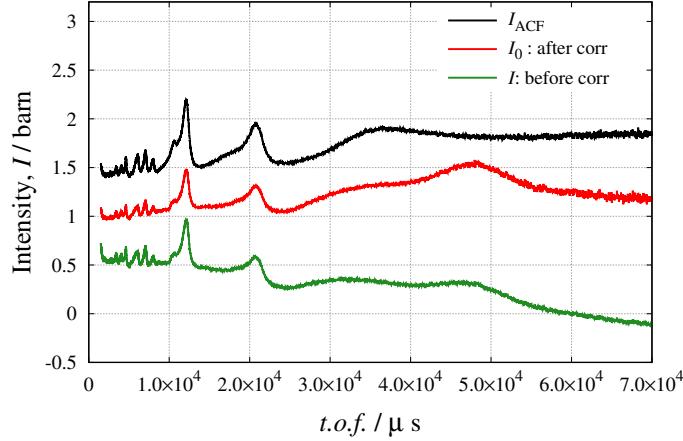


Figure 13. 吸収補正前後の中性子散乱プロファイル

黒: 活性炭, 赤: 吸収補正後の ND プロファイル, 緑: 吸収補正前の ND プロファイル

2.2.6 非干渉性散乱, 反跳因子の補正

ND 測定の結果には、主に軽水素 (H) による非干渉性散乱と反跳因子による影響が残つており補正しなければならない。非干渉性散乱と反跳因子の補正是多項式近似した Placzek の補正を用いた [37]。一般的に非干渉性散乱は、low Q 領域において $\exp(-Q^2)$ の関数で表される散乱として現れ、反跳因子は、high Q 領域において 2 次関数で近似される形でプロファイルに現れる。[36] この 2 つの因子の補正式を次式に示す。

$$S(Q)_{\text{corr}} - 1 = I(Q)_{\text{exp}} - \{t(Q) + f(Q)\} \quad (21)$$

$$t(Q) = \alpha \exp(-\beta Q^2) + \gamma \quad (22)$$

$$f(Q) = -\delta Q^2 \quad (23)$$

$t(Q)$ は非干渉性散乱、 $f(Q)$ は反跳因子の補正項である。ここで、 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ はフィッティングパラメータである。補正曲線は測定値に対して非線形最小 2 乗法によって求めた。フィッティングした結果を Figure. 14 に示す。

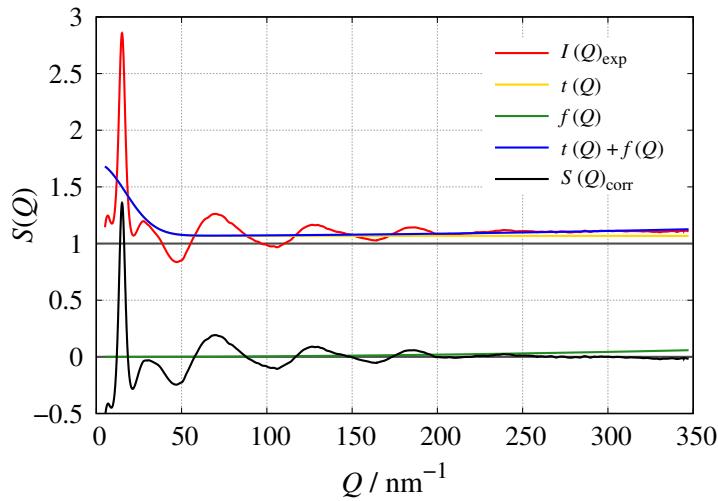


Figure 14. フィッティング関数による中性子散乱プロファイル補正

2.2.7 吸着状態の構造因子の算出

中性子散乱プロファイルから吸着状態の分子の散乱プロファイルの導出方法は X 線散乱プロファイルから導出する方法と同じである [32], [21]。中性子散乱プロファイルから、吸着したエタノール分子の散乱プロファイルを求めている過程を Figure. 15 に示す。

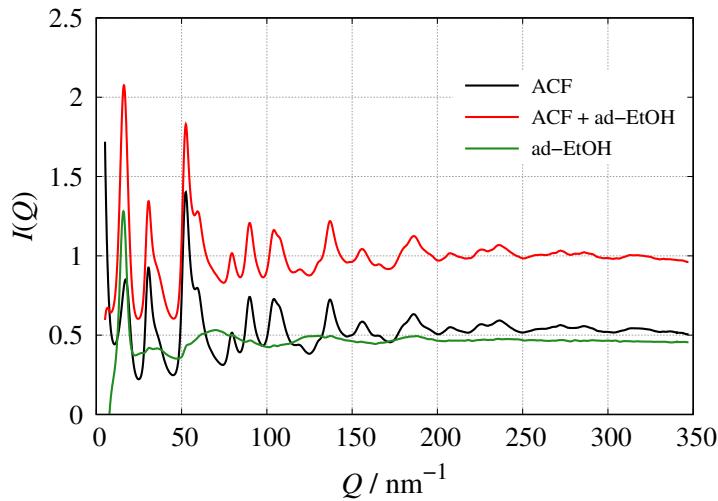


Figure 15. 吸着状態のエタノールの散乱プロファイルの導出過程

中性子散乱の場合、散乱長は散乱ベクトルに対して一定値である。中性子散乱測定データ

タにおける high Q 領域 (本研究では $200 \text{ nm}^{-1} \leq Q \leq 350 \text{ nm}^{-1}$) の強度の平均値で規格化することで吸着状態の分子の構造因子を求めた。測定データを $I(Q)$, high Q 領域の平均値を α とすると Equation. 24 で表すことができる。

$$S(Q)_{\text{ad}} = \frac{I(Q)}{\alpha} \quad (24)$$

Equation. 24 を用いて求めた吸着状態の分子の $S(Q)$ を Figure. 16 に示す。

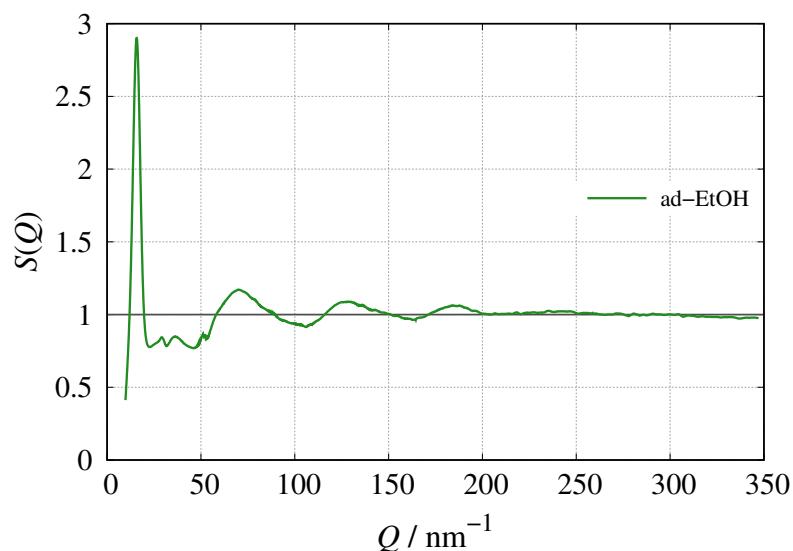


Figure 16. 強度補正を行った後に活性炭のプロファイルとの差し引きで求めた吸着状態の構造因子 $S(Q)$

2.2.8 示差動径分布関数解析法

非晶質や液体の構造解析では示差動径分布関数がよく用いられる。示差動径分布関数は、実測により求めた構造因子 $S(Q)$ をフーリエ (Fourier) 変換することによって仮定なしに得ることが出来る。吸着状態の分子間構造を議論する上では非常に有力な解析法であると言える。

$$4\pi r^2 (\rho_r - \rho_0) = \frac{2r}{\pi} \int_0^{Q_{MAX}} Q (S(Q) - 1) \exp(-\beta Q^2) \sin Qr dQ \quad (25)$$

実際のフーリエ変換は測定値の範囲が有限であり、 Q_{MAX} での突然の打切りによって、導出した示差動径関数には打切り誤差に伴う「小さなうねり」が生じる。このうねりは、 r が大きくなるほど顕著になってくる。この打切り誤差を少なくするために、 $\exp(-\beta Q^2)$ で表される窓関数を導入する。窓関数が示差動径分布関数に与える影響を Figure. 17 に示す。

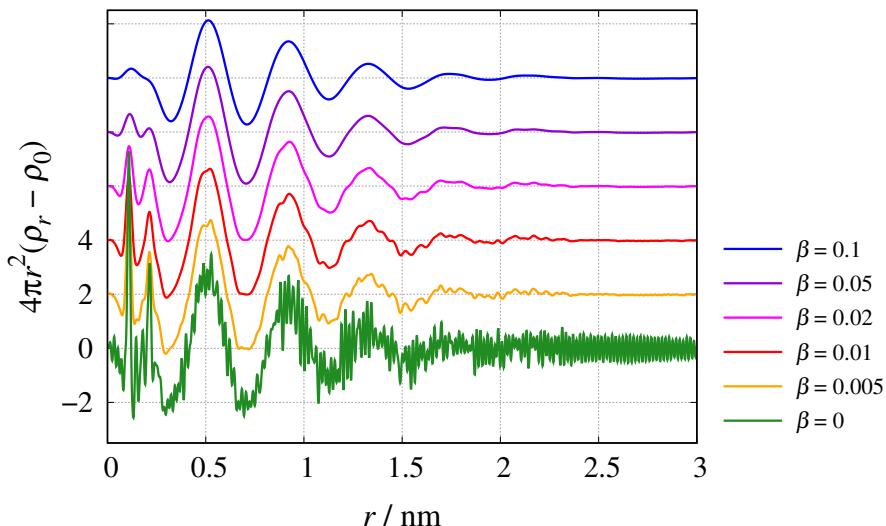


Figure 17. バルクのエタノール示差動径分布関数の収束因子の依存性

窓関数を全く導入しない場合、導出した示差動径分布関数には小さなうねりが多く入っているのが分かる。一方窓関数の係数を大きくした場合必要なピークを消してしまってい

ることが分かる。本研究では窓関数の β の値は0.01~0.05の値を用いている。

2.3 小角散乱

小角散乱はおおむね散乱角5°以下程度に現れる緩慢な散乱現象である。波長数Å程度のX線や中性子を光源とするX線小角散乱(Small angle X-ray scattering, SAXS)や中性子小角散乱(Small angle neutron scattering, SANS)からは、10 nm - 数ミクロン程度の大きさの構造情報が得られる。このサイズオーダーには一般的にミセル、コロイド、高分子、生体分子などが含まれる。K. Nishikawaらによって散乱体の形状が明確でない超臨界流体の小角散乱の適用がなされた。この適用によって小角散乱で測定する散乱体の形状が明確に定義できない場合でも、密度揺らぎ(density fluctuation)の観点から小角散乱のデータをより定量的な解釈が行えるようになった[38]。

2.3.1 小角散乱の基礎理論

等方性試料に対して単色X線を入射した場合、散乱強度は散乱角のみに依存しているので散乱ベクトル q のみで議論できる。粒子に対して単色X線を入射した場合X線は粒子内の電子で散乱されるが、干渉効果により強め合う角度は大きい粒子の方がより小さくなる。その結果大きな粒子の小角散乱のほうが小さな粒子の小角散乱に比べ早く減衰する。

q は大きさの逆数の次元を持つので、小さな q の領域はより大きなサイズに対応した散乱が現れ、大きな q の領域はより小さなサイズの構造に対応した散乱が現れる。各点からの散乱波の重ね合わせが散乱強度だとすると、散乱強度はEquation. 26となる。

$$I(q) = \left\langle \left| \int (\rho_r - \rho_0) \exp(-iq \cdot r) dV_r \right|^2 \right\rangle \quad (26)$$

ここで、 ρ_r は距離 r における系内の電子数密度(中性子散乱の場合は散乱長密度2.3.3.1

節参照)、 ρ_0 は $r = \infty$ の時の系内の平均密度、 q は散乱ベクトル、 $\langle \rangle$ は空間平均を表している。小角散乱で得られる情報は系内の"密度揺らぎ"である。小角散乱の解析から得られるのは測定した散乱体の密度と、形状に関係した情報を得ることとなる。

2.3.2 Debye-Bueche(DB) 理論

散乱体が孤立していない場合の散乱について考える。散乱体が孤立していない場合の例として、K. Nishiakwa らによって超臨界流体や溶液系の小角散乱の解析がある。多孔体のような固体、気体相が孤立していない場合は 2 相混合での連続相モデルを用いる必要がある [17], [39]。DB 理論によると $q = 0$ 近傍における散乱強度は、Equation. 27 で示される。

$$I(q) = \frac{I_0}{(1 + \xi^2 q^2)^2} \quad (27)$$

これより縦軸を $I(q)^{-1/2}$ 、横軸を q^2 とした Debye-Bueche プロットを行うことにより、2 つの物理量、 $q = 0$ における散乱強度 I_0 と相関距離 ξ を求めることが出来る。

$$I_0 = (\text{intercept})^{-2} \quad (28)$$

$$\xi = \sqrt{\frac{\text{slope}}{\text{intercept}}} \quad (29)$$

I_0 は系内の密度ゆらぎ ($(N)^2/\langle N \rangle$) に直接関連した物理量となっている。相関距離 ξ は 2 相の混ざり具合を表す物理量である。

本研究の場合は、固体相 (solid phase)、および吸着相 (adsorbed phase) または空隙相 (void phase) の 2 相系の DB-モデルにより解析を行った。相関距離 ξ のモデルの詳細と Equation. 27 の導出を行う [17]。長さ r の測定子を考える。この測定子をランダムに測定系の中に置いたとき測定子の両端がどの相にあるかは、4 つの組み合わせがある。固体相を s、空隙相を v とし、その確率を $p_{ss}(r), p_{sv}(r), p_{vs}(r), p_{vv}(r)$ で表現する ($p_{ss} + p_{sv} + p_{vs} + p_{vv} = 1$)。測定

子が最初に異なる相を見出す確率はそれぞれの相の体積分率 (ϕ_s, ϕ_v^0) に等しい。 ϕ_s は固相の体積分率、 ϕ_v は真空状態での空隙の体積分率となる ($\phi_s + \phi_v^0 = 1$)。Equation. 30 のように記述できる。

$$\begin{aligned} P_{ss}(r) &= \frac{p_{ss}(r)}{\phi_s}, \quad P_{sv}(r) = \frac{p_{sv}(r)}{\phi_v} \\ P_{vv}(r) &= \frac{p_{vv}(r)}{\phi_v^0}, \quad P_{vs}(r) = \frac{p_{vs}(r)}{\phi_v^0} \end{aligned} \quad (30)$$

4つの確率関数は独立ではなく、 $P_{ss}(r) + P_{sv}(r) = 1$ などの条件を満たさなければならぬ。そのため4つの確率関数は、Equation. 30 のように体積分率と1つの関数 $R_0(r)$ (規格化された相関関数)で表すことが出来る。 $R_0(r)$ は $R_0(r) = 1, R_0(\infty) = 0$ となる関数であるが、DB理論では以下のような指数関数で表現される。

$$R_0(r) = \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \quad (31)$$

$$\begin{aligned} P_{ss}(r) &= \phi_s + \phi_v^0 R_0(r), \quad P_{sv}(r) = \phi_v^0 - \phi_v^0 R_0(r) \\ P_{vv}(r) &= \phi_v - \phi_s^0 R_0(r), \quad P_{vs}(r) = \phi_v^0 + \phi_v^0 R_0(r) \end{aligned} \quad (32)$$

Equation. 32 で示される確率関数の r 依存性を Figure. 18 に示す。 $r = 0$ では同一相の確率関数 (P_{ss}, P_{vv}) は 1 となり、異種相の確率関数 (P_{sv}, P_{vs}) は 0 となる。 r が大きくなるに従い構造の相関がなくなり、同一相は各相の体積分率となり、異種相はもう一方の相の体積分率と等しくなる (P_{sv} は ϕ_v^0 に等しく、 P_{vs} は ϕ_s に等しい)。

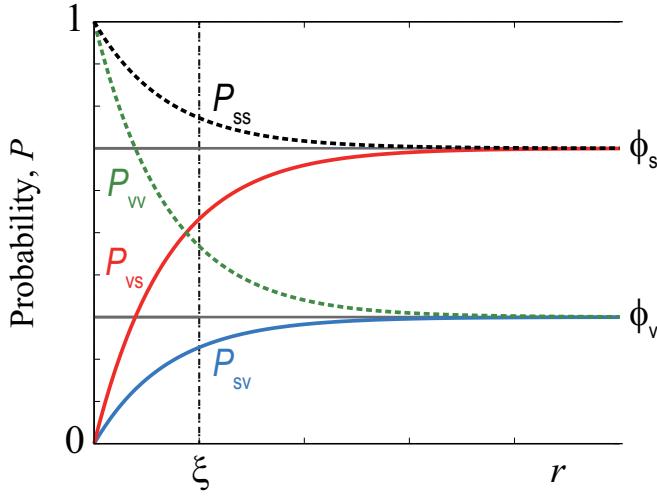


Figure 18. Debye-Bueche 理論における確率関数と相関距離, ξ の関係 ([17] 参照)

P_{ss} : 固体相 - 固体相間の確率関数, P_{vv} : 空隙 - 空隙間の確率関数
 P_{sv} : 固体相 - 空隙間の確率関数, P_{vs} : 空隙 - 固体相間の確率関数

これらの確率関数から、散乱強度 ($I(q)$) が求まる。

$$\begin{aligned}
 I(q) &= V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\sin qr}{qr} dr \\
 &= 4\pi V \phi_s \phi_v (\rho_s - \rho_v)^2 \int_0^\infty r^2 \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) dr \\
 &= 4\pi V \phi_s \phi_v (\rho_s - \rho_v)^2 \frac{2\xi^3}{(1 + \xi^2 q^2)^2}
 \end{aligned} \tag{33}$$

ここで、 V は比例定数、 ρ_s, ρ_v は各相の密度である。Equation. 33 中において $q = 0$ の時の散乱強度を I_0 とすると、Equation. 29 が得られる

相関距離 ξ からは 2 つの相のそれぞれの平均の長さ (l_s : 固体相の長さ, l_v : 空隙の長さ) を求めることが出来る [17], [40]。これは Figure. 19 に示すように、系に直線を引いたときにそれぞれの領域を横切るときの測定子の長さの平均値に相当する。2 相のみを考える場合は単純に、Equation. 34 のようになる。

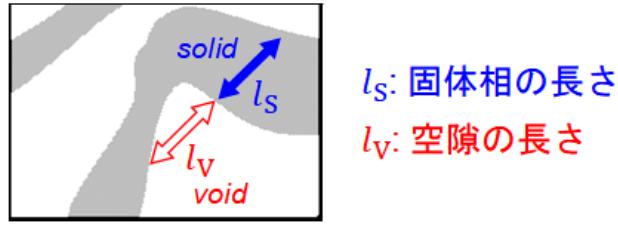


Figure 19. 相関距離, ξ と体積分率, ϕ_i から求まる各相(各領域)の平均距離 l_i [17]

$$l_s = \frac{\xi}{\phi_v^0}, \quad l_v = \frac{\xi}{\phi_s} \quad (34)$$

Equation. 34 は、係数比較から Equation. 32 の泰ラー展開した際の r の 1 次の項の係数の逆数として導出される。

2.3.3 コントラスト変調法

小角散乱は Equation. 26 にしたがって起こる。その部分の $\rho_r - \rho_0$ は散乱コントラスト(単純にコントラストとも言われる)と呼ばれている。このコントラストを水素の同位体効果によってコントロールする実験をコントラスト変調中性子小角散乱(contrast variation small angle neutron scattering, CV-SANS)という。CV-SANS 測定は多成分系の小角散乱を行う上で非常に強力なツールであり、中性子小角散乱(SANS)実験の主要な適用法となっている。CV-SANS は特定の相の散乱長密度を目的の散乱長密度に変化させることで、SAXS では困難だった必要な部分構造因子の直接測定を行うことができる。実験値から構造を直接議論することができるので、多成分系の構造解析で非常に強力な測定法として知られている。

2 成分系に対するコントラストの変化の模式図を Figure. 20 に示す。このように、溶媒のコントラストを変調させることで、測定対象の物質を強調して測定することができ、物質と溶媒のコントラストがマッチした散乱長密度では理論上測定される小角散乱強度は 0

となる。

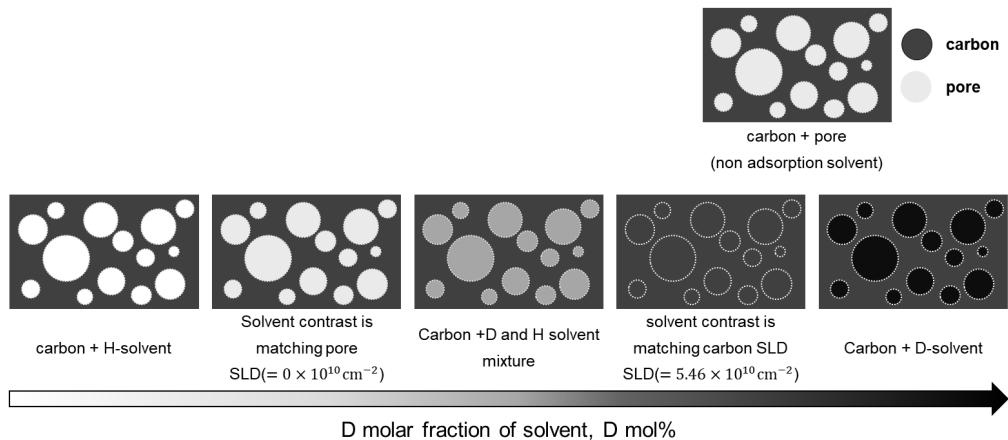


Figure 20. 溶媒の SLD を変化させた時の系内のコントラスト変化

本研究では、CV-SANS を 2 成分吸着系に適用し、吸着相のうち片方の成分の散乱長密度を多孔質材料にもう片方の成分の散乱長密度を 0(空隙の散乱長密度がゼロであるため)に制御し、2 成分吸着状態のメソスケールにおける構造情報を実測した。

2.3.3.1 散乱長密度

散乱長密度とは散乱強度に直接関係する物理量であり物質によって固有の値を示す。散乱長密度は Equation. 35 で定義される。

$$\text{SLD} = \frac{\sum_i^N b_i}{V_m} \quad (35)$$

ここで、 b_i は各原子の干渉性散乱長であり、 V_m は照射体積であり、 N は V_m 中に含まれる粒子数である。 V_m は系内の密度 ρ と原子量を用いて表すと、Equation. 36 のように表される。

$$V_m = \frac{M}{\rho N_a} \quad (36)$$

Equation. 36 を Equation. 35 に代入すると、Equation. 37 になる。

$$\text{SLD} = \frac{\rho N_a \sum_i^N b_i}{\sum_i^N M_i} \quad (37)$$

この式を用いて軽水 H_2O の散乱長密度を求める $\text{SLD}_{\text{H}_2\text{O}} = -0.561 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ となり、重水 D_2O の散乱長密度は、 $\text{SLD}_{\text{D}_2\text{O}} = +6.335 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ となる。水の場合は軽水、重水を混合することによって軽水と重水の値の間のコントラストをつけることができる。

2.3.4 多孔質材料の散乱長密度の決定

多孔質材料の真密度を求める方法は He による浮力測定やピクノメータを用いた密度測定方法がある。しかし、どの方法を用いても多孔質材料の正確な密度情報を得ることは非常に難しい。CV-SANS の実験では多孔質材料の散乱長密度を実測することができる。 $q = 0$ における小角散乱は系内のコントラストに比例している。

$$I_0 \propto (\rho_i - \rho_j)^2 \quad (38)$$

多孔質材料に吸着させた液体の SLD を様々な値に変化させ、 I_0 を SLD に対してプロットを行い極小値を求めることで多孔質材料の散乱長密度を得ることができる。SLD を変化させた場合の散乱強度の変化の例を Figure. 21 に示す。

2.4 Hybrid Reverse Monte-Carlo(HRMC) モデリング

2.4.1 HRMC モデリングの概説

近年のコンピューターの計算技術の発展により、Grand Canonical Monte-Carlo(GCMC) 法等を用いた吸着状態の分子間構造の検討が盛んに行われている。しかし、GCMC 法の場合、

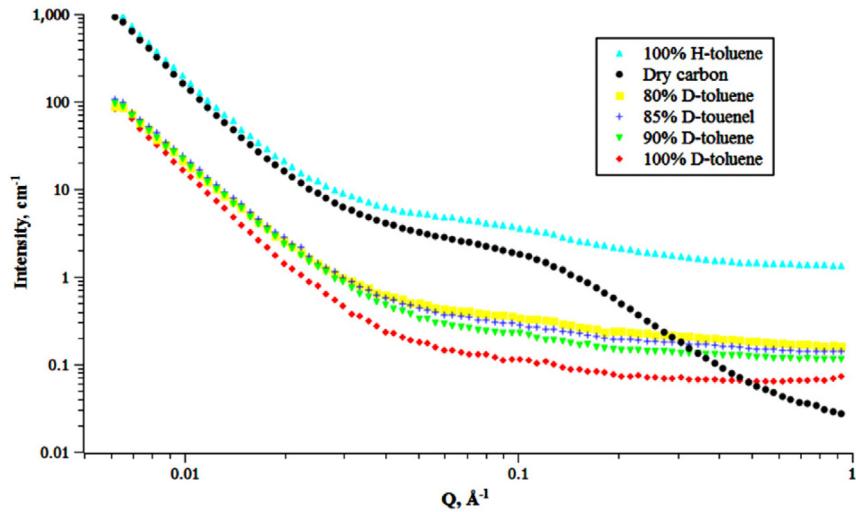


Figure 21. 種々の SLD における SANS プロファイル ([43] 内 Figure. 4 抜粋)

与えた分子のポテンシャルモデルによって分子間構造が決定してしまうために、実在の分子間構造を検討することができない。

実測した構造因子を再現するためのモデリング方法はいくつかあり、液体・非晶質の場合は大きく分けて Reverse Monte-Carlo(RMC) モデリングと empirical potential structure refinement(EPSR) モデリングの 2 つの手法がある。RMC モデリングは R. L. McGreevy らによって開発されたモデリング方法であり測定した散乱プロファイルに合うように非晶質物質の配置を決定していく手法である [41]。近年では、粒子間のポテンシャルを加味した Hybrid Reverse Monte-Carlo 法が用いられることにより、より現実系に近い非晶質の構造モデリングの構築が可能となってきている。EPSR モデリングは、A. K. Soper らによって開発された RMC モデリングをベースにしたモデリング方法である [42]。RMC モデリングでは粒子内のパラメータは (LJ パラメータの ε, σ) を変更することはしないが、EPSR モデリングでは、粒子内の LJ パラメータを変更しながら分子間構造の最適化を行う。

本研究では、分子内の LJ パラメータ等はバルク状態に比べ大きく変化しておらず、分子が細孔に閉じ込められることの効果により分子間構造が変化していると考えたため、HRMC

モデリングにより、コンファインド系の分子間構造のモデリングを行い、実測したデータの定量的な解釈を試みた。

バルク状態の分子間構造のモデリングは一般的に x 軸、 y 軸、 z 軸の長さが等しいセルを用いる。活性炭細孔は"nm オーダー"で見たときはスリット状細孔にモデルとされているため、コンファインド系の分子間構造のモデリングは z 軸方向を制限したスリット状細孔を用いた。

本研究で用いた HRMC モデリングの手順を以下に示す。

Step.1

分子の初期配置から計算した構造因子を $S(Q)_{\text{old}}$ とする。初期配置に対し、分子の挿入(Insert), 削除(Delete), 並進(Move), 回転(Rotation)の試行を乱数により選択して実行し新規の分子配置を求める。試行後、新規の分子間構造より求めた構造因子を $S(Q)_{\text{new}}$ とする。

Step.2

実験値 $S(Q)_{\text{obs}}$ と、シミュレーションにより求めた構造因子 $S(Q)_{\text{old}}$ 、 $S(Q)_{\text{new}}$ から残差 2 乗和 $R_{\text{old}}(p)$ 、 $R_{\text{new}}(p)$ を求める。 p は試行により求めた分子配置を示す。残差 2 乗和を求める式を Equation. 39 に示す。また、試行前の分子配置から得られる系内のポテンシャルを E_{old} とし、同様に試行後の分子配置から得られる系内のポテンシャルを E_{new} とする。 $R_{\text{old}}(p)$ と $R_{\text{new}}(p)$ 、および E_{new} と E_{old} の比較を行い、 $R_{\text{new}}(p) < R_{\text{old}}(p)$ かつ $E_{\text{new}} < E_{\text{old}}$ である時、新規の分子配置を採択しその分子配置を初期配置として、Step.1 に戻り試行を行う。

$$\begin{aligned} R_{\text{old}}(p) &= \sum_Q (S(Q)_{\text{old}} - S(Q)_{\text{obs}})^2 \\ R_{\text{new}}(p) &= \sum_Q (S(Q)_{\text{new}} - S(Q)_{\text{obs}})^2 \end{aligned} \quad (39)$$

Step.3

Step.2 の比較で、 $R_{\text{new}}(p) < R_{\text{old}}(p)$ かつ $E_{\text{new}} < E_{\text{old}}$ にならない場合は、 $R_{\text{new}}(p) > R_{\text{old}}(p)$ かつ $E_{\text{new}} > E_{\text{old}}$ または、 $R_{\text{new}}(p) > R_{\text{old}}(p)$ かつ $E_{\text{new}} < E_{\text{old}}$ 、 $R_{\text{new}}(p) < R_{\text{old}}(p)$ かつ $E_{\text{new}} > E_{\text{old}}$ の3通りになる。この場合は再び乱数($\xi = 0 \sim 1$)を用いて、Equation. 40に示す条件を満たすとき、新規の分子配置が採択される。ここで式中の σ_{rmc} はrmcの採択率を決定するパラメーターであり、任意に変化させることのできる値である。新規の分子配置を採択した場合、新規の分子配置を初期配置として**Step.1**に戻り試行を行う。新規の分子配置を採択しない場合、新規の分子配置は破棄され、再度同じ初期配置として、**Step.1**に戻り試行を行う。

$$\exp\left(-\frac{R_{\text{new}} - R_{\text{old}}}{\sigma_{\text{rmc}}}\right) \times \exp\left(-\frac{E_{\text{new}} - E_{\text{old}}}{k_b T}\right) > \xi \quad (40)$$

HRMC モデリングで求めた2体分布関数をEquation. 41, 42にて示差動径分布関数に変換し、ピークをガウス関数によってフィッティングし、隣接分子数を求めている。Equation. 41はバルクの分子間構造の示差動径分布関数の式であり、Equation. 42は吸着状態の分子間構造の示差動径分布関数を求める式である(分子が細孔径 w のスリット状細孔の中心にいるときの式)。

$$f_{\text{DRDF}}(r) = 4\pi r^2 \rho_0 (g(r) - 1) \quad (41)$$

$$f_{\text{DRDF}}(r) = \begin{cases} 4\pi r^2 \rho_0 (g(r) - 1) & r < \frac{w}{2} \text{ の場合} \\ 2\pi r w \rho_0 (g(r) - 1) & r \geq \frac{w}{2} \text{ の場合} \end{cases} \quad (42)$$

手順をまとめた HRMC 法のフローチャートを Figure. 22 に示す。

Scheme of Hybrid Reverse Monte Carlo (HRMC) method

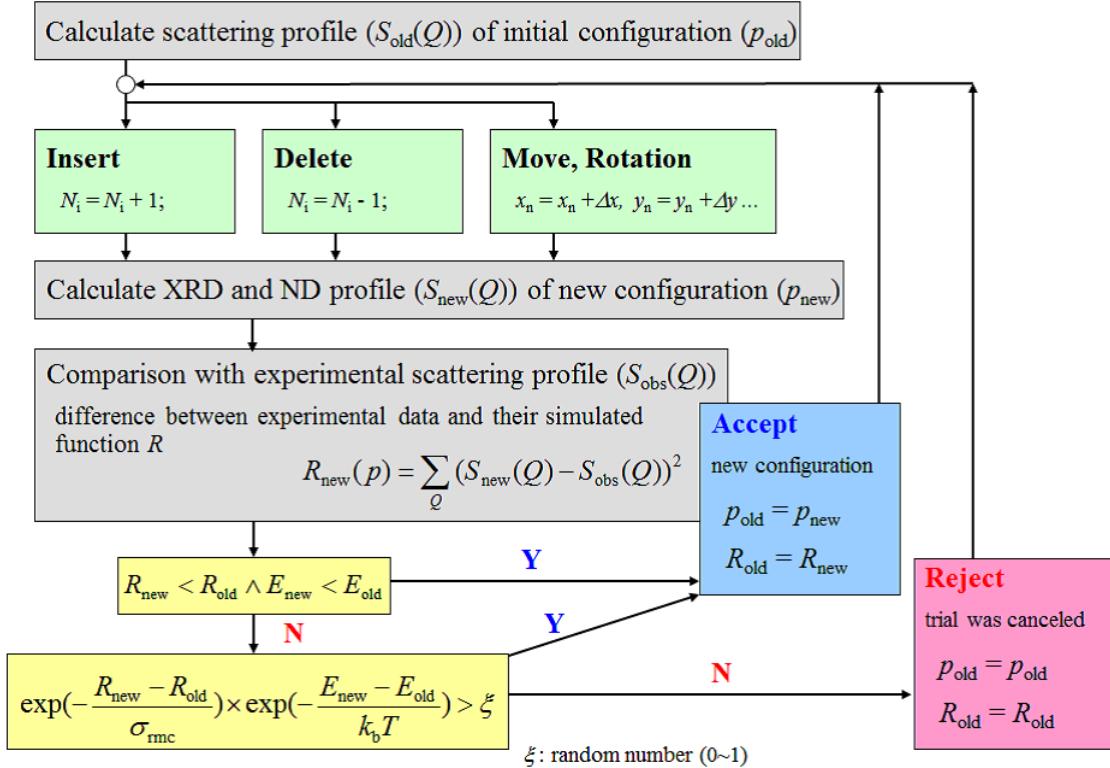


Figure 22. HRMC のフロー チャート

2.4.2 細孔径分布を考慮した HRMC モデリング

今回の系では低細孔充填率の結果のモデリングも行った。その場合細孔径分布(PSD)を考慮した HRMC モデリングを行わなければ、正確な分子間構造のモデリングを行うことが出来ない。そこで従来の HRMC モデリングのルーチンに以下に示す条件を追加し、PSD を考慮した HRMC モデリングを行いより詳細な分子間構造の検討を行った。

初めに Faber-Ziman 型の構造因子を見てみる。Faber-Ziman 型構造因子は、各成分の部分構造因子の和で表現されていることが分かる。この式では、 $i \neq j$ の時の構造因子(交差項)が含まれている。下に示してある条件を追加した場合、実験値は各細孔径の部分構造因子の和で表現することが可能となる。以後 PSD を考慮した HRMC モデリングに用いる係数の導出を示す。

- 各細孔径は独立している(異なる細孔径の分子間構造は互いに相互作用していない)
- 各細孔径の存在比は PSD の存在比に一致している
- シミュレーションに用いる粒子数は GCMC シミュレーションによって求めた粒子数を用いる

2.4.2.1 部分構造因子の係数の算出

部分構造因子は、分子内に含まれる元素の比率とその散乱能および構造因子で表現されている。部分構造因子の考え方を細孔径の異なる複数の細孔での HRMC 法へ適用することを考えたとき、吸着系を構成している各細孔径の体積分率と圧力 P 時の各細孔の吸着量 n_i を用いて表現することが出来るはずである。各細孔の体積分率は、実験値から求めた PSD の各細孔の面積比から求めることが出来る。圧力 P 時の各細孔での吸着量は GCMC 法により分子数を決定した。

PSD を考慮した HRMC モデリングの追加式を Equation. 43~47 に示す。GCMC 法で計算した分子数は、用いたシミュレーションセルの体積に依存している為、用いたシミュレーションセルの体積で規格化した吸着量の算出を行った。規格化した吸着量は Equation. 43 を用いることで求めた。

$$n_i^*(P) = \frac{n_i(P)}{V_i^{\text{cell}}} \quad (43)$$

$n_i^*(P)$: 細孔径 w_i , 圧力 P 時におけるセル体積で規格化された粒子数

$n_i(P)$: 細孔径 w_i , 圧力 P 時における粒子数

V_i^{cell} : 細孔径 w_i のセルの体積

圧力 P 時の各細孔に吸着した分子数の合計は、Equation. 44 で示される。

$$n^{\text{total}}(P) = \sum_i c_i n_i^*(P) \quad (44)$$

$n^{\text{total}}(P)$: 圧力 P における総吸着量

c_i : 細孔径 w_i の細孔における PSD の面積比

$n_i^*(P)$: 圧力 P , 細孔径 w_i における GCMC シミュレーションから求めた吸着量

複数の細孔を用いた HRMC モデリングを行う場合の部分構造因子 $S_{i,P}(Q)$ の係数 $\alpha_{i,P}$ の導入を行う。 $\alpha_{i,P}$ は Equation. 45 に示す。

$$\alpha_{i,P} = \frac{n_i^*(P)}{n^{\text{total}}(P)} \quad (45)$$

$S_{i,P}(Q)$: 圧力 P , 細孔径 w_i の細孔における部分構造因子 α_i : 部分構造因子 $s_{i,P}(Q)$ の係数

したがって、複数の細孔を用いた HRMC モデリングの部分構造因子の和 $S_{\text{total},P}(Q)$ は Equation. 46 で表現できる。

$$S_{\text{total},P}(Q) = \sum_i^{i \neq j} \alpha_{i,P} S_{i,P}(Q) \quad (46)$$

$S_{\text{total},P}$: 圧力 P における構造因子

また、構造因子、 $S_{\text{total},P}(Q)$ と 2 体分布関数、 $g_{\text{total},P}(r)$ との関係はフーリエ変換で 1 対 1 に関係している (Equation. 47 参照)。

$$g_{\text{total},P}(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int_0^\infty Q(S_{\text{total},P}(Q) - 1) \sin Qr \, dQ \quad (47)$$

$g_{\text{total},P}(r)$: 圧力 P における 2 体分布関数

2.5 容量法における吸着量の算出

2.5.1 吸着量測定装置

吸着等温線測定は多孔質材料の最も一般的な特性評価法の 1 つである。吸着等温線測定には、容量法と重量法が一般的に用いられる。容量法は圧力の変化から吸着量を求め、重量法は重量の変化から吸着量を求める手法である。

2.5.2 測定手順

X 線や中性子散乱実験前に測定物質の細孔容量を決定することを目的として容量法により蒸気吸着等温線を測定した。容量法の概略図を Figure. 23 に示す。

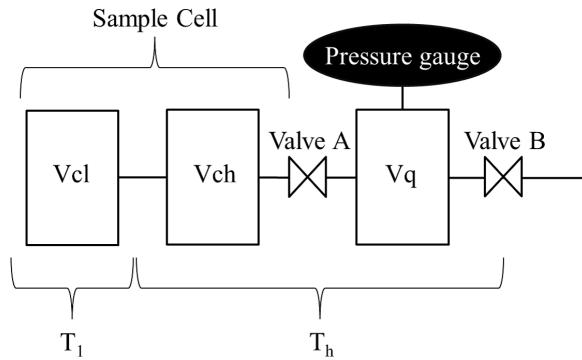


Figure 23. 容量法概略図 T_h : 高温部, T_l : 低温部

一般的な容量法の測定手順に従い、Ruike, Iiyama らによって推奨された計算法を用いて吸着量の計算をした [44]。以下にその概要を示す。

turn i

$$i = 1, 2, 3 \dots N$$

N : 測定点の個数

step 1

Valve B を開き V_q に吸着質ガスを導入し Valve B を閉じる。その時の平衡圧力を P_{i1} とする。

step 2

Valve A を開き体積 V_{cl} , V_{ch} に吸着質ガスを導入する。その時の平衡圧力を P_{i2} とする。

step 3

Valve A を再度閉じ V_q を閉鎖系にしその時の平衡圧力を測定する。この時の圧力を P_{i3} とする。

これらの **step j** を **turn $i \rightarrow N$** まで行う。

2.5.3 吸着量の計算

気相に存在する吸着質ガスが理想気体として振る舞う圧力、温度範囲において、理想気体の状態方程式を用いて吸着量を決定する。 $i = 1$ における step 1 での V_q 内に導入された吸着質ガスの物質量 n_{i1} は、

$$n_{i1} = \frac{P_{i1}V_q}{RT_h} \quad (48)$$

である。

step 2 で体積 $V_{cl} + V_{ch} + V_q$ 内に存在する物質量は吸着が起こらない限り、Equation. 48 で定義した n_{i1} と等しい。

$$\begin{aligned} n_{i2} &= \frac{P_{i2}(V_{cl} + V_{ch} + V_q)}{RT_h} \\ &= n_{i1} \end{aligned} \quad (49)$$

吸着が生じると吸着媒に吸着質ガスが吸着し、圧力変化が生じる。吸着媒に吸着した物質量を n_{i2}^{ad} とし、体積 $V_{cl} + V_{ch} + V_q$ 内に気体として存在する物質量は、

$$\begin{aligned} n_{i2} &= \frac{P_{i2}(V_{cl} + V_{ch} + V_q)}{RT_h} \\ &= n_{i1} - n_{i2}^{ad} \end{aligned} \quad (50)$$

となり、測定点 i における吸着量は、

$$\begin{aligned} n_{i2}^{ad} &= n_{i1} - n_{i2} \\ &= \frac{P_{i1}V_q}{RT_h} - \frac{P_{i2}(V_{cl} + V_{ch} + V_q)}{RT_h} \end{aligned} \quad (51)$$

として決定することができる。

$i = 2$ 以降では、 $i - 1$ 時の未吸着の吸着質ガスがセル部に残っている。その物質量は、

$$n_{(i-1)2} = \frac{P_{(i-1)2}(V_{\text{cl}} + V_{\text{ch}})}{RT_{\text{h}}} \quad (52)$$

であり、Equation. 51 で示した式は、

$$n_{i2}^{ad} = n_{i1} + n_{(i-1)2} - n_{i2} \quad (53)$$

となる。

turn i までの総吸着量は、

$$n_{\text{ad}}^{\text{total}} = \sum_{i=1} n_{i2} \quad (54)$$

である。

3 実験

3.1 活性炭素纖維

活性炭は高い比表面積を有し疎水性を示すため、脱臭剤や浄水剤に多く用いられてきた吸着媒の一つである。活性炭の構造は、グラフェンシートのを基本とした積層構造であり、短距離構造はグラファイトの(002)面が向かい合った構造をしているが、長距離では構造が乱れた非晶質となっている。活性炭に存在する活性サイトは、グラフェンシートの末端の部分に存在している官能基である(Figure. 24 参照)。表面官能基にはカルボン酸やラクトン、フェノール基などが存在する [45] - [47]。

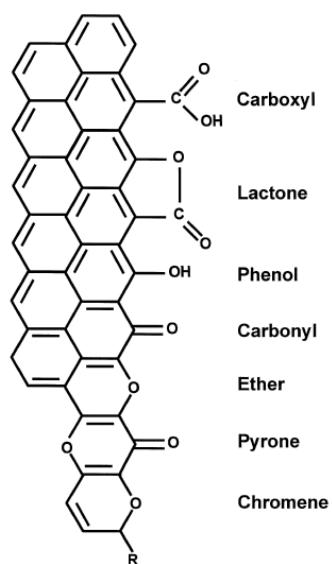


Figure 24. 活性炭のエッジ部分に存在する官能基の例 ([45] 内 Figure. 2 抜粋)

実験で用いた活性炭は Ad'all 社の活性炭素纖維 A 10, A 20 である。A シリーズの活性炭素纖維は、易黒鉛化炭素源である石炭ピッチを原料としているため、比較的整ったスリット型構造を保持し表面官能基が少ないのが特徴である。

3.1.1 活性炭素纖維の前処理

活性炭の加熱真空脱気処理の温度は熱質量分析 (TG) の結果を基に $T = 110^{\circ}\text{C}$ とした。実験では、サンプル温度を $T = 110^{\circ}\text{C}$ に保持し、ロータリーポンプ (rotary pump, R.P.) と油拡散ポンプ (diffusion pump, D.P.) によって $P \approx 10^{-3} \text{ Pa}$ に真空引きした。その後 3 時間その状態を保持し測定温度まで冷却した。

3.2 吸着質

吸着実験において吸着質の純度は非常に重要となる。吸着質の純度が悪い場合、吸着質は混合気体となり目的成分の吸着を阻害する可能性が出てくる。そのため、純度の高い吸着質を実験に用いる必要がある。

3.2.1 窒素・アルゴン吸着等温線測定

窒素吸着等温線測定において吸着質には圧縮窒素ガス (G1 grade, 99.99995%, 大陽日酸株式会社) のものを用いた。アルゴン吸着等温線測定においても同様に吸着質には圧縮アルゴンガス (G1 grade, 99.9999 vol %) のものを用いた。

3.2.2 蒸気吸着等温線測定

水蒸気吸着等温線において、吸着質は超純水 (ミリ Q 水、Milli-Q labo、日本ミリポア株式会社) を使用した。この超純水には、窒素や酸素などの溶存気体が存在する。これを取り除くため、超純水はガラス製の液だめに入れ真空ラインに取り付けた後、液体窒素で凍結させたのちに、R.P. で真空引きを行った。この動作を三回行うことで、溶存気体を十分に除去した。

有機蒸気吸着等温線測定においては、有機蒸気に含まれている水分やその他不純物を取

り除くことを目的に、325 K で加熱乾燥させたモレキュラーシーブス 3A(和光純薬試薬工業株式会社)を用いて 2-5 日間冷暗所で脱水処理したのちに、有機溶媒を液だめに分取し凍結脱気を 3 回行ったものを吸着実験に用いた。

3.2.3 X 線散乱測定

バッチセルを使用した X 線散乱測定では、有機蒸気吸着等温線測定の時と同様に 325 K で加熱乾燥させたモレキュラーシーブス 3A(和光純薬試薬工業株式会社)を用いて、2-5 日 冷暗所で脱水処理を行いその後バッチセルに密封して X 線散乱測定を行った。

3.2.4 中性子散乱測定

広角中性子散乱測定では重水素化した試料を用いた。重水素化したサンプルは開封すると軽水素と交換反応が起こるために、モレキュラーシーブスを用いた脱水処理は行わず凍結脱気処理のみ行った。

Table 5. 用いた吸着質一覧

	純度または重水素化度	販売社
H ₂ O		日本メルクミリポア事業本部(株)
EtOH	99.5 wt%	和光純薬工業株式会社
CCl ₄	99.8 wt%	和光純薬工業株式会社
D ₂ O	99.9 D%	Sigma Aldrich
d6-EtOH	99 D%	Sigma Aldrich.
d12-cyclohexane	99.5 D%	Sigma Aldrich

3.2.5 小角中性子散乱測定測定

水・シクロヘキサン 2 成分吸着状態の小角中性子散乱測定の試料は活性炭の散乱長密度と空隙の散乱長密度に合うように散乱長密度を調整した。活性炭の散乱長密度は、ピクノ

メーターから求めた密度($1.7\text{-}1.8 \text{ g cm}^{-3}$)から散乱長密度($\text{SLD}=6.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)を算出した。実際に調製した溶媒の量を Table. 6 に示す。Table 内の ρ は H 溶媒と D 溶媒を混合した時の密度であり、混合比から計算で求めた。測定に使用した A10 の重量と溶媒の重量を Table. 6 に示す。

Table 6. SLD を変調するときに用いた H 溶媒と D 溶媒の量

SLD / 10^{10} cm^{-2}	D-solvent / g	H-solvent / g
water		
0.0	0.18	1.82
2.0	0.79	1.21
4.0	1.37	0.63
5.0	1.63	0.37
6.0	1.91	0.09
cyclohexane		
0.0	0.09	1.91
6.0	1.82	0.18

Table 7. CV-SANS 測定に用いた溶媒一覧と系内の SLD

sample name	C_6D_{12} / g	C_6H_{12} / g	D_2O / g	H_2O / g	ACF / g	ρ_{solvent} / g cm^{-3}	SLD_{sys} / 10^{10}cm^{-2}
bare AC						1.51	3.112
$\text{C}_\text{D}\text{W}_\text{L}$	0.038	0.0038	0.0038	0.038	0.1623	0.945	4.222
$\text{C}_\text{L}\text{W}_\text{D}$	0.0034	0.034	0.034	0.0034	0.1602	0.939	4.222
$\text{C}_\text{D}\text{W}_\text{D}$	0.040		0.040		0.1564	0.997	5.536
$\text{C}_\text{H}\text{W}_\text{L}$		0.031		0.036	0.1565	0.890	2.960

3.3 測定装置

3.4 X 線散乱測定

X 線散乱測定は、Ultima III (Rigaku, co., Ltd.)(Figure. 25 参照)を用いて測定を行った。各測定系によって最適な測定条件を決め測定を行っている。

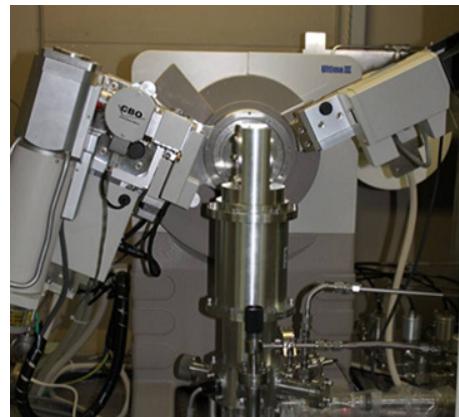


Figure 25. Ultima III

3.4.1 2成分吸着系

2成分混合吸着のX線散乱プロファイルは、2成分吸着用の吸着ラインが接続されていなかったことと、2成分の吸着制御が困難であったため新たにX線散乱用の測定セルを開発し広角X線散乱測定を行った。セルの製図は当研究室修了生の藤田真彦と私が行った。Figure. 26で赤、青、緑で着色している部品は、ABS樹脂製で、灰色の部品が測定セルである。セルの材質はステンレス製で、セルの窓剤はルミラー膜(東レ(株), $t = 50 \mu\text{m}$)を用いた。X線散乱測定条件をTable. 8に示す。

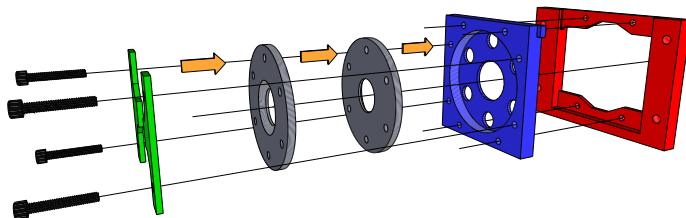


Figure 26. X線散乱測定用バッヂセル

Table 8. 広角 X 線散乱測定条件

管球	Mo	K β フィルター	Zr
管電圧	50 kV	ソーラースリット	5°
管電流	30 mA	散乱スリット	open
ディテクター	D / tex	受光スリット	open
測定法	集中法, 透過法	サンプリング幅	0.02°/step
発散スリット	2/3°	スキャンスピード	30°/min
縦制限スリット	10 mm	測定温度	298 K

3.4.2 活性炭素纖維 - アルゴン吸着系

ACF-アルゴン吸着系ではアルゴンの沸点付近で測定を行わなければいけないため、クライオスタットを接続した吸着ライン (Figure. 27 参照) を用いて温度制御を行い *in-situ* X 線散乱測定を行った。測定に用いたセルは、試料からの散乱強度を十分に得られるようにセルの厚さ $t = 2.0$ mm で熱伝導率の良い Cu 製のセルを選択した。セルの窓剤はルミラー膜 (東レ (株) $t = 7.5 \mu\text{m}$) を用いた。

X 線散乱測定条件を Table. 9 に示す。

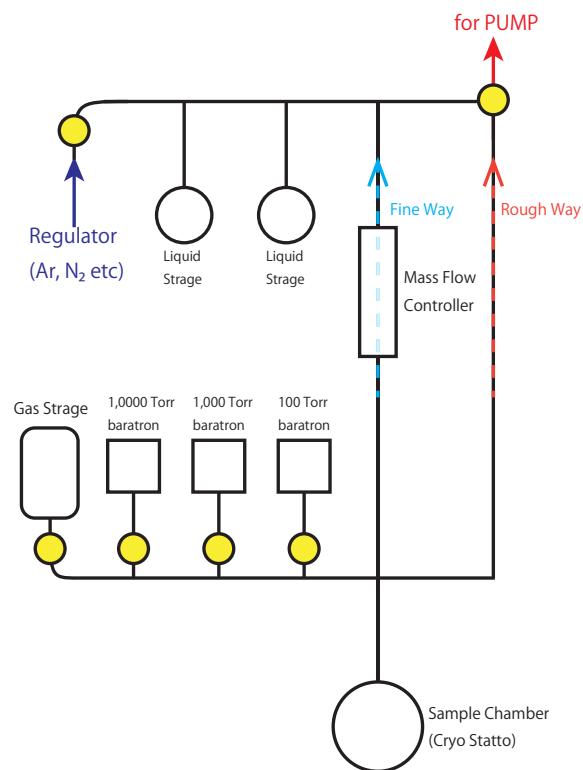


Figure 27. クライオスタット付き吸着ライン図

Table 9. 広角 X 線散乱測定条件

管球	Mo	K β フィルター	Zr
管電圧	50 kV	ソーラースリット	5° & PB 0.5
管電流	30 mA	散乱スリット	open
ディテクター	S.C.	受光スリット	open
測定法	擬似平行法, 透過法	サンプリング幅	0.01°/step
発散スリット	2/3°	スキャンスピード	30°/min
縦制限スリット	10 mm	測定温度	100 K

3.5 中性子散乱測定

中性子散乱測定は J-PARC(茨城県東海村) 内の物質生命科学実験施設 (MLF) 内にある散乱装置を用いた。

3.5.1 中性子全散乱測定

A20 – CCl₄ 系では温度を変化させたときの分子間構造を検討するために、測定器にクライオスタートによる温度制御を行うことができる、BL-20, iMATERIA にて行った。A10 - 水・エタノール混合系では、298 K で測定を行うため、S / N 比のよい BL-21, NOVA で測定を行った。各装置図を Figure. 28 に示す。

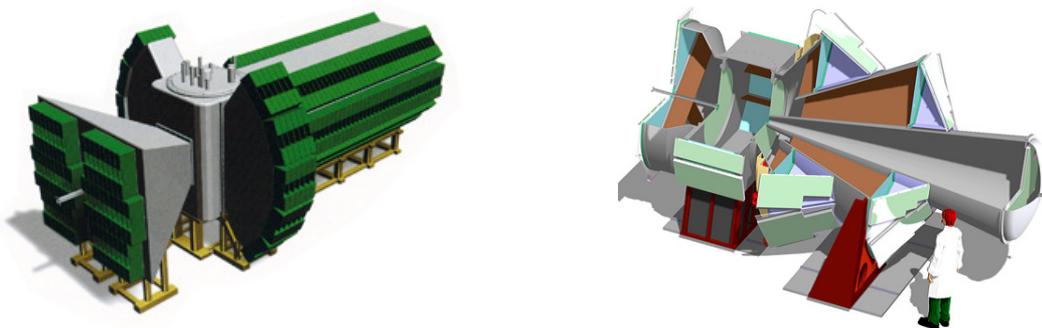


Figure 28. 中性子散乱測定装置 (左) BL-20, iMATERIA, (右) BL-21, NOVA

3.5.2 中性子小角散乱測定 (SANS 測定)

中性子小角散乱測定は、BL-15(TAIKAN) と BL-20(iMATERIA) にて行った。

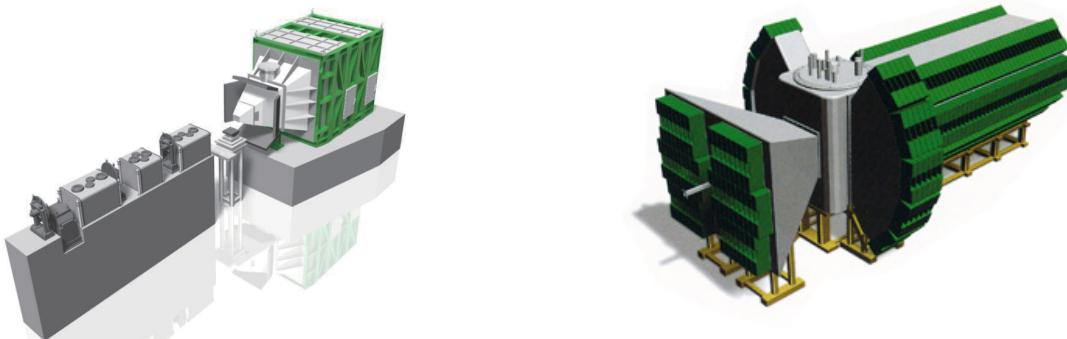


Figure 29. SANS 測定装置 (左) BL-15, TAIKAN, (右) BL-20, iMATERIA

3.6 窒素, アルゴン吸着等温線測定

3.6.1 全自動容量法吸着量測定装置

活性炭素纖維 (A10, A20) の細孔の特性評価を行うために Autosorb-iQ (Quantachrome Co. Ltd.) を用いて窒素吸着等温線の測定を行った。活性炭素纖維 - アルゴン系の実験では、あらかじめアルゴンの吸着量の確認を行うためにアルゴン吸着等温線測定を行った。実験条件を Table. 10 に示す。用いた容量法装置を Figure. 30 に示す。

Table 10. 吸着等温線測定条件

吸着質ガス	N ₂	Ar
測定温度	77 K	87 K
前処理温度		383 K
前処理時間		3 h
前処理圧力		$P \leq 10^{-3}$ Pa



Figure 30. Quantachrome Autosorb-iQ

3.6.2 細孔径分布の計算

細孔径分布 (pore size distribution, PSD) の計算は QSDFT(Quench solid density functional theory) を用いて算出した。QSDFT は NLDFT とは異なり、炭素材料の表面のラフネス (粗さ) を考慮し、PSD の算出を行うためより正確な PSD 曲線を求めることが出来る。QSDFT

計算時に使用したモデルは、slit pore model, equilibrium branch を使用した。QSDFT を用いた PSD の算出を行う場合は、モデルの妥当性を確認しなければ間違った PSD を算出してしまう可能性がある。実際に解析した例を Figure. 31, 32 に示す。実験値をシンボルで、フィッティング結果を黒の実線で示す。どちらの吸着質でも、スリット状細孔モデルの計算で十分フィッティング出来ていることが分かる。A シリーズの活性炭の細孔径分布の解析を行うときはスリット状細孔モデルを用いた。

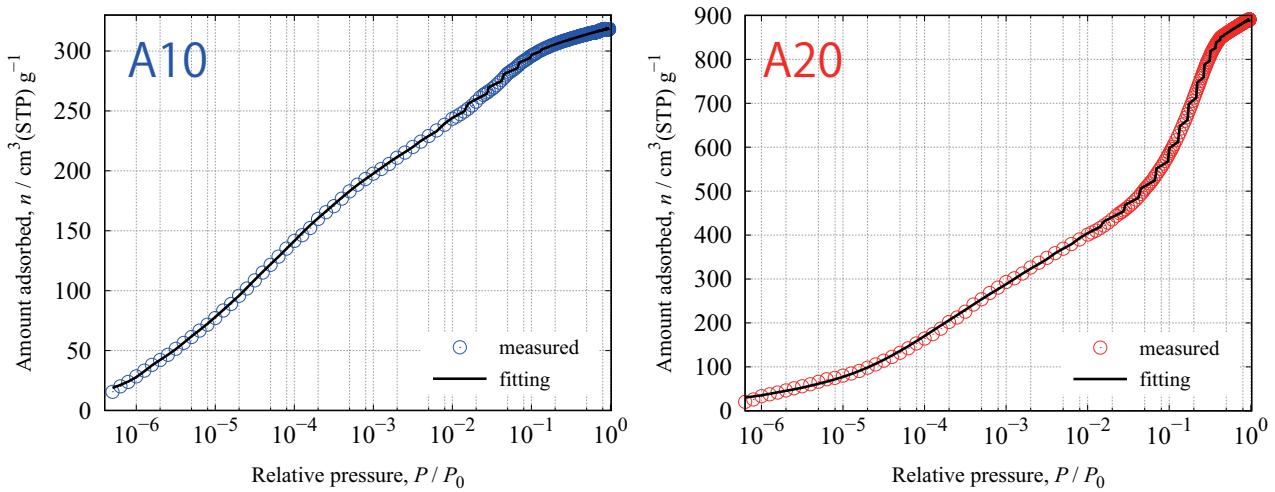


Figure 31. A10, A20 窒素吸着等温線 (slit pore モデル, equilibrium branch 使用)

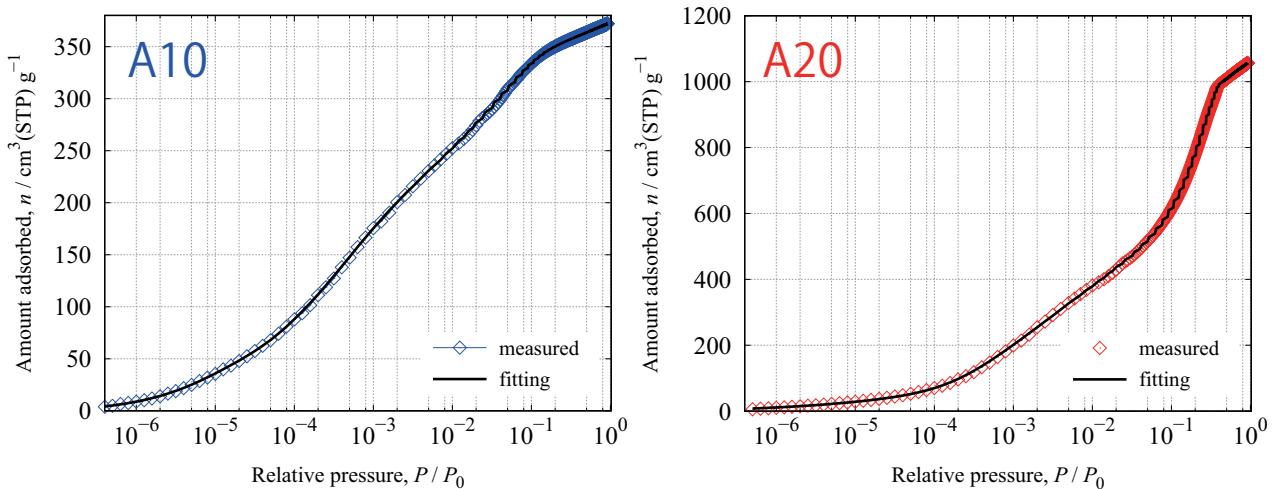


Figure 32. A10, A20 のアルゴン吸着等温線 (slit pore モデル, equilibrium branch 使用)

3.7 蒸気吸着等温線測定

水及び有機蒸気吸着等温線測定は研究室で自作した容量法吸着量測定ラインを用いた。LabView®を用いて全自動測定用の測定プログラムを開発し吸着量の測定を行った。吸着量の算出は解析プログラムを開発し自動解析を行うようにした。蒸気吸着等温線の測定温度は全試料 $T = 298\text{ K}$ で行った。測定温度における飽和蒸気圧の計算は Equation. 55 に示す Antoine 式を用いて算出した。Equation. 55 内のパラメータは P : 圧力、 A, B, C : Antoine パラメータ、 T : 温度である。NIST Chemistry Webbook に掲載されているパラメータを用いた。用いた Antoine パラメータを Table. 11 に示す。

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{T + C} \quad (55)$$

Table 11. 測定試料の Antoine パラメータ

molecule	Temperature / K	A	B	C	reference
水 (H_2O)	273.0 - 303.0	5.40221	1838.675	-31.737	[48]
エタノール	273.0 - 366.63	5.37229	1670.409	-40.191	[49]
シクロヘキサン	293.06 - 354.73	3.96988	1203.526	-50.287	[50]
四塩化炭素	293.03 - 350.86	4.02291	1221.781	-45.739	[51]

3.8 熱重量測定

多孔質材料の加熱真空脱気の温度を决定するために、熱重量測定(Thermal gravimetry, TG、DTG-60, SHIMADZU CORPORATION)を行った。TG 測定条件を Table. 12 に示す。

Table 12. TG 測定条件

昇温速度 / $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	5
測定温度範囲 / $^{\circ}\text{C}$	30 - 250
ガス雰囲気	窒素

3.9 HRMC 法

grand canonical ensemble(GCMC) 法による吸着等温線のシミュレーション及び、HRMC モデリングのときに用いた共通の条件を Table. 13 に示す。分子モデルやシミュレーション結果の可視化には VESTA を用いた [119]。

Table 13. GCMC 法・HRMC 法の共通条件

パラメータ	詳細
プログラム	rxmc Ver. 15.63(programmed by T.Iiyama)
ポテンシャル	12 - 6 LJ potential Steele's 10 - 4 - 3 potential Coulombic(Ewald summation)
試行回数	1.0×10^7 steps

活性炭細孔内に吸着した液体のモデリングを行うときは、Figure. 33 に示すセルを用いた。Figure. 33 内の茶色の部分は、グラファイト表面を表しており、グラファイト表面は滑らかな表面を有しており、均一な細孔径を有していると仮定している。グラファイト表面から 0.17 nm 外側に炭素中心を仮定し、炭素中心位置から Steele's 10 - 4 - 3 potential を課した。Figure. 33 内の w はモデリングを行う系に合わせ適切な値を選択した。

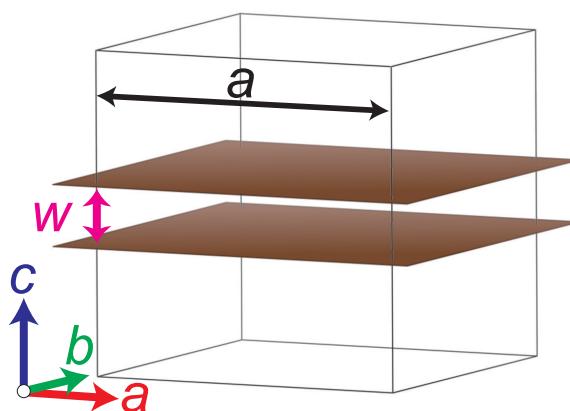


Figure 33. シミュレーションセルと定義したグラファイト表面(半透明茶)

3.9.1 活性炭素纖維- CCl_4 系

用いた分子モデルは、Table. 14 に示すパラメータを用いた [52]。

Table 14. CCl_4 分子モデルのパラメータ [52]

element	σ / nm	$\varepsilon k_{\text{B}}^{-1} / \text{K}$	charge / e
C	0.3774	27.40	-0.696
Cl	0.3467	131.7	0.174

セルに挿入する分子数を Table. 15 に示す。分子数は GCMC 法を用いて決定した。

Table 15. HRMC モデリングに用いた CCl_4 の分子数

T / K	n
100	535
204	517
290	483

3.9.2 活性炭素纖維-2 成分混合系

シミュレーションに用いた分子のパラメータを Table.16 に示す。ND 測定した $S(Q)$ を用いた場合、TIP-5P [53] の H 原子を D 原子に変えて計算を行った。

Table 16. TIP-5P の分子モデルのパラメータ [53]

site	σ / nm	$\varepsilon k_{\text{B}}^{-1} / \text{K}$	charge / e
O	0.312	80.17	0.0
H(D)	0	0	+0.241
$q(\text{charge})$	0	0	-0.241

アルコールの LJ パラメータ及び電荷を Table.17 に示す [54]。

Table 17. アルコール分子モデルのパラメータ [54]

element	σ / nm	εk_B^{-1} / K	charge / e
(CH ₃) – CH ₂	0.3679	129.64	0.0
CH _x – (CH ₂) – CH _x	0.4000	73.5	0.0
CH _x – (CH ₂) – OH	0.4000	73.5	+0.2704
CH _x – (O)H	0.3000	77.0	-0.7140
O – (H)	0	0	+0.4436

3.9.3 活性炭素纖維-Ar 系

活性炭素纖維-Ar 系のモデリングは、細孔径分布 (PSD) を考慮して行った。その時に使用したセルのパラメータ等を Table. 19 に示す。3 つの細孔径は 4.5 章で詳細に述べる。

Table 18. アルゴン分子の LJ パラメーター [55]

element	σ / nm	εk_B^{-1} / K	charge / e
Ar	0.3405	119.8	0.0

Table 19. PSD を考慮した HRMC モデリング時のシミュレーションセルのパラメータ

axis	length or pore width / nm
a	8.0
b	8.0
c	8.0
w	0.50
w	0.85
w	1.67

ACF-Ar 系は、初めに GCMC 法によってアルゴンの吸着等温線を計算した。吸着等温線の結果から、各細孔径の細孔充填率を求めて部分構造因子の係数を決定した。求めた係数と分子数を初期条件として HRMC モデリングを行った。

4 結果・考察

4.1 窒素吸着等温線

X線・中性子散乱測定に用いた活性炭纖維 A 10、A 20 の細孔の特性評価を行うために窒素吸着等温線測定を行った。測定した窒素吸着等温線を Figure 34 に示す。x 軸は相対圧 P/P_0 (P : 測定圧力、 P_0 : 77 K における窒素の飽和蒸気圧)、y 軸は吸着量 $n / \text{mg g}^{-1}$ である。A 10、A 20 どちらの吸着等温線も IUPAC で分類されている低相対圧で大きな吸着量を示す I 型の等温線であった [4]。A 20 の吸着等温線は $0.1 \leq P/P_0 \leq 0.2$ の範囲において吸着等温線が緩やかな立ち上がりを示しており、A 20 はミクロ孔分布が広いことが分かる。吸着初期の吸着量の比較を行うために、x 軸を log に変換しプロットした。A10, A20 両サンプルの低相対圧側での吸着量の比較を行うために x 軸の常用対数グラフを Figure. 35 に示す。低相対圧側での吸着量は A 10, A 20 共に一致しているものの、 $P/P_0 \geq 10^{-3}$ の領域において A 20 の吸着量が多いことが分かる。

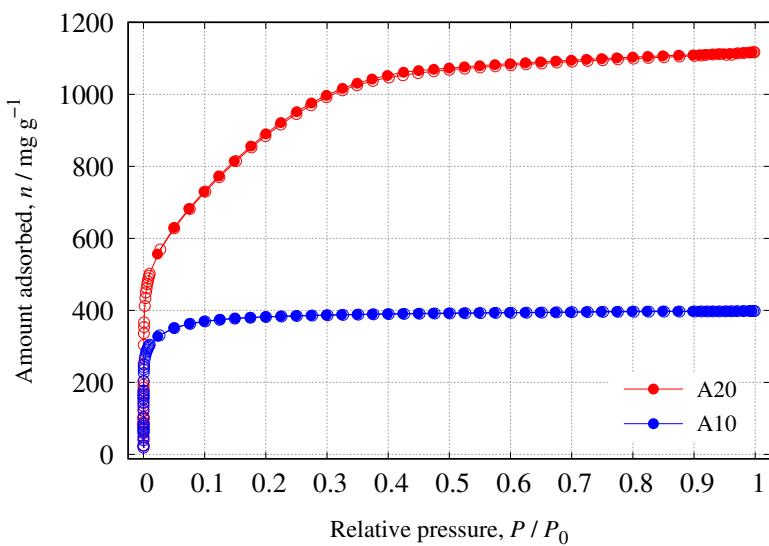


Figure 34. $T = 77 \text{ K}$ における A 10, A 20 窒素吸着等温線

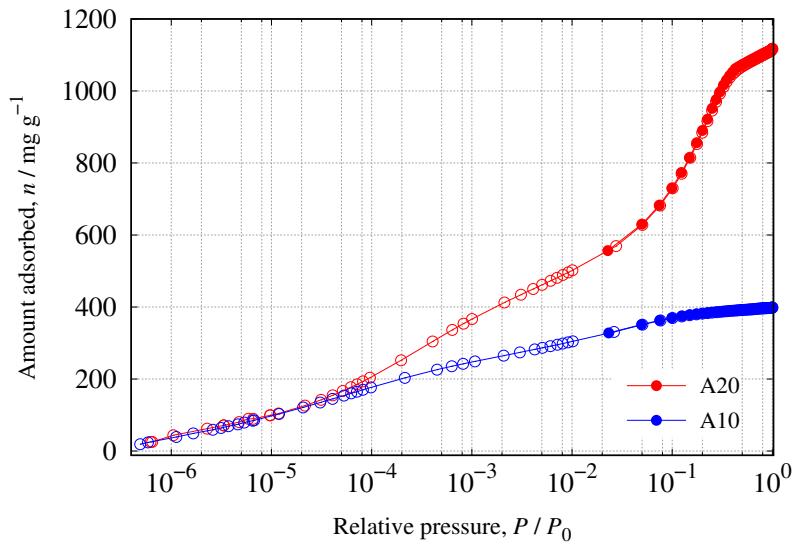
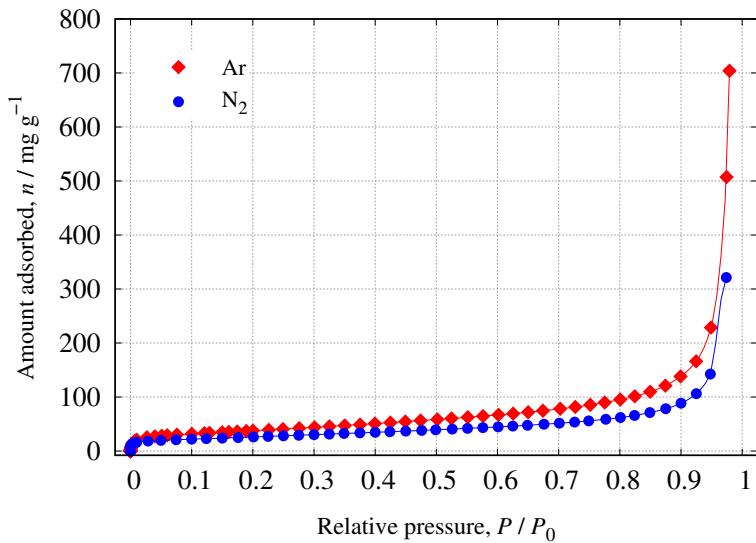


Figure 35. $T = 77\text{ K}$ における A 10,A 20 窒素吸着等温線(両軸対数表記)

4.1.1 細孔パラメータの算出

α_s プロット法を行い多孔質材料の比表面積の算出をした。 α_s プロットとは比較プロットの 1 種である。比較プロットを行うには標準データとして試料と同一の表面化学組成を有する非多孔質材料の吸着等温線が必要となる。活性炭素纖維の窒素及びアルゴン吸着等温線の標準試料として、カーボンブラック #32(三菱化学株式会社)を用いた。#32 の窒素吸着等温線を Figure. 36 に示す。

Figure 36. #32 の窒素 ($T = 77\text{ K}$), アルゴン ($T = 87\text{ K}$) 吸着等温線

α_s プロット法は、標準試料(本実験では#32)への $P/P_0 = 0.40$ における吸着量に対して、規格化した吸着量(α_s)を x 軸として多孔質材料の吸着量を比較する解析法である。 $P/P_0 = 0.40$ での吸着量で規格化する理由は、一般的に窒素吸着等温線が測定される 77 K において、 $P/P_0 = 0.42$ において毛管凝縮によるヒステリシスが閉じ切り吸着枝と脱着枝が同一の吸着量を示すからである。Equation.56 に α_s 式を示す。

$$\alpha_s^{n_i} = \frac{n_i}{n_{P/P_0=0.4}} \quad (56)$$

$\alpha_s^{n_i}$: 吸着量 n_i における α 値,
 n_i : $P/P_0 = i$ における標準試料の吸着量,
 $n_{P/P_0=0.4}$: $P/P_0 = 0.4$ における標準試料の吸着量

求めた α_s に対して評価したい吸着等温線の横軸を α_s に変換すれば、 α_s プロットを得ることが出来る。Figure 37 に A 10、A 20 の α_s を示す。

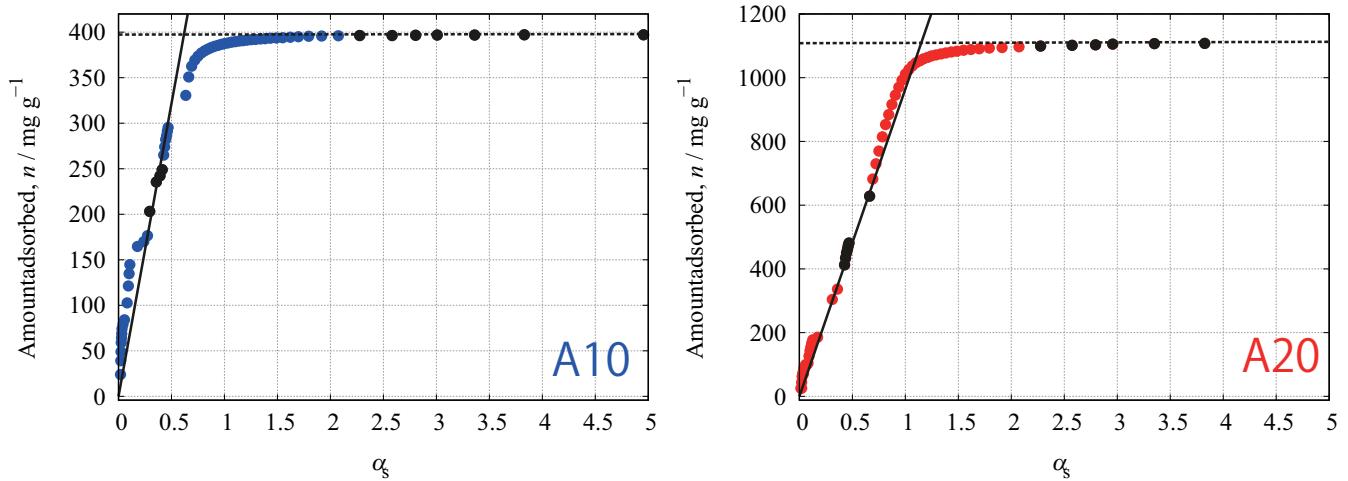


Figure 37. 窒素吸着等温線から求めた α_s プロット (左: A 10, 右: A 20)

どちらの試料 α_s プロットは原点を通る直線からの"ずれ"が生じている。これらの"ずれ"は一般的に low α_s 側から f-swing(filling swing), c-swing(condensation swing) と呼ばれている。f-swing はミクロ孔充填が要因となって生じ、c-swing は広いミクロ孔に対する擬毛管凝縮現象が要因となって生じる [57], [56]。f-swing, c-swing と多孔質材料に存在している細孔径の間には以下の相関があることが報告されている [57]。f-swing のみをもつ場合細孔径は $w < 0.7 \text{ nm}$ であり、f-swing と c-swing 両方存在する場合細孔径は $0.7 \text{ nm} \leq w \leq 1.4 \text{ nm}$ であり、c-swing のみの場合細孔径は $1.4 \text{ nm} < w$ となる。A 10 は f-swing のみが存在していることから、比較的均一な狭いミクロ孔が存在しており、A 20 は f-swing, c-swing のどちらも存在していることから、ミクロ孔の分布が広いことが分かる。 α_s が十分に大きい範囲では、 α_s -プロットは平坦になり直線を引くことができる。直線の傾きから測定試料の外表面積を、切片から細孔容量を求めることができる。原点を通る直線の傾きから試料の全表面積を求めることができる。全表面積・外表面積を求める場合、前もって標準試料の比表面積を BET 解析 ([58]) により求めておく必要がある。本実験で用いた #32 の BET 比表面積は、 $S_{\text{BET}} = 74.95 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ である。直線の傾きから表面積への換算式を Equation.57 に示す。

$$\frac{s_s}{s_{\text{standard}}} = \frac{A_s}{A_{\text{standard}}}$$

$$A_s = \frac{s_s}{s_{\text{standard}}} \times A_{\text{standard}} \quad (57)$$

s_s : 試料の傾き, s_{standard} : 標準試料の傾き,
 A_s : 試料の比表面積, A_{standard} : 標準試料の比表面積

ミクロ孔の解析は、一般的に用いられる Dubinin-Radushkevich (DR) プロットにより行った。Equation. 58 に DR の式を示す。

$$\ln n = \ln n_0 - D \{\ln(P_0/P)\}^2 \quad (58)$$

$\ln(n / \text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$ を $\{\ln(P_0/P)\}^2$ に対しプロットしたものが DR プロットと呼ばれる。プロットに現れる直線の y 軸との切片が $\ln n_0$ で、この値より全ミクロ孔容量 V_{mic} を求めることができる。 P/P_0 が $10^{-5} \sim 10^{-1}$ の範囲が直線になり、それ以上の P/P_0 になると(擬)毛管凝縮により直線から上方にずれる。Figure. 38 に A 10、A 20 の DR プロットを示す。

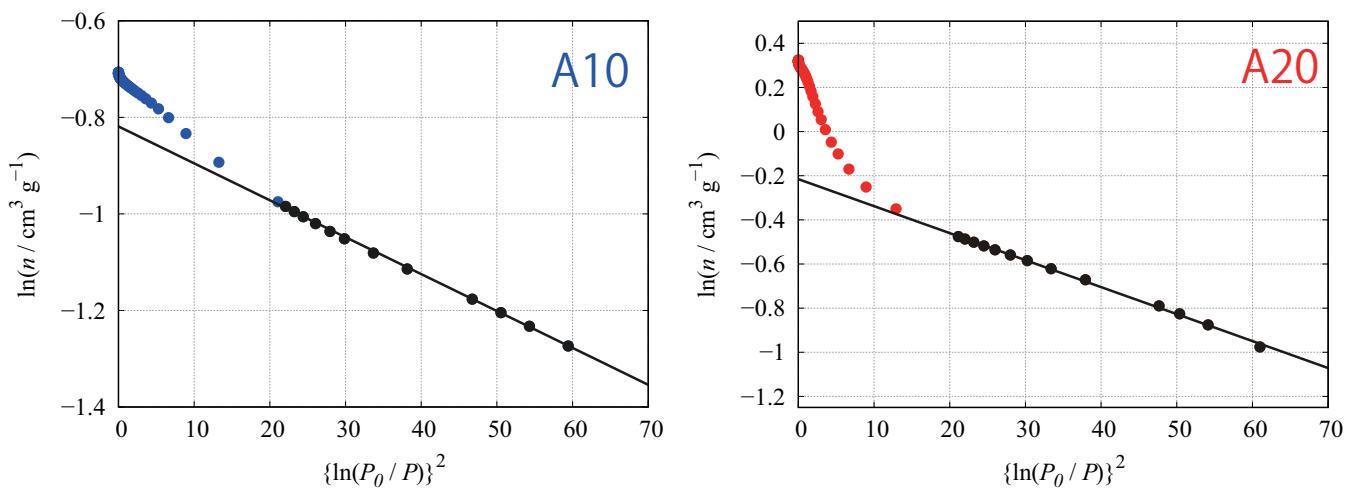


Figure 38. DR プロット (左: A 10, 右: A 20)

A 10 および A 20 のミクロ孔容量、細孔容量、平均細孔径、比表面積を Table. 20 に示す。

Table 20. 窒素吸着等温線から求めた、A 10、A 20 の細孔特性

sample	w_p / nm	$A_S / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$
A 10	0.81	1396	0.49	0.44
A 20	1.51	2271	1.38	0.81

w_p : 平均細孔径, A_S : 比表面積(α_s 法により算出)

V_p : 全細孔容量, V_{mic} : ミクロ孔容量

4.1.2 QSDFT 法による細孔径分布(PSD)の算出

quenched solid density functional theory(QSDFT) 法により細孔径分布(Pore Size Distribution, PSD)を算出した。結果を Figure. 39 に示す。A 10 の PSD は 2 nm 以下で分布曲線が収束していることから、ミクロ孔の分布は狭く比較的均一な細孔径を有していることが分かる。一方 A 20 の細孔は、1 nm 以下のミクロ孔を有しているけれども、大部分は 1.7 nm 付近に極大を持つ広い分布である。A 20 は A 10 と比較すると広い細孔径分布を有していることが分かる。

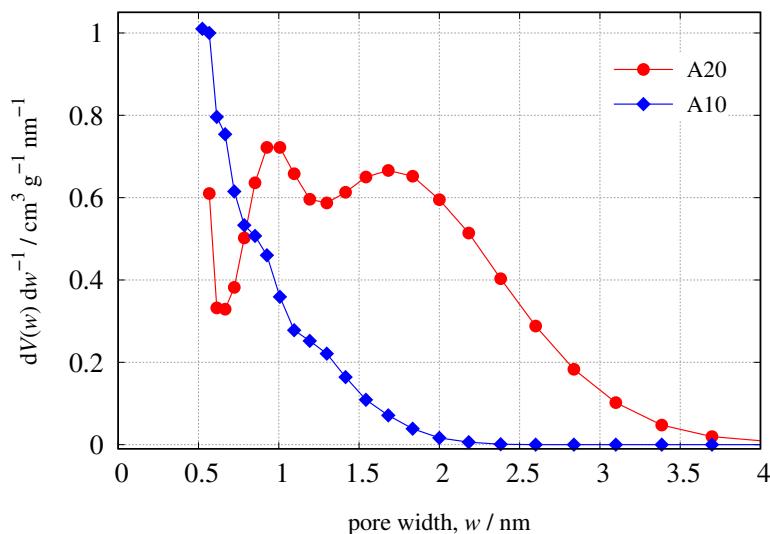


Figure 39. QSDFT 法により算出した A 10, A 20 の細孔径分布

4.2 A20 - CCl₄ 系

単結晶固体は低温において、分子の重心位置にも配向にも秩序があり一般的に光学的異方性を持つ。このような固体を異方性結晶と呼ぶ。昇温により異方性結晶を融解させると、分子運動の活性化により融点で分子の重心位置と配向の秩序が同時に失われ光学的に等方的な等方性液体となる。しかし、分子の形状が球形に近い時融解の前に固相間相転移が起こり分子が重心位置周りで再配向運動(回転運動)する対称性の高い固相が出現する。これは分子の形状が球形に近いため、固体中で分子の配向が変化しても、分子間相互作用エネルギーに大きな差が生じないことに起因している。この状態の固体は光学的に等方的な等方性結晶であり、柔粘性結晶(plastic crystal phase, PC相)と呼ばれる[59][60](Figure. 40)。さらに昇温していくと、分子の重心位置の周期性が崩れ等方性液体となる。一方分子が長い棒状である時、分子の配向の変化に大きなエネルギーを要するので融点で分子の重心位置の秩序が失わっても、分子の配向に秩序性が残っている。このような液体は、光学的に異方性であるため異方性液体であり、液晶(liquid crystal, LC)と呼ばれている(Figure. 40)。柔粘性結晶と液晶は、異方性結晶と等方性液体の中間に出現するため中間相と呼ばれている。

本研究では特にPC相に注目して研究を行った。バルク状態の四塩化炭素(CCl₄)は、Figure. 41に示すように225.4 K～250.5 Kの温度範囲においてPC相を生じることが知られている[61], [62]。また、T. Takeiらによるとメソポーラスシリカ内のCCl₄は、細孔径が小さくなるに従い相転移温度が低温になることをDSC測定により明らかにしている[64]。一般的にミクロ孔内に捉えられた分子は明確な相転移点を示さず、低温であっても流体であることが知られている。スリット状細孔内でCCl₄は低温であっても流体の性質を示すことが予測される。しかし、測定温度の違いにより細孔内のCCl₄の回転運動が異なることが予測される。本研究では、室温付近における細孔内の流体相を"細孔内液体"、低温に現れる細孔内流体相を"細孔内PC"と表現する。活性炭細孔内に吸着したCCl₄の分子間構造の測定温度

依存性を中性子散乱測定により検討した。

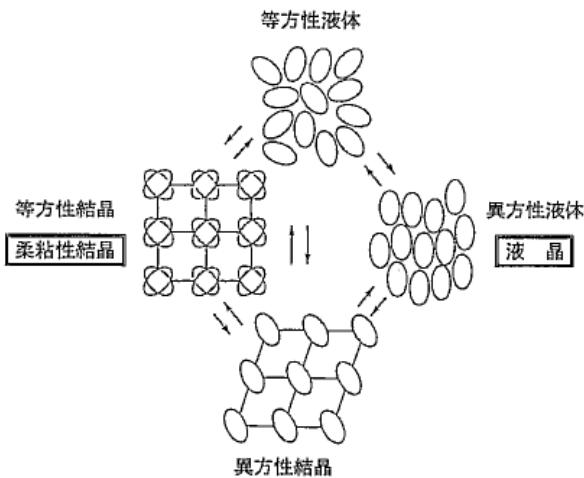


Figure 40. 結晶、液体、中間相の関係 [60]

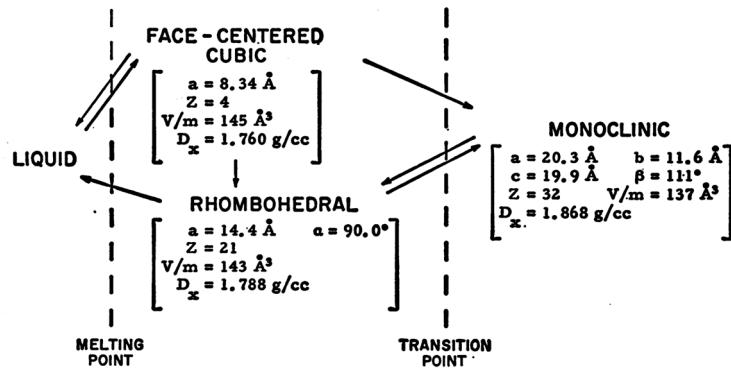


Figure 41. CCl_4 の相図 [63] 内 Figure. 1 参照
MELTING POINT: 250.5 K, TRANSITION POINT: 225.4 K である [63]

4.2.1 中性子散乱測定結果

非干渉性散乱補正、吸収補正、反跳因子の補正等が終わった散乱プロファイルを Figure. 42 に示す。 CCl_4 が吸着した活性炭の散乱プロファイルのベースラインが未吸着の散乱プロファイルと同じように直線になっていることから、補正や規格化が正しくできていることが分かる。吸着した散乱プロファイルは、 $Q = 21.5 \text{ nm}^{-1}$ のピーク強度が低温になるに従い強

度が増大している。 $Q = 21.5 \text{ nm}^{-1}$ 付近に現れる第2ピークは A. H. Narten や K. Nishikawa や M. R. Chowdhury らのバルクの研究によると、隣接した CCl_4 分子の Cl - Cl 間構造に関係しており、低温にすることで柔粘性結晶が形成を示していると報告している [65], [66], [67]。

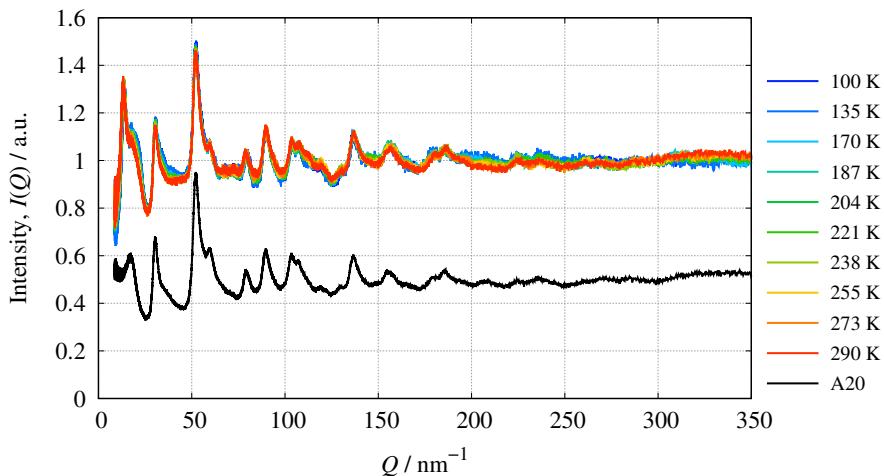


Figure 42. 横軸を散乱ベクトル Q に変換した中性子散乱プロファイル

活性炭細孔内に吸着した CCl_4 の構造因子 $S(Q)$ を Figure. 43 に示す。Figure. 43 の $Q = 10 \sim 30 \text{ nm}^{-1}$ の範囲における拡大図を Figure. 44 に示す。紫色で示している $S(Q)$ は $T = 290 \text{ K}$ におけるバルクの CCl_4 である。常温に置ける吸着状態の $S(Q)$ の第1ピークと第2ピーク位置がバルクに比べると high Q 側へシフトしている。活性炭細孔内では、バルクのような分子間構造が形成出来なくなっていることを示している。また、低温になるに従い、 $Q = 22.5 \text{ nm}^{-1}$ 付近に現れる第2ピーク強度が増大していることから、測定温度の変化に伴い A 20 細孔内に吸着した CCl_4 の分子間構造が変化していることが分かる。

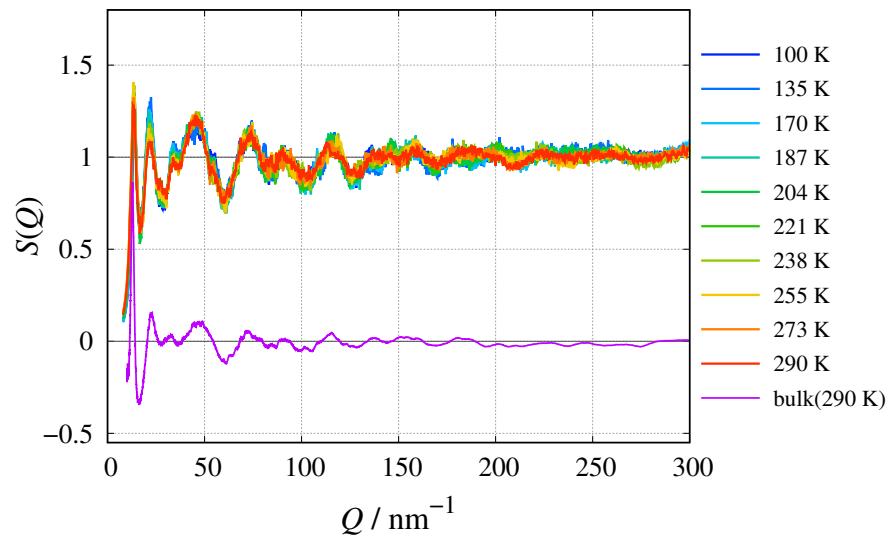
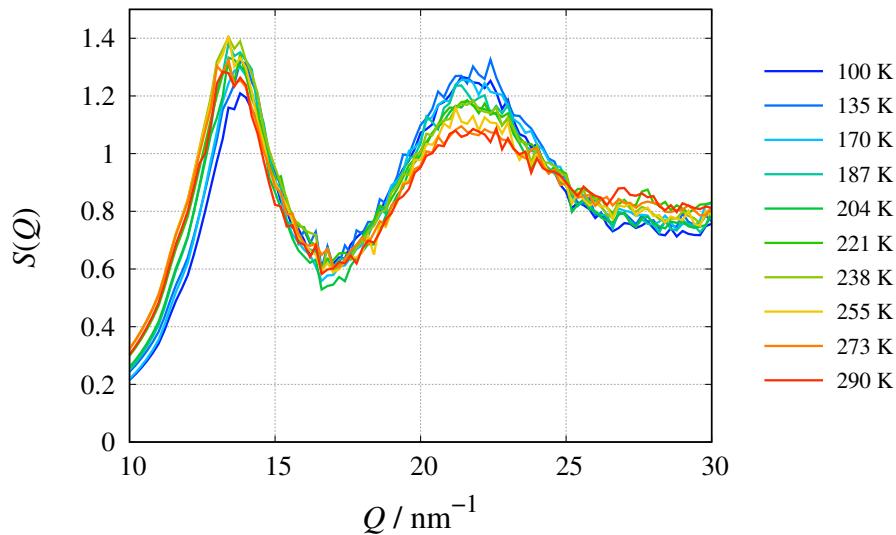
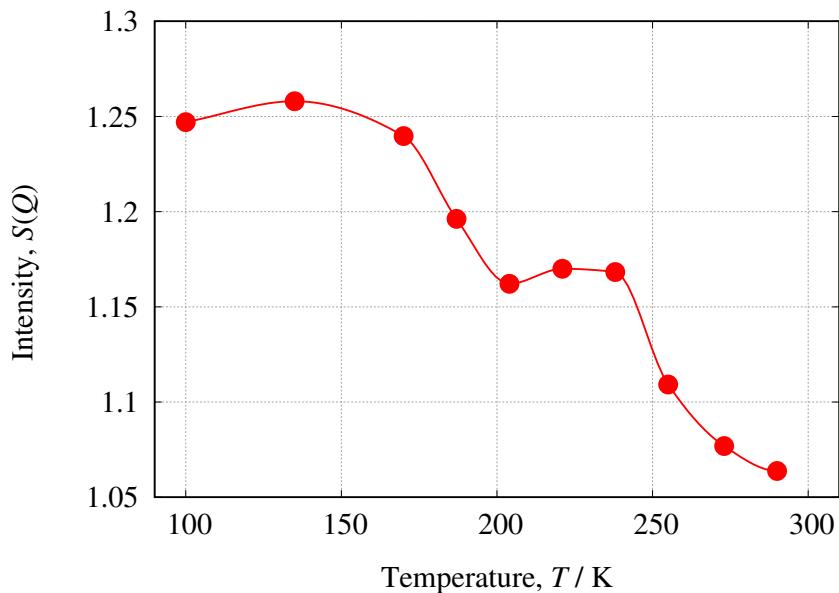
Figure 43. 吸着状態の CCl_4 の $S(Q)$ の温度依存性Figure 44. Figure. 43 の $Q = 10 \sim 30 \text{ nm}^{-1}$ の拡大図

Figure. 45 に $S(Q)$ の第 2 ピーク強度の測定温度依存性を示す。第 2 ピーク強度は低温になると従いピーク強度が連続的に高くなっており相転移に伴う明確なジャンプを示すことにはなかった。

Figure 45. $S(Q)$ の第 2 ピーク強度の温度依存性

$S(Q)$ をフーリエ変換し、示差動径分布関数を求めた。求めた示差動径分布関数を Figure. 46, 47 に示す。実線は吸着状態の動径分布関数、黒の破線は 290 K のバルクの動径分布関数である。 $r = 0.6 \text{ nm}$ までのピーク位置から最隣接分子位置はバルクでも吸着状態でも大きく変化していないことが分かる。また、吸着状態の第 2 隣接よりも遠くに位置する分子間距離がバルクに比べ、短距離側にシフトしていることから CCl_4 は密に充填していることが予測される。

一方、吸着状態の示差動径分布関数のピーク位置は低温になっても大きく変化することはなかった。これは、低温になっても CCl_4 の重心位置の構造が大きく変化しないことを示している。細孔内に吸着したことによって、常温でもバルクの液体よりも密に充填していることが示唆される。

Figure. 47 に示すように、 $r = 0.38 \text{ nm}$ のピークは低温になるにしたがいピーク強度が増大している。 $r = 0.38 \text{ nm}$ に現れるピークは分子間 Cl - Cl 相関であることが報告されている [65], [66]。吸着状態の CCl_4 分子が細孔内 PC を発現し、その温度領域がバルク状態に比

べ低温まで広がっている。すなわち細孔表面の分子は回転運動が容易になることを示している。細孔表面の分子は、並進運動だけでなく回転運動も表面の影響を受けていることが分かった。

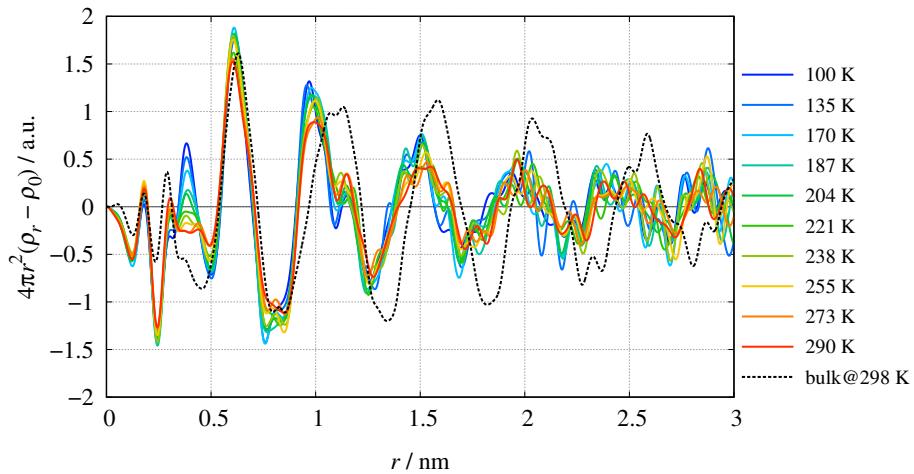


Figure 46. 示差動径分布関数の温度依存性

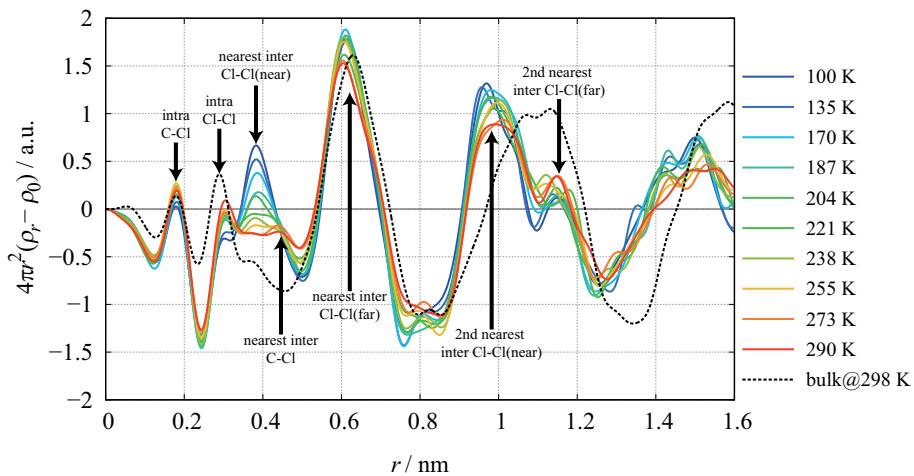


Figure 47. $r = 0 \sim 1.6$ nm の範囲を拡大した示差動径分布関数

4.2.2 HRMC 法を用いた細孔内 CCl_4 の分子間構造の考察

活性炭細孔内に吸着した CCl_4 の定量的な解釈を行うために、HRMC 法による分子間構造モデリングを行った。今回の HRMC 法によるモデリングの目的は、分子間構造の温度依

存性の検討であるので平均細孔径を用いて議論を行うこととする。まず計算によって得た $S(Q)$ との比較を Figure. 48~50 に示す。HRMC 法から求めた $S_{\text{sim}}(Q)$ は実験値をよく再現している。用いた分子モデルの分子内相関は実験値とおおむね一致していることから、用いた分子モデルで分子間構造の温度依存性を議論できることを示している。

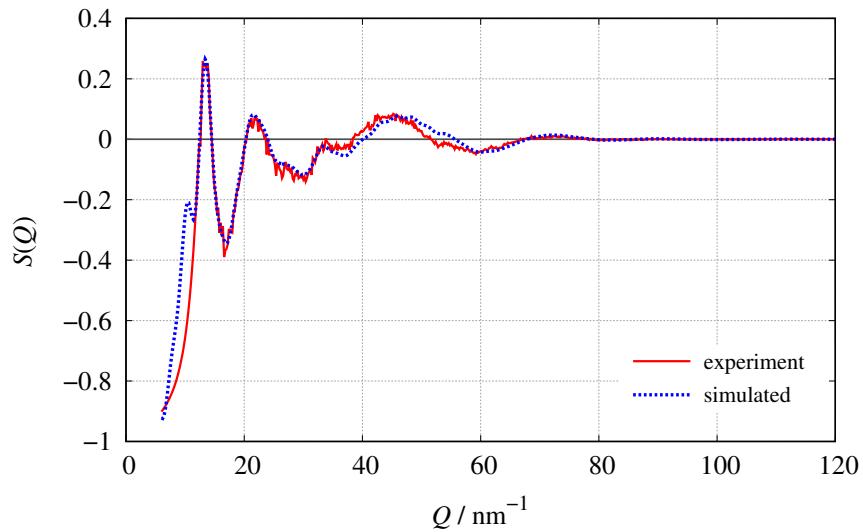


Figure 48. 290K における実験値と計算値の $S(Q)$ の比較

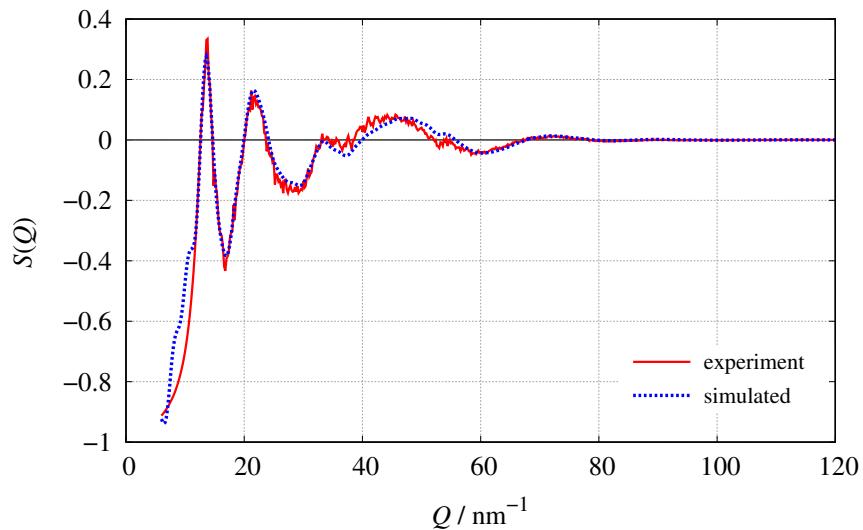
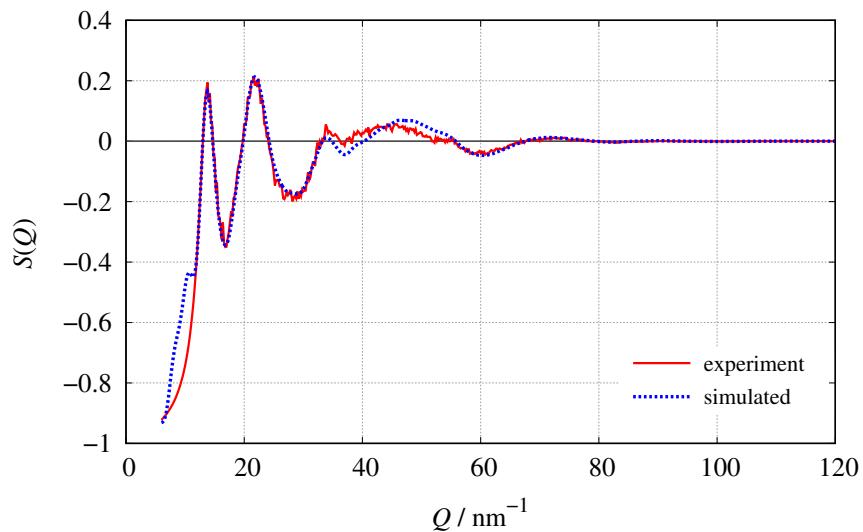


Figure 49. 204K における実験値と計算値の $S(Q)$ の比較

Figure 50. 100K における実験値と計算値の $S(Q)$ の比較

再現した示差動径分布関数を Figure. 51 に示す。内訳をみると温度変化が大きかったのは、分子間 Cl···Cl であった。この結果は実測から、分子間 Cl···Cl の温度依存性を得ることが出来ていることを表している。

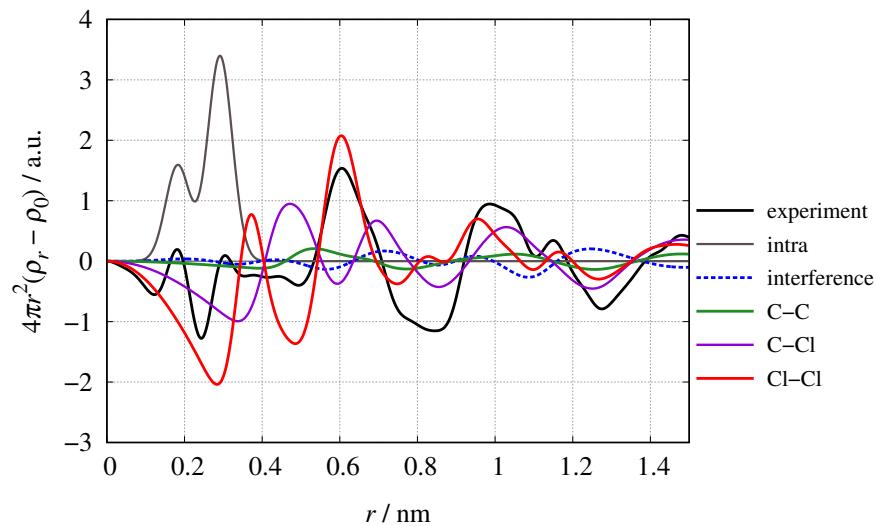


Figure 51. 290 K における示差動径分布関数の内訳

分子間 C···C の温度依存性を Figure. 52 に、分子間 C···Cl の温度依存性を Figure. 53 に、

分子間 Cl···Cl の温度依存性を Figure. 54 に示す。分子間 C···C の温度依存性はほとんどなく、常温であっても細孔内の CCl_4 の中心位置は固定されていることを示された。100 K では最隣接の中心位置が短距離側にシフトしていることから密に充填している。分子間 C···Cl は温度依存性が現れており、特に 100 K の時に大きな変化が現れていた。分子間 Cl···Cl は顕著に温度依存性が現れていた。低温にしていくにしたがい、 $r = 0.38, 0.60 \text{ nm}$ のピーク強度が増大した。これは細孔内で低温にするにしたがい、分子の回転が抑制され、分子間 Cl - Cl 相関が増大したからである。

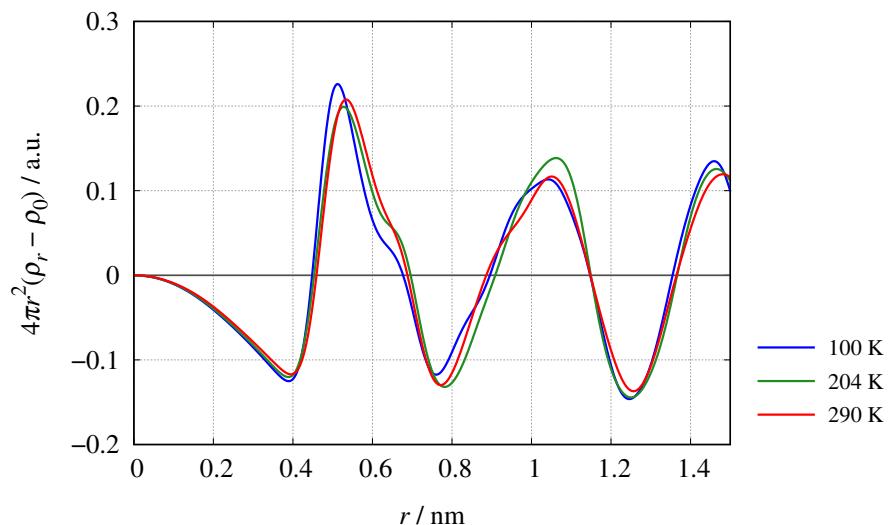


Figure 52. 分子間 C - C の温度依存性

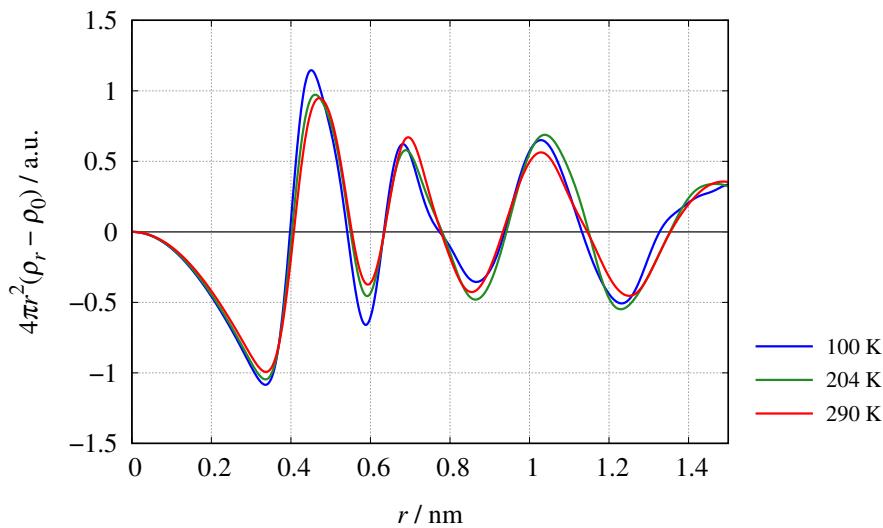


Figure 53. 分子間 C - Cl の温度依存性

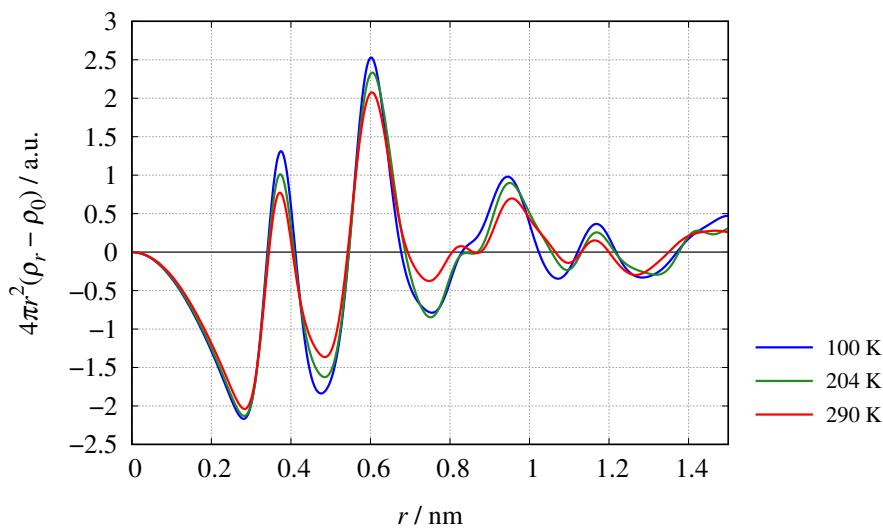


Figure 54. 分子間 Cl - Cl の温度依存性

角度ヒストグラム

各相関の温度依存性で顕著な変化が現れていた Cl···Cl 間の構造を検討するために角度ヒストグラムによる検討を行った。Figure. 56 に示したのは、 $T = 293\text{ K}$ におけるバルクの分子間 C···C – Cl の角度ヒストグラムである (··· は分子間、– は分子内を表す)。diamond で示されているのは $0\text{ nm} < r < 0.5\text{ nm}$ の領域における角度ヒストグラムで、 $67^\circ, 163^\circ$ 付

近に極大値が存在している。このような角度ヒストグラムになるときは、Figure. 55 に示した Face To Face の分子間構造を形成していることが報告されている [68], [69], [70]。バルクの角度ヒストグラムの計算を参考にして、分子間 $C \cdots C - Cl$ 、 $0 \text{ nm} \leq r \leq 0.5 \text{ nm}$ 条件で細孔内の CCl_4 の角度ヒストグラムの計算を行った。その結果を Figure. 57 に示す。細孔内の CCl_4 の $C \cdots C - Cl$ の角度ヒストグラムは $70^\circ, 170^\circ$ 付近で極大となることから Face To Face で充填していることが分かった。特に 100 K の時は Face To Face のピークが鋭くなっていることと示差動径分布関数の $C \cdots C$ 間のピークが短距離側にシフトしており、より密に充填し分子間 $Cl - Cl$ の相関が大きくなつたことを示している。

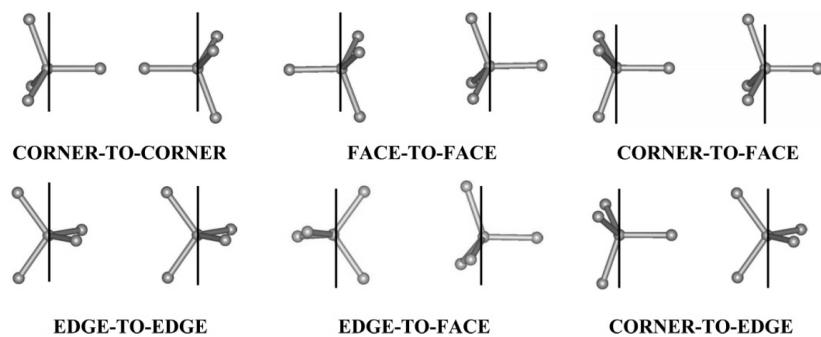


Figure 55. 液体 CCl_4 の充填モデル [70] 内 Figure. 3 参照

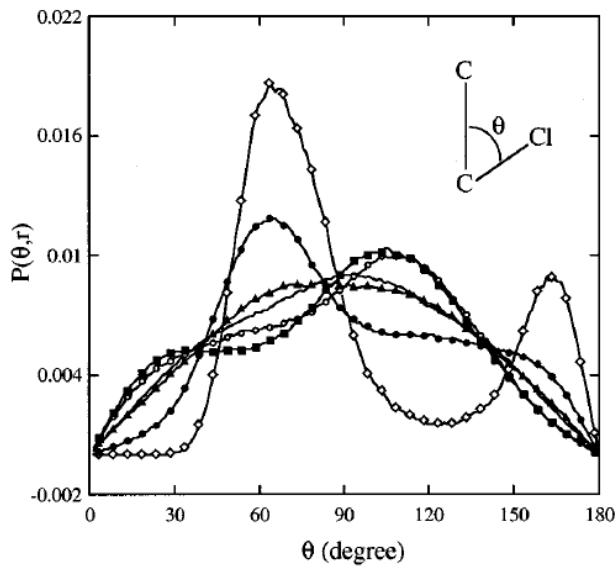


Figure 56. 分子間 $C \cdots C - Cl$ の角度ヒストグラム [69] 内 Figure.6 引用
 diamond: 0 – 0.5 nm, dark cirle: 0.5 – 0.6 nm, circle: 0.6 – 0.7 nm, dark square: 0.7 – 0.8 nm,
 square: 0.8 – 0.9 nm

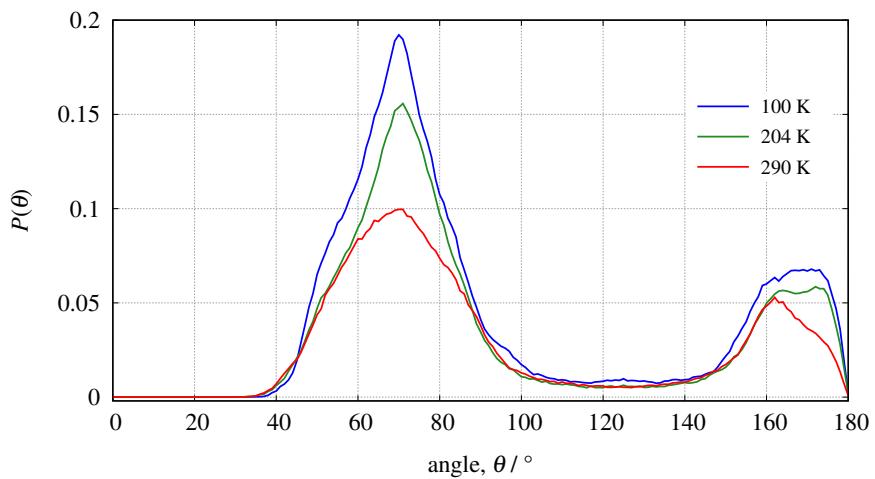


Figure 57. 分子間 $C \cdots C - Cl$ の角度ヒストグラム (計算範囲: 0.4 – 0.5 nm)

4.3 A10 - 水・エタノール 2成分吸着系

無極性溶媒と無極性溶媒・極性溶媒と無極性溶媒の混合系などは、研究だけでなく我々の生活にも密接に関連している。特に、石油からの不純物の除去などは混合物から目的物質を得るという上で非常に大切な分野である。また、産業ガスの精製は分留法が使用されているが高コストであるため高純度の精製にしか使用できない。そのため、ある程度の純度の産業ガスを精製には分留とは異なる方法が用いられており、その中でも特に PSA 法 (Pressure Swing Adsorption method) による方法で精製が盛んにおこなわれている。物質の精製・分離の分野において物理吸着を用いることは一般的な方法である。物理吸着を利用するメリットとしては以下の点が挙げられる。

- 吸着から脱離を行う場合には、わずかなエネルギーを与えるだけでいいので、エネルギー消費が小さい
- 物理吸着・脱着のプロセスの中で吸着媒(ゼオライトや活性炭、シリカ)の構造が壊れることが少ないので、繰り返し使用することが出来る。

しかし、工業的な利用は進んでいるものの、分離のしやすさ分離の効率等まだまだ解明されていない点も多数あり、そこを解明を行うことで、さらなる分離能の向上、時間・エネルギーコストが削減されることが期待される。

我々は、多孔質材料中の物質の構造の観点から多成分系の吸着状態を解明することを試みた。数ある 2 成分系の中から、我々は水・エタノール混合系を選択した。

水・エタノール混合系は古くから研究されている分野であり、巨視的な視点では、部分モル体積が水・エタノール混合比によって単調に変化しない事が知られている。微視的な視点では、N. Nishi, T. Yamaguchi らによる分子線と広角 X 線散乱測定の結果から水の中にエタノールがわずかに存在するときエタノールがクラスターを形成していることを解明

した [71], [72]。また、メソスケール(中間的な視点)からは K. Nishikawa らの小角散乱の検討が有名である。水・エタノールは混合しているように見えるものの SAXS 測定の結果はわずかではあるが、密度揺らぎが極大値になることを報告している。これは N. Nishi, T. Yamaguchi らの研究結果と一致していた。これは分子オーダーで水・エタノールを観測したときは、水とエタノールは完全に混合していない事を示している。

現在でも、水・エタノール混合系は分子動力学や *ab initio* などの計算科学や、シンクロトロンを用いた非干渉性散乱の測定や、NMR や中性子準弾性散乱 (quasi elastic neutron scattering) からも研究されている系の一つである。

我々は水・エタノール混合状態をスリット状細孔内に吸着させ、その時の X 線・中性子散乱測定と両測定から求めた構造因子 $S(Q)$ を用いた HRMC 法により分子間構造の検討を行い、コンファインド系の水・エタノール混合状態の解明を行った。

4.3.1 広角 X 線散乱測定結果

2.1 章に示した通り、X 線散乱測定で得られる構造情報は系内の電子数密度の空間的な分布である。A10 - 水・エタノール 2 成分吸着系において、測定した広角 X 線散乱プロファイルには主として C, O 原子に関する構造情報が含まれている。本節では X 線散乱プロファイルから得られる細孔内の水・エタノール 2 成分吸着系の分子間構造の概要について述べる。

測定した X 線散乱プロファイルより求めた細孔内の $S(Q)$ を Figure. 58 に示す。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ は活性炭細孔内に導入した吸着質の水モル分率である。

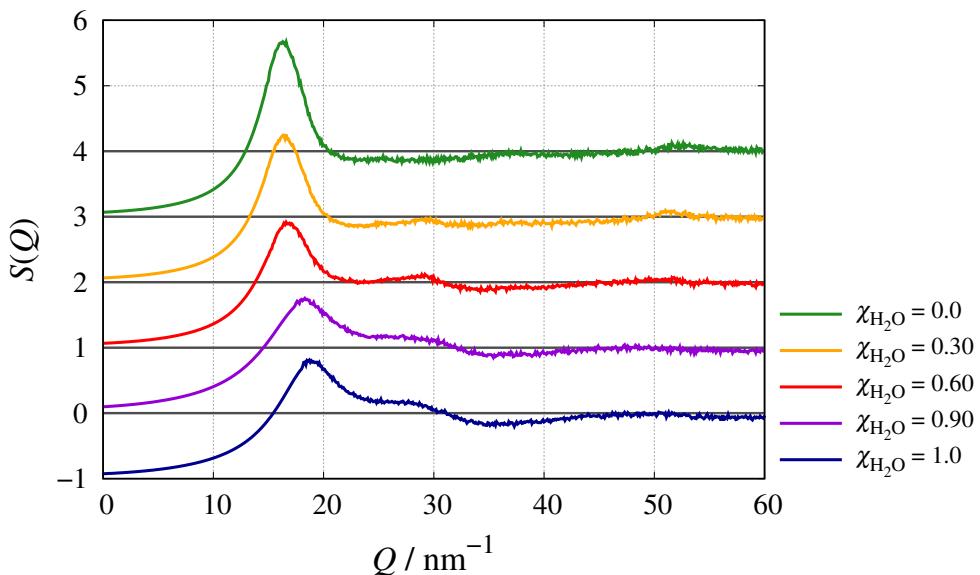


Figure 58. X 線散乱測定結果から算出した吸着状態の $S(Q)$ の水モル分率 ($\chi_{\text{H}_2\text{O}}$) 依存性 (細孔充填率, $\phi = 1.0$)

バルク、細孔内の $S(Q)$ の比較を Figure. 59 に示す。どの水モル分率においても、細孔内の $S(Q)$ の FSDP の強度がバルクの $S(Q)$ に比べ増大している。Table. 21 に示すのは、細孔内とバルクの FSDP のピーク位置とそのシフト値, $\Delta Q = Q_{\text{confined}} - Q_{\text{bulk}}$ である。細孔内の $S(Q)$ の FSDP の位置と ΔQ の比較は $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \sim 0.60$ の場合 high Q 側にシフトしており、 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90, 1.0$ の場合 low Q 側にシフトしている。

バルクと細孔内の $S(Q)$ の FSDP の変化は、 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \sim 0.6$ では、平均分子間距離が短くなっているおり、 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90, 1.0$ では、平均分子間距離が長くなっていることを示している。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ が大きい領域の変化はすでに報告されているように、疎水性表面を持つナノ空間内の水は氷に類似した (Ice Ic 様) 分子間構造を形成している為だと考えられる [14], [20], [15]。

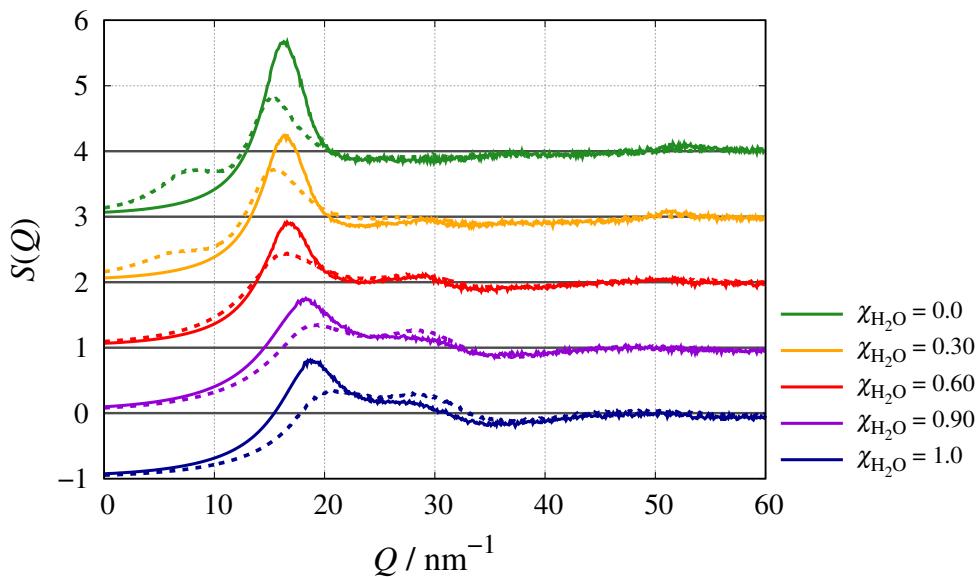


Figure 59. X 線散乱測定結果から算出したバルクと吸着状態の構造因子の $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ 依存性
(実線: 吸着状態, 破線: バルク)

Table 21. $S(Q)$ の FSDP のピーク位置とシフト値

$\chi_{\text{H}_2\text{O}}$	$Q_{\text{confined}} / \text{nm}^{-1}$	$Q_{\text{bulk}} / \text{nm}^{-1}$	$\Delta Q / \text{nm}^{-1}$
0.0	16.3	15.3	+1.0
0.30	16.5	15.6	+0.9
0.60	16.8	16.5	+0.3
0.90	18.3	19.2	-0.9
1.0	18.9	20.8	-1.9

$$\Delta Q = Q_{\text{confined}} - Q_{\text{bulk}}$$

得られた $S(Q)$ をフーリエ変換し示差動径分布関数を求めた。細孔内の示差動径分布関数を Figure. 60 に示す。

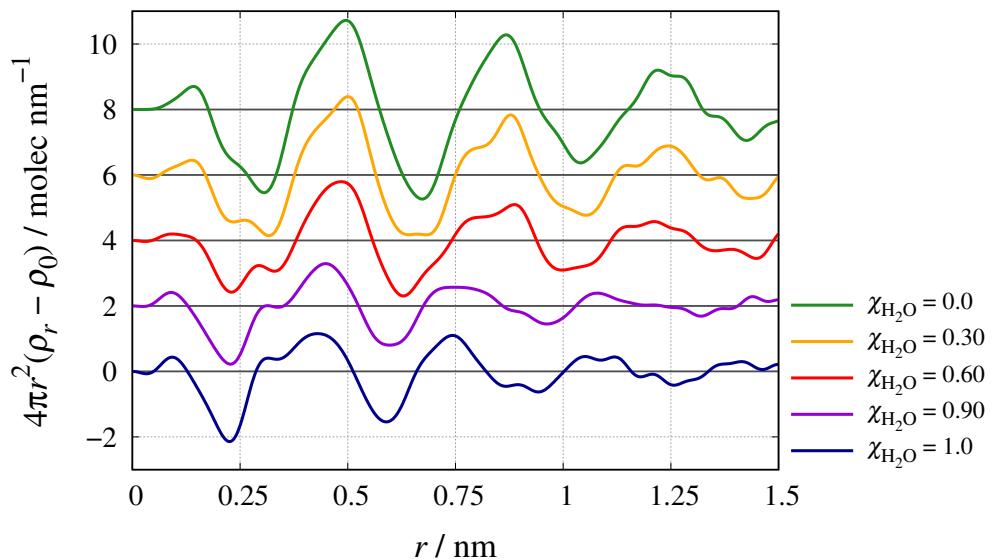


Figure 60. X 線散乱測定結果から算出した吸着状態の示差動径分布関数の $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ 依存性

バルクと吸着状態の動径分布関数の比較を Figure. 61 に示す。全ての $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ において、局所的な分子間構造を示す $r = 1.0 \text{ nm}$ までの吸着状態の動径分布関数の振幅がバルクよりも大きくなっている。これは細孔内の分子間構造がバルクよりも構造化していることを示唆している。しかし示差動径分布関数は平均密度を基準として系内の"疎密"を表現しているため、示差動径分布関数の振幅の大きさから、分子間構造の変化を議論することは非常に困難である。水・エタノール 2 成分吸着状態の詳細な分子間構造の検討は 4.3.3 節で行う。

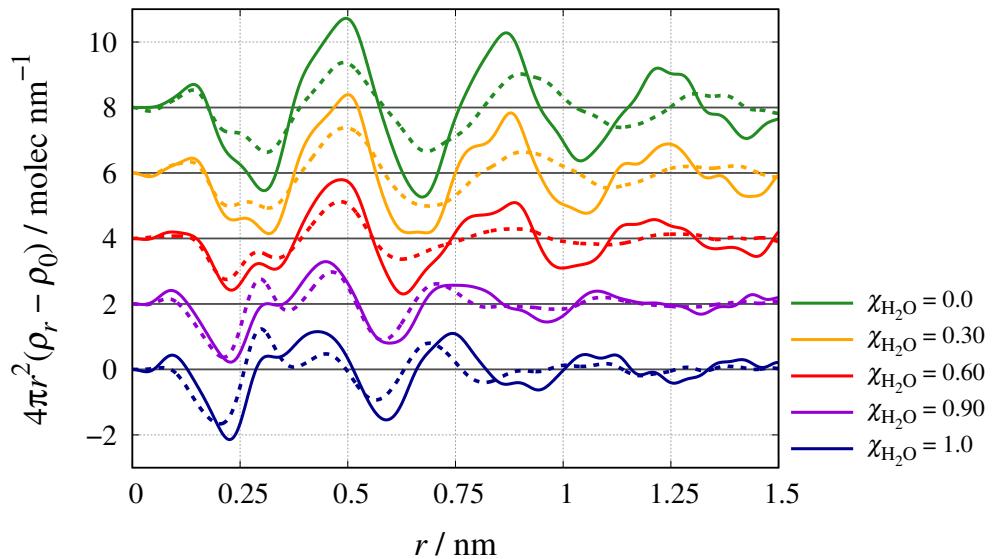


Figure 61. X 線散乱測定結果から算出したバルクと吸着状態の示差動径分布関数の $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ 依存性
(実線: 吸着状態, 破線: バルク)

4.3.2 広角中性子散乱測定結果

2.2.4 節で示した通り、中性子散乱測定では炭素・酸素原子に加え水素原子(D)の構造情報が同程度含まれている。例えば同一の系を測定した場合、含まれている構造情報は同一だが構造情報の割合が異なるため中性子散乱測定から得たプロファイルは、X 線散乱測定のプロファイルと概形が異なる。軽水素原子からの非干渉性散乱、反跳因子を補正した吸着状態とバルクの $S(Q)$ を Figure. 62 に示す。

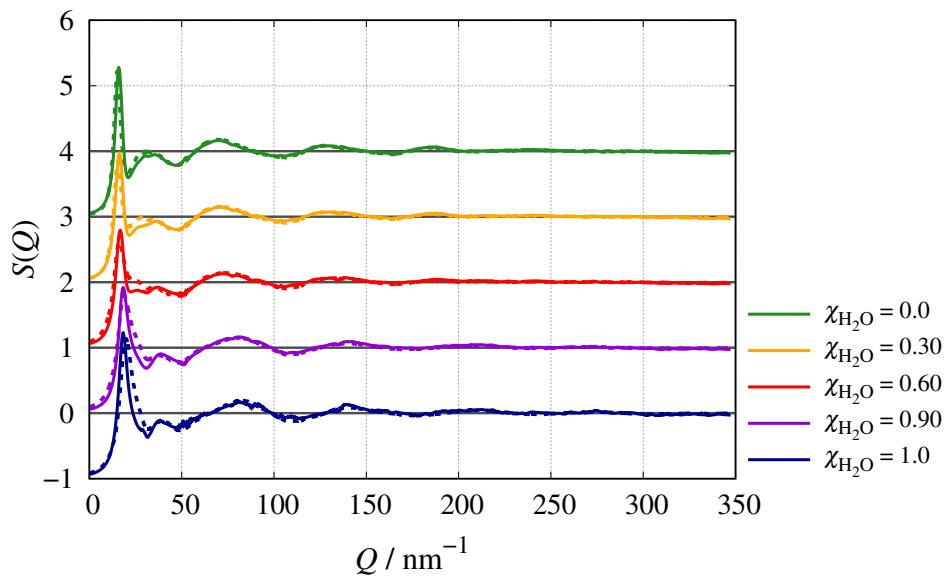


Figure 62. 中性子散乱測定結果から算出した構造因子の $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ 依存性
(実線: 吸着状態, 破線: バルク)

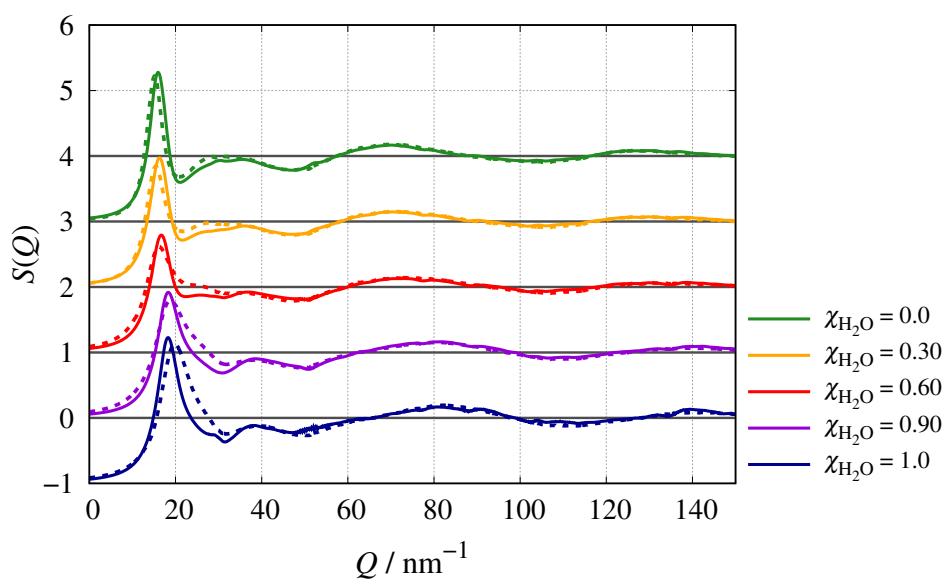


Figure 63. Figure. 62 の拡大図 ($0 \text{ nm}^{-1} \leq Q \leq 150 \text{ nm}^{-1}$)(実線: 吸着状態, 破線: バルク)

X 線散乱プロファイルから求めた $S(Q)$ にも現れていたように $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0, 0.30, 0.60$ の場合 $S(Q)$ の第 1 ピーク位置はバルクに比べ high Q 側にシフトしており、 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90, 1.0$ では $S(Q)$ の第 1 ピーク位置はバルクに比べ low Q 側にシフトしている。

$S(Q)$ をフーリエ変換し動径分布関数を求めた。吸着状態の動径分布関数を Figure. 64 に示す。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0, 0.30, 0.60$ までの水モル分率では、第1隣接～第3隣接のピーク位置がバルクに比べ短距離側にシフトしており、 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90, 1.0$ の水モル分率ではピーク位置はバルクに比べ長距離側にシフトしている。X線・中性子散乱測定の結果から同一の傾向を見出すことができた。この結果は両測定結果を用いて計算機を用いた分子間構造のモデリングを行うことが出来ることを示している。

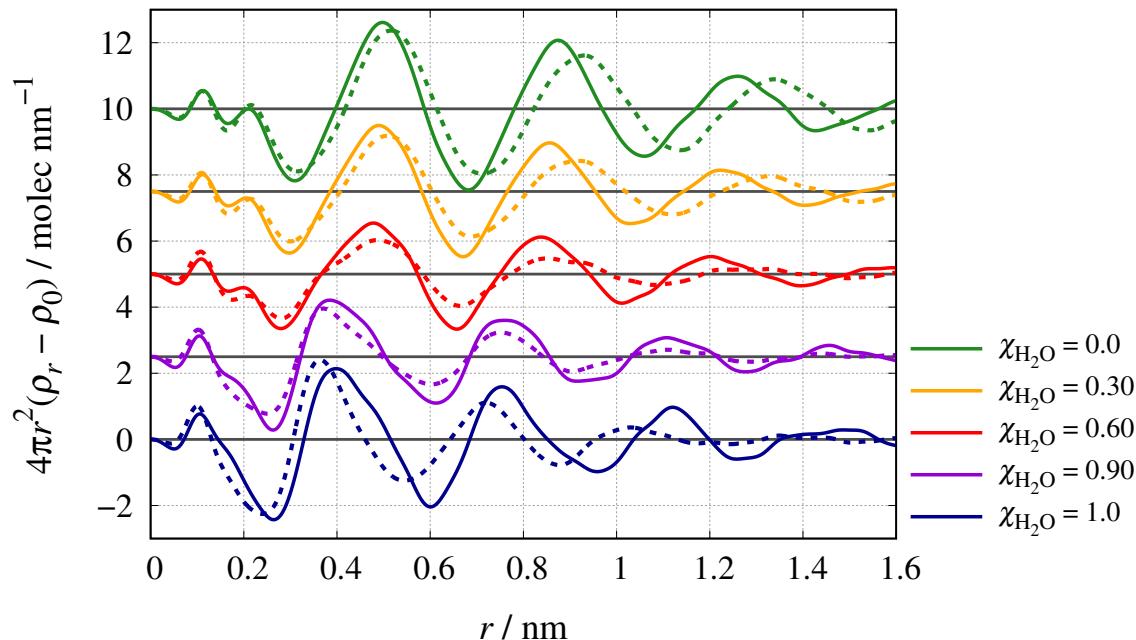


Figure 64. 中性子散乱測定結果から算出した示差動径分布関数の $\chi_{\text{H}_2\text{O}}$ 依存性
(実線: 吸着状態, 破線: バルク)

4.3.3 HRMC 法の結果

X線、中性子散乱測定より求めた水・エタノールの $S(Q)$ は2成分の分子間構造の情報($\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}, \text{EtOH} - \text{EtOH}$)が含まれており各成分の構造情報を分離し詳細な検討を行うことは非常に困難である。そこで、Hybrid reverse Monte-Carlo (HRMC) 法を用いて細孔内の水・エタノール2成分吸着状態の分子間構造のモデリングを行った。Figure.

65 に示すのは HRMC 法で計算した構造因子 ($S(Q)_{\text{sim}}$: 破線) と実験値の ($S(Q)_{\text{obs}}$: 実線) である。 $S(Q)_{\text{sim}}$ と $S(Q)_{\text{obs}}$ はよい一致を示していることから、HRMC 法が細孔内の 2 成分吸着状態の分子間構造を再現可能であることを示している。

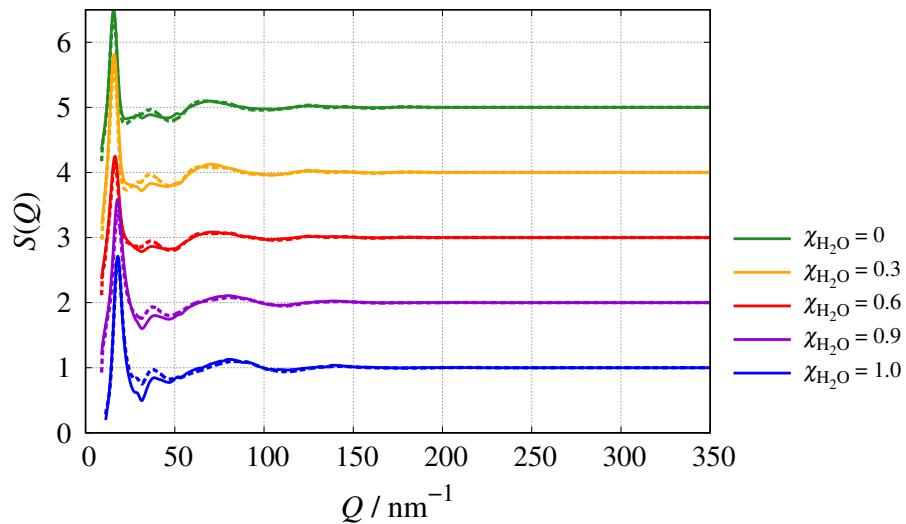


Figure 65. HRMC 法により求めた中性子散乱の構造因子
(実線: 実験値, 破線: HRMC 法で再現した構造因子)

4.3.3.1 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0$ (純水) の分子間構造

HRMC 法で得た 2 体分布関数から水の最隣接分子数を計算した。バルクの水の配位数が、4.4 個 [73], [74], [75] になる距離 ($r = 0.340 \text{ nm}$) において、細孔内の水分子の配位数は 3.1 個とバルクに比べ減少していた。今回用いた細孔径は水分子 2.5 個程度の広がりを有していた。活性炭表面(細孔壁)に平行な方向はバルクのように水は接近できるが、垂直方向は壁面の存在のために水の接近が制限されたために細孔内の水の最隣接分子数はバルクに比べ小さな値を示している。

$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0$ における水分子間 (O - O) のバルク、吸着状態の 2 体分布関数を Figure. 66 に示す。図中には Ice Ic の結晶構造に現れる分子間距離を矢印で示している。細孔内の水分子間の 2 体分布関数のピーク位置は Ice Ic に概ね一致している。このことから、細孔内

の水分子はバルクの水よりも氷に近い構造を形成していることが分かった。細孔内とバルクの第1ピーク強度の違いは先に述べた最隣接分子数の違いによるものである。これらの結果から細孔内の水分子はバルクに比べ規則的な構造を形成していることが分かる。同様な結果は細孔径の異なる活性炭細孔内の水の温度依存性 [20] や、規則性メソポーラスシリカ内の水でも報告されている [22], [82]。

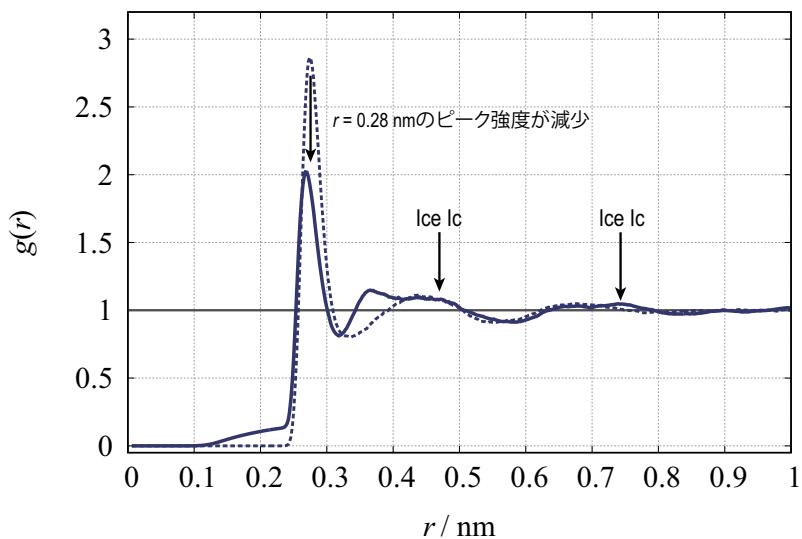


Figure 66. 水分子の酸素原子間の2体分布関数

細孔内の水の分子間構造が氷に類似しているのかを評価するために水の最隣接分子の角度ヒストグラムの計算を行った。Figure. 67 に最隣接分子の角度ヒストグラムを示す。角度ヒストグラムの計算距離は、最隣接距離を含む $0.20 \text{ nm} \leq r \leq 0.34 \text{ nm}$ である。実線は吸着状態の水、破線はバルクの水、点線はバルクの氷 (Ice I) の角度ヒストグラムである。まず Ice I の角度ヒストグラムについて考察する。Ice I の角度ヒストグラムは $\theta \approx 109.5^\circ$ に極大値を持っている。 $\theta = 109.5^\circ$ は正四面体角と一致しており、Figure. 68 左に示すように、氷の水素結合構造が四面体構造を形成していることを示している [73], [74], [75]。次に、バルクの水の角度ヒストグラムを見てみると、 $\theta \approx 55, 110^\circ$ の2つにピークが出現している。110°付近のピークは四面体の水素結合構造に関連している。一方 $\theta = 55^\circ$ に現れるピーク

は、Figure. 68 右に示した液体の水の充填モデルのように水素結合構造が歪むこととともに水素結合構造を形成していない水分子が存在しているために現れることが知られている [22], [81]。細孔内の水は、バルクの水の角度ヒストグラムと比較すると 110° 付近のピーク強度が増大し、 $\theta = 55^\circ$ 付近のピーク強度が減少している。 $\theta = 110^\circ$ のピーク強度の増大は四面体構造の水素結合構造が発達したことを見せており、 $\theta = 55^\circ$ 付近のピーク強度の減少はバルクの水に含まれる歪んだ水素結合構造や水素結合構造を形成していない水分子が減少していることを示している。細孔内の水分子間はバルクの水に比べ水素結合構造が発達していることが分かった。

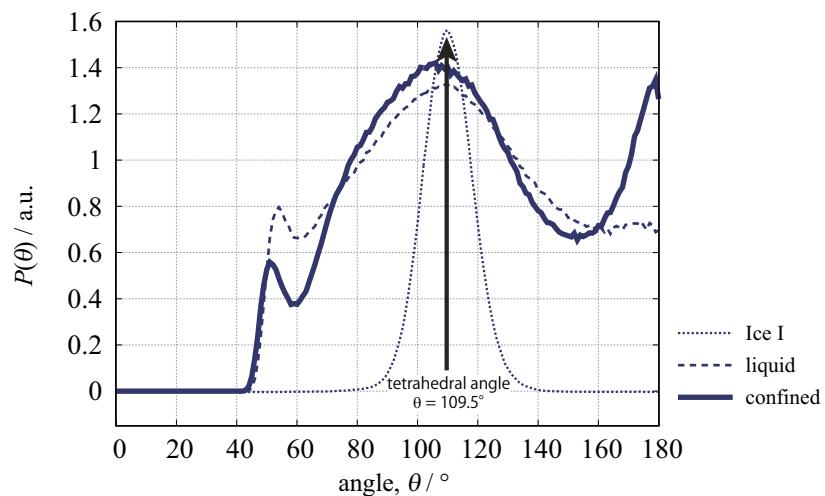


Figure 67. 水分子の酸素原子間の角度ヒストグラム ($0.26 \text{ nm} \leq r \leq 0.34 \text{ nm}$) (点線: Ice I, 破線: バルクの水, 実線: 吸着した水)

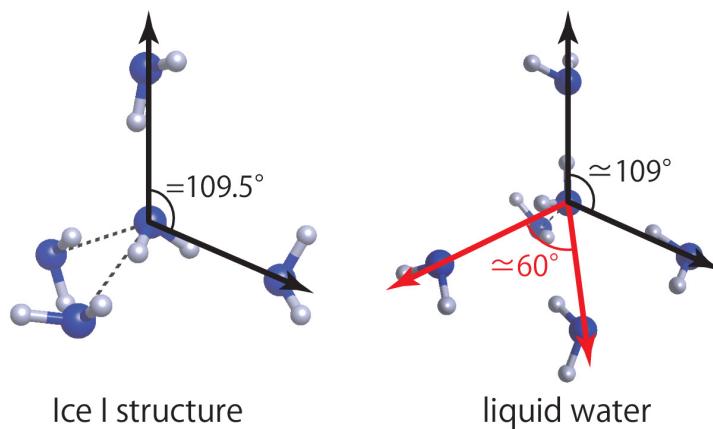


Figure 68. Ice I とバルクの水の水素結合構造のモデル図
(左: Ice I の四面体構造, 右: 水の充填モデル ($r \leq 0.34 \text{ nm}$))

疎水性表面を有する細孔内では、水分子と表面間の相互作用は小さいために水分子が表面近くで集団構造を形成しにくく、分子の閉じ込め効果による隣接分子数の減少によって、水分子間の水素結合構造がバルクの水に比べ発達し、Ice Ic に近い構造が形成したと考えられる。

4.3.3.2 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ (純エタノール) の分子間構造

4.3.3.1 節の時と同様に HRMC 法で得た 2 体分布関数より、エタノールの隣接酸素原子数のカウントを行いエタノールの水素結合構造について検討した。バルクのエタノールは鎖状の水素結合構造を形成しており、水素結合数はおよそ 2 個であることが報告されている [88], [89]。一方で HRMC 法で計算した 2 体分布関数を用いてバルクのエタノールの隣接酸素原子数が 2.0 個になる距離 ($r = 0.327 \text{ nm}$) における吸着状態のエタノールの隣接酸素原子数を算出すると 0.27 となり、隣接数が著しく減少していることが分かる。

$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ (純エタノール) におけるエタノール分子間(O-O 相関)のバルク、吸着状態の 2 体分布関数を Figure. 69 に示す。バルクでは、 $r = 0.28 \text{ nm}$ に水素結合に由来する鋭いピー

クが現れている。しかし吸着状態では、水素結合に由来するピークが著しく減少しており、活性炭細孔内では水素結合構造を形成しにくいことを示している。

次にバルクと吸着状態のアルキル基の2体分布関数を Figure. 70 に示す。吸着状態の2体分布関数は、第2隣接以降のピーク位置はバルクに比べ短距離側にシフトしている。さらに、エタノール分子を球形分子だと近似しその直径を $d = 0.44 \text{ nm}$ [86] とすると、ピーク位置はおおよそ $1^{\text{st}} : 2^{\text{nd}} : 3^{\text{rd}} = 1 : \sqrt{3} : \sqrt{7}$ になっていることから吸着状態のエタノールは2次元ヘキサゴナル型の最密充填構造を形成していることが明らかになった (Table. 22 参照, [87])。

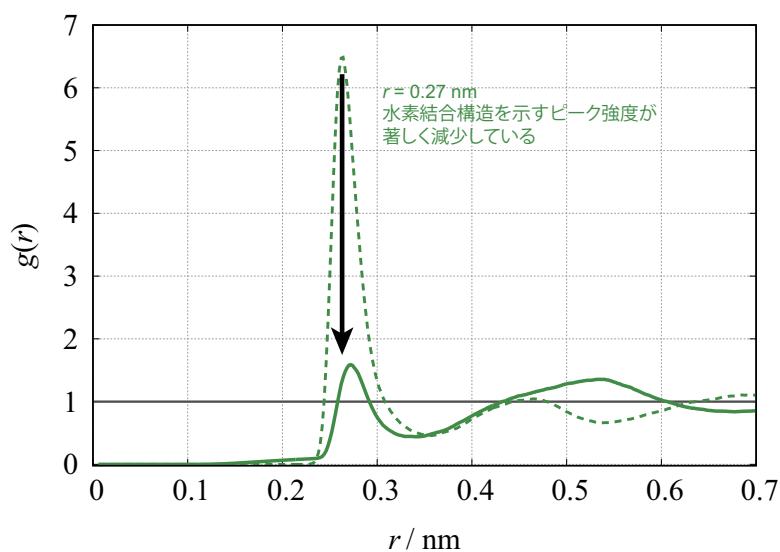


Figure 69. エタノール分子の酸素原子間の2体分布関数(実線: 吸着状態, 破線: バルク)

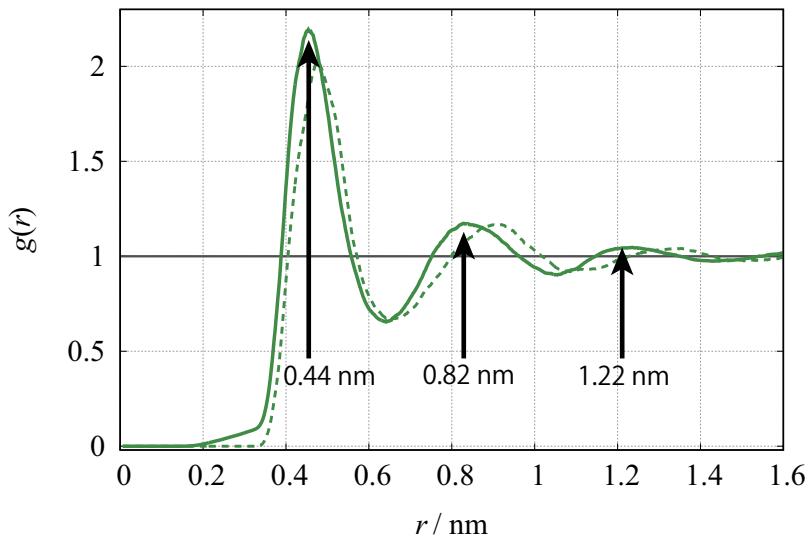


Figure 70. エタノールのアルキル基間の2体分布関数(実線: 吸着状態, 破線: バルク)

Table 22. 最隣接間距離の相対距離に変換した隣接分子間距離

sample	$2^{\text{nd}} / 1^{\text{st}}$	$3^{\text{rd}} / 1^{\text{st}}$	ref
random-packed-spheres	1.83	2.64	[87]
吸着状態	1.86	2.79	this work

ヘキサゴナル充填していることを確認するために各隣接分子の角度ヒストグラムの解析を行った。角度ヒストグラムの計算を行うときは、アルキル基の中心にダミー原子 X を定義し、計算距離は2体分布関数を基に決定した。角度ヒストグラムの計算距離を Table. 23 に示す。角度ヒストグラムの結果を Figure. 71 に示す。赤色が最隣接、青色が第2隣接、黒色が第3隣接を示し、実線は吸着状態、破線はバルクを示す。

吸着状態の最隣接分子の角度ヒストグラムは、60, 120, 180° にピークが存在し、第2隣接分子の角度ヒストグラムは、30, 60, 90, 120, 150, 180° にピークが現れた。対応する吸着状態のエタノールの分子配置モデルを Figure. 72 に示した。角度ヒストグラムの結果から吸着状態のエタノールのアルキル基は2次元ヘキサゴナル様の充填をしていることが明らかになった。

Table 23. 角度ヒストグラムの計算範囲

n^{th} neighbor	minimum distance / nm	maximum distance / nm
1 st	0.35	0.65
2 nd	0.70	1.06
3 rd	1.10	1.45

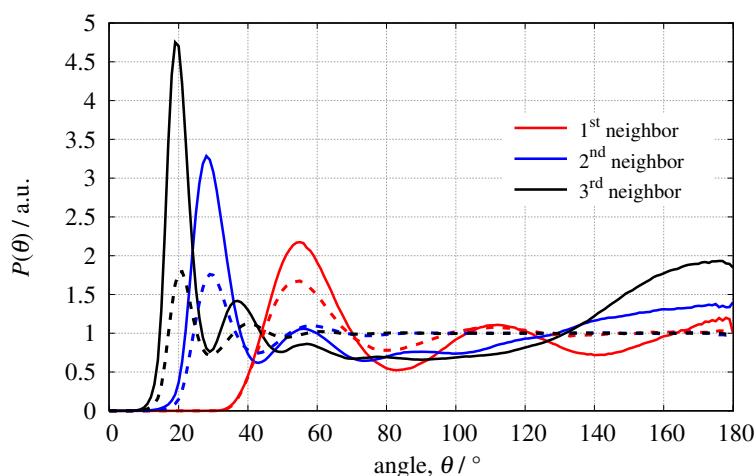


Figure 71. エタノールのアルキル基の角度ヒストグラム

(実線: 吸着状態, 破線: バルク)

赤色: 最隣接 (0.35~0.65 nm), 青色: 第2隣接 (0.70~1.06 nm) 黒色: 第3隣接 (1.10~1.45 nm)

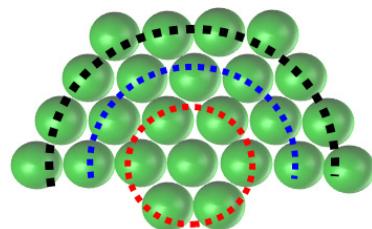


Figure 72. 細孔内のエタノールの充填モデル

(細孔内のエタノールの充填モデル、アルキル基のみを表示)

図中に示してある赤、青、黒の破線は Figure. 71 で示した隣接分子間距離に対応している。

T. Ueda らの NMR を用いた活性炭細孔内のアルコールの分子間構造の検討では、エタノールが単分子層しか形成しない細孔径 ($w = 0.7 \text{ nm}$) では水素結合構造は形成されずアル

キル基と活性炭の表面との間の相互作用が分子間構造に大きな影響を与え、エタノールが2層形成する細孔径 ($w = 1.1 \text{ nm}$) では水素結合構造が容易に形成されることが報告されている [92]。我々の HRMC モデリングで再現した分子間構造は、水素結合構造がほとんど形成されていなかった。今回測定した平均細孔径は $w_{\text{ave}} = 0.96 \text{ nm}$ であり、 $0.7 \text{ nm} \sim 1.1 \text{ nm}$ の間にある。細孔内のエタノールの水素結合構造は2層存在しないと形成しないという T. Ueda らの結果に一致している。水素結合構造が形成されない状態では、アルキル基と表面との間の相互作用が分子間構造に大きな影響を与えている。実験値の2体分布関数のピーク位置と HRMC モデリングで計算した角度ヒストグラムから、細孔内のエタノールはヘキサゴナル充填していることを明らかにした。

以前から X 線散乱測定結果によって活性炭細孔内においてアルコール系の分子間構造はバルクに比べ比較的規則性の高い分子間構造を形成していることは報告されていたが、詳細な分子間構造についての言及は行われていなかった [90], [91]。本研究で X 線・中性子散乱測定から得た示差2体分布関数と、HRMC モデリングで計算した角度ヒストグラムを用いた解析を行うことによって初めてスリット状細孔内のエタノールの詳細な分子間構造を明らかにした。

4.3.3.3 バルクの水・エタノール混合溶液の結果

バルクの水分子 (Ow - Ow) 間の 2 体分布関数を Figure. 73 に示す。最隣接分子を示す $r = 0.30 \text{ nm}$ 付近のピーク強度が水モル分率が減少するにつれて増大している。この特徴はバルクの水・メタノール混合溶液でも現れ、その理由は水素結合構造を形成していないの水分子が増大することともしくは四面体の水素結合構造が崩れ三量体の水素結合構造が形成することが原因であると言われている [94], [95]。

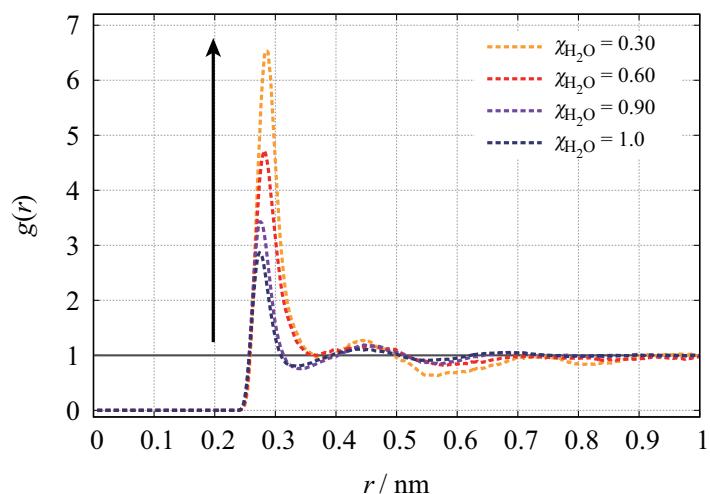


Figure 73. バルクでの水・エタノール混合溶液の 2 体分布関数 (Ow - Ow)

同様にエタノール分子間の酸素原子(Oe - Oe)間の2体分布関数をFigure. 74に示す。水の分子間構造とは異なり、水のモル分率が増大(すなわちエタノールのモル分率が減少)すると水素結合性のピーク強度が減少している。バルクの単成分のエタノールは鎖状の水素結合構造が形成されていることが報告されているが[88], [89]、水・エタノール混合溶液におけるエタノールの水素結合構造は系内のエタノールのモル分率に大きく依存していると考えられる。

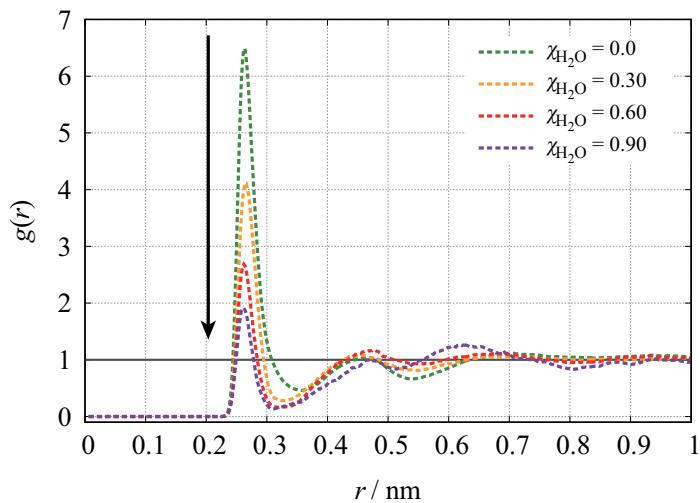


Figure 74. バルクでの水・エタノール混合溶液の2体分布関数(Oe - Oe)

水・エタノール酸素原子 (Ow - Oe) 間の 2 体分布関数を Figure. 75 に示す。水・エタノール分子間の酸素原子間の 2 体分布関数は水のモル分率が減少すると増大している。これより系内に水分子が多く存在している時は、水とエタノール分子間の水素結合構造は形成されず、系内に存在する水分子が少ない時は水とエタノール分子間の相関が大きくなることが分かる。

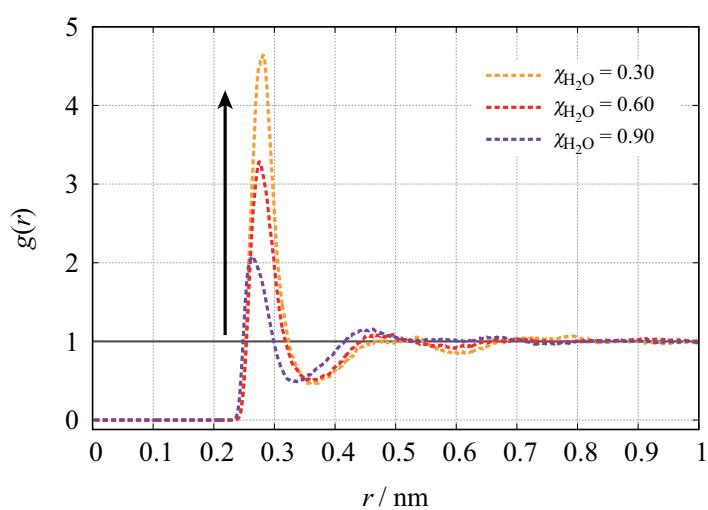


Figure 75. バルクでの水・エタノール混合溶液の水 - エタノール分子間の 2 体分布関数 (Ow - Oe)

バルクの水分子間の最隣接酸素原子間 (Ow - Ow - Ow) の角度ヒストグラムを Figure. 76 に示す。水モル分率が低下するにつれ、四面体の水素結合構造の特徴である $\theta = 109.5^\circ$ のピーク強度が減少し、 $\theta = 60^\circ$ のピーク強度が増大している。この結果は、水分子間 (Ow - Ow - Ow) の水素結合構造の四面体構造は水のモル分率が小さくなると維持できなくなることを示している。水 - 水 - エタノールの組み合わせでの最隣接酸素原子間 (Ow - Ow - Oe) の角度ヒストグラムを Figure. 77 に示す。水とエタノール分子間 (Ow - Ow - Oe) の角度ヒストグラムを見ると、 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90$ では $\theta = 110^\circ$ 付近のピークが残っていることからエタノール分子は水の四面体の水素結合構造内に取り込まれていることが分かる。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60$ では $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90$ の時に比べ、 $\theta = 110^\circ$ 付近のピーク強度は小さくなり、 $\theta = 60^\circ$ 付近のピークはほとんど変わっていない事から四面体の水素結合構造内に取り込まれたエタノール分子数が減少したと考えられる。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30$ では $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60$ の時に比べ、 $\theta = 110^\circ$ 付近のピーク強度に大きな変化はなく、 $\theta = 60^\circ$ 付近のピーク強度は大きくなっている。この水モル分率では、大部分の水分子間の四面体の水素結合構造は維持できなくなり、 $\theta = 60^\circ$ の歪んだ水素結合構造が主に形成されている。エタノールの水素結合構造内に取り込まれている可能性も示唆される。

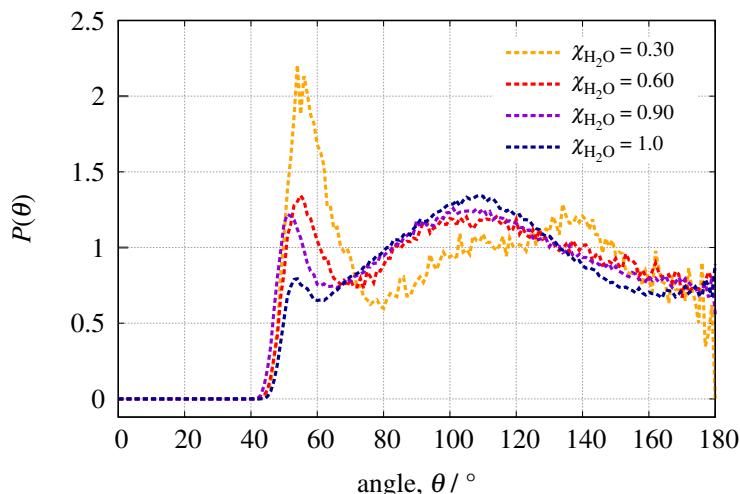


Figure 76. 水分子間の角度ヒストグラムの水モル分率依存性

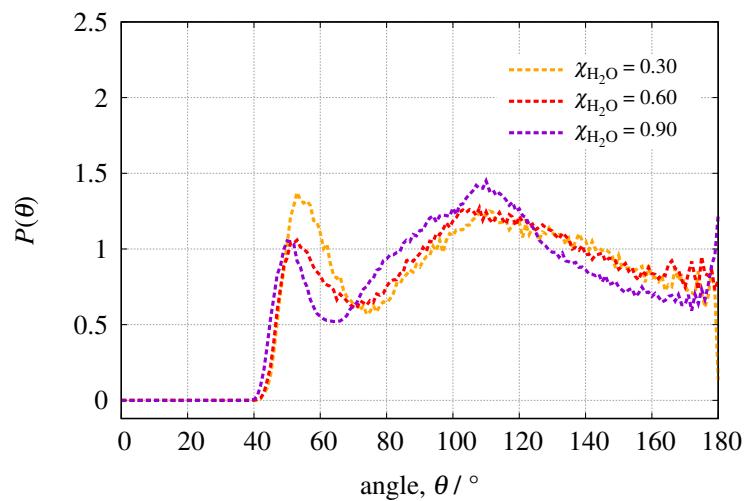


Figure 77. 角度ヒストグラム $\text{H}_2(\text{O}) \cdots \text{H}_2(\text{O}) \cdots \text{Et}(\text{O})\text{H}$ の水モル分率依存性

4.3.3.4 水・エタノール 2 成分吸着状態

続いて水・エタノール 2 成分吸着状態の水とエタノール分子間の構造について議論を行う。水・エタノール 2 成分吸着状態の最隣接酸素数を Table. 24 に、水分子間の 2 体分布関数 ($O_w - O_w$) を Figure. 78 に、角度ヒストグラム ($O_w - O_w - O_w$) を Figure. 79 に示す。水・エタノール 2 成分吸着状態の水分子間の最隣接酸素原子数と 2 体分布関数は、バルクの水・エタノール混合溶液と同様の傾向を示した。角度ヒストグラムの変化傾向もバルクに似ていたが $\theta = 110^\circ$ のピーク強度が減少および、 $\theta = 60^\circ$ のピーク強度の増大はバルクに比べ変化が大きかった。これは水モル分率の減少に伴う最隣接の水の分子間構造の、単成分時に形成していた水の四面体構造の水素結合構造から水素結合構造を形成していないもしくは歪んだ水素結合構造を形成するような変化が細孔内ではより強調されていると考えられる。

Table 24. 水分子間の最隣接酸素数の水モル分率依存性

	$\chi_{H_2O} = 0.30$	$\chi_{H_2O} = 0.60$	$\chi_{H_2O} = 0.90$	$\chi_{H_2O} = 1.0$
隣接酸素原子数				
バルク	1.2	2.3	3.9	4.4
吸着	0.9	1.8	2.5	3.1

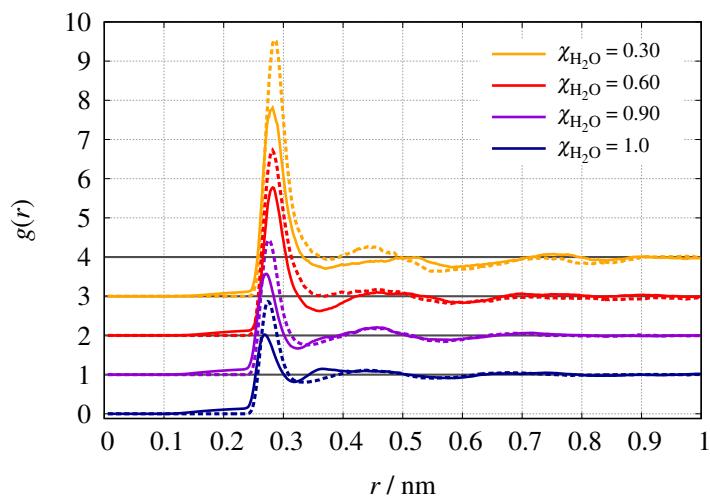


Figure 78. 水分子間の2体分布関数(Ow - Ow)の水モル分率依存性
(実線: 吸着状態, 破線: バルク)

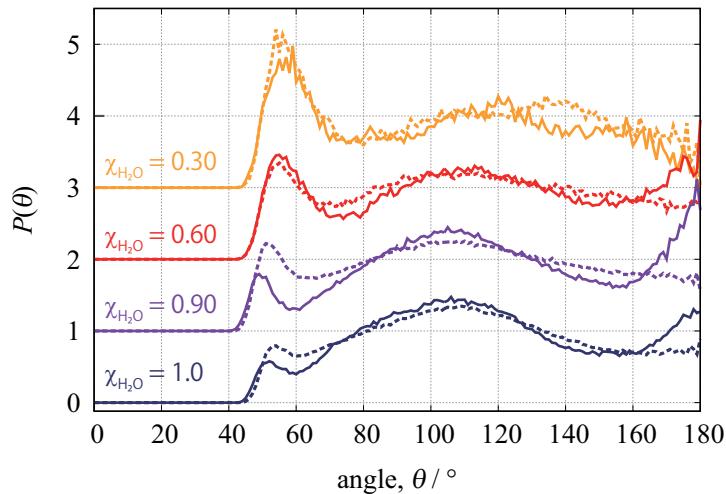


Figure 79. 水分子間の角度ヒストグラム(Ow - Ow - Ow)の水モル分率依存性
(実線: 吸着状態, 破線: バルク)

水エタノール2成分吸着状態のエタノールの最隣接酸素原子数とアルキル基数をTable. 25に、エタノール分子の酸素原子間(Oe - Oe)とアルキル基間(alkyl-alkyl)の2体分布関数をFigure. 80, 81に、アルキル基間の角度ヒストグラム(alkyl - alkyl - alkyl)をFigure. 82に示す。水・エタノール2成分吸着状態のエタノールの最隣接酸素原子数と酸素原子間の2

体分布関数は、单成分の吸着時と同様に $r = 0.27 \text{ nm}$ にシャープなピークが現れていないことから水・エタノール 2 成分吸着状態においても、エタノール分子間で水素結合構造は形成されていないことが分かる。水・エタノール 2 成分吸着状態のアルキル基間の 2 体分布関数は、单成分の時に比べピークはブロードになってしまうものの单成分の時の特徴が残っている。またアルキル基の最隣接数は ($\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30: 8.0, \chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60: 6.65, \chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90: 3.0$) であり、 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30, 0.60$ は 2 次元ヘキサゴナル充填に対応した隣接分子数を示した。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30, 0.60$ のアルキル基間の角度ヒストグラムも 2 次元ヘキサゴナル充填に対応した角度ににピークが現れていた。水・エタノール 2 成分吸着状態の $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30, 0.60$ のエタノールの分子間構造は、单成分の時と同様にエタノール分子間で水素結合構造を形成せずアルキル基が 2 次元ヘキサゴナル充填した分子間構造を形成していることが分かった。

Table 25. エタノール分子間の隣接酸素・アルキル基数の水モル分率依存性

	$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0$	$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30$	$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60$	$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90$
隣接酸素原子数				
バルク	1.82	1.15	0.50	0.07
吸着	0.71	0.36	0.08	0.01
隣接アルキル基数				
バルク	11.60	10.05	7.43	2.53
吸着	9.68	8.43	6.59	2.12

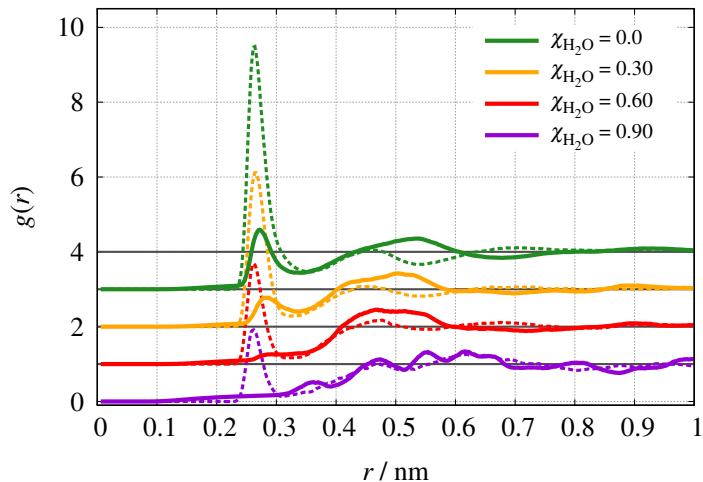


Figure 80. エタノール分子間の2体分布関数(Oe - Oe)の水モル分率依存性
(実線: 吸着状態, 破線: バルク)

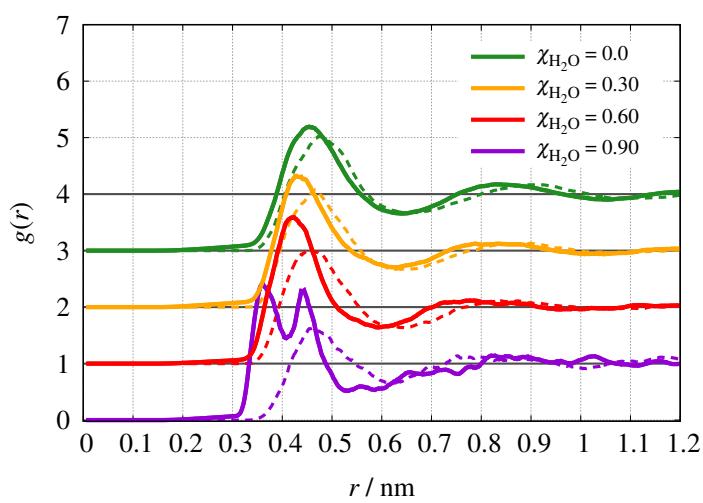


Figure 81. エタノール分子間の2体分布関数(alkyl-alkyl)の水モル分率依存性
(実線: 吸着状態, 破線: バルク)

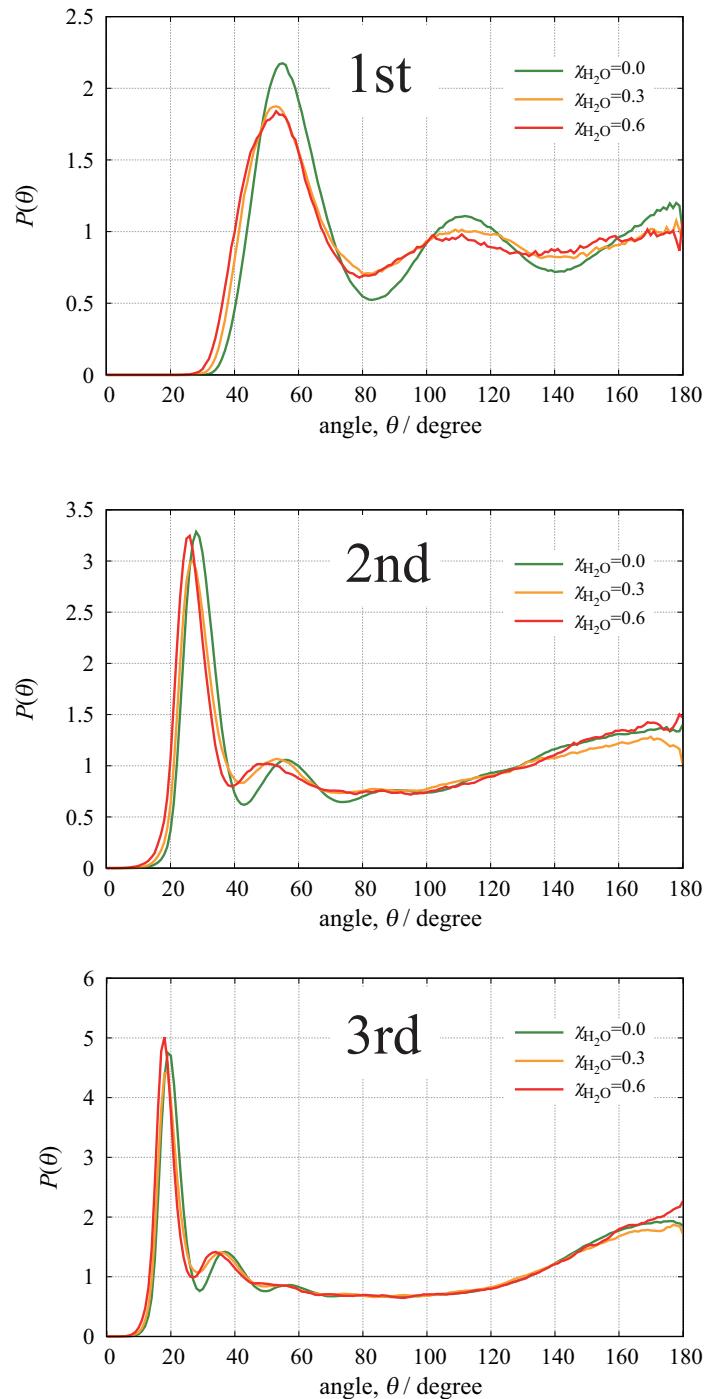


Figure 82. 水・エタノール 2 成分吸着状態におけるエタノール分子間の角度ヒストグラム (alkyl-alkyl-alkyl) の水モル分率依存性

水とエタノールの酸素原子間の2体分布関数は、バルク同様に水のモル分率と共に第1ピーク強度が増大するという傾向を示したものの、第1ピーク強度の値がバルクの混合溶液とは異なっていることが分かる。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60, 0.90$ の水・エタノール2成分吸着状態の第1ピーク強度はバルクに比べ小さくなってしまっており、系内に水が多い状態では水とエタノール分子間の水素結合構造が形成されにくく、水とエタノールは混合していないことが示唆される。一方、 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30$ ではバルクと同程度に水とエタノールの相関が大きくなっていること、水とエタノールの分子間に水素結合構造が形成していることが考えられる。

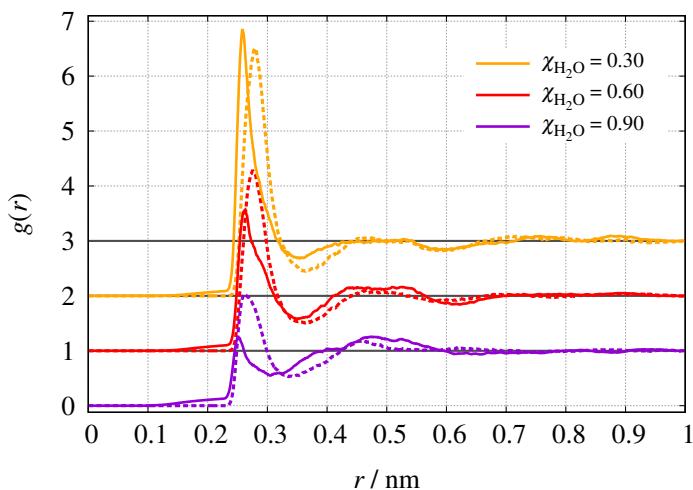


Figure 83. 水・エタノール分子間の2体分布関数(Ow - Oe)の水モル分率依存性
(実線: 吸着状態, 破線: バルク)

水・エタノール2成分吸着状態の水・エタノール間の分子間構造を詳細に検討するためには水・エタノール分子間の酸素原子間の角度ヒストグラムの計算を行った。Table.26に角度ヒストグラムの計算に用いた分子種と計算範囲を示す。計算に用いた分子種の"()"は角度ヒストグラムの計算に用いた原子を表している。

水・エタノール分子間の酸素原子の角度ヒストグラム(Oe - Ow - Oe)をFigure. 84に示す。バルクの(Oe - Ow - Oe)の角度ヒストグラムと同様に、吸着状態の(Oe - Ow - Oe)の角度ヒストグラムは水のモル分率が減少すると $\theta = 110^\circ$ に現れるピーク強度が増大してい

Table 26. 角度ヒストグラムの計算範囲

記号	left	center	right	r_{\min} / nm	r_{\max} / nm
Oe-Ow-Oe	Et(O)H	H ₂ (O)	Et(O)H	0.20	0.34
Ow-Oe-Ow	H ₂ (O)	Et(O)H	H ₂ (O)	0.20	0.34
Ow-Ow-Oe	H ₂ (O)	H ₂ (O)	Et(O)H	0.20	0.34

る。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60, 0.90$ の時、バルク状態の角度ヒストグラムには $\theta = 50^\circ$ にピークが現れているが、吸着状態には現れていない。系内に水が多い吸着状態の時、水に配位したエタノール分子は水の四面体の水素結合構造の一部として振る舞っていることを示している。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30$ の時、吸着状態とバルクの角度ヒストグラムのピーク位置と強度はおおよそ一致している。この結果から、水が少ない状態の時の水に配位したエタノールはバルク状態と同様分子配置となっていることが示唆される。

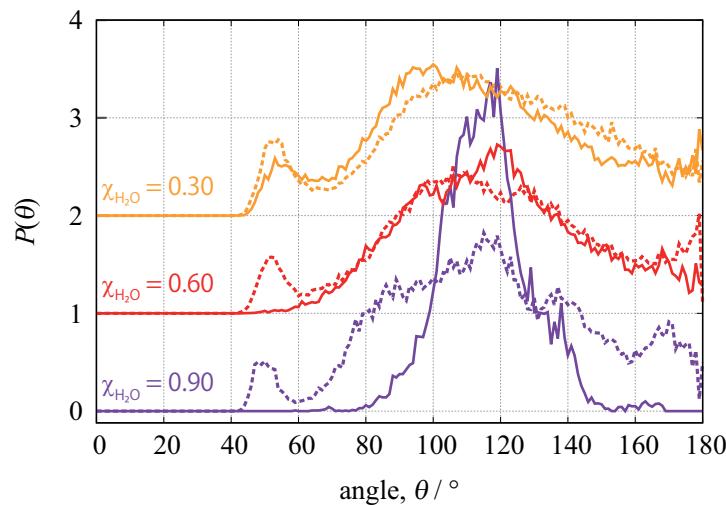


Figure 84. 水・エタノール分子間の角度ヒストグラム (Oe - Ow - Oe) の水モル分率依存性 (実線: 吸着状態, 破線: バルク)

エタノールに配位した水の角度ヒストグラム (Ow - Oe - Ow) を Figure. 85 に示す。吸着状態の $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90$ における Ow - Oe - Ow の角度ヒストグラムは、 $\theta = 50^\circ$ のピーク強度が減少しているものの $\theta = 110^\circ$ 付近のピーク強度はバルクと同程度である。一方、吸着状態

の $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30, 0.60$ における Ow - Oe - Ow の角度ヒストグラムの $\theta = 50, 110^\circ$ 付近のピーク強度はバルクと同程度である。これらの結果から、吸着状態の $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90$ におけるエタノールは水の水素結合構造内的一部として振る舞っていることが示唆される。

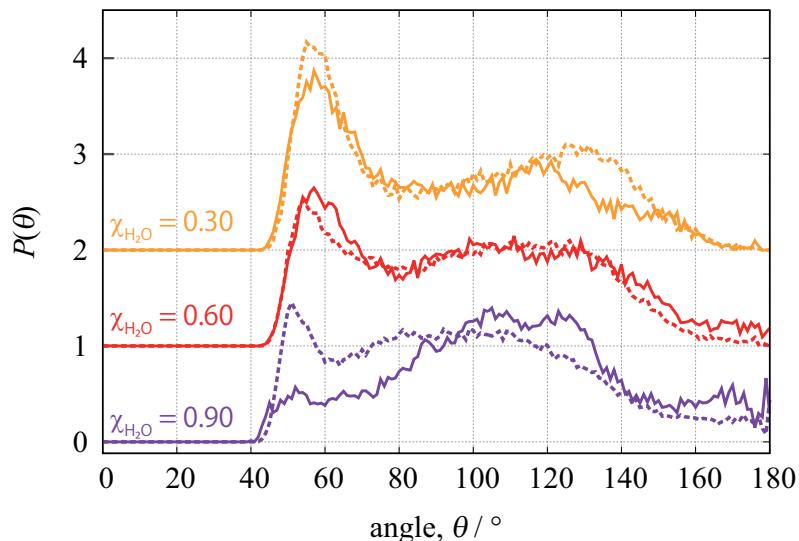


Figure 85. 水・エタノール分子間の角度ヒストグラム (Ow - Oe - Ow) の水モル分率依存性 (実線: 吸着状態, 破線: バルク)

最後に系内に水が多い状態では本当に水の水素結合構造の一部がエタノールの OH 基と置換されているのかを検討するために、(Ow - Ow - Oe) の角度ヒストグラムについて検討を行った。計算した角度ヒストグラムを Figure. 86 に示す。今までの角度ヒストグラムにも現れていた通り、吸着状態の $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90$ における Ow - Ow - Oe の角度ヒストグラムは、 $\theta = 110^\circ$ のピーク強度はバルクと同程度であるが、 $\theta = 50^\circ$ のピーク強度が減少している。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60, 0.30$ の角度ヒストグラムは吸着状態とバルクの角度ヒストグラムの $\theta = 50, 110^\circ$ 付近のピーク強度はバルクと同程度である。

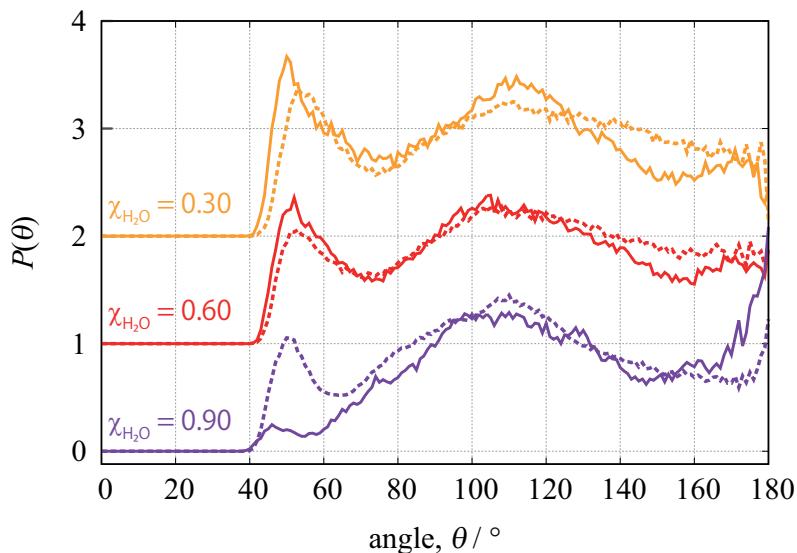


Figure 86. 水・エタノール分子間の角度ヒストグラム (Ow - Ow - Oe) の水モル分率依存性 (実線: 吸着状態, 破線: バルク)

Figure. 84～Figure. 86 に水とエタノール間の種々の角度ヒストグラムを示し、吸着状態の水・エタノール分子間の構造について考察してきた。吸着状態の水とエタノール間の分子間構造は以下のことが結論付けられる。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90$ の吸着状態は、エタノールが水の水素結合構造の一部として振る舞っていることが分かった。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60$ の吸着状態は、系内に水が十分存在していることから大部分の水は水分子間で水素結合構造を形成している。しかし一部の水は水素結合構造を形成していないエタノールの OH 基は水と水素結合構造を形成している。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30$ の吸着状態は、水とエタノール間で形成される水素結合構造はバルクと同程度であることが分かった。

4.3.4 HRMC 法から求めた分子間構造の考察

水・エタノール 2 成分吸着状態は系内の水のモル分率によって大きく異なることが分かった。以下に系内の水モル分率での分子間構造について考察する。

4.3.4.1 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30$ の吸着状態

吸着状態において、水分子間の水素結合構造はバルクの $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30$ 溶液と同程度にしか形成されていなかった。エタノールの分子間構造も吸着状態の单成分のエタノールと同様に水素結合構造を形成しておらず、アルキル基が2次元ヘキサゴナル状に充填したドメイン構造を形成していることが分かった。水とエタノール分子間の水素結合構造は、バルクの $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30$ の混合溶液と同程度であることが角度ヒストグラムの解析から明らかになった。

4.3.4.2 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60$ の吸着状態

吸着状態の水分子間の水素結合構造はバルクの $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60$ と同程度であり、大部分の水は水分子間で水素結合構造を形成していた。吸着状態のエタノールの分子間構造は2次元ヘキサゴナル状のドメイン構造を形成していた。水とエタノール間の水素結合構造は水分子に配位しているエタノール分子の角度ヒストグラム (Figure. 84 参照) は、 $\theta = 110^\circ$ 付近のみにピークが現れていた。系内的一部の水分子は水素結合構造を形成していないエタノールの OH 基と水素結合構造を形成することが分かった。しかし、Figure. 85, 86 に示した吸着状態の角度ヒストグラムでは、バルクの角度ヒストグラムとピーク位置、強度がおおよそ一致した。これらの結果から、 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60$ の水とエタノール間は水素結合構造を形成していないエタノールの OH 基と一部分の水が水素結合構造を形成していることが分かった。

4.3.4.3 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90$ の吸着状態

水分子間の水素結合構造は吸着状態の单成分の水と同様に Ice Ic 様の水素結合構造を形成していた。エタノールは单成分の吸着時の2次元ヘキサゴナル状のドメイン構造を形成していなかった。角度ヒストグラムを用いた解析から、エタノールの OH 基は水の水素結

合構造内にとりこまれていることが明らかになった。

4.3.5 ポテンシャルからの水・エタノール 2 成分吸着系の考察

水・エタノールの 2 成分吸着状態の多様な分子間構造の変化は、水とエタノール分子の活性炭の表面との相互作用の大きさと細孔への分子の閉じ込め効果の 2 つによって引き起こされていると考えた。最後に吸着状態の活性炭表面 (ACF) / エタノール (EtOH) / 水分子 (H₂O) 間の相互作用の大きさから吸着状態の分子間構造の考察を行う。ACF - EtOH 間に働く相互作用は $E_{\text{EtOH}-\text{ACF}} = -25.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ で、ACF - H₂O に働く相互作用は $E_{\text{ACF}-\text{H}_2\text{O}} = -7.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、水とエタノール分子間に働く相互作用は $E_{\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}} = -12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。また同種分子間に働く相互作用は、EtOH - EtOH: $E_{\text{EtOH}-\text{EtOH}} = -14.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, H₂O - H₂O: $E_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} = -12.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ である (Figure. 87 参照)。相互作用の大きさは、

$$E_{\text{EtOH}-\text{ACF}} > E_{\text{EtOH}-\text{EtOH}} > E_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} > E_{\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}} > E_{\text{H}_2\text{O}-\text{EtOH}} > E_{\text{ACF}-\text{H}_2\text{O}}$$

の順となる。

活性炭表面とエタノール分子間は大きな相互作用を示している。これにより $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60$ であっても、エタノールは 2 次元ヘキサゴナル様の充填が安定に存在していたと考えられる。一方、水は活性炭表面と小さな相互作用しか示さないため、水分子間で水素結合構造が発達する。しかし、安定なエタノールのヘキサゴナル様の分子間構造が形成されると、大部分の吸着状態の水はバルクの $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30, 0.60$ 混合溶液中の水に類似した分子間構造を形成し、一部分の吸着状態の水はエタノールの OH 基と水素結合構造を形成していると考えられる。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.90$ の吸着状態は、系内は大部分が水であるためエタノールからの影響は小さく、吸着状態の单成分の水で形成していた水素結合構造を形成したのだと考えられる。また、系内にわずかに存在するエタノール分子は水の水素結合構造の一部として振

る舞っていると考えられる。今回検討した水モル分率に伴う分子混合状態の分子間構造の変化から以下のことが分かった。バルクの水・エタノールの混合溶液は水の水素結合構造によって系内の分子間構造が決まっていたが、吸着状態の水・エタノール2成分吸着状態はバルクとは異なり、エタノールと活性炭表面の相互作用が分子間構造に大きな影響を及ぼすことを見出した。特に、活性炭細孔内でエタノール分子が水素結合構造を形成せず、2次元ヘキサゴナル状のドメイン構造を形成することは非常に興味深い結果である。今後、 $0.60 \leq \chi_{H_2O} \leq 0.90$ の水モル分率の補間を行い、エタノールの2次元ヘキサゴナル構造が安定に存在している水モル分率を検討していくこと、水分子間の水素結合構造と水とエタノール分子間の水素結合構造を角度ヒストグラムから検討することで、活性炭 - 水・エタノール2成分吸着状態の詳細な分子間構造・状態が解明されるであろう。

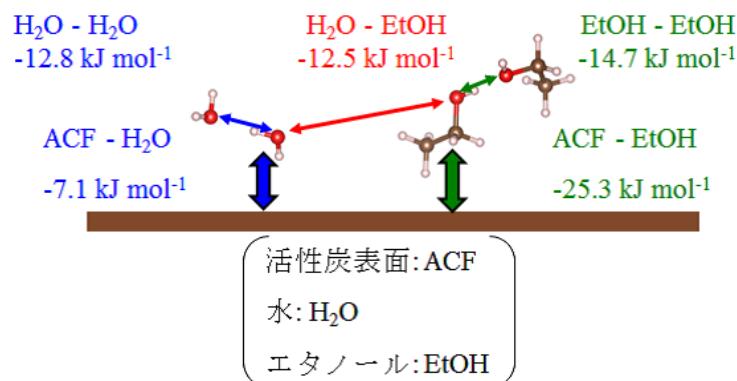


Figure 87. 活性炭表面と水、エタノール分子間に働く相互作用の大きさ

4.4 A10 - 水・シクロヘキサン2成分吸着系

4.4.1 広角中性子散乱測定結果

活性炭素繊維 A 10 に吸着した水シクロヘキサン 2 成分吸着状態の $S(Q)$ を Figure. 88 に示す。水とシクロヘキサンの 2 成分吸着状態の $S(Q)$ は $Q = 12 \text{ nm}^{-1}$, $Q = 32 \text{ nm}^{-1}$ 付近に単成分のシクロヘキサンに関連するピークが、 $Q = 18 \text{ nm}^{-1}$ 付近には単成分の水に関連するピークが現れている。 $S(Q)$ のみでは、水・シクロヘキサン 2 成分吸着状態が混合しているのか混合していないのかを判断するのには困難であるため、 $S(Q)$ をフーリエ変換して示差動径分布関数を算出し、水・シクロヘキサンが 2 成分吸着することによって新たな相関が生じているのかを検討した。Figure. 89 に $S(Q)$ をフーリエ変換し算出した示差動径分布関数を示す。水シクロヘキサン 2 成分吸着状態の示差動径分布関数の振幅は、単成分の吸着状態の時とは異なり示差動径分布関数の全体的に小さくなっている。 $r = 0.40 \text{ nm}$ 付近にはシクロヘキサンの分子内相関と水の水素結合構造に関連したピークと一致している。Figure. 88 内の 2 成分吸着状態の $S(Q)$ にも水の水素結合構造に関連するピーク ($Q = 18 \text{ nm}^{-1}$ のピーク) も現れており 2 成分吸着状態では水分子間の水素結合構造が形成されていることを示していると考えられる。長距離側には単成分のシクロヘキサンの相関が現れている。しかし、2 成分吸着で生じた新たなピークは明確に現れていない。そこで吸着状態の単成分の水とシクロヘキサンの示差動径分布関数に各成分の系内のモル分率を重みを掛けた示差動径分布関数の和を参照として用いた。参考の示差動径分布関数と実験値から求めた示差動径分布関数の違いは、Equation. 59 に示すように水とシクロヘキサンの 2 成分吸着によって新たに生じた相関である [97]。

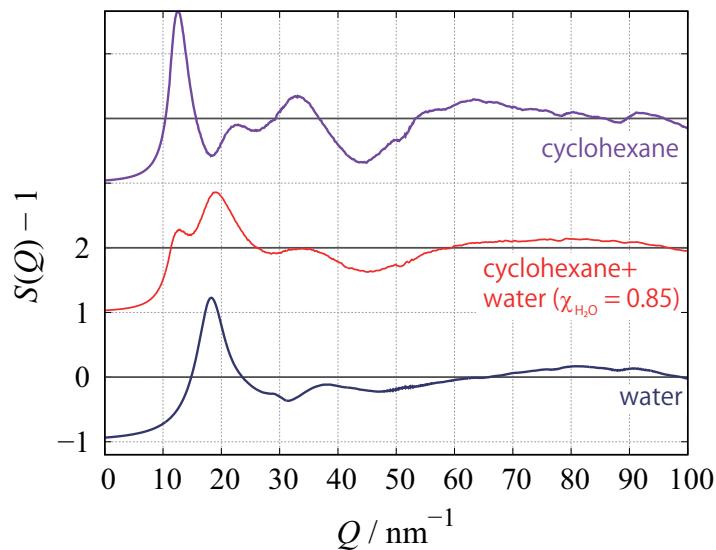
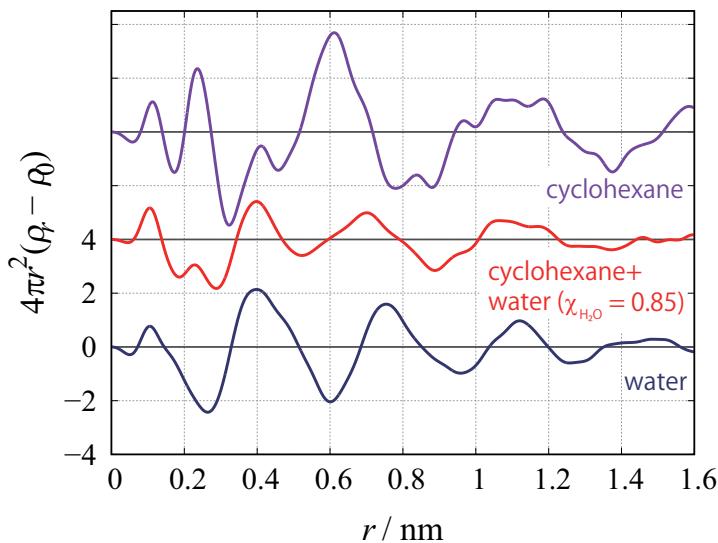
Figure 88. 水・シクロヘキサン 2 成分吸着状態の $S(Q)$ 

Figure 89. 水・シクロヘキサン 2 成分吸着状態の示差動径分布関数

$$f_{\text{drdf, sum}} = \chi_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{drdf, H}_2\text{O}} + (1 - \chi_{\text{H}_2\text{O}}) f_{\text{drdf, C}_6\text{H}_{12}}$$

$$f_{\text{delta}} = f_{\text{drdf, obs}} - f_{\text{drdf, sum}} \quad (59)$$

Figure. 90 に示すのは、単成分の重み付きの和と水・シクロヘキサン 2 成分吸着状態の示

差動径分布関数の比較である。水・シクロヘキサン2成分吸着状態は单成分の水とシクロヘキサンの重み付きの和で表現できている部分も存在しているが、特に青の破線で囲った部分は水とシクロヘキサンが2成分吸着することによって生じた新たな相関である。したがって、バルクのように水とシクロヘキサンは完全には相分離せず、ドメイン構造を形成しているものの幾分かは混合していることが予測される。

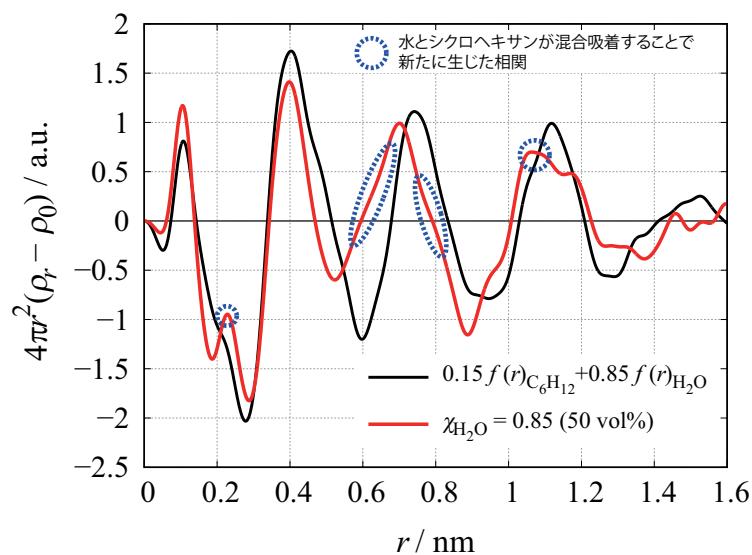


Figure 90. $\chi_{H_2O} = 0.85$ の示差動径分布関数の比較

赤: 実験値, 黒: 单成分の示差時計分布関数の重み付きの和

広角散乱から得られる構造情報は分子オーダーに近い構造情報であり、コンファインド系の短距離構造の特異性を議論できる一方で、1桁ほど大きな構造体(メソスコピックな構造)の議論には適していない。メソスコピックな構造情報は小角散乱のプロファイルに含まれている。混合の度合いや、水とシクロヘキサンの吸着相が細孔内でどのような状態になっているのかをコントラスト変調中性子小角散乱測定(contrast variation small angle neutron scattering, CV-SANS)を適用し評価した。

4.4.2 CV-SANS 測定

以前から多孔質材料の評価(比表面積、細孔の形状、多孔質材料の固体部分の密度)や多孔質材料に吸着した物質の構造を検討は小角散乱測定によって行われてきた [114], [115], [116]。吸着系の小角散乱測定の困難さは、散乱体の成分の多さにある。例えば単成分吸着の場合でも散乱体の成分は固体、空隙(閉孔も含む)、吸着相の3成分である。2成分吸着になると吸着相の散乱体の成分が1つ加わるため散乱体の成分は4成分となり、散乱プロファイルを4つの成分に分離することが非常に困難である。特に小角X線散乱測定での検討では電子数密度差の2乗を測定しており物質によって電子数密度は固有値となるので、散乱プロファイルには4成分の構造情報が必ず含まれており定量的に分離することが出来ない。

中性子散乱は散乱長密度差の2乗を測定していること、散乱長は核種固有の値を有していることから、物質に水素が含まれている場合HとDの分率を調整することで散乱長密度を変化させることが出来る [99]。この利点を生かして高分子等の多成分系の分野では中性子小角散乱測定を利用した構造解析が盛んにおこなわれている [100], [101], [102]。

初めに活性炭素纖維A10の固体部分の散乱長密度(scattering length density, SLD)を求める測定を行った。Figure. 91に示すように軽水と重水を混合することによってSLDを変化させた水を活性炭内に飽和吸着させSANS測定を行った。SANSの測定結果をFigure. 92に示す。水のSLDを大きくするとSANSプロファイル強度が小さくなっている。これは活性炭の固体部と吸着した水のコントラストが減少したためである。

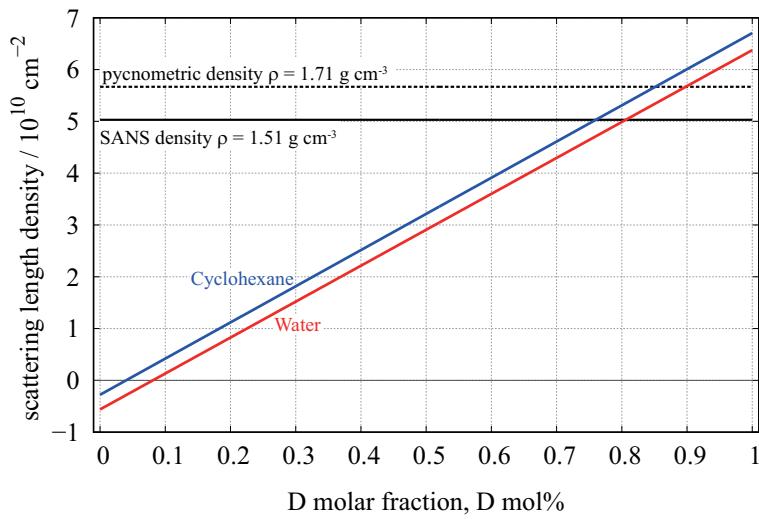


Figure 91. 溶媒の H/D 比による SLD の変化

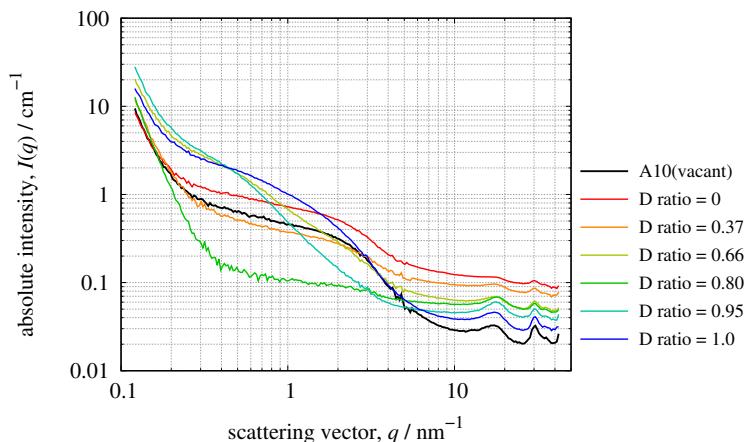


Figure 92. 吸着した水の SLD を変化させたときの SANS プロファイル

$q = 0$ の散乱強度 ($= I_0$) は系内の SLD の 2 乗に比例している。したがって水の SLD に対して I_0 をプロットすると活性炭の SLD と水の SLD がマッチしたところで極小値を取る。 I_0 は Guinier プロットの切片から求めた。 I_0 の SLD 依存性を Figure. 93 に示す。破線はプロットした I_0 に対して 2 次関数でフィッティングした結果である。2 次関数の極値は、 $\text{SLD} = 5.46 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$ の時であり、このときの SLD を SANS 測定から求めた活性炭素繊維 A 10 の固体部分の密度とした。この SLD の値は、ピクノメータで決定した A 10 の密度

を用いて算出した SLD($= 6.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) に近い値となった。

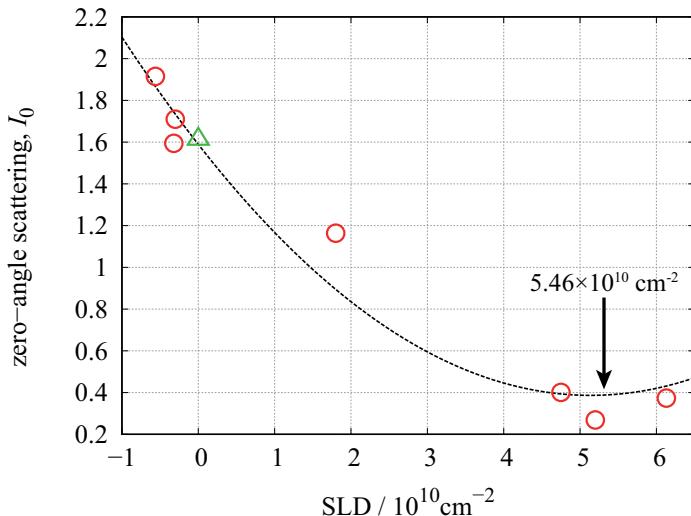


Figure 93. I_0 と吸着した水の SLD 依存性

次に水とシクロヘキサンの 2 成分吸着状態の SANS 測定を行った。2 成分吸着の際に用いた水、シクロヘキサン、活性炭の固体相と空隙の SLD の関係を Figure. 94 に、SLD の値と、以降図内で使用するシンボルを Table. 27 に示す。

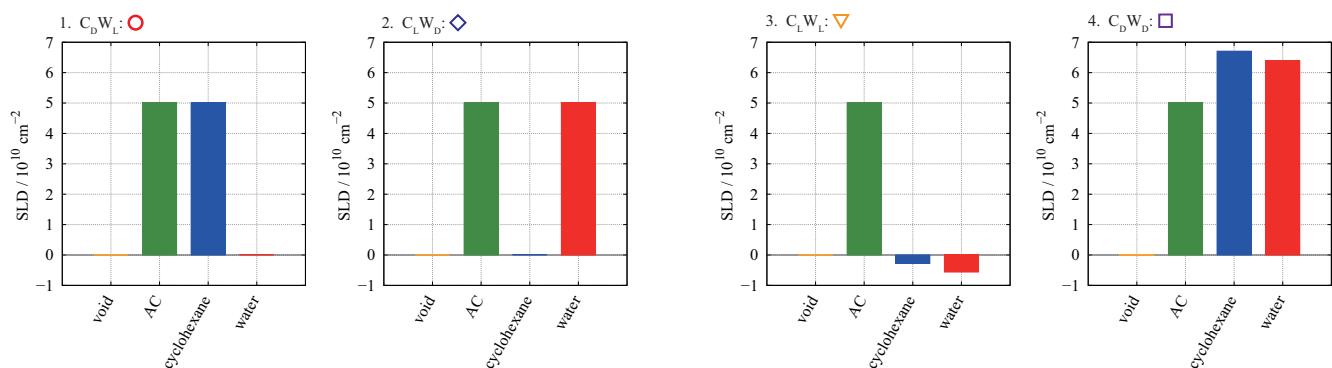


Figure 94. CV-SANS の実験概略図

Table 27. 測定試料の SLD と Figure 内の略称とシンボル

試料の略称	シンボル	シクロヘキサンの SLD / 10^{10} cm^{-2}	水の SLD / 10^{10} cm^{-2}
bare AC	△		
$C_L W_L$	▽	-0.28	-0.56
$C_D W_D$	□	6.71	6.40
$C_D W_L$	○	6.0	0
$C_L W_D$	◊	0	6.0

A 10 の SLD はピクノメータで決定した密度から算出した ($\text{SLD} = 6.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$)。SANS で求めた活性炭の SLD と比較すると少し大きな値であるが、空隙の SLD ($= 0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) と比較すると溶媒と活性炭の散乱長密度差は小さく、小角散乱測定の結果が大きくずれることはないと考えられる。

実際に行った小角散乱測定プロファイルを Figure. 95 に示す。系内の吸着分子の SLD の変化に対して、小角散乱プロファイルは変化していた。吸着相の解析については Iiyama らによつて既に報告されている DB 解析を用いた。測定プロファイルに DB プロットを適用し、フィッティングを行った。結果を Figure. 96 に示す。未吸着の時と同様に $1 \text{ nm}^{-2} \leq q^2 \leq 14 \text{ nm}^{-2}$ の範囲において直線フィッティングを行った。実測値とフィッティングは良好な直線性を示したため、傾きと切片から I_0 と相関距離 ξ を算出した (Equation. 29 参照)。またフィッティング範囲を変えたときの結果を Table. 28 にまとめる。フィッティングした直線の傾きと切片から求めた I_0 と ξ と各相の長さ (l_D : 固体相の長さ, l_L : 空隙相の長さ) を Table. 30 を示す。各相の長さを求めるときに使用した固体相と空隙の体積分率は、窒素吸着等温線の細孔容量 $v_{N_2} = 0.49 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ と水吸着等温線の細孔容量 $v_{H_2O} = 0.42 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ から求めた。各相の割合を求めるときに用いた式を Equation. 60 に示す。 ϕ_D は固体相の比率、 ϕ_L は空隙の比率、 ϕ_{vacant} は未吸着の空間の比率、 $\phi_{adsorbed}$ は吸着相の比率を示す。各相の比率を Table. 29

に示す。

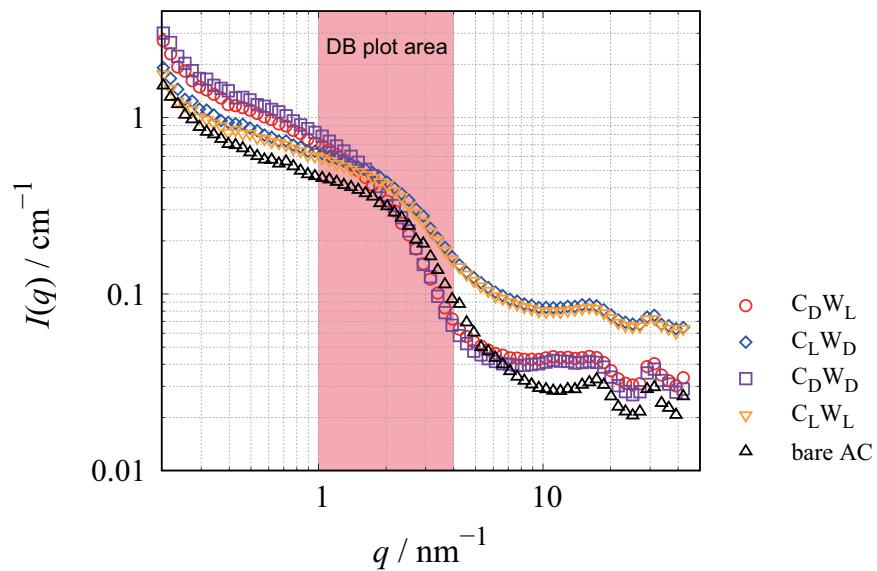


Figure 95. SLD を変化させたときの水・シクロヘキサン 2 成分吸着状態の SANS プロファイル

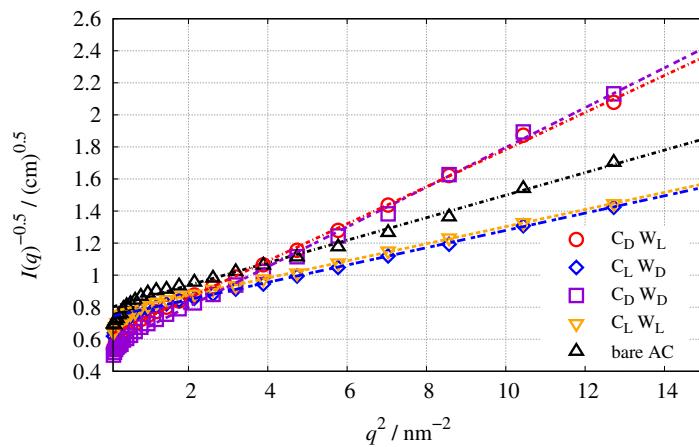


Figure 96. SLD を変化させたときの水・シクロヘキサン 2 成分吸着系の DB プロット

Table 28. 異なるフィッティング範囲から求めた I_0 と相関距離 ξ

fitting region	$1 \text{ nm}^{-2} \leq q^2 \leq 14 \text{ nm}^{-2}$		$1 \text{ nm}^{-2} \leq q^2 \leq 4 \text{ nm}^{-2}$		$6 \text{ nm}^{-2} \leq q^2 \leq 14 \text{ nm}^{-2}$	
solvent	I_0	ξ / nm	I_0	ξ / nm	I_0	ξ / nm
bare AC	1.579	0.297	1.472	0.271	2.004	0.335
$C_L W_L$	1.695	0.264	1.695	0.257	1.740	0.268
$C_D W_D$	3.237	0.473	2.809	0.426	4.213	0.519
$C_D W_L$	2.553	0.430	2.419	0.412	2.616	0.435
$C_L W_D$	1.831	0.270	1.801	0.264	1.942	0.280

$$\begin{aligned}
 \phi_D &= \frac{\frac{1}{\rho_{AC}}}{v_{N_2} + \frac{1}{\rho_{AC}}} \\
 \phi_L &= \frac{v_{N_2}}{v_{N_2} + \frac{1}{\rho_{AC}}} \\
 \phi_{vacant} &= \frac{v_{N_2} - v_{H_2}}{v_{N_2} + \frac{1}{\rho_{AC}}} \\
 \phi_{adsorbed} + \phi_{vacant} &= \phi_L
 \end{aligned} \tag{60}$$

Table 29. 各相の体積分率

phase	symbol	fractional volume
solid	ϕ_D	0.57
void	ϕ_L	0.43
adsorbed phase	$\phi_{adsorbed}$	0.37
vacant space	ϕ_{vacant}	0.06

SANS 測定した系内の平均の SLD に対して DB 解析で求めたパラメータをプロットした。

Figure. 97 に示すのは系内の平均 SLD に対する I_0 と相関距離, ξ である。示すエラーバーはフィッティング範囲を変更した時の変化幅である。(Δ)で示すのは bare AC であり、未吸着の時の活性炭の測定を示す。(∇)で示すのは $C_L W_L$ であり、どちらも H 溶媒のみを用いた測定である。(\circ)で示すのは $C_D W_L$ であり、シクロヘキサンの SLD を $6.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

に水の SLD を $0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ にしたときの結果である。 $C_D W_L$ ではシクロヘキサンの吸着相が活性炭の散乱長密度に近い値となり、測定した小角散乱プロファイルにはシクロヘキサンの吸着相の構造情報が含まれている。(◇)で示すのは $C_L W_D$ であり、シクロヘキサンの SLD を $0.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ に水の SLD を $6.0 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ にしたときの結果である。 $C_L W_D$ では水の SLD が活性炭の SLD と近い値となって、測定した小角散乱には水の吸着相の吸着相の構造情報が含まれている。(□)で示すのは、 $C_D W_D$ の時であり、どちらも D 溶媒を使用した時の測定プロファイルとなる。

$C_L W_L$ の時の I_0 は未吸着の時の I_0 とおおよそ一致していることから、水・シクロヘキサン共に H 溶媒を吸着させた時、吸着相は空隙領域のように振る舞っていることが分かる。一方、水とシクロヘキサン共に D 溶媒を吸着させた時、 I_0 が最大値となっており系内の密度揺らぎが大きくなっていることを示している。

$C_D W_L$ の場合は、 $C_D W_D$ の時に比べて I_0 は小さい値を示したものの、bare AC や $C_L W_L$, $C_L W_D$ に比べると大きな値を示している。これは系内の密度揺らぎが大きくなっていることを示している。 $C_L W_D$ では、 $C_D W_L$ に比べ系内の密度揺らぎは小さくなっているために、 I_0 が小さな値を示した。

ξ は異なる 2 相の混ざり具合を表す指標である。例えば、 ξ が大きい値となると、ある距離 l_i では異なる 2 相(固体相と空隙)を見出せる確率が小さいこと示し、 ξ が小さい値となると、ある距離 l_i では異なる 2 相を見出す確率が大きいことを示している。言い換えると ξ が大きな値となると 2 相は分離しており、 ξ が小さな値となると 2 相はよく混合していると言える。基準となる ξ は bare AC の $\xi_{0,AC}$ である。 $C_L W_L$ の ξ は $\xi_{0,AC}$ に近い値となったことから、水・シクロヘキサン共に H 溶媒の時は吸着相が空隙のように振る舞っていることを示している。一方で $C_D W_D$ の時は、 ξ がとても大きな値となった。水・シクロヘキサン共に D 溶媒の時は、吸着相は固体相のように振る舞い ξ は溶媒が吸着できない(アクセス

できない)細孔との混ざり具合を見ていることとなる。Table. 29 に示したように溶媒がアクセスできない細孔の体積分率は $\phi_{\text{vacant}} = 0.06$ であり、測定系内にほとんど存在していないため ξ は大きな値となった。

$C_D W_L$ と $C_L W_D$ のはどちらかが A 10 の固体領域の SLD に等しく、もう一方の成分が空隙領域に等しい SLD を持っていることである。両者の ξ を比較することによって固体領域と空隙領域の混ざり具合を知ることが出来る。 $C_D W_L$ の時、すなわちシクロヘキサンを固体領域の SLD に等しくした場合、 ξ は bare AC に比べ大きな値を示した。この結果は他の領域を見出す(ある距離, l における固体領域から空隙領域を見出すまたはその逆を見出す)確率が低くなっていることを示している。 $C_L W_D$ の時、すなわち水を固体領域の SLD に等しくした場合は、 ξ は bare AC に比べわずかに小さな値を示した。この結果は他の領域を見出す(ある距離, l における固体領域から空隙領域を見出すまたはその逆を見出す)確率が高くなっていることを示している。 $C_D W_L$ と $C_L W_D$ の ξ の値の違いは、水とシクロヘキサンの吸着相が均一に混合していないことを示している。

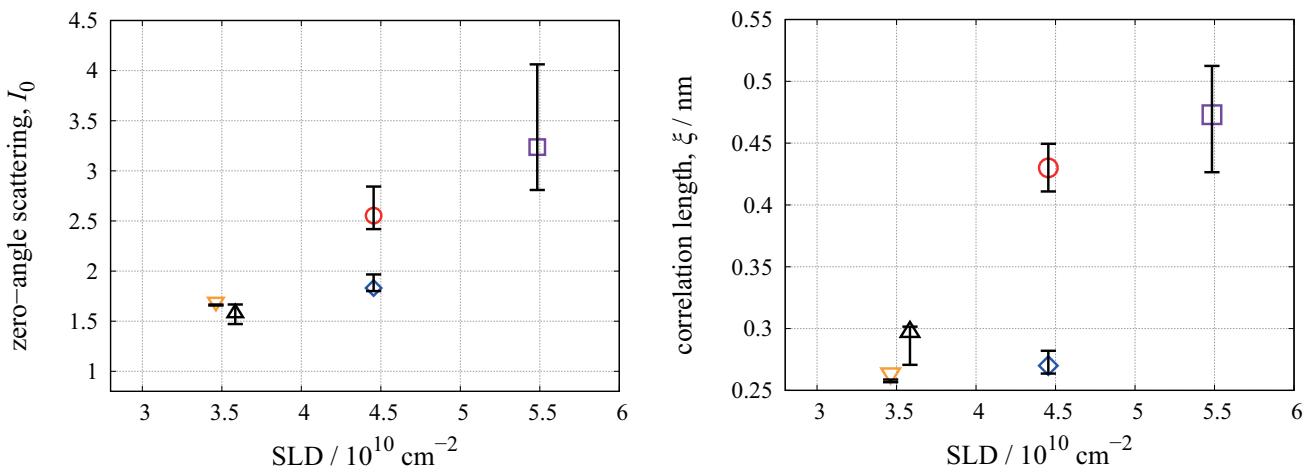


Figure 97. 系内の平均 SLD に対する I_0 と相関距離, ξ

左: I_0 の SLD 依存性, 右: ξ の SLD 依存性

ξ の結果から、吸着させる溶媒の SLD を変調させることによって吸着相の混ざり具合を

議論することが出来た。しかし、 δ の議論では混合の度合いのみしか議論できずメゾスケールの混合吸着領域を具体的な議論が行えない。そこで、Equation. 34 に示した通り、各領域の体積分率を用いて各領域の平均長さ (l_L , l_D) を計算した。その結果を Figure. 98 に示す。 l_L は空隙の平均長さを示す。**bare AC** の空隙の平均長さは、 $l_L = 0.5 \text{ nm}$ 程度である。この値は以前 Iiyama らが報告している値に近いため、今回の測定結果も活性炭の細孔の平均長さを捉えることが出来ていると考えられる。 $C_D W_D$ の時は、溶媒が吸着できない空間を示している。この値も未吸着の時の値と同程度であることから、溶媒がアクセスできない空間の広がりも同程度であると言える。ここで注意しなければいけないのは体積分率は全く異なっていることである。細孔としてふるまっている体積比は $\phi_L = 0.37$ であり、溶媒がアクセスできない空間は $\phi_{vacant} = 0.06$ である。存在している空間の大部分は細孔として機能しているが、吸着領域が固体領域と区別がつかなくなると、溶媒がアクセスできない空間が際立ち小角散乱で観測できるようになる。

$C_D W_L$ では l_L が **bare AC** の l_L に比べて大きな値を示し、 $C_L W_D$ では l_L が **bare AC** の l_L に比べて小さな値を示した。前者は、水が空隙領域として振る舞っている。水が空隙としてある程度の大きさの構造体となっていることが分かった。後者はシクロヘキサンが空隙領域として振る舞っている。シクロヘキサンの空隙としての大きさは水の時と比べると小さな構造体となっていることが分かった。

l_D は固体の平均長さを示す。固体の平均長さは、水・シクロヘキサン共に D 溶媒を用いたとき最大となっている。これは、水とシクロヘキサンの吸着相が固体領域として振る舞っているからである。 $C_D W_L$ の l_D は **bare AC** の l_D に比べると大きな値を示し、 $C_L W_D$ の l_D は **bare AC** の l_D に比べると小さな値を示した。前者はシクロヘキサンが固体領域として振る舞っており、後者は水が固体領域として振る舞っている。

この結果は l_L の結果と矛盾している値になってしまっている。ここで重要なのは、水と

シクロヘキサンの混合吸着はメソスコピックなオーダーであったとしても均一に混合していないということである。言い換えるとこれらの解析結果は、活性炭細孔内でシクロヘキサンと水の吸着する空間が異なっているということを示している。活性炭表面は疎水性を示すため、活性炭の表面と水分子間には小さな相互作用しか働くかず、活性炭表面とシクロヘキサン間には大きな相互作用が働く。 I_D と I_L の結果は、シクロヘキサンの吸着領域は活性炭の表面付近に"薄い層状"の吸着領域を形成していることを示している。今回の活性炭に吸着したシクロヘキサンの吸着相の形状の結果は、単成分の有機蒸気が活性炭に吸着していく過程の小角散乱測定結果から求めた散乱体の形状の結果と類似している [17], [103]。

Table 30. 異なるフィッティング範囲から求めた固体領域 I_D と空隙領域 I_L の長さ

fitting region	$1 \text{ nm}^{-2} \leq q^2 \leq 14 \text{ nm}^{-2}$	$1 \text{ nm}^{-2} \leq q^2 \leq 4 \text{ nm}^{-2}$	$6 \text{ nm}^{-2} \leq q^2 \leq 14 \text{ nm}^{-2}$			
solvent	I_D / nm	I_L / nm	I_D / nm	I_L / nm	I_D / nm	I_L / nm
bare AC	0.69	0.52	0.63	0.48	0.78	0.59
$C_L W_L$	0.61	0.46	0.60	0.45	0.62	0.47
$C_D W_D$	7.88	0.50	7.09	0.45	8.65	0.55
$C_D W_L$	1.56	0.55	1.68	0.54	1.77	0.58
$C_L W_D$	0.98	0.34	1.08	0.35	1.14	0.37

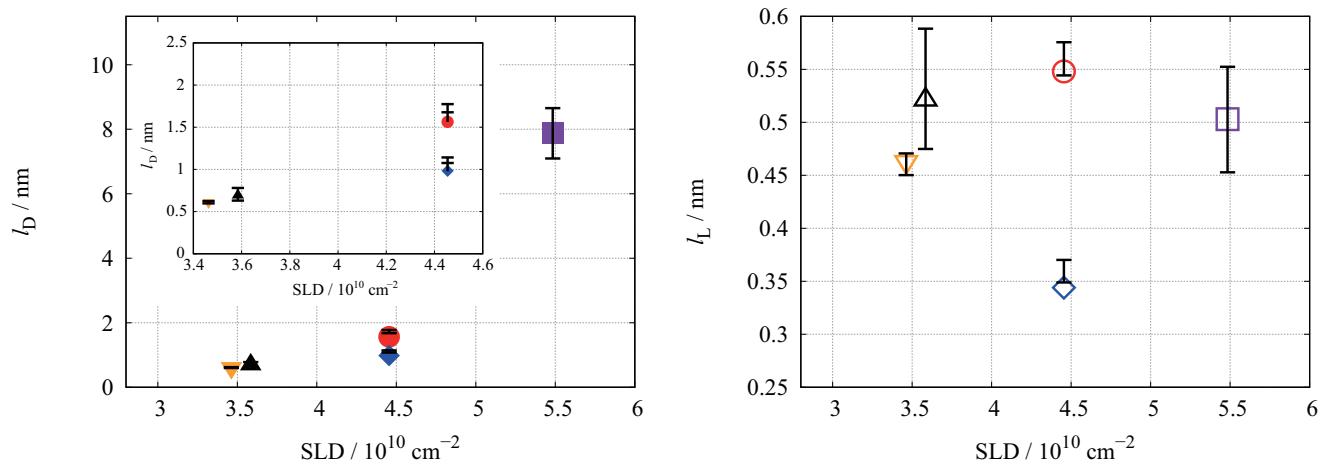


Figure 98. 系内の平均 SLD に対する各領域の長さの変化
左: 固体領域の長さ, 右: 空隙領域の長さ

単成分で細孔充填率 $\phi = 0.50$ のの条件は系が单成分の吸着相と空隙のみによって構成されているため、吸着相が空隙と完全に分離した状態である。この单成分の時の結果と 2 成分吸着状態の比較を行いより詳細な検討を行う。Table. 31 にフィッティング範囲の違いにおける I_D と I_L 結果を示す。

单成分のシクロヘキサンと 2 成分吸着の $C_D W_L$ は、どのフィッティング範囲においても单成分と 2 成分吸着系の I_L と I_D はおおよそ同じ値を示した。活性炭に対するベンゼンの細孔を充填していく過程の SAXS 測定による検討では、活性炭の表面から層状の吸着相を形成していくことが報告されている [103]。疎水性の活性炭の表面がベンゼンと強く相互作用するためにこのような充填過程となる。单成分のシクロヘキサンも单成分のベンゼン同様のメカニズムで細孔を充填していくことが予測できる。单成分の時と 2 成分吸着系でどのフィッティング範囲でも I_L と I_D が单成分と同じ値を示したことは、水とシクロヘキサンの 2 成分吸着状態でも、シクロヘキサンは壁付近に層状の吸着相を形成していることを示している。

一方单成分の水と 2 成分の水の吸着相 ($C_L W_D$) の値は、同一の値を示さなかった。单成分の水の I_D はフィッティング範囲によって値が大きく変化する。活性炭細孔内への水の細孔充填過程において水は細孔表面と小さな相互作用しか示さないために、比較的大きなドメイン構造を形成すること (クラスター形成) が知られており [17], [19]、今回の SANS 測定の I_D の結果からも細孔内で大きなドメイン構造を形成していることが分かる。2 成分の水の I_D は单成分の水の I_D に比べると小さな値となり、单成分時のような大きなドメイン構造は形成していないことが明らかとなった。ドメイン構造の大きさは活性炭の細孔の大きさ程度であることから、細孔を構成する壁面間を繋ぐように分子集団を形成することが考えられる。

Table 31. 異なるフィッティング範囲から求めた固体領域 l_D と空隙領域 l_L の長さ

fitting region	$1 \text{ nm}^{-2} \leq q^2 \leq 14 \text{ nm}^{-2}$	$1 \text{ nm}^{-2} \leq q^2 \leq 4 \text{ nm}^{-2}$	$6 \text{ nm}^{-2} \leq q^2 \leq 14 \text{ nm}^{-2}$	l_D / nm	l_L / nm	l_D / nm	l_L / nm
solvent	l_D / nm	l_L / nm	l_D / nm	l_L / nm	l_D / nm	l_L / nm	
bare AC	0.69	0.52	0.63	0.48	0.78	0.59	
single component system							
cyclohexane	1.56	0.51	1.42	0.46	1.59	0.52	
water	1.51	0.49	2.52	0.82	1.00	0.32	
binary adsorption system							
$C_D W_L$	1.56	0.55	1.68	0.54	1.77	0.58	
$C_L W_D$	0.98	0.34	1.08	0.35	1.14	0.37	

bare AC と $C_D W_L$ と $C_L W_D$ の値は Table. 30 と同一の値である

Figure. 99 に示すのは CV-SANS 測定結果から考えられる水・シクロヘキサン混合吸着のメソスコピックな吸着相の構造である。

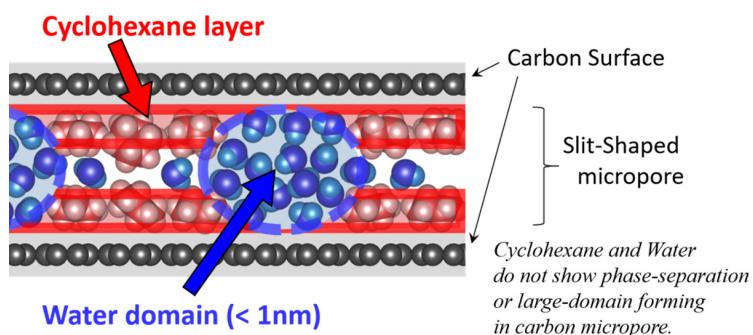


Figure 99. 水・シクロヘキサン混合系の概略図

水シクロヘキサン混合吸着状態について局所構造は広角中性子散乱測定から考察した。混合吸着状態の局所構造は、最隣接～第2隣接において水・シクロヘキサンの単成分の分子間構造が明確になっていたことから隣接分子間のオーダーで測定した時は、水とシクロヘキサンが混合していない結果となった。吸着相のメソスコピックな構造がどのようにになっているのかを議論するために CV-SANS 測定を行った。測定した SANS プロファイルは溶媒の SLD の変化に対して敏感に変化していた。特にシクロヘキサンを活性炭の SLD に合

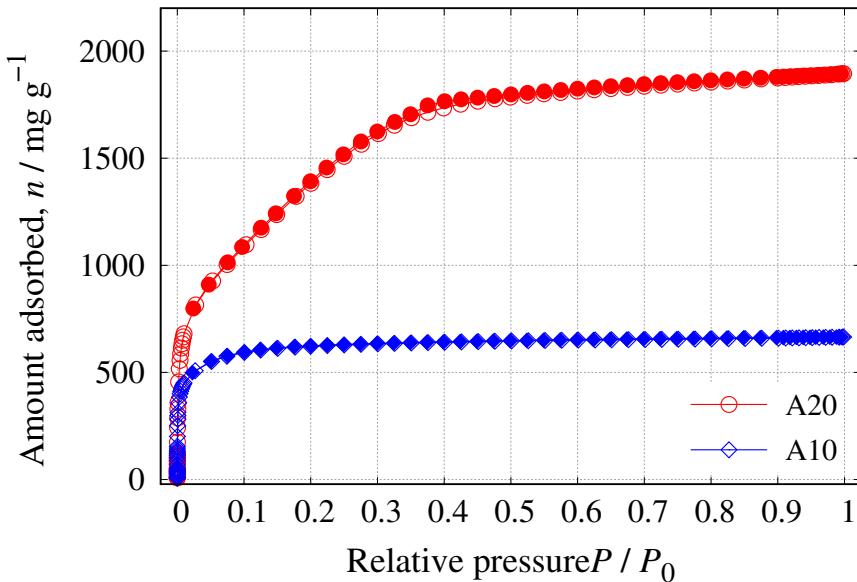
わせた測定結果と、水を活性炭の SLD に合わせた測定結果は大きく異なっていた。測定した SANS プロファイルに対して DB 解析を行い各相の長さを求めた。各相の長さは Table. 30 に示す通りとなった。 $C_D W_L$ と $C_L W_D$ の I_D と I_L の差によって水シクロヘキサン混合吸着相のメソスコピックな構造を直接捉えることが出来た。両者の値の違いを考察すると、 $C_D W_L$ の I_D から、シクロヘキサンの吸着相は活性炭の表面に薄い層状の構造を形成していることが示された。一方 $C_L W_D$ の I_D は水の吸着相の形状を捉えており、bare AC や $C_L W_L$ に比べるとわずかに大きな値を示したことから、水の吸着相は活性炭の表面付近にはあまり存在しておらず、細孔の中心付近に水がクラスター様の集団を形成して存在していることが示された。2 成分系のメソスコピックな吸着相の構造の検討に CV-SANS 測定が非常に有力であることが分かった。

4.5 PSD を考慮した HRMC 法の計算方法の確立

活性炭は非常に広く利用されている吸着媒の一つであり、コンピュータ・シミュレーション等による研究が多く行われているが、細孔が均一でないことが解析上の問題となっている。細孔内の詳細な分子間構造の検討を行うためには、細孔径分布を考慮した分子間構造のモデリングを行う必要がある。分子間構造モデリングは、吸着媒と吸着分子のどちらもを原子の集団で表現する方法と、スリット状の平均細孔径を用いた幾何学的な分子間構造モデリングの2つがある。前者は、実測した構造因子(散乱データ)を最大限に活用しているものの、構造を原子単位で表現するために大きな計算機が必要になること、計算コストが大きいことが欠点である。後者は、計算コストが小さく研究室の計算機での計算を行うことが出来るが、低細孔充填率の時の分子間構造は妥当な構造モデルを再現しにくいという欠点がある。そこで、我々は大きな計算コストがかからずより精密な分子間構造モデルを得るために、新しい分子間モデリングの方法を考えた。本章では、活性炭素纖維 A 20, A 10-アルゴン系を対象として、細孔径分布を考慮した HRMC モデリングの検討を行った。

4.5.1 アルゴン吸着等温線

活性炭素纖維 A 20、A 10 のアルゴン吸着等温線測定を行った。Figure. 100 にアルゴン吸着等温線を示す。測定した吸着等温線は、窒素の時と同様に I 型の吸着等温線を示した。

Figure 100. $T = 87\text{ K}$ におけるアルゴン吸着等温線

4.5.1.1 細孔パラメータの算出

窒素吸着等温線の時と同様に α_s プロット、DR プロットから細孔容量、比表面積、ミクロ孔容量を算出した。その結果を Table. 32 にまとめる。

Table 32. アルゴン吸着等温線から求めた、A 20、A 10 の細孔特性

sample	r_p / nm	$A_S / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{mic}} / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
A 20	1.51	3893	1.35	0.80
A 10	0.82	2727	0.47	0.44

w_p : 平均細孔径, A_S : 比表面積 (α_s 法により算出), V_p : 全細孔容量, V_{mic} : ミクロ孔容量

4.5.1.2 QSDFT 法を用いた PSD の算出

窒素吸着等温線測定の時と同様に QSDFT 法を用いて、PSD の算出を行った。算出した PSD は大きく 3 つの分布が存在していたため、3 つのガウス関数を用いて、細孔径分布のフィッティングを行った。フィッティング結果は A 20、A 10 共に良好であった。PSD と

フィッティング結果を Figure.101 に示す。また、フィッティングしたときのピーク位置、高さ、HWHM と面積比を Table.33 にまとめる。

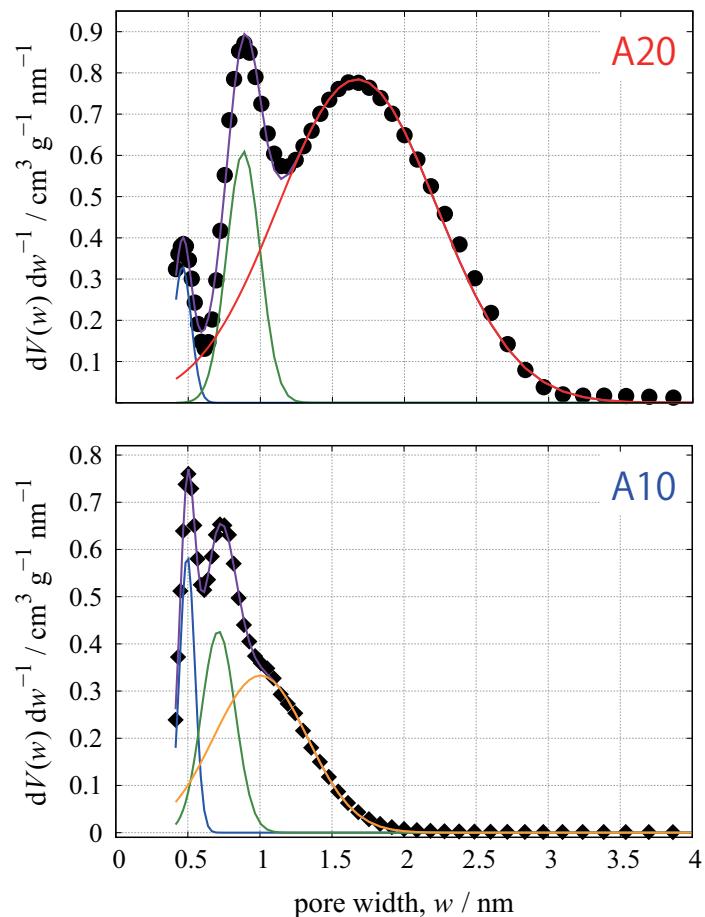


Figure 101. アルゴンの吸着等温線から算出した細孔径分布 (QSDFT 法)
上: A 20 の PSD, 下: A 10 の PSD

Table 33. フィッティング結果

ピーク位置 / nm	ピーク高さ	FWHM / nm	ピーク面積比
A 20			
0.460	0.330	0.0710	0.04
0.880	0.610	0.140	0.14
1.670	0.780	0.650	0.82
A 10			
0.50	0.59	0.061	0.16
0.72	0.43	0.14	0.27
0.95	0.33	0.38	0.57

4.5.1.3 窒素吸着等温線との比較

実測したアルゴン吸着等温線と窒素吸着等温線との比較を行った。Figure. 102 に結果を示す。丸のシンボル (○) で示すのは A 20、ダイアモンドのシンボル (◊) は A 10 の吸着等温線である。また色付きはアルゴン吸着等温線を黒は窒素吸着等温線を示す。どちらの吸着媒でも低相対圧側の吸着量に違いはあるが、高相対圧側では吸着量はほぼ一致していた。両対数表記にし、低相対圧側を拡大した吸着等温線を Figure. 103 に示す。低相対圧側での吸着量の違いはアルゴンと窒素分子の分子の特性が違うからだと考えられる。アルゴン窒素共に無極性分子だが、窒素分子には四極子が存在している。窒素分子は活性炭表面に存在する表面官能基などから発生する"電場勾配"と"窒素分子"が比較的強い相互作用を示すため低相対圧側での吸着量は増大する。一方アルゴン分子は、四極子は存在しないので活性炭の表面官能基との相互作用は小さく細孔径のみに依存した吸着量を示す [104], [105], [106]。以上よりアルゴンの方がミクロ孔の評価を十分に行えていることを示している。

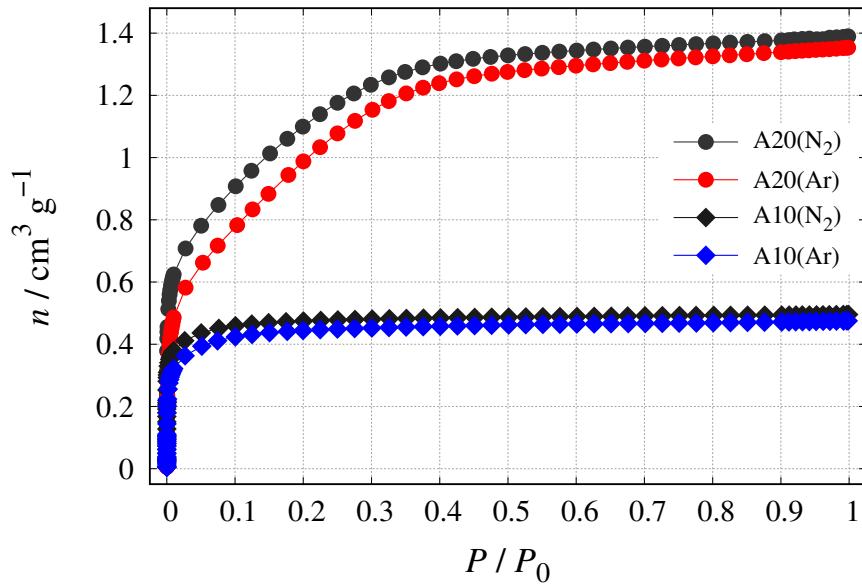
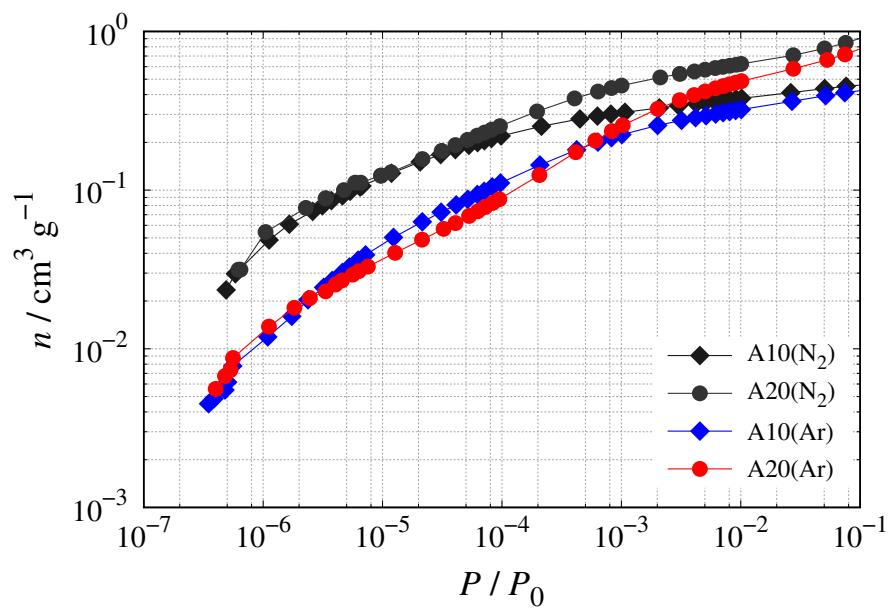
Figure 102. $T = 87 \text{ K}$ のアルゴンと $T = 77 \text{ K}$ の窒素吸着等温線の比較

Figure 103. Figure. 102 の低相対圧側の拡大図(両対数表記)

4.5.2 X線散乱測定

セルのバックグラウンド等の差し引きと吸収補正を行ったX線散乱プロファイルをFigure. 104, 105に示す。アルゴンの吸着量増加に伴い、 $Q = 18 \text{ nm}^{-1}$ 付近に現れるFSDP(first sharp diffraction peak)の強度、high Q 領域の散乱強度が増大している。FSDPは非晶質物質の分子間構造に対応しており、high Q 領域の散乱強度は系内の電子数密度に比例して強度が増加することが知られている。2つの散乱強度の変化はアルゴンが細孔内に吸着していることを示している。

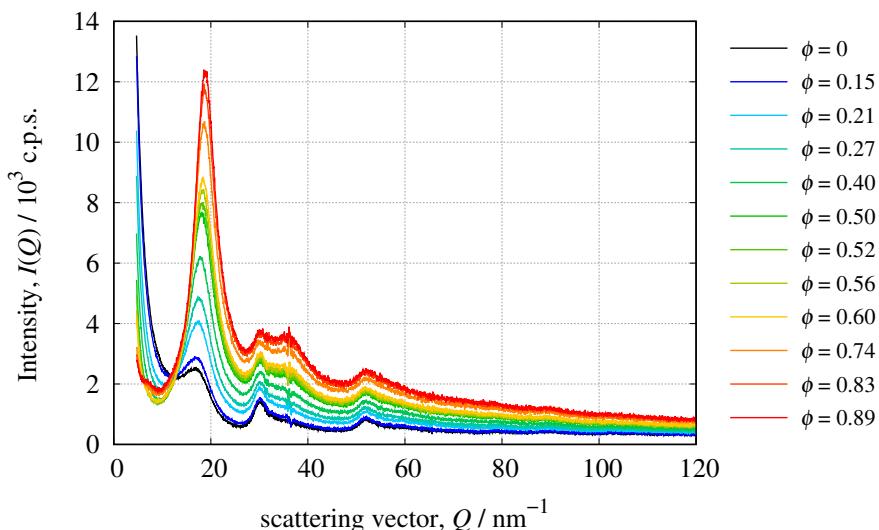


Figure 104. 細孔充填率增加に伴うX線散乱プロファイルの変化(A 20-Ar系)

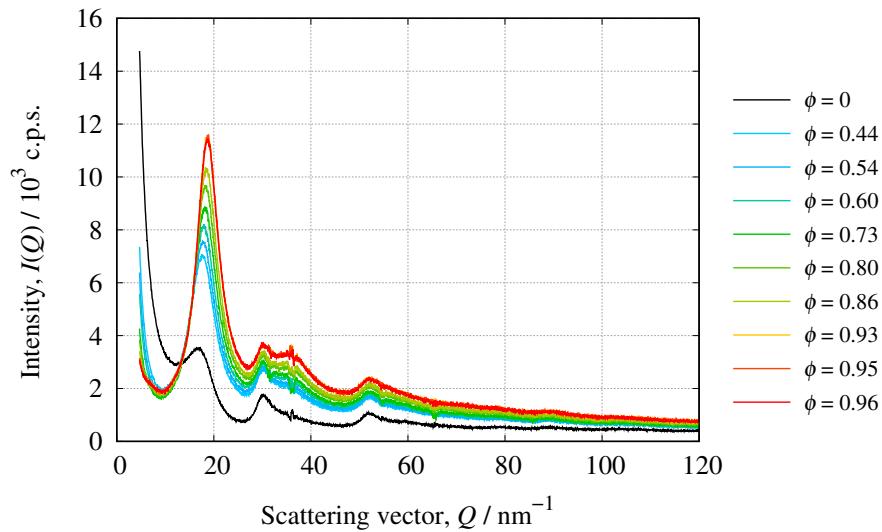


Figure 105. 細孔充填率增加に伴う X 線散乱プロファイルの変化 (A10-Ar 系)

4.5.2.1 FSDP の解析

吸着状態の散乱プロファイルはアルゴンが活性炭細孔内に吸着相を形成することで、ガス相に比べて密度の高い相を形成したことを示している。散乱強度のアルゴン細孔充填率依存性を検討するために、第 1 ピークについてガウス関数を用いたピーク解析を行った。解析の例を以下に示す。活性炭の (002) 面は細孔充填率が増加しても変化しない成分として取り扱った。ピークフィッティングは活性炭の (002) 面の成分とアルゴン成分の 2 つのガウス関数として行った。ピークのベースラインは直線とした。未吸着の活性炭の時と低細孔充填率、高細孔充填率でのフィッティング結果を Figure. 106~108 示す。どのプロファイルもフィッティング結果は実験値を概ね再現していることが分かる。しかし高細孔充填率では一つのガウス関数で表現した場合、ピークの裾でフィッティングの精度が落ちてしまう。フィッティングの精度は、フィッティングに用いるガウス関数を増やすことで向上させることができるのが、今回のフィッティングの目的は、細孔充填率が増加に伴うピーク強度の増加の評価であるので、単一のガウス関数でのフィッティングを採用した。

フィッティングから得られたパラメータを Table. 34 に示す。 $\phi = 0.0$ の時は活性炭 (002) ピークを表している。 $\phi > 0$ の時はアルゴンのピークのパラメータのみを表している。A 20、A 10 のフィッティング結果とともに、細孔充填率に対して直線関係が得られた。細孔充填率の増加にともない増大していた $Q = 18 \text{ nm}^{-1}$ 付近のピークは細孔内に吸着したアルゴンの分子間構造に関係していることが示された。

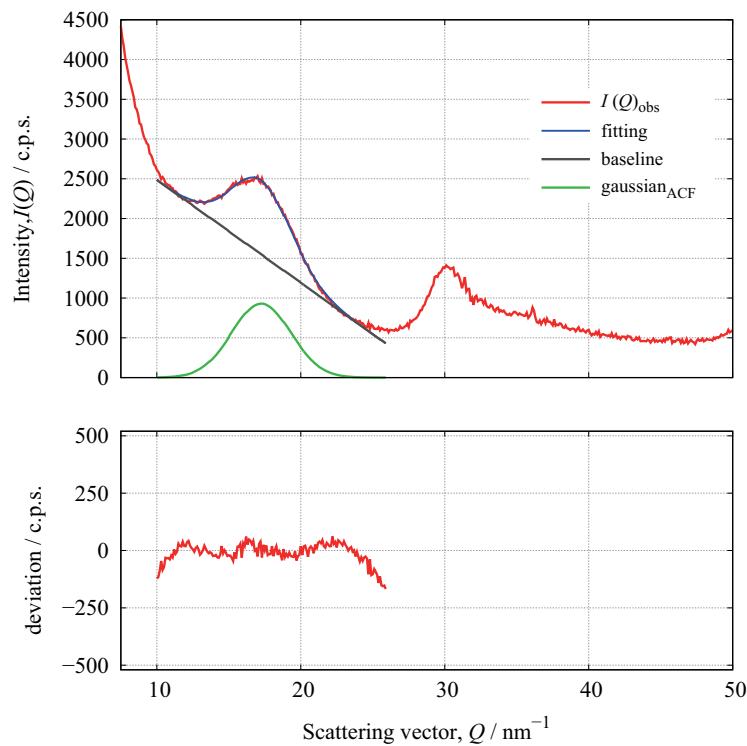


Figure 106. $\phi = 0.0$ の時のフィッティング結果 (A 20)

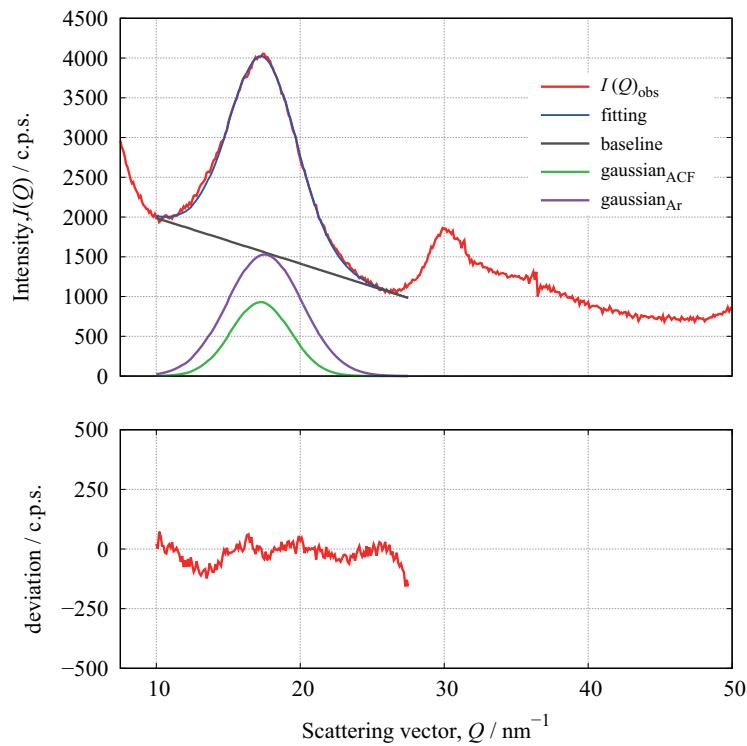
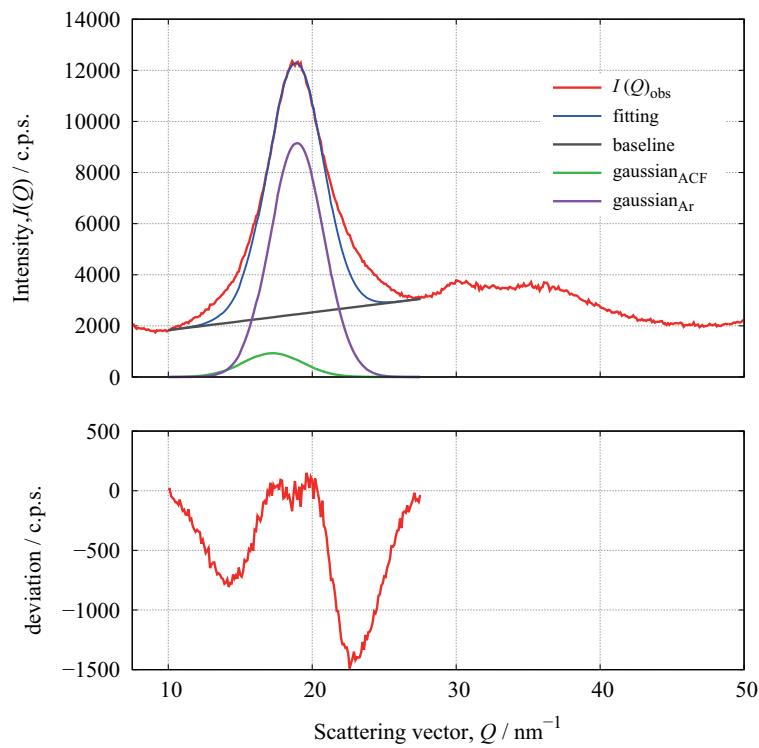
Figure 107. $\phi = 0.27$ の時のフィッティング結果 (A 20+Ar)Figure 108. $\phi = 0.89$ の時のフィッティング結果 (A 20+Ar)

Table 34. FSDP のフィッティング結果

充填率	ピーク高さ / c.p.s.	ピーク位置 / nm ⁻¹	HWHM / nm ⁻¹	ピーク面積 / nm ⁻¹
A 20				
0.0	(930	1.73	0.24	478)
0.15	326	1.72	0.28	193
0.21	1530	1.75	0.31	997
0.27	2321	1.77	0.29	1453
0.40	3663	1.79	0.28	2174
0.50	5039	1.83	0.26	2776
0.52	5324	1.83	0.25	2852
0.56	5728	1.84	0.25	3058
0.60	5997	1.85	0.24	3138
0.74	7570	1.87	0.23	3711
0.83	8549	1.88	0.21	3889
0.89	9149	1.89	0.22	4266
A 10				
0.0	1486	1.72	0.24	765
0.44	3665	1.78	0.28	2185
0.54	4238	1.80	0.26	2376
0.60	4796	1.82	0.26	2687
0.73	5525	1.84	0.25	2956
0.80	6243	1.86	0.24	3193
0.86	6866	1.87	0.23	3410
0.93	7959	1.89	0.22	3823
0.95	7940	1.89	0.23	3851
0.96	7850	1.89	0.23	3820

次に、low Q 領域 ($5 \text{ nm}^{-1} \leq Q \leq 10 \text{ nm}^{-1}$) に注目すると、A 20、A 10 共に吸着量の増加に伴い散乱強度が減少していた (Figure. 109, 110 参照)。散乱強度の変化とアルゴン細孔充填率の依存性を検討するため、low Q 領域に DB 解析を適用し、吸着相と空隙の相關の検討を行った。

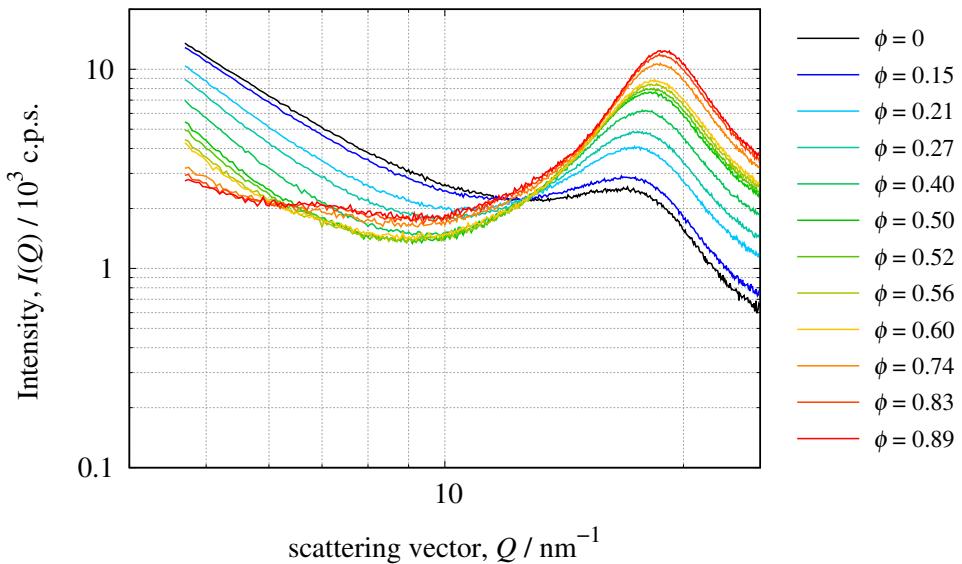


Figure 109. A 20 の X 線散乱プロファイル(対数表記)

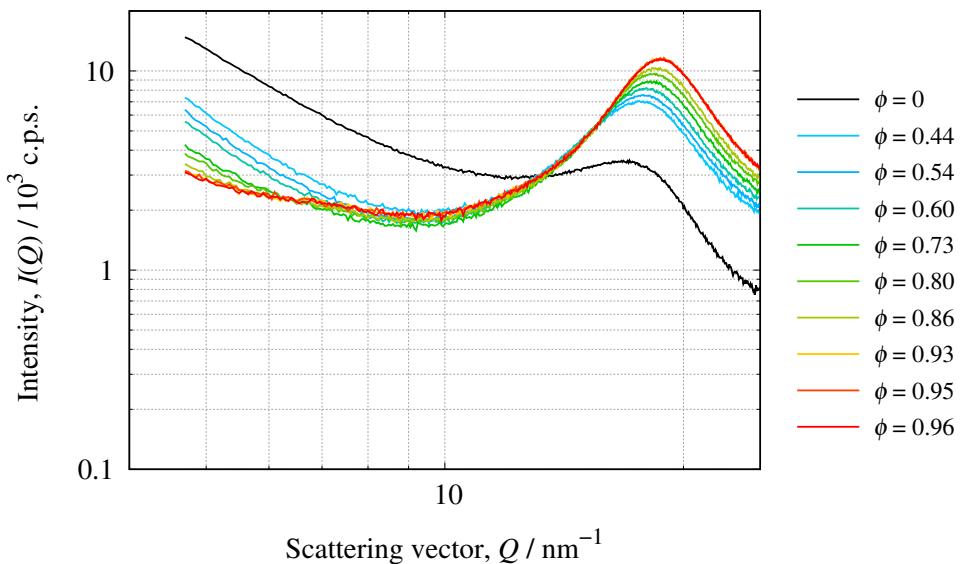


Figure 110. A 10 の X 線散乱プロファイル(対数表記)

4.5.2.2 相関距離, ξ と I_0 からの考察

low Q 領域の DB プロットを行い、 I_0 と相関距離, ξ の細孔充填率, ϕ 依存性を求めた。 ξ と I_0 の細孔充填率 ϕ 依存性を Figure. 111, 112 に示す。Figure. 111 に示した ξ の細孔充填

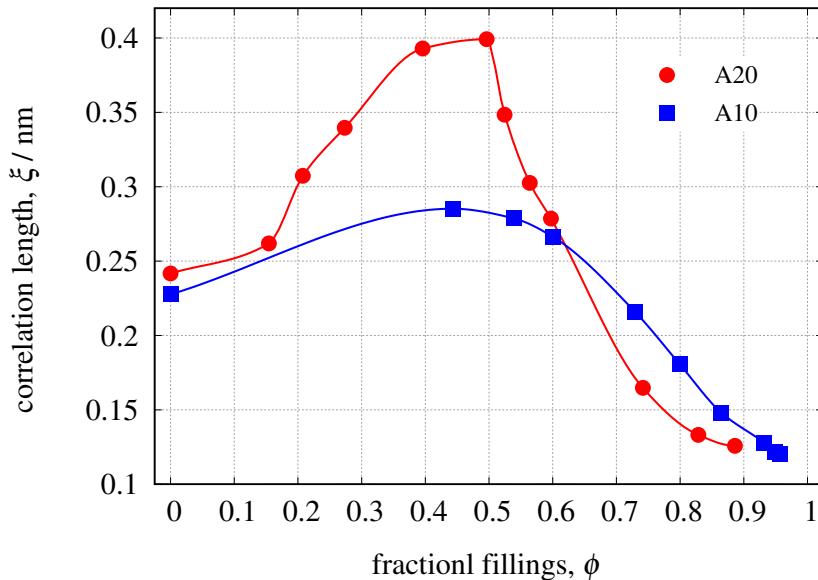
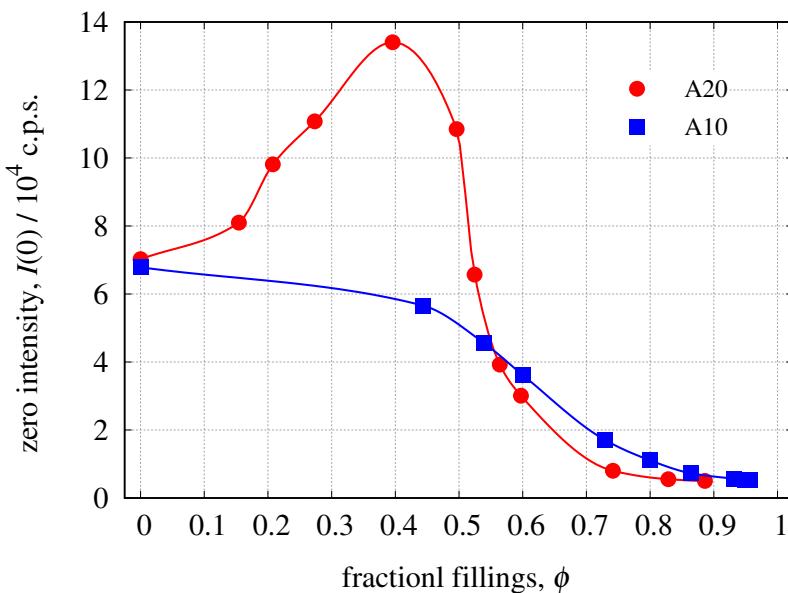
率依存性について見ると A 20、A 10 のいずれでも ξ は $\phi = 0.5$ 付近まではどちらもは増加し、その後減少していくという似た傾向を示した。しかし、細孔充填率に対する ξ の変化幅は A 20 の方が非常に大きい。これは、吸着量の増加に伴う相のサイズの変化がより大きいということを示している。

また、 $\phi > 0.5$ 以上の ξ の変化から、細孔充填率が 1.0 に近づくと ξ の値が未吸着時の ξ_0 よりも小さな値となり、A 20、A 10 の ξ の値が最終的に同程度の値に収束しているのはとても興味深い結果である。同程度の値に収束していることは、細孔内にアルゴンが吸着することで固体相と吸着相からなる"密"な相の体積分率が大きくなり"空隙"の体積分率は小さくなつたからである。 ξ の細孔充填率依存性は以下のように説明できる。

1. $\phi < 0.5$ までは吸着相の発達による固体相の拡大が反映されている
2. $\phi > 0.6$ では吸着相の発達による空隙の収縮の影響が反映されている
3. $\phi \geq 0.9$ ではアルゴンが吸着できない空隙 (inaccessible pore, closed pore) の影響が ξ に現れている

I_0 は前述の通り系内の密度差 (コントラスト) の 2 乗に比例していることから、 I_0 の細孔充填率 ϕ 依存性から A 20、A 10 の吸着メカニズムについて考察を行う。

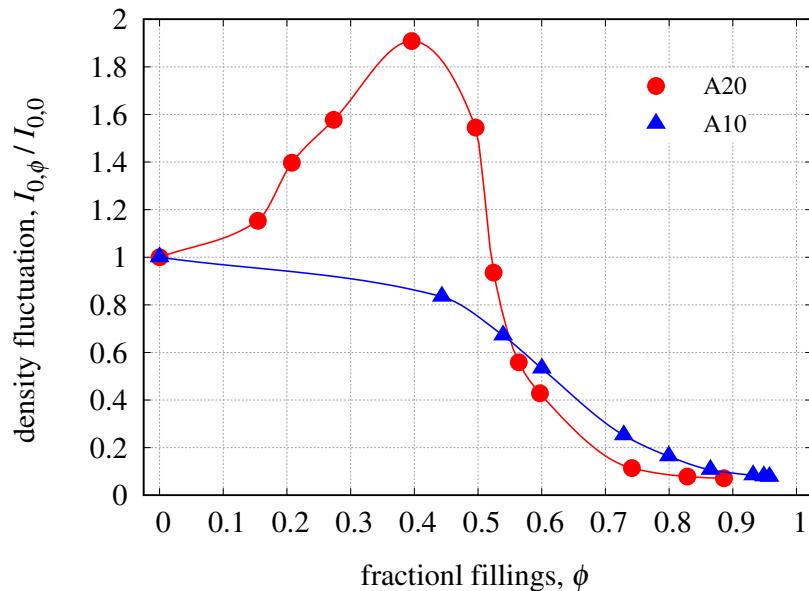
Figure. 112 に示すのは I_0 の細孔充填率依存性であり、A 20 と A 10 で全く異なる傾向となった。比較的狭い細孔径分布を有する A 10 の I_0 の細孔充填率依存性は、細孔充填率の増大に伴い単調に減少している。これは吸着の進行によって系内の密度コントラストが減少していることを示している一方、比較的広い細孔径分布を有する A 20 の I_0 の細孔充填率依存性は A 10 の時とは異なる。 I_0 の細孔充填率依存性は、 $\phi = 0.40$ 付近まで上昇し、その後単調に減少していることを示している。A 20 の密度コントラストは、細孔充填率に伴い大きく変化していることが分かる。

Figure 111. A 20、A 10 の ξ の細孔充填率依存性Figure 112. A 20、A 10 の I_0 の細孔充填率依存性

ここで、吸着相の密度を仮定してモデル計算を行う。活性炭の真密度は、ヘリウムを用いた浮力の計算や、小角 X 線散乱測定、CV-SANS によって検討され、各測定でさまざまな値が求められている。小角散乱を用いた密度決定は多孔質材料に測定物質を吸着させ散乱

プロファイルを測定し密度決定を行うため、吸着した流体がアクセスできない細孔の評価も同時に行えるという点で非常に有用であると言える。[114], [115], [116]。小角散乱から求めた活性炭の密度は、 $1.2 \text{ g cm}^{-3} \leq \rho \leq 1.9 \text{ g cm}^{-3}$ であることが知られている。活性炭の密度を電子数密度に変換すると、 $\rho_{\text{elec}} = 0.42 - 0.54 \text{ elec. } \text{\AA}^{-3}$ となる。一方アルゴンの液体～高圧流体の密度は、 $\rho = 1.43 - 1.83 \text{ g cm}^{-3}$ である [111], [109] であり、これらの値を電子数密度に変換すると、 $\rho_{\text{Ar,liq}} = 0.39 \text{ elec. } \text{\AA}^{-3}$, $\rho_{\text{Ar},0.6\text{GPa}} = 0.43 \text{ elec. } \text{\AA}^{-3}$, $\rho_{\text{Ar},1.1\text{GPa}} = 0.49 \text{ elec. } \text{\AA}^{-3}$ となる。細孔内に吸着したアルゴンの密度がおおよそ液体程度であると仮定すると、活性炭の固体部分とアルゴンの吸着相の電子数密度はおおよそ似た値を示している。わずかに生じている密度差も空隙との密度差に比べると僅かであり、アルゴンの吸着相は活性炭の固体部分として振る舞っていたため、アルゴンの細孔充填率増加に伴い I_0 が減少したと考えられる。実際の吸着過程では A 20、A 10 共に狭い細孔から吸着しているはずである。しかし低角側の解析結果では I_0 の変化が大きく異なっており、A 20、A 10 の試料では異なった吸着をしているように見える。吸着の仕方の違いは A 20、A 10 の細孔径分布の違いにより説明することが出来る。A 20 の細孔径分布は Table. 33 で示した通り $w = 1 \text{ nm}$ 以上の細孔が 80% 以上で、1 nm 以下の細孔の割合が 20% 未満である。A 20 の I_0 の変化は細孔充填率 $\phi = 0.40$ で極大値となり、その後、細孔充填率の増加に対して単調に減少している。 I_0 が増加する理由は、系内の密度差が細孔充填率の増加と共に増加するからである。吸着相と未吸着の領域が明確になった場合、小角散乱強度が増加する傾向がある [118]。小角散乱強度の増加は、系内の密度コントラストが大きくなつたからである。 $\phi = 0.40$ の時は、 $w = 0.50 \text{ nm}, 0.85 \text{ nm}$ の細孔はすべて充填しており $w = 1.67 \text{ nm}$ の細孔は 1/4 程度が充填していると考えられる。1.67 nm の細孔はアルゴン分子 4.5 層程度の幅であり表面 1 層のみが形成され、その他の空間に吸着相が形成していない。結果、吸着層と空隙の密度差が明確になり I_0 が増加した。しかし $\phi \geq 0.4$ では、 $w = 1.67 \text{ nm}$ の細孔にもアルゴンが吸着し、未

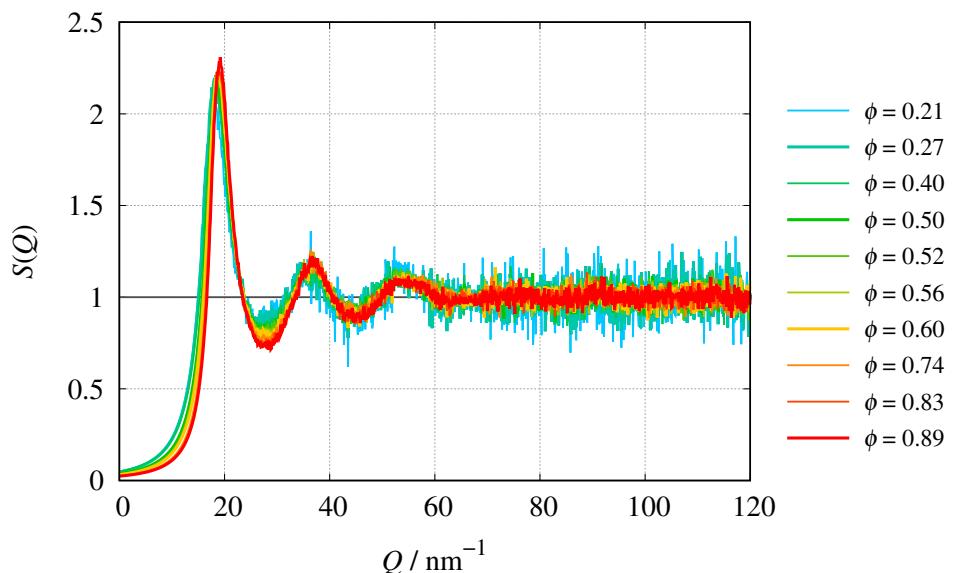
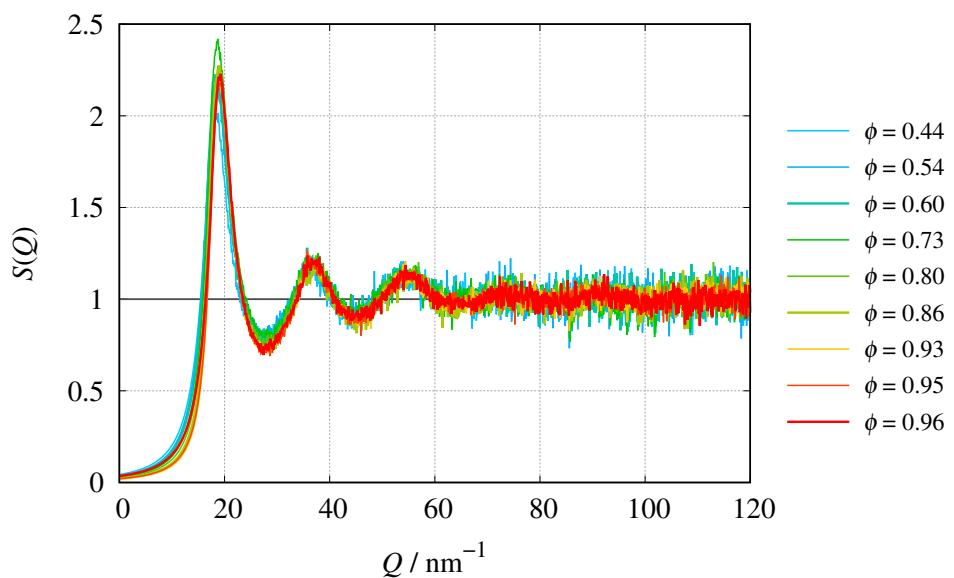
吸着の空間とその他の空間の密度差が小さくなるため、細孔充填率が増加すると I_0 が減少する結果となる。一方、A10 の細孔径分布は Table. 33 で示した通り大部分が 1 nm 以下の細孔である。細孔充填率 $\phi = 0.40$ では、 $\phi_{\text{solid}} = 0.76$, $\phi_{\text{void}} = 0.24$ となり、 $w = 0.95$ nm の細孔にも充填されており、系内の I_0 は非常に小さくなる ($w = 0.50$, 0.72 nm はすべて充填している)。そのため低角側の散乱強度は減少する。A 20, A 10 にアルゴンを吸着させていった X 線散乱の結果は吸着が狭い細孔から起こることと、細孔の表面から起こることを支持している。表面と特別な相互作用(クーロン力, 水素結合 etc...)がない場合、表面からのポテンシャルのみに依存した吸着となっている [104], [105], [106]。最終的に A 20, A 10 共に細孔充填率が高くなると、アルゴンが吸着できない細孔とその他の相との密度差を見ていることとなる。結果として、A 20, A 10 ともに I_0 は同程度の値となっている。A 20, A 10 の DB 解析の結果は、細孔内のアルゴンの吸着は狭いミクロ孔から起り、形成される吸着相は液体～高圧流体に近い密度で存在していることを示した。低角側の DB 解析結果は、GCMC 法を用いた細孔内の流体の研究や QSDFT 理論モデルと一致した。

Figure 113. A 20、A 10 の I_0 の細孔充填率依存性

4.5.2.3 構造因子と示差動径分布関数からの検討

high Q 領域は分子間構造に関連した構造情報が含まれているので構造因子, $S(Q)$ を求めた。得られた構造因子を Figure. 114, 115 に示す。構造因子では、細孔充填率の増加に伴い第 1 ピークの強度がわずかに増大している。細孔充填率の増加に伴いより明確な分子間構造を形成していることを示唆している。

構造因子をフーリエ変換し示差動径分布関数を算出した。算出した示差動径分布関数を Figure. 116, 117 に示す。最隣接の分子間構造を示すピーク位置は細孔充填率の変化に対して大きな変化はなかった。第 2 隣接以遠のピーク位置は細孔充填率が増加すると短距離側にシフトした。またピーク幅は細孔充填率の増加に伴い狭くなった。

Figure 114. A 20 に吸着したアルゴンの $S(Q)$ Figure 115. A10 に吸着したアルゴンの $S(Q)$

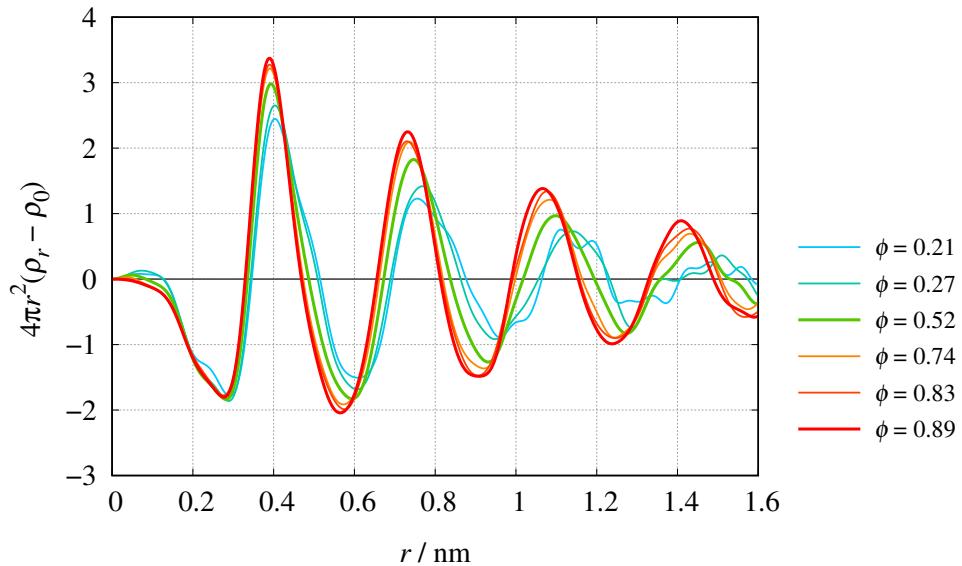


Figure 116. A 20 に吸着したアルゴンの示差動径分布関数

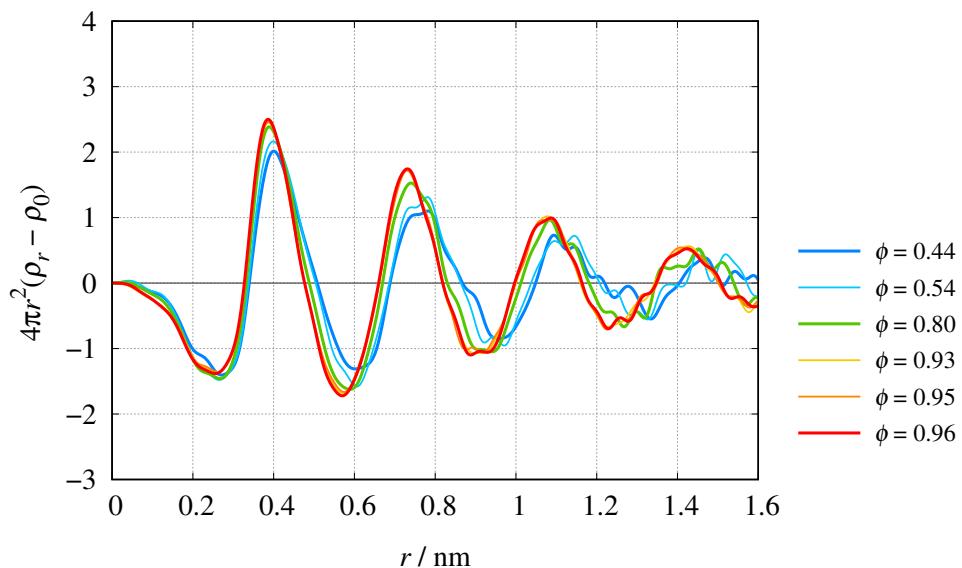


Figure 117. A 10 に吸着したアルゴンの示差動径分布関数

4.5.2.4 $\phi = 0.90$ の時の分子間構造の検討

$\phi = 0.90$ での A 20、A 10 の示差動径分布関数のピーク位置を Table. 35 に示す。吸着状態の隣接分子間距離はバルクの液体アルゴンとおおよそ一致していることが分かった。Table. 36 には隣接分子間距離を最隣接分子間距離を 1 とした相対距離として示した。 $\phi = 0.90$ での吸着状態のアルゴン分子の充填は液体の充填モデルと一致している。 $\phi = 0.90$ の時の分子間構造は、液体に類似した分子間構造を形成していることが分かる。

低細孔充填率の時における示差動径分布関数は第 1, 2 隣接ピークの裾が広がっている。この裾の広がりはアルゴンの高圧液体で見られる特徴に似ており [107], [111]、低細孔充填率の時の吸着したアルゴンの分子間構造は高圧液体に近い構造を形成していることを示唆している。

Table 35. 示差動径分布関数から求めたアルゴンの隣接分子間距離

sample	1 st / nm	2 nd / nm	3 rd / nm	4 th / nm	5 th / nm	ref
liquid Ar	0.38	0.70	1.00	1.32	1.64	[107]
A 20($\phi = 0.90$)	0.39	0.72	1.07	1.40	1.75	this work
A 10($\phi = 0.90$)	0.39	0.73	1.07	1.41	1.75	this work

Table 36. 最隣接分子間距離の相対距離

sample	2 nd / 1 st	3 rd / 1 st	4 th / 1 st	5 th / 1 st	ref
liquid Ar	1.86	2.66	3.51	4.46	[107]
random-packed-spheres	1.83	2.64	3.54		[87], [107]
A 20($\phi = 0.90$)	1.85	2.74	3.59	4.49	this work
A 10($\phi = 0.90$)	1.87	2.74	3.61	4.49	this work

4.5.3 HRMC 法を用いたモデリング

低角側の解析において細孔充填率に対する系内のコントラストが大きくなった A 20 に対し HRMC モデリングを行った。細孔径分布を考慮した分子間構造モデリングを行うために、QSDFT を用いて求めた PSD から HRMC モデリングに用いる細孔径を求めた。実際に用いた細孔径は $w_1 = 0.50 \text{ nm}$, $w_2 = 0.85 \text{ nm}$, $w_3 = 1.45 \text{ nm}$ である。各細孔の各相対圧における吸着量を算出するために GCMC 法を用いて吸着等温線を計算した。Figure. 118 に示すのは GCMC 法で算出した吸着等温線であり、アルゴンは狭い細孔から充填していくことが分かる。これはすでに報告されている結果と一致していることからシミュレーションに用いたパラメータは適切であると判断した。

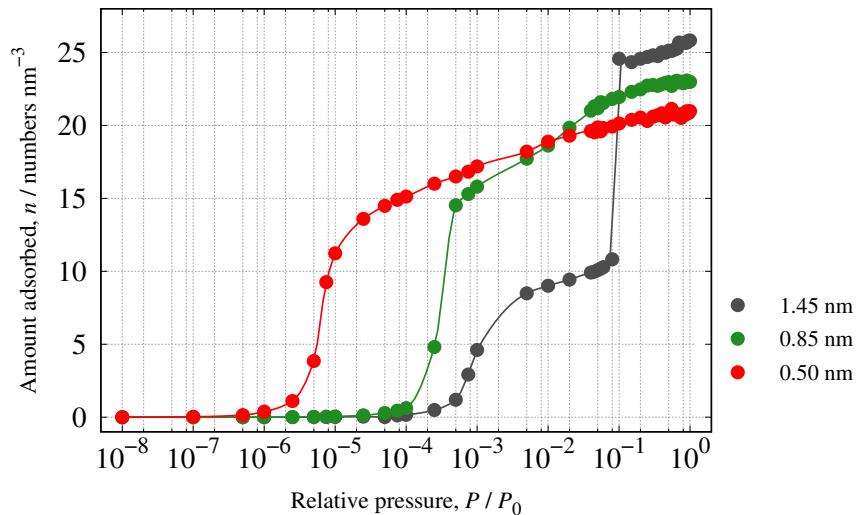


Figure 118. GCMC 法から求めた各細孔径のアルゴン吸着等温線

GCMC 法から算出した各細孔系の吸着量を基に部分構造因子の係数を決定した。用いた部分構造因子の係数を Table. 37 にまとめた。

Table 37. HRMC 法に使用した部分構造因子の係数一覧

pore fillings, ϕ	$w_1 = 0.50 \text{ nm}$	$w_2 = 0.85 \text{ nm}$	$w_3 = 1.67 \text{ nm}$
0.40	0.08	0.26	0.66
0.60	0.07	0.26	0.67
1.0	0.04	0.14	0.82

決定した係数を用いて、 $S_{\text{obs}}(Q)$ を再現するように分子配置を決定していった。また、比較を行うために A 20 の平均細孔径による HRMC モデリングを各細孔充填率に対して行った。

Figure. 119 に細孔径分布を考慮した部分構造因子の和 ($S_{\text{tot}}(Q) = \sum_i S_i(Q)$) と実験値 ($S_{\text{obs}}(Q)$) を示す。 $S_{\text{tot}}(Q)$ は $S_{\text{obs}}(Q)$ をよく再現していた。細孔径分布を考慮し構造因子を分離し、分子間構造モデリングを行っても HRMC 法が適用可能な事を示している。再現した 2 体分布関数も Ar の σ の値よりも内側にピークが出現していないため、各細孔径の 2 体分布関数から細孔充填率の違いによる、分子間構造の議論を行う。

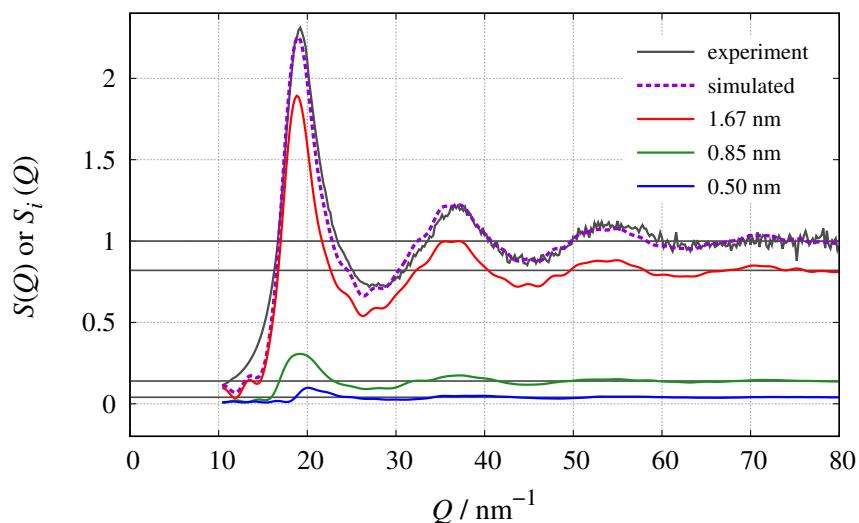


Figure 119. 細孔径分布を考慮した HRMC 法によって再現した構造因子 $S(Q)_{rmobs}, S(Q)_{rmtot}$ と部分構造因子 $S_i(Q)(\phi = 1.0$ における A 20)

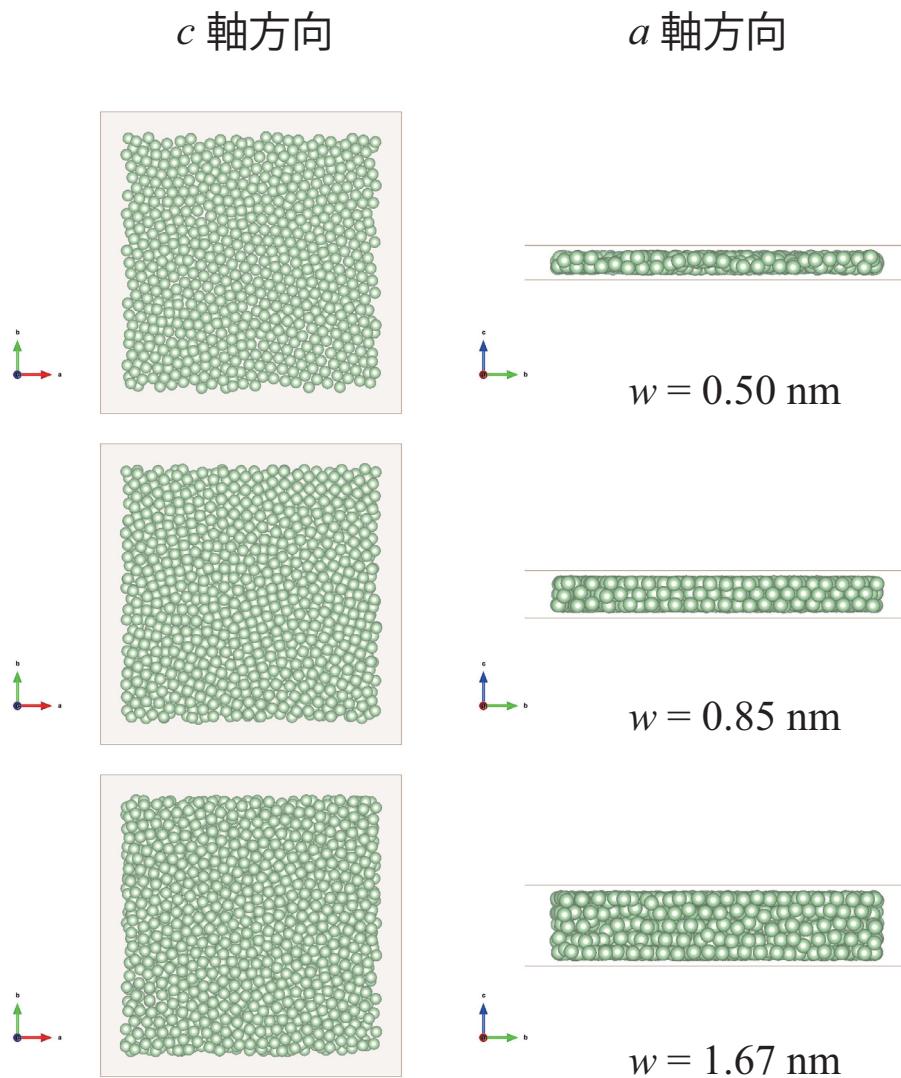
4.5.3.1 A 20 の細孔充填率依存性

どの細孔充填率 ϕ であっても、PSD を考慮した A 20 の計算値と実験値の構造因子は良好な一致を示した。各細孔充填率のスナップショットを Figure. 120～122 に示す。特に $w = 1.67$ nm の細孔では、細孔充填率の増加に伴い表面から吸着していく様子を再現することが出来た。Figure. 123 に平均細孔径 ($w = 1.21$ nm) を用いて $\phi = 0.40$ の再現した分子間構造を示す。低細孔充填率の時、平均細孔径を用いて再現した分子間構造は、PSD を考慮した時とは異なりドメイン構造を再現することが分かった。

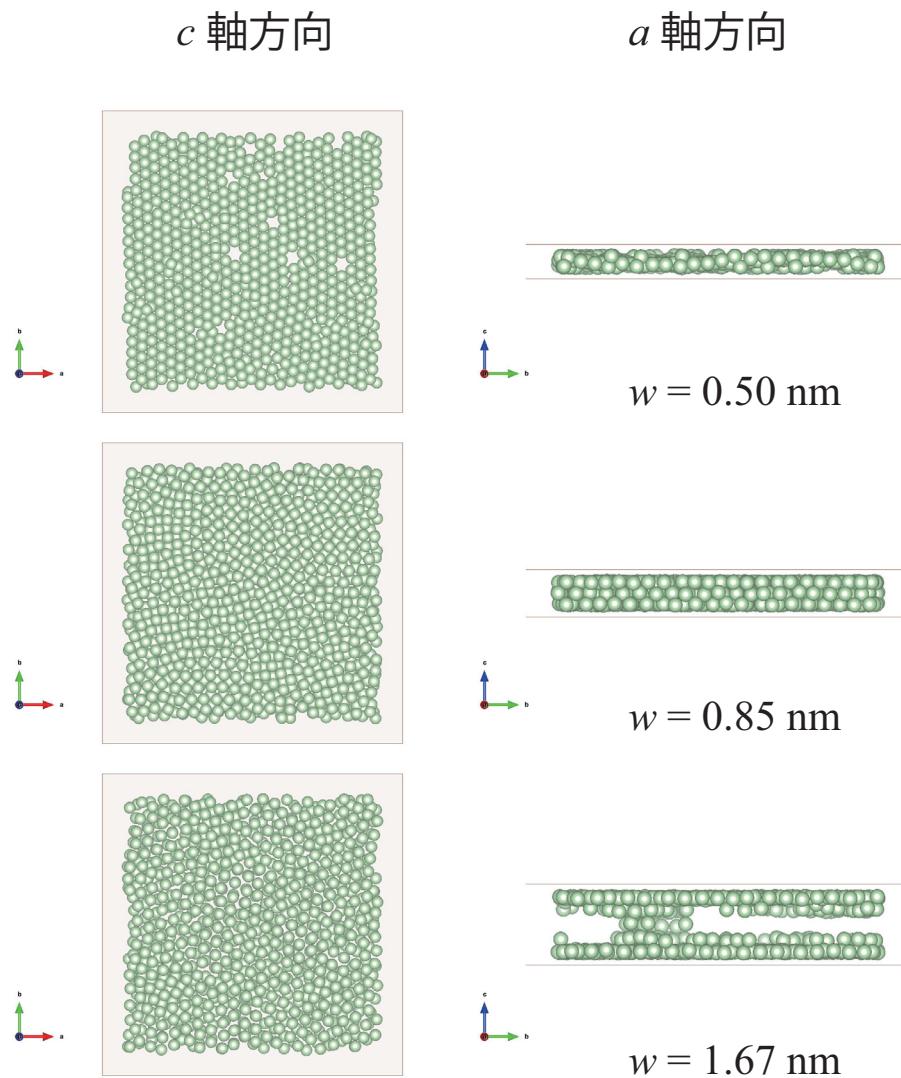
吸着の進行は狭い細孔から順に起こることが数多くの論文で報告されている。A 20 に置ける $\phi = 0.40, 0.60$ の時は、大部分の吸着したアルゴンは平均細孔径よりも狭い細孔に吸着している。そのため実測した散乱プロファイルに含まれている構造情報は主に狭い細孔に吸着したアルゴンの分子間構造である。その狭い細孔に吸着したアルゴンの構造情報に対し平均細孔径を用いた HRMC 法の結果は実際に細孔に吸着したアルゴンの分子間構造とは異なる構造モデルとなってしまう。適切な分子間構造モデルでの議論を行うためにも、HRMC 法では最適な細孔径を選択することに注意しなければいけない。

実測した構造因子に対して PSD を考慮した分子間構造のモデリングを行うことにより、低細孔充填率から高細孔充填率にわたるスリット状細孔内の妥当な分子間構造を再現することができた。特に低細孔充填率の分子間構造は、狭い細孔では細孔を充填している状態、広い細孔では細孔表面から吸着する状態を再現した。一方平均細孔径を用いて低細孔充填率の分子間構造の計算を行うと、再現した分子間構造は狭い細孔の分子間構造の再現をするためにドメイン構造を形成していた。

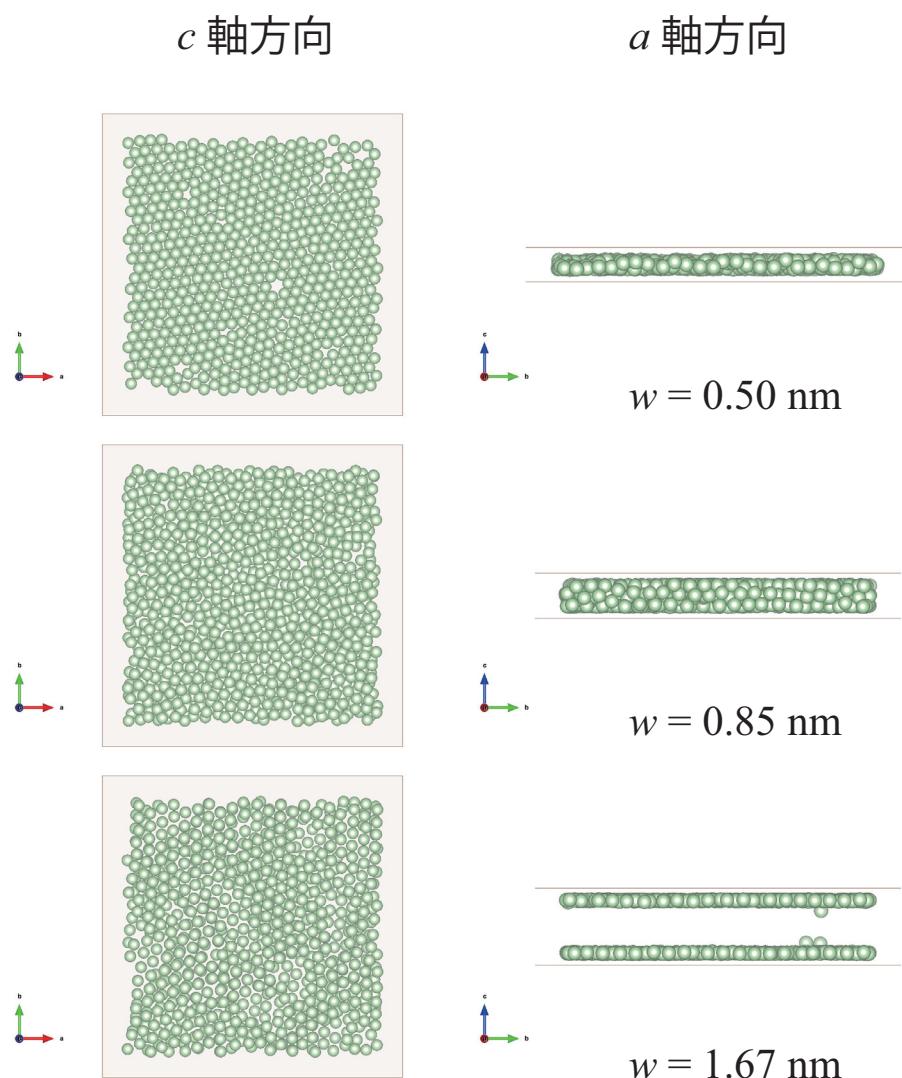
さらに PSD を考慮した場合と平均細孔径を用いた場合の違いを詳細に議論するために、 z 軸方向のヒストグラムによる解析を行った。Figure. 124 に $\phi = 0.40$ の時における z 軸方向のヒストグラムを示す。実線は HRMC 法で再現した分子間構造の z 軸のヒストグラム、

Figure 120. $\phi = 1.0$ の時の各細孔径のスナップショット

破線は GCMC 法で計算した z 軸のヒストグラムである。平均細孔径を用いた場合、GCMC 法の z 軸のヒストグラムは細孔表面近くのみに極値を持っているが、HRMC 法の z 軸のヒストグラムは細孔表面近くだけでなく細孔の表面から離れた距離に 2 つの極値が存在している。一方、PSD を考慮した HRMC 法の z 軸のヒストグラムから、細孔の表面近くに極値が存在していることと $w = 0.50, 0.85 \text{ nm}$ の細孔では細孔表面と細孔の中心にアルゴンが存在していることがわかる。 $w = 1.67 \text{ nm}$ では、 z 軸のヒストグラムからも細孔の表面からアルゴンが吸着していく状態を再現した。平均細孔径を用いた場合と PSD を考慮した場合

Figure 121. $\phi = 0.60$ の時の各細孔径のスナップショット

の z 軸のヒストグラムを比較すると、平均細孔径を用いた時に現れる細孔の表面から離れた 2 つの極値は、細孔の中心から $z = \pm 0.13$ nm の極値 (Figure. 124 内青の直線に対応) は $w = 0.50$ nm の z 軸のヒストグラムに対応し、 $z = \pm 0.25$ nm の極値 (Figure. 124 内緑の直線に対応) は $w = 0.85$ nm の z 軸のヒストグラムに対応している。この結果は、低細孔充填率における平均細孔径での分子間構造は狭い細孔の分子間構造の影響が大きく、吸着等温線測定から求めた PSD に分離した方がより詳細な分子間構造の検討を行うことができるこことを示している。

Figure 122. $\phi = 0.40$ の時の各細孔径のスナップショット

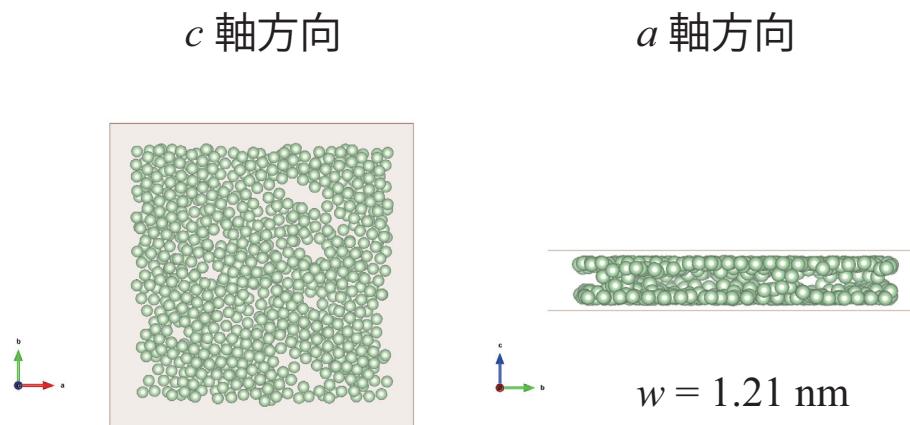


Figure 123. 平均細孔径 ($w = 1.21 \text{ nm}$) を用い、 $\phi = 0.40$ の時のスナップショット

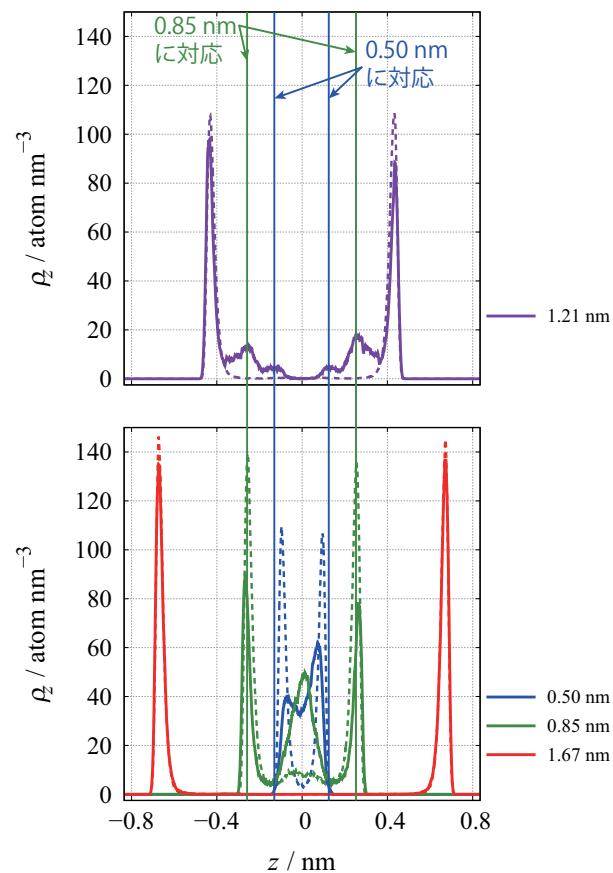


Figure 124. 各細孔のヒストグラム

上: 平均細孔径 $w = 1.21 \text{ nm}$ による HRMC 法から算出したヒストグラム
下: PSD を考慮した HRMC 法から算出したヒストグラム

4.5.3.2 PSD を考慮した HRMC 法で再現した分子間構造の検討

Figure. 125~127 に各細孔径の 2 体分布関数 (pair distribution function, PDF) を示す。 $w = 0.50 \text{ nm}$ の細孔内では、Figure. 124 下 緑に示した通り明確な 2 分子層を形成しないことが分かる。またどの細孔充填率においても、2 体分布関数のピークが明確に現れている。これらの結果から、 $w = 0.50 \text{ nm}$ 細孔内の分子間構造は 2 次元ヘキサゴナル状に充填し固体に近い分子間構造を形成していると考えられる

$w = 0.85 \text{ nm}$ では、どの細孔充填率においてもピーク位置が $1^{\text{st}} = 0.37 \text{ nm}$, $2^{\text{nd}} = 0.72 \text{ nm}$, $3^{\text{rd}} = 1.05 \text{ nm}$ となり、バルクの液体のピーク位置 ($1^{\text{st}} = 0.376 \text{ nm}$, $2^{\text{nd}} = 0.70 \text{ nm}$, $3^{\text{rd}} = 1.00 \text{ nm}$ [107]) におおよそ一致していた。このことから $w = 0.85 \text{ nm}$ 細孔内では液体に近い分子間構造を形成していることが明らかになった。また、高細孔充填率の時に $r = 0.50 \text{ nm}$ 付近ピークが現れている。このピークは Einstein らが結晶や球形分子の細密充填構造で明確に現れ隣接数は 6 個である事を報告している [111]。このことから、 $w = 0.85 \text{ nm}$ の高細孔充填率での分子間構造は細密充填構造の液体に近い分子間構造を形成を示唆している。

$w = 1.67 \text{ nm}$ の細孔は、 $\phi = 0.40, 0.60$ の時は第 1 ピーク位置やピークの右側の裾の形状等変化していない。 $\phi = 0.40, 0.60$ では、Figure. 121, 122 に示した通り細孔表面近くにアルゴンの吸着相が形成されるため、2 体分布関数のピーク位置や形状は大きく変化しなかったと考えられる。第 1 ピークの右側の裾は、高温の流体に現れるピーク形状に類似している [111], [112]。細孔表面に吸着したアルゴンの分子間構造は臨界状態の流体に近い構造を形成していること

また、 $\phi = 0.90$ の時は、 $T = 87 \text{ K}$ における液体アルゴンのピーク位置に比べると僅かに遠い位置にピークが現れている。そのピーク位置は、 $1^{\text{st}} = 0.38 \text{ nm}$, $2^{\text{nd}} = 0.73 \text{ nm}$, $3^{\text{rd}} = 1.07 \text{ nm}$ であり、バルクの $T = 143\sim163 \text{ K}$ における流体のアルゴンのピーク位置 ($1^{\text{st}} = 0.39 \text{ nm}$, $2^{\text{nd}} = 0.75 \text{ nm}$, $3^{\text{rd}} = 1.09 \text{ nm}$) におおよそ一致している [113]。これらのことから

$w = 1.67 \text{ nm}$ の細孔に吸着したアルゴンは、 $T = 87 \text{ K}$ における液体アルゴンよりも疎な構造を形成していることが示唆される。

活性炭素纖維 - Ar 吸着系に対し PSD を考慮した HRMC 法を適用し、求めた分子間構造モデルから詳細な分子間構造を議論できることが分かった。今後活性炭素纖維 - 水系などに適用し細孔内の詳細な分子間構造の議論に発展することを期待したい。

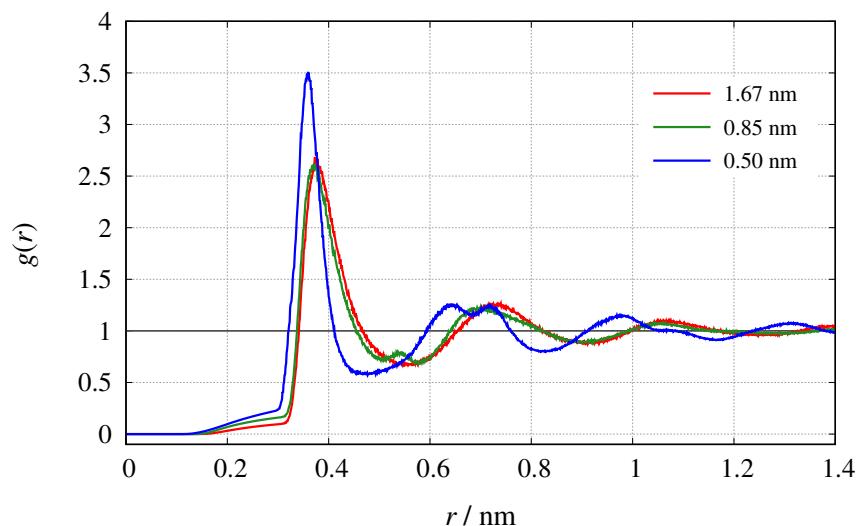


Figure 125. $\phi = 1.0$ の時の各細孔径の 2 体分布関数 ($g(r)$)

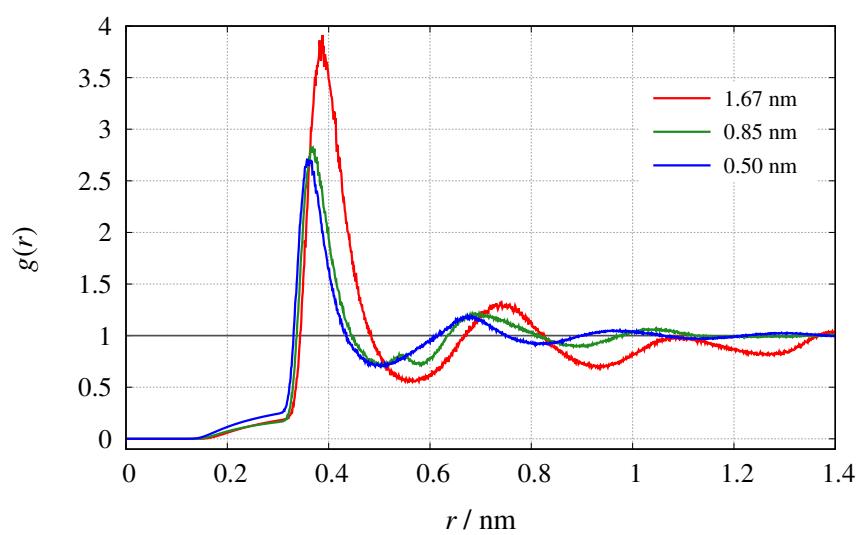


Figure 126. $\phi = 0.60$ の時の各細孔径の 2 体分布関数 ($g(r)$)

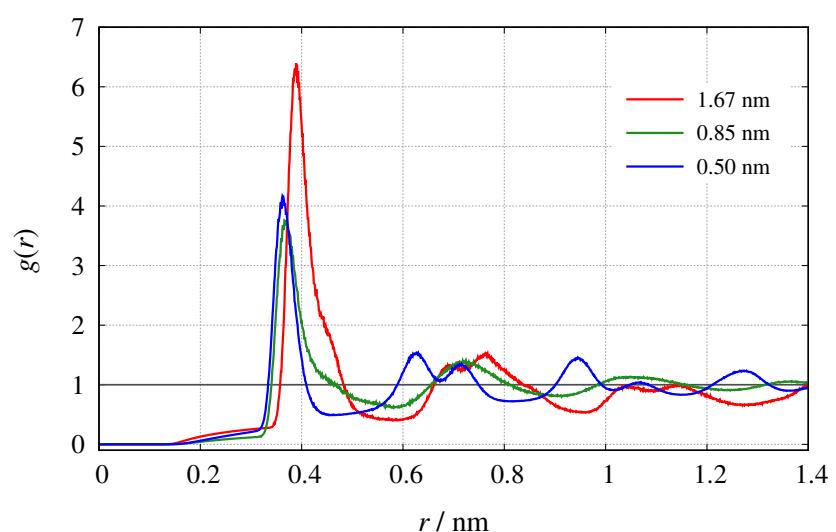


Figure 127. $\phi = 0.40$ の時の各細孔径の 2 体分布関数 ($g(r)$)

5 総括

5.1 A20 - CCl₄ 系

中性子散乱測定プロファイルから求めた吸着状態の CCl₄ 構造因子の $Q = 21 \text{ nm}^{-1}$ 付近に現れる第 2 ピークは低温になるに従い、ピーク強度が増大していった。バルクの CCl₄ が柔粘性結晶を形成すると構造因子の第 2 ピークが増大することが知られている [65], [66]。そこで、第 2 ピーク強度の温度依存性を検討したところ、吸着状態の CCl₄ の相は測定温度に対し明確な相転移のジャンプを示すことはなく連続的に変化していることが分かった。

Figure. 46 に示すように吸着状態の CCl₄ の示差動径分布関数の隣接分子間のピーク ($r = 0.60 \text{ nm}, 1.00 \text{ nm}, 1.50 \text{ nm}$) はバルクの液体 ($r = 0.63 \text{ nm}, 1.1 \text{ nm}, 1.56 \text{ nm}$) に比べると短距離側にシフトしていた。さらに吸着状態の示差動径分布関数のピーク位置は、測定温度に対して僅かに短距離側にシフトしていたが大きく変化していなかった。この結果は、吸着状態の CCl₄ は常温でもバルクの液体に比べると密な分子間構造が形成していることと、温度変化に対して大きく構造が変化していないことを示している。しかし、 $r = 0.38 \text{ nm}$ に現れるピーク強度は低温になるにしたがい増大した。 $r = 0.38 \text{ nm}$ に現れるピークは分子間の Cl-Cl 相関であることが知られている。吸着状態の CCl₄ も低温になるに従い、分子間 Cl-Cl 相関が大きくなっていることから細孔内 PC が発現していることが分かった。さらに吸着状態で発現した細孔内 PC はバルクの PC に比べ低温まで存在していることが本研究で明らかになった。柔粘性結晶相が低温まで広がる理由は、活性炭表面と CCl₄ 間の相互作用から予測される。活性炭の表面はグラファイトに近似され比較的滑らかな表面を有しているために、低温まで CCl₄ の回転運動を妨げていないと考えられる。今回の中性子散乱測定の結果から、細孔表面の分子は並進運動だけでなく回転運動にも影響されていることが分かった。

また HRMC 法を用いて細孔内の CCl₄ の分子間構造を $T = 100, 204, 290 \text{ K}$ で検討した。

3つの温度はそれぞれ中性子散乱測定結果から予測される状態は細孔内固体・細孔内 PC・細孔内液体である。実験値にも現れていたように、示差動径分布関数の $r = 0.38 \text{ nm}$ のピークは分子間の Cl-Cl 相関であり、低温になるに従い、分子間 Cl-Cl の示差動径分布関数のピーク強度が増大していった。実験結果から予測された細孔内 PC の発現は HRMC 法を用いても確認することができた。さらに、HRMC 法で再現した分子間構造の角度ヒストグラムの計算を行い、細孔内の CCl₄ がどのような充填を行っているのかを検討した。検討した角度ヒストグラムは C-C…Cl から検討した。検討した角度ヒストグラムに $\theta = 70, 170^\circ$ のピークが現れると、CCl₄ は Face To Face の充填をしていることがすでに報告されている [69], [70]。求めた角度ヒストグラムは $T = 290 \text{ K}$ において既に Face To Face の充填であることが分かった。低温にしていくにしたがい、 $\theta = 70, 170^\circ$ に現れるピーク強度が増大しシャープになっていることと、隣接分子間のピーク位置がわずかに短距離側にシフトしていることから、細孔内で CCl₄ がより密に充填し、分子間 Cl…Cl 相関が大きくなつたことを示している。

5.2 A10 - 水・エタノール混合系

$\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0, 0.3, 0.6$ において、吸着状態の構造因子の FSDP はバルク状態に比べて high Q 側へシフトしていた。FSDP の high Q 側へのシフトは吸着状態の分子間構造がバルク状態に比べて密になっていることを示している。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.9, 1.0$ において、吸着状態の構造因子の FSDP はバルク状態に比べ low Q 側へシフトしていた。FSDP の low Q 側へのシフトは吸着状態の分子間構造がバルク状態に比べ疎になっていることを示している。構造因子をフーリエ変換し示差動径分布関数を求めた。

単成分の吸着状態の水の分子間構造は、 $r = 0.27 \text{ nm}$ 付近に現れる最隣接ピーク強度と $r = 0.45 \text{ nm}$ 付近に現れる第 2 隣接のピーク強度がバルクの水と逆の傾向を示した。この結

果はすでに多くの論文で報告されているように、活性炭のような疎水性表面を有する細孔内では水の Ice Ic に類似した分子間構造を形成している [14], [15], [16], [20]。今回の結果も報告されている結果と同様の傾向を示したことから、活性炭細孔内において水は Ice Ic に類似した分子間構造を形成していることを示すことが出来た。

単成分の吸着状態のエタノールの示差動径分布関数のピークはバルクのエタノールで現れていた水素結合構造に関する $r = 0.27 \text{ nm}$ のピークが現れていない (Figure. 61 参照)。また、最隣接、第 2、第 3 隣接ピーク位置は、およそ $1^{\text{st}} : 2^{\text{nd}} : 3^{\text{rd}} = 1 : \sqrt{3} : \sqrt{7}$ になっていた。各隣接分子間の距離の比は球形分子が最密充填した時に現れるピーク位置に対応していた [87]。この結果は吸着状態のエタノールの分子間構造は球形分子のように最密充填構造を形成していることが示唆される。

単成分の実験値も複数の相関の足し合わせであるため実験値から詳細な構造の検討を行うことは困難である。2 成分の構造情報はさらに同種分子間の相関と異種分子間の相関が含まれているため、実験値から定量的な解釈を行うことは非常に困難である。そこで我々は、X 線と中性子散乱測定から求めた構造因子に対して HRMC 法を適用し、再現した吸着状態の分子間構造を用いて水・エタノール混合吸着状態の分子間構造の検討を行った。

5.2.1 単成分水の吸着状態

吸着状態の水の最隣接酸素原子数は、3.26 個であり、バルクの水の 4.4 個に比べると小さな値となった。これは分子の空間制約効果によるものであると考えられる。また、水分子の 2 体分布関数から検討を行った。吸着状態の水の 2 体分布関数のピーク位置は Ice Ic に類似した位置に現れていることから、吸着状態の水の分子間構造は Ice Ic に類似した分子間構造を形成していることを示している。最隣接酸素原子間距離における角度ヒストグラム j により詳細な分子間構造の検討を行った。Ice I の角度ヒストグラムは $\theta = 109.5^\circ$ で極大値を持つ

ていた。 $\theta = 109.5^\circ$ は正四面体角であり、Ice I は四面体の水素結合構造を形成していることを示している [73], [74], [75]。バルクの水の角度ヒストグラムは、 $\theta = 55, 109.5^\circ$ に極値を持っている。 $\theta = 110^\circ$ のピークは正四面体の水素結合構造に由来している。 $\theta = 55^\circ$ 付近に現れるピークは水素結合構造を形成していない水分子や、歪んだ水素結合構造の形成に由来していると言われている [22], [81]。吸着状態の水の角度ヒストグラムは $\theta = 55, 110^\circ$ に極値を持っていた。しかし、 $\theta = 110^\circ$ のピーク強度はバルクの水に比べわずかに大きな値となり、 $\theta = 55^\circ$ のピーク強度はバルクの水に比べ小さくなっていた。吸着状態の水はバルクの水に比べ水素結合構造が発達し Ice Ic に類似した分子間構造を形成していた。

5.2.2 単成分エタノールの吸着状態

HRMC 法で再現した分子間構造から、本実験で用いた細孔径 ($w = 0.96 \text{ nm}$) ではエタノールの 2 分子層を形成しなかった。吸着状態のエタノールの最隣接酸素原子数からエタノールの水素結合構造について検討を行った。バルクのエタノールは直線状の水素結合構造を形成しており最隣接酸素原子数は 2 個であることが知られている [88], [89]。吸着状態の最隣接酸素原子数は 0.78 個となり、明らかに隣接酸素原子数が減少していた。酸素原子間の 2 体分布関数による考察を行ったところ、バルクのエタノールは $r = 0.27 \text{ nm}$ にシャープなピークが現れているが、吸着状態のエタノールの酸素原子間の 2 体分布関数は $r = 0.27 \text{ nm}$ のピーク強度が著しく減少していた。z 軸方向に 2 層形成する細孔幅でないと水素結合構造を形成しないという Ueda らの結果と一致している [92]。これらの結果から、吸着状態のエタノール分子間には水素結合構造が形成されていないことを示している。実験値に現れていたヘキサゴナル充填に対応するピーク位置をアルキル基の 2 体分布関数から検討を行った。アルキル基の 2 体分布関数のピーク位置は、 $1^{\text{st}} : 2^{\text{nd}} : 3^{\text{rd}} = 0.44 \text{ nm} : 0.82 \text{ nm} : 1.23 \text{ nm}$ となった。エタノールを球形分子 ($d_{\text{EtOH}} = 0.44 \text{ nm}$ [86]) と仮定し、先ほど求めたアルキル基を隣接分子

間の2体分布関数のピーク位置を相対距離に変換するとおおよそ $1^{\text{st}} : 2^{\text{nd}} : 3^{\text{rd}} = 1 : \sqrt{3} : \sqrt{7}$ となった。さらにエタノールのアルキル基の最隣接数は9.68個となり、ヘキサゴナルに対応した隣接分子数(z軸方向に2層形成しているのであれば最隣接アルキル基数は9個)となった。最隣接～第3隣接までの角度ヒストグラムの計算を行ったところ、最隣接～第3隣接の角度ヒストグラムのピーク位置はヘキサゴナル充填に対応した角度にピークが現れた。以上の結果は、吸着状態のエタノールはバルクのエタノールで形成していた水素結合構造は形成されずに、アルキル基が2次元のヘキサゴナル充填した分子間構造を形成していることを示している。

5.2.3 水・エタノール混合吸着状態

5.2.3.1 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30$ の吸着状態

吸着状態において、水分子間の水素結合構造はバルクと同程度にしか形成されていなかった。エタノールの分子間構造も吸着状態のエタノールと同様に水素結合構造を形成しておらず、アルキル基が2次元ヘキサゴナル状に充填したドメイン構造を形成していることが分かった。水とエタノール分子間の水素結合構造は、バルク同様にほとんど形成されていないことが角度ヒストグラムの解析から明らかになった。 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30$ の吸着状態は水とエタノールは同種成分でドメイン構造を形成しているものの、系全体ではバルクの $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.30$ 混合溶液と同程度に混合していることが分かった。

5.2.3.2 $\chi_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60$ の吸着状態

吸着状態の水分子間の水素結合構造はバルクと同程度であり、大部分の水は水分子間で水素結合構造を形成し、一部の水は水素結合構造を形成していないエタノールのOH基と水素結合構造を形成することが分かった。吸着状態のエタノールの分子間構造は2次元ヘキサゴナル状のドメイン構造が形成していた。水とエタノール間の水素結合構造は水分子

に配位しているエタノール分子の角度ヒストグラム (Figure. 84 参照) は、 $\theta = 110^\circ$ 付近のみにピークが現れていた。しかし、Figure. 85, 86 に示した吸着状態の角度ヒストグラムでは、バルクの角度ヒストグラムのピーク位置と強度がおおよそ一致した。以上の結果から、大部分の水とエタノールは各成分でドメイン構造を形成していた。しかし、 $\chi_{H_2O} = 0.30$ に比べると、水とエタノール分子間の水素結合構造がバルクの $\chi_{H_2O} = 0.60$ よりも発達していた。

5.2.3.3 $\chi_{H_2O} = 0.90$ の吸着状態

水分子間の水素結合構造は吸着状態の单成分の水と同様に Ice Ic 様の水素結合構造を形成していた。エタノールは水の水素結合構造内にとりこまれていることが分かった (Figure. 84~86 内紫色の角度ヒストグラムを参照)。

5.3 A10 - 水・シクロヘキサン系

水とシクロヘキサン 2 成分吸着に対する広角中性子散乱測定から得た構造因子は系内の水モル分率の増加に従い連続的に変化していった。示差動径分布関数からは、水とシクロヘキサンが 2 成分吸着することで新たな相関が生じていた (Figure. 90 参照)。この結果から吸着状態の水とシクロヘキサンは、バルクのように完全に相分離することではなく、幾分かは混合していることが分かった。

同じ系に対して CV-SANS 測定を行った。まず種々の散乱長密度 SLD に調整した水を活性炭素纖維 AC に吸着させ SANS 測定を行い、中性子をプローブした時の AC の固体部分の密度測定を行った。測定した SANS プロファイルは吸着させた水の SLD の増加に伴い散乱強度が減少していた (Figure. 92 参照)。測定した SANS プロファイルの小角領域に対して、Guinier プロットを行い I_0 を求めた。 I_0 は系内の密度差の 2 乗に比例している物理

量である。測定した水の SLD に対して I_0 をプロットすると $\text{SLD}_{\min} = 5.46 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ で極小値となった (Figure. 93)。この散乱長密度における AC の固体部分の密度を算出すると $\rho_{\text{AC}} = 1.54 \text{ g cm}^{-3}$ となった。SANS 測定から求めた AC の密度は、ピクノメータで求めた密度に近かったことから、SANS から求めた密度の値は妥当性があると判断した。

次に水とシクロヘキサン 2 成分吸着状態の SANS 測定を行った。H 溶媒のみ (H_2O , C_6H_{12}) で充填した時の試料を C_LW_L とし、D 溶媒のみ (D_2O , C_6D_{12}) で充填した時の試料を C_DW_D とし、シクロヘキサンの SLD を AC に合わせたときの試料を C_DW_L とし、シクロヘキサンの SLD を空隙に合わせたときの試料を C_LW_D とした (詳細は Figure. 94、Table. 27 を参照)。測定した SANS プロファイルは、シクロヘキサンと水の SLD の組み合わせにより変化していた。

測定した SANS プロファイルに対して、DB プロットを行い各相(固体相の長さ: l_D , 空隙相の長さ: l_L)を求めた。 l_D は $\text{C}_D\text{W}_D > \text{C}_D\text{W}_L > \text{C}_L\text{W}_D > \text{bare AC} \geq \text{C}_L\text{W}_L$ となり、 l_L は $\text{C}_D\text{W}_L > \text{bare AC} \geq \text{C}_D\text{W}_D \geq \text{C}_L\text{W}_L > \text{C}_D\text{W}_L$ となった。

l_D の値から水やシクロヘキサンが活性炭の表面近くで吸着しているのかを検討することが出来る。 l_D の値は $\text{C}_D\text{W}_L > \text{C}_L\text{W}_D$ となったことから、シクロヘキサンの吸着相が活性炭の表面近くで吸着相を形成していることが明らかになった。 l_L の値から水やシクロヘキサンの吸着相がどのような形状になっているのかを検討することができる。 C_DW_L の l_L は bare AC と同程度の値を示した。この結果は、水の吸着相が細孔の中心だけでなく細孔表面にブリッジ状のドメイン構造を形成していることを示している。 C_LW_D の l_L は最小の値 ($l_L = 0.35 \text{ nm}$) となった。この結果はシクロヘキサンの吸着相は活性炭の表面近くで薄い層上のドメイン構造の形成を示している。

2 成分吸着系に CV-SANS 測定を適用することで、2 成分吸着状態のメソスコピックな構造について詳細に検討するこが出来た。

5.4 ACF - Ar 系

吸着等温線から求めた細孔径分布 PSD を考慮した HRMC 法に組み込むことで、細孔内に吸着した分子の詳細な分子間構造の検討を試みた。本実験では、单原子分子である Ar の系で PSD を考慮した HRMC 法の考察を行った。 $T = 87\text{ K}$ におけるアルゴン吸着等温線から求めた細孔径分布は A 20、A 10 共に大きく分けて 3 つの分布が存在していた。また、A 20、A 10 両サンプルの低角の X 線散乱測定プロファイルに対して DB 解析を適用し、主に系内の密度コントラストに対応している I_0 から A 20、A 10 のアルゴンの吸着メカニズムの検討を行った。アルゴンの吸着相の密度を液体 - 固体の密度であると仮定し電子数密度を算出すると、活性炭の固体部分の密度に近い値となったことから、アルゴンの細孔充填率の増加は活性炭の固体部分の領域が拡大していったと仮定した。A 20 の I_0 の細孔充填率依存性は、 $\phi = 0.40$ まで I_0 は増大し、その後細孔充填率の増加と共に I_0 が単調に減少していった。A 20 は $\phi = 0.40$ では、狭いミクロ孔 ($w = 0.50, 0.85\text{ nm}$) には飽和吸着しているものの、広いミクロ孔 ($w=1.67\text{ nm}$) には 1/4 程度しか吸着していない状態であり、空隙とその他の領域 (アルゴンの吸着相と活性炭の固体相) の密度コントラストが大きくなつたためだと考えられる。その後細孔充填率が増大するにしたがい、広い細孔にもアルゴンが吸着していくため、系内の密度コントラストが小さくなつたと考えられる。A 10 の場合は細孔充填率の増加に対して I_0 は単調に減少していった。A 10 は $\phi = 0.40$ ではどの細孔にも均一にアルゴンが吸着しているために、 I_0 は単調に減少していったと考えた。A 20、A 10 の低角側の DB 解析の結果は、アルゴンが小さな細孔から充填していく様子を支持するもので、既に報告されている GCMC 法や QSDFT 法による検討に一致していた。

広角側の散乱プロファイルから算出した構造因子から示差動径分布関数を求めた。最隣接分子を示すピーク位置は、細孔径の違いや細孔充填率の違いに関係なく同じ値を示した。第 2 隣接以降のピーク位置は、細孔充填率の減少にしたがい長距離側にシフトした。また、

低細孔充填率の時の示差動径分布関数のピークの右側に裾が現れている。この裾はバルクの臨界状態のアルゴンで現れることが知られており、低細孔充填率のアルゴンの分子間構造はバルクの液体とは異なった構造を形成していることが分かった。PSD を考慮した HRMC 法を適用することで詳細な分子間構造の検討を試みた。

I_0 の細孔充填率依存性で大きな変化を示した A 20 に対して、PSD を考慮した HRMC 法を適用した。HRMC に用いた細孔径は ($w_1 = 0.50 \text{ nm}$, $w_2 = 0.85 \text{ nm}$, $w_3 = 1.67 \text{ nm}$) である。各細孔の圧力に対する吸着量の分配を GCMC 法を用いて決定し、分配と各細孔の体積分率から部分構造因子の係数 c_i を求めた。細孔充填率 $\phi = 1.0$ の時 PSD を考慮した HRMC 法の結果は実験値をよく再現していたことから、PSD を考慮した HRMC 法により各細孔の分子間構造の詳細な議論が可能であることが分かった (Figure. 119)。異なる細孔充填率 $\phi = 0.40$, 0.60 でも PSD を考慮し HRMC 法にて計算したところ、実験値と計算値はよく一致していた。 $\phi = 0.40$ において、PSD を考慮した HRMC 法と平均細孔径を用いた HRMC 法の結果違いをスナップショットと z 軸方向のヒストグラムから考察した。PSD を考慮した HRMC 法のスナップショットと z 軸方向のヒストグラムの結果は、狭い細孔から充填する様子と、細孔表面からアルゴンが吸着していく状態を再現していた。しかし、平均細孔径を用いた HRMC 法で求めた分子間構造のスナップショットは細孔表面への吸着状態と細孔を充填していく状態が同時に再現され、細孔内でドメイン構造を形成していた。また z 軸方向のヒストグラムは細孔表面近くの極値だけでなく、細孔の表面から少し離れたところに 2 つ極値が現れた。2 つの極値は細孔表面から近い方から 0.85 nm に対応し、 0.50 nm の細孔に対応していた。低細孔充填率の分子間構造は平均細孔径よりも狭い細孔の分子間構造の影響が大きく、平均細孔径を用いた HRMC 法は適していない事が分かった。低細孔充填率の分子間構造は PSD を考慮した HRMC 法を用いた方が各細孔のより詳細な分子間構造の議論を行えることが分かった。

各細孔の分子間構造を詳細に検討した。 $w = 0.50 \text{ nm}$ の細孔は、アルゴン 1 層の吸着相が形成していた。どの細孔充填率でも、2 体分布関数のピークがシャープであったことから固体に近い分子間構造を形成していることが分かった。

$w = 0.85 \text{ nm}$ の細孔は、どの細孔充填率の 2 体分布関数のピーク位置もバルクの液体の 2 体分布関数のピーク位置におおよそ一致していた。また、高細孔充填率 $\phi \geq 0.60$ では、 $r = 0.50 \text{ nm}$ 付近にピークが現れた。このピークはアルゴンの結晶や液体アルゴンが最密充填している時に現れることが報告されている [111]。 $w = 0.85 \text{ nm}$ の細孔で $r = 0.50 \text{ nm}$ で現れたことから細孔内のアルゴンはおおよそ最密充填していることが分かった。

$w = 1.67 \text{ nm}$ の細孔は、 $\phi = 0.40, 0.60$ の時の 2 体分布関数は大きく変化しなかった。さらに 2 体分布関数の第 1 ピークの右側に裾が現れた。この裾は、バルクの臨界状態のアルゴンに現れる特徴であることが報告されている [111], [112]。表面 1 層のアルゴンの吸着相は、臨界状態に近い分子間構造を形成していることが示唆される。

$\phi = 0.90$ における 2 体分布関数のピーク位置は高温の液体のピーク位置におおよそ一致した。この結果は、 $w = 1.67 \text{ nm}$ の細孔ではバルクの $T = 87 \text{ K}$ の液体アルゴンよりも疎な分子間構造を形成していることが明らかになった。

PSD を考慮し、異なる細孔の構造情報に分離することで低細孔充填率における詳細な分子間構造の議論が可能であることが分かった。

謝辞

本研究を行うにあたり、日常から丁寧にご指導いただきました信州大学 理学部 化学科 物理化学研究室 飯山 拓 教授に深く感謝し、御礼申し上げます。ならびに研究の進展や日常生活における姿勢に関して助言を賜り、丁寧に語指導いただきました信州大学 理学部 化学科 物理化学研究室 尾関寿美男 教授、浜崎 亜富 助教、内田 太郎 助教、信州大学 理学部 化学科 無機研究室 大木 寛 教授に深く御礼申し上げます。

中性子散乱測定では、BL-15, 大観での測定では日本原子力機構の高田 慎一 先生、BL-20, iMATERIA での測定では茨城大学の石垣 徹 教授、星川 晃範 准教授、小泉 智 教授、能田 洋平 講師、吉田 幸彦 助教 BL-21, NOVA での測定では高エネルギー加速器研究機構の大友 季哉 教授、池田 一貴 特任准教授 にご指導いただきました。中性子小角散乱測定にあたり助言していただきました鈴木 淳市 先生(CROSS 東海)、高田 慎一 先生(JAEA) に深く御礼申し上げます。中性子準弾性散乱の際には、Marie-Claire Bellissent-Funel 教授、Marie-Sousai Appavou 研究員に大変お世話になりました。様々な研究の機会を与えてくださった信州大学 工学部の金子 克美 教授および二村 竜佑 博士研究員にもこの場をお借りして御礼申し上げます。研究生活において、日常的にお世話になりました平成 24 年度 - 29 年度の信州大学 理学部 化学科 物理化学研究室の学生の皆様に感謝いたします。最後に博士課程まで進学させてくれた両親に深く感謝いたします。誠にありがとうございました。

平成 30 年 1 月 10 日

参考文献

- [1] 近藤 精一, 石川 達雄, 安部 郁夫, 『吸着の科学』, 第二版, 丸善, 1章
- [2] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, *2nd EDITION ADSORPTION by Powders and Porous Solids Principle, Methodology and Applications*, 2014, Elsevier Ltd. 1 Chapter
- [3] 日本化学会編, コロイド科学 I. コロイド科学実験法, 東京化学同人, 11章
- [4] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing *Pure Appl. Chem.*, 2015, 87 (9-10), 1051-1069.
- [5] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Tellar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1723-1732.
- [6] J. Landers, G. Yu. Gor, A. V. Neimark, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 437, 3-32.
- [7] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, N. Quirke, *J. Phys. Chem.*, 1993, 97 (18), 4786-4796.
- [8] P. I. Ravikovitch, S. C. O. Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schueth, K. K. Unger, *Langmuir*, 1995, 11 (12), 4765-4772.
- [9] A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon*, 2009, 47, 1617-1628.
- [10] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn, G. Maurin, *2nd EDITION ADSORPTION by Powders and Porous Solids Principle, Methodology and Applications*, 2014, Elsevier Ltd. 6 Chapter
- [11] W. A. Steele, *J. Phys. Chem.*, 1978, 82 (7), 817-821.
- [12] A. K. Soper, D. T. Bowron, *Chem. Phys. Lett.*, 2017, 683, 529-535.
- [13] O. Sel, A. Brandt, D. Wallacher, M. Thommes, B. Smarsly, *Langmuir*, 2007, 23, 4724-4727.
- [14] Marie-Claire Bellissent Funnel, R. Sridi-Dorbez, L. Bosico, *The Journal of Chemical Physics*, 104, 1996, 10023-10029.
- [15] T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, 274, 1997, 152-158.
- [16] T. Yamaguchi, H. Hashi, S. Kitakka, *J. Molec. Liq.*, 2006, 129, 57-62.
- [17] T. Iiyama, Y. Kobayashi, K. Kaneko, S. Ozeki, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2004, 241, 207.
- [18] T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano. Lett.*, 2005, 5 (2), 227-230.
- [19] T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, 4890-4894.
- [20] R. Futamura, T. Iiyama, A. Hamasaki, S. Ozeki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 981-986.

- [21] P. Smirnov, T. Yamaguchi, S. Kittaka, S. Takahara, Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 5498-5504.
- [22] A. K. Soper, *Chem. Phys. Lett.*, **2013**, *590*, 1-15.
- [23] K. Yoshida, A. Soda, M. Aso, K. Ito, S. Kittaka, S. Inagaki, T. Yamaguchi, *BUNSEKI KAGAKU*, **2012**, *61*, (12), 989-998.
- [24] Antonio FaraoneLi LiuChung-Yuan Mou, Pei-Chun ShihJohn R. D. CopleySow-Hsin Chen, *J. Chem. Phys.*, **2003**, *119*, 3963-3970.
- [25] A. Kiwilsza, A. Pajzderska, M. A. Gonzalez, J. Mielcarek, J. Wasicki, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 16578-16586.
- [26] V. F. Sears, *Neutron News*, **1992**, *3* (3), 26-37.
- [27] 実験化学講座 4 固体物理化学, 丸善, 251-268.
- [28] 第 4 版 実験化学講座 10 回折, 丸善, 335-392.
- [29] 早稲田 嘉夫, 松原 英一郎 著 X 線構造解析 原子の配列を決める, 内田老鶴園, 205-224.
- [30] 第 5 版 実験化学講座 11 物質の構造 III 回折, 丸善, 6 章, 279-296.
- [31] T. E. Faber, J. M. Ziman, *Philosophical Magazine*, **1965**, *11*, 153-173.
- [32] T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki, T. Otowa, M. Hijiriya, Y. Nojima and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 3037-3042.
- [33] 鈴谷 賢太郎, 連載講座 中性子回折の基礎と応用 (基礎 10) 中性子回折・全散乱法による液体・非晶質構造解析の基礎, *RADIOISOTOPES*, **2011**, *60* (2), 19-43
- [34] <http://periodictable.com/Properties/A/NeutronCrossSection.st.log.html>
- [35] 星埜 穎男 (編), 中性子回折, 実験物理学講座 22, 共立出版, **1976**
- [36] 坂本 正誠, JAERI-M 84-121, 液体四塩化炭素についての飛行時間法中性子回折, **1984**
- [37] G. Plackzek, *Phys. Rev.*, **1952**, *86* 3, 377-388.
- [38] 西川 恵子, 日本結晶学会誌, **2000**, *42*, 339-345
- [39] P. Debye, H. R. Anderson, H. Brumberger, *J. Appl. Phys.*, **1957**, *28*, 679-683.
- [40] M. Ruike, T. Kasu, N. Setoyama, T. Suzuki, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 9594-9600.
- [41] R. L. McGreevy, L. Pusztai, *Molecular Simulation*, **1988**, *1*, 359-367.
- [42] A. K. Soper, *Chem. Phys.*, **1996**, *202*, 295-306.
- [43] Z. Mileeva, D. K. Ross, D. Wilkinson, S. M. King, T. A. Ryan, H. Sharrock, *Carbon*, **2012**, *50*, 5062-5075.

- [44] T. Iiyama, M. Ruike, 『CONTROL MANUAL OF ORGANIC VAPOR ADSORPTION APPARATUS』, **1998**, 23-30.
- [45] F.Rodriguez-Reinoso, M.Molina-Sabio, *Adv. Colloid and Interface Science.*, **1998**, 76-77, 271-294.
- [46] P. E. Fanning, M.A. Vannice, *Carbon*, **1993**, 31(5), 721-730.
- [47] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Orfao, *Carbon*, **1999**, 37, 1379-1389.
- [48] O. C. Bridgeman, E. W. Aldrich, *J. Heat. Transfer*, **1964**, 86(2), 279-286.
- [49] Carl B. Kretschmer, Richard. Wiebe, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71(5). 1793-1797.
- [50] C.B. Williamham, W. J. Taylor, J.M. Pignocco, F. D. Rossini, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, **1945**, 35(3), 219-244.
- [51] D. L. Hildenbrand, R. A. McDonald, *J. Phys. Chem.*, **1959**, 63(9), 1521-1522.
- [52] N. R. Tummala, A. Striolo, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 10675-10683.
- [53] Michael W. Mahoney, William L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112 (20), 8910-8922.
- [54] M. Hajipour, S. F. Aghamiri, H. Sabzyan, F. Seyedeyn-Azad, *Fluid Phase Equibria*, **2011**, 301, (1), 73-79.
- [55] L. A. Rowley, D. Nicholson, N. G. Parsonage, *J. Comput. Phys.*, **1975**, 17, 401-414.
- [56] 日本化学会編, コロイド科学 IV. コロイド科学実験法, 東京化学同人, 11章, 291-296.
- [57] K.Kaneko, C.Ishii, *Colloids and Surfaces*, **1992**, 67, 203-212.
- [58] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60 (2), 309-319.
- [59] 小林啓二, 林直人 [著], 固体有機化学, 化学同人, pp.13
- [60] 祖徳道夫 [著], 相転移の分子熱力学, 朝倉書店, pp.43
- [61] Y. Koga, J. A. Morrison, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62 (8), 3359-3361.
- [62] V. E. Bean, S. D. Wood, *J. Chem Phys.*, **1980**, 72 (11), 5839-5841.
- [63] R. Rudman, B. Post, *Science*, **1966**, 154, 1009-1012.
- [64] T. Takei, Y. Onoda, M. Fujii, T. Watanabe, M. Chikazawa, *Thermochimica Acta*, **2000**, 352-353, 199-204.
- [65] M. R. CHOWDHURY, J. C. DORE, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **1981**, 46, 343-360.
- [66] K. Nishikawa, Y. Murata, *BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN*, **1979**, 52 (2), 293-298.
- [67] A. H. Narten, *J. Chem. Phys.*, **1976**, 65 (2), 573-579.

- [68] J. C. Soetens et al., *Molec. Phys.*, **1999**, 96(7) 1003-1012.
- [69] Tsun-Mei Chang et al., *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103(17), 7502-7513.
- [70] Rossend Rey, *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112, 344-357.
- [71] N. Nishi, S. Takahashi, M. Matsumoto, A. Tanaka, K. Muraya, T. Takamuku, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 462-468.
- [72] M. Matsumoto, N. Nishi, T. Furusawa, M. Saita, T. Takamuku, M. Yamagami, T. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, 68, 1175-1783.
- [73] カウヅマン / アイゼンバーグ 著, 関 集三 / 松尾隆祐 訳, 水の構造と物性, みすず書房, 4章
- [74] A. H. Narten, M. D. Danford, H. A. Levy, *Discussions of the Faraday Soc.*, **1967**, 43, 97-107.
- [75] A. H. Narten, H. A. Levy, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 55, 2263-2269.
- [76] M. C. Gordillo, J. Marti, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 341, 250-254.
- [77] V. Venuti, V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo, M. C. Bellissent-Funel, *Physica B*, **2004**, 350, 559-601.
- [78] T. Yamaguchi, H. Hashi, S. Kittaka, *J. Molec. Liq.*, **2006**, 129, 57-62.
- [79] R. Mancinellil, F. Bruni, M.A.Ricci, *J. Molec. Liq.*, **2011**, 159, 42-46.
- [80] T. Iiyama F. Fujisaki, R. Futamura, A. Hamasaki, S. Ozeki, *Chem. Lett.*, **2012**, 41, 1267-1269.
- [81] A. K. Soper, *ISRN Phys. Chem.*, **2013**, 2013, 1-68.
- [82] K. Yoshida, A. Soda, M. Aso, Kanae Ito, S. Kittaka, S. Inagaki, T. Yamaguchi, *BUNSEKI KAGAKU*, **2012**, 61, 989-998.
- [83] R. D. Mountain, D. Thirumalai, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 6826-6831.
- [84] A. V. Okhulkov, Yu. N. Demianets, Yu. E. Gorbaty, *J. Chem. Phys.*, **1994**, 158, 1578-1588.
- [85] A. K. Soper, *Chem. Phys.*, **2000**, 258, 121-137.
- [86] R. L. Hurle, A. J. Easteal, L. A. Woolf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1985**, 1(81), 769-779.
- [87] S. G. David, *Nature*, **1962**, 194, (4832), 956-957.
- [88] Chris J. Benmore, Yen L. Loh, *J. Chem. Phys.*, **2000**, 112, 5887-5883.
- [89] W. C. Pierce, D. P. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60 (4), 779-783.
- [90] T. Ohkubo and K. Kaneko, *Colloids and Surfaces*, **2001**, 187-188, 177-185.

- [91] T. Iiyama, K. Hagi, T. Urushibara, S. Ozeki, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2009**, 347, 133-141.
- [92] H. Omichi, T. Ueda, T. Eguchi, *Adsorption*, **2015**, 21, 273-282.
- [93] K. Mizuno, Y. Miyashita, Y. Shindo, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 3225-3228.
- [94] E. Galicia-Andres, L. Pusztai, L. Temleitner, O. Pizio, *J. Molec. Liq.*, **2015**, 209, 586-595.
- [95] S. Dixit, J. Crain, W. C. K. Poon, J. L. Finney, A. K. Soper, *Nature*, **2002**, 416, 829-832.
- [96] O. Gereben, L. Pusztai, *J. Phys. Chem. B*, **2015**, 119, 3070-3084.
- [97] T. Takamuku, H. Maruyama, K. Watanabe, T. Yamaguchi, *Journal of Solution Chemistry*, **2004**, 33, 641-660.
- [98] K. Amann-Winkel, Marie-Claire Bellissent-Funel, L. E. Bove, T. Loerting, A. Nilson, A. Pacironi, D. Schlesinger, L. Skinner, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 7570-7589.
- [99] Ryong-Joon Roe, Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science, OXFORD UNIVERSITY PRESS 2000, 6 Chap.
- [100] S. Miyazaki, H. Endo, T. Karino, K. Haraguchi, M. Shibayama, *Macromolecules*, **2007**, 40, 4287-4295.
- [101] K. Mayumi, H. Endo, N. Osaka, H. Yokoyama, M. Nagao, M. Shibayama, K. Ito, *Macromolecules*, **2009**, 42, 6327-6329.
- [102] G. Lou, Q. Zhang, A. R. D. Castillo, V. Urban, H. O'Neill, *Applied Materials & Interface*, **2009**, 1, 2262-2268.
- [103] E. P. Favvas, K. L. Stefanopoulos, S. K. Papageorgiou, A. C. Miotropoulos, *Adsorption*, **2013**, 19, 225-233.
- [104] D. A. Payne, K. S. W. Sing, D. H. Truk, *J. Colloid and Interface Sci.*, **1973**, 43 (2), 287-293.
- [105] J. Fernandez-Colinas, R. Denoyel, Y. Grillet, F. Rouquerol, J. Rouquerol, *Langmuir*, **1989**, 5 (5), 1205-1210.
- [106] J. Pikunic, P. Llewellyn, R. Pellenq, K. E. Gubbins, *Langmuir*, **2005**, 21, 4431-4440.
- [107] R. W. Harris, C. T. Clayton, *Phys. Rev.*, **1967**, 153, (1), 229-234.
- [108] D. G. Henshaw, *Phys. Rev.*, **1957**, 105 (3), 976-981.
- [109] D. H. Libenberg, R. L. Mills and J. C. Bronson, *J. Appl. Phys.*, **1974**, 45, 741-747.
- [110] J. L. Yamell, M. J. Katz, R. G. Wenzel, S. G. Koenig, *Phys. Rev. A*, **1973**, 7 (6), 2130-2144.
- [111] A. Einstein, N. S. Gingrich, *Phys. Rev.*, **1942**, 62, 261-270.

- [112] T. Pfleiderer, I. Waldner, H. Bertagnolli, K. Todheide, B. Kirchner, H. Huber, H. E. Fischer, *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 2641-2646.
- [113] P. G. Mikolaj, C. J. Pings, *J. Chem. Phys.*, **1967**, *46*, 1401-1411.
- [114] M. M. Dubinin, G. M. Planvnik, *Carbon*, **1968**, *6*, 183-192.
- [115] Z. Mileeva, D. K. Ross, D. Wilkinson, S. M. King, T. A. Ryan, H. Sharrok, *Caron*, **2012**, *50*, 5063-5075.
- [116] S. Jahnert, D. Muter, J. Prass, G. A. Zickler, O. Paris, G. H. Findenegg, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 15201-15210.
- [117] P. Malbrunot, D. Vidal, J. Vermesse, R. Chahine, T. K. Bose, *Langmuir*, **1997**, *13*, 539-544.
- [118] O. Sel, A. Brandt, D. Wallacher, M. Thommes, B Smarsly, *Langmuir*, **2007**, *23*, 4724-4727.
- [119] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, *44*, 1272-1276.