

Accounts of Materials & Surface Research

New IUPAC recommendation and characterization of nanoporous materials with physical adsorption

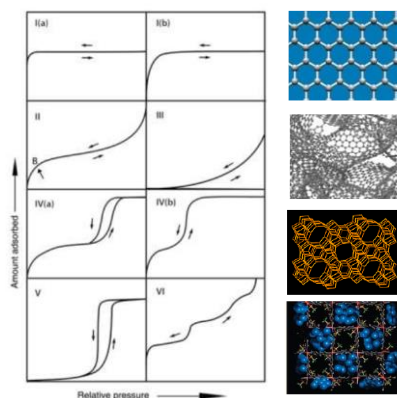
Katsumi Kaneko*, Hayato Otsuka

Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University

Wakasato 4-17-1, Nagano 380-8553, Japan

kkaneko@shinshu-u.ac.jp

New IUPAC technical report on “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution” has been published (*Pure Appl Chem.* 87 (2015) 1051-1069). Important points of the IUPAC recommendation for characterization of porous materials with physical adsorption are, (1) classification of pores including “nanopores”, (2) classification of types I and IV of adsorption isotherms into two subgroups, (3) classification of Type H2 hysteresis loops into H2(a) and H2(b) ones, (4) encouragement of application of Ar adsorption at 87 K for characterization of micropores, (5) encouraging of usage of GCMC simulation and DFT methods for pore size distribution. The supplementary description for better understanding of new IUPAC recommendation is given using physical adsorption data on nanoporous carbon materials.



Keyword: IUPAC recommendation, Physical adsorption, Pore structure, Gas adsorption, Surface area

Katsumi Kaneko is a distinguished professor of Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University. He had been a professor of physical chemistry, Graduate School of Science, Chiba University until March in 2010. He graduated the master program of Chemistry of the University of Tokyo in 1971. He published more than 510 papers on international journals. Chemical Society of Japan and American Carbon Society awarded him in 1999 and in 2007(Charles Petinos Award), respectively. He has developed *nanospace molecular science* using variety of in-situ measuring systems for elucidation of molecular and ionic assembly structures in nanoscale pore spaces. He showed in-pore superhigh pressure effect of nanoscale pores and partial dehydration effect for confined ions and he has contributed to quantum molecular sieving effect and water adsorption on hydrophobic carbons in addition to pioneering contribution to characterization of nanoscale carbon pores. After moving to Shinshu University, his study has shifted to “*in-pore nanomaterials science*”. He was in charge of president of International Adsorption Society from 2004 to 2007. He is a fellow of Royal Society of Chemistry, International Adsorption Society, and Chemical Society of Japan.



Hayato Otsuka is a researcher of Research Initiative for Supra-Materials at Shinshu University since this April. He earned his B. Sci. and M. Sci. in 2015 and 2017 from Shinshu University. His current research focuses on gas separation by using graphene oxide and zeolite.



新しい IUPAC 勧告と気体吸着によるナノ細孔体の細孔構造評価

金子克美*, 大塚隼人

信州大学先鋭材料研究所

1. 物理吸着から求められる細孔構造の意義

ナノ細孔体は持続性社会の構築に必須のために幅広く研究されてきている。実際、1985年の物理吸着による細孔体のキャラクタリゼーションに関する IUPAC の勧告以後に、規則構造型シリカ、カーボンナノチューブあるいは MOF など新規のナノ細孔体が次々とナノ細孔体材料の舞台に登場した。それに関連して気体吸着によるナノ細孔構造の研究が活発に展開されてきた。同時に、理論的な細孔構造評価法にも大きな進展がみられた。そのようなことから気体の物理吸着によるナノ細孔体の細孔構造の評価法を改めて見直すこととなり、新 IUPAC 勧告が2015年に公表されるに至った¹⁾。

ナノ細孔体には結晶本来の細孔構造を用いるゼオライトや MOF、固体構造は非晶質でありながら規則的細孔配列構造を有する規則構造型シリカ、あるいは活性炭のように細孔構造を含めた固体構造全体が不規則的なものがある²⁾。結晶性および規則構造型シリカの細孔構造決定についてはX線回折法を適用できる。ゼオライトや MOF では結晶構造が分かれば、理想的な3次元の細孔構造を知ることができる。壁構造が無定形の規則構造型シリカについてもX線回折法によって細孔径を決めることができる。一方、電気伝導性に優れているために、電気化学的応用性が著しく高い活性炭では全く事情が異なり、X線回折法を適用できない。活性炭などのナノ細孔性カーボンのナノ細孔構造決定には、気体の物理吸着法が重要な役割をもっている。もっとも回折法ではなく、X線小角散乱法はナノ細孔性カーボン中にある外界に繋がっておらず気体吸着法では評価できない細孔、あるいは気体吸着プローブ分子程度以下の極めて小さい細孔の構造評価に役立つ³⁾。さて、回折法と気体吸着法から得られる細孔径は必ずしも同じではない。回折法から得られる細孔構造情報は理想的な結晶格子に基づくものであり、かな

らずにも実効的な細孔構造を表しているとは言えない。結晶の欠陥あるいは細孔中の不純物などは、ナノ細孔空間の機能に影響を与えるので、通常の回折法による解析だけでは、分子あるいはイオンの吸着や反応などにおける実効的な細孔構造が理解できないことがある。そのためにゼオライトなどについても気体吸着法による実効的な細孔構造評価が必要とされる。不規則細孔体の代表的物質である活性炭にあつては気体吸着法による細孔構造評価が不可欠である。そのため本稿ではカーボン細孔体を例に挙げることにする。気体吸着法から得られる細孔構造情報は実効的細孔径と細孔径分布、ならびに細孔容積である。ここで実効的と強調しているのは、プローブ分子から見た細孔空間構造情報であるということである。固体内の細孔構造は3次元構造を有するが、気体吸着からの細孔径は細孔の3次元パラメーターのうち最小の平均値である。例えば活性炭はグラフェン様の構造単位に由来して、スリット様細孔を持っているが、スリットの奥行とスリット幅の情報ではなく、スリット径が気体吸着法で決められる。例えばX線小角散乱法での Guinier 解析から得られる慣性半径は3次元構造パラメーターを含んでいるので、スリット細孔径とは異なる。またX線小角散乱法は分子がアクセスできない閉孔の情報を含んでいる。そのために気体吸着法、X線小角散乱法、各種密度などを測定すると吸着気体がアクセスできる開孔だけでなく、閉孔も含めたポロシティが求められる^{3,4)}。また、活性炭中の細孔は互いに独立ではないので、X線小角散乱データを Guinier 近似で解析することは薦められていない⁴⁾。透過電子顕微鏡による画像解析から求める細孔径についても、試料が特別に配向していない限り、気体吸着から得られるものとは異なる。気体吸着からえられる実効的な細孔径 w は、細孔に特別な配向がない限り、細孔壁(炭素グラフェン様壁)と吸着プローブ分子との相互作用

によって決まる平衡位置間の距離である。この細孔径で決まる細孔空間内には、その細孔径よりわずかに小さな分子が充填される。分子シミュレーションで用いる細孔径は物理的細孔径 (physical width: H で表すことが多い) という。分子吸着が分子中心と細孔壁を形成する原子間との相互作用に依存するので、物理的細孔径は細孔壁を構成する原子層の核間距離で定義される。そのため荒い近似としては物理的細孔径 H から炭素原子直径を差し引いたものが実効細孔径 w である。ただし、これは 1 nm 程度の細孔径の場合には、薦められない近似である。窒素分子が吸着プローブの時には、グラファイト基底面の凹凸構造をも考慮した、 $w = H - 0.24$ nm を用いるのが良い⁵⁾。IUPAC 勧告にはこの大事な点が触れられていない。

2. ミクロ細孔評価には 87 K でのアルゴン吸着等温線測定が必要

細孔構造を決めるための気体吸着法では蒸気吸着を用いる必要がある。化学的相互作用ではなく、分散相互作用によって蒸気の物理吸着が進行するためである。広く使われる窒素吸着では、蒸気状態において測定できるように沸点の 77 K を吸着温度としている。臨界温度以上の気体(超臨界気体)を用いると、分子間相互作用が熱エネルギーに対して小さく、細孔を十分に充填するような吸着が起こらない。超臨界気体を細孔中に十分に吸着させようとすると、高圧気体吸着測定を行う必要があり、また高圧吸着等温線の解析には独自の熱力学理論が求められる⁶⁾。超臨界気体は物理吸着には不向きであるが、小さい細孔内部への拡散障害が小さいことから、0.7 nm 以下の細孔評価などに用いられることがある。超臨界気体と蒸気吸着の違いは参考文献を参照されたい⁶⁾。さて、窒素分子が細孔評価のプローブとして広く用いられる理由は、不活性かつ小分子であることと 77 K での測定をするのに入手が容易な液体窒素を用いればよいからである。極小分子のヘリウムを用いるとなると、高価な液体ヘリウムの購入と極低温技術が必要である。また、その温度では量子揺らぎ効果が顕著になり、必ずしもヘリウム分子は小さ

くない^{7,8)}。窒素吸着は大変便利であるが、課題がある。窒素分子は中性の 2 原子分子である。しかし、平均的に見ると、分子内で電子分布に基づく電荷の偏りがある。この偏りが 4 重極子モーメント (2 々のプラス極と 2 々のマイナス極) を生ずる。窒素分子の極めて近くに大きな電界がない場合と極めて希薄な状態では、この四重極子モーメントの効果を無視してよい。しかし、低温で相対圧力が 1 に近づくと、窒素分子間距離が小さくなり、四重極子モーメント間の相互作用で安定化をえるような分子間配列をとる。炭素表面、特に細孔の入り口にしばしばある酸性官能基は 10^9 V/m という巨大な局所電場を有する⁹⁾。このような局所電場は窒素の四重極子モーメントに対して 77 K の熱エネルギーより数倍大きな相互作用エネルギーを与える。四重極子モーメントと局所電場の相互作用が分散相互作用に加わり、強い吸着を生ずることになる。このために窒素分子サイズの 2-3 倍程度の大きさの細孔入り口で、窒素分子は“どっしりと”吸着して、細孔内部に動かない現象を引き起こす。エンタランスブロッキングという現象である。これが起こると細孔の内部情報を得ることができない。ただし、見かけの平衡吸着圧力を高くすると細孔入り口に強く吸着している分子も細孔内部に移動を始める。しかし、その細孔内拡散は極めて遅く、吸着測定中に吸着平衡に達することができない。そのために相対圧 1 付近に達してから、蒸気圧力を低下させて脱着させると、脱着枝が吸着枝の上に位置する吸着等温線がえられる。典型的なキャピラリー凝縮では相対圧が 0.4 のところで吸着窒素層が不安定化して脱着するので、吸着ヒステリシスは 0.4 付近で閉じる。ところが、エンタランスブロッキングで生ずる吸着ヒステリシスは、相対圧が 0.1 以下になっても閉じない。この吸着ヒステリシスを低圧吸着ヒステリシスと呼ぶ。これはエンタランスブロッキングが起こっていることの証拠である¹⁰⁾。このエンタランスブロッキングを防ぐには 4 重極子モーメントを持たない、球形の 1 原子分子がよい。また分子サイズが小さく汎用性のある気体が望ましい。小さい分子で見ると、ヘリウムは上述のような課題があり、ネオンは高いうえに量子効果も無視できない¹¹⁾。そこで

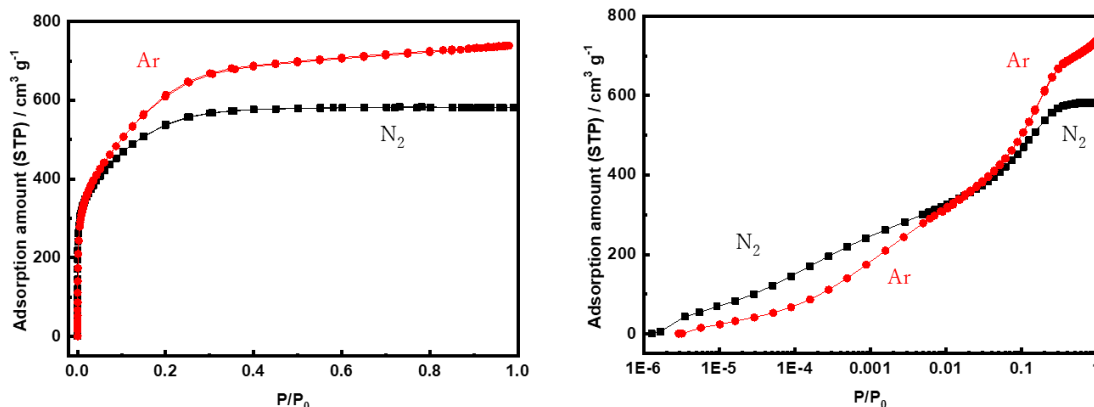


Figure 1. Adsorption isotherms of Ar at 87 K and N₂ at 77 K on activated carbon fiber

空気分離から比較的安価に得られるアルゴンが取り上げられる。アルゴンの沸点は 87 K なので、液体アルゴンを用いるか、低温装置によって 87 K でのアルゴン吸着が行うことができる。最近では 100 K 以下での温度コントロールが容易かつ比較的安価にできるようになった。このような事情によって 87 K でのアルゴン吸着が比較的手軽な測定になりつつある。

新 IUPAC 勧告では小さいマイクロ細孔の評価には 87 K でのアルゴン吸着が強く薦められている。ナノ細孔性カーボンには窒素分子では評価できないが、アルゴンで評価可能な細孔が多い。そのために、77 K での窒素吸着と 87 K でのアルゴン吸着を対比すると、ナノ細孔性カーボンの特徴的な細孔構造が見えてくることが多い¹²⁾。図 1 に平均細孔径が 1.1 nm の活性炭素繊維の窒素とアルゴンの吸着等温線を示す。よく調べられている活性炭素繊維においてもアルゴン吸着等温線と窒素吸着等温線に大きな差異が見られる。相対圧が 10^{-3} 以下では窒素吸着量のほうが大きい。これは上述の窒素分子の四重極モーメントの効果である。しかし、相対圧が 10^{-3} を超えると、アルゴンの吸着量のほうが大きくなる。これは窒素分子では低い相対圧で吸着している吸着窒素が、さらなる窒素吸着を妨げているためである。

3. 分子シミュレーションあるいは DFT 法の重要性

新 IUPAC 勧告でも従来のように細孔径 w による細孔分類法を踏襲している(表 1)。慣用的によく使われているウルトラマイクロ細孔 ($w < 0.7$ nm)

とスーパーマイクロ細孔 (0.7 nm $< w < 2$ nm)については従来どおりである。新しい点としてはナノ細孔と言う呼称を認め、細孔径が $w < 100$ nm である細孔をナノ細孔としたことである。これは ASTM (American Society for Testing and Materials) のナノの定義に従っている。しかし、ASTM では機械分野なども含む極めて広範囲の標準化を行っているので、細孔構造において 100 nm 以下をナノ細孔と呼ぶことは必ずしも適切ではない。細孔体への気体吸着の分野では吸着機構の特殊性などからほぼ 5 nm 以下の細孔をナノ細孔と呼ぶことが多い。このようにするとマイクロ細孔と小さなメソ細孔をナノ細孔と呼び、一括して議論しやすいためである。ただし、これは IUPAC 勧告とは異なっていることに注意が肝要である。

Table 1. Classification of pores

マイクロ細孔	$w < 2$ nm
メソ細孔	2 nm $< w < 50$ nm
マクロ細孔	$w > 50$ nm
(ナノ細孔 $w < 100$ nm)	

細孔径分布はどうかというと、半経験的な方法であるスリット細孔に対する Horvath-Kawazoe(HK)法と円筒型細孔に対する Saito-Foley(SF)法は細孔径を過小評価することが知られている¹³⁾。新 IUPAC ではグランドカノニカルモンテカルロシミュレーション(GCMC)法や Non-local 密度汎関数(NLDFT)法を用いることが望ましいとされている。しかし、活性炭の場合には、これらの理論解析法にしても元になる細孔構造モデルに課題がある。多くのモデルでは無限に広がった二枚のグラファイト壁に挟まれた理想

的なスリット細孔への吸着を仮定しているために、活性炭の細孔評価を行うと、細孔径分布に必ず約 1 nm のところに節が表れる。これは無理にフィッティングすることによる誤りである。最近の NLDFT 法では、理想的なグラファイトに挟まれたスリット空間ではなく、撓みのあるグラフェンに挟まれた空間を想定してモデルをもちいてはいるが、課題が残る。新 IUPAC では均一なカーボン細孔壁ではなく、カーボン細孔壁に不均一構造性を考慮した Quenched solid DFT(QSDFT)法があることを紹介している¹⁴⁾。著者の一人(金子)の研究経験から言えば QSDFT 法には、NLDFT 法からの細孔径分布の不合理性がより少なく、多くのナノ細孔性カーボンの細孔径分布を相当よく表していると言える。図2にはナノ細孔性グラフェンコロイドの窒素吸着等温線から求めた細孔径分布を示す。QS-DFT 法と NL-DFT 法の場合も、解析条件や細孔モデルによっても細孔径分布が変わってくるので、これだけで結論付ける訳にはいかない。ここでは、市販装置についているソフトを使用した場合の図2のような違いがみられることを示すに留めたい。カーボンの細孔構造の相対的な変化を検討したい場合には、少なくとも同じ解析法を用いる必要がある。GCMC 法もいろいろな細孔径についての理論吸着等温線からなる kernel から出発するので、理想的なスリット細孔モデルを用いると、NLDFT 法による細孔径分布と同じ課題を含んでいる。

表面積については BET(Brunauer-Emmett-Teller)法が良く用いられる。ただし、マイクロ細孔体の場合には上に述べた理由によって、87 K でのアルゴン吸着等温線を用いることが薦められている。この時アルゴンの分子断面積として

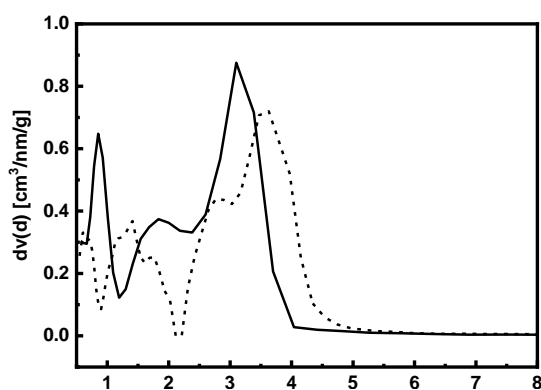


Figure 2. Pore size distributions of porous graphene colloids determined from QS-DFT(solid line) and NL-DFT(broken line) Adsorption isotherms of Ar at 87 K and N₂ at 77 K on activated carbon fiber

は 0.142 nm^2 を用いると良い。ただし、BET 法はマイクロ細孔性固体には正しく適用できないことが多いので注意すべきであるという勧告である。Ar 吸着を液体窒素温度で測定することは勧められていない。Ar の 3 重点が 83.8 K であり、77 K でのアルゴン状態を規定しづらいためである。高分解能 α 。プロットの有効性にも多少ふれているが、BET 法がマイクロ細孔性固体の表面積の評価に適さない理由は新 IUPAC 勧告には明示されていない。この理由は BET 表面積の算出が単分子層容量の決定上の制限からきている。1 nm 程度のスリット状マイクロ細孔の場合には、二つの壁との分子-細孔壁相互作用が重なり合う。そのため、平坦表面の場合よりも相互作用が極めて強まり、低い相対圧で単分子層吸着が完了する。それゆえ通常の相対圧領域 ($P/P_0 = 0.05 - 0.3$) で BET 解析をすると、単分子層以上の吸着量を単分子層容量として求めてしまうために、大きい場合には 40% もの表面積の過大評価になる。一方、小さなウルトラマイクロ細孔では相互作用ポテンシャルは一層強いが、両側のスリット細孔壁に密な単分子層吸着が生成できないので、BET 法を適用すると表面積を過小評価してしまう。単分子層吸着生成に対応する相対圧領域で BET プロットすると相当正しい表面積を求めることができる。新 IUPAC 勧告では、マイクロ細孔の表面積を決めることは極めて困難としているが、上述の強いポテンシャル場による単分子層容量の過大評価を除去する SPE 法(Subtracting Pore Effect Method)を用いると、0.7 nm 以上のマイクロ細孔の表面積は相当正しく決めることができる¹⁵⁻¹⁷⁾。

メソ細孔の評価はどうかというと、約 10 nm 以上のメソ細孔は、長く使われてきた修正 Kelvin 式を用いる Barret, Joyner and Halenda (BJH)法あるいは Broeckhoff /de Boer 法を適用してよい^{18,19)}。しかし、これらの方法は約 10 nm 以下のメソ細孔に適用すると、メソ細孔径を 20-30% も過小評価してしまう。したがって、分子シミュレーションや DFT を適用することが望まれる。これらのことは規則構造型メソ細孔シリカが登場した頃に^{20,21)}、気体吸着の分野で盛んに議論された。Kelvin 式に根差す理論によると両端が開いている円筒型メソ細孔では、窒素吸着等温線に明瞭な吸着ヒステリシスが見られるはずである。ところが、細孔径が 4 nm より小さいメソ細孔においては、毛管凝縮と同様な垂直な立ち上がりは認められるが、吸着ヒステリシスがない。しかし、細孔径が 4 nm 程度になるとヒステリシスループが現

れ、細孔径が大きくなるとヒステリシスが顕著になる²²⁻²⁴。典型的なメソ細孔では毛管凝縮現象が吸着分子間相互作用に基づく表面張力でほぼ説明できるが、小さなメソ細孔においては分子と細孔壁との相互作用も無視できない。そのため分子間相互作用に分子-細孔壁相互作用を加えて取り扱う必要がある。このために 2-4 nm 程度の細孔径のメソ細孔は典型的な毛管凝縮とは違う吸着機構を生ずる。分子シミュレーションや DFT では吸着分子間と分子-細孔間相互作用を考慮しているので、マイクロ細孔に限らず、メソ細孔についてもこれらの方法を適用することが望まれている。

本勧告ではほとんど取り上げられていないが、毛管凝縮に関して従来からの細孔閉塞効果だけでなく、キャビテーションの存在が明らかになってきている。古くから例にあげられてきたのがメソ細孔の入り口が狭くなったインク壺型のメソ細孔の場合である。もっとも最近の生活にはインク壺が使われていないので、将来的には他の呼び方にかえたほうがよいであろう。このタイプのメソ細孔では、狭い細孔入り口に凝縮した安定な吸着層に遮られて、大きな細孔部に凝縮した吸着層はその細孔径に対応した圧力で脱着できない。つまり、細孔閉塞効果があるために吸着ヒステリシスを生ずる。しかし、Neimark 等²⁵と Monson²⁶によると、ネック部のサイズが約 5 nm 程度(77 K の窒素の場合)以下であるときには、細いネック部の凝縮液が安定ではなく揺動している。そのため、ケージ内に発生した泡(気相)がネック部を通して、気体分子が拡散・蒸発(脱着)できるキャビテーション機構が起こることが明らかになってきた。キャビテーションはネック部が細く、その凝縮層は揺らぎが大きく内部凝縮液との間の分子移動が容易であるために、脱着等温線からネックサイズを知ることができない。泡の発生開始圧力は凝縮液の特性によって決まる。細孔閉塞効果によるのか、キャビテーションによるのかを知るには、二種類のプローブ(窒素とアルゴン)で吸着等温線を測るとよい。細孔閉塞効果の場合とは異なり、キャビテーション機構の場合には吸着気体の特性に脱着圧が依存するので異なる細孔分布を与えるためである。

4. 吸着等温線と吸着ヒステリシスのタイプの多様化

新 IUPAC 勧告では図 3 にみるように吸着等温線の分類がやや詳細になった。マイクロ細孔への

吸着等温線に対応するタイプ I と相互作用の強いメソ細孔への吸着に対応する IV 型を(a,b)の二つに分けたためである。IV 型については、前の勧告では吸着ヒステリシスの存在を強調するあまりに、ヒステリシスのない場合を表していなかったため、(a,b)と分けることになった。一方、I 型については、マイクロ細孔径分布が狭く、細孔径が 1 nm 程度以下のものと、細孔径がそれより大きめのマイクロ細孔と約 2.5 nm 程度までのメソ細孔を区別する必要性が考慮された。前回の勧告以後、実に多種多様な細孔構造を持つナノ細孔体が開発されたためである。ゼオライトでは I(a)型が、カーボンでは I(b)型が多い。IV(a)型等温線もカーボン材料でよくみられる。V 型は親水処理していないナノ細孔性カーボンの水蒸気吸着等温線でよくみられる。図 4 でわかるように吸着ヒステリシスでは、タイプ H2 が(a,b)に分けられた。この事情も特に多様な細孔構造がある MOF/PCP の研究が活発になったことに関連している。

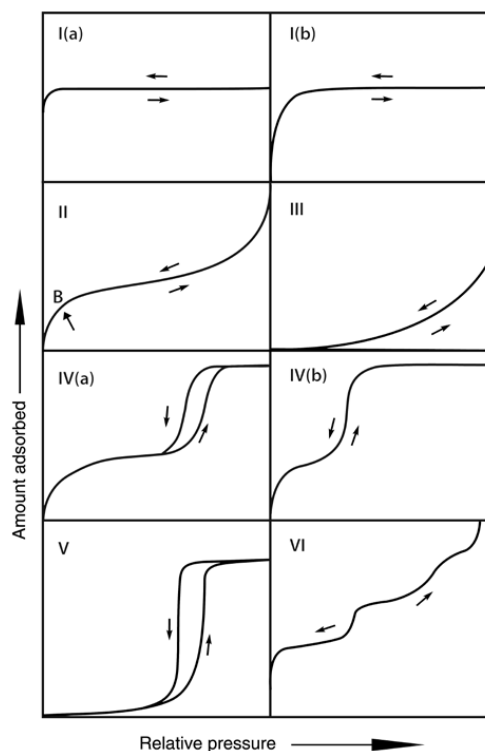


Figure 3. Classification of adsorption isotherm¹⁾

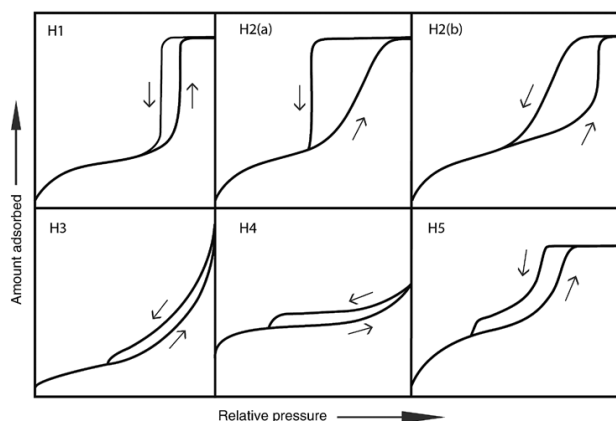


Figure 4. Classification of adsorption hysteresis loops¹⁾

5. 最後に

構造が無定形のために物理吸着による細孔評価が極めて重要なカーボン材料を例にあげ、基本的な細孔評価に関する解説を加えながら新しい IUPAC 勧告のポイントを紹介した。しかし、カーボン材料に限らず 1990 年以降に新たなナノ細孔体が次々に登場して、ナノ細孔構造研究の重要性が高まった。この動きに対応して、高分解能気体吸着等温線測定を導入、各種の構造論的実験研究および分子シミュレーションと密度汎関数法の適用がなされ、ナノ細孔への気体の物理吸着機構が相当に理解できるようになり、ナノ細孔構造の理解も進んだ。合成化学手法が応用できる PCP/MOF 系のナノ細孔体は、従来のナノ細孔体では考えられない活発な開発状況にある。これらのナノ細孔体がいままで以上に多様な吸着等温線を示すことも報告され、従来の IUPAC 勧告を見直す必要性も生じた。しかしながら、小さいマイクロ細孔のキャラクタリゼーションが端的な例であるが、気体の物理吸着による細孔構造評価はまだ十分ではない。今後更に新たなアプローチが求められている。本稿でも取り上げてきたナノ細孔性カーบอนは良好な電気伝導性を示す並びに化学的にロバストであることから、高表面積電極などとしてスーパーキャパシターなどのエネルギー貯蔵デバイスとして大事な役割をもっている²⁷⁾。スーパーキャパシター特性のナノ細孔構造との関係の正確な把握は大変重要であるが、形式的な BET 表面積とキャパシター特性を比較したりする論文が多く、有用な知見がえられていない。また、最近の筆者のグループの研究によると、カーボン

のウルトラマイクロ細孔中にあるイオンは、カーボンの壁に電荷の鏡像を生み、その鏡像電荷による同種電荷間の斥力の著しい低減効果によって、プラスあるいはマイナスイオン同士が集合でき、見かけ上 Coulomb の法則に従わないような構造をとることもわかってきている²⁸⁾。この場合も細孔径の決定が重要な意味をもっている。更に良く電気を流す単層カーボンナノチューブは従来のナノ細孔性カーボンとは全く異なる特性を示すことが知られている。最近では燃料電池触媒として白金ナノ粒子を単層カーボンナノチューブに担持すると極めて優れた耐久性を持つことが明らかにされてきている。このようなナノ材料の界面特性評価にも気体吸着による細孔構造評価が大切である²⁹⁾。

6. 謝辞

図 1 と 2 は王書文博士が作成したものである。本研究には科学研究(B)(No.17H03039)と JST OPERA(JPMJOP1722)の支援を得た。

参考文献

- 1) M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1069.
- 2) K. Kaneko, *J. Membr. Sci.* **1994**, *96*, 59-89.
- 3) M. Ruike, T. Kasu, N. Setoyama, T. Suzuki and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 9594- 9600.
- 4) S. Wang, D. Abraham, F. Fallejos-Burugos, K. Laszlo, E. Geissler, K. Takeuchi, M. Endo and

- K. Kaneko, *Langmuir*, **2016**, 32, 5617-5622.
- 5) K. Kaneko, R. Cracknell and F. Roger and D. Nicholson, *Langmuir*, **1994**, 10, 4606-4609.
- 6) F. Vallejos-Burgos, T. Ohba and K. Kaneko, in *Fundamental aspects of supercritical gas adsorption in Nanoporous Materials for Gas Storage*, ed. by K. Kaneko and F. Rodriguez-Reinoso, Springer, Singapore, **2019**, pp. 41-64.
- 7) H. Kuwabara, T. Suzuki and K. Kaneko, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1991**, 87, 1915-1916.
- 8) N. Setoyama and K. Kaneko, *Adsorption*, **1995**, 1, 1-6.
- 9) F. Vallejos-Burgos, F.-X. Coudert and K. Kaneko, *Nat. Commun.* **2018**, 9, 1812-1821.
- 10) A. D. Putri, N. Chotimah, S. K. Ujjain, S. Wang, R. Futamura, F. Vallejos-Burgos, F. Khoerunnisa, M. Morimoto, Z. Wang, Y. Hattori, T. Sakai and K. Kaneko, *Carbon*, **2018**, 139, 512-521.
- 11) H. Tanaka, M. El-Merraoui, T. Kodaira and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, 352, 334-341.
- 12) S. Wang, D. Minami and K. Kaneko, *Microporous Mesoporous Mat.* **2015**, 209, 72-78.
- 13) C. Lastoskie, K. Gubbins and N. Quirke, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 4786-4796.
- 14) A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch and M. Thommes, *Carbon*, **2009**, 47, 1617-1628.
- 15) K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike and H. Kuwabara, *Carbon*, **1992**, 30, 1075-1088.
- 16) N. Setoyama, T. Suzuki and K. Kaneko, *Carbon*, **1998**, 36, 1459-1467.
- 17) T. Ohba and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7171-7176.
- 18) F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, **2014**.
- 19) S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface area, Pore size and Density*, Springer, Dordrecht, **2004**.
- 20) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, 63, 988-992.
- 21) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **1992**, 359, 710-712.
- 22) P. Branton, K. Kaneko, N. Setoyama, K. S.W. Sing, S. Inagaki and Y. Fukushima, *Langmuir*, **1996**, 12, 599-600.
- 23) S. Inoue, Y. Hanzawa and K. Kaneko, *Langmuir*, **1998**, 14, 3079-3081.
- 24) K. Morishige, M. Tateishi, F. Hirose and K. Aramaki, *Langmuir*, **2006**, 22, 9220-9224.
- 25) C. J. Rasmussen, A. Vishnavakov, M. Thommes, B. M. Smarsly, F. Kleitz and A. V. Neimark, *Langmuir*, **2010**, 26, 10147-10157.
- 26) P. Monson, *Microporous Mesoporous Mat.*, **2012**, 160, 47-66.
- 27) M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P.-L. Taberna, C. P. Grey, B. Dunn, P. Simon, *Nat. Energy*, **2016**, 1, Article number: 16070.
- 28) R. Futamura, T. Iiyama, Y. Takasaki, Y. Gogotsi, M. J. Biggs, M. Salanne, J. Ségalini, P. Simon, K. Kaneko, *Nat. Mater.*, **2017**, 16, 1225-1232.
- 29) R. Kukobat, X. Zhao, T. Kaneko, D. Stevic, Q. Wei, T. Hayashi, B. Daffos, P. Simon, B. Dunn, Y. Iwasawa, K. Kaneko, To be submitted.