

Adsorption News

Vol. 25, No. 4 (December 2011) 通巻No.99

目 次

- 巻頭言..... 2
日本吸着学会創立25周年記念大会を終えて 寺岡 靖剛
- 平成23年度日本吸着学会学会賞..... 3
- 技術ハイライト
新吸着材AQSOA[®] (アクソア[®])を適用した製品開発.... 6
窪川 清一
- ホットトピックス
金属錯体のサブナノ空間に拘束された
高分子の熱転移挙動..... 12
植村 卓史
- ホットトピックス
有機鋳型法による規則性メソポーラスカーボンの合成
—構造・形態制御—..... 18
田中 俊輔
- 第25回日本吸着学会研究発表会・吸着学会
創立25周年記念シンポジウムの開催報告..... 26
寺岡 靖剛
- 日本吸着学会創立25周年記念シンポジウムを終えて..... 28
加納 博文
- 第25回日本吸着学会ポスター賞..... 30
- 維持会員一覧..... 34

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

日本吸着学会創立25周年記念大会を終えて

九州大学大学院総合理工学研究院

寺 岡 靖 剛



吸着学会の研究発表会を沖縄で開催することに対して、会員の皆様からの強い要望が運営委員会に寄せられていました。運営委員会において会員の声に応える必要があるとの議論になり、当時私が運営委員長であったこと、他学会では沖縄は九州地区に含まれることなどから、2011年度の研究発表会を、九州地区の先生方のお力を借りながら私が実行委員長を務めて沖縄で開催することに決定し、準備を開始しました。その一方で、吸着学会25周年の話が理事会、運営委員会で議論され始めました。議論の末、会員の切望でもあった沖縄大会が実現したことでもあるし、2011年度の研究発表会を25周年記念大会とし、創立25周年記念シンポジウムを同時開催することに決定しました。奇しくも、私が事務局をお引き受けした平成13年が創立15周年にあたり、今回25周年記念大会のお世話をさせて頂いたことも何かのご縁だと感じています。

沖縄大会は、3日間の日程としました。研究発表会は、通常の口頭発表、ポスター発表に加えて、「放射性物質汚染と吸着」の特別セッションを企画しました。福島第一原発の事故以来、「吸着学会として何が発信できるか」ということに関して水面下で議論しておりました。放射能汚染物質の除去等に関しては吸着技術が一定の力を発揮することに疑う余地はありませんが、それ故に安易な発信は学会としては禁物という慎重論に軸足を置いて、一般講演と総合討論からなる特別セッションを企画した次第です。一般講演5件、迫田会長を進行役にした総合討論ともに活発かつ充実した議論が行われました。放射能汚染と吸着現象・技術は、短期的かつスポット的な除染のみならず、Csイオンの粘土鉱物への固定化などの中・長期的な環境汚染と強く関連しており、引き続き学会として関心を持って対応すべきであるというのが大方の意見であったと理解しています。

創立25周年記念シンポジウムは加納運営委員長が組織委員長を務め、運営委員会のお世話の下で開催いた

しました。企業の吸着技術開発に関する「吸着の科学と技術の進展」セッション、CCSに関する招待講演、吸着学会と強い関わりを持つFOAの歴史と発展に関する招待講演、中国、韓国、台湾からの招待講演者による「アジアにおける最近の吸着事情」に関する講演と「これからのアジアにおける吸着研究の連携」に関するパネルディスカッションが行われました。過去を振り返るとともに将来を展望した25周年の節目に相応しい内容でありました。

1987年5月29日に設立総会が開催された日本吸着学会は、本年5月29日に満25周年を迎えます。人間でいえば、そろそろ独り立ちする年齢です。日本吸着学会が益々発展し、吸着科学・技術の進展に貢献することを祈念致します。

最後に、沖縄大会の運営に多大なご協力を頂きました金沢大学児玉研究室（吸着学会事務局）、千葉大学加納研究室、長崎大学森口研究室のスタッフ、学生の皆様にお礼申し上げます。また、現地に会員がいない中での開催で、会員の皆様にはご不便をおかけしたこともあろうかと思いますが、会員の皆様の長年の希望であった沖縄での開催が実現したということに免じて、お許し頂ければ幸いです。

寺岡 靖剛

九州大学大学院総合理工学研究院 教授

略歴	1981年3月	九州大学工学部応用化学科卒業
	1983年3月	九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻修士課程修了
	1983年4月	九州大学大学院総合理工学研究科助手
	1987年7月	長崎大学工学部講師
	1989年4月	長崎大学工学部助教授
	1999年4月	長崎大学工学部教授
	2001年10月	九州大学大学院総合理工学研究院教授

現在に至る

平成23年度日本吸着学会学会賞

会員の皆様にご推薦をお願いしておりました平成23年度日本吸着学会学術賞、奨励賞（カルゴン カーボン ジャパン賞）、技術賞につきまして、学会賞選考委員会における審議を経て、以下のように受賞者が決定されました。第25回研究発表会に合わせて開かれました日本吸着学会総会において報告され、引き続き表彰式にて各賞の顕彰が行われました。（各賞の受賞者名、団体名は五十音順）

学 術 賞

金子 克美 氏（信州大学 エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点）

受賞対象研究：ナノ細孔系の構造論的吸着科学

金子氏は、独自の測定システムと方法論の開発、並びにそれらを駆使したナノメートルスケールの細孔空間のキャラクタリゼーションを通して、ナノ空間における分子集団の特性および分子集団構造の形成と特性を明らかにしている。固体細孔ナノ空間構造の決定法として同氏が考案した気体吸着法による「細孔場効果除去表面積決定法」は、現在世界的に広く用いられている。また、固体ナノ空間では分子-表面相互作用に加えて分子間相互作用が強調されることに注目し、気相高压反応がナノ空間において常温以下で容易に進行する「擬高压効果」を発見、疎水性ナノ空間中の水分子吸着機構の構造論的解明、ナノ空間中での分子集団構造の安定化の解明、界面構造的視点からのナノカーボンの研究における「量子分子篩効果」の存在の解明や「ナノ溶液」の概念の提示など、ナノ空間分子科学を先導する多くの業績を挙げている。

以上の成果は、吸着科学並びに吸着現象を利用したナノ空間化学の新たな展開に大きく貢献するものである。よって、同氏の研究は日本吸着学会学術賞を授与するにふさわしいものである。



奨励賞（カルゴン カーボン ジャパン賞）

井上 宏志 氏（株式会社 西部技研 技術開発本部 本部室）

受賞対象研究：吸着機能を付与したハニカムを用いた空気処理技術に関する研究

ハニカム状成形吸着材（吸着ハニカム）による吸脱着プロセスを利用する空気処理技術は低エネルギー技術として注目されている。同氏は吸着ハニカムによる湿度コントロール（除湿および空調）と揮発性有機化合物（VOC）の除去のための汎用性かつ省エネルギー性に優れた空気処理に成功している。前者は、デシカントロータの静的吸着特性と動的除湿性能との関係を実験的に解明し、吸着特性を制御したハニカム状シリカゲルを調製して省エネルギー型空調システムに最適なデシカントロータを開発



した。後者は、吸着ハニカムの中でプラズマを発生させる技術の開発によって吸着ハニカム技術とプラズマ分解技術を併用して小型で操作性が良く、低エネルギー駆動型のVOC吸着プラズマ分解技術を開発した。

以上の成果は、大気環境浄化技術やプロセス開発の新たな展開に大きく貢献するものである。よって、同氏の研究は日本吸着学会奨励賞を授与するにふさわしいものである。

渡邊 哲 氏（京都大学大学院工学研究科化学工学専攻）

受賞対象研究：可動型配位錯体の合理的設計を目指した分子シミュレーションモデリング



多孔性配位錯体における構造転移を伴う特異な気体吸着（ゲート吸着）現象の分子シミュレーションによる機構解明は、吸着分子の運動と錯体骨格の構造転移という時間スケールが大きく異なる2つの因子を含むため、これまで困難であった。この問題に対して、渡邊氏は、骨格構造を固定した吸着シミュレーションを、構造を徐々に変化させながら逐次実行し、その結果を積分することにより自由エネルギープロファイルを得るという、分子シミュレーションに統計力学的手法を組み合わせた画期的な解析手法を提案している。低圧では分子を吸蔵できない「細孔が閉じた」状態が、高圧では分子を吸蔵できる「開いた状態」がエネルギー的に最安定となることを見出し、ゲート吸着現象は2つの状態の相対的な安定性の圧力依存性によって平衡論的に発現することを明らかにしている。さらに、吸蔵開始圧は骨格や分子の相互作用エネルギーなどの分子論的物性から定量的に予測可能であることを示した。

以上の多孔性配位錯体のゲート吸着の機構と制御に関する成果は、多孔性配位錯体の新たな展開に大きく貢献するものである。よって同氏の研究は日本吸着学会奨励賞を授与するにふさわしいものである。

技 術 賞

システムエンジニアサービス(株)

能智 博史 氏、稲川 展裕 氏

受賞対象技術：シリカゲル吸着剤を用いた真空再生式VOC処理技術

シリカゲルを吸着剤とし、常温吸着／真空脱着回収プロセスからなるVOC処理技術を開発した。従来の活性炭を用いたVOC回収装置の課題であった排水基準濃度を超える溶剤成分を含んだドレンの発生、発火による爆発の危険性を、疎水性シリカの使用と真空脱着工程の採用で克服するとともに、シリカゲル吸着剤のミクロポアを減少させることで脱着性能を向上させている。その結果、高いVOC回収率を維持しつつ、二次排水処理設備が不要なコンパクトでインシタルコストが低く、かつ運転操作が容易でランニングコストの低い装置を完成させた。当該VOC処理装置は、有機塩素系ガス、ガソリン蒸気などの炭化水素系ガスの回収に活用され、1995年以来、日本を中

心に韓国、中国、中東も含めて100台に迫る導入実績がある。低コスト化によって、これまで必ずしも対策が十分でなかった中小企業への導入も可能な技術であることも高く評価される。

以上のように、高効率、安全性と低コスト化を実現した当該VOC処理技術は、日本吸着学会技術賞を授与するにふさわしいものである。



平成23年度日本吸着学会学会賞授賞式風景

技術ハイライト

新吸着材AQSOA[®]（アクソア[®]） を適用した製品開発

Development of new product using AQSOA[®]

三菱樹脂株式会社
Mitsubishi Plastics Inc.

窪 川 清 一
Seiichi Kubokawa

1. はじめに

当社が開発した水蒸気吸着材（商品名：AQSOA[®]、アクソア[®]）を用いることによって、低温排熱或いは太陽熱、地熱（温泉熱）、バイオマス熱などの再生可能エネルギーや工場等からの排出される低温の未利用熱を除加湿用途や冷却加熱用途に適用することができる。ここでは、除湿用途としてデシカント空調システム、冷却用途として吸着式冷凍機システムについて紹介する。

図1に当社の製品群を示す。除湿用途に対しては、AQSOA[®] ハニカムロータ、ロータ駆動部を装備したローターカセットおよびそのユニット（AQSOA[®] デシカント空調機）、また冷却用途に対しては、フィンチューブ熱交換器に吸着材をコーティングした塗布熱交換器とそれを組み込んだユニット（吸着式冷凍機）をラインナップしている。

吸着材 (吸着材だけの状態はしていません)	ゼオライト系水蒸気吸着材 AQSOA[®] アクソア	
部材	AQSOA ハニカム ローター ・カセット	AQSOA 塗布 熱交換器
ユニット	AQSOA デシカント 空調機	AQSOA 吸着式 冷凍機

図1 AQSOA[®] 適用製品

(1) AQSOA[®] を適用したデシカント空調システム

デシカント空調システムは湿度制御（調湿）を必要とする空調分野に広く利用され、特に低湿度（低露点）が要求される工業生産プロセスや調湿・除湿空調を必要とする事務所、店舗、住宅等の民生分野向けに広く使われている。当社では既にQSOA[®] を担持した除湿ローター、それに回転駆動部を装備したローターカセット、さらに熱交換器、送風ファン、防塵フィルタなどを組み合わせてユニット化したデシカント空調機を製造販売している（図1参照）。

一般的に、湿度制御に使われるローターは、ハニカム構造の円盤状の回転体で、水蒸気吸着材が担持されており、図2に示すようにある一定速度で回転しながら水分の吸着と脱着（再生・乾燥）を1時間当たり数回～数十回の頻度で繰り返す。これまでのデシカント空調システムでは、Y型ゼオライトやシリカゲルが用いられており、例えばY型ゼオライトの場合、吸着した水分を加熱し脱着（再生）する際に200℃を越える温度が必要である。またシリカゲルの場合、再生にはY型ゼオライトほど高温ではないにしても140℃前後の温度が必要な上、狭い相対湿度操作範囲での水分吸着量はあまり大きくない。

このような従来の吸着材に代わって新吸着材AQSOA[®] を用いれば、大きな水蒸気吸着量を有し、且つ前述した従来吸着材よりも低温で再生することが可能なローターとすることができる。即ちAQSOA[®] の場合、生産工場、ゴミ焼却場、コジェネレーション、自動車、太陽熱温水器、バイオマス熱、地熱、燃料電池等からの80℃以下の低温排熱の更なる有効活用が期待でき、さらに低温のエアコン排熱の利用もありえる。このような低温排熱はこれまで利用価値が低かったものであり、その排熱で調湿することはCO₂削減やヒートアイランド効果の低減などにつながり、地球温暖化対策の有効な手段のひとつとなる。

高性能、長寿命の水蒸気吸着材として吸着特性の観点から3品種（型式：AQSOA[®] -Z01, Z02, Z05）に絞り込み、平成17～20年度において効率的生産検討を行い、プラント規模での量産化に成功した。並行して水蒸気吸着材担持ローターの設計・製作を行い、既に複数台のAQSOA[®] デシカント空調機（処理風量5000m³/h規模）が工場空調や冷蔵庫向けに採用されており、空気清浄除湿需要（主に民生用途）以外に、クリーンルーム、フィルム、食品、電池、半導体、乾燥、冷蔵倉庫などの産業用途への展開が広がりつつあ

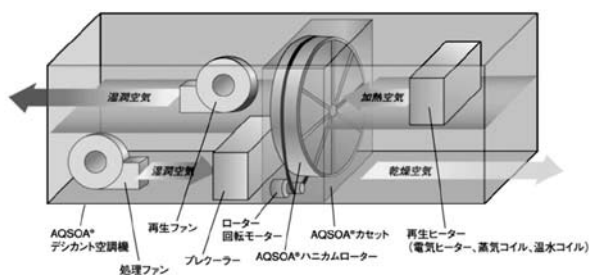


図2 デシカント空調機（ユニット）概要

る。

(2) AQSOA® を適用した吸着式ヒートポンプ

吸着式ヒートポンプとは、水蒸気吸着材が水分を吸着することによって発生する気化熱や吸着熱を利用して冷却或いは加熱するシステムである。その中の一種である吸着式冷凍機とは、電力を駆動源としない熱駆動式冷凍機のひとつであり、冷房空調や冷却プロセスに用いられる。

図3に吸着式冷凍機の動作原理図を示す。内部は主に吸着器、脱着器、蒸発器、凝縮器の4区画に分かれ、約10～40torrの真空状態が保持されている。従って、系内に注入された水（冷媒）は10℃前後の常温で蒸発器内で蒸発する。その際の気化熱で冷水管が冷やされ管内の冷水を冷却する（図中冷水ライン）。蒸発器内で蒸発した水蒸気は吸着器内に設置された熱交換器上に塗布された吸着材に吸着される。その際、吸着材から出る吸着熱を熱交換器内に冷却水を流し除熱しながら

ら吸着させることにより、吸着効果を高める（図3左図）。以上のような吸着動作を約250～300秒継続した後、熱交換器内に流れていた冷却水を温水に切り替えることによって、吸着材を加温し水分を脱着させる（図中温水ライン）。脱着された水蒸気は凝縮器内で復水され、再び蒸発器へ戻る。冷却水は吸着熱の除去および冷媒水の凝縮用として用いられ、通常それらの熱は冷却塔から大気へ放出される。

このような吸着・脱着動作からわかるように、冷水を製造するための駆動源は温水であり、駆動用電力が不要であること、その温水は60～75℃程度の低温であること、および冷媒が水であることからノンフロン式冷凍機であることがAQSOA® を適用した吸着式冷凍機の大きな特長である。

当社では、吸着式冷凍機の心臓部である水蒸気吸脱着用熱交換器（フィンチューブ熱交換器上にAQSOA® を膜状に薄く塗布した熱交換器）およびそれを組み込んだ吸着式冷凍機を製造販売している。（図1参照）。

従来の吸着式冷凍機には、フィンチューブ熱交換器のフィン間に粒状のシリカゲルを詰めたものが吸脱着用熱交換器として用いられているが、再生用の熱源として約85℃以上の温水が必要であり、吸着材単位重量当たりの吸脱着量が小さいので大量のシリカゲルが必要だった。一方、同じ熱駆動冷凍機としては臭化リチウムを吸収液とする吸収式冷凍機があり、冷水冷凍機の中では最もポピュラーなもののひとつとなっているが、この吸収式冷凍機の必要再生温度が88℃以上であ

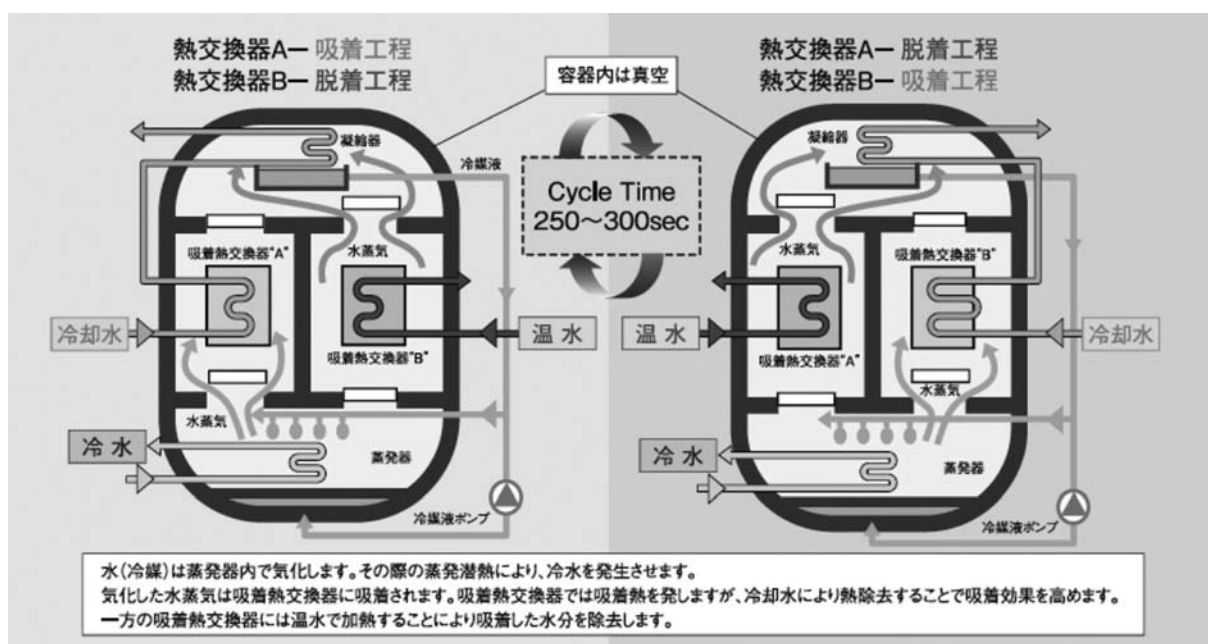


図3 吸着式冷凍機の動作原理図

ることから、従来のシリカゲルを用いた吸着式冷凍機では吸着式冷凍機に対する優位性は乏しかった。

これに対してAQSOA[®]を適用した吸着式冷凍機では、新吸着材であるAQSOA[®]に適合させたバインダーを用いてフィンチューブ熱交換器表面に塗布した吸脱着用熱交換器を採用したことによって、高い水蒸気吸着量を有し、且つ従来よりも低温で再生することができる。これにより、工場排熱、コジェネレーション排熱、自動車排熱、太陽熱、バイオマス熱、地熱（温泉熱）など、80℃以下の低温排熱を10℃前後の冷水に転換することが可能となった。

2. 技術開発の動機と現状

産業分野、民生分野に関わらずエネルギー消費効率改善の重要性は、年々高まっている。エネルギーのカスケード利用促進が広く研究される中、工場、コジェネレーション、自動車、太陽熱温水器、チップボイラー、温泉、燃料電池などで得られる低温排熱の利用拡大が求められており、そのための対応策のひとつとして水蒸気吸着材を適用した吸着ヒートポンプシステムやデシカント空調システムが開発・実用化されている。しかし、これまでの吸着材では水蒸気の吸脱着時の省エネ性に乏しく、十分に普及しているとは言い難い状況にある。

そこで当社では平成17年頃から、狭い相対圧範囲で大きな水蒸気吸着量をもち、しかも低温(80℃以下)で脱着できる新規材料について、量産可能なプロセスを念頭におき検討してきた。その検討過程で得られた新規水蒸気吸着材AQSOA[®]は、デシカント分野においては、ハニカム構造のローター基材に担持した形態で、一方の冷凍機分野においては、フィンチューブ熱交換器上に塗布した形態で、それぞれのユニットへの適用性検討を各々進めた。

現在では、大きな吸着量と低温再生を特長とする部材（デシカントローター、ローターカセット、フィン塗布熱交換器）、機器ユニット（デシカント除湿機、吸着式冷凍機）およびシステム（デシカント除湿システム、吸着式冷凍機システム）を提供している。

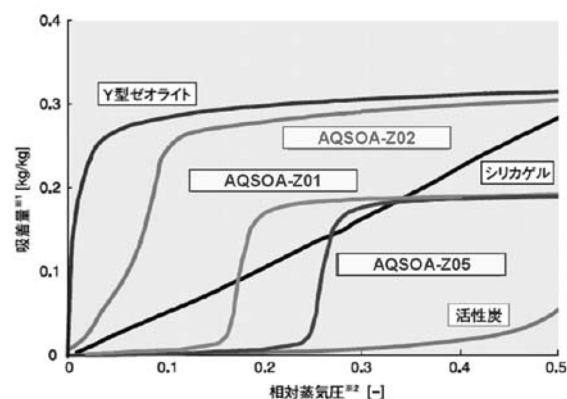
3. AQSOA[®] 技術の特色

新規水蒸気吸着材AQSOA[®]（AQua Sorbを語源とする商品名）とは、AIPO型ゼオライトと呼ばれるAlとPを主成分とする細孔制御された多孔性材料であり、AFIもしくはCHA構造を有している。AIPO型ゼオ

ライトではAlやPの一部をSiやFeなどのヘテロ原子で骨格導入すると水蒸気吸着特性が制御できる。骨格は酸素8員環から酸素12員環、細孔も1次元から3次元に制御可能である。シリカゲル細孔にくらべてはるかに小さい細孔であり、臭気移行が少ないため乾燥時期の加湿にも利用可能である。

我々は水蒸気吸着量が吸着等温線図上において、相対湿度10%、20%、30%付近で急激に立ち上がる（増大する）特異なS字状となるものをAQSOA[®]-Z01, Z02, Z05として量産製造しており、図4に示すように、その特性から狭い操作範囲で大きな吸脱着量を有した吸着材料であることがわかる。また、このS字状の吸着特性が再生を容易にし、80℃以下の低温再生が可能となることから、低温排熱有効利用につながる。

以上のような特長を有するAQSOA[®]を用いたデシカント空調システムや吸着式冷凍機システムは、CO₂削減と快適環境構築の同時実現が可能なシステムである。



※1 吸着量は、乾燥重量1kgあたりの吸着材が吸着可能な水分量kgです。
※2 相対蒸気圧とは、(吸着材周囲の水蒸気の圧力)÷(吸着材の温度での水蒸気の飽和圧力)です。
(吸着材周囲の水蒸気の温度と吸着材の温度が等しいときには、相対湿度と等しくなります)

図4 吸着等温線（平衡吸着量）

4. 先行技術および競合技術との比較検討

(1) デシカント空調機

デシカントローターの水蒸気吸着材として一般的にはシリカゲルが広く利用されている。シリカゲルは広い相対湿度範囲での除湿が可能であるが、狭い相対湿度操作範囲では水蒸気の吸脱着量が少ない（図4参照）。また細孔が広く臭気成分も吸脱着するため加湿には好ましくないとされる。また有機高分子系ではポリアクリル酸を原料とする高分子吸着材が知られており、水蒸気の収着／脱着で主構造が膨潤／収縮する新しい吸湿メカニズムを提案している。シリカゲルより

吸着量が多いとしているが可燃性があり、腐食にも注意を要する。また他に高湿度領域で水蒸気吸着量が多いことを特徴とする無機材料なども報告されているが、多量の酸・アルカリを使用することや量産性に課題があると思われる。AQSOA[®] は、水熱合成で合成可能であり不燃性である。また図5に示すように、細孔径が0.38および0.74nmの均一細孔であることから臭気移行が少なく、加湿用途や取水用途などにも適用可能である。

このようにAQSOA[®] を適用したデシカント空調機は、従来から有効活用が困難だった低温排熱の活用範囲を拡げ、且つ量産性を確保した実用的なシステムとしての構築が可能なユニットである。

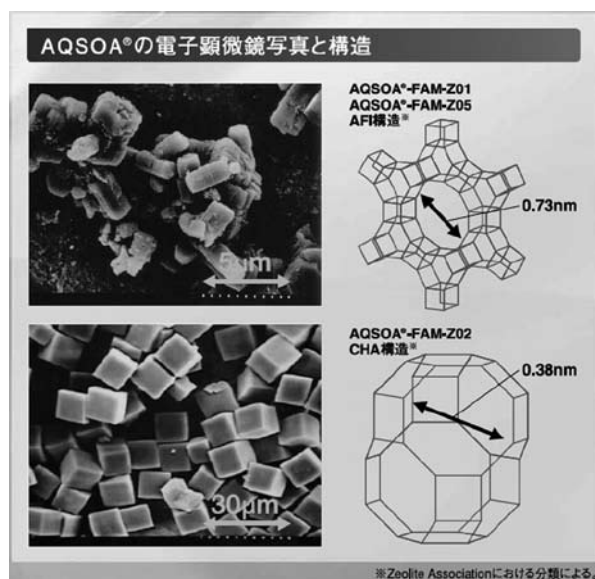


図5 吸着材構造の違い

(2) 吸着式冷凍機

現在普及している冷凍機は電力駆動のものと熱駆動のものに大別される。電力駆動式冷凍機とは、フロンやアンモニアなどの冷媒を圧縮液化し冷凍サイクルを回すための動力源として主に電力を使用するもので、レシプロ式、スクリー式、ターボ式などがある。一方の熱駆動式冷凍機とは、水溶液である吸収材（臭化リチウム）濃度を上げる（再生する）ための熱源として温熱を使用する吸収式冷凍機や、吸着材を脱着（乾燥）させるための熱源として温熱を使用する吸着式冷凍機などがある。

現在の普及状況としては、電動式冷凍機と吸収式冷凍機がほぼ市場を2分している。それらの中で吸着式冷凍機市場は極めて小さい。図6に熱駆動式冷凍機の

熱源温度に対する冷却性能の比較図を示す。これより、シリカゲルを用いた吸着式冷凍機と吸収式冷凍機の駆動熱源温度レベルに大きな違いがないことがわかる。例えば、吸収式冷凍機は約88℃以上の温水で定格の冷却出力が出るのに対し、シリカゲル吸着式冷凍機は85℃以上の温度が必要であり、両者の再生温度に大きな違いがあるとは言えない。

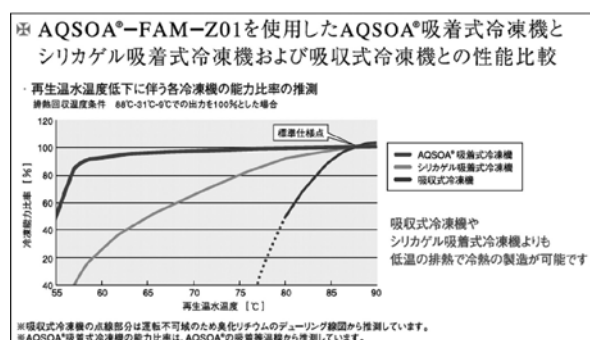


図6 熱駆動式冷凍機性能比較

つまり、熱源の低温化（88℃→85℃）による省エネ効果があまり期待できないことに加えてイニシャルコストが高いことがシリカゲル吸着式冷凍機の導入がほとんど進んでいない主な原因となっている。

これに対して、AQSOA[®] を適用した吸着式冷凍機は、図6より約60～65℃までの再生温度の低温化が可能であることがわかる。これにより、従来有効活用できず廃棄していた低温排熱や太陽熱、バイオマス熱、地熱（温泉熱等）などの再生可能エネルギーの活用範囲を画期的に拡げることできる。これは、電力や蒸気などの化石燃料を消費することなく冷水（冷熱）を効率的に製造することができることを意味し、CO₂削減の観点からも画期的な方法論のひとつになりえる。

もうひとつの大きな特長として、吸脱着性能等の大きな温度依存性が挙げられる。図7にAQSOA[®] と従来の吸着材の吸脱着時の吸着等温線の比較図を示す。AQSOA[®] はS字型由来の狭い相対圧範囲での大きな吸着量に加えて、温度依存性が大きい（吸着時と脱着時の等温線のズレが大きい）ことが、さらに有効吸脱着量を増大させる要因になっているのがわかる。一方、従来の吸着材では等温線の変化がほぼリニアであることに加えて、吸脱着時の温度依存性が小さいため、狭い相対圧範囲での吸着量は小さい。

このことによって、AQSOA[®] を適用した吸着式冷凍機は、従来のシリカゲル吸着式冷凍機よりもユニッ

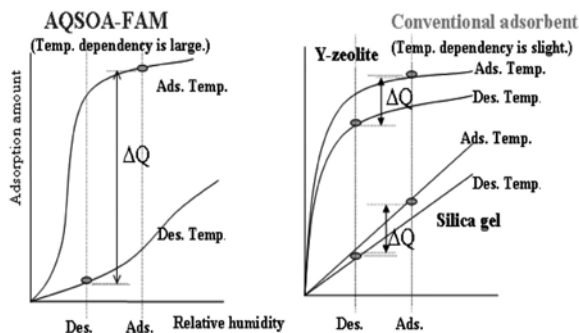


図7 温度依存性の違いによる吸脱着量の比較

トの小型化が図れ、その分コスト削減が期待できるため、今後の普及拡大による地球温暖化抑制効果に寄与する新技術のひとつである。

5. 環境や安全性に対する配慮を含めた吸着工学的特色

(1) AQSOA® 吸着材

AQSOA® 水蒸気吸着材の合成工程は、原料選定、合成装置設計や運転条件の最適化を詳細に検討し最終的にロスが少ない製造工程となっている。

(2) デシカント空調機

AQSOA® デシカントローターに含まれる主な元素は、ケイ素、アルミニウム、鉄、リンなどであり、安全性の高い金属酸化物として構成されている。従って不燃性であり高い耐熱性を有している。また水溶性も無いことから、処理空気により汚染された場合は、水洗処理が可能である。以上のように環境維持、安全性確保につとめた特色を有する。

(3) 吸着式冷凍機

AQSOA® 塗布熱交換器は、上記同様に、元素としてケイ素、アルミニウム、鉄、リンなどによる安全性の高い金属酸化物と、低温乾燥で有効な接着効果を発揮するエポキシ系のバインダーから構成されており、製造時の省エネルギー化にも貢献できる仕様となっている。

6. 工業化の経緯とその規模

高性能、且つ実用に耐える長寿命の水蒸気吸着材として、現在のAQSOA® 吸着材のラインナップは3品種（型式：Z01, Z02, Z05）であるが、AHP用途として、日本の高温多湿な気候や冷房運転仕様に適用させやすい新品種（型式：Z06）を現在さらに開発中である。

平成17～20年度に効率的生産検討を行い、100トン

／年規模で生産できるゼオライト原体製造技術を確立すると共に、デシカント除湿機用途としての水蒸気吸着材担持ローターの設計・製作、および吸着式冷凍機用途としてのAQSOA® 吸着材を塗布したフィン熱交換器の設計・製作を行い、その実用化に成功した。以下に導入を進めているユニット規模について述べる。

(1) デシカント空調機

デシカント空調機分野では、現在、空気処理量として実機ベースの5,000m³/hrおよび10,000m³/hrクラスの除湿用ローターを製作し、すでに実際の工場空調向けに導入を進めている。一方、300m³/hrクラスの小型デシカントユニットについても開発を進め、現在販促中である（図8参照）。

- ① AQSOA® -Z02ローター：推奨再生空気温度が50～100℃の低湿度向けローターである。
- ② AQSOA® -Z01ローター：推奨再生空気温度が45～80℃の汎用向けローターである。
- ③ AQSOA® -Z05ローター：推奨再生空気温度が40～60℃の低温再生向けローターである。



図8 AQSOA® 小型デシカント（少風量対応）

(2) 吸着式冷凍機

吸着式冷凍機分野では、現在、年間500USRT規模の大規模冷凍機向けの塗布熱交換器の量産設備を整え、様々な試作品や量産品のコストダウンおよびその普及拡大を進めている。一方、デシカント空調機同様に、吸着式冷凍機市場に対しても、従来よりもユニットスケールの小さい中型タイプ（冷却出力＝10kW前後）の吸着式冷凍機を開発し、普及拡大を進める（図9参照）。

- ① AQSOA® -Z02塗布熱交換器：推奨駆動温水温度が75℃以上の高出力タイプである。

- ② AQSOA[®] -Z01塗布熱交換器：推奨駆動温水温度が60～70℃の低温駆動タイプである。
- ③ AQSOA[®] -Z05塗布熱交換器：推奨駆動温水温度が60℃以下の低温駆動タイプである。

7. おわりに

(1) デシカント空調機

当社では吸着物質に合わせた新規吸着材の開発およびローター化が可能であり、今後は水蒸気の吸脱着のみならず特殊ガスの除去・抽出などにも技術展開できる可能性がある。

もちろんデシカント空調機がさらに安価になれば、産業・民生を問わずさらに普及が進み、湿度の高い日本では快適空間構築と省エネの両立が進むと推察される。

また従来の吸着材にはない加湿機能の市場ニーズへの適用は、いわゆる湿度の調湿機能への対応だけに留まらず、大気中からの水分の確保が容易となり、水資源の乏しい地域での水の確保など、自然災害等による緊急時対応や水ビジネスへの展開が期待できる。

(2) 吸着式冷凍機

動力源として電力を使用せず、廃熱や太陽熱などの低温の温水で駆動するAQSOA[®] 吸着式冷凍機は、省電力によるランニングコストの低減やCO₂削減効果だけでなく、電力供給の不安定な地域での冷房空調や冷熱供給にも寄与できるものであり、離島や発展途上国などへの適用が期待できる。

図10にAQSOA[®] 応用システムの一例を示す。電源として太陽電池、ガスコジェネレーションおよび燃料電池、熱源として太陽熱、ガスコジェネレーションや燃料電池の排熱を有機的につなぎ合わせ、ひとつのマイクログリッドとサーマルグリッドを構築している。これは将来のスマートシティの一形態となりうると共に、電力供給が不安定な地域や状況下あるいは自然災害等の緊急事態への対応時に対して、有益且つ効果的なソリューションを与えるシステムのひとつになると考えられる。三菱ケミカルホールディングスグループが推進する「地球快適化」の精神に則り、グローバルな省エネルギーや地球環境保全に貢献できるようAQSOA[®] 製品の開発改良に鋭意努力する所存である。

<主な受賞歴>

- ・日経BP技術賞(エコロジー部門) 受賞(2009年度)

- ・第三回ものづくり日本大賞 優秀賞 受賞
(2009年度 経産省 製品・技術開発部門)
- ・日本化学工学会賞 技術賞 受賞(2009年度)
- ・日本吸着学会 技術賞 受賞(2010年度)
- ・日本化学会 第60回化学技術賞 受賞(2011年度)



図9 AQSOA[®] 吸着冷凍機 (10kW 規模)

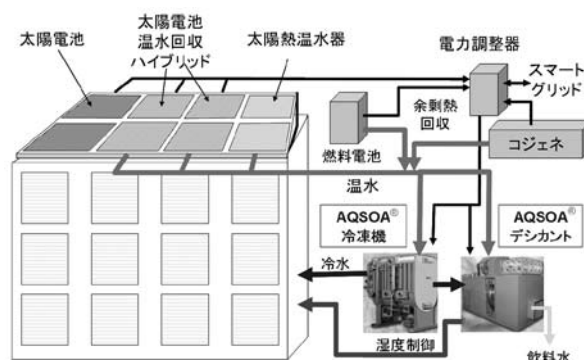


図10 AQSOA[®] 応用システム



窪川 清一
三菱樹脂株式会社
博士(工学)

- 1983年 神戸大学大学院自然科学研究科 修了
- 同年 三菱重工業(株)広島研究所 配属
- 1990年 三菱化学(旧三菱油化)(株) 入社
- 同年 三菱化学エンジニアリング 出向
- 主に、蓄熱システムの設計、開発に従事
- 2005年 神戸大学大学院博士課程修了 工学博士
- 2008年 三菱樹脂(株) 転属
- AQSOA[®] 製品による事業開発業務に従事
- 2010年～ 三菱樹脂(株) 平塚工場製造第3部
- 技術開発G グループリーダー

ホットトピックス

金属錯体のサブナノ空間に拘束された 高分子の熱転移挙動

Thermal Transition of Polymers Confined in Subnanometer Coordination Spaces

京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻
Department of Synthetic Chemistry and
Biological Chemistry, Graduate School of
Engineering, Kyoto University

植村 卓史
UEMURA Takashi

1. はじめに

人類の発展に大きく寄与してきた有機高分子材料の研究は100年近くにわたる化学の主要テーマであり、それを基盤として膨大な機能物質群の開発が行われてきた。すなわち前世紀（20世紀）は新構造を持つ高分子材料の創製の時代であったと言える。特に、新しい物理・化学的機能を発現させるために、バルクオーダーでの高分子の集合を必要とし、「一機能性物質」の科学であった。これに対して、微細化、省エネルギー化が求められる21世紀は、高分子単分子鎖、もしくは数分子鎖による集合単位を自在につくり、操作し、その機能を求める時代である。すなわち、数ナノメートル以下の構造サイズに注目して、思いの高分子を思い通りに集積、配置させる技術の開発が急務となっている。これまで高分子を薄膜化することや、細孔中に導入することで、ナノオーダーの高分子集積体が生ずる様々な物性について研究が行われ、バルク状態の高分子とは異なる挙動を示すことが明らかにされている。特に、高分子集合構造における安定性の指標となる熱転移挙動も変化することが報告されている^{1)~3)}。しかし、今後重要になってくると予想される、数ナノメートル以下、すなわち、高分子鎖を数本程度束ねたサイズの領域ではこのような熱転移挙動を示すかどうかさえ明らかになっていない。このような極微小空間では、古典的な熱力学モデルはもはや有効に働かず、特異な高分子コンフォメーションや界面での相互作用が転移挙動に強く影響すると考えられる。しかし、これまでの技術では、これほど小さなサイズ

になってしまうと、均一な高分子の集合構造を形成することができず、熱転移挙動の観測ができていない。数ナノメートル以下のサイズ領域での熱転移挙動の理解は、高分子を用いた様々なナノテクノロジーの基盤となる課題であるため、早急な解明が求められている。

1990年代後半から、有機配位子と金属イオンから三次元ネットワークを骨格とする分子サイズ程度（0.3~3 nm）の細孔をもつ多孔性結晶が合成できるようになってきた^{4)~6)}。これらの物質群は多孔性金属錯体と呼ばれ、従来の多孔性物質（ゼオライト、活性炭）のカテゴリーには属さない全く新たな物質群である。この材料は図1に示すように、結晶性で高い規則性を有するサブナノメートルサイズの空間を有し、コンポーネントの金属イオンと有機配位子の組み合わせを変えることで、空間のサイズ、形状などの設計が可能になる。このような特徴から、気体の吸蔵や分離、触媒といった興味深い機能を示すことが報告されている。筆者らはこのようなナノ空間が高分子を1本から数本程度が入るサイズであることに着目し、高分子合成における反応場として利用し、得られる高分子の精密構造制御を行っている^{7),8)}。また、細孔内に導入された高分子鎖の集積制御の場としての利用も進めており、種々の高分子を思い通りの本数で孤立させ、精密に配向制御を行っている^{9)~12)}。これにより、通常のバルク状態では高分子鎖同士の無秩序な相互作用や絡み合いが存在するため見られない新物性の発現、および

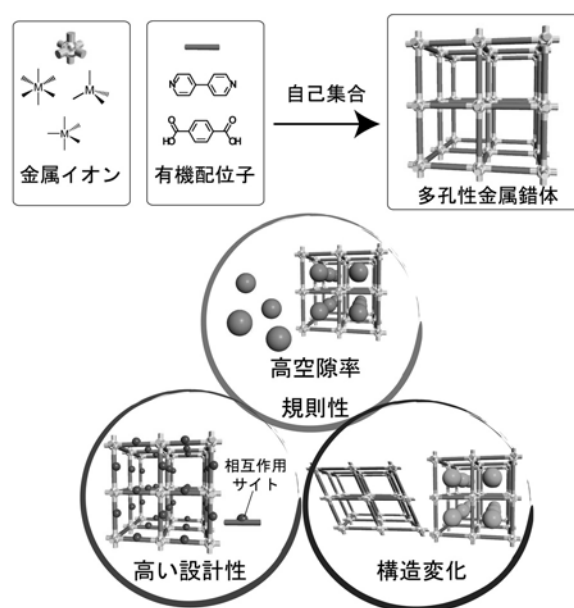


図1 多孔性金属錯体の構築とその機能

その低次元物性の自在制御が可能になる系を構築できる。

ここでは、多孔性金属錯体が形成するサブナノ空間に高分子を取り込ませることで、このような極微少な空間でも高分子集合体が熱転移挙動を示すことを示す¹⁰⁾。多孔性錯体の細孔サイズや形状を変化させることで、その転移温度の制御までも可能になる。また、これまでは見られなかった特異な分子量依存性熱転移挙動や¹⁰⁾、このような材料の応用展開についても紹介したい¹¹⁾。

2. サブナノ細孔内の高分子の集積構造と熱転移挙動

多孔性金属錯体 $[\text{Cu}_2(\text{bdc})_2\text{ted}]_n$ (**1a**; bdc = 1,4-benzenedicarboxylate, ted = triethylenediamine) はその骨格内には $0.75 \times 0.75 \text{ nm}^2$ の一次元チャンネルを有する。分子量分布の狭いポリエチレングリコール(PEG; $M_w = 600$, $M_w/M_n = 1.05$) を 90°C で熱することで融解させ、**1a** と共存させることで、PEG を細孔内へ取り込ませることに成功した (PEG/**1a** = 0.40 wt./wt.)。細孔内への PEG の導入は粉末 X 線回折、電子顕微鏡、粒度分布、窒素吸着、および種々のスペクトル測定により、定量的に導入されていることを確認した。また、IR や NMR の測定から細孔内の PEG はバルクの結晶状態とは異なり、*trans* コンフォメーションが増え、伸びきった構造をとっていることが示された。このことは、分子動力学 (MD) シミュレーションでも示され、**1a** の細孔内では、リニア構造の PEG が最大で 4 本導入されることが分かった (図 2)。

PEG の熱転移挙動を調べるために、DSC 測定を行った (図 3)。その結果、バルクの PEG は 22°C に融点が観測され、**1a** に関しては測定の温度域 (-90 から 90°C) では熱転移挙動が見られなかった。これに対し、細孔内の PEG は -36°C に明確な吸熱ピークが観測され、その温度はバルク PEG の融点に比べ、大幅に低いものであった。温度可変の IR 測定により、DSC で見られた熱転移現象が細孔内の PEG に由来するもの

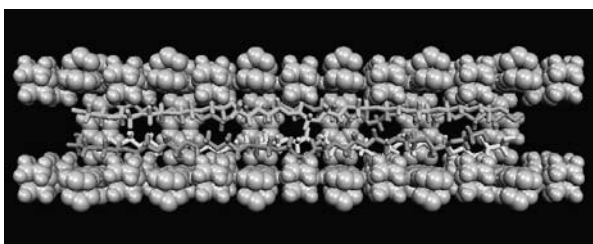


図 2 **1a** の空間内に拘束された PEG の MD 構造

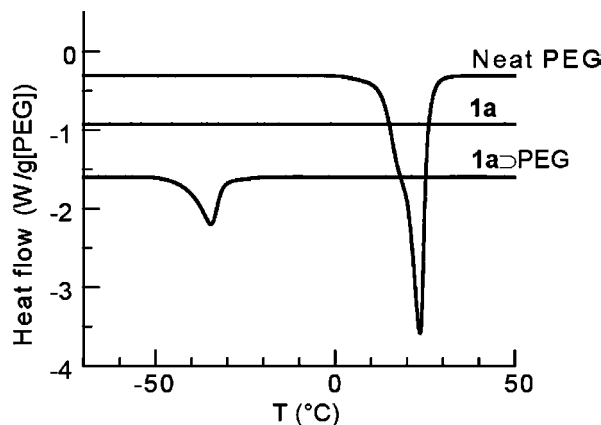


図 3 バルク状 PEG、**1a** のみ、**1a** と PEG 複合体の DSC 曲線

であることが明らかになった。すなわち、**1a** の空間内の PEG において、その末端 OH 基による水素結合のピークは -40°C まで観測されるが、転移点を越えた -30°C 以上でピーク強度が急に弱くなり、鎖間の水素結合が弱くなっていることが示唆された。一方で、重水素 NMR 測定から **1a** の骨格 PEG との間で運動の相関がなく、 -60 から -20°C の間で **1a** の bdc 配位子はほぼ静止していることが示された。より詳細な DSC 測定を行い、細孔内の PEG の転移挙動の本質について調べた。例えば、細孔内への PEG の導入量を変化させても、PEG が示す転移温度や転移熱量に変化がないことがわかった。これは細孔内で PEG 鎖が一様に分布しているのではなく、局所的に固まって凝固体を形成していることを示している。すなわち、このような狭い細孔内でも PEG-PEG 間の水素結合が有効で、凝固していることがわかった。DSC の加熱と冷却過程に見られる吸熱および発熱ピークにヒステリシスが存在すること、および冷却過程の発熱ピークがスキャン速度に依存して、過冷却現象を示したこと、**1a** の細孔内での PEG の挙動はバルク状態で言う融解-凝固に非常に近いものであることがわかった。同様の空間サイズを有する活性炭やゼオライトを使ってもこのような PEG の熱転移挙動は見られず、高規則性の多孔性金属錯体をマトリックスとして使用することで初めて、高分子数本鎖でも熱転移挙動を示すことを明らかにした。

細孔内の PEG の熱転移挙動の詳細を明らかにするため、種々のスペクトル測定や理論的な解析を行った。例えば、温度可変の IR 測定より、熱転移前後の PEG のコンフォメーションに大きな変化がないことが示された。対照的に、一般的なバルク状態の PEG は固体

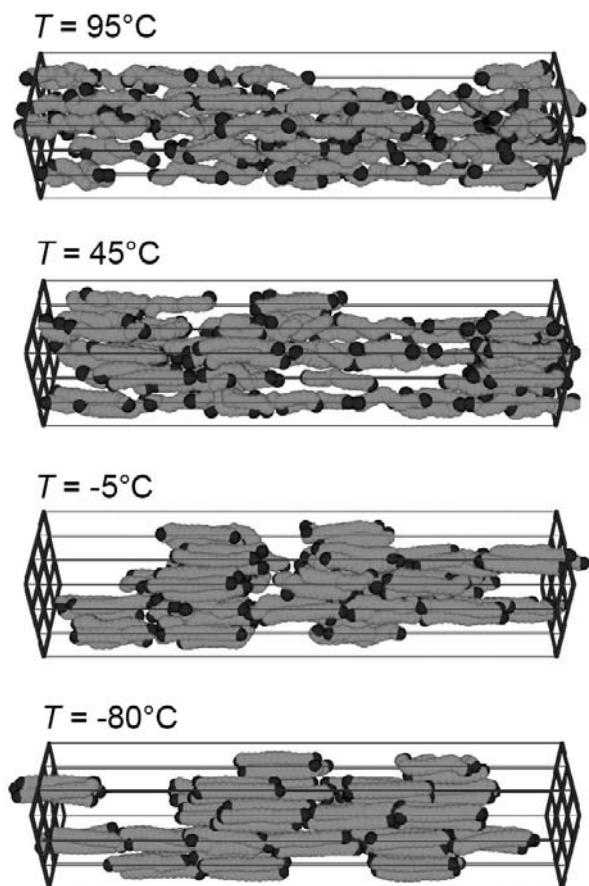


図4 1次元細孔に導入された高分子の温度変化による凝集変化のスナップショット

から液体状へと変化するとき大きなコンフォメーション変化を伴う。また、Ozawa法を用いたDSCの速度論解析の結果、バルク集合体とは異なり、この細孔内での凝固現象は1次的に起こっていることが示唆された。更に、モデル構造を使ったモンテカルロシミュレーションを京都大学の宮原稔研究室と共同で行うと、高温では細孔内での高分子鎖は分散しているが、温度の低下とともに凝集していく様子を見てとることが出来た(図4)。この高分子鎖の凝集とエンタルピー変化の温度域が一致していることから、DSCで見られた熱転移挙動はPEGが液体のような状態から、局所的に密に凝集した状態に由来していることがわかった。

3. 細孔設計による熱転移温度の変化

多孔性錯体の特徴として、細孔の高い設計性が挙げられる。 $[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{ted}]_n$ (L : dicarboxylates) の L を様々なジカルボキシレート系配位子に変えることによって、細孔サイズや表面状態のチューニングが可能である(図5)。種々の L を合成後、PEGを融解することで、直接細孔内に取り込んだ。細孔内でのコンフォメーションは前述の 1a のときと同様、比較的伸びきった構造をしていることがわかった。DSCを用いることで、これらの細孔内のPEGの熱転移点を測定した。従来のナノ拘束系では、空間サイズが小さくなるほど、転移温度が下がるという挙動を示し、古典的な熱力学

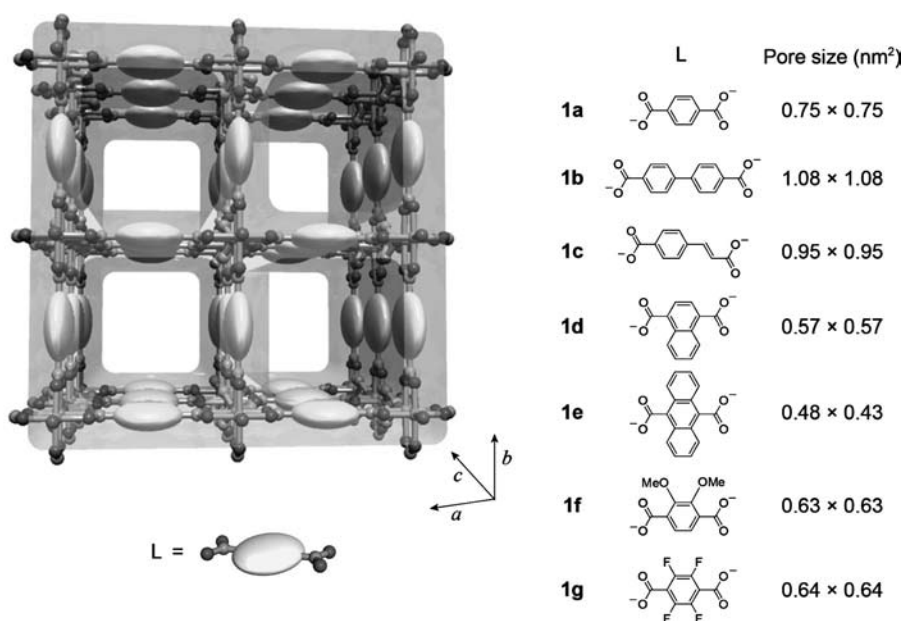


図5 $[\text{Cu}_2(\text{L})_2\text{ted}]_n$ (1) の構造とその細孔サイズ

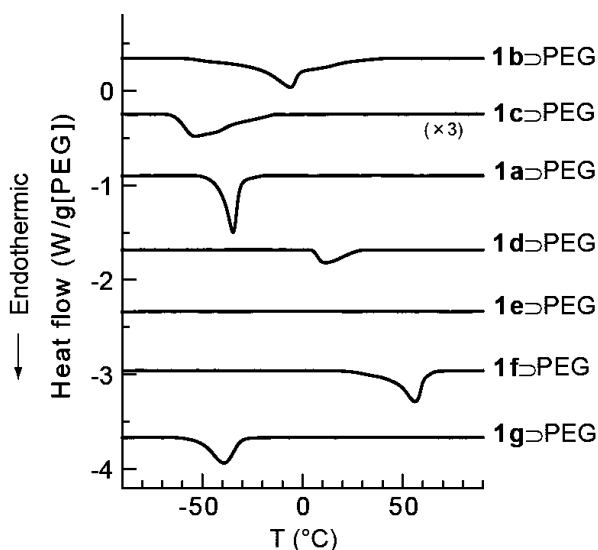


図6 1の細孔内に導入されたPEGのDSC

を基盤としたGibbs-Thomson式で説明が可能であった。しかし、このルールはミクロ孔 (< 2 nm) 以下では、表面の不均一さや強い相互作用の影響で破綻するため、熱転移現象は観測されなくなる。しかし、多孔性錯体をマトリックスにすることで、1 nm以下の空間でも転移挙動が観測され、細孔の性質によって転移温度が大きく変化することがわかった(図5)。空間サイズで言うと、1の中のPEGは細孔が小さくなるほど、その転移温度が低下し、1c(細孔サイズ=0.95×0.95 nm²)を用いた際に、最も低くなる。しかし、それ以上、細孔が小さくなると、一転して、転移温度が上昇する。興味深いことに最も小さい細孔(1e; 細孔サイズ=0.48×0.43 nm²)ではPEGは熱転移挙動を示さなかった。このような転移挙動は固体NMRによるPEGの線幅測定によっても確認された。

多孔性錯体の細孔表面官能基もPEGの転移挙動に強く影響することがわかった(図6)。細孔サイズはほぼ同じであるが、細孔表面状態の異なる1d、1f、1gにおいて、PEGとの相互作用の強さは1f>1d>1gとなる。これらの細孔にPEGを導入後、その熱転移点を測定すると、1fで56℃、1dで20℃、1gで-39℃となり、表面状態の違いにより、転移温度が大きく変化することがわかった。

このような転移温度の違いが生じる理由は以下のように考えられる。転移温度の低下は制限空間内で出来る凝固体内の相互作用の数が減少し、不安定化するためである。また、転移温度の上昇は、PEGと細孔壁との効果的な相互作用が働くことで、PEGの運動性

が低下し、凝固が誘起されるためと考えられる。したがって、細孔内でのPEGの運動性はこのようなサイズ効果と相互作用効果の二つの兼ね合いによって変化し、これにより、熱転移点が大きく変化したものと説明できる。最も細孔サイズの小さい1eにおいて、熱転移挙動が見えなかったのは、この細孔中ではPEGは単分子鎖状態でしか存在できないため、分子間の協同的な現象である熱転移は見られなかったものと考えられる。

4. 転移温度の特異な分子量依存性

今までの系では分子量が600のPEGを用いて実験を行ってきたが、分子量を変化させたPEGを用いるこ

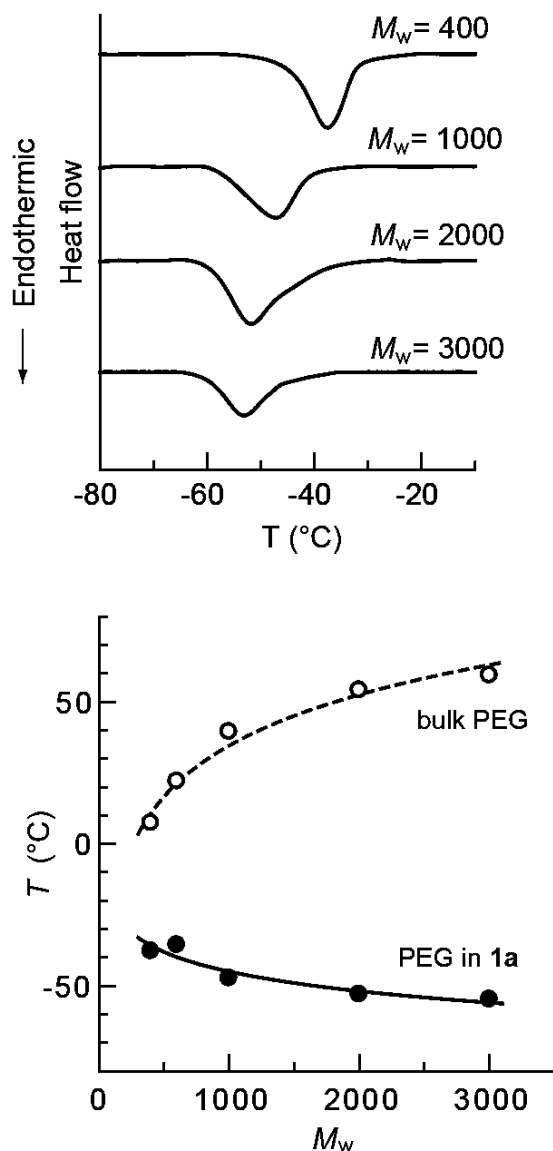


図7 (上) 1aに導入された異なる分子量を有するPEGのDSC測定 (下) バルク状PEGと細孔内PEGの分子量に依存した転移温度変化

とで、非常に興味深い分子量依存性の挙動が発見された。通常、分子はその分子量が大きくなるほど、転移温度が上昇する。アルカン系で言うと、エタン、*n*-ブタン、*n*-オクタンはそれぞれ、 -183°C 、 -138°C 、 -60°C となる。同様にバルク状態のPEGも分子量が大きくなるとその融点は上昇するが、多孔性錯体 (**1a**) の細孔中のPEGは全く逆の挙動を示した (図7)。すなわち、分子量が高くなるほど、その転移温度が低下する挙動が発見された。詳細な理解はまだこれからであるが、この現象の理由は細孔内でPEGの凝集状態が不安定化しているためと考えられる。このような状況では、PEG一本に対する不安定化の度合いは分子量が大きくなるほど、増していく。そのために、このような特異な分子量依存性挙動が見られたものと考えられる。

5. リチウムイオン伝導体としての評価

PEG分子はその局所的な緩和とセグメンタル運動により、リチウムイオンを運搬し、イオン伝導体としての利用が活発になされている。ここまでの研究において、多孔性錯体の細孔に取り込まれたPEGは、バルク状態に比べて運動性が高くなっていると示されている。このようなPEG分子をマトリックスとすれば、リチウムイオンは通常よりも高い運動性を示し、高イオン伝導材料として機能することが期待される。そこで、筆者らは多孔性錯体とPEGとの複合体にリチウムイオンをドーピングし、その運動性の評価を行った。

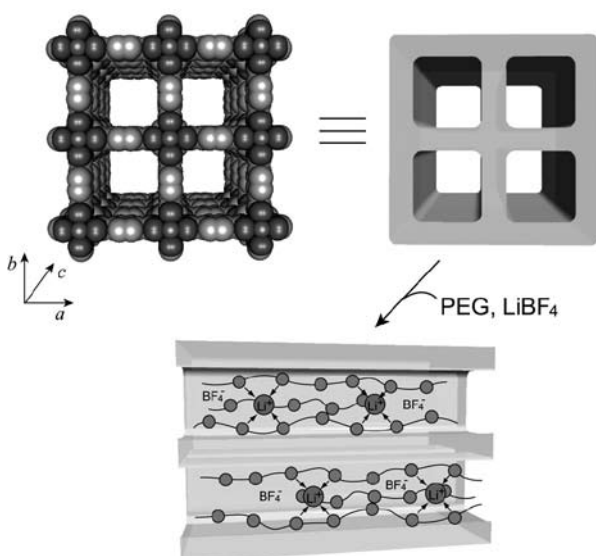


図8 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{ted}]_n$ へのPEGとリチウムイオンの導入

ここでは**1a**と構造がほぼ同じであるが構成金属イオンが亜鉛の $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{ted}]_n$ をホストとし、分子量が600のPEGを用いて実験を行った (図8)。PEGと少量の LiBF_4 をアセトニトリル溶媒に溶かし、ホスト錯体をそこに浸した後、真空ポンプで溶媒除去、加熱することで、リチウムイオンがドーピングされた複合体を合成した。種々の測定から細孔内にPEGと LiBF_4 が導入されていることが示されたので、固体 ^7Li NMRにより、その運動性を調べた。その結果、室温でリチウムイオンが局所的には液体様の環境にいることが示唆された。緩和時観 (T_1) 測定により、その運動の活性化エネルギーを評価すると、 0.18eV と見積もられた。この値は高いイオン伝導度を示すバルク状の高分子—リチウム錯体 ($0.17\text{--}0.25\text{eV}$) とほぼ同様の値を示した^{13),14)}。つまり、錯体ホストに取り込むことで、固体であるが、その中に擬液体状態の高い運動性を作り出すことに成功した。今後は様々な錯体との複合化を行うことで、長距離のイオン伝導を可能にする材料の創製を行う。

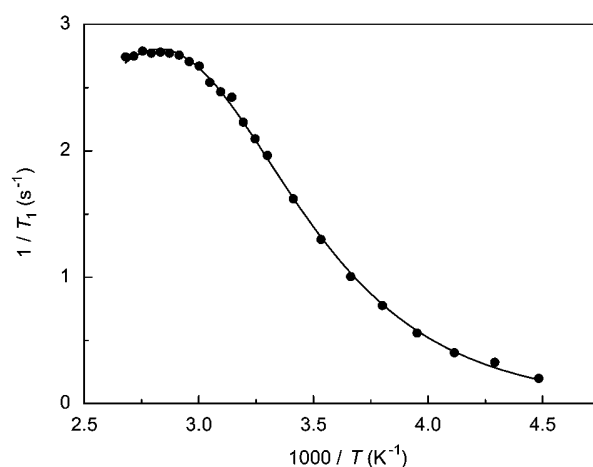


図9 $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{ted}]_n$ に導入されたPEG - LiBF_4 の温度依存 ^7Li 緩和時間 (T_1) 測定

5. おわりに

多孔性金属錯体が形成するサブナノメートルの均一な細孔を用いることで、従来は分かっていなかった高分子数本鎖程度での熱転移挙動を、初めて観測することができた。細孔のサイズや表面状態をチューニングすることで、その転移温度を制御することも可能にした。興味深いことに、細孔内に導入されたPEGが示す転移温度は、通常のバルク状態とは全く逆の傾向を示し、分子量が大きくなるほど、転移温度が低下して

いくことがわかった。このように錯体の細孔内で運動性の高いPEGを創製できたことから、リチウムイオンをドーピングすることでイオン伝導性材料として利用できる可能性があることが示された。このような多孔性錯体のナノ細孔を高分子拘束の場として用いることで、今までは不明であった機能の発現や物性変化が見られたことから、今後、高分子を基盤としたナノ材料形成において、有用な情報を与える基盤技術として発展が期待される。

[参考文献]

- 1) C. J. Ellison and J. M. Torkelson, *Nat. Mater.* **2**, 695 (2003).
- 2) P. G. de Gennes, *Eur. Phys. J. E* **2**, 201 (2000).
- 3) J.-Y. Park and G. B. McKenna, *Phys. Rev. B* **61**, 6667 (2000).
- 4) D. Bradshaw, J. B. Claridge, E. J. Cussen, T. J. Prior, and M. J. Rosseinsky, *Acc. Chem. Res.* **38**, 273 (2005).
- 5) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 191 (2008).
- 6) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S.-i. Noro, S.-i. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).
- 7) T. Uemura, Y. Ono, Y. Hijikata, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4917 (2010).
- 8) T. Uemura, D. Hiramatsu, Y. Kubota, M. Takata, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 4987, (2007)
- 9) T. Uemura, S. Horike, K. Kitagawa, M. Mizuno, K. Endo, S. Bracco, A. Comotti, P. Sozzani, M. Nagaoka, and S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6781 (2008).
- 10) T. Uemura, N. Yanai, S. Watanabe, H. Tanaka, R. Numaguchi, M. T. Miyahara, Y. Ohta, M. Nagaoka, and S. Kitagawa, *Nat. Commun.* **1**, 83 (2010).
- 11) N. Yanai, T. Uemura, S. Horike, S. Shimomura, and S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **47**, 1722 (2011).
- 12) N. Yanai, K. Kitayama, Y. Hijikata, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, M. Takata, M. Mizuno, T. Uemura, and S. Kitagawa, *Nat. Mater.* **10**, 787 (2011).
- 13) S. H. Chung, K. R. Jeffrey, and J. R. Stevens, *J. Chem. Phys.* **94**, 1803 (1991).
- 14) S. T. C. Ng, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, M. Garcia, M. E. Smith, and J. H. Strange, *Polymer* **39**, 6261 (1998).



植村 卓史

京都大学大学院工学研究科合成・
生物化学専攻 准教授

2002年 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻博士課程修了
同年 京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻 助手
2006－2010年 科学技術振興機構さきがけ「構造制御と機能」領域研究者（兼任）
2010年 京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻 准教授

ホットトピックス

有機鋳型法による規則性メソポーラスカーボンの合成 —構造・形態制御—

Synthesis of ordered mesoporous carbons
by a soft-templating method
—Structural and Morphological Control—

関西大学環境都市工学部エネルギー・環境工学科
Department of Chemical, Energy and Environmental
Engineering, Faculty of Environmental and Urban
Engineering, Kansai University

田 中 俊 輔
Shunsuke Tanaka

1. はじめに

ナノ細孔を有する炭素材料は、触媒担体、吸着剤、ナノデバイスなど、その用途開発の進展が著しく、多機能・高性能化がますます追求されるようになっていく。高性能化のための製造技術で特に重要なのが細孔構造と形態の制御であり、用途ごとに最適な径の細孔を製造する技術、不必要な径の細孔をできるだけ生成しない技術、および細孔構造・形態を制御する技術の開発が求められている。

アルミニウム陽極酸化皮膜やゼオライトを鋳型としたカーボンナノチューブやマイクロポーラスカーボンの合成が京谷らのグループにより報告されている¹⁻⁴⁾。鋳型法では薬品などを用いた賦活処理をしなくても高表面積マイクロポーラスカーボンが得られる。その後、構造周期性の繰り返し単位がゼオライトより一桁大きいメソポーラスシリカの登場が、ポーラスカーボンの

分野に対して大きな影響を与えた。数nmのナノ細孔が規則的に配列したメソポーラスシリカを鋳型としたメソポーラスカーボンの合成がRyooら⁵⁻⁸⁾とHyeonら⁹⁾の2グループから報告された。彼らは、シリカ鋳型の細孔内に充填した有機化合物を炭素化し、もとのシリカの細孔配列を転写した構造を有するメソポーラスカーボンを合成した。この手法を無機鋳型法(ハードテンプレート法)と呼ぶ。その後、数多くの研究が報告され、最近では電気二重層キャパシタ(EDLC)用電極、Liイオン電池用負極としての用途開発に関心が高まってきている。しかしながら、シリカ細孔内への炭素充填にはショ糖などの炭素源を濃硫酸で脱水、炭素化を繰り返し行う必要があり、さらにシリカ鋳型をフッ化水素酸で除去する必要がある。ハードテンプレート法の問題点として、多段階のプロセスであること、スケールアップが簡単ではないこと、鋳型の溶解除去が大変であること、直接的な構造・形態制御が実行不可能であることが挙げられる。

一方、筆者らはトリブロックコポリマーを鋳型とし、レゾルシノール/ホルムアルデヒド樹脂をカーボン源に用いて、メソ構造ポリマー複合体を合成し、これを炭素化するという独創的なメソポーラスカーボンの合成法を国内外で初めて報告した¹⁰⁾。本手法はシリカ鋳型を用いずに、有機-有機相互作用を利用してメソポーラスカーボンをワンポットで合成する手法である。無機鋳型を用いる手法をハードテンプレート法と呼ぶのに対し、本手法は有機鋳型法(ソフトテンプレート法)と言える。その直後にZhaoら¹¹⁻¹³⁾とDaiら^{14,15)}の2グループが独立に同様の論文を発表したように、ソフトテンプレート法に関する研究がまたたく間に広がった⁴⁾。

図1に従来法であるハードテンプレート法とソフト

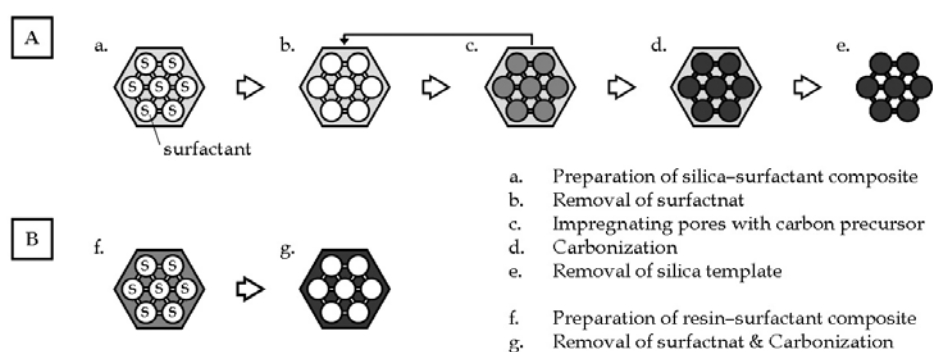


図1 メソポーラスカーボンの合成手法：ハードテンプレート法(A)とソフトテンプレート法(B)

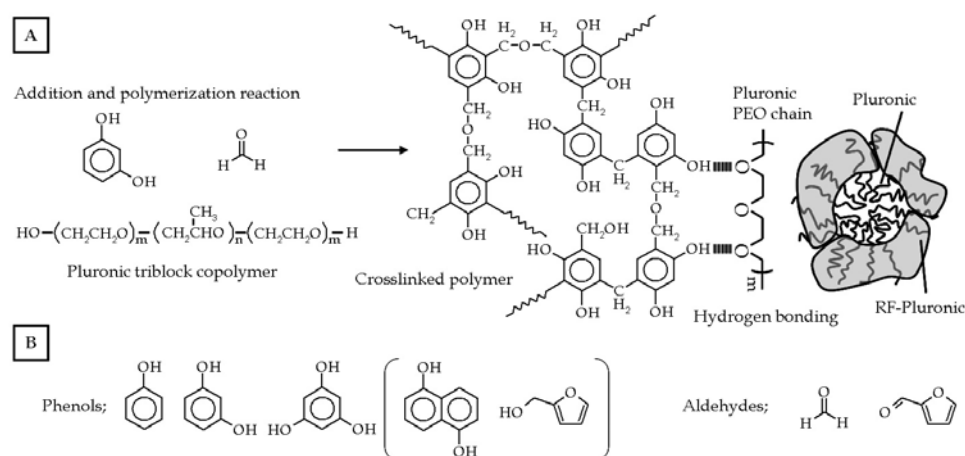


図2 有機-有機複合体の形成 (A) とメソポーラスカーボンの合成が報告された代表的なカーボン源 (B)

テンプレート法を比較した。1段階合成の基本コンセプトは、①鋳型となる易分解性高分子と難分解性（熱硬化性）樹脂との複合体形成、②有機-有機複合体の自己集合化と③それに続く易分解性鋳型の除去による規則的メソ孔の生成にある。ハードテンプレート法は多段階プロセスであるのに対し、本手法は、合成プロセスがシンプルであり、容易にスケールアップが可能である。また、ゾルーゲル前駆体を用いて、有機-有機複合体の構造と形態を直接的に制御することが可能になった。これまでわれわれは、ヒドロキシ基を有する炭素源とトリブロックコポリマー系との自己集合体形成を利用してメソポーラスカーボンの合成を行ってきた。本稿では、メソポーラスカーボンの合成、細孔構造・形態の制御、そして応用に関する最近の研究成果について紹介する。

2. メソポーラスカーボンの合成

カーボン源（レゾルシノール／ホルムアルデヒドなど）、有機鋳型剤（トリブロックコポリマー Pluronic F127; $\text{PEO}_{106}\text{-PPO}_{70}\text{-PEO}_{106}$ など）、重合触媒を含む溶液を室温下にて混合すると規則的メソ構造を有する有機-有機複合体が形成される。レゾルシノール（RF）樹脂は、図2に示すようにトリブロックコポリマー分子の両端に水素結合しているものと考えられる。RF樹脂の中に存在するトリブロックコポリマーは不活性雰囲気下における熱処理により熱分解する。トリブロックコポリマーの疎水性部（PPO）には、RF樹脂は存在しないため、トリブロックコポリマーの熱分解除去によりメソ細孔が形成される。さらに、RF樹脂

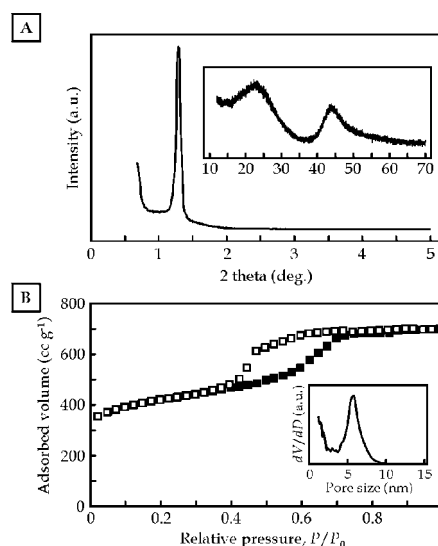


図3 メソポーラスカーボン（COU-1; 炭素化800℃）のPXRD (A) と N_2 吸着等温線、細孔径分布 (B)

もガス化するため、メソ細孔の壁を形成するカーボンにはマイクロ細孔が生成する。そのためメソポーラスカーボンは、マイクロメソ細孔の2元細孔構造を有する多孔体となる。不活性雰囲気下において、トリブロックコポリマーはおよそ400℃で完全に分解される。RF樹脂が炭素化されて安定な骨格が形成される温度に達するまでの鋳型の安定性が重要であるといえる。今後、新しい有機-有機複合体の合成を行っていくためには、有機鋳型剤の耐熱性も考慮しなければならないであろう。図2には、これまでにソフトテンプレート法に使用された代表的なカーボン源を示した。

ソフトテンプレート法の第一報では、ゾルーゲル前

駆溶液をシリコン基板上にスピン塗布、あるいは溶媒をドライアップした後、炭素化することにより、メソポーラスカーボン (COU-1) を合成していた。基板上に調製された生成物は容易に剥離し、剥離片を種々の分析測定に供した。図3には、800℃で炭素化したメソポーラスカーボンのPXRDおよびN₂吸着等温線を示した。細孔配列の周期性に起因する回折ピークが低角域に観察され、極めて高い秩序構造を有することがわかる。炭素化前は有機—有機複合体であり、電子密度の差が小さいために、回折ピークを観察することは難しい。しかし、200–300℃の熱処理後にはメソ構造に起因する回折ピークを確認することができた。広角域に観察される炭素 (002) および (10) のブロードな回折ピークは、骨格がアモルファスグラファイト状になっていることを示している。高温で熱処理するほどに低角の回折ピークが広角度側にシフトしており、周期構造が収縮することがわかった。N₂吸着等温線は、メソポーラス物質特有のIV型に分類され、吸脱着のヒステリシスも観察される。等温線におけるN₂吸着量の急峻な立ち上がりは、高温で熱処理するほどに低相対圧側にシフトしており、PXRD結果の周期構造の収縮を裏付ける結果となっている。BJH法により算出した細孔径は、炭素化を400、600、800℃で行ったCOU-1でそれぞれ7.4、6.8、5.8 nmであった。メソポーラスシリカ合成においても、界面活性剤の熱分解除去時に周期構造が収縮することは周知のことであるが、有効な前処理でシリカの熱安定性を向上させることや抽出で鑄型を除去することにより、周期構造の熱収縮を抑制することができる。メソポーラスカーボンの場合、熱処理による炭素化は必要不可欠であり、ガス化を伴う樹脂の熱収縮は避けられない。

図4には、メソポーラスカーボンのFESEM観察像を示した。COU-1はストレートなチャンネル状細孔がヘキサゴナルに配列したメソ構造を有していることがわかった。ハードテンプレート法で得られるメソポー

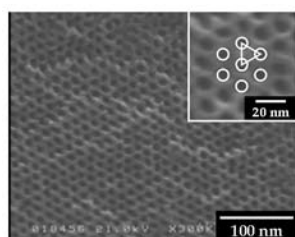


図4 メソポーラスカーボン (COU-1; 炭素化600℃) のFESEM写真

ラスカーボン、メソポーラスシリカの細孔と骨格を入れ替えた転写構造を有している。これに対して、トリブロックコポリマーの集合体の周りをRF樹脂で固めて骨格を形成するソフトテンプレート法では、メソポーラスシリカと同等な構造がカーボン骨格で実現することができる。

3. メソポーラスカーボンの細孔構造制御¹⁶⁾

材料本来の機能を十分に発現させるためには、用途に応じて材料の構造を任意に制御する必要がある。一般的に、鑄型法において鑄物の構造を制御するためには、鑄型は容易にしかも安価に目的とする形状・寸法に作ることができ、正しい鑄物が得られるものでなければならない。

ハードテンプレート法を用いて、メソポーラスカーボンの細孔構造を制御するためには、目的とする構造ごとにシリカ鑄型を用意しなければならない。また、細孔連続性の乏しい構造体を鑄型に用いることはできないため、鑄型の種類は限定される。一方、ソフトテンプレート法では、メソポーラスシリカの合成で提唱されている界面活性剤分子の平均的 (動的) 充填形状とその分子集合体の形態 (充填パラメーター; $g = V/al$ 、ここで、 V : 界面活性剤鎖ならびに鎖間の溶媒分子の全体積、 a : ミセル界面における有効頭部面積、 l : 界面活性剤尾部の動的長さ) を因子としてメソ構造の制御に取り組むことができる。

われわれは、メソポーラスカーボンの合成においても、鑄型分子の充填パラメーターの考え方を適用できると考え、細孔構造の制御に取り組んだ。有機鑄型剤を変更することなく、前駆溶液の溶媒組成 (エタノール/水) のみを調整することにより、メソポーラスカーボンの細孔構造を容易に制御することがわかった。合成手順を以下に示す。まず、有機鑄型剤としてトリブロックコポリマーPluronic F127、炭素源としてレゾルシノール/フロログルシノール/ホルムアルデヒドを用い、前駆溶液を調製した。前駆溶液の組成は、モル比で 3 Resorcinol (R) : 1 Phloroglucinol (P) : 9 Formaldehyde (F) : 0.02 F127 : 20–200 EtOH : 40 H₂O : 0.1 HCl とした。室温にて前駆溶液を静置し得られる沈殿物を100℃で乾燥した後、炭素化を窒素雰囲気下400–800℃で行った。

図5にそれぞれの条件で得られたメソポーラスカーボンのTEM観察像を示した。エタノール/水のモル比が0.5、1.3で得られた生成物は、worm-hole状の細

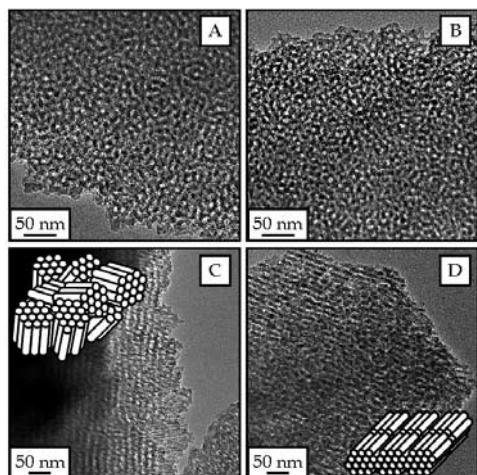


図5 メソポーラスカーボンの細孔構造制御；エタノール／水のモル比0.5 (A)、1.3 (B)、2.5 (C)、5.0 (D)

孔構造を有していることがわかる。一方、エタノール／水のモル比が2.5および5.0で得られた生成物はヘキサゴナル構造を有している。また、エタノール／水のモル比5.0で得られた生成物は2.5に比して、ヘキサゴナル構造周期性が長距離的に連続していることをTEM観察に加えてED測定から確認した。溶媒組成の変化はメソ構造の転移とともに、細孔径を変化させることがわかった(図6)。これは、エタノールがPluronic F127分子集合体の疎水部(PPO鎖)に疎水性相互作用し、分子集合体の界面曲率を増大させたためと考えられる。また、エタノールは極性溶媒であるため、Pluronic F127の疎水部のみでなく、RPF-F127界面にも存在し、界面安定性を向上させたと考えられる。

4. メソポーラスカーボンの形態制御¹⁷⁻¹⁹⁾

ソフトテンプレート法では、メソポーラスカーボンの前駆体をゾルゲル溶液として取り扱えるため、直接的に形態制御に取り組むことができる。われわれは、研究当初から形態制御の一つとして薄膜化を目的としていたが、樹脂からつくるカーボン材料において避けられない大きな熱収縮率のために炭素化後に形態が保持されないという問題点に直面した。そこで、樹脂の耐熱性を向上させるために、カーボン源であるフェノール系モノマーの探索から研究を始めることにした。

フェノール系モノマーとしてレゾルシノールのみを用いて得られるCOU-1は、高い構造規則性を有するものの、基板との密着性の高い連続薄膜を得ることは困難であった。一方、フロログルシノールのみを用い

た場合では、周期構造をもたない均一な連続薄膜が得られた。また、TGAの結果から、フロログルシノールはレゾルシノールに比べて高い熱安定性を有することがわかった。レゾルシノールとフロログルシノールをモル比3：1で用いることにより、石英およびシリコン基板上に周期構造を有する連続薄膜を得ることができた。また、塗布条件を調節することにより、膜厚を数百nmから数 μ mの範囲で制御することができる。

一般的に、基板上に作製したメソポーラス薄膜は、その規則構造が基板面に対して平行に配向することが知られている。PXRDでは、X線の入射面に対して平行な格子面間隔(配向性薄膜試料における面外規則性)を評価することはできるが、薄膜試料の面内規則性を

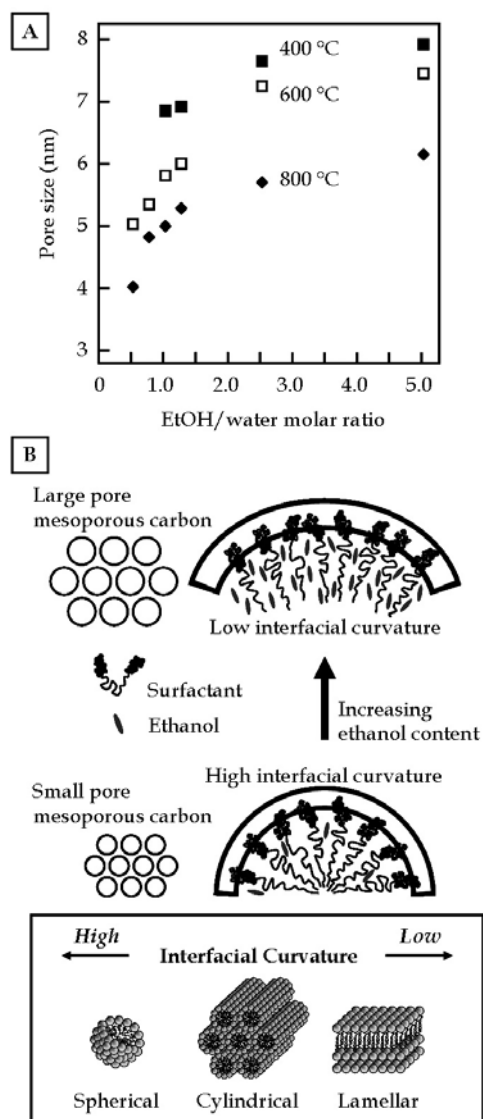


図6 エタノール／水のモル比、炭素化温度とメソポーラスカーボンの細孔径との関係 (A) および構造転移の模式図 (B)

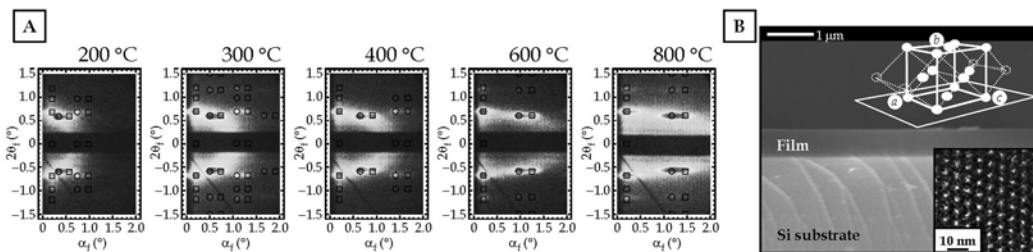


図7 メソポーラスカーボン薄膜のGISAXS (A) と断面FESEM、TEM写真、構造模式図 (B)

評価することは困難である。そこで、本研究では微小角入射X線散乱 (GISAXS) 法を用いて、試料面内方向と法線方向の散乱パターンを測定し、異方性を含めた構造解析を行った。図7に薄膜のGISAXSを示した。PXRDでは、一連の格子面からの一次およびそれに対応する副次ピークが得られるのみであったが (GISAXSパターンにおける $2\theta_i = 0^\circ$ に検出される回折に対応している)、GISAXSパターンからは構造解析に十分な回折スポットを得ることができている。FESEM、TEM観察結果と合わせて、薄膜の内部構造は基板に対して (010) 面が配向した斜方晶系 *Fmmm* (空間群 #69) に属することがわかった。また、より高温で炭素化処理することにより、薄膜法線方向 a_i 軸の散乱角度は広角側にシフトしているのに対して、面内方向 $2\theta_i$ 軸の散乱角度は変化しなかった。したがって、メソポーラスカーボン薄膜は膜厚方向にのみ収縮し、膜面内方向には収縮していないことが確認された (図8)。これは、薄膜と基板との良好な密着性とフロログシノール添加による熱安定性の向上に起因していると考えられる。

カーボン源として、レゾルシノールの代わりに1,5-ジヒドロキシナフタレンを用いて、炭素化過程における熱収縮が抑制される研究も報告されている²⁰⁾。一方、ジヒドロキシナフタレンのほかの異性体では、規則性の高いメソポーラスカーボンを得ることが難しい。ヒドロキシナフタレンにかかわらず、フェノール、レゾルシノール、フロログシノールなど、フェノール性水酸基の数や位置が自己集合体の形成に与える影響についてはまだわかっておらず、今後の課題である。

非対称構造の多孔質アルミナ支持体 (平均細孔径 100 nm、空孔率40%) 上へメソポーラスカーボンの製膜も可能であった (図9)。平滑基板上に作製した薄膜に比べて、アルミナ支持体上の薄膜は短距離秩序性の構造を有しており、支持体表面の凹凸がメソ構造形成に影響を与えたと考えられる。 N_2 単ガスをを用い

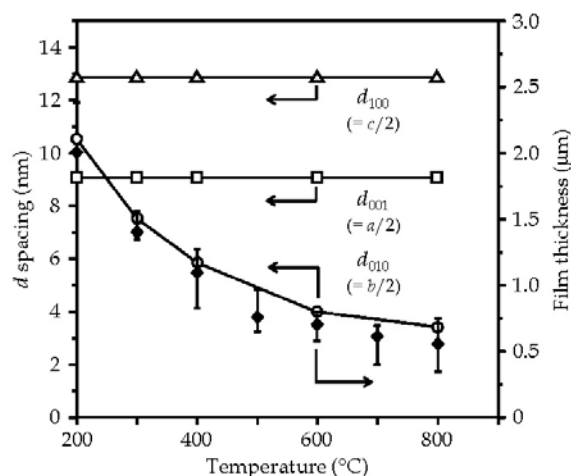


図8 炭素化温度とメソポーラスカーボン薄膜の格子定数との関係 (格子は図8 (B) 挿入図に対応)

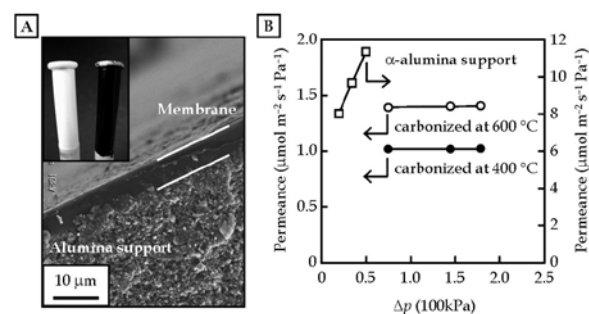


図9 多孔質アルミナ支持体上に製膜したメソポーラスカーボン (挿入図左: 管状アルミナ支持体、右: カーボン膜) (A) と N_2 透過率 (B)

たガス透過試験において、その透過がクヌーセン拡散支配であることが確認されたことから、メソ細孔よりも大きなピンホールやクラックなどの欠陥がないことが示された。また、より高温で炭素化することにより透過率が増加したのは、膜の細孔容積が増加したためであると考えられる。得られたメソポーラスカーボン薄膜は耐水熱性、耐酸・アルカリ性に優れているため、シリカでは使用困難な分離系への応用が期待できる。

ソフトテンプレート法を用いれば、有機鋳型により

メソ構造を、無機鋳型によりマクロ形態を制御することができるようになる。図10には、アルミニウム陽極酸化皮膜の細孔を用いて、ロッド状に形態制御したメソポーラスカーボンの N_2 吸着等温線とTEM観察像を示した。アルミナ細孔内へのゾルゲル前駆体の導入には、吸引ろ過法を利用した。BJH法により算出した細孔径は7.6 nmであり、薄膜試料の細孔径より大きく、粉末試料と同程度であった。これらの結果から、アルミナの平均細孔径200 nmの微細空間内でのメソ構造形成において、エタノールは膨潤剤として作用していることが示唆された。規則構造は、アルミナ細孔壁に対して平行に配向している。また、その配向構造は長軸方向にチャンネル状に延びている部分と短軸方向に円状に周回している部分があることがわかった。

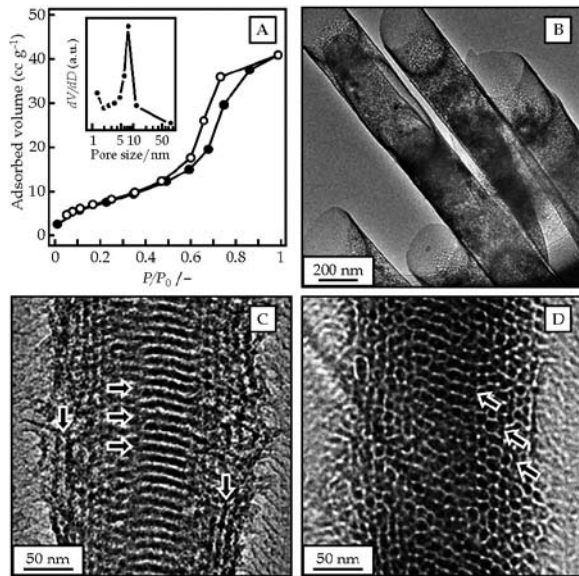


図10 ロッド状メソポーラスカーボンの N_2 吸着等温線 (A) と TEM 観察像 (B-D) (N_2 吸着等温線はアルミナ皮膜/カーボンのコンポジット、TEM 観察はアルミナ溶解除去後)

表1 カーボンの構造特性とキャパシタ容量

EtOH/water (carbonization)	D_{pore} /nm	S_{BET} / m^2g^{-1}	V_{T} / ccg^{-1}	V_{meso} / ccg^{-1}	V_{micro} / ccg^{-1}	C^a / Fg^{-1}
1.3 (800 °C)	5.2	510	0.36	0.15	0.21	14
2.5 (800 °C)	5.7	640	0.57	0.33	0.24	69
5.0 (800 °C)	6.1	550	0.55	0.33	0.22	94
1.3 (1000 °C)	4.4	480	0.31	0.11	0.20	40
2.5 (1000 °C)	5.1	510	0.44	0.23	0.21	86
5.0 (1000 °C)	6.1	540	0.55	0.33	0.22	98

^aElectrolyte; 1 M Et_4NBF_4 /polypropylene carbonate, Scan rate ; 1 mV s^{-1}

5. メソポーラスカーボンのEDLC特性^{21,22)}

EDLCはバッテリーでは期待できない大きなパワー密度を発現できるため、さまざまな電子機器のバックアップ用電源から電気自動車の補助電源まで幅広い応用分野を駆けつつある。EDLCはイオン伝導性の電解液と活性炭などの分極性電極との界面に形成される電気二重層に蓄積される電荷を利用した蓄電デバイスであり、化学反応を伴わないため半永久的な寿命、安全性、急速大電流充放電が可能などの利点を有している。また、EDLCの正極とLiイオン二次電池の負極をハイブリッド化することにより、EDLCの弱点であったエネルギー密度が大幅に改善されたLiイオンキャパシタがエネルギー・環境分野で大きな期待を集めており、高性能化を目指した新規電極材料の研究が活発に行われている。

エネルギー密度を増加させるには二重層面積を広くするとともに、電極材料細孔内におけるイオンの拡散移動抵抗を低減する必要がある。本研究では、電荷蓄積機構について異なる電極素過程を分離して解析するために、電気化学インピーダンス法を用いた。構造周周期性の異なるメソポーラスカーボンを用いて、細孔構造とEDLC特性との関係を解析した (表1)。短距離にしか規則構造が連続していないものに比べて、長距離秩序性を有するメソポーラスカーボンが高い静電容量と良好なレート特性を示すことがわかった。また、すべてのカーボンにおいて、高温で炭素化することにより、静電容量が向上することがわかった。図11に示したインピーダンススペクトルから、高周波数域 (分布定数域) における半円弧および低周波数域 (集中定数域) における虚数軸と平行な軌跡を確認することができ、電荷移動およびイオン拡散抵抗について以下の考察を得た。①高温炭化により電荷移動抵抗が低減される。②メソスケールの長距離秩序性の発達により電

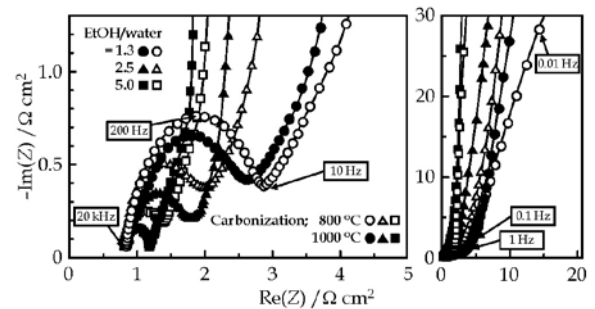


図11 メソポーラスカーボンを用いたEDLC電極の交流インピーダンススペクトル

荷移動抵抗ならびにイオン拡散抵抗が低減される。電気化学的手法により、細孔のアクセシビリティ・連続性の高い構造の構築と良好な電気伝導性を有する骨格構造がキャパシタの高容量化を可能にすることが実証された。

6. おわりに

ソフトテンプレート法を用いた規則性メソポーラス材料の合成に関する報告例としてはシリカに関するものが圧倒的に多い。熱収縮の際の規則構造の安定性がシリカに比べて低く、現段階では細孔構造や細孔径の制御に関する研究は十分であるとはいえない。一方、メソポーラスカーボンに比べて耐水性、耐酸・アルカリ性に優れているだけでなく、導電性骨格を有するため界面反応を電気化学的に制御したり、検知したりすることが可能であり、新しい用途展開が期待できる。炭素源および有機-有機相互作用のバリエーションを考えるとソフトテンプレート法を利用したカーボン多孔体の合成はこれから大きく展開する可能性を秘めている。また、均一・均質、かつ安定な構造を有することから、吸着・分離、触媒、電気デバイスなど幅広い用途における現象を解析するための基礎研究用材料として期待している。

謝 辞

本研究は、科学研究費補助金、科学技術振興機構、(財)近畿地方発明センター、(財)村田学術振興財団、JST A-STEPからの研究支援により行うことができました。また、上記の研究の一部は、大阪大学上山惟一教授（現：工学院大学）、西山憲和准教授（現：教授）の研究室の成果とパデュー大学H. W. Hillhouse准教授（現：ワシントン大学教授）との共同研究の成果です。所属した研究室の皆様の努力の積み重ねにより推進されたものです。ここに謝意を表します。

【参考文献】

- 1) T. Kyotani, L. Tsai, A. Tomita, *Chem. Mater.* **7** (1995) 1427.
- 2) T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita, *Chem. Mater.* **9** (1997) 609.
- 3) Z. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Commun.* (2000) 2365.
- 4) Z. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Mater.* **13** (2001) 4413.
- 5) R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 7745.
- 6) S. Jun, S. H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 10712.
- 7) S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **412** (2001) 169.
- 8) J. S. Lee, S. H. Joo, R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 1156.
- 9) J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem Commun.* (1999) 2177.
- 10) S. Tanaka, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Chem. Commun.* (2005) 2125.
- 11) F. Zhang, Y. Meng, D. Gu, Y. Yan, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 13508.
- 12) Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, H. Yang, Z. Li, C. Yu, B. Tu, D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (2005) 7053.
- 13) Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein, D. Zhao, *Chem. Mater.* **18** (2006) 4447.
- 14) C. Liang, S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 5316.
- 15) X. Wang, C. Liang, S. Dai, *Langmuir* **24** (2008) 7500.
- 16) S. Tanaka, A. Doi, N. Nakatani, Y. Katayama, Y. Miyake, *Carbon* **47** (2009) 2688.
- 17) S. Tanaka, Y. Katayama, M. P. Tate, H. W. Hillhouse, Y. Miyake, *J. Mater. Chem.* **17** (2007) 3639.
- 18) S. Tanaka, Y. Katayama, N. Nakatani, M. P. Tate, H. W. Hillhouse, Y. Miyake, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **174** (2008) 657.
- 19) S. Tanaka, N. Nakatani, A. Doi, Y. Miyake, *Carbon* **49** (2011) 3184.
- 20) F. H. Simanjuntak, J. Jin, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Carbon* **47** (2009) 2531.
- 21) J. Jin, S. Tanaka, Y. Egashira, N. Nishiyama, *Carbon* **48** (2010) 1985.
- 22) S. Tanaka, A. Doi, T. Matsui, K. Imanishi, Y. Miyake, submitted.



田中 俊輔
関西大学 環境都市工学部
エネルギー・環境工学科
博士（工学）

2005年 大阪大学大学院基礎工学研究科 修了
2005年 米国インディアナ州パデュー大学博士研究員
2006年 日本学術振興会特別研究員（PD）
2007年 関西大学環境都市工学部 助教
2012年 関西大学環境都市工学部 准教授
現在に至る

第25回日本吸着学会研究発表会・吸着学会創立25周年記念シンポジウムの開催報告

九州大学大学院総合理工学研究院 寺 岡 靖 剛

第25回日本吸着学会研究発表会および吸着学会創立25周年記念シンポジウムは、平成23年11月10日（木）から12日（土）の3日間の日程で、沖縄産業支援センター（沖縄県那覇市）で開催されました。沖縄での開催に至った経緯は巻頭言を参考にして頂きたいと思いますが、当初は会員がいない場所での開催に不安もありましたが、多くの方々のご協力と会員の皆様のご理解で、成功裡に終了したことに對して、まずもって御礼申し上げます。

例年の研究発表会は2日間の日程ですが、今回の沖縄大会は、創立25周年記念シンポジウムを併設したこともあり、以下の3日間の日程で行いました。

11月10日	午後	研究発表会一般講演
11月11日	午前	創立25周年記念シンポジウム
	午後	創立25周年記念シンポジウム 研究発表会ポスター発表
11月12日	午前	研究発表会一般講演
	午後	研究発表会一般講演 特別セッション 「放射性物質汚染と吸着」

研究発表会では、平成23年度学術賞、奨励賞（カルゴンカーボン ジャパン賞）受賞者による招待講演3件、口頭発表26件（特別セッション5件を含む）、ポスター発表41件の合計70件の発表がありました。口頭（一般）とポスター発表の内容を筆者の独断で分類すると、吸着材料研究34%、吸着機構等の理論的研究18%、吸着の基礎測定とキャラクタリゼーション研究19%、化学工学系プロセス研究が29%と、特に分野の偏りもなくバランスの良い発表内容であったと感じています。

1日目は、午後から開始して12件の一般講演が行われ、その後吸着学会総会、学会賞授与式が行われました。2日目は、創立25周年記念シンポジウム（後述）の枠内で金子克美氏（信州大学）による「ナノ細孔空間における吸着構造科学」の学術賞受賞講演が行われました。また、夕方にはポスター発表が行われ、発表者と質問者の白熱した議論が展開されていました。参加者全員による全ポスターを対象とした投票の結果、以下の5件がポスター賞に選ばれました。

- 本木拓也氏（千葉大院理）「構造柔軟性銅配位高分子錯体および同組成3次元錯体の特異的水蒸気吸着」
- 太田貴也氏（信州大理）「IRMOF-1 / シクロヘキサン系のXRDによる吸着構造の検討」
- 中村和彦氏（京大院工）「ゼオライト-炭素複合体の構造同定と水素同位体分離のシミュレーション」
- 真木晶氏（京大院工）「ゼオライト鋳型炭素の分子モデリングと構造変形に伴う吸着挙動変化」
- 井手望水氏（長崎大院）「制約されたカーボンナノ空間中における電解質イオンの状態」



ポスター発表会場の様子

3日目は、一般講演11件に加えて、渡邊哲氏（京大院工）「可動型配位錯体の合理的設計を目指した分子シミュレーションモデリング」、井上宏志氏（西部技研）「吸着機能を付与したハニカムを用いた空気処理技術に関する研究」の2つの奨励賞（カルゴンカーボン ジャパン賞）受賞講演が行われました。さらに、「放射性物質汚染と吸着」の特別セッションが行われました。講演申込締め切り後の9月6日に、事務局より＜【講演急募】第25回日本吸着学会研究発表会「特別セッション：放射性物質汚染と吸着」＞として会員に発信されたメールに本特別セッションの主旨が書かれていますので、以下に再掲しておきます。

「福島第一原子力発電所の事故に由来する放射性物質汚染の除去には、吸着（イオン交換も含む）が大きな役割を果たすことは疑う余地がなく、吸着の科学と技術の専門家集団である本会において、この問題に関して議論することは、学会の社会貢献の意味でも重要

と考えられます。そこで、第25回日本吸着学会研究発表会の3日目(11月12日)に、「放射性物質汚染と吸着」に関する意見交換を行う場として特別セッションを設けることに致しました。」

一般講演5件と迫田会長(東京大学)が進行役を務められた総合討論ともに活発かつ充実した議論が行われ、本特別セッションの企画の主旨は十分に達成したと感じました。

創立25周年記念シンポジウムは加納運営委員長(千葉大学)が組織委員長を務め、運営委員会のお世話の下で、2日目に開催されました。全て招待講演で、「吸着の科学と技術の進展」セッションでは、大阪ガス、富士シリシア化学、三菱重工、大陽日酸、西部技研、クラレ、日本ベルの各社から吸着技術のこれまでの進展について、余語克則氏(RITE)からは「二酸化炭素の分離回収・貯留技術開発の動向」について、宮原稔氏(京都大学)からは、吸着学会と強い関わりを持つFOAに関する「FOAの歴史と発展」の講演が行われました。さらに、アジア近隣諸国との連携に関して、Zhou Li教授(中国天津大学)、Chang-Ha Lee教授(韓国延世大学)、Anthony Shiaw-Tseh Chiang教授(台湾国立中央大学)からの各国における最近の吸着分野の動向に関する講演のあと、迫田会長(東京大学)がコーディネーターを務め、宮原教授(京都大学)も加わり「これからのアジアにおける吸着研究の連携」に関するパネルディスカッションが行われました。四半世紀の節目として、過去を振り返りつつ将来を展望した充実したシンポジウムとなりました。



パネルディスカッションの様子

懇親会は、2日目の夜に「日本吸着学会創立25周年記念懇親会」として、84名が参加してロワジーホテル那覇で開催されました。会場で急遽募った24-25歳の参加者による乾杯、海外からの招待者によるスピーチなど、終始和やかな雰囲気での記念パーティーとなり

ました。沖縄は飲食費が結構高く、当初準備した料理が不足して出席者の皆様に不自由をおかけしたことが、主催者としての唯一の心残りではありますが、参加された皆様はその後の二次会で那覇の夜を満喫され、そのうっ憤を晴らされたことと思います。



吸着学会同級生による懇親会での乾杯

今回は、会員がいない沖縄での開催と、25周年記念大会として3日間の日程で行ったことが、例年の研究発表会とは異なる点でした。まず、前者に関しては「案ずるより産むが易し」です。私は、会場の下見と予約のために一度だけ事前に現地に入っただけで、100 - 150人規模の吸着学会の研究発表会は、事前に十分な準備をしておけばリモートコントロールでの開催は可能です。会場運営等についても、金沢大学児玉研究室、千葉大学加納研究室、長崎大学森口研究室と私の研究室の学生、スタッフへの現地での説明のみで対応しましたが、大過なく会議を進めることができました。将来の研究発表会の開催において、「担当できる方がいる場所」だけではなく、会員サービスとして「希望の多い場所」というのも選択肢になり得るかもしれません。今回の沖縄大会の開催で蓄積した「リモート学会開催術」はいつでも提供させていただきます。また、3日間の開催に対しては、初日は13時開始、最終日は16時45分終了とし、東京、大阪、福岡発着の場合は2泊3日で全ての行事に参加できる、場合によっては4泊5日の出張も可能という、参加者へ最大限の配慮(?)をした日程を組むという工夫をしました。

最後に、沖縄大会の運営にあたり金沢大学児玉研究室(吸着学会事務局)、千葉大学加納研究室、長崎大学森口研究室のスタッフ、学生の皆様はじめ、多数の方々のご協力を頂きました。(株)西部技研、東ソー(株)、日本ベル(株)、富士シリシア化学(株)には広告掲載で財政的支援を頂きました。ここに深く感謝いたします。

日本吸着学会創立25周年記念シンポジウムを終えて

千葉大学大学院理学研究科 加 納 博 文

標記シンポジウムが第25回日本吸着学会研究発表会に合わせて11月11日（金）に、沖縄県那覇市の沖縄産業支援センターで開催された。本吸着学会の第1回研究発表会は、1987年11月に初代会長 高石哲男先生がおられた豊橋技術科学大学において、堤和男先生のお世話で開催された。学会発足の経緯はAdsorption News Vol.1, No.1における竹内雍先生の掲載文章に紹介されているが、前年1986年から学会創立に向けた話が持たれ、1987年に発足に至ったということである。今年が25年目に当たり記念すべき年となった。

昨年石巻で開催された第24回研究発表会において当時運営委員長であった寺岡靖剛先生が、2011年実行委員長として沖縄で第25回研究発表会を開催し、その際創立25周年シンポジウムも盛り込むことが決まり、本年度から運営委員長を拝命した私と運営委員の方々によりその企画運営が任された。シンポジウムの内容に関しては迫田章義会長に相談して内容を決定した。その内容として、この25年間の「吸着の科学と技術の進歩」、FOA（Fundamentals of Adsorption）およびPBAST（Pacific Basin Adsorption Science and Technology）との関係について盛り込むことを確認した。また、吸着学会の発展を考える上で、吸着に関連する新たな研究分野への展開を考えた。

「吸着技術」に関しては、理事として本学会で活躍している方々の各企業における製品や技術開発における進歩を紹介していただくこととした。大阪ガス、富士シリシア化学、三菱重工、大陽日酸、西部技研、クラレ化学および日本ベルの皆様の発表があり、大変興味深い話を聞くことができた。私たち学会関係者にも現在利用している素材や技術に関して知らなかったことも多くあり、大変ためになる話ばかりであった。「吸着科学」に関しては、本年の学会賞学術賞を受賞された金子克美教授の受賞講演を記念シンポジウムの次第に入れさせていただき、吸着科学の進歩に対応する「ナノ細孔空間における吸着構造科学」と題した興味深い講演をしていただいた。金子先生のご自身の研究の発展は、吸着学会の発足から今日までの時系列と重なる部分もあり、吸着科学の進歩に相応しい講演となった。吸着に関連する新たな分野としては、「二酸化炭素の分離回収・貯留技術開発の動向」と題して、地球環境産業技術研究機構（RITE）の余語克則博士に招待講演をしていただき、二酸化炭素吸着分離に関する指針を示していただいた。さらにFOAの歴史と現状について、これまでのFOAについて多く参加され、昨年FOA10の実行委員長を務められた宮原稔先生に、ユーモアと懐かしい写真を交え、お話しいただき、今後も日本吸着学会



パネルディスカッションの様子
一番右 コーディネーター 迫田章義会長
パネリスト 左から宮原稔教授、Anthony Chiang教授、Chang-Ha Lee教授、Li Zhou教授

がFOAと親密な関係を保っていくことを再認識した。

その一方で、日本で第1回会議が開催された国際会議PBASTの関係については、アジアの吸着科学と技術についてパネルディスカッションを行うことを企画し、PBASTの実行委員長を経験された中国天津のLi Zhou先生と韓国のChang-Ha Lee先生および来年のPBASTの実行委員長である台湾のAnthony Chiang先生にそれぞれ基調講演スピーカーとその後のパネルディスカッションにパネリストとして参加いただいた。パネリストには宮原稔先生も参加いただき、コーディネータである迫田章義先生の司会の下、中国、台湾、韓国の吸着分野における現状、問題点などを話していただいたうえで、吸着分野におけるアジア地域の連携と協力を進めることが確認された。また来年台湾で行われる第6回PBASTへの参加が呼びかけられた。企画側としてはパネルディスカッションにどれだけの「参加者があるだろうか」とか「討論が活発になされるだろうか」という不安があったが、迫田先生がうまくコーディネートされ、聴講者からの質疑もあり、有意義なパネルディスカッションとなった。

記念シンポジウム全体としても、企画した際にイメージしたものには近いシンポジウムとなり、また参加者も多く、充実したものであったと感ずることができた。運営委員長としては大変満足のいくものであった。本シンポジウムの企画の段階から迫田会長には大変お世話になった。企画・運営に当たっては運営委員の皆様や副理事、理事の方々から有意義なご意見をいただき、本シンポジウムの成功につながった。特に研究発表会実行委員長の寺岡靖剛先生と事務局児玉先生には詳細にわたってご面倒をおかけした。誌面をお借りして、皆様に深く感謝する。

第25回日本吸着学会研究発表会ポスター賞

構造柔軟性銅配位高分子錯体および同組成 3 次元錯体の特異的水蒸気吸着 (ポスター番号：P-01)

千葉大学大学院理学研究科基盤理学専攻

本木拓也、程エン、近藤篤、上代洋、大場友則、加納博文

この度はポスター賞をいただき、大変光栄に存じます。発表の際には多くの方々にポスターをご覧いただき、貴重なご意見を賜りましたことを心より御礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介致します。

有機-無機ハイブリッド錯体 (MOF) は気体吸着、分離、触媒などの分野への応用が期待されている細孔性物質です。しかし多くの MOF が大気中の水蒸気に対して不安定であることが知られているため、親水性アニオンを持つ当研究グループで開発された $\text{CuOTf}^{1)}$ の水蒸気吸着について検討しました。この MOF は合成法によって 2 次元構造 (2D-CuOTf) または 3 次元構造 (3D-CuOTf) の錯体を形成し、2 次元構造の錯体は窒素吸着時にある圧力で構造変化を伴った急激な吸着を示すことから、水蒸気吸着においてもこのような構造変化を示すかどうかについて注目しました。

2D-CuOTf は 77 K における窒素吸着では相対圧 0.2 付近で構造変化を伴った急激な吸着を見せたのですが、303 K における水蒸気吸着においても相対圧 0.1 付近と相対圧 0.2 付近で急激な吸着をしている様子が観測されました。水蒸気吸着をさせながらの XRD パターンから前者で構造変化が起きており、層間距離の変化を見積もったところ、窒素吸着では平均 $0.9 \text{ \AA}$ 変化したのに対して、水蒸気吸着では平均 $0.2 \text{ \AA}$ の変化にとどまりました。多くの MOF において水蒸気吸着によりその構造が破壊されることが報告されているが、この 2D-MOF においては等温線と XRD パターンは可逆的に変化することから水蒸気への耐性が伺えます。

3D-CuOTf は 77 K における窒素吸着において 2D-CuOTf のようなゲート現象は見せませんが、303 K における水蒸気吸着において XRD パターンからいくつかの構造変化が観測され、1 次元チャンネルに平行の方向に結晶格子の膨張が見られました。吸着が進むにつれて構造が膨らんでいったのですが、真空引きを行っても構造が元に戻らなかったことから、この構造変化は不可逆的であることがわかりました。3D-CuOTf は 2D-CuOTf に比べ、構造上ゲスト分子が金属イオンに配位しやすいため、そこに水分子が配位したと考えられます。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたりご指導いただきました皆様に心より感謝いたします。

[参考文献]

1) A. Kondo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 12362 (2007).

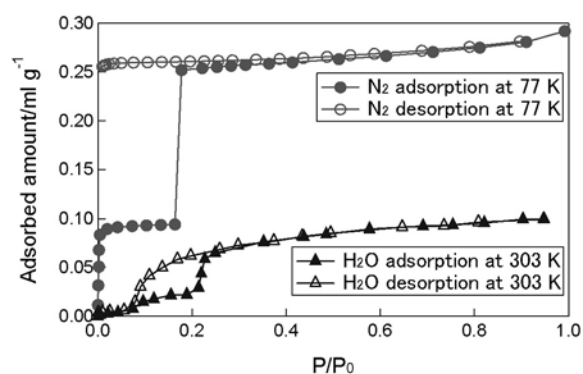


図 1. 2D-CuOTf の吸着等温線

IRMOF-1/シクロヘキサン系のXRDによる吸着構造の検討 (ポスター番号：P-04)

信州大学理学部¹, 東洋大学理工学部²

太田貴也¹, 飯山拓¹, 浜崎亜富¹, 尾関寿美男¹, 上田貴洋²

この度はポスター賞をいただき、大変光栄に存じます。多くの方々に発表ポスターをご覧いただき、有意義なご意見を賜りましたこと、心より御礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただきます。

IRMOF-1 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]_n$ はジャングルジム構造を持つMOFsで、高い比表面積を有しています。また、構造が比較的単純であるため、*in situ* XRD測定で吸着構造を解明しようという本研究目的に適しております。吸着質には、骨格中のテレフタル酸中のベンゼン環の π 電子との相互作用を期待して、ベンゼンに近い構造のシクロヘキサンを使用しました。

シクロヘキサンを吸着させると図に示しましたように、吸着に伴ってXRDプロファイルの大部分でピーク強度の減少が観測されました。このうち、S/N比の良い主要ピークの強度変化率を再現するように、細孔内シクロヘキサンを動かして相対強度を計算すると、ちょうどシクロヘキサンが細孔内で骨格中のテレフタル酸のベンゼン環とシクロヘキサンの環が平行に配向するような形で吸着していることがわかりました。

今後は、当研究室で使用しているリバーサモンテカルロ法(RMC)を利用し、さらにポテンシャルを考慮した吸着構造の検討を進めたいと考えております。

最後になりますが、本研究を進めるにあたりご指導いただきました飯山先生をはじめとする先生方、共同研究者としてご助言いただきました、東洋大学 上田貴洋 教授に深く御礼申し上げます。この賞をいただけたことを励みに、今後さらに研究を発展させるよう努力いたします。

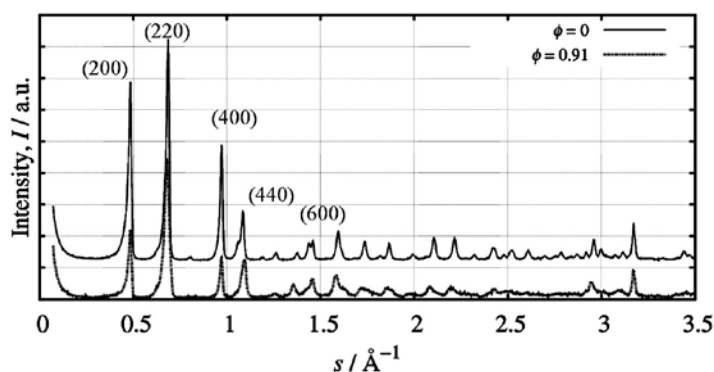


Fig. 吸着に伴うXRDプロファイルの変化

ゼオライト-炭素複合体の構造同定と水素同位体分離のシミュレーション (ポスター番号：P-19)

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻
中村和彦、真木晶、田中秀樹、宮原稔

この度はポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。多くの方々に発表ポスターをご覧いただくとともに、有意義なご意見を賜り、心より御礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただきます。

付加価値の高い重水素(D_2)の吸着分離において、高い D_2 選択率を実現する多孔体の創成を目指し、ゼオライト細孔内の炭素被覆による細孔径制御手法を分子シミュレーションによって検討しました。また、得られたゼオライト-炭素複合体の D_2 選択率を、量子効果を

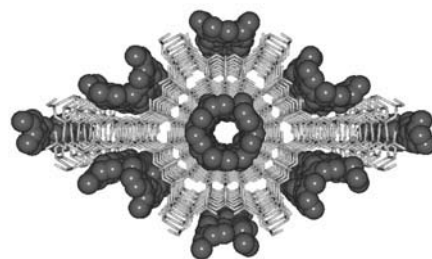


Fig. 1 炭素被膜合成シミュレーション後のスナップショット

考慮した水素同位体混合吸着シミュレーションにより評価しました。

アルミノフォスフェイトVPI-5（細孔径1.3 nm）に対して、炭素被膜の合成シミュレーションを実施したところ、細孔壁に沿う形で単層ナノチューブ状の炭素構造が発現しました（Fig. 1）。D₂の分離操作法として、80Kにおける平衡分離法（吸着圧1 MPa、脱着圧0.001 MPa）を仮定し、2つの圧力間におけるD₂の吸着密度の差を $\Delta \rho$ (D₂)、H₂に対するD₂の選択率を S (D₂/H₂) とした場合の N_c 依存性をFig. 2に示します。ここで、VPI-5単位格子当りの炭素被膜構成原子数を N_c とします。 N_c が大きくなるにつれてD₂選択率は増大し、 $N_c = 86$ において S (D₂/H₂) = 6.5という極めて高い選択率を発現しました（Fig. 2）。このことは、炭素被膜による細孔径の減少によって、D₂分離に適した微細な細孔構造が形成されたことを示唆しており、ゼオライト-炭素複合体がD₂の吸着分離の新規材料として有用であることを明らかにすることができました。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたり御指導を賜りました、宮原稔教授、田中秀樹講師、渡邊哲助教に感謝の意を表します。

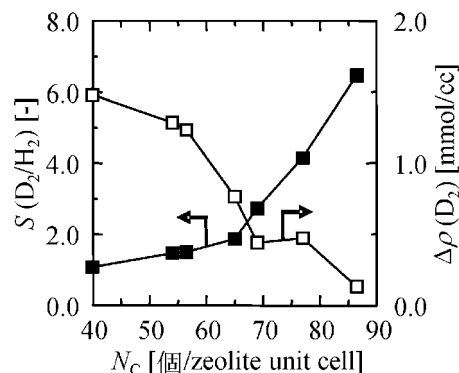


Fig. 2 S (D₂/H₂) および $\Delta \rho$ (D₂) の N_c 依存性

ゼオライト鑄型炭素の分子モデリングと構造変形に伴う分子吸着挙動 (ポスター番号：P-20)

¹京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 / ²東北大学多元物質科学研究所
真木晶¹、田中秀樹¹、西原洋知²、山本健太郎²、京谷隆²、宮原稔¹

この度はポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。多くの方々に発表ポスターを御覧頂くとともに、有意義な御指摘、御意見を賜りましたこと、心より御礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただきます。

ゼオライト鑄型炭素（ZTC）は、Y型ゼオライトを鑄型として合成される多孔性炭素材料であり、Fig. 1に示すような構造を有しています。本研究では、ZTCの構造柔軟性を利用した構造圧縮（機械的応力の付与）によるサブナノレベルの細孔径制御に着目し、分子吸着シミュレーションによってZTCの構造変形に伴う分子吸着挙動変化についての検討を行いました。

Fig. 2にZTCの構造変形に伴うCH₄吸着挙動変化（303 K）のシミュレーション結果を示します。ZTCのCH₄貯蔵能は構造圧縮に伴って増加し、17% strainにおいて227 v/vにも達します。この値はアメリカエネルギー省（DOE）の目標値である180 v/vを大きく上回っており、ZTCが非常に優れたCH₄貯蔵材となり得ることを示唆しています。このようにZTCは、機械的応力によるサブナノレベルの細孔径制御を行うことで、様々な分子に対してその吸着特性を最適化可能であることを明らかにすることができました。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたり御指導を賜りました、宮原稔教授、田中秀樹講師、渡邊哲助教に感謝の意を表します。

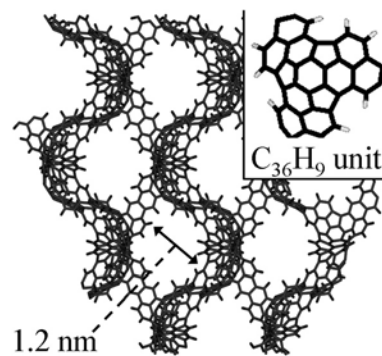


Fig. 1 平均分子構造モデル

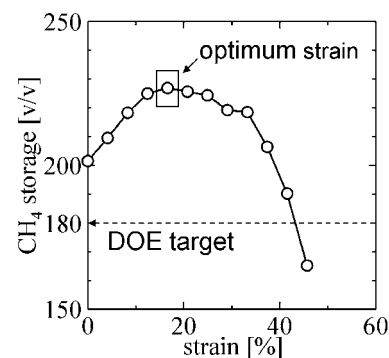


Fig. 2 CH₄貯蔵能変化(303 K)

制約されたカーボンナノ空間中における電解質イオンの状態 (ポスター番号：P-34)

長崎大学大学院生産科学研究科物質工学専攻
井手望水, 瓜田幸幾, 山田博俊, 森口 勇

この度はポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。多くの方々に発表ポスターをご覧頂くと共に、有意義なご意見を賜りましたことを、心より御礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただきます。

電気二重層キャパシタ (EDLC) はエネルギー貯蔵デバイスとして注目されており、電気自動車を始めとする大型デバイスへの利用に向けて更なる高性能化が要求されています。EDLCの二重層容量は、ホストマテリアルの細孔構造が大きく影響しているため、細孔構造と電気化学特性の関係を明確にする事は極めて重要な課題と言えます。近年、Chimioraらは、Carbide derived carbonにおいてゲストイオンのアクセスが困難なマイクロ細孔空間も二重層容量に寄与し、溶媒和イオン程度の細孔では単位表面積当たりの容量が大きくなることを報告しています¹⁾。しかしながら、細孔空間内でゲストイオンがどのような溶媒和構造を形成しているかについては、十分な知見が得られていません。そこで、本研究では種々の細孔構造を有する多孔性カーボンに電解液を含浸させ、NMR測定によって電解質イオンの状態を評価いたしました。

NMRピークプロファイルと電解液濃度の関係を明確化するために、0.8 ~ 1.4 Mの濃度で調整した電解液のNMRスペクトルにおいて、濃度上昇と共にピークが低磁場にシフトすることが確認されました。また、電解液を含浸した試料では、1 M LiClO₄/PC溶液のバルクのNMRピーク上にショルダーピークが存在し、そのピークトップは低磁場側に現れることが確認されました。これらの結果と電解液の濃度増加と共に溶媒和数が減少するという報告から²⁾、電解液含浸多孔カーボンのNMRのピークシフトを溶媒和数と対応させました。その結果をfig. 1に示します。この結果から、マイクロ細孔が多い試料において溶媒和数が減少するという傾向が見られました。これは、マイクロ細孔内における電解質イオンの脱溶媒和の可能性を示しており、マイクロ孔性カーボン材料の特異的な容量増加をもたらす要因であることが示唆されました。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたり、指導教官の森口勇教授、山田博俊准教授、瓜田幸幾助教から丁寧かつ熱心なご指導を賜りました。ここに感謝の意を表します。

[参考文献]

- 1) J. Chmiola et al., *Science*, **313** 1760. (2006).
- 2) Y. Yamada, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 8948-8953 (2009).

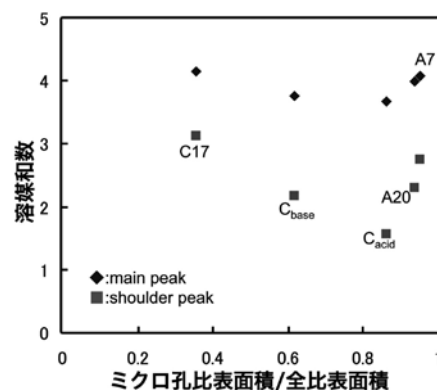


Fig.1 電解液含浸試料のマイクロ孔表面積の割合に対する溶媒和数

維持会員一覧

維持会員として、以下の企業各社にご協力を頂いております。

(平成23年12月現在、50音順)

(株)アドール	エア・ウォーター(株)
大阪ガス(株)	大阪ガスケミカル(株)
オルガノ(株)	カルゴン カーボン ジャパン(株)
(株)キャタラー	協和化学工業(株)
クラレケミカル(株)	栗田工業(株)
興研(株)	(株)重松製作所
システムエンジニアサービス(株)	水ing(株)
スペクトリス(株)マルバーン事業部	(株)西部技研
太陽日酸(株)	谷口商会(株)
千代田化工建設(株)	月島環境エンジニアリング(株)
帝人ファーマ(株)	東京ガス(株)
東ソー(株)	東洋紡績(株)
日本エンバイロケミカルズ(株)	日本たばこ産業(株)
日本ベル(株)	富士シリシア化学(株)
フタムラ化学(株)	三菱重工業(株)
三菱樹脂(株)	ミドリ安全(株)
ユニオン昭和(株)	ローム・アンド・ハース・ジャパン(株)

編 集 委 員

委員長 黒田 泰重（岡山大学）

委 員 遠藤 明（産業技術総合研究所）

大久保貴広（岡山大学）

神田 英輝（電力中央研究所）

清田 佳美（東洋大学）

田中 秀樹（京都大学）

中原 敏次（栗田工業株式会社）

宮部 寛志（富山大学）

向井 紳（北海道大学）

（五十音順）

Adsorption News Vol. 25 No. 4 (2011) 通巻 No. 99 2012年4月27日発行

事務局 〒920-1192 金沢市角間町 金沢大学理工研究域 機械工学系 内

Tel : 076-264-6472 Fax : 076-264-6496 E-mail : jsad@se.kanazawa-u.ac.jp

編 集 大久保 貴広（岡山大学）

Tel&Fax : 086-251-7843 E-mail : ohkubo@cc.okayama-u.ac.jp

ホームページ <http://www.j-ad.org/>

印 刷 〒700-0942 岡山市南区豊成3-18-7 広和印刷株式会社

Tel : 086-264-5888 Fax : 086-262-1525

General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)

School of Mechanical Engineering, College of Science and Engineering,

Kanazawa University

Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, JAPAN

Tel : +81-76-264-6472 Fax : +81-76-264-6496

E-mail : jsad@se.kanazawa-u.ac.jp

Editorial Chairman

Professor Yasushige KURODA

Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku,

Okayama 700-8530 JAPAN

Tel&Fax : +81-86-251-7844 E-mail : kuroda@cc.okayama-u.ac.jp

Editor

Takahiro OHKUBO, Okayama University

Tel&Fax : +81-86-251-7843 E-mail : ohkubo@cc.okayama-u.ac.jp

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