# **Adsorption News**

# Vol. 28, No. 1 (April 2014)

通卷 No.108

目 次
○巻頭言
○研究ハイライト
<ul> <li>○ホットトピックス9</li> <li>応力で変形する柔軟多孔性材料</li> <li>西原 洋知</li> </ul>
<ul> <li>○会告・・・・・・14</li> <li>第 28 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ</li> <li>第 23 回吸着シンポジウム(吸着夏の学校)開催のお知らせ</li> </ul>
○関連学会のお知らせ18
○維持会員一覧19
○事務局移転のお知らせ

# 日本吸着学会 The Japan Society on Adsorption



## 独創性のある研究と吸着研究の 発展を期待して



岡山大学大学院自然科学研究科 黒 田 泰

この度、巻頭言の執筆の依頼を頂いた。私には荷が 重いのであるが、編集委員の仕事の大変さを経験した 私には断る選択肢は無いものと判断し、引き受けた次 第である。ここでは、吸着学会のあり方や研究者の育 成などについて私が思うことを、自戒を含めて、述べ てみたい。

私が吸着現象の研究に入り込んだのは、30余年ほ ど前、岡山大学の森本先生の研究室にお世話になった ことにある。学生時代、私は触媒作用に興味をもち、 金属イオンを含む錯体分野の研究をしており、研究と しては大きな転換となった。森本研では「金属酸化物 上の水吸着現象の研究」からスタートした。しばらく して、水の吸着モデルを構築するため、高真空下での 単結晶酸化物表面における吸着種の状態解明をめざし た。しかし、当時、走査トンネル顕微鏡も無い時であ り、酸化物表面の欠陥構造の解明に難渋し、成果をあ げることができなかった。その後、ゼオライトに興味 をもち、その系への XAFS 測定の適用を手段として、 ゼオライト空間中における金属イオンの特異性解明を テーマとした。同じ金属イオンであっても、空間中の 金属イオンはバルクのイオンとは全く異なる機能を発 現することに注目した(21世紀の錬金術と主張して いる)。現在も、ナノ空間中の金属イオンの電子状態 の解明をめざして研究を行っている。研究内容の関係 で、企業の方との共同研究をする機会を頂くことがあ る。企業の方と研究を進めているとテーマや計画立案 法など学生の教育を行う上で大変参考になる。さらに、 地球環境とエネルギー問題に直面する昨今、学会活動 を通して、基礎(大学)と応用(企業)の橋渡しのた めに、本学会(基礎学問と実学との接点の学会)が果 たすべき重要な役割を認識する機会ともなる。

さて、最近の吸着学会研究会の発表内容を私なりに 分析すると①基礎研究(吸着やイオン挙動、材料の解 析、特性評価)②イオン交換材開発およびそれらの機 能向上③新機能物質合成などの分野であり、領域は幅 広く、大変興味深いものである。しかし、化学工学に 関する内容の発表が少ないことが気になる。専門外で あるが、多成分系の吸着分離に関する解析法確立、そ れに基づいた装置設計など重要な課題があると考える。 本学会としては重要な分野の一つでありこの領域の発 展を願う。近年、吸着分野は益々重要な分野となって おり、海外では多くの研究者がいるにも拘わらず、日 本では研究者が少ない。最近、減少傾向が一層進んで いるように思うのは私の杞憂であることを願う。

重

現在日本があらゆる分野で直面するグローバル化へ の対応は、大学での学生の育成(教育)の場合でもい うまでもない。特に、英語が科学技術の分野で世界共 通語となっている昨今であり、大学院の国際化(特に、 学生交流)が重要な点である。若いときから、英語で 考え、理解する能力の開拓に努力するべきであろう。 相矛盾するようであるが、正しい国語の修得も極めて 重要であり、日本文化の基礎となる日本語は論理的構 成が英語と異なる特有のものとなっている。創造性は 基盤となる文化の所産であることを考えると、日本語 の特徴・修得が日本人特有の独創的アイデアの源にな ることと思う。さらに、最近、私は入学した大学生が 受動的な勉強法しか身につけていないと感じる。これ を学生の意識の変化を導きながら、能動的な勉強への 転換を図ることの重要性を感じている。この点に加え て、異文化からの刺激と日本の文化の融合を図りなが ら、優秀な人材を育成していく必要性を感じている。 これらがどこまで可能となるか、私にとっても、大き な課題である。

#### 黒田泰重

岡山大学大学院自然科学研究科(理学系)教授

略歴 1977 年 3 月 広島大学大学院理学研究科修了 1977 年 4 月 同上博士課程進学 1978 年 10 月 岡山大学理学部化学科助手 その後、分子科学研究所および Texas A & M University 研究員を経て、2004 年から現職



### 気相吸着法を用いた 同位体分離技術の開発

Development of isotope separation technique using a gas phase adsorption method

> 三菱重工業株式会社 技術統括本部 長崎研究所 Nagasaki Research & Development Center Technology & Innovation Headquarters Mitsubishi Heavy Industries,LTD.

> > **岡 伸 樹** Nobuki Oka

#### 1. はじめに

我々は、原子番号(陽子の数)が等しく、質量数(陽 子数と中性子数の和)の異なる核種のことを互いに同 位体と呼んでおり、同位体を対象とする化学の領域、 すなわち同位体化学では、同位体効果や同位体交換反 応の他、同位体分離等の研究が鋭意進められている。 同位体は、その性質の違いから、人類にとって利得と なることから利用すべきものと、一方、損失を招く恐 れがあることから除去すべきものがある。同じ元素で ありながら、質量数の違いにより性質が大きく異なっ てくるところが実に興味深い。同位体を利用する分野 は、最も長い歴史を持つとされる原子力発電分野や、 医学、農学、生命、環境分野などがあり、それぞれの 分野の中で、様々な同位体が必要とされている<sup>1)</sup>。し かしながら、同位体分離の需要は近年増加の一途を 辿っているものの、一般的には分離係数が低いことか ら効率が悪く、高コスト化を余儀なくされ、このため 市場への流通は特化した用途に限られているのが現状 である。そこで、安全で、且つ、卓越した経済的優位 性が期待できる気相吸着法に着目し、同位体分離への 適用検討を実施した。

#### 2. 気相吸着法による同位体分離メカニズム

吸着分離操作技術の一つとして、圧力スイング吸着 法(PSA; Pressure Swing Adsorption)がある。こ の方法には、吸着質の吸着速度の差を利用する速度分 離型 PSA の他、吸着質の平衡吸着量の差を利用する 平衡分離型 PSA がある<sup>2</sup>。この方法における分離の考 え方は、一般的なガス分離の他、同位体の分離にも当 てはめることができる。例えば、アンモニア(NH<sub>3</sub>) を例に挙げると、構成される窒素を同位体で分 け、<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>と<sup>15</sup>NH<sub>3</sub>の2種類の吸着質が混合している と考え、これらを同様なメカニズムで分離するのであ る。ここでは、Na-A型ゼオライトによる<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>/<sup>15</sup>NH<sub>3</sub> 分離を例として、実験とシミュレーションより分離メ カニズムを考察した結果を紹介する。本研究は、弊社 も参画した文部科学省革新的原子力システム技術開発 公募事業<sup>30</sup>の中で実施したものである。

同位体分離用吸着剤として設定した Na-A 型ゼオ ライトの結晶構造モデルを図1に示す。4個見えて いる大きな穴が吸着質が出入りするため窓とも呼ばれ ている酸素8員環であり、Naイオンがそれぞれの面 内に一個ずつ配置している(図では奥行方向に二つの ケージが存在しているので、Naイオンは二つ見えて いる)。また、酸素8員環の斜め四方には酸素6員環 が存在し、その中にも Naイオンが一個ずつ存在して いる。その他酸素4員環もある。



図1 Na-A型ゼオライトの結晶構造

まず、ゼオライト結晶内部でのポテンシャル分布を 計算するため、以下の計算条件にて分子動力学(MD; Molecular Dynamics) 計算を実施した。

温度: 300 K

アンサンブル:NVT 一定(粒子数 N、体積 V、温 度 T)

計算時間: 4 ps (0.4 fs 刻み×10,000 ステップ)

なお、MD 計算は MXDORTO<sup>4</sup>を使用した。ここ では、周期的境界条件を設定した。

分子動力学計算用のポテンシャルは、以下の(1)、(2) 式で仮定した。

2 体間相互作用:  $u_{ij}(r_{ij}) = \frac{2iZ_j e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \frac{C_i C_j}{r_{ij}^6} + f_0(b_i + b_j) \exp\left(\frac{a_i + a_j - r_{ij}}{b_i + b_j}\right) + D_{1ij} \exp(-\beta_{1ij}r_{ij}) + D_{2ij} \exp(-\beta_{2ij}r_{ij})$ 

$$+ D_{3ij} \exp[-\beta_{3ij} (\boldsymbol{r}_{ij} - \boldsymbol{r}_{3ij})^2]$$
(1)

3体間相互作用:

 $u_{ijk}(r_{ij},r_{ik}) = -f_k \{\cos[2(\theta_{ijk} - \theta_0)] - 1\} \sqrt{k_1 k_2}$  (2)

## $k_{\rm j} = \frac{1}{\exp[g_{\rm r}(r_{\rm ij}-r_{\rm m})]+1}$

ここで、 $r_{ij}$ は原子間距離、 $\theta_{ijk}$ は三体間角、 $\epsilon_0$ は真空中の誘電率であり、z、c、b、及びaは元素固有の パラメータである。 $D_1、\beta_1, D_2, \beta_2, D_3, \beta_3, r_3$ は原 子対に割り当てられるパラメータである。さらに3体 項のパラメータとして、 $f_0, \theta_0, g_r, 及びr_m$ がある。 これらのパラメータは、ゼオライトを構成するSi、Al、 O、Na及びK原子、NH<sub>3</sub>を構成するN及びH原子 について分子軌道法による電子状態計算より算出した (各パラメータは参考文献3)に記載)。

次に、Na イオンの吸着位置を特定するために、Na イオンを抜いた状態での 8 員環面内でのクーロンポテ ンシャル、及び全ポテンシャルのマッピングを行った 結果を図 2 に示す。



図2 酸素8員環でのNaイオンの感じるポテンシャル

酸素8員環では、正電荷のSi、Alと負電荷のOが 交互に並んでおり、Naは酸素8員環の中でも上下左 右の四箇所に安定に存在する場所(吸着点)があるこ とがわかる。

次に、NH<sub>3</sub>の感じるクーロンポテンシャルを図3に 示す。左が酸素8員環での断面、右が酸素8員環の中 心を通る垂直な面での切断面である。



図3 NH3の感じるクーロンポテンシャル

酸素 8 員環の上下左右の吸着点に Na イオンが存在 するため、吸着質はその隙間を通ってケージ間を移動 する。実際にはこれに近接反発ポテンシャルと NH。 のもつ双極子モーメントと電場との相互作用がある。 これらを含めた全ポテンシャル分布を図4に示す。こ れは、図3(b)と同じ断面でのポテンシャル分布である。



図4 NH3の感じる全ポテンシャル

図4からわかる通り、酸素8員環を通過する通路上 (図4中の矢印部)にポテンシャル障壁があるため、 これを乗り越えるだけのエネルギーをもった分子のみ が隣のケージに移動することができると考えられる。

このように、酸素8員環とNaイオンの隙間をNH<sup>3</sup> が通過していくが、このパスは、カチオンとアニオン が近接して対向している場所でもあるため、強い電場 がかかっていると考えられる。もし<sup>4</sup>NH<sup>3</sup>/<sup>15</sup>NH<sup>3</sup>の分 離がゼオライト結晶内の拡散速度差に起因するもので あるならば、それは「窓」を通過する速度の差に依っ ているはずである。

一般的には、ガスの速度は質量(または分子量〉の 平方根に逆比例するというGrahamの法則が知られ ている。もし、これと同様の現象がゼオライト結晶間 の「窓」において生じるならば、<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>及び<sup>15</sup>NH<sub>3</sub>の質 量比の平方根である1.03程度の拡散速度比が生じる ことが想定される。さらに、この「窓」では強い電場 の影響下にあるため、質量の軽いものはより動き易く、 重いものはより動き難くなるはずである。よっ て、<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>と<sup>15</sup>NH<sub>3</sub>との拡散速度比は電場の影響が加味 され、1.03よりも大きくなることが想定されたため、 MDにて拡散速度に関する検討を実施した。

図5にNa-A型ゼオライト中にNH<sub>3</sub>を配置したモ デルを示す。



ここでは、Na-A型ゼオライトの8結晶格子内に 100個のNH<sub>3</sub>を配置した状態から、以下の条件にて MD計算を行った。

温度:300 K

アンサンブル:NVT 一定

計算時間:500~1000 ps

(0.4 fs×(1,250,000~2,500,000 ステップ))

MD 計算による拡散係数の算出は、(3)式に示す平均 二乗変位(m.s.d;ある状態からの原子の位置のずれ の二乗値のアンサンブル平均)の傾きより算出した<sup>5</sup>。

$$D = \lim_{t \to \infty} \frac{m.s.d}{6} t, \quad m.s.d = \langle |x(t'+t) - x(t')|^2 \rangle$$
(3)

ここで、Dは(自己)拡散係数、t は時間、x は各 原子の位置座標である。計算を行うに当り、NH<sub>3</sub>が8 員環窓を殆ど通過しないことも想定されたため、a(Na) の値を変化(1.18~1.27)させて計算を行った。これ は Na 原子の「大きさ」を微修正することに対応し、 それによって8員環窓の大きさが修正されることとな る。もし前述の同位体分離メカニズムが正しいならば、 a(Na)の値を大きくする、即ち8員環窓の径を小さく することにより、NH<sub>3</sub>が窓を通過する際に Na 等の原 子から受ける電場が大きくなり、そのため同位体分離 効果が向上すると想定される。

図6にa(Na)と<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>/<sup>15</sup>NH<sub>3</sub>拡散係数比の関係を示 す。この図から、a(Na)が大きくなるにつれて<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>/<sup>15</sup>NH<sub>3</sub> 拡散係数比が向上している傾向を見ることができる。 a(Na)が Na 原子の「大きさ」を表すパラメータであ り、a(Na)を変えることにより8員環窓の大きさが変 わることから、本結果は、窓部の広さの影響で質量数 による拡散速度差が生じていることがわかる。

これらの結果から、分子動力学計算による Na-A 型ゼオライト内の<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>/<sup>15</sup>NH<sub>3</sub> 拡散係数比は、およそ 1.05~1.06 程度であると評価することができる。即 ち、Graham の法則にて想定された拡散速度比 1.03 よりも大きくなっており、窓部での電場の影響も加味 され、同位体分離効果が向上しているものと推測され る。





一方、遷移状態理論からも、同位体分離メカニズム の考察を行った結果を記す<sup>3)</sup>。遷移状態理論とは、化 学反応を伴う反応速度を理論的に求める方法であり、 図7(a)に示すように、反応物が中間錯体を経由して生 成物に遷移する際、最も高い活性化エネルギーをもつ 素反応段階(ここでは E<sub>0</sub>)が律速段階となり、全体 の反応速度を定めるという理論である<sup>6)</sup>。一方、8員 環を通過する際の NH<sub>3</sub>のエネルギープロファイルは 図7(b)のようであり、分子形状の変化を伴わない化 学反応と考えると、同様な理論の適用が可能である。



図7 遷移状態理論の概念図

化学反応速度論によれば、反応速度kはそれぞれの状態での分配関数を用いて(4)式のように表される。

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^*}{Q_A Q_B} e^{\frac{E_o}{k_B T}}$$
(4)

ここで、k<sub>B</sub>はボルツマン定数、T は温度、h はプラ ンク定数、Q<sub>A</sub>、Q<sub>B</sub>及び Q<sup>+</sup>はそれぞれ、反応物 A、B 及び遷移状態(中間錯体)の分配関数、E<sub>0</sub>は活性化 エネルギーである。これは、反応物と中間錯体との分 配関数とエネルギー障壁の高さがわかれば反応速度が 求められることを示しているが、本式を8員環通過時 の NH<sub>3</sub>について応用すれば、ケージ間の遷移速度は (5)式のように表すことができる。

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q^*}{Q_A} e^{\frac{E_0}{k_B T}}$$
(5)

ここで、*Q*<sup>A</sup> 及び *Q*<sup>+</sup>はそれぞれ、NH<sub>3</sub> 単体、 8 員環 通過時の分配関数である。

系の温度(~300 K)程度では考慮に入れる運動の 自由度は限られているので、必要なもののみ表記する と(6)式のように簡単化される。

$$k = \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{\text{trans}}^* Q_{\text{rot}}^*}{Q_{\text{trans}} Q_{\text{rot}}} e^{\frac{E_a}{k_B T}}$$
(6)

但し、ここで、Q<sub>trans</sub>及びQ<sub>rot</sub>はケージ内NH<sub>3</sub>の並 進分配関数及び回転分配関数であり、Q<sup>\*</sup><sub>trans</sub>及びQ<sup>\*</sup><sub>rot</sub> は8員環通過時のNH<sub>3</sub>の並進分配関数及び回転分配 関数である。それぞれ次式のように与えられる(各式 の導出方法は、参考文献3)に記載)。

$$Q_{\text{trans}} = \left(\frac{2 \pi n k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V \tag{7}$$

$$Q_{\rm rot} = \frac{2 I k_B T}{\hbar^2} \tag{8}$$

$$Q_{\text{trans}}^{*} = \left[\sum_{n} \exp\left\{-\frac{\hbar}{k_{B}T}\sqrt{\frac{K}{m}}\left[n+\frac{1}{2}\right]\right\}\right]^{2} \cong \left\{\exp\left\{-\frac{\hbar}{2k_{B}T}\sqrt{\frac{K}{m}}\right\}\right\}^{2}$$
$$= \exp\left\{-\frac{\hbar}{k_{B}T}\sqrt{\frac{K}{m}}\right\}$$
(9)FC

$$Q_{\rm rot}^* = \operatorname{tr}\left\{\exp\left(-\frac{H}{k_B T}\right)\right\} \tag{10)}$$

ここで、m は質量、V は体積、I は慣性モーメント ( $I = \frac{\hbar}{4\pi Bc}$ )、n は量子数、tr はトレース、H は電場 - 双極子相互作用を含む回転系のハミルトニアンであ る。

最終的に分配関数を求めるには行列Hの固有値を 求める必要があるが、これは解析的に解くことは不可 能であり、数値計算により求める必要がある。実際に 300Kで分配関数を計算した結果を次式に示す。

$$\begin{split} &Q_{\rm rot,\,14}^{*}=2.\ 120\times 10^{10}\,({\rm for^{14}NH_3})\\ &Q_{\rm rot,\,15}^{*}=2.\ 126\times 10^{10}\,({\rm for^{15}NH_3}) \end{split} \tag{11)$\ensuremath{\mathfrak{R}}$}$$

本同位体分離メカニズム解明のためには、遷移速度 の絶対値よりもむしろ同位体間の速度比(k<sub>15</sub>/k<sub>14</sub>)が 重要であり、上記式を整理すると、質量数(m)に依 存しない共通項のほとんどは割り算で消えてしまうた め、最終的に(12)式のように表すことができる。

$$\frac{k_{15}}{k_{14}} = \frac{Q_{\text{rot, 15}}^{*} \exp\left[-\frac{\hbar}{k_{B}T}\sqrt{\frac{K}{m_{15}}}\right]}{m_{15}^{\frac{3}{2}}I_{15}} / \frac{Q_{\text{rot, 14}}^{*} \exp\left[-\frac{\hbar}{k_{B}T}\sqrt{\frac{K}{m_{14}}}\right]}{m_{14}^{\frac{3}{2}}I_{14}}$$
$$= \frac{2.126 \times 2.814}{2.120 \times 2.820} \frac{m_{15}^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{\hbar}{k_{B}T}\sqrt{\frac{K}{m_{15}}}\right]}{m_{14}^{\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{\hbar}{k_{B}T}\sqrt{\frac{K}{m_{14}}}\right]}$$
(12):rt)

最後の計算には、(11)式の値、及び  $I_{14}=2.814\times 10^{-47}$  [kg m<sup>2</sup>]、 $I_{15}=2.820\times 10^{-47}$ [kg m<sup>2</sup>] であることを用いた。

以上の議論より、最終的に速度比は次式のように表 すことができる。

$$\frac{k_{15}}{k_{14}} = \frac{f(m_{15})}{f(m_{14})}$$
(13)式  
ただし、

$$f(m) = m^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{\hbar}{2 k_B T} \sqrt{\frac{K}{m}}\right)$$
(14)

関数 f(m)を具体的にプロットすると図8のようになる。



図8 速度比に表れる関数 f(m)の形状

f(m)の形を見ればわかる通り、m→0 では指数関数 の項( $Q_{trans}^{*}$ の一部)、m→∞ではm<sup>-3/2</sup>の項( $Q_{trans}$ の 一部)の性質が表れていることがわかる。特に、対象 とする質量の領域( ${}^{44}$ NH<sub>3</sub>:17、 ${}^{15}$ NH<sub>3</sub>:18)では、m<sup>-3/2</sup> の影響によって単調減衰関数となっている。もともと m<sup>-3/2</sup>の項は、ケージ内での並進分配関数( $Q_{trans}$ )に 含まれる項であり、質量数の重い分子の方がより安定 なケージ内に多く留まろうとする性質を示している。 すなわち、質量数が重い同位体ほどケージ内に長く留 まり、隣のケージへ移動する確率が低くなる、という 性質をあらわしている。これは、本項前半で述べた平 衡分離型の同位体分離メカニズムを表しており、窓径 が大きな材料を用いる場合には、この効果が顕著とな ることが予想される。

速度比を温度 300 K において具体的に計算すると、

$$\frac{k_{15}}{k_{14}}\Big|_{T=300K} = 0.968 \tag{15}$$

となるため、<sup>15</sup>NH<sub>3</sub>の方が<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>にくらべ3.2% 遅く拡 散(逆に言えば、<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>が3.2% 早く拡散)すること になる。これは、単純な質量比の平方根(2.8%)よ りやや大きな値であり、この効果が同位体分離に対し てある程度の影響を与えていることがわかる。

#### 3. 窒素同位体分離

窒素の同位体は、天然には窒素14(<sup>14</sup>N、99.635 atom%)と窒素15(<sup>15</sup>N、0.365 atom%)の2種類が存 在する。このうち、<sup>15</sup>Nは、医療分野(トレーサー) や、原子力分野(窒化物燃料)などでのニーズがある。 窒素同位体分離方法としては、圧力スウィング吸着 (PSA)で知られる気相吸着法を採用し、試験は図

9 に示すベンチスケールプロセス試験装置にて実施 した。<sup>3</sup>



図9 ベンチスケールプロセス試験装置

本ベンチスケールプロセス試験装置は、主として原 料(NH<sub>3</sub>)供給用のブロワ、NH<sub>3</sub>吸着塔、NH<sub>3</sub>脱着用 真空ポンプから構成されており、バルブはシーケンス コントローラにより任意のモードでの開閉が可能であ る。吸着塔は内径 38 mm¢、層高 500 mm の 3 塔式縦 型固定床の構造とした。本試験では、10 vol%の NH<sub>3</sub> ガス(He バランス)を、熱処理を施した Na-A 型ゼ オライト約 120 gが充填された吸着塔に導き、吸着圧 力 120 kPa、再生圧力 2 kPa 以下で吸脱着操作を繰り 返すことで、<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>/<sup>15</sup>NH<sub>3</sub>分離を行った。NH<sub>3</sub>は、配 管をはじめ質量分析計のイオン化室等に付着する性質 を有するため、<sup>14</sup>NH<sub>3</sub>/<sup>15</sup>NH<sub>3</sub>分離後は NH<sub>3</sub>を NO に 転換し、NO の状態で質量分析計にて存在比を測定し た。本試験では濃縮パージ操作により共吸着した<sup>15</sup>NH<sub>3</sub> の損失低減を図った。

試験結果を図10に示す。流過率が小さくなると、 濃縮比が増大する傾向を確認することができ、流過率 が0.5%付近では製品同位体比として約2.7の結果を 得た。しかしながら、MDシミュレーション結果との この定量的な差の原因は不明であり、MDでは適切に 評価されていない何らかの効果により分離効果が高く なっている可能性はある。例えば Guillot らの量子力 学における経路積分の効果が同位体の拡散係数に影響 を及ぼすことを報告しており<sup>77</sup>、このような量子的な 効果が影響を与えている可能性もある。



#### 4. ホウ素同位体分離

ホウ素の同位体は、天然にはホウ素 10 (<sup>10</sup>B、19.9 atom%) とホウ素 11 (<sup>11</sup>B、80.1 atom%) の2種類が 存在する。このうち、<sup>10</sup>B は、中性子を吸収する性質 を有することから、医療分野(中性子捕捉療法向け) や、原子力分野(燃料輸送用キャスク)などでのニー ズがある。

ホウ素同位体分離方法としては、窒素と同様、圧力 スウィング吸着 (PSA) で知られる気相吸着法を採用 し、試験は図 11 に示す小型カラム試験装置にて実施 した。<sup>8)</sup>



図11 小型カラム試験装置

ここでは、低温に設定された吸着塔の中に、原料ガス(BF<sub>3</sub>)を流通させ、目的とする同位体(<sup>10</sup>B)を含

むガス分子を吸着させた後、吸着塔を減圧に導き、吸 着剤を再生する方法を取った。吸着剤は、ゼオライト 系のA型、X型、ペンタシル型等に関し、幅広くス クリーニングを行った。試験結果を図12に示す。BF。 の粒子径に近い細孔径を有する熱処理を施したペンタ シル型(シリカライト)が製品同位体比、吸着量とも に高く(流過率0.45%、-76℃時の製品同位体比: 0.987)、最適吸着剤であることがわかった。



#### 因12 小艺系向世界力雕码深

#### 5. 経済性評価

窒素同位体である<sup>15</sup>Nの場合を例として、生産規模 約6.5 ton/年/<sup>15</sup>N、製品<sup>15</sup>N純度99.9%-<sup>15</sup>Nで経済性 評価を行った結果<sup>30</sup>を紹介する。ここでは、建設費は<sup>15</sup>N 濃縮ユニットを中心としたユニット類を機器製作費と して、また、建屋、配管、弁、換気等を建屋付帯設備 費として、それぞれ類似設備実績をベースに試算した。 これに機器の開発、設計を加え、設備建設費を試算し たところ、約776億円となった。一方、運転維持費は 年間約37億円となった。設備の原価償却期間を10年 とすると、年間6.5 tonの<sup>15</sup>Nを濃縮生産するのに必 要な相当額は(年間運転維持費)+(設備建設費)/10 =約115億円となった。これより、<sup>15</sup>Nの価格は約 1760円/gとなり、現行の価格(数万円/g)に比べる と非常に魅力的な数値となった。

#### 6. まとめ

同位体分離技術の開発として、気相吸着法による同 位体分離を対象として、理論的なアプローチ及び実験 的な検証事例を紹介させて頂いた。同位体分離技術は、 今後の人類の未来を拓く技術の一つといっても過言で はなく、様々な分野での利用、応用が期待される。こ のためには、これまで各分野毎に専門的に行われてき た蛸壺的な研究開発ではなく、「同位体に関する研究」 として、異分野の有機的な融合展開が重要であり、今 後のブレークスルーを期待する。

#### 7. 謝辞

本研究に関し2013 年度吸着学会にて奨励賞を頂く ことができました。これも、吸着に関わる研究を行う きっかけを与えて頂いた東京大学名誉教授鈴木基之先 生及び東京大学教授迫田章義先生、また、本研究に対 しご指導、ご協力頂きました岡山大学教授河村雄行先 生、吸着技術工業(株)泉順様、長菱エンジニアリン グ(株)安武昭典様、同奥村稔哉様、日本原子力研究 開発機構岩井保則様、弊社、諸先輩方をはじめとする 皆様のおかげです。ここに謝意を表します。

#### [参考文献]

- 河井葉子,同位体分離・分析用低温プラズマイオン源の基礎的研究,東京工業大学附属図書館学位 論文データベース,甲第4555号(2000).
- 小野嘉夫,鈴木勲,吸着の科学と応用,講談社サイエンティフィク (2003).
- 3)気相吸着法による窒素同位体濃縮技術開発成果報告書 平成17年度文部科学省革新的原子カシステム技術開発公募事業,産業創造研究所(2006).
- 平尾一之、河村雄行、「パソコンによる材料設計」、 裳華房(1994).(岡山大学大学院環境生命科学研 究科環境科学専攻河村雄行研究室ホームページ http://kats-labo.jimdo.com/mxdorto-mxdtricl/)
- D.Frenkel and B.Smit, "Understanding Molecular Simulation, Academic Press (2002).
- 6) 佐藤伸, 化学動力学, 東京化学同人 (1995).
- 7) Guillot,B.and Guissani,Y., Quantum effects in simulated water by the Feynman-Hibbs approach, J.Chem.Phys. 108, 24 (1998).
- 8) 三菱重工業株式会社,同位体選択性吸着剤及び同 位体分離濃縮方法並びに同位体分離濃縮装置,特 許第4508716号(2010).



岡 伸樹 三菱重工業株式会社 技術統括本部 長崎研究所 主任

- 1995年3月
   東京大学大学院工学系研究科化学シス テム工学専攻修士課程修了

   1995年4月
   二茶季工業株式会社1社
- 1995年4月 三菱重工業株式会社入社

ホットトピックス Ъ

### 応力で変形する柔軟多孔性材料

# Elastic porous materials deformed by mechanical force

東北大学多元物質科学研究所 Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials

> Tohoku University 西原洋知 Hirotomo Nishihara

#### 1. はじめに

活性炭、ゼオライト、シリカゲル、メソポーラスシ リカ、多孔性金属錯体 (PCP もしくは MOF と呼ば れる)などの多孔性材料は、吸着剤、分離媒体、触媒 /担体および電極材料として様々な分野で利用されて おり、近年でも開発研究が活発になされている。多孔 性材料の性質を決定する因子の中でも最も重要と言え るのが細孔の大きさ、すなわち細孔径であり、これが 吸着性能、拡散係数、分子篩機能など主な物理的性質 を支配する。このため、"細孔径制御"は多孔性材料 の研究において常に最重要の課題の1つである。

"細孔径制御"は多くの場合、目標となる細孔径を 持つ材料を合成するか、もしくは後処理によって細孔 径を変化させることにより達成されてきた。例えば、 ゼオライトや多孔性金属錯体のような結晶性ミクロ ポーラス材料においては様々なタイプのものが精力的 に合成されており、ミクロ孔径の異なったもの、ミク ロ孔構造の次元性やその幾何学配置が異なるものなど 実に多様性に富んでいし1-3)、メソポーラスシリカや メソポーラス炭素などのメソポーラス材料においても 多種多様な細孔構造および細孔径をもつ材料がこれま でに合成されている。一方、後処理による細孔径制御 の例としては、化学蒸着法あるいは化学修飾による細 孔径の微小化や4-6)、化学エッチングによる細孔径の 拡張が挙げられる"。いずれにせよ、一般的には「細 孔径制御」という言葉は「狙った構造をもつ材料の調 製」とほぼ同義であることが多い。また、多くの多孔 性材料は「硬い」骨格により囲まれた「静的な」細孔 空間をもち、一旦作り上げた多孔性材料の細孔構造を 後から可逆的に変形させることは困難である。

このように一般的な「硬い」多孔性材料に対し、可 逆的に変形する「柔軟な」骨格をもつ多孔性材料も存 在する。例えば、ゲスト分子の包接/放出によって可 逆的に構造変化する多孔性金属錯体はよく知られてい るし<sup>8-11)</sup>、多孔性高分子<sup>12)</sup>、ある種の多孔性炭素<sup>13)</sup>など、 いくつかのナノポーラス材料においても同様の構造変 化が確認されている。このように「柔軟な」骨格を利 用すれば、従来とは異なり、一旦作り上げた多孔性材 料の細孔径を可逆的に制御できると期待される。しか しゲスト分子により細孔が拡張/収縮するタイプの材 料では、ゲスト分子を包接しないと細孔径が変化しな いため、自在に細孔径制御ができるとは言い難い。も しゲスト分子の存在に関係なく外部刺激によって細孔 径を制御することができれば、多孔性材料の吸着能力 や吸着特性を自在に制御できるようになる。夢のよう な話であるが、近年、光刺激に応答して細孔径が変化 する多孔性金属錯体が報告され<sup>14)</sup>、いよいよ新しい細 孔径制御の時代の幕が開きつつある。

#### 2. 応力で変形する柔軟多孔性材料の発案

ゲスト分子や光に応答して細孔構造を変化させる材 料は「柔軟な」多孔性材料と呼ばれているが、この柔 軟という言葉は「ゴムやバネのような機械的弾性」と いう意味とは少し異なる。一方で筆者らは、「もし本 当にゴムのように柔軟な多孔性材料が存在すれば面白 いのでは」と考えた。このような材料において期待さ れる吸着特性の変化を図1に示す。材料へ応力を印加 すると細孔は収縮し、それに伴い物理吸着ポテンシャ ルが増加するため吸着量が増加する(図1aから1b への変化)。さらなる圧縮では、分子篩効果により吸 着は抑止される(図1bから1cの変化)。応力を開 放すると、細孔および吸着量は初期状態に戻る(図1 c→1b→1aの変化)。従来の多孔性材料は非常に硬 いため、残念ながらこのような応力印加による可逆的 な細孔変形は極めて困難である。例えば、メソポーラ スシリカを5%変形させるのには12GPaもの圧力が 必要であるし<sup>15)</sup>、活性炭素繊維を2.8%変形させるに は 600 MPa の引張り応力が必要である<sup>16)</sup>。Fig. 1の アイデアを実現するには、ゴムのように柔らかい、極 めて柔軟な骨格からなる多孔性材料が必要となる。そ こで我々が着目したのがグラフェンである。





グラフェンは炭素六角網面から成るシート状物質で、 黒鉛等カーボン材料の基本構造単位である。グラフェ ンの構造を図2aに示す。1枚のグラフェンの厚さは 炭素原子1個分、僅か0.34nmであり、世界で最も 薄い物質としても知られている。グラフェンの引っ張 り強度は鋼鉄の約200倍と極めて大きく、なおかつ「曲 げ」に対しては柔軟であり可逆的に変形できる。した がって、強靭かつ柔軟なグラフェンから成る多孔性材 料を構築できれば、まるでスポンジを圧縮するが如く、 機械的応力により可逆的に細孔が変形すると考えられ る。例えば、単層カーボンナノチューブ(SWNT) は図2bに示すように弾性変形することが知られてい る。SWNTの半径方向のヤング率は、直径の増加と 共に指数関数的に減少する。例えば、直径の増加と 共に指数関数的に減少する。例えば、直径の63 nm のヤング率は18 GPa(コンクリートと同程度)であ るが、直径1.1 nmでは4 GPa(木材と同程度)まで 減少する<sup>18)</sup>。より直径が大きくなれば、さらに柔軟性 は増す。しかし、一般的にSWNT は両端が閉じてい るため内部空間が使えない。例え開口処理をしたとし ても、SWNT は不織布のように互いに絡まった状態 であるため、これを圧縮しても内部空間の変形は極め て不均一となる。そこで筆者らが着目したのが、次に 述べるゼオライト鋳型炭素である<sup>17)</sup>。



図2 (a)グラフェンの構造;(b)単層カーボンナノチューブを軸 方向に圧縮している様子

#### 3. ゼオライト鋳型炭素の柔軟性

ゼオライト鋳型炭素 (zeolite-templated carbon、 ZTC)は、ゼオライト細孔の中で炭素を成長させた 後にゼオライトを溶解除去することで得られる規則性 ミクロポーラスカーボンである<sup>19,20)</sup>。NaY ゼオライト を鋳型として合成した ZTC の構造モデル<sup>21)</sup>と走査型 電子顕微鏡 (SEM) 写真を図3a、bに示す。ゼオラ イト細孔空間は極めて狭いため、この内部で成長した 炭素は図3aに示すような湾曲したナノグラフェンと なり、これがゼオライトの規則細孔に沿ってネット ワーク状に連結することで ZTC 骨格を形成する。当 然、グラフェンの幅は NaY ゼオライトの細孔径(ウィ ンドが0.74nm、スーパーケージが1.3nm) より小 さい。すなわち、ZTCの骨格はグラフェンナノリボ ンから成るジャングルジム状格子と言い表すこともで きる。バルク的には、鋳型であるゼオライト粒子と全 く同じ形の粒子が得られ、今回用いたものは粒径およ そ200 nm である (図3b)。図3aの構造モデルから、 この炭素はいかにもバネのような弾性がありそうに思 える。

筆者らはまず、ZTCの弾性を他のミクロポーラス 材料である活性炭(日本エンバイロケミカルズ㈱、白 鷺P、図3c、d)および多孔性金属錯体ZIF-8(図 3e、f)と比較した。活性炭(以降、ACと表記する) は図3cに示すような、欠陥を多く含むグラフェン シートが乱雑に集合することで構成されている。粒径



図3 (a)ZTC の構造モデル;(b)ZTC の SEM 写真;(c)一般的な 活性炭の構造モデル;(d)活性炭(白鷺 P)の SEM 写真; (e)ZIF-8の構造モデル;(f)ZIF-8の SEM 写真(John Wiley and Sonsの許可を得て文献17より転載)

は 1 ~20  $\mu$ m である (図 3 d)。ZIF - 8 はゼオライト 似のモルフォロジーをもつ zeolitic imidazolate framework の一種であり、1.2 nm の球状細孔が規則 的に連結した構造をもつ。粒径は約 150 nm である(図 3 f)。ZIF - 8 は多孔性金属錯体の中でも柔らかい骨 格を持つことが知られている<sup>20</sup>。

これら多孔質材料の機械的特性は、水銀圧入により 評価した。水銀圧入法はメソーマクロ孔の分析手法と して知られているが、圧入の圧力が小さければ2nm 以下のミクロ孔内部に水銀が侵入することは無い。こ のため、粉末試料に静水圧を印加するための圧力媒体 として水銀を利用でき、粉末試料に対する応力 – 歪み 曲線が得られる。試料粉末を密閉チャンバーに入れ、 チャンバーを減圧後に水銀を導入し、水銀に印加した 応力(Stress)と、体積変化率( $V_{Hg}/V_0$ )を測定した<sup>IT)</sup>。 なお、 $V_{Hg}$ は応力印加中の体積、 $V_0$ は初期体積である。 結果を図4に示す。比較のため、ZTCの鋳型として 用いた NaY ゼオライト(Zeolite Y)の測定結果も合 わせて示す。図4には印加応力150 MPa までのデー タを示しているが、この領域では、水銀は約8.0 nm 以下の細孔には侵入できない。



図4 水銀ポロシメーターにより測定した、応力(Stress)に 対する体積変化率(V<sub>Bg</sub>/V<sub>0</sub>)の変化(John Wiley and Sons の許可を得て文献17より転載)

図4において、いずれの試料も低圧領域で大きく体 積変化しているが、これは粒子間隙への水銀の侵入に よるものである。このような急激な増加は20 MPa 以 下でほとんど飽和する。Zeolite Y、ZIF-8、ZTC は 純粋なミクロポーラス材料であるため、20 MPa 以上 の領域での体積変化は粒子の変形に対応した直線にな る。AC はメソ孔やマクロ孔を少し含むため、20 MPa 以上のデータはやや曲線になっている。60~150 MPa の範囲の傾きから圧縮率( $\beta$ )を求め、さらに $\beta$ の逆 数として体積弾性率( $\kappa$ )を求めた。各試料の $\beta$ と $\kappa$ を表1に示す。AC の $\kappa$ は1.5 GPa と小さいが、これ はメソ孔、マクロ孔の存在による過小評価のためであ る。Zeolite Y、ZIF-8の $\kappa$ はそれぞれ13 GPa、9.2 GPa であるのに対し、ZTC の $\kappa$ は僅か0.51 GPa と 一桁以上小さい。この値は、ポリスチレン( $\kappa$ =4 GPa) やポリメタクリル酸メチル( $\kappa$ =6 GPa)のようなポ リマーに比べても大幅に低く、ほぼゴムと同レベルと いう驚異的な柔らかさである。

表1 図4から計算した、各ミクロポーラス材料の圧縮率と体 積弾性率(John Wiley and Sons の許可を得て文献 17 より転載)

Sample	$\beta^{\scriptscriptstyle [a]}[Pa^{\scriptscriptstyle -1}]$	$\kappa^{\text{\tiny [b]}}[\text{GPa}]$
ZTC	$2.0 \times 10^{-9}$	0.51
AC	$6.5 \times 10^{-10}$	1.5
ZIF-8	$1.1 \times 10^{-10}$	9.2
Zeolite Y	7.7×10 <sup>-11</sup>	13

<sup>[a]</sup> Compressibility obtained from a stress-strain curve (at 60-150 MPa) measured with mercury as a mediator of force. <sup>[b]</sup> Bulk modulus calculated as a reciprocal of the compressibility.

#### 4. 応力変形によるガス吸着量の変化

ZTCの柔軟性が証明できたので、次に筆者らは実際にZTC に応力を印加して細孔径を微小化させた状態での in situ ガス吸着測定を実施した<sup>177</sup>。まず、粉末 試料を図 5 a に示す超硬合金型に入れ、圧縮/解放サ イクルを 10 回繰り返すことで粒子の配置を安定させ た。この間の応力 – 変位曲線の一例として、ZTC の データを図 6 a に示す。回数を繰り返すにつれ、粒子 配置が安定化して変化が小さくなり、9回目と 10回 目の圧縮の結果はほぼ一致していることがわかる。



図5 応力印加状態での in situ ガス吸着測定に用いた器具の概 略図;(a)試料層の粒子配置を安定化させるための超硬合 金型。圧縮中の応力-歪み曲線を測定した。試料層には ピンホールを通じて外部からガスを供給できる。(b)(a)の Metal bar を Metal screw に交換したもの。Metal screw を締め付けることで、試料層に一定応力を印加できる。 (c)ガラスセルに(b)で示した超硬合金型を入れた様子。ガ ラスセルをガス吸着装置に接続して吸着等温線を測定し た。(John Wiley and Sonsの許可を得て文献 17 より転載) E縮/解放サイクルを10回繰り返した後のAC、 ZIF-8、ZTCのX線回折(XRD)パターン、N<sub>2</sub>吸 脱着等温線、DFT法により計算した細孔径分布を図 6b、c、dにそれぞれ示す。図6bから、圧縮後にも ZIF-8は結晶構造を保っていることがわかる。ZTC は2 $\theta$ =6.3°にピークを示すが、これはゼオライトに 由来する長周期規則構造の存在を示している。ACは 規則性を持たないため、強いピークは示さない。図6 cから、いずれの試料もI型に近い等温線を示してい るが、ACは相対圧が0.3以上の領域でも緩やかな吸 着量の増加を示している。細孔径分布(図6d)から、 ZIF-8とZTCは1.2nmにシャープなピークをもつ ことがわかるが、ACの細孔径分布はZIF-8、ZTC に比べると分散している。AC、ZIF-8、ZTCのBET 比表面積はそれぞれ、1140、1490、3140 m<sup>2</sup>/g である。



 図6 (a)図5aに示す超硬合金型を用いて測定したZTCの応力 (Stress) - 変位(Displacement)曲線。変位の原点(0 mm)は圧縮前の試料層の高さである。圧縮/解放サイ クルは10回繰り返したが、ここには1、2、5、9、 10回目のデータを載せている。(b)、(c)、(d)はそれぞれ、 10回圧縮/解放サイクルを繰り返した後の各試料の XRDパターン、Ne吸脱着等温線(77K)、DFT法によ り計算した細孔径分布。(John Wiley and Sonsの許可を 得て文献17より転載)

各試料について、10回目の圧縮/解放の後、金属 棒(図5aのMetal bar)を、全く同じ長さの金属ねじ (図5bのMetal screw)と取り替え、ねじを締め付け ることで試料粉末に応力を印加した。金属棒による 10回目の圧縮時の応力-変位曲線に基づき、金属ね じの変位から、ねじ締め付けにより試料に印加される 応力を求めることができる。応力は69 MPa あるいは 135 MPa に調節した。その後、ねじで締め付けた試 料を金属型ごと図5cに示すガラス容器に入れ、自動 ガス吸着装置によりCO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>の吸着等温線を測定し た。

ZTC の CO<sub>2</sub> 吸着等温線(298 K)を図 7 a に示す。

応力印加前(0 MPa(I))に比べ、69 MPa、135 MPa と応力を印加すると明らかに CO2 吸着量が増加して いることがわかる。圧縮前、ZTCの細孔径は1.2nm であるが、69 MPa、135 MPa での圧縮時にはそれぞ れ1.0 nm、0.85 nm に微小化している<sup>17)</sup>。図7 a の結 果は、細孔径微小化によって物理吸着ポテンシャルが 増加し、CO2吸着量が増加したことを示している。す なわち、図1a→bに示した原理によるものであり、 当然と言えば当然の結果である。しかし筆者らが知る 限り、図7aの現象を実測データとして示した例は今 までに皆無である。これは、69~135 MPa 程度の比 較的小さい応力印加により有意に変形する多孔性材料 がこれまでに存在しなかったためである。さらに、応 力を完全に解放して再び測定を行うと(0 MPa(II))、 応力印加前の等温線と完全に一致する。すなわち、 ZTC は完全に元の構造に戻っている。AC(図7b)、 ZIF-8 (図7c) においても同様の測定を行ったが、 これらの材料では135 MPaの圧力を印加しても全く 等温線に変化は見られなかった。すなわち、細孔径は 全く微小化していない。これら比較実験からも明らか なように、ZTC は特異的に柔軟な多孔性材料であり、 その吸着特性は単に応力を印加するだけで変化させる ことができる。なお、ZTC において 273 K で同様の 測定を行い、吸着熱(Q)を求めた結果を図7dに示 す。応力を印加すると、吸着熱が確かに増加している ことがわかる。

ZTCへ応力を印加している最中の in situ 吸着等温 線測定は CH4 でも実施しており、CO2 の場合とほぼ 同じ結果が得られている<sup>17)</sup>。これは図1の原理を考え れば当然の結果であるが、「応力印加による吸着挙動 のコントロール」という新しい手法は物理吸着する分



図7 (a)応力印加前(0 MPa(I))、応力印加中(69 MPa および 135 MPa)、および応力解放後(0 MPa(II))のZTCのCO<sub>2</sub> 吸着等温線(298 K);(b、c)応力印加前(0 MPa)お よび印加中(135 MPa)の(b)ACと(c)ZTF-8のCO<sub>2</sub>吸着 等温線(298 K);(d)ZTCのCO<sub>2</sub>吸着熱(Q)への印加応 力の影響(John Wiley and Sonsの許可を得て文献17よ り転載)

子全般に適用できる。

#### 5. シミュレーションによる検討

図7に示した結果を更に検証するために、応力印加 状態におけるZTCのCO2吸着等温線の理論計算を 行った。まず、ZTCの平均構造モデル(図3a)を基 に、これを<001>方向へ88%および71%圧縮した モデルを構築した。これらの圧縮率は、実験における 値(69 MPaで85%および135 MPaで71%)とほぼ 同じである。さらに、reaction state summationポテ ンシャルを用いたモンテカルロシミュレーションによ り、圧縮後のモデルの構造緩和を行い<sup>23-25)</sup>、得られた 構造モデルへのCO2吸着等温線(298 K)をグランド カノニカルモンテカルロ法により計算した。



図8 (a)グランドカノニカルモンテカルロ法により計算した、 ZTC 平均構造モデル (Pristine)、88% 圧縮モデル、71% 圧縮モデルへの CO<sub>2</sub> 吸着等温線 (298 K); (b-d) 101.3 kPa における各モデルへの CO<sub>2</sub> 吸着のスナップショット (John Wiley and Sons の許可を得て文献 17 より転載)

得られた等温線と、各モデルへの CO2 吸着のスナッ プショット (@101.3 kPa) を図8に示す。Pristine の等温線(図8a)は、図7aの圧縮無し(0MPa(I)) の等温線とほぼ一致しており、シミュレーションは実 験を良好に再現できている。ところが、ZTCを88%、 71% 圧縮した際の CO2 吸着量の計算値(図8a) は実 測値(図7a)よりも大幅に大きく、実験値と合致し ないことがわかる。Pristine のシミュレーションが正 確であることを考えると、この不一致は実験側に問題 があるものと考えられる。図5b、cに示した吸着用 の金属型において、試料層にはピンホールを通じて CO<sub>2</sub>ガスが供給される。圧縮中は試料層中の粒子間隙 がほぼ無くなっているため、試料層は巨大な一塊のミ クロポーラスペレットとなっており内部の拡散抵抗は 非常に大きい。しかも、このペレットの外表面でピン ポールに接している面積は、僅か 0.012 cm<sup>2</sup> と極めて 小さい(ペレットの全外表面積の1.5%)。このため、 試料層内部の拡散には時間がかかり、図7aに示した 圧縮中の吸着等温線は実際には平衡に達していないも のと考えられる。図8aのシミュレーション結果は、 もし拡散抵抗の問題が無ければ応力印加により吸着量 はもっと大幅に増加することを示している。現在、こ

の問題を解消すべく、測定セルの改良を進めている。

#### 6. 最後に

活性炭、シリカゲル、ゼオライトなど従来から知ら れている多くの多孔性材料は「硬い」構造を持ち、一 旦合成した材料の細孔を可逆的に大きく変形させるこ とは不可能である。したがって、一旦合成した材料の 吸着挙動を変化させるには、吸着質の分圧(or 濃度) もしくは温度の2つの制御因子を変化させる他に手段 は無い。現在の多孔性材料の利用方法は、基本的にこ の原理に基づいている。

本稿で紹介した ZTC はゴムのように柔軟で可逆的 に細孔が弾性変形するため、応力を印加して細孔を変 形させることで、細孔の持つ機能を自在にコントロー ルできる。すなわち、温度、分圧(濃度)に加え、第 3の制御因子「応力印加」を手にしたことになる。こ の原理を発展させれば、従来の限界を超えた自由度で の、革新的な吸着挙動の制御が可能となるはずである。 現在、応力印加を利用した多孔性材料における「動的 な細孔作用」という新しい領域の開拓を目指した検討 を進めている。また同時に、ZTC 以外の柔軟多孔性 材料の探索や新材料の合成も進めている。

#### 謝 辞

本稿で述べた内容は、科学研究費補助金、JST「さ きがけ」からの援助により実施したものである。本稿 で紹介した研究は京都大学の宮原稔教授、田中秀樹講 師との共同研究による成果であり、両先生に深く感謝 申し上げる。また、所属研究室のメンバーおよび本研 究に携わった方々に改めて深く謝意を申し上げる。

#### [参考文献]

- 1) M. E. Davis, R. F. Lobo. Chem Mater 4, 756 (1992).
- 2) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro. Angew Chem Int Ed 43, 2334 (2004).
- 3) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi. *Nature* 402, 276 (1999).
- 4) T. Masuda, N. Fukumoto, M. Kitamura, S. R. Mukai, K. Hashimoto, T. Tanaka, et al. *Microporous Mesoporous Mater* 48, 239 (2001).
- 5) H. Nishihara, Y. Fukuraa, K. Inde, K. Tsuji, M. Takeuchi, T. Kyotani. *Carbon* **46**, 48 (2008).
- 6) T. Kyotani. Carbon 38, 269 (2000).
- 7) J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding. *Chem Rev* 69, 365 (1969).
- 8) G. Alberti, S. Murcia-Mascaros, R. Vivani. J Am Chem Soc 120, 9291 (1998).
- 9) L. Carlucci, G. Ciani, M. Moret, D. M. Proserpio, S. Rizzato. *Angew Chem Int Ed* **39**, 1506 (2000).
- C. J. Kepert, T. J. Prior, M. J. Rosseinsky. J Am Chem Soc 122, 5158 (2000).

- L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, J. M. Salas. J Am Chem Soc 123, 383 (2001).
- J. Weber, M. Antonietti, A. Thomas. *Macromolecules* 41, 2880 (2008).
- 13) K. Kamegawa, H. Yoshida. Carbon 35, 631 (1997).
- H. Sato, R. Matsuda, K. Sugimoto, M. Takata, S. Kitagawa. *Nat Mater* 9, 661 (2010).
- J. J. Wu, X. Y. Liu, S. H. Tolbert. J Phys Chem B 104, 11837 (2000).
- 16) T. A. Ezquerra, M. Garcia-Gutierrez, A. Nogales, M. Gomez, Applications of Synchrotron Light to Scattering and Diffraction in Materials and Life Sciences. Springer: Berlin, 2009.
- 17) M. Ito, H. Nishihara, K. Yamamoto, H. Itoi, H. Tanaka, A. Maki, et al. *Chem-Eur J* **19**, 13009 (2013).
- 18) Y. Umeno, T. Kitamura, A. Kushima. *Comp Mat Sci* 30, 283 (2004).
- 19) T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue, A. Tomita. *Chem Mater* 9, 609 (1997).
- 20) Z. X. Ma, T. Kyotani, A. Tomita. *Chem Commun* 2365 (2000).
- 21) H. Nishihara, Q. H. Yang, P. X. Hou, M. Unno, S. Yamauchi, R. Saito, et al. *Carbon* 47, 1220 (2009).
- 22) J. C. Tan, B. Civalleri, C. C. Lin, L. Valenzano, R. Galvelis, P. F. Chen, et al. *Phys Rev Lett* 108, 095502 (2012).
- 23) Y. F. Shi. J Chem Phys 128, 234707 (2008).
- 24) J. C. Palmer, J. D. Moore, J. K. Brennan, K. E. Gubbins. Adsorption 17, 189 (2011).
- 25) J. C. Palmer, J. D. Moore, T. J. Roussel, J. K. Brennan, K. E. Gubbins. *Phys Chem Chem Phys* 13, 3985 (2011).



西原洋知 東北大学 多元物質科学研究所 博士(工学)

- 2005年3月 京都大学工学研究科 博士後期課程修 了
   2005年4月 東北大学多元物質科学研究所 助手 (2007年より職名が助教に変更)
- 2011年8月 東北大学多元物質科学研究所 准教授
- 2013 年 10 月 JST さきがけ研究員(兼任)

現在に至る

### 第28回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

告

P

ф

日本吸着学会研究発表会は、吸着の基礎科学から応用技術にわたる最新の研究成果が討論される1年に一度の大 会です。今回は北海道で初めての開催となります。多数の皆様のご参加をお願い申し上げます。

**会**期:平成 26 年 10 月 23 日(木)、24 日(金)

Ъ

- 場:北海道大学フロンティア応用科学研究棟(〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目) 交通アクセスの詳細につきましては、北海道大学ホームページをご参照ください。 (http://www.hokudai.ac.jp/introduction/campus/campusmap/131113 sapporo-map.pdf) ※会場は現在建設中であるため、上記地図上に会場名の表記はまだありません。地図中央付近の国際 本部と北図書館の間の建物が会場です。
- 宿 泊:各自で手配をお願いいたします。JR 札幌駅周辺が便利です。
- 講演会場:北海道大学フロンティア応用科学研究棟 2Fレクチャーホール (口頭発表)および2Fホワイエ (ポ スター発表)
- **発表要領**:口頭発表:講演12分、質疑7分、交代1分。プロジェクター(Power Point)での発表をお願いしま す。
- ポスター発表:発表時間1時間30分。ポスターサイズは、横90cm程度、縦120cm程度。

会

発表申込:日本吸着学会のWebサイト(http://www.j-ad.org)よりお申込下さい(5月下旬開設予定)。

(ただし、Mac 版 Internet Explorer には対応しておりません。)

申し込みサイトへのアクセスにはユーザー名とパスワードの入力が必要です。以下に従って入力して ください。

#### ユーザー名:jsad

#### パスワード:gakkai28

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

- 要旨集原稿:A4版1ページに、講演題目、1行あけて所属(略称)、氏名(発表者に○)、1行あけて要旨を1行 あたり45字、1段送りで記載し、最下行に連絡先(TEL、FAX、E-mail)を記入してください。原 稿はE-mailの添付書類(MS Word 2000-2010、あるいは PDF 形式)として、下記実行委員会宛てお 送りください。なお、学会ホームページに原稿のテンプレート(MS Word 2003 形式)を用意します のでご利用ください(5月下旬準備予定)。参照できない場合には下記連絡先までお問い合わせくだ さい。
- **懇 親 会**:10月23日(木) 北海道大学生協北部食堂

(詳細は学会会場にてご案内いたします。)

参加登録費:予約登録(9月5日まで)

日本吸着学会・協賛学会会員:6,000円(官・学)、8,000円(産)、2,000円(学生) 非会員:8,000円(官・学)、10,000円(産)、2,000円(学生) 当日登録(9月6日以降) 日本吸着学会・協賛学会会員:8,000円(官・学)、10,000円(産)、4,000円(学生) 非会員:10,000円(官・学)、12,000円(産)、4,000円(学生) (要旨集のみ購入の場合は1冊3,000円)

懇親会費:予約参加(9月5日まで)

一般 6,000 円、学生 3,000 円

当日参加(9月6日以降)

一般 8,000 円、学生 5,000 円

- 参加予約申込:日本吸着学会のWebサイト(http://www.j-ad.org)よりお申込下さい(5月下旬準備予定)。(ただし、Mac版Internet Explorer には対応しておりません。)お申し込み後は速やかに予約参加登録費と 予約懇親会費を下記銀行口座にお振込みください。(振り込み手数料は各自ご負担ください。)
- **銀行口座**:北海道銀行 札幌駅北口支店、普通預金、口座番号 1217692

口座名義 第28回日本吸着学会研究発表会実行委員長 向井 紳

- **発表申込締切**: 平成 26 年 8 月 4 日(月)
- **要旨原稿締切**: 平成 26 年 9 月 5 日 金)
- 参加予約締切:平成26年9月5日金)
- 実行委員会(問い合わせ・連絡先):
   〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目
   北海道大学大学院工学研究院有機プロセス工学部門 向井 紳
   E-mail: adsorption28@gmail.com、TEL:011-706-6590

### 第23回吸着シンポジウム(吸着夏の学校)開催のお知らせ

吸着分野で活躍する若手研究者の研究活動の活性化と相互の交流を目的として、吸着シンポジウム(吸着夏の学 校)を1泊2日の合宿形式で開催します。シンポジウムは、5件の依頼講演と有志の若手研究者によるショートプ レゼンテーションから構成されます。依頼講演(基礎技術講習・研究トピック講演)では、第一線でご活躍の講師 陣による吸着関連の基礎から応用展開まで幅広い講演を予定しています。また、特別講演では、産学の研究開発の 現場を熟知した講師による俯瞰的な講演を通じて、若手研究者の目指すべき研究者・技術者像について考えてみた いと思います。残暑厳しい長良川の畔で熱いディスカッションを交わし、参加者相互のつながりを強める会にした いと考えています。大学院生、ポスドクを含む大学、研究機関、企業の研究者、技術者の方のご参加をお待ちして おります(参加はどなたでも歓迎です)。

**会期**: 2014 年 9 月 11 日(木)~12 日(金) 会場:長良川スポーツプラザ(岐阜県岐阜市) http://www.nagara-sportsplaza.jp

#### スケジュール(予定):

9月11日(木)

13:30 集合

・基礎技術講習①	ガス吸着現象の基礎とポロシティー評価				
	加納 博文 先生(千葉大学)				
·基礎技術講習②	スイング法吸着分離の原理-PSA、TSA、SMB·				
	広瀬 勉 先生 (吸着の研究舎)				
・研究トピック講演①	多孔性配位高分子(MOF/PCP)の科学と実際				
	松田 亮太郎 先生(京都大学)				
・若手有志発表					
・特別講演	企業における研究開発の苦難と喜び				

企業における研究開発の苦難と喜び

角谷 賢二 先生 (関西大学学長室シニア URA・

元 日立マクセル取締役 CTO)

#### <懇親会>

9月12日金)

・研究トピック講演② 吸着法を用いた CO<sub>2</sub>の分離・回収技術 井上 宏志 先生(西部技研)

 ・若手有志発表 13:00(予定) 昼食後 解散

参加費(宿泊費・食費込み):学生(吸着学会会員・非会員不問)5,000円 一般(吸着学会会員、維持会員企業の方)15,000円 一般(非会員)20,000円

#### 定員:30名

宿泊は、基本的に男女別の相部屋です。個室等をご希望の場合はご相談ください。

#### 若手研究発表:

若手(大学院生、ポスドクを含む大学、研究機関、企業の主に20~30代の方々)によるオーラルプレゼンテーションを募集します。学会ではありませんので、研究成果だけでなく、行き当たっている問題や解釈の難しい結果など、自由に発表・議論していただいて結構です。発表時間はディスカッションを含めて20-30分程度を予定しています。なお、発表者につきましては、参加者からの発表希望をもとに実行委員長が決定いたしますのでご了承ください。

#### 参加申込方法:

下記の参加者情報をご記入の上、件名を『吸着シンポジウム参加申込』として、実行委員長宛に Email でお申し 込みください。

#### 参加者情報:

- 1. 氏名(ふりがな)
- 2. 所属(学生の方は研究室名まで記載)
- 3. 学年(学生のみ)
- 4. オーラルプレゼンテーション(若手発表)希望の有無
- 5. 性別
- 6. 連絡先(Email アドレス、電話番号)
- 7. 学生・正会員・維持会員・非会員(該当するものを残してください)
- 8. 年齢

参加申込締切:7月31日(木)

問い合わせ先:実行委員長 大久保 貴広(岡山大学) Email: ohkubo@okayama-u.ac.jp

詳細はホームページ(http://www-j-ad.org/) でご案内する予定です。最新の情報はホームページにてご確認ください。

# 関連学会のお知らせ

φ

ф

### 第52回炭素材料夏季セミナー(仙台市・秋保温泉)

- 主催:炭素材料学会炭素材料夏季セミナー実行委員会
- 共催:ナノマクロ物質・デバイス・システム創製アライアンスプロジェクト
- **協 賛**:日本吸着学会、電気化学会、日本化学会、応用物理学会、

日本セラミックス協会(予定)、化学工学会(予定)(順不同)

- **日**時:平成26年8月25日(月)午後 ~ 8月26日(火)
- 会場:仙台秋保温泉岩沼屋(〒982-0241 宮城県仙台市太白区秋保町湯元字薬師107) 送迎バスあり<12:00 仙台駅東口集合(予定)>
- **定**員:60名

Ъ

内 容:研究講演会、企業による研究トピックスおよび会社紹介、学生によるポスター発表、懇親会

#### 1. プログラム

#### (1) 基調講演

- 金子 克美 先生(信州大学 環境・エネルギー材料科学研究所 特別特任教授)
- 「分子からのカーボンの魅力」
- 京谷 隆 先生 (東北大学 多元物質科学研究所 教授)
- 「炭素材料研究の醍醐味と面白さ」
- 原 亨和 先生(東京工業大学 応用セラミックス研究所 教授)
- 「低環境負荷カーボン固体酸触媒」

招待講演(5~6件予定)

気鋭の若手研究者による最新の炭素材料関連研究(下記 WEB サイトで講演者情報を随時更新)

http://www.tanso.org/contents/event/seminar/summer-seminar52.html

- (2) 企業の研究トピックスと会社紹介
- (3) 学生によるポスター発表優秀な発表に対してポスター賞を授与します。奮ってご参加下さい。
- (4) 懇親会・自由討論会

#### 2. 参加費

日本吸着学会員(協賛学会)・炭素材料学会・その他協賛学会員・アライアンス関係者\*25,000円、 学生15,000円、炭素材料学会賛助会員・協賛法人会員30,000円、非会員35,000円

(宿泊費・食費込み)

\*北海道大電子研、東北大多元研、東工大資源研、阪大産研、九州大先導研の関係者が対象

#### 3. 申し込み方法

WEB上の手続きによる申し込みをお願いいたします。詳細については、炭素材料学会 HP(http://www.tanso.org /contents/event/seminar/summer-seminar52.html) にてお知らせいたします。受付開始は6月上旬予定です。

#### 4. 参加申込締切日

平成26年7月18日(金)。ただし、定員になり次第申し込みを締め切ります。

#### 5. その他

クールビズ推奨の世情を鑑み、またリラックスした雰囲気のセミナーにしたいため、是非とも普段着での参加を お願いいたします。

■参加申込に関するお問合せはこちら 炭素材料夏季セミナーヘルプデスク

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

# 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 26 年 4 月現在、50 音順)

(株)アドール 大阪ガス(株) オルガノ(株) カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社 ㈱キャタラー クラレケミカル(株) 興研(株) システムエンジサービス(株) (株)西部技研 谷口商会(株) 月島環境エンジニアリング(株) 東京ガス(株) 東洋紡績(株) 日本たばこ産業(株) 富士シリシア化学(株) マイクロメリティックスジャパン合同会社 ミドリ安全(株) ローム・アンド・ハース・ジャパン(株)

(株)エア・ウォーター総合開発研究所 大阪ガスケミカル(株)
カルゴンカーボンジャパン(株)
(株)キャタラー
栗田工業(株)
(株)重松製作所
水 ing 株式会社(株)
大陽日酸(株)
千代田化工建設(株)
帝人ファーマ(株)
南人ファーマ(株)
日本エンバイロケミカルズ(株)
日本ベル(株)
フタムラ化学(株)
三菱重工業(株)
ユニオン昭和(株) Þ

ф

### ・・・・・・・・事務局移転のお知らせ・・・・・

平成23年4月より3年間、金沢大学理工研究域機会工学系内におかれておりました本会事務局が、平成26年4月より下記に移転しました。3年間、学会運営と管理につきまして、児玉昭雄先生には大変なご尽力を賜りました。会員の皆様と共に心より感謝申し上げます。

新事務局は信州大学理学部化学科内におかれ、飯山拓先生が担当されます。新体制におきましても学会 運営に変わらぬご支援を賜りますよう、会員の皆様にお願い申し上げます。

尚、新事務局の連絡先は下記の通りです。

#### 新事務局

Ъ

〒390-8621 長野県松本市旭3-1-1 信州大学理学部 化学科 内 連絡担当 飯山 拓 Tel:0263-37-2469 Fax:0263-37-2559 E-mail:info@j-ad.org

#### 編集委員

委員長 森		森口	勇	(長崎大学)			
委	員	瓜田	幸幾	(長崎大学)	田中	秀樹	(京都大学)
		大場	友則	(千葉大学)	宮部	寛志	(立教大学)
		岡	伸樹	(三菱重工業株式会社)	三輪	聡志	(栗田工業株式会社)
		神田	英輝	(名古屋大学)	山崎	誠志	(静岡理工科大学)

(五十音順)

#### Adsorption News Vol.28 No.1 (2014) 通卷 No. 108 2014 年 4 月 30 日発行

事務局 〒390-8621 長野県松本市旭3-1-1 信州大学理学部 化学科 内 Tel:0263-37-2469 Fax:0263-37-2559 E-mail:info@j-ad.org

編 集 瓜田 幸幾 (長崎大学)

Tel & Fax : 095-819-2668 E-mail: urita@nagasaki-u.ac.jp

- 日本吸着学会ホームページ http://www.j-ad.org/
- 印刷 〒850-0875 長崎県長崎市栄町6-23 株式会社昭和堂 Tel:095-821-1234 Fax:095-823-8740

General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd) Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University 3-1-1, Asahi, Matsumoto, Nagano 390-8621, JAPAN Tel: +81-263-37-2469 Fax: +81-263-37-2559 E-mail: info@j-ad.org

#### Editorial Chairman

Professor Isamu MORIGUCHI

Graduate School of Engineering, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, JAPAN

Tel & Fax : +81-95-819-2669 E-mail: mrgch@nagasaki-u.ac.jp

#### Editor

Koki URITA, Nagasaki University Tel & Fax : +81-95-819-2668 E-mail: urita@nagasaki-u.ac.jp