

# Adsorption News

Vol. 28, No. 4 (January 2015)

通巻 No.111

## 目 次

- 巻頭言..... 2  
維持会員の役割 佐藤 克昭
- 平成 26 年度日本吸着学会学会賞 ..... 3
- 研究ハイライト..... 6  
基材に担持した AIPO 型ゼオライトの  
水蒸気吸着挙動解明 岡本 久美子
- 技術ハイライト.....12  
安定固化可能なCs及びSr選択性吸着剤の実用化技術開発  
松倉 実
- ホットトピックス.....17  
吸着・吸蔵物質の磁気共鳴観察を活用した  
炭素材料の内部細孔解析 後藤 和馬
- 第 24 回日本吸着学会吸着シンポジウム開催報告 .....25  
遠藤 明
- 第 28 回日本吸着学会研究発表会開催報告 .....26  
向井 紳
- 第 28 回日本吸着学会ポスター賞 .....28
- 会告.....31  
日本吸着学会国際交流スカラーシップについて  
日本吸着学会大学院生研究奨励賞について  
平成 27 年度日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領
- 関連学会のお知らせ.....34
- 追悼記事.....39  
鈴木喬先生のご逝去を悼んで
- 維持会員一覧.....39

日本吸着学会  
The Japan Society on Adsorption

## 巻 頭 言

### 維持会員の役割



水ing株式会社 佐藤 克昭

「荷が重い話だな。」昨年8月に編集委員長である長崎大の森口先生より巻頭言執筆の依頼を頂いた際の率直な感想です。しかしながら、2013年度より維持会員枠で理事の末席に名を連ねている身分、多少なりともご協力せねばとの思いで、学会の高名な諸先輩方を前に僣越ながら勇気を振り絞って筆を取った次第です。

振り返れば大学・大学院時代の研究が、小生が吸着技術と関わりを持つきっかけでした。化学的性質が類似した希土類元素群の高速分離を達成するため、ダイナミックイオン交換クロマトグラフ法を検討。具体的には移動相にイオンペア試薬として1-オクタンスルホン酸ナトリウムを添加、固定相である化学結合型シリカ充填剤へ動的に吸着させることで擬似イオン交換体を形成、これに希土類元素群との錯形成能に差異のあるキレート薬剤（グリコール酸等）の濃度勾配分離を併せ、30分以内での希土類元素群の分離手法を確立することができました。大学院修了後しばらくは、希土類磁石等の開発ならびに電子顕微鏡等による材料評価に携わったため、吸着技術の世界とは距離を置いていました。そんな折の1995年冬、研究室のOB会の席で今でも頭が上がらない先輩からのお誘いを受け、現在の水処理や環境浄化を生業とするに至りました。商売代えをした当時は、水道分野では東京都や大阪府の大都市圏で粒状活性炭（生物活性炭）処理施設が順次建設・導入され、廃棄物処理分野では都市ごみ焼却施設でのダイオキシン排出抑制に関する法規制が検討された頃で、環境分野全般での活性炭需要が特に伸びていった時期と重なったことも小生にとって幸いでした。

前置きが長くなりましたが、活性炭を始めとする吸着剤を利用した吸着技術・プロセスは、環境分野においても欠くべからず存在であることは改めて言うまでもありません。特に水処理において吸着処理は、“高度処理”として位置付けられると共に、汚染物質や有害物質そのものを確実に除去できる優れた処理プロセスで、最後の砦とも言われる所以です。しかしながら、水道分野を例に挙げれば、2012年5月の利根川水系ホルムアルデヒド水質事故対応に端を発した各方面での検討の中で、原因物質となったヘキサメチレンテトラミン等、活性炭処理を含めた従来の浄水処理では対応が困難な物質が抽出されています。また福島第一原

発の事故では、半減期の長い放射性セシウムが土壌等濁質中の粘土質に強く吸着される性質を持っていたため、幸いにして凝集沈殿と急速ろ過の通常処理で対応できたものの、一歩間違えれば東北や関東では飲料水や生活水が確保できない事態となった可能性があります。何れにしてもほぼ完成されたとされる浄水処理技術においても、吸着剤やプロセス開発の余地はまだあるということでしょう。

ようやく今回の本題について。限られた研究開発費の中で基礎的研究の優先順位が如何しても低くなってしまいう企業側としては、学会での大学や公的研究機関からの最新理論や知見の報告・発表は、非常に有益なものです。裏を返せば企業側即ち維持会員は、感性を研ぎアンテナを高くして、優れた基礎的研究あるいは吸着剤を見出し、その実用化へ向けての知恵出しやプロセス開発を担う役割を求められているのでしょう。

なお昨年の第28回研究発表会では、実行委員長である北大の向井先生等のご英断により、維持会員1社につき3名の参加登録費が無料となりました。そして本年の第29回以降、維持会員へのプレゼンスとして正式に運用されます。前々回の巻頭言で豊橋技科大の松本先生からのお叱りもありましたが、維持会員は研究発表会への積極的参加と共に、新たな吸着剤やプロセス開発とその成果の発表に向けて、これまで以上に研鑽を積んでいかねばならないと改めて思うところです。

佐藤克昭

水ing株式会社 薬品技術センター環境薬品技術室 室長

略歴 1991年3月 千葉大学工学部工業化学科 卒業  
1993年3月 千葉大学大学院工学研究科 工業化学専攻 修了  
1993年4月 信越化学株式会社 入社  
1996年4月 株式会社荏原製作所 入社  
2009年4月 荏原エンジニアリングサービス株式会社 転籍  
2011年4月 水ing株式会社に社名変更  
2013年4月より現職

# 平成 26 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 26 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 28 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

田門 肇 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：メソ細孔性炭素の創製と構造制御に関する研究

田門氏は、ミクロ細孔性炭素と比較して細孔内での物質移動が速いため吸着材、触媒担体、電極材料等としての利用が期待されているメソ細孔性炭素について、ゾル-ゲル重合によるメソ細孔性炭素の合成、および固体廃棄物からのメソ細孔性活性炭の新規作製法の開発に関して一連の研究を実施してきた。レゾルシノールとホルムアルデヒドのゾル-ゲル重合により合成した湿潤ゲルを、超臨界乾燥あるいは凍結乾燥後に不活性雰囲気中で炭素化する方法により、メソ細孔性カーボンゲルを作製し、原料溶液の触媒濃度によってカーボンゲルのメソ細孔特性を制御できることを実証した。特に凍結乾燥を用いれば、超臨界乾燥により作製されるカーボンエアロゲルに匹敵する特異なメソ細孔特性をもつカーボンクライオゲルを作製できることを初めて明らかにした点は高く評価されている。また、逆相乳化重合を用いて微粒子状カーボンゲルを、一方向凍結を利用してマイクロハニカム状カーボンゲルを作製し、カーボンゲルのモルフォロジーをも制御できることを明らかにした。さらに、電気二重層キャパシタ、リチウムイオン電池、クロマト分離、ケギン型のヘテロポリ酸の担体へのカーボンゲルの利用に関しても興味深い知見が得られている。また、水蒸気賦活前処理として、原料に安価な金属塩を混合し、得られた炭化物の酸処理によって金属塩を溶出させる簡便な方法を新たに提案した。本法を適用すれば、ゴミ固形燃料、コーヒー豆抽出残渣、廃タイヤ、乳酸発酵残渣、廃ペットボトルから、メソ細孔性が高く、分子サイズの大きな物質の吸着に適した活性炭を作製できることを見出した。よって、吸着学会学術賞を授与するにふさわしいものである。



寺岡 靖剛 氏 (九州大学大学院総合理工学研究院)

受賞対象研究：複合金属酸化物材料によるガス分離およびその応用に関する開発研究

寺岡氏は、ランタン、ストロンチウムおよび鉄やコバルトなどの遷移金属を含む複合酸化物が、電子伝導性とイオン電導性を併せ持ついわゆる混合伝導性と呼ばれる性質により、顕著な酸素透過性を示すことを見出し、これを世界に先駆けて報告した。また、電子ブロッキングという独自の手法により、そのメカニズムを明らかにした。この発見は、気液平衡や吸着などを利用する他の酸素分離法とは異なり、一段の操作により純粋な酸素が得られる方法として注目を集める一方、天然ガスの部分酸化反応等の膜型反応器への応用研究への展開が多く研究者に



よってなされ、米国エネルギー省のプロジェクトと日本のプロジェクトの基礎となり、混合伝導性酸素分離・メンブレンリアクターという研究分野として今なお発展を続けている。さらにこの発見は、現在、環境負荷の小さい発電手法として注目を集める固体酸化燃料電池（SOFC）に生かされており、現在、市販が開始されている SOFC には、本研究で見いだされた材料が空気極材料として用いられている。ここに見いだされた高い混合伝導性とその学術的知見は、燃料電池用電極や酸素分離膜等の次世代エネルギー技術の礎を築いた先駆的な研究である。よって、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）

近藤 篤 氏（東京農工大学大学院工学研究院）

受賞対象研究：柔軟性無機－有機ハイブリット材料の合成と吸着に関する研究



近藤氏は、ある種の細孔性配位高分子（PCP/MOF）が示す、低圧領域ではほとんど吸着せず、ある圧力になると突如として吸着するという“ゲート吸着”に着目し、このような物性を示す材料の合成探索、構造評価、吸着メカニズム解明や応用展開に向けた基礎的な研究を行ってきた。その結果、金属イオン、有機配位子、対陰イオンといった構成要素を変えた一連の二次元層状 PCP が、ゲート吸着を示すことを明らかにした。これら構成要素を変えることでゲート吸着圧力が変化すること、対陰イオンを変えることで細孔構造を制御できることを見出した。また、ゲート現象は二次元層状物質だけではなく一次元鎖状集積構造体でも発現することを見出すとともに、ゲート吸着が PCP/MOF の構造柔軟性に起因していることを in situ XRD 測定により明らかにした。

さらに CO<sub>2</sub> の吸着／分離特性や吸着速度において、ある 2 次元層状 PCP がゼオライトと同等以上の性能を示すことを明らかにしたり、N ドナー型有機配位子を用いた二次元層状 PCP の物理的層剥離による細孔性ナノシートを世界に先駆けて創製したりしている。このようにゲート吸着を示す PCP/MOF に関する研究を精力的に展開してきたことが認められる。よって、吸着学会奨励賞を授与するにふさわしいものである。

森貞 真太郎 氏 (佐賀大学大学院工学系研究科循環物質化学専攻)

受賞対象研究：機能性高分子を利用した液相吸着剤の開発



森貞氏は、天然系および合成系の高分子を利用し、金属イオンや芳香族化合物といった分子サイズから、ナノ粒子やタンパク質のようなコロイドサイズまで、様々な吸着質を対象とした液相吸着剤の開発を行っている。天然由来高分子の一つであるタンニンからなるゲル吸着剤（タンニンゲル）を用いた一連の研究では、種々の金属に対する高い配位能を有している上、C、O、Hのみからなる低環境負荷型の金属吸着剤であるタンニンゲルを用い、強酸性溶液中からのPt (IV) やPd (II)、Rh (III) といった貴金属イオンの吸着挙動を検討し、タンニンゲルによる貴金属イオンの吸着は、金属錯体の配位子とタンニンゲル中のヒドロキシル基との間で配位子置換反応が起こり、金属イオン-タンニンゲル錯体が形成されることで起こることを明らかとした。さらに、タンニンゲルにアミノ基やチオシアン酸イオンを修飾することで、その吸着性能を大幅に向上させることに成功している。また、タンニンゲルがリンやホウ素の吸着剤としても有望であることも明らかにしている。感温性高分子吸着剤による温度スイング吸着の研究では、水溶液中において温度により可逆的にその性質を変化させる感温性高分子を利用した吸着剤の開発に取り組み、代表的な感温性高分子であるPoly (N-isopropylacrylamide) (PNIPA) を利用することで、タンパク質やPt ナノ粒子、Pd (II) の温度スイング吸着を可能とする感温性吸着剤の開発に成功している。また疎水性芳香族化合物の温度スイング吸着において、両性高分子電解質ゲルを用いることで、NIPA ゲルへの吸着とは反対の吸着温度依存性（常温吸着／高温脱着）を実現することに成功した。よって、吸着学会奨励賞を授与するにふさわしいものである。



平成 26 年度日本吸着学会学会賞授賞式風景

# 研究ハイライト

## 基材に担持した AIPO 型ゼオライトの水蒸気吸脱着挙動解明

### Study of Water Vapor Adsorption-Desorption behavior of AIPO type zeolite supported in the matrix

三菱化学ハイテクニカ株式会社  
上越テクノセンター  
Mitsubishi Chemical High-Technica Corporation  
Joetsu Techno Center

岡本 久美子  
Kumiko Okamoto

#### 1. はじめに

快適な生活を創出するには、温調と調湿の同時制御が必要である。また作業空間における除湿需要は、今後も拡大が見込まれている。かかる状況の中、デシカント除湿空調システムは、低温熱源での駆動が可能になれば、省エネルギーと環境の質的向上を両立できる技術であり、研究開発が盛んに行われている。システムの主要部材であるデシカントロータに担持される固体吸着材としては、従来から多用されるシリカゲルや Y 型ゼオライト、活性炭に加え、近年では稚内層珪質頁岩などの天然鉱物利用も提案され<sup>1-2)</sup>多様化している。中でも低温熱源で再生可能な水蒸気吸着材として合成された AIPO 型ゼオライトの AQSOA-Z01、AQSOA-Z02、AQSOA-Z05（商品名：AQSOA®アクソア®、以下 Z01、Z02、Z05 とする。）は、図1に示すように、相対蒸気圧が 0.1、0.2、0.3 付近で平衡吸着量が急激に増加および最大化する特異な S 字型の吸着等温線を示す<sup>3)</sup>。また、他の材料にはない大きな温度依存性も示す<sup>4)</sup>。この特徴から、狭い相対蒸気圧範囲内でも大きな静的吸着量を有し、システムの低温駆動や小型化に有効な吸着材である。

そこで、この AQSOA® を担持したデシカントロータの設計指針や操作指針の構築を目指し、その根幹である物質移動現象の把握のためにロータ小片の様々な湿度スイング時の吸脱着量変化を重量法により測定し、水蒸気吸脱着速度を導き、速度論的考察を行った。

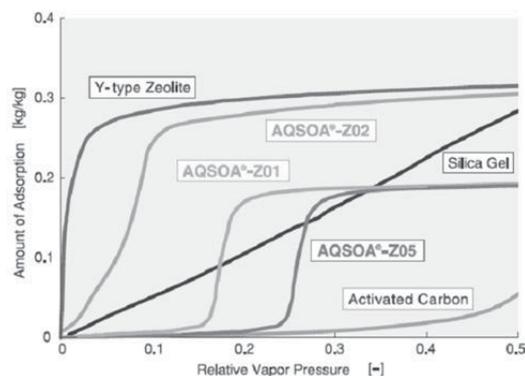


図1 吸着等温線 (25℃)

#### 2. 湿度スイング実験

図2と図3に湿度スイング操作を行う実験装置を示す。デシカント空調機と同様に大気圧下、かつガス流通状態での吸脱着の動的挙動を調べるため、熱重量分析装置 (TGA-50、島津製作所株) に、絶対湿度を制御できる水蒸気発生機能を付与した。重量測定部では、試料が入った天秤セルに、流量計 (SEC-E 40 株堀場エステック) により窒素を毎分 160 ml で流した。水蒸気発生には、恒温槽 (DKN 302 ヤマト科学株) 内に設置した水バブラーを用いた。恒温槽温度と水バブラーへの供給ガス量を制御して試料へ任意量の水分を供給することができる。この方式では、温度 5 ~ 60℃、相対湿度 0 ~ 95% の広範囲の供給ガス制御が可能である。配管はφ1/8 ~ 1/16 インチを用い、死容積を極力小さくした。これらにより、試料のない状態で周期運転した場合に生じる重量変動を、実吸着重量の 0.2% 以下に抑えた。

吸着過程と脱着過程は、水バブラー流通の窒素とバブラー不通の窒素とを、任意の周期で交互に供給し、デシカント空調システムと同様に、吸着用ガスと脱着用ガスをパルス波形で試料に与えることが可能である。試料の温度は、熱重量分析装置の炉の温度により任意に設定可能である。系内の結露を防止するために、実験系全体を囲いで覆い、その内側は白熱球の照射により設定温度に保った。

#### 3. デシカントロータの材料構成

吸着材 Z02 と無機結合材となるシリカゲルとを含浸固着したセラミック紙片にて、材料構成比の影響を検討した。吸湿材料を無機結合材により基材に担持させるデシカントロータについて、吸湿材料と吸湿材にもなり得る無機結合材の構成比率と、水蒸気の吸脱着挙動の関係把握することで、ロータ製造および設計

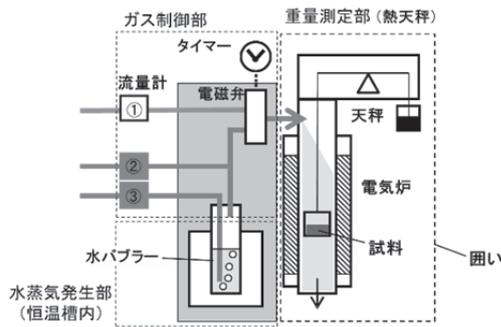


図2 湿度スイング装置の概略図

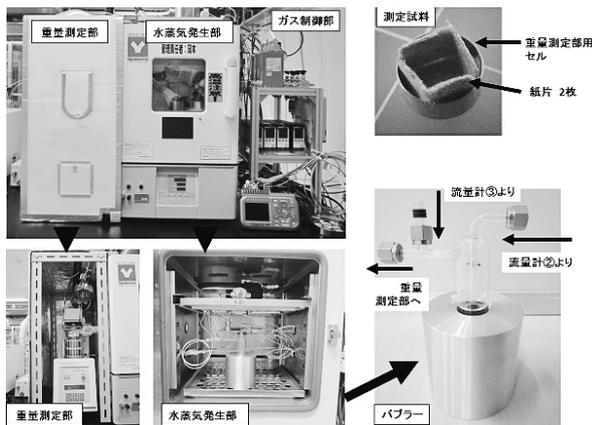


図3 装置の外観と Z02 を担持した紙片試料

の最適化、数値計算の高精度化、除湿性能の向上につながる知見の提供を目指すものである。

### 3.1 実験試料

測定試料は、厚さ 0.18 mm のセラミック繊維からなる紙に、吸着材 Z02 と無機結合材シリカゾルを混ぜたスラリーを含浸し、乾燥後に 650°C で焼成して得た。Z02 とシリカゾルの固形重量比は Z02 が 0 から 95 wt% までの 6 種とし、湿度スイング実験には、縦 4 mm 横 7 mm の大きさの試料 2 枚を用いた。試料サイズの一例を示すと、厚さ 0.28 mm、表面積は 2 枚合計  $3.4 \times 10^{-5} \text{m}^2$ 、体積は  $1.6 \times 10^{-8} \text{m}^3$  であり、比表面積  $a$  は  $2.2 \times 10^3 \text{m}^2/\text{m}^3$  となる。乾燥重量は、150°C 定常状態での重量とした。図 3 中に天秤セルに設置した試料の様子を示す。

### 3.2 平衡吸着量比較

各試料の 35°C での吸着等温線と、構成材料の吸着等温線を図 4、図 5 に示す。ここで、無機結合材としたシリカゲルの等温線は、Z02 が 0% (無機結合材 100%) の等温線とセラミック繊維紙 (基材: matrix) の等温線の差分である。複合材での吸着等温線は、構

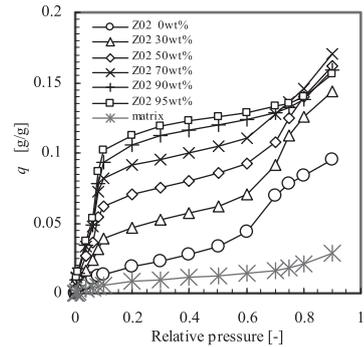


図4 紙片試料の吸着等温線 (35°C)

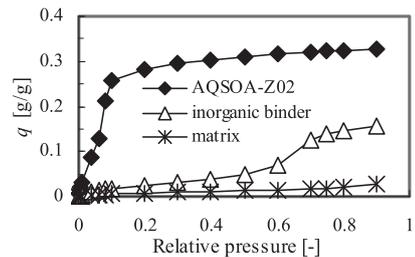


図5 各構成材料の吸着等温線 (35°C)

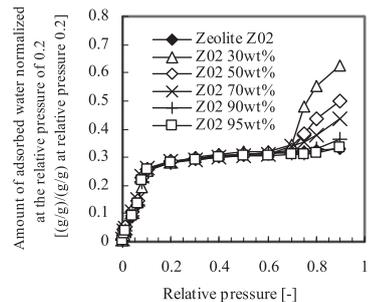


図6 算出された試料中の Z02 の吸着等温線の形状比較

成材料の吸着量の加成性が成立することを仮定した。図 6 では、各試料の平衡吸着量から、基材と、構成比率相当のシリカゲルの平衡吸着量を差し引き、残りを Z02 自体の吸着量とした。相対圧 0.2 での吸着量を  $0.28 \text{g/g}$  に揃え、Z02 単体の等温線と形状比較をした。その結果、相対圧 0.6 付近までは、Z02 と各試料がよく一致し、吸着材、結合材と基材の各平衡吸着量成分による加算が可能と言える。相対圧 0.7 以上の高湿域では、Z02 単体にはない吸着量増加が認められた。つまり、高湿域では加成性が成立しない。また、結合材の含有比率増大に従い高湿域での吸着量が大きくなる。この原因として、試料のマクロ孔の存在量の違いが考えられる。

### 3.3 細孔分布比較

ここで、構成比が Z02=30、50、70 wt% の 3 種類の紙片について、気体吸着法で得た細孔分布を図 7 に

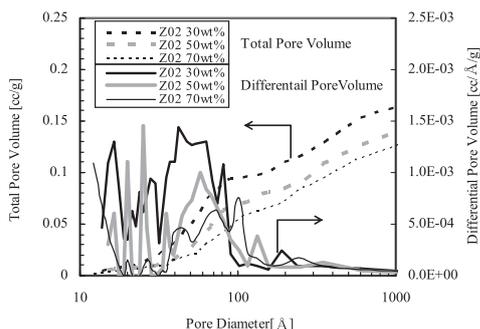


図7 紙片試料の細孔分布

示す。測定は、Quantachrome(社)Autosorb-1を用いて、BJH法による解析<sup>5)</sup>を行った。20~100Å(2~10nm)径での細孔容積に試料間の相違が見られ、Z02が30%の紙片の細孔容積がもっとも大きい。水の分子径が3Å弱<sup>6)</sup>であることから、吸着質の分子径の10~30倍であり、メソ孔からマクロ孔に分類される細孔径であった<sup>7)</sup>。また、細孔容積の順列と図6の高湿側の縦軸の順列と合致した。

つまり、吸湿材料の構成比率は、メソ孔やマクロ孔の存在量の違いの要因となること、吸着性能の加成性では説明できない要素の原因になりうること、が考えられる。マクロ孔は、粒子間の隙間と、シリカ粒子の凝集を経てなる三次元構造体に変化していることも考えられる<sup>8-11)</sup>。

この加成性を不成立にする成分の解明には更なる検討を要するものの、試料の物性としては、高湿域では構成材料の吸着量加成性が成立しないことが明確となった。

### 3.4 湿度スイング操作における吸着量と速度

図8に、湿度スイング運転時の吸着量変化を示す。条件は温度35℃、湿度スイングは相対圧0と0.75、半サイクルは1800sである。本実験では、2回以上測定を行い、再現性を確認している。

吸着量 $q$  [g/g]は吸着時間1800sで全ての試料が図4に示す相対圧0.75での平衡吸着量にほぼ達した。脱着操作では1800sでは平衡吸着量に未達であり、特にZ02が多い場合に顕著である。Z02はシリカゲルよりも同一吸着量に対する吸着熱が大きく<sup>12)</sup>、Z02の水蒸気脱着に要する熱量を、本運転では供給できていないことが原因である。

図9は吸着開始及び脱着開始から360sまでの吸脱着速度 $dq/dt$ の経時変化を示した。 $dq/dt$ は、吸着及び脱着開始直後に最大となり、経過時間とともに低

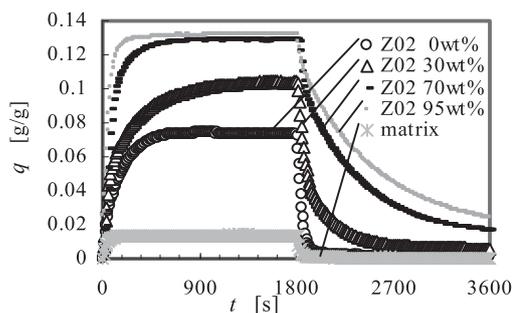


図8 Z02紙片の吸着量の時間変化

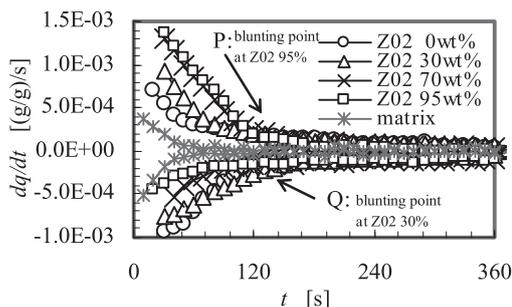


図9 吸脱着速度の時間変化

下した。吸着速度が大きいのはZ02が多い時、脱着速度が大きいのは、Z02が少ない時であり、本実験条件では、吸着速度の方が脱着速度より大きかった。吸脱着過程における速度変化の違いは、吸着材成分の構成比に依存することがわかる。また、速度の変化の仕方が大きく変わる点(図9のP点、Q点)があった。

### 3.5 LDFモデルによる解析

湿度スイング操作による吸脱着速度 $dq/dt$ を、(1)式の線形推進力(LDF; Linear Driving Force)モデルにより表現することを試みる。 $k$  [m/s]は総括物質移動係数、 $a$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]は試料の比表面積、 $q^*$  [g/g]は平衡吸着量である。

$$\frac{\partial q}{\partial t} = ka(q^* - q) \quad (1)$$

図10に本運転における、吸着推進力 $q^* - q$ と速度 $dq/dt$ の関係を、吸着と脱着の過程毎に、吸脱着開始後500sまで示す。平衡吸着量 $q^*$ は、図4の相対圧0.75での吸着量を採用した。LDFモデルに従うとするならば、吸着推進力 $q^* - q$ と速度 $dq/dt$ は線形比例するが、実験結果からは、次のような特徴が見られた。

第一に、材料構成比率が同じであっても、吸着と脱着の両過程で、傾きと速度の値が異なった。

第二に、吸着材の構成比に従い、吸着と脱着の両過

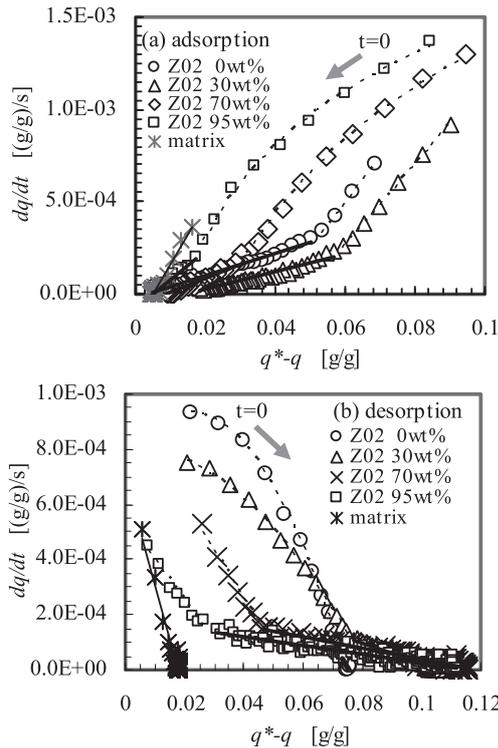


図10 吸着推進力  $q^*-q$  と吸着速度  $dq/dt$  の関係

程で、吸着推進力と速度の関係が大きく異なった。

第三に、吸着と脱着の両過程で、後述する一部を除けば、ある吸着推進力で傾きが変わるものの、その前後とも吸着推進力と速度は線形関係にあった。

第四に、吸着と脱着の両過程において、速度と吸着推進力が非線形関係になる場合がある。吸着材を担持していない基材だけの吸着速度は、図10に示す通り、全推進力領域で直線であり、線形関係が変化する境界推進力は存在しなかった。

試料毎に、ある推進力  $q^*-q$  を境にして、推進力と速度の関係が変化するが、その境の吸着量を、境界吸着量とし、吸着過程でのそれを  $q_1$  (○印)、脱着過程では  $q_2$  (△印) として、吸着等温線と重ね、図11を得た。 $q_1$  は吸着等温線の水平部位のほぼ中央部分の相対圧 0.3~0.4 の中にあり、Z02 の構成比増大、もしくは吸着量増大に従い、やや低相対圧側に移行する傾向が見られた。 $q_2$  は Z02 の増加に伴い高湿側に移行すること、各試料の吸着等温線の水平部位の低湿側に相当することがわかる。吸着等温線の特徴的 S 字曲線は、Z02 由来していることから、 $q_2$  は Z02 の構成比率に関係すると考える。

#### 4. デシカントロータの微分吸着熱の実測

図12に、Z02のデシカントロータの微分吸着熱と

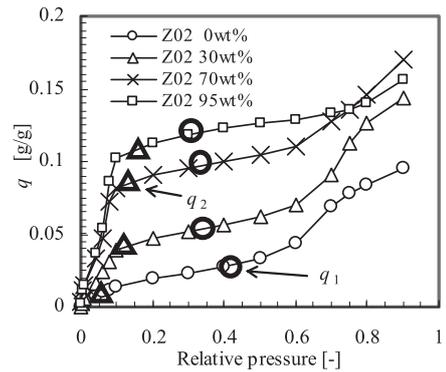


図11 境界吸着量  $q_1$ 、 $q_2$  の吸着等温線上の位置

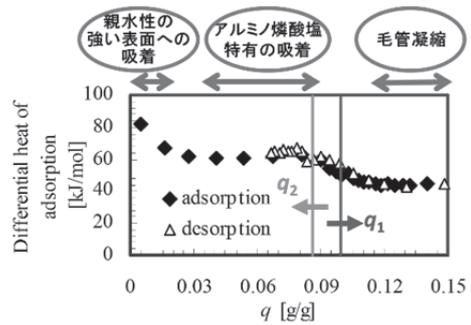


図12 微分吸着熱と吸着量の関係

吸着現象の支配因子を示す。吸着量-吸着熱同時測定装置(株東京理工)を用いて25℃にて測定を行った。この試料のZ02の構成比率は前項の紙片試料のZ02構成比70%に相当する。この構成比率の時の境界吸着量  $q_1=0.098 \text{ g/g}$  と  $q_2=0.085 \text{ g/g}$  を、図12の吸着熱挙動と比較すると、アルミノ磷酸塩特有の物理吸着<sup>12)</sup>の終点が  $q_2$  とほぼ合致する。毛管凝縮の始まりが  $q_1$  とほぼ合致する。吸着水が増加する吸着過程では、物理吸着から毛管凝縮へ移行が始まり、ほぼ毛管凝縮が支配的吸着機構へ変化した時に、吸着速度が変化する。脱着過程の場合、吸着水の減少に従い、毛管凝縮による吸着水がほぼなくなり、細孔内吸着水を脱着する段階へ移行する時に、あるいは、細孔内吸着水の中でも、多分子層吸着水へと移行する時<sup>7)</sup>に速度変化がおきる。

つまり、吸着メカニズムの変化に伴って、速度の変化の仕方が変わる点が発現し、吸着時と脱着時でも、それぞれ異なる速度変化が生じ、境界吸着量が異なると考えられる。

#### 5. デシカントロータの小片での湿度スイング操作

図13に示す実際のZ01とZ02のデシカントロータから得た小片試料を用いて、湿度スイング操作を行った。運転条件の相違点は次の通りである。

- ①スイング周期(Z 01 は 3600 s、Z 02 は 1800 s)
- ②湿度スイング幅(Z 01 は 0.85/0、Z 02 は 0.9/0)
- ③温度条件(Z 01 は 25、30、35℃、Z 02 は 30、35、45℃)

図 14 に、長周期の湿度スイング運転での吸着量と吸着速度の時間変化を示す。Z 01 試料は脱着操作（絶対湿度ゼロのキャリアガス流通）で、ほぼ、完全脱着に達する。Z 01 が、酸点を持たないゼオライト骨格であり<sup>4)</sup>、疎水性のため相対圧 0.2 付近で急激に吸着量を増す、すなわち低温で脱着しやすいこと、酸点に水が吸着する化学吸着が少なく、吸着エネルギーが小さいことによる。吸脱着速度の経時変化では Z 01、Z 02 とともに温度が高い時には、初期脱着速度は大きいものの、即座に速度が小さくなり、図 9 でも取り上げた速度が変化する P 点と Q 点が存在した。

図 10 と同様に、ロータ小片の場合の推進力  $q^*-q$  と速度  $dq/dt$  の関係を図 15 に示す。吸着と脱着の両過程で、境界吸着量  $q_1$  と  $q_2$  が存在し、それは温度依存性を有する。脱着過程の場合は、Z 01、Z 02 とともに脱着開始から非線形関係をもって、脱着が進み、 $q_2$  に達し、線形関係に変わる。これらの結果から、AQSOA<sup>®</sup> デシカントロータの湿度スイングによる局所的動的挙動は、先に検討した紙片の場合と定性的によく一致することがわかった。

## 6. まとめ

### 6.1 吸脱着速度

AQSOA<sup>®</sup> デシカントロータにおける水蒸気吸脱着速度  $dq/dt$  は、次の通り整理できる。

- ①吸着速度  $dq/dt$  は少なくとも温度と吸着量の関数で表される。
- ②吸着速度  $dq/dt$  を表す関数は、吸着と脱着の各過程で、かつ境界吸着量の前後で異なる。

すなわち、本研究の湿度スイング操作においては、速度  $dq/dt$  を表現するには、図 16 に示すように、少なくとも、次の 4 つの場合分けを要する。

- (1) 吸着過程で吸着量の関係が  $q < q_1$  のとき
- (2) 吸着過程で吸着量の関係が  $q > q_1$  のとき
- (3) 脱着過程で吸着量の関係が  $q < q_2$  のとき
- (4) 脱着過程で吸着量の関係が  $q > q_2$  のとき

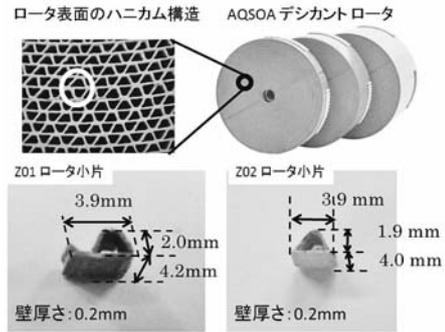
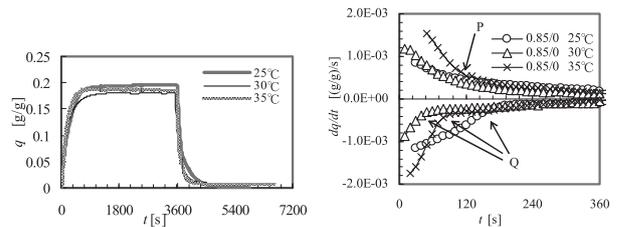
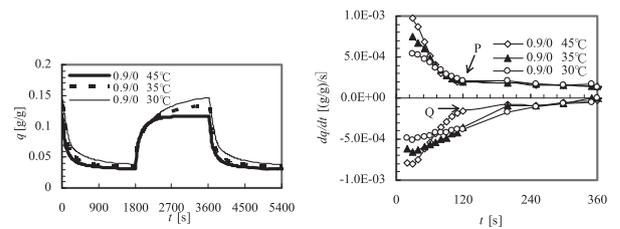


図 13 デシカントロータの小片試料

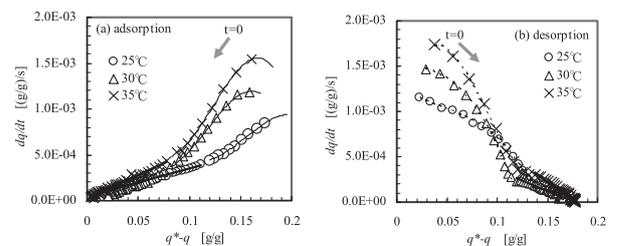


(a) The small piece of the AQSOA-Z 01 honeycomb

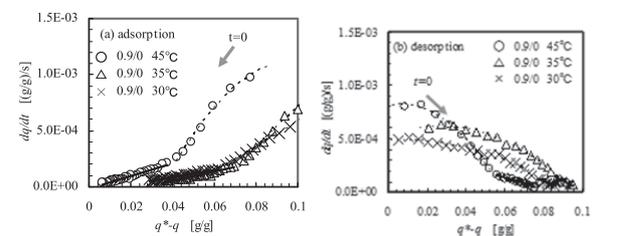


(b) The small piece of the AQSOA-Z 02 honeycomb

図 14 デシカントロータ小片の吸着量  $q$  と速度  $dq/dt$  の時間変化



(a) The small piece of the AQSOA-Z 01 honeycomb



(b) The small piece of the AQSOA-Z 02 honeycomb

図 15 デシカントロータ小片の湿度スイング操作での吸着推進力  $q^*-q$  と吸着速度  $dq/dt$  の関係

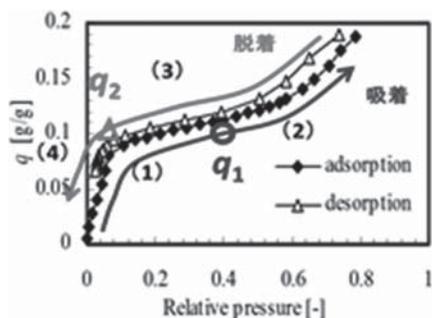


図 16 Z02 デシカントロータの吸着等温線の境界吸着量前後の 4 つの場合分け

## 6.2 LDF モデルの適用

LDF モデルを仮定し、実験より得た速度  $dq/dt$  と吸着推進力  $q^* - q$  の関係から総括物質移動係数  $k$  を求めたところ、次の結果を得た。

③  $k$  は、温度だけでなく吸着量にも依存する。

④ 図 16 の 4 つの場合分けをすることで、物質移動係数を一定とした LDF モデルで表現できる場合がある。しかし、境界吸着量に達する吸脱着操作では、LDF モデルで表現できない吸着量領域が現れる。

## 6.3 境界吸着量

吸脱着速度の表現には、境界吸着量  $q_1$ 、 $q_2$  の把握が不可欠であり、次の通り整理できる。

⑤ AQSOA<sup>®</sup>-Z01 または Z02 のデシカントロータが示す S 字型吸着等温線上において、 $q_1$  は、平衡吸着量が急増する等温線部分の崖上の若干高湿側にあり、 $q_2$  は、崖の上端にある。

⑥  $q_1$ 、 $q_2$  は吸着材の種類やデシカントロータの材料構成比率に依存する。

## 7. 今後の展望

本研究成果の工学的有用性を考えてみる。例えば吸脱着速度  $dq/dt$  と吸着推進力  $q^* - q$  の関係が非線形であっても、前述のように吸着量領域を区切って、それぞれの領域内で線形関係を仮定して総括物質移動係数  $k$  を与えれば、数値計算の信頼性は向上する。多くの数値計算が、吸着・脱着の過程に関係なく一定の物質移動係数を与えていることに比べれば、より実際に近い表現方法である。また、提案した「4 つの場合分け」は、ロータ制作後に把握する吸着等温線から推定できる境界吸着量を利用すれば、比較的簡便に用いることができる。

すなわち、複合材であるデシカントロータの設計やシステムの操作の最適化は、これまで実証実験に頼るしかなかったが、ここで得た知見を考慮することで数値計算の実用性が高まり、迅速な研究開発につながると確信する。また、本研究で得たデシカントロータ内の物質移動機構に関する手掛かりは、AQSOA<sup>®</sup>シリーズだけでなく、無機結合材を利用するデシカントロータ、あるいは吸着素子における物質移動現象の理解にも有用と考えている。

## [参考文献]

- 1) 外川純也ら：冷空論、26(4)、173 (2009).
- 2) 中村沙耶ら：冷空論、26(4)、181 (2009).
- 3) 三菱樹脂(株)：AQSOA カタログ AQSOA ハニカムロータ AQSOA 塗布型熱交換器 (2011. 3)
- 4) 垣内博行ら：化学工学論文集、31(5)、361(2005)
- 5) 近藤精一、石川達雄、安部郁夫：吸着の科学：p. 64、丸善(株)、東京 (2009)
- 6) 久保亮五、長倉三郎、井口洋夫、江沢洋、理化学辞典第 4 版、p. 1256、岩波書店、東京 (1989)
- 7) 化学工学会分離プロセス部会：分離プロセス工学の基礎：pp 128-131、朝倉書店、東京 (2009)
- 8) スノーテックス コロイダルシリカ：日産化学工業(株)、(2010)
- 9) LUDOX コロイダルシリカ：丸和物産(株)
- 10) カタロイド S コロイダルシリカ：触媒化成工業(株)
- 11) 吉田弘之監修：「多孔質吸着材ハンドブック」、p. 159、フジテクノシステム、東京 (2005)。
- 12) 垣内博行ら：化学工学論文集、31(4)、273(2005)



岡本久美子

三菱化学ハイテクニカ株式会社  
上越テクノセンター AQSOA 製造課

1998 年 3 月 東北大学大学院工学研究科  
博士課程前期 修了

1998 年 4 月 三菱化学株式会社入社

2012 年 3 月 金沢大学大学院自然科学研究科システム創成科学博士課程後期修了

# 技術ハイライト

## 安定固化可能な Cs 及び Sr 選択性 吸着剤の実用化技術開発

Development of stably solifiable adsorbent  
which simultaneously removes radioactive  
Cesium and Strontium

ユニオン昭和株式会社 市場開発部  
UNION SHOWA K.K.  
New Market Development Dept.

松倉 実  
Minoru Matsukura

### 1. はじめに

東日本大震災による福島第一原子力発電所事故では事故直後に海水が炉心冷却水として原子炉内に注入され、また、津波により建屋内に大量の海水が流入したため、現在問題となっている高放射能汚染水は、主に放射性セシウム (Cs) や放射性ストロンチウム (Sr) を含む塩水系となっており、1979年3月に発生したスリーマイル島事故での淡水系と異なる。そのため、カルシウム (Ca) やマグネシウム (Mg) 等の干渉物質の共存下で、Cs や Sr 等の放射性核種を選択的に吸着除去できる剤が求められている。また処理しなければならない汚染水の量や核種の多さもあり、スリーマイル事故に比べより困難な状況である。スリーマイル島事故では、Cs 吸着剤として UOP 社製ゼオライト (IONSIV IE-96) が、Sr 吸着剤として UOP 社製ゼオライト (IONSIV A-51) が実際に使用された。この他に (IONSIV IE-95) 等の使用も検討されたと聞いている。福島第一原子力発電所事故発生当初には、Sr 処理は行わず、Cs のみを処理したが、Cs の選択的

分離には当初キュリオン社のゼオライトやアレバ社のフェロシアン化物が使用された。その後、東芝のセシウム吸着装置 (SARRY システム) には UOP 社のゼオライト (IONSIV IE-96) と共により高性能の UOP 社シリコチタネート (IONSIV IE-911) が投入された。上述したフェロシアン化物を使用したアレバシステムでは、放射性 Cs を吸着した使用済みフェロシアン化物スラッジの長期安定保管が問題となっており、本稿ではその保管方法についても触れている。

現在、Cs 除去は一段落し、難易度の高い塩水中の Sr 除去に焦点が移ってきている。Sr 除去については、淡水系の米国スリーマイル島では、UOP 社のゼオライト (IONSIV A-51) が効果を発揮したが、海水系の福島の汚染水には対応できず、効率的な Sr 除去剤が求められている。また、Cs を処理した汚染水は 50 万トン程度ありタンクに貯蔵されているが、2015年3月末までにタンク内の Cs 以外の多核種処理の完了が求められている。多核種除去設備として 3 システム (ALPS、HERO、増設 ALPS) が稼働しており、新たに開発された Sr 吸着剤が活躍している。本稿では Sr 除去剤を中心とした当社の各種除染剤の開発を紹介する。

### 2. A-51 JHP の開発と改良及び量産<sup>1)</sup>

ゼオライトにイオン交換能力がある事は広く知られている。洗剤にゼオライトを混ぜて水に溶けている Ca や Mg をイオン交換で捕集して水を軟化し、洗浄力を高める洗剤用ビルダーとして応用されている。また、ゼオライトは一般的なイオン交換樹脂の 2~10 倍以上のイオン交換容量があることも大きな魅力であり、ゼオライトの種類によりそのイオン交換の能力・選択性が異なる (図 2)。例えば、福島の汚染水対策で使用されている IE-96 と呼ばれるチャバサイト型ゼオライトの選択性は、Cs>K>Na>Li の順序であり、Cs

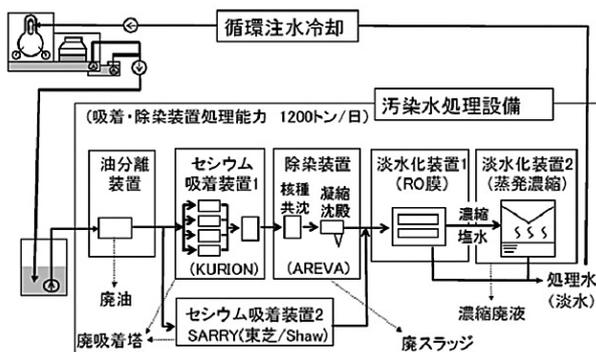


図1 循環注水冷却システム概略図

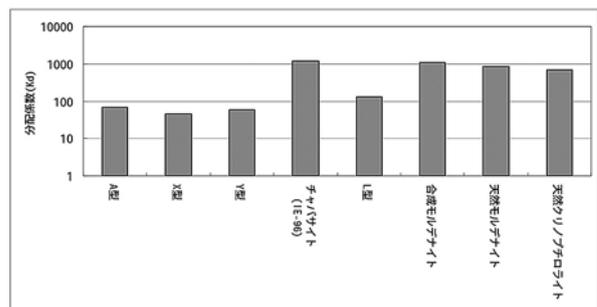


図2 各種ゼオライトのCs吸着性能の比較 (海水系)

**Sr吸着用日本製  
A-51JとA-51JHP(ハイパフォーマンス)の開発  
＜混合溶液(模擬汚染水)に対するSrの吸着データ＞**

混合溶液(模擬汚染水)の化学組成(地下水混入を想定):  
Na濃度 0.008221401 M, K濃度 0.000255754 M, Mg濃度 0.001151789 M,  
Ca濃度 0.000299401 M, Cs濃度: 1 ppm, Sr濃度: 0.2 ppm

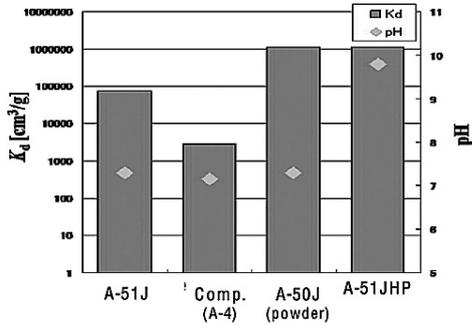


図3 A-51J、A-51JHPの吸着性能

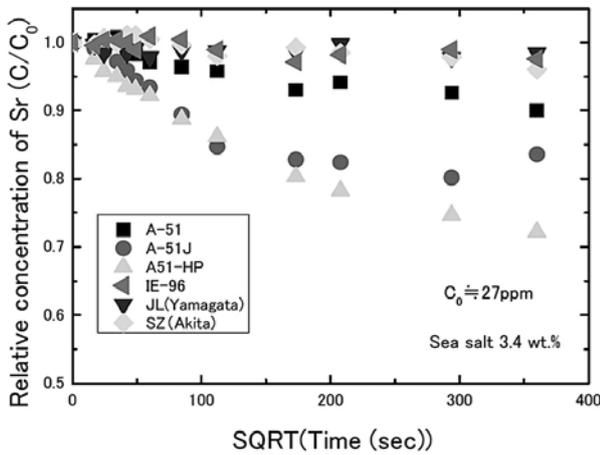


図4 海水系での各吸着剤のSr吸着特性 (CRIEPI)

に対して選択吸着性が高く、またA-51に代表されるA型ゼオライトは、 $\text{Sr} > \text{Ca} > \text{Na} > \text{Mg}$ とSrの選択吸着性が高い。

当社で開発したSr除染用ゼオライトA-51J (Japan)、A-51JHP (Japan High Performance)は、UOP社ゼオライトA-51をベース剤とし、その吸着性能を高め、海水系でも効果が発揮できるようにした改良品である。共同研究先の東北大学の三村教授にA-51JのSr吸着の評価を依頼した処、図3に示したように、A-51Jの分配係数( $K_d$ ,  $\text{cm}^3/\text{g}$ )は $10^5$ と高く、UOP社や他社品の $K_d$ 値が $10^3$ 程度であるのに対し、選択性が高く、差別化された製品となっている。しかし、ゼオライト粉末と比較すると分配係数、吸着速度が共に低くなっている。バインダーを含有する成形体はゼオライト含有量100%の粉末に対し、分配係数、吸着速度で劣るのは自明だが、東北大学と共同でその差をつめる方法を模索した結果、成形体を高ゼオライト化すれば汚染水とゼオライトの接触効率が向上

**Sr吸着性能**

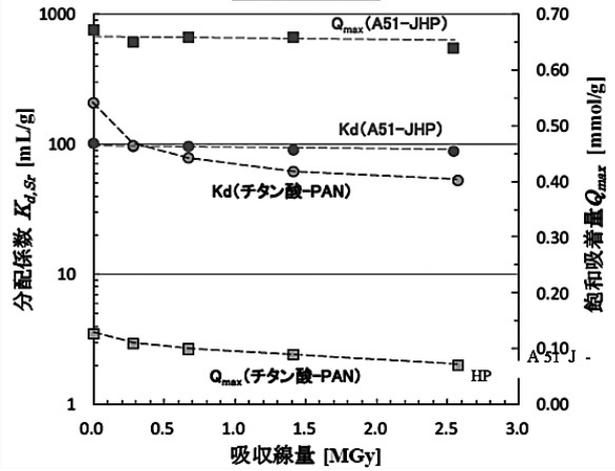


図5 耐放射線性(γ線照射試験)結果(東北大学/JAEA)

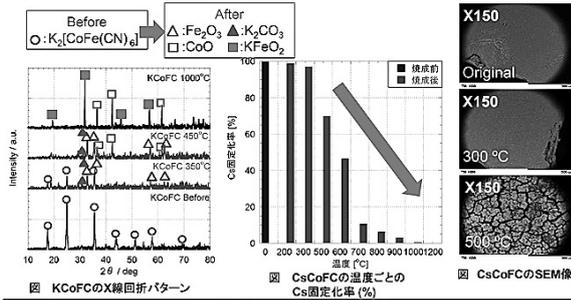
するのではないかと考え、高ゼオライト化品を試作した。その結果、 $K_d$ 値は $10^5$ から $10^6$ へと向上し、粉末に匹敵する分配係数、吸着速度が得られた。この評価結果をもとに、自社製A-51Jを高ゼオライト化し、ゼオライト成形体でありながら、塩水中でも有効な、粉末と同等のSr分配係数、吸着速度をもつA-51JHPを開発した。

当社は四日市工場に高ゼオライト化設備を設置しており、本設備によりA-51JHPの生産を行っている。A-51JHPは優れたSr吸着性能を発揮するゼオライトとして広く認知されており、2014年秋の原子力学会で、電力中央研究所(CRIEPI)がA-51J、A-51JHPは海水中でもSr吸着性能が高いとの評価結果を発表している(図4)。図5に、東北大学/JAEAで行われた、耐放射線性(γ線照射試験)結果を示す。A-51JHPは同図で比較しているチタン酸-PANとは異なり、吸収線量の増加による $K_d$ (分配係数)、 $Q_{\text{max}}$ (吸着容量)の低下が殆ど見られず、A-51JHPが耐放射線性を有することが確認されている(図5)。

**3. フェロシアン化物の安定保管<sup>2-4)</sup>**

フェロシアン化物は、Csに優れた選択性があり、福島原発事故の汚染水処理装置として最初に稼働したフランス/アレバ社システムでCs除去剤として採用された。フェロシアン化物吸着材を汚染水に投入して攪拌すると、イオン交換反応により放射性Csがフェロシアン化物に取り込まれる。ここに有機沈殿剤を添加すると、汚染水は浄化された水と、放射性物質を高濃度を含むフェロシアン化物の沈殿とに分離される。

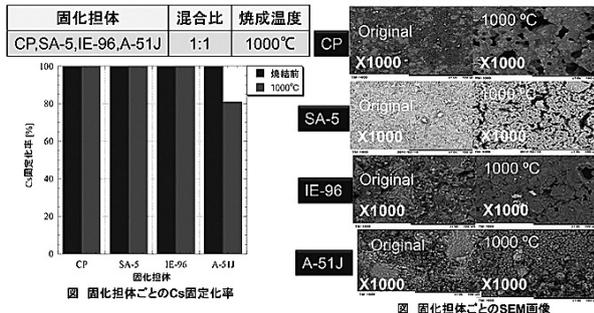
### フェロシアン化物の安定固化法検討 不溶性フェロシアン化物の熱分解とCs揮発



- ・不溶性フェロシアン化物は熱的安定性(350°C程度)が低い。
- ・Cs吸着不溶性フェロシアン化物は、500°C以上でCs揮発が顕著になり、Csは全く固定されない。

図6 不溶性フェロシアン化物の熱分解とCs揮発

### フェロシアン化物固化法の最適化



- ・天然産ゼオライト(CP,SA-5)、IE-96は溶融開始温度が1,000°Cであるため、吸着を保持(100%)できる。
- ・A-51Jは溶融せず結晶化するため固定化率が低下する。

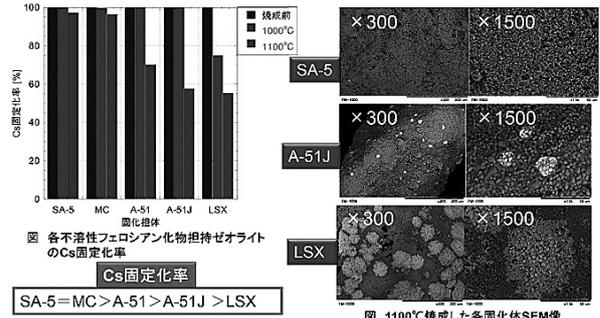
図7 ゼオライトと同時加熱時のフェロシアン化物の固定化

この処理法が、前述アレバ社の除染システムに利用されており、セシウム吸着後のフェロシアン化物は沈殿処理後、「廃スラッジ」として、一時的に保管されている。

フェロシアン化物はCsに優れた選択性があるが、セシウム137の放射能は半減するのに30年かかるといわれている。その間、廃スラッジのままで保管しておく、崩壊熱でフェロシアン化物が分解し、捕捉されたセシウムが再度、外部飛散するという危険や還元性雰囲気でのシアンガスの発生が懸念されるため、セシウムを安定的に長期保管する方策が求められていた。図6にCsを吸着したフェロシアン化物の加熱時の変化を示すが、Csを吸着したフェロシアン化物を加熱すると、300°C付近からフェロシアン化物の分解が始まり、500°C以上でCsの揮発が顕著になり、1,000°C以上ではCsは全て揮発し固定化されていないことが判る。

当社は東北大学との共同研究で、Csを吸着したフェロシアン化物をゼオライトと一緒に加熱処理すること

### フェロシアン担持ゼオライトの高温焼結によるCs固定化



- ・天然産ゼオライト(SA-5,MC): 溶融開始温度は1,000°C、1,100°CでのCs固定化率は95%以上
- ・合成ゼオライト(A-51,A-51J,LSX): 溶融状態を経ず結晶化するため粗界からCs揮発、Cs固定化率は低下、Cs濃縮スポットの発生

図8 フェロシアン化物担持ゼオライトの加熱挙動

### 各種フェロシアン添加ゼオライトのCsおよびSr吸着率バッチ試験結果

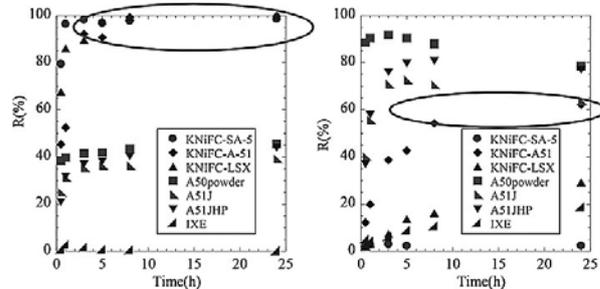


図9 フェロシアン化物担持ゼオライトのCs、Sr吸着特性

により、フェロシアン化物の熱分解により揮発したCsが高比表面積のゼオライトにトラップされ、Csが雰囲気中に揮発することなく、安定固化出来る事を見出した。図7にCs吸着フェロシアン化物を各種ゼオライトと共に加熱処理した際の、Cs固定化率を示すが、フェロシアン化物単独では図6に示した様に、Csは全く固定化されていないが、ゼオライトと同時加熱すればCsが安定固化されることが判る。

### 4. AF-51Jフェロシアン化物担持ゼオライトの開発<sup>5-6)</sup>

本安定固化法を応用し、ゼオライトにフェロシアン化物を事前に担持して、Csを吸着させれば、吸着したCsを安定固化出来る可能性がある。図8に各種ゼオライトにフェロシアン化物を担持した、フェロシアン化物担持ゼオライトの高温処理時のCs固定化を示す。図8より、モルデナイト、チャバサイトでは1000°C、1100°Cで、Cs固定化率95%以上、合成ゼオライトのA-51J系でも、1000°Cの処理では、ほぼ100%の固定化が実現されていることがわかる。

本結果より、Csを吸着したフェロシアン担持ゼオ

### 焼結固化体からのCs浸出性

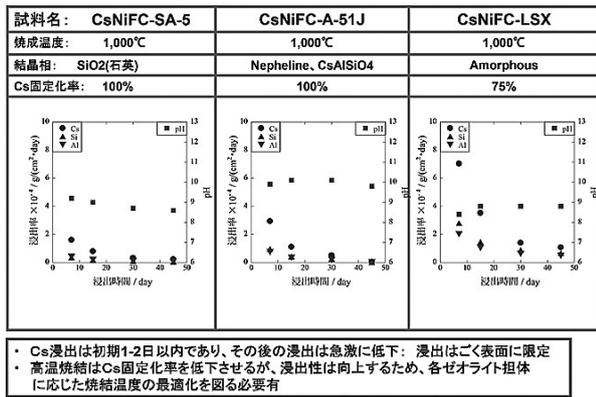


図10 焼結固化体の浸出試験結果

### フェロシアンスラッジの処理(安定固定化)

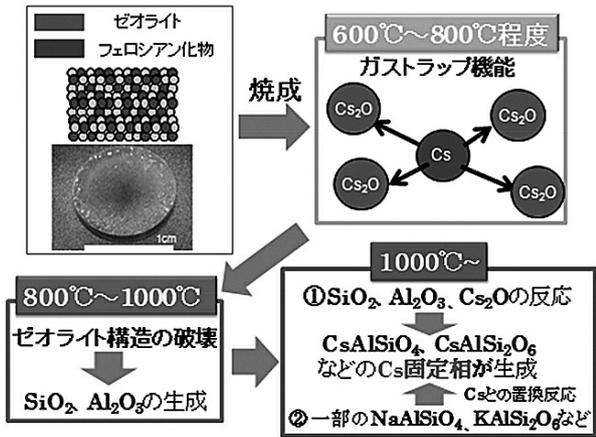


図11 フェロシアンの安定固定化の概念

ライトのセシウム固定化が可能と判断し、ゼオライトにフェロシアン化物を担持したAF-51Jを開発した。

図9に、各種ゼオライトにフェロシアン化物を担持した吸着剤のCs及びSr吸着特性を示す。AF-51J (KNiFC-A 51) は高いSr吸着性能を持つゼオライトA-51Jに、高いCs吸着性能を持つフェロシアン化物を担持したハイブリッド開発剤である。AF-51JのCs吸着性能は図8(右図○内)から判る様に、不溶性フェロシアン化物担持によりCsを95%以上除去できる能力が得られている。一方、図8(左図○)から判る様に、A-51Jのマクロポアにフェロシアン化物を導入しても、元剤のA-51JのSr吸着能は維持され、ハイブリッド吸着剤AF-51Jは60%以上のSr吸着能を持つことが確認された。このようにAF-51Jには、CsとSrを同時に吸着除去し、かつ、Csを雰囲気中に揮発させる事無く安定固定化出来る特徴がある。

図10は、フェロシアン担持ゼオライトにCsを吸着させ、焼成して固化体を得た後、固化体からのCs浸出試験を行った結果である。いずれのゼオライトも

### A-51JとR-21J(3価カチオン用吸着剤)の各元素の吸着評価

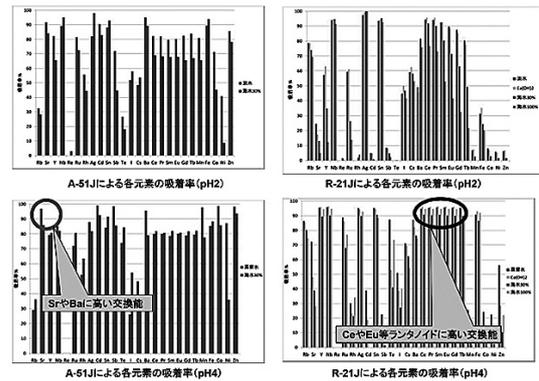


図12 A-51J、R-21Jの各種放射性核種の吸着試験結果

Cs浸出は初期1-2日以内にとどまり、その後の浸出は急激に低下している。本焼成処理されたゼオライト固化体の浸出性は、ゼオライト比を増大させることで向上し、CsNiFC:MC(モルデナイト)=1:3の固化体で、一週間90°C静置で $8.5 \times 10^{-6} \text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{day})$ とガラス固化体と同等の浸出性を得ている。固化体製造時にCsが飛散せず、また得られた固化体の浸出率が従来のガラス固化体と同程度である本処理法の開発により、長期安定保管への道筋が見えてきた。また、本技術を応用すれば、アレバによるフェロシアン化物スラッジをSARRYのゼオライトで安定固定することも可能となる。本フェロシアン化物安定固定メカニズムの概念を図11に示す。

### 5. その他の核種吸着剤<sup>7)</sup>

当社では今後の廃炉作業過程で発生するニッケルやコバルト等の核種に有効な吸着剤の開発も行っている。図12で示す様に、ゼオライトはその種類によりそのイオン交換の選択性が異なる。当社ではゼオライト分類による以下のグレードを開発した。

A-51J: Sr, Ni, Znなどの2価金属に対し高い吸着率  
X-61J: Co, Znに高い吸着率

R-21J: Eu, Ce, Prなどのランタノイドに対し高い吸着率

M-51J: Csに高い吸着率

を示す。

また、A-51JとM-51Jをハイブリット化した「AM-51J」、更にはこの「AM-51J」にX-61Jを付加した「AMX-51J」を調整し、サンプル提供も行っている。

## 6. 最後に

2020年東京オリンピック開催決定に伴い、福島原発の汚染水処理問題が更にクローズアップされ、政府主導の本腰をいれた汚染水処理が加速化されている。50万トンに上る貯蔵タンク水の処理、汚染地下水やトレンチ水の処理、トリチウム除去、港湾内の海水浄化、廃炉過程で生じる汚染水処理等々、汚染水処理の課題は山積している。

当社は素材メーカーとして、除染性能が高い吸着剤の開発を進めているが、単に除染性能を上げることだけでなく、その後の処理を見据えた、安定的に長期保管出来る材料の開発を目指している。更には、フェロシアン化物処理剤等、後処理に不安がある材料に対して、的確な処理方法を提案していく事も今後の重要な課題である。当社のゼオライトを核としたこれらの吸着剤開発の取り組みが、被災地の早期復興、さらには地球環境保護の一助となれば幸いである。

## 7. 謝辞

本開発を行うにあたり、御支援頂きました三村教授（東北大学）に深謝いたします。

### 【参考文献】

- 1) ゼオライト 29(2) 37 2012
- 2) 日本原子力学会誌 Vol. 54. No. 3 2012
- 3) セラミックス 47 (2012) NO. 11
- 4) Y.Ikarashi, R. S. Masud, H. Mimura, E. Ishizaki, M. Matsukura, Proc.of WM 2013 Conference, Feb.24-28 2013, Phoenix, Arizona USA.
- 5) T. Nakai, S. Wakabayashi, H. Mimura, Y. Niibori, H. Tanigawa, E. Ishizaki, F. Kurosaki, M. Matsukura, Proc. of WM 2013 Conference, Feb. 24-28 2013, Phoenix, Arizona USA.
- 6) H. mimura, Y. Ikarashi, E. Ishizaki, M. Matsukura, Proc. of CIMTEC 2014, 6th Forum on New Materials, June 18 2014, Montecatini Terme, Italy.
- 7) H. mimura, S. Susa, Y. Ito, Y. Saito, M. Matsukura, Proc.of 22<sup>nd</sup> International Conference on Nuclear Engineering, ICON 22, July 7-14 2014, PRAGUE, CZECH REPUBLIC.



松倉 実

ユニオン昭和株式会社 市場開発部

- 1987年 信州大学大学院工学研究科修士課程修了
- 1987年 昭和電工(株)塩尻研究所入社
- 1993年 ユニオン昭和(株)出向
- 2002年 ユニオン昭和(株)市場開発 Gr 長
- 2008年 ユニオン昭和(株)技術 Gr 長
- 2013年 ユニオン昭和(株)市場開発部長

# ホットピックス

## 吸着・吸蔵物質の磁気共鳴観測を活用した炭素材料の内部細孔解析

### Analysis of inner pores of carbon by NMR observation of adsorbate

岡山大学 大学院自然科学研究科 地球生命物質科学専攻  
Division of Earth, Life, and Molecular Sciences,  
Graduate School of Natural Science and Technology,  
Okayama University

後藤 和馬  
Kazuma Gotoh

#### 1. はじめに

炭素は同素体をもつ元素のひとつであり、その結合のしかたにより様々な構造をもつことが広く知られている。炭素材料には結晶性の高いものから低いものまで様々なものが存在するだけでなく、その組成（炭素原子以外の元素の含有率）や内部の微細構造、配向の違いも材料ごとに異なることから、多岐多様な構造をもつ。一般的に二次元の六角形炭素平面（グラフェン）が積層した結晶性炭素は黒鉛、ある程度配向をもち高温で黒鉛化しやすい非結晶性炭素は易黒鉛化性炭素（ソフトカーボン）、等方的で黒鉛化しない非結晶性炭素は難黒鉛化性炭素（ハードカーボン）として分類されている。

黒鉛はその層間にリチウムやカリウム、カルシウムなどのアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンを導入することができ、黒鉛層間化合物（Graphite Intercalation Compound; GIC）を形成する。特にリチウムが導入されたLi-GICはリチウムイオン電池の負極活物質として広く利用されている。黒鉛の層間は挿入種が導入されたときのみに広がり、挿入種が無くなれば収縮するため、GIC層内の構造をガス吸着等温線測定などで観測するのは不可能なことが多い。

非結晶性炭素もリチウムを吸蔵できることが知られている。特に難黒鉛化性炭素は充放電による膨張収縮が少ないことなどから、長寿命を要求される電気自動車等の大型機器への適性が期待されている。密度は一般的に $1.4\sim 1.7\text{ g cm}^{-3}$ 程度であり、黒鉛の密度( $2.26\text{ g cm}^{-3}$ )よりかなり小さいため炭素構造の中に細孔 (pore) をもつといわれている。しかしながらこの細

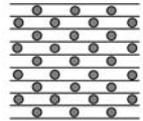
孔はほとんどが内部に孤立して存在している閉孔 (closed pore) であるため、このような炭素の内部細孔構造について窒素ガス吸着等温線測定などのガス吸着法による評価ができない。一方で、活性炭などの多孔質炭素材料はこのような炭素の内部細孔をつなぐような形で賦活がなされており、開孔 (open pore) が多く存在するため、ガス吸着で細孔構造解析ができる。黒鉛および難黒鉛化性炭素の特徴と電池材料としての特性について表1にまとめた。

NMR（核磁気共鳴法）は古くからゼオライトや多孔質炭素などの細孔物質の解析に用いられてきており近年ではMOF（金属-有機構造体）などの研究にも利用されている。細孔物質は金属酸化物や炭素、あるいは錯体構造などが骨格となり隙間空間を構成しているが、吸着質が細孔内に取り込まれたときには、その物質は骨格部分と吸着質が混在する複雑な系となる。NMRでは、骨格を構成する核種、もしくは吸着質に含まれている核種について測定を行うことで、それぞれ骨格部分の情報もしくは吸着質に関する情報を選択的に得ることができるため、目的とする部分の情報を得るための強力なツールとなる。

NMRを用いた細孔解析法として、対象物質に吸着させたガス状キセノンのXe NMR測定から細孔のキャラクタリゼーションを行う方法が知られている。1982年にゼオライトやクラスレートハイドレートについての研究が報告されて以来<sup>1),2)</sup>、1つの方法として認識されており、特に細孔内部表面と吸着分子の相互作用や局所構造の解析などに大きく貢献している。

黒鉛や難黒鉛化性炭素は各種産業への応用範囲が広いと、その詳細な解析がしばしば求められる。特に難黒鉛化性炭素はポストリチウムイオン電池を考える

表1 黒鉛と難黒鉛化性炭素の構造および電池材料としての特性比較

	黒鉛	難黒鉛化性炭素
構造	結晶, 層状	アモルファス, 等方的構造 多くの閉孔(closed pore)
密度	$2.26\text{ g cm}^{-3}$	$1.4\sim 1.7\text{ g cm}^{-3}$
リチウムイオン電池 負極としての性能	容量: $372\text{ mAh g}^{-1}$ (計算値) 体積あたりエネルギー密度: 高 初期不可逆容量: 少 ほぼ電位は一定	容量: $500\text{ mAh g}^{-1}$ 以上 充放電に伴う膨張収縮: 少 残容量に伴い電圧が低下
Li吸蔵サイト	黒鉛層の間 	炭素層間と内部細孔 
Na吸蔵サイト	ほとんど吸蔵しない	??

元素戦略において重要な候補となっているナトリウムイオン電池の負極材料として高い適性をもつことが報告されている。炭素内部の構造とイオンの吸蔵状態との関係を明らかにすることが強く望まれているが、上記のような理由によりガス吸着等温線測定による内部構造の解析が困難であるという問題を抱えている。著者らは以前より NMR を利用して各種炭素材料についての構造解析研究を進めている。本稿では特に Xe NMR での難黒鉛化性炭素の構造研究結果を中心に述べるほか、二次電池の材料研究として重要な Li や Na NMR を利用した解析例についても紹介する。

## 2. Xe NMR を用いた難黒鉛化性炭素の細孔解析

NMR 活性なキセノン核種には<sup>129</sup>Xe と<sup>131</sup>Xe があるが、<sup>129</sup>Xe 核のスピンは 1/2 で四極子モーメントをもたない上に共鳴周波数も高く測定がしやすいため、Xe NMR 測定では通常前者が用いられる。キセノンは希ガスでありながらも電子雲がひずみやすい (= 分極しやすい) ため、<sup>129</sup>Xe の化学シフトは次のような式に基づいて大きく変化する<sup>3)</sup>。

$$\delta = \delta_0 + \delta_s + \delta_{Xe-Xe} \cdot \rho_{Xe} + \delta_{SAS} + \delta_E + \delta_M$$

上式において、 $\delta_0$  はリファレンス (通常は Xe ガス)、 $\delta_s$  はキセノンと細孔壁面の衝突で誘起される項、 $\delta_{Xe-Xe} \cdot \rho_{Xe}$  はキセノン同士の衝突により誘起される項 (密度  $\rho_{Xe}$  に依存する)、 $\delta_{SAS}$  は強吸着サイト、 $\delta_E$  や  $\delta_M$  はそれぞれサンプル内の電場または常磁性サイトによるシフトである。 $\delta_s$  は細孔径に応じて変化することから、この性質を利用して、細孔物質中に吸着させたキセノンを<sup>129</sup>Xe NMR で測定することにより、細孔解析を行う。近年では新たな手法として、超偏極キセノンを用いた<sup>129</sup>Xe NMR 測定が利用されるようになってきている。この方法では、まず<sup>85</sup>Rb を光ポンピング法で偏極させ、次いでこの偏極を<sup>129</sup>Xe に移すことで、Xe NMR の信号強度を通常の熱平衡状態の 10,000 倍以上にすることができる。しかしながら、本研究では吸着に時間がかかることからこのような方法は適用していない。

我々はまず、一般的なピッチ原料由来の難黒鉛化性炭素サンプル (Carbotron P, クレハ) にキセノンガスを 1 気圧で吸着させ、<sup>129</sup>Xe NMR を測定したが、信号は観測できなかった。そこで、炭素材料を室温で真空乾燥した後 Xe ガスを 4.0 MPa の高圧で導入し、30000 回以上の積算測定を行ったところ、図 1 (a) のス

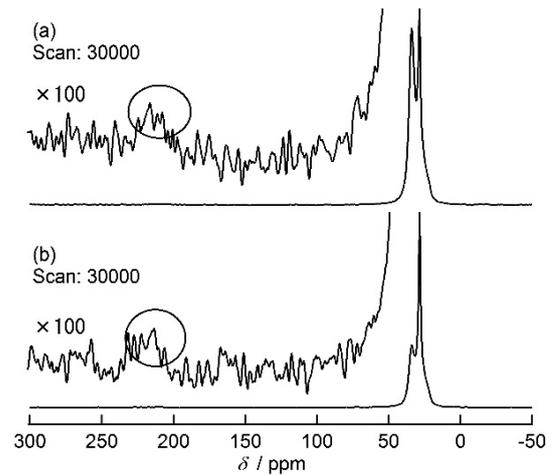


図1 4.0 MPa で Xe ガスを導入した難黒鉛化性炭素の<sup>129</sup>Xe NMR スペクトル<sup>4)</sup>  
(a): 室温 1 時間乾燥後に Xe 導入  
(b): 400 度 72 時間真空吸引後に Xe 導入

ペクトルが得られた<sup>4)</sup>。Xe NMR スペクトルでは 0 ppm 標準を 1 気圧のキセノンガス (= 無限大の直径の細孔に相当する) の信号に合わせており、NMR シフトがより高周波数側であるほど細孔径が小さいことを示している。右側にははっきりと見える 2 つのピーク (27 ppm および 34 ppm) はそれぞれ高圧下のキセノンガスと、測定した炭素サンプル特有のマクロ孔内のキセノンに帰属できる。縦軸を 100 倍すると、210 ppm 付近にも線幅の広いピークがわずかに観測できる。このピークに対応するのが難黒鉛化性炭素の内部細孔に吸蔵されたキセノンの信号と考えられる。乾燥温度を 400°C まであげ 72 時間真空乾燥させたサンプルについても同様に高圧で Xe を導入し NMR 測定を行ったが、210 ppm 付近の成分の信号強度はほとんど変化しなかった。これらのことから、難黒鉛化性炭素に高圧でキセノンを導入してもほとんど表面のみで内部には吸蔵されないこと、炭素を真空吸引下で高温前処理しても全く変わらないことが明らかになった。

室温ではたとえ高圧下でキセノンを導入してもほとんど難黒鉛化性炭素の内部に入らないことがわかったので、今度は炭素前駆体をいくつかの異なる温度で焼成することで複数の炭素サンプルを作製し、Xe NMR 実験を行った。一般的にリチウムイオン電池では 1000 ~ 1300°C で焼成された難黒鉛化性炭素が高い容量を示すことが知られている。この温度領域前後での炭素内部の構造変化の様子を観測することにより、リチウム格納サイトについての知見が得られる。我々は球状フェノール樹脂 (Bellpearl 100(a) および Bellpearl 500 (b)、エア・ウォーター) を真空中もしくはキセノンガ

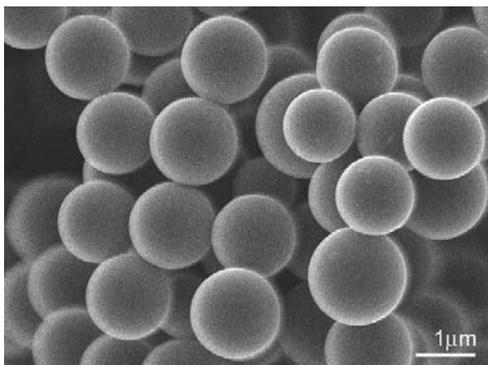


図2 Xe ガス中熱処理済(800°C)炭素サンプル(a)の SEM 写真<sup>5)</sup>

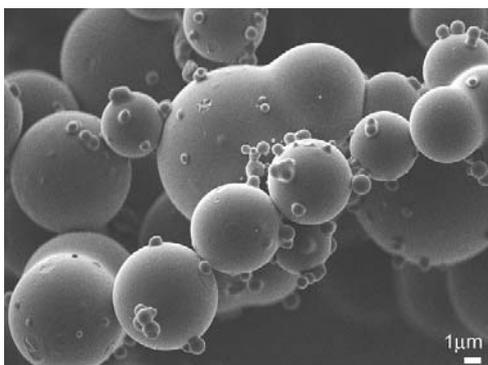


図3 Xe ガス中熱処理済(800°C)炭素サンプル(b)の SEM 写真<sup>5)</sup>

ス中で 800~1200°C で熱処理(焼成)することにより炭素サンプルを用意し(図2、図3)、Xe ガスを吸着させて NMR 測定を行った<sup>5)</sup>。

図4にXeガスを1気圧で導入した炭素(a)のXe NMR スペクトルを示す。1000°C以下で熱処理した炭素では100 ppm 付近に細孔内のXeに帰属できる信号がはっきりとあらわれたが、1100°Cの熱処理ではその強度は大きく減少し、1200°Cではほとんどみられなくなった。窒素ガス吸着等温線からこれらの炭素サンプルについて比表面積を求めようとしたが、図5のように吸着と脱離の等温線が大きくずれ、正確な比表面積値を見積もることは難しかった。これは内部への非常に遅い(数日以上かかる)吸着分子の拡散が理由であると考えられる。このような理由により不完全な等温線ではあるものの、低圧での吸着量が1000°Cから1100°Cが大幅に減少していることから、この焼成温度領域で内部細孔へのアクセス経路が急速に閉じてきていることがわかった。キセノン原子の直径は0.42 nmで窒素分子のサイズ(直径0.37 nm)よりやや大きいものの近い値であり、キセノンも窒素と同様1200°C以上では炭素内部へのアクセスがほとんどできなくなっているものと考えられる。1気圧で約100

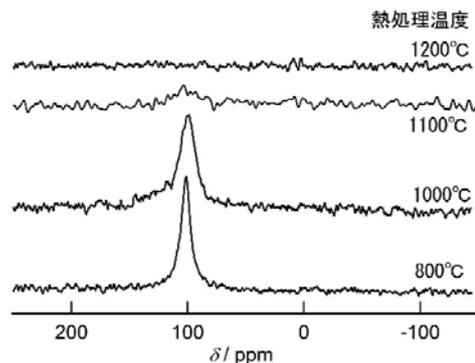


図4 Xe ガス大気下、いくつかの異なる温度で熱処理して作製された炭素(a)に、それぞれ1気圧のXeガスを導入したサンプルのXe NMR スペクトル(室温)<sup>5)</sup>。各スペクトルの右に示されている温度は、それぞれの炭素サンプルの熱処理温度である。

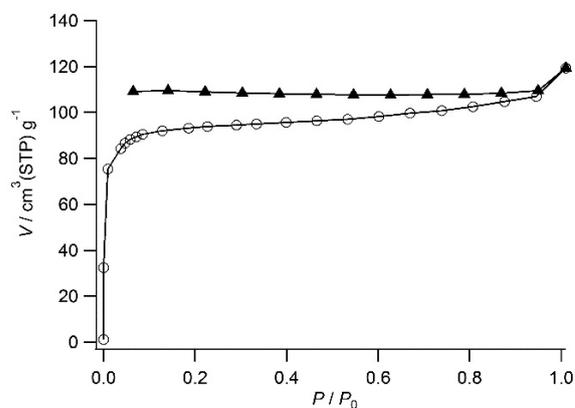


図5 1000°Cで熱処理された炭素(a)の窒素ガス吸着等温線(○:吸着、▲:脱離)<sup>5)</sup>

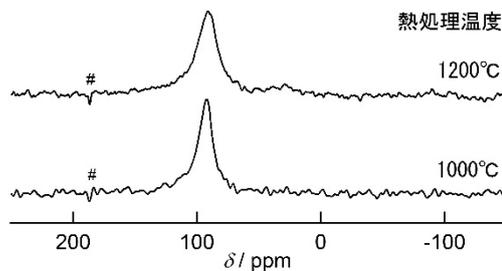


図6 図4のサンプルをさらにXeガス大気下500°Cで24時間おいた後、1気圧のXeガスを導入したサンプルのXe NMR スペクトル(室温)<sup>5)</sup>。(＃はオフセット周波数のノイズ)

ppm というシフト値は、既報の多孔質炭素のXe NMR 測定の結果<sup>6)</sup>との比較から、約1 nm以下の微小空間内に存在するキセノンの信号に帰属できた。

吸着ガス分子の内部細孔への吸着は、熱と時間をかければある程度行うことができる。図6は1000°C、1200°C熱処理炭素(a)をさらにXeガス中500°Cで24時間熱処理を続けた後、1気圧でXeガスを導入したサンプルのスペクトルである。この場合、1200°C熱処理炭素でもはっきりとキセノンが炭素内に導入され

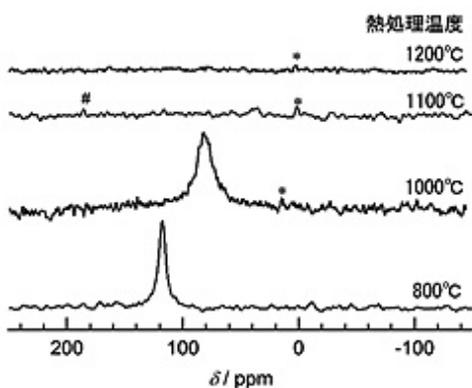


図7 Xeガス大気下、いくつかの異なる温度で熱処理して作製された炭素(b)に、それぞれ1気圧でXeガスを導入したサンプルのXe NMR スペクトル<sup>5)</sup>

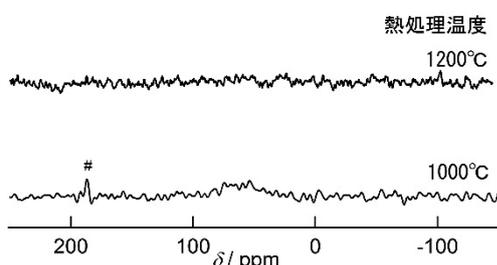


図8 真空中で熱処理された炭素(b)にそれぞれ1気圧でXeガスを導入したサンプルのXe NMR スペクトル<sup>5)</sup>

ていることが確認できる。また、炭素内部の細孔へのアクセス経路は一度熱履歴を受けたら完全にそのままということではなく、高温でのアニール処理により変化することもわかっている。

炭素サンプル(b)のXe NMR スペクトル (図7) では(a)と同様 1100°C 以上でキセノンの信号がほぼ消えるほか、熱処理温度の違いにより炭素内キセノンの信号のシフト値に変化が現れることがわかった。熱処理により表面の微細な構造変化が起こり、平均的な細孔径が大きくなったことにより、吸着しているキセノンガスのシフト値が低周波数側に移動したものと考えられる。また、真空中での熱処理とキセノンガス中での熱処理でも、一部のサンプルでは比表面積やNMR シグナルに違いが生じることがわかった。図8は図7と同様の炭素前駆体を真空中で熱処理して作製した炭素であるが、1000°C の熱処理サンプルでも信号がほとんど観測されていない。

本研究では、キセノンガス中で炭素前駆体を焼成することにより、難黒鉛化性炭素の内部細孔中にキセノン原子が取り込まれるかどうかを調べることも目的としていた。図4～図7までの実験に用いられたXe大気下焼成炭素について、いったん室温で真空吸引し、これをXe NMR で改めて観察してみたところ、Xeの

信号は熱処理温度や前駆体の違いにかかわらず全く観測されなかった。これらの実験から、大気ガス (Xe) は難黒鉛化性炭素の焼成時に炭素内部にほとんど取り込まれることはないことがわかった。

### 3. Li NMR を用いた炭素の細孔解析

リチウムイオン電池の開発や改良のためには、電極や電解液中のリチウム状態分析が必須となる。NMR は目的とする核種、この場合はリチウムを直接観察できるため、電池内の電極活物質や電解質の解析に用いられてきた。炭素負極を用いたリチウムイオン電池では、リチウムが負極の黒鉛層間もしくは難黒鉛化性炭素の内部空間に取り込まれることにより充電される。このような状態のリチウムの分析を行うということは、言い換えれば、リチウムをプローブとして用いることにより窒素ガスなどがアクセスできない炭素の内部空間の状態解析を行っていることになる。

NMR 観測が可能なLi核は<sup>6</sup>Liと<sup>7</sup>Liであるが、天然存在比、相対感度の点から<sup>7</sup>Li核のほうが測定しやすいため<sup>7</sup>Li NMR による研究例が多くなされてきている。しかし<sup>6</sup>Liは核四極子モーメントが小さいことからスペクトル線幅が<sup>7</sup>Liほど広がらずに済むため、磁石の高磁場化や分光器の性能向上など近年のNMR 関連技術の発展により、<sup>6</sup>Li核の測定も増えてきている。Li NMR では、LiCl 水溶液の信号を0 ppm とすると、金属性を持たないリチウム信号の化学シフトは0付近の数 ppm 範囲に収まるが、金属リチウムの信号はナイトシフト (伝導電子によるシフト) により 250~260 ppm に現れる。

黒鉛の場合、最大でLiC<sub>6</sub> (電気容量 372 mAh g<sup>-1</sup>) の組成までその層間にリチウムを取り込むことができ、この場合全ての層間にリチウムが挿入された第1ステージと呼ばれる構造のGICとなる。LiC<sub>12</sub>ではLiが一層おきに挿入された第2ステージ構造となるが、LiC<sub>6</sub>とLiC<sub>12</sub>は面内のLi密度が高い状態であるため、約41~45 pm 付近に中心ピークをもつ四極子パターンが現れる。これよりLiの容量が下がるとピーク位置は低周波数側 (10 ppm 以下) にずれていくことが明らかにされている<sup>7)</sup>。我々は、広く解析されているLiC<sub>x</sub>型の二元系GICだけでなく、リチウム、黒鉛、そしてアミンやエーテル等の有機物が含まれた三元系GICについてのNMRによる解析も行いその状態を比較した。このような三元系GICでは、リチウムはほぼ0 ppm 付近にピークを示すものが多いことが明ら

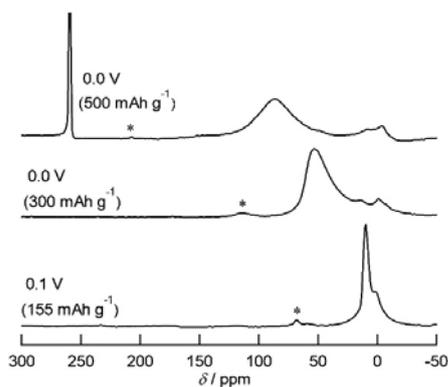


図9 難黒鉛化性炭素に電気化学的に吸蔵されたリチウムの $^7\text{Li}$  MAS NMR スペクトル<sup>9)</sup>

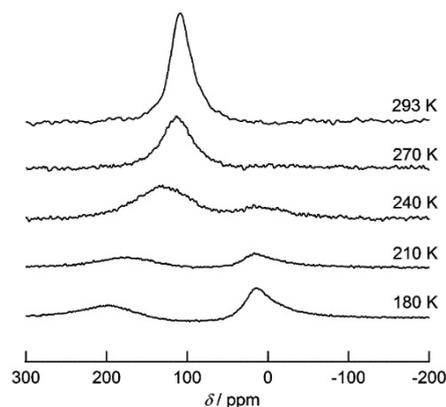


図10 満充電状態の難黒鉛化性炭素負極内Liの低温 $^7\text{Li}$  NMR スペクトル<sup>9)</sup>

かになってきている<sup>8)</sup>。三元系 GIC では、リチウムは有機分子に配位された包接構造をとり黒鉛層間に存在しているため、ほとんどナイトシフトを示さないものと考えられる。

難黒鉛化性炭素の場合、リチウムを電気化学的に吸蔵させていくと、初めは LiCl に近い 0～数 ppm 付近に信号が確認される。特に電気容量に優れ電池電極として適しているとされるのは 1000℃～1300℃ 程度で焼成された炭素であるが、このような炭素への電気化学的リチウム導入においては、一定電流で（ガルバノスタティックに）充電ができ徐々に電圧が変化していく領域(i)と、その後定電圧で保持することによりゆっくりとリチウムが吸蔵されていく領域(ii)が存在する。我々の実験では、充電量が少ない領域(i)では 0～数 ppm 付近に炭素層間に挿入された状態に帰属できるリチウムの信号が観測された。充電量が増加していき領域(ii)に入るあたりから 0～数 ppm 付近のピークは徐々に高周波数側に移動しはじめ、満充電時には 85～130 ppm までシフトした(図9)<sup>9)</sup>。この満充電のピークは試料の温度を下げると 2 つに分裂し、180 K 程度で約 10 ppm と 180～210 ppm の非常に幅広い信号となった。低温では炭素層間のリチウム (10 ppm 付近) と孤立細孔内で半金属的なクラスターとして存在しているリチウム (180～210 ppm) という 2 つの状態間のリチウムの交換速度が遅くなり、ピークが分裂したものと解釈できる(図10)。

高周波数側の吸収線幅が非常に広いこと、また $^7\text{Li}$ の核スピン 3/2 に由来して現れるべきサテライトピークなども観測できないことから、難黒鉛化性炭素の内部細孔のサイズは均一ではなくある程度大きさの分布があり、その中に存在する半金属リチウムのクラスターのサイズにも幅があるものと考えられる。小角

X 線散乱実験により難黒鉛化性炭素には数～数十 nm サイズの内部細孔があることが報告されているが、透過電子顕微鏡観察ではリチウムナノ粒子などが炭素内に確認できないため、クラスターのサイズはかなり小さいものと推測される。また、低温で分離された炭素層内リチウムのピークが 10～15 ppm 程度であり LiC<sub>6</sub> や LiC<sub>12</sub> の 41～45 ppm ほど高周波数側にシフトしていないため、炭素層の積層の乱れによりリチウムは満充電でも LiC<sub>6</sub> や LiC<sub>12</sub> ほど高密度には層間には充填されていないか、層間が広いこと GIC ほど炭素層との相互作用が強くないものと想像される。中性子回折では、リチウムが炭素層間に導入されることにより層の間が広がることが報告されている<sup>10)</sup>。

電池電極炭素の研究は我々の上記のような研究を含め以前より広く行われているが、電池の解体やサンプル管に詰める作業時のサンプルの劣化の可能性がしばしば問題となる上、充放電深度の異なる複数サンプルを測定する場合は完全に同じサンプルの変化を追えるわけではない。これらの問題を克服し、迅速に電池反応による状態の変化を検出するためには、リチウムイオン電池を NMR プローブ中で充放電させながらその場観察で NMR を測定する *in situ* Li NMR 法が有効である。我々は、正極にコバルト酸リチウム (LCO) やマンガン酸リチウム等の金属酸化物、負極に黒鉛やハードカーボン、外装をアルミ蒸着ラミネートとした NMR 測定用実電池を作製し、*in situ* NMR による解析を進めている<sup>11)</sup>。図 11 に作製した電池とプローブを示す。本研究ではまずマンガン酸リチウムなどの正極が常磁性により実電池の NMR スペクトルに及ぼす影響をまず見積もった。その上で、電池を過充電した際に負極上に析出するデンドライト状リチウムの状態変化を明らかにすることを目的として、実電池サンプ

ルについてそれぞれ容量の170%まで過充電し、過充電後の時間変化をNMRで観測した。図12(a)にLCO/黒鉛電池のNMRスペクトルの時間変化、12(b)にLCO/難黒鉛化性炭素電池のスペクトルの時間変化を示す。過充電した直後のLi金属の信号強度から、Li金属(260 ppm)の析出はLCO/黒鉛電池の方がLCO/難黒鉛化性炭素電池よりも多いことがわかった。このLi金属の信号強度は時間の経過とともに減少し、一方で炭素内リチウム(38 ppm、80~110 ppm)の信号強度は増加したことから、析出したリチウム金属は時間の経過とともに一部が炭素内に吸収されることがわかった。LCO/難黒鉛化性炭素電池の方がLCO/黒鉛電池よりもより多くの析出Li金属を吸収したことから、黒鉛は炭素層が密に積層し余分なLiを受け入れる余地が少ないのに対し、難黒鉛化性炭素は内部細孔の容量に余裕がありより多くのリチウムを受け入

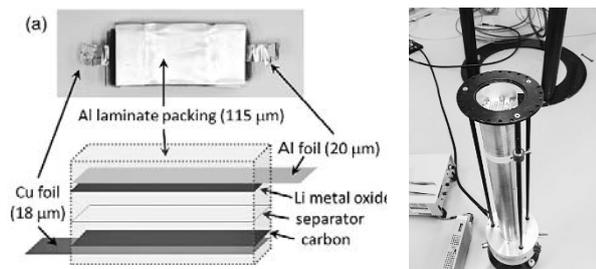


図11 *in situ* NMR測定用電池(a)と測定用プローブ(b)<sup>11)</sup>

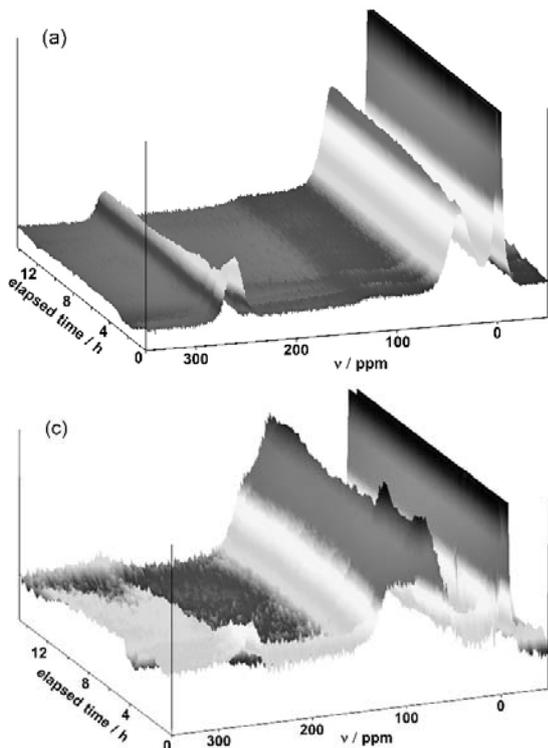


図12 *in situ* NMRによる170%過充電状態の時間変化の観測<sup>11)</sup>  
(a) LCO/黒鉛電池、(b) LCO/難黒鉛化性炭素電池

れ可能であると考えられる。本研究により、過充電で析出したLi金属が時間の経過とともに負極の黒鉛またはハードカーボン層間に吸収される現象をはじめて明らかにすることができた。過充電状態のリアルタイムでの変化を直接観測することは電池の安全性評価において重要であるため本研究で用いた実験手法は電池分野からの注目が大きい、非平衡な吸着・吸蔵状態を調べるための基礎的な研究ツールとしても高い利用価値があるものと著者は信じている。

#### 4. ナトリウムイオン電池負極炭素

リチウムイオン電池の需要は年々高まっているが、原料のリチウム資源は南米に偏在しており政治的なリスクが存在する。また現在最も優れた正極材料であるとされるコバルト酸リチウムに含まれるCoも希少であることから、リチウムイオン電池を代替できる安価な次世代新規二次電池としてナトリウム電池やマグネシウム電池が注目されている。

ナトリウムは資源豊富であるが、リチウムやカリウムと異なり通常の条件では黒鉛の層間にインターカレートされないため、リチウムイオン電池と同様な構成で黒鉛を負極に利用したナトリウムイオン電池は現状ではほぼ不可能とされている。一方で、無定形炭素負極にはナトリウムイオンが吸蔵されることが20年ほど前から報告されてきており低結晶性炭素を用いた電池が検討されてきた。近年、ハードカーボン負極と廉価な金属酸化物正極、適切な電解液を用いて、高容量かつ十分な繰り返し充放電性能を持つナトリウムイオン電池を実現できることを本稿著者らを含むグループで報告<sup>12)</sup>してから実用化の期待が高まり、世界的に研究が活性化しつつある(図13)。

我々は<sup>23</sup>Na NMRを用いてNa吸蔵ハードカーボンの測定を行っている<sup>13)</sup>。充放電曲線はリチウムイオン

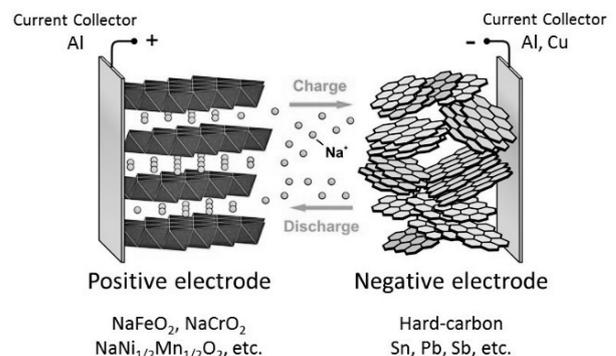


図13 ナトリウムイオン電池の模式図<sup>12)</sup>

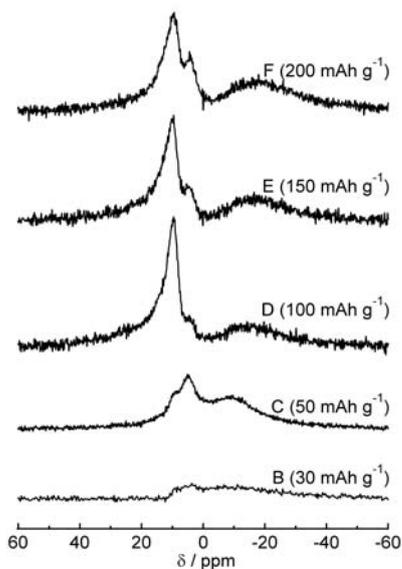


図14 充電量の異なるいくつかのナトリウム導入難黒鉛化性炭素の $^{23}\text{Na}$  MAS NMR<sup>13)</sup>

電池と似た形を示すにもかかわらず、その吸蔵状態はリチウムとはかなり違うことが明らかになってきている。充電量を変化させても、信号強度が変化するのみでナトリウムのピーク位置はほとんど移動しない（図14）。また static での低温測定でも、リチウムイオン電池負極ハードカーボンの $^7\text{Li}$ 測定（図10）で見られるようなピークの分裂は確認されないことから、ナトリウムはリチウムと異なりハードカーボンの中で半金属的なクラスターとなっていないと考えられている。

また、リチウムとナトリウムでは最適な難黒鉛化性炭素の構造が異なることが、ごく最近の我々の研究から示唆されている。リチウムの吸蔵量が最も多くなるのは1000℃から1300℃程度で熱処理された炭素であり、それ以上の高温ではクラスターリチウムの容量が減少することが知られている。これは炭素の内部細孔のサイズが小さくなるためと考えられており、キセノンのNMRで観測される内部細孔の閉塞とも大まかに一致する結果であった。ところがナトリウムの吸蔵においては、1300℃よりもっと高温で熱処理された炭素のほうがより大きな吸蔵量を示すことがわかってきている。ナトリウムについては半金属的なクラスターを形成しないことも含めて、炭素の内部細孔内での吸蔵についてリチウムとはまた異なったモデルを打ち立てる必要がある。今後のさらなる研究が求められている。

## 5. おわりに

炭素材料の主成分はもちろん炭素であるのでNMR

の測定対象としてまず $^{13}\text{C}$ 核が考えられるが、黒鉛などの配向性炭素は高い異方的磁化率を持ち、また等方的構造を持つ石炭や無定形炭素も大きな化学シフト異方性をもつために、スペクトル線幅は広がる。熱処理済みの炭素材料は表面以外にほとんど $^1\text{H}$ を含まないために、固体NMRで標準的に使われる交差分極( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  CP)が使えないことが多く、緩和時間も比較的長い上にそもそも $^{13}\text{C}$ 核の天然存在比が低いなど、炭素材料の $^{13}\text{C}$  NMRは測定を難しくする要因が多い。本記事では、キセノンやリチウム、ナトリウムがそれぞれ異なる状態で黒鉛層間や難黒鉛化性炭素内の内部細孔に吸蔵されることを利用して、 $^{13}\text{C}$ ではない核種のNMRで炭素の内部構造の解析を行ってきている著者らの研究例を紹介した。

難黒鉛化性炭素のXe NMRによる解析研究では、キセノンガス内で炭素前駆体を熱処理することで内部細孔にキセノンガスが取り込まれ、外部とは完全に隔離された炭素深部の孤立孔の解析ができることを期待していたが、残念ながらキセノンは入らず、そのような完全孤立細孔に居るキセノンからのNMR信号は観測できなかった。著者は、もし何らかの方法で材料内部の完全孤立孔にキセノンを導入できれば、それこそガス吸着等温線測定では全く不可能な内部孤立空間を解析できる方法として、Xe NMRポロシメトリーの新たな可能性を拓くことができるのではないかと考えている。もし本記事をお読みになられた方でそのようなサンプルの心当たりがあるかたがいらっしゃいましたら、是非著者までご一報いただけないでしょうか。

## 【謝辞】

Xe NMR測定においてお世話になりました大阪大学の田上貴洋先生をはじめ、共同研究者の皆様に深く感謝いたします。

## 【参考文献】

- 1) T. Ito and J. Fraissard, *J. Chem. Phys.*, **76**, 5225 (1982).
- 2) J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 289 (1982).
- 3) M.-A. Springuel-Huet, J.-L. Bonardet, A. Gedeon, and J. Fraissard, *Magn. Reson. Chem.*, **37**, S1 (1999).
- 4) K. Gotoh, T. Ueda, H. Omi, T. Eguchi, M. Maeda, M. Miyahara, A. Nagai, and H. Ishida, *J. Phys. Chem. Sol.*, **69**, 147 (2007).
- 5) K. Gotoh, T. Ueda, T. Eguchi, K. Kawabata, K.

- Yamamoto, Y. Murakami, S. Hayakawa, and H. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 1232 (2009).
- 6) T. Ueda, H. Omi, T. Yukioka, and T. Eguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 237 (2006).
- 7) 炭素材料学会, in 最新の炭素材料実験技術 (分析・解析編) (サイベック, 2001), pp. 80.
- 8) T. Maluangnont, K. Gotoh, K. Fujiwara, and M. M. Lerner, *Carbon*, **49**, 1040 (2011).
- 9) K. Gotoh, M. Maeda, A. Nagai, A. Goto, M. Tansho, K. Hashi, T. Shimizu, and H. Ishida, *J. Power Sources*, **162**, 1322 (2006).
- 10) M. Nagao, C. Pitteloud, T. Kamiyama, T. Otomo, K. Itoh, T. Fukunaga, K. Tatsumi, and R. Kanno, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A 914 (2006).
- 11) K. Gotoh, M. Izuka, J. Arai, Y. Okada, T. Sugiyama, K. Takeda, and H. Ishida, *Carbon*, **79**, 380 (2014).
- 12) S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, and K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3859 (2011).
- 13) K. Gotoh, T. Ishikawa, S. Shimadzu, N. Yabuuchi, S. Komaba, K. Takeda, A. Goto, K. Deguchi, S. Ohki, K. Hashi, T. Shimizu, and H. Ishida, *J. Power Sources*, **225**, 137 (2013).



後藤和馬

岡山大学 大学院自然科学研究科

助教

博士 (理学)

2002年3月 筑波大学大学院化学研究科化学専攻 修了  
博士 (理学)

2002年4月 呉羽化学工業株式会社入社

2004年4月 日本大学文理学部化学科 助手

2005年4月 岡山大学大学院自然科学研究科 助手

2007年4月～現職

2009年7月～2010年1月 米オレゴン州立大学 化学科  
客員研究員

2014年9月～京都大学 触媒・電池の元素戦略研究  
拠点

(ESICB) 拠点助教

専門：物理化学、無機材料

## 第24回吸着シンポジウム開催報告

(独)産業技術総合研究所 遠 藤 明

第24回吸着シンポジウムは、平成26年10月22日午後北海道大学・フロンティア応用科学研究棟2Fセミナー室にて開催されました。まずはご講演いただいた講師の先生方、ご参加いただいた会員の皆様方に御礼申し上げます。

平成21年以降、吸着シンポジウムは「吸着夏の学校」として開催されていますが、それ以前は各回にテーマを設定した講演会や見学会が企画されていました。運営委員会では、学会の活性化のための行事全般についての議論を行っていますが、その一環として「技術賞を受賞された方々の研究開発の内容を詳しく会員の皆様にご発表いただく機会がないことから、今年度は一度従来形式の吸着シンポジウムを復活させてみてはどうか」ということになりました。

前回の吸着シンポジウム（夏の学校を除く）が開催されてからすでに8年が経過し、その間に技術賞を受賞された企業は7社ありました。1回の講演会でそのすべてに関連する講演会を行うのは難しいため、今回は「エネルギー・環境を支える吸着材の新展開～日本吸着学会技術賞受賞技術の集い～」と題して、主に吸着材および吸着分離プロセスの開発に関連する内容を集めて講演会（プログラムは下記）を企画することとしました。

### 【講演プログラム】（敬称略）

「高活性炭素繊維(ACF)による大気汚染対策技術の開発」

大阪ガス株式会社 ○吉川正晃、村瀬裕明

「酸素 PSA 用 LiLSX 吸着剤の開発と実用化」

東ソー株式会社 平野 茂

「高濃度汚染水中の放射性物質吸着剤の開発」

ユニオン昭和株式会社 松倉 実

「シリカゲル吸着剤を用いた真空再生式VOC処理技術」

システムエンジニアリング株式会社 稲川展裕

久しぶりの開催であること、多くの方に参加していただくことが重要であること等から、日程は研究発表会の前日とすることとしました。参加者の数が読めないところもありましたが、蓋を開けてみると参加者合計49名となりました。講師の先生方には、それぞれ

の企業で現在行っている研究開発やビジネスへの展開についてかなり踏み込んだ内容を発表していただき、また質疑応答においても活発な意見交換がなされ、非常に有意義な講演会となったと思っております。

今回のシンポジウムは「参加費無料」として開催いたしました。過去のシンポジウムでは参加費を集めていたと記憶しています。半日の講演会といえどもそれなりの費用が必要となります。学会の経費を使用するの企画・準備を進めるにあたり、「本当に参加者があつまるのか?」「会員のニーズに答えられるか?」等の不安も多々あったのですが、寺岡前会長と宮原会長から「とにかくお金のことは心配しないでよいので意味のある行事を」といった「後押し」をいただけたことは何より心強く感じておりました。幸い多くの方にご参加いただき、充実した内容のシンポジウムを開催できたことは世話人として嬉しい限りです。

最後になりましたが、研究発表会前日という大変お忙しい中、すばらしい会場を手配していただき、また当日のサポートをしていただきました北海道大学・向井紳先生に厚く御礼を申し上げます。また、運営委員長の松本明彦先生（豊橋技術科学大学）、学会事務局の飯山先生（信州大学）には準備段階から多くのご助言やお手伝いをいただきました。改めまして感謝申し上げます。今回のような形式でのシンポジウムを続けていくかどうかは、運営委員会を中心に議論していくと思いますが、会員の皆様方にも積極的なご意見を出していただければと思っております。



# 第28回日本吸着学会研究発表会開催報告

北海道大学大学院工学研究院 向 井 紳

第28回日本吸着学会研究発表会は、平成26年10月23日(木)、24日(金)の2日間、同年6月に竣工したばかりの北海道大学フロンティア応用科学研究棟で開催された。北海道で初めての開催ということもあり、皆様が参加しやすいように開催時期を前回よりも1ヶ月程早めたが、皆様に遠くまで来ていただけるか非常に不安であった。前日に雪の予報も出ていたが、開催当日に天候は急速に回復し、研究会を無事に開催することができた。160名を超える多くの方にご参加をいただいたが、まずはご参加いただいた皆様方に厚く御礼申し上げる次第である。

研究発表会では、3件の招待講演、28件の口頭発表と35件のポスター発表が行われた。1日目は午前中に5件の口頭発表と1件の招待講演、午後にはポスターセッション、6件の口頭発表と1件の招待講演が行われた。招待講演、口頭発表はフロンティア応用科学研究棟レクチャーホール(鈴木章ホール)で行われた。午前の招待講演は、本年度の奨励賞(カルゴンカーボンジャパン賞)受賞者である森貞真太郎先生(佐賀大学)による受賞記念講演「機能性高分子を利用した液相吸着剤の開発」、午後の招待講演は、本年度の学術賞受賞者である田門肇先生(京都大学)による受賞講演「メソ細孔性炭素の創製と構造制御」であった。

ポスターセッションはフロンティア応用科学研究棟エントランスホールで行われた。発表者と質問者との白熱した議論が展開され、今回もセッションはあっという間に過ぎた印象である。今回も学生を除く参加者全員に投票をお願いし、その結果ポスター賞4件を選定した。受賞者はポスター番号順に「アルカリ処理によるメソ孔導入がもたらすZSM-5系ゼオライトの水蒸気吸脱着性能の向上」佐藤文香さん(徳島大院先端教育部)、「デキストラン添加によるマイクロハニカム状カーボンへのメソ孔導入」北野耕平さん(北大院工)、「酸化グラフェン層間での二酸化炭素捕捉における水分子の役割」山崎愛弓さん(京工織大院)、「分子シミュレーションを用いた分子篩炭素合成過程及び空気分離特性の検討」足立平さん(京大院工)であった。受賞ポスターの詳細は受賞者からの寄稿をご参照いただき

たい。

午後の招待講演終了後、日本吸着学会総会、学術賞・奨励賞(カルゴンカーボンジャパン賞)受賞式が行われ、続いて懇親会が会場近くの北大北部食堂で行われた。地元食材中心の料理と北海道各地の地酒やワインをご用意させていただいた懇親会は、会長の宮原先生のご挨拶と学術賞を受賞された田門肇先生の乾杯で始まった。途中ポスター賞の授賞式が行われ、最後に徳島大学で開催される次回の研究発表会実行委員長の加藤雅裕先生のお言葉で閉会となった。

2日目は午前中に6件の口頭発表と1件の招待講演、午後に11件の口頭発表が行われた。招待講演は、奨励賞(カルゴンカーボンジャパン賞)受賞者であるの近藤篤先生(東京農工大学)による受賞講演「柔軟性



口頭発表会場(上)とポスター発表会場(下)の様子



懇親会の様子

無機-有機ハイブリット材料の合成と吸着に関する研究」であった。

今回の28件の口頭発表の内容を分類するとカーボン系材料に関するものが7件、CO<sub>2</sub>吸着に関するものが6件、吸着測定法に関するもの、吸着機構等の理論に関するものがそれぞれ4件、微量成分吸着に関するものが3件、そしてMOF等規則構造を有する多孔体に関するものが3件であった。ポスター発表を含めると、カーボン系材料に関する発表がやや多かった印象だが、概ね分野に偏りが無く、基礎と応用のバランスも良い発表会であったと感じている。

最後に今回の研究発表会の準備・運営に当たっては、前回実行委員長の加納博文先生(千葉大学)、学会運営委員長の松本明彦先生(豊橋技術科学大学)、学会事務局の飯山拓先生(信州大学)をはじめ、多くの方々のご協力とご支援をいただいた。また、要旨集への広告掲載、そして会場での企業展示でマイクロトラック・ベル株式会社、カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社、マイクロメリティックスジャパン合同会社、株式会社島津製作所、東ソー株式会社の各社に財政面でご支援いただいた。ここに深く感謝申し上げる次第である。

# 第 28 回日本吸着学会研究発表会ポスター賞

## 分子シミュレーションを用いた分子篩炭素合成過程および空気分離特性の検討 (ポスター番号：P-30)

京都大学大学院工学研究科<sup>1</sup>、日本エンバイロケミカルズ株式会社<sup>2</sup>  
足立 平<sup>1</sup>、田中秀樹<sup>1</sup>、山根康之<sup>1,2</sup>、國本泰徳<sup>2</sup>、宮原 稔<sup>1</sup>

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。

分子篩炭素は、PSA を利用した省エネルギーな空気分離技術に応用されている多孔性炭素材料です。本研究では、化学気相蒸着法 (CVD 法) による分子篩炭素の合理的合成法の確立を目的とし、分子シミュレーションを用いて CVD 法による活性炭への炭素被膜形成過程の観察および細孔制御機構の解明を試みるとともに、得られた分子篩炭素モデルの空気分離特性の評価を行いました。

細孔径が 0.5 nm の活性炭モデルに対し、ベンゼン CVD を実施すると、ベンゼンが活性炭表面のエッジ面に蒸着し、それが活性点となって更なるベンゼンの蒸着や炭素被膜同士の架橋が生じることで、細孔入口径が狭まっていく過程が明らかとなりました (Fig. 1)。

このベンゼン CVD により得られた分子篩炭素モデルに加え、原料ガスにトルエン、メシチレンを採用して合成した分子篩炭素モデルに対し酸素選択率と酸素透過時間を算出したところ、トルエン CVD によるモデルにおいて高い酸素選択率かつ短い酸素透過時間を実現できることが分かりました (Fig. 2)。このように、用いる原料ガス種の違いによって細孔入口制御性に差異が生じ、空気分離特性に影響を及ぼすことを見出しました。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたりご指導を賜りました、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。

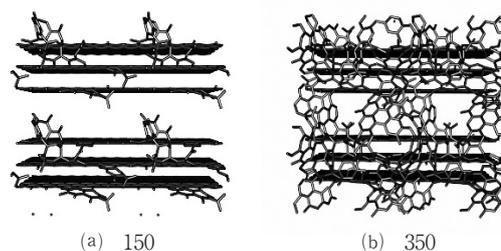


Fig. 1 ベンゼン CVD シミュレーションによる炭素被膜形成

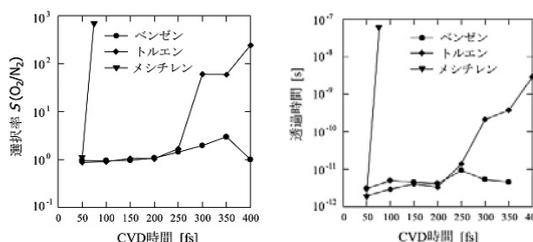


Fig. 2 空気分離特性評価

## デキストラン添加によるマイクロハニカム状カーボンへのメソ孔導入 (ポスター番号：P-20)

北海道大学工学研究院  
北野耕平、岩村振一郎、荻野 勲、向井 紳

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。

カーボンゲルは直径が数十 nm 程度のナノ粒子で構成された多孔質炭素材料であり、ナノ粒子の内部にミクロ孔、ナノ粒子の間隙にメソ孔が発達しています。当研究室では、氷晶を鋳型とすることでカーボンゲルをマイクロハニ

カム状に成型することに成功しています。しかし、本手法で作製したカーボンゲルは、凍結時の濃縮作用によりカーボンゲル特有のメソ孔が発達しにくいという問題がありました。そこで、本研究ではデキストランを利用して、マイクロハニカム状カーボンにメソ孔を導入することを目的としました。

炭酸ナトリウムを触媒、水を溶媒、デキストラン (D) を添加剤として、レゾルシノール (R) とホルムアルデヒドをゾルーゲル重合することにより湿潤ゲルを合成しました。得られた湿潤ゲルを一方方向に凍結し、その後凍結乾燥しました。最後に、窒素雰囲気化 500°C で 4 h 炭素化を行いました。窒素吸着測定の結果を Fig. 1 に示します。デキストランを添加せずに作製した試料 ( $D/R=0$ ) は、ミクロ孔のみを有しメソ孔はほとんど存在しませんが、添加して作製した試料 ( $D/R=0.25$ ,  $D/R=0.50$ ) には、メソ孔が導入されていることが判明しました。また、デキストランの添加量に応じてメソ細孔容積 ( $V_{\text{meso}}$ ) が増加しました。

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、向井紳教授、荻野勲准教授、岩村振一郎助教に心より感謝いたします。

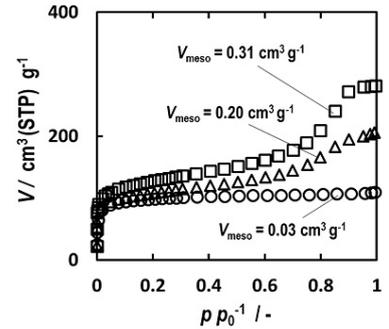


Fig. 1 窒素吸着等温線 (77K). (○)  $D/R=0$ 、(△)  $D/R=0.25$ 、(□)  $D/R=0.50$

## アルカリ処理によるメソ孔導入がもたらす ZSM-5 系ゼオライトの水蒸気吸脱着性能の向上 (ポスター番号: P-11)

徳島大学大学院先端技術科学教育部<sup>1</sup>、徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部<sup>2</sup>  
佐藤文香<sup>1</sup>、木村三千里<sup>1</sup>、加藤雅裕<sup>2</sup>、中川敬三<sup>2</sup>、杉山 茂<sup>2</sup>

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。

エネルギーの有効利用や環境負荷低減のため、100°C 以下の低温で再生できる吸着材が求められています。過去の我々の研究により、Y 型ゼオライトへのアルカリ処理は水蒸気吸着容量と吸着速度の向上に寄与することが見出されており<sup>1</sup>、一方、小倉らはアルカリ処理により ZSM-5 ゼオライトにメソ孔が導入できることを報告しています<sup>2</sup>。よって本研究では、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  比の異なる 3 種の ZSM-5 ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23.8$  [Na 型]、39.0 [NH<sub>4</sub> 型]、193 [NH<sub>4</sub> 型]、東ソー製) へアルカリ処理を施し、細孔構造が水蒸気の吸脱着挙動に与える影響について検討を行いました。アルカリ処理により、MFI 型構造を維持したまま、Si が選択的に除去され、メソ孔が導入されることを XRD パターンより確認しました。各試料への水蒸気吸着量に対応する IR 積分強度の温度依存性を Fig. 1 に示します。ZSM-5 (23.8) へのアルカリ処理は、低温部における吸着量を増加させ、高温部における吸着量を減少させることが分かりました。これは、アルカリ処理により生成した格子欠陥の SiOH 基への吸着が寄与していると考えられます。ZSM-5 (39.0) -AT、(193) -AT についても低温部での吸着量の増加を確認しましたが、これはアルカリ処理によって同時に起こるイオン交換による寄与と判断しました。Fig. 2 には、吸着容量の 5% 程度の水蒸気を吸着させることで、比較的強い吸着サイトからの水蒸気の脱離挙動を追跡した結果を示

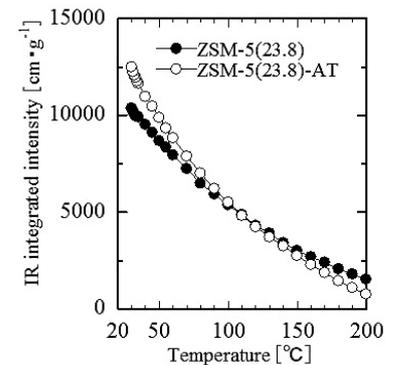


Fig. 1 各試料へ吸着した水蒸気の積分強度の温度依存性

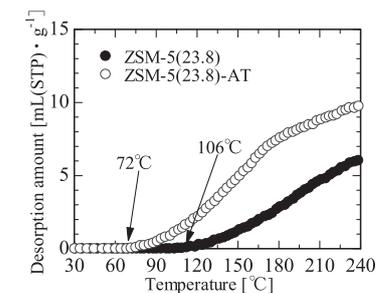


Fig. 2 各試料の水蒸気脱離挙動

します。ZSM-5 (23.8) については、アルカリ処理を施すことで脱離温度を 30℃ 以上低温化することに成功しました。

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加藤先生をはじめとする先生方に深く御礼申し上げます。

#### [参考文献]

- 1) 加藤ら、*化学工学会第 78 年会*、R122 (2013).
- 2) M. Ogura et al., *App. Catal. A: General*, **33**, 219 (2001).

## 酸化グラフェン層間での二酸化炭素捕捉における水分子の役割 (ポスター番号：P-25)

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科  
山崎愛弓、湯村尚史、若杉 隆

この度はポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。また発表会場では、多くの方々にポスターを御覧頂き、有意義な御意見を賜りましたことを心より感謝申し上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただきます。

酸化グラフェン (GO) とは、エポキシ基やヒドロキシル基などの酸素含有官能基で修飾されたグラフェンから成る層状化合物です。この層状構造によるナノ空間および官能基を利用することにより、ガス吸着材料への応用が期待されます。実際、最近の実験報告<sup>1)</sup>において GO 層間に CO<sub>2</sub> を捕捉する能力が示唆されております。この報告では TGA-MS 測定を行うことにより、CO<sub>2</sub> 捕捉能発現には水分子が関与していることがわかってきましたが、その原子レベルでのメカニズムについては明らかになっておりません。このメカニズムの解明は、CO<sub>2</sub> 吸着材料設計する上で有益な情報を与えるものと考えられます。そこで本研究では、密度汎関数法計算を用いて CO<sub>2</sub> を捕捉した無水和および水和 GO の構造特性を調べました。

無水和および水和 GO の層間距離の違いを CO<sub>2</sub> 存在の有無で比較した結果、CO<sub>2</sub> 非存在モデルでは層間の水分子数の増加に伴い距離が長くなりましたが、CO<sub>2</sub> 存在モデルでは逆の傾向が見られました。この違いは水分子の配向の違いに由来し、その水分子は GO 官能基との水素結合によって層と層をつなぐ役割を果たしていることが明らかになりました。また、GO 層間と CO<sub>2</sub> 間の有意な安定化は計算により確認されませんでした。ここから CO<sub>2</sub> 捕捉への水分子の重要性が予測されるため、水和 GO 層間における CO<sub>2</sub> の移動障壁を求めました。その結果、層間の水分子数が多いほど CO<sub>2</sub> は層内を移動しにくく、少ないほど移動しやすいことが明らかになりました。これは水分子を取り除くことで層間距離が伸び、官能基からの反発が軽減されるためだと考えられます。つまり、層間に存在する水分子は CO<sub>2</sub> を捕捉するための檻を形成する役割を果たすと言えます<sup>2)</sup>。以上の結果から、CO<sub>2</sub> と吸着剤の直接的な相互作用を利用した従来の吸着現象とは異なる新たな捕捉プロセスの構築が期待されます。

最後に、本研究を進めるにあたり御指導をいただきました皆様に深く御礼申し上げます。

#### [参考文献]

- 1) S. Eigler et al, *Chem. Mater.*, **24**, 1276-1282 (2012).
- 2) T. Yumura, A. Yamasaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 9656-9666 (2014).

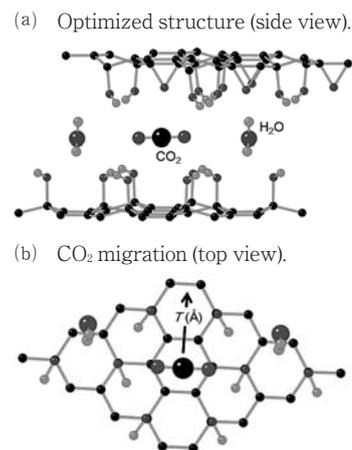


Fig. 1 (a) Side view of an optimized structure for CO<sub>2</sub>@hydrous GO. (b) CO<sub>2</sub> migration from its original position in the CO<sub>2</sub>@hydrous GO structure.

# 会 告

## 日本吸着学会国際交流スカラーシップ (吸着関連国際学会の参加登録料の援助) について

日本吸着学会は、吸着関連分野を研究する学生諸君が、最先端の研究成果について学びながら海外の研究者と直接交流できる国際会議に積極的に出席することを奨励し、将来国際的に活躍する広い視野を持った研究者に成長してもらうことを願って、国際会議に出席し自らの研究成果を発表する学生会員諸君に、審査の上、国際交流スカラーシップとして参加登録費を援助します。

これまで支援を行ってきた FOA (International Conference Fundamental of Adsorption), PBAST (Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology) に加え、吸着関連の国際学会、および国際学会の吸着関連セッションを対象とします。

今回、2015 年上半期 (4 月～9 月) 開催の学会への参加登録料の援助の募集を下記の要領で行いますので、奮ってご応募下さい。

### 募集要項

**応募資格**：国際会議に出席して自ら吸着関連分野の研究発表を行う日本吸着学会学生会員 (会員受付は随時行っています)。ただし、本会以外の団体 (学会、法人等、学会の Travel Grants を含む) から援助が見込まれる者あるいはすでに決定している者は除く。

**対象学会**：2015 年度上半期 (4 月～9 月) に開催される国際学会。  
(ただし、今回に限り、2014 年 11 月～2015 年 3 月開催の国際学会も対象とします。2015 年度下半期分の募集は 9 月を締切として行う予定です。)

**援助の条件**：援助を受けられる場合は、以下の事柄を了解していただきます。

1. 本会会員にふさわしい、しっかりとした研究発表を行うこと。
2. 世界各国から集まる優れた研究者の最新の研究について学び、彼等と積極的に交流して、学術・文化に関するより深い知見を得るよう努めること。
3. 会議終了後、速やかに参加報告書を提出すること (本会機関紙 “Adsorption News” に掲載予定です)。
4. 発表において日本吸着学会 (Japan Society on Adsorption) への謝辞を付すこと。

**援助額**：参加登録費 (学生) 相当額 但し 5 万円を上限とする (総額 25 万円/半期程度を予定)  
なお、指導教員毎の申込数、発表内容、学会の開催場所、これまでの吸着学会研究発表会での発表状況等により審査を行い、補助対象学生数を制限する場合があります。

**応募方法**：下記事項をもれなく記入の上、日本吸着学会事務局に e-mail で送付して下さい。

1. 申請者氏名、2. 会員番号、3. 所属・学年、4. 連絡先 (住所、所属 (研究室名まで記入))、TEL、FAX、e-mail アドレス、5. 指導教員氏名、6. これまでの日本吸着学会研究発表会における発表履歴、7. 参加する国際学会名とホームページアドレス 8. 発表タイトル

**応募先および問い合わせ先**：日本吸着学会事務局 飯山 拓 e-mail : info@j-ad.org

**応募締切**：2015 年 3 月 6 日 (金) 必着

## 日本吸着学会大学院生研究奨励賞について

日本吸着学会は、将来の日本の吸着関連分野を支える人材育成のため、吸着関連の研究で博士号取得を目指す学生会員の研究中間成果と今後の研究計画に対して審査を行い、優秀と認められたものに対して研究奨励賞を授与して研究を支援します。

### 募集要項

**応募資格**：将来の日本の吸着科学の発展に貢献する意思を持った、吸着関連のテーマにより国内外の大学において博士課程の研究を行う大学院生。

**奨励金額**：15万円

**審査方法**：研究概要、これまでの吸着学会研究発表会での発表状況、当学会による支援の必要性等により審査を行い、最大3名程度の方に授与を行います。

**受賞の条件**：支援を受けられる場合は、以下の事柄を了解していただきます。

1. 採択テーマ、および氏名は“Adsorption News”およびホームページに掲載します。
2. 学位取得時に、本会機関紙“Adsorption News”に研究概要をご寄稿いただきます。
3. 学位取得前に研究を終了したり、テーマを変更する場合には、奨励金の返還をしていただく場合があります。
4. 採択された方の同奨励賞への再度の応募はできません。

**応募方法**：下記事項をもれなく記入の上、日本吸着学会事務局にe-mailで送付して下さい。

1. 申請者氏名、2. 会員番号、3. 所属・学年・学位取得見込み年月・博士課程入学年月、4. 連絡先（住所、所属（研究室名まで記入））、TEL、FAX、e-mailアドレス、5. 指導教員氏名、6. これまでの日本吸着学会研究発表会における発表履歴、7. 他の経済支援状況（学術振興会特別研究員、育英会奨学金など）8. 研究テーマ 9. 研究概要（1000字程度）

**応募先および問い合わせ先**：日本吸着学会事務局 飯山 拓 e-mail：info@j-ad.org

**応募締切**：2015年4月30日(木) 必着

## 平成 27 年度日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領

### 学術賞

賞状、副賞ならびに記念品の授与をもって表彰致します。受賞対象者は吸着における科学技術に関する一連の論文、著作等、学術的研究成果が特に優れた正会員とし、1名程度を選考する予定です。

候補者をご推薦ください。自薦、他薦は問いません。推薦される方は下記の事項と論文のコピーを事務局にお送りください。

#### <送付事項・書類>

1. 候補者氏名、2. 生年月日、3. 所属、4. 略歴（学歴、職歴、研究略歴）、5. 連絡先（住所、電話番号、E-mail アドレスを含む）、6. 受賞対象研究名、7. 研究概要（800字以内）、8. 受賞対象研究に関連する論文、著作等のリスト、9. 代表的な論文等の別刷りあるいはコピー（3件程度）

### 奨励賞（カルゴンカーボンジャパン賞）

賞状、副賞ならびに記念品の授与をもって表彰致します。受賞対象者は受賞年度において45歳未満の正会員および維持会員である企業等に所属する者とし、3名程度を選考する予定です。選考はおおむね過去5年間に、原著論文、著書、特許、学協会が主催する研究発表会・年会等における口頭発表およびポスター発表、社報、ニュースリリース等により対外的に発表された研究開発の成果に関して行います。

候補者をご推薦ください。自薦、他薦は問いません。推薦される方は下記の事項と業績のコピーを事務局にお送りください。

#### <送付事項・書類>

1. 候補者氏名、2. 生年月日（年齢）、3. 所属、4. 略歴（学歴、職歴、研究略歴）、5. 連絡先（住所、電話番号、E-mail アドレスを含む）、6. 受賞対象研究名、7. 研究概要（800字以内）、8. 対象となる業績のリスト、9. 対象となる業績の別刷りあるいはコピー等（5件以内）

### 技術賞

賞状および記念品の授与をもって表彰致します。受賞対象は維持会員である法人に属する技術者または技術グループが開発した技術とし、実用歴、実施例を考慮して2件程度を選考する予定です。

候補技術および開発にあたった技術者（5名以内）をご推薦ください。自薦・他薦は問いません。推薦される方は候補者に関する下記の事項を事務局にお送りください。

#### <送付事項・書類>

1. 維持会員名、2. 対象技術、3. 対象技術の開発を担当した技術者名（原則5名以内。グループで開発にあたった場合は全員の職・氏名）、4. 連絡先（住所、電話番号、E-mail アドレスを含む）5. 設計図、試験成績書あるいは学会発表など候補技術を証明するもの、6. 実用歴（納入先一覧で可）

●表彰式 2015年秋に徳島大学で開催予定の第29回研究発表会会期中に執り行います。

●受賞講演 学術賞および奨励賞（カルゴンカーボンジャパン賞）の受賞者は、2015年秋開催予定の第29回研究発表会において、それぞれ受賞特別講演をお願いする予定です。技術賞受賞者は、受賞後に開催される吸着シンポジウム等での講演をお願いする予定です。

●送付先 〒390-8621 長野県松本市旭3-1-1

（問合せ先）信州大学理学部化学科内

日本吸着学会事務局（担当 飯山 拓）

（電話：0263-37-2469 FAX：0263-37-2559 E-mail：info@j-ad.org）

※メール添付による応募書類提出も受け付けます。但し、大きなサイズのファイルは送受信に支障が出る場合がございますので、送信後には必ず送信の旨をご連絡下さいますようお願いいたします。

●締切 2015年3月末（事務局必着）

# 関連学会のお知らせ

## 第27回 CES 21 講演会

### 「分離回収の未来を切り拓く吸着・抽出技術－基礎から実例まで－」

**主 催：**化学工学会関西支部 CES 21

**協 賛：**水素エネルギー協会、イオン液体研究会、日本溶媒抽出学会、石油学会  
日本吸着学会、分離技術会、近畿化学協会、日本エネルギー学会関西支部  
日本化学会近畿支部、化学工学会超臨界流体部会、同 分離プロセス部会

**日 時：**2015年1月30日(金) 11:00~16:40

**会 場：**大阪市立大学文化交流センター (大阪市北区梅田1-2-2-600 大阪駅前第2ビル6F)  
〈交通〉JR「大阪駅」「北新地駅」、地下鉄・阪急・阪神「梅田駅」から徒歩5分

#### プログラム：

1. 吸着分離の基礎と吸着材設計の勘どころ (11:00-11:50)  
京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 教授 田門 肇 氏
2. CO 選択吸着剤と水素吸蔵合金を用いた水素精製・貯蔵システムの開発 (11:50-12:40)  
(株)神戸製鋼所 技術開発本部機械研究所化学環境研究室 藤澤彰利 氏
3. 抽出操作の基礎と最新技術 (13:50-14:40)  
同志社大学理工学部化学システム創成工学科 教授 松本道明 氏
4. 超臨界技術の実施例、導入に際しての課題 (14:40-15:30)  
(株)アイテック 経営企画室 室長 三宅英雄 氏
5. イオン液体を利用するレアメタルのリサイクル技術 -その現状と課題- (15:50-16:40)  
九州大学大学院工学研究院応用化学部門 教授 後藤雅宏 氏

**定 員：**60名 (定員になり次第締切)

**参 加 費：**主催・協賛団体会員9,000円、大学・官公庁7,000円、学生3,000円、会員外10,000円 (消費税、テキスト代含む)

**申込方法：**「第27回 CES 21 講演会申込」と題記し、1) 氏名、2) 勤務先 (所属、役職)、3) 会員資格、4) 連絡先 (郵便番号、住所、電話番号、E-mail)、5) 送金方法 (予定日) を明記の上、E-mail または FAX でお申し込み下さい。参加費は現金書留または銀行振込 (りそな銀行御堂筋支店普通預金 No. 0405228 「公益社団法人化学工学会関西支部」名義) をご利用下さい。

**申込・問合せ先：**〒550-0004 大阪市西区靱本町1-8-4

大阪科学技術センター 6階

公益社団法人化学工学会関西支部

TEL: 06-6441-5531 FAX: 06-6443-6685

E-mail: [apply@kansai-scej.org](mailto:apply@kansai-scej.org)

## 分離工学セミナー

### 「サブナノポア測定技術の最新動向：多孔質吸着剤および分離膜の開発に向けて」

**主催：**日本膜学会、化学工学会膜工学分科会、化学工学会中国四国支部、中国地区化学工学懇話会、CREST  
「多様な水源に対応できるロバスト RO/NF 膜の開発」

**協賛：**吸着学会、化学工学会、日本化学会、(予定)

**日時：**2015年4月2日(木) 13:00-17:40

**会場：**広島大学工学部 117 教室 (東広島市鏡山 1-4-1) <http://www.hiroshima-u.ac.jp/eng/general/access/>

**趣旨：**

吸着剤、多孔質分離膜などにおいて、1 nm 以下のサブナノ領域の細孔は、分離性の発現や新規材料開発の観点から極めて重要である。近年、陽電子消滅法 (Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS)、DFT 法など新規なサブナノ細孔測定技術が発達し、より一般的に利用できるようになって来た。しかしながら、サブナノ細孔の評価法はいまだチャレンジングであり、開発研究の必要な分野である。本シンポジウムでは、サブナノ細孔に焦点を絞り、粉末、フィルム、膜としての測定例、測定法について最新動向を概観する。

**講演：**

1. 陽電子消滅によるサブナノ空間解析：基礎と応用 (産総研) 伊藤賢志 氏
2. 陽電子消滅によるサブナノ空間解析：高品質ビームの形成と利用 (産総研) オローク ブライアン 氏
3. 陽電子消滅によるサブナノ空間解析：機能化学部材の評価 (産総研) 萩原英昭 氏
4. 蒸気吸着偏光解析法による多孔質薄膜の高感度細孔評価 (株東レリサーチセンター) 吉本 茂 氏
5. NLDFT 法による最先端のガス吸着細孔径分布解析技術 (カンタクローム・インスツルメンツ) 佐藤 純 氏
6. マルチガス拡散法によるサブナノ空隙構造評価 (広島大) 吉岡朋久 氏
7. 吸着を用いたゼオライト膜の非破壊測定手法およびその解析方法 (早稲田大) 瀬下雅博 氏
8. Normalized Knudsen-based Permeance (NKP) によるアモルファスシリカ膜の細孔径評価 (広島大) 金指正言 氏

**参加費：**無料

**申込・問合せ先：**〒739-8527 東広島市鏡山 1-4-1 広島大学工学研究院化学工学専攻 金指正言

電話/FAX 082-42-7714 E-mail: [kanezashi@hiroshima-u.ac.jp](mailto:kanezashi@hiroshima-u.ac.jp) <http://home.hiroshima-u.ac.jp/membrane/index.html>

## ZMPC2015

### (International Symposium on Zeolite and Microporous Crystal)

ゼオライト学会が主催となり International Symposium on Zeolite and Microporous Crystal の国際会議が 2015 年 6 月 28 日-7 月 2 日に札幌コンベンションセンターで開催されます。この国際会議は触媒、吸着剤として多くのプロセスに用いられるゼオライトやナノ、メソ細孔の材料を対象として、Mineralogy and Crystallography、Synthesis、Post-synthetic Treatment、Characterization、Ion Exchange、Catalysis、Adsorption and Diffusion、Membranes and Films、Computational Chemistry、Layered Materials、New Porous Materials、Novel Applications、Industrial Application をトピックスとして国内外の研究者と技術者の意見交換と人的ネットワーク形成の場としてあります。この国際会議は、1990 年の第一回以後、3 年毎に開催されて、毎回 500 名以上の参加者を得て活発な議

論を行われています。

ZMPC 2015 の詳細は <http://www.knt.co.jp/ec/2015/zmpc/index.html> をご参照ください。

### Invitation

The organizing committee cordially invites you to participate in the International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015 (ZMPC2015). It will be held on June 28 – July 2, 2015 at Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan.

The Japan Association of Zeolite (JAZ) has organized a series of symposia as CMPC (Chemistry of Microporous Crystal) in 1990 (Tokyo), ZMPC1993 (Nagoya), ZMPC1997 (Tokyo), ZMPC2000 (Sendai), ZMPC2006 (Yonago), ZMPC2009 (Tokyo), and ZMPC2012 (Hiroshima). The past symposia have earned a good reputation as a series of international symposia on zeolites and microporous crystals.

### Scope

The symposium aims at promoting the fundamental and applied studies on microporous, mesoporous, and layered materials. The major topics of the symposium will be: 1. Mineralogy and Crystallography, 2. Synthesis, 3. Post-synthetic Treatment, 4. Characterization, 5. Ion Exchange, 6. Catalysis, 7. Adsorption and Diffusion, 8. Membranes and Films, 9. Computational Chemistry, 10. Layered Materials 11. New Porous Materials, 12. Novel Applications, 13. Industrial Applications

### Plenary Lectures

Ferdi Schüth (Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Germany)

Giuseppe Bellussi (Eni S.p.A., Italy)

Michael Tsapatsis (University of Minnesota, USA)

Minoru Miyahara (Kyoto University, Japan)

Qianjun Chen (Universal Oil Products, USA)

Tsuneji Sano (Hiroshima University, Japan)

### Organizing Committee

Chair: Takao Masuda (Hokkaido Univ.)

Vice Chair: Hiromi Yamashita (Osaka Univ.)

Secretary: Yuichi Kamiya (Hokkaido Univ.)

Treasurer: Yoshihiro Kubota (Yokohama National Univ.)

Publicity: Yasunori Oumi (Gifu Univ.)

## 日本膜学会第 37 年会のお知らせ

日本膜学会第 37 年会を下記の要領で早稲田大学にて開催いたします。例年通り人工膜、生体膜。ならびに境界領域と、膜学の広範囲な内容を含む年会を企画しております。一般発表以外に人工膜と生体膜の特別講演を各 1 件、ならびに人工膜 2 件、生体膜 1 件、境界領域 1 件の計 4 件のシンポジウムを開催します。基礎から応用まで膜の科学・技術に関心をお持ちの皆様のご参加とご発表（口頭およびポスター発表）をお待ちしております。詳細は膜学会ホームページ（<http://maku-jp.org/>）にてお知らせいたします。会員でない皆様も、これを機に是非ともご参加、ご発表頂きたく案内申し上げます。また、学生による優秀な発表に対し学生賞を設けていますので、ふるって応募して下さい。ただし、学生賞の審査対象はポスター発表に限ります。

## 記

開催日程：2015年5月14日(木)、15日(金)

開催会場：早稲田大学（西早稲田キャンパス 63号館；決定次第ホームページに掲載します）

主催：日本膜学会

共催：早稲田大学

### ◆発表募集要領

- 1) 一般演題の登録：一般演題を募集します。人工膜、生体膜、ならびに境界領域の、それぞれに関連した基礎・応用研究で未発表の内容とします。次の3)に従い、発表演題を登録して下さい。その後、所定の期日までに講演要旨をお送り下さい。演題の登録、講演要旨の申込みは、いずれもメールでのみ受け付けます。メールでの申込みが困難な場合は事務局にご相談下さい。
- 2) 発表形式：口頭、あるいはポスター発表（口頭発表の機器は液晶プロジェクターに限ります。パソコンは各自でご用意下さい。）
- 3) 演題登録：日本膜学会ホームページ掲載の日本膜学会第37年会研究発表申込書（参考）を参照して下さい。次の1～8の必要事項をもれなく明瞭に記載してメールで事務局宛お送り下さい。メールタイトルは「演題登録・氏名・〇件（複数の場合）」として下さい。筆頭著者（あるいは発表者）は会員に限ります。

送付先：日本膜学会事務局第37年会係 E-mail：membrane@mua.biglobe.ne.jp

1. 発表分類：人工膜、生体膜、境界領域の別、ならびに発表分類番号6)を参照して下さい。  
(例)人工膜でガス分離の場合、「人工膜7」と記入して下さい。
  2. 演 題
  3. 氏 名：発表者に○を付けるとともに、ふりがなもご記入下さい。
  4. 所属略称：所属が複数の場合、番号を付して下さい。
  5. 連絡責任者・連絡先：氏名、所属機関、所属機関住所、電話番号、メールアドレスを記入して下さい。
  6. 要旨集事前送付先
  7. 発表内容：140字以内で発表内容を簡潔に記載して下さい。
  8. 発表形式：「口頭」または「ポスター」を選択して下さい。プログラム編成上、希望に添えない場合があることをご了解願います。
  9. 学生賞への応募（ポスター発表のみ）：学生発表者の方は学生賞に応募するか否かを明記して下さい。なお、前回の年会での受賞者は学生賞の対象になりません。
- 4) 演題登録締切：2015年2月6日(金)
- 5) 講演要旨締切：2015年3月6日(金)
- 6) 発表分類：次の中から適切な分類を選び、演題登録の際に番号をご記入下さい。
- 【人工膜】**(1)新規な膜および膜プロセス (2)膜モジュール (3)メンブレンリアクター (4)液膜 (5)センサー (6)パーバレーション・蒸気透過 (7)ガス分離 (8)精密濾過 (9)限外濾過 (10)ナノ濾過 (11)逆浸透 (12)透析膜 (13)イオン交換膜 (14)電池用膜 (15)アフィニティ膜 (16)膜評価法 (17)シミュレーション (18)モデリング (19)その他
- 【生体膜】**(1)膜構造 (2)膜ダイナミクス (3)膜と情報伝達 (4)興奮性膜 (5)膜と疾患・病態 (6)リポソーム・ベシクル (7)膜タンパク質 (8)膜機能 (9)医療 (10)膜評価法 (11)シミュレーション (12)モデリング (13)膜輸送 (14)その他
- 【境界領域】**(1)透過膜・膜電位 (2)膜の荷電特性 (3)バイオセンサー (4)ドラッグデリバリーシステム (5)単分子膜・二分子膜 (6)LB膜 (7)マイクロカプセル (8)高分子膜・ゲル (9)バイオミメティック膜 (10)バイオセパレーション (11)膜評価法 (12)シミュレーション (13)モデリング (14)

その他

◆参加費（講演要旨代を含む）

1) 参加登録費

事前登録 一般会員 8,000円 学生 3,000円 非会員 11,000円

当日登録 一般会員 9,000円 学生 3,000円 非会員 12,000円

法人登録費 30,000円（事前登録割引はありません。5名まで入場可能です。）

非会員の方は、年会費3,000円をお支払いいただき、入会されることをお勧めいたします。

なお、学生参加登録者は、平成27年度学生会員として登録されます。

2) 懇親会

日時：2015年5月14日(木) 18:30～（予定） 会場：早稲田大学内（予定）

会費：5,000円

- 3) 事前参加登録所定の振替用紙をご利用になるか、または下記振込先にお振込下さい。なお振込の場合には、お手数ですが参加者名と要旨集送付先住所をメールにて事務局までご連絡下さい。事前参加登録締切は2015年4月10日(金)です。それ以降は当日登録の参加登録費を申し受けます。事前に参加登録をされた方には、要旨集を申込時にご連絡頂いた住所に事前に送付いたします。振替用紙をお持ちでない場合は事務局までご申請下さい。

振込先：ゆうちょ銀行 00130-9-116521 日本膜学会年会

◆演題登録、講演要旨の送付先・その他の問合せ先 日本膜学会事務局第37年会係

〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702

Tel & Fax : 03-3815-2818、E-mail : membrane@mua.biglobe.ne.jp

日本膜学会 会長 都留稔了

日本膜学会 第37年会組織委員長 斎藤博幸

副組織委員長 山口猛央

---

日本膜学会第37年会プログラム

---

●人工膜特別講演「液晶ブロックコポリマー薄膜のテンプレートプロセスとスマートメンブレン」

彌田智一（東京工業大学）

●生体膜特別講演「リポタンパク質粒子 Chylomicrons と Disk-HDL モデルの形成とその機能」

半田哲郎（鈴鹿医療科学大学）

◆人工膜シンポジウム1「膜による水処理技術を展望するⅥ」

オーガナイザー：大野 仁（東洋紡(株)）、松山秀人（神戸大学）

◆人工膜シンポジウム2「無機膜が拓く新しいプロセス技術の展望Ⅲ」

オーガナイザー：松方正彦（早稲田大学）

◆生体膜シンポジウム「細胞外ベシクル・エクソソーム研究の最前線」

オーガナイザー：秋吉一成（京都大学）、石田竜弘（徳島大学）

◆境界領域シンポジウム「ガス封入・イオン選択的伝導性人工膜新技術を用いた生体膜機能形態形成制御メカニズム解明研究の新展開」

オーガナイザー：丸中良典（京都府立医科大学）、北川 進（京都大学）

## 追悼

### 鈴木喬先生のご逝去を悼んで

鈴木喬先生（山梨大学名誉教授）が2014年8月にご逝去されました。奥様から昨年鈴木先生ご逝去のお知らせを頂いた時には信じられない思いであった。あまりに急なご逝去で、つい、ワイフに“信じられない”と話かけてしまった。鈴木喬先生の御研究は幅広く、私が理解しているのはほんの一部に限られる。あえて述べさせて頂くと、鈴木喬先生はアパタイトなどを中心にイオン交換能の高い無機材料を精力的にご研究され、新たなイオン交換メカニズムを提唱された。更に生物化学的かつ環境科学的の観点を取り入れ、それらの応用を図っておられた。



鈴木喬先生は日本イオン交換学会の設立（1985年）にご尽力され、その2年後の日本吸着学会の設立時には日本イオン交換学会設立のご経験が大変に役立ったと伺っている。鈴木喬先生は吸着科学とイオン交換科学の両分野を、研究の上でもかつ学術活動上も絶えず融合させることを考えられていた。2004年岐阜大学で開催された日本吸着学会研究発表会で鈴木喬先生は学術賞を授与された。“吸着とイオン交換の融合による環境浄化材料の開発”と題する学術賞講演は先生の学術的立場を端的に表すものであり、その重要性を私達に明瞭にお示し頂いた。私にとって忘れることのできない関連することとして、1993年に第7回の日本吸着学会研究発表会を日本イオン交換学会とジョイントして千葉大学で開催したことをあげることができる。かねてから両学会のジョイント学会を開催しようという声があったものの、なかなか実現できなかった。鈴木喬先生と大学時代からの友人であられる上松教授（当時）が千葉大学工学部におられ、鈴木喬先生と日本イオン交換学会の活動を支えておられた。私もちょうど千葉大学で日本吸着学会での活動を開始した折でもあり、“イオン交換と吸着の接点を求めて”という大きなタイトルのもとに、両学会の研究発表会を同時開催できた。これも鈴木喬先生の大きなご尽力のお蔭である。第7回研究発表会で初期のことであるが、竹内先生（明治大学）、飯島先生（NEC）、H. Marsh教授と素晴らしい方々に特別講演をして頂いたことを思い出す。ジョイント開催について、両学会の研究発表が聞けてよかったとの感想が多く寄せられた。

鈴木喬先生はたまたま横浜国大工学部の先輩であった。奥の深い鈴木喬先生には、猪突猛進型の私が少し“危ない”と思われたのか、“金子よ走りすぎるなよ”と時々諭された。鈴木喬先生が強く意図された“吸着科学とイオン交換科学の融合”を私が進めることは既に困難である。「ナノ空間中の分子科学」に加えて、スーパーキャパシターに関連して「ナノ空間中の特異イオン科学」の研究を進めていることで、鈴木喬先生に喜んで頂けるかと勝手に望んでいる。できればどなたか若い方が、独自の視点で鈴木喬先生の両分野の融合の立場から、素晴らしい研究を展開して頂けるとよいと思っている。

最後に鈴木喬先生のご冥福をお祈りして筆をおきたい。  
平成27年1月19日

信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 特別特任教授  
金子 克美

## 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27年1月現在、50音順）

(株)アドール	(株)エア・ウォーター総合開発研究所	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)
カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社	(株)キャタラー	クラレケミカル(株)
JFE スチール(株)	栗田工業(株)	興研(株)
水ing株式会社(株)	(株)重松製作所	システムエンジニアサービス(株)
谷口商会(株)	(株)西部技研	大陽日酸(株)
東ソー(株)	月島環境エンジニアリング(株)	帝人ファーマ(株)
日本たばこ産業(株)	東洋紡績(株)	日本エンバイロケミカルズ(株)
マイクロトラック・ベル(株)	富士シリシア化学(株)	フタムラ化学(株)
ミドリ安全(株)	マイクロメリテックスジャパン合同会社	三菱重工業(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 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. 4 (2015) 通巻 No. 111 2015年1月20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

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