# **Adsorption News**

# Vol. 29, No. 2 (July 2015)

通巻 No.113

曰 次
○巻頭言
<ul> <li>○研究ハイライト</li></ul>
○吸着基礎シリーズ10 吸着等温線の解析法-比較プロット法- 瀬戸山 徳彦
<ul> <li>○会告</li></ul>
○関連学会のお知らせ
○維持会員一覧

# 日本吸着学会 The Japan Society on Adsorption



# 日本吸着学会の発展を願って



#### 大陽日酸株式会社中村章寬

一昨年より理事を仰せつかっております大陽日酸の 中村です。昨年の研究発表会で森口先生より巻頭言執 筆のご依頼を受け、若輩の身と知りつつも、先生から 見かけよりは年を取られているのでしょうと言われて とっさに切り返すことが出来ず、お引き受けすること になりました。

私が初めて吸着に接したのは、入社して間もない頃 にゾルゲル法で作成した SiO2 粒子の BET 比表面積 測定であったと思います。その後は、窒素 PSA に使 われる MSC や深冷空気分離装置の前処理装置、半導 体分野などで使用される窒素ガスや酸素ガスの精製装 置、変わったところでは Cu-ZSM5 ゼオライトを使っ た窒素ガスから CO ガスだけを除去する窒素ガス精製 装置などの開発に係ってきました。そのほとんどが産 業ガスの分離精製に係るものでニッチな分野ではあり ますが、いずれもが吸着現象を取り扱ったものであり、 入社以来ずっと吸着現象に係ってきたと言っても良い かも知れません。

最近の吸着学会は、材料、特にナノ材料の開発に偏 りすぎているのではとの言葉を良く耳にします。PSA を例にすると、SkarstromがPSAの特許を出したの が1959年で、4塔式から2塔式、単筒式へ、そして PSAからVPSAとプロセス改良が加えられた酸素 PSAも、バインダレスLi-LSXゼオライトの出現以降 はプロセスに大きな変化が見られない。これは、プロ セス改良が吸着剤の改良と一体となって進められてき たことを示していると思われます。そういう意味では、 新しい機能を持った材料(吸着剤)の探索は重要であ りますし、これまでにない斬新なプロセスの発明に繋 がる期待もあります。

その一方で、当学会の研究発表会で、プロセスについての発表・議論があまり聞かれないのは大変残念に思います。プロセスやシステム開発を担う研究者や技術者がこの先減少し、大袈裟ですが、相対的に吸着分野における日本の技術力の低下に繋がっていくような気がしてなりません。ずいぶん前になりますが、AIChEの年会に参加した折、当時の開発途上国の研究者が、その研究は十何年も前に報告されているとの指摘を受けながらも多数発表し、議論を交わしていたのに強い印象を受けました。

吸着学会の会員の皆様も窒素 PSA の性能が最近大 きく向上していることはあまりご存知ないのではない でしょうか。同じ製品窒素ガスを得るのに必要な原料 空気量は5年程前に比べて2割は少なくなっています。 これは吸着剤である MSC の性能向上によるところが 大きい。それまで国内の景気低迷の影響もあり MSC メーカーの開発意欲はそれほど大きくないように見受 けられたのが、この数年で改良が大きく進み性能が画 期的に向上しています。海外、特に中国での窒素 PSA 市場の拡大により(日本の4~5倍に成長したと言わ れています)非常に大きな需要が生まれ、そこでの競 争が引き金になっていると見ています。

企業における開発だけでなく、特に工学系の研究に おいてもやはり市場のニーズは不可欠であり、技術水 準があるレベルに到達し、経済も大きな成長が期待で きない国内だけをフィールドにしていては学会の発展 も覚束ないものになってしまうかも知れません。これ までにも巻頭言で言及されていますが、開発途上にあ る国々の研究活動を当学会に取り込む施策を考えてみ ては如何でしょうか。それらの国々の研究開発をサス テナブルな方向に導くことが出来れば本学会の大きな 社会貢献になりますし、それらの国の研究者や技術者 の技術力向上に、ひいては本学会の活性化に繋がるの であれば、一石二鳥も三鳥もあるように思います。企 業の側から見ると、これらの国での市場ニーズや技術 力を知る機会になるとともに、研究者とのつながりも 期待できるなど大きなメリットが感じられます。

最後に、若輩の身でありながら生意気なことを申し 上げましたことについて、ご容赦いただきますようお 願い申し上げます。

#### 中村章寛

大陽E	1酸株式会社	山梨研究所副所長 兼
		PSA プロジェクト マネージャ
略歴	1984年3月	九州大学理学部化学科卒業
	1984年4月	大陽日酸株式会社入社
	2000年3月	山梨大学大学院工学研究科
		物質工学専攻博士課程修了(工博)
	2006年4月	山梨研究所吸着技術研究室室長
	2014年7月	現職

研究ハイライト

## 柔軟性無機—有機ハイブリッド材料の 合成と吸着に関する研究

Study of Synthesis and Adsorption of Flexible Inorganic-organic Hybrid Materials

東京農工大学大学院工学研究院 Institute of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology

#### 1. はじめに

Ъ

混合物から選択的に目的物質を取り出すことは様々 な場面で重要な技術となっており、高いエネルギー効 率で分離できれば、産業上極めて重要となるとともに、 持続可能な社会実現に大きく貢献できる。筆者らはこ の技術実現に向けて、細孔性材料の合成、構造解析、 物性評価などの研究を展開している。近年、金属イオン や金属酸化物クラスターなどの無機成分と有機配位子 による結晶性材料である Metal-organic framework も しくは細孔性配位高分子とよばれる無機 – 有機ハイブ リッド材料が注目を集め、世界中で研究が行われてい る1-7)。配位高分子は構造が安定なものと柔軟性なも のの二種類に大きく分類することができる。筆者らは、 配位高分子が吸着剤として広く研究され始めた 2000 年代初頭から配位高分子に関する研究に携わり、幸運 にも興味深い吸着挙動を示す材料に出会っている。そ の材料の吸着メカニズムの検討を通して、従来の細孔 性材料ではあまり考慮されてこなかった「柔軟性」の 効果を目の当たりにした。そして、柔らかさを細孔性 材料の制御要因の1つととらえることで、これまでに は見られなかった吸着特性を発現できるようになって きた。柔軟性を導入することで学術的に興味深い吸着 現象を発現できるだけでなく、さらに先に述べた目的 物質の選択的吸着分離を低エネルギーで実現できる可 能性も見えてきた。ここでは、筆者らが近年行ってき た特異な吸着現象を示す柔軟な無機-有機ハイブリッ ド材料の合成と吸着特性制御、ガスの分離選択性と吸 着速度評価について紹介したい。

#### 2. ゲート吸着

2001年に金子らはある配位高分子(ELM-11)が IUPAC の吸着等温線の6つのタイプのどれにも当て はめることのできない特殊な吸着等温線を示すことを 報告した(図1)<sup>8</sup>。この吸着等温線は低圧領域では ほとんど吸着せず、ある圧力になると突如として吸着 し、脱着時には吸着圧力より低圧で急激に脱離して、 ヒステリシスループを形成する。この吸脱着挙動はま るで、ゲートがある圧力で開閉するかのようなイメー ジを誘起するため"ゲート吸着"と呼ばれている。筆 者らはこのゲート吸着メカニズム解明のために、放射 光を利用してX線結晶構造解析を行い、ELM-11の 結晶自体が大きく構造変化していることを突き止め た<sup>9)</sup>。ELM-11は二次元層状構造をもつ配位高分子で あるが、相互間入型の二次元配位高分子10や、三次元 骨格構造の配位高分子11),12)においても構造柔軟性に起 因して類似の吸着等温線が得られることがわかってい る。筆者はこのメカニズム解析を通して、細孔体の吸 着特性制御に細孔径、細孔形状、細孔の表面特性制御 といった従来から考えられていた制御因子に加えて、 柔軟性を制御することの有用性を感じた。以下に、配 位高分子の吸着特性を対陰イオン、金属イオン、第二 有機配位子によって制御した例を紹介する。



図1. (a) IUPAC の 6 つの吸着等温線の分類<sup>13</sup>と(b) 273 K における ELM-11 の CO<sub>2</sub> ゲート吸着等温線。

#### 3. 対陰イオンによる制御

二次元格子シートの積層構造を基本骨格としてもつ 配位高分子において、対陰イオンを変えた複数の配位 高分子を合成した。例えば、[Cu(bpy)<sub>2</sub>(A)<sub>2</sub>](bpy= 4, 4' -bipyridine,  $A = BF_4^-$  or OTf (trifluoromethanesulfonate)) の前駆体は、それぞれの対陰イオンをもつ銅塩の水溶 液と4.4'-ビピリジンのエタノール水溶液をモル比 1:2で室温において混合攪拌するだけで得られる。 ここで、前駆体としたのは [Cu(bpy)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](ELM-11) においては結晶水を含む [Cu(bpy) (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (bpy)<sup>14)</sup>が得られ、[Cu(bpy)<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub>](ELM-12)<sup>15),16)</sup> においてはゲスト分子としてアルコールと水を含む状 態で得られるためである。どちらも適切な前処理をす ることで [Cu(bpy)<sub>2</sub>(A)<sub>2</sub>]へと変化する。これらの物 質は柔軟であり、外部環境の違いによって構造が変化 するため、その環境を制御して評価する必要がある。 著者らはそのような材料を評価するために XRD とガ ス吸着を組み合わせたシステムを利用して、粉末X 線構造解析により構造を明らかにした。実験から構造 を得るまでのフローは以下のように行った(図2)。 実験は大型放射光施設 SPring-8にて行い、温度やガ



図2. 柔軟性配位高分子の構造解析フローの概念図。ガス吸 脱着状態で XRD を測定し、得られた XRD パターン を解析することで結晶構造が得られる。



図3. 脱ゲスト時の[Cu(bpy)<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub>](ELM-12)の結晶構 造モデル図。水素結合(斜線部)がOTf-bpy間で形 成されている。

スの圧力を制御した状態で XRD パターンを測定した。 構造解析は、得られた XRD パターンを用いて、格子 定数・空間群の決定、Le Bail 法によるパターン分解、 直接法による初期構造モデルの導出、構造モデルの構 築を経て、最終的には Rietveld 解析による構造精密 化という手順を基本として結晶構造解析を行った。両 物質の前処理後の結晶構造を比較すると、どちらも二 次元シートの積層構造を保持した同系構造体であるが、 対陰イオン自体の大きさを比較すると OTf アニオン のほうがBF4アニオンより大きいため、隣接する二 次元シート間距離は ELM-12 のほうが ELM-11 より 長くなっていた。ELM-11 は二次元シートが密に積層 していて層間距離が4.6Åであるが、ELM-12では6.3 Åとなっていた。より詳細に ELM-12の結晶構造を 見てみると、OTf の酸素原子とビピリジンの水素原 子との間で水素結合を形成しており、この水素結合が 層間拡張の要因であると考えられる(図3)。OTf ア ニオンの層間拡張の効果は吸着等温線にはっきりと現 れる。両物質の77Kの窒素吸着等温線を図4に示す。 ELM-11 は低圧領域ではほとんど吸着しないが、ある 圧力で急激に吸着を開始するのに対し、ELM-12は低 圧で鋭い立ち上がりを示し、さらに相対圧 0.2 付近で 再び鋭い立ち上がりを示すステップ状の等温線となっ た。ELM-12の低圧での吸着は、実験から見積もられ る細孔容量と結晶構造から見積もられる空隙容量とが よく符合していることから、細孔内を窒素分子が満た すミクロポアフィリングであると考えられる。そして、 続いての立ち上がりは二次元シート間距離の拡張によ る細孔空間の拡大によって、更なる分子が吸着した結 果だと考えられる。これらの結果は、対陰イオンを変 えることで柔軟な配位高分子の初期構造を制御し、さ



図4.77 K における[Cu(bpy)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>](ELM-11, ●)と[Cu (bpy)<sub>2</sub>(OTf)<sub>2</sub>](ELM-12, □)の吸着等温線。縦軸は1 気圧でのそれぞれの最大吸着量 N<sub>0</sub>で規格化している。 らに物質の吸着特性を制御しているといえる。

#### 4. 金属イオンの影響

配位高分子において、金属イオンは有機配位子をつ なぎとめる重要な役割を担っている。さらに、配位サ イトがむき出しとなったオープンメタルサイトは重要 な吸着サイトとして広く知られている。しかし、柔軟 な配位高分子においては金属イオンを変えることで、 それら以外の効果が発現することがある。先ほどの ELM-12は金属イオンに2価の銅イオンCu(II)をも つが、Co(II)イオンを用いても同型の配位高分子 ELM -22 が得られる。図5 に両物質の 77 K における N<sub>2</sub> 吸 着等温線を示すい。どちらの物質も低圧での立ち上が りとそれに続く鋭い吸着のあるステップ状の吸着枝を 示し、脱着は低圧までほとんど脱離せずに低圧領域で 大きなヒステリシスループを形成する等温線を示す。 また、金属イオンが異なるだけで構造がごく類似して いるため、最大吸着量も相対圧1付近でともに200mg /g程度である。しかし、吸着量が100 mg/g程度か らステップ状に立ち上がる圧力が2つの物質では明ら かに異なる。このことから、金属イオンを変えること で構造変化に起因する吸着挙動に変化を与えることが できることがわかる。このような現象は他の柔軟性配 位高分子においても見られる。Férey 教授らのグルー プは、三次元骨格をもつ一次元細孔性配位高分子(MIL -47 や MIL-53) を報告している。これらはベンゼン ジカルボン酸と金属イオンから構成される骨格をもつ が、Vイオンを用いた場合(MIL-47)には構造変化 の度合いが小さくステップやヒステリシスのない吸着 等温線を示す一方、AlやCrイオンを用いて合成され た配位高分子 (MIL-53) は、ELM-12 と類似したス



図5.77 K における ELM-12 (▲) と ELM-22 (■) の N<sub>2</sub> 吸着等温線。Solid symbol:吸着、open symbol:脱着。

テップ状の吸着等温線を示すことが報告されている<sup>18),19)</sup>。これらの結果が示すことは、金属イオンは単なる連結部として機能するだけでなく、柔軟性を制御できる要因にもなりうるということである。

#### 5. 第二有機配位子による制御

これまでに述べてきた柔軟性配位高分子に限らず、 配位高分子のガス吸着特性は物質に依存している部分 が大きい。例えば、ELM-11は77KにおいてN2を吸 着するがH2は吸着せず、273KにおいてCO2は吸着 するがSF<sub>6</sub>は吸着しない。そこで、ガス吸着制御を目 的としていくつかの取り組みがなされている。例えば、 柔軟性配位高分子を有機溶媒で処理することでわずか に物質を変化させ、ゲート吸着の吸着圧力を制御でき ることが報告されている200。筆者らは配位高分子の結 晶外表面に着目し、第二有機配位子で表面を修飾する ことで吸着特性を制御できないかと考えた<sup>21)</sup>。具体的 には、ELM-11 合成時に単座の有機配位子を加えると いう非常にシンプルな方法で修飾を行った。単座の有 機配位子が金属イオンに配位すると、そこで結晶成長 が止まるため、結果的に結晶の外表面が単座配位子で 覆われることになる。第二有機配位子として、アルキ ル基をもつ4-メチルピリジン (PI) と、より発達し たアルキル基をもつ4-tert-ブチルピリジン(TBP) を選択した。もし理想的に結晶外表面を第二有機配位 子で修飾できると、第二有機配位子のピリジンの N 原子が銅イオンに配位結合し、分子の反対側にある炭 化水素基が外表面に張り出すことになる。ゲート吸着 のドライビングフォースは外表面への分子吸着である と考えられているため、目的の吸着分子と相互作用の 大きな官能基を導入することで、選択的分子吸着が発 現すると期待できる。PI および TBP を添加して合成 したサンプル (それぞれ Cu-PI、Cu-TBP とする) は、 どちらも第二有機配位子未添加の ELM-11 の前駆体 と同様の XRD パターンを示し、TG 曲線もほとんど 重なるほど類似していた。また、CHN 元素分析の結 果においても表1に示すように0.2%以内と装置の精 度限界ほどの差異しか見られなかった。そこで、サン

表1. CHN 元素分析の結果。

C/wt%	H/wt%	N/wt%
41.0	3.44	9.57
40.8	3. 3	9.5
40.9	3.2	9.5
	C/wt% 41.0 40.8 40.9	C / wt%         H / wt%           41.0         3.44           40.8         3.3           40.9         3.2

\*ELM-11 前駆体の値は計算値。

プルを分解し、金属を沈殿・除去した後の残留有機成 分を抽出し、NMR で半定量評価を行ったところ、ど ちらにおいても0.1 wt%程度とごくわずかに第二有 機配位子が存在していることがわかった。これは、配 位高分子の骨格を構成している有機配位子 bpy の1/ 300から1/600程度の量に対応しており、µmオー ダーの結晶外表面を修飾している量に対応する。これ らの結果より、第二有機配位子を添加したサンプルは 未添加のサンプルと基本的には同一であるが、ごくわ ずかに第二有機配位子が含まれており、外表面に存在 していることが示唆された。それらのサンプルの273 Kにおける CO2 吸着等温線の結果を図 6a に示す。Cu -PI および Cu-TBP の結果は相対圧 0.03 付近の吸着 量がわずかに減少し、ゲート吸着の立ち上がりが緩や かになったが、どちらも ELM-11 と同様の吸着等温 線を示したことから、第二有機配位子は CO2 吸着に 大きな影響を与えない。一方、アルキル基と相互作用 の大きいと考えられる 2,2-ジメチルブタン (DMB) 吸着の303Kにおける結果を図6bに示す。ELM-11 は DMB を全く吸着しないが、興味深いことに Cu-PI



図6. ELM-11 (●)、Cu-PI (■) および Cu-TBP (▲) の(a) 273 K における CO<sub>2</sub> 吸着等温線と(b) 303 K における DMB 吸着等温線。Solid symbol:吸着、open symbol: 脱着。

や Cu-TBP は相対圧力 0.4~0.6 において立ち上がり を示すゲート吸着となった。さらに、DMB を吸着し た状態で大気中に暴露すると、DMB の分圧がほぼゼ ロにもかかわらず 30 分程度の時間スケールでは DMB を内包した状態を維持することが XRD や IR の 検討によってわかっている。第二有機配位子が結晶表 面に存在していることを強く示唆する更なる実験結果 がある。ELM-11 の結晶を合成後、PI を含むエタノー ル溶液に ELM-11 結晶を浸す合成後処理を行った。 すると、第二有機配位子を合成時に添加したサンプル と同様に DMB を吸着するという結果を示した。これ らの結果より、第二有機配位子で修飾することで、母 結晶が吸着しないガスを吸着させるという新しい機能 化法を提案できたと考えている。

#### 6. 選択性評価と吸着速度

柔軟性配位高分子を吸着剤として利用する場合、ガ スの分離選択性や吸着速度は重要な物性を示すパラ メータとなる。筆者らは柔軟性配位高分子として ELM -11 を取り上げ、その CO<sub>2</sub> ガスに対する吸着分離性能 や吸着速度を検討した<sup>22)</sup>。比較として、CO<sub>2</sub>に対して 高い吸着選択性を示すゼオライト5Aを選択した。 ELM-11 とゼオライト5Aの273KにおけるCO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、 O2の吸着等温線の結果を図7に示す。ELM-11は先 ほどから紹介しているように CO2 に対してゲート吸 着を示すが、同温度において N2 および O2 を全く吸着 しない。一方、ゼオライト5Aはその高い吸着能に より CO<sub>2</sub>を低圧から急激に吸着して I 型の等温線を 示し、超臨界ガスである N2 や O2 においてもわずかで はあるが吸着する。吸着選択性として単純に一気圧付 近での吸着量を比較すると、CO2のN2およびO2に対 する選択性は ELM-11 ではそれぞれ 52 と 61 である が、ゼオライト5Aは5と13となり、ELM-11はCO<sub>2</sub> に対して高い選択性があると示唆される。実際に CO<sub>2</sub>: N<sub>2</sub>: O<sub>2</sub>の混合ガス(体積比40:12:48)を用 いて分離実験を行うと純度99%以上でCO2ガスが選 択的に回収されており33、実効的な分離係数は非常に 高いと示唆される。

続いて、273 K~303 K において CO<sub>2</sub> の吸着速度を 検討した<sup>22)</sup>。検討方法は以下の通りである。マニフォー ルド部にバルブを介して接続されたサンプル部に吸着 剤を導入し、適切な前処理を行う。その後、バルブを 閉め、マニフォールド部に CO<sub>2</sub> ガスを所定の圧力ま で導入する。バルブを開けることで CO<sub>2</sub> が拡散して



図7. 273 K における (a) ELM-11 また(b) ゼオライト 5A へ の CO<sub>2</sub> (●)、N<sub>2</sub> (■) および O<sub>2</sub> (▲) の吸着等温線。 Solid symbol:吸着、open symbol:脱着。

吸着されるので、そのときの吸着速度を圧力変化から 読み取った。マニフォールド部分とサンプル部分はそ れぞれ体積が既知であるため、系の温度を制御するこ とで吸着量を評価できる。ゼオライト5AとELM-11 に対して同条件で吸着速度を検討した結果、室温 付近においてどちらの物質とも約5分で吸着平衡に達 した。それぞれの物質において詳細に温度依存性を見 てみると、ゼオライト5Aに関してはこの温度領域 では吸着速度プロファイルに変化はほとんど見られな かった。一方、ELM-11においては明確な温度依存性 が確認された。図8aにELM-11のCO2吸着速度プ ロファイルを示す。ここで、M<sub>e</sub>は平衡における吸着 量、M<sub>t</sub>は時間 t における吸着量を示す。ELM-11 は 低温ほど吸着速度が速くなっており、M<sub>t</sub>/M<sub>e</sub>=0.5と なる平衡吸着時の半量吸着するまでにかかる時間 (t<sub>1/2</sub>) で比較すると 303 K ではゼオライト 5 A に劣 るが、273 K ではゼオライト 5 A に匹敵するか上回る ほどの速さで吸着していた(表2)。

ELM-11 の吸着プロファイルは複数のエネルギー障 壁を仮定した Double exponential model<sup>24)</sup>でよく



図8. (a) ELM-11 の CO<sub>2</sub> 吸着速度プロファイル (273 K;○, 293 K;□, 298 K;△, 303 K;+)。(b) 303 K における CO<sub>2</sub> 吸着プロファイルのフィッティング (実験値;実 線、linear driving force model;○、double exponential model;△)。

フィッティングできる。

 $M_{\rm t}/M_{\rm e} = A_1(1 - \exp(-k_1t)) + A_2(1 - \exp(-k_2t))$ 

ここで、 $A_1$ 、 $A_2$  はそれぞれのエネルギーバリアの 相対寄与、 $k_1$ 、 $k_2$  は速度定数である。303 K における ELM-11 の CO<sub>2</sub> 吸着速度プロファイルのフィッティ ング結果を図 8 b に示す。Double exponential model とともに、よく使用されている linear driving force model の結果も合わせて示してある。明らかに Double exponential model のほうがよく一致しており、ELM -11 の CO<sub>2</sub> 吸着過程が複数のエネルギーバリアをもつ 過程であることを示している。フィッティングの結果 得られる速度定数  $k_1$ 、 $k_2$ の自然対数を温度の逆数に対 してプロットすると、どちらの定数においても傾きが

表2. 273 K から 303 K における ELM-11 とゼオライト 5A の $M_{\rm c}/M_{\rm e}$ =0.5 となる時間  $t_{\rm L2}({
m s})_{\circ}$ 

温度/K	273	293	298	303
<i>t</i> <sub>1/2</sub> (ELM-11)/s	$\sim 1$	4	8	16
<i>t</i> <sub>1/2</sub> (ゼオライト 5A)/s	2.5	2.5	2.5	2

正となる。これは、それぞれの吸着過程が非アレーニ ウス形であることを示している。

#### 7. おわりに

今回、柔軟性配位高分子の合成や修飾、吸着特性な どについて紹介させ頂いた。柔軟性配位高分子の科学 はいまだに不明な点が多いが、これらの研究を通して 少しずつではあるが、柔軟性配位高分子の合成法、吸 着メカニズム、吸着特性の制御法、吸着速度に関する 知見が得られている。今後さらに研究を発展させるこ とで、実社会において有益な材料を創出できるように 努力していきたい。

今回紹介させていただいた研究成果は東京農工大学 の前田和之准教授、信州大学の金子克美特別特任教授、 千葉大学の加納博文教授、新日鐵住金(株)の上代洋 博士、千葉大学の大場友則准教授、京都大学の田中秀 樹講師、信州大学の服部義之准教授ほか多くの方々の ご協力により得られたものである。また、この研究の 一部は科学研究費補助金若手研究(B)(No. 24750200) の助成を受けて行われた。この場をお借りして深くお 礼申し上げます。

#### [参考文献]

- S. R. Batten and R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37, 1460 (1998).
- 2) P. J. Hagrman, D. Hagrman and J. Zubieta, Angew. Chem. Int. Ed. 38, 2638(1999).
- 3) B. Moulton and M. J. Zawarotko, *Chem. Rev.* 101, 1629 (2001).
- 4 ) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature* **423**, 705 (2003).
- 5) L. Carlucci, G. Ciani and D. M. Proserpio, *Coord. Chem. Rev.* **246**, 247 (2003).
- 6) S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2334-2375 (2004).
- 7) G. Férey, Chem. Soc. Rev. 37, 191 (2008).
- 8) D. Li and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* 335, 50 (2001).
- 9) A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Cu, H. Tanaka, H. Kanoh and K. Kaneko, *Nano Lett.* 6, 2581 (2006).
- 10) R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama and S. Kitagawa, Angew. Chem. Int. Ed. 42, 428 (2003).
- 11) R. Kitaura, K. Fujimoto, S. Noro, M. Kondo and S.

Kitagawa, Angew. Chem. Int. Ed. 41, 133 (2002).

- 12) T. K. Maji, G. Mostafa, R. Matsuda and S. Kitagawa, J. Am. Chem. Soc. 127, 17152 (2005).
- F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, Adsorption, by powders and porous solids, Academic Press, 1999.
- 14) A. J. Blake, S. J. Hill, P. Hubberstey and W.-S. Li, *Dalton Trans.* 913 (1997).
- A. Kondo, H. Noguchi, L. Carlucci, D. M. Proserpio,
   G. Ciani, H. Kajiro, T. Ohba, H. Kanoh and K. Kaneko, J. Am. Chem. Soc. 129, 12362 (2007).
- 16) A. Kondo, H. Kajiro, H. Noguchi, L. Carlucci, D. M. Proserpio, G. Ciani, K. Kato, M. Takata, H. Seki, M. Sakamoto, Y. Hattori, F. Okino, K. Maeda, T. Ohba, K. Kaneko and H. Kanoh, J. Am. Chem. Soc. 133, 10512 (2011).
- 17) A. Kondo, A. Chinen, H. Kajiro, T. Ohba, T. Nakagawa, K. Kato, M. Takata, Y. Hattori, F. Okino, T. Ohba, K. Kaneko and H. Kanoh, *Chem. Eur. J.* 15, 7549 (2009).
- 18) K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou and G. Férey, Angew. Chem. Int. Ed. 41, 281 (2002).
- S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau and G. Férey, J. Am. Chem. Soc. 127, 13519 (2005).
- 20) Y. Cheng, H. Kajiro, H. Noguchi, A. Kondo, T. Ohba, Y. Hattori, K. Kaneko and H. Kanoh, *Langmuir* 27, 6905 (2011).
- A. Kondo, T. Fujii and K. Maeda, *Dalton Trans.* 43, 8174 (2014).
- 22) A. Kondo, N. Kojima, H. Kajiro, H. Noguchi, Y. Hattori, F. Okino, K. Maeda, T. Ohba, K. Kaneko and H. Kanoh, *J. Phys. Chem.* C **116**, 4157 (2012).
- H. Kanoh, A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, M. Inoue, T. Sugiura, K. Morita, H. Tanaka, T. Ohba and K. Kaneko, *J. Colloid Interface Sci.* 334, 1 (2009).
- 24) A. J. Fletcher, E. J. Cussen, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky and K. M. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* 126, 9750 (2004).



近藤 東京農工大学大学院 工学研究院 助教

- 2008年3月 千葉大学大学院自然科学研究科 博士後期課程修了
- 2008年4月 千葉大学産官学連携研究員
- 2008 年 8 月 信州大学高機能ファイバーイノベー ション連携センター 特認助教
- 2009年10月 東京農工大学大学院共生科学技術研究 院 助教
- 2010年4月 東京農工大学大学院工学研究院 助教 現在に至る。



### 吸着等温線の解析法 --比較プロット法--

豊田中央研究所 瀬戸山 徳 彦

#### 1. はじめに

前号では、吸着等温線解析の関連用語、Langmuir 理論および BET 理論を用いた比表面積の算出法につ いて解説しました。本稿では、比較プロット法につい て解説します。比較プロット法は細孔を有する活性炭 やゼオライトなど、さまざまな多孔性固体の細孔構造 パラメータ(比表面積や細孔容量など)のキャラクタ リゼーションに用いられます。一般的に、比表面積を 求める場合には、主に BET 解析を用いることが多い と思います。しかし、活性炭やゼオライトなど細孔径 が2nm以下のマイクロ孔を有する多孔材料の解析で は、通常の BET 解析から算出される比表面積につい て、その正しさが疑問視されています。これは BET 理論のモデルの前提として、平坦表面への分子の多層 吸着を仮定しているためです。細孔径が分子数個分程 度であるナノメーターサイズのマイクロ孔への分子吸 着過程に適用すること自体が正しくないと考えられて います。もちろんこれらの多孔材料について BET 解 析を行い、形式的に比表面積を算出することは可能で す。しかし場合によっては比表面積が2倍以上も過大 評価される可能性も指摘されています<sup>1)</sup>。

本稿で紹介する比較プロット解析は、BET 解析の ように理論的な吸着モデルを設定することなく、経験 的手法により吸着等温線を解析することを特徴として います。吸着過程を記述するための理論モデルが存在 しないため、活性炭など複雑な細孔構造を有する多孔 材料に特に有効な解析手段となります。

本稿では、比較プロット解析の基本的な考え方と、 どのような材料の解析に適用可能かについて説明した いと思います。また実測の吸着等温線データから、実 際にプロットを作成して解析することを念頭に、プ ロットの作成手順とその解析手法について解説します。 また幾つかの多孔材料については、実際の解析実例を 紹介したいと思います。

#### 2. 比較プロット法

Lippensと de Boer により提案された t-プロット法 と、Sing により更に汎用性が高められた αs-プロッ ト法が代表的な方法です<sup>2)</sup>。両解析ともに基本的な考 えかたと解析方法は共通なので、まず比較プロット法 の概略から説明します。

#### 2-1. 比較プロット法の概要

その名称が示す通り、比較プロット法では2種類以 上の吸着等温線の比較を行い、解析対象である吸着材 (以後、試験材と呼称)の細孔容量や比表面積などの 細孔構造パラメータを決定します。ただし、比較はど のような等温線の組み合わせでも良いわけではなく、 実際には表面化学組成がほぼ同一とみなせる吸着材同 士、更に同種類の吸着プローブ分子(窒素、アルゴン など)で測定された吸着等温線のペアで比較を行いま す。

比較プロット解析では、ある特定の吸着等温線を基 準に設定することで、吸着材の表面構造に由来する吸 着特性を整理することを目的としています。そこで、 比較の基準となる吸着等温線を《標準等温線》と呼び、 基準とします。この標準等温線には通常、カーボンブ ラックやシリカなど無孔性(ノンポーラス)材料を標 準試料とします。即ち、IUPAC分類のII型等温線が 標準等温線となります。ただし解析の目的によっては、 ノンポーラス材料以外の材料でも、標準等温線として 用いて問題はありません。

試験材がノンポーラスである場合や、多孔質(マイ クロポーラス、メソポーラス)であるとき、比較プロッ トの形状は、その材料の細孔構造や表面化学特性を反 映した、特徴的な形状となります。ノンポーラス材料 を標準等温線に設定したときの、代表的なプロット形 状例を図1から図3に示しました。以下にその特徴に ついて説明します。

ノンポーラス材料:比較対象である試験材がノン ポーラスである場合、その比較プロットは図1のよう に原点を通る直線となります。これは標準等温線と試 験材の等温線が、全ての測定圧力にわたり相似形であ ることを示しています。このときの試験材の吸着量 V は(2.1)式に示すように、試験材の比表面積 SSA (Specific Surface Area)に比例します。

 $V_{sam} / V_{std.} = SSA_{sam} / SSA_{std.}$  (2.1)

ここで添字 std.は標準等温線、sam.は試験材のこと を指します。試験材の比表面積は、  $SSA_{sam} = V_{sam} / V_{std} \times SSA_{std}$  (2.2) であり、更に比較プロットの吸着量から傾きが決まる ので、

SSA<sub>sam</sub> = 傾き<sub>sam</sub> / 傾き<sub>std</sub> × SSA<sub>std</sub> (2.3) となります。ここで標準等温線の傾き<sub>std</sub> とSSA<sub>std</sub> は 既知の値なので、定数 (SSA<sub>std</sub> / 傾き<sub>std</sub>) とすること で、以下の式を得ます。

$$SSA_{sam.} = 定数×傾き_{sam.}$$
 (2.4)

(2.4) 式から、試験材の比較プロット傾きと定数か ら、試験材の比表面積が求まります。定数は用いた標 準等温線に固有の値です。よく利用される窒素分子に 加え、アルゴンや水蒸気などを用いた場合や、標準試 料の種類が異なる場合にも、それぞれ固有の定数が存 在します。

ノンポーラス物質の解析では比表面積を算出するこ とが主目的であるため、BET 解析で事足ります。た だし稀なケースとして、BET プロットの直線性が悪 い場合、正確な単分子吸着量の決定が難しいので、そ の時は比較プロットの適用も視野に入れると良いで しょう。

プロット形状について、もう少し詳細に説明します。 もし試験材と標準試料の表面化学特性が同じであれば、 図1の影付き領域でプロットは原点を通る直線となる はずです。しかし、例えばカーボンブラックと黒鉛化 されたカーボンブラックなど、同じ炭素組成でありな がら表面の親水性・疎水性が異なる吸着材同士で比較 を行った場合、分子の被覆率θが1以下の、低被覆領 域(monolayer領域: 図中の影付き領域)でプロット が上方または下方に歪むことがあります。もしこの領 域で傾きを求めたとすると、比表面積を過大/過小評



**t** または **Q**S 図1 比較プロット(ノンポーラス材料)

価する可能性があるため注意が必要です。このため、 標準試料と試験材の表面化学特性はなるべく類似して いることが望ましいとされています。その一方で、 monolayer 領域での逸脱をみることで、標準試料と試 験材との間の相対的な表面エネルギーの強弱を、定性 的に推定することも可能です。例えばプロットが上方 に歪むときには、試験材の表面エネルギー(吸着力) が標準試料よりも強いことになります。

マイクロポーラス材料:試験材がマイクロポーラス である場合について、図2に示します。プロットに明 瞭な屈曲があらわれます。この屈曲は、図2内の概略 図に示すように、分子が細孔へ充填してゆく過程で、 細孔内への分子充填が完了したときにあらわれます。 細孔内部の表面積が外部(外表面)よりも大きい場合、 屈曲よりも右側部分(等温線の高圧側)の傾きが小さ くなり、屈曲が明瞭となります。逆にマイクロ孔以外 の外表面が大きい場合には高圧側の傾きも大きくなり、 屈曲も不明瞭となる傾向にあります。



図2 比較プロット (マイクロポーラス材料)

この屈曲部より右側の領域から、y 軸へ伸ばした外 挿直線の切片値はマイクロ孔容量 Wo を与えます。こ れは細孔外表面への多層吸着の寄与(吸着量)を差し 引く操作に相当します。この操作により、正確なマイ クロ孔容量を求めることが可能となります。外挿直線 の傾きが大きい場合、即ちメソ孔やマクロ孔などへの 吸着の影響が大きいと、正確なマイクロ孔容量を決定 することが困難となります。このような吸着材に対し ては、比較プロット解析の利用が推奨されます。

またノンポーラス材料と同様に、原点からの直線(図 2中の点線)の傾きから比表面積が得られます。この 比表面積は、マイクロ孔と外表面(メソ孔、マクロ孔) の総和値(全比表面積)です。この全比表面積に対応 する傾きを正確に求めるには、例えば窒素吸着であれ ば極低圧(p/po<10<sup>-6</sup>)からの吸着測定を行う必要が あります。低圧測定が充分でない場合には、勾配決定 に任意性が入る可能性が高くなります。また標準等温 線も、極低圧から測定されたデータが必要となります。

上記解析で得た細孔構造パラメータから、幾何計算 により平均マイクロ孔径を算出することが可能です。 平板が向かい合ったスリット型の細孔形状を仮定する と、以下の(2.5)式からスリット細孔径 w が求まり ます。

w=2Wo / A<sub>micro</sub>=2Wo / (A<sub>total</sub> - A<sub>external</sub>) (2.5)
 また円柱型(シリンダー)細孔を仮定した場合には、
 以下の(2.6)式から細孔直径 d が得られます。

d=4Wo/A<sub>micro</sub>=4Wo/(A<sub>total</sub> - A<sub>external</sub>) (2.6) ここで Wo はマイクロ孔容量、A<sub>micro</sub> はマイクロ孔

比表面積であり、全比表面積 A<sub>total</sub> から細孔外表面積 A<sub>external</sub> を差し引いた値です。活性炭類ではナノメー ターサイズの非常に微細な平板状グラファイト微結晶 の凝集体が細孔を形成していると考えられるため、ス リット型細孔を仮定した平均マイクロ孔径が良い近似 となります。

メソポーラス材料:メソポーラス材料でみられる比 較プロット形状を図3に示します。低圧領域で、原点 から伸びる直線(図3中の点線)が得られ、この直線 は全比表面積に対応します。更に高圧領域では、ある 領域で吸着量が急激に立ち上がります。これはメソ孔 への毛管凝縮に起因するものです。下に凸の屈曲部分 で毛管凝縮が始まり、メソ孔への毛管凝縮が終了する と、細孔充填が完了し、上に凸の屈曲があらわれます。 後述するメソポーラスシリカなど、細孔分布が狭い

(narrow) 多孔体では、立ち上がりの傾きが急峻と なります。これに対しシリカゲルや多孔性アルミナな ど、細孔分布が拡い(broad) 多孔体では緩やかな形 状となります。これは大小の細孔へ、逐次的に分子が 吸着/凝縮してゆくためです。

またこの立ち上がりがあらわれる位置は、メソ孔径 と関係があります。細孔径の大小により位置がシフト しますが、残念ながら正確な細孔径の算出は難しいで す。ケルビンの式などを用いて細孔径を決定する必要 があります。

またマイクロポーラス材料と同様に、高圧領域から y 軸への外挿直線は、メソ孔容量と細孔外表面積を与



図3 比較プロット例 (メソポーラス材料)

えます。ただし細孔分布が broad である場合、外挿 直線を得ることが困難であるケースも多いようです。

#### 2-2. 比較プロットの作成方法

この項では吸着等温線データから、比較プロットを 作成する手順について説明します。

まず標準等温線を作成します。標準等温線データ(平 衡圧 p と吸着量 V のセット)から、吸着量 V をt値 もしくは  $\alpha$ s値に変換します。(2.7)、(2.8)式に示 すように、t値は単分子吸着量 Vm (BET 解析から決 定)と分子層厚み  $\sigma$ 、 $\alpha$ s-プロットでは相対圧 P/Po= 0.4 での吸着量 V<sub>0.4</sub>を用いて、標準等温線の各測定点 の吸着量 V1、2、3、...を、それぞれt値または  $\alpha$ s値 に変換します。

$t = V/Vm \times \sigma \tag{2.7}$	$t = V/Vm \times \sigma$	(2.7)
------------------------------------	--------------------------	-------

$$\alpha s = V/V_{0.4} \tag{2.8}$$

標準等温線の吸着量 V1、2、3、... に対応する相対 圧 p1、2、3、... に対し、V1、2、3、... から変換さ れたt値または αs値のデータセットを作成します(表 1の右側のカラム)。これが標準等温線となります。 この変換作業は、図4に示すような曲線形状の吸着等 温線(IUPACのII型等温線)を、直線形状に変換す る操作に相当します。

窒素吸着の場合、t-プロット解析のt値は窒素分子 層の厚み $\sigma=0.354$  nmを用います。これは窒素分子 の液体密度から計算された値です。図4には、t=0.354 nm およびt=0.708 nm でそれぞれ第1層、第2層の 吸着層が形成されてゆく状態を示しました。ここで表 現される吸着層数は、統計的な平均値であることに注 意が必要です。例えばt=0.531 nm という数値から



は、吸着層数1.5層であると捉えることができますが、 実際には連続的である吸着等温線の吸着量変化を、単 に吸着層厚みに変換しているに過ぎません。よってt 値=実際の吸着層厚みとして扱うことは、極力避けた ほうが良いでしょう。

t値と異なり  $\alpha$ s値については、t値のように敢えて 物理的な意味を付与してはいません。単に  $\alpha$ s = 1 で は、P/Po=0.4の吸着量が V<sub>0.4</sub> であることを指してい るに過ぎません。そのため、分子層厚さ $\sigma$ が不明で あっても、解析を行なうことが可能です。どのような 分子を使用しても、比較プロット解析を行う事ができ る高い汎用性を有しています。

次に、試験材の吸着等温線データから、比較プロットを作成する作業について説明します。表1の左カラムに示した試験材の測定データについて、試験材の各 測定点での吸着量 A'、A"、A"...に対し、吸着量 A' での平衡圧力 P'と同じ圧力値 p'を標準等温線から探 し、標準等温線の p'に対応する t 値または αs 値(表 1中では K'値と表記)を求めます。この手順で引き 続き K"-A"、K"'-A"...のデータセットを繰り返し 求めてゆくことで、比較プロットを作成します。ここ で試験材の P 値から、全く同一の p 値 (標準等温線) を得る事はほぼ不可能です。そのために実際は試験材 の測定圧 P'から、標準等温線の p'について p 1 ~p2 間で直線補間して K'値を計算します。試験材の測定 点数が多いときは、Excel などの表計算 ソフトの LOOKUP 関数を利用すると便利です。また直線補間 の精度を高めるために、標準等温線の点数も、なるべ く多点で測定したデータが望ましいです。等温線の曲 率が大きく変化する圧力領域では特に重要となります。

#### 2-3. 標準等温線について

標準等温線は比較プロット解析の基準となるため、 どのような特性にもとづき基準とするかが重要です。 幾つかの基準が提案されましたが、現在では試験材の 表面化学特性(化学組成)に類似する、ノンポーラス 固体への吸着等温線を標準に用いることが一般的です。 無孔性のカーボンブラック、シリカについての等温線 が代表的です。

表面の化学的性質が、標準等温線と著しく異なると 予想される材料を解析する場合には注意が必要です。 例えば活性炭を1000℃以上で高温処理した試料では、 細孔内の局所的な結晶性が向上している可能性があり ます。この場合、通常用いる非晶質カーボンブラック の標準等温線ではなく、黒鉛化されたカーボンブラッ クに変更することも考慮すべきでしょう。また、表面



図4 標準等温線から比較プロットへの変換

<i>P/P</i> <sub>0</sub>	α	$P/P_0$	αs	$P/P_0$	αs	$P/P_0$	αs
0.0000	0.0000	0.0011605	0.32928	0.012595	0.52120	0.40487	1.0070
1.3125 e-06	0.015439	0.0013224	0.34019	0.014690	0.53318	0.43723	1.049
3.9474 e-06	0.024490	0.0014566	0.34738	0.015640	0.53504	0.46979	1.091
6.5789 e-06	0.052706	0.0015789	0.36415	0.016610	0.53930	0.50168	1.129
1.1842 e-05	0.063886	0.0017303	0.36628	0.017970	0.54436	0.53264	1.164
1.8421 e-05	0.066015	0.0018671	0.37293	0.019400	0.55022	0.56396	1.2040
2.3684 e-05	0.076130	0.0019908	0.38145	0.025580	0.56193	0.59577	1.249
2.7632 e-05	0.097958	0.0021303	0.38491	0.039030	0.58668	0.62784	1.293
3.9474 e-05	0.12458	0.0022447	0.39929	0.051530	0.60053	0.66037	1.335
5.3947 e-05	0.15333	0.0026697	0.40461	0.064520	0.62209	0.69028	1.381
7.1053 e-05	0.16184	0.0032105	0.41552	0.077410	0.63699	0.72379	1.433
9.0789 e-05	0.17249	0.0038553	0.42564	0.10442	0.67506	0.75556	1.4880
0.000109	0.17808	0.0046039	0.43842	0.11729	0.68863	0.78760	1.5460
0.000129	0.18580	0.0052684	0.44614	0.13038	0.69715	0.81962	1.597
0.000147	0.19432	0.0071526	0.47808	0.14344	0.70700	0.85141	1.662
0.000272	0.22679	0.0077776	0.48686	0.17611	0.73655	0.88309	1.744
0.000397	0.24836	0.0084724	0.49112	0.20851	0.76583	0.91277	1.864
0.00053	0.26246	0.0090855	0.49591	0.24128	0.79884	0.94835	2.048
0.000663	0.28083	0.0097816	0.50603	0.27417	0.83983	0.98216	2.292
0.000796	0.29334	0.010430	0.50949	0.30760	0.88003	0.99423	2.4330
0.000882	0.31224	0.011214	0.51348	0.34003	0.92075		
0.001022	0.32289	0.011925	0.51934	0.37190	0.95962		

表2 窒素 (77 K) / カーボンブラックの標準等温線4)

を有機シリル基などで修飾したシリカ多孔体などでも、 通常のシリカゲルの標準等温線を用いることは適切で はないと報告されています<sup>3)</sup>。その一方で先に述べた 通り、あえて表面化学組成の異なる試料同士を比較す ることにより、図1に示したプロット形状の変化など から表面処理による表面エネルギー変化を推定するこ とも可能です。

吸着解析に用いる分子プローブも、標準的な窒素か ら、アルゴンや有機蒸気など様々な分子が用いられま す。窒素やアルゴンなどでは、幾つかの標準等温線デー タが報告されています。ほとんど利用されないような 分子プローブを用いる時には、自分で標準等温線を測 定する必要があります。

標準等温線の一例として表2に非晶質カーボンブ ラックへの77Kにおける窒素吸着の標準等温線デー タ(αs解析)を示します<sup>4)</sup>。また幾つかの吸着分子と 吸着材の標準等温線について、参考文献に記載しまし た。

表2の標準等温線を用いた場合には、(2.4)式から の比表面積値は(2.9)式で算出されます。

比表面積 = 傾き×2.14 (2.9) 注意が必要なのは、この比例定数2.14 は試験材の プロットの縦軸吸着量を mg/g 単位であらわした時の 定数であることです。吸着量単位が異なる場合(例えば cc(STP)/g など)には、吸着量の単位換算をする 必要があります。

#### 3. 比較プロットの解析実例

ここからは実際の多孔質材料を実例とした、プロットの解析方法について説明します。

#### 3-1. 活性炭類

活性炭類はアモルファスの多孔体であるため、特に 細孔構造解析が難しい材料です。前述の通り、平坦表 面への吸着過程を仮定する BET 解析では、マイクロ 孔の発達した活性炭への適用性が疑問視されています。 例えばスーパー活性炭と呼ばれる高度に賦活された活 性炭では、BET 表面積が 3000 m/g を超えることが あります。しかし、グラフェンの理論的比表面積が 2630 m/g であることを考えると、マイクロ孔の存在 により過大評価された可能性があります<sup>11</sup>。このよう に活性炭類の解析では、マイクロ孔の影響を考慮する ことが必要です。

これ以降は、活性炭類の正確な比表面積を求めるた めの方法として金子により提案された、SPE (Subtracting Pore Effect)法を紹介しま $5^{50}$ 。マイク ロ孔の影響を取り除く(Subtract)ことで、より正確 な比表面積が得られる方法です。

超低圧 (P/Po<10<sup>-6</sup>) から測定した窒素吸着等温線 について、そこから得られる典型的な  $\alpha$ s プロット形 状を図5(a)~(c) に示しました。 $\alpha$ s=0.5を境界に 出現する2種類の swing (図中の点線からの逸脱部 分)の形状と位置から、3種類に類型化されます。こ れらの swing は、マイクロ孔の内部で高められた吸 着相互作用に起因するもので、マイクロ孔径に相関し ます。

図5(a)は分子ふるい炭素などの、細孔径が0.9nm 以下の比較的小さいマイクロ孔からなる炭素多孔体で よくみられる形状です。屈曲部は as<0.5に出現し ます。ここで、αs=0.5でプロットと交差する原点か らの直線(図中点線)を引くと、プロットは αs<0.5 の領域で、点線から大きく逸脱しているように見えま す。何故このような直線を引くことができるかについ ては後述しますが、この直線は試験材と等しい比表面 積を有する仮想的な平坦表面を仮定した場合における、 分子が吸着してゆくときの軌跡に対応します。した がって、プロットがこの直線よりも上方に位置するこ とは、同じ圧力値(=αs値)であっても、マイクロ 孔内部の吸着力は平坦表面に比べ強く、そのために分 子がより多量に吸着されることを示しています。例え ば、平坦表面で単分子層が形成される圧力で見たとき に、マイクロ孔では既に1.5分子層が形成されている ような状態です。この吸着力の向上は micropore filling と呼ばれ、分子2~3層ぶんサイズのマイクロ孔に特 有の現象です。産業分野ではこの効果を利用して、ガ ス分離や濃縮、有害物質の除去などを行っています。 この αs<0.5 領域で観察される swing を、micropore filling の F をとり、F-swing と呼称します。

図5(b)では、図5(a)と同様に F-swing が観察 されます。しかしその形状は緩やかであり、それに加 え  $0.5 < \alpha s < 1.0$ の区間に直線領域と、屈曲部が生じ ます。このようなプロット形状を示す活性炭は比較的 多くみられ、典型的なプロット形状です。この形状で は 0.9 nm 以下の細孔に加え、1.0 nm 以上の細孔も 存在しています。F-swing より高圧側でみられる直線 領域は細孔径 1.0 nm 以上の細孔への吸着に起因しま す。

図 5 (c) はスーパー活性炭と呼ばれる、比表面積が 2000 m<sup>2</sup> g 以上の高度に賦活された活性炭類で良くみ られます。0 < αs<0.5 の領域では F-swing は消失し、

原点から伸びる直線となります。いっぽう αs>0.5 では明瞭な swing が観察されます。この swing は Cswing と呼称します。C-swing のCは、Sing らによっ て提唱された cooperative filling に由来するものです<sup>6)</sup>。 このC-swing があらわれる細孔径は、1.0 nm 以上の マイクロ孔であり、窒素分子では3~5分子以上の吸 着層数ぶんの細孔サイズに相当します。図5(c)内の 概略図に示すように、Cooperative filling とは吸着初 期に細孔壁面に形成した単分子吸着層から、更に中心 部の細孔空間へ分子が吸着する際に、既に吸着した分 子層からの相互作用を受けることで吸着力が増大する 効果のことです"。細孔壁との吸着力に起因する、吸 着力の強い micropore filling とは異なり、細孔壁に既 に吸着した分子から受ける相互作用が主な吸着力であ るため、その吸着力は micropore filling に比べ弱くな ります。そのために F-swing よりも高圧領域 (=高 αs





領域) で swing があらわれます。

これら F-swing および C-swing が、どのような吸 着機構で発現するかを実証するために、分子吸着シ ミュレーションで検討した結果を以下で説明します<sup>8</sup>。

まず図6に示すようなスリット形状の活性炭細孔モ デルを仮定して、77Kの窒素分子の分子吸着シミュ レーションを行いました。細孔径 w を 0.4~2.5 nm まで変化させたときの、吸着等温線を図 7 左に示しま す。細孔径 w の拡大とともに、窒素吸着が立ち上が る圧力位置が、次第に高圧側にシフトしてゆくことが わかります。これは分子サイズオーダーのマイクロ孔 内の吸着相互作用が、細孔サイズにより変化するため です。細孔径が小さいほど、吸着相互作用は大きくな ります。吸着平衡圧は気相–吸着相間の自由エネル ギー変化  $\Delta G$  に相当するため、低圧であるほど  $\Delta G$  が 大きくなります。即ち、吸着相互作用が大きくなると、 より  $\Delta G$  の大きい、低圧力域で吸着平衡に到達するよ うになります。この効果により、吸着の立ち上がり圧 力が細孔径依存性を示すようになります。

このように計算された等温線の一群から、 $\alpha$ s-プ ロットを作成しました。標準等温線は細孔径 3.5 nm での吸着等温線から計算しました。図8が計算された 標準等温線です。シミュレーションから得られた $\alpha$ s-プロットを図7右に示します。細孔径が0.9 nm 以下 のプロット群では、 $\alpha$ s<0.5の領域で明瞭な F-swing が観察されます。また細孔径が1.0 nm 以上のプロッ



図7 シミュレーション等温線と as プロット (文献<sup>8)</sup>を一部改変)

ト群では F-swing が消失し、原点から延びる直線領 域が生じ、そのかわりに明瞭な C-swing があらわれ ました。この C-swing は w=1.2 nm 以上の細孔でみ られ、窒素分子 3~4 層分の細孔サイズに相当します。 即ち、cooperative filling の効果とわかります。また この C-swing が原点との直線から逸脱する位置は、 細孔径の拡大に伴い高  $\alpha$ s 値(=高圧側) ヘシフトし ます。よって、これら  $\alpha$ s-プロットの swing 形状をみ ることで、どの細孔サイズのマイクロ孔が存在するか を推定可能となります。

比表面積は、原点から $\alpha$ s=0.5の測定点まで伸ば した直線を引くことにより、その傾きから決定可能で あることを先に説明しました。それでは何故 $\alpha$ s=0.5 で傾きを決めるのでしょうか?図8に示した標準等温 線の吸着状態のスナップショット観察から、縦軸(単 位格子内の分子数)で見た場合、約400分子/単位格 子の吸着量(図中(b)の点)で単分子層が形成され ています。図7の $\alpha$ s=0.5での吸着量もほぼ同じ吸 着量です。また図6の細孔モデルは、ユニットセル内 の表面積が細孔径によらず同一の値(36 nm<sup>2</sup>)です。 この意味するところは、 $\alpha$ s=0.5の吸着測定点で求め た傾きが、比表面積値(=単分子吸着量)を与えると いうことです。図7の $\alpha$ s-プロットの一群を眺める と、ほとんどのプロットの $\alpha$ s=0.5での吸着分子数 が400分子/単位格子であることがわかります。即ち、



図8 吸着状態のスナップショット®

全ての細孔径で $\alpha$ s=0.5で単分子層が形成されていることになります。仮に $\alpha$ s=0.5以外で傾きを算出した場合、F-swing またはC-swing があるためその影響により、比表面積が過大に評価されてしまいます。 BET 解析で比表面積の過大評価がみられる原因も、



図9 細孔分布と αs-プロット形状の関係(文献<sup>8)</sup>を一部改変)

この swing の影響によるものです。スーパー活性炭 類で BET 比表面積が 3000 m/g 以上の値となる場合 がありますが、SPE 解析を行うとほとんどのスーパー 活性炭で、グラフェンの理論的比表面積 (2630 m/g) が得られます。このことから SPE 解析が活性炭類の 解析ではより正確な細孔構造を得ることができると言 えます。

実際の活性炭類との比較をするために、図7の αs -プロット群から、細孔分布を仮定して αs-プロッ トを再計算した結果を図9に示します<sup>8)</sup>。ほとんどの 活性炭類では、図9に示すようなプロット形状となる ので、αs-プロットの形状から、大体の細孔分布形状 を推定可能です。

#### 3-2. 金属酸化物多孔体

1990年以前には、金属酸化物の多孔体といえば比 較的広い細孔分布を有するシリカゲルまたは水酸化鉄、 もしくはセピオライト、モンモリロナイトなどの層状 珪酸類か、結晶性マイクロ孔を有するゼオライト類が ほとんどでした。1990年以降に状況は一変し、均一 なメソ細孔を有するシリカ多孔体(メソポーラスシリ カ)が次々と発見され、その後も大きな材料分野を形 成するに至っています。吸着科学にもその特異な細孔 特性は大きなインパクトをもって迎えられ、吸着のモ デル材料として様々な検討が行われています。

これら金属酸化物系の多孔材料の比較プロット解析 は、基本的には活性炭類と同じ手法で解析可能です。 ここでは代表的な材料についてそれぞれ解説すること にします。

**ゼオライト類**:5A型、13X型、ZSM-5型など、 様々な結晶構造を有するものがあり、X線構造解析か ら決定された細孔径は1nm以下のものがほとんどで す。窒素吸着等温線から比較プロットを作成すると、 図5(a)のF-swing形状を示します。ゼオライト類 での比較プロット解析では、細孔容量と細孔外表面積 の決定に利用され、合成時の結晶性判断に用いられる 場合が多いようです。

**シリカゲル、アルミナ類**:産業上非常に重要な位置 を占める材料で、珪酸ナトリウムやオルト珪酸テトラ エチル、水酸化アルミニウムなどから合成されます。 その多くは broad なメソ孔分布を有しているため、 外表面積やメソ孔容量の決定も困難である場合も多数 みられます。比表面積もマイクロ孔が存在しない試料 が多く、BET 解析で正確な表面積を決定可能なので、 比較プロット解析を行う意義は少ないと考えられます。

メソポーラスシリカ:1990年代前半に、均一メソ 孔を有するメソポーラスシリカと呼称される新規なシ リカ系多孔材料が発見され、様々な材料群が見出され ています。円柱状の均一なメソ孔構造は、メソ孔への 吸着現象を理解するためのモデル物質として注目を集 め、吸着現象の理解にも寄与しています。図10に示 した αs-プロットのように、非常に明瞭かつ急峻な立 ち上がりがみられます<sup>10)</sup>。プロットからはメソ孔容量 と全比表面積、細孔外表面積が得られ、(2.6)式の関 係式から幾何的に細孔径を算出することが可能です<sup>9)</sup>。



#### 4. おわりに

近年注目を集める Metal-organic-frameworks (MOF) についても解説すべきでしたが、著者の勉 強不足により実現できなかったことをお詫びします。 MOF 構造は結晶性であるため吸着測定からの細孔構 造解析の必要性が低いと思われることと、比較プロッ ト解析に必須である標準等温線の取り扱いが未解決で あることから、比較プロットが MOF 解析に利用され る見通しは立っていないのが現状と考えます。また計 算機実験による検証では、BET 解析も適用可能との 報告もあり<sup>11</sup>、MOF 材料の比較プロット解析は、今 のところ活性炭類やシリカ多孔体ほどニーズがないよ うに思われます。

近年の計算機の進展により、計算リソースを要する 計算も PC 上で比較的容易に実現可能となりました。 それに伴い多孔体の細孔構造キャラクタリゼーション も、計算機シミュレーションを用いた細孔分布解析に 軸足が移りつつあることを実感してします。その一方 で、解析のブラックボックス化が進むことで、多孔体 の細孔表面および内部における分子の振る舞いについ ての洞察不足を招くことへの懸念を抱かずにいられま せん。古典的な方法ですが、比較プロット解析は細孔 構造パラメータを決定するための手段に留まらず、経 験的に分子と表面との関係、または細孔構造に由来す る様々な吸着現象について、直感的に想起可能な解析 手法であると考えます。本稿が比較プロットを活用い ただくきっかけとなればと思います。

#### [参考文献]

- 1. はじめに
- 1) 大場友則、金子克美、表面、39、512 (2001).
- 2. 比較プロット法
- 2) S. J. Gregg and K. S. W. Sing, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press (1982), Chapter 2.
- M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec and A. Sayari, J. Phys. Chem. B, 103, 10670 (1999).
- 4) 金子克美、*炭素 TANSO*、186、50 (1999).
- 3. 比較プロットの解析実例
- 5) K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike and H. Kuwabara, *Carbon*, **30**, 1075 (1992).
- 6) 参考文献 2) pp. 242.
- 7) T. Ohba, T. Suzuki and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **326**, 158 (2000).
- 8) 瀬戸山徳彦、鈴木孝臣、金子克美、*炭素 TANSO*、 179、159 (1997).
- 9) M. Kruk, M. Jaronic and A. Sayari, *Langmuir*, 13, 6267 (1997).
- 10) P. J. Branton, K. S. W. Sing and J. W. White, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 93, 2337 (1997).
- 4. おわりに
- K. S. Walton and R. Q. Snurr, J. Am. Chem. Soc., 129, 8552 (2007).

#### [標準等温線]

#### 窒素(77K)/無孔性シリカ

- a) M. R. Bhambhani, P. A. Cutting, K. S. W. Sing and
   D. H. Turk, *J. Colloid Interface Sci.*, 38, 109 (1972).
- b) M. Jaroniec, M. Krukment and J. P. Olivier, *Langmuir*, **15**, 5410 (1999).

#### 窒素(77K)、アルゴン(87K)/カーボンブラック

c ) A. Silvestre-Albero, J. Silvestre-Albero, M. Martinez-Escandell, R. Futamura, T. Itoh, K.

Kaneko and F. Rodriguez-Reinoso, *CARBON*, **66**, 699 (2014).

#### アルゴン(87K)/黒鉛化カーボンブラック

d) L. Gardner, M. Kruk and M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 12516 (2001).

# 第29回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

告

φ

Ъ

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。今回は四国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 27 年 11 月 19 日(木)、20 日(金)

Ъ

- 会場:徳島大学常三島キャンパス(〒770-8502 徳島市南常三島町1丁目1番地)
   交通アクセス(http://www.tokushima-u.ac.jp/access/)ならびにキャンパスマップ(http://www.tokushima-u.ac.jp/campusmap/)の詳細につきましては、それぞれのホームページをご参照ください。
- 宿 泊:各自で手配をお願いいたします。JR 徳島駅周辺が便利です。
- 講演会場:徳島大学地域連携プラザ・地域連携大ホール[常三島けやきホール](口頭発表)および多目的室2 (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90 cm 程度、縦120 cm 程度。

会

 発表申込:第29回日本吸着学会研究発表会のWebサイト(http://www.j-ad.org/annual\_meeting/)よりお申込 下さい。(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:gakkai29

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(http://www.j-ad.org/annual\_meeting/abst\_template\_2015.doc)。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**:11 月 19 日(ホ) 徳島大学工業会館(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(10月2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) 但し、維持会員企業からの参加者については、予約登録に限り3名まで参加登録費を無料に致します ので、奮ってご参加をお願いします。 (web登録時に、参加種別として「維持会員」を選択してください。) 当日登録(10月3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(10月2日まで)

一般 6,000 円、学生 3,000 円

当日参加(10月3日以降)

一般 8,000 円、学生 5,000 円

なお、懇親会費につきましては、維持会員企業からの参加者につきましても、一般の懇親会費を頂戴 致しますのでご注意願います。

- 参加予約申込:第29回日本吸着学会研究発表会のWebサイト(http://www.j-ad.org/registration/registration. html)よりお申込下さい。(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**: 阿波(アワ)銀行 助任橋(スケトウバシ)支店、普通預金、口座番号 1192139 口座名義 加藤 雅裕(カトウ マサヒロ)
  - 口生石我 加藤 准阳 (八十)
- **発表申込締切**: 平成 27 年 9 月 4 日 金
- **要旨原稿締切**: 平成 27 年 10 月 2 日 金)
- **参加予約締切**: 平成 27 年 10 月 2 日金)
- 実行委員会(問い合わせ・連絡先):

〒770-8506 徳島市南常三島町2丁目1番地

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 加藤 雅裕

E-mail: adsorption29@gmail.com, TEL/FAX: 088-656-7429

## 第24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。シンポジウムでは、基礎技術講習、研究トピック講演、特別講演、有志の若手研究者によるショートプレゼンテーションが行われます。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最新の研究成果までをご講演いただく予定にしています。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多孔性物質の基礎から応用展開までを幅広くご講演いただく予定です。1日目の夜には、懇親会もございますので、大いに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ていただきたいと考えています。また、例年、大学や研究機関の大学院生・ポスドクや、企業の研究者・技術者の方から多くの講演をいただいておりますので、今回も多くのご講演申し込みを期待しております(もちろん参加だけでも構いません。また参加はどなたでも歓迎です)。是非、京都洛北、修学院の静寂の地でご一緒に吸着の科学・技術について理解を深めませんか。

**会期**:2015 年 8 月 31 日(月)~9 月 1 日(火) **会場**:関西セミナーハウス<修学院きらら山荘>(京都市左京区)[http://kansai-seminarhouse.com/]

#### スケジュール(予定):

8月31日(月) 13:30 集合

・基礎技術講習①	「既存元素に関する「新しい化学」を創り出す無	£機固体表面	ī	
	岡山大学理学部化学科教授	黒田	泰重	先生
·基礎技術講習②	「吸脱着プロセスの基礎と応用展開」			
	金沢大学理工研究域機械工学系教授	児玉	昭雄	先生

・特別講演 「技術開発の成功への秘訣」

大阪ガスケミカル株式会社活性炭事業部研究総括 関 建司 先生

・研究トピック講演 「柱型環状分子 Pillar[n]arene の超分子集合体を利用した吸着材料の創製」 金沢大学大学院自然科学研究科准教授 生越 友樹 先生

・若手有志発表

〈懇親会〉

- 9月1日(火)
- ・研究トピック講演 「多孔性配位高分子(PCP/MOF)の特異な吸着現象」
   新日鐵住金株式会社先端技術研究所主幹研究員
   上代 洋 先生

・若手有志発表

- 13:00(予定) 昼食後 解散
- 参加費(宿泊費を含む):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**:40名

宿泊は男女別で、基本的には相部屋となります。個室等のご希望がございましたらご相談ください。

- 若手研究発表:若手(主に20~30代の大学や研究機関の大学院生・ポスドクや、企業の研究者・技術者の方)による口頭発表を募集します。学会ではありませんので、研究成果だけでなく、直面し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
  - 2. 所属(学生の方は研究室名まで記載)
  - 3. 学年(学生のみ)
  - 4. 口頭発表(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**: 8月14日金
- **問い合わせ先**: 実行委員長 松田亮太郎 (京都大学物質 細胞統合システム拠点) Email: rmatsuda@icems.kyoto-u.ac.jp

問い合わせ先:http://www.kitagawa.icems.kyoto-u.ac.jp/summerschool2015/ 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

# 第11回スキルアップセミナー 「炭素材料の凝集と分散~基礎から応用」

炭素材料は新規な材料・特性の発見や開発を経て、多種・多様な工業的展開を遂げてきました。人造黒鉛、活性 炭、カーボンブラック、炭素繊維、ナノカーボン等が幅広い産業分野で活用され、新たな分野での開発、実用化も 活発に進められてきました。近年は、燃料電池やリチウムイオン電池、キャパシタなどのエネルギーデバイスキー マテリアルとして、炭素材料への重要性と期待が高まっています。本セミナーではこれら開発を進める上で重要な 技術「凝集・分散」に焦点を当て、基礎理論から応用(電池、インクほか)までを幅広く理解することを目的に、 各分野でご活躍の先生方から講演いただきます。炭素材料を研究、開発されている方や各種用途への応用、展開を 取り組んでおられる方々のご参加をお待ちしております。

- 日 時:平成27年9月4日(金) 10:00~16:40
- 場 所:連合会館 201 号室 http://rengokaikan.jp/access/
- 主 催:炭素材料学会
- 協 賛(予定):日本化学会、電気化学会、応用物理学会、日本セラミックス協会、日本表面科学会、日本吸着学 会、大阪科学技術センター

定員:80名

Ъ

- 参加費:正会員(協賛学協会含)・賛助会員 25,000 円、学生会員(協賛学協会含) 5,000 円、非会員 35,000 円、 学生非会員 10,000 円(消費税及びテキスト代を含む)
- 1.10:00~10:50
   炭素材料微粒子濃厚分散系の分散性および界面特性評価

(武田コロイドテクノ・コンサルティング(株)) 武田 真一

 2.10:55~11:45 カーボンブラックの製造と分散

4.  $13:55 \sim 14:45$ 

- 3.13:00~13:50
   粒子分散濃厚液の測定装置・原理と測定例
- (スペクトリス(株)) 嶺岸 明生

燃料電池用部材とその解析方法の現状と課題〜触媒開発およびインク構造解析〜

(燃料電池開発情報センター) 吉武 優

(東京大学)

山口由紀夫

 5.14:50~15:40 燃料電池電極性能向上における粒子分散操作の重要性

(神戸大学) 菰田 悦之

Ŀp

ф

6.15:45~16:35
 インクジェットプリンター市場と黒インクの技術動向(仮)

(東海カーボン(株)) 金子 研

申込方法:郵便振替での支払を希望される方は、学会 HP から 8 月 20 日休までにお申込みください。

クレジットカードでの決済の場合、申込登録は、9月1日(火まで受付可能です。 セミナー申込:https://www.bunken.org/jec/workshop29/seminars/ 登録完了後、郵便振替票付請求書をお送りさせていただきます。参加費は8月28日(金までにご納入く ださい(払込期日厳守)。当日の申込みも会場にて受付けております。

■参加申込に関するお問い合わせはこちら 炭素材料学会スキルアップセミナーヘルプデスク E-mail: tanso-desk@bunken.co.jp FAX:03-5227-8632

## 実力養成分離技術研修コース (吸着技術の基礎マスター)

主催:分離技術会協賛 日本吸着学会、化学工学会分離プロセス部会、材料界面部会

日 時:平成27年10月7日(水)~8(木) 10:00開始

会場:日本大学理工学部駿河台校舎5号館524会議室

JR 中央線「お茶の水」駅 下車徒歩5分、

案内図 http://www.cst.nihon-u.ac.jp/campus/index.html

吸着技術は物質の分離・除去・精製や材料の構造解析・性能評価など、さまざまな分野で使われています。吸着 技術を用いるには、適切な吸着剤の選定と吸着材の性能を十分に発揮させる操作設計・制御も重要になります。本 会刊行の分離技術シリーズ「分かり易い吸着の測定と解析」(元本会会長、明治大学名誉教授 竹内 雍編著)を テキストに用いて研修を進めます。また、代表的な吸着分離技術について企業による演習を交えた講演によりご紹 介致します。吸着技術の基本を習得したい方、吸着技術でどのようなことが出来るのか把握したい方、吸着の研究・ 開発の取りかかり実験や測定に取り組もうとする方、これまで吸着技術に関わる研究・開発従事者で改めて基本を 再確認し諸々の疑問を解決したい方などにお薦めです。講習を全日修了後、学会公認の吸着技術研修修了証を発行 致します。吸着の測定・評価技術をマスターする絶好の機会ですので、奮ってご参加下さい。参加登録者には演習 用のエクセルファイルをお送りします。当日、ファイルが動作するノート PC をご持参下さい。

#### プログラム

第1日目

1. 吸着技術の基礎・データ取得と解析 (10:00~10:30)

(東洋大学教授)清田 佳美 氏

はじめに、吸着技術の基礎となる事項(吸着剤の選定、吸着データの取得方法、吸着モデル化の方法、吸着 速度の測定、装置の形式、操作法の検討など)の概要を説明する。

データ取得と解析法(回分吸着) (10:30~12:00) (同上)
 回分吸着法について吸着測定法と測定時の注意点、吸着等温線、吸着の時間的変化(減衰曲線)の解析から
 吸着機構や分離プロセスに必要な設計パラメータを求める方法などを説明する。

 データ取得と解析法(カラム吸着) (13:00~15:00) (同上) カラム吸着法について吸着測定法と測定時の注意点、破過曲線の解析から吸着機構や分離プロセスに必要な 設計パラメータを求める方法を演習を交えて説明する。

4. 実用簡易吸着解析~近似モデルとその適用性 (14:45~16:45)

(明治大学教授) 古谷 英二 氏

吸着現象はいろいろなモード、メカニズムがあり現象を厳密に記述するモデルが体系的に構築されている。 現象論的に厳密なモデルは複数パラメータを決定する必要があり、実務的な吸着分離設計においては煩雑な面 がある。設計を簡便にする手法とその信頼性などについて解説する。

#### 第2日目

1. 吸着基礎データ取得・解析 (10:00~11:00)

(農工大准教授) 徳山 英昭 氏

新規吸着剤の開発と液相吸着分離における基礎データ取得、解析事例を紹介する。 2.吸着材の構造の分析・評価 (11:00~12:00)

(マイクロトラック・ベル(株))吉田 将之氏

吸着剤の構造評価においても吸着技術が利用されている。構造評価におけるデータ取得、評価方法と注意点について解説する。

3. 吸着分離操作と実際

3.1 PSA による二酸化炭素分離・回収-分離の原理・操作設計と応用- (13:00~14:00)

(大陽日酸株式会社) 足立 貴義 氏

二酸化炭素分離プロセスの例として、圧力スイング吸着(PSA)法の分離の原理、プロセス設計、操作法の基礎から実際の適用例を紹介する。

3.2 擬似移動層による吸着分離(14:00~15:00)

(株式会社ダイセル CPI カンパニー生産部) 蓑田 稔治 氏

移動層を用いた分離プロセスの例として、擬似移動層による分離の原理、プロセス設計、操作法から実際の 適用例を紹介する。

4. 修了証書交付(15:00~)

#### ◆参加費

正会員・維持会員・特別会員・協賛団体会員:30,000円、会員外:40,000円、同時入会:35,000円 (参加費には、テキスト「分かり易い吸着の測定と解析」を含みます。)

※参加費は郵便振替または下記銀行にお振込ください。前納でお願いします。

郵便振替 00100-9-21052 口座名 分離技術会

みずほ銀行 神田小川町支店 普通預金 1010899 口座名 分離技術会

#### ◆申込先

以下の申込書に必要事項をご記入の上、9月25日 金までに分離技術会 FAX 044-935-2571 または郵送にて事務局までお申込み下さい。E-mail の場合は必要事項を全てご記入の上、送信下さるようお願い致します。※なお、<u>参加証は発行致しません</u>ので、当日直接会場にお越し下さい。

#### 「実力養成分離技術研修コースー吸着技術の基礎マスター」参加申込書

氏名				
所 属				
所 在 地	⊤ TEL e-mail	FAX		
送金内訳	郵便振替・銀行振込	領収書	要	・不要
会員資格	(正・維持・特別会員)	· 学生会員 · 協賛団体会員	•	会員外

## 膜シンポジウム 2015 "膜学のさらなる飛躍への挑戦"

膜シンポジウム 2015 を下記の要領で神戸大学にて開催します。本年度の主題は"膜学のさらなる飛躍への挑戦" とし、生体膜・生体模倣膜・人工膜の異なる専門領域の研究者が一同に介して、活発な議論を行うことで、膜科学 と膜工学の更なる飛躍への討論の場にしたいと考えております。生体膜・生体模倣膜・人工膜を問わず、膜を使っ た新しい試みや、膜構造・膜機能に関する基礎から応用までの広範囲にわたる研究成果をご発表頂きたく存じます。 発表内容は、充分に討論できる内容であれば、未発表、既発表を問いません。また学生による優秀な発表に対して 学生賞を設けますので、学生の方々はふるってご応募下さい。但し、学生賞の審査対象はポスター発表(本人の研 究内容)に限ります。

主 催:日本膜学会

**開催日**:2015年11月25日(水)~26日(木)

会場:〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1 神戸大学百年記念館(神大会館)(下記より地図を参照)
 http://www.kobe-u.ac.jp/guid/access/rokko/rokkodai-dai2.html
 六甲台第2 キャンパスローカルマップの57 が神戸大学百年記念館です。

**発表形式**:口頭発表あるいはポスター発表(学生賞審査対象はポスター発表のみ)

発表時間:口頭発表(発表12分、討論8分)(予定)

研究発表申込み締切:

8月7日金必着以下の事項を記入の上、E-mail にて日本膜学会事務局にお申し込み下さい。

(1)発表題目、(2)所属、(3)研究者(発表者に○印、ただし発表者あるいは共同発表者に会員がいることが必須)、(4)発表内容(150字程度)、(5)口頭発表、ポスター発表(学生)、ポスター発表(一般)の区別、(6)連絡先(氏名、所属、郵便番号、住所、電話、E-mail)

なお、発表申込後 1 週間以内に受付確認の返信メールが届かない場合は、お手数ですが事務局まで お問い合わせください。

講演要旨締切: 9月11日 金必着執筆要領は申込み者に別途連絡致します.

- **参加費**: 主催・協賛学会員 8,000円(当日 9,000円)、非会員 11,000円(当日 12,000円)、学生 3,000円、 法人(5名まで参加可)30,000円
- **懇 親 会**: 2015 年 11 月 25 日(水) 18 時(予定)より 会費 6,000 円(当日 7,000 円) 神戸大学瀧川記念学術交流会館にて開催。下記ローカルマップの 54 が瀧川記念学術交流会館です。 http://www.kobe-u.ac.jp/guid/access/rokko/rokkodai-dai2.html
- **申込み・問い合わせ先**:〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702 日本膜学会事務局 担当 杉山 Tel/Fax:03-3815-2818、E-mail:membrane@mua.biglobe.ne.jp
- **運営委員長連絡先**:〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1神戸大学大学院工学研究科応用化学専攻 E-mail:matuvama@kobe-u.ac.ip

膜シンポジウム 2015 運営委員長 松山 秀人

運営副委員長 比嘉 充

# 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 7 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 クラレケミカル(株) 興研(株) ㈱重松製作所 水 ing (株) 大陽日酸(株) 月島環境エンジニアリング(株) 東ソー(株) 日本エンバイロケミカルズ(株) 富士シリシア化学(株) マイクロトラック・ベル(株) 三菱重工業㈱ ユニオン昭和(株)

Ъ

(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) JFE スチール(株) システムエンジサービス(株) (株)西部技研 谷口商会(株) 帝人ファーマ(株) 東洋紡績(株) 日本たばこ産業(株) フタムラ化学(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)

ե

Æ

#### 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)	三輪	聡志	(栗田工業株式会社)
	畄	伸樹	(三菱重工業株式会社)	森貞享	真太郎	(佐賀大学)
	近藤	篤	(東京農工大学)	山崎	誠志	(静岡理工科大学)

(五十音順)

#### Adsorption News Vol.29 No.2 (2015) 通卷 No. 113 2015 年 7 月 31 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/