

Adsorption News

Vol. 31, No. 1 (May 2017)

通巻 No.120

目 次

○巻頭言.....	2
満 30 歳を迎えた日本吸着学会：着実な歩みのために 加納 博文	
○研究ハイライト.....	3
カーボン系材料のナノ空間制御と応用に関する研究 西原 洋知	
○技術ハイライト.....	8
蓄熱材を併用した自動車向けキャニスター用吸着剤の 開発および実用化 小嶋 夏子、関 建司、千代 健文、中陳 武志	
○ホットトピックス.....	12
イオン交換膜および溶媒抽出を用いたゲルマニウムの回収 川喜田英孝	
○吸着基礎シリーズ.....	16
吸着状態描像へのアプローチ －分光学（赤外・ラマン分光法）－ 加藤 雅裕	
○会告.....	24
「吸着材評価の基礎講習 2017」開催のお知らせ 第 27 回吸着シンポジウム（吸着夏の学校）開催のお知らせ 第 31 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ	
○関連学会のお知らせ.....	30
○維持会員一覧.....	38

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

満 30 歳を迎えた日本吸着学会：着実な歩みのために

千葉大学大学院理学研究院 加 納 博 文



この4月からの会長を拝命しました加納博文です。31年前の1986年春に大学院修士課程を修了して、四国・高松市の工業技術院四国工業技術試験所（四工試、その後の四国工業研究所、現在の産総研四国センター）に赴任したときのようなフレッシュな心もちで、本任務を全うできるよう努力する所存です。

本会は1987年に発足いたしましたので、ちょうど満30歳を迎えます。今、手元にAdsorption News, Vol. 1, No. 1 (July 1987) 創刊号があります。初代会長の高石哲男先生（豊橋技科大）の巻頭言で始まり、副会長の竹内雍先生（明治大学）によって日本吸着学会設立の趣旨と経緯が記述されております。また、発起人名簿の掲載もあり、そうそうたる方々のお名前を拝見できます。30年経過した今、その方々の多くは一線を退かれ、私たちの世代が執行部に就任することになりました。

私が就職し本会が発足した頃は、ちょうどバブル経済が始まったときでした。ですから、私はバブル世代の走りです。公務員試験を受験して研究職（通商産業技官）につきましたが、当時は企業の景気がよく、また、研究公務員の定年制が始まった直後で公務員試験の倍率はそれほど高くありませんでした。公務員になるにはいい時代でした。その後、現在の千葉大学に転出しましたが、私がいた四工試は国立研究機関とはいえ工業技術院（工技院）では一番所帯の小さな試験研究機関でしたので、研究内容は国の政策・方針に従っていろいろ影響を受けました。バブル期では、つくばにある研究所だけでなく、地域試（地域研究所）も世界に通用する研究所となるために、それぞれがバイオ、メカトロ、新素材の先端研究を目指すようにとの国策の下、予算や人事、研究業務体制が進められました。国研だけでなく、それまでバイオなど全く開発してこなかった会社も異分野産業への拡大が図られ、全然畑が違う企業がバイオ研究部門を設けるなど、多くの企業が研究範囲を広げたのもこのころでした。後々、企業に就職した人たちの話を聞くと、やはりその後訪れた景気低迷期には、それぞれの企業で範囲を拡大した分野は縮小され、バブル期に採用された研究者は別の部署に配置換えになったり、その専門性を受け入れてもらえる企業に転職したりするなど、バブル期の付け

を払わされることになりました。一方で、臨調・行革で公務員の人員削減は続き、国立研究所の存在は常に議論的でした。特に四工試は統廃合の標的となっていました。

一般行政公務員の場合、長くても3年、顕著な場合はほとんど毎年人事異動があるようです。3年間ほどしかそのポストにいないお役人は、在職期間に何か成果を上げることを考え、いくつか目新しいことを行うのですが、その施策が結果となって現れるのは数年から5年、それ以上かかるので、その頃に当事者はそのポストにおらず、悪い施策であっても本人が責任を取ることはほとんどありません。結局踊らされた地域試の執行部や事務方、研究者が右往左往するだけでした。この構図は現在も変わることなく、多くの税金の無駄となっています。このような役人の気まぐれが日本の行政、産業発展や教育に及ぼす影響は計り知れません。私たちバブル世代は当時それなりにいい思いをしてきたところもありますので、何とかして多くの人に恩返ししなければならぬと思っています。

吸着学会の執行部の方々をはじめ、理事、評議員、会員の皆様とともに、この満30歳を節目として、「吸着の新しい流れ」を起こしたいものです。具体的な方策をすぐにでも立てたいのですが、気まぐれな役人たちの思い付きとは違う、時間をかけた着実な歩みとしなければ、本質的な「よい流れ」にはなりません。前会長 宮原稔先生がつくられてきた流れをさらに大きな流れとできるようにしたいものです。皆様、ご協力どうぞよろしくお願いいたします。

氏名 加納 博文（会長）
所属 千葉大学大学院理学研究院 教授
略歴 1986年3月
名古屋大学大学院理学研究科修士課程修了
1986年4月～2001年3月
工業技術院四国工業技術試験所（のちに研究所）
1994年5月～1995年3月
千葉大学受託研究員
2001年4月 千葉大学理学部助教授
2008年6月 千葉大学大学院理学研究科教授
2017年4月 改組のため、現職に配置換

研究ハイライト

カーボン系材料のナノ空間制御と 応用に関する研究

Synthesis and applications of carbon materials with designed nanospaces

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

西原 洋知
Hirotomo Nishihara

1. はじめに

sp^2 炭素を主成分とするカーボン材料は軽量でありながら導電性を持ち、耐薬品性や耐熱性に優れるなど多くの利点を持つため、工業から身近な製品まで広く利用されている。カーボン材料の性能はそのナノレベルの構造に大きく依存するため、構造制御は極めて重要な課題である。しかしながらカーボン材料の多くは非晶質の部位を大量に含み、ナノレベルの緻密な構造制御は容易では無い。そこで筆者らは様々な合成上の工夫を凝らし、従来よりも構造が緻密に制御されたカーボン材料およびカーボンを含む複合材料の開発と応用に取り組んできた。本稿では特に、吸着をはじめとする様々な機能を生み出す「ナノ空間」に着目した最近の研究成果について概説する。

2. ゼオライト鋳型炭素

ゼオライト鋳型炭素 (zeolite-templated carbon; ZTC) は、ゼオライトの細孔に炭素を充填し、ゼオライトを溶解除去することで得られる多孔性カーボンであり、1997年に京谷らが初めて合成を報告している¹⁾。ゼオライト骨格であった部分がZTCの細孔となるため、ZTCは約1.2 nmの比較的均一なサイズの細孔が規則正しく整然と整列した構造をもつ²⁾。ここではZTCの構造修飾、電気化学キャパシタへの応用、水素貯蔵への応用について紹介する。

2.1. ZTCの構造修飾

筆者らはFAUゼオライトを鋳型とするZTCの基本的な骨格構造が、図1 aに示すような湾曲した単層ナノグラフェン連結体であることを報告している³⁾。

グラフェンナノリボンから成るジャングルジム様の構造とも言える。図1 aの構造は、FAUゼオライト細孔の約35%に炭素を充填することで得られるが、残り65%の空間に更に炭素を充填すればユニークな炭素構造が得られるのでは、と考えた。そこで、化学蒸気堆積 (chemical vapor deposition; CVD) 法によるゼオライトへの炭素充填量を大幅に増加させたところ、図1 bに示すようなフラーレンが3次元的に融合したような規則性構造体の構築に至った⁴⁾。透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた軟X線発光スペクトルでは、図1 bの炭素が実際に C_{60} に似た価電子帯の電子状態密度分布をもつことが示されている。 sp^2 炭素網面から成る3次元構造体として、マッカーティ結晶もしくはCarbon Schwarziteと呼ばれる物質群の存在が予想されているが⁵⁾、ゼオライトを鋳型にすれば、かなりそれらに近い構造体を得られる。

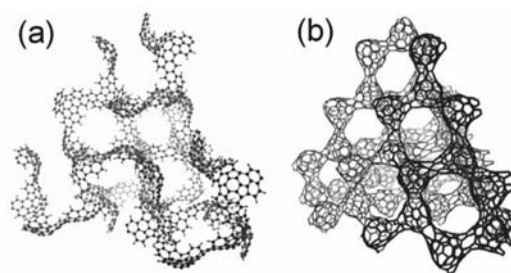


図1 (a)従来のZTCの構造と、(b)フラーレン連結体様の構造。
(Elsevierの許可を得て(a)は文献3、(b)は文献4より転載)

ZTCには大量のエッジサイト (グラフェンの端の部分) が存在し、その量は実に活性炭の約10倍に上る。筆者らは岡山大学の高口らと共同で、ZTCのエッジサイトを有機化学的手法により修飾できることも示している⁶⁾。

2.2. ZTCの電気化学キャパシタへの応用

一般的な電気化学キャパシタの電解液には Et_4NBF_4 /PC (PCはpropylene carbonate) が用いられている。 Et_4N^+ と BF_4^- のサイズはそれぞれ0.686 nm、0.458 nmであり⁷⁾、溶媒和も考慮すると1.35 nm、1.40 nmにまでなり得る⁸⁾。このため従来は比較的大きいメソ孔を持つ材料が高レート達成に有利とされていた。しかし筆者らは、約1.2 nmの小さな細孔をもつZTCがメソ多孔性の活性炭に勝るレート特性を示すことを見出した⁹⁾。これは、ZTCの細孔が整然と整列しなおかつ連結していることでイオンの移動抵抗が大幅に低減されているためである¹⁰⁾。メソ孔やマクロ孔の存在はレート特性向上には有用であるが、炭素の密度を低減

させるため体積当たりの容量が低下し、キャパシタが嵩高くなってしまふ。一方、ミクロ孔が配列し連結した構造であれば、体積当たりの容量を高く維持しつつ、高レート達成できる。

筆者らはまた、ZTCのエッジサイトが電気化学的に極めて容易に酸化されること¹¹⁾、さらに過酸化水素や硝酸による化学的酸化に比べて導入されるキノン類官能基の割合が非常に大きいことを見出した¹²⁾。キノン類官能基の疑似容量により、ZTCは酸性電解液中で約500 F/gに達する大きな容量を発現することもわかった¹²⁾。この疑似容量を利用した非対称キャパシタを構築すると、水系電解液であっても市販の有機系電解液を用いたキャパシタと同程度のエネルギー密度（電極あたり24.5 Wh/kg）を達成できることも示している¹³⁾。

ZTCは有機電解液中においても電気化学的に酸化され、大きな疑似容量を発現する¹⁴⁾。炭素の含酸素官能基が有機電解液中で疑似容量を発現するメカニズムについては過去においてあまり明確に示されていなかったが、筆者らは炭素の詳細な分析により、図2の酸化還元反応に起因することを報告している¹⁴⁾。ZTCは規則性細孔によるレート特性向上効果が大きいいため、疑似容量の寄与が大きい場合もレート特性があまり低下しないことも分かっている^{12,14)}。

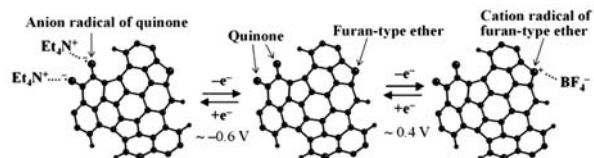


図2 有機電解液中で疑似容量を発現する酸素官能基。
(Elsevierの許可を得て文献14より転載)

2.3. ZTCの水素貯蔵への応用

ZTCはその大きな比表面積により、物理吸着のみでも室温・高圧(34 MPa)の条件でH₂を2.2 wt%まで吸蔵できる¹⁵⁾。これは有機金属構造体(MOF/PCP)も含め、多孔性材料の中ではトップクラスの値である。しかしながら燃料電池自動車の水素貯蔵容器の実用化の指標である6 wt%¹⁶⁾には遠く及ばない。物理吸着のみでは、この目標値を室温で達成することはほぼ不可能であろう。そこで2004年頃からR. T. Yangらのグループらが提唱しているのが、物理吸着に加えてスピルオーバーを併用した水素貯蔵である^{17,18)}。炭素等の多孔性材料にPt、Pd、Ru、Ni等¹⁹⁾の金属ナノ粒子を担持すると、金属に解離吸着した水

素がHラジカルとして担体上に可逆的に貯蔵されると考えられている(図3)。

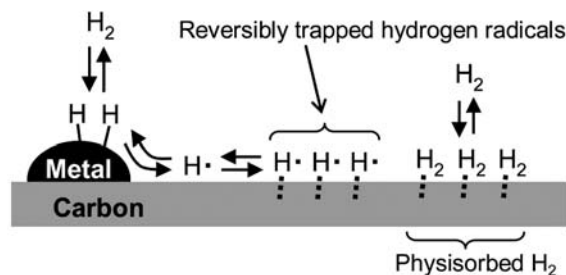


図3 物理吸着とスピルオーバーを併用した水素貯蔵の模式図。
(Wileyの許可を得て文献16より転載)

ところが、スピルオーバーを利用した水素貯蔵の研究は、別グループ間でのデータの整合性が取れておらず、未だに信憑性が低いことが問題となっている。そこで筆者らは、構造が単純で規則正しい細孔構造をもつZTCに、市販のPtナノコロイドを含浸担持するという、簡便で再現性の高い方法でモデルPt/炭素を調製し、スピルオーバー貯蔵量を汎用のガス吸着装置で再現性良く測定する手法を確立し、さらに温度依存性や同位体効果について詳細な報告を行った²⁰⁾。図4に、H₂吸着等温線からスピルオーバー貯蔵量を求める手順を示す。実測した水素吸着量は、Ptへの化学吸着量 M_0 、材料への物理吸着量 $M_{\text{phys}}(P)$ 、スピルオーバー貯蔵量 $M_{\text{spill}}(P)$ の和であると考えられる。したがって、実測値から M_0 と $M_{\text{phys}}(P)$ を差し引けば、 $M_{\text{spill}}(P)$ を求めることができる。低圧領域では、Pt表面への水素の化学吸着が生じ、等温線は急激に立ち上がり、その後に水素吸着量は圧力と共に直線的に増加する。そこで、後者の直線的な部位を外挿し、切片を化学吸着量 M_0 として求める。次にPt/炭素の物理吸着量 $M_{\text{phys}}(P)$ を求める。過去の検討から、水素の物理吸着量は α_s プロットを利用したSPE法²¹⁾により求めた比表面積に比例することが分かっている¹⁵⁾。そこで予めPt/炭素と、炭素のみの比表面積(それぞれ S_1 、 S_2 とする)を求めておき、炭素のみのH₂吸着量($M_{\text{phys}2}(P)$)も別途測定をしておけば、 $M_{\text{phys}}(P) = (S_1/S_2) \times M_{\text{phys}2}(P)$ によりPt/炭素のH₂物理吸着量を圧力の関数として求めることができる。最後に、実測値の等温線から M_0 と $M_{\text{phys}}(P)$ を差し引けば、スピルオーバー貯蔵量 $M_{\text{spill}}(P)$ を求めることができる²⁰⁾。スピルオーバーを利用した水素貯蔵については、残念ながら未だに信頼性の薄い論文が散見されるが、今後は高い再現性を持ったデータに基づく現象の解明と更なる材料開発が進むことを期待している。

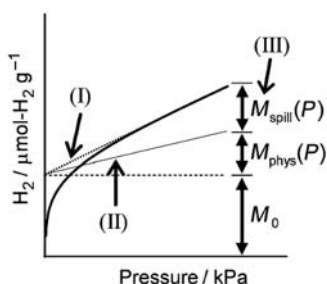


図4 0.1 MPa までの汎用ガス吸着装置を用いたスピルオーバー水素貯蔵量の簡便な求め方。(Elsevier の許可を得て文献 20 より転載)

3. 無機多孔体の炭素ナノ被覆

比較的大きいメソ孔をもつ無機多孔体の表面を数 nm 以下の厚さの炭素層で完璧に被覆すれば、炭素多孔体と同様の表面性質をもつ材料が得られる。

筆者らは直径 24 nm のシリンダー状細孔をもつアルミニウム陽極酸化被膜を単なる炭素層、N ドープ炭素層、B ドープ炭素層により被覆することで、約 16 nm の均一なメソ孔をもつ多孔体を調製し、N ドープや B ドープが水系および有機系電解液中での電気二重層容量に及ぼす影響を調べることに利用した (図 5)。

これらの材料はウルトラミクロ孔およびミクロ孔を全くもたないため、細孔の影響を排除した状態で、ドープ種の影響のみを議論することができる。その結果、N ドープおよび B ドープによる容量増加はいずれの電解液においても主に疑似容量によるものであり、電解液への濡れ性向上や導電率の向上による効果は小さいことを明らかにした²²⁾。

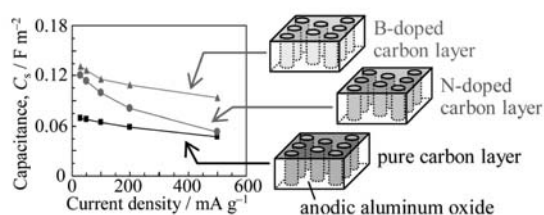


図5 炭素のみ、N ドープ炭素、B ドープ炭素の電気二重層容量 (in 1M H₂SO₄)。 (American Chemical Society の許可を得て文献 22 より転載)

筆者らはまた、メソポーラスシリカの細孔表面をグラフェンシート約 1 層で完璧に被覆する手法²³⁾を開発しており、これをメソポーラスシリカ薄膜に利用すれば、規則性メソ孔と光透過性を維持し、なおかつ導電性と耐水性を合わせ持つ多孔性薄膜が調製可能であることも示している²⁴⁾。

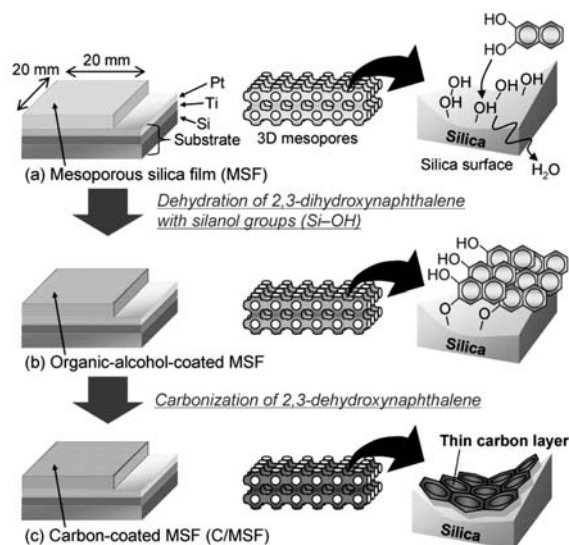


図6 メソポーラスシリカ薄膜の炭素ナノ被覆のスキーム。(American Chemical Society の許可を得て文献 24 より転載)

4. グラフェンを細孔壁とするメソ多孔体

筆者らはアルミナナノ粒子を鋳型として利用することで、単層グラフェンを細孔壁の主成分とするメソ多孔体の調製にも成功している²⁵⁾。CVD 法によりグラフェン約 1 層でアルミナナノ粒子を被覆した後に、アルミナナノ粒子を溶解除去して得られるメソ多孔性炭素は、1800℃ の熱処理をしても全く多孔性が変化せず、高結晶性のグラフェンから成るメソ多孔体に変化する。1800℃ の熱処理により、CVD で析出した小グラフェン同士が融合して連続したグラフェン壁になるため、得られる炭素は高導電性、高耐食性、機械的な高強度と弾性をもつ。さらに、グラフェンに積層が殆ど無いため、比表面積は 1940 m²/g に達する。グラフェンから成りスポンジのような弾性を示すため、筆者らはこの材料をグラフェンメソスポンジ (graphene mesosponge; GMS) と名付けた。図 8 a に示すように、GMS には単層グラフェンの六角網面が多く観察され、またラマンスペクトル (図 8 b) では単層グラフェンの証拠とされる 2D ピークが G バンドとほぼ等しい強度であることがわかる。GMS には炭素の劣化の起点となるエッジサイトが殆ど無いため、電気化学キャパシタの電極として 4 V で充放電を行っても数百サイクルに渡って全く容量劣化を示さないことがわかっている。高電圧を達成できるため、従来のキャパシタに比べて約 2 倍のエネルギー密度を達成できる。

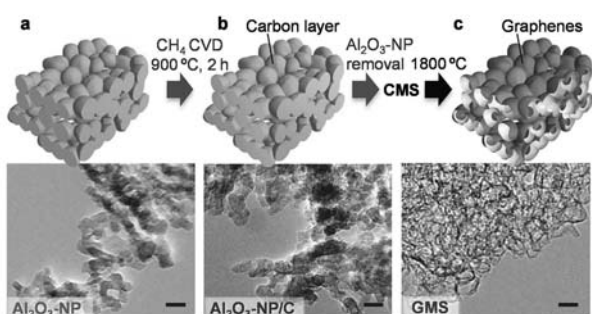


図7 GMSの調製スキーム。(a)アルミナナノ粒子、(b)炭素被覆後、(c)GMS。(b)と(c)の間のCMSは、アルミナナノ粒子を溶解除去して得たメソ多孔性炭素で、carbon mesospongeの略記。下の段はそれぞれの試料のTEM写真（スケールバーは10 nm）。（Wileyの許可を得て文献25より転載）

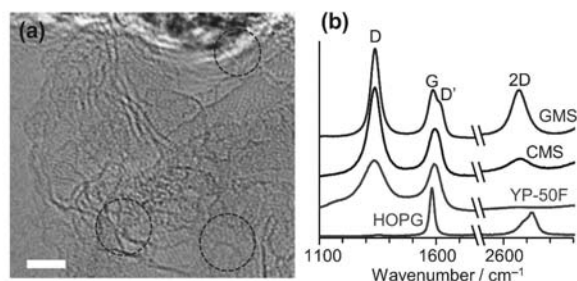


図8 (a)GMSの原子分解能TEM写真（スケールバーは2 nm）。六角網面が見える部位を点線で囲った。(b)ラマンスペクトル。YP-50 F、HOPGは比較試料の活性炭と高配向性熱分解黒鉛。（Wileyの許可を得て文献25より転載）

5. リチウムイオン電池のSi/炭素複合負極

リチウムイオン電池の負極材料として、現在の黒鉛の約10倍の理論容量を持つSiが注目されている。しかし、SiはLiを吸蔵すると約4倍にまで体積が膨張する²⁶⁾ため劣化が激しいことが欠点である。従来多くの研究者は、図9に示すような考え方でSiの周囲に空隙を確保したSi/炭素複合体を調製し、劣化を回避してきた。しかしこのような材料調製には“凝った”プロセスが必須であり、実用的では無い。一方で筆者らは、図10上段に示す別の方法に注目している²⁷⁾。ナノワイヤー、ナノフレーク、ナノ粒子の連結構造体など、比較的アスペクト比が大きいSiナノ骨格から成る材料は、充放電を繰り返すと劣化し難い「シワ状構造」に自発的に構造変化し、高性能を発揮する、というものである²⁸⁾。シワ状構造はSiの連続骨格から成り、Siの膨張を緩和する適度な空隙を含む。しかし単なる破碎粒子の場合、このシワ状構造は形成されない（図10下段）²⁹⁾。これらの背景を踏まえ、筆者らは産業廃棄物であるSi切粉（Siウエハ製造時の切り屑）をナノフレーク状に粉碎すれば、充放電に伴いシ

ワ状構造が形成されることを見出した²⁸⁾。これを炭素被覆するとさらに性能が向上し、最適化した電極においては、1200 mAh/gの容量制限の元で800サイクル以上の容量維持を達成した（図11）²⁸⁾。廃棄物が高性能電池材料にリサイクルできる本手法は実用性が高く、大いに注目されている。

方法① Siの周囲に空間を配置



図9 Siの劣化を防ぐ方法①。（東北大プレスリリースより転載）

方法② 劣化し難い構造に自発的に変化させる

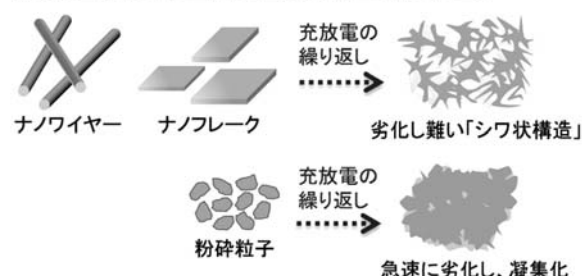


図10 Siの劣化を防ぐ方法②。（東北大プレスリリースより転載）

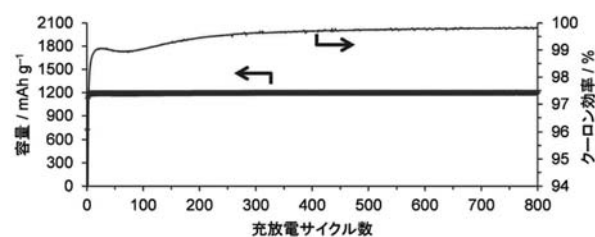


図11 廃棄物のSi切粉から調製したSiナノフレークを炭素被覆した材料のサイクル特性（1 M LiPF₆/（EC+DEC））。（東北大プレスリリースより転載）

6. おわりに

本稿では、「ナノ空間制御」をキーワードに、筆者らの炭素系材料に関する最近の研究を概説した。炭素のような非晶質材料においては構造の制御も解析も難易度が高いが、これらを乗り越えた時、従来とは異なる世界が見えてくる。また近年、先端の分析手法と計算化学を駆使し、非晶質材料を原子レベルで構造解析する機運が高まりつつある。今後、非晶質材料のより高度な構造制御および解析について、研究ブームが到来するのではと筆者は予感している。

[参考文献]

- 1) T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue and A. Tomita, *Chem. Mater.* **9**, 609 (1997).
- 2) D. Kawashima, T. Aihara, Y. Kobayashi, T. Kyotani and A. Tomita, *Chem. Mater.* **12**, 3397 (2000).
- 3) H. Nishihara, Q.-H. Yang, P.-X. Hou, M. Unno, S. Yamauchi, R. Saito, J. I. Paredes, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, Y. Sato, M. Terauchi and T. Kyotani, *Carbon* **47**, 1220 (2009).
- 4) K. Nueangnoraj, H. Nishihara, K. Imai, H. Itoi, T. Ishii, M. Kiguchi, Y. Sato, M. Terauchi and T. Kyotani, *Carbon* **62**, 455 (2013).
- 5) A. L. Mackay and H. Terrones, *Nature* **352**, 762 (1991).
- 6) H. Goto, T. Tajima, K. Kobayashi, Y. Takaguchi, K. Nueangnoraj and H. Nishihara, *Chem. Lett.* **45**, 601 (2016).
- 7) M. Ue, *J. Electrochem. Soc.* **141**, 3336 (1994).
- 8) C. M. Yang, Y. J. Kim, M. Endo, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 20 (2007).
- 9) H. Itoi, H. Nishihara, T. Kogure and T. Kyotani, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 1165 (2011).
- 10) H. Nishihara, H. Itoi, T. Kogure, P.-X. Hou, H. Touhara, F. Okino and T. Kyotani, *Chem.-Eur. J.* **15**, 5355 (2009).
- 11) R. Berenguer, H. Nishihara, H. Itoi, T. Ishii, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros and T. Kyotani, *Carbon* **54**, 94 (2013).
- 12) H. Itoi, H. Nishihara, T. Ishii, K. Nueangnoraj, R. Berenguer-Betrian and T. Kyotani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **87**, 250 (2014).
- 13) K. Nueangnoraj, R. Ruiz-Rosas, H. Nishihara, S. Shiraishi, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros and T. Kyotani, *Carbon* **67**, 792 (2014).
- 14) K. Nueangnoraj, H. Nishihara, T. Ishi, N. Yamamoto, H. Itoi, R. Berenguer, R. Ruiz-Rosas, D. Cazorla-Amoros, E. Morallon, M. Ito and T. Kyotani, *Energy Storage Materials* **1**, 35 (2015).
- 15) H. Nishihara, P.-X. Hou, L.-X. Li, M. Ito, M. Uchiyama, T. Kaburagi, A. Ikura, J. Katamura, T. Kawarada, K. Mizuuchi and T. Kyotani, *J. Phys. Chem. C* **113**, 3189 (2009).
- 16) H. Nishihara and T. Kyotani, *Adv. Mater.* **24**, 4473 (2012).
- 17) A. D. Lueking and R. T. Yang, *Appl. Catal. A* **265**, 259 (2004).
- 18) A. J. Lachawiec, G. S. Qi and R. T. Yang, *Langmuir* **21**, 11418 (2005).
- 19) L. F. Wang and R. T. Yang, *J. Phys. Chem. C* **112**, 12486 (2008).
- 20) H. Nishihara, S. Itisanronnachai, H. Itoi, L.-X. Li, K. Suzuki, U. Nagashima, H. Ogawa, T. Kyotani and M. Ito, *J. Phys. Chem. C* **118**, 9551 (2014).
- 21) K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike and H. Kuwabara, *Carbon* **30**, 1075 (1992).
- 22) T. Kwon, H. Nishihara, H. Itoi, Q.-H. Yang and T. Kyotani, *Langmuir* **25**, 11961 (2009).
- 23) H. Nishihara, Y. Fukura, K. Inde, K. Tsuji, M. Takeuchi and T. Kyotani, *Carbon* **46**, 48 (2008).
- 24) H. Nishihara, T. Kwon, Y. Fukura, W. Nakayama, Y. Hoshikawa, S. Iwamura, N. Nishiyama, T. Itoh and T. Kyotani, *Chem. Mater.* **23**, 3144 (2011).
- 25) H. Nishihara, T. Shimura, S. Kobayashi, K. Nomura, R. Berenguer, M. Ito, M. Uchimura, H. Iden, K. Arihara, A. Ohma, Y. Hayasaka and T. Kyotani, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 6418 (2016).
- 26) S. Iwamura, H. Nishihara and T. Kyotani, *J. Phys. Chem. C* **116**, 6004 (2012).
- 27) S. Iwamura, H. Nishihara and T. Kyotani, *J. Power Sources* **222**, 400 (2013).
- 28) T. Kasukabe, H. Nishihara, K. Kimura, T. Matsumoto, H. Kobayashi, M. Okai and T. Kyotani, *Sci. Rep.* **7**, 42734 (2017).
- 29) T. Kasukabe, H. Nishihara, S. Iwamura and T. Kyotani, *J. Power Sources* **319**, 99 (2016).



西原 洋知
東北大学多元物質科学研究所
准教授

2005 年 3 月 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻
博士課程修了、博士（工学）
2005 年 4 月 東北大学多元物質科学研究所 助手
2011 年 8 月 東北大学多元物質科学研究所 准教授
2013 年 10 月～2017 年 3 月 JST さきがけ「超空間制
御と革新的機能創成」研究員（兼任）

技術ハイライト

蓄熱材を併用した自動車向け キャニスター用吸着剤の開発および実用化

Development of the adsorbent for automotive canister with thermal storage materials

大阪ガスケミカル株式会社
Osaka Gas Chemicals Co., Ltd.

小嶋 夏子、関 健司、千代 健文、中陳 武志
Natsuko Kojima, Kenji Seki
Takefumi Chishiro, Takeshi Nakajin

1. はじめに

大気汚染の原因の一つとして揮発性有機化合物(VOC)があり、自動車燃料の蒸発ガスもその一つである¹⁾²⁾。燃料ガスは給油時もしくは燃料タンクから発生するが、燃料タンクから発生したガスを大気中に放出させない装置としてキャニスターがある。キャニスターには活性炭などの吸着材が充填されており、蒸発した燃料ガスを吸着することで大気中への漏出を防止する。吸着された燃料ガスはキャニスターに大気を導入することで脱離され、エンジンでの燃焼に用いられる(図1)。

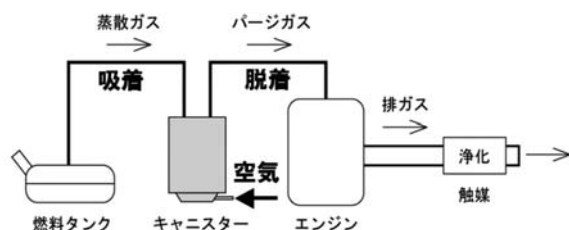


図1. キャニスターを用いた燃料回収システム

このようにキャニスターは吸脱着反応を利用した装置であるため、燃料ガスの吸着が進むにつれて吸着熱により吸着材の温度が上昇し吸着性能が低下、燃料ガスの漏出リスクが高まる。また、燃料ガスの脱離においても吸着材の温度が低下するため脱離性能が低下し、燃料ガスの利用効率も低下する。そのため、比熱の大きな物質等をキャニスター内に混入し、温度変化を低減させる方法も取られたこともあったが、キャニスターの重量が増加してかえって燃費が悪化したり、燃料やそれに含まれる不純物により劣化されてしまい長

期間の使用に難点があるといった問題があった。そこで、軽量かつ耐久性のある蓄熱材「サーモベレ」を開発し、これを吸着材と混合することにより温度変化を抑制、キャニスターの性能を向上させることに成功した^{3)~5)}。

2. 蓄熱材について

蓄熱、とは字のとおり「熱を蓄える」ものであるが、その方法は顕熱蓄熱、潜熱蓄熱、化学蓄熱の3つに大別される⁶⁾。

- ・顕熱蓄熱：物質の比熱を利用する。比熱は温度依存性があるため、使用温度により蓄熱量が変化する。比熱の大きい水やコンクリートが用いられる。
- ・潜熱蓄熱：物質の転移熱（融解熱など）を利用する。相転移中の蓄熱量および温度は一定になる。融解熱の大きな氷や相転移温度が室温付近であるパラフィンが用いられる。
- ・化学蓄熱：反応熱を利用する。繰り返し使用が困難であることが多い。使い捨てカイロ（鉄の酸化熱）等で使用されている。

キャニスターへの使用を考慮すると、吸脱着を繰り返すため繰り返し使用が可能で、安定した性能を担保するため常に一定の熱量を蓄熱可能である潜熱蓄熱が適していると言える。また、相転移温度が室温に近い方が吸着、脱着どちらの温度変化にも対応可能であるため、蓄熱物質としてパラフィンを採用した。

パラフィンをそのまま吸着材と混合してキャニスターに充填した場合、吸着時の発熱によりパラフィンが融解、吸着材の細孔を閉塞したり、キャニスターの外に漏出してしまふ恐れがある。一方、袋などの密閉容器にパラフィンを入れてしまうと、吸着材との接触効率が悪くなり、熱伝導が低下して温度変化の抑制が十分行われない可能性がある。そこで、パラフィンをマイクロメートルサイズの樹脂カプセルに封じたマイクロカプセル⁷⁾(図2左)を使用することで温度上昇時のパラフィン漏出を防止した。マイクロカプセルは粉末状のため吸着材との接触効率は良いが、表面積が広いため薬品に対する耐久性が低く、ガス導入時の圧力損失が高くなってしまふ問題がある。そこで、マイクロカプセルに耐薬品性の高い熱硬化性樹脂を混ぜて耐薬品性のあるペレットにした⁸⁾「サーモベレ」(図2右)を開発した。ペレットの大きさは吸着材として使用される活性炭ペレットに合わせているため、混合時の分級や圧力損失の上昇を防止し、成型したことによ

る接触効率の低下を軽減している。なお、マイクロカプセル内の蓄熱物質を変えることで、使用温度範囲の異なるサーモペレを作る事も可能である。



図2. マイクロカプセル (左) とサーモペレ (右)

3. 評価系について

サーモペレを吸着材に混合することでキャニスターの性能がどの程度向上したのか検証するため、キャニスターをモデルにした吸着装置を作成し、評価を行った。装置の概略図を図3に示す。装置は吸着容器（容器内の吸着材温度を測定する温度計入り）、燃料ガスのモデルであるブタンガスおよび脱着用の空気を流す配管、および空気恒温槽から構成されている。吸着容器内部は断熱材で覆われており、吸着材の吸着熱が外部に放出されないようになっている。また、空気恒温槽内をガス配管が通っているため、恒温槽温度を変更することで、吸脱着ガスの温度を調節可能である。試験方法を以下に示す。

- 1：吸着容器に吸着材とサーモペレを所定比率で混合したものを充填する
- 2：所定濃度破過までブタンガスを流す
- 3：一定時間空気を流し、ブタンガスを脱着させる

試験前の吸着容器重量を①、破過時の吸着容器重量を②、脱着後の吸着容器重量を③とすると、試験結果は以下の式で表される。

$$\text{ブタンの吸着量} = \text{②} - \text{①}$$

$$\text{ブタンの脱着量} = \text{②} - \text{③}$$

$$\begin{aligned} \text{脱着されずに吸着材に残留したブタン量(ヒール量)} \\ = \text{③} - \text{①} \end{aligned}$$

また、上記の式から

$$\text{ブタンの吸着量} = \text{ブタンの脱着量} + \text{ヒール量}$$

という関係になっている。

キャニスターは燃料ガスの吸脱着を繰り返す装置であるので、モデル実験においても、上記2・3の操作を複数回繰り返した後のデータを用いるのが適切である（おおむね5回以上繰り返すと測定値が安定する）。この時の脱着量をBWC（Butane Working Capacity）と呼び、キャニスター性能の指標となっている。BWCの値が大きく、ヒール量が少ないほど、吸着材に繰り返し吸脱着が可能な吸着サイトが多いことを示すため、燃料ガスの回収・再利用性能の良いキャニスター用吸着材と言える。今回は恒温槽温度10℃の環境下において、融点が16℃のパラフィンを使用したサーモペレ、吸着材に活性炭を使用した場合における結果を報告する。なお、以降のデータはすべて吸脱着を5回以上繰り返した後のものとなっている。

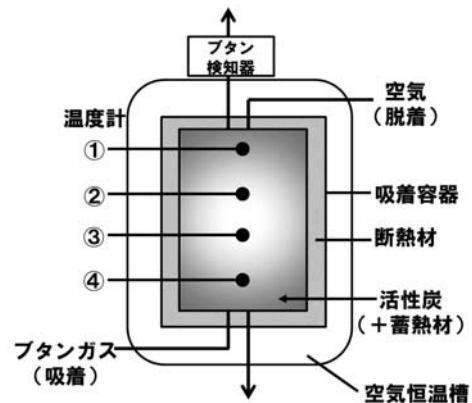


図3. 評価装置概略図

4. サーモペレによる温度変化抑制効果

まず、活性炭のみを吸着容器に入れた場合の吸脱着時における温度変化を図4に示す。吸着が開始されるとブタンガスの導入口に近い場所から吸着が開始されるため、吸着熱により温度計④の温度が上昇し、続けて③→②→①の順に温度が上昇した。出口に近い温度計ほど高温になったのは、出口側の活性炭は自身の吸着熱に加えて入口側での吸着熱が伝わり足し合わさるためと考えられる。そのため、温度計①における吸着時の最高温度は温度計④に比べて30℃高い71℃になった。脱着過程をみると、どの温度計も急激に温度低下した。これは脱着による活性炭の温度低下だけでなく、吸着容器内部に比べて低温である10℃の空気が導入されたことにより吸着塔内全体が急速に冷まされたためと考えられる。この時、吸着塔内の最低温度は-9℃であった。以上の結果より、活性炭のみ使

用した場合の吸脱着サイクルにおける吸着容器内の温度差は80℃であった。

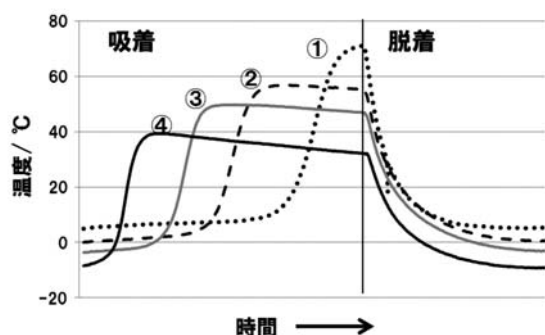


図4. 活性炭の吸脱着時における吸着容器内温度変化
左側が吸着時、右側が脱着時
数字は図3に記載した温度計を示す

次にサーモペレを20 wt%混合して同様の試験を行った場合の温度変化を図5に示す。こちらも吸着が開始するとブタンガスの導入口が近い温度計④から順に温度が上昇しているが、温度計①と④の最高温度の差は11℃と活性炭のみの場合の半分以下になり、吸着塔内の最大温度も44℃に低下した。これは、ブタン導入口に近い活性炭から放出された吸着熱が出口側の活性炭に伝わる前に、サーモペレに蓄熱されて熱伝導が抑制されたためと考えられる。また、脱着時の最低温度も-3℃であったため、吸着時にサーモペレに蓄えられた熱が放出されることにより脱着時の温度低下も低減されたと考えられる。また、サーモペレを混合した場合の吸着容器内の吸脱着による温度差は47℃と活性炭のみの場合からほぼ半減されことから、サーモペレによる温度変化抑制効果が発揮されたことが示された。

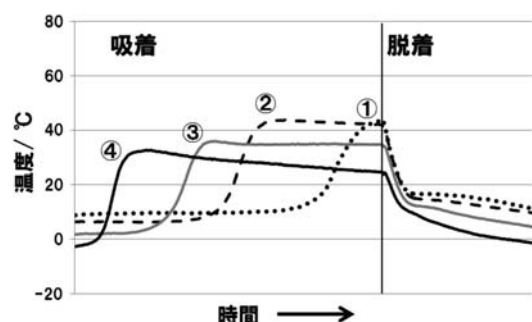


図5. サーマペレを20 wt%混合した場合の吸脱着時における吸着容器内温度変化
左側が吸着時、右側が脱着時
数字は図3に記載した温度計を示す

5. 吸脱着性能への影響

サーモペレを活性炭と混合することで吸脱着時の温度変化が抑制されることが確認されたが、それによりどの程度吸脱着性能が向上されたか検証するため、サーモペレの配合量と活性炭1gあたりにおけるBWCとヒール量をプロットしたものを図6に示す。まず、活性炭のみで試験を行った場合、ヒール量が0.22gとBWCの0.18gよりも多かった。前述のとおり、

$$\text{吸着量} = \text{BWC (脱着量)} + \text{ヒール量}$$

の関係になっているため、この結果はキャニスターに活性炭のみ使用した場合、活性炭に吸着した燃料ガスの半分以上は脱着されず、燃料として再利用できないことを示唆している。

次に、サーモペレを20 wt%混合した場合をみると、ヒール量は0.22gと変化していないが、BWCが0.24gと活性炭のみの場合より36%増加した。さらにサーモペレを40 wt%に増加させると、ヒール量は活性炭のみの場合より25%減の0.17g、BWCは64%増の0.29gとなった。したがって、サーモペレと活性炭を混合することで特に脱着性能が向上したことが示唆された。また、BWCとヒール量の和、すなわち吸着量をみると、活性炭のみでは0.40g、サーモペレを20 wt%、40 wt%混合すると0.46gとなった。このことからサーモペレにより吸着性能も向上するが、20 wt%以上混合させても効果がない事が明らかになった。

実際にキャニスターとして使用する際は、容積一定の容器の中に吸着材と蓄熱材を投入するため、蓄熱材を増量すると吸着材の絶対量は減少する。したがって、蓄熱材による吸着材の性能向上と、吸着材が減少することによる性能低下のバランスを取る必要がある。そこで、BWCおよびヒール量を活性炭1gあたりから活性炭とサーモペレの体積あたりにして評価を行った(図6下)。このグラフより、サーモペレを混合することでBWCは64gから72gに増加するが、混合量20 wt%から40 wt%に増やしてもBWCはほとんど変わらなかった。このことから、活性炭量が減少するデメリットよりも、サーモペレを混ぜて吸脱着性能を向上させ、燃料再利用効率上がるメリットの方が大きいと言える。また、サーモペレ混合量が増加するにつれてヒール量が低下しており、これは活性炭に残存する燃料ガスによる重量増も低減されることを示している。したがってサーモペレを混合することで、燃料

ガスの再利用率向上とキャニスターの重量低減による燃費の向上が可能になる。この効果が認められ、一部自動車のキャニスターにサーモペレが採用、販売されている。

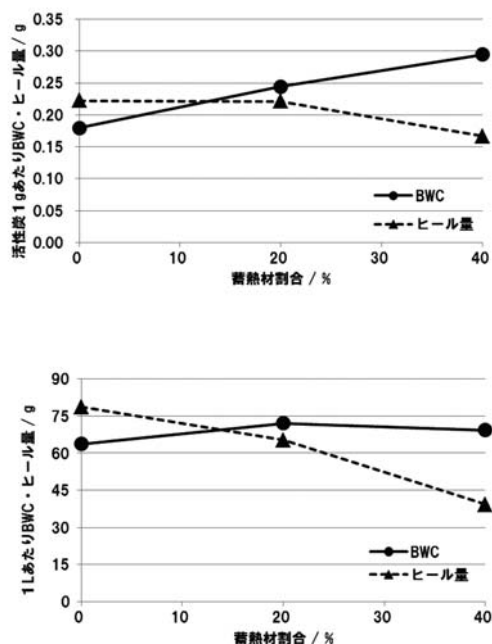


図6. サーモペレ配合量とBWC、ヒール量の相関
上：活性炭1gあたり、下：活性炭+サーモペレ体積1Lあたり

6. まとめ

潜熱蓄熱を利用して、吸着材の吸脱着時における温度変化を抑制することで吸脱着性能を向上させる蓄熱ペレット「サーモペレ」を開発した。キャニスターのモデル装置を使った試験により、サーモペレを活性炭に混合することで、吸脱着時の温度変化低減および吸脱着性能が向上することが確認され、自動車用キャニスターに採用、販売されている。現在実用化されているのはキャニスターのみだが、吸脱着を繰り返し、温度変化がある同様な仕組みの装置（PSA、溶剤回収装置など）にも使用可能ではないかと考えている。

7. 謝辞

本テーマについて、2015年吸着学会技術賞を頂きました。あつく感謝をいたします。また、本開発に携わったすべての関係者のみなさまにこの場を借りて御礼申し上げます。

【参考文献】

- 1) 経済産業省 HP
<http://www.meti.go.jp/policy/voc/top/>
- 2) 環境省 HP
<http://www.env.go.jp/air/osen/voc/voc.html>
- 3) 特許第 4795387 号
- 4) 特許第 5005613 号
- 5) 特許第 4508867 号
- 6) 一般財団法人ヒートポンプ・蓄熱センター HP
<http://www.hptcj.or.jp/>
- 7) 特許第 3763681 号
- 8) 特許第 5002054 号



小嶋 夏子 (n-kojima@ogc.co.jp)

所属 大阪ガスケミカル株式会社

HP : <http://www.ogc.co.jp/>

略歴

- 2010年 千葉大学大学院理学研究科 基盤理学専攻 博士前期課程修了
- 2013年 千葉大学大学院理学研究科 基盤理学専攻 博士後期課程修了 博士（理学）取得
- 2013年 大阪ガスケミカル株式会社 入社

ホットピックス

イオン交換膜および溶媒抽出を用いた ゲルマニウムの回収

Germanium Recovery using Ion-Exchange Membrane and Solvent Extraction

佐賀大学大学院工学系研究科先端融合工学専攻
Department of Applied Chemistry, Saga University

川喜田英孝
Hidetaka Kawakita

1. はじめに

ゲルマニウムは、太陽電池、光ファイバーおよび触媒として使用される金属である。日本国においては年間 30 万トン程度製造・利用されている金属である¹⁾。ゲルマニウムはレアメタルの一種であり、回収して再利用する必要がある。特に、太陽電池の需要が増加すると、シリカに対してドーピングするゲルマニウムを含む廃太陽電池が増加する可能性がある。廃太陽電池中のゲルマニウムを回収対象にする場合には高濃度のシリカ中からの回収を考える必要がある。

金属を連続的に回収する方法として、樹脂を充填したカラム法が有力である。金属に対して親和性をもつ樹脂をカラムに充填する。そして、ポンプによって金属溶液をカラムに通液させると、樹脂によって金属が回収されるために、金属が含有していない溶液が流出液中に得られる。このとき、金属は樹脂内部に拡散しながら、樹脂内部の吸着サイトに到着し、金属と吸着サイトが結合する。現在使用されている樹脂のサイズは 1 mm 程度であるために、カラムの吸着法では流速段階は拡散になる。そのため、高速な金属の回収プロセスにはならない。拡散流速を克服するために、樹脂の内部にマクロな孔を形成させて金属を回収する方法も提案されている。

対流は、流体の運動量を用いて物質を移動させることができる。樹脂に対する吸着法において、対流を利用することができれば、より迅速な金属の回収方法になる。斎藤らは、多孔性膜の孔表面に金属を捕捉する官能基を導入した²⁾。そして、対流を用いて金属溶液を金属吸着サイト付近まで輸送する方法を提案した。

ゲルマニウムの様々な回収方法が提案されている。官能基として、*N*-メチルゲルカミンやポリオールが使用され、また、溶媒抽出法³⁾、浮遊法⁴⁾、および吸着法⁵⁾が提案されている。吸着法では、官能基を固体内部に

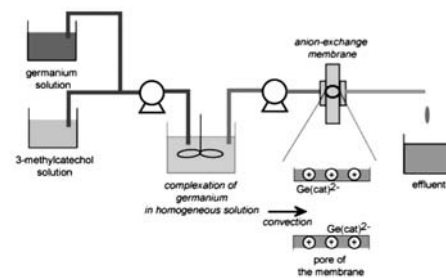
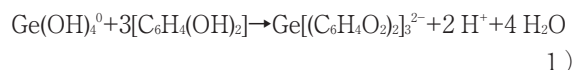


図1 ゲルマニウムの回収のスキーム

導入し、固体内部にまで拡散しながら吸着する方法が提案されている。また、多孔性膜の孔表面にポリマーブラシを形成させ、そこに官能基を導入し、金属溶液を膜に透過して回収する方法も提案されている⁶⁾。

カテコールはゲルマニウムと結合すると、以下のような構造で溶液中に存在する⁷⁾。



理想的には、ゲルマニウムが結合すると三次元的にシンメトリーの高い構造をもつ。溶液中でこの錯体が形成されると、ゲルマニウム-カテコール錯体はマイナスの荷電をもつ。この錯体は、シリカと比較して、ゲルマニウムに選択的に錯形成することが知られている。

本研究では、イオン交換膜と溶媒抽出を用いたゲルマニウムの回収プロセスについて解説する(図1)。特に、高濃度でシリカが存在する溶液中からゲルマニウムを選択的に回収することが目的である。そこでは、1) ゲルマニウムとカテコールを溶液中で選択的に錯形成させ、アニオンとする。2) 4級アミンを導入した多孔性膜および多孔性樹脂によってゲルマニウム錯体を結合して回収する。金属に対する選択性が溶液中の配位子で決定される点、および形成された錯体を膜や樹脂で回収するプロセスの点で新規性がある。従来利用されている樹脂を充填したカラム法と比較して、膜を利用した場合は対流で輸送できるために高速なゲルマニウムの回収を実現できる。さらに、市販の分子あるいは材料によってプロセスを簡便に組み立てることが出来る。ここでは、モデル溶液中でシリカ溶液に対してゲルマニウムが選択的に回収できることを調べたのちに、実際の廃太陽電池素材からのゲルマニウムの回収を解説する。さらに、溶媒抽出法によって配位子であるカテコールの再利用を行い、廃太陽電池からのゲルマニウムの回収の全体的なプロセスについて説明する。

2. バッチ法および連続法によるゲルマニウムの回収 カテコールとゲルマニウムが選択的に複合体を形成

する性質を利用して、廃太陽電池に存在するゲルマニウムの選択的な回収プロセスを構築する。そのために、まずシリカに対するゲルマニウムへの選択性を確認する必要がある。廃太陽電池を想定しているために、高濃度のシリカ溶液中から低濃度のゲルマニウムを回収する必要がある。

水溶液中のゲルマニウムを吸着法で回収する場合、*N*-メチルグルカミンを導入した樹脂の利用が有名である⁸⁾。水酸基とゲルマニウムが選択的に結合するために今まで研究されてきた。しかしながら、高濃度のシリカ溶液からのゲルマニウムイオンの回収の場合には、ゲルマニウムの回収は困難である。これは、シリカのイオンが吸着剤中の水酸基と結合するためである。つまり新規な吸着剤や回収プロセスを提案する必要がある。

カテコールはゲルマニウムと結合することが知られている。さらにシリカやゲルマニウムとカテコールとの錯体の形成についてもその構造や錯形成定数について議論されている⁷⁾。ゲルマニウムはカテコールとより選択的に錯形成し、さらに1) 式のようなアニオンとして存在することも知られており、イオン交換膜を組み合わせてこのアニオンを選択的に吸着・回収できる可能性がある。イオン交換膜を使用すると、溶液を対流によって膜の孔表面に存在するイオン交換基（ここでは4級アミン、RX-1、東レ株式会社）に迅速に輸送することができる。選択的で高速なゲルマニウム回収を期待できる。

まず、バッチ法でシリカに対するゲルマニウムの選択的な回収について検証した⁹⁾。ゲルマニウムとシリカの初期濃度比を、Ge:Si=0.8 mM:6.7 mM、あるいは0.8 mM:2.3 mMと変化させて、pHによるゲルマニウムおよびシリカの回収率を調べた。ここで、シリカおよびゲルマニウム溶液と3-メチルカテコールを混合したのち、イオン交換膜にその溶液を通液して（膜内の滞留時間5秒）、残液中の金属濃度を測定した。図2よりpHが増加するにつれてシリカおよびゲルマニウムの回収率は増加することがわかった。これは、pHが増加するにつれて3-メチルカテコールの水酸基が解離してシリカおよびゲルマニウムと結合してアニオンを形成するためである。その金属アニオンはプラス荷電をもつイオン交換膜に通液時に吸着した。ここで、今回重要な点はシリカとゲルマニウムとの選択性である。大量にゲルマニウムを吸着できるよりもシリカに対する選択性が高い方が望ましい。この場合、pHが低い方がゲルマニウムの回収への選択性は高い。

バッチ法で得られたゲルマニウムへの選択性を、図1に示したような連続的なゲルマニウムの回収法の方

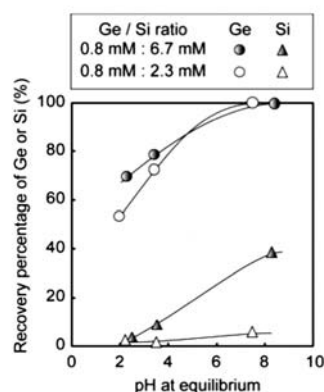


図2 バッチ法におけるシリカ共存下でのゲルマニウムの回収率のpH依存性、3-メチルカテコール 10 mg、反応体積 10 mL、接触時間 6 h

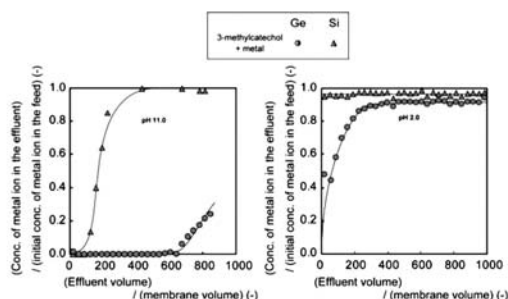


図3 pH 11 (左) および pH 2.0 (右) におけるゲルマニウムおよびシリカの破過曲線、3-メチルカテコール濃度 5 mM、ゲルマニウムおよびシリカの濃度 0.4 mM

能性を調べた⁹⁾。バッチ法でpHが鍵になっていることが明らかになったために、pH 11 および pH 2.0 に設定してゲルマニウムとシリカの混合溶液を図1のようなプロセスで処理した。3-メチルカテコールの濃度を 1 mM に設定し、ゲルマニウムおよびシリカの濃度を 0.4 mM に設定した溶液と接触させたのちに、イオン交換膜に通液した。図3にゲルマニウムおよびシリカの破過曲線を示す。pH 11 の溶液の場合には、ゲルマニウムおよびシリカが吸着されていることが明らかになった。その吸着量は、ゲルマニウムの方が高かった。一方、pH 2.0 の場合にはシリカはほとんど吸着せず、流出液中のシリカの濃度は供給液の濃度と同一であった。pH 11 と比較してゲルマニウムの吸着量は低いものの、シリカに対しては高い選択性を発現することが明らかになった。つまり、低い pH で本吸着システムを運転すれば、ゲルマニウムに対して高い選択性を示すことがわかった。

3. 回収時のゲルマニウムとカテコールの複合体形成比

ゲルマニウムへの選択性を発現するときに重要な分子が配位子であるカテコールである。ゲルマニウムと効率的に配位するには過剰量のカテコールをプロセス

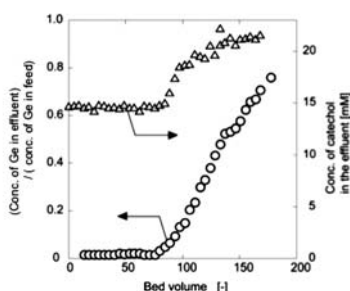


図4 ゲルマニウムおよびカテコールの流出液中の濃度の破過曲線、ゲルマニウム濃度 2 mM、カテコール濃度 20 mM

内に投入する必要がある。ここで、配位に関与しないカテコールはそのままプロセス外に流出する可能性もある。ゲルマニウムの破過曲線とそのときのカテコールの流出濃度を調べた（図4）¹⁰⁾。ゲルマニウムの濃度（2 mM）に対して 10 倍量のカテコール（20 mM）を接触させた。ゲルマニウムとカテコールの複合体の形成は、式 1）で示したように、理想的には 1 分子のゲルマニウムに対して 3 分子のカテコールが配位している。bed volume：80 までは、ゲルマニウムはすべて回収されて、流出しているカテコールの濃度は 15 mM であった。つまり、5 mM のカテコールはゲルマニウムの吸着に関与しているために、理想的なゲルマニウム：カテコールの比、1：3 で吸着に関与していると推察される。しかしながら、bed volume：80 以上では、錯形成比 1：3 のような理想的な状態ではなく、溶液内では様々な錯構造が形成されている可能性がある。また、錯形成したゲルマニウムだけでなく、カテコール自体もイオン交換膜に吸着している可能性もある。ゲルマニウムの膜への吸着量は、破過曲線から算出すると 0.58 mol/kg-membrane であり、ゲルマニウムの容量は市販の吸着剤（例えば *N*-メチルグルカミン導入吸着剤）の 5 分の 1 程度であった。

4. 廃太陽電池からのゲルマニウムの回収および溶出

太陽電池のバンドギャップを変化させるために、ゲルマニウムのドーピングが行われている¹¹⁾。太陽電池の廃材中には高濃度のシリカとともに少量のゲルマニウムが存在している、太陽電池廃材をアルカリ溶液（0.1 M NaOH）に溶解させた時のゲルマニウムおよびシリカの濃度を Table 1 に示す。シリカはゲルマニウムの 44 倍高濃度で存在している。ここから、ゲルマニウムを選択的に回収することを考える。

低い pH（3.0）に太陽電池廃液溶液を設定し、図 1 のゲルマニウム回収プロセスで処理を行った。そのときの、ゲルマニウム、シリカ、およびカテコールの破過曲線を図 5 の(a)に示す¹²⁾。ここで、カテコールの濃度はゲルマニウム濃度の 5 倍の濃度の 1.5 mM に

Table 1 Soluble concentrations of Ge and Si from wasted solar panel in alkali solution

Ion species	Concentration [mM]
Ge	0.32
Si	14

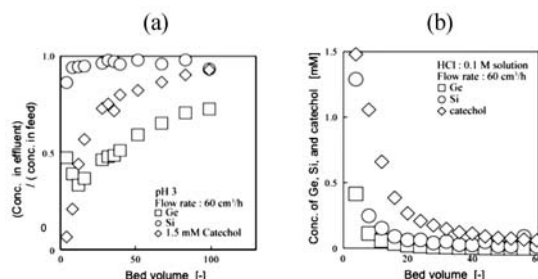


図5 廃太陽電池からのゲルマニウム、シリカ、およびカテコールの破過曲線(a)、および塩酸溶液の透過による溶出曲線(b)

設定した。B. V.は bed volume の略称である。低い pH においては、シリカの流出液の濃度はすぐに 1.0 に漸近した。一方、ゲルマニウムは徐々に濃度が増加し、シリカよりもゲルマニウムに対して選択的に吸着していることが明らかになった。また、カテコールの濃度の挙動はゲルマニウムの濃度変化とほぼ同一であった。

図 5 (b)にゲルマニウムを回収したイオン交換膜に塩酸 0.1 M の溶液を透過して溶出した結果を示す¹²⁾。ゲルマニウム、シリカ、およびカテコールが最初のフラクションは高濃度で、そして徐々に低濃度で溶出してくることが明らかになった。溶出濃度はカテコールが最も高く、ゲルマニウムは低い濃度であった。廃太陽電池に高濃度で存在するシリカもゲルマニウムとともに膜に吸着し、溶出することもわかった。膜からの溶出液をすべて回収すると、ゲルマニウム、シリカ、およびカテコールの濃度は、それぞれ 0.064 mM、0.73 mM、および 0.60 mM であった。ゲルマニウム回収プロセスで処理を行い、塩酸溶液で膜から溶出した結果、廃太陽電池中ではシリカはゲルマニウムの 44 倍の濃度であったのが 11 倍となり、ゲルマニウムを濃縮することができた。図 1 で提案した、ゲルマニウムの錯形成、および膜への吸着と溶出という連結プロセスが濃縮に有効であることがわかった。

5. 溶媒抽出法を利用したカテコールの回収

ゲルマニウムの濃縮液中にはカテコールも共存している。カテコールを回収し、再利用できればプロセスのコストを低減できる可能性もある。カテコールの回収として、操作が簡便な溶媒抽出法を利用することとした。すでに、ヘキサンに溶解した trioctylphosphine (TOPO) が、カテキンの抽出に利用できることが明らかになっている¹³⁾。水酸基を複数もつカテキンの構

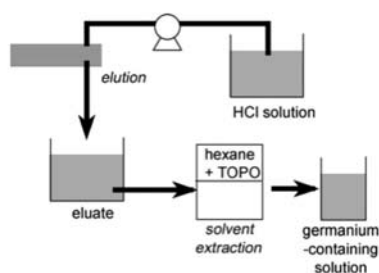


図6 膜からのゲルマニウムの回収とカテコールの溶媒抽出のスキーム

Table 2 Concentration changes before and after solvent extraction by TOPO

	Ge	Si	Catechol
Conc. before extraction [mM]	0.064	0.073	0.60
Conc. after extraction [mM]	0.064	0.072	0.11
Extraction percentage [%]	0	0	81

造とカテコール構造は類似しており、TOPOの溶媒抽出の利用が可能であると考えた(図6)。

100 mMのTOPOを溶解したヘキサンと0.1 M塩酸で膜から溶出したゲルマニウム、シリカ、およびカテコール混合溶液とを接触させた。抽出前後のゲルマニウム、シリカ、およびカテコールの濃度をTable 2にまとめる。ゲルマニウムおよびシリカの濃度は変化せず、カテコールのみを81%選択的に回収できることがわかった。

6. おわりに

太陽電池の廃材を回収対象とし、シリカが高濃度で存在する中からゲルマニウムを選択的に吸着・回収するプロセスの構築を行った。カテコールというゲルマニウムに選択的に錯形成をしてアニオンを生成できる配位子、対流によって高速に分子を輸送できる4級アミンをもつイオン交換膜、塩酸を用いたゲルマニウムの溶出、およびTOPOを用いたカテコールの溶媒抽出、という4つの鍵になる物質や方法を用いたゲルマニウムの回収を解説した。分子や材料を新規に調製して回収に利用すると時間や発生するコストの算出が困難である。一方、既存の分子や物質を組み合わせるプロセスを構築すると、開発の全体のコストを低減できる可能性がある。

レア金属の回収は選択性・容量・速度・コストが重要である。対象とする金属と回収対象溶液の組成によって適したプロセスを提案する必要がある。多数で多様な分子や金属が溶存する溶液中からの選択的な金属回収プロセスは、今後も重要な研究課題である。

7. 謝辞

本研究は、佐賀大学大学院工学系研究科長若手研究者支援経費をいただいていた研究です。また、太陽電池廃材は、福田大介様、松尾善靖様(NT株式会社、佐賀県伊万里市)からいただきました。感謝申し上げます。

【参考文献】

- 1) 鉱物マテリアルフロー 2014, ゲルマニウム(Ge).
- 2) 斎藤恭一, 高分子論文集 **71**, 211(2014).
- 3) G. Cote, and D. Bauer, *Hydrometallurgy* **5**, 149 (1980).
- 4) A. I. Zoumboulis, K. A. Matis, and N. K. Lazaridis, *Sep. Sci. Technol.* **25**, 463 (1990).
- 5) J. P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amoroás, and A. Linares-Solano, *Carbon* **45**, 2519 (2007).
- 6) I. Ozawa, K. Saito, K. Sugita, K. Sato, M. Akiba, and T. Sugo, *J. Chromatogr. A* **888**, 43 (2000).
- 7) G. S. Pokrovski, and J. Schott, *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3413 (1998).
- 8) S. Yasuda, and K. Kawazu, *Sep. Sci. Technol.* **26**, 1273 (1991).
- 9) A. Nozoe, K. Ohto, and H. Kawakita, *Sep. Sci. Technol.* **47**, 62 (2012).
- 10) H. Takemura, S. Morisada, K. Ohto, H. Kawakita, Y. Matsuo, and D. Fukuda, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **88**, 1468 (2013).
- 11) M. Bosi, and G. Attolini, *Prog. Cryst. Growth Character. Mater.* **56**, 146 (2010).
- 12) K. Kuroiwa, S. Ohura, S. Morisada, K. Ohto, H. Kawakita, Y. Matsuo, and D. Fukuda, *Miner. Eng.* **55**, 181 (2014).
- 13) K. Inoue, K. Ohto, K. Yoshizuka, and Y. Mori, *Solv. Extr. Res. Develop. Jpn* **7**, 219 (2000).



川喜田英孝

佐賀大学大学院工学系研究科先端融合工学専攻
博士(工学)

- 2003年 千葉大学大学院自然科学研究科博士課程修了
2003年 早稲田大学理工学総合研究センター 九州研究所 入所(助手)
2005年 佐賀大学理工学部機能物質化学科(助手)
2007年 佐賀大学理工学部機能物質化学科(助教)
2010年 佐賀大学大学院工学系研究科先端融合工学専攻(准教授)

吸着基礎シリーズ

吸着状態描像へのアプローチ —分光法（赤外・ラマン分光法）—

徳島大学大学院社会産業理工学研究部

加藤 雅裕

1. はじめに

様々な表面での分子の吸着状態を明らかにするアプローチには種々の方法があるが、本稿では分光学的手法、中でも、赤外もしくはラマン分光法を用いた手法を紹介する。著者の卒業研究「ZSM-5系ゼオライトへのCO₂の吸着」[1]において、恩師である山崎達也先生（当時：東北大学、現在：石巻専修大学）より、赤外分光法による測定ならびに解析手法を丁寧に伝授頂いた。前半は、著者がそれ以来27年間、多孔性材料の細孔内での気体分子の吸着状態を理解するために愛用している赤外分光法について紹介する。後半は、ラマン分光法を用いた手法について、最新の評価手法ならびに成果を中心に紹介する。

2. 赤外分光法とは

赤外分光法は、古くより分子構造を決定するために幅広く利用されてきた。この赤外分光法の表面化学への応用は、1940年にロシアの研究者により行われ、この研究は主として吸着分子と種々の酸化物表面に存在する水酸基との相互作用を明らかにすることに向けられた。赤外分光法は、表面での吸着状態を直接観測可能な手法として注目され、初期の研究成果は、1966年にすでに成書としてまとめられている[2]。

フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）が普及した現在、吸着材表面での吸着状態を知る手法として赤外分光法は多くの研究者に利用されている。赤外吸収スペクトル（IRスペクトル）の測定法には、粉末試料をディスク状に成型する透過法が主として用いられてきたが、粉末のまま測定できる拡散反射法も採用されるようになった。以下、それぞれの測定方法と研究例を紹介する。

2.1 透過法での測定

吸着材表面での吸着状態を観測するには、吸着材粉

末のみで圧縮成型によりディスクを形成することが望ましい。しかし、ディスク形成が困難な試料の場合は、赤外光を透過する材料基板上に塗布するなどして、支持することも可能である。また、加圧によりメソ構造を損なう恐れのある材料については、構造規定材を保持した状態でディスクを形成し、形成後、所定の加熱条件で処理することで、メソ構造を維持したサンプルを得ることができる[3、4]。

試料は、加熱や排気等の前処理後、所望の吸着圧力や温度環境下で、吸着分子が導入され、その場でIRスペクトルが測定できるように、様々な赤外セルが工夫されている。図1には、それらが可能なセルの一例[5]を示した。これは低温低压でのスペクトル測定のために設計されたものである。本体および試料ホルダーはステンレス製、窓板は塩化ナトリウムである。なお、塩化ナトリウムは潮解性があるため、測定したい波数範囲と窓材の吸収領域とを考慮して、扱いやすいフッ化カルシウムを選択することも可能である。試料ホルダーは、冷媒（液体窒素からの冷窒素ガス）の通路を内蔵しており、173K程度まで冷却が可能である。また、試料ホルダーの周囲には、マイクロヒーターを巻き、セル内での試料の加熱排気が可能になっている。

加熱排気後、所望の吸着温度、圧力になるように、温度制御ならびに吸着ガスの導入を行う。吸着平衡下でのスペクトルを測定する場合は、試料温度の平均化ならびに吸着平衡の到達を待つ必要がある。その後、測定されたスペクトルについて、吸着分子のスペクトルを得るため、吸着平衡後の試料のスペクトルから吸

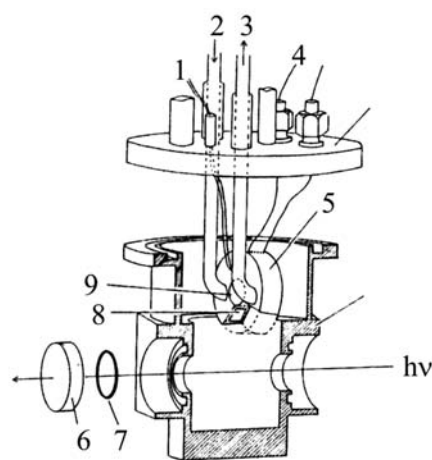


図1 透過測定用の赤外セルの概略図 [5]

1：熱電対、2：冷媒の入口、3：冷媒の出口、
4：マイクロヒーター、5：試料ホルダー、6：窓板、
7：Oリング、8：冷媒の通路、9：試料室

着前のそれを差し引く必要がある。また、必要に応じて、同一条件下での気相のスペクトルをも差し引く。このようにして、吸着した分子に由来するスペクトルが得られる。

2.2 透過法を用いた研究例

2.2.1 無極性気体の吸着

無極性気体の中には、等核2原子分子のように、気相において赤外不活性な分子があり、吸着によって吸収帯が誘起され、その誘起吸収帯を解析することにより、吸着分子の吸着状態を議論することができる。

本来は赤外不活性な吸収帯が誘起されることは、1932年にCondonによって理論的に予測された[6]。これは、分子が電場の影響を受けると吸収帯が誘起されるというものである。その後、1956年にSheppardとYatesによって、多孔質ガラス上にメタンを吸着させると本来は赤外不活性な ν_1 吸収帯が誘起されることが実験的に観測され、表面力がメタン分子の変形を促した結果と考察された[7]。これらのことから、赤外分光法を用いることにより、吸着分子が受けた電場の影響を評価できることが、理論と実験の両面から示され、その後、種々の吸着材表面上での吸着分子の状態を検討する手段として赤外分光法が用いられることとなる。

2.2.2 極性気体の吸着

無極性気体を吸着材に吸着させ、誘起吸収帯に注目してIRスペクトルを理論的に解析し、その吸着特性を明らかにする試みが行われている。しかし、無極性気体はその分子構造が良い対称性をもつことから、赤外分光法により得られる情報量はあまり多くはない。

一方、極性気体は、双極子モーメントをもつことから、吸着材細孔内に形成される電場との間にも大きな相互作用を生じる。よって、得られた赤外吸収スペクトルを解析することにより、吸着配向や吸着サイトに関する情報が得られる。このような理由から、極性気体をプローブ分子としてゼオライト系吸着材の吸着特性を検討した研究が行われている。ここでは、これらに関する著者らの研究例をいくつか紹介する。

2.2.2.1 一酸化炭素の吸着

一酸化炭素(CO)は、極性気体としては双極子モーメントが比較的小さいという特性を有している。このため、極性気体という性質を有しながらも、吸着力が

他の極性気体に比べかなり弱く吸着量を制御しやすいという利点をもつ。そこで、このCOをZSM-5系ゼオライトに吸着させてIRスペクトルを測定した著者らの研究例[8]を紹介する。

図4には、226 KでK-ZSM-5に吸着したCOの伸縮振動領域のIRスペクトルを示す。IRスペクトルには、図中の矢印で示された気相COのピーク位置(2143 cm^{-1} : IR)[9]より高波数側にピークIとIIが低波数側にピークIVが認められた。

K-ZSM-5では観測されなかったが、ZSM-5と同じ骨格構造を有しカチオンをもたないsilicaliteや、H-ZSM-5やLi-ZSM-5のように比較的小さいカチオンでイオン交換したZSM-5では、気相のピーク位置とほぼ同じ位置にピークIIIが認められたことから、カチオンの影響をあまり受けずに細孔内に物理吸着しているCO吸着種に帰属した[9]。

また、ピークI、II、IVのピークシフトについて、Cohen de Laraが無極性気体に適用したモデル[10]に双極子モーメントを考慮した項を加えて理論計算を行い、ピークIとIIを細孔内においてCをカチオンに向けたCO吸着種に、ピークIVをOをカチオンに向けたCO吸着種に帰属した。

図2に示すようにピークI、IIについては、吸着平衡圧の増加に伴って、ピークIの強度がピークIIの強度に比べて相対的に大きくなっていく様子が認められ、平衡圧が低い領域では、COはピークIIに対応するサイトに選択的に吸着し、平衡圧の増加に伴ってピークIに対応するサイトにも吸着するようになることを示している。このことから、ピークIIの方が、より活性

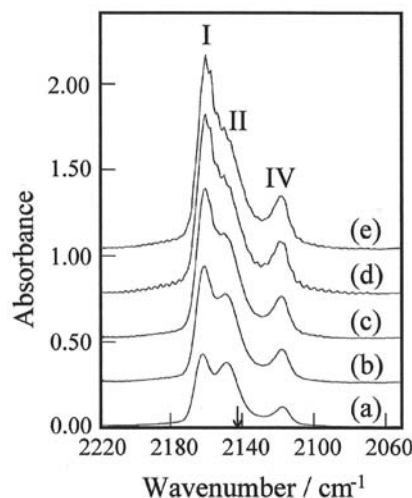


図2 K-ZSM-5へ吸着したCOのIRスペクトル
(a)1.1 kPa、(b)5.3 kPa、(c)13 kPa、(d)30 kPa、(e)41 kPa

なサイトへの吸着種であり、ZSN-5系ゼオライトには環境の異なる2種類のカチオンサイトが存在することを示唆している。このような2種類のカチオンサイトや silicalite 型サイトの存在についての情報は、これまでに行われた無極性気体をプローブ分子とした IR スペクトル測定では認められなかったことから、極性気体をプローブ分子として用いることにより、吸着サイトが明確に区別されるようになったといえる。

2.2.2.2 水の吸着

ゼオライトへ吸着した水を赤外分光法で検討した研究は、古くは1963年にBertschとHabgoodによりX型ゼオライトについて行われ、水の吸着量と吸着した水に帰属される吸収ピークの最大吸光度との相関が議論されている[11]。その後、2001年には、RegeとYangが、NaXゼオライトへ水と二酸化炭素を混合吸着させ、それぞれの気体の吸着量を、純気体で決定した各気体に帰属される吸収の面積強度と吸着量との相関式から見積もり、混合気体の吸着における各気体の吸着量をIRにより決定している[12]。しかし、これらの研究では、いずれも等温下で圧力を変化させつつ吸着させた水のIR測定を行い、吸収強度と別の方法で測定した吸着量との相関が議論されている。ここでは、等圧下でY型ゼオライトへ水を吸着させ、温度を変化させながらIRスペクトルを測定することで、吸着した水の温度挙動を追跡し、水蒸気吸着材の再生性能の簡便な評価法の提案を目的とした著者らの研究例[13]を紹介する。

図3にNaYゼオライトに10 Torrで水蒸気を吸着させて、230℃から30℃まで徐々に温度を下げて得られた水の変角振動領域のIRスペクトルを示す。温度の低下にともない、水蒸気の吸着量の増加に対応す

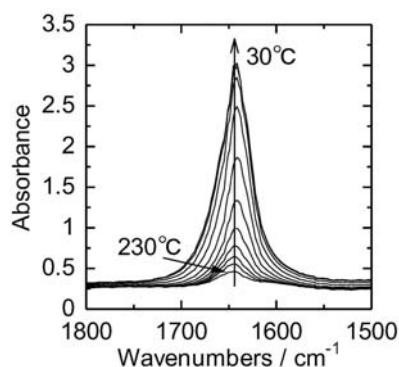


図3 NaYへ水蒸気を10 Torr 吸着後、230℃から30℃まで徐々に降温しながら測定したIRスペクトル

る吸収強度の増加が観測される。

この吸収について、 1550 cm^{-1} から 1750 cm^{-1} の領域の面積強度を求め、ペレットの重さで規格化して得られた積分強度を、温度に対してプロットした結果を図4に示す。図には、自然放冷して得られた結果(1st)に加え、30℃に到達後、200℃まで再加熱して平衡待ちをしながら降温して得られた積分強度(2nd)もあわせてプロットした。その結果、自然放冷して得られた積分強度は、平衡待ちしながら測定した積分強度とほぼ一致した。これは、本実験で用いたゼオライトが微量で、成形されたディスクの厚さも薄いことから、IRセル内の水蒸気が容易にゼオライト細孔内へ拡散し、短時間に平衡に達したことを示している。

本法では、例えば、図中に示されるように、30℃で吸着後、200℃までの昇温で脱離する量に相当する積分強度が見積もられる。この積分強度を別の方法で測定した吸着量と相関させることにより、簡便に操作温度間の脱離量が算出できる。よって、通常は、異なる温度での平衡吸着量をそれぞれ測定し、その差により脱離量が求められるが、本法では、連続した降温過程におけるIR測定により、複数の温度間の脱離量が見積もられ、水蒸気吸着材の再生性能が容易に評価できることが示された。

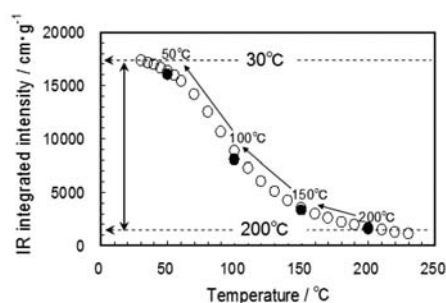


図4 NaYへ10 Torrで水蒸気を吸着させて得られた積分強度の温度依存性 ○：1st、●：2nd

2.2.3 2成分気体の吸着

混合気体の吸着については、その実用性から吸着の研究が始められた当初より興味もたれ、古くは1863年にSmithによる木炭への窒素と酸素の2成分気体の吸着についての報告[14]がなされており、それ以来、散発的ではあるが、ある程度の数の研究が報告されてきている。これまで、混合気体の吸着の研究に用いられてきた手法は、吸着量測定と統計熱力学的モデルに基づいたそれらの相関が主なものであり、赤外分光法を用いて、分子レベルでの情報を得ようとする研

究はほとんど行われてこなかった。

しかし、赤外分光法を用いることにより、吸着している分子数を直接測定することや、吸着しているサイトを区別することが可能であるため、各サイトの吸着分子の選択性や、吸着分子間の相互作用に関する知見を直接得ることができる。さらに、無極性気体の特徴である誘起吸収帯と、極性気体が有する高感度の吸着サイト選択性の、2つの利点を合わせて利用することで、より詳細な吸着材表面のキャラクタリゼーションに利用できるものと期待される。ここでは、これらに関する著者らの研究をいくつか紹介する。

2.2.3.1 メタンと一酸化炭素の吸着

無極性気体のメタンとカチオンとの相互作用の強い極性気体のCOの2成分気体をZSM-5系ゼオライトに吸着させた系について測定を行った著者らの研究例[15]を紹介する。

メタンのみをZSM-5系ゼオライトに吸着させると、逆対称伸縮振動(ν_3 振動)に帰属される吸収帯と、全対称伸縮振動(ν_1 振動)に帰属される吸収帯が認められる[5]。 ν_3 吸収帯は気相でも赤外活性な吸収帯であり、メタンの全吸着量に対応する。一方、 ν_1 吸収帯は気相では赤外不活性な吸収帯であるが、カチオンサイトへの吸着により誘起され、カチオンの形成する電場と相互作用しているメタンの量に対応する。ここへ、COを徐々に導入すると、これら2種の吸収帯のピーク強度は、COの吸着量の増加にともないほぼ直線的に減少し、サイト上での吸着種の置換が速やかに起こっていることがわかった。

そこで、 ν_1 吸収帯と ν_3 吸収帯のピーク強度の変化

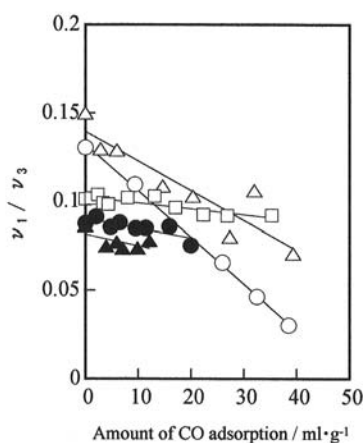


図5 ν_1 吸収帯と ν_3 吸収帯のピーク強度の比
(○) Li-ZSM-5、(△) Na-ZSM-5、(□) K-ZSM-5、
(●) Rb-ZSM-5、(▲) Cs-ZSM-5

に着目し、COの吸着量に対してその比をプロットしたのが図5である。この比は、全吸着メタンのうちのカチオンと相互作用しているメタンの割合を意味している。Li-ZSM-5とNa-ZSM-5上では、それ以外のZSM-5とは異なり、 ν_1 吸収帯のピーク強度の割合が徐々に減少し、カチオンサイトがCOによって優先的に被覆されていくことがわかる。

これらの吸着挙動の違いは、それぞれの吸着サイト上での吸着相互作用の強さに関係づけられ、以下のようなメタンとCOの共吸着のモデルが提案される。

すなわち、Li-ZSM-5とNa-ZSM-5では、メタンに比べCOの方が、相互作用エネルギーが大きく、COがカチオンサイトへ選択的に吸着すると予測される。一方、カチオン半径の大きなZSM-5の場合、メタン、CO共にカチオンサイトばかりでなく細孔壁へも吸着し、COとの置換の際にもカチオンサイトばかりが被覆されることはなく、その割合を示すピーク強度の比には変化がなかったと考えられる。

さらに、図6に示すようなカチオンサイトの立体的効果もまた原因となっていると考えられる。すなわち、半径の小さいカチオンは細孔壁の酸素5員環中央の空隙に入り込んで存在している[16]ため、COとカチオンが強く相互作用しサイトを被覆すると、近傍のメタンはカチオンの電場の影響をほとんど受けなくなる。一方、 K^+ のような大きなカチオンではCO分子がすでに吸着した場合でもメタンはカチオンと相互作用することができるというモデルである。

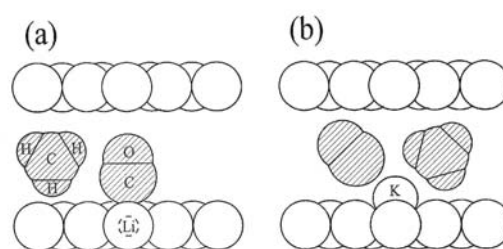


図6 メタンとCOのカチオンサイトへの共吸着モデル
(a)Li⁺サイト、(b)K⁺サイト、白抜き○はゼオライト骨格のO原子を表す

2.2.3.2 一酸化炭素を含む2成分気体の吸着

2.2.2.1 一酸化炭素の吸着で述べたZSM-5系ゼオライトの有する2種類のカチオンサイトへのCO吸着に対する他種気体の影響を検討した著者らの研究例[15]を紹介する。測定手順としては、まず、IRセル内に一定量の純CO気体を導入し、単成分系のIRスペクトルの測定を行った後、他種気体(メタ

ン、一酸化窒素 (NO)、二酸化炭素 (CO₂) をセル内に導入し、他種気体共存下での CO 吸着種の IR スペクトルを測定した。

図 7 に、K-ZSM-5 へ他種気体共存下で吸着した CO の IR スペクトルを示した。一番上のスペクトルが他種気体を含まないときのものであり、このときの CO 吸着量は、ZSM-5 ゼオライト中のカチオンサイト 1 つへ CO 分子 1 分子が吸着した量に相当する。共存気体の分圧を増加させると、CO/メタン系ではピーク I の強度が優先的に減少するが、CO/CO₂ 系ではピーク II の強度の方から、CO/NO 系ではピーク I と II はほぼ一定の強度比を保ちながら減っていく。

これらの現象は 2 種類のカチオンサイトにおける、各気体の相互作用ポテンシャルの差 ($\Delta U: U_I - U_{II}$) の違いによって生じていると考えられる。すなわち、CO₂ では、 ΔU がより大きく、サイト II の安定性が相対的に大きい、メタンでは ΔU が小さく、サイト I の安定性が比較的大きくなっているためであろう。一方、NO の場合は ΔU_{NO} が ΔU_{CO} とほぼ同程度であるため均等に置換が起こったものと考えられる。

これらの吸着選択性が現れる原因には、分子サイズの違いによる立体障害の効果が考えられるが、分子サイズだけではメタンや NO 吸着に対する挙動が説明されないことから、おそらく吸着種の双極子や四重極子能率など、広い意味での極性に原因があるものと考えた。すなわち、CO₂ は双極子モーメントをもたないが、大きな四重極子モーメントを有する分子であり、メタンが極性をもたない分子であることを考えると、これらの現象はサイト II が静電的な相互作用が支配的な吸着サイトであり、サイト I は分散力が支配的なサイトであることを示している。

このことは、サイト II がサイト I より大きな電場勾配をもつサイトであることに対応する。この原因としては、ZSM-5 ゼオライトのもつストレートとジグザグの 2 種類の細孔 [17] が考えられる。すなわち、細孔径の若干小さいジグザグチャンネルでは電場の平均勾

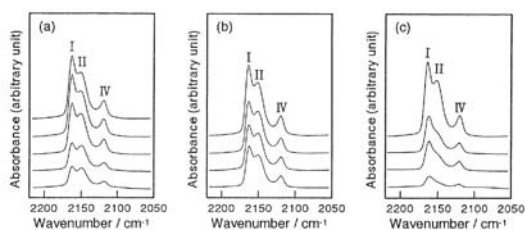


図 7 K-ZSM-5 へ他種気体共存下で吸着した CO の IR スペクトル(a)メタン、(b)NO、(c)CO₂

配が大きくなり、より静電的な相互作用が支配的になっていると考えられるからである。

よって、2 成分気体の吸着を赤外分光法を用いて研究することで、細孔壁に潜っているカチオンと、細孔内に突出しているカチオンの違いや、2 種類の細孔が原因と考えられるカチオンの形成する電場勾配の違いがより明確に区別されることがわかる。

2.3 拡散反射法での測定

拡散反射法は、ディスク状に成型できない試料や透過率が悪い試料に有効である。図 8 に Yamazaki らが活性炭表面上の物理吸着種を拡散反射法により測定するために、設計、製作した拡散反射セル [18] を載せた。市販のセルとは異なり、吸着状態を解析するための工夫が凝らされたセルである。詳細は既報 [19] に譲るが、重要な点のみ記載する。活性炭のように吸光係数の大きい物質では光の拡散深度が浅く、正反射の割合が相対的に大きくなるため、吸着種の IR ピーク強度は著しく小さくなる。そのため、気相分子の吸収線が重畳したスペクトルから、吸着相のみを分離することが難しい。そこで、本セルでは、できる限り光量を稼ぐとともに、吸着相/気相比の大きくなる条件(低温、低圧)での測定が可能な工夫が凝らされている。このセルでは、大きな受光面を確保し、温度変化によるリーク、低温測定時の結露などの問題を考慮し、加熱・冷却時に高真空 (10⁻⁴Pa 程度) を保つことが可能となっている。窓材としてはフッ化カルシウムを採用し、試料ホルダーは冷媒の通路と内蔵ヒーターにより、110 K~780 K での前処理・測定が可能となっている。

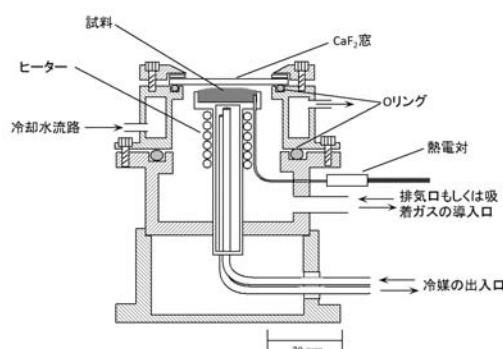


図 8 拡散反射セル

2.4 拡散反射法を用いた研究例

ここでは、2.3 拡散反射法での測定において紹介した拡散反射セルを用いて測定された、活性炭にメ

タンを吸着させた研究例 [18, 19] を紹介する。図 9 に、153 K で武田薬品工業製の活性炭、特性白鷺に吸着したメタンの IR スペクトルを示す。3010 cm^{-1} 付近にメタンの ν_3 振動に帰属される吸収帯が現れている。この吸収帯は同程度の条件で測定されたシリカゲルやゼオライトのそれらと比較するとブロードであるとともに、主ピークの両側 (3070 および 2950 cm^{-1} 付近) がやや高く裾を引いている。これは、153 K において吸着したメタンに回転の自由度がかなり残されていることを示している [7]。

一方、 ν_1 誘起吸収帯が 2906 cm^{-1} 付近に弱くブロードなピークとして認められる。全対称 CH 伸縮振動である ν_1 は本来赤外禁制であるが、ゼオライトなどに吸着すると細孔内の電場を受けて吸収が誘起される [5]。このことから活性炭の細孔内にも弱い電場が存在していることがわかる。特性白鷺には多くの含酸素官能基、特にカルボシキル基が存在しており、表面に存在する弱い電場はそれらの極性官能基に起因するものと判断される。

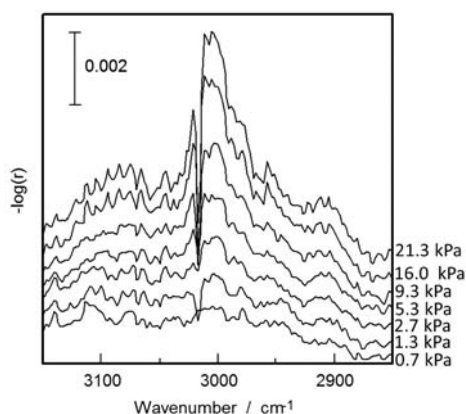


図 9 153 K で活性炭へ吸着したメタンの IR スペクトル

以上のことから、種々の純気体（無極性気体と極性気体）や 2 成分気体をプローブ分子として表面に吸着させ、得られた IR スペクトルのピーク位置や、吸着平衡圧や吸着温度に対するピーク強度の変化を解析することにより、カチオンに対する吸着配向や、吸着サイト、さらには吸着分子間の相互作用に関する情報が得られ、吸着材中のカチオンサイトを中心とし吸着場の特性がよりの確に評価できることがわかった。

3. ラマン分光法とは

ラマン分光法は赤外分光法と相補的な関係にあり、赤外分光法と同様に分子の振動エネルギーに関する情

報が得られる [20]。かつてラマン分光法はやや特殊な手法であったが、とくに優れた性能をもつ顕微レーザーラマン分光器が市販されるようになり、吸着分野への応用を促進している。ここでは、ラマン分光法の測定法を述べると共に、最新の測定手法ならびに測定結果を紹介する。

3.1 ラマン分光法の測定

ラマン分光法のもつ欠点や利点を述べながら、その対策と測定法を紹介する。ラマン散乱の断面積が小さいことに起因して、ラマン散乱の感度が低い。このラマン強度はレーザー光の強度と周波数の 4 乗に比例することを用いて、強度を増加させることができる。しかし、レーザー光の強度を上げると、試料の加熱が問題となるため、限界がある。そこで、励起周波数を大きくする方法がとられる。とくに紫外光による励起は蛍光の影響も少なく有効な手段である。

ラマン分光法には、上記の欠点を補うだけの利点もある。赤外分光法で問題となる気相の影響は無視できるほど少ない。また、吸着材のラマン散乱は弱いので、観測したい吸着種のスペクトルが選択的に得られる。よって、ラマン分光法は、種々の温度、圧力条件下の吸着場で *in situ* 測定が可能な手法である。

ここで、測定手法の例として、名古屋大学の堀先生と松田先生のグループが開発した、ガス吸着下ラマン散乱測定装置 [21] を紹介する。この装置は、吸着した水素のオルソ水素からパラ水素への変換過程を追跡

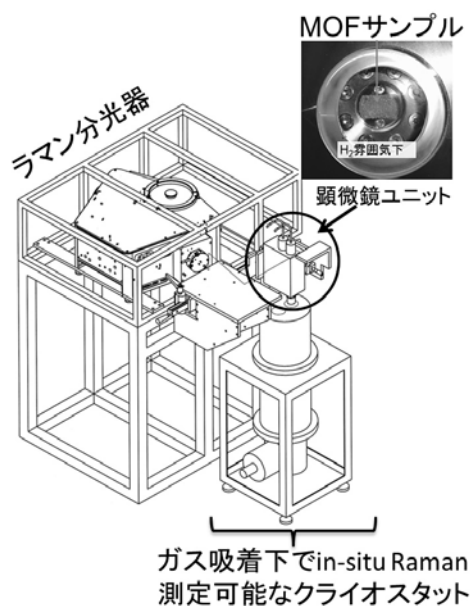


図 10 ガス吸着下ラマン散乱測定装置

することを目的として、20 K から 77 K の温度条件を制御可能なクライオスタットを搭載している。なお、本クライオスタットの性能としては 15 K~473 K までの温度制御が可能で、高温での脱溶媒処理や低温での様々なガス導入が試料を取り出すことなく一連の動作として実施できる。試料を顕微鏡ユニットに組み込むことで、水素雰囲気下での *in situ* ラマン散乱測定が可能である。

3.2 ラマン分光法を用いた研究例

ここでは、3.1 ラマン分光法の測定で紹介した測定装置を用いて、吸着した水素のラマン散乱スペクトルを測定した最新の研究例 [21] を紹介する。次世代エネルギー源として注目される水素の貯蔵法には液化技術が重要であるが、液化した水素が自発的に発熱し蒸発する問題（ボイルオフ問題）がある。これは、液化した水素中で、核スピンエネルギーの大きいオルソ水素から低いパラ水素への変換が非常にゆっくり進むことが原因である。この解決には、水素に局所的な強磁場や強電場等の強い摂動を与えることが必要とされている [22]。そこで、Matsuda らは、多孔性金属錯体に注目した [23]。多孔性金属錯体はナノ空間表面に、磁性イオン、金属イオンを露出させることで、空間内に大きな磁場、電場勾配を構築することが可能である。Hori らは、パラジウム Pd^{II} がナノ空間表面に露出したホフマン型多孔性金属錯体 (Fe(pyrazine)Pd(CN)₄) を合成し、水素を吸着させて 300 秒という高速でオルソ水素からパラ水素へ変換することを、

Hori らが開発した吸着下ラマン散乱測定装置によって観測した (図 11)。

77 K で水素を導入することで、307 cm⁻¹、328 cm⁻¹ にパラ水素、609 cm⁻¹ にオルソ水素に起因するピークが観測された。これらのピークは、降温過程においてオルソ水素とパラ水素では対照的なふるまいを示す。オルソ水素に起因するピークは降温にともない消失するのに対し、パラ水素に起因するピークは増大し、吸着水素はナノ空間内で完全にパラ水素化した。このように、吸着した水素のナノ空間内での変換挙動を、ラマン分光法により明らかにすることができる。

4. おわりに

吸着状態を明らかにする手法として、分光学的手法、特に本稿では、赤外およびラマン分光法を紹介した。いずれも工夫したセルを用意することで、吸着場のその場観測が可能であり、吸着ガスの吸着配向や吸着ガス間の相互作用、吸着ガスの変換過程を知ることができる。加えて、吸着分子をプローブ分子として用いることで吸着サイトの状態を明らかにすることができることから、吸着材のキャラクタリゼーション手法としても重宝されている。また、赤外およびラマン分光法は、他の分光学的手法やシミュレーションと組み合わせることで、さらにその威力を発揮することが期待される。

最後に、本稿が、読者が検討している吸着系に対し、赤外やラマン分光法を適用する一助になれば幸いである。

謝辞

恩師でもある石巻専修大学の山崎達也先生には、赤外分光法の拡散反射セルの図面および拡散反射法で測定された貴重なデータをご提供いただきました。名古屋大学の松田亮太郎先生ならびに堀彰宏先生には、ラマン分光法の測定装置図ならびに最新の測定データをご提供いただきました。ここに記して深く感謝申し上げます。

【参考文献】

- [1] T. Yamazaki, M. Katoh, S. Ozawa, and Y. Ogino, *Molec. Phys.*, **80**, 313 (1993).
- [2] L. H. Little: *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, London, (1966).
- [3] K. Honma, T. Yamazaki, H. Yoshida, and S.

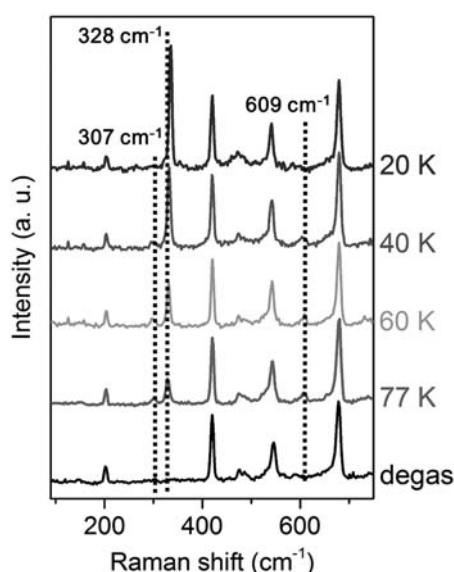


図 11 多孔性金属錯体に吸着した水素がオルソ水素からパラ水素へ変換する過程を観測したラマン散乱スペクトル

- Ozawa, *Adsorption*, **4**, 233 (1998).
- [4] M. Katoh, K. Sakamoto, M. Kamiyamane, and T. Tomida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 4471 (2000).
 - [5] T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, and Y. Ogino, *Langmuir*, **4**, 433 (1988).
 - [6] E. U. Condon, *Phys. Rev.*, **41**, 759 (1932).
 - [7] N. Sheppard, and D. J. C. Yates, *Proc. Roy. Soc. A*, **238**, 69 (1956).
 - [8] M. Katoh, T. Yamazaki, and S. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1246 (1994).
 - [9] L. M. Kustov, V. B. Kazansky, S. Beran, L. Kubelkova, and P. Jirù, *J. Phys. Chem.*, **91**, 5247 (1987).
 - [10] E. Cohen de Lara, *Molec. Phys.*, **66**, 479 (1989).
 - [11] L. Bertsch, H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1621 (1963).
 - [12] S. U. Rege, R. T. Yang, *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 3781 (2001).
 - [13] M. Katoh, R. Koide, K. Yamada, T. Yoshida, and T. Horikawa, *Internat. J. Mod. Phys. B*, **6**, 437 (2012).
 - [14] R. A. Smith, *Proc. Roy. Soc.*, **12**, 424 (1863).
 - [15] M. Katoh, T. Yamazaki, and S. Ozawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **203**, 447 (1998).
 - [16] T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, and Y. Ogino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1039 (1988).
 - [17] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, and W. M. Meier, *Nature*, **272**, 437 (1978).
 - [18] H. Yoshida, T. Yamazaki, and S. Ozawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **224**, 264 (2000).
 - [19] 山崎達也, *Adsorption News*, **15**, 11 (2001).
 - [20] K. Nakamoto: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 5 ed., Wiley, New York, (1997).
 - [21] T. Kosone, A. Hori, E. Nishibori, Y. Kubota, A. Mishima, M. Ohba, H. Tanaka, K. Kato, J. Kim, J. A. Real, S. Kitagawa, and M. Takata, *R. Soc. Open Sci.*, **2**, 150006 (2015).
 - [22] R. Muhida, H. Setiyanto, Md. M. Rahman, W.A. Diño, H. Nakanishi, H. Kasai, K. Fukutani, and T. Okano, *Thin Solid Films*, **509**, 223 (2006).
 - [23] H. Sato, W. Kosaka, R. Matsuda, A. Hori, Y. Hijikata, R. V. Belosludov, S. Sakaki, M. Takata, S. Kitagawa, *Science*, **343**, 167 (2014).

会 告

「吸着材評価の基礎講習 2017」開催のお知らせ

近年の新しい吸着材料の発展とともに、吸着評価装置の自動化・高機能化も急速に進んでいます。その一方で、吸着現象や評価手法に関する基礎知識を習得する機会が少なく、学生や開発担当者が不十分な知識のもとで研究開発を行っていることが多くあるように思われます。吸着材料の評価にたずさわる方々が、吸着評価に関する正確な知識や技術を身につけることで、より効率的に研究開発が行われることが期待されます。そこで、日本吸着学会では、カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社、マイクロトラック・ベル株式会社、マイクロメリティックスジャパン合同会社の協力のもと、吸着材料を取り扱う産官学の研究者や学生を対象とした、吸着材料の構造解析・分析等の基礎評価に関する「吸着材評価の基礎講習」を企画いたしました。2017年度につきましては、以下の通り開催しますのでご案内申し上げます。奮ってご参加ください。

主 催：日本吸着学会

日 時：2017年6月2日(金)

会 場：マイクロトラック・ベル株式会社 大阪本社

(大阪市住之江区南港東8丁目2番52号)

スケジュール：

＜講習会＞

8：30－ 受付

9：00－9：10 開催の挨拶

9：10－10：30 吸着基礎講習（吸着等温線測定から比表面積・細孔分布評価の基礎）

10：30－12：00 吸着装置を用いた測定実習

12：00－13：00 昼食

13：00－15：00 吸着等温線を用いた解析実習*

15：15－16：45 “吸着等温線を用いた細孔分布解析の理論と実際”

京都大学 田中 秀樹 先生

17：00－17：30 質疑応答

＜意見交換会＞

17：40－19：30 情報交換や個別質問等を承るための時間を設けます。

(軽食を準備します)

*解析実習時に解析ソフトウェアを用いて解説いたしますので、ソフトウェアインストール可能な下記スペック以上のPCをご準備願います。

CPU : インテル製 Core i5 相当以上

メインメモリ : 2GB 以上

HDD : 空き容量 50GB 以上

USB ポート : 空き 1 個 (解析ソフト USB キー用)

OS : Windows 7/8 (32 bit or 64 bit)以上

講習会参加費：学 生 (吸着学会会員・非会員不問) 3,000 円

一 般 (吸着学会会員・維持会員企業の方) 5,000 円

一 般 (非会員) 20,000 円

意見交換会参加費：学 生 3,000 円

一 般 5,000 円

※講習会および意見交換会参加費は当日受付にてお支払いください。

定 員：50 名

備考：定員になり次第締め切らせていただきます。また、応募者多数の場合、多くのお申込みをいただいている同一研究室もしくは所属部署に参加人数の調整をお願いする場合がございます。

参加申込方法：以下の参加者情報 1～6 をご記入の上、〈kisokoshu@j-ad.org〉まで E-mail でお申し込みください。

送信の際、件名を『吸着材評価の基礎講習 2017』としていただきますようお願いいたします。事務局からの返信をもって参加受付完了といたします。

2、3 日経っても返信がない場合は、必ずお問い合わせください。

参加者情報： 1. 氏名
2. 所属（学生の方は学年と研究室名まで記載）
3. 連絡先（Email アドレス、電話番号）
4. 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）
5. 意見交換会に参加・不参加（該当するものを残してください）
6. 領収書の宛名

参加申込締切：5 月 26 日(金)

申込・問合せ先：吸着材評価の基礎講習 2017 世話人

松田亮太郎（名古屋大学）、吉田将之（マイクロトラック・ベル）

E-mail：kisokoshu@j-ad.org

TEL：052-789-4603（松田）

※不在の事が多いので、ご質問等はできるだけメールでご連絡下さい。

アクセス：新幹線の場合：新大阪駅下車

新大阪一本町（地下鉄御堂筋線）約 11 分

本町—コスモスクエア駅（地下鉄中央線）約 15 分

コスモスクエア駅—ポートタウン東駅（ニュートラム）約 8 分

ポートタウン東駅より徒歩 8 分

飛行機の場合：

・大阪国際空港（伊丹空港）より

伊丹空港—空港バス（南ターミナル 14 番のりば／北ターミナル 4 番のりば）—梅田（マルビル・新阪急ホテル・ハービス大阪）約 30 分

梅田—本町駅（地下鉄御堂筋線）約 6 分

本町駅—コスモスクエア駅（地下鉄中央線）約 15 分

コスモスクエア駅—ポートタウン東駅（ニュートラム）約 8 分

ポートタウン東駅より徒歩 8 分

・関西国際空港より

関西空港—弁天町駅（JR 関空快速）約 60 分

弁天町—コスモスクエア駅（地下鉄御堂筋線）約 10 分

コスモスクエア駅—ポートタウン東駅（ニュートラム）約 8 分

ポートタウン東駅より徒歩 8 分



(注：お車でのお越しの場合は、近くの駐車場に駐車いただきたくよろしくお願いします。)
最新の情報は学会ホームページ (<http://www.j-ad.org/>) にてご確認ください。

第 27 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。今回のシンポジウムは、液相吸着の専門研究者および次世代研究を担う新進気鋭の研究者による特別講演と若手研究者によるショートプレゼンテーションで構成します。特別講演（液相吸着・次世代吸着研究）では、第一線でご活躍の講師陣による吸着関連の基礎から応用展開まで幅広い講演を予定しています。熱いディスカッションを交わし、参加者相互のつながりを強める会にしたいと考えています。大学生、ポスドクを含む大学、研究機関、企業の研究者、技術者の方のご参加をお待ちしております。もちろん、ベテランの皆様のご参加も大歓迎です。

会期：2017 年 8 月 31 日(木)～9 月 1 日(金)

会場：ホテルメイプルイン幕張（〒262-0033 千葉県千葉市花見川区幕張本郷 1-12-1）

<http://mapleinn.co.jp/>

スケジュール（予定）：

8 月 31 日(木)	13:00	オープニングリマーク
	13:10-15:10	液相吸着 招待講演
	15:10-16:30	一般講演
	17:00-18:00	次世代吸着研究 招待講演
	18:30	<懇親会>
	20:00	<自由討論会>
9 月 1 日(金)	9:00-12:00	次世代吸着研究 招待講演
	12:00	クロージングリマーク

参加費（宿泊費・食費込み）：学生（吸着学会会員・非会員不問）5,000 円

一般（吸着学会会員、維持会員企業の方）15,000 円

一般（非会員）20,000 円

宿泊不要の一般参加者（学生以外）は上記金額から 3,000 円引いた金額となります。

定員：50 名 宿泊は、基本的に男女別の相部屋です。個室をご希望の場合はご相談ください。

一般研究発表：大学院生、ポスドクを含む大学、研究機関、企業の主に 20～30 代の方々によるオーラルプレゼンテーションを募集します。発表時間はディスカッションを含めて 10～15 分程度を予定しています。

参加申込方法：以下の参加者情報 1～9 をご記入の上、件名を『吸着シンポジウム参加申込』として、吸着シンポジウム実行委員会事務局宛に Email（uchida@chiba-u.jp）でお申し込みください。

参加者情報：

1. 氏名（ふりがな）
2. 所属（学生の方は研究室名まで記載）
3. 学年（学生のみ）
4. オーラルプレゼンテーション（若手発表）希望の有無
5. 性別
6. 連絡先（Email アドレス、電話番号）
7. 学生・正会員・維持会員・非会員（該当するものを残してください）
8. 年齢層（20 代、30 代、・・・宿泊の部屋割の参考にいたします）
9. その他（一般参加で宿泊不要の場合は、その旨をこの欄に記載してください）

参加申込締切：7 月 21 日(金)

問い合わせ先：事務局 内田 高代（千葉大学） E-mail：uchida@chiba-u.jp

（実行委員長 大場 友則（千葉大学） Email：ohba@chiba-u.jp）

講師陣など最新の情報は、ホームページ(<http://moon.gmob.jp/ohba/adsorption2017/>や、<http://www-j-ad.org/>)で順次ご案内いたします。

第 31 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

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。多数の皆様のご参加をお願い申し上げます。

主 催：日本吸着学会

会 期：平成 29 年 11 月 16 日(木)、17 日(金)

会 場：静岡市民文化会館（〒420-0856 静岡市葵区駿府町 2 番 90 号）

交通アクセス（<http://www.scch.shizuoka-city.or.jp/access/>）の詳細につきましては、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 静岡駅周辺が便利です。

講演会場：静岡市民文化会館大会議室（口頭発表）および A 展示室（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(PowerPoint)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。

発表申込：日本吸着学会の 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：gakkai31

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：A 4 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 2000-2016、あるいは PDF 形式）として、下記実行委員会宛てにお送りください。なお、学会 Web サイト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_2017.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 16 日(木) 静岡グランドホテル中島屋（<http://www.sn-hotels.com/sgh/>）

（詳細は学会会場にてご案内します。）

参加登録費：・予約登録（9 月 29 日締切）

日本吸着学会・協賛学会会員：5,000 円（官・学）、7,000 円（産）、1,500 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 名までの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（9 月 30 日以降）

日本吸着学会・協賛学会会員：7,000 円（官・学）、9,000 円（産）、3,000 円（学生）

非会員：10,000 円（官・学）、12,000 円（産）、4,000 円（学生）

（要旨集のみの購入の場合は 1 冊 3,000 円）

懇 親 会 費：・予約参加（9 月 29 日締切）

一般 6,000 円、学生 3,000 円

・当日参加（9 月 30 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いたしますのでご注意ください。

参加予約申込：日本吸着学会の 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。)

振込先：・ゆうちょ銀行からお振込の場合

【記号】12370 【番号】49822641

【口座名義人】山崎 誠志 (ヤマザキ サトシ)

・ゆうちょ銀行以外からお振込みの場合

ゆうちょ銀行 【店名】二三八 (ニサンハチ) 【店番】238

【預金種目】普通預金 【口座番号】4982264

【口座名義人】山崎 誠志 (ヤマザキ サトシ)

発表申込締切：平成 29 年 9 月 1 日(金)

要旨原稿締切：平成 29 年 9 月 29 日(金)

参加予約締切：平成 29 年 9 月 29 日(金)

実行委員会 (問い合わせ・連絡先)：

〒437-8555 静岡県袋井市豊沢 2200-2

静岡理科大学理工学部物質生命科学科 山崎 誠志

E-mail : adsorption31@gmail.com、TEL : 0538-45-0167、FAX : 0538-45-0110

関連学会のお知らせ

第 30 回イオン交換セミナー

テーマ：「産業界に貢献するイオン交換技術！Ⅱ」～産業人が聞きたい話～

主 催：日本イオン交換学会

協 賛：日本化学会、日本分析化学会、高分子学会、電気化学会、日本薬学会、日本原子力学会、日本生物工学会、環境科学会、日本海水学会、日本吸着学会、日本膜学会、分離技術会、無機マテリアル学会、資源素材学会、ゼオライト学会（予定）

日 時：平成 29 年 7 月 7 日（金） 10：00～17：30（懇親会：18：00～）

会 場：上智大学四ツ谷キャンパス（〒102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1）

図書館 9 階 L-921 室

JR 中央線、東京メトロ丸ノ内線・南北線／四ツ谷駅 麹町口・赤坂口から徒歩 5 分

〈プログラム〉

10：00～10：10 イオン交換セミナー開催挨拶

島津 省吾 氏（日本イオン交換学会会長：千葉大学）

10：10～11：10 イオン交換技術の基礎（仮題）

渡辺 純哉 氏（株式会社 三菱ケミカルリサーチ）

11：10～12：10 イオン交換膜技術の基礎

比嘉 充 氏（山口大学）

12：10～13：00 昼食

13：00～14：00 イオン認識機能を利用した超分子センサーの開発研究

橋本 剛 氏（上智大学）

14：00～15：00 イオン交換能を有する活性炭による水質汚染物質の吸着除去

町田 基 氏（千葉大学）

15：00～15：20 休憩

15：20～16：20 電気透析型反応器を用いた EDTA-金錯体水溶液処理システムの開発

高橋 博 氏（秋田大学）

16：20～17：20 衛生薬学領域における吸着剤の役割

川崎 直人 氏（近畿大学）

17：20～17：30 閉会挨拶 鈴木 達也 氏（日本イオン交換学会 企画委員長）

18：00～ 懇親会

参加申込締切：平成 29 年 6 月 26 日（月） 参加事前振込締切：平成 29 年 6 月 30 日（金）

参加申込方法：本会 Web（<http://www.jaie.gr.jp>）より「参加申込」フォームに必要事項をご記入の上、お申し込み下さい

参加費：（6 月 30 日以前）本会会員・協賛学会会員 5,000 円、非会員 8,000 円、学生無料

（7 月 1 日以降）会員・非会員ともに 10,000 円（学生は 7 月 1 日以降も無料）

懇親会費：5,000 円

参加支払方法：郵便振替

加入番号：00140-0-420380、加入者名：イオン交換セミナー

銀行振込

銀行名：ゆうちょ銀行、支店名：〇一九（ゼロイチキュウ）店（019）、

預金種目：当座、口座名称（漢）：イオン交換セミナー、

口座名称（カナ）：イオンコウカンセミナー、口座番号：420380

問い合わせ先：長岡技術科学大学 原子力システム安全工学専攻 鈴木達也

TEL：0258-47-9692、e-mail：tasuzuki@vos.nagaokaut.ac.jp

第 31 回日本キッチン・キトサン学会大会 開催要項

主 催：日本キッチン・キトサン学会

共 催：日本化学会、日本生化学会、日本生物工学会

協 賛：キトサン工業会、高分子学会、セルロース学会、繊維学会、日本栄養・食糧学会、日本応用糖質科学会、日本吸着学会、日本食物繊維学会、日本水産学会、日本 DDS 学会、日本糖質学会、日本農芸化学会、日本バイオマテリアル学会、日本膜学会、日本薬学会、ファンクショナルフード学会（50 音順・予定含む）

会 期：2017 年 8 月 23 日(水)～24 日(木)

会 場：沖縄コンベンションセンター（会議棟 B）

〒901-2224 沖縄県宜野湾市真志喜 4-3-1 Tel 098-898-3000

参加費：本会正会員および共催・協賛学会会員 5,000 円（当日受付 6,000 円）

一般参加者 6,000 円（当日受付 7,000 円）

要旨集：4,000 円（本会会員には事前配布）

懇親会：8 月 23 日(水) 18:00～20:00

会 場：ラグナガーデンホテル Tel 098-897-2121

〒901-2224 沖縄県宜野湾市真志喜 4-1-1（学会会場より徒歩 10 分）

会費 会員／非会員 8,000 円（当日受付 10,000 円）

学生会員 3,000 円（当日受付 4,000 円）

参加申込：事前登録を原則とします。参加費・懇親会費の内訳、氏名、所属等を明記の上、6 月 30 日(金)までにお支払いください。

〔郵便振替口座〕口座名：第 31 回日本キッチン・キトサン学会大会

口座番号：01750-8-145920

プログラム：第 1 日目 ・特別講演、一般講演、ポスター発表

・奨励賞授賞式および受賞講演

第 2 日目 ・特別セッション、一般講演

*大会のプログラムの詳細については、日本キッチン・キトサン学会ホームページ (<http://jscc.kenkyuukai.jp>) にてご案内いたします。

連絡先：〒903-0213 沖縄県西原町千原 1 番地 琉球大学農学部

平良東紀（第 31 回大会運営委員長）

TEL&FAX：098-895-8802 Mail：2017 jscc@amb-ryukyu.net

第 25 回ゼオライト夏の学校（案）

2017 年度のゼオライト夏の学校を、広島市で開催いたします。ゼオライトおよび関連多孔体の研究を新たに開始した学生・若手教員、企業の方を主たる対象として、研究の一线でご活躍されている講師の方々に、多孔体の合成、キャラクターゼーションなどの基礎から応用事例などのトピックスまで、初学者にも分かり易く解説していただく予定です。ポスター発表も企画しますので、多くの皆様のご参加をお待ちしています。

開催要領の詳細は随時、学会ホームページでお知らせしますのでご参照ください。

主 催：日本ゼオライト学会

協 賛：日本化学会、触媒学会、石油学会、日本吸着学会（予定）

会 期：2017 年 8 月 30 日(水)～9 月 1 日(金)

会 場：JMS アステールプラザ

〒730-0812 広島市加古町 4-17 (<http://h-culture.jp/>)

JR 広島駅から広島バス 24 番路線 吉島営業所行または吉島病院行で加古町バス停下車（200 m）

講師（敬称略）：

山本 勝俊（北九州市大）「ゼオライト合成の基礎の基礎」

池田 卓史（産総研）「規則性ナノ空間材料の結晶構造解析」

松本 明彦（豊橋技科大）「気体吸着を用いた多孔体の細孔特性化」

片田 直伸（鳥取大）「固体酸性質」

有賀 耕（東ソー）「工業材料としてのゼオライト」

松倉 実（ユニオン昭和）「ゼオライトの環境・エネルギー・福島汚染水処理分野への応用—企業におけるゼオライトの技術開発—」

※講義の順序は上記の並びと変わる可能性があります。

ポスター発表：20 件程度 なお発表内容は部外秘とし、予稿集などの印刷物も作らないクローズドな催しとします。

参加募集人数：50 名程度

参加費：本学会会員 40,000 円、学生 25,000 円、一般 50,000 円。当日会場でお支払いください。

申込方法：電子メールにて以下の情報を下記連絡先にご連絡下さい。

①氏名、②性別、③年齢あるいは学年、④所属（大学の方は研究室名まで）

⑤連絡先（住所、電話番号）、⑥メールアドレス、⑦ポスター発表の意向

申込締切：2017 年 7 月 10 日(月)

世話人：佐野 庸治（広島大学）、津野地 直（広島大学）、高光 泰之（東ソー）

申込・問い合わせ先：佐野 庸治（広島大学）

TEL 082-424-7607 E-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp

第2回ソフトマター工学分科会講演会・会員総会 ～スマートソフト界面の設計と吸・粘着機能・解析評価～

主 催：化学工学会材料・界面部会ソフトマター工学分科会

協 賛：化学工学会材料・界面部会、分離プロセス部会、分離技術会、日本吸着学会、日本 MRS 学会、レオロジー学会、高分子学会、東洋大学

ご案内：公益社団法人化学工学会材料・界面部会内に「ソフトマター工学分科会」を平成 28 年 3 月 1 日設立しました。本会は、同部会内にあった「高分子・ゲルテクノロジー分科会」と「自己組織化分科会」を発展的に統合し、高分子・ゲル・コロイド・分散系などのソフトマテリアル全般の機能発現や制御およびその製造プロセスを対象として、微細構造、界面活性剤、コロイド分散系、秩序化、核生成、構造・相分離制御、成形加工、レオロジー、刺激応答などを化学工学的に理解し、ハンドリングする技術を構築していくことを目指しています。このたび第 2 回講演会を企画し、会員間の学術および人的交流を深めていきたいと考えています。皆様のご参加を心よりお待ちしております。また、本分科会の趣旨にご賛同頂ける方々の入会も併せてお待ちしております。

日 時：2017 年 7 月 21 日(金) 10:00～17:10 (交流会 17:30～19:30)

場 所：東洋大学白山キャンパス 2 号館 16 階スカイホール (予定)

〒112-8606 東京都文京区白山 5-28-20

交 通：都営地下鉄三田線白山駅「正門・南門」A 3 出口より徒歩 5 分「西門」A 1 出口より徒歩 5 分、東京メトロ南北線本駒込駅「正門・南門」1 番出口より徒歩 5 分、都営地下鉄三田線「千石」駅 A 1 出口から「正門・西門」徒歩 7 分 <http://www.toyo.ac.jp/site/access/access-hakusan.html>

プログラム：

主催者挨拶 (10:00～10:10)

1. 「光で剥がれる液晶接着材料の開発」 (10:10～11:00)

京都大学大学院化学専攻 准教授 齊藤 尚平 氏

2. 「繊維状ウイルスを素材とするソフトマテリアルの構築」 (11:10～12:00)

東京工業大学物質理工学院応用化学系 助教 澤田 敏樹 氏

会員総会 (13:10～13:30)

(会計・活動報告、会員研究紹介)

3. 「アクリルトリブブロックポリマーの粘着剤への応用」 (13:30～14:20)

綜研化学株式会社 粘着・機能樹脂部 横倉 精二 氏

4. 「両末端疎水型会合性高分子が形成するソフトな粒子凝集とその発現メカニズム」 (14:30～15:20)

DIC (株) 総合研究所 R&D 本部 堀米 操 氏

5. 「気液界面への微粒子吸着現象を利用する機能性材料の創出」 (15:30～16:20)

大阪工大 工学部応用化学科 准教授 藤井 秀司 氏

6. 「高分子の接着界面現象に関する分子シミュレーション」 (16:30～17:10)

日東電工株式会社 環境ソリューション研究センター 島津 彰 氏

交流・名刺交換会 講演会場内レストランにて開催 (17:30～19:30)

申込締切：7月14日(金) ただし、定員(100名)に達し次第締切とさせていただきます。

参加費：分科会個人会員・法人会員(協賛団体含む)5,000円、会員外10,000円(学生の場合3,000円)、なお、法人会員の方は3名まで会員価格で参加できます(4人目以降は個人会員でなければ会員外となります)。また、参加費には昼食代等の飲食費は含まれておりません。交流会にご参加の方は、会員種別に関わらず別途2,000円が必要となります。

申込先・問合せ先：〒700-8530 岡山市北区津島中3-1-1

岡山大学大学院自然科学研究科応用化学専攻内、

化学工学会材料・界面部会ソフトマター工学分科会事務局、

TEL/FAX：086-251-8083、E-mail：softmatter.eng2016@gmail.com、Web：http://softmatter-eng.net

第55回炭素材料夏期セミナー

学生・若手研究者が集まり炭素材料について議論し交流を深めることを目的としています。炭素材料分野の研究開発をリードされている研究者を招き、基礎から研究の最先端までご講演していただくだけでなく、学生ポスター発表会・学生向けの企業セッションを開催することで学生の育成ならびに産学交流の場を設けます。

主催：炭素材料学会次世代の会

日時：平成29年8月28日(月)午後～8月30日(水)

会場：NTT北海道セミナーセンタ 北海道札幌市中央区南22条西7丁目

定員：60名

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

1. プログラム(予定)

(1) 基調講演および招待講演

最前線で活躍されている多数の先生方をお招きし、炭素材料の基礎から最新の研究紹介まで、充実した講演内容を企画しています。内容は順次Webサイトにて公開予定です。

(2) 企業の研究トピックスと会社紹介

(3) 学生によるポスター発表

優秀な発表に対してポスター賞を授与します。

(4) ライジングリサーチャー講演

博士後期課程学生を含む若手研究者によるディスカッションを主体としたオーラルプレゼンテーションを企画しています。

(5) 交流会

2. 参加費(予定)

協賛会員の優遇措置・あり

日本吸着学会正会員：35,000円、学生会員：25,000円、日本吸着学会法人会員：40,000円

※主催学会及び共催団体と同額の参加費を設定させていただきます。

参考まで、非会員45,000円です。

3. URL

<http://www.tanso.org/contents/event/seminar/summer-seminar55.html>

(詳細情報は随時更新予定です)

第 44 回 炭素材料学会年会

主 催：炭素材料学会

共 催：(順不同、予定) 日本化学会、日本学術振興会炭素材料第 117 委員会

協 賛：(順不同、予定) エネルギー・資源学会、応用物理学会、大阪科学技術センター、等

後 援：炭素協会

会 期：2017 年 12 月 6 日(水)～12 月 8 日(金)

会 場：桐生市市民文化会館

URL：<http://www.tanso.org/contents/event/conf2017/> 【予定】

〒376-0024 群馬県桐生市織姫町 2-5、TEL：0277-40-1500 (代表)

【 JR 】 東北新幹線ご利用の場合 小山駅乗り換え両毛線桐生駅より徒歩 9 分

上越新幹線・長野新幹線ご利用の場合 高崎駅乗り換え両毛線桐生駅より徒歩 9 分

【東 武 線】 特急りょうもう号にて新桐生駅よりタクシーで 5 分

【上毛電鉄】 西桐生駅より徒歩 10 分

要旨集発行日：2017 年 12 月 6 日 (事前配布は行いません)

参加費 (要旨集代込)：

事前受付

炭素材料学会正会員・賛助会員・共催・協賛学協会会員 9,000 円

炭素材料学会学生会員・協賛学協会学生会員 4,000 円

非会員 18,000 円

学生非会員 8,000 円

当日受付

炭素材料学会正会員・賛助会員・共催・協賛学協会会員 12,000 円

炭素材料学会学生会員・協賛学協会学生会員 5,000 円

非会員 24,000 円

学生非会員 10,000 円

※会期中は要旨集のみの販売は行っておりません。(年会に参加登録された方の追加購入は可能です。)

懇親会：2017 年 12 月 7 日(木) 17:30～19:30

会 場：桐生市市民文化会館 4 F スカイホール

〒376-0024 群馬県桐生市織姫町 2-5、TEL：0277-40-1500 (代表)

会 費：事前・当日受付一般 7,000 円、学生 3,000 円

炭素材料学会年会サイト：<http://www.tanso.org/contents/event/conf2017/> 【予定】

問合せ先：

1. 炭素材料学会事務局 (※学会への入会、会員登録情報の更新に関するお問い合わせはこちら)

TEL：03-5389-6359 E-mail：tanso-post@bunken.co.jp

2. 炭素材料学会ヘルプデスク (※年会参加・発表登録に関するお問い合わせはこちら)

〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 アカデミーセンター

FAX：03-3368-2827 E-mail：tanso-desk@bunken.co.jp

3. 宿泊について

学会事務局、準備委員会では宿泊などの斡旋は行いません。JR 桐生駅周辺の各ホテルが便利ですが、部屋数に限りがありますので、お早めに予約されることをお勧めします。なお、本会告の最後に JR 桐生駅周辺の各ホテルを掲載しますので、ご参考にされて下さい。

特別講演：12月7日(木) 16:00～17:00 (演者：未定)

特別セッション：今年の特別セッションのテーマは「エネルギー変換を指向した炭素調製の科学」です。このセッションでは、共催、協賛学会会員であれば、炭素材料学会の会員以外でも講演することができます。申込時に分野Aを選択下さい。

国際セッション：英語での発表は全て国際セッションになります。本セッションは招待講演と一般講演で構成されます。発表要件は、発表および要旨の言語が英語です。一般講演の申込時に分野Bを選択下さい。

「エネルギー変換を指向した炭素調製の科学」特別セッションおよび国際セッションに多数のご参加をお願いいたします。

発表について：口頭発表は、討論10分を含め20分です。各自PCをご持参ください。発表形態(口頭発表・ポスター発表の区別)は、プログラム編成に際して変更をお願いする場合があります。

講演申込みについて：講演者は炭素材料学会の会員であることが必要です。非会員で講演発表を希望される方は8月9日までに本学会入会申し込みを行っていただき、8月15日までに年会費の入金手続きをいただいた方に限り、発表資格を得ることとなります。(期日厳守。学会入会に関する問い合わせ先は、上記問合せ先1.学会事務局まで)ただし、「エネルギー変換を指向した炭素調製の科学」特別セッションおよび国際セッションで講演される方のみ共催、協賛学会会員でも可とします。炭素材料学会年会サイト(下記URL)にアクセスし、受付システムからお申込ください。本年もホームページからの申込とさせていただきます。なお、タイトルや講演概要に上付きや下付きなどの指定がある場合、登録システム内にて告知されているタグをご参照いただき、案内に従ってタグ指定を行ってください。また、ポスター賞の対象を学生の方に限定しております。お申込される時にはチェック項目を設けますので、ご指定ください。

炭素材料学会年会サイト：<http://www.tanso.org/contents/event/conf2017/> 【予定】

- ・複数演題の申込および発表が可能です。
- ・講演申し込みの際、下記の分野別リストの中から第一希望、第二希望をお選びください。
(分野選択のリスト) A：特別セッション B：国際(英語発表) C：ナノカーボン
D：多孔質炭素 E：ダイヤモンド F：エコカーボン・バイオカーボン
G：カーボンアロイ H：層間化合物 I：炭素化・黒鉛化 J：炭素材料の製造技術
K：炭素材料の構造解析技術 L：炭素材料の物性 M：キャパシタ N：二次電池
O：燃料電池 P：太陽電池 Q：吸着剤 R：触媒 S：工業材料
T：その他(自由記入)

- ・講演申し込みの締切りは8月21日(月)24時です。締切の延長は行いません。
- ・講演申込受理後、受理通知をメールにてご返信します。届かない場合は上記問合せ先2.の年会ヘルプデスク(tanso-desk@bunken.co.jp)までお問い合わせ下さい。
- ・10月上旬に、年会のプログラム概要をホームページに掲載しますので、お申込を頂きました方は確認をお願い致します。学会誌「炭素」280号の会告に年会のプログラムを掲載します。
- ・講演要旨の投稿はWeb投稿システムを利用して行っていただきます。炭素材料学会年会サイトから講演要旨テンプレート(A4版1枚)をダウンロードし、原稿を作成の上、同サイトからご投稿ください。
- ・原稿投稿締切りは10月10日(火)15時です。以降の受け付けは一切行いませんので厳守願います。

年会事前登録について：年会当日の受付時の混雑を避けるため、事前登録を行っております。年会HPから、大会参加登録をウェブ受付で行った後、登録完了通知内記載の口座宛に、SAで始まる受付番号とご氏名をご入力いただき、郵便局備付の払込票を利用し参加費をお支払ください。(ご注意：年会参加の登録をウェブ上で行わず大会参加費のみを支払われた場合、入金確認がきちんと行われないう可能性があります。必ず年会参加登録をウェブ上で行った後に、参加費をお支払ください。)お1人様で1枚の支払取扱票をご利用ください。事前登録は入金確認の都合上、11月9日(木)までにお振込みとさせていただきます。11月10日(金)以降のお振込みは、受付いた

しません。当日会場にて参加費をお支払下さい。なお、クレジットカードでの決済の場合は、年会ウェブ受付を行う際に、決済方法より「クレジットカード決済」を選択してください。登録完了後、登録完了通知が配信されると同時に決済が完了いたします。申込登録は11月16日(木)まで受付可能です。

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 29 年 4 月現在、50 音順)

株式会社アドール	エア・ウォーター株式会社
大阪ガス株式会社	大阪ガスケミカル株式会社
オルガノ株式会社	カルゴンカーボンジャパン株式会社
カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社	
株式会社キャタラー	株式会社クラレ
栗田工業株式会社	興研株式会社
JFE スチール株式会社	株式会社重松製作所
システムエンジニアリング株式会社	水 ing 株式会社
株式会社西部技研	大陽日酸株式会社
谷口商会株式会社	月島環境エンジニアリング株式会社
帝人ファーマ株式会社	東ソー株式会社
東洋紡株式会社	日本たばこ産業株式会社
富士シリシア化学株式会社	フタムラ化学株式会社
マイクロトラック・ベル株式会社	
マイクロメリティックスジャパン合同会社	
三菱重工業株式会社	ミドリ安全株式会社
ユニオン昭和株式会社	ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社

編 集 委 員

委員長 森口 勇 (長崎大学)

委 員 瓜田 幸幾 (長崎大学)

大場 友則 (千葉大学)

岡 伸樹 (三菱重工業株式会社)

近藤 篤 (東京農工大学)

田中 秀樹 (京都大学)

三輪 聡志 (栗田工業株式会社)

森貞真太郎 (佐賀大学)

山崎 誠志 (静岡理工科大学)

(五十音順)

Adsorption News Vol.31 No.1 (2017) 通巻 No.120 2017 年 5 月 15 日発行

事務局 〒305-8565 茨城県つくば市東 1 - 1 - 1 中央第 5

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門内

Tel : 029-861-4653 Fax : 029-861-4660 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)

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Research Institute for Chemical Process Technology,

Central 5, 1-1, Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, JAPAN

Tel : +81-29-861-4653 Fax : +81-29-861-4660 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/>