

Adsorption News

Vol. 32, No. 1 (April 2018)

通巻 No.124

目 次

○巻頭言	2
「理事就任への思いと吸着学会への期待」	上田 貴洋
○学術賞受賞記念寄稿原稿	3
ゼオライトを利用した新奇電子状態の創出と小分子の 吸着・活性化	黒田 泰重
環境問題の解決をめざした吸着プロセスおよび吸着剤 の開発研究	迫田 章義
○研究ハイライト	14
ゼオライト様イミダゾレート構造体の形態制御と 分離性能	田中 俊輔
○大学院生研究奨励賞受賞研究報告	22
ソフト多孔性錯体の粒子サイズ・形状制御と自由エネ ルギー解析に立脚した特異的吸着挙動の精密制御	大崎 修司
極低温 He-TPD 測定による細孔表面ラフネスの 同定法開発	平塚 龍将
○会告	30
第 32 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ	
第 28 回吸着シンポジウム(吸着夏の学校)開催のお知らせ	
PBAST-8 の開催のお知らせ	
○関連学会のお知らせ	34
○維持会員一覧	39

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

理事就任への思いと吸着学会への期待

大阪大学共創機構・社会学創本部 上田 貴洋



昨年4月付で理事を拝命いたしました大阪大学の
上田貴洋です。吸着学会に入会してまだ10年の私が
理事の末席に加えていただけるなど、たいへん畏れ多
いことですが、お引き受けした以上、本学会
の発展に少しでも貢献できるよう尽力して参りたいと
思います。どうぞ宜しくお願いします。

私はもともと固体NMRを用いた構造物理化学が専
門でしたが、教員として赴任した阪大でコバルト錯体
の結晶水の可逆的な吸脱着挙動やキセノンNMRによ
る多孔体のキャラクタリゼーションの研究に取り組む
ことになり、「吸着」という学問の面白さとその奥深
さに魅了されました。その頃、吸着をキーワードに活
動している本学会の存在を知り、門を叩くことにいた
しました。

この10年間で私が感じた吸着学会の魅力は、異分
野から飛び込んだ門外漢の私を温かく迎え入れてくだ
さった懐の深さ、そして学術に真摯に向き合いながら、
シニアと若手、研究者と技術者が分け隔てなく自由闊
達に議論ができるリベラルな雰囲気でした。これは、
1987年以来、30年の歴史において、先輩諸賢が「吸
着」と真摯に向き合い、育んでこられた努力の結晶だ
と確信しております。

最近、研究室や大学の運営に関わるが多くなる
につれ、物事を成すのは、結局、そこに集う人々であ
り、一緒に仕事をする仲間が最も大切だとつくづく思
います。「国家百年の計は教育にあり」とよく耳にし
ますが、これは何も国家に限らず、すべての組織、コ
ミュニティにも当てはまることです。本学会におい
ても次世代を担う若手研究者・技術者を育成し、彼らが
互いに切磋琢磨できる自由で健全な学術環境を提供し
続けることが、本学会の素晴らしい伝統の継承と、吸
着コミュニティの更なる発展に繋がるものと信じてい
ます。

私は2013年から運営委員会の一員として、児玉委
員長のリーダーシップのもと学会主催事業の企画運営
に関わらせていただいています。若手活性化、人材育
成という面では、「吸着シンポジウム(吸着夏の学校)」
が、学生・大学院生、若手研究者・技術者にとって自
身のスキルを見つめ直す良い機会であるとともに、新

しい人脈(横の繋がり)を作る場としてうまく機能し
ているように思います。

さらに、吸着機器メーカー3社の全面的なご協力の
もと、昨年から始まった「吸着材評価の基礎講習」は、
「吸着」に関わる若手研究者・技術者が吸着測定のコ
ウハウを学ぶことのできる非常に教育的なプログラム
です。吸着技術の普及の面からも、吸着を初めて学ぶ
初心者の方にフレンドリーな内容を盛り込むことで、
さらに本講習の需要が増すのではないのでしょうか。

本学会は、これまで数多の諸先輩方が巻頭言などで
述べられているとおり、会員数300名程度のコンパク
トな学会でありながら、産官学民から多様なバックグ
ラウンドを持った研究者・技術者が集うコミュニティ
として、「吸着」の学術・技術の発展に果たす役割は
非常に大きいと思います。吸着の御旗のもと、多様な
人材が集い、吸着について思う存分に議論できる場と
して本学会が発展し、機能していくことを切望していま
す。会員の皆様に誇りをもって活躍してもらえる学会
に少しでも近づけられるよう、微力ながら尽力して参
りたいと思います。皆様、今後ともご指導ご鞭撻のほ
ど、何卒、宜しくお願い申し上げます。

氏名 上田 貴洋

所属 大阪大学共創機構・社会学創本部 教授
(兼 総合学術博物館、大学院理学研究科化学専攻)

略歴 1990年3月 大阪大学大学院無機及び物理化学
専攻博士前期課程修了

1991年3月 大阪大学大学院無機及び物理化学
専攻博士後期課程 中途退学

1991年4月～1997年6月
工業技術院化学技術研究所
(のちに物質工学工業技術研究所)

1997年7月 大阪大学大学院理学研究科 助手
(2001年 文部科学省在外研究員・
カナダ・アルバータ州立大)

2002年4月 大阪大学総合学術博物館 助教授

2010年4月 東洋大学理工学部応用化学科 教授

2012年4月 大阪大学総合学術博物館 教授

2018年1月 改組のため、現職に配置換

ゼオライトを利用した新奇電子状態の創出と小分子の吸着・活性化

Creation of unprecedented electronic states by utilizing zeolites: their specific nature as the adsorption and activation sites

岡山大学大学院自然科学研究科
Okayama University, Graduate School of
Natural Science and Technology

黒田 泰重
Yasushige Kuroda

この度は吸着学会学術賞という名誉ある賞の受賞という栄誉に浴し、感謝致します。ここでは、受賞対象となりました研究内容の中で、特に、銅イオン系に焦点をあてて内容を紹介します。

化学現象解明のためには、現象に関わる物質の電子状態を知ることは不可欠であり、逆に、物質の電子状態をコントロールできれば、新たな化学現象も創出可能であるといえる。このようにして創り出された特異な電子状態を利用することによって、小分子の吸着・分離・活性化などの過程をコントロールできるという点から、新奇電子状態創製に関する基礎研究は重要であると考えている。さらに、基礎研究を推進するためには、

本学会でも検討中であるが、基盤研究推進のための予算獲得が喫緊の課題で有り、最近の日本の研究予算のマネジメントが「科学を管理する」という雰囲気であるけれども、ドイツのように「科学のためになる管理」という思想に基づいたものであってほしいと願う¹⁾。

さて、前置きはこれぐらいにして本題の紹介をしたい。ゼオライトは、その空間の存在に由来する特異な吸着現象や触媒特性を示すため、化学工業への応用過程で不可欠な物質となっている。しかし、基礎化学の視点から見るとそれらの過程における特異性を創出する要因が明らかになっているとは言い難い。私は、ゼオライト骨格が交換イオンに新奇な電子状態を発現させる場として機能していると考え、発見した新奇な現象を発現させる要因の解明を目指した研究を展開してきた。その過程で見いだした、ゼオライトを利用した新奇な電子状態の創出に由来する興味深い現象について述べる。

そもそも私がゼオライト系の研究に興味を抱いたのは、銅イオン交換ゼオライトがNO分解反応において高い活性を示すことが報告されたことに端を発する²⁾。この系の銅イオンの役割を、銅イオンの電子状態解明により、明らかにしようとした。当時、高エネルギー物理学研究所（現高エネルギー加速器研究機構）においてXAFS（X-ray absorption fine structure）測定用ビームラインが立ち上がり、岡山大学のメンバーを中心としたXAFS研究のグループが組織されたこともこの研究の開始をサポートしてくれた。

研究のスタートは、ナトリウム型ゼオライト（モルデナイト [NaMOR] 型またはNaMFI型）を使用し、

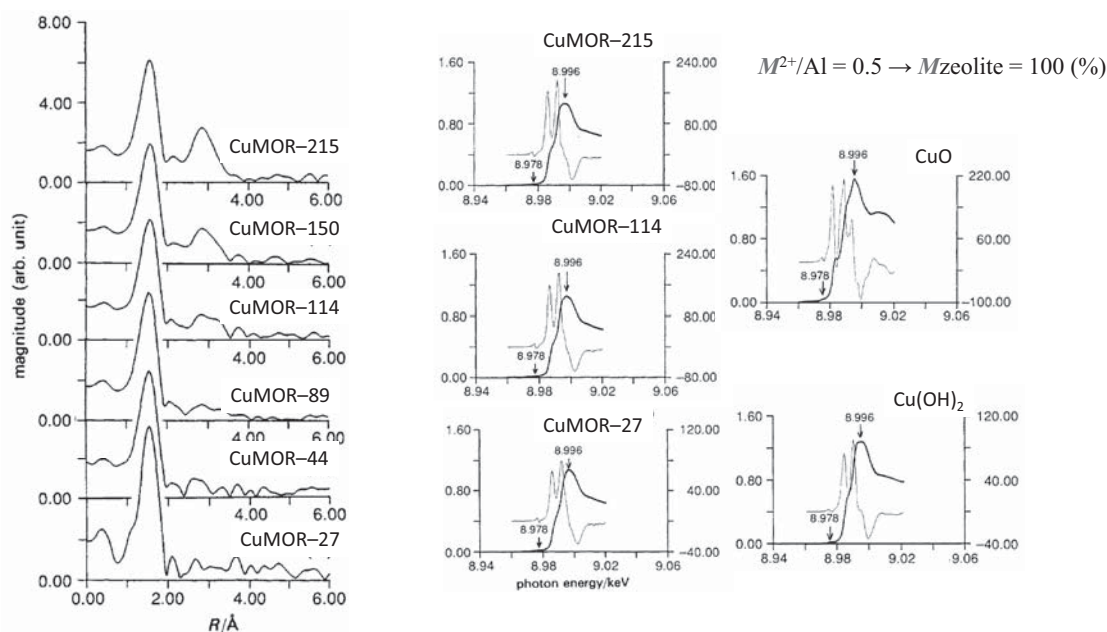


図1. XAFS spectra of CuMOR-X samples and of references (CuO and Cu(OH)₂). X denotes ion exchange rate (%).

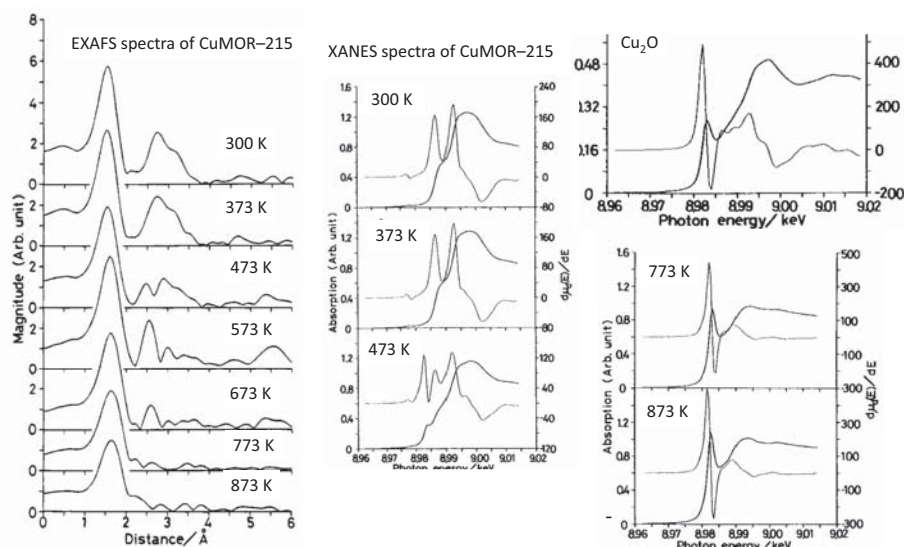


図2. XAFS spectra of CuMOR-215 samples and of Cu₂O.

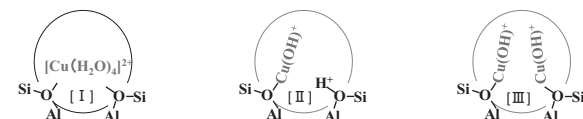
二価の塩化銅水溶液を用いて、学生さんが丹精をこめてイオン交換を行った。その結果、化学量論から予想される量よりも、過剰に二価の銅イオンでイオン交換されるという現象を見いだした。即ち、電荷補償の観点から、たとえば、二個のNa⁺イオンに対して一個のCu²⁺イオンがイオン交換されるはず（イオン交換量100%と定義）であるにもかかわらず、不思議なことに、200%ぐらいまでイオン交換される（たとえば、銅イオンでイオン交換したMFI型のゼオライトをCuMFI-200のように略記する。）という事実を見いだしたのである³⁾。種々のイオン交換量を有する試料中の銅イオンの状態および真空熱処理過程による銅イオンの状態解明をXAFS測定により行った。まず、イオン交換量の異なるCuMOR-X試料のXAFSスペクトルを図1に示す。参照試料のデータも示す。図中1.75 Å付近に強いバンドが観測される。さらに、イオン交換量が89%の試料では2.9 Å付近に新たに弱いバンドが観測され、そのバンドはイオン交換量の増加に伴って強度が増加し、215%試料では明瞭なバンドが出現する。更に、XANES (X-ray absorption near edge structure) スペクトルのデータ（微分形も含む）はどのイオン交換量の試料でもほとんど同じであり、変化しない。即ち、8.978 keVに1s-3d遷移、8.996 keVに1s-4p遷移に帰属できるバンドが観測できる。参照試料のスペクトルと比べるとCuO試料のスペクトルよりCu(OH)₂試料のそれと良く一致することがわかる。以上のスペクトルから判断するといずれの試料においても、二価の銅水酸化物様の種が形成されていると判断できる。イオン交換量が増加するにつれて、イオン交換状態はスキーム1に示すような状態に変化し、原理的にイオン交換量は200%までは増加できるものと

推定できる。これは、銅イオンの加水分解定数が比較的大きく、次式で表すような反応が生じていることに起因すると考えている。



CuMOR-215 試料を真空熱処理すると興味深い反応が生じることがわかった。この真空熱処理過程のXAFS測定結果を図2に示す。

2.8 Å付近のバンド強度は真空熱処理温度の上昇に伴って強度が弱くなる。更に、2.8 Å付近のバンドが熱処理バンド強度が次第に弱くなり、573 K 処理で2.5 Å付近にバンドが変化し、さらにそのバンドは773 K 処理で消失した。XANES スペクトルは水酸化物種から酸化物様になり、その後773 K 処理で8.983 keV 付近に鋭い吸収が出現した。また、1s-3d バンドも消失する。773 K や873 K 処理後のスペクトルはCu₂Oのそれとよく似ていること、および、1s-3d バンドが消失していることから、Cu²⁺が還元されCu⁺種が形成されたことが結論できる。この鋭い8.983 keVのバンドはCu⁺種による1s-4p遷移に帰属できる。以上の過程はスキーム2のような反応が生じていることがわかる。銅イオンの還元特性はAl量やその位置に依存することが推定できる⁴⁾。



スキーム1. Various types of the exchanged states of copper ion.



スキーム2. The states of copper ion in the evacuation processes.

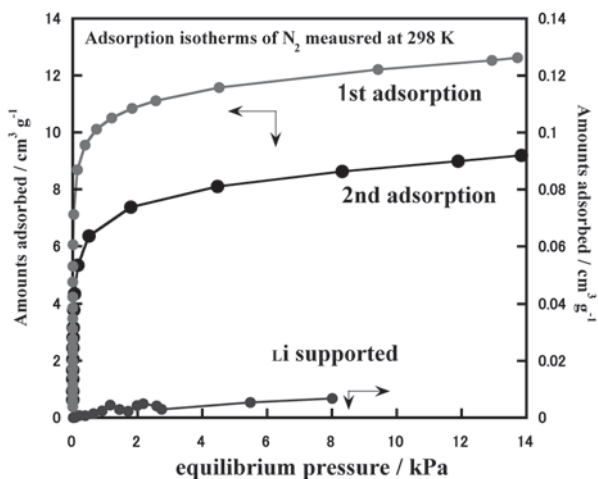


Fig. 3. Adsorption isotherms of N₂ on CuMFI-125.

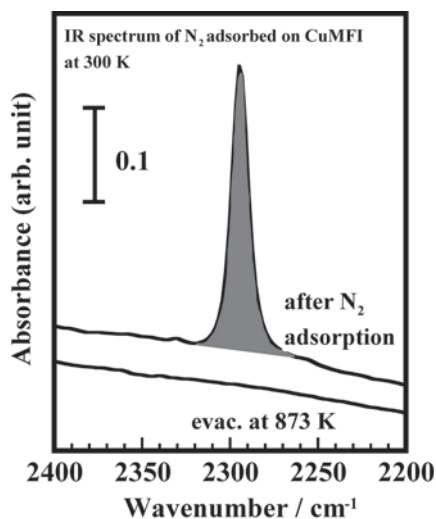


Fig. 4. IR spectra of CuMFI-125: before and after N₂ adsorption.

このようにして調製された試料について、その当時ほとんど知られていなかった室温での N₂ 吸着・活性化特性を偶然見いだした⁵⁾。この発見も意外性に満ちたものであった。IR 測定の実験中にリークが生じ 2295 cm⁻¹ 付近に鋭いバンドが観測されたのである。私も、室温で窒素分子が吸着されるとは夢にも思わなかった。実際、室温での窒素分子の強い相互作用の研究はほとんどなく、近年になり、錯体でそのような現象が見いだされている^{6,7)}。これらの現象は窒素分子の活性化という近年の研究の潮流からも、大変興味深いテーマである^{8,9)}。私は、ゼオライト系で一価の銅イオンが N₂ 吸着の活性点として機能すると考え、実験を進めた。まず、吸着量、吸着熱、IR 測定を種々の試料について行った。873 K で真空排気した CuMFI-125 試料について 298 K で吸着量を測定した（一次吸着）（図 3）。その結果、12.5 cm³ g⁻¹ の吸着量の値を得た。その後、298 K で真空排気することによって物理吸着した窒素を取り除き、298 K で、再度、窒素の吸

着等温線の測定を行い、9.5 cm³ g⁻¹ の吸着量を得た（二次吸着）。一次吸着量と二次吸着量との差があることから、この試料は、298 K でさえ、窒素に対して強い相互作用を示すことが明らかである。この試料の相互作用を確認するために、赤外線吸収スペクトルの測定を行った（図 4）。873 K での真空排気後の試料は 2200-2400 cm⁻¹ の領域で吸収は観測されない。その後、室温で窒素ガスを導入すると 2295 cm⁻¹ に強い吸収バンドが観測された。また、吸着熱の測定をおこなった。873 K で真空排気した試料への 298 K での窒素の初期吸着熱は 90 kJ mol⁻¹ の値を示した（図 5）。その後、吸着量の増加と共に吸着熱は減少し、40 kJ mol⁻¹ 程度の値を示した。二次吸着過程の吸着熱は約 55 kJ mol⁻¹ 程度で有り、窒素の化学吸着量に対応する吸着量を除いた部分の吸着熱の値は、一次の吸着熱の値とよく対応した。ここで、吸着サイトに関する情報を得るために、窒化物の生成熱のデータを調べると、銅イオンの窒化物は通常の条件では形成されないことがわかった。一方、よく知られているように、Li イオンや Mg イオンは安定な窒化物を形成することがわかる。そこで、Li を担持した試料への窒素ガスの吸着量を 298 K で測定した。その吸着量は、CuMFI-125 試料へのその約 1/100 程度である事がわかった（図 3）。これらのデータより、CuMFI-125 試料の 298 K での窒素吸着特性は極めて特異な現象である事が明らかである。

室温で N₂ 吸着に対して機能するサイトに関する知見を得るために N₂ 吸着脱離過程の XAFS 測定を行った（図 6 a, b）。CuMFI-125 試料を 873 K で真空排気し、その後室温で XAFS 測定を行った。EXAFS では 1.75 Å 付近に（Cu イオン）－（骨格酸素原子）間の相互作用によるバンドが出現する。一方、XANES スペクトルは、上述したように、8.983 keV に Cu⁺種

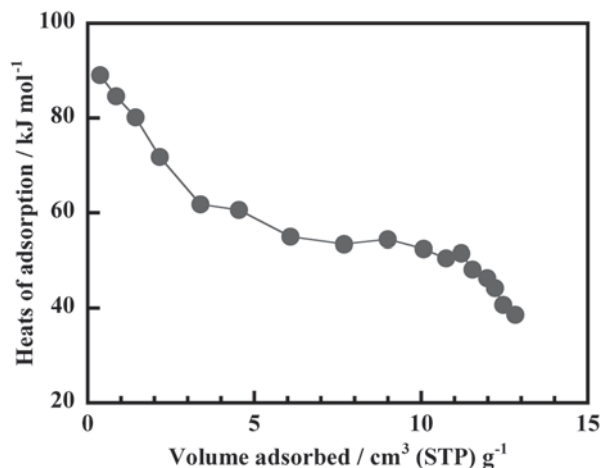


図 5. 1st-adsorption energy of N₂ on the CuMFI-125 sample.

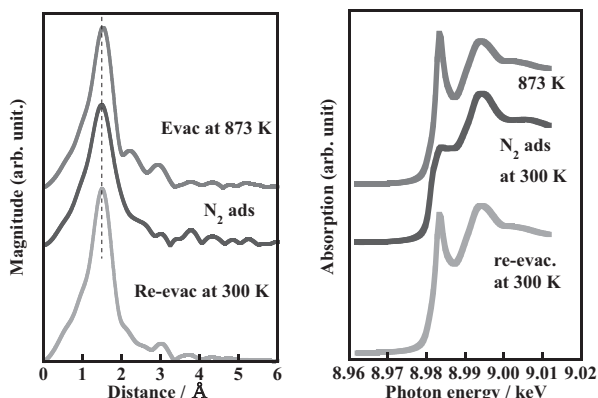


図6. XAFS spectra of the CuMFI-125 sample: before and after N_2 adsorption.

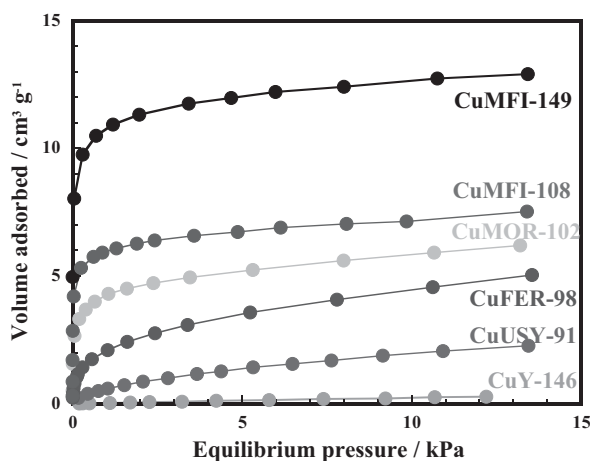


図7. Adsorption isotherms of N_2 at 298 K on various types of copper-ion-exchanged zeolites.

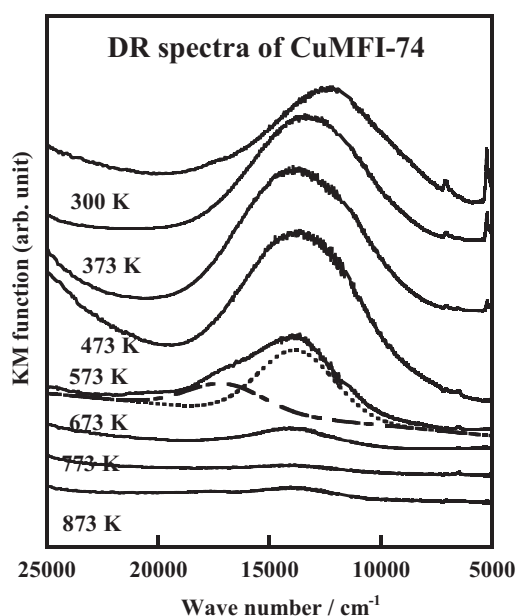


図8. DR spectra of the CuMFI-74 sample in the evacuation process.

の $1s-4p$ 遷移に由来する鋭い吸収バンドが観測される。また、 Cu^{2+} 種の $1s-3d$ 遷移は出現しない。この系では、イオン交換された二価の銅イオンは 873 K での真空排気により、ほぼ完全に一価の銅イオンに還元されていることは明らかである。この試料に室温で N_2 ガスを導入したときの、EXAFS スペクトルに新たなバンドはほとんど観測なかったけれども、 $1.75 \text{ \AA}$ 付近のバンドは 873 K 処理試料のそれに比べて幅広くなっていることは明らかである。XANES スペクトルにおいて、 8.983 keV のバンド強度は著しく弱くなる。この事実は一価銅イオンが窒素の吸着において活性サイトとして機能していることが明らかである。その後、室温で再排気した試料の EXAFS スペクトルは $1.75 \text{ \AA}$ 付近のバンドが再び鋭くなり、XANES の 8.983 keV のバンドは強度が一部回復する。しかし、 $1s-4p$ 遷移バンドの強度は 873 K のそれより弱いことは明らかであり、 Cu^+ と N_2 との強い相互作用の存在を示している。これらのことから、CuMFI の 873 K 処理により Cu^+ が効率よく形成され、そのサイトが窒素の吸着サイトとして働くことがわかった。さらに、一価銅イオンからなる酸化物、 Cu_2O 、試料について N_2 吸着挙動も調べた。その結果、 Cu_2O 試料ではほとんど N_2 吸着特性を示さないこともわかった。これらの結果より、ゼオライト中に形成された一価銅イオンが特異な電子状態を有することが示された。

ところで、CuMFI 試料で見いだされた銅イオンの還元特性はゼオライトの構造や骨格中の Al 量およびその位置、さらにイオン交換量に依存することが推定できる。そこで、まず、ゼオライトの種類やイオン交換量が異なる、CuY、CuUSY、CuFER (Y, Y 型ゼオライト; USY, ultra-stable Y 型ゼオライト (high silica 型); FER, フェリエライト型) について、 N_2 吸着特性を調べた (図7)。CuY-146 は CuMFI-149 より著しく吸着量が少なく、ほとんど N_2 吸着特性を示さない。同じ、Y 型ゼオライトの CuUSY-91 試料ではイオン交換量が CuY-146 試料より少ないにもかかわらず、吸着量が多い。さらに、イオン交換量 100% 付近で比較すると、 $CuFER-98 < CuMOR-102 < CuMFI-108$ となり、MFI 型ゼオライトが N_2 に対して最も吸着特性が高いことがわかる。即ち、Si/Al 比の大きさやゼオライト構造の影響が明らかである。特に、Y 型では、Si/Al の値が小さく、銅イオンが還元されにくいことが予想される。Al 量は銅イオンの還元特性に重大な影響を及ぼすと考えられる。Al 量が多くなるとイオン交換サイトが相対的に近接することになり、二価の陽イオンは二価のままの状態で安定にイオン交換されることによって、還元に対して抵抗す

るためであると考え。また、ほぼ同じ（高い）Si/Al 値をもつ、FER、MOR、MFI 試料のデータから、骨格構造が重要な影響を与えていることが推定される。また、還元特性や吸着特性は銅イオンのイオン交換方法によっても大きく異なることもわかってきた。その情報は文献を参照してほしい^{10,11)}。

Al の導入位置に関する情報は極めて重要であるが、その詳細はまだわかっていない。最近、我々は MFI 型でその導入された位置に関して、得られた実験結果に計算化学手法を適用することによって、Al 配置の重要な役割を提案している¹²⁾。また、Al 配置の異なるゼオライト試料の調製とそれらの特性に関する研究が活発に行われている¹³⁻¹⁸⁾。

以上の研究により、ハイシリカタイプの MFI 中の特定のサイトにイオン交換された二価の銅イオンが真空熱処理過程で一価銅イオンに還元され、その種が窒素の活性サイトとして機能することはわかってきた。しかし、どのサイトに銅イオンがイオン交換され、その後、一価銅イオンに還元された種が活性サイトとして機能するのかという点がわかっていないので、その情報を解明することが次の目的である。そこで、真空排気過程における銅イオンの状態変化を調べるために、まず、吸収スペクトルを拡散反射法により測定した。真空熱処理過程のスペクトルを図 8 に示す。この波数領域は二価の銅イオンの d-d 吸収領域に対応する。300 K 処理後、 12000 cm^{-1} を中心としたスペクトルが観測され、真空熱処理温度が高くなるにつれてバンドの中心は高波数領域へシフトする。これは、イオン交換された際には、 Cu^{2+} に水分子が配位しているが、温度の上昇と共に脱水され、格子酸素との相互作用が生じ、配位子場が強くなることによると解釈できる。573 K 処理でバンドはショルダーバンドが明瞭となり、少なくとも二種類のサイトの存在が明らかである。図中に波形解析の結果も示す。その後のより高温での熱処理により、二価の銅イオンによる吸収バンドは弱くなり、873 K 処理後には二価のイオンの存在はごく少量となることがわかる。EXAFS の解析結果も考慮し、高波数のバンドに対応するサイトは二配位、低波数側のバンドに対応する種は三配位の構造を有する種に帰属した（図 9）。これらの真空熱処理過程は二価の銅イオンが一価種に還元される過程にも対応している。一方、形成された一価の銅イオン種は発光スペクトルを与えることが知られているので、873 K 処理した試料の発光スペクトルの測定を室温で行った。その発光スペクトルを示す（図 10）。873 K 処理後、室温で、波数 33300 cm^{-1} の紫外光で励起することによって、 $25000\text{--}18000$

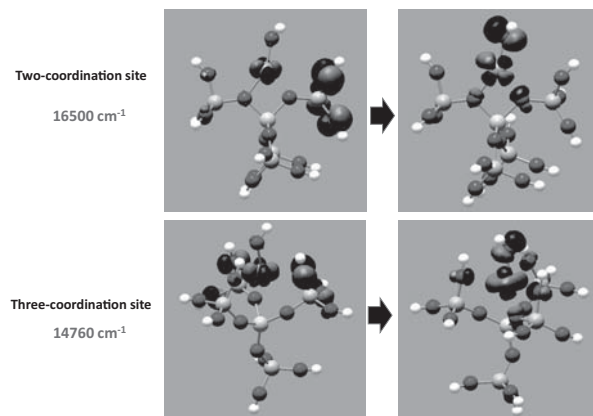


図 9. Assignment of DR band of the CuMFI sample with the aid of DFT calculation.

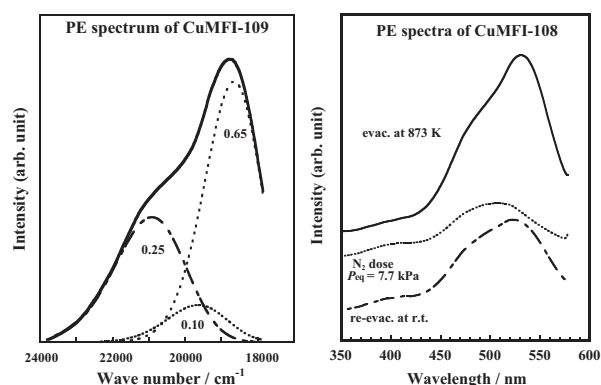


図 10. Emission spectra of the CuMFI-109 sample evacuated at 873 K: before and after N_2 adsorption.

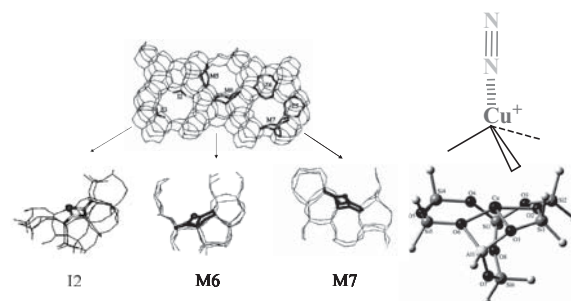


図 11. Ion-exchangeable sites in MFI-type zeolite and adsorption model for the N_2 molecule on the M7 site.

cm^{-1} 領域（ 18500 にピークを示し、 21000 cm^{-1} にショルダーバンド、それぞれ 540 nm 、 476 nm のバンドに対応（図 10、右図）に emission バンドが観測される。波形解析を行うことによって、三種類のバンドに分離できる。これらのバンドは窒素吸着により、バンド強度は著しく減少する（図 10、右図）。室温での真空排気によって、強度は一部回復する。これらの結果も、 Cu^+ 種が N_2 吸着活性サイトであるという結論を支持する。上述した吸収スペクトルの強度、発光スペクトルの強度、観測されるバンドの波数、窒素との相互作用などを考慮し、三配位 Cu^+ イオンが N_2 吸着サイトと結論した。これらの配位構造と MFI 中の銅イ

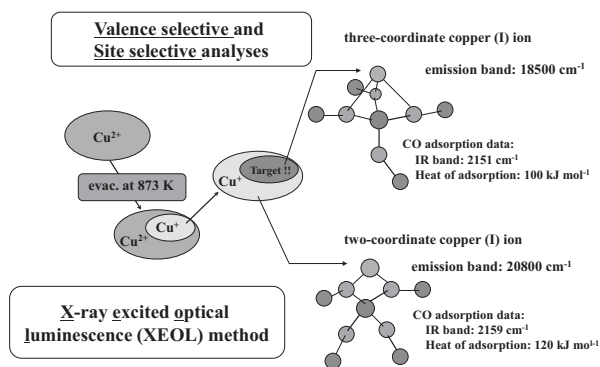


図 12. Explanation of the XEOL method.

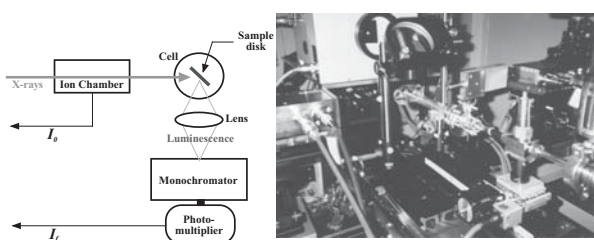


図 13. A schematic diagram of experimental arrangement.

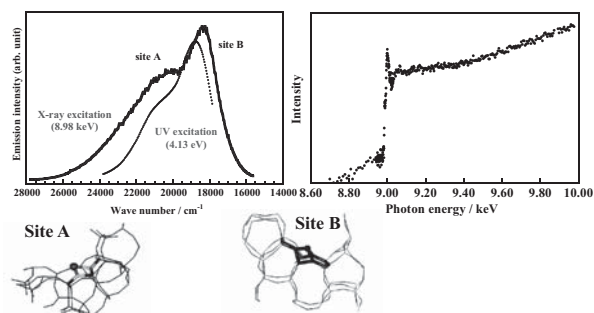


図 14. Observed emission band by X-ray irradiation and observed XEOL spectrum.

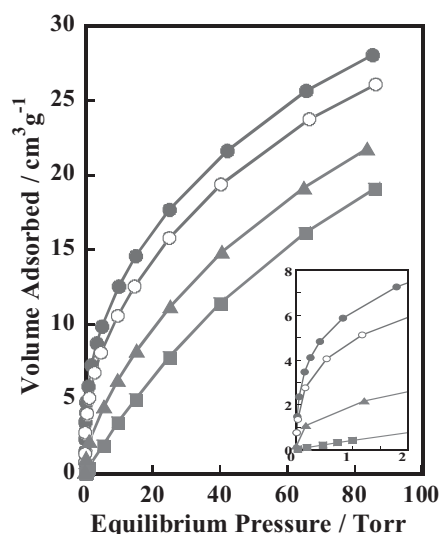


図 15. Adsorption isotherms of Xe on the MMFI samples.

オンの交換位置はNachtigallらによって提案されているイオン交換サイトの配位構造と対応させ、I2、M7 サイトがそれぞれ二配位、三配位サイトに対応するものと結論した(図11)^{19,20)}。

これらの結論を更に確かめるために、それぞれのサイトの構造を確かめようとした。その際、XEOL (X-ray excited optical luminescence) 法を適用しようと試みた。この方法は Valence selective and Site selective 解析が可能であろうという考えに基づいて行った。これまで述べてきたようにイオン交換状態として、わずかの量の二価銅イオンと多量の一価銅イオンが存在し、しかも一価のイオン交換状態には少なくとも二種類のサイトが関係することは明らかである。それらの中で N_2 に吸着活性な一価銅イオンには図に示すような三配位又は二配位のサイトが種であり、三配位のサイトが窒素吸着に活性点として機能することを結論した(前述、図11)。そこで、まず、発光スペクトルは一価銅イオンに選択的である事 (Valence selective)、観測される発光スペクトルの波数が異なること (Site selective) という点に注目し、X線で励起し、一価銅イオンによる発光が観測されれば、その波数を分離して観測し (X線で励起し (Cu K-edge で励起エネルギーを走査する))、それぞれの発光の波長 (可視光) をモノクロメーターで検出し、観測される EXAFS 様のスペクトルを解析することによって、活性サイトの選択的構造解析をめざした(図12)。実験の配置図も図にして示す(図13)。実験配置の様子を写真で示した(図13、右)。このような配置で測定された Cu K-edge に対応する 8.98 keV の X線 で励起された種から観測された発光スペクトルを示す(図14)。紫外光励起で観測された発光スペクトルも図中に示した。両スペクトルはよく似ていることがわかる。そこでサイト B (三配位サイト) に対応する波数 (18500 cm^{-1}) で観測された、Cu K-edge のエネルギー領域で走査した XEOL スペクトルを測定した(図14)。その結果、EXAFS 信号として得られたけれども、残念ながら、そのスペクトルにおけるノイズレベルが高く、解析結果から二配位サイトと三配位サイトとの決定的な区別に関する実験は成功しなかった。

世の中に室温で窒素に対してこのような活性を示す物質は存在しない。そこで、不純物としての窒素を取り除く応用をめざした研究も行い、この試料の有用性を確認した。これらの成果は特許の取得として成就した。実際、高真空断熱材として実用化もなされている。このように、CuMFI 試料は窒素に対して極めて高い吸着特性を示すことが明らかになった。これは、ゼオライト場を利用することによる銅イオンに対する新奇

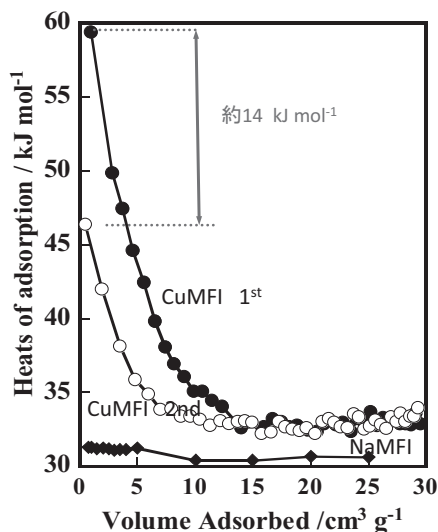


図 16. Differential heats of Xe on the MFI samples.

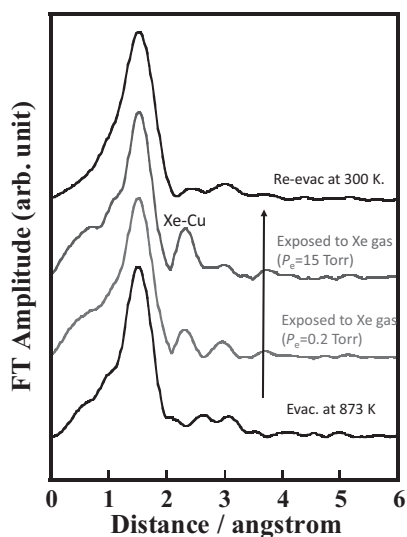


図 17. EXAFS spectra observed in the CuMFI-Xe system.

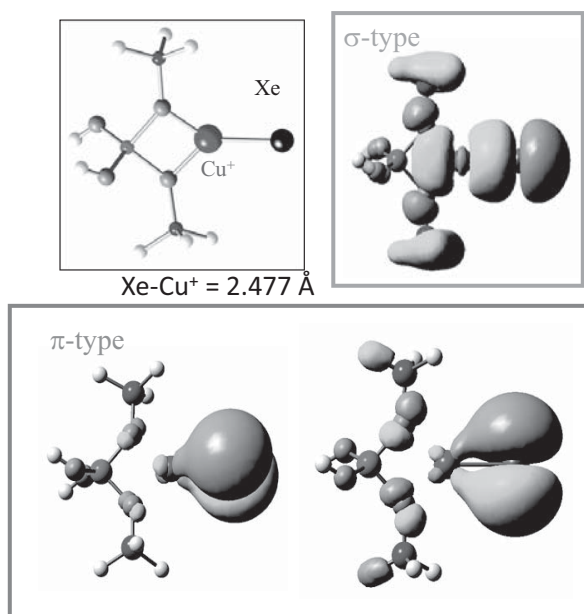


図 18. Molecular orbitals observed in the CuMFI-Xe system.

な電子状態の創出の結果であると考える。

このような新奇な電子状態を他の気体に対しても検討した。その例をもう一つ紹介する^{21, 22)}。CuMFI 試料への Xe ガスの特異吸着現象である。図 15 に CuMFI への Xe の一次および二次吸着等温線 (298 K) を示す。比較のために MgMFI (▲) および HMFI (■) 試料への吸着等温線 (298 K) も示した。まず、CuMFI 試料では一次と二次の吸着量に差 (約 $2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) が見いだされた。一方、MgMFI および HMFI では一次と二次の吸着等温線は一致した (図には一次の吸着等温線のみ示した)。更に、低圧領域における吸着量増加の様子は一価の銅イオンを含む CuMFI で、二価のイオンである MgMFI や一価のイオンである HMFI 系に比べて、急激に立ち上がる。これらの事実は室温付近で Cu^+ と Xe との間に特異な相互作用 (化学結合) の存在を示している。このことは図 16 に示した吸着熱測定結果からも支持される。CuMFI 系で一次の吸着熱は初期に約 60 kJ mol^{-1} の値を示し、その後吸着量の増加と共に減少し、最終的には 33 kJ mol^{-1} に収斂する。二次の吸着熱は初期吸着熱が 46 kJ mol^{-1} 程度である。一次と二次初期吸着熱の差が 14 kJ mol^{-1} であり、その領域で Xe との間に強い相互作用が生じていると結論できる。その領域の吸着量は約 $4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ となり、一次と二次の吸着量差とはほぼ一致する。また、この吸着量分だけ、二次の吸着熱曲線をシフトさせると吸着熱曲線は一次吸着熱曲線の後半部と良く一致することがわかる。NaMFI への吸着熱は全吸着領域で約 31 kJ mol^{-1} の値を示した。このような Cu^+ -Xe 間の特異な相互作用を明らかにするため、Cu K-edge の EXAFS の測定を行うと、Xe の吸着量の増加に伴って、 2.2 Å に明瞭なバンドが出現する (図 17)。このバンドを解析すると Cu^+ -Xe の距離が 2.45 Å と求まり、 Cu^+ と Xe が室温でさえ、特異な相互作用をすることが明らかになった。ゼオライトの簡単なモデルを用いて、DFT 計算により、 Cu^+ -Xe 間の相互作用の電子状態について情報を得た (図 18)。その結果、 Cu^+ -Xe 間に σ -type と π -type の相互作用が確認でき、その結合距離は 2.477 Å となり、実験結果と良い一致を示した。このように MFI 型ゼオライト中に形成された Cu^+ イオンの新奇な電子状態が Xe 吸着からも明らかになった。この成果も、Xe 分離吸着材としての特許として成就した。

近年、周期表の元素の組み合わせによって新奇な電子状態を創り出す研究の報告がなされている²³⁾。ここで紹介したように、我々はゼオライト場を利用することによって、通常は創り出すことができないような電子状態や吸着場を創出できることを明らかにしてきた。

これらの新奇的な現象について、ゼオライト中の Al 配列や細孔が創り出す曲率が重要な役割を演じていることを提案している¹²⁾。今後は Al の位置解明を目指した実験を進める。このような実験をとおして、Al の位置のデザインが可能となれば、種々の現象において、より活性な試料調製への指針が得られるものと期待している。今後、このような基礎的解析を通して、種々の物質や新しい物資開拓へと研究を展開していきたい。ゼオライトによる新奇電子状態の出現の要因や反応系での役割ではほとんど明らかになっていないといっても過言ではない。今後、多くの研究者がゼオライト類似系の研究に参入してくれることを期待する。

【参考文献】

- 1) 朝日新聞：科学欄記事 2018 年 3 月 1 日掲載
- 2) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine, and S. Kagawa, *Chem. Lett.* 1989, 213.
- 3) Y. Kuroda, A. Kotani, H. Maeda, H. Moriwaki, and T. Morimoto, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **88**, 1583 (1992).
- 4) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S.-I. Konno, H. Hamano, H. Maeda, R. Kumashiro, and M. Nagao, *J. Phys. Chem.* **99**, 10621 (1995).
- 5) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Emura, R. Kumashiro, and M. Nagao, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2155 (1999).
- 6) S. Zhang, H. Fallah, E. J. Gardner, S. Kundu, J. A. Berke, T. R. Cundari, and T. H. Warren, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 9927 (2016).
- 7) H. Tanaka, Y. Nishibayashi, and K. Yoshizawa, *Acc. Chem. Res.* **49**, 987 (2017).
- 8) M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Mitsuishi, T. Yokoyama, S.-W. Kim, M. Hara, and H. Hosono, *Nat. Chem.* **4**, 934 (2012).
- 9) Liu, Y. Wang, S. Vanka, X. Mu, Z. Mi, and C.-J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 8701 (2017).
- 10) A. Itadani, M. Tanaka, T. Mori, M. Nagao, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. C* **111**, 12011 (2007).
- 11) T. Mori, A. Itadani, E. Tabuchi, Y. Sogo, R. Kumashiro, M. Nagao, and Y. Kuroda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 1203 (2008).
- 12) A. Oda, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 25105 (2017).
- 13) Y. Roman-Leshkov, M. Moliner, and M. E. Davis, *J. Phys. Chem. C* **115**, 1096 (2011).
- 14) J. Dedeczek, M. J. Lucero, C. Li, F. Gao, P. Klein, M. Urbanova, Z. Tvaruzkova, P. Sazama, and S. Sklenak, *J. Phys. Chem. C* **115**, 11056 (2011).
- 15) A. B. Pinar, L. Gomez-Hortiguera, L. B. McCusker, J. Perez-Pariente, *Chem. Mater.* **25**, 3654 (2013).
- 16) T. Yokoi, H. Mochizuki, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. C* **119**, 15303 (2015).
- 17) J. R. Di Iorio and R. Gounder, *Chem. Mater.* **28**, 2236 (2016).
- 18) K. Muraoka, W. Chaikittisilp, Y. Yanaba, T. Yoshikawa, and T. Ohkubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 3742 (2018).
- 19) D. Nachtigallova, P. Nachtigall, M. Sierka, and J. Sauer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2019 (1999).
- 20) R. Bulanek, P. Cicmanec, P. Knotek, D. Nachtigallova, and P. Nachtigall, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 2003 (2004).
- 21) T. Yumura, H. Yamashita, H. Torigoe, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 2392 (2010).
- 22) H. Torigoe, T. Mori, K. Fujie, T. Ohkubo, A. Itadani, K. Gotoh, H. Ishida, H. Yamashita, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuroda, *J. Phys. Chem. Letters* **1**, 2642 (2010).
- 23) H. Kobayashi, K. Kusuda, and H. Kitagawa, *Acc. Chem. Res.* **48**, 1551 (2015).



黒田 泰重

岡山大学自然科学研究科特任教授
理学博士（広島大学）

1978 年 岡山大学理学部助手
1987 年 岡山大学大学院自然科学研究科助手
1993 年 岡山大学理学部助手
1994 年 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所助手
1996 年 岡山大学理学部助手
1996 年 岡山大学大学院自然科学研究科助教授
2004 年 岡山大学大学院自然科学研究科教授
2018 年 岡山大学名誉教授、岡山大学自然科学研究科特任教授

吸着学会学術賞受賞記念寄稿

環境問題の解決をめざした吸着プロセス および吸着剤の開発研究

Research and development of adsorption
processes and adsorbents for solution of
environmental problems

放送大学
The Open University of Japan
東京大学生産技術研究所
Institute of Industrial Science,
The University of Tokyo
迫田 章義
Akiyoshi Sakoda

1. はじめに

吸着の研究を大学院修士課程1年生のときに始めて、約40年がたつ。この間、その時々にお手伝いさせて頂いた研究開発プロジェクトに関する研究とか、個人的に興味を持った、あるいは社会的に注目された、あるいは学生・院生諸君が希望した研究に、短期集中的に次々に取組んできた。そこで小生には、ある特定のテーマを深掘りして何かにたどり着いたという業績はないと言えよう。ここでは、これまでに微力ながら全力で取組んできた研究の幾つかを紹介させて頂ければ幸いである。

2. これまでの研究例

1) 全体の整理

これまでの研究を整理してみると、おおよそ以下のようになる。

i) 吸着操作関連

- ガス吸着および水溶液吸着の分子シミュレーション
- 圧力スイング吸着のプロセスシミュレーション
- プレートレットカーボンナノファイバーの調製とガス吸着
- 相変化蓄熱材を用いた疑似等温断熱吸着

○蓄熱機能付き吸着剤

ii) 水処理関連

これを、表1にまとめた。

iii) バイオマス関連

- 未利用バイオマスの吸着剤としての資源化
- リグニン由来付加価値物質の吸着分離
- バイオエタノールおよびバイオガスの吸着分離精製
- 界面活性剤の吸着を利用したリグノセルロースへのセルラーゼの吸着と反応(糖化)の促進

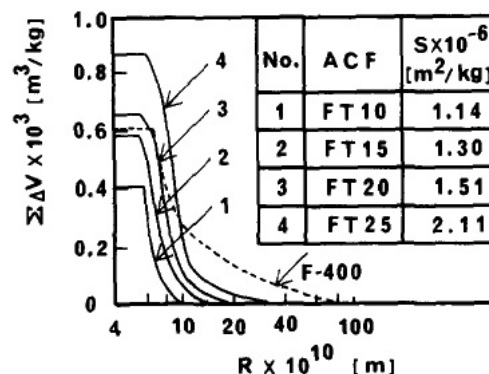


図1 活性炭素繊維の細孔分布(例)¹⁾

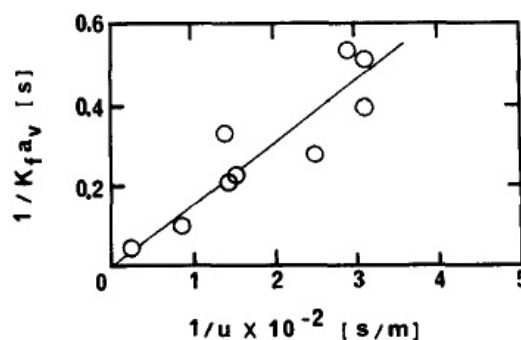


図2 K_{av} と u の関係¹⁾

表1 水処理関連の研究例

吸着剤	吸着質	溶媒
活性炭素繊維	トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン	地下水
	トリハロメタン	水道水
	トリハロメタン前駆物質	湖沼水
	臭気物質	湖沼水
生物活性炭 疎水性ゼオライト	トリハロメタン前駆物質	湖沼水
	オゾン と	
	臭気物質 (2-MIB)	河川水
	トリクロロエチレン	地下水
バイオマス由来吸着剤	各種の溶存有機物	
	銅、カドミウム、リン	
繊維固定化ブルシアンブルー	BOD 成分	
	放射性セシウム	土壌洗浄抽出水

ここでは、今では懐かしく思い出される活性炭素繊維による水処理および生物活性炭による水処理、そして、比較的最近の研究で、分離操作ではない吸着の応用である界面活性剤の吸着を利用したリグノセルロースへのセルラーゼの吸着と反応（糖化）の促進について、それらの概要を紹介する。

2) 活性炭素繊維による水処理

活性炭素繊維は、一般的には、図1に示すように、小さな細孔を狭い細孔分布で有しており、分子ふるい作用による選択的吸着、および細孔充填吸着により、未知多成分の有機物を含む河川水、湖沼水、地下水等から、比較的低分子量の汚染物質（臭気物質、有機塩素化合物等）の選択的吸着による除去に有効であった。また、10 μm 程度の細い繊維径ゆえに瞬時吸脱着と考えると、図2に示すように総括物質移動係数は混合拡散支配であった。これより、粒状活性炭より1桁大きな空間速度(SV)での通水処理が可能であり、コンパクト吸着槽や熱水を用いた簡易再生が可能であった。

3) 生物活性炭による水処理

汚染有機物等を含む排水や上水原水（河川水など）が、外表面により多くの微生物が付着した粒状活性炭と充填層等で接触すると、活性炭による吸着だけの場合とは異なる現象が生じる。すなわち、微生物による生物分解によって、目的とする有機物が相当の長時間に渡って破過せず、温度や栄養塩の濃度等により大きく左右されるものの、相対濃度(C/C_0)が0.3-0.6程度で持続することがある。これが Biological Activated Carbon (BAC) と呼ばれる現象である。しかしながら、当時はメカニズムにも諸説あり、微生物と活性炭の役割分担が定量的に把握できない状況であった。

そこで、パルス法モーメント解析を応用して、いわば生物活性炭層の内部診断をする手法を開発した。図3に示したように、グルコースをトレーサーとして用い、出口で観察されるピークの位置と大きさから活性炭の吸着容量と微生物の活性を同時に定量的に評価しようとする方法である。

式(1)-(2)の生物活性炭層の物質収支式から、0次モーメントと1次モーメントを解析的に求め、実験データと比較することによって、それぞれ微生物の生物分解速度と吸着容量を求めることができる。この実験データとの比較の例を図4に示す。得られた知見の一例として、擬定常状態の生物活性炭層でも農薬等の低分子有機物に対する吸着能は保持していること、活性炭に付着した微生物は砂等のイナートな物質に付着した微生物より高い有機物分解活性を有するなどが

$$E_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} - k_r X C - k_b a_v (C - C_i) = \epsilon \frac{\partial C}{\partial t} \quad (1)$$

$$b_b a_v (C - C_i) = \gamma K_a \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (2)$$

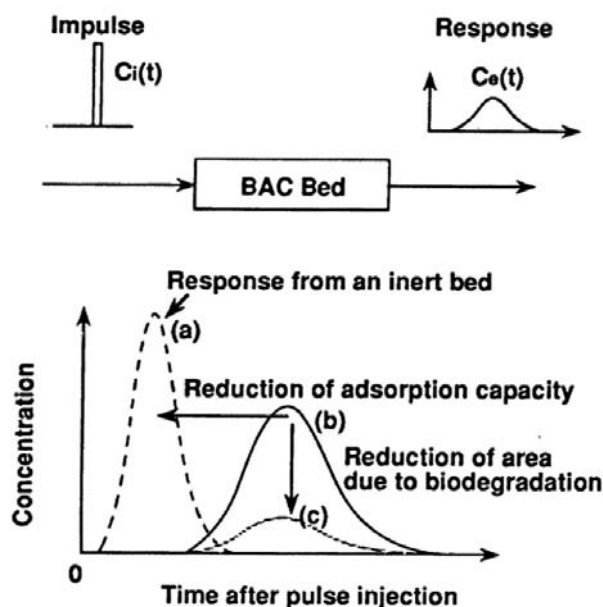


図3 生物活性炭層のパルス応答

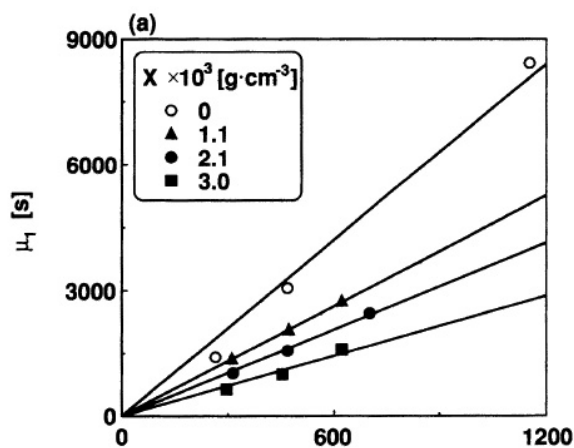


図4 1次モーメント解析

挙げられ、生物活性炭に適する活性炭の検索等に研究が展開した。

4) 界面活性剤の吸着を利用したリグノセルロースへのセルラーゼの吸着と反応（糖化）の促進

図7に示したバイオエタノール製造パイロットプラント（ベトナム、ホーチミン市）等を稼働させるプロジェクト³⁾の一部として行った。セルロースの酵素糖化は、バイオエタノール生産のためよりも、むしろリ

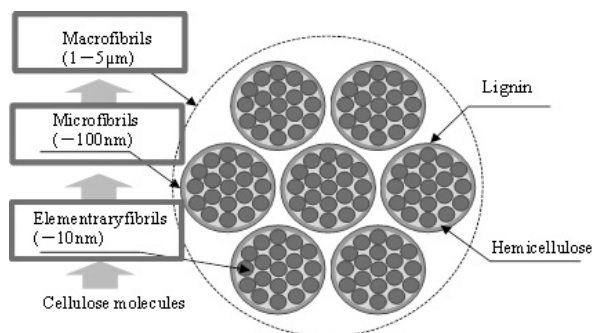


図5 リグノセルロースの一般的な構造

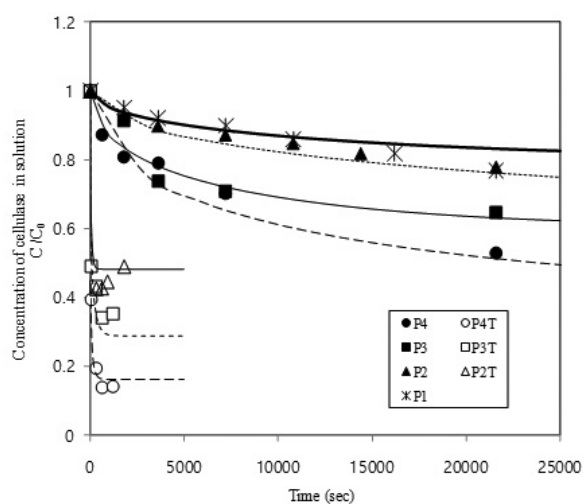


図6 Tween 20 の elementary fibril への吸着によるセルラーゼの吸着促進²⁾



図7 バイオエタノール製造パイロットプラント³⁾

グノセルロース由来の工業原料の生産のために重要な課題であると思われる。リグノセルロースは、図5に模式的に示すような3元構造であることから、セルロースへのセルラーゼ（糖化酵素）のアクセスと吸着を著しく困難にしている。事前にリグニンとヘミセルロースをできるだけ除去した後に、界面活性剤 Tween

20 に十分に接触させると、Tween 20 はエレメンタリーフィブリル間の隙間に侵入し、その表面への（広義の）吸着がおり、セルラーゼが侵入して糖化反応を行うことの可能な空間を作ることがわかった。この現象によって、図6のようにセルラーゼの吸着速度は3桁程度向上した。

3. おわりに

読者にとって釈迦に説法ではあろうが、工学の立場で吸着研究を続けてはきたが、やはり吸着剤の特長を引き出す吸着プロセス、および吸着プロセスの機能をより向上させる吸着剤の研究開発が、一体となって推進されることが重要だと感じる。また、吸着は分離操作ではない分野への応用も一層期待されよう。

謝辞

これまで一緒に研究を行ってきた、教職員、学生、院生、PD、共同研究のメンバーら、多くの方々に謝意を表します。

参考文献

- 1) A. Sakoda, K. Kawazoe and M. Suzuki, *Water Research*, 21, 717-722 (1987).
- 2) D.J. Seo, H. Fujita and A. Sakoda, *Bioresource Technology*, 102, 9605 (2011).
- 3) http://www.jst.go.jp/global/kadai/h2106_vietnam.html
その他の研究については、下記参照
<http://www.sakoda-lab.iis.u-tokyo.ac.jp/sakoda/index-sakoda.html>



迫田 章義

放送大学、社会と産業コース、社会経営科学プログラム
東京大学生産技術研究所、第4部工学博士

昭和 59 年 3 月 東京大学大学院工学系研究科化学工学専攻博士課程修了 工学博士
昭和 59 年 4 月 東京理科大学理工学部助手
昭和 62 年 8 月 ミシガン大学工学部博士研究員
平成元年 10 月 東京大学生産技術研究所助手
講師、助教授を経て
平成 12 年 7 月 同、教授
平成 29 年 4 月 放送大学、教授

研究ハイライト

ゼオライト様イミダゾレート構造体の 形態制御と分離性能

Morphology control and separation performances of porous zeolitic imidazolate framework

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

田中 俊輔
Shunsuke Tanaka

1. はじめに

金属イオンと有機架橋配位子から構成される多孔性金属錯体 (Metal Organic Framework: MOF または Porous Coordination Polymer: PCP) は、活性炭やゼオライトをはるかに超える高比表面積をもち、その構造は結晶学的に精度よく定義がなされている¹⁾。MOF/PCP は自己組織化型の結晶性多孔体としても大きな注目を集めており、そのナノ空間は高い規則性と均一性が担保されている。金属種と配位子種の組み合わせによる多彩な構造設計性がMOF/PCPの特長であり、その組成・構造に応じて、吸着分子の出し入れによる格子層間の膨張・収縮、菱形構造から正方形型への細孔形状の変形、細孔開口部の配位子の回転など、多様な構造柔軟性を示す²⁾。精密制御が可能な細孔構造は、細孔特性が分離性能に重要な役割を果たす吸着や膜分離において、MOF/PCP が分離材の候補として期待される所以である。MOF/PCP は結晶性多孔体の代表格であるゼオライトと比較して議論されることが多いので、ここにゼオライトとの相違点としてのMOF/PCPの特徴を挙げる。

- (1) 「構造規定剤 (structure-directing agent: SDA) が不要であること。」 一部のゼオライトを除き、ゼオライト合成では有機の SDA が必要であるが、MOF/PCP 合成では SDA が不要であり、自己組織的に構造が形成される。
- (2) 「活性化が容易であること。」 上述の(1)に関係して、SDA を必要とするゼオライト合成では、SDA

を熱分解除去して多孔空間を活性化させるための焼成工程が必要である。これに対して、MOF/PCP 合成では SDA を用いないため、生成した固体粉末を単離した後に残存している溶媒や未反応物を除去するのみで多孔空間を活性化できる。

- (3) 「合成条件が温和であること。」 高温・高压条件でゼオライトが水熱合成されるのに対して、MOF/PCP は比較的温和な条件で合成される。常温・常圧下で合成される場合も多い。
- (4) 「構造柔軟性が高いこと。」 均一で剛直な細孔をもつゼオライトに対して、MOF/PCP の細孔径は、吸脱着による格子層間の膨張・収縮や、細孔形状の変形、細孔開口部の配位子の回転などによって変化する。
- (5) 「広い範囲で粒子サイズを制御できること。」 一般的に合成されるゼオライトの結晶サイズは、数百 nm から数 μm であるのに対して、MOF/PCP は比較的容易に数十 nm から数十 μm の広い範囲において粒子サイズを制御できる。

ユニークな特徴をもつ MOF/PCP であるが、各種用途に展開する上で避けられない構造安定性の課題をもつ。配位結合性の MOF/PCP は物理的・化学的安定性が低いものが多く、分離材として要求される耐久性などの基準を満たすものは限定される。そのような中で、イミダゾール誘導体によって架橋された亜鉛錯体のゼオライト様イミダゾレート構造体 (Zeolitic Imidazolate Framework; ZIF) や Al、Zr の金属クラスターを構造単位として骨格に含む MIL、UiO は高い構造安定性を示すことで知られている^{3,4)}。ZIF の中でも 2-methylimidazole (Hmim) を配位子とする SOD 型の結晶構造をもつ ZIF-8 は、構造安定性が高く、比較的狭い細孔開口径 (0.34 nm) がガス吸着・分離に応用しやすいことから報告例が多い。本稿では、多孔性金属錯体 ZIF-8 の最近の発展を踏まえ、筆者が簡便性・量的生産性を求めて取り組んできた合成方法の開発、形態制御とその分離機能について紹介したい。

2. ZIF-8 の水系合成

MOF/PCP の合成は、錯体化学を基本とするため、溶液中で固体析出 (結晶化) させる手法が一般的である。また、反応溶媒には有機配位子が溶解するように有機溶媒が用いられる。Yaghi らにより初めて報告された ZIF もその例外ではなく、硝酸亜鉛とイミダゾー

ル類を *N,N*-ジメチルホルムアミドや *N,N*-ジエチルホルムアミド中で高温加熱して合成された⁵⁾。しかしながら、有機溶媒の使用は、その揮発性、可燃性、毒性による安全上の問題や環境への悪影響のみならず、生成物の細孔内にその開口径よりも大きな有機溶媒分子が残存することによって活性化に手間がかかることが問題となる。これに対して、筆者は ZIF-8 の架橋配位子である Hmim が比較的水によく溶解する (20℃における水への溶解度 780 g/L) ことに着目し、水を反応溶媒とする合成法について検討してきた^{6,7)}。水系合成法は至ってシンプルであり、常温・常圧下で亜鉛塩水溶液と Hmim 水溶液を混合する方法である。硝酸亜鉛を用いれば、20 分のうちに亜鉛基準で 90% を超える収率で ZIF-8 が得られる。また、水系合成で得られる ZIF-8 は従来の非水系で調製されるものと比べて同程度あるいはそれ以上の比表面積 (BET 比表面積 ~1700 m²/g) ならびにミクロ孔容積 (~0.65 cm³/g) をもつ。

一方、水系合成法では有機溶媒の使用を大きく低減することができる反面、ZIF-8 (組成式 Zn(mim)₂; mim は Hmim が脱プロトンしたもの) の生成にはそのフレームワークの組成比 mim/Zn = 2 よりも過剰量の Hmim を添加しなければならない。このことは錯体の安定度定数である程度説明できる。水系合成では金属-配位子と金属-水分子の配位競合のため、Hmim 濃度が低いと亜鉛の水酸化物塩 (例えば、Zn(OH)(NO₃)·H₂O など) が副生成物 (不純物) として析出してしまふ。ZIF-8 錯体の安定度定数 ($K_{\text{ZIF-8}}$) は未知数であるが、反応系内の亜鉛錯体と配位子の物質収支 (eq. 1, 2) と電荷均衡 (eq. 3) を連立し、反応溶液の pH をフィッティングパラメーターとして実測 pH に一致させることで $K_{\text{ZIF-8}}$ を推算できる⁷⁾。 $K_{\text{ZIF-8}}$ の推算は、eq. 1, 2 で示す通り Zn(mim)₂ を ZIF-8 とし、[Zn(OH)_{*i*}^{2-*i*}] (*i* = 0 ~ 4) もしくは Zn(mim)₂ のどちら

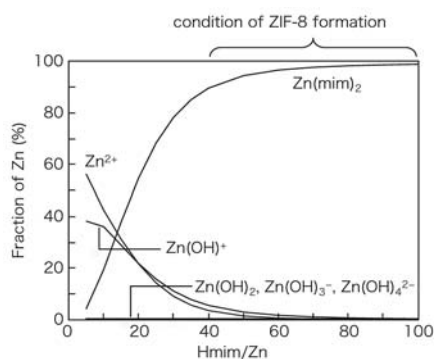


図1 合成溶液中の亜鉛の化学種分布 ($\log K_{\text{ZIF-8}} = 13.4$)

かが生成するという簡潔な仮定によるものであるが、化学種の濃度分布、ZIF-8 の生成範囲を実によく表現することができている (図 1)。このように、MOF/PCP の生成条件は錯体の安定度定数の基礎的知見を得ることにより、容易に予測することができる。

物質収支

$$[\text{Hmim}]_{\text{total}} = [\text{H}_2\text{mim}^+] + [\text{Hmim}] + [\text{mim}^-] + 2[\text{Zn}(\text{mim})_2] \quad (\text{eq. 1})$$

$$[\text{Zn}]_{\text{total}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] + [\text{Zn}(\text{mim})_2] \quad (\text{eq. 2})$$

電荷均衡

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{mim}^+] + 2[\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{mim}^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + 2[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] \quad (\text{eq. 3})$$

3. ZIF-8 の粒子径制御と吸着特性

水系合成法では、亜鉛塩の種類や合成温度、[Hmim]/[Zn]比を調整すれば、生成する結晶の粒子径と晶癖 (形態) を制御できる。例えば、合成温度を 25℃ から 70℃ に上げると、晶癖 (形態) は切頂菱形 12 面体から菱形 12 面体に、粒子径は 0.73 μm から 1.5 μm に変化する (図 2)。有機液相での ZIF-8 結晶の成長過程は Cravillon らによって報告されている⁸⁾。ZIF-8 の {100} 面は最も表面エネルギーが高く、成長速度の速い結晶面である。{100} 面の露出は熱力学的に不安定であり、遅い結晶成長速度をもつ {110} 面が結果と

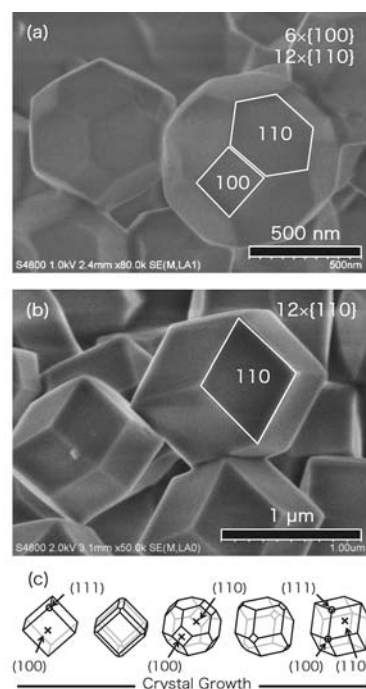


図2 硝酸亜鉛を用いて 25℃(a)と 70℃(b)で合成した ZIF-8 と結晶成長の模式図(c)

して大きな面として現れる。ZIF-8の最安定相は菱形12面体であるが、25℃の水系合成では反応速度が速く、反応初期の核生成量が多いため、結晶成長を促す原料養分が不足することによって粒子径が小さく、かつ切頂菱形12面体で成長が終結する。一方、生成した核の特定の面に吸着する物質（界面活性剤やイオンなど）をキャッピング剤として添加することにより、その結晶面の成長速度を抑制することで晶癖、粒子径を制御することもできる⁹⁾。

筆者は、ZIF-8の平均粒子径を0.060から88 μmまで制御し、N₂やAr、*n*-butanolなどの有機物の吸着における粒子径の依存性について検討してきた¹⁰⁾。Ar吸着等温線において、相対圧0.3~0.6付近にステップ状の吸着量増加が確認されるが(図3)、このステップは配位子の回転によるlow-loading (LL) 構造からhigh-loading (HL) 構造への吸着誘起構造転移であると理解されている^{11,12)}。LLならびにHL構造におけるArの吸着量には粒子径依存性は認められず、粒子径制御したZIF-8はどれも良好な細孔構造、結晶性をもつ。一方、興味深いことに、ステップ状の吸着量増加は粒子径の小径化とともに高压側にシフト(粒子径の小径化により構造転移圧が高压化)しており、ZIF-8の粒子径により吸着特性が変化する。つまり、LL-HLの構造転移のしやすさをZIF-8の粒子径によって制御できることが示された。

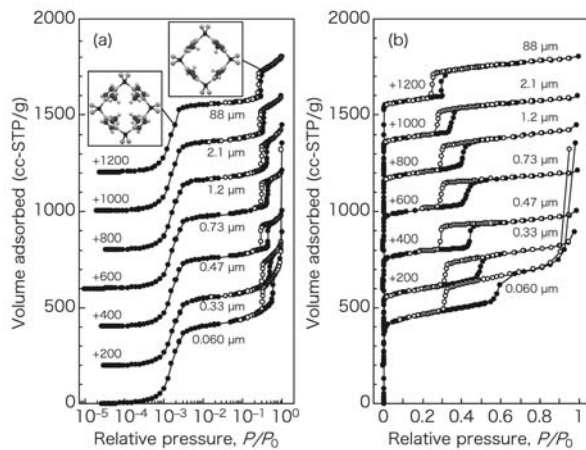


図3 粒子径の異なるZIF-8のAr吸着等温線(87 K) (P/P_0 を対数目盛(a)と線形目盛(b)で表示)

ZIF-8の細孔開口径は0.34 nm(ケージ径は1.16 nm)であるが、それよりも大きな1,2,4-trimethylbenzene ($4.0 \times 7.6 \times 9.1 \text{ \AA}^3$) までも吸着されることが知られており¹³⁾、配位子を回転させて開口を広げるように吸着分子が入り出すと考えられる。筆者は、極性分子で、なおかつZIF-8開口径よりも大きな動的分子径

(0.50 nm) をもつために極めて吸着速度が遅い*n*-butanolを利用して、ZIF-8の動的吸着特性について検討した¹⁰⁾。粒子径が異なるいずれのZIF-8においても、*n*-butanolはケージあたり5.7個(32 mbar)吸着され、その等温線にはN₂やAr吸着のような粒子径依存性は認められなかった。一方、*n*-butanolの吸着速度において特異な粒子径依存性が確認された。ZIF-8粒子径(R_c)の小径化とともに吸着速度が速くなるのは妥当な結果であったが、粒内拡散機構(eq. 4)から予測されるほどに吸着速度は大きくならず、表面近傍における物質移動抵抗層(eq. 5)の寄与が示唆された。また、ZIF-8の粒子径の小径化による表面抵抗の寄与の増大に加え、粒子径が小さくなるとともに表面透過率(α)そのものが減少(表面抵抗が増大)することが示された(図4)。このように、ZIF-8による*n*-butanolの吸着速度は、「粒内拡散と表面抵抗の相対的な寄与」と「表面近傍の抵抗層」が粒子径によって変化することに依存する(eq. 6)。

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{R^2}\right) \quad (\text{eq. 4})$$

$$\frac{m_t}{m_{eq}} = 1 - \exp\left(-\alpha \frac{3}{R} t\right) \quad (\text{eq. 5})$$

$$\frac{1}{D_{app}} = \frac{1}{D} + \frac{5}{\alpha R} \quad (\text{eq. 6})$$

吸着平衡と吸着速度を同じ土俵で議論することは危険であり、より詳細な検討を進める必要があるが、吸着速度の粒子径依存性(特に、表面抵抗が粒子径依存すること)の要因として、粒子径によって構造転移挙動が変化することの影響が考えられる。XPS測定による粒子最表面近傍の組成分析からは、ZIF-8粒子の終端表面が有機配位子の-mimではなく、-OHや-OCO₂Hであることが確認されており¹⁰⁾、バルク(粒子内部)の≡Zn-mim-Zn≡とは異なる表面構造に

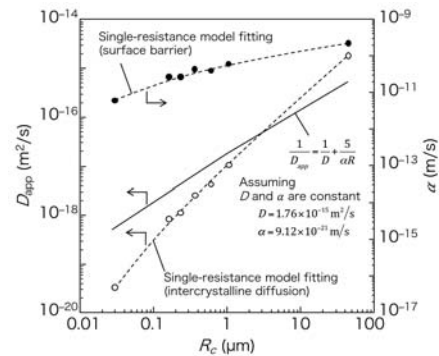


図4 *n*-butanolの吸着速度曲線からeq. 4で算出した拡散係数 D とeq. 5で算出した表面透過率 α (実線は D と α を一定としてeq. 6で見積もった見かけの拡散係数)

よって、構造転移挙動ならびに吸着速度が粒子径依存すると考えられる。また、表面近傍におけるフレームワークと吸着分子との相互作用ポテンシャルが結晶中心部における相互作用ポテンシャルよりも小さいために、表面近傍において吸着量が減少することが指摘されている¹⁴⁾。このように、内部構造の制御のみならず、粒子径によって MOF/PCP の吸着・分離機能が精密に制御されることが期待できる。

4. ZIF-8 の粒子構造の階層化と吸着特性

筆者は環境負荷の低減を目的とし、非水系で合成されてきた ZIF-8 をそれと同品質以上で水系合成できることを実証した。その一方で、水系合成では金属-水分子の配位結合のために、非水系に比べて過剰量の Hmim を使用しなければならないという課題が提示された。そこで筆者は、いっそのこと無溶媒で ZIF-8 を合成することを目論み、その手法としてメカノケミカル法に注目した。メカノケミカル合成は、常温・常圧下で酸化亜鉛と Hmim の粉体混合物をボールミルで機械的に混合する方法である¹⁵⁾。転動式のボールミルは構造が簡単かつ安価で大規模な粉砕機へのスケールアップも容易であり、微粉体の大量生産に適している。一方、遊星式のボールミルを用いれば、反応容器の自転とターンテーブルの公転の組み合わせによる強い遠心力を利用することができ、反応時間を短縮することができる。

本手法では、溶媒が不要であり、酸化亜鉛と Hmim を ZIF-8 のフレームワークの組成比 $\text{mim}/\text{Zn} = 2$ になるように混練するのみで ZIF-8 が生成する。また、副

生成物は水のみであり、固液分離を必要としないため生成物のロスが少なく、大量生産が可能であるため、工業化にも適している。亜鉛源として溶媒に溶けにくい酸化亜鉛を出発原料として利用できることも本手法の大きな特徴であり、溶媒に溶けにくい架橋配位子を用いることができる点で水系合成法における課題も克服できる。メカノケミカル処理は、結晶性物質に衝撃・圧縮・摩砕などの機械的エネルギーを作用させ、新生界面の形成とともに継ぎ手を失った表面原子・分子数を増大させることにより、物質を活性化する方法であり、非晶質化、相転移、他の物質との反応性、吸着性の増大などの現象が現れる¹⁶⁾。これまでに多孔性材料の合成にメカノケミカル法が利用されてきたが、無機系材料のゼオライト合成における前駆体原料の反応性を向上させるための前処理¹⁷⁾あるいはゼオライト結晶をナノ粒子化させるための粉砕手段¹⁸⁾としての利用に限られている。いずれの場合もメカノケミカル処理後に、水熱条件下でゼオライトを（再）結晶化させるプロセスが欠かせない。これに対して、ZIF-8 合成におけるメカノケミカル処理は、多孔性ナノ空間の直接的な形成経路を担っており、非多孔性の酸化亜鉛 ($\rho_{\text{ZnO}} = 5.61 \text{ g/cm}^3$) から多孔性の ZIF-8 ($\rho_{\text{ZIF-8}} = 0.95 \text{ g/cm}^3$) に低密度化しながら結晶転換し、およそ 17 倍に体積膨張する点が非常に興味深い。

メカノケミカル法で得られる ZIF-8 の特徴の一つは、従来法で得られる単結晶状の ZIF-8 に見られるような特定の結晶面をもたないところにあり、一見アモルファス状の一次粒子が凝集した二次粒子として得られる（図 5）。XRD 測定から、反応後も酸化亜鉛が残

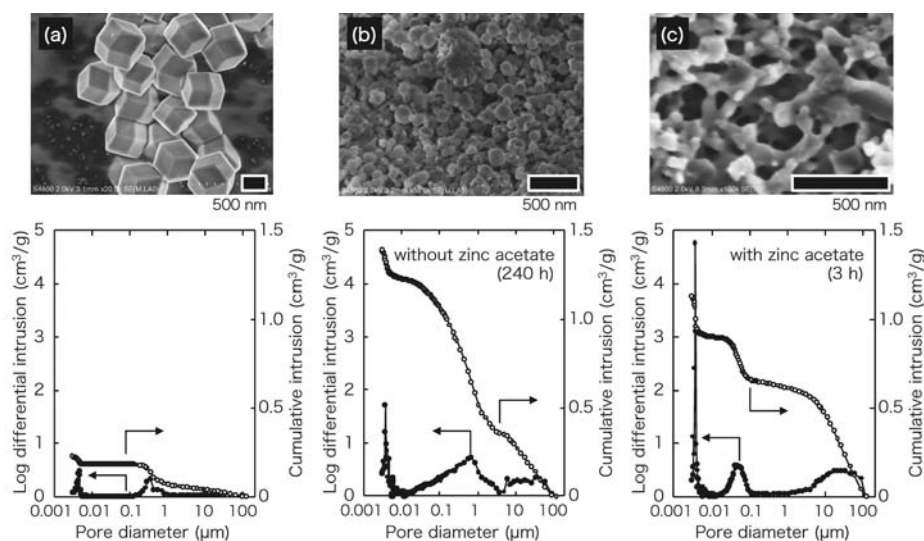


図5 水系合成法(a)とメカノケミカル法（亜鉛源が酸化亜鉛のみ(b)と酢酸亜鉛を添加した場合(c)）で調製した ZIF-8（下図は水銀圧入法による各試料の細孔径分布）

存していることが推察され、TGA により酸化亜鉛の ZIF-8 への転化率は 80% 程度と見積もられた。つまり、20% の酸化亜鉛が生成物中に残存していることになるが、未反応の酸化亜鉛を含む生成物の単位質量あたりの表面積 (BET 比表面積 $\sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$)、細孔容積 ($\sim 0.60 \text{ cm}^3/\text{g}$) は従来法で調製されるものとは比べても遜色なく、細孔特性という観点から生成した ZIF-8 の結晶性は高いと言える。

メカノケミカル法を利用した ZIF 合成は、Friščić らが先駆けて報告しているが、Friščić らは neat での酸化亜鉛とイミダゾール系架橋配位子の反応は進行しないと結論しており、ZIF 生成を促進させるためにイオン性物質や有機溶媒を添加する ion- and liquid-assisted grinding (ILAG) 法を提案している¹⁹⁾。筆者の方法で酸化亜鉛と Hmim のみで反応が進行し、ZIF-8 が生成したのは、出発原料にナノサイズの酸化亜鉛を用いたところに誘因がある。平均一次粒子径が 373 nm の酸化亜鉛を用いた場合では、酸化亜鉛の ZIF-8 への転化率は 15% 程度に留まり、酸化亜鉛の表面層に ZIF-8 が被覆するように生成することによって、それ以上の反応が抑制された。酸化亜鉛の表面から深さ方向に 10 nm 程度が ZIF-8 に結晶転換されたことから、ナノサイズ (平均一次粒子径 24 nm) の酸化亜鉛の利用が ZIF-8 への転化率を向上させたと考えられる。

メカノケミカル合成において残存してしまう未反応の酸化亜鉛を ZIF-8 に結晶転換させるために、原料の亜鉛源の一部に酢酸亜鉛を用いることを検討した²⁰⁾。酢酸亜鉛を亜鉛源全量の 10 mol% 添加することによって、短時間で ZIF-8 が生成し、ほぼ 100% の転化率が得られた。反応中に副生する水および酢酸が物質移動を促進させるとともに、生成する酢酸が酸化亜鉛を逐次的に溶解することによって ZIF-8 の生成が促進されたと考えられる。また、酢酸亜鉛を 10 mol% 以上添加すると、ZIF-8 の生成が阻害されることも確認された。酢酸亜鉛の添加は ZIF-8 粒子を樹状構造化させ、均一なメソおよびマクロ間隙を形成させることが確認された (図 5)。また、結晶欠陥とみられるミクロ孔の発達も確認された。一方、ILAG 法に倣って酢酸を添加した場合には、樹状構造は形成されなかった。本手法は、(1) 粉粒体のみを原料とするため ILAG 法に比べて操作しやすく、かつ、(2) 吸着材としてハンドリング性が良好な二次粒子径の大きい生成物が得られるところに特長がある。また、二次粒子径は大きいながらも、階層化された構造によって拡散距離が低減

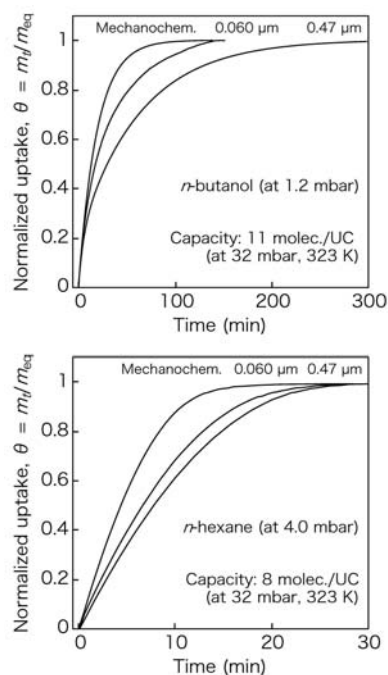


図6 ZIF-8 による *n*-butanol と *n*-hexane の吸着速度曲線

されていることから、従来法で得られる単結晶性の粒子に比べて *n*-butanol や *n*-hexane など有機物の吸着速度において優位性をもつ (図 6)。

5. ZIF-8 の薄膜化と膜分離特性

MOF/PCP のナノ空間は高い規則性と均一性が担保されているため、結晶間に空隙が存在しない (欠陥のない緻密な) 膜を作製すれば分子ふるい作用による膜分離が期待できる。しかしながら、MOF/PCP 膜の報告数は粒子に関する報告数に比べて少ない。これは、多結晶膜における膜欠陥 (ピンホールやクラック) の形成や、膜/支持体間の密着性、機械的または化学的安定性における課題に起因すると考えられる。

MOF/PCP 膜は、ゼオライトに代表される多孔性の無機膜と同様に膜の機械的強度を確保するため、多孔質支持体上に製膜されることが多い。それゆえ、MOF/PCP の製膜は、ゼオライト膜の合成に倣い、核となる種結晶を支持体上に担持し、それを二次成長させて製膜される。一方、筆者は、有機架橋配位子の Hmim に類似したイミダゾリン部位を有する 3-(2-imidazolin-1-yl)propyltriethoxysilane (IPTES) を支持体に表面修飾して固定化し、その場での不均一核生成と優先的な膜成長を誘導することを検討した²¹⁾ (図 7)。硝酸亜鉛を用いた場合では、透過率比は合成時間に対して変化せず Knudsen 拡散支配 ($\text{H}_2/\text{CH}_4 = 2.8$, $\text{H}_2/\text{N}_2 = 3.7$, $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 4.7$) と同程度であり、膜の緻密

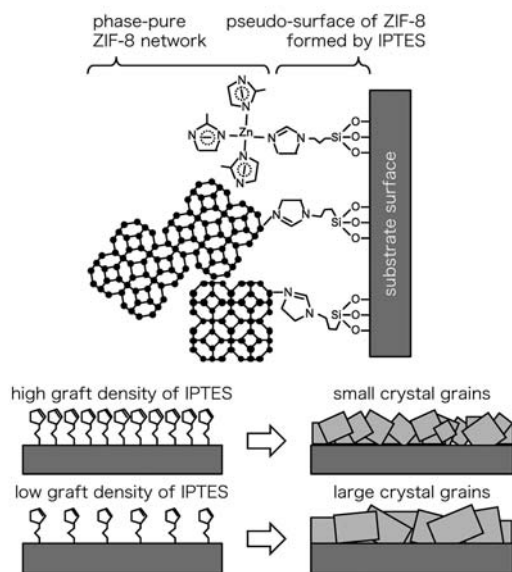


図7 表面修飾を利用した ZIF-8 の *in situ* 製膜の概念図

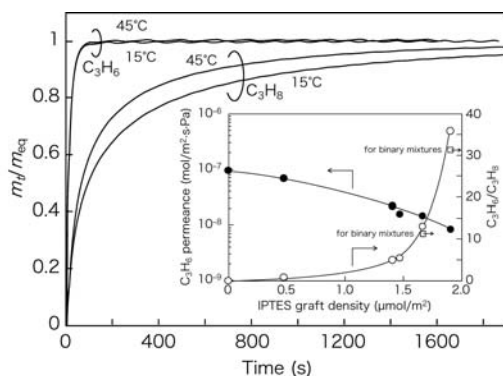


図8 ZIF-8 による C_3H_6 と C_3H_8 の吸着速度曲線（内挿図は ZIF-8 膜の C_3H_6/C_3H_8 透過率比）

化が進行しないことがわかった。一方、酢酸亜鉛を用いた場合には、合成時間とともに透過率比が向上した（ $H_2/CH_4 \sim 15$ 、 $H_2/N_2 \sim 10$ 、 $H_2/C_3H_8 \sim 205$ ）。硝酸亜鉛を用いた水系合成では、ZIF-8 の生成速度が極めて速いため、多結晶膜が緻密化しなかったと考えられる。これに対して、酢酸亜鉛はキレート構造を有し、酢酸イオンと Hmim との配位交換のために反応速度が低下し、反応溶液バルク側での核生成が抑制され、支持体上での優先的な結晶成長が促進されることによって緻密膜が形成したと考えられる。筆者は、膜成長に及ぼす亜鉛塩種の影響に加えて、 $[Hmim]/[Zn]$ 比の影響を検討し、連続的かつ欠陥のない薄膜化の合成条件を最適化した。さらに、多孔質支持体の IPTES 表面修飾密度を調整することにより、多結晶膜を構成する結晶粒サイズを制御できることを実証し（図7）、プロピレン／プロパン分離係数 31 の ZIF-8 膜を作製した²²⁾。ZIF-8 膜によるプロピレン／プロパン分離係数

と ZIF-8 粒内のプロピレン／プロパンの拡散係数比はよい一致を示し、ZIF-8 膜の分離能は拡散選択性に起因することを明らかにした（図8）。

脱水縮合して共有結合しうる $-OH$ 終端表面をもつゼオライトに対して、架橋配位子を終端表面とする MOF/PCP と支持体表面間には相互作用が働かないため、支持体上に十分な機械的強度をもって固定化することは比較的困難である。また、配位子－配位子間は結合しないため、結晶粒界の緻密化はより高い意識で取り組まなければならない。支持体の表面改質を利用した *in situ* 法は、固定化された官能基がアンカーとして膜／支持体間の接合性を確保する手段として理にかなっている。

6. ZIF-8 の多結晶粒子化と吸着特性

ゼオライト合成と異なり SDA が不要であること、常温常圧の温和な条件で合成できることなど、MOF/PCP の結晶化の特徴が活かされた形でゼオライト合成にはないユニークな合成方法がいくつか提案・実証されている。マイクロ波²³⁾や超音波^{24, 25)}、メカノケミカル効果^{15, 19, 20)}、電気化学²⁶⁾を利用した方法などがそれである。これまでに合成された MOF/PCP の結晶構造は数万種類にも上ると言われるが²⁷⁾、結晶以外の相（ガラス相や液相）に関する研究はほとんどない。筆者は、噴霧乾燥法を利用することによって亜鉛と Hmim からなる錯体結晶がガラス（アモルファス）化することを見出し、さらに、ガラス相からなる生成物を有機溶媒に暴露することにより結晶相に転移することを見出した²⁸⁾。このようにガラス相と結晶相の可逆的变化を制御することができれば、膜や繊維を調製したり、異種 MOF や異種材料と複合化したりすることが期待できる。

酢酸亜鉛水溶液と Hmim 水溶液を $[Hmim]/[Zn] = 2$ で混合すると数十秒で白濁し、懸濁液が得られる。懸濁液中の粒子（nonSD-asmade）は十字形の特徴的な形状をもつ結晶である（図9）。これに対して、この懸濁溶液を噴霧乾燥して得られる粒子（SD-asmade）は、非晶質化され、平滑な粒子表面をもつ球状粒子となる。この球状粒子の粒子径は噴霧液滴径に依存している。また、FTIR および TG-MS 測定から、SD-asmade 粒子は酢酸を含み、亜鉛に配位している mim とフリーで存在している Hmim が共存していることが確認された。噴霧乾燥過程で酢酸が濃縮残存し、粒子内の配位結合（ $Zn-mim$ ）が切断されることによって、結晶

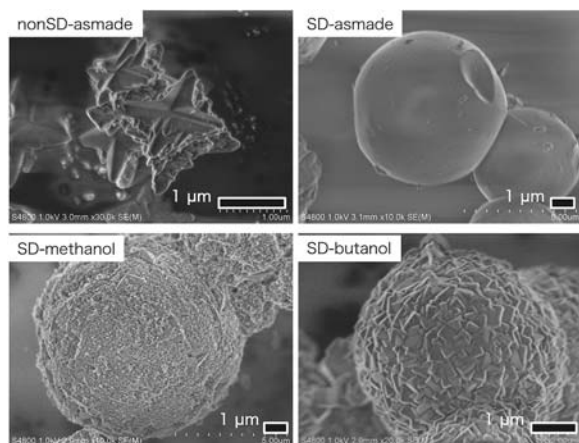


図9 噴霧乾燥法で調製した生成物

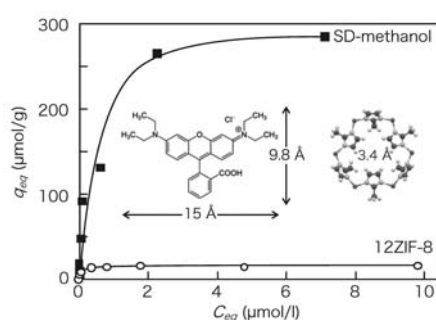


図10 ZIF-8のRhB吸着等温線(25℃)

相からガラス相に転移したと考えられる。噴霧乾燥後に続く有機溶媒を用いた活性化処理（有機溶媒に20分間浸漬）を行った粒子（SD- x ： x は用いた有機溶媒）は、SOD構造に由来するX線回折強度を示し、ガラス相から結晶相に構造転移したことが確認された。SD- x は微細な結晶がインターグロースした表面構造をもち、有機溶媒の種類によって二次粒子を構成する微結晶の大きさを制御できる。SD- x の平均二次粒子径は $3.9\mu\text{m}$ と大きい、それを構成する微結晶の大きさ（ $40\sim 440\text{nm}$ ）が小さいため、 n -hexaneなど有機物の吸着速度に優れる。さらに、多結晶粒子化されたZIF-8は、その開口径ならびにケージ径からZIF-8には吸着し得ないバルキーな化合物であるローダミンB（RhB）（ $4.3\times 9.8\times 15\text{\AA}$ ）を吸着することができる。SD-methanolのRhB吸着量は、一般的な液相法で得られる十二面体のZIF-8（12ZIF-8：平均粒子径 $0.90\mu\text{m}$ ）単結晶に比して、およそ19倍を示し（図10）、その吸着速度も12ZIF-8の $2.70\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{min})$ よりもはるかに大きい（SD-methanol： $17.2\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{min})$ ）。本手法で得られるSD- x は、多数の微結晶から構成され、結晶間隙をもつため、RhBの吸着容量ならびに吸着速度が向上したと考えられる。

7. おわりに

本稿では、より一層の簡便性・量的生産性を図るために筆者が取り組んできた「水系合成法」、「メカノケミカル法」、「*in situ* 製膜法」、「噴霧乾燥法」によるZIF-8の形態制御とその分離機能を解説した。MOF/PCPが多孔性材料として見出されて20年近くになるが、工業的応用を見据えて、精密な構造設計に加えて、長期安定性・耐久性に関する知見ならびに環境・コスト面でも有望な製造技術の体系化が今後ますます重要になる。また、MOF/PCPが先行のゼオライトなど既存の多孔性材料に対して工業的優位性で肩を並べる影響力をもつためには、その特徴を活かした独自の用途分野を展開していくことが望まれる。結晶構造の制御のみならず、粒子径や晶癖の制御、高次構造化や複合構造化による吸着・分離機能の精密制御の可能性を見出していただけると幸甚である。

〔謝辞〕

本研究は、JSPS 科研費 25790019、（公財）関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団、（公財）矢崎科学技術振興記念財団、（公財）八洲環境技術振興記念財団、（一財）ササクラ環境科学財団、関西大学若手研究者育成経費の助成を受けて行われました。また、平成26年度関西大学在外研究による成果を含みます。在外研究を快く承諾して頂いたVrije Universiteit BrusselのJoeri F. M. Denayer教授に深謝いたします。また、分離膜に関して、三菱ケミカル科学技術研究センターとの共同研究の成果の一部を紹介しました。本研究は、本学学生ならびに多くの共同研究者によって遂行されました。ここに感謝の意を表します。

〔参考文献〕

- 1) J.-R. Li, R. J. Kuppler, and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1477 (2009).
- 2) A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, and R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6062 (2014).
- 3) J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, and R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15834 (2009).
- 4) M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino, and K. P. Lillerud, *Chem. Mater.* **22**, 6632 (2010).

- (2010).
- 5) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *PNAS* **103**, 10186 (2006).
 - 6) S. Tanaka, K. Kida, M. Okita, Y. Ito, and Y. Miyake, *Chem. Lett.* **41**, 1337 (2012).
 - 7) K. Kida, M. Okita, K. Fujita, S. Tanaka, and Y. Miyake, *CrystEngComm* **15**, 1794 (2013).
 - 8) J. Cravillon, C. A. Schröder, H. Bux, A. Rothkirch, J. Caro, and M. Wiebcke, *CrystEngComm* **14**, 492 (2012).
 - 9) Y. Pan, D. Heryadi, F. Zhou, L. Zhao, G. Lestari, H. Su, and Z. Lai, *CrystEngComm* **13**, 6937 (2011).
 - 10) S. Tanaka, K. Fujita, Y. Miyake, M. Miyamoto, Y. Hasegawa, T. Makino, S. Van der Perre, J. C. S. Remi, T. Van Assche, G. V. Baron, and J. F. M. Denayer, *J. Phys. Chem. C* **119**, 28430 (2015).
 - 11) D. Fairen-Jimenez, S. A. Moggach, M. T. Wharmby, P. A. Wright, S. Parsons, and T. Düren, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8900 (2011).
 - 12) H. Tanaka, S. Ohsaki, S. Hiraide, D. Yamamoto, S. Watanabe, and M. T. Miyahara, *J. Phys. Chem. C* **118**, 8445 (2014).
 - 13) K. Zhang, R. P. Lively, C. Zhang, R. R. Chance, W. J. Koros, D. S. Sholl, and S. Nair, *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3618 (2013).
 - 14) S. Ohsaki, S. Watanabe, H. Tanaka, and M. T. Miyahara, *J. Phys. Chem. C* **121**, 20366 (2017).
 - 15) S. Tanaka, K. Kida, T. Nagaoka, T. Ota, and Y. Miyake, *Chem. Commun.* **49**, 7884 (2013).
 - 16) S. L. James, C. J. Adams, C. Bolm, D. Braga, P. Collier, T. Friščić, F. Grepioni, K. D. M. Harris, G. Hyett, W. Jones, A. Krebs, J. Mack, L. Maini, A. G. Orpen, I. P. Parkin, W. C. Shearouse, J. W. Steedk, and D. C. Waddelli, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 413 (2012).
 - 17) K. Yamamoto, S. E. B. Garcia, F. Saito, and A. Muramatsu, *Chem. Lett.* **35**, 570 (2006).
 - 18) T. Wakihara, and J. Tatami, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **56**, 206 (2013).
 - 19) P. J. Beldon, L. Fábrián, R. S. Stein, A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, T. Friščić, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 9640-9643 (2010); M. J. Cliffe, C. Mottillo, R. S. Stein, D. -K. Bučarb, and T. Friščić, *Chem. Sci.* **3**, 2495 (2012).
 - 20) S. Tanaka, T. Nagaoka, A. Yasuyoshi, Y. Hasegawa, and J. F. M. Denayer, *Cryst. Growth Des.* **18**, 274 (2018).
 - 21) S. Tanaka, T. Shimada, K. Fujita, Y. Miyake, K. Kida, K. Yogo, J. F. M. Denayer, M. Sugita, and T. Takewaki, *J. Membr. Sci.* **472**, 29 (2014).
 - 22) S. Tanaka, K. Okubo, K. Kida, M. Sugita, and T. Takewaki, *J. Membr. Sci.* **544**, 306 (2017).
 - 23) Z. Ni, and R. I. Masel, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12394 (2006).
 - 24) W. -J. Son, J. Kim, J. Kim, and W. -S. Ahn, *Chem. Commun.* 6336 (2008).
 - 25) D. -A. Yang, H. -Y. Cho, J. Kim, S. -T. Yang, and W. -S. Ahn, *Energy Environ. Sci.* **5**, 6465 (2012).
 - 26) A. M. Joaristi, J. Juan-Alcañiz, P. Serra-Crespo, F. Kapteijn, and J. Gascon, *Cryst. Growth Des.* **12**, 3489 (2012).
 - 27) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science* **341**, 974 (2013).
 - 28) S. Tanaka, and R. Miyashita, *ACS Omega* **2**, 6437 (2017).



田中 俊輔
 関西大学 環境都市工学部
 エネルギー・環境工学科
 博士（工学）

2005 年 大阪大学大学院基礎工学研究科修了
 同年 Purdue University 博士研究員
 2006 年 日本学術振興会特別研究員 (PD) (関西大学)
 2007 年 関西大学エネルギー・環境工学科助教
 2012 年 同准教授
 2014 年 Vrije Universiteit Brussel 客員研究員

大学院生研究奨励賞受賞研究報告

ソフト多孔性錯体の粒子サイズ・形状制御と自由エネルギー解析に立脚した特異的吸着挙動の精密制御

Flow synthesis of soft porous crystal with controlled particle size and shape, and free energy analysis of adsorption-induced structural transition

大阪府立大学大学院工学研究科
物質・化学系専攻化学工学分野
Department of Chemical Engineering,
Osaka Prefecture University

大崎 修司
Ohsaki Shuji

1. はじめに

ソフト多孔性結晶 (Soft porous crystal; SPC) と称される新規多孔性材料が注目を浴びている¹⁾。SPC とは、金属イオンと有機配位子からなる多孔性配位錯体 (Metal-Organic Frameworks; MOFs もしくは Porous Coordination Polymers; PCPs) の一種であり、サイズの揃ったナノ細孔が規則性に配列した結晶構造と大きな比表面積を有する。SPC の最大の特徴は、結晶性を維持しながら構造が大きく変化することで、特異な吸着挙動 (ゲート吸着) を示すことである。ゲート吸着とは、低圧部では無孔性のために吸着量がほぼゼロにも関わらず、ある圧力 (ゲート圧) において多孔性の構造へと構造転移し、急激に吸着量が増加する吸着挙動である。他の多孔性材料には見られない吸着挙動であり、ガス貯蔵や分離だけでなく、センサーへの応用も期待されている。しかしながら、その実現のためには、ゲート吸着挙動のメカニズムの制御・予測が求められる。近年、ゲート吸着挙動が粒子サイズに依存して変化することが報告され²⁾、SPC の粒子サイズによるゲート吸着の制御手法が期待されている。そこで、本研究では、SPC の一種である Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8, $[\text{Zn}(\text{MIM})_2]_n$, MIM = 2-methylimidazole)³⁾を対象に、粒子サイズ・形状制御を可能とする粒子合成手法を確立と、自由エネルギー解析を用いて ZIF-8 が示すゲート吸着挙動の粒子サイズ依存性の予測を試みた。

2. 研究方法

2.1 対象物質と粒子合成方法

ZIF-8 は亜鉛イオンと 2-メチルイミダゾールからなり、有機配位子の回転に起因する構造柔軟性を示す (Fig. 1)。ZIF-8 粒子のサイズ・形状によるゲート吸着制御には単分散粒子の合成が必要となるため、粒子合成時には、高い混合性能を有する中心衝突型マイクロリアクタ⁴⁾を用いた。原料である 2-メチルイミダゾール (HMIM) と $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ の水溶液をそれぞれシリリングポンプによって送液し、中心衝突型マイクロリアクタで混合した。混合液は採取後 1 時間静置した。得られた粒子はメタノールで洗浄した後に SEM 観察、および吸着等温線測定によって解析した。混合後の原料濃度比 ($R = [\text{HMIM}]_{\text{mix}}/[\text{Zn}^{2+}]_{\text{mix}}$)、混合後 Zn 濃度 ($[\text{Zn}^{2+}]_{\text{mix}}$) および反応温度が粒子サイズ・形状、および吸着特性に与える影響を検討した。

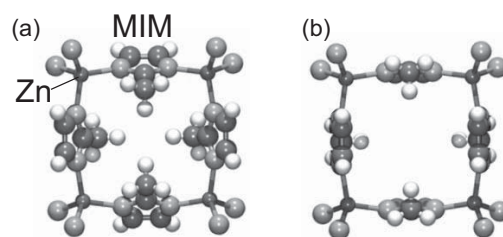


Fig. 1. ZIF-8 の構成要素と構造柔軟性
(a)構造転移前、(b)構造転移後

2.2 分子シミュレーションと自由エネルギー解析

ZIF-8 粒子における表面の存在が吸着挙動に及ぼす効果を検討するため、ZIF-8 結晶の上下に気相領域を有するシミュレーションセル (ナノ粒子モデル, Fig. 2 a) を構築した。気相領域は上下にそれぞれ 3.5 nm とし、ZIF-8 結晶層の厚み (粒子幅) を $L = 9.6, 7.2, 4.8$ nm とした。ZIF-8 の結晶構造には、単結晶 X 線構造解析による原子座標 (リンカー回転角: θ_{MIM} ,

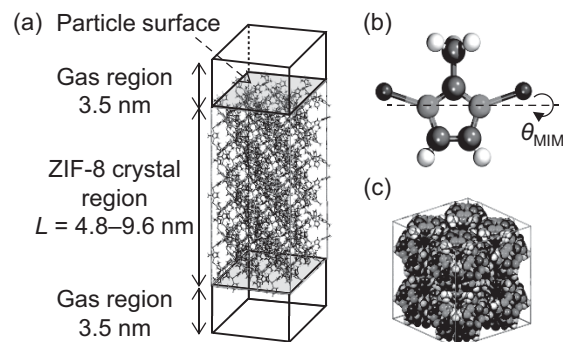


Fig. 2 シミュレーションセル
(a)ナノ粒子モデル、(b)、 θ_{MIM} の定義(c)バルクモデル

Fig. 2b)を用い⁵⁾、 $\theta_{\text{MIM}} = 0 - 30^\circ$ の範囲で予めリンカーを回転させた種々の構造を構築した。さらに、ナノ粒子モデルとの比較として、気相領域を設定せず無限に大きな粒子を想定したバルクモデル (Fig. 2c) を構築した。異なるリンカー回転角に固定した構造への吸着等温線の計算には、grand canonical Monte Carlo 法を用い、分子間相互作用には Lennard-Jones ポテンシャルを設定した (Ar-Ar: $\sigma_{\text{ff}} = 0.34 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{ff}}/k = 119.8 \text{ K}$, Ar-ZIF-8: modified UFF⁶⁾)。また、リンカー回転角 θ_{MIM} 、化学ポテンシャル μ における系の自由エネルギーは以下のように計算した。

$$\Omega(\mu, \theta_{\text{MIM}}) = -\int_{-\infty}^{\mu} N(\mu, \theta_{\text{MIM}}) d\mu + F_{\text{host}}(\theta_{\text{MIM}}) \quad (1)$$

N は吸着量であり、吸着シミュレーションの結果を用いた。 $F_{\text{host}}(\theta_{\text{MIM}})$ は ZIF-8 骨格のポテンシャルエネルギーであると近似し、既往の研究結果を利用した⁶⁾。

3. 結果と考察

3.1 ZIF-8 粒子の粒子サイズ・形状制御とゲート吸着挙動

$R = 60$ 、 $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{mix}} = 25 \text{ mM}$ 、室温の条件下においてマイクロリアクタを用いて合成した粒子の SEM 画像を Fig. 3a に示す。SEM 画像を解析したところ粒子サイズは $351 \pm 43 \text{ nm}$ であった。また、同条件下においてバッチ式で合成した ZIF-8 粒子 (Fig. 3b) の粒子サイズは $346 \pm 94 \text{ nm}$ であり、マイクロリアクタを用いた方がより狭い粒度分布をもつことが分かった。これは、マイクロリアクタの迅速かつ均一な混合によって、混合時に核生成が瞬時に起こり、その後は粒子成長のみが進行したためと考えられる。

異なる $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{mix}}$ における粒子サイズと R との関係をもとめたものを Fig. 4a に示す。 R の増加に伴い粒子サイズが減少していることが分かる。この傾向は、どの $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{mix}}$ でも同様であり、さらに、 $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{mix}}$ の値が大きいくほど粒子サイズが小さくなることが分かる。これは、 R または $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{mix}}$ が高くなると、混合時に過飽和度が高くなり、核生成過程においてより多くの小さい核が生成したためと考えられる。また、 $R = 60$ 、

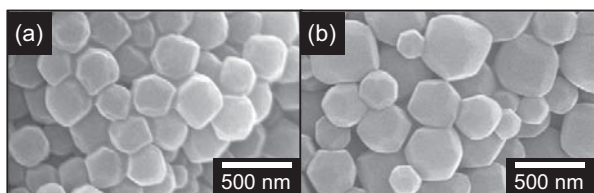


Fig. 3 異なる反応器で合成した ZIF-8 粒子
(a)マイクロリアクタ (b)バッチ式リアクタ

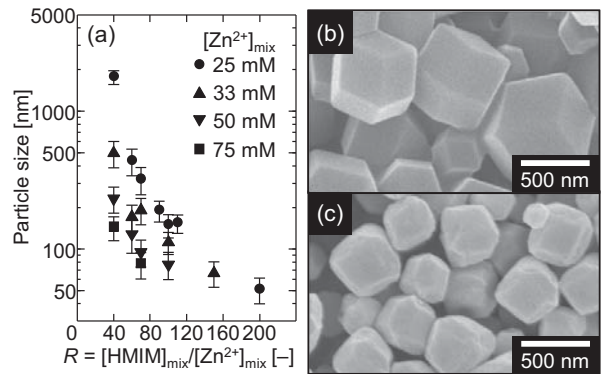


Fig. 4 (a)異なる $[\text{Zn}^{2+}]_{\text{mix}}$ における粒子サイズと R との関係
異なる温度で合成した ZIF-8 粒子(a)60℃(b)5℃

$[\text{Zn}^{2+}]_{\text{mix}} = 25 \text{ mM}$ の条件下で、異なる反応温度で合成を行い、得られた粒子の SEM 像を Fig. 4b, c に示す。得られた粒子の形状に注目すると、60℃ では菱形の面のみを有する菱形十二面体 (Fig. 4b) である一方で、5℃ でははっきりとした面ではないものの立方体の辺が削れた形状 (Fig. 4c) であり、25℃ では正方形と六角形の面を有する切稜立方体 (Fig. 3b) であると判断できる。また、収率はそれぞれ 0.95, 0.90, 0.94 と同程度であることから、成長過程の途中ではなく、その温度での「最終」形状であると考えられる。

異なる粒子サイズ・形状の ZIF-8 粒子の吸着特性を調べるため、 N_2 吸着等温線 (77 K) を測定した。得られた典型的な等温線 (粒子サイズ: 584 nm、形状: 菱形十二面体) の結果を Fig. 5a に示す。低相対圧部で見られる急激な吸着量増加は ZIF-8 の持つマイクロ孔へのマイクロポアフィリングである。相対圧 10^{-2} 付近においてステップ状の吸着量増加が見られ、この特異

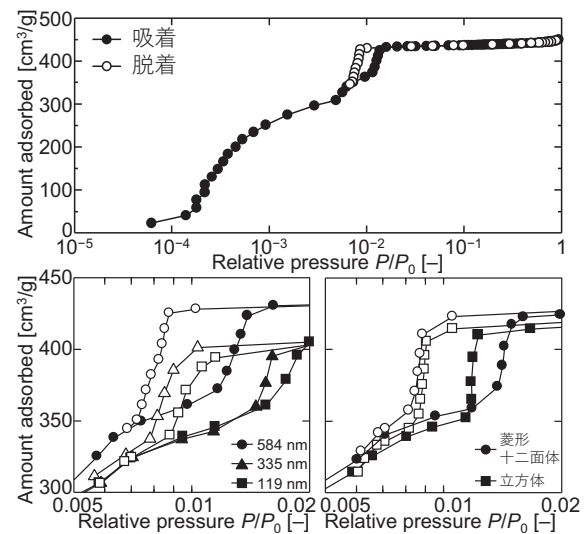


Fig. 5 (a)ZIF-8 への N_2 吸着等温線 (77 K)
(b)粒子サイズ、(c)形状がゲート吸着におよぼす影響

的な吸着量増加は、ZIF-8 の MIM リンカーの回転に起因するゲート吸着である。Fig. 5b は、粒子形状は同じ（菱形十二面体）で異なる粒子サイズ（584, 335, 119 nm）が示す吸着等温線の相対圧 5×10^{-3} から 2×10^{-2} の範囲を拡大したものである。粒子サイズの減少に伴いゲート吸着・脱着圧は、高圧側へとシフトしていることが分かる。また、Fig. 5c に示すように粒子形状もゲート吸着挙動に影響を及ぼす。ゲート脱着圧はほぼ同程度であるが、菱形十二面体が示すゲート吸着圧は立方体のものより高圧であり、ヒステリシス幅が増大していることが分かる。

以上のように、粒子サイズ・形状によるゲート吸着挙動の制御可能性を示唆する結果が得られた。濃度や反応温度といった合成条件を変更するというプロセスによる本手法は、簡便なゲート吸着挙動の制御手法として期待できる。

3.2 自由エネルギー解析に基づくゲート吸着挙動の予測

異なる粒子幅（ $L=4.8, 7.2, 9.6$ nm）の ZIF-8 ナノ粒子モデルに対する Ar 吸着シミュレーション（87 K）を行い、得られた吸着等温線とバルクモデルを用いて得られた等温線を比較した結果を Fig. 6 に示す。全体的な傾向として、吸着量は相対圧が 10^{-3} 付近で急激に増加したのち、緩やかに増加することが分かる。また、バルクモデルとナノ粒子モデルの等温線を比較すると、低相対圧でのナノ粒子モデルの吸着量はバルクモデルよりも少なく、相対圧 0.1 付近で吸着量が逆転していることが分かる。なお、ナノ粒子モデルでは、まず結晶中心部への吸着が起こり、その後に表面近傍部に、最後に粒子表面上という順で吸着が進行しており、バルクモデルに比べ、特に粒子表面近傍部の吸着挙動が異なることをスナップショットから確認している。この表面近傍部の吸着について吸着 Ar 密度分布を計算することで定量的に評価すると、Ar 密度が減

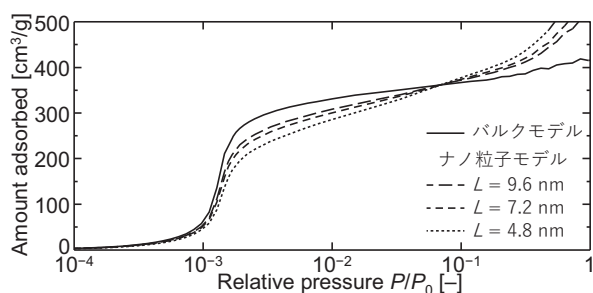


Fig. 6 ZIF-8 への Ar 吸着シミュレーション結果

少している範囲は、粒子表面から 1.0 nm であることが分かった。興味深いことに、ナノ粒子モデルの粒子幅を変化させても Ar 密度が減少する範囲は 1.0 nm であり、1.0 nm の表面近傍部は粒子幅に依存しない。表面近傍部においてポテンシャルエネルギーが減少する領域は粒子幅ではなく、表面からの距離に依存するため、表面近傍部の領域の幅は粒子サイズに依存しないと考えられる。さらに、粒子幅の影響に着目すると、 L が小さくなるにつれて 10^{-3} から 10^{-1} の圧力領域において吸着量が減少し、高相対圧領域では吸着量が増加していることが分かる。これは、 L が小さくなるにつれて表面近傍部の影響が強調されたためと考えられる。

以上の分子シミュレーション結果を用いて、任意の粒子サイズの ZIF-8 が示す吸着等温線を推算するモデルを構築した。その上で、推算した等温線を用いた自由エネルギー解析によるゲート圧の予測を試みた。提案するモデルでは、ある粒子サイズ d の ZIF-8 粒子の吸着量（ $N_{\text{particle}}(\mu, \theta_{\text{MIM}}, d)$ ）を式（2）より推算した。

$$N_{\text{particle}}(\mu, \theta_{\text{MIM}}, d) = \alpha_b N_{\text{bulk}}(\mu, \theta_{\text{MIM}}) + [1 - \alpha_b] N_{\text{surface}}(\mu, \theta_{\text{MIM}}) \quad (2)$$

$N_{\text{bulk}}(\mu, \theta_{\text{MIM}})$ 、 $N_{\text{surface}}(\mu, \theta_{\text{MIM}})$ はそれぞれ結晶中心部と表面近傍部の吸着量であり、 α_b は粒子に占める結晶中心部の割合である。結晶中心部への吸着量はバルクモデルへの吸着量と同程度であったため、 $N_{\text{bulk}}(\mu, \theta_{\text{MIM}})$ はバルクモデルに対する Ar シミュレーション結果を用いた。 $N_{\text{surface}}(\mu, \theta_{\text{MIM}})$ はナノ粒子モデルにおける表面近傍部（1.0 nm）への吸着等温線を用いた。表面近傍部の幅は粒子サイズに依らず一定であることを考慮し、かつ、粒子を球形と仮定すると、 α_b は以下のように表される。

$$\alpha_b = \frac{(d - 2.0)^3}{d^3} \quad (3)$$

種々のリンカー回転角における Ar 吸着等温線を推算し、それぞれの等温線を積分して式（1）から $\theta_{\text{MIM}} = 0^\circ$ を基準とする系の自由エネルギー変化を求めた。このとき、 ΔF_{host} は粒子サイズに依存しないと仮定した。得られた系の自由エネルギー変化のプロファイルから、活性化エネルギーが 0.48 kT/MIM リンカー⁶⁾ となるガス圧力をゲート吸着圧とし、熱力学的平衡転移が起こるガス圧力をゲート脱着圧とした。以上の解析を各粒子サイズで行い、ゲート吸着・脱着圧の粒子サイズ依存性を予測した結果を Fig. 7 に示す。予測したゲート圧は、サブミクロンサイズの ZIF-8 粒子が

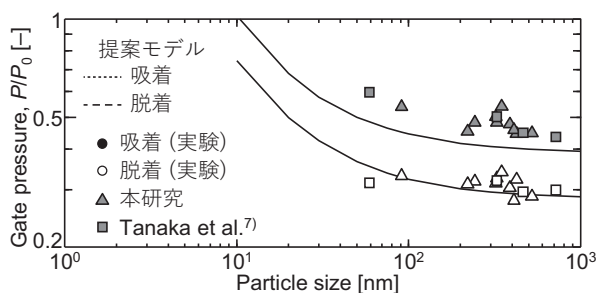


Fig. 7 自由エネルギー解析に基づくゲート吸着／脱着圧の予測結果と実験結果との比較

示すゲート圧の実測結果と概ね一致していることが分かる。表面近傍部の幅はたった1.0 nmであり、その領域における吸着量の減少はわずかであるものの、吸着等温線の積分値に与える影響は大きく、その結果、ゲート吸着挙動が変化したと考えられる。以上の結果は、表面近傍部における吸着量の減少がゲート吸着・脱着圧を変化させる大きな要因であることを示唆している。また、分子シミュレーションを援用した自由エネルギー解析を用いることでZIF-8が示すゲート吸着・脱着圧の予測が可能であることを明らかにした。

4. おわりに

本研究では粒子サイズ・形状を制御可能なZIF-8粒子合成手法を確立し、得られたZIF-8が示すゲート吸着挙動は粒子サイズ・形状に依存することを明らかにした⁸⁾。さらに、自由エネルギー解析によりゲート吸着挙動の発現メカニズムの解明および粒子サイズ依存性の予測に成功した⁹⁾。自由エネルギー解析に基づき所望の機能性を発現するZIF-8粒子の設計指針を決定し、実際の粒子合成までを行うことを可能とする包括的なZIF-8粒子合成モデルであるといえる。今後は、確立した合成手法および自由エネルギー解析に立脚したゲート吸着挙動の予測モデルが他のSPCへ適用可能であるか検証を行う予定である。

謝辞

本研究を行うにあたり、御指導を賜りました、京都大学大学院工学研究科宮原稔教授、田中秀樹准教授、渡邊哲講師に厚く御礼申し上げます。また、京都大学工学部学生であった高田健斗君に多大なご協力を頂きましたこと、感謝申し上げます。なお、本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費(No. 15J08218)の助成のもと行われました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。

[参考文献]

- 1) A. Kondo, H. Noguchi, L. Carlucci, D. M. Proserpio, G. Ciani, H. Kajiro, T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12362 (2007).
- 2) Y. Sakata, S. Furukawa, M. Kondo, K. Hirai, N. Horike, Y. Takashima, H. Uehara, N. Louvain, M. Meilikhov, T. Tsuruoka, S. Isoda, W. Kosaka, O. Sakata, S. Kitagawa, *Science* **339**, 193 (2013).
- 3) K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 10186 (2006).
- 4) H. Nagasawa, N. Aoki, K. Mae, *Chem. Eng. Technol.* **28**, 324 (2005).
- 5) S. A. Moggach, T. D. Bennett, A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **48**, 7087 (2009).
- 6) H. Tanaka, S. Ohsaki, S. Hiraide, D. Yamamoto, S. Watanabe, M. T. Miyahara, *J. Phys. Chem. C* **118**, 8445 (2014).
- 7) S. Tanaka, K. Fujita, Y. Miyake, M. Miyamoto, Y. Hasegawa, T. Makino, S. Van der Perre, J. Cousin Saint Remi, T. Van Assche, G. V. Baron, J. F. M. Denayer, *J. Phys. Chem. C* **119**, 28430 (2015).
- 8) S. Watanabe, S. Ohsaki, T. Hanafusa, K. Takada, H. Tanaka, K. Mae, M. T. Miyahara, *Chem. Eng. J.* **313**, 724 (2017).
- 9) S. Ohsaki, S. Watanabe, H. Tanaka, M. T. Miyahara, *J. Phys. Chem. C* **121**, 20366 (2017).



大崎 修司

大阪府立大学大学院工学研究科
助教

2015年4月 日本学術振興会特別研究員(DC2)
2017年3月 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻博士後期課程修了博士(工学)
2017年4月 大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻化学工学分野助教
現在に至る

極低温 He-TPD 測定による細孔表面ラフネスの同定法開発

Evaluation of surface roughness on the pore wall by the cryogenic He-TPD measurements

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻
Department of Chemical Engineering,
Kyoto University

平塚 龍将
Tatsumasa Hiratsuka

1. はじめに

ナノ多孔体やナノ材料は比表面積の大きさゆえに表面の物性が支配的であり、表面原子が生み出すラフネスによって、その表面物性は大きく左右される。例えば規則ナノ多孔体の触媒能や、その表面への金属触媒ナノ粒子の担持性能は、表面ラフネスの程度に顕著に依存することから、触媒材料の開発において表面構造の定量的評価は必要不可欠と言える。しかし、ガス吸着等温線測定のみによってその表面ラフネスを評価することは困難であり、有効な解析手法は未だ確立されていない。そこで本研究では、極低温における吸着分子の昇温脱離 (temperature programmed desorption: TPD) 測定を可能とする極低温物理吸着 TPD 装置を開発し、表面ラフネスがもたらす吸着エネルギー分布 (adsorption energy distribution: AED) を解析することで、表面ラフネスを評価する新規手法の開発を目的とした。また、AED 測定装置の開発、および実測に先駆けて、測定に用いるべき最適なプローブ原子、および表面ラフネスと AED との関係を明らかにすべく、計算機上に構築した種々の表面ラフネスを有する Atomistic シリカ表面モデルを用いて吸着シミュレーションを行った。

2. 研究方法

2.1 分子シミュレーション

MCM-41 に代表される規則シリカ多孔体モデルの構築^{1)~3)}と同様の方法により、つまり、Fig.1 のようなランプ波状の電子密度分布 (幅 Δ が表面ラフネス

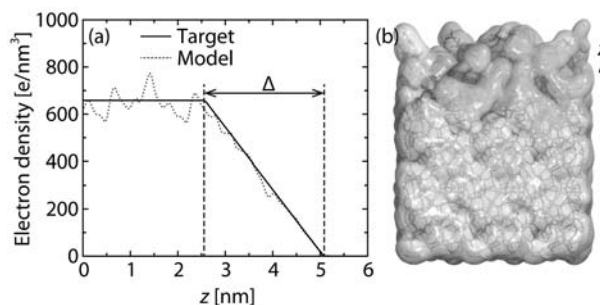


Fig.1 (a)ランプ波状電子密度分布 (b)構築した Atomistic シリカ表面モデル ($\Delta=2.5$ nm)

の程度に相当)を再現するように、アモルファスシリカブロック表面の Si および O 原子をランダムに取り除くことで、表面ラフネスを有する Atomistic シリカ表面モデルを構築した。得られたシリカ表面モデルに対し、グランドカノニカルモンテカルロ (GCMC) 法による吸着シミュレーションを行った。プローブ原子には、Lennard-Jones Xe ($\sigma_{ff}=0.426$ nm、 $\epsilon_{ff}/k_B=214.0$ K)、Ar ($\sigma_{ff}=0.341$ nm、 $\epsilon_{ff}/k_B=119.8$ K)、Ne ($\sigma_{ff}=0.275$ nm、 $\epsilon_{ff}/k_B=35.80$ K)、He ($\sigma_{ff}=0.256$ nm、 $\epsilon_{ff}/k_B=10.22$ K) を用いた。ただし、極低温下における Ne および He 吸着については、量子効果を無視することができない。そこで、原子の位置不確定性を、バネで結ばれたビーズからなるポリマーリングによって表現する Feynman の経路積分法 (path integral: PI)⁴⁾を GCMC シミュレーションに適用した⁵⁾。ポリマーリングのビーズ個数は、原子の質量や温度、つまりは量子効果の強さに依存し、本研究では別途の計算により Ne : 64 個、He : 128 個と求めた。

2.2 吸着等温線測定

容量法ガス吸着装置 (BelsorpMax、MicrotracBEL) によってメソポーラスシリカ MCM-41C16 (50 mg) の Ne 吸着等温線を温度 27、30、33、36 K において測定し、得られた吸着等温線に対してクラウジウス・クラペイロン式を適用することで、等量吸着熱 Q_{st} を算出した。

2.3 極低温物理吸着 TPD 測定

極低温物理吸着 TPD 装置 (Fig.2) を開発し、以下の要領にて TPD カーブの測定を行った。①サンプルセルに一定量の Ne ガスを導入し、沸点温度において吸着させる。②さらにサンプルセルを冷却することで全てのガスを吸着させた後、一定速度で昇温し、ガスを脱離させる。③四重極質量分析計 (QMS) によ

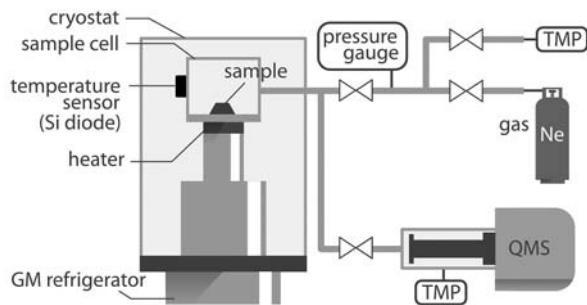


Fig. 2 TPD-MS 装置概要

り脱離ガスを計測する。

3. 結果と考察

3.1 最適プローブ分子の決定

$\Delta = 2.5$ nm のシリカ表面モデルに対して Xe (165 K)、Ar (87.3 K)、Ne (27.0 K)、He (4.20 K) の吸着シミュレーションを行った結果を Fig. 3 に示す (相対圧 $P/P_0 = 0.2$)。原子サイズの小さい Ne および He は、Xe や Ar よりも表面ラフネスの深部にまで吸着していることから、より微細な表面構造を検知可能であり、プローブ原子として有望であると考えられる。Ne と He を比較すると、その吸着量は Ne の方が He よりも多い。これは、Ne よりも質量の小さな He では量子効果が大きく、その有効原子径が増大していることが原因と考えられる。PI-GCMC により得られるポリマーリングの平均慣性半径 $\langle R_{Gy} \rangle$ (原子の位置不確定性を表す) を比較すると、Ne: $\langle R_{Gy} \rangle = 0.013$ nm、He: $\langle R_{Gy} \rangle = 0.056$ nm となり、He は Ne の約 4 倍の位置不確定性を持つことが分かった。この $\langle R_{Gy} \rangle$ により各原子の有効原子径 ($\sigma_H + 2 \langle R_{Gy} \rangle$) を求めると、Ne: 0.301 nm、He: 0.368 nm となった。このことから、低温下では量子効果によって He と Ne の大小関係が逆転し、Ne が最も小さな希ガス原子として振る舞うことが明らかとなった (なお、 $\langle R_{Gy} \rangle$ は分子間相互作用に依存するため、表面ラフネスの深部における He の有効原子径は Ar よりも小さい)。

本研究奨励賞応募時には、単に電子数が少ない He が最も小さな希ガス原子であり、AED 測定のプロープとして最適と考えていたが、以上の検討により、量

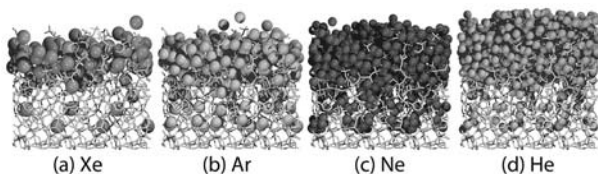


Fig. 3 Atomistic シリカ表面モデルに対する各希ガス原子の吸着挙動 ($P/P_0 = 0.2$, 原子の大きさは $LJ \sigma_H$)

子効果を厳密に加味した場合、Ne が最も小さな希ガスとして振る舞うことが明らかとなった。これにより、本研究タイトルとは異なるが、以後 Ne を吸着ガスとした検討を行った。

3.2 表面ラフネスと AED との相関関係

$\Delta = 0, 0.5, 1.0$ nm の各表面ラフネスを有するシリカ表面モデルを構築し、吸着 Ne が固体表面から受ける相互作用を計算 (27.0 K, $P/P_0 = 0.2$) することで、各モデルの AED を求めた。スナップショット、および得られた AED を Fig. 4 に示す。Fig. 4d より、 Δ の値が大きくなるに従って、強い相互作用を受ける Ne の個数が多くなっていることがわかる。これは、 $\Delta = 0$ nm では、シリカ表面上にのみ Ne が存在しているのに対し (Fig. 4a)、 $\Delta = 0.5$ nm から 1.0 nm へと表面ラフネスが大きくなるに従って、シリカ内部にまで Ne が吸着するためと考えられる (Fig. 4b および 4c)。このように、表面ラフネスと AED との間には明らかな相関関係が存在し、AED を表面ラフネスの評価指標とするという本研究のコンセプトの妥当性を確認することができた。

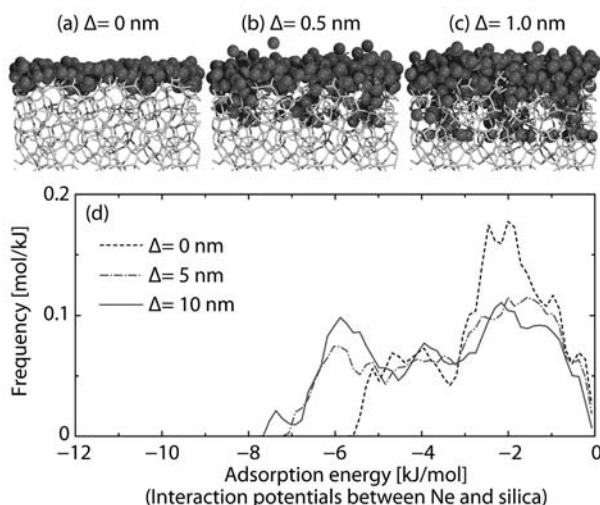


Fig. 4 種々の Δ を有する Atomistic シリカ表面モデルに対する (a-c) Ne 吸着挙動 (27 K, $P/P_0 = 0.2$) および (d) AED

3.3 極低温物理吸着 TPD

MCM-41C16 (0.1 mg) をサンプルとする Ne の TPD カーブ (昇温速度 $0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ K/min) を測定したところ、昇温速度に応じて脱離ピークの温度が異なる TPD カーブが得られた (Fig. 5)。これらの TPD カーブに対して、脱離速度 $v(t)$ を与える Polanyi-Wigner 式⁶⁾

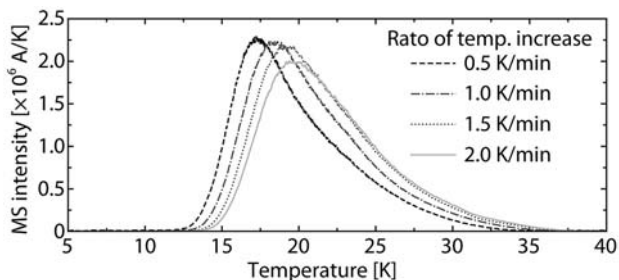


Fig. 5 MCM-41C16 に対する Ne-TPD 測定結果 (TPD カーブ)

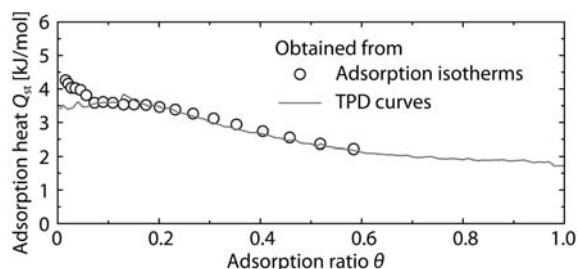


Fig. 6 吸着等温線のクラジウス-クラペイロン式による解析および TPD カーブの Polanyi-Wigner 式による解析から得られた吸着熱 Q_{st} の吸着率 θ 依存性

$$v(t) = -\frac{d\theta}{dt} = f(\theta) \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (1)$$

を適用し、速度解析を行った。ここで、 θ は単分子層吸着量を基準とした吸着率、 $f(\theta)$ は θ に依存するものであり、 E_d は吸着熱 Q_{st} (脱離エネルギー) に対応する。ただし、本式はある温度 T において、吸着質は対応する 1 種類の吸着サイトのみから脱離する—つまり、その吸着サイトよりも低いエネルギーをもつ吸着サイトでは脱離が完了しており、より高いエネルギーをもつ吸着サイトでは脱離が生じない—と仮定している。(1) 式に基づいて、 θ が等しい場合の $v(t)$ をアレニウスプロットし、各 θ における Q_{st} を算出したところ、Fig. 6 のような結果が得られた。吸着等温線測定から得られた Q_{st} (2.2 節) と良好に一致しており、本手法の妥当性を確認することができた。ここで、吸着等温線測定 (27、30、33、36 K) では、多くのサンプル量 (50 mg) と多大な測定時間 (約 4 日) を要したのに対し、TPD 測定では、少量のサンプル (0.1 mg) にて、簡便かつ迅速 (約 12 h) に Q_{st} を評価することが可能であった。

Bogillo らによると、TPD カーブから脱離エネルギー分布を算出することができる⁷⁾。但し、この手法は化学吸着系を対象としており、吸着質同士の相互作用が固体表面との化学結合のエネルギーに比べて非常に小さいために、 $f(\theta) = A_d\theta$ (A_d : 定数) と仮定している。一方、本研究では固体表面への吸着力が弱い物

理吸着系を対象としているため、吸着質同士の相互作用を無視することができず、 $f(\theta)$ を上記のように取り扱うことができない。そこで、 $f(\theta)$ の関数形を特定せず、アレニウスプロットにより算出することで、本手法を物理吸着系に適用することを可能とした。これにより得られた AED を Fig. 7 に示す。まず、AED の低エネルギー側は液体 Ne の蒸発熱 ΔH_{vap} (1.73 kJ/mol) に良く一致している。これは、吸着分子が表面ラフネス部を埋め、かつ、単分子吸着層を形成した後の吸着熱が ΔH_{vap} にほぼ等しい値を取るべき事実と合致している。また、図中の破線は、直径 3.2 nm のスムーズな細孔壁を持つ Cylinder 型シリカ細孔モデル⁸⁾ (図中左上) について GCMC 法により計算された Ne の吸着エネルギー (2.64 kJ/mol) である。実測された AED は、破線よりもさらに高エネルギー側に分布をもっており、MCM-41C16 の細孔壁表面にはラフネスが存在することを示唆している。つまり、この部分に対して分子シミュレーションを援用することで、細孔表面ラフネスの分子論的描像が可能となることが期待される。

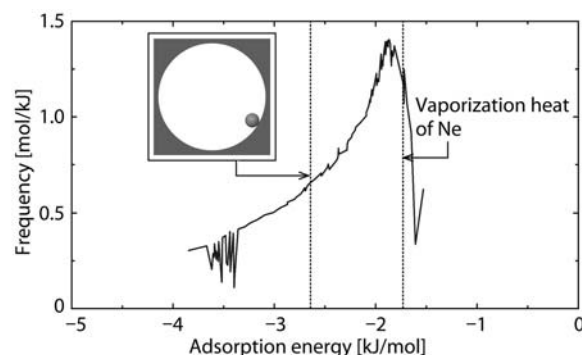


Fig. 7 MCM-41C16 に対する Ne の実測 AED

4. おわりに

本研究では、量子効果を考慮した PI-GCMC シミュレーションにより、低温条件下では、Ne が最小の非極性プローブ原子となるべきことを初めて見出した。また、種々の表面ラフネスを有するシリカ表面モデルを構築し、その表面ラフネスと AED との相関関係を明らかにすることで、AED を表面ラフネスの評価指標とする本手法のコンセプトの妥当性を示すことができた。そして、極低温物理吸着 TPD 装置を開発することで、少量のサンプルによる迅速かつ簡便な吸着熱と AED の測定を可能とし、これに基づいて表面ラフネスの定性的な評価が可能であることを明らかとした。今後は、本測定手法により得られた AED を再現する

Atomistic モデルを構築し、細孔表面ラフネスの物理構造を特定することで、細孔表面ラフネスの定量的評価法の確立を目指していく予定である。

謝辞

本研究テーマに対し平成 27 年度日本吸着学会大学院生研究奨励賞を頂きました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。また、本研究を行うにあたり、御指導を賜りました、京都大学大学院工学研究科宮原稔教授、田中秀樹准教授に厚く御礼申し上げます。さらに、京都大学大学院工学研究科修士課程学生であった高田健斗君に多大なご協力を頂きましたこと、感謝申し上げます。なお、本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費（No. 14 J 01101）の助成のもと行われました。感謝申し上げます。

[参考文献]

- 1) H. Tanaka, T. Hiratsuka, N. Nishiyama, K. Mori, and M. T. Miyahara, *Adsorption* **19**, 631 (2013)
- 2) T. Hiratsuka, H. Tanaka, and M. T. Miyahara, *J. Chem. Phys.* **144**, 164705 (2016)
- 3) T. Hiratsuka, H. Tanaka, and M. T. Miyahara, *ACS Nano* **11**, 269 (2017)
- 4) D. M. Ceperley, *Rev. Mod. Phys.* **67**, 279 (1995)
- 5) Q. Wang and K. Johnson, *Mol. Phys.* **95**, 299 (1998)
- 6) P. Kowalczyk, K. Kaneko, A. P. Terzyk, H. Tanaka, H. Kanoh, and P. A. Gauden, *J. Colloid Interface Sci.* **291**, 334 (2005)
- 7) V. I. Bogillo and V. P. Shkilev, *J. Therm. Anal.* **55**, 483 (1999)
- 8) G. J. Tjatjopoulos, D. L. Feke, and J. A. Mann, *J. Phys. Chem.* **121**, 26877 (1988)



平塚 龍将
京都大学大学院工学研究科化学工
学専攻
特定助教

2017 年 3 月 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻博士後期課程修了、博士（工学）

2014 年 4 月 - 2017 年 3 月 日本学術振興会特別研究員 DC 1

2017 年 4 月 京都大学大学院工学研究科 特定助教

会 告

第 32 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

共 催：大阪大学総合学術博物館

会 期：平成 30 年 11 月 8 日(木)、9 日(金)

会 場：大阪大学豊中キャンパス（大阪府豊中市待兼山町）

交通アクセス（<http://www.osaka-u.ac.jp/ja/access/accessmap.html#map01>）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します。大阪市内または大阪北部が便利です。

講演会場：基礎工学国際棟 シグマホール（口頭発表）

ホワイエおよびセミナー室（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（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。

発表申込締切：平成 30 年 9 月 7 日(金)

要旨原稿締切：平成 30 年 9 月 28 日(金)

参加予約締切：平成 30 年 9 月 28 日(金)

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 には対応していません。）

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：gakkai32

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_2018.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 8 日(木) 大阪大学・豊中キャンパス 豊中福利会館（予定）

（詳細は講演会場にてご案内します。）

参加登録費：・予約登録（9 月 28 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29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28日締切) 一般6,000円、学生3,000円

・当日参加 (9月29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：学会 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：・池田泉州銀行 【支店名】石橋支店 【店番号】102

【預金種目】普通預金 【口座番号】224017

【口座名義人】上田 貴洋 (ウエダ タカヒロ)

実行委員会 (問い合わせ・連絡先)：

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-13

大阪大学総合学術博物館 上田 貴洋

E-mail: adsorption32@gmail.com、TEL：06-6850-5778、FAX：06-6850-6720

※協賛学会については、ホームページを確認してください。

第28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。吸着関連の研究に携わる学生の皆様には、諸先輩だけでなく他大学の学生と交流を深めるよい機会です。シンポジウムは、依頼講演と有志の若手研究者によるショートプレゼンテーションから構成されます。依頼講演では、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。岐阜の厳しい残暑に負けない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。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：2018年9月10日(月)～9月11日(火)

会 場：長良川スポーツプラザ (岐阜県岐阜市)

<http://www.nagara-sportsplaza.jp/>

スケジュール (予定)：

9月10日(月)

13:30 集合

・基礎技術講習 岡山大学 黒田泰重 名誉教授

・研究トピック講演 千葉大学 大場友則 准教授

・研究トピック講演 関西大学 田中俊輔 准教授

・若手有志発表

＜懇親会＞

9月11日(火)

・基礎技術講習 京都大学 宮原 稔 教授

・若手有志発表

12:30 (予定) 解散

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

定 員 : 30 名

宿泊は、基本的に男女別の相部屋です。個室をご希望の場合はご相談ください。

若手研究発表 : 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。学会ではありませんので、研究成果だけでなく、行き当たっている問題や解釈の難しい結果など、自由に発表・議論していただいて結構です。発表時間はディスカッションを含めて 20~30 分程度を予定しています。なお、発表者につきましては、参加者からの発表希望をもとに実行委員長が決定いたしますのでご了承ください。

参加申込方法 : 以下の参加者情報 1~8 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長宛に Email でお申し込みください。

参加者情報 :

1. 氏名 (ふりがな)
2. 所属 (学生の方は研究室名まで記載)
3. 学年 (学生のみ)
4. 若手研究発表希望の有無
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 20~30 代・40 代・50 以上 (該当するものを残してください)

参加申込締切 : 7 月 31 日(火)

問い合わせ先 : 実行委員長 森貞 真太郎 (佐賀大学) Email: morisada@cc.saga-u.ac.jp

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

8th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST-8)

Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST) は吸着分野に携わる研究者や技術者等が自由に議論や意見交換ができるプラットフォームを提供すべく 1997 年より 3 年毎に環太平洋地域で開催されております。第 8 回目となる今回は札幌での開催となり、木更津で開催された第 1 回目の会議以来 21 年ぶりの日

本での開催となります。口頭発表セッション、ポスター発表セッションに加え、北海道の地元料理や地酒を楽しみながら各国の参加者との交流を深めることができる懇親会、Excursion 等のイベントも予定しております。奮ってのご参加をよろしくお願いします。

日 時：2018 年 9 月 3 日(月)～9 月 6 日(木)

Welcome Reception 9 月 3 日(月)

口頭発表・ポスター発表 9 月 4 日(火)～9 月 6 日(木)午前

懇親会 9 月 5 日(水)

Excursion 9 月 6 日(木)午後（余市蒸留所見学、小樽散策後サッポロビール園で夕食）

会 場：北海道大学フロンティア応用科学棟（2014 年研究発表会開催会場）

共 催：北海道大学フロンティア化学教育研究センター
日本吸着学会

参加費：一般 Early Bird 60,000 円、Regular 70,000 円、On-site 75,000 円

（Welcome Reception、Banquet、Excursion 込み）

学生 Early Bird 30,000 円、Regular 35,000 円、On-site 40,000 円

（Welcome Reception、Banquet 込み）

Accompanying Person 20,000 円

（Welcome Reception、Banquet、Excursion 込み）

Excursion 10,000 円（学生用）

参加申込：参加登録締切（Early Bird）6 月 30 日(土)、参加登録締切 7 月 31 日(火)

HP：http://www.knt.co.jp/ec/2018/pbast8/

問い合わせ先：向井紳（PBAST-8 Chair）pbast8@gmail.com

関連学会のお知らせ

「初心者のための吸着材評価の基礎講習 2018」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、株式会社島津製作所の協力のもと、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「初心者のための基礎講習」を企画いたしました。2018年度につきましては、吸脱着現象解析のための汎用分析技術としてFT-IRとGCの基礎を内容に加え、以下の通り開催します。奮ってご参加ください。

主 催：日本吸着学会

日 時：2018年5月30日(水)

会 場：株式会社島津製作所 本社
(京都市中京区西ノ京桑原町1)

スケジュール：

<講習会>

- 09:00－ 受付開始
- 09:30－09:40 開催の挨拶
- 09:40－10:45 吸着の基礎講習（ガス吸着の原理から比表面積）
- 10:55－12:00 吸着の基礎講習（細孔分布）
- 12:00－12:50 昼食（お弁当）
- 12:50－14:00 ソフトを用いての比表面積・細孔分布の解析
- 14:00－15:40 分析工場見学、ガス吸着装置の見学他
- 15:40－15:50 休憩
- 15:50－16:20 FTIRの基礎とアプリケーション
- 16:20－17:00 GCの基礎とアプリケーション
- 17:00－17:05 閉会の挨拶

<意見交換会>

- 17:15－19:00 情報交換や個別質問等を承るための時間を設けます。
(島津メディカルプラザ1F：レストラン AMI)

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・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「初心者のための吸着材評価の基礎講習 2018」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。その際振込先をご連絡致しますので、事前に参加費をお振込み下さい。

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。

なお、5 月 25 日以降のキャンセルは不可とさせていただきますので、よろしくお願いいたします。

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 25 日(金)

申込・問合せ先：初心者のための吸着材評価の基礎講習 2018 世話人

余語克則（RITE）、遠藤 明（産業技術総合研究所）

E-mail：kisokoshu@j-ad.org

アクセス：

◎地下鉄東西線 西大路御池駅 4 番出口より 南へ徒歩 3 分

◎阪急京都線 西院駅より 北へ徒歩 10 分

◎JR 京都駅より

地下鉄：

市営地下鉄烏丸線「京都駅」より国際会館方面に乗車、「烏丸御池駅」にて下車し、同東西線太秦天神川方面に乗り換え、「西大路御池駅」下車 4 番出口より南へ徒歩 3 分。

市バス：

京都駅烏丸中央口北側のバス乗り場より「205 系統：西ノ京円町・金閣寺道ゆき」または「26 系統：宇多野・山越ゆき」に乗車。「西大路三条」で下車後、三条通りを西へ徒歩 3 分（北側）京都駅からの所要時間約 35 分。

タクシー：

京都駅烏丸中央口または八条口から乗車し、「西大路三条の島津製作所本社へ」と仰ってください。所要時間約 20 分。

◎京福西大路三条駅より 西へ徒歩 3 分



(注：お車でのお越しの場合は、近くの駐車場をご利用いただきたくよろしくお願いします。)

最新の情報はホームページにてご確認ください。

<http://www.j-ad.org/>

14th International Chitin and Chitosan Conference (14th ICCC) & 12th Asia-Pacific Chitin and Chitosan Symposium (12th APCCS) Joint with 32ⁿ Japanese Society for Chitin and Chitosan Conference

主 催：日本キチン・キトサン学会（共催、協賛、後援）

会 期：2018 年 8 月 27 日(月)～ 8 月 30 日(木)

会 場：関西大学第 4 学舎 4 号館 [吹田市山手町 3 - 3 - 35]

[交通] 阪急千里線「関大前」駅より徒歩 10 分

予稿原稿締切：4 月 30 日(月)

参加登録予約申込締切：7 月 31 日(火)

* この日以降、参加登録費は当日扱いになります。

発表申込方法：下記 HP よりお申し込みください。

参加登録費：会員 予約 40,000 円、当日 45,000 円、

一般 予約 45,000 円、当日 50,000 円、

学生 20,000 円

申込先・問合先：564-8680 吹田市山手町 3 - 3 - 35 関西大学化学生命工学部

田村研究室内 14thICCC/12thAPCCS 事務局

電話 (06) 6368-0871 FAX (06) 6330-3770

E-mail: iccc.apccs2018@gmail.com

URL: <http://www.apccs2018.org/index.html>

触媒学会第 29 回キャタリシススクール

主 催：一般社団法人触媒学会

共催（予定、順不同）：カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン、島津製作所、ダッソー・システムズ・バ
イオビア、日本電子、日本分光、日立ハイテクノロジーズ、マイクロトラック・ベル、島津サイエンス東日本株
式会社、リガク

協賛（予定、順不同）：日本化学会、高分子学会、化学工学会、電気化学会、石油学会、自動車技術会、日本機械
学会、有機合成化学協会、日本表面科学会、色材協会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、日本吸着学
会、日本膜学会、粉体工学会、ゼオライト学会

会 期：平成 30 年 6 月 20 日(水)～22 日(金)

会 場：スクーリングは東京大学（浅野キャンパス）武田先端知ビル

参加申込締切：5 月 11 日(金)締切（定員（60 名）になり次第期日より前に締切ることがあります）

6 月 20 日(水)

1. キャタリシススクールへようこそ（産総研）濱川聡校長
2. 吸着と反応速度（東北大）富重圭一先生
3. キャラクターゼーション：担持金属触媒（岩手大）白井誠之先生
4. 触媒反応工学（静岡大）福原長寿先生
5. 触媒調製（千葉大）佐藤智司先生

6 月 21 日(木)

触媒研究室でのキャラクターゼーション実習（共催分析機器メーカー（大学研究室を一部含む）での分析実習）

6 月 22 日(金)

1. 酸化触媒（東工大）山中一郎先生
2. 触媒劣化（成蹊大）里川重夫先生
3. 工業触媒（アイシーラボ）室井高城先生
4. 環境触媒（東京大）小倉賢先生
5. キャラクターゼーション：固体酸・塩基触媒（東工大）野村淳子先生
6. 実用触媒の開発（東京農工大）山松節男先生

卒業式・卒業証書授与

参加費：40,000 円（主催／協賛学協会会員）、50,000 円（一般）、20,000 円（学生）

参加せずテキスト販売のみの場合は 10,000 円

申込方法：触媒学会 Web（<http://www.shokubai.org/general/CatSchool2018/index.html>）

より申込書をダウンロードし、下記へメールにてお送り下さい。

問合せ・申込先：鎌田慶吾（第 29 回キャタリシススクール運営委員長）

FAX：045-924-5338、E-mail：kamata.k.ac@m.titech.ac.jp

〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259 R 3 - 6 東京工業大学フロンティア材料研究所

第 37 回溶媒抽出討論会のご案内

主 催：日本溶媒抽出学会

日 時：平成 30 年 11 月 26 日(月)、27 日(火)

場 所：同志社大学今出川校地烏丸キャンパス志高館

〒602-8580 京都市上京区烏丸通上立売上る相国寺門前町 647-20

<http://www.doshisha.ac.jp/information/campus/imadegawa/overview.html>

発表形式：口頭発表、ポスター発表

参加費：予約 会員・協賛学会員 6,000 円、学生 1,000 円、会員外 7,000 円

当日 会員・協賛学会員 7,000 円、学生 2,000 円、会員外 8,000 円

要旨集のみ 6,000 円

情報交換会：日時 平成 30 年 11 月 26 日(月)

場所 フレンチレストラン ウィル

(同志社大学今出川校地室町キャンパス寒梅館 7 階)

講演申込受付：平成 30 年 7 月 23 日(月)～9 月 21 日(金)

講演要旨受付：平成 30 年 9 月 25 日(火)～10 月 26 日(金)

参加予約受付締切：平成 30 年 10 月 26 日(金)

問合せ先：実行委員長 松本道明 (同志社大学)

E-mail mmatsumo@mail.doshisha.ac.jp

電話 0774-65-6655

FAX 0774-65-6655

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 30 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
MHI ソリューションテクノロジーズ株式会社	
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
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	株式会社島津製作所
株式会社西部技研	大陽日酸株式会社
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
ニチアス株式会社	フタムラ化学株式会社
富士シリシア化学株式会社	マイクロトラック・ベル株式会社
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 松本 明彦（豊橋技術科学大学）

委 員 伊藤 博光（豊橋技術科学大学）

大場 友則（千葉大学）

上村 佳大（産業技術総合研究所）

近藤 篤（東京農工大学）

瀬戸山徳彦（株式会社 豊田中央研究所）

田中 秀樹（京都大学）

飛驒野龍也（太陽日酸株式会社）

山根 康之（大阪ガスケミカル株式会社）

（五十音順）

Adsorption News Vol.32 No.1 (2018) 通巻 No.124 2018 年 4 月 30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 伊藤 博光（豊橋技術科学大学）

Tel : 0532-44-6815 Fax : 0532-44-6929 E-mail : hiro_ito@ens.tut.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 Akihiko MATSUMOTO

Graduate School of Engineering, Toyohashi University of Technology

1-1, Hibarigaoka Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, JAPAN

Tel : +81-53-244-6811 E-mail : aki@ens.tut.ac.jp

Editor

Hiromitsu ITO, Toyohashi University of Technology

Tel : +81-53-244-6815 E-mail: hiro_ito@ens.tut.ac.jp

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