# **Adsorption News**

## Vol. 32, No. 3 (Octorber 2018)

通巻 No.126

目 次
○巻頭言2 「PBAST-8を終え(?)て」      向井 紳
○第 32 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ 3
○第 32 回日本吸着学会研究発表会プログラム 4
○第 28 回吸着シンポジウム(吸着夏の学校)報告10
<ul> <li>〇フロントライン</li></ul>
○関連学会のお知らせ
〇訂正
○維持会員一覧31

## 日本吸着学会 The Japan Society on Adsorption



## PBAST-8を終え(?)て



北海道大学大学院工学研究院 · 応用化学部門 向井 紳

8<sup>th</sup> Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST-8) が9月3日から、北海 道大学のフロンティア応用科学研究棟で開催された。 当初4日間の予定であったが、残念ながら9月6日に 起きた北海道胆振東部地震により最終日のイベントを 全てキャンセルせざるを得ない状況となってしまった。 地震により影響を受けた皆様、特に発表がキャンセル となった参加者に深くお詫び申し上げたい。

PBAST は 1997 年に木更津市で初めて開催され、 それから3年毎に環太平洋地区の主要国で開催されて いる。8回目となる今回は、日本での2度目の会議と なるが、21年の間に本会議の国際的なプレゼンスは 確実に向上し、14ヶ国から147名の方に参加いただ くことができた。その半数以上が海外からであり、環 太平洋地区以外からの参加者も実に1割にも上った。

会議の Plenary Lecture は本会議の設立に大きく貢 献をされた金子克美先生(信州大学、第1回会議チェ ア)、Duong D. Do 先生(クイーンズランド大学、第 2回会議チェア)そして Chang-Ha Lee 先生(ヨンセ イ大学、第3回会議チェア)にお願いした。また Keynote Lecture は Keith E. Gubbins 先生(ノースカ ロライナ州立大学)、Suresh Bhatia 先生(クイーンズ ランド大学)、Krista S. Walton 先生(ジョージア工科 大学)、Yousheng Tao 先生(中国科学院)そして田 中秀樹先生(京都大学)に依頼した。残念ながら地震 により Lee 先生と Bhatia 先生のご講演をキャンセル せざるを得なかったが、他の先生方からは吸着の基礎 から最新の応用事例に亘る、充実した一連のご講演を いただくことができた。一般の発表では口頭発表51 件、ポスター発表 60 件を予定していたが、残念なが ら地震により6件の口頭発表がキャンセルとなった。

札幌は学会の開催地として人気があり、筆者も毎年 国内会議1件、国際会議1件くらいのペースで会議開 催のお手伝いをしてきた。主催に関しては2014年の 日本吸着学会研究発表会での経験があったが、国際会 議の実行委員長を務めるのは今回が初めてであり、準 備を始めた当初からいろいろとプレッシャーを感じた。 特に国際化の進展により拡がる多様性に関しては気を 遣った。ウェルカムレセプション、懇親会での食事内 容は勿論であるが、発表の順番一つに関しても国によ り考え方が大きく異なり、よかれと思って取った行動 が裏目に出たことも多々あった。皆様のご協力のおか げで何とか開催に漕ぎつき、会議はひとまず順調に進 んだが、最後の日に地震が発生してしまった。地震と は縁遠い地域からの参加者は非常に不安な時を過ごし たと思われるが、停電で身動きが取れず、ケアがほと んどできなかったことをお詫びしたい。皆様に楽しん でいただこうと計画したエクスカーションも中止と なったこともあり、筆者は未だに PBAST-8 が終わっ たということを実感できないでいる。ダイバーシ ティーマネージメントだけでなく、リスクマネージメ ントも非常に重要であることを痛感させられた会議で あった。

次回の PBAST は 2021 年にマレーシア科学大学の Fee-Yee Yeoh 先生を実行委員長にマレーシアのクチ ン市において開催される予定である。マレーシアで初 めての開催となるため、日本からの積極的な参加とサ ポートをお願いしたい。

#### 氏名 向井 紳

所属 北海道大学大学院工学研究院応用化学部門 教授

谷歴	1991年3月	<b>京都大学大学院上学研究科化学</b>
		工学専攻修士課程修了
	1992年6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中途退学
	1992年7月	京都大学工学部化学工学科助手
	1996年4月	京都大学大学院工学研究科化学
		工学専攻助手
	2000年12月	京都大学大学院工学研究科化学
		工学専攻助教授
	2006年4月	北海道大学大学院工学研究科有
		機プロセス工学専攻教授
	2010年4月	北海道大学大学院工学研究院有
		機プロセス工学部門教授
	2015年6月	北海道大学大学院工学研究院応
		用化学部門教授

## 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(〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町1-1)
   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)

懇親会:11月8日(ホ)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**:・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:・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願います。
- 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32回日本吸着学会研究発表会プログラム

## ●第1日目 平成 30 年 11 月 8 日休) ■

8:50 受付開始

### 9:20-10:20 口頭発表

## [座長 飯山 拓 (信州大)]

- 1-01 低圧下における吸着平衡についての考察と高精度等温線測定(産総研)○平出 翔太郎、下村 真理江、吉田 将之、遠藤 明
- 1-02 吸着等温線の不確かさ評価とモンテカルロ法による試算 (産総研)○水野 耕平、田中 秀幸、吉田 将之、桜井 博
- 1-03 量子分子シミュレーションによる微細構造解析に最適な希ガスプローブ原子の探索 (京大院工)○平塚 龍将、田中 秀樹、宮原 稔

#### 10:20-11:30 口頭発表

## [座長 遠藤 明(産総研)]

- 1-04 定常流と振動流の共存場における水蒸気吸着速度 (東京農工大)○藤木 淳平、中山 政行、上田 祐樹、秋澤 淳
- 1-05 炭素源の異なる規則性メソポーラスカーボンの水蒸気吸着等温線による親・疎水性の評価 (横浜国大院工)○稲垣 怜史、平野 燿子、居場 嘉樹、窪田 好浩

#### 1A-1 招待講演 奨励賞受賞講演

炭素表面および細孔内への水蒸気吸着に関する基礎的研究 (徳島大院理工) 堀河 俊英

11:30-12:40 昼食(理事・評議員会)

## 12:40-14:00 ポスター発表

### 14:00-15:00 口頭発表

### [座長 大久保 貴広 (岡山大)]

1-06 多孔性材料の細孔分布解析における適切な吸着ガスと解析理論の選択

(マイクロトラックベル㈱、京都大院工)○重岡 俊裕、船橋 太一、仲井 和之、田中 秀樹、宮原 稔 1-07 シリンダー状細孔に対する窒素吸着ヒステリシスを使った細孔径解析

(岡山理大理) 〇森重 國光

1-08 CNT に適した № ガス吸着基準物質
 (産総研) ○小橋 和文、中島 秀朗、森本 崇宏、岡崎 俊也

## 15:00-16:00 口頭発表

## [座長 松田 亮太郎 (名古屋大)]

1-09 グラフェンにみるゴースト表面効果
 (信州大環境エネルギー研) Fernando Vallejos-Burgos、〇Katsumi Kaneko

- 1-10 炭素表面の微細構造変化に基づく吸着熱挙動の考察 (長大院工、マイクロトラックベル㈱、信大環エネ研)○瓜田 幸幾、瓜田 千春、荒木 卓也、堀尾 佳史、 吉田 将之、Fernando Vallejos-Burgos、森口 勇
- 1-11 ZnOのCO₂吸着における表面化学構造の影響
   (豊技大院工、資生堂グローバルイノベーションセンター)○後呂 有哉、伊藤 博光、松本 明彦、 吉川 徳信

### 16:00-17:00 口頭発表

## [座長 稲垣 怜史 (横浜国大)]

- 1-12 疎水化活性炭の浄水器用途への展開 (大阪ガスケミカル㈱)○秋山 穣慈
- 1-13 向流移動層型 PSA の設計法
   ((一社)吸着の研究舎)○広瀬 勉
- 1-14 環境測定用捕集剤における有機溶剤脱着率とその決定
   (労働者健康安全機構)○安彦 泰進
- 17:00-18:00 日本吸着学会総会 奨励賞・技術賞授与式
- 18:15-20:00 懇親会

## 

## 9:00-10:20 口頭発表

## [座長 児玉 昭雄(金沢大)]

2-15 カーボンナノリングのガス吸着挙動におけるリングサイズ依存性

(名大院理·ERATO) ○坂本 裕俊、尾崎 仁亮、福島 知宏、伊丹 健一郎

- 2-16 カーボンナノ空間での動的な水の分子ホッピングおよび共同的クラスター会合
   (豊技大院工)○伊藤 博光、Fernando Vallejos-Burgos、小野 勇次、吉元 政嗣、二村 竜祐、金子 克美、 飯山 拓、松本 明彦
- 2-17 ナノスケールイオン溶媒和構造と輸送特性の解明
   (千葉大) Sharif Md Khan、Sharifa Faraezi、Vitaly V. Chaban、Argyrios Karatantos、Qiong Cai、
   ○大場 友則
- 2-18 細孔ジオメトリがイオン液体の超イオン状態に与える影響
   (信大環エネ研)〇二村 竜祐、飯山 拓、Patrice Simon、Mathieu Salanne、Mark J. Biggs、Yury Gogotsi、
   金子 克美

## 10:20-11:40 口頭発表

### [座長 大場 友則 (千葉大)]

- 2-19 カーボンナノ細孔内での超高圧効果を利用した1,2-シクロヘキサンジオールの常圧合成 (信大環エネ研)○古瀬 あゆみ、二村 竜祐、金子 克美
- 2-20 ナノシートを利用した高表面積 Mg-Al 複合酸化物の合成 (北大院総化)○田中 怜、岩村 振一郎、荻野 勲、向井 紳
- 2-21 VLP-CVD による細孔構造の異なる多孔質炭素への TiO₂ ナノ粒子の担持と光触媒への応用 (北大院工)○岩村 振一郎、本橋 翔大、向井 紳

2-22 光触媒性チタンアパタイト粒子を用いた混合タンパク質水溶液からの タンパク質選択的分解性に関する研究(2) (大阪教育大、(株)富士通研究所)○神鳥和彦、和田浩幸、若村正人

11:40-12:50 昼食(運営委員会·Adsorption News 編集委員会)

## 12:50-14:10 口頭発表

## [座長 加藤 雅裕(徳島大)]

- 2-23 凝集剤添加による鉄担持汚泥炭の製造とアンモニア吸着能の検証 (福岡大院工)○福永 健司、佐野 彰、加藤 貴史
- 2-24 プルシアンブルー型多孔性配位高分子によるアンモニア吸着(産総研、関東化学㈱)○高橋 顕、杉山 泰、野田 恵子、高崎 幹大、川本 徹
- 2-25 Continuous Phenol Adsorption Using Carbon Gel Monoliths with Introduced Straight Macropores (北大院工、道総研工試) 高橋 和也、吉田 誠一郎、〇Kasama Urkasame、岩村 振一郎、荻野 勲、 向井 紳
- 2-26 鋳型分子媒介処理による MEL 型ゼオライトの構造再組織化 (産総研) 劉 傑、○王 正明、日吉 範人、小菅 勝典

## 14:10-15:30 口頭発表

### [座長 伊藤 博光 (豊橋技科大)]

2-27 MFI型ゼオライト特有のサイト上で創出された Co の新奇な酸素活性化能: [Co<sup>m</sup>O<sub>2</sub>]\*形成サイトの局所構 造解析

(岡山大院自然) ○豆成 優樹、織田 晃、大久保 貴広、黒田 泰重

- 2-28 フェロシアン化アルミニウムによる高レベル放射性廃液からの白金族元素及びモリブデンの吸着分離 (東工大先導原子力研、名大院工)○稲葉 優介、斎藤 慧太、三島 理愛、針貝 美樹、竹下 健二、 渡邊 真太、尾上 順
- 2-29 パラジウムを高速除去する Dual Pore メタルスカベンジャーシリカゲルの動的吸着性能と構造 (㈱ディーピーエス) ○宮本 利一、白 鴻志
- 2-30 含浸吸着材を用いた Sr(II)とY(III)の吸着・分離挙動に関する研究 (東北大)○金 聖潤、川村 太冴、伊藤 辰也

## 15:30-16:30 口頭発表

#### [座長 近藤 篤 (東京農工大)]

2-31 多孔性配位錯体 ELM-12 が示す構造変形過程の直接測定

(京大院工) ○渡邉 哲、竹本 格、宮原 稔

2-32 ELM-11 および ELM-12 による選択的酸素吸収

(千葉大院融合) ○小山 良一、都甲 真利、上代 洋、加納 博文

2-33 柔軟性ナノポーラス金属錯体の構造相転移に伴う競争的混合ガス吸着特性 (名大院工)〇日下 心平、堀 彰宏、松田 亮太郎

## ポスター発表(基礎工学国際棟1階 ホワイエ・セミナー室)

- P-01 各種機能性材料の吸着等温線不確かさの挙動解析 (産総研)○水野 耕平、田中 秀幸、吉田 将之、桜井 博 P-02 吸着熱の有効な制御のための PCM 内包吸着材の設計と理論的考察 (東京大) 〇崔 智慧、吉江 建一、小倉 賢 P-03 アルゴン・メタン混合ガス中スパッタリングで形成した炭素薄膜の表面特性 (産総研) ○園田 勉、中尾 節男 P-04 多孔性炭素電極の EDLC 特性への電解液の影響 (長崎大院工) 〇片倉 葵、瓜田 幸幾、森口 勇 P-05 SnS₂・カーボン複合体の充放電特性に与えるナノ空間の影響 (長崎大院工) 〇田川 光帆、瓜田 幸幾、森口 勇 P-06 単層 CNT の細孔内に吸着した臭化物およびヨウ化物イオンの状態解析 (岡山大院自然科学) ○平野 由莉、大久保 貴広、黒田 泰重 P-07 ミクロ孔性炭素材料に対する硝酸イオンの吸着能に与えるカチオンの効果 (岡山大院自然科学) 〇中安 博基、大久保 貴広、黒田 泰重 P-08 アセナフテンを炭素源とした規則性メソポーラスカーボンの細孔構造および表面性状の評価 (横浜国大院工) ○平野 燿子、居場 嘉樹、窪田 好浩、稲垣 怜史 P-09 含窒素規則性メソポーラスカーボンの水蒸気吸着特性 (横浜国大院理工) 〇居場 嘉樹、平野 燿子、窪田 好浩、稲垣 怜史 P-10 カーボン表面の含窒素官能基への水蒸気吸着モデルの密度汎関数計算 (東京農工大) ○藤木 淳平 P-11 GCMC 法を用いたスリット型炭素細孔へのピリダジン、ピリミジン、ピラジンの吸着シミュレーション (東京電機大院) 〇村上 太一、類家 正稔 P-12 活性炭素繊維への環状エーテル分子吸着における吸着等温線・吸着熱測定 (東京電機大院) ○坂口 尚冴、類家 正稔 P-13 SWCNTs-アルコール吸着系のX線散乱を用いた分子集団構造の検討 (信大院総理工、信大理) ○岩下 浩章、飯山 拓 P-14 水蒸気賦活による活性炭ミクロ細孔構造変化 (信大院総医理工、信大環エネ研) 〇吉川靖矩、金子克美、手嶋勝弥 P-15 分子篩炭素を用いたプロピレン/プロパン分離 (大阪ガスケミカル、京大院工) ○山根 康之、田中 秀樹、田村 英晃、阿部 益宏、小嶋 夏子、宮原 稔 P-16 高収率・高比表面積を指向した竹活性炭の製造 (大阪技術研) ○岩崎 訓、長谷川 貴洋 P-17 活性炭が有する特性が2価金属イオン吸着に与える影響 (徳島大院理工) 〇黒木 彩加、堀河 俊英、外輪 健一郎 P-18 異なる炭素粒子への Ar および N₂の吸着挙動 (徳島大院理工) ○髙島 尚希、堀河 俊英、外輪 健一郎 P-19 長期高温作用を受けたセメント硬化体のガス吸着特性
- (電中研)○蔵重 勲
- P-20 層状複水酸化物 (LDH) のアニオン吸着特性に及ぼすフッ素原子置換の影響 (信大環エネ研)○簾 智仁、林 文隆、手嶋 勝弥
- P-21 フライアッシュ由来新規K型ゼオライトの創製とPb<sup>2+</sup>吸着能 (近畿大薬)○小林 悠平、緒方 文彦、中村 武浩、川崎 直人

- P-22 粘土鉱物による網羅的イオンの吸着による伝導度の低減
  - (近畿大薬、上原成商事㈱、京滋興産㈱)○永橋 瑛梨、岩城 宇亮、緒方 文彦、中村 武浩、川﨑 直人
- P-23 Mn-Fe 系吸着剤を用いた As 拡散防止剤の開発(産総研・健康工学 RI) ○苑田 晃成
- P-24 セルロースナノファイバーを用いる階層型ゼオライトの合成と溶媒吸着 (産総研) 〇楊 丹妮、王 正明、遠藤 貴士
- P-25 機能性多孔質ガラスによる放射性セシウムの吸着及び固定化 (東工大先導原子力研)○原 卓飛、山下 健仁、針貝 美樹、稲葉 優介、竹下 健二
- P-26 メソポーラスシリカ細孔への非親和性分子の迅速な物質輸送 (豊技大院工)〇佐々木 祐太、伊藤 博光、松本 明彦
- P-27 メソポーラスシリカ細孔における速度論的な毛管凝縮の理解 (豊技大院工)○伊藤 博光、浅倉 啓介、荻野 智大、飯山 拓、松本 明彦
- P-28 Na-LSX 細孔内における CO₂分子のホッピング拡散に対する交換性カチオンの影響 (豊技大工)○尾崎 稜太、坂下 寛悟、伊藤 博光、松本 明彦
- P-29 GCMC 法による新型ゼオライト YNU-5の12 員環と8 員環ミクロ孔の識別 (横浜国立大、産総研、マイクロトラックベル)○稲垣 怜史、吉田 友香、中澤 直人、池田 拓史、 仲井 和之、窪田 好浩
- P-30 ゼオライト膜への水蒸気もしくはエタノールの吸着ならびに透過挙動を評価する装置の試作
   (徳島大院先端、徳島大院社会産業理工、マイクロトラックベル)○野村 実由、加藤 雅裕、霜田 直宏、
   杉山 茂、仲井 和之
- P-31 水蒸気吸脱着挙動の改善をめざしたシリコアルミノリン酸塩系ゼオライトの酸処理 (徳島大院先端、徳島大院社会産業理工)○青柳 皓太、加藤 雅裕、霜田 直宏、杉山 茂
- P-32 低濃度 CO₂吸着用ゼオライトの開発 (奈良先端大・RITE)○本多 弘樹、井谷 真、木下 朋大、余語 克則
- P-33 ゼオライトを鋳型とする近紫外励起ナノカーボン蛍光体の創製 (京大院工)〇白川 雅章、田中 秀樹、山根 康之、鈴木 陽加、宮原 稔
- P-34 細孔制御を目的とした異種配位子複合 ZIF の合成 (関西大)○今若 孝太、田中 俊輔
- P-35 ゲート効果を示す ELM-11 への低級炭化水素気体の吸着特性 (石巻専修大理工)○髙橋 秀典、菊池 尚子、山崎 達也
- P-36 光応答性ナノポーラス金属錯体を用いた酸素分子捕捉 (名大院工)〇藤村 真史、増田 彩花、清瀬 敦司、日下 心平、堀 彰宏、馬 運声、松田 亮太郎
- P-37 光増感作用を有する新規ナノポーラス金属錯体の合成と吸着評価 (名大院工)〇増田 彩花、藤村 真史、日下 心平、堀 彰宏、馬 運声、松田 亮太郎
- P-38 ナノポーラス金属錯体の光環化付加反応を用いた空間制御による吸着機能変換 (名大院工、WPI-ITbM)○清瀬 敦司、藤村 真史、土方 優、日下 心平、堀 彰宏、馬 運声、 松田 亮太郎
- P-39 配位不飽和金属サイトを有するナノポーラス金属錯体による希薄ガスの吸着除去 (名大院工、パナソニック株式会社)○米津 章、森田 将司、日下 心平、堀 彰宏、馬 運声、松田 亮太郎
- P-40 配位不飽和金属サイトを有する金属混合型ナノポーラス錯体の吸着特性 (名大院工、WPI-ITbM) ○原田 悠生、土方 優、日下 心平、堀 彰宏、馬 運声、松田 亮太郎
- P-41 フッ化アルキル鎖で充填されたナノ空間を有する金属錯体による酸素分離 (名大院工、WPI-ITbM)○伊藤 有優、日下 心平、堀 彰宏、馬 運声、土方 優、松田 亮太郎

- P-42 二次元ナノポーラス金属錯体の細孔径制御を用いた水素同位体の量子ふるい (名大院工)〇清水 定祐、日下 心平、堀 彰宏、馬 運声、松田 亮太郎
- P-43 極小空間を持つナノポーラス金属錯体に吸着された水素の核スピンダイナミクス(名大院工) 〇金島 奎太、清水 定祐、日下 心平、堀 彰宏、馬 運声、松田 亮太郎
- P-44 ナノポーラス金属錯体のガス吸着ダイナミクスの分光学的解析 (名大院工、東北大金研)○中嶋 康晃、日下 心平、高坂 亘、堀 彰宏、馬 運声、松田 亮太郎
- P-45 ジアゾ基を細孔表面に有するナノポーラス金属錯体の吸着特性評価 (名大院工)○中城 世宣、日下 心平、堀 彰宏、馬 運声、松田 亮太郎
- P-46 大きな細孔容量を有するナノポーラス金属錯体の水吸着と熱特性評価 (名大工、名大院工)〇小山 真衣、日下 心平、堀 彰宏、馬 運声、松田 亮太郎
- $P-47 \ \ \ Enrichment \ of \ a \ microbial \ consortium \ for \ selective \ degradation \ of \ lignin \ through \ N_2 \ nanobubble \ water \ addition$ 
  - (筑波大) 〇Yu Wei, Xiaojing Yang, Zhenya Zhang, Zhongfang Lei
- P-48 Effects of Ammonia, Sulfur, and Bicarbonate on production of Methane and Acid by Hydrogenotrophic methanogens

(筑波大) ○Xinlei Wen, Ye Liu, Zhenya Zhang, Zhongfang Lei

- P-49 Effect of nanobubble water on anaerobic co-digestion of Corn Straw and Pig Manure (筑波大) 〇Xueyi Cai, Di Wang, Zhenya Zhang, Zhongfang Lei
- P-50 Enhancement of phosphate adsorption capacity by Fe Modification of Natural Zeolite (筑波大) 〇Wang Liang, Zhang Nan, Zhenya Zhang, Zhongfang Lei
- $P-51 \ \ \, \text{Short chain fatty acids production from blast furnace gas under anaerobic conditions: effect of additional $H_2$, $p$H and inoculum pretreatment}$

(筑波大) 〇Mengjiao Tan, Ying Wang, Zhongfang Lei, Zhenya Zhang

- P-52 Effects of N<sub>2</sub>-Nanobubble water on anaerobic co-digestion of activated sludge and lignin (筑波大) 〇Jingmin Nie, Xiaojing Yang, Zhongfang Lei, Zhenya Zhang
- P-53 An Experimental Investigation of Hydrogen Production from Blast Furnace Gas by Anaerobic Sludge under Thermophilic Conditions

(筑波大) 〇Chenzhu Yin, Ying Wang, Zhenya Zhang, Zhongfang Lei, Kazuya Shimizu

P-54 ハイドロタルサイトを用いた反応性シリカの吸着 (工学院大) 〇山田 雄介、釜谷 美則



佐賀大学理工学部 森貞 真太郎

今年度の吸着シンポジウムは 2018 年 9 月 10 日~11 日に岐阜市の長良川スポーツプラザで開催されました。 本シンポジウムは、またの名を"吸着夏の学校"とい い、吸着分野で活躍する若手研究者の研究活動の活性 化と若手からベテランまで全ての参加者の相互の交流 を目的として、一泊二日の合宿形式で毎年夏に行われ ています。

今回のシンポジウムでは、講師の先生方を含め、参加者は総勢37名(うち学生19名)となり、当初予定の30名を大きく上回りました。多くの申し込みを頂いてうれしい半面、予約していた会議室に入りきるだろうかと気を揉みつつ、開催に向けて準備を進めておりました。そんな中、9月6日に北海道で大きな地震が発生し、札幌市を含む多くの地域が停電となり、交通機関もほとんどストップしてしまいました。ちょうどそのとき北海道大学で8th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology が開催されて

おり、本シンポジウムに参加予定のほとんどの先生方 や数名の学生さんがこの国際会議に参加されていまし た。大きな災害により交通機関の再開時期も不明なた め、多くの方が吸着シンポジウムに参加できなくなり、 シンポジウム自体の開催も難しいのではないだろうか と考えました。しかし、地震発生翌日の7日には飛行 機の運航が再開されたとニュースで報じられました (この復旧の早さには本当に驚きました)。そこで、 日本吸着学会会長の加納先生と運営委員長の児玉先生 (上記の国際会議に参加されてました) に開催の是非 をメールにて相談させていただいたところ、7日か8 日にはほとんどの参加者が帰路につけるだろうから、 予定通り開催すべきとのお返事をいただき、一安心し ました。お二人の先生方には大変な状況であったにも かかわらず、すぐにお返事していただき、誠にありが とうございました。

そのような中で開催にこぎつけた今回のシンポジウ



写真1 集合写真



写真2 会場の様子

ムは、基礎技術講習2件、研究トピック講演2件、若 手研究発表3件という構成で行われました。

## 基礎技術講習

「新奇な吸着・活性化場および物質創出場としてのゼ オライト」

(岡山大学)黒田 泰重 先生 「ナノ多孔体物理吸着の基礎と細孔評価から構造転移 MOFまで(いけるかな?)」

(京都大学)宮原 稔 先生

## 研究トピック講演

「ZIF-8 MOF の合成と応用」

(関西大学)田中 俊輔 先生 「制御されたカーボンナノ空隙を利用した特異な吸着 メカニズム」

(千葉大学)大場 友則 先生

## 若手研究発表

「磁場で誘起されるイオン液体の相転移現象」

(信州大学)大塚 隼人 氏 「チタニア-多孔質ガラスファイバクロス複合体の作 製および吸着特性の評価」

(東京理科大学)上田 涼也 氏 「コアシェル型ソフト多孔性錯体の創製とその特異な 吸着挙動の検討」

(京都大学)藤原 篤史 氏

例年に比べると発表件数が少ないと感じられるかも しれません。これは、「大御所の先生のお話をたっぷ りと聞きたい」というリクエストを頂いたため、2件 の基礎技術講習では100分のご講演をお願いしたから です。黒田先生と宮原先生には長時間のご講演をお引 き受けいただき、心より感謝申し上げます。また、研 究トピック講演を行っていただいた田中先生、大場先 生、および若手研究発表をしてくれました3名の学生 さんにも、この場を借りて御礼申し上げます。

開催前に気を揉んでいた会場の狭さの問題ですが、 机を数台撤去し、椅子を追加することで何とか全員を 押し込める(!)ことができました(写真2)。会場 である長良川スポーツプラザには120名収容の大会議 室もあるので、申込人数が多くなった時に会場の変更 を考えたのですが、既に予約が入っていたため、会議 室での強行となりました。参加者の皆様には、狭い中 でご不便をおかけして申し訳ございませんでした。し かし、何人かの参加者からは「通常の学会とは異なり、 話し手と聞き手の距離が近く、アットホームな雰囲気 で活発なディスカッションができたので良かった」、 「こういった夏の学校のような会は狭い会場の方がい い」とのご意見をいただきました。個人的にも、近い 距離で講演を聞き、ベテランの先生から学生さんまで 活発にディスカッションしている様子は、まさに"夏 の学校"といった感じで、大変雰囲気がいいように思 われました。他の参加者にもこのような雰囲気を気に 入った方がおられれば幸いです。

最後になりましたが、今回の吸着シンポジウムにご 参加いただいた皆様に改めて御礼申し上げます。また、 運営委員長の児玉先生、運営委員吸着夏の学校担当の 飯山先生、井上様、大久保先生、事務局の遠藤先生に は会の運営全般にわたり多大なご協力を頂きました。 心より感謝申し上げます。

## 吸着夏の学校を振り返って

## 千葉大学大学院融合理工学府先進理化学専攻 井 上 瑞 基

私が吸着夏の学校に参加するのは2回目であります。 最初の参加は昨年でした。そこでも多くのことを学ぶ ことができましたが、今回もより多くの知識と刺激を 享受することができました。

特に黒田先生の特別講演については大変興味を持ち ました。普段研究している分野は同じでも、切り口が 全く違うことに吸着の分野の奥深さを感じました。無 機化学を主としてさまざまな研究概要を知ることがで き、その一つ一つが私にとっては初めてのことでした ので、知識の幅が大きく広がったと思います。

また、二日目の宮原先生の講演で吸着について総復 習をさせていただきました。先生の人柄で場の雰囲気 がなお一層アットホームになり、それでいて本質を突 いた簡潔で的確な説明をされていて、講演中はただた だ聞き入ってしまいました。

最後に学生による発表がありました。ほぼ同じ年代 の人が立派に発表している姿を見聞し、大いに刺激を 受けました。日々の研究と勉学に勤しもうと切に思い ました。

そして吸着夏の学校恒例の懇親会では他大学の先生 や学生と有意義な時間を過ごすことができました。す ぐに皆打ち解け合うことができ、先生と学生が入り混 じってよい雰囲気ができていたと思います。私は将来 のことについて悩んでいるところだったのですが、そ こで先輩のお話や進路を伺うことができたのは貴重な 経験となりました。

吸着夏の学校で講演してくださった方々や準備に携 わった方々、懇親会等でお話をしてくださった方々、 さまざまな方に感謝の意を述べたいと思います。よい 経験をさせていただき、本当にありがとうございまし た。

## 2018 吸着シンポジウムを振り返って

## 早稲田大学先進理工学研究科

## 鈴木豪太

私は今回の吸着シンポジウムに聴講で参加させてい ただきました。何分にも勉強会というものに参加する のは今回が初めての身でして、どのような会か楽しみ にしつつ電車で向いました。会場である岐阜県の長良 川スポーツセンターに到着し、最初にそれぞれの研究 内容を添えての自己紹介を行った時点で、キーワード は吸着で統一されているといえど様々な題材を扱って いる方々が集まっていることを実感し、とてもワクワ クとして聴講に臨むことになりました。講演では普段 自分が扱っているゼオライト関連の話題以外にも、 MOF やカーボンナノ空隙といった様々な話題が取り 上げられ、初日昼から翌日の昼までただ聴講するのみ ならず鋭い指摘や素朴な疑問等々活発な議論がなされ る想像していた以上に濃く活気のある内容でした。普 段馴染みの無い題材の話について行くのがやっととい う場面も多くありましたが、新鮮で面白く、新しい視 点を得る事が出来たと感じています。懇親会や食事の 時間では非常にざっくばらんな雰囲気で他大学の学生 や先生方とお話しする機会が得られました。普段は研 究室では、狭い範囲の同僚としか会話しない事が増え ていたため、自分の知らない環境の話であったり、研 究の話や進路の話といった話題であったりと、新鮮な 気持ちになると共に研究に対するモチベーションや思 考の柔軟性が取り戻されていくように感じました。大 変貴重な機会をいただき、どうもありがとうございま した。



## ソフト多孔性錯体(ZIF-8)の 粒子径・形状制御と吸着特性評価

Synthesis and Characterization of Soft MOF Particles with Controlled Size and Shape

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

Satoshi Watanabe, Minoru T. Miyahara

## 1. はじめに

多孔性配位錯体 (Porous Coordination Polymers: PCPs もしくは Metal-Organic Frameworks; MOFs) は、金属イオンと有機配位子が配位結合することで自 己集合的に組み上がる多孔性結晶である<sup>1,2)</sup>。ナノ細孔 の規則性や大きな比表面積に加え、様々な金属イオン と有機配位子を組み合わせることで、高い構造設計性 を有するという特徴を持つ。これらの特徴に加え、 MOF のなかには、結晶性を維持しながら構造が大き く変化する構造柔軟性を有するものがあり、特異な吸 着挙動を示すことが知られている<sup>3</sup>。Soft MOF とも 呼ばれるこの多孔性錯体は、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 着量が増加するという特異的な吸着挙動を示す。他の 多孔性材料には見られないこの吸着挙動はゲート吸着 と呼ばれ、ガス貯蔵や分離だけでなく、センサーへの 応用も期待されるが、その実現のためには、ゲート吸 着挙動の制御が課題である。これまでに、Soft MOF を構成する金属イオンもしくは有機配位子を変更する ことでゲート吸着挙動が変化することが報告されてい るものの、その変化挙動は複雑で系統的な理解には 至っていない。一方で、Tanaka らは、Soft MOF の 1種である [Zn(ip)(bpy)](ip = isophthalate, bpy = 4,4'-bipyridine)をナノサイズ化すると、吸着等温線 と吸着速度がバルク結晶とは異なる挙動を示すことを 報告している<sup>4</sup>。さらに、Sakata らは[Cu<sub>2</sub>(bdc)<sub>2</sub>(bpy)]<sub>n</sub> (bdc = 1,4-benzenedicarboxvlate) を対象に、添加す る酢酸の濃度を変えることでナノメートルから数十マ イクロメートルの範囲で異なる粒子径の Soft MOF 粒



図1 ZIF-8の構造( $\theta_{inker}$ は2-MeIMリンカーの回転角度)

子を合成し、それらのゲート吸着挙動が粒子径に依存 して変化することを示した<sup>50</sup>。これらの結果は、Soft MOF が示すゲート吸着挙動の、粒子サイズによる制 御可能性を強く示唆するものである。MOF のナノ粒 子化は、ゲート吸着制御だけでなく、ドラッグデリバ リー、バイオイメージング、センサー、触媒、光学材 料などへの展開も期待されることから<sup>6-80</sup>、MOF の粒 径および形状制御手法の確立が強く求められている。

本研究では、Soft MOF の一種である Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8, [Zn(2-MeIM)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, 2-MeIM = 2-methylimidazole)<sup>9)</sup>に注目する。ZIF-8は、 亜鉛イオンに配位子(リンカー)である 2-MeIM が橋 架けした (図1a)、ソーダライト型の結晶構造を持 ち、その強い結合力から他の MOF に比べ高い熱およ び化学安定性を有する<sup>10,11)</sup>。さらに、2-MeIM リンカー の回転により細孔入口径が増大する(図1b)という 構造柔軟性を示すことから、ArやN2、O2に対してリ ンカーの回転に起因するゲート吸着が発現することが 報告されている<sup>12,13)</sup>。従来のZIF-8の合成法は、ジメ チルホルムアミドやメタノールを溶媒としたソルボ サーマル法<sup>10)</sup>が多く、このとき得られるのは数百µm 程度の大きな結晶であった。しかし、MOF のナノ粒 子化が注目されて以降、マイクロ波や超音波、界面活 性剤などの添加剤を利用することによる ZIF-8 の粒子 径および形状の変化手法が報告されている14-17)。これ らの多くは有機溶媒を用いた合成であるが、有機溶媒 を必要としない水系での合成も報告されている18.19)。 環境負荷を考えると水系での合成が望ましいが、この とき得られる粒子サイズ分布は広くなりやすく、粒子 サイズがゲート吸着に与える影響を詳細に検討するこ とは難しい。さらに、粒子サイズや形状を変化させる ために用いられる界面活性剤は、吸着特性に影響を与 え得るため、界面活性剤フリーな単分散 ZIF-8 粒子の 合成手法の確立が強く求められている。

一般にナノ粒子を合成するためには、高濃度条件や

添加剤を用いることによる大きい反応速度の条件下に おいて、高い過飽和状態に持ち込み、より多くの小さ な核を生成させることが望ましい。反応が速くなれば 混合および拡散の影響が顕著になるため、バッチ式反 応器を用いると、反応器内に原料濃度や温度のムラが 生じ、その結果、サイズ分布の広い粒子が得られやす く、かつ再現性が低くなる。従って、単分散なナノ粒 子合成には、完全混合を迅速に達成できる反応器が望 ましい。それを実現する有力なツールがマイクロリア クタである。筆者らはこれまで、K-M ミキサーと呼 ばれるマイクロリアクタを ZIF-8 粒子の合成に適用し、 濃度条件や反応温度が粒径と形状、および吸着特性に 与える影響への検討を通じて、単分散 ZIF-8 粒子合成 手法の確立を目指した研究を進めてきた<sup>20-20</sup>。本稿で は、これまでに得られた成果を紹介する。

### 2. マイクロリアクタの混合性能評価21,23)

我々が用いるマイクロリアクタは中心衝突型と呼ば れ、入口プレート、混合プレート、出口プレートの3 枚で構成される(図2)<sup>50</sup>。本リアクタは、送液され た2つの流体を混合させる2液混合タイプである。流 路幅は一番狭いところで100μmであり、サブミリ メートルスケールの流路を用いることで、混合性能と 処理量を両立させることを狙いとしている。送液され た2つの入口流体は、入口プレートでそれぞれ7本の 流路に分割され、混合プレートへと送られた後、混合 プレート中心の混合点で衝突する。衝突後の溶液は、 出口プレートを通過して、リアクタ外へと流出する。 流体を強く衝突させることで微小なセグメントに分割 し、拡散距離を短くすることで迅速混合を実現しよう とするのが、本リアクタのコンセプトである。

まず、用いるマイクロリアクタの混合性能が、他の 混合方法と比較してどの程度優れているのかを、 Villermaux-Dushman 法<sup>36)</sup>と呼ばれる化学的手法を用 いて定量的に評価した。Villermaux-Dushman 法は、



ホウ酸二水素イオン(H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>)とプロトン(H<sup>+</sup>)の 中和反応と、ヨウ素酸(IO<sub>3</sub>)とヨウ化物イオン(I)、 H<sup>+</sup>の関与する酸化還元反応を競争的に進行させ、混 合性能を評価する。具体的には、H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>、IO<sub>3</sub>、I<sup>-</sup>の 混合溶液に、中和反応に対して当量以下のH<sup>+</sup>を加え る。中和反応は、酸化還元反応よりも圧倒的に速く、 理想的な混合状態であれば、H<sup>+</sup>は中和反応のみに消 費されるため、酸化還元反応は進行しない。しかし、 混合が不十分で、H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>に対してH<sup>+</sup>が局所的に過剰 に存在すると、中和反応が完了した後、残ったH<sup>+</sup>が 酸化還元反応で消費される結果、ヨウ素が生成する。 したがって、このヨウ素の生成量が、混合状態の偏り を表す指標となり、さらには、それを基に混合時間を 推算することができる<sup>27)</sup>。

マイクロリアクタを用いて Villermaux-Dushman 反 応を行い、その結果から推算した混合時間と流量の関 係を図3に示す。流量の増加とともに混合時間は短く なっていることがわかる。これは、混合プレート中心 での流体の衝突時にかかるせん断応力が大きくなり、 より細かい流体セグメントへと分割されたためと考え られる。流量が10mL/min では混合時間は0.3ms で あり、これはマイクロリアクタでは流体の衝突後、0.3 ms で完全混合が実現されることを意味する結果であ る。図3には混合性能の比較のため、Y字ミキサー(内 径1.5mm) およびバッチ式 (マグネチックスターラー 1500 rpm) で混合した結果も併せて示している。Y 字ミキサーも流量の増加によって混合は速くなるが、 流量を40mL/minより大きくしても、混合時間はほ ぼ10msで一定となった。バッチ式混合も、筆者ら が所有するスターラーの回転数としては最大の1500 rpm に設定したが、混合時間はY字ミキサーと同程 度であった。したがって、混合時間は、10 mL/min



図3 Villermaux-Dushman 法より推算した混合時間と流量の 関係(ただし、バッチ式混合は1500 rpm の場合の混合時間 を示しており、流量の関数ではない)

で比較すると、マイクロリアクタの方が100~1000倍 程度短くなっており、マイクロリアクタを用いた混合 の優位性が示された。

ここで、マイクロリアクタ内での混合時、流体衝突 による流体セグメントへの分割は瞬時に完了すると考 えると、混合の律速段階は分子拡散と見なすことがで きる。したがって、混合時間とは、分子拡散に要した 時間であり、(拡散距離)<sup>2</sup>/(拡散係数) で見積もるこ とができる。仮に、拡散距離を1µm、拡散係数を10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/sとすると、混合時間1msが得られる。マイクロ リアクタの混合時間が1ms程度であったことを考え ると、この計算結果は、流体同士の衝突によって、大 きさが1µm 程度の流体セグメントに分割されている ことを示すものであり、拡散距離を短くすることで迅 速混合を達成するという本リアクタのコンセプトが実 現されていると言える。

## 3. ZIF-8 粒子の合成と吸着特性評価<sup>21-24)</sup>

ZIF-8 粒子合成の実験概略図を図4 に示す。原料で ある 2-MeIM 水溶液をシリンジAに、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶 液をシリンジBに充填し、シリンジポンプを用いて送 液しマイクロリアクタで混合後、出口に接続した チューブを通してスクリュー管に採取した。混合液は スクリュー管内ですぐに白濁し始めた。得られた懸濁 液は、1時間静置させた後に、遠心分離、上澄み液の 除去、メタノールへの再分散という操作を3度繰り返 して洗浄した。本研究では、混合後の 2-MeIM と Zn<sup>2+</sup> のモル濃度比  $R([2-MeIM]/[Zn^{2+}])$ を操作し、得られ る ZIF-8 粒子の粒径への影響を検討した。反応温度を 変化させる際は、温度一定の水浴にマイクロリアクタ、 スクリュー管を浸漬して合成を行った。また、混合方 法の影響を検討するため、バッチ式での合成を次のよ うに行った。スクリュー管に入れた Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液 20 mL に、2-MeIM 水溶液 20 mL を加え回転数 1500 rpm で攪拌した。

マイクロリアクタを用いて、2-MeIM と Zn イオン とのモル比 R が 70 の条件で得られた粒子の粒径分布 を動的光散乱法 (DLS) で測定し、バッチ式合成から



得られたものと比較した結果を図5に示す。バッチ式 で合成した粒子は平均粒径が0.44 µm で CV 値が 0.40と分布がブロードなのに対し、マイクロリアク タで合成すると平均粒径 0.35 µm、CV 値 0.24 の比 較的シャープな粒径分布を持つ ZIF-8 粒子が得られた。 また、同じ実験を3度繰り返しても(Run 1、2、 3)、ほぼ同様の粒径分布を持つ粒子が得られたこと から、マイクロリアクタを用いることで、バッチ式で 合成するよりも狭い粒径分布を持つ ZIF-8 粒子を再現 性良く合成できることが示された。マイクロリアクタ の高い混合性能によって、混合時間が核生成反応の特 性時間に近づいたことが、均一な粒子合成につながっ たものと考えられる。しかし、それでもなお CV 値は 0.24 と大きいが、これは ZIF-8 粒子の成長反応が分 のオーダーであることが原因と考えられる。すなわち、 マイクロリアクタからの流出反応液をビーカーに採取 した際には反応は完結しておらず、ビーカー内で成長 反応は進行するが、実験開始直後に採取した粒子は、 実験終了間際には成長しているため、実験後半に採取 した粒子との間で粒径差が生じたものと考えられる。 そこで、反応液が採取後に混合されないように、細長 いガラスチューブに採取したところ、CV 値は 0.12 まで小さくなった。以上の結果より、マイクロリアク タでの混合は核生成反応を進行させるが、ZIF-8粒子 の成長反応はそれよりも遅い時間スケールで進行する ため、核生成だけでなく粒子成長の「場」を適切に提 供することで、単分散な ZIF-8 粒子の合成が可能と なったと考えられる

異なるモル比Rの条件で合成を行ったところ、R= 20では棒状の粒子が得られたが(図6a)、モル比R が50以上になると図6bに示すような多面体形状の 粒子が得られた。それぞれの条件で得られた粒子の



図5 合成した ZIF-8 粒子の散乱強度分布



図 6 マイクロリアクタで合成した ZIF-8 粒子の SEM 像((a) R=20, (b)R=70) と(c) XRD パターン

XRD パターンと ZIF-8 の結晶構造のシミュレーショ ン結果<sup>12)</sup>を図6cに示す。R=70で合成した粒子は、 ピーク位置が解析結果と一致していることから ZIF-8 の結晶構造を有することがわかる。一方でR=20で は、ZIF-8結晶以外のピークも多数見られることから、 ZIF-L と呼ばれる積層型の ZIF 構造が生成したと考え られる。図6bで観察されるZIF-8粒子の形状は、四 角形と六角形の面から構成されていることから、切稜 立方体 (Chamfered Cube; CC) と判断できる。四角 形が {100} 面、六角形が {110} 面であり、図1aに 示すソーダライト構造を反映した形状と考えられる。 反応温度を5℃に下げると、室温条件で得られる多 面体形状(図7a)ではなく、表面に凹凸を持つ球状 粒子が生成した(図7b)。以降は、この条件で得ら れた球状粒子をラズベリー型粒子と呼ぶ。粒子表面に は明確な結晶面は観察されないものの、XRD パター ンが解析結果と一致していることから(図7c)、ラズ ベリー型粒子も ZIF-8 の結晶構造を有していることが 確認できる。ここで、粒子形成過程において高温条件 など反応速度が速いとき、安定な結晶面を持つ多面体 形状が形成しやすいことが知られている<sup>28)</sup>。したがっ て、低い温度条件下で ZIF-8 粒子が球状に近くなった のは、反応速度が遅いため、 {100} 面や {110} 面と いった安定な結晶面を形成しにくくなったためと考え られる。実際に、R=60として、反応速度を増加させ ると、5℃の反応温度においても {100} 面からなる 立方体に近い形状の多面体が形成された(図8a)。 さらに、温度を上げた60℃の条件では、{110} 面か



図7 R=50条件において(a)室温、(b)5℃で合成した ZIF-8粒子の SEM 像と(c) XRD パターン

らなる菱形十二面体が形成された(図8b)。以上の ように、ZIF-8粒子の形状は反応温度で制御可能であ ることが明らかとなった。これは、{100} 面と {110} 面の成長速度の温度依存性が異なるためであり、ZIF-8粒子の形状は速度論的に決定されると考えられる。

室温条件で得られた粒径について R との関係を図 9にまとめた。 $R \le 200$ においては、Rが増加するに つれて粒径が減少していることが分かる。これは、Rが大きくなることで過飽和度が大きくなり、より多く の小さな核が生成したためと考えられる。一方で、R>200 では粒径はほぼ一定となっている。これは、R>200 の条件を実現するためには  $[Zn^{2+}]$ を小さくせ ざるを得ず、Rが大きくなる影響と  $[Zn^{2+}]$ が小さく なる効果が相殺し、過飽和度が大きく変化しなかった ためと考えられる。以上の結果から、Rを操作するこ とで粒子径は1 $\mu$ m から 50 nm の範囲で変化し、その 下限値は R = 200 で 50 nm 程度であることが明らかと なった。さらに、合成時に n-ブチルアミンによって、 2-MeIM の脱プロトン化を促進することで、粒径は 22



図8 R=60条件において(a)5℃、(b)60℃で合成したZIF-8粒子のSEM像



nm まで小さくなることを確認した。

合成した ZIF-8 粒子の吸着特性を評価するため、ほ ぼ同じ粒径の切稜立方体型(0.43±0.09 μm)、ラズ ベリー型粒子(0.52±0.10 μm)について、それぞれ 77 Kでの窒素吸着等温線を測定した(図10a)。等温 線から BET 比表面積を計算すると切稜立方体型が 1530 m²/g、ラズベリー型が1390 m²/gとなった。ラ ズベリー型粒子の比表面積がわずかに小さいものの、 ZIF-8 の単結晶構造から予測される比表面積の最大値 が 1947 m²/g であること<sup>10</sup>、また合成したのはサブミ クロンサイズ粒子であることを考慮すると、ZIF-8 と して十分に大きな比表面積を有する粒子が得られてい ることがわかる。

相対圧 10-2 近傍に見られるステップ状の吸着量増 加は、図1bに示したように、リンカー部分が回転す るという構造転移に起因する「ゲート吸着」と呼ばれ る特異な吸着特性である。このゲート吸着付近に注目 し、粒径の異なる ZIF-8 粒子が示す吸着挙動を図10b に示す。粒径の減少に伴いゲート吸着圧と脱着圧はと もに高圧側ヘシフトしており、941 nm と 22 nm 粒子 を比べるとゲート吸着圧はおおよそ相対圧 0.01と 0.04と4倍程度異なることが分かる。この構造転移 挙動は、リンカーが回転することによる構造自体の不 安定化を、分子吸着によって得られる安定化が上回る ことで生じることを、我々は分子シミュレーションに よる検討で明らかにしている29.30)。この理解に基づけ ば、ゲート吸着圧の粒径依存性は次のように解釈でき る。ZIF-8粒子の表面近傍では、粒子内部のバルク部 分よりも吸着分子との相互作用ポテンシャルが小さい ため吸着量が少なくなるが、粒子径が減少するに伴い 吸着量の少ない粒子表面近傍部の割合が増加すること で、吸着によって得られる安定化効果は小さくなる。 一方でリンカーの回転による構造不安定化の効果は粒 子径によって大きく変化しないため、不安定化を補う



図10 ZIF-8 粒子の吸着等温線(a)切稜立方体とラズベリー型 粒子(b)粒径の異なる ZIF-8 等温線の相対圧 0.005-0.05 部分 の拡大図

だけの吸着量を達成するには高圧の条件が必要となり、 その結果、粒子径が小さくなるほど、より高圧でゲー ト吸着が起こったと考えられる。さらに、粒子の形状 の影響を検討したところ、 {110} 面から成る菱形十二 面体粒子の方が、{100} 面から成る立方体粒子より、 ゲート吸着が高圧側で発現した。これは、熱力学的に 安定な {110} 面の方が構造転移に伴う不安定化効果 が大きいためと考えられる。以上のように、ZIF-8粒 子が示すゲート吸着現象の粒子サイズ・形状依存性は、 自由エネルギー変化の観点から定性的に説明可能であ る。以上の検討は、マイクロリアクタを活用した合成 によって得られた単分散粒子だからこそ可能であった もので、純粋な粒子サイズと形状の影響を系統的に評 価した報告例は、我々が知る限り、これが初めてであ る。さらに我々は、ZIF-8粒子内のプロパンおよびプ ロピレンの拡散係数も、粒子サイズに依存して変化す ることを明らかにしている<sup>31)</sup>。これらの成果が、ゲー ト吸着制御手法の確立へとつながり、Soft MOF のさ らなる機能向上と実用化展開に向けての一助となるこ とを期待したい。

## 4. まとめ

中心衝突型マイクロリアクタを用いた水溶媒中での ZIF-8 粒子の合成について、我々がこれまで実施して きた研究の成果を紹介した。マイクロリアクタの混合 性能を Villermaux-Dushman 法を用いて評価したとこ ろ、推算される混合時間は流量が 10 mL/min の条件 で 0.3 ms であった。これは、バッチ式混合やミリサ イズのY字ミキサーと比較して、100~1000 倍程度速 い。このマイクロリアクタを用いて ZIF-8 粒子を合成 したところ、バッチ式で合成するよりもサイズ分布が 狭い粒子を高い再現性で合成可能であることを示した。 ZIF-8の合成条件としては、Znイオンに対して2-MeIM をモル比で 50 倍以上加え、水中での 2-MeIM の脱プロトン化を促進することが必要なことを明らか にした。粒子形状は、反応温度に大きく依存し、5℃ ではモル比が 50 のとき粒子表面に凹凸があるラズベ リー型、モル比が60以上で立方体、室温では切稜立 方体、そして60℃では菱形十二面体の粒子が得られ た。合成した ZIF-8 粒子は 1500 m²/g 程度の比表面積 を有し、粒径と形状に応じてゲート吸着圧が変化する ことが明らかとなった。これは、ZIF-8 粒子の精密合 成によるゲート吸着挙動の制御が可能であることを示 唆する結果と言える。筆者らは現在、ZIF-8で得られ た知見を一般化すべく、異なる Soft MOF 種を対象に、 さらなる検討を進めている。

### 謝辞

本稿で紹介した研究は、京都大学大学院工学研究科 化学工学専攻界面制御工学研究室にて行われたもので ある。特に、研究に携わった当時の学生である花房竜 也氏、大崎修司氏、福田晃子氏、高田健斗氏に、この 場を借りて感謝の意を表します。また、本稿で紹介し た研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金基 盤研究(B)・挑戦的萌芽研究、およびホソカワ粉体工 学振興財団による支援を受けて行われました。

## [参考文献]

- 1) S. Kitagawa, R. Kitaura, and S. Noro, *Angew*. *Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).
- M.J. Rosseinsky, *Micropor. Mesopor. Mater.* 73, 15 (2004).
- 3) S. Horike, S. Shimomura, and S. Kitagawa, *Nat. Chem.* 1, 695 (2009).
- 4) D. Tanaka, A. Henke, K. Albrecht, M. Moeller, K.

Nakagawa, S. Kitagawa, and J. Groll, *Nat. Chem.* **2**, 410 (2010).

- 5) 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, and S. Kitagawa, *Science* **339**, 193 (2013).
- 6) P. Falcaro, R. Ricco, C.M. Doherty, K. Liang, A.J. Hill, and M.J. Styles, *Chem. Soc. Rev.* 43, 5513 (2014).
- 7) T. Kiyonaga, M. Higuchi, T. Kajiwara, Y. Takashima, J. Duan, K. Nagashima, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **51**, 2728 (2015).
- M. Sindoro, N. Yanai, A.-Y. Jee, and S. Granick, Acc. Chem. Res. 47, 459 (2014).
- 9) X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, and X.-M. Chen, Angew. Chem. Int. Ed. 45, 1557 (2006).
- 10) K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O'Keeffe, and O.M. Yaghi, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**, 10186 (2006).
- K. Leus, T. Bogaerts, J. De Decker, H. Depauw, K. Hendrickx, H. Vrielinck, V. Van Speybroeck, and P. Van Der Voort, *Micropor. Mesopor. Mater.* 226, 110 (2016).
- 12) S.A. Moggach, T.D. Bennett, and A.K. Cheetham, Angew. Chem. Int. Ed. 48, 7087 (2009).
- D. Fairen-Jimenez, S.A. Moggach, M.T. Wharmby,
   P.A. Wright, S. Parsons, and T. Düren, *J. Am. Chem. Soc.* 133, 8900 (2011).
- H.T. Kwon and H.K. Jeong, *Chem. Commun.* 49, 3854 (2013).
- B. Seoane, J.M. Zamaro, C. Tellez, and J. Coronas, CrystEngComm 14, 3103 (2012).
- 16) S.K. Nune, P.K. Thallpally, A. Dohnalkova, C. Wang, J. Liu, and G.J. Exarhos, *Chem. Commun.* 46, 4878 (2010).
- J. Cravillon, R. Nayuk, S. Springer, A. Feldhoff, K. Huber, and M. Wiebcke, *Chem. Mater.* 23, 2130 (2011).
- 18) Y. Pan, Y. Liu, G. Zeng, L. Zhao, and Z. Lai, *Chem. Commun.* 47, 2071 (2011).
- 19) K. Kida, M. Okita, K. Fujita, S. Tanaka, and Y. Miyake, *CrystEngComm* 15, 1794 (2013).
- 20) D. Yamamoto, T. Maki, S. Watanabe, H. Tanaka,

M.T. Miyahara, and K. Mae, *Chem. Eng. J.* **227**, 145 (2013).

- 21) S. Watanabe, S. Ohsaki, A. Fukuta, T. Hanafusa, K. Takada, H. Tanaka, T. Maki, K. Mae, M.T. Miyahara, J. Soc. Powder Technol., Japan 52, 382 (2015).
- S. Ohsaki, S. Watanabe, H. Tanaka, K. Mae, and M. T. Miyahara, J. Soc. Powder Technol. Japan 52, 707 (2015).
- 23) S. Watanabe, S. Ohsaki, A. Fukuta, T. Hanafusa, K. Takada, H. Tanaka, T. Maki, K. Mae, M.T. Miyahara, Adv. Powder Technol. 28, 3104 (2017).
- 24) S. Watanabe, S. Ohsaki, T. Hanafusa, K. Takada, H. Tanaka, K. Mae, and M.T. Miyahara, *Chem. Eng.* J. **313**, 724 (2017).
- 25) H. Nagasawa, N. Aoki, and K. Mae, *Chem. Eng. Technol.* 28, 324 (2005).
- 26) M.C. Fournier, L. Falk, and J. Villermaux, *Chem. Eng. Sci.* 51, 5053 (1996).
- J.-M. Commenge and L. Falk, *Chem. Eng. Process.* 50, 979 (2011).
- 28) Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, and S.E. Skrabalak, Angew. Chem. Int. Ed. 48, 60 (2009).
- 29) H. Tanaka, S. Ohsaki, S. Hiraide, D. Yamamoto, S. Watanabe, and M.T. Miyahara, J. Phys. Chem. C 118, 8445 (2014).
- 30) S. Ohsaki, S. Watanabe, H. Tanaka, and M.T. Miyahara, J. Phys. Chem. C 121, 20366 (2017).
- S. Ohsaki, Y. Morimoto, S. Watanabe, H. Tanaka, and M.T. Miyahara, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 90, 79 (2018).



渡邊 哲 京都大学大学院工学研究科化学工 学専攻 博士 (工学)

- 2005年 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
- 同年 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 助手
- 2007年 同助教
- 2015年 同講師、現在に至る



## 多孔性物質としての分子ナノカーボン

Molecular Nanocarbons as Prous Materials

名古屋大学大学院理学研究科 ERATO 伊丹分子ナノカーボンプロジェクト ERATO Itami Molecular Nanocarbon Project, Graduate School of Science, Nagoya University

> 坂本 裕俊 Hirotoshi Sakamoto

## 1. はじめに

「完全に均一な分子レベルの規則性細孔をもつ多孔 性炭素材料」は、多孔性物質や吸着剤の研究開発に携 わったことのある人なら一度は思い描く夢ではないだ ろうか?我々は「分子ナノカーボン」でその夢を実現 させるべく研究を行っている。この、「分子ナノカー ボン」という言葉は、「単一の構造式であらわせる、 ナノカーボンと同等の構造をもつ分子」と定義される<sup>11</sup>。 これまでに、カーボンナノリング<sup>20</sup>、カーボンナノベ ルト<sup>31</sup>、カーボンナノケージ<sup>40</sup>、ワープトナノグラフェ ン<sup>50</sup>、グラフェンナノリボン<sup>61</sup>などが、純粋な分子とし て合成されてきている(図1)。



図1. 分子ナノカーボンの構造(末端の水素原子は省略して いる。)

このなかでも特に、カーボンナノリングやカーボン ナノケージといった「中空構造をもつ分子ナノカーボ ン」の集合体は、細孔構造をもつ結晶として得られ、 その細孔表面は全てベンゼン環からなる。すなわち、 冒頭に述べたような、「均一な規則性細孔をもつカー ボン多孔体」とも見ることができ、新たな多孔性材料 として、ユニークで画期的な吸着機能を発現すること が期待できる。本稿においては、とくに分子ナノカー ボンの「空間」に着目した研究の背景と、関連する成 果を紹介する。

### 2. 有機分子からなる多孔体

分子サイズ、すなわちナノメートルサイズの細孔を もつ多孔性固体物質は、細孔への吸着現象に基づく機 能(触媒・物質分離・貯蔵 etc.) に優れることから、 極めて広範囲に利用されており、現代社会にとって欠 かせない物質群である。代表的な多孔性物質には、古 くから知られているものとして、活性炭やゼオライト、 シリカゲルなどがあり、近年(1990年以降~)になっ て開発・発見された多孔性物質として、カーボンナノ チューブ、メソポーラスシリカ、多孔性金属錯体(MOF /PCP) などがある。これらは、それぞれの特徴を活 かした物質合成・機能探索研究が盛んに行われ、数々 の優れた特性が見出されてきている。これらの代表的 な多孔性物質は基本的には共有結合や配位結合による 無限構造からなり、その構造制御が機能発現の鍵を 握っている。しかしながら、この無限構造を分子レベ ルで均一な形で制御することは、一般的にはそれほど 簡単なことではなかった。

一方で、有限構造の「有機小分子」を、非共有結合 性の弱い相互作用(水素結合、ファンデルワールス力、 π電子相互作用など)で集合させることによって、多 孔性物質「有機ゼオライト」を構築する、というアプ ローチも試みられてきた。有機合成の手法により、明 確に構造制御された分子を、純粋なかたちで得ること ができることがこのアプローチの利点である<sup>7</sup>。

これらは、分子を溶液から析出させることで分子性 結晶として得られ、「溶媒を含んだ」多孔性構造をと る。しかしながら、細孔に取り込まれていた溶媒が抜 けると、分子間の弱い相互作用、あるいは、分子自身 の柔らかさのために、その細孔構造が保持できなくな る、というものがほとんどであった。すなわち、これ らは「包摂体」としてのみ存在できる。そのため、溶 液系でのホスト – ゲスト化学の研究が数多くなされて きたが、固体吸着剤としての応用はあまり意識されて いなかった。というよりもむしろ、多孔体がガス吸着 を示すには、共有結合でつながった硬い骨格構造が必 須であり、柔らかい有機分子性結晶でガス吸着をさせ ることは不可能とすら考えられていたようである。

1990 年代終盤に、MOF/PCP がガス吸着を示すこ とが発見されると、その状況は一変した<sup>8)</sup>。MOF/PCP は、合成法の簡単さ、多様な均一細孔、優れた吸着性 能、そして構造柔軟性といった新現象をしめすことか ら爆発的な勢いで研究されるようになった。MOF/ PCP は有機分子と金属イオンが配位結合で交互に連 結した骨格構造を持つ多孔体である。細孔内ゲスト種 を取り除いた状態でも多孔性構造を保ち、ガス吸着を 示すことを、「permanent porosityをもつ」と言うが、 「有機分子から permanent porosity をもつ多孔体を 作ることができる。」という点で、MOF/PCP は、こ れまでの物質の常識を覆したといえる。

このような流れの中で、「分子性」への回帰の機運 が高まったのであろうか、2010年前後からふたたび、 有機分子のみからなる多孔体の研究が同時多発的に報 告され始めた<sup>6.9</sup>。MOF/PCP以前の有機ゼオライト 研究と異なるのは、固体吸着剤への応用、言い換える と「permanent porosity をもたせること」に、明確に 意識が向いていることであり、中には BET 比表面積 が 4000 m<sup>2</sup>/g に迫るものもある<sup>100</sup>。代表的な化合物群 として、イミン結合によるケージ化合物<sup>111</sup>、トリプチ センユニットの集積体<sup>120</sup>、ピラーアレーン<sup>130</sup>などがあ り、明確な細孔構造をもつ結晶性多孔体として注目を 集めている。以下に紹介する「カーボンナノリング」 も、そのようなポテンシャルを秘めた化合物である。

## 3. ポーラスカーボンと分子ナノカーボン

多孔性材料の高機能化のためには、細孔のサイズ・ 形状・表面化学を自在に設計・制御できることが望ま れている。多孔性カーボンの構造は、一般に sp<sup>2</sup>炭素 からなるグラフェン様シートがランダムに積層したも のと理解されている。そのため、構造規則性をもつ多 孔性カーボンの開発は一大テーマであり、ゼオライト 鋳型カーボン、メソポーラスシリカ鋳型カーボン、カー バイド由来カーボンなどが研究・開発され、電気二重 層キャパシタ電極への応用などで優れた性能を発揮し ている。

しかし、それでもなお従来の多孔性カーボンの細孔 構造を原子・分子レベルで一義的に決定することはで きない。そのため、構造的な仮定なしに吸着挙動を精 密に評価・分析することは困難であり、合理的な材料 開発を進める上での障壁となっていた。むしろ、「吸 着挙動からその複雑な細孔構造を解き明かす」ことが、 吸着科学研究のメインストリームの一つであり、多孔 性物質の理解・開発・応用に多大な知見をもたらして きた。 一方で、カーボンナノチューブ(以下 CNT)など の中空構造をもつナノカーボン材料は、その特異な電 子・光・機械的性質と合わせて、多孔性材料として極 めて魅力的である。しかしながら、そのチューブ径、 長さ、カイラリティ、表面特性、官能基などを完全に 均一に揃えて合成することは困難であり。また、合成 時の金属触媒や副生成物が不純物として混在してくる ため、単一構造をもった CNT そのものの性質をバル クで引き出すことは困難である。CNT の性能を最大 限に発揮するために、均一で純粋なものを得ることが 必要不可欠である。

CNT をはじめとするナノカーボンの構造を有機化 学的手法で構築する試みは盛んにおこなわれてきたが、 そのマイルストーンの一つが、2008 年にはじめて合 成報告がなされた<sup>14)</sup>シクロパラフェニレン(以下 CPP)である。その構造は複数のベンゼン環がパラ位 で繋がったリング状の分子であり、CNT の最短構造 とみなせることから、「カーボンナノリング」とも呼 ばれている。また、リング径・カイラリティなどの構 造を選択的に合成することができる。現在、有機合成 化学で一つの分野を形成しつつある<sup>20</sup>。



(CPP) 壁面がペンゼン環の多孔性結晶図2.シクロパラフェニレンの分子構造と結晶構造

我々が注目したのは、この分子が本質的に他の分子 を取り込むことのできる空洞構造を持っているという ことである。我々はこの CPP 集合体が「分子レベル で明確な均一構造を持つカーボン系分子結晶性多孔 体」、いわば、MOF/PCP と従来の多孔性カーボンの 「いいとこ取り」したような革新的多孔体になりうる と考え、多孔性固体としての CPP の研究を開始した (図2)。

中空構造をもつ CPP 分子は純粋な結晶として得ら れ、X線回折により原子レベルでの構造解析が可能で あり、その結晶構造は分子パッキングによって均一で 連続的な細孔を形成する。すべてベンゼン環で構成さ れていることからわかるように、その分子表面は理想 的な sp<sup>2</sup>炭素の疎水表面であることから、精密な有機 物分離(例えば揮発性有機化合物(VOC)など)へ の利用が期待される。さらに、これらのリング分子は、 細孔のサイズをベンゼン環1つのレベルで制御するこ とや、種々の官能基をリング骨格に有機化学的手法で 自在に導入することが可能である。これにより、細孔 特性を系統的に変化させることができ、鋭敏な吸着分 子選択性などが期待できる。

また、カーボンナノリングが有限系の小分子である ことは、従来の多孔性材料のほとんどが無限系の構造 をもつ不溶性固体であることからすると異質であるが、 この分子性のために、取り込むゲスト吸着質分子の種 類によって柔軟にそのパッキング構造を変化させる 「ソフト多孔性結晶」としてふるまうことが期待でき る。また、いくつかの有機溶媒に可溶であることは特 筆に値する。溶液プロセスによりナノリング分子を分 子レベルでパッキング構造を制御することでマクロレ ベルのモルフォロジーが制御出来れば、その細孔表面 特性の制御性と相まって、目的に応じた特性をもつ吸 着・分離デバイスの創製につながるものと考えられる。

以上のような観点から、実際に、ベンゼン環 n 個 からなるカーボンナノリング、[n]CPP 集合体の細孔 空間内に様々な化学種の導入を試みた。その結果、従 来の多孔性カーボンには見られないユニークな挙動が 見られたので、以下紹介する。

### 4. カーボンナノリングのガス/蒸気吸着特性

ベンゼン環12個からなるカーボンナノリング、 [12] CPP に対して各種ガス/蒸気吸着実験を行っ たところ、従来の多孔性カーボンには見られないユ ニークな挙動が見られた<sup>15)</sup>。

[12] CPP の 77 K における窒素吸着等温線では有 意な吸着量が認められなかったのに対して、195 K に おける二酸化炭素は I 型吸着等温線を示し、BET 表 面積は約 500 m²/g であった。これは、細孔サイズが 導入ガス分子サイズと同等の場合、低温ではホスト・ ゲストともに熱振動が小さくなるため、ゲストに対す る実効的な細孔サイズが小さくなることで、細孔内拡 散障害が起こっているものと考えられる。このことが、 [12] CPP の細孔のサイズが分子サイズであること の傍証となっている。

図3(a)に、[12] CPPへの、メタノール、エタノー ル、および水の25℃における吸着脱着等温線を示す。 水は低相対圧では吸着せず、相対圧0.75付近から立 ち上がる典型的な疎水表面の吸着等温線を示した。そ



図 3. (a) [12] CPP シクロパラフェニレンの 25℃ における 蒸気吸着等温線、(b) [12] CPP 細孔へのメタノールの吸着 メカニズム

れに対し、メタノール・エタノールは2段階の急峻な 立ち上がりを見せる特異な吸着等温線を示した。

これらの吸着プロセスの各導入圧力点において、放 射光粉末X線回折や赤外分光のその場測定から、吸着 プロセスの進行に従って、図3(b)のように[12]CPP が柔軟にその集積構造を変化させていくことが明確に なった。

具体的には、アルコール分子をゲスト分子とした場 合、低圧では、まず疎水的な相互作用でアルコール分 子のアルキル部位が [12] CPP リング内空間へ吸着 され、それにともない [12] CPP の積層構造に変化 が起こる。その後、未吸着のゲスト分子のヒドロキシ 基が、既に吸着したゲスト分子のヒドロキシ基と水素 結合を形成しながら CPP 集合体に内包されることが 示唆された。

このように特異的な吸着等温線を、明確かつ合理的 なシナリオで説明することは、構造が一義的でない多 孔体では困難であり、CPP 集合体が新しい結晶性多 孔体として極めてユニークかつ魅力的であることを示 した。

## 5. カーボンナノリング一ヨウ素複合体への電気刺激 による電気伝導性と白色発光の発現

刺激応答性機能物質は、電圧や光といった刺激に応

答して性質が変化し、その変化により特定の機能性を 示す。しかし、このような物質を狙い通りに合成する ことは必ずしも容易ではない。刺激応答性を示す分子 が「ナノ空間」をもっていれば、その空間内に機能性 分子を効率的に並べることができ、刺激応答性と機能 性の両方を発現させることができると考えた。そこで、

[*n*] CPP 集合体の空間内にヨウ素を閉じ込めた複合体(以下、[*n*] CPP-Iと表す。*n*はリングを構成するベンゼン環の数。)を合成し、この複合体に電気刺激を加えることで、電子伝導性および白色発光という、従来の有機材料では得ることが難しかった2つの機能を同時に発現させることに成功した(図4)<sup>16</sup>。



図4. CPPの均一細孔へのヨウ素導入による、電気刺激応答 性の物性変化

複合体 [n] CPP-I は、[n] CPP とヨウ素をクロロ ホルムに溶かしたのちに乾燥させるという非常に簡単 な操作により得られ、[9] CPP-I、[10] CPP-I、[12] CPP-I について構造解析可能な単結晶が得られた。 これらのX線構造解析を行うと、CPP の形成する「ナ ノ空間」内に、中性のヨウ素分子(I<sub>2</sub>)が空間の大き さに応じた特異的な並び方で閉じ込められていること がわかった。すなわち、ヨウ素とCPP のナノスケー ルでの複合化に成功した(図5a上)。また、結晶構 造の電子密度解析(図5a中)と分子運動のシミュレー



図5. (a) [9] CPP-I、[10] CPP-I、[12] CPP-Iの、(上) 結晶中におけるヨウ素配列、(中) 電子密度分布、(下) MD シミュレーションによる各原子の軌跡。(b) 電気刺激を加 えた時間に対する、[9] CPP-I、[10] CPP-I、[12] CPP-Iの電気抵抗の変化。

ション(図5a下)から、CPPに内包された中性ヨウ 素 I₂は、CPPの径に応じて内包数、運動性が異なる ことがわかった。特に、ベンゼン環を10個もつ[10] CPP-Iにおいて、ヨウ素分子の動きが大きく、ヨウ 素分子は[10] CPPの「ナノ空間」内で、環境の変 化に最も敏感に応答できる可能性が示唆された。

そこで、[10] CPP-I に直流電圧 500 mV を加える と、試料の導電性に大きな変化が観測された(図5b)。 交流インピーダンス測定から、電圧を加える前の試料 の抵抗が  $2.2 \times 10^{\circ} \Omega$  cm であったのに対し、150 分間 直流電圧を加えた後には、抵抗は  $5.8 \times 10^{\circ} \Omega$  cm を示 し、電気抵抗が 3 桁近く減少した。すなわち、1000 倍のオーダーで電気が流れやすくなり、[10] CPP-I は新たな有機伝導体としての機能をもったともいえる。 同様の検討を [9] CPP-I および [12] CPP-I につ いても行ったが、電圧を加えることによる抵抗値の変 化は [10] CPP-I に比べてはるかに小さいものであっ た。このスイッチング現象は、CPP ナノ空間内での ヨウ素分子の動きやすさと関連していると考えられる。

観測された導電性の発現の起源を調べるため、X線 吸収端スペクトル測定、ラマン分光測定を行った。こ れより、CPP 集合体のナノ空間内で内包された L<sup>2</sup>は、 電極または CPP から電子を受け取ることで、陰イオ ン性のヨウ素鎖になっていることがわかった。ヨウ素 の鎖は電子を伝導することが知られており、これが伝 導パスとなって、[10] CPP-I に電気が流れやすくなっ たものと考えられる。



図6. [10] CPP-I の電圧印加下での固体発光スペクトルの経 時変化、およびそのメカニズム。

[10] CPP-I 複合体の電子構造を調べるため、蛍光 スペクトルを測定した。電圧を加える前は、青緑領域

に[10] CPP からの発光ピークが観測されたが、電 圧を加えながら蛍光スペクトルの測定を行うと、時間 が経つにつれて発光ピークの幅が広がり、最終状態で は、ほぼ可視光領域全体に渡る発光が観測された(図 6)。電圧をかける前は、中性のヨウ素分子 I2 が[10] CPP ナノ細孔の周期性に合わせて規則的に並んでい るため、[10] CPP の電子状態が単一である。そのた め発光スペクトルのバンド幅が狭い。それに対して、 電圧印加後は、生成した陰イオン性のヨウ素鎖がナノ 細孔の周期性と一致せずに存在するようになる。結晶 中では、複数の CPP が負電荷をもつヨウ素鎖を抱え るかたちになり、個々の CPP の電子状態が様々に変 化する。このため、発光スペクトルが幅広くなったと 考えられる。このような単一組成の物質系からなる白 色発光材料注は珍しく、次世代の照明装置などへの応 用が期待される。

本発見は、刺激応答性の構造体に、機能性分子を閉 じ込めるという簡単な合成手法に基づくものであり、 今後、この手法を応用することで、さらに多様な刺激 応答性機能材料の発見につながると期待される。

## 6. カーボンナノリングのクリスタルエンジニアリン グ

カーボンナノチューブの部分構造を有する CPP は、 その環状フレームワークに定義されたオープンな内部 空間を有する。このような空間を利用する過去の例と して、フラーレンなどのゲスト分子と超分子構造体を 形成することが知られていた。しかしながら、これら は溶液系での研究であり、多孔性材料などの固体状態 の構造研究は未開拓領域であったため、クリスタルエ ンジニアリングに基づく CPP の構造・物性制御を目 指した。

我々は、[6] CPPを用い、結晶多形によるホスト - ゲスト特性の制御に成功した<sup>177</sup>。CPP が結晶化する 際には、ほとんどの場合、ヘリングボーン型の配列構 造をとり、CPP のリングの空隙に有効に使われない スペースが残る、という問題点があった。CPP の チューブ状配列が望まれているが、これまで[6]CPP のみがそのような構造(以下、[6] CPP-T とする。) をとることが知られていた。[6] CPP のジクロロメ タン (DCM) 溶液の結晶化の際の熱力学的パラメー タを変化させることで、[6] CPP がヘリングボーン 型配列構造の結晶構造([6] CPP-H) をとることを 新しく見出した。 [6] CPPの DCM 溶液を0℃ で溶媒留去すること によって得られる結晶は、既報の通り [6] CPP-T であり、[6] CPPのリングがチューブ状に連なり1 次元細孔を形成していた。それに対し、70℃ で溶媒 留去した場合に得られる結晶は、[6] CPP がへリン グボーン状に積層した構造であり、リング内空隙が連 続せず、その閉空間に DCM が閉じ込められていた(図 7)。



図7. [6]CPPの2つの異なる結晶構造、[6]CPP-Tと[6] CPP-H。[6]、および、それらの熱重量分析(TGA)曲線。 挿入図はDCM 脱着の活性化エネルギー算出のための Friedman プロット。

DFT 計算により、[6] CPP-T が準安定な結晶構 造であり、[6] CPP-H が熱力学的により安定な結 晶構造であることが示唆された。さらに、[6] CPP -H 中の閉空間に取り込まれた DCM は、[6] CPP-T のチューブ状の開空間に取り込まれた DCM と比べ て、常圧における脱着温度が 80℃ も高く、その脱着 の活性化エネルギーは、[6] CPP-T で 17.4 kcal mol<sup>-1</sup>、 [6] CPP-H で 33.9 kcal mol<sup>-1</sup> と、2倍近く異なっ ていた。同じ組成をもつ多形結晶である [6] CPP-T と [6] CPP-Hが、CPP の配列およびその細孔構 造の違いにより、ゲスト分子の取り込み力に大きな違 いを示すことを明らかにした。本成果はホスト化合物 としての CPP の用途の可能性を広げるものである。

## 7. 楕円カーボンナノリング集積からなるメソポーラ ス炭化膜

研究例の最後として、少し毛色が異なるが、CPP から発展させたカーボンナノリングを用いた例を紹介 する<sup>I8)</sup>。

ナノメートルサイズの厚みをもつ2次元炭素材料は、 その優れた物理・化学的性質から、高機能なエネル ギー貯蔵や触媒への応用が期待されている。しかし、 2次元ナノ構造を均一に大面積(ミリメートルスケー ル)で作成することは簡単ではなく、多くの場合は凝 縮したり、マクロスケールのクラックが入った炭素材 料となる。効率よく炭化を行うため、あるいは、フィ ルム状への成形の容易さのため、前駆体として特定の 反応性官能基を巧みに配列した高分子材料などが使わ れているが、依然としてその分子設計と実際の合成は 難しく、例が少ない。

また、設計自由度の高い小分子を、気-水界面上で Langmuir-Blodgett(LB)法、およびそれに類する方 法で、均一な分子薄膜化し、これを炭化するルートも 考えられるが、小分子であるがゆえの高温での昇華性 のために、炭化膜としてそのモルフォロジーを保持す ることが困難であった。

我々は、これまでの CPP の合成法から着想して、 アルコキシ基を導入した楕円カーボンナノリング分子、 CPPhen を設計・合成した(図8上の分子)。CPPhen は CPP の円形リングよりも対称性の低い楕円リング であることから、気-水界面上で即座に凝縮しにくく、 効率的に界面上で2次元集積ができると考えられる。 また、アルコキシ基の分子間相互作用により、高温炭 化処理においても、分子膜のモルフォロジーを保持し たまま炭化膜に変換できると考えられる。これらの設 計により、均一なナノ炭素薄膜を作ることができる。

しかしながら、CPPhen は、標準的な Langmuir 膜 生成プロセスである「静的な気-水界面」上では即座 に凝縮した。このため、「動的な気-水界面」として、 ビーカー中水相を撹拌することで生じる渦の面を用い、 溶媒・温度・濃度条件・回転速度などを検討したとこ ろ、均一な厚み(数nm)をもち、かつメソスケール サイズの細孔をもつ分子膜を生成させ、これを基板に 転写することに成功した。渦面上の流れが、CPPhen



図8. 楕円カーボンナノリング CPPhen を用いた分子薄膜、 および炭化膜の調製。

が凝集しようとする傾向を弱めることで、分子膜の生 成に適した条件が生じたものと考えられる。因みに CPP についても、この渦流界面条件での集積を試み たが、即座に凝縮することを確認しており、分子設計 が界面分子集合にとっていかにクリティカルであるか を示している。

この分子膜を窒素下で加熱処理を行うと、CPPhen は即座には昇華せず、そのメソポーラスなモルフォロ ジーを保ったまま炭化できることがわかり、低分子か らの均一大面積炭化膜の生成にはじめて成功した。ま た、CPPhen 溶液にピリジンを加えて、動的気-水界 面上での2次元集積、つづいて炭化処理を行った。エ ネルギー分散型X線分析(EDX)やX線光電子分光 (XPS)から、その炭化膜中には極めて高い割合でピ リジン性の窒素原子が含まれていることがわかった。 ピリジン性窒素がドープされたグラフェン様炭素材料 は、近年、プラチナ代替の燃料電池触媒として注目を 集めており、今回のように極めて簡単にそのような高 窒素ドープ炭素材料が調製できることは、その関連技 術にブレークスルーをもたらすものと期待される。

#### 8. まとめ

以上述べてきたように、空洞構造をもつ分子ナノ カーボンは、構造規則性・設計性・柔軟性・可溶性を 併せもつ、類まれなカーボン系多孔性材料ともいうべ き物質群であり、従来とは一線を画す吸着能、電気伝 導、発光性を発現することもわかってきた。分子ナノ カーボンは厳密に言うと「炭化水素分子」であり、「カー ボン材料」でない。しかしながら、ベンゼン環からな るπ表面はまさに「カーボン表面」であると言って よい。

構造が明確な分子ナノカーボン細孔への吸着現象の 解明は、細孔表面がグラフェン様と仮定された従来の 多孔性カーボンによる吸着現象のさらなる理解を促進 すると考えられる。カーボン表面の多孔体でありなが ら結晶であり、分子レベルで細孔構造を制御できるこ とは、カーボン多孔体開発における大問題に対する有 力な回答の一つになると期待している。

本稿にて、このまだ若い、極めてユニークな「分子 ナノカーボン」に魅力を感じていただけたならば幸い である。この分子系に対する未検討課題は非常に多く、 吸着科学の視点から、この分子たちを活躍させるアイ デアのある方にはぜひ使っていただきたい。現在では、 [5]~[12] CPP が市販の試薬として(かなり高 価ではあるが、)手に入るようになってきた。炭素材 料の世界では、フラーレン、カーボンナノチューブ、 グラフェンの登場のたびに、その景色が一変したとい う歴史がある。「分子ナノカーボン」の登場もまた我々 に新たな景色を見せてくれるものと期待している。

## [参考文献]

- Y. Segawa, H. Ito, K. Itami, *Nat. Rev. Mater.* 1, 15002 (2016).
- H. Omachi, Y. Segawa, K. Itami, Acc. Chem. Res. 45, 1378 (2012).
- 3) G. Povie, Y. Segawa, T. Nishihara, Y. Miyauchi, K. Itami, *Science* **356**, 172 (2017).
- 4) K. Matsui, Y. Segawa, T. Namikawa, K. Kamada, K. Itami, *Chem. Sci.* 4, 84 (2013).
- 5) K. Kawasumi, Q. Y. Zhang, Y. Segawa, L. T. Scott, K. Itami, *Nat. Chem.* 5, 739 (2013).
- 6) Y. Koga, T. Kaneda, Y. Saito, K. Murakami, K. Itami, *Science* **359**, 435 (2018).
- 7) T. Hasell, A. I. Cooper, Nat. Rev. Mater. 1, 16053 (2016).
- S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43, 2334 (2004).
- 9) M. Mastalerz, Chem. Eur. J. 18, 10082 (2012).
- G. Zhang, O. Presly, F. White, I. M. Oppel, M. Mastalerz, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 1516 (2014).
- T. Tozawa, J. T. A. Jones, S. I. Swamy, S. Jiang, D. J. Adams, S. Shakespeare, R. Clowes, D. Bradshaw, T. Hasell, S. Y. Chong, C. Tang, S. Thompson, J. Parker, A. Trewin, J. Bacsa, A. M. Z. Slawin, A. Steiner, A. I. Cooper, *Nat. Mater.* 8, 973 (2009).
- M. Mastalerz, I. M. Oppel, Angew. Chem. Int. Ed. 51, 5252 (2012).
- 13) 生越 友樹、角田 貴洋、山岸 忠明、Adsorption News 32(2), 3 (2018).
- 14) R. Jasti, J. Bhattacharjee, J. B. Neaton, C. R. Bertozzi, J. Am. Chem. Soc. 130, 17646 (2008).
- 15) H. Sakamoto, T. Fujimori, X. L. Li, K. Kaneko, K. Kan, N. Ozaki, Y. Hijikata, S. Irle, K. Itami, *Chem. Sci.* 7, 4204 (2016).
- N. Ozaki, H. Sakamoto, T. Nishihara, T. Fujimori,
   Y. Hijikata, R. Kimura, S. Irle, K. Itami, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 11196 (2017).
- 17) T. Fukushima, H. Sakamoto, K. Tanaka, Y.

Hijikata, S. Irle, K. Itami, Chem. Lett. 46, 855 (2017).

18) T. Mori, H. Tanaka, A. Dalui, N. Mitoma, K. Suzuki, M. Matsumoto, N. Aggarwal, A. Patnaik, S. Acharya, L. K. Shrestha, H. Sakamoto, K. Itami, K. Ariga, *Angew. Chem. Int. Ed.* 57, 9679 (2018).



## 坂本 裕俊

名古屋大学大学院理学研究科 ERATO 伊丹分子ナノカーボンプ ロジェクト 特任助教・グループリーダー

- 2010年3月 京都大学大学院工学研究科合成·生物 科学専攻博士課程修了、博士(工学)
- 2010年5月 信州大学エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用拠点プロジェクト 博士 研究員
- 2012 年 11 月 信州大学エキゾチック・ナノカーボン の創成と応用拠点プロジェクト 助教
- 2014 年 1 月名古屋大学大学院理学研究科 ERATO伊丹分子ナノカーボンプロジェクト特任助教・グループリーダー

## 関連学会のお知らせ

## 膜シンポジウム 2018 "人が交(混)じる、膜は分ける"

膜シンポジウム 2018 を下記の要領で開催します。本年度の主題は"人が交(混)じる、膜は分ける"とし、異 なる立場の様々な分野・領域・専門の人々がその垣根を越えて深く交流することで、膜学の発展に寄与することを 目的とします。本会の理念である人工膜・生体膜・境界領域間の交流・融合のみならず、有機・無機、理論・実験、 産・学・官、基礎・応用、材料・プロセス、そして若手・ベテランなど、膜に関連したあらゆるレイヤー/カテゴ リに属する研究者・技術者が一堂に会して、活発に意見と経験を交換し合い、膜の科学と技術の更なる発展のため に議論を行う場にしたいと考えています。分野を問わず、膜の科学と技術に関する最先端から応用までの広範囲に わたる研究成果をご発表頂きたく存じます。発表内容は、充分に討論できる内容であれば、未発表、既発表を問い ません。また学生による優秀なポスター発表に対して学生賞を設けますので、学生の方々も奮ってご応募下さい。

主 催:日本膜学会

Ъ

**開催日**:2018 年 11 月 13 日(火)~14 日(水)

- 会場:〒685-8501 神戸市灘区六甲台町1-1 神戸大学百年記念館(下記より地図参照) http://www.kobe-u.ac.jp/guid/access/rokko/rokkodai-dai2.html
- 発表形式:口頭発表あるいはポスター発表(学生賞審査対象はポスター発表のみです。学生本人が実施した研究内容に限ります。また、日本膜学会第40年会および膜シンポジウム2017の学生賞受賞者は審査対象外となります。)
- **発表時間**:口頭発表(発表12分、討論8分(予定))ポスター発表(発表60分(予定)、ショートプレゼン1分(学 生賞審査対象者のみ)
- 研究発表申込締切:8月3日(金必着。以下の事項を記入の上、E-mail にて日本膜学会事務局にお申し込み下さい。 (1)発表題目 (2)所属 (3)研究者名(発表者に〇印、ただし発表者あるいは共同発表者に会員が いることが必須) (4)発表内容(150字程度) (5)口頭発表、ポスター発表(学生)、ポスター 発表(一般)の区別 (6)連絡先(氏名、所属、郵便番号、住所、電話、E-mail)なお、発表申 込後1週間以内に受付確認の返信メールが届かない場合、事務局までお問い合わせ下さい。
- 講演要旨締切:9月7日途必着。執筆要領は申込者に別途連絡致します。
- 事前参加申込締切:10月12日金事前参加申込者には、要旨集を会期前に送付します。所定の振替用紙をご利用に なるか、または下記振込先にお振込み下さい。みずほ銀行に振込の場合には、お手数ですが参 加者名と要旨集送付先住所をメールにて事務局までご連絡下さい。
- 振込先:ゆうちょ銀行店番:019 預金種目:当座店名:○一九 口座番号:0705802 加入者名:日本膜学会シン ポジウム みずほ銀行本郷支店 口座番号:0961801 口座名:日本膜学会
- **参加費**: 主催・協賛学会員 8,000 円 (当日 9,000 円)、非会員 11,000 円 (当日 12,000 円)、学生 3,000 円、法人 (5 名まで参加可) 30,000 円
- 懇親会: 2018年11月13日(火18時から(予定)。会費6,000円(当日7,000円)
- 申込・問合せ先:〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702 日本膜学会事務局 担当 渡部
  - Tel/Fax: 03-3815-2818, E-mail: membrane@mua.biglobe.ne.jp
- **運営委員長連絡先**:〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1 神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科 E-mail:tom@opal.kobe-u.ac.jp

膜シンポジウム 2018 運営委員長 吉岡朋久

運営副委員長 馬越 大

φ

ф

## 炭素材料学会1月セミナー 「気相法を利用したユニークなエネルギーデバイス用材料の合成と評価」

気相を介した炭素材料の合成法は、膜状の熱分解炭素コーティング、気相成長炭素繊維やアセチレンブラックな どの製造に利用されており、素材合成法として重要な地位を占めています。最近では、気相法は、カーボンナノチュー ブやナノファイバー、カーボンマイクロコイル、グラフェン、カーボンナノウォールなど、独特な形態を持った炭 素の合成法の一つとして、大変注目を集めております。また、B/C/N系化合物の合成や、炭素への金属ナノ粒子 の担持など、他元素での置換や異種材料との複合化においても、気相法は大変有用な手法であります。

今回のセミナーでは、このような気相から合成したユニークな材料を、エネルギーデバイス用材料として応用す る研究、開発事例について、第一線の講師の方々に解説していただきます。今まさにエネルギーデバイス用材料の 研究・開発に取り組んでおられる技術者・研究者の方々はもちろん、気相合成法に興味を持たれている皆様の多数 のご参加をお待ちしております。

日時:2019年1月18日金 10:00~16:45

場 所:日本教育会館 第三会議室

(〒101-0003 東京都千代田区一ツ橋 2-6-2 TEL:03-3230-2831 URL:http://www.jec.or.jp/)

- 主 催:炭素材料学会
- 協 賛(予定):日本化学会、電気化学会、応用物理学会、日本セラミックス協会、日本表面科学会 日本金属学会、日本吸着学会、日本 MRS、触媒学会、表面技術協会、フラーレン・ナノチューブ・ グラフェン学会

**定**員:80名

**参加費**:正会員(協賛学協会含)・賛助会員 25,000円、学生会員(協賛学協会含)5,000円、非会員 35,000円、 学生非会員 10,000円(消費税及びテキスト代を含む)

## プログラム

1.  $10:00 \sim 11:00$ 

高性能電気化学キャパシタ電極に向けた気相法による多孔質炭素材料へのレドックス化合物の高分散化

(愛知工業大学) 糸井 弘行

- 1) はじめに
- 2)気相法を利用した多孔質炭素細孔内部への各種化合物の高分散化
- 3) 電解重合による多孔質炭素細孔内部での導電性高分子の生成
- 4) レドックス化合物を細孔内部に高分散させた多孔質炭素の電気化学キャパシタ電極特性
- 5) まとめ

2. 11:00~12:00

スーパーグロースカーボンナノチューブの合成と応用展開 (日本ゼオン(株))上島 貢

- 1) 単層カーボンナノチューブについて
- 2) スーパーグロース法、および当該手法で合成される単層カーボンナノチューブ (SGCNT)の紹介
- 3) SGCNT の量産化技術について
- 4) SGCNT の応用展開について
- 5) SGCNT 産業応用への取り組み

3. 13:30~14:30

カーボンナノウォールのエネルギーデバイスへの応用

- 1) カーボンナノウォールとは
- 2) カーボンナノウォールの基礎物性
- 3) リチウムイオン二次電池の負極材への応用
- 4) 燃料電池の白金触媒担体への応用
- 5) 燃料電池の非白金系カーボン触媒への応用
- 4. 14:30~15:30

気相法による B/C/N および B/C 材料の作製と二次電池への応用

- 1) 化学気相蒸着法の特徴・メリット
- 2) ホウ素や窒素を含むヘテロ原子置換型炭素材料の特徴・メリット
- 3) リチウムイオン・ナトリウムイオン二次電池負極への応用と可能性
- 4) 材料に含まれるホウ素・窒素の役割
- 5) 次世代型二次電池への応用に向けて
- 5.  $15:45 \sim 16:45$
- アセチレンブラックの電気化学分野への展開(仮題)
- 1) アセチレンブラックとは
- 2) アセチレンブラックの構造と特徴
- 3) リチウムイオン二次電池への応用
- 4) 次世代電池への展開
- 5)まとめ

■申込方法:郵便振替での支払いを希望される方は、1月6日(回までにお申込ください。

クレジットカードでの決済の場合、申込登録は、1月15日(火まで受付可能です。
 学会 HP: http://tanso.org/contents/event/seminar/january\_2019.html
 登録完了後、郵便振替票付請求書をお送りさせていただきます。参加費は1月11日(金までにご納入ください(払込期日厳守)。
 当日の申込も会場にて受付けております。

## ■参加申込に関するお問い合わせはこちら

炭素材料学会1月セミナーヘルプデスク E-mail:tanso-koshukai@bunken.co.jp FAX:03-3368-2827

## ■日本教育会館へのアクセス(会場までのアクセス)

http://www.jec.or.jp/koutuu/

(大阪電気通信大学)川口 雅之

(デンカ(株)) 名古 裕輝

(横浜市立大学) 橘 勝

への応用

## 第31回イオン交換セミナー 会告

平成30年9月5日

- テーマ:イオン交換の基礎と応用(無機イオン交換体、イオン液体、原子力化学)
- 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
- **日**時:平成 30 年 11 月 30 日金) 11:00~17:30 (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〉
- 10:00~11:00 日本イオン交換学会総会および学会賞授賞式(正会員のみ)
- 11:00~11:10 休 憩(セミナー参加者会場入り)
- 11:10~12:10 学会賞受賞講演 原子力化学における核種分離及び同位体分離へのイオン交換の応用:長岡技術 科学大学 鈴木 達也先生
- 12:10~13:00 昼食
- 13:00~13:10 イオン交換セミナー開催挨拶
- 13:10~14:10 日本イオン交換学会の歩みと無機イオン交換体に関する研究:金沢工業大学 小松 優先生
- 14:10~15:10 イオン液体の基礎と目的に応じた分子設計指針:上智大学 藤田 正博先生
- 15:20~17:30 ポスター発表(公募)
- 18:00~ 懇親会
- ポスター発表申込・要旨締切:平成 30 年 10 月 26 日金)

申込方法等は本会 Web(http://www.jaie.gr.jp)に記載いたします。

- 参加申込締切:平成 30 年 11 月 16 日俭、参加費事前振込み締切:平成 30 年 11 月 22 日休
- 参加申込方法:本会 Web(http://www.jaie.gr.jp)に記載いたします。
- 参加費: (11月22日以前)本会会員·協賛学会会員5,000円、非会員8,000円、学生2,000円
  - (11月16日までに参加申込をしたうえで、11月22日までにお振込みの場合)
  - (11月23日以降) 会員・非会員ともに 10,000円
  - (参加申込日に係わらず、11月23日以降の振込み、あるいは当日お支払いの場合、
  - なお、学生は 11 月 23 日以降も 2,000 円です)
- **懇親会費**:会員・非会員ともに 5,000 円、学生無料
- 参加費支払方法:郵便振替 加入者番号:00140-0-420380、加入者名:イオン交換セミナー
  - 銀行振り込み 銀行名:ゆうちょ銀行、支店名:○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:0420380
- 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

## 訂正

ե

гÐ

ե

гÐ

\_م\_

لو

7

Adsorption News Vol.32 No.2 に掲載いたしました吸着基礎シリーズ「分子 吸着シミュレーションの基礎、清水研吾、大場友則」に訂正がございます。訂 正した原稿は日本吸着学会ホームページ(http://www.j-ad.org/adsorption\_ news.html) へ掲載いたします。

## 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 30 年 7 月現在、50 音順)

株式会社アドール	株式会社アントンパール・ジャパン
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	関東熱化学株式会社
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	システムエンジサービス株式会社
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
ダウ・ケミカル日本株式会社	株式会社タカギ
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
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 飛弾野龍也		山徳彦	(株式会社 豊田中央研究所)	田中	秀樹	(京都大学)
			予龍也	(大陽日酸株式会社)	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.3 (2018) 通卷 No.126 2018 年 10 月 31 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