# **Adsorption News**

# Vol. 32, No. 4 (January 2019)

通巻 No.127

日 次
<ul><li>○巻頭言</li></ul>
○平成 30 年度日本吸着学会学会賞
○フロントライン5 アミン含浸固体吸収材を用いた CO₂ 回収技術の開発 沼口 遼平
多孔性炭素の電気伝導性に由来するイオン液体の同種 イオン稠密構造 二村 竜祐
○第32回日本吸着学会研究発表会開催報告16
○第 32 回日本吸着学会研究発表会ポスター賞18
○会告
○関連学会のお知らせ
○維持会員一覧

# 日本吸着学会 The Japan Society on Adsorption

巻 頭

### 日本吸着学会の事業継承

マイクロトラック・ベル㈱ 仲井 和之

日本吸着学会理事を13年、副会長を6年務めてい ます仲井和之です。学会設立発起人のメンバーの一人 であり、当初より評議委員を務め、日本ベル(株の歴史 とともに歩んできたとても愛着の有る学会です。31 年の歴史を振返ると新規研究や材料の発見そして新し い研究者、会社が増え時代は移り変わってきました。 1987年78名いた学会設立発起人で現在も本学会活動 しているのは私も含め5名程度となり寂しいですが、 これは吸着関連研究開発がより重要となり且つアプリ ケーションが拡大し、大学・官公庁や企業の方々が しっかりと吸着研究を継続し後輩育成をしてきた結果 で有ると思います。

よく企業は30年続くと立派だという言葉が有りま すが、企業の生存率という数字があり30年存続する 会社は0.03%で有るという継続する事の難しさを示 す数値があります。ほとんどは事業がうまくいかなく なり資金繰りが悪くなって倒産しているのですが、最 近の傾向は少し違うように感じております。それは中 小企業の事業後継者がおらず、高い技術力はあるが廃 業するというパターンです。また大手企業においても 組織改変やM&Aによって事業継承をしている状態 です。団塊の世代の就労が激減する中、後継者育成に どれだけ尽力しているかが今後の事業継承の重要な行 動のひとつで有ると考えます。

本学会において若手研究者の育成、吸着技術の教育 には数年前から取り組んでいますが、今後執行部の人 材育成および改革にも取り組む必要があると思ってい ます。ダーウィンの進化論ではないですが変化なきも のは滅びます。31年の歴史を尊重しつつ、問題点を 明確にしこの学会が長きに渡り社会貢献できるように 変化の道筋をつけることをこれからの仕事としたいと 考えております。船頭おらずして船は進まずと言う諺 があるように会長以下執行部がしっかりと運営しなけ れば存続する事は困難となります。2019年度からは 事務局の負担を減らすべく、学会事務をアウトソース する。新たに広報担当、財務担当、総務担当、企画担 当理事を任命しその仕事・責任を明確にして理事会の 運営機能を強化する。またそれぞれの担当理事の仕事 において評議員に補佐役をおいて運営を継承できる組 織にしていきます。私は2019年3月に副会長は辞任 しますが、その後、財務担当理事として微力ながらこ れからも学会運営に携わる所存であります。

2019年度は新天皇即位という日本では大きな節目 の行事が執り行われます。本学会も学会活動を継承す るためには変化するよい節目ではないでしょうか。皆 さん学会参加だけではなく、評議委員や理事にどんど ん学会への要望や問題点を発言して下さい。皆で本学 会を育てましょう。

私が巻頭言に寄稿するのは今回が3回目で2010年 「日本の国際競争力」、2013年「吸着ファミリー」そ して今回となります。記事を読み返すと私の考えるポ イントも年齢・経験とともに変化しているのだなと改 読したしだいです。次回チャンスがあれば、私が事業 継承する202?年に寄稿できればと思います。

1800 年代の吸着量 および吸着熱同時測定 装置 (N.T. de Saussure 研究室製、大英博物館 にて)

200年も前にこのような同時測定装置が製作されていたとは驚きです。



氏名 仲井 和之

所禹	マイクロトフ	ック・ペル株式会社 代表取締役
	社長	
略歴	1987年3月	関西学院大学大学院理学研究科
		修士課程卒業、2001年博士(理
		学)取得
	1987年4月	日本エム・ケー・エス株式会社
		入社
	1988年4月	日本ベル(株設立 取締役技術部長
	2007年6月	(独) 理化学研究所客員研究員
	2008年4月	信州大学 客員教授
	2010年4月	日本ベル(株) 代表取締役社長
	2014 年10月	マイクロトラック・ベル(株) 現職
	2017 年 1 月	BEL Europe GmbH 社長

# 平成 30 年度日本吸着学会学会賞

φ

ф

会員の皆様にご推薦をお願いしておりました平成30年度日本吸着学会学術賞、奨励賞、技術賞につきまして、 学会賞選考委員会における審議を経て、以下のように受賞者が決定されました。第32回研究発表会に合わせて開 かれました日本吸着学会総会において報告され、引き続き表彰式にて各賞の顕彰が行われました。

#### 奨 励 賞

Ъ

#### 堀河 俊英氏(徳島大学大学院社会産業理工学研究部)

#### 受賞対象研究: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

堀河氏は、多孔質炭素材料への水蒸気吸着メカニズムの解明を目的として、種々の炭素材料に対して高精度な水 蒸気吸着データを測定し、それらの系統的な解析により水蒸気吸着機構の解明を行ってきた。

多孔質炭素の複雑な構造に対する水蒸気の吸着挙動を理解するために、非常に単純な構造を有する高黒鉛化炭素 をモデル物質として選び、水蒸気の吸着挙動を、吸着熱、脱着スキャニングカーブなどで検証した。その結果、非 極性吸着質は炭素表面に層を形成しながら多層吸着するのに対して、水分子は表面に存在する僅かな含酸素官能基 に水素結合により吸着し、さらに官能基に吸着した水分子を起点に水クラスターを形成することにより局所的に吸 着をすることを明らかにした。さらに、ミクロポーラス炭素、メソポーラス高黒鉛化炭素などについても検討し、 ミクロ孔の場合は表面含酸素官能基上に形成したクラスター同士の合一しミクロ孔に充填するのに対して、メソ孔 ではクラスター同士の合一で細孔を満たすことは難しく、比較的小さいメソ孔でのみ水蒸気が毛管凝縮して吸着す ることを示した。

以上の水蒸気吸着に係る関連の研究は20報の論文で報告しており、炭素材料への水蒸気の吸着挙動の理解に大 きく寄与した。よって、日本吸着学会奨励賞を授与するにふさわしいものである。



#### 技術賞

#### 井上 宏志 氏、島田 隆寛 氏、金 偉力 氏、岡野 浩志 氏 (株式会社西部技研)

#### 受賞対象研究:低温再生可能な超低露点ハニカム除湿ロータと除湿機の開発

シリカゲルハニカムロータは、1984年に㈱西部技研が世界で初めて開発実用化し、1992年に日本吸着学会技術 賞を受賞した。候補者等はその後も絶えず高性能化の研究を継続してきた。2004年頃より除湿ロータ通過空気の 絶対湿度と相対湿度の変化に着目した理想的な吸着特性を追求して、シリカゲルの細孔制御方法の研究と、試作ロー タによる除湿性能試験を繰り返し、シリカゲルハニカムロータの理想的な吸着特性を決定した。これらの研究に基 づき、軽量ハニカム基材ペーパ(50%)を新開発し、加工性、耐久性、強度を向上しながらシリカゲル含有比率を 1.5倍に増加した。さらに品質工学に基づきシリカゲル合成担持方法の最適化を検討し、汎用条件にて従来品より も 15%高いの除湿性能を有し、低温再生でも低露点除湿が可能な高性能除湿ロータDMR(D-MAX Rotor)を開 発した。

年地球温暖化防止に向けた新省エネ技術として、リチウムイオン電池や OLED(有機 EL ディスプレー)が開発 され急速に需要が拡大しつつある。これらの製造工程では、-60℃ D.P. 前後の超低露点環境が求められるが、超 低露点除湿ロータの再生温度は140~200℃の高温が必要でランニングコストが過大なため大幅な省エネ化が求め られていた。例えばリチウム電池の製造原価に対する、超低露点除湿空調のランニングコストは20%に達する。 そこで新開発 DMR ロータと低温排熱を利用プロセスも考案して、ヒートポンプなどの低温排熱でも再生可能な低 温再生超低露点除湿機を開発した。その結果、新開発除湿機では、ランニングコストを従来比で40% 削減するこ とに成功した。前述の地球温暖化防止の省エネ需要も追い風となり、ロータ生産販売数及び HP 排熱利用省エネ低 露点除湿機販売台数ともに、昨年の倍以上に増加している。

以上のように、吸着技術の発展、応用により直接的(省エネルギー)、間接的にも(HV、EV、PHV等の自動車 や蓄電装置、OLED等の低コスト化による普及促進)地球温暖化防止に大きく貢献する本候補者らの業績は、吸 着学会の技術賞を授与するにふさわしいものである。



フロントライン Æ

### アミン含浸固体吸収材を用いた CO2 回収技術の開発

Development of CO<sub>2</sub> Capture Technology using Amine-impregnated Solid Sorbent

川崎重工業株式会社 技術開発本部 技術研究所 熱システム研究部 Thermal System Research Department, Technical Institute, Corporate Technology Division, Kawasaki Heavy Industries, Ltd. 沼口 遼平

Ryohei Numaguchi

#### 1. はじめに

20世紀以降、地球の平均気温は上昇を続けており、 豪雨、干ばつなどの問題が顕在化しつつある。地球温 暖化の抑制に向け、2015年に締結されたパリ協定に おいて、産業革命以降の気温上昇を2℃以下に抑制 するとの目標が設定され、途上国を含めたほぼすべて の国が、CO<sub>2</sub>の排出量抑制に向けた数値目標を掲げて いる。その一方で、我が国が策定した第五次エネルギー 計画においても、少なくとも2030年までは化石燃料 を使用していく見通しとなっており、省エネ化や再生 可能エネルギーの導入のみで2℃目標を達成するこ とは容易ではない。このような状況において、火力発 電所、製鉄所などの大規模排出源からCO<sub>2</sub>を回収し、 地中へと貯留する技術(CO<sub>2</sub> capture and storage, CCS)は、2℃目標達成に向けた、必要不可欠な技 術である。

CCSにおいて、排ガスから CO<sub>2</sub>を分離回収する工 程は、コスト上大きな割合を占めており、これを低減 できる技術の開発は重要な意味を持つ。現在は、吸収 液法と呼ばれる、アミン水溶液を用いて CO<sub>2</sub>を回収 するプロセスが主流だが、CCS の普及のためには、 さらなるコストダウンが必要とされている。

著者の所属する川崎重工業株式会社では、アミン含 浸固体吸収材と呼ばれる材料を用いた CO<sub>2</sub> 回収技術 の開発を行っている。本寄稿では、固体吸収材の特徴 と、開発中の CO<sub>2</sub> 回収プロセスについて解説し、実 用化に向けた開発状況を紹介する。

#### 2. アミン含浸固体吸収材の概要

本材料は、CO<sub>2</sub>を吸収する物質であるアミン(アミ ノ基を有する物質でその多くが液体)を多孔質の担体 に含浸したものである (図1)。アミンにはポリエチ レンイミン等の高分子量のものが用いられ、また、多 孔質担体にはメソポーラスシリカやアルミナなどの、 メソ孔性の材料が用いられることが多い。アミンの含 浸は容易で、アルコール等の極性溶媒にアミンを溶解 させ、この溶液に担体を浸漬して細孔内まで侵襲させ たのち、溶媒を乾燥除去することでアミンが細孔内に 保持され、固体吸収材が得られる<sup>11</sup>。アミンは液体だ が、表面張力により細孔内に安定に保持され、粒子表 面へと流出はしない。そのため粒子はアミン担持前と 同様のドライな外観である。本材料は、吸収液と同様 にアミンを使用し、その特性を利用しながらも、粒状 の材料という点で従来の吸着剤と同様のプロセスを適 用可能である。そのため、吸収液と吸着剤の「いいと こ取り」を実現した材料となっており、以下の特徴を 有する。



図1 アミン含浸固体吸収材の構造

第一の特徴として、吸収液法と同等の高い純度(99% 以上)を実現可能なことが挙げられる。固体吸収材は 吸収液と同様にアミンを担持しているため、式(1)のよ うにカルバメート形成反応により CO<sub>2</sub> を化学吸収す る。

 $2 R^{1}R^{2} - NH + CO_{2} \rightarrow R^{1}R^{2} - NH_{2}^{+} + R^{1}R^{2} - NCOO^{-} (1)$ 

ここで、 $R^1$ 、 $R^2$ はアミノ基に付属する分子鎖であ り、 $R^1$ =Hの場合は1級、その他の場合は2級アミノ 基を指す。 $CO_2$ との反応で、アミノ基から脱離したプ ロトンが別のアミノ基と結合するため、1個の $CO_2$ に対し2個のアミノ基が消費される。我々がターゲッ トとする排ガス中の $CO_2$ 濃度は、石炭火力発電所で 10-15%、製鉄所高炉ガスで約20%程度であり、主 成分は $N_2$ である。また、この他に $O_2$ 、CO、 $H_2$ など が含まれる。アミンはこれらの物質のうち、 $CO_2$ との み反応するため、高い純度で $CO_2$ を回収可能である。 一方、活性炭やゼオライト等、物理吸着剤を用いた場 合は、一段の分離操作でこのように高純度化すること は困難と考えられる。

固体吸収材の第二の特徴は、排ガス中の水分による 性能低下を回避できる点にある。ゼオライトや Metal -Organic Frameworks 等の吸着剤の中には、高い CO<sub>2</sub> /N2分離選択性を有する材もあるが、これらは一般に、 脱離困難な吸着水によって CO<sub>2</sub> の吸着サイトが占有 され CO2 吸着容量が低下する、または多孔体構造の 変形・崩壊が起こる等の問題がある。そのため、CO2 を回収する対象の排ガスは、前工程で除湿し、絶乾状 態とする必要がある。一例として、ゼオライトを用い た CO<sub>2</sub> 回収プロセスの評価試験<sup>[2]</sup>では、製鉄所高炉ガ スを露点-60℃~-30℃まで除湿している。しかし、 大規模排出源からの排ガスは、燃焼反応そのものや、 湿式の脱硫処理に由来する水分を含有するため、除湿 には多大なコストがかかる。一方、本材料においては、 水分はアミンへと吸収されるものの、CO<sub>2</sub>とアミンと の反応には競合しないため、排ガスを絶乾状態にせず とも安定した CO2 回収が可能である。

第三の特徴は、CO<sub>2</sub>分離回収エネルギーの低さであ る。吸収液法では、CO<sub>2</sub>を液中から脱離させるために、 吸収液を100℃程度まで加熱する必要がある。これに より、CO<sub>2</sub>の脱離のみならず、吸収液の溶媒である水 も同時に蒸発するため、その潜熱により所要熱量が大 きくなるという問題がある。しかし固体吸収材におい ては、溶媒としての水が存在しないため、そのぶん投 入熱量を低減できる。さらには、粒状の材料であるた め、吸着剤と同様のプロセスが適用でき、加熱のみな らず減圧による再生という選択肢が増える。そのため、 省エネルギー化のための自由度が高いことも特徴であ る。川崎重工は、低温蒸気再生という特徴的な方式を 採用しており、これについては次章で詳述する。

#### 3. CO2 脱離操作:減圧蒸気再生

アミン含浸固体吸収材に取り込まれた CO<sub>2</sub> を脱離 させる方法には、吸着剤と同様に、温度スイングおよ び圧力スイング法が利用できる。すなわち、加熱によ り CO<sub>2</sub> とアミンの結合を解離させ、CO<sub>2</sub> を気相へと 追い出すか、減圧により気相の CO<sub>2</sub> を希薄化させ、 吸収平衡を気相側へとシフトさせるという選択肢が存 在する。しかし、固体粒子は吸収液と比べると熱伝導 性が悪いため、塔内の粒子をむらなく加熱することは 難しい。一方、減圧のみで CO<sub>2</sub> を脱離させる場合、 高い真空度まで減圧して再生する必要があり、ポンプ 動力が多大となる。

この問題を解決する再生方法として、減圧蒸気を供 給する再生方法を開発した(図2)<sup>[3]</sup>。これは、CO<sub>2</sub> 吸収後の材から CO₂を回収する際に低温蒸気を供給 する方法である。蒸気が果たす役割の一つは、材から 脱離してきた気相 CO<sub>2</sub>を希釈し、分圧を下げること である。蒸気供給部付近では気相の CO<sub>2</sub> 分圧は0 kPa であるため、真空度を高めた場合と同じだけの推進力 でCO2の脱離が起こる。そしてCO2の脱離が進んだ 後も、十分な蒸気が供給されていれば CO2 の分圧は 全圧に対し低く抑えられる。そのため、減圧ポンプで 塔内の全圧を 20 kPa (60℃ の飽和水蒸気圧に相当) と比較的マイルドな条件まで減圧しただけで、十分に CO<sub>2</sub>を回収できる。単なる減圧のみの場合、吸着時に CO<sub>2</sub>は10-20 kPaの分圧を持っているため、おおむね 1kPa以下へ減圧する必要がある。ポンプ動力はガス 圧縮比に依存するため、20→100 kPa(圧縮比5)で 系外へとCO₂を排出する減圧蒸気再生は、1→100 kPa (圧縮比100)を必要とする減圧のみの再生に対し、 ポンプ作動に要する電力量を大きく低減可能である。

素気が担うもう一つの役割は、直接加熱である。ア ミンは吸湿性の物質であるため、供給された蒸気の一 部がアミンに吸収され、溶解により発熱する。減圧の みの再生では、吸熱過程である CO₂ 脱離によって材 の温度が低下し、脱離が抑制されるという問題が生じ るが、減圧蒸気再生ではこの吸熱過程が相殺されるた め、材の温度低下を抑制しつつ再生可能となる。また、 蒸気吸収によりすべての固体吸収材粒子を均一に加熱 できるため、壁面からの間接加熱と比べ、効率のよい 熱供給を実現できる。



図2 減圧蒸気再生の概念図

以上のように、低温蒸気再生は減圧と加熱の両方の 機構により、高効率な CO<sub>2</sub> 脱離を実現できる。その ため、既往の吸着剤プロセスより減圧ポンプの消費電 力を低減できる。また、蒸気再生方式では低温蒸気を 生成するための熱エネルギーが必要となるが、こちら についても、発電所や製鉄所の低温排熱を利用可能と 考えており、その点でもコスト低減が可能である。

#### 4. 蒸気再生法を用いた CO2 回収プロセス

アミン含浸固体吸収材は粒状材料であるため、吸着 剤と同様のCO2回収装置が利用できる。そのため、 小型の回収装置としては固定層方式のシステムが構築 可能であり、Fujikiらは蒸気再生方式を採用した固定 層のラボ試験機を用いて、CO2 回収試験を行っている (図3)<sup>[4]</sup>。本装置は、3つの塔から構成され、吸収・ 洗浄・再生の3つの工程を、各塔が互いに切り替わる ことで担当していく半バッチ処理的な装置である。こ のうち1塔に着目すると、まず吸収工程で、塔に排ガ スが供給され、CO2が回収される。同時に別の塔では 洗浄工程を実施しており、CO2 ガスが塔に供給される。 これにより、塔内の粒子間隙に残っていた排ガスが押 し流されるため、再生工程における回収ガスの CO<sub>2</sub> 純度を高められる。そして残る塔では再生工程が実施 され、低温蒸気による CO2 脱離が実施される。3つ の塔は互いに重複しないよう工程を担当しつつ、一定 時間ごとに工程を切り替えていく。これにより、各塔 はバッチ操作でありながら、全体としては連続な CO2 回収を実現可能である。



図3 蒸気再生を用いた固定層プロセス<sup>国</sup>の概念図

固定層システムは小規模プラントの場合、固体吸収 材をカラムに充填するだけでよく機器点数が少ないこ とから、優れた方式と言えるが、相似な構成のままス ケールアップするのが困難なため、大規模プラントに は不向きである。大規模な CO<sub>2</sub>排出源に対しては、 固体吸収材は数十トン~数百トン規模で必要であり、 単純に充填すると下部において自重による粒子崩壊が 懸念される。そのため、塔内に複数のベッド(層)を 設け、粒子を多段に保持するなどの対応が必要となる。 また、固体吸収材に担持したアミンは、揮発、酸素に よる劣化、SOx による不可逆な塩形成により、時間 経過とともに CO<sub>2</sub> 吸収能を低下させていくため、材 は定期的に交換が必要である。そのためには、システ ムを吸収、再生、洗浄の三塔以上に多塔化し、一部の 塔を停止しても連続的な CO<sub>2</sub> 回収を可能とする工夫 が必要となる。しかし、多塔化すれば各塔に流すガス の切り替え操作が複雑となり、切り替え用のバルブや ポンプなどの機器点数が増大してしまう問題もある。

こうした問題を踏まえ、当社は大規模向けに移動層 方式の CO<sub>2</sub> 回収システム開発を進めている。1980 年 代より航空機などの閉鎖空間の CO<sub>2</sub> 濃度コントロー ルを目的として、CO<sub>2</sub> 回収技術の開発を進め、近年は 燃焼排ガスからの CO<sub>2</sub> 回収へターゲットを広げて、 Kawasaki CO<sub>2</sub> Capture (KCC) と呼ばれる一連の CO<sub>2</sub> 回収技術を確立しており、KCC 移動層システムは、 図4のような三塔から構成される。





まず、吸収塔において CO<sub>2</sub> を含む排ガスは、塔底 から供給され、塔頂へ向かって流れを形成する。一方、 固体吸収材は塔内を沈降し底部から排出されるため、 気固は対向流となりつつ接触する。そして CO<sub>2</sub> を吸 収した材は直下の再生塔の塔頂へ供給され、低温蒸気 と対向接触する。これにより CO₂ が脱離される。そ して、再生塔で水分を吸収した材が乾燥塔へと移動し て、乾燥空気にて水分除去されたのち、コンベアで搬 送され、再び吸収塔に供給される。

移動層方式を採用した理由として、スケールアップ 時のコンパクトさが挙げられる。固定層方式において は、塔内の固体吸収材は、すでに吸収を終えた飽和吸 収圏、CO2を吸収する吸収圏、そしてまだCO2が供 給されていない未吸収圏からなるため(図3)、塔内 に CO2 吸収に関与しない領域が多く含まれる。飽和 吸収圏と未吸収圏を減らすと工程の切り替え時間が短 くなり、切り替え時間のロスが発生する。これに対し、 移動層方式は固体吸収材が移動するため、固体吸収材 の充填量と移動速度を適切に設定すれば、塔内に吸収 圏のみを保持でき、装置がコンパクト化される。また、 固体吸収材は輸送の経路内で供給可能であるため、運 転を止めることなく、劣化した材の抜き出しや新規材 の補充が可能である。さらに、このほかの利点として、 CO2供給量の変動への追従性が挙げられる。火力発電 所は再生可能エネルギーが普及する将来において、一 日の電力需給バランス調整を担うと期待されている。 そのため、出力を時間ごとに変動させる必要があり、 CCS を付帯させる場合は CO<sub>2</sub> 回収装置も負荷変動に 耐えることが求められる。移動層システムは、固体吸 収材の移動速度を変えることで、CO2 回収負荷の変動 に柔軟に対応可能である。

#### 5. KCC 移動層システム:ベンチ試験

当社明石工場内に KCC 移動層システムのベンチ試 験設備(図5)を保有しており、商用化に向けた技術 開発を本機を用いて実施している。

本設備は8m四方×高さ20mの規模であり、5t/



図5 KCC 移動層システムベンチ試験設備 (a)外観 (b)機器概要

day の CO<sub>2</sub> を回収するよう設計されている。試験用 の排ガスとして、隣接する微粉炭等の燃焼試験設備の 燃焼排ガスが利用可能である。設備高さを抑制するた め、吸収塔と再生塔を通過した固体吸収材をコンベア で一度引き上げ、乾燥塔に供給し、再度コンベアで吸 収塔まで引き上げる構成(図5b)となっている。試 験条件をコントロールするため、排ガスおよび乾燥空 気は供給前に温度・湿度の調整が可能であり、また、 再生用の蒸気はボイラで調製している。

本ベンチ試験設備は 2012 年より試験が開始された が、当初は固体吸収材の輸送機構の確立が課題であっ た。各塔内から固体吸収材を定量排出させるためのバ ルブやフィーダ等の機械装置において、固体吸収材が 破砕・摩耗し、これが装置内に堆積(図6a)するこ とで、輸送機器が停止するなどのトラブルが発生した。 そこで、摩耗に強い固体吸収材を開発し、また破砕の 起こりづらい装置へと改良した結果、現在は装置内へ の破砕物の堆積はほぼ見られなくなり(図6b)、400 時間以上の安定運転を実現できている。



図6 ベンチ試験設備内部での固体吸収材の堆積状況(白色部 が固体吸収材の破砕物)(a)改良前(b)改良後

本技術の実用化に向けては、2015年度より経済産 業省からの委託事業である、「先進的二酸化炭素固体 吸収材実用化研究開発事業」において、公益財団法人 地球環境産業技術研究機構(RITE)から再委託を受 けて移動層システムの開発を進めている(2018年度 から新エネルギー・産業技術総合開発機構、NEDO へ移管)。RITE が開発した高性能固体吸収材を KCC 移動層システムと組み合わせ、CO2 回収試験を実施し た結果を図7に示す。排ガスは常圧 35℃、CO2 濃度 13%とし、1,000 Nm3/hを供給した。再生用の蒸気 は 20 kPa、60℃ とした。立ち上げ後、チャートが安 定した時点を0時間とし、吸収塔へ供給した排ガスの CO2 濃度と、吸収塔から排出されたガスの CO2 濃度 をモニタリングしており、流量と合わせることで、塔 内で回収された CO2 量が評価可能である。図の通り、 CO2吸収量は安定しており、5t/dayを超える結果が 得られている。



#### 6. 実用化開発試験

前述のとおり、RITEと共同で固体吸収材による CO<sup>2</sup> 回収技術の開発を実施しているが、実用化にあ たっては、商用設備で実際に排出されるガスでの実証 が必要となる。また、商用機のCO<sup>2</sup> 回収規模は、数 100~数1,000 t/day であり、ベンチ試験設備からは 2-3桁のスケールアップとなるが、このような設計 は一足飛びには不可能であり、おおむね、10倍単位 でスケールアップしたパイロット試験機の製作・試験 を経る必要があると考えている。そこで、前述の経済 産業省委託事業の一環として、関西電力㈱と協力し、 スケールアップ試験設備(図8)の設計検討を実施し た。

石炭火力発電所での CO<sub>2</sub> 回収を想定し、CO<sub>2</sub> 濃度 13%、7,200 Nm3/hの排ガスを処理するよう、KCC





図8 スケールアップ試験設備概要 (a)外観イメージ (b)排ガスフロー図

移動層システムと、RITE の高性能固体吸収材からな る装置を設計した。再生用の低温蒸気として、60℃、 20 kPa の飽和蒸気を想定し、40 t-CO<sub>2</sub>/day(90% 回 収時)を目標とする。また、補機類として、装置前段 に排ガスおよび乾燥空気の導入ファンや、排ガスの前 処理装置、後段に CO<sub>2</sub> 回収ポンプや水分除去用の凝 縮器を考慮し、制御室等を含め概念設計を行った結果、 図 8(a)に示す試験機イメージが得られ、装置高さは 40 m 程度と試算された。

#### 7. 結言

固体吸収材は、多孔質内に含浸されたアミンにより、 高い純度で CO₂ を回収可能な材料である。また、KCC システムでは低温蒸気による材の再生を行っており、 工場の未利用排熱を用いて蒸気を生成することで、低 エネルギー、低コストな CO₂ 回収が可能である。今 後は、当社保有のベンチ試験設備で、さらなる高性能 化のための開発を進めるとともに、商用化に向けたス ケールアップ検討を進めていく所存である。

#### 謝辞

本寄稿で紹介したベンチ試験および実用化開発に向 けた設計検討は、経済産業省の委託事業「先進的二酸 化炭素固体吸収材実用化研究開発事業」の一部として 実施した。ここに謝意を表する。

#### [参考文献]

- D. S. Dao et al., Ind. Eng. Chem. Res. 52, 13810 (2013)
- 2) H. Saima et al., JFE 技報 32, 44 (2013)
- 3) T. Okumura et al., Energy Procedia 63, 2249 (2014)
- 4) J. Fujiki et al., *Chem. Eng. J.* **307**, 273 (2017)



沼口 遼平, Ph.D.
 川崎重工業株式会社
 技術開発本部 技術研究所
 熱システム研究部
 研究員

- 2014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 公益財団法人地球環境産業技術研究機構 研究員

2017年4月より現職



### 多孔性炭素の電気伝導性に由来する イオン液体の同種イオン稠密構造

Co-ion Associated Structure of Ionic Liquids in Electrical Conductive Carbon Nanopores

> 信州大学 環境・エネルギー材料科学研究所 Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University

> > 二村 竜祐 Ryusuke Futamura

#### 1. はじめに

ナノ空間に閉じ込められた分子集団はバルクとは異 なった構造や物性を示すことが知られている<sup>1)-3)</sup>。こ れは分子集団の形成できる構造の広がりが制限される こと、固体界面からの強い相互作用を受けることなど が関係する。特に水分子やガス分子といった単成分吸 着系については多孔性カーボン<sup>4).5)</sup>、規則性メソ細孔 性シリカ<sup>6)</sup>、ゼオライト<sup>7)</sup>や MOF<sup>8)</sup>など吸着媒を問わ ず in-situ 測定<sup>4).6).8)</sup>や分子シミュレーション法<sup>9)</sup>を用い て研究が行われている。これらはガスの貯蔵や分離と いった応用面からも重要度の高い研究分野となってい る。

一方で溶液といった多成分吸着系に関しては、吸着 量測定自体が単成分(ガス吸着)系と比べて煩雑であ る点<sup>10</sup>、複数成分に対する信号の解析が複雑である点 などから、特に実験的手法による検討は単成分系比べ ると少ない<sup>11,110,120</sup>。

しかしながら、生体内でのイオンチャネリング<sup>13)</sup>や 次世代の蓄電デバイスとして期待されるスーパーキャ パシタ<sup>14)</sup>を始めとして、多くの化学・工業プロセスで は多成分吸着系が重要である。その中で我々は"ナノ カーボン細孔中に閉じ込められたイオン液体"につい て研究している。

イオン液体は室温溶融塩のことを指し、溶媒分子が 存在しなくても室温で液体として存在するイオンのみ からなる物質群である<sup>15)</sup>。一般にイオン液体は多原子 イオンである陽イオンと陰イオンからなる2成分系で あり、溶媒分子が存在しないためイオン間に働くクー ロン相互作用がその構造や物性の理解において重要と なる。イオン液体はその特異的な性質<sup>13</sup>(蒸気圧が極 めて小さい、難燃性等)から数多くの応用分野から期 待されているが、特にスーパーキャパシタの分野では エネルギー密度向上の観点から電解液としての利用へ の期待が高まっている<sup>14</sup>。

最近我々は、サブナノメートルサイズの細孔径を有 する多孔性カーボン細孔中にイオン液体を導入し、そ の構造解析にX線散乱法で得られた情報を3次元的に 解釈するハイブリッドリーバースモンテカルロ (HRMC)法を適用することで、近距離において同 種イオンが密に存在する特異な構造をとることを明ら かにしたのでこれについて紹介する<sup>16</sup>。

#### 2. 実験及びシミュレーション

多孔性カーボン材料には平均細孔径で0.7 nm 及び 1nmのミクロ孔を有するカーバイドデライブドカー ボン (CDC) を用いた。またイオン液体には疎水性 で空気中でも安定な1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMI-TFSI) を用い た。EMI がカチオンであり、TFSI がアニオンである。 イオン液体は蒸気圧が極めて小さく、また高温(~ 400℃)では分解反応が進行してしまうため蒸気とし て細孔中へ導入することが困難である。そのため、目 的の細孔充填率(ここでは0.9)となるような濃度で EMI-TFSI を溶解したアセトニトリル溶液を調製し、 カーボン材料によく含浸させ、ゆっくりと加熱乾燥し アセトニトリルを徐々に蒸発させた。その後真空加熱 乾燥(150℃, <0.1 Pa)を2日間おこなうことで細孔 中にのみイオン液体を残留させたサンプルを得た。こ れらのサンプルについて SPring-8の BL02B2ビーム ラインにて透過法測定にX線散乱測定を行った(λ= 0.07997 nm)。また、電場印加状態でX線散乱測定が



図1 カーボン細孔中における EMI-TFSIのX線散乱プロ ファイルとバルクでの液体及び結晶との比較



図2 HRMC シミュレーションにより得た細孔中における EMI-TFSI の(a)電子動径分布関数と(b)シミュレーション結果のスナップショット.(c)と(d)はそれぞれ(b)から取り出したアニオン-アニオン、カチオン-カチオンペア構造

測れる in-situ X線散乱セルを作成し(図4b、c)、あ いちシンクロトロン光センターのBL5S2ビームライ ンにてX線散乱測定を行い( $\lambda$ =0.07997 nm)、電場 によるイオン液体の構造変化についても検討を行った。

X線散乱プロファイルの詳細な解析には HRMC 法 を適用した<sup>177</sup>。HRMC 法ではモンテカルロ法で用い られる試行の採択率  $P_{acc}$ を、シミュレーションにより 得られる構造関数  $i_{sim}(s)$ と実験値  $i_{exp}(s)$ との残渣二乗 和  $\chi^2$ を用いて以下の式のように変更する。

 $P_{\rm acc} = \min\left[1, \ \exp\left(-\frac{\chi_{new}^2 - \chi_{old}^2}{w_X}\right) \times \exp\left(\frac{E_{new} - E_{old}}{k_B T}\right)\right]$ 

ここでwx は構造関数に対する重み因子、E はシ ミュレーションで得られる系の内部エネルギー, k<sub>B</sub> はボルツマン定数そして T はシミュレーションセル の温度(298.15 K)である。これによりX線散乱測定 から得られた構造情報と分子シミュレーションによる 分子間相互作用の両面から最適化された三次元構造に ついて詳細な検討を行える。

内部エネルギーの計算では、細孔壁-吸着分子間に は Steele の 10-4-3 ポテンシャル<sup>18)</sup>を,そして吸着分 子間にはレナード・ジョーンズポテンシャルおよび点 電荷間の Coulomb ポテンシャルを加味した。Coulomb ポテンシャルの遠距離項は Ewald の方法により算出 した<sup>19)</sup>。バルクのシミュレーションには*x*,*y*,*z*方向 に周期境界条件を有する立方体セル(6 x 6 x 6 nm<sup>3</sup>) を,カーボン細孔中のシミュレーションには*x*,*y*方 向のみに周期境界条件を有する細孔径 *w*のスリット型 細孔モデル( $6 \times 6 \times w \text{ nm}^3$ )を用いた。カチオン・ア ニオンには、Fujii らによるバルクの EMI-TFSI 液体 に対する分子動力学シミュレーションで用いられた分 子パラメータを使用した<sup>20)</sup>。各シミュレーションでの 分子数(バルク:508ペア、w = 1 nm: 80 ペア, w = 0.7 nm: 58 ペア)は室温におけるバルクの液体の密 度より算出した。さらなるシミュレーション条件は引 用文献を参考にされたい<sup>16</sup>。

#### 3. ナノカーボン細孔中でのイオン液体構造

図1(a)に0.7 nm 及び1 nm のカーボン細孔中に導入した EMI-TFSI イオン液体のX線散乱プロファイルを示した。バルク状態のイオン液体と比べ、細孔径が小さくなるほど9 nm<sup>-1</sup>のピーク強度は小さくなり、逆に14 nm<sup>-1</sup>のピーク強度は大きくなった。9 nm<sup>-1</sup>及び14 nm<sup>-1</sup>のピークはそれぞれ低温での結晶構造(図1(c)、(d))の(202)、(400)面による回折ピーク(図1(b))に対応している。このことは細孔径が小さくなるに従い、イオン液体が形成するクーロン相互作用による秩序構造<sup>200</sup>に変化が表れていることを示している。HRMC シミュレーションにより細孔中でのイオン液体構構造について詳細な検討を行った。

図2(a)に HRMC シミュレーションより得たバルク (上)、1 nm 細孔中(中)及び0.7 nm 細孔中(下) における EMI-TFSI の電子動径分布関数を黒線で示 した。シミュレーション結果は実験値(白丸)と良い 一致を示しており、HRMC シミュレーションにより

実験結果を再現した構造(図2(b))が得られたといえ る。細孔中のイオン液体とバルクのイオン液体の構造 の大きな違いは、バルクでみられる1.5 nm のピーク が細孔中では見られないことである。このことは細孔 中では空間的な制限のために長距離に及ぶ秩序構造を 形成できないためであると考えられる。さらに細孔中 では第一隣接距離にあたる 0.55 nm のピーク強度の 増加が見られ、特に0.7 nm 細孔中で顕著である。 HRMC シミュレーションを行うことで成分ごとの動 径分布関数を算出することができる。図2(a)の灰色線 は第一隣接距離で最も変化が見られたアニオン-アニ オン間の動径分布関数である。バルクのイオン液体で は0.55 nmの位置におけるアニオン間の動径分布関 数の強度は負の谷となった。このことはイオン液体が 形成するクーロン相互作用による秩序構造のために、 アニオン周りの第一配位圏には主にカチオンが存在し ているためである(アニオンの第一配位圏に存在する アニオンの割合: W<sub>aa</sub> = 5%)。同様の傾向は1nm 細 孔中でも見られたが(Waa=2%)、0.7 nm 細孔中で はアニオン間の動径分布関数における 0.55 nm の強 度がバルクと比べて増加した。このことは0.7 nm 細 孔中ではアニオンの第一配位圏にアニオンがいくらか 存在していることを示しており、Waaの値はバルクの およそ5倍となった(Waa=24%)。この0.7 nm 細孔 中での特異性はシミュレーションのスナップショット からよくわかる。0.55 nm の近距離に存在する同種イ オンのみを取り出したスナップショットより(図2 (c):アニオン-アニオン、図2(d):カチオン-カチオ ン)、0.7 nm 細孔中では明らかにアニオン間のペアが 増加している。カチオンではアニオンほど顕著ではな いが、それでも0.7 nm 細孔中でカチオン同士のペア 形成が増加する傾向が見られた。アニオンの方がカチ オンに比べ顕著な差が見られた理由としては、1)ア ニオンの方がX線散乱断面積が大きいためX線散乱 測定ではっきりと捉えられること<sup>21)</sup>、2)カチオン分 子内の有機基間の相互作用のためカチオンのペアはバ ルクでも存在しうること22があげられる。

0.7 nm 細孔中でみられた同種イオンの近接構造は、 導電性のあるカーボン細孔壁による近距離で有効な静 電遮蔽効果に由来すると考えられる。近年、Kondrat と Kornyshev は理論計算により導電性のある固体に 囲まれたイオン液体において、導電性のある固体表面 に生じるイメージ電荷のためにイオン間のクーロン相 互作用がお互いの距離に対し指数関数的に急減するこ



 図3 0.7 nm (左)及び1 nm (右)のカーボン細孔中へのEMI -TFSIの吸着によって細孔壁に誘起されるイメージ電荷 の分布(上、下). (a)、(b)は細孔径方向(z軸)のイオ ンの分布

とを報告した<sup>23</sup>。我々の結果は彼らの理論に非常によ く合致している。そこで、カーボン細孔壁の導電性が イオン液体構造に与える影響について知見を得るため に、イオン液体の吸着によってカーボン細孔壁に生じ る電荷分布を求めた(図3)。この計算はHRMCシ ミュレーションとは独立に行い、HRMCシミュレー ションで得た平衡構造に対し、Merlet らの方法から 計算を行った<sup>24</sup>)。

0.7 nm 細孔中でイオン液体は細孔中心付近に分布 した単分子層を形成しており(図3(a))、一方で1 nm 細孔中では細孔壁近傍で2分子層を形成している(図 3(b))。0.7 nm 細孔において炭素原子上に生じる電荷 の値は1 nm のものと比べ絶対値が大きく(絶対値の 平均が0.7 nm 細孔で0.0078 e、1 nm 細孔で0.0062 e)、また0.7 nm 細孔において大きく帯電したカーボ ン(黒もしくは白)が広がったドメインを形成した。 さらにこのドメインは両側の細孔壁で相関がみられた が、1 nm 細孔ではこの相関は見られなかった。これ らの電荷分布によるイオン液体構造の安定化エネル ギーは0.7 nm と1 nm 細孔中でそれぞれ 22kJ mol<sup>-1</sup> 及び7 kJ mol<sup>-1</sup>であり、0.7 nm 細孔中では第一隣接 距離(0.55 nm)にある同種イオンのクーロン反発相 互作用(11 kJ mol<sup>-1</sup>)より十分に大きい。

これらより、単分子層サイズである 0.7 nm 細孔中 において、両側のカーボン細孔壁の相関のあるイメー ジ電荷によって同種イオン間のクーロン相互作用が遮 蔽され、近距離においても同種イオンが密に存在しう る特異な構造を形成することが我々の実験によって明 らかになった。

#### 4. 電場印加状態のカーボン細孔中でのイオン液体構造

これまではカーボン細孔壁が電気的に中性な状態に ついての結果を示してきた。多孔性カーボン材料は他 の多孔性材料とは異なり高い電気伝導性を有するため、 電場の印加によって細孔壁を帯電させることができる。 この状態ではプラスに帯電したカーボン電極にはアニ オンが、マイナスに帯電したカーボン電極にはカチオ ンが選択的に吸着し、多孔性カーボンの高い比表面積 のために非常に大きな電気エネルギーを蓄えることが できる。これを利用して充放電を行うデバイスがスー パーキャパシタであり、省エネや高速充放電の観点か ら近年大きな注目を集めている。スーパーキャパシタ の充放電メカニズムは電極界面での電気二重層形成と して理解されるが、多孔性カーボンの有するミクロ孔 は単一表面ではなく両側に細孔壁が存在するナノ空間 であり、イオンの電気的な吸着状態についてはまだ十 分に解明されていないことが多い。

そこで我々は電場印加状態におけるカーボン電極細 孔中(細孔径0.7 nm)でのイオン液体構造について 同様の手法から検討を行った。このために新たに電場 印加状態に対して in-situ X線散乱測定が可能なマイ クロ電極を作成した(図4(b),(c))。この電極に対し 行ったサイクリックボルタンメトリー(掃引速度0.5 mVs<sup>-1</sup>)の結果は理想的なキャパシタが示す長方形様 の曲線となり (図4d)、電圧の印加によって細孔中 に対イオンが物理吸着され集積していることがわかる。 また得られたキャパシタンスも25 Fg<sup>-1</sup>と同様の系で 報告されている値と良い一致を示した<sup>24)</sup>。これらのこ とから in-situ X線散乱測定によって得られた散乱プ ロファイルの変化は、スーパーキャパシタの充放電に よるイオン液体構造の変化に由来するものであるとい える。図4(a)に in-situ X線散乱セルを2V に帯電し た時の正極(+2V)及び負極(-2V)のX線散乱 プロファイルを示した。比較のために0Vの状態のも のも一緒に示してある。0Vと比べ、正極では14 nm<sup>-1</sup> 強度が増加し、一方で負極ではピーク強度が減少した。 3. で示したように 14 nm<sup>-1</sup> のピークは同種イオンの 近接構造による散乱であり、電場印加により同種イオ ンの近接構造に変化が表れていることが示唆される。



図4 電極に 0.7 nm の細孔径を有するカーボン材料を、そして電解液に EMI-TFSI を用いたスーパーキャパシタセル (b, c) に 対する in-situ X線散乱測定結果(a)と HRMC シミュレーションによる解析結果(e). (d)は in-situ セルのサイクリックボルタモ グラム. (e)の R は同種イオンペアを形成しているイオンの割合

2

0

V/V

そこで HRMC シミュレーションを適用し、それぞれ の状態に対して同種イオンの近接構造について検討を 行った(図4(e))。0Vでみられる、アニオン同士の 近接構造が+2Vではより顕著となる一方で、-2V では減少した。またカチオンでは正負極でアニオンと 逆の傾向が見られた。非常に興味深いことに最近の 我々の研究で、1.3 nmの細孔径を有する多孔性カー ボンを電極として用いた結果では、電場印加により 14 nm<sup>-1</sup>のピーク強度はほとんど変化しなかった。こ のことは1.3 nmの細孔径を有するカーボン電極では 電場の印加により対イオンの選択的な吸着が起こらな いのではなく、むしろ電場印加状態でも同種イオンの 近接構造が形成できないためであると考えられる。1 nmより大きな細孔は2分子層よりも大きな空間で あり、先に示した細孔壁からの静電遮蔽効果が不十分 なために、電場印加状態でも同種イオンが近距離まで 近づけない。結果として、1 nm より大きな細孔では 同種イオンを高い濃度で集積できず、より高いキャパ シタンスが得られるのは単分子層サイズである0.7 nmの細孔径を有するカーボン材料を電極として用い たときであると結論付けられる。我々のin-situ X線 散乱測定からのこれらの結論は、Largeot らが示した キャパシタンスの細孔径依存性の異常性をよく説明で きる<sup>25)</sup>。

#### 5. おわりに

カーボン細孔中でのイオン液体構造についての我々 の成果について報告した。ごく最近の成果では、より 広範囲な細孔径で同様の手法を用いて検討を行うこと で、Kondrat らの理論<sup>23)</sup>でのシンプルなイオン液体モ デルによる取り扱いではわからなかった、実在のイオ ン液体ならではの構造についても興味深い知見が得ら れてきている。これらによると分子2層分より小さな 細孔である1.5層分の細孔中でも同種イオンの近接構 造が見られ、細孔中心より細孔壁近傍の方が静電遮蔽 効果はより顕著な様である。またカーボンナノチュー ブの有する一次元細孔でイオン液体は、スリット型細 孔とは異なった構造を形成することも明らかにしつつ ある。これらはスーパーキャパシタへの応用のみなら ず基礎科学的な観点から非常に興味い知見であり、さ らなる研究が期待される。

#### 謝辞

本解説における研究成果は、金子克美特別特任教授、

飯山拓教授、P. Simon 教授, M. Sananne 教授, M. J. Biggs 教授, そして Y. Gogotsi 教授との共同研究に基 づく結果であり, 文部科学省科学研究費補助金若手研 究(B)(No. 26870240)及び若手研究(A)(No. 17 H 04953)、及びタカギ研究助成金の支援を受けて行わ れました。またシンクロトロンX線散乱実験は、公益 財団法人高輝度光科学研究センター(JASRI)の認可 のもと SPring-8の BL02B2 ビームラインにて(課題 番 号 No. 2012 B 1438, No. 2013 B 1243, No. 2014 A 1167, No. 2014 B 1196)、また科学技術交流財団あい ちシンクロトロン光センターの BL5S2 ビームライン にて(実験番号: No. 2016 D 400, No. 201606124)行 われました。これらに対して、ここに感謝の意を表し ます。

#### [参考文献]

- T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 11860 (2002).
- J. Imai, M. Souma, S. Ozeki, T. Suzuki and K. Kaneko, J. Phys. Chem., 95, 9955 (1991).
- 3) T. Fujimori, A. Morelos-Gómez, Z. Zhu, H. Muramatsu, R. Futamura, K. Urita, M. Terrones, T. Hayashi, M. Endo, S. Y. Hong, Y. C. Choi, D. Tománek and K. Kaneko, *Nature Commun.*, 4, 2162 (2013).
- 4) R. Futamura, T. Iiyama, A. Hamasaki and S. Ozeki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14, 981 (2012).
- 5) N. Majumder, N. Chopra, R.Andrews and B. Hinds, *Nature* **438**, 44 (2005).
- 6) T. Azaïs, C. Tourné-Péteilh, F. Aussenac, N. Baccile, C. Coelho, J.-M. Devoisselle and F. Babonneau, *Chem. Mater.* 18 6382 (2006).
- 7) H. Ito, T. Iiyama, A. Hamasaki, S. Ozeki and S. Yamazaki *Chem. Lett.* **41**, 1279 (2012).
- 8) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe and Y. Mita, *Nature* 436, 238 (2005).
- 9) E. A. Müller, L. F. Rull, L.F. Vega, K. E. Gubbins, J. Phys. Chem. 100, 1189 (1996).
- 日本化学会編 コロイド科学 IV コロイド科学 実験法,東京化学同人(1996)
- 11) R. Futamura, T. Iiyama, A. Hamasaki and S. Ozeki,

Chem. Lett. 41, 159 (2012).

- 12) R. Futamura, S. Ozeki and T. Iiyama, *Carbon* **85**, 8 (2015).
- M. A. Zaydman, J. R. Silva and J. Cui, *Chem. Rev.* 112 6319 (2012)
- M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, and B. Scrosati, *Nature Mater.* 8, 621 (2009).
- 15) M. Freemantle, An Introduction to Ionic Liquid., RSC Publishing, Cambridge (2010).
- 16) R. Futamura, T. Iiyama, Y. Takasaki, Y. Gogotsi, M. J. Biggs, M. Salanne, J. Ségalini, P. Simon and K. Kaneko, *Nature Mater.* 16, 1225 (2017).
- T. C. Petersen, I. Yarovsky, I. K. Snook, D. G. McCulloch and G. Opletal, *Carbon* 41, 2403(2003).
- 18) W. A. Steele, Surf. Sci., 36, 317 (1973).
- M. P. Allen and D. Tildesley, Computer Simulation of Liquids Clarendon Press, Oxford (1987).
- 20) K. Fujii, Y. Soejima, Y. Kyoshoin, S. Fukuda, R. Kanzaki, Y. Umebayashi, T. Yamaguchi, S. Ishiguro and T. Takamuku, *J. Phys. Chem. B* 112, 4329 (2008).
- J. J. Hettige, H. K. Kashyap, H. V. R. Annapureddy, and C. J.Margulis, J. Phys. Chem. Lett. 4, 105 (2013).
- 22) J. N. C. Lopes and A. A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 3330 (2006).
- 23) S. Kondrat, and A. A. Kornyshev, J. Phys.: Condens. Matter. 23, 022201 (2011).
- 24) C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P. L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi and M. Salanne, *Nature Mater.* 11, 306 (2012).
- 25) C. Largeot, Cr. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna,
  Y. Gogotsi, and P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* 130, 2730 (2008).



二村 竜祐
 信州大学
 環境・エネルギー材料科学研究所
 博士(理学)
 特任助教

- 2012年 信州大学総合工学系研究科博士課程修了
- 同年 信州大学エキゾチック・ナノカーボンの創 成と応用

プロジェクト拠点 博士研究員

- 2015年 信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 博士研究員
- 2018年 同特任助教

# 第32回日本吸着学会研究発表会開催報告

第32回日本吸着学会研究発表会は、平成30年11 月8日(本)、9日(金)の2日間、大阪大学豊中キャンパス の基礎工学国際棟で開催された。大阪での開催は、第 10回(平成8年)、第13回(平成11年)、第20回(平 成18年)に続き、今回で4度目となる。前回の第20 回研究発表会(実行委員長 大阪教育大学 神鳥和彦 先生)が開催されて以来、12年ぶり開催となった。 大阪の北摂地区での開催は初めてであったが、すぐ近 くに大阪国際空港を配し、新大阪からも1時間足らず というアクセスの良さが功を奏したのか、2日間で 195名の方にご参加いただいた(参加登録数は201名)。 まずはご参加いただいた皆様方に厚く御礼申し上げる 次第である。



口頭発表会場の様子



堀河先生の奨励賞受賞講演

#### 大阪大学共創機構 · 社学共創本部 上田 貴洋

φ

Ъ

研究発表会では、1件の招待講演、33件の口頭発 表と54件のポスター発表が行われた。1日目には、 午前中に5件の口頭発表と招待講演が、午後にはポス ターセッションに加え、9件の口頭発表がプログラム された。招待講演と口頭発表は基礎工学国際棟シグマ ホールで行われた。招待講演は、本年度の奨励賞受賞 者である堀河俊英先生(徳島大院理工)による受賞講 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」であった。

ポスター発表は、当初、基礎工学国際棟のセミナー 室だけで行う予定であったが、発表件数が予想を上 回ったため、廊下にもポスターボードを設置して対応 した。たくさんの方に参加いただき手狭な会場となっ たが、熱気を帯びた活発な討論が行われた。ポスター 発表の白熱した様子をご報告したかったのだが、実行 委員長の不手際で記録写真を残せず、本稿に掲載する ことが叶わなかった。この場を借りてお詫び申し上げ る次第である。今回も学生を除く参加者全員にポス ター賞の投票をお願いた。例年は5件であったが、今 年は54件とポスター発表の件数が多いこともあり、 7件を選出した。選考の結果、ポスター番号順に 「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」田川光帆さん(長崎大院工)、「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」岩下浩章さん(信大院総理工)、「Na-LSX 細孔内における CO<sub>2</sub>分子のホッピング拡散に対する 交換性カチオンの影響」 尾崎稜太さん (豊橋技科大工)、 「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」白川雅章さん(京大院工)、「細孔制御を 目的とした異種配位子複合 ZIF の合成」今若孝太さ ん (関西大院理工)、「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」伊藤有優 さん (名大院工)、「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」小山真衣(名大 工)が受賞した。受賞ポスターの詳細は、受賞者から の寄稿をご参照いただきたい。

午後の口頭発表後、日本吸着学会総会、奨励賞・技

術賞授賞式が行われた。続いて、大阪大学豊中福利厚 生棟3階の生協食堂において懇親会が催された。 開会 に先立ち、会長の加納博文先生と、今回、共催をいた だいた大阪大学総合学術博物館の館長であり、大阪大 学副学長の永田靖先生からそれぞれご挨拶をいただい た。また、今年9月に開催された PBAST-8の chair を務められた北海道大学の向井紳先生に、PBAST-8 の報告を兼ねて乾杯の音頭を取っていただいた。懇親 会では、大阪の地酒に加え、たこ焼き屋台や串揚げ (ソースの二度漬け禁止!) など、大阪らしい飲み物 やお食事をご用意させていただいた。懇親会の途中に、 ポスター賞の授賞式が行われ、受賞者から一言喜びの 声を頂戴した。さらに終盤には、名古屋大学の松田亮 太郎先生から次回の研究発表会のご案内頂いた。最後 は、次期会長の豊橋技術科学大学の松本明彦先生のお 言葉で閉会となった。

2日目は午前中に8件、午後に11件の口頭発表が 行われた。発表の内容については、カーボン系や MOF 等の規則構造を有する多孔体材料に関する発表が半分 以上を占めたのは、ここ数年の傾向である。ただ、吸



奨励賞・技術賞の受賞者の方々 右から堀河先生(徳島大)、加納会長、株式会社西武技研の井 上様、島田様、金様

着測定法や吸着機構に関する理論研究、吸着技術や吸 着材料の実用化を指向した応用研究も数多く見られ、 全体として基礎と応用のバランスがとれた良い発表会 であったと感じている。また、講演者の所属等に注目 すると、87件中、大学関係者が61件と7割に上った 一方で、12件は企業との共同研究によるもので(全 体の14%)、産官だけで行われた研究よりも全体に占 める割合が高かった。これは、産官学の共創・連携が 進んでいる証かもしれない。今後、さらにこのような 連携が発展することを期待したい。

当日の運営面では、研究室のマンパワー不足の中に あって、研究発表会を滞りなく進めることができるか 正直不安な面もあったが、資料先端研究室の学生諸君、 総合学術博物館の学生スタッフ諸君および同博物館非 常勤職員の方々の献身的なサポートと、座長をお引き 受けいただいた先生方、その他関係者の皆様方の多大 なるご協力のおかげで、成功裡に終えることができた。 この場を借りて深謝の意を申し上げる次第である。

また、今回の研究発表会の準備・運営に当たっては、 前回の実行委員長である山崎誠志先生(静岡理工科大 学)、学会運営委員長の児玉昭雄先生(金沢大学)、学 会事務局の遠藤明先生(産業技術総合研究所)をはじ め、多くの方々のご協力とご支援をいただいた。また、 要旨集への広告掲載、そして会場での企業展示でマイ クロトラック・ベル株式会社、株式会社島津製作所、 宇部マテリアルズ株式会社、株式会社日本サイエンス コア、株式会社イーストコア、三洋貿易株式会社、株 式会社ディーピーエスの各社に財政面でご支援いただ いた。ここに深く感謝申し上げる次第である。

今回は図らずも「平成」最後の研究発表会となった。 来年度は名古屋大学の松田亮太郎先生にお世話いただ いて名古屋での開催となる。新しい時代の幕開けに相 応しい研究発表会となることを期待したい。



懇親会場で表彰されたポスター賞受賞者の方々

# 第32回日本吸着学会研究発表会ポスター賞

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 (ポスター番号:P-41)

> 名古屋大学大学院工学研究科'、名大トランスフォーマティブ生命分子研究所<sup>2</sup> 伊藤 有優'、日下 心平'、堀 彰宏'、土方 優<sup>2</sup>、馬 運声'、松田 亮太郎'

この度はポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。 多くの方々に研究発表のポスターをご覧いただくとと もに、有意義なご指摘、貴重な意見を賜りましたこと、 心より御礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介 させていただきます。

天然ガスの利用が進む中、助燃性気体である酸素を 空気中から富化して利用するための新技術の開発は今 必須の課題と考えられています。酸素を選択的に吸着 する多孔性材料を用いた吸着分離は酸素分離コストを 大幅に削減できると期待され盛んに研究されています が、特にアルゴンとの分離において有効な材料はこれ まで見出されていませんでした。本研究ではこれまで の吸着剤開発とは異なるアプローチとして、ナノポー ラス金属錯体 (MOF)に着目し、そのナノ空間をフッ 化アルキル鎖<sup>10</sup>で充填することを考案しました。フッ 化アルカンは一般的に高い酸素溶解性を有する溶媒で あることが知られており、この溶解機能を MOF ナノ 空間に組み込むことで、高い酸素選択性が実現できる と期待しました。

開発した MOF を用いて酸素・アルゴンの吸着測定 を行ったところ、140 K において、酸素がアルゴンよ り高い吸着量を示しました。吸着等温線から吸着熱を 算出したところ、アルゴンに比べ酸素の吸着熱が大き く、フレームワークと酸素との間に強い相互作用があ



Б

Fig. 1 吸着・分離能を評価する装置

ることが示唆されました。さらに、ガス流量調整、吸 着・分離能を評価できる装置(Fig. 1)を開発し、140 Kにおいて酸素・アルゴン混合ガスの吸着測定を行い ました。その結果、アルゴンに比べ最大3.7倍の酸素 吸着選択性を示すことが明らかとなりました。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたりご指 導いただきました皆様に深く御礼申し上げます。この 賞をいただいたことを励みに、今後とも研究の発展を 目指し邁進して参りたいと思います。

[参考文献]

1) R. Matsuda *et al.*, *Chem. Commun.*, **50**, 10861 (2014).

#### 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

Interomolecular structure of alcohols in single-walled carbon nanotubes by using X-ray scattering (ポスター番号:P-13)

> 信州大学理学部 Faculty of Science, Shinshu University 岩下浩章・飯山拓 Hiroaki Iwashita, Taku Iiyama

この度はポスター賞をいただき、大変光栄に存じま す。多くの方々に発表ポスターをご覧いただくととも に、有意義な御意見を賜りましたこと、厚く御礼申し 上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただき ます。

微小空間内の分子は、その空間的な制限によりバル クとは異なる現象を示すことが知られています。単層 カーボンナノチューブ(SWCNT)は疎水性表面から なる擬一次元空間を有しており、生体膜中のイオン チャネルを単純化した系と捉えることができます。 SWCNTs 細孔内における水素結合構造の解明は、生 体膜中の物質輸送を理解するために非常に重要です。 本研究ではSWCNTs-アルコール吸着系の分子集団構 造について、X線散乱測定を用いて水、メタノール、 エタノールの各吸着相の分子間構造について検討を行 いました。

構造因子 S(Q)をフーリエ変換して得られる示差動 径分布関数(DRDF)を Fig. に示しました。水は DRDF のピーク位置とその強度から、細孔内の水分子が Ice Ic 様の構造を形成していると考えられます。メタノー ルの DRDF を見ると 0.48 nm のピークから隣接する 分子の相関が存在していることがわかります。ピーク 強度が増大していることから細孔内ではメタノールの



 Fig.
 水、メタノール、エタノールの示差動径分布関数。

 実践:吸着状態、破線:バルク

並進運動が制限1)され、隣接メタノール分子間が定まっ た距離に存在することが示唆されました。またエタ ノールについて Fig. に矢印で指し示すピークはエタ ノール分子のアルキル基間による分子間構造に対応し ており、ピーク位置の比から細孔内ではエタノール分 子がヘキサゴナル様に充填し球状分子のように振る 舞っていることを示しています。以上のように SWCNTs 細孔内の液体は、吸着質-吸着質および吸 着質-吸着媒間に生じる相互作用のバランスによって, バルクとは異なる密度の秩序構造を形成することが示 されました。今後は当研究室で使用しているリバース モンテカルロ法(RMC)も利用し、ポテンシャルを 考慮した吸着構造の検討を進めたいと考えております。 最後になりましたが、本研究を進めるにあたり御指 導賜りました飯山教授をはじめ、多くの先生方に心よ り感謝申し上げます。今回の受賞を励みに、研究をさ らに発展させるよう努めて参ります。

[参考文献]

2) T. Takamuku, H. Maruyama, S. Kittaka, S. Takahara, T. Yamaguchi, J. Phys. Chem. B, 109, 892 (2005).

# 細孔制御を目的とした異種配位子複合 ZIF の合成

(ポスター番号:P-34)

関西大学大学院理工学研究科 今若孝太、田中俊輔

この度はポスター賞をいただき、大変光栄に存じま す。多くの方々に発表ポスターをご覧いただき、貴重 なご意見を賜りましたこと、心より感謝申し上げます。 以下に本研究の概要を紹介させていただきます。

多孔性金属錯体(MOF/PCP)の一つであるゼオラ イト様イミダゾレート構造体(ZIF)は、ゼオライト のように常在する均一なナノ空間をもつため、吸着・ 膜分離への応用が期待されています。これまでに多く のZIFが合成されていますが、同一の結晶構造内に 複数の金属や配位子を含むZIFを簡単かつ大量に合 成する方法はあまり報告されていません。そこで本研 究では、グリーンケミストリーを指向したメカノケミ カル法を利用して、2-methylimidazole(Hmim)と2 -ethylimidazole(Heim)が共存配位するZIFを酸化 亜鉛(ZnO)を出発原料として合成することを試みま



Fig. 1 XRD patterns (left) and  $N_2adsorption$  isotherms (right) of  $Zn(mim)_{v}(eim)_{2\cdot v}$ 

した。生成物は仕込みモル比で  $Zn(mim)_{Y}(eim)_{2-Y}$ と します (mim および eim は、それぞれ Hmim と Heim が脱プロトンしたものを意味します)。

Fig. 1 (left) の XRD パターンより、Hmim のみ を配位子として合成される Zn(mim)<sub>2</sub>は sod 構造を、 Heim のみを配位子として合成される Zn(eim)<sub>2</sub>は rho 構造を形成したことを確認しました。また、Zn(mim)y (eim)<sub>2-Y</sub> (0.5<Y<1.5) も sod 構造を形成しており、 Hmim と Heim を併用することにより、sod 構造を保 持したまま、eim がリンカーとして導入されることが わかりました。Fig. 1 (right) の N<sub>2</sub> 吸着等温線より、 6 員環からなる sod 構造の Zn(mim)<sub>2</sub> に比べて、8 員 環からなる rho 構造の Zn (eim)<sub>2</sub> は、より高相対圧側 で N<sub>2</sub>を吸着し始めることがわかります。これに対し  $\tau$ ,  $Zn(mim)_{Y}(eim)_{2-Y}$  (0.5 < Y < 1.5)  $lt Zn(mim)_{2}$ と同様の sod 構造を有するが、Zn(mim)<sub>2</sub>よりも低相 対圧で N₂吸着が始まることが確認されました。また、 eim/mim 比が大きくなるほど等温線の立ち上がりは 低相対圧側へとシフトしました。sod 構造を保持しな がら、eim が構造内に導入されたことにより、細孔径 が変化したと考えられます。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたりご指 導を賜りました、田中俊輔准教授に厚く御礼申し上げ ます。

### **Na-LSX 細孔内における CO<sub>2</sub> 分子のホッピング拡散に対する交換性カチオンの影響** (ポスター番号: P-27)

この度はポスター賞をいただきまして誠にありがと うございます。多くの方々に発表ポスターをご覧いた だくとともに、有意義なご意見を賜り、心より御礼申 し上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただ きます。

汚泥などの嫌気性発酵で生成する消化ガスはメタン CH4を含むカーボンニュートラルなエネルギー源とし て注目されています。消化ガスの効率的な利用には CO2の分離が必要であり、ゼオライトを用いた吸着分 離が有力な技術となっています。本研究では効率的な CO2の吸着分離の実現を目指し、周波数応答法(FR 法)を用いて CO2吸着速度について解析しました。

FR 法では、吸着平衡に達した閉鎖系の体積 V を 正弦波的に変化させ、圧力 P の変化を記録します。P は V の変化に対して吸着分子の吸脱着および細孔内 拡散により物質移動が遅れるので、位相差 φ だけ遅 れて正弦波的に変化します。このとき、次式が成り立 ちます。

$$\left(\frac{v}{p}\right)(\cos\varphi - 1) + i\left(\frac{v}{p}\right)\sin\varphi = K\left(\delta_{3c} - i\delta_{3s}\right) \tag{1}$$

 $\delta_{a}$ および $\delta_{a}$ は脱着速度定数 $\mathbf{x}_{A}$ 、拡散時定数 $\tilde{D}_{i}$ を含む変換関数です。左辺は $V \ge P$ の測定から決定でき、右辺はFickの拡散方程式より導出されます。(1)式に従い実測値に理論値をフィッティングして $\mathbf{x}_{A}$ および $\tilde{D}_{i}$ を決定しました。

Fig. 1 に Pe = 1.60 kPa、T = 308 K で測定した FR スペクトルおよび理論関数を示します。log  $\omega$  = -2.5 および log  $\omega$  = 0.2 のピークは、それぞれ細孔内拡散 および細孔外表面への吸・脱着過程に対応します。 豊橋技術科学大学環境 · 生命工学課程 尾崎 稜太、坂下 寛悟、伊藤 博光、松本 明彦



Fig. 1 308 K 及び 0. 29 分子/site での CO<sub>2</sub>/Na-LSX 吸着系の FR スペクトル

 $\Delta Ea$ はゼオライトの陽イオン数の減少に伴い増加 しました。Na-LSX:16.1 kJ/mol、Na-Y(Si/Al=2); 20.9 kJ/mol、Na-Y(Si/Al=5);21.9 kJ/mol。この 結果は、陽イオンサイトに吸着した CO<sub>2</sub>がサイト間 をホッピングする過程が律速であることを示唆します。 また、CO<sub>2</sub>吸着量の増加に伴い $D_0$ は単調に増加しま した。これは、FAU 骨格外カチオンサイトの占有率 の増加が、CO<sub>2</sub>分子のホッピングを阻害しないことを 示唆しています。これらの結果から、陽イオン濃度の 高い Na-LSX のようなゼオライトを用いることで、効 率の良い CO<sub>2</sub>吸着分離が期待できると考えられます。

最後になりますが、本研究を進めるにあたりご指導 を賜りました、松本明彦教授、伊藤博光助教に深く御 礼申し上げます。

### 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

(ポスター番号:P-46)

#### 名古屋大学工学部'、名古屋大学大学院工学研究科<sup>2</sup> 小山 真衣'、日下 心平<sup>2</sup>、堀 彰宏<sup>2</sup>、馬 運声<sup>2</sup>、松田 亮太郎<sup>2</sup>

この度はポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。 多くの方々に研究発表のポスターをご覧頂くとともに、 有意義なご指摘、貴重な意見を賜りましたこと、心よ り御礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介させ ていただきます。

工業プロセスなどから排出される熱エネルギーを有 効活用するための技術として、水蒸気の吸脱着に伴う 発熱/吸熱を利用したデシカントローターやヒートポ ンプが注目されています。これらのデバイスにおける 機械的要素の開発やシステム開発が盛んに研究されて いる一方で、最も基本となるデバイス内部で使用され る水吸着材料には、大量吸着能、高速吸脱着能、低温 脱離能といった材料レベルの高機能化が求められてい ます。高性能な水吸着材として活性炭やゼオライトと いった物質の内部にナノメートルサイズの空隙を有す る多孔性物質が挙げられます。本研究では、多孔性物 質の一種として知られているナノポーラス金属錯体 (MOF)に着目しました。MOFは有機配位子と金属 の組み合わせ次第で非常に大きな細孔容量および水吸 着量を示すことが知られています。大量吸着が可能な MOFにおいては水の吸脱着に伴う熱の出入りも大き く、吸着熱を効率よく活用するには高い熱伝導率およ び熱拡散率が物質に求められていますが、そのような 性質や水吸着メカニズムはほとんど知られておらず、



水吸着下における熱特性評価が不可欠です。

本研究では大きな細孔容量と耐水性を持つ MIL-101 (Cr)に対して、in situ 比熱測定装置を用いた MOF の 水吸着過程における吸着熱の測定を行いました。MIL -101(Cr)の 298 K における水吸着は、相対圧 0.4 付近 において吸着量が急激に増大する挙動を示します。吸 着等温線上の7点で水の吸着熱を観測したところ、相 対圧 0.38~0.49 の範囲では 0~0.38 および 0.49~ 0.68 の範囲と比べて1 相対圧あたり約 10 倍の吸着熱 が発生し、少ない圧力揺動で大きな吸着熱が得られる ことが分かりました。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたりご指 導を賜りました、松田亮太郎教授、馬運声准教授、堀 彰宏助教、日下心平助教に厚く御礼申し上げます。

**SnS<sub>2</sub>・カーボン複合体の充放電特性に与えるナノ空間の影響** (ポスター番号: P-05)

この度はポスター賞を頂きまして、誠にありがとう ございます。多くの方に発表ポスターをご覧いただき、 貴重なご意見を賜りましたことを、心より感謝申し上 げます。以下に本研究の概要を紹介させて頂きます。

高い理論容量を示す SnS<sub>2</sub> はリチウムイオン二次電 池の負極材料として注目されています。しかしながら、 電極反応の不可逆性と体積変化による構造崩壊が引き 起こす急激な容量の低下が問題となっています。当研 究室では、SnS<sub>2</sub> と同様に充放電過程において体積変 化を伴う SnO<sub>2</sub> 電極では、反応空間を制御することに より反応の可逆性が向上できることを報告していま す<sup>1,2)</sup>。本研究では、ナノ空間を SnS<sub>2</sub> の電気化学反応 場として適用することで容量やサイクル安定性を向上 させることを目的としました。シリカコロイド結晶テ



Fig. 1 CX 細孔容積に対する担持 SnS<sub>2</sub>の体積比と複 合体の充電容量維持率との関係

#### 長崎大学大学院工学研究科 田川 光帆・能登原 展穂・瓜田 幸幾・森口 勇

ンプレート法<sup>3</sup>により作製した多孔カーボンを用いて、 SnCl<sub>2</sub>と硫黄を気相導入しSnS<sub>2</sub>/CX[w](w:SnS<sub>2</sub>担 持量) 複合体を得ました。XRD 測定と SEM 観察よ り、結晶子径 50 nm 程度の SnS2 ナノ結晶の生成を確 認しました。77Kにおける N2吸着等温線より決定し た SnS<sub>2</sub>/CX 複合体の比表面積は、理論比表面積と比 べて小さいことから CX 細孔内に SnS₂ が析出してい ると考えられます。定電流充放電測定より、SnS<sub>2</sub>/CX 複合体は SnS<sub>2</sub>·AB 単純混合体よりも高い充放電容量 と高サイクル安定性を示しました。Fig. 1 に SnS<sub>2</sub> 担 持割合(CX細孔容積に対する体積比)に対する容量 維持率を示します。点線は体積膨張を考慮した時の理 論値を示しており、高い担持量では体積膨張に必要な 十分な空間が無いために容量維持率が低下したと考え られます。以上より、充放電特性の向上には電気化学 反応に伴う体積膨張を考慮した反応空間が重要である ことが明らかになりました。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたりご指 導を賜りました、森口勇教授、瓜田幸幾助教、TEM 観察を行って下さった能登原展穂氏に厚く御礼申し上 げます。

#### [参考文献]

- S. Oro, K. Urita, I. Moriguchi, *Chem. Commun.*, 50, 7143 (2003).
- 2 ) S. Oro, K. Urita, I. Moriguchi, J. Phys. Chem. C, 120, 25717 (2016).
- I. Moriguchi, F. Nakahara, H. Furukawa, H. Yamada, T. Kudo, *Electrochem. Solid-state Lett.*, 7, (8)A 221 (2004).

### 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

(ポスター番号:P-33)

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻'、大阪ガスケミカル<sup>2</sup> 白川 雅章'、田中 秀樹'、山根 康之<sup>1,2</sup>、鈴木 陽加<sup>2</sup>、宮原 稔<sup>1</sup>

この度はポスター賞をいただき、大変光栄に存じま す。多くの方々に発表ポスターをご覧頂くとともに、 有意義なご意見を賜り、心より御礼申し上げます。以 下に本研究の概要を紹介させて頂きます。

カーボン量子ドット (carbon quantum dot : CQD) は 1-10 nm の大きさを持つナノカーボンであり、紫 外線照射下においてそのサイズに依存した蛍光を発し ます。CQD は従来の有機蛍光体に比して化学的に安 定であり、蛍光材料としての利用が期待されますが、 応用目的に即した蛍光波長を得るためには、そのサイ ズ制御が必須となります。また、固体状態として CQD を利用するためには、濃度消光を防ぐ必要があります。 そこで本研究では、ゼオライトの細孔を鋳型とした CQD 合成を行うことでそのサイズ制御を可能とする と同時に、ゼオライトを CQD の濃度消光を防ぐため の担体として利用することに着目し、CQD-ゼオライ ト複合体の合成実験を行いました。

ゼオライトY(陽イオン:H<sup>+</sup>)をアルミナボート にのせ、電気管状炉内において真空加熱処理(200℃、 2h)を行いました。放冷後、メシチレン飽和蒸気に 4h室温で暴露した後、窒素または乾燥空気を1L/ minでフローしつつ、5℃/minにて昇温しました。 そして、目的温度に到達した後、直ちに放冷し、CQD-ゼオライト複合体を得ました。得られた CQD-ゼオラ イト複合体については、熱重量分析測定による CQD 量の同定、UV ランプ照射(波長 365 nm)による蛍 光観察、蛍光スペクトル測定等を行いました。

窒素フロー下では、到達温度が高くなるほど CQD-ゼオライト複合体の色は灰色となり、かつ、各複合体 の蛍光色は青白色となったことから、固体状態の近紫 外励起ナノカーボン蛍光体を得ることに成功したと言 えます。得られた CQD-ゼオライト複合体の蛍光スペ クトルを測定すると(図1a)、到達温度が高くなる ほどピーク波長がレッドシフトすることが分かりまし た。これは、CQD の熱分解・縮合が生じ、一部の CQD サイズが増大したことを示唆しているものと考えられ ます。一方、乾燥空気フロー下では、到達温度が高く なるほど、CQD-ゼオライト複合体は褐色から白色へ と変化し、また、それらの蛍光色は、赤→黄→白とな りました。このことは、比較的低い処理温度において、 一部が酸化された CQD が生成し、到達温度が高くな るほど、発色団としての多くの酸素官能基が賦与され、 最終的に蛍光色が白色へと変化したものと考えられま す。一方、600℃処理サンプルの蛍光スペクトル(図 1b)は、ピーク波長がブルーシフトし、かつ、ブロー ドなものに変化しています。このことは、酸素官能基 の賦与と同時に、CQD の一部の燃焼に伴う CQD サ イズの縮小が生じたことを示唆していると考えられま す。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたり御指 導を賜りました、宮原稔教授、田中秀樹准教授に厚く 御礼を申し上げます。



図1 CQD-ゼオライト複合体における蛍光スペクトルの合成 温度依存性:(a)窒素雰囲気、(b)乾燥空気雰囲

-22-

# International Symposium on Adsorption 2019 (Japan Adsorption 2019)

告

Pre-symposium of the 13th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA 13), organized by The Japan Society on Adsorption

@International Conference Hall, Makuhari Messe, Chiba, Japan

φ

Ъ

3年に一度の国際吸着学会が主催する FOA 13のプレシンポジウムとして、千葉市幕張メッセ国際会議場でシン ポジウムを行います。皆様の参加をお待ちします。シンポジウムの発表内容は以下の通りです。

Fundamentals of Adsorption Instrumentation for Adsorption Measurement Synthesis and Characterization of Novel Adsorbent Materials Chemisorption & Catalysis Applications of Adsorption Miscellaneous A more information is available at https://j-ads2019.jp/.

숲

**日 時**: 2019 年 5 月 21 日~23 日

場 所:千葉市幕張メッセ国際会議場(https://www.m-messe.co.jp/en/access/)

#### 参加登録費:

Ъ

・事前1(2019年2月28日まで)
一般40,000円、会員30,000円、学生10,000円

- ・事前2(2019年4月20日まで)
  一般45,000円、会員35,000円、学生15,000円
- ・当日
  一般 50,000 円、会員 40,000 円、学生 20,000 円

懇親会費(2019年5月22日夕刻)一律 10.000円

**申し込み方法**:https://j-ads2019.jp/registration/ からお申し込みください。

#### 問い合わせ先:

Japan Adsorption 2019 実行委員会 E-mail: information@j-ads2019. jp



### 日本吸着学会大学院生研究奨励賞について

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

#### 募集要項

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

#### **奨励金額**:15万円

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

受賞の条件:支援を受けられる場合は、以下の事柄を了解していただきます。

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

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

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

#### 応募先および問い合わせ先:

日本吸着学会事務局 e-mail: info@j-ad.org

応募締切:2019年4月末日 必着

#### 平成 30 年度日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領

#### 学術賞

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

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

#### <送付事項・書類>

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

#### 奨励賞

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

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

#### <送付事項・書類>

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

#### 技術賞

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

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

#### <送付事項・書類>

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

#### ●表彰式

2019年秋に開催予定の第33回研究発表会会期中に執り行います。

#### ●受賞講演

学術賞および奨励賞の受賞者は、2019 年秋開催予定の第 33 回研究発表会において、それぞれ受賞特別講演をお願いする予定です。技術賞受賞者は、受賞後に開催される吸着シンポジウム等での講演をお願いする予定です。

#### ●送付先(問合せ先)

応募書類は事務局宛てにお送りください。 〒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 日本吸着学会事務局(担当 遠藤 明) (電話:029-861-4653 FAX:029-861-4660 E-mail:info@j-ad.org)

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

#### ●締切

2019年4月末(事務局必着)

# 関連学会のお知らせ

φ

## The Fifth International Symposium on Innovative Materials and Processes in Energy Systems, IMPRES 2019

エネルギーの創出と有効利用のための革新的材料およびプロセス開発に関する国際会議を金沢市で開催します。シ ンポジウムのトピックスは以下の通りです。皆様からの発表申込をお待ちしております。詳しくは Web をご覧く ださい。

> Thermal energy conversion and storage Electric energy conversion and storage Low carbon technologies Energy processes and material properties Environment and Biomass energy technologies Energy System Design and Evaluations

IMPRES 2019 Web URL : http://www.knt.co.jp/ec/2019/impres2019/index.html

日時:2019年10月20日~23日場所:金沢商工会議所会館(http://www.kanazawa-cci.or.jp/rooms/access.html)

発表申込方法:http://www.knt.co.jp/ec/2019/impres2019/abstracts.html をご確認下さい。 発表申込締切: 2019 年 2 月 10 日

#### 参加登録費/Banquet 参加費:

・事前登録(2019年7月31日まで)	一般 70,000 円、学生 30,000 円 / 10,000 円
·2019年8月1日以降	一般 90,000 円、学生 40,000 円 / 13,000 円

参加申込サイトは2019年5月頃にオープン予定です。

#### 問い合わせ先:

Ъ

IMPRES 2019 実行委員会 E-mail: impres2019@ml.kanazawa-u.ac.jp

# 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 31 年 1 月現在、50 音順)

株式会社アドール エア・ウォーター株式会社 大阪ガス株式会社 オルガノ株式会社 株式会社クラレ 興研株式会社 システムエンジサービス株式会社 株式会社島津製作所 大陽日酸株式会社 帝人ファーマ株式会社 東洋紡株式会社 フタムラ化学株式会社 マイクロトラック・ベル株式会社 ユニオン昭和株式会社

Ъ

株式会社アントンパール・ジャパン MHI ソリューションテクノロジーズ株式会社 大阪ガスケミカル株式会社 株式会社キャタラー 栗田工業株式会社 株式会社重松製作所 水 ing 株式会社 株式会社西部技研 月島環境エンジニアリング株式会社 東ソー株式会社 富士シリシア化学株式会社 ミドリ安全株式会社 ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社

Ψ

Б

#### 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		(株式会社 豊田中央研究所)	田中	秀樹	(京都大学)
				(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.4 (2019) 通卷 No.127 2019 年 1 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