

Adsorption News

Vol. 33, No. 2 (July 2019)

通巻 No.129

目 次

- 巻頭言..... 2
「学会を利用する」 飯山 拓
- フロントライン..... 3
「ゼオライト場を利用した新奇活性酸素種の創製：
室温で O₂ を可逆的に化学吸着する酸素イオン」
織田 晃
- International Symposium on Adsorption 2019
(Japan Adsorption 2019) 開催報告10
会議総括 加納 博文
学生レポート
Soontaree Intasa-ard、Aranee Teepakakorn
- 第 13 回国際吸着会議 (FOA 13) 特集.....13
会議総括 森口 勇
会議レポート
渡邊 哲、堀河 俊英、大場 友則
二村 竜祐、田中 秀樹、平出 翔太郎
川尻 喜章、山根 康之、西原 洋知
- 会告.....27
第 33 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ
第 29 回吸着シンポジウム開催のお知らせ
- 関連学会のお知らせ.....31
- 維持会員一覧.....39

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

学会を利用する

信州大学理学部 飯山 拓



この4月から、総務担当理事を拝命した信州大学の飯山拓です。力不足ではありますが、会を支えるべく努力したいと思います。どうぞよろしくお願いいたします。

前号の松本会長の巻頭言にあったように、今年度から吸着学会の運営体制は大きく変わりました。従来は様々な業務を事務局担当者が行っていましたが、前会長の加納先生、3年間事務局を勤められた遠藤先生を始めとする前執行部の方々のご努力により、今年度から事務局業務の多くを外部委託する体制に移行しました。また理事に総務、財務、広報、運営という担当が割り当てられ、業務の分担が図られます。私が仰せつかった総務担当は、理事会の原案づくりや、他の担当理事の割り当てにならない「その他」の業務等、学会の意思決定のための段取り、調整役等を担うことになると思われます。私は遠藤先生の前、2014、15年度に事務局を担当しましたので、経験者として新体制がうまく立ち行くための道筋をつける手伝いをせよとのご指名と思います。同じく理事になられた前事務局の遠藤先生のご協力をいただきながら、少しでもお役に立ちたいと考えています。役割分担もしばらく試行錯誤が続くと思われ、会員の皆さんにもご迷惑をおかけすることになるかと思いますが、ご支援、ご協力をお願いいたします。

さて、学会に期待される役割とは何でしょうか。まず当然ですが、研究を披露し、討議することでそれを高める場所としての役割でしょう。私も学生のころからこの学会で発表を行い、質疑応答などを通じて、自分の研究に関心を持ってもらえたことは、進むべき方向の糸口となり、また大きなモチベーションになりました。そして、そのような研究上の交流を通じて、人のつながりをつくるということが学会の重要な役割であると思います。この学会では、目標、手本となる先達の方々の生きざまを見て、また同志と思えるような方々と知り合うことができました。これは、吸着学会が吸着という同じ分野に注力されている人々の集まりであるのと同時に、他の皆さんが巻頭言でおっしゃられているように学会の規模が大きすぎないのが良い方向に働いているものと思います。まずは、このようにこれまで吸着学会が果たしてきた役割をしっかりと維持しなくてはならないと思います。

また、学問としての基礎を固めることがあります。

研究は最新のところを進展させていかなければなりません。ベースとなる基礎理論のうえに進んでいく必要があります。運営委員の方々のご努力により行われている吸着基礎講習会や、Adsorption Newsの基礎講座がその役に立っているものと思います。

私が事務局を務めていた当時、宮原会長は、さらなる学会の役割を持たせようと思いました。一つは場所を提供するという以上の産学をつながりを持たせようとしたこと、もう一つは国の大型予算の獲得につながるような萌芽をつくろうというものです。これは当時個人体制だった事務局など分業体制も整っていない状態の中で、「実現する」力の不足によってあまり進展させることができませんでした。この辺りは結局「人」の力によるところが大きいように思います。この試みは、実用技術PJ委員会として、宮原委員長、兄玉先生、松田先生、森貞先生、渡辺先生により進められ、今秋には吸着シンポジウムが行われます。

人のエネルギーを集め、つなぐには吸着学会が人に利用されるだけの価値を持つ必要があります。松本会長の下、そのような場所づくりに、力を尽くしたいと思います。

過分にも研究室を主宰する立場となり、自分しかできないことを進めたい、という気持ちとともに、自分の知りたいことを知るだけでなく、世の役に立ちたいという気持ちでいます。学会を通して、いろいろなことを教えていただきたいと考えております。引き続き、叱咤激励のほど、よろしくお願いいたします。

氏名 飯山 拓

所属 信州大学先鋭材料研究所、理学部（兼任）教授
略歴

1998年3月 千葉大学自然科学研究科修了（博士（理学））

1998年 日本学術振興会特別研究員（東京工業大学）

1999年 信州大学理学部助手、2007年同助教、
2008年 同准教授

2014年 環境・エネルギー材料科学研究所に配属

2017年10月 同教授

2019年 改組に伴い先鋭材料研究所所属
現在に至る

フロントライン

ゼオライト場を利用した 新奇活性酸素種の創製：室温で O₂ を 可逆的に化学吸着する酸素イオン

Creation of Novel Reactive Oxygen Species by
Utilizing Zeolite Field: Oxygen Ion Capable of
Reversible Chemisorption of O₂ at Room
Temperature

名古屋大学大学院工学研究科
Graduate School of Engineering, Nagoya University

織田 晃
Akira Oda

1. はじめに

ゼオライトは分子サイズの細孔が規則的に連なった構造を持つ無機化合物である。化学工業で、吸着材、触媒、イオン交換剤などとして幅広く利用されている。細孔サイズよりも小さい分子は細孔を通過することができないため、ゼオライトは分子ふるい能を有する。細孔構造は TO₄ 単位構造 (T=Si⁴⁺、Al³⁺) が酸素原子を架橋することで成り立つ。SiO₄ 部位は電荷的に中性であるが、AlO₄ は形式的に -1 の電荷を有する。この Al 由来の負電荷を中和するために、分子サイズの細孔内の Al 位置近傍には必ず H⁺ や Na⁺ などのカウンターカチオンが存在する。ゼオライト細孔内のカウンターカチオンは強酸性を有し、分子転換や吸着のプロセスにおいて活性点 (固体酸点) として重要な役割を担う。ゼオライト細孔内のカチオンは液相または固相イオン交換法により他のカチオンに容易に交換することができるため、ゼオライトの機能は様々に制御できる。例えば、Cu イオン交換を施すことで、NO_x 分解反応触媒や N₂ 吸着材としての興味深い機能をゼオライトに賦与できる。^{1,2}

ゼオライト細孔の特筆すべき特徴は熱力学的安定性が極めて高い点である。ゼオライトの種類にもよるが、化学工業で脚光を浴びている MFI, BEA, CHA 型ゼオライトなどは、873 K 程度の温度領域でも安定である。分子サイズの細孔を有する多孔性材料でこれほど安定なものは珍しい。この安定なゼオライト空間は、カウンターカチオンに配位不飽和な状態を強制するに

も関わらず、高い安定性を交換カチオンに賦与する。配位不飽和な金属イオンは安定小分子の活性化に極めて有効である。故に、ゼオライト内のカチオンは高温領域でも触媒や吸着における活性点として振る舞える。近年では、活性化が困難だと認識されているような小分子 (CH₄、O₂ など) をいともたやすく活性化してしまうカチオン種がゼオライト細孔内に様々に見出されている。¹⁻¹⁶

我々の生活に欠かせないゼオライトの活性点 (Al サイトとカウンターカチオン) の状態や物性の理解は、ゼオライトの機能を更に向上させるための指針を得るために欠かせない重要な研究課題である。しかし、ゼオライトの Al 位置やそれがどのようにカチオンの物性に影響を及ぼすのか、まだまだ不明な点が多い。その要因はゼオライト細孔内の Al サイトの不均一性にある。Al サイトが不均一であるため、もちろん、カウンターカチオンの状態にも分布が生じる。故に、粉末 X 線回折等によってカチオンの局所構造をうまく解析できず、我々はゼオライトの機能の起源について理解を深められないでいる。

著者は、これまで、ゼオライト細孔内の特異な Al サイト上でのみ起る奇妙な化学現象に着目し、これらについて多種の分光学的解析法と DFT モデル計算を適用することで、ゼオライト細孔内に特異に創出される活性種の状態や物性、さらには Al サイトの役割について原子・軌道レベルで理解することを目指してきた。¹⁷⁻³⁰ その過程で、興味深い小分子の活性化を可能とする種々の異常原子価をゼオライト細孔内で見出した。例えば、Zn⁺ がある。Zn は一般的に +2 の酸化状態を有すると認識されているが、ゼオライト細孔内の Al サイトを利用することで Zn⁺ を安定に創り出すことができる。Zn⁺ は Zn²⁺ とは異なり、優れた酸化還元特性を有する。例えば、O₂ を室温で一電子還元し、Superoxo として固定化できる。このような異常原子価を強制する電荷補償が成り立つゼオライト空間は異常である。このような研究成果を踏まえ、著者は、古くから知られるゼオライトの細孔内に存在する Al サイト、俗に言うイオン交換サイト、を異常原子価創出場として捉えなおし、ゼオライト場を利用した既存元素の新奇電子状態の能動的創出に挑戦することにした。これにより、既存元素の新しい化学の開拓とゼオライト細孔内の Al 分布に関する新しい知見が得られるものと期待している。

本稿では、著者が近年のさきがけ研究「超空間制御と革新的機能創成」で見出した新奇現象、即ちゼオラ

イト場によって創出される酸素の異常原子価が示す室温における酸素分子の可逆吸着、に関して概説する。^{27,28}

2. オゾナイドの発見

我々は先行研究で、真空加熱脱気した Zn^{2+} イオン交換 MFI ゼオライト (ZnMFI) に存在する特定の孤立 Zn^{2+} サイト上では、室温でさえ、水素の不均一結合開裂が生じ、安定な $[Zn^{2+}-H]^+$ と Bronsted 酸点 ($O-H^+$) が生成することを報告している。^{17,26} ヒドリドイオンのイオン半径は極めて大きく、ゼオライト細孔を大きく占める。制約された空間内に形成した解離吸着水素 (ヒドリド) の反応性に著者は興味を抱き、様々な観点からヒドリドの反応性を評価してきた。その過程で、ヒドリドイオンは O_2 と光反応し、オゾナイド ($[Zn^{\text{II}}-(O_3^-)]^+$) を創ることを発見した。

図1には水素解離吸着種を内包した ZnMFI を酸素雰囲気下で紫外光照射したときの UV-Vis スペクトルの変化を示している。紫外光照射前では ZnMFI 試料は白色を示し、特徴的な吸収バンドは UV-Vis 領域に全く観測されなかった。一方、酸素雰囲気下 ($P_r=0.5\sim 25$ Torr) で UV 照射した試料は黄色を示し、それに対応するエネルギー領域でギザギザした吸収体が観測された。 $^{16}O_2$ の代わりに $^{18}O_2$ を光反応に用いると、最も低エネルギー側のピークを除くすべてのピークが低エネルギー側にシフトした。この同位体効果が顕著に現れる明瞭な構造は振動電子遷移に由来する。ここでいう振動電子遷移とは、基底電子状態の基底振動準位から、励起状態の各振動準位にとびとびに遷移する $0-n$ 遷移を指す (図2)。この振動電子遷移の強度は反応前駆体としての水素解離吸着種の量に対応して増減することが確認された。これらの結果に基づき、水素解離吸着種が O_2 と光反応し、室温でさえ振動電子遷移を与える活性酸素種が形成したと解釈した。

固体表面上に形成する活性酸素種の振動電子遷移が室温で観測された例はない。極めて特異な現象である。文献調査の結果、Ar マトリックス分離法によって調製された亜鉛オゾナイド分子の振動電子遷移と酷似することがわかった。Ar マトリックス分離法とは、超活性分子を不活性 Ar ガス雰囲気下で 20 K \sim 4 K に冷やし、Ar マトリックス内に閉じ込め、擬似的に安定化させる分離方法である。1980年に Prochaska らはこの手法を用いて亜鉛オゾナイド分子を単離し、UV-Vis スペクトルを測定し、報告している。³¹ 図3に、我々が見出した振動電子遷移と Prochaska らが報告

した振動電子遷移の各バンド ($0-n$ 遷移) のエネルギーを n に対してプロットした。各バンドのエネルギー誤差は 100 cm^{-1} 以下であり、UV-Vis 領域においては驚くべきほどの一致である。この結果から、20 K 以下、不活性ガス下でしか創り出せない亜鉛オゾナイド分子がゼオライト細孔内の反応場上で室温でさえ安定に創製されることがわかった。

ゼオライト細孔内に形成したオゾナイド分子の異常

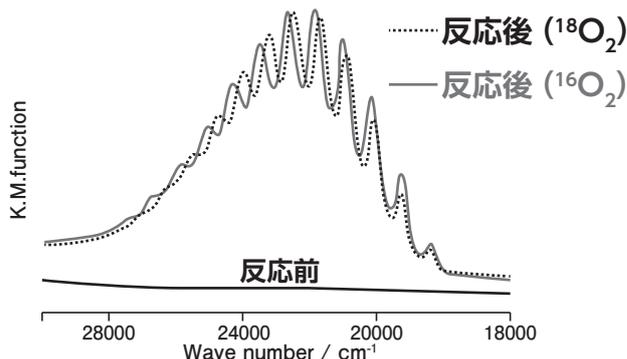


図1. 水素解離吸着種を内包した ZnMFI を $^{16}O_2$ または $^{18}O_2$ 雰囲気下で紫外光照射したときの UV-Vis スペクトルの変化。測定は全て室温、in-situ で行った。

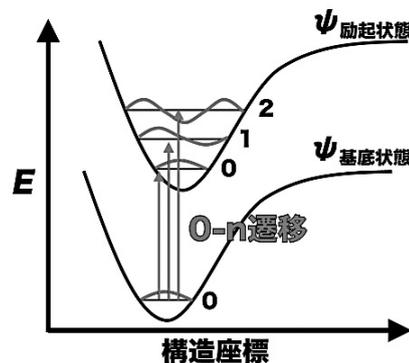


図2. 振動電子遷移の概略図。

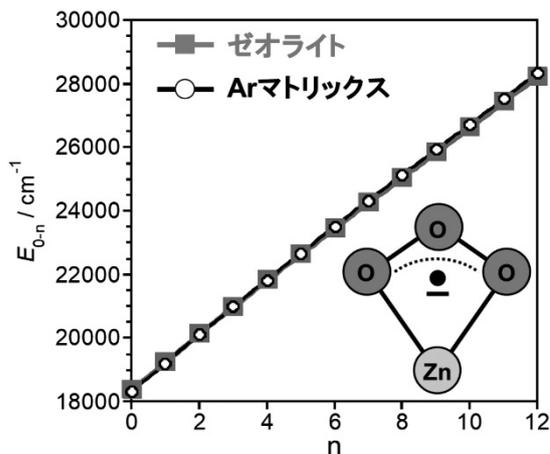


図3. 振動電子遷移 ($0-n$ 遷移) の各ピーク位置を n に対してプロットした図。我々の結果だけでなく、比較のため参考文献の結果も併せて示した。³¹

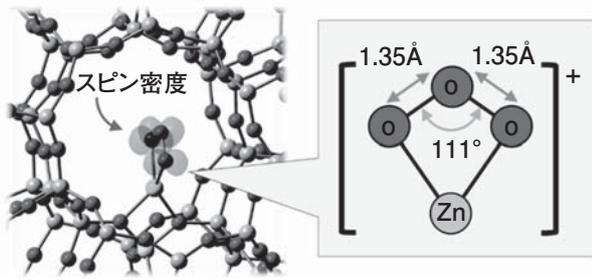


図4. 構造最適化された $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O}_3)^{-}]^+ - [\text{MFI}]^-$ モデルと $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O}_3)^{-}]^+$ 局所構造のスキーム。

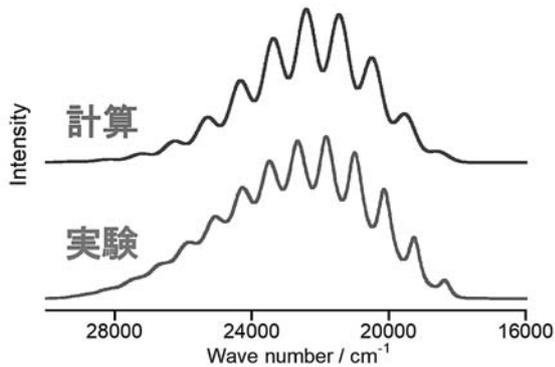


図5. Franck-Condon 解析によって再現された $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O}_3)^{-}]^+ - [\text{MFI}]^-$ モデルの振動電子遷移スペクトル。比較のために実験データも併せて示した。

な安定性はどのようにして説明できるだろうか？ $[\text{Zn}^{\text{II}}-\text{O}_3^-]^+$ として、ゼオライト細孔内のイオン交換サイト上で静電的に固定化されているとしか考えようがない。このモデルの妥当性を検証するために、ゼオライト細孔内にイオン交換された $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O}_3)^{-}]^+$ のモデルを DFT 計算によって構築した。図4に $[\text{Zn}-(\text{O}_3)]^+ - [\text{MFI}]^-$ モデルを示す。折れ曲がり構造を有する O_3 部位が η^2 の結合様式で Zn と相互作用し、 $\text{Zn}-(\text{O}_3)$ 四角形構造を示した。電子スピン密度はすべて O_3 の π^* 軌道に局在化することがわかり、ラジカルとしての $(\text{O}_3)^{-}$ の生成が確認された。 $(\text{O}_3)^{-}$ の O-O 結合長や O-O-O 結合角は既存のオゾナイド化合物の結晶構造データとよく対応した。³² $[\text{Zn}-(\text{O}_3)]^+ - [\text{MFI}]^-$ モデルを用いて励起状態探索を行った結果、可視光領域において遷移確立の高い励起状態が見つかった。この励起状態の構造最適化を行い、その振動構造を解き、基底状態と励起状態の各振動波動関数の重なり積分を Franck-Condon 解析により算出し、振動電子遷移を再現した結果、実験とよく対応する遷移スペクトルが得られた(図5)。振動電子遷移は化学種の電子構造と構造座標、更には励起状態の振動構造をすべて暗号化した分光プローブである。化学種の状態に関して多様な情報を含むことに由来して複雑化された振動電子遷移を $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O}_3)^{-}]^+$ 内包 MFI モデル

を仮定して再現できた事実は、確かに、イオン交換種としての $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O}_3)^{-}]^+$ の形成を示している。

3. オキシルの発見

ゼオライト細孔内に創出されたオゾナイドは非常に安定である。 O_2 雰囲気下 ($P_{\text{O}_2} \approx 25$ Torr) であれば、少なくとも、数日はオゾナイドの振動電子遷移が観測され続ける(試料は黄色のまま!)。しかし、このオゾナイドは酸素ガス下でのみ安定である。酸素ガスを室温で排気すると、図6に示すように、振動電子遷移が消失し、オゾナイドが分解することがわかった。一見、ただの分解反応が進行したように思えたが、驚くべきことに、酸素ガスを再び試料に供給すると、オゾナイドの振動電子遷移が再観測され、オゾナイドの再生が確認された。試料の色も酸素の圧力に応じて白色から黄色、黄色から白色、黄色から…と、何度も可逆的に変化した。このような可逆性はどのようにして説明できるだろうか? 図7に示すように、オゾナイドの O_2 部位が可逆的に脱離、結合するとはか考えられない。見方を変えると、酸素単原子イオン (O^-) が O_2 の可逆吸着を室温で行っていると解釈できる。

O^- は超活性酸素種として知られている。例えば、酵素反応における O-O 結合形成プロセスやアルカンの水素引き抜き反応過程では、金属イオンに結合したオキシルが活性点として機能することが提案されている。³³⁻⁴³ しかし、 O^- は非常に不安定であるため、その合成や解析、利用は容易でない。 O^- の状態や反応性に関して計算化学の観点からよく研究されているけ

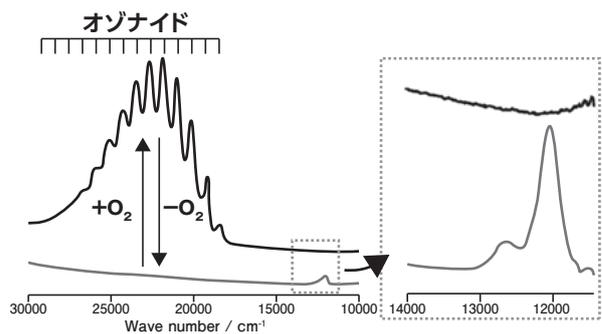


図6. O_2 条件下、真空条件下で測定したときの試料の UV-Vis-NIR スペクトル。すべて室温で測定を行った。

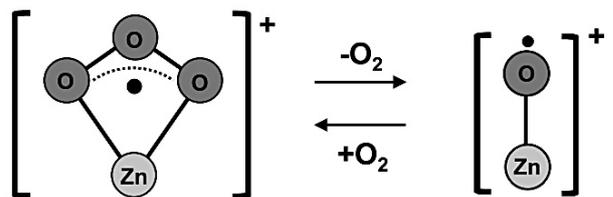


図7. O_2 の可逆吸着機構を表したスキーム。

れども、実は、実験的知見は全くといっていいほどない。そのような背景に反して、本系ではその O_2^- の電子状態や局所構造を表す分光プローブ、振動電子遷移、を世界ではじめて観測した。

図6の真空条件下 (O_2^- が生成する条件下) で測定したスペクトルの 12000 cm^{-1} 近傍に注目すると、複数の小さいバンドを確認できる。これらのバンドは O_2 存在下では観測されないことから、 O_2^- に由来する吸収バンドとして帰属できる。近赤外領域に観測されたバンドは、一見、ただの禁制遷移に思えるかもしれないが、実はこれらは O_2^- の振動電子遷移に由来するバンドである。 $[Zn^{II}-(^{16}O)^-]^{+}$ と $[Zn^{II}-(^{18}O)^-]^{+}$ の振動電子遷移に対して波形分離解析を行った結果を図8に示す。 ^{16}O を ^{18}O に置換すると、0-1と0-2バンドが低エネルギー側にシフトした。0-0と0-1バンドのエネルギー差(励起状態の基底振動数)は、 $[Zn^{II}-(^{16}O)^-]^{+}$ では 605 cm^{-1} 、 $[Zn^{II}-(^{18}O)^-]^{+}$ では 575 cm^{-1} として見積もられた。この同位体シフトの度合いは Zn-O 伸縮振動の同位体シフトの理論値によく対応した。この結果により、 $[Zn^{II}-(O)^-]^{+}$ の振動電子遷移としての帰属の妥当性が示された。

図9に、 $[Zn^{II}-(O_2)^-]^{+}$ -[MFI] $^-$ の構造モデルから O_2 を切り抜き、構造最適化して得た $[Zn-(O)^-]^{+}$ -[MFI] $^-$ モデルを示す。酸素原子は Zn にのみ相互作用し、末端 Zn-O 結合を安定に形成した(吸着エネルギー: 約 330 kJ mol^{-1})。電子スピン密度は末端酸素原子の p 軌道に完全に局在化しており、 O_2^- の形成が確認された。 $[Zn-(O)^-]^{+}$ -MFI 構造を用いて励起状態探索を行った結果、近赤外領域において、 $[Zn-(O)^-]^{+}$ 局所構造の励起状態が一つのみ見つかった。この励起状態の構造最適化を行い、その振動構造を明

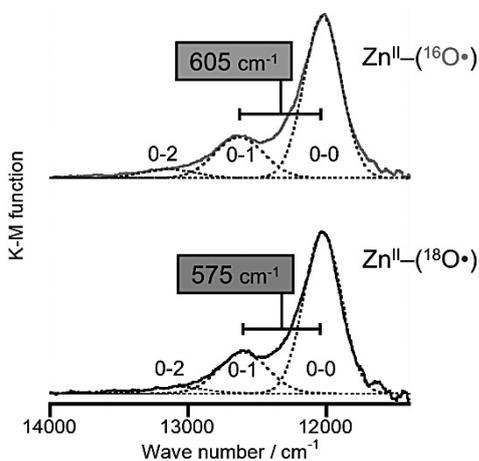


図8. $[Zn^{II}-(^{16}O)^-]^{+}$ と $[Zn^{II}-(^{18}O)^-]^{+}$ の振動電子遷移の波形分離解析結果。

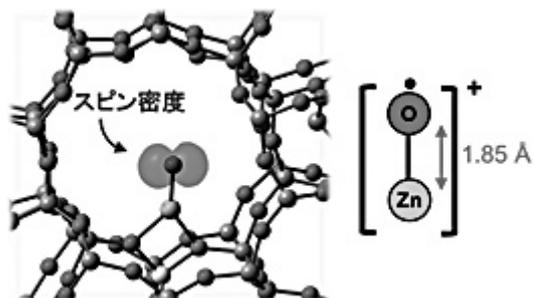


図9. 構造最適化された $[Zn^{II}-(O)^-]^{+}$ -[MFI] $^-$ モデルと $[Zn^{II}-(O)^-]^{+}$ 局所構造のスキーム。

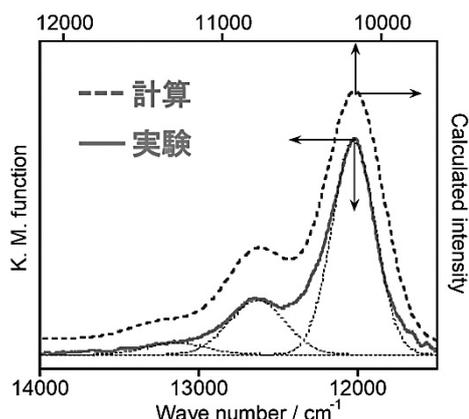


図10. Franck-Condon 解析によって再現された $[Zn^{II}-(O)^-]^{+}$ -[MFI] $^-$ モデルの振動電子遷移スペクトル。比較のために実験データも併せて示した。

らかにし、基底状態と励起状態の各振動波動関数の重なり積分を Franck-Condon 解析により算出し、振動電子遷移を再現した結果、実験とよく対応する遷移スペクトルが得られた(図10)。前述した通り、振動電子遷移は化学種の電子構造と構造座標、更には振動構造を暗号化した分光プローブである。化学種の状態に関して多様な情報を含むこと由来して複雑化された振動電子遷移を $[Zn-(O)^-]^{+}$ の形成を仮定して再現できた事実は、確かに、イオン交換種としての $[Zn-(O)^-]^{+}$ の形成を示している。

4. オキシルの電子構造：まさに OH ラジカル！

一般的に酸素イオンは金属イオンと π 結合をつくり、安定化される傾向にあるけれども、ゼオライト細孔内の Zn と O との間では π 結合は全く創られず、高活性酸素ラジカルの状態を維持する。 $[Zn^{II}-(O)^-]^{+}$ の電子構造を図11に示す。酸素原子ラジカルの $2p_z$ 軌道は Zn^{II} の $4s$ 軌道と電荷移動相互作用することで一つの σ 結合を形成する。一方、残りの二つの $2p$ 軌道は同位相の Zn の $3d$ 軌道や $4p$ 軌道とはほとんど相互作用せず、非結合的であった。なぜならば、Zn の $3d$ 軌道はすべて占有されており、一方、Zn の $4p$ 軌

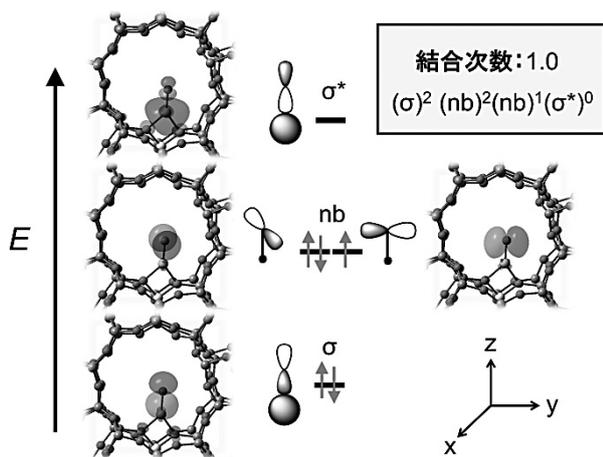


図 11. ゼオライト細孔内で創出される $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O})^{\cdot-}]^+$ のフロンティア軌道。

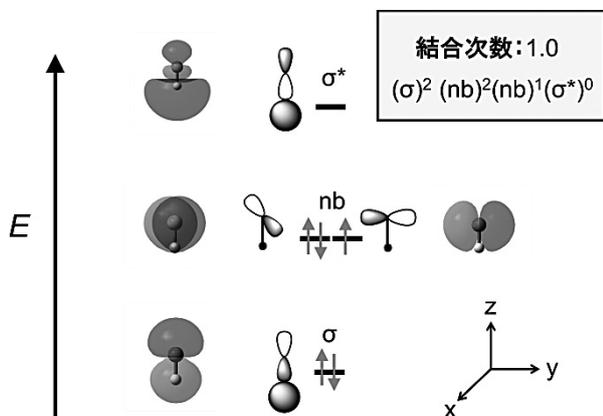


図 12. OH ラジカルのフロンティア軌道。

道はエネルギー準位が高すぎるがゆえ、 $\text{O}-2\text{p}$ 軌道と電荷移動相互作用が働かないためである。故に、 $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O})^{\cdot-}]^+$ の電子構造は $(\sigma)^2(\text{nb})^2(\text{nb})^1(\sigma^*)^0$ として記述される。これは極めて珍しい電子配置である。一つだけ同様の電子配置をもつ活性酸素種がある。それは OH ラジカルである。図 12 には OH ラジカルの電子構造を示している。図 11 と図 12 を比較すると、 $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O})^{\cdot-}]^+$ と OH ラジカルの電子構造は酷似していることがよくわかる。酸化能力が極めて高い OH ラジカルを固体表面上に固定化することは一見不可能のように思えるが、それに近い電子構造を有する化学種 $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O})^{\cdot-}]^+$ を安定化してしまうゼオライト場は非常に興味深い。異常電荷補償のインパクトを示す、学術的に意義深い発見であると認識する。

5. $\text{O}^{\cdot-}$ の SOMO の驚くべき反応性

上述したように、ゼオライト細孔内に創出される $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O})^{\cdot-}]^+$ は OH ラジカルに類似の活性 SOMO をもつ。この SOMO が $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O})^{\cdot-}]^+$ の SOMO が図

7 に示す O_2 の可逆吸着を引き起こす重要因子であることを理論計算で見出した。

図 13 に $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O})^{\cdot-}]^+$ 上で起る O_2 の可逆吸着過程についてのポテンシャルエネルギー面を示している。まず、 $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O})^{\cdot-}]^+$ の O ラジカルに O_2 が end-on 型で相互作用し、 η^1 型の $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O}_2)^{\cdot-}]^+$ を創る (model a \rightarrow b)。次に、その $(\text{ZnO})-(\text{O}_2)$ 軸が回転し、四角形構造を有する η^2 型の $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O}_2)^{\cdot-}]^+$ が形成する (model b \rightarrow c)。熱力学的にオゾナイドの形成が安定であるが、全体として緩やかなポテンシャルエネルギー面であることがわかる。最も重要なプロセスである $\text{O}-\text{O}_2$ 結合の形成 (model a \rightarrow b) においては、活性化エネルギーが 4 kJ mol^{-1} であった。逆反応、即ち $\text{O}-\text{O}$ 開裂 (model b \rightarrow a) では 21 kJ mol^{-1} であった。これらの極めて小さい活性化エネルギーは、 $\text{O}-\text{O}$ 結合の形成と開裂が $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O})^{\cdot-}]^+$ の O ラジカルと O_2 間で容易に起こることを実証している。遷移状態 ($\text{TS}_{\text{a-b}}$) について軌道解析を行った結果、 $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O})^{\cdot-}]^+$ の SOMO ($\text{O}-2\text{p}$) と O_2 の SOMO ($\text{O}_2-\pi_x^*$) が作用し、 $\text{O}-\text{O}$ 結合の形成と開裂が進行することがわかった(図 14)。即ち、 $(\text{O})^{\cdot-}$ と O_2 とのラジカルカップリングが反応駆動力であり、 $(\text{O})^{\cdot-}$ の特異な開殻電

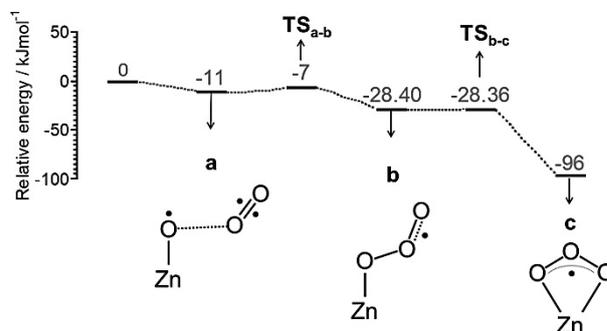


図 13. $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O})^{\cdot-}]^+$ 上で起る O_2 の化学吸着についてのポテンシャルエネルギー図。それぞれのモデルのスキームも示した (a, b, c)。孤立した $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O})^{\cdot-}]^+$ と O_2 のそれぞれのエネルギーを基準にした相対エネルギーを示した。

Radical O-O coupling

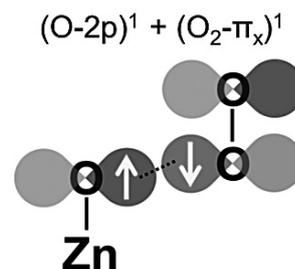


図 14. 図 13 の $\text{TS}_{\text{a-b}}$ における $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{O})^{\cdot-}]^+$ と O_2 との間に働く相互作用についてのスキーム。

子構造が反応の起源である。このようなラジカル間の作用に基づいたO-O結合の形成や開裂は光学系IIのO₂生成プロセスにおいても提案されているが、本研究のように、明白に反応中間体としての(O)⁻のO-O結合生成、開裂プロセスの役割を実験と計算により明らかにできたのは世界初である。本稿では、吸着に焦点を置いているため割愛したが、このような高い電子親和性をもつ[Znⁿ⁺-(O)⁻]⁺の酸素ラジカルは室温でさえメタンのC-H結合からH原子(1s電子)を引き抜き、メタンをメタノールに部分酸化できる。²⁸メタンモノオキシゲナーゼが引き起こすメタンの部分酸化反応過程においても(O)⁻の高い電子親和性の重要性が示唆されているが、その活性酸素のモデル化合物の創製、キャラクタリゼーションや物性検証などは今でもチャレンジングであり、(O)⁻の化学には未知なる点が多い。本研究成果は、吸着だけでなく、触媒の観点においても高い新奇性と学術的意義をもつ成果であると認識する。

6. おわりに

酵素反応や化学工業プロセスにおいて、珍しい原子価の重要性が多様に見出されている。しかし、それらのほとんどは不安定であるため、合成や解析、利用は容易でない。一方、著者は、「電荷制約能と優れた熱安定性を有するゼオライト局所構造：Alサイト」の利用により、異常原子価をはじめとする新奇電子状態を安定に創製できることを見出した。ゼオライト細孔内で成り立つ異常電荷補償の利用により、今まで明るみにならなかった反応中間体の状態や、物性に関して新しい化学を切り拓けるものと著者は期待している。

ゼオライトは「規則正しい細孔構造に由来する優れた分子ふるい能や分子集約効果」、「極めて高い熱安定性」を有するため、触媒や吸着材として有用性が高い。多様な機能を兼ね備えたゼオライト細孔内に新奇電子状態を活性点として創出することで、ゼオライト反応場と新奇電子状態とのシナジーによって発現する革新的機能の発見も今後期待されるだろう。

まだまだAlサイトの局所構造解析は困難である。しかし、最近我々は、特定のAlサイト上で創り出される金属イオンが引き起こす化学吸着についてIRスペクトル測定を行うことで、特定のAlサイトの局所構造のみを反映した振動構造の抽出に成功した。³⁰ゼオライト細孔内で特異に創出される活性種に対して、著者が得意とするモデル解析を不均一系触媒、ゼオライトの活性点、に選択的に適用することで、ゼオライ

ト細孔内のAlサイトの分布やそれがゼオライトの機能に及ぼす影響を原子、軌道レベルで理解できるようになるものと信じている。

7. 謝辞

本稿で述べた研究内容は、筆者がJST、さきがけ専任研究員として、岡山大学大学院自然科学研究科無機化学研究室で行ったものである。本研究はJST、さきがけ「超空間制御と革新的機能創成」プロジェクトの援助によってなされたものであり、ここに記して感謝する。

[参考文献]

- 1) Y. Kuroda, S. Konno, K. Morimoto, Y. J. Yoshikawa, *Chem. Soc., Chem. Commun.* **18** (1993).
- 2) M. Iwamoto, H. Yahiro, *Catal. Today* **22**, 5 (1994).
- 3) Y. Li, J. Armor, *Appl. Catal. B: Environ.* **1**, 31 (1992).
- 4) M. H. Groothaert, J. A. van Bokhoven, A. A. Battiston, B. M. Weckhuysen, R. A. Schoonheydt, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7629 (2003).
- 5) C. Paolucci, A. A. Parekh, I. Khurana, J. R. Di Iorio, H. Li, J. D. Albarracin Caballero, A. J. Shih, T. Anggara, W. N. Delgass, J. T. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 6028 (2016).
- 6) F. Gao, D. Mei, Y. Wang, J. Szanyi, C. H. Peden, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 4935 (2017).
- 7) C. Paolucci, I. Khurana, A. A. Parekh, S. Li, A. J. Shih, H. Li, J. R. Di Iorio, J. D. Albarracin-Caballero, A. Yezerets, J. T. Miller, *Science* **357**, 898 (2017).
- 8) V. Sobolev, K. Dubkov, O. Panna, G. Panov, *Catal. Today* **24**, 251 (1995).
- 9) G. Qi, J. Xu, J. Su, J. Chen, X. Wang, F. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 6762 (2013).
- 10) S. Grundner, M. A. Markovits, G. Li, M. Tromp, E. A. Pidko, E. J. Hensen, A. Jentys, M. Sanchez-Sanchez, J. A. Lercher, *Nat. Commun.* **6**, 7546 (2015).
- 11) V. L. Sushkevich, D. Palagin, M. Ranocchiari, J. A. van Bokhoven, *Science* **356**, 523 (2017).
- 12) J. Shan, M. Li, L. F. Allard, S. Lee, M. Flytzani-Stephanopoulos, *Nature* **551**, 605 (2017).
- 13) J. S. Woertink, P. J. Smeets, M. H. Groothaert, M. A. Vance, B. F. Sels, R. A. Schoonheydt, E. I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **106**,

- 18908 (2009).
- 14) N. V. Beznis, A. N. Van Laak, B. M. Weckhuysen, J. H. Bitter, *Micropor. Mesopor. Mater.* **138**, 176 (2011).
 - 15) J. Xu, A. Zheng, X. Wang, G. Qi, J. Su, J. Du, Z. Gan, J. Wu, W. Wang, F. Deng, *Chem. Sci.* **3**, 2932 (2012).
 - 16) J. Shan, W. Huang, L. Nguyen, Y. Yu, S. Zhang, Y. Li, A. I. Frenkel, F. Tao, *Langmuir* **30**, 8558 (2014).
 - 17) A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuroda. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7719 (2012).
 - 18) A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuroda. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18481 (2013).
 - 19) A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuroda. *J. Phys. Chem. C* **117**, 19525 (2013).
 - 20) A. Itadani, Y. Sogawa, A. Oda, H. Torigoe, T. Ohkubo, and Y. Kuroda. *Langmuir* **29**, 9727 (2013).
 - 21) A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuroda. *J. Phys. Chem. C* **118**, 15234 (2014).
 - 22) T. Yumura, A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, Y. Kuroda, T. Wakasugi, and H. Kobayashi. *J. Phys. Chem. C* **118**, 23874 (2014).
 - 23) A. Itadani, Y. Sogawa, A. Oda, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, M. Sato, and Y. Kuroda. *J. Phys. Chem. C* **119**, 21483 (2015).
 - 24) A. Oda, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, and Y. Kuroda. *Dalton Trans.* **44**, 10038 (2015).
 - 25) A. Itadani, A. Oda, H. Torigoe, T. Ohkubo, M. Sato, H. Kobayashi, Y. Kuroda. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 8821 (2016).
 - 26) A. Oda, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 25105 (2017).
 - 27) A. Oda, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 9715 (2017).
 - 28) A. Oda, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda. *Inorg. Chem.* **58**, 327 (2019).
 - 29) A. Oda, T. Ohkubo, Y. Kuroda. *Dalton Trans.* **48**, 2308 (2019).
 - 30) A. Oda, Y. Mamenari, T. Ohkubo, Y. Kuroda. *J. Phys. Chem. C* in press.
 - 31) E. S. Prochaska, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **72**, 6782 (1980).
 - 32) M. Jansen, H. Z. Nuss, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **633**, 1307 (2007).
 - 33) N. Aliaga-Alcalde, S. DeBeer George, B. Mienert, E. Bill, K. Wieghardt, F. Neese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2908 (2005).
 - 34) P. E. M. Siegbahn, *Acc. Chem. Res.* **42**, 1871 (2009).
 - 35) S. Ye, F. Neese, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108**, 1228 (2011).
 - 36) M. Srnec, S. D. Wong, J. England, Jr., L. Que, E. I. Solomon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109**, 14326 (2012).
 - 37) M. G. Scheibel, B. Askevold, F. W. Heinemann, E. J. Reijerse, B. de Bruin, S. Schneider, *Nat. Chem.* **4**, 552 (2012).
 - 38) N. Cox, D. A. Pantazis, F. Neese, W. Lubitz, *Acc. Chem. Res.* **46**, 1588 (2013).
 - 39) M. G. Scheibel, Y. Wu, A. C. Stückl, L. Krause, E. Carl, D. Stalke, B. de Bruin, S. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 17719 (2013).
 - 40) S. D. Wong, M. Srnec, M. L. Matthews, L. V. Liu, Y. Kwak, K. Park, C. B. Bell, E. E. Alp, J. Zhao, Y. Yoda, S. Kitao, M. Seto, C. Krebs, J. M. Jr. Bollinger, E. I. Solomon, *Nature* **499**, 320 (2013).
 - 41) C. Geng, S. Ye, F. Neese, *Dalton Trans.* **43**, 6079 (2014).
 - 42) M. Srnec, S. D. Wong, E. I. Solomon, *Dalton Trans.* **43**, 17567 (2014).
 - 43) M. Srnec, S. D. Wong, M. L. Matthews, C. Krebs, J. M. Jr. Bollinger, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 5110 (2016).



織田 晃
名古屋大学大学院工学研究科
助教

略歴

2013年4月 JSPS, DC 1.

2015年3月 岡山大学大学院自然科学研究科博士課程 地球生命物質科学専攻修了。

2015年4月 JSPS, PD.

2015年9月 JST さきがけ研究員「超空間制御と革新的機能創成」(専任)。

2019年2月 名古屋大学大学院工学研究科 助教。

International Symposium on Adsorption 2019 (Japan Adsorption 2019) 開催報告

会議総括 概況と総括

千葉大学大学院理学研究院
加納 博文

International Symposium on Adsorption 2019 (Japan Adsorption 2019) が、2019年5月21日(火)~23日(木)に千葉市幕張メッセ国際会議場で開催された。21日は夕方にウェルカムレセプションが行われ、22日と23日の2日間、研究発表が行われた。本会議は、5月26日からオーストラリア・ケアンズで開催されたFOA 13 (The 13rd International Conference on Fundamentals of Adsorption) のプレシンポジウムとして企画されたものである。14か国75名の参加者(うち外国人26名)があり、コンパクトではあるが中身の濃い発表を聞くことができた。Plenary講演として、米国・マサチューセツ大学のPeter Monson 名誉教授による「Modeling Nonequilibrium Steady States in Mesoporous Membranes」とオーストリア・ウィーン大学のFreddy Kleitz 教授による「Nanoporous Hybrid Materials for Extraction Chromatography and Drug Delivery Applications」の2つの講演があった。Keynote講演は、スペイン・アリカンテ大学のJoaquín Silvestre-Albero 教授による「Structural flexibility in ZIFs upon gas adsorption」、フランス・エクス-マルセイユ大学のPhilip LEWELLYN 教授による「Using calorimetry to follow the phenomenon of “Negative Gas Adsorption” in DUT-49 and related materials」、長崎大学の森口勇教授による「Energy Storage Electrodes Taking Advantage of Carbon Nanospace」およびタイのVidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC) の小川誠教授による「Adsorption onto nanospace materials; for



ウェルカムレセプションの様子

environmental application and materials' design」の4件の講演がなされた。また、この他に Invited 講演として、ドイツ・ドレスデン工科大学のStefan Kaskel 教授による「Switchability and Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks」、米国・ニュージャージー工科大学のGennady Gor 准教授の「Elastic Properties of Simple Fluids in Mesopores」、ドイツ・フリードリヒ・アレクサンダー大学エアランゲン=ニュルンベルクのMatthias Thommes 教授による「Adsorption, phase and hysteresis behavior of N₂, Ar and CO₂ in hierarchically structured nanoporous carbons and zeolites」および中国・大連工科大学の劉毅教授による「Molecular Sieve Membrane-Based Gas Separation: Preferred Orientation Control and Framework Dimension Manipulation」といった講演があった。いずれも吸着科学分野のトップレベルの研究者による最新の優れた研究内容の講演であり、大変充実したものであった。一般口頭講演も国内外の最先端の研究成果が16件発表され、全体としても非常に内容の濃い会議であった。22日には夕方に23件のポスター発表があり、口頭発表にも劣らない内容の研究発表があり、活発な議論がかわされた。

また、FOA 13のプレシンポジウムとして開催された会議であったが、FOA 13と関係なく参加・発表し



Japan Adsorption 2019 集合写真

たグループもあり、新しい研究者との出会いもあり、別の効果も生まれ意義深いものとなった。

本会議の計画は、2017年秋におかれた総会において、FOA 13のプレシンポジウムを実行することが認められ、2018年の3月に実行委員会が発足した。実行委員長として当時の会長であった小職が引く受けることになり、副委員長として、松本明彦先生、仲井和之様および大塚清人様にお願ひし、実行委員として、向井紳、遠藤明、上田貴洋、飯山拓、大久保貴広、大場友則、児玉昭雄、田中秀樹、堀河俊英、松田亮太郎、森口勇、山本拓司、吉田将之の諸先生方にお願ひし、具体的な内容を決めることになった。まずは、開催場所について議論した。京都や大阪といった案も出たが、オーストラリア便の便利さを考え、成田空港や羽田空港の便が良い千葉市内ということになり、幕張メッセ国際会議場に決まった。また併せて会議の名称についても検討し、いくつか実行委員からの意見をもらい、最終的には実行委員長の判断で「International Symposium on Adsorption 2019 (Japan Adsorption 2019)」となった。その後、千葉国際コンベンションビューロー (CCB) に相談し、幕張メッセの会場を抑えたり、見積もりを取ったりし、本格的な準備が始まった。一番重要と思ったのが、PCO (プロフェッショナルコンgresオーガナイザー) を選択し、ウェブサイトの開設や投稿システムを依頼することであった。これについては、CCBからそれほどコストも高くなく、しっかり対応してもらえるとの推薦をいただいた株式会社JBEに依頼することにした。PCOが決まれば、ウェブサイトの開設はスムーズに進んだ。

次に重要なのが招へいする研究者の推薦であった。副実行委員長や実行委員の方々にお願ひして、Plenary講演、Keynote講演およびInvited講演の招へい者について議論し決定した。今回は特に、副実行委員長との議論を重ね、上述した素晴らしい招へい講演者たちを集めることができたと自負している。

参加者は例年の発表会に比べれば少なかった。参加費が例年のものより高額であったことが影響したかもしれないが、開催時期などいろいろな要素が関係したところもあるだろう。参加者の確保について苦労するところはあったが、このような形で終了することができ、ほっとしているところである。

最後に、参加いただいた皆様、ご協力いただいた実行委員の皆様、スポンサーとして、また広告費用として財政支援いただいた各社に、心から感謝の意を表します。



Plenary 講演を行う Peter Monson 教授



ポスターセッションの様子



Plenary 講演者である Freddy Kleitz 教授のバンケットでの挨拶

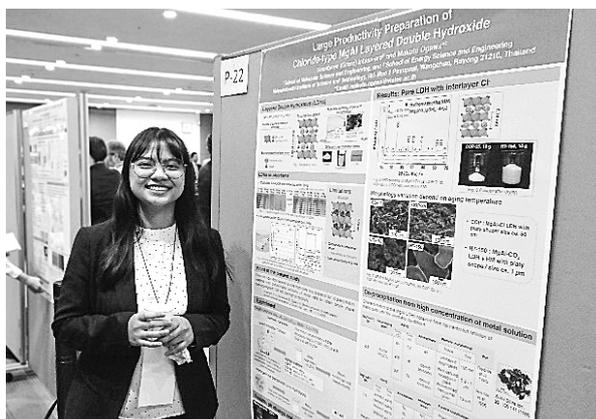
学生レポート

Japan Adsorption 2019 Feedback

Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology
Soontaree (Grace) Intasa-ard

My name is Soontaree (Grace) Intasa-ard. I am a Ph.D. student at the School of Molecular Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC), Thailand, under the supervision of Prof. Dr. Makoto Ogawa. At present, I have a chance to do oversea research in the group of Prof. Fuyuhiko Tamanoi at Institute for Integrated Cell-Material Sciences (iCeMS), Kyoto, Japan.

It is a great opportunity for me to participate the International Symposium on Adsorption (Japan Adsorption 2019) held at Makuhari Messe, Chiba, Japan from May 21-23, 2019. The symposium was organized to promote the fundamental and applied studies related to adsorption. It was a good time that researchers with different expertises from mine gathered to share their knowledges and experiences. Both theoretical studies of adsorption and applications were discussed intensively. The presentation covered from fundamental simulation study to explain the adsorption phenomena, the development of characterization method, and material design and synthesis condition of the sorbent for some specific application. Different kinds of sorbent material; porous material (mesoporous silica, carbon, metal-organic framework, zeolite, etc.), layered material (clay mineral; layered double hydroxide; layered MOF, etc.) were developed. Applications of various filed were explained e.g. gas adsorption, extraction chromatography, membrane separation, drug delivery application etc. During the poster session, I have a chance to share my experience and had a fruitful discussion to extend my knowledge and research. I would like to thank the organizing for this important



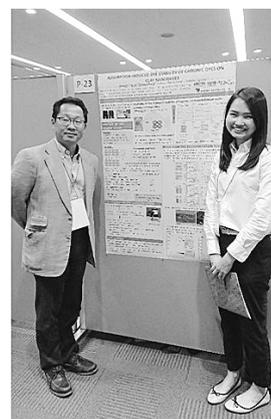
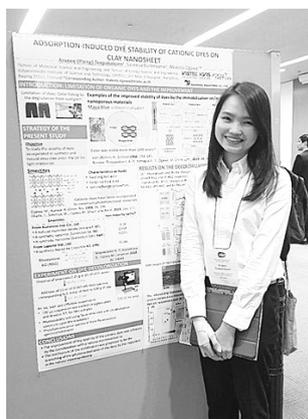
event. I express my hope that the symposium will be held again in the forthcoming time.

Japan Adsorption 2019 Feedback

Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology
Aranee (Pleng) Teepakakorn

My name is Aranee (Pleng) Teepakakorn. I am a Ph.D. student at the School of Molecular Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC), Thailand under the supervision of Prof. Dr. Makoto Ogawa. Now, I am an exchange student in the group of Prof. Takayoshi Sasaki at National Institute for Materials Science (NIMS), Ibaraki, Japan.

It was a great experience to attend the International Symposium on Adsorption 2019 at Makuhari Messe, Chiba, Japan. All the lectures were very interesting and informative for me to confirm not only the fundamental of adsorption but also the possible applications and the knowledges can be applied in my future work. The topic in this symposium is specific on adsorption but covers many important materials such as zeolites, metal-organic frameworks, layered double hydroxides, clay minerals and carbon-based materials. Not only the scientific knowledges from the lectures, but the logics how to make original research is a good model for young scientists. In the poster presentation, I gained many comments and suggestions, which could extend my knowledges and remind me to think my work more deeply. The atmosphere during the conference was nice, and the duration was good enough for the discussion. I appreciate the hospitality from the staff who took care of us nicely. I had a pleasant stay in Chiba and joining this symposium. I am looking forward to attending the next symposium on Japan adsorption.



第 13 回国際吸着会議(FOA 13)特集

会議総括 概況と総括

長崎大学大学院工学研究科
森口 勇

お決まりのフレーズであるが、令和元年になって最初の国際吸着学会 (13th International Conference on the Fundamentals of Adsorption, FOA 13) が5月26日から5月31日にかけてオーストラリアのケアンズ (Pullman Cairns International Hotel) にて開催された。欧米からの参加者はどこかでトランジットする必要があることを考慮して、この前週には、千葉大学の加納博文先生の多大なご尽力により千葉県幕張メッセにてプレシンポジウム (International Symposium on Adsorption 2019) が開催されている。連荘で両方に参加された方々は、まさに吸着三昧の楽しい期間であったことと思います。

さて、FOA 13ですが、5月26日の夕方にウェルカムレセプションが会場ホテル3Fのプールサイドで行われ、皆がお酒を片手に旧交を温め、また南半球の星空を堪能した。信州大学の飯山拓先生がお持ちのスマートフォンのアプリのお蔭で、南十字星やさそり座、木星等を拝むことができ、皆で感動した次第です。翌日5月27日より、朝のオープニングセレモニーを皮切りに講演がスタートした。オープニングセレモニーでは、オーガナイザーの Paul Webley 氏、次いで IAS (The International Adsorption Society) 会長の Peter Monson 氏より挨拶がなされた (図1)。その際、今回の参加者数等の報告があり、小職の記憶が正しければ (記憶違いであれば、ご容赦ください)、国別参加人数が多い順にアメリカ合衆国、日本、中国、・・・で、全体として350名程度の参加者数とのことであった。日本からは44名の参加者数であったかと思えます。

今回の FOA で特徴的だったのは、スマートフォンにて、アプリを使ってスケジュールやアブストラクト、個人の参加登録内容等を見るようになっており、名札以外は配布物はなしであった。小職のように文明に取り残され、スマートフォンの機能をほとんど使いこなせない者にとっては、予め WEB よりダウンロードして印刷・持参したプログラムと若手参加者からの情報が頼りであった。割り切れば、移動は楽であり、また学会運営経費削減になると思われるが・・・。時代の流れか、今後はこのような形式に移行し、主流となっていくのであろうか、上述したように、今や星座も識

別するアプリもあることですし、今更ながらそちらの勉強も必要かと思った次第である。

毎日の講演は、午前に Keynote Lecture, Plenary Lecture が行われ、午後は一般講演で3つの会場に分かれて行われた。

これまでの FOA に比べて、特に MOF (Metal Organic Frameworks) の発表がさらに増え、MOF のみのセッションも設けられたほどであった。小職は、スマホ仕様のアブストラクト等を一切見ておらず、記憶が曖昧なため、講演の中身については、他の先生方のレポートを参照されたい。

5月27日の夜は、恒例の Japan Night が学会会場と隣接する Hilton ホテルで開催された。お世話をされた仲井理事のご配慮により寿司等の料理が用意され、お酒は遠藤理事の呼びかけで日本からの参加者が協力して持ち寄り (菓子類は入国時の検疫検査が厳しいため、今回は持ち込みなし)、多くの参加者で会場が一杯となり、大変盛況であった (図2)。仲井理事および遠藤理事はじめ、ご協力頂いた日本人参加者の方々には、厚く御礼を申し上げます。

5月29日は、午後はエクスカッションとなり、各自がオプションで申し込まれたツアー (小職は参加していないが、ケアンズ名物のグリーン島やキュランダ観光があったようです)、あるいは個々にケアンズ周辺散策等を堪能されたことと思います。5月30日の夜は、The Tank (タンクアートセンター?) にバス移動して Conference Dinner が行われた。オーストラリア大陸の先住民アボリジニの管楽器演奏とダンスショーがあり、参加者全員を巻き込んだ合唱で大いに盛り上がった (図3)。宴半ばには、IAS のアワードセレモニーが開催され、Marco Mazzotti 氏、Alexander Neimark 氏、Peter Monson 氏らのフェロー選出が報告され、各自の挨拶があった。その後、博士論文賞とシニア科学者賞の授与、ポスター賞の授与があった。喜ばしいことに、豊橋技科大学の伊藤博光先生がポスター賞を受賞された。Journal "Adsorption" の advisory board の紹介もあり、日本からのメンバーでは、名古屋大学の川尻喜章先生、信州大学の田中秀樹先生が紹介された。

残念ながら、会議最後まで出席が叶わず、最終日の情報は持ち合わせていないが、FOAらしくアットホームな雰囲気でも無事に閉会されたことと推察します。次回 FOA の開催地は、アメリカ合衆国コロラド州ブルームフィールドと聞いています。3年後はスマホ機能をもっと勉強して参加できるよう努力しようと思っています。

会議レポート

Adsorption Fundamentals その1

京都大学工学研究科 渡邊 哲



図1 オープニングセレモニーでのオーガナイザー Prof. Paul Webley の挨拶



図2 Japan Nightの様子



図3 Conference Dinner でのショー

FOA 13に参加した。これまで私は、FOAという学会は少し特殊で、参加者が会場にいわゆる缶詰の状態に議論を戦わせる、というイメージを持っていた。そのため、これまでの開催地は、周囲から隔離された (secluded) 場所が多かったように思う。今回、実際に参加してみて、会場は secluded ではなく、むしろ open であり、私のイメージとは少し異なっている印象を持った。ただし、当然ながら学会自体は興味深い発表も多く、議論も活発に行われていた。ただ、開催場所に関しては時代の流れというものもあるのかもしれないが、これまでの FOA のように、ちょっと他の学会と違うという特徴が維持されてほしかったなあというのが個人的な思いである。しかし、こんなことを書いていても仕方ないので、学会初日の Adsorption Fundamentals セッションについて、印象に残った講演を以下に幾つか紹介したい。

“Towards Rationalization and Generalization of Negative Gas Adsorption Transitions in Metal-Organic Frameworks”

Stefan Kaskel (TU Dresden)

金属有機構造体 (Metal-Organic Framework; MOF) の1種で、メソ孔とミクロ孔が共存する DUT-49 は、圧力の増加によって吸着量が減少するという、Negative Gas Adsorption (NGA) と呼ばれる特異な挙動を示すことが、講演者のグループにより 2016 年に Nature 誌にて報告されている。本講演では NGA 現象に関する新たな結果が報告された。まず NGA 現象を詳細に理解するために In-situ での中性子回折解析を行い、DUT-49 内に存在する 3 種類の細孔のうち、NGA 現象に最も寄与している細孔種を明らかとした。また、NGA 現象は、DUT-49 の結晶サイズが $5\mu\text{m}$ よりも小さくなると発現しないことも示された。さらに、DUT を構成する有機配位子の種類を変え、それらの吸着挙動を評価したところ、DUT-49 以外にも NGA 現象を示す MOF が存在する (DUT-50, DUT-173) ことが明らかとなった。現状では、まだ NGA 現象の発現機構の完全な解明には至っていないものの、体系的な実験に密度汎関数理論などのシミュレーション検討を組み合わせた研究のアプローチは、Prof.

Kaskelの落ち着いた語り口と相まって、研究のさらなる発展を感じさせるものであった。

“Structures of Ice Confined in Nanopores; X-ray (WAXS) and Neutrons Diffraction (ND) Studies”

Margaret Sliwinska-Bartkowiak (A. Mickiewicz University)

細孔内における結晶化(固液相転移)の促進もしくは抑制効果については、これまで分子シミュレーションで数多く報告がなされている。本講演では、ナノ・メソ炭素細孔内に存在する水の結晶構造を実測し、細孔サイズが構造に与える影響を評価している。多孔性炭素としては、ナノ細孔を有する活性炭素繊維とメソポーラスシリカを鋳型として作製したメソポーラスカーボンが用いられた。細孔内の水の構造評価は、X線回折から得られた角度分布関数から平均の分子間距離を求めることで行った。検討の結果、ナノ細孔内では立方晶の水が発現した一方で、メソ細孔内では立方晶の層と六方晶の層が未秩序に積層した構造が形成した。これらは、細孔内における数百MPaにも達する高圧条件によるものであると述べられた。印象的だったのは、Prof. Sliwinska-Bartkowiakの話し方が非常にゆっくりで、このペースで果たして時間内に終わるのかとこちらがハラハラするくらいだったにもかかわらず、きちっと時間内に発表をおさめたことである。さらに、マイクが固定式で、スライドを見ながら話していく配置であったため、しばしばマイクから離れて話してしまい、聴衆から“Please use the microphone”と注意されてしまうやり取りが数回繰り返されていたことも印象に残った。しかし、これに関しては会場の問題でもあるので、仕方ないな、とこのときは感じていた。Prof. Bhatiaの講演を聞くまでは。

“Interfacial Barriers to Transport in Nanomaterials”

Suresh Bhatia (The University of Queensland)

近年、規則的な細孔構造を持つ多孔性材料が開発されており、それに伴い、ナノスケールでの物質移動が注目を集めている。しかし、多くの研究は細孔内部での現象を対象にしており、細孔入口における物質移動抵抗(Interfacial barriers; IB)については、ほとんど検討がなされていない。本講演では、活性炭やゼオライト、カーボンナノチューブ(CNT)を対象に、分子動力学シミュレーションによる解析を行い、IBに対する流体種や細孔種の影響を詳細に検討した。その結果、IBは固体側の影響が非常に大きく、CNTであればIBが細孔入口から数十nmの長さにわたって影響を及ぼす一方で、ゼオライトではわずか0.5nm程

度であることを明らかにした。この結果は、仮にCNTで膜を作製した場合、透過率や分離係数に支配的な影響を与えるのはIBであることを示唆する結果であり、IBを評価、制御することの重要性を示すものと言える。Prof. Bhatiaを凄いと思ったのは、会場のマイクを完全に無視して、スクリーン周りを歩きながら地声で話し始めたことである。さらに驚いたのは、それを見た会場スタッフがワイヤレスのマイクを持ってきて、「マイク、あるんかい!」と内心つぶやいたのは私だけではないはずである。それならProf. Sliwinska-Bartkowiakのときに渡してあげたら良かったのに、と思った次第。

“Compressibility of Microporous Adsorbents”

Ilya Men'schikov (IPCE RAS)

多孔体への分子吸着は、多孔体の変形を誘起する一考えてみれば、当然のようにも思われるが、これまでは活性炭やゼオライトなどは、変形しないrigidな固体として取り扱われてきた。しかし、細孔を構成する固体の性質、特に「柔らかさ」に応じて多孔体は変形する。本講演は、AR-VやAUKといった炭素材料とNaXゼオライトへの分子吸着が誘起する変形について実験的に解析した結果についての報告である。解析の結果、いずれの材料でも、193Kから423Kの範囲において、 $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ 、 $n\text{-C}_6\text{H}_{18}$ 、 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ 、 CO_2 の吸着によって変形を示すことを見出した。ただし、その変形の仕方は細孔径に応じて変化し、マクロポーラス材料の場合、固体表面への吸着によって材料は膨張する。一方で、メソ細孔においては、毛管凝縮が生じると材料は収縮する。吸着状態によって、変形挙動が異なるという興味深い現象と言える。

“Sorption-Induced Deformation in Slit Pores”

Dominique Derome (Empa)

これも吸着が誘起する多孔体の変形を取り扱っているが、シミュレーションによる解析である。本講演では、スリット空間を構成する固体壁がバネによって固定化されたモデルを用いて、分子動力学(MD)法により固体壁の動きを、一方でGrand Canonical Monte Carlo(GCMC)法により分子吸着をシミュレートするというHybird GCMC/MD法によって、吸着による細孔変形過程の解析を試みている。その結果、細孔変形の本メカニズムは圧力によって異なることを見出した。相対圧が高い領域では、細孔内を満たした流体のLaplace圧が支配的であり変形の方法は壁に垂直な方向に生じるのに対し、低圧領域では細孔壁表面に形成した液膜内の2次元圧によって変形が壁に平行な方向

に誘起される。吸着状態によって、変形メカニズムが異なるというのは、1つ前に紹介した講演と定性的に傾向が一致している。

今回、Adsorption Fundamentals のセッションを聴講して感じたのは、多孔体の変形に関する講演が多かったということである。ここで紹介したもの以外にも複数見られたが、注目されているトピックなのであろう。学会二日目の Keynote である Prof. Neimark の講演も、Adsorption-Induced Deformation についてであった。変形が生じれば、生じない場合と比べて吸着等温線は変化するため、計算される細孔径分布にも当然、影響が出てくる。いずれは、多孔体の変形を考慮に入れた細孔径分布解析も必要とされるようになるのかもしれない。

Adsorption Fundamentals その2

徳島大学 堀河 俊英

今回の FOA には前々回 Baltimore 以来の参加であった。開催地である Cairns, QLD はオーストラリア北東部（よく似た形をした四国でいうと徳島鳴門の位置くらい）に位置し、冬でも気候が温和な地域である。都市サイズは小さく（QLD で5番目の都市）、学会期間中メルボルン、タスマニアの方では気温が10℃以下で雪が降ったというニュースが流れていたもので、開催地が Cairns でよかった。

Adsorption Fundamentals session が開催された会場は、Keynote 後に二分された半分の会場で100名程度のキャパを要した。オーストラリアの学会ではプレゼン資料を運営側に提出しスライド等をエンジニアがコントロールするスタイルが一般的で、今回の発表も事前の資料提出が求められた。

セッションレポートの担当9件のうち、5件がMOF系と関心の高さが伺えた。吸着質としては希ガス、メタン、二酸化炭素、水など用いられていたが、“Adsorption Fundamentals”としては全体的に基礎的な議論に少々物足りないものを感じたのは小生だけであろうか。その中でも興味深い面白い発表が2件あったのでご紹介したい。いずれも化学工学に寄与する先生方のご講演で1つは Peter Monson 先生、もう1つは京大渡邊哲先生のものである。

Monson 先生の発表は2成分系のガスが膜細孔内で毛管凝縮して如何に膜分離されるのかというメカニズムについて dynamic mean field theory (DMFT) を

使用して示したものである。細孔内で形成した毛管凝縮が分離にどのような影響を及ぼし、ガスが分離されるのか非常にわかりやすい理にかなった説明であった。

渡邊先生の発表はサイズの異なる ELM-12 を準備し、それらに対する窒素吸着を測定すると、その窒素吸着脱着後に結晶形 (XRD パターン) が変化する場合があるという報告であった。結晶サイズが大きい場合には XRD に変化はみられず、結晶サイズが小さくなると XRD の変化が顕著で α 相から β 相、そして γ 相への変化がみられること、その変化がなぜ起こるのかについて言及された。今後研究発表会などでの継続報告を傾聴するのが大変楽しみな内容であった。

今回のセッションレポートには小生の発表も含まれていたが、こちらは内容を報告するよりも、そこで起こったハプニングを記録として残したい。コーヒープレイク後に予定通り小生の発表が始まったのだが、スライド2枚目にプロジェクターがダウンしたのだ。前の Plenary 講演の途中に Adsorption Fundamentals 会場側のプロジェクターが突如消えたとき、なんとなく嫌な予感はしていた。故障後エンジニアが原因究明に動くもそのプロジェクターの復活はなく、予備プロジェクターを出して5~10分の中断後に続きの発表をしたのである。セッション後には多くの先生方から大変だったねと労いの言葉を頂いた。発表中に機材が故障することはそうないので、いい経験となった。

Adsorption Fundamentals その3

千葉大学 大場 友則

吸着の基礎研究に関するセッションの最後2日間の講演に対するレポートを報告する。Adsorption Fundamentals その3では2件の招待講演と9件の一般講演の計11件の講演があった。

“Molecular Controlling by Atomic Thickness Graphene”

Tomo Ohba, Chiba University

グラフェンを用いたガス分離を行った。グラフェンは透過性が非常に高い一方、選択性はそこまで高くないが、グラフェン細孔のサイズをターゲット分子と同じになるように制御することで、高い選択性が発現した。

“Supercritical Adsorption of CO₂ and CH₄ on Source Clays under Subsurface Conditions” Junyoung Hwang, Imperial College London

モンモリロナイト等の粘土鉱物を使った高い二酸化炭素吸着やメタン吸着を指向した研究で、その構造を低圧から高圧までの圧力での窒素、二酸化炭素、アルゴンプローブにより評価した。吸着等温線と分子-粘土鉱物間の相互作用の相関を調べた。

“Zeolites to the Separation of Gas Mixtures”

Yang (Wendy) Wang, The University of Western, Australia

産業レベルのPSAプロセスでのガス分離システムのデザインのために、特にHeの回収や、メタンガス分離などの目的で分子分離が可能となるゼオライトを提案した。カチオンが分子透過のトラップドアとなり、特定の分子を透過させる。カリウムイオンがゼオライトケージの中で、温度に依存して移動するために、分子を通すことができるようになることが示されている。分子透過のトラップドアが閉じる温度を決めるために、ヘリウムで温度依存性についてヘリウム吸着等圧線から確認した。窒素とヘリウムに対し、このトラップドアの機能を使うことで、オープンドアでガスを吸着させ、ドアを閉じることで、貯蔵が可能になることがガスを閉じ込めることができ、トラップドアが働くある温度にすることで、ドアを開けて、閉じ込めたガスを取り出すことができることが示された。

“Experimental and DFT Calculation Studies on Water Vapor Adsorption on Nitrogen-Doped Carbons”

Junpei Fujiki, Tokyo University of Agriculture and Technology

ヒートポンプ技術において、小型化が重要となっており、より良い吸着材の開発が重要となっている。そのために、キトサンを原料として窒素原子をカーボンに導入することで、低圧領域での吸着量の増加を図った。異なるメタリオンを持ったキトサンを原料として、賦活により活性炭を合成した。高温(700度)での合成では窒素原子が抜ける。窒素原子が抜けない程度の温度600度での合成により、窒素原子が抜けず、S型の水蒸気吸着等温線が得られた。窒素の量が増える(0.002 mmol / m²)までで、吸着立ち上がり位置が大きく低圧側にシフトし、親水的な挙動が示された。DFT計算から、窒素原子を有したカーボンがどの位置に吸着するか、また、相互作用を調べた。窒素原子がドーピングされたカーボンでは相互作用が、5 kcal / mol程度から8-10 kcal / molに上昇し、水分子が著しく安定化されることが示された。これは長距離相互作用が水蒸気吸着に効いていると考えられる。

“Predicting Adsorption of Polar and Non-polar

Adsorbates in Metal Organic Frameworks with Open Metal Sites”

Miguel Jorge, University of Strathclyde

DFT計算から長距離力を強くカウントしているため、少し相互作用を弱めたモデルを用いて、そのポテンシャルを用いてGCMCシミュレーションを行った。元々のポテンシャルモデルを用いると、まったく吸着せずにいたものが、新しいモデルを用いると吸着するようになり、特に狭い、強い吸着サイトに新たに吸着することが明らかとなった。また、ここで構築したモデルは実験の吸着等温線ともよく一致した。極性分子に対しては特に静電相互作用があり、その扱いは注意を要する。本研究で提案したCUSモデルを用いると、相当一致した吸着等温線が得られた。

“Designing the Functions Grafted onto Nanoporous Silica for Specific Gas Recovery: In Silico Molecular Screening Compared and Contrasted with Experimentation”

Emily Bloch, Laboratoire Madirel AMU/CNRS

メソ細孔性の3種類のシリカ(アジド、ニトロ基を持つ)を用いて、ターゲットとするガス、特に二酸化炭素を選択的に吸着する機能(窒素原子)をリンカーにつけることで、吸着ポテンシャルを高めることを試みた。重量当たりでは吸着量に変化はみられなかったが、面積あたりにしたときに大きな違いが見られた。また、近くに窒素官能基のある系(アジド)では、吸着熱が相当大きくなり、共同的な吸着がなされていることが示唆された。一方で、比較のために炭素原子をリンカーとした場合は変化が全く見られず、窒素原子をリンカーとして用いることで有効に二酸化炭素吸着が促進されることが明らかとなった。

“Metal Organic Frameworks for Separations and Catalysis: A Density Functional Theory Study”

Karl Johnson, University of Pittsburgh

メタンガスからホルムアルデヒドを合成するプロセスはエネルギーロスが大きく、省エネルギーでの合成が望まれている。MOFに触媒活性を有する官能基を付けることで二酸化炭素吸着特性とホルムアルデヒドまで水素化する触媒機能を持たせることができることをDFT計算から明らかにした。最初にMOF中に水素が吸着し、水素分子が原子に分解し、二酸化炭素が吸着されたときに、二酸化炭素と水素が反応することが明らかとなった。二酸化炭素は窒素と比べると選択的にMOF中に吸着されることが示され、それにより、混合ガス中でも優先的な吸着、触媒反応がなされるこ

とが示された。また、亜鉛から銅イオンに金属置換を行うことで、選択性を増すことができることを示した。特に3:2の銅:亜鉛比のとき、最大の反応性を示した。ZrベースのMOFではリンカーが2つ欠損し、金属サイトが外に露呈する。このために極めて高い活性が得られた。

“Adsorbent and Adsorbate Compressibility in High-Pressure Adsorption”

Frieder Dreisbach, TA Instruments a division of Waters GmbH

高圧吸着測定の際に表面化丈量測定の影響が強く現れ、吸着量が直線的に減少する。これをヘリウム浮力測定により、補正することで、より精度の高い吸着等温線が得られる。しかしながら、吸着分子が細孔をブロックしたり、吸着分子が強く吸着したりしている場合、それらの体積も媒体の体積としてカウントされてしまうために、正確な補正ができない。そのため、超高圧領域で直線性からのずれがみられた。ブランク測定においても、直線性からのずれがみられる。吸着材や吸着分子の体積も圧力によって変化すると考えられ、これが補正に影響するといえる。

“Direct Experimental Evidence of Confined Methane Hydrate in Hydrophilic and Hydrophobic Model Carbons”

Sven Gratz, TU Dresden

メタンハイドレートをカーボン中で作る試みで、あらかじめカーボン細孔中に水を充填したときに体積当たりのメタンの吸着量が増加したことが示された。これはバルクの水にメタンを入れても、吸収が全く見られないため、カーボン中に吸着された水が存在することにより、メタンの吸着がなされることが示された。メタン吸着は-10度以下のときにシャープな立ち上がりの見られる吸着等温線となった。疎水性、親水性の細孔により、水吸着挙動が変化することが知られており、ここでは特に親水性細孔体を用いて、メタンの吸着量、構造について調べた。小角中性子散乱から、メタンハイドレートが-10度くらいから見始めることが明らかとなった。

“A Mechanistic Study of the Porphyrin Paddle-Wheel Frameworks Adsorption Ability of Environmentally Harmful Cl Compounds”

Marek Wiśniewski, Nicolaus Copernicus University in Toruń

CO, CO₂, やメタン、メタノールなどの炭素原子1つからなる分子のMOFを用いた吸着分離研究を

行った。本研究で用いたMOFは2次元シートからなるMOFであり、亜鉛、カルシウム、マグネシウムの3種の金属を用いた。2次元のシートがクリアに電子顕微鏡観察から見られ、MOFのユニット構造に由来するスクウェア構造もみられた。加熱により、水が徐々に脱離していくことが、赤外分光によって、明らかになり、水が直接MOFと結合していないことを示唆した。二酸化炭素吸着が他のMOFと比べても高いが、可逆的に吸脱着しているため、物理吸着であることがわかった。二酸化炭素とメタンの選択性はカルシウムMOFでは10を超え、亜鉛MOFでは4-8程度となった。メタンは表面への早い吸着がみられるが、二酸化炭素が吸着していくと、メタンは吸着サイトから追い出されていくことが明らかとなった。メタノール吸着での紫外線照射によって、ホルムアルデヒドが生成したことが明らかとなったため、メタノールからホルムアルデヒドへとMOFを触媒とした反応が起きたことが示唆された。二酸化炭素を吸着させたMOFにプラズマ照射を行うと、二酸化炭素は消え、一酸化炭素が生成した。

“Enhancing Reliability of Adsorption Isotherms Using Retrospective Literature Meta-analysis”

David Sholl, Georgia Institute of Technology

ガス吸着の再現性について議論するため、多くの研究者が、様々な場所で同じ結果を出すことを高い信頼性のあるものとして、評価した。特に多くの論文が出ていて比較しやすいMOFの二酸化炭素吸着について、調べた。条件が多少異なるが、20%程度が異常値と分類される吸着等温線となっており、かなり差異が大きいことが明らかとなった。メタノールの場合も20%程度が異常値に分類された。MOF合成についても、1報のみで合成されているものが33%で、そのグループでは合成されているもの62%他のリンカーを付けるなどで少し変えた構造で再現されたものが65%と、合成の再現性についても問題提起がなされた。再現性をあげるために、サンプルサイズが大きいものを使う、確立された方法で行う、試薬などの純度の妥当性を確認することなどが提起された。

Characterization, Characterization and Experimental Methods

信州大学 二村 竜祐

まず私事で申し訳ありませんが、2019年度から信

州大学理学部化学コースに新任の助教として赴任することになりました。まだ、私の慢心でご連絡ができていない吸着学会関係者の方々もいらっしゃると思いますが、この場を借りて異動のあいさつとさせていただきます。

今回の学会参加が異動後初めての対外的な研究発表となった。Japan Adsorption 2019 から直接 FOA 2019 へ参加したため、異動後まもなくして研究室を2週間ほど空けることになってしまい心苦しい気持ちもあったが、『お土産は買ってくるから』と（心の中で）学生達に言い残し松本を出発した。幕張への移動当日はそれを責めるかのような暴風雨だったが、ありがたいことに電車は止まらなかった。

FOA 2019 の開かれたオーストラリアのケアンズへはレセプションパーティーの当日の午後4時頃に到着した。宿泊先のホテルで準備を済ませレセプションパーティーの直前に会場についた。レセプションでは早速、様々な方と再会があった。思いがけない方との再会（留学先でお世話になった M. Jorge 氏 (Strathclyde 大学) と8年ぶりの再会) もあり国際学会ならではの出来事に驚きと喜びを感じた。

さて1日目に行われた Characterization と2日目の Characterization and Experimental Methods について報告させていただく。Characterization のセッションでは招待講演2名を含めた9名の口頭発表があった。ただ並行して行われた Adsorption Fundamentals にも聞きたい発表があったため、本報告の内容が薄くなって少なくなってしまう点についてはご容赦いただきたい。以下の2件について報告させていただく。“Using Calorimetry to Follow the Phenomenon of “Negative Gas Adsorption” in DUT-49 and Related Materials”

Philip Llewellyn, CNRS

Dresden 大学の S. Kaskel 氏のグループが合成した多孔性有機金属錯体 (MOF) の DUT-49 の蒸気吸着に対する in-situ マイクロカロリメトリーからの検討に対する報告であった。DUT-49 の n-ブタン吸着において、Negative gas adsorption (NGA) と呼ばれる蒸気圧の増加に対し吸着量が減少するという特異な現象が起こる。NGA が起こる蒸気圧付近で、DUT-49 は op と呼ばれるケージが広がった構造から、cp と呼ばれるケージが小さくなる構造に転移するが、吸着熱測定ではそれに対応した吸着熱の増加が起こった。このことは cp 構造になることにより、配位子と吸着質との相互作用が強くなることを示している。本発表は

DUT-49 が示す特異な吸着現象である NGA が起こるメカニズムの解明につながる興味深い研究であった。“Multiscale Porosity Measurements in Shale Rocks Using Multiple Gas Adsorption and Mercury Intrusion Porosimetry”

Nicolas Chanut, Massachusetts Institute of Technology

シェールロックの有する細孔径分布に対する報告であった。Nicolas Chanut 氏らは5種類のシェールロックについて種々のガス吸着等温線測定と水銀圧入法を組み合わせた手法で、シェールロックの有する階層的な細孔径分布についての解析を行った。シェールロックは微粒子のミネラル成分の周りにケロジェンと呼ばれる有機物が堆積した構造をしており、ケロジェンが有するナノメートルオーダーの細孔と、ミネラル成分由来の粒子間の間隙を有すオングストロームからマイクロメートルにわたる細孔によるマルチスケールのネットワーク構造を有している。本研究により、シェールロックからのシェールガスやオイルの生産性の向上が期待できる。

2日目に行われた Characterization and Experimental Methods のセッションでは4名の発表があり (招待講演1名)、内2つは私と私の前の所属先である金子研究室の修士の学生 (上條由人君) による発表であったため (後述)、まず他の2件について報告させていただく。

“Analysis of Systematic Measurement Uncertainties of Commonly Used Methods for High-Pressure Adsorption Measurements”

Jens Rother, Rubolab GmbH

高圧吸着測定における測定の不確かさについて、国際標準である不確かさの表現のガイド (Guide to the expression of Uncertainty in measurement, GUM) に従った重量法、容量法に対する不確かさの評価法についての発表であった。数ある不確かさ (サンプル重量、測定の再現性等) の中でも容量法は測定点を増やすことによる吸着量の積算誤差が大きくなるため、重量法と比べ測定における不確かさが大きくなる。Jens Rother 氏が所属する Rubolab が磁気浮遊天秤を使った重量法測定装置開発の会社であるため、重量法の利点をアピールする発表のような印象を受けたが、市販の容量法装置により吸着等温線測定が汎用的に行えるようになった近年において、容量法の有する問題点を再認識する良い機会であった。

“Controlling Defect on HKUST-1 for Improving

Methane Storage: Utilization of Small Saturated Organic Acid as a Modulator”

Young-Sang Bae, Yonsei University

MOF の一種である HKUST-1 の構造に欠陥を導入することでメタン吸着量が増加することに対する発表であった。HKUST-1 は Cu を中心金属とし 1,3,5-benzene tricarboxylic acid (BTC) を配位子とする MOF であるが、合成段階で酢酸を入れて調製することで Cu と BTC とのネットワークが局所的に壊れ、欠陥としてメソ孔を有する構造が得られたことのことであった。MOF については門外漢であるため本研究の新規性の有無等についてはわからないが、メタン貯蔵における応用で重要であると考えられる欠陥を導入したことによる材料の安定性について議論されていなかったのが残念であった。

最後に私と上條君の発表について少し書く。私の発表ではグラフェンオキシド (GO) の水吸着機構について話した。GO の水吸着において高相対圧でも GO 層間隙に水によって吸着されていないサブナノメートルサイズの間隙が空いていることを in-situ XRD 測定から突き止めた。また上條君の発表は、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を Zn/Al 分散剤により水に高濃度で分散させ、これを凍結乾燥することで調製した SWCNT クライオゲルの有する細孔特性についてであった。どちらもカーボン材料に関する研究であるが、FOA 2019 でのカーボン関連の発表は少なく MOF についての発表が目立った。多孔性カーボンに関する研究をしているものとしては、カーボン材料の研究が国際学会でマイナーな位置を占めているのは考えさせられるものがあった。吸着分野を担う我々若い研究者たちが、国際的に注目を集めるような研究をし、世界を引っ張っていかねばならないと実感させられた FOA 2019 であった。

Molecular Modeling & Physical Chemistry

信州大学先鋭材料研究所 田中 秀樹

Molecular Modeling & Physical Chemistry のセッションでは、合計 10 件の口頭発表があった。本レポートではその内の 7 件について、その概略を報告する。“Energy-Based Descriptors for Rapid Prediction of Adsorption in Metal-Organic Frameworks,”

Randall Snurr (USA)

本研究は、これまでに報告されている多数の Metal

-Organic Frameworks (MOFs) の中から、水素貯蔵に適した MOF を予測するといったような、ガス貯蔵材料探索における機械学習の可能性について検討したものである。まず、Wilmer らによって構築された hypothetical MOFs: hMOFs (137953 種) の内、2250 種について、そのフレームワーク中の相互作用ポテンシャルの空間分布を計算すると同時に、温度 77 K における水素貯蔵量 (圧力 100 bar と 2 bar における吸着量の差) を、グランドカノニカルモンテカルロ (GCMC) シミュレーションによって計算した。そして、1000 種の hMOFs についてのデータセットを基に機械学習を実施し、得られた数理モデル (入力: 相互作用ポテンシャルの空間分布) によって残る 1250 種の hMOFs の水素貯蔵量を予測したところ、GCMC シミュレーションによって得られた水素貯蔵量と良好な相関が得られた ($R^2=0.97$)。本研究の意義は、計算コスト (計算時間) の大きな GCMC シミュレーションによって全ての hMOFs の水素貯蔵量を計算すること無く、より計算コストの小さな相互作用ポテンシャルの空間分布を計算することによって、効率的に水素貯蔵量の予測を行うことができることを示した点にある。

“Intramolecular Vibration Mediated Highly Selective¹⁸ O₂ Adsorption on Nanoporous Materials around 112 K,” Katsumi Kaneko (Japan)

各種の多孔性材料を用いた酸素同位体 (¹⁸O₂ および ¹⁶O₂) の吸着速度分離についての実験結果が報告された。ゼオライト、単層カーボンナノチューブ、活性炭素繊維、carbide derived carbon (CDC) などを用いた実験によって、¹⁸O₂/¹⁶O₂ 混合ガスの導入初期においては、優先的に ¹⁸O₂ が細孔内に吸着されるという特異な現象が見いだされた。特に CDC では、混合ガス導入 1 分後の ¹⁸O₂ の選択率が、温度 100 K において 100 程度、温度 112 K において 60 程度となり、深冷蒸留における比揮発度が 1.04 であることを鑑みると、極めて有望であると言える。各種の多孔性材料の中で、特に CDC が大きな選択率を示すのは、分子篩に適した小さな細孔径を持ちながら、スリット型の細孔構造ゆえに細孔入口面積が広く、細孔入り口における ¹⁸O₂ の拡散が容易となるためと考えられる。また、¹⁸O₂ と ¹⁶O₂ の初期吸着速度に差異が生じるのは、¹⁸O₂ と ¹⁶O₂ のゼロ点振動の違いに帰せられるとの見解が示された。“Mechanical Control of the Flexibility of MOFs to Modulate their Adsorption/Separation Performances,” Guillaume Maurin (France)

本研究は、MOFの構造柔軟性を生かした種々の応用について、分子シミュレーションによる検討を行ったものである。まず、NVTアンサンブルを用いた分子動力学シミュレーション、水銀圧入法、高压粉末X線回折法を用いた検討によって、MIL-53が shock absorber としての応用可能性があることが示された。そして、MIL-53に機械的圧力を加え、その一次元菱形細孔の開口度を制御するならば、CO₂/N₂混合ガス吸着におけるCO₂選択係数が無限大(室温、ガス圧力200 bar)となることが紹介された。また、MIL-53に電場を加えると、その一次元菱形細孔の開閉(large pore 構造と narrow pore 構造)を制御することができ、CO₂とCH₄の選択的吸着が可能となるという興味深い報告がなされた。さらに、ZIF-8に1 GPaの機械的圧力を加えるならば、ZIF-8のフレームワークを構成するリンカーの回転角が増加し、C₃H₆/C₃H₄の選択係数が120に達することが示された。

“Super-Sieving Effect in Phenol Adsorption from Aqueous Solutions on Nanoporous Carbon Beads,”

Piotr Kowalczyk (Australia)

本研究は、陽イオン樹脂の炭化によって得られたナノ細孔性カーボンビーズを用いた、水中に溶存するフェノールの吸着除去について、実験と分子動力学(MD)シミュレーションによる検討を行ったものである。まず、窒素吸着等温線から得られるナノ細孔性カーボンビーズの細孔径分布を用いたモデル計算によって、フェノールの吸着特性を予測可能であることが示された。また、MDシミュレーションによって、細孔径0.8 nmのスーパーマイクロ孔では、フェノールが2次元結晶構造を形成し、水分子がほぼ吸着されないという特異な現象が見られることが報告された。

“Quasi-2D Phase Transition of Methane Adsorbed in Cylindrical Silica Mesopores,”

Daniel Siderius (USA)

Transition Matrix Monte Carloを応用したGCMCシミュレーションによる、シリカメソ細孔中に毛管凝縮したメタンの相挙動についての計算結果が報告された。メソ細孔の半径 R が、メタン分子サイズ σ に対して $R/\sigma = 4 - 6$ であるとき、メタン吸着等温線はIV型吸着等温線を示すが、毛管凝縮後のプラトー領域において小さなステップ(絶対吸着量の10%程度)が生じ、等量吸着熱曲線にスパイクが生じることが示された。このプラトー領域のステップは、細孔表面近傍の各2D吸着レイヤーが液体様構造から六方細密構造へと転移することに起因するものであることが紹介さ

れたが、これと同様な挙動は、カーボンメソ細孔中に毛管凝縮したメタンについてのMDシミュレーションによって、既に報告されている(宮原ら、2000年)。“Adsorption, Phase and Hysteresis Behaviour of CO₂ in Ordered Nonporous Carbons and Hierarchically Structured Mesoporous Zeolites: Experiment and Molecular Simulation,”

Matthias Thommes (Germany)

本研究は、CMK-3 carbon(メソ細孔性カーボン)へのCO₂吸着について、吸着実験、GCMCシミュレーション、Gauge Cell Monte Carlo(MC)シミュレーションによる検討を行ったものである。実験によると、温度210 K、240 K、220 K、273 KにおけるCO₂吸着等温線はIV型となり、温度240 K以上では毛管凝縮に由来するヒステリシスが消失することが示された。また、GCMCおよびGauge Cell MCシミュレーションによるCO₂吸着等温線は実験結果に良好に一致し、その比較から、ヒステリシスにおける吸着枝は準安定状態からの相転移である一方、脱着枝は熱力学的安定状態からの相転移であることが明らかとなった。また、階層的細孔構造を有するメソ細孔性ゼオライトYについても同様の検討が行われた。

“Molecular Insight into Cation Motion within Zeolites,”

Daniela Kohen (USA)

Na-Rhoゼオライトは、CO₂分子とNa⁺カチオンとの相互作用により生じるtrapdoor吸着によって、高いCO₂選択性を発現することが報告されているが(Lozinskaら、2014年)、本研究はその提案メカニズムをab initio MDシミュレーションによって検証したものである。trapdoor吸着とは、CO₂分子との大きな相互作用によって、D8Rサイトに存在するNa⁺カチオンが隣接するD6Rサイトに押しやられ、その結果、D8Rが開通し、CO₂が通過することができるという現象である。一方、N₂やCH₄などの分子では、Na⁺カチオンとの大きな相互作用が生じないために、D8Rが閉塞されたままとなって、D8Rを通過することができないとされてきた。しかし、ab initio MDシミュレーションによると、Na⁺カチオンは熱運動による極めて大きなモビリティを有しており、かつ、CO₂分子との特異的な相互作用は認められなかった。そこで、constraint ab initio MDシミュレーションによってNa-Rhoゼオライト内におけるCO₂の自由エネルギーを計算したところ、Na⁺カチオンがD8Rサイトよりわずかに移動すると、CO₂分子がD8Rを通過する際のエネルギー障壁が大幅に減少することが分かっ

た。一方、CH₄分子ではNa⁺カチオンが移動しても、エネルギー障壁が大きいままであり、そもそもD8Rを透過できないことが明らかとなった。つまり、Na-Rhoゼオライトにおける高いCO₂選択性は、trapdoor吸着によるものではなく、Na⁺カチオンが熱運動によってD8Rサイトより移動した瞬間に、CO₂分子が透過する、swinging door吸着と呼ぶべき現象によって発現するものであることが示された。

Materials & Experimental Methods

京都大学 平出 翔太郎

このセッションでは、計16件の口頭発表が行われ、日本からは松本先生、松田先生、私の3件の発表がなされた。Materials & Experimental Methodsというセッション名であったが、実際はMaterials関連の発表が多かったように思う。またExperimental Methodsといえながら、理論計算の発表も多く、事実上なんでもありのセッションという印象を受けた。それらの中からいくつか掻いて紹介させていただく。

“Manufacturing Advanced Structured Contactors with Integrated Heat Management Capabilities”,
Ryan Lively (Georgia Institute of Technology)

Dr. Ryan Livelyは、本学会でも頻繁に引用されていたNature誌のコメント[D. Sholl & R. Lively, Nature 532, 435-437 (2016)]の著者である。このコメントでは、産業全体のエネルギー使用量のうち、半分が分離工程に費やされていることを指摘し、特に注目すべき7つの分離対象について、ローエネルギーコストである膜・吸着分離への代替の必要性を主張している。「理想系ばかりやるな」、「ちゃんと化学工学をしろ」、「最終的な装置スケールを早い段階から意識せよ」といった叱咤激励に富み、非常に耳の痛いコメントではあるが、吸着に携わる研究者として常に意識すべき内容である。そんな当人による発表は、主に3番目の主張に関する内容であり、吸着剤の成形技術についての発表であった。吸着剤をドライバーとするならば、成形体は乗り物であり、いくら優れたF1ドライバーでもおもちゃの車では最適なパフォーマンスは発揮できないとのこと。特に同氏が着目しているのが、中空糸に吸着剤を担持したものであり、その担持量を上げるための工夫について話されていた。非常に面白いと思ったのはその中空糸の使い方で、中に冷却・加熱水を流すことでTSAプロセスでの応用を想定して

いるとのことだった。実際に、ペレット化した吸着剤を使用した同種のプロセスよりも、2~5倍の生産性向上が確認できたという。今後は、吸着剤と一緒に転移材料も担持させることで、吸着熱の抑制が可能な成形体についても検討していくとのことだった。

“What is the impact of metal organic frameworks on adsorption and separations? An insider’s perspective”,
Daniel Steitz (NOVOMOF)

ベンチャー企業NOVOMOFのCEOによる発表で、MOFの実用化例の紹介がメインであった。現在MOFは果物の保存剤(成長阻害物質の放出剤)やバッテリーとしてすでに商用化されているとのこと。また、つい最近、MOF-801を用いて砂漠での水回収に成功したことが報告されたが[H. Kim et al. Science 356, 430-434 (2017)]、早くも今年の10月にOasis Kというブランドで商品化する予定とのことである。MOFの研究に携わる私としては、こうした実用化の話は大変興味深いものであったが、発表のほとんどは協力関係にある先生方の成果のレビューばかりで、NOVOMOF自体の知見、すなわち、実用化における難しさや、コストをどう抑えるか、MOFの耐久性どう考えるかといった話が一切なかったのは非常に残念であった。

“Global Sensitivity-Based Parameter Estimability and Identification for Carbon Dioxide Adsorption Isotherms”,

Cecile Vallieres (LRGP-CNRS-Enisc, Université de Lorraine)

吸着等温線をモデル式でフィッティングする方法についての発表であった。例えば、温度依存性を考慮したSipsモデルには、フィッティングすべき未知変数が6つ(q_{m0} , χ , Q/RT_0 , α , s_0 , b_0)ある。通常、これら全ては推定可能としてフィッティングにより求められるが、実際はすべてのパラメータを決めきだけの情報量を吸着等温線が保有していることは稀である。すなわち、出力結果に対し感度の低いパラメータは、適切な値に固定し、変数から除外したほうが、フィッティングの精度が向上する。同氏らは以前に、ローカル感度解析により、Sipsモデルのパラメータの重要度が、 $s_0 > q_{m0} > Q/RT_0 > \alpha > b_0 > \chi$ の順であり、特に χ はフィッティングによる推定が不能であることを報告している[B. Latifi et al., Adsorption 23, 373-380 (2017)]。しかしローカル感度解析は名前の通り、変数の感度勾配に基づく手法であるため、パラメータの初期値に依存する。そのため本発表では、グローバル感度解析での検討結果について報告されていた。グ

ローカル感度解析では、各値に値域を設定し、その範囲の数値セットをモンテカルロ法によって発生させ、Sobol 法に基づいて感度評価を行ったとのことである。その結果、 $q_{m0} > \chi > Q/RT_0 > a > s_0 > b_0$ の順で出力に対する感度が大きいという結果が得られたそうである（ローカル感度解析と全く違う結果なのが興味深い）。推定不能である b_0 を固定し重要度を意識しながらフィッティングしたところ、ローカル感度解析のときよりも良好なフィットが得られたとのことである。

“Predictions of Hg^0 and $HgCl_2$ Adsorption Properties in UiO-66 from Flue Gas Using Molecular Simulations”,
Hongjian Tang (Southeast University)

原子状水銀 (Hg^0) および塩化水銀 ($HgCl_2$) に適した吸着剤を分子シミュレーションによって探索することを目標とした発表であった。まず、 Hg^0-Hg^0 間相互作用、 $HgCl_2-HgCl_2$ 間相互作用は、実測の気液平衡曲線が再現できるように決定していた。ここで、 Hg^0-Hg^0 間相互作用については、2 体間ポテンシャルだけではうまく再現できず、金属結合を加味した多体間ポテンシャルの考慮が必要であると述べていた。また、 $Hg^0-UiO-66$ 間相互作用は、DFT 計算 (PBE-D3 レベル) により得られた相互作用エネルギー値を再現できるように力場パラメータをフィッティングすることで決定していた。各相互作用パラメータの決定法は非常に丁寧に発表されていたが、なぜか $HgCl_2-UiO-66$ 間相互作用についての説明がなく、要旨集によるとここだけ汎用的な Force field を設定しているとのことである。理想的には、本発表で決定した力場パラメータを用いて、材料探索を行いたいところではあるが、UiO-66 のリンカーの一部を OH 基に置換した UiO-66-OH には転用可能であるものの、構造が大きく異なるアモルファスポリマーなどには転用が難しく、幅広く使用可能な Force field 構築の困難さが指摘されていた。

その他の発表については、講演タイトルのみ紹介させていただきます。

“Investigation of Mixed Gas Sorption in Lab-Scale”

Reiner Staudt (University of Applied Sciences, Offenburg)

“Screening and Testing Metal-Organic Frameworks for Challenging CO/N_2 Separation Through a Multi Scale Approach”

Arwyn Evans (Imperial College)

“On the Hysteresis and Step-Wise Behaviour of Nobel Gas Adsorption in Wedge Pores: A Computer

Simulation”

Chunyan Fan (Curtin University)

“Fast and highly selective CO_2 adsorbent: Li+/ZSM-25 zeolite”

Jianhua Zhao (The University of Melbourne)

“Guest-Discriminatory Gate Type Adsorption in Nanoporous Metal Organic Frameworks”

Ryotaro Matsuda (Nagoya University)

“Effects of Pore Structure in AC on the Dispersion of CuCl and CO Adsorption for CuCl/AC adsorbent”

Wenming Hao (Taiyuan University of Technology)

“Correlation Between Chromatographic Selectivity of Aromatics on Silanized Mesoporous Silica”

Akihiko Matsumoto (Toyohashi University of Technology)

“Analysis of Equilibrium Judgment in Low-Pressure Region Toward Precise Adsorption Isotherm Measurements”

Shotaro Hiraide (AIST)

“Honeycomb Monoliths from Brown Coal: Applications for Gas and Liquid Adsorption”

Alan Chafee (Monah University)

“Rapid Screening of Metal-Organic Frameworks for Water Adsorption Application”

Michelle Woellner Fraunhofer (IWS)

“Adsorption and Desorption Behaviors of Lithium Ions from Brine with Lithium-Aluminum Layered Hydroxides Sorbents”

Huixiong Jiang (East China University of Science and Technology)

“Enhanced Adsorption of Cd (II) from Aqueous Solutions by MgO-Sepiolite: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics Study”

Gang Zhang (Xiangtan University)

Materials for CO_2 Capture, CO_2 Capture Applications

名古屋大学 川尻 喜章

今回の FOA でも二酸化炭素回収への応用に関する研究が数多く報告された。二酸化炭素分離という一つの応用分野だけでも合計 4 つのセッションがあり、この問題への対策として吸着は有望な技術と考えられていることを改めて認識させられた。

二酸化炭素の回収の研究としては、排ガスなど高濃度排出源からの回収だけでなく、大気中の二酸化炭素を直接回収する技術である Direct Air Capture (DAC) も米国および欧州から複数の報告があった。以前は経済性に関し懐疑的な意見を述べる人も少なくなかったこの技術も、近年では有望視される技術となった印象を受けた。また、報告されていた研究は材料とプロセスというそれぞれ2つの異なる視点からの研究だけでなく、新しい材料を吸着プロセスの中で使ったときの設計、運転、消費エネルギー、経済性に関する研究も多く見られ、材料とプロセスの研究者が共同して地球規模の問題に取り組む様子が見られた。

著者が聴講した発表のうちのいくつかを以下に紹介する。

“Cycle design, Optimization and Pilot-Scale Demonstration of Novel PSA Cycles for Pre-Combustion CO₂ capture”

カナダの Alberta 大学による活性炭を使った吸着プロセス設計に関する報告。機械学習および代理モデルを使った最適化手法を応用した。また、米国アラバマ州にあるパイロットプラント実験の結果を報告していた。

“Large-Scale Integrated Molecular Simulation and Process Optimization Screening of Metal Organic Frameworks for Post-Combustion”

Kasturi Nagesh Pai University of Alberta

上記と同じカナダの Alberta 大学による報告で、公開されているデータベースに登録されている吸着剤のデータを使用して、プロセスモデルによる性能評価を行い、最も有望な吸着剤のスクリーニングを行う研究を報告していた。

“Steam-Assisted Temperature Vacuum Swing Desorption for CO₂ Capture from Air with Supported Amine Sorbent”

オーストラリアの Monash 大学による、固定化アミンを使って大気中の二酸化炭素を直接回収する DAC プロセスを検討した報告。脱着に蒸気を使う温度スイングプロセスを提案し、経済性評価を行った。

“Modeling and Optimization of CO₂ Capture Processes under Moist Conditions”

スイスの ETH Zurich による、ゼオライト 13X を使った温度スイングによる二酸化炭素回収の研究。水から吸着剤であるゼオライトを守るため、アルミナによるガード層を作り、2層の吸着剤を使った運転を提案した。

“A Steam Stripping Based TSA Cycle for CO₂ Capture Using Carbon Monoliths”

ベルギーの Vrije Universiteit Brussels によるモノリス吸着剤を使った温度スイングプロセスに関する研究。特に蒸気を直接通過させることによる脱着過程について検討していた。

“Pressure-Aided Fast Gating and Thermal Management Capabilities of Flexible MOFs for CO₂ Separation”

京都大学（現信州大学）の田中先生による MOF 吸着剤に関しての招待講演。吸着にともない構造が変化する吸着剤である ELM-11 の脱着速度を測定し、これが十分速いことから吸着プロセスへの応用が期待されることが報告されていた。また、吸着による構造変化が吸熱過程であることから吸着熱との相殺効果があることも報告されていた。

“Materials & Processes for Direct Capture of CO₂ from Air”

米国ジョージア工科大学 Jones 教授による DAC に関する研究報告。固定化アミンを使ったモノリスによる温度スイングプロセスを提案し、経済性評価を行った。この技術を使ったパイロットプラント実証試験を行なっているベンチャー企業である Global Thermostat 社の紹介もあった。

“Reactivation, Oxidation and Surface Functionalization of Spent Activated Carbon for Glycerin Decolorization”

MOF 吸着剤である MIL-160 を使った温度スイングプロセスを提案した研究。6ステップからなる操作を行ったシミュレーションを報告していた。

“Capture of CO₂ From Natural Gas by Adsorption Technology in the Australian CO₂CRC Otway Demonstration Plant”

オーストラリアの NPO である CO₂CRC Limited から、天然ガスに含まれる高濃度二酸化炭素の除去に関する報告があった。圧力スイング吸着プロセスのパイロットプラント実証試験結果が示された。天然ガスが豊富な同国において、ガス分離技術は重要な技術と位置付けられていることを確認した。

“The Role of Direct Air Capture by Adsorption in a Net-zero-CO₂-Emissions World and Beyond”

スイスの ETH Zurich による DAC 全般に関する概要、およびプロセスの検討報告。温度スイングと減圧操作を組み合わせたプロセスを提案し、必要エネルギーの解析を行った。

Process Applications

大阪ガスケミカル 山根 康之

本セッションでは、ゼオライト、シリカ材料、炭素材料や MOF 等の様々な吸着材を用いた PSA、TSA、クロマトグラフィーについての研究報告があった。口頭発表数が 19 件と多く、応用への関心が高いように感じられた。特に、Dual-Reflux(DR) PSA (従来の回収部還流型 PSA と濃縮部還流型 PSA を組み合わせたプロセスであり、吸着塔前後に二つの還流、塔中間に原料供給口を持つ)、多段・多ステップの PSA、疑似移動床 (SMB) クロマトグラフィーのような複雑なプロセスに対し、数学的なモデルを用いて各種条件を最適化する研究が多くみられた。吸着材メーカーの研究者である著者にとっては、プロセスを学習できる大変良い機会であり、全ての発表が興味深かったが、本レポートでは、その中で、招待講演を中心に 3 件の発表について概略を報告する。(知識習得のために本セッションを中心に聴講したが、十分に理解できていないところが多々ある点を予めご容赦願いたい。)

“Economic Potential of Adsorption based Alternative Processes for Propylene-Propane Separation and Natural Gas Upgrading”

S. Farooq et al. (National University of Singapore)

本研究は、プロピレン/プロパン分離および天然ガス精製において、速度分離型 PVSA プロセスの実用化の可能性に関して検討されたものである。

プロピレン/プロパン分離は、一般的に蒸留によって行われるが、揮発性の差異が小さいために 200 近い段数と高いエネルギー消費が必要であり、近年、吸着や膜分離への置き換えによる省エネ化が検討されている。本研究では、吸着材にゼオライト 4A を用いた PVSA を対象に、原料ガス Feed 量、製品ガス組成、製造スケール等のパラメータを数学的なモデルによって最適化して OPEX (Operating Expense) が求められ、蒸留法との比較が行われた (計算には、Aspen Hysys の Peng-Robinson fluid package を使用)。その結果、重量比 84.4/15.6 のプロピレン/プロパン混合ガスからポリマーグレード (99.5%) のプロピレンを 99% の回収率かつ低エネルギー消費量で得ることが出来ることが明らかとなった。また、蒸留法の OPEX は流量が大きいほど増加する一方で、PVSA プロセスの採算性は流量に殆ど依存せず、15 MMscfd 以下の流量範囲において、PVSA の方が有利であった。

450 kt/y のプロピレンプラントの場合、20.9 US\$/t でプロピレン製造が可能であり、同等の C3 蒸留の 41.1 US\$/t の約半分のコストとなることを見出された。

メタン/窒素分離は、通常約 40 bar および -120°C での極低温蒸留によって行われるため、水和物が生成されやすく、原料ガスは前処理によって水分を 1 ppm 未満に、二酸化炭素を 100 ppm 未満に厳しく管理することが必要である。本発表では、分子篩炭を吸着材に用いた PVSA プロセスを対象に、上流ユニット (原料ガスの脱水・脱水銀等) および下流ユニット (圧力調整、熱交換等) の最適化も考慮して経済性が算出された。その結果、PVSA 法による窒素除去は、40 MMscfd 以下の流量において、蒸留ユニットよりも優れることが紹介された。

日本の学会で OPEX や CAPEX (Capital Expenditure) を意識した発表はあまり見かけないため非常に参考になった。それと同時に、企業の研究者としては、本研究のようなアプローチを自身も習得せねばならないという強い焦りも感じた。

“Advancing Gas Separations and High-Value Component Recovery with Dual-Reflux Pressure Swing Adsorption”

E. May et al. (The University of Western Australia)

本研究は、種々の平衡および速度選択性を有する吸着剤を用いた DR PSA をプロセス対象に、実験および数値シミュレーションより得られた結果から、窒素/メタンやヘリウム/窒素/メタン混合ガスからの分離における有用性を蒸留、吸収および従来の PSA 技術と比較したものである。

従来の PSA は、分離性能が吸着材固有の選択性に強く依存し、かつ 2 成分の分離に限られるため、応用範囲が限定的である。一方で、DR PSA は、還流比等を適切に設定することで、比較的選択性の低い吸着材でも分離性能を向上することが可能であり、さらに 3 成分から成る混合ガスに対しても、高純度の生成ガスを得ることが可能である。本研究では、Norit 製活性炭 RB3、チタノシリケート ETS-4 および発表者らが開発した新規ゼオライト吸着材 ILZ (CH_4/N_2 選択率は約 6 - 8 倍、従来ゼオライトは約 3 - 4 倍) を用いて、 H/F が最大、かつ吸着塔容量比 $C (= y_H R_H t_{FH/PU} / (n_A^{gas} + n_A^{ads} + y_F t_{FH/PU} / ((n_A^{gas} + n_A^{ads}) (1 - z_F))))$ が最小となるように各工程時間や還流比を変化させて DR PSA の条件を最適化した。その結果、ILZ の分離性能が最も高く、 $\text{CH}_4 : \text{N}_2 = 0.4 : 0.6$ の原料ガスを回収率 99%

でメタン純度 94% まで精製可能であることが見出された。さらに、ヘリウム／窒素／メタンの 3 成分の混合ガスにおいても高い回収率で分離可能であることが示された。

新規に合成された ILZ の結果も素晴らしかったが、一般的なガス吸着用活性炭である RB3 でも $\text{CH}_4 : \text{N}_2 = 0.85 : 0.15$ の原料ガスを回収率 98% でメタン純度 92% まで精製されるという結果も報告されており、これは一般的な 2 塔式 PSA では達成が非常に困難な水準であるため改めて DR PSA の持つ潜在性に驚いた。

“Bayesian approach for adsorption process modeling”

Y. Kawajiri et al. (Nagoya University)

本研究は、吸着プロセスの動的モデルにおけるパラメータを推定するために、ベイズ統計に基づく厳密なアプローチを検討したものである。

信頼性の高い数学的モデルを得ることは、疑似移動床 (SMB) クロマトグラフィーのような連続吸着プロセスを設計するために重要である。しかし、従来のアプローチでは、プロセスモデルにおけるパラメータは実験データから得られ、パラメータの不確実性は考慮されることなく単一の値のみが使用される。一方で、本研究のアプローチでは、パラメータの不確実性は、パラメータの確率分布として定量化され、確率分布は、Markov Chain Monte Carlo (MCMC) アルゴリズムを適用してサンプリングされた。また、事前知識 (吸着等温線から得られるヘンリー定数等の平衡論的パラメータや速度論的パラメータ等) は、ベイズ定理に基づいて破過曲線等の実験データから事後確率分布として更新された。発表では、パルス注入と破過試験の結果を比較して推定パラメータの精度の違いが説明され、ヘンリー定数と物質移動係数がモデルの推定に有用な情報を与える一方で、親和性係数による予測が困難であることが示された。さらに、単成分や 1 step の予測のみならず、液相クロマトグラフィーの展開溶媒の組成検討のような多成分・多ステップの系での予測についての報告もあり、医療・食品等の分野における脱離工程や再生工程の検討においても非常に有用であると考えられた。本研究のような試みは、今後ますます重要になると感じられた。

Energy & Env. Applications, Environmental Applications

東北大学 西原 洋知

学会 2 日目の午後、Energy & Env. Applications, Environmental Applications のセッションに参加した。RMIT University の Babarao 博士は、シミュレーションを主としたメタン吸蔵に適した多孔質材料の探索に関する講演を行った。既存のデータベースに登録されている MOF に関しては系統的な調査がなされており、DOE の目標を達成するのは困難であることが示されている。このため Bararao 博士は可能性のある新規材料を探索し、単層グラフェンが 11 \AA の等間隔で配列した構造が最適であることを示した。実際にこのような構造体を調製するのは困難であるが、吸着剤によるメタン吸蔵の可能性を広げる仕事であった。South China University of Technology の Ying Wu 博士は、MOF 等の吸着材を天然ガス吸蔵に用いた時の性能劣化に関する講演を行った。天然ガスに含まれる C_2 , C_3 , C_4 の不純物が吸蔵を繰り返す毎に吸着材に蓄積されメタンの貯蔵量が低下する問題に取り組む研究であった。MOF の一種である UiO-66 に欠陥を導入することで吸蔵量が増加することが示されたものの、不純物の蓄積の問題は未解決であり、今後の更なる検討が期待される。筆者は柔軟な多孔体を圧縮・開放することによる吸脱着制御およびヒートポンプへの応用に関する発表を行ったが、会場の反応は薄く、FOA の雰囲気に合わせて内容にすべきだったと猛省した。Korea University の Ki Bong Lee 教授は PET 樹脂から KOH 賦活で活性炭を作り、 CO_2 と CF_4 吸着を評価した結果について報告した。活性炭の製造という歴史の長いテーマにおいて、新規性を述べることの難しさを感じた。会議全体として、Adsorption Fundamentals, Materials & Experimental Methods, Characterization のセッションが盛り上がっていた一方で、Energy & Env. Applications, Environmental Applications セッションは閑散としており、開始時には会場には僅か数人しか聴衆が集まらない惨状であった。次回はセッションの選択にも注意せねばと心に留める筆者であった。

会 告

第 33 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：名古屋大学大学院工学研究科
会 期：2019年11月14日(木)、15日(金)
会 場：名古屋大学東山キャンパス（名古屋市千種区不老町）
交通アクセス（<http://www.htc.nagoya-u.ac.jp/~ishiguro/lhn/venue.html>）
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。
- 講演会場：**名古屋大学野依記念学术交流館
- 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（予定）。
ポスターサイズ：横約100cm、縦約150cm（画鋏不可）。
- 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。
パスワード：gakkai33
発表形式（口頭・ポスター）についてはご希望に添えない場合がありますので予めご了承ください。
- 要旨集原稿：**A4版1ページに、講演題目、1行あけて所属（略称）、氏名（発表者に○）、1行あけて要旨を1行あたり45字、1段送りで記載し、最下行に連絡先（TEL、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、および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_2019.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：**2019年11月14日(木) 名古屋大学野依記念学术交流館（予定）
- 参加登録費：**・予約登録（2019年9月27日(金)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（2019年9月28日(土)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（2019年9月27日(金)締切）一般6,000円、学生3,000円
・当日参加（2019年9月28日(土)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。

参加予約申込：学会 Web サイト (<http://www.j-ad.org/annual-meeting/registration/>) よりお申込下さい。
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へ、お振込みください。(振込み手数料は各自ご負担ください。)

振込先：【郵便振替】

記号番号：12050-19153911

加入者名：構造機能化学の会

加入者名 (カナ)：コウゾウキノウカガクノカイ

【銀行振込・他金融機関から】

ゆうちょ銀行 二〇八 (ニゼロハチ) 店 (208)

口座種目：普通

口座番号：1915391

加入者名：構造機能化学の会

加入者名 (カナ)：コウゾウキノウカガクノカイ

発表申込締切：2019 年 9 月 6 日(金)

要旨原稿締切：2019 年 9 月 27 日(金)

参加予約締切：2019 年 9 月 27 日(金)

実行委員会 (問い合わせ・連絡先)：

〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町

名古屋大学大学院工学研究科応用物質化学専攻固体化学講座構造機能化学 G

松田 亮太郎

E-mail：annualmeeting@j-ad.org / TEL：052-789-4603

※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 29 回吸着シンポジウム開催のお知らせ

近年、金属有機構造体 (Metal-Organic Framework; MOF) に代表されるように、構造に柔軟性を持つ吸着材の開発が進んでいます。それら新規吸着材の実用化に向けては、所望の環境下において機能を最大化するような材料の特性制御から、特異な材料特性に立脚した新しい操作論の確立まで、つまり材料創製からプロセス設計までを見据えた一貫した取り組みが求められます。そこで本シンポジウムでは、産・学より第一線でご活躍されている講師をお招きし、現在のガス分離における実用化技術から吸着材の最新の研究例、そして想定される応用展開をご紹介いただきます。その上で、新規吸着材の実用化を実現するために必要な取り組みについて、産学を交えて議論する場を設けます。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。

会期：2019 年 11 月 13 日(水) (翌日から第 33 回吸着学会が開催されます)

会場：名古屋大学東山キャンパス (〒464-8601 名古屋市千種区不老町)

<http://www.nagoya-u.ac.jp/access/>

スケジュール (予定) :

13:10 受付開始

13:30-14:00 展望講演 金沢大学 教授 児玉 昭雄 氏

「実用技術 PJ 委員会の紹介と吸着プロセス研究を通して思うこと (仮題)」

14:00-14:45 講演 1 大陽日酸 飛騨野 龍也 氏

「ガス分離・精製装置への適用を目指した吸着剤、プロセス開発 (仮題)」

14:45-15:20 講演 2 産業技術総合研究所 研究員 山木 雄大 氏

「ガス分離を対象とした蒸留・吸着・膜分離のプロセスの特徴比較 (仮題)」

15:30-16:15 講演 3 東京大学 教授 大宮司 啓文 氏

「水吸着材料の創製と空調技術への応用」

16:15-16:50 講演 4 東北大学 准教授 西原 洋知 氏

「応力で変形する柔軟なナノ多孔体を利用した吸脱着制御」

16:55-17:20 話題提供 京都大学 特定研究員 平出翔太郎 氏

「Flexible MOF を活用した CO₂ 吸着分離プロセスの可能性」

17:30-18:00 パネルディスカッション

18:30-20:00 交流会 (レストランシェジョー)

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) 10,000 円

交流会参加費：1,000 円

【参加費はシンポジウム当日に受付にてお支払いください】

定員：50 名

参加申込方法：以下の参加者情報1～6をご記入の上、件名を『吸着シンポジウム参加申込』として、吸着シンポジウム世話人宛に 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. 連絡先（Email アドレス、電話番号）
5. 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）
6. 交流会への参加・不参加

参加申込締切：10月4日(金)

問い合わせ先：世話人渡邊哲（京都大学）Email：nabe@cheme.kyoto-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。

関連学会のお知らせ

炭素材料学会基礎講習会 「炭素材料の調製、特性、分析法の基礎」

炭素材料は、その発見や開発過程を経て、さまざまな科学のおよび技術的展開を遂げてきました。活性炭、カーボンブラック、炭素繊維などの馴染み深い材料から、ナノカーボン類に至る多彩な材料が、多岐にわたる分野で用いられています。近年では、炭素材料はリチウムイオン電池や燃料電池、キャパシタなど人類の将来に関わるエネルギー・環境問題に対応することができるキーマテリアルとして、ますます多大な注目を集めています。

本セミナーでは、炭素材料を正しく理解して応用開発をめざすための各種炭素材料とその特性、分析と調製・調整の基礎知識について学べる2日のコースを企画いたしました。炭素材料に興味をもたれる方々、かかわっている方々の知識の修得・確認する場として是非ご利用ください。

なお、どちらか1日を選び参加することもできます。

事前質問は、10月16日(水)まで学会HPから受け付けます。質問内容によっては回答できない場合もありますので、ご了解ください。なお、質問内容に関する秘密保持はできかねますのでご注意ください。

皆様のご参加をお待ちしております。

日 時：2019年10月24日(休) 10:00~18:00

2019年10月25日(金) 9:30~17:30

場 所：日本化学会館 7階ホール (〒101-8307 東京都千代田区神田駿河台1-5)

TEL：03-3292-6161、URL：<http://www.chemistry.or.jp/access/>

主 催：炭素材料学会

協 賛 (予定)：日本化学会、電気化学会、応用物理学会、日本セラミックス協会、日本表面真空学会、日本吸着学会、大阪科学技術センター

定 員：100名

参加費：

<2日コース> 正会員(協賛学協会)・賛助会員 50,000円、学生会員(協賛学協会) 10,000円、非会員 75,000円、学生非会員 20,000円(消費税及びテキスト代を含む)

<1日コース> 正会員(協賛学協会)・賛助会員 30,000円、学生会員(協賛学協会) 5,000円、非会員 50,000円、学生非会員 10,000円(消費税及びテキスト代を含む)

申込方法：

郵便振替での支払を希望される方は、学会HPから10月8日(火)までにお申し込みください。クレジットカードでの決済の場合、申込登録は、10月20日(日)まで受付可能です。

学会HP：<http://tanso.org/contents/event/seminar/Octseminar19.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10月15日(火)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け付けております。

プログラム

<10月24日(休)>

10:00~11:30 昇温脱離分析による炭素材料のエッジ面の定性と定量(仮題) (群馬大学) 石井孝文
1) 炭素材料の化学的性質とエッジ面
2) エッジ面の分析手法

- 3) 昇温脱離分析による黒鉛のエッジ面分析－エッジ面の精密定量－
- 4) 重水素標識昇温脱離分析によるエッジ面の化学構造解析－エッジ面の精密定性－

- 11：30～12：45 昼食
- 12：45～14：15 ガス吸着による炭素構造評価 (千葉大学) 大場友則
- 1) 吸着測定について
 - 2) 吸着等温線の理解
 - 3) BET 解析
 - 4) 細孔構造解析
- 14：15～14：30 休憩
- 14：30～16：00 炭素繊維と CFRP の基礎 (名古屋大学) 入澤寿平
- 1) 炭素繊維とは？
 - 2) CFRP の力学物性
 - 3) CFRP の課題と現状
 - 4) CFRP の評価と物性改善手法
- 16：00～16：15 休憩
- 16：15～17：45 Raman 分光法による炭素材料の構造評価 (信州大学) 藤澤一範
- 1) Raman 分光法の原理
 - 2) 炭素材料の構造と Raman スペクトル
 - 3) 試料作製と励起波長の選択
 - 4) sp^2 系炭素における欠陥の評価
- 18：00 終了

<10月25日(金)>

- 9：30～11：00 X線光電子分光分析 (XPS) と赤外分光分析 (IR) による炭素材料の構造解析 (千葉大学) 山田泰弘
- 1) 含酸素・窒素官能基 (XPS + IR)
 - 2) 点欠陥、5,7 員環、 sp^2C-H 、 sp^3C-H (XPS + IR)
 - 3) ジグザグエッジ、アームチェアエッジ (IR)
- 11：00～11：15 休憩
- 11：15～12：45 2層カーボンナノチューブの合成と基礎特性 (仮題) (信州大学) 村松寛之
- 1) 合成方法
 - 2) 構造評価
 - 3) 基礎特性
- 12：45～14：00 昼食
- 14：00～15：30 走査電子顕微鏡観察と分析 (日本電子株式会社) 川内一晃
- 1) 電子と物質との相互作用
 - 2) 走査電子顕微鏡で得られる情報
 - 3) 走査電子顕微鏡の種類と構造
 - 4) 検出器：二次電子像 (表面形状) と反射電子像 (物質分布)
 - 5) X線分光器 (EDS) を用いた元素分析
- 15：30～15：45 休憩
- 15：45～17：15 炭素材料の偏光顕微鏡画像取得と製品物性予想 (三菱ケミカル株式会社) 高原 潤
- 1) 偏光顕微鏡による炭素材料の画像取得
 - 2) 画像特徴量の算出

3) 画像特徴量による物性予想

4) 最近の解析事例

17:30 終了

■参加申込に関するお問い合わせはこちら

炭素材料学会 基礎講習会ヘルプデスク

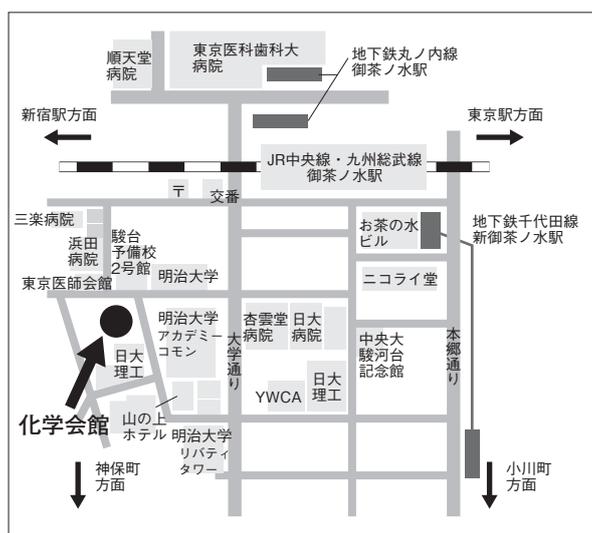
E-mail: tanso-koshukai@bunken.co.jp

FAX: 03-5227-8631

■日本化学会館へのアクセス

<http://www.chemistry.or.jp/access/index.html>

- ・JR 中央線・総武線「御茶ノ水」駅 御茶ノ水橋口 徒歩 3分
- ・地下鉄丸の内線 「御茶ノ水」駅 出口2 徒歩 4分
- ・地下鉄千代田線 「新御茶ノ水」駅 出口B 1 徒歩 5分



第 35 回ゼオライト研究発表会

主催：一般社団法人日本ゼオライト学会
協賛：一般社団法人日本粘土学会、公益社団法人石油学会、一般社団法人日本エネルギー学会、日本吸着学会、日本イオン交換学会、公益社団法人有機合成化学協会、公益社団法人日本化学会、一般社団法人触媒学会、公益社団法人化学工学会、日本地質学会、公益社団法人日本セラミックス協会、日本膜学会（予定、順不同）

日時：2019年12月5日(木)～12月6日(金)

会場：タワーホール船堀（〒134-0091 東京都江戸川区船堀4-1-1, TEL:03-5676-2211 (代))

URL: <http://www.towerhall.jp/>

テーマ：ゼオライト、メソ多孔体、およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

講演の種類：

- 1) 特別講演（一般公開講座）（討論を含めて60分）（1日目）
Hermann Gies 先生（RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM, 東京工業大）
馬場 俊秀先生（東京工業大）
- 2) 総合研究発表（成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって、既発表の研究成果であっても、それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて30分）
- 3) 一般研究発表（未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分）

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表のみ。PCは各自ご用意下さい。

講演申込：総合研究発表及び一般研究発表を募集いたします。総合研究発表及び一般研究発表の登壇者は日本ゼオライト学会会員に限ります（発表申込時入会申請中でも可）。7月1日(月)よりゼオライト学会のホームページ上の講演申込フォームに従いお申し込みください。

また、若手優秀講演賞（学生部門及び一般部門）を設けます。学生会員の発表は自動的に学生部門にエントリーされます。一般部門は一般会員または法人会員の社員で30歳以下（2020年3月31日時点）の学生でない会員の発表を対象としますが、エントリーを希望される方は講演申込フォームのエントリー希望欄にチェックしてください。総合研究発表・一般研究発表の別は問いません。

講演申込締切：2019年9月2日(月)

予稿原稿締切：2019年10月25日(金)（9月下旬に執筆要領をお送りします。）

登録費：会員（主催ならびに協賛の学協会の個人会員、およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む）6,000円、シニア会員・学生3,000円、非会員12,000円（予稿集代を含む。）

懇親会：2019年12月5日(木) 講演終了後、タワーホール船堀 2階 瑞雲

参加費（会員6,000円、シニア会員・学生3,000円）

問い合わせ先：西 宏二（防衛大学校）

TEL: 046-841-3810 ext. 3587, E-mail: knishi@nda.ac.jp

膜シンポジウム 2019 “融合へ”

膜シンポジウム 2019 を下記の要領で開催します。本年度の主題は“融合へ”とし、異なる立場の様々な分野・領域・専門の人々が垣根を越えて深く交流し、各々の視点・スタンスから“融合”について議論し、“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、“融合”を切口に、“膜学”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 Science と Engineering に関する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、十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、学生の方々が奮ってご応募下さい。今年度開催の大阪大学は大阪の北部に位置し交通アクセスも便利です。併せて秋の北摂／京阪神の旅もお楽しみ下さい。

主 催：日本膜学会共催：大阪大学大学院基礎工学研究科（予定）

開 催 日：2019 年 11 月 12 日(火)・13 日(水)

会 場：〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1 - 3

大阪大学基礎工学国際棟Σホール（下記より地図参照）

<http://www.es.osaka-u.ac.jp/ja/accessmap/index.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 41 年会および膜シンポジウム 2018 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 2 日(金)必着。

日本膜学会 HP の膜シンポジウム 2019 のサイトをご参照ください。

<http://www.maku-jp.org/symposium/>

一般演題の登録：一般演題を募集します。人工膜、生体膜、ならびに境界領域の、それぞれに関連した基礎・応用研究で未発表の内容とします。ウェブサイトの一般演題登録【兼参加登録】フォームに従い、発表演題を登録して下さい。筆頭著者（あるいは発表者）は会員に限ります。その後、所定の期日までにウェブサイトから講演要旨をお送り下さいなお、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 6 日(金)必着。執筆要領は申込者に別途連絡致します。

参加費：主催・協賛学会員 8,000 円（当日 9,000 円）、非会員 11,000 円（当日 12,000 円）、学生 3,000 円、法人（5 名まで参加可）30,000 円

懇 親 会：2019 年 11 月 12 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：〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1 - 3 大阪大学大学院基礎工学研究科化学工学領域

TEL：06-6850-6287/FAX：06-6850-6286 E-mail：umakoshi@cheng.es.osaka-u.ac.jp

膜シンポジウム 2019 運営委員長 馬越 大
運営副委員長 寺田智祐

第46回 炭素材料学会年会

主催：炭素材料学会

共催：日本化学会、日本学術振興会炭素材料第117委員会

協賛：エネルギー・資源学会、応用物理学会、大阪科学技術センター、化学工学会、紙パルプ

技術協会、環境資源工学会、光化学協会、高分子学会、資源・素材学会、情報処理学会、触媒学会、石油学会、繊維学会、炭素繊維協会、電気化学会、電気学会、電子情報通信学会、ナノファイバー学会、日本エネルギー学会、日本化学繊維協会、日本吸着学会、日本金属学会、日本結晶学会、日本結晶成長学会、日本ゴム協会、日本材料科学会、日本材料学会、日本生物工学会、日本生物物理学会、日本セラミックス協会、日本トライボロジー学会、日本熱測定学会、日本農芸化学会、日本バイオインフォマティクス学会、日本バイオマテリアル学会、日本表面真空学会、日本ファインセラミックス協会、日本複合材料学会、日本分析化学会、日本水環境学会、日本薬学会、ニューダイヤモンドフォーラム、バイオメカニズム学会、フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会、プラズマ・核融合学会、木質炭化学会、有機合成化学協会

後援：炭素協会

会期：2019年11月28日(木)～11月30日(土)

会場：国立大学法人岡山大学創立五十周年記念館

URL：<https://www.okayama-u.ac.jp>

〒700-8530 岡山市北区津島中1丁目1番1号、TEL：086-252-1111（大学代表）

【JR・バス】JR岡山駅西口22番乗り場より岡電バス「岡山理科大学・岡山大学行き」約7分

岡大西門バス停下車／徒歩1分

要旨集発行日：2019年11月28日（事前配布は行いません）

参加費（要旨集代込）：

事前受付

炭素材料学会正会員・賛助会員・共催・協賛学協会会員 9,000円

炭素材料学会学生会員・協賛学協会学生会員 4,000円

非会員 18,000円

学生非会員 8,000円

当日受付

炭素材料学会正会員・賛助会員・共催・協賛学協会会員 12,000円

炭素材料学会学生会員・協賛学協会学生会員 5,000円

非会員 25,000円

学生非会員 11,000円

※年会会期中は要旨集のみの販売は行っておりません。

懇親会：2019年11月29日(金) 18：15～20：15

会場：リーセントカルチャーホテル

〒700-0011 岡山県岡山市北区学南町1丁目3-2、TEL：086-253-2233

会費：事前・当日受付 一般7,000円、学生3,000円

炭素材料学会年会サイト：<http://www.tanso.org/contents/event/conf2019/>

問合せ先：

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

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

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

〒162-0801 東京都新宿区山吹町358-5 アカデミーセンター

FAX : 03-5227-8632 E-mail : tanso-desk@bunken.co.jp

3. 宿泊について

学会事務局、準備委員会では宿泊などの斡旋は行いません。

特別講演

11月29日(金) 16:30~17:30

演者：下山純正 津山洋学資料館 元館長

特別セッション「ボトムアップ法が拓く次世代カーボン科学」

・構造を精密に制御した炭素材料が求められる今日、分子を組み上げて創る“ボトムアップ法”の研究が活性化しています。分子の精密合成（有機合成）は我が国が得意とする分野であり、このような手法を用いた新しい炭素材料の可能性を探ります。このセッションは、共催、協賛学会会員であれば、炭素材料学会の会員以外でも講演することができます。申込時に分野 A を選択ください。

インターナショナルセッション

・インターナショナルセッションでの発表は英語になります。要旨は英文のものを提出願います。本セッションは招待講演と一般講演で構成されます。一般講演の申込時には分野 B を選択ください。

特別セッション「ボトムアップ法が拓く次世代カーボン科学」およびインターナショナルセッションに多数のご参加をお願いいたします。

学生の口頭発表

今年度から、学生の口頭発表に優秀発表賞を設け、懇親会の際に表彰を行います。奮って参加してください。学生の口頭発表も、討論の10分を含め20分です。発表の分野は、リストから選んでください。また、申込時に「口頭」・「ポスター」の選択を行ってください。

発表について

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

講演申込みについて

講演者は炭素材料学会の会員であることが必要です。非会員で講演発表を希望される方は7月26日までに本学会入会申し込みを行っていただき、7月31日までに年会費の入金手続きをいただいた方に限り、発表資格を得ることとなります。（期日厳守。学会入会に関する問い合わせは、上記1. 学会事務局まで）。ただし、特別セッション「ボトムアップ法が拓く次世代カーボン科学」およびインターナショナルセッションで講演される方のみ共催、協賛学会会員でも可とします。炭素材料学会年会サイト（下記URL）にアクセスし、受付システムからお申込ください。本年もホームページからの申込とさせていただきます。なお、タイトルや講演概要に上付きや下付きなどの指定がある場合には、登録システム内にて告知されているタグをご参照いただき、案内に従ってタグ指定を行ってください。また、ポスター賞の対象を学生の方に限定しております。お申込される時にはチェック項目を設けますので、ご指定ください。

炭素材料学会年会サイト：<http://www.tanso.org/contents/event/conf2019/>

- ・複数演題の申込および発表が可能です。
- ・講演申し込みの際、下記の分野別リストの中から第一希望、第二希望をお選びください。

〈分野選択のリスト〉

| | |
|-----------------|----------------|
| A：特別セッション | I：炭素材料の物性 |
| B：国際ナショナル（英語発表） | J：キャパシタ |
| C：ナノカーボン | K：二次電池 |
| D：多孔質炭素 | L：燃料電池・電気化学 |
| E：炭素繊維・複合材料 | M：生物・医療用カーボン材料 |
| F：カーボンアロイ・層間化合物 | N：触媒・吸着材 |
| G：炭素化・黒鉛化 | O：その他（自由記入） |
| H：炭素材料の構造解析技術 | |

- ・講演申し込みの締切りは8月1日(休)24時です。締切の延長は行いません。
- ・講演申込受理後、受理通知をメールにてご返信します。届かない場合は、上記2.の年会ヘルプデスク (tanso-desk@bunken.co.jp) までお問い合わせください。
- ・9月下旬に、年会のプログラム概要をホームページに掲載しますので、お申込をいただきました方は確認をお願いいたします。学会誌「炭素」290号の会告に年会のプログラムを掲載します。
- ・講演要旨の投稿はWeb投稿システムを利用して行っていただきます。炭素材料学会年会サイトから講演要旨テンプレート（A4判1枚）をダウンロードし、原稿を作成のうえ、同サイトからご投稿ください。
- ・原稿投稿締切りは10月1日(休)15時です。以降の受け付けは一切行いませんので厳守願います。

年会事前登録について

年会当日の受付時の混雑を避けるため、事前登録を行っております。年会HPから、大会参加登録をウェブ受付で行った後、登録完了通知内記載の口座宛に、SAで始まる受付番号と氏名をご入力いただき、郵便局備付の払込取扱票を利用し参加費をお支払ください。（注意：年会参加の登録をウェブ上で行わず大会参加費のみを支払われた場合、入金確認がきちんに行われぬ可能性があります。必ず年会参加登録をウェブ上で行った後に、参加費をお支払ください。）お1人様で1枚の払込取扱票をご利用ください。事前登録は入金確認の都合上、10月31日(木)までにお振込みとさせていただきます。11月1日(金)以降のお振込みは、受付いたしません。当日会場にて参加費をお支払ください。なお、クレジットカードでの決済の場合は、年会ウェブ受付を行う際に、決済方法より「クレジットカード決済」を選択してください。登録完了後、登録完了通知が配信されると同時に決済が完了いたします。申込登録は11月7日(木)まで受付可能です。

維持会員一覧

維持会員として、以下の企業各社にご協力を頂いております。

(令和元年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 | 関西熱化学株式会社 |
| 株式会社キャラクター | 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 |
| 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 |
| 富士シリシア化学株式会社 | フタムラ化学株式会社 |
| マイクロトラック・ベル株式会社 | 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 児玉 昭雄 (金沢大学)
委 員 大坂 侑吾 (金沢大学) 加藤 雅裕 (徳島大学)
上村 佳大 (産業技術総合研究所) 近藤 篤 (東京農工大学)
田中 俊輔 (関西大学) 飛弾野龍也 (大陽日酸株式会社)
宮崎 隆彦 (九州大学) 山根 康之 (大阪ガスケミカル株式会社)
余語 克則 (RITE) (五十音順)

Adsorption News Vol.33 No.2 (2019) 通巻 No.129 2019年7月30日発行

事務局 〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 アカデミーセンター
Tel : 03-6824-9370 Fax : 03-5227-8631 E-mail : info@j-ad.org

編 集 大坂 侑吾 (金沢大学)
Tel : 076-264-6475 Fax : 076-264-6475 E-mail : y-osaka@se.kanazawa-u.ac.jp

日本吸着学会ホームページ <http://www.j-ad.org/>

印 刷 〒850-0875 長崎県長崎市栄町 6-23 株式会社昭和堂
Tel : 095-821-1234 Fax : 095-823-8740

General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAD)
Academic Center,358-5,Yamabuki, Shinjuku, Tokyo,162-0801,JAPAN
Tel : 03-6824-9370 Fax : 03-5227-8631 E-mail : info@j-ad.org

Editorial Chairman

Professor Akio KODAMA
College of Science and Engineering, Kanazawa University
Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, JAPAN
Tel : +81-76-264-6472 E-mail : akodama@se.kanazawa-u.ac.jp

Editor

Yugo OSAKA, Kanazawa University
Tel : +81-76-264-6475 E-mail : y-osaka@se.kanazawa-u.ac.jp

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