

Adsorption News

Vol. 33, No. 4 (January 2020)

通巻 No.131

目 次

○巻頭言	2
「分離工学革新のため吸着の科学と技術の発展を」	
松方 正彦	
○令和元年度日本吸着学会学会賞	3
○ホットトピックス	5
「カーボンナノチューブのナノ空間を利用した 高性能リチウムイオン電池負極材料の開発」	
東城 友都	
○第33回日本吸着学会研究発表会開催報告	11
○第33回日本吸着学会研究発表会ポスター賞	13
○第29回吸着シンポジウム開催報告	19
○国際交流スカラーシップ報告	21
○会告	24
○編集局からのお詫び	27
○維持会員一覧	27

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

分離工学革新のため吸着の科学と技術の発展を

早稲田大学先進理工学研究科 松方 正彦



化学産業で消費されているエネルギーのうち、およそ40%が蒸留をはじめとした分離操作に用いられている。したがって、化学産業におけるCO₂削減の大票田は分離操作であるが、現在の化学産業は省エネルギーに関して十分に熟しており、既存の技術では大規模なCO₂削減は殆ど不可能と考えられている。

膜分離は省エネ性の高いプロセスとなりえることから、筆者は膜分離技術開発に取り組んでおり、化学産業における大規模な省エネルギーを達成するための新規技術開発を目指している。水と共沸混合物を作るイソプロピルアルコール (IPA) の精製では、脱水膜と蒸留のハイブリッドプロセスとすることで、最大79%もの省エネルギーができることを示してきた。また、プロパン/プロピレン混合ガスからのプロピレン精製でも、60%以上の省エネルギーが分離膜によって可能で、しかもコスト面でも有利となることがわかってきた。膜分離プロセスは、化学産業が大規模なCO₂排出削減を達成しつつ、国際協力を強化するための新規技術であることは国際的に認識されつつある。膜分離の原理は吸着と拡散であり、吸着の基礎科学の発展は欠かせない。

ところで、2050年に向けたパリ協定の達成に向けて、我が国ではCO₂排出量80%削減が2016年に閣議決定されているところであるが、2018年10月に開催された第48回IPCC総会「1.5℃特別報告書」が採択され国際情勢は一変した。この報告書のポイントは以下の通りである。

1. 気候変動は、既に世界中の人々、生態系及び生計に影響を与えていると認識すること。2. 現在のままでは、地球温暖化は2030~2050年に1.5℃に達すること。しかもCO₂排出量は年々増えている。3. CO₂排出量を2030年までに45%削減、2050年頃には正味ゼロとする必要があること。CO₂排出量を正味ゼロとすることは、やむを得ないCO₂排出と見合うだけのCO₂の回収が必要であり、CO₂のネガティブエミッションを達成する必要がある。

このためには、化学産業だけではなく、エネルギー、輸送、民生あらゆるセクターにおいてCO₂排出量を徹底的に削減したうえで、Direct Air Capture (DAC) によって、空気中からCO₂を回収・固定する必要が

ある。

2050年時点では、それまでに建設されたエネルギーと「もの」の生産プロセスや内燃機関が、世界各国で依然として使用されていることを想定すると、原料とエネルギーの供給からはじまり、すべてのライフサイクルを再設計し、2030年代には新規な技術、精度、ライフスタイルを社会実装する必要があることは容易に想像できる。

エネルギーと「もの」の生産からリサイクルまで、ありとあらゆる場面において、新規な反応プロセスが必要あることに加え、分離技術は1.5℃目標達成に向けて大きな柱となることは論を待たない。

再生可能エネルギーの大規模導入を可能とする多くの技術、CO₂ばかりではなく各種元素の分離回収と再資源化、廃棄物の選別分離とリサイクル、分離工学が果たすべき役割は限りなく大きい。膜分離のみならず、蒸留、吸着、溶剤抽出、晶析など各操作それぞれに革新が必要である。

一方で、分離工学に関わる産業の現実、技術ごとに企業が分かれており、新規技術の開発とハイブリダイゼーションによる最適化を行うことは非常に難しい。企業間の壁を越え、また要素となる学問の壁を越え、分離工学に関わる研究者・技術者の総力を結集することが必要と革新している。2030年代半ばの社会実装を想定すれば、残されている時間は多くない。

吸着分離はなかでも開発要素が非常に大きい研究領域である。吸着の基礎科学の進展はもちろんのこと、新しい吸着剤、プロセスの開発とともに、周辺領域との真の産学官協同によって、時代の変革を目指したい。

氏名 松方 正彦

所属 早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻

略歴 1989年3月 早稲田大学大学院理工学研究科
博士後期課程修了、工学博士

1989年4月 成蹊大学工学部助手

1991年1月 大阪大学基礎工学部助手

1996年4月 同大学基礎工学研究科 助教授

1997年4月 早稲田大学理工学部 助教授

2001年4月 同大学 教授、現在に至る

令和元年度日本吸着学会学会賞

会員の皆様にご推薦をお願いしておりました令和元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33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。(各賞の受賞者名、団体名は五十音順)

学 術 賞

受賞者：宮原 稔 氏 (京都大学大学院工学研究科)

受賞対象研究：ナノ細孔内分子の相転移および吸着誘起ナノ構造転移の計算科学的解析に基づく機構解明と工学モデル構築

宮原氏は、予測モデルの検証のための理想実験系として分子シミュレーション手法を活用して、気液転移(凝縮)、固液転移(凝固)、そして気固転移(昇華)と、三態相図のすべてについて、解析的モデルを構築・検証し、相境界を予測可能とした。これらのモデル化により、ナノ空間内での固体壁からの過剰ポテンシャルエネルギーという新たな物性と、それがもたらすナノ空間内分子集団の異常な圧力が謎を解く鍵であるという独創的概念を世界に先駆けて提案した。

さらに、多孔性配位錯体が、固体骨格の構造転移を伴ってゼロ吸着から飽和量近くまで等温線が立ち上がるという現象に対して、分子シミュレーションを理想実験系とし、独創的な経路積分に基づく大正準自由エネルギー解析により転移機構の解明に成功し、骨格構造転移のペナルティという新たな物性に基づくモデルを構築した。また、毛管凝縮に自由エネルギー解析を適用し、H1型ヒステリシスの吸着枝について、独創的な速度論的解釈と予測モデルを与えた。

以上の成果は、吸着の基礎に関わる学術の深化から汎用性のある工学的モデルの構築に至るまで大きく貢献するものであり、同氏の研究は、日本吸着学会学術賞を授与するにふさわしいものである。

奨 励 賞

受賞者：川尻 喜章氏 (名古屋大学大学院工学研究科)

受賞対象研究：火力発電所排ガスおよび大気中からの二酸化炭素吸着分離
—プロセスモデリングと最適化—

川尻氏は、大規模で効率的なCO₂吸着分離を実現するため、火力発電所の排ガスからのCO₂回収、および大気中のCO₂を直接回収するDirect Air Capture (DAC) プロセスを提案し、そのモデリングと最適化を行った。具体的には、吸着剤に固定化アミン及びMetal Organic Framework (MOF) を使い、物質・熱移動を高速にする吸着モジュールを開発するとともに、データサイエンス技術による解析と数理計画法を応用したプロセス最適化技術を駆使して、高速な物質・熱移動を可能にする新規プロセスを設計した。また、そのプロセスを、吸着等温式データ、及び破過吸着試験データに基づいてモデリングし、これを使った連続分離プロセスの最適化を非線形計画手法により行った。さらには、最適化されたプロセスの経済性向上のための指針を提示した。

以上の成果は、CO₂を大規模かつ経済的に分離回収する実用技術の開発において重要なプロセス設計に大いに貢

献するものであり、同氏の研究は、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。

奨 励 賞

受賞者：二村 竜祐氏（信州大学理学部）

受賞対象研究：ナノ空間で同種イオンが形成する超イオン状態の解明と電場印加 in-situ X 線散乱測定法の開発

二村氏は、X 線散乱測定を駆使して、多孔性カーボンのナノ空間における電解質溶液やメタン-水混合系などの複数成分混合系における分子集団の特異な構造や相挙動について明らかにした。

また、X 線散乱測定と分子シミュレーションを組み合わせた手法であるハイブリッドリバースモンテカルロ（HRMC）法により、多孔性カーボンの有する単分子層サイズのナノ空間に閉じ込められたイオン液体が形成する同種イオンの稠密状態を明らかにした。その際、同種イオンが形成する特異な構造は、導電性のあるカーボン細孔壁による静電遮蔽効果によってイオン間のクーロン相互作用が弱められるために生じるという新しい知見を提示した。さらに、in-situ X 線散乱測定セルを開発して、電場印加によるカーボンナノ空間へのイオンの吸脱着挙動を直接捉えることを可能にし、1 nm 以下の細孔径を有する多孔性カーボンを電極として用いた電気二重層キャパシタの高い静電容量発現の原因解明を行った。

以上は、多孔性材料のナノ空間が関わる吸着の基礎および応用において注目される成果であり、同氏の研究は、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

応募なし

ホットピックス

カーボンナノチューブのナノ空間を利用した高性能リチウムイオン電池負極材料の開発

Development of Anode Material for High Performance Lithium Ion Batteries Using Nanospacing in Carbon Nanotubes

静岡理科大学 理工学部 電気電子工学科
Department of Electrical and Electronic Engineering,
Faculty of Science and Technology,
Shizuoka Institute of Science and Technology

東城 友都
TOJO, Tomohiro

1. はじめに

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes, CNTs) は、グラフェンを円筒状に丸めた炭素材料であり、グラフェン層数が1層の場合は単層CNTs (Single-walled CNTs, SWCNTs)、2層以上の場合には多層CNTs (Multi-walled CNTs, MWCNTs) と呼ばれる。いずれもCNTs内に1 nm程度～数10 nmのナノ空間を有しており、そこに分子や原子団等のナノ構造体を導入させることで物性が著しく変化する¹⁾⁻¹¹⁾。例えば、原子ワイヤー・ナノワイヤーの形成、ナノ反応場における新規結晶構造の合成、準安定構造の保持等により、バルクとは異なる物性が発現する¹⁾⁻¹¹⁾。このような特異物性を応用に供することで、今後のユビキタスネットワーク社会で活用されるデバイスの高性能化および多機能化に繋げられる。

IoT (Internet of Things) や ICT (Information and Communication Technology) の利活用が進むにつれ、電子デバイス、電気化学センサー、太陽電池、蓄電池等の用途に要求される性能を満たすために、現行材料がCNT複合材料を始めとする新材料に置換されるであろう¹⁾⁻¹¹⁾。例えば、電子デバイスでは、MOSFETのゲート絶縁体の薄膜化によるリーク電流を防ぐために、現行の酸化シリコンがhigh- κ 系の原子ワイヤーやナノワイヤーといった超微細配線に置換されることが想定される。セルフモニタリング用の電気化学センサーでは、イオン・ガス・酵素等の測定対象を極少量で高感度・高速に計測するために、ナノ反応場の提供が必要である。太陽電池では、透明導電性膜・発電電極の柔軟性や発電効率の向上等、蓄電池では、蓄電電極を構成する活物質 (電気化学反応に寄与する物質) 材料の高容量化・高安全化等に着目し、構成材料を開発することが不可欠である。特に、ワイヤレスネットワーク社会の実現には、電気・電子デバイスや電化製

品のメインバッテリーとなる蓄電池の高性能化が重要である^{12), 13)}。

現在、高容量・高エネルギー密度を有する蓄電池として、リチウムイオン電池 (Lithium Ion Batteries, LIBs) が挙げられ¹⁴⁾、LIBsは、携帯電話、スマートフォン、ノートパソコン等のモバイル機器の他、電気自動車や再生可能エネルギー発電所の電力調整器等のメインバッテリーに使用されている。しかし、近年、それらの用途における性能要求に対して、現行のLIBsでは、電池容量・エネルギー密度の不足が懸念されている。この課題を解決するため、電極材料の観点からは、活物質の微粒子化による電気化学反応性の向上や、結晶構造の改質による性能改善が行われているが、現行の電極材料を使用した電池の充放電性能は理論限界にはほぼ達している¹⁵⁾⁻¹⁹⁾。特に、現行のLIB負極材料であるグラファイトの充放電容量は、理論容量 (372 mAh/g @ LiC₆) にはほぼ達しており、更なる高容量化・高エネルギー密度化のためには、グラファイトに替わる負極材料の開発が不可欠である。

グラファイトに替わる負極材料として、赤リンが注目されている²⁰⁾⁻²²⁾。赤リンは、グラファイトの約7倍の理論容量 (2600 mAh/g @ Li₃P) をもち、大量のリチウムイオンの吸蔵・放出が理論上可能である。赤リンは、最大量のリチウムイオンを吸蔵すると、元の粒子体積に比して3倍まで体積膨張を生じ、リチウムイオンを完全に放出すると、元の体積に戻る。このような大きな体積変化は、充放電を行うたびに生じるため、赤リン粒子の亀裂・剥離が起り、後続の充放電反応に寄与できる粒子量が激減する。これにより、充放電容量の急激な低下と電池寿命の短縮につながる。電池の高容量維持と長寿命化のためには、充放電反応に伴う赤リン粒子の体積変化を緩和し、赤リン粒子の亀裂・剥離を抑制する必要がある。また、赤リンは絶縁体であるため、充放電反応時の電子をすばやく授受する工夫が必要である。赤リン粒子の体積変化の抑制および電子伝導経路の形成を実現するために、赤リン粒子へのカーボンコート、ポーラスカーボンまたはCNTと赤リン粒子の複合化等が行われている²⁰⁾⁻²²⁾。しかし、依然としてカーボンネットワークの形成が不十分であることから、充放電の繰り返しに伴う電池容量の低下が観測されている。

本稿では、赤リン粒子の体積変化抑制と電子伝導経路確保を同時に行うため、赤リン粒子をCNT内部のナノ空間に閉じ込める手法を解説し、この試料をLIB負極材料に用いた際のLIB性能評価結果を報告する。

2. リン内包ポーラス多層カーボンナノチューブ (P@DMWCNTs) の合成

リチウム金属に対し、<200 mVでリチウムイオン吸蔵反応を生じるグラファイト負極では、強い還元力を示す。これにより、リチウムイオン吸蔵中に電解液が還元分解し、分解生成物がグラファイト粒子表面に不動態被膜を形成する¹⁷⁾。この不動態被膜は、高イオン伝導性・低電子伝導性を示し、後続の充放電におけ

る電解液の還元分解を抑制する。CNT 内部に導入した赤リン粒子は、金属リチウムに対し、 $<400\text{ mV}$ の電位でリチウム合金化反応（リチウムイオン吸蔵反応）を生じ、グラファイトと同様に、電解液が還元分解される。しかし、リチウムイオン吸蔵反応の違いから、グラファイトのような不動態被膜を形成できず、図 1(a)のようにイオン伝導が阻害されることが示唆されている²³⁾⁻²⁵⁾。

本研究では、多数のイオン伝導経路を確保するため、図 1(b)のように MWCNT 側面にナノ細孔を形成した。そして、細孔形成後の MWCNTs (Drilled MWCNTs, DMWCNTs) 内部に赤リン粒子を導入した。次節からは、その合成手順を示す。

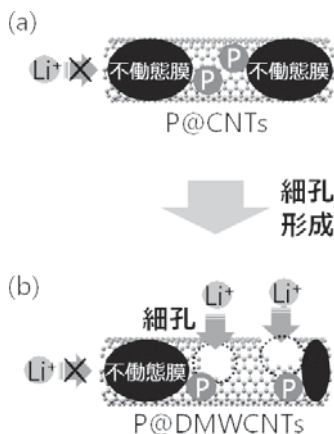


図 1 リン粒子表面における不動態膜形成
(a) CNTs 内包、(b) DMWCNTs 内包

2.1 多層カーボンナノチューブ (MWCNTs) の精製

触媒気相化学成長 (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD) 法により合成された MWCNTs には、金属触媒や非晶質炭素等を多く含むため、これらを除去するためには、強酸溶液中で攪拌する方法が一般的である。強酸溶液の中では、CNT への構造損傷が少ない硝酸が有用である^{26), 27)}。

今回、MWCNT 粉末 (外径 $6 - 9\text{ nm}$ 、長さ $5 - 10\text{ }\mu\text{m}$) 1 g を濃硝酸 50 mL に入れ、 400 rpm 、 110°C 、 24 時間の条件下で還流を行なった。還流後、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ ポアのメンブレンフィルターを用いて、還流溶液の真空濾過および蒸留水による洗浄を行なった。フィルタ上には、スポンジ状の MWCNT が形成されるため、これを回収して 90°C 、 24 時間の条件で大気乾燥を行なった。強酸溶液を用いた不純物除去では、CNT 側面、キャップ部、キャップ開口部等に酸素官能基が付与され^{26), 27)}、細孔形成時に用いる金属触媒を担持させやすい²⁸⁾⁻³⁰⁾。

2.2 多層カーボンナノチューブ (MWCNTs) への金属触媒担持とナノ細孔形成

炭素材料に対して、ナノ細孔を形成するためには、賦活処理が一般的である³¹⁾⁻³⁴⁾。賦活処理の方法には、二酸化炭素や水蒸気等を用いた物理賦活、水酸化ナト

リウムや水酸化カリウム等を用いた化学賦活がある。ガス吸蔵材料への利用として、MWCNTs に対しては、化学賦活を用いることが多く、未処理の試料に比して賦活後の試料は、BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面積の増加が確認されている^{33), 34)}。中でも水酸化カリウムを用いた化学賦活では、賦活過程で K_2O を形成するため、炭素の酸化を促しやすく、賦活の効果が高いとされている³³⁾。

メソ領域のナノ細孔を形成するために、化学賦活処理では MWCNTs に対し、 400°C 以上の熱印加が必要であるが、最近では、金属触媒作用を利用して、 400°C 以下の低温でナノ細孔の形成を達成できる^{29), 35)}。また、担持する金属触媒の粒径程度の細孔を形成させられる²⁹⁾。特に、コバルトナノ粒子は、炭素に対して、低温で活性であるため³⁶⁾、今回、精製した MWCNTs に対して、コバルトナノ粒子の担持を行なった。

コバルト源としては、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を用い、これを蒸留水に溶解させた。精製後のスポンジ状 MWCNTs をコバルト溶液に含浸することで、コバルトナノ粒子の担持を行なった。溶液のモル濃度や含浸時間によって、コバルトナノ粒子の粒径や担持量が変化する。今回、MWCNTs にナノ細孔形成後、赤リン粒子を導入可能で、MWCNTs への構造損傷が少ない条件として、モル濃度： 70 mmol/L 、含浸時間： 1 時間を採用した。含浸後、スポンジ状 MWCNTs を溶液から取り出し、 90°C で 12 時間ほど乾燥させた。コバルトナノ粒子担持後、スポンジ状 MWCNTs を粉碎し、この粉末に対して、 300°C 、 45 分間の条件下で大気焼成を行なった。焼成温度・時間は、熱重量示差熱分析 (TG-DTA) の結果から決定した。大気焼成後、自然冷却を行ない、2.1 節と同様の還流処理からコバルトナノ粒子の除去を行なった。

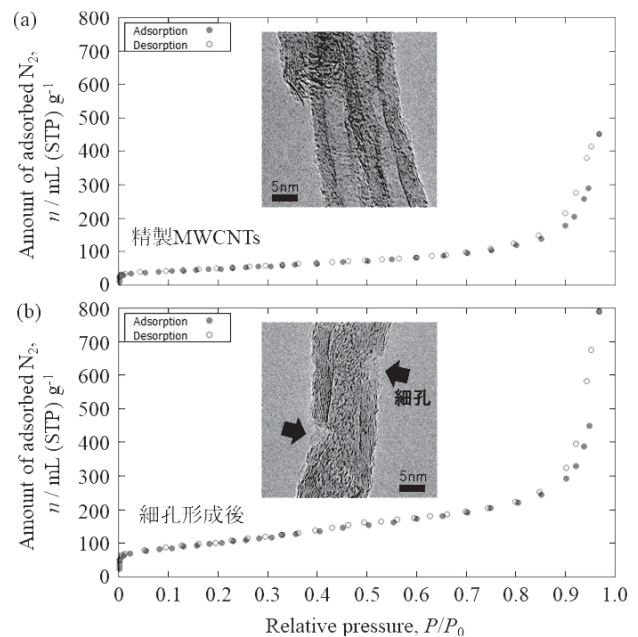


図 2 N_2 吸着等温線 (77 K)

(a) 精製した MWCNTs、
(b) 細孔形成後の MWCNTs (DMWCNTs)

図2のN₂吸着等温線(77 K)において、BET比表面積を算出すると、精製後のMWCNTsでは、172 m²/g、細孔形成後のMWCNTsでは、408 m²/gとなり、細孔形成による比表面積の増加が確認された。また、透過型電子顕微鏡(TEM)像観察より、精製後のMWCNTs側面のレイヤーに開孔は確認されなかったが(図2(a)挿入図)、細孔形成処理後の試料には、MWCNTs側面のレイヤーに3~6 nmの細孔の形成が確認された(図2(b)挿入図)。非局在化密度汎関数法(NLDFT, Non Localized Density Functional Theory)による細孔径分布の分析からも同様の傾向が確認された。

2.3 ナノ細孔形成後の多層カーボンナノチューブ(DMWCNTs)への赤リン粒子の導入

気相(昇華)法により、CNT内部には、種々の分子を導入することが可能である^{23),37)-40)}。CNTや導入分子が、酸化および燃焼しないように、高真空下や不活性ガス下で導入分子の昇華を行うことが一般的である。今回、同様の手法を用いて、細孔形成後のMWCNTs(DMWCNTs)に、赤リン粒子を導入させた(図3)。



図3 DMWCNTs内部への赤リン昇華導入の手順

まず、図3①のように、試料室を2つに分けた石英管内に赤リン粉末とDMWCNT粉末を真空封入した。この際、モル比で、リン：カーボン=0.25：1、0.5：1、1：1としたものを用意した。次に、図3②のよ

うに、用意した石英管を横型電気炉で加熱することで、赤リン粒子を昇華させてDMWCNT内部に導入した。赤リンの昇華温度範囲は、400~600°Cであるが、今回の実験条件下では、550°Cで赤リンが全て昇華した。また、自然冷却後の目視観察では、赤リンが全て白リンに変換されていたため、550°Cの温度で赤リンの導入を行なった。赤リン導入後、図3③のように、DMWCNTのみ再加熱を行い、DMWCNTに付着した余剰リンの除去を行なった。この際、堆積した白リンは、300°Cで昇華したため、300°Cの熱処理温度を採用した。図3③の熱処理終了後、赤リン内包DMWCNTs(P@DMWCNTs)を回収した。回収時、石英管を大気中で開封すると、白リンが酸化されて発煙・発火するため、不活性ガス雰囲気下のグローブボックス内で石英管の開封と試料の回収を行なった。また、DMWCNTsに導入されたリンを酸化させないためにも、不活性ガス雰囲気下での試料回収が必要である。

赤リン導入前後のDMWCNTの重量差から、赤リンの導入重量(重量パーセント)を算出した(表1)。このとき、5回の試料作製の平均値を用いた。図2と同様にN₂吸着等温線より算出したBET比表面積も同表に示す。

表1 DMWCNTへの赤リン導入量とBET比表面積

リン：カーボン	リン導入量[wt.%]	BET比表面積[m ² /g]
0:1	0	408
0.25:1	18.7	126
0.5:1	36.9	10.4
1:1	57.5	5.5

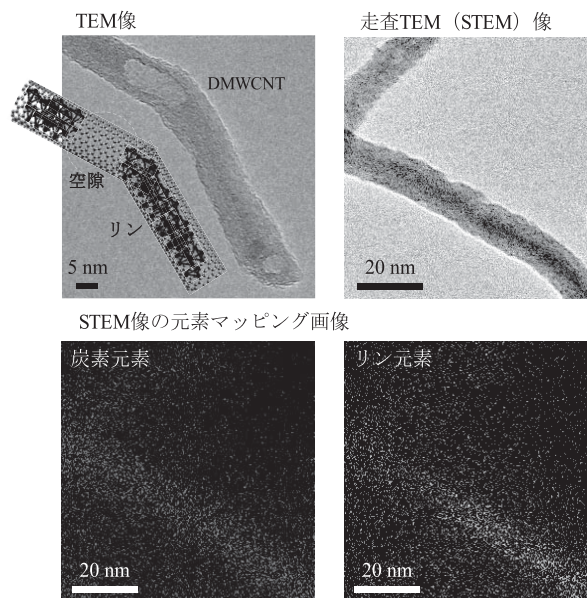


図4 リン：カーボン=1：1における試料のTEM像と元素分析像

表1より、赤リン導入量の増加に伴い、BET比表面積の低下が確認された。また、図4に示したように、TEM像からは、DMWCNT内部に物質の導入が観察

され、STEM 像における元素マッピング分析からは、CNT 軸に沿って、カーボンとリンの元素が観測された。図 5 (右図) に示すように、P@DMWCNTs に電子線を長時間 (<30 分間) 照射し続けた場合、DMWCNT の動径方向に体積膨張が見られた。以上の分析結果より、赤リン粒子の大半は、DMWCNTs の外層に付着しているのではなく、内部に存在していることが判明した。

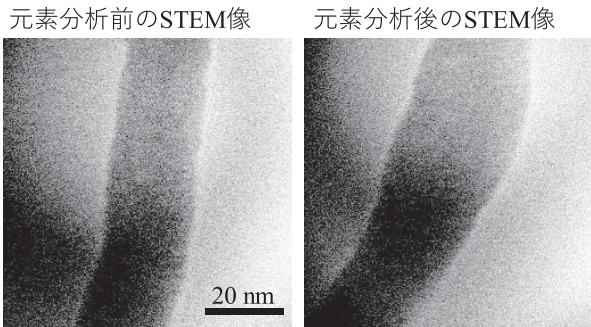


図 5 P@DMWCNTs の元素分析前後の STEM 像

3. リン内包ポーラス多層カーボンナノチューブ (P@DMWCNTs) の電気化学特性評価

電極材料の電気化学特性評価では、3 電極式セルまたは 2 電極式セルが用いられる。3 電極式セルの場合、着目する電極 (作用電極) の反応電位を精確に測定するために、作用電極と対極の主電極以外に、参照電極 (基準電極) を用いる。3 電極式セルを構築する際、物理的に大きな参照電極を挿入すると、作用電極-対極間のリチウムイオンのフラックスや電流密度分布に影響を及ぼし、作用電極における電気化学反応を正しく評価できない場合がある。そのため、3 電極式セルの参照電極には、極細の銅ワイヤーにリチウム金属を付着させたり、対極をドーナツ状に成形し、空中部にリチウム金属を配置させたりして使用する⁴¹⁾⁻⁴³⁾。このような参照電極を用いて、3 電極式セルの作用電極の正確な反応電位を予め把握していれば、実用電池のように 2 電極式セルで作用電極の電気化学反応性を定性的に評価できる。また 2 電極式セルはコイン電池に代表されるように、コイン電池構築後、大気中で取り扱っても問題がない。そのため、今回は、取り扱いの容易な 2 電極式セルを用いて P@DMWCNT 負極の電気化学特性評価を行なった。

3.1 電極準備と 2 電極式セルの組立て手順

2 電極式セルの作用電極には、電極材料を有機系溶液に分散し、それを金属箔に塗布した塗布電極や、電極材料を錠剤のように成型したペレット電極が用いられる。今回、有機系溶液中の残存酸素による P@DMWCNTs の酸化や溶媒分子の吸着を避けるために、アルゴン雰囲気グローブボックス内でペレット電極を作製した。ペレット電極の材料構成は、重量比で、P@DMWCNTs : ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) = 90 : 10 とした。通常、電子伝導性を高め

るために、導電助剤 (アセチレンブラック等) を用いるが、今回、CNT の高電子伝導性を活かすため、導電助剤の添加は行わなかった。所定量の 2 種粉末を機械的に混合し、プレス機で膜厚が 20 μm 程度になるように圧延した。圧延シートを $\phi 8\text{mm}$ のポンチで打ち抜き、これをペレット電極 (作用電極) とした。対極には、金属リチウム箔を用い、電解液には、汎用性の高い 1 mol/L LiPF_6 in エチレンカーボネート : ジメチルカーボネート (体積比 50 : 50) を用いた。セパレータには、実用電池に使用されているポリエチレン微多孔膜を用いた。電池外装には、市販のコイン電池と同様の CR-2032 型を用いた。コイン電池を組み立て、カシメ機で封止してから、グローブボックス外にコイン電池を取出した。そして、充放電装置でこの電池の充放電性能を評価した。

3.2 充放電性能評価

リンのリチウム合金化・脱合金化反応 (リチウムイオン吸蔵・放出反応) が生じる電圧範囲 (0.01~2.5 V) で定電流充放電試験を行なった結果を図 6 に示す。充放電容量は、リンの重量あたりの容量に換算した。リンの含有量が異なる P@DMWCNT 負極の充放電曲線は、いずれも同様の変化が観測され、1 サイクル目の充電容量がリン粒子の理論容量 (2600 mAh/g @ Li_3P) を超えた。これは、電解液の還元分解に消費された電荷量を含むためである。実際、リンを含有していない DMWCNT 負極の充放電サイクルにおいても、1 サイクル目では、電解液の還元分解による充電容量の増加が観測された。しかし、2 サイクル目以降は、電解液の還元分解が過度に生じないことを確認している。放電容量と充電容量の差が、リンのリチウム合金化・脱合金化反応に寄与していない容量 (不可逆容量) であるが、2 サイクル目以降では、不可逆容量が低減し、図 6 の 10 サイクル目では、1500 mAh/g 程度の可逆容量が得られた。5 サイクル目以降の充放電効率は 99% 以上であり、リン粒子における電気化学反応が可逆的に生じていることが示唆された。

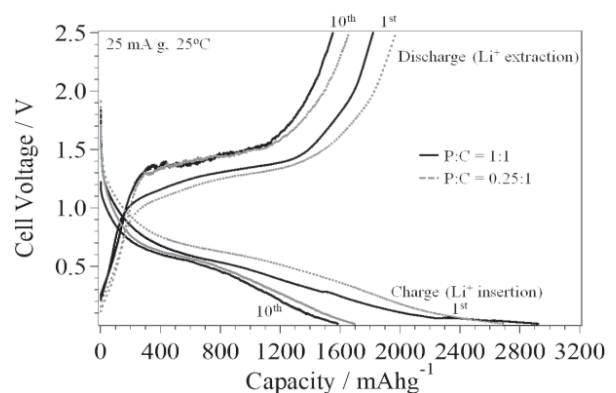


図 6 P@DMWCNT 負極の定電流充放電曲線

定電流充放電試験終了後の P@DMWCNTs の構造解析を行うために、アルゴン雰囲気グローブボックス内でコイン電池を解体し、負極材料をジメチルカーボ

ネートで洗浄した。洗浄後、グローブボックスに接続した真空管路を通じて真空乾燥を行なった。電極ペレットから少量の電極粉末を削り取り、構造解析用の試料を用意した。

図7には、上述の試料に対し、X線光電子分光 (XPS) 法および TEM 内におけるエネルギー分散型 X線分光 (EDX) 法による元素分析を行なった結果を示す。XPS 法による Li 1s スペクトルにおいて、充放電後には P@DMWCNT 上にリチウム酸化物の存在が確認されたが、Li₃P の存在は確認されず、DMWCNTs 内のリン粒子のリチウム合金化・脱合金化反応が可逆的に起きていることが判明した。充放電後の TEM 像からは、DMWCNTs 内部に物質の存在が確認された。また、STEM 像における EDX 分析から、充放電後もリン粒子が DMWCNTs 内部に残存することが示された。

以上のように、P@DMWCNT 負極では、現行の LIB

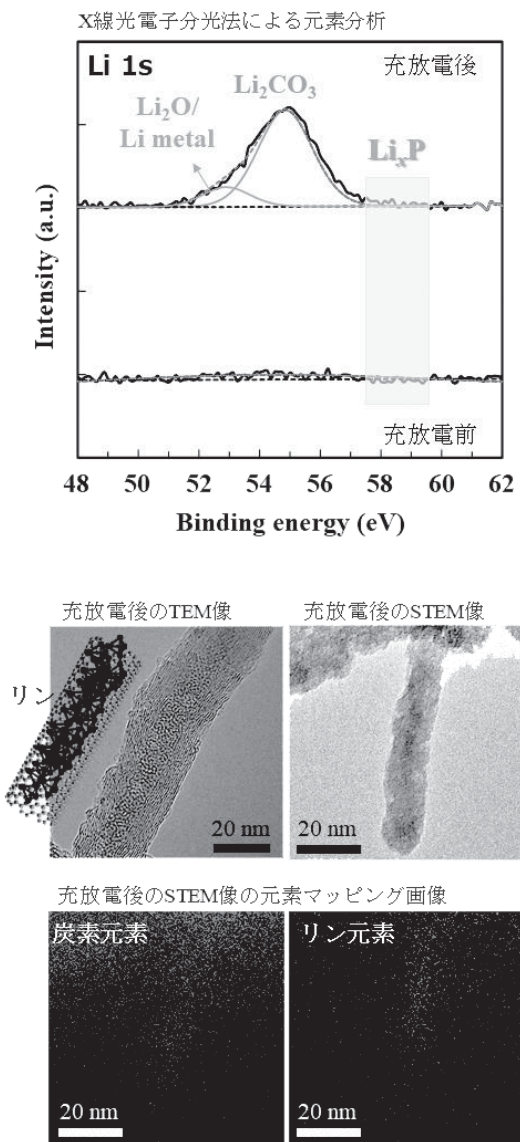


図7 充放電試験後のP@DMWCNTの構造解析

負極材料であるグラファイトよりも、充放電容量が約4倍増加し、リンの可逆的な充放電反応が確認された。今後は、安全に使用可能な温度範囲や充放電流密度等の条件の把握が必要である。

4. おわりに

CNTの特異構造と物性を活用することで、単体では繰り返しの使用が困難な高容量LIB電極材料の性能を引き出すことができる。今後もこのようなナノ空間を利用した革新デバイスの構成材料の提案が期待される。

謝辞

各種試料のN₂吸着等温線の測定およびBET比表面積・細孔径分布の算出にご協力頂いた豊橋技術科学大学の伊藤博光助教に感謝申し上げます。

[参考文献]

- 1) P. M. Ajayan, O. Stephan, Ph. Redlich, and C. Colliex, *Nature* **375**, 564-567 (1995).
- 2) R. Nakanishi, R. Kitaura, J. H. Warner, Y. Yamamoto, S. Arai, Y. Miyata, and H. Shinohara, *Sci. Rep.* **3**, 1385 (2013).
- 3) B. Bouteaux, A. Claye, B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, and J. E. Fischer, *Chem. Phys. Lett.* **310**, 21-24 (1999).
- 4) A. N. Khlobystov, D. A. Britz, and G. A. D. Briggs, *Acc. Chem. Res.* **38**, 901-909 (2005).
- 5) Y. Kinno, H. Omachi, Y. Nakanishi, and H. Shinohara, *Chem. Lett.* **47**, 1022-1025 (2018).
- 6) J. Sloan, D. M. Wright, H.-G. Woo, S. Bailey, G. Brown, A. P. E. York, K. S. Coleman, J. L. Hutchison, and M. L. H. Green, *Chem. Commun.* **8**, 699-700 (1999).
- 7) R. Kitaura, R. Nakanishi, T. Saito, H. Yoshikawa, K. Awaga, and H. Shinohara, *Angew. Chem.* **121**, 8448-8452 (2009).
- 8) 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, *Nat. Commun.* **4**, 2162 (2013).
- 9) C. S. Kang, K. Fujisawa, Y. I. Ko, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, H. J. Kim, D. Lim, J. H. Kim, Y. C. Jung, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, and Y. A. Kim, *Carbon* **107**, 217-224 (2016).
- 10) N. M. Batra, A. E. Ashokkumar, J. Smajic, A. N. Enyashin, F. L. Deepak, and P. M. F. J. Costa, *J. Phys. Chem. C* **122**, 24967-24976 (2018).
- 11) C. A. Slade, A. M. Sanchez, and J. Sloan, *Nano Lett.* **19**, 2979-2984 (2019).
- 12) Q. Zhang, G. Wang, J. Chen, G. B. Giannakis, and Q. Liu, *IEEE IoT-J.* **6**, 9012-9019 (2019).
- 13) D. Narducci, *J. Phys.: Energy* **1**, 024001 (2019).

- 14) A. Yoshino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 5798-5800 (2012).
- 15) T. S. Ong and H. Yang, *Carbon* **38**, 2077-2085 (2000).
- 16) H. Zheng and M.-S. Kim, *Carbon Lett.* **12**, 243-248 (2011).
- 17) N. C. Gallego, C. I. Contescu, H. M. Meyer III, J. Y. Howe, R. A. Meisner, E. A. Payzant, M. J. Lance, S. Y. Yoon, M. Denlinger, and D. L. Wood III, *Carbon* **72**, 393-401 (2014).
- 18) T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.* **30**, 642-643 (2001).
- 19) T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.* **30**, 744-745 (2001).
- 20) Q. Wang, P. Lian, B. Wang, Y. Tang, H. Liu, and Y. Mei, *Ionics* **24**, 3393-3403 (2018).
- 21) H. Liu, S. Zhang, Q. Zhu, B. Cao, P. Zhang, N. Sun, B. Xu, F. Wu, and R. Chen, *J. Mater. Chem. A* **7**, 11205-11213 (2019).
- 22) L. Sun, Y. Zhang, D. Zhang, J. Liu, and Y. Zhang, *Nano Res.* **11**, 2733-2745 (2018).
- 23) Y. Ishii, Y. Sakamoto, H. Song, K. Tashiro, Y. Nishiwaki, A. Al-zubaidi, and S. Kawasaki, *AIP Adv.* **6**, 035112 (2016).
- 24) D. Zhao, J. Zhang, C. Fu, J. Huang, D. Xiao, M. M. F. Yuen, and C. Niu, *J. Mater. Chem. A* **6**, 2540-2548 (2018).
- 25) J. Li, H. Jin, Y. Yuan, H. Lu, C. Su, D. Fan, Y. Li, J. Wang, J. Lu, and S. Wang, *Nano Energy* **58**, 23-29 (2019).
- 26) S. Osswald, M. Havel, and Y. Gogotsi, *J. Raman Spectrosc.* **38**, 728-736 (2007).
- 27) I. Kruusenberg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelselg, J. Solla-Gullón, and J. M. Feliu, *Carbon* **49**, 4031-4039 (2011).
- 28) K. Lee, J. Zhang, H. Wang, and D. P. Wilkinson, *J. Appl. Electrochem.* **36**, 507-522 (2006).
- 29) A. N. Pour and M. Housaindokht, *Catal. Lett.* **143**, 1328-1338 (2013).
- 30) F. R. Caetano, L. B. Felipe, A. J. G. Zarbin, M. F. Bergamini, and L. H. Marcolino-Junior, *Sens. Actuators B Chem.* **243**, 43-50 (2017).
- 31) A. Ahmadpour and D. D. Do, *Carbon* **34**, 471-479 (1996).
- 32) J. A. Maciá-Agulló, B. C. Moore, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, *Carbon* **42**, 1367-1370 (2004).
- 33) E. Raymundo-Piñero, P. Azais, T. Cacciaguerra, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, and F. Béguin, *Carbon* **43**, 786-795 (2005).
- 34) C. Liu, Y. Chen, C.-Z. Wu, S.-T. Xu, and H.-M. Cheng, *Carbon* **48**, 452-455 (2010).
- 35) R. M. M. Abbaslou, A. Tavasoli, and A. K. Dalai, *Appl. Catal. A Gen.* **355**, 33-41 (2009).
- 36) H. S. Oktaviano, K. Yamada, and K. Waki, *J. Mater. Chem.* **22**, 25167-25173 (2012).
- 37) K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, and S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5384-5387 (2000).
- 38) H. Kataura, Y. Maniwa, T. Kodama, K. Kikuchi, K. Hirahara, K. Suenaga, S. Iijima, S. Suzuki, Y. Achiba, and W. Krätschmer, *Synth. Met.* **121**, 1195-1196 (2001).
- 39) M. Shiraishi, S. Swaraj, T. Takenobu, Y. Iwasa, M. Ata, and W. E. S. Unger, *Phys. Rev. B* **71**, 125419 (2005).
- 40) R. Kitaura, D. Ogawa, K. Kobayashi, T. Saito, S. Ohshima, T. Nakamura, H. Yoshikawa, K. Awaga, and H. Shinohara, *Nano Res.* **1**, 152-157 (2008).
- 41) M. Dollé, F. Orsini, A. S. Gozdz, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **148**, A851-A857 (2001).
- 42) M.-S. Wu, P.-C. J. Chiang, and J.-C. Lin, *J. Electrochem. Soc.* **152**, A47-A52 (2005).
- 43) C. Delacourt, P. L. Ridgway, V. Srinivasan, and V. Battaglia, *J. Electrochem. Soc.* **161**, A1253-A1260 (2014).



東城 友都 (TOJO, Tomohiro)
静岡理科大学 理工学部
電気電子工学科
博士 (工学)

- 2010年4月 信州大学大学院 総合工学系研究科
日本学術振興会 特別研究員 (DC1)
- 2013年3月 信州大学大学院 総合工学系研究科
システム開発工学専攻 博士後期課程
修了
- 2013年4月 静岡大学大学院 工学研究科
化学バイオ工学専攻 (学術研究員)
- 2014年4月 豊橋技術科学大学大学院 工学研究科
電気・電子情報工学系 (助教)
- 2018年9月 静岡理科大学 理工学部
電気電子工学科 (講師 現職)

第33回日本吸着学会研究発表会開催報告

名古屋大学大学院工学研究科 松田 亮太郎

名古屋大学東山キャンパス内の野依記念学术交流館にて、令和元年11月14日(木)および15日(金)の2日間の日程で、第33回日本吸着学会研究発表会を開催しました。本会では、招待講演(3件)、口頭発表(27件)、ポスター発表(53件)の研究発表(計83件)が行われ、226名もの方にご参加いただきました。

本研究発表会では、口頭発表、ポスター発表、企業展示、懇親会等のすべての行事と学会関連の会議を野依記念学术交流館内で行うことで、効率的な運営を図りました。会場は、野依良治博士のノーベル賞受賞を記念して平成15年に竣工された学术交流施設で、2階には180名を収容し講演が行えるホール、1階には大小の会議、ポスター発表、企業展示および懇親会を行うことが可能なスペースを有しています。今回、講演ホールの収容人数を大幅に上回る多数の方にご参加を頂いたため、前日に予備の机と椅子を会場内に設置し、何とか皆様にはご着席いただけただけなのですが、若干窮屈になってしまい、申し訳なく思っております。

1日目の午前中は口頭発表6件に加え、令和元年度の学術賞をご受賞された宮原稔先生(京都大学)より、「ナノ細孔内分子の相転移および吸着励起ナノ構造相転移の計算科学的解析に基づく機構解明と工学モデル構築」と題した招待講演がありました。1日目の午後はポスター発表とそれに続き口頭発表7件が行われました。ポスター会場は、1階全体の壁面をぐるりと囲む形でポスターを配置し、回遊して移動できるように

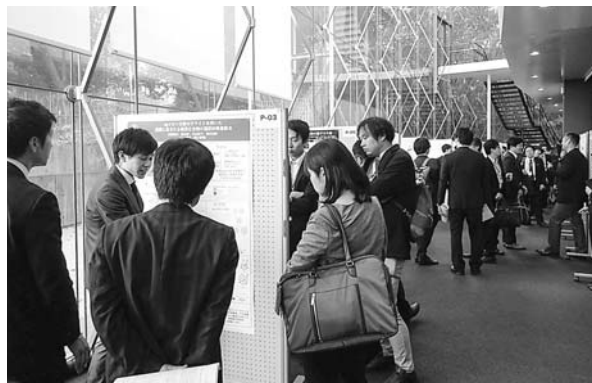


学術賞の受賞招待講演をされる宮原稔先生

いたしました。比較的ゆとりをもって、活発なご議論を行っていただけたのではないかと思います。また、例年通り学生会員以外の学会員の投票により、得票上位の7件を優秀ポスター賞として選出いたしました。選考の結果、小嶋夏子さん(大阪ガスケミカル)、小寺雄太さん(名古屋大学)、坂中勇太さん(京都大学)、杉野目駿さん(東京大学)、増田彩花さん(名古屋大学)、山田麻夢さん(信州大学)、米津章さん(名古屋大学)(五十音順)が本賞を受賞されました。企業展示会場では、(株)MCエバテック、関西熱化学(株)、SyncMOF(株)、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン(株)、DKSH ジャパン(株)、マイクロトラック・ベル(株)(順不同)の6社様からブースを出展していただきました。企業展示会場には、軽食とソフトドリンクを用意しましたので、休憩を兼ねて、多くの方に企



口頭発表会場の様子(前日の準備にて)



ポスター発表会場の様子



企業展示会場の様子

業展示ブースをご覧いただけていたように思います。また企業展示に加え、(株)MC エバテック、三洋貿易(株)、(株)島津製作所、マイクロトラック・ベル(株)、(株)リガク(順不同)の各社様より要旨集への広告掲載によるご支援を賜りました。この場をお借りして、厚く御礼申し上げます。1日目午後のセッション終了後、日本吸着学会総会および学会賞授与式、名誉会員証授与式が2階の講演会場で行われ、その後、1階にて119名の方にご参会いただいた懇親会が開催されました。懇親会は、会長の松本明彦先生よりご挨拶をいただいた後、今回、名誉会員にご就任された鈴木基之先生の乾杯のご発声で始まりました。ご用意しました、地元のお酒や名古屋の名物を楽しんでいただけていたら幸いです。ただ、懇親会の開始が遅れてしまったため、ご歓談いただける時間が短かったのではないかと心配しておりますが、いかがだったでしょうか。



日本吸着学会総会における学会賞授賞式および名誉会員証授与式の様子。左から二村竜佑先生、鈴木基之先生、松本明彦先生、宮原稔先生、川尻喜章先生



ポスター賞受賞者(懇親会の表彰式にて)

2日目は口頭発表14件に加えて、奨励賞をご受賞された川尻喜章先生(名古屋大学)と二村竜佑先生(信州大学)より、それぞれ「火力発電所排ガス、および大気中からの二酸化炭素吸着分離：プロセスモデリングと最適化」と「ナノ空間で同種イオンが形成する超イオン状態の解明と電場印加 in-situ X線散乱測定法の開発」と題した招待講演が行われました。2日目の口頭発表会場も盛況な雰囲気の中で、16時の発表終了まで多数の参加者の間で活発な議論が行われました。

今回、研究発表会の前日に同じ会場にて、渡邊哲先生(京都大学)のお世話で第29回吸着シンポジウムを実施し、初めて2つのイベントを連続で開催する試みを行いました。結果として、普段研究発表会に来られない方も多数ご参加いただくことができ、例年よりも全体の参加者を増やす事が出来ただけでなく、普段とは異なった視点での議論を行っていただく事もでき、大変良かったのではないかと考えております。

最後に、本研究発表会の準備や運営を行うにあたり、会長の松本明彦先生、総務担当理事の飯山拓先生、運営委員長の上田貴洋先生、前運営委員長の児玉昭雄先生、前事務局の遠藤明先生をはじめ多くの方々のご支援を頂きました。また実行委員の後藤元信先生、川尻喜章先生、坂本裕俊先生、神田英樹先生、土方優先生、日下心平博士、織田晃博士、堀彰宏博士、三島章雄博士に加え、名古屋大学の当研究室メンバーには、事前の準備から運営の細部に至るまでお世話を頂きました。ご支援いただきましたすべての方々に深く感謝の意を表しまして、今回の研究発表会の開催報告とさせていただきます。

第 33 回日本吸着学会研究発表会ポスター賞

構造柔軟性を有するナノポーラス金属錯体の吸着熱の直接観測

(ポスター番号：P-11)

名古屋大学工学研究科

小寺 雄太、日下 心平、堀 彰宏、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。

吸着材へのガス吸着は、発熱を伴う現象として知られています。このような吸着時の熱移動は、エアコンや冷蔵庫などのヒートポンプとして有効に活用されています。一方で、ガス分子の吸着・貯蔵といった工業プロセスにおいては、温度上昇に伴い吸着量が減少してしまうという問題があります。そのため、吸着時の発熱を抑制することが求められています。そこで我々は、多孔性材料の一種であるナノポーラス金属錯体 (MOF) に着目しました。MOF は、金属イオンと有機配位子を任意に選択することで様々な性質を付与することができ、その中でも構造柔軟性は他の材料には見られない特徴的なものです。柔軟に構造を変化させて吸着するような動的特性を付与した MOF は、吸着時の発熱を構造変化による吸熱により相殺することで吸着能低下を防ぐことができるのではないかと期待されます。剛直な骨格を持つ MOF は、I 型の吸着挙動を示し、その際の発熱はガス分子の細孔への吸着エネルギーで決定されます。これに対して柔軟な MOF は、ガス吸着過程において、圧力がある閾値を超えると骨格構造を変化させ吸着量を急激に増大させる、ゲートオープン型の吸着挙動を示します。柔軟な MOF の吸

着熱は、吸着エネルギーだけでなく構造変化に必要なエネルギーの和となりますが、構造変化は一般に吸熱過程であるので、剛直な MOF の吸着熱と比較して構造変化による吸熱分だけ、吸着による発熱を抑制することができると考えられます。このことは自由エネルギー解析を用いた計算化学的に明らかにされていますが¹⁾、実験的な知見は得られていませんでした。

そこで本研究では、ガス吸着過程での熱収支を直接観測できる装置を用いて、実際に剛直な MOF である HKUST-1 と、柔軟な MOF である ELM-11 の吸着熱を測定しました。その結果、HKUST-1 では全圧力域で吸着熱がほぼ一定であったのに対し、ELM-11 ではゲートオープン挙動を示す圧力域で吸着熱の著しい減少が観測されました。さらに、ガス吸着下での粉末 X 線回折測定により、ゲートオープン挙動を示す圧力域で構造変化が起きていることを確認しました。このことから、柔軟な MOF は構造変化による吸熱によって吸着による発熱を相殺できるということが実験によって示されたと言えます。

最後にはなりますが、本研究を進めるにあたりご指導を賜りました先生方に厚く御礼申し上げます。

[参考文献]

- 1) S. Hiraide *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 41066 (2017).

ナノグラフェン MOF が示す多段階ガス吸着挙動

(ポスター番号：P-13)

東京大学大学院工学系研究科
杉野目 駿、佐藤 弘志、相田 卓三

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。

金属-有機構造体 (Metal Organic Framework: MOF) は有機配位子と金属イオンからなる多孔質結晶性材料であり、構成成分を適切に選択することで吸着、触媒といった応用に向けた機能が可能です。多数のベンゼン環が縮環した「ナノグラフェン」構造は、多孔性炭素の細孔表面に広く見られる構造ですが、MOF の構成成分として使用された例は極めて限定的でした¹⁾。我々は、多孔性炭素の類縁体「ナノグラフェン MOF」の開発に成功し、合成した MOF が種々のガス分子に対しヒステリシスを伴った段階的な吸着挙動 (図 2) を示すことを明らかにしました²⁾。

ベンゼン環 13 個が縮環したヘキサベンゾクロネン (HBC) 分子の周縁部 2 カ所にカルボン酸を導入したナノグラフェン配位子 ($\text{H}^{\text{BC}}\text{LH}_2$ 、図 1 左) を設計しました。 $\text{H}^{\text{BC}}\text{LH}_2$ と硝酸亜鉛とを溶液中で混合し、ナノグラフェン MOF ($\text{H}^{\text{BC}}\text{MOF}$ 、図 1 右) を得ました。単結晶 X 線構造解析により、 $\text{H}^{\text{BC}}\text{MOF}$ は $\text{H}^{\text{BC}}\text{L}$ が Zn^{2+} によりつながれたシート構造からなること、またシート同士が弱い水素結合により積層することで多孔質構造を形成していることが明らかとなりました。MOF 構造中、ナノグラフェンは互いにスタックすることなく、細孔の壁面として存在していました。興味深いことに、従来の多孔性炭素とは全く異なり、 $\text{H}^{\text{BC}}\text{MOF}$ は種々のガス分子に対しヒステリシスを伴った段階的な吸着挙動を示しました (図 2)。この吸着挙動を吸着・粉末 X 線回折同時測定により調べたところ、吸脱着時のステップと対応して $\text{H}^{\text{BC}}\text{MOF}$ の構造相転移が起こっていることが分かりました。また、ガス雰囲気下 ($P/P_0=1.0$) での構造解析結果から、 $\text{H}^{\text{BC}}\text{MOF}$ の構造相転移は二点のみで結晶中に固定されたナノグラフェン配位子の回転自由度 (図 1 右) に起因する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

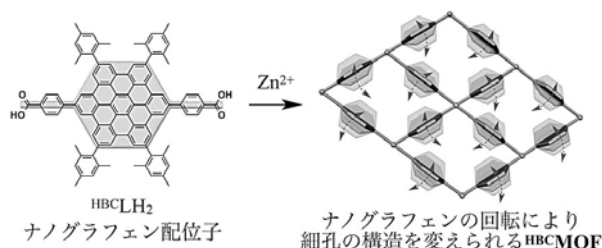


図 1 $\text{H}^{\text{BC}}\text{MOF}$ の合成

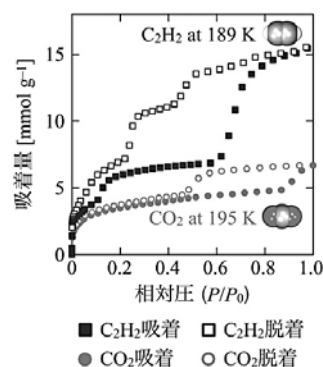


図 2 $\text{H}^{\text{BC}}\text{MOF}$ が示す特異吸着

導を賜りました、相田卓三教授、佐藤弘志講師に厚く御礼申し上げます。

[参考文献]

- 1) J. -S. Qin, S. Yuan, L. Zhang, B. Li, D. -Y. Du, N. Huang, W. Guan, H. F. Drake, J. Pang, Y. Q. Lan, A. Alsalmeh, H. -C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 2054 (2019).
- 2) S. Sugimoto, H. Sato, A. Hori, A. Mishima, Y. Harada, S. Kusaka, R. Matsuda, J. Pirillo, Y. Hijikata, T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 15649 (2019).

光増感作用を有するナノポーラス金属錯体の酸素捕捉評価

(ポスター番号：P-14)

名古屋大学工学研究科

増田 彩花、日下 心平、堀 彰宏、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。

ユビキタス気体である酸素は、自動車、製鉄プロセス、火力発電等の熱機関において莫大な量が消費されています。様々なスケールでの高効率酸素富化が実現できれば、広範な産業、生活で用いられる燃焼プロセスの向上が期待できます。これまでも多孔性吸着材料を用いた酸素分離研究が精力的に行われてきましたが、性質の近い窒素やアルゴンとの分離や室温に近い温度での分離は未だ困難であるなど、より高性能な酸素捕捉材の開発が求められています。

本研究では金属イオンと有機配位子の配位結合で形成されるナノポーラス金属錯体 (MOF) に着目しました。MOF を吸着材料として用いる大きな利点は、有機配位子に由来する機能を、様々な形状の細孔表面に発現可能なことです。今回、光増感により三重項酸

素を一重項酸素へと変換するとともに、一重項酸素と反応できる機能を有する配位子を用いた室温での気相酸素捕捉に取り組みました。この配位子を用いて合成した MOF に対して、様々な温度で酸素雰囲気下での照射実験を行ったところ、酸素分子が配位子に捕捉されていることが NMR 測定により観測されました。この時、298 K において最も捕捉率が高くなる結果が得られました。また、酸素を捕捉した MOF を 413 K で加熱したところ、捕捉した酸素が放出されていることも確認しました。さらに、酸素雰囲気下で MOF に照射した際の酸素吸着量の経時変化測定を行ったところ、照射をしなかった場合はほとんど吸着しませんでした。これと比べて照射をした場合には約 20 倍の吸着量を示すことが明らかとなりました。

最後にはなりますが、本研究を進めるにあたりご指導を頂きました皆様に厚く御礼申し上げます。今回の受賞を励みに、研究をさらに発展させるように努めて参ります。

配位不飽和銅イオンを有するナノポーラス金属錯体による希薄硫黄分子吸着

(ポスター番号：P-16)

名古屋大学大学院工学研究科¹、パナソニック株式会社²

米津 章¹、森田 将司^{1,2}、日下 心平¹、堀 彰宏¹、馬 運声¹、松田 亮太郎¹

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。

希薄成分を除去する技術は産業・生活環境の面で重要であり、不純物の除去や分離には大量のエネルギーが消費されています。そのため、低エネルギーで希薄な硫黄ガス成分を効率的に分離、濃縮可能な新たな吸着材料の開発が求められています。そこで次世代の吸着材であるナノポーラス金属錯体 (MOF) に着目しました。MOF は金属イオンと有機配位子が自己集合

することにより形成される結晶性の固体で、細孔サイズや形状、表面の性質を自在に制御できることが知られています。活性サイトとして配位不飽和な金属サイト (OMS) をナノ空間内部の骨格に組み込むことも可能であり、これを用いることで目的の気体分子を選択的に吸着する MOF も多数報告されています。

本研究では、OMS を有する MOF である HKUST-1 ($[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]$, btc : 1,3,5-benzenetricarboxylate) を用いて、難吸着性の硫黄成分であるジメチルスルフィド (DMS) の分離に取り組みました。都市ガスにごくわずか含まれる付臭剤の DMS は、家庭用燃料電池を性能劣化させてしまうことが知られており、そ

の脱硫技術の開拓が求められています。DMSの吸着測定を行ったところ、HKUST-1は既存材料に比べて高い硫黄吸着容量を示しました。単結晶X線構造解析によりHKUST-1のDMS吸着構造を決定したところ、DMSは銅1つに対して0.93の占有率で配位しており、DMSはOMSを通る軸に対して101°に倒れた状態で配位していることが明らかとなりました。さらに、実践的な検討として、水分共存下模擬実ガスでのDMS吸着測定及び、DMSのHKUST-1への吸着状態の経時変化をラマン分光測定で追跡しました。その

結果、OMSを示すCu-Cu伸縮のピークが減少するとともに、DMS吸着を示すC-S伸縮のピークとOMSとDMSの配位を示すCu-S伸縮のピークがいずれも増加しました。このことから、HKUST-1が水分共存下においてもDMSを選択的に吸着除去可能である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やご助言を賜りました、先生方、共同研究者の方々および研究室の皆様には厚く御礼申し上げます。

単層カーボンナノチューブネットの細孔構造

Nanopore Structure of Single Wall Carbon Nanotube Nets

(ポスター番号：P-24)

信州大学総合理工学研究科繊維学専攻¹、信州大学先鋭材料研究所²
Faculty of Textile Science and Technology^{1, 2} Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University²
山田麻夢^{1, 2}、Radovan Kukobat²、服部義之¹、金子克美²
Mayu Yamada^{1, 2}, Radovan Kukobat², Yoshiyuki Hattori¹, Katsumi Kaneko²

この度はとても光栄な賞をいただき、大変うれしく思います。たくさんの方に足を運んでいただき、一緒に研究について考えてくださったりアドバイスいただけたりしたことが、とても印象に残っております。貴重なお時間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。

単層カーボンナノチューブ (SWCNT) は、高電導性、高比表面積等の優れた特性を有しており、その応用として様々な形態のSWCNTが開発されてきました。しかしながら、SWCNTはバンドル構造を形成するため、本来の特性を発揮できていません。当研究室ではZn/Alゾルゲル分散剤を開発することでバンドルをほぐし、様々な形態のSWCNTの創製を目指してきました。このZn/Alゾルゲル分散剤は界面活性剤と比べ、高い分散性、泡を形成しない、容易に除去できる特徴をもっています¹⁾。ポスター発表では、この分散剤を用いてSWCNT懸濁液を調製し、薄いフィルム (SWCNT ネット) を作製した結果を報告しました。

SWCNT ネットは、光透過率が $33 \pm 1\%$ 、厚さ 440 ± 10 nmの膜のことです。SEM観察にて表面がネットを張り巡らせたような構造であることからネットという名前は付けました。SWCNT ネットは薄いだけでなく、電気もよく通すことができます (13Ω)。この

SWCNT ネットがナノ領域でどのような形態をとっているかを77 Kにおける窒素吸着等温線にて調べると、ミクロ孔とメソ孔があることが分かりました。また、窒素が入りにくいボトルネック型の細孔があるのではないかと予測し298 Kにおける水吸着等温線でもみってみると水が吸着しやすい細孔があることが分かりました。このように、ネットのような形態でありながら電気をよく通し特異的な吸着領域を持つSWCNT ネットは、全く新たな分離及びセンサ機能を発揮することが期待することができます。

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、金子克美特別特任教授、服部義之教授、田中秀樹教授に厚く御礼申し上げます。

[参考文献]

- 1) R. Kukobat, Radovan Kukobat, Daiki Minami, Takuya Hayashi, Yoshiyuki Hattori, Takafumi Matsuda, Motoo Sunaga, Bhuvnesh Bharti, Kiyotaka Asakura, Katsumi Kaneko, *Carbon*, **94**, 518 (2015).

吸着分離プロセスにおける吸着熱の影響と相変化材料による熱補償効果

(ポスター番号：P-48)

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻¹、信州大学先鋭材料研究所²、大阪ガスケミカル³
坂中 勇太¹、平出 翔太郎¹、平塚 龍将¹、田中 秀樹²、小嶋 夏子³、山根 康之³、宮原 稔¹

この度はポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。多くの方々に発表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。

吸着プロセスにおいて、吸着剤が持つ性能を最大限引き出すためには、吸着カラム内の熱制御が重要となります。なぜなら、吸着熱による系内の温度上昇は、吸着量の低下をもたらすからです。この問題に対し、蓄熱材、特に潜熱を利用した相変化材料 (Phase change material; PCM) を混合することは有効であり、吸着分野ではパラフィンマイクロカプセルに封入した樹脂材料「サーモベレ」が実用化されています¹⁾。現在、サーモベレは自動車のキャニスターのみ活用されていますが、Pressure swing adsorption を始めとする吸着分離プロセスにも有用なはずであり、最適な PCM の混合比率や融点などについての体系的な理解が望まれています。そこで本研究では、物質収支・熱収支に基づいた非等温吸着カラムモデルに相変化材料の要素を組み込んだシミュレーションモデルを開発しました。

一次元の吸着カラムモデル²⁾における物質・熱収支に関する偏微分方程式に、PCM のエンタルピー変化および融解速度の式を組み込み、有限体積法で解き、半径 0.02 m、長さ 0.1 m の断熱カラムにおける活性炭へのブタン吸着を計算しました。流入ガスとして 283 K のブタン・空気 1 : 9 混合ガスを仮定し、PCM の融点は 291 K としました。

PCM の重量混合比率を変えて検討したところ、カラム内部の吸着量は Fig. 1 のように変化しました。それぞれの線上にある点は破過点を意味しており、PCM の混合による吸着剤の減少によって、破過直後の吸着量は減少してしまいます。しかし、吸着量は破過以降も増加し続けており、破過直後では吸着余力を残していることがわかります。PCM を混合すると、熱補償効果によってカラム内部の温度が保持され、破過直後の吸着余力が減少し、その結果活性炭質量あたりの吸着量は増加しました。以上のことから、PCM

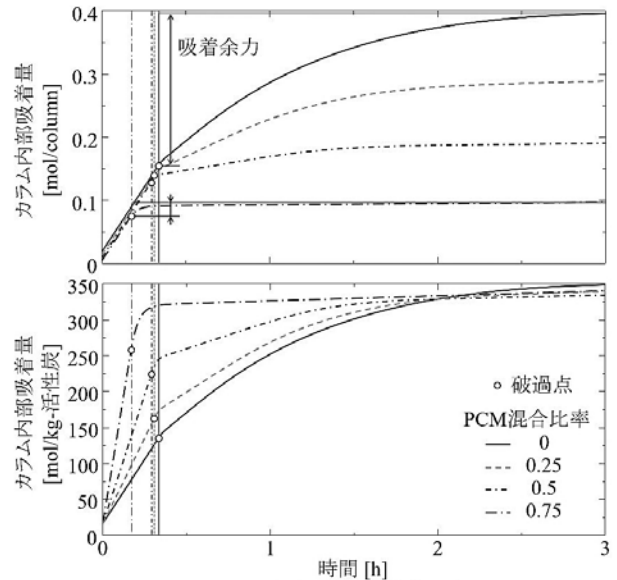


Fig. 1 カラム内部吸着量の変化

をカラム内部に混合することで、吸着剤の持つ性能を最大限活用できるようになる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。

[参考文献]

- 1) 小嶋夏子, *Adsorption News*, **31**, 8
- 2) N. Casas, J. Schell, R. Pini, M. Mazzotti, *Adsorption*, **18**, 143 (2012)

CMS を用いた水・エタノール分離 (ポスター番号：P-51)

大阪ガスケミカル株式会社
小嶋 夏子、阿部 益宏、山根 康之

この度はポスター賞をいただき、大変恐縮に存じます。多くの方々にポスターをご覧いただくとともに、貴重なご意見を賜りましたことを厚く御礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介いたします。

エタノールは燃料や合成原料として広く用いられていますが、水とエタノールは共沸混合物を作るため、蒸留法による分離ではエネルギー消費量が大きいたことが課題となっています。そこで、エネルギー消費量の少ない新規分離手法として、水分子とエタノール分子のサイズ差を利用した液相吸着による分離方法の開発を検討いたしました。

吸着材として用いたCMS (Carbon Molecular Sieve：分子篩炭) は細孔入口径が分子サイズオーダーで緻密に制御されており、分子サイズの異なるガスの分離 (窒素/酸素、窒素/メタンなど) に広く利用されている多孔性炭素材料です。水分子とエタノール分子のサイズ差は窒素分子と酸素分子の差より大きいため、気体と液体という状態の違いはあるものの分離可能であると考えられます。本研究ではCVD法によりCMSを調製し、得られたCMSと汎用ガス吸着炭を用いて細孔入口径と分離特性の関係を評価いたしました。

まず各吸着材について水蒸気とエタノール蒸気の吸着等温線を測定したところ、細孔入口径が最も狭いKP-560は水蒸気のみ吸着しており、細孔入口径の大きいKP-562と汎用ガス吸着炭KP-564は水蒸気、エタノール蒸気どちらも吸着していました。次に吸着材を充填した容積90mlのカラムにエタノール濃度95wt%の溶液(試験液)を15ml/minの速度で供給し、カラム通過後の溶液(回収液)のエタノール濃度を測定したところ、KP-560を充填した場合は99wt%まで濃縮されましたが、KP-562を用いた場合では95wt%と濃縮されていないことがわかりました。さらに、KP-564を用いた場合、回収液のエタノール濃度が93wt%に減少していました。以上の結果から、細孔入口径の小さいCMSでは細孔内に水分子しか吸着されないため、回収液のエタノール濃度が上昇し、細孔入口径が大きいCMSを用いると、エタノール分子も細

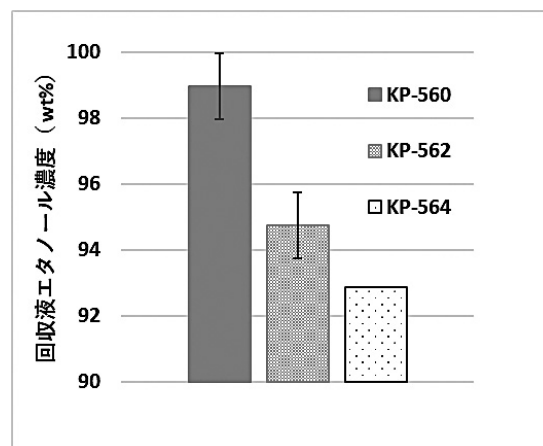


Fig. 1 回収液のエタノール濃度

孔内に吸着されるため、試験液と回収液のエタノール濃度に差が生じないと考えられます。また、細孔入口径がエタノール分子よりも充分広い汎用ガス吸着炭の場合、活性炭の疎水的な表面とエタノールとの親和性が高く、エタノールが優先して吸着されるため、回収液のエタノール濃度が低下してしまったと考えられます。

また、使用後のCMSを100℃以下の工場排熱で再生可能であれば、水/エタノール分離に必要なコストをさらに低減することが可能です。そこで、工場排熱を利用したCMSの再生モデルとして、試験液を充分供給して破過させたKP-560を、減圧条件下で70℃1h加熱したものを吸着カラムに充填し、再度試験液を供給したところ、回収液のエタノール濃度は98wt%となり、脱水性能が回復することが確認されました。

第 29 回吸着シンポジウム開催報告

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 渡 邊 哲

第 29 回吸着シンポジウムは 2019 年 11 月 13 日(水)に、名古屋大学東山キャンパスにて開催された。本シンポジウムは、吸着学会の実用技術 PJ 委員会（以下 PJ 委員会）が主体となって企画された初めてのイベントである。PJ 委員会は、吸着分野における産と学をつなぐ役割を担うことで、新規な吸着材料の社会実装を促進することを目的として、2018 年に新たに設置された委員会である。この目的に沿って、本シンポジウムではテーマを「ガス分離技術のサイエンスとテクノロジー～材料創製からプロセスまで～」と設定し、吸着材料の開発から実用化に至るまでの取り組みについて、学側と産側からお招きした 6 名の講師に、それぞれの研究成果や実用化事例についてご紹介いただいた。講師と講演題目は以下の通りである。

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」

講演 1：大陽日酸 飛弾野龍也氏

「ガス分離・精製装置への適用を目指した吸着材・プロセス開発」

講演 2：産業技術総合研究所 研究員 山木雄大氏

「オレフィン／パラフィン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」

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」

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」

話題提供：京都大学 助教 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」

児玉先生には、展望講演をお願いした。PJ 委員会の立ち上げに尽力された経緯から、その活動や目的について参加者にご説明いただくのにもふさわしいと考えたためである。本講演では、PJ 委員会の紹介に加えて、児玉先生がこれまでに一貫して開発に取り組まれてきたデシカント空調プロセスについて述べられた。

商品化に成功した例だけでなく、実用化には至らなかった例を示した上で、成功と失敗という違いを生んだ原因について、わかりやすく説明いただいた。従来の装置でもできることを新しい装置に置き換えるというのはハードルが高い、という言葉に大変実感がこもっていたのが印象的であった。その上で、従来の材料ではできないことを実現できる材料開発に期待する、というメッセージで講演を締めくくられた。

講演 1 と 2 では、主に実用化を主題としてお話しいただいた。飛弾野氏には、吸着材の開発から実用化に至った事例を 3 件ご紹介いただいた。その内の 2 例は、処理量の増加やプロセスの効率化といった実現したい明確な目標があり、その目標を実現するために必要な性能を満たす吸着材を開発し、実用化につなげたものであった。材料創製とプロセス・装置化を相互にフィードバックしながら一体となって進めることの重要性が述べられた。興味深かったのは最後に示された例で、吸着学会の研究発表会で発表されていたある吸着材の特徴に着目し、その大学と共同研究を実施することで、材料の特性を活かしたプロセスへの実用化を実現したという案件であった。これは産側のニーズに対して、学側のシーズがマッチした好例と言えよう。続いての講演では、山木氏より、蒸留、吸着、膜分離という 3 つの分離手法を、主にエネルギー消費の観点からプロセスシミュレーションを用いて比較した検討結果が紹介された。プロピレン製造のような大規模な化学プラントでは、分離プロセスとしては蒸留が用いられることが多いが、フィード組成によっては吸着や膜分離が有利になる条件が存在することが示され、さらに、それぞれを組み合わせたハイブリッドプロセスについても論じられた。分離性能や吸着熱といった材料のミクロな特性から、プラントの消費エネルギー推算やプロセス設計といったマクロな計算を可能とする化学工学的アプローチの威力と重要性を再認識することができた。

講演 3 と 4 では、学側から吸着材の創製や特性評価といった主に材料に焦点を当てた講演をお願いした。大宮司先生には、規則的な細孔構造を有する金属有機構造体 (MOF) やメソポーラスシリカ、さらにはカー

ボンナノチューブへの水の吸着および物質移動について、落ち着いた語り口で、わかりやすくお話しいただいた。ナノ空間内における物質移動は、吸着・脱着・凝縮といった発熱・吸熱現象を伴うため、物質移動の制御は、熱移動の制御を意味する。それを実現することによって、高効率な調湿デバイスの開発や革新的な吸湿材の創製につながることを示された。西原先生には、構造に柔軟性を有する炭素ナノ多孔体「ナノスポンジ」の合成とその構造変形に関わる特性についてご紹介いただいた。ナノスポンジは、グラフェンが細孔壁を構成する炭素材料で、ゼオライトを鋳型にして合成される。ナノスポンジの機械的な柔軟性は、グラフェン壁ゆえであり、その特性を活かすことで、応力による吸脱着制御が可能であることが示された。流体は一般に、圧縮することで気体から液体へと相転移する。一方で、ナノスポンジ内に取り込まれた流体は、応力を印加することにより脱着する、つまり圧縮することで液体から気体へと相転移するという興味深い挙動を示す。さらに、この現象のヒートポンプへの展開可能性について、詳細な計算に基づいたシステム案が提示された。

シンポジウム最後の講演は、「話題提供」として、平出先生に、MOFの Pressure Swing Adsorption (PSA) への実装可能性についてお話しいただいた。分子吸着が誘起する構造変形特性を示すMOF (Flexible MOF) は、それ自身の構造変形が吸熱的であるため、それが吸着熱を相殺することで吸着量の低下を抑制することが期待される。本講演では、熱収支による温度変化を組み込んだ吸着性能評価を実施し、構造変形しないMOFを用いた場合とFlexible MOFの場合との比較を通して、Flexible MOFがPSAプロセスに用いる吸着材として有力であることが示された。講演終了後には、PJ委員長である京都大学の宮原先生に司会をお願いして、パネルディスカッションの時間を設けた(写真1)。ここでは、講演者6名にパネラーとしてご参加いただき、「新規な吸着材料の実用化展開」に向けて何が求められるか、PJ委員会とし



写真1：パネルディスカッションの様子

てどんな行動ができるか、について総合的に討論した。パネラーと宮原先生との軽妙なやり取りに乗せられて(?)、参加者からのご意見も頂戴でき、有意義な議論ができたと感じている。

本シンポジウムの参加者の内訳は以下の通りである。当日参加2名を含む、56名の参加者を迎え、盛会のうちに終えることができた。参加者の皆様に感謝申し上げます。

参加者合計：56名

(正会員：28名 維持会員：8名 非会員：16名 学生：4名)

交流会参加者：40名

全体の半数以上が企業からの参加者であり、多くの企業の方に吸着材料の実用化という本シンポジウムのテーマに興味を持っていただけたようである。さらに、吸着学会の非会員からの申し込みが全体の約30%を占めており、吸着学会の活動を知っていただくという意味でも良い機会になったと思われる。シンポジウム終了後に開催した交流会には40名にご参加いただくことができた(写真2)。参加者同士、また参加者と講演者とをつなぐ、格好の交流の場になったのではないだろうか。今回のシンポジウムで形成したつながりを活かすためにも、今後、PJ委員会による継続的な活動によって、学会のさらなる活性化につなげることが期待される。



写真2：交流会(飛弾野氏による乾杯の挨拶)

最後に、本シンポジウムを実施するにあたり、ご講演いただいた講師の先生方、テーマ設定から講演者候補の選定に至るまで多くのご助言をいただきました産総研遠藤先生、そしてシンポジウムと交流会の会場設定にご協力いただきました名古屋大学の松田先生に深く御礼申し上げます。

国際交流スカラーシップ報告

信州大学大学院総合理工学研究科 糸 島 和 真
(援助対象会議：FOA 13)

オーストラリアのケアンズで開催された FOA 13 に参加しポスター発表を行いました。初めての国際学会への参加そして初めての海外渡航ということもあり、英語でのディスカッションが行えるのか、何か良くないことに巻き込まれるのではないだろうかという不安を持ちつつオーストラリアへ行きました。

まず、オーストラリアのシドニーへ到着し、オペラハウスを眺めました。社会の教科書でしか見たことのないオペラハウスを見て、本当に海外へ来てしまったのだと実感しました。一時間ほどシドニーを観光した後、飛行機でケアンズへ向かいました。ケアンズはシドニーとは違い、赤道に近いためとても暖かく植生も亜熱帯とみられるものが多くありました。私は暖かさゆえに海で泳ぐことへの期待が膨らんでいました。ここまでは何も問題なかったのですが、ホテルに着いて荷物を確認していた時に、事件が起きました。Japan night で海外の方に振舞うための日本酒をスーツケースに 2 本忍ばせていたのですが、その内の一本が完全に割れていました。そして、私の服とポスターが日本酒に浸漬されていたのです！！幸い、ホテルに洗濯機がついていたため服は助かり、ポスターも布製だったため最悪の事態は免れました。しかし、日本酒独特の甘い匂いは取れませんでした。梱包はしっかりとしなければならぬという教訓になりました。

さて、本題の FOA 13 参加に着いてです。ポスター発表は初日の午後だったのですが、発表への緊張と不安から午前のセッションはあまり頭に入ってきませんでした。いざ、ポスターセッションが始まると国内の学会とは違い、立食をしながらディスカッションが行われました。皆ワインを片手にディスカッションをす

る姿は私にとって馴染みがなく非常に衝撃的でした。私も負けじとワインを取り、一口いただいてポスターの前へ立ちました。いざ、発表が始まると海外の方を目の前にして緊張で言葉が出てこない場面もあったのですが、後半になると緊張がほぐれ自分の考えを伝えることができたような気がします。しかし、質問となると英語の聞き取りが上手くできず、何度も聞き返すこととなり、質問者の方に煩わしい思いをさせてしまいました。しかし、質問者の方は嫌な顔せず質問をし直してくれました。最後には面白かったと言って下さり、発表を無事終えることができました。自身のポスター発表が終わってからは肩の荷が下りたような気持ちとなり、余裕をもって学会に参加することができました。

今回の FOA 13 では公式のアプリがあり、友達を増やしたり企業の方のブースを訪れたりするとポイントがもらえ、ポイントをたくさん集めると景品をもらうためのチャンスが得られるというゲーム要素がありました。このアプリでセッションなども確認することができ、現代の流れに沿ったシステムとなっていました。このアプリをきっかけに海外の学生とコミュニケーションを取ることができ、研究内容だけではなくそれ以外の自国の文化などについて話すことができました。とても有意義な時間となりました。

最後になりましたがこのような貴重な体験を得ることができたのは、研究を指導していただいた二村先生および飯山先生のおかげであります。また、費用の面で援助をして下さった日本吸着学会様にもこの場をお借りしてお礼申し上げます。今回の経験を活かし、残りの研究活動と学生生活に打ち込んで参ります。

去る2019年（お決まりのフレーズとなりつつある令和最初）の5月26日から31日にかけて開催されたthe 13th International Conference on the Fundamental of Adsorption 2019 (FOA 13)に参加し、研究発表を行いました。国際学会への参加は初めてであり、正直なところを申しますと日本という島国を飛び出すのも初めての体験でした。

会議の前週に千葉県の幕張メッセにて開催されたプレシンポジウム (International Symposium on Adsorption 2019) にも参加しており、この時から吸着三昧の日々が始まっていたのです。プレシンポジウムが23日に終わり、その日の夜には羽田に移動しオーストラリアへと発ちました。翌日には Cairns に到着していたため会議が開かれるまでのしばしの間、付近を観光して回りました。Cairns といえば沖合の Green Island が有名で、日本人観光客も多く訪れています。せっかくなので日本人の少ない Fitzroy Island を選び、透き通った綺麗な海を島までクルーズしながら楽しみました。ほかにも Kuranda Koala Gardens を訪れ、コアラを抱えての写真撮影などオーストラリアならではの自然体験ができたのは良い思い出です。

さて観光の話はここまでにして、会議でのレポートを記したいと思います。初日は Welcome Reception に参加しました。外国人グループの話の輪の中に自ら入っていくことは、いつもは難しく感じて躊躇ってしまいがちですが、この日はお酒を飲んでいることに加え、外国の地にいるという雰囲気のためかスムーズに話に入ることができました。食事を取りに行った際に一緒になった企業のエンジニアの方と話し、お互いの研究について話すことができたと思います。他にもメルボルン大学の学生達と話し、それぞれの住んでいるところや研究内容の話で盛り上がりました。普段見ることのできない南半球での星空の下で開かれたパーティーで会話や雰囲気を楽しむことができました。

翌2日目からは講演や発表が始まり、私も興味ある講演をいくつも駆け回りました。テンポが速く、英語を聴き取るのもままならないときもありましたが、なんとかわかる単語を拾いつつ理解に励みました。普段では関わりが少なく、あまり勉強しない分野のこともたくさんあり新鮮な気持ちを持って聴くことができました。私自身はポスターセッションにて発表を行いました。いざ発表の時間になると緊張と不安で立っているのがやっとなで、初めのうちは考えていたフレーズを忘れてしまい、思い出した単語でたどたどしく説明するだけでした。後半になると緊張もほぐれて準備していたフレーズも使いながら説明し、ディスカッションにもつなげられたかなと思います。軽食を片手にディスカッションするのは国際学会ならではの感じていました（私もワイングラスを片手に他のポスターを見ていました）。ポスター発表を終えた後は海外の方のお楽しみと聞いていた Japan Night に参加し、(事前に今回の日本酒の目玉について聞き、“海外の方に勧めよ”との命を受けていたので) 日本人として日本酒を片手に外国の方に勧めてまわりました。自分の発表を聴きに来てくださった方ともお話でき、有意義な時間を過ごすことができました。

思い返すと2018年の吸着夏の学校の帰り、飯山先生が運転する車中で今回のFOAのことを聞いたのが最初でした。そこから8ヶ月かけて準備をし、無事に発表を終えて日本に帰国したときには達成感もさることながら、海外に対する諸々の障壁が消えて親しみさえも感じていました。次の機会があるときにも今回の経験を基に積極的に取り組んでいきたいと思っています。

最後になりましたが、このような貴重な機会・経験を得るにあたり、研究を指導していただいた飯山先生および二村先生、ならびに参加を支援してくださいました日本吸着学会にこの場をお借りして改めて御礼申し上げます。

5月26日から31日にかけてオーストラリアのケアンズにて開催されましたFOA 13に参加させていただきました。私自身、国際学会は2回目の参加でしたが、1回目は日本国内での開催であったため、海外での発表というのは初めての経験でした。前回の発表では日本人参加者が多く、自分から海外の方と積極的に会話ができず、国際交流の機会を十分に生かすことができなかつたという気持ちがありました。そのため、今回のFOA 13への参加の話が上がった時には、二つ返事で参加を表明したことを覚えています。発表形式はポスターに決まり、発表時間が2時間と聞いたときは経験したことのない発表時間に驚きましたが、前回のようない甲斐ない結果にならないようにと、まだ慣れない英語での発表準備に取り掛かりました。

国際線に乗ったことがまだ2回目で経験が浅く、機内食が朝の4時に出てきた時は驚きましたが、機内でもプリントアウトしたポスターを見ながら発表の練習をし、初めて行く国への緊張と期待でドキドキしていました。オーストラリアの検問が厳しいとあらかじめ聞いておりましたが、海外渡航の経験も浅く検査項目が多かつたために、非常に大変だったことを覚えています。

現地では、ケアンズ内のアパートメントホテルにて同研究室の瓜田准教授、信州大学の田中教授、京都大学の渡邊准教授、千葉大学の長崎准教授と4人の先生方と一緒に宿泊させていただきました。他大学の先生方と一つ屋根の下、共に過ごすことは、初めての経験で非常に緊張しましたが、先生方は温かく迎えてくださいました。お酒を飲みながら研究室の話など聞かせていただき、普段では他研究室の内情を深く知る機会はないので、非常に興味深く、刺激を受けました。そのまま楽しいお話でその日が終わるかと思われましたが、先生方の御好意で発表練習をさせていただくことになりました。まずは日本語で大丈夫だよと言われましたが、初めてお会いする各大学を代表する先生方3人に対して発表するとなると、これまで飲んでた酔いも冷め、これまでにない緊張に襲われました。しか

し、いざ発表を始めると、親身になって話を聞いてくださり、わかりにくいところに対して丁寧に質問や指摘をしていただいたので、緊張も和らぎ、通常の発表ができました。発表後、一番はじめにいわれた一言は“長い”でした。自分の発表テーマが二次電池電極材料の創製に関するもので、専門分野の少し異なる人たちにどのように伝えればいいのかよくわかっておらず、だらだらと長い発表をしていました。わかりやすく、簡潔に伝えるにはどうしたらよいか、丁寧に指導いただきました。ここで改めて御礼申し上げます。

学会初日は発表会場の大きさに少し圧倒され、堂々とスピーチをされる各大学、研究機関の先生方に、自分もあの様な発表がしたいと強いあこがれを抱きました。また夜には日本からの参加者がお酒を持ち寄り、おもてなしをするというJapan nightという企画に参加し、日本の食文化を海外の方に味わっていただいて、盛大に盛り上がりました。ホテルに帰宅後は、二日目の発表練習が待っていました。一日目ほど緊張はしませんでした。英語での発表練習は、うまく伝わらないもどかしさを強く感じましたが、前日と変わらない優しく丁寧に御指導いただきました。

二日間の練習の成果もあり、発表本番ではそれほど緊張することなく発表することができました。しかし、予想していない質問が来たときの対応、返答がうまくいかず、もどかしい思いをしました。そんな中でもポスターを見に来てくださった方々は嫌な顔一つせず、丁寧に質問してくださったおかげで、私も拙い英語でどうにか伝えようと頑張ることが出来ました。発表を終えて達成感もありましたが、これからの課題も多く見につき、非常に貴重な体験をさせていただきました。

最後になりましたが、このような貴重な体験の機会を与えてくださり、研究を指導していただいた森口先生、瓜田先生に心から感謝申し上げます。また学会中お世話になりました田中先生、渡邊先生、長崎先生並びにFOA 13の参加に対して援助してくださった日本吸着学会にこの場を借りて御礼申し上げます。

会 告

日本吸着学会国際交流スカラーシップ (吸着関連国際学会の参加登録料の援助) について

日本吸着学会は、吸着関連分野を研究する学生諸君が、最先端の研究成果について学びながら海外の研究者と直接交流できる国際会議に積極的に出席することを奨励し、将来国際的に活躍する広い視野を持った研究者に成長してもらうことを願って、国際会議に出席し自らの研究成果を発表する学生会員諸君に、審査の上、国際交流スカラーシップとして参加登録費を援助します。

COPS (International Symposium on the Characterisation of Porous Solids) に加え、吸着関連の国際学会、および国際学会の吸着関連セッションを対象とします。

今回、2020年上半期(～2020年9月)までの開催の学会への参加登録料の援助の募集を下記の要領で行いますので、奮ってご応募下さい。

募集要項

応募資格: 国際会議に出席して自ら吸着関連分野の研究発表を行う日本吸着学会学生会員(学生会員は2020年4月より、指導教員が吸着学会正会員の場合は会費無料、そうでない場合は年会費3000円となる予定です。)ただし、本会以外の団体(学会、法人等、学会のTravel Grantsを含む)から援助が見込まれる者あるいはすでに決定している者は除く。

対象学会: 2020年度上半期まで(2019年10月～2020年9月)に開催される国際学会。

援助の条件: 援助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. 本会会員にふさわしい、しっかりとした研究発表を行うこと。
2. 世界各国から集まる優れた研究者の最新の研究について学び、彼等と積極的に交流して、学術・文化に関するより深い知見を得るように努めること。
3. 会議終了後、速やかに参加報告書を提出すること(本会機関紙“Adsorption News”に掲載予定です)。
4. 発表において日本吸着学会(Japan Society on Adsorption)への謝辞を付すこと。

援助額: 参加登録費(学生)相当額 但し5万円を上限とする(上限6件程度を予定)

なお、指導教員毎の申込数、発表内容、学会の開催場所、これまでの吸着学会研究発表会での発表状況等により審査を行い、補助対象学生数を制限する場合があります。

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。

1. 申請者氏名、2. 所属・学年、3. 連絡先(住所、所属(研究室名まで記入))、TEL、FAX、e-mailアドレス、4. 指導教員氏名、5. これまでの日本吸着学会研究発表会における発表履歴、6. 参加する国際学会名とホームページアドレス 7. 発表タイトル

応募先および問い合わせ先:

日本吸着学会総務担当 飯山 拓 e-mail: info@j-ad.org

応募締切: 2020年3月末日 必着

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、優秀と認められ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学生会員。

(学生会員は2020年4月より、指導教員が吸着学会正会員の場合は会費無料、そうでない場合は年会費3000円となる予定です。)

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2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。

1. 申請者氏名、2. 所属・学年・学位取得見込み年月・博士課程入学年月、3. 連絡先(住所、所属(研究室名まで記入))、TEL、FAX、e-mailアドレス、4. 指導教員氏名、5. これまでの日本吸着学会研究発表会における発表履歴、6. 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) 7. 研究テーマ
8. 研究概要(1000字程度)

応募先および問い合わせ先：

日本吸着学会総務担当 飯山 拓 e-mail : info@j-ad.org

応募締切：2020年6月末日 必着

2020年度日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領

日本吸着学会は、吸着科学の発展に貢献のあった個人、団体に学会賞を授与しています。

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

2020年秋に開催予定の第34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、2020年秋開催予定の第34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。

〒390-8621 長野県松本市旭3-1-1 信州大学理学部

日本吸着学会総務担当 飯山 拓

（電話：0263-37-2469 FAX：0263-37-2559 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、受信確認のメールが届かない場合は別途ご連絡下さいますようお願いいたします。

●推薦締切

2020年6月末日（必着）

～編集局からのお詫び～

令和元年10月に発刊しました Adsorption News (Vol. 33, No. 3) において、表紙目次の巻頭言執筆者名に誤りがございました。執筆者ならびに会員の皆様に心よりお詫び申し上げます。本号 (Vol. 33, No. 4) に訂正シールを同封いたしましたので、前号 (Vol. 33, No. 3) の表紙の訂正箇所へ貼付ください。なお、学会ホームページへの掲載時には今回の訂正内容を反映いたします。引き続き、日本吸着学会の活動をご支援くださいますようお願い申し上げます。

日本吸着学会編集委員長

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2年1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
株式会社キャタラー	株式会社クラレ
栗田工業株式会社	興研株式会社
株式会社重松製作所	システムエンジニアサービス株式会社
株式会社資生堂	株式会社島津製作所
水ing株式会社	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 (成蹊大学)
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.4 (2020) 通巻 No.131 2020年1月31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
Institute 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/>

本誌に記載された著作物を許可なく複製・公開することを禁ずる。

©2020 The Japan Society on Adsorption