

Adsorption News

Vol. 35, No. 2 (July 2021)

通巻 No.137

目 次

- 巻頭言..... 2
「実学に進むべし」と「瓢箪から駒」 加藤 雅裕
- 奨励賞受賞記念寄稿..... 3
「マイクロポーラスチタノシリケート触媒の
親疎水制御による高機能化」 稲垣 怜史
「特異吸着機能を示す刺激応答性多孔体の創製」
佐藤 弘志
- 会員探訪.....18
・関西大学 環境都市工学部 エネルギー・環境工学科
分離システム工学研究室 (田中俊輔研究室)
・九州大学 大学院総合理工学府／工学部融合基礎工学科
熱エネルギー変換システム学研究室(宮崎隆彦研究室)
- 会告.....20
第 34 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ
2021 年度 吸着基礎セミナー「吸着等温線の解析の実際」
オンライン開催のお知らせ
第 30 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.....24
- 維持会員一覧.....31

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

「実学に進むべし」と「瓢箪から駒」

徳島大学社会産業理工学研究部 加藤 雅裕



本年4月より理事を拝命致しました徳島大学の加藤雅裕です。初めて吸着学会で発表したのは大学院在学中の1991年11月浜松で開催された第5回研究発表会でした。それから30年。この間、2006年に奨励賞(三菱化学カルゴン賞)をいただき、2009、2010年度事務局を担当、2010年5月にはFOA10が淡路島で開催され、そのお手伝い(阿波踊り担当)もしました。開催中、会場ホテルの和室で宮原先生と松本先生の間で寝たことが懐かしく思い出されます。2015年11月には徳島で研究発表会を開催することもできました。このように深く関わってきた日本吸着学会に、理事としてさらに貢献できるよう努めてまいりますので、今後ともよろしくお願ひします。

さて、ここでは、私の吸着との関わり、また、吸着分野にとらわれず展開している研究スタイルを紹介させていただきたいと思います。

私の吸着との出会いは、学部3年次に開講されていた荻野義定先生の触媒に関する講義だったと記憶しています。その中でLangmuir吸着理論が紹介されました。私は、高校生の頃、数学に興味があり、理学部数学科への進学を希望していました。しかし、当時、静岡大学の数学の教授であった父は「実学に進むべし」と、工学部への進学を強く薦めました。私は熟慮の末、工学部に進学しましたが、まだ数学への未練がありました。そのような私にとって、いくつかのシンプルな仮定に基づいた吸着式が、実際の吸着等温線をよく表すことは琴線に触れるできごとでした。この講義の印象が強く荻野研究室を希望し、山崎達也先生のご指導の下、ガス吸着に関する研究を始めることになりました。修士課程からは小沢泉太郎先生の研究室に移り、博士号をいただくことができました。徳島大学では、より実学にシフトした研究に専念し、空調機器メーカーや吸着材メーカーとの共同研究では、企業の求める吸着材開発を大学からどのようにアプローチできるかという視点で研究を展開してきました。

また、私は分離工学の中でも吸着や膜分離を専門としていますが、地元の除鉄メーカーの依頼により、粉体の付着を抑制する技術に関する共同研究を2006年

から実施しています。この技術は特許となり、多くの粉体メーカーがその効果に注目しています。さらにその応用展開の一つとして、熱交換器への適用を検討することになりました。この伝熱に関する検討は、これまでの私の実験手法と大きく異なっていましたので、かなり苦労しました。しかし、プレート式熱交換器を想定した試験により、大幅な伝熱促進が図れることを見出しました。その後、複数の伝熱促進技術を組み合わせたプロジェクトに共同申請する機会があり、この3月NEDOの先導研究プログラムに採択されました。まさに「瓢箪から駒」。専門外の依頼でも、企業の研究者と共に悩み研究を進めることで、自分自身も成長し、世の中に貢献できるという自信になりました。さらに、NEDOへの応募に際し、異分野の研究者との交流の場が生まれ、自分の見出した現象の新たな価値を発見することができ、新しいネットワークの構築にもつながっています。

吸着学会には多くの維持会員の方々が所属されており、時代の求めに応じ幾多の難問に日々取り組まれていることと思います。確かに「吸着」をキーワードに集った学会ではありますが、吸着の枠にとらわれず、企業の方が抱える課題について積極的に議論し、解決する、機動的な学術団体をめざすべきと考えます。この巻頭言が吸着学会の方向性を考える一助となれば幸いです。

氏名 加藤 雅裕

所属 徳島大学大学院社会産業理工学研究部 教授

略歴 1995年3月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了(博士(工学))

1995年5月 徳島大学工学部助手、2000年10月講師

2001年8月～翌年7月 文部科学省在外研究員・米国ウースター工科大学

2006年4月 徳島大学大学院ソリオテクノサイエンス研究部助教授、翌年准教授

2020年10月 現職

奨励賞受賞記念寄稿

マイクロポーラスチタノシリケート触媒の親疎水制御による高機能化

Improvement of the catalytic properties of microporous titanosilicates via control of their hydrophobic and hydrophilic nature

横浜国立大学大学院工学研究院
Faculty of Engineering,
Yokohama National University

稲垣 怜史
Satoshi Inagaki

1. はじめに

多孔質材料はその細孔に由来して非常に広い比表面積をもつとともに、細孔による分子ふるい能を発現するため、吸着材のみならず、触媒、触媒担体としても活躍の場を広げている。その中でゼオライトは、結晶構造に由来する剛直かつ均一なマイクロ孔をもつことが特長である。この40年間、新規骨格からなるゼオライトの合成の研究が精力的に進められており、骨格構造のバリエーションは2021年5月現在、253種類に及んでいる¹⁾。これらの骨格構造それぞれに対して Framework Type Code (FTC) が International Zeolite Association (IZA) により与えられている¹⁾。例えば、本稿で登場する MCM-68 ゼオライト、YNU-2ゼオライトの FTC はどちらも MSE である。

ゼオライトはシリケート骨格を母体とし、その骨格 Si の一部を Al に置換した構造をもつ。そのため、イオン交換剤、固体酸触媒 (Brønsted 酸点をもつ) として利用されている。さらに骨格中の Al を Ti、Sn などの元素を同型置換したナノ多孔体もあり、これらは過酸化水素 (H_2O_2) を酸化剤とする部分酸化反応の触媒として利用されている。

この部分酸化反応は、Green Sustainable Chemistry (GSC) の理念を実現する化学反応プロセスの1つである²⁻⁷⁾。その理由として H_2O_2 は活性酸素の含有率が 47 wt% と非常に高いこと、また酸化反応の副生物が H_2O のみであることが挙げられる。しかし、メタクロロ過安息香酸、過酢酸などの有機過酸や塩素酸ナトリウム ($NaClO_3$) に比べると H_2O_2 の酸化力は低く、単

独では酸化反応を進めることができないので、触媒としてチタノシリケートが必要となる。

H_2O_2 によるフェノールの部分酸化 (厳密には酸化を経て芳香環にヒドロキシ基を導入する反応; hydroxylation) に注目すると、1970年代に Eni S.p.A. (イタリア) が開発したチタノシリケート TS-1 (MFI トポロジー)⁸⁾がこの反応に非常に高い活性を示すことが知られている。

著者の研究グループでは、TS-1に代わるチタノシリケート触媒の開発に取り組み、[Al]-MCM-68のAlをTiに同型置換した[Ti]-MCM-68がフェノールの酸化においてTS-1を凌駕する活性と高いハイドロキノン選択性(パラ選択性)を示すことを見出した⁹⁻¹²⁾。またMCM-68と同一のトポロジーからなる純シリカゼオライトの合成にも成功し、これをYNU-2 (YNUはYokohama National Universityの略)と名付けた¹³⁻¹⁴⁾。さらにポスト処理によって調製した[Ti]-YNU-2は、フェノールの酸化において[Ti]-MCM-68を超える触媒性能を示すことが明らかとなった¹⁵⁾。

本稿では、これらのチタノシリケート触媒のマイクロ孔内の親疎水性を制御することで酸化反応を促進できることを見出した研究成果を紹介する。

2. MSE型ゼオライトの特徴

MSE骨格からなるゼオライトには、酸素12員環チャンネル([001]方向、0.64–0.68 nm)が一次元方向にあり、このチャンネルに直交するように酸素10員環 window ([100]方向、0.52–0.58 nm; [110]方向、0.52 nm)が位置しており、その奥に supercage が存在する (Fig. 1a)。MSE構造 (tetragonal, $P4_2/mnm$) には、結晶学的に非等価な8つの tetrahedral site (Tサイト)がある (Fig. 1b)¹⁶⁾。その中でT6、T7の2つは酸素12員環チャンネルに面していない。

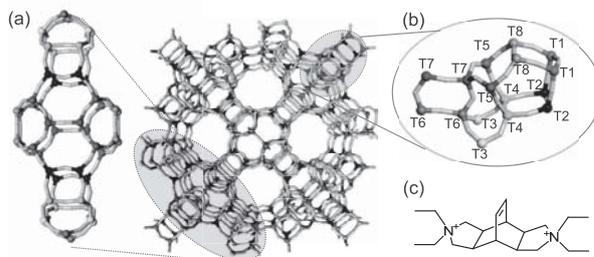
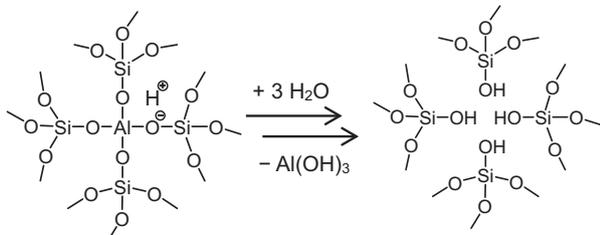


Fig. 1 Illustration of (a) a supercage within an MSE framework with (b) 8 kinds of tetrahedral sites. (c) TEBOP²⁺.

[Al]-MCM-68 は *N,N,N',N'*-tetraethylbicyclo[2.2.2]oct-7-ene-2,3:5,6-dipyrrolidinium (TEBOP²⁺, Fig. 1c)

の iodide 体を構造規定剤 (structure-directing agent; SDA) として水熱合成により得ることができる¹⁷⁾。ただしこの方法で得られる[Al]-MCM-68 の骨格組成は Si/Al = 9 – 10 に限られる。そこで硝酸などを用いて脱 Al 処理を施すことで、その結晶性を損なうことなく、任意の Si/Al 組成の MCM-68 を調製可能である^{18–23)}。

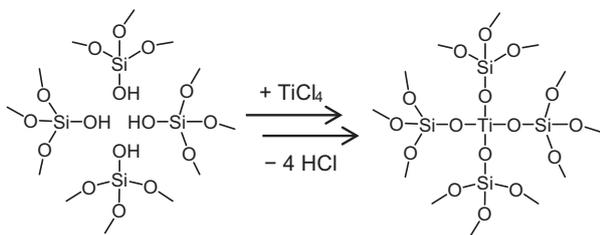


Scheme 1 Formation of a site defect during dealumination from the zeolite framework.

例えば、Si/Al > 1000 まで高度に脱 Al 処理した MCM-68 では、Scheme 1 に示す化学反応式からわかる通り、Al が抜けると site defect となり、そこには 4 つのシラノール (≡Si–OH) が生じる。これらのシラノールは結晶構造に規定されており、脱水縮合してシロキサン結合 (≡Si–O–Si≡) を生じることができない配置となっている。

3. MSE 構造をもつチタノシリケートの調製

高度に脱 Al した MCM-68 に対して、四塩化チタン (TiCl₄) をアルゴンに同伴させて処理すると、site defect に Ti が導入された[Ti]-MCM-68 を調製することができる (Scheme 2)^{9–11)}。なおごく最近、四塩化チタン酸加水分解物 (「塩化チタン (IV) 溶液」として市販されている) を用いる室温での液相処理でも [Ti]-MCM-68 を調製可能であることを見出している¹²⁾。



Scheme 2 Insertion of tetrahedral Ti species into the zeolite framework.

一方、純シリカゼオライト[Si]-YNU-2 は水熱合成では得ることはできず、dry-gel conversion (DGC) 法によって得られるゼオライト前駆体、[Si]-YNU-2P (P は precursor を意味する) をスチーミング、焼成を順次、施すことで調製できる^{13–14)}。この合成に用いる SDA は TEOP²⁺(OH⁻)₂ である。

[Si]-YNU-2P のマイクロ孔に包接されている SDA を除去するために 450°C で焼成すると、結晶性の大幅な低下が見られた。高分解能粉末 X 線回折データに基づく精密構造解析¹⁴⁾によると、[Si]-YNU-2P では MSE ユニットセル内の 8 種類の T サイト (Fig. 1b) のうち T6, T7 サイトの充足率 (0 < g < 1) がいずれも 0.40 と特に低く、T1, T3 でそれぞれ 0.84, 0.90、それら以外 (T2, T4, T5, T8) では 1.0 であった。すなわち、ユニットセル (T サイト総数 112) あたり約 13 個の欠陥があると見積もられる。すなわち、[Si]-YNU-2P の骨格構造が焼成により崩壊するのはこの欠陥の多さに起因する。

さて[Si]-YNU-2P に対して 250°C でスチーミング処理を施すと、450°C での焼成を経ても高い結晶性を保持することができ、純シリカゼオライト[Si]-YNU-2 を得ることができた。スチーミング処理後の試料では、前述した欠陥には Si が挿入されていることが高分解能粉末 X 線回折データに基づく精密構造解析および ²⁹Si 核の固体高分解能核磁気共鳴 (²⁹Si MAS NMR) より明らかとなった¹⁴⁾。すなわち、骨格 Si の migration が起こり、結晶構造が安定化していると言える。なお、Y 型ゼオライト (FAU トポロジー) を脱 Al して Ultra-Stable Y (USY) を調製する過程でもスチーミング処理時に Si 種の migration が起こり、結晶構造の安定化に寄与していることが古くから知られている²⁴⁾。

[Si]-YNU-2P では酸素 12 員環チャンネルに面していない T サイト (T6, T7) の充足率が低い。したがってスチーミング処理時には、充足率の高い T サイト (T1, T2, T3, T4, T5, T8) に位置する Si がシロキサン結合の加水分解を受けた後に、T6, T7 の site defect を埋めるように移動すると考えられる。言い換えると、site defect が酸素 12 員環チャンネルに面する T サイトに移動してくると見ることができる。

[Si]-YNU-2 に 500°C での TiCl₄ 処理を施し、この site defect の一部に Ti を導入することで、[Ti]-YNU-2 を得ることができる¹⁵⁾。このようにして調製した[Ti]-YNU-2 では、骨格 Ti が酸素 12 員環チャンネルに面する T サイトに位置している可能性が高い。

4. [Ti]-MCM-68 を触媒とするフェノールの酸化

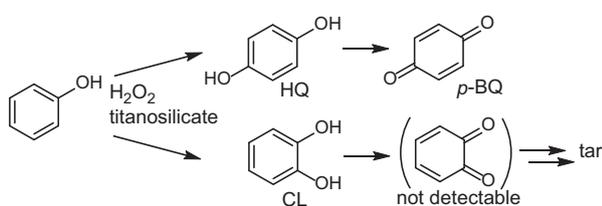
調製直後の[Ti]-MCM-68 をフェノールの酸化の触媒として用いると、生成物の全収率は 17.1% となり (Table 1, run 2)、TS-1 (8.4%) よりも高い値であった (Table 1, run 1)。このチタノシリケートを空気

Table 1 Oxidation of phenol with H₂O₂ over titanasilicate catalysts^a

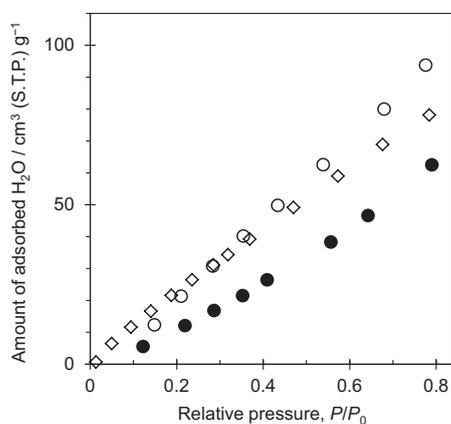
Run	Catalyst	Ti content ^b (mmol g ⁻¹)	TON ^c	Yield ^d (%)				<i>p</i> -Selectivity ^e (%)
				Total	HQ	CL	<i>p</i> -BQ	
1	TS-1	0.36	50	8.4	4.7	3.7	0.0	56
2	[Ti]-MCM-68	0.25	150	17.1	11.1	5.5	0.5	58
3	[Ti]-MCM-68_cal	0.25	272	32.3	22.2	8.3	1.8	74
4	[Ti]-YNU-2	0.18	923	74.3	58.4	6.1	9.8	92

a. Reaction conditions: catalyst, 20 mg; phenol, 21.25 mmol; H₂O₂, 4.25 mmol; temperature, 100°C; time, 10 min. *b.* Determined by ICP analysis. *c.* Turnover number = (moles of [hydroquinone (HQ) + catechol (CL) + *p*-benzoquinone (*p*-BQ)]) per mole of Ti site). *d.* Product yields based on added H₂O₂ after exhaustive acetylation of the products with excess (CH₃CO)₂O·K₂CO₃, the derivatized products were analyzed by GC (0.25 mm × 30 m × 1.00 μm DB-1 column; internal standard, anisole; detector, FID). *e.* Selectivity to *para*-isomers = (moles of [HQ + *p*-BQ]) per moles of [HQ + CL + *p*-BQ]).

雰囲気下、650°C で加熱処理して[Ti]-MCM-68_cal を得た。これを触媒としてフェノールの酸化反応を実施すると、さらにも高い生成物の収率 (32.3%) を得ることができた (Table 1, run 3)。

Scheme 3 The oxidation of phenol with H₂O₂.

ここで[Ti]-MCM-68、[Ti]-MCM-68_cal、TS-1 の水蒸気吸着等温線 (25°C) を Fig. 2 に示す。調製直後の[Ti]-MCM-68 は TS-1 よりも親水的であるが、650°C の加熱処理を経ることさらに疎水的になったことがわかる。調製直後のチタノシリケートにはシラノールが残存しており、加熱処理によって脱水縮合可能な位置関係にあるシラノール同士が反応することでシロキサン結合を生じるので、疎水性が高まったものと考えられる。このように結晶構造の変化を伴わずに脱水縮合可能なシラノール対は、前述の site defect と区別

Fig. 2 H₂O adsorption isotherms (25°C) of (◇) TS-1, (○) [Ti]-MCM-68 and (●) [Ti]-MCM-68_cal.

して、connectivity defect と呼ぶ。

粉末 X 線回折 (XRD)、拡散反射紫外可視吸光分析 (DR/UV-vis)、赤外分光分析 (IR) など加熱処理前後の触媒の物性の変化を調べたところでは差異が見られなかったことを踏まえて、フェノールの酸化での活性の向上の要因は触媒粒子の疎水化であると結論した⁹⁻¹²⁾。

この触媒反応系にはフェノール、H₂O、H₂O₂ が含まれている。チタノシリケート触媒の粒子が親水的である場合、H₂O や H₂O₂ が Ti 活性点に近づきやすく、疎水性が高いフェノールは相対的に近づきにくい。そのため、Ti 活性点で H₂O₂ が活性化されるもののフェノールの酸化が進行せず、ひいては H₂O₂ の自己分解が優先して起こることになってしまう。一方、触媒粒子が疎水化されると、H₂O₂ とフェノールの活性点への近づきやすさが同程度になるので、Ti サイトで活性化された H₂O₂ がフェノールと反応して二価フェノールを生じうる。このようにチタノシリケートでは、マイクロ孔表面にシロキサン結合をできる限り多く存在させることで、疎水的な反応場を構築することが触媒活性の向上に欠かせないことが明らかとなった。

5. [Ti]-YNU-2 を触媒とするフェノールの酸化

[Ti]-YNU-2 は、[Ti]-MCM-68 に比べてフェノールの酸化に対する触媒活性が飛躍的に高い (Table 1, runs 3 and 4 参照)。この[Ti]-YNU-2 は[Ti]-MCM-68 よりも親水的であるので、前項で述べた[Ti]-MCM-68 での疎水化による触媒活性の向上とは別の要因を考える必要がある。

H₂O₂ の活性化には、ゼオライト骨格の四面体サイトに位置する Ti 種が寄与する。TS-1 や[Ti]-MCM-68 では、Ti(OSi)₄ という四配位の closed site のみが存在しており、反応中に系内に含まれる H₂O によって

加水分解を受けて四配位の open site、(HO)Ti(OSi)₃が生じ、この Ti に H₂O₂ が配位することで活性化される。一方、[Ti]-YNU-2 には減圧加熱処理によって吸着していた H₂O を除去しても、この open site が存在していることを DR/UV-vis 測定から見出した¹⁵⁾。すなわち[Ti]-YNU-2 では、反応系に供する前から H₂O₂ を活性化できる Ti 種が多数存在しているため、本質的に高い turnover number (TON) を示すものと考えられる。

このような open site は、[Si]-YNU-2P のスチーミング時に起こる Si migration によって site defect が隣り合って生じた場合に、その後の TiCl₄ 処理でその片方に Ti が導入され、もう片方がそのまま残ることで形成されるものと考えられる。これらのことから、[Si]-YNU-2 では酸素 12 員環チャンネルと酸素 10 員環 window の intersection に site defect が集まっており、そのためにマイクロ孔がわずかに広がっている可能性があること、また intersection が局所的に親水的になっている可能性があることが示唆された。これを検証するために、窒素吸着等温線と水蒸気吸着等温線を詳細に検討することとした。

6. MCM-68 と YNU-2 のマイクロ孔構造の対比

まず、[Ti]-MCM-68 と [Ti]-YNU-2 の窒素吸着等温線 (-196°C) を測定して解析した (Fig. 3)。[Ti]-MCM-68 では典型的な I(a)型の等温線が得られたのに対して、[Ti]-YNU-2 は I(b)型に帰属可能な等温線を与えた。2015 年の IUPAC の勧告でのナノ細孔の定義では、マイクロ孔 (孔径 < 2.0 nm) は, ultramicropore (孔径 < 0.7 nm) と supermicropore (孔径 0.7–2.0 nm) に区分されており²⁵⁾、また吸着等温線の分類のうち、I 型が I(a)型 (孔径 < 1.0 nm) と I(b)型 (孔径 1.0–2.5 nm) に細分されている²⁵⁾。ここでそれぞれの等温線の横軸 (相対圧、 P/P_0) を対数で表すと (Fig. 4)、[Ti]-MCM-68 では P/P_0 が 10^{-6} から 10^{-5} の狭い範囲で等温線の立ち上がりが見られた。一方 [Ti]-YNU-2 では、等温線が立ち上がる P/P_0 は 10^{-6} 付近で [Ti]-MCM-68 と同等であるものの、吸着量の増加は緩やかであり、 10^{-4} を超えても吸着量の増加が見られた。これらの等温線形状の違いは、[Ti]-MCM-68 では結晶構造に規定された均一な大きさのマイクロ孔のみを有するのに対して、[Ti]-YNU-2 では MSE 構造由来の酸素 12 員環チャンネル (0.64–0.68 nm)¹⁾ よりもわずかに広がったナノ細孔、すなわち supermicropore の存在を示唆

しており、前述の推測を裏付けるものである。

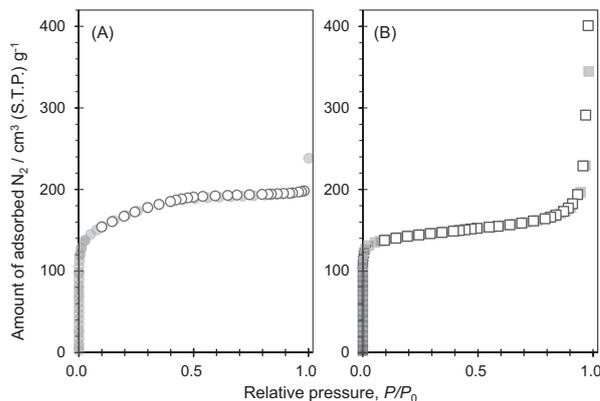


Fig. 3 N₂ adsorption-desorption isotherms (-196°C) of (A) [Ti]-YNU-2 and (B) [Ti]-MCM-68. Filled symbol, adsorption; unfilled symbol, desorption.

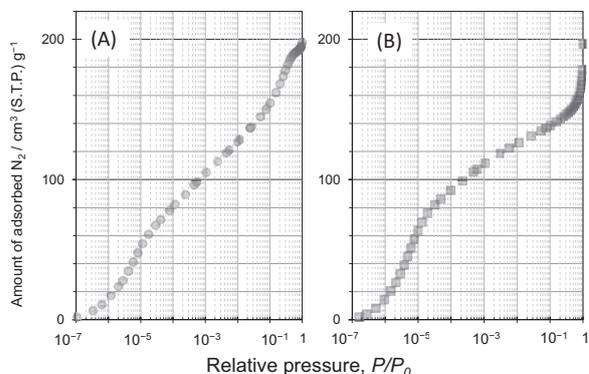


Fig. 4 N₂ adsorption isotherms (-196°C) representing the relative pressure in semi-logarithmic scale. (A) [Ti]-YNU-2 and (B) [Ti]-MCM-68.

得られた吸着等温線を t -plot 法で解析したところ (Fig. 5)、[Ti]-MCM-68 のマイクロ孔容積は $0.202 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ と求められた。ここで吸着質を剛球とみなし、その Connolly radius を変化させて MSE 構造のマイクロ孔容積をシミュレーション (骨格の酸素原子径を 0.135 nm と仮定) により推定すると $0.24\text{--}0.25 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ であるので、先の値は妥当であると言える。一方、[Ti]-YNU-2 のマイクロ孔容積は $0.292 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ と見積もられた。 t -plot 曲線を比較すると、[Ti]-MCM-68 では $t=0.4$ までで吸着量の急激な増加が終わるのに対して、[Ti]-YNU-2 では $t=0.4$ を超えて $t=0.6$ まで吸着量の増加が続く。この振る舞いからも [Ti]-YNU-2 には ultramicropore のみならず、supermicropore が存在していると考えられる。

次に、[Ti]-YNU-2 の特異な水蒸気吸着特性を述べていく。[Ti]-MCM-68 と [Ti]-YNU-2 の水蒸気吸脱着等温線 (25°C) を Fig. 6 に示す。いずれの等温線でも $P/P_0=0.1$ 付近で脱着枝が吸着枝に届かずに閉じてい

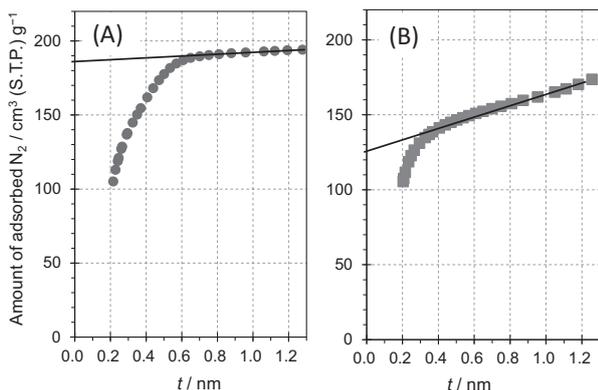


Fig. 5 t -Plot curves of (A) [Ti]-YNU-2 and (B) [Ti]-MCM-68.

ないのは、25°Cでの測定環境で吸着質であるH₂Oによりシロキサン結合の加水分解が起こり、connectivity defectに起因する親水的な表面が生じてしまうためである。なお、このconnectivity defectは減圧下 (<2 Pa)、400°C、12時間の処理を経ることで全て脱水縮合してシロキサン結合となることを確かめている。[Ti]-MCM-68の等温線はⅢ型であるが、[Ti]-YNU-2のそれはⅤ型である。後者では特に $P/P_0=0.3-0.6$ 付近での吸着量の増加とヒステリシスが特徴的である。

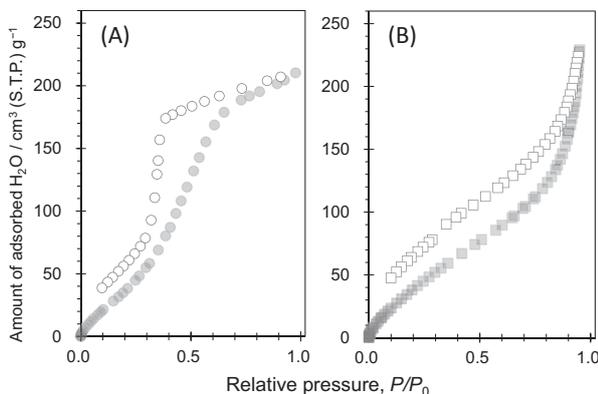


Fig. 6 H₂O adsorption-desorption isotherms (25°C) of (A) [Ti]-YNU-2 and (B) [Ti]-MCM-68. Filled symbol, adsorption; unfilled symbol, desorption.

V型の等温線は、MCM-41などの規則性メソポーラスシリカや疎水性多孔質炭素への水蒸気吸着でよく観察される。この等温線を与えるメカニズムは前者ではメソ孔への水蒸気の毛管凝縮によるものであり、後者ではH₂O同士がクラスターを形成してから細孔内充填が起こることに起因する²⁶⁾。マイクロ孔表面に官能基が多数あるような多孔質炭素ではそのマイクロ孔内に局所的な親水場をもつため、その水蒸気吸着等温線がV型となることが知られている²⁷⁻³²⁾。これらの知見に基づくと、[Ti]-YNU-2でもマイクロ孔内に局所的な親水場が形成されていると考えられる。その親水

性の起源は、Si種のmigrationにより酸素12員環チャンネルと酸素10員環windowのintersectionに集合したsite defectのシラノールである。

ここまでの考察をまとめると、[Si]-YNU-2Pへのスチーミング処理時に起こるSi migrationはsite defectの集合による supermicropore の形成を引き起こし、なおかつその supermicropore は必然的に局所的な親水場となりうる (Fig. 7A)。一方[Ti]-MCM-68では、Si migrationに伴うsite defectの移動を積極的に起こす処理を経っていないので、局所的な親水場は形成されず、微量のシラノールはマイクロ孔内にランダムに配置しているものと考えられる (Fig. 7B)。

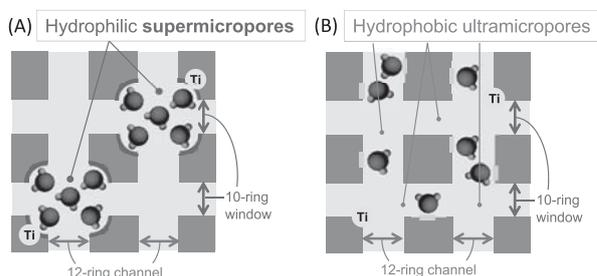


Fig. 7 Schematic illustration of (A) the localized hydrophilic surface within the supermicropores of [Ti]-YNU-2 and (B) the hydrophobic ultramicropores of [Ti]-MCM-68.

7. [Ti]-YNU-2での高いパラ選択性の発現の要因

ゼオライトのマイクロ孔によるパラ選択性は基本的には細孔の立体規制により発現する。[Ti]-MCM-68では酸素12員環チャンネルがパラ体であるハイドロキノンの生成には有利であるが、オルト体であるカテコールが生じるにはわずかにマイクロ孔空間が狭いので、結果として高いパラ選択性が発現すると考えられる。しかし[Ti]-YNU-2には、[Ti]-MCM-68にはない、より広い supermicropore が存在しているので、前述の説明だけで非常に高いパラ選択性の発現を理由づけることは難しい。そこで次のような仮説を提案する(詳細はFig. 8を参照のこと)^{15,33)}。

簡単のために、スチーミング処理後の[Si]-YNU-2では、1つのユニットセル内で複数のT3サイトにのみsite defectが生じるものとする。MSEのユニットセルでは2つのT3サイトは互いに隣り合っているので、連続したsite defectが生じる。そのうちの1つのT3のみにTiが挿入されれば、四配位Tiのopen site、(HO)Ti(OSi)₃となる。このようなTiサイトは骨格から外れることなく配位数や立体構造の変化(tetrahedral Tiからoctahedral Tiへの変化)が容易になるとともに、H₂O₂やフェノールが接近するスペー

スも確保できる。話が逸れるがこの活性点構造が[Ti]-YNU-2 で非常に高い酸化活性をもたらす要因であると考えられる^{15, 33, 34)}。

さてパラ選択性に話を戻すと、MSE のユニットセルで Ti が挿入された T3 サイトから見て、酸素 12 員環チャンネルを挟んで向かい側にも互いに隣接する T3 サイトが 1 組、存在する。ここでの仮説ではこの T3 サイトもまた site defect になっているものとする。この site defect のシラノールが水素結合を介してフェノール分子を捕捉すると、弱い相互作用でフェノールの向きと位置を制限する。分子模型を組むとわかりやすいのであるが³³⁾、このように捕捉されたフェノール水酸基のパラ位が向かい側の T3 サイトに生じている Ti-OOH 種に特に接近するため、パラ置換の反応速度がとりわけ増大する。これが[Ti]-YNU-2 で非常に高いパラ選択性が発現する要因である。すなわち、シラノールが局所的に密集しているマイクロ孔空間こそ、高い活性と選択性を実現する反応場となると主張できる。

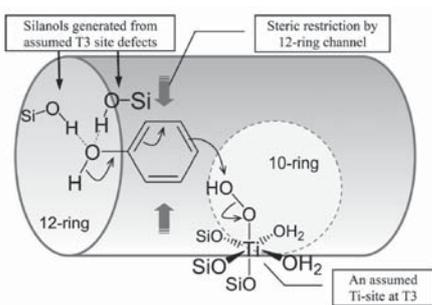


Fig. 8 Schematic illustration showing possible interactions between a phenol molecule and an active-state framework of Ti-YNU-2 including a Ti-OOH site and other site defects. Reprinted with permission from ref. 15. Copyright (2014) American Chemical Society.

8. おわりに

本稿では、マイクロポーラスチタノシリケートの親疎水性の制御による触媒性能の向上についての研究成果を紹介してきた。[Ti]-MCM-68 ではその調製過程で生じる connectivity defect を 650°C の加熱処理によって脱水縮合してシロキサン結合とし、疎水性を高めることで、フェノールの酸化での高い触媒活性を実現できた。一方、[Ti]-YNU-2 はマイクロ孔内に局所的な親水場を持つにも関わらず、[Ti]-MCM-68 を凌駕する触媒活性を示した。これはスチーミング処理時に起こる Si migration によって、親水的な supermicropore が生じるが、その親水性の起源となる site defect の密集こそが、四配位 Ti の open site を形成するために

必須であると結論づけた。本研究はゼオライト触媒の性能向上をマイクロ孔空間のナノスケールレベルでの構造制御により達成しうることを示す好例である。

9. 謝辞

本研究は窪田好浩教授（横浜国大）との共同研究の成果である。ゼオライト合成と触媒反応に関しては金田みどり氏（横浜国大、現太平洋セメント（株））、佐々木麻希子氏（横浜国大、現電気化学工業（株））、佐藤裕哉氏（横浜国大、現三菱ガス化学（株））、小山啓人氏（横浜国大、現出光興産（株））、構造解析に関しては、池田拓史博士（産総研）、その他多くの方々のご協力を賜った。水蒸気吸着等温線の解釈について、遠藤明博士（産総研）、飯山拓教授（信州大）、堀河俊英准教授（徳島大）に多大なるご支援を頂いた。ここに記して感謝の意を表したい。

【参考文献】

- 1) C. Baerlocher, L. B. McCusker and D. H. Olson, Atlas of Zeolite Framework Types, Elsevier, Amsterdam, 6th edn (2007), see also: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- 2) J. H. Clark, *Green Chem.*, **1**, 1 (1999).
- 3) B. Notari, *Adv. Catal.*, **41**, 253 (1996).
- 4) T. Tatsumi, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2**, 76 (1997).
- 5) I. W. C. E. Arends and R. A. Sheldon, *Appl. Catal.*, **212**, 175 (2001).
- 6) P. Ratnasamy, D. Srinivas and H. Knözinger, *Adv. Catal.*, **48**, 1 (2004).
- 7) P. Wu and T. Tatsumi, *Catal. Surv. Asia*, **8**, 137 (2004).
- 8) M. Taramasso, G. Perego and B. Notari, US Patent 4410501 (1983).
- 9) Y. Kubota, Y. Koyama, T. Yamada, S. Inagaki and T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, 6224 (2008).
- 10) S. Inagaki, Y. Tsuboi, M. Sasaki, K. Mamiya, S. Park and Y. Kubota, *Green Chem.*, **18**, 735 (2016).
- 11) Y. Ikehara, Y. Ohno, S. Inagaki and Y. Kubota, *Chem. Lett.*, **46**, 1842 (2017).
- 12) S. Inagaki, R. Ishizuka, Y. Ikehara, S. Odagawa, K. Asanuma, S. Morimoto and Y. Kubota, *RSC Adv.*, **11**, 3681 (2021).
- 13) Y. Koyama, T. Ikeda, T. Tatsumi and Y. Kubota,

Angew. Chem. Int. Ed., **47**, 1042 (2008).

- 14) T. Ikeda, S. Inagaki, T. Hanaoka and Y. Kubota, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 19641 (2010).
- 15) M. Sasaki, Y. Sato, Y. Tsuboi, S. Inagaki and Y. Kubota, *ACS Catal.*, **4**, 2653 (2014).
- 16) D. L. Dorset, S. C. Weston and S. S. Dhingra, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2045 (2006).
- 17) D. C. Calabro, J. C. Cheng, R. A. Crane Jr, C. T. Kresge, S. S. Dhingra, M. A. Steckel, D. L. Stern and S. C. Weston, US Patent, 6049018 (2000).
- 18) S. Inagaki, K. Takechi and Y. Kubota, *Chem. Commun.*, **46**, 2662 (2010).
- 19) Y. Kubota, S. Inagaki and K. Takechi, *Catal. Today*, **226**, 109 (2014).
- 20) Y. Kubota and S. Inagaki, *Top. Catal.*, **58**, 480 (2015).
- 21) S. Park, Y. Watanabe, Y. Nishita, T. Fukuoka, S. Inagaki and Y. Kubota, *J. Catal.*, **319**, 265 (2014).
- 22) S. Park, S. Inagaki and Y. Kubota, *Catal. Today*, **265**, 218 (2016).
- 23) Q. Han, K. Enoeda, S. Inagaki and Y. Kubota, *Chem. Lett.*, **46**, 1434 (2017).
- 24) J. Klinowski, J. M. Thomas, C. A. Fyfe and G. C. Gobbi, *Nature*, **296**, 533 (1982).
- 25) M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **87**, 1051 (2015).
- 26) O. Talu and F. Meunier, *AIChE J.*, **42**, 809 (1996).
- 27) S. S. Barton, M. J. B. Evans and J. A. F. MacDonald, *Carbon*, **29**, 1099 (1991).
- 28) K. Kaneko, Y. Hanzawa, T. Iiyama, T. Kanda and T. Suzuki, *Adsorption*, **5**, 7 (1999).
- 29) T. Horikawa, T. Sekida, J. Hayashi, M. Katoh and D. D. Do, *Carbon*, **49**, 416 (2011).
- 30) T. Horikawa, N. Sakao and D. D. Do, *Carbon*, **56**, 183 (2013).
- 31) 堀河俊英, *Adsorption News*, **27** (4), 11 (2014).
- 32) 堀河俊英, *Adsorption News*, **33** (1), 3 (2019).
- 33) 窪田好浩, 稲垣怜史, *ゼオライト*, **31** (4), 131 (2014).
- 34) S. Inagaki, K. Asanuma and Y. Kubota, *材料表面 Acc. Mater. Surf. Res.*, **6** (1), 28 (2021).



稲垣 怜史

横浜国立大学

大学院工学研究院機能の創生部門
准教授、博士（工学）

- 2003年4月 早稲田大学理工学部 助手（-2005年3月）
- 2004年3月 早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士後期課程 修了
- 2005年4月 東京工業大学資源化学研究所 JST 博士研究員
- 2007年1月 東京工業大学資源化学研究所 助手
- 2007年4月 東京工業大学資源化学研究所 助教
- 2008年1月 横浜国立大学学際プロジェクト研究センター 特任教員（助教）
- 2012年4月より現職
- 2016年10月 JST さきがけ研究員（兼任）：「革新的触媒の科学と創製」（-2019年3月）

奨励賞受賞記念寄稿

特異吸着機能を示す 刺激応答性多孔体の創製

Stimuli-responsive porous materials showing exotic sorption properties

理研創発物性科学研究センター (CEMS)
RIKEN Center for Emergent Matter Science

佐藤 弘志
Hiroshi Sato

1. はじめに

ナノメートルサイズの細孔を無数にもつ多孔性物質は、ガス分子などの小分子を効率よく分離したり、除去したりする機能性物質として古くから私たちの身の回りで活躍している材料である。金属イオンと有機配位子を組み合わせて合成される「多孔性金属錯体 (PCP: Porous Coordination Polymer)」または「金属-有機構造体 (MOF: Metal-Organic Framework)」と呼ばれる多孔性物質の開発においては、配位結合の多様性を活かし、分子レベルで細孔の大きさや形状、化学的性質を様々に設計し合成できるため、加速度的に研究開発が進んでいる。PCP/MOF が他の物質と比較してユニークな点は、結晶性でありながら、環境に応じて柔軟にそれらの構造を変化させる点である¹⁻⁴⁾。PCP/MOF に合理的に構造柔軟性を導入する代表的な手法を図1に示した。「固さ」と「柔らかさ」が協奏的に働くユニークな細孔機能材料の合成と機能、メカニズム解明について筆者らは研究を進めてきた。本稿では、筆者らが幸運にも発見に至った事例をもと

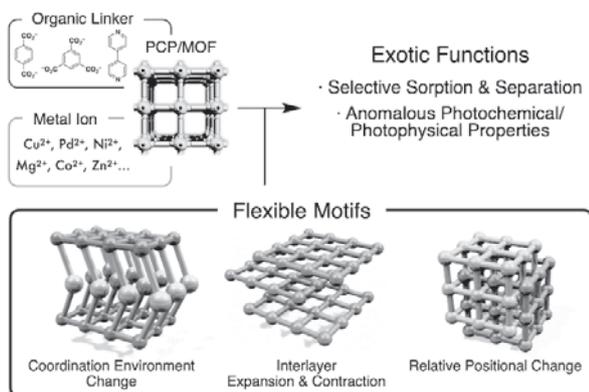


図1 特異吸着を示す多孔体の設計指針

に固くも柔らかい結晶性多孔体が示す特異機能をご紹介したい。

2. 吸着質に応答する多孔体

2.1 一酸化炭素に応答して形を変える細孔⁵⁾

一酸化炭素 (CO) は、私たちの身の回りではCO中毒を引き起こす毒性ガスとして知られている。もしも、排ガスに含まれるCOを分離・精製し、炭素源として有効活用できれば、COおよびCO₂排出の問題を解決するだけでなく、これまで捨てていたものを新たな資源として利用可能となるため、CO分離・精製技術開発は天然資源に乏しい日本において重要な課題と言える。COを混合ガスから分離する場合、空気や排ガスに大量に含まれる窒素 (N₂) とCOをどのように区別するかが重要であるが、両者は性質がとてもよく似ており、可逆的な吸脱着プロセスで大きなエネルギー消費せず分離回収することは、一般的に大変難しい。

私たちはその細孔形状をCOに応答して変化させながら、COのみを内部に取り込み可能な多孔体の開発に成功した。

ここではCOと相互作用する部位として2価銅 (Cu(II)) イオンを構成成分として用いた。有機配位子には5-アジドイソフタル酸 (H₂aip) を選択し、Cu(II) イオンと反応させ、PCPを青緑色単結晶として得た(図2a)。単結晶構造解析の結果から、このPCPの内部には、細孔径の異なる2種類の1次元チャネル (LとS) があり、それらの直径はそれぞれ0.9および0.4 nmであることがわかった(図2b)。特に小さな細孔 (S) の表面にはCu(II) イオンが配列され、COの取り込みに対して効果的に働くことが期待できた。続いて、COに対する吸着特異性を調べる目的で、COとN₂の吸着等温線(図3)測定を行った。その結果、このPCPのCO吸着量は飽和状態で窒素のそれより1.7倍も多く、また特定の圧力に到達した時点で一気にCOを吸着することが示された。さらに、このような吸着現象は、結晶全体の構造変化とリンクして協同的に起こっていることを吸着-粉末X線回折

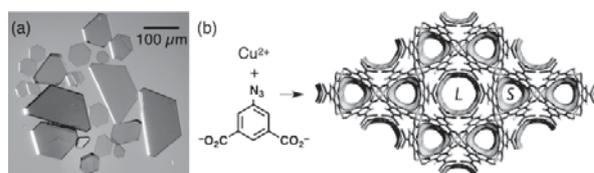


図2 特異なCO吸着を示す多孔体

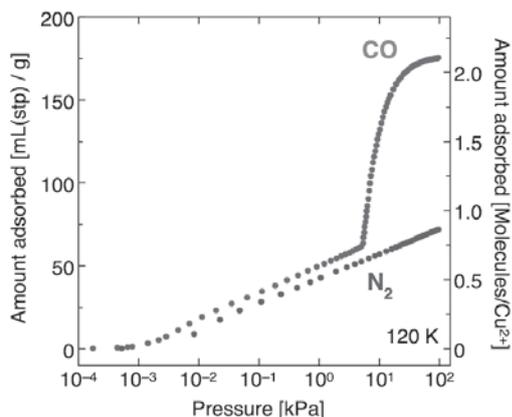


図3 Cu 錯体が示す吸着等温線の例

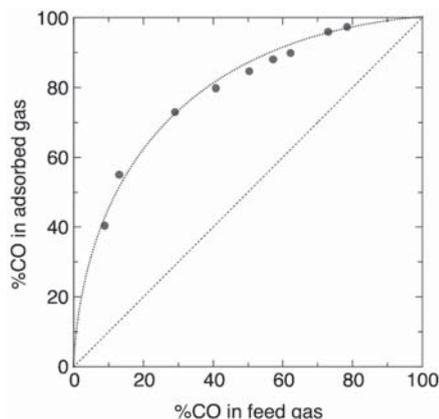


図5 CO分離性能

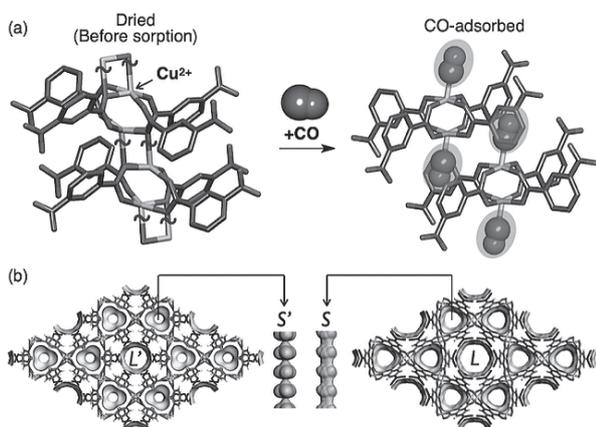


図4 CO吸着前後の(a)配位環境ならびに(b)細孔構造変化

同時測定⁶⁾により確認した。これは、過去に報告された物質では全く見られない現象で、今回のPCPが特殊な機能を有していることを示している。

COを取り込む様子を精密な構造決定によって明らかにし、この新現象の原理を明らかにすることとした。そこで私たちは、大型放射光施設 SPring-8 の超高輝度・分解能の放射光 X 線を用いて CO 雰囲気下での粉末 X 線回折測定を行った。その結果、CO を細孔に取り込む前後の構造解析に成功し、Cu(II) イオンと CO 分子との間の安定な結合形成を世界で初めて結晶構造解析により明らかにした (図 4 a)。またこの PCP が細孔の形を変えることで効率的に CO を取り込んでいることを明らかにした。非常に興味深いことに CO を取り込む前の銅イオンが整列したナノ細孔 S' は極端な蛇腹型構造で、通路が非常に狭い部分があり、実質的に閉じた構造をとっているため、CO 分子を細孔内部に取り込むことができない状態であった (図 4 b)。内部に取り込まれた CO 分子は銅イオンの上に取り込まれるだけでなく、ヘモグロビンのように別の CO 吸着サイト (ナノ細孔の中央部分) にさらに CO を呼び

こみ協同的な吸着現象を引き起こすことがわかった。

続いて、この PCP が CO を効率的に分離・回収できるかを調べる事を目的に、さまざまな比率の N₂ と CO の混合ガス (CO の比率: 10–80%) を PCP に吸着 (捕捉) させたのち吸着させたガス分子を脱着させ、回収したガスの中にどのくらい CO が含まれるかを確認した。その結果、どのような比率の混合ガスであっても、非常に高い効率で CO を回収できることがわかった (図 5)。この結果は、CO の濃度が低い混合ガスを用いても、吸着と回収のステップを複数回繰り返すことで高純度の CO ガスが得られることを示している。

2.2 段階的な層間拡張を示すスリット状細孔⁷⁾

『2次元バルク材料から層数選択的に剥離させることは可能か?』という2次元材料が抱える界面に関する学術的問いに吸着現象を利用する形で取り組んだ。銅イオンとイソフタル酸誘導体から得られる多孔質ナノシートが積層した PCP (kgm^{SMe}) (図 6 a) をある種の有機溶媒に浸漬すると結晶がある方向に一気に膨潤・剥離することを偶然見出した (図 6 b)。浸漬する溶媒や浸漬時間を変え実験を重ねた結果、(1) 層間への溶媒取り込みが層間拡張を誘起すること、(2) 溶媒の種類によって層間拡張のステージを切り替えられ

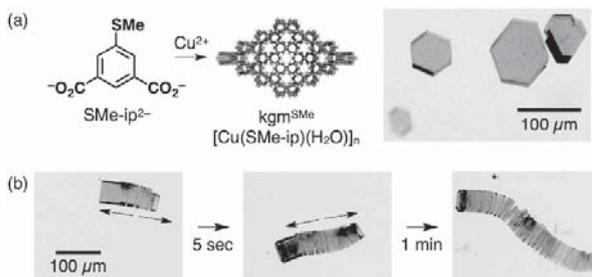


図6 Cu 錯体結晶 kgm^{SMe} が示す膨潤現象

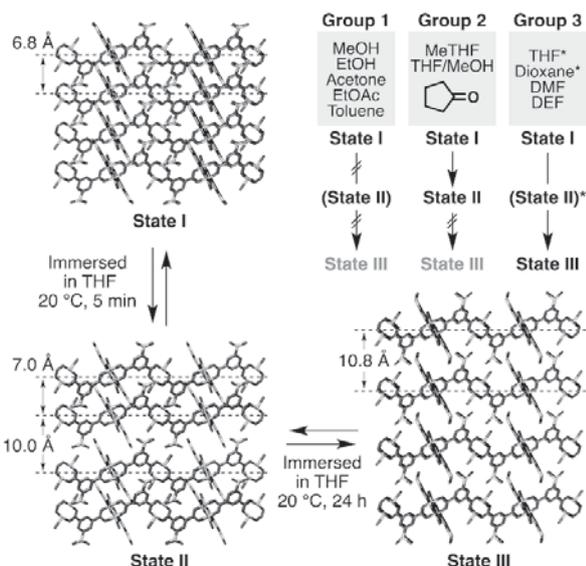


図7 単結晶構造解析により明らかとなったCu錯体結晶 kgm^{SMc} の段階的層間拡張現象

ることを明らかにした。典型的な例として結晶を THF に浸漬させた際の単結晶構造解析結果を図7に示す。これは段階的層間拡張現象を単結晶構造解析によって解明した世界初の例である。さらに興味深い点は、異なる層間拡張ステージにある結晶懸濁液から、層数選択的な多孔性ナノシートが得られる点である。また我々は、巨大な π 平面を有する配位子を用いた構造柔軟性を有するPCPの開発にも成功し、アセチレンや CO_2 などの吸着に際し、多段階の吸着等温線を示すことを見出している⁸⁾。

3. 光に応答する多孔体

一般に多孔性固体の細孔機能は、細孔のサイズ・形状・容量および細孔表面の化学的性質によってあらかじめ決まっており、通常それらを外部から制御することは困難である。一方、筆者のグループは能動的な機能制御を目的とした光応答性細孔の開発に取り組んできた。光応答性細孔の合成戦略はいたってシンプルであり、光反応性を有する有機配位子を用いてPCP/MOF合成を行うというものである。しかしながら、一般的な固相光反応が抱える問題点が光応答性PCPにおいても懸念された。光反応の種類ごとにその懸念点をいかにしてクリアしたかと合わせていくつかの成功例を紹介したい。

3.1. [2+2] 光環化反応の利用⁹⁾

近接した炭素-炭素二重(C=C)結合は紫外光照射によって二量化し、シクロブタン環を与える([2+

2] 光環化反応)。結晶中で進行する[2+2]光環化反応については、トポケミカル則(Schmidt則)として知られる経験則がある^{10,11)}。すなわち、(1)反応する二重結合が平行で、(2)その距離は3.6–4.2 Åの範囲にある必要があり、(3)反応は結晶内の原子や分子の最小の動きを伴って進行する。筆者はCID(Coordination polymer with interdigitated structures)と呼ばれるPCP群^{12–15)}に着目した。CIDは2個の金属イオンがイソフタレートで架橋された特徴的な構造を有しており、それら金属イオン間距離は例えば亜鉛イオン(Zn^{2+})の場合4.1 Å程度である。この距離は先に述べたトポケミカル則の2つ目の条件に合致する。そこで、この金属イオン上にC=C結合を有する分子を配位子として配列させることができれば、効率的な[2+2]光環化反応およびそれに伴う細孔機能変化が期待できると考えた。実際、分子中央部にC=C結合を含む配位子(bpe)を導入したCID合成を行ったところ、C=C結合を3.7 Åの距離に配列させることができた(図8a, b)。得られた単結晶試料に対して紫外光(300–330 nm)照射を行ったところ、期待通り[2+2]光環化反応が効率良く進行し、単結晶-単結晶転移を示し、結晶内でシクロブタン環を形成することが確認された(図8b)。興味深いことに、反応したC=C結合は1次元細孔表面に整列、光照射前後で細孔サイズと形状が変わることで、 CO_2 吸着等温線プロファイルが変化した(図8c)。配位高分子における[2+2]光環化反応については、Vittalらの報告^{16–21)}をはじめとした先駆的な研究があったものの、我々の光反応性PCPは、吸着機能制御に[2+2]光環化反応が有用であることを実証した世界初の例と

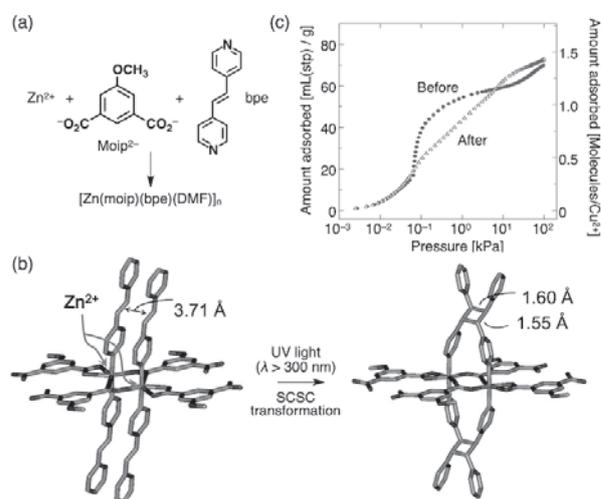


図8 [2+2] 光環化反応を用いた光に応答する多孔体

なった。その後、光反応性ユニットを含む他の PCP についても [2 + 2] 光環化反応により、細孔構造変化ならびに吸着特性制御が可能であることを報告している^{22, 23)}。

3. 2. 光による高活性種生成の利用²⁴⁾

環境への負荷を可能な限り低減させる技術の開発は近年、その重要性を増すばかりである。特に、酸素や一酸化炭素、窒素酸化物 (NO_x) や硫黄酸化物 (SO_x) などのガス分子を効率よく分離・除去する技術は、産業的な側面や環境問題において重要な課題である。その中でも酸化性ガスである酸素や、人体に有毒な一酸化炭素を分離・除去する技術は極めて重要である。そこで PCP/MOF の有機配位子に光で活性化する分子を組み込むことで、通常実現不可能な超高活性な吸着物質を合成するだけでなく、光に応答して酸素や一酸化炭素を捕捉・分解できる、まったく新しい多孔性材料の開発に挑んだ。我々は、ナイトレン²⁵⁾と呼ばれる、極めて反応性が高く電子的に活性な化学種を多孔性材料の細孔表面に導入しようと考えた。しかし、このような極めて反応性の高い化学種を用いて多孔性材料を合成することは、従来のいかなる手法を用いても不可能であった。そこで、ナイトレン前駆体であるアジド基 (N₃) を有する配位子を合成し、ナイトレンをいったん「冬眠状態」にして多孔性材料中の細孔表面へ導入することでこの問題を解決した。保護基としての役割をする窒素分子は紫外光照射によってアジド基から簡便に取り除くことができ、ナイトレンを発生させるため、光照射によって極めて高活性な化学種を自在に細孔表面上へ発生させることが可能となった。Zn²⁺と5-アジドイソフタル酸 (H₂aip) と 4,4'-ビピリジン (bpy) を用いて PCP を合成し、紫外光を照射することで細孔表面にナイトレンを発生させた (図 9 a)。

光照射前のアジド基で覆われた細孔は 1 次元チャンネル状であり、その直径はおよそ 0.5 nm であり、細孔の中には、酸素や一酸化炭素をはじめとするさまざまなガス分子 (窒素、二酸化炭素、アセチレンなど) を吸着できることが明らかとなった。光照射前のアジド基で覆われた細孔表面と吸着した分子との間には、弱い相互作用しか働かず、ガス分子とも反応しないために、分子は自由に入出力できる状態にあった。続いて、酸素または一酸化炭素の中で PCP に光照射を行ったところ、細孔表面に生じたナイトレンとガス分子とが反応・分解し、異なる分子へと変換されることが明らか

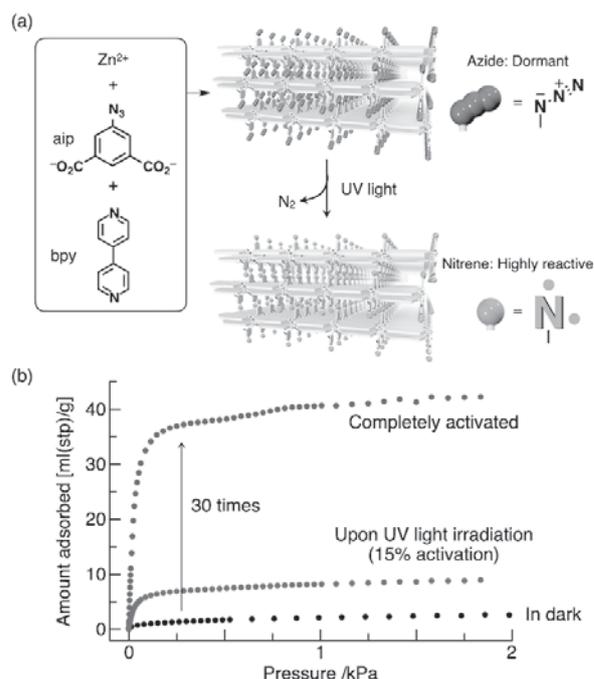


図 9 光活性化可能な多孔体

かとなった。反応生成物の各種スペクトル測定により、酸素分子はニトロ基またはニトロソ基へ、一酸化炭素分子はイソシアナート基へと変換されていることが分かった。これらの結果は、細孔表面に整然と並んだナイトレンは、効率よくガス分子と反応できることを示している。

さらにこの PCP は、光を照射しない状態では可逆的にガス分子を吸着することができ (物理吸着)、温度によってガス分子の吸着・放出を制御可能であるが、本来酸素を吸着できない低温 (77 K) においても、光照射によって細孔表面を活性化することで、吸着現象を発現できることが明らかとなった (図 9 b)。このような光による吸着現象の ON-OFF 制御は前例がなく、新たな材料開発に指針を与える重要な結果であった。

3. 3. cis-trans 異性化反応の利用²⁶⁾

光化学反応を用いた材料開発において最もポピュラーなユニットの一つであるアゾベンゼンユニットの可逆な cis-trans 異性化機構を PCP に導入する (図 10 a) ことで前述した 2 つの不可逆系とは異なる細孔機能の光制御を試みた。アゾベンゼンユニットの cis-trans 異性化を起こすのに十分な空間を有する細孔構築を目的とし、配位子ならびに金属イオン^{27, 28)}の選定を行った。配位子のみの場合、DMSO 溶液中では紫外光照射 (365 ± 10 nm) 下での光定常状態において

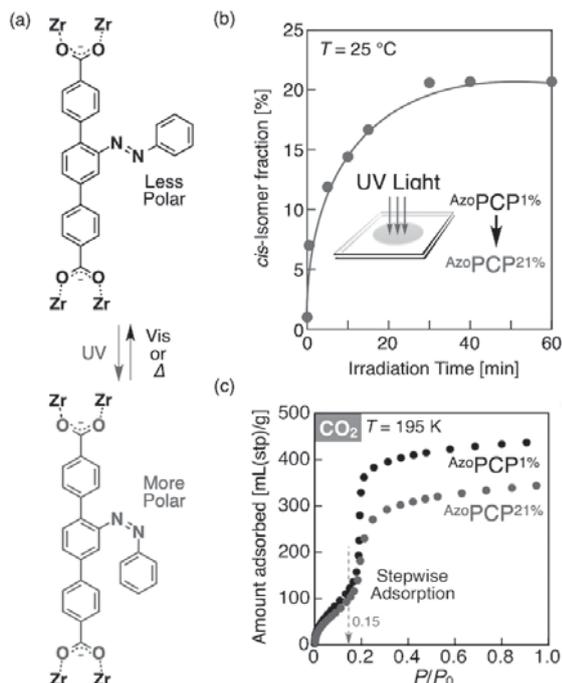


図 10 アゾベンゼン型の光に反応する多孔体

70% が *cis* 体となることが確認できた。PCP 結晶中では同様の紫外光照射 ($365 \pm 10\text{ nm}$) 下での光定常状態では 20% が *cis* 体となる (図 10 b)。二酸化炭素吸着等温線測定の結果は、紫外光照射した MOF は照射前の試料と比べて飽和吸着量が約 25% 減少した (図 10 c)。興味深いことに吸着速度測定を行ったところ、光照射後には吸着速度が遅くなることが明らかとなった。また、実際に細孔内部の化学的環境が光照射によって変化しているかについて、極性の異なる環境に置かれた際に紫外可視吸収スペクトルを変化させることが知られている色素分子²⁹⁾を細孔内部に導入し、光照射による効果を確認した。光異性化率と吸着挙動変化に関する定量的な解析は今後さらに重要性を増すものと考えている。また、今回選定したジルコニウム-カルボキシレート錯体からなる PCP/MOF は水中でも安定なもの³⁰⁾が多く、今後水吸着に対する光照射の影響などにも興味もたれる。

3. 4. 定量的かつ可逆的な結晶相光反応³¹⁾

先述したアゾベンゼン系配位子による結晶性多孔体への可逆的な光応答性の付与は一定の成果を収めたが、光定常状態における異性化効率や *cis* 体の熱安定性に課題が残った。そこで注目したのがジアリールエテン誘導体である。ジアリールエテン誘導体は、異なる波長の光照射 (一般に紫外光と可視光) により閉環ならびに開環反応を起こし可逆的にその構造を変化させる

ことが可能であり、閉環体・開環体ともに熱的な安定性が高いことが知られている³²⁾。このような特性から様々な刺激応答性材料の構成成分として利用されてきた³³⁾。

さてこの研究は、ジアリールエテン誘導体を多孔性フレームワークに組み込みさえすれば、光照射によって細孔機能可変な多孔性結晶が得られるだろう、というシンプルなアイデアからスタートしたが、実はそれほど甘くはなかった。配位部位としてピリジル基を二つ有する配位子 (L_0)^{34,35)}を用いた錯体合成において最初に得た PCP/MOF は、光反応効率が低調であり、吸着挙動への明確な影響も認められなかった。その理由を探るため、単結晶ならびに粉末 X 線回折測定を行ったところ、得られた結晶は「固い」結晶であり、光照射やゲスト分子の出入りに対しての構造応答性に乏しいことが明らかとなった。「固い」結晶中では L_0 同士が密に充填されたパッキング構造をとっており、光環化反応に必要とされる局所的な構造変化を許容しないことが低い反応率につながっていると我々は考えた。そこで PCP に「知恵の輪」状の構造³⁶⁻⁴¹⁾を導入し、固体中での光環化反応に必要とされる局所および全体的構造変化を許容する機構を取り入れることを着想した。亜鉛イオン (Zn^{2+}) と、2 種類の有機配位子 (ジアリールエテン誘導体 L_0 および 1,4-ベンゼンジカルボン酸 (H_2bdc)) とを反応させ、目的の PCP を合成した (図 11)。単結晶 X 線構造解析からこの PCP は目論見通り、金属イオンと有機配位子からなるジャングルジム状の「知恵の輪」構造をとっている (図 11: 黒色と灰色のフレームワークが絡み合っている) ことを確認できた。この PCP に紫外光を照射したところ、期待通りほぼ定量的 ($>95\%$) に光環化反応が進行し、紫外光照射後の PCP についても結晶構造解析が可能であった (図 12 a)。構造解析の結果、(1) 閉環したジアリールエテンユニットや (2) 亜鉛

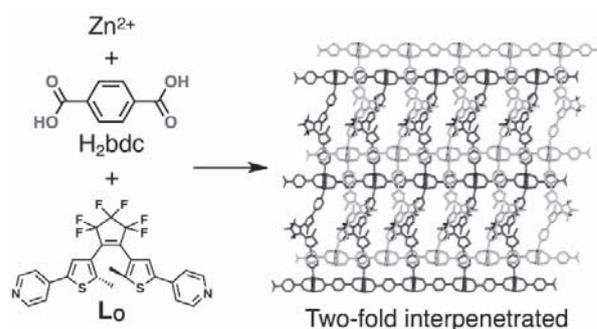


図 11 「知恵の輪」構造をもつ光に反応する多孔体

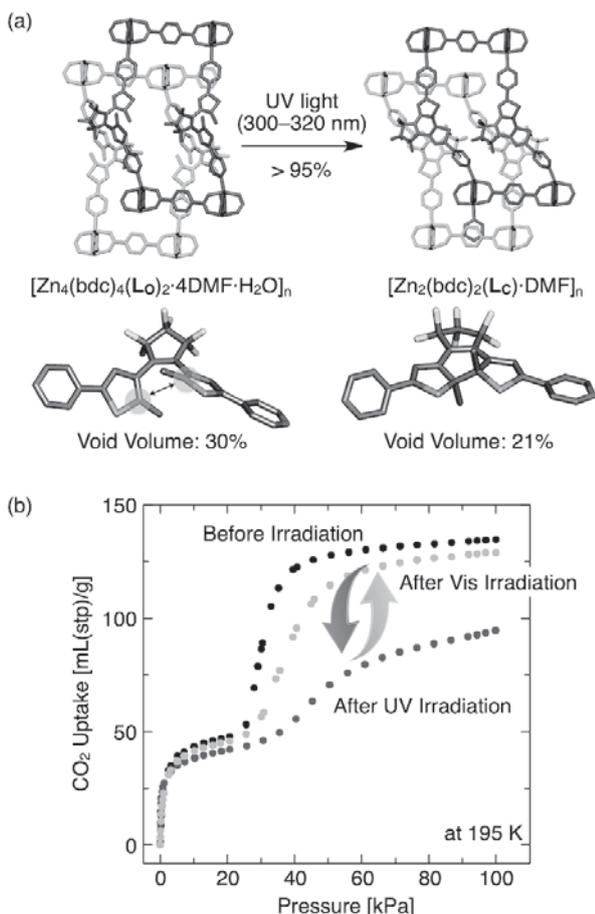


図12 結晶相における高効率光反応と吸着制御

イオン周りの配位環境変化といった局所的な構造変化を確認できただけでなく、(3) Zn^{2+} と bdc^{2-} からなる2次元シート構造同士の相対位置の変化や(4) 細孔構造が3次元から1次元へと変化するというネットワーク構造全体におよぶ構造変化も明らかになった。これら光反応に伴う構造変化が細孔の吸着特性に与える影響を調べる目的で、 CO_2 吸着等温線測定を行った。まず照射前の試料については、絡み合ったジャングルジム構造でしばしば観測される、2段階の CO_2 吸着現象が確認された(図12b)。これは、今回のPCPが期待した構造的な柔らかさを有していることを示している。照射後の試料についても2段階の CO_2 吸着挙動が確認されたが、飽和吸着量は顕著に減少した。これは結晶構造解析から見積もられた細孔容積変化(紫外光照射により30%以上減少)の結果ともよく一致する。さらに、可視光(波長500 nm程度)を照射するとPCPは紫外光照射前と同じ構造に戻り、 CO_2 吸着量も回復することがわかった(図12b)。このような高効率な光反応に基づいた吸着現象の可逆制御は、過去に例がなく、このPCPが非常に特別なものであ

ることを示している。また、結晶相における光反応性は、溶液中の場合と比較して著しく低下することがしばしばである。一方、「知恵の輪」構造の導入によって構造柔軟性を付与した結晶相においては、溶液中での光環化反応効率に匹敵する反応性を実現することができた。本成果は、柔軟な構造を有する多孔性結晶が従来実現困難であった結晶固体中での様々な光反応を高効率で進行させるためのプラットフォームとしての有用性を示した点においても意義深い。

3.5. 光で生成・崩壊を繰り返すことのできる多孔体⁽²⁾

ジアリールエテン系配位子 (L_o) (図13a)と様々な金属イオンや異種配位子を組み合わせるうち、光照射によって結晶化・溶解させることが可能なPCP結晶を発見した。そのPCP結晶は、ジアリールエテン誘導体 (L_o)、5-ニトロイソフタル酸 (H_2nip)、およびカドミウムイオン (Cd^{2+})を反応させて得られた(図13b)。単結晶X線構造解析の結果、得られたPCP中では4つの L_o と Cd^{2+} から形成された環状構造($Cd_4(L_o)_4$)が nip^{2-} により連結されることで、単層ナノチューブ構造($Cd_4(nip)_4(L_o)_4$)を形成していることがわかった(図14b)。さらに、1つのナノチューブは、周囲4つのナノチューブと相互貫入することで直径約9 Åの1次元細孔を有するPCPを形成し、その内部には合成に用いた溶媒が取り込まれていた(図14a)。得られたPCPの粉末結晶試料に紫外光を照射したところ、良好な光反応性(80%程度の L_o が閉環)を示した。さらに興味深いことに、溶媒中(DMF/MeOH=1/1(v/v))に懸濁させたPCPに紫外光を照射したところ、完全に溶解し、その後可視光を照射すると紫外光照射前のPCPと同じ構造を有する粉体が再び得られた(図15)。配位結合からなる結晶性ネッ

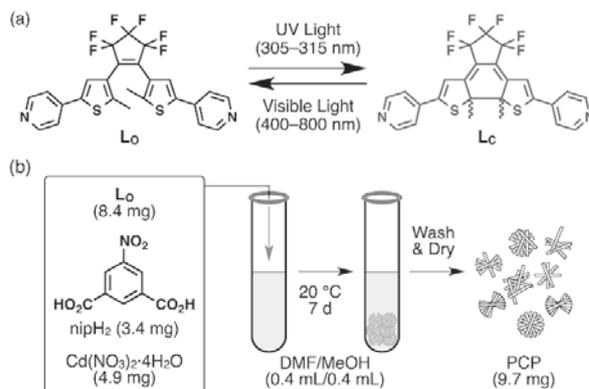


図13 ジアリールエテン型の光に応答する多孔体

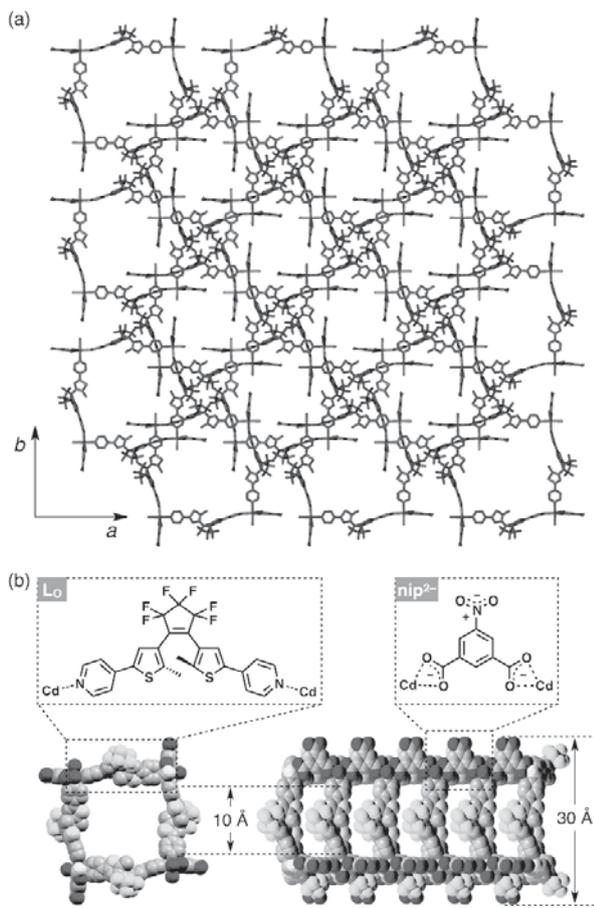


図 14 光で可逆的に崩壊・再構築可能な多孔体の構造

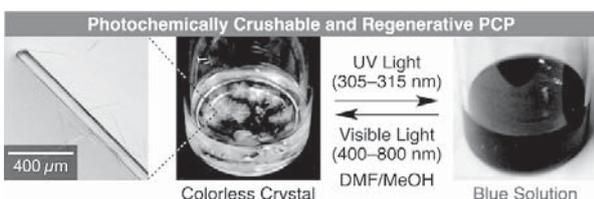


図 15 光で可逆的に崩壊・再構築可能な多孔体結晶

トワークの組み替えを光によって誘起することで、劇的な変化を生み出している。

4. まとめ

以上、筆者らの最近の成果を中心に、刺激にตอบสนองする「柔らかい」多孔性錯体結晶を紹介した。これらはいずれも一義的に決定される結晶性細孔（固さ）と刺激によって誘起される構造変化（柔らかさ）とが協奏的に働くことで初めて実現可能となった特異機能である。PCP/MOF の材料設計では、「モジュール的に様々な機能を多孔性フレームワークに導入できる」点が利点として挙げられるが単純な「1 + 1 = 2」で表現される出口ではなく、革新的機能発現が今後も期待できる。

5. 謝辞

本稿で紹介した研究は、京都大学物質細胞統合システム拠点（WPI-iCeMS）ならびに東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻で行われたものであり、恵まれた研究環境を与えてくださった北川進教授ならびに相田卓三教授にお礼申し上げます。また、錯体合成、吸着実験等基礎的な実験手法を含め、多大なご指導ご支援いただいた松田亮太郎先生（現名古屋大学教授）にこの場を借りてお礼申し上げます。加えて、研究を進めるにあたりご支援いただいた研究室スタッフの先生方、実験を行い多くの発見に貢献して下さった学生、博士研究員の皆様に篤く御礼申し上げます。さらに、共同研究を通じ多くのサポートをいただきました共同研究者の先生方にもこの場を借りてお礼申し上げます。

[参考文献]

- 1) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.*, **1**, 695 (2009).
- 2) A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkowska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 6062 (2014).
- 3) Z. Chang, D.-H. Yang, J. Xu, T.-L. Hu, X.-H. Bu, *Adv. Mater.*, **27**, 5432 (2015).
- 4) S. K. Elsaidi, M. H. Mohamed, D. Banerjee, P. K. Thallapally, *Coord. Chem. Rev.*, **358**, 125 (2018).
- 5) H. Sato *et al.* *Science*, **343**, 167 (2014).
- 6) S. Bureekaew *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 7660 (2010).
- 7) V. K.-M. Au *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 53 (2019).
- 8) S. Suginome *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 15649 (2019).
- 9) H. Sato *et al.* *Chem. Commun.*, **48**, 7911 (2012).
- 10) G. M. J. Schmidt, *Pure & Appl. Chem.*, **27**, 647 (1971).
- 11) L. R. MacGillivray *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 280 (2008).
- 12) S. Horike, D. Tanaka, K. Nakagawa, S. Kitagawa, *Chem. Commun.*, 3395 (2007).
- 13) T. Fukushima *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4820 (2010).
- 14) D. Tanaka *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3914 (2008).
- 15) Y. Hijikata *et al.* *Chem. Eur. J.*, **17**, 5138 (2011).

- 16) M. Nagarathinam, A. M. P. Peedikakkal, J. J. Vittal, *Chem. Commun.*, 5277 (2008).
- 17) J. F. Eubank, V. C. Kravtsov, M. Eddaoudi, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 5820 (2007).
- 18) M. H. Mir, L. L. Koh, G. K. Tan, J. J. Vittal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 390 (2010).
- 19) D. Liu *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 4767 (2010).
- 20) M.-H. Xie, X.-L. Yang, C.-D. Wu, *Chem. Eur. J.*, **17**, 11424 (2011).
- 21) R. Medishetty, L. L. Koh, G. K. Kole, J. J. Vittal, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 10949 (2011).
- 22) M. L. Foo *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 3022 (2016).
- 23) S. Kusaka *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 15742 (2019).
- 24) H. Sato *et al.* *Nat. Mater.*, **9**, 661 (2010).
- 25) N. P. Gritsan, M. S. Platz, *Chem. Rev.*, **106**, 3844 (2006).
- 26) H. Huang *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 8784 (2017).
- 27) J. H. Cavka *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 13850 (2008).
- 28) A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. Eur. J.*, **17**, 6643 (2011).
- 29) W. Otani, K. Kinbara, Q. Zhang, K. Ariga, T. Aida, *Chem. Eur. J.*, **13**, 1731 (2007).
- 30) N. C. Burtch, H. Jasuja, K. S. Walton, *Chem. Rev.*, **114**, 10575 (2014).
- 31) Y. Zheng *et al.* *Nat. Commun.*, **8**, 100 (2017).
- 32) M. Irie, *Chem. Rev.*, **100**, 1685 (2000).
- 33) M. Irie, S. Kobatake, M. Horichi, *Chem. Rev.*, **114**, 12174 (2014).
- 34) S. L. Gilat, S. H. Kawai, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1439 (1993).
- 35) K. Matsuda, K. Takayama, M. Irie, *Inorg. Chem.*, **43**, 482 (2004).
- 36) T. K. Maji, R. Matsuda, S. Kitagawa, *Nat. Mater.*, **6**, 142 (2007).
- 37) P. K. Thallapally *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16842 (2008).
- 38) S. Yang *et al.* *Nat. Mater.*, **11**, 710 (2012).
- 39) P. Nugent *et al.*, *Nature*, **495**, 80 (2013).
- 40) Y. Sakata *et al.*, *Science*, **339**, 193 (2013).
- 41) Y. Takashima, V. M. Martínez, S. Furukawa, M. Kondo, S. Shimomura, H. Uehara, M. Nakahama, K. Sugimoto, S. Kitagawa, *Nat. Commun.*, **2**, 168 (2011).
- 42) H. Sato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 14069 (2020).



氏名 佐藤 弘志
所属 理化学研究所創発物性科学
研究センター (CEMS)

略歴 2003年東京大学工学部卒業、2008年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了、同年科学技術振興機構博士研究員（北川 ERATO プロジェクト）、2010年京都大学物質-細胞統合システム拠点特任助教、2012年同特定拠点助教、2014年東京大学大学院工学系研究科講師、2020年同准教授。2020年12月よりさきがけ研究員（兼任）。2021年4月より理研 CEMS ユニットリーダー。

会 員 探 訪

関西大学環境都市工学部エネルギー・環境工学科分離システム工学研究室 田中俊輔研究室

分離システム工学研究室は関西大学のメインキャンパスである千里山キャンパスの第4学舎2号館研究棟にあります。関西大学千里山キャンパスは、大阪の中心部・梅田から阪急電鉄で約20分の好立地にあり、緑豊かな丘陵地に建物が溶け込んだ自然発生的な景観を呈しています。

関西大学環境都市工学部は、工学部(1958年設立)の改組に伴い2007年4月に開設されました。エネルギー・環境工学科は、前身の化学工学科(1958年発足)から一貫して化学工学教育を行い、時代の要請に応じながらケミカルエンジニアを社会に育成・輩出しています。そして、2022年4月からは『エネルギー環境・化学工学科』に改称し、関西大学でもっとも古くて、もっとも新しい理工系学科に生まれ変わります。

分離システム工学研究室は、1995年4月に三宅義和教授が立ち上げられ、2007年4月に小職が当時の三宅研究室に助教として加わり、三宅・田中研究室となった後、三宅教授の定年退職に伴い、研究室を引き継ぐかたちで2017年4月から田中研究室としてスタートしました。現在、博士課程前期課程の学生5名、学部生11名、小職の計17名の体制で研究活動を行っています。研究室の規模としてはあまり大きくはありませんが、研究のディスカッションだけでなく、研究以外の話題でも盛り上がり、学生部屋はいつもにぎやかです。研究活動はもちろんのこと、研究活動以外のさまざまなイベントを通して、「何事にも挑戦してみること」「楽しむこと」「やり抜くこと」を研究室のアドミッションポリシーとしています。一方、研究室のルールは「安全衛生上の項目」以外は特になく、研究活動のタスク・スケジュール管理はメンバーの主体性とメンバー間の相談・協力を任せています。何事も互いのコミュニケーションで進めてほしいし、研究室内の喜びごと(誕生日や表彰、恋愛、就職等々)に限らず、実験の失敗や研究の悩み、装置の故障など負の面も含めて、かけがえのない経験を共有してほしいと願うからです。

当研究室では、ゼオライトや金属有機構造体(MOF)、メソポーラス物質の微小空間を利用・制御して省エネルギー的に分子を『ふるいわけ(分離・精製)』、『とりこむ(貯蔵)』、『つくりかえる(触媒)』反応分離技術に関して、研究を行っています。具体的には、(1)

二酸化炭素の分離回収、(2) 光触媒による水分解と膜分離による水素/酸素の分離精製、(3) 空気中からの酸素選択的吸着、(4) 膜分離による炭化水素精製、(5) バイオアルコールの省エネルギー濃縮、(6) 高効率水処理(逆浸透、ナノろ過)膜分離、(7) 低級オレフィン合成触媒の開発、(8) MOFを用いたドラッグデリバリーシステム、(9) 各種蓄電デバイスに適した電極材料の開発です。規則性ナノ多孔体の機能を工業的に応用するためには、精密な構造設計に加えて、人や環境に配慮した経済的・合理的な製造技術を体系化していくことが重要です。当研究室では、より簡便に低コストで規則性ナノ多孔体を合成するプロセスとして、メカノケミカル法や噴霧乾燥法、結晶転換法、気相成長法について研究しています。また、より高度な機能を多様な自然現象から学び、取り入れるために、非平衡開放系において見出される特徴的な時空間構造を化学プロセス、材料作製プロセスに積極的に応用することを考えています。

エネルギー・環境・資源問題の解決に資する次世代の技術について日々議論しながら、これまで常識とされてきた考え方を見直し、非在来型の物質・材料・分離工学を基盤とした化学工学の進展と学理解明を目指して、今日も研究を続けています。



関西大学 分離システム工学研究室

田中俊輔

〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35

Tel/Fax : 06-6368-0851

Email : shun_tnk@kansai-u.ac.jp

学科 HP : <https://wps.itc.kansai-u.ac.jp/enekan/>

研究室 HP : <http://www2.kansai-u.ac.jp/sepsyseng>

1. はじめに

当研究室では、エネルギー・環境に関連する持続可能な開発目標（SDGs）の達成を研究のゴールに掲げています。特に、再生可能エネルギーの利用促進や省エネルギーの推進につながる技術が主要な研究対象であり、その中でも各種吸着剤を利用したエネルギー貯蔵・変換を研究の中心に据えています。

2021年4月現在の構成員は、宮崎隆彦教授、チョートゥ准教授、フランティシェク・ミクシク特任助教、技術職員、秘書の教職員5名に加え、学生は博士課程13名、修士課程14名、学部4年生2名の合計34名であり、比較的大所帯の研究室だと思えます。チョートゥ准教授はミャンマー出身、ミクシク特任助教はチェコ出身、また、留学生の半分以上が外国人であり、出身国は中国、韓国、フィリピン、インドネシア、インド、スリランカ、エジプト、エチオピア、ギニアと様々です。このように、国際色豊かで、かつ、様々な経験を持つ人材が集まっていることが当研究室の特徴の一つになっています。

宮崎教授とチョートゥ准教授の両名とも学術的なバックグラウンドは機械工学ですが、それぞれ、吸着式冷凍機、デシカント空調、吸着式海水淡水化技術などの研究にこれまで取り組んできました。これらの技術の最も重要な要素は吸着剤の特性です。当研究室では、応用技術の観点から望ましい吸着剤の特性を明らかにし、既存吸着剤の評価や、材料を専門とする研究者との共同研究として新規吸着剤の開発等に取り組んでいます。ここでは、吸着剤に関連する研究テーマを2つ紹介します。

2. 研究テーマ

2.1 吸着現象を利用した蓄熱技術

物理吸着を使って暖房や給湯に利用できる数十℃程度の熱を蓄える蓄熱システムを構築できます。特に住宅では、暖房や給湯に大きなエネルギーを消費しているので、太陽熱や家庭用燃料電池の排熱等から得られる70℃前後のお湯を蓄熱して利用すれば、高い省エネルギー効果が期待できます。吸着剤を使った蓄熱システムは、吸着式冷凍機と仕組みが同じなので、同じシステムで冷熱を発生させることもできます。つまり、冬は暖房、夏は冷房というシステムを構成できるので、この技術を実用化するためには、利用する温度に



2020年度卒業式・修了式後にキャンパスを彩る桜の前で撮影

応じて最適な吸着特性を持つ材料の選定・開発が重要です。当研究室では、活性炭やメソポーラスシリカについてその吸着特性を詳細に測定し、応用技術の性能予測を行っています。

2.2 バイオマス由来活性炭を用いたデシカント空調

相対湿度が高い環境では、活性炭が優れた除湿剤として機能します。相対湿度が低いとほとんど水を吸着しません。このような吸着特性を上手く利用すると、低温の熱で駆動できるデシカント空調システムとなります。当研究室は、インドネシア・Sebelas Maret 大学との共同研究で、植物廃材などを原料にして低コストな活性炭を調製し、高湿度下の除湿を行う技術の開発に取り組んでいます。東南アジアの高温多湿な環境下では、電気を使わない除湿によって空調の負荷を小さくすることが、大きな省エネルギー効果を生むと期待しています。

3. おわりに

当研究室のある九州大学筑紫キャンパスには、物質、エネルギー、環境に関わる最先端の研究が実施されている研究所が所在しています。吸着関連の研究テーマに関して、材料系の先生方との連携がしやすく、機械系をベースとする当研究室にとっては非常に恵まれた環境です。「吸着」を通じて、分野融合、産学連携、国際化など、研究室のアクティビティをさらに高めていきたいと考えています。

研究室ホームページ <https://tecs-lab.kyushu-u.ac.jp>

会 告

第 34 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

- 主 催：**日本吸着学会
- 共 催：**東北大学材料科学高等研究所、東北大学多元物質科学研究所、物質・デバイス領域共同研究拠点、人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミック・アライアンス
- 協 賛：**(公社) 化学工学会、(公社) 環境科学会、(公社) 高分子学会、(一社) 資源・素材学会、(一社) 触媒学会、炭素材料学会、日本イオン交換学会、(公社) 日本化学会、日本キッチン・キット学会、日本原子力学会、(公社) 日本生物工学会、(一社) 日本ゼオライト学会、日本熱測定学会、(公社) 日本表面真空学会、(公社) 日本分析化学会、日本膜学会、(公社) 日本水環境学会、(公社) 日本薬学会、日本溶媒抽出学会、(一社) 廃棄物資源循環学会、分離技術会、(五十音順)
- 会 期：**2021 年 10 月 14 日(木)、15 日(金)
- 開催方式：**今回は初のオンラインでの開催となります。
- 口頭発表：**講演 13 分、質疑 6 分、交代 1 分。Zoom を利用した発表になります。発表者はご自身にて、発表に必要な機材 (PC、ヘッドセット、Web カメラなど) の準備をお願いいたします。
- ポスター発表：**ポスタープレビューを 10 月 7 日～10 月 13 日の間、参加者に公開します。詳細は決まり次第、アナウンスいたします。
- ポスター発表の本番は 10 月 14 日に、1 時間 30 分間で行います。Zoom のブレイクアウトルームを使用します。ポスター発表資料の形式は自由とします。
- 発表申込：**日本吸着学会の Web サイト (<http://www.j-ad.org>) 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：gakkai34
発表形式 (口頭・ポスター) についてはご希望に添えない場合がありますので予めご了承ください。
- 要旨集原稿：**A 4 版 1 ページに、講演題目、1 行あけて所属 (略称)、氏名 (発表者に○)、1 行あけて要旨を 1 行あたり 45 字、1 段送りで記載し、最下行に連絡先 (TEL、FAX、E-mail) を記入してください。原稿は E-mail の添付書類 (Word と PDF の両方) 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。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。
※要旨集公開日は 10 月 7 日を予定しております。
- 懇 親 会：**2021 年 10 月 14 日(木) 夕刻 Zoom ブレイクアウトルームを利用
※ブレイクアウトルームの企画を募集します。例) MOF ルーム、若手研究者ルーム、大学院生ルーム、など。annualmeeting@j-ad.org までご提案下さい。
皆様の積極的なご提案を是非ともよろしくお願いいたします！
- 参加登録費：**★早期登録 (2021 年 8 月 31 日(火)まで)
日本吸着学会・協賛学会会員：5,000 円 (官・学・産)、1,500 円 (学生)
非会員：8,000 円 (官・学・産)、3,000 円 (学生)
★一般登録 (2021 年 9 月 1 日(水)～9 月 30 日(木)まで)
日本吸着学会・協賛学会会員：7,000 円 (官・学・産)、3,000 円 (学生)
非会員：10,000 円 (官・学・産)、6,000 円 (学生)
※招待講演者は無料、維持会員企業は 3 名まで無料、要旨集 (PDF 版) のみ購入の場合は 3,000 円

懇親会費：無料

参加登録申込：日本吸着学会の Web サイト (<http://www.j-ad.org>) 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。) お申し込み後は速やかに参加登録費を下記銀行口座にお振込みください。(振り込み手数料は各自ご負担ください。)

登録費入金を確認後、参加に必要な情報 (URL、パスワードなど) をご連絡いたします。

銀行口座：みずほ銀行江戸川橋支店、普通預金、口座番号 3017232

口座名義 日本吸着学会、(カナ) ニホンキユウチヤクガツカイ

発表申込締切：2021 年 7 月 30 日(金)

要旨原稿締切：2021 年 8 月 31 日(火)

早期登録締切：2021 年 8 月 31 日(火)

ポスターレビュー原稿締切：2021 年 9 月 21 日(火)

参加登録締切：2021 年 9 月 30 日(木)※参加費支払いの早期期限は 8/31、最終期限は 9/30 です。

実行委員会 (問い合わせ・連絡先)：

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1 (東北大学片平キャンパス東 2 号館 4 階)

東北大学材料科学高等研究所

西原 洋知

E-mail : annualmeeting@j-ad.org、TEL : 022-217-5627

2021年度 吸着基礎セミナー「吸着等温線の解析の実際」 オンライン開催のお知らせ

近年の新しい吸着材料の発展とともに、吸着評価装置の自動化・高機能化も急速に進んでいます。一方、吸着現象や評価手法に関する基礎知識を習得する機会が少なく、開発担当者や学生の皆様が不十分な知識のもとで研究・開発を実施されていることが多くあるように思われます。吸着材料の評価に携わる方々が、吸着等温線の評価に関する正確な知識や技術を身につけることで、研究・開発の効率的な推進が期待できます。そこで、吸着現象の基礎を踏まえて、多孔性材料・非孔性材料の吸着等温線の測定方法および解析方法について、吸着研究の第一線でご活躍されている先生方にお話いただくオンラインセミナーを開催いたします。学生・大学院生や若手研究者・技術者の会員の皆様には、吸着現象の基礎を学ぶたいへん良い機会になると考えております。詳細は以下の通りご案内申し上げます。皆様、奮ってご参加ください。

なお、講義資料は事前にお手元に郵送させていただく予定です。参加申し込み時に送付先住所もお知らせください。

主 催：日本吸着学会

日 時：9月6日(月) 9:30~16:15(終了予定) ※zoomによるオンライン開催

●各講義とも10分程度の質疑応答を含む。

9:30-9:35	開会挨拶	
9:35-10:45	①「吸着および吸着材料の基礎」 休憩	飯山 拓 (信州大)
10:50-12:00	②「吸着の基礎理論と等温線の解析法」 昼休憩	田中秀樹 (信州大)
13:00-13:50	③「吸着材料：ゼオライト・メソポーラスシリカ」 休憩	稲垣怜史 (横浜国大)
14:00-14:50	④「吸着材料：活性炭・多孔質炭素材料」 休憩	堀河俊英 (徳島大)
15:00-16:10	⑤「吸着等温線の測定と解析の実際」	遠藤 明 (産総研)
16:10-16:15	閉会挨拶	

参加費：一般(学会会員) 4,000円

一般(非会員) 15,000円

学生(会員の種別を問わず) 2,000円

参加申込方法：

以下の申込専用webサイト(peatix)から必要情報を記入の上、申し込みください。

右のQRコードも適宜、活用ください。

<http://ptix.at/EZ3Elq>

申込締切：2021年8月19日(木)

定 員：80名

問合せ先：吸着基礎セミナー世話人

稲垣怜史(横浜国立大学)

堀河俊英(徳島大学)

吉田将之(マイクロトラックベル)

e-mail： kisokoshu@j-ad.org (問合せ専用メールアドレス)



第 30 回吸着シンポジウム開催のお知らせ

近年、吸着に関連する新規な材料や技術の開発が活発に進められています。しかし、それら新規材料・技術が実用化に至るまでには、長い道のりを経る必要があり、その間には解決すべき課題が数多く存在します。ここで、それらの課題をあらかじめ見据えたうえで新規な材料・技術開発に取り組むことができれば、その先の実用化に向けた長く険しい道のりの短縮や平易化に繋がると考えられます。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、吸着関連の材料・技術の実用化に向けた取り組み事例についてご紹介いただき、今後の材料・技術開発において考慮すべき点について広く議論する場を設けたいと考えております。学生やポストドクを含む大学、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：2021 年 10 月 4 日(月)

場 所：オンライン（Zoom を使用予定）

スケジュール（予定）：

- 13：00 Zoom ミーティングルーム入室開始
- 13：20 開会の挨拶
 （京都大学、実用技術 PJ 委員会） 宮原 稔 委員長
- 13：30－14：30 基調講演
 「PSA 法による高炉ガスの大規模分離技術の構築とカーボンリサイクル」
 （広島大学） 齊間 等 氏
 （JFE スチール） 茂木 康弘 氏、柴垣 伸行 氏
- 14：30－15：20 講演 1
 「ゼオライトの環境、エネルギー分野への応用（吸着材と分離膜）」
 （三菱ケミカル） 武脇 隆彦 氏
- 15：30－16：20 講演 2
 「産学連携による研究開発への取り組み」
 （タカギ） 清水 恭 氏
- 16：20－17：10 講演 3
 「多孔性配位高分子（PCP/MOF）の商業化最新動向 2021.10」
 （京都大学／Atomis） 樋口 雅一 氏

参加費：学会員 無料

 非会員 8,000 円

 ※日本吸着学会の年会費は正会員 5,000 円、学生会員 3,000 円ですので、この機会にご入会いただき、学会員（無料）として参加されることもご検討ください。

定 員：200 名

参加申込締切：9 月 10 日(金)

参加申込方法：ホームページ（<http://www.j-ad.org/>）よりお申し込みください。

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

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

第 72 回コロイドおよび界面化学討論会開催概要

主催：公益社団法人 日本化学会 コロイドおよび界面化学部会

協賛（依頼中）：応用物理学会、界面動電現象研究会、化学工学会、光化学協会、高分子学会、材料技術研究協会、錯体化学会、色材協会、触媒学会、電気化学会、電気学会、土壤物理学会、ナノ・バイオメディカル学会、ナノ学会、日本家政学会、日本吸着学会、日本化粧品学会、日本混相流学会、日本材料学会、日本食品科学工学会、日本食品工学会、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、日本中性子科学会、日本トライボロジー学会、日本熱測定学会、日本農学会、日本農芸化学会、日本バイオマテリアル学会、日本肺サーファクタント・界面医学会、日本表面真空学会、日本物理学会、日本分析化学会、日本膜学会、日本薬学会、日本油化学会、日本レオロジー学会、表面技術協会、腐食防食学会、粉体工学会、粉体粉末冶金協会、水環境学会（五十音順）

討論会 URL：<https://confit.atlas.jp/guide/event/colloid2021/top>

催事内容

アカデミックプログラム

1. 総合講演

詳細が決まり次第、アナウンスします。

2. Lectureship award

受賞講演の有無や実施方法等については、詳細が決まり次第、アナウンスします。

2021 年度受賞者

Jérôme F. L. Duval 氏（フランス LIEC、CNRS リサーチディレクター）

Frank Caruso 氏（オーストラリア メルボルン大学 教授）

2020 年度受賞者

Nikolai D. Denkov 氏（ブルガリア ソフィア大学 教授）

Vincent S. J. Craig 氏（オーストラリア オーストラリア国立大学 教授）

3. 奨励賞受賞講演

2021 年度受賞者

科学奨励賞 天野 健一 氏（名城大学農学部 准教授）

技術奨励賞 杉山 由紀 氏（(株)資生堂アドバンストリサーチセンター グループマネージャー）

4. 一般研究発表

口頭発表およびポスター発表を募集します。現時点では Zoom を用いる予定です。

A 総合セッション

下記の分類にとらわれず、コロイドおよび界面化学に関するどんな研究でも発表でも発表でき、分野間での交流を図ることができます。

B 分子集合体の科学と技術

(1) 界面活性剤（合成・溶液物性・相挙動など） (2) エマルジョン (3) 超分子・高次分子集合体 (4) ゲル (5) 高分子溶液 (6) 生体超分子 (7) その他

C 組織化膜の科学と技術

(1) 単分子膜・LB膜 (2) 自己組織化膜 (3) 二分子膜（ベシクル・リポソームなど） (4) 界面物性（気-液、液-液） (5) バイオインターフェース (6) その他

D 微粒子とその分散系の科学

(1) コロイド (2) サスペンション (3) 微粒子・ナノ粒子の理論 (4) 微粒子・ナノ粒子の合成 (5) 高分子コロイド (6) 界面電気現象・界面動電現象 (7) レオロジー (8) その他

E 微粒子とその分散系の技術と応用

(1) 濃厚分散系 (2) 微粒子・ナノ粒子の製造 (3) 微粒子・ナノ粒子の物性・機能 (4) 微粒子・ナノ粒子の応用・実用化 (5) 材料としての微粒子・ナノ粒子 (6) バイオコロイド (7) その他

F 固体表面・界面の科学と技術

(1) 固体表面構造と物性・機能 (2) 吸着と触媒 (3) 表面力・トライボロジー・走査プローブ顕微鏡 (4) 散乱・回折・分光法 (5) マイクロファブリケーションとナノテクノロジー (6) その他

G 応用・開発セッション

(1) 企業開発研究（製品配布可） (2) アカデミアにおける応用研究

5. 一般シンポジウム

(1) 液体の科学におけるニューパラダイム

企画提案者：中西 尚志、天神林 瑞樹

コロイド・界面現象に欠かせない「液体」は、レオロジーや濡れ性の観点から長年議論が展開されてきた。近年、液体の高度な分子設計や解析技術、さらには成形が可能となり、「機能性液体分子」や「液体薄膜」、「液体ビー玉」、「液体エレクトレット」、など液体科学のニューパラダイムと言える取り組みが展開されつつある。さらには機能性液体を基材とするソフトエレクトロニクスやロボティクスなどの次世代技術への応用も期待されている。

本シンポジウムでは、このような「液体」科学の新たな学術的取組に向けて、液体の分子設計から基礎解析、基盤機能の理解、応用までを多角的な視点で議論する。そして液体科学に携わる研究者が一同に会し、先端の取組や新規現象・メカニズムを理解し、共通の問題点を共有できる共創の場を提供する。

一般講演受け入れ可、ポスター発表有

企画講演

「含窒素型共役分子による刺激応答性液体材料の開発」磯田 恭佑（香川大学）

「イオン液体と高分子を基盤とする自己修復ソフトマテリアル」玉手 亮多（物質・材料研究機構）

「ゲル表界面設計による付着物の移動制御」浦田 千尋（産業総合技術研究所）

「次世代ロボットへの適応に向けた磁気粘弾性流体（MRF）の開発」椎名 茉友（日本ペイントホールディングス株式会社）

(2) コロイド・界面における機能性自発秩序：非生命系から生命系まで

企画提案者：並河 英紀、松原 弘樹、小倉 卓、伴 貴彦

分子・分子集合体・細胞へと至る階層的反応ネットワークが織りなす時空間秩序化は、非生命系から生命系に至る広範な時空間スケールにおける構造形成・機能発現に重要な役割を果たす。その支配原理は平衡論的界面現象のみならず、平衡から遠く離れた非平衡現象も深くかかわっている。そのため、その包括的理解には非生命系から生命系、平衡系から非平衡系を異分野融合的に議論する学際領域が不可欠である。本シンポジウムでは、これまでに

実施されてきた分子・分子集合体の平衡・非平衡現象に関するシンポジウムを基軸にしつつも、細胞サイズさらには生命システムへと拡張し、微粒子・界面活性剤など非生命界面現象が駆動する自発秩序・自発機能と、細胞時計など生命系を支える自発秩序・自発機能との相互理解を深めるべく、非生命系から生命系、平衡系から非平衡系研究者による機能的自発秩序を主題とした分野融合的議論を行うことを趣旨とする。

一般講演なし、ポスター発表有

企画講演

- 「周期的な会合解離挙動を示すゲル微粒子の創成と機能化」鈴木 大介（信州大学）
- 「複数の自己推進型イオンゲル間への運動相関付与と集団運動秩序形成」古川 一暁（明星大）
- 「界面活性剤間の反応によって駆動される液滴の動的構造形成」田中 晋平（広島大）
- 「動的な構造変化を示す金属有機構造体の合成、構造評価とその応用」田中 俊輔（関西大）
- 「単純細胞モデルにおける極性低分子とセルロース高分子の動的挙動」吉田 一也（山形大）
- 「中枢概日時計細胞の同期・非同期状態と生後発達」小野 大輔（名古屋大）

(3) コロイド粒子の凝集制御 ～凝集機能ユニットの視点～

企画提案者：川崎 英也、高江 恭平

コロイド分散系では、分散だけでなく、「如何に凝集させるか」は、重要な課題である。生命圏、環境圏、濃厚ペーストなどの実在系では、コロイド粒子は完全に分散しておらず、凝集状態（凝集粒子）で存在している。これら凝集粒子は、サイズや形態、内部構造、凝集体内の粒子間結合の強さが、空間的／時間的に動的に変化して特徴・機能を発現しているため、「凝集制御」は困難な課題といえる。本シンポジウムでは、凝集体を漠然と捉えるのではなく、凝集体のある部分を機能発現のためのユニット、「凝集機能ユニット」とみなし、特徴・機能を発現する凝集ユニットとは何か？その評価法は？凝集ユニットが凝集系全体の特徴・機能にどのように影響を与えるのか？

という視点で、「凝集制御」を議論したい。凝集粒子は避けるべきではなく、凝集粒子を機能単位として捉え直す新しい観点から、「凝集ユニット」を新機能材料創出のキーテクノロジーとする新機軸を打ち出したい。

一般講演なし、ポスター発表有

企画講演

- 「凝集形態の分類と凝集促進因子としての分子間力」武田 真一（武田コロイドテクノ・コンサルティング株式会社）
- 「コロイドの相分離過程における流体力学的相互作用の役割」館野 道雄（東京大学）
- 「粒子分散液の内部構造と塗膜乾燥時の粒子充填に対する影響」菰田 悦之（神戸大学）
- 「金属ナノ粒子の表面増強ラマン散乱」山本 裕子（北陸先端科学技術大学院大学）
- 「蛋白質凝集：閉鎖系と開放系、人工系と生命系」並河 英紀（山形大）

"Sputtering onto a liquid for synthesis of nanoparticles: particle size, aggregation state, composition, and alloy formation." Mai Thanh Nguyen and Tetsu Yonezawa (Hokkaido University)

6. 国際シンポジウム

本討論会の国際化を進めるために、国際交流委員会が主体となって国際シンポジウムを企画・実施します。9月21日(火)に口頭発表のみとして実施することを予定しています。また、国内外からの参加に関わらず、国際シンポジウムへの参加費は無料とします。

7. 参加費

参加登録費(税込)早期申込割引料金 5 / 31(月)～ 8 / 2(月)、括弧内正規料金 8 / 3(火)～ 9 / 17(金) 部会員 ¥10,000 (¥15,000)、日本化学会員・協賛学会員 ¥15,000 (¥20,000)、非会員 ¥18,000 (¥23,000) 学生部会員・学生協賛会員 ¥3,000 (¥7,000)、協賛会員 ¥3,000 (¥7,000)、学生非会員 ¥7,500 (¥11,500) シニア部会員 ¥3,000 (¥7,000)、外国人一般 ¥7,500 (¥11,500) 外国人学生 ¥3,000 (¥7,000)

第 48 回炭素材料学会年会

主 催：炭素材料学会

共 催：(順不同、予定) 日本化学会、日本学術振興会炭素材料第 117 委員会

協 賛：(順不同、予定) 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：(順不同、予定) 炭素協会、日本農芸化学会

会 期：2021 年 12 月 1 日(水)～12 月 3 日(金) 会場：沖縄県男女共同参画センターていりる

URL：<http://www.tiruru.or.jp/>

バス：「国内線旅客ターミナル前」から「県庁北口」で乗り換え徒歩 1 分

「パレットくもじ前」から「三重城」で降車、徒歩数分

モノレール：「那覇空港駅」から「県庁前駅」で乗り換えその後バスで「パレットくもじ前」から「三重城」で降車、徒歩数分車：「那覇空港」から 15 分

要旨集発行日：2021 年 12 月 1 日(水) (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：2021 年 12 月 2 日(木)

会場：パシフィックホテル沖縄

〒900-0036 沖縄県那覇市西 3 丁目 6 番 1 号 会費：事前のみ一般・学生 7,000 円

新型コロナウイルス感染症対策のため、着席となりますので、事前申し込みのみ受け付けます。

炭素材料学会年会サイト：<http://www.tanso.org/contents/event/conf2021/index.html>

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。

(市民公開講座)

12月2日(木)

演者：川上 玲 東京工業大学 特任准教授 題目：首里城プロジェクトと画像認識技術

今年は市民公開講座となります。詳細は後日ホームページでご確認ください。

特別セッション「炭素材料が担うコンポジットの未来」

炭素材料の複合材料としての利用は、タイヤ用ゴムの補強材であるカーボンブラックに始まり、1980年代からは炭素繊維強化プラスチックやC/Cコンポジットの補強繊維として確固たる地位を築いてきました。また、近年は種々の特徴的なナノカーボンが開発され、それらを用いた複合材料も検討されています。本セッションでは、様々なカーボン系コンポジットの将来像について議論を進めます。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。多数のご参加をお願いいたします。

インターナショナルセッション

世界的な新型コロナウイルス感染症の蔓延により、海外研究者の招聘が困難なため、今年はインターナショナルセッションを行いません。

特別セッション「炭素材料が担うコンポジットの未来」に多数のご参加をお願いいたします。

学生優秀発表賞・ポスター賞

学生の口頭発表に優秀発表賞、ポスター発表にポスター賞を設けます。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「学生オーラル」・「学生ポスター」の選択を行ってください。

審査対象の口頭発表申込が発表可能件数より多い場合、発表種別の変更をお願いする場合があります。第2希望をポスター（審査対象）、一般口頭発表（審査対象外）を選んでください。

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20日までに本学会入会申し込みを行っていただき、7月27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「炭素材料が担うコンポジットの未来」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。

炭素材料学会年会サイト：<http://www.tanso.org/contents/event/conf2021/index.html>

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

- ・講演申し込みの締切りは 8月2日(月)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」300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（A 4版1枚）をダウンロードし、原稿を作成の上、同サイトからご投稿ください。
- ・原稿投稿締切りは 9月28日(火)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。

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3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	
DDP スペシャルティ・プロダクツ・ジャパン株式会社	
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	

編 集 委 員

委員長 向井 紳 (北海道大学)
委 員 岩村振一郎 (北海道大学) 大坂 侑吾 (金沢大学)
佐藤 弘志 (理化学研究所) 田中 俊輔 (関西大学)
二村 竜佑 (信州大学) 宮崎 隆彦 (九州大学)
山根 康之 (大阪ガスケミカル株式会社) 山本 拓司 (兵庫県立大学)
余語 克則 (RITE) (五十音順)

Adsorption News Vol. 35 No. 2 (2021) 通巻 No. 137 2021年7月16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 岩村振一郎 (北海道大学)
Tel : 011-706-6592 Fax : 011-706-6593 E-mail : iwamura@eng.hokudai.ac.jp

日本吸着学会ホームページ <https://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, 16210801, JAPAN
Tel : 03-6824-9370 Fax : 03-5227-8631 E-mail : info@j-ad.org

Editorial Chairman

Professor Shin R. MUKAI
Faculty of Engineering, Hokkaido University
N13W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, JAPAN
Tel : +81-11-706-6590 E-mail : smukai@eng.hokudai.ac.jp

Editor

Shinichiroh IWAMURA, Hokkaido University
Tel : +81-11-706-6592 E-mail : iwamura@eng.hokudai.ac.jp

Home Page of JSAd : <https://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。

©2021 The Japan Society on Adsorption