Adsorption News

Vol. 35, No. 3 (October 2021)

通巻 No.138

目 次
○巻頭言2 「新たなエネルギー時代に向かって」 小川 宏
○第 34 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ 3
○第 34 回日本吸着学会研究発表会プログラム 4
○ホットトピックス
昇温脱離法による炭素材料表面の精密分析
石井 孝文
青果物の鮮度保持に応用可能な多孔質材料の開発
森 武士、執行 達弘、野村 隆文
○会員探訪
·兵庫県立大学大学院 工学研究科化学工学専攻 環境化学
プロセス研究グループ (山本拓司研究室)
○関連学会のお知らせ
○維持会員一覧

日本吸着学会 The Japan Society on Adsorption



新たなエネルギー時代に向かって



東ソー株式会社 小川 宏

当社は、吸着材料として利活用されるゼオライトの サプライヤーであり、本学会の維持会員を継続してき ました。この度、本会会長の森口先生はじめ多くの諸 先生方のお声かけを契機に、2021年度と2022年度の 本会理事を仰せつかりました。これから先の時代に吸 着のサイエンスが更に注目されることを願い、本会活 動に参画します。よろしくお願いいたします。

さて、この巻頭言に筆を執っている時期は、2021 年8月です。全世界に蔓延したコロナウィルスの変異 で繰り返される感染拡大の波、そして安全・安心を前 提にした東京オリンピックが閉幕した頃です。東京オ リンピックでは、多くの感動に触れることができまし た。コロナ禍の環境で、それぞれのアスリートが最高 のパフォーマンスを示すために、フィジカルとメンタ ルの双方を限界まで高めている姿が印象的でした。住 む世界は異なりますが、サイエンスを探究する先端研 究や企業開発に携わる我々にとっても、競争関係に身 をおく立場として参考になる光景に映りました。

これまでの経済活動において、エネルギー技術はコ ア要素に位置付けられ、「技術の完成度」、「競争力」、

「安全性」のモノサシで採択判断されてきました。石 炭、石油、および天然ガスを原燃料に用いるエネルギー 技術は、優れた仕事効率を実現し、すべての産業界に 大きな存在感を示してきました。しかしながら、それ ら原燃料の消費に伴う温室効果ガス排出の環境負荷に 視点が向けられ、「ライフサイクルアセスメント」を 採択基準に加えた見直しが図られ、エネルギー技術の 大転換が喫緊の課題に挙げられています。

欧州地域のグリーンディール政策の先行に続き、北 米の気候変動対策が加速しています。国内の挽回策と してエネルギー基本計画や地球温暖化対策計画が今年 度に更新されます。これらの課題解決に、『省エネル ギー』、『再生可能エネルギー』、『グリーン資源化』、 『カーボンリサイクル』がとり挙げられ、各種メディ アの発信情報に毎回登場する注目度です。2018年の IPCC 総会で採択された1.5℃ シナリオに基づいて、 2030 年までの技術進展を目指した革新技術の開発促 進が胎動し始めています。これらの開発対象は、CO₂ 排出低減目標を実現するスケールバランスや経済合理 性の追究が課題視されていること、地域事情による利 用価値の優先順位変化が想定され、目標設定や開発プ ロジェクトの方向性に目が離せません。

吸着技術は、Adsorption News で報告、提言・提案 されているように、これらの革新技術を確立するため の重要な構成因子として機能することは間違いなく、 素材、装置、システムそれぞれの開発対象の技術進展 に期待が寄せられます。省エネルギーを実現する分離 システム、Direct Air Capture をはじめとする様々な 吸着技術は、ハードルの高い課題を克服する必要があ りますが、幸福な暮らしをつくりだす要素技術への変 身に挑んでいくことでしょう。

最近目にした書籍に、新たなエクスポネンシャル・ テクノロジーの創出とそれらのコンバージェンスに よって、不可能を可能にする破壊的技術変化が紹介さ れていました。我々が取り組んでいく技術課題にも関 係する技術者のシナジーによって、次の時代に繋がれ ていく技術が加速的に進展することを願っています。

オリンピックアスリートの姿に刺激を受け、新たな チャレンジに想いを改める機会でした。

氏名 小川 宏

所属	東ソー株式会	社	無機材料研究所	所長
略歴	1991年3月	長	崎大学大学院工学	研究科
		修	士課程修了	
	1991年4月	東	ソー株式会社入社	
	2015年6月	現	戩	

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

Ъ

Ъ

- # 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、日本キチン・キトサン学会、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。
- □ 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。詳細はウェブサイトをご 参照下さい。

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PDFかMP4とします。

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!

- **懇 親 会 費**:無料
- 参加登録:参加登録は9月30日に締め切りました。

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

第34回日本吸着学会研究発表会プログラム

Ŀ₽

Б

全体スケジュール

1日目 令和3年10月14日(木) 10:00~19:00

J

時間	講演種別等	座長
9:30~	Zoom ログイン開始	
10:00~11:00	口頭発表 1-01~1-03	瓜田 幸幾 (長崎大学)
11:00~12:00	口頭発表 1-04~1-06	堀河 俊英(徳島大学)
12:00~13:00	昼食 ~ランチョンセミナー 株式会社アントンパール	
13:00~14:30	ポスター発表 13:00~13:45 奇数番号コアタイム 13:45~14:30 偶数番号コアタイム	
14:30~15:00	ポスター賞の投票時間	
15:00~16:00	口頭発表 1-07~1-09	渡邊 哲(京都大学)
$16:00 \sim 16:20$	休憩	
$16:20{\sim}17:20$	招待講演 1 A - 01 2020 年度奨励賞受賞講演 招待講演 1 A - 02 2020 年度奨励賞受賞講演	田中 秀樹 (信州大学)
$17:20{\sim}17:40$	休憩	
17:40~19:00	日本吸着学会授賞式 ウェブ懇親会 (ポスター賞受賞者発表)	

2日目 令和3年10月15日金 9:40~15:30

時間	講演種別等	座長
9:00~	Zoom ログイン開始	
$9:40{\sim}10:40$	口頭発表 2-10~2-12	二村 竜祐 (信州大学)
10:40~11:00	休憩	
11:00~12:00	招待講演 2 A - 03 2021 年度奨励賞受賞講演 招待講演 2 A - 04 2021 年度奨励賞受賞講演	上田 貴洋 (大阪大学)
12:00~13:00	昼食 ~ランチョンセミナー マイクロトラック・ベル株式会社	
13:00~13:30	招待講演 2 A - 05 2021 年度学術賞受賞講演	飯山 拓(信州大学)
13:30~14:30	口頭発表 2-13~2-15	近藤 篤(大分大学)
14:30~15:30	口頭発表 2-16~2-18	松田亮太郎 (名古屋大学)

1日目 詳細スケジュール

1日目 令和3年10月14日(木) 10:00~19:00

10:00~1	1:00 口頭発表 座長:瓜田 幸幾(長崎大学)
101	CNT バンドル №吸着サイト 一極低圧領域での interstitial channel—
	(産総研)○小橋 和文、飯泉 陽子、室賀 駿、森本 崇宏、岡崎 俊也
1 02	グラフェンオキサイド層間における水の動的・静的特異性
	(信州大理、大阪大、信州大 RISM) ○二村 竜祐、飯山 拓、上田 貴洋、田中 秀樹、金子 克美
103	微小空間中の二酸化炭素の特異な結晶・非晶質構造形成
	(信州大理)Ana Carolina Bacilla、二村 竜祐、〇飯山 拓

11:00~1	2:00 口頭発表
1 - 04	層状複水酸化物における原子配列の陰イオン吸着容量への影響
	(信州大工)○簾 智仁、手嶋 勝弥
1 —05	ウルトラミクロ細孔体による低温での酸素同位体の吸着分離
	(信州大 RISM、Univ. Pittsburgh、Drexel Univ.) K. Ujjain、A. Banquesetty、田中 秀樹、Y. Gogots、J.K. Johnson、〇金子 克美
1 06	イオン交換樹脂を用いたリチウムイオン電池(LIB)用電解液の精製技術
	(オルガノ)○合庭 健太、中村 彰

12:00~13:00 昼食

12:00~ ランチョンセミナー (株式会社アントンパール)

13:00~14:30 ポスター発表

13:00~13:45 奇数番号コアタイム

13:45~14:30 偶数番号コアタイム

14:30~15:00 ポスター賞の投票時間

15:00~1	6:00 口頭発表
1 - 07	両相型ナノチタニア複合構造開発と光還元反応への応用
	(産総研)方 寧傑、○王 正明、佐野 泰三、吉澤 徳子
1 - 08	内部熱交換型温度スイング吸着プロセスによる CO2の濃縮回収
	(金沢大院)○田中 雄規、大坂 侑吾、辻口 拓也、児玉 昭雄
1 - 09	ゲート型 MOF 吸着剤を用いた二酸化炭素分離回収プロセスのモデル化およびパラメータ推定
	(名大院工、日本製鉄) ○杉本 冴生、髙倉 有矢、上代 洋、藤木 淳平、矢嶌 智之、川尻 喜章

16:00~16:20 休憩

16:20~1	7:20 招待講演	座長:田中 秀橋	樹(信州大学)
1 A-01	2020 年度 奨励賞受賞講演 規則性多孔質材料の親疎水性制御による高機能化		
	(横浜国立大)○稲垣 怜史		
1 A-02	2020 年度 奨励賞受賞講演 特異吸着機能を示す刺激応答性多孔体の創製		
	(理研 CEMS)○佐藤 弘志		

17:20~17:40 休憩

17:40~19:00 日本吸着学会授賞式 ウェブ懇親会

2日目 詳細スケジュール

2日目 令和3年10月15日金 9:40~15:30

9:40~1	9:40~10:40 口頭発表		
2-10	柔軟な多孔性配位錯体粒子の凝集体構造制御と吸着特性評価		
	(阪府大院工)〇大崎 修司、寺西 章人、仲村 英也、綿野 哲		
2 - 11	ヒドロキサム酸を活用した柔軟な金属有機構造体の合成とガス吸着特性		
	(立教大理)○菅又 功、飯濱 照幸、箕浦 真生		
2 - 12	粒子凝集型多孔質炭素モノリスの開発と構造制御		
	(北大院工、北大院総)○岩村 振一郎、秋山 凌介、向井 紳		

10:40~11:00 休憩

11:00~1	2:00 招待講演
2 A-03	2021 年度 奨励賞受賞講演 容量法を用いた吸着剤層内の熱・物質移動挙動の解明に関する研究
	(金沢大)〇大坂 侑吾
2 A-04	2021 年度 奨励賞受賞講演 新規 CVD 法による多孔質ナノ複合材料の製造と電気化学デバイスへの応用
	(北大院工)○岩村 振一郎

12:00~13:00 昼食

12:00~ ランチョンセミナー (マイクロトラック・ベル株式会社)

13:00~1	3:30 招待講演	座長:飯山 拓	(信州大学)
2 A-05	2021 年度 学術賞受賞講演 様々なアパタイト粒子の調製とそれらへのタンパク質吸着メカニ	ズムの解明	
	(大阪教育大)○神鳥 和彦		

13:30~1	4:30 口頭発表
2-13	近赤外光により収縮する結晶性多孔体
	(東大院工、理研 CEMS、JST-PRESTO)○杉野目 駿、佐藤 弘志、相田 卓三
2-14	知恵の輪構造「カテナン」からなる結晶性多孔体
	(理研 CEMS、東大院工、JST-PRESTO)〇佐藤 弘志、Wenjing Meng、相田 卓三
2 —15	分子動力学法を用いたシリンダ状ナノ細孔内での Lennard–Jones 液液相平衡の熱力学モデ ル化
	(名大院工)〇神田 英輝、Wahyudiono、後藤 元信

14:30~1	5:30 口頭発表	座長:松田	亮太郎	(名古屋大学)
2-16	Flexible MOF が示すゲート吸着挙動の速度論的解析			
	(京大院工)〇坂中 勇太、平出 翔太郎、菅原 伊織、宮	原 稔		
2 - 17	ELM-11の77KでのN₂に対する2段階ゲート現象			
	(日本製鉄、千葉大院理) 〇上代 洋、加納 博文			
2-18	ゲート型吸着等温線の非経験式			
	(京大院工)〇平出 翔太郎、坂中 勇太、飯田 裕也、宮	原稔		

ポスター発表

- P-01 二酸化炭素分離をめざした多孔質管状支持体へのシリカライト膜の成膜
 (徳島大院創成、徳島大理工、徳島大院社会産業理工、岐阜大高等研、マイクロトラック・ベル)
 ○赤木 空良、畠山 大輝、加藤 雅裕、近江 靖則、仲井 和之
- P-02 Flexible MOFの成形体が示す緩慢なゲート吸着挙動と構造変形との因果関係 (京大院工)○有馬 誉、平出 翔太郎、宮原 稔
- P-03 室温付近における空気成分のUiO-66の高圧吸着特性評価 (大分大理工)○増田 張良、近藤 篤
- P-04 ジベンゾチオフェン配位子を用いた新規 MOF の合成とガス吸着特性 (立教大理)○小林 翔、菅又 功、箕浦 真生
- P-05 官能基化されたトリプチセン配位子を用いた金属有機構造体の合成とガス吸着特性 (立教大理) 〇山田 翔子、菅又 功、箕浦 真生
- P-06 二元分子結晶より得られる単核 Co および Cu 含有規則性ポーラスカーボンの調製
 (東北大多元研、産総研、阪大太陽エネ化研セ、九州大先導研、東北大 AIMR)
 〇千田 晃生、吉井 丈晴、日吉 範人、伊藤 徹二、神谷 和秀、井上 真隆、谷 文都、西原 洋知
- P-07 柔軟性多孔体の構造が応力誘起型の吸脱着に及ぼす影響の検討
 (東北大多元研、東北大 AIMR、日産自動車)
 〇金丸 和也、西原 洋知、伊藤 仁、内村 允宣、市川 靖、曽根 和樹、伊倉 亜美
- P-08 ELM-11による窒素-酸素混合ガス分離の検討(千葉大院融合、日本製鉄、千葉大院理)○岩崎 翼、小山 良一、上代 洋、加納 博文
- P-09 Fe/Ag/Ni 微粒子を担持したアドミセルによる水中へキサクロロベンゼンの脱塩素処理 (名大院工、名大未来機構)○田保 悠登、松宮 弘明
- P-10 ELM-11のN₂吸収における超緩慢ゲート現象 (千葉大院融合、日本製鉄、千葉大理、千葉大院理)○吉留 樹、上代 洋、佐藤 伸哉、加納 博文
- P-11 昇温脱離法による炭素材料中の窒素種の定量・定性分析 (東北大多元研、東北大 AIMR) 〇西川 銀河、吉井 丈晴、西原 洋知
- P-12 嵩高い分子の ZIF-8への吸着速度に対する架橋配位子の置換基効果(阪大院理)○八木 椋平、上田 貴洋
- P-13 分子動力学法を援用したスリット状ナノ細孔内での Lennard-Jones 流体の臨界点変動の熱力学モデル化 (名大院工) 〇渡邊 晨平、神田 英輝、Wahyu diono、後藤 元信
- P-14 ELM-11によるC3炭化水素の吸着特性とゲート効果に及ぼすπ電子の効果
 (石巻専修大理工)渡邉 春輝、○菊池 尚子、山崎 達也
- P-15 光照射による室温領域で空気中の酸素を捕捉可能なナノポーラス金属錯体の開発(名大院工)○徳永 貴也、日下 心平、松田 亮太郎
- P-16 血液中の残存抗がん剤を選択的除去可能なナノポーラス金属錯体の開発 (名大院工)○原田 悠生、日下 心平、松田 亮太郎
- P-17 多孔性配位錯体への薬物分子の吸着能に関する検討 (阪府大院工)○大島 一輝、今枝 優貴、大崎 修司、仲村 英也、綿野 哲

- P-18 過飽和水蒸気を利用した疎水性微粒子の濡れと水分散 (産総研)○水野 耕平、飯田 健次郎
- P-19 Ni 触媒の合金化による CH₄ 改質能の向上
 (長崎大院工、九州大院工)
 ○山下 大征、瓜田 千春、岡部 柔吾、能登原 展穂、中越 修、松村 晶、瓜田 幸幾
- P-20 ピラードレイヤー型骨格を有する構造柔軟性ナノポーラス亜鉛(II) 錯体を用いた酸素アルゴン分離 (名大院工)○川村 彩、日下 心平、松田 亮太郎
- P-21 フッ化アルキル基を有する新規ナノポーラス金属錯体の合成とガス吸着特性評価 (名大院工)○青山 冬威、日下 心平、松田 亮太郎
- P-22 スチリルピリジンを有するナノポーラス亜鉛錯体の光反応と吸着特性評価 (名大院工)○中川 岬、日下 心平、松田 亮太郎
- P-23 結晶粒径の異なるカゴメ型 MOF のガス吸着特性と動的構造特性の評価 (名大院工)○杉浦 光、日下 心平、松田 亮太郎
- P-24 シクロファン部位を有する有機配位子を用いたピラードレイヤー型ナノポーラス金属錯体の合成と吸着特 性評価
 - (名大院工)○服部 楓、日下 心平、松田 亮太郎
- P 25 Robust Microhoneycombs for Efficient Filtration (東北大多元研) 〇Minghao Liu、Zhengze Pan、Rui Tang、Mao Ohwada、Hirotomo Nishihara
- P-26 分子動力学法によるスリット状ナノ細孔内における Lennard Jones 超臨界流体 液体の毛管相分離の検討 (名大院工) 〇田畑 英晃、神田 英輝、Wahyudiono、後藤 元信
- P-27 酸化グラフェン膜による無機・有機イオン分離挙動 (千葉工大院、京大、産総研)○及川 睦貴、竹内 悠、王 正明、小浦 節子
- P-28 清涼飲料由来カーボンスフィア系複合型可視光触媒(千葉工大院、産総研)○出羽 英記、依田 和雅、王 正明、小浦 節子
- P-29 光刺激応答性物質および紫外光照射によるシリカ細孔内メニスカスの崩壊 (信大院総理工、信大理)〇松田 優花、二村 竜祐、飯山 拓
- P-30 構造柔軟性を有する MOF ナノ粒子集合体の作製と吸着特性評価(名大院工)○根喜田 康平、日下 心平、松田 亮太郎
- P-31 多孔性配位錯体 MIL-101 における水吸着挙動の分子シミュレ-ション解析 (京大院工、産総研)○片山 悠、平出 翔太郎、遠藤 明、宮原 稔
- P-32 配位不飽和銅(II)サイトを有するナノポーラス金属錯体の水素吸着特性及び核スピン転換反応の評価 (名大院工)○七野 正典、日下 心平、松田 亮太郎
- P-33 吸着速度とX線散乱の精密測定による水吸着機構の検討 (信大院総理工、信大理)○河又 悠真、二村 竜祐、飯山 拓
- P-34 吸湿小型活性炭層での有機ガス破過時間推算モデルの適用の拡張(労働者健康安全機構) ○安彦 泰進、古瀬 三也、高野 継夫
- P-35 疎水化処理された活性炭の環境保全への応用 (大阪ガスケミカル)○秋山 穣慈



昇温脱離法による炭素材料表面の精密分析

Accurate Analysis of the Surface of Carbon Materials by Using Temperature Programmed Desorption

> 群馬大学 Gunma University 石井 孝文 Takafumi Ishii

1. はじめに

世界的なエネルギー需要の増加と化石燃料の燃焼に よって発生する二酸化炭素(CO₂)は、温室効果と環 境悪化の主な原因となっている。そのため、CO2の分 離回収技術の開発が急務となっている。多孔質材料を 利用した物理吸着による分離回収技術はエネルギー効 率に優れるという利点があり、近年、分離回収に適し た吸着材料の開発が進められている1)。活性炭をはじ めとする多孔質炭素材料は、細孔径制御が可能であり、 高い比表面積と熱的安定性を有することから、CO2吸 着材料として有望視されている。炭素材料の表面には 多種多様な官能基が存在し、それらは炭素表面に極性 や塩基性といった化学的な機能性を付与する。適切な 官能基を炭素表面に修飾することで、CO2 吸着性能が 向上することが知られており²、炭素表面の機能化は 今後の炭素系吸着材料の開発において重要となってく る。炭素表面の化学的理解とその重要性について、CO2 吸着を一例にあげて述べたが、炭素材料は吸着材料は もとより、触媒や触媒担体材料、電極材料、補強材料 としての応用開発が進められている。これらの応用用 途においても、炭素表面の化学的理解は必要不可欠と なっている。

炭素は sp² 炭素からなる炭素六角網面がいくつか積 み重なった結晶子からなる。結晶子は、ファンデルワー ルス結合によって積層構造を形成するベーサル面 (basal plane)と、網面の端の炭素原子からなるエッ ジ面 (edge plane) に分けられる。エッジ面の炭素原 子には不飽和の sp² 電子があるのでベーサル面よりも



 [●] 核磁気共鳴(NMR)
 図2. 炭素エッジ面の分析手法.

電子スピン共鳴(ESR)
 磁化率測定(SQUID)

化学的に非常に活性であり、酸素などの異種元素と反応して表面官能基が生成する。図1に示すように炭素のエッジ面には含酸素官能基や水素など多種多様な表面官能基が存在する。これらの官能基の存在は炭素表面の化学的性質に大きく影響を及ぼすため、エッジ面の状態(質と量)を知ることが、炭素の化学的性質を 理解する上で必要不可欠となる。

エッジ面の状態を知るために、現在では多種多様な 分析法が利用されている。エッジ面の分析は、大まか にはエッジ面の物性を評価解析することで行われる。 ここでのエッジ面の物性は化学的性質、光学的性質、 電子状態、磁性に大別できると筆者は考えている。主 要なエッジ面分析手法とこれら物性との関係を図2に まとめる。図に示したように、多くの分析手法がエッ ジ面の理解のために利用されているが、これらの分析 手法をもってしてもエッジ面の状態を把握することは 困難を極める。炭素材料の化学は、理解が困難である ことと黒い材料であることかけて、しばしばBlack Chemistry と言われる³。炭素材料の黒さの根源はπ 電子の可視光吸収であり、*sp*²炭素のπ電子は電磁波 や磁場といった分析法でよく利用される分析プローブ





を吸収ないし遮蔽する。このπ電子による分析プロー ブの妨害に加え、エッジ面の量が少ないという定量難 度の高さから、分析精度における課題がある。炭素材 料の主成分は sp² 炭素であり、エッジ面を構成する元 素の割合は大きくても数 at%程度である。黒鉛等の 高温処理炭素に至ってはエッジ面の割合は極めて小さ く、表面処理によって10⁻⁴at%程度まで小さくなる⁴⁾。 このような微量なエッジ面を精密に分析するためには、 分析法や分析装置の最適化、高感度化が必須であり、 その分析が容易ではないことが理解いただけるかと思 う。この分析精度の問題もさることながら、エッジ面 が炭素網面という巨大なπ電子系に電子的に結合し ていることがエッジ面分析の理解を妨げる大きな要因 であると筆者は考えている。エッジ面とπ電子系と の電子的結合はエッジ面の官能基の赤外吸収ピークの シフトを引き起こすだけでなく、エッジ面の状態に よっては、π電子の局在化や分極が生じるため、π電 子自体が磁性5.6)や赤外吸収7)を示す。炭素材料の多様 な特性は、この多様な状態をとるユニークなπ電子 系に寄るところが大きいのだが、ことエッジ面の理解 において、その存在は大きな障壁となる。

 π 電子系の影響を比較的受けにくいエッジ面分析法 として昇温脱離(Temperature Programmed desorption, TPD)法がある。"受けにくい"と述べた が、 π 電子系の影響を定量的に明らかにされてはいな い。炭素エッジ面を模した低分子モデルを用いて、エッ ジ面の官能基の脱離反応温度を量子化学計算により見 積もられている^{8.9)}。低分子モデルを用いた計算ではあ るものの、その結果は、実際の炭素材料のエッジ面官 能基の脱離反応温度と良く一致しており、エッジ面官 能基の脱離反応においてπ電子系の影響は比較的小 さいものと推測できる。エッジ面官能基の脱離反応活 性化エネルギーは、官能基の化学構造によって大きく 左右されるため、π電子系の影響を比較的受けづらい ものと考えられる。

活性炭と黒鉛を比較すると、それらのπ電子系の 発達程度には大きな差があるものの、両者の TPD ス ペクトルの形状(図3aと図3a'の比較)は極めて酷 似している。もちろん両者のエッジ面の量は全く異な るため、脱離ガス量には大きな差があるが、π電子系 の発達程度の異なる両者の TPD スペクトル形状が酷 似しているということは、エッジ面官能基の脱離反応 に対するπ電子系の影響が小さいことを実験的に示 している。

TPD 法はエッジ面官能基の脱離反応をプローブと したエッジ面分析法である。脱離反応を取り扱うとい う点において、本誌と深い関連があると筆者は考えて いる。本稿では、TPD 法による炭素材料のエッジ面 分析と、それを用いた炭素構造解析手法に関して論じ るとともに、エッジ面の状態が炭素材料特性に及ぼす 影響について紹介する。

2. 昇温脱離法

2.1. 昇温脱離法による含酸素官能基の分析

TPDは、もともと試料の吸着ガスを分析する方法 として、特に触媒化学の分野において発展した。(分野 によっては TDS(Thermal Desorption Spectrometry) とも呼ばれる手法であるが、本稿では TPD と表記さ せていただく)。現在では、吸着物質の解析のみなら ず、物質の表面や表面近傍の状態を解析する手法とし

て広く用いられており、本誌の読者の方々とっても馴 染みのある分析手法ではないかと思われる。炭素材料 分析における TPD は、炭素を不活性雰囲気または真 空中で昇温加熱し、表面官能基の脱離によって生成す るガスを定性・定量する手法である。TPD は、その 分析原理から、炭素構造中や炭素細孔内の表面官能基 であっても分析可能である。横軸を温度、縦軸を脱離 速度とした TPD スペクトルから、表面官能基の質と 量を把握できる。炭素材料分析における TPD は、1978 年に炭素表面含酸素官能基とその脱離温度の関係が報 告いされてから、数多くの炭素材料の分析に利用され ている。炭素材料の種類とその含酸素官能基量の報告 値を図4にまとめる4.11-28)。TPDに関する報告の中で、 活性炭を試料とした研究が最も多い。さらに最近では、 還元型酸化グラフェン (rGO)、カーボンナノチュー ブ(MWCNT、SWCNT)などのナノ炭素材料につい ても TPD 分析によって評価されており、TPD 分析 の適応材料は幅広い。活性炭等の多孔質炭素材料の含 酸素官能基量は数百~数千 µmolg⁻¹ であり、中には 10000 µmolg⁻¹を超えるものも存在する。一方で、高 温処理炭素の含酸素官能基量は 100 µmolg⁻¹ 以下であ



図4. 様々な炭素材料の含酸素官能基量.

り、黒鉛に至っては数 μmolg⁻¹以下と極めて微量で ある。このように官能基量が極端に異なる材料であっ ても適応できる点が TPD の分析法としての強みとい える。

表面含酸素官能基は脱離により CO、CO₂、H₂O を 生成するが、昇温過程でのこれら脱離ガスの分析から、 各官能基の構造と含有量を推定できる。表1に既往の 研究で報告されている、表面含酸素官能基とその脱離 温度および脱離ガスをまとめる。殆どの含酸素官能基 は 1000℃ 以下で脱離し、含酸素官能基の種類が同じ であっても、その脱離温度は多様である。含酸素官能 基の脱離温度は、昇温速度、装置の構造など多くの要 因によって左右される²⁰⁾。さらに、含酸素官能基周辺 のエッジ面の化学構造も脱離温度に影響を及ぼす。例 えば、2つのカルボキシル基が隣接している場合、そ の脱離温度は、カルボキシル基が単独で存在する場合

表1 含酸素官能基の種類とその脱離生成ガス,	,脱離温度30)
------------------------	----------

Desorption	Temperature	Desorption	Temperature
gas	/ °C	gas	/℃
Phenol		Carboxylic	
	617-63729)		100-40029)
<u> </u>	600-70031)		200-25031)
0	550 ³²⁾		25033)
	627-65734)		250-30032)
Carbonyl ar	id Quinone	CO ₂	100-40035)
	787-82729)		247-28734)
	800-90031)		180-200, 30036)
СО	700-98037)		30238)
	702, 83539)		27739)
	700-98040)	CO+H ₂ O	242, 327 ⁴¹⁾
Ether		Lactone	
	82729)		66729)
СО	55032)		350-40031)
	70042)		45032)
Pyrone stru	cture	CO_2	190-65037)
$c_0 c_0$	100031)		51939)
CO, CO_2	900, $1200^{43)}$		$150-650^{40)}$
Acid anhyd	ride		62742.44)
	54729)	Peroxide	•
	350-40031)		550-60031)
	62733, 42, 44)		59734)
$CO+CO_2$	407-44734)	Phosphorus	(C-O-Pox)
	427-50238)	CO	80045)
	437-65739)	CO	86046)
	60047)		

よりも低くなる⁸⁰。TPD スペクトルには、含酸素官能 基に関する情報に加え、その近傍の化学構造の情報が 含まれている。このように、TPD から得られる結果 は、エッジ面に関する多くの情報を含み、エッジ面化 学構造の本質的理解に大きく資するものである。しか し一方で、二次反応や不純物の影響など、TPD スペ クトルに影響を与える要因も多く³⁰⁰、その解釈は複雑 かつ未だに議論の対象となっており、今後の研究の発 展が望まれる。

2.2. 昇温脱離法によるエッジ水素の分析

エッジ面には前述した含酸素官能基の他に、水素が 存在する。酸化等の処理をしていない炭素材料であれ ば、エッジ面の殆どは水素で終端されている²⁸⁾。種々 の炭素材料について、熱処理温度による水素量、含酸 素官能基量の変化を図5にまとめる。水素量は含酸素 官能基量の1~100倍程度であり、熱処理温度が高く なるにつれ、その差は小さくなる。特に、1800℃以 下の熱処理温度であれば、エッジ面の9割以上は水素 で終端されており、水素は炭素エッジ面を構成する主 要な官能基といえる。

炭素中の水素量を知ることはエッジ面の情報を知る 上で非常に重要であるが、その定量分析は容易ではな い。これは、水素の重量分率が非常に少ない、吸着水 の影響による誤差が大きい、分光学的に水素の分析が 難しいといったことが原因にあげられる。実際に炭素 エッジ面の水素(エッジ水素)に関する研究は、含酸 素官能基と比較して数少ない。エッジ水素は熱的に安 定であるものの、1600℃ 程度の高温まで昇温加熱す ることで、TPD による分析が可能である。図6に活







図 6. 活性炭 (YP 50 F)の TPD スペクトル.

性炭(YP 50 F)のTPDスペクトルを示す。800~ 1500℃の範囲にH₂の脱離ピークが確認できる。TPD から求まるH₂脱離量は、燃焼法⁴⁸⁾で得られる水素含 有量と一致する。これは1600℃までの昇温によって、 試料に含まれるエッジ水素の殆どが脱離することを示 している。しかしながら、エッジ水素の脱離は炭素化 の進行によるところが大きく、低温焼成炭や活性炭で は比較的低温(~1000℃)からH₂脱離がはじまるも のの、高温処理炭素ではその熱処理温度以上の領域で H₂の脱離が見られる。そのため、黒鉛化炭素のよう に、構造が発達した炭素については、TPD分析によ る水素の定量が難しく、高精度な燃焼法⁴⁾を利用する 方が好ましい。

2.3. エッジ面の量から求まる平均炭素構造

Aso ら^{49,50}は、元素組成による巨大有機物構造解析 手法を 1000℃ 以下で熱処理された炭素に適応させ、 エッジ面の量から平均炭素構造の網面サイズ(図7 a)を求めた⁵⁰。その大きさは、XRD分析や TEM 観 察から得られる網面サイズと比べて大きくなると報告 している。図7bに図示したように、XRD や TEM では湾曲した炭素網面の長さを正確に測定できないた めに、網面サイズに差異が現れたと考えることができ る。

このようなエッジ面量を利用した炭素構造解析手法 は、高温処理炭素の構造解析にも有用である。高温処 理(1200~1800℃)された難黒鉛化性炭素と易黒鉛化 性炭素について、同様の解析を行った結果、難黒鉛化 性炭素の炭素構造は、長大な炭素網面が極めて複雑に 折れ曲がることで形成されていることが分かった。さ



図7. (a) 平均炭素構造モデルとその大きさ,(b) エッジ面の 量から求まる炭素網面サイズ概念図,(c) 黒鉛エッジ面の化学 構造.

らに、高温処理炭素の炭素網面サイズは、炭素の種類 (難黒鉛化性炭素と易黒鉛化性炭素)に依らず、熱処 理温度にのみ依存していることが示された³⁸。

この炭素構造解析手法の優れている点は、複雑に配向、屈曲した炭素網面であっても、その平均的サイズ を求めることが可能であるという点である。これは、 実際の炭素構造を把握する上で極めて強力な武器とな り得る。例えば、この手法を黒鉛材料に応用すること で、分子レベルで乱れているエッジ面の実際の姿を知 ることができる(図7c)⁴⁰。近年では、酸化グラフェ ンのような極めて複雑な材料の構造解析にも同種の解 析手法が用いられており⁵¹⁰、エッジ面量を利用した炭 素構造解析の適応範囲は広い。以上に述べた知見は、 既往の炭素構造解析手法からは得られないものであり、 エッジ面量を利用した炭素構造解析は、炭素構造のよ り深い理解に大いに役立つものと見込まれる。

2.4. エッジ面化学構造の精密分析

炭素のエッジ面には含酸素官能基と水素が存在する。 それらの官能基は多種多様な化学形態をとるため、そ の定性分析は困難を極める。これまで、赤外分光分析 (IR)⁵²⁻⁵⁴⁾、X線光電子分光(XPS)⁵⁵⁻⁵⁷⁾、Boehm 滴 定^{58,59)}、昇温脱離分析(TPD)³⁰⁾といった多様な手法 によって、エッジ面の定性・定量分析が試みられてき た。しかしながら、それらの手法をもってしても、炭 素の複雑な官能基の化学形態を知ることは難しい。IR は官能基の化学結合に関する情報を与え、XPS はその電荷分布に関する情報を与える。これら2つの分析 に共通する点は、化学構造の局所的な情報を与えるこ とである。そのため、例えば、それらの分析では、Ether

(C-O-C)をLactoneやAnhydrideと区別できない。
 Boehm 滴定は酸性官能基の情報を与えるものであり、
 Carbonyl等の中性官能基の情報は得られない。また、
 酸性官能基の酸強度は、官能基の化学形態を直接表す
 ものでは無いため、Boehm 滴定から官能基の化学形
 態を知ることは難しい。

前述したように、TPD 分析は官能基の脱離反応挙 動(脱離温度、脱離ガス)の違いによって、官能基の 定性を実現するものである²⁰⁾。TPD分析の特徴は、 脱離という化学反応をプローブとして官能基を定性す る点である。官能基の脱離反応の様式は、官能基の化 学形態に強く依存し⁸、脱離温度だけでなく、脱離ガ スも官能基によって異なる。Ether、Lactone、 Anhydride は、それぞれ CO、CO₂、CO+CO₂ として 脱離することが知られており、これらの脱離ガスの違 いによって官能基の区別が可能である。しかしながら、 TPD 分析で定性不可な官能基も存在する。それは、 Phenol (-OH) と Ether (-O-) で あ る。こ の 2 種 の官能基は、ともに 600~700℃ 付近で CO として脱 離することが知られているが、その脱離温度、脱離ガ スが同一であるため、TPD 分析では区別ができない という課題がある。

TPD 分析において、Phenol と Ether の脱離挙動が 完全に一致するわけではない。Phenol はその化学構



図8. 炭素材料表面の Phenol 性水酸基 (a) と重水素標識され た Phenol 性水酸基 (b)の脱離挙動. Reproduced with permission from ref. 61. Copyright 2020 Elsevier.

造中に水素を含むため、図8に示すように、COとし て脱離した後、さらに昇温することで、H2が脱離す る。つまり、COの脱離ではなく、その後のH2の脱 離によって Phenol と Ether の区別ができる。H₂の脱 離は1000℃以上の高温を必要とするため、分析上の 困難さから、これまで TPD 分析で評価・議論される ことはなかった。筆者らはこれまで、1600℃以上の 高温域までの TPD 分析を用いることで、エッジ水素 の分析(H2の脱離)に関して多くの報告をしてい る^{4, 28, 60)}。高温までの TPD 分析によって、CO と H₂の 脱離を検出できるため、Phenol と Ether の区別が可 能であると考えられる。ここで一つ考慮しておくこと として、高温域で脱離する H₂には Phenol 由来のもの 以外に、エッジ水素由来のものを含むため、それらの 区別ができないという問題がある。そこで、Phenol の水素を重水素で標識することで、Phenol 由来の水 素を分離検出でき、TPD 分析による Phenol/Ether の 区別が可能となると考えた。Phenolの水素はプロト ン性であるため、D₂O存在下では容易に重水素置換さ れる。この水素のプロトン性の違いによって、Phenol の水素とエッジ水素の区別も可能であると考えられる。 ここでは、含酸素官能基を重水素標識した活性炭を調 製し、その TPD 分析を行い、炭素エッジ面の化学構 造を詳細に解析した研究について紹介する®し。

D₂O 浸漬によって重水素標識した活性炭の TPD ス ペクトルを図9に示す。スペクトルは重水素化合物、 H₂、CO、CO₂ 脱離スペクトルの計8スペクトルから 成る。この多大なスペクトル郡は、含酸素官能基に関 する多くの情報を与えるという点において、極めて優 れている。その一方で、その解釈は単純なものではな いことに注意したい。これらの TPD スペクトル郡か ら、含酸素官能基の定性を行うにあたり、まず重水素 化合物の脱離機構を考える必要がある。図10に各重 水素化合物の脱離機構をまとめた。ここで示した化学 構造は、それぞれ異なる脱離過程を辿るため区別可能 である。例えば、D₂Oとして脱離する化学構造は、Cx 2、CxPh、Ph2の三種存在するが、Cx2はD₂Oを 生成した後、Anhydrideとなり、CO+CO2を生成す る。CxPhはLactoneとなり、Ph2はEtherになるた め、D₂O 生成は同様であっても、その後の脱離ガスが 異なるため、区別することができる。このように、官 能基周辺部分を含めた高次の化学構造によって、エッ



図9. 重水素標識された活性炭 (MSC 30)の TPD スペクトル.



図10. 重水素化合物の脱離機構.



図11. 重水素標識昇温脱離分析によって区別可能な12種の エッジ面化学構造



図 12. 活性炭試料のエッジ面化学構造定量結果. 試料は活性炭 (MSC), O2酸化処理活性炭 (MSC-O2), H2O2酸化処理活性 炭 (MSC-H2O2) である. Reproduced with permission from ref. 61. Copyright 2020 Elsevier.

ジ面化学構造を図 11 に示す 12 種に細分化し TPD ス ペクトルの解析を行った。重水素標識した試料の TPD スペクトルを解析した結果を図 12 に棒グラフとして まとめる、PhenolとEtherを区別して定量すること ができ、さらに、同一の官能基であってもその周りの 化学構造の違いによって官能基を区別できていること が分かる。また、本手法はプロトン性水素とエッジ水 素の区別を分析原理としていることから、含酸素官能 基だけではなく、エッジ水素も厳密に定量できている ことが分かる。この定量結果から試料の IR スペクト ルを DFT 計算により見積もった結果、IR スペクトル の計算値と実験値は良く一致し、本分析結果は実際の 炭素エッジ面の化学構造を良く反映したものであると 考えられる。このように、重水素標識という工夫によっ て TPD 法の定性精度を飛躍的に向上でき、その結果 として、炭素エッジ面の化学構造に関してより深い理 解に結びつくことが分かる。

3. 炭素エッジ面が炭素材料の諸特性に与える影響

炭素材料はその化学的安定性、機械的強度の高さ、 高い導電性といった優れた特徴を持つことから、様々 な工業製品に実用化されている。炭素材料のエッジ面 は、その化学的性質を左右する重要な要素である。種々 の炭素材料の水素含有量、酸素含有量を図13にまと めた。炭素材料の種類、熱処理温度によって、そのエッ ジ面の質と量は大きく異なることが分かる。炭素材料 を工業製品に応用する場合、この炭素エッジ面の質と 量は製品性能に深く関与する。例えば、炭素電極材の 酸化耐性⁶²⁾や活性炭の吸着能⁶³⁾等があげられ、その他 の炭素材料においても、エッジ面とその実用性能には



図 13. 様々な炭素材料の水素含有量と酸素含有量の関係. PFA 炭, PVC 炭の末尾の数値は熱処理温度(℃)を表す.

密接な関係があり、多数の研究報告がなされている。 さらに近年では、グラフェンやカーボンナノチューブ といった新規炭素材料を工業製品に応用する試みが活 発に行われており、それら炭素材料のエッジ面の分析 や制御は、その実用性能向上に必要不可欠である。本 項では炭素材料のエッジ面がその諸特性に与える影響 ならびに、そのメカニズムについて調査した研究につ いて紹介する。

3.1. 炭素材料とゴムの複合化

カーボンブラック (CB) は炭素質からなるサブミ クロンの微粒子である。CB の生産量の大半はゴム工 業で利用されている⁶⁴⁾。これは CB の卓越したゴムへ の補強性、耐摩耗性、亀裂耐性の付与などに因る。CB の表面官能基は、CBとゴムの複合化に大きく影響を 及ぼすことが知られている^{65,66)}。CBとゴムを混練す ると、CB 表面にゴム分子鎖が特異的に吸着したバウ ンドラバー(拘束層)が形成され、バウンドラバーは CBのゴム補強効果に深く関与していることが知られ ている⁶⁷⁾。CB 表面の官能基とバウンドラバーの量は 密接に関係していることが過去の研究から分かってい るが、未だに、CBの官能基の質や量とバウンドラバー 量の明確な相関性は示されていない。本項では CB の 表面官能基の定性・定量を行い、その官能基の質と量 がバウンドラバー形成に及ぼす影響を評価した研 究68,69)について述べる。

図14に熱重量分析により求めた各CB 試料のバウ ンドラバー量とTPD分析から定量された脱離ガス量 の関係を示す。含酸素官能基由来であるCO、CO₂の 脱離量とバウンドラバー量には相関が見られないが、



図 14. 昇温脱離分析における脱離ガス量とバウンドラバー量と の関係. Reproduced with permission from ref. 68. Copyright 2016 Elsevier.

H₂ 脱離量とバウンドラバー量には明確な比例関係が 存在することが分かる。これは、バウンドラバー形成 にエッジ水素が重要な役割を担っていることを示して いる。

上述の TPD 分析結果には、CB 粒子表面のエッジ 面の情報だけでなく、CB 内部に存在するエッジ面の 情報も含まれる。CBのエッジ面の量が粒子内部と粒 子表面で同一であるという保証はなく、CBの TPD 分析結果から。実際にバウンドラバー形成に関与する CB 表面のエッジ面を定量的に把握することは困難で ある。これを解決するために、CB と同程度の粒子径 のアルミナナノ粒子に炭素薄膜を被覆した CB モデル 材料を調製し、このモデル材料とゴムを複合化するこ とで、炭素表面のエッジ面とバウンドラバー量との定 量的関係を調査した。アルミナナノ粒子に被覆する炭 素薄膜の厚みはグラフェン2層(1nm 程度)に調整 しており、TPD 分析によって炭素薄膜表面のエッジ 面の情報を得ることができる。炭素薄膜のエッジ水素 表面濃度とバウンドラバー量との関係を図15に示す。 エッジ水素表面濃度が1.2×10¹⁸sites/m²となるまで、 バウンドラバー量は線形的に増加することが分かる。 このエッジ水素表面濃度に比例して増加するバウンド ラバーはエッジ水素との反応によって炭素表面に化学 吸着したゴム分子 (図中の Chemisorbed Polymers) である。一方、エッジ水素表面濃度に依らないバウン ドラバーも存在し、これはπ-π相互作用によって強 く物理吸着したゴム分子 (図中Physisorbed Polymers) と考えられる^{70,71)}。水素表面濃度とバウン



図 15. 炭素薄膜のエッジ水素表面濃度とバウンドラバー量との 関係. Reproduced with permission from ref. 69. Copyright 2021 Elsevier. Royal Society of Chemistry.

ドラバー量の比例関係から、バウンドラバーの化学吸 着に利用されるエッジ水素の量は、炭素表面のエッジ 水素の0.2%程度であることが分かった。炭素表面の 殆どのエッジ水素は物理吸着したゴム分子に覆われて おり、ごく一部のエッジ水素がゴム分子と化学結合し ていると考えられる。このように炭素エッジ面の定量 的な理解によって、炭素表面とゴム分子との相互作用 をより深く理解することできる。

3.2. 炭素材料のエッジ面と電気化学的酸化耐性

デバイスの劣化抑制の観点から、電気二重層キャパ シタや燃料電池などに使用される電極用炭素材料には 高い酸化耐性が求められている。特に電気二重層キャ パシタでは、酸化耐性の向上はキャパシタの作動電位 の拡大に直結するため、性能面においても炭素電極の 酸化耐性の向上が望まれている。炭素材料の酸化メカ ニズムは、古くから調査研究が行われてきた、炭素材 料科学の根幹となる研究対象である。しかしながら、 未だにその化学的見地からの解明は不十分である。炭 素材料の酸化はエッジ面から進行すると考えられてお り、その理解はエッジ面の詳細な分析無しには達成で きない。筆者らは昇温脱離分析を用いて、炭素エッジ 面と電気化学的酸化挙動の関係を調査し、炭素材料の 電気化学的酸化メカニズムの理解を試みた⁷²。

各炭素試料の窒素級脱着等温線を図 16 a に示す。 評価に用いた炭素試料は、試料によって等温線形状の 異なり、I型(ZTC、YP 50 F、AAC、AACH 2)、 II型(XC 72)、IV型(BP、KB、DB、rGO)に大き く分類される。AACとAACH 2 は $P/P_0=0.01\sim0.3$ の間で緩やかに吸着量が増加していることから、比較 的小さなメソ孔(2~3 nm)が発達した試料である 考えられる。BET 比表面積 S_{BET} と酸化電流量 Q_{rr}



図 16. (a) 各炭素試料の窒素吸着脱着等温線. (b) BET 比表 面積 SBET と酸化電流量 Qr の関係. Reproduced with permission from ref. 72. Copyright 2019 Royal Society of Chemistry.

(irreversible electric charge)の関係を図 16 b に示 す。ここでは、1 M Et₄NBF₄-PC 電解液中で試料電 極を開回路電位から 1.0 V vs. Ag/AgClO₄ まで正に掃 引した際の非可逆酸化電流量を Q_{u} とした。 S_{BET} と Q_{u} の間に明確な相関関係は見られないことが分かる。 ZTC の S_{BET} は AAC と同程度であるが、それらの Q_{u} には 4 倍近い差がある。YP 50 F や rGO も ZTC 同様 に S_{BET} に対して Q_{u} が比較的大きくなる傾向にある。 これは、 S_{BET} を基準とした場合、試料によって電気化 学的酸化耐性が大きく異なることを示している。炭素 表面はエッジ面とベーサル面から成る。エッジ面と比 較して、ベーサル面は化学的に非常に安定であるため、 酸化反応に関与しないと考えられる。ベーサル面は炭 素表面の大部分を占め、ベーサル面の寄与が大きい S_{BET} は Q_{u} と相関関係を示さなかったと考えられる。

次に、TPD 分析における脱離ガス量と Q_iの関係を 図 17 に示す。試料からの脱離ガス種として H₂O、H₂、 CO、CO₂ が確認され、そのうち、H₂ と CO の脱離ガ



図 17. TPD 分析における脱離ガス量と酸化電流量 Q_rの関係. Reproduced with permission from ref. 72. Copyright 2019 Royal Society of Chemistry.

ス量の和($2 \times H_2 + CO$)と Q_{ir} に極めて高い相関関 係が確認された。この結果は、COとして脱離する含 酸素官能基とエッジ水素が電気化学的酸化の反応点と なっていることを示唆している。また、電気化学的酸 化後の試料の TPD 分析結果から、電気化学的酸化に よってH₂とCOの脱離量の減少が確認された。酸化 電流量とそれらガス種の減少量が一致したことから、 電気化学的酸化によって反応点となるエッジ面はガス 化することで消失し、新たな官能基の生成は生じてい ないことが分かった。以上、炭素材料の電気化学的酸 化メカニズムの理解においてエッジ面の分析、とりわ け TPD が有効な分析手法であることを示した。電気 化学的酸化メカニズムは電解液組成や電位といった酸 化条件によって異なると考えられる。TPD 分析を利 用しつつ、様々な条件下における炭素材料の電気化学 的酸化を評価解析することで、電気化学的酸化の深い 理解につながると考えられる。

4. おわりに

本稿では、TPDによる炭素エッジ面の分析手法に ついて述べ、さらにエッジ面量を利用した炭素構造解 析手法について論じた。炭素エッジ面には含酸素化合 物、水素が存在し、それらの質や量は、炭素材料によっ て様々である。TPDを用いて、それらの官能基の質 と量を一度に評価することができ、さらに、TPDか ら求まるエッジ面量から平均炭素構造を予測すること で、炭素構造に関するより深い理解が可能であること を述べた。エッジ面の情報は、炭素材料の化学的性質 のみならず、その構造に関する情報を与えるものであ

る。このような間接的な構造解析と、従前の結晶構造 解析を組み合わせることで、複雑な炭素構造をより明 確に理解できると期待される。TPD は官能基定性に 難があり、TPD では区別不可な官能基が存在する。 これを解決する手法として、プロトン性水素を重水素 で標識するという重水素標識 TPD 法を紹介した。こ の手法は、TPD で定性不可な官能基の区別だけでな く、同一の官能基であってもその周りの化学構造の違 いによって官能基を区別できる。本稿後半ではエッジ 面が炭素材料の特性に与える影響について具体例を交 えて論じた。エッジ面の質と量は炭素材料の特性に大 きく影響することから、その制御が材料設計において 重要であることを示した。本誌の読者の方々にとって は、TPD は馴染みのある分析法であるかと思われる。 TPD スペクトルは温度と脱離ガスの二次元スペクト ルであり、一見すると単純なように感じられるが、そ の本質には脱離反応という表面化学の深淵の一端があ る。TPD を真に理解することができれば、材料表面 の本質に迫ることができると筆者は考えている。炭素 材料のエッジ面分析に限っても、その TPD の理解は 不十分であるが、今後の分析技術の向上や工夫によっ て、その理解が進展することを期待したい。

[謝辞]

本稿執筆にあたり、文献調査、TPD 分析にご協力 頂いた群馬大学の高野広夢氏に感謝申し上げます。

[参考文献]

- J. A. Mason, K. Sumida, Z. R. Herm, R. Krishna and J. R. Long, *Energy Environ. Sci.* 4, 3030-3040 (2011).
- 2) M. S. Shafeeyan, W. M. A. W. Daud, A. Houshmand and A. Shamiri, J. Anal. Appl. Pyrolysis 89, 143-151 (2010).
- 3) 尾崎純一, 化学と教育 59, 254-257 (2011).
- T. Ishii, Y. Kaburagi, A. Yoshida, Y. Hishiyama, H. Oka, N. Setoyama, J. Ozaki and T. Kyotani, *Carbon* 125, 146-155 (2017).
- S. Fujii and T. Enoki, Angew. Chem. Int. Ed. 51, 7236-7241 (2012).
- 6) M. Fujita, K. Wakabayashi, K. Nakada and K. Kusakabe, J. Phys. Soc. Jpn. 65, 1920-1923 (1996).

- 7) M. Acik, G. Lee, C. Mattevi, M. Chhowalla, K. Cho and Y. J. Chabal, *Nat. Mater.* 9, 840-845 (2010).
- 8) G. Barco, A. Maranzana, G. Ghigo, M. Causa and G. Tonachini, *J Chem Phys* **125**, 194706 (2006).
- 9) G. K. Dathar, Y. T. Tsai, K. Gierszal, Y. Xu, C. Liang, A. J. Rondinone, S. H. Overbury and V. Schwartz, *ChemSusChem* 7, 483-491 (2014).
- 10) G. Tremblay, F. J. Vastola and P. L. Walker, *Carbon* 16, 35-39 (1978).
- I. Gniot, P. Kirszensztejn and M. Kozlowski, *Appl. Catal. A-Gen.* 362, 67-74 (2009).
- 12) C. Sentorun-Shalaby, X. H. Ma and C. S. Song, *Energy Fuels* 27, 1337-1346 (2013).
- M. J. Bleda-Martinez, D. Lozano-Castello, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros and A. Linares-Solano, *Carbon* 44, 2642-2651 (2006).
- R. Berenguer, J. P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amoros and E. Morallon, *Carbon* 50, 1123-1134 (2012).
- 15) A. Dandekar, R. T. K. Baker and M. A. Vannice, *Carbon* 36, 1821-1831 (1998).
- J. P. Boudou, M. Chehimi, E. Broniek, T. Siemieniewska and J. Bimer, *Carbon* 41, 1999-2007 (2003).
- J. P. Boudou, P. Parent, F. Suarez-Garcia, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso and J. M. D. Tascon, *Carbon* 44, 2452-2462 (2006).
- 18) R. S. Ribeiro, A. M. T. Silva, L. M. Pastrana-Martínez, J. L. Figueiredo, J. L. Faria and H. T. Gomes, *Catal. Today* 249, 204-212 (2015).
- J. M. Calo, D. CazorlaAmoros, A. LinaresSolano, M. C. RomanMartinez and C. S. M. DeLecea, *Carbon* 35, 543-554 (1997).
- 20) L. H. Zhang and J. M. Calo, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 187, 207-218 (2001).
- S. Morales-Torres, T. L. Silva, L. M. Pastrana-Martinez, A. T. Brandao, J. L. Figueiredo and A. M. Silva, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 12237-12250 (2014).
- A. Pigamo, M. Besson, B. Blanc, P. Gallezot, A. Blackburn, O. Kozynchenko, S. Tennison, E. Crezee and F. Kapteijn, *Carbon* 40, 1267-1278

(2002).

- A. G. Goncalves, J. L. Figueiredo, J. J. M. Orfao and M. F. R. Pereira, *Carbon* 48, 4369-4381 (2010).
- 24) J. H. Zhou, Z. J. Sui, J. Zhu, P. Li, C. De, Y. C. Dai and W. K. Yuan, *Carbon* 45, 785-796 (2007).
- F. Coloma, A. Sepulvedaescribano, J. L. G. Fierro and F. Rodriguezreinoso, *Langmuir* 10, 750-755 (1994).
- 26) P. Novak, J. Ufheil, H. Buqa, F. Krumeich, M. E. Spahr, D. Goers, H. Wilhelm, J. Dentzer, R. Gadiou and C. Vix-Guterl, *J. Power Sources* 174, 1082-1085 (2007).
- S. H. Ng, C. Vix-Guterl, P. Bernardo, N. Tran, J. Ufheil, H. Buqa, J. Dentzer, R. Gadiou, M. E. Spahr, D. Goers and P. Novak, *Carbon* 47, 705-712 (2009).
- 28) T. Ishii, S. Kashihara, Y. Hoshikawa, J. Ozaki, N. Kannari, K. Takai, T. Enoki and T. Kyotani, *Carbon* 80, 135-145 (2014).
- 29) J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas and J. J. M. Orfao, *Carbon* 37, 1379-1389 (1999).
- 30) T. Ishii and T. Kyotani, *Materials Science and Engineering of Carbon* (eds Michio Inagaki and Feiyu Kang), 287-305 (Butterworth-Heinemann, 2016).
- U. Zielke, K. J. Huttinger and W. P. Hoffman, *Carbon* 34, 983-998 (1996).
- 32) G. delaPuente, J. J. Pis, J. A. Menendez and P. Grange, J. Anal. Appl. Pyrolysis 43, 125-138 (1997).
- 33) Y. Otake and R. G. Jenkins, *Carbon* 31, 109-121 (1993).
- 34) D. M. Nevskaia, A. Santianes, V. Munoz and A. Guerrero-Ruiz, *Carbon* 37, 1065-1074 (1999).
- 35) Q. L. Zhuang, T. Kyotani and A. Tomita, *Carbon* 32, 539-540 (1994).
- 36) J. P. L. Walker, Vol. 6 (Marcell Dekker, 1970).
- B. Marchon, J. Carrazza, H. Heinemann and G. A. Somorjai, *Carbon* 26, 507-514 (1988).
- C. Morenocastilla, M. A. Ferrogarcia, J. P. Joly, I. Bautistatoledo, F. Carrascomarin and J. Riverautrilla, *Langmuir* 11, 4386-4392 (1995).
- C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin, F. J. Maldonado-Hodar and J. Rivera-Utrilla, *Carbon* 36,

145-151 (1998).

- 40) B. Marchon, W. T. Tysoe, J. Carrazza, H. Heinemann and G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* 92, 5744-5749 (1988).
- N. Li, X. L. Ma, Q. F. Zha, K. Kim, Y. S. Chen and C. S. Song, *Carbon* 49, 5002-5013 (2011).
- 42) Q.-L. Zhuang, T. Kyotani and A. Tomita. in *Ext. Abstracts Carbon' 94* 466 (Spain, 1994).
- 43) S. S. Barton, M. J. B. Evans, E. Halliop and J. A. F. MacDonald, *Langmuir* 13, 1332-1336 (1997).
- 44) Q. L. Zhuang, T. Kyotani and A. Tomita, *Energy Fuels* 8, 714-718 (1994).
- J. J. Ternero-Hidalgo, J. M. Rosas, J. Palomo, M. J. Valero-Romero, J. Rodríguez-Mirasol and T. Cordero, *Carbon* 101, 409-419 (2016).
- M. J. Valero-Romero, F. J. García-Mateos, J. Rodríguez-Mirasol and T. Cordero, *Fuel Process*. *Technol.* 157, 116-126 (2017).
- J. Driel, Activated Carbon A Fascinating Material (eds A. Capelle and F. de Vooys), 40-57 (Norit N. V., 1983).
- S. Kashihara, S. Otani, H. Orikasa, Y. Hoshikawa, J. Ozaki and T. Kyotani, *Carbon* 50, 3310-3314 (2012).
- 49) H. Aso, K. Matsuoka, A. Sharma and A. Tomita, *Energy Fuels* 18, 1309-1314 (2004).
- H. Aso, K. Matsuoka, A. Sharma and A. Tomita, *Carbon* 42, 2963-2973 (2004).
- 51) A. Rawal, S. H. Che Man, V. Agarwal, Y. Yao, S. C. Thickett and P. B. Zetterlund, ACS Appl. Mater. Interfaces 13, 18255-18263 (2021).
- 52) P. Vinke, M. Vandereijk, M. Verbree, A. F. Voskamp and H. Vanbekkum, *Carbon* 32, 675-686 (1994).
- 53) C. Ishizaki and I. Marti, Carbon 19, 409-412 (1981).
- 54) P. E. Fanning and M. A. Vannice, *Carbon* **31**, 721-730 (1993).
- 55) S. H. Park, S. McClain, Z. R. Tian, S. L. Suib and C. Karwacki, *Chem. Mater.* 9, 176-183 (1997).
- S. Biniak, G. Szymanski, J. Siedlewski and A. Swiatkowski, *Carbon* 35, 1799-1810 (1997).
- 57) H. Konno, *Materials Science and Engineering of Carbon* (eds Michio Inagaki and Feiyu Kang), 153-

171 (Butterworth-Heinemann, 2016).

- 58) H. P. Boehm, Carbon 32, 759-769 (1994).
- 59) Y. Seung Kim and C. Rae Park, *Materials Science and Engineering of Carbon* (eds Michio Inagaki and Feiyu Kang), 273-286 (Butterworth-Heinemann, 2016).
- 60) T. Ishii, Accurate Analysis of Edge Planes in High-Temperature Treated Carbons for the Understanding of Their Structures and Performances Doctor thesis, Tohoku University, (2014).
- 61) T. Ishii and J. Ozaki, Carbon 161, 343-349 (2020).
- 62) C. I. Contescu, T. Guldan, P. Wang and T. D. Burchell, *Carbon* 50, 3354-3366 (2012).
- 63) M. A. Zaini, Y. Amano and M. Machida, J. Hazard Mater. 180, 552-560 (2010).
- 64)炭素材料学会、新・炭素材料入門(リアライズ 社, 1996).
- 65) S. Bandyopadhyay, P. P. De, D. K. Tripathy and S. K. De, *Polymer* 37, 353-357 (1996).
- 66) S. J. Park and J. S. Kim, J. Colloid Interface Sci. 232, 311-316 (2000).
- 67) L. R. Sperberg, J. F. Svetlik and L. A. Bliss, *Ind. Eng. Chem.* 41, 1641-1646 (1949).
- 68) Y. Hoshikawa, B. G. An, S. Kashihara, T. Ishii, M. Ando, S. Fujisawa, K. Hayakawa, S. Hamatani, H. Yamada and T. Kyotani, *Carbon* 99, 148-156 (2016).
- 69) Y. Hoshikawa, R. Kawaguchi, K. Nomura, H. Akahane, T. Ishii, M. Ando, N. Hoshino, T. Akutagawa, H. Yamada and T. Kyotani, *Carbon* 173, 870-879 (2021).
- 70) M. Klüppel, Filler-Reinforced Elastomers Scanning Force Microscopy Vol. 164 Advances in Polymer Science, 1-86 (Springer Berlin Heidelberg, 2003).
- A. I. Medalia, *Rubber Chem. Technol.* 51, 437-523 (1978).
- 72) R. Tang, K. Taguchi, H. Nishihara, T. Ishii, E. Morallon, D. Cazorla-Amoros, T. Asada, N. Kobayashi, Y. Muramatsu and T. Kyotani, J. Mater. Chem. A 7, 7480-7488 (2019).



氏名 石井 孝文 所属 群馬大学 大学院理工学府

略歴

2014 年 9 月	東北大学	多元物質科学研究	所 研究	支
	援者			
2015年2月	群馬大学	大学院理工学府	助教	

青果物の鮮度保持に応用可能な 多孔質材料の開発

Development of the Porous Materials Applicable for the Post-harvest Technologies of Perishables

> 北海道立総合研究機構 産業技術環境研究本部 Industrial Technology and Environment Research Department, Hokkaido Research Organization

森 武士、執行達弘、野村隆文 MORI Takeshi, SHIGYO Tatsuhiro, NOMURA Takafumi

1. はじめに

野菜や果物をはじめとする青果物は、収穫後も呼吸 などの生命活動を維持していることから、品質変化の 速度が極めて大きい。青果物の品質を維持するための 鮮度保持技術は、食品ロスの削減や農産物の高収益化 に寄与するところが大きいため、食関連産業において 重要な技術である。食品ロスの削減に関しては、2015 年、国連の「持続可能な開発サミット」にて採択され た持続可能な開発目標(SDGs)において、「2030年 までに小売・消費レベルにおける世界全体の一人当た りの食料の廃棄を半減させる」(Target 12.3) とい う目標が掲げられた。1-2)日本国内では、年間約600 万トンもの食品ロスが発生している。³青果物に由来 する食品ロスの量は年間120-170万トンと試算され ており、食品ロスの全量に対して無視できない割合を 占めている。4また、鮮度保持技術によって、特定の 時期にしか収穫できない青果物を数カ月単位で貯蔵す ることができれば、単価の高い時期に販売でき、高収 益化に繋がる。例えば、メロンは夏から秋にかけて収 穫される青果物である。これを冬季(1月)まで貯蔵 することができれば、約2倍の単価で販売することが でき、収益性が大幅に向上する。5)

青果物の生命活動には様々な環境因子(温度、ガス 環境、光、振動・衝撃、微生物、保存姿勢など)が影 響するため、これらに配慮した貯蔵空間の設計が重要 である。⁶青果物の生命活動に影響を及ぼすガスとし て広く認知されているのは酸素・二酸化炭素、水蒸気 (湿度)、エチレンであり、その作用は古くから研究 されている。これらのガス濃度の制御技術として、空 調システムやガスバリア性フィルムを利用した手法が 挙げられるが、筆者らは多孔質材料を利用した手法に 注目している。多孔質材料は、その高い比表面積から、 気相中に存在する微量成分を除去する吸着材や固体触 媒材料として利用できる。青果物の貯蔵空間に、多孔 質材料あるいはこれを使った簡便なモジュールを安置 するだけで、青果物にとって理想的なガス雰囲気を実 現することができる可能性がある。本報告では、貯蔵 空間内の水蒸気量(湿度)とエチレンを制御する素材 を開発した研究例について報告する。

2. 湿度の制御:高湿度域調湿材

青果物の生命活動の一つに、自身が持つ水蒸気を外 部に放出する蒸散がある。青果物から5%以上の水 分が失われると、萎れなどの商品価値の低下につなが る症状が現れるとされている。"蒸散の速度は、青果 物内外の水蒸気分圧差に比例して大きくなる(青果物 内の水蒸気分圧は飽和蒸気圧と見做す)。8そのため、 外気の水蒸気分圧が高い、つまり相対湿度が高い雰囲 気で貯蔵し、蒸散を抑えるのが理想的である。しかし、 相対湿度が極端に高いと、カビ・細菌の発生原因とな る結露が発生する。結露が発生しやすい状況として想 定されるのが、要冷蔵の青果物を流通するケースであ る。冷蔵機能付きの輸送機への荷積み・荷下ろしを伴 うため、包装内の温度は急激に変化する。相対湿度が 極端に高い場合、わずかな温度変化で結露が発生する。 特に、外気との接触表面積が大きな葉物野菜や、熟し ていない状態で収穫される果物(メロンやバナナな ど) は蒸散量が大きいため、結露が発生しないよう注 意する必要がある。

以上の理由から、青果物にとって理想的な湿度は、 根菜類などの一部の例外を除き、概ね85-95%の範 囲内にある。⁷既報では、金属塩の入った小袋や、吸 水性ポリマー製のシートを利用することで、青果物の 結露を防止しつつ、乾燥を抑制できることが報告され ている。⁹⁻¹¹一方、筆者らは、安価に製造でき、毒性 の低いシリカ系の水蒸気吸着材に注目し、研究を進め ている。中でも、メソ孔をもつシリカ系水蒸気吸着材 は、空間内の湿度の変動を緩和する機能(調湿)を有 している。次項では、相対湿度を85-95%に保つための調湿材の設計について研究した結果を紹介する。

2.1 モデルシリカを活用した調湿材の設計・開発

調湿材は、空間内の湿度の変動を緩和する機能をも つ素材である。空間内の湿度が上昇すると、水蒸気を 吸着し、湿度の上昇を抑制する。一方、空間内の湿度 が減少すると、調湿材は蓄えていた水蒸気を放出し、 湿度の減少を抑制する。住環境の快適化を目的とした 住宅用建材(内装材)として多くの製品が上市されて いる。12-14)既往の調湿材は、空間内の湿度を人間に とって快適な値(50%前後)に近づけるように設計 されている。一方、今回ターゲットとする湿度域は 85-95%と高湿度である。対象が全く異なるため、 調湿材の再設計から出発する必要があった。ここで鍵 となるのが、調湿材がもつ細孔のサイズの制御である。 調湿材への水蒸気の吸着は、調湿材がもつ細孔(メソ 孔)への毛管凝縮を主体としている。毛管凝縮が起こ る相対湿度は、細孔半径の関数で表される(Kelvinの 式)。15)

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2V\gamma\cos\theta}{RT\gamma_p} \tag{1}$$

V:液体のモル体積、γ:表面張力、θ:液体の毛細管 との接触角、r_a:細孔半径、R:気体定数、T:温度

理論上では、調湿材のメソ細孔径を自在に制御でき れば、任意の湿度で水蒸気を吸着する調湿材を開発で きる。さらに、青果物からは大量の水蒸気が発生する ことから、結露を防止するためには高い応答性(水蒸 気吸着速度)を付与する必要がある。既報では、細孔 半径が30 nm 以上の細孔の容積と水蒸気吸着速度に 正の相関があることが明らかにされている。¹⁶⁾マクロ 孔が材料内における水蒸気の拡散パスとして機能し、 応答性の向上に寄与することを示唆している。

筆者らは、シリカ系の多孔質材料(階層構造材料) を開発している(図1)。¹⁷⁷水熱処理法と鋳型法を組 み合わせた手法により製造でき、その製造条件を変え ることで、メソ孔とマクロ孔のサイズを制御できる。 これを活用し、青果物の鮮度保持に利用できる調湿材 の設計を行った。



図1 階層構造材料の微構造

<u>メソ孔の設計</u>

階層構造材料は水ガラス由来の湿潤ゲルから合成さ れる。湿潤ゲルは、図1の右下に示すように、シリカ ナノ粒子が凝集・結合した構造をもつ。湿潤ゲルを熱 水に含浸(水熱処理)すると、シリカナノ粒子の溶解・ 析出を経て、ナノ粒子の成長が促進される(オストワ ルド熟成)。¹⁸⁾ナノ粒子の間隙はメソ孔領域に相当す る細孔であり、ナノ粒子の成長とともにメソ孔のサイ ズも大きくなる。ナノ粒子のサイズは、水熱処理の温 度と時間により制御することができる。この特性を利 用すると、狙ったサイズのメソ孔をもつシリカを合成 できる。水熱処理の温度と時間を変えて調製したシリ カの細孔径分布を図2に示す。サンプル名はSG-(処 理温度)-(時間)で記載している。SG-393 K-1hとSG -533 K-3h以外のサンプルは比較的均一な細孔径分



図2 階層構造材料の細孔径分布 (GCMC 法を窒素吸着等温線(77 K)に適用して計算)



図 3 (A) 階層構造材料の水蒸気吸着等温線(298 K), (B)毛管 凝縮圧 P_{cond} と平均細孔径 d_{parg}の関係

布を有している。処理温度を 393-533 K、処理時間を 1-3hの間で変えることにより、シリカの平均細孔 径を2-36 nm の範囲で制御できた。¹⁹⁾

開発した階層構造材料の吸放湿特性の評価として、 定容法による水蒸気吸着等温線の測定(298 K)を行っ た(図3)。平均細孔径が6 nm以上の場合では、中 ~高相対圧領域において、メソ孔中の毛管凝縮に由来 する急峻な吸着量の立ち上がりが見られた。この立ち 上がりの位置は、平均細孔径とともに高圧側にシフト する傾向がある。平均細孔径とともに高圧側にシフト する傾向がある。平均細孔径と毛管凝縮圧の関係を定 量化するため、毛管凝縮圧の代表値 Pcond を次の通り 定義した。①相対圧 0.95 における水蒸気吸着量を最 大吸着量 Vmax とする。②吸着量が Vmax/2 となる相対 圧を毛管凝縮圧の代表値 Pcond とする。Kelvin の式に 倣い、Pcond の関数に対し、シリカの平均細孔径 dpavg をプロットしたところ、良好な直線関係が得られた(図 4)。青果物の貯蔵で理想的とされる相対湿度は概ね



図4 アクリル微粒子によりマクロ孔を導入した階層構造材料 の電子顕微鏡像

90% である。この値は P_{cond} = 0.9 に相当する。図3の 直線関係から、平均細孔径 16 nm の階層構造材料を 用いるのが好適であることがわかった。²⁰⁾

マクロ孔の制御と導入による効果

階層構造材料の前駆体である湿潤ゲルは、液相(水 ガラス水溶液)から出発して合成される。他成分との 複合化が可能であることから、加熱により除去できる 熱可塑性樹脂を鋳型に用い、マクロ孔を容易に導入す ることができる。²¹⁻²³⁾ポリメタクリル酸メチルの微粒 子(アクリル微粒子)は、加熱により分解し除去でき ることから、鋳型として適している。²⁴⁾単分散なアク リル微粒子が上市されており、その粒子サイズも数十 nmから数百μmと幅広い。²⁵⁻²⁷⁾形状が規定された均 ーなマクロ孔を導入することが可能であり、階層構造 材料のような「モデル材料」を合成するための原料と して適している。

実際に、シリカ湿潤ゲルとアクリル微粒子の複合体 を調製し、水熱処理後に空気焼成(400℃)すること でマクロ孔の導入を試みた。アクリル微粒子は、綜研 化学株式会社より提供を受けた。本項では、サンプル を SG-(水熱処理温度)-(アクリル微粒子のサイズ)と 呼称する。SG-493 K-1.5µmには、アクリル微粒子 の形状に由来する球状のマクロ孔が導入されていた (図5上段)。シリカ骨格を拡大して観察したところ、 シリカ骨格は数十 nm オーダーのナノ粒子で構成され ており、メソ孔が存在している様子が確認された。今



図5 (A) アクリル微粒子によりマクロ孔を導入した階層構造 材料の窒素吸脱着等温線(77 K),(B)水蒸気脱着(276 K)測 定時の緩和曲線(定容法,平衡圧 0.95)

回のケースでは、メソ孔を発達させるための水熱処理 は493 K で行っている。汎用的な樹脂では、水熱処理 中に分解してしまい、鋳型としての役割を果たせない のではないかという懸念があった。本検討で使用した アクリル微粒子は、特殊な架橋構造を有しており、熱 分解温度は約300℃と熱可塑性樹脂の中でも高い。こ の耐熱性により、メソ孔とマクロ孔の階層構造を導入 できたと考えている。図5の下段には、他のサイズの アクリル微粒子を用いてマクロ孔を導入した階層構造 材料の電子顕微鏡像を示している。元のアクリル微粒 子のサイズと比較して、熱収縮による影響で若干サイ ズが小さくなっているが、数百 nm~数十 μm の範囲 でマクロ孔のサイズを制御することができる。¹⁷

マクロ孔の導入による吸放湿特性への影響を調べる ため、定容法による水蒸気吸着測定を行った。SG-493 KとSG 493 K-5 µm の水蒸気吸脱着等温線を比較す ると、最大吸着量が約20%減少していた(図5(A))。 熱処理により、メソ孔を構成するナノ粒子が融着した ことが要因として考えられる。しかし、相対圧 0.9付 近で吸着量の立ち上がりが見られていることから、調 湿材としての機能は維持されている。動的特性を比較 するために、平衡相対圧が0.95となる測定点を得る 際の緩和曲線(脱着枝)を測定した(図5(B))。マ クロ孔を導入した SG-493 K-5 μm を同梱した系では、 マクロ孔を導入していない SG-493 K を同梱した系と 比較して、水蒸気圧がより速く平衡圧に達していた。 マクロ孔の導入により、拡散距離が µm オーダーまで 短縮されており、水蒸気の脱着速度が向上したと考え られる。

調湿材の評価手法の一つである湿度応答法 (JIS A 1470-1) でも動的特性の評価を行った。調湿材が置か れた空間の湿度を増加 (50 RH%→90 RH%、吸着過 程) させ、一定時間が経過したのちに減少 (90 RH% →50 RH%、脱着過程) させる。調湿材の重量変化を 追跡し、水蒸気吸着速度および脱着速度を測定した。 吸着過程では、SG-453 K と SG-453 K-5 μ m はいず れも水蒸気を吸着したが、重量変化にはほとんど差が 見られず、マクロ孔の導入による効果は確認できな かった。²⁸⁾一方、脱着過程では、SG-453 K-5 μ m は 吸着した水蒸気を24 h 以内にほぼ全量放出したのに 対し、SG-453 K は吸着した水蒸気の約 30% を放出す ることができなかった。両者のミクロ孔とメソ孔の構 造にはほぼ差がないことから、減湿過程においては、 マクロ孔の導入により水蒸気の脱着速度が向上してい る可能性が示唆される。

マクロ孔の導入は、水蒸気の脱着速度に影響を及ぼ す可能性があることは示唆されたが、その効果は完全 には明らかにできていない。様々な試験条件(調湿材 のバルク形状、使用量、湿度変化の与え方)において マクロ孔の効果を検証し、データを蓄積することで、 応答性を向上するための調湿材の設計方法を明らかに してゆきたい。

2.2 シミュレーションを援用した調湿システムの 設計

前項では、ラボスケールで実施可能な単純な評価方 法をもとに、調湿材の設計を行った。この評価系は、 調湿材と水蒸気を含んだ空気の2成分から構成される。 一方、本検討で対象とする MA 包装資材の系には、 これらに加えて青果物と MA フィルムが存在する。 青果物は蒸散により水蒸気を供給するため、系内の湿 度を増加させる。MA フィルムには水蒸気透過性があ り、外気の絶対湿度に応じて水蒸気を出し入れする。 水蒸気の物質移動に関連する4つの要素(調湿材、空 気、青果物、MA フィルム)を同時に考慮する必要が あり、その設計は容易ではない。貯蔵試験を繰り返し て設計を行うのも手段の一つではあるが、青果物の貯 蔵試験は長いもので数カ月を要する。調湿材の材質と 使用条件(使用量・配置)の最適化にはコストと膨大 な時間がかかり、システムの設計を行うのは容易では なかった。

鉾井らは、調湿材の温度分布、湿度分布を計算する ための数式を提案している。²⁹⁻³⁰⁾本項では、この数式 をもとに、MA包装内の湿度分布をシミュレーション した(表1)。今回用いた計算手法では、内部の空間 は静止空気と見なして、熱伝導と水蒸気の拡散を考慮 している。また、静止空気を材料の一つとみなし、多 孔質材料に関する計算方法を応用することで、空間内 の温湿度分布を計算している。本項目では、この計算 方法(以後、熱湿気同時移動解析と呼称)を活用し、

表1	熱湿気同時移動解析に用いた
非定常拉	散方程式と非定常熱伝導方程式

材料内の 拡散方程式	$(\phi\rho_a + \chi)\frac{\partial X}{\partial t} = \lambda' \nabla^2 X + \nu \frac{\partial T}{\partial t}$	(2)
材料内の 熱伝導方程式	$(c_m \rho_m + H_{gl} \nu) \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T + H_{gl} \frac{\partial X}{\partial t}$	(3)
空間の 拡散方程式	$\rho_{u}\frac{\partial X}{\partial t}=D_{u}\nabla^{2}X$	(4)
空間の 熱伝導方程式	$c_{p,a}\rho_{a}\frac{\partial T}{\partial t}=\lambda_{a}\nabla^{2}T$	(5)
吸放湿 特性関数 <i>x</i>	$\varkappa = \frac{1}{X_s} \frac{\partial w}{\partial \varphi}$	(6)
吸放湿 特性関数ν	$\nu = -\chi \varphi \frac{dX_s}{dT}$	(7)

 ϕ : 材料の空隙率 [-]、 ρ_a : 空気の密度 [kg m⁻³]、 λ ': 湿気伝 導率 [kg m⁻¹ s⁻¹(kg kg'⁻¹)⁻¹]、 c_m : 材料の比熱 [J kg⁻¹ K⁻¹]、 ρ_m : 材料の密度 [kg m⁻³]、 H_{ol} : 水の蒸発潜熱 [J kg⁻¹]、 λ : 材料の熱伝導率 [W m⁻¹K⁻¹]、 D_w : 水蒸気の拡散係数(空気 中) [m² s⁻¹]、 λ : 空気の熱伝導率 [W m⁻¹ K⁻¹]、X: 材料 内または空間の絶対湿度 [kg kg'⁻¹]、T: 材料内または空間の 温度 [K]、 φ : 相対湿度 [-]

MA 包装資材によるメロンの貯蔵に有効な調湿材の材 質および使用条件の最適化を行った。

今回シミュレーションの対象としたのは、メロンの 輸送を目的とした MA 貯蔵システムである。輸送時 には冷蔵機能付きの輸送機への荷積み・荷下ろしを伴 うため、資材内の温度は急激に変化する。特に、温度 が急激に低下する場合は、カビの発生要因である結露 が発生する場合があり、その対策が課題であった。

開発した熱湿気同時移動解析用のプログラムを用い、 MA 包装資材内の調湿材の材料設計および使用条件の 最適化を行った。化学組成、多孔質構造の異なる3種 類の調湿材 A, B, Cを対象として、メロンの貯蔵に 最適な調湿材の材料設計を行った(図6)。貯蔵試験 開始から10h後のMA 包装資材内の相対湿度分布を 図7(A)に示す。調湿材 A, Bについては、調湿材 近傍の空間の湿度が80%以下になっていることがわ かる。調湿材 A, Bは低い相対湿度でも水蒸気を吸着 することが平衡含水率曲線から読み取ることができる。 メロンの貯蔵に適した相対湿度は85-95% であるた め、この湿度はメロンにとって過乾燥であると言える。 調湿材 A, Bを使うと、メロン表面のうち調湿材に近 い領域(図7(A)では右上の部分)では乾燥が起こ り、商品価値に影響を及ぼす可能性が示唆される。一



図6 (A) メロンの貯蔵試験に用いた MA 包装システムの外 観,(B) MA 包装システムの図面,(C) 調湿材 A, B, C の平 衡含水率曲線(298 K)



図7 (A) 熱湿気同時移動解析により計算した包装資材内の湿 度分布(貯蔵開始後10h),(B) 相対湿度の計算値と実測値の 比較

方、調湿材Cの場合は、調湿材内部の湿度が低い値 (80%以下)となっているのに対し、メロン近傍の 相対湿度は85%程度に保たれている。調湿材A,B と比較し、調湿材Cはより高い相対湿度で水蒸気を 吸着する性質をもつ。そのため、包装内の湿度を過度 に低下させることなく、メロンにとって適度な値に保 つことができたのではないかと考えられる。以上の結 果より、調湿材Cのような平衡含水率曲線をもつ材 料が、メロンの貯蔵に有効であるということがわかっ た。

次に、調湿材 C を用いたメロンの貯蔵試験を行い、 MA 包装内の相対湿度を実測した。相対湿度の測定は、 図 6 (B)に示す通り定点(x=2.5[cm]、y=17.5[cm]) で行った。その結果、相対湿度は試験開始直後から相 対湿度が急激に上昇した後、ほぼ一定の値(92%)に 収束しており、シミュレーションの結果とほとんど一 致していた(図 7 (B))。以上の実測結果から、シミュ レーションにより,実験結果を正しく再現できている ことが確認され、本手法による材料設計が妥当である ことが示された。³¹⁾

3. エチレンの制御(プラチナ触媒)

エチレンは、青果物から発生し、自身を熟成・腐敗 させる植物ホルモンである。³²⁾極微量でも熟成・腐敗 を促進することが知られており、青果物の品質を長期 間維持するためには保存容器や貯蔵庫から完全に除去 する必要がある。³³⁾

代表的なエチレン除去資材として、酸化剤(過マン ガン酸カリウム)や吸着剤(活性炭、ゼオライト)な どがある。³⁴⁻³⁷⁾安価であり入手が容易であるが、その 物理的・化学的性質から、一定期間使用するとエチレ ン除去効果が失われる。定期的な交換や再生操作が必 要となることから、定常的なエチレン除去として利用 することは難しい。³⁸⁾固体触媒材料は、定常的なエチ レン除去方法として有用である。空気中の酸素を使っ てエチレンを完全分解(炭酸ガスと水に分解)し、除 去することができる。エチレンを完全分解できる固体 触媒としては、複合酸化物触媒(Pt/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{0.19} /γ-Al₂O₃)³⁹⁾、酸化コバルト触媒(Au/Co₃O₄)⁴⁰⁻⁴¹⁾、 酸化マンガン触媒(Pt/MnO₂)⁴²⁾、ゼオライト触媒(Ag /zeolite) ⁴³、酸 化 チ タ ン 触 媒 (Pt/cerium-doped TiO₂) ⁴⁴などが報告されている。一方、青果物は低温 ~常温で貯蔵されることから、この温度域でエチレン を完全に除去できる固体触媒の開発が望まれていた。

福岡らは、メソポーラスシリカ担持白金触媒がエチ レンの酸化反応に高い活性を示すことを報告してい る。⁴⁵⁻⁴⁹低温(0℃)条件下で、微量(50 ppm)のエ チレンを高い転化率(>99.8%)で除去できる。青果 物を貯蔵する空間に安置するだけでエチレンを除去す ることが可能である。従来の固体触媒とは異なり、加 熱や紫外光の照射が不要であるという点が特徴である。 この固体触媒は「プラチナ触媒」と命名され、家庭用 冷蔵庫に搭載されている。38筆者らは、搭載した大型 鮮度保持装置の開発を目指し、北海道大学と共同でプ ラチナ触媒の低コスト化に取り組んできた。担体であ るメソポーラスシリカが高価であることに着目し、こ れを北海道で採掘される安価な天然鉱物(稚内層珪質 頁岩)

に置き換えることで、触媒の低コスト化を目指 した。稚内層珪質頁岩は、北海道の道北地方で採掘さ れる鉱物である。主成分がシリカであり、約10ナノ メートル程度の微細な孔(メソ孔)を有している。500 メソポーラスシリカと類似した特徴を有していること から、プラチナ触媒の担体を稚内層珪質頁岩で代替で きるのではないかと考えた。本報告では、稚内層珪質 頁岩を用いた担持白金触媒と、これを用いた触媒フィ ルターを開発した事例について紹介する。

3.1 稚内層珪質頁岩担持プラチナ触媒の開発

稚内層珪質頁岩粉末を原料とし、一般的な含浸法により触媒の調製を行った。具体的には、稚内層珪質頁岩に対し、白金錯体溶液を加え、減圧乾燥することで白金種を担体表面に析出させた。この試料を水素流通下で還元処理し、目的とする触媒(Pt/WS)を得た。既存のプラチナ触媒には、微細な白金粒子が合成シリカのナノ空間内に固定されており、これが低温でもエチレンを酸化できる要因の一つである。稚内層珪質頁岩には、約10ナノメートル程度の大きさをもつナノ空間が存在している。この空間内に白金粒子を合成することを目的として、本検討では触媒の作製条件を最適化した。開発した触媒(以下、Pt/WS)では、約

3ナノメートルの白金微粒子が、WS がもつナノ空間 内に固定されており、既存のプラチナ触媒と類似した ナノ構造を導入することに成功した(図8)。

Pt/WSの触媒活性の評価結果を図9(A)に示す。 WSに担持率3%のPtを担持した触媒(3%Pt/ WS)は、反応開始後にエチレン転化率が著しく低下 し、定常状態で約3%となった。既存のメソポーラ スシリカ担持プラチナ触媒(1%Pt/SBA-15)の転 化率は約30%であることから、活性の大幅な向上が 望まれた。触媒活性が低下する要因の一つに、副生成 物として発生する水が白金表面に物理吸着し、エチレ ンのアクセスを妨げていることが挙げられる。多孔質 シリカを空気焼成し、疎水化した担体を用いると、触 媒活性(エチレン転化率・炭酸ガス収率)が向上する ことが報告されている。⁴⁰これを参考に、WS を 800℃ で16h空気焼成した担体(WS800)を調製した。焼 成による疎水化の効果を X0.15 と呼ばれるパラメータに より評価した。X0.15は窒素吸着量に対する水蒸気吸着 量の比であり、数値が大きいほど親水性が高いことを



図8 既存のプラチナ触媒と開発したプラチナ触媒の微構造



図9 (A) 開発したプラチナ触媒のエチレン除去特性(0℃, 流通式, 50 ppm エチレン), (B) 空気焼成前後における稚内層 珪質頁岩の水蒸気吸着等温線(298 K)

示す。⁵¹⁾WSでは0.85であったのに対し、WS 800で は0.25まで低下しており、空気焼成により疎水化さ れていることが確認できた。WS 800から調製したプ ラチナ触媒(3%Pt/WS 800)は、定常時のエチレ ン転化率が約15%まで向上した。1%Pt/SBA-15 には及ばないものの、これに匹敵するエチレン分解活 性をもった安価なプラチナ触媒を合成することができ た。また、炭酸ガスの発生も確認できており、完全酸 化によりエチレンを除去できていることも確認され た。⁵²⁾

3.2 稚内層珪質頁岩担持プラチナ触媒フィルター の開発

集出荷場をはじめとする大規模貯蔵庫の容積は数~ 数千m³と広大であり、この空間から微量のエチレン を除去する必要がある。筆者らは、貯蔵庫に既設の空 調設備に注目した。温度調整や換気が目的であり、庫 内の空気を循環させている。空調設備の送風口に触媒 を設置することで、庫内のエチレンを効率よく除去で きると考えた。一方、開発した触媒は粒子径が数十マ イクロメートルの微細な粉末である。ケース等に充填 しての使用が考えられるが、圧力損失が大きく、庫内 の空気を大量に流通させることは困難である。

そこで、触媒を通気性の良いフィルター状に加工す ることにした。筆者が所属するグループには、VOC 除去用の光触媒フィルターの製法についてノウハウが あり、これを活用した。⁵³⁾このフィルターには数 mm の連続孔が空いており、通気時の圧力損失が低い。 VOC を含んだガスを大量に流通させることができる ため、効率的な処理が可能である。具体的には、3% Pt/WS 800 とバインダーを含む触媒スラリーを調製 し、フィルター基材に塗布し、通気乾燥して触媒フィ ルターを作製した (図10(A))。得られた触媒フィル ターは、元のフィルター基材と同程度の圧力損失(数 + Pa)を有しており、大量の空気を低い圧力損失で 流通させることが可能である。回分式反応試験により、 触媒フィルターのエチレン分解試験を評価した(図 10(B))。密閉容器(ガラス製デシケーター)内に触 媒フィルターを入れ、ここにエチレンガスを間欠的に 導入した。エチレン濃度の経時変化から、触媒フィル



図 10 (A) 触媒フィルターの製造方法,(B) 触媒フィルター のエチレン除去試験(回分式,5 ppm エチレン,25℃)

ターのエチレン分解性能を評価した。5ppmに相当 するエチレンガスを導入すると、その直後から急激に 濃度が低下し、約4日後には導入したエチレンの全量 が除去されていた。その後、5ppmのエチレンガス を2回追加で導入したところ、いずれも完全に除去で きていることが確認された。これまでの流通式試験は、 空気中に含まれる水蒸気を考慮しない、ラボでの活性 試験であった。一方、この回分式試験は、恒温恒湿(22℃、 50 RH%)に保たれた実験室内で行っており、密閉容 器の中にも空気中に存在する水蒸気が含まれている。 水蒸気はプラチナ金属表面に物理吸着するため、エチ レン分解活性が損なわれることが懸念された。しかし、 今回の活性試験では、湿気を含む空気中であっても 18 日間はエチレンを除去し続けられることが確認で きた。⁵⁴⁾

4. おわりに

青果物の鮮度保持技術は、フードロスの削減や農産 物の高付加価値化など、食品関連産業に寄与する重要 な技術である。本研究では、青果物の品質に影響を及 ぼすガス種(水蒸気、エチレン)に注目し、これを制 御するための多孔質材料を開発した。高湿度域調湿材 やプラチナ触媒を活用することで、青果物の貯蔵に適 したガス雰囲気を概ね実現できることがわかった。青 果物を用いた鮮度保持試験においても、これらの素材 によりガス雰囲気を制御できることがわかり、実際の 貯蔵境でも有効であることが確認された。鮮度保持技 術は、今回紹介した事例のほかにも、様々な応用先が 想定される。今後は、我々が開発した素材を、ラボス ケールだけでなく、実環境に近い条件での評価を繰り 返し、その有効性を示してゆきたい。

[謝辞]

本研究は、北海道大学ロバスト農林水産工学国際連 携研究教育拠点の助成を受けたものである。本研究で 使用した自動蒸気吸着量測定装置は、競輪の補助を受 けて整備されたものである。研究の遂行にあたり、北 海道大学向井紳教授、京都大学伊庭千恵美准教授、北 海道大学福岡淳教授、中島清隆准教授をはじめ多くの 方々のご協力を頂いた。この場をお借りして謝意を表 したい。

[参考文献]

- United Nations (2015), THE 2030 AGENDA FOR SUSTAINABLE EVELOPMENT, URL: https://sustainabledevelopment.un.org/content/ documents/21252030Agenda for Sustainable Development web.pdf (accessed on August 12, 2021).
- 2) 消費者庁(2018)「食品ロス削減関係参考資料(平 成 30 年 6 月 21 日版)」消費者庁消費者政策課, URL:https://www.caa.go.jp/policies/policy/ consumer_policy/information/food_loss/efforts/ pdf/efforts_180628_0001.pdf(参照日:2021年8 月 12 日).
- 3)農林水産省(2021)「食品ロス及びリサイクルを めぐる情勢<令和3年5月末時点版>」農林水産 省食料産業局,URL: https://www.maff.go.jp/j/shokusan/recycle/ syoku_loss/attach/pdf/161227_4-185.pdf(参照 日:2021年8月12日).
- 4)農林水産省(2015)「平成26年度食品ロス統計調 査報告(世帯調査)」農林水産省消費統計室,URL: https://www.e-stat.go.jp/stat-search/files?page= 1 & layout = datalist & toukei = 00500231 & tstat =

000001015650&cycle=8&year=20141&month=0& tclass 1=000001032628&tclass 2=000001076670& tclass 3 val=0 (参照日:2021年8月12日).

- 5)東京都中央卸売市場(2014)「東京都中央卸売市場,市場統計情報(月報・年報)」,URL: https://www.shijou-tokei.metro.tokyo.lg.jp/(参照日:2021年8月12日).
- 6) 椎名武夫, 野菜情報, 44 (2016).
- 7) V.K. Mishra, T.V. Gamage, Handbook of Food Preservation, 2nd Edition, CRC Press, New York, 2007.
- 8)加藤千明,石山玲子,北村利夫,福島忠昭,山形 大学紀要(農学),9,235 (1983).
- A. Shirazi, A.C. Cameron, *HortScience* 27, 336 (1992).
- V. Rodov, S. Ben-Yehoshua, T. Fierman, D. Fang, *HortScience* **30**, 299 (1995).
- G.G. Bovi, O.J. Caleb, E. Klaus, F. Tintchev, C. Rauh, P. V Mahajan, *J. Food Eng.* 223, 248 (2017).
- 野村隆文,吉田憲司,成田英樹,稚内層珪藻土を 利用した調湿機能材料の製造法,第2652593号, 1997.
- 13) 芝崎靖雄,渡辺修,川合秀治,調湿建材及びその 製造方法,特許 3368278 号, 2002.
- 14)株式会社加賀谷ブリック,工藤和彦,野村隆文, 調湿内装材の製造方法,特許第5070529号,2012.
- H. Fukumizu, S. Yokoyama, K. Kitamura, *Resour.* Process. 52, 59 (2005).
- 16) A. Suzuki, セラミックス 43, 132 (2008).
- 17) T. Mori, T. Shigyo, T. Nomura, S.R. Mukai, Synthesis of Humidity Control Materials with a Hierarchical Pore System of Meso- and Macropores, PBAST-8, PD-6, (2018).
- 18) 伊藤睦弘,岡村勝利,山田五郎,球状シリカの製法,特開平 01-033012, 1989.
- 19)執行達弘,森武士,野村隆文,メロンの長期輸送・ 貯蔵への調湿材の適用,第31回日本吸着学会研 究発表会,P-06,(2017).
- 20) 森武士,執行達弘,野村隆文,精密制御可能な細 孔構造をもつシリカ系調湿材の開発,化学工学会

室蘭大会 2018, A 204, (2018).

- T. Mori, S. Iwamura, I. Ogino, S.R. Mukai, J. Chem. Eng. Japan 50, 315 (2017).
- 22) T. Mori, S. Iwamura, I. Ogino, S.R. Mukai, J. Porous Mater. 24, 1497 (2017).
- 23) T. Mori, S. Iwamura, I. Ogino, S.R. Mukai, *Sep. Purif. Technol.* 214, 174 (2019).
- M.C. Costache, D. Wang, M.J. Heidecker, E. Manias, C.A. Wilkie, *Polym. Adv. Technol.* 17, 272 (2006).
- 25)高嶋清洲、シード粒子、ビニル系重合体およびこれらの製造方法、特開1999-349607,1999.
- 26) 三澤毅秀,ナノ樹脂粒子およびその製造方法,特 開 2007-099897, 2007.
- 27) 滝沢容一,ポリマー粒子の製造方法,特許第 3580320号,2004.
- 28)執行達弘,森武士,野村隆文,メロンの長期貯蔵 を可能にする調湿材の応答性の向上,第33回日 本吸着学会研究発表会,P-45,(2019).
- 29) 鉾井修一,湿った建築壁体の熱的特性に関する基礎的研究,京都大学,1986.
- 30) 伊庭千恵美,吉野利幸,高倉政寛,北海道立総合
 研究機構 北方建築総合研究所 調査研究報告
 316,9 (2012).
- 31) T. Mori, T. Shigyo, T. Nomura, C. Iba, Design of humidity control materials for modifiedatmosphere packaging through simulationassisted approach, APPChE 2019, D326, (2019).
- 32) S.F. Yang, N.E. Hoffman, *Annu. Rev. Plant Physiol.*35, 155 (1984).
- 33) N. Keller, M.N. Ducamp, D. Robert, V. Keller, *Chem. Rev.* 113, 5029 (2013).
- 34) P.M. Harrison, M. Henry, J. Wendland, J. Phys. IV Fr. 125 125, 869 (2005).
- 35) A.G. Sanches, M.B. da Silva, E.G.S. Moreira, E.X. dos Santos, K.R.P. Menezes, C.A.M. Cordeiro, *Emirates J. Food Agric.* **31**, 605 (2019).
- 36) X. Ma, F. Ouyang, Appl. Surf. Sci. 268, 566 (2013).
- L. Cisneros, F. Gao, A. Corma, *Microporous Mater*. 283, 25 (2019).
- 38) 中島清隆, 福岡淳, セラミックス 52, 6 (2017).

- 39) N. Imanaka, T. Masui, A. Terada, H. Imadzu, *Chem. Lett.* 37, 42 (2008).
- 40) J. Li, C. Ma, X. Xu, J. Yu, Z. Hao, S. Qiao, *Environ. Sci. Technol.* 42, 8947 (2008).
- 41) W.J. Xue, Y.F. Wang, P. Li, Z.T. Liu, Z.P. Hao, C.Y. Ma, *Catal. Commun.* 12, 1265 (2011).
- M. Wang, L. Zhang, W. Huang, Y. Zhou, H. Zhao, J. Lv, J. Tian, X. Kan, J. Shi, *RSC Adv.* 7, 14809 (2017).
- 43) H. Yang, C. Ma, X. Zhang, Y. Li, J. Cheng, Z. Hao, ACS Catal. 8, 1248 (2018).
- H. Guo, P. Warnicke, M. Griffa, U. Müller, Z. Chen,
 R. Schaeublin, Z. Zhang, M. Lukovic, ACS Nano 13, 14337 (2019).
- 45) C. Jiang, K. Hara, A. Fukuoka, *Angew. Chemie Int.* Ed. 52, 6265 (2013).
- 46) S.S. Satter, J. Hirayama, K. Nakajima, A. Fukuoka, *Chem. Lett.* 47, 1000 (2018).
- 47) S.S. Satter, T. Yokoya, J. Hirayama, K. Nakajima,
 A. Fukuoka, ACS Sustain. Chem. Eng. 6, 11480 (2018).
- 48) R. Miyazaki, N. Nakatani, S. V. Levchenko, T. Yokoya, K. Nakajima, K. Hara, A. Fukuoka, J.Y. Hasegawa, J. Phys. Chem. C 123, 12706 (2019).
- 49) S.S. Satter, J. Hirayama, H. Kobayashi, K. Nakajima,
 A. Fukuoka, *ACS Catal.* 10, 13257 (2020).
- 50) 八幡正弘, 北海道立地質研究所報告 74, 83 (2003).
- 51) I. Ogino, S. Kazuki, S.R. Mukai, J. Phys. Chem. C 118, 6866 (2014).
- 52) 森武士,野村隆文,山岸暢,中島清隆,福岡淳, エチレンの低温分解に有効な低コスト触媒の開発, 公益社団法人化学工学会 第86 年会,H313, (2021).
- 53)野村隆文,赤澤敏之,斎藤隆之,吉田憲司,冨樫 邦弘,遠田良治,杉下紀之,黒田靖,光触媒担持 体、その製法及び光触媒担持体を用いた有機物分 解方法,特許5892614 号,2016.
- 54)執行達弘,森武士,野村隆文,山岸暢,北海道大 学,青果物の長期貯蔵を可能とする新触媒のモ ジュール化,技術移転フォーラム 2020 工業試

験場成果発表会, (2020).



氏名 森 武士
所属 地方独立行政法人
北海道立総合研究機構
産業技術環境研究本部

略歴

2016年4月 地方独立行政法人 北海道立総合研究 機構 研究職員

会員探訪

兵庫県立大学大学院工学研究科化学工学専攻 環境化学プロセス研究グループ

はじめに兵庫県立大学を簡単にご紹介したい。兵庫 県立大学は、2004年4月に神戸商科大学、姫路工業 大学、兵庫県立看護大学の3大学が統合されて開学し た。現在は9箇所のキャンパスと4箇所の研究所、お よび附属中学・高等学校から主に構成されている。大 学の規模は公立大学としては大きい方だが、県内広域 に散在するキャンパス間でのスムーズな連携を図りつ つ、キャンパス毎の独自性を打ち出していくことが課 題となっている。播磨地域沿岸部には製造業が集中し ており、姫路工業大学時代から産学連携の長い歴史が ある。筆者が所属する大学院工学研究科は姫路工学 キャンパス(姫路市内書写地区)にあり、学部生・大 学院生・教職員を合計して約2500人が在籍している。 少し昔の話だが、トム・クルーズ主演の米映画「ラス ト・サムライ」や、NHK 大河ドラマ「軍師官兵衛」 のロケが行われた圓教寺のある書写山を背負った立地 である。キャンパスへのアクセスには姫路駅前からバ スで30分以上を要し、近隣にはコンビニや飲食店も 少ないため、キャンパスのロケーションに対する通学 生からの評判はあまりよろしくは無いが、山間の地形 の影響のためか姫路駅前と比較して平均2℃ ほど気 温が低い点は、学業に専念する上でのメリットとも考 えられる。工学部は 2004 年の開学以来、「電子情報電 気工学科」、「機械システム工学科」、「応用物質科学科」 の3学科体制で運営されてきたが、教育研究の重点分 野の変遷に対応し、かつ受験生や産業界にも分かりや すいものにするべく、2015年に学科名称を「電気電 子情報工学科」、「機械・材料工学科」、「応用化学工学 科」へと改称した。それに伴い大学院組織も旧来の3 専攻体制から、「電気物性工学専攻」、「電子情報工学 専攻」、「機械工学専攻」、「材料・放射光工学専攻」、「応 用化学専攻」、「化学工学専攻」の6専攻に再編された。

Ч

Н

筆者の研究グループは前回の改組前は機械系工学専 攻に所属しており、環境グリーンプロセス研究グルー プという名称だったが、2015年の組織再編で化学工 学専攻に所属することとなったため、キーワードとし て「化学」を含む研究グループ名へと改称し、気持ち も新たにスタートを切った。今年度は大学院生7名、 学部卒研生6名が所属しており、担当教員2名で膜材 料・晶析・吸着などに関するテーマを指導している。 吸着に関しては、地元企業からの技術相談をきっかけ に開始した受託研究を中心に実施している。研究室の 実験装置は、姫路工業大学時代にキャンパス内の工作 センターの技術支援を受けながら教員主体で設計した 装置や、購入品であっても年数を経た「ベテラン」の 逸品がほとんどで、装置の具合が悪くなったときには 時として教員が図面を解読しながら修理して、学生に だましだまし使ってもらっているような状況である。 整った研究環境であるとは冗談にも言えないが、限ら れた物的資源を活用しながらミッションを達成するた めの精神とスキルを養えるという意味で、この状況が 却って教育には有用ではないか(と自ら言い聞かせて

いる)と最近は前向きに考えるようにしている。ただ でさえ研究設備の利便性の制約がある中で、キャンパ ス内のコロナ対策会議の決定により、感染防止対策の ため研究室の人口密度を下げる目的で、学生には昨年 度から時間的にも研究実施上の制約を課してしまうこ とになった。限られた研究設備と研究時間とを最大限 活用しながら研究に取り組んでくれている学生諸氏に は心から感謝している一方で、教員の努力だけではこ れ以上は如何とも対応しがたい状況を心苦しくも思っ ている。教員-学生間の対面でのコミュニケーション が例年よりも希薄になりがちな中、テレビ会議なども 極力活用しながら相互理解に努めてはいるものの、昨 年度に続き今年度も研究グループメンバー同士の一体 感を醸成するまでには至っていない気がする(そのよ うな寂寥感が筆者だけの感覚であれば良いのだが)。 現時点では研究グループの集合写真を撮影することす らできておらず、来年春の卒業論文発表会や修士論文 公聴会の実施についても全く不透明な状況であるが、 状況が一日も早く好転することを願いながらコロナ感 染防止対策という緊張感を維持しつつ、研究に対する 学生諸氏のモチベーションをなんとか維持できるよう に、日常の小さな努力を重ねていきたいと考えている。

φ

ф

余談だが、この度、数年後を見据えた工学部・工学 研究科の組織再編委員を拝命することとなった。2035 年には少子化がさらに加速し、現在の3/4程度まで 受験生が減少すると見込まれている。来るべき少子化 の時代に向けて魅力・活力ある組織にしたいというの が趣旨のようだが、現在のことだけで精一杯でそんな 先のことを想像する逞しさがなく頭を抱えている。化 学工学の伝統的な単位操作でもある吸着や晶析をどの ように PR すれば、これからの時代を創っていく若者 にとって魅力ある学科にできるのだろうか(学科名す らまだ決まっていないが)。そのような疑問が時々頭 をよぎりながら筆を執らせていただいた。コロナが収 まって対面での懇親が再びできるようになったら、皆 様ともまた意見交換させていただきたい。



姫路工学キャンパス前景(背後に書写山を望む)

所属 兵庫県立大学大学院工学研究科化学工学専攻 氏名 山本拓司 連絡先など tyamamot@eng.u-hyogo.ac.jp





φ

Ъ

炭素材料学会基礎講習会 「炭素材料の多様な分析手法」

炭素材料は、原子番号6の元素である炭素を主成分とする多種多様な材料の総称で、黒鉛、木炭、活性炭、カー ボンブラック、炭素繊維、ダイヤモンドなどが含まれます。近年、ナノカーボンとも呼ばれるカーボンナノチュー ブやグラフェン、そして鋳型炭素などの材料も現れ、多彩な材料が多岐にわたる分野で用いられています。その理 由は、炭素材料が有用な物性を示し、機能が多様であるためです。例えば、リチウムイオンとの層間化合物形成機 能は、記憶に新しい2019年ノーベル化学賞「リチウムイオン電池の開発」の受賞理由の根幹をなしています。こ のように炭素材料は多種多様ではありますが、1つの元素から構成されていることは共通しており、したがって、 形態、物性、機能は相互に関連しているといえるでしょう。多様な炭素材料についてその物性を把握し応用開発を 目指すには、分析手法の正確な理解と習得が重要です。

本セミナーでは、各種炭素材料の物性や形状の分析手法についての基礎知識を学べる2日間のコースを企画いた しました。炭素材料に興味をもたれている方々、かかわっている方々が、知識やスキルを修得・深化する場として 是非ご利用ください。

なお、どちらか1日を選び参加することもできます。

事前質問は、10月20日(水まで学会 HP から受け付けます。質問内容によっては回答できない場合もありますの で、ご了解ください。なお、質問内容に関する秘密保持はできかねますのでご注意ください。

皆様のご参加をお待ちしております。

新型コロナウィルス感染症(COVID-19)感染拡大防止の観点から、オンライン開催へと変更になりました。

日時:2021年10月28日(木) 9:30~17:30

2021 年 10 月 29 日(金) 9 : 30~17 : 30

- 形 式:オンライン開催
- 主 催:炭素材料学会

Ч

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

参加費(消費税およびテキスト代を含む):

- 【個人料金(1名のみ接続可)】
 - 〈2日コース〉正会員(協賛学協会含)・賛助会員 50,000円、学生会員(協賛学協会含)10,000円、非会員 75,000 円、学生非会員 20,000円
 - 〈1日コース〉正会員(協賛学協会含)・賛助会員 30,000円、学生会員(協賛学協会含) 5,000円、非会員 50,000円、学生非会員 10,000円
- 【グループ料金 (参加申込者を含む最大5名接続可)】
 - 〈2日コース〉正会員(協賛学協会含)・賛助会員・学生会員(協賛学協会含)・学生非会員からなるグループ 75,000円、学生会員(協賛学協会含)のみのグループ15,000円、学生非会員のみまたは学生会 員(協賛学協会含)・学生非会員からなるグループ30,000円、非会員を含むグループ112,500円
 - 〈1日コース〉正会員(協賛学協会含)・賛助会員・学生会員(協賛学協会含)・学生非会員からなるグループ 45,000円、学生会員(協賛学協会含)のみのグループ7,500円、学生非会員のみまたは学生会 員(協賛学協会含)・学生非会員からなるグループ15,000円、非会員を含むグループ75,000円

- (※グループ選択は、以下の例をご参考ください。例3のように、個人参加とグループ参加とを組み合わせたほう がお得となる場合もございます。)
 - 例1:正会員(協賛学協会含)2名、学生会員(協賛学協会含)2名、学生非会員1名のグループが2日コー スを希望の場合
 - ⇒「〈2日コース〉正会員(協賛学協会含)・賛助会員・学生会員(協賛学協会含)・学生非会員からな るグループ(75,000円)」
 - 例2:正会員(協賛学協会含)1名、非会員1名、学生会員(協賛学協会含)2名のグループが1日コース を希望の場合
 - ⇒「〈1日コース〉非会員を含むグループ(75,000円)」
 - 例3:正会員(協賛学協会含)1名、学生会員(協賛学協会含)3名のグループが2日コースを希望の場合
 ⇒「〈2日コース〉正会員個人(協賛学協会含)1名+〈2日コース〉学生会員(協賛学協会含)のみのグループ(50,000円+15,000円=65,000円)」

申込方法:

学会 HP(http://www.tanso.org/contents/event/seminar/Octseminar21.html)からお申し込みください。 グループ参加の場合、申込者は受講者の代表者であり、申込者を含め、すべての受講者の情報を入力してください。

郵便振替での支払を希望される方は、10月12日(火までにお申し込みください。登録完了後、郵便振替票付請求 書をお送りさせていただきます。参加費は10月19日(火までにご納入ください(払込期日厳守)。 クレジットカードでの決済の場合は、10月24日(日まで受付可能です。

<10月28日(木)>

09:30~11:00	ガス吸着による炭素界面構造評価	(千葉大学)	大場	友則
	1) 吸着測定について			
	2) 吸着等温線の理解			
	3)表面解析			
	4)細孔構造解析			
11:00~11:15	休憩			
$11:15 \sim 12:45$	炭素材のラマン分光測定法と解析方法(仮題)	(信州大学)	藤澤	一範
	1) ラマン分光法の原理			
	2)炭素材料の構造とラマンスペクトル			
	3) 試料準備と励起波長の選択			
	4) sp ² 系炭素における欠陥の評価			
$12:45 \sim 14:00$	昼 食			
$14:00{\sim}15:30$	X線回折法による炭素の構造解析	(京都大学)	藤本	宏之
	 炭素の構造 			
	2)学振法			
	3)炭素網面積層数の評価			
	4)炭素網面サイズの評価			
	5) 黒鉛化度 P 1			
	6)近年のX線回折装置			
$15:30 \sim 15:45$	休憩			

- 15:45~17:15 昇温脱離法による炭素表面構造の分析
 - 1)炭素材料の化学的性質とエッジ面
 - 2) エッジ面の分析手法
 - 3) 昇温脱離分析による炭素構造解析
 - 4) 重水素標識昇温脱離分析によるエッジ面の化学構造解析

17:30 終了

<10月29日(金)>

09:30~11:00 X線光電子分光法および赤外吸収分光法による炭素材料の分析 (千葉大学)山田 泰弘

(群馬大学)石井 孝文

- 1) XPS、IR とは?
- 2) スペクトルの計算方法
- 3) 含酸素·窒素官能基
- 4) 点欠陥、5、7員環、sp²C-H、sp³C-H
- 5) 炭素化状態とピーク位置の関係
- 6) ジグザグとアームチェアエッジの違い
- 11:00~11:15 休憩
- 11:15~12:45 小角X線散乱による炭素材料の構造解析 (群馬大学) 畠山 義清
 - 1) X線の歴史と発生原理
 - 2) 小角X線散乱の基礎と対象試料
 - 3) 市販装置・放射光を用いた小角X線散乱
 - 4)炭素材料の小角X線散乱とその解析
- 12:45~14:00 昼 食
- 14:00~15:30 透過型電子顕微鏡による炭素材料の形状観察手法 (長崎大学)瓜田 幸幾
 - 1) 電子顕微鏡理論の基礎
 - 2) 電子顕微鏡の構成
 - 3) 電子顕微鏡観察テクニック
 - 4) 電子顕微鏡像をどう見るか?どう見せるか?
- 15:30~15:45 休憩
- 15:45~17:15 炭素材料の熱的性質とその測定方法 (産業技術総合研究所) 岩下 哲雄
 - 1) 熱容量について
 - 2) 炭素材料の熱伝導
 - 3) 炭素材料の熱膨張と耐熱衝撃性
 - 4) 各熱的性質の測定方法
- 17:30終了

■参加申込に関するお問い合わせはこちら

炭素材料学会 基礎講習会ヘルプデスク

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

FAX: 03-5227-8632

日本膜学会「膜シンポジウム 2021」

- **主 催**:日本膜学会
- **日 時**: 2021 年 11 月 16 日(火)~17 日(水)
- **場** 所:オンライン開催 (zoom)
- テーマ:

日本膜学会「膜シンポジウム 2021」を、オンラインで開催します。例年通り人工膜、生体膜、ならびに境界領域と、膜学の広範囲な内容を含む年会を企画しております。基礎から応用まで膜の科学、技術に関心をお持ちの皆様のご参加をお待ちしております。詳細は膜学会ホームページ(http://www.maku-jp.org/symposium/)にてお知らせいたします。会員でない皆様も、これを機に是非ともご参加頂きたく案内申し上げます。

参加費:

第1次事前参加登録および支払期間: 2021年9月14日(火~10月12日(火

主催・協賛学会員:8,000円、非会員:25,000円、学生:5,000円、法人:(5名まで参加可、法人会員の企業 様に限ります。事前割引はありません。)30,000円

第2次事前参加登録および支払期間: 2021年10月13日(水)~11月5日(金)

主催·協賛学会員:9,000円、非会員:26,000円、学生:6,000円、法人:30,000円

- 11月6日(出)以降の参加申し込み:件名に「膜シンポジウム 2021 申込」と記載し、メールで日本膜学会事務局 (membrane@mua.biglobe.ne.jp)までお送りください。なお、11月6日(出)以降の参加申し込みにつきましては、 当日参加登録料を申し受けます。
- 当日参加登録料:

主催·協賛学会員:10,000円、非会員:27,000円、学生:7,000円、法人:30,000円

- 懇親会:開催しません。
- 問合せ先:〒113-0033 東京都文京区本郷5-26-5-702 日本膜学会事務局

E-mail: membrane@mua.biglobe.ne.jp

触媒学会 第32回キャタリシススクール

主 催:一般社団法人 触媒学会

- **共催(順不同)**:アントンパール・ジャパン、島津サイエンス東日本、島津製作所、ダッソー・システムズ・バイ オビア、日本電子、日本分光、日立ハイテクノロジーズ、マイクロトラック・ベル、リガク
- 協賛(予定、順不同):日本化学会、高分子学会、化学工学会、電気化学会、石油学会、自動車技術会、日本機械 学会、有機合成化学協会、日本表面真空学会、色材協会、日本イオン交換学会、日本エネルギー学会、日 本吸着学会、日本ゼオライト学会、日本膜学会、粉体工学会
- **会 期**: 2021 年 11 月 17 日(水)~19 日(金)
- 会場:オンライン開催(Zoomを使用) ※参加者の方に後日、アクセス情報をお知らせいたします.
- 参加申込締切:10月18日(用)締切

※定員(60名)になり次第、期日より前に締め切ることがあります.

11月17日(水)

<午前の部>

- 1. キャタリシススクールへようこそ
- 2. 酸化触媒

(横国大) 窪田 好浩 校長(東工大) 山中 一郎 先生

<午後の部>			
3. キャラクタリゼーション:担持金属触媒	(岩手大)	白井	誠之 先生
4. 共催分析機器メーカーでの分析実習(オンライン)①			
5. 環境触媒	(東京大)	小倉	賢 先生
11月18日(木)			
<午前の部>			
1. 吸着と反応速度	(東北大)	冨重	圭一 先生
2. 触媒反応工学	(静岡大)	福原	長寿 先生
<午後の部>			
3. 共催分析機器メーカーでの分析実習(オンライン)②			
4. 工業触媒	(アイシーラボ)	室井	高城 先生
11月19日金			
<午前の部>			
1. 触媒調製	(千葉大)	佐藤	智司 先生
2. キャラクタリゼーション:固体酸・塩基触媒	(東工大)	野村	淳子 先生
<午後の部>			
3. 触媒劣化	(成蹊大)	里川	重夫 先生
4. 共催分析機器メーカーでの分析実習(オンライン)③			
5. 実用触媒の開発	(ビック情報)	山松	節男 先生

参加費 35,000 円 (主催/協賛学協会会員)、45,000 円 (一般)、15,000 円 (学生)

※参加せずテキスト販売のみの場合は10,000円

申込方法:以下の申込専用 Web サイトからお申込みください。9月10日頃から受付開始予定。

https://www.sec-information.com/catalschool2021/

問合先:本倉 健(第32回キャタリシススクール運営委員長)

E-mail: catalschool2021@sec-informations.net (参加者向け専用メールアドレス)

〒240-8501 横浜市保土ケ谷区常盤台 79-5 横浜国立大学 理工学部化学棟 405

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10月現在、50音順)

株式会社アドール エア・ウォーター株式会社 大阪ガス株式会社 オルガノ株式会社 株式会社キャタラー 栗田工業株式会社 株式会社重松製作所 株式会社島津製作所 株式会社西部技研 株式会社タカギ 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 ニチアス株式会社 フタムラ化学株式会社 ユニオン昭和株式会社

Ъ

株式会社アントンパール・ジャパン MHI ソリューションテクノロジーズ株式会社 大阪ガスケミカル株式会社 関西熱化学株式会社 株式会社クラレ 興研株式会社 システムエンジサービス株式会社 水 ing 株式会社 大陽日酸株式会社 月島環境エンジニアリング株式会社 łe

гÐ

東洋紡株式会社 富士シリシア化学株式会社 マイクロトラック・ベル株式会社

編集委員

委員	長	向井	紳	(北海道大学)			
委	員	岩村抜	長一郎	(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. 3 (2021) 通卷 No. 138 2021 年 10 月 1 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

□1 前 1850-0875 丧嗬原丧嗬前来可 0 = 25 杯八云社 哈和当 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