

# Adsorption News

Vol. 35, No. 4 (January 2022)

通巻 No.139

## 目 次

|   |    |
|---|----|
| ○巻頭言.....   | 2  |
| 「学会の存在意義」<br>田中 秀樹  |    |
| ○令和3年度日本吸着学会学会賞.....  | 3  |
| ○ホットトピックス.....  | 5  |
| 階層的多孔構造を有するモノリス多孔体<br>長谷川 丈二、中西 和樹                                    |    |
| ○第34回日本吸着学会研究発表会開催報告 .....  | 14 |
| ○第34回日本吸着学会研究発表会ポスター賞 .....   | 16 |
| ○2021年度吸着基礎セミナー開催報告 .....   | 22 |
| ○第30回吸着シンポジウム開催報告 .....   | 23 |
| ○会員探訪.....  | 24 |
| ・名古屋大学大学院工学研究科応用物質化学専攻固体科学<br>講座 松田亮太郎研究室<br>・大陽日酸株式会社 R&D ユニット 山梨研究所 |    |
| ○会告.....  | 27 |
| ○関連学会のお知らせ.....   | 31 |
| ○追悼記事.....  | 34 |
| 近藤精一先生を偲んで<br>仲井 和之   |    |
| ○維持会員一覧.....  | 35 |

日本吸着学会  
The Japan Society on Adsorption

## 巻頭言

### 学会の存在意義

信州大学先鋭材料研究所 田中 秀樹



2021年4月より本学会の理事を拝命することとなりました。何の見識も無い私に務まるのかと畏れつつも、本学会のお役に立てますよう専心努力させて頂きたいと考えております。是非、皆様にはご指導ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。

そして、理事就任にあたり、本誌巻頭言の執筆依頼を頂きました。上述のように浅学寡聞の私にとりましては、荷が重いものでしたが、本学会に少しでも貢献させて頂くためには、無い知恵を絞らなければならず、その端緒として筆を執らせて頂くことと致しました。

さて、「学会の存在意義」とは何でしょうか？昨今、多くの国内学会において会員数が減少傾向にあり、将来的な運営に対する危機感から、学会の役割や意義についての議論が盛んになされているようです。多くの学会において掲げられている存在意義は大別しますと、①研究者間の討論の場の提供、②研究知見の蓄積とその普及、③産学連携の推進、④ピアレビューによる論文審査と成果の公開、⑤国際協力におけるインタフェイスとしての役割、などのようです。

「①研究者間の討論の場の提供」の重要性は論を俟たないと思います。日本吸着学会研究発表会をさらに魅力的なものとするには、本学会の存在意義を高めることになるでしょう。実は、2022年の第35回日本吸着学会研究発表会は信州大学（工学部キャンパス）での開催となり、私が担当をさせて頂くこととなっています。その重責に身の引き締まる思いしておりますが、運営委員会などにて議論をさせて頂きながら、良い発表会となりますよう努めさせて頂く所存です。

「②研究知見の蓄積とその普及」の役割を担えない学会は消滅すべきとの論説を読み、驚いた記憶があります（残念ながらその資料を再度見つけ出すことができていません）。吸着分野における研究知見の蓄積によって得られた重要な成果の一つに、吸着等温線の分類とそれに基づく細孔構造解析法の確立が挙げられますが、この研究知見の普及のために、本学会では会誌 Adsorption News にて「吸着の基礎講座」が開講され、かつ、初学者向けの「吸着基礎セミナー」が毎年開催されています。ここで、一つ気がかりなのは、最近の傾向として、密度汎関数理論法などに基づく細孔構造解析ソフトウェアがブラックボックス的に利用されていることです。現在のところ、数社の吸着装置メーカーの開発による細孔構造解析ソフトウェアが広く用いられていますが、それぞれ計算手法が異なっている部分があり、必ずしも同一の細孔径分布を与えないと考えています。このことは、今後の吸着コミュニティーにおける統一的な研究知見の蓄積に支障をきたすかもしれません。これを防ぐためには、例えば、本学会にてリファレンスとしての吸着等温線データと各メーカー

のソフトウェアを用いて得られた細孔構造解析結果を会員に提供するといったことが有効ではないかと考えています。

「③産学連携の推進」については、本学会において国プロとなるべき研究開発テーマを立案、あるいは募集し、それへの参加を希望する産学からの会員を募集します。そして、各テーマにて情報提供依頼書(RFI)作成しておいてもらい、時期をみてNEDOに提供するという方法が有効かもしれません。最近、本学会では「③産学連携の推進」のための実用技術PJ委員会が立ち上げられ、国プロ獲得のための萌芽作りが進められています。その成功により、本学会の存在意義が大いに向上することが期待されます。

「④ピアレビューによる論文審査と成果の公開」について、多くの国内学会では、投稿論文数の減少に悩んでいるようです。本学会においてこの問題はありませんが、昨今の応用研究の偏重から、吸着等温線を用いた細孔構造解析といった、吸着の基礎的な論文を欧文誌に投稿することが難しいといった状況があるように思います。会誌 Adsorption News にてそういった論文を随時募集し、真に優れたものを表彰するならば、「②研究知見の蓄積とその普及」にも貢献できるように思われます。

また、本学会は国際学会 Fundamentals of Adsorption (FOA) の開催に協力しており、「⑤国際協力におけるインタフェイス」として重要な役割を担っています。本活動の継続によって、本学会の存在意義を国内外に示し続けることが肝要と思います。

以上、甚だ僭越ながら、個人的な意見を述べさせて頂きました。皆様の忌憚の無いご意見を頂戴できましたら幸甚に存じます。どうぞ宜しくお願い申し上げます。

---

|    |  |
|----|--|
| 氏名 | 田中 秀樹  |
| 所属 | 信州大学先鋭材料研究所 教授（特定雇用）                         |
| 略歴 | 2002年3月 千葉大学大学院自然科学研究科 博士（理学）                |
|    | 2002年4月 千葉大学 VBL 講師                          |
|    | 2003年4月 科学技術振興事業団 博士研究員                      |
|    | 2004年1月 千葉大学大学院自然科学研究科 助手                    |
|    | 2006年4月 京都大学大学院工学研究科 助手<br>（2007年4月 助教に職名変更） |
|    | 2011年7月 京都大学大学院工学研究科 講師                      |
|    | 2016年4月 京都大学大学院工学研究科 准教授                     |
|    | 2019年4月 現職                                   |

# 令和3年度日本吸着学会学会賞

会員の皆様にご推薦をお願いしておりました令和3年度日本吸着学会学術賞、奨励賞、技術賞につきまして、学会賞選考委員会における審議を経て、以下のように受賞者が決定されました。オンラインとはなりましたが、第34回研究発表会に合わせて表彰式を開催し、各賞の顕彰を行いました。(各賞の受賞者名、団体名は五十音順)

## 学 術 賞

**受賞者：**神鳥和彦 氏 (大阪教育大学)

**受賞対象研究：**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

神鳥氏は、カルシウムヒドロキシアパタイト粒子へのタンパク質吸着メカニズムの解明に長年にわたって取り組んできた。この間、タンパク質吸着量-イオン濃度同時測定法やフローマイクロカロリメーターによる吸着量と吸着熱の同時直接測定などを駆使したユニークな研究を展開し、アパタイト粒子の組成、表面性状や粒子サイズとタンパク質の吸脱着挙動との関係を次々と明らかにしている。さらに、チタンドーパ型のアパタイト粒子の光触媒性に着目、紫外線照射による吸着したタンパク質の分解現象を解明するなど、当該研究分野を先導する多くの業績を挙げている。これらの基礎研究成果を基盤として民間企業との共同研究も多く実施している。例えば、ウシ血清アルブミンに対して良好な吸着特性を示すシート状のカルシウムヒドロキシアパタイト粒子の合成に成功し、空気清浄フィルターや感染予防マスク用不織布、抗菌シートの開発につなげている。

以上、神鳥氏はカルシウムヒドロキシアパタイトにおける吸着の科学に真摯に取り組み、その成果を民間企業との共同研究を通じて最終製品として結実させるなど、同アパタイト粒子とそのタンパク質吸着特性に新たな展開をもたらした。よって、同氏の研究は日本吸着学会学術賞を授与するにふさわしいものである。

## 奨 励 賞

**受賞者：**岩村振一郎 氏 (北海道大学)

**受賞対象研究：**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

岩村氏は、高表面積な多孔質ナノ複合材料の高効率製造と電気化学デバイスへの応用を目的として、新しい CVD 法の研究開発に取り組み成果をあげている。例えば、高温反応管に原料のチタンアルコキシドを液体のままパルス導入することでガス化と熱分解を瞬時に進行させ、炭素被覆した酸化チタンナノ粒子を製造することに成功している。本手法は気相での安定性が低い原料にも適用可能であり、高濃度ガス中での反応となることから収率が高いという特長を示す。さらに、本手法をカーボンナノファイバー原料液と有機シラン液に適用、塩素処理を施すことでカーボンナノファイバーと多孔質炭素ナノ粒子からなる複合材料を製造可能とした。ここで多孔質炭素ナノ粒子とカーボンナノファイバーの間には良好な導電パスが形成され、高速充放電時の静電容量が市販キャパシタ用活性炭の約3倍になるなど、電気化学デバイスへの応用に道を拓く成果を得ている。

以上、新しい CVD 法による多孔質ナノ複合材料製造法の開発は電気化学デバイスに留まらず、多様な多孔質ナノ複合材料の製造とその応用にも新たな展開を導くものである。よって、同氏の研究は日本吸着学会奨励賞を授与するにふさわしいものである。

## 奨励賞

**受賞者：**大坂侑吾 氏（金沢大学）

**受賞対象研究：**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

吸着プロセスにおいて、熱および物質移動係数は重要な設計情報である。しかし、熱と物質移動は相互に影響するために正確な把握には困難が付きまとう。大坂氏は、容量法を改良した独自装置により、吸着剤層内の熱・物質移動現象を明らかにし、その定量化に取り組んでいる。本手法は、容量法でありながら吸脱着推進力を維持する工夫や、吸脱着熱の迅速な除加熱を行う仕組みを持ち、温度変化の影響を排除しながら物質移動現象を定量化、またその逆も可能とした。特に吸発熱量が大きい吸着材と吸着質の組合せにおける吸脱着速度の精密測定に威力を発揮する。研究成果の一例として、シリカゲル層内における水蒸気の吸脱着速度は、ある粒子径を境にそれ以下では粒子間拡散と粒子間熱伝導で決定されることを見出した。また、層厚みの増加に伴い粒子間の接触熱抵抗が吸脱着速度を律し、熱伝導助剤の添加などによる粒子間熱移動の促進が吸脱着速度の向上に寄与することを示した。

以上、吸着剤層内の熱・物質移動挙動の定量化手法の高度化は、吸着プロセス開発のための基盤情報をより確実なものにし、吸着技術の発展に寄与する。よって、同氏の研究は日本吸着学会奨励賞を授与するにふさわしいものである。

**技術賞** 応募なし

# ホットピックス

## 階層的多孔構造を有するモノリス多孔体

### Hierarchically Porous Monolithic Materials

名古屋大学 未来材料・システム研究所  
Institute of Materials and Systems for  
Sustainability, Nagoya University

長谷川 丈二、中西 和樹  
George Hasegawa, Kazuki Nakanishi

#### 1. はじめに

2015年に国連サミットで「Sustainable Development Goals (SDGs)」が採択されて5年以上が経過し、日本でも「持続可能な開発目標」、すなわち「SDGs」が注目されるようになってきた。SDGsの17の大きな目標の中でも、「7. Affordable and Clean Energy」および「13. Climate Action」として取り上げられているように、地球規模のエネルギー・環境問題は、世界の関心が高まっていると同時に、早急に解決しなければならない喫緊の課題である。多孔質材料は、触媒・電極・分離・吸着など多様な分野で主要物質として用いられており、まさにエネルギー・環境問題において鍵を握る材料である。

多孔質材料は、粉末・繊維・膜・モノリスという0～3次元の形態に分類することができる。我々の身の回りで実際に使われている多孔質材料は、例えばゼオライトや活性炭のような粉末状の物質がほとんどであり、したがって研究レベルにおいても、粉末状の多孔質材料に関する研究が大部分を占めている。粉末状の材料は、圧粉成型による造粒、基板への塗布、容器への充填などを経て使用されることが一般的である。それらについて全体を俯瞰すると、意図的に制御して作製した個々の粒子内部の細孔のほか、粒子同士の間隙として別の細孔が存在している。その形状・細孔径は、構成する粒子形態・サイズ・粒子の集合状態に依存し、その精密な制御は非常に困難である。一方、モノリス状の多孔質材料において、階層的な多孔構造を設計・構築することができれば、上述の粒子同士の間隙に相当する細孔の精密制御が可能となる。したがって、現在粉末状の多孔質材料が用いられている部分を、制御された階層的な多孔構造を有するモノリス多孔体で置き換えることにより、さらなる性能の向上を期待することができる。

実例として、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)用カラムを挙げて説明する(図1)。通常HPLCカラムは、シリカ(SiO<sub>2</sub>)などの粒径の揃った多孔質ビーズを円筒に最密充填することで製造されている(粒子充填カラム)。粒子充填カラムでは、真球状の粒子形態と狭い粒子径分布により、最密充填構造中の粒子間隙として、ある程度大きさの揃った流路が形成され、その細孔径と細孔容積は、ビーズの直径に依存して一

義的に決まる。一般的に、ビーズの直径が小さくなるほど、吸着サイトであるビーズ表面積が増加するため、粒子充填カラムの分離性能は向上する。しかし、ビーズ直径の減少により、必然的に細孔径と細孔容積が減少し、それによってカラム背圧が増大する。すなわち、出力の高い送液ポンプが必要になるとともに、流速が制限されるため分析時間も長くなる。

一方、多孔質シリカモノリスから作製される一体型HPLCカラム<sup>1),2)</sup>では、細孔径と細孔容積の独立制御が可能であるため、細孔を形成するシリカゲル骨格を細くすることにより、大きな細孔容積(高い気孔率)を維持しながら、吸着サイトであるシリカゲル骨格の表面積を増大させることが可能である(図1)。したがって、背圧を大幅に増加させることなく、優れた分離性能を示すHPLCカラムを設計することができ、高速分離が可能となる<sup>1),2)</sup>。加えて、粒子充填カラムでは、カラム内部が乾燥してしまうと、ビーズが収縮することにより最密充填構造が崩れるため、分離性能が著しく低下するという問題があるのに対し、モノリスカラムではそのような心配がないという利点もある。

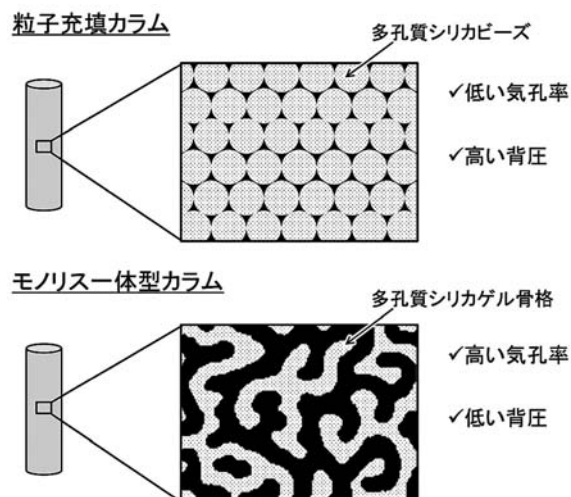


図1 従来の粒子充填カラムとモノリス一体型カラムの比較

加えて、多孔質モノリス材料では、ゲル骨格中にさらに小さな細孔を構築し、反応や吸着に寄与する有効比表面積を増大させることで、さらに機能性を向上させることができる。すなわち、モノリス内部における効率的な物質輸送を確保するための数百ナノメートルからマイクロメートル領域の細孔(マクロ孔)と、数ナノメートル程度以下の小さな細孔(マイクロ孔およびメソ孔)を併せ持つ階層的な多孔構造の構築が重要である。しかし、モノリス材料の階層的な多孔構造の構築およびその細孔特性制御は簡単ではなく、多段階の合成プロセスが必要な場合が多い。合成プロセスの増加は製造コストの増大につながるため、可能な限り少ないプロセスで階層的な多孔構造を構築する合成法を確立する必要がある。本稿では、一段階のゾル-ゲル反応と乾燥・焼成プロセスにより、階層的な多孔構造を有する多孔質モノリス材料を作製する手法について紹介する。

## 2. 多孔構造の構築・制御手法

### 2.1 相分離を伴うゾルーゲル法

モノリス材料の多孔構造を構築する手法は多様であり、目的とする細孔のサイズ・容積・形状や材質に合わせて最適な方法を選ぶ必要がある。液相合成法の一つであるゾルーゲル法は、モノリス多孔体の合成法の中で最も一般的な手法である。そのため、ゾルーゲル法を基軸として、様々な多孔構造の構築手法が発展してきた。例えば、ポリスチレン (PS) やポリメチルメタクリレート (PMMA) などの真球状ビーズの最密充填構造の空隙でゾルーゲル反応を行い、乾燥ゲルからビーズを除去することで、逆オパール構造の細孔を有するモノリス多孔体を作製することができる<sup>3),4)</sup>。この手法では、単分散性のビーズを用いることで規則性を有するマクロ多孔構造を構築することが可能であるとともに、ビーズ粒径を変化させることで多孔構造の大きさを制御することができる。ビーズ以外にも、後述するミセルやゼオライトを鋳型として用いる手法など、鋳型を用いるモノリス多孔体の作製法は多様である<sup>5),6)</sup>。しかし、鋳型を用いる手法では、共通して鋳型除去プロセスが必要であり、製造プロセスの複雑化につながることが多い。

相分離を伴うゾルーゲル法は、鋳型を用いることなく多孔構造を構築する手法である<sup>7)</sup>。Flory-Huggins式により表されるように、一般的に高分子の混合系では、重合度が増加するにつれ、共存成分との相溶性が低下する。すなわち、重合が進行し、混合の自由エネルギー変化が正になると、相分離を起こす駆動力が生じる。その際、準安定領域で相分離が開始すると、スピノーダル分解が誘起される (図2)。並行して、液相中で三次元的に重合体が成長することにより溶液 (ゾル) の粘度が上昇し、やがてゾルーゲル転移が起こる。

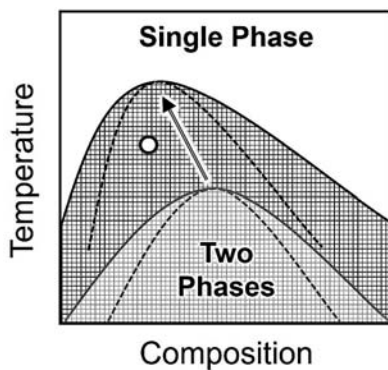


図2 重合誘起相分離の原理  
(実線：バイノーダル曲線；点線はスピノーダル曲線)

スピノーダル分解では、系内に濃度ゆらぎが生じ、自発的にその振幅が増加する。出発組成において、相分離する二相の体積分率が比較的近い場合、両相が互いに三次元的に連続した「絡み合い構造 (共連続構造)」が形成される。その後、時間経過とともに、異相間の界面エネルギーを減少させるためにドメインの粗大化が進行し、やがて片方のドメインが連続性を失い、最終的に海-島構造に至る (図3)。この時間経過により粗大化が進行する過渡的構造は、重合反応に

伴うゾルーゲル転移により、ゲル中に凍結されることとなる。その際、相分離により生じる共連続構造の時間的发展に対するゾルーゲル転移のタイミングが変化すると、異なるドメインサイズの構造がゲル中に凍結されることとなる。すなわち、出発組成・反応温度といった合成条件を変化させることで、多孔体の細孔径制御が可能となる。また、重合相の体積分率を変化させることで、細孔容積 (気孔率) の制御も可能である<sup>7)</sup>。

相分離を伴うゾルーゲル法により形成可能な共連続構造のサイズ領域は、重合反応系に大きく依存する。重合反応に誘起されて相分離した時点における濃度ゆらぎの周期波長が、形成可能な最小の共連続構造となり、時間とともに粗大化するドメインが連続性を消失する直前の構造が最大のものとなる。これまで相分離法により作製された多孔質ゲルの細孔径は、およそサブミクロンから十ミクロン程度である。したがって、多孔質モノリス材料中に、さらに小さな細孔を構築するためには、別の合成手法と組み合わせる必要がある。

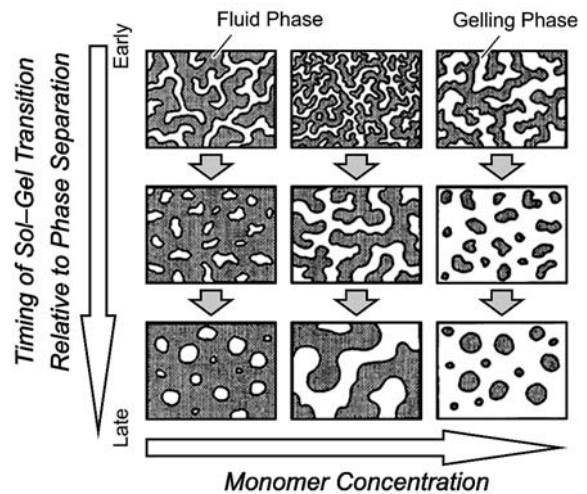


図3 相分離を伴うゾルーゲル法における細孔径および細孔容積の制御

### 2.2 ミセル鋳型法

多孔質材料の人工合成の歴史の中で、規則配列を有するものとして、ゼオライトの次に誕生したのがメソポーラスシリカであり、その合成手法がミセル鋳型法である<sup>8),9)</sup>。ミセル鋳型法では、界面活性剤と重合体

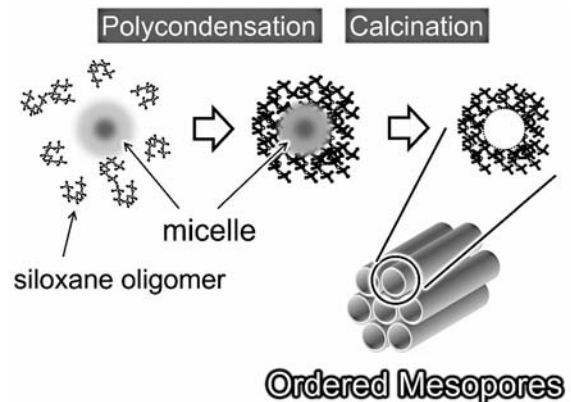


図4 ミセル鋳型法による規則配列を有するメソ孔の形成 (メソポーラスシリカ)

の超分子自己組織化によって生じる秩序構造（リオトロピック液晶）を重合によって凍結し、その後、界面活性剤を除去することにより、規則性を有するメソ孔を構築することができる（図4）。作製可能な細孔径のサイズ領域、規則配列の種類、材料の物質・形態といった点において汎用性に優れている。

しかし、ミセル鑄型法によるメソポーラスモノリス材料の合成に関する報告例は、粒子や薄膜と比較して極めて少ない。密閉系のゾルーゲル過程において、容器中の反応溶液全体で超分子自己凝集を達成するには、高濃度かつ界面活性剤と重合体の強い相互作用が必要であるため、メソポーラスゲルが生成する条件に限られることが主な理由であると考えられる。また、強固なミセルを形成するためには、基本的に水溶液系のゾルーゲル反応である必要がある。これらの要因により、既報の多くは、ケイ素アルコキシドを出発物質とするゾルーゲル反応に関する研究例である<sup>10),11)</sup>。

### 2.3 階層的多孔構造の構築

上述のように、ミセル鑄型法により、規則配列を有するメソ孔のみを有するモノリス多孔体の作製は難しい。しかし、ミセル鑄型法を他の多孔構造構築手法と組み合わせることにより、メソ孔とマクロ孔を併せ持つモノリス多孔体を作製した報告例は比較的多い。例えば、ビーズ鑄型による逆オパール型マクロ孔の形成とミセル鑄型法を組み合わせることで、マクロ孔を形成するゲル骨格中に規則配列を有するメソ孔が存在する多孔質シリカモノリスが作製されている<sup>12),13)</sup>。容器中の反応溶液全体で進行するゾルーゲル過程とは異なり、ビーズの最密充填構造の隙間という数ミクロン程度の制限空間内における反応であるため、粒子や薄膜と同様の条件で超分子自己凝集が達成できるためであると考えられる。

階層的多孔構造を有するモノリス材料は、ビーズ鑄型法に代えて、相分離を伴うゾルーゲル法とミセル鑄型法の組み合わせでも作製可能である<sup>14),15)</sup>。ビーズ鑄型法の場合とは異なり、相分離法では容器中の反応溶液全体でゾルーゲル反応が進行するが、スピノーダル分解型の相分離では、濃度ゆらぎの振幅の増加につれ、重合体の濃度が高い領域が形成される。その際、重合体と界面活性剤の相互作用が強いと、界面活性剤も重合体の分布している領域に多く分配され、したがって

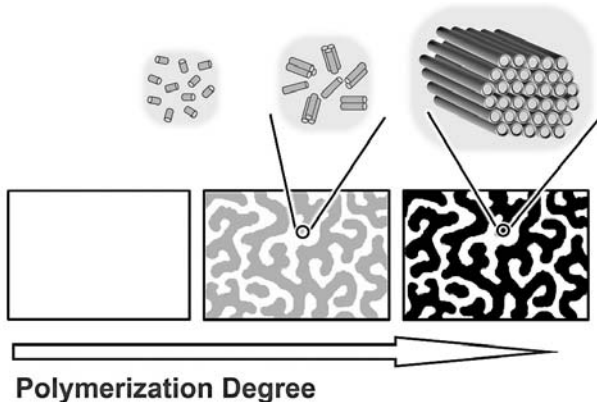


図5 重合誘起型スピノーダル分解における界面活性剤と重合体の濃縮と超分子自己凝集

次第に界面活性剤と重合体が濃縮された領域が形成される。これにより、スピノーダル分解の濃度ゆらぎの周期に相当する制限空間内で超分子自己凝集が可能となると考えられる（図5）<sup>16)</sup>。

## 3. 階層的多孔構造を有するモノリス多孔体

### 3.1 シリカ (SiO<sub>2</sub>) モノリス

相分離法とミセル鑄型法による、階層的多孔構造を有するモノリス多孔体の作製は、オルトケイ酸テトラメチル (TMOS) を出発物質とするゾルーゲル反応に、両親媒性トリブロックコポリマー型の界面活性剤である Pluronic P 123 を添加した系において最初に報告された<sup>17)</sup>。当初は、ミセル鑄型により形成されたメソ孔は、配列の規則性が低いワームホール型であったが、その後、合成条件の最適化により、2次元ヘキサゴナル型の長距離秩序を有するメソ孔の構築が可能となった<sup>18)</sup>。2.2で紹介したミセル鑄型法によるメソポーラスシリカの作製例では、トリブロックコポリマー型界面活性剤以外に、アニオン性やカチオン性の比較的低分子量の界面活性剤を用いる場合にも規則配列を有するメソ孔の構築が可能であるが<sup>19)</sup>、相分離法と組み合わせる手法においては、これまで Pluronic 系以外の界面活性剤で規則配列を有するメソ孔構築の成功例はない。Pluronic 系界面活性剤は、親水部であるポリエチレンオキシド鎖が、シリカ重合体表面のシラノール基と水素結合を介して強く結合することが知られており、この重合体と界面活性剤の強い相互作用により、超分子自己凝集が安定化されることが重要であると考えられる。

図6に、2次元ヘキサゴナル型の規則配列を有するメソ孔と共連続マクロ多孔構造を併せ持つ多孔質シリカモノリスの例を示す<sup>14),18)</sup>。高倍率の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像から分かるように、マクロ孔を形成する円柱状のシリカゲル骨格内部には、長さ方向に平行チャネルが並んでおり、円柱の断面はハニカム構造となっている。また、ここでは示さないが、長さ方向に並んでいるメソ孔は、ゲル骨格表面に開口部を多数有

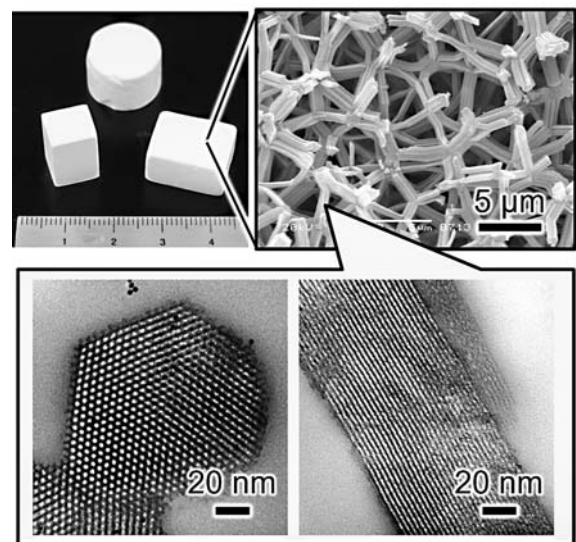


図6 階層的多孔構造を有する多孔質シリカモノリスの外観と多孔構造

していることが明らかとなっており、したがってゲル骨格内部のメソ孔表面も効率的に利用可能であると期待される<sup>14)</sup>。

ミセル鑄型法により作製されるメソポーラスシリカに関しては、ミセル中の疎水領域に分配されることでミセルを肥大化させる効果がある有機分子、例えば、ヘキサンやトルエン、1,3,5-トリメチルベンゼン (TMB)などを添加することで、鑄型であるミセルのサイズを増大させ、それによりミセルを鑄型として形成するメソ孔径を増大させることが可能である<sup>9), 20)</sup>。これらの添加剤は、界面活性剤ミセルの疎水性コア部分に可溶化することで、ミセルサイズを増大させていると考えられており、ミセル膨潤剤と呼ばれている<sup>9), 20)</sup>。

図7に、階層的多孔構造を有するシリカモノリスの出発組成に、TMBを添加した際のメソポーラス構造の変化の様子を示す。添加したTMB量の増加とともにメソ孔径の増大が確認され、この系においてもTMBがミセル膨潤剤として機能していることが分かる。また、メソ孔の形態変化に着目すると(図7(c))、メソ孔径の増大とともに2次元ヘキサゴナル型からの形態変化が確認できる。これは、膨潤によりミセルの曲率が大きくなることで、熱力学的に安定な構造が円柱状ミセルから球状ミセルへと変化し、それに伴って自己組織化により形成される構造がメソ多孔性フォーム (Mesoporous Cellular Foam; MCF) と呼ばれる球状ミセルの集合構造へと変化するためである<sup>21)-23)</sup>。典型的なMCF型構造は、中空球状粒子が互いに小さな開口を介して連結した構造を特徴とする。図7(a)の

窒素吸脱着等温線のヒステリシスが、TMB量の増加とともに、円筒状細孔に多く見られるH1型からインクボトル型細孔に起因するH2型へと変化している点からも、2次元ヘキサゴナル型からMCF型への形態変化が起こっていることが示唆される。

一方、マクロ多孔構造に着目すると(図7(d))、メソ孔の2次元ヘキサゴナル型からMCF型への形態変化に伴ってゲル骨格の直線性が低下し、通常の相分離法により作製される多孔質シリカモノリスに類似した共連続構造へと変化していることが分かる。このことから、2次元ヘキサゴナル型のメソ孔が形成されると、その平行チャネル配列を反映してゲル骨格の直線性が増加すると考えられる。現在のところ、共連続のマクロ多孔構造を維持したまま、50 nmを超える大きさのMCF型メソ孔の構築が可能となっている。

### 3.2 架橋ポリシルセスキオキサン ( $R\text{SiO}_{3/2}$ ) モノリス

よく知られているように、シリカはアルカリ耐性が低く、高いpH域で溶解して劣化が進むという欠点がある。一方、ケイ素の4つのSi-O結合のうち1つがSi-C結合に置換されると、有機官能基の電子供与性により、中心ケイ素原子上の電子密度が増加し、求核攻撃を受けにくくなるため、アルカリ耐性が向上する<sup>14), 24)</sup>。このような重合体は、組成式 $R\text{SiO}_{3/2}$ で表され、ポリシルセスキオキサンと呼ばれる。

一般的にポリシルセスキオキサンは、3つのアルコキシ基と1つの有機基を有する3官能性ケイ素アルコキシド ( $R\text{-Si}(\text{OR}')_3$ )を出発物質とするゾル-ゲル反応により作製される。しかし、3官能性ケイ素アルコキシドの加水分解・重縮合反応では、環化反応が起こりやすく、均一なゲル化が起こらずに沈殿を生じやすい。また、有機基がメチル基などの短いアルキル基の場合においても、その重合体は疎水性が高く、水溶液系で均一なゲル化が難しい<sup>24)</sup>。

一方、ポリシルセスキオキサンの出発物質として、有機基の両端にトリアルコキシシリル基が結合している架橋型ケイ素アルコキシド ( $(\text{OR}')_3\text{Si-R-Si}(\text{OR}')_3$ )も広く利用されている<sup>25)</sup>。架橋型ケイ素アルコキシドのゾル-ゲル反応では、比較的大きな有機基を導入しても水溶液系で均一なゲル化が可能である。これは、生成する重合体である架橋ポリシルセスキオキサンがシラノール基に富み、高い親水性を示すためである。このように、4官能性ケイ素アルコキシドのゾル-ゲル反応に似た挙動を示すことから、架橋ケイ素アルコキシドを出発物質としたミセル鑄型法によるメソポーラス材料の作製が多数報告されている<sup>26)-28)</sup>。

このような背景から、上述のシリカ系と同様の合成手法により、規則配列を有するメソ孔と共連続のマクロ多孔構造を併せ持つ架橋ポリシルセスキオキサン多孔体の作製が試みられた<sup>24)</sup>。架橋部位 (R) がメチレン ( $-\text{CH}_2-$ )、エチレン ( $-\text{C}_2\text{H}_4-$ )、プロピレン ( $-\text{C}_3\text{H}_6-$ )、ヘキシレン ( $-\text{C}_6\text{H}_{12}-$ ) の直鎖状アルキレン基である架橋ケイ素アルコキシドを出発物質とし、TMOS系と同じくPluronic系界面活性剤を用いるゾル-ゲル反応が検討された。これまでのところ、エチレン架橋ポリシルセスキオキサンでのみ、図6に示す多孔質シ

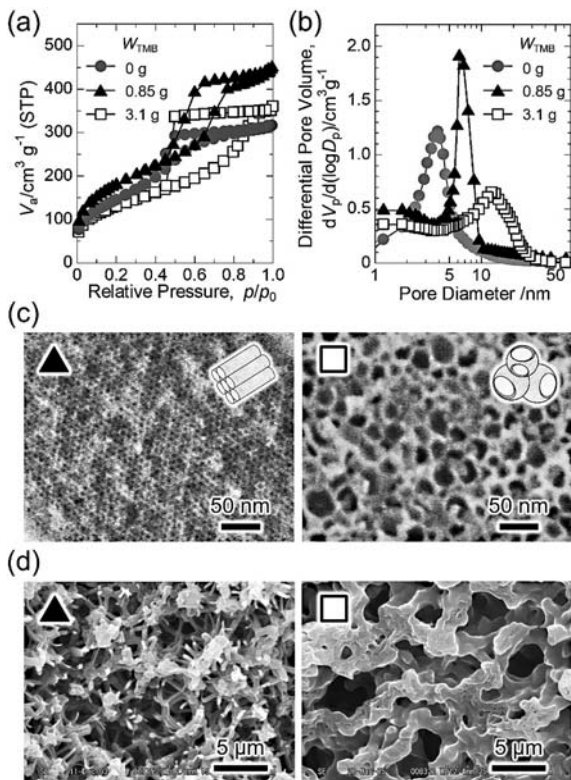


図7 ミセル膨潤剤 (TMB) 添加によるメソ孔径の増大と階層的多孔構造の形態変化  
(a) 窒素吸脱着等温線および(b)細孔径分布 (BJH法)  
(c) 電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 像  
(d) マクロ多孔構造のSEM像



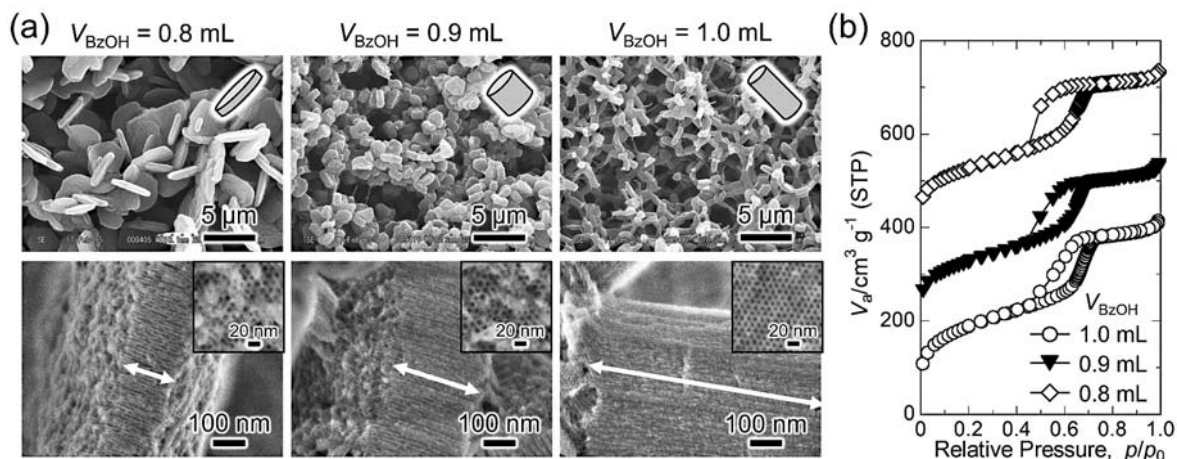


図8 BzOH添加によるエチレン架橋ポリシルセスキオキサンモノリスの階層的多孔構造の形態変化  
(a) マクロ多孔構造のSEM像 (上段) と各ビルディングブロックのFE-SEM像 (下段) および(b) 窒素吸脱着等温線

リカモノリスと類似の階層的多孔構造を有するモノリス多孔体の作製が報告されている<sup>14), 29)</sup>。この系においても、図7に示すようなTMB添加によるメソ孔径の増大とそれに伴うメソ孔およびマクロ多孔構造の形態変化が確認されている。

加えて、エチレン架橋ポリシルセスキオキサン多孔体のマクロ多孔構造に関して、興味深い結果が報告されている<sup>14), 29)</sup>。Pluronic系界面活性剤とTMBの添加により、2次元ヘキサゴナルの長距離秩序を有するメソ孔を内包する円柱状のゲル骨格が3次元的に連なったマクロ多孔構造をもつモノリス多孔体を作製できることは既に述べた。この反応系に、さらにベンジルアルコール (BzOH) を添加することにより、2次元ヘキサゴナル型のメソ孔を維持した状態で、ゲル骨格を構成するビルディングブロックの形状が変化することが見出された (図8)<sup>14), 29)</sup>。図8(a)上段に示すように、BzOH量の増加に伴い、平板状の粒子が凝集した構造から円柱状の構造単位が連なった構造への変化が見てとれる。すなわち、各ビルディングブロックに着目すると、平板の直径が減少するとともに厚さが増大し、長細い円柱状へと変化している。高倍率観察像 (図8(a)下段) から、2次元ヘキサゴナル型のメソ孔のチャンネルが平板 (円柱) の厚み (長さ) 方向に配列していることが分かる。

界面活性剤ミセルに長鎖アルコールなどの両親媒性溶媒を添加すると、両親媒性分子が疎水コアと親水コロナの間にまたがって分布し、ミセルの曲率やサイズを変化させることが知られている<sup>30), 31)</sup>。したがって、疎水性の芳香環と親水性の水酸基を有するBzOHも両親媒性溶媒としてミセルに組み込まれ、一種の共活性剤 (co-surfactant) として作用すると推測される。図8(b)に示す窒素吸脱着等温線から分かるように、メソ孔径・容積にはほとんど変化が見られないが、これは出発組成に対するBzOH添加量の変化割合が小さい (5.4~6.7 wt.%) ことに起因する。それにもかかわらず、ビルディングブロックの形態がダイナミックに変化することは非常に興味深い。薄い平板状のビルディングブロックが生成する場合は、BzOHが円柱状ミセルの長さ方向への伸長を制限するように働いてい

ると考えられる。BzOH量の増加とともに、より長い円柱状ミセルが生成可能となり、細長い円柱状のゲル骨格となると考えられるが、その理由については明らかとなっていない。おそらく、界面活性剤とTMBおよびBzOHの比率が影響を及ぼしているのではないかと推測している。

現在のところ、架橋部位が直鎖状アルキル基のポリシルセスキオキサンでは、上述のエチレン架橋のもの以外に階層的多孔構造の構築に関する報告例はない。一方、Huesingらは、架橋部位がベンジル ( $-C_6H_4-$ ) のポリシルセスキオキサンについて、Pluronic系界面活性剤のみの添加によって、2次元ヘキサゴナル型およびラメラ型のメソ孔と共連続マクロ多孔構造を併せ持つ多孔質モノリスの作製を報告している<sup>32)</sup>。出発物質を、一般的なケイ素アルコキシドからケイ素グリコキシド (アルコキシ基がエチレングリコールで置換された化合物) に置き換えることで、ミセル形成を阻害する短いアルコール (メタノールやエタノール) が存在しない反応系としたため、ミセル鑄型法によるメソ孔径形成に成功したと結論づけられている。

### 3.3 フェノール樹脂

既に述べたように、相分離を伴うゾル-ゲル法とミセル鑄型法の組み合わせによる階層的多孔構造の構築には、ゾル-ゲル反応の精密制御や界面活性剤と重合体の強い相互作用など、様々な合成上の制約があるため、シリカおよびその誘導体 (ポリシルセスキオキサン) 以外の材料での作製は非常に困難である。現在、非シリカ系で相分離とミセル鑄型の同時制御に唯一成功している材料がフェノール樹脂である。フェノール樹脂は、フェノール誘導体とホルムアルデヒドの重縮合反応により合成される3次元架橋高分子であり、シリカ系と同様に、酸もしくは塩基触媒により水溶液系のゾル-ゲル反応で作製される。特に、フェノールのメタ位にヒドロキシ基をもつレゾルシノールとホルムアルデヒドの重合により得られるゲル (RFゲル) は、有機系エアロゲル、そしてカーボンエアロゲル前駆体として有名である<sup>33), 34)</sup>。

RF系のゾル-ゲル反応に関しては、メソポーラス

カーボンの作製を目的として、ミセル鋳型法による規則配列を有するメソ孔の構築に関する研究が盛んに行われてきた<sup>35)</sup>。階層的な多孔構造を有するモノリス状 RF ゲルは、その主要研究グループの一つである Zhao らによって初めて報告された<sup>36)</sup>。上述のシリカ系と同様に Pluronic 系界面活性剤を用い、オリゴマー型の樹脂原料であるレゾール (Resol) を用いた水熱反応により、2次元ヘキサゴナル型のメソ孔と共連続マクロ多孔構造を有する多孔質モノリスが作製された。また、同時期に Dai らは、レゾルシノールにもう一つヒドロキシ基が加わったフロログシノールとホルムアルデヒドを出発物質として、長距離秩序をもたないワームホール型のメソ孔と共連続マクロ多孔構造を有するフェノール樹脂の作製を報告している<sup>37)</sup>。しかし、これらの報告例では、シリカ系で見られるような円柱状のマクロ骨格の形成は確認されていない。

RF 重合体は、上述のシリカや架橋ポリシルセスキオキサンの重合体ほどヒドロキシ基に富んでおらず、比較的疎水的である。これは、酸性水溶液中でゾルゲル反応を行うと、シリカやエチレン架橋ポリシルセスキオキサンでは相分離が起らずに透明なゲルが生成するのに対し、RF の場合、重合により相分離が進行し、濁ったゲルが生成する事実からも確認できる<sup>38), 39)</sup>。そのため、ゾルゲル反応を通して、疎水性の強い RF 重合体と界面活性剤の超分子自己組織化と、スピノーダル分解型の相分離の同時制御を行うためには、溶媒の極性を下げ、RF 重合体との相溶性を高める必要がある。通常、このような場合、エタノールやアセトンなど、水と任意の割合で混合できる有機溶媒を添加することが多いが、これらの溶媒は界面活性剤のミセル形成を阻害してしまう<sup>30), 31)</sup>。一方、グリコール系の溶媒は、ミセル形成を阻害することなく RF 重合体との相溶性を高めることが可能である。そこで、トリエチレングリコールと塩酸の混合溶媒を用いることで、シリカ系と同様に、一段階のゾルゲル反応により2次元ヘキサゴナル型のメソ孔を内包する円柱状のマクロ骨格を有する多孔質 RF ゲルが作製された<sup>40), 41)</sup>。この階層的な多孔構造の構築には、Pluronic 系界面活性剤に加えて、ミセル膨潤剤である TMB と共活性剤である BzOH の添加が必要である。TMB と BzOH は、混合溶媒中で強固なミセルを形成させ、RF 重合体との超分子自己組織化を促進させる役割を担っていると考えられる。

得られた多孔質 RF ゲルを不活性雰囲気下で焼成することにより、階層的な多孔構造を有するカーボンモノリスを作製することができる (図9)<sup>40)</sup>。電子顕微鏡観察、窒素吸脱着測定および小角 X 線散乱測定の結果から、1600°C における炭素化処理後も、前駆体 RF ゲル由来の2次元ヘキサゴナル型のメソ孔およびマクロ多孔構造の両方が維持されていることが確認できる。このカーボンモノリスは、大きな比表面積と効率的な物質輸送を担保する階層的な多孔構造に加え、良好な電気伝導性を示すことから、電気二重層キャパシタや二次電池、電気化学セルなどの自立型電極として有用である<sup>39), 41)</sup>。また、揮発性有機化合物 (VOCs) の吸着剤としての利用も期待される。

カーボンモノリスの電極材料や吸着剤としての応用

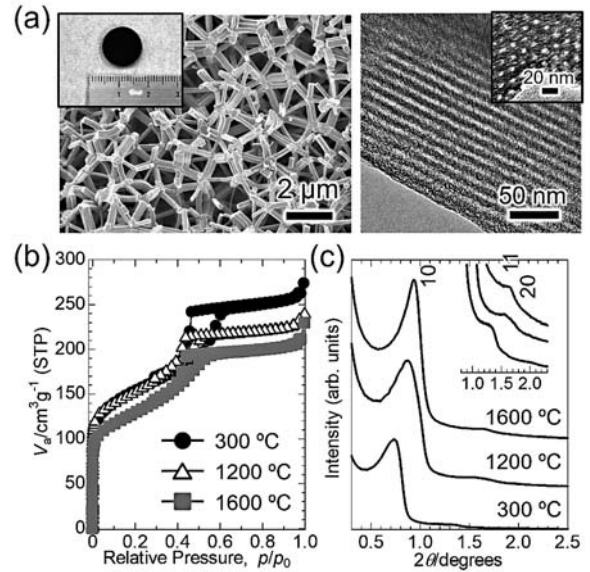


図9 階層的な多孔構造を有するカーボンモノリス (a) 外観、マクロ多孔構造およびメソポーラス構造 (1600°C) (b) 窒素吸脱着等温線 (c) 小角 X 線散乱プロファイル

を考えるうえで、メソ孔径の制御が重要である。シリカ系と同様に多孔質 RF ゲルにおいても、TMB 添加量の増加によりメソ孔径を増大させることが可能であることが分かっている<sup>43)</sup>。しかし、RF ゲルの場合、メソ孔径の増大に伴って2次元ヘキサゴナル型から MCF 型のメソ孔へと変化する際に、マクロ多孔構造は共連続構造から粒子凝集構造へと変化してしまう<sup>43)</sup>。現在のところ、共連続のマクロ多孔構造を維持した状態でメソ孔の大きさを制御することには成功していない。

一方、エチレン架橋ポリシルセスキオキサン多孔体で確認された、ゲル骨格を構成するビルディングブロックの形態変化 (図8) と類似の現象が、多孔質 RF ゲルにおいても見られた<sup>43)</sup>。ただし、RF 系では、BzOH 添加量の変化によってではなく、塩化カリウム (KCl) 添加により、円柱が太くなるとともに長さが短くなる

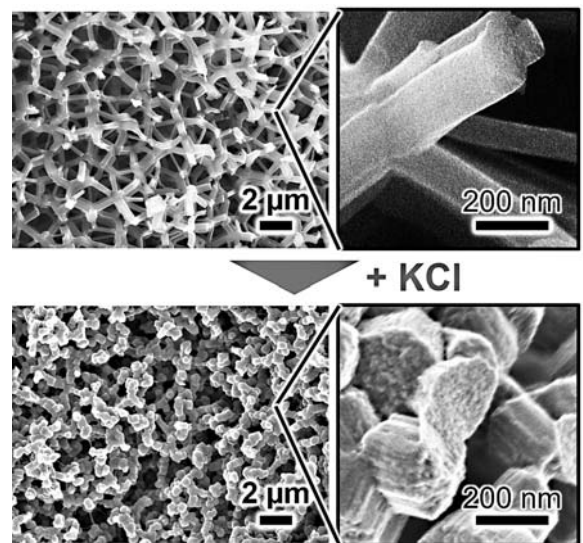


図10 KCl 添加による多孔質 RF ゲルの多孔構造の変化

様子が確認された (図 10)。この系についても、電子顕微鏡観察と窒素吸脱着測定の結果から、KCl 添加の有無により 2 次元ヘキサゴナル型の規則配列とメソ孔径は変化しないことが確認されている。電解質の添加により、水溶液中の界面活性剤ミセルの構造や自己凝集に影響を及ぼすことが知られており<sup>44), 45)</sup>、この反応系では、KCl 添加により円柱状ミセルの長さ方向への伸長が抑制されたと考えられる。しかし、詳細な形成メカニズムは明らかとなっておらず、さらなる研究が必要である。

#### 4. 多孔質モノリス材料の HPLC カラムとしての応用

##### 4.1 モノリス一体型カラムの分離性能

HPLC では、複数の化合物を含む混合物をカラム内に導入すると、化合物によって分子とカラム中の固定相との相互作用の強さが異なるため、カラムの通過時間が変化することを利用して、各成分の分離を行っている。したがって、流路となるマクロ孔の表面積が大きいくほど、溶質分子と固定相の相互作用機会が増加するため、一般的にマクロ孔径が小さいカラムほど高い分離性能を示す。すなわち、粒子充填カラムの場合、粒径の小さなビーズが充填されたカラムほど分離性能が高くなる。しかし、マクロ孔径が小さくなるほど送液に必要な圧力が高くなり、低い流速でしか使用することができないため、分離性能の向上には限界がある。

個々の HPLC カラムの分離性能は、分析時の送液速度 (移動相の線速度  $u$ ) にも依存する。これは、移動相の流速と、溶質分子が移動相内および固定相-移動相間を拡散する速度の相対的關係に従って分離性能が決まるためであり、下記の van Deemter の式を用いて説明されている<sup>46)</sup>。

$$H = A + B/u + Cu$$

ここで、理論段高  $H$  は、基準となるカラムの分離性能を発揮するために必要なカラムの長さを表したものであり、 $H$  が小さいほど分離性能が高いカラムとなる。 $A$  項は、カラム内の流路における多流路拡散の寄与を示し、移動相の線速度  $u$  に依存しない。つまり、同じ化合物であっても、それぞれの分子がカラム内を通過する経路の長さが異なるため流出時間に幅が生じ、それにより分離性能が低下することを示している。 $B$  項は、移動相中における流動方向への溶質分子の拡散に由来し、送液速度が増すほど寄与は小さくなる。 $C$  項は、溶質分子が固定相内に一時的に保持されてから再び移動相に戻る速度に関係するもので、 $C$  項の寄与が大きければ、送液速度が増すほど分離性能が低下する。したがって、固定相の厚み (粒子サイズ・ゲル骨格) が小さい HPLC カラムほど、 $C$  項の寄与は小さくなる。

図 11 に、一般的な粒子充填カラムとモノリス一体型カラムについて、理論段高  $H$  と移動相の線速度  $u$  の関係を表すグラフ (van Deemter プロット) を示す。低流速域では  $B$  項が、高流速域では  $C$  項が支配的となり、その間で理論段高は極小値をとる。すなわち、各 HPLC カラムについて、最適な流速で使用の際に分離性能が最も高くなる。図 1 に示したように、相分離法により作製した多孔質シリカモノリスの一体

型カラムでは、粒子充填カラムと比較して、流路 (マクロ孔) に対する固定相の厚み (ゲル骨格の太さ) が小さいため、 $C$  項の寄与が小さいという特徴がある<sup>1), 2)</sup>。

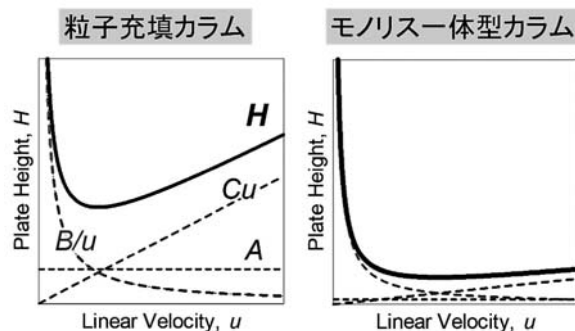


図 11 一般的な粒子充填カラムとモノリス一体型カラムの van Deemter プロット

##### 4.2 円柱状ゲル骨格を有する HPLC モノリスカラムの分離性能

図 6 に示したように、細い円柱状のゲル骨格により形成される多孔質シリカモノリスは気孔率が高く (~95%)、相分離法のみにより作製されるシリカ多孔体のモノリスカラムと比べて、HPLC カラムとしてモノリス内部に送液する際に流路となるマクロ孔の容積が大きい。そのため、同じマクロ孔径のモノリスカラムと比較すると、円柱状ゲル骨格を有する多孔質モノリスカラムの方が、送液時の背圧を低く抑えることが可能である。さらに、ゲル骨格が細いことから  $C$  項の低減も見込まれるため、高速分離が可能な HPLC カラムの実現が期待できる。

図 12 に、円柱状ゲル骨格をもつ多孔質シリカモノリスおよび従来型シリカモノリス (Chromolith® (Merck 社製) と同等品) について、モノリス一体型カラムのマクロ多孔構造および分離性能を示す。シ

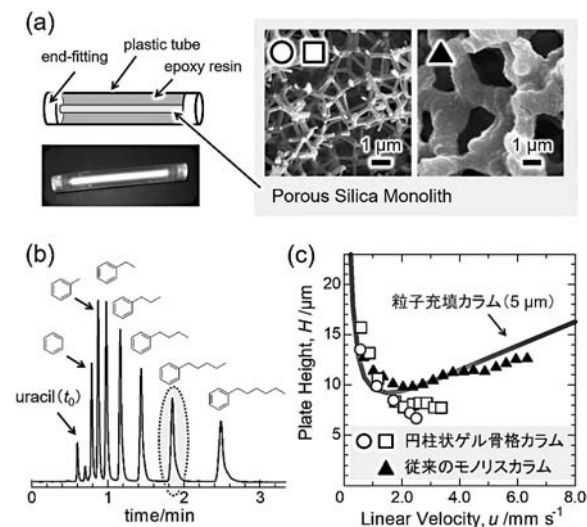


図 12 (a) 多孔質シリカモノリスから作製した HPLC カラム (b) 円柱状ゲル骨格を有する多孔質モノリスカラム (疎水化処理試料) の逆相モードにおけるアルキルベンゼンのクロマトグラム (移動相: アセトニトリル/水=70/30 (v/v)) (c) 円柱状ゲル骨格を有するシリカモノリスカラムと従来型シリカモノリスカラムの van Deemter プロット (実線は粒径 5  $\mu\text{m}$  の粒子充填カラムの計算値)

リカモノリスの側面をエポキシ樹脂で覆い、両端に配管と接合するためのエンドフィッティングを取り付けることでHPLCカラム（長さ83 mm）を作製した。HPLCカラムの分離性能は、多孔質シリカモノリスの表面をオクタデシルシリル（ODS）基で修飾することで疎水化し、アセトニトリル/水を移動相として用いた逆相クロマトグラフィーにより評価した（図12(b)）。理論段高は、ODS表面と相互作用のないウラシルでホールドアップタイム（ $t_0$ ）をとり、アミルベンゼン（ $C_9$ ）の検出ピークを用いて算出した。実験室レベルで作製するHPLCカラムでは、試料によって分離性能にややばらつきが出るため、図12(c)には、同じ手順で作製した円柱状ゲル骨格カラム2本のデータをプロットしている（○および□）。また、それぞれの多孔質シリカモノリスの細孔特性に関する詳細なデータを表1に示す。

表1 円柱状ゲル骨格を有するシリカモノリスと従来型シリカモノリスの細孔特性

|             | 比表面積<br>/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> | メソ孔径<br>/nm | メソ孔容積<br>/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> | マクロ孔径<br>/μm | マクロ孔容積<br>/cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> | バルク密度<br>/g cm <sup>-3</sup> | 気孔率<br>/% |
|-------------|---|-------------|---|--------------|--|------------------------------|-----------|
| 円柱状<br>ゲル骨格 | 510                                     | 10.7        | 1.18                                      | 0.66         | 9.0  | 0.11                         | 95        |
| 従来型         | 320                                     | 12.1        | 0.967                                     | 2.1          | 2.5  | 0.26                         | 88        |

図12(b)に示すように、円柱状のゲル骨格を有する多孔質シリカモノリスから作製したモノリス一体型カラムを用いて、ベンゼンおよび異なるアルキル鎖（炭素鎖長：1～6）をもつアルキルベンゼンを3分以内という短時間でベースライン分離することに成功した。また、水銀圧入法により測定したマクロ孔径が約0.66 μmと非常に小さいにもかかわらず、移動相の線速度2 mm s<sup>-1</sup>における圧力損失が約6 MPaと低く、一般的なHPLC用送液ポンプで使用可能なものであることが確認された。

図12(c)のvan Deemterプロットの比較から、モノリス一体型カラムでは高流速域で比較的低い理論段高を示すことが確認でき、図11に示すようにC項の寄与が抑えられていることが分かる。加えて、細い円柱状のゲル骨格を有するモノリスカラムでは、測定範囲内において高流速域における理論段高の増加がほとんど見られず、C項の低減がより顕著であることが示された。一方、上述のように、通常、マクロ孔径の減少により分離性能の向上が見込まれるが<sup>47), 48)</sup>、円柱状ゲル骨格カラムは従来のモノリスカラムの半分以下のマクロ孔径であるにもかかわらず、分離性能の向上（理論段高の低減）は限定的であった。これは、円柱状ゲル骨格をもつモノリスカラムではA項の寄与が増大していることを示唆している。その要因として、円柱状ゲル骨格により形成される移動相の流路は、骨格のサイズと比較して厳密な制御が難しいため、カラム内における移動相流速の分布が従来のモノリスカラムよりも広がったためであると推測される。ただし、モノリス全体としての多孔構造の均一性やゲルのスキン層の状態などもA項の寄与増大につながるため、作製条件（ゾルーゲル反応・洗浄・乾燥・焼成プロセス）の最適化により、より優れた分離性能を示すモノリスカラムを作製できる可能性は高い。

## 5. おわりに

相分離を伴うゾルーゲル法とミセル鋳型法を組み合わせることで作製される、階層的多孔構造を有するモノリス多孔体とその細孔構造制御について紹介した。重合誘起相分離が進行するゾルーゲル反応系において、界面活性剤と重合体の超分子自己組織化を同時に実現するためには反応条件に関する制約が極めて厳しく、本稿で紹介した材料以外の報告例はない。また、フェノール樹脂では、シリカ系ほど精密な階層的多孔構造の制御ができていないのが現状である。したがって、材料の種類と細孔構造制御の両面において、まだまだ研究の余地は大きい。

応用面に関しては、2次元ヘキサゴナル型のメソ孔を反映して形成される円柱状ゲル骨格の利点に焦点を当て、HPLCカラムとしての分離性能について述べた。当初の予想通り、従来のモノリスカラムと比較して、細いゲル骨格により高流速域における分離性能の低下が抑制できることが示された。一方、多流路拡散（A項）を起源とする分離性能の低下により、期待されたマクロ孔径の減少による分離性能の向上が限定的であり、圧力駆動によるHPLC用カラムとしては大幅な性能向上には至らなかった。しかし、送液を行わない分離手法では多流路拡散の寄与がないため、例えば電解クロマトグラフィー用カラム<sup>49), 50)</sup>として優れた分離性能を示す可能性が高い。

その他、制御された階層的多孔構造を有する多孔質モノリス材料は、触媒担体・吸着剤・電極材料など、幅広い用途への応用展開が期待される。今後、分離媒体以外にも、様々な分野において、広く応用可能性を模索していきたいと考えている。

## 謝辞

本稿で紹介した内容は、天谷友彦氏・矢野誠二氏（京都大学大学院・工学研究科）、金森主祥助教・森里恵博士・出谷隆典氏・前田幸太郎氏（京都大学大学院・理学研究科）、矢野貴也氏（九州大学大学院・工学研究科）の研究成果を含んでいる。また、日本学術振興会（JSPS）・科学研究費補助金、科学技術振興機構（JST）、マツダ財団・研究助成の支援を受けた。ここに深く感謝の意を表す。

## 【参考文献】

- 1) H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka and N. Tanaka, *Anal. Chem.* **68**, 3498 (1996).
- 2) O. Núñez, K. Nakanishi and N. Tanaka, *J. Chromatogr. A* **1191**, 231 (2008).
- 3) B. T. Holland, C. F. Blanford and A. Stein, *Science* **281**, 538 (1998).
- 4) J. E. G. J. Wijnhoven and W. L. Vos, *Science* **281**, 802 (1998).
- 5) K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q. Ji and J. P. Hill, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 1 (2012).
- 6) H. Nishihara and T. Kyotani, *Adv. Mater.* **24**, 4473 (2012).
- 7) K. Nakanishi, *J. Porous Mater.* **4**, 67 (1997).
- 8) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 988 (1990).

- 9) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature* **359**, 710 (1992).
- 10) S. H. Tolbert, A. Firouzi, G. D. Stucky and B. F. Chmelka, *Science* **278**, 264 (1997).
- 11) M. T. Anderson, J. E. Martin, J. G. Odinek, P. P. Newcomer and J. P. Wilcoxon, *Micropor. Mater.* **10**, 13 (1997).
- 12) T. Sen, G. J. T. Tiddy, J. L. Casci and M. W. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4649 (2003).
- 13) F. Li, Z. Wang, N. S. Ergang, C. A. Fyfe and A. Stein, *Langmuir* **23**, 3996 (2007).
- 14) K. Nakanishi, T. Amatani, S. Yano and T. Kodaira, *Chem. Mater.* **20**, 1108 (2008).
- 15) C. Triantafyllidis, M. S. Elsaesser and N. Hüsing, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3833 (2013).
- 16) M. Weinberger, T. Fröschl, S. Purchegger, H. Peterlik and N. Hüsing, *Silicon* **1**, 19 (2009).
- 17) Y. Sato, K. Nakanishi, K. Hirao, H. Jinnai, M. Shibayama, Y. B. Melnichenko and G. D. Wignall, *Coll. Surf. A* **187-188**, 117 (2001).
- 18) T. Amatani, K. Nakanishi, K. Hirao and T. Kodaira, *Chem. Mater.* **17**, 2114 (2005).
- 19) Q. Huo, D. I. Margolese and G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **8**, 1147 (1996).
- 20) R. Nagarajan, *Coll. Surf. B* **16**, 55 (1999).
- 21) G. Wanka, H. Hoffmann and W. Ulbricht, *Macromolecules* **27**, 4145 (1994).
- 22) P. Schmidt-Winkel, W. W. Lukens, Jr., D. Zhao, P. Yang, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 254 (1999).
- 23) J. S. Lettow, Y. J. Han, P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G. D. Stucky and J. Y. Ying, *Langmuir* **16**, 8291 (2000).
- 24) K. Nakanishi and K. Kanamori, *J. Mater. Chem.* **15**, 3776 (2005).
- 25) K. J. Shea and D. A. Loy, *Chem. Mater.* **13**, 3306 (2001).
- 26) T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs and G. A. Ozin, *Nature* **402**, 867 (1999).
- 27) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna and O. Terasaki, *Nature* **416**, 304 (2002).
- 28) F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell and M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.* **118**, 3290 (2006).
- 29) K. Nakanishi, Y. Kobayashi, T. Amatani, K. Hirao and T. Kodaira, *Chem. Mater.* **16**, 3652 (2004).
- 30) R. Zana, S. Yiv, C. Strazielle and P. Lianos, *J. Colloid Interface Sci.* **80**, 208 (1981).
- 31) R. Zana, *Adv. Colloid. Interface Sci.* **57**, 1 (1995).
- 32) D. Brandhuber, H. Peterlik and N. Hüsing, *Small* **2**, 503 (2006).
- 33) R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.* **24**, 3221 (1989).
- 34) S. A. Al-Muhtaseb and J. A. Ritter, *Adv. Mater.* **15**, 101 (2003).
- 35) Y. Meng, D. Gu, F. Zhang, Y. Shi, L. Cheng, D. Feng, Z. Wu, Z. Chen, Y. Wan, A. Stein and D. Zhao, *Chem. Mater.* **18**, 4447 (2006).
- 36) Y. Huang, H. Cai, D. Feng, D. Gu, Y. Deng, B. Tu, H. Wang, P. A. Webley and D. Zhao, *Chem. Commun.* 2641 (2008).
- 37) C. Liang and S. Dai, *Chem. Mater.* **21**, 2115 (2009).
- 38) G. Hasegawa, K. Kanamori and K. Nakanishi, *Mater. Lett.* **76**, 1 (2012).
- 39) G. Hasegawa, T. Deguchi, K. Kanamori, Y. Kobayashi, H. Kageyama, T. Abe and K. Nakanishi, *Chem. Mater.* **27**, 4703 (2015).
- 40) G. Hasegawa, K. Kanamori, T. Kiyomura, H. Kurata, T. Abe and K. Nakanishi, *Chem. Mater.* **28**, 3944 (2016).
- 41) G. Hasegawa, T. Shimizu, K. Kanamori, A. Maeno, H. Kaji and K. Nakanishi, *Chem. Mater.* **29**, 2122 (2017).
- 42) G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi and K. Hayashi, *Langmuir* **35**, 12680 (2019).
- 43) G. Hasegawa, T. Yano, H. Akamatsu, K. Hayashi and K. Nakanishi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **95**, 801 (2020).
- 44) A. Kabalnov, U. Olsson and H. Wennerström, *J. Phys. Chem.* **99**, 6220 (1995).
- 45) E. Leontidis, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **7**, 81 (2002).
- 46) J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg and A. Klinkenberg, *Chem. Eng. Sci.* **5**, 271 (1956).
- 47) H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, N. Ishizuka and N. Tanaka, *J. Chromatogr. A* **797**, 121 (1998).
- 48) M. Motokawa, H. Kobayashi, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, H. Jinnai, K. Hosoya, T. Ikegami and N. Tanaka, *J. Chromatogr. A* **961**, 53 (2002).
- 49) M. M. Dittmann and G. P. Rozing, *J. Chromatogr. A* **744**, 63 (1996).
- 50) N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, H. Nagayama, K. Hosoya and N. Tanaka, *Anal. Chem.* **72**, 1275 (2000).



長谷川丈二  
名古屋大学 未来材料・システム  
研究所  
博士 (理学)

- 2012年3月 京都大学大学院理学研究科化学専攻  
博士後期課程修了
- 2012年4月 京都大学大学院 工学研究科 物質エネ  
ルギー化学専攻  
日本学術振興会特別研究員 (PD)
- 2015年4月 京都大学大学院 理学研究科 化学専攻  
特定研究員
- 2015年9月 大阪大学 産業科学研究所  
助教
- 2016年10月 九州大学大学院 工学研究院 応用化学  
部門 (機能)  
助教
- 2019年11月 名古屋大学 未来材料・システム研究所  
特任准教授

# 第34回日本吸着学会研究発表会開催報告

東北大学材料科学高等研究所／多元物質科学高等研究所 西原 洋 知

2021年10月14日～15日に第34回日本吸着学会研究発表会を開催いたしました。新型コロナウイルスの影響により、大変残念ながら仙台での現地開催は断念し、吸着学会研究発表会としては初めてとなる完全ウェブでの実施となりました。前例が無い形式での開催となり、プレッシャーもありましたが、前例が無いからこそ生まれる「自由度」をなるべく活用しようと開き直り、色々と新たな取り組みもしたつもりです。今後、ウェブ会議を主催なさる方がいるかもしれませんので、忘備録も兼ねて要点を報告しておきたいと思えます。

## 【従来と変わった点】

- ・要旨集の冊子は印刷せず、PDF版を配布（ただし、希望者には有償で印刷物を販売）。特に大きな不満は聞こえてきません。環境に優しく時代に即した形と思います。
- ・要旨集の企業広告の代わりに、発表会ウェブページ左側に企業バナーを設置（図1）。北斗電工様、島津製作所様、エス・ティ・ジャパン様、ネッチ・ジャパ

ン様、MCエバテック様、マイクロトラック・ベル様に参画頂きました。

・発表会はZoomにて実施（図2、3）。慣れている方も多く、大きな混乱もなく進行できました。

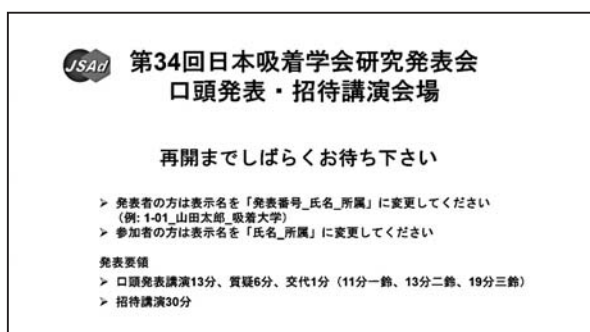


図2. Zoomの待ち受け画面。

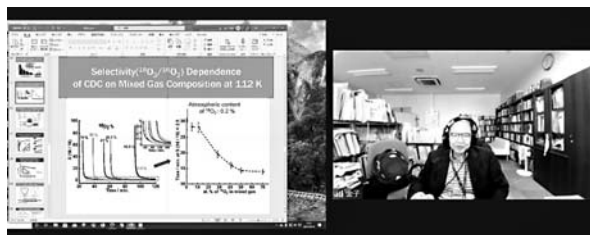


図3. Zoomの発表画面（金子先生、画像拝借しました）。

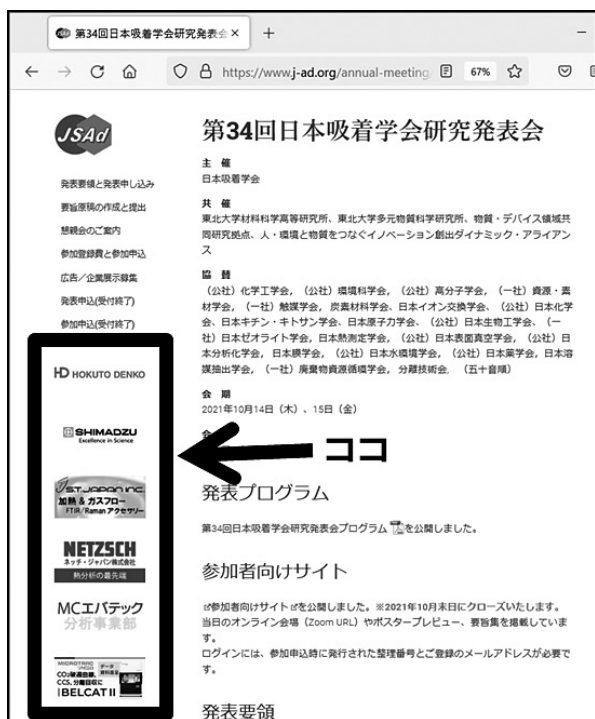


図1. 研究発表会ウェブページ。左側に企業バナーを設置。

・当日の企業展示は、Zoomでオンライン展示会専用のURLを設けることで対応。エス・ティ・ジャパン様とマイクロトラック・ベル様に展示をして頂きました。

・1日目と2日目の昼休みにランチョンセミナーをZoomで開催。アントンパール・ジャパン様とマイクロトラック・ベル様に実施して頂きました。

・参加費は種別を減らしシンプルに。一部は従来より減額。懇親会費はもちろん0円。当日飛び入り参加は事務局が対応困難なので、発表会の2週間前で参加登録を締め切りました。

・ポスター発表については、事前にポスタープレビューをウェブ公開。当日に効率よく議論できるようにしました。

・ポスター投票はGoogle form。瞬時に集計結果が出るので便利！

・運営委員会、編集委員会、総会などは、別途ウェブ

開催可能なので発表会会期中は開催せず。

・名誉会員証授与式、学会賞授与式に引き続き、オンライン懇親会を実施（図4）。懇親会を盛り上げるべく、ブレイクアウトルームの企画を募集しましたが、応募件数は0！（そりゃそうか）。単に15個のブレイクアウトルームを設置して好きに使って頂きましたが、開催者の心配をよそに、皆様なかなか盛り上がっていったように見受けられました。



図4. ウェブ懇親会の様子。

#### 【ちょっとした工夫】

・Zoomは2ヵ月間だけ2ライセンスを契約し、必要経費を節約。Zoomは「ウェビナー」タイプではなく、参加者の顔が見える「ミーティング」タイプを使用。

・ポスターレビューとポスター発表については、細かい規定はせず敢えて自由度を高めました。P02有馬さんのレビュー動画は、とてもユニークで高い評価でした！

・口頭発表の際に、タイマーを表示。好評でした。

・なるべく臨場感を出すため、座長、発表者、質問者にはなるべくカメラオンしてもらいました。口頭発表中、常に座長と筆者の少なくとも2名は表情を映すようにしました。

・ポスター発表はZoomでしたが、敢えてコアタイムを設置。ブレイクアウトルームの参加者をモニタリングしていましたが、どのポスターにも概ね来訪者がいたようでした。

・ポスター投票は事前投票も可能にしてありました。ポスター賞の発表をウェブ懇親会中に実施し、ウェブ懇親会への参加者を増やしました。

・名誉会員証授与式、学会賞授与式、ポスター賞授与式の際には、賞状イメージを全画面表示しました。神鳥先生にはカメラの先から実際に賞状を授与されるお姿を頂戴しました！

#### 【コメント】

・Adsorption Newsに会告を2回掲載しました。ほぼ同じ情報がウェブページにも記載されているのですが、ウェブページの方は都度変更・修正対応をしていました。すなわち、Adsorption Newsの方には古い情報が固定化して残ってしまうことになり、混乱を招くように思います。今後は情報のソースをウェブページに一本化しても良いのでは？と思います。

初のウェブ開催に伴い、従来より増えた業務があったものの、実際には従来より減った業務の方が多く、全体としては実行委員の負荷は小さくなっているように感じました。具体的には、会場手配が不要、会場準備（看板設置、案内設置など）が不要、懇親会手配・集金が不要、要旨集の印刷・配布が不要、当日の受付業務（パンフなど当日配布物準備含む）が不要、などです。とはいえ、今回の発表会がスムーズに進行できたのはウェブ会議の運営に長けたメイプロジェクト様に一部業務を委託し、多くの助言を頂戴しながら進められたことと、何台ものPCを操り当日の会場運営を完璧にしてくれていた実行委員会（図5に示す西原研の優秀なスタッフたちです）の皆さんのお陰です。関係者各位には、深く御礼申し上げます。

今回の発表会では、ウェブ会議の良い面もたくさん発見できましたが、やはり対面で多くの方々にお会いできる機会が恋しくもなりました。翌年は長野（田中秀樹先生がご主催）で皆様にお会いできることを祈念しております。



図5. 当日の実行委員会の様子。

# 第 34 回日本吸着学会研究発表会ポスター賞

## 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

Slacking of gate adsorption behavior on molded flexible metal-organic frameworks

(ポスター番号：P-02)

京都大学院工学研究科化学工学専攻

Department of Chemical Engineering, Kyoto University

有馬 誉、平出 翔太郎、宮原 稔

H. Arima, S. Hiraide, M. T. Miyahara

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

構造柔軟性を有する多孔性配位錯体 (Flexible metal-organic framework: MOF) は、ある圧力において構造変形を伴うステップ状の吸着挙動 (ゲート吸着) を示します。このステップ近傍では、圧力変化に対する吸着量変化が大きい為、次世代の吸着剤として期待されています<sup>1)</sup>。そこで積層型 MOF の一種である ELM-11 ( $[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2(\text{bpy})_2]_n$ ; bpy = 4, 4'-bipyridine) を対象に、応用上必須となる成形加工の検討を開始したところ、高分子バインダーを用いて作製したペレットでは、特徴的なステップ状の吸着量増加が緩慢化してしまうことが明らかになりました。これではゲート吸着の優位性が失われてしまうために、問題解決に向けた原因究明が必要です。そこで本研究では、この緩慢化現象が MOF の構造変形 (体積膨張) を阻害する高分子バインダーからの外力に起因するものと仮定し、外力印加を想定した自由エネルギー解析によってその解明を試みました。

ゲート吸着現象は、層状 MOF の構造変形に伴う不安定化と 気体分子の吸着に伴う安定化の寄与を考慮することで熱力学的に説明できることが知られています<sup>2)</sup>。層状 MOF 中の一層に着目すると、それぞれの自由エネルギーは Fig. 1 a のように記述でき、これらの足し合わせから各圧力における最安定状態が決定されます。ここで、本研究の肝である外力ポテンシャルを考慮するのですが、ペレット内部において高分子からの外力は層状 MOF 中の一層に平均してかかるのではなく、結晶全体にかかる外力であることから、ここ

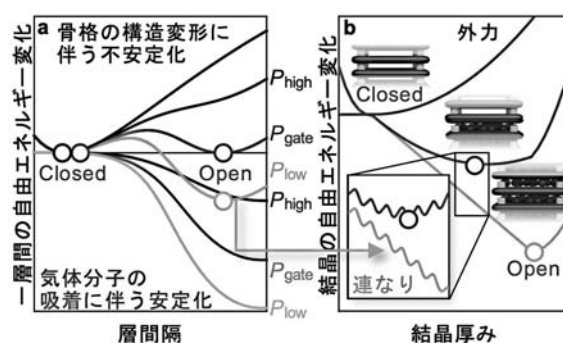


Fig. 1 ゲート吸着の自由エネルギー解析

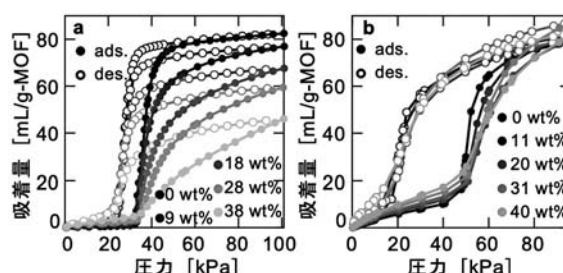


Fig. 2 ペレット化した (a) ELM-11 (273 K), (b) JG-MOF (263 K) の吸着等温線 (wt% はペレット内部の高分子濃度)

で得られた「層間隔」に対するプロファイルを「結晶厚み」に対するプロファイルに変換する必要があります。そこで、層状 MOF の各層が逐次的に構造変形していると仮定し、一層の構造転移における自由エネルギープロファイルを連ねることで記述したところ、外力ポテンシャルの加算によって、Closed 層と Open 層が結晶内で共存した中途な構造が安定となることが明らかになりました (Fig. 1 b)。この検討を種々の圧力で行うと、各圧力での最安定構造が決定され、実験結果に酷似したなだらかな吸着等温線が得られました。以上の解析から、ELM-11 のペレットが示したゲート吸着緩慢化現象の要因は、高分子バインダーからの外力にあることが明らかになりました<sup>3)</sup>。

この結果に基づけば、構造変形時の体積膨張が小さ



いMOFは、受ける外力も小さくなり、成形加工時のゲート吸着緩慢化が抑制されることが期待されます。そこで、ELM-11よりも体積膨張が小さいJG-MOF ( $[\text{Cu}_2(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_2(\text{bpy})]_n$ )を対象として吸着測定を行ったところ、ペレット内の高分子濃度に依らず、粉末と同等のステップ形状が保持されました (Fig. 2)。本結果はMOFの構造変形の大きさが成形体の吸着挙動に相違を与えることを意味し、ゲート吸着緩慢化の要因が高分子からの外力だという仮説の妥当性が強固なものとなりました。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたりご指導を賜りました、皆様に厚く御礼申し上げます。

[参考文献]

- 1) S. Hiraide, Y. Sakanaka, H. Kajiro, S. Kawaguchi, M. T. Miyahara, H. Tanaka, *Nat. Commun.*, **11**, 3867 (2020).
- 2) F.X. Coudert, M. Jeffroy, A. H. Fuchs, A. Boutin, C. Mellot-Draznieks, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14294 (2008).
- 3) S. Hiraide, H. Arima, H. Tanaka, M. T. Miyahara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 30213 (2021).

# 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 (ポスター番号：P-07)

東北大学多元研<sup>1</sup>、日産自動車株式会社<sup>2</sup>、東北大学 AIMR<sup>3</sup>  
○金丸 和也<sup>1</sup>、伊藤 仁<sup>2,3</sup>、内村 允宣<sup>2</sup>、市川 靖<sup>2</sup>、曾根 和樹<sup>2</sup>、伊倉 亜美<sup>2</sup>、西原 洋知<sup>1,3</sup>

この度はポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。多くの方々に研究発表のポスターをご覧いただくとともに、有意義なご指摘、貴重なご意見を賜りましたこと、心より御礼申し上げます。本記事では、まず本研究の概要の紹介、そして本研究で使用した実験装置について紹介させていただきます。

初めに本研究の概要の紹介です。単層相当のグラフェンシートから成るナノ多孔体は柔軟性に優れるため、図1のように圧縮により吸脱着を制御することができます。本研究室では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ナノ粒子を鋳型に用いて調製される、細孔径が約7 nmの柔軟メソ多孔体グラフェンメソスポンジ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -GMS) において、応力誘起型の吸脱着の発現に成功しています。しかし、この原理をエアコン等のヒートポンプに応用するためには、材料の構造や圧縮方式が吸脱着挙動に及ぼす影響を検討する必要があります。そこで本研究では、新たに MgO ナノ粒子を鋳型とした細孔径が約11 nmのGMS (MgO-GMS) を調製し、柔軟性多孔体の構造の違いが応力誘起型の吸脱着に及ぼす影響を調べました。まず  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -GMS、MgO-GMS の体積弾性率を測定しました。その結果、細孔径の大きい MgO-GMS は従来の5倍の柔らかさであることが分かりました。続いて2種類のGMSをそれぞれ PTFE バインダーと混合、シート状に成型し、メタノール (MeOH) を吸着させた状態で、機械的圧力を加えた時の吸脱着の様子を測定しました。2種類のGMSシートの機械的圧力と脱着量の関係性を比較したところ、柔軟性の高い MgO-GMS シートの方が低い機械的圧力でより多くの MeOH を脱着したことが分かりました。以上の結果から、GMS は細孔径が大きい方が柔軟であり、脱着に要する機械的圧力を低減できることが分かりました。したがって、本研究室の目指すヒートポンプの高効率化には MgO-GMS に期待ができると考えられます。

続いて、本研究に使用した実験装置についての紹介です。本研究では「圧縮」しながら「蒸気吸着」を測定するという、特殊な実験を行いました。この実験を可能にしたのが、図2の直線導入機付きセルです。写真中央のフランジから左部分が「直線導入機」で、右部分が「セル」に該当します。直線導入機は市販のものを購入し、それに合うようなセルを技術商社の方に依頼して作製していただきました。セルは試料を入れて密閉することができ、直線導入機のハンドルを回す

ことによって試料に直接試験力を加えられるようになっていきます。そして、セル上部に接続されている SUS 管を図3の吸着測定装置のポートに接続することで、セル内に吸着質を導入できるようになっています。どのように実験したのか疑問に思われた方や、今後他の機器で特殊な使用をされるかもしれない方にとって、少しでも、何かしら参考になれば幸いです。

最後になりますが、本研究を進めるにあたりご指導やご助言を賜りました西原洋知教授、共同研究者の方々、また研究室の皆様は厚く御礼申し上げます。

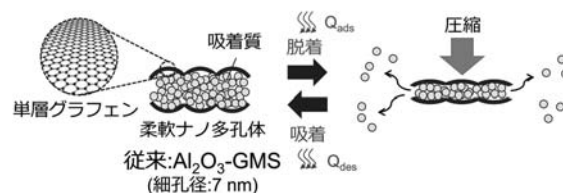


図1. 柔軟性多孔体の応力誘起型吸脱着の概略図

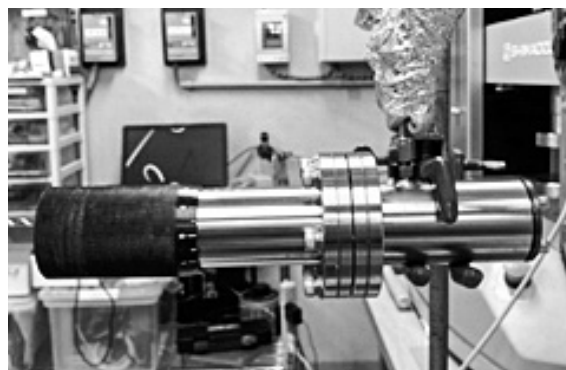


図2. 直線導入機付きセル

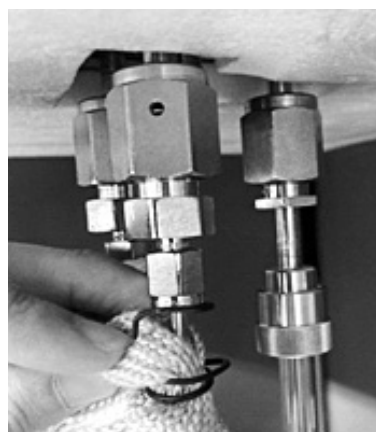


図3. 吸着測定装置のポート部分

## 昇温脱離法による炭素材料中の窒素種の定量・定性分析 (ポスター番号：P-11)

東北大学多元物質研究所<sup>1</sup>、東北大材料科学高等研究所 (AIMR)<sup>2</sup>  
西川 銀河<sup>1</sup>、吉井 丈晴<sup>1</sup>、西原 洋知<sup>1, 2</sup>

この度はポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。オンラインでの実施にも関わらず、多くの方々に研究発表のポスターをご覧頂くとともに、有意義なご指摘、貴重な意見を賜りましたこと、心より御礼申し上げます。

窒素ドーピング炭素材料とは炭素材料の持つ、広がったネットワーク構造中の炭素原子のいくつかが窒素原子に置き換わった材料を指します。窒素が導入されることで電子状態などの物性が大きく変化することが知られており、現在注目されています。一方で、導入された窒素種は様々な種類が混在しており、従来の分析手法では窒素種の詳細な解析は困難となります。

本研究では、昇温脱離法 (TPD) を利用して、試料中の窒素種の判別と高感度な個別定量を検討しました。昇温脱離法とは試料を一定の昇温速度で加熱し、発生したガス種と発生温度から構造の定性・定量分析を行う手法です。窒素ドーピング炭素に対する TPD 測定の結果、窒素を含むガスとしてアンモニア、シアン化水素、窒素の3種が観測されました。従来の方法である CHN 元素分析、X線光電子分光法 (XPS) の結果と突き合わせて検討することで、TPD による窒素種の定性・定量分析に成功しました。また、従来の分析では不可能であった窒素含有量 0.01 wt% の定量も達成しました。

実験を進めていく中で、TPD の検量線作成のためにシアン化水素を発生させる必要がありました。有毒であることは以前から知ってはいたものの、シアン化水素について調査していたところ、まずその致死量の低さに震撼したことをよく覚えております。とはいえ、当時学部4年生の私は卒業するための成果を渴望していたため、震えながらも卒業を優先することにしました。安全に十分配慮し、書籍や実験スペシャリストの意見等を参考にしながら綿密に実験計画を立てました。ドラフト内で実験を実施することはもちろん、シアン化水素のガス検知器やガスマスクを購入しました。ガスマスクを初めて着用した際は有名SF映画の暗黒卿のようだと研究室全体で盛り上がっていましたが、いざ実験となればそのマスクの下は不安と緊張が入り混

じった神妙な面持ちだったと思います。不慮の事故や二次災害を避けるべく、研究室のメンバーが少なくなった時間を見計らって吉井助教と共に実験に臨みました。シュコー、シュコーとガスマスクの音だけが鳴り響く実験室で、時折、ガス検知器を確認しては常に 0 ppm から変化がないことに安堵の吐息をつきながら、なんとか検量線を作成することができました。研究室の報告会で成果を報告した際に西原教授がおっしゃった“You can graduate.”の言葉は忘れることができません。先生方には親身に相談に乗っていただき、また、研究室においても何不自由なく実験ができたことは大変幸せなことだと感じております。大学院生となった現在でも西原研究室でのびのびと研究に打ち込むことができている、この研究生活は今後の私の人生における大きな糧となると確信しております。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたりご指導いただきました西原教授、吉井助教には深く御礼申し上げます。



図1 ガスマスク着用時の写真

## 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 (ポスター番号：P-29)

信州大学大学院総合理工学研究科  
松田 優花、二村 竜祐、飯山 拓

この度はポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。初のオンライン学会参加で不安も多くありましたが、事前の手続きから当日の進行まで非常に円滑に行っていただき、多くの方々のご講演から様々なことを学ばせていただきました。ポスター発表では、多くの方々に発表ポスターをご覧いただくとともに、有意義なご指摘、貴重なご意見を賜りましたこと、厚く御礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただきます。

メソポーラスシリカは規則的な細孔配列や合成条件による細孔径制御が可能であることに加え、細孔壁表面の修飾によって新規機能を付与することができるデザイン性の高さからも注目を集めています。本研究では、メソポーラスシリカ MCM-41 に光刺激に反応して分子形状を変化させるアゾベンゼンを導入し、外部からの光刺激によって細孔内空間の形状を変化させることを目的としています。今回は合成した導入体について、紫外光照射を伴う窒素吸着等温線測定を行い、光刺激による細孔特性の変化について検討を行いました。

MCM-41 の細孔に対するアゾベンゼンの充填率 ( $\phi_{Azo}$ ) が 0.48 になるように合成した導入体の窒素吸着等温線測定の結果を Fig. に示します。本実験では吸着過程および脱着過程における紫外光照射の ON/OFF を変化した 3 パターンの測定を行いました。まず、吸脱着過程ともに紫外光照射を行わなかった測定 (OFF-OFF) および、吸脱着過程ともに紫外光照射を行った測定 (ON-ON) では、総吸着量に差があるものの多孔性シリカ特有のヒステリシスを持つ IV 型の等温線を示しました。一方で、飽和吸着後の脱着過程のみ紫外光照射を行った測定 (OFF-ON) では、光照射後に急激な脱着が起こり、以後なだらかに脱着が進む特殊な等温線を示しました。このような等温線の変化は他の充填率の導入体においても同様に確認されました。[OFF-ON] 過程における光照射による急激な脱着は、紫外光照射によって細孔内のアゾベンゼンが *trans* 体から *cis* 体に異性化し、その結果細孔径が拡大したことで飽和吸着時に安定な状態で保たれてい

た吸着質メニスカスが引き延ばされ、不安定な状態になったことで崩壊したことが原因であると考えられます。さらに、[ON-ON] 過程ではアゾベンゼンは終始 *cis* 体であるため、常に細孔径が拡大された状態であり、その結果 [OFF-OFF] 過程と比較して吸着量が増加したと考えられます。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたりご指導を賜りました、飯山拓教授、二村竜祐助教に厚く御礼申し上げます。

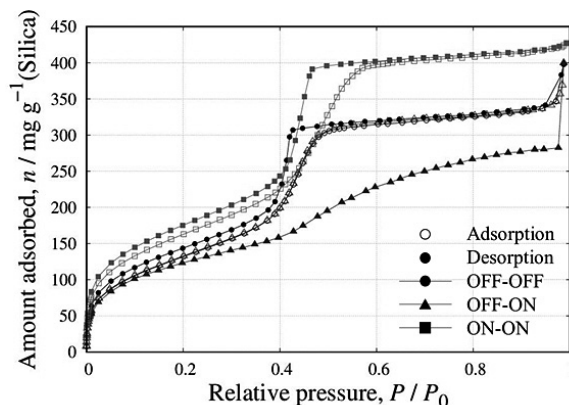


Fig. 紫外光照射を伴う窒素吸着等温線 ( $\phi_{Azo}=0.48$ )

# 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 (ポスター番号：P-33)

信州大学大学院総合理工学研究科  
河又 悠真、二村 竜祐、飯山 拓

この度はポスター賞をいただきまして誠にありがとうございます。初めてのオンライン開催でしたが、web上での講演やポスター発表への参加が非常にスムーズに行えて、様々な研究に触れることができました。また私自身のポスター発表では、多くの方々にご覧いただくとともに、有意義なご意見を賜りました。開催の取りまとめをしてくださったスタッフの皆さんと発表に来てくださった方々に心より御礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただきます。

多孔性カーボンへの水の吸着機構は、これまでの様々な理論的・実験的な検討により、表面官能基やカーボンのエッジ面などに数個の分子から成る水クラスターが形成し、そのクラスターが成長そして融合することにより孔を充填していくと説明されています。しかし、詳細な水吸着機構の描像や吸着速度、細孔内の水のダイナミクスなど、より明瞭なカーボン/水系の理解が求められています。本研究では、水吸着の発端となるミクロ孔性の活性炭の表面官能基量を変化させて、それによる水吸着挙動の変化を観測することによりカーボン/水系へアプローチしました。水吸着挙動の変化は吸着速度測定と In-situ 小角X線散乱測定を用いて検討しました。3つの活性炭試料の官能基量は N 20(●) > NH 800(▲) > NH 900(■) となっています。

In-situ 小角X線散乱から求めた密度揺らぎ (Fig. 1) は、それぞれの試料で中相対圧において極大をとります。低相対領域の密度揺らぎの緩やかな増加は水クラスター形成に起因し、水クラスターの融合が極大以降の密度揺らぎの急激な減少に対応していると考えられます。官能基量の多い試料の密度揺らぎの極大がより低相対圧にあることは、官能基量が多いとクラスターの融合がより低圧で起きることを示しています。

吸着速度定数 (Fig. 2) はどの試料でも相対圧に対して下に凸型のグラフとなり、官能基量が多い試料ではより低い相対圧で極小となります。この吸着速度の極小と密度揺らぎの極大となる相対圧が概ね一致していることから、低相対圧での密度揺らぎの緩やかな増

加、つまりクラスター形成・成長過程と吸着速度定数の緩やかな減少が対応しているといえます。そして、官能基量の多い試料での吸着速度定数が吸着初期から小さい値をとっていることは、クラスター形成の発端となる官能基量が多いとクラスターの数が多くなり、これにより吸着速度が遅くなっていることを示しています。これらの吸着速度定数の違いは、クラスターが大きいあるいは数が多いことによる細孔内での水蒸気の拡散速度が異なることに起因すると考えられます。

最後になりますが、本研究を進めるにあたりご指導を賜りました、飯山拓教授、二村竜祐助教に深く御礼申し上げます。

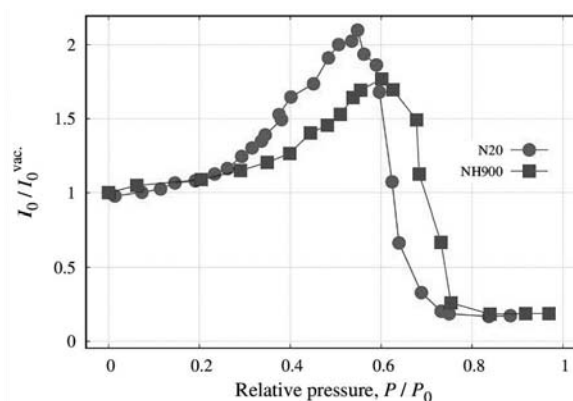


Fig. 1. 小角X線散乱から求めた密度揺らぎ

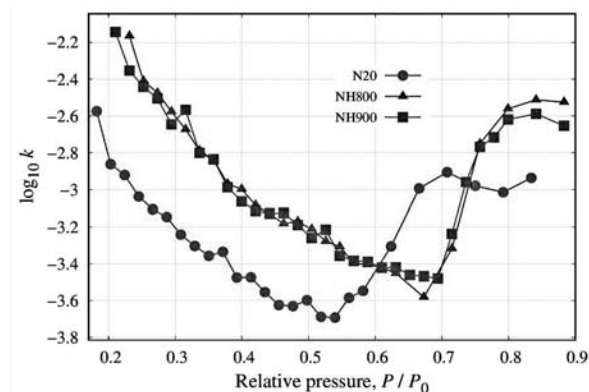


Fig. 2. 各相対圧での吸着速度定数

# 2021 年度吸着基礎セミナー開催報告

横浜国立大学 稲垣 怜史

徳島大学 堀河 俊英

マイクロトラック・ベル 吉田 将之

2021年1月にオンラインで開催した吸着基礎セミナーの好評を受けて、今回もオンラインにて吸着基礎セミナー「吸着等温線の解析の実際」を2021年9月6日にオンラインで開催した。このセミナーでは、吸着材料の評価に携わる方々に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ていただくことを目的とし、吸着研究で活躍されている5名の講師による講義を実施した。

冒頭に本学会会長である長崎大学の森口勇先生からご挨拶をいただいた。それに続いて最初の講義として「吸着および吸着材料の基礎」との題目にて信州大学の飯山拓先生にお話しいただいた。自作のシミュレーションプログラムを活用いただいて、物理化学の教科書の吸着の項を紐解くようにわかりやすく解説いただいた。

2件目には「吸着の基礎理論と等温線の解析法」と題して信州大学の田中秀樹先生に登壇いただき、物理吸着の理論を丁寧に解説いただいた後、吸着材料の細孔構造の解析には欠かすことのできない、最先端の手法である「理論吸着等温線 (GCMC/NLDFT) を用いた細孔径分布の解析」についてお話しいただいた。

午後には、世話人でもある稲垣 (横浜国立大学) と堀河 (徳島大学) からそれぞれ、「吸着材料:ゼオライト・メソポーラスシリカ」「吸着材料:活性炭・多孔質炭素材料」と題した講義を行った。これらの講義では吸着材料の実際の吸着等温線を用いた各解析の実施例や炭素体での吸着質による吸着熱の違いなどについて紹介した。

最後に「吸着等温線の測定と解析の実際」との題目にて産業技術研究所の遠藤明先生に登壇いただいて、吸着等温線の測定時に測定者が留意すること、試料の秤量方法、フリースペース (死容積) 測定を行うタイミングなど、正しいデータを得るために役立つ情報を紹介いただいた。

参加申し込み者数は63名で、その内訳は学会会員27名、学会非会員4名、学生32名であった。事後アンケート (回答43件) によると、約75%の方が「吸着測定の経験なし (26%)」「1年未満 (26%)」「1年以上3年以上 (26%)」との回答であったので、吸着

の初学者向けに企画したこのセミナーに期待する参加者の方に集まっていただけなものと思われる。学会会員での参加登録のうち、数名の方はこの機会に日本吸着学会に入会いただいたので、吸着分野への関心の高まりが感じられた。

実施後のアンケートでは、「吸着について初めて学ぶ人にも非常にわかりやすく、測定ノウハウからなぜその測定方法がよいのかなど技術的な面まで学べる良い機会となりました」、「教科書や論文に書かれないような、測定に関する細かいアドバイスが聞けて非常に役立ちました」、「自身の研究対象以外の多孔性材料の特性 (等温線形状、動的な吸着挙動) についても知ることができました」といった声を数多く寄せていただき、おおむね好評であった。

また、今回は当日の視聴資料の印刷冊子を製作し、事前に参加者の皆様に郵送する対応を実施した。これは、前回のオンラインセミナーのアンケートで、事後の自習のために視聴資料の配布を希望される声があったことを受けて対応したものである。事前送付の時期が8月下旬となり配達事情が芳しくなかったため、数名の方には開催当日に冊子が届いていない状況となり、ご心配・ご迷惑をおかけしたことは反省点である。

前回のオンラインセミナーは学会会員限定の開催にて参加費を無料としていたが、今回は冊子体の制作および送付作業を伴うため、参加費を徴収することとした。その際にオンラインでの参加登録・参加費徴収システムを試験的に採用した。これまでに開催したオンサイトでのセミナーでは、参加費の事前の銀行振込と領収書の発行を行っていたが、このシステムの採用で世話人の作業は大幅に軽減された。一方、複数名の参加者の方から、銀行振込のリクエスト、主催者発行の領収書のリクエストの声もいただいた。この点は今後のセミナー開催時の検討事項であるが、オンラインセミナーが主流となる中で社会全体のシステムの変革の必要性も感じた次第である。

本セミナーの開催にあたり、広告掲載での支援を含めて多方面の方々にご協力いただいて開催の運びとなった。この場を借りて、ご参加いただいた方々を含めて皆様にお礼申し上げる次第である。

# 第30回吸着シンポジウム開催報告

佐賀大学理工学部化学部門 森 貞 真太郎

第30回吸着シンポジウムが2021年10月4日(月)にZoomを用いたオンライン形式で開催されました。本シンポジウムは、吸着学会の実用技術PJ委員会(PJ委員会)によるイベントです。このPJ委員会とは、3年前に吸着学会内に設置された委員会であり、吸着に関する産のニーズと学のシーズのマッチングや、専門の異なる学会員の連携を支援することで、研究成果の社会実装を促進することを目的としています。また、吸着分野における次世代を担う人材の育成も本委員会の目的の一つであります。講演に先立つ開会の挨拶では、PJ委員会の委員長である京都大学の宮原先生から、こういった委員会の目的や設立経緯についてもご説明いただきました(図1)。

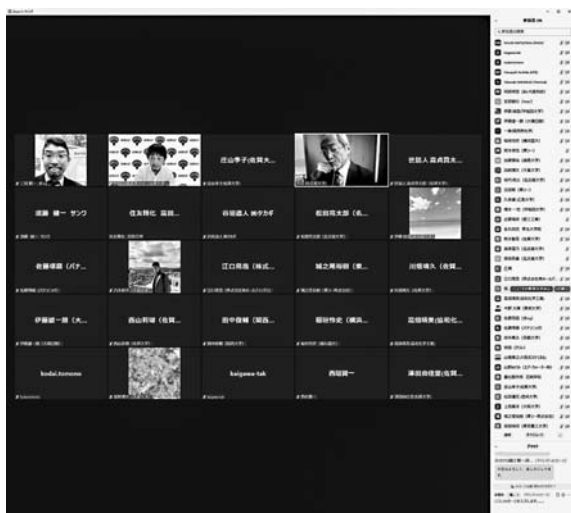


図1 ウェビナーの様子(宮原先生による開会の挨拶時)

今回のシンポジウムでは「吸着材料・技術の実用化を支える基礎研究」というテーマを設定し、産・学から第一線でご活躍されている4名の講師に吸着関連の材料や技術の実用化に向けた取り組み事例をご紹介します。講師と講演題目を以下に示します。

## 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

## 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

## 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

## 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

4名の講師の方々には、企業における材料やプロセスの開発・実用化の実例から、企業での技術者育成に関する考え方まで、大変貴重で興味深いお話をさせていただきました。この場を借りて深く御礼申し上げます。PJ委員会によるシンポジウムは2019年以來2回目の開催となりました。2019年に引き続き、2020年も開催する予定でしたが、コロナ禍のため中止となってしまいました。今年もコロナ禍が続いていましたが、2年連続で不開催とはいきませんので、Zoomを用いたウェビナー形式で開催することとなりました。実際にウェビナーを開催してみた感想は次の通りです。

- ・会場の予約が不要なため、日程も含むシンポジウムの設定が楽である。
- ・参加者の上限が非常に大きいので、セミナーのキャパシティと参加申込者数の関係を心配なく(今回用いたZoomのライセンスでは最大300名まで参加可能)。
- ・参加者は気楽に申し込みできるためか、参加申込件数が多くなる(特に今回は会員の参加費が無料であったこともあると思われる)。
- ・参加者(聴講者)のリアクションがわからないため、シンポジウムが盛況なのか不安になる。
- ・懇親会ができないのは寂しい。

二つめの理由もあり、今回は92名もの方にご参加いただきました。多数のご参加、誠にありがとうございました。

最後に、本シンポジウムを開催するにあたり、講師の方をご紹介いただきました信州大学の飯山先生、産総研の遠藤先生、名古屋大学の松田先生、京都大学の渡邊先生、開会の挨拶を頂いた宮原先生に厚く御礼申し上げます。また、運営委員長の上田先生、総務担当の飯山先生、PJ委員会幹事の松田先生と渡邊先生、事務局の高坂様にはシンポジウムの実施全般にわたり多大なご協力をいただきました。心より感謝申し上げます。

# 会 員 探 訪

## 名古屋大学大学院工学研究科応用物質化学専攻固体化学講座 松田亮太郎研究室

### 1. 研究室の概要

当研究室は名古屋大学東山キャンパス内の工学部1号館およびIB電子情報館北にあります。名古屋駅から最寄りの地下鉄名古屋大学駅への所要時間は30分程度で、また駅の出口とIB電子情報館は直結しており、大変交通の便の良いところにあります。毎年、卒研究生として工学部化学生命工学科(1学年約100名)の学生が4~6名配属され、また、大学院博士前期課程の学生も同数程度入学し、そのうち1~2名が博士後期課程に進学しています。現在は、松田教授、SEN特任准教授、日下助教の3名の教員と、博士後期課程5名、博士前期課程12名、学部4年生5名の合計25名が在籍しております。2015年11月に研究室を発足させ、今年で6年が経過しました。まだまだ新しい研究室ですが、これまでに20名の学生が卒業・修了し、また中国からの馬運声特任准教授(現・常熟理工学院大学教授)、堀彰宏助教(現、SyncMOF株式会社副社長)の他、8名の技術職員や博士研究員の方が当研究室を経てそれぞれの場所で活躍されています。

研究室では「100年後も残る研究をやろう」をモットーに研究活動を行っています。研究室に見学に来る学生や研究室に配属された学生には、大学や大学院は何かを無理強いされるところではないので、研究室の人やモノのリソースを最大限使って、どんな楽しい研究ができるかや、どうやったら本質的に面白い事ができるかを考え、自由に活動してほしいという事を伝えています。主な研究対象はMetal-organic Framework(MOF)等のナノポーラス金属錯体を中心としたナノ空間材料で、その合成や物性およびそれを利用した反応化学を研究しています。学科において研究室は無機化学グループの一員という立場ですが、錯体化学がもともと有機化学や物理化学などを多分に含む、学際的な研究領域であることに加え、従来の枠にとらわれずナノ空間の科学を進めたいとの考えから、有機合成~吸着破過試験までの幅広い実験を行っており、それぞれのテーマはかなり多岐にわたっているのではないかと思います。また、博士課程5年一貫の高いレベルで学位の取得を目指す学生は、卓越大学院プログラム

(通称GTRプログラム)に参画しています。GTRプログラムでは異分野との融合研究を博士論文研究に含める事が要求されており、所属研究室の枠を超えた異分野との融合研究テーマを自身で立案し、その研究テーマに沿った指導教員以外の方にメンターを依頼して研究を推進する必要があります。実際、生命科学、物理学、分析化学、医療分野との異分野融合研究を進めている学生もおり、それぞれがどんどんスペシャリストになっていくので、私たち教員はついていくのに必死ですが、常に新しい発見があり、新鮮な気持ちで日々研究を楽しんでいます。

### 2. 主要な研究テーマ

#### 2.1. 分離不可能を可能にするMOFの創製

一般に沸点や分子サイズが類似した小分子(例えば窒素・アルゴン・酸素や一酸化炭素・窒素)の混合気体から一方を分離することは容易ではありません。ナノ空間の、サイズ、形状、表面特性などを設計して、新規の多孔性金属錯体を合成し、従来分離が容易ではない混合気体の分離に挑戦しています。

#### 2.2. ゲート吸着の自在制御とメカニズムの解明

多孔性金属錯体の一部には、ナノ空間構造がダイナミックに変化するものがあり、その変化に伴って急激なゲスト分子の吸脱着(ゲート吸着)を示すものが知られています。ゲート吸着の多くは配位子の配向や、配位構造の変化、フレームワークの組み換えなどが関連している事が多いので、それを多孔性金属錯体の設計に取り入れることで、ゲート吸着現象の制御を試みています。また、そのメカニズムの解明には、吸着実験とX線回折測定や分光測定など様々な測定を組み合わせその場計測が力を発揮します。このような新しいその場計測システムの構築にも取り組んでいます。

#### 2.3. ナノ空間での光反応開拓

ナノ空間に捕捉された分子は、孤立して束縛された特異な状態で、分子の配向や運動も極めて制限されています。したがって、このようなナノ空間内で分子を



反応させられれば、バルクでは見られない全く新しい反応が実現できると期待されます。私たちは、多孔性金属錯体の細孔壁に光反応分子を組み込む事によって、ナノ空間内での新しい光反応の開拓も行っています。

### 3. おわりに。

昨年度、森田将司君（現、東京農工大前田研究室助教）が当研究室で初めて博士の学位を取得し、今年度末も2名の学生が博士の学位取得を目指しています。自ら研究課題を設定し、その課題解決方法を見出し、得られた成果を外の世界へ発信するという、一連の研究の楽しみや醍醐味はやはりドクターコースを経て十分に感じられるもので、課題設定力や課題解決力を身に着けた博士人材が、産学問わず今後の日本の科学技

術を支えていくものと信じています。今後も研究室での研究活動を通して、博士課程での人材育成にも、より力を入れていきたいと考えています。

名古屋大学大学院工学  
研究科応用物質化学専  
攻固体化学講座構造機  
能化学グループ  
松田研究室  
〒464-8603



愛知県名古屋市千種区不老町工学部 1 号館 915 号室  
TEL : 052-789-4603

E-mail : ryotaro.matsuda@chembio.nagoya-ac.jp

HP : <http://www.chembio.nagoya-u.ac.jp/labhp/solid1/>

#### 【沿革】

大陽日酸の前身である旧日本酸素は、日本の産業の発展に向けて酸素事業を始めるため1910年に設立されました。2004年には旧大陽東洋酸素と旧日本酸素が合併し大陽日酸となりました。その後のグローバル展開に伴い持株会社体制に移行し、2020年に日本酸素ホールディングスを発足。米国、欧州、アジア・オセアニアの各事業拠点と並んで、大陽日酸では国内ガス事業を継承し、顧客にガスを中心としたソリューションを提供しています。

大陽日酸の企業理念は「進取と共創。ガスで未来を拓く。」としており、社員全員が“The Gas Professionals”としてお客様の声を敏感にとらえ、ガステクノロジーを通じて、あらゆる産業と共に豊かな社会の実現に貢献することを行動指針としています。

#### 【商品、開発体制】

当社は工業ガスメーカーであり、主力事業は酸素・窒素・アルゴン等産業ガスの供給です。その他にも「エレクトロニクス」「メディカル」分野で必要となるガス・機器の提供や「プラントエンジニアリング」なども手掛け、多岐に渡って産業の発展に貢献しています。

大陽日酸の主な開発拠点としては、つくば事業所、山梨事業所、SIイノベーションセンターなどがあります。各開発拠点では、事業部門と緊密な連携を取りながら顧客や社会の課題を解決するための開発を推進しています。

#### 大陽日酸株式会社 R&Dユニット 山梨研究所

#### 【開発内容】

山梨事業所は1989年に設立され、現在約90名が在籍しています。特徴としては、ガス利用技術の開発が中心となっており、お客様のニーズに合った製商品開発に取り組んでいます。以下に山梨事業所での開発内容を示します。

- ・酸素バーナによる酸素燃焼技術の開発。
- ・アルゴン等溶接用ガスや熱処理用窒素などのガス利用（雰囲気ガスコントロール）技術の開発。
- ・食品凍結や細胞凍結保存等、冷却用液化窒素を利用した低温技術の開発。
- ・酸素燃焼を利用した金属ナノ粒子製造技術開発。
- ・雰囲気ガスコントロール技術を利用した金属3Dプリンター（Additive Manufacturing）関連技術開発。
- ・ガス供給等ガスの安全に関連した研究、調査。
- ・吸着技術を利用したガスの分離、精製技術、装置の開発。

このうち吸着技術に関連した開発装置の例をいくつか紹介します。

#### 〈前処理吸着器〉

空気中からH<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>を除去するためのTSA式精製装置。酸素・窒素を製造するための深冷式空気分離装置の前段に設置される。

#### 〈超高純度ガス精製装置〉

酸素や窒素ガス中の不純物を1ppb以下のレベルま

で低減させるための精製装置。主にエレクトロニクス関係のメーカーで必要とされる。

〈PSA 式窒素ガス製造装置〉

MSC (Molecular Sieving Carbon) を利用し、常温で窒素ガスを製造する装置。製品ガス純度は 95～99.999%。

〈バイオガス分離装置〉

バイオガス (CH<sub>4</sub>+CO<sub>2</sub>) を分離する PSA 式の装置。CH<sub>4</sub>のみを濃縮するタイプと CH<sub>4</sub>と CO<sub>2</sub>の両方を製品とするタイプの 2 種類ある。

〈水素精製装置〉

アンモニア分解ガス (H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>) からの H<sub>2</sub>分離や、水電解装置で発生した H<sub>2</sub>を精製するための装置。

〈希ガス回収装置〉

ヘリウムやアルゴン、キセノンなどの高価な希ガスを、使用後に廃棄するのではなく、回収・精製して再利用するための装置。

これらの装置では、吸着剤開発、分離精製プロセス開発、シミュレーター開発、設計技術開発など、様々な開発が伴う場合もあります。また、吸着剤だけでなく触媒やガス分離膜なども利用し、要求仕様に合った最適なシステムを提供しています。

このように当社では材料開発からプロセス検討、装置の設計・製作までの一連の業務を行うことにより、装置の低コスト化、省エネルギー化を図り、顧客のニーズに合った最適なソリューション提案を行っています。今後もそのような強みを生かして吸着技術を深化させ、社会の課題解決に貢献して行きたいと考えています。



大陽日酸株式会社 山梨事業所

---

#### 【会社概要】

〈従業員〉 1444 名 (2021 年 3 月)

〈URL〉 <https://www.tn-sanso.co.jp/>

〈本社〉

〒142-8558

東京都品川区小山 1 - 3 - 26

TEL : 03-5788-8000

〈山梨事業所〉

〒408-0015

山梨県北杜市高根町下黒澤 3054- 3

TEL : 0551-42-4551

# 会 告

## 日本吸着学会大学院生研究奨励賞について

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

### 募集要項

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

(指導教員が吸着学会正会員の場合は学生会員扱い(会費無料)となります。そうでない場合は入会申し込みが必要(年会費 3000 円)です。)

**奨励金額**：15 万円

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

**受賞の条件**：支援を受けられる場合は、以下の事柄を了解していただきます。

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

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

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

応募先および問い合わせ先：

日本吸着学会 学会賞選考委員会 e-mail：award@j-ad.org

応募締切：2022 年 6 月末日 必着

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

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

FOA (Fundamentals of Adsorption Society Conference) に加え、吸着関連の国際学会、および国際学会の吸着関連セクションを対象とします。

今回、2022 年度に開催の学会への参加登録料の援助の募集を下記の要領で行いますので、奮ってご応募下さい。

### 募集要項

**応募資格**：国際会議に出席して自ら吸着関連分野の研究発表を行う日本吸着学会学生会員（指導教員が吸着学会正会員の場合は学生会員扱い（会費無料）となります。そうでない場合は入会申し込みが必要（年会費 3000 円）です。）

ただし、本会以外の団体（学会、法人等、学会の Travel Grants を含む）から援助が見込まれる者あるいはすでに決定している者は除く。

**対象学会**：2022 年度に開催される国際学会。

**援助の条件**：援助を受けられる場合は、以下の事柄を了解していただきます。

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

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

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

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

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

応募先および問い合わせ先：

日本吸着学会 学会賞選考委員会 e-mail：award@j-ad.org

応募締切：随時（学会開催 1 カ月前まで）お送りください。

## 2022 年度日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領

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

### 学術賞

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

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

#### 〈送付事項・書類〉

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

### 奨励賞

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

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

#### 〈送付事項・書類〉

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

### 技術賞

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

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

#### 〈送付事項・書類〉

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

#### ●表彰式

2022年秋に開催予定の第35回研究発表会会期中に執り行います。

#### ●受賞講演

学術賞および奨励賞の受賞者は、2022年秋開催予定の第35回研究発表会において、それぞれ受賞特別講演をお願いする予定です。技術賞受賞者は、受賞後に開催される吸着シンポジウム等での講演をお願いする予定です。

#### ●送付先（問合せ先）

日本吸着学会 学会賞選考委員会 e-mail: award@j-ad.org

※メール添付による応募書類提出を推奨します。但し、大きなサイズのファイルは送受信に支障が出る場合がございますので、送信後、受信確認のメールが届かない場合は別途ご連絡下さいますようお願いいたします。郵送等をご希望の場合は上記宛てにご相談ください。

●推薦締切

2022年6月末日（必着）

# 関連学会のお知らせ

## 炭素材料学会 1月セミナー

### 炭素材料源としてのバイオマス ～循環型社会を目指した資源の利活用～

バイオマスとは、化石資源を除いた生物由来の有機性資源とされており、持続的に再生可能な資源であります。我々人類は、古代から暖を取ることや調理のために木炭を利用してきました。また、化石燃料の代替としてバイオディーゼルの創製も行われてきました。最近では、バイオカーボンを使用した電極やバイオマス由来のカーボンナノファイバーなども注目されています。バイオマスは、有機物であるがゆえに炭素原子を多く含んでおり、炭素材料の有力な原料となりえます。特に、植物系バイオマスは、光合成により二酸化炭素を固定化しているため、炭素材料に転換し使用することは、カーボンニュートラルの観点からも有意義であります。つまり、これらバイオマスに対し、その構造や性質、複雑な炭素化過程の制御、産業利用の状況を理解することは重要となってきています。

そこで本セミナーでは、「循環型社会の構築のため、炭素材料の原料としてバイオマスを利活用すること」を特集し、セルロースナノファイバーの構造や性質、木質バイオマスの炭素化過程の理解とそれらの炭素化物の構造や性質など学術的基礎から、バイオマス由来の先端材料や産業利用の状況について、関連分野の研究者および企業の方々に研究開発状況ならびに今後の展開などを講演していただきます。バイオマスの現状だけでなく、バイオマスの構造、性質、炭素化過程の理解など基礎からバイオマス由来の材料の現状や用途など応用に至るまで、炭素材料へのバイオマスの利活用に興味を持たれている方々の多数のご参加をお待ちしております。

**日 時**：2022年1月28日(金) 10:00～16:50

**場 所**：オンライン開催

**主 催**：炭素材料学会

**定 員**：100名

**協 賛(予定)**：化学工学会、応用物理学会、日本セラミックス協会、日本吸着学会、電気化学会、日本複合材料学会、日本木材学会、繊維学会、木質炭化学会、セルロース学会、ナノファイバー学会、活性炭技術研究会

**参加費**：(消費税及びテキスト代を含む)

#### 【個人料金(1名のみ接続可)】

|              |         |
|--------------|---------|
| 正会員・賛助会員     | 25,000円 |
| 協賛正会員        | 28,000円 |
| 学生会員(協賛学協会含) | 5,000円  |
| 非会員          | 35,000円 |
| 学生非会員        | 10,000円 |

#### 【グループ料金(最大5名接続可)】

|  |         |
|--|---------|
| 正会員・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          | 40,000円 |
| 正会員・賛助会員・協賛学協会正会員・学生会員(協賛学協会含)・学生非会員からなるグループ | 50,000円 |
| 学生会員(協賛学協会含)のみのグループ                          | 7,500円  |
| 非会員を含むグループ                                   | 55,000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         | 15,000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る場合もごさいます。)

例1：正会員2名、学生会員（協賛学協会含）2名、学生非会員1名のグループの場合

⇒「正会員・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40,000円」

例2：正会員1名、非会員1名、学生会員（協賛学協会含）2名の場合

⇒「非会員を含むグループ 55,000円」

例3：正会員1名、学生会員（協賛学協会含）3名のグループの場合

⇒「正会員・賛助会員1名+学生会員（協賛学協会含）のみのグループ(25,000円+7,500円=32,500円)」

## プログラム：

### 1. 10：00～11：00

セルロースナノファイバーの構造、性質、炭素材料としての可能性

(東京大学) 齋藤 継之

- 1) セルロースナノファイバーの構造
- 2) セルロースナノファイバーの基本特性
- 3) 最近の研究動向
- 4) 炭素材料としての可能性

### 2. 11：05～12：05

リン酸化セルロースナノファイバーの材料特性と応用事例

(王子ホールディングス(株)) 磯貝 拓也

### 3. 13：30～14：30

バイオマス炭素化物の基礎とその利用

(関西大学) 林 順一

- 1) バイオマスの炭素化
- 2) 分子篩炭素としての利用
- 3) 調湿剤としての利用
- 4) 硫化水素除去剤としての利用

### 4. 14：35～15：35

木質バイオマスの炭素化による微細構造変化

(京都大学) 畑 俊充

- 1) 木質バイオマスの炭素化過程
- 2) 異なる炭素化過程により得られた木質バイオマス炭素
- 3) 木質バイオマス炭素の微細構造
- 4) 空隙構造からみた木質バイオマス炭素

### 5. 15：50～16：50

バイオカーボンを用いた電池用負極炭素材料

(㈱クラレ) 有馬 淳一

- 1) クラレグループにおける炭素材料事業の取り組み
- 2) キャパシタ用電極材料への展開



- 3) リチウムイオン二次電池用負極材料への展開
- 4) おわりに

**申込方法**：WEB 上の手続きによる申し込みをお願いいたします。

〔お申込みはこちらから〕 ※受付開始は、10 月下旬頃を予定しています

郵便振替での支払を希望される方は、学会 HP から 1 月 13 日(木)までにお申込みください。

クレジットカードでの決済の場合、申込登録は、1 月 23 日(日)まで受付可能です。

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 1 月 23 日(日)までにご納入ください（払込期日厳守）。当日の申込みも会場にて受付けております。

■参加申込に関するお問い合わせはこちら

炭素材料学会 1 月セミナーヘルプデスク

E-mail：tanso-koshukai@bunken.co.jp

FAX：03-5227-8632

## 追 悼

### 近藤精一先生を偲んで



近藤先生は去る 2021 年 3 月 19 日に急逝され 98 歳の生涯を終えられました。誠に残念で哀惜の情に絶えません。私と近藤先生の出会いは、吸着学会設立の 1987 年にさかのぼります。その当時近藤先生は大阪教育大学化学教室の天王寺キャンパスに勤務しておられ、研究室に招かれました。吸着実験装置はすべて手作りだったの言うまでもなく、研究室には中 2 階を作り、実験室のスペース創出に工夫されていたのがとても印象深かったのを記憶しています。その後、吸着学会の設立に貢献され、学会の発展にご尽力なされました。教育大退職後は日本ベル(株)の技術顧問として勤務していただき吸着装置開発および海外界面分析装置の導入にご尽力いただきました。

先生は、福井県出身で東京帝国大学ご卒業後、シリカやアルミナ等のコロイド酸化物表面解析を吸着と赤外分光によりご研究をされてきました。材料の表面化学において素晴らしい研究者であり、且つ教育者でおられました。お人柄がよくみんなに愛され、学会においても大きな声でよく質問をされていたことが思い出されます。所属が教育大学という事で十分な研究費が確保できない中、全自動吸着装置、重量法吸着装置への赤外分光同時測定装置の開発など先進的な分析装置を自作され、数々のコロイド酸化物表面研究を推進されました。英語が堪能で吸着・界面に関する研究は世界につながっており、Ruqueroll, Gubbins, Unger 先生等を紹介していただき、私の吸着に関する見識を世界に広げてくれたのも近藤先生のご指導のおかげです。また国内では吸着の科学を石川先生、阿部先生と執筆（1991 年）され、吸着現象の基礎科学の解説書としていまだ研究者の中で愛読されていると思います。

晩年には、先生の世界訪問の経験と当時発表されている事実をまとめ 2001 年「神と自然と人間」を執筆（現在は閉鎖されていますが Geocities というホームページにアップロードされました）され、人類による自然破壊と異常気象を警告されておりました。2005 年にはギリシャを訪問され、文明オリエント起源説ではなく地中海／エーゲ海が人類文明の始まりであるという先生独自の持論を立ち上げられ、古代人類が持っていた世界観は自然に対する愛着と崇拜という汎神論的世界観であったことを提起されました。先生のご功績は、いたるところにあったのでしょうが私が知る公では平成 12 年勲三等瑞穂寶章を授章、平成 13 年日本化学会コロイドおよび界面化学部会功績賞を受賞されておられます。

奥様からの連絡では、“僕の人生は本当に楽しかった”と生前言われてたそうです。近藤先生のお人柄がとても偲ばれていると私は思いました。近藤先生のご冥福をお祈り申し上げ、その偉大なご業績に対し、心から尊敬と感謝を捧げ、謹んで追悼の意を表します。

現在は天国で高石先生、Sing 先生や Unger 先生と大きな声で話し合っていることと思います。

（追悼内容には私の記憶に頼るところもあり、至らないところ誤記があるかとは思いますが諸先生・先輩方のお許しをいただければ幸いです。）

マイクロトラック・ベル(株)  
代表取締役社長 仲井 和之

## 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4年1月現在、50音順)

|                            |                       |
|----------------------------|-----------------------|
| 株式会社アドール                   | 株式会社アントンパール・ジャパン      |
| エア・ウォーター株式会社               | MHIソリューションテクノロジーズ株式会社 |
| 大阪ガス株式会社                   | 大阪ガスケミカル株式会社          |
| オルガノ株式会社                   | 関西熱化学株式会社             |
| 株式会社キャタラー                  | 株式会社クラレ               |
| 栗田工業株式会社                   | 興研株式会社                |
| 株式会社重松製作所                  | システムエンジニアリング株式会社      |
| 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. 4 (2022) 通巻 No. 139 2022 年 1 月 17 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, 162-0801, 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。

©2022 The Japan Society on Adsorption