

# Adsorption News

Vol. 36, No. 4 (January 2023)

通巻 No.143

## 目 次

- 巻頭言..... 2  
「1789年のこと」 広瀬 勉
- 令和4年度日本吸着学会学会賞..... 3
- ホットトピックス..... 4  
「オペランド X 線散乱測定を用いた電気化学デバイス研究」  
畠山 義清
- 大学院生研究奨励賞受賞研究報告.....11  
「縮環  $\pi$  共役系からなる刺激応答性ポーラス結晶の開発」  
杉野目 駿
- 第35回日本吸着学会研究発表会開催報告 .....15
- 第35回日本吸着学会研究発表会ポスター賞 .....18
- 会告.....28  
日本吸着学会国際交流スカラーシップについて  
2023年度日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領
- 関連学会のお知らせ.....30
- 維持会員一覧.....31

日本吸着学会  
The Japan Society on Adsorption

## 巻 頭 言

### 1789年のこと

熊本大学名誉教授 広瀬 勉



1789年、パリの街は興奮に包まれていた。バスチューユに端を発した民衆の蜂起はロベスピエール率いるフランス革命となり、民主主義の出発点となった。同じ1789年、ラヴォアジエは「化学概論」を著わして、元素の概念を明らかにし、化学革命の基盤を築いた。さらにこれも同じ1789年、ルブランは炭酸ソーダの工業的生産法を開発し、これは化学の産業革命であった。市民革命の勃発と、化学革命の始まりと、化学産業の創生を、同じ年1789年に迎えたのをただの偶然とは思いたくない。このフランス人の精神的高揚に、拍手を送りたい。

蒸気機関に象徴される産業革命は人類に火の動力を開放した。この活力の源泉である火はいったい何者なのか。ラヴォアジエが生きたこの時代、火を説明しない化学は科学とはなりえなかった。彼は例えば酸素について、まず「酸素のもと」というものを考え、現実の気体の酸素はこれが「熱のもと」と結びついた状態であるという。このいくらか抽象化された「もと」が彼にとっての元素である。ラヴォアジエは物質的な元素概念と熱の概念を分離して考え、後者はその後の熱力学の発展への橋渡しとなった。

産業革命は織物の需要拡大をもたらし、比例して石鹼の需要とその原料であるアルカリ源の確保が急務となった。1789年ルブランは、フランス科学アカデミーの「炭酸ソーダの工業的製造法」の公募に採用されて、パリの北部で世界初のソーダ工場の建設に至った。ルブラン法ソーダは、海藻灰に頼っていた従来法ソーダに比べ、価格を一挙に1/9にまで下げたといわれる、革新的なものであった。だが同時に、大量の塩化水素を副生することになり、薄めて捨てる、という初歩的な手法に頼った。化学工業の創生は、同時に環境汚染の先駆者ともなった。

化学の原論と化学の産業は1789年の出発から200余年、多種多様な化学製品を世に送り出してきた。なかでも元素として炭素を含むものが圧倒的に多く、炭素は元素の王者となり、炭素文明を築き上げてきた。そして幸運にも太古の炭素遺産たる化石燃料にも巡り

合え、象徴的に石油文明とも呼ばれる時代となった。環境汚染は、無害物質に転換するという、自己の守備範囲内で解決する手法を見つけ、薄めて捨てるという悪弊から逃れた。環境汚染で忘れてはならないのは、被害を受ける住民からの発言である。住民運動、市民運動としての摘発である。これこそ同じ年1789年に端を発した市民革命、民主主義の精神である。こうして1789年に出発した化学原論と化学工業と民主主義は三位一体となって私たちの社会に大きな富をもたらした。国の間での格差、市民の間での格差もいずれ解消されて、戦争のない成熟した民主主義の世界が築かれると期待を持たせてくれた。

ところが20世紀末になって、気候変動という新たな環境問題が提起され、脱炭素と呼ばれる早急な対策が要請されている。そういえば化学と化学工業は炭素を二酸化炭素に変化させることで進歩してきた。これは確かに難題であり、ロベスピエール、ラヴォアジエ、ルブランの三傑人が生きた時代に似ている。しかし、彼らは革命の1789年のすぐあとと悲劇のうちに生涯を閉じたが、その末裔、私達は健在である。ラヴォアジエの末裔は、気候変動の原理的解明に決着をつけ、ルブランの末裔は、製法プロセスの内包化を実現し、ロベスピエールの末裔は、長年の課題、格差を解消して民主主義へ進むであろう。そしてこの三つの革命は、市民が育む民主主義の高揚とともに訪れることを信じて筆を置く。

氏名 広瀬 勉

所属 熊本大学名誉教授

(一社) 吸着の研究舎代表

略歴 1963年 京都大学化学機械工学科卒業  
名古屋大学、九州大学助手を経て

1982年 熊本大学助教授

1987年 同教授

2005年 同名誉教授、(一社) 吸着の研究舎設立、同代表

吸着学会会長 (2003-2005)、同名誉会員 (2021-)

# 令和4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4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を決定しました。第35回研究発表会において彰式を開催し、各賞の顕彰を行いました。

## 学 術 賞

受賞者：加納博文氏（千葉大学）

受賞対象研究：固相内収着機構に基づくイオン・分子の選択的分離

加納氏は、イオン・分子の選択的分離回収技術の基礎として、分離対象となるイオンや分子を固体界面から結晶内を選択的に取り込み、それらが結晶内を拡散することで、効率的に多くのイオンや分子を固体内に固定化するという新しい分離機構の概念を導いた。

まず、スピネル型二酸化マンガンのリチウムイオンに対する高選択的分離特性について、固相内の非理想性を考慮した熱力学的解析を行い、リチウムイオンの選択性が脱水和したイオンの大きさに起因して発現することを明らかにした。この成果により、固相内の非理想性がイオンや分子の選択的分離に関係すると考え、以後、構造変化を伴ってイオンや分子を収着する吸着分離材料の研究に取り組んできた。例えば、ガス分子に対応して構造を変化させ、分子を格子内に取り込むというゲート現象を示す構造柔軟性金属-有機構造体について、金属イオン、対イオン、リガンド分子を系統的に変化させた一連の物質群に対する構造および熱力学研究により、ガス吸着が2段階ゲート現象により進行することを明らかにし、ゲート現象を利用した新たなガス分子の選択的分離技術にかかる基礎構築の一角を担った。また、構造変化を伴ってCO<sub>2</sub>分子を固相内に取り込む物質として炭酸カリウムおよび炭酸ナトリウムに注目し、それらの結晶に収着された二酸化炭素と水が、炭酸イオンや水分子として固相内拡散によって結晶中に固定化されていく過程を明らかにするとともに、炭素とのナノコンポジット化による反応の活性化を推進するなど、当該研究分野を先導する多くの業績を挙げている。

以上のように、加納氏は主として構造柔軟性金属-有機構造体およびアルカリ金属炭酸塩によるイオン・分子の吸着・収着の科学に真摯に取り組み、収着現象を利用した新しい選択的分離回収技術の概念を導き、次世代革新技術として期待される高度分離回収技術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：山根康之氏（大阪ガスケミカル株式会社）

受賞対象研究：分子篩炭素の合理的設計指針の探索と用途展開に関する研究

分子篩炭素は、圧カスイング吸着法を利用した空気分離等に広く採用されるなど、産業ガスの生成において重要な吸着材である。しかし、その吸着機構には不明な点が多く、開発は試行錯誤的であることが多い。山根氏は、分子シミュレーションを駆使して分子篩炭素モデルを構築、遷移状態理論を適用して吸着速度定数の推算を可能とし、ガス分離特性の評価手法を確立した。本手法により、高い酸素/窒素分離特性を発現するためには、分子篩炭素細孔入口のエネルギー障壁を単一にすることが重要であるという合成指針を導いている。また、この指針に従い、プロパンに対するプロピレンの選択係数が2000以上の分子篩炭素を合成した。この選択係数は既報の約4倍である。さらに、量子効果を考慮した計算により、水素に対する重水素の選択係数が従来技術である深冷蒸留の1.5や化学交換法の2.3を上回ることを予測し、実際に選択係数が3を超える分子篩炭素の合成に成功している。

以上のように、山根氏は高性能分子篩炭素の合理的設計指針を導き、従来法で分離困難であったオレフィン/パラフィンや同位体分離等への有用性を予測、実証し、ガス分離、エネルギー分野における吸着技術の発展に大きく寄与している。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

# ホットトピックス

## オペランド X 線散乱測定を用いた 電気化学デバイス研究

Study of Electrochemical Devices  
by *Operando* X-ray Scattering Measurements

群馬大学大学院理工学府分子科学部門  
Division of Molecular Science, Graduate School of Science  
and Technology, Gunma University

畠山 義清  
Yoshikiyo Hatakeyama

### 1. はじめに

日本吸着学会に所属されている皆様は、はじめて自身で何らかの吸着測定を行った日を覚えていらっしゃるだろうか。筆者がはじめて小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行ったのは、千葉大学の西川恵子先生の研究室に配属されて間もない 2003 年 5 月 1 日である。練習実験として竹炭と備長炭をダイヤモンドやすりで粉末とし、マック・サイエンス製の X 線発生器 M06X をベースに製作された SAXS 装置を用いて測定を行った、と最初の実験ノートに書かれている。場所は理学部 2 号棟 1 階の 102 号室であったと記憶している。多くの方に似た経験があると思うが、研究室で得意とする測定方法を修得する必要があったわけである。かつて京都大学の松岡秀樹先生が学生時代に身に付けた SAXS を武器に研究を行っていると書かれていたが<sup>1)</sup>、筆者も全く同じである。自身で執筆する論文の多くに SAXS のデータが含まれているし、講習会に招かれて SAXS の基礎から応用まで解説するなど、SAXS により生活の糧を得ている。

筆者は学生時代に組成や形状を問わず様々な試料の SAXS 測定を行ったが、最終的に学位の取得はイオン液体中に調製した金ナノ粒子に関する研究となった。西川研究室には最も多い時期で自作・市販を合わせて 3 台の SAXS 装置が設置され、そのうちの 1 台、Rigaku 製 NANO-Viewer を筆者が譲り受け移設、現所属の群馬大学でも活躍している。SAXS のほかにも、X 線吸収分光 (XAS) を研究に用いている。在学中は小西健久先生の XAS 勉強会に参加、さらに北海道大学の朝倉清高先生の研究室にお邪魔して解析方法を

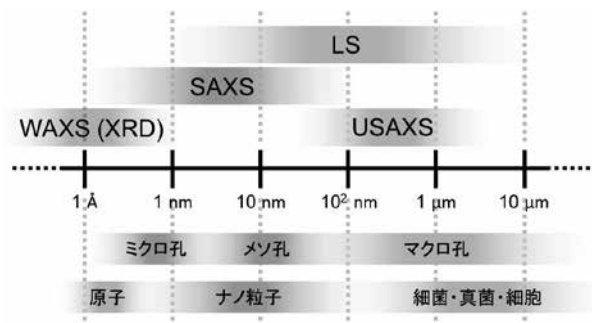


図 1. 散乱・回折を用いた分析手法の対応領域

教えていただき、XAS による構造解析も身に付けることができた。その後朝倉先生にはお忙しい中放射光施設において、実際の測定手順などに関しても指導していただいた。

このような背景から筆者は SAXS と XAS を電気化学測定と組み合わせ、電気化学デバイス運転下の多孔質炭素電極を主な研究対象としている。本稿では主に広角 X 線散乱 (WAXS, XRD) と SAXS の結果について述べるため、多孔質炭素材料の SAXS について概説した後、近年筆者が取り組んでいる電気化学デバイス用炭素電極のオペランド構造解析について紹介する。

### 2. 多孔質炭素材料の SAXS

SAXS は一般的に用いられる XRD では測定しない低角度領域、 $2\theta$  で  $0-5^\circ$  が測定領域となる。鑄型炭素化により得られる多孔質炭素材料では、周期構造のサイズが大きいためこの領域に回折ピークを示すことがあるが、これらも含めて一般に SAXS と称されている。評価を行うサイズ領域としては、大まかに 1-100 nm となっている。図 1 に様々な散乱・回折法の評価領域を示した。SAXS に対して、XRD のことを WAXS、または WAXD と称することがある。また、 $0.1^\circ$  以下の散乱角については超小角 X 線散乱、極小角 X 線散乱 (USAXS) と呼び、100 nm を超え  $\mu\text{m}$  オーダーまでの光散乱 (LS) の対象領域までサイズ評価が可能である。ここから分かるように SAXS が対象とするサイズ領域はガス吸着により解析される細孔サイズ領域と一致し、Wolfgang Ostwald が Vernachlässigten Dimensionen (忘れられたディメンジョン) と表現した領域でもある<sup>2)</sup>。SAXS の散乱パターンは炭素マトリクスの密度や細孔の構造と量に対し、敏感に変化する。米国 NIST が販売している SAXS 標準のガラス状炭素 SRM3600<sup>3)</sup>、株式会社クラレの活性炭 YP50F、そして当研究室で調製した賦活カーボンエアロゲルの

SAXSパターンを図2に示した。横軸は散乱パラメータ  $q$ 、縦軸が散乱強度となっている。ミクロ孔を有する試料では  $q$  が2よりも大きな領域でその散乱強度が支配的となるが、この領域の散乱強度は試料の吸湿により大きく変化するため注意が必要である<sup>4,5)</sup>。実際に活性炭のSAXSでは、放射光を利用した測定でも完全な再現性を得ることは難しい。

SAXSについて詳しく知りたい方は、まずは日本結晶学会誌、日本放射光学会誌の特集を参照願いたい<sup>6,7)</sup>。

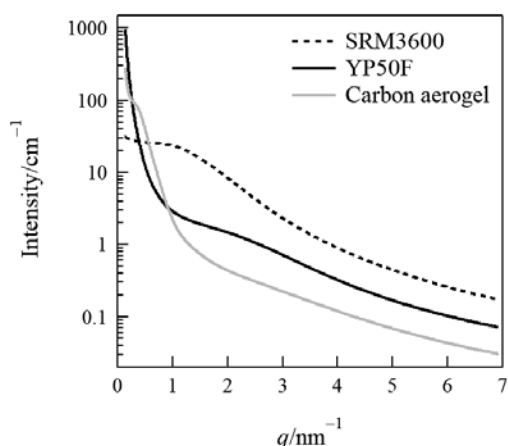


図2. 炭素材料3種のSAXSパターン

SAXSの測定は市販の装置や放射光の測定ステーション<sup>8)</sup>を利用して行う。XRDと異なる点は、主に透過法で測定を行う点である。現在の市販装置では、多くの場合多層膜ミラーが搭載され、単色化・集光したX線をスリットにより線焦点、点焦点として試料に照射する。また、入射光強度や試料によるX線の吸収、バックグラウンドの補正を行うために、イオンチェンバやフォトダイオードにより入射光と透過光の強度を測定する必要がある。SAXS測定装置の例を図3に示した。多孔質炭素材料の場合には、線源はCuK $\alpha$ を用いるのが一般的であるが、第2世代放射光程度のX線強度が得られる液体金属ターゲットを利用した装置も

市販されている<sup>9)</sup>。放射光を用いずに高度な測定が可能になりつつある。

放射光を用いる場合には、ステーションによる波長を指定して測定することが可能である。また、入射光・透過光の測定システムも備え付けられている。多孔質炭素材料は散乱強度の大きな試料であるため、放射光を用いた場合の測定時間は数秒から20秒程度で十分な場合が多い。図2中の散乱パターンは放射光を利用して得られているが、SRM3600が20秒、その他の2試料については10秒で測定を行った。近年SAXSのステーションには加熱・冷却ステージや斜入射測定用ステージなどが整備され、様々な測定を行うことが可能となっている。さらに回転サンプルチェンジャーや試料交換ロボットが設置され、測定の自動化も進んでいる。

筆者の扱う試料では、ミクロ孔のサイズや分布に着目したスタティックな測定は、研究室の装置で十分対応できる。より大きなメソ孔やマクロ孔の情報を正確に得たい場合、そしてオペランド条件で時間分解測定を行いたい場合には放射光を用いている。

### 3. リチウム空気電池正極のオペランド構造解析

筆者は群馬大学着任後、白石壮志教授とリチウム空気電池 (LAB) の研究を開始した。LABは金属リチウム負極を搭載し、空気中の酸素を正極活物質として利用する電池である<sup>10, 11)</sup>。実測で2.6-2.7 Vの高い放電電圧とリチウムイオン電池 (LIB) を凌駕する高い体積比容量を示すため、次世代の蓄電デバイスとして注目されている。図4にLIBと有機電解液型LABの放電を模式的に示した。LABではLi負極から溶出したLiイオンがセパレーターを通り炭素正極に移動し、電子が回路を移動する。正極では酸素とLiイオンの反応が起こり主に過酸化リチウムが生成する。一方で放電時に絶縁性の過酸化リチウムが析出する上、4 V

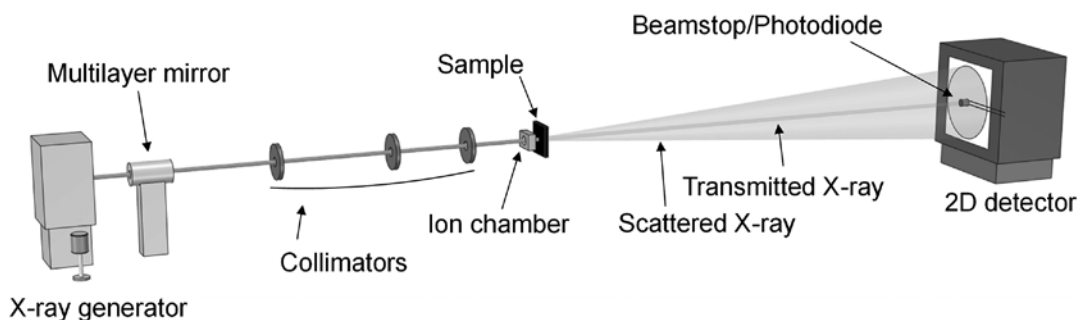


図3. 典型的な透過型SAXS測定装置の構成

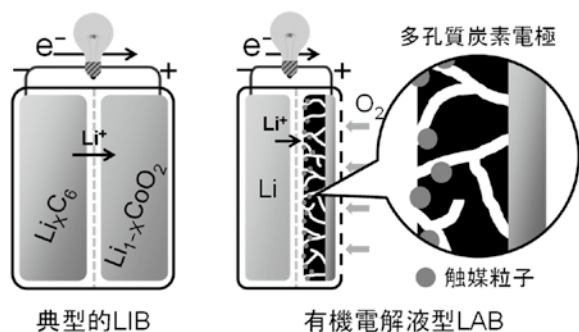


図4. LIBと有機電解液型LABの構造

以上の充電電圧に起因する電解液分解等が問題となり実用化されていない。

多くの課題があるLABだが、我々の研究室ではまず電極の厚みや電解液中の酸素濃度の影響を明らかにすることとした。そこでまず再現性の悪かったコインセルでのLAB特性評価を、市販の評価用セルを参考に2極式セルを作製して行った。これにより比較的再現性よく放電容量の評価が可能となり、ゼオンナノテクノロジー製の単層カーボンナノチューブ (SWCNT)

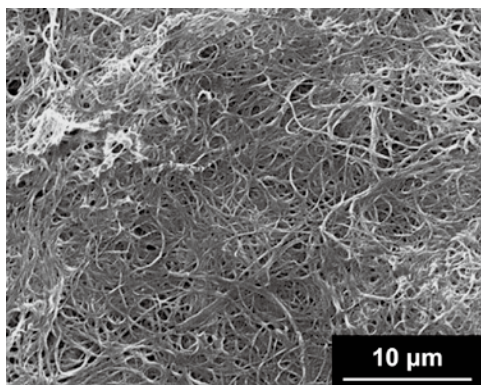


図5. 不織布状SWCNT電極のSEM観察像。直径1 μm以下のバンドルが絡み合って電極を形成している。Reprinted with permission from Ref. 12. Copyright 2020 Elsevier.

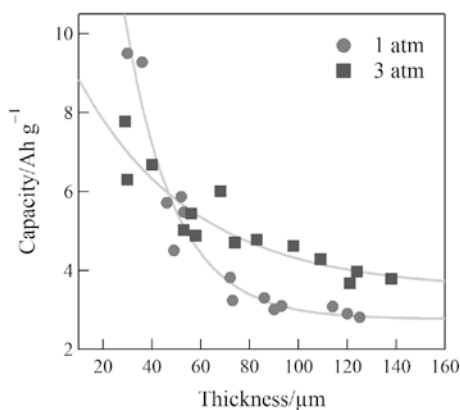


図6. 電極の厚みと導入酸素圧による放電容量変化。Reprinted with permission from Ref. 12. Copyright 2020 Elsevier.

SG101を不織布状の電極として用いた結果について報告している<sup>12)</sup>。電極の走査型電子顕微鏡観察像を図5に示した。この報告では、図6に示したように30-140 μmの厚み範囲で電極を調製し、電解液に1Mの濃度でLi bis (trifluoromethanesulfonyl) imideを含む Tetraethylene glycol dimethyl ether (LiTFSA/TG)を用い、40℃において放電容量を評価している。理論的な研究では80 μm付近で最大容量を示す可能性が報告されているが<sup>13)</sup>、我々の結果では、多くの電気化学デバイスと同様に、電極が薄い方が放電において有利であり、酸素濃度の影響も厚みによって変化することがわかった。

ここまでオペランド構造解析の準備が整ったと考えた我々は、LABの充電に取り組む前段階として、まずは放充電サイクルにおいてどのようにLAB正極の構造が変化していくか確認した<sup>14)</sup>。SWCNTを用いたLAB正極では過酸化リチウムの析出・分解により、電極が膨張・収縮することが知られている<sup>15, 16)</sup>。この際SWCNTバンドルで構成される電極内においてどのような構造変化が起きているか明らかにすることが研究の目的である。実験的には過酸化リチウムの析出・分解をWAXSで捉えるとともに、膨張による構造変化をSAXSで追跡する必要がある。一般には充電効率を上げるため、電解液に充電反応を媒介するレドックスメディエータを加えたり電極に触媒を担持させたりするが<sup>17-19)</sup>、今回の系では電池機能が失われていく様子を確認するためこれらは利用していない。また、LAB評価用セルにX線を通す必要があるため、セルを改良して図7に示したオペランド測定対応型とした。

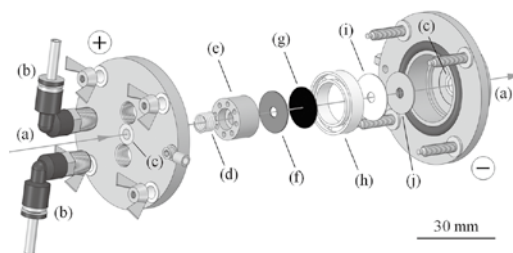


図7. オペランド測定用セルの構造。(a) X線パス、(b)酸素チューブ継ぎ手、(c) X線窓、(d)ばね、(e)穴あき重し、(f)拡散紙、(g)正極、(h)ガイドリング、(i)セパレーター、(j)Li フォイル。Reprinted with permission from Ref. 14. Copyright 2022 American Chemical Society.

実際にこのオペランド測定用セルを利用して測定した放電曲線とその際の時間分解WAXSパターンをそれぞれ図8、図9に示した。ここで用いた電極は厚み92 μm、重量5.58 mgであり、電流密度は200 mA/gとした。電解液は先ほどと同様に1 Mの

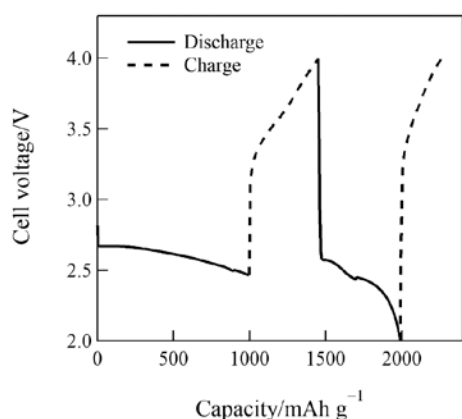


図8. LABの放電曲線. 制限容量 1000 mAh/g, 電圧範囲 2.0-4.0 V. Reprinted with permission from Ref. 14. Copyright 2022 American Chemical Society.

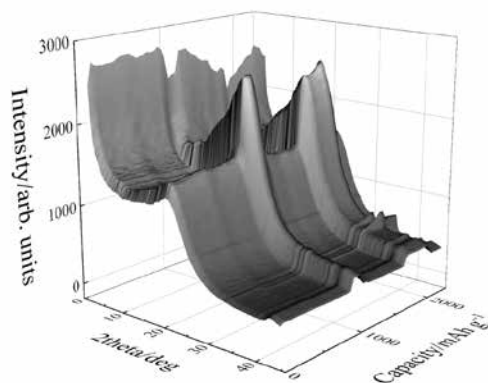


図9. 放電に対応する時間分解オペランド WAXS パターン. Reprinted with permission from Ref. 14. Copyright 2022 American Chemical Society.

LiTFSA/TG、温度はPID制御により 40°C で保持した。図8からは1サイクル目において放電容量に対して充電容量が小さく、2サイクル目ではすでに電池機能が失われつつあることがわかる。これは放電により生成する過酸化リチウムを十分に分解できず、系内に蓄積されていくためと考えられる。一方図9では、放電に対応した過酸化リチウムの析出・分解に関する情報が得られる。まず散乱角 35° 付近には結晶性の過酸化リチウム析出を表すピークが確認できる。これらのピークは2サイクル目の終了に向けて大きくなっていることがわかる。電極内に結晶性の過酸化リチウムが堆積し、充電によって完全に分解されていないことがわかる。一方でもう一つ 20.8° に大きな変化が見られる。この角度領域には乾燥状態の SWCNT 電極も電解液もピークを示さない。SWCNT 電極が電解液を含むことではじめてピークが現れ、放電前から存在している。オペランド条件での XRD 測定の結果はすでにいくつも報告されているが、今回のような変化はこ

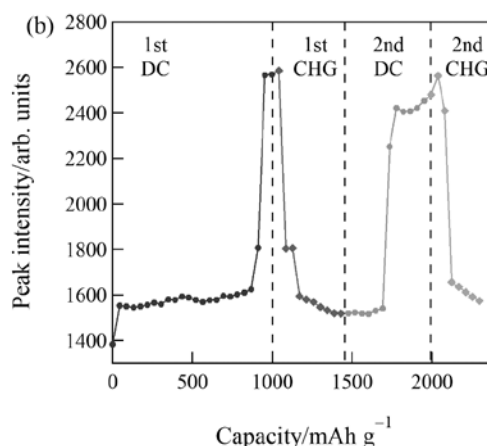
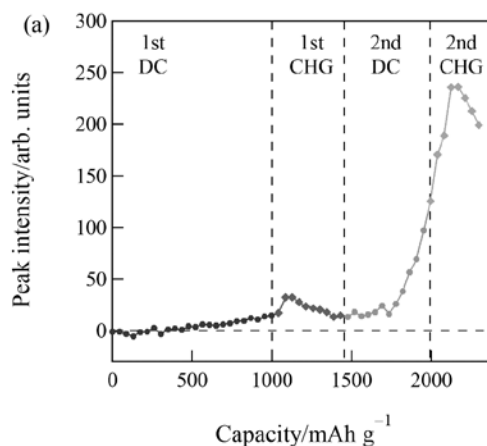


図10. (a)結晶性過酸化リチウムの101回折ピークと(b)20.8°付近のブロードピークの高さ変化。破線は放電と充電の切り替え。Reprinted with permission from Ref. 14. Copyright 2022 American Chemical Society.

れまでのLABでは報告されていない。筆者らはこのピークが充電に切り替わった後速やかにその強度を戻すことから、既報で容易に分解されると報告されている Amorphous な過酸化リチウムと関連していると考えている<sup>20, 21)</sup>。

より議論を深めるため、35° 付近で最も顕著な過酸化リチウムの101回折線と20.8° 付近のピーク高さをパラメータとして抽出し、比較することとした。101回折線については20.8° のピークの影響を強く受けているため、適当な減衰関数を用いてバックグラウンドを差し引いた。その結果を図10に示した。まず過酸化リチウムの101回折線であるが、放電開始後徐々に高さを増していることが分かる。また充電に切り替わってもその初期に分解されず、ピークの高さは増大している。その後2回目の放電では電極内の過酸化リチウムを結晶成長基点とするためか、回折線の高さが激しく増大している。さらに2回目の充電に移行してもその変化が継続した後減少に転じている。もう一方

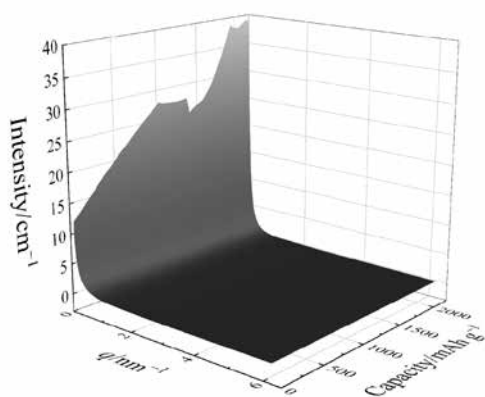


図 11. 2 回の放電 - 充電サイクルにおいて測定された時間分解オペランド SAXS パターン. Reprinted with permission from Ref. 14. Copyright 2022 American Chemical Society.

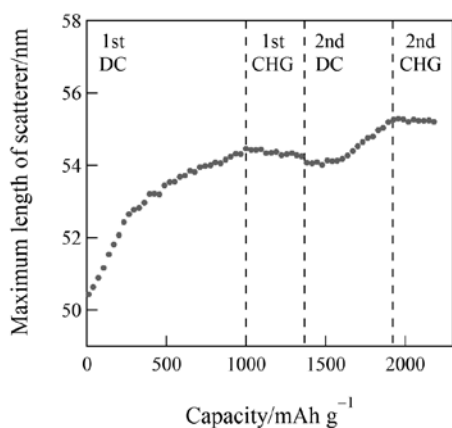


図 12. 放電容量に対して変化する散乱体の最大長. Reprinted with permission from Ref. 14. Copyright 2022 American Chemical Society.

の  $20.8^\circ$  のピークはどうだろうか。こちらのピークも放電初期からその高さを徐々に増大させている。そして放電容量が  $1000 \text{ mAh/g}$  に近づくと急激に高さが大きくなる。さらにその後充電に切り替わると、増大分は消失し、2 サイクル目でも同様の変化が起こる。前述したようにやはり  $20.8^\circ$  のピークは充電への切り替えで完全に増大分が消失しており、このピークが Amorphous な過酸化リチウムと関連していることが強く示唆される。さらに興味深いのはこのピークの消失に合わせて、101 回折線の高さが増大することである。すなわち Amorphous な過酸化リチウムが分解される過程において、その一部が結晶性の過酸化リチウムに変化していると考えられる。本当にそのようなことが起こるのかこの研究だけでは疑問が残るが、ごく最近同じ構成で構築した LAB のオンラインガス分析を行った結果では、 $20.8^\circ$  のピークが消失する領域では充電容量に対する酸素発生量が少なく、

この考え方を支持している。

ここまでからも電極内の構造変化に関する情報が多く得られているが、さらに SAXS からナノスケールの構造変化について知ることが可能である。WAXS 測定と同じ LAB 構成・測定条件で時間分解 SAXS 測定を行った結果を図 11 に示した。WAXS と同じく放電に対応した変化を示していることがわかる。大まかにパターン変化の特徴を捉えようと、放電中には散乱強度が増大し、充電中にはその変化が停滞する。このパターン変化では  $q$  が 0 に近い領域での散乱強度変化が大きく、メソ孔以上のサイズ領域で変化が起きていることがわかる。また、過酸化リチウムや電解液、電極の電子密度を比較すると、このような散乱強度変化が起きるとは考えづらい。すなわちこの散乱強度変化は電解液の存在しない孔の生成を意味していると考えられる。前述のように SWCNT 電極は放電中に膨張し、充電中に収縮するが<sup>15, 16)</sup>、膨張過程で生成した孔の散乱を見ていることになる。散乱パターンには様々な情報が含まれるが、生成した孔のサイズを見積るため、距離分布関数を導出し散乱体の最大長を見積った。その結果を放電容量に対してプロットしたのが図 12 である。まずは得られているサイズから、電極内にマクロ孔が生成していることがわかる。また、マクロ孔が電極内に最初から存在し、初回、2 回目の放電によりそのサイズが大きくなっている。一方で充電中はマクロ孔のサイズが微減するだけで大きな変化はない。我々の電極では充電による収縮の程度が小さいようである。以上を WAXS の結果と合わせて考えると、分解されずに電極内に存在している結晶性の過酸化リチウムが、一度膨張した電極の構造を支えている様子が見えてくる。電極の膨張は電気的ネットワークの破壊につながり放電停止に至る原因とも考えられるが、単純な放電測定の結果から、今回の条件においては電極外表面への過酸化リチウム析出が放電停止の要因になると推測されている<sup>14)</sup>。

また、実際にどの程度電極が膨張するかについても、放電容量を限定して実験を行い、試験後電極を分析して確認している。その結果を放電容量に対する膨張率として図 13 に示した。この分析では、オペランド測定に用いた電極に厚みと重量の近い電極を用いている。試験後電極は電解液と溶媒である TG、そして Dimethyl carbonate で洗浄後、室温で真空乾燥した。未使用の電極でもわずかに洗浄後の膨張が見られるが、放電試験後の電極ではその厚みが大きく変化しており、



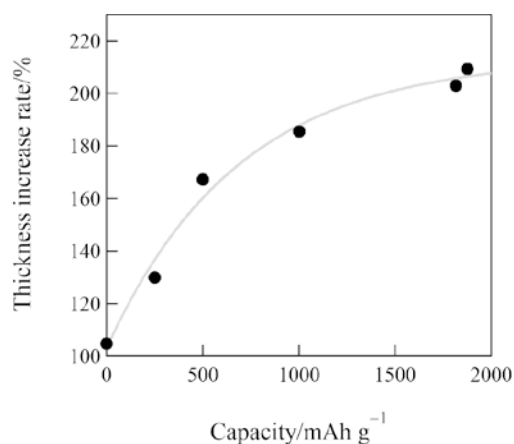


図13. 放電容量に対する電極膨張率の変化。Reprinted with permission from Ref. 14. Copyright 2022 American Chemical Society.

2000 mAh/g までの放電で厚みが2倍に達することがわかる。この膨張の過程で電解液の存在しないマクロ孔が生成し、SAXS強度の増大が起こると理解できる。

#### 4. おわりに

オペランド条件でWAXS (XRD) を用いた研究はよく見られるが、SAXSを用いた研究については比較的報告が少ない。興味を持っていただけると幸いである。我々のほかにもケッチェンブラックを電極としたLABの電極反応についてWAXS、SAXSから考察した報告がある<sup>22)</sup>。こちらの研究では過酸化リチウムの析出過程について着目しており、結果もさることながら同じSAXSを用いても解析法や系内の分析対象が異なる点が興味深い。

冒頭SAXSとXASを研究に利用するようになった経緯を述べたが、筆者は以前金ナノ粒子の構造や成長過程についてSAXSとXASを組み合わせた研究を行ってきた<sup>23, 24)</sup>。これを生かし、現在電解液にレドックスメディエータを加えた系や触媒を担持させた電極についてXASを用いた研究も展開している。ごく最近ではサブマイクロスケール分解能での電極厚み変化分析に挑戦しており、WAXS、XAS、SAXSと合わせ、マルチスケールでの構造変化追跡を目指している。

学生時代にSAXSやXASについて多くを学んだが、唯一惜しむらくは、西川研究室と同じ化学科、同じ物理化学系に金子克美先生の研究室があり、先生の表面物理化学の講義も受けながらガス吸着法の実験経験を全く積まなかったことである。筆者は一度炭素の研究を離れ、学位も金ナノ粒子の研究で取得したが、多孔質炭素の世界に戻ってきてからこれを痛感している。

学生の皆様には積極的に様々な測定手法を身に着けることをお勧めする。

#### [謝辞]

本稿で紹介した研究成果について、LABの正極に用いたSG101はゼオンナノテクノロジー社よりご提供いただいた。また、これらの研究はJSPS科研費「17H03123」「19K04998」、近藤記念財団研究助成「2019-01」、群馬大学若手研究助成、群馬大学Fマテリアルプロジェクトの支援を受けて実施された。SAXS測定は高エネルギー加速器研究機構 Photon FactoryのBL-15A2とBL-6Aにおいて行われた(課題番号2020G055、2022G101)。さらに研究に熱心に取り組む、成果を挙げた修了・卒業生の須賀亮文氏、杉本麻菜氏、在学生の内藤遥氏に深く感謝する。

#### [参考文献]

- 1) 松岡秀樹, *日本結晶学会誌*, **41**, 213 (1999).
- 2) An Introduction to Theoretical and Applied Colloid Chemistry: "The World of Neglected Dimensions by Wolfgang Ostwald; authorized translation from the German by Martin H. Fischer, Chapman & Hall, 1917.
- 3) A. J. Allen, F. Zhang, R. J. Kline, W. F. Guthrie, and J. Ilavsky, *J. Appl. Crystallogr.* **50**, 462 (2017).
- 4) <https://crsj.jp/journal/>
- 5) <http://www.jssrr.jp/journal/19-6.html>
- 6) Y. Fujiwara, K. Nishikawa, T. Iijima, and K. Kaneko, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87**, 2763 (1991).
- 7) T. Iiyama, M. Ruike, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 359 (2000).
- 8) <http://pfwww.kek.jp/saxs/>
- 9) <https://www.excillum.com/small-angle-x-ray-scattering-saxs/>
- 10) M. M. Thackeray, C. Wolverton, and E. D. Isaacs, *Energy Environ. Sci.* **5**, 7854 (2012).
- 11) D. Aurbach, B. D. McCloskey, L. F. Nazar, and P. G. Bruce, *Nat. Energy* **1**, 16128 (2016).
- 12) Y. Hatakeyama, A. Suga, I. Shimabukuro, S. Sugimoto, and S. Shiraishi, *J. Electroanal. Chem.* **878**, 114603 (2020).
- 13) J. Li, Z. Su, T. Zhang, Q. Li, M. Yu, X. Zhang, and H. Sun, *J. Electrochem. Soc.* **166**, A3606 (2019).

- 14) Y. Hatakeyama, M. Sugimoto, A. Suga, H. Naito, S. Sugimoto, I. Sakaguchi, Y. Hashimoto, and S. Shiraishi, *J. Phys. Chem. C* **126**, 15094 (2022).
- 15) A. Nomura, K. Ito, and Y. Kubo, *Sci. Rep.* **7**, 45596 (2017).
- 16) A. Nomura, E. Mizuki, K. Ito, Y. Kubo, T. Yamagishi, and M. Uejima, *Electrochim. Acta* **400**, 139415 (2021).
- 17) J. P. Vivek, T. Homewood, and N. Garcia-Araez, *J. Phys. Chem. C* **123**, 20241 (2019).
- 18) W.-J. Kwak, Rosy, D. Sharon, C. Xia, H. Kim, L. R. Johnson, P. G. Bruce, L. F. Nazar, Y.-K. Sun, A. A. Frimer, M. Noked, S. A. Freunberger, and D. Aurbach, *Chem. Rev.* **120**, 6626, (2020).
- 19) C. Shu, J. Wang, J. Long, H.-K. Liu, and S.-X. Dou, *Adv. Mater.* **31**, 1804587 (2019).
- 20) R. Gao, X. Liang, P. Yin, J. Wang, Y. L. Lee, Z. Hu, and X. Liu, *Nano Energy* **41**, 535 (2017).
- 21) Y. Zhang, Q. Cui, X. Zhang, W. C. McKee, Y. Xu, S. Ling, H. Li, G. Zhong, Y. Yang, and Z. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 10717 (2016).
- 22) C. Prehal, A. Samojlov, M. Nachtnebel, L. Lovicar, M. Kriechbaum, H. Amenitsch, and S. A. Freunberger, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **118**, e2021893118 (2021).
- 23) Y. Hatakeyama, K. Asakura, S. Takahashi, K. Judai, and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C* **118**, 27973 (2014).
- 24) Y. Hatakeyama, K. Sasaki, K. Judai, K. Nishikawa, and K. Hino, *J. Phys. Chem. C* **122**, 7982 (2018).



畠山 義清

1980年生。2009年3月千葉大学大学院自然科学研究科博士課程修了、博士（理学）。千葉大学大学院融合科学研究科特任研究員、日本大学文理学部物理学科助教を経て、2016年9月より群馬大学大学院理工学府助教。2018年第29回山下太郎研究奨励賞受賞。専門分野：ナノ構造化学、オペランド構造解析。趣味：登山、自転車。

# 大学院生研究奨励賞受賞研究報告

## 縮環 $\pi$ 共役系からなる刺激応答性 ポーラス結晶の開発

### Development of Stimuli-Responsive Porous Crystals Based on Fused $\pi$ -Systems

東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻  
Department of Chemistry and Biotechnology,  
Graduate School of Engineering,  
The University of Tokyo

杉野目 駿  
Shun Suginome

#### 1. はじめに

外部刺激により吸着特性を自在に制御できるポーラス材料の開発と、その設計指針の確立が待ち望まれている<sup>1)</sup>。筆者は本研究において、特異な刺激応答性を有する縮環 $\pi$ 共役系分子を機能性部位として用いたポーラス結晶を設計・開発し、この課題に取り組んだ。

縮環 $\pi$ 共役系分子は、独特な光学的、電気的、磁気的性質を有することから、科学者の興味を惹きつけ、これまで様々な分子の設計・合成が行われてきた<sup>2)</sup>。一方、構造の明確に決まった縮環 $\pi$ 共役系を細孔壁面として使用し、これらに囲まれた $\pi$ 空間や、 $\pi$ 表面の性質を明らかにした例は限定的であった。そこで筆者は、縮環 $\pi$ 共役系分子を用いたポーラス材料の新規設計と、縮環 $\pi$ 共役系分子特有の性質を生かした刺激応答性材料としての応用を目指し、研究を展開した。具体的には、この設計を可能にする足場としてポーラス結晶を与える金属-有機構造体 (Metal-Organic Framework, MOF) を利用した。MOFは有機配位子と金属イオンからなる多孔質結晶性材料であり、構成成分を適切に選択することで吸着、触媒といった応用に向けた機能化が可能である。検討の結果、縮環 $\pi$ 共役系が結晶中二点のみでピン留めされ回転自由度を持

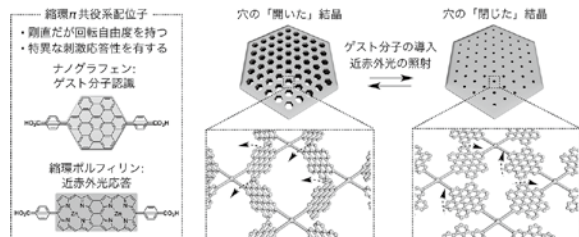


図1. 縮環 $\pi$ 共役系からなる刺激応答性ポーラス結晶の開発。

つような有機配位子を用いることで、一見剛直な骨格を持つ縮環 $\pi$ 共役系が、刺激にตอบสนองして細孔サイズを変化させる柔軟な性質を発現することを見出した (図1)。本記事では、図1に示す二種類の縮環 $\pi$ 共役系モチーフからなるポーラス結晶の合成と、その物性の詳細な検討結果について報告する。

#### 2. ゲスト分子にตอบสนองした構造変化を示す「ナノグラフェン MOF」の開発

古代より広く利用されるポーラス材料である活性炭の細孔壁面は、グラフェン様の $\pi$ 共役表面がランダムに配列することで形成されている。しかしながら、その構造の不均一性により、構造と物性の関連性を議論することは困難であった。そこで、グラフェンのモデル分子であり42 $\pi$ 電子を有するヘキサベンゾコロネン (HBC)<sup>3)</sup>を配位子としてMOFを合成し、ナノグラフェンを均一な細孔壁面として有するポーラス結晶の開発を試みた。「ナノグラフェンの両端二点のみを固定する」分子設計が、結晶内のナノグラフェンに回転の自由度を与え、ユニークなガス吸着挙動を発現することを見出した<sup>4)</sup>。

ナノグラフェンの $\pi$ 共役系を細孔表面として用いるため、配位部位である安息香酸部位2つに加え、配位子どうしの $\pi$ - $\pi$ スタッキングを防ぐ目的で4つの嵩高いメチル基を有する配位子 $\text{H}_2^{\text{HBC}}\text{L}$ を設計した。合成は、4置換HBCのIr触媒による直接ホウ素化によって得られた6置換HBCと4-プロモ安息香酸メチルとを鈴木・宮浦カップリングさせたのち、メチ

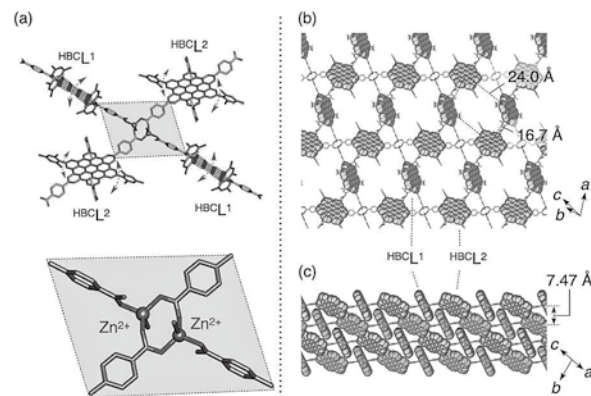


図2.  $\text{HBC-MOF}$ の結晶構造。(a) $\text{HBC-MOF}$ の亜鉛二核錯体周りの配位環境。(b, c) $\text{HBC-MOF}$ を構成する二次元層状構造。HBC部位のみ空間充填モデルで示した。

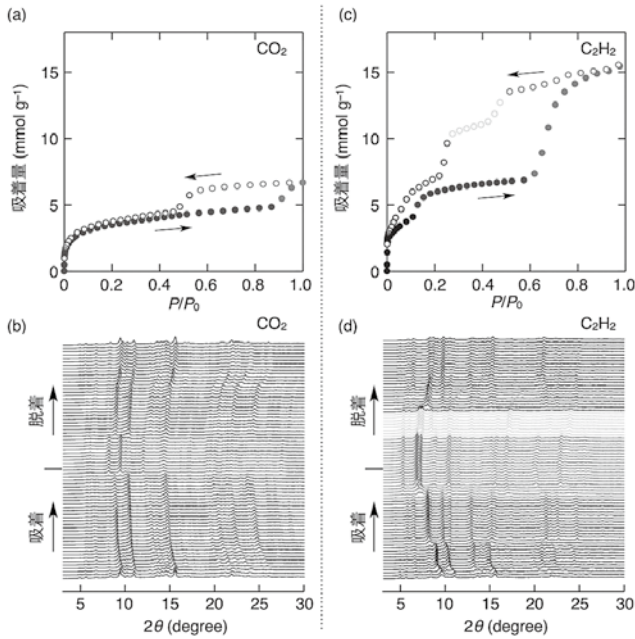


図3.  $\text{HBCMOF}$  のガス吸着・粉末X線回折同時測定。(a)  $\text{HBCMOF}$  の195 Kにおける $\text{CO}_2$ 吸着等温線。(b) (a)の各測定点における $\text{HBCMOF}$ の粉末X線回折パターン(CuK $\alpha$ )。(c)  $\text{HBCMOF}$  の189 Kにおけるアセチレン吸着等温線。(d) (c)の各測定点における粉末X線回折パターン(CuK $\alpha$ )。

ルエステルを加水分解することにより行った。続いて $\text{H}_2^{\text{HBC}}\text{L}$ と硝酸亜鉛六水和物とを $N, N$ -ジエチルホルムアミド(DEF)中、室温で3日間反応させることにより $\text{HBCMOF}$ の単結晶試料を得た。単結晶X線構造解析法を用い、 $\text{HBCMOF}$ が $\text{HBC}^{\text{L}}$ と $\text{Zn}^{2+}$ からなる二次元シート(図2b, c)を基本構造とし、この二次元シートが $\text{CH}-\pi$ 相互作用によって積層してできた三次元骨格からなることを見出した。さらに、 $\text{HBCMOF}$ がHBCのナノグラフェン構造を壁面とする三次元チャンネル構造を有し、その内部にゲスト分子としてDEFを取り込んでいることを確認した。注目すべきことに、結晶中で各HBC部位は2カ所のカルボキシレートによって固定され、カルボキシレートを結ぶ軸を中心とした回転運動の可能性を有していた。

$\text{HBCMOF}$ のポーラス材料としての性能を評価するため、 $\text{CO}_2$ ならびに $\text{C}_2\text{H}_2$ (アセチレン)のガス吸着測定を行った。興味深いことに、 $\text{HBCMOF}$ は吸着・脱着間のヒステリシスを伴った段階的な吸着挙動を示した(図3a, c)。この測定結果は分子吸着によってMOF骨格の構造が変化している可能性を示唆している。そこで、ガス吸着と粉末X線回折(PXRD)の同時測定を行うことにより構造変化を追跡した(図3b, d)。吸着ステップの前後でPXRDパターンに変化が見られたことから、吸着・脱着間のヒステリシスが構造変

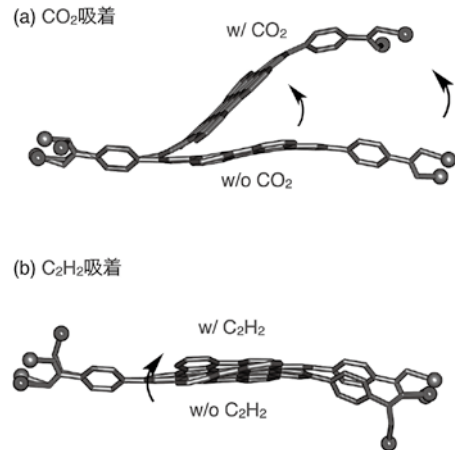


図4.  $\text{HBCMOF}$ のナノグラフェン部位が(a) $\text{CO}_2$ および(b)アセチレン吸着時に示す構造変化。

化に由来するものであることが明らかとなった。次に、 $\text{CO}_2$ およびアセチレンの相対圧 $P/P_0 = 0.95$ におけるPXRDパターン(図3b, d)を用い、Le Bail解析ならびに密度汎関数強束縛計算によりゲスト吸着時の構造解析を行った。ゲスト非存在下での構造と比較して、2点固定されたナノグラフェン骨格に回転・歪みが生じることにより、 $\text{HBCMOF}$ がそれぞれのケースに最適な構造へと細孔形を変化させていることが明らかとなった(図4)。また、ベンゼンやシクロヘキサンなどの有機溶媒をゲストとして細孔内に導入したケースを含め、 $\text{HBCMOF}$ へと異なるゲスト分子を導入した場合にはそれぞれ異なった結晶構造へと変化することが明らかとなった。このような現象はナノグラフェン部位が結晶中で6点固定された堅牢なMOF<sup>5)</sup>には観測されない。すなわち、骨格が大変に柔軟であり、ゲスト分子の種類に応じて縮環 $\pi$ 共役表面の配置を最適に変化させられるという $\text{HBCMOF}$ の特色を示している。

なお、 $\text{HBCMOF}$ の細孔中では、ナノグラフェンどうしの $\pi-\pi$ スタッキングは全くみられず、 $\pi$ 共役表面は細孔壁面として存在していた。このことから、 $\text{HBCMOF}$ は $1 \text{ cm}^3$ あたりおよそ $450 \text{ m}^2$ ものナノグラフェン表面を有していると推定される。この巨大な縮環 $\pi$ 共役表面を高密度に有する特異な細孔構造により、物理化学的性質(沸点および分子サイズ)の酷似した $\text{CO}_2$ と $\text{C}_2\text{H}_2$ の吸着量に2.3倍もの差が生じることを見出した(図3a, c)。これは同様の条件で報告された中で最大の値である。選択性発現メカニズムを解明するため、ガス吸着時に働く相互作用について分子動力学シミュレーションを行った。その結果、 $\text{C}_2\text{H}_2$ がナノグラフェンの $\pi$ 表面と $\text{CH}-\pi$ 相互作用できる一方、 $\text{CO}_2$ はできないことが選択性発現につながって

いることを明らかにした。また、CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 混合ガスを用いた吸着実験により、種々の混合比において選択的にC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を吸着できることを見出した。

### 3. 近赤外光にตอบสนองして収縮し、ゲスト脱着するポーラス結晶の開発

近赤外光による刺激は、透過性が高く非接触での操作が可能といった利点を有し、材料科学や医療の分野で広く活用されてきた<sup>6)</sup>。ところが、近赤外光の照射により穴を開閉し、ゲストの吸脱着が制御可能な結晶性多孔体はこれまで報告されていない。一方筆者は、ゲスト吸着に伴って縮環π共役系が協働的に回転し、ユニークな構造相転移ならびに吸着挙動を示すポーラス結晶を開発してきた<sup>4)</sup>。そこで、縮環π共役系からなる系を拡張し、近赤外領域に吸収帯を持つ縮環ポルフィリン(図5a)からなるポーラス材料を設計・合成した。今回、近赤外領域での吸収帯を有する縮環ポルフィリン(Fused Porphyrin)<sup>7)</sup>を用いることで、近赤外光照射によりゲスト分子の吸脱着を伴った収縮挙動(図6)を示す新規ポーラス結晶の開発に成功したのでここに報告する。

まず、縮環ポルフィリンからなる新規ジカルボン酸配位子(<sup>FP</sup>LH<sub>2</sub>、図5a)を設計・合成した。次いで<sup>FP</sup>LH<sub>2</sub>と硝酸亜鉛との反応により濃紫色の<sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub>結晶を得た。単結晶X線構造解析により、<sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub>が立方格子構造を有すること、また嵩高い置換基の導入により格子の相互貫入が起らず、2.5 nm、4 nmに及ぶ二種類のメソ孔を特徴とする結晶格子の86%を占める巨大な細孔空間を有することが明らかとなった(図5b)。

近赤外光(1064 nm)の照射下における<sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub>の顕微鏡観察を行った(図6)。驚くべきことに、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)に浸した<sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub>

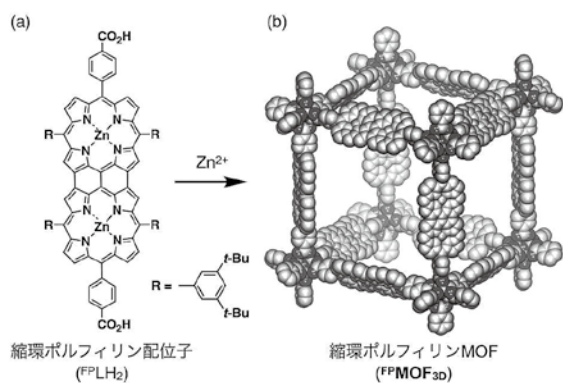


図5. (a)縮環ポルフィリン配位子<sup>FP</sup>LH<sub>2</sub>の分子構造。(b)<sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub>の結晶構造。

の単結晶が、近赤外光を照射することにより直ちに体積にして18%縮小し、照射を停止すると元のサイズ・形状へと可逆的に回復することを見出した(図6a)。また、粘性の高いパラフィンオイルに浸した<sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub>結晶は、近赤外光照射時に、ゲストであるDMF液滴の急速な放出を伴って体積にして27%縮小することも明らかとなった(図6b)。

また、縮環ポルフィリン配位子H<sub>2</sub><sup>FP</sup>Lと亜鉛イオンとを異なる温度条件にて結晶化させると、<sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub>と異なる板状のモルフォロジーを有する<sup>FP</sup>MOF<sub>2D</sub>が得られた。単結晶X線構造解析により、<sup>FP</sup>MOF<sub>2D</sub>は亜鉛パドルホイール構造からなる二次元構造を有することが明らかとなった。<sup>FP</sup>MOF<sub>2D</sub>は5.4 Å × 7.5 Å程度の、<sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub>と比べて小さなナノ細孔を有する。<sup>FP</sup>MOF<sub>2D</sub>単結晶に近赤外光を照射したところ、照射した部分を中心として、一定の劈開面に沿って分裂することを見出した。単結晶X線回折測定によって結晶面を決定した結果、劈開が二次元シート構造に沿って起こっていることが明らかとなった。<sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub>と<sup>FP</sup>MOF<sub>2D</sub>に生じた現象を比較することにより、結晶の収縮現象には配位結合により三次元に連結された結晶構造、ならびに溶媒が容易に脱着可能なメソ孔を持つことが重要な役割を果たしていると示唆される。

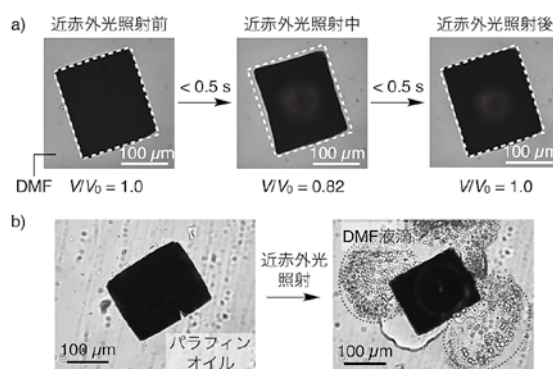


図6. <sup>FP</sup>MOF<sub>3D</sub>が近赤外光にตอบสนองして示す動的挙動。(a) DMF中での近赤外光照射による収縮挙動。(b)パラフィンオイル中での近赤外光照射によるゲスト放出。

### 4. まとめ

本研究では、縮環π共役系からなる刺激応答性ポーラス結晶を設計・合成し、これらが示す挙動に関して詳細な検討を行った。はじめに、ナノグラフェンからなるポーラス結晶を合成し、縮環π共役平面の二点を固定する設計により、縮環π共役系がゲストに応じて柔軟に構造を変えられることを見出した。また、π共役平面と相互作用の違いを生かし、物理化学的性質の

近い分子を認識・分離することが可能であることを示した。次いで、同様の戦略に基づき縮環ポルフィリンからなるポーラス結晶を合成し、近赤外光を刺激として高速かつ可逆に収縮することを発見した。本研究は、縮環 $\pi$ 共役系を用いた新奇な刺激応答性材料の設計指針を示すものであり、縮環 $\pi$ 共役系分子の性質を活かした新たな材料開発へと貢献できると考えられる。

#### 謝辞

本研究テーマに対し2021年度日本吸着学会大学院生研究奨励賞をいただきました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。また、本研究を進めるにあたりご指導を賜りました相田卓三教授（理研・東大）、佐藤弘志ユニットリーダー（理研）、ならびに共同研究者の方々に厚く御礼申し上げます。なお、本研究の一部は、博士課程教育リーディングプログラム（MERIT）、日本学術振興会特別研究員奨励費（No. 21J10320）の支援を受けて行われました。ここに記して謝意を表します。

#### [参考文献]

- 1) S. Krause, N. Hosono, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 15325 (2020).
- 2) A. Narita, X.-Y. Wang, X. Feng, and K. Müllen, *Chem. Soc. Rev.* **44**, 6616 (2015).
- 3) J. P. Hill, W. Jin, A. Kosaka, T. Fukushima, H. Ichihara, T. Shimomura, K. Ito, T. Hashizume, N. Ishii, and T. Aida, *Science* **304**, 1481 (2004).
- 4) S. Suginome, H. Sato, A. Hori, A. Mishima, Y. Harada, S. Kusaka, R. Matsuda, J. Pirillo, Y. Hijikata, and T. Aida, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 15649 (2019).
- 5) J.-S. Qin, S. Yuan, L. Zhang, B. Li, D.-Y. Du, N. Huang, W. Guan, H. F. Drake, J. Pang, Y.-Q. Lan, A. Alsalme, and H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 2054 (2019).
- 6) K. Khaletskaya, J. Reboul, M. Meilikhov, M. Nakahama, S. Diring, M. Tsujimoto, S. Isoda, F. Kim, K. Kamei, R. A. Fischer, S. Kitagawa, and S. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10998 (2013).
- 7) A. Tsuda and A. Osuka, *Science* **293**, 79 (2001).



氏名 杉野目 駿  
所属 東京大学大学院  
工学系研究科応用化学専攻

2021年4月-2022年3月 日本学術振興会特別研究員（DC2）

2022年3月 東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻博士後期課程修了、博士（工学）

2022年4月-東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 助教

# 第 35 回日本吸着学会研究発表会開催報告

信州大学先鋭領域融合研究群先鋭材料研究所 田 中 秀 樹

2022年11月10日および11日に、JA長野県ビル・アクティーホールにて第35回日本吸着学会研究発表会を開催致しました。本学会初めてのハイブリッド開催となりましたが、対面参加156名、オンライン参加47名、合計203名の皆様にご参加頂きました。大変多くの皆様にご参加頂きましたこと、厚く御礼申し上げます。

当初、本研究発表会は、信州大学工学部キャンパスの施設にて行うこととし、前年の9月に予約を済ませていました。しかし、行動制限が解除されたとしても、座席の使用制限は継続されることが、翌年になって分かり、慌てて他の施設を探すこととなりました。この時点で問題となったのは開催経費でした。前年度は、西原先生がオンラインにて研究発表会を主催されましたが、そこでの新たな取り組み（ポスタープレビューなど）を今回も取り入れるためには、webシステムの提供が可能な学会運営業者を利用する必要があり（新型コロナウイルスの感染拡大による行動制限が発令された場合、速やかにオンライン開催に移行できるようにとの意図もありました）、これに一般施設の会場費が加わるとなると、大幅な赤字となってしまうのは確実でした。そこで、たまたま見つけた公益財団法人村田学術振興財団の研究会助成に森口会長のご協力を得て応募し、また、休憩時間中のプロモーション講演の企画などを条件に、格安で請け負ってくれる学会運営業者を探しました。結果、5月にAGRI SMILE株式会社（ONLINE CONF）を選定することができ、6月には研究会助成（65万円）の採択通知を得て、ようやく愁眉を開くことができました。

さらにハイブリッド開催にあたっては、現地参加者数がどの程度見込めるのか、また、ポスター発表の形式をどのようにすべきかなどに苦慮しました。そこで、学会員の皆様にGoogle Formsにてアンケートをお願いし、59名の方からご回答を頂きました。このアンケート結果を参考とし、本研究発表会のポスター発表では、①ポスター発表（対面・オンラインコメント欄による質疑応答あり）、②ポスター発表（対面・オンラインコメント欄による質疑応答なし）、③ポスター

発表（オンライン・オンラインコメント欄による質疑応答あり）を設けることとしました。そして、会期前の11月2日よりポスターPDF・動画の事前アップロードによるポスタープレビューを開始し、11月7日からオンラインコメント欄を用いた質疑応答を行いました。このポスタープレビューとオンラインコメント欄による質疑応答は、オンライン参加の皆様にも現地会場でのポスター発表（対面）の内容をご覧頂き、質疑応答を行って頂くこと、また、対面参加者の皆様については、予めポスターを閲覧して頂くことで、現地会場での質疑応答をスムーズに行って頂くことなどを狙いとしたものですが、全てのポスターに多くの皆様より質問があり、非常に活発な議論を行って頂きました。

研究発表会第1日目は、冒頭、森口会長のご挨拶があり、故宮原稔先生（第14代会長）に黙祷を捧げました。午前中は6件の口頭発表（対面）を設けましたが、会期中（ポスター発表を除く）、オンライン参加者にはZoomによってライブ配信をし、かつ、双方向での質疑応答を行いました。この口頭発表のライブ配信にあたっては、経費削減のため、Zoomとの契約[Zoom One Pro、大規模ミーティング（500名）、各1ヶ月]、ビデオカメラのレンタル、配信用機材（PC、ビデオキャプチャ、HDMI切替機・分配機など）の準備を全て自身で行いましたが、これにはBrand ConceptのWebページ<sup>1)</sup>が非常に参考になりました。また、プレゼンテーション用タイマー<sup>2)</sup>の利用では、ベル音をオーディオミキサーソフト（Voicemeeter Banana）によって出力しましたが、この設定では、瓜田幸幾先生（長崎大学）に大変お世話になりました。なお、会期中の現地参加者はマスク着用とし（飛沫防止アクリル板越しの口頭発表、記念写真撮影時を除く）、マイクの消毒やカバーの交換などの感染症対策を行いました。また、約500名を収容可能な会場でしたので、階段席では、横方向に1席以上の間隔を空け、ご着席頂くよう皆様をお願いをしました。

午後は、ポスター発表（対面34件、オンライン7件）、口頭発表（対面6件）、学術賞受賞講演（対面）、手嶋

勝弥先生（信州大学）による特別講演（対面）を設け（写真1）、最後に名誉会員証授与式、学会賞授与式、ポスター賞授与式を執り行いました。この度は、金子克美先生（信州大学）が名誉会員に就任され（写真2）、学術賞を加納博文先生（千葉大学）、奨励賞を山根康之博士（大阪ガスケミカル株式会社）がそれぞれ受賞されました（写真3）。また、ポスター賞は、青山冬威さん（名古屋大学）、濱崎美有さん（長崎大学）、金丸和也さん（東北大学）、大塚隼人さん（信州大学）、杉山泰啓さん（信州大学）、山本康平さん（京都大学）の6名（審査対象者34名）が受賞されました（五十音順）（写真4）。各受賞式については、口頭発表と同様にZoomにてライブ配信を行いました。なお、懇親会は開催をせず、運営委員会、編集委員会、総会などは別日にオンライン開催することとなりました。

ポスター発表（対面）については、6会場を設け、ポスターボードの間隔を十分にあげられるよう配慮しました。そして、ポスターボード前に集まって同時に議論ができる人数を3名（発表者を含む）とし、参加者の皆様には密な状況とならないよう、ご協力頂きました。

研究発表会第2日目は、口頭発表（対面14件、オンライン3件）、奨励賞受賞講演（対面）が行われました。第1日、第2日を通じて、活発な質疑応答が行われ、運営上、至らない点は多々ございましたが、大きな問題無く閉会とすることができ、大変安心を致しました。

以下では、本研究発表会の開催にあたって気が付きました点を述べさせていただきます。まず、ONLINE CONFでは、発表申込、参加登録、要旨投稿、要旨閲覧、要旨集の配布、ポスターPDF・動画の閲覧、オンラインコメント欄による質疑応答、オンラインポスター発表、オンライン展示企業展示、Zoomリンクの掲載、領収書の発行などを行いました。当初は、ONLINE CONFの利用によって、運営上の多くの手間数を減らせるものと期待していましたが、実際のところは、逐次、仕様の打合せ、納品、システムの動作確認などを行う必要があり、膨大な時間を消費することとなって、かなり疲弊もしました。ただ、一度、システムが出来てしまえば、大会校側の負担が減ることは間違いありませんので、学会にて適切な業者を選定し、毎年、同じシステムを利用することとする（可能であれば利用料金を学会が負担する）のも良いのではないかと考えています。



写真1 特別講演をされる手嶋勝弥先生



写真2 名誉会員証授与式 左から金子克美先生、森口勇先生



写真3 学会賞授与式（左）加納博文先生、（右）山根康之博士



写真4 ポスター賞授与式



要旨集は、前年度に引き続き、PDF版の配布と致しました。エコであるのはもちろんですが、印刷費が不要となりますので、経費上のメリットも大きなものでした。

オンライン企業展示では、ポスター発表と同様に、展示資料を11月2日より閲覧可能としましたが、各社、50名程度による閲覧がありましたので、今後、講演要旨集への広告掲載の代わりとして運用するのも良いように思いました。

最後に、本研究発表会の開催にあたり、ご支援を頂きました皆様方に厚く御礼を申し上げたいと存じます。まず、前述のように公益財団法人村田学術振興財団2022年度研究会（学会）助成の交付を受け、また、公益財団法人ながの観光コンベンションビューローよりカンファレンスバッグの提供、立て看板の設置など多くのご支援を頂きました。さらに、SCSK株式会社、大阪ガスケミカル株式会社、株式会社AGRI SMILE（ONLINE CONF）、株式会社アントンパール・ジャパン、株式会社エス・ティ・ジャパン、株式会社MCエバテック、株式会社リガク、関西熱化学株式会社、NETZSCH Japan株式会社、マイクロトラック・ベル株式会社（五十音順）の各社様には、企業展示（対面・オンライン）や広告掲載などによるご支援を賜りました。

会長の森口勇先生、副会長の児玉昭雄先生、関建司博士、運営委員長の上田貴洋先生には、参加登録費の設定や懇親会開催の是非など、本研究発表会の開催準備にあたって多くのご助言を頂きました。また、総務担当理事の加藤雅裕先生、実行委員の飯山拓先生、大塚隼人先生、岡田友彦先生、二村竜祐先生、古瀬あゆみ博士、丸山博子秘書、ならびに飯山研究室、金子研究室、田中研究室メンバーの皆様には、事前の準備から運営に至るまで多くのご協力を頂きました。そして、田中研究室の学生諸子に対しては、多忙につき研究指導がままならないことが多くありましたが、文句も言わず、自力で粛々と研究に取り組んでくれたこと、深く感謝しています。

- 1) <https://brandconcept.co.jp/guide/1512/>
- 2) <https://ss.scphys.kyoto-u.ac.jp/person/yonezawa/contents/program/js/timer/index.html>

# 第 35 回日本吸着学会研究発表会ポスター一賞

## 電気化学的酸化による炭素材料への分子篩機能付加

(ポスター番号：P-01)

長崎大学大学院工学研究科<sup>1</sup>、信州大学先鋭材料研究所<sup>2</sup>、  
大阪ガスケミカル株式会社<sup>3</sup>、九州大学先導物質科学研究所<sup>4</sup>  
濱崎美有<sup>1</sup>、田中秀樹<sup>2</sup>、山根康之<sup>3</sup>、石田俊<sup>3</sup>、宮脇仁<sup>4</sup>、能登原展穂<sup>1</sup>、森口勇<sup>1</sup>、瓜田幸幾<sup>1</sup>

この度はポスター賞を頂きまして、誠にありがとうございます。多くの方に発表ポスターをご覧いただき、貴重なご意見を賜りましたことを、心より感謝申し上げます。以下に本研究の概要を紹介させていただきます。

現在、工業炉において、大気中から窒素を分離した酸素濃度の高い酸素富化空気の利用は、燃料消費量の削減につながると期待されています<sup>1)-3)</sup>。既存の空気分離には、圧力スイング吸着法が利用されていますが、温度スイング吸着法 (TSA) は、燃焼排熱の利用により省エネルギー化が見込まれます。細孔入口径を酸素吸着に最適化された分子篩炭は、TSA 法における酸素・窒素分離材としての利用が期待できます。本研究では、電気化学的酸化 (ECO) により炭素材料へ酸素含有官能基が付加されることに着目し、活性炭 (AC) 懸濁液を電極に送液して酸化を行うフロー式 ECO により、分子篩機能を有する官能基付加炭素材料の創製を目的としました。ECO セル内に pH 調整を行った硫酸と AC を混合した懸濁液を流通させ、電圧を印加することで AC への官能基付加を行いました。ECO の条件は pH、印加電圧、温度、酸化時間について検討しました。AC 及び ECO 処理後の試料に対して、細孔構造を CO<sub>2</sub> 吸着等温線測定 (25 ℃)、有効酸素吸着量を O<sub>2</sub> 吸着等温線測定 (25 ℃、80 ℃)、O<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub> 吸着速度を吸着速度測定 (25 ℃、O<sub>2</sub>:20 kPa、N<sub>2</sub>:80 kPa) により行いました。ECO 前後の AC 表面状態の変化は、X 線光電子分光 (XPS) 測定により行いました。O<sub>2</sub> 吸着等温線測定より得た酸化後 AC の有効酸素吸着量は酸化前 AC と比較して減少が見られ、部分的に細孔が閉塞していると考えられます。しかしながら、O<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub> 吸着速度を吸着速度測定より得た吸着速度では酸化処理後 AC は酸化前 AC と比較して酸

素 / 窒素分離能が向上していることが確認されました。以上より、AC 細孔入口への酸素含有官能基の付加は、酸素 / 窒素の分子篩機能発現に有効であることが明らかとなりました。今後、ECO 条件及び利用する活性炭の精査により、ECO 処理前と同程度の有効酸素吸着量を有した酸素 / 窒素分離能を持つ分子篩炭の創製が期待できます。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたりご指導を賜りました、先生方、共同研究者の方々に厚く御礼申し上げます。この賞をいただいたことを励みに、今後とも研究の発展を目指し邁進して参りたいと思います。

### [参考文献]

- 1) 西村 真ほか：神戸製鋼技報, **51(2)**, 8-12 (2001)
- 2) 羽路智之ほか：太陽日酸技報, **30**, 1-6 (2011)
- 3) Y. Chang et al., *Energy Fuels*, **29**, 3476-3482 (2015).

## 柔軟性多孔体を利用した蒸気 / 液体回収技術の検討 (ポスター番号：P-04)

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。現地・オンライン関わらず多くの方々に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。初めて現地での学会に参加して、皆様の研究への熱を直接肌で感じることができ、お互いに高め合えるこの環境が幸せだと強く感じました。また、昨年の学会で交流させていただいた他大学の方々と再会して近況を話す機会もあり、非常に有意義な時間を過ごすことが出来ました。

それでは、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。塗料や燃料に含まれる揮発性有機化合物 (VOC) は大気汚染や人体への悪影響の原因とされています。従来の VOC 回収技術の多くは、気相の VOC を冷却・液化させて回収する冷却凝縮を利用したもの、吸着剤で捕集した後に加熱して脱着させて回収する吸脱着を利用したもので、両者とも熱エネルギーを必要とします。そこで本研究では、柔軟性メソ多孔体グラフェンメソスポンジ (GMS) を利用し、吸着により VOC を捕集した後に機械的圧縮で気相中の VOC を液体として回収する新手法「液体絞り出し」を提案しました。

まず、25℃における圧縮 (100 MPa) および非圧縮下でのジエチルエーテル (DEE) 吸着等温線を測定しました。その結果 GMS は機械的応力を加えるとメソ孔容積が減少することが分かりました。次に純 DEE 気相中において液体の絞り出し実験を行いました。まず図 1 のように GMS を圧縮治具に入れてガラス窓付きセル内に充填しました。試料に相対圧が約 0.9 以上の DEE 蒸気を接触させて吸着平衡にした後、100 MPa の機械的応力を試料に加え、その時の様子をガラス窓から観察しました。その結果、圧縮した瞬間に圧縮治具側面の穴から液体の DEE が流出する様子が観察されました。一方、活性炭 (Shirasagi-P) を

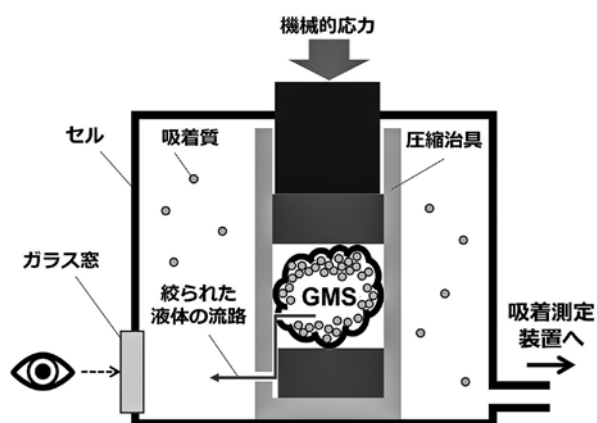


図 1. ガラス窓付きセル (模式図)

用いて同様の実験を行ったところ、液体は観察されませんでした。これにより柔軟性多孔体である GMS を用いることで、気相から DEE を回収し機械的応力を用いて液体として絞り出せることが分かりました。また従来から、メソ孔への吸着は Kelvin 式に従った毛管凝縮によるものであり、吸着質は細孔内部で液体として存在していると考えられてきましたが、それを力学的に絞り出して直接観察したのは、著者である私たちが知る限り今回が初めてです。また、空気混合気体 (圧力比 Air:DEE ≒ 2 : 8) を用いて実験したところ、同様に液体の流出が観察されました。現状、空気混合下で液体絞り出しが可能であるのは高い飽和蒸気圧を持つ DEE のみですが、今後システムを発展させることで他の VOC にも適用させていきたいと考えています。

続いて、本研究で使用した実験装置について紹介します。本研究ではセル内の「蒸気圧」を制御しながら「圧縮」し、内部の様子を「観察」という、複雑な実験を行いました。この実験を可能にしたのが図 2 のガラス窓付きセルです。図 1 で示されたセルをガラス窓側から見た写真です。右奥に吸着測定装置へつながっている SUS 管が接続されており「蒸気圧」制御を、セル上部に伸びている棒は試験機に接続されており内部の試料の「圧縮」を、左手前のガラス窓から内部の



図2. ガラス窓付きセル (実物)

「観察」を行えるようになっていきます。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、何かしらの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、また研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。

# 表面ラフネスを考慮したカーボンスリットモデルによる 細孔径分布推定法 (GCMC 法) の高精度化

(ポスター番号：P-07)

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻<sup>1</sup>、信州大学先鋭材料研究所<sup>2</sup>、マイクロトラック・ベル<sup>3</sup>  
山本 康平<sup>1</sup>、平出 翔太郎<sup>1</sup>、田中 秀樹<sup>2</sup>、仲井 和之<sup>3</sup>、宮原 稔<sup>1</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。

細孔径分布 (PSD) は活性炭を特徴づける物性値であり、近年、その推定には実測の吸着等温線に理論吸着等温線群 (kernel) を当てはめる方法がよく利用されています。この手法はマイクロ孔からメソ孔までの幅広い範囲を解析可能である一方で、得られる PSD には 1 nm 付近に大きな凹みが生じます。これは kernel 計算に使用されるカーボンスリットモデルが理想的な均一表面をもつために生じる人為的過誤と言われています<sup>1)</sup>。そこで本研究では、表面ラフネスを考慮したスリット型細孔モデルに対する分子シミュレーションから kernel を構築することで、PSD 推定法の高精度化を目指しました。

表面ラフネスは、吸着層に対し幾何学および相互作用的に影響を及ぼします。本研究では後者が支配的であると考え、N<sub>2</sub>-カーボン相互作用を格子状に区分した最表面グラフェン (LJ10-4 ポテンシャル) とグラファイト (Steele10-4-3 ポテンシャル) に分けてモデル化し、区間ごとに異なる係数  $\alpha$  を乗じることでラフネスによるポテンシャルゆらぎを表現しました。 $\alpha$  は平均  $\mu$ 、分散  $\Sigma$  のガウス分布に基づく乱数列で与え、本モデルを用いた Grand canonical Monte Carlo (GCMC) シミュレーションによって無孔性炭素の吸着等温線を計算し、カーボンブラックの実測値を再現する ( $\mu, \Sigma$ ) を (0.69, 0.41) と決定しました。また、本モデルが向かい合うように設置したカーボンスリットモデルについて細孔径を 0.36 - 100 nm の範囲で変化させ、77 K の N<sub>2</sub> 吸着等温線を計算しました。

従来のラフネスを考慮していない kernel と本モデルより作成された kernel をそれぞれ Fig. 1 に示します。新規 kernel では、ポテンシャルゆらぎを付与したことで急激な単分子層の形成が抑制されたため、低圧部

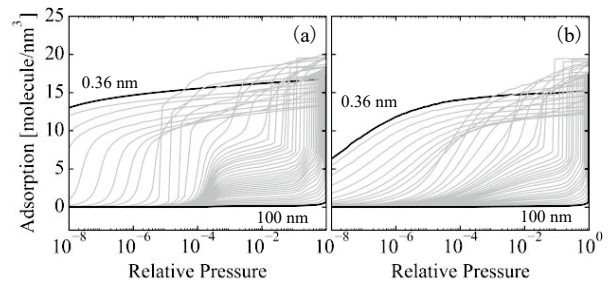


Fig. 1 (a) 従来 kernel、(b) 新規 kernel

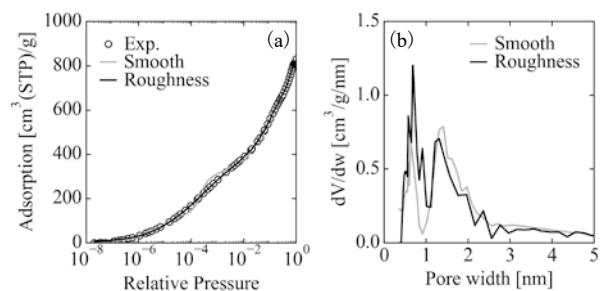


Fig. 2 (a) N<sub>2</sub> 吸着等温線 (77 K) のフィッティング結果  
(b) PSD (FT 25)

での吸着量変化が穏やかになりました。この kernel を活性炭 (FT 25) の N<sub>2</sub> 吸着等温線にフィッティングした結果、旧 kernel では顕著であった相対圧 10<sup>-4</sup> 付近の誤差が劇的に改善されました (Fig. 2a)。しかしながら、結果として得られる PSD は (Fig. 2b)、幅こそ小さくなったものの依然として 1 nm 付近に凹みが生じました。ここで、1 nm 付近の吸着等温線を確認したところ、吸着量 10 molecule/nm<sup>3</sup> 以上では新 kernel でもシャープな立ち上がりを示しており、急激なマイクロ孔充填に関しては改善されていないことがわかりました。これは本モデルが幾何学的には滑らかであることが原因と考えられます。以上の結果を踏まえると、1 nm の谷の本因は、これまで指摘されてきた<sup>1)</sup> ような急激な単分子層形成に伴う相対圧 10<sup>-4</sup> 付近のフィッティングエラーではなく、急激なマイクロ孔充填により、1 nm 付近の吸着等温線に一部逆転が生じる不規則性にあると結論づけられます。今後は本モデルに表面ラフネスの幾何学的影響 (細孔空間の制限) を

組み込むことで PSD 推定法のさらなる高精度化を予定しています。

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、皆様に厚く御礼申し上げます。

**[参考文献]**

- 1) A. V. Neimark, Y. Lin, P. I. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon*, **47**, 1617 (2009).

# フッ化アルキル基で修飾された細孔を有する JAST 型ナノポーラス金属錯体の合成と吸着特性評価

(ポスター番号：P-14)

名古屋大学大学院工学研究科  
青山冬威、日下心平、井口弘章、松田亮太郎

この度はポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。多くの方々に研究発表のポスターをご覧頂くとともに、有意義なご指摘、貴重な意見を賜りましたこと、心より御礼申し上げます。以下に本研究の概要を紹介いたします。

ナノポーラス金属錯体の一種である MOF (Metal-organic framework) は金属イオンと有機配位子が自己集合することにより合成される多孔性材料であり、細孔サイズや形状、表面の性質を自在に制御できることが知られています。その中でも構造柔軟性を有している MOF は、一定の圧力下において構造変化し、それに伴い吸着量が急激に増加する「ゲートオープン型」とよばれる吸着挙動を示すことが知られています。本研究では、構造柔軟性を有する MOF の中でも特に構造設計が容易である JAST 型 MOF (Jungle-gym analogue structured MOF) に注目しました。JAST 型 MOF は骨格そのものや相互貫入構造のずれ等に由来する柔軟性を有することが知られていますが、骨格間の相互作用が強いとその柔軟性が抑制され、ゲートオープン型の吸着挙動が見られなくなることがあります。<sup>1)</sup>

我々は、分子間相互作用が小さなパーフルオロカーボン (PFC) を JAST 型 MOF の細孔壁に修飾すると、骨格同士の相互作用が弱まり、MOF の柔軟性を向上させられると考えました。また、PFC は気体分子、特に酸素に対する溶解度の高い溶媒であることが知られており、医療分野において注目されています。そこで、PFC で修飾した MOF は、酸素が他の気体分子に対し

て選択的に吸着すると期待しました。本研究で我々はフッ化アルキル鎖を導入した新規 MOF である MOF-JF および、対照物質として同炭素数のアルキル鎖を有する MOF-JH を合成し、その吸着特性を明らかにいたしました。

フッ化アルキル鎖およびアルキル鎖を有するジカルボン酸配位子、ジイミン系補助配位子および亜鉛イオンを用いて MOF-JF および MOF-JH を水熱法によりそれぞれ合成し、その構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにしました。その結果、これらの MOF は亜鉛二核錯体をビルディングブロックとする典型的な JAST 型の骨格を有していることが明らかとなりました。続いて MOF-JF と MOF-JH の酸素およびアルゴンの吸着測定を行いました。沸点での酸素およびアルゴンの吸着等温線において、MOF-JF ではゲートオープン型の吸着挙動を示す急峻な吸着量の増加が見られました。これに対し、MOF-JH においてそのような現象は観測されず、吸着量も MOF-JF より少ないことが分かりました。このことから MOF にフッ化アルキル鎖が MOF の柔軟性を向上させる働きを持つことが示唆されました。また、酸素とアルゴンの吸着挙動を比較しますと、酸素の方がより低い相対圧でゲートオープン吸着を示し、また最終的な吸着量は酸素がアルゴンの 1.37 倍であることが明らかとなりました。この結果を受けて、ガス流量調整、吸着・分離能を評価できる装置を用いて、沸点及び 100 K における酸素・アルゴン混合ガスの吸着測定を行いました。その結果、沸点において酸素を 99.7 mL/mmole、アルゴンを

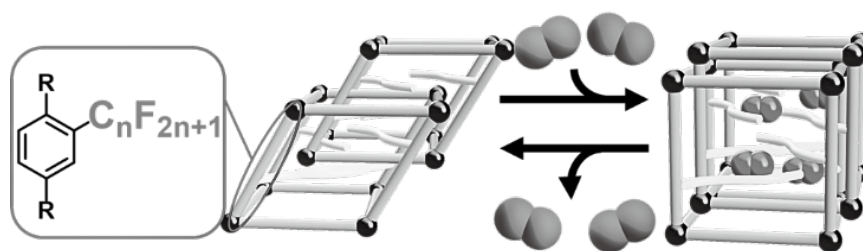


Fig. 本研究の概要図

57.6 mL/mmol吸着し、MOF-JFが混合ガス吸着においてもアルゴンに対して酸素を選択的に吸着することが明らかになりました。

本研究で、我々はPFCのMOF細孔への修飾がMOFの柔軟性を向上させるための有用な手法であることを示しました。また、一般に酸素とアルゴンは物理的性質がよく似ており分離が極めて困難であることが知られていますが、今回開発したMOF-JFは、酸素とアルゴンの混合物から酸素を選択的に吸着することが明らかとなりました。これらの結果は、効率的な酸素分離や酸素貯蔵材料の開発に有用な知見であると考えています。

最後にはなりますが、本研究を進めるにあたりご指導を賜りました、松田亮太郎教授、井口弘章准教授、日下心平助教、Liyuan QU助教に厚く御礼申し上げます。

#### [参考文献]

- 1) R. Matsuda *et al.*, *Dalton Trans.*, **2017**, *46*, 15200



## 迅速なグラフェン包接ゼオライト分離膜の窒素選択性の発現

(ポスター番号：P-23)

信大 RISM、トヨタ自動車、寿 HD  
大塚隼人、本間信孝、古瀬あゆみ、吉川靖矩、鵜飼順三、金子克美

この度はポスター賞をいただき誠にありがとうございます。これまで自身のポスター発表にこれ程多くの聴衆が集まったことはありませんでした。休む間もなく約2時間しゃべり続け、汗まみれになっていましたが、皆様に興味を持っていただけ非常に嬉しく思います。(ポスターの前には3人以上集まらないようにとの連絡がありましたが、それ以上の人数がいた時間が多かったのは内緒です。)



図1 ソーシャルディスタンスを保った発表の様子

今年の研究発表会は田中先生主催の下、3年ぶりの現地開催の研究発表会が長野で開催されました。皆さま長野にお越しいただきありがとうございました。朝晩は少し寒さを感じたかもしれませんが、2日とも好天に恵まれ、紅葉の残る長野をお楽しみいただけたのではないのでしょうか。私としても実行委員として田中先生のお手伝いをしながら、2つのポスター発表をして賞まで頂き、記憶に残る研究発表会となりました。ここ数年オンライン開催の学会が多く久々の現地開催の学会でしたが、面直での発表は楽しく、スムーズな議論ができ、現地開催の学会の良さを再認識しました。一方でオンラインとのハイブリッド開催ということで、オンライン参加の方への対応として事前質問の機会もあり、対応した発表者の方々は大変だったと思いますが、論文の査読さながらの有益なコメントを頂けたり、事前にポスター発表のクオリティを高められたりとオンラインの良い面も感じられました。

今回は学生の頃の研究と現在の研究の2つポスター発表を申し込んだのですが、本発表が予想以上の反響

でもう一方の発表はほとんどできませんでした。そちらの内容につきましては論文になっておりますのでご興味ある方はご覧頂ければと思います<sup>1)</sup>。

さて今回発表した内容につきまして少しご紹介させていただきます。タイトルにもありますグラフェン包接ゼオライト分離膜は昨年度まで金子研究室におりました Radovan Kukobat 助教 (現 Banja Luka 大学教授) が開発した分離膜で、金子先生の口頭発表にもありましたが当初は水素とメタンの分離を目指していました。この分離膜を空気分離 (窒素と酸素の分離) へと応用したのが本発表の内容です。我々の分離膜はゼオライトを包接するグラフェンとゼオライトの結晶面との間で起こる分子ふるい機構を主とする分離膜ですが、この空間を酸化グラフェンでゼオライトを包接する際にコロイド科学を利用して精密に制御し、分子サイズの差が小さい窒素と酸素の迅速な分離を可能としました。ただ現状メカニズムが明らかになっていないことや実用化の際に問題になる水蒸気の影響への影響など検討すべき事項が山積みです。1つずつ解決して、社会を変えるような素晴らしい分離膜を作れたらと思っています。

最後にこのような素晴らしいテーマを与えてくださった金子先生と興味をもって発表を聞きに来てくださった皆様に感謝申し上げます。



図2 ポスター賞受賞者と森口先生との集合写真 (向かって左から2番目が私です。)

1) H. Otsuka, R. Futamura, Y. Amako, S. Ozeki, T. Iiyama, *Chem. Phys. Lett.*, **2022**, 804, 139878.

# 超高压でも結晶化しない疎水性ナノ空間中の水 Polyamorphism of water in hydrophobic nanopspaces

(ポスター番号：P-25)

信州大学大学院総合理工学研究科、信州大学理学部、高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所  
Graduate School of Science and Technology, Shinshu University<sup>1</sup>/ Department of Science, Shinshu  
University<sup>2</sup>/ KEK, Institute of Materials Structure Science<sup>3</sup>  
杉山泰啓<sup>1</sup>、二村竜祐<sup>2</sup>、若林大佑<sup>3</sup>、柴崎裕樹<sup>3</sup>、船守展正<sup>3</sup>、飯山拓<sup>2</sup>  
Yasuhiro Sugiyama, Ryusuke Futamura, Daisuke Wakabayashi, Yuki Shibasaki, Nobumasa Funamori, Taku Iiyama

この度はポスター賞をいただき、大変光栄に存じます。研究内容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、有意義な意見を賜りました。発表に来てくださった方々や、円滑な進行をしてくださった実行委員長の田中秀樹教授を始めとした運営の方々に、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。

水は生物にとって一番身近な液体であり、様々な特異性を有している物質でもあります。近年、水の第二臨界点や、ガスハイドレート構造に関する氷の新たな結晶多形の発見等、高圧や低温といった特殊な環境における水の研究が、広範な科学分野で行われています。特に、地中の岩石に含まれる間隙水や生体膜中での water-channel などでは、ナノ空間中における水の特異な振る舞いが重要な役割を担っています。これまでに我々は活性炭細孔中の水について、小角および広角 X 線散乱測定から検討を行い、疎水性ナノ細孔中での水の特異な相挙動を明らかにしてきました<sup>1,2)</sup>。しかしながら、ナノ空間中での水に対し圧力が与える影響については十分な知見が得られていません。そこで本研究では、活性炭が有するマイクロ細孔中（細孔径  $w_{as} = 0.9 \text{ nm}$ ）の水に対し高圧下での *in-situ* X 線散乱測定を行い、疎水性ナノ空間中の水の相転移挙動に対する圧力による影響について検討を行いました。*in-situ* X 線散乱測定は、高エネルギー放射光施設であるフォトンファクトリー（PF）の高圧 X 線ビームライン BL-18Cにて行いました。その際、高圧セルとしてダイヤモンドアンビルセルを使用しました。

水を吸着した活性炭の各圧力における X 線散乱プロファイルでは、細孔内水由来のピークが圧力増加に伴って広角側にシフトしました。さらに、そのピークは高圧下でもブロードであり、活性炭細孔中では、バルクでの氷 VI への相転移点（25℃、1 GPa）以上でも結晶化せず、7 GPa までの圧力増加に対し、連

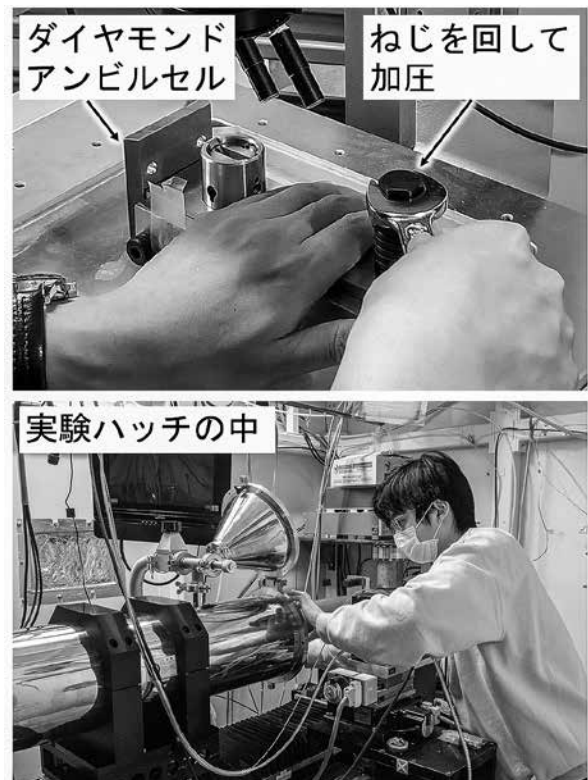


図1 実験の様子

続的に分子間距離が小さくなることが示唆されました。

細孔内の水が、バルクの相転移圧力以上でも結晶化せずに連続的に高密度化していることは、疎水性ナノ空間における水のポリアモルフィズムに関する重要な結果と言えます。

PFでの実験は昨年度から開始しました。当時、修士1年だった私は、周り一面を実験設備で取り囲まれた環境や、様々な分野の研究者が集う環境から大変刺激を受けました。高圧実験初心者の我々は、加圧ネジを少し回転させるだけで圧力が増加してしまうダイヤモンドアンビルセルの扱いに大変苦労しました。それでも、目的圧力を生み出せたときには先生方と一緒に歓喜したことを覚えております。不慣れな環境ではあ

りましたが、実験技法の習得や高圧科学の研究者との議論など貴重な経験ができました。この充実した滞在期間の栄養源であった「いちむら食堂のラーメン定食」や「泉食堂の餃子カツ定食」が、PFを訪れる際のささやかな楽しみです。皆さんもPFを訪れる際は、ぜひお立ち寄りください。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたり活性炭素繊維を提供していただきました株式会社アドールの中野智康様と清水弘和様、また、ご指導やご助言を賜りました、先生方、共同研究者の方々および研究室の皆様に厚く御礼申し上げます。

- 1) R. Futamura, A. Hamasaki, S. Ozeki, T. Iiyama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 981 (2012).
- 2) Y. Sugiyama, R. Futamura, T. Iiyama, *Chem. Lett.*, **51**, 760 (2022).

# 会 告

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

日本吸着学会は、吸着関連分野を研究する学生諸君が、最先端の研究成果について学びながら海外の研究者と直接交流できる国際会議に積極的に出席することを奨励し、将来国際的に活躍する広い視野を持った研究者に成長してもらうことを願って、国際会議に出席し現地にて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、2023 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既に決定している者は除く。

**対象学会**：2023 年度に開催される国際学会

**援助の条件**：援助を受ける場合は、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・早期登録割引）相当額 但し 10 万円を上限とする（上限 6 件程度を予定）

なお、審査では、これまでの吸着学会研究発表会での発表状況を重視するほか、指導教員毎の申込数、発表内容・形態（口頭・ポスターの別）、国際会議開催場所等により、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もしくは添付の上、日本吸着学会 学会賞選考委員会に e-mail で送付して下さい。

1. 申請者氏名（指導教員が本会会員でない場合には申請者の会員番号を併記）
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（本会会員の場合には会員番号を併記）
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（発表番号、題目、全ての著者名（発表者に○））
6. 参加する国際学会名、ホームページアドレスとその詳細（開催日時、開催場所、プログラム（外部からの閲覧に制限がない場合には URL でも可）、参加登録費のわかるもの（URL でも可））
7. 発表タイトル、著者名（全員）※登壇者に○、Paper 番号、口頭発表・ポスター発表の別、参加形態（現地対面であること）、発表がプログラムで確認できない場合には発表を証明できるものを添付してください。
8. 参加登録費の額とその支払いを証明するもの（領収書等の写し）※援助が決定した場合には領収書原本を提出いただきます。

**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：

2023 年 4 月—6 月開催分	2023 年 2 月末日
2023 年 7 月—9 月開催分	2023 年 5 月末日
2023 年 10 月—12 月開催分	2023 年 8 月末日
2024 年 1 月—3 月開催分	2023 年 11 月末日

## 2023 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、実用歴や実施例を考慮して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（グループで開発した場合は原則5名以内とし、全員の職・氏名を記載）、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（納入先一覧あるいは開示可能な納入事例など。開示困難な場合には実用歴を証明できる製品の販売台数や売上高などで可）

#### ●表彰式

2023年秋に開催予定の第36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には、2023年秋開催予定の第36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。技術賞受賞者には、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

2023年6月末日（必着）

# 関連学会のお知らせ

## 第13回国際膜会議

### THE 13th INTERNATIONAL CONGRESS ON MEMBRANES AND MEMBRANE PROCESSES

<http://icom2023.jp/>

**主催**：日本膜学会

**共催**：世界膜学会（WA-MS）、アゼアニアン膜学会（AMS）、ヨーロッパ膜学会（EMS）、北米膜学会（NAMS）

**協賛**：日本吸着学会他

**日時**：2023年7月9日(日)～7月14日(金)

**場所**：幕張メッセ（〒261-8550 千葉県美浜区中瀬2-1）

〒657-8501 兵庫県神戸市灘区六甲台町1-1

〔交通〕JR京葉線『海浜幕張駅』から徒歩約5分（東京から快速利用で約30分）

<https://www.m-messe.co.jp/access/>

**概要**：膜は、水処理、各種分離、透析、電池用膜など幅広い分野で応用され、今では無くてはならない技術となっています。さらに今後顕著になる世界的な水不足、地球温暖化問題、後期高齢化社会における医療対策においても、膜技術はますます重要な技術となります。日本膜学会は1978年に世界初の膜学会として設立され、日本膜学会が中心となり世界で最初の国際膜会議（ICOM）を1987年に東京で開催しました。以降、北米地域、ヨーロッパ地域およびアジア・オセアニア（アゼアニアン膜学会が設立されるまでは日本）地域において、3年に一度開催される世界中の膜研究者および技術者が集まり発表・議論する膜に関する最大の国際会議となっています。

今回、本国際膜会議を日本で開催できる機会を最大限有効に利用し、世界の膜研究者・技術者と交流し、情報交換するだけでなく、日本の膜科学、膜技術のレベルの高さを示す重要な機会ですので奮ってご参加をお願い致します。

詳細は下記のサイトをご覧ください。

<http://icom2023.jp/>

**問合せ先**：事務局

〒103-0001 東京都中央区日本橋小伝馬町10-11

株式会社日本旅行 東日本法人支店

電話 03-6892-5104

ファックス 03-6892-1830

E-mail : [icom\\_2023@nta.co.jp](mailto:icom_2023@nta.co.jp)

## 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5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	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 竜祐 (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. 36 No. 4 (2023) 通巻 No.143 2023年1月31日発行

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

編集 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。

©2023 The Japan Society on Adsorption