

Adsorption News

Vol. 37, No. 1 (April 2023)

通巻 No.144

目 次

- 巻頭言…………… 2
「会長就任にあたって」 児玉 昭雄
- 学術賞受賞記念寄稿…………… 3
「固相内収着機構に基づくイオン・分子の選択的分離」
加納 博文
- 大学院生研究奨励賞受賞研究報告……………13
「ゲート型吸着材料を活用した新規吸着分離プロセスの構築」
坂中 勇太
- 会告……………19
日本吸着学会研究発表会
2023年度 吸着基礎セミナー「吸着等温線の解析の実際」
オンライン開催のお知らせ
- 関連学会のお知らせ……………21
- 維持会員一覧……………23

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

会長就任にあたって

金沢大学新学術創成研究機構 児玉 昭雄



このたび、2023年度と2024年度の日本吸着学会会長をお引き受けすることになりました。微力ではございますが、気を引き締めて、本会と皆様の発展に貢献できるように努力して参ります。会員の皆様方のご支援をお願い申し上げます。なお、役付理事として副会長は上田貴洋先生（大阪大学）と関 健司様（大阪ガスケミカル㈱）、企画担当理事・運営委員長は飯山 拓先生（信州大学）、総務担当理事は加藤雅裕先生・～2023年度（徳島大学）、田中秀樹先生・2024年度～（信州大学）、広報担当理事は遠藤明先生（産総研）、編集担当理事・編集委員長は向井 紳先生（北海道大学）にお引き受けいただきました。また、2028年開催予定の国際吸着会議FOA16の誘致委員会/WGを設置し、京都、長崎、淡路島に続く4回目の国内開催を目指します。

さて、私が吸着学会に深く関わるきっかけはAdsorption Newsです。前号の巻頭言を執筆された広瀬 勉先生（熊本大学名誉教授）が編集委員長であった1997年頃から1999年にかけて編集作業を担当しました。大学や企業会員の方々との原稿のやり取りは、まだまだ駆け出しの助手が名前を売るよい機会でした。その後、2011～2013年度に事務局、2015～2018年度に運営委員長、2019～2020年度に編集委員長、2021～2022年度には副会長を仰せつかりました。この間、多くの先生方や企業の研究者・技術者の皆様方と交流し、いや、交流というよりも支えていただきながら今日に至っております。ここまで、日本吸着学会に関わる多くの皆様に育てていただきました。この場をお借りして御礼申し上げます。

会長就任にあたり、本会の設立趣意書を読み直しました。『わが国では物理学者、化学者、応用化学者およびケミカルエンジニアなどの吸着の研究・技術に携わる方々の一堂に会して議論する機会は少なく、類似の研究を分野毎に個別に行っているながら交流が少ないように感じられます。研究の一層の効率的発展のためには、学際的協力が是非とも必要と思われれます。』の一節で示される主目的は、ある程度、達成できているように思います。一方で、産業界と学界の連携強化（協働）をさらに推し進める必要があります。先日、「吸着材料の開発と実用化」をテーマに第31回吸着シンポジウムが開催されました。吸着材料開発には理学的・学術的こだわりがあり、実用化においてはプロセスや装置開発を急ぐあまり、気になりつつも学術的探究は置き去りになる場合があります（偏見をお許しください）。研究開発のスピードが異なることも影響し

て両者がうまくつながらず、ポテンシャルがありながら日の目を見ずに埋もれた材料も多々あると想像します。しかし、昨今の地球環境問題への対応をはじめとして吸着技術への期待は益々大きく、呼応するように新しい吸着材料が生み出されています。その新しい吸着材料の実プロセス化や実用的な構造化には、高度な技術力が必要となる一方で、既存の知見が通用しない場合もあります。またAIなど新しい開発ツールを使いこなす必要もあります。材料開発と装置開発はシームレスでスピーディに連携することが強く求められます。そして、産学連携が芽生える苗場の提供は学会の使命だと考えています。

2020年に始まったコロナ禍は本学会の活動を見直す機会となりました。対面での行事が難しくなり運営委員会の皆様や研究発表会に関係する先生方には本会活動の維持発展のために相当な時間を割いていただきました。その中で、オンラインセミナーは本会活動を大きくアピール・発展できる、かつ学会規模の大小を問わない有効で便利なツールです。一方で、小規模学会のメリットの1つは、お互いの顔がわかるということであり、研究発表会や場外における対面での雑談が研究進展や新しいアイデアの着想につながっているように思います。会員同士のつながりを濃くし、それぞれの研究ネットワークを巻き込みながら日本吸着学会を起点とする研究が大きく成長して花開き結実することが理想です。オンラインツールを活用した新しい仕掛けを打ち出し会員サービスを充実させつつ、対面での議論できる機会を復活して本会の魅力とプレゼンスを高めていく所存です。その一環として、本年度の研究発表会は、12月7～8日に金沢にて完全対面で開催します。皆様にお会いできることを楽しみにしております。

氏名 児玉 昭雄
所属 金沢大学新学術創成研究機構 教授
略歴 1995年3月 熊本大学大学院自然科学研究科
博士後期課程 修了
1995年4月 熊本大学工学部応用化学科 助手
2002年12月 金沢大学工学部人間・機械工学
科 助教授
(2007年4月 改組により金沢大学理工研究域
機械工学系 准教授)
2011年4月 金沢大学理工研究域機械工学系
教授
2021年12月より現職

学術賞受賞記念寄稿

固相内収着機構に基づく イオン・分子の選択的分離

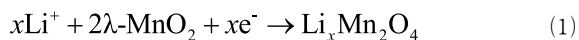
Selective Separation of Ions and Molecules
Based on Sorption Mechanism in Solid Lattices

千葉大学大学院理学研究院
Graduate School of Science, Chiba University

加納 博文
Hirofumi Kanoh

物質の分離技術として、吸着は重要な現象であり多くの分野で利用されているが、単純な物理吸着だけでは高度分離できない場合も多い。そこで、分子ふるいやイオンふるいといった高度な機能を示す物質を用いることで、非常に希薄な物質の高度分離回収技術の開発につながる。本寄稿文では、これまで著者が関わった3つの系について解説する。

著者は以前、四国工業技術研究所において、海水リチウム採取の研究プロジェクトに加わり、主に酸化還元性を示すスピネル型マンガン酸化物 (λ - MnO_2) の特性について研究した。当該研究プロジェクトのリーダーであった大井健太博士がすでに λ - MnO_2 の特性について明らかにしていた部分もあった¹⁾ ので、著者は白金基板に λ - MnO_2 薄膜を作製して Pt/ λ - MnO_2 電極とし、電気化学的性質を調べた。基本的には以下の酸化還元反応式(1)に基づいた^{1, 2)}。



λ - MnO_2 固相と Pt 板が接触しており、この相間を自由に電子が行き来できる。一方、 λ - MnO_2 は水溶液とも接しており、この相間では Li^+ が出入りできる。熱平衡条件は、それぞれ Li^+ の電気化学ポテンシャルと、電子の電気化学ポテンシャルがそれらの相間で等しいので、これを解析すると式(2)が得られる^{1, 2)}。

$$E = (\mu_e^m + \mu_{\text{Li}^+}^{i,o}) / F + (RT / F) \ln a_{\text{Li}^+} \\ + (RT / F) [(\partial \ln Z / \partial N_e) + (\partial \ln Z / \partial N_{\text{Li}})] \quad (2)$$

ここで、1つ目は電子と Li^+ の標準化学ポテンシャルの項、2つ目は Li^+ の活量の自然対数の項、最後の項

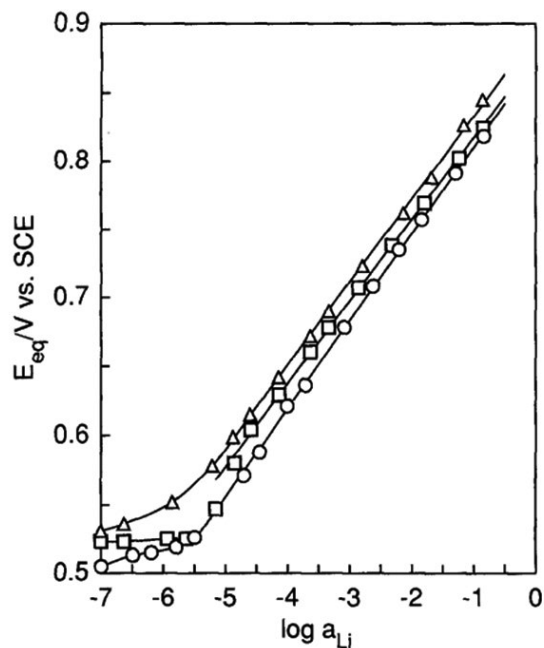


Fig. 1 Equilibrium potentials of Pt/ λ - MnO_2 electrode in LiCl solution with and without NaCl or KCl (pH 7.5). \circ : LiCl alone, \triangle : LiCl with 0.5 mol/dm^3 NaCl, and \square : LiCl with 0.5 mol/dm^3 KCl.

では固相内での原子やイオンの配置に関する分配関数 Z を、固相内を移動できる電子や Li^+ の物質質量で偏微分したものである。例えば、 λ - MnO_2 のように固相内の組成を一定にすると2項目のみが変化するので、 E は溶液中の Li^+ に対してネルンスト応答することになる。かつ、式(1)の反応は Li^+ のみに対してしか起こらないので、他のアルカリ金属イオンに対して2万倍以上の高選択性イオン電極として機能する²⁾。Fig. 1にNaClやKClが共存する溶液におけるPt/ λ - MnO_2 電極の Li^+ の活量(濃度)の常用対数に関する応答を示す。Na⁺やK⁺が共存してもPt/ λ - MnO_2 電極の Li^+ への電位応答性はほとんど影響を受けず、Na⁺やK⁺に対する選択性はそれぞれ6万倍以上と約4万倍として得られた。

一方、溶液中の Li^+ 濃度を一定にして式(2)を考えると、固相内の Li^+ 濃度を電極電位の制御により変えられることがわかる。実際、電極電位を制御すると、 λ - MnO_2 固相内に2段階で Li^+ が収着されたり脱着したり(挿入されたり抽出されたり)することを確認した(Fig. 2)。

λ - MnO_2 は $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ と、 $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ は LiMn_2O_4 とそれぞれ化学平衡にあり、2段階でリチウムイオンが挿入するリチウムイオン電池の原理と同じであり、リチウムイオン電池の正極材となるのである。このように λ - MnO_2 電極は高選択性 Li^+ センサーとしても、電気

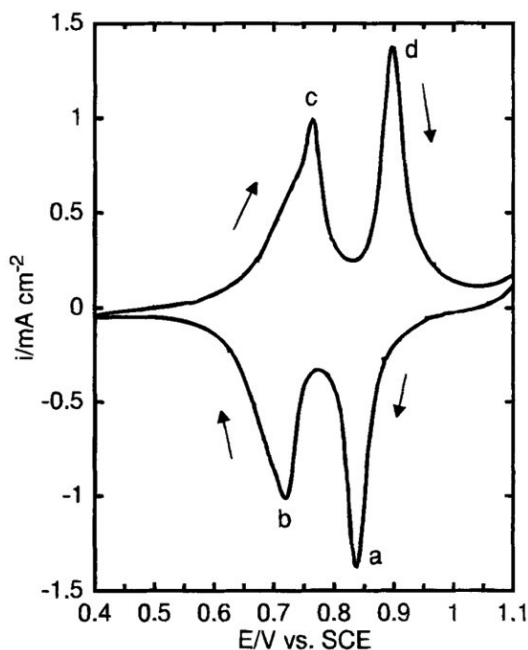


Fig. 2 Cyclic voltammogram of Pt/ λ -MnO₂ electrode in 1 mol/dm³ LiCl solution (pH 7.5). Scan rate: 1 mV s⁻¹.

化学的Li⁺取着電極ともなるのである。これは溶液中での単純な物理吸着やイオン交換ではなく、 λ -MnO₂固相内のLi⁺の取容サイトが小さなLi⁺にぴったりであるために生じる^{1, 3)}。

λ -MnO₂電極のこのLi⁺センサーとしての機能は、溶液中の希薄溶液を対象とするので、理想希薄溶液近似をして理論的に導き出せるが、電気化学的に固相内のLi⁺濃度を变化させる場合は、必ずしも希薄ではないため非理想性を考える必要があった⁴⁾。特にLi⁺の固有拡散定数や伝導度を求めようとする場合には、式(3)で表される熱力学的増強因子 W を考える必要がある。ここで x は固相内のLi⁺の量 (Li _{x} Mn₂O₄) である^{4, 5)}。

$$W = d \log a_{Li} / d \log c_{Li} = (dE / dx) \cdot (F / RT) \cdot x \quad (3)$$

これはLi⁺の活量の対数を濃度の対数で微分しているので、非理想性の寄与を考えることになる。通常の拡散の場合には、濃度勾配が拡散の駆動力になるが、それだけでなく、非理想的寄与が存在するのである。このような電池反応の場合には、固相内のLi⁺の量が変化するとそれに伴い電位が変わるので、これを測定して W を見積もり、複素インピーダンス法を用いて、固有拡散定数や伝導度を求めた⁵⁾。

通常の溶液に用いられる電極反応の等価回路をFig. 3aに示す。この等価回路に対して得られるインピーダンス Z について、横軸に実部 $\text{Re}(Z)$ をとり、縦軸に虚部 $\text{Im}(Z)$ で表す Nyquist プロットとして Fig. 4

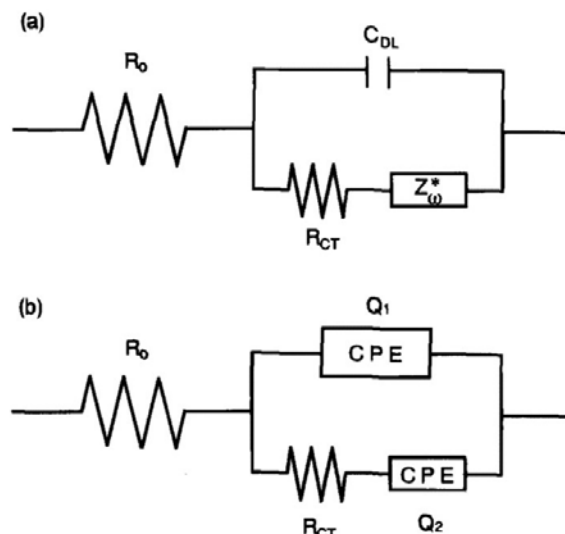


Fig. 3 Equivalent circuits: (a) for a simple electrode system and (b) for a complex, nonlinear, least squares data analysis. CPE: constant-phase element.

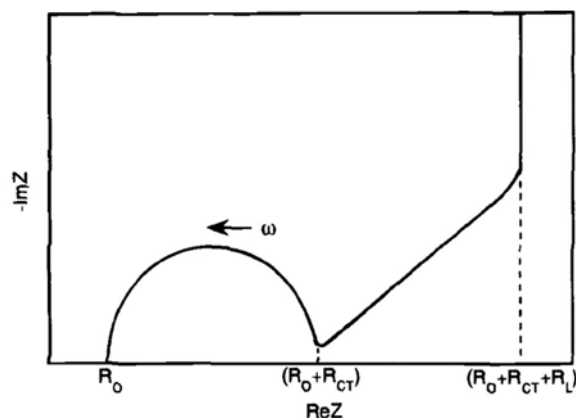


Fig. 4 Impedance of the equivalent shown in Fig. 3a involving the finite diffusion effect.

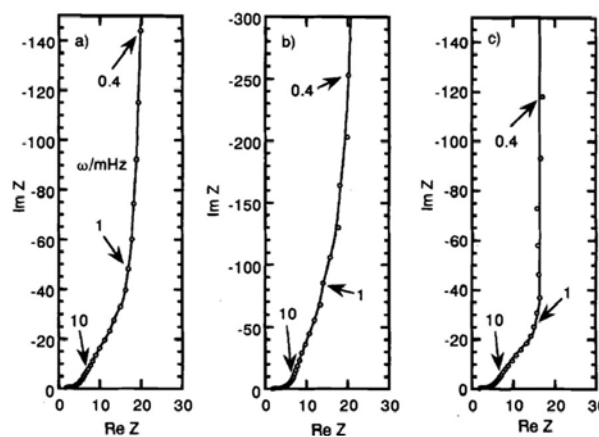


Fig. 5 Low-frequency impedance data of Pt/ λ -MnO₂ electrode in a 10 mmol/dm³ LiCl solution (pH 7.5). (a) $x = 0.038$, (b) $x = 0.49$, and (c) $x = 0.84$.

に示す。ただし、Fig. 4は薄膜電極のように電荷が無限遠まで拡散できない有限拡散なので、電荷が飽和することで R_L に対応する横軸において垂直に立ち上がることになる。また、電極物質の不均一性などに

より生じる円弧などに対して constant-phase element (CPE) を用いることで実験値を補正することが可能となる。得られた実験値 (Fig. 5) を、CPE を用いた Fig. 3b の等価回路でフィッティングし、溶液抵抗 R_s 、電荷移動抵抗 R_{CT} 、および界面二重層キャパシタンス C_{DL} を求めた。また、垂直に立ち上がった横軸 R_L と対応する C_L が求められ、電極の厚さ l が別途求められるので、 Li^+ の固相内拡散を表す化学拡散係数 \bar{D}_{Li} が次式から得られた。

$$\bar{D}_{\text{Li}} = l^2 / (3R_L C_L) \quad (4)$$

固有拡散係数は

$$D_k = \bar{D}_{\text{Li}} / W \quad (5)$$

で表されるので、 W を求めることで真の固相内拡散係数を求めることができる。そのために Fig. 6a に示す電極電位の組成依存性が必要となる。これから式(3)に従って W (Fig. 6b) が得られるので、 D_k が得られる。 \bar{D}_{Li} と D_k を Fig. 7 に示す。このように化学拡散数はマンガン酸化物中の Li^+ の量に依存して電位が変化することで、拡散の大きさを変化させるが、熱力学的増強因子 W を考慮することで、 x に対してほぼ単調に減少していくことがわかる。このように拡散に対しても非

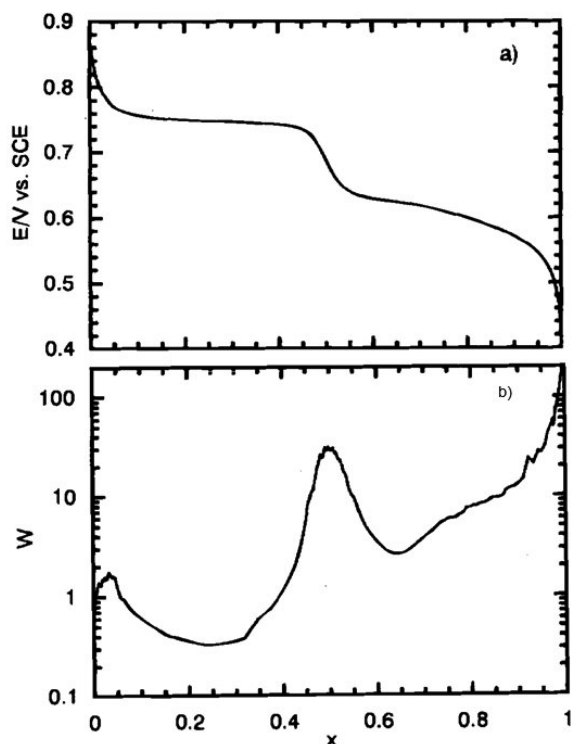


Fig. 6 (a) Coulometric titration curve of Li^+ -insertion into $\text{Pt}/\lambda\text{-MnO}_2$ electrode in 10 mmol LiCl solution (pH 7.5). (b) Thermodynamic enhancement factor vs. x curve obtained from eq. (3).

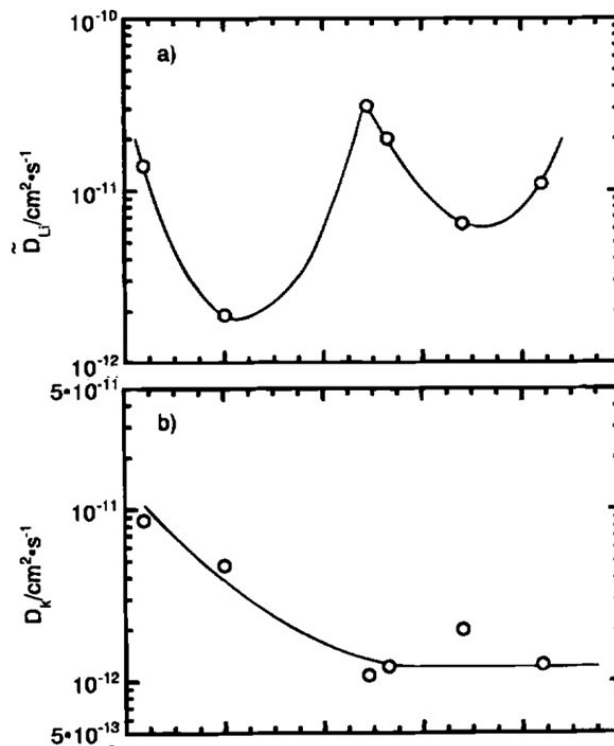


Fig. 7 (a) Chemical diffusion coefficient of Li^+ , \bar{D}_{Li} , vs. x . (b) Component diffusion coefficient, D_k , vs. x .

理想性が影響を及ぼすので、正しく理解するためには非理想性の補正をすることが重要である。

このように固相内へのイオンの取着材料は高選択性を示し、飽和容量も多い分離回収材として機能する。このような固相内への取着現象 (吸収や吸蔵) を気体分子にも適用することで、高性能・高容量分子回収材を開発できるはずである。

そのように振る舞う物質の一つが、ゲート型吸収反応を示す Elastic Layer-structured MOF (ELM) である。いくつかの ELM の中でも ELM-11 ($[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]_n$; bpy=4,4'-bipyridine) は詳細に研究されてきている。この物質は、金子克美先生と Li Di さんが見出した物質であり、ゲート現象という物質貯蔵に関する新しい機構を示した⁶⁾。ELM-11は前駆物質である $[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BF}_4)_2(\text{bpy})]$ (preELM-11) を真空加熱処理することで得られる。ELM-11がガス分子を吸収する機構は、 Cu^{2+} と bpy からなる 2D グリッドの積層方向の相互作用が強すぎないので、ガス分子の濃度に応じて層間隔を上げ体積を増加させる⁷⁾。Fig. 8には ELM-11の CO_2 吸収量の増加 (●の変化) に伴い、その体積が増加すること (■の変化) がわかる。これはガス分子の圧力に対応して構造が変化し、固体の中に分子を取り込むという、いわゆるクラス

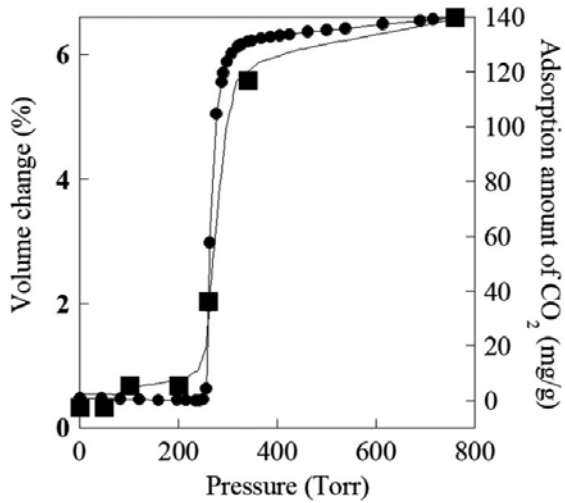


Fig. 8 CO₂ gas sorption isotherm (●) and volume change (■) of ELM-11 at 273K.

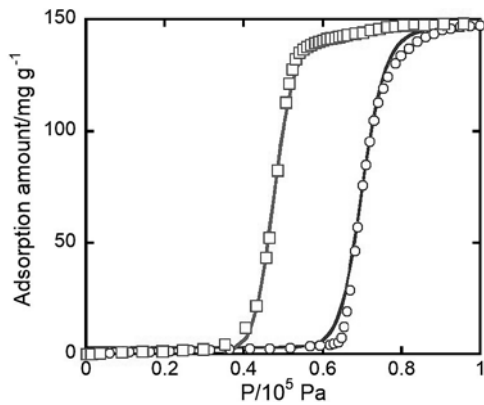
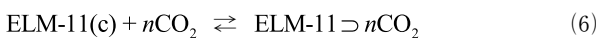


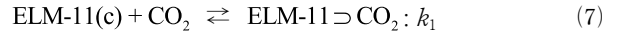
Fig. 9 Fitting results of the cooperative clathrate formation according to eq (13). T=298 K Fitting results of the cooperative clathrate formation according to eq (13). T=298 K. Adsorption isotherm: experimental (circle), fitting (line); desorption isotherm: experimental (square), fitting (line).

レート形成反応からなる⁷⁾。取り込むガス分子の相互作用エネルギーに応じて、構造変化する圧力（ゲート開口圧）が異なるので、高選択性分離が期待できる。例えば、303 KにおいてCO₂ではゲート開口圧は0.1 MPa程度であるが、CH₄では4 MPaを超えないとゲートは開かないので（後述）、これら2つの分子に対してほぼ完全な分離が期待できる⁸⁾。このクラスレート形成反応は、高分子が低分子と協同的に反応するモデルを適用でき、閉じた構造と開いた構造の二状態反応と考えることができるので、以下の化学反応式で記述できる。

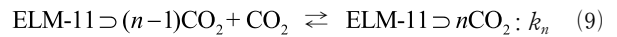


ここで ELM-11(c)は層間が狭い構造をもつ物質であり、 n 分子のCO₂を協同的に吸収するユニットとして考え、反応(6)に対する全反応定数を K_c とする。一方、1分

子のCO₂を吸収する基本ユニットとの反応の逐次反応定数を k とすると、ゲートが開くときのCO₂吸収幅の中心における圧力 $P_{0.5}$ との間に以下の関係式が成り立つことを示した⁸⁾。



.....



$$C_{\text{total(ELM-11)}} = [\text{ELM-11}] + [\text{ELM-11} \supset n\text{CO}_2]$$

$$= [\text{ELM-11}] \left\{ 1 + \left(\prod_i k_i \right) P_{\text{CO}_2}^n \right\} \quad (10)$$

ここではCO₂の分圧を示す。CO₂吸収においてすべての k が等価だと仮定すると次式が得られる。

$$C_{\text{total(ELM-11)}} = [\text{ELM-11}] \left\{ 1 + k^n P_{\text{CO}_2}^n \right\} \quad (11)$$

ここで、 Y となる。さらに、 Y をELM-11のうちで反応した割合とすると

$$Y = [\text{ELM-11} \supset n\text{CO}_2] / C_{\text{total(ELM-11)}} \quad \text{なので以下の}$$

式(12)となる。

$$\log K_c = \log \frac{[\text{ELM-11} \supset n\text{CO}_2]}{[\text{ELM-11}] P_{\text{CO}_2}^n} = \log \frac{Y}{1-Y} - n \log P_{\text{CO}_2} \quad (12)$$

吸収反応が半分進んだ割合、すなわち $Y=0.5$ のCO₂の分圧を $P_{\text{CO}_2}^{Y=0.5}$ とすると

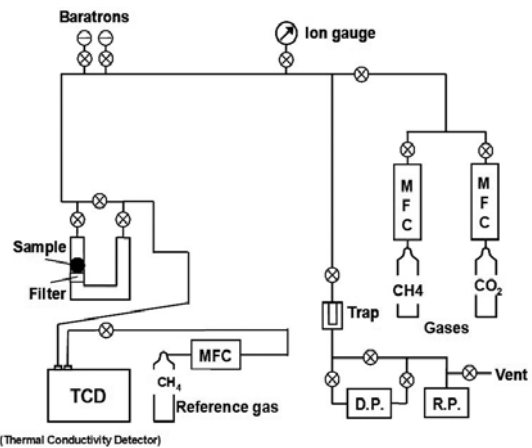


Fig. 10 Flow line for CO₂ sorption on ELM-11 at 273 K. Flow gas: He or CH₄.

$$\log K_C = -n \log P_{\text{CO}_2}^{Y=0.5} \quad (13)$$

$$\log k = -\log P_{\text{CO}_2}^{Y=0.5} \quad (14)$$

となる。吸収対象となるガス分子によって、この k (K_C)が異なるため、ゲート型反応において高選択性が発現することになる。

異なる温度での測定結果に対して式(12)でフィッティングし、式(13)や式(14)から、 K_C 、 n 、および K を求めることができた。 K_C や K の温度依存性に対してはvan 't Hoff式を適用して、反応のエンタルピー変化を求めた。逐次反応定数として得られるの温度変化から得られるエンタルピー変化は $-23 \sim 24$ kJ/mol- CO_2 であり、 CO_2 の昇華熱程度であったが、ELM-11の構造変化自体は吸熱に働くので、固体と CO_2 の相互作用はより大きな値であると見積もられた⁸⁾。すなわち、 CO_2 分子を取り込むことで CO_2 の昇華エネルギーより大きな安定化エネルギーが得られることを示すものであった。また全反応に対するエンタルピー変化は -1100 kJ, $n = 55$ と得られたので、 CO_2 1個当たりでは -20 kJ/mol- CO_2 であり、上述の値とほぼ同程度であっ

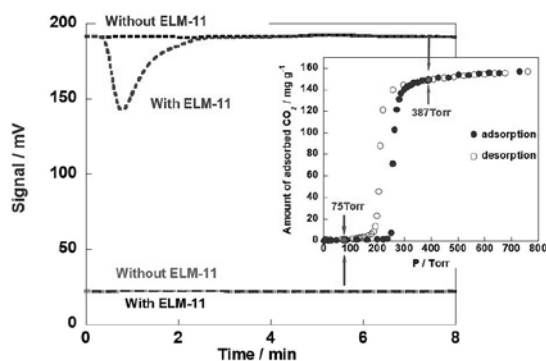


Fig. 11 TCD signal corresponding to the partial pressure of CO_2 in the flow line for CO_2 sorption on ELM-11 at 273 K. Flow gas: He.

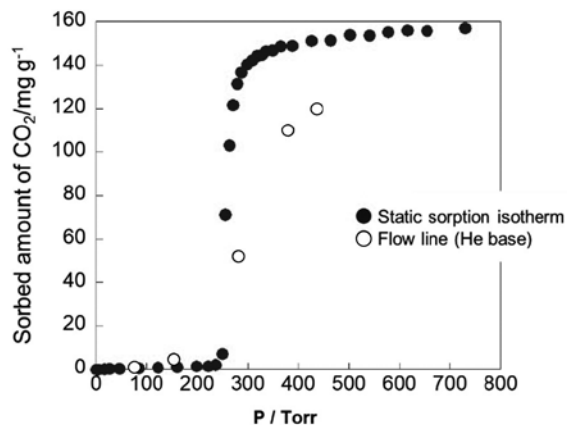


Fig. 12 CO_2 sorbed amounts of ELM-11 at 273 K by a static sorption method and a flow method with He gas.

た。

ここまでの議論は熱力学的な解析であり、吸収 - 脱着ヒステリシスを示す吸収等温線が熱平衡状態における結果かどうかという問題は残るが、ある一定条件下での等温線データに対して得られる解釈としては、意味のある内容を含むものとして考えている。ここまでの報告では、ELM-11はゲートを開いてCu当たり2つの CO_2 を吸収することを記述したが、のちに更なる検討結果から、より高い CO_2 分圧（相対圧として0.3程度）で2段階目のゲートが開き、更に CO_2 を吸収されることがわかった⁹⁾。1段階目反応では層間隔はもとの間隔の28%大きく開き CO_2 を吸収し、2段階目ではその倍の56%の拡張であることがわかっている。2段階目の反応に対しても20 kJ/mol- CO_2 の安定化が得られることがわかっている。これらのエンタルピー変化については、反応の温度変化から導出したものであるが、微小熱量計を用いて直接熱測定を行った結果、ほぼ同等のエンタルピーが得られており、以上の解析

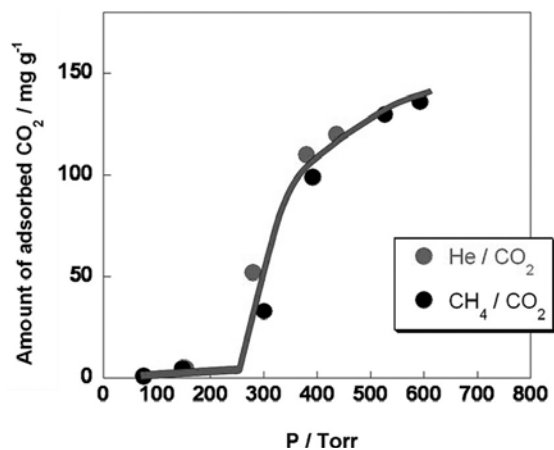


Fig. 13 CO_2 sorbed amounts of ELM-11 by a flow method with He and CH_4 at 273 K

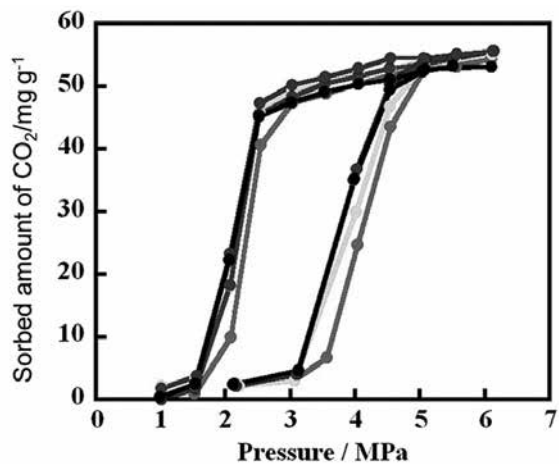


Fig. 14 Repetition of sorption/desorption isotherms of CH_4 at 303 K on ELM-11 at fifty times.

を支持することが示された¹⁰⁾。

これに対して、速度論的な解析は近藤らによって文献11)で報告され、温度の低い方がCO₂吸収が速いという一般的なアレニウス式とは逆の特異な結果が得られている。この温度変化を含め、ELM-11に特有な性質が見出されている。

より実用的な観点からはCO₂ガス流通系において、以上で示した静的な方法に対応するゲート型吸収挙動を示すかどうかという課題があった。そこで著者らは、Fig. 10に示すような流通型ラインによるELM-11のCO₂吸収特性について調べた¹²⁾。ここでは、preELM-11この系において得られるTCD検出器の応答例を、Fig. 11に示す。Fig. 8に示したようにゲート開口圧は273 Kにおいて約280 Torrであり、CO₂分圧がそれより低い75 Torrの場合CO₂は素通りしてしまうのでTCD強度の変化はなかった。385 TorrではELM-11のゲートが開きCO₂が吸収するので、TCD強度は下がった。この面積からCO₂吸収量を見積もり、圧力との関係をプロットし、吸収等温線と比較した(Fig. 12)。静的な吸収等温線と比較すると、飽和吸収量が約120 mg/gと低いが、ゲート型の吸収が進行していることが確かめられた。さらにフローガスをメタンガスに変えて検討したところ、Fig. 13に示す吸収等温線が得られ、Heのデータとほとんど変わらない曲線にのった。このようにメタンはCO₂吸収挙動にほとんど影響を与えないことがわかった。ELM-11の静的なメタン吸収等温線はFig. 13に示すように高圧条件にしないとゲートが開かないので、常圧の条件ではメタンの影響はほとんどない。このようにメタンに対して非常に優れた選択性を有することがわかる。

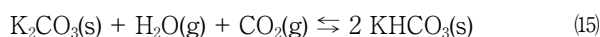
以上、ELM-11のCO₂吸収の平衡論的取り扱いや流通法によるCO₂回収の特性について記述したが、他にも大気暴露による繰り返し挙動の変化¹³⁾や溶媒処理によるゲート圧の変化¹⁴⁾について基本的な性質について報告してきた。ほかにも、メソ細孔性カーボンとのコンポジット化¹⁵⁾、NMRによる構造ダイナミクスの解析¹⁶⁾、酸素-窒素分離機構¹⁷⁾などELM-11については多くの研究データが蓄積されてきている。しかしながら、ELM-11のCO₂や他の分子に対するゲート現象についてはまだわからない点も多く、引き続き検討が必要である。

ELM-11のほかにも、対イオン、遷移金属、有機リガンド分子の組み合わせを変えたMOFのいくつかはゲート現象を示すことを明らかにしまとめて報告し、

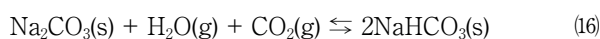
他のELMの興味ある性質も明らかになりつつある¹⁸⁾。これらの弱い相互作用による構造変化はフッ素原子が介在する可能性が高く、これらをまとめた総説に記されているので参照されたい¹⁹⁾。

ELM-11と同様に構造変化を伴ってCO₂分子を固相内に取り込む物質として、K₂CO₃とNa₂CO₃を取り上げ、湿潤下において結晶構造を変化させながらCO₂とH₂Oを格子内に取り込み、炭酸イオンや水分子として固相内拡散をして固定化されていく基礎的過程を明らかにした。以下に概要を述べる。

アルカリ金属炭酸塩として、最もよく研究されているカリウム塩とナトリウム塩の湿潤下におけるCO₂吸蔵反応は、以下のように記述されてきているが、実際にはそれぞれ特別な実験条件でのみこれらの反応が進行する²⁰⁾。



理論CO₂吸蔵容量 ·· 7.24 mmol g⁻¹ (318 mg/g)

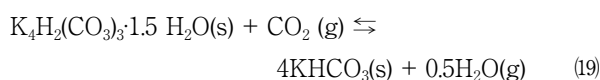
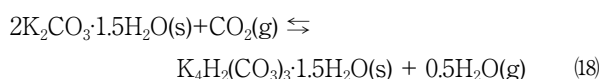


理論CO₂吸蔵容量 ·· 9.43 mmol g⁻¹ (414 mg/g)

このような理想的な反応が進行すれば、CO₂吸蔵量も大きな値として得られ、大変効率の良い回収材料といってよい。しかしながら、実際の実験では必ずしもこのような反応式には従わない。

アルカリ金属炭酸塩の中でK₂CO₃による二酸化炭素回収が最もよく研究されてきている²¹⁾。しかしながら、反応機構について複数の可能性について議論があり、統一的な認識はなく明確ではなかった。そこで著者らは基礎反応について精査した^{21, 22)}。

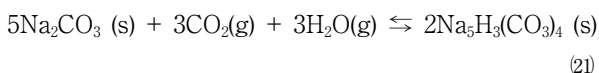
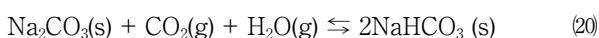
その結果、これらの反応は、以下の3つの平衡反応からなると結論づけた²¹⁾。



すなわち、最初に反応(17)と(18)が進み、温度が上昇する。CO₂濃度が低い場合、反応(19)はほとんど進行せず、CO₂濃度がある程度高くなると反応(19)が進行する。しかし、CO₂濃度がさらに高くなるとこの反応の進行が

起こりにくくなる。したがって、反応(19)が律速反応と考えるとよい。

$\text{K}_2\text{CO}_3(\text{s})$ では反応速度はそれほど遅くなく、吸蔵容量も高いので有望な回収材の一つであるが、空气中で放置すると潮解性のため液体になってしまい、固体状態で保つことが困難であった。また、上記の反応を加熱により逆方向に進行させることで行う再生反応について検討すると、150℃以上の温度が必要であり、エネルギーコストが高いことが問題でもあった。そこで、より安価である Na_2CO_3 についても検討した²³⁾。その結果、以下の2つの反応が進行しているものと考えられた。



Na_2CO_3 は、70℃(343 K)になると反応(20)より(21)が進行すると考えられる。さらに90℃(363 K)では発熱反応のため、反応がほとんど進行しなかった(Fig. 15)。

このようにナトリウム塩では効率的な CO_2 回収材料としては問題が多く、したがって炭酸塩としては炭酸カリウムを用いた研究が進められてきているが、上述のようにカリウム塩でも問題があり、より有効な回収材が望まれていた^{22, 24, 25)}。そこで著者らは Na_2CO_3 をより有効性の高い CO_2 回収材とするために以下の検討を行った。

(a) ナノ構造化による反応活性化

Na_2CO_3 のナノ構造形成を目指し、テレフタル酸を用いて Na_2CO_3 とカーボンとのコンポジット(以下NaC-NCと記述)を調製し、湿潤下における CO_2 との反応についてバルク Na_2CO_3 のものと比較した²⁴⁾。湿潤下での CO_2 との反応は、飽和水蒸気を含む CO_2 を熱分析装置(TG-DTA)に導入し、質量変化をもとに解析した。前処理は窒素気流下、473 Kで20分間加熱しナノコンポジット中の NaHCO_3 を完全に Na_2CO_3 とし、その後 CO_2 ガスを水に接触させたのち試料セルに流速毎分 100 cm^3 で導入して反応させた。

TG-DTA装置による湿潤下でのNaC-NCの CO_2 との反応測定の結果をFig. 16に示す。右目盛りが温度変化を、左目盛りのカーブが質量変化をそれぞれ示す。1回目の CO_2 との反応では飽和量に達するまでに300分程度かかったが、2回目では100分以内に短くなっており、反応速度が速くなった。XRD測定の結果から、

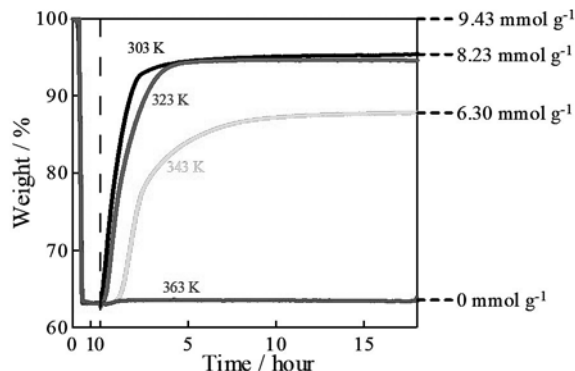


Fig. 15 TG curves accompanied by CO_2 occlusion by Na_2CO_3 at different temperatures under moist conditions.

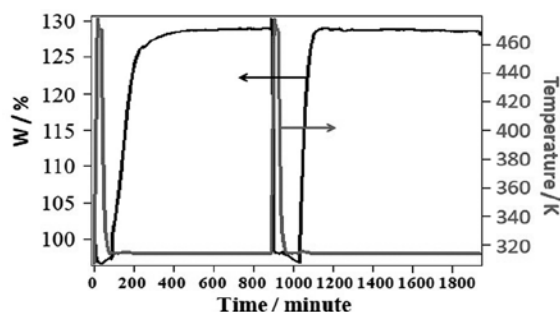


Fig. 16 TG curve accompanied by CO_2 occlusion by NaC-NC at 313 K under a moist condition.

Left: relative mass rate; Right: temperature.

Flow rate : $100 \text{ cm}^3/\text{min}$. Pretreatment: 473 K, 2 h in dry N_2 .

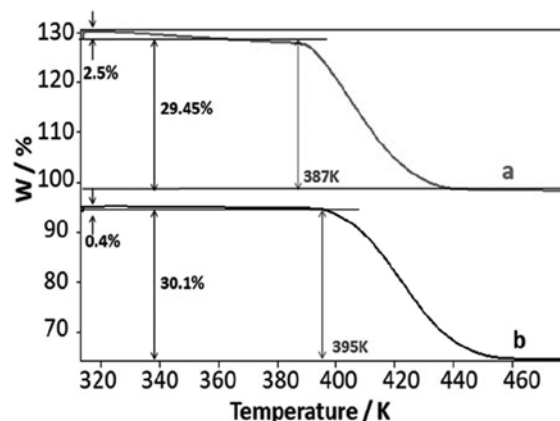


Fig. 17 TG curves for the regeneration after the first CO_2 occlusion of NaC-NC (a) and the thermal decomposition of NaHCO_3 (b)

NaC-NCにおいて炭素以外の成分はほとんど Na_2CO_3 であり、 NaHCO_3 はほとんどなく、湿潤下での CO_2 との反応後はほとんどが NaHCO_3 に変化し、 Na_2CO_3 のピークは見られなかった。一方、バルクの NaHCO_3 粉末を用い、同様の手順で湿潤下において CO_2 と反応させた。1回目の CO_2 との反応は約130分で飽和容量に達したが、2回目はそれより遅く、250分程度かかった。このようにNaC-NCの傾向とは異なり、バルクの場合は2回目の反応の方が遅かった。

Table 1 Kinetic rate constants for the multicycles of CO₂ occlusion.

	k / min^{-1}
bulk Na ₂ CO ₃ First cycle	2.0×10^{-2}
bulk Na ₂ CO ₃ Second cycle	1.5×10^{-2}
NaC-NC First cycle	8.4×10^{-3}
NaC-NC Second cycle	3.2×10^{-2}
NaC-NC Fourth cycle	3.2×10^{-2}
NaC-NC Eighth cycle	2.5×10^{-2}
NaC-NC Ninth cycle	2.8×10^{-2}

分解・再生温度については TGカーブから解析した。Fig. 17は TGカーブの温度依存性を示す。Fig. 17aは NaC-NCを前処理後1回湿潤下でCO₂と反応させた後に2回目の前処理（加熱分解）を行った際のTGの温度変化を表す。Fig. 17bはバルク NaHCO₃粉末で同様の操作を行った変化である。室温での初期値から非常に緩やかに減少し、分解温度に達すると急激に減少した。最初の緩やかな減少は、主に試料表面に弱く物理吸着している水分と考えてよい。急激に減少し始める温度はNaC-NCで387 Kで、バルク NaHCO₃粉末で395 Kであった。このようにNaC-NCは7 K程度分解・

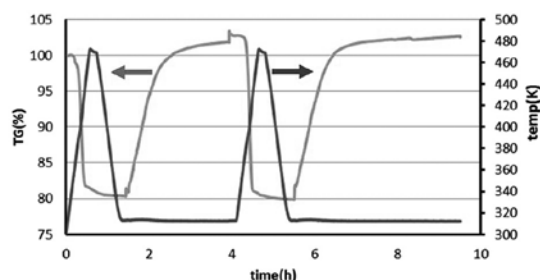


Fig. 18 TG curve accompanied by CO₂ occlusion by the material after pretreating Mg_x/2Na_(1-x)HCO₃ ($x=0.01$) at 313 K under a moist condition. Left: relative mass rate; Right: temperature.

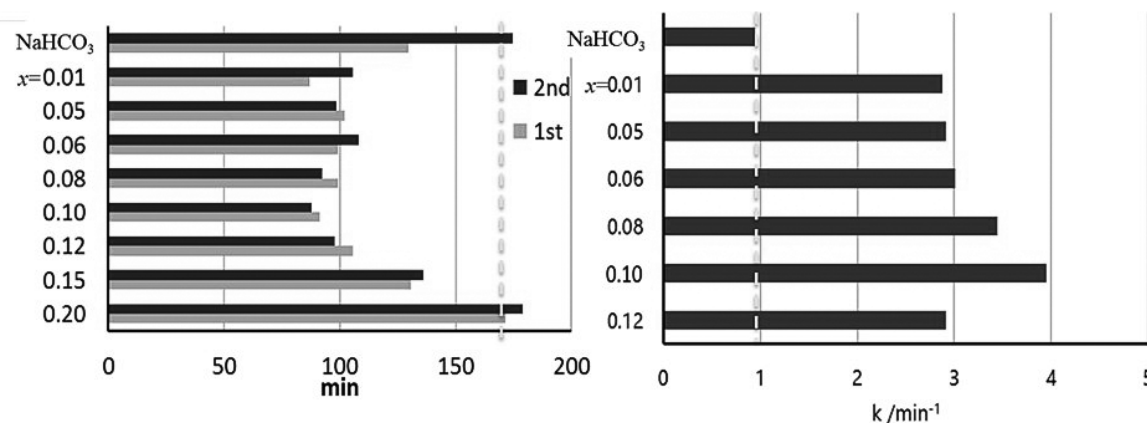


Fig. 19 Reaction time (left) and rate constant (k/min^{-1}) for CO₂ occlusion of the materials after the heat treatment of Mg_{x/2}Na_(1-x)HCO₃ at 473 K under a moist condition. The reaction was repeated twice. The rate constant was evaluated for the 2nd reaction.

再生温度が低くなった。このように比較的低い温度での再生が可能であるといえる。

Fig. 16のプロセスを10回繰り返した場合でも、2回目、6回目および10回目の分解開始温度は、それぞれ385 K、388 Kおよび387 Kであった。バルク NaHCO₃粉末の分解温度は1回目が400Kで、2回目が399 Kであったので10K以上低下した。このようにカーボンとのナノコンポジット化により分解温度の低下が確認できた。

CO₂吸蔵反応の反応速度については、Table 1のようになった。反応の1回目のCO₂回収反応は比較的遅く、飽和容量もかなり低かったが、2回目以降の反応は速く進行し、飽和容量は2回目、3回目と増加し、4回目以降はほとんど一定になった。このような現象は、調製直後のNaC-NCの構造が未発達で、加熱前処理とH₂OとCO₂との反応でNaHCO₃になる際に結晶性が向上し、しっかりした構造となりCO₂との反応性が向上したと考えられる。この構造変化についてはXRDパターンにおいてピークの先鋭化で確認できた。

(b) 異原子導入による構造不安定化

もう一つの方法として、結晶構造の不安定化を誘引し反応性を高めるために、異種原子の導入を試みた。著者らはKHCO₃やNaHCO₃の一部のK⁺やNa⁺イオン半径の大きなCs⁺に置換するとか、2価のMg²⁺を部分的に置換することを検討した。例としてNa⁺の代わりにMg²⁺を置換してMg_{x/2}Na_(1-x)HCO₃ ($x=0.01\sim 0.20$)を調製し、構造欠陥を導入してCO₂吸蔵反応と分解における反応性の向上を検討した例を示す^{24, 25}。

NaHCO₃水溶液にMg(NO₃)₂を所定の比になるように混ぜ、その後373 Kで乾燥し粉末を得た。XRDパター

ンは NaHCO_3 や $\text{Na}_5\text{H}_3(\text{CO}_3)_4$ とは異なるピーク数の多いパターンが得られ、 Mg^{2+} の置換により NaHCO_3 の骨格構造に歪が生じたためと考えられる。異なる量の Mg^{2+} が置換された物質について、Fig. 18 に示すように N_2 気流下 473 K まで上げて 10 分間加熱分解し、313 K まで温度が下がってから、湿潤下 CO_2 を流して CO_2 吸蔵反応を評価した。そして分解と CO_2 吸蔵反応を繰り返した。2 回の吸蔵反応については、反応開始から飽和するまでの時間を反応時間として評価し、また、2 回目の反応に対して、指数関数で近似して 1 次反応速度定数を求めた。それらの結果を Fig. 19 に示す。

Mg^{2+} で Na^+ を少量置換することでバルクの Na_2CO_3 より反応時間が短くなった。最適条件は $x = 0.10$ で 1 回目も 2 回目のほとんど同じで再現性も見られた。また、反応速度定数も NaHCO_3 から得られるバルクの炭酸塩に比較して、 $x = 0.10$ では 4 倍近い大きな速度定数となった。このように反応速度が非常に遅いとされていた Na 塩でも Mg^{2+} の置換により反応時間と反応速度の向上が見られ、実用的使用にも耐えうるだけの性質の向上が期待できる。

このように炭素とのナノコンポジットや Mg をドープした炭酸塩を調製し、反応の活性化を推進した²⁴⁻²⁶⁾。これらは安価であり湿潤下での反応のため、実用化に適した有望な材料であると期待できる。また現在行っている研究結果から、Direct Air Capture 材料としての可能性も見込める。

このように Li^+ や CO_2 といったエネルギー・環境科学分野で注目される物質の高度分離回収技術の基礎を提案したつもりであるが、本論文の主題としてきた固相内拡散を伴う機構を用いた高度分離の観点から、 Li^+ や CO_2 がどのように固相内を移動するかについては、特に ELM-11 や炭酸アルカリ塩固相内での挙動については明らかにされていない不明な点が多い。また、これらの物質や機構を用いた技術は実用的なレベルまでには達していない。もし、少しでもそのような可能性があるのであれば、ご興味ある方々によって役に立つような技術に発展させてもらえると幸いに思う。

今回このような形でこれまでの研究成果をまとめてみて改めて感じたことは、ここに挙げた成果はごく一部のものであり、私の不徳のために論文として発表されていない重要な研究成果も手元にある。有意義な研究成果について未発表であることに関して、関係者の皆様にお詫びする。

最後に、これまで研究について指導していただいた

先生方、共同研究者の方々、協力いただいた学生の皆さんに深く感謝する。

[参考文献]

- 1) K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda, M. Abe, *Langmuir*, **1989**, 5, 150.
- 2) H. Kanoh, Q. Feng, Y. Miyai, K. Ooi, *J. Electrochem. Soc.*, **1993**, 140, 3162.
- 3) Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh, K. Ooi, *Langmuir*, **1992**, 8, 1861.
- 4) C. Ho I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, 127, 343.
- 5) H. Kanoh, Qi Feng, T. Hirotsu, K. Ooi, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 2610.
- 6) D. Li and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 335, 50.
- 7) A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano Lett.*, **2006**, 6, 2581.
- 8) H. Kanoh, A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, M. Inoue, T. Sugiura, K. Morita, H. Tanaka, T. Ohba, K. Kaneko, *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 334, 1.
- 9) M. Ichikawa, A. Kondo, H. Noguchi, N. Kojima, T. Ohba, H. Kajiro, Y. Hattori, H. Kanoh, *Langmuir*, **2016**, 32, 9722.
- 10) H. Sugiura, H. Kajiro, H. Kanoh, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2022**, 651, 129745.
- 11) A. Kondo, N. Kojima, H. Kajiro, H. Noguchi, Y. Hattori, F. Okino, K. Maeda, T. Ohba, K. Kaneko, H. Kanoh, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 4157.
- 12) 宋馳, 伊藤努武, 上代洋, 大場友則, 金子 克美, 加納 博文, 第 63 回コロイドおよび界面化学討論会 (京都大学), 1G13 (2011 年 9 月) .
- 13) Y. Cheng, A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, K. Urita, T. Ohba, K. Kaneko, H. Kanoh, *Langmuir* **2009**, 25, 4510–4513.
- 14) Y. Cheng, H. Kajiro, H. Noguchi, A. Kondo, T. Ohba, Y. Hattori, K. Kaneko, H. Kanoh, *Langmuir*, **2011**, 27 (11), 6905–6909.
- 15) Y. Fujishima, A. Kondo, H. Kajiro, T. Ohba, K. Kaneko, H. Kanoh, 9th International Symposium on Characterisation

of Porous Solids (COPS IX), ドイツドレスデン (2011年6月)。

- 16) K. Ohazama, T. Ueda, K. Ukai, M. Ichikawa, H. Masu, H. Kajiro, H. Kanoh, *Crystals*, **2020**, 10, 328.
- 17) R. Koyama, H. Kanoh, *Okinawa Colloids 2019: An International Conference on Colloid & Surface Science Celebrating the 70th Anniversary of the Divisional Meeting of DCSC, CSJ*, 万国津梁館 (沖縄県名護市 (2019年11月)); 岩崎翼, 小山良一, 上代洋, 加納博文, 第34回日本吸着学会研究発表会 (オンライン会議), P-08 (2021年10月)。
- 18) H. Kajiro, A. Kondo, K. Kaneko, and H. Kanoh, *Int. J. Mol. Sci.*, **2010**, 11, 3803.
- 19) A. Kondo, S. Noro, H. Kajiro, H. Kanoh, *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 471, 214728.
- 20) Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 42.
- 21) H. Luo, H. Chioyama, S. Thürmer, T. Ohba, H. Kanoh, *Energ. Fuel.*, **2015**, 29, 4472.
- 22) H. Chioyama, H. Luo, T. Ohba, H. Kanoh, *Ads. Sci. Technol.*, **2015**, 33, 243.; G. Yang, H. Luo, T. Ohba, H. Kanoh, *Int. J. Chem. Eng.*, **2016**, 4012967.
- 23) H. Luo, H. Kanoh, *J. Energy Chem.*, **2017**, 26, 972.
- 24) H. Kanoh and H. Luo, "Post-combustion Carbon Dioxide Capture Materials," edited by Qiang Wang, Chap. 4 "Alkali-Metal-Carbonate-based CO₂ Adsorbents" p. 206-258, Royal Society of Chemistry (2019).
- 25) 加納博文, 「CO₂削減、省エネに関する新技術、採用事例、規制対応」, 「第2章、第1節 湿潤下において効率的な二酸化炭素吸蔵特性をもつ金属炭酸塩固体の開発」p. 17-28, 技術情報協会 (2017)。
- 26) 加納博文, 「CO₂の分離・回収・貯留技術の開発とプロセス設計」, 「第2章、第2節 比較的低温で再生可能な二酸化炭素吸収材の開発」p. 70-78, 技術情報協会 (2022)。



経歴

氏名 加納 博文

所属 千葉大学大学院理学研究院
学歴

1984年3月 名古屋大学理学部化学
学科卒業

1986年3月 名古屋大学大学院理学研究科化学専攻
博士課程前期課程修了 (理学修士)

1997年3月 博士 (理学) (千葉大学)

職歴

1986年4月 工業技術院四国工業技術試験所 入所
その後、工業技術院四国工業技術研究所に名称変更
1994年5月～1995年3月 千葉大学理学部金子克美教授のもとに国内留学
2001年4月 千葉大学理学部助教授
2007年 改組により 千葉大学大学院理学研究科准教授
2008年6月 千葉大学大学院理学研究科教授
2017年 改組により 千葉大学大学院理学研究院教授
現在に至る

研究略歴

1986年4月～1991年3月 海洋性植物由来の糖結合性
高分子の探索と機能
1991年4月～2001年3月 海水リチウム採取にかかる
研究：マンガン酸電極による電気化学的リチウムイオン
分離回収
2001年4月～ ナノ細孔体の創製と制約された分子集
合体の性質
2003年～ ゲート型等温線を示す固体材料によるCO₂
分離特性
2012年～ CO₂吸蔵固体による湿潤下における選択
的CO₂回収

学会等における活動：

2005年度～2006年度 日本吸着学会事務局担当
2017年度～2018年度 日本化学会コロイドおよび界
面化学部会部会長
2017年度～2018年度 日本吸着学会会長
2019年度～2021年度 ヨウ素学会会長

受賞歴

1999年3月 第6回 源内大賞受賞
2001年10月 平成13年度日本吸着学会奨励賞 (東洋
カルゴン賞)
2022年11月 2022年度日本吸着学会学術賞

連絡先

住所 千葉市稲毛区弥生町1-33

千葉大学大学院理学研究院

電話 043-290-2784

電子メール kanoh@faculty.chiba-u.jp

大学院生研究奨励賞受賞研究報告

ゲート型吸着材料を活用した 新規吸着分離プロセスの構築

Modeling of Adsorption Separation Processes Using Flexible Metal–Organic Frameworks with Gate-Adsorption Characteristics

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻
Department of Chemical Engineering, Kyoto University

坂中 勇太
Yuta Sakanaka

1. はじめに

持続可能な社会を実現するためには、蒸留に代表される熱エネルギーに強く依存した分離操作から多孔体の細孔場を活用した吸着分離や膜分離への転換が急務であり、近年、金属有機構造体 (Metal-Organic Framework: MOF) を始めとする新規多孔性材料の創成が盛んに行われてきた。その中で特筆すべきは、従来の吸着工学から著しく逸脱した挙動を示すゲート型吸着材料の発見である¹⁻³⁾。この材料は図 1に示すような、ある閾値の圧力 P_{gate} において無孔構造から多孔構造への構造転移を伴う吸着挙動 (ゲート吸着) を示す。それにより生じるステップ状の吸着量増減からは (i) 吸着成分の脱着回収が容易であり、かつ、転移の閾圧はガス種に依存することから (ii) ガス選択性も高い。さらには、構造転移熱によって吸脱着熱の一部を相殺する「(iii) 自己熱補償能^{4,5)}」により、温度非制御下で操作される圧力スイング吸着 (Pressure Swing Adsorption: PSA) プロセスにおいても、温度揺動による吸着性能低下を最小限に留める

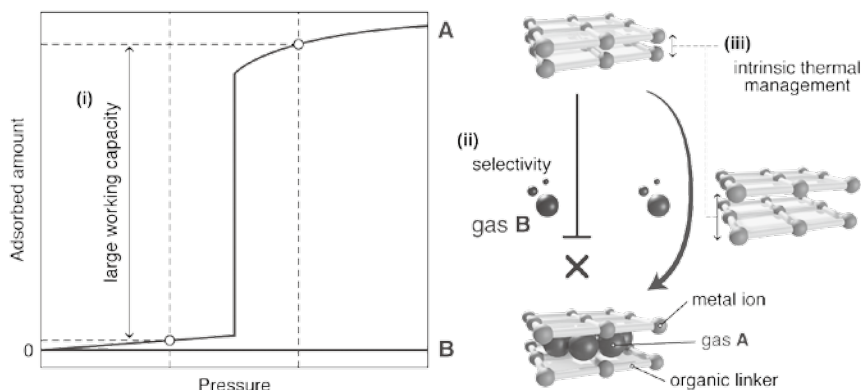


図 1. ゲート吸着材料が示すゲート吸着の諸特性

ことができる。従来材料にはないこれらの特性が相乗的に作用することで、既往の吸着分離を凌駕する革新的なプロセスとなることが期待されている⁶⁾が、従来材料にはない特性がゆえに現行の吸着工学の埒外にあり、詳細検討が極めて困難であるのが現状である。そこで本研究では、種々の実験結果を傍証としながら、ゲート型吸着材料が示すゲート吸着特性の学理構築とそれを正確に組み入れた吸着カラムモデルの開発を行い、ゲート型吸着材料を活用した新規吸着分離プロセスの詳細検討を可能とすることを目的とした。

2. 研究の方針・手法

上述の通り、ゲート型吸着材料を活用した新規吸着分離プロセスを構築するためには、ゲート型吸着材料を充填した吸着カラムを用いた吸脱着挙動の実測と、それを正確に再現する数値シミュレーションによる検討が不可欠である。しかしながら、ゲート吸着という特異的な挙動を精緻にモデル化するのは容易ではない。そこで、本研究ではゲート吸着の要素を分割し、それぞれについて検討することによって、構築したモデルの妥当性を検証し、ゲート吸着がプロセス性能へと与える影響を調査した。特に、自己熱補償能のみを考慮するために、これを擬似的に表現可能な相変化材料 (Phase Change Material: PCM) へと着目し、従来型吸着材料と共にカラムへと同梱する手法を検討した。また、ゲート型吸着材料の典型例として ELM-11 ($[\text{Cu}(\text{BF}_4)_2(\text{bpy})_2]_n$; bpy = 4,4'-bipyridine)⁷⁾ を選定し、ゲート吸着時の吸着速度について、構造転移過程を追跡可能な時分割 *in situ* XRD測定と定速昇圧を組み合わせた新しい解析手法の開発に着手した。以上の結果を踏まえて開発されたモデルが実測を再現する

か確認し、PSAプロセスとしての分離性能を評価した。

吸着カラムモデルは、物質と熱の移流・拡散に加え、吸脱着による生成項を考慮した偏微分方程式群からなる^{8,9)}。これを有限体積法によって離散化した上で求解した。この時、吸着材料に加えてPCM入りマイクロカプセルを含有した樹脂ペレット (PCMペレット)¹⁰⁾を充填したカラムでは、ガス、吸着剤、PCMペレットの樹脂部分を同一温度 T と近似し、PCMペレット内のPCM温度のみ $T^{\text{PCM}} \neq T$ とすることで相変化を表現した。PSA シミュレーションのために、操作条件に適した境界条件を与え、サイクル定常状態に至るまで吸脱着計算を繰り返した。

構造転移速度は構造転移率 α とガス圧力 P によって決まると考えられる^{6,11)} ため、構造転移の速度モデルは

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha, P) \quad (1)$$

のように表せる。ここで、 t は時間、 $f(\alpha, P)$ は構造転移機構が内在すべき関数である。これを測定条件である昇圧速度 ($dP/dt = v_p$) で除することで、既知である v_p および実測値から得られる $d\alpha/dP$ から、 $f(\alpha, P)$ が推定可能となる。

3. 結果と考察

3.1 PSAプロセスにおけるPCMペレットの熱管理効果

活性炭に対する *n*-butane 単成分破過過程に対する検討を通して、PCMの潜熱を考慮可能な吸着カラムモデルの構築とその妥当性検証を試みた。図2 abはそれぞれPCMペレットを混合していない条件 ($\phi=0$) と重量分率0.33で混合した条件 ($\phi=0.33$) におけるカラム入口から 5.5, 7.5, 9.5 cm における吸着材料温度および破過曲線の実測と計算の結果を示したものである。破過帯の進行に伴ってガスが吸着し、その時発生した吸着熱によって吸着材料の温度は約 22 K 上昇していることがわかった。一方で、PCMを $\phi=0.33$ で混合した場合には、約 16 K の温度上昇に留まっており、PCMの潜熱によって吸着熱の一部が相殺されていることが確認された。しかしながら、ラボスケールの吸着カラムではカラム壁からの除熱速度は非常に大きく、結果的に破過した時点でカラム内の温度はどちらの条件でもほとんど環境温度となっていることがわかった。その結果、PCMを混合することでその体積だけ吸着材料の充填量が減少している $\phi=0.33$ の条件の方が破過時間は短くなることがわ

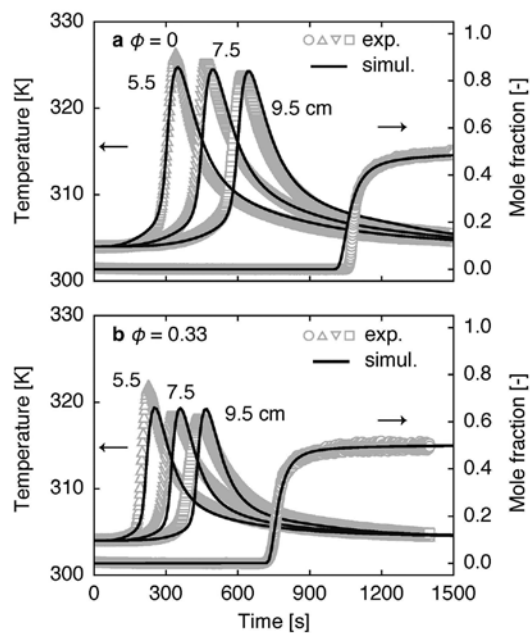


図2. 活性炭を使用した *n*-butane 吸着におけるカラム内温度分布と破過曲線 (a: $\phi=0$, b: $\phi=0.33$)

かった。図2 ab中の実線はPCMの融解を加味した吸着カラムモデルによる計算結果を表したものである。実測の結果を良好に再現できていることから、構築した吸着カラムモデルの妥当性が示された。そこで、この吸着カラムモデルを用いて商用規模での分離操作において避けることのできない、断熱条件での吸着操作をシミュレーションした。外環境への除熱が起らないことで、PCMを導入しない条件では破過時点でもカラム内の温度が非常に高くなり、等温操作から大きく処理量が減少する結果となった。一方で、PCMを $\phi=0.3$ で導入した場合には、その温度上昇が大きく抑制されることで破過時間が長くなる、つまり処理量が増大することが示された。この時同一処理量の条件では、カラム体積を 11%、吸着材料の総量で 38% 削減可能であり、工学的にPCMの同梱が有用であることが明らかとなった。

以上の検討は、単通の破過条件における検討であったが、混合ガスを分離するような条件においては、吸脱着を繰り返し行う必要がある。そこで、zeolite 13X を用いて CH_4 と CO_2 の混合ガス (1:1) を精製する断熱 PSA におけるPCMの潜熱が与える影響を検討した。図3は原料流量および操作条件を一定とした上で、 CH_4 の回収条件が同一となるようにカラム長さを調節した時のカラム内部の温度分布を示したものである。PCMを導入していない条件 ($\phi=0$) では、吸脱着時の熱によってカラム全域で約 30 K の温度変化が確認され、吸脱着処理量が低下していることがわかった。

一方で $\phi=0.3$ でPCMを導入した場合には、PCMの融点 (305 K) 付近で温度変化が減衰されていることが確認され、PCMの融解・凝固によって確かに温度変化が抑制されることがわかった。この結果、PCMを $\phi=0.3$ 導入することで吸着材料の総量が減少しているにも関わらずカラムがほとんど長くなっていない、つまり吸着材料あたりの処理量を大きく改善することに成功した。ここで、吸着材料のガス選択性は温度の上昇に伴って悪化することを考慮すると、吸着操作時の温度上昇が抑制されたことは注目すべきである。結果的に、PCMを導入することで共吸着する CH_4 の量が減少することによって回収された CO_2 の純度は0.88から0.89へと改善した。一方で、単通破過での検討のようにカラム体積を削減するほどの改善には至らなかった。これは図3中の破線で示しているPCM温度と吸着材料温度とに差があることから分かる通り、PCMへの伝熱による不利が生じていることやPCMの体積だけ吸着材料充填量を減らさなければならなかったためと考えられる。ゲート型吸着材料の自己熱補償能の場合にはこのような欠点は生じ得ないため、さらなる効率化が期待される。

3.2 ELM-11の CO_2 ゲート吸着速度のモデル構築

吸着カラムへの適用を想定し、ELM-11の CO_2 ゲート吸着における構造転移過程のみを検討し、その速度の定式化を試みた。SPring-8において、 CO_2 ガスを一定の速度で導入しながら、時分割 *in situ* XRD測定を

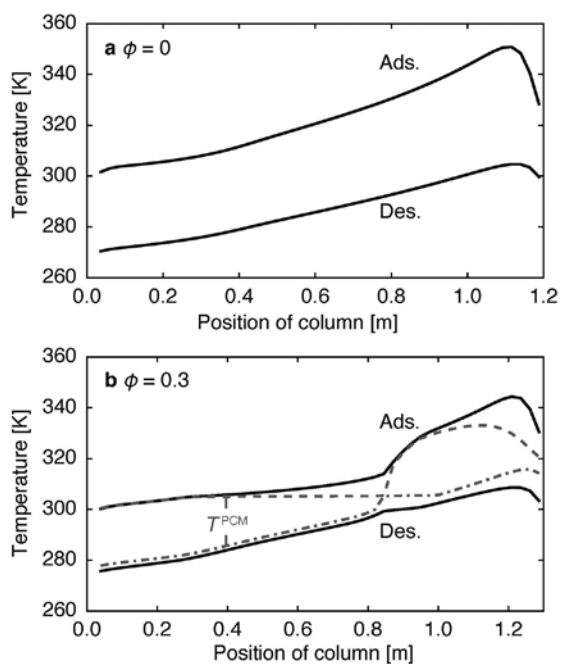


図3. zeolite 13Xを使用した CH_4/CO_2 分離PSAにおける吸脱着終了時のカラム内温度分布 (a: $\phi=0$, b: $\phi=0.3$)

行うことで構造転移過程を追跡したところ、どの時間 (CO_2 分圧) においても、無孔構造 (cl)、ゲートオープン構造 (op)、もしくはそれらが混合したXRDパターンしか観測されなかった。すなわち、転移過程において遷移状態は長周期的に多量に存在していないことが確認され、完全に移り変わる時間が10秒程度と十分に速く構造転移が起こることが明らかとなった。図4は248 Kに制御した状態で、 $v_p = 0.005, 0.08, 0.32, 0.8$ kPa/sの CO_2 昇圧速度で測定した時の、混合ピーク中のop/cl比から構造転移率 α を算出した結果である。ここで、測定間隔を0.5秒としたことを考えると、昇圧速度が大きいほど構造転移が完了するまでの時間が短い、つまり構造転移速度が大きいことが明らかとなった。これは、構造転移速度が圧力に強く依存していることを示唆している。ここで注意すべきは、XRD測定の結果は微粒子の集団的な挙動を平均化したものであり、図4そのものが1粒子の転移過程に対応するとは限らないということである。そこで、ELM-11が CO_2 ゲート吸着時に体積が30%膨張すること¹²⁾に着目し、光学顕微鏡によって試料内の各粒子が転移する際の体積膨張の様子を観察したところ、各粒子はXRD測定と同様の十数秒程度で転移していることが確認された。つまり、図4は1粒子の転移挙動と見なしてよく、これを速度論的に解析することで構造転移のメカニズムに迫れるはずである。式(1)から分かる通り、測定条件である v_p は既知であり、ある圧力 (構造転移率) における $d\alpha/dP$ は図4から得られることから、 $f(\alpha, P)$ の関数形を予想できる。その結果、以下のような式形が導かれた。

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1\alpha + k_2)(1 - \alpha)(P - P_{\text{gate}}(\alpha)) \quad (2)$$

ここで k_1 および k_2 は速度定数を意味する。図4中の実線はこの速度式による計算結果を示したものであり、

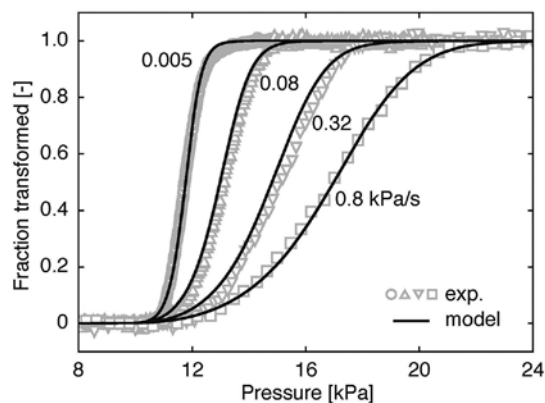


図4. 時分割 *in situ* XRD測定から得られたELM-11の CO_2 ゲート吸着時の構造転移過程 (248 K, 0.005-0.8 kPa/s)

導出されたモデルは確かに実測の構造転移過程を再現していることが確認された。式(2)は従来型吸着材料に一般的に用いられる Fickの拡散則に基づくものとは大きく異なっている。これは、構造転移前には細孔を持っておらず、転移しながら吸着するというゲート型吸着材料の特性を考えれば当然のこととも言える。詳細は省略するが、圧力差から生じる推進力は構造転移前後の自由エネルギー差に由来することがわかっている。一方、それ以外の部分である自己触媒反応様を示す推進力は、結晶内で遷移がどのように進行するかを表していることがわかった。自己触媒反応は、反応物自身（ここでは op構造）が、未反応の原料（cl構造）の反応を促進するようなモデルである。この転移誘起効果の起源を明らかにするために、ELM-11の原子構造モデルを詳細に観察した。ELM-11は、銅イオンと bpyから成る二次元格子層が BF_4 を介して積層した構造であり、ゲート吸着により層間隔が30%増加する(0.446-0.578 nm)。 CO_2 の動的直径が0.33 nmであること、bpyの回転や層間隔の柔軟性について考慮すると、 CO_2 分子は積み重なった層間を拡散できるものと予想される。さらに、bpyと銅イオンによって繋がった二次元格子で構成された、積層方向には異なる拡散経路が存在する。cl構造では、 BF_4 が格子内部に張り出しており、拡散に十分な大きさの孔は存在しない。しかし、op構造では、 BF_4 がわずかに変位することで、一次元の細孔が生じ、 CO_2 が拡散可能となる。つまり、 CO_2 分子は2つの拡散経路から ELM-11結晶内に拡散することができる。経路Aは層に対して水平方向にあり、 CO_2 分子は bpyの回転に伴って層間に広がる。一方で経路Bは、積層方向にあり、 CO_2 分子が格子内の一次元細孔から拡散する。図5は、以上をまとめた構造転移メカニズムの概要を示したものである。経路Bを通る拡散は、 CO_2 分子が一層ごとに浸透しなければならないため、構造転移はあまり速くないはずである。時分割 *in situ* XRD測定と光学顕微鏡観察から、30%の体積拡大がわずか数十秒であったことから、経路Aが支配的であると考えられる。ここで注目すべきは、経路Aを通じて拡散する CO_2 分子は、経路Bを通じて隣接する層の吸着サイトへと移動できる点である。層の上下から移動した CO_2 分子によって、その層は一部が op構造へと近づいており、その層の経路Aを通じた CO_2 の拡散が促進される。以上の原子構造から得た考察は、op構造が cl構造の転移を誘起する自己触媒反応モデルの考え方とも一致している。

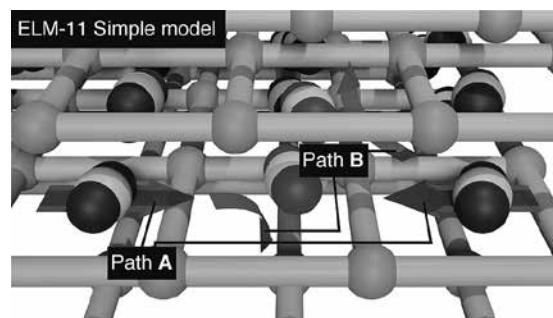


図5. ELM-11の分子構造モデルを踏まえた CO_2 拡散経路と転移メカニズムの概要

3.3 ELM-11 を適用した吸着カラムモデルの構築と分離性能評価

以上の検討を踏まえ、自己熱補償能およびゲート吸着速度をカラムモデルへと組み込み、そのモデルの妥当性を実測から確かめた。凍結乾燥により調製した ELM-11の球状ペレットを用いて CH_4/CO_2 の破過曲線を種々の条件で測定した。図6 abは温度303 K、全圧500 kPa、 $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1:1$ の条件で測定した際の両成分の破過曲線およびカラム内温度分布である。従来型の吸着材料(図2)と同様に、吸着に伴う発熱による温度上昇が確認された一方で、破過曲線には大きな違いが見られた。図2から分かる通り、吸着分離の際には、吸着成分は吸着材料へと吸着することでガス分圧が低下していき、吸着材料が飽和する破過時間までカラムの外へと流通するガスは純非吸着成分となる。しかし ELM-11の場合には、吸着成分である CO_2 がカラムの外に一定の分圧で漏れ出し続けていることがわかる(図6 a)。これは、ゲート吸着の場合には P_{gate} 以下の分圧でガスが吸着できないために、ガス分圧の低下限界があるためである。そのため、303 Kにおけるゲート圧力60 kPaを全圧500 kPaで除した0.12の分率で CO_2 が流出し続けたことがわかった。これはスリッピングオフと呼ばれる現象¹³⁾であり、非吸着成分を精製するような条件においては、ゲート型吸着材料の大きな課題となりうる。

図6中の実線はゲート型吸着材料を適用した吸着カラムモデルによる計算結果である。この結果、温度上昇のピークでは約5 Kのずれが見られたものの、スリッピングオフするモル分率および破過挙動は良好に再現できている。今後さらなる改善が不可欠であることは間違いないが、ELM-11をPSAプロセスへと適用した際の分離性能を概算し、設計論として提案するには十分な精度を有するモデルの構築に成功したといえる。そこで、本モデルを用いて3.1節と同様に CH_4/CO_2 分離PSAプロセスを計算し、分離性能を評価した。

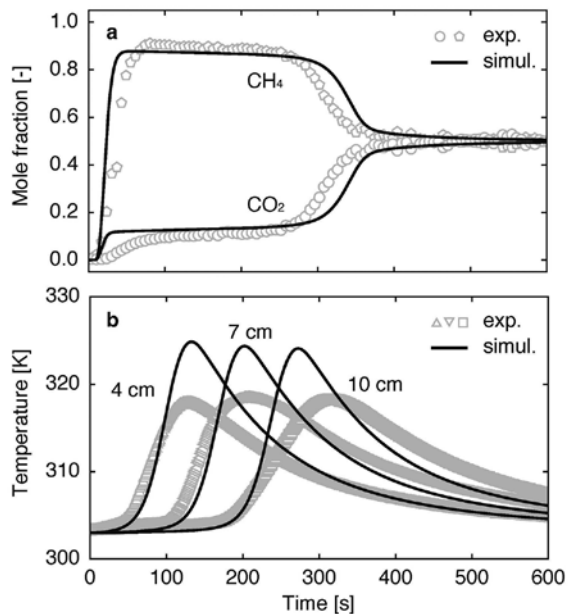


図6. ELM-11ペレットを使用したCH₄/CO₂吸着における
 a: 両成分の破過曲線およびb: カラム内部の温度分布

スリッピングオフによって常にCO₂が流出し続けたことで、CH₄純度 (0.67) およびCO₂回収率 (0.52) が大きく低下した。一方で、CO₂純度 (0.92) は非常に高い値となった。これはELM-11が操作条件のCH₄分圧に対してゲート吸着しないことで、CO₂が吸着していない領域においてもCH₄がほとんど吸着しなかったためである。またCH₄回収率 (0.95) も非常に高い値

となった。これは低圧ではcl構造へと転移することでCO₂が吸着しないために、減圧操作のみで脱着のほとんどが進行し、製品である純CH₄を消費してカラム内を洗浄する操作 (パージ) が不要だったためである。以上のように、高純度のCO₂を容易に回収可能な点がELM-11の大きな利点であると言える。とはいえ、CH₄純度やCO₂回収率の低さを考慮するとスリッピングオフは解決しなければならない。そのため、3.1節で検討したような従来型の吸着材料であるzeolite 13XをELM-11の後段へと続ける二段式の吸着カラムを考案し、吸着カラムを用いてシミュレーションした (図7a)。図7bはELM-11のみの場合と二段式カラムの場合とを比較したものである。狙い通りスリッピングオフによるCO₂流出はなく、CH₄純度やCO₂回収率が大きく改善した。しかしながら、CO₂純度およびCH₄回収率は低下する結果となった。これはzeolite 13Xに対して共吸着するCH₄が回収されてしまったことやzeolite 13XにはELM-11では不要であったパージを省略できなかったためである。本報告では、最も単純に二つの吸着材料を連続的に操作するPSAを提案したが、ELM-11からは高純度のCO₂が得られることやパージが不要であることを加味すると、スリッピングオフしたガスについては異なるPSA塔で分離するなど、独立に操作した方がよいと考えられる。今回は、

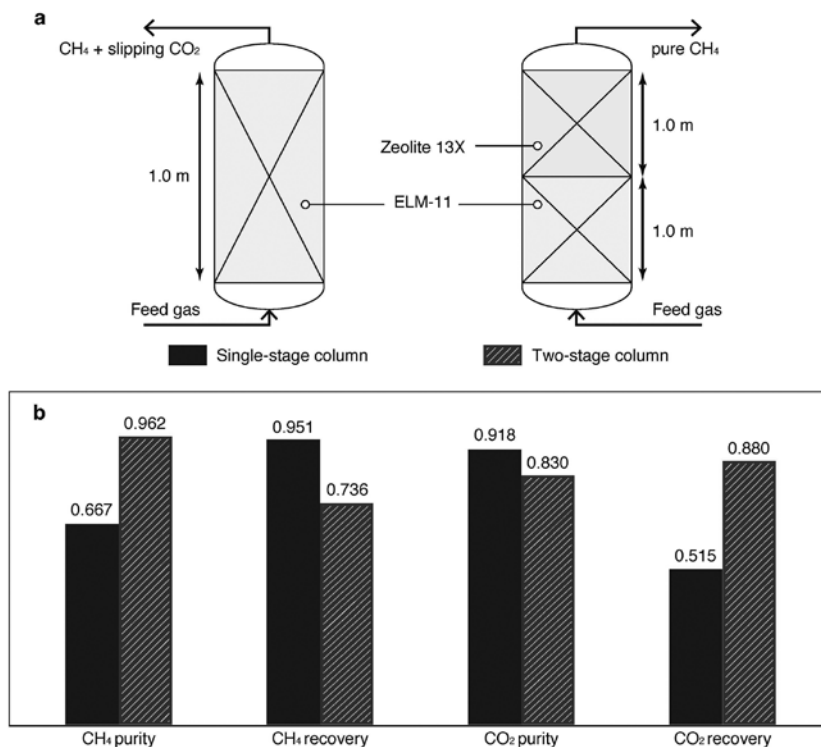


図7. a: スリッピングオフ解消のための従来型吸着材料を後続させる二段式カラムの概要
 b: ELM-11のみを使用したPSAおよび二段式カラムでのPSAシミュレーションから得られた分離性能評価

温度や圧力なども試算的な検討であり、さらなる効率化に向けた検討を進めていく予定である。

4. おわりに

本研究では、ゲート型吸着材料が示すゲート吸着の諸特性を個別に検討しながら吸着カラムモデルの開発を試みた。PCMの導入は潜熱が有効に働くことでPSAプロセスの性能を改善した。吸着材料や分離対象ガスに合わせた導入量や融点の最適化が不可欠であった一方で、ゲート型吸着材料が示す自己熱補償能の場合にはそのような欠点はなく、更なる効率化が期待された。また、ゲート吸着速度についても検討した結果、PSAに十分適用可能なほどの速さで吸脱着することがわかった。昇圧しながら構造転移率の変化を追跡する新たな手法を提案し、モデル化に成功した。この手法自体は開発の進められている様々なゲート型吸着材料に適用可能であり、それらの構造転移メカニズム解明への展開が期待される。以上の結果を踏まえて、ゲート型吸着材料を適用した吸着カラムモデルを構築した。その結果、実測の破過曲線をおおよそ再現することに成功した。カラムモデルを用いてPSAプロセスを検討したところ、ELM-11によって高純度のCO₂を容易に得られることが明らかとなった。一方で、スリッピングオフ現象によって本報告内で示したCH₄のような非吸着成分の精製が困難であることは課題である。その解決策の一つとして、従来型の吸着材料を後続させる二段式の吸着カラムを検討したところ、確かにスリッピングオフが解決されることを示した。

このように、ゲート型吸着材料を使用したPSAプロセスを現実のものへと展開していく準備は整いつつある。今後、様々なゲート型吸着材料との比較・検証を経た上で、分離操作に適したゲート吸着特性について検討を進める。また、ELM-11を適用したPSA操作についてはラボスケールでの実証実験が可能な段階にある。吸着カラムモデルによる計算結果を踏まえた、PSAの実証実験を試み、ゲート型吸着材料を適用したPSAプロセスの性能を明らかとしていく。

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、本研究を行うにあたり、御指導賜りました、京都大学大学院工学研究科 故宮原稔教授を始めに渡邊哲准教授、平出翔太郎助教に厚く御礼申し上げます。活性炭およびPCM ベレットを

提供していただいた大阪ガスケミカル株式会社へと厚く御礼申し上げます。なお、本研究の一部は、日本学術振興会特別研究員奨励費 (No.21J14297) による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. Horike, S. Shimomura, and S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **1**, 695 (2009).
- 2) A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkowska, S. Kaskel and R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 6062 (2014).
- 3) S. Krause, N. Hosono and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **59**, 15325 (2020).
- 4) J. A. Mason *et al.*, *Nature* **527**, 357 (2015).
- 5) S. Hiraide, H. Tanaka, N. Ishikawa and M. T. Miyahara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 41066 (2017).
- 6) S. Hiraide, Y. Sakanaka, H. Kajiro, S. Kawaguchi, M. T. Miyahara and H. Tanaka, *Nat. Commun.* **11**, 3867 (2020).
- 7) A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W. C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh and K. Kaneko, *Nano Lett.* **6**, 2581 (2006).
- 8) Y. Sakanaka, S. Hiraide, H. Tanaka, T. Hiratsuka, N. Kojima, Y. Yamane and M. T. Miyahara, *Ind. Eng. Chem. Res.* **59**, 14485 (2020).
- 9) Y. Sakanaka, S. Hiraide, Y. Yamane, M. T. Miyahara and S. Watanabe, *Chem. Eng. J.* **457**, 141262 (2023).
- 10) K. Seki, *Patent*, WO/2003/106833 (2003).
- 11) D. Tanaka, K. Nakagawa, M. Higuchi, S. Horike, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, M. Tanaka and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **47**, 3914 (2016).
- 12) S. Hiraide, H. Tanaka and M. T. Miyahara, *Dalton Trans.* **45**, 4193 (2016).
- 13) F. J. Sotomayor and C. M. Lastoskie, *Langmuir* **33**, 11670 (2017).



2021年4月 -2023年3月 日本学術振興会特別研究員 (DC2)
2023年3月 京都大学大学院工学研究科化学工学専攻博士後期課程修了、博士 (工学)

会 告

第 36回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

日本吸着学会研究発表会は、吸着の基礎科学から応用技術にわたる最新の研究成果が討論される年に一度の大会です。本年度はコロナ禍前の形式（完全対面）での開催を予定しております。多数の皆様のご参加をお願い申し上げます。

主 催：日本吸着学会

会 期：2023年 12月 7日(木)、8日(金)

会 場：石川県立音楽堂（石川県金沢市昭和町 20-1）

交通アクセス（https://ongakudo.jp/c_access/417）

詳細につきましては、ホームページをご参照ください。

宿 泊：各自で手配をお願いします。

※同時期に金沢市内において 2000人規模の学会が開催されます。混雑が予想されますので早めの手配をお勧めします。

講演会場：石川県立音楽堂交流ホール

発表要領：口頭発表：講演 12分、質疑 7分、交代 1分。プロジェクターでの発表をお願いします。

ポスター発表：発表時間 1時間 30分（予定）。

懇 親 会：検討中

発表申込、参加登録方法についてはあらためてご案内します。

発表申込締切：2023年 9月 29日(金)予定

要旨原稿締切：2023年 10月 27日(金)予定

実行委員会（問合せ・連絡先）：

〒 920-1192 石川県金沢市角間町

金沢大学 新学術創成研究機構

児玉 昭雄

E-mail : annualmeeting@j-ad.org / TEL 076-264-6472

2023年度 吸着基礎セミナー「吸着等温線の解析の実際」 オンライン開催のお知らせ

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

主催：日本吸着学会

日時：2023年6月7日(水) 12:50～17:30(終了予定)

会場：ZOOMによるオンライン開催(講義1時間、質疑応答10分)

12:30～	ZOOM会場入室開始	
12:50～	開会あいさつ	
13:00～14:10	①「吸着および吸着材料の基礎」	飯山 拓 先生(信州大)
14:10～	休憩	
14:30～15:40	②「吸着等温線の測定と解析の実際」	遠藤 明 先生(産総研)
15:40～	休憩	
16:00～17:10	③「吸着の基礎理論と等温線の解析法」	田中 秀樹 先生(信州大)
17:10～	閉会あいさつ	

■参加費：学生	2,000円
一般(学会・法人会員)	5,000円
一般(非会員)	15,000円

*参加者全員にテキスト送付します

■参加申込方法：

下記URLの参加登録フォームから必要事項をご記入の上、お申し込みください。

<https://forms.gle/6hM99CPwcbGBKjk37>



■申込締切：2023年5月19日(金)

定員：80名

問合せ先：吸着基礎セミナー世話人

稲垣 怜史(横浜国立大学)、堀河 俊英(徳島大学)、大場 友則(千葉大学)

吉田 将之(マイクロトラックベル)

e-mail: kisokoshu@j-ad.org (吸着基礎セミナー専用メールアドレス)

関連学会のお知らせ

炭素材料学会 先端科学技術講習会 2023 「炭素材料とSDGs ～環境・エネルギー分野における応用展開～」

近年、温暖化や異常気象の多発といった地球環境の急速な悪化が世界規模で問題となっています。一方で、豊かで暮らしやすい社会の実現には、継続的な経済発展は欠かせません。そこで、地球環境に配慮しながら持続可能な社会活動・経済発展を目指し、2015年9月の国連総会において「持続可能な開発目標（SDGs）」が採択されました。炭素材料は、二次電池・燃料電池をはじめとするエネルギー分野だけでなく、有害な化学物質の吸着除去・水質改善といった環境浄化分野においても幅広く利用されている重要な材料です。また、航空機・自動車などでは、従来の金属構造材料を炭素繊維強化プラスチックに置き換えることによる軽量化が進み、大幅な省エネが実現されています。このように炭素材料は、環境・エネルギー分野において、既にキーマテリアルの一つであり、今後さらにその重要性が増すことが予想されます。

本講習会では、環境・エネルギー分野において炭素材料の開発を行っている産業界・学術界の技術者・研究者をお招きし、基礎から研究・技術開発の最前線まで講演を行っていただきます。現在、当該分野および関連分野に関わりのある方々、また、これから取り組もうとされている方々のご参加をお待ちしております。

日時：2023年6月9日(金) 10:00～16:35

場所：名古屋大学 東山キャンパス ESホール (〒464-8601 名古屋市千種区不老町)

主催：炭素材料学会

協賛(予定)：日本化学会、電気化学会、電気化学会電池技術委員会、応用物理学会、日本セラミックス協会、日本吸着学会、電気化学会キャパシタ技術委員会、高分子学会、繊維学会、日本複合材料学会、自動車技術会、水環境学会

定員：150名

参加費(消費税及びテキスト代を含む)：

正会員・賛助会員・協賛正会員 25,000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

プログラム(暫定版)

(敬称略)

1. 10:00～10:50

高容量リチウムイオン電池用負極材料開発及び次世代電池開発状況(中国動向含む)

(株式会社NK エナジーフロンティア) 小林 直哉

2. 10:50～11:40

二次電池用次世代電解液の開発と炭素系電極・導電材の反応制御

(大阪大学) 山田 裕貴

《昼食休憩》

3. 13:00～13:50

リチウムイオン二次電池における炭素系負極活物質の特徴と求められる機能

(プライム プラネット エナジー & ソリューションズ株式会社) 武下 宗平

4. 13:50～14:40

ナノカーボンを用いた高性能逆浸透 RO 膜による水質改善

(信州大学) 竹内 健司

《休 憩》

5. 14:55～15:45

自動車用 CFRP の課題と期待値

(トヨタ自動車株式会社) 重光 望

6. 15:45～16:35

“脱炭素”に“炭素”繊維で貢献 ～サステナブル炭素繊維と資源循環技術開発の最前線～

(岐阜大学) 入澤 寿平

申込方法：

WEB 上の手続きによる事前申し込みをお願いいたします。

郵便振替での支払を希望される方は、学会 HP から 5 月 18 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、6 月 1 日(木)まで受け付け可能です。

※郵便振替での支払を希望される方へは、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 5 月 31 日(水)までにご納入下さい (払込期日厳守)。

当日の申込みも会場にて受け付けております (WEB での受付、クレジット決済による支払いのみ)。

参加費の領収書は、当日、会場にてお渡しいたします。

■参加申込に関するお問い合わせはこちら

炭素材料学会 講習会ヘルプデスク

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

FAX : 03-5227-8632

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 4 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	株式会社レゾナックユニバーサル

編集委員

委員長 向井 紳 (北海道大学)
委員 岩村振一郎 (東北大学) 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)
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. 37 No. 1 (2023) 通巻 No. 144 2023年4月30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 (東北大学)
Tel : 022-217-6378 Fax : 022-217-6379 E-mail : shinichiro.iwamura.b7@tohoku.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

Shinichiro IWAMURA, AIMR, Tohoku University
Katahira 2-1-1, Aoba-ku, Sendai, Miyagi, 980-8577, JAPAN
Tel : +81-11-217-6378 E-mail : shinichiro.iwamura.b7@tohoku.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