

特別寄稿 1

二酸化炭素の高効率回収の為の相転移型ハイドロゲルフィルムの開発

九州大学
大学院工学研究院
化学工学部門
准教授
ほしの ゆう
星野 友



京都大学
工学研究科
化学工学専攻 助教
いのうえ げん
井上 元



九州大学
大学院工学研究院
化学工学部門
教授
みうら よしこ
三浦 佳子



1. はじめに

持続可能な社会の実現のために温室効果ガスの排出量を大幅に削減することが求められている。しかし、温室効果ガスの排出量は減少に転じておらず、依然年々増加している。温室効果ガスのうち温暖化寄与割合の約 60% は二酸化炭素であり、この二酸化炭素の排出量削減は日本のみならず、国際的な急務となっている。同様に、化石資源の安定確保と高効率利用も極めて重要な課題である。資源の少ない日本の産業競争力向上の為には、二酸化炭素濃度が高い天然ガスや、石炭ガス化複合発電 (IGCC: Integrated coal Gasification Combined Cycle) の燃料ガスから二酸化炭素を低コスト且つ高効率に分離する材料および分離プロセスの開発が必要不可欠である。

2. 火力発電と二酸化炭素の封じ込め

我が国の部門別の二酸化炭素の排出量割合のうち、エネルギー転換部門が 34% と最も大きな割合を占めている。エネルギー転換部門すなわち発電部門の中では、2010 年までは石炭・石油・天然ガスを用いた火力発電が 60% 程度、原子力発電が 30% 近くを占めていた。東日本大震災後の現在は、停止した原子力発電分を補うために 90% 近くの発電を火力発電に頼っている。火力発電は二酸化炭素排出量が非常に高く、1 kWh (送電端) 当たりの二酸化炭素排出量は石炭火力で約 1000 g、石油火力で約 750 g、LNG 火力で約 600g 程度である。対して太陽光、風力、地熱などの再生エネルギーは約 15 ~ 50 g である。しかし、発電出力の可変制御が可能、燃料の取り扱いが容易、設備が単純であるという理由より、火力発電は依然として需要が高く、原子力エネルギー政策の見直し、各種再生エネルギーシステムの抱える多くの課題 (耐久性・出力安定性・設置箇所・コストなど) 等により、短期的・長期的にも、当面は実現性のある化石燃料資源を利用した火力発電への依存が継続すると考えられている。

火力発電所からの排ガス中の二酸化炭素は 10% 程度であるが、ガス量は 100 万 Nm³/h 以上と極めて大量であり、この二酸化炭素をそのまま大気中に放散させることは重大な環境問題である地球温暖化へと繋がる。そこで近

年、発生した排ガスから二酸化炭素を分離・濃縮して回収し、地中や海中に封じ込める方法である CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) の研究が進められている。しかし、現状の技術では CCS にかかるエネルギーコストが非常に高く、エネルギーコストの大幅な削減が求められている。この CCS のコストには輸送や圧入等が含まれるが、全体の約 60% を二酸化炭素分離回収が占めている。つまり温室効果ガス排出量の削減のためには、二酸化炭素分離回収コストの低減が必要不可欠である。

3. 燃焼後排ガスからの二酸化炭素の分離回収方法

燃焼後排ガスからの二酸化炭素分離法として代表的なものとしては吸収法、吸着法、膜分離法が挙げられる。中でも化学吸収法は大規模な商業実績もあり、常圧環境において水分を多量に含んだ大量の二酸化炭素を処理できる利点を有している (図 1)。

化学吸収法は吸収塔において低温の吸収液と排ガスを接触させ吸収液中に二酸化炭素を選択的に吸収させた後、吸収液を放散塔に輸送し加熱することにより放散させる。通常、吸収液としては、モノエタノールアミンの水溶液が用いられる。モノエタノールアミン水溶液は、安価であるだけでなく、二酸化炭素と非常に高速で反応するという利点を有し古くから二酸化炭素吸収プロセスとして広く利用されている。しかし、二酸化炭素を放散させる為に 130℃ 以上まで加熱する必要があり、可逆吸収に要する必要エネルギーが非常に大きい。発電所からの二酸化炭素吸収プロセスにおいては加熱に要するエネルギーコストは無視できず、如何に低再生エネルギーで二酸化炭素を放散させるかが鍵となっている。

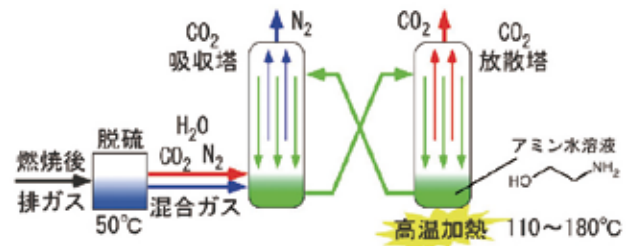
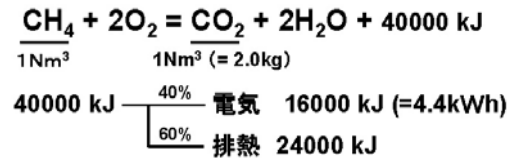


図 1 アミン水溶液による CO₂ 化学吸収プロセスの模式図

4. 二酸化炭素吸収プロセスのエネルギー収支

二酸化炭素回収プロセスの所要エネルギー量について考える。天然ガスを例に 1 Nm^3 の CH_4 を燃焼させた時の発生エネルギーを考えると以下ようになる。



1 Nm^3 の CH_4 が燃焼すると 2 Nm^3 の O_2 を消費し、 1 Nm^3 ($\approx 2 \text{ kg}$) の二酸化炭素が発生する。この時の CH_4 の燃焼熱は 40000 kJ であるが、発電効率を 40% (カルノーサイクル) とすると、この内 16000 kJ つまり 4.4 kWh が電気となり、残りの 24000 kJ は排熱として廃棄されている。現在の化学吸収法による二酸化炭素分離・濃縮のための所要エネルギーは約 3000 kJ/kg 二酸化炭素と見積もられており、つまり CH_4 燃焼エネルギーの 15%、電気エネルギーの 38% を要する。この 3000 kJ/kg 二酸化炭素の所要エネルギーの内、2500 kJ/kg 二酸化炭素が放散工程における吸収液の顕熱、残り 500 kJ/kg 二酸化炭素が潜熱である。密度、比熱、吸収液容量 (体積) が従来の吸収液と同等と考えると、この顕熱分のエネルギー量は吸収放散過程における温度差 ΔT に比例する。よってこの ΔT の低減、つまり僅かな温度差で二酸化炭素の吸収平衡を大幅に変えられる吸収剤が実現できれば、放散過程の低コスト化、そして CCS 技術の低コスト化に繋がる。また常温近傍での温度スイングが可能であれば、周囲環境への熱損失の低減や使用機器の耐久性向上につながり、加えて各種システムで発生する排熱を利用できる可能性もある。火力発電に限らず、小規模機器 (例えば固体酸化物形燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell) 等) の中規模分散型燃料電池や水素製造プロセスなどとの併用も考えられ、二酸化炭素回収技術が広範囲に普及し、排出量の大幅な削減に繋がる。

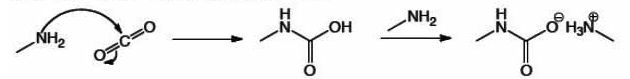
5. 各種アミン吸収液の開発

高速・大容量で二酸化炭素を吸収し、低エネルギーで放散させるために様々な分子構造のアミンが合成され、その機能が網羅的に調べられている^{1), 2)}。一般的に 1 級、2 級アミンは求核性が強いので溶液中の二酸化炭素と直接反応し、カルバメートを生成した後に、二分子目のアミンとイオン対を形成する (スキーム 1 上)。この反応は速く、吸収速度はアミン濃度に応じて速くなるので、二酸化炭素の吸収剤としては有効であり、現在最も多く実用化されているモノエタノールアミン (MEA) はこのタイプである。しかし、生成する複合体が非常に安定なために一度吸収した二酸化炭素を放散するために吸収液を高温 ($130\text{--}180^\circ\text{C}$ 程

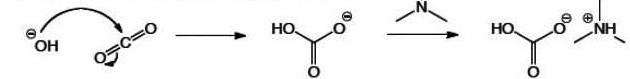
度) まで加熱する必要がありエネルギー効率が悪い。また、二分子のアミンで一分子の二酸化炭素を吸収するため吸収容量も限界がある。近年では、MEA の濃度を高濃度 (30%) にしてエネルギー効率を向上し且つ吸収速度が速い溶液を達成しようと試みられている。

一方、3 級アミンは、求核性が低いためアミン自身が二酸化炭素と反応することは難しく、水溶液中のヒドロキシアニオンの求核攻撃により重炭酸アニオンを生成し、次いで重炭酸アニオン一分子がアミン一分子と塩を形成する。この複合体は比較的不安定であるため放散に必要なエネルギーは低く、放散効率も良い (スキーム 1 下)。しかし、二酸化炭素の濃度が一定であると考え、反応速度はヒドロキシアニオンの濃度に依存し、水溶液中のヒドロキシアニオンの濃度向上には限界があるため吸収速度が比較的遅い。よって 3 級アミンは高濃度の二酸化炭素の分離に向いている。

1級、2級アミンの二酸化炭素吸収メカニズム



3級、4級アミンの二酸化炭素吸収メカニズム



Chem. Eng. Technol. 2007, 30, 1467-1474

スキーム 1 アミンによる CO_2 吸収メカニズム

最近では α 炭素に多数の置換基が結合した 1 級アミンや 2 級アミンが、立体障害により二酸化炭素との複合体を不安定化し、放散に必要なエネルギーを低減できるものとして注目されている。既に (公財) 地球環境産業技術研究機構やいくつかの企業が開発した吸収液は α 置換アミンを様々なアミンとブレンドすることで速い吸収速度と高い放散効率を両立し 3000 KJ/Kg 以下のエネルギーで二酸化炭素を吸収できることを実証している。しかし、置換基を増やして放散効率を上げることは同時に吸収速度を低減することになる。すなわち吸収速度や吸収容量と放散速度や放散率はトレードオフの関係にあるため低分子アミンやその組合せのみで、今後劇的に吸収溶液の性能向上を達成することは難しい (図 2)。

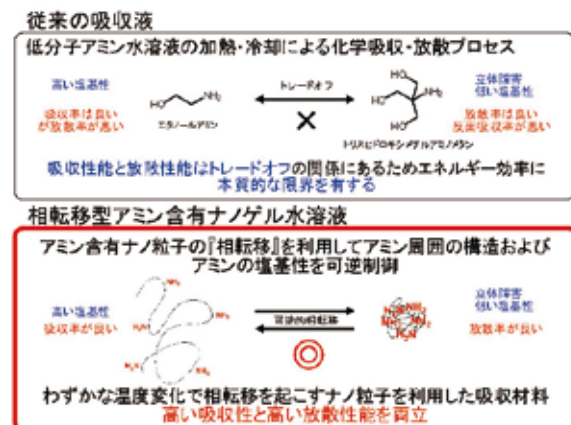


図 2 低分子アミンおよびアミン含有ナノゲル粒子の構造と塩基性

6. 温度応答性ナノゲル粒子

筆者らはアミン基をポリ N-イソプロピルアクリルアミド (pNIPAm) から成る感温性の水ゲル粒子に導入することでより小さな温度差で二酸化炭素を可逆吸収可能な吸収剤を開発した。pNIPAm は疎水性のイソプロピル基と水素結合性のアミドが分子内にバランス良く均一に分布しているため、低温では水に溶けやすく膨潤したゲルを形成するが、温度を僅かに上昇させると分子内の疎水性相互作用により収縮し、凝集・沈殿することが古くから知られている。最近筆者らは、合成方法を工夫することで数十ナノメートルから数マイクロメートルの間の粒径を有する均一なナノゲル粒子を自由に調製できるようになった。このナノゲル粒子は粒子径が非常に小さいため、タンパクのコロイド溶液 (例えば牛乳) のように沈殿を生じず溶液として用いることができる。また、溶液温度を相転移温度以上に加熱しても沈殿を生じることなく粒径が小さく収縮したナノゲルが溶解した均一な溶液として使用可能である。

pNIPAm に様々な電荷や疎水性を有する官能基を導入すると様々な色素、薬剤、ペプチド、タンパク質を水中で強く吸着できる^{3), 4)}。さらに相転移温度前後の温度で加温・冷却することでゲルを収縮・膨潤させれば、吸着した標的分子との結合・放出を可逆的にコントロールできる^{5), 6)}。これは、ゲルの体積相転移に応じてゲル内の高分子密度が大きく変化し同時に標的分子との結合に必要なゲル内の電荷や疎水性の密度が大きく変化するためである³⁾。

7. アミン含有温度応答性ナノゲル粒子

筆者らは pNIPAm のナノゲル粒子内にアミンを導入すると相転移温度以下ではゲルは膨潤して、アミン周囲には立体障害は存在せず水が大量に存在するのでアミンは二酸化炭素を吸収しやすい (塩基性が強い) 状態になることを見いだした。一方、相転移温度以上に加熱するとゲルは収縮しアミン周囲は極性の低い高分子鎖で覆われるため、立体障害が大きくアミンは二酸化炭素を放散しやすい (塩基性の弱い) 状態になる^{7), 8), 9)}。このナノゲル体積相転移を利用すれば僅かな温度変化でアミンの構造・性質を変化させ二酸化炭素を可逆的に吸収・放散できる (図 2)。

例えばアミンモノマーとしてジメチルアミノプロピルアクリルアミドを用い合成時の界面活性剤濃度やモノマー濃度を最適化すると粒径が 200 nm 程度の均一な粒径を有するナノゲル粒子水溶液を合成できる (図 3a)。本ナノ粒子水溶液を 40℃ 以上に加熱すると粒径が 70 nm になるまで急激に収縮することからアミンを含有した pNIPAm 粒子も温度応答的な相転移能を維持していることがわかる (図 3b)。このナノゲル溶液は牛乳の様に白濁しており相転移温度以上に加熱しても濁りが若干濃くなるだけで沈殿を生じず非常に安定な溶液の特性を維持している (図 3c)。

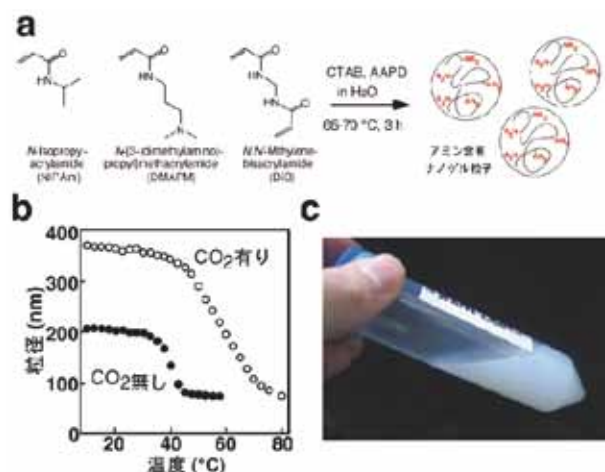


図 3 a. アミン含有ナノゲル水溶液 b. アミン含有ナノゲル粒子の温度依存的粒径変化 c. ナノゲル粒子水溶液の外観

ナノゲルに導入されたアミンの塩基性はナノ粒子水溶液の酸・塩基滴定により評価できる。図 4a に示すようにアミン含有ナノゲル粒子の滴定曲線は温度によって大きく異なる。半中和点の pH から見かけの pK_a を求めると pK_a は 30℃ においては約 8 であるが、温度を上げると約 5.5 まで低下することがわかる。すなわち予想されたようにナノ粒子を相転移温度以上に加熱するとナノゲル内のアミンの塩基性が急激に低下する。これは二酸化炭素吸収に関与する水酸化物イオンの濃度が数百倍変化したことに対応し、相転移前後で大きな二酸化炭素吸収性能の変化を与える事を示している。

8. 温度応答性ナノゲルによる二酸化炭素吸収

アミン含有ナノゲル溶液に二酸化炭素を吸収させた実験の結果を図 4b に示す。アミン含有ナノゲル溶液に 10% の二酸化炭素を通気し飽和吸収させた後に 30℃ から 75℃ まで加温すると二酸化炭素が放散される。溶液中のアミン量から考えるとアミン一分子あたりほぼ 1 等量の二酸化炭素が放散される。また溶液温度を 30℃ に戻すと同量の二酸化炭素を再吸収可能である。同様の構造を有する低分子アミンや相転移能を有しないジメチルアミノプロピルアクリルアミドの単独重合高分子 (アミン含有高分子) の水溶液は同様の実験条件により殆ど二酸化炭素を放散・吸収しないことから、アミン含有ナノゲルの相転移が引き金となってナノゲル内のアミンの塩基性が変化し二酸化炭素の効率的な放散・吸収が達成されたことがわかる。

アミン含有ナノゲル水溶液の二酸化炭素吸収・放散過程の pH を観察すると図 4c に示すように昇温過程において相転移温度付近で pH が急激に低下する。この pH 低下は膨潤していたナノゲルが収縮しアミンの塩基性が低下したことを示している。塩基性の低下は溶解した重炭酸イオンによる不安定な炭酸イオンの生成と同時に二酸化炭素の放散を加速させる。逆に、降温過程においては相転移温

度付近で pH が急激に上昇する。この pH 上昇は収縮していたナノゲルが膨潤しアミンの塩基性が向上したことを示している。この pH 上昇により水酸化物イオンの濃度が上昇し吸収液は再度効率よく二酸化炭素を吸収することができる (図 4d)。

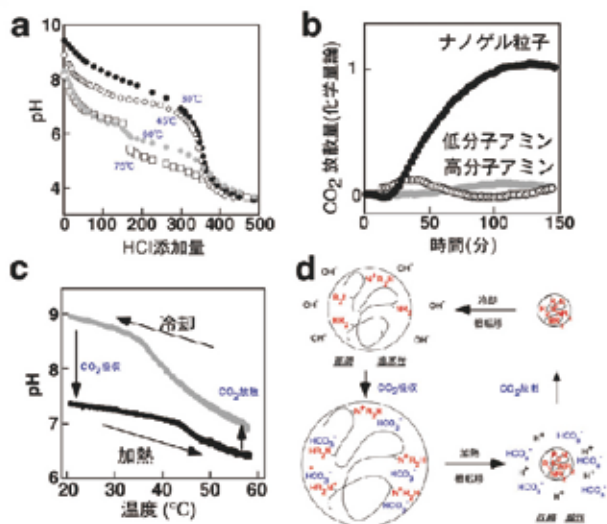


図 4 a. ナノゲル水溶液の pH 滴定

- b. 二酸化炭素吸収・放散プロセス中の溶液 pH プロファイル
 c. 二酸化炭素の可逆吸収プロセス (20°Cにおいてナノゲル水溶液に二酸化炭素を吸収させ、60°C付近まで加熱することで二酸化炭素を放散させた後、再度 20°Cまで水溶液を冷却した際)の溶液 pH の変化
 d. アミン含有ナノゲルによる二酸化炭素可逆吸収メカニズムの模式図

アミン含有ナノゲル溶液による二酸化炭素の吸収・放散は可逆的であり、吸収放散過程でナノゲルの凝集・沈殿を生じることはない。また、低分子のアミンと違いアミンが揮発することがないため放散した二酸化炭素中への不純物の混入や、揮発したアミンによる大気汚染の心配がない。さらに放散温度が低いためより長期の繰り返しを行った際に心配される酸化反応等の副反応による吸収液の劣化速度も遅いことが予想される。

以上のことからアミン含有ナノゲル水溶液は相転移温度前後で僅かに温度変化をするだけでアミンの塩基性をコントロールすることが可能であり、塩基性の変化を利用すると繰り返し二酸化炭素を吸収放散出来る¹⁰⁾。繰り返し吸収放散量はアミンに対して 1 等量であり、相転移を起こさないアミン含有高分子と同様の構造を有する低分子アミンに比べて小さな温度変化にもかかわらず二酸化炭素の可逆吸収量論効率がよく、新たな二酸化炭素吸収剤として有望である。

9. 溶液の濃縮による吸収容量向上と限界

温度応答性ゲル粒子を用いて効率の良い二酸化炭素吸収プロセスを開発するためには、アミン量に対する化学量

論効率だけでなく、吸収剤の単位体積あたりの可逆吸収量を向上させる必要がある。そこで、ナノゲル水溶液の濃度の向上を試みたところナノゲル溶液を濃縮すると濃度増加に比例して吸収容量の向上は達成可能であった。しかし、ある程度以上濃縮すると、溶液の発泡性や粘性が上昇し、気液接触型の化学吸収プロセスで用いる事が難しくなることが明らかとなった。ナノゲルの架橋度を向上させ、あるいは消泡剤を添加する事で粘性や発泡性を抑える事が可能であるが、これらの対策により、アミンあたりの可逆吸収量論効率が低下する。よって、高い化学量論効率と高い吸収容量を両立するためには、気液接触型の化学吸収プロセスとは異なるプロセスを使用することを視野に入れた材料設計が必要になる。

10. ナノゲルフィルムの作成と吸収性能

吸収剤の単位体積あたりの吸収量を限界まで向上する為には、ナノゲル水溶液からできる限り水分を取り除き、個体のフィルムとして用いる事が有効である¹¹⁾。例えば、乾燥したナノゲルを有機溶媒からキャストすると透明な塗布フィルムを作成出来る (図 5)。

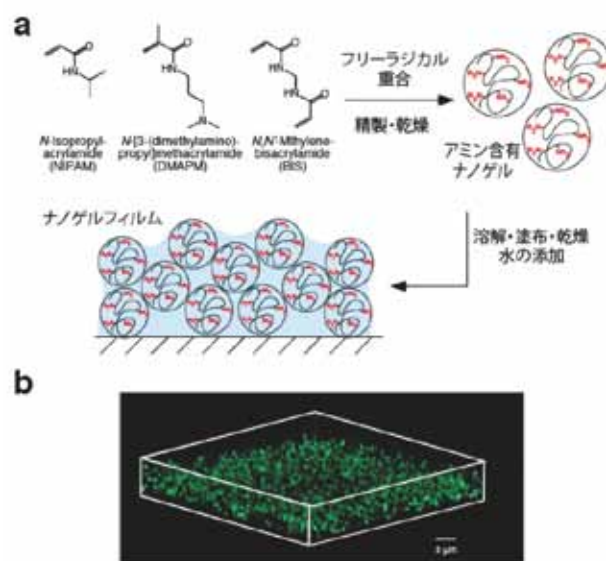


図 5 a. ナノゲルフィルムの調製方法模式図

- b. ナノゲルフィルム内部の共焦点レーザー顕微鏡像 (蛍光修飾したナノゲル粒子を用いたナノゲルフィルム内部の可視化)

このフィルムは、少量の水を添加するだけでナノゲル水溶液と同等の 100% の化学量論効率の二酸化炭素吸収が可能である (図 6a)。また、添加する水の量が一定量以上であれば、水の添加量に依存せずその性能を発揮することが出来る。従来の多孔性材料からなる固体吸着剤では、水蒸気材料への吸着が二酸化炭素の吸着を競合的に阻害するので、通常は排ガスを乾燥させる工程が必要であった¹²⁾。しかし、ナノゲルフィルムは火力発電所の脱硫後の排ガスを模擬した高湿度のガスを乾燥せずに

用いたテストでも性能を維持したまま二酸化炭素を繰り返し回収可能である (図6b)¹¹⁾。

感温性の水ゲルの刺激応答速度は、ゲルの大きさが大きいほど遅い事が古くから知られている¹³⁾。一方、小さなゲル粒子を組織化したナノゲル膜は、大きな膜状の構造であっても速い応答速度を維持できる^{14), 15)}。また、ゲル粒子間の空隙を分子が拡散する速度は、通常のゲル内のイオン拡散速度よりも速い^{14), 15)}。そのためアミン含有ナノゲルフィルムは、通常のゲルフィルムよりも高速に二酸化炭素を吸収・放散し、大容量の排ガスを処理するのに適している (図6b)¹¹⁾。また、数百マイクロメートルの膜厚を有する厚い膜であっても重炭酸イオンが膜の深部まで速く拡散するため、単位膜面積あたりの吸収容量が非常に大きい吸収膜は作成可能である (図6c)。さらに、金属ファイバーフェルトのような多孔性材料表面にゲル膜を塗布することで反応器の単位体積あたりの可逆吸収量を向上させることも可能である (図7)¹⁶⁾。

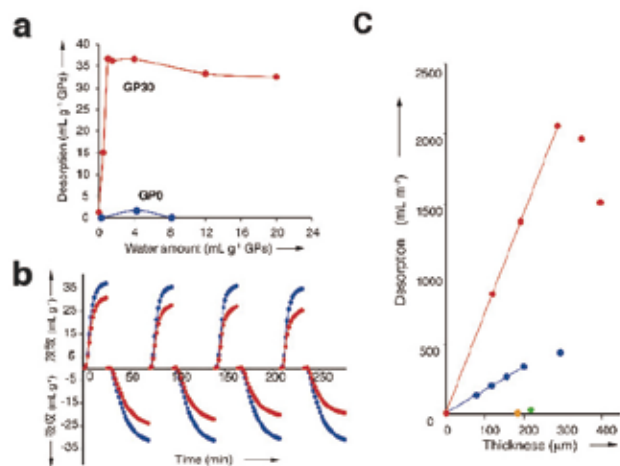


図6 a.アミン含有(赤)およびアミン非含有(青)ナノゲルフィルムの75℃における二酸化炭素放散性能に及ぼす含水量の効果
 b.アミン含有ナノゲルフィルム(青)および同量のアミンを含有した均一なゲルフィルムの可逆的二酸化炭素吸収性能
 c.30 mol% (赤), 5 mol% (青) および 0 mol% (緑) のアミンを含有した水添加ナノゲルフィルムおよび乾燥したアミン含有ナノゲルフィルムの膜厚と放散性能

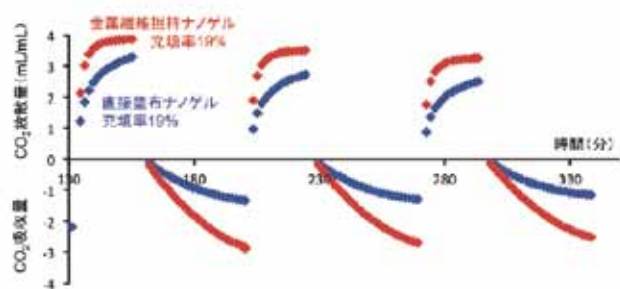


図7 ナノゲルを反応器に直接塗布し平膜を作成した場合(青)と反応器内の金属ファイバーフェルトに同量のナノゲルを塗布した場合の二酸化炭素可逆吸収挙動

アミン含有ナノゲルフィルムによる二酸化炭素の吸収・放散は少量の水さえ維持できれば完全に可逆的であり、ナノゲル水溶液と同様に、アミンの揮発や、それによる大気汚染の心配がない。また、放散温度が低いため通常の高分子吸収剤を用いたプロセスに比べて酸化反応等の副反応による吸収剤の劣化速度も遅いことが予想される。ナノゲル水溶液の高い化学量論効率と固体材料の高い吸収容量を併せ持つナノゲルフィルムは、エネルギー効率の高い二酸化炭素吸収剤として期待される。

11. 課題と展望

以上の様にナノゲル粒子の相転移を利用すると小さな温度変化で効率よく二酸化炭素を吸収・放散できる。また、ナノゲルを組織化したフィルムは大容量の二酸化炭素吸収剤として期待できる。今後より小さな温度差で効率の高い二酸化炭素回収を達成する為には、より大きな pK_a 変化を示すナノゲル粒子を調製する事が重要である。最近、ナノゲル合成時の溶液 pH や塩強度、温度等が pK_a 変化幅に大きな影響を与える事がわかってきており、更なる性能の向上が期待される¹⁷⁾。また、フィルムを使用する反応器の設計や製膜方法の最適化により、吸収・放散速度を加速し、単位時間あたりの処理ガス量を向上させる可能性がある。さらに、ナノゲル粒子の相転移温度はゲル粒子の組成を変化させることで容易にコントロール可能であり、相転移温度と標的分子の結合・解離速度には相関があるということがわかっている。そのため相転移温度設計による二酸化炭素吸収速度の改善も期待される¹⁸⁾。膜の安定性に関しては、例えば水の含量が多くなりすぎることによって低下することが明らかになってきており、今後は長期間にわたって幅広い条件で安定な膜の作成方法を検討する必要がある。これらの実証は今後の課題であるが、いずれにせよナノゲルの相転移現象を用いれば小さな温度差で二酸化炭素を可逆的に吸収可能であり、排熱等を効率的に利用することで二酸化炭素分離回収コストの大幅な削減が可能であると期待できる。

謝辞

本稿で紹介した研究を進めるにあたって、九州大学の峯元雅樹先生には多大なご指導を頂いた。また(独)新エネルギー・産業技術総合研究機構(NEDO)の先導的産業技術創出事業(11B10002d)、文部科学省の科学研究費補助金(新学術領域 融合マテリアル(25107726))およびENEOS水素基金から多大なご支援を頂いた。ここに記して謝意を表します。

— 参考文献 —

1) Vaidya, P. D.; Kenig, E. Y. Chem. Eng. Technol. 2007, 30, 1467.

- 2) Donaldson, T. L.; Nguyen, Y. N. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1980, 19, 260.
- 3) Oya, T.; Enoki, T.; Grosberg, A. Y.; Masamune, S.; Sakiyama, T.; Takeoka, Y.; Tanaka, K.; Wang, G.; Yilmaz, Y.; Feld, M. S.; Dasari, R.; Tanaka, T. *Science* 1999, 286, 1543.
- 4) Hoshino, Y.; Koide, H.; Furuya, K.; Haberaecker, W. W.; Lee, S.-H.; Kodama, T.; Kanazawa, H.; Oku, N.; Shea, K. J. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2012, 109, 33.
- 5) Yoshimatsu, K.; Lesel, B. K.; Yonamine, Y.; Beierle, J. M.; Hoshino, Y.; Shea, K. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012, 51, 2405.
- 6) Hoshino, Y.; Haberaecker, W. W., III; Kodama, T.; Zeng, Z.; Okahata, Y.; Shea, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 13648.
- 7) Nagase, K.; Kobayashi, J.; Kikuchi, A.; Akiyama, Y.; Kanazawa, H.; Okano, T. *Biomacromolecules* 2008, 9, 1340.
- 8) Feil, H.; Bae, Y. H.; Feijen, J.; Kim, S. W. *Macromolecules* 1992, 25, 5528.
- 9) Yang, Y.; Mijalis, A. J.; Fu, H.; Agosto, C.; Tan, K. J.; Batteas, J. D.; Bergbreiter, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 7378.
- 10) Hoshino, Y.; Imamura, K.; Yue, M.; Inoue, G.; Miura, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 18177-18180.
- 11) Yue, M.; Hoshino, Y.; Ohshiro, Y.; Imamura, K.; Miura, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2013, 53, 2654-2657.
- 12) Choi, S.; Drese, J. H.; Jones, C. W. *ChemSusChem* 2009, 2, 796-854.
- 13) Tanaka, T.; Sato, E.; Hirokawa, Y.; Hirotsu, S.; Peetermans, J.; *Phys. Rev. Lett.* 1985, 55, 2455-2458.
- 14) Lynch, I.; Dawson, K. A.; *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 9629-9637.
- 15) Serpe, M. J.; Jones, C. D.; Lyon, L. A.; *Langmuir* 2003, 19, 6, 8759-8764.
- 16) 星野友、山下知恵、大城幸紀、三浦佳子、SCEJ 46th Autumn Meeting (Fukuoka, 2014) , E119.
- 17) Hoshino, Y.; Ohashi, C. R.; Miura, *Adv. Mater.* 2014, 26, 3718-3723.
- 18) Hoshino, Y.; Nakamoto, M.; Miura, Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 15209.