

Adsorption News

Vol. 29, No. 3 (October 2015)

通巻 No.114

目 次

- 巻頭言…………… 2
「教員養成大学から見た理科教育」 神鳥 和彦
- 第 29 回日本吸着学会研究発表会のご案内 …… 3
- 第 29 回日本吸着学会研究発表会プログラム …… 4
- 研究ハイライト……………10
機能性高分子を利用した液相吸着剤の開発
森貞 真太郎
- ホットトピックス……………16
新規開発活性炭の吸着特性評価に基づく
吸着冷凍サイクルの熱力学的解析 宮崎 隆彦
- 吸着基礎シリーズ……………22
吸着等温線の解析法—マイクロ孔径分布解析—
田中 秀樹
- 国際会議参加報告……………27
第 6 回環太平洋吸着会議 (PBAST-7) 楊 光
- 関連学会のお知らせ……………29
- 維持会員一覧……………30

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

教員養成大学から見た理科教育

大阪教育大学 神鳥和彦



7月末、今回の巻頭言の依頼を頂戴しました。最初はためらったものの、本年4月より理事として就任させて頂いているので、お引き受け致しました。そこで、ここでは教員養成大学に所属する私が最近強く感じている事を書かせて頂くことにし、巻頭言としたいと思います。これは大学院生を主とした研究活動をコアとし学会活動を行われている先生方には、少し驚かれる内容かもしれません。

私の吸着学会との出会いは、大阪教育大学へ赴任した時です。当時上司であった石川達雄教授（現名誉教授）から、「神鳥さんは溶液系でタンパク質吸着を研究してみてはどうか」との指針を頂きました。それ以降、私は水溶液中での主としてアパタイト粒子へのタンパク質吸着をメインテーマとして研究を行ってきました。それまでアパタイトに関する知識はほとんど無かった私が、それ以降27年間も研究して来られたのは、ひとえに実験を行ってくれた学生達のおかげと感謝しています。

私が所属する大阪教育大学は教員養成大学であるため、ほとんどの学生は卒業後小・中・高校の教師となります。研究実験と7月末にある教員採用試験の勉強の両方を行うため、大変忙しい日々を送ります。しかし、教員養成大学の学生は真面目で、こつこつと実験を行い、良い結果を出してくれます。

さて一方、教員養成系大学（一部の総合研究大学を除いて）の現状を見れば、どこでも財政難による教員の不補充が続いています。また最近の文部科学省は、教員養成系大学には小学校教師になる学生が多数であるため、理科は物理学・化学・生物学・地学の4分野で構成されているという重要な点を軽視しているように思われます。教員養成系大学でも中学校・高等学校の教師を輩出しているにもかかわらず、実際にはその専門性はどんどん軽視されていく傾向が見受けられます。実際、2000年度の教育職員免許法の改訂にともなって、私の大学でもカリキュラム改革がなされました。具体的には前出の4分野の学生実験の内、中学校教員養成コースにおいては、それまで初級ならびに上級実験が4分野全て必修だったものが半期の初級実験だけへと減らされました。さらに小学校教員養成コースにおいては、このような縛りは無く、最低1つの分野の初級実験の履修だけでも卒業可能となりました。

このように、最近10年間で卒業し教師となった人達は、それ以前の先生達と比較して学んだ理科の内容は大変浅いと言えます。このような現状から、私は将来の理科教育から実験が消えてゆくのではないかと心配しています。また、理科専攻を卒業した教師でも、子供達に理科に対する興味・感心を抱かせることが出来ず、将来理科系に進学する学生が減少するのではないかと強い危惧を抱いています。最近、大学新入生の科学的思考力が落ちたと感じられている先生方が多くおられると思いますが、これは「ゆとり教育」ばかりではなく、上で述べたような流れが大きな原因ではないかと考えられます。

このような事を書いている中、現在中教審答申に基づき教員養成学部大学院の大括り化（理科教育専攻の場合、数学ならびに技術教育講座と統合して一つの専攻となり、大学院の教員定数が6割程度に縮小されるという計画）について文科省から改革への対応を求められています。これも、理科という教科を越えたさらに大きなレベルでの教科の軽視につながる流れの一つの例と思われれます。

上記のような大変難しい事態の中ではありますが、微力ながらこれからも実験を通して理科の楽しさを子供達に伝えることの出来る教員を養成し、吸着学会に貢献していかなければならないと、強く感じているところです。吸着学会の会員の皆様、今後ともどうか宜しくお願い申し上げます。

神鳥和彦

大阪教育大学理科教育講座 教授

略歴 1985年3月 東京理科大学大学院理工学研究科博士課程工業化学専攻修了
1985年3月 工学博士（東京理科大学）
1985年4月 東京理科大学工学部工業化学科助手
1987年8月 アメリカ合衆国テキサス大学に博士研究員として留学
1989年4月 大阪教育大学教育学部理科教育講座助教授
2006年4月 大阪教育大学教育学部理科教育講座教授 現在に至る

第 29 回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

会 期：平成 27 年 11 月 19 日(木)、20 日(金)

会 場：徳島大学地域連携プラザ

(〒770-8502 徳島市南常三島町 1 丁目 1 番地)

交通アクセスの詳細につきましては、徳島大学ホームページをご参照ください。

(http://www.tokushima-u.ac.jp/access/shinkura_josanjima/)

宿 泊：各自で手配をお願いいたします。JR 徳島駅周辺が便利です。

講演会場：徳島大学地域連携プラザ・2 F 地域連携大ホール [常三島けやきホール] (口頭発表) および 1 F 多目的室 2 (ポスター発表)

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 (Power Point) での発表をお願いします。ポスター発表：発表時間 1 時間 20 分。ポスターサイズは、横 90 cm 程度、縦 120 cm 程度。

参加登録費：[当日登録] 日本吸着学会・協賛学会会員：8,000 円 (官・学)、10,000 円 (産)、4,000 円 (学生) 非会員：10,000 円 (官・学)、12,000 円 (産)、4,000 円 (学生)

※参加登録費は要旨集代を含みます。

懇親会：11 月 19 日(木) 徳島大学工業会館メモリアルホール

(詳細は学会会場にてご案内いたします。)

懇親会費：[当日登録] 一般 8,000 円、学生 5,000 円

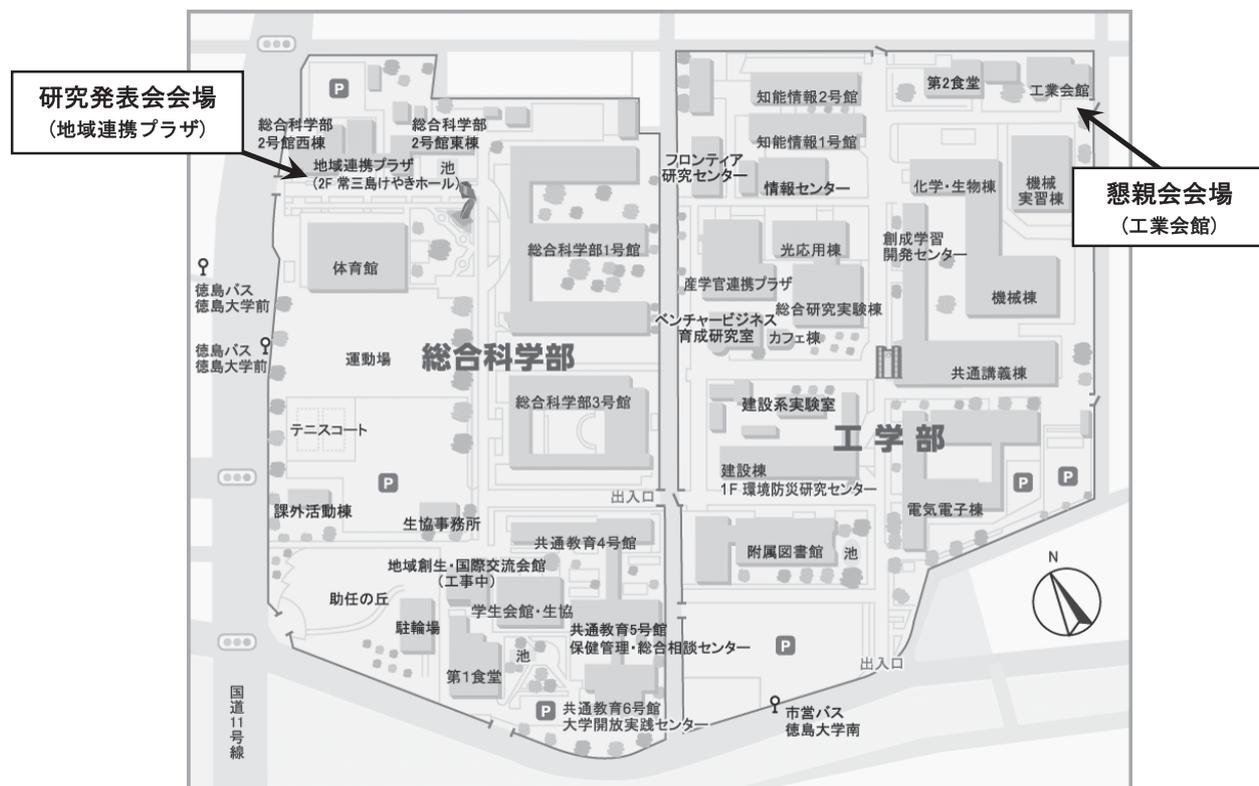
研究発表会ホームページ：http://www.j-ad.org/annual_meeting/ (最新情報はホームページでご確認下さい。)

実行委員会 (連絡先)：

〒770-8506 徳島市南常三島町 2 丁目 1 番地

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 加藤 雅裕

E-mail：adsorption29@gmail.com、TEL&FAX：088-656-7429



第 29 回日本吸着学会研究発表会プログラム

● 第 1 日目 平成 27 年 11 月 19 日(木)

9 : 00-10 : 00 口頭発表 [地域連携プラザ 2 F 地域連携大ホール (常三島けやきホール)]

[座長 加納 博文 (千葉大)]

1-01 炭素ミクロ孔へのプロトン吸着に伴うアニオン種の過剰吸着

(岡山大院自然・新潟大院自然) 西政康、○大久保貴広、板谷篤司、黒田泰重

1-02 黒鉛層間にアルカリ金属と共挿入された有機分子の運動状態解析

(岡山大院自然・金沢大院自然) ○後藤和馬、杉本千佳、丸山寿史、瀧澤智昭、宮東達也、水野元博、石田祐之

1-03 タニンゲルの HCl 処理によるカーボンクライオゲルの細孔特性の向上

(京大院工) ○田門肇、奥村拓也、鈴木哲夫

10 : 00-11 : 00 口頭発表

[座長 大久保 貴広 (岡山大)]

1-04 有機カルボン酸塩を原料としたメソポーラス炭素の合成

(豊田中研) ○瀬戸山徳彦、竹内要二

1-05 カーボンナノ空間を利用した Li と SnO₂ の反応性向上

(長崎大院工) ○森口勇、小路慎二、瓜田幸幾

1-06 カーボンメソ細孔におけるクラスター関与フィリング機構

(信州大環エネ研) Pina-Salazar EZ、Vallejos-Burgos FE、○金子克美

11 : 00-11 : 30 口頭発表

[座長 田門 肇 (京都大)]

1A-1 招待講演 奨励賞 (カルゴン カーボン ジャパン賞) 受賞講演

カーボンナノ細孔内における物質構造の特異性解明

(長崎大) 瓜田幸幾

11 : 45-12 : 40 昼食 (理事・評議員会)

12 : 40-14 : 00 ポスター発表 (地域連携プラザ 1 F 多目的室 2)

14：00－15：20 口頭発表

[座長 森口 勇 (長崎大)]

1-07 カーボンナノ細孔体による低温域でのメタン同位体分離

(信州大環エネ研) ○伊藤博光、南太規、秋山真吾、金子克美

1-08 吸湿活性炭層の有機ガス破過と破過時間推算モデルの適用

(労働安全衛生総研) ○安彦泰進、古瀬三也、高野継夫

1-09 微小な Ni クラスタを担持した多孔質炭素の水素吸脱着挙動

(東北大多元研) ○西原洋知、大嶽文秀、カストロームニスアルベルト、糸井弘行、丸山純、京谷隆

1-10 炭酸カリウム－カーボンアエロジェルナノコンポジットの二酸化炭素貯蔵特性

(千葉大院理) 楊光、駱紅超、大場友則、○加納博文

15：20－16：20 口頭発表

[座長 遠藤 明 (産総研)]

1-11 有機プレカーサピラー法による結晶面制御チタニア・グラフェンコンポジットの合成と光触媒活性

(産総研) ○王正明、梁建波、根岸信彰、吉澤徳子

1-12 光触媒性チタンアパタイトを用いたタンパク質吸着ならびに分解に関する研究

(大阪教育大・富士通) ○神鳥和彦、桶谷誠、若村正人

1-13 多孔性 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 複合体によるアセトアルデヒド蒸気の吸着・濃縮と光分解

(豊橋技科大院工) ○山口祥、松本明彦

16：20－17：00 口頭発表

[座長 松本 明彦 (豊橋技科大)]

1-14 分子吸着による薄膜細孔解析における定容法と偏光解析法の比較

(TRC) ○吉本茂、伊藤賢志、細見博之、高井良浩

1-15 非破壊でのゼオライト膜に対する窒素吸着測定および細孔径分布評価

(早大先進理工・早大理工総研・JST-CREST) ○瀬下雅博、松本亘平、松方正彦

17：00－18：00 日本吸着学会総会 [地域連携プラザ 2 F 地域連携大ホール
(常三島けやきホール)]

奨励賞 (カルゴン カーボン ジャパン賞)・技術賞 授
与式

18：15－20：00 懇親会 [徳島大学工業会館メモリアルホール]



●第2日目 平成27年11月20日(金)

8:30-9:30 口頭発表

[座長 加藤 雅裕 (徳島大)]

2-16 13XゼオライトのCO₂-N₂混合ガス吸着特性
(JFE スチール) ○紫垣伸行、原岡たかし、茂木康弘、鷺見郁宏

2-17 ゼオライトを用いたCO₂吸着分離における陽イオンの影響
(豊橋技科大院工) ○長谷川恵一、長谷川雄士、松本明彦

2-18 CaAゼオライトを利用した室温におけるCO₂の特異吸着
(岡山大院自然) ○坂元湧太、織田晃、大久保貴広、黒田泰重

9:30-10:30 口頭発表

[座長 田中 秀樹 (京都大)]

2-19 水分共存下における金属酸化物メソ多孔体のCO₂吸着特性
(産総研) ○上村佳大、下村真理江、遠藤明

2-20 固体吸収材を用いた燃焼排ガスからのCO₂分離回収
(RITE) ○藤木淳平、山田秀尚、Firoz A. Chowdhury、後藤和也、沼口遼平、来田康司、余語克則

2-21 ハロゲン結合に基づく特異な二酸化炭素吸着能を有する多孔性金属錯体
(京大 iCeMS) ○松田亮太郎、Kanoo Prakash、堀彰宏、北川進

10:30-11:30 口頭発表

[座長 近藤 篤 (東京農工大)]

2-22 エアロゾルプロセスで合成した磁性ナノ粒子内包MOFの吸着挙動
(広大院工) ○久保優、森山黎奈、島田学

2-23 ゼオライト型錯体結晶ZIF-8の静的・動的吸着特性
(関西大工) ○田中俊輔、藤田浩介、三宅義和、Van der Perre, S., Remi, J.C.S., Baron, G.V., Denayer, J.F.M

2-24 固体NMRで見る多孔性配位高分子ZIF-8のリンカーダイナミクス
(阪大院理・阪大博物館) ○中井雅子、山谷達也、上田貴洋

11:30-12:30 昼食 (運営委員会、Adsorption News 編集委員会)

12:30-13:30 口頭発表

[座長 久保 優 (広島大)]

- 2-25 一次元銅配位高分子のゲート吸着メカニズム解析
(東農工大院工) ○近藤篤、鈴木貴幸、小谷亮介、前田和之
- 2-26 レイヤー積層型配位多孔体が示すゲート吸着挙動の可視化とモデル化
(京大院工) ○平出翔太郎、田中秀樹、宮原稔
- 2-27 Adsorption kinetics from non-equilibrium isotherms
(Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University) ○Fernando Vallejos-Burgos

13:30-14:30 口頭発表
[座長 上田 貴洋 (大阪大)]

- 2-28 規則シリカ多孔体における毛管凝縮挙動の熱力学的モデル
(京大院工) ○平塚龍将、田中秀樹、宮原稔
- 2-29 イオン液体 Emim [EtSO₄] による SBA-15 の表面修飾と吸着挙動の解明
(信州大理) ○是兼由李子、浅倉啓介、内田太郎、尾関寿美男、飯山拓
- 2-30 Water sorption in cement mesopores via molecular simulations
(NICHe - Tohoku University) ○Patrick A. Bonnaud

14:30-15:30 口頭発表
[座長 飯山 拓 (信州大)]

- 2-31 容量法によるシリカゲル吸着剤層内の吸脱着挙動評価
(金沢大) ○大坂侑吾、小谷将平、辻口拓也、児玉昭雄
- 2-32 水分吸着特性を制御した省エネルギー型シリカゲルロータの開発
(西部技研) ○島田隆寛、黒田彩子、屋形知尋、井上宏志
- 2-33 自己組織化ナノ材料を用いた随伴水処理技術の開発
(産総研) ○小木曾真樹、青柳将

15:30-16:30 口頭発表
[座長 児玉 昭雄 (金沢大)]

- 2-34 ヘキサシアノ鉄酸金属錯体を用いた電気化学的 Cs 回収における高効率吸着電極の開発
(産総研) ○陳栄志
- 2-35 アミド型配位子を導入した分離剤による希土類元素の吸着特性評価
(産総研) ○尾形剛志、成田弘一、田中幹也
- 2-36 ホタテ貝殻粉末を用いた Sr イオンの吸着性能評価
(東理大) ○三原史寛、竹内謙、田村早苗、秋山好嗣、井手本康、向後保雄

ポスター発表（地域連携プラザ1F多目的室2）

- P-01 ハイドロゲル担持木炭の湿度制御性能
（大阪市工研）○長谷川貴洋、岩崎訓、丸山純
- P-02 カーボンナノチューブへの水蒸気吸着挙動
（徳島大院工）○中島功貴、堀河俊英、Wei-Hung Chiang、外輪健一郎、J. R. Alcántara Avila
- P-03 カーボンナノチューブによるタミフルの液相吸着挙動
（清華大・産総研）王文龍、呉乾元、○王正明、胡洪管
- P-04 ポーラスカーボンへの液相吸着における吸着質分子の NMR による動的挙動観察
（徳島大院工）○秋山雅彦、久保田智史、堀河俊英、吉田健、外輪健一郎、J. R. Alcántara Avila
- P-05 有機鋳型法を用いて合成したメソポーラスカーボンのビスフェノール A 吸着特性
（関西大工）○岸本恭兵、奥野太一、三宅義和、田中俊輔
- P-06 新規な感温性ゲルを用いた水中の疎水性有害物質の吸脱着特性
（広大院工）○後藤健彦、原幸太郎、飯澤孝司
- P-07 GCMC 法によるスリット型炭素細孔へのブタノールの吸着シミュレーション
（東京電機大院）○塚田昇太郎、延澤聡美、類家正稔
- P-08 GCMC 法によるシリンダー型炭素細孔へのギ酸、酢酸の吸着シミュレーション
（東京電機大院）○根上周、横倉亜唯、類家正稔
- P-09 GCMC 法によるスリット型炭素細孔へのアセトンの吸着シミュレーション
（東京電機大院）○伊藤正彦、類家正稔
- P-10 GCMC 法によるスリット型炭素細孔へのシクロヘキサン、および六員環環状エーテルの吸着シミュレーション
（東京電機大院）○下山隆央、田島佳祐、類家正稔
- P-11 窒素含有カーボンの CO₂ 吸着特性
（RITE）○藤木淳平、余語克則
- P-12 賦活処理による Fe 分散ナノカーボンのバイオディーゼル合成触媒としての機能向上
（京大院工）○綱内翔一、山田貢平、佐野紀彰、田門肇
- P-13 Enhancement in hydrogen storage of single-walled carbon nanohorns hybridized with metallic nanoparticles
（京大院工）○Suntornlohanakul Tatporn、佐野紀彰、田門肇
- P-14 金属成分を添加した繊維状活性炭の細孔構造及び吸着特性
（アドール）宇山豊樹、○中野智康
- P-15 天然由来酸化鉄を用いて作製される多孔質炭素における細孔分布の熱処理温度変化
（岡山大院自然）○日浦登和、後藤和馬、大久保貴広、高田潤、石田祐之
- P-16 水素同位体分離を指向したゼオライト-炭素複合多孔体の in silico 合成
（京大院工）○杉原圭亮、田中秀樹、宮原稔
- P-17 水素同位体の吸着分離に関する基礎検討
（金沢大院自然）○松本彬、小川拓郁、大坂侑吾、辻口拓也、児玉昭雄
- P-18 温度スイング吸着（TSA）法による CO₂ 除去・CO₂ 分離回収
（西部技研）○井上宏志、岡野浩志
- P-19 多孔体の弾性変形を利用した水蒸気吸脱着挙動の可逆的制御
（東北大多元研）○野村啓太、西原洋知、京谷隆
- P-20 非焼成調湿セラミックスの作製と水蒸気吸着特性
（道総研）○執行達弘、野村隆文
- P-21 種々の金属種で置換したアルミノリン酸塩系ゼオライトの水蒸気吸脱着挙動
（徳島大）○佐藤文香、加藤雅裕、中川敬三、杉山茂

- P-22 メソポーラスシリカの水蒸気吸脱着挙動のモデル化
(九州大) ○大西理、宮崎隆彦、小山繁、Bidyut Baran Saha、Skander Jribi
- P-23 除湿暖房を目的としたデシカントロータの湿度スイング操作と吸着等温線形状の影響
(金沢大院自然) ○神田優、辻口拓也、大坂侑吾、児玉昭雄
- P-24 細孔径分布が異なるシリカゲルハニカムの水蒸気吸脱着挙動と有効拡散係数による整理
(金沢大院自然) ○山崎雅、辻口拓也、大坂侑吾、児玉昭雄
- P-25 液相カフェイン吸着における粘土鉱物の層間拡大挙動
(信州大理・信州大工・キリン・信州大環エネ研) ○吉田匠、藤田真彦、松本純平、岡田友彦、山本研一朗、塩野貴史、内田太郎、飯山拓
- P-26 ELM-11 が示すゲート現象の NMR 法による解析
(千葉大院理) ○大峽和紀、大場友則、加納博文
- P-27 ELM-12 のガス吸着におけるゲート現象の多様性
(千葉大院理) ○都甲真利、加納博文
- P-28 多孔性配位高分子 ZIF-8 の蒸気吸着速度とその温度依存性
(阪大院理・阪大博物館) ○山谷達也、中井雅子、上田貴洋
- P-29 $[\text{Cu}(\text{dhbc})_2(4,4\text{-bpy})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ へのいくつかの炭化水素分子の吸着特性とゲート効果発現特性
(石巻専修大理工) ○菊池尚子、山崎達也
- P-30 He による死容積測定が吸着等温線に与える影響
(産総研) ○下村真理江、吉田将之、遠藤明
- P-31 吸着分子をプローブとした細孔表面ラフネスの同定手法開発
(京大院工) ○高田健斗、平塚龍将、田中秀樹、宮原稔
- P-32 狭分子量分布ポリフルオレンを用いた金属酸化物への液相物理吸着：紫外可視吸収／蛍光分光法による吸着挙動の実時間追跡
(奈良先端大院) ○山崎一樹、中尾亜矢子、藤木道也
- P-33 親水基を導入したアクリレートゲルの有機溶媒吸着温度依存性
(東洋大) ○清田佳美
- P-34 アミド型配位子を導入した高分子吸着剤による希土類元素の選択的回収
(産総研・早大) ○柿沼遼、尾形剛志、所千晴、田中幹也
- P-35 Gehlenite-typed long lasting phosphors supported Ag/AgCl photocatalyst for dye degradation
(AIST) ○呉浩怡、王正明、小池和英
- P-36 重金属フリーメソポーラスシリカ触媒によるイソブタンの酸化脱水素反応
(徳島大・三菱レイヨン) ○三栖央頌、永廣卓哉、中川敬三、加藤雅裕、杉山茂、加藤裕樹、二宮航
- P-37 キュービック構造を有するメソポーラスシリカ層で被覆された炭素担持 Pt 触媒の調製
(徳島大) ○西田優、星野尾知也、中川敬三、加藤雅裕、杉山茂
- P-38 CuO 層で被覆された CeO₂ ナノロッド触媒の調製と低温 PM 燃焼反応
(徳島大) ○手塚祥貴、片山恵、大島卓也、中川敬三、加藤雅裕、杉山茂
- P-39 リン系界面活性剤を利用したハイドロキシアパタイトナノ粒子の設計と構造評価
(徳島大・三菱ガス化学・成蹊大) ○吉田晶、荒井裕佳、中川敬三、加藤雅裕、杉山茂、梶原靖子、青柳里果
- P-40 亜硝酸性窒素の湿式還元分解への構造体触媒の応用
(徳島大・日本ピラー工業) ○福島尚純、福井大智、中川敬三、加藤雅裕、杉山茂、林幸美、荒井裕佳、赤松正守

研究ハイライト

機能性高分子を利用した 液相吸着剤の開発

Functional-Polymer Based Adsorbents for Liquid-Phase Adsorption

佐賀大学大学院工学系研究科循環物質化学専攻
Department of Chemistry and Applied Chemistry
Saga University

森 貞 真太郎
Shintaro Morisada

1. はじめに

多様な分子構造を持つ高分子材料は、その構造と組合せに応じて様々な機能や物性を発現することから、あらゆる分野で利用されている。吸着の分野においても古くからイオン交換樹脂をはじめとする多くの高分子吸着剤が利用されており、現在も盛んに開発・研究が行われている。筆者もこれまで、天然由来の高分子からなるタンニンゲル吸着剤や、合成系高分子を用いた感温性高分子吸着剤といった液相吸着剤の開発に取り組んできた。本稿ではそれらについて紹介する。

2. 天然系高分子吸着剤タンニンゲル

2.1. タンニンゲルの特徴

天然由来の高分子であるタンニンは、樹皮等に多く含まれており、水で簡単に抽出できる素材である。その化学構造から、タンニンは加水分解型と縮合型に大別される。加水分解型タンニンは、ポリフェノールと没食子酸およびそのエステル誘導体である¹⁾。一方の縮合型タンニンはカテキン類の縮合物であり、多数のヒドロキシル基を有している²⁾。その単位ユニットの

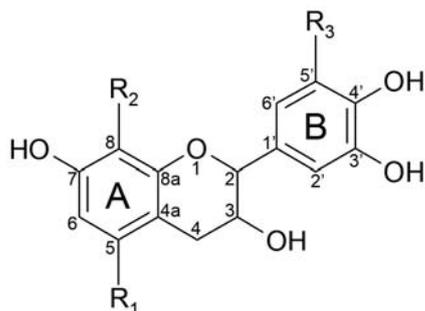


図1 縮合型タンニンの単位ユニットの推定構造 ($R_1=OH$ and $R_2=H$, phloroglucinolic; $R_1=R_2=H$, resornicolic; $R_1=H$ and $R_2=OH$, pyrogallolic; $R_3=H$, catecholic; $R_3=OH$, pyrogallolic)²⁾

推定構造を図1に示す。このB環のヒドロキシル基は金属イオンに対する高い親和性を有していることから、タンニンを金属分離材料として利用することが考えられる。しかしながら、このタンニン自体は水溶性であるため、そのままでは金属イオンを対象とした分離材料として使用できない。そこで、ゲル化によって不溶化したタンニンゲルを吸着剤として使用する。塩基性下において、縮合型タンニンの一つであるワットルタンニンをホルムアルデヒドで処理すると、A環の強い求核性により、C-6位とC-8位において架橋反応が起こり、ゲル化する。このようにして得られたタンニンゲルは、金属イオンとの親和性を示すB環のヒドロキシル基が残ったままであるため、吸着剤として起用できると考えられる。実際、筆者らはパラジウムイオンPd(II)や白金イオンPt(IV)等の貴金属イオンやホウ素といった有害金属に対する吸着挙動の検討を行い、その有用性を示してきた³⁻⁹⁾。また、他のグループからもタンニンを用いた吸着剤に関する研究が数多く報告されている(引用文献³⁻⁹⁾の緒言を参照されたい)。

ここで、タンニンゲルによる貴金属吸着メカニズムについて、Pd(II)を例として簡単に説明する。水溶液中における金属イオンは、そのpHや共存する溶質の濃度・種類に応じ、種々の錯体種を形成する。例えば、貴金属の浸出液の多くは塩化物イオンを含む酸性水溶液であり、この塩化物イオンは水分子とともにPd(II)と安定な錯体 $PdCl_n(H_2O)_{4-n}$ を形成する^{10,11)}。このPd(II)錯体とタンニンゲル中のヒドロキシル基との間で配位子置換反応が起こり、Pd(II)-タンニン錯体を形成することでPd(II)はタンニンゲルに吸着される。ただし、Pd(II)と塩化物イオンの配位結合は非常に強いため、タンニンゲルによる配位子置換反応は主に水分子との間で起こると考えられる。従って、Pd(II)錯体中の塩化物イオンの配位数が大きくなるとタンニンによる配位子置換反応が起こりにくくなり、タンニンゲルによるPd(II)の吸着量は減少してしまうという問題がある¹²⁾。

2.2. アミン改質タンニンゲル

前述したように、タンニンゲルによる貴金属イオンの吸着は、金属錯体の安定性に大きく影響を受ける。錯体の安定性に関するよく知られた理論にHSAB則(Hard and Soft Acid and Base Theory)がある。HSAB則とは、ルイス酸とルイス塩基の相性を“硬さおよび軟らかさ”という表現で分類したものであり、一般的に硬い酸は硬い塩基と、軟らかい酸は軟らかい

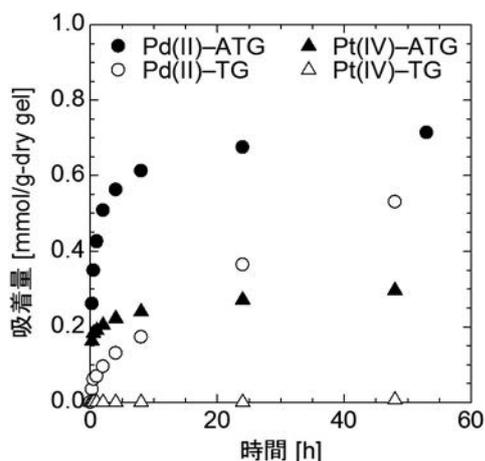


図2 タンニンゲル (TG) およびアミン改質タンニンゲル (ATG) による Pd(II) 吸着量および Pt(IV) 吸着量の経時変化 (298 K, [HCl] = 0.01 M, [Pd]_{in} = [Pt]_{in} = 1 mM)

塩基と強い結合を形成する¹³⁾。この HSAB 則によると、貴金属イオンは軟らかい酸であり、タンニンゲル中のヒドロキシル基は硬い塩基であることから、Pd(II) 等の貴金属イオンとタンニンゲルとの配位結合はあまり強いものではないと考えられる。従って、ヒドロキシル基よりも軟らかい塩基として働く官能基をタンニンゲルに導入することで、貴金属イオンに対するタンニンゲルの吸着能力の向上が期待できる。ここで著者らは、タンニンの一種であるエピガロカテキンのアミン改質という Kida らの研究に着目した¹⁴⁾。彼らは、エピガロカテキンをアンモニア水で処理することで、C-4' 位のヒドロキシル基をアミノ基に置換できると報告していた。アミノ基は、HSAB 則において硬い塩基に分類されるが、ヒドロキシル基よりは軟らかい塩基である。タンニンのゲル化後も C-4' 位のヒドロキシル基は残っていることから、タンニンゲルでもヒドロキシル基をアミノ基に置換できると考えられる。実際、タンニンゲルをアンモニア水で処理し、処理前後のタンニンゲルの元素分析測定および固体¹³C-NMR 測定を行ったところ、タンニンゲルの C-4' 位にアミノ基が導入できていることが確認された^{3,4)}。

このようにタンニンゲルのヒドロキシル基をより軟らかいアミノ基に置換することで、Pd(II) や Pt(IV) に対する吸着能力がどの程度向上したかについて検討を行った^{3,4)}。図2に未改質のタンニンゲル(TG)とアミン改質タンニンゲル(ATG)による Pd(II) および Pt(IV) の吸着量の経時変化を示す。ただし、このときの貴金属イオンの初期濃度は [Pd]_{in} = [Pt]_{in} = 1 mM である。これより、Pd(II) は ATG、TG のいずれのゲルにも吸着されるが、その吸着速度は ATG の方がはるかに大きいことがわかる。また、TG ではほとんど

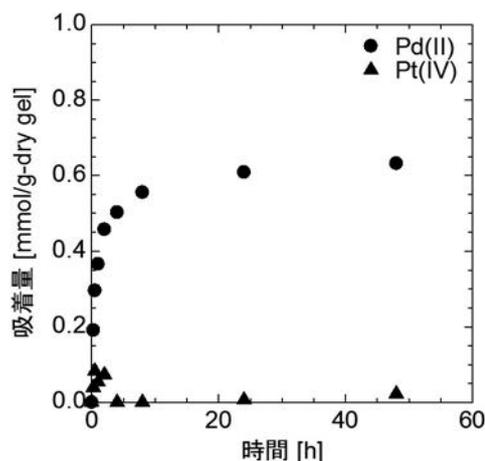


図3 ATG による Pd(II) と Pt(IV) の相互分離 (298 K, [HCl] = 0.01 M, [Pd]_{in} = [Pt]_{in} = 1 mM)

ど吸着できない Pt(IV) も、ATG によって吸着することができる。このように、アミン改質によって貴金属イオンに対するタンニンゲルの吸着能力を大きく改善することに成功した。

Pd と Pt は化学的性質が似ていることから、相互分離が困難な組み合わせとして知られている。図2に示したように、ATG は Pt(IV) よりも Pd(II) に対して高い吸着能力を有していることから、ATG を Pd(II)/Pt(IV) 混合系に適用することで、それらの相互分離が期待できる。実際に ATG を Pd(II)/Pt(IV) 混合系に適用した結果を図3に示す⁴⁾。期待通り、ATG によって Pd(II)/Pt(IV) 混合系から Pd(II) のみを選択的に吸着分離することができた。吸着の初期段階では Pd(II) と Pt(IV) のいずれも ATG によって吸着されるが、Pt(IV) はすぐに脱着されていることがわかる。これは、ATG-Pd(II) 間の配位結合の方が ATG-Pt(IV) 間よりも安定であるため、いったん吸着された Pt(IV) が Pd(II) によって置換されたのだと考えられる。

2.3. チオシアン酸イオン導入タンニンゲル

このように、アミン改質することでタンニンゲルの吸着能力を大きく改善することができた。しかし、塩化物イオン濃度が 1 M を超えるレベルになると PdCl₄²⁻ や PtCl₆²⁻ が支配的な錯体となり、ATG であっても吸着することが困難となる⁴⁾。そこで、アミノ基よりもさらに軟らかい塩基であるチオシアン酸イオン SCN⁻ をタンニンゲルに導入することで、モル濃度レベルの塩化物イオンを含む水溶液でも使用可能な吸着剤の開発を試みた^{7,9)}。ただし、タンニンゲルへの SCN⁻ の導入は、酸性水溶液中においてプロトン化したタンニンゲル中のヒドロキシル基との静電的相互作用によって行った。図4には、塩酸濃度 1 M におけるチ

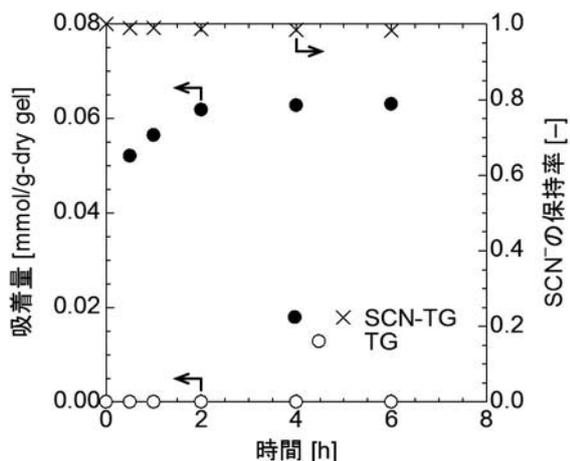


図4 タニンゲル (TG) およびチオシアン酸イオン導入タンニンゲル (SCN-TG) による Pd(II) 吸着量と SCN-TG による SCN⁻ 保持率の経時変化 (298 K, [HCl] = 1.0 M, [Pd]_{in} = 0.1 mM)

チオシアン酸イオン導入タンニンゲル (SCN-TG) の Pd(II) 吸着量の経時変化を TG の結果とともに示す。これより、TG ではほとんど Pd(II) を吸着できない塩酸濃度でも SCN-TG によって速やかに Pd(II) を吸着できることが分かる。このような、Pd(II) 吸着能力の大幅な改善は、タンニンゲル中に保持された SCN⁻ の Pd(II) に対する高い錯形成能力によるものだと考えられる。また、SCN⁻ は静電的相互作用のみでタンニンゲル中に保持されているため、水溶液中への SCN⁻ の漏出が懸念されたが、数時間程度ではそのような漏出はほとんど起こらないことも確認された。さらに高い塩酸濃度でも検討を行ったところ、[HCl] = 5 M になってもほとんど吸着能力が落ちないこともわかった。これより、実際の貴金属浸出液のようなモル濃度レベルの塩酸酸性水溶液においても、SCN-TG は使用可能な吸着剤であるといえる。

3. 感温性高分子ゲル吸着剤

温度や光、pH などの外部刺激に応じて性質や状態が変化する高分子を刺激応答性高分子と呼ぶ。このような刺激応答性高分子を吸着剤として利用し、外部刺激によって吸着質の吸着と脱着を制御できるようになれば、溶離プロセスの簡略化による省資源・省プロセス化につながる。その中でも、温度に応じて性質が変化する感温性高分子を利用した吸着剤に関する研究はこれまで数多く報告されている。筆者らもタンパク質や芳香族化合物をターゲットとした感温性高分子吸着剤の開発にこれまで取り組んできた¹⁵⁻¹⁸⁾。

Poly (*N*-isopropylacrylamide) (PNIPA) は最もよく知られた感温性高分子であり、305 K 付近に下限臨

界溶液温度 (Lower Critical Solution Temperature, LCST) を持つ¹⁹⁾。LCST 以下の温度において PNIPA は水に可溶であるが、LCST 以上の温度になると PNIPA は水から析出し、凝集する。再び温度を LCST 以下に戻すと PNIPA は水に再溶解する。このような特徴を持つ PNIPA を吸着剤として利用するためには、不溶化・固体化する必要があり、シリカ粒子などの固体表面にグラフト重合するか、ジビニルモノマーと共重合することでゲル体 (NIPA ゲル) として用いる方法が代表的である。

水中において NIPA ゲルは、PNIPA の LCST 以下の温度では膨潤しているが、LCST 以上になると高分子鎖の脱水和によって収縮状態となる。NIPA ゲルは、このような体積相転移を可逆的に示す。言い換えると、NIPA ゲルは LCST である 305 K 付近を境に、親水性の性質から疎水性の性質へと可逆的に変化するのである。このような性質を持つ NIPA ゲルを、水溶液中の微量な疎水性化合物を対象とした吸着剤として適用すると、相転移温度以上において疎水性化合物を吸着し、相転移温度以下にすると吸着した疎水性化合物を脱着できることが報告されている²⁰⁾。このように温度操作によって物質を可逆的に吸脱着することを温度スイング吸着という。NIPA ゲル以外にも同様の温度スイング吸着挙動を示す感温性高分子ゲルとしては、poly (vinyl methylethyl) ゲル^{21,22)}、光架橋性ゲル^{23,24)}、poly (vinyl alcohol) ゲル^{25,26)} が報告されている。

3.1. NIPA-DMAEMA ゲルによるタンパク質の温度スイング吸着

前節で紹介したゲルは、いずれもゲル自体の親水性／疎水性の変化を利用することで、疎水性化合物の温度スイング吸着を実現しており、最も単純な感温性高分子吸着剤であるといえる。そこで筆者らは、NIPA と官能基モノマーを共重合することで、タンパク質の一種であるウシ血清アルブミン (bovine serum albumin, BSA) の温度スイング吸着の実現を目指した。この BSA は 335-338 K に変性温度を有し²⁷⁾、水溶液中では pH 4.8 (等電点) 以上で負に帯電している²⁸⁾。そこで吸着剤として、NIPA ゲルに三級アミノ基を有する 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) を共重合したゲル (NIPA-DMAEMA ゲル) を用いることとした¹⁶⁾。

NIPA-DMAEMA ゲルおよび NIPA ゲルによる BSA の温度スイング吸着実験の結果を図 5 に示す。ただし、NIPA-DMAEMA ゲルのモノマー比は NIPA /DMAEMA = 95/5 (仕込み比) であり、BSA の初

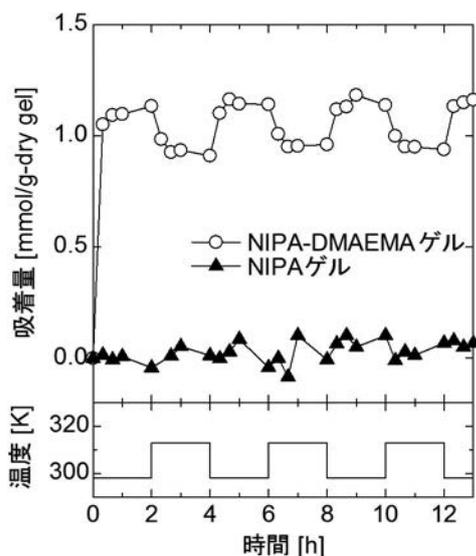


図5 NIPA-DMAEMA ゲルおよびNIPA ゲルによるBSAの温度スイング吸着挙動 ([BSA]_{ini} = 500 ppm)

期濃度は[BSA]_{ini} = 500 ppmとし、温度スイング操作は298 Kと313 Kで行った。これより、NIPAのみからなるゲルではBSAを全く吸着できないのに対し、DMAEMAを共重合することでBSAを吸着できるようになることがわかる。これは、DMAEMAの有する三級アミノ基が水中において正に帯電することで、負に帯電しているBSAを静電的相互作用により吸着するためだと考えられる。また、系の温度を298 Kから313 Kに昇温することで、NIPA-DMAEMAゲルは吸着したBSAの一部を脱着した。これは、相転移温度以上である313 Kでは、ゲルを構成する高分子鎖が脱水和して凝集することにより、BSAとDMAEMAとの相互作用が立体的に阻害されるためだと推測される。このように、NIPAとDMAEMAを共重合することでタンパク質を可逆的に吸脱着できる感温性高分子吸着剤を作製することに成功した。

3.2. SSS-VBTA ゲルによる疎水性化合物の温度スイング吸着

生体内において正常なホルモン作用に影響を与える可能性のある化合物を内分泌かく乱(懸念)物質といい、一般には環境ホルモンとも呼ばれている²⁹⁾。化学工業製品の原料として広く使用されている bisphenol-A や alkyl phenol といったフェノール系疎水性化合物も内分泌かく乱作用を有していると考えられており、工業排水を通して環境水中に拡散することが懸念されている。そのため、これらを効率よく除去する吸着剤の開発が必要である。前述したように、NIPAゲルは相転移温度以上で疎水性化合物を吸着し、相転移温度以下で疎水性化合物を脱着することから、bisphenol-

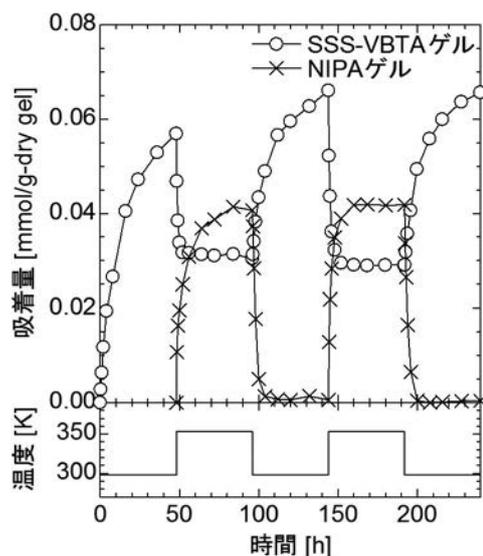


図6 SSS-VBTA ゲルおよびNIPA ゲルによるbisphenol-Aの温度スイング吸着挙動 ([bisphenol-A]_{ini} = 0.1 mM)

Aなどを対象とした感温性吸着剤として有用であると思われる。しかし、実際に産業排水のような大量の水からNIPAゲルを用いて疎水性化合物を吸着・除去するためには、大量の水を加熱するための膨大なエネルギーが必要となる。つまり、感温性高分子を利用した吸着剤によって大量の水から疎水性化合物を吸着・分離する場合、常温で疎水性化合物を吸着した後、少量の温水中で脱着操作ができることが望ましい。そこで筆者らは、負電荷を有する sodium styrenesulfonate (SSS) と正電荷を有する vinylbenzyl trimethylammonium chloride (VBTA) からなる両性高分子電解質ゲル (SSS-VBTAゲル) を用いることを考えた。このSSS-VBTAゲルは、イオン基由来の親水性と芳香環由来の疎水性を併せ持っている。一般的に、温度が上昇するとイオンの水和は構造破壊的(負の水和)から構造形成的(正の水和)に変化する^{30,31)}。つまり、温度が高いほど相対的に水和が強くなるといえる。SSS-VBTAゲルもイオン基を有していることから、温度の上昇に伴って水和が強くなり、常温時よりも親水的になると考えられる。その結果、疎水性化合物に対して常温吸着/高温脱着という挙動を示すのではないかと期待したのである。

図6には、SSS-VBTAゲルを用いたbisphenol-Aの温度スイング吸着実験の結果を、NIPAゲルの結果とともに示す¹⁵⁾。ただし、bisphenol-Aの初期濃度は [bisphenol-A]_{ini} = 0.1 mMであり、298 Kと353 Kで温度スイング操作を行った。NIPAゲルの場合、相転移温度以上の353 Kにおいて疎水性を示し、相転移温度以下の298 Kでは親水性を示すため、疎水性化合物

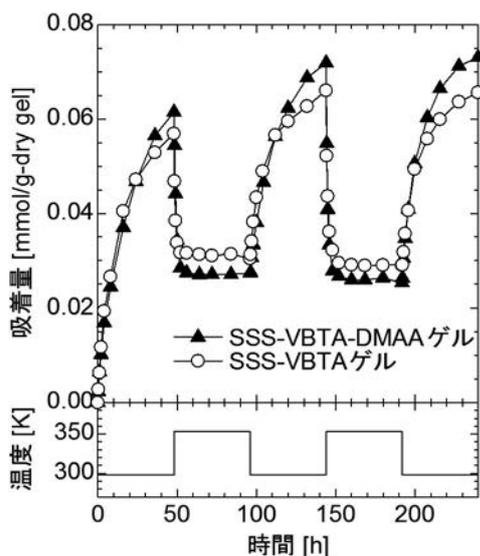


図7 SSS-VBTA-DMAA ゲルおよび SSS-VBTA ゲルによる bisphenol-A の温度スイング吸着挙動 ($[\text{bisphenol-A}]_{\text{ini}} = 0.1 \text{ mM}$)

である bisphenol-A を 353 K で吸着し、298 K で吸着した bisphenol-A のほぼ全てを速やかに脱着する。NIPA ゲルは、このような bisphenol-A に対する高温吸着/常温脱着を繰り返すことができる。一方、SSS-VBTA ゲルは 298 K で bisphenol-A を吸着し、353 K に昇温すると、298 K において吸着した bisphenol-A の半量ほどを脱着した。温度を 298 K に戻すと、SSS-VBTA ゲルは bisphenol-A を再度吸着し、353 K にすると約半量を再び脱着した。このように、SSS-VBTA ゲルは bisphenol-A に対して常温吸着/高温脱着という挙動を繰り返すことができるのである。図 6 に示した温度スイング吸着実験の結果から、SSS-VBTA ゲルと NIPA ゲルによる bisphenol-A の脱着量 (吸着操作時の吸着量と脱着操作時の吸着量の差) は同程度であることがわかる。温度スイング吸着では、この脱着量が実質的な吸着量 (有効吸着量) となる。従って、SSS-VBTA ゲルと NIPA ゲルは感温性吸着剤としては同等の性能であるといえる。しかし、その温度依存性は正反対であり、今回対象とした水中からの微量な疎水性化合物の除去の場合、常温吸着/高温脱着を示す SSS-VBTA ゲルの方が有用であるといえる。

次いで筆者らは、SSS-VBTA ゲルの有効吸着量の改善に取り組んだ。図 6 から明らかなように、SSS-VBTA ゲルは脱着操作時においても、かなりの量の bisphenol-A を吸着したままである。この原因の一つとして、SSS および VBTA がベンゼン環を持つために高分子鎖が剛直であることが考えられる。そこで、スペーサーの役割を果たす第三のモノマーを共重合す

ることで、高分子鎖の剛直性を低減することを考えた。第三のモノマーとしては、吸着に大きな影響をおよぼさないものという条件を考え、親水性であり、イオン基も芳香環も持たない *N,N'*-dimethylacrylamide (DMAA) を用いることとした。図 7 に SSS-VBTA-DMAA ゲルによる bisphenol-A の温度スイング吸着挙動を SSS-VBTA ゲルの結果とともに示す¹⁷⁾。ただし、SSS-VBTA-DMAA ゲルのモノマー組成は仕込み比で 5 : 5 : 4 である。このように、DMAA という第三のモノマーを共重合することで bisphenol-A に対する有効吸着量のある程度改善することに成功した。これは、DMAA が加わることでゲルの剛直性が低減し、膨潤度が大きくなったことが影響していると推測される。

4. まとめ

タンニンをはじめとするバイオマス由来の材料は、その低コスト性・低環境負荷性から、様々な分野で盛んに研究が行われている。多くの場合、バイオマス素材をそのまま利用できるようなことはほとんどなく、目的に応じて何らかの処理が必要である。しかし、より高度な系に適用することを目指して手をかけすぎた結果、トータルとしてのコストや環境負荷が高くなってしまっただけの本末転倒である。筆者らのアミン改質タンニンゲル (ATG) やチオシアン酸イオン導入タンニンゲル (SCN-TG) は、非常に簡単な処理を施すだけで吸着能力を大幅に改善できており、その点でも有望な高分子吸着剤だといえる。

一方、合成系高分子は、モノマーの組合せによって様々な機能を付与できる可能性を持つ点が優れている。本稿では、タンパク質および疎水性化合物を対象とした感温性高分子ゲル吸着剤について紹介した。感温性を担う NIPA とタンパク質の吸着を担う DMAEMA を組み合わせることで BSA の温度スイング吸着を実現したが、もっと効果的な吸着部位となるモノマーが存在するかもしれない。また、正と負の電荷を持つモノマーを共重合することで、疎水性化合物に対する吸着挙動の温度依存性が NIPA ゲルとは正反対の感温性高分子ゲル (SSS-VBTA ゲル) を開発し、第三のモノマー (DMAA) を添加することで有効吸着量を改善することもできた。しかし、別の組合せによってさらに大きな有効吸着量を示す吸着剤が実現できる可能性もある。高分子材料は、構成するモノマーの組合せが無限である分、その可能性もまた無限である。いかにして適切な選択ができるかが極めて重要である。

[参考文献]

- 1) R. Niemetz and G. G. Gross, *Phytochemistry* **66**, 2001 (2005).
- 2) R. W. Hemingway, : Structural Variations in Proanthocyanidins and Their Derivatives, in Chemistry and Significance of Condensed Tannins, R. W. Hemingway, J. J. Karchesy, and S. J. Branham Eds., pp. 83-107, Plenum Press, New York (1989).
- 3) Y.-H. Kim, M. N. Alam, Y. Marutani, T. Ogata, S. Morisada, and Y. Nakano, *Chem. Lett.*, **38**, 956 (2009).
- 4) S. Morisada, Y.-H. Kim, T. Ogata, Y. Marutani, and Y. Nakano, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 1875 (2011).
- 5) S. Morisada, T. Rin, T. Ogata, Y.-H. Kim, and Y. Nakano, *Water Res.*, **45**, 4028 (2011).
- 6) T. Ogata, S. Morisada, Y. Oinuma, Y. Seida, and Y. Nakano, *J. Hazard. Mater.*, **192**, 698 (2011).
- 7) S. Morisada, Y.-H. Kim, S. Yakuwa, T. Ogata, and Y. Nakano, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 12366 (2011).
- 8) S. Morisada, T. Rin, T. Ogata, Y.-H. Kim, and Y. Nakano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, E34 (2012).
- 9) S. Morisada, Y.-H. Kim, S. Yakuwa, T. Ogata, and Y. Nakano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, E478 (2012).
- 10) L. I. Elding, *Inorg. Chim. Acta*, **6**, 647 (1972).
- 11) C. F. Baes Jr. and R. E. Mesmer: The Hydrolysis of Cations, Wiley, New York (1976).
- 12) Y.-H. Kim, T. Ogata, and Y. Nakano, *Water Res.*, **41**, 3043 (2007).
- 13) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- 14) K. Kida, M. Suzuki, A. Takagaki, and F. Nanjo, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **66**, 373 (2002).
- 15) S. Morisada, H. Suzuki, S. Emura, Y. Hirokawa, and Y. Nakano, *Adsorption*, **14**, 621 (2008).
- 16) S. Morisada, K. Namazuda, H. Kanda, Y. Hirokawa, and Y. Nakano, *Adv. Powder Technol.*, **21**, 28 (2010).
- 17) S. Morisada, H. Suzuki, Y. Hirokawa, and Y. Nakano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2968 (2011).
- 18) S. Morisada, K. Namazuda, S. Suzuki, N. Kikuchi, H. Kanda, Y. Hirokawa, and Y. Nakano, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 12358 (2011).
- 19) M. Heskins and J. E. Guillet, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **2**, 1441 (1984).
- 20) Y. Seida and Y. Nakano, *J. Chem. Eng. Japan*, **29**, 767 (1996).
- 21) K. Yamagiwa, T. Sasaki, S. Takesono, A. Ohkawa, and O. Hirasa, *J. Chem. Eng. Japan*, **28**, 697 (1995).
- 22) K. Yamagiwa, M. Katoh, M. Yoshida, A. Ohkawa, and H. Ichijo, *Water Sci. Technol.*, **35**, 213 (1997).
- 23) K. Yamagiwa, T. Komi, M. Yoshida, A. Ohkawa, and T. Iida, *J. Chem. Eng. Japan*, **34**, 1171 (2001).
- 24) K. Yamagiwa, T. Komi, A. Kumakura, S. Yokoyama, M. Yoshida, and A. Ohkawa, *J. Chem. Eng. Japan*, **37**, 1274 (2004).
- 25) H. Yamamoto, N. Heyamoto, T. Matsui, N. Murayama, and J. Shibata, *Int. J. Thermophys.*, **24**, 1385 (2003).
- 26) H. Yamamoto, A. Kushida, N. Heyamoto, Y. Takami, N. Murayama, and J. Shibata, *Mater. Trans.*, **44**, 2436 (2003).
- 27) S. Poole, S. I. West, and J. Fry, *Food Hydrocolloids*, **1**, 301 (1987).
- 28) C. Tanford, S. A. Swanson, and W. S. Shore, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 163 (1955).
- 29) L. H. Keith, Environmental Endocrine Disruptors: A Handbook of Property Data, Wiley-Interscience, New York, (1997).
- 30) M. Kaminsky, *Discuss. Faraday Soc.*, **24**, 171 (1957).
- 31) G. A. Krestov and V. K. Abrosimov, *J. Struct. Chem.*, **5**, 471 (1964).
- 32) D. J. Out and J. M. Los, *J. Solut. Chem.*, **9**, 19 (1980).



森貞 真太郎
佐賀大学大学院工学系研究科
循環物質化学専攻
准教授
博士（工学）

2005年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程
修了
同年 東京工業大学大学院総合理工学研究科 助
手
2007年 同 助教
2012年 佐賀大学大学院工学系研究科 准教授
現在に至る
専門： 液相吸着、コロイド・界面工学，化学工学

ホットピックス

新規開発活性炭の吸着特性評価に基づく 吸着冷凍サイクルの熱力学的解析 Thermodynamic Analysis of an Adsorption Cooling Cycle based on Adsorption Characteristics of a Newly Developed Activated Carbon

九州大学大学院総合理工学府
Interdisciplinary Graduate School of
Engineering Sciences,
Kyushu University
宮崎 隆彦
Takahiko Miyazaki

1. はじめに

吸着式冷凍機は、吸着剤による冷媒蒸気の吸着／脱着現象を利用した冷凍機であり、機械工学的というよりは、化学工学的な装置である。その大きな特徴は、環境性能と省エネルギー機器としてのポテンシャルであり、冷凍空調分野では、吸着剤および吸着熱交換器の開発¹⁻⁸⁾、熱力学的なサイクルの研究⁹⁻¹³⁾、実証機による性能検証¹⁴⁻¹⁷⁾など、1970年代後半から現在まで多彩な研究がなされている。

熱を低温の熱源から高温の熱源に移動させる仕組みを熱力学では「冷凍機」もしくは「ヒートポンプ」と呼ぶ。低温の熱源から熱を取り去る、すなわち、低温熱源を冷却することが目的の場合に「冷凍機」と呼ばれ、身近な機器としては、エアコン（冷房運転）、冷蔵庫等が熱力学的な「冷凍機」の仕組みで働いている。大規模な建物等の冷房にも「冷凍機」が利用される。

電気やガス等を駆動エネルギー源として動作する冷凍機の原理は、蒸気圧縮サイクルと呼ばれる。一方、吸着式冷凍機の原理を表す熱力学的サイクルは吸着冷凍サイクルと呼ばれる。ただし、吸着冷凍サイクルにおいても冷媒の相変化を利用して熱を移送する点は蒸気圧縮サイクルと同様であり、異なるのは冷媒蒸気を圧縮する仕組みである。図1に蒸気圧縮式冷凍機と吸着式冷凍機の仕組みの比較を示す。例えば電気を駆動エネルギー源とする蒸気圧縮サイクルは、電気で駆動したモータの機械的仕事によって圧縮機を動かし、冷媒蒸気を圧縮する。吸着式冷凍機の場合は、吸着剤の

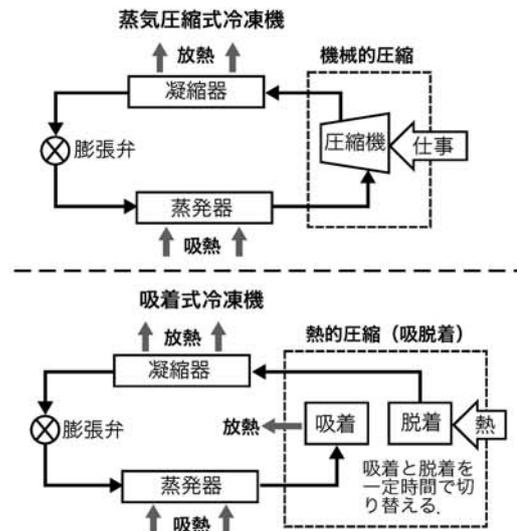


図1 蒸気圧縮式冷凍機と吸着式冷凍機の仕組みの比較

吸着量、冷媒蒸気圧力、吸着剤温度の平衡状態を操作することで、低い圧力で吸着過程を行い、高い圧力で脱着過程を行っている。したがって、吸着-脱着のプロセスを経ることで冷媒蒸気の圧力が上昇する。脱着過程で吸着剤を加熱するために投入される熱は、ガスの燃焼温度のような高温である必要がなく、100°C未満の温水レベルで充分であることが、吸着式冷凍機の大きな利点の一つとなっている。

一般的な冷凍機では、炭素、フッ素、塩素、水素の化合物であるフロンが冷媒として利用されるが、塩素を含むChlorofluorocarbon (CFC)類やHydrochlorofluorocarbon (HCFC)類のフロンによるオゾン層破壊が問題となり、1989年のモントリオール議定書の発効以降、これらの使用や生産が段階的に規制されている。現在、国内の冷凍機で使用されるフロンのほとんどは塩素を含まないHydrofluorocarbon (HFC)類であり、オゾン層への影響はないが、HFC類フロンの持つ温室効果が近年問題となっている。そのため、冷凍空調産業には再度の冷媒転換が求められており、Hydrofluoroolefin (HFO)類と呼ばれる、オゾン層破壊係数と地球温暖化係数が極めて小さい新たな冷媒の開発が進んでいる。

このような冷媒の規制を背景とする中、水やアンモニア等、自然界の物質循環に負の影響を及ぼさない物質、いわゆる自然冷媒を利用する吸着式冷凍機は、オゾン層破壊や地球温暖化への影響が極めて小さい環境低負荷型の冷凍機として注目される存在となった。特に近年は、地球温暖化の主要因とされるCO₂の排出抑制のために、化石燃料消費の削減も国際的な重要課題である。吸着式冷凍機は太陽熱等の再生可能エネルギー

ギー源や工場排熱を駆動熱源に用いて冷凍機として作動することができるため、CO₂ 排出抑制につながる省エネルギー機器としての期待も大きい。

吸着剤-冷媒の組み合わせとしてシリカゲル-水を利用した吸着式冷凍機は、1986年に国内のメーカーから商用化されている¹⁸⁾。その後、駆動熱源温度を約60°Cまで低温化できるゼオライト系吸着剤が開発され¹⁹⁾、現在は国内外のメーカーがシリカゲルまたは低温再生型ゼオライトを吸着剤に用いた吸着式冷凍機を製造・販売している。吸着式冷凍機の性能は、根本的には吸着剤の特性に支配されており、吸着剤を充填した吸着熱交換器による熱・物質伝達が吸着式冷凍機の要である。したがって、吸着式冷凍機のさらなる性能改善と導入拡大には吸着剤の改良と高性能な吸着熱交換器の開発が必須であり、材料面では、MOF^{5,20-23)}やメソポーラスシリカ^{24,25)}等、有望な材料が開発されている。

筆者らの研究グループは、活性炭を用いた吸着式冷凍機に着目し、炭素系材料開発を行う研究者との共同研究によって、エタノールを冷媒に用いた場合の有効吸着量を従来品の1.5倍に拡大できる新規活性炭を開発した²⁶⁾。ここでは、新規開発活性炭の平衡吸着特性と吸着熱の分析結果を紹介し、それらの吸着特性と吸着式冷凍機的设计および性能の関連について解説する。

2. 球状活性炭 (SAC) のエタノール吸着特性

筆者らのグループは、JST-CREST「エネルギー高効率利用のための相界面科学」で実施中の研究課題「固気液相界面メタフルイデイクス」(平成23年～28年、研究代表者 高田保之 九州大学教授)の中で、研究項目の一つとして吸着式冷凍機の性能向上を目的とした活性炭の調整および開発を行った。その成果の一つとして、球状フェノール樹脂を原料として炭化・アルカリ賦活を行った活性炭(球状活性炭: SACと呼んでいる)によって市販されている従来の活性炭を大きく上回るエタノール吸着量を実現し、吸着式冷凍機の高性能化につながる可能性があることを示した。

活性炭を用いた吸着式冷凍機の研究でここ10年程盛んに用いられている材料は、電気二重層キャパシタの電極に用いられる粉末状活性炭であり、活性炭として最高レベルの比表面積を有している材料である²⁷⁾。吸着式冷凍機用の吸着剤としても様々な冷媒に対する平衡吸着量が測定されるとともに熱力学的サイクルの検討がなされており、特にエタノールやメタノールと

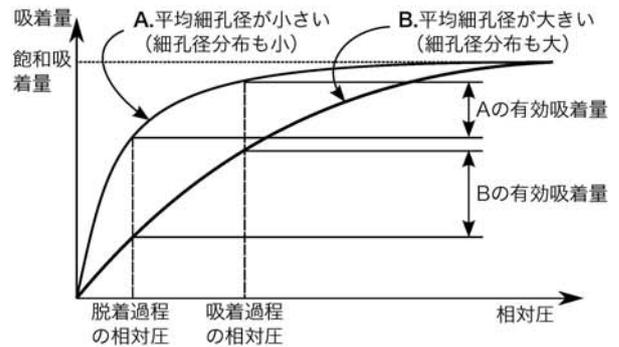


図2 細孔径と有効吸着量の関係

表1 球状活性炭 (SAC) の細孔特性

試料	細孔構造パラメータ		
	全比表面積 [m ² /g]	マイクロ孔容量 [cm ³ /g]	平均細孔径 [nm]
SAC-1	2,962	1.76	1.22
SAC-2	2,992	2.29	1.62

の組み合わせでは、従来の吸着式冷凍機と同等以上の性能を持つことが予測されている^{28,29)}。一方、SACはエタノールを冷媒とした吸着式冷凍機で利用するために開発した活性炭であり、特に、脱着温度80°C、環境温度(吸着/凝縮温度)30°C、低温熱源温度10°Cでの動作を定格として材料の賦活条件を定めた。したがって、材料開発の指針は作動相対圧範囲での有効吸着量の拡大であり、多くの吸着剤が比表面積の拡大によって吸着量の増加を目指すのとは思想が異なる。

賦活過程でのアルカリ重量比を調整して製造した2種類の球状活性炭、SAC-1とSAC-2の細孔特性を表1に示す。どちらのSACも全比表面積が約3,000m²/gであるが、平均細孔径に顕著な違いがある。SAC-1の平均細孔径は1.22nmであり、前述の電極用粉末状活性炭に近い値であるが、SAC-2の平均細孔径は1.62nmと大きい。その結果、SAC-2は大きなマイクロ孔容積を有している。吸着式冷凍機が利用する領域でのエタノール吸着はマイクロ孔充填であるので、マイクロ孔容積を広げることで、吸着-脱着のサイクルで循環する冷媒の量を増加させることができる。それに加え、平均細孔径の拡大は吸着等温線形状の改良も意図している。

図2に平均細孔径が異なる吸着等温線の概形と吸着冷凍機が利用できる有効吸着量との関係を模式的に描いた。平均細孔径が約1nmの活性炭はAのような等温線形状をしている。一方、SACの吸着等温線はBに近い。Aの活性炭とBの活性炭の飽和吸着量が仮に同

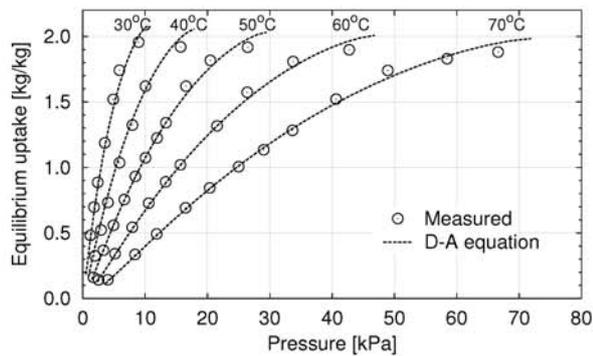


図3 SAC-2の吸着量測定結果とDubinin-Astakhov式による近似線

じであったとしても、吸着式冷凍機は比較的低い相対圧で吸脱着のサイクルを行うため、1サイクルでの冷媒循環量、すなわち有効吸着量はBの活性炭のほうが大きい。Aの活性炭で同等の有効吸着量を確保するためには、脱着過程の相対圧を下げる必要がある。これは脱着温度を上げることで実現できるが、低温排熱を駆動熱源として動作するという吸着式冷凍機の利点の一つを犠牲にすることになる。

SAC-2の平衡吸着量を重量法による吸着量測定装置(マイクロトラック・ベルMSB-VG-100-3M)で測定した結果を図3に示す。従来品活性炭によるエタノール吸着は、飽和吸着量が大きくても乾燥重量比1.0~1.2kg/kgであったがSAC-2はその2倍近い飽和吸着量を有している。これは、細孔径を広げマイクロ孔容積を拡大した結果である。さらに、材料調整の狙いどおりに、低相対圧部での等温線の傾きが緩やかとなった。

図中の破線は式(1)に示すDubinin-Astakhov式(D-A式)による近似線である。重量法による測定であるので、吸着量 C を乾燥重量比で表した。また、吸着相の密度は飽和液の密度で近似した。エタノールの飽和蒸気圧および飽和液密度は、文献³⁰⁾の近似式を用いて算出した。

$$C = \rho_l W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{E} \right)^n \right] \quad (1)$$

ここに、 A は吸着ポテンシャルを表し、 $A = RT \ln(p_0/p)$ である。 E は特性吸着自由エネルギー、 W_0 は全マイクロ孔容積、 ρ_l は飽和液密度を表す。

E 、 n 、 W_0 をパラメータとし、30°C~70°Cの測定データを用いて最小自乗近似を行った結果、 $E = 8.7 \times 10^4$ J/kg、 $n = 1.4$ 、 $W_0 = 2.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ となった。また、SAC-1で同様な解析を行った結果は、 $E = 1.3 \times 10^5$ J/kg、 $n = 2.0$ 、 $W_0 = 1.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

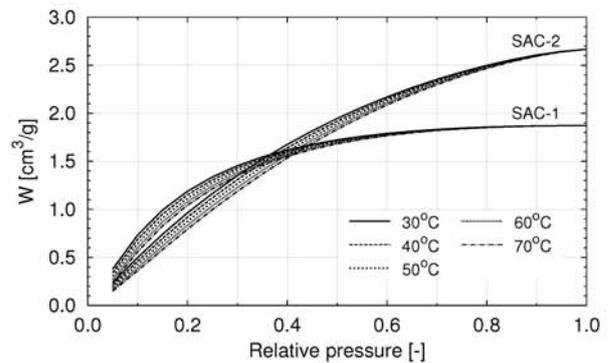


図4 SAC-1とSAC-2の吸着等温線(D-A式による計算値)

3. 吸着等温式を用いた吸着冷凍サイクルの性能解析

吸着剤と冷媒の組み合わせに対して、吸着式冷凍機が作動する温度範囲・圧力範囲の平衡吸着量を測定し、それらを精度良く近似できる吸着等温式として表現できれば、吸着等温式を用いて吸着冷凍サイクルの熱力学的性能を解析することができる。式(1)を用いてSAC-1とSAC-2の吸着等温線を描いた結果を図4に示す。ただし、図の縦軸の W は液密度で換算した値であり、 $W = C/\rho_l$ である。どちらの吸着剤も吸着等温線の温度依存性は小さい。また、図には示していないが、吸着と脱着のヒステリシスは観察されなかった。²⁶⁾

飽和吸着量では、SAC-2がSAC-1を40%程度上回るが、吸着冷凍サイクルで循環する冷媒の量を支配するのは、作動相対圧における有効吸着量である。脱着温度を80°C、冷媒の凝縮温度を30°Cとすれば、脱着時の圧力は $p = 10.6$ kPa、 $p_0 = 109$ kPaとなるので相対圧は約0.1である。同様に吸着温度30°C、冷媒蒸発温度10°Cで相対圧を計算すれば、 $p/p_0 = 3.2/10.6 \approx 0.3$ である。したがって、相対圧0.1と0.3の間の平衡吸着量の差が重要であり、その点においてはSAC-1とSAC-2の差は顕著ではない。しかし、吸着等温線の傾きの違いは、吸着式冷凍機の性能に次のような影響を与える。脱着時の相対圧である0.1付近では、SAC-1の吸着等温線の勾配がSAC-2のそれよりも大きい。そのため、脱着温度の低下や凝縮温度の上昇によって脱着の相対圧が高くなった場合には、SAC-1はSAC-2よりも有効吸着量の減少幅が大きいため、性能の低下が顕著に現れる。一方、吸着時の相対圧である0.3付近では、SAC-1の吸着等温線の勾配がSAC-2のそれよりも小さい。したがって、吸着温度が上昇して相対圧が下がったとしても、有効吸着量の減少幅はSAC-2よりも軽減される。ただし、別の見方をすると、相対圧が

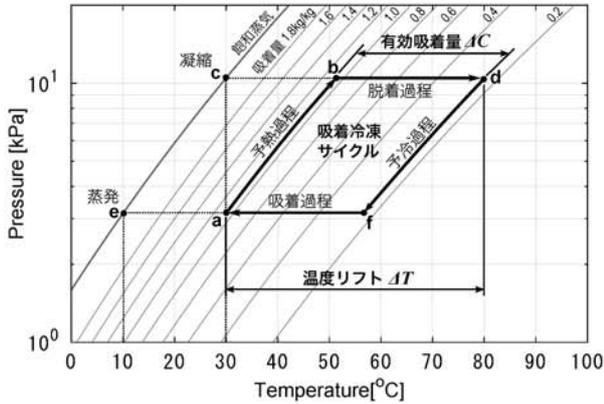


図5 SAC-エタノールのデューリング線図と吸着冷凍サイクル

高くなっても有効吸着量の増加幅が小さく、性能向上への寄与が小さいことになる。蒸発温度が上がれば相対圧が上昇するので吸着式冷凍機の性能が改善されるが、その効果を最大に得るには、吸着式冷凍機が製造する冷熱の用途に応じてどちらのSACが適切であるか判断すべきであるといえる。

冷媒の飽和蒸気圧曲線とともに吸着等量線を描いた線図はデューリング線図と呼ばれ、吸着冷凍サイクルの解析に良く用いられている。式(1)を元に作成したSAC-2とエタノールの組み合わせによるデューリング線図と、脱着温度80°C、吸着温度・凝縮温度30°C、蒸発温度10°Cとして描いた吸着冷凍サイクルを図5に示す。これ以降、SAC-2を便宜的にSACと呼ぶ。冷媒であるエタノールの蒸発、凝縮は図中のエタノール飽和蒸気圧線上の点e、cでそれぞれ表される。a点は、吸着温度 T_a のもとで、圧力 P_e のエタノール蒸気がSACに吸着される吸着過程の平衡点を表す。aからbの過程は、吸着過程から脱着過程に切り替わる前に冷媒を昇圧するための過程であり、予熱過程と呼ばれる。bからdが脱着過程を表し、脱着温度 T_d と凝縮圧力 P_c の平衡点が点dである。そして、dからfは脱着過程から吸着過程へ切り替えるために冷媒の圧力を下げる過程であり、予冷過程と呼ばれる。予熱過程と予冷過程は、実際の吸着冷凍機では、吸着剤を充填した吸着器を蒸発器/凝縮器と切り離し、吸着器のみを加熱/冷却することで実行される。この際、容器内で脱着または吸着が生じるため容器内の圧力が変化する。実際には、温度と圧力が変化し続けるために平衡状態に到達せずに脱着過程または吸着過程に移行するが、デューリング線図上では、吸着等量線上を移動する過程として近似的に描かれる。

デューリング線図上に描かれた吸着冷凍サイクルから、サイクルの有効吸着量 ΔC を読み取ることができる。また、脱着温度 T_d と吸着温度 T_a との差を温度リフトと呼ぶ。これらの値は、吸着冷凍サイクルの熱力学的性能を表す指標である成績係数(Coefficient of Performance, COP)に深く関わる指標である。 ΔC は吸着-予熱-脱着-予冷の1サイクルで冷媒が循環する量に相当し、冷媒の蒸発潜熱 h_{fg} を用いると1サイクル当たりの冷凍効果を式(2)で表すことができる。

$$SCE = h_{fg}\Delta C \quad (2)$$

この指標は、吸着剤1kgを使って1サイクルで得られる冷凍効果であり、SCE (Specific Cooling Effect) [J/kg]と呼ばれる。また、1サイクル当たりの冷凍効果と1サイクルで投入される熱量との比がCOPであり、式(3)で算出される。

$$COP = \frac{SCE}{q_{des} + q_{sen}} \quad (3)$$

q_{des} は吸着剤単位質量当たりの脱着熱であり、

$$q_{des} = h_{st}\Delta C \quad (4)$$

である。ここに、 h_{st} は等量吸着熱を表す。

q_{sen} は顕熱加熱のために加えられる熱量である。理想的なサイクル性能という意味では、顕熱加熱量として吸着剤の熱容量と吸着状態にある冷媒の熱容量を考慮し、 $q_{sen} = (c_{pa} + c_{pr}C)\Delta T$ として単位吸着剤質量当たりの顕熱加熱量を推定できる。ここに、 c_{pa} は吸着剤の比熱、 c_{pr} は吸着状態にある冷媒の比熱(通常は冷媒液の比熱で近似)である。 ΔT は図5に示した温度リフトに相当する。脱着過程では吸着量 C が変化するので、簡易的な計算の方法として、 C は平均値等の代表値を用いて計算する。

しかしながら、実際の吸着式冷凍機においては、吸着剤を保持し、熱媒によって外部から加熱・冷却を行うために熱交換器の構造にする必要がある。吸着式冷凍機に投入される加熱量のうち、伝熱管・フィン等、熱交換器部材の顕熱加熱量は、COPに大きく影響する。したがって、熱交換器構造も含めたCOPの検討が工学的には極めて重要である。

熱交換器部材の熱容量と吸着剤の熱容量の比は熱容量比と呼ばれ、機器設計には重要なパラメータである。熱容量比を α 、冷媒液と吸着剤の比熱比を γ 、吸着量の代表値を \hat{C} として、単位吸着剤質量当たりの顕熱加熱量を表したものが式(5)である。

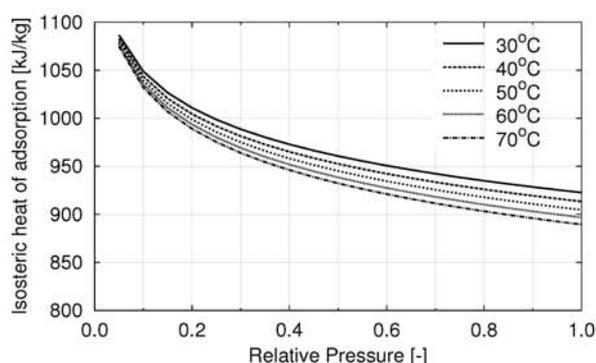


図6 SAC-エタノールの等量吸着熱計算値（飽和蒸気圧をアントワン式で近似しているため、 h_{fg} の値に誤差を含む）

$$q_{\text{sen}} = (1 + \gamma\hat{C} + \alpha) c_{pa}\Delta T \quad (5)$$

式(2), (4), (5)を式(3)に代入して整理すると、式(6)となる。

$$\begin{aligned} COP &= \frac{h_{fg}\Delta C}{h_{st}\Delta C + (1 + \gamma\hat{C} + \alpha) c_{pa}\Delta T} \\ &= \frac{\lambda}{1 + (1 + \gamma\hat{C} + \alpha)\beta} \end{aligned} \quad (6)$$

ここに、 $\lambda = h_{fg}/h_{st}$ であり、冷媒の蒸発潜熱と等量吸着熱の比を表す。また、 $\beta = c_{pa}\Delta T/(h_{st}\Delta C)$ であり、吸着剤顕熱と吸着熱との比を表すパラメータである。特に、 $\Delta T/\Delta C$ は図5に図示されるように、吸着等量線の傾きと吸着冷凍サイクルの形状によって決定される。COPの向上には β が小さいことが望ましく、そのためには一定の温度リフト ΔT で得られる有効吸着量 ΔC を大きくする必要がある。このような整理から、吸着冷凍サイクルのCOPを改善するためには、以下の3つの視点からのアプローチが重要であることがわかる。

- 冷媒と吸着剤の選択 (λ , γ に関連)
- 熱交換器の小熱容量化 (α の改善) と良好な熱・物質移動特性 (周期的定常状態における $\Delta T/\Delta C$ に関連) の両立
- 熱力学的サイクルの改良 ($\Delta T/\Delta C$ の改良)

これらの検討事項に関連する重要な吸着物性の一つは吸着熱である。特に、理想的な内部熱回収が行われ、顕熱加熱量 $q_{\text{sen}} = 0$ となる極限を考えると $COP = \lambda$ となる。すなわち、冷媒の蒸発潜熱と吸着熱との比が理論的なCOPの最高値を定めている。高温の駆動熱源を用いた二重効用サイクル¹³⁾等を構成しない限り、吸着冷凍サイクルのCOPは λ を超えることはない。次節では、SACの吸着熱評価について述べる。

表2 相対圧0.1から0.3の間の吸着熱平均値

吸着温度 [°C]	30	40	50	60	70
\bar{h}_{st} [kJ/kg]	1,013	1,007	1,001	996	991

4. 吸着熱の評価と最大COPの推定

クラウジウス・クラペイロンの式から、等量吸着熱 h_{st} を式(7)で表すことができる。

$$h_{st} = -R \frac{d \ln p}{d(1/T)} \quad (7)$$

また、同様に蒸発潜熱 h_{fg} が式(8)で表される。

$$h_{fg} = -R \frac{d \ln p_0}{d(1/T)} \quad (8)$$

一方、式(1)に示したD-A式より、式(9)が得られる。

$$\ln p = \ln p_0 - \frac{E}{RT} \left[\ln \left(\frac{W_0}{W} \right) \right]^{1/n} \quad (9)$$

ただし、 $W = C/\rho_l$ である。式(9)の両辺を $1/T$ で微分し、式(7), (8)の関係を代入すると、等量吸着熱を算出する式として式(10)が導出される。

$$h_{st} = h_{fg} + E \left[\ln \left(\frac{W_0}{W} \right) \right]^{1/n} \quad (10)$$

式(10)の右辺第2項はD-A式の吸着ポテンシャル A に等しいので、等量吸着熱が冷媒の凝縮潜熱よりも吸着ポテンシャルの分だけ大きく、また、 $W = W_0$ 、すなわち飽和吸着量での等量吸着熱が凝縮潜熱に等しいことが表現されている。

SACの吸着等温線を近似したD-A式を用いて等量吸着熱を算出した結果を図6に示す。相対圧が大きくなるにつれて等量吸着熱が減少し、相対圧が1のときに凝縮熱(h_{fg})と等しい値となる。図6の曲線を相対圧0.1から0.3の間で積分して算出した平均値(\bar{h}_{st})を表2に示す。

吸着冷凍サイクルでは温度、圧力が変化しながら吸着過程、脱着過程が進行するため、前節に示したパラメータ λ を厳密に計算するのは難しいが、例えば、蒸発温度 10°C の場合の蒸発潜熱 936 kJ/kg に対して、表2の値は6~8%程度大きい。すなわち、SAC-エタノールを用いた吸着冷凍サイクルのCOPは最大で0.9強であることがわかる。

5. おわりに

本稿では、新規開発活性炭の吸着特性に基づく吸着式冷凍機の熱力学的性能解析について述べた。第3節に記した内容は、平衡論に基づいたサイクルの性能解析であり、静的解析とも呼ばれている。静的解析は、

熱力学的線図に表現される吸着式冷凍サイクルを基に理論的な性能を解析する手法であり、実際の装置が目指すべき最高性能や性能の本質的改善につながる指標を明らかにするという役割を持つ。

一方、実際の吸着式冷凍機では一定時間で吸着過程と脱着過程が切り替わるため、装置はほぼ常に過渡的な吸着/脱着現象で動いている。したがって、吸着剤と冷媒の動的な吸着挙動を理解することは、吸着式冷凍機の性能解析において極めて重要である。ただし、動的な吸着挙動は吸着剤充填層の空隙や吸着剤の細孔内における拡散によってのみ支配されるわけではなく、吸着場の温度の影響も大きい。吸着熱のスムーズな除去と脱着時の効果的な加熱は、吸着現象そのものよりもむしろ熱交換器の伝熱律速である。過渡的な吸着挙動を含めた熱・物質同時移動現象の物理機構を理解し、その基礎的知見をベースとして高性能な吸着熱交換器を開発することがSACの実用化に向けては不可欠であり、筆者らの今後の研究課題でもある

【参考文献】

- 1) Y. I. Aristov et al., *Appl. Therm. Eng.*, **22**, 191 (2002).
- 2) H. Kakiuchi et al., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **31**, 273 (2005).
- 3) H. Kakiuchi et al., *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **31**, 361 (2005).
- 4) L. G. Gordeeva and Y. I. Aristov, *Energy*, **36**, 1273 (2011).
- 5) S. K. Henninger et al., *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2625 (2012).
- 6) Z. Tamainot-Telto, S. J. Metcalf, and R. E. Critoph, *Int. J. Refrig.*, **32**, 727 (2009).
- 7) L. W. Wang et al., *Carbon*, **50**, 977 (2012).
- 8) S. Santamaria et al., *Appl. Energy*, **134**, 11 (2014).
- 9) B. B. Saha, E. C. Boelman, and T. Kashiwagi, *Energy*, **20**, 983 (1995).
- 10) A. Akahira et al., *Int. J. Refrig.*, **27**, 225 (2004).
- 11) A. S. Uyun et al., *Appl. Therm. Eng.*, **29**, 2876 (2009).
- 12) H. Z. Hassan and A. A. Mohamad, *Renew. Sust. Energy. Rev.*, **16**, 2516 (2012).
- 13) Marlinda et al., *Trans. of the JSRAE*, **31**, 1 (2014).
- 14) B. B. Saha, A. Akisawa, and T. Kashiwagi, *Renew. Energy*, **23**, 93 (2001).
- 15) K. C. Ng et al., *Int. J. Heat Mass Tran.*, **49**, 3343 (2006).
- 16) K. C. A. Alam, *Appl. Therm. Eng.*, **27**, 1686 (2007).
- 17) M. Kubota et al., *Appl. Therm. Eng.*, **28**, 87 (2008).
- 18) R. Z. Wang and R. G. Oliveira, *Prog. Energy. Combust.*, **32**, 424 (2006).
- 19) 窪川清一, *Adsorption News*, **25**, 6 (2011).
- 20) A. Rezk, *Int. J. Heat Mass Tran.*, **55**, 7366 (2012).
- 21) A. Rezk, *Appl. Energy*, **112**, 1025 (2013).
- 22) J. Canivet et al., *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 5594 (2014).
- 23) B. B. Saha et al., *Energy*, **79**, 363 (2014).
- 24) A. Endo et al., *J. Colloid Interf. Sci.*, **367**, 409 (2012).
- 25) H. Negishi, A. Miyamoto, and A. Endo, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **180**, 250 (2013).
- 26) I. I. El-Sharkawy et al., *Int. J. Heat Mass Tran.*, **81**, 171 (2015).
- 27) T. Otowa, R. Tanibata and M. Itoh, *Gas Sep. Purif.*, **7**, 241 (1993).
- 28) I. I. El-Sharkawy et al., *Int. J. Refrig.*, **31**, 1407 (2008).
- 29) I. I. El-Sharkawy et al., *Int. J. Refrig.*, **32**, 1579 (2009).
- 30) T. Fujii, S. Koyama, and S. Nishida, *The reports of the Research Institute of Science and Industry, Kyushu University (Kyushu Daigaku Seisan Kagaku Kenkyujyo Houkoku)*, **75**, 63 (1983).



宮崎 隆彦
九州大学大学院総合理工学府
環境エネルギー工学専攻
博士（工学）

2005年 東京農工大学大学院生物システム応用科学
教育部博士後期課程修了
同年 東京農工大学生物システム応用科学府
助手
2006年 東京農工大学大学院工学研究院 助教
2011年 九州大学大学院総合理工学府 准教授
現在に至る

吸着基礎シリーズ

吸着等温線の解析法 — マイクロ孔径分布解析 —

京都大学大学院工学研究科
田中秀樹

1. はじめに

最近では、nonlocal density functional theory (NLDFT) や grand canonical Monte Carlo (GCMC) 法によって計算された吸着等温線群 (kernel) を実験による吸着等温線にフィッティングし、多孔性材料の細孔径分布を求める手法 (次々号において解説予定です) が主流となりつつありますが、本号では、Horváth と Kawazoe により提案¹⁾されたマイクロ孔径分布の解析法 [Horváth-Kawazoe (HK) 法] について紹介します。HK 法は、Polanyi の吸着ポテンシャル理論²⁾とモデル細孔のポテンシャル計算とを組み合わせることによって細孔径分布の評価を可能としたもので、計算も簡便であり、かつ、マイクロ孔フィリングのメカニズムについての洞察を与える優れた手法と言えます。以下では、HK 法における基礎式を導出・紹介し、その適用例と問題点について解説します。また、GCMC 法とほぼ等価な細孔径分布を与える修正 HK 法も導出・提案したいと思えます。

2. 理論およびマイクロ孔径分布の計算法

Polanyi によると、ガス圧力 P における固体表面への吸着を考える時、固体表面は、温度 (T) 一定下において、圧力 P のガスを蒸気圧 P_0 まで圧縮するのと同様な仕事 ω をすると考えることができます。²⁾

$$\omega = -\int_P^{P_0} V dP = -\int_P^{P_0} \frac{kT}{P} dP = kT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1)$$

ここで、 V はガスの体積、 k はボルツマン定数であり、ガスは理想気体を仮定しています。Horváth と Kawazoe は、この仕事 ω がガス分子を気相中からマイクロ孔内へと移動させるのに必要な自由エネルギー変化であって、マイクロ孔内において吸着分子が受ける平均ポテンシャル $\bar{\Phi}$ に等しいとしました。つまり、モデル細孔を仮定し、その平均ポテンシャル $\bar{\Phi}$ を計算するならば、以下のようにして、マイクロ孔フィリ

ングが生じる圧力 P を知ることができます。

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{\bar{\Phi}}{kT} = \beta\bar{\Phi} \quad (2)$$

そこで以下では、図1に示すようなカーボンスリット型細孔を仮定し、Horváth と Kawazoe の方法に従ってその平均ポテンシャルを求めます。このカーボンスリット型細孔は、 H の間隔をもって平行に配置された2枚のグラフェンシートからなり、シート中の炭素原子の分布は一様 (2次元密度 ρ_s) であって、各炭素原子と吸着分子との相互作用は Lennard-Jones (12-6) 型ポテンシャルによって表されるとします [炭素原子および吸着分子の LJ サイズパラメーターを σ_{ss} および σ_{sf} とし、また、 $\sigma_{sf} = (\sigma_{ss} + \sigma_{ff})/2$ とします]。この時、1枚のグラフェンシートに対して距離 z の位置にある吸着分子の相互作用ポテンシャルは以下のように表されます。

$$\phi_{sf}(z) = \frac{\rho_s A_{sf}}{2z_0^4} \left[\left(\frac{z_0}{z}\right)^{10} - \left(\frac{z_0}{z}\right)^4 \right] \quad (3)$$

ここで、 $z_0 = (2/5)^{1/6} \sigma_{sf}$ であり、この位置 $z = z_0$ では、 $\phi_{sf}(z_0) = 0$ となります。また、 A_{sf} は Kirkwood-Muller formula によって以下のように計算することができます。

$$A_{sf} = \frac{6mc^2 a_s a_f}{a_s \chi_s + a_f \chi_f} \quad (4)$$

ここで、 m : 電子の質量、 c : 光の速度、 a_s , a_f : 炭素および吸着分子の分極率、 χ_s , χ_f : 炭素および吸着分子の磁化率です。従って、図1のようなカーボンスリット型細孔を仮定する時、一方のグラフェンシートに対して距離 z (もう一方のグラフェンシートに対しては $H - z$ の距離) の位置に存在する吸着分子の全ポテンシャルエネルギーは、

$$\begin{aligned} \Phi_{sf}(z, H) &= \phi_{sf}(z) + \phi_{sf}(H - z) \\ &= \frac{\rho_s A_{sf}}{2z_0^4} \left[\left(\frac{z_0}{z}\right)^{10} - \left(\frac{z_0}{z}\right)^4 + \left(\frac{z_0}{H - z}\right)^{10} - \left(\frac{z_0}{H - z}\right)^4 \right] \quad (5) \end{aligned}$$

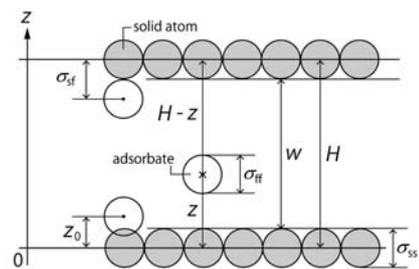


図1 カーボンスリット型細孔モデル

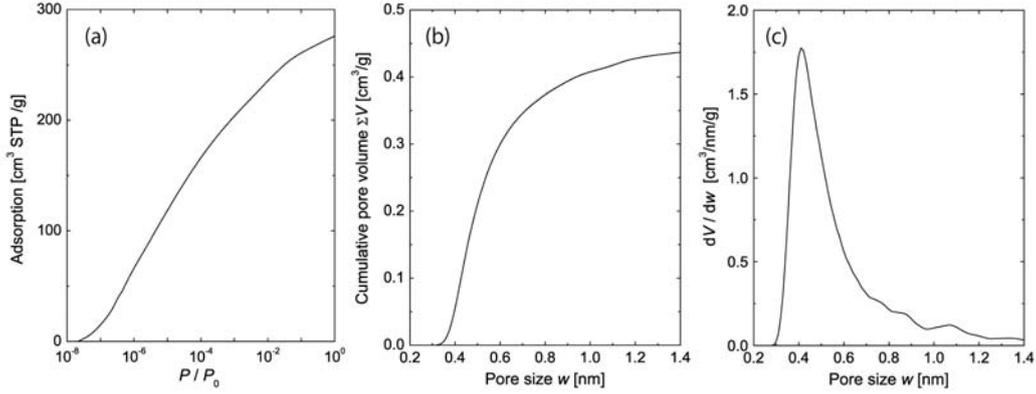


図2 (a)活性炭Aへの窒素吸着等温線 (77 K)、(b)式 (10) および式 (11) によって吸着等温線を変換して得られた積算細孔容量分布、(c)積算細孔容量分布を数値微分することで得られたマイクロ孔径分布

となります。さらに、Horváth と Kawazoe によると、以下のようにマイクロ孔中に存在する吸着分子間の相互作用を加えることで [式(6)右辺第2項]、吸着分子の全ポテンシャルエネルギー Φ を求めることができます。

$$\Phi(z, H) = \Phi_{sf}(z, H) + \frac{\rho_f A_{ff}}{2z_0^4} \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^{10} - \left(\frac{z_0}{z} \right)^4 + \left(\frac{z_0}{H-z} \right)^{10} - \left(\frac{z_0}{H-z} \right)^4 \right] \quad (6)$$

ここで、 ρ_f は吸着層の2次元密度であり、 A_{ff} は Kirkwood-Muller formula によって以下のように計算されます。

$$A_{ff} = \frac{3mc^2 \alpha_i \chi_i}{2} \quad (7)$$

ここで、式(6)の右辺第2項は、グラフェンシートの原子中心の位置に吸着分子が2次元レイヤー状に存在し、位置 z に存在する吸着分子に相互作用を及ぼす形となっていますが、これは誤りであると思われます。また、Horváth と Kawazoe に続き、シリンダー型細孔についてのマイクロ孔径分布解析法を提案した Saito と Foley も同様な取り扱いをしており³⁾、その根拠として Walker らの報告⁴⁾ を引用していますが、そこには吸着分子間相互作用の計算についての記述は見当たらないようです。ただ、後述するように、式(6)の右辺第2項の寄与は十分に小さいので大きな問題とはなりません。

表1 HK法における相互作用パラメーター

	Carbon ($i=s$)	N ₂ ($i=f$)
σ_{ii} [nm]	0.34	0.3
ρ_i [cm ⁻²]	3.845×10^{15}	6.7×10^{14}
α_i [cm ³]	1.02×10^{-24}	1.46×10^{-24}
χ_i [cm ³]	1.35×10^{-28}	2×10^{-29}

式(6)を用いて Horváth と Kawazoe は平均ポテンシャル $\bar{\Phi}$ を以下のように計算しています。

$$\bar{\Phi}(H) = \frac{\int \Phi(z, H) dr}{\int dr} = \frac{\int_{\sigma_{sf}}^{H-\sigma_{sf}} \Phi(z, H) dr}{H-2\sigma_{sf}} = \frac{C_{HK}}{H-2\sigma_{sf}} \left[\frac{z_0^4}{3(H-\sigma_{sf})^3} - \frac{z_0^{10}}{9(H-\sigma_{sf})^9} - \frac{z_0^4}{3\sigma_{sf}^3} + \frac{z_0^{10}}{9\sigma_{sf}^9} \right] \quad (8)$$

ここで、

$$C_{HK} = \frac{2(\rho_s A_{sf} + \rho_s A_{ff})}{z_0^4} \quad (9)$$

とします。そして、吸着分子として窒素分子を仮定し、式(8)を式(2)に代入すると、以下の式が得られます。

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{\beta C_{HK}}{H-0.64} \left[\frac{1.895 \times 10^{-3}}{(H-0.32)^3} - \frac{2.7087 \times 10^{-7}}{(H-0.32)^9} - 0.05014 \right] \quad (10)$$

ここで、 $\beta C_{HK} = 62.38$ nm です (H の単位を nm とします)。計算に必要なパラメーターは表1にまとめています。但し、Sing らは $\beta C_{HK} = 61.23$ nm と記載しており⁵⁾、また、表1のパラメーターを用いて筆者が計算したところ (温度 $T = 77.0$ K)、 $\beta C_{HK} = 61.78$ nm と

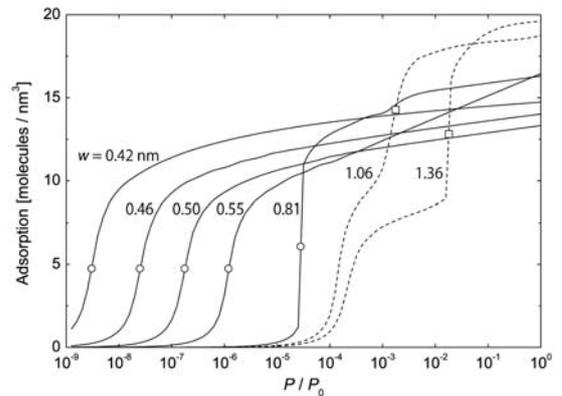


図3 GCMC法によって得られたカーボンスリット型細孔モデルへの窒素吸着等温線 (77 K)

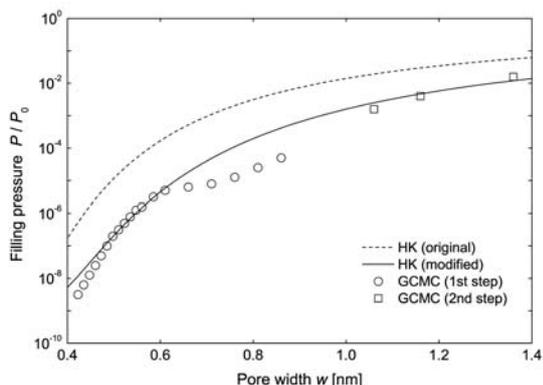


図4 HK法、修正HK法およびGCMC法により得られたマイクロ孔フィリング圧の細孔径依存性

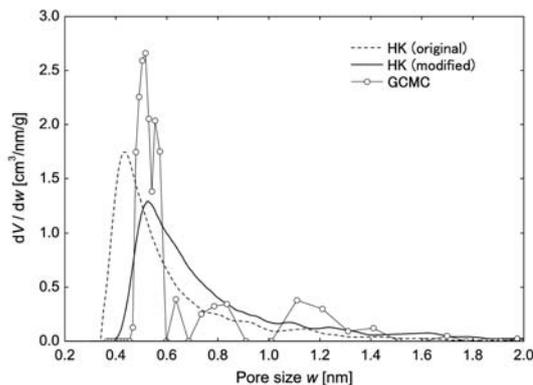


図6 HK法、修正HK法およびGCMC法により得られた活性炭Aのマイクロ孔径分布

なりました。有効桁の取り扱いや、計算に用いた温度によって値が微妙に異なったのかもしれませんが。ちなみに、式(9)において「吸着分子間相互作用項」の係数を除いて計算をすると $\beta C_{HK} = 57.80 \text{ nm}$ となり、その寄与は十分に小さいことが分かります。

以上でマイクロ孔径分布解析の準備が整いました。以下では、図2aのような活性炭Aへの窒素吸着等温線 (77 K) を用いて解析をしてみます。まず、吸着等温線の吸着量が $N_{ad} [\text{cm}^3 \text{ STP/g}]$ である時は、以下のようにして、積算細孔容量 $\Sigma V [\text{cm}^3/\text{g}]$ に換算してやります。

$$\Sigma V = \frac{M N_{ad}}{1000 V_0 \rho_{liq}} \quad (11)$$

ここで、窒素分子量 $M = 28.02 \text{ g/mol}$ 、 $V_0 = 22.414 \text{ l/mol}$ 、液体窒素密度 $\rho_{liq} = 0.808 \text{ g/cm}^3$ です。さらに、式(10)を用いて実験吸着等温線の各相対圧値 P/P_0 を細孔径 $w (=H - \sigma_{ss})$ として定義しますが、そのためには、非線形方程式を数値的に解く必要があります。従って、式(10)を用いて P/P_0 と w の数値テーブルを予め計算しておき、実験吸着

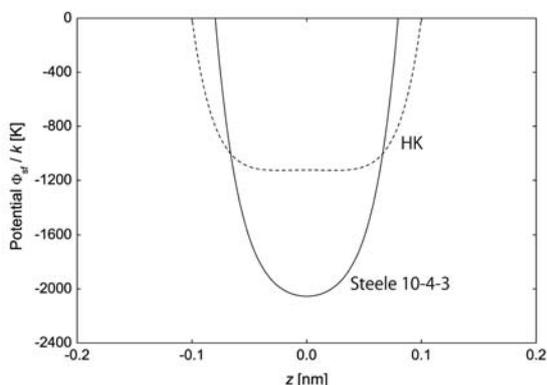


図5 Horváth と Kawazoe [式(5)] および Steele 10-4-3 ポテンシャル [式(12)] に基づくカーボンスリット型細孔内の相互作用ポテンシャル (細孔径 $w = 0.4 \text{ nm}$)

等温線の各相対圧値 P/P_0 における細孔径 w を二点間の直線補間によって求めるようにしてやるのが良いかと思います。このようにして両軸の値を変換し、得られたのが図2bです。あとは、図2bの ΣV 曲線を数値微分してやりますと図2cのようにマイクロ孔径分布が得られます (ここでは、11点平滑化微分法を用いて計算しました)。

3. HK法とGCMC法の比較

GCMC法によって各種の細孔径 w を持つカーボンスリット型細孔への窒素吸着等温線 (77 K) を計算した結果を図3に示します (詳細については、次々号において解説予定です)。ここでは、カーボン壁-窒素間相互作用として Steele 10-4-3 ポテンシャル (後述します) を用いており、式(3)とはやや異なっています。細孔径 $w = 0.42 \text{ nm} - 0.81 \text{ nm}$ のカーボンスリット型細孔への理論吸着等温線は一段のステップのみを有しているのに対し、 $w = 1.06 \text{ nm}$ および $w = 1.36 \text{ nm}$ の理論吸着等温線では二段のステップを有しています。これは、カーボン壁の表面に単分子層が形成された後 (一段目)、細孔の中心部にさらに第二層が形成 (二段目) されるためです。これらの各ステップにおける圧力 (マイクロ孔フィリング圧: ○印および□印) と、式(10)により計算されるマイクロ孔フィリング圧とを比較したものが図4です。両者には比較的大きな差異が生じていることが分かります。この原因としては、カーボンスリット型細孔-窒素分子間相互作用の差異が考えられます。そこで、GCMC法において使用した、以下の Steele 10-4-3 ポテンシャルに基づいて吸着分子のポテンシャルエネルギーを計算し、Horváth と Kawazoe のモデルと比較してみます。

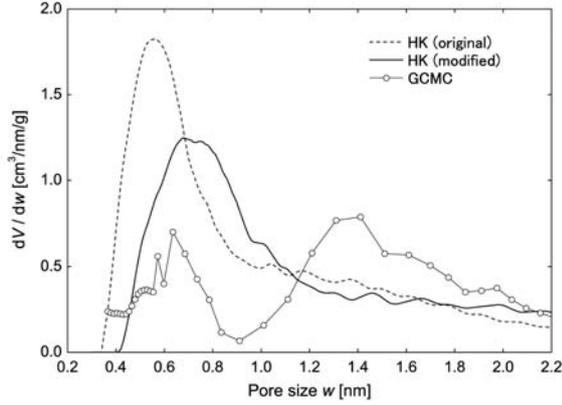


図7 HK法、修正HK法およびGCMC法により得られた活性炭Bのマイクロ孔径分布

$$\phi_{sf}(z) = 2\pi\rho_s\epsilon_{sf}\sigma_{sf}^2\Delta\left[\frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^4 - \frac{\sigma_{sf}^4}{3\Delta(0.61\Delta+z)^3}\right] \quad (12)$$

計算に用いたパラメータは、グラファイトの密度 $\rho_s = 114 \text{ nm}^{-3}$ 、 $\epsilon_{sf}/k = 52.42 \text{ K}$ 、 $\sigma_{sf} = 0.3508 \text{ nm}$ 、 $\Delta = 0.335 \text{ nm}$ です。式(12)の右辺第1項および第2項の関数形は式(3)と同じですが、右辺第3項は、図1のカーボンスリット型細孔とは異なり、カーボン壁が間隔 Δ で無限に積層したグラフェンシートからなると仮定し（前号の図6を参照下さい）、2層目以降のグラフェンシートからの引力項を積分して得られたものです。この式(12)に基づく $\Phi_{sf}(z, H)$ と、Horváth と Kawazoe による式(5)を比較したものが図5です。確かに、式(5)のポテンシャル井戸の方が浅くなっており、これがGCMC法によるマイクロ孔フィリング圧に対して差異を生じた原因と考えられます。

活性炭Aへの窒素吸着等温線（77 K）を用いてHK法により得られたマイクロ孔径分布（図2c）と、GCMC kernel を吸着等温線にフィッティングして得られたマイクロ孔径分布を比較したものが図6です。HK法の方が細孔径を0.1 nmほど過少評価しており、HK法とGCMC法におけるマイクロ孔フィリング圧の差異（図4）を反映した結果とはなっていますが、両手法によるマイクロ孔径分布は概ね良好に一致していると言って良いでしょう。

4. 修正HK法

以下では、GCMC法によるマイクロ孔径分布に対してより良好な一致が得られるように、Horváth と Kawazoe による平均ポテンシャル $\bar{\Phi}$ の修正を試みます。まず、1枚のグラフェンシートに対して距離 z の

位置にある吸着分子との相互作用ポテンシャルとして、以下の Steele 10-4ポテンシャルを仮定します。

$$\phi_{sf}(z) = 2\pi\rho_s\epsilon_{sf}\sigma_{sf}^2\left[\frac{2}{5}\left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z}\right)^4\right] \quad (13)$$

ここで、グラフェンシートの密度 $\rho_s = 38.2 \text{ nm}^{-2}$ 、 $\epsilon_{sf}/k = 52.42 \text{ K}$ 、 $\sigma_{sf} = 0.3508 \text{ nm}$ です。この式(13)の関数形は式(3)と同じですが、上述の Steele 10-4-3ポテンシャルと同じ相互作用パラメータを用いることにします。また、この Steele 10-4ポテンシャルは、Steele 10-4-3ポテンシャルよりも約10%浅いポテンシャル井戸を与えますが、今回は簡単のためにこちらを用いることにします。

式(13)に基づくカーボンスリット型細孔内における吸着分子のポテンシャルエネルギーは、以下のように求められます。

$$\begin{aligned} \Phi_{sf}(z, H) &= \phi_{sf}(z) + \phi_{sf}(H-z) \\ &= C_{\text{Steele}} \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{z} \right)^4 + \frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{sf}}{H-z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{sf}}{H-z} \right)^4 \right] \end{aligned} \quad (14)$$

ここで、

$$C_{\text{Steele}} = 2\pi\rho_s\epsilon_{sf}\sigma_{sf}^2 \quad (15)$$

とします。そして、吸着分子間の相互作用を無視できるとするならば、平均ポテンシャルは、以下のように計算することができます。

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}(H) &= \frac{\int_{z_0}^{H-z_0} \Phi_{sf}(z, H) dz}{H-2z_0} \\ &= \frac{2C_{\text{Steele}}}{H-2z_0} \left[\frac{\sigma_{sf}^4}{3(H-z_0)^3} - \frac{2\sigma_{sf}^{10}}{45(H-z_0)^9} - 0.3514\sigma_{sf} \right] \end{aligned} \quad (16)$$

ここで、積分範囲が式(8)のように $\sigma_{sf} \leq z \leq H - \sigma_{sf}$ では無く、 $z_0 \leq z \leq H - z_0$ となっていることに注意して下さい。この積分範囲は、本来、細孔内において分子が存在し得る範囲とするべきです。つまり、図5に示すようなポテンシャル曲線において、すくなくともその値がゼロからポテンシャルミニマムに到るまでの範囲を積分する必要がありますが、Horváth と Kawazoe が用いた $\sigma_{sf} \leq z \leq H - \sigma_{sf}$ の範囲では十分では無いと思われま。式(13)の値がゼロとなる距離は $z_0 = (2/5)^{1/6}\sigma_{sf}$ ですので、近似的には $z_0 \leq z \leq H - z_0$ を用いる方がより良いと思います。但し、式(14)の値がゼロとなる距離については、細孔径が小さくなるに従って $z_0 = (2/5)^{1/6}$

σ_{sf} よりも短くなる傾向にありますので、この値を用いるのは、あくまで解析的な取り扱いを簡単にするためのものであることにご注意下さい。以上より、式(16)を式(2)に代入すると ($T=77.347\text{ K}$ とします)、

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{40.02}{H-2z_0} \left[\frac{\sigma_{sf}^4}{3(H-z_0)^3} - \frac{2\sigma_{sf}^{10}}{45(H-z_0)^9} - 0.3514\sigma_{sf} \right] \quad (17)$$

が得られます。

式(17)によってマイクロ孔フィリング圧を計算した結果を図4に示します。細孔径 $w \leq 0.6\text{ nm}$ および $1.0\text{ nm} \leq w$ の範囲において、GCMC法のマイクロ孔フィリング圧と良好に一致していることが分かります。一方、細孔径 0.8 nm 付近では逸脱が見られます。そこで、図3の理論吸着等温線 ($w=0.81\text{ nm}$) を見てみますと、きわめてシャープなマイクロ孔フィリングを生じていることが分かります。この時、細孔内では、2層の吸着分子層が一時に形成されていますが、これには吸着分子間の相互作用が大きく寄与していると考えられます。つまり、細孔径 0.8 nm 付近におけるマイクロ孔フィリング圧の過大評価は、本モデルにおいて吸着分子間の相互作用を無視したことに起因すると思われま

す。活性炭Aへの窒素吸着等温線 (77 K) を用い、上述の修正HK法によってマイクロ孔径分布を計算しますと、ピーク位置がGCMC法と良好に一致しています (図6)。つまり、活性炭Aのように細孔径分布が狭く、かつ、小さなマイクロ孔をもつ材料については、十分に修正HK法を適用可能であると言えます。

図7は、活性炭Aよりも賦活度が高い活性炭Bについて、その細孔径分布を評価してみたものです。HK法、修正HK法、GCMC法により得られた細孔径分布はそれぞれ違った様相を示しています。HK法と修正HK法によるマイクロ孔径分布のピーク位置に差異が生じているのは、異なるカーボンスリット型細孔-窒素分子間相互作用ポテンシャルを用いているからです。一方、修正HK法とGCMC法による細孔径 $w=0.7\text{ nm}$ 付近のピークは概ね一致していると言って良いでしょう。しかし、修正HK法とは異なり、GCMC法により得られた細孔径分布には、細孔径 0.9 nm 付近に大きな凹みが見られます。これは、上述のように $0.8\text{ nm}-0.9\text{ nm}$ 程度の細孔径を持つカーボンスリット型細孔への理論吸着等温線がシャープな立ち上がりを持つことから、実験吸着等温線にフィットしにくいためであると考えられます。このシャープな立ち上が

りは協同的な吸着分子間の相互作用によるものですが、これは、二つの平坦な細孔壁が無限に広く、かつ、平行に設置された細孔モデルを用いたことにより発現したものです。ミクログラファイトのランダムな集合構造からなるような活性炭では、そのような特異な吸着分子間相互作用の発現は困難であると考えられますので、細孔径 0.9 nm 付近において見られる細孔径分布の凹みは、現実的では無いのかもしれませんが。この問題については、次々号において改めて解説させて頂く予定ですが、NLDFT法やGCMC法によっても、仮定している細孔モデルが対象とする多孔性材料の細孔構造に合致していなければ、必ずしも正しい細孔径分布を与えるものではないことに留意する必要があります。

謝辞

GCMC kernelのフィッティングによる細孔径分布の計算には、マイクロトラック・ベル社のソフトウェアBELMaster (ver. 6.3.0.0)を使用しました (GCMC Slit Carbon $\text{N}_2/77\text{K}$ Kernel)。このBELMasterに搭載されている「GCMC Slit Carbon $\text{N}_2/77\text{K}$ Kernel」およびチホノフ正則化法を用いたkernelのフィッティングアルゴリズムは、JST研究成果展開事業 (先端計測分析技術・機器開発プログラム)における「多孔性材料の細孔分布解析ソフトウェアの開発」(チームリーダー：宮原稔教授、サブリーダー：仲井和之博士) (開発年度H21-H23)によって開発されたものであり、本ソフトウェアの使用にあたってご協力を頂きました開発担当者の皆様 (マイクロトラック・ベル社：家上治雄氏、吉田将之博士、仲田陽子氏、船橋太一氏)に厚く御礼申し上げます。

[参考文献]

- 1) G. Horváth and K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Japan* **16**, 470 (1983).
- 2) M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **23**, 316 (1932).
- 3) A. Saito and H. C. Foley, *AIChE J.* **37**, 429 (1991).
- 4) P. L. Walker, L. G. Austin and S. P. Nandi, *Chemistry and Physics of Carbon*, **2**, edited by P. L. Walker, Dekker, New York (1996).
- 5) F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, San Diego (1999).

国際会議参加報告

PBAST-7に参加して

千葉大学大学院理学研究科
楊 光

2015年9月24日から27日にかけて中国のアモイで行われた7th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST 7)に参加して参りました。自ら積極的に他の研究者とコミュニケーションを取ろうと心から決めました。アモイに行くのは初めてでした。飛行機から降りた時もう夜8頃、温度が28度で日本より蒸し暑いと感じました。空港から出ると自分の名前を載っている看板を持つ学生さんを見て心が温くなりました。会議が海岸近くのGolden Sands Gulf Hotelで行われ、綺麗な海、緑で覆われ風景が素晴らしかったです。

一日目に口頭発表で吸着領域での有名な先生たちが招待され発表しました。基礎吸着モデルや近年話題になっているカーボン材料、ゼオライト、MOFなどの研究と発展が拝聴して参加者たちが熱い議論を繰り広げ、大変勉強になりました。英語の発表なので、長期に集中するのは難しいですが、頑張っ先生たち発表していることを理解しよう自分にとってはすごく良い

経験になりました。休憩時間にはお菓子やコーヒーなどを食べながらいろいろな国の方々触れ合うことで、良いお時間を過ごしました。夜の宴会がかなり賑わいで中国の伝統的な踊りや「面を早変わり」という雑技を披露されてさらに気分を盛りあげました。普段、名前が論文で拝見した先生たち Prof. Krisztina László、Prof. Joaquín Silvestre-Albero、Prof. Lee D. Wilson、金子先生、会議のオルガナイザー Prof. Tao と同じテーブルになってすごく緊張しましたが、先生たちに研究のことなど優しくいろいろと聞かれて、安心しました。二日目の5時頃はいよいよポスター発表が開始し、国際会議でポスター発表するのは初めてであったため、大変緊張しましたが、自分のポスターを見てもう一度心の中他の人に説明する言葉を暗唱しました。始めに聞かれた先生は Prof. Krisztina László でした。私は実験手法、結果を述べた後、質問に回答し、また先生から貴重なコメントをいただき、自分の研究を伝えることができたという充実感がありました。淮陰师范学院の Prof. Chu は私の研究に関心を持って声を掛けてくれ、質疑応答に自分なりに頑張りました。その後いくつかのポスター発表を見て回り、自分の研究と似ている内容がありました。K₂CO₃とSnO₂のコンポジット (KSnI 30) のポスターにいくつか問題を聞き、相手も丁寧にわかりやすい英語で返答いただき、コミュニケーションできたと実感しました。

発表の時間以外にも多くの良い経験をすることができました。Prof. Krisztina LászlóとProf. Joaquín



参加者全員での記念写真



賑やかな中山商店街

Silvestre-Albero 三人一緒にアモイ大学の近くにある南普陀寺に行きました。寺の中巨大の仏像が立つ、とても壮観です。周りは山なので少し山登りして眺めた景色は素晴らしいです。池の中の石に硬貨を投げる人たちを見て、祈ることを叶うためということを先生たちに説明しました。インドネシアから来た Dr. Eny

Kusrini と一緒にアモイの有名な中山街という商店街に買い物し、久しぶりに馴染みのお菓子などを食べられて嬉しかったです。また、一生懸命英語で見ているものを紹介することが自分の英語の能力をもっともっと力に入れなければならないと痛感しました。会議の終わる頃たくさん先生の名刺をいただき、連絡してねと言われた時にすごく嬉しかったです。

PBAST7に参加することが本当に良かったと思います。視野が広がって多くのことを学ぶことができました。研究に関して多くの課題を見て、自分自身の進歩のために大きいに役立てると感じております。そして数多くの国々から参加している研究者や学生の方々と知り合うことが非常に貴重な経験をすることができました。

最後ですが、指導してくださった加納教授、大場准教授、今回のPBAST参加登録料の援助をして頂いた日本吸着学会に心から感謝しております。ありがとうございました。

関連学会のお知らせ

第 31 回ゼオライト研究発表会

- 主 催：**ゼオライト学会
- 協 賛：**日本粘土学会公益社団法人石油学会、一般社団法人日本エネルギー学会、日本吸着学会、日本イオン交換学会、公益社団法人有機合成化学協会、公益社団法人日本化学会、一般社団法人触媒学会、公益社団法人化学工学会、日本地質学会、公益社団法人日本セラミックス協会、日本膜学会
- 後 援：**公益財団法人とっとりコンベンションビューロー
- 日 時：**2015 年 11 月 26 日(木)～27 日(金)
- 会 場：**とりぎん文化会館
(〒680-0017 鳥取市尚徳町 101-5、<http://torikenmin.japro.jp/>)
- テ ー マ：**ゼオライト、メソ多孔体、およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで
- 講演の種類：**

1) 特別講演

ゼオライトの特徴を活かしたディーゼル自動車排ガスのクリーン化 小倉賢 (東京大)
多孔性固体触媒によるバイオマス変換と食品貯蔵 福岡淳 (北海道大)

2) 特別企画 鳥取・島根のゼオライト研究最前線

ゼオライト触媒と酵素の協調による動的光学分割反応 伊藤敏幸 (鳥取大)
島根県産ゼオライトを使った二酸化炭素濃縮装置の開発 田島政弘 (島根県産業技術センター)
ナノ多孔体の導入による超微細高性能メモリの実現 木下健太郎 (鳥取大)

3) 総合研究発表 (討論を含めて 30 分程度) 12 件

4) 一般研究発表 (討論を含めて 20 分程度) 60 件

プログラムは <http://katalab.org/31zeolite/> で公開中
参加登録費 (予稿集代を含む。当日申し受けます。) :
会員 (協賛学協会の会員含む) 5,000 円
非会員 入会費 ¥5,000 を合わせてお支払いください。
シニア会員 2,000 円
学生 2,000 円

懇 親 会：11 月 26 日(木)講演終了後、ホテルモナーク (〒680-0834 鳥取市永楽温泉町 403、<http://www.hotel-monarque.jp/>) にて。研究発表会場から懇親会場への無料バス運行予定

会 費：一般 5,000 円、シニア会員 3,000 円、学生 3,000 円
蟹と鳥取の地酒をお楽しみに

問い合わせ先：

菅沼学史 (鳥取大学工学部附属 GSC 研究センター)
Tel : 0857-31-5256、Fax : 0857-31-5684、
e-mail : suganuma@chem.tottori-u.ac.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。

(平成 27 年 7 月現在、50 音順)

(株)アドール	(株)エア・ウォーター総合開発研究所
大阪ガス(株)	大阪ガスケミカル(株)
オルガノ(株)	カルゴンカーボンジャパン(株)
カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社	(株)キャタラー
クラレケミカル(株)	栗田工業(株)
興研(株)	JFE スチール(株)
(株)重松製作所	システムエンジニアサービス(株)
水 ing (株)	(株)西部技研
大陽日酸(株)	谷口商会(株)
月島環境エンジニアリング(株)	帝人ファーマ(株)
東ソー(株)	東洋紡績(株)
日本エンバイロケミカルズ(株)	日本たばこ産業(株)
富士シリシア化学(株)	フタムラ化学(株)
マイクロトラック・ベル(株)	マイクロメリティックスジャパン合同会社
三菱重工業(株)	ミドリ安全(株)
ユニオン昭和(株)	ローム・アンド・ハース・ジャパン(株)

編 集 委 員

委員長 森口 勇 (長崎大学)
委 員 瓜田 幸幾 (長崎大学) 田中 秀樹 (京都大学)
大場 友則 (千葉大学) 三輪 聡志 (栗田工業株式会社)
岡 伸樹 (三菱重工業株式会社) 森貞真太郎 (佐賀大学)
近藤 篤 (東京農工大学) 山崎 誠志 (静岡理工科大学)
(五十音順)

Adsorption News Vol.29 No. 3 (2015) 通巻 No. 114 2015年10月30日発行

事務局 〒390-8621 長野県松本市旭3-1-1 信州大学理学部 化学科 内
Tel : 0263-37-2469 Fax : 0263-37-2559 E-mail: info@j-ad.org

編 集 瓜田 幸幾 (長崎大学)
Tel & Fax : 095-819-2668 E-mail: urita@nagasaki-u.ac.jp

日本吸着学会ホームページ <http://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)
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Shinshu University
3-1-1, Asahi, Matsumoto, Nagano 390-8621, JAPAN
Tel : +81-263-37-2469 Fax : +81-263-37-2559 E-mail: info@j-ad.org

Editorial Chairman

Professor Isamu MORIGUCHI
Graduate School of Engineering, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi,
Nagasaki 852-8521, JAPAN
Tel & Fax : +81-95-819-2669 E-mail: mrgch@nagasaki-u.ac.jp

Editor

Koki URITA, Nagasaki University
Tel & Fax : +81-95-819-2668 E-mail: urita@nagasaki-u.ac.jp

Home Page of JSAd: <http://www.j-ad.org/>