

Adsorption News

Vol.13, No.2 (June 1999)

通巻No.49

目 次

○巻頭言	
吸着学会の運営について思うこと	田門 肇 2
○会 告	
日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領	3
事務局移転のお知らせ(銀行振り込み口座が変わりました)	3
第11回吸着シンポジウム	
(参加申込は7月15日まで、宿泊申込は7月7日まで)	4
第13回日本吸着学会研究発表会(ホームページアドレス変更)	5
○研究ハイライト	
四塩化炭素の炭素細孔への細孔径敏感充填機構の	
コンピューター・シミュレーションによる検討	鈴木 孝臣 6
活性炭電極を用いた希薄溶液からの電解質の除去	小田 廣和 10
○関連学会のお知らせ	
第12回イオン交換セミナー(7月2日開催、申込締切:6月22日)	13
先端科学技術講習会'99—エネルギー貯蔵と炭素—(7月21日開催)...	14
第17回関西界面科学セミナー(7月29-30日開催、申込締切:7月12日)	15
○技術ハイライト	
高速液体クロマトグラフィーを用いた工業的分離精製	
.....	木下 譲 16
○スポットライト	
カーボン細孔内の水分子集団構造	飯山 拓 23
○会員紹介	
鐘紡株式会社(新事業推進部ベルパール関連グループ	
ニューカーボンチーム).....	26
○研究室紹介	
信州大学理学部化学科 反応・物性化学講座	27
大阪市立工業研究所 吸着研究グループ.....	28
○国際会議のお知らせ(FOA7、日中米吸着シンポジウム、C.T.E.C.)	29

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

吸着学会の運営について思うこと

京都大学工学研究科 田門 肇



筆者は平成11年度から吉田弘之前運営委員長（現副会長）の後を継いで、本会の運営に携わることになった。これを契機に本会の運営について日頃思っていることを述べたい。

大学院で多孔性固体内の表面拡散機構のモデル化や活性炭における溶剤と水蒸気の2成分吸着平衡の推算に携わっていた頃から吸着との関わりが始まった。直感を頼りに（靴の裏から足を搔くように）吸着現象や拡散現象を工学的にモデル化し、研究を進めてきた。その当時、吸着現象を分子論的に検討し、もっと本質に迫りたいと欲求不満であった。そこで、分子軌道法を吸着研究に導入することを始めた。丁度その頃、「吸着およびイオン交換など、表面の働きに関する各種の科学技術について学際的、国際的視野に立つて会員相互の学術、技術の向上と工業の発展を図ることを目的」（本会会則）として、化学者、物理学者、化学工学者、現場の技術者を糾合して日本吸着学会が1987年に発足した。当時専ら化学工学会の吸着分野で活動していた筆者にとって、研究の興味からも我が意を得たりと思い、すぐに入会した。その後、吸着分野の研究発表は主として本会で行っており、異なった専門分野の先生方に有益な指導、助言を頂いたことは筆者の研究活動に大いにプラスとなったことを感謝したい。

本会は、毎年研究発表会、吸着シンポジウムを開催し、優れた技術、若手研究者あるいは技術者の業績の表彰を行い、大いに発展してきた。1992年には第4回国際吸着会議を京都で成功裏に開催し、2001年には長崎で第7回国際吸着会議が開催される運びとなっている。しかし、一方で、学会活動がマンネリ化してきた事実も否めない。21世紀に向けて本会を如何に運営していくかを会員各位とともに十分に議論すべきであろう。

本会の国際活動には目を見張るものがある。前述の国際吸着会議はもとより、中国の吸着研究、技術の発展を支援するために日中米吸着シンポジウムを1988年に中国で開催した。このシンポジウムは3年ごとに中国で開催されており、2000年には第5回のシンポジウムが開かれる。さらに1997年には環太平洋吸着会議も千葉で開催され、2000年にオーストラリアで第2回が開かれる。日中米吸着シンポジウムは第5回を最後に環太平洋吸着会議に一本化されることになっている。なお、来年の両方の会議には多数を会員各位の参加をお願いしたい。また、Adsorption Newsを海外に配布、国際吸着学会の設立と援助を行うなど、世界の吸着研究者の間では本会の存在は広く知れ渡っている。国際的視野に立った活動に関して本会はその役割を十分に果たしており、今後も従来路線を継続していけばよいと思われる。

1998年にフランスで開催された第6回国際吸着会議では、研究発表を行う博士課程在学中の会員の参加登録料を本会が援助した。全ての方に援助が行き渡ったと記憶しており、学生にとって“非常に美味しい”企画である。ミニ学会の特徴

を生かした他の大きい学会には見られない試みと言えよう。また、研究発表会での学生のポスター賞の制定など、若い研究者を育てようとする強い意欲が本会の活動から感じられる。しかし、他の学会に見られるように、若い人が自発的に研究会を企画することもなく、学会の世代交代が進む今後に一抹の不安を覚える。学会として若手研究者、技術者の育成に国際活動と同様に格段の努力が必要であろう。

前号の巻頭言で小沢会長が“初心を忘れずに”と述べられているが、筆者も全く同感である。発足当初は理学分野から数多くの発表がなされてきた。しかし、最近の研究発表会を見ても、以前と異なり理学分野の研究者が活動を他の学会に移しているように思える。本会の目的である「学際的視野に立つて会員相互の学術、技術の向上と工業の発展」に照らし合わせると物足りなさを強く感じる。さらに、本会と関連が深い他学会で活動している方々を勧誘するには一層魅力的な学会としなければならない。そのために我々は何をすべきであろうか？学会として早急に対策を考える必要がある。例えば、理学者、工学者がともに切磋琢磨できる研究プロジェクトを発足させるためにワーキンググループを学会内に設置することも考えられる。

最後に本会の位置づけであるが、現在は任意団体である。同好の士の集まりとして機能すれば十分とする方々も多いと思うが、このままでは折角表彰している若手研究者への“奨励賞”も金銭的なメリットは別として、大学等で認知されるものではない。種々の条件を満たしているものの文部省が諸学会の法人化を容易には承認しない例を多く聞くが、いずれ本会でも考えていく必要があろう。

これからの2年間には、例年の研究発表会と吸着シンポジウムに加えて、第7回国際吸着学会、第2回環太平洋吸着会議、第5回日中米吸着シンポジウムと行事が目白押しである。将来を見据えた運営ができるかはなほ疑問であるが、本会が会員各位にとって実り多いものとしたい。ミニ学会の特徴を生かした開かれた運営を試みるつもりである。ご意見、ご要望を遠慮なく寄せて頂ければ幸いです。

(tamon@cheme.kyoto-u.ac.jp)

田門 肇	京都大学工学研究科教授 工学博士
略歴	1974年 京都大学工学部化学工学科卒業 1977年 同大学院工学研究科化学工学専攻博士課程中退 1977年 京都大学工学部助手 1986年 同助教授 1998年 現職

会 告

日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領

学 術 賞

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

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

送付事項・書類

1. 候補者氏名、2. 生年月日、3. 所属、4. 研究略歴、5. 対象となる論文、著作等

奨励賞(東洋カルゴン賞)

賞状および15万円程度の副賞の授与をもって表彰致します。受賞対象者は受賞年度において45歳未満の正会員とし、3名程度を選考する予定です。選考は過去3年間に発表された3件程度の論文に関して行います。

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

送付事項・書類

1. 候補者氏名、2. 生年月日、3. 所属、4. 研究略歴、5. 対象となる論文

技 術 賞

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

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

送付事項・書類

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

表 彰

10月28日～29日の第13回研究発表会期間中に開催予定の本年度総会の席上で行います。

送付先

〒860-8555 熊本市黒髪2-39-1
熊本大学工学部物質生命化学科内
日本吸着学会事務局

締め切り

1999年7月31日(事務局必着)

日本吸着学会事務局移転のお知らせ

本年4月より日本吸着学会事務局が下記住所へ移転しました。これに伴い、銀行振り込み口座が変更になりましたのでお知らせ致します。なお、郵便振り込み口座は従来通りです。

〒860-8555 熊本市黒髪2-39-1
熊本大学工学部物質生命化学科内
日本吸着学会事務局
TEL: 096-342-3665 または 3664
FAX: 096-342-3679
E-mail: jsad@chem.kumamoto-u.ac.jp

General Secretary, The Japan Society on Adsorption
c/o Department of Applied Chemistry & Biochemistry
Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami,
Kumamoto 860-8555, JAPAN
Tel: +81-96-342-3665 or 3664
Fax: +81-96-342-3679

銀行振り込み口座：熊本ファミリー銀行 子飼橋支店 普通預金 2063004
名義：日本吸着学会「後藤元信」

第11回 吸着シンポジウムのお知らせ

1. テーマ 「吸着剤と吸着技術の最近の進歩」

2. 開催日時および会場

平成11年8月4日(水) 13:00 ~ 17:00

8月5日(木) 9:00 ~ 12:00

秋田大学地域共同研究センター (秋田市手形学園町1-1)

3. 参加費

会 員 5,000円 学生会員 2,000円

非会員 10,000円 懇親会 5,000円

4. プログラム

8月4日(水) 13:00 ~ 17:00

1) 三浦 孝一 (京都大学)

炭素多孔体の細孔制御の試み

2) 野田 多美夫 (セビオテック)

アルデヒド吸着剤の需要動向と新開発アルデヒド吸着剤について

3) 川口 正美 (三重大学)

コロイド分散系における高分子吸着の果たす役割

4) 中野 義夫 (東京工業大学)

縮合型タンニンゲルによる重金属の高度分離・回収システムの構築

18:30 ~ 20:00 懇親会および竿灯祭り見物

8月5日(木) 9:00 ~ 12:00

5) 内田 博久 (東京農工大学)

超臨界相吸着を利用した多環芳香族化合物異性体の高度分離技術

6) 鮎澤 信家 (山梨県工業技術センター)

火山灰土壌によるリン含有排水の吸着処理

7) 加藤 雅裕 (徳島大学)

ナノ多孔体への2成分気体の吸着とその分光学的研究

5. 参加申込方法

(1) 氏名、(2) 会員番号、(3) 連絡先の住所、電話、FAX番号、(4) 懇親会の参加／不参加を記入して、E-mailまたはFAXで下記までお送り下さい。

秋田大学工学資源学部環境物質工学科 小沢 泉太郎

〒010-8502 秋田市手形学園町1-1

TEL 018-889-2434

FAX 018-837-0404 (学科事務室)

E-mail ozawa@ipc.akita-u.ac.jp

参加申込締切 7月15日(木)

(但し、日本旅行秋田支店への宿泊申込は7月7日(木)まで)

6. 宿泊

宿泊の予約の取りにくい時期なので、日本旅行秋田支店に約60名分確保を依頼しました。前号を参照のうえ、本号に同封の別紙によりお申し込み下さい。竿灯祭期間中は秋田市内の宿泊施設がほぼ同一料金になります。共済組合関係施設など廉価な施設も若干ありますが大変混雑しますので、確実に期してこちらをご利用下さるようお勧め致します。

7. 会場へのアクセス

JR「秋田」駅より徒歩約20分。市営バス「大学病院」行き「秋田大学前」下車、または「秋田温泉」行き「住吉町」下車、徒歩5分。あるいは、タクシーで10分、約800円。参加申し込み頂いた方には後日地図をお送りします。

第13回 日本吸着学会研究発表会のお知らせ

日本吸着学会・日本溶媒抽出学会連合年会

主 催：日本吸着学会、日本溶媒抽出学会

協 賛：日本イオン交換学会、日本化学会、高分子学会、資源・素材学会、日本分析化学会、化学工学会、日本原子力学会、日本生物工学会、日本膜学会、環境科学会、廃棄物学会、日本水環境学会、日本キチン・キトサン学会、日本薬学会、ゼオライト学会

日 時：平成11年10月28日(木)、29日(金)

場 所：大阪府立大学 学術交流会館、総合情報センター視聴覚室（〒599-8531 大阪府堺市学園町1-1）

懇親会：大阪府立大学 学術交流会館 多目的ホール（10月28日）

ゴルフ大会：平成11年10月30日(土)（詳細はホームページでお知らせします。奮ってご参加下さい。）

講演申込締切：平成11年7月10日(土)

講演要旨締切：平成11年9月30日(木)

予約申込締切：平成11年9月30日(木)

（予約申込の場合は平成11年9月30日(木)までに参加費をお振込下さい。）

執筆要項は下記のホームページを参照して下さい。（インターネットを利用できない方は本部までご連絡下さい。）講演は、口頭発表（発表12分、質疑3分）およびポスター発表の予定で、口頭発表はOHPに限ります。なお、口頭発表の希望でも発表件数多数の場合にはポスター発表に変更させていただくことがあります。また、優秀なポスターにはポスター賞を授与します。

講演申し込み方法：A4用紙に（1）題目、所属、発表者（講演者に○印）・（2）申込者氏名・（3）申込者連絡先（所属部課、所在地、電話番号、FAX番号、E-mailアドレス）・（4）100字程度の講演概要・（5）英文による題目、氏名、所属・（6）発表形式（口頭またはポスター）・（7）所属学会名（日本吸着学会または日本溶媒抽出学会またはその他）を明記し、下記申込先あてに送付願います。FAX、E-mailによる申し込みも可能です。E-mailの場合はSubject欄に「連合年会申し込み」と記入して下さい。

予約方法：（1）所属学会名（日本吸着学会または日本溶媒抽出学会またはその他）・（2）氏名・（3）勤務先・（4）勤務先所在地、所属部課、電話番号、FAX番号・（5）懇親会参加の有無をお書きの上、FAXまたはE-mailで下記の申込先まで申し込み下さい。E-mailの場合はSubject欄に「連合年会予約」と記入して下さい。予約申し込みをされた方は平成11年9月30日までに参加費、懇親会費をお振り込みください。

参加費：会員6,000円、学生2,000円、その他10,000円（要旨集一部を含む）、要旨集のみ5,000円、予約申込者は1,000円割引

懇親会費：6,000円（予約）、8,000円（当日）

参加費支払方法：参加費、懇親会費共 郵便振込にてお支払い下さい。

（法人会員の方は参加者個人名を併記して下さい。）

郵便振替口座番号：00980-9-140968 加入者名：吸着抽出連合年会

申込先：〒599-8531 堺市学園町1-1 大阪府立大学 工学部 化学工学科 吉田弘之

Tel. & FAX 0722-54-9298 E-mail: shigeta@chemeng.osakafu-u.ac.jp

学会の申込み案内、宿泊案内等は下記のホームページにてご覧いただけます。

第13回 日本吸着学会研究発表会ホームページアドレス変更のお知らせ

3月末より上記のホームページを大阪府立大学工学部化学工学科で立ち上げておりましたが、ハッカーの進入により、現在学科全体のホームページがダウンし、会員の皆様にはご迷惑をおかけしております。修復にはかなりの時間を要するようですので、「日本吸着学会研究発表会のお知らせのホームページ」を吸着学会事務局の方に移設していただくことになりました。新しいアドレスは下記の通りです。多数のご参加をお待ちしております。

http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~jsad/rengo_nenkai/

日本吸着学会・日本溶媒抽出学会連合年会 実行委員長 吉田弘之

研究ハイライト

四塩化炭素の炭素細孔への細孔径敏感 充填機構のコンピューター・シミュ レーションによる検討

Pore Width-Sensitive Filling Mechanism of
CCl₄ Molecules in a Graphitic Micropore by
Computer Simulation

^a千葉大学理学部、^bノースカロライナ州立大学

^aFaculty of Science, Chiba University

^bDepartment of Chemical Engineering,
North Carolina State University

鈴木孝臣^a、金子克美^a、キース・ガビンス^b

Takaomi Suzukia, Katsumi Kanekoa, and Keith Gubbins^b

1. はじめに

細孔中に吸着した液体分子では分子-分子間の相互作用の他に、分子-表面間の相互作用が働き、バルクの液体よりも規則的な構造を取りやすい。固体 NMR^[2] や in situ X線回折実験^[3] によると素素、ベンゼン、水分子の細孔中での規則構造が報告されている。また吸着エンタルピー変化の直接測定によりグラファイト細孔における二酸化硫黄の双極子配向性が示唆されている^[4]。また、低温での磁化率測定によりグラファイト細孔における酸素のクラスター形成が示されている^[5]。これらの細孔内分子集団構造に関する実験研究に対して、分子シミュレーションによる研究も重要である。細孔内への分子吸着に関しては既に多くのシミュレーションによる研究が行われており^[6,13]、細孔内における分子状態の理解を深める上で有用な情報を与えている。

液体アルゴンのような単純な液体については、その分子集団構造に関して理論的研究が行われているが^[7]、多原子分子については充分な理解が得られていない。さらに、バルク相での液体構造と細孔内の分子集団構造を比較することは興味深い問題である。近年我々は細孔中に吸着した水、四塩化炭素の集団構造を in situ X線回折実験により研究し、電子動径分布関数が細孔内に吸着した分子の状態を理解する上で有用であることを示した^[3,15]。今回我々は四塩化炭素の炭素細孔における分子集団構造に関する分子シミュレーションをおこない、四塩化炭素分子の細孔内における分子集団構造が細孔径に対して極めて鋭敏に変化するものであることを観測した。またこの予測は in situ X線回折実験により確認された^[15]。

2. シミュレーション

四塩化炭素分子間のポテンシャルは次のレナード・ジョーンズ型の1中心モデルで近似した。

$$\phi_{ff} = 4\epsilon_{ff} \left[\left(\frac{\sigma_{ff}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ff}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

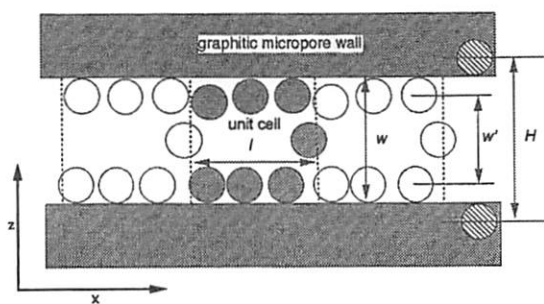


Fig. 1 Schematic figure of the relationship of adsorbed molecules and the repetition of the unit cell. The unit cell is a rectangle divided by dashed lines. H , physical pore width; w , empirical pore width; w' , effective pore width.

ここで r_{ij} は分子間距離 ϵ_{ff} と σ_{ff} はそれぞれ四塩化炭素-四塩化炭素のポテンシャルの深さ、および接触直径である。それぞれの値は粘度測定値により $\epsilon_{ff}/k=323\text{K}$ および $\sigma_{ff}=0.588\text{nm}$ である^[6]。四塩化炭素分子と一方の壁とのポテンシャル $\phi_w(z)$ は Steele の 10-4-3 ポテンシャル^[7] を用いた。

$$\phi_w(z) = A \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\sigma_{wf}}{z} \right)^{10} - \left(\frac{\sigma_{wf}}{z} \right)^4 - \frac{(\sigma_{wf})^4}{3\Delta(0.61\Delta + z)^3} \right], \quad (2)$$

ここで A は $2\pi\sigma_{wf}^2\epsilon_{wf}\rho\Delta$ 、 z はグラファイト表面から分子までの垂直距離、 ρ は炭素原子の密度、 Δ はグラファイトの層間距離、 ϵ_{wf} と σ_{wf} はそれぞれ四塩化炭素-炭素間ポテンシャルの深さおよび有効直径である。それぞれ $\epsilon_{wf}/k=28.3\text{K}$ and $\sigma_{wf}=0.34\text{nm}$ 、であり、 ϵ_{wf} と σ_{wf} は Lorentz-Berthelot 則で求めた。グラファイト細孔と吸着質との相互作用はとした。

スリット型細孔のモデルを模式的に図1に示す。ここでいう“細孔径”の定義について混乱を避けるために説明を加える。固体表面を構成する炭素原子の中心間を結んだ距離、図1では H で表される細孔径は physical width とよばれる。原子中心と言えば一義的に決まる位置であるため、理論的には取り扱いやすい。しかし通常我々が実験で求める細孔径は炭素原子表面で挟まれた空間の幅を言い、図1では w であらわされるものである。また四塩化炭素分子の中心に注目すると、図1で x 軸方向にはユニットセルの中を端から端まで移動することが可能であるが、 z 軸方向では分子半径よりも炭素原子表面に近づくことができない。即ち、図1の w' の範囲でしか吸着分子の動き得る自由な空間はない。本研究における細孔径は実験値との比較のため図1の w を用いた。温度は303Kでグラファイト細孔内での四塩化炭素分子の吸着等温線および飽和蒸気圧での動径分布関数を細孔径0.7nmから1.8nmの範囲で計算した。

3. 結果および考察

3. 1. 細孔径と吸着等温線

図2(a)に細孔径 $w=0.7, 0.8, 0.9\text{nm}$ でのシミュレーションによる吸着等温線を示す。これらは相対圧 $P/P_0=$

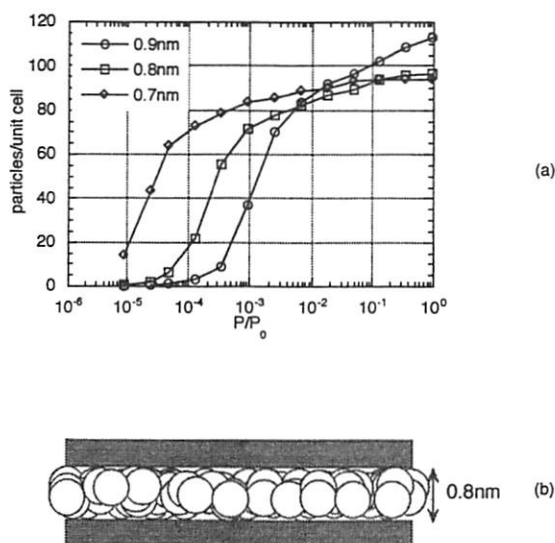


Fig. 2 (a) GCMC-simulated adsorption isotherms of CCl_4 molecules in the graphite-slit pore for the pore width range 0.7–0.9 nm. (b) Snapshot of CCl_4 molecules in the graphite-slit of 0.8 nm pore width at $p/p_0=1.0$ and $T=303$ K.

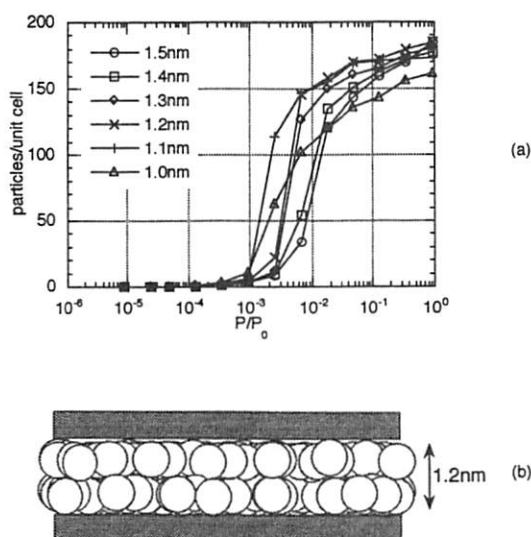


Fig. 3 (a) GCMC-simulated adsorption isotherms of CCl_4 molecules in the graphite-slit pore of widths 1.0–1.5 nm. (b) Snapshot of CCl_4 molecules in the graphite-slit of 1.2 nm pore width at $p/p_0=1.0$ and $T=303$ K.

10^{-2} 以下のところに急な立ち上がりをもち、飽和吸着量はほぼ同様である。細孔径が小さいほど立ち上がりの圧力は低くなる。この挙動はマイクロポアフィリングの典型的な特徴である。0.8 nm のスリットでの分子状態のスナップショットを図 2 (b) に示す。これは吸着分子間に多くの空隙のあることを示している。このサイズの細孔で四塩化炭素分子は 2 層構造を取ることができない。

細孔径が 1.0–1.5 nm の系における吸着等温線を図 3 (a) に示す。これらも皆同様な飽和吸着量を取り、それは細孔

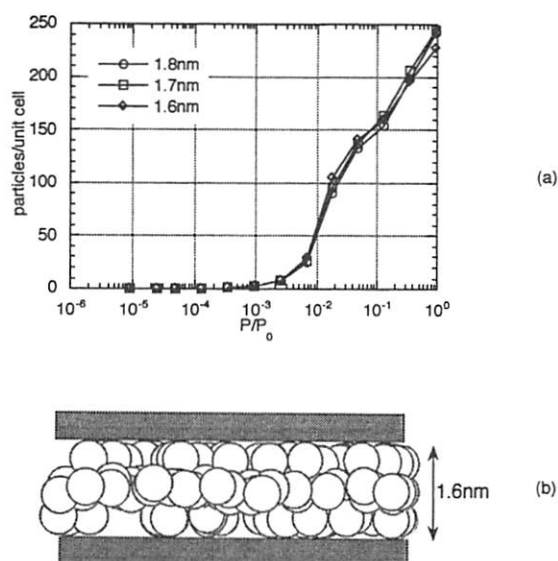


Fig. 4 (a) GCMC-simulated adsorption isotherms of CCl_4 molecules in the graphite-slit pore for the pore widths range 1.6–1.8 nm. (b) Snapshot of CCl_4 molecules in the graphite-slit of 1.6 nm pore width at $p/p_0=1.0$ and $T=303$ K.

径 0.7–0.9 nm の系のもののおよそ 2 倍である。これらの吸着等温線は相対圧 10^{-3} から 10^{-2} の間に鋭いジャンプをもつ。しかし 1.0 nm の細孔だけはほかの吸着等温線よりも緩やかな立ち上がりを有する。急激な吸着は両壁上への単分子吸着層形成によるものである。細孔径 1.0 nm における飽和吸着量は図 3 (a) に示すように、他のものと同様であるが、等温線の立ち上がりは 0.7–0.9 nm の系同様に緩やかである。細孔径 1.0 nm の系での四塩化炭素分子充填のプロセスは細孔径 $w=0.7\text{--}0.9\text{ nm}$ と 1.1–1.5 nm の系の間領域であると考えられる。細孔径 $w=1.6\text{--}1.8\text{ nm}$ での吸着等温線を図 4 (a) に示す。これらは穏やかな立ち上がりを相対圧 10^{-2} から 1 の間にもつ。四塩化炭素分子は両方のグラファイト壁上で単分子吸着層を形成し、残りの空間に更にもう 1 層の吸着層が形成される。これらの吸着等温線は互いに良く似ている。これは両壁からのポテンシャルの重なりが小さく、顕著なマイクロポアフィリング効果が現れないためである。

3. 2. シミュレーションによる動径分布関数

様々な細孔径でのシミュレーションによる動径分布関数を 303 K、飽和蒸気圧で求めた結果を図 5 に示す。図 2–4 (b) でのスナップショットから見られる分子集団構造がかなり異なった印象を与えるにもかかわらず細孔径 1.0 nm を除く殆どすべての動径分布関数は良く似ている。これらの動径分布関数は第 1、第 2、第 3、第 4 近接分子によるピークを距離 0.63, 1.2, 1.7, 2.3 nm 付近に有する。ここではそれらをピーク [A], [B], [C], [D] とよぶ。細孔径が 1.6 nm より大きな系での四塩化炭素の動径分布関数はバルク液体の X 線回折実験による動径分布関数に良く似ている。注目すべきことは細孔径 1.0 nm の系のものだけ他のものと全く異なる点である。

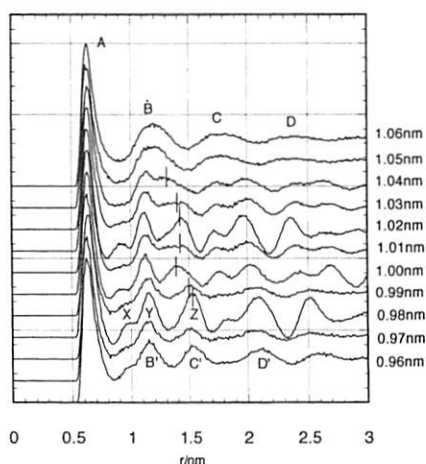


Fig. 5 GCMC-simulated RDs of CCl_4 molecules in graphite-slit pores of pore widths in the range 0.7-1.8 nm.

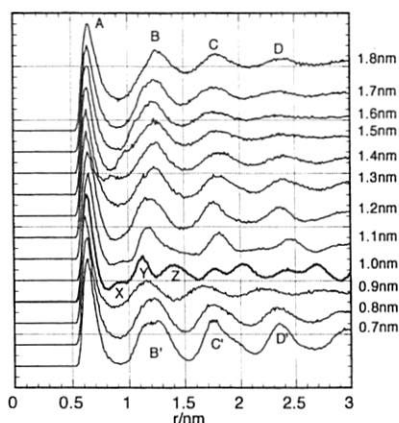


Fig. 6 Detailed RDs of CCl_4 molecules in graphite-slit pores of different pore widths around 1.00 nm.

1.0 nmの系での動径分布関数ではピークが 0.9, 1.1, 1.4, 1.8, 2.0, 2.4, 2.7 nmのところに現れた。0.9, 1.1, 1.4 nmのピークはそれぞれピーク [X], [Y], [Z], とよぶ。1.0 nmでの特徴的な動径分布関数はバルクの四塩化炭素液体ならば 253 Kで観測されるプラスチック・クリスタル構造のもの¹⁸⁾に良く似ている。プラスチック・クリスタル構造とは分子中心位置に関してのみ長周期規則構造を有し、個々の分子は回転に関しては自由である特殊な固体状態である。したがって、プラスチック・クリスタル構造は通常の固体状態と液体の間であるといえる。このような凝固に伴う四塩化炭素の液-固相転移はバルク液体に関して報告されている¹⁹⁻²²⁾。

X線回折によるプラスチック・クリスタルの動径分布関数では 0.9, 1.2, 1.5, 1.7, 2.0, 2.4 nmの所にピークを有する¹⁸⁾。シミュレーションではピーク[X]と名づけられた0.9 nmにおけるピークはプラスチック・クリスタル相でのユニットセルの格子定数に相当する¹⁸⁾。ここで予測されたプラスチック・クリスタル様の動径分布関数は活性炭素繊維に303 Kで飽

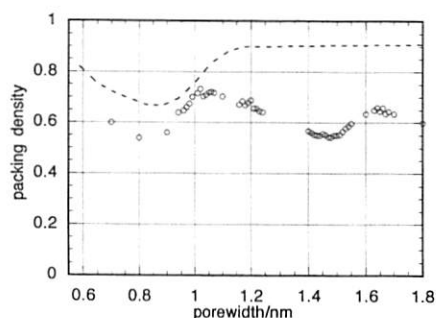


Fig. 7 Ratio of the packing density of CCl_4 molecules in the micropore to the liquid density. The result using the simple hard sphere model of Carrott et al. is shown by a dotted line for comparison.

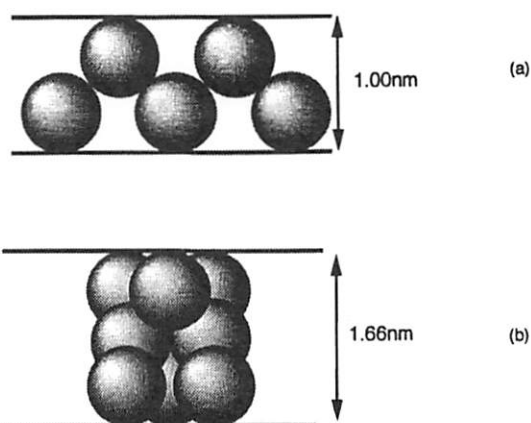


Fig. 8 Geometrical packing states of the double- and triple-layered structures for fcc closed packing.

和吸着した四塩化炭素においてin situ X線回折を用いて確認することができた¹⁵⁾。

動径分布関数を細孔 $w = 1.00$ nm付近において 0.01 nm刻みでさらに詳しく計算した結果を図6に示す。動径分布関数の異常は0.98-1.04 nmの限られた領域でのみ見出された。ここでピーク [Z] の位置が細孔径の変化に伴い 1.3 nmから 1.5 nmに変化していく様を図6中に示す。[Z] のピーク位置は徐々に大きい側にシフトし、細孔径 $w = 0.97-0.99$ nmでピーク[C]と一致する。図5で[B], [C], [D] のピーク位置は細孔径 $w = 1.8$ nmと $w = 0.8$ nmではほぼ同じであるが、四塩化炭素の分子集団構造は異なっている。ピーク [Z] の強度も細孔径の0.01 nm刻みの違いで変化している。ピーク強度は細孔径 0.98, 1.00, 1.02 nm, のもので強くなり、0.99, 1.01, 1.03 nmで弱くなっている。

3. 3. 四塩化炭素の充填密度と分子状態

細孔内に吸着した分子の密度と細孔径の関係についてシミュレーションによって求めたものを図7に示す。密度は303 Kでのバルクの密度 (1.59 g/ml) で規格化した。ここで 1.02と1.65 nmの2個所にピークが見られる。すべての系において液体の四塩化炭素より分子密度は小さい。四塩化炭素

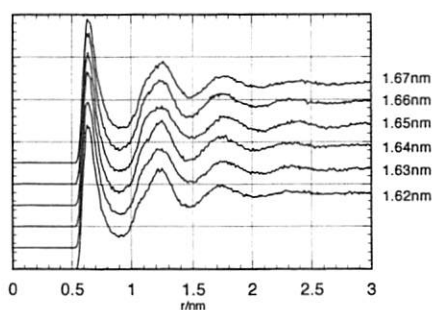


Fig. 9 Detailed GCMC-simulated RDs of CCl_4 molecules in graphite-slit pores of different pore widths around 1.65nm at $p/p_s=1.0$ and $T=303\text{ K}$.

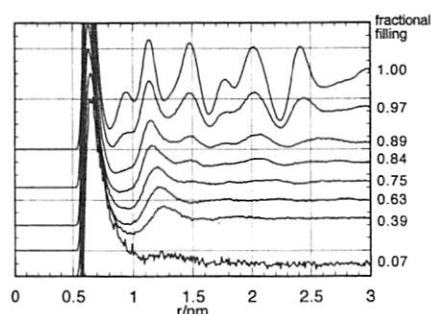


Fig. 10 GCMC-simulated RDs of CCl_4 molecules in a graphite-slit pore of 1.0 nm pore width at different fractional filling. Fractional filling was defined as the ratio for saturated density at $p/p_s=1.0$.

分子の中心は分子半径よりも壁表面に近付くことはできず、図1で示した w' の範囲にしか存在しない。一方細孔容積を考慮する場合に評価される細孔の幅は w であり、 w' よりも四塩化炭素分子の直径分だけ大きい。したがって、四塩化炭素の低い充填密度は必ずしも液体や気体での分散状態にあたるものではない。剛体球を剛体平面間に詰め込む単純な幾何学的計算により2分子層、3分子層の細密充填構造を考えることができる。2分子層ならば面心立方格子の(001)面を細孔壁に平行にしたとき図8(a)に示すように、細孔 $w=(1+\sqrt{2}/2)\sigma_H$ となり、これは四塩化炭素の場合1.00nmに対応する。3分子層ならば面心立方格子の(111)面を細孔壁に平行にして図8(b)のような配置で $w=(1+2\sqrt{2}/3)\sigma_H$ となり、四塩化炭素では1.66nmとなる。図7に示したシミュレーションによる密度曲線のピークはこれらの分子集団構造に対応する。図7の1.65nm領域に見られる第2ピークは別の動径分布関数異常が存在することを示唆している。そこで細孔径 $w=1.65\text{nm}$ 付近での動径分布関数を計算した結果を図9に示す。細孔径1.65nmの系において、第2ピーク(1.1-1.3nm)の幅に広がりが見られた。この系での分子集団構造は面心立方格子と通常の液体構造の混合であると考えられる。

このシミュレーションにおいて我々は四塩化炭素分子同士の相互入れ込み構造を無視し、単純な1中心球形モデルを、

炭素表面に対しては平坦モデルを用いた。このシミュレーション結果はアルゴン、ネオン、窒素のような分子の系に対しても応用可能である。

謝 辞

本研究はW.A.Steele教授 (Penn State University) とD.Nicholson博士 (Imperial College) の有益な助言によりモデリングを行った。

References

- [1] W.C.Conner, E. L. Weist, T.Ito, and J. Fraissard, *J. Phys. Chem.*, **93**, 4138 (1989).
- [2] J. Fukazawa, C. -D. Poon, and E. T. Samulski, *Langmuir*, **7**, 1727(1991).
- [3] T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Otowa, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10075 (1995)
- [4] Z. -M. Wang and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16714 (1995).
- [5] H. Kanoh and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5746 (1995).
- [6] R. F. Cracknell and D. Nicholson, *Adsorption*, **1**, 7 (1995).
- [7] A. V. Vernov and W. A. Steele, *J. Phys. Chem.*, **97**, 7660 (1993).
- [8] S. L. Sowers and K. E. Gubbins, *Langmuir*, **11**, 4758 (1995).
- [9] K. R. Matraga, A. L. Myers and E. D. Glandt, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1569 (1992).
- [10] R. F. Cracknell, K. E. Gubbins, M. Maddox, and D. Nicholson, *Accounts Chem. Res.*, **28**, 281 (1995).
- [11] C. Lastoskie, K. E. Gubbins, and N. Quirke, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4785 (1993).
- [12] N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton, and N. Quirke, *Carbon*, **27**, 855 (1989).
- [13] T. Suzuki, N. Setoyama, K. Kaneko, M. Maddox, and K. E. Gubbins, *Carbon*, **34**, 909 (1996).
- [14] J. -P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, 2nd ed., Academic Press, London, 1990.
- [15] T. Iiyama, T. Suzuki, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **269**, 37 (1996).
- [16] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, 2nd ed., J. Wiley and Sons, New York, 1964.
- [17] W. A. Steele, *Surf. Sci.*, **36**, 317 (1973).
- [18] K. Nishikawa, and Y. Murata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 293 (1979).
- [19] S. Cohen, R. Powers, and R. Rudman, *Acta. Cryst.*, **B35**, 1670 (1979).
- [20] G. J. Piermarini and A. B. Braun, *J. Chem. Phys.*, **58**, 1974 (1973).
- [21] J. A. Morrison and E. L. Richards, *J. Chem. Thermodyn.*, **8**, 1033 (1976).
- [22] H. Chihara and Y. Koga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2681 (1971).

鈴木 孝 臣

千葉大学理学部化学科助教授

1987年 東京大学大学院博士課程
単位取得満期退学

1987年 千葉大学理学部化学科助手
理学博士

1993年 3月より1994年3月まで
米国Cornell大学研究員

1997年11月より現職



活性炭電極を用いた希薄溶液からの 電解質の除去

Removal of electrolytes from dilute aqueous solutions using activated carbon electrodes

関西大学工学部化学工学科

Department of Chemical Engineering
Faculty of Engineering
Kansai University

小田 廣和
Hirokazu Oda

1. はじめに

水溶液中からの微量無機化合物の除去に関しては、電解法、沈澱法やイオン交換法など種々の手法が用いられている。これらの内でもイオン交換法は、硬水の軟水化や純水の製造などに用いられている一般的な手法である。しかしながら、交換法においては定期的な再生操作が必要であって、高分子樹脂の担体も反復利用による劣化を伴うために時間的、経済的に不利な面が多い。

活性炭は、従来から物理吸着を主体とした水中の有機化合物の吸着除去に広く用いられている。また、活性炭による水溶液中の微量重金属類の除去に関する研究も数多く報告されている。一方、最近では、炭素材料の導電性を利用して、これを電極として用い水中の金属イオンの除去を試みた研究も行われている¹⁻⁴⁾。しかしこれらは、主に金属の種類が除去特性に及ぼす影響を論じており、炭素材電極の性状が除去の特性に対する影響については、考慮がされていない。

そこで、本研究では、電気二重層キャパシタの概念を拡張し、電解質溶液を流通できるようにした、いわゆる「通液型コンデンサ」^{5, 6)}を用い、分極性電極に使用する活性炭の性状、特に孔隙構造が除去特性に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 活性炭電極

活性炭は、市販の木質系活性炭2種類(以下AC-1, 2)、石炭系活性炭(以下AC-3)、椰子殻系活性炭(以下AC-4)、およびピッチ系高比表面積活性炭2種類(以下AC-5, 6)を用いた。各活性炭について定容型吸着装置(島津-Micromeritics社製 ASAP2010)を用いて77KにおけるN₂の吸着等温線を求めた。これより比表面積はB.E.T.法、細孔容積はCranston-Inkley法により評価を行い、その性状をTable 1に示した。

2. 2 除去装置

Fig. 1 に示したような構造を持つ通液型コンデンサを試作した。粉末状の活性炭に適量のテフロン樹脂を混練してシート状に成型し、集電極であるグラファイトシートを背面に挟み込み、セパレータを介して陽極、陰極に分離した。この装置に定量ポンプを用いて電解質溶液を一定流速で通液し、直流電圧を印加することにより除去を行った。

一方、再生操作は両極に逆バイアスがかかることにより、活性炭電極に捕集された電解質を水溶液中へと放出させた。

Table. 1 Characteristics of Activated Carbons

Sample	Surface Area* [m ² /g]	Pore Volume** [ml/g]	Bulk Density [g/ml]	Precursor
AC-1	1000	0.476	0.319	Charcoal
AC-2	1500	1.035	0.388	Charcoal
AC-3	1200	0.458	0.566	Coal
AC-4	1100	0.226	0.587	Coconut-shell
AC-5	2300	0.707	0.426	Pitch
AC-6	2900	1.278	0.319	Pitch

* By B.E.T. method

** By Cranston-Inkley method

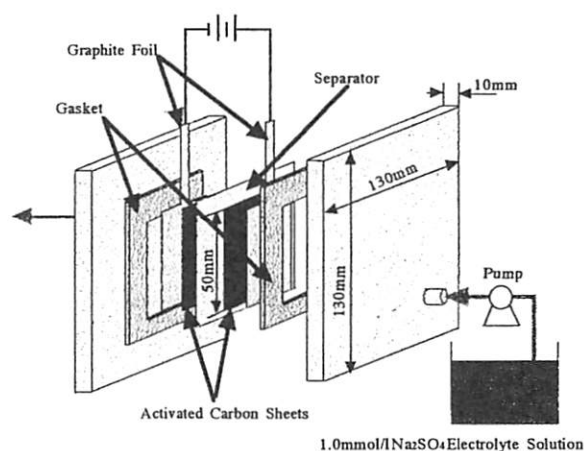


Fig. 1 Apparatus of Flow Through Capacitor

2. 3 電解質

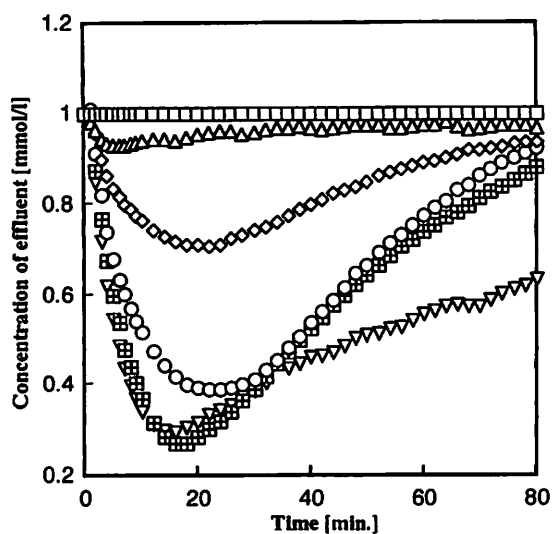
電解質溶液としては、Na₂SO₄、K₂SO₄、CaSO₄(市販特級品)を、各の電解質について1.0mmol/lになるように調製した水溶液を用いた。また、電解質濃度は水溶液の電導度を指標とし、装置出口部の電導度を測定することにより求めた。

3. 実験結果および考察

3. 1 装置の特性

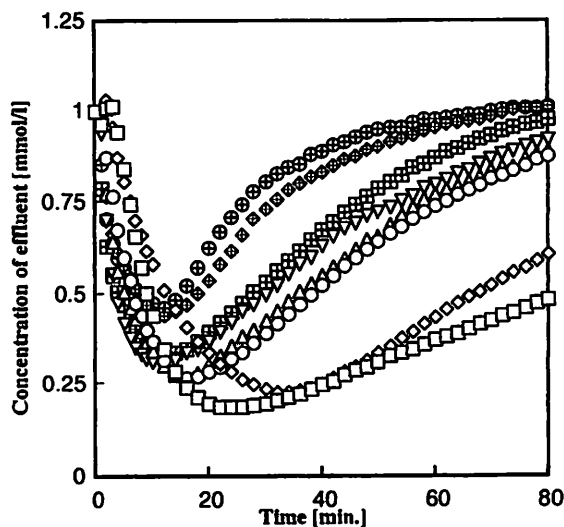
活性炭電極としてAC-1を用いNa₂SO₄水溶液を処理する際に、装置に印加する電圧を(0~1.25V)、電解質の流速(1.0~2.5ml/min.)を変化させ、それぞれの要因に対する装置の除去特性を検討した。Fig. 2 には流速を1.0ml/min.とし、電圧を変化させた場合の除去特性を示した。電圧を印加せずに電解質溶液を通水した場合、電解質は全く除去されなかった。しかし、電圧を印加し、電圧値を上昇させるにつれて除去量が増大した。これは、電圧値の上昇にともない、電極表面と水溶液中のイオンとの間に働く静電的引力が増すためと推察される。しかしながら、1.25V以上を印加すると、出口部の水溶液のpHが変動した。大気圧下においては水の電気分解は1.23Vで起こるとされており、このことによるものと考えられる。したがって、印加電圧を1.23V以下に設定することにした。

Fig. 3 には、電解質溶液の流速が除去能に及ぼす影響を示した。流速の上昇と共に除去量は減少する傾向を認めた。



Na₂SO₄: 1.0mmol/l, Flow rate: 1.0ml/min.
Activated carbon: AC-1
□: 0.00V, △: 0.25, ◇: 0.50, ○: 0.75, ▣: 1.00, ▽: 1.25

Fig. 2 Property of FTC process for Na₂SO₄ solution.
(Effect of applied voltage)



Na₂SO₄: 1.0mmol/l, Applied voltage: 1.0V
Activated carbon: AC-1
□: 0.50ml/min., ◇: 0.75, ○: 1.00, △: 1.25, ▽: 1.50,
▣: 1.75, ◆: 2.00, ⊙: 2.50

Fig. 3 Property of FTC process for Na₂SO₄ solution.
(Effect of flow rate)

以上の結果より以後の実験における運転条件を、印加電圧 1.0V、電解質流速 1.0ml/min.とした。この条件における AC-1および AC-5を用いた Na₂SO₄の除去率は、前者で最大 75%、後者で 90%以上を示した。

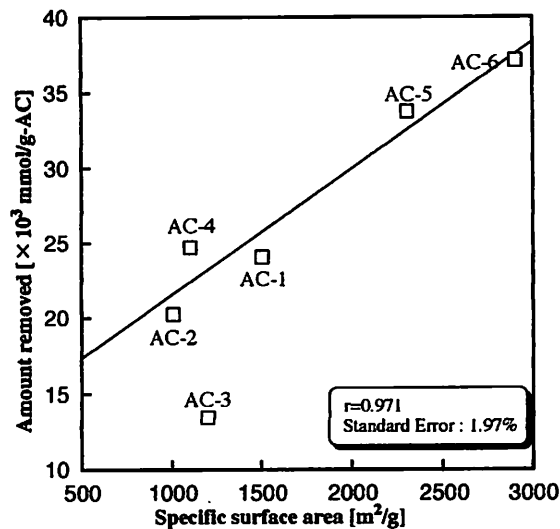
3. 2 活性炭電極の孔隙構造が除去特性に及ぼす影響

電気二重層キャパシタにおいては、一般に電極界面と電解

質溶液との界面に蓄積される容量は以下のように表される⁷⁾。

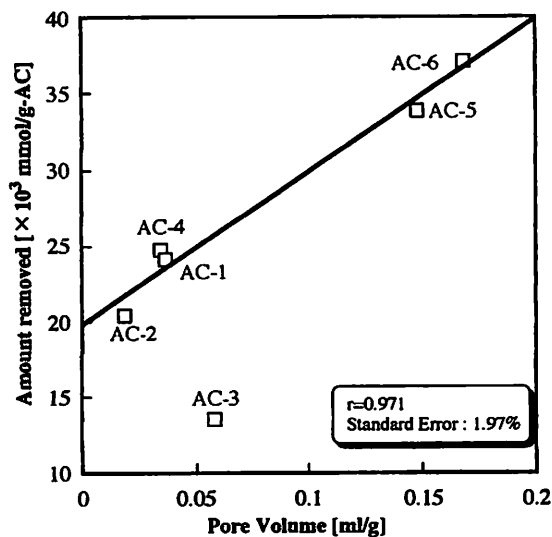
$$C = \int \frac{\epsilon}{4\pi \delta} dS$$

ここで、 ϵ は電解質溶液の誘電率、 δ は電極表面からイオン中心までの距離、 S は電極界面の表面積である。すなわち、同条件で処理した場合、蓄積される容量は、電極の表面積に依存するとされている。多孔性炭素電極の場合、除去に有効



Na₂SO₄: 1.0mmol/l, Flow rate: 1.0ml/min.
Applied voltage: 1.0V

Fig. 4 Relation between amount removed and specific surface area of activated carbons for Na₂SO₄ solution.



Na₂SO₄: 1.0mmol/l, Flow rate: 1.0ml/min.
Applied voltage: 1.0V

Fig. 5 Relation between pore volume (1.4~1.6nm) and amount removed.

な細孔構造を特定する必要があると考えられる。そこで、Fig. 4 に80分間の活性炭単位重量あたりの累積除去量を、各活性炭の比表面積（1-20nmの細孔径で構成されている構造）に対してプロットした。通液型コンデンサにおいても除去量は、おおむね活性炭の比表面積に依存した。しかし、AC-3については、この傾向からの大きなずれを生じた。したがって、除去量は活性炭電極の比表面積のみで単純に比較することはできないと思われる。除去量は活性炭の孔隙構造のみに支配されるものと仮定し、除去に有効な細孔径について検討した。そこで、細孔径を6区分けをした各細孔容積と除去量との関係を求め、単回帰分析を行った。一例として、Fig. 5 に示したように1.4~1.6nmの細孔に対して、特に強い正の相関が見られた。このことから、水溶液中における Na_2SO_4 の除去に対しては、この付近の細孔が有効であると推測される。しかし、この図においてもAC-3に対応する点が大きなずれを生じた。

さらに同様の評価を、 K_2SO_4 および CaSO_4 水溶液に対して行い、その結果を一括してTable 2 に示した。 K_2SO_4 に対しては、1.6~2.0nm、 CaSO_4 では2.0~2.5nm付近の細孔に正の相関が現れた。このことから、電解質の種類によって除

Table. 2 Correlation coefficients (r) for between each pore volume of carbons and amount removed for electrolytes.

Electrolytes	Pore radius[nm]					
	1.4~1.6	1.6~1.8	1.8~2.0	2.0~2.5	2.5~3.0	3.0~3.5
Na_2SO_4	0.987	0.951	0.896	0.768	0.464	0.228
K_2SO_4	0.909	0.981	0.977	0.871	0.677	0.424
CaSO_4	0.658	0.801	0.835	0.891	0.879	0.720

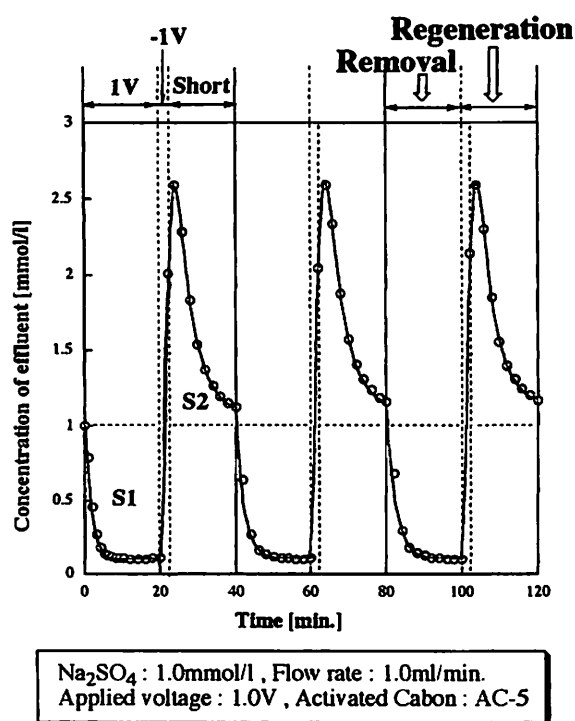


Fig. 6 Remove-Regenerate operation of ETC.

去に有効な細孔は異なるものと推察される。さらに、各電解質に対して傾向と一致しない点が存在する。このことについては、活性炭表面に存在する官能基による影響も考えられる⁸⁾。すなわち除去量は、活性炭の有する孔隙構造に対して最も大きな影響を受けるが、孔隙構造のみではなく、他に複数の要因(表面官能基、結晶構造、灰分など)も存在し、それらが複合的に関与し合っているものと考えられる。

3. 3 再生操作

Fig. 6 はAC-5を用いて Na_2SO_4 の除去を行なった後に、20min.間電圧を印加、その後逆電圧を2min.,短絡を18min.間行った時の出口濃度の経時変化を示した。除去量と脱着量を比較すると、ほぼ等しいことから、電極の劣化は生じなかったものと判断される。このように、極めて容易に除去・脱着が出来ることが示された。しかし、長期に渡る反復利用に対する評価および再生時間の短縮等について、さらに検討する必要がある。

4. 結 言

通液型コンデンサを用いることにより、希薄な水溶液から低電圧で電解質を除去することが可能であり、多孔性炭素電極を選択することにより、最大90%以上の除去率を得ることができた。また、装置の再生操作は、逆電圧を印加する操作で行うことが可能であり、再生操作による除去能の低下は極めて小さい。除去量はおおむね活性炭の比表面積に依存し、除去に有効な細孔は1.4~3.0nm付近の径を有する部位であると推測された。また、除去対象となる電解質によって有効な細孔が異なっていると考えられる。すなわち、多成分系に対して処理を行った場合、多孔性電極の細孔径を制御することにより、ある種の選択性除去が期待できると思われる。しかしながら、除去量が活性炭の孔隙構造のみにより、一意的に決定されるものではない事も明らかになった。活性炭の有する表面化学特性や結晶構造など、除去に影響を与えられる要因が複数あるため、さらに多角的な観点より考察する必要があると思われる。

5. 謝 辞

本研究の一部は平成9年度の文部省科学研究費補助金点領域研究および関西大学HRCによって行われた。また、本研究を行うに当たり、多大なるご助言を頂いた関西熱化学(株)音羽利郎博士に謝意を表す。

6. 文 献

- [1] Masao Ichinose, Takashi Yasuoka, Shunmei Mitsuzawa, and Tsunetaka Sasaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 59, 3347 (1986)
- [2] G. G. Jayson, J. A. Sangster, G. Thompson, M.C.Wilkinson, Carbon 25, 523 (1987)
- [3] G.G.Jayson, J.A.Sangster, and M.C.Wilkinson, Carbon 31, 487 (1993)

- [4] Jose' Rivera-Utrilla, Maria A.Ferro-Gari'a, Mari'a, D. Mingorance, and Isidora Bautista-Toledo, J. Chem.Tech. Biotechnol. 36, 47 (1986)
- [5] 音羽利郎, 第12回日本吸着学会・第14回イオン交換学会・第17回日本溶媒抽出学会連合研究発表会講演要旨集, 7 (1998)
- [6] 音羽利郎, 特開平6-325983, (6.11.25)
- [7] 西野 敦, 炭素 1988 [No.132] 57
- [8] A.Seron, H.Benaddi, F. Beguin, E. Fackowiak, J. L. Bretelle, M. C. Thiry, T. J. Bandosz, J. Jagiello and J. A. Schwarz, Carbon 34, 481 (1996)



小 田 廣 和
 関西大学工学部教授
 工学博士
 昭和49年 関西大学大学院工学
 研究科修士課程修了
 昭和49年 関西大学工学部助手
 講師、助教授を経て平成10年より
 現職

関連学会のお知らせ

第12回イオン交換セミナー ——最先端のイオン交換技術——

主 催 日本イオン交換学会

協 賛 日本吸着学会、化学工学会、環境科学会、高分子学会、ゼオライト学会、電気化学会、日本海水学会、日本化学会、日本原子力学会、日本分析化学会、日本膜学会、日本薬学会、無機マテリアル学会

日 時 平成11年7月2日(金) 10:00~16:40

場 所 筑波研究交流センター 国際会議場
 [茨城県つくば市竹園2-20-3、電話：0298-51-1331]

交 通 つくばバスセンターより徒歩10分
 つくばバスセンターへは
 ◎東京駅八重洲南口バスセンターよりバスで80分
 ◎常盤線 ひたち野うしく駅よりバス20分

プログラム

10:10~11:10 講演1 新規イオン交換体を用いた最新電気式脱塩法 (荏原製作所) 赤堀 晶二
 11:10~12:10 講演2 最近の新規イオン交換樹脂及びイオン交換技術 (三菱化学) 渡辺 純哉、久保田 裕久
 12:10~13:30 懇親会 (昼食)
 13:30~14:30 講演3 無機イオン交換体による環境汚染イオンの除去 (新日本ソルト) 四元 利夫
 14:30~15:30 講演4 無公害エネルギーとイオン交換膜 (大阪工業技術研究所) 小黒 啓介
 15:30~16:30 講演5 燃料電池とイオン交換膜技術 (物質工学工業技術研究所) 岡田 達弘

定 員 170名

参 加 費 会員、協賛学協会会員10,000円、非会員15,000円、学生1,000円 (資料代金を含む)

懇親会費 当日昼食時実施/実費

参加費支払方法: 郵便振替、加入者名: イオン交換セミナー

加入者番号 00120-2-155043、又は当日会場にて受付時支払

申込締切 平成11年6月22日(月)

参加申込方法 郵送、FAX、あるいは E-mail で (1)氏名 (2)所属 (3)連絡先住所 (4)電話、FAX、E-mail番号 (5)懇親会 (昼食時) 参加の有無をご記入の上、下記宛お申し込み下さい。

申 込 先 〒263-8522千葉県稲毛区弥生町1-33 千葉大学工学部物質工学科 斎藤恭一

(TEL, 043-290-3439 FAX 043-290-3439 自動切替、E-mail marukyo@xtal.tf.chiba-u.ac.jp)

—エネルギー貯蔵と炭素—

エネルギーを潤沢に消費できる時代は過ぎ去り、有限なエネルギーを効率よく使って環境に配慮しつつ快適な生活をどう組み立てていくかが今後の課題となっています。この課題を解決する策として、余剰電力の電池による一時的貯蔵、自動車駆動用クリーンエネルギーを搭載する手段としての電池、将来期待されるガス貯蔵の軽量化など炭素が関係する話題は豊富にあり、かつ炭素材料の性能向上が求められています。この分野で炭素材料は今後どうあるべきかを勉強する場として上記講習会を企画しましたので御参加のほどをお願いいたします。

場 所 化学会館(東京・お茶の水)

- | | | |
|----------------------------------|----------|-------|
| 1. リチウムイオン電池での電力貯蔵 (10:00~11:00) | 日産自動車(株) | 堀江 英明 |
| 2. キャパシターでの電力貯蔵 (11:00~12:00) | 東京農工大学 | 直井 勝彦 |

<<< 昼食 >>>

- | | |
|-----------------------------|-------------------|
| 3. エネルギー貯蔵の現状 (13:10~14:10) | 信州大学 遠藤 守信 |
| 4. 炭素によるガス貯蔵 (14:10~15:10) | 資源環境技術総合研究所 羽鳥 浩章 |

<<< 休憩 >>>

- | | |
|----------------------------|---------------|
| 5. 黒鉛負極の性能向上 (15:30~16:30) | 昭和電工(株) 西村 邦夫 |
| 6. 総 括 (16:30~17:00) | 千葉大学 金子 克美 |

参加費（消費税およびテキスト代含む）

炭素材料学会 正会員21,000円 炭素材料学会 賛助会員27,000円 学生10,000円 協賛学協会会員31,000円
非会員37,000円

お申込方法 炭素材料学会事務局 TEL:03-3815-8514/FAX:03-3815-8529までお問い合わせ下さい。

メモ欄

第17回関西界面科学セミナー ——コロイド・界面科学の基礎と最新の話題——

界面に関わる科学技術はたゆみなく進歩しています。その基礎と最新技術について学会、各業界の第一線でご活躍の方々に分かりやすく解説していただくとともに、コロイド・界面科学研究者間の情報交換を行います。

主 催 日本化学会コロイドおよび界面化学部会関西支部、コロイド懇話会
協 賛 日本吸着学会、近畿化学協会、日本薬学会、高分子学会、日本生物物理学会、日本生化学会、日本油化学会、化学工学会、精密工学会、日本膜学会、日本家政学会、粉体工学会、色材協会
日 時 1999年7月29日(木) 13時 ・ 30日(金) 12時
会 場 (株)ノエビア滋賀研修センター (〒527-8588 滋賀県八日市市岡田町112-1 TEL 0748-23-6811)

第1日目(7月29日) 13時から

- | | |
|------------------------|---------------------------------|
| 1. 界面化学におけるバイオシミュレーション | 新居浜工業高等専門学校 校長 砂本 順三 |
| 2. 完全表面の創成と界面科学 | 大阪大学大学院工学研究科精密科学専攻 教授 森 勇蔵 |
| 3. 抗菌表面処理の手法と問題点 | 松下電器産業株式会社 生活環境システム開発センター 富岡 敏一 |
| 4. ダイオキシン問題で科学者がなすべきこと | 摂南大学薬学部 教授 宮田 秀明 |

第2日目(7月30日) 9時から

- | | |
|------------------------|-----------------------|
| 5. 新しい概念としての超滑水材の分子設計 | 関西ペイント株式会社 技術顧問 村瀬 平八 |
| 6. 粉体の触媒活性とそれを利用した表面処理 | 株式会社資生堂 製品開発センター 福井 寛 |
| 7. 液晶配向と界面エネルギーの関係 | シャープ株式会社 液晶研究所 川村 忠史 |

参加費 宿泊、食事(2日目の昼食も含む)、懇親会、講演要旨集代を含む

主催・協賛団体会員：26,000円、大学・官公庁会員：16,000円、学生：12,000円、非会員：35,000円

参加申込締切 7月12日(定月60名になり次第締切)

参加申込方法 はがきに①氏名、②所属、③住所、④電話・FAX・E-mail、⑤会員種別を明記し、下記宛にお申し込み下さい。

後日請求書および会場案内を送付致します。

申込先 〒536-8553 大阪市城東区森ノ宮1-6-50 大阪市立工業研究所

安部郁夫 (TEL 06-6963-8045, FAX 06-6963-8049, E-mail : abe@omtri.city.osaka.jp)

~~~~~  
メモ欄  
~~~~~

技術ハイライト

高速液体クロマトグラフィーを用いた工業的分離精製 Industrial Purification by HPLC

栗田工業株式会社
Kurita Water Industries Ltd.

木下 譲
Yuzuru Kinoshita

1. はじめに

液体クロマトグラフィーは1906年ロシアの植物学者M. S. Tswett が葉緑素中のクロロフィルを石油エーテルと炭酸カルシウムを詰めたガラスカラムを使って分離したことに始まる。Chromatography の名はギリシャ語のChroma (色) 及び、graphein (書く、記録する) に由来する。1969年J. J. Kirklandの表面多孔性充填剤の開発を契機に充填剤や装置の開発による高速化、高性能化が行われ、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) として使われるようになってきた。以来、HPLCは短時間に再現性良く、広範囲の物質に対して分離できる優れた分析手段として汎用されている。有機化合物の80%以上が分離できると言われるその分離能力は、試料成分の極性、疎水性、イオン性、分子構造、大きさ等の性質により固定相、移動相間の吸着や分配、分子ふるい効果等の種々の相互作用が利用されることに起因する。

一方、分取手段としての利用は主に医薬分野で原薬の精製手段として利用されており、従来のオープンカラムでの分取からHPLCへの移行が進み、工業的規模で数多く適用されてきている¹⁻⁴⁾。

1996年のR. Ditzの調査によるとクロマトの適用対象の内訳は合成医薬品20%、光学異性体19%、天然物18%、ファインケミカルズ15%、バイオポリマー11%、その他16%となっている。分取用カラムや分取用充填剤の開発により、大型カラムの分離性能や再現性も良くなり、安定した精製が行えるようになった。これにより、技術的にはスケールアップは容易になっている。

工業的精製手段として適用されるどうかは経済性の面で晶析等の他の精製手段に対し優位であるかどうかには依存する。一般的に精製コストが高いと考えられているクロマト精製は精製条件の最適化、高流速化による装置の小型化、カラムシステムによる効率化などによるコスト低減策の検討⁵⁻⁹⁾が行われ、その結果、精製品1kg当たり数千円のコストで精製できるものもでてきており、適用対象が次第に広がってきている。

ここでは、シリカゲル系充填剤を用いた工業用HPLCについて装置構成、精製条件の検討法、スケールアップの考え方、精製コストの低減策、分離精製上の留意点について紹介する。

2. 工業用クロマト装置の構成

工業用クロマト装置の基本構成は図-1に示すようにポン

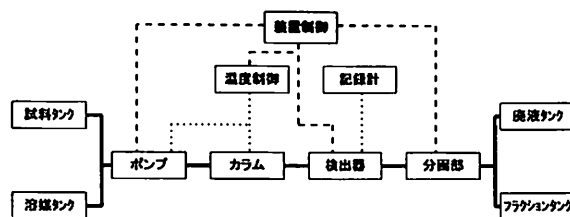


図-1 工業用HPLC装置の基本構成

プ、カラム、検出器、分画部及びタンク類からなり、必要に応じ、制御装置や温度制御が付けられる。

2-1) ポンプ

ポンプは高压のプランジャー型、ダイヤフラム型の定量ポンプが主流である。接液部材質は試料や移動相溶媒種類に依存するが、SUSやテフロン等が用いられる。ポンプの送液方式は、一定組成の溶離液で分離を行うアイソクラティック溶出法か、溶離液の組成を変化させながら分離を行うグラディエント溶出法かで異なる。特に、後者の場合、精度の良い混合が必要になるので、脈流が小さく、流量精度が±1%程度ものを使用する。

溶媒の混合はグラディエント溶出法には必須であり、高压混合方式と低压混合方式がある。高压混合方式は良く用いられる方式であるが、通常2台のポンプを用いて各ポンプの吐出量を調節する事により吐出側で混合する。低压混合方式は1台のポンプを用いて吸引側でバルブの開閉時間を制御することにより混合する。

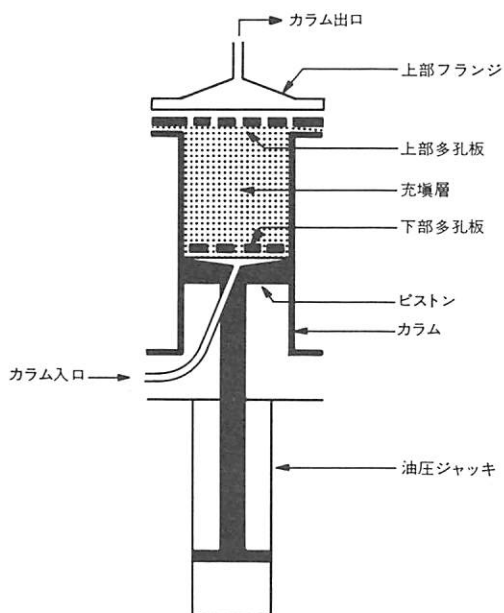
2-2) カラム

カラムは目的成分と不純物成分を分離する場であり、カラム管、分散板、フリット、充填剤から成る。分散板は充填層断面に対して試料が均一に負荷できること、フリットは充填剤をカラム内に保持できること、カラム全体としては操作条件下で所定性能が発揮でき、安定に維持される構造であることがカラム要件として必要である。

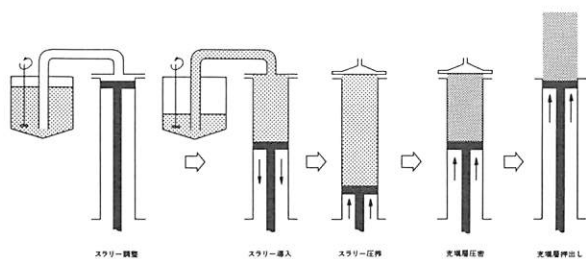
カラムの種類はバックドカラム、可動栓型カラム、アクシャルコンプレッション型カラム等があるが、200mmφ以上の大型カラムになるとバックドカラムは乾式充填が可能な粗粒径の充填剤を除き性能の安定性に劣るため適さないと考えられる。

可動栓型カラムは50μm以上のシリカゲルの充填には適用可能だが、ODSや50μm未満のシリカゲルは期待する性能がでなかったり、性能が安定維持出来ない場合がある。一方、アクシャルコンプレッション型カラムは10μm以上のODSやシリカゲルに適用でき、上記カラム要件に加え、スケールアップ性に優れ、簡単に短時間に再現良く自己充填できる大型カラムであり、国内外で多くの実績を持つ。このアクシャルコンプレッション型カラムの構造を図-2に、充填操作を図-3に示す。

ピストンと油圧ジャッキから成る独特の充填装置を備えるカラムであり、充填操作は充填剤に溶媒を混合したスラリーをピストンで圧搾し、圧密した充填層を作る。充填層は常時加圧することにより安定維持される。充填層の抜き出しは上



図－２ アクシャルコンプレッション型カラムの構造



図－３ 充填操作



写真－１ 600mmφのアクシャルコンプレッション型カラム

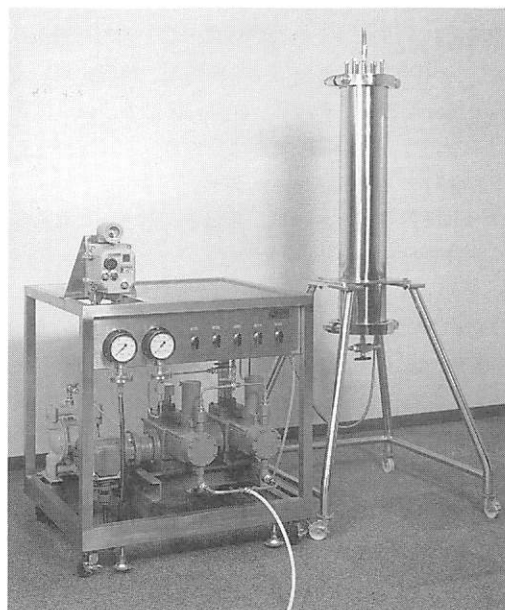
蓋を外し、ピストンで押し上げ除去する。このカラムは表－１に示すように50mmφから600mmφまでのサイズがあり、生産量に応じて選択できるようになっている。600mmφのアクシャルコンプレッション型カラムを写真－１に、パイロットスケールで用いられる200mmφの可動栓型カラムを写真－２に示す。

２－３）検出器

表－１ アクシャルコンプレッション型カラムの種類と性能

形式	カラム径 (mm)	カラム長さ (mm)	最大充填層長さ (mm)	耐圧 (kg/cm ²)	充填剤量*1 (kg)	ODS充填時のカラム性能
LC-50	50	570	300	100	0.3	粒径(球状) 理論段数(段/m)
LC-110	110	2160	1200	100	5.7	10μm 25000 ~ 40000
LC-300	300	2300	1200	70	42	20μm 9000 ~ 12000
LC-450	450	2480	1200	70	95	50μm 4000 ~ 6000
LC-600	600	2400	1100	70	155	

*1 最大充填層長さのカラムを作る際に必要なODSの充填剤量。
シリカゲルの場合はこの0.8～0.9倍の充填剤量となる。



写真－２ 200mmφの可動栓型カラム

検出器はカラムから溶出してきた試料成分を検出し、目的成分の分画判断に用いる。検出器の種類は多くあるが、一般的に多用されるのは吸光度計と示差屈折計である。分取では濃度の濃い成分を検出する場合が多く、レンジオーバーにならないように分取用のセルを使用する。また、溶出液の全量を検出器に通液できない場合は、分岐ラインを設け、検出器に送る流量を少なくし検出する。この際、分岐ラインを流れる液が再びメインラインに合流するまでの間、メインラインを流れる液に対して遅れが生じて分離された成分を汚染することのないように分岐ラインの配管径、長さ、流量を適切に設定する必要がある。

２－４）分画部

カラムから溶出してきた目的成分をバルブ操作により流路を切り替えて分画する。配管はデッドスペースがないようにする必要がある。

２－５）装置制御部

クロマトグラフを構成するポンプ、バルブ、検出器、記録器等に作動命令を送り、装置を自動制御する部分である。コンピュータ、シーケンサー、操作盤などが用いられる。インターフェイスは信号のI/Oボードなどの入出力機器、A/D、D/A変換器等の信号の変換器、RS-232Cなどの通信機器がある。

検出器からの信号を受けて時間、ピーク高さ、ピークスロー

ブなどの情報をもとに分画やポンプの制御等を行う。

2-6) 温度制御部

移動相温度及びカラム温度を制御する為に熱交換又は保温ができる装置を備えた部分をいう。温度制御は熱交換器、恒温槽、ジャケット、保温材などを使って行われる。

3. 精製条件の検討法及びスケールアップの考え方

工業的な精製を行うための精製条件の検討は、分析カラムや20mmφ程度のカラム径の小型カラムを用いて精製パラメータを検討し、1本のカラムで精製するときの最適条件を決め、次に、実際の精製に使用する充填剤、溶媒を用いて小型カラムで実証を行う。その後、必要に応じカラムシステムを検討するという手順が良いと考えられる。

3-1) クロマト精製パラメーター

クロマト精製のパラメーターを以下に示す。これらについて条件検討を行っていく。

- ①充填剤種類、②充填剤粒径、③移動相溶媒種類、④移動相溶媒組成比、⑤流速、⑥温度、⑦通液圧力、⑧負荷率、⑨カラムサイズ、⑩理論段数

ここで、負荷率はカラムに負荷する負荷量をカラム内の充填剤量で割った値である。

3-2) 精製条件検討手順

以下に標準的な精製条件検討手順を示す。

- ①試料の物性や化学的性質に基づき適切な分離モードを選定し、充填剤種類、移動相種類を絞り込み、温度や検出条件も決めておく。
- ②分析カラムを使って分析負荷で分離を行い、分離の良い組み合わせを選定する。
- ③目標純度、目標回収率を設定する。
- ④移動相の組成比を変え分析負荷で分離を行い、目的成分の保持 k' が1～20の範囲内で、目的成分が完全分離している移動相組成比を3点選定する。
- ⑤選定された移動相組成比で負荷量を増し、タッチングバンド条件になる負荷量を求め、その負荷量を分離時間で割って精製速度を求める。

ここでタッチングバンド条件とは図-4に示すように目的成分と隣接不純物成分のピークの接線がベースライン上で交わった時の状態をいう。

- ⑥図-5に示すような移動相組成比と精製速度の関係を求め、精製速度が最大になる移動相組成比を求める。

図-5では異なる N ：理論段数ごとにデータを求めている。

- ⑦精製に有利な充填剤粒径を選定し、それを充填した小型カラムで標準物質を用いて図-6に示すような理論段数と流速の関係を測定しておく。

- ⑧小型カラムを用いて、精製速度が最大になる移動相組成比で目的純度、目的回収率が得られる限界の最大負荷量を求める。図-7に最大負荷量の求め方を示す。目標純度、目標回収率が100%未満の場合、タッチングバンド条件よりさらに負荷を増すことができる。負荷を増すと図-7に示すクロマトグラムのように目的成分と不純物が重なって溶

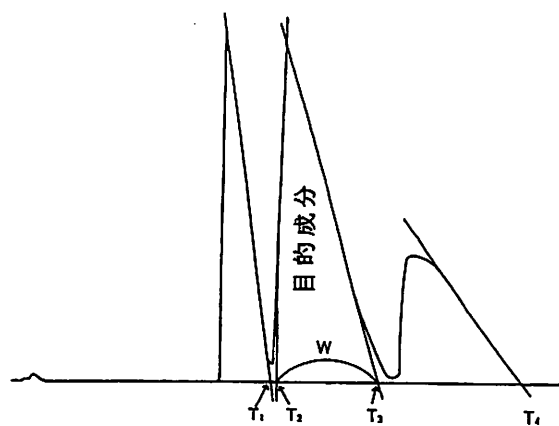


図-4 タッチングバンド条件 (前不純物による負荷制限)
 $(T3-T1)/(T3-T2)=1.0$

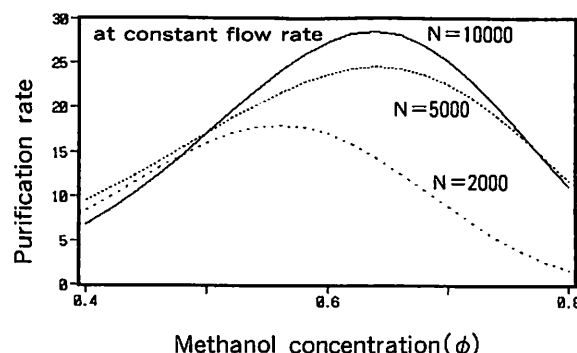


図-5 移動相組成比と精製速度の関係

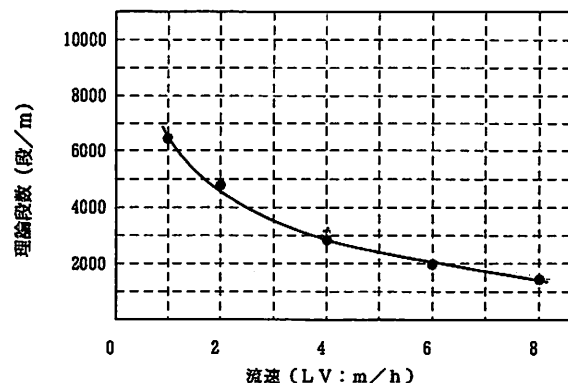
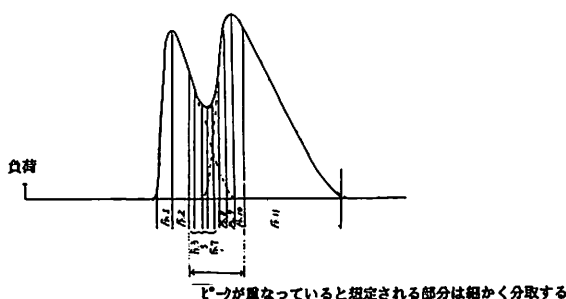


図-6 理論段数と流速の関係 (ODS 球状50μm)

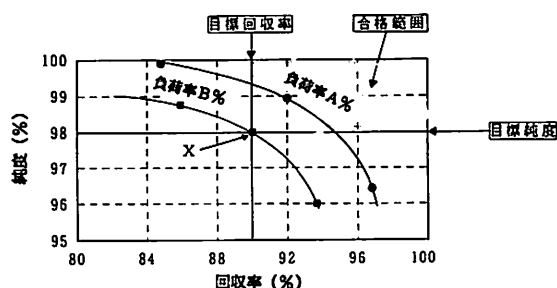
出するようになる。ピークを分画し、成分分析を行う。求めた各画分の純度と回収率より図-7に示す純度と回収率の関係が求められる。最大負荷量は純度-回収率曲線が図中Xの点を通る負荷 (負荷率B%) となる。なお、実際は、目標純度、回収率が安定して得られる様に負荷量を最大負荷量より低くして (負荷率A%) 分取を行う。

- ⑨流速を変えて⑧の試験を行い、各流速での最大負荷量を求める。

- ⑩以上のデータと必要生産量からスケールアップ試算を行い、



7-1) クロマトグラム



7-2) 純度と回収率の関係

図-7 最大負荷量の求め方

必要カラムサイズを決める。

3-3) カラムシステムの検討

カラムシステムの検討はカラム分割による粗精製と精密精製、カラム濃縮、リサイクル精製などを組み合わせ、様々な方法が考えられる。ここでは、図-8に示すカラム分割による粗精製と精密精製についての例を紹介する。

カラムを2分割し、前カラムでは目的成分を含む画分を粗分離し、保持の長い成分を除去する。後カラムは粗分離された画分を精密分離し、目的成分を分取する。さらに、両カラムでは目的成分以外の不純物画分を重ねて溶出させるように負荷間隔を調節する。この方法により1本カラムで精製する場合に比べ精製速度が高くなると共に、溶媒使用量が削減できるようになる。図-9に実試料の適用した時の効果を示す。単カラムに比べ、精製速度が約3倍、溶媒使用量が半減することができている。

4. 精製コストの低減策

クロマト精製コストはその精製条件如何でコストのオーダーが変動するので、有利な精製条件を決めることが最も重要である。スケールアップが成功するかどうかは精製コストをどこまで下げられるかにかかっている。まず、クロマト精製コストがどの程度かかるかを以下のモデルケースにて試算した。

モデルとして600mmφの大型カラムでODS充填剤を使って、メタノール系の移動相で精製することとし、種々の条件は比較的有利な条件が選定できているものとした。表-2にコスト試算条件を示す。

主なクロマト精製コストは①充填剤コスト、②溶媒コスト、

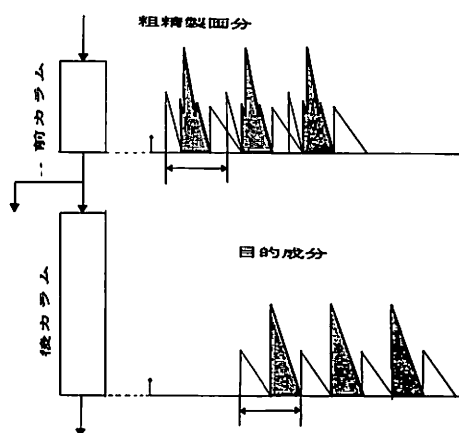
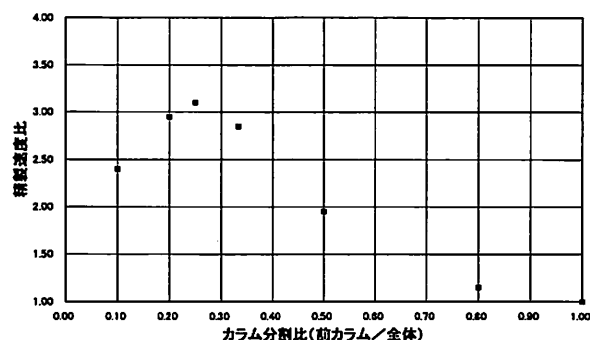
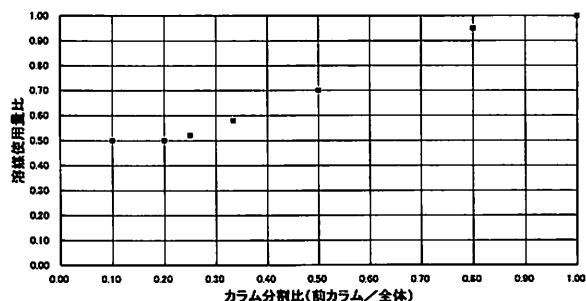


図-8 カラムシステムの検討法の一例



精製速度比=カラム分割時の精製速度/単カラムの精製速度

9-1) カラム分割比と精製速度比の関係



溶媒使用量比=カラム分割時の溶媒使用量/単カラムの溶媒使用量

9-2) カラム分割比と溶媒使用量比の関係

図-9 カラムシステム用いた場合の効果

③装置償却費、④人件費である。コスト試算は表-3に示す式を用い、クロマト精製、精製画分の濃縮、溶媒回収、溶媒処分までを精製コストに含めた。

クロマト精製では分離の困難度により一度にカラムに負荷できる原料の量が決まってくる。1 RUN当たりの負荷量をカラムの充填剤量で割った値を負荷率(%)とすると、多くは負荷率0.1%~15%の範囲に入ってくる。そこで、原料負荷率を0.15%、1.5%、15%の場合についてコスト試算を行った。試算結果を表-4に示す。

表－2 精製コスト試算条件

カラム	600mmφX1000mm	充填剤単価	150千円/kg
充填剤	ODS 50μm	充填剤寿命	1000 RUN
移動相	メノール 80%	溶媒単価	65 円/L
流速	LV=4ml/h	溶媒廃油処分費	50 円/L
使用溶媒量	78V(8V=カラム空容積)	溶媒回収率	90%
原料	目的成分純度 80%	溶媒回収、濃縮費	3円/L
精製純度	目標純度以上	設備一式	200百万円
回収率	90%	償却率	年間14.3%(7年均等)
年間運転時間	1700hr	M/H	6千円/h/人
		人数	2人

表－3 精製コスト算出式

充填剤コスト	=	$\frac{\text{充填剤量(kg)} \times \text{充填剤単価(円/kg)}}{\text{充填剤寿命(RUN)} \times \text{精製量(kg/RUN)}}$
溶媒コスト	=	$\frac{\text{溶媒使用量(L/RUN)} \times \{(\text{溶媒単価} + \text{溶媒処分費}) \times \text{回収ロス} + \text{溶媒回収、濃縮費(円/L)}\}}{\text{精製量(kg/RUN)}}$
装置償却費	=	$\frac{\text{装置価格(円)} \times \text{償却率}}{\text{年間RUN数(RUN)} \times \text{精製量(kg/RUN)}}$
人件費	=	$\frac{\text{M/Hコスト(円/hr/人)} \times \text{人数(人)} \times \text{精製時間(hr/RUN)}}{\text{精製量(kg/RUN)}}$

表－4 精製コスト試算結果

項目	単位	ケース1	ケース2	ケース3
原料負荷率	%	0.15	1.5	15.0
原料負荷量	kg/RUN	0.21	2.1	21.0
目的成分精製量	kg/RUN	0.15	1.5	15.1
精製時間	h/RUN	1.7	1.7	1.7
年間精製量	kg/Y	151	1512	15120
精製品1kg当たりの精製コスト				
①充填剤コスト	千円/kg	139	14	1.4
②溶媒コスト	千円/kg	190	19	1.9
溶媒回収なし	千円/kg	(1505)	(150)	(15.0)
③装置償却費	千円/kg	189	19	1.9
④人件費	千円/kg	116	12	1.2
精製コスト	千円/kg	633	63	6.3

表－4よりクロマト精製コストは1kg当たり数千円～数十万円の範囲になっており、さらにカラムシステムなどの検討により半減できる場合もある。従って、精製品1kg当たり数千円のクロマト精製コストがかけられる場合はクロマト法は原薬の精製手段として重要な選択肢となる。

クロマト精製コストを下げる為には以下に示す点の検討に注力する必要がある。

①精製速度が高い条件を選定する。

表－4でも明らかな様にできるだけ高い負荷率で精製できるようにすることがコスト低減に効果大きい。従って、移動相組成や充填剤を検討し、分離を良くし、目標となる純度、回収率が得られる限界まで負荷量を高めるようにする。但し、異なる移動相組成で負荷量を比較する場合、単純に精製量が多くても、精製時間が長くなり、溶媒使用量が多くなるとはコスト高となってくる。そこで、単位時間当たりに精製できる精製速度が最も高い条件を選定するようにする。この条件は単位精製量当たりの溶媒使用量が最も少なくなる条件でもある。

②溶媒回収を実施する。

表－4に示すように溶媒回収を行わないと精製コストの

大半が溶媒コストで占められるようになる為、溶媒回収はできる限り実施する必要がある。

③充填剤の寿命を延ばす。

充填剤に強吸着し、洗浄により溶出させることのできない物質は出来るだけ適当な前処理で除いておく必要がある。前処理で除けない場合は、プレカラムの設置や安価な粗粒径充填剤での粗精製などを実施する方法がある。

④安価な充填剤や溶媒を選定する。

予め安価で大量に安定供給されている充填剤を選定し、それをターゲットにしてスケールアップ検討を進める。充填剤粒径は50μm程度が分取によく用いられており、経済的である。

⑤カラムシステムを検討する。

粗精製と精密精製を行うカラムシステムの検討により、精製速度を高め、1系列当たりの年間精製量を増やし、装置償却費や人件費を低減すると共に1RUN当たりの溶媒使用量を低減する。

5. 分離精製上の留意点

クロマト精製を所定条件で実施する場合、留意すべき点を以下に示す。

5－1) 試料

1) 試料組成

試料の組成が予め設定された範囲内であれば通常通りの分取を実施すれば良いが、範囲を外れた場合、新たな不純物が出現した場合は以下のような対処が必要になってくると思われる。

①組成比が所定範囲外であり、目的成分の分離に影響を与えると想定される場合は、分画を細かくするか負荷率を下げる措置をとる必要がある。

②新規の不純物が出現し、かつ目的成分の分離に影響を与える場合は分取条件の再検討が必要になる。目的成分と十分離れた位置に溶出する場合は、新規不純物が目的成分に混入しない根拠を明確にする必要がある。具体的には新規不純物の溶出範囲の特定、精製画分の成分分析結果、場合によっては洗浄操作によって新規不純物がカラムより完全に溶出され、次の分取に何ら影響を与えないことなどの証明が必要となると考えられる。

2) 試料溶媒

試料を溶解する溶媒についてもその量や組成が変わると分離に少なからず影響を与える。

①試料溶媒が分取に用いる移動相組成と同じ場合

試料溶媒が増えた分だけピークの溶出幅は増えてくることになる。従って分離が悪くなるので分画を細かく取り、所定純度以上の画分を分取するようにする必要がある。

②試料溶媒の溶媒強度が強くなった場合

溶出が早まり、分離が悪くなるので、場合によっては一定純度以上の精製画分が得られず、再分取が必要になることも起こりうる。

③試料溶媒の溶媒強度が弱くなった場合

試料が十分溶解しているなら、溶出は遅れるが、分離はほぼ通常通り行える。

試料成分が析出した場合は基本的にカラムへの負荷はやめ、析出物を完全に溶解させてから分取を行うべきである。カラムのフリット目詰まりの原因や、カラム内での析出物が入り込む事によって析出物が徐々に溶解し、カラム全体に広がるのが懸念される。このような場合は析出物が十分溶解する溶媒を用いてカラムを洗浄する必要がある。

3) 試料負荷率

①所定負荷率より多くなった場合

溶出位置が早くなったり、ピークが広がったりし、分離が悪くなる。その結果、回収率が低下する。分画を細かくして対処する必要がある。

②所定負荷率より少なくなった場合

溶出位置は遅くなるか、同じであるが、分離は良くなるため、分画の際に注意をすれば目的純度の成分が精製できる。

5-2) 移動相溶媒

溶媒の組成比を所定範囲内に調製する必要がある。確認手段としては、溶媒調製時の重量、容量等を計測やGC分析による濃度確認などがある。

①溶媒強度が強くなった場合、溶出は早くなり、分離が悪くなる。

②溶媒強度が弱くなった場合、溶出が遅くなるが、多くは分離が良くなる。しかし、溶媒濃度により、不純物と目的成分の溶出位置が入れ替わる場合などは分離が悪くなることがある。予め初期検討に於いてこのような試料各成分の溶出位置と溶媒濃度の関係は把握しておくべきであり、そのデータをもとに判断を行うようにする必要がある。

5-3) ポンプ

1) 流量精度

ポンプは通常定量ポンプが使われるが、使用溶媒での吐出量の確認は取っておくべきである。アイソクラチック溶出では流量精度が±3%程度のものでも問題がない場合が多い。しかし、グラディエント溶出を行う場合は流量精度の良いポンプを使用することが好ましい。

2) グラディエント溶出時の気泡発生

高圧グラディエント、低圧グラディエントのいずれの場合も溶媒の混合により溶媒中に溶存する気体の溶解度が変化し気泡を発生する場合が多い。発生した気泡はポンプの送液障害、カラムの分離悪化、検出器でのエアノイズを引き起こすので、高圧混合方式の場合は検出器出口部分に背圧を掛けることにより気泡発生を抑制し、低圧混合方式の場合はエトラップ等により気泡を除去する措置を取るようにする。

3) ポンプの脈動

ポンプの脈動に関しては次の場合注意をする必要がある。

①カラムの充填層が安定でない場合。特に大型のパックドカラムで充填層の加圧保持構造のないもの。脈動により充填層の一部が崩れ、偏流が起きる場合がある。偏流がひどくなるとピーク割れが起こり、分離が悪くなる。

②RI計などを高感度で使用する場合、ポンプ脈動によりベースラインが乱れ、ピークの判定が困難になる場合がある。ポンプの脈動を抑えるためにはダンパーの設置や脈動の少ない多連ポンプ等の使用が必要である。

5-4) カラム

カラムは性能測定の標準条件で理論段数、ピーク形状、通液圧を測定することにより正常な分離性能があるかどうかの確認を行う。特に、カラムを初めて使う場合（新しい充填剤を充填、新品カラムを購入）または、長期間停止後、運転する場合、分離が悪くなってきた場合には必ず実施する。

カラムの劣化は分取を行っていて分離が悪くなってきた。ピークが早く溶出するようになった。ピークが形状がおかしくなってきた等の現象が現れてきたときに疑う必要がある。

1) カラムの劣化。

①充填剤の汚れによる劣化

試料成分中の不純物が充填剤に強吸着し、分離に使える充填剤表面が少なくなってきた。その結果、溶出が早まり、分離が悪くなり、回収率が低下する。充填剤の交換が必要である。充填剤の劣化は事前に劣化予測試験を行い、およその寿命を推定しておくことが好ましい。

②充填剤修飾基の脱離

充填剤の使用条件を外れた使い方をした場合、充填剤の修飾基が脱離したり、基材が溶出したりし、劣化する。シリカ系充填剤の場合、pH8以上ではシリカ基材が溶出し、pH2以下では化学結合型充填剤は修飾基が脱離したりするので充填剤使用条件の範囲内で分取する必要がある。

③充填層の劣化

充填層が崩れ偏流が発生し、劣化を起こす。特に大型カラムでは充填剤とカラム内壁との摩擦は充填剤同士の摩擦より弱いため、カラム内壁近傍の層が崩れ、偏流が発生してくる。この場合、ピークの一部が早く溶出するようになるため、ピーク形状はリーディングになり、偏流の程度が大きくなるとピークが2つに割れてくることが起こる。このような劣化を防ぐためには加圧型のカラムの使用が最も好ましい。やむを得ず大型バックドカラムを用いる場合は流速を低くし、溶媒の置換などでもできるだけ少なくすること、振動を与えないことなどが重要である。

2) フリットの目詰まり

カラムフリットの目詰まりにより偏流が発生し、分離の悪化してくる。また、通液圧が高くなり、装置耐圧との関係から流速を下げる必要がでてくる。カラムフリットの目詰まりの原因は①試料中の不溶成分、②使用溶媒中の汚れ成分、③充填剤微粒子が主な原因である。試料及び使用溶媒中の不溶成分がある場合は予め0.45μmフィルターやUF膜等でろ過を行った後、使用する必要がある。

充填剤微粒子については、使用充填剤中に微粒子が混在する場合、使用中に充填剤が破碎し、微粒化する場合がある。前者は購入時に充填剤の粒度分布等の確認やSEM観察等を行い確認する。充填剤は破碎状より球状の方が強度が強いので球状の充填剤を使用する。充填剤を抜き出して再充填し、

使用する場合、充填を繰り返すことにより充填剤が破碎し微粒子が発生する。このような場合、微粒子発生が抑制される条件で充填するようにすることが重要である。また、充填剤を頻繁に取り替えるようなカラムの場合、充填時に充填剤の微粒子がフリットに詰まり次第に閉塞していく。シリカ系充填剤の微粒子によりフリットが閉塞した場合はフッ酸、硝酸の混合液により洗浄すれば回復する。

5-5) 検出器

検出条件を決める際、クロマトグラム全体を検出できるよう条件を決めることが

大切である。ピークの分画を容易にすると共にピーク形状の確認により、不具合が発生した場合、早期に発見することができるからである。この為に、適切な分取セル使用や検出波長の調整を行うことが好ましい。

検出器で注意が必要なのは以下の項目である。

- ①セル内にエアが入り抜けず、ピークが乱れる。背圧をかけてエアを抜く
ようにすると解決する場合が多い。
- ②ランプの寿命
- ③セルがわれていないかどうか、特にR Iのセルは耐圧が高くないので注意を要する。
- ④セルの曇りによるゴーストピークの発生

移動相溶媒の温度が低く、検出器内の温度が高く、かつ検出器内の湿度が高いとき、検出器のセルが曇り、ゴーストピークが発生する。この場合、検出器を検出器が入る容器内に設置し、計装エア等の除湿されたエアを通気する事でセルの曇りがなくなり、ゴーストピークが消滅する。

5-6) 温度制御

温度制御を必要とする場合は以下の3点が問題となる場合である。

- ①試料の温度安定性温度に対し試料が不安定な場合、試料が安定な温度域で分取ができるようにする。
- ②カラム分離性能
カラム内外の温度差により、カラム断面方向に温度分布が生じると、移動相の粘度が変化し、試料の移動速度が変化する。その結果、カラム内で試料成分が早く移動する部分と遅く移動する部分が生じ、ピーク幅が広がり分離が悪くなる。これを避けるためには、移動相温度とカラム温度の両方の温度を制御を行う必要がある。
- ③分離の安定性

温度により試料の保持は変化する。その程度により分取に悪影響を与えられ場合は、温度制御を実施し、保持を安定化する。

6. おわりに

クロマト精製法は他の手法では分離の難しい類縁体等の不純物を容易に分離でき、スケールアップ性も優れ、問題であった精製コストもかなり低減できるようになってきた。今後、原薬の精製手段としてより広く利用できるようにするためには、より一層の精製コストの低減はもとより、精製画分の濃縮や溶媒回収などをより簡便にしていける必要があると考えられる。現在、蒸発濃縮や薄膜濃縮に代わる濃縮法として、耐溶媒性NF膜（ルーズRO膜）による濃縮が検討されており、より簡便な濃縮法として利用できるようにしていきたい。

参考文献

- [1] 本村、佐久間；Bio Industry, 3, 884 (1986)
- [2] S. Sakuma, H. Motomura；J. Chromatogr., 400, 293 (1987)
- [3] E. Kroeff；J. Chromatogr., 461, 45 (1989)
- [4] M. Kodama, T. Kanai, K. Shibata, H. Motomura；J. Chromatogr., 707, 117 (1995)
- [5] 木下、本村；ケミカルエンジニアリング, 33, 472 (1988)
- [6] 木下；生物分離工学特別研究会研究実施ワーキンググループ成果報告書, 36 (1992)
- [7] 木下、本村；化学工学シンポジウムシリーズ33, 1 (1992)
- [8] 宮部、川添；化学工学論文集, 15, 475 (1989)



木下 譲

1982年 大阪府立大学大学院

工学研究科修士

同年 栗田工業株式会社入社

1984年 工業用クロマト装置の開発に従事
充填技術、スケールアップ手法、適用研究等を行い現在に至る。

スポットライト

カーボン細孔内の水分子集団構造

The Structure of Water Molecular Assembly in a Hydrophobic Nanospace

信州大学理学部化学科

Department of Chemistry, Faculty of Science,
Shinshu University

飯山 拓

Taku Iiyama

1. はじめに

近年、極微細孔への分子の吸着を利用して、吸着分子間に通常では起こり得ない分子間構造を生成し、触媒反応、分子貯蔵、分子分離、分子熱変換等へ応用する研究が数多く行われている¹⁾。このような研究においては、分子間の相互作用というミクロな視点からの吸着現象の理解が必要である。従来、多孔質固体のキャラクタリゼーションおよび吸着現象解明の手法として多く用いられてきた吸着量測定や吸着熱測定のようなマクロな手法からは、このようなミクロな情報を直接に得ることは難しい。分子間の情報を直接与える回折的・分光的な手法は平坦表面に対する適用が多く、細孔内部に吸着された分子への適用は円筒型の細孔形状をもつシリカ系の多孔質試料に対するものには限られていた²⁾。

細孔内の分子はバルク状態とは異なる特異な挙動をすると期待される。その原因は、まず細孔壁と吸着分子間に働く相互作用による。特にサブナノオーダーの細孔径を持つ微小な細孔内では、窒素のような無極性分子に対しては細孔壁からの物理的な相互作用によるポテンシャルが重なり強調され、この効果はより顕著となる。一方水分子は著しい極性を持ち、中性表面、例えばグラファイト性細孔との相互作用は極端に小さいが、相対圧が高い条件下では水蒸気吸着が進行する。この吸着機構はいまだ十分な理解に達しておらず、細孔内の分子状態も極めて特殊と考えられる。ここで細孔内の分子のおかれているもうひとつの特異な状況について考えたい。それは細孔内部の分子系が、極めて少数の分子から構成されているという点である。活性炭素繊維に代表されるマイクロ孔性炭素では、スリット型細孔の平均スリット幅はわずかに10 Å程度であり、水分子3～4個に相当する大きさである。バルクの液体状態ではアボガドロ数オーダーの分子が存在し、分子は近傍の分子と相互作用しながらも概ね自由に運動している。それに対し細孔内の分子運動は、少なくともひとつの次元方向には分子直径の数倍という狭い範囲に制限されている。特に水分子のように分子間に強い相互作用があり、決まった方向で他の分子と隣接する分子の場合、細孔内では固体表面の存在のため、最適の方向で隣接分子と接することができない[無理のある]状態を強いられる分子が多数現れると思われる。

筆者は、これまでX線回折法(XRD)およびX線小角散乱法(SAXS)を用い、このような細孔内部の分子集団の挙動について研究してきた。吸着分子としては細孔壁と強い相互作用をする四塩化炭素^{3, 4)}、相互作用が上述のように大変小さい水^{5, 6)}について詳細に検討を行なっている。本報では、カーボンマイクロ孔中にとらえられた水分子の凍結挙動について行った研究を紹介する⁷⁾。

2. 着眼点

マイクロ孔性カーบอนは、その表面(細孔壁面)をなすグラファイト網面が疎水的であるにもかかわらず、一定の相対圧以上になると水分子を多量に吸着できる。この系では表面-吸着分子間の相互作用よりも、吸着分子-吸着分子間の相互作用の方が強く支配的であると考えられ、「狭い空間に閉じ込められた少数の分子系」としての特徴が強く現れると考えられる。少数の分子よりなる系の興味ある現象として相転移がある。一般に狭い空間においては、その空間の広さ(細孔径)が小さくなると凝固点は低下するといわれている^{8, 9)}。近年ではシミュレーションによる検討から、細孔壁面-吸着分子間の相互作用が強い系では細孔内の分子集団の凝固点が上昇するという報告もある¹⁰⁾。本研究で開発したin situ XRD法による測定では吸着分子集団について分子間構造を直接に検討することができる。「疎水性極微小スリット空間」内で、水分子はどのような凍結挙動を示すのであろうか？

3. 実験法

実験は独自に設計・製作したX線測定セルを用いて行った¹⁾。カーボン試料としてピッチ系活性炭素繊維(ACF)を用いた。ACFは通常の活性炭に比べ均一な細孔径を有し、賦活度の違いにより細孔径を7.5～13 Åの範囲で選択することができる¹¹⁾。試料は前処理(383K、 $<10^{-6}$ Torr、2hr)を行い、真空中におけるACFのみのXRDを測定した後、303Kにおいて水を吸着させ(P/P₀=0.9)、系を閉鎖系とし、各温度(143K, 223K, 258K, 303K)での水吸着状態のXRDを測定した。(測定条件: MoK α , 50kV, 35mA, 透過法。ACFは構造異方性の効果を除くため磨砕の後使用。)

4. 吸着系のX線回折

細孔径11 ÅのACFで得られた、各温度における水吸着状態のX線回折図をFig. 1に示す。この試料の303Kにおける水の飽和吸着量は790mg/gである。ここで縦軸は回折強度、横軸は散乱パラメータ s ($s = 4\pi \sin \theta / \lambda$; Å⁻¹)である。散乱パラメータ s は回折角 2θ に対応する。真空中におけるACFの回折図は非晶質カーボンに特有のブロードなピーク形状を有している。これに303Kで水を吸着させることにより、 $s=1.8$ の位置にやはりブロードな形状の強いピーク(A)が現れる。これは吸着した水によるものであり、そのピーク形状には細孔内水分子集団の構造情報が含まれている。一般にX線回折図におけるピークの形状は物質の秩序構造範囲の

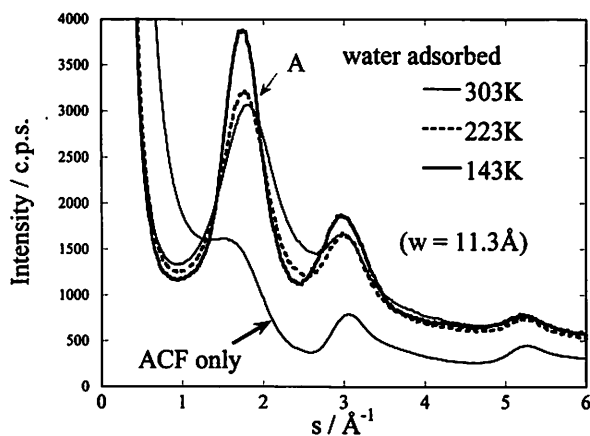


Fig. 1 Temperature dependence of XRD patterns of water-adsorbed ACF

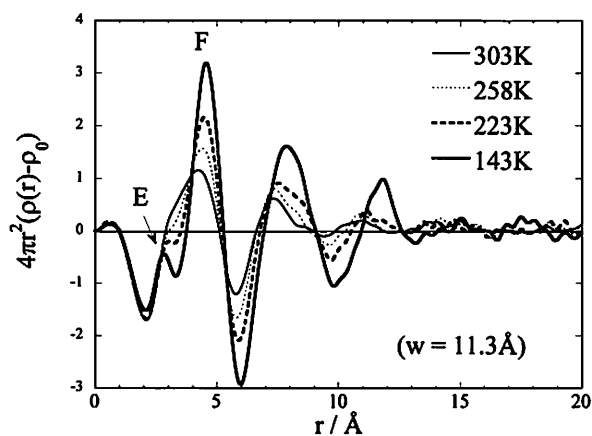


Fig. 3 Electron radial distribution function of water molecules in carbon micropore

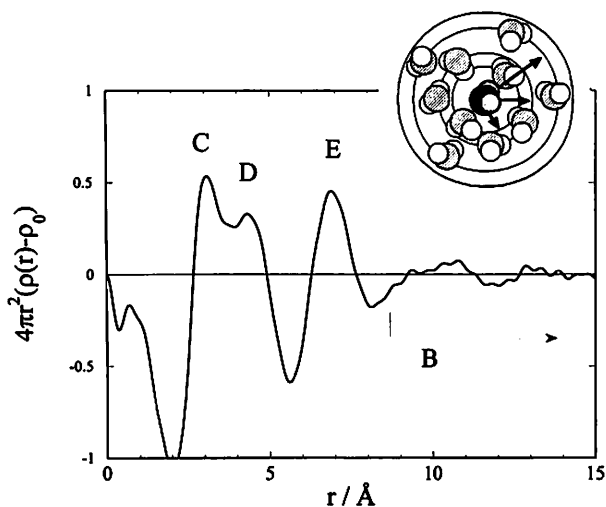


Fig. 2 Electron radial distribution function of bulk water at 303K

広がりに対応しており、結晶のように広範囲にわたって原子(分子)が規則的に配列する場合ピークはほとんど線幅のないシャープな形状となり、非晶質や液体のように短距離の秩序構造のみを有する場合はブロードな形状となる。このようなブロードなピーク形状であっても、後に述べる動径分布関数解析を行うことによりその構造情報、秩序構造範囲が定量的に求められる。バルクの水を室温から冷却してゆくと、過冷却状態を経た後に凍結し、そのX線回折図は液体特有のブロードなピーク形状から結晶(氷)の持つ鋭いシャープなピーク形状へと劇的に変化する。これに対しFig. 1を見ると、細孔内の水はそのような特定の温度での急激な変化は生じず、143K(-130℃)においてもブロードな形状を保っている。ブロードなピーク形状が保たれるのは、細孔壁の存在のために水分子集団が長距離にわたる秩序構造を持っていないためであり、単純に細孔内の水が「凍らない」事を意味するものではない。ここでは特に測定した広い温度範囲にわたってX線回折

図が連続的に変化している事に注意したい。

5. 動径分布関数法の適用

X線回折測定の結果からより定量的な知見を得るために、動径分布関数解析法を適用した。動径分布関数は短距離秩序性のみを有する物質の構造表現法であり、X線回折図をフーリエ変換することにより得られる。その表現方法にはいくつかの種類があるが、いずれも横軸に系内の任意の分子からの距離、縦軸に密度に関する量を取る。303Kにおけるバルクの水の動径分布関数をFig. 2に示す。ここでは縦軸として物質の平均密度 ρ を0とした示差密度を取っている。曲線上のピークは系にその距離に対応する分子対が存在していることを示しており、任意の1個の水分子を中心としたその周辺の構造を表わしていると理解できる(Fig. 2イラスト)。関数がほぼ0に収束する距離から、水の秩序構造範囲は約8 Åであり(B)、それ以遠の水分子とは相関がなく構造はランダムであるとみなせる。またピーク(C, D, E)はそれぞれ第1、第2、第3隣接分子に対応している¹⁹⁾。ピークの高さ(振幅)は隣接分子の個数だけでなく分子の運動性にも関係している。分子の運動性が減少し同じ位置にとどまれば、その距離に対応する分子の密度(のコントラスト)が増加し、動径分布関数の振幅が大きくなる。隣接分子数の増減はピークの相対的な高さの変化から推察することが可能である。

6. 結果・考察

Fig. 1の回折図から吸着分子によるX線吸収の効果を加味した方法⁴⁾により、吸着水分子集団のみについての動径分布関数を求めた。得られた動径分布関数をFig. 3に示す。まず温度の最も低い143Kの結果について見る。第1、第2隣接分子によるピーク(E, F)の位置はバルクの水 I_h の分子間距離に近い。よって近距離範囲では基本的にバルクの水 I_h に近い構造であると言える。しかしながら、その秩序構造範囲は細孔壁の存在のため約13 Åに制限されている。この試料の平均細孔径は11 Åであるので、それよりわずかに大きな

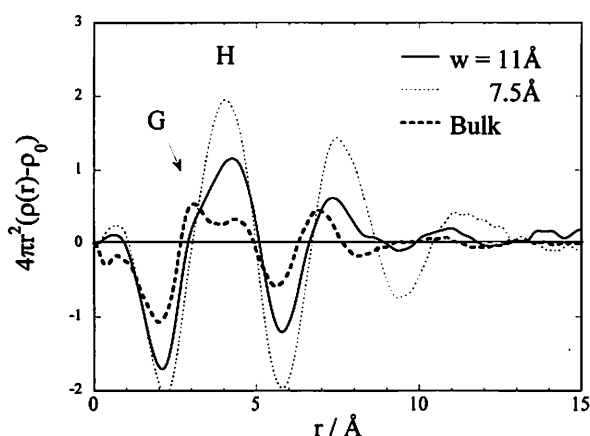


Fig. 4 Electron radial distribution functions of adsorbed and bulk water at 303K

範囲ということになる(細孔の形状はスリット型なので、細孔壁に平行な方向には空間的広がりが許されている)。この13Åという距離は、水のクラスターの大きさを表わしているものではなく、細孔を充填している水分子の規則的な構造の範囲を表わしている。細孔壁の存在のために構造はゆがめられ、13Å以上では構造はランダムとなってしまっていると理解できる。また13Å以内の構造については回折シミュレーション法により、バルクの水(六方晶型 I_h 、立方晶型 I_c)との比較を行った。その結果細孔内の水は、単純にバルクの水が細かくなっているのではなくそれとは異なった独自の構造を持っていることがわかった。

この動径分布関数解析により、吸着水分子集団構造の温度依存性が明らかとなる。温度の低下に伴い、全体として動径分布関数の振幅が大きくなっており、水分子集団の構造秩序性が高くなっていることがわかる。また、それと共に第1隣接分子によるピーク(ショルダー)(E)は近距離側に、第2隣接分子によるピーク(F)は逆に遠距離側にシフトしている。これらの変化はバルクの水→氷の構造変化に対応するものであるが、その変化は広い温度範囲で連続的に生じている。このことは細孔内の水分子集団がはっきりとした相転移温度を持たず、温度に対して連続的に構造変化をしていることを強く示唆している。これは細孔内の水分子集団の系が少数の分子によって構成されていることによると考えられる。仮に、先に述べた143Kでの吸着水の秩序構造範囲13Åを水分子が共同的に運動する範囲とみなし、直径13Åの水の微結晶を考えると、それに含まれる水分子数は約40個となる。このような、少数の分子によって系が構成されていることが、特異な相転移挙動の本質的な原因となっていると考えられる。

次に、吸着水構造の細孔径依存性について考える。Fig. 4に2種のACF($w=11, 7.5\text{Å}$)を用いた303Kにおける吸着水の動径分布関数を示す。吸着水とバルク水の動径分布関数(Fig. 4)とを比較すると、吸着水の構造は第1隣接分子のピーク(ショルダー)(G)より第2隣接分子のピーク(H)の強度

が大きい点等、より低温での動径分布関数と類似していることがわかる。これは細孔内の水が303Kですでに氷類似の構造を有していることを示唆している。この傾向はより小さな細孔で顕著となっている。細孔径7.5Åの試料で行った実験では、吸着水の動径分布関数の振幅は303Kですでに大きく、143Kまで冷却してもほとんど変化しない。この結果については分子シミュレーション法により存在が予測されている二次元氷¹³⁾との対応が注目される。また示差走査熱量測定(DSC)を用いたACF-水吸着系の凍結現象の検討¹⁴⁾により、細孔径の減少に伴い吸着水の凝固点は低下し、次第にはっきりとした凝固点を示さなくなり、また凝固に伴う発熱が小さくなって行くことが明らかとなった。これは本研究の結果と対応している。

7. まとめ

X線を用いた直接的な構造解析によってとらえられたカーボン細孔内の水分子集団が示す特異な相転移挙動について紹介した。細孔内の分子に関しては、それが固体の内部にあるために直接に情報を得ることが難しい。本研究での解析法は、液体に用いられていた手法を細孔系に適用したものであり、様々な細孔内現象について新たな情報獲得手段となりうられる。

本研究は千葉大学博士課程の研究として日本学術振興会の援助を受けて行った。一貫して研究指導をしていただいた金子克美教授に心より感謝いたします。また研究に関し有用なご助言をいただきました千葉大学の西川恵子教授、鈴木孝臣助教授、関西熱化学の音羽利郎博士に厚くお礼申し上げます。

引用文献

- [1] 例えば、松本明彦, 北島 勉, 堤 和男, 第12回日本吸着学会研究発表会要旨(1998) 136.
- [2] 例えば、D. Steytler, J. Dore and C. Wright, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2458.
- [3] T. Iiyama, T. Suzuki and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* 259 (1996) 37.
- [4] T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki, T. Otowa, M. Hijiriyama, Y. Nojima and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3037.
- [5] T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Otowa and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10075.
- [6] 飯山 拓, 類家正稔, 鈴木孝臣, 金子克美, 第12回日本吸着学会研究発表会要旨(1998) 133.
- [7] T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Suzuki and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* 274 (1997) 152.
- [8] R. Defay, L. Pigogine, A. Bellemans and D. H. Everett, *Surface Tension and Adsorption* (Longman, London, 1966) p.251
- [9] K. Morishige, H. Fujii, M. Uga and D. Kinukawa, *Langmuir* 13 (1997) 3494.

- [10] M. Miyahara and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.* **106** (1997) 2865.
 [11] K. Kaneko and C. Ishii, *Coll. Surf.* **67** (1992) 203.
 [12] K. Nishikawa and N. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **53** (1980) 2804.
 [13] K. Koga, X. C. Zeng and H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997) 5013, 甲賀研一郎, X. C. Zeng, 田中秀樹, 化学 **54**, 2 (1999) p.41.
 [14] A. Watanabe, T. Iiyama, and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett. in press*, 渡邊あゆみ, 飯山 拓, 鈴木孝臣, 金子克美, 第51回コロイドおよび界面化学討論会要旨集 (1998) 271.



飯山 拓

信州大学理学部化学学科物理化学（尾関）研究室助手。

福島県出身。

平成5年3月千葉大学理学部化学科卒、10年3月同大学院自然科学研究科物質科学専攻博士課程修了、10年4月日本学術振興会特別研究員（東京工業大学応用セラミックス研究所）、11年4月より現職。

現在の研究テーマ：低次元系溶液化学

趣味：フルート演奏、スキー。

連絡先：〒390-8621 長野県松本市旭3-1-1 信州大学理学部化学科 e-mail: tiiyama@gipac.shinshu-u.ac.jp

FAX: 0263-37-2469

会 員 紹 介

鐘紡株式会社 新事業推進部

ベルパール関連グループ
ニューカーボンチーム

〔沿革〕

昭和40年代後半からフェノール樹脂繊維およびその炭素化・活性炭化の研究開発行ってきた中央研究所の技術を継承し、開発研究所で熱硬化性樹脂の炭素化・活性炭化の研究開発を行ってきました。昭和58年からは、分子篩炭素(MSC: Molecular Sieving Carbon)の開発研究に取り組み、平成2年にはPSA式窒素ガス発生装置を上市して事業化開発を推進しております。平成9年に開発研究所から新事業推進部に移管となり、MSC、電極材、活性炭を主要商品として、ニューカーボン事業を推進しています。

〔開発内容〕

当社が独自開発した機能性粒状フェノール樹脂「ベルパール®」を基本素材とし、炭化・賦活技術を活用してマイクロ組織の制御と独自の形態を賦与することにより、高機能性ニューカーボン「ベルファイン®」を開発し、併せてその応用機器開発を推進しています。

分子篩炭素(MSC)は、厳密に制御された微細孔を有し、窒素分子と酸素分子を細孔内の拡散速度差により分離することができます。当社は高分子を原料としてMSCを製造している唯一のメーカーとして、優れたMSC性能を武器にPSA式窒素ガス発生装置市場に参入し、近年着実に販売実績を伸ばしています。

また、電極材としては、電気二重層キャパシタ用活性炭を商品化しております。電気二重層キャパシタは、ハイブリッドカーや電気自動車用途で今後大きな成長が期待できます。さらに、高純度、高強度の機能性活性炭の浄水分野やガス分離分野への応用開発を推進しています。

〔開発体制と商品〕

新事業推進部には、ベルパール関連グループ、電池グループ、ビジョンシステム（錠剤及びチップコンデンサー検査システム）グループなどがあり、自社開発技術に基づく新規事業を推進しています。（人員約200名）ニューカーボンチームは、高機能性樹脂の開発・販売を推進しているベルパールチーム、PSA式窒素ガス発生装置の開発・販売を行っているPSAチームとともにベルパール関連グループとして、相互に連携しながら事業を展開しています。特に、ニューカーボンチームは、カーボンおよび活性炭に関する研究開発を基本として、吸着技術関連の事業展開を図っています。



鐘紡株式会社 新事業推進部

〔会社概要〕

資本金	313億円
従業員	約4200人
本社	〒108-8080 東京都港区海岸3丁目20番20号 カネボウビル
新事業推進部	〒534-8666 大阪市都島区友道町1丁目5番90号 Tel.06-6921-1245（ニューカーボンチームダイヤルイン）

研究室紹介

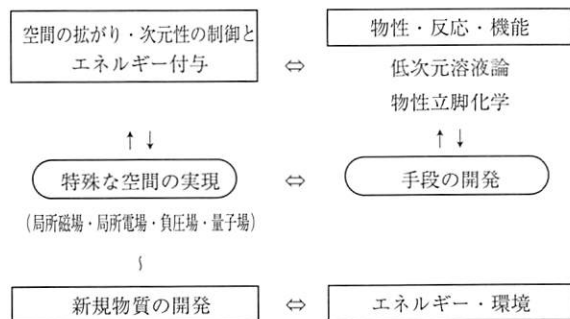
信州大学理学部化学科 反応・物性化学講座
(大学院工学研究科地球環境システム科学専攻)

私共は、尾関寿美男(教授: 界面物性化学, 超分子化学)、藤尾克彦(助手: コロイド溶液化学)、飯山拓(助手: 界面構造化学)の3名の教官で物理化学研究グループを構成しています。大講座制を生かすためにも、それぞれの研究分野を尊重しつつ協力態勢を維持し、教育・研究を行おうとしています。と言いますのも、実際にはこの4月に飯山を迎えて研究態勢が整った訳で、実績よりも将来の展望や皮算用をご紹介しますことになります。

尾関は現在吸着系を扱っておりますが、もともとはコロイド溶液育ちでありまして、藤尾と重なる部分が多く、飯山は固体細孔中の液体構造を調べていた関係で3者に共通の興味に基づいた研究協力が可能であると見込んでおります。(バルク)溶液グループは藤尾と尾関が率いることになり、主に界面活性剤溶液や脂質膜の自己組織化やそれらへのイオンおよび分子バインディングを研究していくことになります。低次元溶液(固体細孔内溶液論)グループは飯山と尾関が担当しますが、構造を飯山が物性を尾関が主に担当することになります。その他、尾関の興味で磁気物性に基づいた化学や物性の化学への適用を目指しており、新しい科学の萌芽に寄与したいと願っています。ここでは、後者についてのみ触れることにします。

目標と戦略

電子(スピン・原子価)・ホール・イオン・質量・エネルギーの移動や揺らぎに敏感な化学系の構築を目指したい。その一つのアプローチとして多孔性物質を利用した吸着や反応に注目しています。曖昧模糊とはしてはいますが、戦略の概念図は次の通りです。



あとはどのように具体化するかですが、優秀な若い方の知恵と勇気にまかせたいと思っています。



尾関(第2列左端)、藤尾(第3列左端)、飯山(第1列左端)

現実とのギャップ

具体的には、固体上および細孔内での水溶液の相転移挙動と分子のダイナミクスを熱分析、電気化学分析、X線回折、誘電分散およびNMRで検討しています。また、これらの目的に合った細孔性固体の合成を目指す過程で、細孔制御法の開発や機能性細孔の構築も視野に入れて、強磁場などの極端条件を利用する試みも行っています。吸着系への強磁場の適用や高温超伝導体の利用や混合原子価固体による同位体分離は上記の戦略の一環のつもりですが、緒についたばかりで目標とのギャップは目を覆うばかりです。

教育

学生には漠然とした研究テーマと少しの情報と文献を与えて、しばらく放っておくように努めていますが、性分もあって何かと口出ししています。しかし、気分は、出来る限り自分で考え、遂行し、必要に応じて相談に来られるような雰囲気作りに努力しています。基本的に一人一人独立のテーマで重複を避けるようにしていますが、人数が多くなって、研究の遂行の上では散漫な印象が目立ってきました。研究グループとして扱う領域が広くなり過ぎて、学生の教育効果が上がらないことを危惧しています。教育態勢が整わないままですが、現在、大学院博士課程2年1名、修士課程2年3名、1年4名、4年生が9名在籍しています。

〒390-0802 松本市旭3-1-1

信州大学理学部化学科

3-1-1 Asahi, Matsumoto, Nagano 390-0812, Japan
Department of Chemistry, Faculty of Science,
Shinshu University

TEL 0263-37-2567

FAX 0263-37-2559

E-mail sozeki@ripms.shinshu-u.ac.jp

大阪市立工業研究所 吸着研究グループ

大阪市立工業研究所は地域工業界の技術課題にあった創造的自主技術の開発とその普及を目的に大正5年に設置された工業技術に関する研究機関です。現在、工業化学課、有機化学課、プラスチック課、生物化学課、無機化学課、機械課の6研究課から構成され、約100名の化学系研究員を擁しています。公設の化学系の研究所としては最大規模であり、研究員に占める博士取得者の割合の高さも特徴的です。

活性炭技術研究会は北川睦夫博士が昭和38年に工研内に結成された組織で、現在では活性炭メーカーなど約50社の企業と約100名の大学、官公庁の研究者で構成されており、運営は工研の吸着グループがお世話しています。35年余りの歴史があり、研究会のいままでのテキストを見ると我が国の活性炭研究の歴史が分かります。

大阪市立工業研究所の吸着研究グループは吸着化学研究室、生産環境工学研究室、染色化学研究室の3研究室から成り、安部郁夫研究副主幹を中心に、吉村由利香氏、福原知子氏、岩崎 訓氏、丸山 純氏の4名の研究員と共同研究を行っている大学から来ていただいている卒研生4名、大学院生1名の総勢10名で研究グループを構成しています。その他企業からの派遣研究員も一緒に研究を行っています。

業務内容は技術相談、試験分析、受託研究、そして指令研究です。最近多い相談内容は廃棄物の活性炭化や木炭に関するものです。企業からの依頼試験分析はおもに活性炭のJIS試験やJWWA試験などです。また各種脱臭剤の性能評価や吸着剤の比表面積や細孔径分布の測定、水蒸気の吸着特性の測定などの依頼を受けています。受託研究としては活性炭の製造や再生に関すること、活性炭吸着法による廃水処理などがあります。指令研究とは所長の指令のもと、毎年各研究者に1, 2のテーマが与えられて行う研究であり、最近の研究テーマにつぎのようなものがあります。

1. 環境ホルモン等の微量有害物質の活性炭吸着

内分泌攪乱作用があるということで問題になっている各種環境ホルモン（内分泌攪乱化学物質）を活性炭で吸着除去するための基礎的な情報を得るため、ノニルフェノールやビスフェノールAなどの吸着特性を各種活性炭について測定し、細孔構造と吸着特性の関係を調べています。

2. 高機能、高性能活性炭の開発

たとえば木材を圧縮処理し高密度木材を製造し、これを炭化や賦活することによって高密度の木炭や活性炭を製造することに成功しています。圧縮による賦活反応や細孔構造への影響が明かになってきています。

3. 木炭の製造と応用研究

木炭を吸着剤などに利用するために、木炭の製造条件と得られた木炭の物性との関係を調べています。たとえば木材を炭化するときの樹種、炭化温度、ガス雰囲気などを変えて木



大阪市立工業研究所 吸着研究グループ

炭を製造し、細孔構造と吸着特性との関係を明かにし、分子ふるい、湿度調節、脱臭などの機能を発現させるための最適炭化条件を検討しています。

4. 炭素循環型リサイクルに関する研究

ゼロエミッションを目指して、有機性廃棄物から炭化物や活性炭を製造し、吸着剤などとしてリサイクルしたり、炭化物をプラスチックなどの他の有機材料と複合化することによって新しい機能材料としてリサイクルする方法を検討しています。この方法の特長として廃棄物の分別の必要がないこと、二酸化炭素の発生を抑えられること、リサイクル品が廃棄物になったとき再び炭化することによって元にもどるために、持続性のあるリサイクル法であることなどが上げられます。

5. 生物活性炭に関する研究

生物活性炭法の機能解明のために、細孔径分布や原料が異なる種々の活性炭や木炭を担体として、生物膜の付着実験や生物再生実験などを行い、担体の細孔構造の役割の解明を行っています。

6. 電気二重層キャパシタに関する研究

最近、大容量の電気二重層キャパシタの開発が活発に行われています。容量を向上させるために、活性炭の細孔構造と容量の関係を調べながら、最適構造をもった活性炭の製造の研究を行っています。また燃料電池の電極材料としての炭素材料の開発を行っています。

7. 繊維加工への吸着技術の応用

天然繊維や合成繊維の機能向上のために種々の繊維加工が施されます。最近、減量加工や防縮加工を効果的に行う方法として、界面活性剤を繊維に吸着させることが有効であることを見い出しました。現在、その原因を追及しています。

Osaka Municipal Technical Research Institute

〒536-8553 大阪市城東区森之宮1-6-50

Tel: 06-6963-8045, Fax: 06-6963-8049

E-mail: abe@omtri.city.osaka.jp

7th International Conference on Fundamentals of Adsorption

FOA7

May 20-25, 2001, Nagasaki

The 7th International Conference on Fundamentals of Adsorption FOA7 will be held on May 20-25, 2001 at the Luke Plaza Hotel, Nagasaki, Japan.

Although there are many international conferences on adsorption, Fundamentals of Adsorption (FOA) has the longest history in the area of adsorption science and technology. FOA has contributed to the development of new adsorption science and technology, both in traditional as well as in new fields.

Modern technology has also severe requirements of the global environment. A strong aim of FOA7 is to encourage development of new adsorption science and technology for preservation of the global environment. Of course FOA7 will cover a variety of adsorption-related fields from fundamentals to applications. Those who have a common interest in adsorption will find an excellent conference site at Nagasaki.

Submission of Abstracts and Publication

Authors wishing to present a paper are kindly requested to complete the enclosed reply card and return it to the Conference chairman. An abstract of one page (typed single spaced) should be sent to the Conference chairman not later than February 29, 2000. The abstract should include the title and the names of all the authors (speaker's name to be underlined). The abstract may also be submitted by e-mail, as an attached document (Ms Word 6.0 or higher). In a separate letter, please indicate the topic area and the preferred form of presentation (oral or poster).

The acceptance of the paper as well as the main program will be determined by the Scientific Committee. If the paper is accepted, authors will be informed by the end of June, 2000. Also the oral or poster presentation will be informed at the same time. Proceedings will be published after the standard refereeing procedure. Full manuscripts will be requested at the Conference.

Correspondence

Professor Katsumi Kaneko
Department of Chemistry, Faculty of Science
Chiba University
1-33 Yayoi, Inage, Chiba 263-8522, Japan

Tel 81-43-290-2779 (Prof. K. Kaneko)

81-43-290-2784 (Dr. T. Suzuki)

Fax 81-43-290-2788

Home Page <http://pchem2.s.chiba-u.ac.jp/FOA7/>

e-mail FOA7@pchem2.s.chiba-u.ac.jp

Fees

The exact amount of the fees will be given in the second circular, but it may be 100,000 Japanese Yen for double occupancy including registration, room, meals, and proceedings (extra charge for single occupancy).

Milestones

April 30, 1999	First circular
February 29, 2000	Submission of a one-page abstract
June 30, 2000	Notification of acceptance
October 15, 2000	Second circular containing the registration forms and the program.
January 31, 2001	Registration and payment
May 20, 2001	Submission of full manuscript (8 pages) for proceedings

*The 5th China-Japan-USA Symposium on Advanced
Adsorption Separation Science and Technology*

May 20 - 23, 2000, Hangzhou, P. R. China

Institute of Chemical Engineering, Zhejiang University
Hangzhou, 310027, P. R. China
E-mail: wupd@che.zju.edu.cn

Sponsor: Zhejiang University
Japan Adsorption Society

Conference Organizing Committee: Pingdong Wu, Co-Chairman, Zhejiang University, China
Hajime Tamon, Co-Chairman, Kyoto University, Japan
Y. H. Ma, Co-Chairman, Worcester Polytechnic Institute, USA

Scope:

The purpose of this conference is to act as a forum for researchers and practitioners interested in the advances and applications of adsorption separation. The topics to be covered include, but are not limited to:

- Structure and characteristics of adsorbents
- Thermodynamics, kinetics and dynamics of adsorption
- Adsorption process and technology
- Adsorption process modeling and simulation

SUBMISSION OF PAPERS

Three copies of the abstract (300-500 words) should be submitted as MS Word or postscript files and sent to:

wupd@che.zju.edu.cn

Please provide four keywords to indicate the area of the paper. Include a statement in your cover letter confirming that one of the authors will attend the conference if the paper is accepted. Please give the full name, affiliation, postal address, telephone and fax numbers, and email addresses of the contact author and all other authors.

Time Table

September 10, 1999	Submission of abstract
October 10, 1999	Notice of acceptance
December 10, 1999	Deadline for full paper
February 20, 2000	Deadline of registration

C.T.E.C. - Calorimetry and Thermal Effects in Catalysis

Lyon, France, July 5-7, 2000

The international symposium "Calorimetry and Thermal Effects in Catalysis" will be held in Lyon, France, on July 5-7, 2000. The symposium's goal is to review and discuss the various approaches to the characterization of catalysts and supports using calorimetry and thermal analysis techniques (DSC, DTA, TG, ...), alone or linked to other analytical instruments. The range of practical applications includes adsorbents and catalysts, nanoporous materials, sol gel materials, membranes, etc.. The symposium is intended for scientists and engineers from industry and academia who are involved in research and development of processes where catalysts or thermal analysis play a key role.

Schedule:

September 30, 1999 : second announcement, including registration forms and details about the organization.

October 30, 1999 : deadline for submission of abstracts (one page, single spacing).

December 15, 1999 : letter of acceptance, based on the abstract.

The mailing address for authors submitting abstracts and those not already on the mailing list who wish to receive the next circular is:

CTEC - Dr. Aline AUROUX
Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS
2, Avenue Einstein
69626 VILLEURBANNE Cedex
FRANCE

e-mail: ctec@catalyse.univ-lyon1.fr

Fax: 33-472445399, Phone: 33-472445398

Details (and additional future information) may be found on the conference's web site :

<http://catalyse.univ-lyon1.fr/CALORIMETRY/>

入会申込書・変更届（正会員）

平成 年 月 日		会 員 番 号			
フリガナ 氏 名			男・ 女	生 年 月 日	西 暦 年 月 日
最 終 学 歴			卒業年次		学 位
勤 務 先	名 称				
	部 署				職 名
	所在地				
	電 話			Fax	
ご自宅住所(必ずしも記入の必要はありません)					
〒		電話/Fax			
E-mail :					
その他・連絡事項					
連 絡 先	勤務先・自宅(何れかに○を)				

変更の場合は、必ず会員番号と氏名をご明記の上、該当する項目のみをご記入ください。

編 集 委 員

委員長 広瀬 勉 (熊本大学)	石川 達雄 (大阪教育大学)
委 員 金子 克美 (千葉大学)	上甲 勲 (栗田工業)
音羽 利郎 (関西熱化学)	田門 肇 (京都大学)
川井 雅人 (日本酸素)	近沢 正敏 (東京都立大学)
迫田 章義 (東京大学)	茅原 一之 (明治大学)

Adsorption News Vol.13 No.2 (1999) 通巻No.49 1999年6月10日発行

事務局 〒860-8555 熊本市黒髪2-39-1
 熊本大学工学部物質生命化学科内
 TEL (096) 342-3665~3664 FAX (096) 342-3679
 E-mail: jsad@chem.kumamoto-u.ac.jp

編 集 児玉 昭雄 (熊本大学) TEL (096) 342-3665 FAX (096) 342-3679

印 刷 〒862-0970 熊本市渡鹿5丁目8番4号
 株式会社 かもめ印刷 TEL (096) 364-0291 FAX (096) 279-3457

General Secretary
 JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)
 Department of Applied Chemistry & Biochemistry
 Faculty of Engineering, Kumamoto University
 2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, JAPAN
 TEL +81-96-342-3665 or 3664 FAX +81-96-342-3679
 E-mail: jsad@chem.kumamoto-u.ac.jp

Editorial Chairman
 Professor Tsutomu HIROSE
 Faculty of Engineering, Kumamoto University
 2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan
 Tel: +81-96-342-3666 Fax: +81-96-342-3679
 E-mail: hirose@gpo.kumamoto-u.ac.jp

Editor Akio KODAMA, Kumamoto University, Tel: +81-96-342-3665 Fax: +81-96-342-3679
 E-mail: akodama@gpo.kumamoto-u.ac.jp

www of JSAd : <http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~jsad/>