

Adsorption News

Vol. 14, No. 2 (June 2000)

通巻No. 53

目 次

○巻頭言	
改めて産官学協同	川井 雅人 2
○第12回吸着シンポジウムのお知らせ	3
○第14回日本吸着学会研究発表会のお知らせ (申込締切: 7月7日)	4
○会告	
日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領	6
吸着学会ホームページアドレス変更のお知らせ	6
研究題目一覧作成のご案内	7
○FOA7スクエア	7
○研究ハイライト	
非経験的分子軌道法を用いたシリカゲル-吸着質間相互作用の 検討	鈴木 哲夫 8
○技術ハイライト	
フェノール系活性炭の開発	丸茂 千郷 12
○研究室紹介	
大阪大学大学院基礎工学研究科 化学系専攻 (化学工学分野 新田研究室)	16
東京大学生産技術研究所 環境化学工学グループ (鈴木・迫田・酒井研究室)	17
○関連学会のお知らせ	
先端科学技術講習会 '00	15
第13回イオン交換セミナー (申込締切: 7月6日)	18
第16回日本イオン交換研究発表会 (申込締切: 7月7日)	19
第11回キャタリシススクール	20
International Symposium on Physical Basis of Adsorption (Deadline for registration: July 1, 2000)	21

日本吸着学会
The Japan Society of Adsorption

巻 頭 言

改めて産官学協同

日本酸素株式会社 川井 雅人



空気分離と言う限られた分野において吸着工学と付き合ってきましたが、吸着剤という素材を通した技術の難しさを改めて感じています。

「物性」はすべての技術において基礎となるデータです。空気分離において、古くから行われている深冷分離でもガスの物性は重要なデータとして測定されてきました。既に広い条件で精度良い物性の推算が可能となっていますが、新たなプロセスを精度良く計算するためにはまだ完全と言うわけではなく、これまでに得られたデータを下敷きとして未だ改善の努力が続けられています。この場合ガス物性自体は変わることはない数値として、精度さえ許せば既存の値でも十分使えることは言うまでもありません。

一方吸着に関わる物性について見ますと、吸着平衡/吸着速度/吸着熱等がありますが、これらの測定方法は既に確立され多くの書物に載っています。

しかしガスの物性と大きく異なることは、吸着剤が異なるとその物性は一から測定しなおしになることです。勿論一般的なデータは文献から入手可能ですが、そのようなデータはあくまで参考程度のもので新規の開発には詳細なデータが必要です。私の関与した狭い分野においても、炭酸ガス吸着剤や酸素PSA用のゼオライトについて、これまでにどれだけの吸着剤について吸着等温線を測定してきたことかと思わざるを得ません。

企業において商品を開発する／あるいは既に発売した商品の改良を行うに当たって、基礎的な部分の見直しから手をつけることは、極めて日常的に行われることです。吸着を利用した商品では、まず新しい吸着剤を探すと言うのがこれに当たります。酸素PSAでは、Ca-A/Ca-X/Li-Xと用いる吸着剤が変わってきました。我々もこれらを検討対象としてきた訳ですが、しかし今振り返って見ると、定性的には自分なりの方向性を持って検討を進めたと言えるのですが、Li-Xに行きつくことを予測していたとは言い切れないことが残念に思われます。これから先を見る時、Li-Xが頂点であることはむしろ困ったことで、酸素PSAの歴史の中でLi-Xも一つのプラト

ーであったと言えなければなりません。この問いに答えを出していかなないと技術は停滞してしまいます。

ところで経済状況に幾分の明るさが出てきたとは言うものの、企業における研究開発では短期的な成果をより強く求められる状況に変わりありません。要員面での効率化も進む中、少数精鋭と言っても現実には言葉のイメージ通りではありません。そのような状況下においても、先に述べたような基礎的データの積み重ねが今後とも必要であることは言うまでもありませんが、従来とは質的に異なった手法が行われない限り、求められるところに答えられないことになります。実用化されたあらゆる技術に改良改善は求められています。研究開発を業務とする者として、多くの為すべきことが思い浮かびますが実際にできる事は限られています。

特定のテーマを深化させる過程でも多くの検討すべき事柄が存在するのであり、それを現状という枠に無理矢理押し込めるために切り捨てる部分をどこにするか考えているとするならば、むしろ如何にすれば切り捨てることなく実施できるかを考えるべきでしょう。合併によって巨大化し大きな開発資源を持つところと競合していくためにも、先に述べた従来とは質的に異なった手法が求められていると考えます。

開発を支えるのは多くの基礎的検討であり、そのような検討を可能とするシステムとして「今改めて産官学協同を進めるべき時」と思うのですが、そう考えるのは私だけでしょうか。

川井 雅人 日本酸素(株)技術・開発本部
山梨研究所 主幹研究員

略歴 1972年3月 埼玉大学理工学部応用化学科卒業
1973年4月 日本酸素株式会社入社
1999年4月から現職

第12回 吸着シンポジウムのお知らせ

主 題 吸着技術の最新応用展開

日 時 平成12年8月24日(木) 13時～25日(金) 12時

会 場 日向勤労総合福祉センター『日向ハイツ』

(宮崎県日向市大字日知屋字米の山682-254、TEL:0982-53-0666)

プログラム

第1日目 8月24日(木) 13:00～17:00

講演1 伊藤 睦弘 (富士シリシア化学株式会社)

湿度スイング冷房(HSA)による空調システムの可能性

講演2 岡野 浩志 (株式会社 西部技研)

吸着式デシカント空調用低温再生型ハニカム除湿ロータ

見学1 松野工業株式会社(東臼杵郡門川町南町1150-3、TEL0982-63-0344)

ガラスビーズの製造及びこれを利用した多孔質ガラスパイプの製造システム

見学2 富士シリシア化学株式会社(日向市大字日知屋字木原16303-3、TEL0982-53-7051)

シリカゲルの工業生産及びその利用

懇親会 18:30～20:00(日向ハイツ)

第2日目 8月25日(金) 9:00～12:00

講演3 音羽 利郎 (関西熱化学株式会社)

活性炭電極を応用した脱塩法

講演4 新保 隆志 (東洋カルゴン株式会社)

最近の水処理の話題と活性炭

講演5 川村 佳秀 (富士紡績株式会社)

吸着剤としてのキチン・キトサンの可能性

宿 泊 会場の日向ハイツには西日本観光に依頼し約40名分を確保しています。

本号に同封の別紙によりお申し込みください。

会場へのアクセス:宮崎空港でJRに接続しています。日豊本線特急で日向市まで約1時間です。日向市駅より日向ハイツまでタクシーで約15分(公共交通機関はありません)ですが、時間を決めて送迎バスを用意します。(割引航空券、JR券の予約は西日本観光にお申してください)

参 加 費 吸着学会会員:5,000円、学生会員:2,000円、非会員:10,000円

懇 親 会 費:6,000円

参加申込締切 8月10日(木)(定員50名になり次第締切)

(但し、西日本観光への宿泊等の申込は7月25日(火)まで)

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

大阪市立工業研究所 安部 郁夫

〒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

第14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

会 期：平成12年10月19日（木）、20日（金）

会 場：日本原子力研究所 東海研究所（〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4、TEL 029-282-6256）

交 通：○JR「上野」駅から、常磐線に乗り換え、「東海」駅で下車。特急（スーパーひたち、フレッシュひたち）利用では、多くの場合「水戸」駅あるいは「勝田」駅で、「日立」方面行き各駅停車に乗り換え。特急での上野-水戸間の所要時間は1時間10分～20分。水戸-東海間、勝田-東海間はそれぞれ約16分、約9分。上野から各駅停車を利用する場合、所要時間は約3時間。なお、上野から特急ご利用の場合と各駅停車ご利用の場合で、番線が異なりますのでご注意ください（特急16,17,18番線、各駅停車8,9,10,11,12番線）。
○JR「東海」駅からは、バス（茨城交通）、あるいはタクシーを利用。バスは1時間に1～3本。東海駅（西口）から晴嵐荘行き（原研前経由）に乗りし、「原研前」にて下車（所要10～15分）。帰りは「原研前」から東海駅行きに乗りし、「東海駅（西口）」にて下車。
なお、東海駅-原研間の原研バスの配車も予定。

総合受付：大講堂

一般発表：A会場（大講堂、日本吸着学会研究発表会）
S会場（先端基礎研究センター棟、溶媒抽出討論会）

ポスター発表：P会場（先端基礎研究センター棟1Fホール）

特別講演：A会場（大講堂）

懇 親 会：阿漕が浦クラブ（10月19日18:00～20:00）

発表要領：（口頭発表）講演12分、質疑3分 ※OHPに限ります。
（ポスター発表）パネル寸法は横90cm×縦180cm。発表時間1時間。

予稿原稿（講演要旨）：執筆要項および送付方法については、以下のホームページをご参照ください。
<http://nucef2.tokai.jaeri.go.jp/rengou/index.htm>

発表申込締切：平成12年7月7日（金）

予稿原稿締切：平成12年9月14日（木）

参加登録予約申込締切：平成12年9月14日（木）

参加登録費（含要旨集代）：主催・協賛学会会員6,000円、学生2,000円、その他10,000円、予約申込者は1,000円割引（予約申込の場合は9月14日（木）までに参加費をお振込ください）

懇 親 会：5,000円（予約）、7,000円（当日）

発表申込方法：E-mailまたは郵便はがきで、1.講演題目、2.発表者氏名、3.所属（勤務先又は大学名、郵便番号、所在地、電話、FAX、E-mail）、4.区分（吸着、溶媒抽出のいずれか）5.口頭あるいはポスターのいずれか、を記入しお申し込みください。※5については、ご希望に添えない場合もありますが、ご了承ください。

参加登録予約申込方法：参加費、懇親会費とも郵便振込にてお支払いください。
郵便振替口座番号：00190-2-189901、加入者名：連合年会事務局

申 込 先：〒319-1195 茨城県那珂郡東海村白方白根2-4 日本原子力研究所 物質科学研究部 抽出分離化学研究グループ 長縄 弘親
電話(029)282-6256 FAX(029)282-6723 E-mail: rengou@nucef.tokai.jaeri.go.jp
詳細は下のホームページをご覧ください。
<http://nucef2.tokai.jaeri.go.jp/rengou/index.htm>

宿 泊：「吸着学会・溶媒抽出学会連合年会」にご参加の皆様には、水戸市内の一部のホテルについて、割引料金にてご宿泊いただけます。是非ともご利用ください。また、ホテルに関する情報、JR水戸駅からホテル近辺にかけての地図など、下記の水戸商工会議所のホームページに詳しい案内がございますので、ご参照ください。

水戸商工会議所ホームページ：http://www.inetccci.or.jp/~mito/annai/hotel.htm

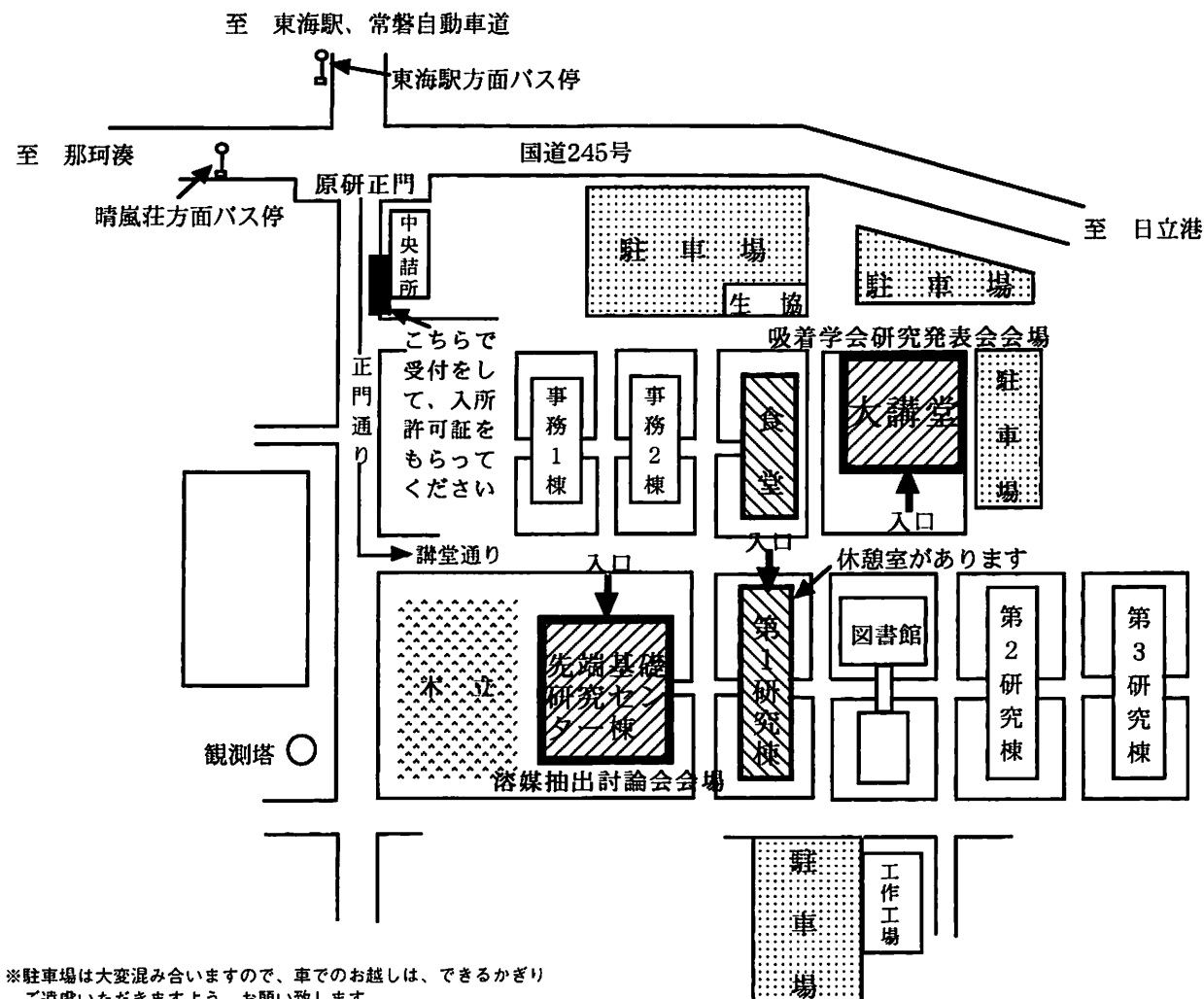
ホテル名	電話番号	宿泊料金	交 通
水戸京成ホテル	029-226-3111	9,000円～38,000円 この料金から10%割引、税・サービス料別	JR水戸駅北口より徒歩3分
三の丸ホテル	029-221-3011	7,500円～30,000円 この料金から10%割引、サービス料込・税別	JR水戸駅北口より徒歩2分
水戸プラザホテル	029-231-8111	9,000円～60,000円 この料金から20%割引、税・サービス料別	JR水戸駅北口より徒歩15分
ホテルメッツ水戸	029-222-3100	8,000円～14,500円 この料金から10%割引、朝食付き、税・サービス料込	JR水戸駅北口より徒歩1分
ホテル水戸シルバイン	029-225-0011	5,700円～11,000円 サービス料込・税別	JR水戸駅北口より徒歩3分
みまつホテル	029-224-3005	5,500円～14,000円 税・サービス料別	JR水戸駅北口より徒歩5分
ホリディ・イン・水戸	029-300-1100	9,000円～11,000円 税・サービス料別	JR水戸駅南口より徒歩2分
水戸ステーションホテル	029-231-3151	6,300円～15,000円 サービス料込・税別	JR水戸駅南口より徒歩1分
水戸プリンスホテル	029-227-4111	5,500円～6,800円 税・サービス料込	JR水戸駅南口より徒歩2分

※予約方法：直接ホテルに電話にてご予約ください。割引料金のあるホテルについては、ご予約の際に、「吸着学会・溶媒抽出学会連合年会で宿泊」と、必ずお伝えください。なお、ご希望のホテルが満室となる場合がございますので、その際は、ご了承ください。

※ホテルから会場への交通：JR「水戸」駅から、常磐線「日立」方面行きに乗車し、「東海」駅で下車（所要時間約16分）。「東海」駅からは、バス（茨城交通）、あるいはタクシーを利用。バスは1時間に1～3本。バスは東海駅（西口）から晴嵐荘行き（原研前経由）に乗車し、「原研前」にて下車（所要10～15分）。帰りは「原研前」から東海駅行きに乗車し、「東海駅（西口）」にて下車。

なお、東海駅-原研間の原研バスの配車も予定致しております。

会場の案内



※駐車場は大変混み合いますので、車でのお越しは、できるかぎりご遠慮いただきますよう、お願い致します。

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19日～20日の第14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

2000年7月31日(事務局必着)

吸着学会ホームページアドレス変更のお知らせ

吸着学会の編集局を熊本大学工学部より京都大学工学研究科へ移転しました。これに伴い、吸着学会のホームページアドレスも変更されました。新しいアドレスは

<http://athena4.cheme.kyoto-u.ac.jp/jsad>

です。関連学会のご案内などは情報が入り次第更新しておりますので、是非ご参照下さい。

研究題目一覧作成のご案内

この度Adsorption News 編集局では会員の皆様の交流を深めるための一助として、全国の大学および高等専門学校における平成11年度の吸着分野の卒業論文、修士論文、博士論文の題目一覧の作成を計画しております。一覧は次号のAdsorption News (Vol. 14, No. 3)に掲載する予定です。掲載を希望される場合は、ご多忙中恐縮ですが以下の要領にて研究題目をお知らせ頂きたく、宜しくお願ひ申し上げます。なおこの件に関するお問い合わせはE-mailにて編集局 (suzuki@cheme.kyoto-u.ac.jp) までお願いいたします。

<要領>

1. 平成11年度の吸着分野の卒業論文、修士論文、博士論文の題目をお知らせ下さい。
2. 題目はE-mailにて編集局 (suzuki@cheme.kyoto-u.ac.jp) までお知らせ下さい。FAXや郵便での連絡はご遠慮下さい。
3. E-mailのフォーマットを以下に示します。

To: suzuki@cheme.kyoto-u.ac.jp

From: tamon@cheme.kyoto-u.ac.jp

Subject: 研究題目 (京大工・分離工学)

-----<以下本文>-----

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻 分離工学分野

(E-mail: tamon@cheme.kyoto-u.ac.jp, <http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/4koza>)

卒業論文

東京太郎, 分子軌道法を用いた活性炭液相不可逆吸着に関する検討

修士論文

大阪次郎, 多種多様な廃棄物を原料とするメソ細孔制御炭素の創製

博士論文

京都花子, 超多孔体カーボングルの創製と工学的応用

特にお願ひしたい点:

- (イ) Subject欄には「研究題目」とご記入頂き、続けて所属大学、研究室の略称をご記入下さい。
 - (ロ) 題目は添付書類にせず、メールの本文中にご記入下さい。1行目に研究室の名称、2行目には、ご希望であれば連絡先E-mailアドレスと、研究室のホームページアドレスを半角英数字でお書き頂き (希望されない場合は空行にして下さい)、3行目より上記例に従って卒業論文、修士論文、博士論文の順で論文提出者氏名と論文題目をお書き下さい。なお論文提出者氏名と論文題目の間は全角コンマで区切って下さい。
 - (ハ) 本文中に上記の項目以外のことは記入しないで下さい。時候の挨拶等は不要です。また、ご質問等はご記入頂いてもお答えできません。ご質問などございましたら別のE-mailでお知らせ下さい。
4. 締め切りは7月31日 (月) 必着でお願いいたします。期限以降にご応募頂いた場合一覧に掲載できない場合もございますのでご了承下さい。

FOA7スクエア

1. FOA7に向けての準備進捗状況

論文発表の申し込みは締め切りしました。37ヶ国、280件 (232名) の申し込みがありました。特に海外から180名以上と多くの参加者を迎え、国際的にも活発な会となることが期待されます。5月にはオーストラリアでAdvisory Boardらによるプログラム委員会が開かれ、現在、プログラムの調整が進行しつつあります。

2. 特別講演

Keynote lecture はLIMSI(フランス)のMeunier教授、North Carolina State UniversityのK.E.Gubbins教授の講演と決定いたしました。また、New technology session では、"Dioxin removal technology" および"Adsorption technology for CO₂ regulation"のテーマで4講演が予定されており、現在Exxon Mobil Research and Eng. Co.のB.K.Kaul博士による講演が決定しております。

3. 2nd circular

10月に2nd circularおよびregistration formをお送りいたします。ご不明な点は下記までご連絡ください。

FOA7@pchem2.s.chiba-u.ac.jp あるいは〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33 千葉大学理学部化学科 鈴木 孝臣。

研究ハイライト

非経験的分子軌道法を用いた シリカゲル吸着質間相互作用の検討

Studies on Adsorptive Interactions between Silica Gel and
Adsorbates by Using the Ab Initio MO Method

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

鈴木 哲夫
Tetsuo Suzuki

1. はじめに

分子軌道法は、シュレーディンガー方程式を解いて分子の電子状態を求めるものであり、種々の分子系に関する構造予測、双極子モーメントなどの物性値や化学ポテンシャルなどの熱力学的量の推算、分子間相互作用の評価などを行うことが可能である^{1,6)}。分子軌道法は半経験的分子軌道法と非経験的分子軌道法の2つに大別される。半経験的分子軌道計算はシュレーディンガー方程式を解く際に実験結果から定められた経験的パラメータを用いて計算を簡略化している。その結果かなり大きな分子について計算が可能である。一方非経験的分子軌道法は経験的なパラメータを用いていないため、半経験的分子軌道法に比べ計算に長時間を要する。このため通常扱えるのは炭素原子にして十数個程度の分子系に限られる。しかしながら、半経験的分子軌道計算より高精度の計算を行って、信頼性の高い結果を得ることが可能である。また、コンピュータの性能が近年飛躍的に向上していることから、非経験的分子軌道計算の適用範囲は年々広がってきている。

ところで、吸着は吸着剤表面の吸着サイトと吸着質との分子間相互作用により生じるが、分子軌道法を用いるとこの相互作用エネルギーを推算することができる。得られたエネルギーは実験により得られる微分吸着熱に対応しており、計算結果と実験結果との比較が可能となる。現在までに種々の吸着剤と吸着質について、非経験的分子軌道法により検討がなされてきている。例えば、シリカゲル表面の吸着に関する研究は多数報告されている^{7,8)}。比較的最近の研究例を挙げると、Ugliengoらは一個のシラノール基への一酸化炭素⁹⁾、アンモニア¹⁰⁾、ホルムアルデヒド¹¹⁾、水¹²⁾の吸着を検討している。彼らは相互作用エネルギー、吸着によるシラノール基などのfrequency shiftを検討し、概ね実験結果と一致する結果を得ている。また、水及びアンモニアがシラノール基と水素結合して吸着する際に、水及びアンモニアがシラノール基に対してプロトンアクセプターとなる方がプロトンドナーとなるより相互作用が強く、したがって水及びアンモニアがプロトンアクセプターとなることで吸着が生じていることを示した。また、Ugliengoらのシリカゲル表面のモデルは $\text{SiH}_3(\text{OH})$ であ

り、後出のFig. 1(a)と同様であるが、Pelmenschikovらはモデルとして $\text{Si}(\text{OH})_3$ を用いて水との相互作用エネルギーを検討し、Ugliengoらと同様の結果を得ている¹³⁾。

ところで、これらの研究ではシリカゲル表面構造の違いによる吸着特性の変化は取り上げられていないが、そうした情報が得られればシリカゲルの表面構造をどのように修飾すればより高活性なシリカゲル吸着剤が得られるかについての知見が得られる。そこで筆者らは非経験的分子軌道法により吸着サイトが異なる場合の吸着特性の違いについて検討した^{14,16)}。以下その結果を紹介する。

2. 吸着サイトの形状と吸着特性

Gaussian 92プログラム¹⁷⁾により6-31G**基底関数¹⁸⁾を用いて計算を行った。構造最適化はHartree-Fock (HF) レベルで行い、相互作用エネルギー ΔE の計算は電子相関を考慮するためMP2¹⁹⁾計算を行った。

シリカゲルの場合、表面のシラノール基の個数は一般に4~5個/ nm^2 程度で⁷⁾、1個または2個のシラノール基により吸着サイトが形成されていると考えられる。そこで、吸着質が1個もしくは2個のシラノール基に吸着する場合について考慮し、吸着サイトのモデルとしてFig. 1の(a) single-type及び(b) paired-typeを導入した。また、(c) シロキサン基と吸着質分子との相互作用の大きさについても検討したが、シロキサン基は水が吸着する場合を除けば吸着サイトにならないことがわかった。

Table 1に吸着サイトと数種の吸着質について ΔE を示した。またFig. 2にベンゼンの吸着構造の模式図を示した。ベンゼンが2個のシラノール基に吸着する際、シラノール基が $\text{Si}-\text{O}$ 結合を軸として内側に回転し、ベンゼンとの相互作用が大きくなるように吸着サイトが変形することが見いだされた。他の吸着質が吸着する場合も、変形の度合いは吸着質によって異なるが、同様の変形が生じることが確かめられた¹⁵⁾。

Table 1に示した各種の吸着質の相互作用エネルギー ΔE に着目する。吸着質がベンゼンの場合、 ΔE はpaired-typeに吸

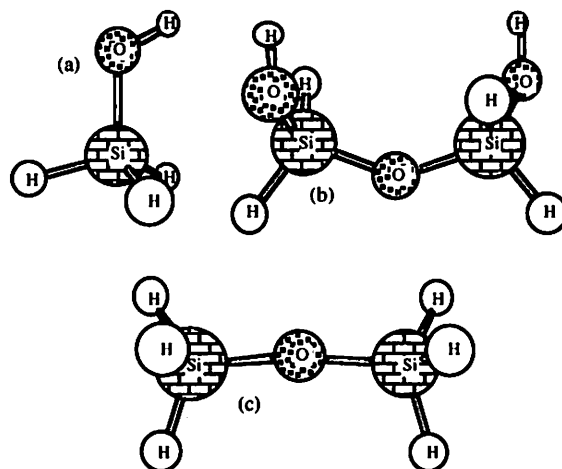


Fig.1 Molecular models for adsorption sites of silica gel.(a) single-type site,(b) paired-type site,(c) siloxane site.

Table 1 ΔE values for several adsorbates [kJ/mol]

	single-type		paired-type	
	HF	MP2	HF	MP2
C ₂ H ₄	11.64	16.31	10.00	16.17
C ₆ H ₆	12.34	20.67	19.40	31.38
SO ₂	12.67	16.67	28.28	37.48
H ₂ O	27.65	34.36	37.72	47.79
NH ₃	35.34	45.45	28.99	38.46

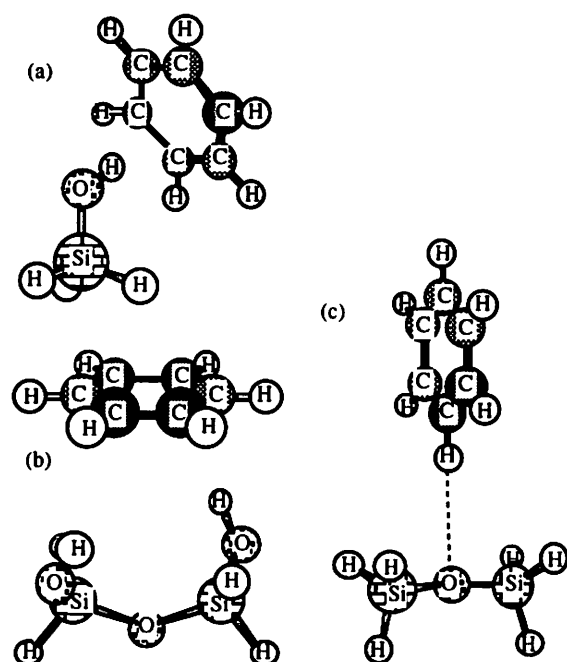


Fig. 2 Schematic figures of adsorption geometries for benzene.

着する場合の方がsingle-typeに吸着する場合に比べて ΔE が大きくなっている。これに対して吸着質がエチレンの場合にはsingle-typeとpaired-typeとの差はほとんどみられない。これはベンゼンの方がエチレンに比べて π 電子の空間的広がりが大きく、そのためエチレンの場合より2個のシラノール基と効率よく相互作用するためである¹⁵。また吸着質が二酸化硫黄の場合は、吸着サイトがpaired-typeの場合の方が ΔE が大きい。これは、single-typeではシラノール基と二酸化硫黄との水素結合は1つであるが、paired-typeではシラノール基の水素原子と二酸化硫黄の酸素原子が一對一に相互作用して2つの水素結合が生じるためである。このように種々の吸着質がどちらの吸着サイトに吸着しやすいかは吸着質の π 電子や非共有電子対の空間的広がりの程度に依存するが、非経験的分子軌道法により吸着質が吸着しやすいサイトを推定することが可能である。

次に、水及びアンモニアの多分子層吸着について検討した。どちらも水素結合により二量体を形成しやすく、多分子層吸着が生じる可能性が高い。そこで水及びアンモニア分子がsingle-type及びpaired-typeに複数個吸着する場合の相互作用

Table 2 ΔE values for a few water molecules [kJ/mol]

number of water molecules	single-type		paired-type	
	HF	MP2	HF	MP2
1	27.65	34.36	37.72	47.79
2	28.61	33.93	32.18	37.83
3	29.25	34.35	31.09	36.33

Table 3 ΔE values for a few ammonia molecules [kJ/mol]

number of ammonia molecules	single-type		paired-type	
	HF	MP2	HF	MP2
1	35.34	45.45	28.99	38.46
2	19.95	27.05	22.07	29.46
3	18.67	24.49	17.57	22.83

エネルギーを計算した。2個吸着する場合及び3個吸着する場合の相互作用エネルギーは、どの場合もMP2レベルで少なくとも20kJ/mol以上であった。これより吸着質が水、アンモニアのいずれの場合も吸着量が増すにつれて容易に多分子層を形成すると考えられる。

3. 金属塩添着シリカゲルの吸着特性

上記の検討は普通のシリカゲルについて、表面構造と吸着特性との関係を調べたものであるが、今度はシリカゲルに金属塩を添着した場合の吸着特性を検討した結果を紹介する²⁰。具体的には、硝酸銀を添着した場合について、エチレンとエタンの吸着特性を調べた。この場合、吸着サイトとして、Ag⁺がシリカゲル表面に添着したAg⁺サイト (Fig. 3 (a))、Ag⁺とそのカウンターイオンであるNO₃⁻が添着したAg⁺NO₃⁻サイト (Fig. 3 (b))、AgNO₃が添着したAgNO₃サイト (Fig. 3 (c))などのサイトが考えられる。それぞれのサイトの分子モデルを導入した。計算方法は基底関数系にLANL1DZを使用した以外は上述の通りである。

エチレン、エタンと各吸着サイトとのMP2レベルの ΔE の計算結果をTable 4に示す。これよりエチレン、エタンとも硝酸銀添着シリカゲルの各サイトとの相互作用エネルギーは、普通のシリカゲルとの相互作用エネルギーと比べて非常に大きい。また、どのサイトについてもエチレンの相互作用エネルギーはエタンより倍以上大きく、エチレン吸着選択性が発現すると予想される。

次に計算結果の妥当性を吸着実験により検証した。硝酸銀水溶液をシリカゲルに含浸させ、蒸発乾固して硝酸銀添着シリカゲルを作製した。得られた硝酸銀添着シリカゲルを用いてエチレン、エタンの吸着実験を行い、吸着量と吸着選択性を検討した。得られた吸着等温線をFig. 4に示す。シリカゲルの種類を表す記号 AgSi-X のXの数値は含浸させた硝酸銀水溶液の濃度がX mol/lであったことを表しており、Xが大きいほど硝酸銀添着量が多い。またAgSi-Wは残留農薬検出用として市販 (和光純薬工業) されているものである。Fig. 4より、作製した硝酸銀添着シリカゲルは従来のシリカゲルに比べて

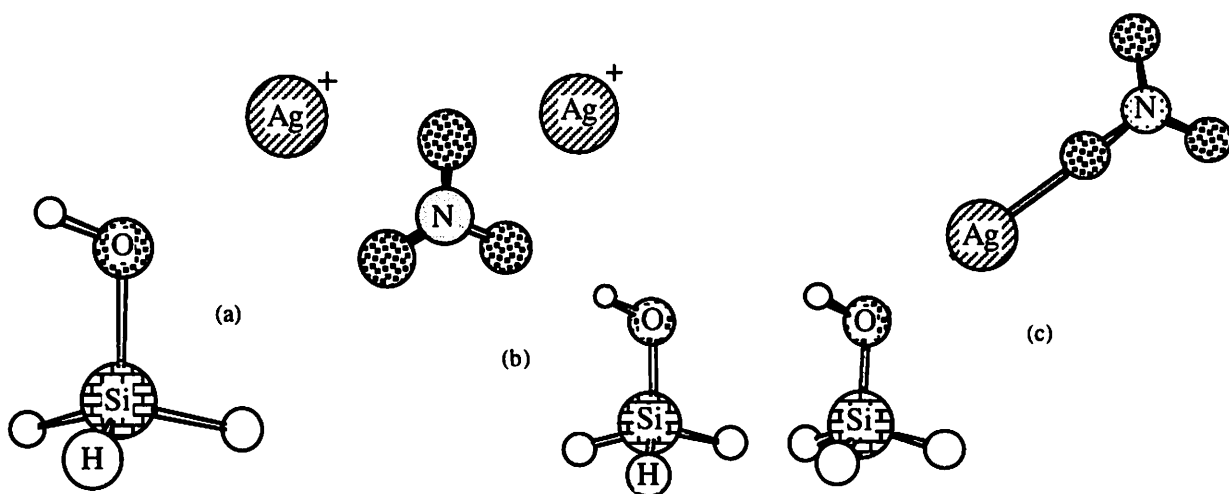


Fig.3 Molecular models for adsorption sites of modified silica gel impregnated with AgNO_3 . (a) Ag^+ site, (b) $\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$ site, (c) AgNO_3 site.

Table 4 ΔE values for ethylene and ethane adsorption [kJ/mol]

site	ethylene	ethane
Ag^+ site	117.1	47.2
$\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$ site	89.8	-
AgNO_3 site	45.1	19.7
silica gel	16.3	4.3

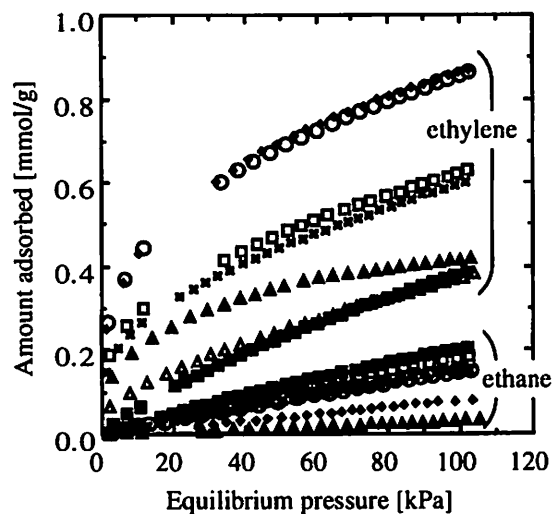


Fig. 4 Adsorption isotherms for ethylene and ethane. $\blacktriangle$ AgSi-1, $\blacklozenge$ AgSi-0.5, $\bigcirc$ AgSi-0.1, $\square$ AgSi-0.05, $\triangle$ AgSi-0.02, $\times$ AgSi-W, $\blacksquare$ Silica gel.

エチレン選択吸着性が格段に高いことが確かめられた。また硝酸銀の添着量が増すと、AgSi-0.5までは吸着量も選択性も増すが、AgSi-1ではエチレン選択性は高いものの吸着量が極端に減少した。一方、細孔容積、細孔径、BET表面積を調べたところ、硝酸銀の添着量が増すにつれて小さくなっており、これがAgSi-1で吸着量が減少した原因と考えられる。

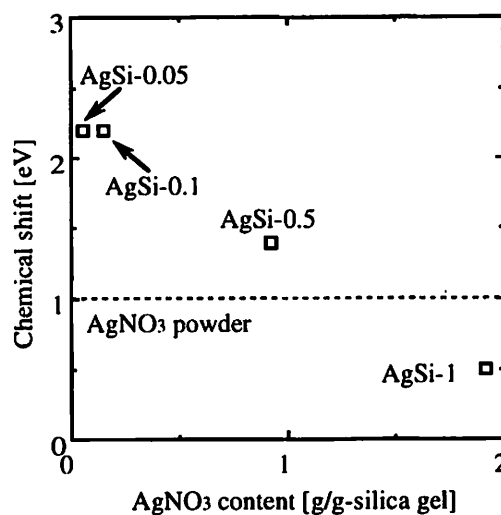


Fig. 5 Results of XPS measurement.

またFig. 5に示したXPSの結果をみると、硝酸銀添着シリカゲルの化学シフトはAgSi-1をのぞいて硝酸銀粉末の化学シフト (1 eV) よりも大きい。非経験的分子軌道法の計算結果より、硝酸銀の銀の電荷は+0.8と推測される。よって添着している銀の電荷は+0.8以上であり、銀がカチオン状態で添着していることを示唆する。この結果は Ag^+ サイトの吸着分離特性が優れているという非経験的分子軌道計算の結論を支持する。

最後に、 ΔE の計算結果と実験により求めた微分吸着熱の測定結果を比較する。Fig. 6にAgSi-Wに対するエチレンの微分吸着熱と、 ΔE の計算結果を示した。 $\bigcirc$ が微分吸着熱の実験値であり、 $\bullet$ 、 $\blacktriangle$ 、 $\blacksquare$ はそれぞれ、 Ag^+ サイト、 $\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$ サイト、 AgNO_3 サイトに対する ΔE である。これより Ag^+ サイトでは、 NO_3^- の存在を考慮していないため ΔE の値は大きい。しかし $\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$ サイト、 AgNO_3 サイトのように NO_3^- の存在を考えたモデルではエネルギー値は小さくなることがわかる。また、微分吸着熱の値は吸着量が増えるにつれて減少して、普通のシリカゲルとエチレンの微分吸着熱 (約20 kJ/mol) に

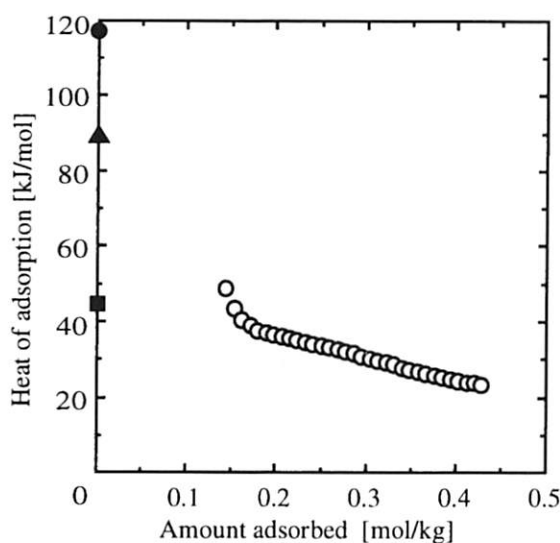


Fig.6 Differential heat of adsorption for ethylene adsorption. Calculated ΔE values are also shown. $\circ$ heat of adsorption, $\bullet$ E for Ag^+ site, $\blacktriangle$ ΔE for $\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$ site, $\blacksquare$ ΔE for AgNO_3 site.

漸近することがわかった。これは吸着量の小さいところでは Ag^+ サイトのような Ag^+ が孤立したサイトに吸着し、吸着量が増えるにしたがって $\text{Ag}^+ \text{NO}_3^-$ サイトや AgNO_3 サイトのように NO_3^- が Ag^+ の近傍に存在するサイトに吸着し、最終的には担体であるシリカゲルのシラノール基に吸着するようになるためと考えられる。

なお、同様の分子軌道計算ならびに実験的検討を塩化銅添着シリカゲルについても行った。その場合も、やはり計算結果からエチレン選択性が予測でき、また実際に塩化銅添着シリカゲルを作成するとエチレン選択性が発現することが確かめられた。以上の結果は非経験的分子軌道法が新規吸着剤を開発する上で役立つことを示しているといえよう。

文 献

- 1) 米沢貞次郎, 永田親義, 加藤博史, 今村詮, 諸熊奎治: 「量子化学入門」, 化学同人 (1983).
- 2) A. ザボ, N. S. オストランド: 「新しい量子化学」, 東京大学出版会 (1987).
- 3) 藤永茂: 「分子軌道法」, 岩波書店 (1980).
- 4) 平野恒夫, 田辺和俊 (編): 「分子軌道法MOPACガイドブック」, 海文堂 (1991).
- 5) H. F. Schaefer, ed. Methods of Electronic Structure Theory, Plenum, New York (1977).
- 6) H. F. Schaefer, ed. Applications of Electronic Structure Theory, Plenum, New York (1977).
- 7) J. Sauer, Chem. Rev. 89, 199 (1989).
- 8) J. Sauer, P. Ugliengo, E. Garrone, V. R. Saunders, Chem. Rev. 94, 2095 (1994).
- 9) P. Ugliengo, V. R. Saunders, E. Garrone, J. Phys. Chem. 93, 5210 (1989).
- 10) P. Ugliengo, V. R. Saunders, E. Garrone, Surf. Sci. 224, 498 (1989).
- 11) P. Ugliengo, V. R. Saunders, E. Garrone, Chem. Phys. Lett. 169, 501 (1990).
- 12) P. Ugliengo, V. R. Saunders, E. Garrone, J. Phys. Chem. 94, 2260 (1990).
- 13) A. G. Pelmenschikov, G. Morosi, A. Gamba, J. Phys. Chem. 96, 7422 (1992).
- 14) T. Suzuki, H. Tamon, M. Okazaki, Chem. Lett. 1994, 2151.
- 15) T. Suzuki, M. Hirano, H. Tamon, M. Okazaki, J. Phys. Chem. 99, 15968 (1995).
- 16) H. Tamon, M. Hirano, T. Hayakawa, T. Suzuki, M. Okazaki, J. Chem. Eng. Japan, 29, 359 (1996).
- 17) M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, GAUSSIAN 92, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA, 1992.
- 18) M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, J. Chem. Phys. 80, 3265 (1984).
- 19) C. Møller, M. S. Plesset, Phys. Rev. 46, 618 (1934).
- 20) T. Suzuki, H. Tamon, M. Okazaki, Fundamentals of Adsorption, 885 (Elsevier, Paris, 1998).



鈴木 哲 夫

京都大学大学院工学研究科
化学工学専攻 助手

1991年 京都大学大学院工学研究科
分子工学専攻博士課程修了

1991年 (財) 基礎化学研究所博士
研究員

1992年より現職
専門: 分子化学工学

技術ハイライト

フェノール系活性炭の開発

Development of Activated Carbon from Phenolic Resin

鐘紡株式会社

Kanebo, Ltd.

丸茂 千郷

Chisato Marumo

1. はじめに

フェノール樹脂は、炭化収率が高く、難黒鉛化性の硬質な炭素となることが知られている。著者らは、自社開発の高分子量特殊フェノール樹脂（商品名：「ベルパール[®]」）を原料として、高純度、高強度で優れた機能性を有する活性炭「ベルファイン[®]」を開発し、種々の用途で実用化を図っている¹⁾²⁾³⁾⁴⁾。

2. 炭素原料としてのフェノール樹脂

フェノール樹脂は、メラミン樹脂、ユリア樹脂、フラン樹脂などとともに熱硬化性樹脂に属する。フェノール樹脂は、フェノールとホルムアルデヒドの付加反応および縮合反応により製造される。図1に代表的なフェノール樹脂の製造法を示す。

従来、フェノール樹脂としては、主としてノボラック樹脂とレゾール樹脂が工業的に生産されてきた。近年、これらのフェノール樹脂とは異なる球形微粒子状の高分子量特殊フェノール樹脂（商品名：「ベルパール[®]」）が開発され、炭化収率が高いこと、高強度の炭素が得られることなど炭素材料原料として好適な特性を備えていることが明らかになった。著者

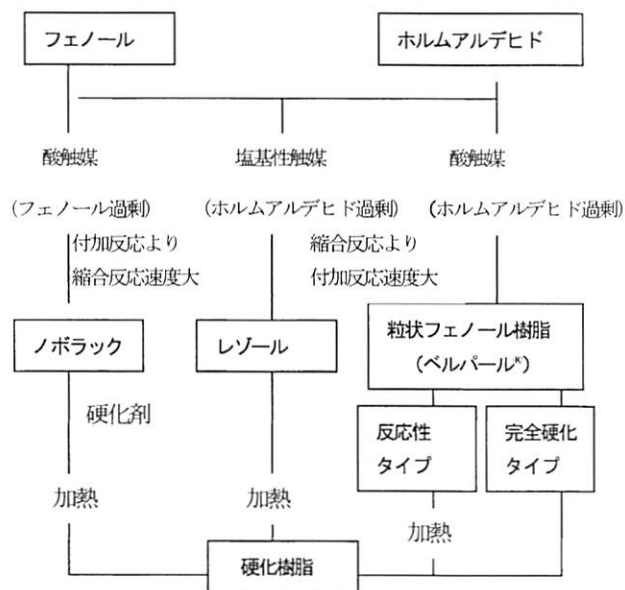


図1 フェノール樹脂の種類と製造法

らは、この球形微粒子状特殊フェノール樹脂を原料とする分子ふるい炭素（Molecular Sieving Carbon = MSC）、ペレット状活性炭、球状活性炭および粉末活性炭を商品化し、分子ふるい炭素を搭載した窒素ガス発生装置を実用化した。

3. フェノール系分子ふるい炭素

1) フェノール系分子ふるい炭素の製造

フェノール樹脂を窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で熱分解し炭化するかあるいは水蒸気、二酸化炭素などの雰囲気下で軽く賦活することにより、炭素基質内に微細な細孔を形成させて、分子ふるい機能を付与することができる。

MSCの工業的製法としては、コークスを熱処理した後、ピッチと混合し、造粒後、窒素、ベンゼン混合雰囲気中で炭化する方法、あるいは、ヤシ殻をコールタールで造粒した後炭化し、塩酸洗浄して、さらにコールタールを含浸し、再焼成する方法などが特許として権利化されている。

著者らは、球形微粒子状フェノール樹脂をバインダーとともに造粒し、乾燥後、炭化するMSCの製造法を開発した。この方法により、比較的簡単な工程で、均質性に優れ、高強度、高分離能のMSCを製造できる。この方法により製造したMSCの破断面の走査型電子顕微鏡写真を図2に示す。ペレットは球状炭素一次粒子の集合体よりなっており、その間隙がマクロ孔を形成している。分子ふるい効果を示すサブミクロ孔は、この球状炭素粒子内に形成される。

2) 分子ふるい炭素の窒素、酸素分離特性¹⁾

図3にMSCの窒素、酸素の単成分平衡吸着量を、また、図4に窒素、酸素吸着量の経時変化の一例を示す。吸着量の経時変化の測定は、298Kに保持した有効内容積437ccの容器内に試料3gを入れ、初期圧力0.265MPaの窒素、または酸素ガスを系内に導入し、系内の圧力の経時変化を測定することにより行った。図3から分かるようにMSCの窒素、酸素の平衡吸着量にはほとんど差はない。しかし、酸素分子は窒素分子より分子径が小さいので細孔内での拡散速度が大きく、図4から分かるように短時間では酸素の吸着量は窒素より大きくなる。この吸着速度の差を利用して、窒素と酸素を分離することができる。

4. 圧カスイング吸着への応用

1) P S A式窒素ガス発生装置

M S Cを用いた圧カスイング吸着(Pressure Swing

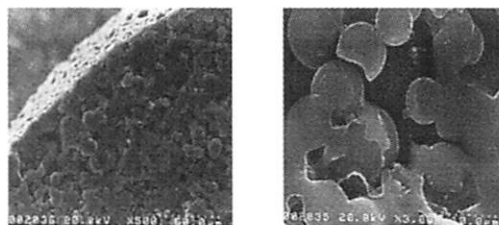


図2 MSC破断面の走査型電子顕微鏡写真

Adsorption = P S A)式窒素ガス発生装置のフロー図を図5に、また、フェノール系MSCを搭載したパッケージ型P S A式窒素ガス発生装置の写真を図6に示す。窒素ガス発生装置は通常2塔式で、MSCを充填した吸着塔にコンプレッサーより加圧空気を供給し、加圧吸着と常圧（減圧）再生を交互に繰り返すことにより、99～99.99%程度の窒素ガスを発生させることができる。P S A式窒素ガス発生装置は、深冷分離法に比較して動力原単位が小さく、安価な窒素ガスをオンサイトで簡便に供給でき、ポンベ交換等の煩雑さが少ないことなどの利点から、幅広い応用分野で普及が進んでいる。このP S A法では、MSCの分離特性とP S A装置の構成が密接な相関性を有しており、生産性と窒素収率を考慮したMSCとP S A装置の最適設計が重要となる²⁾。

2) PSA装置性能の温度依存性

PSA法は吸着量の圧力依存性を利用する常温分離法であるが、吸着容量および吸着速度は常温付近でも温度依存性を示す。そのため、PSA装置の窒素、酸素分離性能は313K以上ではかなり低下するので、標準装置の温度保証範囲を278～308Kとしている場合が多い。

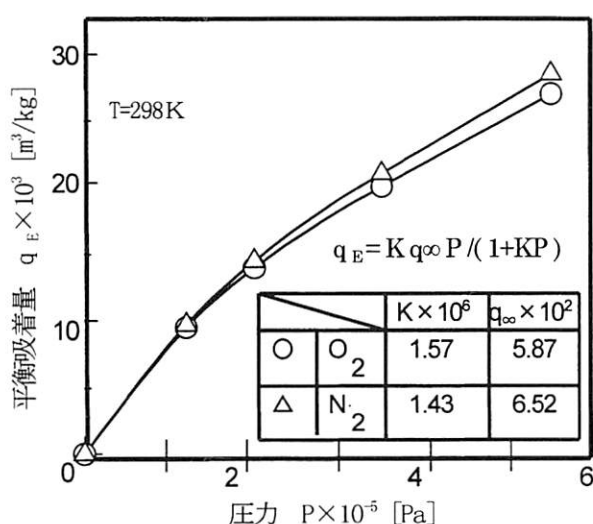


図3 窒素、酸素単成分平衡吸着量

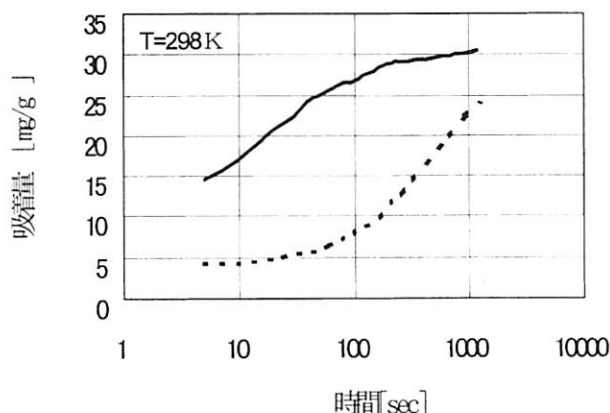


図4 窒素、酸素吸着量の経時変化

窒素PSAの小型試験装置で製品窒素ガス中の酸素濃度への環境温度の影響を測定した結果の代表例を図7に示す。試験装置は、吸着塔容積 $1.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ の2塔の吸着塔とコンプレッサーおよび製品貯槽を主要な構成部としている。この試験装置の吸着塔に所定のMSCを充填し、原料空気を供給圧力0.83MPa,平均供給量 $0.918 \text{ Nm}^3/\text{h}$ で供給して、吸着時間と製品窒素ガスの濃度の関係を278K, 293K, 308Kの各温度で測定した。図7に示す通り吸着時間60～100sec程度の範囲では、293Kでの製品ガス純度が最も良く、278Kまたは308Kでは純度が悪くなっていることが分かる。例えば、吸着時間80secで操作した場合には、製品窒素ガスの酸素濃度は293Kでは1220ppmであるのに対し、278Kでは1860ppm、308Kでは1950ppmである。この場合、278Kと308Kでの酸素濃度の差は90ppmで比較的小さい。これに対して、吸着時間60secでは、308Kでの酸素濃度は比較的良好であるが、278Kでの酸素濃度はかなり増加する。また、吸着時間100secでは、逆に278Kの酸素濃度は比較的良好であるが308Kの酸素濃度は顕著に増加している。これは、環境温度が高い程、吸着速度が速くなり、最適吸着時間が短くなることによるものと考えられる。この

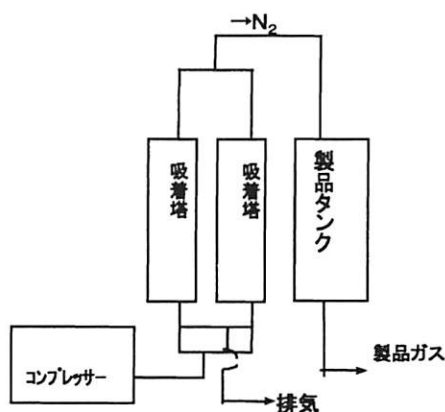


図5 PSA式窒素ガス発生装置フロー図

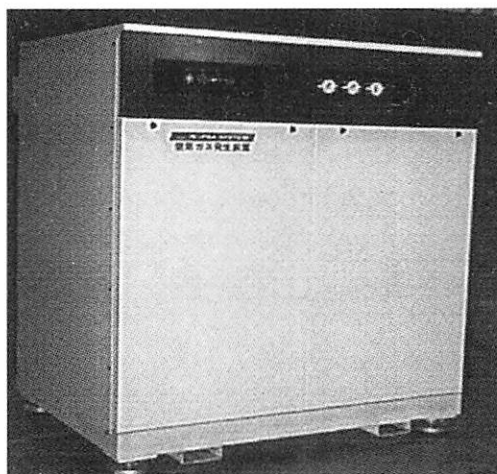


図6 パッケージ型PSA式窒素ガス発生装置

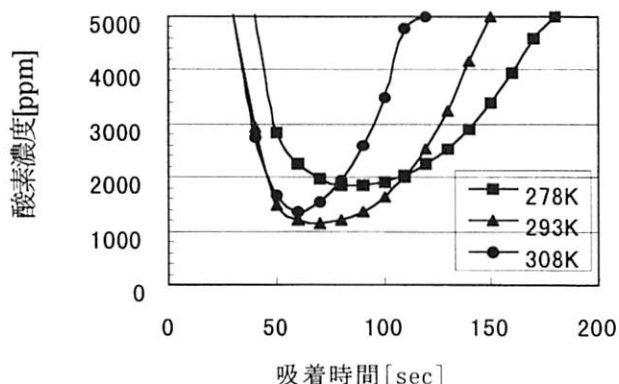


図7 製品窒素ガス純度に及ぼす環境温度の影響

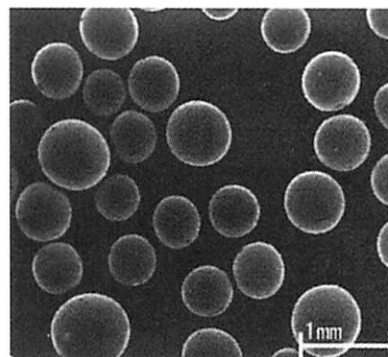


図8 球状活性炭「ベルファイン®AB」の走査型電子顕微鏡写真

ようにPSA装置性能は、吸着材、吸着塔サイズ、原料空気供給量、使用圧力、サイクルタイムなどと相関した温度依存性を示すので装置設計および使用に当たっては、この温度依存性を十分に理解し、温度による性能変動の影響が最も少なくなるような設計を行い、利用上問題が生じないように配慮する必要がある。

5. 電気二重層キャパシタ用電極材

電気二重層キャパシタは、電極活物質と電解液の界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積する高容量のコンデンサで、1980年代に商品化され、パソコンや携帯電話などのメモリーバックアップ電源として用いられており、最近のマルチメディア機器の普及とともに益々重要なデバイスとなってきた。また、電気二重層キャパシタは既存の二次電池に比べてパワー密度が高く、充放電サイクルの繰り返しに対する信頼性が高いことから、駆動用電源やハイブリッド自動車への応用を目指した大型キャパシタの開発も活発に進められている。活性炭は多孔質で比表面積が大きく、化学的に安定で、導電性が高いなどの観点から、電気二重層キャパシタ用電極材として用いられている。電気二重層キャパシタは電解液の種類によって水溶液系と有機溶媒系に分けられる。水溶液系では、電解質イオンの大きさが比較的小さいことから、用いる活性炭の比表面積、細孔径も比較的小さいものでよく、1000~1500m²/g程度の活性炭が使用される。これに対して有機溶媒系の電気二重層キャパシタでは、電解質イオンが比較的大きいことから細孔径の大きい活性炭が適しており、1500~2000m²/g程度の活性炭が使用されることが多い。

著者らは、球形微粒子状フェノール樹脂を原料とし、賦活条件の最適化を図って、高容量で電解液との親和性などに優れた電極材を開発し、水溶液系および溶剤系キャパシタ用の電極材として実用化している。

6. フェノール系球状活性炭⁹⁾

液相反応で製造した粒子径十~数百ミクロンの球状フェノール樹脂を炭化・賦活することにより、球状活性炭「ベルファイン®AB」を開発した。図8に球状活性炭「ベルファイン®AB」の走査型電子顕微鏡写真を示す。

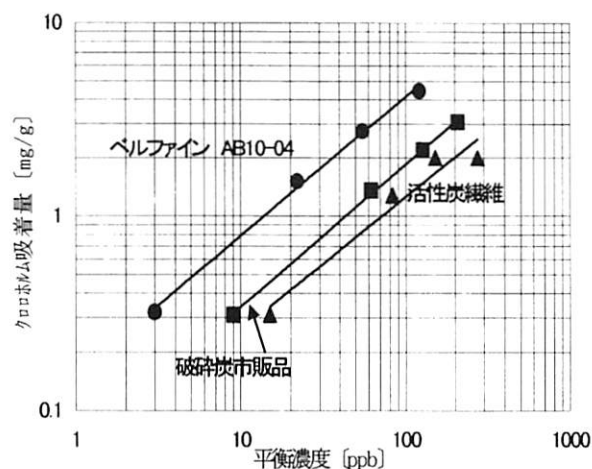


図9 クロロホルム平衡吸着量の比較

また、図9にクロロホルム平衡吸着量を市販の粒状活性炭および繊維状活性炭と比較した結果を示す。クロロホルム吸着量の測定は、50mlのバイアル瓶に400ppbのクロロホルム水溶液40mlを入れ、200メッシュ以下に粉碎した各活性炭試料を2.5~50mgの範囲で添加量を変えて加え、密栓後25℃、60rpmで8時間振とうした後バイアル瓶内のヘッドスペースガス25μlを採取し、ECDガスクロマトグラフでクロロホルム濃度を定量することにより行った。本球状活性炭はクロロホルム平衡吸着量が大きく、通水テストにおいても優れたトリハロメタン除去性能を示した。また、本球状活性炭は、高強度で摩耗による粉が発生しにくい、高純度で不純物の溶出がないなどの利点もあり、家庭用浄水器に採用されている。

7. 今後の展望

フェノール系活性炭は、高純度、高強度で細孔径分布や表面特性を制御することにより、種々の機能性分野に利用できる。MSCについては、実用性能の向上に向けた改良研究が現在も続けられており、今後も性能向上が進むものと考えられる。また、電極材については、電気二重層キャパシタのみで

なく、各種電池用電極材としての応用が広がるものと推測される。さらに、活性炭として、液相分野、気相分野で種々の新規用途開発が進められている。フェノール系カーボンは、活性炭ばかりでなく緻密成形体も含めてニューカーボン材料として、環境関連分野、エレクトロニクス関連分野等で着実に用途が拡大して行くものと期待される。

引用文献

- 1) 丸茂千郷、塩見仁郎、早田英司、渡辺藤雄、架谷昌信：化学工学論文集17(1), 60-66 (1991)
- 2) 丸茂千郷、早田英司、塩見仁郎、小島健治、渡辺藤雄、架谷昌信：化学工学論文集19(2), 162-168 (1993)
- 3) 化学工学会第61年会講演要旨集, 89-90 (1996)
- 4) 竹内雍監修：最新吸着技術便覧, 575-578 (1999)



丸 茂 千 郷

鐘紡株式会社 新素材事業本部
新事業推進部長補佐
工学博士
1972年 東北大学大学院工学研究科
修士課程終了
同 年 鐘紡株式会社入社
中央研究所勤務
1978年よりフェノール系カーボンの
研究に従事
1983年より開発研究所でフェノール
系分子ふるい炭素の研究開
発に従事
1993年 名古屋大学博士号取得（化
学工学）
1997年より新事業推進部でニューカ
ーボンの事業化開発に従事

関連学会のお知らせ

先端科学技術講習会 '00 ーカーボンナノチューブは実用材料になるか？ー

開 催 日: 2000年7月25日(火) 10:00-17:00

会 場: 化学会館(東京・お茶の水)

受 講 料: 正会員21,000円／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

主 催: 炭素材料学会

協 賛: 日本吸着学会 他

■予定プログラム■

1. カーボンナノチューブー製法,物性,応用ー
10:00-11:10 電気通信大学 齊藤 理一郎
2. 単層カーボンナノチューブの作成および水素吸蔵特性
11:10-12:20 中国科学院金属研究所 成 会明
3. カーボンナノチューブを用いたフィールドエミッションディスプレイの現状と課題
13:20-14:30 シャープ(株) 浦山 雅夫
4. カーボンナノチューブのリチウム電池への応用
14:35-15:45 信州大学 東原 秀和
5. カーボンナノチューブによる走査型プローブ顕微鏡探針の製作
15:50-17:00 大阪府立大学 中山 喜萬

申込先: 炭素材料学会事務局

〒113-0033 東京都文京区本郷4-1-4 コスモス本郷ビル8F

TEL 03-3815-8514 FAX 03-3815-8529

研究室紹介

大阪大学大学院基礎工学研究科 化学系専攻 (化学工学分野 新田研究室)

新田研究室では、分子シミュレーションと量子化学計算を用いて相平衡・吸着・膜透過・化学反応機構の研究を行っています。研究手段が計算機を用いた理論計算だけであるという点では、化学工学の中で数少ない研究グループの一つです。そこで、コンピュータシミュレーションの背景について少し説明します。

1. コンピュータによる計算グループ

実験と理論は車の両輪に例えられます。自然現象を理解し自然に働きかけるには、この両輪が必要で、実験も理論もできることが理想です。しかし、理論が精密になり、大規模な理論計算に必要な計算機数学やプログラミングに関して必要とされる知識が広がるにつれて、理論計算の仕事が専門化してきました。分子シミュレーションや量子化学計算の研究最前線はそのような分野になっており、私たちも表面現象や反応機構の研究分野で専門化した計算グループの一つです。

2. コンピュータシミュレーション：その利点と欠点

計算機シミュレーションの第一の利点は、実験が難しい条件（高温・高圧・低温など）での計算が可能なことでしょう。この計算には、分子の大きさだけを変えたり、ポテンシャル深さだけを変えたりするような場合も含まれます。第二の利点は、実験で求めることがもともと無理な情報（局所密度分布、波動関数など）を得ることができ、3次元グラフィックスやアニメーション技術が容易に使えらる。第三の利点は、計算に必要な理論（古典力学、統計力学、量子力学など）の基本原則を深く理解できることです。これを第一の利点というべきかもしれません。実際、原則を正確に理解しないと正しい計算結果は得られず、結果の正しい解釈もできないのです。最後は希望的な見通しですが、実験値との一致が保証されているパラメータの適用範囲を注意して使えば、特定の機能を持った材料や分子の設計が計算だけで可能になるでしょう。

分子シミュレーションの欠点は、分子間ポテンシャルに関する知識・データベースがまだ不足していることです。また、第一原理量子化学計算は長い計算時間が必要なので、系が小さく限定されています。しかし、並列化手法や量子化学計算と古典力学との折衷(QM/MM)法の導入など、新しい方法の導入と計算機のさらなる性能アップが見込める現在、若い人たちが活躍できる場が広がっています。

3. 計算方法とプログラム

計算方法は研究対象に応じて変わりますが、相分離、吸着



等温線などの熱力学的な物性の研究にはモンテカルロ(MC)法を、細孔内拡散や膜透過現象の研究には分子動力学(MD)法を、ラジカルやイオンの関与する反応機構の研究には第一原理分子動力学(ab initio MD)を用いています。研究で使うプログラムは手作りを基本としていますが、Gaussian、Gamess、Crystalなどの量子化学計算ソフトとAVSなどのアニメーション作成ソフトは市販品を使っています。

4. いくつかの研究例

現在の研究テーマは、超臨界流体・吸着・膜透過・表面修飾・固相の相分離・ラジカル/イオン反応機構などです。

超臨界流体(SCF)中の吸着に関する研究では、MC計算を組み合わせることにより、SCFの持つ溶解力と固体表面の吸着能および溶質とSCFの競争吸着という3つの因子によって吸着特性が決まることを明らかにしました。

密度勾配がある系のシミュレーションができる境界制御型の非平衡MD法を開発しました。これを使って気体の無機膜の透過現象を研究し、透過抵抗に対する気体の吸着力と細孔内拡散速度の寄与について報告しました。

吸着剤や膜剤の表面修飾によって特定物質の吸着力を大きく(小さく)するような表面修飾法が、第一原理量子化学計算によって可能かどうかを研究しています。

超臨界水中での反応がイオンの進むのか、ラジカル的に進むのかについて、論争があり、決着がついていません。実空間差分法を用いた第一原理分子動力学法を新規に開発して、OHラジカル/OHイオンとホルムアルデヒドあるいは塩化メチルの反応を研究しています。

5. 研究室構成

研究室は、新田教授、高橋助手、岩永事務補佐員、修士学生6名、学部学生6名、中国からの研究生1名という構成ですが、秋からは修士からの飛び級によって博士学生が1名になる予定です。研究室のホームページは近く改訂の予定です。

<<http://lab4-7.cheng.es.osaka-u.ac.jp/>>

Nitta Laboratory
Division of Chemical Engineering
Department of Chemical Science and Engineering
Graduate School of Engineering Science
Osaka University

東京大学生産技術研究所
環境化学工学グループ
(鈴木・迫田・酒井研究室)



東京大学生産技術研究所（略称、生研）は約1,000人の構成員を擁し（教職員約350名、大学院生約500名、国内外からの研究者約100名など）、工学全般を扱う総合工学研究所である。現在その生研は、港区六本木の戦前からの建物から目黒区駒場（教養学部キャンパスの西隣）の新キャンパスへ移転中であり、また組織としても本年4月に「物質・生命」「情報・システム」「人間・社会」という3大部門制に移行したばかりで、まさに新しい生研に生まれ変わる時を迎えている。

環境化学工学グループ（鈴木・迫田・酒井研究室）は「人間・社会」大部門に属し（旧組織では「応用化学・金属系」）、鈴木基之教授、迫田章義助教授、酒井康行講師、野村剛志技術官、鶴達郎技術官、藤井隆夫技術官の6名の教職員に加えて、非常勤の事務補佐員3名、日本学術振興会特別研究員5名（中国2、台湾1、韓国1、日本1）、大学院生8名、他大学からの学部4年生2名、研究員3名からなる大所帯である。研究室の前身は河添邦太朗先生の研究室であったことから、もともとは吸着専門の研究室であったが、今では文字通り環境化学工学に関する幅広い研究を行なっている。すなわち、「吸着」「環境」「バイオ」をキーワードとする3つの領域、およびむしろそれらの境界領域の研究テーマに「吸着」をも基盤として化学工学の手法を適用して取組んでいると自負している。ここでは、吸着関連の主な研究を中心に紹介したい。

まず、吸着による水処理については、活性炭素繊維¹⁾、生物活性炭²⁾等の研究を経て、最近では炭素膜の開発と水処理への応用に取り組んでいる。これまでに大きく分けて2種類の炭素膜の開発を発表している。ひとつは、ポリマー微粒子を炭化・凝集させた活性炭膜で、十分な水の透過流速を持ちながら膜ろ過による懸濁物質の除去と吸着による溶解物質の除去が同時に行なえ、また適度な電気伝導性を有することから電圧をかけることで吸着剤自体が瞬時に発熱し、脱着再生が容易に行なえるという特長もある³⁾。この膜は現在既に商業化・実用化に向けた研究の段階にある。もうひとつは、CVDによって炭素膜表面に髭を生やした膜でCarbon Whisker Membraneと名付けている⁴⁾。この膜は微生物の付着・剥離の制御が可能となるなど、おもしろい応用が考えられるが目下検討中である。

吸着の分子シミュレーション関連では、これまでに活性炭によるメタン吸着を対象として新しい活性炭のモデル化を示したり⁵⁾、アルカロイドの水溶液吸着を対象として水溶液吸着の簡便なモデル化を示した⁶⁾。また、最近では巨大分子の水溶液吸着における吸着熱の計算と実測に取り組んでいる⁷⁾。

気相吸着についてはピストン駆動型超高速サイクルPSAを提案し、その可能性と限界を明らかにした⁸⁾。

吸着とあまり関連のない「環境」や「バイオ」関係の研究では、湖沼や陸上生態系の数値モデル化⁹⁾、環境水の水質を生体応答で計測・評価しようとするバイオアッセイ¹⁰⁾、ゼロエミッションを実現するための物質変換技術の開発¹¹⁾などにも力を入れて取組んでいるが、ここでは紙面の都合上幾つかの成果を紹介するにとどめたい。詳細は下記のホームページに掲載しているので参照頂けると幸いである。

最後に、このような研究室紹介の機会を与えて下さった日本吸着学会の関係各位に御礼を申し上げつつ筆を置く。

(迫田章義)

- (1) Sakoda, A. and M. Suzuki; Water Research, 25, 219-225 (1991) など
- (2) Sakoda, A., J. Wang and M. Suzuki; Water Sci. Tech., 34, 213-222 (1996) など
- (3) Sakoda, A., J. Nakahara, T. Nomura and M. Suzuki; Fundamentals of Adsorption, 6, 491-496 (1998) など
- (4) Li, Y., S. Bae, A. Sakoda and M. Suzuki; Carbon, in press
- (5) Sakoda, A., N. Oka and M. Suzuki; Fundamentals of Adsorption, 5, 781-788 (1996) など
- (6) Wang, D., A. Sakoda and M. Suzuki; Adsorption, 5, 97-108 (1999) など
- (7) Sakoda, A., T. Suzuki and M. Suzuki; AIChE 2000 Annual Meetingで発表予定
- (8) Suzuki, T., A. Sakoda, J. Izumi and M. Suzuki; J. Chem. Eng. Japan, 30, 1026-1034, 1997など
- (9) Sagehashi, M., A. Sakoda and M. Suzuki; Ecological Modeling, in press など
- (10) Shoji, R., Y. Sakai, A. Sakoda and M. Suzuki; Cytotechnology, 32, 147-155 (2000)
- (11) Mochidzuki, K., A. Sakoda and M. Suzuki; Thermochimica Acta, 348, 69-76 (2000)

Environmental and Chemical Engineering Group
(Suzuki, Sakoda and Sakai Laboratories),
Institute of Industrial Science, University of Tokyo

106-8558 東京都港区六本木7-22-1
電話 03-3402-6231 内線2413 Fax 03-3408-0593
Web site <http://envchem.iis.u-tokyo.ac.jp>
e-mail sakoda@iis.u-tokyo.ac.jp

関連学会のお知らせ

第13回イオン交換セミナー

高度産業技術へのイオン交換反応の応用 ー原子力関連技術への応用ー

主 催：日本イオン交換学会

協 賛：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、日本吸着学会、
日本原子力学会、日本分析化学会、日本生物工学会、日本膜学会、日本薬学会、無機マテリアル学会

日 時：平成12年7月10日（金） 10：00～17：00

場 所：東京工業大学 百年記念館フェライト会議室（大岡山キャンパス）
[東京都目黒区大岡山2-12-1、電話：03-5734-4096（会議室ダイヤルイン）]

交 通：東急目蒲線 大岡山駅下車 駅前（大岡山：JR山手線目黒から12分）
東急大井町線 大岡山駅下車 駅前（大岡山：JR京浜東北線大井町から15分）

プログラム

- 9：30～10：30 プロローグ：講演1 イオン交換法と同位体分離（東京工業大学原子炉研）藤井 靖彦
10：30～11：30 講演2 海水からのリチウムイオンの回収と同位体分離技術の現状と未来（四国工研）大井 健太
11：30～12：30 講演3 マルチトレーサー製造技術の高度化と先端科学技術研究への応用
（無機材質研究所）川村 昌寛
12：30～13：40（昼食）
13：40～14：40 講演4 長寿命放射性同位元素をクローズ化した近未来技術としての核エネルギーシステム
（東芝原子力研）藤田 玲子
14：40～15：40 講演5 セシウムイオン選択性イオン交換体（昭和薬大）鈴木 恵子
15：40～16：40 講演6 イオン交換技術／高度化する水化学管理（荏原製作所）出水 丈志
16：40～17：00 総合討論 講師全員（予定）
17：30～19：00 懇親会 参加費無料

定 員：80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：無料

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12年7月6日（水）

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
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：〒194-8543 東京都町田市東玉川学園3-3165
昭和薬科大学分析化学研究室 鈴木 恵子
（TEL 042-721-1554、FAX 042-721-1553自動切替、E-mail n-suzuki@ac.shoyaku.ac.jp）

第16回日本イオン交換研究発表会

主 催：日本イオン交換学会

共 催：日本化学会

協 賛：化学工学会、環境科学会、高分子学会、資源素材学会、ゼオライト研究会、電気化学会、日本海水学会、日本吸着学会、日本原子力学会、日本生物工学会、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（以上予定）

日 時：平成12年10月17日（火）～18日（水）

場 所：東京工業大学内 国際交流会館 多目的ホール
（〒145-0061 東京都大田区石川町1-1-18）

懇 親 会：10月17日（火）東京工業大学内 生協第二食堂 会費5,000円

講演申込締切：7月7日（金）（郵送または電子メール）

講演要旨締切：9月1日（金）（郵送）

講演申込方法：（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、電子メールアドレス）、（4）100字程度の講演概要、（5）英文による題目、氏名、所属、（6）発表様式（口頭またはポスター）をB5版要旨に明記し、下記事務所宛お申込み下さい。講演申込者には、執筆要項を送付致します。講演時間は、口頭（12分、質疑3分）、ポスター（90分）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頂くことがあります。

参 加 費：一般6,000円、学生2,000円（予約申込者は1,000円割引）

予約申込締切：平成12年10月6日（金）（1）氏名、（2）勤務先名称、（3）連絡先所在地、所属部課、電話番号、FAX番号、電子メールアドレス、（4）懇親会参加の有無、をお書きの上、電子メール、FAXまたは郵便で下記の事務所宛にお送り下さい。

申 込 先：〒152-8550 東京都目黒区大岡山2-12-1

東京工業大学・原子炉工学研究所

相田 昌男（TEL 03-5734-2965 FAX 03-5734-2959 電子メールアドレスmaida@nr.titech.ac.jp）

参加費支払方法：郵便振替

加入者番号：00130-0-119845

加入者名：イオン交換研究発表会係（企業の方は参加者の個人名を明記して下さい）

第11回カタリシススクール

主 催 触媒学会関東地区事業委員会

共 催 (株)大倉理研, (株)島津製作所, 日製産業(株), 日本電子(株), 日本分光(株), 理学電気(株),
ユアサアイオニクス(株)

協 賛 化学工学会, 高分子学会, 色材協会, 自動車技術会, ゼオライト学会, 石油学会, 電気化学会, 日本イオン交換学会,
日本エネルギー学会, 日本化学会, 日本機械学会, 日本吸着学会, 日本表面科学会, 日本膜学会, 粉体工学会,
有機合成化学協会

期 日 11月13日(月) - 17日(金)

教 室 スクーリングは早稲田大学理工学部

参 加 費 70,000円(共催/協賛学会員), 100,000円(一般)

申込締切 定員(50名)になり次第

時 間 割

11月13日(月)

- ・触媒反応とは何か(東工大資源研) 岩本 正和
- ・吸着と反応速度(神奈川大工) 内藤 周次
- ・工業触媒(千代田化工) 浅岡 左知夫
- ・錯体触媒(東工大資源研) 穂田 宗隆

11月14日(火)

- ・触媒調製(1) 金属・酸化物(埼玉大工) 三浦 弘
- ・触媒調製(2) ミクロ・メソポーラス(早稲田大理工) 松方 正彦
- ・キャラクターゼーション概論(東大院理) 紫藤 貴文
- ・酸塩基(東工大院理工) 馬場 俊秀
- ・金属/吸着種(東工大資源研) 野村 淳子

11月15日(水) キャラクターゼーション実習(共催各社)

11月16日(木) 触媒研究一日体験

11月17日(金)

- ・反応工学(工学院大工) 五十嵐 哲
- ・触媒劣化(エヌ・イー ケムキャット) 室井 高城
- ・燃料電池(山梨大工) 渡辺 政廣
- ・光触媒(東京理科大) 工藤 昭彦
- ・環境触媒(資環研大気圏環境保全部) 小淵 存

申 込 先 〒400-8185 甲府市武田4-3-11

山梨大学 工学部 循環システム工学科 小宮山 政晴

phone/fax 055-220-8185 (直通)

E-mail: komiyama@mail.yamanashi.ac.jp

International Symposium on Physical Basis of Adsorption

Post Symposium of International Conference on Colloid and Surface Science

主 催 日本化学会コロイドおよび界面化学部会

共 催 日本吸着学会

協 賛 触媒学会、日本熱測定学会、日本表面科学会、ゼオライト学会

会 期 2000年11月10日（金）午前9時20分より、11日（土）

会 場 岡山理科大学御津国際交流会館（岡山駅よりバスで送迎：時間、待機場所は参加者にe-mail、web siteでアナウンス）

招待講演者 M.-C. Bellissent Funel (LLB, France)
G. H. Findenegg (Technical Univ. of Berlin, Germany)
K. E. Gubbins (North Carolina State Univ., U.S.A.)
R. Imbihl (Univ. Hannover, Germany)

講 演 口頭およびポスター発表. 発表方式は組織委員会でご変更願うことがあります。

使用言語 英語

参加申し込み方法 氏名、勤務先および所在地、電話番号、FAX番号、e-mailアドレス、講演発表の有無、講演発表者は（1）講演題目、（2）所属、（3）発表者名（講演者に下線）、（4）要旨（200字程度）を下記宛先に郵送、FAX、またはe-mailでお知らせ下さい。

講演要旨 A4版用紙2枚に、（1）講演題目、（2）所属、（3）発表者名（講演者に下線）、（4）要旨の順に1段送りで図表も含めてまとめる。マージンを2.5cmとする。

参 加 費 20,000 円（登録料、10日昼食・夜懇親会費・宿泊費・11日朝食・昼食含む）。参加費は、下記宛に振替用紙を用いて振り込んで下さい。振替用紙を希望される方は、事務局までご連絡下さい。前日（9日）宿泊希望の方は宿泊・朝食費として5,000円申し受けます。

振込先：吸着の基礎・国際シンポジウム、振り込み番号 0130-7-14788

講演および参加申し込み締め切り 参加・講演発表 2000年7月1日（土）
講演要旨・参加費 2000年9月1日（金）

参加申し込み、講演要旨送付宛先、及び連絡先

〒700-0005 岡山市理大町1-1 岡山理科大学理学部化学科

吸着の物理的基礎・国際シンポジウム事務局

代表世話人 橘高茂治

電話: 086-256-9433, FAX: 086-254-2891, e-mail: kittaka@chem.ous.ac.jp

web site: www.chem.ous.ac.jp/~ISA2000

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	田門 肇 (京都大学)	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)	近沢 正敏 (東京都立大学)
	川井 雅人 (日本酸素)	茅原 一之 (明治大学)
	追田 章義 (東京大学)	広瀬 勉 (熊本大学)

Adsorption News Vol. 14 No. 2 (2000) 通巻No. 53 2000年6月20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 鈴木 哲夫 (京都大学) TEL (075) 753-5574 FAX (075) 753-3346

印刷 〒606-8225 京都市左京区百万遍交差点上ル東側

昭和堂印刷所 TEL (075) 721-5441 FAX (075) 702-9903

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 Hajime TAMON

Department of Chemical Engineering, Kyoto University

Kyoto 606-8501, JAPAN

TEL: +81-75-753-5564 FAX: +81-75-753-3346

E-mail: tamon@cheme.kyoto-u.ac.jp

Editor Tetsuo SUZUKI, Kyoto University, TEL: +81-75-753-5574 FAX: +81-75-753-3346

E-mail: suzuki@cheme.kyoto-u.ac.jp

WWW of JSAd: <http://athena4.cheme.kyoto-u.ac.jp/jsad>