

Adsorption News

Vol. 15, No. 1 (March 2001)

通巻No. 56

目 次

- 巻頭言
21世紀の新たな発展に向けて……………吉田 弘之 2
- 第15回日本吸着学会研究発表会のお知らせ…………… 3
- 会告
特許上の新規性の保護について…………… 3
- 報告
“International Symposium on Physical Basis of Adsorption”を
終えて……………橘高 茂治 4
- 学術賞受賞記念寄稿
社会的要請のための吸着技術……………松村 芳美 5
- 研究ハイライト
ハニカム回転除湿機を用いた吸着式デシカント空調プロセス
……………児玉 昭雄 6
- スポットライト
ナノ細孔内相転移モデルの構築と検証およびナノ細孔特性評価
法への応用……………神田 英輝 12
《平成12年度連合年会ポスター賞受賞者特集》
海水からのリチウム回収を目的とした二酸化マンガン系吸着剤の
開発……………福井 健二 17
- 掲示板
吸着技術講習会要旨集頒布のご案内…………… 18
- 会員紹介
三菱重工業株式会社 技術本部 長崎研究所化学研究室…………… 19
- FOA7スクエア
FOA7事務局からのお知らせ…………… 20

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

21世紀の新たな発展に向けて

大阪府立大学大学院工学研究科 吉田 弘之



小沢泉太郎会長のあとを受け、平成13年度～14年度会長の
大役を仰せつかりました。私のような非才の人間がこのよう
な重責に耐えうるかどうか不安を感じております。皆様のご
協力よろしくお願ひいたします。

筆者は、イオン交換における平衡関係、Nernst-Planck式を
用いた液相および粒子内物質移動機構や破過曲線などの解析
と実験的な研究で学位をいただいた。その後、主にイオン交
換体を用いて、染料、有機酸、アミン、アミノ酸、蛋白質な
どの液相吸着やガス吸着の研究を行ってきた。しかし、市販
のイオン交換樹脂や吸着剤ではどうしても満足できず、有機
化学や合成の知識や経験の全く無い筆者が、キットサンやセル
ロースなどから自分の望む新しい吸着分離剤ができないかと
数年間悪戦苦闘していた。ちょうどその頃、1987年に、学問
分野の壁を越え大学や企業における吸着に関係した研究者や
技術者が一堂に会し日本吸着学会が発足した。化学工学を基
盤にしている筆者にとって、他分野の研究発表は非常に新鮮
で得るところが多くあった。ただ、活性炭や無機の吸着剤に
関係した研究者が多く、筆者のように廃棄バイオマスの持つ
特殊な機能を利用あるいは特殊な機能を付与して、目的物質
を高選択的に吸着分離しようとするような研究をしている会
員は当時ほとんどいなかったと記憶している。本会の大きな
特徴として、そのような少数の研究者の発表にも十分な議論
をしていただけたという“ふところの深さ”があった。多くの
先生や企業の技術者からいただいた議論やサジェスション
を今なお走馬灯のように鮮明に思い浮かべることができる。
これも、本会がそれほど大きくない学会であり、しかも、
色々な分野に非常に優秀な先輩が多数おられるという特徴か
らきている。現在、若手の研究者も筆者のような経験をどん
どんしていただきたいと思う。学会での議論が今後の研究の
展開に素晴らしい示唆を確実に与えてくれると確信している。

さて、いよいよ21世紀がスタートし、本会にとっても新た
な展開が求められている。会員の皆様と一緒に十分議論しな
がら新しい方向性を出していきたいと考えている。

本会の国際活動は極めて活発である。国際吸着会議、環太
平洋吸着会議などが現在の主な国際活動である。国際吸着会
議は1992年に第4回が京都で成功裏に開催された。第7回国際
吸着会議FOA7が目前の本年5月20日～25日に長崎で開催され
る。準備もいよいよ最終段階に入っている。国内外からの発
表件数も多い。会場は長崎の稲葉山の中腹にあり、素晴らしい
夜景も楽しめる。多数の皆様の参加をお願いしたい。

界面における科学・技術を扱っている学会もいくつか存在す
る。その中で、日本イオン交換学会、日本溶媒抽出学会との
連合研究発表会を既に何度か開催してきた。このような連合
研究発表会では、議論の幅が大きくなり、会員の輪が広がる
などを経験している。今後、どのような学会とどのような形
で連携を試みるか議論を深めていきたいと考えている。

また、本会の中でも会員間の連携を推進していくための研
究が必要である。特に、共同研究や大中小のプロジェクトの
企画と提案を行い、積極的に研究費を獲得し分配すれば、学
会のポテンシャルはさらに高くなっていくであろう。

本会には、理事会、評議会の他に、運営委員会がある。筆
者は平成9年度、10年度鈴木基之会長のもとで運営委員長を仰
せつかった。平成11年度から田門肇運営委員長が活躍され、
今期も快く統投をお引き受けいただいた。運営委員会は学会
における種々の企画や活動を行うものであるが、ここ10年間
メンバーはほとんど変わっていない。若手の会員も増え育っ
てきている折、思い切って若手にどんどん入っていただき、
斬新な企画運営をしていただこうと考えている。

一方、本会が発足してから、既に14年経過している。その
間、現役で活躍されておられた会員の中で退職をされている
方々も多くおられると思う。現場や研究の場で多くの経験と
実力をお持ちの方々である。たまに研究発表会にお越しいた
だき発表を聞かれるだけではあまりにももったいないと考え
ます。できれば、何らかの会を作っていただき、後進の指導
のための講演会や相談会、あるいはコンサルタント的な仕事
をしていただけないか、なにか面白い企画はないものかと考
えているところです。

会員へのサービスも大きな課題である。FOA7の資金を得る
ために吸着技術講習会を数度開催した(金子克美実行委員長)。
ところが、これが単に資金集めのために企業から参加してい
ただいたということにとどまらず、内容的にかなり好評であ
った。FOA7が終わっても、この講習会を会員へのサービスと
位置付け、年に一回程度続けていきたいと思っている。

以上、筆者が日ごろ考えているいくつかを述べた。新たな
世紀に向けて、日本吸着学会が更なる飛躍を遂げていくため
に、会員の皆様と一緒に進むべき方向を考えていきたいと思
います。忌憚の無いご意見を電子メールでも何でも何でも
結構です。ぜひともお聞かせいただければ幸いです。

吉田 弘之 大阪府立大学大学院工学研究科
物質系専攻化学工学分野 教授

略歴 昭和44年 大阪府立大学工学部化学工学科卒業
同大学院修士課程、博士課程を経て
昭和49年 大阪府立大学工学部化学工学科助手
同大学講師、助教授を経て
平成7年4月 大阪府立大学工学部化学工学科
(現 大学院工学研究科物質系専攻
化学工学分野) 教授
現在に至る

電子メールアドレス：yoshida@chemeng.osakafu-u.ac.jp

第15回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

会 期：平成13年10月19日（金）、20日（土）

会 場：岡山理科大学（〒700-0005 岡山市理大町1-1 電話 086-256-9433）

発表申込締切：平成13年7月6日（金）

予稿原稿締切：平成13年9月14日（金）

参加登録予約申込、及び登録費締切：平成13年9月14日（金）（必着）

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（勤務先または大学名、郵便番号、所在地、電話、Fax、E-mail）を記入し、下記宛にお申し込み下さい。

申込・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 橋高茂治
電話 086-256-9433 Fax 086-254-2891 E-mail jsa2001@chem.ous.ac.jp

ホームページ：http://www.chem.ous.ac.jp/~jsa2001

<詳細は次号に掲載予定です。なお上記ホームページもご参照下さい。>

会 告

特許上の新規性の保護について

日本吸着学会は平成12年11月24日に特許法第三十条第一項の規定に基づく学術団体に指定されました。これにより、特許出願より前に日本吸着学会研究発表会にて特許に係る研究を公表される場合、講演要旨集刊行日より6ヶ月は、特許上の新規性が保護されます。

●補足資料：特許法第三十条及び第二十九条（特許庁ホームページ <http://www.jpo.go.jp/indexj.htm>より引用）

第三十条 発明の新規性の喪失の例外

特許を受ける権利を有する者が試験を行い、刊行物に発表し、電気通信回線を通じて発表し、又は特許庁長官が指定する学術団体が開催する研究集会において文書をもつて発表することにより、第二十九条第一項各号の一に該当するに至った発明は、その該当するに至った日から六月以内にその者がした特許出願に係る発明についての同条第一項及び第二項の規定の適用については、同条第一項各号の一に該当するに至らなかつたものとみなす。

2 特許を受ける権利を有する者の意に反して第二十九条第一項各号の一に該当するに至った発明も、その該当するに至った日から六月以内にその者がした特許出願に係る発明についての同条第一項及び第二項の規定の適用については、前項と同様とする。

3 特許を受ける権利を有する者が政府若しくは地方公共団体（以下「政府等」という。）が開設する博覧会若しくは政府等以外の者が開設する博覧会であつて特許庁長官が指定するものに、パリ条約の同盟国若しくは世界貿易機関の加盟国の領域内でその政府等若しくはその許可を受けた者が開設する国際的な博覧会に、又はパリ条約の同盟国若しくは世界貿易機関の加盟国のいずれにも該当しない国の領域内でその政府等若しくはその許可を受けた者が開設する国際的な博覧会であつて特許庁長官が指定するものに出品することにより、第二十九条第一項各号の一に該当するに至った発明も、その該当するに至った日から六月以内にその者がした特許出願に係る発明についての同条第一項及び第二項の規定の適用については、第一項と同様とする。

4 第一項又は前項の規定の適用を受けようとする者は、その旨を記載した書面を特許出願と同時に特許庁長官に提出し、かつ、第二十九条第一項各号の一に該当するに至った発明が第一項又は前項の規定の適用を受けることができる発明であることを証明する書面を特許出願の日から三十日以内に特許庁長官に提出しなければならない。

第二十九条 特許の要件

産業上利用することができる発明をした者は、次に掲げる発明を除き、その発明について特許を受けることができる。

- 一 特許出願前に日本国内又は外国において公然知られた発明
- 二 特許出願前に日本国内又は外国において公然実施をされた発明
- 三 特許出願前に日本国内又は外国において、頒布された刊行物に記載された発明又は電気通信回線を通じて公衆に利用可能となつた発明

2 特許出願前にその発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者が前項各号に掲げる発明に基いて容易に発明をすることができたときは、その発明については、同項の規定にかかわらず、特許を受けることができない。

報 告

“International Symposium on Physical Basis of Adsorption” を終えて

岡山理科大学 橋高 茂治

本シンポジウムは、日本化学会コロイド及び界面化学部会の25周年記念国際会議 International Conference on Colloid and Interface Science (東京) の、吸着部門のポストシンポジウムとして11月10日(金)、11日(土)に岡山理科大学で開催された。本シンポジウムはタイトルの通り吸着を中心としたものであり、日本吸着学会に共催をお願いしたところ、快くご承諾いただいた。またこの種の会議は岡山で開かれるのは初めてで、地元企業の方の協力もお願いした。これらの御協力は、色々な面で大きな支えとなった。

11月は、国内国外共に大学は学期中で、国際会議としては季節はずれであり、東京での本会議はもとより、地方での会への参加者が少ないのではないかと危ぶまれた。しかし蓋を開けてみると当初の予想を上回る人数の参加者があった。日本在住の外国人も含め外国人は17名、総数は61名であった。

シンポジウムの性格を参加者相互のより密接な交流の場とすることを重要課題の1つと考え、シンポジウム会場と宿泊を同一場所にすべく岡山理科大学国際交流会館を借用することにした。この会場は岡山駅から車で20分の谷間にあり、参加者を缶詰にするには格好の場所であった。参加者の便を考え、2日目の午後の早めに終了するように、初日から朝9時過ぎに開始することにした。そのため前日の9日夜から宿泊可能な状態にした。殆どの外国からの出席者を含めて20人近くが投宿され、シンポジウムはその夜から既に始まった感があった。

初日は、ハノーバー大学のR. Imbihl教授の招待講演“触媒表面のエミッション顕微鏡によるキャラクタリゼーション”

から始まった。固・気、固・液界面における吸着層の状態に関する実験的研究が続いた。昼食を挟んで午後からは、細孔内現象に関連した講演が行われた。まずノースキャロライナ大学K. E. Gubbins教授が多孔体材料生成過程をビデオを使っていつにも変わらぬ明快な講演を行った。引き続いて、層状物質を含む多孔体内の相挙動についての3件の講演があった。

コーヒープレークで一息ついた後、フランス・サクレーのM. C. Bellissent Funel博士によってタンパク質界面における水分子の構造とダイナミクスの中性子回折、散乱による研究が紹介された。2次元水、及び水を含む界面現象、膜の挙動に関する発表でこの日の口頭発表を終えた。引き続いて12件のポスター発表が行われた。その後懇親会が開かれ、ホテルに帰る必要がないため、夜遅くまで種々の交流がもたれた。

2日目は、8時半からベルリン工科大学のG. H. Findenegg教授がメソ孔内に吸着した水分子の熱力学的挙動を、精緻なDSC測定によって調べた結果を紹介した。マイクロ多孔体として注目されている有機無機複合体への吸着についての千葉大学金子教授の講演が引き続いた。強磁場下での吸着挙動、超音波法による界面動電現象、イオン交換吸着、イオン交換過程を通る結晶成長などの報告がなされた。

缶詰状態でこれだけの講演会を行うことは、主催者側の当初のもくろみ通りとはいえ、参加者には少きつかったかと思われるが、非常に活発な議論がどの講演でも相次ぎ、シンポジウムの本来の目的は達成されたのではないかと考えている。最後に昼食を会食した後、希望者には後楽園を案内して疲れをいやしていただいた。



日本吸着学会学術賞受賞記念寄稿

社会的要請のための吸着技術

社団法人 産業安全技術協会 松村 芳美



2000年度の学術賞を受賞し感激している。私の吸着研究は労働衛生という実用的な分野に終始したが、吸着と吸着に関わる人たちの魅力に惹かれつつ楽しい時を過ごしたので、更にこの栄誉を頂き申し訳ない気持ちである。私が仕事の中で出会った吸着に関する課題と、その中で感じたことを記して感謝の気持ちを表したい。

私は大学卒業直後に新設間もない労働省労働衛生研究所に就職したので、労働者の健康確保が常に研究目標であった。防毒マスクの性能評価法を確立する仕事を任せてくれるというので面白そうだなと思ったのが就職を決めた理由だった。防毒マスクは多様な有毒ガスを対象とする吸着又は触媒反応の利用技術である。小さい吸収缶で完全なガス除去が求められる上に、室温で空気中には水蒸気が共存する条件下である。このような制約下で有効な吸着剤を探すことは私の継続的な関心事となった。有効な吸着剤は往々にして吸着というよりは固体化学反応と云えるものであった。この分野の研究には軍関係の研究も多く、最近では有害性の高い半導体材料ガス等の排ガス処理剤の開発研究としても行われている。政府関係の報告書や吸着剤メーカーの特許情報もあるが、情報は多くはなかった。当時は有毒で反応性の強いガスを対象とする測定は難しかった。真空装置の中でガス吸着を圧力変化か質量変化で測定するか、または流動吸着の場合には出口ガスを吸収液に捕集して定量したりしていたが、真空装置内の水銀が錆びるなどの問題もあった。これらの計測上の難しさは現在は格段に改善され自動化できるようになっている。この課題の中で活性炭の表面処理や添着活性炭の可能性の研究、水銀蒸気やアンモニアその他の無機ガスの吸着剤探し、有機溶剤蒸気の吸着量の予測等の研究を行った。産業医学総合研究所（以前の労働衛生研究所）に在職した最後の時期には半導体材料ガスの吸着剤探しをテーマとしていたが、このときにはある程度の経験をもって測定法や吸着剤の予測をすることができた。こんな分野で長く仕事をしているとサリンは活性炭で捕れるか、ナホトカ号から流出した重油で人が死ぬか、ダイオキシンは蒸気になるか、防毒マスクは有効か、などという質問が舞い込んできたこともある。本学会で発表された活性炭によるダイオキシン除去の情報は貴重であった。しかしこの分野でも全体として吸着に関する情報は少ない。

もう一つの吸着の課題として作業環境の評価と改善があった。作業環境はそこで働く人の健康に影響をもたらすものであってはならない。防毒マスクや防じんマスクを常用する状態は人間的ではないというのが常識である。そこで化学物質毎に作業環境中の曝露限界濃度を定め、その濃度以下に作業場全体を管理する訳であるが、その基礎になるのが作業環境測定と環境改善技術である。そこで作業環境測定法という法律ができ、その法律を実施する手段として作業場の空気分析法を化学物質毎に準備する必要があった。空気中の低濃度

の化学物質を定量するためには濃縮捕集しなければならない。そこで活性炭やシリカゲル、または添着吸着剤を小さい充填層とし、これに空気を通じてガス成分を捕集し、再び脱着して分析する方法について研究した。この方法は米国政府機関が既に標準分析法として公表していた。最初は定量分析の濃縮法として活性炭を使用することの精度を疑っていたが、米国流は実用性を重視しており、あまり細かい議論はしない。分析法としての評価基準を定め、その基準をクリアすればよいのである。米国の分析法には吸着に関する基礎的なデータが伴っていなかったし、日本の法律が求める空気捕集条件は米国とは異なっていたので、私の実験室で相当量の測定を行った。低濃度の有機溶剤蒸気を連続的に発生し、100mgの活性炭を充填した小さい吸着層に導入して出口ガス濃度を自動測定する装置を組み、約50種類の有機溶剤蒸気を含む試験気流の破過時間を測定した。低濃度蒸気の吸着は水蒸気の影響を強く受けるので、蒸気濃度と共存水蒸気濃度の変化について検討した。1週間で1測定という時間の掛かる測定もあった。吸着したガスを定量的に脱着する条件も検討した。この結果を作業環境測定マニュアルの基礎とすることができた。このような低濃度蒸気の吸着は環境問題でしばしば遭遇する課題である。作業環境の改善においても吸着技術は排ガス処理に利用されている。

実用的な目的のための研究は理論的な研究とは実験の組み方が異なる面がある。相当量のデータを含んでもカッコよい論文になりにくい。私の場合には知恵が足りなくて形のよい理論に結びつかなかったが、吸着の実用的な側面を大切にし、その中から新しい吸着科学を発想して欲しいというのが私の願いである。いまや吸着技術は社会的に不可欠である。そう云えば必要は発明の母と云う諺があった。

私は現在は研究公務員の生活を離れ、厚生労働省の指定代行機関という立場で産業用の防じんマスクと防毒マスクの型式検定を行う試験所を運営管理している。防毒マスクで始まった仕事が最後まで続いており幸せなことと思っている。

松村 芳美 社団法人 産業安全技術協会 川崎試験所長

略歴
昭和34年 横浜国立大学工学部卒業
同 年 労働省労働衛生研究所（現厚生労働省産業医学総合研究所）入所
昭和59年 博士号取得（東京大学理学系大学院）
昭和63年 産業医学総合研究所労働環境研究部長
平成9年 社団法人 産業安全技術協会に就職
現在 同協会 川崎試験所長

研究ハイライト

ハニカム回転除湿機を用いた 吸着式デシカント空調プロセス Adsorptive Desiccant Cooling Process Equipped with a Honeycomb Rotary Dehumidifier

熊本大学工学部物質生命化学科
Department of Applied Chemistry
and Biochemistry,
Kumamoto University

児玉 昭雄
Akio Kodama

1. はじめに

現行の空調システムは、フロンガスによるオゾン層破壊、電力需要の夏季ピーク、発展著しいアジア諸国に従来型空調装置が普及した場合のエネルギー資源消費の増大に対する懸念、などにより変革を迫られている。また、夏期電力需要増大分は主に火力発電で賄っているが、そこから排出される二酸化炭素の量は日本全体の約3割を占める。冷房装置は外気よりほんの数℃だけ低い居住空間を提供すれば済むものであるから、本来極端に低い冷熱を発生させる必要はない。この点で、デシカント空調プロセスは100℃以下の低級熱でさえも駆動源として冷房できるため、脱フロン・非電力型冷房の有力候補である。その普及は太陽熱あるいはこれまで捨てられていた低温排熱の活用を促進しつつ、夏期電力需要すなわち二酸化炭素排出量を低減できる。加えて、徐々に普及しつつある燃料電池やマイクロガスタービン発電などの分散型エネルギー併給システムに組み込むことにより、エネルギー変換効率の向上に大いに貢献できる技術でもある。

筆者らは、シート状吸着剤からなるハニカム回転除湿機^{1,3)}を組み込んだ実規模装置を用いた実験と簡易数値計算により吸着式デシカント空調プロセスの高度化および設計・操作指針の確立を目指してきた^{4,10)}。以下にこれまでに得られた知見を簡単に述べる。

2. 吸着式デシカント空調プロセス

2.1 冷房原理と究極性能

図1は実験で使用した20kW級のデシカント空調装置の概略図である。このプロセスはハニカム回転除湿機、ユングストローム型顕熱交換器、直接水噴霧型気化冷却器およびフィンコイルヒーターで構成される基本的な流路構成で、外気を直接冷却して室内へ給気する全換気型である。このプロセス内の理想的な空気状態変化を図2の湿度図表上に示す。まず、外気①は除湿機に取り込まれて乾燥空気②になる。吸着熱により温度が上昇した空気②は熱交換器において室温近くまで冷却された後、蒸発冷却器によりさらに温度を下げられ室内に給気④される。一方、室内の冷房負荷により温湿度が上

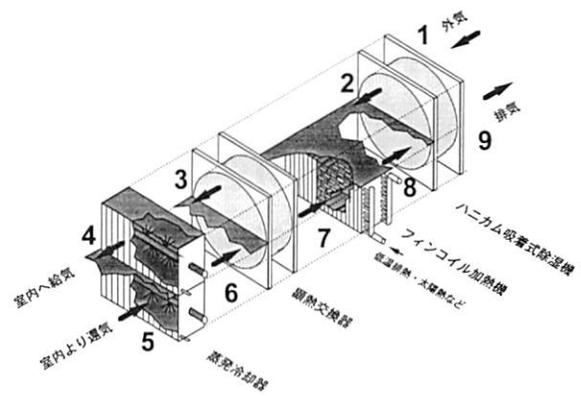


図1 吸着式デシカント空調プロセス実験装置

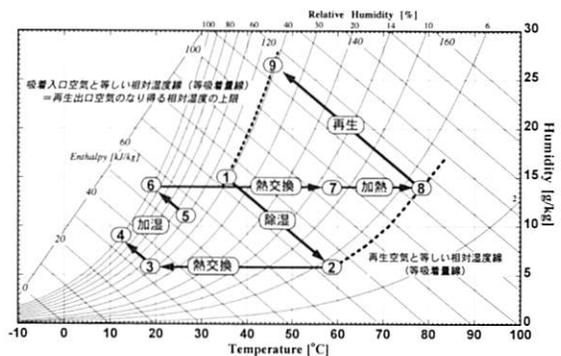


図2 全換気型デシカント空調プロセスにおける空気状態の理想的な変化

昇した還気⑤は別の蒸発冷却器で断熱冷却された後、顕熱交換器で空気②を冷却するために用いられる。ここで予熱された空気⑦はヒーターで再生温度まで加熱されるが、この熱源としては太陽熱あるいはコージェネ等の低温熱エネルギーも活用できる。高温空気⑧は除湿機を再生して、空気⑨の状態を外気に排出される。この図で示されるように除湿過程では(①→②)、供給空気のエントルピーが下がるわけではないが、除湿機を出る供給空気の湿度を低くすることにより、これに続く熱交換過程および気化冷却過程でより低いエントルピーの室内供給空気を導く布石となっている。このために吸着式デシカント空調プロセスに対して性能の高い除湿機が不可欠である。デシカント空調プロセスで主流となっているハニカムローター除湿機は、大きな比表面積を有して物質移動速度を促進するだけでなく、低い圧力損失のもとで大容量の湿潤空気を処理することができる。また、薄いシート状の吸着剤であるために迅速な熱応答が得られ、吸着-再生のサイクル時間を極端に短くして吸着剤利用率を上げることができるなど、本プロセスに最適な型式の一つである。

本プロセスの性能は、冷却効果CE(給気④と還気⑤とのエントルピー差)、冷熱出力CP、冷房成績係数COP、により評価でき、それぞれ次式で定義する。なお、添字は図1に示す測定個所に対応する。

$$CE = h_5 - h_4 \quad (1)$$

$$CP = \dot{m}_4 \cdot CE \quad (2)$$

$$COP = \frac{\dot{m}_4(h_5 - h_4)}{\dot{m}_8(h_8 - h_7)} \quad (3)$$

上述のように図2は理想的除湿機、温度効率 $\eta = [(T_2 - T_3)/(T_2 - T_6)] = 1$ の顕熱交換器、加湿効率 $= [(\varphi_4 - \varphi_3)/(1 - \varphi_3)] = 1$ の冷却器を用いた場合の空気状態変化を示しており、この流路形式のデシカント空調プロセスの究極的な性能はARI条件(外気温湿度35℃・14.2g/kg、室内温湿度26.7℃・11.2g/kg)において再生温度80℃の場合、冷却効果 $CE = 23\text{kJ/kg}$ 、 $COP = 1.5$ となる。これを図1の実験装置に当てはめると給気流速 $U_1 = 2\text{m/s}$ のときに冷熱出力 CP は30kWを超える。

2.2 プロセス性能の改善

上記条件で実験装置を運転した場合、 $CE = 10\text{kJ/kg}$ 、 $CP = 13.5\text{kW}$ 、 $COP = 0.44$ となり、究極値と比べて極めて低い値が得られた。このときのプロセス内の空気状態変化を図3に示し、図2の理想挙動と比較しながら以下に性能改善策を述べる。

2.2.1 回転型除湿機における再生空気量と回転数の最適化

除湿機再生出口空気⑨には低い排出温度が望まれるが、過剰な再生空気量の下では図3“A”に見られるように出口空気⑨の温度が上昇し、 COP 低下の要因となる。除湿機出口空気状態の限界である外気湿度に等しい相対湿度線に近づくように再生空気量の最適化が求められる。最適な再生空気流量は空気条件や再生温度によって異なるが空気線図を利用して以

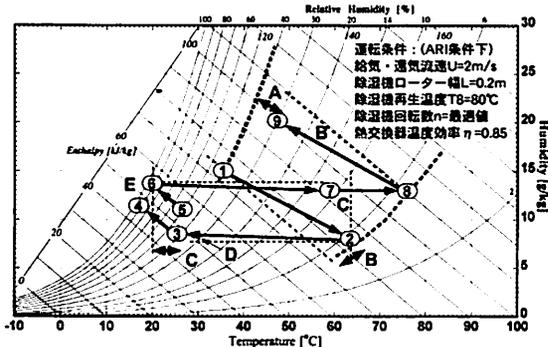


図3 全換気型デシカント空調プロセスにおける空気状態変化の実際

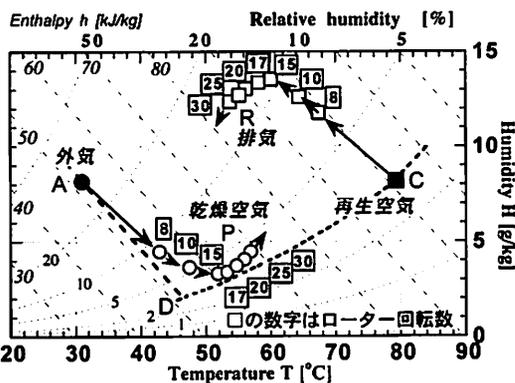


図4 除湿機ローター回転数の増加に伴う出口空気状態変化

下の概念により簡易的に推定できる³¹⁾。

図4は吸着ローター回転数の増加に伴う除湿出口空気状態の変化であるが、低回転側から最適回転数である15回転までの変化に注目すると回転数が増大するにつれて等エンタルピー線から逸脱している。これは、吸着ローターによって再生側から給気側へ移動する顕熱量は回転数にほぼ比例するのに対し、Penetration theoryが成り立つ吸着時間領域での除湿量は回転数の1/2乗に比例して増加することによる。また、十分な再生空気量の下では最適回転数 n_{opt} における除湿出口空気の相対湿度はその下限界である再生空気の相対湿度に等しいと仮定でき、最適回転数とそのときの除湿機出口空気の温度湿度は次式で推算できる。

$$H_{s1-opt} = \frac{H_{s0} - \frac{(2/\sqrt{\pi}) \cdot \sqrt{D} \cdot \sqrt{3600 \cdot \beta_s \cdot \sqrt{n_{opt}} \cdot \rho_p \cdot a \cdot q_{s0}^* \cdot S \cdot L \cdot \rho_b}}{\dot{m}_s}}{1} \quad (4)$$

$$h_{s1-opt} = \frac{S \cdot L \cdot \rho_b \cdot n_{opt} [(C_{pe} + q_{e1} \cdot C_{pw}) \cdot T_{e1} - (C_{pe} + (q_{e1} + q_s) \cdot C_{pw}) \cdot T_{s0}]}{\dot{m}_s} \quad (5)$$

$$\varphi(H_{s1-opt}, h_{s1-opt}) = \varphi(H_{e1}, h_{e1}) \quad (6)$$

回転型除湿機では一般的に再生空気量は吸着側流量よりも少なくできるが、不足すると除湿性能の低下を引き起こして(6)式が成り立たない。最適な再生空気量では図5に示すように除湿出口空気Pの相対湿度はその下限界である再生空気Cの相対湿度に等しく、再生出口空気Rの相対湿度はその上限界である原料空気Aの相対湿度に等しいと考えることができる。よって式(4)–(6)で推定される除湿出口空気Pの空気状態と以下の熱・物質収支式により最適な再生空気量 U_r が求められる。

$$\frac{H_{e0} - H_{e1}}{H_{s0} - H_{s1}} = \frac{h_{e1} - h_{e0}}{h_{s1} - h_{s0}} = \frac{\beta_s \times U_s}{\beta_e \times U_e} \quad (7)$$

2.2.2 吸着ローターを介した顕熱移動の抑制

空調プロセス性能が低下する要因として、図3“B”に示すように吸着ローターを介した再生側から給気側への顕熱移動による除湿出口空気②のエンタルピーの増加とそれに伴う湿度の上昇が挙げられる。この顕熱移動の抑制には、バージョン設置の効果が大きい。吸着ローターから空気への顕熱移動は主に吸着区間の初期に生じ、また、この区間は吸着材の

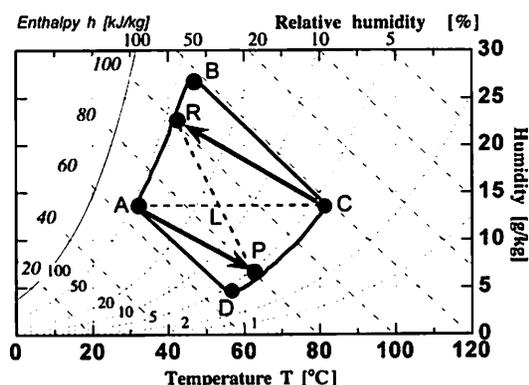


図5 最適再生空気量における除湿機出口空気状態

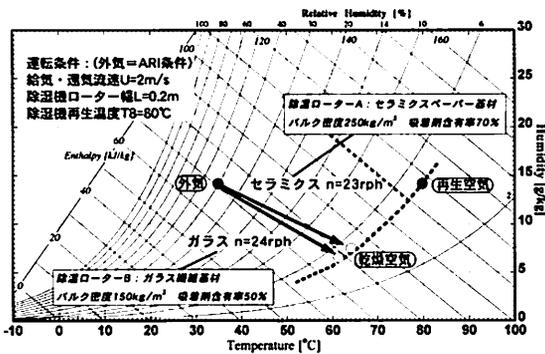


図6 除湿機能に与える吸着ローター特性の影響

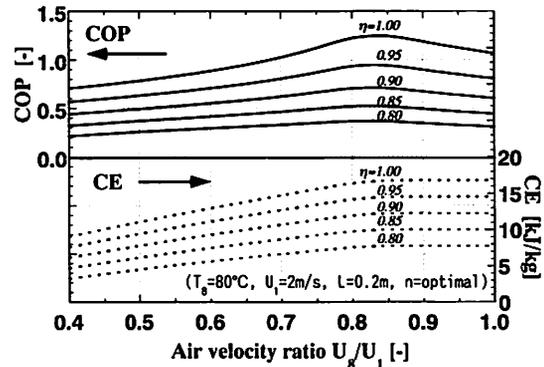


図7 プロセス性能に与える熱交換器性能改善の効果

温度が高いために除湿能力が低い²。よってこの部分の空気を給気から分離すれば顕熱移動が抑制可能であり、さらに再生空気の一部として活用できればCOPの向上も図れる。最適な再生空気量が給気量の80%とすれば5(吸着)：4(再生)：1(パージ)という除湿機の分割パターンも考えられる。

顕熱移動を抑制する別の手法として吸着ローターの改良が挙げられる。つまり、吸着容量が大きく吸着速度が速い吸着ローターを用いることによって、最小湿度を示す回転数すなわち最適回転数を低くでき、除湿出口空気②のエンタルピー増加が抑えられることになる。図6は吸着剤含有率とローター基材が異なる2種類の吸着ローターを用いて除湿操作を行った結果である。一方は吸着剤含有率70%・かさ密度250kg/m³(=吸着ローターA)、他方は吸着剤含有率50%・かさ密度150kg/m³(=吸着ローターB)であるが、水蒸気の吸着速度は後者の方が2倍以上速い。両者とも最適回転数はほぼ同じであるが、除湿出口空気の湿度は吸着ローターBが低い。吸着ローターには空気流れ方向に吸着量分布が存在するが平均化すると、かさ密度が大きい吸着ローターAでは吸着材の表面に近い部分だけで水蒸気吸着が行われているのに対して、吸着速度の速い吸着ローターBでは吸着材の全ての部分が水蒸気吸着に関与できるためと考えられる。なお、熱移動は物質移動に比べて非常に速く、いずれの場合もローター全体が熱の授受にかかわっており、同じ回転数であれば当然かさ密度が大きいほど顕熱移動量も大きくなる。よって、吸着ローターのかさ密度、吸着剤含有率、吸着容量、吸着速度の間には除湿機能が最大となる何某かの相互関係の存在が示唆される。

2.2.3 熱交換器性能

給気④のエンタルピーを下げているのは熱交換器の働きによるものであり、その温度効率向上の重要性は言うまでもない(図3“C”)。図7は再生温度80°CでARI条件下における冷却効果CE、成績係数COPに与える熱交換器性能の影響を推算した結果である。実験装置の回転型顕熱交換器の温度効率は $\eta = 0.85$ (at 2m/s)であるが、この図から温度効率の向上によりプロセス性能が格段に上昇することが予想される。また、横軸は再生/処理空気流量比であるが、上述のようにCOPとCEが最大となる最適な除湿機再生空気/給気量比が存在する。

高速で回転するユングストローム型熱交換器では湿分の移動は避けられない(図3“D”)。この湿分移動を抑制するため

表1 性能改善施策の統合効果

	COP [-]	CE [kJ/kg]
①現状の装置 ($\eta = 0.85$)	0.54	10.0
②熱交換器性能改善 ($\eta = 0.9$)	0.71	12.3
③除湿機における 顕熱交換50%低減	0.82	14.8
④デシカント 吸着容量50%UP	0.84	15.2

(再生温度80°C, 給気流速 $U = 2.0$ m/s)

に高温側出口、低温側出口の回転方向の初期部分に還流機構があるものの、約5%程度の湿分移動が生じる。プレートフィン形などの静止形熱交換器の利用が抜本的な解決法になると思われるが、回転型よりも低い温度効率を考えると検討の余地が残る。

2.3 性能改善施策の統合

除湿機および熱交換器に関する性能改善施策を簡単に述べてきた。表1に、①現状の装置、②温度効率 $\eta = 0.9$ の顕熱交換器を導入した場合、③パージゾーンの設置等によって除湿機における顕熱移動量を50%低減できた場合、④吸着ローターの吸着容量を50%向上した場合、についてプロセス性能(COP, CE)を推算した結果を示す。ここで室内外はARI条件とし、再生温度は80°Cである。これより温度効率 $\eta = 0.9$ および除湿機における再生側から給気側への顕熱移動量を抑制することによりCOPはそれぞれ0.8を超え、冷却効果15kJ/kgを出力できる。

3. 新たなプロセス構成：多段除湿プロセス

デシカント空調プロセスは外気条件、特に外気湿度に大きく影響を受ける⁶。除湿が断熱的に進行する限りは除湿機出口湿度の下限界は外気空気と等しいエンタルピー線と再生空気と等しい相対湿度線の交点(図2②)である。よって図1に示した基本的な流路構成では外気湿度の上昇に伴って除湿機出口空気②の湿度が増加するためにプロセス性能の低下は避けられない。しかしながら、20g/kgという外気湿度はわが国では決して希ではない。本研究では外気湿度に幅広く対応する

ために除湿機の多段化を提案した。図8に除湿操作を2段にした吸着式デシカント空調プロセスの概略図とプロセス内の空気状態の変化を示す。この流路構成では、まず一段目の除湿機で高湿度な外気“1”を“A”の状態にまで除湿し、外気と熱交換した後にさらに除湿を行い、低湿度な空気“2”を得るものである。

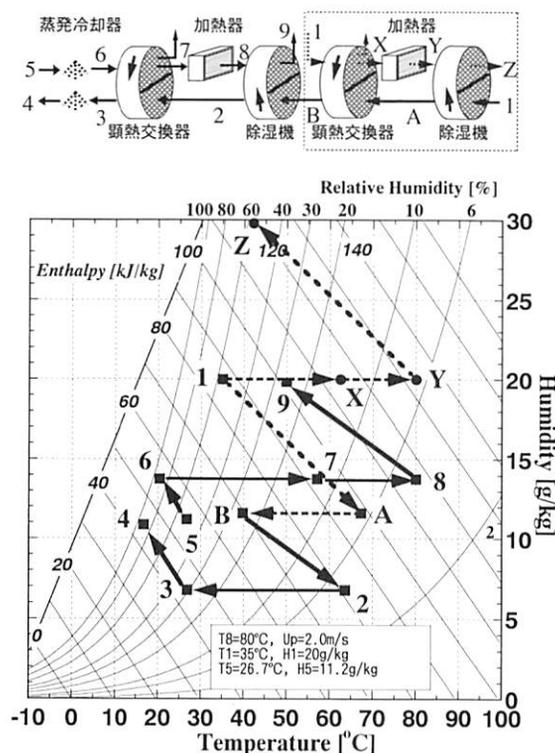


図8 多段除湿操作による高湿度気候への対応

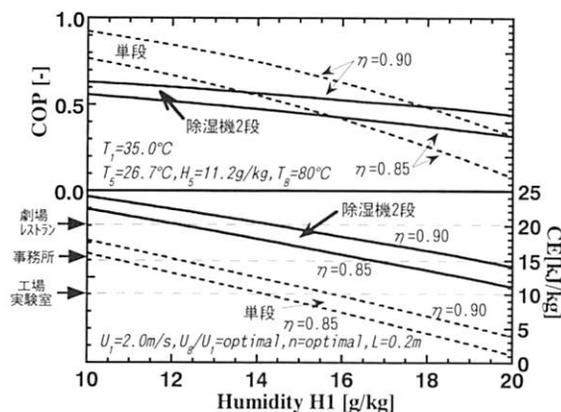


図9 2段除湿型デシカント空調プロセスの性能

図9は (i) 現行の熱交換器効率 ($\eta = 0.85$) のままで除湿操作を2段にした場合と (ii) 熱交換器効率 $\eta = 0.9$ の熱交換器を用いて除湿操作を2段にした場合のCOPおよびCEを除湿機単段プロセスと比較したものである。ここで除湿機回転数および再生空気流量の最適化は行っているが、パージゾーン

の設置など除湿機における顕熱交換量の抑制策は施していない。この図より2段除湿プロセスによりCEが著しく改善できることがわかる。比較的低い外気湿度領域では加熱量の増加によりCOPが減少するが、これにも増して高湿度領域での性能改善効果が著しい。オフィス(必要冷却効果15kJ/kg以上)への適用を例にすると2段除湿プロセス($\eta = 0.9$)では外気湿度が20g/kgでも対応可能である。また、ここでは施していない除湿機における顕熱移動の抑制や処理空気流量の低減により、劇場やレストランで必要とされる20kJ/kg以上の冷却効果が高湿度な外気条件下であっても期待できる。さらに1段目除湿と2段目の冷房プロセスの間で熱のカスケード利用を図ることによってCOPのさらなる改善が期待できる。

4. 太陽熱駆動実証試験

夏の晴れた日、外気温度は太陽の南中時間を少し過ぎた頃に最高を示す。つまり、冷房負荷は地上に降り注ぐ日射量と比例すると考えるとその太陽熱で冷房装置を動かすことができれば非常に理想的である。本研究ではNEDO提案公募事業として熊本大学構内(東経130°, 北緯32°)に実規模装置を設置して、時に35°C近い外気温度と20g/kgを超える外気湿度の中で太陽熱温水を利用した吸着式デシカント空調プロセスの実証試験に取り組んでいる。

4.1 実験装置およびソーラーCOP

実証試験設備の概略を図10に示す。本試験設備はデシカント空調装置本体(ハニカム回転除湿機:ローター直径1.22m×幅0.2m、回転型熱交換器:ローター直径1.25m×幅0.4m、直接水噴霧式冷却器、フィンコイル加熱器)、太陽熱収集器(平板型:受光総面積60m²)および空調対象室(容積144m³)から構成されており、上述の性能改善策は施されていない。太陽熱収集器から装置本体への熱供給は温水を28-36Lmin⁻¹で循環させることにより行い、除湿ローターの回転数は最適値である25h⁻¹に設定した。また、給気および排気風量は除湿機入口における面風速が2ms⁻¹(給気量は4000m³・h⁻¹)になるように設定した。評価指標として上述の成績係数COPに加えて受熱量基準のソーラーCOP(COPs)を用いた。ここでJ:太陽熱集熱板への入射日射量[kW・m⁻²]、S:太陽熱収集器の総受光面積[m²]である。

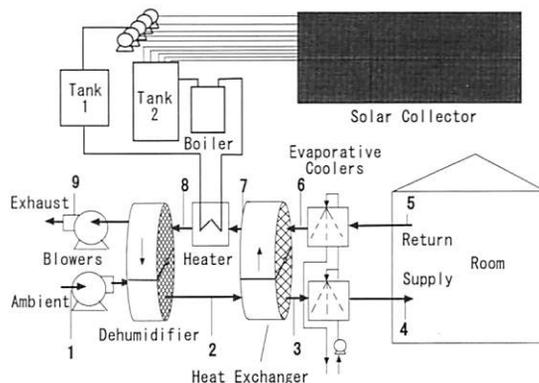


図10 太陽熱駆動型デシカント空調の実証試験

$$COPs = \frac{\dot{m}_4(h_5 - h_4)}{S \cdot J} \quad (8)$$

4.2 試験結果の一例（快晴時）

太陽熱のみを熱源としたある快晴の日における日射量、温水温度、空気温度およびCOPの昼間変化を図11に示す。日射量は朝10時の $0.8\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ から南中時刻の $1.0\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ を頂点に夕方16時過ぎには $0.5\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ を下回っている。これに伴って太陽熱温水器から得られる温水温度は 50°C （10時）～ 65°C （13時）～ 40°C （17時）、除湿機再生空気温度は 45°C ～ 55°C ～ 38°C であり、十分な温度とは言い難い。しかしながら晴天時には外気温度が日射量に比例して変化する傾向にあるため、また、外気湿度が比較的低いために空調対象室への給気温度は除湿機再生温度が 50°C 以上であった15時までは 15°C 以下に保たれている。COPについては除湿機再生温度が低くなる夕方には1を超える値を観察できる。COPsは日没近くになるとその上昇の度合いがCOPに比して大きくなる。これは太陽熱収集器から得られる熱エネルギーに加えて熱供給システム内の循環水に蓄えられた熱がデシカント装置に供給されることが一因である。加えて、このことは温水蓄熱を併用することによって日没後も冷熱を出力できることを示唆する。太陽が光り輝く日中ではそれぞれ0.6および0.2程度であるが、これらの値は再生空気量の最適化、除湿機における再生側から給気側への顕熱移動の抑制、あるいは太陽熱収集機周辺の熱損失量の削減により改善可能である。なお、この日の冷熱出力の最大値は 14.5kW （南中時刻）であった。

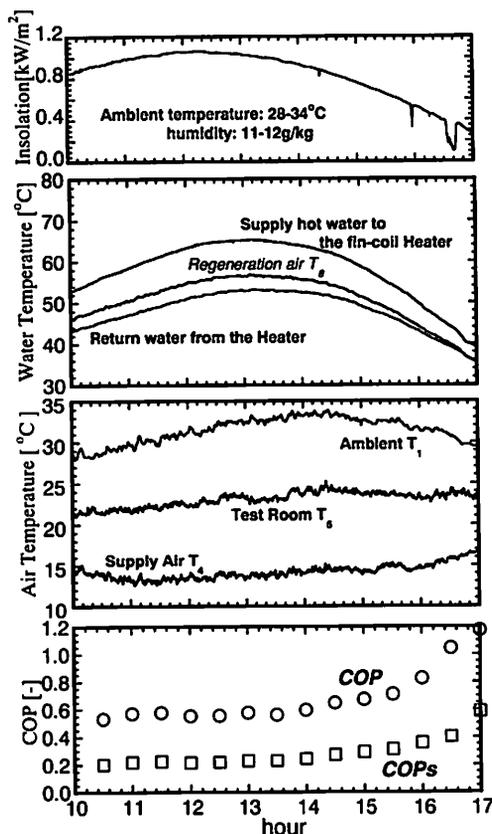


図11 快晴時における日射量とプロセス性能の昼間変化

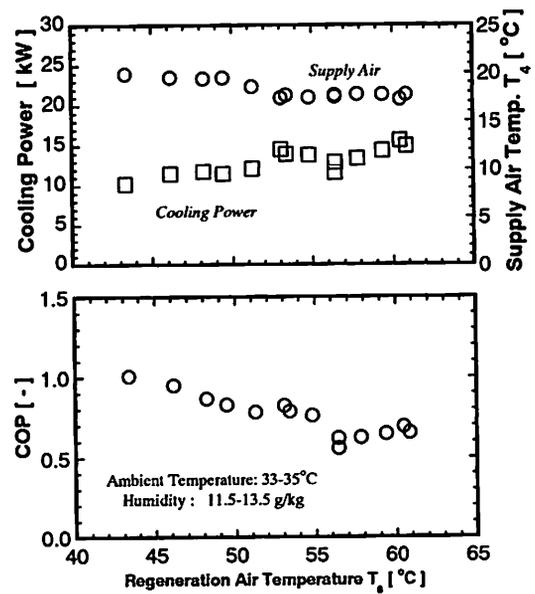


図12 除湿機再生温度とプロセス性能の関係

4.3 除湿機再生空気温度とプロセス性能

実証試験結果に基づいて除湿機再生空気温度とプロセス性能との関係を図12に示す。ここで外気条件は一定（外気温度： $34\pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度： $12.4\pm 1\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）である。再生温度が 45°C であっても 10kW の冷熱出力を得ることができ、さらに 60°C の再生温度が得られれば 15kW に上昇する。これは、除湿機においてより低い湿度の空気が得られるためであり、いかに低湿度の乾燥空気を製造して低い温度で給気できるかが本プロセスの成功の鍵を握っている。ただし、この実験条件では再生空気温度を 10°C 上昇させても室内への供給空気温度は 1.5°C 程度しか低下しない。もちろん、空調領域の温度差 1°C は決して小さくはないが、太陽熱収集器のように日射量変動に大きく左右され熱供給が不安定な熱源であってもデシカント空調プロセスはほぼ安定した温度で冷房空気を供給できることがわかった。

5. おわりに

長い年月をかけて地球内部に蓄積した炭素を僅かな時間で消費して人類は今日の繁栄を手に入れた。しかし、それと引き換えにエネルギーの大量消費は様々な形で環境問題をもたらした。その1つ、地球温暖化は二酸化炭素排出量の増大が原因とされ、政府は1990年に「2000年以降、二酸化炭素排出量を1990年レベルに安定化する」という CO_2 排出抑制目標を決めた。しかしながら、我々は今日の経済成長を維持するために莫大なエネルギーを消費し続けており、1999年の排出総量は1990年比で推計9.8%増である。エネルギーシフトが進まない現状では人類が自然淘汰されるまでにそれほど時間は残っていないかもしれない。しかし、我々には、この地球を今の環境を悪化させることなく、次の世代に引き継いでいく義務がある。それには少なくとも自然エネルギーや今まで捨てていた低温排熱が有効活用できる技術が提供されなくてはならない。その中でデシカント空調プロセスは社会の要求に応えられる吸着応用技術の1つであると確信する。

使用記号

a	= 比表面積	$[\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}]$
C_{pc}	= ローター熱容量	$[\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
C_{pw}	= 水の熱容量	$[\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
D	= 拡散係数	$[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
H	= 絶対湿度	$[\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}]$
h	= エンタルピー	$[\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}]$
L	= ローター幅	$[\text{m}]$
\dot{m}	= 流量	$[\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}]$
n	= 除湿機ローター回転数	$[\text{h}^{-1}]$
q	= 吸着量	$[\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}]$
S	= ローター断面積	$[\text{m}^2]$
T	= 温度	$[\text{°C}]$
U	= 空気速度	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
β	= 面積比	$[-]$
φ	= 相対湿度	$[-]$
ρ_0	= ローターかさ密度	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$
ρ_s	= 吸着剤密度	$[\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]$

添字

e = 再生側, e0 = 再生空気出口, e1 = 再生空気入口

i = 1, 2,, 9 = 空調プロセス内位置

opt = 最適値

s = 吸着側, s0 = 原料空気入口, s1 = 乾燥空気出口

* = 平衡値

文 献

- 1) A. Kodama, M. Goto, T. Hirose and T. Kuma, "Experimental Study of the Optimal Operation for a Honeycomb Rotor Adsorber Operated with Thermal Swing," *J. Chem. Eng. Japan*, **26**, 530-535 (1993).
- 2) A. Kodama, M. Goto, T. Hirose and T. Kuma, "Temperature Profile and Optimal Rotation Speed of a Honeycomb Rotor Adsorber Operated with Thermal Swing," *J. Chem. Eng. Japan*, **27**, 644-649 (1994).
- 3) A. Kodama, M. Goto, T. Hirose and T. Kuma, "Performance Evaluation for a Thermal Swing Honeycomb Rotor Adsorber Using a Humidity Chart," *J. Chem. Eng. Japan*, **28**, 19-24 (1995).
- 4) T. Kuma, T. Hirose, M. Goto and A. Kodama, "Thermally Regenerative Monolithic Rotor Dehumidifier for Adsorption Cooling System," *ASME J. Solar Energy Eng.*, **120**, 45-50 (1998).
- 5) W. Jin, A. Kodama, M. Goto and T. Hirose, "An Adsorptive Desiccant Cooling Using Honeycomb Rotor Dehumidifier," *J. Chem. Eng. Japan*, **31**, 706-713 (1998).
- 6) 金 偉力, 児玉昭雄, 後藤元信, 広瀬 勉, 「吸着式除湿冷房用水噴霧式熱交換器による空気の冷却性能の実験的研究」, *化学工学論文集*, **24**, 254-258 (1998).
- 7) 金 偉力, 児玉昭雄, 後藤元信, 広瀬 勉, 「吸着式除湿冷房システムの性能に及ぼす操作条件の影響」, *化学工学論文集*, **24**, 894-899 (1998).
- 8) 児玉昭雄, 平山 正, 後藤元信, 廣瀬 勉, 岡野浩志, 「外気条件の変動を考慮した吸着式デシカント空調プロセスの高度化」, *資源・エネルギー学会第16回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス講演論文集* (2000-1), 605-610, 東京.
- 9) M. Pons and A. Kodama, "Entropic Analysis of Adsorption Open Cycles for Air-Conditioning, Part 1: First and Second Law Analyses," *Int. J. Energy Res.*, **24**, 251-262 (2000).
- 10) A. Kodama, W. Jin, M. Goto, T. Hirose and M. Pons, "Entropic Analysis of Adsorption Open Cycles for Air-Conditioning, Part 2: Interpretation of Experimental Data," *Int. J. Energy Res.*, **24**, 263-278 (2000).
- 11) A. Kodama, T. Hirayama, M. Goto, T. Hirose and R. E. Critoph, "The Use of Psychrometric Charts for the Optimisation of a Thermal Swing Desiccant Wheel," *Appl. Thermal Eng.*, in press.

児玉 昭 雄

熊本大学工学部物質生命化学科 助手
博士 (工学)

1995年3月 熊本大学大学院自然科学研究科博士課程
修了

1995年4月より現職

専門: 分離工学、エネルギー工学

趣味: 機械いじり、旅行 (の計画)



スポットライト

ナノ細孔内相転移モデルの構築と検証 およびナノ細孔特性評価法への応用

Studies on Phase Transition of Simple Fluid Confined in
Nanopores — Modeling, Verification and its Application to
Nanopore Characterization —

財団法人 電力中央研究所 横須賀研究所 エネルギー化学部
Chemical Energy Engineering Department,
CRIEPI: Central Research Institute of Electric Power Industry

神田 英輝
Hideki Kanda

1. 吸着モデルと分子シミュレーション

多孔体の吸着能は、膨大な比表面積を有する多孔体表面の過剰エネルギーに起因する。この過剰エネルギーの帰結として、吸着界面の近傍では非一様なポテンシャル空間が形成されるため、これに呼応して必然的に不均質な吸着分子集団が構成される。この不均質分子集団の取扱いが不可避となるが故に、吸着モデルの検証において、現実の実験結果からモデル自体を検証し、同時にその適用可能な条件をも知ることは困難である¹⁾。元来、吸着モデルの構築が困難であることとは、モデルの存在系における検証が困難であることに起因するのであり—即ち、細孔壁や細孔空間に支配される現実の吸着ポテンシャル空間の把握が困難であるが故に、モデルが前提とする不均一場の仮定と現実との対応の是非が不明であることと同義であり—その意味において、結晶性多孔体のように先験的な不均一場の予測に道が開かれている場合を除いては、検証という観点からの存在系の活用には自ずと限界がある。

これに対して、分子シミュレーション手法を用いた計算機実験では、モデルが前提とする不均一場を、シミュレーション設定として「理想的実験系」に組み込むことが出来る。但し、分子シミュレーションは、人の手によって設定されたミクロ特性パラメータを基礎として、人の手によって設定された物理法則に忠実に、その系のマクロ特性を与える手法に過ぎないので、ミクロ設定が完全でない現状で、現実を完全に再現することは「そもそも不可能」である。従って、検証の結果が保証される系を、理想系としてのシミュレーション世界に狭める代償を払うことによって、現実の実験では不可能な、モデル単独の完全かつ定量的な検証が初めて可能になる。つまり、シミュレーションが現実を完全には再現できないことを「積極的に認めて」、閉じた論理の中で「上手く活用する」のである。

2. ナノ細孔内相転移現象：モデル化において留意したこと

吸着モデルの応用の代表例に細孔径評価がある。メソ孔径の評価法としては、D-H法に代表されるKelvin式を用いる手法、thermoporometry法のようにGibbs-Thomson式を用いる手法

がある。いずれも、細孔内での相転移モデルの応用である。最近では、全自動測定装置により、細孔径の同定自体はブラックボックス化されつつあるが、未だバルク相と単一分子との中間に位置する「ナノスケール分子集団」が存在するナノ細孔での、既存の相転移理論の適用可能条件に関する知見は甚だ心許ない。むしろ、密度汎関数理論²⁾のように、極めて正確にナノ細孔内での相挙動を予測可能なものも存在するが、その厳密さが故に現場が求める簡便性からはほど遠い。このことは、「間違っているが使い勝手が良いKelvin径」がナノ細孔においても多用される現実に象徴される。この問題は、多孔性固体の新たな応用可能性の探求や、合目的な多孔性固体の選定ならびに利用指針を与える上での懸念材料となる。以上の問題意識を背景として、「厳密さを多少犠牲にするものの簡便であり、具体的にイメージできて、正確なナノ細孔内相転移モデル」を構築し、簡便なナノ細孔径評価法としての活用法を考案することを目標とした。もし、これから紹介する内容を、「当たり前前の現象を、誰でも思いつく形でモデル化しただけ」と感じて頂けるなら、それが筆者の狙いである。

ところで、ナノ細孔内での相転移モデルの重要性は、細孔径評価の目的のみに留まらない。液相中の粉体分離や各種コロイド工業操作では、微粒子の凝集・分散挙動の把握が重要であるが、これらの支配因子は、主に、固体表面間に挟まれた液体の状態に起因する表面間力である。さらに、粉体の付着現象には液架橋によるものもあり、比表面積の測定にはBET理論が用いられている。このように、ナノ細孔内の相転移現象は、粉体工学においても重要な課題である³⁾。また、近い将来、材料の微細加工技術がナノスケールに及ぶ時、ナノ材料間に挟まれた物質の相状態を考える上での基礎モデルになるだろう。

この研究の魅力は応用範囲の広さにあるが、さらには、相転移モデルの構築、シミュレーションを用いたモデル検証、モデルの特性評価法としての活用法の考案、実験による実用性の検証、という理学的基礎から工学的実用までの一連の流れを統括する醍醐味がある。特に、モデルの厳密性（理学的性）と実用性（工学的性）とは相反するため、両端のバランスを見ながら、常に全体の論理構成に修正を加える作業があり、このバランス感覚が「使えるモデル」を構築する上で成否の鍵を握る³⁾。

3. ナノ細孔内凝縮モデル⁴⁾：細孔径評価法への応用

細孔内相転移のうち、凝縮モデルに関しては、既に紹介の機会²⁾を頂いたこともあり、具体的な式やグラフ等の詳細は省き、概略のみを紹介する。

毛管凝縮した液体の様は表面が曲がると、液体の表面張力の影響で凝縮圧力が低下する。この凝縮圧力を「表面張力」と「細孔壁面の濡れ」で説明するのがKelvinモデルである。しかし、ナノ細孔内では、細孔壁の過剰ポテンシャルは濡れ以外に、凝縮現象そのものにも関与する。そこで、「表面張力」だけでなく「細孔壁の過剰ポテンシャル」の影響も考慮することにより、凝縮現象を説明するモデル¹⁾を定式化した。つまり、通常、メソ孔では表面張力のポテンシャル、ミクロ孔では細孔壁の過剰ポテンシャルだけを考慮するが、ナノ孔で

は両方のポテンシャルを足し算するだけという『コロンプスの卵』である。

さて、このモデル自体の検証段階で、前述のように、分子シミュレーションが力を発揮する。なお、シミュレーション自身に起因する『人為的ヒステリシス』を排除して、細孔内での相転移や吸着等温線を得るには特定のユニットセル⁴⁾を用いた分子動力学 (MD) 法が向いている。そこで、LJ窒素ガスのLJシリカ細孔内凝縮現象をNVE-MDシミュレーションで観察し、臨界凝縮圧力を得た。その一方で、MDシミュレーションを行った細孔径・温度での臨界凝縮圧力を、LJ窒素のバルク物性値とLJシリカの細孔壁ポテンシャルという『理想系における物性値』を用いて、モデル式で予測した。モデル予測値は、MD法の結果と一致し、シミュレーション世界 (理想系) における『凝縮モデル自体』の妥当性が定量的に確認された。このモデルは、シミュレーション設定—即ち、IV型の吸着等温線を前提とし、細孔形状が既知で、相互作用力は分散力のみで、吸着分子が球形—の範囲内で、どのような吸着剤—吸着質の組み合わせであっても、ほぼ正確な細孔径と比表面積を与える^{4,5)}。

このように、モデルの妥当性を理想系において確認したが、現在、量子化学演算を用いたシミュレーションですら、現実を完全には再現できない以上、シミュレーションと現実系との直接的対比には論理の飛躍が必然的に存在するため、現実系へのモデルの適用の妥当性は未確認のままである。従って、分子シミュレーションによるモデル自体の検証とは別に、モデルの適用可能な系に、『工学的誤差範囲内で』現実の窒素ガスの凝縮現象を含められるか否かの、工学としての実験的検証⁶⁾が必要となる。

実在系での検証材料としてFSM-16⁹⁾を用いた。TEM観察で『真の細孔直径』を特定したところ $3.2 \pm 0.2 \text{ nm}$ であった。一方で、モデルによって、現実の窒素のバルク物性値とFSM-16の細孔壁ポテンシャル⁶⁾から、FSM-16内部での臨界凝縮圧力を予測し、窒素ガスのFSM-16吸着等温線を解析して、FSM-16細孔径分布を計算した。その結果、Kelvinモデルが細孔径ピークを 2.5 nm と予測したのに対し、提案モデルは 3.4 nm と予測に成功した。この $+0.2 \text{ nm}$ の誤差は、FSM-16の薄い細孔壁に起因し、通常多孔体ではこの誤差はさらに小さくなる。

4. ナノ細孔内凝縮モデル¹⁰⁾：細孔形状評価法への応用

このように、提案凝縮モデルが、工学的誤差範囲内で、細孔径を正確に評価することを紹介したが、肝心の細孔内での凝縮現象は細孔形状に依存する。このため、凝縮モデルを用いて細孔特性評価を正しく行うためには、細孔形状を先験的に知る必要があるが、工学的簡便性を備えた有効な手法は存在しない。

ところで、分子集団のバルクでの固体結晶構造が、細孔の空間構造と異なる場合 (例：シリンドラ状細孔)、ナノ細孔内に閉じ込められた分子集団は凝固時に最密充填構造を取り得ず、その際の凝固点は降下する¹¹⁾。一方で、固体結晶構造が、細孔の空間構造と一致する場合 (例：然るべき幅のスリット状細孔)、分子集団は最密充填構造を取って凝固する。この際、細孔壁の過剰ポテンシャルに比例して凝固点が上昇する¹²⁾。

このように、細孔形状が凝固時の構造に影響を及ぼし、凝固時の構造が凝固点を支配するならば、凝固点測定という工学的に簡便な方法を用いて、細孔形状を同定できるはずである。ここでも、橋渡しに必要なのは、一見すると当たり前で単純な凝固モデルである。さらに、当たり前なモデルには、当たり前な現象の基となる単純な系が必要であり、これを対象にしなければ、工学的実用性を満たすのは難しい。

当たり前な現象を生む単純系として代表的なLJ系に狙いを定め、シリンドラ状細孔内での凝固現象のモデル化を試みた。ここで、凝固モデルを当たり前に見せるためには、凝固現象を支配する因子を、かなりの切れ味で斬り出す必要がある。過去の研究を総合的に判断して、シリンドラ状細孔内での凝固点が『細孔壁の過剰ポテンシャル』¹²⁾、『細孔形状による凝固阻害効果』、『細孔内での融解熱』と関連があると考え、この三つの因子を用いて凝固点変動を説明しようと試みた。通常、諸物性のバルクからの変動は化学ポテンシャルで議論されることが多いが、ここでも、この基本は変わらない。『細孔壁の過剰ポテンシャル』に関しては、過去に発表する機会が多かったので今回は省略し、他の二つの因子を詳述する。

まず、細孔内で固相が、最密充填構造を取り得ないならば、即ちLJ粒子間疎になる為に粒子間ポテンシャルが弱くなるとともに乱雑さが増すならば、この相はバルク固相に比して正に過剰な化学ポテンシャルを有するはずである。正に過剰なポテンシャルは凝固点が降下するように働くので、これが『細孔形状による凝固阻害効果』となる。

続いて、二相の化学ポテンシャルが等しい温度が平衡温度だが、液相と固相の化学ポテンシャルの温度依存性はエントロピーにより近似的に与えられる。この二相のエントロピーの違いは、化学ポテンシャルの交点を生むとともに、融解熱として現れる。細孔内の固相はバルク固相とはエントロピーが異なる、即ち、細孔内での融解熱はバルクと異なるため、この『細孔内での融解熱』が、凝固点変動のモデル化で重要になると考えた。

モデルを構成する三因子を用いて、細孔内凝固点 $T_i + \Delta T$ での、細孔内固相の化学ポテンシャル μ を表現すると(1)式となる。

$$\mu_i^{\text{pore}}(T_i + \Delta T) = \mu_s^{\text{bulk}}(T_i) + \Delta\mu^{\text{Geo}} + \Delta\psi - S_C \Delta T \quad (1)$$

ここで、上付添字poreは細孔内、bulkは細孔外のバルクを表す。下付添字C, Sは細孔内固相、バルク固相を表す。Sはエントロピーである。 $\Delta\psi$ は細孔内固相が細孔壁から受ける負の過剰ポテンシャル、 $\Delta\mu^{\text{Geo}}$ は細孔形状による歪みが故に細孔内固相に生じる正の過剰ポテンシャルである。 T_i はバルクでの三重点である。

一方、 $T_i + \Delta T$ でのバルク相の化学ポテンシャルは(2)式となる。

$$\mu_L^{\text{bulk}}(T_i + \Delta T) = \mu_L^{\text{bulk}}(T_i) - S_L \Delta T \quad (2)$$

ここで、下付添字Lはバルク液相を表す。

また、 T_i は三重点なので次式が成立する。

$$\mu_s^{\text{bulk}}(T_i) = \mu_L^{\text{bulk}}(T_i) \quad (3)$$

ところで、本研究で扱う系では、細孔内外は平衡状態にあるので、次式が成立する。

$$\mu_i^{\text{pore}}(T_i + \Delta T) = \mu_L^{\text{bulk}}(T_i + \Delta T) \quad (4)$$

以上の四式を連立させ、 ΔT について解くことで、シリンダ状細孔内凝固点変動が次式で与えられる。

$$\frac{\Delta T}{T_i} = \frac{\Delta\psi + \Delta\mu^{(G)}}{(S_L - S_G) T_i} \quad (5)$$

(5)式右辺分母は細孔内での融解熱と近似できる。なお、この式は、細孔形状をシリンダ状に限定しない上に、スリット形状における細孔幅と粒子径のミスマッチによる凝固点降下をも対象に含む汎用性を有する。この式に、固相が最密充填構造を取る条件を代入すれば、Miyaharaのスリット状細孔内凝固モデル¹²⁾に帰着する。即ち、本モデルはMiyaharaの凝固モデルの一般形でもある。

このモデルを検証するため、シリンダ状のLJ炭素細孔内でのLJメタンの凝固現象を、モンテカルロ (GCMC) 法で計算した。実験では融点が熱力学的に正しい相転移点だが、この分子シミュレーションでは逆に凝固点が正しい相転移点を与える。なお、圧力による凝固点変動の影響を排除するため、圧力をLJメタンの飽和蒸気圧^{13,14)}に設定した。用いたユニットセルはごく一般的であり、詳細は省略する。なお、GCMC法を用いたのは、凝縮現象と異なり固液相転移系では、固液界面の相転移系に対する影響が極めて小さいため¹⁵⁾、冷却操作を採用さえすれば人為的ヒステリシスを最小限に抑えられ、GCMC法の計算が速いメリットの方が効くためである。

以下に述べる結果は、温度以外をLJメタンパラメータにより規格化している。細孔径 $D = 4.5, 5.5, 7.5, 9.5$ での冷却に伴う、LJメタンのエンタルピー変化をFig. 1に示す。LJメタンの殆どの粒子が構造化した温度で、エンタルピーが不連続的に変化した。この変化量が融解熱である。この熱は現実の実験で融点を決定する簡便な指標である点を考慮して、本シミュレーションでは熱が発生する温度をシリンダ状細孔内流体の凝固点と定義した。凝固点は何れの径でも $113 \pm 3\text{K}$ であり、細孔径に対して単調でない凝固点変動を示した。これは、『細孔壁の負の過剰ポテンシャル』による凝固点上昇の効果と、『細孔形状の正の過剰ポテンシャル』による凝固点降下の効果

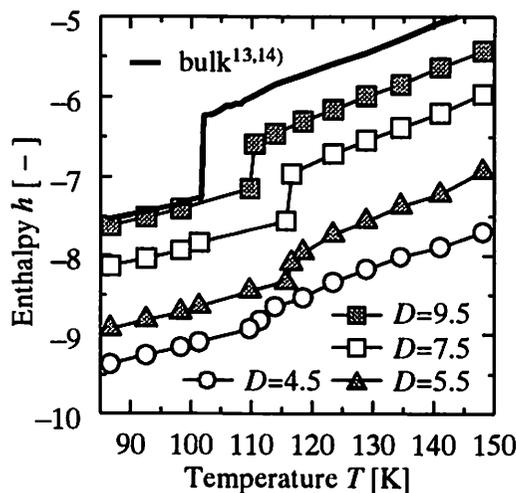


Fig. 1 Latent heat in pores with various pore diameter.

の双方が、細孔が小さいほど増大し、互いをうち消しあうのである。また、シリンダ状細孔内でも、細孔壁ポテンシャルが強い場合には、凝固点上昇・降下の何れも起き得ることを見いだした (Fig. 2)。

また、LJメタン1個あたりの融解熱 h は、 $D = 4.5, h = 0.1$; $D = 5.5, h = 0.2$; $D = 7.5, h = 0.6$; $D = 9.5, h = 0.6$ であった。バルクでの融解熱 $h = 1.0$ ^{13,14)}より小さく、細孔径が小さいほど融解熱は著しく減少した。これは、細孔径が小さいほど、相転移前後の構造変化が小さいためである。

(5)式の妥当性を確認するため、様々な $\Delta\psi$ を設定したシミュレーションを行った。Fig. 2に示すように ΔT は $\Delta\psi$ に比例し、(5)式の予測に沿った結果を得た。さらに、『細孔内融解熱』と『細孔形状による過剰ポテンシャル』をパラメータとして、(5)式をFig. 2の結果にフィッティングした。パラメータとして得られた細孔内融解熱は、前段のシミュレーション結果の融解熱と一致した。さらに、細孔径が小さいほど過剰ポテンシャルが大きくなり、この値は妥当な値であることが確認できた。

現実に細孔形状を評価するには次の手順を踏めばよいと考えている。まず、DSCを用いて細孔内での凝固点と融解熱を得る。一方で、細孔形状を仮定した上で、吸着等温線と前述の凝縮モデルから、細孔壁ポテンシャルと細孔径を同定する。このようにして、細孔内凝固点、細孔内融解熱、細孔壁ポテンシャルを揃え、ここに凝固モデルを適用すれば、『細孔形状による過剰ポテンシャル』を推定可能である。細孔径を用いて過剰ポテンシャルから形状を推定し、仮定した形状と比較・収束させればよい。今後の課題として、過剰ポテンシャルと細孔径・形状の関係を定量的に定める必要がある。

5. ナノ細孔内凝固モデル：外乱としてのtensile効果¹⁶⁾

前項の研究では、圧力にメタンの飽和蒸気圧を設定したが、一般には、細孔外のバルク相にしか通用できないはずの『凝固点は圧力の影響を殆ど受けない』との考えに従い、圧力に

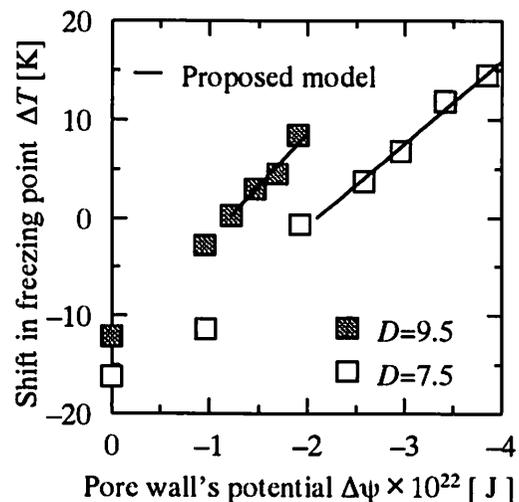


Fig. 2 Fitting of model to observed shifts in freezing point.

配慮することは少ない。しかしながら、未飽和蒸気圧で細孔内に凝縮した「毛管凝縮相」はtensile効果で「負圧」となり、ナノ細孔ではマイナス数百気圧に達する。この数百気圧の圧力降下が原因で、毛管凝縮相の凝固点が低下するはずである。このため、tensile効果の元となる、バルク蒸気圧の僅かな圧力降下（吸着等温線の上では、僅かな吸着量減少）も無視するわけにはいかず、また、細孔形状を推定する上での著しい外乱ともなる。そこで、凝縮相の「負圧」に着目して凝固モデルを導出した¹⁵⁾。今回の紹介では、スリット状細孔について、導出の過程をFig. 3を用いて述べる。

Fig. 3の細線はバルク三相の共存線、太線が細孔内三相の共存線である。ここでは、細孔壁ポテンシャルが強い系を扱い、飽和蒸気圧での細孔内凝固点上昇をA点で与える。一方、細孔外が気相（細孔内では凝縮相）状態での、細孔内凝固点をB点で与える。ここで、B点は細孔内三重重点ではない点に注意すべきである。細孔内三重重点は「臨界」凝縮相（気液共存状態）の凝固点である。

まず、Fig. 3の破線の経路に沿ったA点からB点への化学ポテンシャルの変化を計算する。バルクでは液相と気相を経路として通過するため、ポテンシャル変化が次式で与えられる。 $\mu_G^{\text{bulk}}(T, P_g) - \mu_L^{\text{bulk}}(T, P_{\text{sat}}(T_a)) = -S_L(T - T_a) + V_L(P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{sat}}(T_a)) + kT \ln(P_g/P_{\text{sat}}(T))$ (6) V は粒子容、 P は圧力を表す。その他は前節と同様である。

一方、細孔内では固相のみを経路として通過するため、ポテンシャル変化は次式で与えられる。

$$\mu_S^{\text{pore}}(T, P^{\text{pore}}) - \mu_S^{\text{pore}}(T_a, P_{\text{sat}}^{\text{pore}}(T_a)) = -S_S(T - T_a) + V_S(P^{\text{pore}} - P_{\text{sat}}^{\text{pore}}(T_a)) \quad (7)$$

厳密には S_S 、 V_S として細孔内固相のエントロピーと粒子容を用いるべきだが、然るべき幅のスリット状細孔内では、バルク固相の値で近似可能である。

細孔内外は平衡状態にあり、A、B二点で次式が成立する。

$$\mu_L^{\text{bulk}}(T_a, P_{\text{sat}}(T_a)) = \mu_S^{\text{pore}}(T_a, P_{\text{sat}}^{\text{pore}}(T_a)) \quad (8)$$

$$\mu_G^{\text{bulk}}(T, P_g) = \mu_S^{\text{pore}}(T, P^{\text{pore}}) \quad (9)$$

ここで、下付添字のGは気相を表す。

この(6)式から(9)式を連立して解くことで次式が得られる。

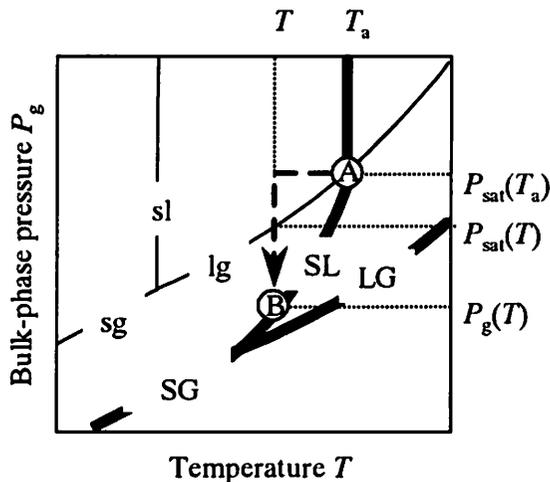


Fig. 3 Schematic phase diagram for model consideration.

$$\Delta V(P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{sat}}(T_a)) - \Delta S(T - T_a) + kT \ln(P_g/P_{\text{sat}}(T)) - V_S(P^{\text{pore}} - P_{\text{sat}}^{\text{pore}}(T_a) - P_{\text{sat}}(T) + P_{\text{sat}}(T_a)) = 0 \quad (10)$$

ここで $\Delta V = V_L - V_S$ 、 $\Delta S = S_L - S_S$ である。

さらに、 $\Delta V(P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{sat}}(T_a))$ と $V_S(P_{\text{sat}}(T) - P_{\text{sat}}(T_a))$ は他に比して無視小であるため、これらを消去すると(10)式は(11)式となる。

$$-\Delta S(T - T_a) + kT \ln \frac{P_g}{P_{\text{sat}}(T_a)} - V_S(P^{\text{pore}} - P_{\text{sat}}^{\text{pore}}(T_a)) = 0 \quad (11)$$

(11)式左辺第3項の「細孔内固相が感じる圧力降下」を、バルク固液共存線の P - T 関係で近似する。この P - T 関係は(12)式のClapeyron式で与えられ、「細孔内固相が感じる圧力降下」の「細孔内固相の凝固点降下」への変換は、(13)式で行われる。

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad (12)$$

$$P^{\text{pore}} - P_{\text{sat}}^{\text{pore}}(T_a) = \frac{\Delta S}{\Delta V}(T - T_a) \quad (13)$$

(13)式を(11)式に代入すると、(14)式が得られる。

$$-\Delta S(T - T_a) + kT \ln \frac{P_g}{P_{\text{sat}}(T)} - V_S \frac{\Delta S}{\Delta V}(T - T_a) = 0 \quad (14)$$

(14)式を P_g に対して解くと(15)式が得られ、飽和蒸気圧での凝固点を基に、任意の圧力での細孔内凝固点を予測可能となる。

$$P_g = P_{\text{sat}}(T) \exp\left(\frac{\Delta H}{kT} - \frac{T - T_a}{T} \frac{V_L}{\Delta V}\right) \quad (15)$$

このモデル式をNVE-MD法で検証した。ここでは、スリット状のLJ炭素細孔内に液体のLJメタンを封入し、理想的実験系での凝固現象を観察した。Fig. 4の実線は細孔外での気液・気固・固液の共存線である。MD計算で得た「細孔内での固液共存点」を各記号で記す。「固液共存点」の集合である「固液共存線」は斜めに曲がり、細孔外の蒸気圧力の影響を著しく受けることを確認した。これは、細孔内凝固点を測定する際には、細孔外の蒸気圧力への配慮が必要だということを意味する。さらに、LJ系の理想的物性値でモデル式を計算したところ、点線の予測を得た。この予測を、MD結果と比較したところ双方は一致し、このモデルの妥当性が確認された。即ち、細孔外の蒸気圧力を測定していれば、このモデルを用いて、圧力の影響による凝固点変動を補正可能となる。

6. ナノ細孔内三重重点モデル：Gibbs-Thomson式の呪縛¹⁶⁾

ところで、提案した凝固モデルの一方で、過去の無数の実験¹⁷⁾により「細孔内凝固点降下」は「常識」とされ、Gibbs-Thomson式が、この表現に成功しているのも事実である。但し、この式は、ナノスケールで曲がった固液界面の存在を前提とする上に、固液界面過剰エネルギーと界面の細孔内での接触角を必要とする。これらは定量的な特定が困難であるが故に、調節パラメータとして振る舞え得る存在であり、その意味で釈然としない点が残る。そこで、提案した凝固モデルの正当性を確認する目的も兼ね、提案凝固モデルから、Gibbs-Thomson式と類似の式を導出しようと試みた。

ここで着目したのは、細孔内三重重点である。細孔内三重重点は、細孔内凝縮モデルと細孔内凝固モデルの連立解としてモ

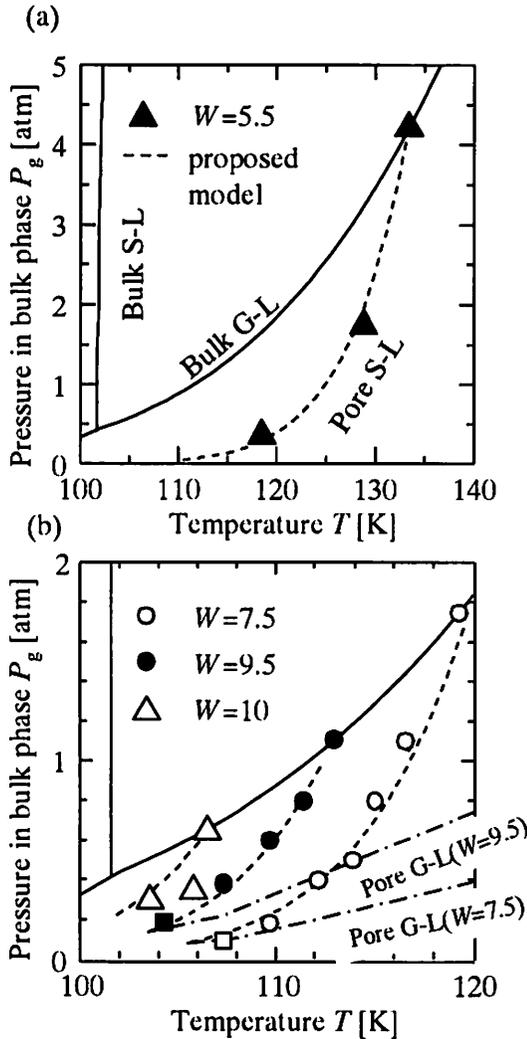


Fig. 4 Solid-liquid coexistence curves for pore fluid in various pore width obtained with MD simulations, superimposed on bulk phase diagram. “□” and “■” are triple points obtained with MD simulations for $W=7.5$ and 9.5 .

デル化できる。これまで紹介してきたモデルは、細孔壁ポテンシャルの影響を組み込んでいるが、過去に実験的に凝固点降下を観察した系では、細孔壁ポテンシャルが弱いと思われることを考慮し、提案モデルにおいて $\Delta\psi = 0$ とする。まず、 $\Delta\psi = 0$ の提案凝縮モデルは、吸着層を無視した Kelvin モデルにほぼ帰着し (16) 式となる。

$$kT \ln \frac{P_g}{P_{sat}(T)} = -V_L \frac{2\alpha\gamma_{GL}}{W} \quad (16)$$

ここで W はスリット状細孔での細孔幅、 α はナノ細孔内の液体表面張力のバルク値 γ_{GL} からの乖離係数であり、Gibbs-Tolman-Koenig-Buff 式¹⁸⁾を基礎にして与えられる。

一方、凝固モデルの (14) 式の T_3 は Miyahara の式¹²⁾ から $T_3 = T_1$ となる。さらに凝固モデルの導出の過程で A 点が Fig. 3 中のバルクの三重点となるため、AB 間のバルク経路が固相と気相となる点に留意すると、(17) 式となる。

$$P_g = P_{sat}(T) \exp \left(\frac{\Delta H}{kT_1} \frac{T - T_1}{T} \frac{V_s}{\Delta V} \right) \quad (17)$$

ここで $V_s = V_L$ と近似して、(16) 式と連立させると細孔内三重点を与える (18) 式になる。

$$T - T_1 = -\frac{2T_1}{W\Delta H} \gamma_{GL} \Delta V \alpha \quad (18)$$

これを、次式の Gibbs-Thomson 式と比較する。

$$T - T_1 = -\frac{2T_1}{W\Delta H} \gamma_{SL} V_s \cos \theta \quad (19)$$

なお、 γ_{SL} は固液界面張力、 θ は固液界面の細孔壁への接触角である。

(18) 式は Gibbs-Thomson 式と同様に、Kelvin 径に反比例した凝固点降下幅を与える。さらに、二式に物性値を代入する際に、Gibbs-Thomson 式の接触角として『それらしい値』を用いると、全く異なる概念から出発したはずの二式が、同じ凝固点降下幅を算出する。また、最近報告されている凝固点の吸着量依存性は、吸着等温線を媒介として、凝固点の平衡蒸気圧依存性の議論に置き換えられる。はたして、Kelvin 径で一義的に凝固点を与える Gibbs-Thomson 式は、この議論に対処可能だろうか？むろん、二式が見かけ上同じ値を出すだけの別物なのか、特定の条件で (18) 式が完全に Gibbs-Thomson 式に帰着する同じ物なのか、何れかは検討中だが、少なくとも Gibbs-Thomson 式の適用条件に関しては、更なる検証が必要だと考えている。

7. 最後に

工学的簡便性を確保するために、シンプルさと正確さの両方を追求したナノ細孔内凝縮・凝固モデルと、細孔特性評価法としての応用方法について紹介した。特に、凝縮モデルによる細孔径の高精度予測は、工学的実用性を確認済みであるので、是非活用して頂きたい。また、本法による細孔径評価を望まれる方は、私に吸着等温線をお送り下されば対応致します。

凝固現象に関しては、紹介した他に、DSC と AFM と用いた実験により、『細孔壁の過剰ポテンシャル』、『細孔形状による凝固阻害効果』、『tensile 効果』が現実系でも凝固点に影響することを定性的に確認している。

なお、今回紹介した研究は、京都大学大学院在籍時に行ったものであり、当所の研究業務とは関連ございません。京都大学在籍当時、的確なる御指導、御教示を賜りました、岡崎守男名誉教授、東谷公教授、そして共に研究を行った宮原稔助教授に心より感謝いたします。また、研究を遂行するにあたり、豊田中央研究所の稲垣伸二博士、京都大学辻正樹助教授、ピッツバーグ大学 Lev D. Gelb 博士、ノースカロライナ州立大学 Keith E. Gubbins 教授に御協力いただきました。ここに深く感謝いたします。

文献

- 1) 宮原 稔, 日本吸着学会第10回吸着シンポジウム講演要旨集, 38 (1998).
- 2) Evans R. and P. Tarazona, *Phys. Rev. Letters*, **52**, 557 (1984).
- 3) 神田英輝, *粉体工学会誌*, **37**, 761 (2000).
- 4) Miyahara M., H. Kanda, T. Yoshioka and M. Okazaki, *Langmuir*, **16**, 4293 (2000).

- 5) Kanda H., M. Miyahara and K. Higashitani, *Langmuir*, **16**, 6064 (2000).
- 6) Kanda H., M. Miyahara, T. Yoshioka and M. Okazaki, *Langmuir*, **16**, 6622 (2000).
- 7) 宮原 稔, *Adsorption News*, **11(3)**, 15 (1997).
- 8) 神田英輝, *Adsorption News*, **12(1)**, 20 (1998).
- 9) Yanagisawa T., T. Shimizu, K. Kuroda and C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1535 (1990).
- 10) Kanda H., M. Miyahara and K. Higashitani, *Langmuir*, **16**, 8529 (2000).
- 11) Maddox M. W. and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **107**, 9659 (1997).
- 12) Miyahara M. and K. E. Gubbins, *J. Chem. Phys.*, **106**, 2865 (1997).
- 13) Kofke D. A., *J. Chem. Phys.*, **98**, 4149 (1993).
- 14) Agrawal R. and D. A. Kofke, *Mol. Phys.*, **85**, 43 (1995).
- 15) Miyahara M., H. Kanda, M. Shibao and K. Higashitani, *J. Chem. Phys.*, **112**, 9909 (2000).
- 16) Kanda H., M. Miyahara and K. Higashitani, *J. Chem. Phys.*, in preparation.
- 17) e.g., Patrik W. A. and W. A. Kemper, *J. Chem. Phys.*, **42**, 369 (1938).
- 18) Melrose J. C., *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 53 (1968).



神田 英輝

財団法人 電力中央研究所 エネルギー
化学部研究員 博士(工学)

1995年 京都大学工学部化学工学科
卒業

2000年 京都大学大学院工学研究科
化学工学専攻博士後期課程
修了

同年から現職

現在の研究内容：粉碎による石炭中
灰分の機械的分離、有機溶剤による
石炭の抽出

連絡先：〒240-0196 神奈川県横須賀
市長坂2-6-1 Tel: 0468-56-2121 (代表)

E-mail: kanda@criepi.denken.or.jp

平成12年度連合年会ポスター賞受賞者特集

海水からのリチウム回収を目的とした 二酸化マンガン系吸着剤の開発

Development of Manganese Dioxide Type
Adsorbent for Lithium Recovery from Seawater

佐賀大学大学院工学系研究科工業化学専攻
Department of Applied Chemistry, Saga University

福井 健二

Kenji Fukui



この度、日本吸着学会ポスター賞
を頂きまして大変光栄に思います。
またポスターセッションの際に多くの
先生方に御指摘、御意見を賜りま

して心より御礼申しあげます。今後、より研究に励んでい
こうと思います。以下に本研究の概要について紹介いたします。

海水中には多くの溶存成分があり、その絶対量の大きさから
海水溶存成分の回収は陸上資源に替わるものとして有望視
されています。しかし溶存成分のほとんどは濃度が極めて低
く、一部を除いては工業的に回収するに至っていません。リ
チウムもその例に漏れず0.2ppmと濃度が低く、またナトリウ
ム(10000ppm)などの高濃度の共存成分を含んでおり回収は

困難ですが、近年のリチウム需要(大容量電池、将来的には
核融合原料etc...)の急速な高まりを考えると、リチウム採取
技術の確立は意義深いと考えられます。本研究においてリチ
ウムを高選択的に回収する二酸化マンガン系吸着剤を開発し
ました。

吸着剤の合成は以下の方法で行いました。酸化マンガンと
水酸化リチウムを混合粉碎して、これを空気雰囲気下で仮焼
成を行います。ゆっくりと冷却した後、もう一度混合粉碎し
て、再び空気雰囲気下にて本焼成を行います。冷却後に得ら
れたリチウム二酸化マンガンから塩酸でリチウムを除去する
と、目的の二酸化マンガン系リチウム吸着剤が得られます。
この吸着剤は、スピネル構造中にリチウムイオンの空孔を残
したまま吸着する“イオン形状記憶型吸着剤”であるという
特徴を有するため、その特徴を最大限に生かすために、構造
の保持条件の検討を種々行いました。その結果、塩酸を用い
ると構造が壊れにくく、また、リチウム二酸化マンガンの酸
処理のときリチウムイオンに対して水素イオンが過剰な存在
下で酸処理を行えば、構造を保持できることを明らかにしま
した。この成果は、我々が初めて発見したことだと考えてい
ます。

高濃度のナトリウムイオン存在下でのリチウムに対する選
択性の実験はバッチ法にて行いました。溶液は海水のpHに調
整した0.1M-塩化アンモニウム-アンモニア緩衝溶液を用い、
金属濃度はリチウム濃度を固定し、共存するナトリウムイオ
ン濃度を様々に変化させて行いました。

さらに、吸着カラムによるリチウム/ナトリウムの分離は、カラムに吸着剤を充填した後、送液ポンプをセットし、供給溶液はバッチ法と同じリチウムとナトリウムイオンが含まれた緩衝溶液を通液して、破過挙動を求めました。さらに、吸着したカラムへ、溶離溶液を通液して、溶離挙動を求めました。今回開発した吸着剤と市販のリチウムマンガン酸化物を酸処理したものとを比較した結果、6~7倍ものリチウムイオン吸着量を有していることが分かりました。また、この吸着剤の選択比を求めたところ、図1で示したように、リチウム/ナトリウム比が800/1に達してもリチウムの吸着量の低下は見られませんでした。つまり、リチウム/ナトリウムの選択性は、800倍以上を示していることとなります。この結果は、我々の知る限りにおいては、世界最高水準の選択性であると自負しています。

さらに、実際にカラムによりリチウムとナトリウムの分離を試みたところ（図2、図3参照）、溶離過程において、リチウム/ナトリウムの比を2300倍にまで向上することができ、

リチウムを高濃度に分離・濃縮することに成功しました。

最後になりますが、この賞を日本吸着学会から頂戴できたことを励みに、更なる選択性の向上など今後の新たな研究課題に対して精進していきたいと思っています。

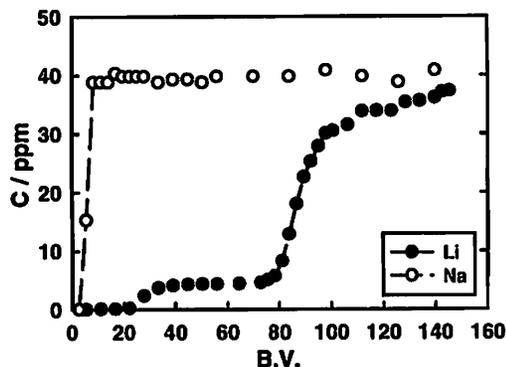


図2 カラムによる吸着実験

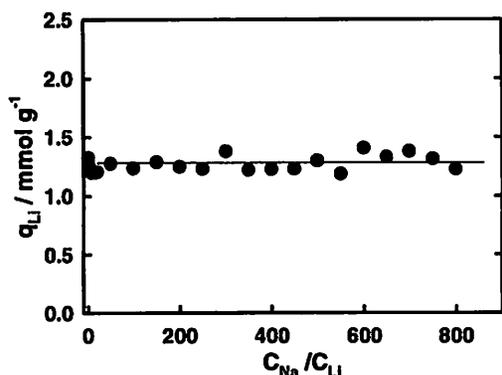


図1 共存NaイオンのLi選択的吸着に及ぼす影響

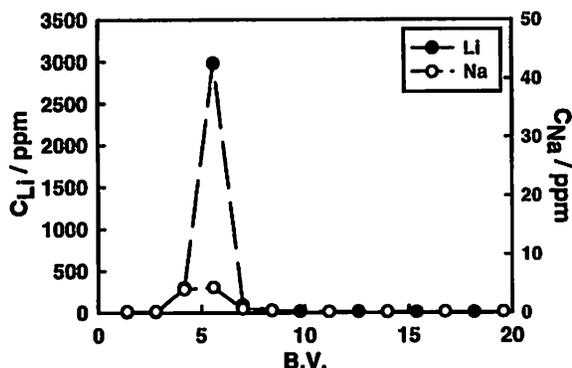


図3 カラムによる溶離実験

掲 示 板

吸着技術講習会要旨集頒布のご案内

日本吸着学会では、多数の皆様のご協力を得て、平成11年12月および12年12月に吸着技術講習会を開催致しました。講習会の内容が従来にはない特徴のあるものであったために、吸着学会会員ならびに会員外の方から、講演要旨集の購入についてお問い合わせ頂いております。

要旨集の残部が若干ございますので、要旨集の内容と共に頒布のご案内をさせていただきます。頒布価格は各要旨集とも一部20,000円ですが、その収益は第7回国際吸着会議FOA7の支援に使われます。ご希望の方は吸着学会事務局 (jsad@chem.kumamoto-u.ac.jp) にお申し込みください。

1. ダイオキシン除去と活性炭（平成11年12月開催）（45ページ）

活性炭の吸着作用	千葉大学	金子 克美
ダイオキシンの除去プロセス	住友重機械工業	渡部 輝雄
燃焼排ガスにおける有害物質の吸着除去技術	タクマ	篠田 高明
ダイオキシン分析用採取フィルター	大阪ガス	梶川 修

2. 最近の環境政策の動向と吸着の役割（平成12年12月開催）（51ページ）

吸着と環境	東京大学	迫田 章義
最近の環境政策の動向	千葉大学	倉阪 秀史
活性炭による脱臭技術	アドール	前田 武士
天然素材による脱臭技術	セピオテック	野田多美夫
天然素材を用いた吸着材の開発	大阪府立大学	吉田 弘之
最近の水処理技術	栗田工業	上甲 勲

会員紹介

三菱重工業株式会社 技術本部 長崎研究所 化学研究室

〔沿革〕

長崎研究所の歴史は古く、安政4年（1857）10月徳川幕府の長崎溶鉄所に舎密所を設立したのを起源としています。現在12研究室、4課よりなり、主に船舶および原動機関連の研究を担当し製品の開発、改良に務めています。これらの開発は材料、強度、化学、振動、流動・伝熱、トライボロジー、電子物理などの基礎技術分野の広範な研究により支えられています。この中で化学技術の研究開発の一環として吸着法を用いたガス分離技術を実施しており、1970年代に大容量酸素製造を目的とした吸着剤、プロセスの開発に着手したのをきっかけとして、有機溶剤やCO₂の分離回収等の各種ガス分離への展開を図ってきました。

〔開発内容〕

当社のガス分離プロセスの開発については、

- ①各種ガス分離に最適な吸着剤を選定し（開発を含めて）、プロセスの性能向上を図る。
- ②既に開発したプロセスについては継続的な性能向上を図る。
- ③ニーズに応じた新規なガス分離プロセスの拡張を図る。

の方針を持っています。

この中で1) 低シリカゼオライト系吸着剤を使用した圧力スイング法（PSA）による酸素製造、CO₂回収プロセスの開発、希ガス分離、2) 高シリカゼオライト系吸着剤を使用した酸性ガス（SO_x、NO_x、H₂S等）の除去回収、オゾン濃縮装置の開発、3) ゼオライト系分子篩を使用した吸着速度の差による同位体分離等、各種ガス分離技術の確立を図ってきました。

当所独自の吸着剤の開発としては、①最近話題になっている大比表面積無機多孔体であるメソポーラスシリケートの簡便な合成法の考案、②0.1Åオーダーで窓径を制御したゼオライト系分子篩の調製が挙げられます。

また当所独自のガス分離プロセスとしては、①大気圧吸着-真空再生法（VPSA）の各種ガス分離への適用、②超高速PSA（URPSA）による吸着塔のコンパクト化が挙げられます。

以上述べたように高性能なガス分離装置の開発のためには

新規な吸着剤の開発と最適なプロセス選定が必要であり、従来の開発経験に加え最近技術進歩のめざましい分子シミュレーション、PSA/TSAプロセスシミュレーションの導入により、合理的で高性能なガス分離プロセスの開発を目指しています。

なお弊社の吸着技術は当社の関連製品ともリンクしており燃料電池、環境触媒、宇宙機器、原子力における燃料サイクルなどの開発にも利用されています。

〔開発体制〕

当研究所ではガス分離プロセスの基礎研究からプロト機製作までを化学、材料、流体などの知見を総合的に集約して実施していますが、その成果をもとに全国にある事業所において各種ユーザのニーズに対応して製品化を図っています。

今後とも新素材、新プロセスの開発を実施することにより吸着分野の製品拡充を図っていく予定です。



三菱重工業株式会社 技術本部 長崎研究所

〔会社概要〕

資本金	2,654億円（平成12年3月末日現在）
従業員	39,366人（平成12年4月1日現在）
本社	〒100-8315 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号
長崎研究所	〒851-0392 長崎市深堀町五丁目717番1号 Tel: 095-834-2050（管理課） Tel: 095-834-2160（化学研究室）

FOA7スクエア

FOA7事務局からのお知らせ

多くの方の参加登録をいただき、会議の準備も順調に進んでおります。ただ、日本からの参加者数が伸びておりません。是非ご参加くださるようお願いいたします。

また、海外参加者からたびたび問い合わせがありますのは、長崎へのアクセスです。会員の皆様にも問い合わせがあるかと思えます。名古屋空港は長崎空港へ毎日4便でており、また海外から多くの路線が就航しており、比較的便利かと思えますので、その旨お伝えください。国内での時刻表等はFOA7のホームページ (<http://pchem2.s.chiba-u.ac.jp/FOA7/access/index.html>) に載せてありますので、併せてお伝えください。

また、海外からの参加希望者で、財政的理由により参加を断念せざるをえない方が増えております。もし、お困りのご友人をご援助できるようでしたら、是非お願いします。会員の方々のご協力が多くの国からの参加を実現することに繋がりますので、よろしくお願いします。

編集委員

委員長	田門 肇 (京都大学)	迫田 章義 (東京大学)
委員	音羽 利郎 (関西熱化学)	上甲 勲 (栗田工業)
	金子 克美 (千葉大学)	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)
	神島 和彦 (大阪教育大学)	広瀬 勉 (熊本大学) (五十音順)

Adsorption News Vol. 15 No. 1 (2001) 通巻No. 56 2001年3月26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 E-mail: suzuki@cheme.kyoto-u.ac.jp

ホームページ <http://athena4.cheme.kyoto-u.ac.jp/jsad>

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) 721-4541 Fax: (075) 711-0331

General Secretary

THE 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>