

Adsorption News

Vol. 15, No. 4 (December 2001)

通巻No. 59

目 次

- 巻頭言
工学に求められているもの……………綾部 孝夫 2

- 会 告
平成14年度日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領………… 3

- 平成13年度日本吸着学会賞…………… 4
奨励賞を受賞して…………… 6
技術賞を受賞して…………… 7

- 報 告
第15回日本吸着学会研究発表会を終えて……………橘高 茂治 9
CARBON'01に参加して……………向井 紳 10

- 研究ハイライト
活性炭表面上の物理吸着種の赤外分光法による解析
……………山崎 達也 11

- 技術ハイライト
触媒と吸着技術を併用した環境ホルモン含有排水の処理
……………村松 勇一、上甲 勲 17

- スポットライト
チタニアおよび酸化鉄で架橋されたグラファイト層間架橋多孔
体の合成……………西崎 涼香 20
鉄微粒子担持活性炭の製造と高速水処理システムへの応用
……………渡辺 香織 21

- 関連学会のお知らせ
第14回環境科学会セミナー…………… 16
Nanoporous Materials-III…………… 22
第6回日韓合同分離技術シンポジウム…………… 23

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

工学に求められているもの

カルゴン・カーボン・アジア株式会社 綾部 孝夫



1980年代から「化学工学」に対する社会の要求が変わってきた。その背景には世界的に化学工業が沈滞し、それから脱却する為の変革が進行しつつある事があるが、その他に、環境、資源循環等の地球規模での問題解決や、バイオ、微細加工など化学以外の分野への展開を求められるようになった事が大きく影響していると思われる。こうした外部環境の変化に対応する為「化学工学」は従来とは異なった対象・条件下での多様な要求に対して、工業の実際の中で役に立つ確かな回答を提供する事を求められるようになった。この変化をプロセス設計に就いて考えてみると、従来の設計計算は、変動の少ない高品質の原料を使い、安定した操業条件の下で、規模の利益を含めて最高の効率を追求する事を目的としていたが、最近ではより複雑な条件への対応が求められている。一例として廃棄物処理プラントについて考えてみると、原料（廃棄物）の内容・量は常に変動しており、操業条件を安定化することは困難である。又、廃棄物生成の分散状況、輸送の難易等からして大容量プラントの方が効率が良いとは限らないような条件が与えられている。この様に、従来とは異なる種類の前提条件（制約が多く、且つ変動する周辺条件、非常操作、経済性等々）に対応した最適設計が求められているわけである。

又、経済性に就いての評価基準も変わってきている。今までは定常状態を前提として効率を最も良くする設計をすれば、それが最適経済設計と見なされてきたのであるが、これからは実際の工業生産の場での「トータルな経済性」を評価の基準にした最適解を出さなければならなくなった。安全性、環境に対する負荷等の周辺条件にも充分配慮した上で、長期間にわたり最も経済的な運転が出来るようなプラントを設計し、操業することを求められているのである。然しながらこの様な要求を満たす回答を実際に組み立てるのは容易な事ではない。エンジニアリング会社での最適設計は建設費の最適化に傾きがちであるし、生産現場でのそれは既存のプラントを前提にした狭い意味での最適運転計画が中心となる。又、アカデミアの世界では経済性の議論はサイエンスには馴染み難いという様に既存の縦割りの技術体系の中ではトータルな議論はし難いのが実情である。

「トータルな経済性」ではプラントを長期に運転していく過程での経済性が重要なので、プラント操業時の成果が考え方の中心になり、その最適化を実現する為に設計・建設部門や研究部門等の協力を求めて総合的に検討することが必要となっている。元来「工学」とは実際の「物」の生産活動を実現していく為の科学であるから、最近のこういった変化はむしろ「工学」の本来の在るべき姿に戻ったと云う事かも知れない。

我々の身近にある吸着技術の場でもこの様な変化が起きている。例として上水の高度処理について考えてみると、ま

ずは高度処理の目的である。悪臭の除去、味の改善、特定の有害物質の濃度を許容限界内に収める事、総合的なセーフティ・ガード等異なった幾つかが考えられ、その各々により最適解は異なるので、まずは目的をはっきりさせてから設計を進める必要があるのだが、現実にはそれほど明解ではない。当面は味・臭いの改善でいくが、有害物質の問題が生じる可能性もあるので、それへの対応も出来る様に配慮した設計をせよと云うのが実際の要求であろう。また使用済炭の再生をどうするかと云うのも問題の一つである。これはプラントの運転コストに大きく影響し、吸着プラントの「トータルの経済性」を支配する重要な要素である。再生を含んだ操作設計を行う場合、有害物の除去のみを目的とするケースでは純粋な吸着操作であり、吸着・破過とそれに続くショート・サイクルの再生操作の繰り返しなので、理論的にも扱いやすいが、味・臭いの改善を対象とし、微生物処理を加味する場合（BAC）には事情が異なる。BACでは微生物が主体となるので吸着のみを対象とする場合に比べて使用時間を長く取れる。然しながら長時間使用の結果、活性炭の吸着性能そのものは大幅に落ちて来て、再生も容易ではなくなる。その結果、BAC炭の再生時に要求される吸着性能の回復度合、長時間使用による活性炭性能劣化と再生頻度、再生効率の兼ね合い等の問題が複雑に絡み合ったかたちで提起されてくる。その結果、高度処理プラントとしての性能と「トータルの経済性」は、特定物質に対する吸着性能の評価も含めて、総合的な見地から評価されるのである。

工学が提供すべき最適操作設計は現実のプラントが抱える複雑な問題を解決するものでなければならない。従来対象としてきた大型化学プラントでは問題にならなかったが、最近の変革の中で浮かび上がってきた要因（変動する条件、実際的な経済性等）を充分考慮した回答を提供する事が求められているのである。工学/技術が基礎科学とは違った意味で社会の広範な要求に答える為には、価値観を変革する必要があるという事ではないだろうか。

綾部 孝夫 カルゴン・カーボン・アジア(株)
取締役社長

略歴 昭和31年 東京大学工学部応用化学科化学工学専修卒業
東洋高圧工業入社
平成4年 三井東圧化学専務取締役
平成9年 カルゴン・カーボン・アジア社長
現在に至る

会 告

平成14年度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、副賞ならびに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. 受賞対象研究名、6. 研究概要（800字以内）、7. 受賞対象研究に関連する論文、著作等のリスト、8. 代表的な論文等の別刷りあるいはコピー（3件程度）

奨励賞（東洋カルゴン賞）

賞状、副賞ならびに記念品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. 受賞対象研究名、6. 研究概要（800字以内）、7. 対象となる論文リスト、8. 対象となる論文の別刷りあるいはコピー

技術賞

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

2002年10月18日～19日の第16回研究発表会期間中に開催予定の平成14年度総会の席上で行います。

受賞講演

学術賞および奨励賞（東洋カルゴン賞）の受賞者は、2002年10月18日～19日の第16回研究発表会において、それぞれ特別講演および依頼講演をお願いする予定です。技術賞受賞者は、2002年あるいは2003年の夏に開催される吸着シンポジウムでの講演をお願いする予定です。

送付先（2002年4月移転予定の新事務局に送付して下さい）

〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1
九州大学大学院総合理工学研究院物質科学部門内
日本吸着学会事務局（担当：寺岡靖剛）

締切

2002年4月1日（事務局必着）

平成13年度日本吸着学会賞

かねて会員の皆様にご推薦をお願いしておりました平成13年度日本吸着学会学術賞、奨励賞（東洋カルゴン賞）、技術賞につきましては、学会賞選考委員会における審議を経て、以下のように受賞者が決定されました。第15回研究発表会に合わせて10月19日（金）に開かれました日本吸着学会総会において報告され、引き続き表彰式にて各賞の顕彰が行われました。

学術賞

鈴木 基之氏（国際連合大学副学長・東京大学名誉教授 工学博士）

受賞対象研究：吸着の化学工学的解析と環境技術への応用に関する研究

鈴木基之氏は、吸着の基礎と応用の両面において卓越した研究業績を挙げてきた。吸着の基礎に関しては、化学工学の方法論を吸着における拡散・物質移動・熱移動等の詳細な解析に適応して吸着現象の基礎を化学工学的に体系化し、同氏がこれまでに提示した理論・解析等は今日多くの研究者に支持・活用されている。さらに、その理論体系を環境技術として有用な吸着操作や吸着プロセスの設計等に展開し、小型・大容量の超高速圧力スイング吸着法、活性炭素繊維や生物活性炭を用いた新規な水処理プロセスをはじめとして、多くの吸着による環境技術を実用化に結びつけてきた。

同氏はこれまでに約250報の論文を発表しており、この約半数が吸着の研究に関する論文である。さらに、同氏の吸着に関する研究業績の多くは、同氏が1990年に出版した「Adsorption Engineering」に整理してまとめられており、同書は国の内外で高い評価を受けている。吸着の基礎と応用に関する同氏の優れた業績は、日本吸着学会学術賞を授与するにふさわしいものである。

奨励賞（東洋カルゴン賞）

加納 博文氏（千葉大学理学部化学科助教授 理学博士）

受賞対象研究：マイクロポーラス酸化物電極による電気化学的イオン吸着反応の研究

金属イオンの分離やセンシングには、電気化学ポテンシャルを駆動力とする電気化学的イオン吸着・脱着反応が多く利用されているが、その基礎的理解は必ずしも十分でなかった。加納博文氏は、構造や組成の異なるマイクロポーラスマンガニ酸化物電極を用い、リチウムイオンを中心にイオン吸着反応を電気化学的、熱力学的、速度論的および分光学的に詳細に検討し、イオンの選択的な分離・認識・応答特性と吸着機構を明らかにした。

以上の成果は、水溶液における電気化学的イオン吸着反応の基礎的知見の蓄積のみならず、イオン分離やセンサー、2次電池など各技術への応用につながるものである。よって、同氏の研究は日本吸着学会奨励賞を授与するにふさわしいものである。

奨励賞（東洋カルゴン賞）

清田 佳美氏（財団法人産業創造研究所主任研究員 工学博士）

受賞対象研究：層状複水酸化物の構造設計に基づく水処理剤の開発

本研究は、健康リスクの低い水処理用吸着剤の開発を目的として、構成元素をAl、Mg、Fe、Caのみに限定した層状複水酸化物の物理化学的構造設計と水中溶存難分離性化学物質の除去特性と除去メカニズムについて検討したものである。高結晶性層状複水酸化物の室温簡易合成法の開発、アニオン交換特性、pH緩衝機能、凝集・沈殿剤放出能などの機能の発現と制御法の確立を行い、水中溶存のフミン物質、極低濃度の鉛、リンに対して高速かつ高い除去性能を発現することを明らかにした。

以上の研究は、吸着現象を利用した水処理技術の基礎と応用に大きく貢献するものである。よって、同氏の研究は日本吸着学会奨励賞を授与するにふさわしいものである。

技術賞

株式会社神戸製鋼所・ズードケミー触媒株式会社*

堀井 雄二氏、井上 聡則氏、山下 岳史氏、高橋 円氏、富山 好行氏*

受賞対象技術：ルテニウム-マンガニ酸化物系多機能材料を基礎とした環境浄化法の開発と実用化

堀井氏は、自動車トンネル換気中の低濃度NOxの効率的な吸着除去剤として、銅-マンガン複合酸化物にRu化合物を担持した材料を開発するとともに、それを用いた16万Nm³/hの処理能力をもつトンネル用低濃度脱硝設備を実用化し、3.5年間の安定稼動を確認している。さらに本吸着剤をベースとして、オキシダントの分解除去、COやアルデヒド類の吸着・酸化分解除去、ダイオキシンの分解除去、アンモニアによるNOxの選択還元除去などの環境浄化用として多機能を有する材料の開発にも成功した。

以上、Ru、Cu、Mnを主成分とする材料の特異な吸着、触媒機能を活用した環境浄化法の開発、実用化に関する本技術は、日本吸着学会の技術賞を授与するにふさわしいものである。

技術賞

東洋紡績株式会社

杉浦 勉氏、川田 和之氏

受賞対象技術：高性能ゼオライトハニカムの開発および実用化

従来より、有機排気ガスの濃縮装置用吸着材には、活性炭ベースのハニカム吸着剤が広く使用されていたが、これは加熱再生時に着火、燃焼の危険性があった。杉浦氏は、この問題点を解決するために吸着主剤、バインダーなどの種類、量や各製造工程の最適化をはかり、耐熱性、安全性、吸着性能に優れた高性能ゼオライトハニカムの開発に成功した。開発したゼオライトハニカムは、半導体工場、液晶工場等の有機排気ガス濃縮処理装置用として1996年から2000年の5年間に22台納入され、安定に機能している。本技術は、吸着技術による環境保全に大いに貢献しており、日本吸着学会の技術賞を授与するにふさわしいものである。



平成13年度日本吸着学会賞受賞者

奨励賞を受賞して

受賞対象研究：

マイクロポーラス酸化物電極による電気化学的イオン吸着反応の研究



千葉大学理学部

加納 博文

この度は日本吸着学会奨励賞（東洋カルゴン賞）を賜り誠に光栄に存じます。私は現在千葉大学に在職しておりますが、本受賞対象となりました研究は、本年3月まで勤務して

おりました工業技術院四国工業技術研究所において行いました成果であり、本研究を進めるにあたり的確なご助言・指導を賜りました現産業総合研究所四国センターの大井健太博士に深く感謝いたします。また、広津孝弘博士をはじめ、当時の同所海洋資源部分離工学研究室の研究員ならびにポストドクや非常勤研究員の方々のご助言と支援なしには本研究成果はなかったものであり、改めて皆様へ心からお礼申し上げます。

四国工業技術研究所分離工学研究室では、海水からの微量成分の回収と利用に関する研究を、国家プロジェクトとして展開してまいりました。研究対象としては、ウランやリチウム採取用吸着剤の開発が中心的課題でした。特にリチウムは近年携帯電話等の軽量電池用原料として使用され、今後ハイブリッドカーや電気自動車用バッテリーの原料として需要が見込まれており、海水リチウム採取用吸着剤の開発は国家的課題となっています。本課題に関しては、大井博士および宮井主任研究官が中心となって進め、その結果、スピネル型マンガン酸化物が優れたリチウム吸着性能を有することを発見し、その吸着機構がイオン交換型と酸化還元型の2種類の機構で進行することを解明しました。

海水など希薄溶液からのリチウム吸着はイオン交換型吸着剤が好ましく、酸化還元型の原因となる3価のMnの存在を

きる限り少なくする方向で検討されてきました。一方、酸化還元型は電極反応に適用でき、新たな研究展開の可能性が考えられましたので、本研究について私が取り組むことになりました。水溶液におけるスピネル型マンガン酸化物の電気化学的性質を基礎的に行うために、薄膜電極を作製し、組成と平衡電位の関係や速度論的パラメーター、エレクトロクロミズムなど、典型的な物理化学的性質を明らかにしました。また、もともと海水リチウム吸着剤として非常に高いリチウム選択性を求められていましたので、リチウムセンサーとしての応用性についても検討しました。その結果、当電極がこれまでにない非常に優れたリチウムイオン選択性電極として作用することを確認し、電極としての応用性が広がりました。さらに、電極電位を操作することでリチウムの吸着・脱着を制御できることを見出し、電極を大型化することで希薄溶液からのリチウムの分離・精製・濃縮プロセス用電極として利用できることを提案いたしました。本プロセスでは、リチウム脱着工程に必要な酸がいらず、電位の制御のみで吸着を行えることから、プロセスにかかる施設整備費や試薬代を削減できるという点で大きなメリットがあります。しかしながら、粉末吸着剤の大型電極化など実用化するにはいくつか問題があり、現時点ではそれを克服できていません。このようなプロセスは今後リチウム廃棄物の処理などにも応用できると考えられますので、技術的な課題の克服が期待されることです。

マンガン酸化物やそのコバルトやニッケルとの複合体は、リチウムイオン2次電池正極活性物質として有望であることから、本研究課題はリチウム吸着剤としてだけでなく、電池への応用も考えられます。これらの研究は、現在、産業技術総合研究所四国センターで進展しており、さらに新しいリチウム吸着剤やリチウムイオン電池正極材料が開発されているところです。

私自身は、千葉大学におきましてこれまでとは少し異なる分野の研究を進めているところですが、いずれにしても今後も吸着に関わる研究を進めて参る所存です。今回の受賞を励みとし、より一層日本吸着学会で活躍できるように、研究に取り組むたいと考えています。今後とも皆様のご指導賜りますようお願い申し上げます。

受賞対象研究：

層状複水酸化物の構造設計に基づく水処理剤の開発



財団法人産業創造研究所

清田 佳美

この度は日本吸着学会奨励賞（東洋カルゴン賞）を賜り誠に光栄に存じます。本研究を遂行するにあたり、的確なご指導、ご助言を賜りました東京工業大学大学院総合理工学研究

科教授の中野義夫先生に厚く御礼申し上げます。また、日頃

より、小生の研究に対してご支援、ご指導下さいました日本吸着学会の先生方、栗田工業株式会社をはじめとする企業の皆様方にこの場をお借りして厚く御礼申し上げます。

本研究は、小生が東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境学専攻に在職していた当初、ヒト健康リスクの低い元素（Mg, Ca, Al, Fe等）のみから構成され、合成、使用、再生、廃棄の各段階において操作が簡便かつ環境低負荷型である高性能の水処理用吸着剤の開発を目指していたことに端を発します。層状複水酸化物は、粘土様化合物としてハイドロタルサイトを代表とする古くから既知の化合物であります。その工学的研究の多くはアニオン吸着剤としての特性研究、インターカレーション特性に関する研究、触媒もしくは触媒担体としての特性研究に関心が集中しておりました。受賞を賜りました一連の研究を通じ、層状複水酸化物の物理化学的構

造情報と発現機能の知見より、同一の構成元素組成であっても化合物の物理構造の調整によって多様な機能を引き出すことを見出すことが出来ました。層状複水酸化物は金属水酸化物が層状に高分子化した化学構造を有し、骨格を形成する金属イオンを価数の異なる金属イオンと置換することによりイオン交換機能を発現します。この結果、層骨格は層間の静電力によって安定化し、通常単体水酸化物と比べ非易溶性の水酸化物相を生成することになります。本化合物の金属イオン組成並びに結晶性を調整することによって(1)種々のターゲットに適した水処理剤を合成できること、(2)本化合物の水酸化物相の水における溶解性を制御できること等を明らかにすることが出来ました。本化合物はその構成イオン組成と結晶性における構造設計により、溶液pH、イオン強度等の水環境条件に応じて自律的に水中への溶出量を調整し、溶液を中性から弱アルカリpHに緩衝する物性を呈します。これより、酸性～弱アルカリ性の水溶液中ではその骨格成分からなる凝集・沈殿剤を放出すると同時に凝集・沈殿雰囲気からなる凝集・沈殿剤を放出すると同時に凝集・沈殿雰囲気からなる凝集・沈殿剤を自ら形成する環境応答放出剤として機能することがわかりました。さらには、水溶液の腐食を抑制する機能を有することも見出すことが出来ました。実際、さまざまなイオン強度、溶液pH、ターゲット濃度においてリン、フミン質、界面活性

剤、重金属等の除去に応用したところ高い性能を示しました。水環境条件に応じて化合物自らが適量の凝集・沈殿剤を放出し同時に凝集・沈殿雰囲気形成する水処理機能は、数ppbレベルの極低濃度のターゲットに対しても大変有効であることをリンや鉛の除去試験並びにX線吸収分光(XAFS)による吸着構造解析により見出すことが出来ました。本機能により、イオン交換体として周知の層状複水酸化物に凝集・沈殿剤粒子としての水処理利用の道を付与したものと考えております。本研究を通じ、化合物の物理的構造の多様性を利用することによって新規な吸着剤もしくは吸着剤機能を開発可能であると考えております。最近では、超音波反応場を利用して短時間かつ簡便に高結晶の層状複水酸化物を得る手法の開発へと展開し、層状複水酸化物の水処理性能の向上を図っている次第です。

液相吸着現象やこれを利用した液相吸着剤開発においてはまだまだ不明のことがたくさんあり、本研究を通じあらためて吸着理論と技術に関する更なる研究の必要性和重要性の認識を深めております。今回の受賞を励みとし、より一層吸着技術に関する研究を進めるとともに、微力ながら日本吸着学会の益々の発展に貢献したいと考えております。今後とも、ご指導ご鞭撻賜りますよう宜しくお願い申し上げます。

技術賞を受賞して

受賞対象研究：

ルテニウム-マンガン酸化物系多機能材料を基礎とした環境浄化法の開発と実用化

株式会社神戸製鋼所・ズードケミー触媒株式会社*

堀井 雄二、井上 聡則、山下 岳史、
高橋 円、富山 好行*



この度は日本吸着学会技術賞を賜り厚く御礼申し上げます。今回の受賞対象となりましたルテニウム-マンガン酸化物系多機能材料に関する研究は、自動車トンネル換気ガスに含まれる数ppm程度の低濃度NOxを除去するための吸着剤および吸着プロセスの開発を90年頃に始めたことをきっかけにしています。

大都市圏では、環境問題や用地問題を避けつつ交通難を解

消するために、80年代後半から地下トンネル道路の建設計画が進められてきましたが、地下方式でも、トンネル内に一定間隔で設置されます換気所からの排ガス、特にNOxを浄化し、周辺居住地への環境影響を避ける必要があるため、低濃度NOx除去技術の実用化が進められてきました。

トンネル換気ガスは、常温かつ大風量(数十万Nm³/h以上)であり、その温度、湿度、NOx濃度は、季節、天候、時刻によって大きく変動します。このような被処理ガスに対しては、既に実用化されている高濃度NOx用排煙脱硝技術(200℃以上で用いられるアンモニア選択的還元脱硝法)の適用は不可能であり、新たな除去技術が求められることになりました。その中の最大の技術課題は、NOxの85~90%を占める低吸着性のNOを安定かつ効率的に除去することにあります。私たちは種々の方式を比較検討し、吸着法を採用することにしましたが、設置目的や場所の特性に鑑み、O₃などの酸化剤によるNO₂への予備酸化や換気ガスの予備除湿によって吸着能を高める方式は採らず、換気ガスをそのまま吸着剤に流す、極めて単純なプロセスの実現を図ることになりました。

様々な試行錯誤の結果、Ru担持Cu-Mn複合酸化物が上記のコンセプトを満たすことを見出しました。解析的研究によって、この吸着剤上では、Cu-Mn複合酸化物の酸化力によってNOはNO₂に酸化され、続いて、NO₂がニトロシル錯体としてRu化合物に捕捉されることが分かりました。また、NOを酸化することによって還元されたMn複合酸化物は、Cuとの複合化によって、加熱再生時に容易に再酸化されることや、NOxを脱着した後のRu化合物は元の状態に戻ることも分かり、この吸着剤がNOを含むNOxの実用的吸着剤として作用する機構が明らかになりました。この吸着剤は、実際の自動車トンネル換気ガスの処理に数年間使用され、所定のNOx除去目標を維持し続けることができました。また、換気ガス中に含まれる

SOxや炭化水素類の除去に有効であることも実証されました。

マンガン酸化物系材料の特徴は、活性炭とは逆に極性物質への吸着親和性が高いこと、低温での強力な触媒酸化活性が低コストで得られることです。さらにRu化合物の担持によって、錯体形成による吸着（吸収）作用や、さらに高い酸化活性が得られます。すなわち、この材料は、吸着剤と酸化触媒としての機能が、同時あるいは使用条件を変えることによって発揮される多機能材料といえます。この作用を活用して、

ダイオキシン分解触媒、アンモニア選択的還元脱硝触媒、アルデヒド類やCOなどの吸着剤兼酸化分解触媒として利用できることも見出されました。

私達は、この材料の環境分野への適用がさらに進むことを期待しています。さらに、今回の受賞を励みとして、より高性能な環境技術の開発に取り組んでいきたいと考えておりますので、今後ともご指導賜りますよう、宜しく御願い申し上げます。（井上記）

受賞対象技術：

高性能ゼオライトハニカムの開発および実用化

東洋紡績株式会社

杉浦 勉、川田 和之



この度は荣誉ある日本吸着学会技術賞を賜りまして誠にありがとうございます。今回、受賞対象となりました技術は、工場の様々なプロセスより発生する低濃度・大風量の有機溶剤含有排気ガスを吸着濃縮法にて処理するシステムに使用されるハニカム構造状の吸着素材に関するものであります。特に、半導体、液晶工場のプロセスにて発生する低濃度の有機溶剤含有ガス処理に対して高い処理性能を有すると共に、より安全であり経済的なシステムの提供を可能とする技術であります。

従来、このシステムに使用される吸着素材には主に活性炭が使用されておりましたが、特に半導体、液晶産業プロセスより排出されるガスには、低沸点溶剤が混入していることから活性炭では処理性能が低くなるほか、着火に至る等などの問題がありました。最近、着火の危険性からゼオライトが使われるようになりましたが、吸着材の含有量が低いため吸着性能が劣る他脱着し易い問題を有しておりました。この問題を

解決するために弊社では吸着素材だけでなく構成している材料の改良および新たな製造手法によりこれらの問題を解決致しました。

吸着材に特殊な高性能疎水性ゼオライトを使用する事、また独自の製造方法にてハニカム材に使用されるゼオライト吸着材の含有重量比率を極めて高くする技術開発を行い、高い処理性能を実現しております。特にゼオライト吸着材の含有重量比率を向上させる事は極めて重要な技術であり、弊社ではゼオライトの密度等の調整、特殊なハニカム構成基材を用いること、ゼオライトを担持させる接着剤等を鋭意検討すること、などにより吸着材含有重量比率を80wt%程度まで向上させると共に、耐熱性を向上させております。

また、寿命を低下させる難脱着物質となる反応性の高い物質や高沸点物質に対して触媒性の低い疎水性ゼオライトを用いることや事前に冷却・吸着除去のため前処理設備を導入する等、独自の吸着材寿命向上対策を採用し効果を上げております。

弊社は長年に渡り様々な方式の排気ガス処理装置の研究開発及び販売に携わらせて頂いております。近年ではISO14001の認証取得及びPRTR法の成立等を背景に、各企業の環境問題への取り組みが一段と活発化しつつあることから、処理性能の向上、使用エネルギーの低減、設備投資額の低減等といった排気ガス処理の高度化が要求されており、我々排気ガス処理装置メーカーにおいてはより一層技術的な進歩が要求されております。

今回の技術賞を励みとして、よりいっそう研究開発に取り組む、技術的な進歩を成し遂げ排気ガス処理の高度化に対応して行きたいと考えております。その結果多くの排気ガス処理設備が導入され、結果的に地球環境保全に貢献出来ることを期待しております。

最後にこの研究開発に携わって頂きました多くの関係者に感謝すると共に、日本吸着学会の益々の発展を祈願いたしまして受賞の挨拶とさせていただきます。

編集局より：学術賞を受賞されました鈴木基之様には次号への記念寄稿をお願いいたしました。

報 告

第15回日本吸着学会研究発表会を終えて

岡山理科大学 橋高 茂治

平成13年10月19日（金）-20日（土）、岡山理科大学理大会館において第15回日本吸着学会研究発表会が開催された。記録をみると、この会が中国、四国地方で開催されるのは今回が初めてで、その意味での責任を感じるところとなった。一番気になったのは、5月に長崎でFOA7が開催されることになっていたことで、参加数が激減するおそれがあったことである。そこで、今回は従来の特別講演2件に加えて、依頼講演5件をお願いした。この形を取れば数の不足を、質と量のいずれでもカバーできると考えたからである。

予想通りというか6月からの募集に対する反応は、常連の研究室からの参加も少なくあまり芳しくなかった。最終的には特別講演（2）、依頼講演（5）、口頭発表（20）、ポスター発表（22）という規模となった。参加者数はもっと深刻で、以前開会された役員の方から200名を予測いただいたが、予約参加者が70名足らずと当日受付を予約の半分と見込んで、110名ばかりとこれまでにない少人数の会になりそうであった。

発表会初日（19日）は、穏やかな晴天に恵まれ、参加者が足を運ぶには気持ちの良い朝であった。発表会は京谷先生（東北大学）の依頼講演から始まった。驚いたことに当日登録の参加者が続々と押し掛けられる状況となった。会場は全席180名で、補助椅子でさらに50名くらいは着席可能なホールであるが、窪津氏（岡山工業技術センター）の最初の特別講演が始まる頃には席もほぼ埋まって発表会の雰囲気は盛り上がってきた。

昼食後ポスター発表が、口頭発表会場のすぐ上階で開催された。会場の広さに余裕があり、ボード間の距離をかなり開けたつもりであったが、写真のごとく窮屈な状況となった。本年もポスター賞の投票が行われ、受賞者3名（西崎涼香君

（岡山理科大学）、渡辺香織君（東京工業大学）、森俊謙君（岡山大学））が選ばれ、懇親会の席で表彰された。

ポスター発表に続いて、依頼講演、一般講演が行われた後、定例の日本吸着学会総会が開かれた。ここでは会計報告、予算等の審議に続いて、学会賞の授与が行われた。

懇親会は、岡山市内で一番高い位置にある大学の11号館ラウンジで行われた。この夜は空気が澄んで、岡山市の夜景がとりわけ美しく眺望でき、疲れをいやし懇談するには絶好の場所となった。ここでも予約者が少ないところへ、当日参加者数が予想を上回った。あわてて料理を追加したが、十分なことにならなかったのは残念に思っている。

二日目（20日）は黒田先生（岡山大学）のゼオライト触媒の反応機構に関する依頼講演に始まり、寺崎先生（特別講演・東北大学）の電子顕微鏡法によるMCM-41、MCM-48、SBA-15などの人工多孔体の細孔構造についての講演で午前の発表を終えた。午後は、田門先生のコーヒーアロマに関する依頼講演に引き続いて4件の一般講演で、今回の研究発表会を終了した。

昨年の会が溶媒抽出学会と合同であったことを考えると、最終的に132名の参加者数を数えて今回は特別少なくはないことになった。むしろ講演聴講だけで参加された方は多かったのではないと思われる。廃棄物利用、環境保全、エネルギー貯蔵という現代の最も重要な課題に、吸着現象を活用する技術がいかに重要であるかを示したのが今回の研究発表会であったようである。

来年は信州大学（松本）の尾関先生がお世話をされます。会員諸氏には是非予約して奮って参加して頂くようお願いする。



ポスター発表



ポスター賞受賞者（左から、中村恭子さん（西崎涼香さんの共同研究者；代理出席）、森俊謙さん、渡辺香織さん）

CARBON'01に参加して

京都大学大学院工学研究科 向井 紳
Shin Mukai

2001年7月14日～19日にCARBON'01が米国ケンタッキー州レキシントン市で開催された。この会議はAmerican Carbon Societyが主催している炭素および炭素材料に関する会議であり、隔年で開催されているため、Biennial Conference on Carbonとも呼ばれている。1968年からは同様な会議がヨーロッパでも隔年で開催され、奇数年は米国、偶数年はヨーロッパで炭素関係の会議が開催されるという状態が続いていた。しかし、21世紀に入り、アジアでも炭素関連の会議を開催することとなり、早速2002年には北京において会議の開催が予定されている。その後は、各地域の代表者の話し合いによりヨーロッパ、米国そしてまたアジアとローテーションを組む予定となっている。それに伴い、米国での会議はBiennialからTriennialとなる。

レキシントン市は人口およそ26万人のケンタッキー州第2の都市であり、競走馬、バーボンの産地として日本でも有名である。商品の買い付けに比較的良く訪れるせい、街の人には日本人がそう珍しいということもなく、買い物をしてると「馬を買いに来たのかね」などと気軽に話かけて来ることも多かった。会場となったホテルがあるダウントウンは風情のある町並みではあったが、非常に人通りが少なく、日曜日ともなるとほとんどの店が休みで、食事にありつくのも大変であった。

会議には35ヶ国からおよそ450名の参加があり、その内のおよそ60名が日本からであった。Plenary Lectures、Technical Sessions、Poster Sessionの他の公式行事としてはWelcoming Reception、Student Party、そしてBanquetが開催された。また、故Derbyshire博士に捧げられたシンポジウムも特別に開催された。同博士は1999年8月に54才の若さで急逝したが、それまでケンタッキー大学化学工学学科教授そして今回の会議のホスト役である同大学のCenter for Applied Energy Researchのディレクターを務められていた。大会本部は博士の業績を称え、博士を名誉委員長とし本会議を開催している。

今回も様々な分野からPlenary Lectureが5つほどあり、中でもフラーレン関連の業績でノーベル賞を受賞された英国Sussex大学のKroto博士がKeynote Speakerとして学会最初の講演をされた。若い世代のいわゆる「科学離れ」は英国においても深刻な問題らしく、博士は研究の傍ら、科学の知識を一般にも広く普及させる活動も行っている。特に科学の面白さをわかりやすく紹介するテレビやインターネット用の番組制作に熱心に取り組まれており、講演ではその活動が主に紹介された。「The Vega Science Trust」という組織がその活動の中心となっており、その活動内容はホームページでも紹介されている(www.vega.org.uk)。

Technical Sessionの発表は従来、炭素材料の種類や特性に

よってグループ化されていたが、今回からは利用分野によって分類がなされた。今回はAdsorption and Catalysis、Basic Carbon Science、Structural Carbon、Energy Applications、Novel Carbon Materials、Medical Applicationsの6つの分野で39 Session、合計でおよそ220件の発表が行われた。この内Adsorption and Catalysisに関する発表が最も多く、全体のおよそ4割を占めていた。また、今回の目玉はMedical Applicationsという分野であり、会議内の特別シンポジウム「Carbon in Biomaterials」としてSessionが開かれた。

Poster Sessionは「Kentucky Spirits Night」と銘打って、ドリンク、軽食をとりながらというスタイルで行われた。会場ではバーボンメーカーとして日本でも非常に有名なWild Turkey Distilleryが特別にブースを設け、試飲会を行っていた。Technical Sessionでの6つの分野の内Medical Applicationsを除く5つの分野で160あまりのポスターが発表され、ここでも全体のおよそ4割とAdsorption and Catalysis分野の発表が最も多かった。アルコールも手伝ってか、非常に和やかな雰囲気の中でSessionは夜まで続いた。

今回のBanquetは車で30分ほど離れた場所にあるホースパークで開催され、非常に趣向を凝らした会であった。バスで到着するとジョッキーの格好をしたウェイトレスが差し出すシャンパンで迎えられ、全員が到着するまでは会場に隣接する博物館を見学したりして時間をつぶすことができた。会に先立って授賞式が行われ、学会が国際的に顕著な業績を挙げた研究者に贈るCharles E. Pettinos賞を信州大学工学部の遠藤守信教授が受賞された。その後、着席スタイルのディナー形式で会は開かれたが、いつしか皆立ち上がってダンス大会となった。

Banquet翌日が学会の最終日であり、昼までのSessionで会議は無事終了した。米国での次の会議は2004年にロードアイランド州プロビデンス市にあるブラウン大学で開催される予定である。



向井 紳

京都大学大学院工学研究科
化学工学専攻 助教授

1991年 京都大学大学院工学研究科
化学工学専攻修士課程修了
1992年 京都大学大学院工学研究科
助手

2000年より現職
専門：分離工学、材料化学工学

研究ハイライト

活性炭表面上の物理吸着種の 赤外分光法による解析

IR Spectra of Physisorbed Molecules
on Activated Carbons

石巻専修大学理工学部
Department of Basic Sciences,
School of Science and Engineering,
Ishinomaki Senshu University

山崎 達也
Tatsuya Yamazaki

1. はじめに

活性炭は木炭などを原料として作られる多孔性の吸着剤であり、その表面積は数千 m^2/g にも及ぶものもある。活性炭の吸着能は古くから注目され、経験的知見の蓄積により吸着剤の改良が進められてきた。

活性炭の表面は主として疎水的なグラファイトシートの積層構造とそれらを連結する炭化水素鎖からなるが、シート末端にはわずかながら極性官能基も存在する。これらの表面官能基は、大量の吸着質が関わる分離や反応においては全体の疎水的な性質に隠されることが多いが、ppmオーダーの微量成分の吸着や反応においてはその役割は相対的に大きなものになる。したがって活性炭のさらなる高機能化のためには、表面官能基の吸着に対する役割を分子レベルで明らかにする必要がある。ここでは、活性炭表面に物理吸着した分子の赤外スペクトル測定とそれによる吸着構造と活性炭表面の解析について概説する。

2. 活性炭表面の分析

活性炭の表面官能基の定性・定量に関しては化学的解析法が古くから用いられてきた。Boehmは種々の酸性または塩基性の試薬を用いて表面官能基の定性および定量を行っている¹⁾。しかしこの種の分析は水溶液中で行われるため、活性炭表面が実際の存在状態とは異なる可能性がある。

電子分光法も炭素材の表面解析に用いられている。たとえばXieらは炭素繊維のC1s、O1sおよび価電子帯のXPS測定を行い、原料や処理法の異なる炭素繊維の表面官能基について考察している²⁾。しかしXPSではミクロ孔やメソ孔の内部の情報を直接得ることが困難であり、角度依存XPSなど³⁾の深さ方向の情報から内部構造を推測する必要がある。

赤外分光法は炭素材の表面官能基の定性分析にしばしば用いられている。たとえば、Meldrumらは酸化処理した炭素材の赤外スペクトルから、酸化処理による表面構造の変化を検討している⁴⁾。しかしグラファイトシートが紫外～赤外領域に強く連続的な吸収帯を持つため、赤外測定ではKBrやCaF₂などの希釈剤を用いることが多く、その影響が問題にな

る。特に、CaF₂ではCaイオンとプローブ分子との間の相互作用が大きく、希釈割合の増加を伴ってその影響は無視できないものになる。ちなみに現在まで種々の希釈剤の探査を行った結果、唯一ダイヤモンド粉末が極低温でも一酸化炭素やメタンと相互作用が無視できるほど小さかった。

このような背景から、活性炭の表面官能基と吸着分子の相互作用についてはこれまでは熱力学的見地から研究されてきた。最近、Harrisらはmagic-angle spinning NMRによって、これまで測定が困難だった細孔内部に吸着した分子に関する情報が得られると報告している⁵⁾。一例として彼らは活性炭に吸着した重水について解析し、細孔径とNMRのピーク幅の関係について議論している。これらの手法は今後データの蓄積と解析理論の構築により有力な解析手段の1つになるものと期待される。

吸着分子をプローブとした赤外分光法は吸着サイトなどの情報を選択的に提供する表面解析法であり、ゼオライトなどの吸着系に対してはデータの蓄積がかなり進んでいる。しかし、炭素材への適用は、光透過性の問題に加えて薄膜成形の困難さのため非常に少ない。ごく少数の例として、Zawadzki⁶⁾らはセルロースなどの有機物の炭化によって生成した炭素フィルム表面に吸着した水やアンモニアなどの赤外スペクトルを測定し、表面官能基と吸着質との相互作用について考察している。また、LubezkyらはCsBr基板上に蒸着させたC₆₀膜に吸着したメタンの赤外スペクトルから、吸着サイトの特性と吸着相互作用について検討している⁷⁾。しかし、汎用的吸着剤の活性炭への適用はこれまで行われてこなかった。

3. IR測定セル

粉末試料の赤外スペクトルは薄膜状に加压成型してから透過法で測定するのが一般的である。しかし、活性炭を測定可能な程度まで薄く成形することは難しい。そのような試料に対して、拡散反射法がしばしば用いられている。しかし、活性炭などの吸光係数の大きい物質では光の拡散深度が浅く、正反射光の占める割合が相対的に大きくなるため、吸着種のIRピーク強度は著しく小さくなる。そのため、気相分子の吸収線が重畳したスペクトルから、吸着相のみを分離することが難しい。そこで、できる限り光量を稼ぐとともに、吸着相/気相比の大きくなる条件（低温、低圧）での測定が可能なIR



Fig. 1 IR cell.

セルが必要となる。そのような観点から、設計されたIRセルをFig. 1に示す⁸⁾。このセルは大きな受光面を確保し、温度変化によるリーク、低温測定時の窓の結露などの問題を考慮し、加熱・冷却時に高真空 (10^{-4} Pa程度) を保つことが可能となっている。セルの窓板はCaF₂である。試料ホルダーは冷媒の通路と内蔵ヒータにより、110K~780Kでの前処理・測定が可能となっている。

活性炭試料は正反射の影響を抑えるため十分に磨砕する必要がある (200メッシュ以下)。また、脱ガス後の再吸着を防ぐため、IRセル内で脱ガス処理 (ここでは 10^{-4} Pa、443K、8~12h) したのち、in-situでスペクトルを測定する。ここで用いた活性炭試料をTable 1に示す。

Table 1 Samples and their surface areas

Sample	Surface area [m ² /g]
Tokusei shirasagi (AC)*	1610
Oxidized AC (H ₂ O ₂)	1160

*Takeda Chemical Industry Ltd.

4. 低温下でのガス吸着種のIRスペクトル

4.1 メタン吸着と表面静電場強度

Fig. 2 (a)に153Kで特性白鷺に吸着したメタンのIRスペクトルを示す。3010cm⁻¹付近に ν_3 振動に帰属される吸収帯が現れている。この吸収帯は同程度の条件で測定されたシリカゲルやゼオライトのそれらと比較するとブロードであるとともに、主ピークの両側 (3070および2950cm⁻¹付近) がやや高く裾を引いている。これは、153Kにおいても吸着したメタンに回転の自由度がかなり多く残されていることを示している⁹⁾。ま

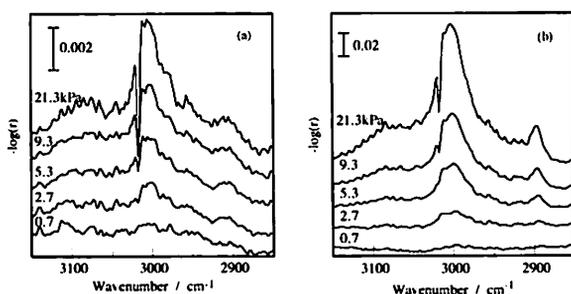


Fig. 2 IR spectra of adsorbed methane on activated carbon (a) and oxidized activated carbon (b) under several CH₄ pressures at 153K.

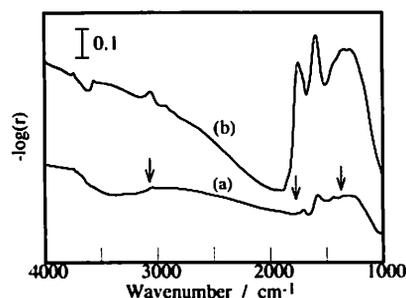


Fig. 3 IR spectra of surface groups on activated carbon (a) and oxidized activated carbon (b).

た、3050cm⁻¹付近にスペクトルの谷があるように見える。この谷はCH₄平衡圧の増加に伴って徐々に深くなっている。メタン吸着前の特性白鷺のスペクトル (Fig. 3) を見ると、この領域にはカルボキシルOH基の強い吸収が認められる。このことは活性炭表面のカルボキシルOH基の一部が吸着したメタンと相互作用していることを意味している。

ν_1 誘起吸収帯が2906cm⁻¹付近に弱くブロードなピークとして認められる。全対称CH伸縮振動である ν_1 は本来赤外禁制であるが、ゼオライトなどに吸着すると細孔内の電場を受けて吸収が誘起される¹⁰⁾。このことから活性炭の細孔内にも弱い電場が存在していることがわかる。Lubezkyら⁷⁾はC₆₀蒸着膜に吸着したメタンの赤外スペクトルを測定したが、そこには ν_1 吸収帯は現れていない。彼らはその結果からC₆₀の蒸着膜には含酸素基が存在しないため、メタンが炭素表面に分散相互作用力によってのみ吸着していると述べている。それに対して本研究で用いた特製白鷺には多くの含酸素官能基、特にカルボキシル基が存在しており¹¹⁾、表面に存在する弱い電場はこれらの極性官能基に起因するものと思われる。

3050cm⁻¹付近のカルボキシルOH基の減少 (負ピーク) は、おおむねメタンの ν_1 吸収強度の増加と対応しており、カルボキシル水素のような活性水素が電場の源になっている可能性が示唆される。なお、メタン吸着に伴う他のOH基領域のスペクトルには変化が認められなかった。

ν_1 ピークは電場との相互作用が大きいほど低波数側にシフトする¹²⁾。 ν_1 ピークシフトから求めた静電場強度をTable 2に示す。特製白鷺表面の静電場強度 (1.13×10^5 esu) は、アルカリカチオンが電場の源であるゼオライトやシラノール基が源であるシリカゲルに比べて非常に小さく、その疎水的な性格を反映している。炭素材の表面電場強度は、双極子能率の異なる種々の液体分子の浸漬熱の測定から算出されているが ($\leq 10^4$ esu)¹³⁾、本研究の結果はそれと比べると著しく大きい。これは浸漬熱による測定結果が炭素表面の平均電場強度を与えるのに対し、本研究の結果は1つの極性官能基の電場強度を与えたためであろう。

酸化処理した活性炭に吸着したメタンのIRスペクトル (Fig. 2 (b)) では ν_3 、 ν_1 ピークはそれぞれ約3000cm⁻¹、2897cm⁻¹に現れている。その強度は酸化前の試料に比べ増大しており、どちらの吸収帯もややシャープになっている。 ν_1 ピークシフトから算出した酸化処理後の試料の電場強度は γ -アルミナと同程度まで増大し、極性の大きな含酸素基が増加したことに対応している。また、 ν_1 ピークはメタン平衡圧の増加とともに高波数側へシフトしていることから、酸化処理によって生じた官能基にメタンがやや優先的に吸着することが示

Table 2 ν_1 peak shift ($\Delta\nu$) and strength of electric field (E)

Sample	$\Delta\nu$ cm ⁻¹	E 10 ⁵ esu
AC	-7	1.13
Oxidized AC	-17	1.75
Silicagel	-12.3	1.49
γ -almina	-17.4	1.78
Na-Mordenite ¹⁴⁾	-28	2.25

唆される。

4.2 吸着COのIRスペクトルと吸着サイト

Fig. 4 (a)に種々の圧力下で吸着した一酸化炭素のIRスペクトルを示す。特製白鷺および酸化処理した特製白鷺では、 2137cm^{-1} 付近にピークが存在する。この吸収帯はやや非対称であり、ピーク分割により 2137cm^{-1} と 2155cm^{-1} 付近に2つのピークがあることがわかった。 2137cm^{-1} のピークはシリカライト表面に物理吸着したCOのピーク位置とほぼ一致していることから、活性炭表面に物理吸着したCO種に帰属することができる。一方 2155cm^{-1} 付近のショルダーはFSM-16上のシラノールに吸着したCOのピークに近いことから¹²⁾、表面の極性の小さい官能基に吸着したCOに帰属することができる。メタン吸着の時と同様に 3050cm^{-1} 付近にカルボキシルOH基に対応する負のピークが認められたことから、ここでもこの種のOH基が吸着点になっていると言える。なお、この負ピークは真空排気によって消失することから、CO吸着は可逆的である。

酸化処理した特製白鷺に吸着したCOのIRピーク位置 (Fig. 4 (b))は酸化前と近いが、やや広幅化している。これは表面上の電場強度がやや増大していることに対応している。含酸素官能基の領域には、 $1800\sim 1850\text{cm}^{-1}$ に大きな負ピークがCO平衡圧増加に伴って増大していた。このような挙動はメタン吸着の時にも認められたが、負ピークの位置はそれよりも高波数側にあった。このことはこの領域に吸収を示す酸無水物やラクトンなどのC=O基には種類や環境の異なるものが複数存在し、メタンとCOとが異なるサイトに吸着することを示唆している。

本質的にアモルファスな活性炭への分子吸着を理論化学的に厳密に議論するには困難な点が多く、簡素化されたモデルにおいてのみ理論計算が行われている¹⁵⁾。ここでは活性炭の表面構造を考慮し、2枚のグラファイトシート層間にCO分子を配置し、非静電的な相互作用のみを考慮して、吸着ポテンシャルとそのときのIRピークシフトを計算した。個々の原子間の相互作用にはLennard-Jones (6-12) 型ポテンシャルを仮定した。また、IRピークシフトに関しては、以下の式を利用した。

$$\Delta\omega = B_e/hc\omega_e(U'' - 3aU') \quad (4)^{16)}$$

ここに、 ω_e 、 B_e 、 a 、 U' および U'' はそれぞれCO分子の調和振

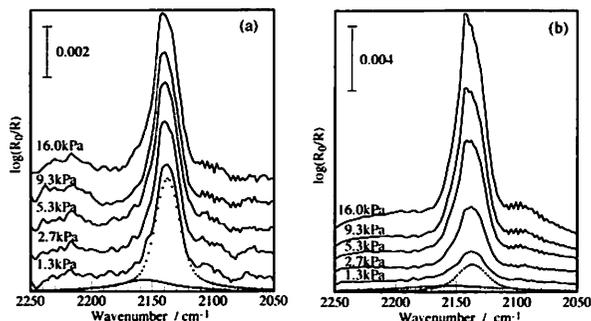


Fig. 4 IR spectra of CO adsorbed at 123K; (a) on activated carbon, (b) oxidized activated carbon, dotted lines are deconvoluted bands.

動子振動数、回転定数、振動の非調和定数、吸着系の相互作用ポテンシャル U の簡約化された振動座標に関する1次および2次導関数である。

グラファイトシートとしては、CC結合長を 0.142nm 、炭素数66個とし、黒鉛結晶構造に相当した配置で2枚を積層させた。各層間距離においてもっとも安定な構造での吸着相互作用エネルギーをFig. 5に示す。吸着ポテンシャルエネルギーは層間距離が 0.7nm 程度の時にもっとも大きくなるが、吸着法によって求めた平均細孔径 (3.5nm) での値はCO吸着熱の実測値 ($17\sim 18\text{kJ/mol}$) とほぼ一致している。これは、CO吸着が主としてメソ孔で起こり、相互作用エネルギーが分散力に基づくものであることを示している。

一方、ピークシフトはどのような層間距離においても 1cm^{-1} 以下であり、炭素表面との吸着相互作用だけでは大きなピークシフトは導かれず。したがって観測されたCO種の主ピーク (2137cm^{-1}) はグラファイトシートに非静電的に相互作用した吸着種である可能性が高い。これは 3050cm^{-1} 付近に認められたカルボキシルOH基の水素の電荷が小さくその数も少ないためであろう。

特性白鷺では酸化処理によって含酸素官能基が増加し、吸着したメタンやCOのIRスペクトルからやや大きな電場の存在が示唆された。そこで、酸素アニオンがCO吸着に及ぼす影響を考察するため、酸素アニオン1個とCO分子だけからなる吸着系におけるIRピークシフト値を計算してみた。ここでは酸素アニオンとの分散力と反発力に加えて双極子、四重極子、および誘起分極力相互作用を考慮した¹⁷⁾。

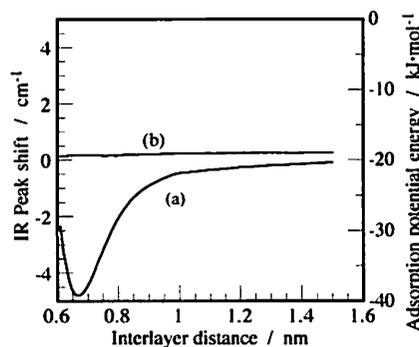


Fig. 5 Adsorption interaction energy (a) of CO molecule intercalated in graphite layers and the IR peak shift (b) of CO.

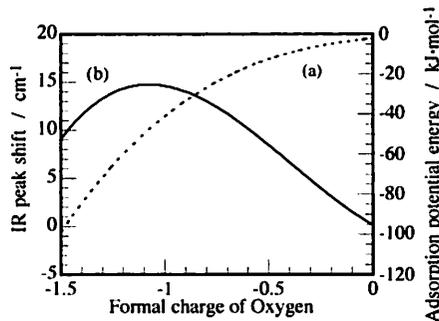


Fig. 6 Adsorption potential energy (a) of CO with oxygen anion and IR peak shift (b) of interacted CO as a function of charge of oxygen.

Fig. 6に酸素の電荷と吸着ポテンシャルエネルギーおよびIRピークシフトとの関係を示す。酸素の負電荷が大きくなると吸着相互作用は大きくなる。しかし、本研究で用いた活性炭のCO吸着熱が小さかったことから、アニオンとの相互作用力はグラファイトシートとのそれを上回るほど大きいとは考えられない。したがって、活性炭表面上のアニオンの有効電荷はおそらく -0.5 以下であり、そのときにわずかな高波数シフトが導かれることになる。本研究で得られた吸着COの高波数側のIRピークはこのような負電荷を有する含酸素官能基が関与している可能性がある。

5. 凝縮性蒸気のIR測定

分子量の大きな凝縮性蒸気分子は、比較的高い温度でも大きな物理吸着量を示す。それゆえ、適当な蒸気分子を選択することにより穏和な条件下でIRスペクトル測定が可能になると考えられる。そこで、拡散反射型赤外セルを凝縮性蒸気分子にも適用できるように、微量の吸着質をパルス状に打ち込むことができるユニットを設け、ベンゼンおよびピリジンのIRスペクトルを室温で測定した。

5.1 吸着ベンゼンのIRスペクトルと吸着モデル

Fig. 7に特性白鷺に吸着したベンゼンの面外変角振動領域のIRスペクトルを示す。吸収ピークの強度はベンゼンの導入回数とともに増大し、12パルス程度でピークに変化が見られなくなった。気相ベンゼンのスペクトルとの比較から、2つのピークは吸着したベンゼンの $\nu_{18}+\nu_{19}$ (1816cm^{-1}) および $\nu_{11}+\nu_{10}$ (1960cm^{-1}) に帰属できる。

スペクトルは気相のものより両翼の広がりが消失し、活性炭表面でのベンゼン分子の運動性の低下を示している。

これらの2つの吸収帯は、ゼオライトなどの静電場を有する多孔体に吸着すると大きく高波数側にシフトすると言われている^{18, 19)}。しかしこの場合には高波数シフトはわずかであり、静電的相互作用が小さいことがわかる。これはベンゼンが主にグラファイト層間などの非静電的なサイトと相互作用しているためと考えられる。またベンゼンの導入回数を増やしてもピークの形が変化しないことから、この測定範囲内で

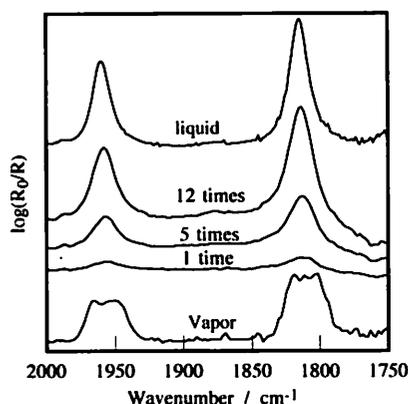


Fig. 7 IR spectra of C-H out-of-plane vibration for adsorbed benzene on activated carbon at 298K; where the number is pulse times of benzene vapor.

は吸着状態が吸着量に依存しないことがわかる。

酸化処理後の試料に吸着したベンゼンの面外変角振動領域のIRスペクトル (Fig. 8) は、酸化処理前の試料と比較すると吸着種のピークがわずかながら高波数側にシフトしていた。これは酸化処理により含酸素官能基が増加したことに対応している。しかし、ここでも静電的な相互作用は支配的ではないと言える。

酸化処理した試料では $1750\sim 1800\text{cm}^{-1}$ に大きな負のピークが認められ、カルボニル基とベンゼンが相互作用していることがわかる。ベンゼン吸着量の増加に伴い負のピークは大きくなるが、吸着種のピーク強度の変化に比べて負のピークの強度変化は小さく、吸着したベンゼンの多くはこのカルボニル基と相互作用しない位置にあると言える。

Fig. 9は特性白鷺に吸着したベンゼンのC-H伸縮領域のIRスペクトルである。気相の吸収帯との比較からこれらのピークは高波数側から ν_{12} 、 $\nu_2+\nu_{10}+\nu_{16}$ 、 $\nu_{13}+\nu_{15}$ に帰属される。ベンゼン導入量をふやすと 3060cm^{-1} 付近に新たなピークが出現した。このピークは吸着量が少ないときにはほとんど認められないことから、吸着相互作用が相対的に小さいベンゼン吸着種に由来すると考えられる。この領域には本来赤外不活性なベンゼンのC-H対称伸縮振動 (ν_1) が存在することから、吸着量の増加に伴って、ベンゼンの吸着サイトが極性官能基の影響を受けやすい位置に変化し、その静電的相互作用力に

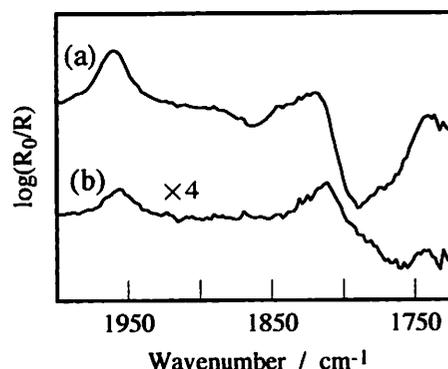


Fig. 8 IR spectra of C-H out-of-plane vibration for adsorbed benzene on oxidized activated carbon (a) and activated carbon (b) at 298K.

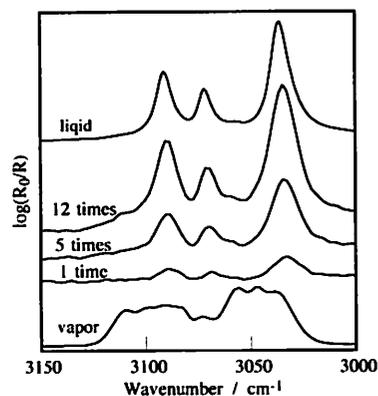


Fig. 9 IR spectra of C-H stretching vibration for adsorbed benzene on activated carbon at 298K.

よって ν_1 -吸収帯が誘起されたと考えられる。以上のことから推測されるベンゼンの吸着モデルをFig. 10に示す。すなわちベンゼンは基本的にグラファイトシートと相互作用しており、含酸素官能基とは強い相互作用を持たない。これは表面官能基の極性が小さく、ベンゼン分子とグラファイトシート面とがより効率よく接触できる位置（シートの中央部）の時に吸着相互作用が大きくなるためである。吸着量が増えるとグラファイトシートの周辺部へも吸着が起り、分散力相互作用は低下するが、静電的な影響がやや大きくなるため ν_1 吸収帯が出現したと考えられる。

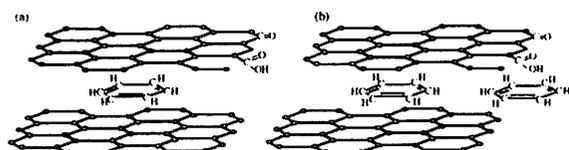


Fig. 10 Adsorption model of benzene molecules intercalated graphite sheets; (a) at low coverage, (b) at high coverage.

5.2 ピリジン吸着と表面の酸点

Fig. 11(a) に特性白鷺に吸着したピリジンのIRスペクトルを示す。気相とほぼ同じ位置にピークが認められ、強いLewis酸点やBronsted酸点が活性炭表面に存在せず、吸着が主として活性炭表面や表面水酸基との弱い物理吸着であることがわかる。ただし、ピリジンの塩基性はそれほど強くないので ($K_b=10^{-9}$)、弱い酸点の存在を否定することはできない²⁰⁾。事実、 1460cm^{-1} のピークは気相のものよりも幅広であり、特に高波数側にやや不均一に広がっているように見える。これは弱いLewis酸点に吸着したピリジンが存在していることを示唆している。このショルダーは酸化処理した試料 (Fig. 11(b)) でやや大きくなっており、表面官能基が弱いLewis酸点を形成していることを示唆している。ピリジンが吸着すると、 $1700\sim 1800\text{cm}^{-1}$ に幅広い負のピークが生じた。この負ピークの強度は吸着ピリジンにおける 1460cm^{-1} のピークの高波数側に認められたショルダーの強度とわずかに相関があり、そのショルダーがカルボニル基への吸着種に関係し

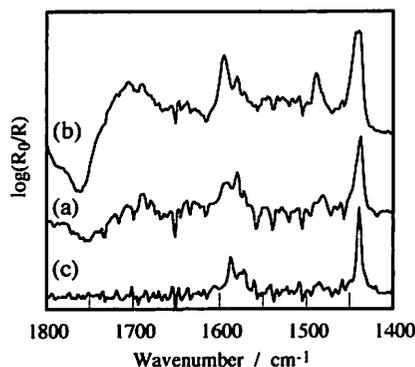


Fig. 11 IR spectra of pyridine adsorbed at 298K; (a) on activated carbon, (b) on oxidized activated carbon, (c) vapor phase.

ている可能性を示している。

5. おわりに

活性炭表面のサイトを研究する上で、吸着分子をプローブとした赤外分光法は有力な手段となる。ガスの物理吸着においては極低温が必要であるが、ゼオライト等と同様な表面解析が可能であり、表面サイトに関する様々な知見を提供するものと期待される。

しかし、同様な前処理・測定条件の下で、すべての活性炭に対して物理吸着種の赤外スペクトルが測定されたわけではない。そこには未だunknownなfactorが存在している。試料の調製や測定条件の最適化を図り、本方法の汎用性をより高めることが今後の課題となろう。

最後に、赤外セル設計や測定において多大な貢献をしてくれた当時東北大学大学院修士課程の吉田弘道君（現本田技研工業）、赤外セルを制作していただいた東北大学工学部化学系機械工場の香味賢一氏、佐藤一幸氏、小山義孝氏に感謝いたします。また、この難題を持ちかけるとともに、数々の有益なご助言を賜りました小沢泉太郎秋田大学教授に心より御礼申し上げます。

文 献

- 1) H. P. Boehm, *Carbon*, **32**, 759 (1994).
- 2) Y. Xie and P. M. A. Sherwood, *Chem. Mater.*, **2**, 293 (1990).
- 3) S. D. Gardner, C. S. K. Singamsetty, G. L. Both, and G. R. He, *Carbon*, **33**, 587 (1995).
- 4) B. J. Meldrum and C. H. Rochester, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 861 (1990).
- 5) R. K. Harris, T. V. Thompson, J. Shaw, and P. R. Norman, in *Characterisation of porous solids IV*, Ed. B. McEnaney, T. J. Mays, J. Rouquerol, F. Rodriguez-Reinoso, K. S. W. Sing, and K. K. Unger (The Royal Society of Chemistry, 1997) p 17.
- 6) J. Zawadzki, in *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 21, Ed. P. A. Thrower (Dekker, New York, 1988) p 147.
- 7) A. Lubezky, L. Chechelintsky, and M. Folman, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 2269 (1996).
- 8) H. Yoshida, T. Yamazaki, and S. Ozawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **224**, 261 (2000).
- 9) N. Sheppard and D. J. C. Yates, *Proc. Roy. Soc.*, **A238**, 69 (1956).
- 10) T. Yamazaki, I. Watanuki, S. Ozawa, and Y. Ogino, *Langmuir*, **4**, 433 (1988).
- 11) T. Yamazaki, H. Yoshida, H. Seta, and S. Ozawa, *Proceedings of FOA7(2001)* in press.
- 12) T. Yamazaki, K. Honma, M. Katoh, and S. Ozawa, *Chem. Lett.*, 1996, 1101.
- 13) 持田 勲, *炭素材の化学と工業*, 朝倉書店 (1990).
- 14) T. Yamazaki, K. Hasegawa, K. Honma, and S. Ozawa, *PCCP*, **3**, 2686 (2001).
- 15) M. Suzuki, D. Wang, and A. Sakoda, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **30**, 880 (1997).

- 16) A. D. Buckingham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **56**, 753 (1960).
 17) M. Katoh, T. Yamazaki, and S. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1246 (1994).
 18) J-P. Shen, J. Ma, T. Sun, and D-Z. Jiang, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 1351 (1994).
 19) B. L. Su, J-M. Manoli, C. Potvin, and D. Barthelemy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 857 (1993).
 20) W. A. Pliskin, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1156 (1955).



山崎 達也
 石巻専修大学理工学部助教授
 工学博士
 昭和59年 東京工業大学理工学研究科修士課程修了
 昭和59年 東北大学工学部助手
 平成8年 東北大学工学部助教授
 平成12年より現職

関連学会のお知らせ

第14回環境科学会セミナー 「地域物流と化学物質のエミッション」

- 主 催：(社)環境科学会
- 協 賛：日本吸着学会 他
- 日 時：平成14年3月1日(金) 10:00～16:30
- 場 所：メルパルクTOKYO (〒105-8582 港区芝公園2-5-20)
 JR浜松町駅徒歩8分、地下鉄都営三田線 [芝公園] 駅徒歩2分、浅草線 [大門] 駅徒歩4分
- | | | |
|---|---------------|------|
| 内 容：10:00-10:45 「化学物質の排出：点源と非点源」 | 環境省 | 森下 哲 |
| 10:45-11:30 「関東圏における建設廃棄物の物流と化学物質」 | 埼玉県環境科学国際センター | 小野雄策 |
| 11:30-12:15 「道路堆積土への化学物質の移動」 | 岡山大学 | 小野芳朗 |
| 12:15-13:15 昼食 | | |
| 13:15-14:00 「わが国における塩素の移動・収支」 | 東京工業大学 | 海野 肇 |
| 14:00-14:45 「わが国における鉛の移動・収支」 | 国立環境研究所 | 井上雄三 |
| 14:45-15:00 休憩 | | |
| 15:00-15:45 「都市域におけるダイオキシン類とPCBの排出と挙動」 | 国立環境研究所 | 酒井伸一 |
| 15:45-16:30 「化学物質リスク管理の課題と今後の方向
～化学物質管理戦略研究会の発足と活動～」 | 国立環境研究所 | 中杉修身 |
- 参 加 費：3,000円(学生会員) 10,000円(正会員・協賛学協会等会員) 15,000円(非会員)
- 申 込 方 法：申込書をFax又はE-mailにて下記にお申込下さい。参加費は銀行振込で開催日までにお支払願います。
- 振 込 先：常陽銀行 研究学園都市支店 普通 6909065 口座名義：社団法人 環境科学会
- 申 込 先：社団法人 環境科学会
 〒305-0047 茨城県つくば市千現2-1-6
 つくば研究支援センター C-A-7
 Tel&Fax: 0298-58-6120
 E-mail: jdz07103@nifty.ne.jp
 環境科学会HP <http://wwwsoc.nii.ac.jp/sesj/index.html>

技術ハイライト

触媒と吸着技術を併用した 環境ホルモン含有排水の処理 Wastewater Treatment Using Catalyst and Adsorption Technologies

栗田工業株式会社
Kurita Water Industries Ltd

村松 勇一、上甲 勲
Yuichi Muramatsu, Isao Joko

1. はじめに

近年、様々な天然および人工化学物質の生体ホルモン作用への影響が明らかにされ、これら外因性内分泌攪乱化学物質（以下、環境ホルモンと記載）の環境中における濃度ならびに排出源について関心が高まっている。

欧米での「予防原理」に基づく内分泌攪乱性が疑われている物質の使用規制の動き^{1, 2)}に対応し、我が国でも実態調査が進み、今後の対応が注目されている。

環境ホルモン物質による環境汚染の問題は、これらの物質が極微量濃度域（ppb, pptレベル）で生体に影響することが指摘されている点である。現在、これらの物質の環境中での動態や被毒生物への濃縮等についての研究が進められている段階であり、その影響は必ずしも明確になっているとは言えない状況ではあるが、いずれにしても環境ホルモンの問題は従来の環境汚染物質への対応とは異なった技術的対応が必要になってくると予想される。

筆者らは、有害化学物質による環境汚染の問題解決の技術的対応の基本は無害化処理であるとの認識に立ち、新規処理技術の研究開発に取り組んできた。その結果、触媒を用いたオゾン酸化分解と活性炭吸着技術を併用した環境ホルモン含有排水の処理システムを開発し、実用化したのでその基礎的検討結果と処理システムの概要を紹介する³⁾。

2. 生物処理におけるノニルフェノールの挙動

環境ホルモン物質として環境汚染の現状が注目されている物質の一つであるノニルフェノールについて、下水の生物処理工程での挙動を調査した。その結果の一例をFig. 1に示す。

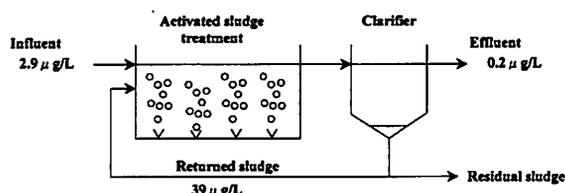


Fig. 1 The behavior of NP through biological treatment. Influent: sewage after primary sedimentation.

流入水中の濃度は2.9μg/Lであったが活性汚泥処理によって処理水中の濃度は0.2μg/Lまで低減されている。一方、返送汚泥中の濃度が39μg/Lとなっていることから、水中のノニルフェノールは生物処理工程で活性汚泥に取り込まれて除去されていることが明らかになった。その一部は生分解されていると考えられるが、ノニルフェノールを取り込んだ汚泥の取り扱いについては今後の検討が必要と考える。

3. 活性炭による環境ホルモンの吸着除去

(1) 吸着除去性能

活性炭吸着法は水中の微量の有機化合物を吸着するのに有効な方法であり、水処理分野で広く使われている。

安部⁴⁾は環境ホルモン物質として環境庁がリストアップしている約70の物質についてその化学的特性から活性炭への吸着性を判定し、内分泌攪乱作用が疑われている化学物質リストの中には吸着しない物質は存在しないと報告している。

また、環境ホルモン物質の代表例としてノニルフェノール、ビスフェノールAについて、おのおの1~100μg/Lと0.01~100mg/Lの平衡濃度域での各種活性炭の吸着平衡試験を実施し、このような低濃度領域でも活性炭の吸着能が優れていることを報告している。

筆者らも、ビスフェノールA、ノニルフェノールに対する活性炭での吸着試験を行い、0.01~100μg/L濃度域で0.01~0.2g-EDCs/g-ACの吸着量を示すことを確認している。測定結果をFig. 2に示す。

また、埋め立て処分場浸出水中の内分泌攪乱化学物質と水処理工程における挙動を調査し、浸出水中のビスフェノールAが現状の処理システム（最初沈殿→生物処理→凝集沈殿→活性炭吸着）で十分に低減され、処理性能も安定していることを確認している⁵⁾。

このように、環境ホルモン物質の除去法として活性炭吸着法は有効であり、当面、各種処理法の最終工程で活性炭吸着工程を設けた対応が確実な除去法として実用化が進むと判断できる。しかし、吸着平衡に達した活性炭は再生するか新炭に置き換えるかの対応が必要となる。この際、再生時に排出される環境ホルモン物質の処理や廃炭の処理が必要となり問題が残っている。

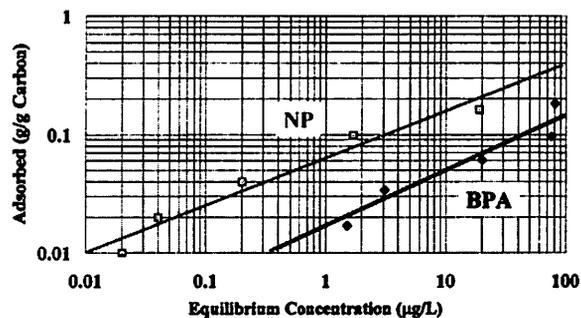


Fig. 2 Adsorption isotherms of BPA and NP on activated carbon. Carbon: Kuricoal WG160 (coal-based, granular); water: artificial seawater.

(2) 活性炭に吸着したBPAの熱処理時の挙動

ビスフェノールA (BPA) を吸着させた活性炭を加熱処理した場合のBPAの挙動を調べた。加熱処理実験装置の概要をFig. 3に示す。

BPAを吸着させた活性炭 (99.2mg-BPA/g-AC) の所定量を石英製ボートに取り、窒素気流中で200℃、2h加熱処理した。なお、加熱処理時の窒素排気ガスはコールド・トラップ法と吸着剤 (TenaxTA: 2,6-diphenyl-p-phenylene oxide polymer, GL Science Inc.) を用いたトラップ処理を行い、系外への脱着物質の流出が起きていないことを確認した。

加熱処理前の活性炭と加熱処理後の活性炭について、150℃、10MPaの条件でのアセトン溶液での抽出操作を行い、抽出されたBPA量を測定する方法で活性炭表面に吸着されていたBPA量を求めた。結果から求めたBPAの収支をFig. 4に示す。

活性炭1g当たり99.2mgのBPAを吸着した活性炭を熱処理することなく溶媒抽出した場合には82.0mgのBPAが抽出されたのに対し、窒素気流中で200℃、2h加熱処理した活性炭からのBPAの抽出量は49.7mgに留まった。加熱処理時に系外への流出が認められなかったことから、吸着していたBPAの約40%が熱処理時に脱着しにくい状態に変質したと考えられる。類似の現象はフェノールの吸着・熱再生工程でも観察されており、加熱時の吸着物質の重合反応によるとされている⁶⁾。今後、BPAのような有害化学物質を吸着除去・無害化処理する手段として積極的に活用することができれば新しい処理法に発展していく可能性がある。

4. 触媒を用いた分解処理

吸着法の抱える問題を解決する方法として、触媒を用いた環境ホルモン分解無害化処理システムが開発実用化されている³⁾。本システムは、筆者らがCOD成分の分解除去触媒として実用化しているニッケル酸化物系触媒⁷⁾の適用性をさらに拡大したものである。

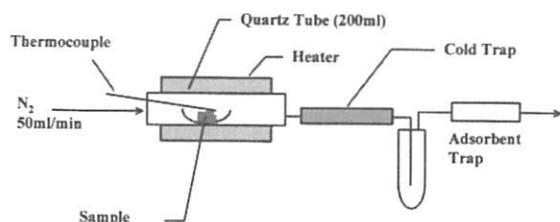


Fig. 3 An apparatus for heat treatment of BPA-adsorbed activated carbon.

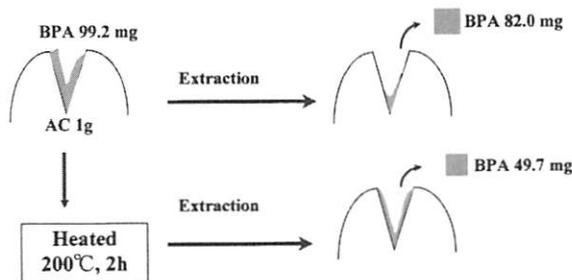


Fig. 4 Decrease in the extracted amount of BPA flowing the heat treatment of the BPA-adsorbed activated carbon.

る³⁾。本システムは、筆者らがCOD成分の分解除去触媒として実用化しているニッケル酸化物系触媒⁷⁾の適用性をさらに拡大したものである。

粒状ゼオライト表面にニッケル酸化物を担持調製した触媒充填反応カラムを用いてフェノール含有排水を処理した実験では排水中TOCが17mg/Lから9 mg/Lにまで低減された (Fig. 5)。この実験結果に着目し、ニッケル酸化物系触媒を用いることでノニルフェノール等の環境ホルモンの酸化分解が可能との予測のもとに、処理システムの開発に取り組んだ。オゾンとUVを併用した促進酸化処理で水中のダイオキシン類を分解できるとの知見に基づき (Fig. 6)、オゾン/UV促進酸化と触媒酸化処理を組み合わせた環境ホルモン含有排水処理システムを開発した。本システムは、オゾン/UV促進酸化で環境ホルモンの大部分を分解除去し、さらにその処理水中に残存するオゾンをも有効利用して後段の触媒反応塔で酸化を促進させることにより、排水中環境ホルモンの分解を徹底させる点に特徴がある (Fig. 7)。実装置においては、極微量であっても未分解の環境ホルモンを排出させないとの狙いから、活性炭吸着反応塔を設置している。

性能確認結果の一例として、オゾン/UV酸化処理と後段の触媒反応塔でのノニルフェノールの除去結果をFig. 8に示す。ビスフェノールA、17-b-エストラジオールについても同様な除去効果が確認できている。

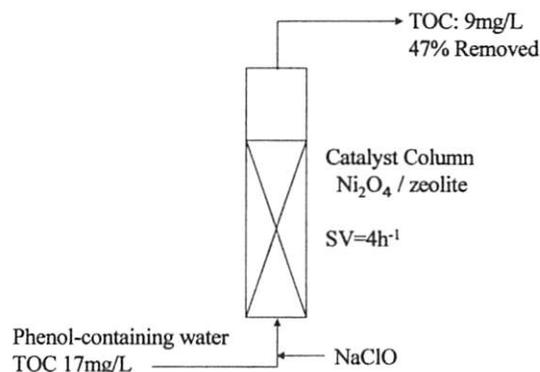


Fig. 5 Decomposition of phenol in water by Ni_2O_4 catalytic oxidation.

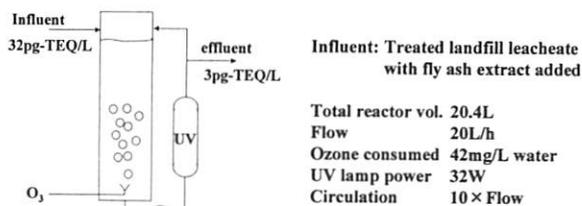


Fig. 6 Decomposition of PCDDs and PCDFs in water by O_3 /UV oxidation.

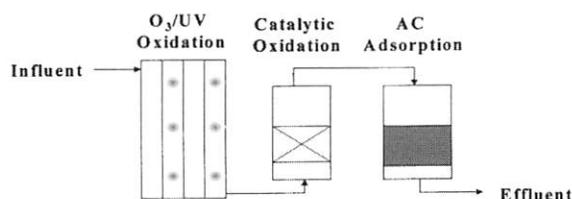


Fig. 7 The O₃/UV + catalytic oxidation process.

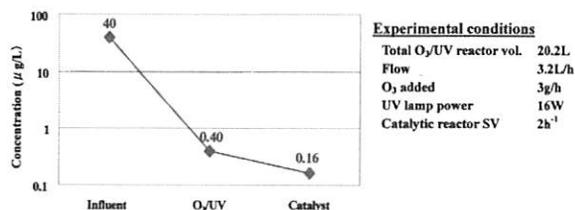


Fig. 8 NP decomposition by the O₃/UV + catalytic oxidation process.

おわりに

ここで紹介した触媒と吸着技術を併用した環境ホルモン含有排水の処理技術は、各種の有機物が共存する排水中に含まれる極微量の環境ホルモン物質の完全除去技術として触媒反応技術と吸着技術の特徴を有効に活用して開発した新しい廃水処理技術といえる。

有害物質の無害化処理技術への要求は今後ますます増えていくと予想できる。更なる技術的發展と実用化が進んでいくことを期待している。

また、将来的には、活性炭表面に吸着した有害化学物質の無害化処理技術の開発が望まれる。そのような視点からの研究開発の取り組みと技術的發展を期待したい。

文 献

- 1) R. Renner: "European Bans on Surfactant Trigger Transatlantic Debate," *Env. Sci. Tech.*, **31**, 316A (1997).
- 2) J. Brown: "EU Hastens Restrictions," *Chemical Week*, **Nov. 8**, 49 (2000).
- 3) Y. Muramatsu, K. Mori, I. Joko: "Water Treatment Technologies to Remove Organic Pollutants with Adsorptive Behavior," *7th International Conference on Fundamentals of Adsorption*, NT II -3 (2001).
- 4) 安部郁夫: "内分泌攪乱化学物質の活性炭吸着特性", *用水*

と廃水, **41**, 43 (1999).

- 5) 村松勇一, 野馬幸生, 西川淳一, 西原 力: "埋立処分場浸出水中の内分泌攪乱化学物質と水処理工程における挙動 (第二報)", *第11回廃棄物学会研究発表会講演論文集*, 1101 (2000).
- 6) M. Suzuki, D. M. Mistic, O. Koyama, K. Kawazoe: "Study of Thermal Regeneration of Spent Activated Carbons: Thermogravimetric Measurement of Various Single Component Organics Loaded on Activated Carbon," *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 271 (1978).
- 7) 上甲 勲, 中原敏次: "触媒を用いた水処理技術", *化学工業*, **50**, 58 (1999).



村 松 勇 一

栗田工業株式会社 経営企画室
企画部 調査チーム

1996年3月 山梨大学大学院工学
研究科土木環境工学
専攻 修了
同 年4月 栗田工業(株)入社
環境ホルモン・ダイ
オキシン類処理技術
の開発を担当

趣味 ソシアルダンス



上 甲 勲

栗田工業株式会社 研究開発本部
技術開発センター 研究主幹
工学博士

1969年3月 金沢大学理学部化学
科卒業
1996年4月 栗田工業(株)入社
同社研究開発部門に
所属し吸着、触媒、
晶析技術を用いた環
境保全技術の研究開
発に取り組み現在に
至る

1997年より 現職

E-mail: isao.joukou@kurita.co.jp (勤務先)
i-joukou@mx2.mesh.ne.jp (自 宅)

スポットライト

平成13年度年会ポスター賞受賞者特集

チタニアおよび酸化鉄で架橋された グラファイト層間架橋多孔体の合成

Preparation of Titania and
Iron Oxide Pillared Interlayer Graphites

岡山理科大学大学院理学研究科化学専攻
Department of Chemistry, Okayama University of Science



西崎 涼香、中村 恭子
森重 國光

Sayaka Nishizaki, Kyouko Nakamura
Kunimitu Morishige

この度は、ポスター賞を頂き大変光栄に思います。また、多くの方々に発表ポスターを御覧頂いたうえ、有意義なご指摘、ご意見を賜り心よりお礼を申し上げます。以下に、今回の研究についての概要を紹介させていただきたいと思います。

<はじめに>

酸化グラファイトは、粘土鉱物と同様に陽イオン交換能を持っています。これをチタニアおよび水酸化鉄の陽性コロイドで処理することにより、多孔体を得ることができました。合成条件の検討と、多孔体モデルの構築を行いましたので報告いたします。

<実験>

酸化グラファイトは、Brodie法によりマダガスカル産の天然グラファイトを酸化して得ました。陽性コロイド溶液は文献に準じて調製し、中性となるまで透析を行いました。0.1M水酸化ナトリウム水溶液10ml中に酸化グラファイト50mgを加え、超音波攪拌によって分散させた後に、陽性コロイド溶液と

混合して多孔体を合成しました。合成した試料の評価は、液体窒素温度でのメタンの吸着等温線測定により行いました。

チタニア架橋酸化グラファイトを空气中300℃で焼成し、焼成前後のX線回折パターンを測定しました。また、液体窒素温度での窒素吸着脱離等温線とメタン吸着等温線の測定、273Kでの水、アンモニア、ベンゼンなどの吸着等温線測定も行いました。273Kでの水、アンモニア、ベンゼンなどの吸着等温線については400℃で2時間の排気後に測定し、その後同じ試料を用いて室温で排気してもう一度測定を行いました。

<結果と考察>

○合成条件

図1は、酸化グラファイト50mgに対して加えたチタニア陽性コロイド溶液の量の違いによるメタン吸着量の変化を示したものです。酸化グラファイトの層間に取り込まれるコロイドの量は、加えたコロイド溶液の増加と共に増加して、最大で約330mgとなりました。同時にメタン吸着量も急激に増加しました。酸化グラファイトを分散させる水酸化ナトリウム水溶液の濃度や、加える前のコロイド溶液の濃度によっても取り込まれるコロイドの量とメタンの吸着量は変化しますが、これ以上には増えませんでした。したがってこの量が、コロイドがインターカレートできる最大量であると考えられます。水酸化鉄コロイドを用いた場合でも同様の結果となりました。また、インターカレートできる最大量を変化させるために、酸化グラファイトの酸化度や原料の天然グラファイトの原産地も変えてみましたが、現在のところ<実験>に示した方法で酸化したものが最も多い吸着量を示しています。

○多孔体の構造

チタニア架橋多孔体の焼成前後のX線回折パターンには、アナターゼ型酸化チタンによる回折ピークが観測されました。このピークの積分幅より求めたチタニアの粒子サイズは約30Åとなり、これは窒素吸着等温線より求めた細孔径とほぼ同じ値でありました。

○支柱の表面積

273Kで測定した吸着等温線で、400℃排気のものとの間の吸着量の差は、加熱によって活性化したチタニア表面への化学吸着によると考えられます。アナターゼ型酸化チタンについて同様に273Kでアンモニア吸着等温線の測定を行うと、化学吸着量は0.0807ml(S.T.P.)/m²でした。チタニア架橋多孔体へのアンモニアの化学吸着量は6.0ml(S.T.P.)/gであったので、この多孔体内でチタニアが占める表面積は74m²/gと計算できます。また、この多孔体の全表面積は窒素吸着等温線より201m²/gであったので、グラファイトが占める表面積は127m²/gとなり、チタニア表面に対するグラファイト表面の面積比は約1.7となりました。

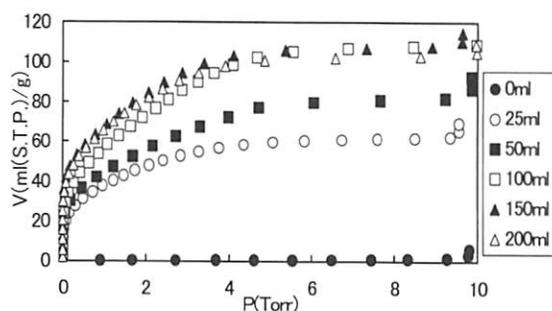


図1 液体窒素温度でのメタン吸着等温線

○多孔体モデル構造の構築

直径30Åの球形チタニア粒子がグラファイト層間で六方配列していると仮定すると、チタニア粒子間の距離は次のような計算によって約53Åと決定されます。

$$\text{チタニア粒子1つの表面積} : 4\pi \times 15^2 = 2827 \text{ (Å}^2\text{)}$$

このチタニアの面積に対するグラファイトの面積 :

$$2827 \times 1.7 = 4806 \text{ (Å}^2\text{)}$$

チタニア粒子間の距離を x とおくと $4806/2 = x \times (\sqrt{3}/2) \times x$

したがって $x = 53 \text{ (Å)}$

以上のことよりこの多孔体は、グラファイト層の間隔が約

30Å、層間のチタニア粒子の直径約30Å、チタニア粒子間の距離が約53Åの構造をとっていると推測できます。

最後になりましたが、今回の賞を頂けたことを励みにさらに研究を進めていきたいと思っております。今後ともご指導のほどよろしくお願い申し上げます。

文 献

- 1) T. Nakajima and Y. Matsuo, *Carbon*, **32** (1994) 469.
- 2) S. Yamanaka, T. Nishihara and M. Hattori, *Materials Chemistry and Physics*, **17** (1987) 87.

鉄微粒子担持活性炭の製造と 高速水処理システムへの応用

Synthesis of Mesoporous Activated Carbons with Iron Nanoparticle and Their Removal Property for Humic Acid

東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境学専攻
Department of Environmental Chemistry and Engineering,
Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology



渡辺 香織
清田 佳美、中野 義夫

Kaori Watanabe

Yoshimi Seida, Yoshio Nakano

この度ポスター賞を頂けたことは大変光栄に存じます。また、多くの先生方に発表ポスターを御覧頂いたうえ、有意義なご指摘、ご意見を頂戴しました。深く感謝申し上げます。この場を借りまして、本研究の概要を紹介いたします。

<はじめに>

低濃度のフミン物質およびその重金属複合体や金属コロイドは環境中における微量元素の動態に関わる因子として、その動態制御並びに除去技術の開発が望まれています。これらのターゲットを高速除去する吸着剤開発の一環として、Fe型にイオン交換した樹脂を還元雰囲気中で焼成することにより、鉄ナノ粒子が高分散した高容量のメソ孔を有する微粉末状活性炭の製造を試みています。本研究では、樹脂に導入するFeの価数、量および焼成条件と活性炭の細孔構造との関係性を明らかにしました。作製した活性炭について、フミン質吸着試験を行い活性炭の細孔構造とフミン質吸着能との相関性について検討を行いました。

<実験>

①活性炭の製造：弱酸性陽イオン交換樹脂IRC-76（オルガノ製）を、FeCl₂およびFeCl₃水溶液中に投入し、攪拌下（240）でイオン交換させてFe型樹脂を得ました。樹脂のイオン交換容量に対して0.3、0.6、1.3倍量のFeCl₂もしくは0.89倍量のFeCl₃を用いてイオン交換率の異なる試料を調製しました。これらの樹脂を、電気炉にて還元雰囲気下で熱処理（処理温度973K、昇温速度5K/min、3h保持）して炭化しました。炭化試料のN₂吸着等温線を測定し、比表面積および細孔容積を求めました。②フミン質吸着試験：炭化試料25mgを調整フミン酸水溶液10ml中に投入し、303Kにて5h振とうを行いました。フミン質濃度を紫外分光光度計により測定し、マスバランスよりフミン質吸着量を求めました。

<結果と考察>

表1に樹脂に導入したFeの価数、導入量、焼成時の雰囲気ガス、得られた活性炭の比表面積、細孔容積およびフミン質吸着量を示します。25% H₂にて焼成を行った試料は、Fe²⁺を用いた試料を除いていずれも細孔容積の小さな活性炭となりました。一方、100% H₂にて焼成した試料は、細孔容積の大きい活性炭が得られました。フミン質吸着量は、細孔容積の大きい活性炭において増加しており、4nm以上のメソ孔がフミ

表1 各活性炭の製造条件と細孔構造およびフミン質吸着量

Fe導入量 (イオン交換容量 に対して)	雰囲気 ガス	比表面積 [mm ² /g]	細孔容積 [cc/g]	フミン質 吸着量 [mg/g-AC]
×0.3(Fe ²⁺)	25%- H ₂ +N ₂	215.1	0.194	1.7
×0.6(Fe ²⁺)		216.8	0.221	1.7
×0.89(Fe ³⁺)		149.2	0.392	14.8
×1.3(Fe ²⁺)		218.0	0.203	1.1
×0.3(Fe ²⁺)	100%- H ₂	291.7	0.705	24.1
×0.6(Fe ²⁺)		266.2	0.546	18.4
×0.89(Fe ³⁺)		136.2	0.364	15.0
×1.3(Fe ²⁺)		255.8	0.446	22.3
市販フミン質除去用 活性炭		894.0	0.398	12.2

ン質吸着に寄与することが示唆されました。図1に、炭化試料のXRDパターンを示します (0.6倍量の Fe^{2+} 、0.89倍量の Fe^{3+} 導入樹脂を25% H_2 、100% H_2 中で熱処理)。25% H_2 で処理した試料では、金属鉄の生成は少なく、炭素の結晶化が促進されています。一方、100% H_2 で処理した試料では金属鉄の生成が多くなっています。このことから、水素濃度が高い場合には、樹脂に導入したFeイオンは熱処理段階で還元されやすく、炭素の結晶化を抑制しながらメソ孔形成に寄与していることが示唆されます。

最後になりましたが、この賞を頂いたことを励みに、今後の研究に取り組んでいきたいと思っています。今後ともご指導のほどよろしくお願いいたします。

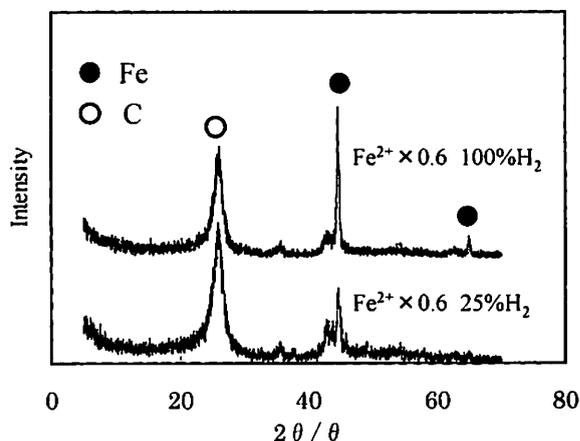


図1 各活性炭のXRDパターン

関連学会のお知らせ

NANOPOROUS MATERIALS-III Ottawa, Ontario, Canada June 12-15, 2002

The Organizing Committee cordially invites you to participate in the international symposium NANOPOROUS MATERIALS-III by presenting an oral paper or a poster. The meeting will take place in the Canadian National Capital Ottawa (Province of Ontario) from Wednesday, June 12, 2002 to Saturday, June 15, 2002 at 12 pm.

SCOPE OF MEETING

NANOPOROUS MATERIALS meetings are intended to bring together investigators from multiple disciplines to discuss complementary approaches and recent advances in this important field. Materials of interest are all those with pore sizes larger than 1 nm. This includes: (a) periodic mesoporous materials such as M41S, FSM16 and related materials, (b) colloidal crystal templated organic and inorganic materials, (c) clays, (d) carbon molecular sieves, (e) porous polymers, (f) sol gel and imprinted materials, (g) self assembled organic and other zeolite-like materials. New findings on innovative self assembled porous materials with less than 1 nm pores will also be considered. Studies on synthesis, modification, characterization and applications of such materials are welcome.

VENUE

The technical sessions of the meeting will be held at the University of Ottawa which is located at the heart of the city.

SUBMISSION OF ABSTRACTS

~~1. If you plan to submit a full manuscript (by September 14, 2001), the deadline for your one-page abstract is extended to August 3, 2001.~~

2. Additional abstracts to be considered for Oral or Poster presentations may be submitted before January 18, 2002.

3. The deadline for last minute abstracts describing recent findings is March 22, 2002. These abstracts will be considered mostly for Poster presentations.

WEB SITE

<http://www.science.uottawa.ca/nano-3>

第6回日韓合同分離技術シンポジウム

THE SIXTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SEPARATION TECHNOLOGY —BETWEEN JAPAN AND KOREA—

共 催：分離技術会・韓国化学工学会

協 賛：日本吸着学会 他

会 期：2002年10月4日（金）－6日（日）

会 場：早稲田大学（東京）

参加申込締切：2002年7月31日

発表方法：ポスター（各セッションでの特別講演も予定されています）

使用言語：英語（論文および会期中）

参加費：（プロシーディングス付き）（予定）

本会正会員および法人会員企業の所属者：30,000円（学生：10,000円） 協賛団体会員：30,000円
会員外：35,000円 懇親会：5,000円

申込方法：下記のホームページの申し込み書式をコピー&ペーストして、必要事項を記入して sspej@d2.dion.ne.jp にE-mailにてお申し込みください。

申込先：〒107-0051 東京都港区元赤坂1-5-11

分離技術会 事務局

Tel: 03-3404-6468 Fax: 03-3405-9769

E-mail: sspej@d2.dion.ne.jp

Home Page: <http://www.isc.meiji.ac.jp/~sepatech/>

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)	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)
加納 博文 (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)
神鳥 和彦 (大阪教育大学)	湯浅 晶 (岐阜大学) (五十音順)

Adsorption News Vol. 15 No. 4 (2001) 通巻No. 59 2001年12月25日発行

事務局 〒852-8521 長崎市文教町1-14 長崎大学工学部応用化学科内
Tel & Fax: (095) 848-9652 E-mail: jsad@ml.nagasaki-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
Faculty of Engineering, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, JAPAN
Tel & Fax: +81-95-848-9652 E-mail: jsad@ml.nagasaki-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>