

# Adsorption News

Vol. 17, No. 1 (March 2003)

通巻No. 64

## 目 次

- 巻頭言  
会長をお引き受けして……………広瀬 勉 2
- 第17回日本吸着学会研究発表会のお知らせ…………… 3
- 会 告  
編集局交代とホームページアドレス変更のお知らせ…………… 3  
平成14年度卒業論文等研究題目のご紹介に関するお願い…………… 3  
名誉会員証の贈呈について…………… 4
- 日本吸着学会学術賞受賞記念寄稿  
吸着と高圧……………小沢泉太郎 5
- スポットライト  
超臨界気体の高圧吸着の基礎研究……………村田 克之 6  
メソ細孔制御カーボンクライオゲルに関する研究…山本 拓司 11  
《平成14年度研究発表会ポスター賞受賞者特集》  
層状バナジウム系化合物の酸素吸着特性……………立川 利彦 15  
シリケート多孔体ビーズのSO<sub>2</sub>吸着特性……………立川 裕美 16  
溶存オゾンの吸着を利用したオゾン処理とそのメカニズム  
……………藤田 洋崇 17  
回折シミュレーションによる細孔内分子集団構造の検討  
……………松村 聖美 18
- 関連学会のお知らせ  
第14回キャタリシススクール…………… 19  
第21回関西界面科学セミナー…………… 19

日本吸着学会  
The Japan Society on Adsorption

## 巻頭言

### 会長をお引き受けして

熊本大学 広瀬 勉



このたび平成15-16年の日本吸着学会の会長を仰せつかり、まことに光栄であります。生来が組織活動の苦手な小生のこと、この重責が務まるものか心許ないものがあります。3人の副会長をはじめ役員や会員の皆さんに支えられて、当会の発展のために尽くしたいとの気持ちに変わりはありませんのでよろしく願いいたします。

吸着学会は会則2条に、「吸着およびイオン交換など、表面の働きに関する各種の科学技術について学際的・国際的視野に立って会員相互の学術・技術の向上と工業の発展を図ること」を目的に掲げて設立後16年が過ぎんとしています。この間、2回の国際吸着会議、環太平洋吸着会議の国際活動とともに、毎年の研究発表会、吸着シンポジウム、吸着技術講習会、など多彩かつ活発な活動が展開されてきたのは皆さまご存じの通りです。会員数三百数十で所帯が所帯ですから、目抜き通りに構えたデパートのように目立つわけではありませんが、吸着学会は、路地をちょっと入ったところであって、吸着現象を扱う専門店としてほどよく名の知れた、いいお店といったたずまいではないでしょうか。路地といってもどん詰まりのマイクロポアではなく、マクロポアに近いところにありますので、まだまだ道行く人も多く拡散抵抗も低いはずですから、もっと多くの方が吸着学会の前に立ち止まり入会していただいても不思議ではないと、身勝手ながら常々思っています。

吸着学会という専門店は、化学、応用化学、化学工学など幅広い分野からなる研究者・技術者の有機的協働に基づいた、他の老舗にはない特徴的な社員構成を持ち、実験・理論・コンピュータ利用という製法においても、材の開発・キャラクターゼーション・吸着プロセスといった品揃えにおいても、また工業的分離・人間環境・エネルギー/資源といった使い途においても、間口の広さと奥行きをもち合わせています。だから道行く人たちは吸着学会の前を決して素通りしているのではなく、時には振り返り時には立ち止まり、また時にはちょっと覗きこんでみると、吸着学会を気に留めながら路地歩きを楽しんでいるのではないのでしょうか。そんな時、「ちょっと入ってみましょうか」と声をかければ、入会申込書にサインしてくれる人が少なからずいらっしやるような気がします。会員増強などという大げさですし、勧誘というとなんとかセールスのようですし、いい言葉が見つかりませんが、もっと気軽にそして誇りを持って周りの人に吸着学会のことを話しかけてみたいと思っています。会長の仕事としてはささやかですが、まずは初心に戻ってというところでしょうか。会員の皆様のご協力もぜひお願いいたします。

私事で恐縮ですが、20年ちょっと前までは吸着と何の関わり

りもない身柄で、いわば路地をうろつくだの通行人でした。何かの雑誌で見た圧力スイング吸着PSAの記事が吸着に関わるきっかけでした。そのころ少々化学技術史に興味があって、ルブラン法ソーダの副製塩素による大気汚染防止策として登場したガス吸収充填塔からの排水が、皮肉にも今度はテムズ川の水質汚染を招き、これが最初の公害法といわれるイギリスのアルカリ条例制定の動機となったという、19世紀初めの歴史を知ったのもその頃です。その点で、分離材の再生機能を備えた自己完結型の分離装置として、PSAは非常に新鮮に映りました。早とちりで恥ずかしい気もしますが、私の場合吸着との関わりは至極単純なものでした。

20年前熊本大学への転勤を機会に、遅ればせながらPSAの研究を始め、吸着学会設立の少し前、ある学会の吸着セッション、知ってる人が誰もいない会場でおそるおそる研究発表をしたとき、会場の中からは齢45才の新参者に貴重なコメントをいただき、その上夕食までお誘いいただきました。そのときは知りませんでしたが、吸着学会設立に尽力され設立後も中心的な役割を演じておられるお方でした。

人それぞれに異なった個人史があり、人それぞれに異なったバックグラウンドで吸着学会に関わることになります。必ずしも会則2条に掲げる崇高な旗印に惹かれてという人ばかりではないでしょう。私が吸着というものに目を向け始めた頃を思うにつけ、あちこちの街角を曲がったあと、この路地の往来にふと立ち寄った人々を温かく迎え入れる、そんなおおらかさが吸着学会の持ち味であり続けてほしいと願っています。

日の出の勢いの高度成長ーバブル期は神話となり、薄暮に家路を急ぐ人も多くなりましたが、吸着学会の前の路地には、目抜き通りの喧噪から逃れて未来を模索するひとびとがまだまだ沢山往き来しています。この人たちに語りかけ迎え入れ、そしてまたこの人たちから新しい刺激を受け、外枠も中身もひとまわり大きな吸着学会を築いて行きたいものです。さあ皆さん、通りへ出てみましょう。

広瀬 勉 熊本大学大学院自然科学研究科教授  
Ph.D., 工学博士

略歴 1963年 京都大学化学機械学科卒業  
名古屋大学助手、九州大学助手を経て  
1982年 熊本大学工学部助教授  
1987年 同教授  
2001年より現職

## 第17回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

会 期：平成15年9月26日（金）、27日（土）

会 場：岐阜大学（岐阜市柳戸1-1）

発表申込方法：E-mail または郵便葉書で、1. 講演題目、2. 発表者氏名、3. 所属（勤務先・学校名等、郵便番号、所在地、Tel、Fax、E-mail）を記入し、下記宛にお申し込み下さい。

発表申込締切：平成15年7月7日（月）（必着）

講演要旨締切：平成15年8月22日（金）（必着）

参加予約締切：平成15年8月29日（金）（必着）

申込・連絡先：〒501-1193 岐阜市柳戸1-1

岐阜大学流域圏科学研究センター 湯浅 晶

Tel: 058-293-2069 Fax: 058-293-2079 E-mail: yuasa@green.gifu-u.ac.jp

（詳細は次号のAdsorption Newsおよび日本吸着学会ホームページに掲載する予定です）

## 会 告

### 編集局交代とホームページアドレス変更のお知らせ

平成15年4月よりAdsorption News編集局が東京大学生産技術研究所に移転致します。また、これに伴い吸着学会ホームページのアドレスも変更されます。新しい編集局の住所及び連絡先、およびホームページアドレスは以下の通りです。

〒263-0022 千葉市稲毛区弥生町1-8

東京大学生産技術研究所千葉実験所

担当：望月和博

Tel: 043-251-4327 Fax: 043-251-1231 E-mail: mochi@iis.u-tokyo.ac.jp

日本吸着学会ホームページアドレス：<http://envchem.iis.u-tokyo.ac.jp/jsad/>

### 平成14年度卒業論文等研究題目のご紹介に関するお願い

Adsorption News 編集局では会員の皆様の交流を深めるための一助として、平成11年度より全国の大学および高等専門学校における吸着分野の卒業論文、修士論文、博士論文の題目のご紹介を行っております。本年度も次号のAdsorption News (Vol. 17, No. 2) ならびに日本吸着学会ホームページに平成14年度研究題目を掲載させて頂く予定です。掲載を希望される場合は、ご多忙中恐縮ですが以下の要領にて研究題目をお知らせください。なおこの件に関するお問い合わせはE-mailにて新編集局 (mochi@iis.u-

tokyo.ac.jp) にお尋ねください。

#### <要領>

1. 平成14年度の吸着分野の卒業論文、修士論文、博士論文の題目をお知らせください。
2. 題目はE-mailにて新編集局 (mochi@iis.u-tokyo.ac.jp) までお知らせください。Faxや郵便での連絡は受け付けておりませんのでご了承ください。
3. E-mailのフォーマットはホームページ (<http://envchem.iis.u-tokyo.ac.jp/jsad/keijiban/apply.html>) をご参照ください。なお、特にお願いしたい点は以下の通りです：
  - (イ) Subject欄には「研究題目」とご記入頂き、続けて所属大学、研究室の略称をご記入ください。
  - (ロ) 題目は添付書類にせず、メールの本文中にご記入ください。1行目に研究室の名称、2行目には、ご希望であれば連絡先E-mailアドレスと、研究室のホームページアドレスを半角英数字でお書き頂き(希望されない場合は空行にしてください)、3行目より卒業論文、修士論文、博士論文の順で論文提出者氏名と論文題目をお書きください。なお論文提出者氏名と論文題目の間は全角コンマで区切ってください。
  - (ハ) 本文中に上記の項目以外のことは記入しないでください。時候の挨拶等は不要です。また、ご質問等のご記入頂いてもお答えできません。ご質問などございましたら別のE-mailでお知らせください。
4. 締め切りは4月30日(水) 必着でお願いいたします。期限以降にご応募頂いた場合、次号のAdsorption Newsではご紹介できない場合もございますのでご了承ください(なおその場合でもホームページには掲載させていただきます)。

### 名誉会員証の贈呈について

前号(Adsorption News, Vol. 16, No. 4)で紹介致しましたように、平成14年10月18日に開催された日本吸着学会平成14年度総会において、岡崎守男氏(京都大学名誉教授)が本会名誉会員になられました。諸般の事情により名誉会員証の贈呈が遅れておりましたが、平成15年2月6日に陶器製の名誉会員証を記念品(長崎・三川内焼の唐子柄の夫婦湯呑)とともにお渡しすることができました。



## 日本吸着学会学術賞受賞記念寄稿

### 吸着と高圧

秋田大学 小沢 泉太郎



気体の固体上への吸着量が、圧力を大気圧以上に高くしていったらどのようなになるかは、はじめは純粋に科学的に、次いで当時頻発していた炭坑のガス爆発との関連で、かなり早い時代から興味をもたれた問題である。今でこそ信頼性のある装置・部品が多数市販されており、(経費の問題を別にすれば)あまり困難無く高圧装置を組み立てて実験が行える時代であるが、はじめは耐圧性の装置を造ること自体が問題で、高圧下の吸着を取り扱った論文が年に1、2報という時代が長く続いていた。そして研究例も増え、信頼性の高いデータが報告されるようになったのは、p-V-T関係など高圧流体物性の研究が盛んになった1960年代以降と云ってよいであろう。PSAの操作に必要な「若干の加圧下」程度のデータの取得は現在では容易であるが、それより高い圧力下の測定には次に述べるような原理的な困難があり、現在も報告数はそれほど多くはない。しかし近年、メタンや水素などのエネルギー源の貯蔵法として高圧下の吸着が再び興味を持たれている。

吸着量の測定は本質的に「差」を測る実験である。高圧気体の吸着量が圧力とともに単調に増加せず等温線に極大が現れる現象も、測定される吸着量が「差」すなわち界面過剰量であることに起因するが、高圧(高密度)気体の吸着では大きな量と小さな量との差から吸着量を求めなければならないので測定者は精度との戦いを強いられる。重量法で吸着量を求める場合も、高圧下では浮力補正が加速度的に大きくなるので事情は同じである。高圧気体を扱うと遭遇するもう一つの問題は気体の非理想性である。近年、超臨界流体が特徴ある溶媒として注目されその吸着データも報告されているが、気体をその臨界点の近傍で扱うときは注意が必要である。すなわち、圧力がわずかに異なるだけで密度が大きく変わるので、実験装置内の上部と下部とのわずかなヘッド差で物性がかなり異なることがある。また、臨界点付近では密度揺らぎが生じがちで、またその緩和には結構時間を要する。吸着による発熱、実験操作による圧力変動など揺らぎの要因は多いので、真の平衡の測定には細心の注意が必要であることを銘記すべきである。

ちなみに、気体の非理想性は常圧下でも低温では顕著になるので、液体窒素温度での窒素ガスの吸着で気体を理想気体として取り扱うことは大変気になるところである。つまり、細孔分布などを求めようとして測定を大気圧付近まで行うと気体の挙動が非理想的となり、しかもその偏倚は圧力にほぼ比例して系統的に現れるので、“細孔分布”の計算結果などを見ても通常気が付かない。是非一度、吸着媒を入れないで吸着量を測定し、結果が測定しようとする全圧力範囲でゼロとなること一測定法と装置の健全性一を確かめておくべきであ

る。

よく知られているように平衡に対する温度の影響を解析すると熱の次元を、圧力の効果を解析すると体積の次元をもつパラメータが得られ、異なる種類の情報が得られる。ただし、凝縮相(吸着相も多くの場合これに含まれる)の物性に検知できるほどの圧力効果を生ぜしめるには1000気圧オーダーの圧力が必要で、実験的にこれを実現することは温度変化より困難と考えられている場合が多い。ただしこれは伝統的なサイズ( $\text{cm}^3$ 単位以上)の実験を考えた場合のことで、吸着系をマイクロ化すれば圧力発生は容易となり、そのような手法は高圧化学の流れの一つにもなっている。顕微鏡下での仕事になるが、ダイヤモンドアンビル(先端を平らに仕上げた圧縮用の部品)に挟まれた $1\text{mm}^3$ より遙かに小さい系に顕微分光法を用いた超高圧下の吸着研究から、固液界面の吸着現象などに新たな知見が得られるかも知れない。

赤外や紫外・可視分光法は常圧、高圧を問わず、吸着状態に関する分子論的知見を得る重要な手段である。高圧下ではしばしば実測される吸着量である表面過剰量と吸着相に存在する全物質量(絶対吸着量)との差が大きくなるが、バルク相中に存在する種と吸着種が異なるスペクトルを与える場合には、後者が絶対吸着量に対応する情報を与える点で興味深い。しかしながら、“吸着種のスペクトル”は測定されたスペクトルから吸着剤、および平衡にあるバルク相のそれらを差し引いた「差」スペクトルとして求められていることに留意する必要がある。吸着種に帰属される吸収の吸光係数を先験的に決定することができれば「絶対吸着量」を実験的に求める問題が解決されたことになるのだが。

この度は、平成14年度日本吸着学会学術賞を授与いただき、大変名誉に思うとともに、学会ならびに関係各位に深く感謝申し上げる次第である。この賞を励みにさらに吸着科学の発展に微力をつくしたいと考えている。

小沢 泉太郎 秋田大学工学資源学部教授  
工学博士

略歴 昭和41年 東北大学工学部化学工学科卒業  
昭和46年 東北大学大学院工学研究科博士課程修了  
東北大学助手、助教授、教授を経て  
平成9年 秋田大学鉱山学部教授  
平成10年 現職

# スポットライト

## 超臨界気体の高圧吸着の基礎研究

Fundamental Study on High-Pressure Adsorption of  
Supercritical Gases

科学技術振興事業団基礎的研究発展推進事業  
Solution Oriented Research for Science and Technology,  
Japan Science Technology Corporation

村田 克之

Katsuyuki Murata

### 1. はじめに

高圧気体吸着が盛んに研究され始めたのは近年のことで、それまでは蒸気吸着に比べそれほど重要と考えられてはこなかった。その理由は、気体吸着実験のおもな目的が、細孔性固体のキャラクタリゼーションであるのに対し、吸着量の少ない超臨界気体はそのような用途には不向きと考えられてきたからである。しかしながら、水素やメタンなど有用な気体の貯蔵、気体分離、ウルトラマイクロ孔のキャラクタリゼーションなどへの応用が広がり、高圧気体吸着の研究は増えつつある。特に炭素材料への水素貯蔵の可能性をDillon<sup>1)</sup>らが報告して以来、高圧気体吸着の研究の気運は飛躍的に高まった。

このように、ニーズの広がりつつある高圧気体吸着であるが、応用面の研究に比べて基礎研究が立ち遅れている。超臨界気体の高圧吸着現象は原則的には蒸気吸着と同じであるが、蒸気吸着に比べて吸着量が著しく小さく、さらに原理的また実験的に様々な違いも出てくる。そのため、従来の蒸気吸着と同様な取り扱いをすることは適当ではない。高圧気体吸着を研究する上で注意すべき点としては

- 実験精度の問題
- 表面過剰量と絶対吸着量
- 解析の問題

が挙げられる。本稿はこれらの問題点を根本より理解し、高圧気体吸着現象をより正確に捉える事を目的とする。

### 2. 高圧気体吸着実験（実験精度の問題）

高圧気体吸着実験の場合、高圧気体を取り扱うため、通常の気体吸着と異なりガラス製の実験装置を用いることができない。そのためステンレス製の容量法装置やステンレス製のチャンバーの内部に天秤を設置して吸着量測定を行なうこととなる。従ってその実験自体、蒸気吸着と比較して難しくなる。そのうえ、高圧気体吸着の吸着量は蒸気吸着に比べ随分小さくなる。例えば活性炭素繊維の一種であるA10への窒素吸着量は、窒素の沸点である77Kでは50kPaで400mg/g程度であるのに対して、超臨界状態である303Kでは、10MPaもの高圧でも、その30%程度しか吸着しない<sup>2)</sup>。

吸着実験のおもな手法は容量法と重量法であるが、容量法の場合、気体の理想気体からのずれや、高圧下での死容積の評価、

試料による排除体積の問題、サンプルセル及び圧力センサーの温度管理などの問題で、大きな実験エラーを呼ぶ可能性がある。重量法測定では直接試料重量を測定するため、精度の高い値を出すのは容易である。しかし試料にかかる浮力をどう補正するかという問題がでてくる。

実験精度を確保するため我々は、重量法の測定を採用した。耐圧容器の中にマイクロ天秤（Cahn 1100：感度0.1 $\mu$ g）を設置し装置全体を空気恒温槽で囲い、サンプルセルにはさらに水恒温槽を設置して温度管理を徹底した。さらに他のガスのコンタミネーションの影響が大きいいため、サンプルガスは高純度のものを用いた。試料の浮力補正であるが、試料の粒子密度<sup>3)</sup>を用いて補正を行なった。ここで粒子密度（ $\rho_p$ ）であるが、次のように定義される。

$$\rho_p = \frac{1}{V_s + V_c + V_i} \quad (1)$$

$V_s$ ,  $V_c$ ,  $V_i$  はそれぞれ試料の固体部分の体積、閉孔の体積、開孔ではあるが入り口が狭く気体分子が進入できない細孔の体積である。(1)式の分子が1であるのは $V_s$ ,  $V_c$ ,  $V_i$  がそれぞれ試料重量あたりの大きさに規格化されているためである。

粒子密度の測定は多くの場合ヘリウム置換法によって行なわれるが、活性炭素など、炭素材料の場合吸着したヘリウムによって誤差が15%程度出ることが報告されている<sup>4)</sup>。図1にヘリウム置換法と高圧ヘリウム浮力法から得られた試料にかかる浮力の比較例を示した。ここでは、303Kでのメタン吸着実験を行なったときに、サンプルにかかる浮力を粒子密度が2.00g mL<sup>-1</sup>と2.30g mL<sup>-1</sup>として比較した。101.32kPaでは、僅か0.4mg g<sup>-1</sup>の差しかないが、10MPaでは浮力の差が4mg g<sup>-1</sup>にも広がる。ゆえに高圧気体吸着の場合正確な粒子密度の決定は不可欠である。我々は、吸着ヘリウムの影響を小さくして正確な粒子密度を決定できる、高圧ヘリウム浮力法を採用した。

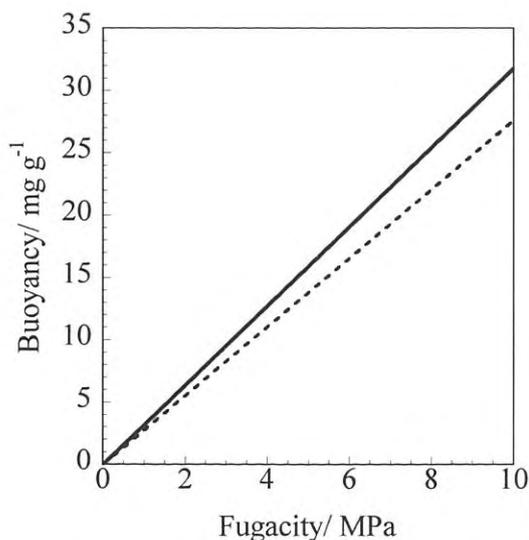


図1 303Kでの超臨界メタン吸着における、粒子密度による浮力の違い。実線は粒子密度2.00g mL<sup>-1</sup>のサンプルが受ける浮力、破線は粒子密度2.30g mL<sup>-1</sup>としたときの浮力であり、ヘリウム置換法による測定誤差によって15%オーバーエスティメートした場合に相当する

高圧ヘリウム浮力法による粒子密度の導出は以下の通りである<sup>2,5)</sup>。室温で高圧ヘリウム吸着測定を行なうと、ヘリウムは常温ではほとんど吸着しないため、試料に働く浮力のみを測定することとなる。浮力は圧力と比例関係にあるので、吸着等温線は右下がりの直線となる。このときの直線の傾きを $sl$ とすると、

$$sl = \frac{dn_b}{dP} \quad (2)$$

ここで、 $n_b$ は試料にかかる浮力、 $P$ は圧力である。浮力とは物質が流体を排除した体積に相当する排除された流体の重さである。この排除体積は粒子密度の逆数であるので、粒子密度は次のようになる。

$$\rho_p = -\frac{M_{\text{He}}}{RTsl} \quad (3)$$

$M_{\text{He}}$ はヘリウムの分子量、 $R$ は気体定数、 $T$ は温度である。ここで、ヘリウムは室温では理想気体として振舞うと仮定し、理想気体の状態方程式を用いた。

さらに粒子密度を用いて試料に存在する閉孔と、開孔ではあるが入り口が狭く気体分子が進入できない細孔の体積（すなわち $V_c + V_i$ )を見積もることができる<sup>5)</sup>。粒子密度と固体密度( $\rho_s$ )をもちいると、 $V_c + V_i$ は次のようになる

$$V_c + V_i = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_s} \quad (4)$$

例えば、活性炭の場合ミクログラファイト構造によって成り立っているので、固体部分の密度をグラファイト密度(2.265 g mL<sup>-1</sup>)とみなすことによって $V_c + V_i$ が計算できる。 $V_c + V_i$ は、活性炭の賦活の度合いやナノチューブが中空であるか等を知るのに役立つ重要なパラメーターである。

### 3. 表面過剰量と絶対吸着量<sup>6,7)</sup>

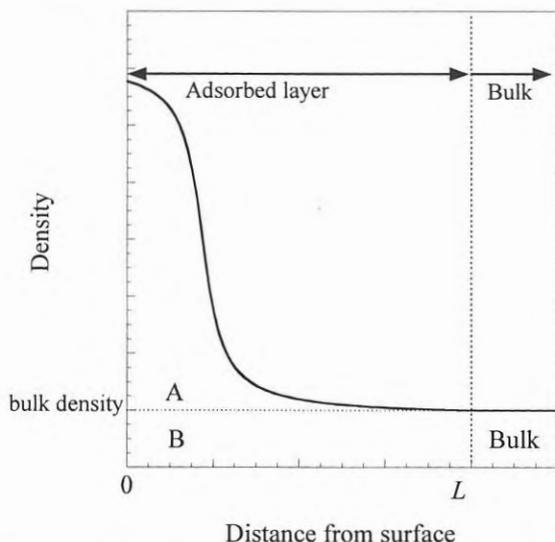


図2 吸着層の模式図。x軸は表面からの距離、y軸は流体の密度であり、破線がバルクの密度である。表面過剰量はバルクの密度より大きい部分であり、領域Aに相当する。絶対吸着量は吸着層内のすべての部分であり、領域A+Bに相当する。一般的に吸着層の厚さ $L$ は実験によって決定できない

高圧気体吸着の吸着量の取り扱いで重要なことは、表面過剰量( $n_{ex}$ )と絶対吸着量( $n_{ab}$ )を区別する必要があるということである。両者は(5)、(6)式のように定義され、図2のように示される。

$$n_{ab} = \int_0^L \rho_{ad}(r) dr = \int_{V_{ad}} \rho_{ad}(r) dr \quad (5)$$

$$n_{ex} = n_{ab} - \rho_{bulk} V_{ad} \quad (6)$$

ここで、 $L$ は吸着層の厚さ、 $\rho_{ad}$ は吸着層の密度、 $r$ は表面からの距離、 $\rho_{bulk}$ は気相の密度、そして $V_{ad}$ は吸着層の体積である。

簡単な吸着層の模式図を図2に示す。実験によって得られる吸着量は通常表面過剰量であり、図2のAの領域で示される部分である。それに対して吸着層にあるすべての分子を数えると絶対吸着量と呼ばれる値が求められる。この絶対吸着量は図2のAとBの領域で示される部分である。蒸気吸着の場合吸着層の密度はバルク密度に比べて十分に大きく、そのため表面過剰量と絶対吸着量は同じとして扱うことができる。しかし、高圧気体吸着の場合は状況が変わってくる。吸着層の密度がそれほど大きくないことに加えて、高圧下ではバルクの密度も大きくなり、その値を無視することができなくなる。ゆえに多くの場合、高圧気体吸着では表面過剰量と絶対吸着量は区別して考える必要がある。

実際に表面過剰量と絶対吸着量では吸着等温線の形状が異なる。図3に示されるように、絶対吸着量等温線は、単調増加のグラフとなり、多くの場合IUPACの分類でIまたはII型に分類される。これに対して表面過剰量等温線はIUPACの分類では分類できない。吸着量を密度で表したとき、表面過剰量等温線は絶対吸着量等温線とバルク密度の差である。したがって表面過剰量等温線は、極大値を持ち圧力と共に吸着量が減少する領域がある。また場合によっては負の吸着量を示す。

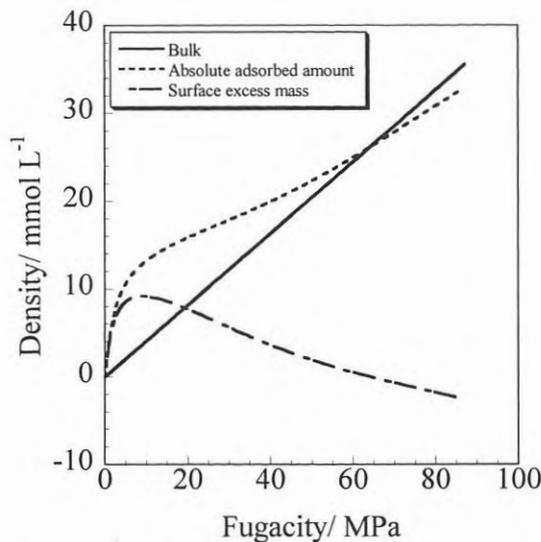


図3 表面過剰量と絶対吸着量の等温線の違いをDFTによって求めた吸着等温線によって示す。実線がバルク、破線が絶対吸着量、鎖線が表面過剰量である。絶対吸着量は単調増加の関数であるのに対して、表面過剰量は極大を持ち、さらに絶対吸着量がバルクの密度より小さくなった領域では負の値を示す

表面過剰量が実験から直接求められるのに対して絶対吸着量は実験から求めることはできない。その理由は吸着層の体積や厚さが実験から決定できないからである<sup>7,8)</sup>。逆に理論計算やシミュレーションから得られる値は絶対吸着量である。従ってシミュレーションから得られた吸着量を実験値と比較するためには計算値を表面過剰量に変換しなければならない。

表面過剰量は吸着層にあるすべての分子を取り扱うわけではないので、熱力学的な取り扱いに問題を生ずる。従って熱力学的な解析を行なう場合、絶対吸着量を決めなければならない。最も一般的な方法は吸着層の体積を細孔容量と同じと仮定する方法と吸着層密度をその温度で仮定される液体密度と等しいとする方法である。しかしどちらの方法も吸着等温線の極大を完全に除去できない。そこで新たな絶対吸着量の導出法が求められた。

我々が提唱した方法はAdsorbed Volume Mapping (AVM) 法<sup>6,7)</sup> と Buoyancy Mediated (BM) 法<sup>9)</sup> である。AVM法では、絶対吸着量が0になる点において吸着層の平均密度とバルクの密度が等しいとして計算を行なうが、絶対吸着量の導出は非常に煩雑であるうえに、絶対吸着量が0になるのは非常に高压の領域であり、その压力領域まで測定した実験例は少ない。一方BM法は簡便ではあるが、AVM法に近い値が得られる。BM法による絶対吸着量の導出は以下の通りである。

吸着等温線を試料の浮力補正なしでプロットすると、吸着量が飽和した領域ではグラフが右下がりの直線となる。このとき試料に働く浮力は  $\rho_{\text{bulk}}(V_s + V_{\text{ad}})$  である。この直線領域でのスロープ ( $sl$ ) は以下のように表される。

$$sl = \frac{dn_{\text{me}}}{dF} = \frac{dn_{\text{ab}}}{dF} - \frac{d}{dF} \rho_{\text{bulk}}(V_s + V_{\text{ad}}) \quad (7)$$

$n_{\text{me}}$  は浮力補正無しでの吸着量である。ここでは、吸着質分子の理想気体からのずれを考慮しなくてすむように压力をフガシティー ( $F$ ) に変換している。直線領域では吸着は飽和していると仮定しているため、(7)式の右辺の第1項は無視できる。すると(7)式は次のように変形できる

$$\frac{dn_{\text{me}}}{dF} = - \frac{d}{dF} \rho_{\text{bulk}}(V_s + V_{\text{ad}}) = - \frac{M(V_s + V_{\text{ad}})}{RT} \quad (8)$$

ここで、 $M$  は吸着質分子の分子量である。したがって、 $V_{\text{ad}}$  は粒子密度と(8)式をもちいて

$$V_{\text{ad}} = - \frac{RT}{M} sl - \frac{1}{\rho_p} \quad (9)$$

となる。 $V_{\text{ad}}$  が求められれば、絶対吸着量は(6)式から簡単に求めることができる。BM法は基本的には重量法測定について適用されるが、次のように考えることで容量法測定にも適用可能である。

$$n_{\text{me}} = n_{\text{ex}} - \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_p} \quad (10)$$

さらにBM法から得られた吸着層の体積から、吸着層の厚さが計算できる<sup>9)</sup>。最も単純なケースとして吸着材を一枚の平たい板として計算すると細孔が存在しない場合、

$$L = \frac{V_{\text{ad}}}{S} \quad (11)$$

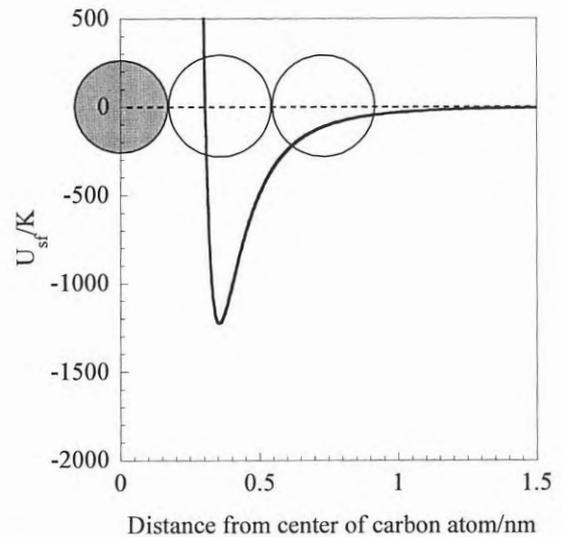


図4 グラファイト平面とメタン分子1個との間の相互作用ポテンシャル。黒丸、白丸はそれぞれ剛体球を仮定したときの炭素原子及びメタン分子である。グラファイト表面から見て1層目のメタン分子の位置でのポテンシャル井戸は十分に深い、2層目以降ポテンシャル井戸の深さは急激に浅くなる

細孔が存在する場合

$$L = \frac{V_{\text{ad}} - V_0}{S_{\text{ex}}} \quad (12)$$

となる。 $S$ 及び $S_{\text{ex}}$ はそれぞれ表面積及び外表面積、 $V_0$ は細孔容量である。表1に吸着層の厚さの測定例を示す。超臨界気体の場合、分子間力に比べて分子の持つ運動エネルギーが大きいため、吸着分子は表面近傍にしか存在せず、吸着層の厚さは分子層でせいぜい1~2層程度と考えられてきた。実際、表面と1個の吸着分子との分子間ポテンシャルを見てみると(図4)、分子間ポテンシャルの井戸は単分子吸着層の部分では深いものの、表面から離れるに従って急激に浅くなってゆくのがわかる。しかし表1に示されるように吸着層の厚さは数十分子層程度にもおよぶ。このように表面からの分子間相互作用が吸着分子を介在して非常に遠距離まで伝わることは興味深い現象である。今後の研究でこの吸着層の構造を明らかにしていくことは、高压気体吸着現象を理解していく上で重要である。

表1 303Kでの超臨界メタン吸着における吸着層の体積と厚さ。NPCはノンポラスカーボン、AX21は活性炭、A20は活性炭素繊維

Sample	Temperature	$V_{\text{ad}}$ mL g <sup>-1</sup>	$L$ nm
	K		
NPC	273	0.58	8.4
	293	0.46	6.7
	303	0.42	6.1
AX21	273	3.1	29
	293	1.9	7.3
	303	1.6	1.9
A20	195	8.5	170
	246	3.8	64
	303	2.4	32

#### 4. 高圧気体吸着等温線の解析 (解析の問題)

超臨界気体吸着の場合、吸着等温線の解析法の多くが適用できない。その理由は解析法の多くが飽和蒸気圧を必要とするためである。何らかの方法で超臨界気体についても(擬)蒸気圧を仮定してDR解析を行なう方法もあるが、物理的な根拠に疑問が残る。また、Langmuir式は低圧部分でのフィッティングは良好であるが、超臨界気体吸着等温線の多くは高圧まで測定するとII型様の形状であることが多く、高圧領域での適用に問題がある。そこで、我々は新たに超臨界気体の吸着等温式<sup>10)</sup>を提唱し、解析法を提唱した。吸着等温式は次のようにして求められる。この導出において、吸着層は相とみなすことができると仮定する。

温度 $T$ 、体積 $V$ の容器内部に $N$ 個の分子がお互いに相互作用をしている場合、配置の分子分配関数は

$$Q = \int \exp(-\beta \sum u_i) du_1 du_2 \cdots du_N \quad (13)$$

と表される。ここで、 $u_i = u_{jk}$  ( $j < k$ ) は $j$ 分子と $k$ 分子との間に働く分子間ポテンシャルである。(13)式はfluid-fluid相互作用 $\phi$ とfluid-wall相互作用 $\psi$ を用いると次のように書き換えることができる。

$$Q = \int \exp\left(-\beta \left( \sum_i \phi_i + \sum_j \psi_j \right)\right) d\phi_1 d\phi_2 \cdots d\phi_L d\psi_1 d\psi_2 \cdots d\psi_M \quad (14)$$

ここで、 $L+M = N$ が成り立つとする。次に $W$ を次のように定義する。

$$NW = \ln(Q/V^N) \quad (15)$$

また、圧力 $P$ は配置の分子分配関数を用いて次のように表される。

$$P = -RT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \langle \rho \rangle} \right) \frac{\langle \rho \rangle}{V} \quad (16)$$

(15)式と(16)式を用いると(17)式が得られる。

$$\frac{P}{\langle \rho \rangle RT} = 1 - \langle \rho \rangle \frac{\partial W}{\partial \langle \rho \rangle} \quad (17)$$

もしも(13)式や(14)式が

$$Q = V^N \left\langle \exp\left(-\beta \sum_i u_i\right) \right\rangle \quad (18)$$

のように表現できれば、(17)式はベリアル展開が可能であるが、この系においては、分子分配関数をそれぞれの分子について独立に計算することができない。また実際に吸着等温線をベリアル式でフィッティングしても良い結果が得られない。そこで我々は次の方法で(17)式を展開した。

関数 $I_T$ を次のように定義する。

$$I_T = - \left( \frac{\partial}{\partial \langle \rho \rangle} \langle \rho \rangle \frac{\partial W}{\partial \langle \rho \rangle} \right)_T = \left( \frac{\partial}{\partial \langle \rho \rangle} \frac{P}{\langle \rho \rangle RT} \right)_T \quad (19)$$

ここで、 $I_T$ は等温圧縮率や比熱と同様に応答関数である。従って $I_T$ は臨界指数を用いて表現できる。

$$I_T \propto \begin{cases} (-\varepsilon)^{-\nu} \langle \rho \rangle < \rho_c \\ \varepsilon^{\nu} \langle \rho \rangle > \rho_c \end{cases}, \text{ at } T = T_c \quad (20)$$

ここで、 $\varepsilon$ は $(\rho_c - \rho)/\rho_c$ であり、 $\rho_c$ 、 $T_c$ はそれぞれ臨界密度と臨界温度である。今議論しているのは $T_c < T$ であるが、この場合、 $I_T$ はbroadened (non-exponential) な応答関数<sup>11)</sup>になると考えられる。このような応答関数は適当な分布関数で表現できる。計算の簡略化のため我々はローレンツィアンを仮定した。

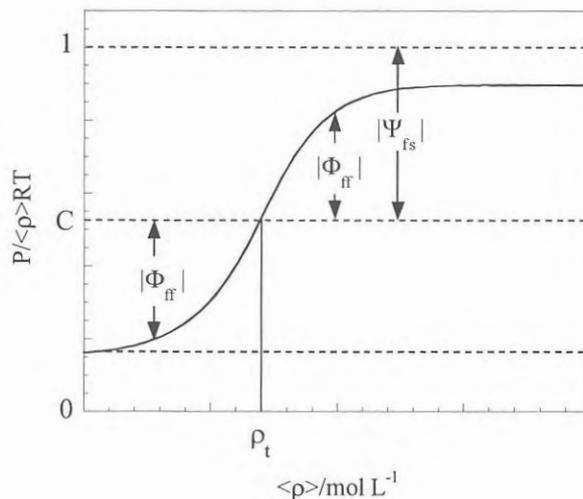


図5  $Z_\rho - \langle \rho \rangle$ プロットの模式図。 $\Psi_{fs}$ がfluid-wall相互作用による安定化を示し、 $\Phi_{ff}$ がfluid-fluid相互作用による安定化を示す。 $\rho_t$ を境に $\Phi_{ff}$ は引力的から斥力的な相互作用に変化する

すると(17)式は

$$\frac{P}{\langle \rho \rangle RT} = A \tan^{-1} [B(\langle \rho \rangle - \rho_t)] + C \quad (21)$$

のようになる。従って吸着等温式

$$P = \langle \rho \rangle RT (A \tan^{-1} [B(\langle \rho \rangle - \rho_t)] + C) \quad (22)$$

または

$$P = n_{ab} RT (A' \tan^{-1} [B'(n_{ab} - n_{bb})] + C') \quad (23)$$

が得られた。この吸着等温式はヘンリー吸着も表す事ができる。(23)式において $P \rightarrow 0$ とすると、

$$\lim_{n_{ab} \rightarrow 0} A' \tan^{-1} [B'(n_{ab} - n_{bb})] = A' \tan^{-1} [-B' n_{bb}] = \text{constant} \quad (24)$$

ヘンリー式

$$n_{ab} = k_{11} P \quad (25)$$

と比較すると、

$$k_{11} = 1/RT [A' \tan^{-1} [-B' n_{bb}] + C'] \quad (26)$$

である。フィッティングパラメータ $A$ 、 $B$ 、 $C$ についても明確な物理的意味がある。 $A$ は吸着層における圧縮因子 $P/\langle \rho \rangle RT$ の大きさの目安であり、 $B$ はローレンツ関数の半地幅 $s$ を用いて $B = 2/s$ と記述できる。従って $B$ は臨界挙動からのずれを表す目安となる。 $C$ は $\rho_t$ における圧縮因子である。すなわち

$$C = P_t / \rho_t RT \quad (27)$$

ここで、(17)式を次のように変形すると

$$\langle \rho \rangle \frac{\partial W}{\partial \langle \rho \rangle} = -A \tan^{-1} [B(\langle \rho \rangle - \rho_t)] + 1 - C \quad (28)$$

$\langle \rho \rangle$ に独立な項と独立でない項とに分離できる。 $\langle \rho \rangle$ に独立な項は系の分子数に関係なく一定であることからfluid-wall相互作用 ( $\Psi_{fs}$ )を表すとみなすことができ、 $\langle \rho \rangle$ に独立でない項はfluid-fluid相互作用 ( $\Phi_{ff}$ )を表すと考えることができる。従って

$$\Psi_{fs} = 1 - C \quad (29)$$

$$\Phi_{ff} = -A \tan^{-1} [B(\langle \rho \rangle - \rho_t)] \quad (30)$$

である。また、(17)式は次のように表記される。

$$\frac{P}{\langle \rho \rangle RT} = 1 - \langle \rho \rangle \frac{\partial W}{\partial \langle \rho \rangle} = 1 + (-\Psi_{fs}) + (-\Phi_{ff}) \quad (31)$$

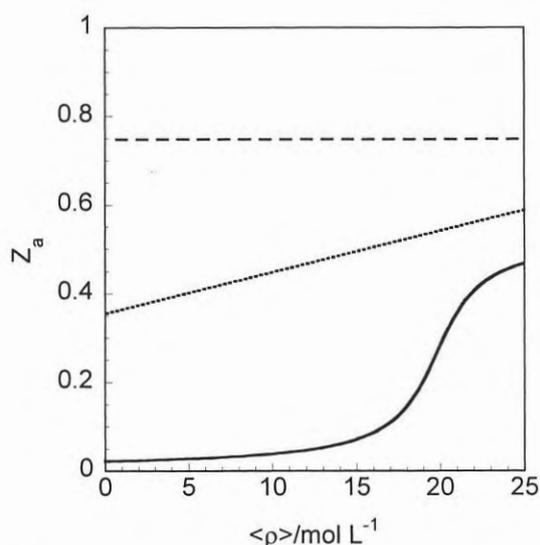


図6  $Z_a$ - $\langle \rho \rangle$ プロットによる吸着等温線の分類。[1] 分子間相互作用が無視できる場合（破線）[2] 二体間の相互作用が働く場合（点線）[3] 高次の多体間の相互作用が働く場合（実線）

(31)式から  $\psi_a$  および  $\phi_a$  の意味合いは明らかである。図5のように、 $\psi_a$  および  $\phi_a$  は理想気体の圧縮因子 (= 1) と比較して fluid-wall 相互作用、fluid-fluid 相互作用の寄与を知ることができる。

より詳細な導出と、実際の吸着等温線への適用については参考文献に示されている。

## 5. 吸着等温線の分類

先に記述したように、超臨界気体の吸着等温線の分類は IUPAC の分類では不十分である。そこで、我々は圧縮因子  $\frac{P}{\langle \rho \rangle RT}$  に着目して等温線の分類を行なった<sup>12)</sup>。  $Z_a = \frac{P}{\langle \rho \rangle RT}$  として  $Z_a$ - $\langle \rho \rangle$  プロットを行なうと、超臨界気体の吸着等温線は図6に示されるように、[1] x軸に平行なもの、[2] 右上がりの直線、[3] S型グラフの三つの形に大別される。

[1]のx軸に平行なグラフは、吸着等温線がヘンリー型であることに対応し、吸着分子間の相互作用が無視できる系であることを表す。このとき等温圧縮率は

$$Z_a = \frac{1}{k_H RT} \quad (32)$$

となる。

[2]のグラフが右上がりの直線となる場合は、吸着分子の分子間相互作用が二体間相互作用のみと見なせる場合である。このとき圧縮因子は

$$Z_a = \frac{1}{k_H RT} \left( 1 - \sum_{i=1} B_{i+1} \langle \rho \rangle^i + \frac{1}{2} \left[ -\sum_{i=1} B_{i+1} \langle \rho \rangle^i \right]^2 + \dots \right) \quad (33)$$

であり、2体間相互作用以外を無視すると

$$Z_a = \frac{1}{k_H RT} (1 - B_2 \langle \rho \rangle) \quad (34)$$

となる。このようにグラフは線形となる。

[3]のグラフがS型になる場合は、吸着分子間相互作用が二体

間相互作用だけでなく、無視できない高次の分子間相互作用が存在する場合であり、これはすでに(21)式に示した。すなわち、

$$Z_a = A \tan^{-1} [B(\langle \rho \rangle - \rho_c)] + C \quad (35)$$

このような、等温圧縮率に着目した吸着等温線の分類は、分子間相互作用に着目した分類に他ならない。まとめると、

- [1] 分子間相互作用が無視でき、吸着分子は理想気体のように振舞う。
- [2] 二体間の分子間相互作用が働き、吸着分子は不完全気体のように振舞う。
- [3] 高次の分子間相互作用が働き、吸着分子は気体よりもむしろ液体に近い振る舞いをする。

このように、等温圧縮率に着目した吸着等温線の分類によって、吸着分子に働く分子間相互作用と吸着層（相）の状態についての知見を得ることができる。

## 5. おわりに

高压気体吸着は応用の立場からは魅力的である。しかし基礎研究のおくれによって、求める吸着材の設計性が悪いだけではなく、その吸着挙動の評価自体の信頼性が得られないという問題があった。さらに、理論計算と実験結果の間にも絶対吸着量と表面過剰量といった問題があり、これを区別して解析を行なうことは重要である。

本研究では、高压吸着の問題点を整理し、その吸着様式の分類法と解析法を提唱した。この成果は吸着材の設計性のための一つの指針となるだけでなく、高压吸着現象そのものを解き明かす鍵となるであろう。今後X線回折などのほかの実験手法と吸着実験を組み合わせるより詳細な吸着層の構造が解明されることが望まれる。

## 文献

- 1) A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, *Nature*, **386**, 377 (1997).
- 2) K. Kaneko, K. Shimizu, and T. Suzuki, *J. Chem. Phys.*, **97**, 8705-8711 (1992).
- 3) M. Ruike, T. Kasu, N. Setoyama, T. Suzuki, and K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **98**, 9594-9600 (1994).
- 4) P. Malbrunot, D. Vidal, J. Vermesse, R. Chahine, and T. K. Bose, *Langmuir*, **13**, 539-544 (1997).
- 5) K. Murata, K. Kaneko, F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, and S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 14-20 (2000).
- 6) K. Murata and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **321**, 342-348 (2000).
- 7) K. Murata, M. El-Merraoui, and K. Kaneko, *J. Chem. Phys.*, **114**, 4196-4205 (2001).
- 8) S. Sircar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3670 (1999).
- 9) K. Murata, J. Miyawaki, and K. Kaneko, *Carbon*, **40**, 425-428 (2002).
- 10) K. Murata and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8498-8503 (2001).
- 11) e.g. G. Williams and D. C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 80 (1970); P. K. Dixon, L. Wu, S. R. Nagel, B. D. Williams, and J.

P. Carini, *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 1108 (1990).

12) K. Murata, M. Yudasaka, S. Iijima, M. El-Merraoui, and K. Kaneko, *J. Appl. Phys.*, **91**, 10227-10229 (2002).



村田 克之

科学技術振興事業団基礎的研究発展  
推進事業

博士 (理学)

2001年 千葉大学自然科学研究科  
博士後期課程卒業

同年 科学技術振興事業団国際共  
同研究事業 ナノチューブ  
状物質プロジェクト

2003年 科学技術振興事業団基礎的  
研究発展推進事業

## メソ細孔制御カーボンプライオゲル に関する研究

Studies on Mesoporous Carbon Cryogel with  
Desired Porous Characteristics

産業技術総合研究所

National Institute of

Advanced Industrial Science and Technology

山本 拓司

Takuji Yamamoto

### 1. はじめに

マクロ孔とマイクロ孔の中間の領域に発達した細孔を有するメソ孔性材料はゼオライトや活性炭などのマイクロ孔性材料に比較して細孔内での物質移動が容易であり、また高空隙率、高比表面積を有するため、膜分離材、圧力スイング吸着用吸着材、クロマト分離用カラム充填材、触媒担体、電気二重層キャパシタ用電極材料などへの応用が期待される。シリカやアルミナなどのメソ孔性無機材料は金属アルコキシドを出発物質とするゾルーゲル反応によって合成した無機湿潤ゲルを乾燥して作製される。一方、例えばレゾルシノールやホルムアルデヒドなどの有機物を原料とするゾルーゲル反応によって得られる有機湿潤ゲルを乾燥さらに炭化することでメソ孔性カーボンが作製可能である。

ゾルーゲル反応によって合成した湿潤ゲルから多孔性材料を作製する際には、湿潤ゲルの構造の強度や化学的性質に応じて、ネットワーク構造を維持したまま細孔内の溶媒を除去するための適当な乾燥条件を選定する必要がある。乾燥中にメソ孔内に毛細管引力が生じた場合にはメソ孔は著しく収縮してしまうため、毛細管引力を如何に減少させるか或いは発生させないかという点に留意する必要がある。溶媒を超臨界状態で除去する超臨界乾燥 (Fig. 1) を用いた場合には乾燥によるメソ孔の収縮が最も小さく、高比表面積と高空隙率を有するメソ多孔体 (エアロゲル) を作製可能である<sup>1)</sup>。レゾルシノール・ホルムアルデヒド (RF) 有機湿潤ゲルを二酸化炭素で超臨界乾燥することで高いメソ孔性を有するカーボンエアロゲルを作製可能であることがこれまでに報告されている<sup>2,3)</sup>。

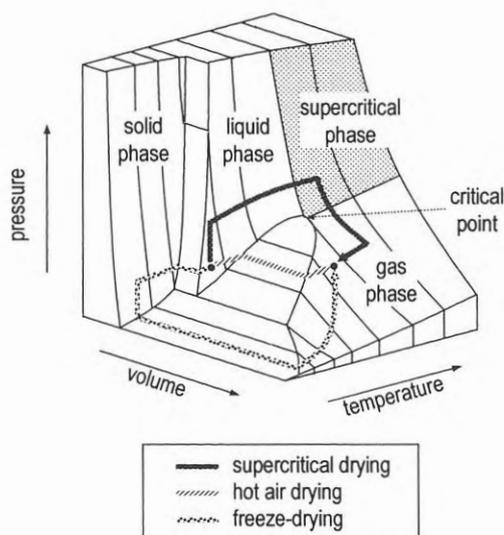


Fig. 1 Schematic diagram of phase transition of pore filling solvent during various drying processes.

しかしながら、超臨界乾燥は装置コストが高いことに加えて連続化が難しいため、ゾルーゲル法によって作製した試料を実用化する際の最大の課題である製造コストの削減が困難であると考えられる。

乾燥食品の製造などで実用化されている凍結乾燥は、湿潤状態の試料を凍結した後に試料に含まれる溶媒の凝固点以下の温度に保持しながら減圧し、昇華によって溶媒を除去する乾燥法である (Fig. 1)。湿潤ゲルを凍結乾燥して得られる多孔体はクライオゲルと呼ばれている。凍結乾燥では、湿潤ゲルを凍結した後に細孔内の溶媒の三重点以下の温度で減圧することで乾燥するため、細孔内には気液界面が発生せず熱風乾燥やマイクロ波乾燥を用いた場合に比較してメソ孔の収縮は大幅に抑制される。さらに、湿潤ゲルに含まれる溶媒を凝固時の体積変化が小さく蒸気圧の大きな溶媒で予め置換しておくことで、予備凍結時の溶媒の体積変化によるネットワーク構造の破壊を抑制するとともに乾燥効率の向上が期待される。例えばシリカ湿潤ゲルを凍結乾燥してメソ孔の発達したシリカ多孔体を作製可能であると報告されているが<sup>9)</sup>、有機系やカーボン系のクライオゲルの作製はまだ前例がない。

筆者らはRF湿潤ゲルを凍結乾燥した後に不活性雰囲気中で炭化する方法で、メソ孔の発達したカーボクライオゲルを作製し、原料水溶液の組成を変えることでカーボクライオゲルのメソ孔特性の制御を試みた。また、逆相乳化重合法を利用してカーボクライオゲルを微粒化した結果得られた特異な細孔特性と、メソ孔の発達したカーボクライオゲル微粒子をHPLC用カラム充填材として利用した結果について報告する。

## 2. 凍結乾燥によるメソ孔性カーボクライオゲルの作製とメソ孔特性制御

レゾルシノールとホルムアルデヒドのモル比率R/Fは0.5で一定とし、レゾルシノールと触媒である炭酸ナトリウムのモル比率R/Cおよびレゾルシノールと希釈剤である水の比率R/W（単位はg/cm<sup>3</sup>）を変えて調製した。RF水溶液中ではFig. 2に示すような反応機構で一次粒子が形成され、さらに一次粒

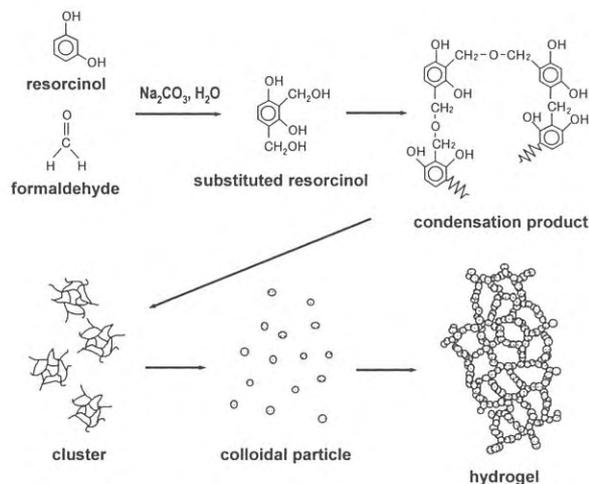


Fig. 2 Schematic diagram of the sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde.

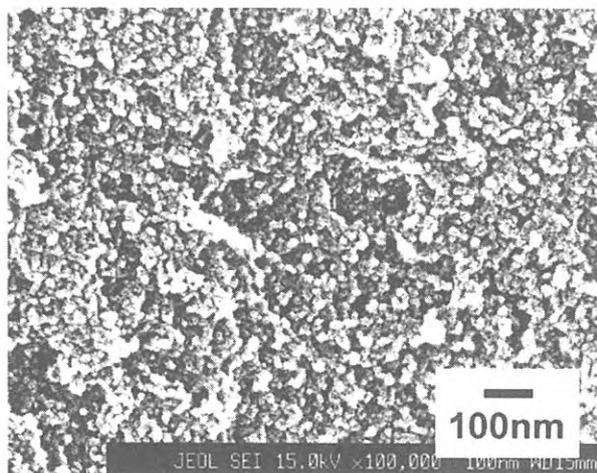


Fig. 3 SEM image of a cross section of a carbon cryogel synthesized under the conditions of R/C=25 and R/W=0.250.

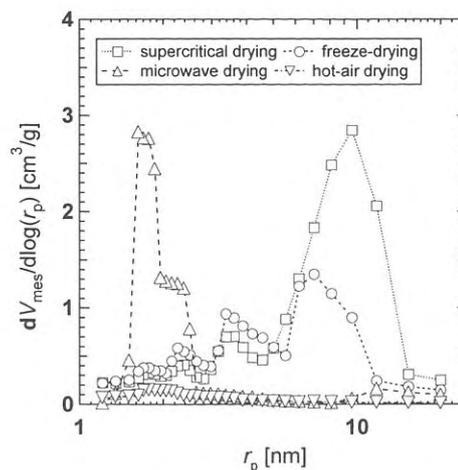


Fig. 4 Effect of drying method on mesopore size distributions of carbon gels prepared.

子どうしがネットワークを形成してゲル化に至る。ゲル化過程における一次粒子の成長速度およびネットワーク形成時間は、上記のR/CとR/Wから決まる触媒と希釈剤の比率C/Wに強く依存することを確認している<sup>10)</sup>。RF湿潤ゲルの細孔内は水を主成分とする溶媒で満たされているため、これを水と比較して凝固時の密度変化が小さく（水の1/200以下）、蒸気圧の大きい（273Kで水の10倍以上）ヘプタノールで十分に溶媒置換してから凍結乾燥してRFクライオゲルを、さらに不活性雰囲気中で炭化することでカーボクライオゲルを作製した。カーボクライオゲルのメソ孔性構造はFig. 3に示すSEM写真からも確認できる。

比較のため、Fig. 4に超臨界乾燥、凍結乾燥、マイクロ波乾燥、熱風乾燥を用いて作製したカーボゲルのメソ孔径分布を示す。マイクロ波乾燥、熱風乾燥を用いた場合はメソ孔が収縮しているのに対し、凍結乾燥を用いた場合はメソ孔の発達したカーボゲルが得られておりカーボンエアロゲルに匹

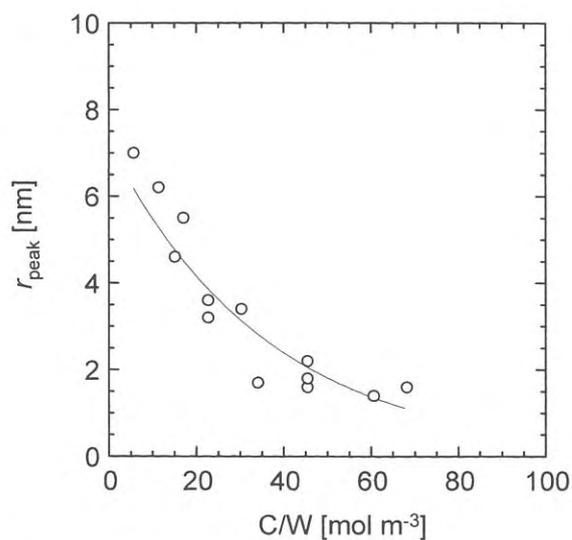


Fig. 5 Relation between C/W and  $r_{peak}$  of a carbon cryogel.

敵するメソ孔特性を有することが確認できる<sup>11,12)</sup>。

原料水溶液の組成を変えて作製したカーボンクライオゲルのメソ孔径分布のピーク値 $r_{peak}$ のC/W値への依存性をFig. 5に示す。 $r_{peak}$ はC/Wが増加するに伴って減少しており、またC/Wとの相関が確認できる。これは、前駆体であるRF湿潤ゲルのネットワーク構造が凍結乾燥さらに炭化後も維持されていることを裏付けるとともに、目的とするメソ孔特性を有する有機クライオゲル及びカーボンクライオゲルが、適切なC/Wを選択することで作製できることを意味する<sup>13)</sup>。

### 3. カーボンクライオゲル微粒子の作製

RF水溶液を界面活性剤のシクロヘキサン溶液中で逆相乳重合してRF湿潤ゲル微粒子を合成し、これを凍結乾燥さらに炭化してカーボンクライオゲル微粒子を作製した(Fig. 6(a))<sup>14)</sup>。以下、乳重合の温度を $T_{gel}$ 、炭化温度を $T_{pyro}$ と表記する。Table 1に作製した微粒子の77Kでの窒素ガス吸着により求めたメソ孔容積・BET表面積と298Kでの二酸化炭素の吸着実験により求めたマイクロ孔容積を示す。 $T_{gel}=60^{\circ}\text{C}$ の条件で作製

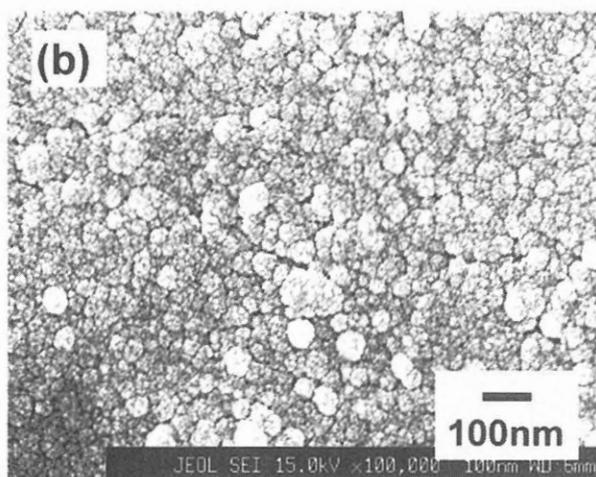
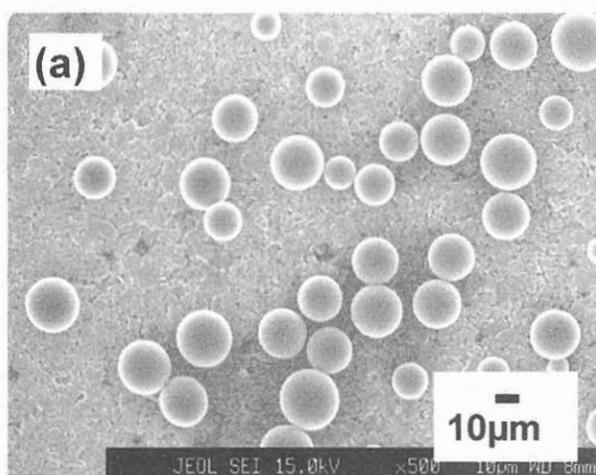


Fig. 6 SEM images of (a) carbon cryogel microspheres and (b) the inner part of a carbon cryogel microsphere.

Table 1 Porous properties of carbon cryogel microspheres

Sample	R/C [-]	R/W [g cm <sup>-3</sup> ]	$T_{gel}$ [°C]	$T_{pyro}$ [°C]	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{mes}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]	$V_{mc}$ [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
A750	400	0.250	60	750	752	0.97	0.23
A1000	400	0.250	60	1000	711	1.03	0.24
A1300	400	0.250	60	1300	525	0.90	0.15
B750	100	0.500	25	750	4	0.03	0.22
B1000	100	0.500	25	1000	9	0.01	0.22
B1300	100	0.500	25	1300	9	0.02	0.01

した微粒子 (Table 1中でAの試料) は窒素吸着実験とSEMによる微粒子断面の観察の結果からメソ孔の発達を確認できる (Fig. 6(b))。一方、 $T_{gel}=25^{\circ}\text{C}$ の条件で作製した微粒子 (Bの試料) はSEM写真からはメソ孔を有する内部構造が確認できるものの、窒素を殆ど吸着しないため見かけ上殆どメソ孔性を示さない。これはRF湿潤ゲル微粒子が生成する際に前述の一次粒子が界面近傍に密に集合してゲル化が起るため、凍結乾燥・炭化後にウルトラマイクロ孔を有する緻密な表面構造が形成されるためと考えている。このように乳重合の温度によって微粒子の表面構造が変化するのは、一次粒子のネットワーク形成速度、界面張力などが温度によって変化するためと考えているが、詳細は今後検討する予定である。二酸化炭素、エタン、イソブタンをプローブ分子 (最小分子径はそれぞれ3.3、4.0、5.0 Å) として求めた微粒子のマイクロ孔容積分布 (Fig. 7) から、微粒子表面に存在するウルトラマイクロ孔の孔径 $d_0$ を評価した。Aの微粒子はいずれのプローブ分子を用いた場合もほぼ同じマイクロ孔容積が得られたことから、 $d_0 > 5.0 \text{ \AA}$ と推測される。またB750とB1000は二酸化炭素を吸着するがエタン (4.0 Å) を殆ど吸着しないことから $3.3 \text{ \AA} < d_0 < 4.0 \text{ \AA}$ であることが、またB1300は二酸化炭素も殆ど吸着しないため $d_0 < 3.3 \text{ \AA}$ であることが示唆された。

Bの微粒子は分子篩カーボンとしての性質を示すことから、

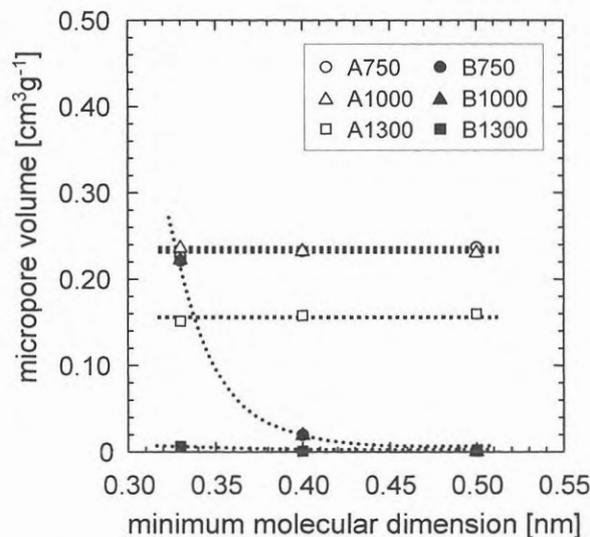


Fig. 7 Micropore volume distributions of carbon cryogel microspheres.

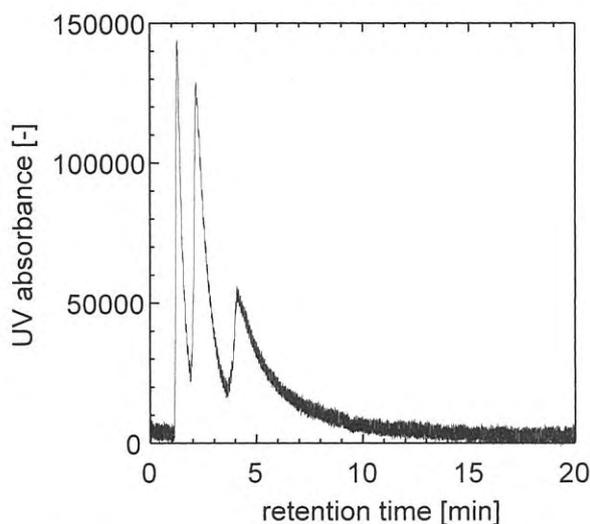


Fig. 8 Chromatogram of the separation of benzene, toluene and o-xylene.

粒子表面のウルトラマイクロ孔の孔径を高精度に制御することで気体分離材・貯蔵材などへの応用が可能と考えられる。一方、Aの微粒子はクロマト分離材として適当なメソ孔特性を有するため、今回作製した中でマイクロ孔容積が最も小さいA1300をHPLC用カラム充填剤として用いて、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレンの分離を試みた。分離試験は直径2.1mm、長さ250mmのカラムを用い、温度は45℃、圧力は30kgf/cm<sup>2</sup>で実施した。数分でこれらの成分が分離できているのが確認できるが、*o*-キシレンに対応する3番目のピークはテーリングを起している (Fig. 8)。これは充填した微粒子のサイズが均一ではないことと、微粒子内部のマイクロ孔への吸着によるものと推測される。従って、均一なサイズの微粒子を作製し、マイクロ孔容積を減少させることで分離性能の向上が可能であると考えられる。

#### 4. 今後の展望

次世代エネルギーである水素やメタンの貯蔵や、PSA・TSAなどの省エネルギー気体分離、或いは有害物質の選択的吸着除去などの技術において、ナノ多孔体の果たす役割と新規材料創製への期待は大きい。ここで述べた様な細孔設計手法を基礎にして、さらに高度な材料設計手法を開発することで、より高機能なナノ多孔体を作製して省エネルギー分離技術や環境技術の発展に貢献していきたいと考えている。

#### 文献

- 1) J. Fricke (Ed.), *Aerogels* (Springer-Verlag, New York, 1986).
- 2) R. W. Pekala, *J. Mater. Sci.*, **24**, 3221 (1989).
- 3) R. W. Pekala, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **171**, 285 (1990).
- 4) R. W. Pekala, C. T. Alviso, F. M. Kong, S. S. Hulsey, *J. Non-Cryst. Solids*, **145**, 90 (1992).
- 5) R. W. Pekala, D. W. Schaefer, *Macromolecules*, **26**, 5487 (1993).
- 6) H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami, M. Okazaki, *Carbon*, **35**, 791 (1997).
- 7) H. Tamon, H. Ishizaka, T. Araki, M. Okazaki, *Carbon*, **36**, 1257 (1998).
- 8) H. Tamon, H. Ishizaka, *Carbon*, **36**, 1397 (1998).
- 9) 例えば、C. J. Brinker, G. W. Scherer (Eds.), *Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, Boston, 1990).
- 10) T. Yamamoto, T. Yoshida, T. Suzuki, S. R. Mukai, H. Tamon, *J. Colloid Interf. Sci.*, **245**, 391 (2002).
- 11) H. Tamon, H. Ishizaka, T. Yamamoto, T. Suzuki, *Carbon*, **37**, 2049 (1999).
- 12) T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki, H. Tamon, *Dry Technol.*, **19**, 1319 (2001).
- 13) T. Yamamoto, T. Nishimura, T. Suzuki, H. Tamon, *J. Non-Cryst. Solids*, **288**, 46 (2001).
- 14) T. Yamamoto, T. Sugimoto, T. Suzuki, S. R. Mukai, H. Tamon, *Carbon*, **40**, 1345 (2002).



#### 山本 拓 司

産業技術総合研究所 環境調和技術  
研究部門

熱利用科学システムグループ 研究員  
博士 (工学)

1999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

2002年 京都大学大学院工学研究  
科化学工学専攻博士課程  
修了

2002年より現職

専門分野：吸着、乾燥、コロイド科学

E-mail: yamamoto-t@aist.go.jp

## お詫び

前号のAdsorption News Vol. 16, No. 4をお届けするのが予定より1ヶ月近く遅れてしまい、申し訳ございません。また、スポットライト欄につきまして、印刷所の不手際により、記号のフォントの種類が文中と数式で異なっております。重ねてお詫び申し上げます。

## 平成14年度研究発表会ポスター賞受賞者特集

### 層状バナジウム系化合物の酸素吸着特性

Adsorption Property of Oxygen by Newly Synthesized Vanadium Layered Compounds

山梨大学大学院工学研究科化学生物工学専攻  
Department of Applied Chemistry and Biotechnology,  
Faculty of Engineering,  
University of Yamanashi



立川 利彦、金子 吉一、  
湯泉 正喜、宮嶋 尚哉、  
初鹿 敏明、鈴木 喬

Toshihiko Tatikawa,  
Yoshikazu Kaneko,  
Masaki Yuizumi, Naoya Miyajima,  
Toshiaki Hatsushika, Takashi Suzuki

この度ポスター賞を頂いたことを大変光栄に思います。また、多くの先生方に発表ポスターを御覧頂いたうえ、有意義な御指導、御意見を賜り心より御礼を申し上げます。本稿では、研究の概要を紹介いたします。

#### <はじめに>

層状化合物は、層間に他分子を導入することにより、層内に特異な機能性空間を持たせることが可能です。このことから、高ガス選択性能が期待できる空気分離剤として好適であると考えられます。そこで層状構造を持つバナジウム酸化物を用いて、各種有機アミンを導入した層状化合物を合成し構造評価をした後、酸素と窒素の吸着特性を評価することにより、空気分離剤としての可能性を検討しました。

#### <実験>

$V_2O_5$ と $Li_2CO_3$ を加熱溶解混合することにより層状構造である $LiV_3O_8$ を合成し、この試料を $AlCl_3$ のHCl水溶液に加え層間を拡張させました。次に、得られたアルミニウムイオン含有バナジウム酸化物（以下VLA）に、炭素数6、8、10（室温にて液体）、12、14（室温にて固体）の各直鎖アミンを導入し、5種のアミン導入層状化合物（以下VLA-C6～VLA-C14）を合成しました。これら合成試料は各所定温度で加熱処理をし、酸素と窒素の吸着特性の比較検討を行いました。試料特性の

評価には、XRD、FT-IR、TG-DTA、TG-MS及びCHN元素分析装置を用い、酸素と窒素の吸着特性は全自動ガス吸着装置により評価を行いました。

#### <結果及び考察>

5種のアミン導入層状化合物は、FT-IRスペクトルよりアミンに起因する吸収帯が観察され、XRDパターンよりVLAの(100)面が低角側にシフトしたことから、有機アミンの導入が確認されました。この層間は、導入アミンの炭素数の増加に伴い拡大する傾向があり、極めて良い相関関係にあることが分かりました。既存の研究において、導入アミンの炭素数6及び8に関して、空気吸着機能を検討したところ、300℃加熱処理をすることで酸素に対して優れた吸着特性を示し、更に炭素数増加に伴い吸着量が増加することが確認されています。そこで本研究では、300℃付近で加熱処理を行った各試料のガス吸着特性を評価しました。Table 1に各試料の最大酸素吸着量、ならびにその際の加熱処理温度、窒素吸着量及び酸素選択性を示します。炭素数の増加に伴い酸素吸着能が飛躍的に向上し、既存の研究を支持する結果が得られました。更に各試料ともに300℃付近の処理において最大吸着量を示すことが再確認されました。特に炭素数14の試料では、優れた選択性を有することが分かりました。各アミン導入層状化合物は、500℃付近までの加熱に伴い導入アミンの加熱分解による大きな重量減少を起こしますが、300℃付近では導入アミンの分解物がVLA内に最も多く残存しています。これら分解物の残存率は、導入アミンの炭素数が大きくなる程、大きくなる傾向にあり、酸素吸着性能の向上に寄与しているものと推察しています。

Table 1 Adsorption behavior of oxygen by amine-intercalated samples at 0.1MPa and 25°C

sample	heating temp./°C	$V(O_2)$	$V(N_2)$	$V(O_2)$
		ml (S.T.P.) $g^{-1}$	ml (S.T.P.) $g^{-1}$	$V(N_2)$
VLA-C6	300	5.99	0.61	9.79
VLA-C8	300	7.86	0.60	13.1
VLA-C10	300	9.78	0.82	11.9
VLA-C12	250	25.9	1.74	13.8
VLA-C14	280	27.0	0.24	113

## シリケート多孔体ビーズのSO<sub>2</sub>吸着特性

SO<sub>2</sub> Adsorption Properties of Micro- and Mesoporous  
Silicate Beads

長崎大学大学院生産科学研究科物質工学専攻  
Department of Materials and Molecular Engineering,  
Graduate School of Science and Technology,  
Nagasaki University  
九州大学大学院総合理工学研究院物質科学部門\*  
Department of Molecular and Material Sciences,  
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences,  
Kyushu University\*



立川 裕美、古川 博志、  
森口 勇、工藤 徹一、  
寺岡 靖剛\*

Hiromi Tachikawa, Hiroshi Furukawa,  
Isamu Moriguchi, Tetsuichi Kudo,  
Yasutake Teraoka\*

この度はポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。また多くの方々に発表ポスターを御覧頂き、有意義なご指摘・ご意見を賜り、心より御礼申し上げます。以下に、本研究の概要を紹介させていただきます。

### <はじめに>

メゾ領域にシャープな細孔分布を有するメゾ多孔体は、大きい比表面積と細孔容積をもつことから、新しい吸着・分離剤としての応用が期待されています。しかしながら、構造安定性に乏しいことや、再現性ある吸着特性を得るためには成形する必要があることが問題点として挙げられます。そこで本研究では、機械的強度に優れ、構造的に安定なメソポーラス成形体を作製するために、アルギン酸のゲル化を利用する新たなビーズ成形法をゼオライトやメソポーラスシリカを中心に検討し、SO<sub>2</sub>吸着材としての特性を評価しました。

### <実験>

ゼオライト (Y, MFI) またはメソポーラスシリカ (MPS) の多孔体と無機バインダー (カオリナイト、コロイダルシリカ) をアルギン酸水溶液中に懸濁・混合させ、2.5 wt% CaCl<sub>2</sub> 水溶液中に滴下して、多孔体及びバインダーを含んだ球状アルギン酸ゲルを得ました。その後、110℃で12時間乾燥、500~700℃で5時間焼成しました。得られたシリケート多孔体ビーズの特性評価として、破壊強度測定、比表面積測定及びSO<sub>2</sub>破過曲線測定を行いました。

### <結果と考察>

本合成法では、ほぼ球形で比較的粒径が揃ったビーズを作製することができました。合成した多孔体ビーズの破壊強度、表面積、SO<sub>2</sub>吸着特性は、アルギン酸の濃度や多孔体/バインダーの混合比、焼成温度、バインダーの種類に依存しました。

ゼオライトの場合では、焼成温度の上昇により破壊強度が向上しますが、表面積の減少とゼオライトの構造破壊が見られました。図1のSO<sub>2</sub>破過曲線に見られるように500~600℃焼成体ではSO<sub>2</sub>の吸着が認められますが、700℃焼成体ではゼオライト構造の破壊に伴い吸着量が激減しました。バインダーとしては、シリカコロイドを用いたほうが破壊強度、SO<sub>2</sub>吸着量ともに大きくなりました。一方、MPSでは、ビーズ成形時の混合・攪拌時間がメゾ構造の維持に影響し、条件の最適化によりメゾ構造とハンドリングに耐えうる強度を有するビーズ作製が可能になりました。

また、SO<sub>2</sub>吸着量はゼオライトビーズの方が大きいものの、SO<sub>2</sub>吸着速度はMPSビーズの方が速いことがわかりました(図2)。

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おります。今後ともご指導・ご鞭撻のほどよろしくお願いいたします。

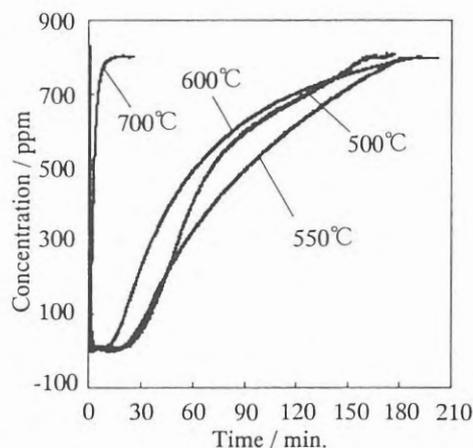


図1 MFIゼオライト含有ビーズの焼成温度に対するSO<sub>2</sub>破過曲線の変化 (62wt%ゼオライト含有、カオリナイトバインダー)

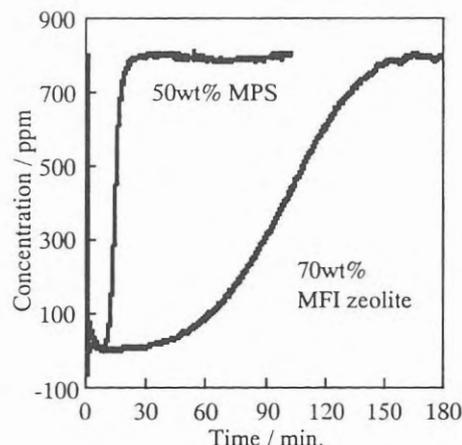


図2 MFIゼオライト含有ビーズとMPS含有ビーズのSO<sub>2</sub>破過曲線の変化 (コロイダルシリカバインダー、500℃焼成)

## 溶存オゾンの吸着を利用したオゾン処理とそのメカニズム

Mechanism of Organics Ozonolysis on  
Ozone-Adsorbed Zeolites

東京大学生産技術研究所

Institute of Industrial Science, University of Tokyo

三菱重工株式会社\*

Nagasaki R&D Center, Mitsubishi Heavy Industries, Co. Ltd.\*



藤田 洋崇、藤井 隆夫、  
迫田 章義、泉 順\*

Hiroataka Fujita, Takao Fujii,  
Akiyoshi Sakoda, Jun Izumi\*

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上、有意義な御指摘・御意見を賜り心よりお礼申し上げます。本稿では、発表の概要を紹介させていただきます。

### <はじめに>

疎水性ゼオライトは水中に溶存しているオゾンを大量に且つ、ある程度安定に細孔内に保持することができます。また溶存有機物の吸着性能にも優れていることから、オゾンと処理対象有機物が高度に濃縮された環境を細孔内に造り出すことができ、これらの反応の著しい促進が期待されます。今回の発表ではTCE（トリクロロエチレン）を処理対象モデル物質として、これらの吸着特性を定量的に明らかとすると共に濃縮効果による反応促進に関するメカニズムについて検討を行いました。

### <実験>

疎水性ゼオライトとしてモルデナイト（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比：10, 20, 90）、ZSM-5（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比：30, 80, 3000）を用いました。吸着特性は溶存オゾンの破過挙動を測定することにより調べました。また、TCEとオゾンのゼオライト存在下中での反応特性は管型反応器に吸着剤を充填したものをを用い定常状態での転化率を見ることにより調べました。

### <結果と考察>

#### ○オゾン吸着特性

破過曲線から得られた吸着等温線は、用いた全ての吸着剤でオゾン濃度が0-10mg/Lの範囲で直線の依存性を見せました。そこでヘンリー定数値でオゾン吸着性能を整理した結果、オゾンの吸着性能はSiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比及びゼオライトのタイプに大きく依存しました。最も大きなオゾン吸着性能を有するZSM-5（SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比：3000）は、これを導入することにより水溶液の状態と比較して100倍ものオゾンを同体積に貯蔵できることを見出しました。また溶存オゾンと溶存有機物は

吸着特性として定性的に同様な傾向を示しました。

#### ○吸着剤存在下でのオゾンとTCEの反応特性

吸着剤を用いることにより、オゾンとTCEの見掛けの反応速度がバルクの反応と比較して著しく大きくなりました。またカラムにTCEとオゾンを導入し始めて充分時間が経過した後のTCEの分解量とCl<sup>-</sup>の放出量の関係を調べた結果、1molのTCE消失に対し約3molのCl<sup>-</sup>が放出されており、TCEは確実に分解され消失していることが実証されました。次に吸着剤間の比較を行うと、オゾンとTCEの吸着性能が大きい吸着剤を用いる見掛けの反応速度が大きくなり、従って濃縮による反応促進の定性的な裏づけが取れたと考えています。また、吸着性能がある程度以上のものになると、カラムへの流通速度、吸着剤粒子径等の条件が同じであれば用いている吸着剤によらず反応速度はある値に収束することが分かりました。このことは反応促進には限界があることを示しています。またこの限界値は流通速度・吸着剤粒子径に顕著に依存し、且つオゾン濃度・吸着剤の種類に依らないことから、吸着剤粒子一流体間の境膜物質移動抵抗がこの限界値に大きく影響を与えていることが予測されました。そこで境膜物質移動抵抗が反応を律しており吸着剤表面上でのTCE濃度が0であるとき見掛けの反応速度が限界値を示すものと仮定し(1)式のように立式しました。ここでCarberryらの式よりk<sub>L</sub>を推算し反応挙動を推測し実験値との比較を行った結果両者は非常に良い一致をみせ（Fig. 1）、仮定が正しいことが証明されました。

$$r_{\text{obs}} = k_L a_v (C_{\text{TCE}} - C_{\text{TCE,S}}) \leq k_L a_v C_{\text{TCE}} \quad (1)$$

ここでr<sub>obs</sub>：見掛けの反応速度、k<sub>L</sub>：境膜物質移動係数、a<sub>v</sub>：固定層単位体積中の粒子表面積、C<sub>TCE</sub>：流体でのTCE濃度、C<sub>TCE,S</sub>：吸着剤表面でのTCE濃度。

最後になりましたが、今回の賞をいただいた事を励みに更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。

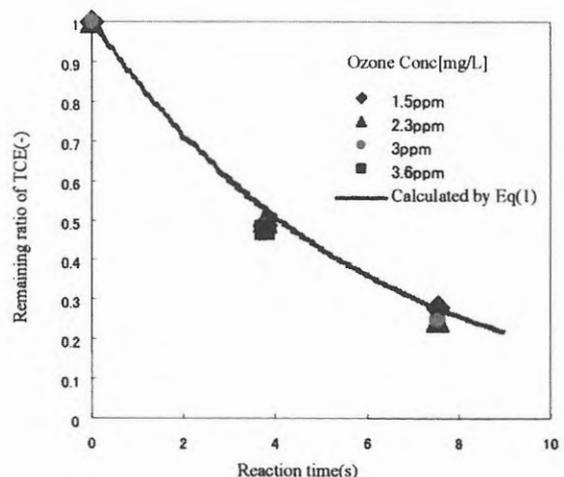


Fig. 1 Comparison between experimental result and calculated one (Flow Rate: 10 mL/min, Particle Diameter: 500-590 μm).

# 回折シミュレーションによる細孔内分子集団構造の検討

Structural Study of Molecular Assemblies in Micropore by Simulation of Diffraction

信州大学理学部化学科

Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University

松村 聖美、小林 淑恵、  
飯山 拓、尾関 寿美男

Kiyomi Matsumura, Yoshie Kobayashi,  
Taku Iiyama, Sumio Ozeki



ミクロ孔内の吸着分子集団は秩序構造の形成等特異な現象を示すことが知られていますが、その分子間構造に関する直接的な知見は未だ十分に得られておらず、それらの解明が期待されています。細孔内分子集団の構造情報はX線を利用することで得られますが、それは全ての方向について平均化された一次元の構造情報です。本研究は、コンピューターシミュレーションを用いて得られた分子の三次元構造をX線データと比較することで細孔内クラスターの形状や分子間構造を三次元的に議論することを目的としています。

吸着シミュレーションについては77Kにおける活性炭-窒素吸着系のパラメータを使用し、グランドカノニカルモンテカルロ法で行いました。スリット型の細孔を仮定し距離が1.13nmだけ離れた2枚の細孔壁面をおき、壁面と平行なx, y方向に周期境界条件を課しました。粒子間相互作用をLennard-Jonesポテンシャル、粒子壁面間相互作用をSteel's 10-4-3ポテンシャルで考えています。

吸着シミュレーションによって求められた吸着状態の構造モデルから構造因子を算出し、各細孔充填率 $\phi$ に対する吸着質(窒素分子)のみの構造因子を比較しました(図1)。構造因子はX線回折図から分子自身の散乱を除くことで分子間の干渉のみを取り出したものであり、XRD実測、シミュレーションの双方から求めることができます。構造因子では吸着に伴うピーク強度の増大と広角側へのシフトがみられ、これはそれぞれ分子数の増加と平均分子間距離の減少を示していると考えられます。また、このシミュレーション( $\phi = 0.91$ )と実測XRD(活性炭-ベンゼン系,  $\phi = 0.96$ )の構造因子を比較したところ、対応した位置にピークが見られることがわかり

ました(図2)。

これらのことから、構造因子という表現方法を通してシミュレーションと実験の構造情報の比較が可能となり、シミュレーションを用いることで吸着状態におけるクラスターの形状や、分子間構造の三次元構造を直接議論できると考えられます。

終わりにになりましたが、ポスターを御覧頂きご指摘、ご意見を下さった方々、ご指導下さった方々、差し入れをして下さった方々、一緒に徹夜した方々、その他心の支えになって下さった方々、皆様のおかげでここまで来ることができました。心よりお礼申し上げます。

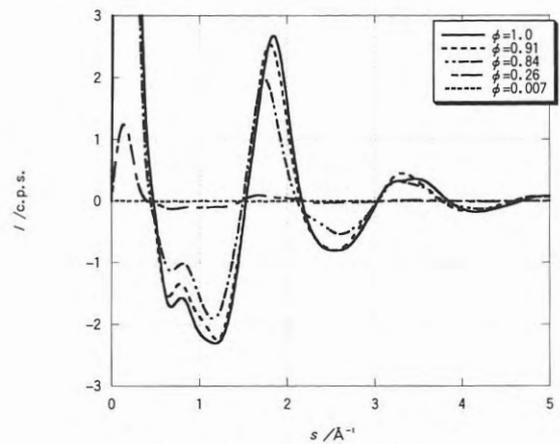


図1 構造モデルのN-N構造因子

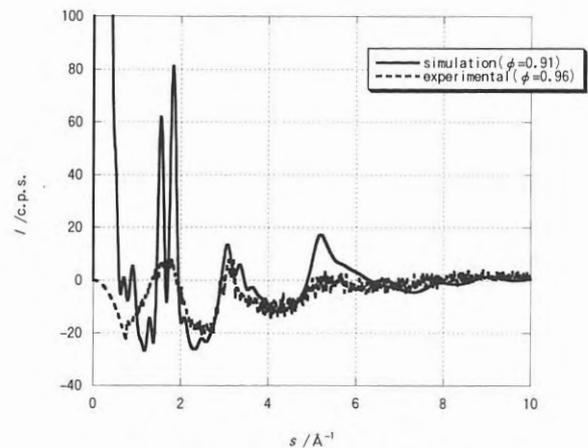


図2 構造モデルと実測値の構造因子の比較

## 関連学会のお知らせ

### 第14回カタリシススクール

- 主催 催：触媒学会関東地区事業委員会  
共催 催：(株) 島津製作所、日本電子(株)、日本分光(株)、日本ベル(株)、(株) 日立ハイテクノロジーズ、ユアサアイオニクス(株)、(株) リガク
- 協賛 賛：日本吸着学会 他
- 期日 日：2003年6月16日(月)～20日(金)
- 教室 室：東京工業大学百周年記念館3階フェライト会議室
- 定員 員：50名
- 授業料 料：主催/協賛学会会員 1名につき 80,000円(実習費を含む) 一般 1名につき 100,000円(実習費を含む)
- 申込先 先：〒152-8552 東京都目黒区大岡山1-12-1 東京工業大学大学院理工学研究科国際開発工学専攻 日野出洋文  
Tel&Fax: 03-5734-3320 E-mail: hinode@ide.titech.ac.jp
- 時間 割：6月16日(月)  
・触媒反応とは何か(東京工業大学・岩本正和)  
・吸着と反応速度(筑波大学・富重圭一)  
・燃料電池(東京ガス・里川重夫)  
・計算化学(東北大学・宗像弘明) および実習(アクセルシス)
- 6月17日(火)  
・触媒調製(I)(埼玉大学・三浦弘)  
・触媒調製(II)(早稲田大学・松方正彦)  
・キャラクターゼーション：酸塩基(信州大学・馬場俊秀)  
・キャラクターゼーション：担持金属触媒(産業技術総合研究所・白井誠之)
- 6月18日(水)  
・キャラクターゼーション実習
- 6月19日(木)  
・触媒研究一日体験
- 6月20日(金)  
・工業触媒(千代田化工建設・岡田佳巳)  
・触媒劣化(エヌイーケムキャット・室井高城)  
・触媒反応工学(工学院大学・五十嵐哲)  
・自動車触媒(産業技術総合研究所・小淵存)

### 第21回関西界面科学セミナー

光が拓く表面・界面主役の世界 —ナノテク&バイオへの路—  
SPring-8：講演会と施設見学

- 主催 催：日本化学会コロイドおよび界面化学部会関西支部、(財)高輝度光科学研究センター(JASRI)
- 協賛 賛：日本吸着学会 他
- 日時 時：2003年7月31日(木)13時20分～8月1日(金)14時50分
- 会場 場：(財)高輝度光科学研究センター(JASRI) 中央管理棟1階講義室
- プログラム：第1日目(7月31日(木))13:20-18:10
- |                         |           |      |
|-------------------------|-----------|------|
| ご挨拶                     | (JASRI所長) | 吉良 爽 |
| 放射光の高分子科学への応用例と課題申請について | (JASRI)   | 中前勝彦 |
| エレクトロニクス用ナノ薄膜の構造解析      | (JASRI)   | 古宮 聡 |

偏光計測と放射光X線散乱によるポリイミド薄膜配向評価の検討	(JASRI)	廣澤一郎
半導体結晶表面近傍の微小歪みの局所的解析	(姫路工業大学)	松井純爾
ナノテクノロジーと表面・界面の科学	(大阪大学・産業科学研究所)	川合知二

18:40-20:40 夕食・懇親会

第2日目(8月1日(金)) 9:00-12:10

30年ぶり 収納品との対面		
—SPring-8によるタイム・カプセルEXPO'70収納品の評価—	(株式会社松下テクノリサーチ)	大村卓一
タンパク質の構造解析と医薬品開発への応用	(京都大学)	加藤博章
有機薄膜解析の新しい取り組み:多角入射分解分光法	(神戸薬科大学)	長谷川健

13:20-14:50

JASRI SPring-8施設見学会		
施設の概説	(JASRI)	中前勝彦
同行と説明	(JASRI)	飯野 潔

参加費:主催協賛団体会員28,000円、大学官公庁会員18,000円、学生会員12,000円、非会員35,000円(宿泊、食事、懇親会、講演要旨集の各代金を含む)

申込締切:7月22日(火)午後5時、ただし定員50名になり次第締切とします。

申込方法:[第21回界面科学セミナー参加申込]と標記し、1.氏名、2.所属、3.連絡先(郵便物の届くアドレス、FaxとTelの番号、およびE-mailのアドレス)、4.会員種別(上記の参加費の分類に対応させてください)、5.施設見学会参加希望の別、を明記して下記の申込先に葉書、Fax、E-mailのいずれかでお申し込みください。参加申込書が届きましたら会費の請求書などをお送りします。会費は銀行振込あるいは現金書留にて会期前にお支払いください。SPring-8の概要や施設へのアクセス方法などについては、ホームページ(<http://www.spring8.or.jp/>)をご覧ください。ご質問やご要望があれば下記宛にお問い合わせ致します。

申込先:〒770-8505 徳島市庄町1-78-1 徳島大学薬学部薬学科 嶋林三郎(しまばやしさぶろう)宛

Tel: 088-633-7267 Fax: 088-633-9510 E-mail: saburo@ph.tokushima-u.ac.jp

## 編集委員

委員長 迫田 章義(東京大学)	上甲 勲(栗田工業株式会社)
委員 音羽 利郎(株式会社スワトー)	田門 肇(京都大学)
加納 博文(千葉大学)	近沢 正敏(東京都立大学)
川井 雅人(日本酸素株式会社)	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. 17 No. 1 (2003) 通巻No. 64 2003年3月28日発行

事務局 〒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

Tel: (092) 583-7526 Fax: (092) 573-0342 E-mail: jsad@mm.kyushu-u.ac.jp

編集 望月 和博(東京大学)

Tel: (043) 251-4327 Fax: (043) 251-1231 E-mail: mochi@iis.u-tokyo.ac.jp

ホームページ <http://envchem.iis.u-tokyo.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) 721-5441 Fax: (075) 711-0331

General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)

Department of Molecular and Material Sciences, Graduate School of Engineering Sciences

Kyushu University, Kasuga-shi, Fukuoka 816-8580, JAPAN

Tel: +81-92-583-7526 Fax: +81-92-573-0342 E-mail: jsad@mm.kyushu-u.ac.jp

Editorial Chairman

Professor Akiyoshi SAKODA

Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Meguro-ku, Tokyo 153-8505, JAPAN

Tel: +81-3-5452-6350 Fax: +81-3-5452-6351 E-mail: sakoda@iis.u-tokyo.ac.jp

Editor Kazuhiro MOCHIDZUKI, University of Tokyo

Tel: +81-43-251-4327 Fax: +81-43-251-1231 E-mail: mochi@iis.u-tokyo.ac.jp

WWW of JSAd: <http://envchem.iis.u-tokyo.ac.jp/jsad/>