

Adsorption News

Vol.18, No.4 (December 2004)

通巻No. 71

目 次

○巻頭言	
日本吸着学会発展のために事務局ができることは加納 博文	2
○平成16年度日本吸着学会学会賞	3
奨励賞を受賞して	4
技術賞を受賞して	5
○報告	
第15回吸着シンポジウム報告	田門 肇 6
第18回日本吸着学会研究発表会を終えて	茅原 一之 7
AICHE に参加して	寺門 拓也 8
○技術ハイライト	
「浮遊活性炭を使用したオイルマット・オイルフェンスの 開発製造」について	谷口 隼人 9
○スポットライト	
Zeolite ZSM-5 and Zeolite Y of Uniform Mesoporous ChannelsYousheng Tao	12
研究発表会ポスター賞受賞者特集漆原 貴史、河原 真紀子、廣川 優美	16
○会告	
平成17年度日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領.....	19

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

日本吸着学会発展のために事務局ができることは

千葉大学理学部化学科 加納 博文



去る9月18日の本会総会において決まりましたように、来年4月から日本吸着学会の事務局を、私千葉大学理学部化学科の加納博文が仰せつかることになりました。巻頭言にふさわしい挨拶が書ければいいのですが、それだけの文才がありませんので、私の自己紹介を兼ねて、私と吸着学会との関わり、そして、事務局として吸着学会をどのように支援すべきか、考えたことを述べさせていただきます。

事務局担当の就任要請は、本年6月頃だったと思いますが現事務局担当の九州大学教授寺岡靖剛先生から打診を受けました。寺岡先生とは2001年のFOA7事務局の仕事で初めてご一緒させていただき、いろいろお世話になったこともあり、お引き受けることにしました。

私は2001年の4月に産業技術総合研究所四国センターから千葉大学に移りましたが、寺岡先生は当事長崎大学におられ、FOA7の現地責任者でいらっしゃいました。このように私はFOA7の事務局の一員として寺岡先生とのやり取りが始まりました。最初は、メールのやり取りがほとんどでしたが、そのうち電話で話したりすることになりました。寺岡先生は、国際会議の主催者側としてきめ細やかな仕事ぶりが際立っており、我々も千葉から様々なことをお願いして、時にはかなり大変なお願いもしたと思いますが、何の不平不満もなくお引き受けいただきました。このような恩義があります故、今回の寺岡先生からのご依頼に対しては、お断りすることはできませんでした。ただ、私のようなものが寺岡先生のようにきめ細やかに事務局をこなせるかどうか、それが不安でもあります。

私は本会には1993年に入会しました。入会当時、通商産業省四国工業技術試験所に勤務しており、海水からのリチウム採取に関する研究で、電気化学的リチウムイオン回収法とその吸着機構を研究しておりました。吸着学会ではこの内容の研究発表を吸着学会で行いましたが、あまり興味を持たれる事はなく、特にポスター発表ではほとんど質問もなく寂しい思いをしたのを覚えています。それでも吸着学会に参加して発表し続けていこうという気概だけ持ち続け、吸着学会での発表を続けてまいりました。その甲斐あってか、2001年には日本吸着学会奨励賞（東洋カルゴン賞）をいただくこととなり、大変な幸運に恵まれました。私が行っていた研究対象はマンガン酸化物結晶格子内へのイオンの挿入反応ですが、これが吸着現象かどうかというのは、よく学会誌に投稿した際に議論の対象となりました。確かに表面反応だけではないのでAdsorptionではないとは感じておりました。しかしながら、日本語の吸着でないかいうとそうでもないなとは思っておりました。現在でもこのような吸着（物理吸着、化学吸着）、収着、吸収、吸蔵などの定義があいまいなところもあるようで、何かしら統一的な定義が必要のようです。2001年4月からは現在の千葉大学理学部化学科の金子克美先生率いる

分子化学研究グループに入り、新規ナノスペースの創製、ナノスペースのキャラクタリゼーション、ナノスペースに制約された分子集団の物性解明について研究しています。扱っている分子も比較的シンプルで、主に物理吸着を対象としているために、分子シミュレーションを適用することが比較的簡単にでき、ナノスペースにおける吸着現象など、ナノレベルでの理解が深まります。

このようなことも一例とは思いますが、吸着分野ではまだ学問的に確立されていない現象が多く、分子論的なナノレベルでの捉え方が不十分な面も多いと感じております。応用面ではそれでも十分なところはあるのかもしれませんが、現代のような多様化社会においては科学技術も多様化しており、新たな現象や応用展開を図る上では、ナノレベルからの吸着現象の把握が必要不可欠となっています。現に去る5月に行われたFOA8に於きましても分子シミュレーションによる現象の解釈や予測が展開されており、ナノレベルでの解析が当たり前の時代となってきました。一方で、このようなコンピュータによる解析が簡単になってきた状況で、応用的な側面でもコンピュータによるシミュレーションや詳細な解析が行われるようになり、マクロな視点からも幅広い解釈が展開されてきています。そしてこれらの解釈は即応用につながるという面では、社会ニーズに対しても重要な研究要素となってきたと感じています。まだ、私自身そのような研究のレベルには達していないのですが、吸着学会における学会活動を通じてこういった研究展開が図られれば幸いなことです。

詳しいデータに基づいた感想ではないのですが、最近の吸着学会の参加者を見ると全体的に減少傾向にあること、学生を含めた若い参加者が少ないと感じております。吸着分野は応用には事欠かない分野と思いますが、上述したような学問的に興味のある内容を若い世代に広め伝えて、より活発な学会にしていく必要があるのかもしれませんが、このようなことは当然、執行部役員、理事、評議員、編集委員の皆様と一体となって進めていく必要があるのはいうまでもありません。皆様のご指導、ご鞭撻をいただきながら、吸着学会の発展に少しでも役立つよう努力いたしたいと思っております。

加納 博文 略歴	千葉大学理学部化学科助教授 博士（理学） 1986年3月 名古屋大学大学院理学研究科博士課程前期課程（化学専攻）修了 1986年4月 通商産業省工業技術院四国工業技術試験所入所 2001年4月 産業技術総合研究所四国センター主任研究員に配置換え 同年同月 千葉大学理学部化学科助教授として転任 現在に至る
-------------	---

平成16年度日本吸着学会学会賞

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16年度日本吸着学会学会賞のうち、奨励賞（三菱化学カルボン賞）、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18回研究発表会に合わせて9月18日（土）に開わ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。

奨励賞（三菱化学カルボン賞）

森口 勇氏（長崎大学工学部応用化学科 助教授 博士（工学））

受賞対象研究：自己集合構造を利用した多孔体合成と応用に関する研究

ミセル、両連続相マイクロエマルジョン、コロイド結晶等の自己集合構造をテンプレートあるいは反応場として、メソポーラスメタロシリケートの簡便合成、 TiO_2 などの結晶性金属酸化物メゾ多孔体やメゾ・マクロ二元多孔構造を有するカーボンや TiO_2 の合成に成功した。さらに構造と物性の評価に基づいて多孔構造を最大限に活用した吸着剤、光触媒、電極材料への応用について検討し、特にメゾ・マクロ多孔性カーボンが理想的な電気二重層容量を示す極めて有望な高容量キャパシタ材料であることを見出している。

以上の研究は、自己集合組織体を利用する構造規制された多孔体の合成と新規機能材料の創製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

株式会社西部技研

岡野浩志氏、泉 宏暁氏、倉光隆二氏、船戸浩史氏、白浜升章氏

受賞対象技術：イオン吸着式全熱交換器

岡野氏らは、全熱交換器における異臭発生の原因が潜熱交換剤として使用していたシリカゲル等の吸着剤への臭気成分の吸着蓄積、置換脱着現象であることを明らかにし、水分子を高選択的に吸着するイオン交換樹脂を用いることにより、異臭発生、臭気移行の極めて少ない世界最高水準のハニカムローター式全熱交換器を開発した。さらに、徹底したコストダウンを行い、抗菌・防カビ機能を付加しつつ従来製品と同等価格で販売できる量産体制を確立している。本格販売を開始した1999年以来、大小合わせて約8000台以上の販売実績があり、異臭発生事例は皆無で市場において高い評価を得ている。

以上のように、全熱交換器の異臭発生原因を吸着現象の観点から解明し、それに基づいて臭気移行のない新たなイオン吸着式全熱交換器を開発、実用化した本技術は、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。



平成16年度日本吸着学会賞授賞式風景

奨励賞を受賞して

受賞対象研究：

自己集合構造を利用した多孔体合成と
応用に関する研究

長崎大学工学部

森口 勇



この度は、日本吸着学会奨励賞（三菱化学カルゴン賞）を賜りまして誠に光栄に存じます。本研究を進めるにあたり、多大なご指導、ご助言を賜りました長崎大学名誉教授 鹿川修一先生、九州大学総合理工学研究院教授 寺岡靖剛先生、長崎大学教授（東京大学名誉教授）工藤徹一先生に心より感謝

申し上げます。また、研究の一部は産業創造研究所 泉 順博士ら（当時、三菱重工化学研究所）との共同で進められたものであり、関係各位に厚く御礼申し上げます。

私が所属する応用化学科応用物理化学研究室では、環境保全・エネルギー開発に資する研究として、これまで環境触媒、吸着・分離材、電極材料の開発に関する研究を行って参りました。いずれの研究においても多孔体材料の開発は機能や性能向上の重要な鍵を握るものであります。そこで本研究では、コロイド化学的に形成される様々な自己集合構造を利用してメゾ・マクロ多孔構造体の合成を行い、その多孔構造と物性の関連性解明を中心に検討を行って参りました。その背景には、1990年代初期の界面活性剤ミセルをテンプレートとしたメゾポーラスシリカ合成を契機として、世界的にメゾ多孔体に関する研究が急増し、進展してきたという経緯がございます。しかしながら、メゾ多孔体を利用した材料開発という点では現在においてもいまだ特筆すべき成果報告は少なく、これからの課題であると思われます。

本研究では、(1)高表面積メゾポーラス体の細孔壁中への活性点導入による吸着・触媒材料の創製、(2)電極界面反応に適合した高表面積多孔電極材料の創製、という2つの観点から主に多孔材料の開発を検討してきました。(1)においては、すでに開発している迅速室温合成法（安価な無機ケイ素源を用いて、室温、短時間でミセル/シリカメゾ複合前駆体を得る簡便な手法）を、AlやFe、Tiをシリカ骨格内に有するメゾポーラスメタロシリケートの合成に応用できることを明らかにしました。さらに、同多孔体によるメチレンブルー（MB）水溶液の脱色反応を調べ、Al、Fe導入系では、Siとの同型置換によりイオン交換サイトがシリカ細孔表面に生成するためカチ

オン色素MBの吸着除去率が大幅に向上すること、またFe、Ti導入系では、光触媒作用によるMB分解をも利用してMB除去率をさらに向上できることを明らかにしました。光触媒材料開発の観点では、TiO₂をフレームワークとする高表面積メゾ多孔体が有利であると考えられますが、ミセルをテンプレートとする多孔体合成法では結晶化に伴い細孔構造が崩壊しやすいようです（ごく最近、ブロックコポリマーをテンプレートとして、結晶性TiO₂のメゾ多孔体合成の成功例が報告されておりますが）。そこで、水/油/界面活性剤の三成分系でHLB（Hydrophilicity-Lipophilicity-Balance）が釣り合った条件で形成される両連続相マイクロエマルジョンを反応場としたゾルゲル法により、高表面積な結晶性TiO₂メゾ多孔体を合成することに成功し、現在光触媒材料への応用を検討しているところであります。本法によるシリカ多孔体合成では、水/油/界面活性剤の割合により細孔サイズ制御が可能であり、それはミセルテンプレート法より大幅に広い範囲で制御でき、また条件によってはモノリスとして取り出すことも可能、といった特徴も見出してあります。

一方、(2)の電極材料に関する研究においては、電極多孔構造と電気化学物性との相関性解明から研究に着手しました。電池材料などに関する既往の研究は主に電極活物質の組成や結晶構造からの研究開発、すなわち固相内でのイオン拡散性に関する研究が中心でありました。しかしながら、電極性能を向上させるためには（特に高出力化のためには）、反応界面を増大させるとともに、電極表面に至るまでの電解液浸透（イオン移動）、活物質固体内でのイオン拡散、Faradic反応に伴う電子移動など、複数の過程に対して効率的かつ調和した電極材料の開発が必要であります。反応界面の増大のためには多孔質化が有効ですが、先にも述べましたように電極物質の多孔化において、特に結晶性物質の場合にはミセルテンプレート法による作製は困難であります。そこで、ポリスチレンやシリカ等のコロイド粒子が最密充填配列したコロイド結晶をテンプレートにして、その粒子間隙で物質合成を行うことにより、金属酸化物活物質のメゾ・マクロ規則多孔体を得ました。活物質多孔電極でLiインターカレーション特性の評価を行い、メゾ・マクロ多孔化が性能向上に有効であることが明らかになりましたが、活物質は一般的に電子伝導性に乏しいため、集電体との電子移動過程が電極特性を大きく左右することも判明しました。つまり、導電パスを擬三次元電極界面にうまく配置させることも必要になります。そこで、電子伝導フレームワークとして多孔カーボンに着目したわけですが、既存の多孔カーボンは、例えば活性炭などは細孔分布が広く、高表面積なものはミクロ細孔が発達しているものが多い、すなわち電極材料としては細孔内イオン移動に対して不利であります。そこで、コロイド結晶テンプレート法によりメゾ・マクロ多孔カーボンを合成し、その基本的特性として電気二重層容量を調べました。その結果、本多孔カーボンのメゾ・マクロ孔表面では理想的な電気二重層が形成され、賦活処理なしの多孔カーボン中ではこれまでで最高値（190 Fg⁻¹）の電気二重層容量を得るに至りました。さらに特徴的なのは、既往の多孔カーボンでは高速充放電では細孔内の電

解液抵抗が大きくなり急激な容量低下がみられるのに対し、本系では高速でも高い容量を維持することが明らかとなりました。高出力・大容量の電気二重層キャパシタとしての応用が期待されるところです。

私は、学生時代（九州大学工学部・大学院：高木 誠名誉教授の研究室）は、有機分析化学や高分子化学、界面コロイド化学、長崎大学に移ってからは無機材料化学の分野で研究を

行ってきました。幾つかの分野に跨って研究を行う者として、材料界面は非常に魅力的であり、重要であります。その中で特に吸着化学は材料のキャラクタリゼーションから応用に至るまで中心的役割を担う研究分野であると認識しております。今回の受賞を励みとして、吸着化学について一層学び、精進していく所存です。今後ともご指導、ご鞭撻を賜りますれば幸甚に存じます。

技術賞を受賞して

受賞対象技術：

イオン吸着式全熱交換器

株式会社西部技研

岡野 浩志、泉 宏暁、倉光 隆二
船戸 浩史、白濱 升章



この度イオン吸着式全熱交換器に対して日本吸着学会より技術賞を受賞することが出来ました。吸着学の権威ある学会から高く評価され学術的にも認められたことを社員一同喜んでおります。今後受賞を契機として益々、CO₂排出量削減対策機器としての全熱交換器を、国内はもとより世界にも普及させていきたいと決意を新たにしています。

全熱交換器は、ビル等の空調換気によって失われるエネルギーの全熱（顕熱＝温度と潜熱＝湿度）を交換回収する装置で、高い省エネルギー効果を発揮することが出来ます。例えば冬期の場合、汚れてはいるが暖かく湿った室内からの還気と、冷たく乾いた新鮮な外気を全熱交換することによって、外気は暖かく湿った空気となって室内に給気されます。夏期の場合は暖気と冷気の位置が入れ替わりますが、同じ作用で排熱を回収し、冷暖房エネルギーの70～80%を回収削減することが出来ます。

全熱交換器は優れた省エネルギー効果により広く普及してきましたが、異臭がするという問題が発生することがありました。発生率としては多くはないのですが、一旦発生すると著しい不快感により深刻なクレームになります。弊社では1983年頃よりこの異臭発生問題に直面し、原因解明と対策に

取り組みました。そしてその原因が新築時に使用する様々な塗料、接着剤、建材等の臭気が全熱交換器に吸着蓄積し、外気湿度が上昇したときに置換吸着現象によって臭気が放出され異臭クレームになるということをつきとめ、対策として他の吸着剤を検討する等様々な試みをしましたがクレームは無くならず、毎年梅雨前、秋口のクレームを心配することの繰り返しでした。

イオン吸着式は久留米高専名誉教授の白濱先生が弊社在籍時に異臭発生防止効果の可能性を示され、試作試験もされていました。しかし材料費も製造コストも高く特殊な高級機種としての位置付けであり、また十分な効果の検証もできていなかったため、1000台に数台発生するかも、しないかもしれない異臭クレーム対策のために高価なロータを採用する会社は無く、その後白濱先生も退職され日の目を見ることも無く埋もれていました。しかし6年程前この新ロータにヒット商品の可能性を感じて標準品としての再製品化を決意し、製造部と連携して生産方法を工夫し、それでも旧製品よりコスト高になるところを、すべてこのイオン吸着式に統一して、量産効果によるコスト低減を計ることにより旧製品並みの価格で販売することに踏み切りました。また顧客の理解を得るために異臭防止効果について試験を実施、海外2件国内5件の学会発表を行い、その成果を盛り込んだ資料を整備する等して、1999年に全数イオン吸着式に切り替えることが出来ました。

昨年汐留シティセンタービルにおいて他社製全熱交換器で大変な異臭クレームが起きました。メーカー側は臭気の多い新建材が原因と主張しましたが、建材の種類によるとはいえ異臭クレームが発生することは製品としては欠陥です。顧客からは全熱交換器をやめてすべて顕熱交換器に交換しろという話も出て、もしそのような実績ができると全熱交換器そのものが空調業界から締め出されるという大問題に発展する可能性がありました。しかし対策品としてイオン吸着式を今春148台納入後クレームは解消し、また受注量も倍増してきており、業界関係者にイオン吸着式の優位性を再認識いただいたものと思います。

イオン吸着式は1998年の販売開始以来約8000台の販売実績がありますが異臭発生クレームは皆無になり、20年近くにわたった全熱交換器の異臭発生クレームとの戦いにやっと決着がついたことを今回の受賞と共に喜んでおります。

最後に、このイオン吸着式を商品化するに当たり、ご指導ご鞭撻、助力いただきました大学の諸先生方、また社内外の関係者の方々にこの紙面を借りて、厚くお礼申し上げます。

報 告

第15回吸着シンポジウム報告

京都大学大学院工学研究科 田門 肇

第15回吸着シンポジウムは、平成16年8月5日(木)の午後から6日(金)の正午過ぎまでの2日間、札幌市定山溪の定山溪ビューホテルで開催された。平成14年には環境科学会と共催で第13回吸着シンポジウムが東京大学生産技術研究所で開催されたが、今回は触媒学会北海道地区と共催で吸着シンポジウムを開催した。また、吸着学会としては、参加者が同じホテルに宿泊する形式のシンポジウムを久々に開催した。なお、触媒学会側の名称は、第44回オーロラセミナーである。本シンポジウムでは78名(講師：8名、一般：40名、学生：30名)の参加があり、日本吸着学会からの参加者は26名(講師：4名、一般：20名、学生：2名)であった。本シンポジウムの前評判が高かったにもかかわらず、吸着学会からの参加者がそれ程多くなかったことは残念な結果である。

今回のシンポジウムは「吸着と触媒の新たな接点を求めて」を主題にして、吸着現象が深く関わる触媒反応やマイクロ・メソポーラス材料の開発を中心に様々な方面で活躍されている方々に講演をお願いし、最新の研究・技術動向に関する情報を提供するとともに触媒研究者・技術者との交流を深めることを目的とした。さらに、今回は依頼講演だけでなく、学生を中心としたポスターセッションも開催した。1日目は主としてマイクロポーラス材料の観点から4件の講演(神谷裕一氏(北海道大学)、篠原研一氏(アドール株式会社)、松橋博美氏

(北海道教育大学)、谷口隼人氏(谷口商会株式会社))が行われた。ポスター発表は夕刻に行われ、本会からは近藤篤氏(千葉大学)がポスター賞を受賞された。本シンポジウムが温泉地で開催されたこともあり、宴会スタイルでの懇親会や別室で用意された2次会で両学会からの参加者の交流が一層深められた。2日目はメソポーラス、マクロポーラス材料の観点から4件の講演(稲垣伸二氏(豊田中央研究所)、松本明彦氏(豊橋技術科学大学)、白井誠之氏(産総研東北センター)、向井紳氏(京都大学))が行われ、記念写真撮影(下記の写真参照)の後に吸着シンポジウムは終了した。

オーロラセミナーは学生に研究意欲をもたせ、学生間や教員との交流を深める意図で触媒学会北海道地区が毎年開催している。今回も28名の学生が参加し、活発なポスター発表を行い、講演を熱心に聴いていた。触媒学会が若手の育成に熱心であることは聞いていたが、その一面が窺い知れた。吸着学会は国際交流には以前から非常に熱心であったが、若手を育てることにもっと真剣に取り組まなければならない。それを怠ると学会の将来の発展が望めないかと危惧するのは筆者だけであろうか。今回のシンポジウムでは、会場の選定、設営、要旨集印刷など全て北海道大学の増田隆夫教授、多湖輝興助手のお世話になった。この場をお借りして御礼申し上げたい。



第18回日本吸着学会研究発表会を終えて

明治大学理工学部 茅原 一之

第18回日本吸着学会研究発表会は平成16年9月18日(土)と19日(日)に明治大学生田キャンパス(神奈川県川崎市多摩区東三田)で開催されました(最初予定した神田から、会場都合で変更しました。)。昨年よりさらに早く例年より一ヶ月半早い開催のため、発表申込・参加予約申込忘れによる参加者の減少を心配しましたが、口頭発表30件とポスター発表34件の合計64件の発表申込がありました。参加予約申込は86件と例年より気持ち少なく、当日参加登録を加えて合計参加者は126名と例年並でした。

台風が10個上陸した本年ですが、発表会両日は薄曇りといったところでした。しかし時節柄まだ相当蒸し暑く、発表会場は新しく建ったビルにもかかわらずクーラーの効きが悪くドアを開けての講演となりご迷惑をおかけしました。ポスター・展示会場、懇親会場、その他会議室の冷房はオーケーだったと思われます。口頭発表会場は270席ほど、ゆとりを持って着席することが出来たので、良かったと考えています。口頭発表会場は、プロジェクター(2機、OHP・実体投影兼用)や予備プロジェクター・OHPの設置、ゆとりのある聴講などを考えると、今回の特別講演時の85名程度の着席がMAXとも思いました。

一日目(18日)は、平成16年度奨励賞受賞の森口勇氏(長崎大学工学部)による招待講演1件、炭素材料学会会長 遠藤守信氏(信州大学工学部教授)およびゼオライト学会会長 丹羽幹氏(鳥取大学工学部教授)による特別講演2件、口頭発表9件、そしてポスター発表というスケジュールでした。午後のポスター発表では見栄えの良いポスター(中身はもちろん excellent)が多くあり、発表者と質問者の白熱した議論が展開されておりました。そのため投票では激戦となり、ポスター賞は得票上位3名を受賞者とししました。受賞した河原真紀子(京都大学)、廣川優美(長崎大学)、漆原貴史(信州大学)の各氏には懇親会の席で表彰状と記念品を贈呈しました。おめでとうございます。前年のご指摘に従いポスター発表時間は、せっかくの力作揃いなので2日目昼過ぎまで展示を続けられようにいたしました。最後まで(3時)張ってあったのは若干でした。

懇親会はポスター会場、展示会場と同じ食堂館スクエア211階 ラウンジで行われました。明治大学生田キャンパスは繁華街からだいぶ離れております。昼間は緑豊かな景色が楽しめますが、夜になると辺りは真っ暗となり、昼間の蒸し暑さが消えて涼しくなりました。会長の広瀬勉先生のご挨拶と

元会長の竹内雍先生の乾杯ではじまった懇親会では、伊勢丹 プチモンドの料理、握り寿司、各種酒など用意させていただきました、なごやかにご歓談下さいましてありがとうございました。二次会も向ヶ丘遊園(香港ほか)、他でお楽しみいただけたことと想像しております。

二日目(19日)は口頭発表21件のみとなりました。参加者の大半は一日目に受付を済ませており、二日目の受付は静かなものでした。一日目に特別講演と招待講演を行ってしまったにもかかわらず、二日目も口頭発表会場は大変に賑やかで、17時00分の発表終了まで多数の参加者がありました。

今回の口頭発表30件の内容を勝手に分類すると、新規構造吸着剤と機能・メカニズム9件、吸着の基礎的測定と構造10件、化工系吸着設計11件でした。口頭発表・ポスター発表のあまりにも幅広い内容から(というよりも、私の理解が及ばない内容の発表がとても多いので)、吸着に関する科学と技術の裾野の広さと奥の深さをあらためて実感します。

吸着というキーワードで繋がっている広範な分野の方々との交流は私の色々な学会活動の中で格段に楽しい部類に属します。日本吸着学会の研究発表会を生田で開催することができて本当に良かったと思っています。研究発表会の準備・運営に当り、前々回実行委員長の尾関寿美男教授(信州大学)、前回実行委員長の湯浅晶教授(岐阜大学)と学会事務局の寺岡靖教授(九州大学)はじめ、多数の方々のご協力とご支援を頂戴致しました。ここに深く感謝申し上げます。



ポスター賞受賞者(廣川優美さん代理森口勇先生、漆原貴史さん、河原真紀子さん)

AICHE に参加して

明治大学理工学研究科 寺門 拓也

11/7 から11/12まで Texas 州の Austin で開催された2004 AICHE Annual Meeting に参加させていただきました。この学会は、私にとって、昨年の San Francisco で開催された AICHE Annual Meeting に続き 2 度目の海外での学会発表であるとともに、学生生活最後の学会であり、特に印象に残る学会となりました。

Austin の空港の入国審査で、日本語が通じないという状況に突然不安にかられました。その一方で、今年はどのような人に会えるかなという期待もこみ上げてまいりました。ホテルに着き、Austin の街に改めて印象を持ったのは、その日の夜でした。Austin がどのような気候なのかもまったく調べないまま来てしまった私は、日本の冬同様に厚着をして寝てしまいました。その為、未明には暑さで目を覚ましてしまいました。Austin 滞在初日から夜眠れなかった私は、時差ぼけに悩まされ、その時差ぼけは滞在中ずっと治ることはありませんでした。

Austin では一日余裕のあった私達は、時差ぼけで眠い目をこすりながら、「昼間寝たらまた夜眠れなくなるから動かなければ」と自分に言い聞かせ、Austin 州議会や Austin 州立大学を観光しました。日本に比べて建物の大きさや道路の幅など全てのスケールが大きいというのが最初の印象でした。交通ルールなども日本とは若干異なり、何度か車にひかれそうになったり、クラクションを鳴らされたりとアクシデントもいくつかありました。観光を楽しむ一方、徐々に近づいてくる発表に緊張が高まってまいりました。

発表当日、私自身は、ポスターセッションで発表させていただきました。何度か国内では、ポスター発表や口頭発表など色々と経験させていただいていた私でしたが、2 度目となった海外では、言葉が英語であるという以外にも不慣れな点がいくつかありました。国内で行われる学会では、質問の内容は研究が中心であるのに対して、海外では、研究の内容だけでなく日本についての質問などがあり、日本国内では経験できないものばかりでした。また、アルコール類が置いてあったり軽食があったりといったような部分も、国際学会特有の空気であるように感じました。そのような中で、苦手な英語を駆使して、なんとか自分のポスター発表を終えることができました。

AICHE では、多くのオーラル発表なども聞かせていただきました。昨年の AICHE でも吸着のセッションを中心にいくつか聞かせていただきましたが、発表者の方々は分かりやすく説明してくれているにも関わらず、発表内容はまったくと言っていいほど聞き取れませんでした。グラフを載せたスライドの縦軸と横軸を見てグラフの意味を推測しながら発表を聞いているのが精一杯といった感じでした。今年は、完璧とはいきませんでしたが、昨年に比べるといくつか聞き取れるようになっており、自分の語学力の成長も感じることができました。また、分かりやすい発表方法を自分なりに観察する余裕もできたので、その点でも今回の学会を通して勉強することができたと感じています。その一方で、質疑応答でエキサイトした場面などでは、まったく話についていけず、一人取り残されているのではないかと感じる機会も多々あ

り、「もう少し英語を勉強しとけばよかった」という後悔を、また今年も感じてしまいました。

学会終了後は、Texas まで来たのだからもう少し行ってみようという理由から、メキシコ観光もいたしました。来年度からどのような社会人生活が待っているのか分かりませんが、今のように休みをとって羽を伸ばすといったことはこれからどんどん減っていくと思います。休みをとって羽を伸ばしたぶん、今後の研究活動はよりいっそう忙しくなりますが、カリブの海やメキシコの遺跡を観光できたことは、学会に参加できたこと同様に貴重な体験となりました。

参加する以前には、「このような大きな国際学会にマスターで参加していいものなのか」と悩みもしました。しかし、参加した後では、勉強の場としてだけでなく、貴重な経験ができたり自分自身の成長を見ることができたりなど、発表の機会が回ってきたことを非常に光栄に感じています。今後も、今回の発表の成果と反省を踏まえて、研究活動に取り組んでいきたいと考えています。

最後に、まだまだ未熟ではありますが、ここまで私が成長するまでにあたり、ご指導くださった茅原一之教授、私のような未熟な人間に発表の機会を与えてくださった学会関係者の皆様、ならびに、学会発表の際に数々のご指摘をくださった日本吸着学会の諸先生方に深く感謝いたします。



技術ハイライト

「浮遊活性炭を使用したオイルマット・オイルフェンスの開発製造」について

Invention and Production of oil-mat and oil-fence
made of “floating active carbon”

谷口商会株式会社
Taniguchi shokai Co., Ltd.

谷口 隼人
Hayato Taniguchi

1. はじめに

平成15年度の吸着学会技術賞は共同産業株式会社と谷口商会株式会社が共同で受賞したのですが、谷口商会が代表して寄稿します。

吸着の専門家あるいは化学のプロが寄稿し閲読する誌面には、新奇なヒット製品についてであっても、その機能のメカニズムの詳細や製造方法を掲載されることは（ノウハウ保持という意味からも）躊躇を感じざるをえません。そこでここは姑息に、皆様にあまりなじみがないであろう油流出事故処理現場の実情を中心にお話することによって、少しは目新しい文章としたいと思います。従って、吸着について新たな知見を求めている方々にとってはおよそ読んでも益のないものなので、他の読む価値のある文献に移って頂きたいと思います。

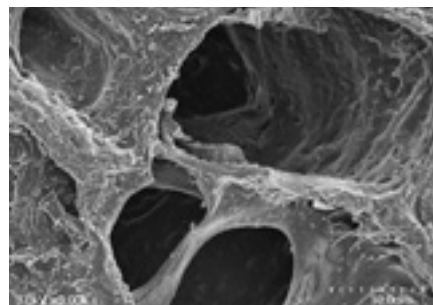
2. 「スミレイ」そのものについて

「スミレイ」（登録商標）はコーヒーのエキスを抽出した後のコーヒー豆（抽出残渣）を炭化させたものであり、どのように炭化させるかは（あっさり言ってしまうのですが）述べられないものの、結果として強い撥水性をもち、微細孔および気泡を保持し（粒子密度 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$ のスカスカの構造）水に長期にわたって浮ぶという性質をもつに到っている。永久に水に沈まないわけではなく、数週間観察を続けると少しずつ沈んでいくことが観察されるが、下記の「流出した油を吸着して回収する」という用途との関係では沈む前に引き上げられることになるので「全く沈まない」と言ってしまってもよい、と考える。

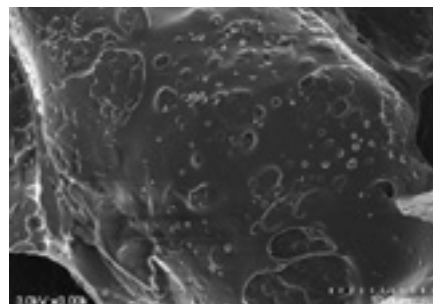
表面積は約 $27\text{m}^2/\text{g}$ 。このことからわかるようにスミレイの微細孔は活性炭というにはやや大きすぎるものである。顕微鏡で観察すると、スポンジ状の大径孔があり、その側壁に小径孔があいていることがわかる。

この大径孔の直径は $20\sim 50\mu\text{m}$ であり、小径孔の直径はおおよそ $0.2\mu\text{m}$ 程度である。小径孔ですら通常の活性炭のマクロ孔より大きいことがかえって上記の用途にマッチしているのだと考えている。

また「コーヒーの抽出残渣以外は原料にならないのか」と



スミレイの大径孔



スミレイの小径孔

いう質問をよく受けるが、これまでの実験によれば、木材などでは浮力と吸着力が二律背反となりうまくいっていない。

このようなスミレイについて、最近は「活性炭化物」ないし「浮遊活性炭」という一般名称がアカデミズムの側から考えられており（活性炭ではないがそれに近いもの、という命名の苦心が読み取れます）、今後はこれらのような呼び名が普及すると思われる。

3. 油流出事故処理の盲点

スミレイの吸着力と浮力は特に液状の油（炭化水素）の吸着に優れた性能を発揮する。

従って現在、主にオイルフェンス・オイルマット等事故などで水面に流出した油を吸着回収するための資材として用いられている。

オイルフェンスやオイルマットという資材は従来から多くの大企業が製造しているが（オイルフェンスを製造している有名企業としてはブリヂストン社、オイルマットでは三井化学社の名を挙げられる）、小企業の作る後発製品であるスミレイオイルフェンス・オイルマットも着実にシェアを伸ばしている。

なぜならスミレイは河川や湖沼などの内水、特に中小河川（一級河川でも上流部は中小河川といえる）での油流出事故に特化した性能を持っているからである。裏返せばスミレイが開発されるまでは海や大河川における油流出事故のために設計された資材しかなかった、とも言える。海用の製品を内水での油流出事故に「流用」してきたのだから、オイルフェンスから油が漏れ抜けたりオイルマットで吸着できない油膜が残ったとしても、不思議のないことなのである。

4. オイルフェンスの問題点

一般にオイルフェンスというとな誰かがゴムで被覆され、浮

きの部分とスカートの部分に分かれたものを思い浮かべる。ナホトカ号やダイヤモンドグレース号などの大規模な海上流出事故でテレビに登場するのもこのタイプのフェンスである。これらは水面下の部分（喫水）だけでも30cmから40cmもの深さがあり、そのこともあってかオイルフェンスというものは喫水部分が深ければ深いほど油を止める能力が高いと考えられがちである。

確かにこれは海においては正しい考え方だが、河川などにおいては正しいとは言えない。

なぜならオイルフェンスから油が漏れるメカニズムには drainage（ドレイネジ）現象と entrainment（エントレインメント）現象という全く異なった二態様があるからである。

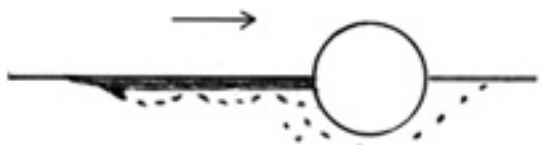
分子量が大きく粘度の高い油分（炭化水素）はオイルフェンスに堰き止められると水流に圧されてフェンスの前面に深く溜まり、その油溜まりがスカートの深さよりも深く及んだときに漏れが始まる。

アメリカの専門家はこの種の油漏れを drainage（ドレイネジ）と呼んでいる。



ドレイネジ現象

それに対して分子量が小さく粘度の低い油分は、オイルフェンスで堰き止められ水流でフェンスに押しつけられても深くもぐるように溜まることはない。深く溜まってもぐる以前に水流から受ける剪断力によって、上流側の油膜が小さな油滴にちぎれ、この油滴は浮力を受けるので水面の油膜に何度もバウンドするようにぶつかり、はね返されながら下流へと流されてオイルフェンス前面に到達し、乱流に巻きこまれてフェンスの下を潜り抜ける。このような油漏れは entrainment（エントレインメント）と呼ばれる。



エントレインメント現象

そして同じ油流出事故であっても、海に流出するのは高分子の油分が多い原油がほとんどであり、河川や湖沼・ダムなどに流れ出すものは、A 重油（温室暖房用など）・灯油（住居暖房用燃料の屋外タンクなど）・軽油・ガソリン（自動車燃料）など低分子の油分のみからなるものである。

つまり海では drainage の方が、内水では entrainment の方が生じやすい。

さらに海では低分子の油の漏れはあまり問題にならない。なぜなら海水は生活用水・農工業用水として利用されないことがないので、近くに魚介の養殖場に近いなどの特殊な状況でもない限り、低分子の油分については紫外線分解やバクテリアによる生分解をゆっくりと待つことができるからである。

つまり海において問題になる油漏れは、自然には分解されにくく放置しておくともース状になったりオイルボールになったりする粘度の高い油分についての drainage だけであると言える。

それに比べて河川やダムの水は農工業用水となるのみならず飲料水になることさえあり、しかも人の臭覚は n-ヘキサンで抽出できないほどの油分の存在も嗅ぎ分けることができるので、微量の油分も無視できない。つまり海では無視された entrainmentこそが問題となるのである。

さて drainage（ドレイネジ）現象の下ではオイルフェンスの喫水は深ければ深いほど油をたくさん溜めることができかつ背後にそらさないものであるから、海においては、オイルフェンスの喫水部分が深ければ深いほど油を止める能力が高い、と言ってしまってよい。

しかし entrainment（エントレインメント）現象は水流の剪断力と乱流によって起きるものである。乱流は水流が速くなればなるほど強くなり深くなるので、流速の増加に応じてオイルフェンスの喫水を深くしてもあまり意味がない。流れに対し直角にオイルフェンスを展開した場合、流速が0.7ノット＝36cm/秒を越えると、どんなに喫水を深くしてもそれでは油の流下を止めることができなくなると言われている。また喫水が40cmもあるオイルフェンスも0.5ノット＝26cm/秒で漏油が始まるとされている一方で、直径15cm（喫水はその半分程度）にすぎないスミレイオイルフェンスから漏油が始まる流速は、二次元造波水槽における実験によって、20cm/秒（投入直後）～25cm/秒（しばらくして）であると測定されている。つまり喫水が40cmでも7～8cmであってもあまり変わりはないということである。

むしろオイルフェンスの喫水が深いとフェンスと水底にはさまれた水の通り道が狭くなり乱流が起きやすくなるので entrainment を助長することになる。「オイルフェンスの喫水が水深の1/3以上になると問題が発生する」とする文献もある。

簡単に言えば、Drainage 現象の場合とは逆に、一定以上の喫水の深さはかえって害になるのである。

この entrainment 現象による漏油に対しては、三種類の比較的単純なテクニックが有効である。

1つは油分が浮んでいる水面近くの流速を徐々に抑えるためにオイルフェンスを一本ではなく数本平行に張ること。

2つめは「オイルマットの上流にたまった油分が油滴にちぎれるのならたまる前に吸いとってもまあいい」という発想から、オイルフェンス自体に吸着力をもたせたりあるいはフェンスの上流にオイルマットのような吸着材を浮べておくこと。

3つめはオイルフェンスを流れに対して直角にではなく、できる限り角度をつけて斜めに張ること。流れは河川の中央付近で最も速いので、そこではまともに流れとぶつからずに方向をそらせることでフェンスを潜ろうとする水流のベクトルを小さくして乱流を小さくしつつ、流れが比較的遅い岸辺付近に油を誘導してそこで止めるのである。しかも斜め張りをしておけばオイルフェンスの上流側に浮べたオイルマットが自然に岸辺に流れ寄せられるので、岸辺にしながら回収で

きというメリットもある。

そしてこのようなテクニックも、下記の理由から、喫水の浅い吸着材系のオイルフェンスでこそ使いやすいのである。

- ① オイルフェンスやその係留支点にかかる力は、フェンスの喫水部分の深さと比例して増大する。そしてフェンスが水流から受ける力が強い場合、フェンスを真っ直ぐに展張することは難しく、J字型にたわんだ部分から漏出が起きやすくなる。また、しっかりした支点を取らなければフェンスが流されてしまい、特にフェンスを多段に張るには、しっかりした支点をたくさん設置しなければならないことにもなる。アメリカの文献の中には「流れが速い場合はオイルフェンスのスカート巻き上げて喫水を浅くすべきだ」と指導するものもある。
- ② 喫水の深いフェンスは川底にひっかかったり浅い河床で横倒れしてしまったりしやすいので、きれいに多段に平行に張るのは困難。

又、entrainment 現象の下においては、オイルフェンス自体が油を吸えばフェンスの上流側に油がたまりにくくなる以上、吸着材系オイルフェンスは吸着しないオイルフェンスよりも一般に能力が優れていると言える。

しかしこのような「浅喫水・吸着」系フェンスのもつメリットも、繊維系吸着材で作ったオイルフェンスではうまく発揮されない。繊維系オイルフェンスは水を吸ってしまうので、水中に沈んだりあるいは一旦は吸いこんだ油を下流に再放出してしまうからである。

従って、水中に沈まず、一旦吸った油を放出しない強い吸着力をもった浮遊活性炭スミレイで作ったオイルフェンスが河川などでの油流出事故への最良の資材となるのである。

5. オイルマットの問題点

油流出事故処理は油の流下拡散を止めただけでは終わらず、次に回収作業が続く。

この河川に流れ出した低粘度の油は、急速に拡散して薄い油膜になりやすいものである。また岸辺の草木や建造物に付着しやすく、付着した油は数日間にわたって再放出され、やはり油膜となって水面に浮かぶという挙動をしめす。油膜の厚さは通常は $2\mu\text{m}$ 以下、特に薄いものになると $0.05\sim 0.2\mu\text{m}$ と言われている。

これらは量的には微量であるが、用水に混じっている以上、回収しなければならないものである。

一般に、水面の油を回収する方法としては、ゲル化剤による固形化、スキマーによる機械的吸い上げ、油処理剤の散布、オイルマットによる吸着などが想定される。

しかし薄い油膜はゲル化剤では固めることができない。

スキマーで吸い上げようとすると、油よりも数オーダー多い水も同時に吸いこまねばならず、現場での動力源の確保も問題となる。

油処理剤にいたっては、そもそも界面活性剤を主成分とするものなので油膜を水中に分散させて見えなくするだけであって、かえって汚染を長期化させる原因になる。(横道にそれるが、海においては油処理剤による処理が重要な手法と

なっている。細かな油滴にして分散させておけば微生物分解しやすくなるからである。海水は用水として使われることがほとんどないので3ヶ月から1年かかるといわれる自然界の微生物による分解をまつことができる。)

そこでオイルマットによる吸着回収が主な手法となるものの、現在主流の繊維系オイルマットは実は薄油膜を吸いにくいのである。吸着孔となる繊維間の隙間が大きすぎて吸着力が弱いことも理由のひとつだが、水を吸いやすいことも一因である。特に、マットが折れ曲がった部分や油を吸った部分(先に吸いこまれていた油を水が追い出して入れ替わる)が吸水しやすくなる。水を吸ったオイルマットは水中に沈むので水面に浮んでいる油と接触することはできないし、オイルフェンスを潜り抜けて下流に流れて二次汚染になることもあり、実際に、油の吸着作業よりも下流に流れてしまったオイルマットを拾い集めるほうに時間がかかった、という話さえある。しかしこれまではこれしかなかったので、現場に大量の繊維系オイルマットを用意して、次々に水面に置きつづけ、ほんの少しだけ油を吸ったマットを沈む前(5分が目安です)に次々と引き上げる、という労多き作業を延々と続けなければならなかったのである。



しかし水に沈まず薄油膜を吸着できるオイルマットならば、オイルフェンスの上流側に置きっぱなしにしておけば次々とやってくる薄油膜を吸着し、あとでマットを探して拾わなければならないという作業もない。さらにオイルフェンスとの相乗効果で油の流下拡散を止めるという働きもあり、作業は非常に楽になりかつ確実になる。これがスミレイオイルマットの効果なのである。

6. マーケティングの視点から

なぜこのようなオイルフェンスやオイルマットを先行大企業が開発しなかったのであろうか。

最も大きな理由は法律により作られたマーケットが大きいかつ目立ちすぎたことだと思われる。

海洋汚染防止法は船舶や港湾施設には一定量のオイルマットやオイルフェンスを備蓄することを義務付けているが、これは巨大な海上運送業界に対して法律が強制する購買であるからマーケットも大きく安定した魅力的な市場である。

但、そこで備蓄すべきオイルマットやオイルフェンスには一定の性能が要求されており、これが型式と呼ばれるものである。この型式承認を受けていないものをいくら備蓄しても、

それは法律上の備蓄とはみなされないもので、船舶管理者等はこぞって型式承認を受けた製品を購入することになり、メーカーは型式承認を受けた製品を製造することになるのである。

この型式承認は、たとえばオイルマットでは「吸着材の自重の6倍以上の重量のB重油を吸着できる」ことを要件のひとつとしていて一方で、薄油膜を吸着できる吸着力は全く要求していない。

しかし河川における油流出事故現場で重要なのは「油の中にどっぴりとマットをつけた場合にどれだけたくさんの油が吸えるか（これがまさしく型式承認で要求されるテスト）」ではなく「どれだけ時間と資材をかけずに薄い油膜を確実に回収できるか」である。（ちなみにスマイレイの場合、自重が重すぎるため、B重油の吸着量は自重の2.5倍にとどまっている。）

つまりあまりに巨大な「海」というマーケットがすぐそばにあったばかりに、その横にあった「河川 湖沼」というマーケットが見過ごされていたのである。

しかも長らく見過ごされてきた需要家は従来の不便になれてしまうことがあり、またオイルフェンスの張り方や油処理剤の実態などが認識されていないこともままあることである。従ってスマイレイ製品の代理店にとっては、それまでの事故処理方法自体をユーザーに見直してもらう中で、忘れられていた需要を掘り起こすことが不可欠な活動であり、だからこそ彼らは油事故処理についてのノウハウを顧客に提供する講習会（デモンストレーション）を現在も各地で行っているのである。

7. おわりに 御礼を

まず共同開発者である共同産業株式会社の皆様に。

貴社の粘り強いクラフツマンシップと創意工夫がなければスマイレイはこの世に存在しませんでした。

しかし、どんなに努力しても新製品は技術的問題を抱える

ものであり、スマイレイ製品も当初は現在のものよりも水に沈みやすかったり、強い力で引っ張られるとちぎれたりするものもありました。

それにもかかわらず「従来のものよりは よほど良い」と使い続けて下さった河川管理者の皆様に。

その河川管理者の方々から時々クレームを受けても、共に販売を続けて下さった株式会社ノバークの皆様に。貴社の熱意あふれる営業活動がなければスマイレイはいまだに西日本のローカルな製品にとどまっていた。

そして地方の中小企業の発明だといって軽視することなくその価値を評価して下さった日本吸着学会の皆様に、この場を借りて御礼を述べさせていただき拙稿を締めくくりたいと思います。

主な参考文献

1. 水質事故対策技術（国土交通省水質連絡会編）
2. 流出油事故対応 防除マニュアル（海上災害防止センター）
3. Control of oil spills in high speed currents, A technology assessment (U.S. Coast Guard Research & Development Center)



谷口 隼人

谷口商会株式会社

平成2年 一橋大学法学部私法課程卒業

平成5年 日本トレーディング株式会社入社

化学品部 審査部に所属

平成14年 谷口商会株式会社入社

現在に至る。

E-mail: info@taniguti.co.jp

スポットライト

Zeolite ZSM-5 and Zeolite Y of Uniform Mesoporous Channels 均一メソ孔チャンネルがある ZSM-5 と NaY

Yousheng Tao

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiba University
Environmental Science Research Center, Xiamen University

Introduction

Zeolite molecular sieves are representative of crystalline microporous solids. According to the pore size, zeolites are classified into small-pore (pore size ≤ 0.5 nm), medium-pore (pore size 0.5–0.6 nm), and larger-pore (pore size 0.7–

0.8 nm) types. Typical representatives of the different types are zeolite A, ZSM-5, and the faujasite (X and Y), respectively. The main characteristic of zeolites is that the tetrahedral primary building blocks are linked through oxygens, producing a three-dimension network containing channels and cavities of molecular dimensions with fixed geometry and size. The structural diversity of zeolites is responsible for a wide range of interesting zeolite properties such as ion-exchange capacity, specific adsorption behavior, and catalytic activity due to acidity. Zeolites are probably the most important heterogeneous acid catalysts used in industry. The majority of the world's gasoline is produced by the fluidized catalytic cracking (FCC) of petroleum using zeolite catalysts. However, zeolites present a configurational regime of diffusion,¹⁾ the sole presence of micropores (width < 2 nm) restrict the diffusion rates of reactant and product, limiting the activity of zeolite catalysts for certain reactions.²⁾

As in a mesoporous media exposed to the gas phase diffusivity is inversely proportional to the pore diameter, donation of mesopores to zeolites are capable of increasing diffusion coefficients more than two orders of magnitude.¹⁾ Donating mesopores (width 2–50 nm) to zeolites could lead to significantly improved properties as compared to conventional zeolite catalysts, which have very recently been shown in the alkylation of benzene with ethane using mesoporous zeolite single crystals.³⁾ Even in environmental catalysis, the NO_x conversion over the Co/MFI-type zeolite through structural transformation of CTA⁺-MCM-41 was much higher than that over conventional Co/ZSM-5 catalyst supports that presence of larger pores in the zeolites is helpful for the mass transfer of reactants and reaction products across the pores.⁴⁾

In view of the intrinsic scientific interest and industrial importance of mesoporous zeolites, considerable effort has been directed into mesoporous zeolite synthesis.^{5–19)} Post-synthesis treatments of present zeolites give certain mesoporosity due to the presence of defect sites in the zeolite framework upon post-treatment. It was reported that this treatment did not provide zeolites having mesopores uniform in size and lattice position.^{5–7)} BJH adsorption pore size distributions of ZSM-5 upon alkaline post-treatment only showed a very diffuse broad peak.⁸⁾ Jacobsen *et al.* prepared ZSM-5 of a wide pore size distribution of 10 nm to 100 nm and mesoporous ZSM-5 with pores of 12 ~ 30 nm diameters respectively by macrotemplating with carbon black particles and by impregnating them with multiwall carbon nanotubes.^{9,10)} Kim *et al.* proposed nanocasting with colloid-imprinted carbons as templates for preparing nanosized ZSM-5 crystals with some interparticle mesopores.¹¹⁾

Template synthesis has been realized for preparation of new designed materials and recently there have been active developments in the template synthesis for the preparation of new nano-structured materials. Many nanoporous carbons have been synthesized with the use of ordered mesoporous silica as molds, and on the contrary, nanoporous silica materials have been prepared using porous carbons. This paper describes synthesis and characterization of zeolites of uniform mesoporous channels through templating method using carbon aerogels.

Experimental

Carbon aerogels. The carbon aerogels were prepared using the Pekala method. They are the pyrolyzed version of the resorcinol-formaldehyde aerogels derived from the sol-gel polymerization of resorcinol and formaldehyde with a slight amount of sodium carbonate as a basic catalyst. The molar ratio of resorcinol to catalyst was 200.

The resorcinol-formaldehyde aerogels were dried under a supercritical condition with CO₂. After pyrolysis of resorcinol-formaldehyde aerogels under nitrogen flow at 1323 K, the carbon aerogels are obtained in a monolithic form.

Zeolites of Uniform Mesoporous Channels. The preparation of zeolites of uniform mesoporous channels is based on established procedures.^{12,13)} It consists of three steps: (1) Preparing zeolite precursor of an aluminosilicate solution. (2) Introducing the zeolite precursor into the mesopores of carbon aerogels. (3) Synthesizing zeolite in the inert mesopores of carbon aerogels, and then separating the zeolite crystals from carbon aerogels by heating the products in O₂ at 823 K for 18 h. An aluminosilicate solution from tetraethyl orthosilicate (TEOS) and aluminum isopropoxide [Al(iPrO)₃], and NaOH, H₂O, and tetrapropylammonium bromide (TPABr) with composition (molar basis) 10 Na₂O : 200 SiO₂ : Al₂O₃ : 20 TPABr : 16000 H₂O is used for preparation of ZSM-5 of uniform mesoporous channels; while a clear aqueous solution with a mole composition of 1.00Al₂O₃ : 4.35SiO₂ : 2.39(TMA)₂O : 0.065Na₂O : 248.00H₂O from Al(iPrO)₃, silica sol (SiO₂, 30%), tetramethylammonium hydroxide pentahydrate (TMAOH·5H₂O), NaOH, and H₂O is used for preparation of zeolite Y of uniform mesoporous channels.

For comparison purpose, zeolite ZSM-5 and zeolite Y were synthesized on the same conditions without carbon aerogels.

Characterization methods. The nitrogen adsorption isotherms were measured at 77 K using a gas adsorption analyzer (Quantachrome Autosorb-1). Samples of zeolites were preheated at 623 K for 12 h under a vacuum of 10⁻⁴ Pa prior to the adsorption measurement, while carbon aerogels were evacuated at 10⁻⁴ Pa and 383 K for 2 h. The powder X-ray diffraction patterns were acquired on a M18XHF X-ray automatic diffractometer (MacScience Co.) using a monochromatized X-ray beam from nickel-filtered CuK α (0.154050 nm) radiation and operated at 40.0 kV and 200.0 mA. The Fourier transform infrared (FT-IR) absorption spectra in the zeolite framework vibration region were obtained with FT/IR-410 spectrometer (JASCO Co.) using the KBr pellet technique. The thermogravimetric analysis (TGA) of the samples was performed on TG/DTA 6200 (Seiko Instruments Inc.) upto 1273 K in a mixture flow of oxygen and nitrogen of 200 mL/min.

Results and Discussion

Pore Structures of Carbon Aerogels. The structures of carbon aerogels depend on the agglomerate structures of uniform spherical carbon particles. Adsorption and desorption isotherms of N₂ on a carbon aerogel at 77 K show IV type isotherms and clear hysteresis loops of type H1 (Fig-

ure 1). This feature is typical of mesoporous materials that exhibit capillary condensation/evaporation and have large pore sizes with narrow pore size distributions. The mesopore size distributions are calculated with the Dollimore–Heal (DH) method of the N_2 adsorption isotherm and the N_2 desorption isotherm, respectively, as shown in Figure 2. The surface area of carbon aerogels was $1330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mesopore volume was $3.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (the micropore volume was $0.19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

The carbon aerogels are usually studied as adsorbents for hydrogen fuel storage, catalyst support, electric double layer capacitors, and materials for chromatographic separation. Since carbon aerogels have uniform nanopore structures and great pore volume, they can be used as template for the synthesis of mesoporous zeolites.

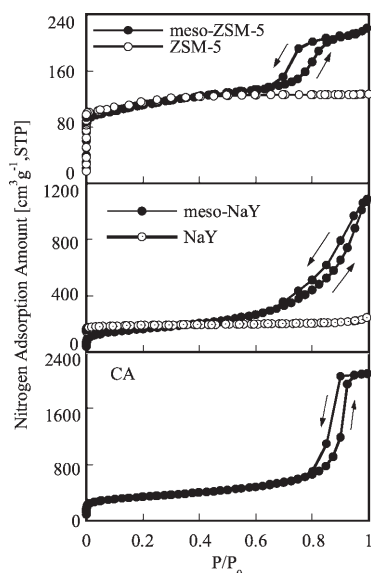


Fig. 1 Adsorption/desorption isotherms of nitrogen on zeolites, mesoporous zeolites and carbon aerogels at 77 K. Upper: ZSM-5 and mesoporous ZSM-5 (meso-ZSM-5), Middle: zeolite Y (NaY) and mesoporous zeolite Y (meso-NaY), and Lower: CA.

Crystal Structures of Zeolites of Uniform Mesoporous Channels. The crystal structures of mesoporous zeolites were examined using X-ray diffraction and the Fourier transform infrared (FT-IR) absorption spectroscopy. The X-ray diffraction pattern of ZSM-5 was in agreement with that of mesoporous ZSM-5 (Figure 3), and in FT-IR spectrum of the framework absorption region ($1500\text{--}300 \text{ cm}^{-1}$) of mesoporous ZSM-5 absorption bands were observed at 1224 (shoulder), 1150–1050 (strong), 795 (weak), 550 (weak to medium) and 455 (strong) cm^{-1} , indicating the MFI-type structures of the products. ^{29}Si -MAS nuclear magnetic resonance spectroscopy showed the mesoporous ZSM-5 had the same number of acid sites as conventional zeolite ZSM-5. To determine the best conditions for the removal

of carbon aerogel templates, TGA of the composites of ZSM-5 and carbon aerogels were performed in a mixture flow of oxygen and nitrogen, as shown in Figure 4. TGA data showed that total weight loss occurred at 773 K after water desorption, corresponding to the removal of carbon aerogels. As neither weight loss nor DTG peak is observed above 773 K, the TGA examination indicates the absence of carbon aerogel in mesoporous ZSM-5 after removal of template under the experimental burning conditions.

The X-ray diffraction pattern of zeolite Y was also in agreement with that of mesoporous zeolite Y (Figure 3), and in FT-IR spectrum mesoporous zeolite Y samples contains bands at 570 and 470 cm^{-1} . The band at 470 cm^{-1} is assigned to structure-insensitive T-O bending modes for tetrahedral TO_4 units ($\text{T}=\text{Si}$ or Al), while the band at 570 cm^{-1} is attributed to the double ring external linkage peak associated with the FAU structure. TGA data for the composites of zeolite Y and carbon aerogels showed that most of the weight loss occurred between 733 and 803 K in a mixture flow of oxygen and nitrogen, corresponding to the removal of carbon (Figure 4). At a temperature lower than 733 K, a slight weight loss of the composites is ascribed to water desorption and decomposition or volatilization of TMA. TGA data confirm that no carbon aerogel template is left in the samples.

Pore structures of Mesoporous Zeolites. The 77 K

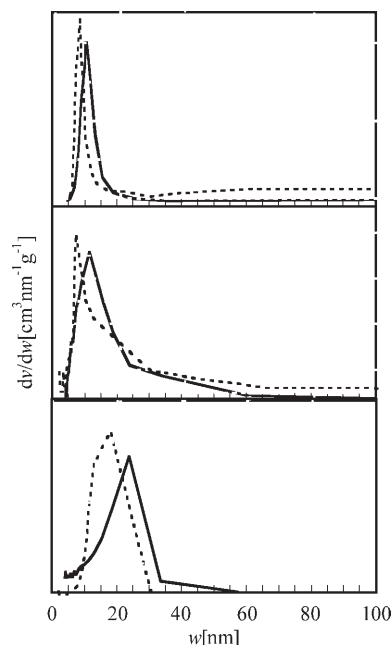


Fig. 2 Mesopore size distributions of mesoporous zeolites and carbon aerogels. Upper: mesoporous ZSM-5, Middle: mesoporous zeolite Y, and Lower: CA. w = pore width. The solid lines and the broken lines are data respectively due to the adsorption and desorption branches.

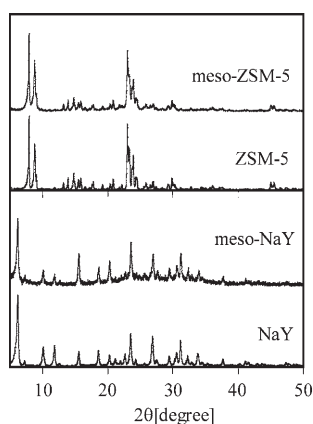


Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns of mesoporous zeolites and corresponding zeolite references.

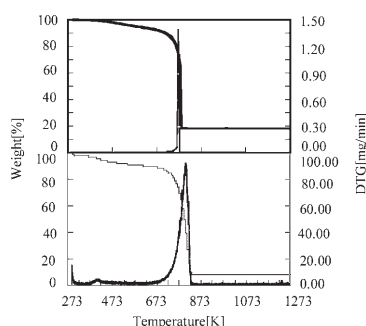


Fig. 4 TG/DTG curves in a mixture flow of oxygen and nitrogen for the composites of ZSM-5 and carbon aerogels (Upper), and the composites of zeolite Y and carbon aerogels (Lower).

nitrogen adsorption isotherms of ZSM-5 and zeolite Y as standards basically belong to IUPAC type I (Figure 1). The predominant adsorption of each zeolite finishes below $P/P_0=0.02$, which is characteristic of uniform microporous solids. By comparison of nitrogen adsorption isotherms of both mesoporous ZSM-5 and mesoporous zeolite Y with those of corresponding standard zeolites (Figure 1), the following features are noted: (1) The same steep uptakes below $P/P_0=0.02$, (2) Much larger adsorption amounts near $P/P_0 \sim 1$, (3) Hysteresis loops above $P/P_0=0.6$. The hysteresis loops at higher relative pressure evidence the presence of mesopores. The nitrogen adsorption/desorption isotherms suggest the co-existence of micropores and mesopores in the mesoporous zeolites. The mesopore size distributions are calculated to be very narrow as shown in Figure 2. The surface area of mesoporous ZSM-5 was $385 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mesopore volume was $0.2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, and mesopore size was 11 nm calculated from adsorption isotherm (9 nm from desorption isotherm); while the surface area of mesoporous zeolite Y was $581 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mesopore volume was $1.37 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, and mesopore size was 10 nm calculated from adsorption isotherm (8 nm from desorption isotherm). The micropore sizes (Saito-Foley analysis) and volumes of

these mesoporous zeolites are calculated to be comparable to those of corresponding standard zeolites. The micropore size and volume of zeolite originate from the intrinsic crystalline structure. Since these mesoporous zeolites have almost the same high crystallinity as corresponding standard zeolites, they should have roughly the same micropore volume as their standard zeolites. The mesopore size distributions of these zeolites are very narrow with maxima at ca. 10 nm, which almost corresponds to thickness of the pore wall width of carbon aerogel template, indicating rigid-structure casting.

Conclusions

Zeolite ZSM-5 and zeolite Y of uniform mesoporous channels have been synthesized by use of the template route method with carbon aerogel template. Characterization with X-ray diffraction and FT-IR spectroscopy combined with ^{29}Si -MAS nuclear magnetic resonance spectroscopy indicate that the basic cell structures are invariant within the mesoporous zeolites, hence they must have the same number of acid sites as conventional zeolites. Analysis on N_2 adsorption/desorption isotherms show that they have very narrow mesopore size distributions, thus the mesoporous zeolites have bimodal pore size distributions with micropores and mesopores. Due to the upgrading performances of mesoporous molecular sieves and zeolites, zeolites of uniform mesoporous channels are receiving considerable attention towards their use in many commercial applications such as cracking of heavy oil fractions, cumene production and alkane hydroisomerization, and the novel framework compositions of the zeolites of uniform mesoporous channels allow applications in non-traditional fields. Finally, this methodology is not limited to preparation of the discussed mesoporous zeolites; we can also extend this mesopore templating method to other zeolites. NaA of mesopores can be prepared by use of aerogels as the template.

Acknowledgement

This work was completed under the supervision of Prof. K. Kaneko at Graduate School of Chiba University, Japan. Y. Tao thank associate professor H. Kanoh for his assistance in many topics of the research.

References

- 1) Weisz, P.B., *Chemtech*, 498 (1973).
- 2) Kärger, J. and D.M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, Wiley, New York, 1992.
- 3) Christensen, C.H., K. Johannsen, I. Schmidt and C.H. Christensen. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 13370 (2003).
- 4) Chen, X and S.Kawi, *Chem. Commun.*, 2001, 1354.

- 5) Lynch, J., Raatz, F. and P. Dufresne, *Zeolites*, **7**, 333 (1987).
- 6) Choi-Feng, C., Hall, J.B., Huggins, B.J. and R.A. Begerlein, *J. Catal.* **140**, 395 (1993).
- 7) Sasaki, Y., Suzuki, T., Takamura, Y., Saji, A. and H. Saka, *J. Catal.*, **178**, 94 (1998).
- 8) Groen, J.C., Pérez-Ramírez, and L.A.A. Peffer, *Chemistry Letters*, 94 (2002).
- 9) Jacobsen, C.J.H., C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt and A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7116 (2000).
- 10) Schmidt I., Boisen A., Gustavsson E., Ståhl K., Pehrson S., Dahl S., Carlsson A., and C.J.H. Jacobsen, *Chem. Mater.*, **13**, 4416 (2001).
- 11) Kim, S.S., J. Shah and T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **15**, 1664 (2003).
- 12) Tao, Y., H. Kanoh and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6044 (2003).
- 13) Tao, Y., H. Kanoh and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10974 (2003).
- 14) Tao, Y., H. Tanaka, T. Ohkubo, H. Kanoh and K.

Kaneko, *Adsorp. Sci. Technol.*, **21**, 199 (2003).

- 15) Tao, Y., H. Kanoh, Y. Hanzawa and K. Kaneko, *Colloid Surf. A*, **241**, 75 (2004).
- 16) Tao, Y., Y. Hattori, A. Matsumoto, H. Kanoh and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, (in press).
- 17) Tao, Y., H. Kanoh and K. Kaneko, *Langmuir*, (in press).
- 18) Tao, Y., H. Kanoh and K. Kaneko, *Adv. Mater.*, Submitted.
- 19) Tao, Y., H. Kanoh and K. Kaneko, *Chem. Rev.*, Submitted.



Yousheng Tao

Dr. Yousheng Tao specialized in advanced physical chemistry at the Graduate School of Chiba University, Japan, where he received his Ph. D. in 2004 under the supervision of Prof. K. Kaneko in the field of advanced material science.

E-mail: tao@pchem2.s.chiba-u.ac.jp

研究発表会ポスター賞受賞者特集

活性炭細孔中の水-クロロホルム混合状態の分子間構造

Intermolecular Structure of water-chloroform mixture states in carbon micropore

信州大学理学部化学科

Faculty of Science, Shinshu University

株式会社 アドル

AD'ALL CO., LTD.*



飯山 拓、新垣 麗、漆原 貴史、篠原 研一*、中東 義貴*、尾関 寿美男

T. Iiyama, R. Aragaki,

T. Urushihara, K. Shinohara*,

Y. Nakahigashi*, S. Ozeki

この度、ポスター賞をいただき大変光栄に存じます。多くの方々にポスターを御覧頂き、同時に大変有意義な御指摘、御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>

バルク状態では分子は三次元的な構造をとることができますが、より低次元である細孔内では壁面とのポテンシャルの影響、そして存在することのできる分子数が限られるため特殊な分子間構造を持つものと考えられます。

本研究ではバルク状態ではほとんど混合しない水とクロロホルムを吸着質として活性炭に吸着させ、in situ X線回折(XRD)測定とReverse Monte Carlo(RMC)法による解析を組み合わせ、細孔内混合吸着状態の分子間構造について検討を行いました。

<実験>

本実験では、吸着媒として活性炭素繊維W15(細孔径1.63 nm、株式会社アドル)を磨砕し真空加熱処理(383K 2h)の後用い、当研究室で製作した容量法吸着測定ラインと組み合わせた装置により吸着in situ XRD測定を行いました。活性炭に水のみを吸着させた系($\phi=0.1$)、クロロホルムのみを吸着させた系($\phi=0.3$)、水吸着後に水の分圧を一定に保ちクロロホルムを吸着させた混合吸着系についてそれぞれ測定を行い比較検討しました。

RMC法は、計算機内で細孔モデルに分子を挿入、削除、移動する試行を繰り返し、計算で得られる散乱強度が実際の回折測定で得られた実験値に近づく分子配置を求めていくというものです。本研究では、固体相(活性炭)の構造が吸着に伴い変化しないという仮定を基に1相を固定して行うRMC法¹⁾(1-phase fixed RMC)を新たに開発し解析を行いました。本解析法および動径分布解析により吸着分子の細孔内分子間構造についての検討を行いました。

<結果と考察>

水単独吸着系では、得られた動径分布曲線から細孔内の水分子が氷類似の構造をとり、また、1-phase fixed RMC法

の解析結果から水分子が細孔内で巨大なクラスターを形成しているとの情報が得られました。これは SAXS 測定により以前に得られた結果と一致しています²⁾。

クロロホルム単独吸着系の散乱強度から得た動径分布曲線には0.43nm にバルク状態のクロロホルムには現れなかった強いピークが現れました。これは細孔壁と Cl 原子の相関であると思われ、クロロホルムが細孔壁面に塩素原子を向けて配向吸着していることを示唆しています³⁾。1-phase fixed RMC 法でも同様の結果が得られました。

水-クロロホルム混合吸着系の 1-phase fixed RMC 法で得られた細孔内分子間構造 (Fig. 1) では細孔内水単独吸着系で見られた水素結合による巨大なクラスターは破壊され、分子レベルでよく混合していることがわかります。

今回開発した 1-phase fixed RMC 法では、実測値を元に、各成分の吸着量の算出やナノからサブナノのオーダーの構造情報について得ることができます。今後この方法により様々な系の検討を行っていきたいと考えています。

最後になりましたがこの賞をいただけたことを励みに今後の研究に取り組んでいきたいと考えております。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。

1) T. Iiyama, R. Aragaki, T. Urushibara, S. Ozeki, *Langmuir*, 投稿準備中。

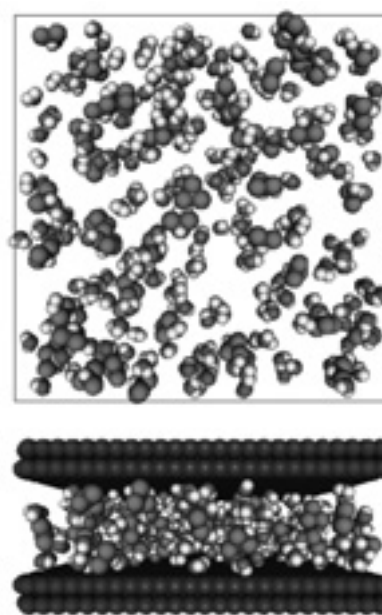


Fig. 1 細孔壁上面と側面から見た分子間構造

2) T. Iiyama, Y. Kobayashi, K. Kaneko, S. Ozeki, *J. Coll. Surf. A*, 2004, **241**, 207-213.

3) T. Iiyama, Y. Kobayashi, A. Matsumoto, Y. Nakahigashi, S. Ozeki, *Adsorption*, in press

タンニンを原料としたカーボンプライオゲルの作製

Preparation of Mesoporous Carbon Cryogels from Tannin



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

河原 真紀子
Makiko Kawahara

この度はポスター賞をいただ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ごらんいただき、有意義なご意見を賜り心よりお礼申し上げます。以下に研究の概要を紹介させていただきます。

<緒言>

メソ細孔性炭素は化学的、熱的安定性に優れ、吸着速度が速いことから近年研究開発が活発に行われています。レゾルシノール (R) とホルムアルデヒド (F) をゾル-ゲル重合した前駆体を超臨界乾燥し、不活性雰囲気下で炭化して得られる RF カーボンエアロゲルは、コロイド状の均一な大きさのカーボンナノ粒子が凝集したナノ構造をしており、均一なメソ孔を有し導電性にも優れることから高容量電気二重層キャパシタの電極などとしての利用が期待されています。本研究では天然由来の物質であるタンニンがホルムアルデヒドと網

目状のゲルを形成することに着目し、湿潤状態のゲルを凍結乾燥することによりメソ細孔性炭素であるカーボンプライオゲルの作製を試みました。

<実験>

NaOH (Na) 水溶液に溶解させたワットルトンニン (T) に、架橋剤としてホルムアルデヒド (F) を加え、25℃で静置しゲル化させました。原料組成が試料の細孔特性に及ぼす影響を検討するために、それぞれの原料の比 (T/F [mol/mol]、T/Na [mol/mol]) を様々に変化させて試料を作製し、ワットルトンニンの溶解挙動や原料混合溶液のゾル-ゲル重合過程を動的光散乱 (DLS) を用いて分析しました。ゲル化した試料はエージングした後、*t*-ブタノールで溶媒置換し、凍結乾燥することでメソ細孔の発達したクライオゲルとしました。最後に1000℃で4h炭化を行い、カーボンプライオゲルを作製しました。窒素吸脱着等温線から作製したカーボンプライオゲルの BET 表面積 S_{BET} 、メソ細孔径分布、メソ細孔容積 V_{mes} 、マイクロ細孔容積 V_{mic} を求めました。また、カーボンプライオゲルのナノ構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察しました。

<結果・考察>

NaOH 水溶液に溶解させたタンニンは約100nm程度の大きさの凝集体を形成しましたが、原料組成を調節して凝集体を溶解させることで均一な径のメソ細孔を有するカーボンプライオゲルが作製可能である事がわかりました。添加する架

橋剤の最適量を調べるために、T/F のゲル化時間、細孔特性への影響を調べました。その結果、ゲル化時間は T/F が0.1 から0.2のときに最小の値をとり、ゾル-ゲル重合反応速度が最大となることが分かりました(図1)。また、 S_{BET} 、 V_{mes} は T/F が減少するほど増加する傾向が見られました。NaOH 濃度の影響については、T/Na が大きいほどゲル化時間が長くなり、小さいほど S_{BET} 、 V_{mes} が減少する傾向がありました。これは NaOH 濃度が、原料溶液中のタンニン凝集体の溶解量と、ホルムアルデヒドとタンニンのゾル-ゲル重合反応速度との両方に影響しているためであると考えられます。また、タンニン濃度の変化によってメソ細孔径の大きさがおよそ 1 nm から10nm まで変化することがわかりました。なお作製したカーボンプライオゲルの細孔特性の一例を挙げると、 $S_{\text{BET}}=357\text{m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{mes}}=0.53\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $V_{\text{mic}}=0.05\text{cm}^3/\text{g}$ となっており、ミクロ細孔と比較してメソ細孔が発達していることがわかりました。さらに SEM 観察により、タンニンより作製したカーボンプライオゲルは網目状のナノ構造を持つことがわかりました(図2)。

最後になりましたが、本研究を進めるに当たってご指導くださいました田門肇先生、向井紳先生、共同研究者として数々のご助言をくださいました西原洋知氏、Kriangsak Kriwattanawong 氏、ならびにポスター発表を通じてご助言くださいました諸先生方に深くお礼申し上げます。この賞をいただけたことを励みに、今後の研究に取り組んでいきたいと

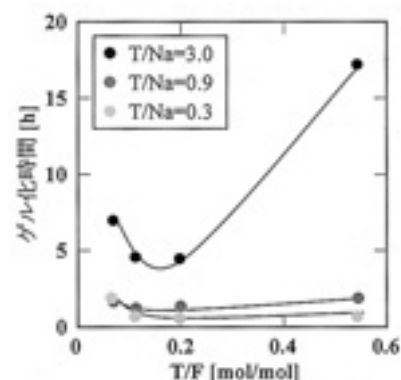


図1 T/F、T/Na とゲル化時間の関係

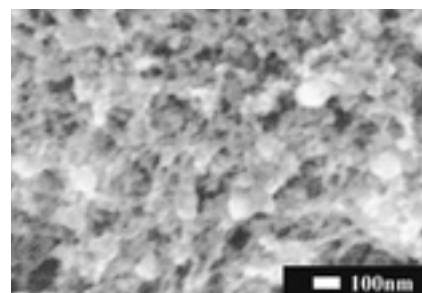


図2 タンニンを原料としたカーボンプライオゲルの SEM 写真

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。

コロイド結晶テンプレート法による 金属酸化物多孔体合成と応用

Colloidal crystal-templating synthesis and application of
porous metal oxides

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 Materials sciences,
Interdisciplinary Graduate School of Engineering
Sciences, Kyushu University*



廣川 優美、山田 博俊
森口 勇、工藤 徹一
寺岡 靖剛*

Yuumi Hirokawa, Hirotochi
Yamada, 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・ご意見を賜りました。心より感謝申し上げます。以下、本研究

の概要を紹介させていただきます。

<はじめに>

近年、ミセル等の分子集合体をテンプレートとしたメゾ多孔体の合成・応用が活発化しております。しかしながら、金属酸化物の多孔体合成においては、高温焼成に伴う焼結により細孔構造の崩壊や消失が生じるため、ミセルテンプレート法での合成は困難です。本研究では、ポリスチレン (PS) 粒子の単分散溶液から得たコロイド結晶をテンプレートに用いて、 LaMnO_3 および TiO_2 の多孔体の合成を行いました。前者については CH_4 完全酸化触媒特性、後者は電気化学 Li イオンターカレーション特性に関して、さらに検討を行いました。

<実験>

PS コロイド結晶の PS 粒子間隙に La、Mn の金属源水溶液を含浸させ、 450°C で 2 h ついで 700°C で 5 h 焼成することにより LaMnO_3 多孔体の合成を行いました。金属源には La、Mn の硝酸塩あるいは濃アンモニア中に金属塩水溶液を滴下して調製した La-Mn の水酸化物コロイド溶液 (急速水酸化物生成法) を用いました。 TiO_2 多孔体は、チタンテトライソプロポキシドを PS 粒子間隙へ充填した後、加水分解・重縮合させ、さらに 550°C 熱処理によりアナターゼ TiO_2 の生成および PS 熱分解除去することにより作製しました。 CH_4 完全酸化触媒反応は固定床流通式反応装置を用い、ガスクロにより

生成物の分析を行いました。TiO₂多孔体へのLiインターカレーションは、Au板上にTiO₂規則多孔膜を直接析出させたものを作用電極、対極、参照極には金属Liを用いて、LiClO₄/(PC+DME) 電解液中での定電流充放電測定により評価しました。

<結果と考察>

コロイド結晶に金属硝酸塩水溶液を含浸させ焼成したLaMnO₃試料は、PSサイズに相当する多孔構造は確認されず、表面積も数m²g⁻¹でありました。これに対し、水酸化物コロイドを充填した系では、PSサイズより幾分収縮した細孔サイズからなる多孔体が形成され (Fig. 1)、BET 表面積は0.4μm PS系で13m²g⁻¹、0.1μm PS系で20m²g⁻¹のものが得られました (PSなしでは11m²g⁻¹)。いずれもXRD測定より単相のLaMnO₃ペロブスカイトが生成していることを確認しました。CH₄完全酸化反応を行ったところ、0.1μm PSから得たLaMnO₃多孔体において大幅な活性の向上が確認され、同方法による高表面積化は触媒特性向上に有効であることがわかりました。一方、コロイド結晶膜を用いることでアナターゼTiO₂の規則マクロ多孔膜を得ることができました (Fig. 2)。0.1μm PSから得たTiO₂多孔体は、BET表面積は43m²g⁻¹であるにもかかわらずBET表面積250m²g⁻¹のナノ粒子膜と同程度の充放電特性を示し、細孔内イオン移動過程が電極特性に大きく影響していることが示唆されました。

最後になりましたが、今回この賞を頂けたことを励みとし

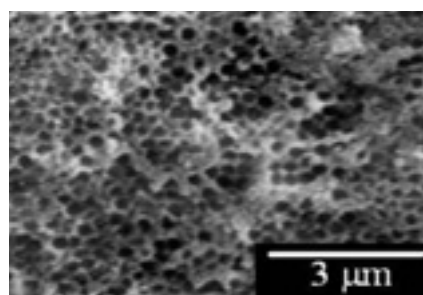


Fig. 1 SEM image of macroporous LaMnO₃ calcined at 850°C

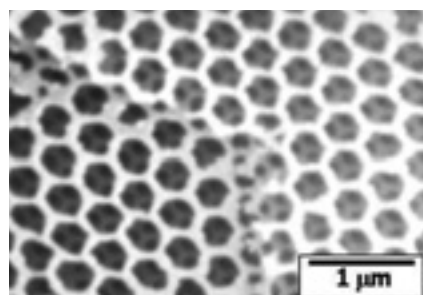


Fig. 2 SEM image of bicontinuous macroporous TiO₂ calcined at 550°C

て、今後さらに研究を発展させるよう努力していきたいと思っています。今後ともご指導・ご鞭撻のほどよろしくお願い申し上げます。

会 告

平成17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。

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と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. 略歴 (学歴、職歴、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 (三菱化学カルボン賞)

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。

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と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 (年齢)、3. 所属、4. 略歴 (学歴、職歴、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。

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（原則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）

●表彰式

2005年9月下旬の第19回研究発表会期間中に開催予定の2005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（三菱化学カルボン賞）の受賞者は、2005年9月下旬開催予定の第19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、2006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

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33 千葉大学理学部化学科内
日本吸着学会事務局（担当 加納 博文）

●締切

2005年4月1日（事務局必着）

編 集 委 員

委員長	迫田 章義（東京大学）	茅原 一之（明治大学）
委 員	加納 博文（千葉大学）	中原 敏次（栗田工業株式会社）
	神島 和彦（大阪教育大学）	中村 章寛（日本酸素株式会社）
	田門 肇（京都大学）	湯浅 晶（岐阜大学）（五十音順）

Adsorption News Vol. 18 No. 4（2004）通巻 No. 71 2004年12月17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化学部門内
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 〒108-0073 東京都港区三田5-14-3 昭和情報プロセス株式会社
Tel：(03)3452-8451 Fax：(03)3452-3294

General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)

Department of Molecular and Material Science, General 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/>