

Adsorption News

Vol.20, No.3 (September 2006)

通巻No. 78

目 次

○巻頭言	
大気環境に関する取り組み	岡野 浩志 2
○第17回吸着シンポジウムのお知らせ	3
○第20回日本吸着学会研究発表会プログラム	4
○吸着クロニクル	
吸着剤とのつきあい38年	上甲 勲 7
○研究ハイライト	
層状炭素化合物からの炭素 ーシリカコンポジットナノ細孔体の創製	王 正明 12
○報告	
環太平洋吸着会議 (4th PBAST) 参加レポート	松村 卓、李 海順 17
○関連シンポジウム等のお知らせ	18

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

大気環境に関する取り組み

(株)西部技研 岡野 浩志



大気汚染物質である光化学オキシダントや浮遊粒子状物質は、揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds、以下 VOC と略す) と窒素酸化物 (以下 NO_x) の混合気体に紫外線が関与して生成する有害物質である。これまで NO_x 自体が有害であり原因物質でもあるため、NO_x や SO_x についても特に厳しい規制が大型焼焼施設や自動車等の排出源を対象に実施されてきた。しかしこれらの規制対象物質や排出源については顕著な成果を上げているものの大気汚染の状況は予想に反して改善されず、その対策のため平成16年5月に大気汚染防止法が改正された。改正大気汚染防止法では VOC 排出量を平成22年度までに平成12年度比3割削減する目標を立てているが、法規制によって削減されるのは1割と見られており、残り2割は自主的取り組み等によって削減しなくてはならないとされている。

自主的取り組み等による削減部分は法規制範囲から裾きりされた部分で、各業種において排出抑制対策に投資するだけの経営体力が無く、法規制されると廃業しなくてはならないというような中小企業が多く、裾きりせざるを得なかった経緯がある。しかしながら平成22年までに3割の削減目標が達成されない場合はさらに法規制をきびしくするよう検討されることということで、各業界では強い危機感を持っている。

日本における VOC の使用量は270万トン/年で、そのうち120万トン/年は燃焼法により無害化処理されているものの、半分以上の150万トン/年が大気中に放出されて大気汚染の原因になっているといわれている。回収リサイクルされているのはわずかに20万トン/年である。

VOC の無害化処理には原理的な簡便さから燃焼法が最も普及している。高濃度の VOC は自己燃焼が可能なので直接燃焼法で処理可能であるが、排気濃度が低い場合自己燃焼が困難になるので、低い濃度でも自己燃焼処理できる触媒燃焼法、蓄熱燃焼法が開発されてきた。さらに濃度が低い場合にはこれら燃焼法でも自己燃焼が困難で経済的処理が困難になるが、このような場合にはハニカムロータ吸着式の VOC 濃縮装置と組み合わせることによって経済的な処理が可能となる。

VOC 濃縮装置は、水蒸気を吸着せず VOC のみを吸着する特殊な疎水性ゼオライトをハニカムの中に取り込んだロータを使用し、ロータに塗装工場、印刷工場、半導体工場等からの VOC 排ガスを通気することによって95%以上の高効率で VOC を吸着除去し浄化された空気を排気する。脱着ゾーンでは VOC は10倍前後に濃縮されて自己燃焼可能な濃度で取り出され、逆に処理風量は10分の1前後に減容されるため燃焼装置が小型になりイニシャルコストを上げることなく、しかも

VOC の燃焼熱を脱着用の熱源として再利用するので送風以外のエネルギーはほとんど不要という省エネルギー型環境浄化装置となる。しかし濃縮燃焼装置がどちらかといえば大企業の中～大型設備に適した大型装置であるため、今後自主的取り組みによる対策が必要な中小企業向けの小型で汎用性が高くかつ安価な処理装置の開発が急務となっており、NEDO 技術開発機構の「有害化学物質リスク削減基盤技術研究開発」プロジェクトで先進的な様々な取り組みが行われている。弊社も当プロジェクトに参加しており、吸着濃縮ハニカムの技術にプラズマ分解技術を融合させて、希薄濃度の VOC や吸着濃縮の困難な VOC であっても、直接効率的に分解処理できる VOC 吸着プラズマ分解技術の開発商品化を目指している。

先に VOC の回収リサイクル量は20トン/年に過ぎないと述べたが、量が少ない理由は回収リサイクル費用が新品より高価になるためで、回収リサイクルされるのはフッ素系や塩素系等一部高価な VOC や、単一で使われる VOC 等に限定されている。その他多くの VOC は安価であるとか、混合系で再生再利用が困難などの理由で回収リサイクルしてもコストメリットが出ないため産業として成り立たないという現状がある。しかし近い将来炭素税が導入されると大きく状況が変わると予想され、これまで回収メリットの無いとされてきた VOC であっても、回収リサイクルメリットが出てくる可能性が十分ある。これまでもこの方面の研究開発は行われてきたが、今後もさらに注力していく必要があると思われる。例えば現在市販されている疎水性ゼオライトは親水性の VOC の吸着能力が十分でないとか、反面高湿度時には水蒸気も同時に吸着してしまうため回収再生のためのエネルギー消費が多くなってしまうというような課題が有る。このような状況を勘案すると環境対策ニーズに関して吸着材料面及び装置、運用面で解決すべき課題も多く、今後材料系、装置系の吸着関係者が連携した取り組みに期待されるところ大といえる。

岡野 浩志	(株)西部技研 技術開発本部 取締役 技術開発本部長
略歴	1977年(S52年) 九州産業大学 工学部 機械工学科 卒業 同年 (株)西部技研 入社 2001年(H13年) 熊本大学工学部大学院自然科学研究科博士課程終了、工学博士
	至現在

第17回吸着シンポジウムのお知らせ

「細孔内空間での吸着分子の特異な振る舞い」

第17回の開催となる2006年度は、従来とは異なる初めての試みとして、海外で活発に研究している若手研究者を招聘して講演してもらいます。さらに、その招聘講師の研究分野に関連の深い研究を展開する方に講演いただくことで、この分野研究の理解をより深めることを目的にしています。

今回、招聘するのは TRI Princeton の Dr. Peter Ravikovitch です。彼は Dr. Alexander Niemark とともに DFT 理論による細孔特性化の研究をリードする若手研究者です。DFT 理論は細孔解析に欠くことのできない手段となってきたにもかかわらず、古典的な細孔解析法と比べて理論が難しそうであり、その上適当な解説がないために広く理解されていないのが現状です。今回は、Dr. Ravikovitch に DFT 理論の基礎から最新の研究まで詳しくご説明していただく予定です。国内からは、昨年会学術賞を受賞された岡山理科大学の森重教授が X 線回折を用いたメソ細孔内への蒸気の凝縮過程の解析に関する研究を、京都大学の宮原教授は通常のナノ細孔空間ならびに現在注目されている配位錯体系ナノ細孔空間を対象とした吸着相の状態について、それぞれ分かり易くご講演していただく予定です。

もちろん、これまでのシンポジウム同様、講演終了後にはリラックスした懇親会を開催し、会員相互、Dr. Ravikovitch との交流・親睦を一層充実を図りたいと思います。皆様、この機会にふるってご参加下さい。

(企画幹事) 豊橋技術科学大学、松本明彦

金沢大学、兄玉昭雄

東京大学生産技術研究所、迫田章義

主 催：日本吸着学会

協 賛：金沢大学、(社)化学工学会分離プロセス部会 (予定)

日 時：2006年12月1日(金) 13:00~17:50 その後、懇親会

会 場：金沢大学自然科学本館208講義室 (大学院自然科学研究科)

住所：金沢市角間町 金沢大学角間 (かくま) キャンパス

最寄バス停：金沢大学自然研前 (金沢駅東口から金沢大学行き北陸鉄道バスで30分)

※バス本数が少ない時間帯があります。北陸鉄道ホームページ等でご確認ください。

金沢大学まで：<http://www.kanazawa-u.ac.jp/j/info/access/access.html>

自然科学本館まで：<http://www.nst.kanazawa-u.ac.jp/approach.html>

参加費：会員5,000円、会員外10,000円、学生2,000円、懇親会5,000円

(いずれも予定。当日、受付にてお支払い下さい。)

申込方法：下記申込先まで電子メールまたはファックスにて、氏名、所属、連絡先、電話番号、ファックス番号、電子メールアドレス、会員資格を添えてお申し込み下さい。

申込先：東京大学生産技術研究所 迫田章義 sakoda@iis.u-tokyo.ac.jp Fax 03-5452-6351

プログラム

13:00~14:30

Density Functional Theory Methods and Characterization of Porous Materials

Dr. Peter I. Ravikovitch (Senior Scientist, TRI/Princeton)

14:40~16:10

規則性メソ多孔体内における毛管凝縮

森重國光 (岡山理科大学理学部化学科・教授)

16:20~17:50

ナノ空間における単純流体の相挙動を理解するー単純空間での固相境界の検討と配位錯体系ナノ空間への展開ー

宮原 稔 (京都大学大学院工学研究科化学工学専攻・教授)

18:30~

懇親会 (会場は当日お知らせします。)

第20回日本吸着学会研究発表会プログラム

特別講演、招待講演、口頭発表および日本吸着学会総会は大
阪教育大学共通講義棟 A-307教室、ポスター発表は共通講義
棟ラウンジで行われます。

第1日目 平成18年9月20日(水)

9:30-17:00 参加受付
(共通講義棟 A-307)

10:00-11:00 口頭発表
[座長 田門 肇 (京大)]

- 1-01 2次元シート型錯体の多段階吸着
(千葉大理) ○近藤 篤、野口浩志、Lucia Carlucci、
David M. Proserpio、M. Pierluigi、Gianfranco Ciani、
上代 洋、加納博文、金子克美
- 1-02 双連結立方晶構造を有するシリカ多孔体内での窒素の
毛管凝縮
(岡山理大理) ○森重國光、垂井典子
- 1-03 チタニアナノチューブの吸着特性
(独)産総研 西事業所 ○王 正明、周 豪慎、
高木英行、羽鳥浩章

11:00-11:40 招待講演 (奨励賞受賞講演)
[座長 神鳥和彦 (大阪教育大)]

- 1-A1 光触媒表面で起こる吸着現象の赤外分光法による解析
(徳島大工) 加藤雅裕

11:40-12:30 昼食

12:30-14:00 ポスター発表
(共通講義棟 大ラウンジ)

14:00-14:50 特別講演
[座長 石川達雄 (大阪教育大)]

- S-1 出土遺物への理工学的アプローチ
ー“木の文化”といわれる日本の博物館に“木製遺物”
を展示し、錆びた鉄剣から5世紀の日本を見るー
元(財)元興寺文化財研究所所長 増澤文武

14:50-15:50 口頭発表
[座長 王 正明 ((独)産総研 西事業所)]

- 1-04 タンニンシリカ複合体の金属イオン吸着特性
(富士シリシア化学株式会社) ○小川光輝

- 1-05 All Silica DD3R ゼオライトの吸着機構の解析
(長岡技術科学大学大学院) ○志村俊輔、姫野修司
- 1-06 燃料電池水素用微量 CO 除去技術の開発
((株)神戸製鋼所) ○山下岳史、中尾 昇、藤澤彰利、
由良慶太

15:50-17:10 口頭発表
[座長 飯山 拓 (信州大理)]

- 1-07 高分子ゲル被覆 QCM の吸着誘起応答挙動
(勸産創研) ○清田佳美、佐藤 至、中野義夫
- 1-08 過熱水蒸気炭化物を用いた水共存下におけるタール分
の吸着・回収
(阪府大工) 吉田弘之、○松井浩宜、中村秀美
- 1-09 Effect of acid aging on mesoporous properties of
carbon cryogels prepared by sol-gel polycondensa-
tion of wattle tannin and furfural
(京大工) ○K. Kraiwattanawong、向井 紳、
田門 肇、A.W. Lothongkum
- 1-10 重合度の異なるポリエステルを原料とした活性炭の製
造および吸着剤としての応用
(大阪市工研) ○岩崎 訓、長谷川貴洋、安部郁夫

17:10-18:10 日本吸着学会総会
(口頭発表会場)

18:30-20:30 懇親会 (大学生協カフェ)

第2日目 平成18年9月21日(木)

9:00-14:00 参加受付
(共通講義棟 A-307)

9:40-11:00 口頭発表
[座長 宮原 稔 (京大)]

- 2-11 超音波処理に伴う単層カーボンナノチューブの細孔構
造変化
(千葉大理) ○荒井美樹、金丸真美子、服部義之、
加納博文、金子克美
- 2-12 ナノカーボンにおける動的水分子クラスター吸着
(千葉大理) 大場友則、○金子克美
- 2-13 Preparation of Metal Ion-Immobilized Gel by Ad-
sorption
(富山大理工) ○Mohammad Washim Uddin、
高野真希、星野一宏、諸橋昭一
- 2-14 一次元ナノ細孔内の酸素分子磁気異常

(千葉大理) ○加納博文、松村 卓、李 海順、
田中秀樹、藤山優子、藤堂あや、大場友則、小平哲也、
金子克美

11:00-11:40 招待講演 (奨励賞受賞講演)

[座長 安部郁夫 (大阪市工研)]

2-A2 新規バイオマス炭化法の開発と炭化物のキャラクタリ
ゼーション
(東大生研) 望月和博

11:40-12:40 昼食

12:40-14:00 口頭発表

[座長 加納博文 (千葉大)]

- 2-15 タンニンゲル/SCN⁻イオン溶液系による Pd(II) と Pt
(IV) の高効率回収システムの提案
(東工大総合理工) ○金 演鎬、中野義夫
- 2-16 タンニン/無機複合体を用いたリン酸イオンの吸着・除
去
(東工大総合理工) ○尾形剛志、清田佳美、中野義夫
- 2-17 合成カルシウムヒドロキシアパタイト粒子へのタンパ
ク質吸着に及ぼす温度の影響—熱力学的解析—
(大阪教育大学) ○神鳥和彦、寶木伸一、村田佳苗、
石川達雄
- 2-18 層状 Simonkolleite の合成およびその吸着特性
(島根大総合理工) ○田中秀和、藤岡顕子、神鳥和彦、
石川達雄

14:00-15:00 口頭発表

[座長 清田佳美 ((財)産創研)]

- 2-19 XRD とリバースモンテカルロ法による細孔内相転移
挙動の検討
(信州大理) ○飯山 拓、羽木孝輔、漆原貴史、
尾関寿美男、(アドール) 浅見圭一、清水篤史
- 2-20 ナノ細孔内液々相分離現象の分子シミュレーションに
よる検討
(京大工) ○宮原 稔、森 俊文、渡邊 哲
- 2-21 溶媒分子の相違によるフラーレンの吸着挙動の変化に
関する MD シミュレーション
(京大工) ○鈴木哲夫、井戸 聡、楠野 円、田門 肇

(ポスター発表論文)

- P-01 粘土系メソ多孔体の合成と細孔評価
(愛知県産業技術研究所) ○中尾俊章、山口敏弘、
西田淑男
- P-02 ナノ細孔性 Co 錯体の調製と気体吸着性
(千葉大理) ○知念亜矢子、近藤 篤、野口浩志、

上代 洋、加納博文、金子克美

- P-03 MCM-41のメソ孔内に生成した二酸化マンガンのリ
チウムイオン吸着挙動
(静岡理工大) ○伊藤允孝、山崎誠志
- P-04 ゼオライト β の水吸着における Si/Al 比と親・疎水性
の関係についての研究
(静岡理工大) ○磯部晃範、山崎誠志
- P-05 焼却主灰中の有害物質除去に関する研究
(明治大理工) 鈴木義丈、○糸川直樹、片岡大輔
- P-06 活性炭と生活排水に含まれる二、三の有機物の吸着平
衡について
(明治大理工) 鈴木義丈、○梅田真裕
- P-07 水溶液吸着系における活性炭粒子の ξ 電位に関する
研究
(明治大理工) 鈴木義丈、○渡邊聡人
- P-08 タンニンゲルによる数種の金属イオンの捕捉特性
(明治大理工) 鈴木義丈、○吉武 勲、澤田健太郎
- P-09 クロマト法による多成分系ガスの MSC5A への吸着
シミュレーション
(明治大理工) 茅原一之、木野田達郎、○中村英紀、
金子洋介
- P-10 地域のバイオマスを原料とする炭を分散した塗料によ
るガスの吸着除去
(徳島大工) ○加藤雅裕、天堤慎也、堀河俊英、
富田太平、大平 学
- P-11 高分子ゲル吸着剤による疎水性化合物の吸着挙動に対
する温度依存性の検討
(東工大総合理工) ○鈴木浩子、森貞真太郎、廣川能嗣、
中野義夫
- P-12 VOC 濃縮除去装置の高濃度・高濃縮倍率条件下におけ
る高性能化
(西部技研) ○山田健一郎、古木啓明、藤岡裕次、
岡野浩志
- P-13 タンニンゲル分離剤による銅殿物から有価物の回収
(東工大総合理工) ○小河原洋平、尾形剛志、金 演鎬、
中野義夫
- P-14 テトラクロロエチレン蒸気の活性炭吸脱着特性
(大阪市工研) 岩崎 訓、○長谷川貴洋、安部郁夫、
((株)関電工) 神津敏樹、榊原康史、古屋一彦
- P-15 混合有機溶剤蒸気の Y 型ハイシリカゼオライトによる
吸着速度
(明治大理工) 茅原一之、○松本隆志
- P-16 超臨界 CO₂ 中における有機化合物の MSC5A への吸
着クロマトのシミュレーション
(明治大理工) 茅原一之、山崎健治、○和田太一
- P-17 ハイシリカゼオライトへの有機塩素化合物の吸着速度
の MD シミュレーションの検討
(明治大理工) 茅原一之、松本隆志、○近藤真司、
皆木 肇
- P-18 種々の無機ガスをプローブとした集積型金属錯体 Cu-
BTC の表面特性解析

- (石巻専修大理工) ○山崎達也、勝又 仁、吉田大祐
- P-19 デシカントロータの再生条件と性能への影響
(西部技研) ○岡野浩志、金 偉力、(吸着の研究舎)
広瀬 勉
- P-20 OH 型強塩基性陰イオン交換樹脂によるリン酸種の吸着分離、資源化プロセス共存イオンの影響ー
(大阪府立大工) 吉田弘之、○崔 益源、中村秀美
- P-21 ジングルジム構造型細孔内における相転移現象の分子シミュレーション
(京大工) ○杉山隼人、渡邊 哲、宮原 稔
- P-22 層間疎水化粘土の極低濃度ビスフェノール A に対する吸着特性
(独産総研) ○王 正明、森井奈保子、相澤麻実、
魯 保旺、羽鳥浩章、廣津孝弘

- P-23 数種のアルミニウム系化合物による亜ヒ酸イオンの吸着能
(近大薬) ○緒方文彦、川崎直人、中村武夫、棚田成紀
- P-24 MCM-41メソ細孔内におけるアセトニトリル-水混合溶液の相分離
(岡山理大理・福岡大理・LLB) ○橘高茂治、石丸真次、
吉田亨次、山口敏男、M.-C. Bellissent Funel
- P-25 Co-Fe 系ペロブスカイト系酸化物の酸素収脱着機構の解明
(九大総理工) ○岩本品吾、草場 一、寺岡靖剛、
(九大院工) 佐々木一成
- P-26 沖縄粘土のプロトン吸着特性と表面動電特性
(農村工学研究所) ○大井節男

大阪教育大学
柏原キャンパス
アクセスマップ



吸着クロニクル

吸着剤とのつきあい38年

有明工業高等専門学校 物質工学科 上甲 勲

1. はじめに

日本海域表層水中の Cs-137 の濃度分布を調べるのが私の大学での卒業研究テーマであった。濃度はごく微量であるため、分析するためには多量の海水を採取し、濃縮分離する必要があった。研究室の一年先輩が考案した“シリカゲルにリンモリブデン酸アンモニウムを担持処理してイオン交換機能を付与したイオン交換体：AMP/SiO₂”を調製することが金沢大学理学部化学科・分析化学研究室での最初の仕事であった。

シリカゲル粒子にイオン交換官能基を含浸担持する操作自体は簡単なものであったがその際、溶液が多孔質シリカゲル粒子に浸透しさらさらの状態になる不思議な現象を見て多孔質材料の機能に興味を持った。吸着剤との触れあいの初めであった。

調製した AMP/SiO₂ をガラスカラムに充填したイオン交換カラムを準備し、海洋観測船“清風丸”に乗り込み、日本海海域を航海し、採取した海水を船上で、準備したイオン交換カラムに通液して Cs-137 を捕捉させる作業を行った。そのカラムを研究室に持ち帰り、捕捉した Cs-137 濃度を測定して日本海海域の Cs-137 による汚染状況を調べた。38年前のことである。

この際の大海での生活と吸着剤との出会いがきっかけとなり、多孔質材料表面での反応に興味をいだいた。大学卒業後は水に関われる会社で仕事をしたいとの思いで水処理の会社を希望し就職した。

35年後、今から2年半前に企業から教職に転職し、今は教育の現場で若者達を相手に生活している。私の研究室には38年間に会った数多くの多孔質材料が並んでいる。

これらの材料をながめながら、多孔質材料（吸着剤）との付き合いを通して私の経験したこと記憶に残っている出来事をまとめて以下に紹介する。

2. 機能材料を用いた研究開発あれこれ

2.1 A型ゼオライトの開発と実用化

水に関わる仕事がしたくて水処理の会社に入社した。幸いなことに入社した会社では合成ゼオライトの開発に着手しており、そのテーマを担当することになった。シリカゲルからゼオライトの世界へと踏み込むことになった。幸運であった。

無機イオン交換体の開発を目指して取り組んでいた過程で A 型ゼオライトが合成できていたことが明らかになり、その開発と実用化を目指していたのである。当時、東京大学生産技術研究所の高橋浩先生（故）の指導を受けながら研究開発を進めており、高橋先生から直接ゼオライトの特性について教えを請うことができた。

入社2年目頃のことだったと記憶しているが、あるとき、合成ゼオライトの色が微妙に変色することに気がついた。先生とお会いしたとき、このことについて質問してみた。

先生は「上甲君、色の道は微妙でなかなか複雑だよ」といわれたことを記憶している。ゼオライトが水分を吸着し、その度合いによって微妙に表面の色が変わることに興味を持って質問したときの先生の答えであった。今思うと結構人生の機微も含んだ答えであったのかとも思えて懐かしい。

(1) 吸着天秤

製造した製品の吸着性能を把握するために、石英スプリングバランスを用いた吸着天秤で水分吸着量を測定するのが私の仕事であった。毎日、毎日、朝から夕方までカセットメーターを覗き石英の伸びを測定していた。ゼオライトが水分を吸着し、重量が増加していくのが石英の伸びで定量的に測定できることも、当然といえば当然のことではあるが、フックの法則を実感でき、私にとっては新鮮であった。

工場で生産に携わる人たちは、汗を流しながら、より性能の高い製品を作る努力をしている。その出来上がった製品の性能を評価する仕事は、測定結果が出るたびに一喜一憂し、競合している他社製品の性能よりも優れた性能が確認できたときは生産に携わっている人たちと一緒に喜びを感じた。

(2) 分子篩作用

4A 型ゼオライトの Na イオンを K イオンに交換していくと吸着特性が変わり、3A 型ゼオライトとなる。イオン交換率の異なる試料を調製し、メタン、エタン、プロパン、水分等々、各種物質の気相吸着実験を行って吸着特性を比較した。ゼオライトの書物には分子径が異なり分子篩作用を示すことが記載されていたが実際その通りの結果となり、ゼオライト結晶の魅力に取り込まれていった。

5A 型ゼオライトでは n-パラフィンと iso-パラフィンが分離できることも確認した。石油蛋白の生産技術が注目をあびていたところの仕事であったが、諸々の事情で技術の実用化には至らなかった。

(3) 耐久性の確認実験

製品を実用化していく上では、その製品の耐久性が重要となる。石油プラントにおけるナフサ分解ガスの脱水剤としての適用を目指していたころは、試作製品の耐久性評価試験を行っていた。初期性能の良い製品ができた喜んでいても耐久性試験で性能劣化が早い場合には商品化はできない。評価試験は繰り返し吸・脱着試験を行い、所定のサイクルを経過する毎に抜き出して性能を評価する根気のいる試験である。半年から一年間の試験をクリアしてやっと実用化の土俵に乗せることができる。より良い製品開発のために黙々と取り組んだ日々であった。

(4) 実機への適用

耐久性試験結果がお客様に評価され、受注が決まったときの喜びは一入のものであった。職場の先輩と酌み交わしたお祝いのお酒はまさに美酒であった。企業での研究開発における達成感を最も強く感じられる瞬間である。

(5) 実機での耐久性－吸着性能の劣化－

受注した商品が実プラントに25トン投入され実運転が開始された。最初の大型物件である。客先現場から日々の性能に関するデータが報告される。1サイクルの吸着時間72時間が保証時間である。1サイクル目の破過までの吸着時間は110時間を越えて順調な滑り出しであった。ほっと胸をなでおろして安心した。

しかし、サイクルを重ねるにしたがって、吸着性能が次第に低下する傾向が顕著となり、10サイクル程度（だったと記憶している）経過した時点で客先担当者から不安の声が大きくなり、社内関係者間でも大問題となってきた。

上司から見通しを問われ、窮地にたった。開発担当者としての判断と説明が求められた。

確か入社3年目のころである。耐久性の実験データを見直した。データが信頼できれば劣化の傾向は次第に低下し72時間の目標時間を維持できると確信した。実験データを示し関係者に説明して急場をしのいだ。しかし、その後は毎日毎日がまさに祈るような気持ちで現場からのデータをまった。幸いに期待したとおりに安定化の傾向を示し、周囲も静かになった。その後5年間の使用に耐え、さらに追加受注に結びついた。苦あれば楽あり！

(6) データはうそをつかない

吸着剤の吸着性能は製品によっては直線的に性能が低下し、短時間でほとんど吸着性能を示さなくなる製品もある。一般的には使用開始初期の低下が大きく、その後は次第に低下傾向は小さくなっていく傾向を示す場合が多い。当時納めた製品の製造時の同一ロットの抜き取り品についてのラボでの性能評価試験結果でもそのような結果が得られていた。実機でのデータに不安を感じたときに頼れるのは、実験データである。

日々の業務で、信頼できるデータを積み重ねていくことの大切さを学んだ。

2.2 触媒分野への展開

吸着剤としての売り上げを伸ばすためにベンゼンやトルエン等有機溶媒中の脱水、PSA 方式による空気分離等々広い分野での適用拡大の取り組みをしてきた。しかし、当初の期待に反し、売り上げは期待したほど伸びなかった。ここが、企業における研究開発の厳しいところである。どんなに優れた技術であっても期待した売り上げの伸びが継続しないと研究の継続は難しくなってくる。

新規分野への適用展開を図るためにゼオライトの研究開発で培ったノウハウを活かし触媒技術分野への展開を検討することになった。

昭和49年、岡山大学の笠岡研究室に研究生として派遣され触媒の勉強をすることになった。笠岡教授（故）は当時、低温脱硝触媒を開発したことで注目を集めていた。関連する企業が笠岡先生との共同研究を進めるべく数十社訪れていた。しかし、個性豊かな笠岡教授はなかなか研究生を受け入れないで一社からのみ、京都大学の修士卒業生を研究生として迎えていた。そこに、二人目の研究生として受け入れていただくために面接に行くようにと当時の研究所長から指示され笠岡研究室を訪れた。

教授室は専門雑誌の山で、その中に先生が居た。初対面であったが、先生の眼がすごく澄んでおり少年のような純粋さを感じた。意外とフィーリングが合い、研究生として受け入れていただくことになり、触媒の勉強を始めた。

テーマは「アンモニア還元脱硝反応に有効な低温高活性触媒の開発」であった。先生からいただいた触媒開発のヒントはただ一つ、「ゼオライトの利用を考えてみなさい」であった。具体的な条件に関するサジェションは何もなく、触媒の勉強から始めた。触媒評価のための実験装置も手作りで準備する必要があり、オリフィス流量計の作成等のガラス細工を行いながら触媒調製法を考える日々が延々とつづいた。会社から与えられた期間は6ヶ月であったが、4ヶ月経過後も何ら進展がなく、成果なく帰るのはきついなと思いながら、ゼオライトのイオン交換作用を利用した触媒の調製を始めた。各種金属イオンを担持させて調製した試作触媒を評価し続けた。丁度5ヶ月経過した頃、Cu 担持ゼオライトが低温（200℃前後）で活性を示す結果が得られた。従来の触媒が350～400℃で活性を示していたので画期的な結果であり、俄然おもしろくなってきた。しかし、すでに残された期間は1ヶ月弱となっていた。先生から会社に電話していただき、さらに6ヶ月間の延長が認められ、大学での研究を継続できることになった。

私は企業から派遣されて研究を進めている研究者である。実用性の期待できる実験結果は速やかに特許出願するのが常道である。Cu 担持ゼオライトを用いたアンモニアの脱硝法について特許出願し、さらに実用化を目指した研究に取り組んだ。

残念ながらこの画期的（と思った）触媒の特許は成立しなかった。私が出願した日より1ヶ月前に同様な研究成果に関する著名な触媒の大先生とその門下生の論文が発表されており、それが公知文献となり私の出願特許は成立しなかった。残念であった。

特許出願は時間勝負であるということを身をもって体験した。

この苦い経験から、以後は研究成果の速やかな権利化の対応に心がけ、以後はどん欲に数多くの特許出願を行った。

2.3 触媒を用いた水処理技術の開発

大学での一年間の研究生として学んだ成果を活かした新しい水処理技術の開発が期待された。

アンモニア還元脱硝技術の実用化はできなかったが、し尿処理水中のアンモニアを蒸気ストリッピングして気相に移行させた後、Cu 担持ゼオライト触媒を充填した反応塔でアンモニアを空気酸化して窒素に変換処理するアンモニア除去システムの実用化に結びつけた。

また、貴金属担持ハニカム触媒を用いたバキュームカーから排出されるガスの脱臭技術の開発にも取り組んだ。試作した脱臭触媒反応塔を搭載したバキュームカーに乗り込み、約1ヶ月間にわたって評価のためのくみ取り作業に参加した。一日の仕事を終えて出張先の旅館に帰りつく頃は着衣から結構いい臭いが漂っていた。「人のいやがる仕事をする」と儲かる」と先輩からいわれたのはそのころであったと思う。

ハニカム触媒を組み込んだ脱臭装置の性能は抜群で、し尿独特の有機臭は全くしなくなった。研究開発は成功したかに見えた。しかし、残念ながら本技術の商品化は認められなかった。臭いの原因物質であった窒素含有物質から NO_x が生成し、また硫黄含有物質から SO_x が生成していたため、環境保全技術として望ましくないとの判断が下された結果であった。

新しい技術を実用技術として世の中に送り出すためには、広い視点での判断に基づいた取り組みが必要であることを改めて実感した。臭いに取り組んだ一ヶ月間の経験を通して実用化技術開発において重要な多くのことを学んだ貴重な体験であった。

アンモニアの気相酸化、バキュームカーの脱臭はたしかに水処理関連技術ではあったが水処理分野への触媒技術の適用の本丸は水中の COD 成分である有機物の分解である。当時、高温高压条件で湿式酸化する技術開発の取り組みがなされていた。さらに進んで常温常圧条件化で実用化できれば新しい水処理技術として発展展開することが期待できる。酸化剤は空気が理想である。当面の目標として、常圧・100°C 以下の条件で酸素ガスを酸化剤に用いて水中有機物を CO_2 まで酸化分解するのに有効な触媒の開発研究に取り組んだ。多孔質担体に各種金属を担持させた触媒を次から次と調製し評価する取り組みであった。多孔質担体には慣れ親しんだゼオライトを含め数多くの材料を選んだ。記憶では250種以上の触媒調製を行った。最初は300°C の高温領域で有効な触媒の選択からはじめ、そこで得られた知見を基により低温域で有効な触媒の調製に取り組んだ。その結果、200°C の温度条件で有効な触媒が見つかり、100°C 以下の条件で有効な触媒の調製も夢ではないと自分なりに確信し始めた丁度そのころ私はその研究チームからはずれクレーム処理で大阪の現場に出張することになった。まったく突然の上司からの出張命令であった。

ごみ処理排水中の Hg 除去装置に関するクレームが発生し、緊急対応が求められていた。

処理システムには凝集沈殿処理装置、砂濾過装置、活性炭吸着反応塔、イオン交換樹脂反応塔、キレート樹脂反応塔が組み込まれていた。

最終処理水中の Hg 濃度は0.5ppb 以下が目標であった。その水質が安定して得られていないために改善を求められていたのである。

実用化したシステム開発段階では0.5ppb の目標水質は確かに得られていたのに実装置ではその数値が達成できていないのだ。なぜだ？ その原因を明らかにする必要がある。

クレーム処理には生物処理分野と物理化学的処理分野の専門家が数多く召集され解決に向けて取り組んでいた。そのメンバーの一員となって取り組んだ。

解決までに約10ヶ月を要した。水銀イオンが水中に共存している微生物由来の懸濁物質に捕捉された状態になり、イオン交換樹脂やキレート樹脂では捕捉できない状態のものが処理水中に流出しているのが主原因であった。原水中に共存する懸濁物質は凝集沈殿操作や砂濾過装置で除去する処理システムを採用していた。しかし、その後段に設置している活性炭吸着塔で微生物が繁殖し、その結果溶存酸素がなくなり、活性炭表面で繁殖していた微生物が死滅し、活性炭塔から懸濁物質として流出する現象がおこっていたのだ。その懸濁物質に捕捉されて Hg がイオン交換反応やキレート反応では除去できなくなって起こった問題であった。

各種物質を含む排水処理における技術開発の難しさを体験した。それと同時に、各種要因について検討解明していくことのおもしろさを実感した。水処理技術は極めて奥深い技術であると！

2.4 晶析脱リン技術の開発

排水中のリンや窒素に起因する富栄養化が問題になっていた。対応技術として合理的なリン除去技術が求められていた。

水中のリンはアルミニウムやカルシウムを含む凝集剤を用いた凝集沈殿法で比較的容易に不溶化し除去できる。しかし、反応に伴って生成する沈殿物の処理が課題となっていた。

また、活性アルミナ等の吸着剤で吸着除去する技術も知られていた。吸着技術では0.1mg/l以下にまで簡単に除去できる。しかし、この場合はある程度の吸着量となった段階で吸着剤を再生する必要がある。この際に高濃度のリンを含んだ再生廃液が排出されるためその処理が必要になってくる。吸着対象物質が有用物質の場合には回収・再利用できるため吸着濃縮分離技術として有用である。しかし、そうでない場合は吸着技術を適用する場合の課題となる。

反応生成物としての汚泥を発生させず、かつ再生廃液も発生しない合理的な技術の開発が私に科せられたテーマであった。

吸着技術の特徴を活かし、再生廃液を発生しない技術は開発できるのか？

いろいろ文献調査してみたがアイディアは浮かばないでいた頃、早稲田大学・豊倉教授の晶析技術に関する講演会があり聴講する機会を得た。晶析反応は新入社員のときにゼオライトの合成を経験していたので比較的容易に理解でき晶析反応技術に強い興味を抱いた。

ヒドロキシアパタイト主成分とするリン鉱石粒子を用いて水中のリン吸着実験をしてみると吸着量は活性アルミナほどではないが比較的良く吸着することを平衡吸着実験で確認した。その際、溶液中にCaイオンを共存させると吸着量は増加することも分かった。さらにリンの吸着量がCaイオン濃度と比例する傾向も明らかになった。

炭酸カルシウムを主成分とする石灰石粒子も水中のリンを吸着除去できる実験結果も得られた。このような結果からリン酸カルシウム（ヒドロキシアパタイト）を種結晶に用いることによって種結晶表面にリンをリン酸カルシウムとして継続的に析出させる反応操作で水中のリンを除去・固定化できる晶析脱リン技術の有効性を確認した。

私にとって、リン酸カルシウムの晶析反応は結晶表面へのリン酸イオンとカルシウムイオンの化学吸着反応の繰り返しによる反応に見えた。大胆と言うか単純な発想というか、吸着反応技術からの発想の展開であったが晶析脱リン技術として実用化できた。この技術はその後リン酸マグネシウムアンモニウムの結晶析出反応を利用したMAP法にまで発展して実用化されている。

3. 転職：有明工業高等専門学校へ

2004年3月、定年をむかえる少し前、35年間お世話になった会社を退職し、福岡県大牟田市にある国立・有明工業高等専門学校で働く道を選んだ。

転職にあたっては、NHKで放映された“転がしお銀”（内館牧子原作）の連続ドラマの刺激を受けた。“人は転がって異なった経験をすることによって多くのことを学び新しい人生が開かれる”と感じ、自分も転がってみようとの意志による選択である。

3.1 大牟田の町

大牟田はかつて炭鉱の町であった。その歴史が遺産として残されている。また、化学工業発祥の地でもある。

新しい勤務地として始めて大牟田を訪れた日、町の中心にある老舗の古本屋を覗いてみた。化学技術に関するまさに古い歴史的洋書が棚に並んでいるのを目にして大牟田の町に親しみを感じ、この町で生活することが楽しいものに思えた。

そのとき目にした洋書は200円で購入し私の書架に並んでいる。

3.2 教壇に立って

私の担当する授業（座学）は4年生と5年生、それに専攻科：応用物質工学専攻の6年生、7年生である。担当科目は4年生を対象にした“化学工学Ⅰ”、5年生を対象にした“化学工学Ⅱ”、“環境工学”、“反応工学”、6年生を対象にした“応用反応工学”等である。それに、物質工学実験、卒業研究指導、特別研究指導等々、結構タイトなカリキュラムが用意されていた。

企業で勤めていたとき、いくつかの大学の客員教授あるいは非常勤講師として何度か1～3日間の集中講義で教壇にたった経験はあった。しかし、本業として教壇に立つのは初めてである。

高専で勤務することが決まったとき、親しくおつきあいしていただいている何人かの大学の名誉教授の方から、高専での授業の心構えをサジェッションいただいた。

“知識の押し売り授業ではなく、その科目の技術内容に興味を持たせることが重要である。そして、若い学生は比較的純粋であるから彼らの要望に丁寧に対応することが大切だ。”

この言葉を心に刻み、学生達の気持ちを考えながらの授業と丁寧な対応に心がけている。

また、授業では教科書に記載されている内容はともかく、その記載内容が実社会でどのような形で実用化され、あるいはどのような場で活用されるのかを出来るだけ分かりやすく説明するように心がけている。

1年目の5年生を対象にした最後の授業で全員の学生に私の授業の感想を述べてもらったとき、何人かの学生が“先生の授

業はとても楽しかった、先生、体を壊さないように気をつけてください”と目に涙を浮かべていってくれた言葉はとてもうれしかった。民間企業での研究開発の仕事では味わえなかった感動を覚え教師の仕事のやりがいを感じた。

3.3 卒業研究の指導

卒業研究指導では1年目から5人の学生（5年生）を指導することになった。実験器具も装置もほとんど何もない状況での研究指導はきつかった。最初の数ヶ月は私の部屋で研究に関する話を通して想像力を養い、夏頃になってやっと簡単な実験が出来るようになった。その後数ヶ月間で実施した実験結果で卒業研究をまとめた。それでも結構興味ある研究成果が得られたのは上甲研・一期生の頑張りによるものとうれしかった。各卒研生の研究の視点：切り口を以下に示す。

- ①オニヒトデ無機成分のリン吸着能：脱リン技術への適用可能性を調べる
- ②フミン物質吸着剤の探索：吸着剤の多孔性と関連での検討
- ③フミン物質の効率的除去システムの研究：フミン物質の吸着特性を考慮したシステムの検討
- ④フミン物質の酸化分解触媒に関する研究：環境に優しい触媒の探索
- ⑤着色排水の脱色処理に関する研究：経済的な脱色処理技術の探索

脱色技術に関する研究では高橋浩先生の言葉を思い出しながら指導している。“色の道は微妙で奥深くて難しい”と感じながら。

3.4 校務あれこれ

高専では授業や研究指導以外にもいろいろな校務を担当する必要がある。1年目、私は硬式野球部の顧問を担当することになり、夕方時間がとれるときはグラウンドに出るように心がけた。緑に囲まれた環境にあり広いグラウンドで汗をかいている若者達の練習を見ているだけでも結構楽しめた。残念ながら、1年目の高専大会では初戦敗退であった。

2年目は吹奏楽部の顧問をすることになった。音楽を聴くのは嫌いではなかったので結構楽しめた。定期演奏会はとりわけすばらしく心に響いた。3年目の今年も吹奏楽部の顧問となっている。私自身は楽器はまったくだめなのだが。

4. おわりに

私の部屋は3階の南に位置する。夕方、天気がいい日には有明海が見え、雲仙岳も遠望できる。有明海に後ろに帯状につながる島原半島の向こうに沈む夕日は幻想的ですばらしく詩人になりたいと思うこともある。このような有明海に面した自然の描き出す大パノラマが一日の仕事の疲れを癒してくれる。

休みの日には、海岸に足を運び、有明海の干潟を楽しんでいる。

転がってみた第2の人生は結構楽しいものである。



上 甲 勲

有明工業高等専門学校
物質工学科 教授、学科長

略歴

1969年3月 金沢大学理学部化学科 卒業
1969年4月 栗田工業(株)入社
2004年3月 栗田工業(株)辞職
2004年4月 有明工業高等専門学校
物質工学科 教授就任
現在に至る

研究ハイライト

層状炭素化合物からの炭素 ーシリカコンポジットナノ細孔体の創製

Creation of nanoporous carbon-silica composite
from layered carbon materials

産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門
Energy Technology Research Institute
National Institute of Advanced Industrial
Science and Technology

王 正明
Zheng-Ming Wang

1. はじめに

種々のポアサイズ及び幾何構造を有する多孔質固体はガス吸蔵剤、吸着剤、触媒担体/触媒等として幅広く応用されている¹⁾。これらの中の代表的なものとして、疎水性表面を持つ活性炭、活性炭素繊維等²⁾と、親水性に優れているゼオライト、シリカ等³⁾が良く知られている。薄いグラフェン層を有する多孔質層状化合物は表面積を向上させ、親油性表面を有効活用できるため、理想的なガス貯蔵体として利用できるほか、吸着、触媒等の分野から期待されている。しかし、このような炭素層状化合物に関する合成技術の系統的な研究はなされていない。われわれは、これを創製するため、グラファイトを酸化して得たグラファイト酸化物を前駆体に、インタカレーションやピラー化技術等のソフト化学的手法を適用した。シリカナノ粒子を架橋体として炭素ナノシートを壁とする多孔質複合体を合成する方法論を確立し、合成された独特なナノ複合体の特性を明らかにすると共に、細孔形成メカニズムを解明した。

2. インタカレーション・ピラー化手法によるグラファイトの多孔質化

粘土・層状金属酸化物を多孔質化させるためにインタカレーション・ピラー化の手法⁴⁾が一般的に用いられているが、中性壁を持つグラファイトにはこのような手法を単純には応用できなかった。従来、グラファイトの層間に金属、ハロゲン族ガス等の蒸気がある条件下でインタカレーションしてステージ構造を持つ黒鉛層間化合物を生成することが知られているが、これらの構造物質は層間にインタカレート種を密に詰め込んだサンドイッチ構造を取っているため、吸着が起るような多孔質ではない。そこで、本研究ではグラファイトを液相酸化により粘土と同様な膨潤性を持つイオン性炭素層状化合物(グラファイト酸化物、GOと表す)へ転換させ、これにソフト化学的手法を適用して炭素層間にシリカ架橋体を挿入させた後、更に炭化等の手法により層を再びグラフェン状に戻すという独自の方法を考案した^{5,6)}。図1に示すよう

に、グラファイト酸化物に「分散・層間予備拡張ー加水分解法」を適用することにより、シリカネットワーク構造を架橋体とするグラファイト様複合体(Nanoporous Graphitic Composite, NPGCと名付ける)を創製することに成功した。即ち、この複合体は、以下に示すコロイド・界面化学/ソフト化学的手法と炭素化プロセス等を複合した手順で合成した：①グラファイト酸化物を弱アルカリ性溶液中に分散して単層に剥離したグラファイト酸化物ナノシートの安定コロイド系を作成した。②次に、長鎖界面活性剤を加え、界面活性剤のインタカレーションにより層間を予備拡張したグラファイト酸化物を固相状態で得た。③予備拡張した層間にテトラエトキシラン(TEOS)を導入し、加水分解させ、シリカのネットワーク構造を作った。④さらに、不活性雰囲気下で加熱処理し炭素の層構造を保持しながら多孔化した。図2の高分解能透過型電子顕微鏡像で見られるように、550°Cで炭化処理して得た多孔性複合体には一枚あるいは数枚の層の間に小さな粒子が観察され、ネットワーク構造の形成が確認される。ラマン分光法(図3)、X線光電子分光法(図4)及び固体核磁気共鳴法(図5)により、これらの層及び粒子が、それぞれ乱れ構造を持つ微小グラフェン構造体およびシリカ(SiO_2)粒子であることを確かめた。図6に示した77Kにおける窒素吸着等温線を解析して得た複合体の比表面積は1100 m^2/g であった。また、図6に示すようにこの複合体がメソポア(ポア幅：4 nm)を有している一方、平均ポアサイズが1.1 nmであり、よりブロードな細孔径分布のミクロポアも同時に含有している⁷⁾。更に、この多孔性複合体の水に対する親和性は親水的なシリカゲルと疎水的な活性炭の中間にあり、特殊吸着剤や触媒として利用が期待される。

3. 合成条件と細孔形成メカニズム

上述の多孔性複合体についてその合成条件としてグラファイト酸化物の分散条件、層間予備拡張に用いた界面活性剤の種類と濃度、加水分解の条件などを詳細に検討し、この方法による多孔化メカニズムを解明した。

まず、グラファイト酸化物への異なる鎖長のアルキルトリメチルアンモニウム($\text{C}_8\text{-C}_{18}$)イオンのインタカレーション特性を検討した⁸⁾。図7に層間拡張したグラファイト酸化物のX線回折パターンを示す。層間距離は界面活性剤の鎖長に比例して増加する。短い鎖長を持つ界面活性剤は、分子間疎水性相互作用が比較的小さいため、層間に取り込まれる量が非常に少ない。これはグラファイト酸化物の高い層表面電荷密度を反映したもので、通常の粘土(層状シリケートなど)と異なる性質であった。更に、異なる鎖長の界面活性剤で合成した複合体の多孔性は図8に示した窒素吸着等温線からわかるように、界面活性剤の鎖長と単純に比例せず、最適鎖長が存在することが分かった。これは、複合体の多孔性がグラファイト酸化物の拡張された層間距離の大きさに関係する一方、拡張された層間の疎水性となんらかの関係を持つことを示唆している。後者の関係は、図9に示すような、複合体の比表面積とグラファイト酸化物の層間に含有する界面活性剤の量の関係からもわかる。また、層間の乾燥状態と多孔性の

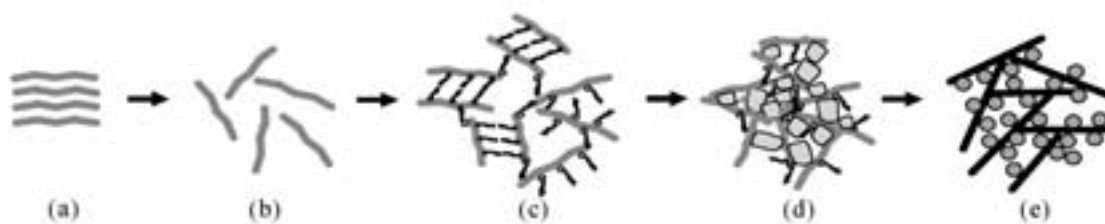


図1 NPGCの作成手順

(a) GO、(b)アルカリ中に分散したGO、(c)界面活性剤で層間拡張されたGO、
(d)GO層間に有機シリカ源の加水分解、(e)550°Cでの炭化物

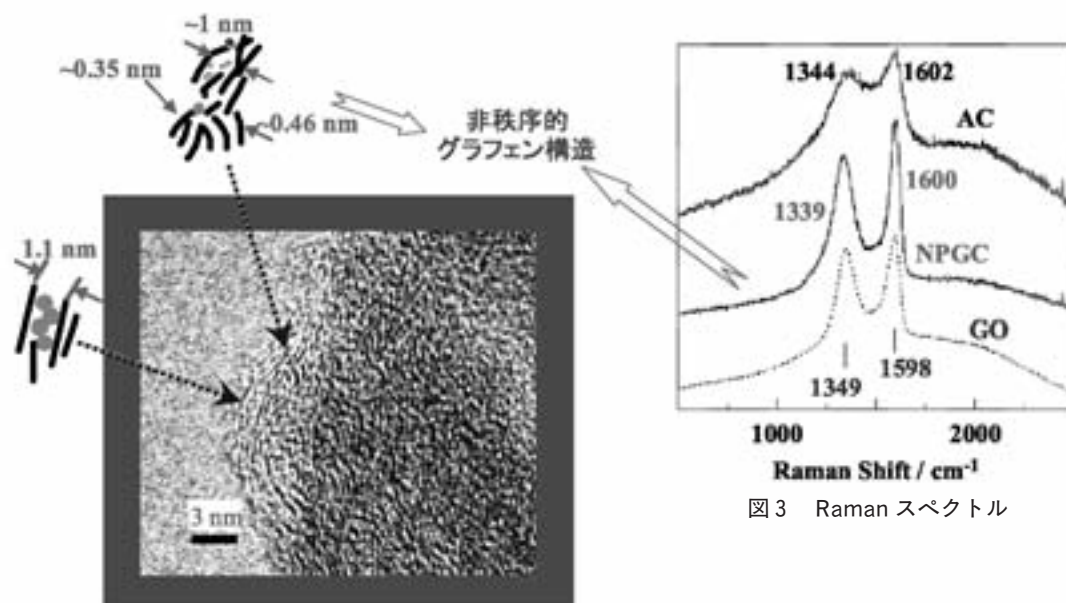


図2 NPGCのTEM像

図3 Raman スペクトル

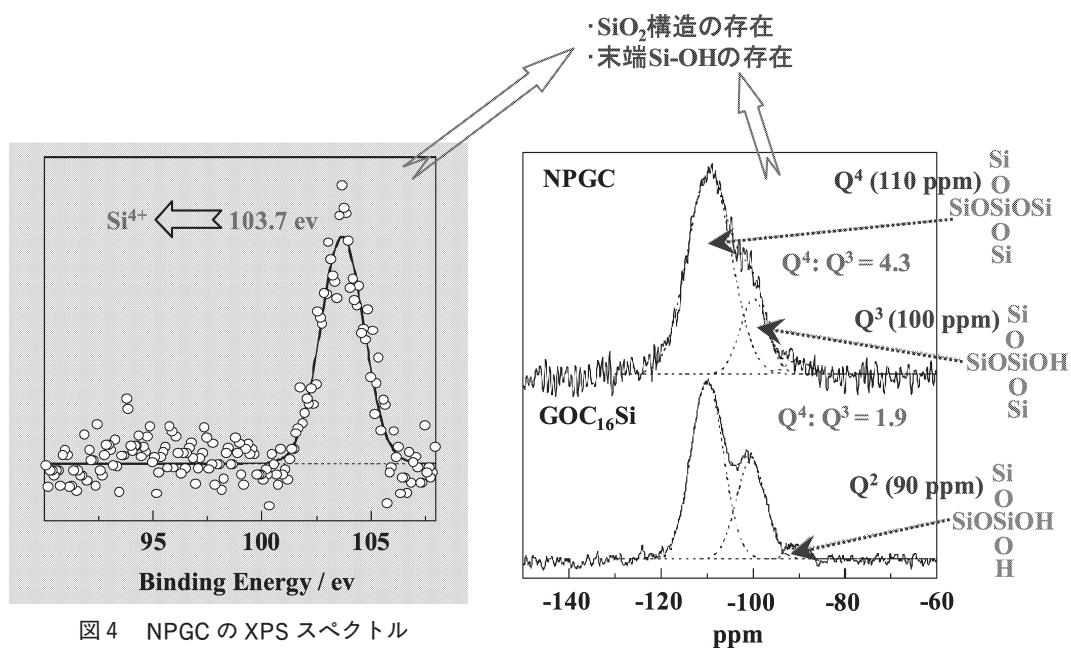


図4 NPGCのXPS スペクトル

図5 ^{29}Si MAS/NMR スペクトル

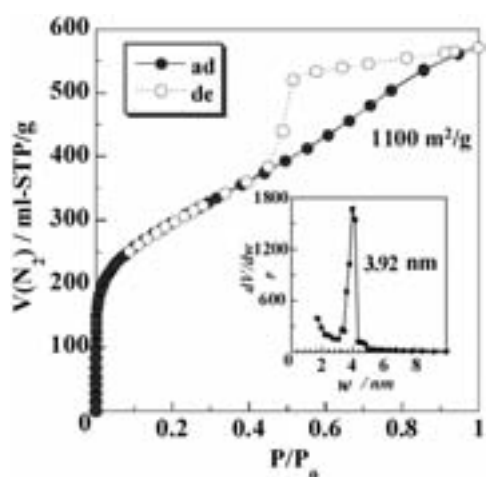


図6 NPGC の77K における窒素吸着等温線及びポアサイズ分布

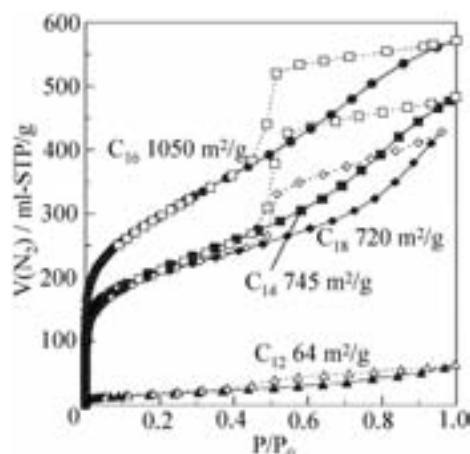


図8 77K における窒素吸着等温線

関係を合わせて検討すると、複合体の比表面積が層間に取り込まれる SiO_2 の量と比例することが分かった (図9)。従って、適当な長さの鎖長と濃度を持つ界面活性剤を用いることで、層間距離を拡張できる一方で、層間を完全に疎水化させず、TEOS 加水分解に必要な親水性空間もある程度残しておくことが比表面積の高い複合体を生成するのに必要であることが分かる。

一方、層間予備拡張に用いる前段階のグラファイト酸化物の分散条件 (図1(b))、その次の段階の TEOS 加水分解条件 (図1(d)) を検討した結果、それぞれ最適な条件が存在することが分かった⁹⁾。以上を総合して、図10に示すようなコロイド界面化学的な要素から複合体の細孔形成過程を説明できる。つまり、あるアルカリ濃度条件下においてグラファイト酸化物の層が十分に溶液中に分散でき、剥離された状態となり、層間予備拡張に用いた界面活性剤分子が層間に取り込まれやすくなる。このように、層間距離が拡張されたグラファイト酸化物の層間に TEOS 分子が容易に浸入し、加水分解してカーボンの層と十分な複合状態を形成し、多孔質複合体を生成する。しかし、極めて低いアルカリ濃度の場合、グラファ

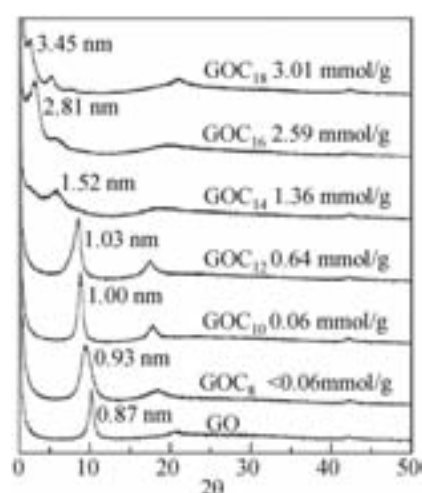


図7 GO と GOC_{8-18} の XRD パターン

イト酸化物の層の剥離が不十分で、一方、高いアルカリ濃度条件では過剰浸透圧で層が再スタッキングしてしまい、結局完全な剥離状態が保てられないために、TEOS の加水分解が限られた層空間或いは外表面においてのみ起り、表面積が小さく、しかも、外表面積が大きく、サイズの大きいポアの複合体しか生成できない。また、合成に用いられた界面活性剤の濃度が高ければグラファイト酸化物の層間に取り込まれる界面活性剤の量が増加し、層間距離を一層拡張させ、複合体の多孔性を向上させる。

しかし、一定濃度以上になると、塩効果で一旦分散されたグラファイト酸化物の層が再びスタッキングしてしまい、層間に取り込まれる界面活性剤の量が逆に減少し、複合体の多孔性形成に不利な結果をもたらしてしまうと結論できる。

4. 規則層状構造の創出の試み

上記の検討から、グラファイト酸化物の最適な分散状態と最適な層間拡張条件下で比表面積の極めて高い複合体を合成できることが分かった。しかし、この複合体はカーボンの層が規則正しく並んだ構造を取っていない。この不規則性をもたらす主な原因はグラファイト酸化物の層間における TEOS の加水分解の不均一性によると考えられる。これを解決するため、メカノケミカル手法による、必要とする層空間に限った TEOS の限定的な加水分解法を試みた¹⁰⁾。

通常の手順 (図1) と同様に予めグラファイト酸化物のイオン交換容量の半分程度 (約55モル%) の界面活性剤をグラファイト酸化物の層間にインタカレーションさせておく。これによって界面活性剤に占められる疎水の空間と、TEOS の加水分解に作用できるように残存したプロトンサイト或いはその周辺に局在された水分等の親水性の空間が層間に同時に混在する。次いで、非常に簡便なメカノケミカルな手法により、コントロールされた量の TEOS だけを層間に導入させる。即ち、層間が拡張され、界面活性剤を含有するグラファイト酸化物固体をメノウ乳鉢に入れ、更にグラファイト酸化物のイオン交換容量の一定倍数の TEOS 液体を加え、直ちに機械的に混合させる。層間に界面活性剤に起因する疎水性相

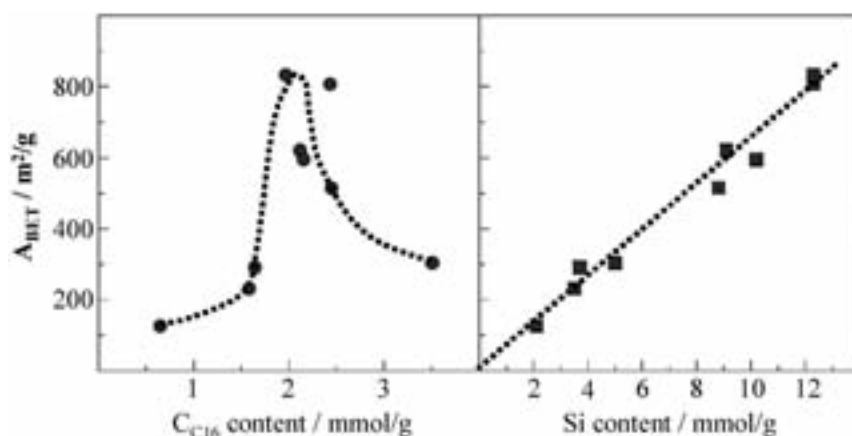


図9 複合体の比表面積と界面活性剤の含有量及びシリコン含有量の関係

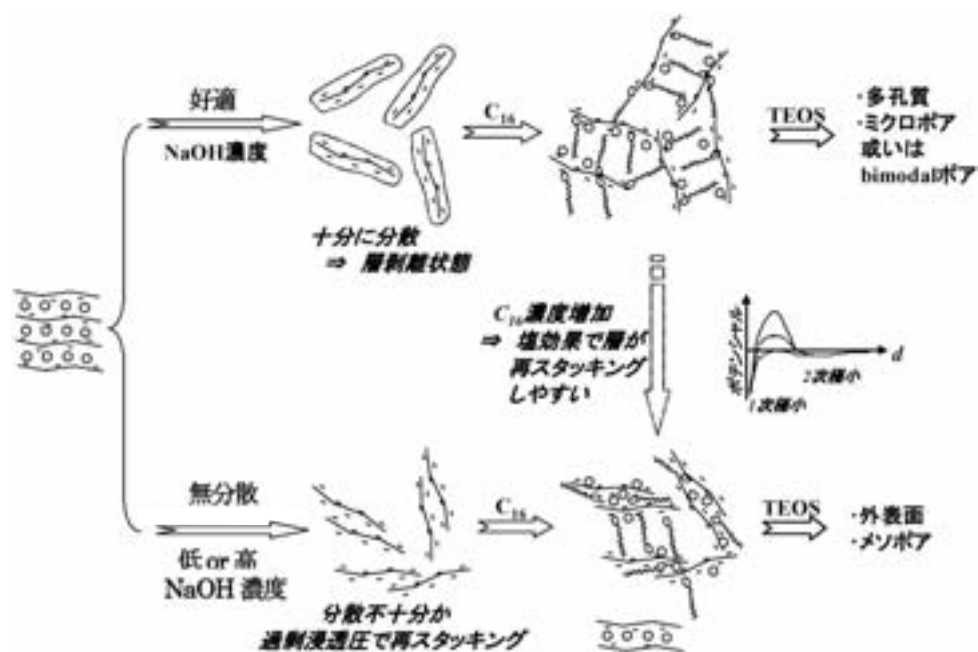


図10 複合体の形成メカニズム

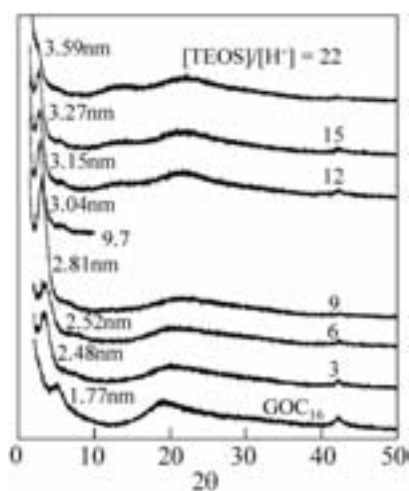


図11 メカノケミカル法で合成した $GOC_{16}S$ の XRD パターン

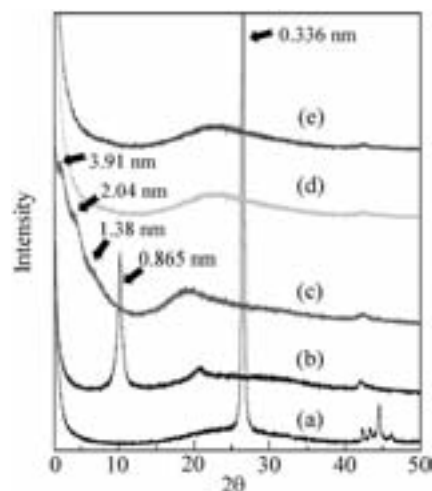


図12 (a) Graphite、(b) GO、(c) GOC_{16} 、(d) $GOC_{16}S$ 、(e)複合体の XRD パターン

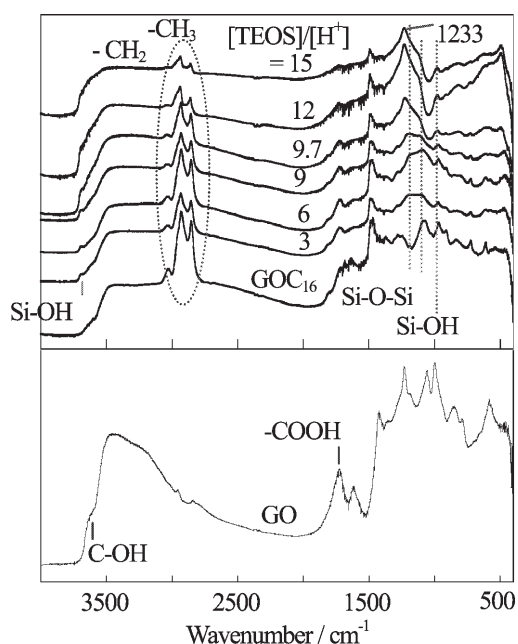


図13 拡散反射赤外吸収スペクトル

相互作用があるため、このような簡単な操作で、TEOS 分子を層間に均一に挿入させることができる。また、層間の親水性空間が酸性であるために、その近傍に取り込まれた TEOS 分子が直ちに加水分解し、限られた空間でネットワーク構造を形成する。一方、物理吸着（つまり、疎水性相互作用）だけで取り込まれた TEOS 分子の部分は空气中に蒸発し、層間に残らない。このように必要とした層空間に限った TEOS の限定的な加水分解が実現する。

図11にこの方法で得られた TEOS 処理グラファイト酸化物の XRD パターンを示す。一方、比較のために、通常の処理手順で得た TEOS 処理したグラファイト酸化物(GOC₁₆S)の X 線回折パターンを図12に示す（この図の中にグラファイト(Graphite)、グラファイト酸化物(GO)、界面活性剤を含有するグラファイト酸化物(GOC₁₆)及び複合体のそれらも比較して表している）。通常の処理手順で得られたサンプルは完全に無秩序構造を取っているのに対し、メカノケミカル法で得られたサンプルは層状規則構造が維持されていることが明らかである。TEOS の使用量対グラファイト酸化物のイオン交換容量のモル比が増大するに従って、層間距離が次第に増加し、22以上になると回折ピークがブロードになった。これは過剰量の TEOS 液体中において TEOS 分子が層間に取り込むと同時にグラファイト酸化物の層が容易に剝離してしまったことを示唆している。メカノケミカル法で TEOS を挿入したサンプルを長時間空气中に放置しても、一部の TEOS が層間から蒸発することによる重量減少があるものの、層状規則構造は保持されていることが確認されている。図13に示す拡散反射赤外分光法の測定結果から、層間に固定化された TEOS の部分がシリカネットワーク構造を成していることが分かった。また、TEOS の仕込み量対グラファイト酸化物のイオン交換容量のモル比 ($[TEOS]/[H^+]$) が小さい場合、

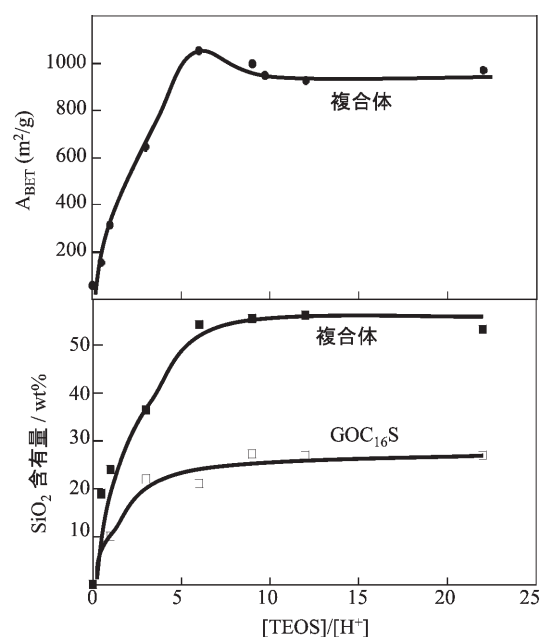


図14 TEOS 仕込み量と SiO₂含有量、比表面積の関係

シリカネットワーク構造が限定的な場所に形成され、周囲が炭素の層に囲まれ、十分な複合構造を取っているのに対し、 $[TEOS]/[H^+]$ 比が大きくなると、シリカネットワーク構造がより発達していることが分かった。図14に示した通り、この方法により得られた複合体の中に一定重量割合（最大約 55%）のシリカを取組むことができ、高い比表面積を持つものを作ることができる。

5. おわりに

以上インタカレーション・ピラー化手法によるグラファイトの多孔化方法、その合成条件と細孔形成メカニズム及び多孔質規則層状構造の創出の試みについて解説を行った。今後、同様な手法による炭素ナノシートと機能性金属酸化物の複合体の創製、含炭素ナノコンポジットをベースにした新規多孔質炭素の創製¹¹⁾、規則性層状炭素ガス吸蔵体の創製等の面において研究の展望が見込まれる。

参考文献

- 1) T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli, O.M. Yaghi, *Chem. Mater.*, 2633 (1999).
- 2) L.R. Radovic, F. Rodriguez-Reinoso, in P.A. Throver (Ed.), *Chem. Phys. Carbon*, Dekker, New York, 25, 243 (1997).
- 3) R.M. Barrer, "Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves", Academic Press, New York (1978).
- 4) T.J. Pinnavaia, *Science*, 220, 365 (1983).
- 5) Z.-M. Wang, K. Hoshino, M. Xue, H. Kanoh, and K.

- Ooi, *Chem. Commun.*, 1696-1697 (2002).
- 6) Z.-M. Wang, K. Hoshinoo, K. Shishibori, H. Kanoh, and K. Ooi, *Chem. Mater.*, 15, 2926-2935 (2003).
 - 7) Z.-M. Wang, M. Yamagishi, Y.-H. Chu, H. Kanoh, H. Hirotsu, *Adsorption*, 11 (Suppl. 1), 725 (2005).
 - 8) Z.-M. Wang, K. Shishibori, K. Hoshinoo, H. Kanoh, Manuscript in preparation.
 - 9) Z.-M. Wang, K. Shishibori, K. Hoshinoo, H. Kanoh, *Carbon*, 44, 2479-2488 (2006).
 - 10) Y.-H. Chu, Z.-M. Wang, M. Yamagishi, H. Kanoh, H. Hirotsu, *Langmuir*, 21(6), 2545 (2005).
 - 11) Z.-M. Wang, K. Hoshinoo, M. Yamagishi, N. Yoshizawa, H. Kanoh, T. Hirotsu, *Micro. Meso. Mater.*, 93, 254 (2006).



王 正 明

産業技術総合研究所 エネルギー技術
研究部門 主任研究員
学術博士

1986年 (中国)清華大学環境工学専攻
卒業

1991年 千葉大学理学研究科化学専攻
(物理化学) 修士課程修了

1994年 千葉大学自然科学研究科博士
課程(物理化学) 修了

1995年～1999年 (財)産業創造研究所研究員

1999年～現在 産業技術総合研究所主任研究員

報 告

環太平洋吸着会議 (4th PBAST) 参加レポート

4th PBAST に参加して

千葉大学大学院 自然科学研究科 松村 卓

天津の TIAN YU HOTEL で行なわれた4th pacific basin conference on adsorption science and technology においてポスターでの発表を行ないました。日本の学会の経験はあるのですが、英語を満足に話すことができない上に海外の学会は初めてであったので、うまく説明できるのか、質問に答えられるのかといった不安が出発の日が近づくにつれてどんどん大きくなってきました。さらに出発直前での研究室内の説明の練習で先生方に多くのことを指摘されたため、学会に参加することが決まった頃感じた期待は消え去ってしまいました。しかし、学会が終わった今、学会に参加したことだけでなく、自分なりに一生懸命準備したことや、このような経験や味わたった気持ちも自分がより成長できるきっかけになると確信できます。

私はナノ細孔に吸着した磁性分子の磁気挙動についてのポスター発表を行ないました。磁性という物理に近い内容であるので、もしかしたら私のポスターの前に立ち止まる人はいないのではないだろうかと思っていました。しかし、実際は多くの方がポスターの前に立ち止まって興味を示してくれました。まずは、興味を持ってくださった人がいたことで、自分がやってきたことに対して満足感、達成感を感じることができました。もちろん質問をしてくださった人もいました。この学会での一番大きな難関はまさにこの場面、英語の質問に答えることでした。想像していた以上に自分の英語力の無さを実感しました。質問を何回も聞き返さないと内容を理解できない、自分の考えた答えを言葉に変換することができないという2つの壁はとてつもなく大きく、このようなことができないことに悔しさを感じました。しかし、質問をしてくださった方々は、私のような英語のコミュニケーション能力が十分ではない人に対しても、ゆっくり話してくださり、そしてじっくりと私の話を聞いていただけました。このように助けをいただきながらもディスカッションができ、今後の研究に参考になるような意見をいただけただので、苦しかったけれども、貴重な体験ができました。もし、また海外に行き、研究についてディスカッションをする機会があったら、英語で十分なコミュニケーションを取れるように、これから毎日努力をしていきます。

この学会では観光の日程も含まれており、その日はホストの天津大学の学生や、その他の国から来た学生と、会話をしたり、いっしょに記念写真を撮るなどして、にぎやかに楽しく過ごせました。私は万里の長城に行き、そこで中国の巨大な建築物の威圧感を知り、加えて自分たちの足腰の弱さと外国の教授たちの足腰の強さを知りました。楽しい時間と新しい発見とが、ポスター発表で感じた疲れを吹っ飛ばしてくれて、代わりに幸せな気持ちでいっぱいにしてくれました。

最後になりましたがご指導してくださった当研究室の金子克美教授、加納博文助教授、大場友則博士、チェアマンである Zhou Li 教授、共に学会に参加した李海順氏、野口大介氏、本多大章氏また、3人に参加登録料を援助してくださった日本吸着学会の皆様にも深く感謝いたします。この学会を通じて感じた経験を忘れずに自分をさらに磨いていきます。

4th PBAST に参加して

千葉大学大学院 自然科学研究科 李 海順

The 4th pacific basin conference on adsorption science and technology が2006年5月22日～26日にかけて中国天津で行なわれました。私は国際会議に出るのが初めてで英語も苦手のため、出発前に先生のご指導で練習をしましたが、不安を抱え会場に向かいました。韓国仁川を経由し天津に着いたら午後4時でしたが、小雨でした。空港まで迎えに来てくれたスタッフたちは非常に親切で、友好的でした。英語でなかなか自分の意思を伝えることができない私にとって中国語または韓国語でコミュニケーションをとることは楽なところもありましたが、やはり英語の勉強不足を痛感しました。

会場は Tian Yu Hotel で行なわれ、中国天津大学の Zhou Li 教授をチェアマンとして、世界各国からの研究者が一堂に集まり、連日熱い議論が交わされました。本会議では、59の口頭発表と33のポスター発表が行なわれ、特に吸着シミュレーションと吸着によるガス分離に関する話が多かったです。会場では、どの国の発表者の方も流暢な英語でプレゼンテーションを行い、質問も次々に出され、熱い議論が繰り広げられ、時間の足りなさを感じました。

私は一次元酸素の磁性についてポスター発表を行なったのですが、あまり研究されていない分野のためか、難しい質問はなかったのですが、やはり半分は聞き取りにくく、また英語で答えるのもよくできませんでした。最後に中国科学院の方が来たときは中国語で説明をしました。また、他の方々の口頭発表を傾聴しましたが、やはり英語が苦手なため、十分理解できなく、会議で配ったプログラムを見ながら、発表内容を聞きました。

海外で行なわれる国際学会等への参加は費用もかかり、学生にとってなかなか簡単にできないことですが、各国の大学または企業で行なわれている最先端の吸着の研究や技術を拝聴できることと英語で世界中の人々と交流できる絶好のチャンスであり、意義は大変大きいと思います。

私も今回の国際学会に参加することで、貴重な体験を経験し、非常によかったと思います。今後、このような場で堂々と発表できるよう、英語と研究分野の両面で努力を怠らずがんばって行きたいと思います。

最後に、改めて今回の参加登録料を日本吸着学会により援助していただいたことに深く感謝致します。

関連シンポジウム等のお知らせ

(社)日本写真学会西部支部 特別講演会 金属ナノ粒子の未来 ―合成法、物性と応用展開―

ナノ粒子は、その粒径ゆえに発現する特殊な機能や物性から、新しい応用展開が期待され、未来を支える新技術として注目を集めている。本会では、金属ナノ粒子に焦点を当て、製法、物性から応用展開までを俯瞰し、現状の理解と今後の可能性を探る。

主 催：(社)日本写真学会 西部支部

協 賛：日本吸着学会 他

開催日時：2006年10月6日(金) 10:30～17:00

開催場所：大阪市立大学文化交流センター ホール

〒530-0001 大阪市北区梅田1-2-2-600 大阪駅前第2ビル6階

Tel 06-6344-5425 Fax 06-6344-5524

定 員：100名(先着順受付)

参加費(税込み)：主催・協賛学協会会員5,000円、非会員7,000円、学生1,000円

参加申込方法：葉書、FAX またはメールで、①氏名、②所属、③住所(連絡先・郵便番号)、④電話・FAX 番号、⑤会員種別、などを明記のうえ、下記宛にお申し込み下さい。会費は当日、受付窓口でお願い致します。

申込先：〒617-8666 長岡京市開田1-6-6 三菱製紙(株)㈱総合研究所京都 R&D センター内
(社)日本写真学会西部支部事務局 湊 健

TEL：075-951-1093 FAX：075-951-1085 E-Mail：spstj-w@mpm.co.jp

プログラム：（敬称略）

10：30～11：30 「金ナノ粒子が拓く世界—プラズモニクスへの道のり」

山田 淳（九州大学大学院工学研究院応用化学部門）

11：30～12：20 「プラズモン増強励起蛍光分光法の応用」

石田昭人（京都府立大学人間環境学部環境情報学科）

12：20～13：20 昼食休憩

13：20～14：10 「金ナノ粒子のマイクロ波合成と表面増強ラマン特性」

福岡隆夫（（独）科学技術振興機構 京都府地域結集型共同研究事業コア研究室）

14：10～15：00 「貴金属ナノ粒子の塗料用色材への応用」

小林敏勝（日本ペイント（株）R&D 本部総合技術研究所）

15：00～15：20 休憩

15：20～16：10 「金属ナノ粒子の製造と基板上への固定化法ならびにその応用」

米澤 徹（東京大学大学院理学系研究科）

16：10～17：00 「量産型ガス中蒸発法の独立分散ナノ粒子インク印刷法による導電膜形成」

小田正明（（株）アルバックコーポレートセンター ナノパーティクル応用開発部）

第42回触媒フォーラム 「規則性多孔体と環境触媒」

主 催：触媒学会、触媒学会規則性多孔体研究会、触媒学会環境触媒研究会

協 賛：日本化学会、ゼオライト学会、石油学会、日本エネルギー学会、日本吸着学会、日本セラミックス協会

日 時：平成18年10月24日（火） 10時～18時30分

場 所：産業技術総合研究所（つくば中央）

つくば本部・情報技術共同研究棟 1階 ネットワーク会議室

交 通：・つくばエクスプレス つくば駅、または JR 常磐線 荒川沖駅よりバス 並木二丁目下車 徒歩3分（いずれの駅からもタクシー約15分）。

・東京駅発 常磐高速バス つくばセンター行き 並木二丁目下車 徒歩3分

趣 旨：

触媒プロセスの開発には、材料に軸足を置いて適用プロセスを開発する場合（用途開発）と、目標とするプロセスの構築のために種々の触媒材料を評価・探索する場合（材料探索）があります。両者が緊密に噛み合えば、効率的な新規プロセスの開発が可能です。本フォーラムでは、規則性多孔体材料と、環境触媒プロセスに焦点を当て、両者の接点を探ると同時に、触媒学会の研究会間のシナジー効果を狙います。多数の皆様のご参加をお待ち申し上げます。

プログラム：

1. 講演会（10時～15時55分）

1）「産総研の環境触媒技術の開発状況」

島田広道（産業技術総合研究所）

2）「環境プロセスに向けたメソ多孔体材料の開発」

黒田一幸（早稲田大学）

3）「ゼオライトと環境触媒」

室井高城（エヌ・イー ケムキャット）

4）「ディーゼル車用尿素 SCR システムの開発」

平田公信（日産ディーゼル工業）

5）「メソポーラスシリカ担持金属触媒の機能制御」

福岡 淳（北海道大学）

2. 見学会（16時～17時）

産業技術総合研究所「サイエンス・スクエア つくば」

なお、希望者には替わりに研究室見学も可能です（希望者多数の場合は先着順）。

3. 交流会（17時～18時30分）

参加申込方法：氏名、所属、連絡先、交流会参加の有無を明記し、FAX あるいは E-mail でお申込み下さい。研究室見学を希望される方は、その旨明記をお願いします。

参加費：講演会・見学会 触媒学会及び協賛学会会員：4,000円、学生会員：2,000円、非会員：7,000円
交流会 3,000円

なお、参加費は当日受付にてお願いいたします。

定 員：80名

申込締切：10月10日（火）（但し定員に達し次第申込を締切ります）

申込先：〒319-1221 茨城県日立市大みか町七丁目2番1号 (株)日立製作所 電力・電機開発研究所
本地章夫 TEL：0294-52-9072、FAX：0294-52-0579 E-mail：akio.honji.fm@hitachi.com

編 集 委 員

委員長 迫田 章義（東京大学）

委 員 飯山 拓（信州大学）

岩崎 訓（大阪市立工業研究所）

神島 和彦（大阪教育大学）

中原 敏次（栗田工業株式会社）

中村 章寛（太陽日酸株式会社）

湯浅 晶（岐阜大学）（五十音順）

Adsorption News Vol. 20 No. 3（2006）通巻 No. 78 2006年9月9日発行

事務局 〒263-8522 千葉県稲毛区弥生町1-33 千葉大学理学部化学科 分子化学研究室内
Tel：(043) 290-2784 Fax：(043) 290-2788 E-mail：jsad@pchem2.s.chiba-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)

Molecular Chemistry Laboratory, Faculty of Sciences, Chiba University

1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi, Chiba 263-8522 JAPAN

Tel：+81-43-290-2784 Fax：+81-43-290-2788 E-mail：jsad@pchem2.s.chiba-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/>