

Adsorption News

Vol.20, No.4 (December 2006)

通巻No.79

目 次

○巻頭言	
さびと吸着	石川 達雄 2
○平成18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	7
○報告	
第20回日本吸着学会研究発表を終えて	神鳥 和彦 9
○技術ハイライト	
バイオガスからのメタン分離技術の開発	足立 貴義 10
○スポットライト	
メゾスケール粒子の基板上吸着による自発的規則構造形成過程の ブラウン動力学シミュレーションおよびそのモデル化	渡邊 哲 14
研究発表会ポスター賞受賞者特集	杉山 隼人、鈴木 浩子 20
○会告	
平成19年度日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領 ...	22
9th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA9) 参加登録料の援助について	22
○関連シンポジウム等のお知らせ	23

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

さびと吸着

大阪教育大学教育学部 石川 達雄



金属の中で鉄鋼は最も重要な基盤材料であり様々な産業と我々の生活を支えている。最近の発展途上国の目覚ましい経済成長に伴い鉄鋼の需要が伸び続けている。しかし、製鉄は大量の石炭を消費してCO₂を排出する。また、鉄鋼消費量の増加により鉄鉱石埋蔵量が急速に減少しつつある。このため、鉄鋼の高強度化と長寿命化の研究が進められているが、高強度鉄鋼（超鉄鋼）による軽量化では、これまでより高い耐食性が求められる。橋梁、高速道路など公共の大型構造物（インフラ）には大量の鋼材が使用されており、これらの保守には多額の予算が使われる。また、バブル期に建設したインフラは、あと10年程度で一斉に老朽化し始め保守・修理が必要となる。このため、以前から鋼材のメンテナンスフリー或いはミニマムメンテナンス化が行われている。その一つに無塗装で使われる耐候性鋼がある。さびでさびを防ぐ、すなわち緻密で安定なさび層で腐食を防ぐ鋼材である。耐候性鋼が米国で最初に製品化されたのは1933年であるが、Cuを少量加えると耐食性が向上することはすでに20世紀初頭から分かっていた。その後、次々と新しい耐候性鋼が開発され、使用量も年とともに増加しつつあり、今後もこの傾向はつづくであろう。このように耐候性鋼は古くから使用されているにも関わらず、耐食性が発現する仕組みは未だ十分わかっていない。性能さえ良ければ、理屈は必要なしと云う典型かも知れない。しかし、我が国で多くみられる海浜、海洋等の塩化物イオンを含む環境では、耐候性が十分発揮されないことなど、解決すべき問題がまだ多く残されており、ステンレスのようなさびにくい鋼材を目指して研究が続けられている。

筆者がさびの研究を始めた頃は、鉄さびの成分である種々の鉄酸化物と大気腐食に関する水、SO₂分子などとの吸着相互作用を調べていた。当時は環境保全が取り上げられ、SO₂とNOの吸着剤としての検討も行ったが、活性炭に比べると吸着能は低く、鉄酸化物そのものでは吸着剤として使えなかった。その間に、鉄酸化細菌による生成物（ジャロサイト）が高いSO₂吸着能を示すことが見つかった。なお、ジャロサイトは微生物による鉄鋼腐食の生成物である。しかし、ジャロサイトは耐熱性が低く吸着剤としては不向きであるため、同じ塩基性金属塩で耐熱性のあるアパタイトの鉄置換体を調べることになった。これがアパタイトの表面構造と吸着性の研究を始めるきっかけになった。その後、現在の大学に移ってから、鉄酸化物の表面構造を赤外分光法で調べるようになった。酸化物の種類によって表面水酸基の種類が異

なり、結晶構造から推定される種類とよく一致することが分かった。また、これらの水酸基がいろいろな分子の吸着サイトなることを確かめた。これらのことは、さび層の種々の機能を説明するのに役立っている。今から10年ほど前に、腐食防食協会のさびサイエンス研究会に誘われ、これまでの鉄酸化物の研究成果を実さびの研究に活かすときがきた。例えば、鋼材の耐食性にも関係するさびの保護性の評価、即ち良いさびと悪いさびの区別は、構造物の保守では非常に重要である。現在は目視法から電気化学的な方法まで幾つかの評価法が開発されているが、まだ一般的な方法はない。そこで、さび層の緻密性はさび粒子のサイズに依存すると考え、全国の異なる環境下で生成した多数のさび試料の比表面積を測定してみた。その結果、比表面積と腐食量はよく対応し、比表面積測定がさびの評価に使えることが実証された。

金属腐食は、吸着を含むいろいろな物理化学的現象を伴い、興味の尽きない研究対象である。さびの研究は、一般に敬遠されがちであるが、流行を好まない筆者にとっては最適であったかも知れない。また、さび研究を通して異分野の研究者、技術者に接する機会が増えたことは、新しい着想を容易にし、さび以外の研究にも大いに役立っている。

石川 達雄 大阪教育大学教育学部理科教育講座
教授、理学博士

略歴 1965年3月 東京理科大学理学部応用化学科卒業
1967年3月 東京理科大学大学院理学研究科化学専攻修了
1967年4月 千葉大学助手（文理学部）
千葉大学助教授（理学部）、大阪教育大学助教授、
米国クラークソン大学研究員などを
経て、
1987年4月 大阪教育大学教授

平成18年度日本吸着学会学会賞

会員の皆様にご推薦をお願いしておりました平成18年度日本吸着学会学会賞のうち、奨励賞(三菱化学カルゴン賞)、技術賞につきまして、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20回研究発表会に合わせて開かれました日本吸着学会総会において報告され、引き続き表彰式にて各賞の顕彰が行われました。

奨励賞 (三菱化学カルゴン賞)

加藤 雅裕 氏 (徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部 助教授 博士(工学))

受賞対象研究：光触媒表面で起こる吸着現象の赤外分光法による解析

赤外分光法では、系内に複数の気体が共存する場合、それぞれの気体と触媒上の吸着サイトとの相互作用や、気体間の相互作用を反映した吸収スペクトルが得られ、これらのピーク強度やピーク位置を解析することで、系内で起こっている吸着現象を知ることでできる強力な武器である。加藤氏は、これらの点に着目し、この手法を光触媒表面で起こる、分解されるべき有機物質の吸着や反応中間体の吸着現象の解明に適用した。この結果、可視光応答性を示す光触媒として知られるクロムを含有するメソ多孔性シリカ、ならびに硫黄を含有するチタニア表面で起こる吸着現象を解明した。

以上のように、本研究によって、混合系での吸着現象を赤外分光法により解析する手法が、光触媒表面で起こる吸着現象を解明する上で非常に有効であることを明らかにし、広く応用できることを示した。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。

望月 和博 氏 (東京大学生産技術研究所 客員助教授 博士(工学))

受賞対象研究：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

高温高压水中でバイオマスなどの固体有機物を反応させると、条件に応じて、可溶化、ガス化、油化、炭化などが生じることが知られている。望月氏は、これまで積極的な活用が検討された例の少ない高温高压水中の炭化(水熱炭化)に着目した。その結果、高温水中での炭化技術は、高含水率のバイオマスに対して特に効果的であり、水熱反応後焼成することで、メソポーラス炭素材料に変換できることを見出した。また、木材などの含水率の比較的低いバイオマスに関しては、加圧炭化法により炭化が進むことを理論的および実験的に明らかにした。焼成して得られた炭化物は良好な電気伝導性を示し、電気化学的に酸化することが可能であり、炭素駆動燃料電池の燃料としても期待できることを示した。

以上の研究は、新しい炭化法を活用した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

株式会社キャタラー

榊原吉延氏、大井時夫氏、青野広和氏

受賞対象技術：キャニスター用活性炭の開発

自動車に燃料を充填する際など、燃料タンクからの蒸発が問題となっており、それを防ぐ方策が必要とされていた。これに対し榊原氏らは、吸着法により揮発性成分の蒸散を防ぐ技術に着目し、それに適したメソ孔性活性炭を開発した。従来用いられている活性炭の多くは、自動車におけるガソリン蒸気などの高濃度ガス的高速吸着・脱離には適さないものであったが、榊原氏らは、石炭材料から得られる活性炭において比較的大きなメソ細孔が発達することを見出し、高濃度のガソリン蒸気的高速吸着および脱離を可能にするキャニスター用の吸着剤として実用化した。本格販売を開始した2003年以来、300トン以上の販売実績があり、市場において高い評価を得ている。

以上のように、キャニスター用吸着剤として、優れた活性炭を開発し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。

日本ベル株式会社

仲井 和之氏、其田穰次氏、家上治雄氏、吉田将之氏、直野博光氏

受賞対象技術：定容量型吸着装置における新規死容積測定法の開発

定容量型吸着装置は、温度および容積一定の条件を備えた装置であり、圧力測定から吸着量を求め、得られる吸着等温線から、比表面積や細孔径分布など、重要な物性値の決定を可能とするものである。従来型装置は測定前に死容積を測定し、測定中は体積・温度を保つため液体窒素の液面を一定にしなくてはならなかった。仲井氏らは、吸着測定中における新規体積検定法(死容積測定法)を開発し、従来の定容量法の吸着装置に比べ体積検定精度を向上することに成功した。この技術は自動吸着装置の性能向上に大きく寄与し、吸着技術の発展を促すものであり、比較的低価格で高性能な測定装置の開発につながった。その結果、開発された測定装置は開発以来200台の国内外販売実績があり、高い評価を得ている。

以上のように、吸着量測定精度を向上させた本技術は、日本吸着学会技術賞を授与するにふさわしいものである。



平成18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：
光触媒表面で起こる吸着現象の
赤外分光法による解析

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部
加藤 雅裕



このたびは日本吸着学会奨励賞(三菱化学カルボン賞)を賜りまして、誠に光栄に存じますとともに、身の引き締まる思いであります。私が奨励賞を受賞できましたのは、ひとえに、至らぬ私を叱咤督促し、見守りつづけて下さった諸先生方の厚情溢れる御指導のお蔭と心から感謝致しております。私に卒業研究として「吸着」に関わるテーマを与えてくださるとともに、1年間の卒業研究の指導をとおして研究と向き合う姿勢をご教授いただきました東北大学名誉教授荻野義定先生、学位取

得にいたるまできめ細かくご指導いただきました現秋田大学教授小沢泉太郎先生、卒業研究から今日に至るまで私の吸着に関わる研究につきまして数え切れない貴重なご教授をいただきました現石巻専修大学教授山崎達也先生、さらに徳島大学着任後、現在まで私に吸着研究の機会を与え、多くの適切なアドバイスをいただきました徳島大学教授富田太平先生に心より御礼申し上げます。

思い起こせば、平成元年に私が東北大学工学部化学系の4年生として、荻野義定先生の研究室の門をたたき、卒業研究として、「ZSM-5系ゼオライトへの二酸化炭素の吸着」という「吸着」に関わるテーマをいただいてから18年が経ちました。荻野先生は、私が研究室に配属された年に東北大学での最後の年を迎えられましたので、1年間という限られた期間ではありましたが、はじめて「吸着」という現象を私と引き合わせてくださいました。また、私が測定したZSM-5系ゼオライトへの二酸化炭素の吸着等温線データを基に、まだつたない考察を先生の教授室でいねいにご議論いただいたことが懐かしく思い出されます。当時、荻野研究室では、山崎達也先生がゼオライトに吸着した気体の赤外吸収スペクトルを測定する研究を展開されており、私の卒業研究においても、二酸化炭素のZSM-5系ゼオライト上での吸着状態を赤外分光法で検討することになりました。この時、山崎先生が設計され、

学科内の機械工場で試行錯誤の末製作された in-situ 赤外セルに出会い、この出会いが今回受賞対象となった研究の出発点となっております。この赤外セルは試料を前処理するための加熱と吸着温度を制御するための試料の冷却の両方の機能を備えており、卒業研究の中でもこの赤外セルを用いた測定や解析を行いました。

私の化学工学科卒業と時を同じくして荻野先生がご退官されましたので、私は小沢泉太郎先生の研究室（東北大学大学院工学研究科）の修士課程に進学し、博士（工学）の学位をいただいて修了するまでの5年間、小沢先生のご指導をいただきました。山崎先生も小沢研究室に移籍されましたので、引き続き、山崎先生の直接のご指導の元、ZSM-5系ゼオライトの吸着状態の解明に赤外分光法を用いる研究を行いました。修士課程からは吸着する気体として極性気体を選択し、特に一酸化炭素の吸着により、ZSM-5系ゼオライトの吸着サイトに関するたいへん興味深い知見が得られました。さらに、一酸化炭素とメタン、一酸化炭素と二酸化炭素というように、2成分の気体を混合させて吸着させることにより、詳細な吸着サイトの検討が可能になることを見出しましたので、これらの成果を、小沢先生のきめ細やかなご指導の元、「ZSM-5系ゼオライトの極性気体の吸着に関する研究」という題目の博士論文としてまとめることができ、学位をいただくことができました。この手法が、今回受賞対象となった研究を進めるにあたり、私の武器となりました。

博士課程修了後の平成7年、徳島大学工学部の富田太平先生の研究室に着任いたしました。着任後、私は、是非、徳島大学の研究室でも東北大学在学中に使っていた in-situ 赤外セルを用いた吸着に関する研究を引き続き行いたいとの強い思いをもち、徳島大学の機械工作センターや当時研究室におら

れた技官の方と相談し、ほぼ同じ機能をもつ赤外セルを手に入れることができました。また、時を同じくして、富田先生が光触媒の研究を光触媒が充填された反応器を解析するという観点から開始され、同じ研究室の中で、吸着現象を赤外分光法で解析する研究と、光触媒に関する研究が並び立つことになりました。光触媒の研究においても、反応の初期過程としての吸着は見逃すことのできない現象であり、光を照射しない条件下で十分に吸着平衡に到達したことを確認後、反応を行い、反応の解析が行われておりますが、原料成分の分解率や光触媒の活性に重点がおかれ、特に実用化を考えた場合の光触媒表面における共存気体（水蒸気や二酸化炭素）との競争吸着に関する検討はほとんどなされておられませんでした。そこで、私は、その点に着目し、可視光応答型の光触媒表面において、分解されるべき NO_x 系のガスと大気中に含まれる二酸化炭素との競争吸着について検討しました。また、可視光応答型の光触媒上での分解機構の解明を目的として、反応進行を制限した条件下で、光触媒表面に吸着した中間体をとらえることに成功しました。

今回受賞の対象となった研究は、赤外セルという制御された環境の中、光触媒表面で起こる吸着現象を赤外分光法で解析したものであり、より実際の（吸着しやすい水蒸気や二酸化炭素が存在する）環境を赤外セルの中に出現させることで、光触媒が実環境でどの程度有効に機能するかを試験することを目的として行われました。今後も、より実際の環境で機能する吸着材や光触媒の開発を目的として、これらの材料表面で起こる吸着現象を赤外分光法により解明する研究を引き続き進めてまいりたいと考えております。この受賞を励みにいっそう精進していく所存でございますので、今後とも皆様方のご指導・ご鞭撻をよろしくお願い申し上げます。

奨励賞を受賞して

受賞対象研究：
新規バイオマス炭化法の開発と炭化物の
キャラクターゼーション

東京大学生産技術研究所
望月 和博



この度は栄誉ある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。今回の受賞は、「吸着」の研究との出会いである卒業研究から学位取得に至るまで多大なご指導をいただきました明治大学理工学部の竹内雍教授（現明治大学名誉教授）、東京大学生産技術研究所で研究の場を与えていただくとともに、吸着のみに

留まることなく環境や資源の諸問題、特にバイオマス資源の活用に対する研究の展開を示していただき、数々の貴重なご助言をくださいました、鈴木基之教授（現東京大学名誉教授・放送大学教授）、迫田章義教授、米国ハワイ大学自然エネルギー研究所において、新たな観点からの炭化技術に関する研究の機会をくださいました Michael J. Antal Jr. 教授をはじめ、多くの皆様方のお力添えによるものです。この場を借りまして、心より感謝申し上げます。

現在、私は主に持続可能なバイオマス資源の利活用に関する研究に従事しています。バイオマスの研究は早急に実用化の見通しが必要とされる分野であり、そのためには、各種原料バイオマスから有効な資源を作り出すための要素技術と、その技術を効果的に運用するシステムの構築の両面をうまく連動させることが重要だと考えています。個々の技術開発に基づいたシステム化への展開や、逆に地域社会や農林業を含めたトータルシステムの設計から見た要素技術開発の要請といった具合に、総合的かつ俯瞰的な視点で、場合によっては農学や社会科学との学際領域も視野に入れながら方向性を定めてゆくことが求められていますが、私自身も化学工学を軸としながら、個別の技術開発から運用のためのプロセス・シ

システム設計まで、基礎的な工学研究から具体的な地域社会での実証・実用化試験までといった、広い目線を持つことを心がけながら研究に取り組んでおります。受賞の対象となりました、新規バイオマス炭化法の開発と炭化物のキャラクターゼーションに関する研究も、「炭化技術には何が求められているのか?」、「効果的に炭化を行うためにはどうすればよいのか?」、「バイオマスから得られた炭化物はどのように使えるのか?」など、炭化をバイオマス資源化技術として着目した場合の様々な問題に取り組んだ結果です。

木炭の製造に代表されるように、炭化は有史以前からの非常に長い歴史がある技術で、現在でも広く利用されています。また、近年の廃棄物問題やバイオマスの利活用面から、比較的導入が容易な技術（炭化リサイクル）としても注目されています。しかし、必ずしも効率の良い技術が採用されているとは限らないのが現状であり、炭化のために多量のエネルギーが必要であったり、また、特に炭化リサイクルにおいては、炭化物の用途や市場が不明瞭であったりなど、解決すべき問題はまだまだ多く残されています。そのなかで私自身の炭化技術の入り口は高収率化に対する諸問題でした。ハワイ大学の Antal 教授らは1990年代に、密閉容器内での自己昇圧型の炭化装置で高収率の炭化技術を実験的に成功させていました。私は2001年から2002年にかけて Antal 教授の研究室に在籍しておりましたが、この加圧状態での炭化に対して、熱化学平衡論からの理論的なアプローチとベンチスケールの加圧型炭化装置を用いた実験的なアプローチの両面からの検討を行ってまいりました。結果として、理想空燃比の2~3割程度の空気を供給した部分燃焼による自己発熱の系で1 MPa程度の加圧状態に保つと、理論的な限界収率とほぼ同程度の収率で炭化物が得られることを見出しました。具体的には原料の乾燥重量に対して40%前後の重量で炭化物が得られることとなり、この値は広く普及している炭化炉で得られる値（~20%）を大幅に上回るものです。この加圧状態で得られた炭化物は、(残念ながら?)吸着材としては不向きでしたが、結晶構造や表面状態の観察、電気伝導度の測定、電気化学的酸化実験など通して、炭素駆動型燃料電池の燃料として期待できる物性を持つことが明らかになりました。なお、ハワイ大学ではこの技術の特許を取得し、現在、実用スケールの炭化装置を建設し、実証試験が進められています。

ハワイ大学には約1年半お世話になりましたが、その後、2002年からは東京大学生産技術研究所に職を得て、迫田教授らとより具体的なバイオマス利活用の検討を進めることとなりました。ハワイ大学での検討は比較的含水率が低いバイオマスを原料とした検討でしたが、多種多様なバイオマスの資

源化を考えた場合、高含水率バイオマスの炭化という問題に直面します。そこで着目しましたのが、高温高压水中で炭化を行う水熱炭化技術です。水熱炭化は、密閉容器内で水を蒸発させることなく加熱するため蒸発潜熱による熱損失が少なく、高含水率バイオマスを炭化するには非常に有効と考えられますが、超臨界や亜臨界状態を含む高温高压水中でのバイオマスの反応は、可溶化、ガス化、油化、炭化の複合反応となりますが、これまで炭化に主眼を置いた高温高压水反応の研究例はあまり多くありませんでした。そこで、エネルギーバランスも考慮した基礎的な検討から始めて、従来の技術である乾燥後に炭化を行う場合と比較して少ないエネルギー消費で炭化物を得ることが出来る操作条件を見出しました。ただし、高温高压水反応はどうしても装置コストが大きくなるなど、実用技術として確立するためにはさらなるブレークスルーが求められており、今後の課題はまだ多く残されているかと思われれます。一方、水熱炭化によって得られた炭化物の特性を調べたところ、いくつか特徴的な点が見られ、吸着材としての性能も期待できそうだとということが分かってきました。そのため、実際のバイオマスを原料とした検討から少し離れまして、セルロースやグルコースなどのモデル物質を原料として水熱炭化物を作成し、詳細な評価を行いました。その結果、水熱炭化で得られた炭化物に対し、同じく水熱状態で過酸化水素処理を施して表面の部分酸化をさらに進め、最後に乾燥・焼成を行うことで、350~400cm²/gの比表面積を持つメソ孔の発達した材料が得られることが分かりました。この傾向は、出発物質としてグルコースの水溶液を用いても、固体（スラリー状）のセルロース、杉や竹などの実バイオマスを用いても同様で、フェノール類などに対する吸着量の測定においても、市販の活性炭と比較して2/3程度の吸着量を示し、吸着材として期待できる材料ではないかと考えております。現時点では、水熱炭化技術の多孔質炭素材料製造への展開がわずかに垣間見えたという段階ですが、炭化時の共存物質や反応条件などをコントロールすることによる積極的な細孔構造の制御の可能性も示されつつあり、今後も継続して検討を進めてゆきたいと考えております。

化石資源に代わる持続可能な資源としてのバイオマスの役割は、今後も益々大きなものになってゆくなかで、より効率よく、高機能・高付加価値製品を作り出すことは、バイオマス利活用事業にとって非常に重要な課題といえます。本テーマもその一端を担うことができると考えて研究を進めてまいりましたが、今回の受賞を励みとし、よりいっそう努力してゆく所存です。今後とも、ご指導賜りますよう宜しくお願い申し上げます。

技術賞を受賞して

受賞対象技術：
キャニスター用活性炭の開発

株式会社 キャタラー
榊原 吉延、大井 時天、青野 広和



この度は、日本吸着学会 技術賞を賜りまして、誠に光栄に存じます。

本賞の受賞には、千葉大学理学部化学科教授の金子克美先生、助教授の加納博文先生からの多大なご支援を頂きまして、厚くお礼申し上げます。

私どもが、実用化を進めてまいりましたキャニスター用活性炭とは、自動車のガソリン蒸気の空気への揮散を防止するために、自動車に取り付けられたキャニスターと呼ばれる容器に詰め込む活性炭のことを言います。

このキャニスターは、自動車による大気汚染防止のための排気ガス規制と並び、エバポ規制が、米国、欧州、日本で1980年頃から施行され、市販されているガソリン車には、全てに装着されています。(1台当り日本及び欧州車で1L弱、米国車ではMAX 3L)

規制の内容は、各国独自のレギュレーションモードが適応されるため一応ではありませんが、日本、欧州では、夏の炎天下で長期間駐車した時、ガソリンタンク内の温度上昇による圧力上昇に伴うガソリン蒸気もれ防止を想定したモードでの特性が要求され、米国ではこれに加え、ガソリンスタンドでの給油の際、給油口から漏れ出す蒸気の回収を想定したモードもクリアできる特性が要求されます。

エバポ規制は、これらのモードでのキャニスターからの蒸気の漏れ出し量が数値で規制され、年々強化されてきたため、活性炭の吸着特性への要求性能も高度な技術が必要となり、低コスト化のための技術との両立が必要となってきました。

この活性炭の世界市場は、年間需要として2万トン以上あり、自動車台数の伸びと規制強化に伴い年々増加傾向にあるため、日本や欧州の活性炭メーカーは、市場参入、シェア拡大に凌ぎを削っているところではありますが、米国活性炭

メーカーの木質系のものが、世界市場の80~90%独占していて、その技術力・生産スケールに裏付けされた優位性に追いつけないのが実情です。

この活性炭の特長は、ガソリン蒸気の大部分を占めるブタン・ヘプタン蒸気の吸着量が大きいことと、一定条件下で空気がパージした後の残存量が少ないことで、このバランスのなかでキャニスターの性能が決定します。このためには、ブタン等の吸着脱離に適する2~3nm程度のメソ孔容積を増やし、容易に脱離できない2nm以下の細孔容積を減らすかがポイントとなります。

当社では、今回の活性炭を開発する以前より石炭系活性炭の生産拠点として、中国内陸部の寧夏回族自治区に進出していました。この工場近辺には、無煙炭、瀝青炭など各種の炭鉱があり、これらの石炭原料を使用する活性炭工場やコークス工場も多数存在しています。今回の開発品も、この工場生産することを前提に取り組み始めました。

活性炭の細孔制御は、大部分のところが石炭原料の特性で決まってしまうのは良く知られたことで、通常、脱臭等の気相用は無煙炭、水処理用には瀝青炭という使い分けがされています。その理由として炭素の結晶化が進んだ無煙炭は、細かい細孔、アモルファス部分の多い瀝青炭は大きな細孔を形成するためですが、今回のキャニスター用に瀝青炭を適応しますと、細孔容積が不足してガソリン蒸気の吸着量が不足するため、無煙炭を主体に開発を進めました。また、賦活炉の方式が、スーリープ炉と呼ばれる移動床タイプの水蒸気賦活炉を使用することが前提で、この炉の特性も知り尽くしていないと良いものはできません。たとえば、無煙炭スタートの通常の活性炭(充填密度で0.45前後)でも、通常賦活時間が4日前後掛かり、この間外部からのエネルギー補給が無く、自個燃焼による温度維持であるため、所謂賦活収率の低下は避けられません。

こうして出来上がった活性炭は、平均細孔径が1nm程度で、キャニスター用としては全く使用できないものです。2nm以上の大きな細孔を形成するには、2回目の賦活を行います。しかし、単に2回賦活するだけでは、2nm以下の細孔容積もかなり残ってしまい、パージ性が悪いいため、基本的な細孔分布を形成させたあと、表面処理を施して脱離特性を向上させることで目標特性が得られます。

メソ孔を主体とする活性炭による、キャニスターへの適応性は、自動車側でのモード運転で、パージ量が十分にとれれば、活性炭への要求品質の厳しさも緩くなるのですが、燃費向上などの理由で、ますます少パージ量での適応性が求められており、性能競争はコスト競争と絡み合って止め処なく続くことと思われまます。

このような活性炭について、自動車用以外の分野への適応性も検討を進めています。たとえば高沸点VOCの選択吸着、低沸点VOCの吸脱着用などがそれにあたります。通常の活性炭とは大きく違った細孔分布を利用した新しい活性炭利用分野の開拓は、今始められたばかりで、今後の広がりを期待したいと思います。

技術賞を受賞して

受賞対象技術：
定容量型吸着装置における
新規死容積測定法の開発

日本ベル株式会社
仲井和之、其田穰次、家上治雄、
吉田将之、直野博光



この度は、弊社の“定容量型吸着装置における新規死容積測定法の開発”が日本吸着学会技術賞を賜りましたことをまことに光栄に存じ、社員一同、心から喜んでおります。これも、日頃からご指導、ご鞭撻をいただいております諸先生方を始めとする皆様方のおかげであると真に感謝いたしております。本受賞対象開発は比表面積、細孔分布測定のための定容量型吸着等温線取得において重要なファクターのひとつである死容積測定に関する新規技術であります。

従来の定容量法による吸・脱着測定では、ガス吸着に先立って死容積を測定し、吸・脱着測定中にその死容積を一定に保つために、液体窒素レベルを一定に保持する必要がありました。液体窒素レベルの制御には、等温ジャケット法、真空ジャケット法、デュワーエレベーター法、LN₂移動法等の方法が用いられておりますが、いずれも、測定中に死容積 (V_d) が若干変化するため測定誤差が生じるばかりでなく、機構が複雑であるなどの欠点を抱えておりました。この事は、特に低

比表面積サンプルの吸着測定の際に、測定誤差を生じる要因となっており、低比表面積試料測定時には、飽和蒸気圧の低い、クリプトンガスにより測定を行うか、窒素により評価を行う場合には、巨大な試料管に多量の試料を充填することにより測定が行われてきました。

そこで弊社では、死容積連続測定法を考案し、新たな定容量吸着測定装置 (BELSORP-mini、BELSORP-max) の開発に成功しました。死容積連続測定法では、液体窒素レベルの制御を行わず、液体窒素レベルは、測定の進行と共に低下し、それに伴い死容積も変化するということを圧力変化より読み取り、最終的に吸着量計算内の死容積項に導入することにより死容積変化を実測しております。このため、この死容積変化を実測補正するためには、死容積リファレンス管を使用し、封入したガスの圧力変化から、死容積変化を算出いたしております。このように、死容積変化連続測定法を採用することで、液体窒素レベルの制御が不要になり、装置自体の構造を簡略化でき、結果として、コストおよび故障頻度を低減することができるようになりました。また、本技術を用いることにより、本補正のみならず、液体窒素中に溶解する酸素による液体窒素温度の変化、あるいは、室温の変化等による死容積の補正も可能となり高精度な吸着測定装置に仕上がっていると自負しております。我々の、新しい補正法を用いると、正確に死容積を各吸着測定点ごとに評価できるため、従来、窒素吸着では事実上測定が困難であった低比表面積試料でも、高い再現性を実現することができ、全表面積が、1 m²程度でも、測定誤差1%程度の高い再現性を得る事が可能となりました。

皆様の暖かいご支援により、本技術を備えた吸着装置は国内外でおよそ300有余の実績を挙げることができ、多くのお客様に認知していただけるようになってまいりました。この名誉ある賞をいただいたことにより更なる飛躍にドライブイングフォースをつけていただくことができたと大変感謝いたしております。今後は性能面のみならず、使いやすさや低価格化を目標に製品開発に努めてまいります。

最後になりましたが、今回の受賞を励みとしまして弊社一同ますます精進していく所存でございます。今後ともご指導、ご鞭撻の程よろしくお願いいたします。どうもありがとうございました。

報 告

第20回日本吸着学会研究発表会を終えて

大阪教育大学 教育学部 神鳥 和彦

第20回日本吸着学会研究発表会は、平成18年9月20日(水)と21日(木)の2日間、大阪教育大学柏原キャンパス(大阪府柏原市旭ヶ丘)で開催されました。本キャンパスは、平成5年まで天王寺、平野、池田3カ所に分かれていた大学部を移転統合させてできたものです。本大学は大阪府の東、奈良県との県境に位置し、金剛生駒紀泉国定公園内の山上にあります。駅から大学まで、3本のエスカレーターを利用して約15分かけて上がると、今回発表会場となった共通講義棟にたどり着きます。汗を拭きながら上がって来られた参加者の方々も大阪平野(大阪市内)を一望なされ、驚かれたことと存じます。

本研究会では特別講演1件、招待講演2件、口頭発表21件、ポスター発表26件の合計50件の発表が行われました。昨年の京都大学に続いて関西での開催であったため、発表件数が減少するのではないかと心配されましたが、幸いにも多数の発表があり喜んでおります。参加申し込みは68名と昨年よりも少なく参加者の減少を心配しましたが、当日55名の参加があり、参加者は計123名(うち学生31名)となりました。会員各位のお力添えに感謝致します。

1日目(20日)は、増澤文武氏(元(財)元興寺文化財研究所所長)により特別講演「出土遺物への理工学的アプローチ-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-」、平成18年度奨励賞受賞の加藤雅裕氏(徳島大学工学部)による招待講演「光触媒表面で起こる吸着現象の赤外分光法による解析」、口頭発表10件、そしてポスター発表26件というスケジュールで研究発表会が進められました。

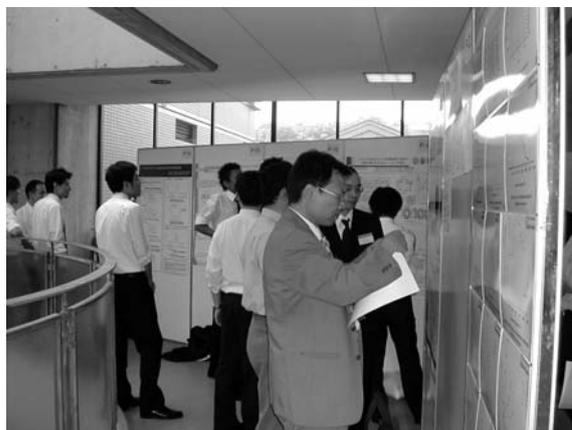
午後のポスター発表は共通講義棟大ラウンジで開催され、発表者と質問者の白熱した議論が展開されました。当日は非常に天気が良く気温が上昇したため、参加者の方々にはクーラーのない中、ご迷惑をおかけしました。また、本年のポスター賞は、例年よりも発表数が少ないということで、2名のみとなりました。その結果、鈴木浩子氏(東工大総合理工学部)「高分子ゲル吸着剤による疎水性化合物の吸着挙動に対する温度依存性の検討」と杉山隼人氏(京大工学部)「ジャングルジム構造型細孔内における相転移現象の分子シミュレーション」にポスター賞が授与され、懇親会の席で表彰状を贈呈致しました。

夕方の総会では、2005年度事業報告、2006年度事業計画および経過報告、2007年度事業計画案、次期役員案等の議事が了承されました。その後、平成18年度奨励賞(三菱化学カルボン賞)の受賞者2名と、技術賞2件(株式会社 キャタラー [受賞対象技術: キャニスター用活性炭の開発]、日本ベル株

式会社 [受賞対象技術: 定容量型吸着装置における新規死容積測定法の開発]) に対して表彰式が行われました。



増澤文武先生による特別講演



ポスター発表の様子 1



ポスター発表の様子 2

懇親会は、同キャンパスの大学会館内にあるカフェで行われました。本会会長の茅原一之先生の挨拶と、岡山理科大学の橘高茂治先生による乾杯で始まり、大阪教育大学のラベルの貼られた柏原ワイン（柏原市はぶどうの産地）をご賞味頂きながら、なごやかに歓談して頂けたようです。

2日目(21日)は、平成18年度奨励賞受賞の望月和博氏(東大生研)による招待講演「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」と10件の口頭発表が行われました。2日日も発表会場は満員で、定刻15時に終了致しました。

今回の口頭発表21件の内容を分類すると、吸着材開発5件、吸着装置・システム開発2件、吸着機構等の理論研究12件、吸着の基礎測定とキャラクタリゼーション2件でした。今回は企業からの発表が少なかったため、吸着装置・システム開発の発表件数が少なかったようです。また、以前からの傾向ですが、気相系の吸着が多く取り扱われるのに対して、液相系での吸着挙動に関する発表が少なかったように思われます。今後、液相系での発表も増えることを願っております。

最後に、今回の研究発表会の準備・運営に当たっては、前回実行委員長の前田 肇先生(京都大)と学会事務局の加納博

文先生(千葉大学)をはじめ、多数の方々のご協力とご支援を頂きました。ここに深く感謝申し上げます。

次回の第21回日本吸着学会研究発表会は、東大生研の迫田章義先生の主催により平成19年9月に開かれます。



懇親会の風景

技術ハイライト

バイオガスからのメタン分離技術の開発

Development of Methane Separation
from Biogas

太陽日酸株式会社

TAIYO NIPPON SANZO Corporation

足立 貴義

Takayoshi Adachi

1. はじめに

近年提唱されている「再生可能エネルギー有効利用」の一環として、生ゴミや下水処理場の汚泥・食品廃棄物・農畜産性廃棄物等のバイオマス、消化槽等で嫌気性発酵させた時に発生するバイオガスの有効利用が注目されている。これに伴い、バイオガスを燃料としてマイクロガスタービンや燃料電池で発電する設備の開発、濃縮して天然ガス自動車の燃料に利用するための開発が、全国で活発に行われている。

しかし、バイオガス中のメタン濃度は60%程度で、約35%の二酸化炭素と飽和の水分を含んでおり、微量成分として硫化水素・シロキサン類・アンモニア・メチルメルカプタン等を含んでいる。このため、バイオガスを発電等に利用するには、有害不純物である硫化水素やシロキサン類を除去する必要がある。また、天然ガス自動車燃料や都市ガスとして高度利用するには、二酸化炭素を分離してメタンを濃縮する

必要がある。

弊社は、工業用ガスメーカーとして長年ガスの分離や精製技術の開発を行い、空気分離装置の前処理用 TSA 装置、酸素 PSA 装置、窒素 PSA 装置、半導体向けのガス精製装置などを製品化している。これらの技術を応用して、メタン濃縮用の PSA 装置とシロキサン除去用の TSA 装置を開発した。

本開発は、株式会社荏原製作所との共同開発「バイオガスの精製・濃縮・貯留技術の開発」の成果であり、その実用化案を図1に示す。

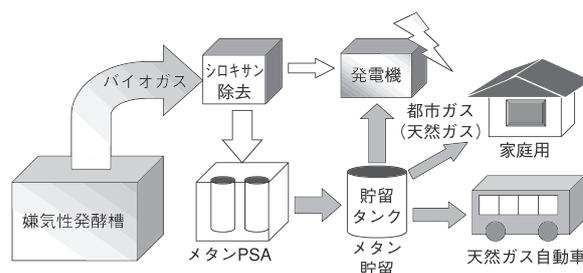


図1 バイオガス PSA 装置の実用化案

2. メタン PSA 装置

メタン PSA は、吸着剤として分子篩活性炭を使用し、メタンと二酸化炭素の吸着速度の違いを利用して分離するシステムであり、窒素 PSA と同じ原理を利用している。すなわち、吸着速度の速い二酸化炭素を吸着し、遅いメタンは吸着されず製品ガスとして回収される。当社では用途に合わせて、発生メタン濃度を90%として動力コストを抑えたタイプと、高濃度の98%メタンガスを発生させるタイプを商品化している。

低動力タイプの特徴は、100kPaG以下の低い圧力で二酸化炭素を吸着し、-90kPaGの真空排気で再生する消費電力を抑えたシステムで、製品メタンガス純度90%以上・回収率90%以上を達成している。本装置の運転結果の一例を図2に示す。

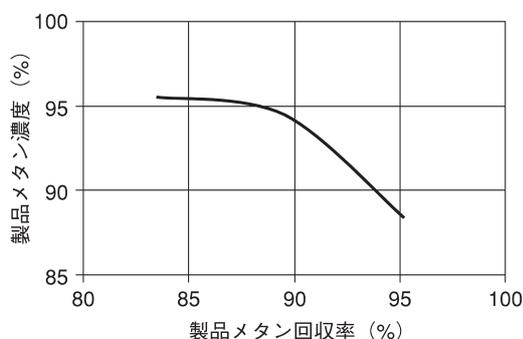


図2 メタン PSA 装置の運転結果

グラフが示すように、メタン PSA 装置の製品メタンの濃度と回収率は相反する傾向があり、ユーザーのニーズに合わせた設計と運転が必要である。

高濃度タイプのメタン PSA は、主に自動車燃料用に98%までメタン濃度を上げるシステムで、分離のドライビングフォースである圧力差を大きくしており、吸着圧力を200~300kPaG、排気圧力を-95kPaGにすることで、メタン濃度98%・回収率90%を達成している。

バイオガスは、98%の高濃度に濃縮すると天然ガス用自家用車・バス等の燃料として利用できることが知られており³⁾、様々な用途への展開が期待できる。

3. TSA 式シロキサン除去装置

下水処理場の消化槽から発生する消化ガスには、微量のシロキサンが含まれている。シロキサンが発生する根源は、シャンプーや化粧品に含まれるシリコンオイルであり、消化ガス中に特に多い成分は、環状4重合体の $[(CH_3)_2SiO]_4$ (D4)と、環状5重合体の $[(CH_3)_2SiO]_5$ (D5)である。シロキサン類は、主骨格がSi-Oで側鎖に炭化水素基を有するため可燃性であり、燃焼すると酸化ケイ素(SiO_2)を発生する。この酸化ケイ素が発電機やボイラーの排気管内に蓄積し、発電停止や燃焼トラブルの原因となることが報告されている²⁾。

我々は、水分過飽和な消化ガス中のシロキサンを選択的に吸着し、加熱により容易に脱離再生できる吸着剤を見出し、新規なシロキサン除去方法を確立した。本方法は、常温で消化ガス中のシロキサンを吸着除去し、加熱ガスを通気することにより吸着したシロキサンを脱離させ再生することができる。このため、吸着剤の交換が不要になるとともに吸着塔の大きさを小型化でき、少ない電力で連続的にシロキサンを除去することが可能となった。

シロキサン除去用吸着剤の検討

シロキサンの除去方法を開発するにあたり、シロキサン吸着量の大きな吸着剤の探索を行なった。消化ガス中に含まれ

るシロキサンは、D4とD5が多くいずれも高分子量・高沸点の化合物である。しかし、構造が環状で分子の周囲が飽和炭化水素のメチル基で覆われているため極性が低く分子間相互作用はほとんど期待できない。そこで、物理吸着による除去を想定して、比表面積の大きな活性炭・シリカゲル・ゼオライト等の吸着剤を探索した。これらの吸着剤は、ベースガス中に水分がほとんど含まれない条件では、大きな吸着能力を示し一定の除去効果があった。しかし、ベースガスに飽和状態に近い水分が存在すると吸着能力が大幅に減少する傾向が確認された。これは、吸着サイトに極性の大きな水分が吸着するため、無極性で疎水性のシロキサン類が吸着できなくなったためと考えられる。

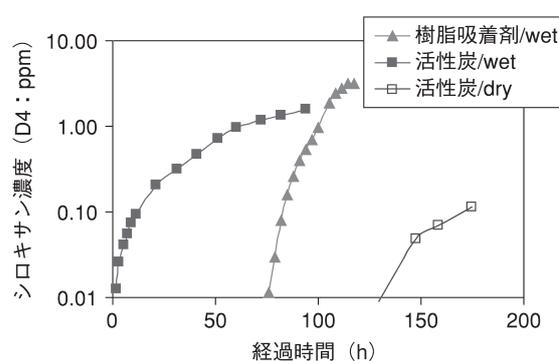


図3 シロキサン(D4)の吸着実験結果

図3に、乾燥窒素ガス中と加湿窒素ガス中における活性炭のシロキサン吸着実験結果を示した。活性炭表面は疎水性であるが、水分の相対圧(P/P_0)があるレベルを超えると細孔に水分が凝集し吸着サイトが消失するので、そのためにシロキサンの吸着能力が減少したと考えられる。

そこで、細孔径が十分に大きく水分の凝集が起きにくく、素材が疎水性の炭化水素である樹脂吸着剤のシロキサン除去能力を測定した。加湿窒素ガス中のシロキサンの吸着実験結果も同図に示した。樹脂吸着剤は、飽和に近い水分が存在してもシロキサンの吸着量が減少せず、カラム出口からシロキサンが検出されるまでの破過吸着量が大きく、シロキサンの吸着剤として優れていた。

吸着剤再生方法の検討

シロキサンは、高沸点化合物であるが沸点以下の低温でも高い蒸気圧を持つので、適切な吸着剤を選択すれば、比較的低い温度でシロキサンの脱離が可能で、効率的なTSA (Thermal Swing Adsorption) 型のシロキサン除去方法ができると考え、吸着剤に吸着したシロキサンを脱離再生する方法を検討した。実験は、吸着実験に使用して一定の分圧のシロキサンを飽和状態まで吸着した吸着剤を用い、これに窒素ガスを流して再生し、シロキサンの再吸着実験を行ない評価した。

再吸着実験を行なった結果を図4に示す。再生ガスが室温(25℃)でも50%程度の再生が可能であることが確認でき、70℃の加熱で100%近い再生ができていることが認められた。

樹脂吸着剤によりシロキサン除去を行えば、TSA 式の装置が設計でき、コンパクトかつ吸着剤交換不要の除去が可能になる。

比較実験として、同様の再生実験を活性炭で行なった(図5)。活性炭は70℃再生では不十分であり、再生後の吸着能力が減少していた。70℃再生では、シロキサンと同時に吸着した水分が十分に除去できず、シロキサンの吸着力も回復しなかったと考えられる。

多種シロキサンの共吸着の影響

消化ガス中には多種類のシロキサンが含まれているので、シロキサン除去方法の開発には、数種のシロキサンが共存している状態でのシロキサン吸脱着挙動を把握する必要がある。今回、消化ガス中に特に多く含まれているシロキサンの四重合体(D4)と五重合体(D5)が同時に存在するガスを用い、吸着妨害因子となる水分も共存する系で実験を行なった。吸着剤には樹脂吸着剤を使用した。その結果、一旦吸着したD4がD5によって押し出される置換脱離が確認された。すなわち、樹脂吸着剤への吸着能力はD5>D4であり、D4とD5の吸着サイトは同じであることがわかった。D4、D5以外のシロキサン成分に関しても同様の置換脱離が起こると考えられるので、樹脂吸着剤により多種のシロキサンを同時に除去するためには、消化ガスに含まれるシロキサンの各種濃度を測定して、その比率や量を考慮し吸着塔を設計する必要がある。

消化ガスによる実証試験

実機規模の TSA 式シロキサン除去装置を製作し、運転を行なった(図6)。本装置は、消化ガス60Nm³/h 中の10ppmのシロキサンを除去して、0.01ppm 以下にする設計で製作した。装置は二塔切替式で、一方の塔がシロキサンを吸着除去中に、他塔には加熱したガスを通気してシロキサンの脱離・再生が行われるシステムである。

2004年2月から運転を初め、二ヶ所の下水処理場でシロキサンの除去試験を行なっている。装置入口のシロキサン濃度が10ppm 以下であれば、シロキサンが十分に除去されていることが確認され、吸着除去・脱離再生のシステムが設計通り作動していることが確認できた。また、消化ガスのシロキサン濃度が上昇し、計画値を越えた20ppm 以上のシロキサンが除去装置に流入すると装置の出口ガス中にも数 ppm のシロキサンが検出されたが、大量のシロキサン負荷がかかってもシロキサンを1/10程度まで除去できた。その後、入口ガスのシロキサン濃度が減少すれば、装置出口中のシロキサン濃度は再び0.01ppm 以下になった。(図7)

この後の検討により、高濃度のシロキサン負荷時にシロキサンが破過したのは、再生工程が不十分であることが明らかになった。高濃度のシロキサン負荷に対しては、①再生ガス温度を上げる、②再生ガス量を増やす等の再生条件変更で対応可能であることが判明した。現在では同仕様の装置で、シロキサン D3、D4、D5の総量が20ppm 以下であれば、連続除去が可能である。

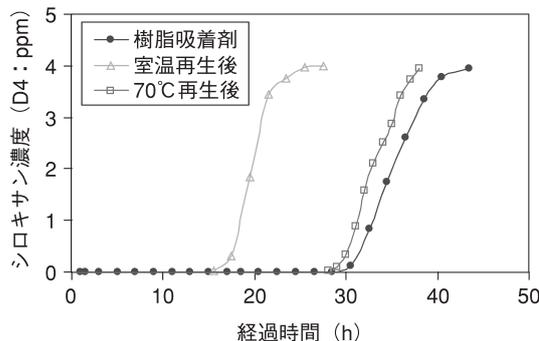


図4 樹脂吸着剤の再生実験結果

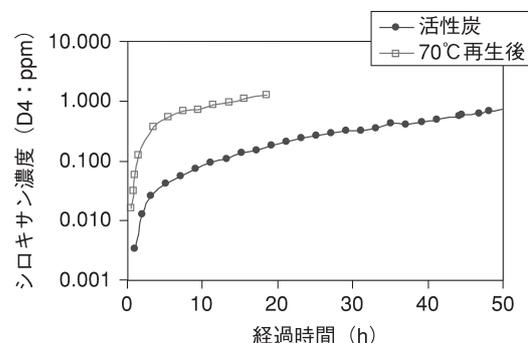


図5 活性炭の再生実験結果

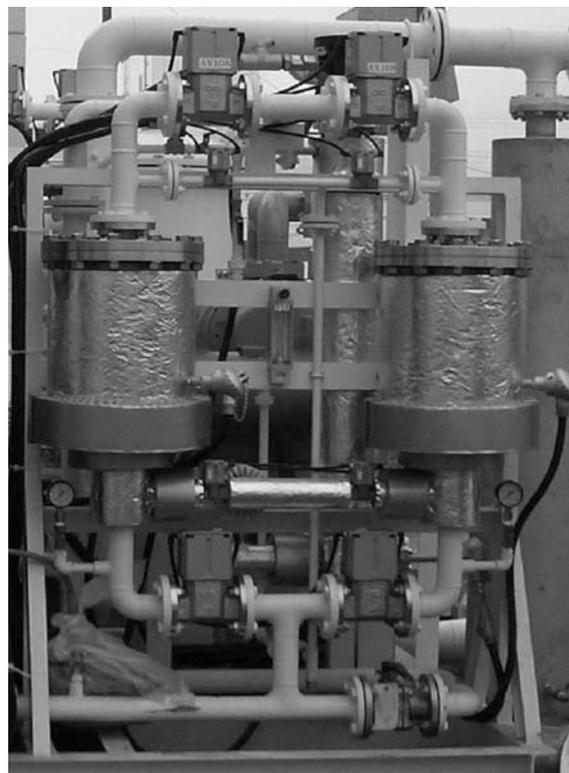


図6 TSA 式シロキサン除去装置

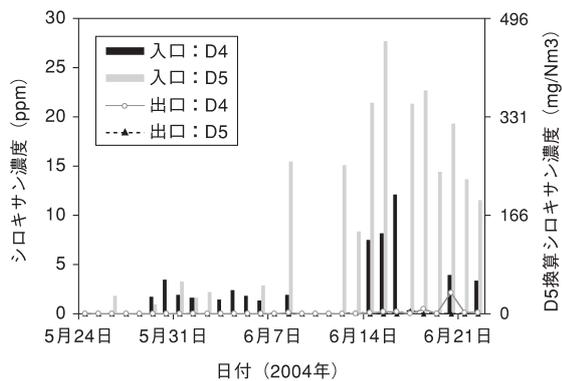


図7 シロキサン除去装置の運転結果

4. まとめ

バイオガス中のメタンガスを低動力・高回収率で分離し、ユーザーのニーズに合った濃度のメタンガスを効率的に発生させることが可能となった。また、これまでは除去が困難で大きな吸着塔で除去していたシロキサンをコンパクトなシステムで除去する技術を開発した。

このメタン濃縮とシロキサン除去の技術を組み合わせたシロキサン除去装置付メタン PSA 装置 (バイオガス流量 $60\text{m}^3/\text{h}$: 図8)は、下水処理場にて実証試験が行なわれ、良好な精製・濃縮結果が得られている。

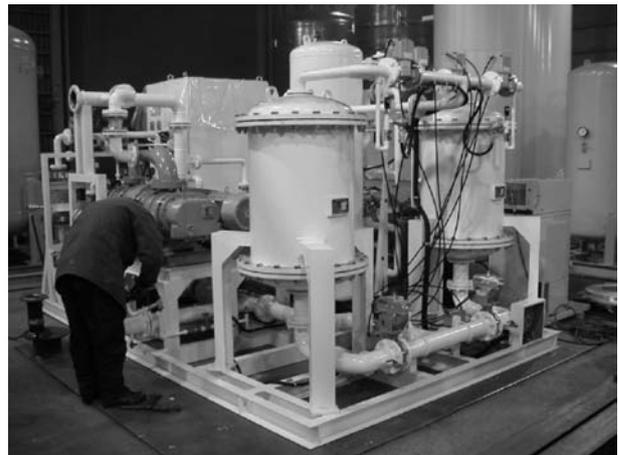


図8 下水処理場向けメタン PSA 装置

参考文献

- 1) 竹田真治, 他. OHM. (10), 32 (1997).
- 2) 山田昭捷, 他. 下水道協会誌, 32 (389), 76 (1995).
- 3) 河田義則, 他. 下水道研究発表会講演集, 42, 55 (2005).



足立 貴 義

大陽日酸株式会社
開発・エンジニアリング本部
山梨研究所 吸着技術研究室

1987年3月 関西学院大学
理学部化学科卒業
同年大陽酸素入社
2004年10月より現職

スポットライト

メゾスケール粒子の基板上吸着による 自発的規則構造形成過程のブラウン動力学 シミュレーションおよびそのモデル化 Brownian Dynamics Simulation and Modeling of Spontaneous Ordering of Mesoscale Particles

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

渡邊 哲
Satoshi Watanabe

1. はじめに

コロイド粒子が規則的に配列した単層膜は、反射防止膜¹⁾・バイオセンサー²⁾・データ記憶装置³⁾・インクの要らない色彩塗料⁴⁾・ソフトリソグラフィーのマスク⁵⁾など応用は多岐に渡っており、その作成方法や形成条件に注目が集まっている。AFM などを用いたマニピュレーションによる配列方法⁶⁾は、精密に粒子は配列させることができるものの大量生産には不向きであり、生産性という観点からは粒子の自己組織化を利用することが重要となる。

本研究では、コロイド分散系に粒子と反対電荷を有する基板を含浸し基板上に粒子を自己組織化させる手法に着目した。概略を Figure 1(a) に示す。コロイド粒子は静電引力により基板に吸着する一方で (Figure 1(b))、吸着した粒子は、バルク中の粒子を粒子間に働く静電斥力により遠ざけようとするため、結果として形成される膜は単層となる (Figure 1(c))。本手法を用いた基板上構造形成の実験による試みもなされ始めてはいるものの⁷⁾、本系に対する理解は不十分であり、種々の操作条件が秩序構造形成過程に与える影響やそのメカニズムに関しては全く不明である。一方でシミュレーションに関しても、吸着基板を有するシミュレーションセル構築の困難から^{8,9)}、メゾスケールにおける手法開発は立ち遅れた状態にある。

そこで本研究では、ブラウン動力学法を基礎に、粒子間および粒子-基板間の相互作用力を組み込んだ3次元モデルを開発し、それを用いたメゾスケール粒子の吸着シミュレーションを行い、基板上秩序構造形成メカニズムの解明を目的とした。

2. シミュレーション手法

2.1 ブラウン動力学法

ブラウン動力学法では、粒子 i の運動は次のランジュバン方程式で表される。

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i^p - \zeta \mathbf{v}_i + \mathbf{F}_i^B \quad (1)$$

ここで、 m_i 、 \mathbf{v}_i はそれぞれ粒子 i の質量、速度ベクトルを表し、 \mathbf{F}_i^p は粒子間および粒子-基板間ポテンシャルに起因する粒子 i に作用する力で、 ζ は摩擦係数でストークスの抵抗法則より $\zeta = 6\pi\eta a$ で与えられる。そして \mathbf{F}_i^B はブラウン運動を引き起こすランダム力を表す。本研究では、粒子同士は電気二重層により離れて存在するため、流体力学的な相互作用は考慮していない。

本研究で対象とする粒子サイズは直径100 nm と溶媒分子と比べて非常に大きいので、式(1)は次のような離散化した形で表される。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + D \frac{\mathbf{F}_i^p}{k_B T} \Delta t + \Delta \mathbf{r}_i^B \quad (2)$$

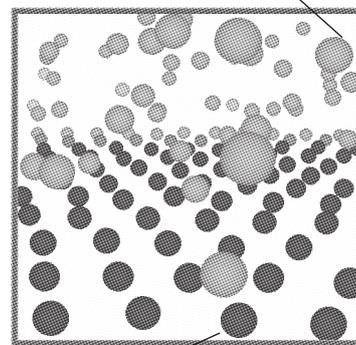
ここで $\mathbf{r}_i(t)$ は時間 t における粒子 i の位置ベクトルを表し、 D は粒子の拡散係数で、Stokes-Einstein の関係から $k_B T / \zeta$ と等しい。 $\Delta \mathbf{r}_i^B$ はランダム力 \mathbf{F}_i^p に起因する変位を表し、次のような Gauss 分布で表される。

$$\langle \Delta \mathbf{r}_i^B(t) \rangle = \mathbf{0}, \quad \langle \Delta r_{i,k}^B(t) \Delta r_{j,l}^B(t) \rangle = 2D \Delta t \delta_{ij} \delta_{kl} \quad (3)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 Δt は刻み時間、 δ_{ij} はクロネッカーのデルタで、添字の i と j はそれぞれ粒子 i と粒子 j を表し、 k と l は (x, y, z) の座標方向を表している。

(a)

Colloid particle in bulk suspension



Already adsorbed particle

(b) Getting adsorbed

(c) Repelled back to bulk

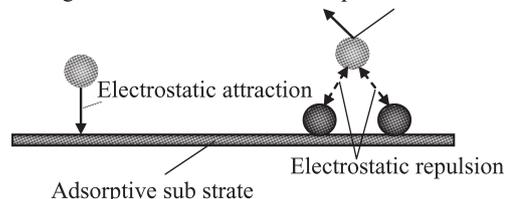


Figure 1. (a) A schematic of colloidal adsorption process. For clarity, particles in bulk suspension are drawn in light grey, and already adsorbed particles in dark grey. (b) Particles get adsorbed onto a substrate due to the electrostatic attraction. (c) Electrostatic repulsion hinders multilayer formation.

2.2 DLVO ポテンシャル

式(1)の F_{el} はDLVO理論に基づく静電相互作用とvan der Waals相互作用の和によって以下に式で与えられる。粒子間および粒子-基板間の静電相互作用ポテンシャルはYukawa型で表される^{10,11)}。なおエネルギー E はそれぞれ $k_B T$ で無次元化されている。

$$E_{el(pp)} = \left(\frac{4\pi k_B T \epsilon \epsilon_0 a}{e^2} \right) \left(\frac{\Psi_p + 4\gamma \Omega ka}{1 + \Omega ka} \right)^2 \frac{1}{r} \times \exp[-\kappa a (r-2)] \quad (4)$$

$$E_{el(ps)} = \left(\frac{4\pi k_B T \epsilon \epsilon_0 a}{e^2} \right) \left(\frac{\Psi_p + 4\gamma \Omega ka}{1 + \Omega ka} \right) \left[4 \tanh \left(\frac{\Psi_s}{4} \right) \right] \exp[-\kappa ah] \quad (5)$$

$$E_{vdW(pp)} = -\frac{A_{pp}}{6k_B T} \left[\frac{2}{r^2-4} + \frac{2}{r^2} + \ln \left(1 - \frac{4}{r^2} \right) \right] \quad (6)$$

$$E_{vdW(ps)} = -\frac{A_{ps}}{6k_B T} \left[\frac{1}{h} + \frac{1}{h+2} + \ln \left(1 - \frac{h}{h+2} \right) \right] \quad (7)$$

ここで、添字 el は静電相互作用を、vdW は van der Waals 相互作用を表し、(pp) は粒子間、(ps) は粒子-基板間を表す。 a は粒子半径、 r 、 h はそれぞれ粒子間距離、粒子-基板表面間距離を表し、ともに a で無次元化されている。 ϵ は溶媒の比誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 e は電気素量、 A_{pp} と A_{ps} はハマーカ定数を表す。また、 γ と Ω は

$$\gamma = \tanh \left(\frac{\Psi_p}{4} \right), \Omega = \frac{\Psi_p - 4\gamma}{2\gamma^3} \quad (8)$$

で与えられ、 Ψ_p 、 Ψ_s はそれぞれ $k_B T/e$ により無次元化された粒子表面電位および基板表面電位である。粒子表面電位 Ψ_p は粒子の表面電荷密度を σ_p として、表面電荷一定条件から算出することができる¹¹⁾。また、 κa とは Debye 長さ κ^{-1} と粒子半径 a との比を表す無次元数で、静電相互作用が及ぶ距離を記述する重要なパラメータである。 κa が大きくなると電気二重層は薄くなり、粒子間および粒子-基板間相互作用ポテンシャルの両方が小さくなる。

用いた物性値は、粒子としてポリスチレンラテックスを、基板としてマイカを、溶媒として水を想定している。粒子の表面電荷密度とマイカの表面電位としては、文献¹⁰⁾でそれぞれ $+27.4 \text{ mC/m}^2$ 、 -100 mV の値が用いられており、実測値^{12,13,14)}の範囲内であるため、本研究においてもそれに従った。この設定条件では、粒子間・粒子-基板間ともに静電相互作用が支配的で、粒子間は斥力系、粒子-基板間は引力系となる。

2.3 シミュレーションセル

シミュレーションセルの概略図を Figure 2 に示す。シミュレーションセルはメインセルと仮想バルクセルの2つの部分から成る。メインセルの下面には吸着基板を設定し、粒子は静電引力によって吸着する。粒子が吸着することによるバルク粒子濃度の低下を防ぐために、吸着した分だけ粒子をメインセル上部の補給領域に補給することとした。またメインセルの側面では xy 4 方向に周期境界条件を設定し、上面では粒子は仮想バルクセルとの境界を越えることはなく、単純

に跳ね返って戻ってくるものとした。

仮想バルクセルとは全方向に周期境界条件を課した独自のバルク領域であり、メインセル内の粒子は仮想バルクセル内の粒子からの相互作用力を受けるが、仮想バルクセル内の粒子はメインセルの影響を受けることはないを設定した。このような「一方通行」の関係を設定することで、周期境界条件を課せないという z 方向の非等方性の問題を解決し、吸着基板を有したコロイド分散系のシミュレーションを任意の粒子濃度で行うことが可能となった。

パラメータとしては κa とバルク中の粒子体積濃度 ϕ を変化させて、基板上的粒子吸着構造に与える影響を検討した。

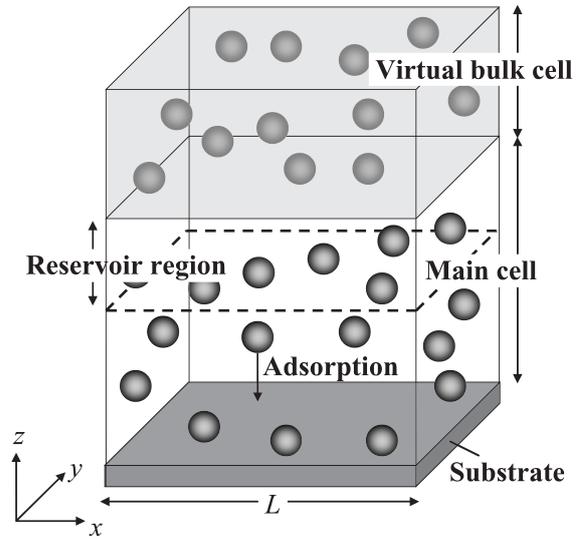


Figure 2. A schematic drawing of the simulation cell.

3. 結果と考察

3.1 コロイド粒子の基板上吸着と秩序化過程の概要

Figure 3 に、 $\kappa a=5$ での被覆率の経時変化を異なるバルク粒子濃度に対してプロットしたものを示す。被覆率は時間とともに増加しやがて一定となるが、その被覆率はバルク粒子濃度によって異なることが分かる。得られた最終構造の秩序性を二体相関関数 $g(r)$ と静的構造因子 $S(k)$ をもとに検討したところ、 $\phi=0.12$ では秩序構造が形成されていたのに対し、最終被覆率の小さい $\phi=0.05$ では乱れた未秩序構造であった。これは、被覆率が小さいときは吸着粒子のブラウン運動によりランダムな構造を形成するが、被覆率が高くなるにつれ粒子間の斥力ポテンシャルが増加していくため、それを安定化すべく均等な粒子間距離を持つ秩序構造へと転移したものと考えられる。ここで問題となるのは、いったいどのような因子が秩序-未秩序の転移を決定づけているのか、ということである。この秩序化決定因子の特定が、本研究で最も重要なポイントであり、これについては3.2で述べる。

また、Figure 3 に見られる粒子吸着量のバルク濃度依存性は、バルク濃度にかかわらず一定の吸着量を示す不可逆な単分子層吸着と比べると、特異な現象と言える。この現象は、

吸着した粒子が張り出す反発ポテンシャルに起因する。つまり、吸着粒子が増加するに従って、バルク粒子が基板に吸着するために越えなければならないエネルギー障壁が大きくなるため、粒子が吸着するためにはバルク中の他の粒子が「押し」てやるという助けが必要となり、ゆえにバルク濃度に被覆率が依存することになる。 $\phi=0.05, 0.06$ では、秩序構造を形成する被覆率に到達するのに必要なエネルギー障壁を越えることができなかったということになる。従って、実際に秩序化に至るかどうかはエネルギー障壁が鍵を握っており、その定量的な評価が秩序化の速度過程を論じる上で重要となる。これに関しては、3.3で述べる。

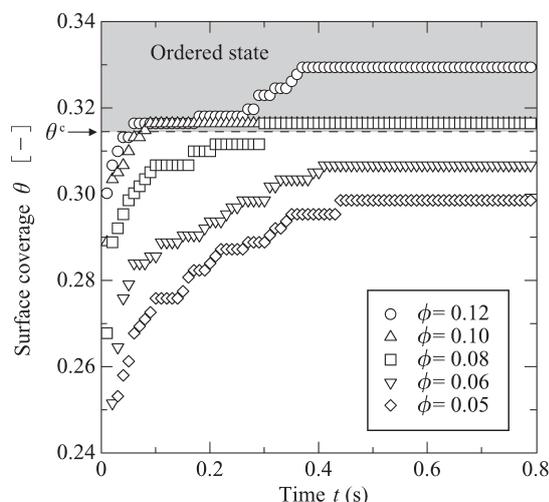


Figure 3. Time evolution of the surface coverage for various ϕ at $\kappa a=5$.

3.2 秩序化決定因子に関する検討¹⁵⁾

Figure 4 に基板上的規則配列構造のスナップショットを示す。 κa が大きくなるほど電気二重層が薄くなるため、結果として粒子が密に配列していることが分かる。このような2次元秩序構造化を支配するような、任意の κa に共通した物理的因子は何だろうか。粒子が密に詰まれば配列し得るという観点から被覆率は重要な因子であると考えられるが、Figure 4 から分かるように κa が異なれば秩序構造を形成する境界の被覆率も異なり、秩序化決定因子とは言えない。これまでの研究例から、吸着粒子間の相互作用に由来する吸着構造のポテンシャル¹⁶⁾や剛体球系での Alder 転移に関連する2次元圧力¹⁷⁾がその候補であると考えられたが、吸着粒子構造についてこれらを計算したところ、 κa に依存して異なる秩序化境界値を示すことが分かり、任意の κa に共通した因子ではなかった。最終的に筆者らは、吸着粒子が周囲の粒子から受ける「力」に着目し、次式で表されるような、吸着粒子が一方に受ける平均的な力 F_{av} について検討した。

$$F_{av} = \frac{1}{N_s} \left[\sum_{i=1}^{N_s} \left(\frac{|F_{x+}^i| + |F_{x-}^i| + |F_{y+}^i| + |F_{y-}^i|}{4} \right) \right] \quad (9)$$

ここで $|F_{x+}^i|$ は粒子 i が x 軸の正の方向に存在する粒子から受ける力の和の絶対値を表し、 $|F_{x-}^i|$ 、 $|F_{y+}^i|$ 、 $|F_{y-}^i|$ についても同様にそれぞれ x 軸の負の方向、 y 軸の正方向、負方向に

存在する粒子から受ける力の和の絶対値である。Figure 5 は、吸着表面の被覆率と平均力 F_{av} との関係を5種類の κa に対してプロットしたもので、黒いプロットは秩序構造を形成していることを表している。Figure 5 を見ると、平均力には異なる5種類の κa に共通した秩序化の境界値 F^c が存在することが分かる。すなわち、吸着粒子間に働く平均力が κa に共通した秩序化境界値 F^c を越えたとき初めて、秩序構造が発現するというを示しており、この平均力こそ秩序化決定因子であることが明らかとなった。この平均力の秩序化境界値 F^c とは吸着構造を乱そうとするブラウン運動を抑え、粒子を特定の位置に局在化させるのに最低限必要な力であると解釈することができる。

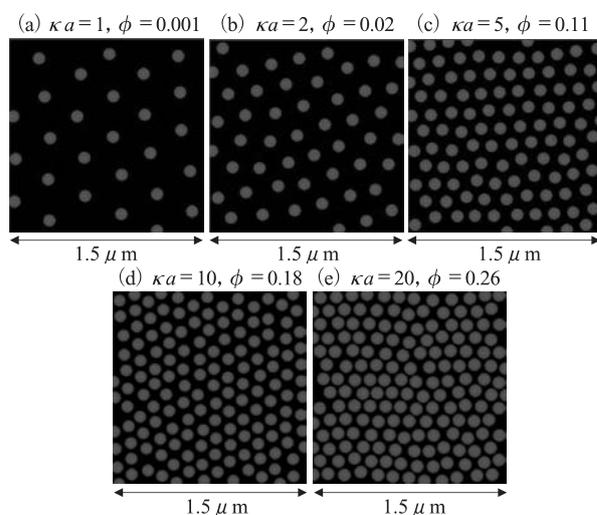


Figure 4. Snapshots of ordered structures. The side length of each snapshot is $1.5 \mu\text{m}$.

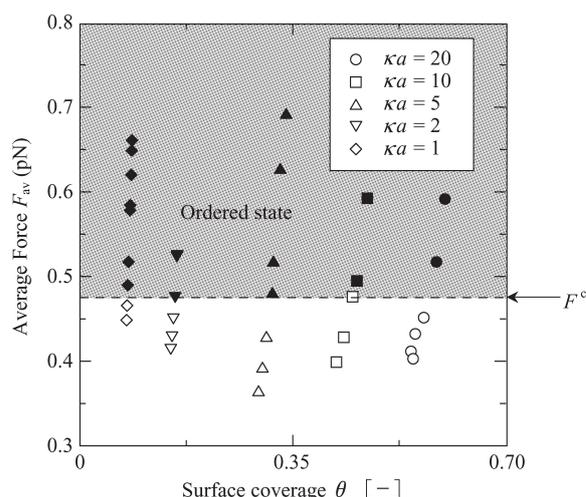


Figure 5. The one-dimensional average force of an adsorbed particle as a function of surface coverage for five values of κa . Closed plots denote the formation of ordered structures.

平均力 F_{av} の性質を調べるため、系の温度・粒子径を、広範に変化させてシミュレーションを行ったところ、温度が低

くなるに従って、また粒径が大きくなるにつれて秩序化の境界値 F^c は小さくなることが明らかとなった。これは、温度が低くなることまた粒径が大きくなることでブラウン運動が抑制されたためであると考えられるが、 F^c を予測する上で、この温度・粒径の依存性を定量的に説明することが不可欠であり、そのためには、 F^c の起源に迫る必要がある。

それでは、秩序化境界値 F^c の起源は何であろうか？我々は、Alder 転移との関連性に、改めて着目した。それは、平均力が2次元圧力に近い意味を持つ物理量であり、長さで規格化しているかどうかのみの違いであるためである。Table 1 に、秩序化境界の2次元圧力 P^c を無次元化した形で求め、Alder らの2次元剛体球系における固液相転移の境界圧力 $P_{HD}S/N_{HD}k_B T$ と比較したものを示す。ここで S は基板面積、 N は粒子数である。前述した通り、無次元圧力 $P^cS/N_{HD}k_B T$ は、 κa に対して共通した値を示さず、関連性は明確でない。しかし、これは Figure 4 から分かるように、粒子は電気二重層に覆われているため、 κa によって粒子1個あたりの専有面積が異なることが原因であると考えられる。そこで、電気二重層の厚さまで含めた粒子の有効半径 a_{eff} を導入し、剛体球系の有効半径 a_{HD} との比を無次元圧力に掛けた $P^cS/N_{HD}k_B T \times (a_{HD}/a_{eff})$ という因子について検討した。なお a_{eff} はパラメータではなく先に提案したモデルにより予測可能である¹⁵⁾。その結果、Table 1 に示すように、その因子は κa によらずほぼ同様の値を示し、さらに剛体球系と良好に一致することから、コロイド系と剛体球系との間に次の関係が存在することが明らかになった。

$$\frac{P^cS}{N_{HD}k_B T} \times \left(\frac{a_{HD}}{a_{eff}}\right) = \frac{P_{HD}S}{N_{HD}k_B T} \cong 9.8 \quad (10)$$

すなわち、コロイド系の秩序-未秩序の境界は、剛体球系の境界圧力を用いることによって記述可能であることになり、式(10)こそが統一的な秩序構造形成条件であると言える。この式を展開すると、粒子1個が占める“有効長さ $2a_{eff}$ ”に渡って受ける圧力の秩序化境界値が κa によらず一定であることを意味しており、まさに平均力の境界値 F^c の起源であることが明らかとなった。従って、式(10)は平均力 F_{av} がある閾値 F^c を越えたときに秩序構造が発現するとした結果の、より一般的な表現であると言える。

以上のように、 κa に共通して秩序化を決定づける重要な因子が存在し、それが吸着表面の被覆率や圧力でなく「力」であるということは非常に興味深い。この秩序化決定因子を特定した意義は大きく、これを用いて秩序構造を形成する境界の被覆率を予測することや、次で述べる秩序構造形成過程のモデル化が可能となった。このように、吸着構造の秩序化を決定する因子として、吸着粒子間の「力」に着目したのは

Table 1. Two-dimensional pressures at the order-disorder boundary for five values of κa .

κa	1	2	5	10	20	Hard disk
$\frac{P^cS}{N_{HD}k_B T}$	31.5	21.8	15.3	13.1	12.7	9.8
$\frac{P^cS}{N_{HD}k_B T} \times \frac{a_{HD}}{a_{eff}}$	10.6	10.1	10.1	10.4	11.5	9.8

独自の視点であり、2次元秩序構造形成に関する新たな知見を与えるものである。

3.3 秩序構造形成速度過程のモデル化¹⁸⁾

前述したように、被覆率が高い基板表面に粒子が吸着するためには、粒子はエネルギー障壁 V_{max} を越えなければならない。ある粒子が吸着することで秩序化がもたらされるのであれば、その粒子が越えなければならない V_{max} は、秩序化のためのエネルギー障壁であると言いかえることができる。そこで、秩序化直前の吸着構造に最後に吸着して秩序化をもたらす粒子に着目することで、秩序構造形成過程のエネルギー障壁の推算、および速度過程のモデル化を試みた。

まず、秩序化をもたらす最後の粒子の吸着過程を詳細に観察した。その結果、粒子は比較的構造の乱れた四角形に近い部分に近づき、その部分を押し広げて、六角形に近い構造まで広げた後、その重心部分に吸着することが明らかとなった。

この観察結果を基にして、最後の粒子の吸着過程を Figure 6 のようにモデル化した。すなわち、周囲から秩序化境界値の平均力 F^c を受けている4つの粒子を正方形に配置することで構造の乱れを表現し、それらを押し広げて吸着する際に粒子が受けるポテンシャルを解析的に求めるというモデルである。得られたポテンシャル曲線を Figure 7 に示す。基板上の粒子から受ける反発ポテンシャルと基板との引力ポテンシャルの和が、吸着しようとする粒子が受けるポテンシャルであり、エネルギー障壁 V_{max} が存在することが分かる。そして V_{max} の大きさはおよそ $10k_B T$ であった。つまり秩序化直前の吸着層に吸着し、秩序構造を形成するためには約 $10k_B T$ のエネルギー障壁を越えなければならないということになる。一般的に、コロイド分散系は粒子間の V_{max} が $10-15k_B T$ よりも大きくなると安定であると言われており、秩序化直前の吸着層が安定な吸着構造を形成しつつあることを考慮すると、推算された V_{max} は妥当であると考えられる。

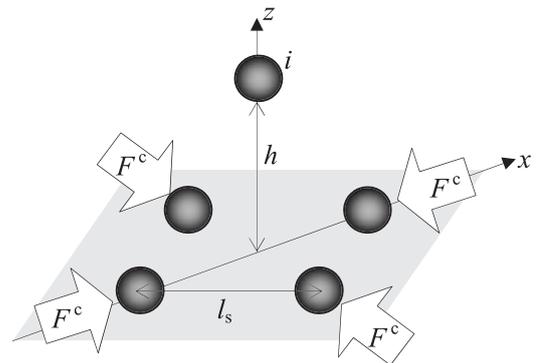


Figure 6. A schematic drawing of the adsorption process model.

粒子が V_{max} を越えて吸着するかどうかは確率的な要素を含む。その場合、晶析プロセスにおける核発現現象の解析¹⁹⁾に見られるような、確率論的な取り扱いが必要であろう。そこで、最後の粒子が V_{max} を越えて吸着する確率に着目すること

で、秩序構造形成過程を定量的に記述するモデルの構築を以下のように試みた。

バルク中の粒子が、微小時間 dt 間に最終吸着 (秩序化) する確率を $c_4 dt$ とすると、時間 $t=0$ から $t=t$ までに粒子が吸着せず秩序化していない確率は次のように与えられる。

$$P(t) = \exp(-c_4 t) \quad (11)$$

ここで、 c_4 とは最終吸着の起こりやすさを意味する定数であり、Figure 6 における正方形の面積 S の面を通過する粒子の流束として与えることができる。粒子が実際に乗り越えなければならない実効的なポテンシャル障壁は、 V_{\max} からバルクの粒子ポテンシャル V_b を差し引いた値であることを考え合わせると、 c_4 は次のように表すことができる。

$$c_4 = c'_4 \cdot [n_b \cdot \exp\{-(V_{\max} - V_b)/k_B T\} \cdot v \cdot S] \quad (12)$$

n_b : バルク粒子個数濃度、 v : ブラウン運動による粒子速度の基板に向かう方向成分の平均値、 c'_4 : パラメータ

ここで、確率 $P(t)$ は時間 $t=t$ において最終粒子が吸着していない、すなわち系が秩序化していない確率であり、例えば $P(t_a) = 0.2$ であれば $t = t_a$ までに80%の確率で秩序化が生じていることになる。

モデルによる計算と後に述べる秩序化シミュレーション結果とを比較したところ、 $\kappa a = 5, 10, 20$ のときは良好な一致が見られたが、 $\kappa a = 1, 2$ のときは両者のずれが顕著であった。

このずれの原因を探るため、もう一度粒子吸着過程を詳細に検討したところ、三角形をなす規則構造がバルク中の多くの粒子の接近によって崩されることで、構造の乱れた四角形に近い部分が形成されることが明らかになった。従って、秩序構造形成過程をモデル化するためには、「三角形構造が崩される過程」と「四角形構造に吸着する過程」を逐次の過程として取り扱わなければならない。この際、三角形構造を崩すのに必要なエネルギー V_d は、Figure 6 の正方形構造を正三角形構造に変えることにより、同様に求めることができる。

以上を踏まえ、秩序構造がある時刻までに形成されない確率 P 、すなわち式 (11) は次のように修正される。

$$P(t) = \frac{1}{c_4 - c_3} [c_4 \exp(-c_3 t) - c_3 \exp(-c_4 t)] \quad (13)$$

ここで c_3 は三角形構造の崩されやすさを意味する定数であり c_4 同様、三角形構造を通過する粒子流束として与えることができる。

$$c_3 = n_b \cdot \exp\{-(V_d - V_b)/k_B T\} \cdot v \cdot (1 - \theta^c) \cdot L^2 \quad (14)$$

Figure 9 に5種類の κa における解析結果とシミュレーションから得られた結果を比較する。ここでのシミュレーション結果とは、秩序化直前の状態から始めて粒子1個が最終吸着 (秩序化) するまでを1セットとするシミュレーションを、それぞれの κa に対して200セットずつ行い、経過時間に対して $P(t)$ の形式に整理したものである。このグラフからわかるように、 $\kappa a = 1, 2$ においても、両者の間には良好な一致が見られ、「構造を乱す過程」と「乱れた構造に吸着する過程」の2つの過程を考慮することによりモデルが改善されたことが分かる。これは、 $\kappa a = 1, 2$ で「構造を乱す過程」が律速であるのに対し、 $\kappa a = 5, 10, 20$ では「乱れた構造に吸着する過程」が律速段階であるためであると考えられる。

このように、 κa の大きさによって秩序構造形成過程の律速段階が異なるため、より効率の良い構造形成を行うためには、どちらの過程が律速であるかによって、変えるべきパラメータが異なり、その指針が本モデルによって得られることが明らかとなった。

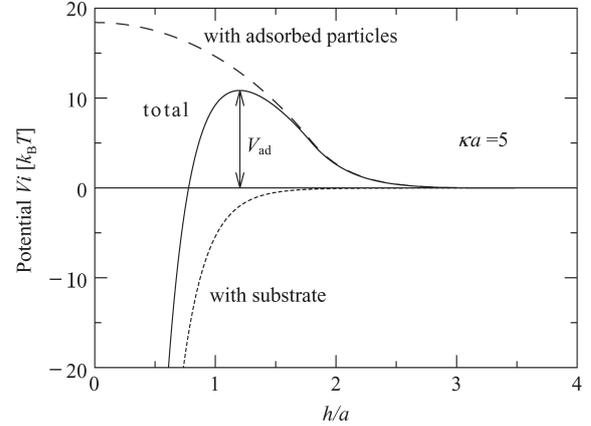


Figure 7. Potential curves obtained from the adsorption process model for $\kappa a = 5$.

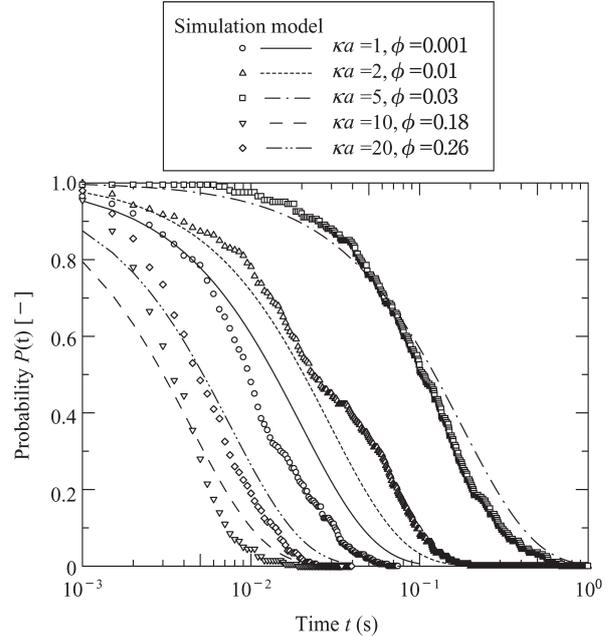


Figure 8. Comparison of the probability for remaining in disordered state obtained from the model with that from simulation results.

4. おわりに

以上、吸着基板を有するコロイド分散系を任意のバルク濃度でシミュレートできる3次元モデルを開発し、それを用いて様々な条件下でのコロイド粒子の吸着シミュレーションを行った。そして、基板上での秩序構造形成過程に関する検討を通して、以下の結論を得た。

- ・ 秩序化決定因子とは、吸着粒子に働く「一方向の平均

力」であることを見出した。さらに、任意の温度・粒径での秩序化を記述する一般化則を見出し、それをもとに秩序化境界の平均力を予測可能とした。

- ・ 秩序構造をもたらす最後の粒子の吸着過程の観察結果を基に、秩序化のエネルギー障壁を推算できるモデルを開発した。さらに、秩序構造形成過程が確率的な過程であることを示し、その確率的な性質を時間の関数として記述できるモデルを開発し、定量的な妥当性を確認した。

本稿は、京都大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 界面制御工学研究室において筆者が行った研究の成果から特に重要なトピックを選んでまとめたものである。寄稿するにあたり、一貫してご指導頂いた宮原稔教授、助言いただいた東谷公教授に改めて心より謝意を表したい。

参考文献

- 1) S. E. Yancey, W. Zhong, J. R. Heflin, and A. L. Ritter, *J. Appl. Phys.* **99**, 034313 (2006).
- 2) A. J. Haes, L. Chang, W. L. Klein, and R. P. Van Duyne, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 2264 (2005).
- 3) J. Rybczynski, U. Ebels, and M. Giersig, *Colloids Surf. A* **219**, 1 (2003).
- 4) S. Tsuji and H. Kawaguchi, *Langmuir* **21**, 8439 (2005).
- 5) J. C. Hulthen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen, and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **103**, 3854 (1999).
- 6) T. Junno, K. Deppert, L. Montelius, and L. Samuelson, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 3627 (1995).
- 7) P. Hanarp, D. S. Sutherland, J. Gold, and B. Kasemo, *Colloids Surf. A* **214**, 23 (2003).
- 8) M. R. Oberholzer, N. J. Wagner, and A. M. Lenhoff, *J. Chem. Phys.* **107**, 9157 (1997).
- 9) J. J. Gray and R. T. Bonnecaze, *J. Chem. Phys.* **114**, 1366 (2001).
- 10) M. R. Oberholzer, J. M. Stankovich, S. L. Carnie, D. Y. C. Chan, and A. M. Lenhoff, *J. Colloid Interface Sci.* **194**, 138 (1997).
- 11) J. E. Sader, *J. Colloid Interface Sci.* **188**, 508 (1997).
- 12) C. A. Johnson and A. M. Lenhoff, *J. Colloid Interface Sci.* **179**, 587 (1996).
- 13) M. Semmler, E. K. Mann, J. Rička, and M. Borkovec, *Langmuir* **14**, 5127 (1998).
- 14) J. N. Israelachvili and G. E. Adams, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **74**, 975 (1978).
- 15) M. Miyahara, S. Watanabe, Y. Gotoh, and K. Higashitani, *J. Chem. Phys.* **120**, 1524 (2004).
- 16) W. B. Russel, D. A. Saville, and W. R. Schowalter, *Colloidal Dispersions*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).
- 17) B. J. Alder and T. E. Wainwright, *Phys. Rev.* **127**, 359 (1962).
- 18) S. Watanabe, M. Miyahara, and K. Higashitani, *J. Chem. Phys.* **122**, 104704 (2005).
- 19) N. Kubota and T. Kawakami, *J. Crystal Growth* **74**, 259 (1986).



渡邊 哲

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻
博士 (工学)

2005年3月 京都大学大学院工学研究
科化学工学専攻博士後期
課程修了

同年4月より現職

E-mail: nabe@cheme.kyoto-u.ac.jp

第4回イオン交換国際会議 (ICIE'07)

主催：日本イオン交換学会

会期：2007年10月15日 (月)～10月19日 (金)

会場：千葉大学けやき会館

物理系、電気系、環境化学系など多様な分野でイオン交換に関与する研究者が、約20ヶ国から集い、イオン交換研究を多角的に議論しようとする国際会議です。発表論文を広く募集いたします。

発表申込・Abstract 締切：1月31日 (水)

Proceedings 論文投稿締切：3月30日 (金) 査読を経て日本イオン交換学会誌に掲載予定

参加登録申込締切：早期登録7月6日 (金)

発表形式：英語による口頭発表とポスター発表

発表申込・参加登録申込の方法：次のHP上の各申込フォームからお申込みください。

日本イオン交換学会HP <http://www.jaie.gr.jp>

参加登録費：一般60,000円 (早期登録50,000円) Proceedings 代と Banquet の料金を含みます。

問合先：263-8522千葉市稲毛区弥生町1-33千葉大学工学部共生応用化学科 島津省吾 (実行委員長) TEL/FAX (043) 290-3379 E-mail: icie_chiba@faculty.chiba-u.jp 詳細は上記の日本イオン交換学会HPをご覧ください。

ポスター賞受賞者特集

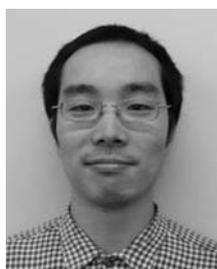
ジャングルジム構造型細孔内における 相転移現象の分子シミュレーション

Phase Behavior of LJ Fluids Confined in Nanospace
with Jungle-Gym Structure: A Monte Carlo Study

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

杉山隼人、渡邊 哲
宮原 稔

Hayato Sugiyama, Satoshi Watanabe,
Minoru Miyahara



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ご覧頂いたうえ、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。

<緒言>

近年、有機金属フレームワークとして知られる多孔性配位錯体は、その柱配位子の長さを変える事によって細孔サイズを分子レベルで制御でき、また、その高い比表面積と空隙率から気体分子の吸蔵材料として期待されています。多孔性配位錯体の構造や吸着特性に関する研究は数多くなされていますが、配位空間内における相挙動については明らかになっていません。本研究では、ジャングルジム構造型の配位錯体をモデル化し、細孔サイズと幾何学的要因が相挙動に及ぼす影響についてGCMCシミュレーションにより詳細に検討しました。

<シミュレーションモデル>

ユニットセルを構成する配位錯体の柱は図1に示すように全て立方体の辺をなすように等間隔に配置しました。柱と流体分子との相互作用ポテンシャルは、柱を同一分子の連続体として12-6 LJポテンシャル式を線積分する事によって得られる“11-5” LJポテンシャルを用いました。サイズの影響のみを捉えるため柱の原子構造は考慮に入れていません。分子シミュレーションはGCMC法によって行い、全方向に周期境界条件を設定しました。カットオフ距離は 5σ とし、LJパラメータは、流体分子にはメタンを、柱分子には炭素を用いました。柱の中心間距離を細孔サイズ d とし、シミュレーションは d 、温度 T 、化学ポテンシャル μ を変化させて行いました。

<結果・考察>

(1) 凝固過程

温度変化による固液転移過程について、バルクの飽和曲線上で温度を降下させて得た計算結果を図2に示します。 $d=$

5σ では固液相転移点がバルクの凝固点(101K)より30Kほど低くなっていることがわかりました。さらにサイズの小さい $d=2, 3\sigma$ では明確な固液転移点は観察できませんでした。これは周期的に配置された柱の存在が、安定な固相を形成するのを妨げるためであると考えられます。また、凝固点の上昇が確認されているスリット状細孔とは対照的に、引力ポテンシャルの影響による凝固の促進は認められませんでした。

(2) 凝縮過程

$d=2, 3, 5\sigma$ の148.1 Kにおける吸着等温線を図3に示します。細孔サイズが小さくなるにつれて低圧で凝縮が始まっている事がわかります。凝縮に寄与する因子として、分子-柱間相互作用と幾何学的構造因子の二つが考えられます。しかし、分子-柱間相互作用ポテンシャルは、ポテンシャルの影響のない「液体メタンで構成された柱」と炭素柱を比べたとき、炭素柱のほうが1%大きいに過ぎませんでした。したがって、凝縮過程では相互作用よりもむしろ固定された柱としてのジャングルジム構造の空間的影響が大きく寄与していると考えられます。ジャングルジムという形状が凝縮にどの程度影響を与えているかを検討するため、臨界凝縮圧をスリット状細孔のものと比較しました。構造の影響のみを抽出するため、スリット壁はポテンシャルの影響のない「液体メタンで構成された壁」を用いました。大きい細孔径では両細孔とも凝縮圧はほぼ等しいが、小さい細孔径ではスリットよりも凝縮が促進されていました。凝固は阻害するにもかかわらず、凝縮は促進するというジャングルジム構造が示す特性は非常に興味深いものであります。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたって御指導を賜りました、宮原稔教授、渡邊哲助手に感謝の意を表します。

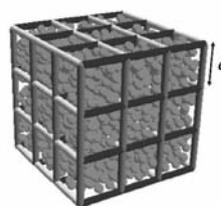


図1 ユニットセル

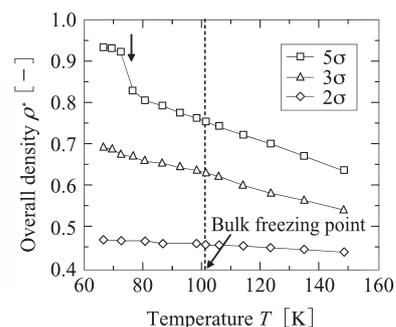


図2 凝固過程の吸着量の温度変化

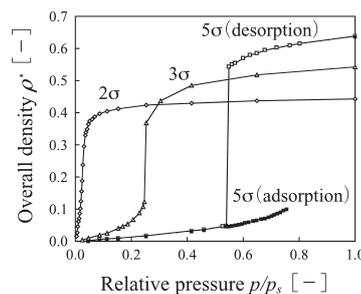


図3 凝縮過程の吸着等温線

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

Temperature Dependence of Adsorption of
Hydrophobic Compounds in Water Using Polymer Gel
Adsorbent

東京工業大学大学院総合理工学研究科
化学環境学専攻

Department of Environmental Chemistry and
Engineering, Tokyo Institute of Technology

鈴木浩子、森貞真太郎
廣川能嗣、中野義夫

Hiroko Suzuki, Shintaro Morisada,
Yoshitsugu Hirokawa, Yoshio Nakano



この度はポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。多くの方々に発表ポスターを御覧いただくとともに、有意義なご意見を賜り、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>

産業排水に含まれる疎水性物質の処理法の一つとして、吸着剤による処理が挙げられます。ここで、用いる吸着剤が温度操作のみで吸着量を制御できる性質を有していれば、吸着剤の再利用が可能となり、廃棄物の削減にもつながります。このような性質を示す物質としては *N*-isopropylacrylamide (NIPA) ゲルがあり、このゲルは常温で親水性を、高温で疎水性を示すため、疎水性物質に対して高温吸着/常温脱着という挙動を示すことが知られています。しかし、このゲルを用いて産業排水から疎水性物質を吸着する場合、大量の水を加熱しなければならないことから、逆の挙動(常温吸着/高温脱着)を示す吸着剤の方が望ましいと考えられます。そこで、負電荷を有する sodium styrene sulfonate (SSS) と正電荷を有する vinylbenzyl trimethylammonium chloride (VBTA) からなる高分子ゲル (SSS-VBTA ゲル) を考えました。この SSS-VBTA ゲルはイオン基由来の親水的性質とベンゼン環由来の疎水的性質を併せ持つことから、温度の上昇に伴いイオンが水和しやすくなり、ベンゼン環由来の疎水的性質よりも親水的性質が顕著になることが期待できます。そこで本研究では、疎水性物質として種々の芳香族化合物を用い、NIPA ゲルと SSS-VBTA ゲルによる吸着挙動の温度依存性について検討を行いました。

<実験>

NIPA ゲルは、モノマーである NIPA (2.6 M) と架橋剤である *N,N'*-methylenebisacrylamide (BIS) (0.02 M) を dimethyl sulfoxide に溶解させた後、重合開始剤 2,2'-azobisisobutyronitrile を加え、窒素雰囲気下、353 K で 24 時間ラジカル重合を行うことにより合成しました。SSS

-VBTA ゲルはモノマーである SSS および VBTA (各 0.7 M) と BIS (0.02 M) を 3M の NaCl 水溶液に溶解させた後、重合開始剤 ammonium persulfate を加え、上記と同様の条件で合成を行いました。吸着実験は、所定濃度の吸着質を溶解した水溶液に合成したゲルを投入し、外部溶液濃度 C を紫外可視分光光度計により測定し、得られた濃度と初期濃度との差から吸着量 q を算出しました。

<結果・考察>

298 K および 353 K における吸着等温線を Fig.1 に示します。NIPA ゲルではいずれの吸着質に対しても、353 K における吸着量の方が 298 K よりも大きく、SSS-VBTA ゲルでは 298 K における吸着量の方が 353 K よりも大きくなりました。各ゲルによる bisphenol-A の吸着量の経時変化を Fig.2 に示します。これより、NIPA ゲルは bisphenol-A に対して可逆的に高温吸着/常温脱着しますが、SSS-VBTA ゲルは常温吸着/高温脱着という挙動を示すことが分かります。NIPA ゲルは低温で水和していますが、高温では脱水和します。一方、SSS-VBTA ゲルはイオン性高分子ゲルですので、温度の上昇に伴い水和しやすくなります。このような水和挙動の違いにより、これらのゲルは異なる吸脱着挙動を示したと考えられます。

最後になりましたが、本研究を進めるにあたってご指導くださいました中野義夫先生、廣川能嗣先生、森貞真太郎先生に感謝の意を表します。

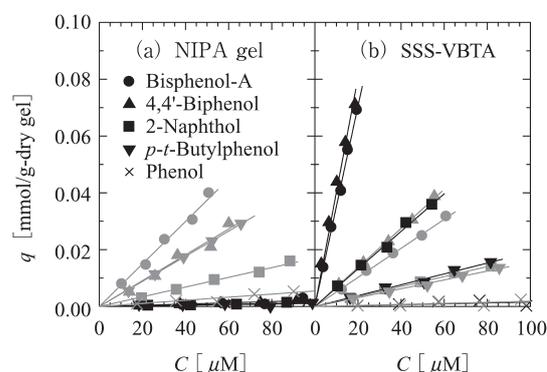


Fig. 1 Adsorption isotherms at 298 K (black symbols) and 353 K (gray symbols): (a) NIPA gel; (b) SSS-VBTA gel.

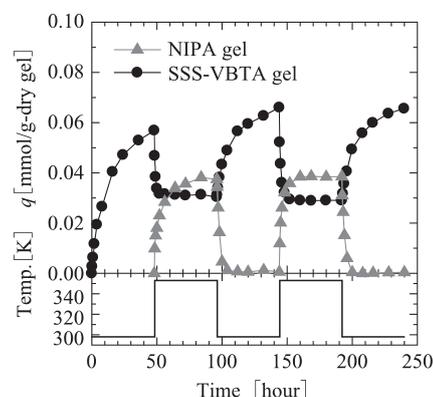


Fig. 2 Time and temperature dependence of amount of bisphenol-A adsorbed on NIPA and SSS-VBTA gels.

会 告

平成19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（三菱化学カルゴン賞）

賞状、副賞ならびに記念品の授与をもって表彰致します。受賞対象者は受賞年度において45歳未満の正会員とし、3名程度を選考する予定です。選考は過去3年間に発表された3件程度の論文に関して行います。

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

2007年9月下旬の第21回研究発表会期間中に開催予定の2007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（三菱化学カルゴン賞）の受賞者は、2007年9月下旬開催予定の第21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。

●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分子化学研究室内
日本吸着学会事務局（担当加納博文）

●締切

2007年3月31日（事務局必着）

9th International Conference on Fundamentals of Adsorption (FOA9) 参加登録料の援助について

本会は、吸着関連分野を研究する学生諸君が、最先端の研究成果について学びながら海外の研究者と直接交流できる国際会議に積極的に出席することを奨励し、将来国際的に活躍する広い視野を持った研究者に成長してもらうことを願って、吸着関係の国際会議に出席し自らの研究成果を発表する大学院学生諸君に、審査の上参加登録費を援助します。

今回、2007年5月20-25日にイタリアのシチリア島で開催される標記会議（FOA9）への参加登録料の援助の募集を下記の要領で行いますので、奮ってご応募下さい。

募集要項（FOA9 参加登録費援助）

応募資格：FOA9 に出席して自ら研究発表を予定する大学院生で、日本吸着学会学生会員（会員受付は随時行っています）であるもの。ただし、本会以外の団体（学会、法人等）から援助が見込まれる者あるいはすでに決定している者は除く。

援助の条件：援助を受けられる場合は、以下の事柄を了解していただきます。

1. 本会会員である大学院にふさわしい、しっかりとした研究発表を行うこと。
2. 本会からの援助は、三菱化学カルゴン基金からの参加補助金であるので、研究発表の場でそれについて謝辞をすること。
3. 世界各国から集まる優れた研究者の最新の研究について学び、彼等と積極的に交流して、学術・文化に関するより深い知見を得るように努めること。
4. 会議終了後、速やかに参加報告書を提出すること（本会機関紙“Adsorption News”に掲載予定です）。

援助額：概ね FOA9 の学生参加登録費に相当する円貨額

応募方法：下記の事項をもれなく記入の上、日本吸着学会事務局に e-mail で送付してください。

1. 申請者氏名、2. 会員番号（申請中の場合はその旨明記）、3. 所属・学年、4. 連絡先（住所、所属（研究室名まで記入のこと）、TEL、FAX、e-mail アドレス、5. 指導教官氏名、6. FOA9での講演番号、タイトル

応募先および問い合わせ先：

吸着学会事務局 加納博文 e-mail : jsad@pchem2.s.chiba-u.ac.jp

応募締切り：2007年3月31日（土） 必着

関連シンポジウム等のお知らせ

第24回コロイド・界面技術シンポジウム ここちよさと界面：界面でくりひろげられる官能・感覚の世界

主催：日本化学会 コロイドおよび界面化学部会

日時：平成19年1月25日（木）・26日（金）

会場：日本化学会7階ホール（東京都千代田区神田駿河台1-5）

参加申込締切：定員（120名）になり次第締切

連絡先：社団法人 日本化学会 企画部 03-3292-6163/6164

我々は日頃、色々なモノに接し、五感を通じて美しい、おいしい、気持ち良い等、ここちよい感覚を感じている。近年、お客様にご購入いただく商品、特に化粧品や食品等の色々なものには機能だけでなく官能・感覚的に良好なここちよい性能が要求されている。各社これらのここちよさをコロイド、界面を制御して達成するべく、しのぎを削っている。

今回のシンポジウムでは、界面の構造や機能の制御による官能・感覚制御の基礎的研究を含め、最新のコロイド・界面技術が界面でくりひろげる官能・感覚の世界の数々を紹介し、参加者各位のビジネスの発展に貢献するとともに、新たなビジネス創出のヒントを提供したい。

参加費：部会員25,000円、日化会員30,000円、一般35,000円、
学生部会員5,000円、学生一般15000円

(勤務先が法人部会員の場合は部会員扱い。)

参加申込方法：お申込を受理した時点で受講票を FAX・E-mailにてお送り致します。

■ e-mailでのお申し込みの場合

標記題名に「第24回コロイド・界面技術シンポジウム参加申込書」と明記し、本文には下記の項目を記載下さい。

1. 参加者氏名 (フリガナ付)、2. 勤務先名 (所属および役職)、3. 連絡先 (郵便番号・所在地・電話番号・FAX 番号・E-mail アドレス)

4. 会員種別 (部会員、協賛学協会会員等) 5. 会員種別に対応する参加費用 (上記「参加費」参照)

6. お支払い方法 (当日持参/郵便振替/銀行振込) 7. 送金予定日 (当日持参の支払い以外をする方)

お支払方法について：

○郵便振替でのお支払い：郵便振替用紙の口座番号に00170-0-6058と記載し、通信欄に「第23回コロイド・界面技術シンポジウム参加費」と明記してご応募下さい。

○銀行振込でのお支払い：みずほ銀行神田支店 普通 1073505に名義を“社団法人日本化学会”として参加費をお振込下さい。

○当日お支払い：シンポジウム当日受付にてお支払い下さい。申込時には支払方法をして「当日持参」を選択して下さい。

※お支払いに際しての請求書の発行について：当部会では、お支払いをする際に事前の請求書の発行が必要な方に請求書を発行させて頂いております。お申込の際に「請求書発行希望」と明記下さい (申込用紙には備考欄にお書き下さい)。ご要望に応じて発行致します。ご不明な点等ございましたら下記宛までご連絡下さい。

申込・問合せ先：〒101-8307 東京都千代田区神田駿河台1-5(社)日本化学会 コロイドおよび界面化学部会 事務局 高橋 学
電話 (03)3292-6163 FAX (03)3292-6318 e-mail dcsc@chemistry.or.jp

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. 4 (2006) 通巻 No. 79 2006年12月22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/>