

Adsorption News

Vol. 24, No. 4 (December 2010) 通巻No.95

目 次

- 巻頭言…………… 2
学会の持続的発展に向けて 森口 勇
- 平成22年度日本吸着学会学会賞…………… 3
- 新名誉会員のご紹介…………… 5
- ホットトピックス…………… 6
分子シミュレーション支援による多孔性気体分離膜開発
吉岡 朋久
- 第24回日本吸着学会研究発表会を終えて……………14
山崎 達也
- 第24回日本吸着学会ポスター賞……………15
- 第20回吸着シンポジウム（吸着夏の学校）報告……………18
- 会 告……………21
平成23年度日本吸着学会賞受賞候補者推薦のお願いと要領
- 維持会員一覧……………22

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

学会の持続的発展に向けて

長崎大学工学部物質工学講座 森 口 勇



若輩の身でありながら、畏れ多くもこの度の巻頭言の執筆依頼をお受けし、これも前事務局の仕事？として皆様にご許可頂けると願いつつ、筆を取らせて頂きます。

私は、研究会など小規模なものまで含めると11の学会に所属しています。言わずとも年会費はばかにならない。また、春、秋の学会シーズンになると、以前はほとんど大学に居ない、といった状況もあった。近年は、大学の講義も休講にしばらくなり、研究発表会等の仕分けをして、参加するようになった。その中で、吸着学会研究発表会は毎年参加する大会の一つである。現在の私の研究は、Liイオン二次電池やキャパシタ、燃料電池などの電極材料の開発が主であるが、その特性向上のためには材料界面構造の制御が必要不可欠であり、必然的に吸着を利用したキャラクターゼーションやナノ空間における基礎現象の解明が必要とされる。私が吸着学会に参加する目的は、このような研究上の基礎知識を吸収させて頂くことにあったはずであるが、いつのまにか吸着そのものに面白みを感じるようになり、最近では吸着学会の諸先生方の個性的な強いポテンシャルエネルギーに引きつけられているような感もあります。これも、平成19、20年度に事務局を拝命させて頂き、多くの方々より深くお付き合いさせて頂いたことによるものと感謝申し上げる次第です。

さて、本題である。学会の持続的発展？少々大袈裟な題目で身の程知らずとお叱りを受けそうであるが、事務局として本学会運営に携わってから、気懸かりになっていることである。いくつかの他学会にも顔を突っ込んでいる身で客観的に見て、日本吸着学会は、とてもアットホームであり、特に維持会員の企業様のご支援により経済的にも優良な学会であると思っている。しかしながら、事務局拝命時に会員動向を調べるうち、将来に幾ばくかの不安を覚えたのは確かである。最近2年間のデータは持ち合わせていないが、平成20

年度から過去10年間の会員数を調べたところ、正会員数は単調減少の傾向にあり、平成20年度においては10年前に比べて2割以上減少している（平成20年度時点で正会員数は260名程度である）。定年退職などによる退会は致し方ないが、それを補填して余るほど新規会員の入会は多くはない。これは、他の多くの学会も同様の状況にあると聞く。少子化や子供の理工系離れなどを考えると、本学会にとって必ずしも将来が安泰とは言い難い状況ではある。平成21年度より、田門会長のもと、運営委員会を中心に若手研究者育成のために「吸着夏の学校」を開催するなど、新しい取組みがなされている。このような学会の活動に加えて、会員増強に向けた皆様のご協力がぜひとも必要であると考えます。例えば、異分野の研究者をお誘いする、また取り込むような工夫があってもよいかも知れません。かく言う私自身が、異分野から吸着の魅力に引き付けられた者であるがゆえ、その面白みは十分に受け入れられるものと信じています。

「吸着」は、科学、工学、技術のいずれにおいても重要な分野であります。将来に亘って当学会が学術や産業に貢献し続けるために、魅力的な研究・技術の発信を含めて、学会全体でのサポートを期待いたします。

森口 勇

長崎大学工学部物質工学講座 教授

略歴 1988年3月 九州大学大学院工学研究科修士課程修了

1988年4月 長崎大学工学部 助手

(1997年 米国Clarkson大学客員研究員)

1999年7月 長崎大学工学部 助教授

2004年12月 長崎大学大学院生産科学研究科 助教授

(2001～2005 JST さきがけ研究員)

(2005 東北大学客員助教授)

2006年6月 現職

平成22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22年度日本吸着学会学術賞、奨励賞（カルゴン カーボン ジャパン賞）、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24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。（各賞の受賞者名、団体名は五十音順）

学 術 賞

該当者なし

奨 励 賞（カルゴン カーボン ジャパン賞）

山本 拓司 氏（(独)産業技術総合研究所環境化学技術研究部門化学システムグループ）

受賞対象研究：単分散カーボンプライオゲルビーズの合成に関する研究



カーボンプライオゲル（CC）は、フェノール類とアルデヒド類をゾル-ゲル反応させて得られる有機湿潤ゲルを凍結乾燥し、さらに不活性雰囲気中で炭化することで得られるメソ孔性カーボンである。同氏は、CCビーズの合成方法として、液滴固化造粒法およびシラスポーラスガラス（SPG）膜を用いた膜乳化法の開発に成功している。前者は、原料であるレゾルシノール・ホルムアルデヒド水溶液（RF水溶液）を油相中に一定速度で射出することでRF水溶液の液滴形成過程を制御するものであり、粒子径を100-1000 μ mで制御可能としている。後者は、SPG膜の孔径を調節することで粒子径を1-10 μ mで制御可能としている。いずれの方法で合成したCCビーズも粒子径分布の変動係数が約10%であり単分散であることを確認している。

以上の成果は、単分散カーボンプライオゲルビーズの新たな展開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。

吉田 将之 氏（日本ベル株式会社 開発部 開発1課）

受賞対象研究：極低相対圧からの高精度な吸着等温線測定による材料特性評価



各種材料の特性を定容吸着法で得られる吸着等温線から評価する場合、測定可能な最低相対圧（ $P/P_0=10^{-7}$ ）が制約となり、低被覆率域（ $\theta < 0.4$ ）における正確な評価が困難であった。同氏は、高真空到達、高真空保持かつ新規死容積測定方法等の独自の技術を用いた高感度ガス吸着量測定装置の開発により、極低相対圧（ $P/P_0=10^{-9}$ ）かつ極低被覆率（ $\theta > 0.01$ ）からの吸着等温線の測定を可能としている。この装置を用いて、表面特性の異なる2種類のカーボンプラック（GCBとCB）に対する窒素吸着等温線（77.4 K, 87.3K）を極低相対圧（ $P/P_0=10^{-8}$ ）から測定したところ、表面特性が均一なGCBと不均一なCBの吸着挙動を吸着等温線や等量微分吸着熱から十分説明できるばかりでなく、極低圧からの基準等温線（ a_s ）として安定したデータが得られることを明らかにしている。

以上の成果は、材料特性評価の新たな展開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

大阪ガス(株)

吉川 正晃 氏、佐々木 克広 氏

受賞対象技術：活性炭素繊維（ACF）を用いる大気浄化技術

ピッチ系炭素繊維をベースとする高性能吸着材である活性炭素繊維（ACF）を大気浄化に応用した。このACFは、直径が10～20 μm の微細な繊維の表面に、1～2 nmのマイクロ孔が直接露出して形成されているため、大気汚染物質を吸着する速度が汎用の活性炭に比べ著しく速いという利点を有している。このACFの優れた吸着性能を生かして、道路沿道などの大気汚染対策、特に自動車排ガスの60%以上を占めるNOの除去に用いるために、シミュレーションおよび実験から、マイクロ孔径を0.75nmを最適値と決定し、このACFを製造した。また、水酸基等の表面官能基を低減することにより、NOを酸化吸着し、硝酸イオンとする事ができ、水洗により性能を回復し、繰り返し長期間利用できる、大気浄化用ACFを開発した。

以上のように、活性炭素繊維（ACF）を用いて大気浄化を行う本技術は、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。

三菱樹脂(株)

窪川 清一 氏、清水 直樹 氏、中野 智美 氏、田畑 大樹 氏

(株)三菱化学科学技術研究センター

武脇 隆彦 氏

受賞対象技術：新規水蒸気吸着材の開発とデシカント空調および吸着式冷凍機への応用技術

アルミノフォスフェート中のアルミニウムの一部を鉄に置換した鉄アルミノフォスフェートおよびケイ素に置換したシリカアルミノフォスフェートの水蒸気吸着特性に着目し、鉄やケイ素への置換量を調整することによって、水蒸気相対圧が0.1、0.2、および0.3付近で急激に平衡吸着量が増大する機能性吸着剤を開発・量産可能とした。これらの新規吸着材を用いることによって、デシカント空調および吸着式冷凍機の性能をシリカゲル、ゼオライト、活性炭等を用いた従来型よりも著しく向上させた。デシカント空調機の普及は、湿度の高いわが国では快適空間の構築に貢献すると考えられる。吸着式冷凍機に関しては、従来型よりもより低温の廃熱や太陽熱などで駆動することができ、省電力によるCO₂削減効果だけでなく、電力供給の不安定な地域での冷房空調や冷熱供給にも寄与できるものである。

以上のように、新規水蒸気吸着材を用いた本熱サイクル技術は、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22年度日本吸着学会学会賞授賞式風景

新 名 誉 会 員 の ご 紹 介



さる11月5日に開催されました日本吸着学会平成22年度総会において、小沢泉太郎氏（秋田大学名誉教授）が本会名誉会員になりました。

小沢氏は、本会発起人の一人であり、本会理事、本会副会長を歴任され、1999年4月～2001年3月まで本会会長を務められました。1995年の第9回研究発表会（仙台）および1999年の第11回吸着シンポジウム（秋田）においては実行委員長を務められ、2002年には本会学術賞を受賞されておられます。

このように、小沢氏が設立当初から本会の運営と発展にご尽力下さったことは、全ての日本吸着学会会員の知るところであります。この度本会名誉会員になりましたことは、本学会の名誉でもあります。小沢氏には謹んでお慶び申し上げるとともに、今後とも本学会へのご指導ご鞭撻を賜りますようお願い申し上げます。

ホットトピックス

分子シミュレーション支援による 多孔性気体分離膜開発

Development of microporous gas separation
membranes assisted by molecular simulations

広島大学大学院工学研究院物質化学工学部門
Department of Chemical Engineering, Hiroshima University

吉岡 朋久

Tomohisa Yoshioka

1. はじめに

省エネルギーかつ低コスト分離技術として知られる膜分離法は、分離対象の平衡関係のみならず移動速度差や分子サイズの違いを利用することにより、様々な分野や用途において、その普及・拡大が期待されている。ゼオライトやアモルファスシリカのような金属酸化物からなるセラミック材料は、rigidなサブナノサイズの細孔を有しており、吸着材や触媒担体として用いられているが、これらの材料を多孔性の基材上に厚さが数十nm～数μm程度の緻密な薄膜として形成させることにより、分子混合物の分離を可能とする多孔性セラミック膜が作製される。多孔性セラミック膜は、一般に耐熱性・耐薬品性・機械的強度に優れており、高温、高圧、有機溶媒存在下など、過酷な条件のもとで分子混合物を精密に分離する操作への応用が期待されており、合成ガスまたは改質反応における水素分離(H₂/CH₄、H₂/H₂O)、天然ガス精製(He/CH₄、CO₂/CH₄)、二酸化炭素分離(CO₂/N₂)、軽炭化水素ガスの分離(C₂～C₄、オレフィン/パラフィン、異性体)、水/アルコール分離などへの応用を目指して研究開発が行われている。

本稿では、多孔性気体分離膜における気体の透過機構と分子シミュレーション手法、および水素分離を目的とした新規な有機無機ハイブリッド型シリカ系気体分離膜の気体透過特性とその構造評価について紹介する。

2. 膜透過モデルと分子シミュレーション手法

膜透過・分離の分子シミュレーションにおいては、実在の膜分離操作で性能評価の指標とされる透過速度

(単位時間、単位圧力差当たりの透過量)や分離係数といったマクロ量を、透過分子の特性、膜構造、操作条件といった計算条件に対して求めることが重要である。

一般に、化学ポテンシャル勾配が存在する細孔内における気体の透過方向 x への拡散流束 J は次式で表される¹⁾。

$$J = -Bc \frac{d\mu}{dx} = -D' \frac{d \ln p}{d \ln c} \frac{dc}{dp} \frac{dp}{dx} \quad (1)$$

ここで μ は化学ポテンシャル、 B は移動度、 c は細孔内気体濃度(気体密度または吸着量とも言える)、 D' は熱力学的修正拡散係数でありFickの拡散係数 D との間には(2)式の“Darken equation”の関係が成り立つ。

$$D = D' \frac{d \ln p}{d \ln c} \quad (2)$$

(1)式を $x = 0 \sim L$ (膜厚み)、 $p = p_1 \sim p_2$ (供給側圧力～透過側圧力)の範囲で積分することにより透過係数(P , Permeability) $P = JL / \Delta p$ を次式のように求めることができる。

$$P = \frac{JL}{\Delta p} = - \frac{\int_{p_1}^{p_2} D' \frac{d \ln p}{d \ln c} \frac{dc}{dp} dp}{p_1 - p_2} \quad (3)$$

この時、細孔内での拡散性を表す D' 、およびバルク気相圧力 p と細孔内濃度 c との関係、すなわち吸着平衡関係が気体透過特性を左右することがわかる。例えば、Knudsen的な細孔内拡散を仮定する場合、細孔形状に依存する幾何パラメータ ρ_g 、平均分子運動速度 v 、平均自由行程 λ より D' は次式で与えられる。

$$D' = \rho_g v \lambda = \rho_g \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{0.5} \lambda \quad (4)$$

また、透過分子が非吸着性の理想気体の場合、 $cRT = p$ の関係が成立し、式(3)、(4)よりKnudsen透過速度式(5)を得る。

$$P_K = \frac{k_g}{\sqrt{MRT}} \quad (5)$$

ここで、 k_g が ρ_g および細孔径を含んだ細孔構造に依存するパラメータである。また、細孔に存在するポテンシャル場 E_a により透過分子のHenry的な濃縮が起こると仮定すると、式(6)のようにBoltzmann分布

則に従って気体濃度（密度）が膜外側とは異なると考えられる。

$$cRT = p \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

この時、透過速度は E_a に依存し、式(7)で表される。

$$P_a = \frac{k_g}{\sqrt{MRT}} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

また、 $\rho_g = \rho_0 \exp(-E_K / RT)$ のように細孔内拡散の活性化エネルギー E_K を用いたArrhenius型の温度依存性を考慮することにより、 $E_p = E_K + E_a$ とまとめて表せるため、拡散の活性化エネルギーと細孔内の引力相互作用の大小関係により $E_p > 0$ ($E_K > -E_a$)の場合は活性化拡散に基づく透過を、 $E_p < 0$ ($E_K < -E_a$)の場合はいわゆる表面拡散的な透過を次式により説明できる²⁾。

$$P_p = \frac{k_0}{\sqrt{MRT}} \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad (8)$$

以上は、微細孔を有する多孔膜における典型的な気体透過のモデルである。この他にも、式(1)を基礎式として、拡散性や吸着性を適切に記述することにより、温度や圧力、細孔径などが異なる場合の様々な透過モードを説明することが試みられている。しかし、分離膜開発において、様々な透過・分離対象気体、膜材料、膜構造に対して拡散実験や吸着実験を行うには多大なコストがかかる。そこで、分子シミュレーションを用いることで、拡散性や吸着性、さらには透過性そのものを計算し、膜材料設計や膜モジュール設計に必要な膜特性を評価することにより、分子分離膜開発を支援することに期待が寄せられている。

具体的には、透過分子と膜との吸着平衡関係はGCMC (Grand Canonical Monte Carlo) 法により決定し、細孔内の拡散係数は、分子数 (N)、体積 (V)、温度 (T) が一定であるNVT- Molecular Dynamics (MD) シミュレーションにより多数の透過分子の平均二乗変位から式(9)のEinsteinの関係式を用いて求められ、最終的な透過係数は式(1)のモデルに基づいて推算することが可能である。このような手法は、例えば、細孔構造が明確であるゼオライト膜の理想的な結晶における透過予測には非常に有効である。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{d}{dt} \left\langle |R_i^2(t)| \right\rangle \quad (9)$$

多孔性無機膜での気体透過シミュレーションにおいて膜透過が起こるのは、本質的に圧力差や濃度差といった化学ポテンシャル勾配が存在する非平衡場であるため、特にそのような場における計算手法として、定常的に化学ポテンシャル差を維持する境界制御型の非平衡分子動力学 (Non-Equilibrium Molecular Dynamics, NEMD) 法^{3, 4)}が開発された。この手法では、図1に示すように膜の上流と下流側にControl Volume (CV) と呼ばれる空間を膜ユニットに接合し、各々のCVの化学ポテンシャルをGrand Canonical MC法によりそれぞれ異なる設定値に制御することで、膜を挟んで化学ポテンシャル勾配を維持している。このCVでは分子の「生産」と「消去」が頻繁に行われており、分子の移動はMD計算ステップで行われる。CVから膜ユニットセルに出てきた分子の軌跡をMD法で計算し、膜を透過したり膜表面で跳ね返ってCVに入った分子はGCMC計算過程においてある確率で「消去」される。この時、定常状態における時間 Δt 内に膜を透過した分子数 N を計数し、膜面積 A と圧力差 Δp で除すことにより透過モデルを仮定することなく直接的に透過係数が得られる (式(10))。

$$P = \frac{N}{A \Delta t} \frac{L}{\Delta p} \quad (10)$$

実際の多孔性無機膜においては、移動抵抗は細孔内だけではなく膜表面に存在する場合もあるため、膜の外部表面や細孔の出入り口近傍での様子を再現できるシミュレーションセルを採用する非平衡分子動力学法により、現実に近い透過現象の再現が可能であり、透過理論の検証や膜構造が透過・分離特性に及ぼす影響の検討に適している。

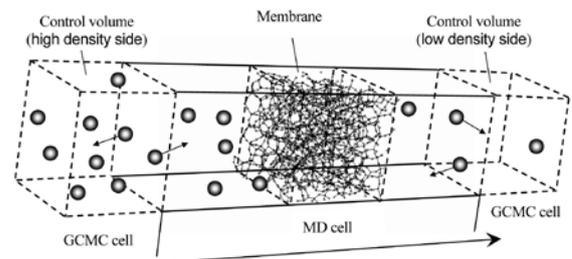


図1 DCV-GCMDシミュレーションセル

その一方でNEMD法は、系の化学ポテンシャルの制御、膜／細孔表面と透過分子との界面現象の計算、大きな膜表面積・膜厚みの膜モデルといった要因によ

り、コストのかかる計算になる傾向があり、如何に効率よく非平衡条件下での計算を実行するかを考慮する必要がある。CVにおける化学ポテンシャルを維持するための多くのMC計算は、計算コストを増加させる原因の1つとなっている⁵⁾。そのため、比較的低压域でのガス透過シミュレーションにおいては、CVでのMC計算を省略して気体分子運動論に基づいて決定論的に分子を発生させてMDセルに分子を供給する手法(DCP-NEMD)も提案されている⁶⁾。

3. 膜透過・分離の分子シミュレーション

3.1 多孔性アモルファスシリカ膜の構造と気体透過特性

アモルファス系の多孔性金属酸化物膜の例として、ゾル-ゲル法やCVD法によって作製されたシリカ膜が挙げられる。シリカのアモルファス構造の分子シミュレーションに関しては、動径分布関数や結合角分布を再現可能なポテンシャル関数およびパラメータが報告されている^{7, 8)}。通常、シリカの結晶構造を初期配置として数千℃の高温下で溶かして急冷するMelt-Quench法⁸⁾によりシリカのアモルファス構造は作製される。一方、アモルファスシリカ膜における細孔構造は、シリカポリマー鎖の間の空隙であるネットワーク細孔と、焼結時に閉塞されずに残ったシリカ粒子間の細孔から成る二元構造を有すると考えられ、気体分離膜のシミュレーションを行うには、動径分布からだけでは評価が難しいもう少し大きなスケールで適切なアモルファスシリカ膜構造を再現する事が重要となる。

ネットワーク細孔をモデル化するためには、通常のシリカガラス密度(2.2 g/cm³)よりも小さな密度でアモルファス構造を作製する必要がある。Pohlらはアモルファスガラス構造を引き延ばすことで密度が1.5 g/cm³で0.4 nm程度以下の細孔径分布を有するシリカ膜を作製し、NEMD法を用いてHe、H₂、Ar、およびCH₄分子の透過シミュレーションを行った⁹⁾。この時、分子径0.38 nmであるCH₄の透過に分子ふるい性が見られたと報告している。また、アモルファスシリカのバルク体からランダムに選択した1つのシリコン原子とその近傍の2つの酸素原子を所定の密度になるまで取り除く手法(Random Removal (RR)法¹⁰⁾またはEtching法¹¹⁾)もある。Takabaら¹⁰⁾はこの方法で密度が1.25 g/cm³と1.50 g/cm³である2つのシリカ膜モデルを作製し、He、H₂、Ne、Ar、O₂、N₂、CO₂、CH₄の透過シミュレーションを行っている。各気体の透過速

度は分子量の増加に伴って減少するというKnudsen的傾向が認められたが、密度1.50 g/cm³モデルではH₂よりもHeが高い透過率を示した。このような分子ふるい効果はH₂(0.29 nm)とHe(0.26 nm)のサイズによる透過経路の違いによることが示された。

Takabaら¹²⁾は、Melt-Quench法で作製したアモルファスシリカ膜から原子を抜き取る事により細孔径約0.8 nm程度の貫通孔も作り、CO₂、およびN₂の透過についてNVT MDシミュレーションを行っている。CO₂の透過速度はKnudsen理論から予測された値より大きいことが示され、また、CO₂/N₂混合ガスシミュレーションにおいて、N₂に対してCO₂が選択に透過することを報告している。このようなアモルファスシリカのバルク体に数Å程度の大きさの貫通孔を空けた膜モデルは、CO₂、N₂、CH₄や炭化水素ガスが透過可能なコロイド粒子間由来の粒界細孔を良好に再現するモデルと考えられる。

筆者らは、原子間相互作用として、2体ポテンシャルである修正BMHポテンシャルと3体ポテンシャルであるSWポテンシャルを用いて、Si原子とO原子から構成される仮想的なアモルファスシリカ膜を作成した^{13, 14)}。ネットワーク細孔モデルとして、RR法により平均密度が1.7~2.0 g/cm³の仮想的なアモルファスシリカ膜のユニットを作成し、また粒間細孔モデルとして、密度2.2 g/cm³のバルク体に粒間細孔を模した直径約0.6 nmの大きさのシリンダ状細孔が貫通したものをを用いた。

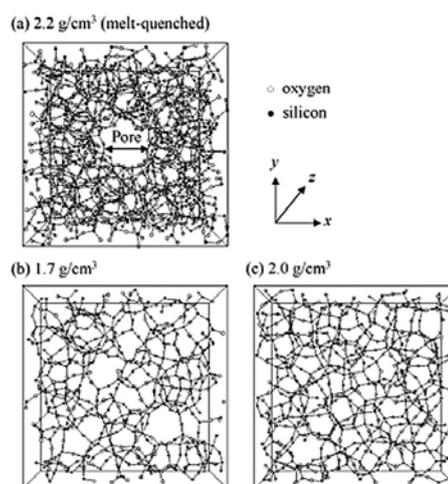


図2 アモルファスシリカ構造のスナップショット

図2にシリカ構造のスナップショットを示す。図2(a)はMQ法で作製された密度2.2g/cm³のアモルファス

シリカ構造に直径約0.6 nmの細孔を開けたものである。また図2 (b) および (c) はRR法で作製されたそれぞれ密度が1.7 g/cm³、2.0 g/cm³のネットワーク膜細孔モデルである。細孔モデルではやや密な乱れた構造に貫通孔が存在しており、また、ネットワーク細孔モデルでは、密度が小さい方 (1.7 g/cm³) が、シロキサン結合によって形成されるほぼ分子サイズの空隙が大きく、その数も多くなることからわかる。これらのモデルの構造の妥当性は、動径分布関数を計算し、既報⁸⁾のMQ法のシミュレーション結果やXRDによるアモルファスシリカ構造の解析結果と比較することにより確認された。

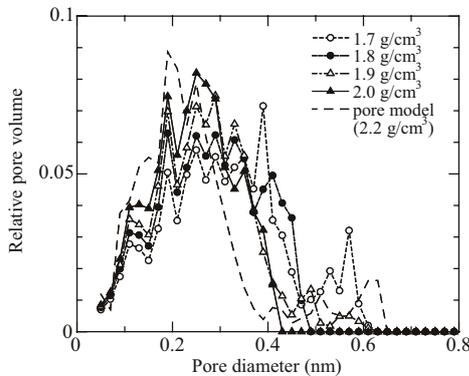


図3 アモルファスシリカ膜の空隙分布

図3は各膜の空隙分布を表している。1.7 g/cm³の膜では0.3 nmから0.6 nm付近までブロードな分布を有しているのに対して、2.0 g/cm³の場合0.4 nmよりも大きな細孔はほとんど存在していない。また、ネットワーク部分の密度が2.2 g/cm³である粒界細孔モデルでは0.35~0.4 nmの細孔が他に比べて少なく、この部分の透過は困難と考えられる。

これらの膜モデルにおいてHe、H₂、Ne、CO₂の透過シミュレーションを行うと、膜密度の増加とともに、Knudsen拡散的な温度依存性から活性化拡散的傾向に変わることが確認された (図4)。一方、直径0.6nmのシリンダ状の細孔を透過するH₂の透過速度は、Knudsenモデルによって予測されるようにすべての温度においてHeの透過速度よりも大きく、また、CO₂は細孔表面との親和性が大きいため、透過速度の温度依存性はHeやH₂と比べて大きくなった。このような気体透過特性は、実際のミクロ孔を有するシリカ膜に関する実験データの傾向²⁾と矛盾が無く、シリカネットワーク相の中の小さな空隙とより大きい粒子間細孔で構成されたミクロ孔構造モデルの定性的な妥当

性がシミュレーションによって示されている。

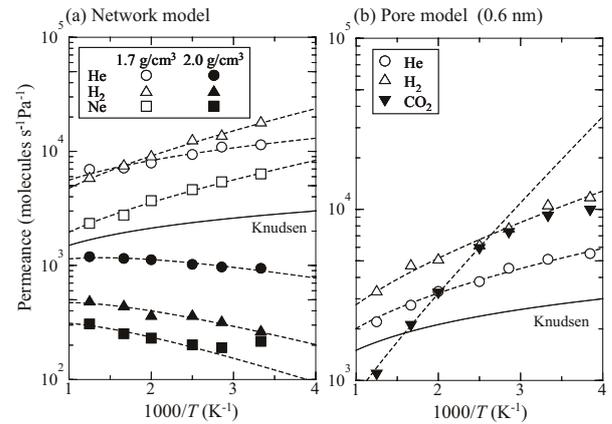


図4 アモルファスシリカ膜における気体透過率の温度依存性

実在のシリカ膜に二元的な細孔構造を仮定した場合、実際に観測される総括の気体透過係数 P [mol m / (m² s Pa)] は、ネットワーク細孔における透過率 P_N [mol m / (m² s Pa)] と単位膜面積あたりの粒界細孔の数 N_I [1 / m²] と粒界細孔1個あたりの透過率、 P_I [mol m / (s Pa)] の積の和となる。

$$P = P_N + N_I P_I \quad (11)$$

P_N と P_I との値がシミュレーションにより評価可能であれば、実測のHeやCO₂の透過データを用いて N_I をフィッティングパラメータとして、粒界細孔の数、 N_I を推算することが可能である。透過係数は膜厚みに比例するため、実測値とシミュレーション結果との比較においては実在膜の膜厚みを知る必要がある。ゾルゲル法により作製されたシリカ膜における気体分離に有効な真の膜厚みを厳密に評価することは困難であるが、電子走査顕微鏡 (SEM) におけるシリカ膜の断面図の観察結果から、その厚みは最大でも500 nm以下であり、数百ナノメートルの範囲に存在していることが報告されている¹⁵⁾。

実在シリカ膜の膜厚みを150 nmと仮定し、実際のシリカ膜におけるHeおよびCO₂の透過係数の絶対値を再現するように、単位シリカネットワーク膜面積あたりの粒界細孔の個数 N_I [1/m²]の値を求めた。図5に示すように、HeおよびCO₂の双方の実測データを再現できるのは $N_I = 0.633 \times 10^{-2} \sim 1.40 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$ の場合であった¹⁶⁾。これは、1辺が8.5-12.6 nmの正方形あたり一個の粒界細孔が存在することに相当している。実在シリカ膜の気体分離層としてコーティング

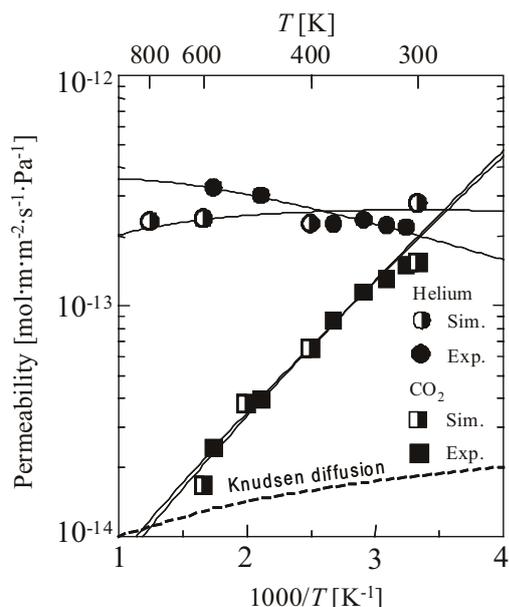


図5 二元細孔モデルによる総括の気体透過率の温度依存性

に用いられるシリカコロイドの粒子径は20 nm以下であり²⁾、球状コロイドの細密充填構造の間隙がいわゆる粒界細孔として残存すると考えると妥当な値ではないかと思われる。

実際のシリカ膜では粒界細孔の大きさにも分布があり、定量的な厳密性にはまだ検討の余地があるが、それでもこのような簡単な二元的な細孔構造モデルを考慮するだけで、良好に気体透過特性を説明でき、分子シミュレーションを用いることで膜構造に関するミクロな知見が得られたと言えるであろう。

3.2. 透過気体分子の特性と透過特性

シリカ膜の細孔構造だけではなく、透過気体分子の特性に着目した報告もされている。細孔の中では、CO₂分子は細孔壁に平行となり、N₂分子は壁に対して垂直に配向する傾向があり、シリカ膜はCO₂選択透過に有利であることがTakabaら¹²⁾やChangら¹⁷⁾によって見だされている。これは経験的に知られている細孔内拡散の際の動力学径に対する分子論的な1つの解釈と考えられる。また、凝縮性気体の微細孔における透過特性は、上記のような気体状態での透過特性とは異なっている。低温・高圧下で液相に近い高密度相を形成して移動する際の透過特性に関しては、ガス分離には適さないナノサイズの比較的大きな細孔内における毛管凝縮現象を考慮した連続流体の輸送モデル^{18, 19)}を除いて、まだ不明な点が多いのが現状である。

筆者らは、直径0.8 nmのシリンダ状細孔を有する

シリカ膜において、エタンを模したC₂H₆-likeなLJ粒子 ($\sigma_g = 4.496 \text{ \AA}$, $\epsilon_g/k = 226.2 \text{ K}$)の透過シミュレーションをC₂H₆の臨界温度より低い260 Kにおいて行い、温度の低下や操作圧力の上昇に伴って透過速度が減少することを報告した²⁰⁾。供給側圧力を0.01 MPa、透過側を真空とした場合、および、供給側圧力を0.1 MPa、透過側を0.09 MPaとした場合の透過のスナップショットを図6に示す。供給側圧力が0.01 MPaのように低い場合は細孔内分子密度が比較的小さく、ガス状態に近い透過メカニズムが働いていると思われる。一方、0.1 MPaにおいては細孔内は透過分子で満たされ、同種分子間相互作用が強く透過に影響を及ぼすような、液相に近い高密度相が細孔内に形成されていることが判る。

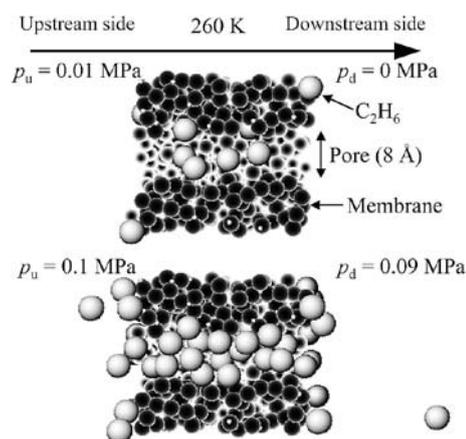


図6 凝縮性分子の透過状態の操作圧力依存性

供給側と透過側の平均圧 p_m に対する分子の透過速度は、図7に示すようにおよそ $p_m = 0.02 \sim 0.03 \text{ MPa}$ 付近において急激な減少が認められた。同一の細孔内におけるC₂H₆-like粒子の吸着等温線(図7)では、平衡気相圧力が0.02~0.04 MPa付近でマイクロ孔充填の形成による吸着量のステップ状の増加が認められ、この圧力付近を境に細孔内での分子の存在状態が異なっていることから、マイクロ孔内での透過分子の存在状態が透過速度に関係していると思われる。圧力の増加に伴う透過係数の減少は、膜細孔内においては透過成分が液体状態に近いような高密度相を形成し、透過分子間の相互作用が比較的大きくなるためと考えられる。このような飽和蒸気圧以下で発生する高密度相は、マイクロ孔内のポテンシャル場に補償されるマイクロ孔充填相であり、Polanyiの吸着ポテンシャル理論に基づいて式(12)によってその形成条件が与えられる^{20, 21)}。

$$E_p = RT \ln \left(\frac{p_f}{p_{\text{sat}}} \right) \quad (12)$$

ここで、 p_f はマイクロ孔充填相を形成する圧力、 p_{sat} は飽和蒸気圧である。エタンの透過速度の温度依存性より式(8)を用いて E_p の値を求め、飽和蒸気圧より式(12)によって推算されるこの膜の平均的な細孔内でマイクロ孔充填相が形成される気相圧力 p_f は図7においてエタンの透過率が大きく減少する圧力と良好に一致し、凝縮性気体の透過係数の減少に、細孔内で形成されるマイクロ孔充填相が影響していることが示唆された。マイクロ孔充填相では、透過分子間相互作用が大きいほど拡散性が減少することも透過分子の細孔内平均二乗変位の計算から示されている²²⁾。このような透過現象は、CO₂や炭化水素ガスとN₂やCH₄を分離する場合に、凝縮性分子による非凝縮性・低吸着性分子への透過阻害効果をもたらすものとして膜分離操作への応用が期待される²³⁾。

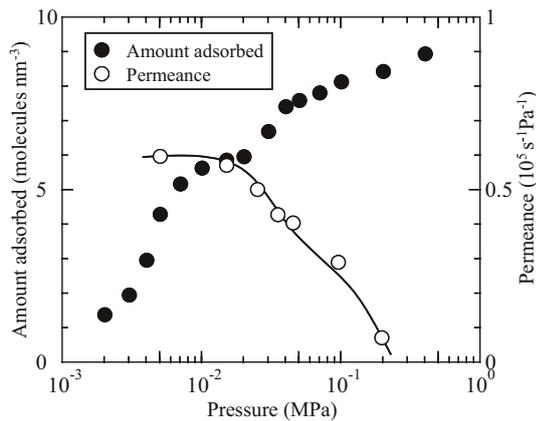


図7 シリカ膜における凝縮性分子の吸着等温線と透過率の操作圧力依存性 (260 K)

4. 有機・無機ハイブリッド膜の気体透過特性と構造評価

既存のシリコンゴム膜やポリイミド膜といった有機高分子系の気体分離膜によるVOC、H₂、CO₂、O₂等の膜分離操作に対して、近年ではクリーンエネルギーとして注目される水素を安価に高純度で製造することを目的として、メタンなどの水蒸気改質反応プロセスに応用可能な耐熱性に優れたシリカ系の多孔性セラミック膜^{15, 24)}の研究開発が盛んに行われている。これらのセラミック膜は、500℃を超える高温かつ水蒸気共存下という過酷な条件において、水素／メタンの透過率比が1,000倍以上という高い分離性能を有する

膜である。また、触媒層と水素分離膜を組み合わせた膜型反応モジュール²⁵⁾として、吸熱・平衡反応であるメタンの水蒸気改質反応と水素の選択的引抜き操作をシームレスに行うことで、反応率の向上／操作温度の低温化を可能とするプロセスの開発も併せて進められており、高効率水素製造プロセスとして期待されている。

筆者らは、メタンよりも大きな分子であり沸点が高く輸送・貯蔵の容易な有機ヒドライドを水素キャリアとして用いて、オンサイトで改質して水素を製造するための高水素透過性を有する膜型反応器への応用を目指した新たな水素分離膜の開発を試みている。アモルファスシリカのネットワーク構造を、メタンよりも大きな分離対象に適したサイズへと精密制御するために、膜材原料であるシリコンアルコキシドや製膜法を工夫している^{26, 27)}。ゾルゲル法によって作製される一般的なアモルファスシリカ膜は、TEOS (tetraethoxysilane, Si(OC₂H₅)₄)のようなアルコキシドの加水分解および縮重合反応により調製されたSiO₂ポリマーおよびコロイドゾルを多孔質基材上にコーティングして焼成することにより作製される。このようなシリカ膜は図3に示したように0.3 nm程度の空隙構造を有していると考えられている。H₂ (0.29 nm) / CH₄ (0.38 nm) の分離においてはこの程度の細孔サイズが望ましいが、H₂ / シクロヘキサン、H₂ / トルエン分離のように分離対象が0.6 nm程度であれば、細孔サイズを0.4~0.5 nm程度まで大きくすることで水素選択性を損なうことなく、高い水素透過性を得るこ

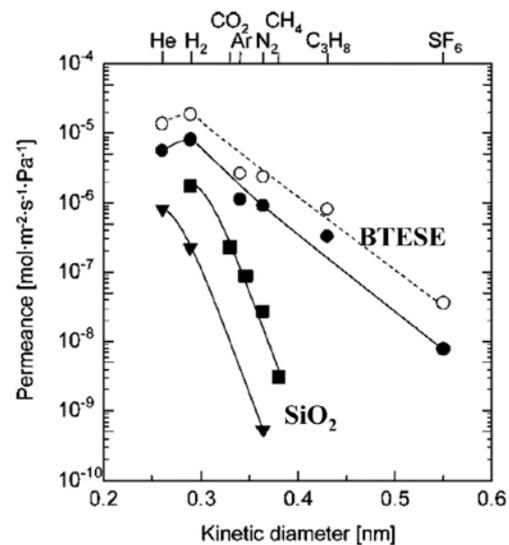


図8 シリカ膜とBTESE膜の気体透過特性の違い

とが可能となる。そこで、我々はTEOSに替わる新たな前駆体としてBTESE (bis(triethoxysilyl) ethane, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) を選択した。これは、SiとSi結合の間にC-C結合を有するアルコキシドであり、これを用いて作製した有機無機ハイブリッド型のシリカ膜は、Si-O-Siのシロキサン結合のみから成る従来のシリカ膜に比べて高い水素透過性を有することが実験的に明らかとなった (図8)。

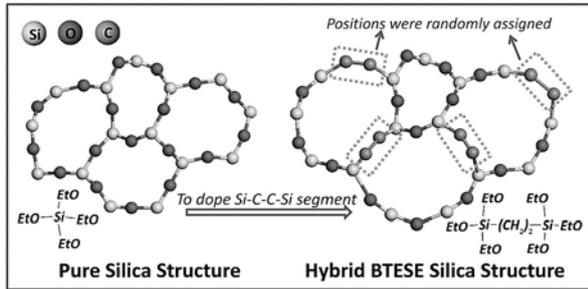


図9 SiO₂膜とBTESE-SiO₂膜の基本構造

このようなBTESE-SiO₂膜の構造を明らかとするために、Accelrys社製の分子シミュレーションパッケージであるMATERIALS STUDIOを用いて分子構造のモデリングを行い、通常のアモルファスシリカの構造と比較を行った²⁸⁾。図10に示すように、様々な大きさの気体分子を用いてFAV (Fractional Accessible Volume) を計算すると、BTESE-SiO₂はSiO₂に比べて大きなFAVを有しており、0.4 nmから0.5 nmの空隙では10倍以上大きくなっている。その一方で、SF₆相当の0.55 nm以上のFAVはSiO₂よりは大きいHe相当の小さなFAVに比べれば小さくなっており、FAVにおける分子篩性は維持されていることが示唆される。また、FAVの大きさはゲスト分子の拡散係数 D と $\log_{10}(D) = A - B / \text{FAV}$ のように関係付けられるため^{29, 30)}、図10におけるこれらを素材とする膜において実測された気体透過率とFAVの比較より、BTESE-SiO₂膜とSiO₂膜の気体透過性の違いはFAVの違いと定性的な相関があると考えられる。図11に示したBTESE-SiO₂とSiO₂のSi-Siについての動径分布では、SiO₂に対するBTESE-SiO₂の第1ピーク強度の減少、5~6 Åにおけるピークの増大、および7 Å以上におけるピーク幅の増加/遠距離へのピークシフトが見られる。これは、Si-O-SiからSi-C-C-Siセグメントに置き換わったことに伴うSi-Si距離の変化を表しており、シリカネットワークが形成する空隙構造がサブナノオーダーで広がっていることを表している。

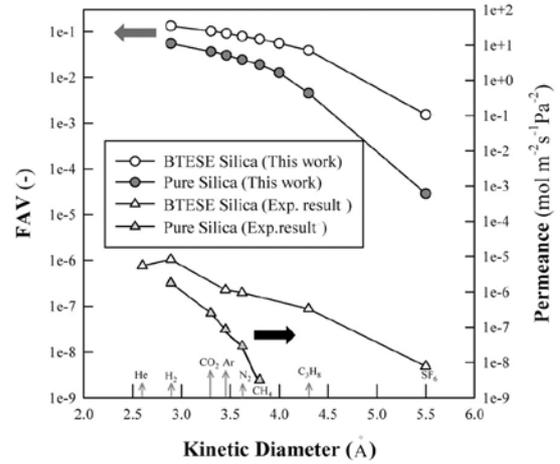


図10 SiO₂およびBTESE-SiO₂におけるシミュレーションによるFAVと実測気体透過率の比較

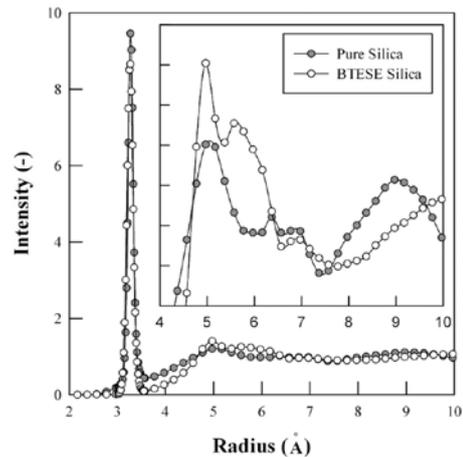


図11 SiO₂およびBTESE-SiO₂におけるSi-Siの動径分布関数の比較

5. おわりに

非平衡場における分子シミュレーション手法により、多孔性無機膜に関して現実に近いシミュレーションが可能となり、アモルファスシリカなど典型的な多孔性膜材料に関する各種無機ガスおよび低分子量炭化水素ガスの透過・分離特性の定性的な傾向は、分子シミュレーションによって再現・予測することが可能になってきていると言えるであろう。一方、将来的に汎用的な無機膜シミュレータとして分子シミュレーション結果を膜設計などに応用していくためには、膜構造の適切なモデル化、透過・分離対象および膜材質に応じたポテンシャル関数やパラメータのデータベース化も望まれるところである。更なる膜の高性能化を目指して、従来の膜材料にとらわれず様々な機能や特異な構造を有する膜材料の開発が今後ますます盛んに行われるよ

うになると思われ、微細な現象理解のみならず、材料設計支援やキャラクターゼーションという観点から分子シミュレーションが分離膜開発に重要な役割を果たすことが期待される。

[参考文献]

- 1) A. B. Shelekhin, A. G. Dixon, Y. H. Ma: *AIChE J.* **41**, 58 (1995)
- 2) T. Yoshioka, E. Nakanishi, T. Tsuru, M. Asaeda: *AIChE J.* **47**, 2052 (2001)
- 3) G. S. Heffelfinger, F. van Swol: *J. Chem. Phys.* **100**, 7548 (1994)
- 4) J. M. D. MacElroy: *J. Chem. Phys.* **101**, 5274 (1994)
- 5) G. Arya, H. Chang, E. J. Maginn: *J. Chem. Phys.* **115**, 8112 (2001)
- 6) T. Yoshioka, T. Tsuru, M. Asaeda: *J. Membr. Sci.* **293**, 81 (2007)
- 7) S. H. Garofalini: *J. Chem. Phys.* **78**, 2069 (1983)
- 8) B. P. Feuston, S. H. Garofalini: *J. Chem. Phys.* **89**, 5818 (1988)
- 9) P. I. Pohl, G. S. Heffelfinger: *J. Membr. Sci.* **155**, 1 (1999)
- 10) H. Takaba, E. Matsuda, B. N. Nair, S. Nakao: *J. Chem. Eng. Japan*, **35**, 1312 (2002)
- 11) J. M. D. MacElroy: *Mol. Phys.* **100**, 2369 (2002)
- 12) H. Takaba, K. Mizukami, M. Kubo, A. Fahmi, A. Miyamoto: *AIChE J.* **44**, 1335 (1998)
- 13) T. Yoshioka, T. Tsuru, M. Asaeda: *Sep. and Purif. Technol.* **25**, 441 (2001)
- 14) T. Yoshioka, T. Tsuru, M. Asaeda: *Mol. Phys.* **102**, 191 (2004)
- 15) M. Kanezashi, M. Asaeda: *J. Membr. Sci.* **271**, 86 (2006)
- 16) 中田章博, 吉岡朋久, 金指正言, 都留稔了: 化学工学論文集 **36**, 174 (2010)
- 17) W. Chang, T. Lee: *Chem. Eng. Sci.* **61**, 3974 (2006)
- 18) K. Lee, S. Hwang: *J. Colloid and Interface Sci.* **110**, 544 (1986)
- 19) R. J. R Uhlhorn, K. Keizer, A. J. Burggraaf: *J. Membr. Sci.* **66**, 259 (1992)
- 20) T. Yoshioka, T. Tsuru, M. Asaeda: *Sep. and Purif. Technol.* **32**, 231 (2003)
- 21) T. Yoshioka, J. Tanaka, S. Furutani, T. Tsuru, M. Asaeda: *Trans. MRS-J* **29** 3247 (2004)
- 22) T. Yoshioka, T. Tsuru, M. Asaeda: *Trans. MRS-J* **29**, 3283 (2004)
- 23) 吉岡朋久, 都留稔了, 浅枝正司: 化学工学論文集 **32**, 11 (2006)
- 24) M. Nomura, K. Ono, S. Gopalakrishnan, T. Sugawara, S. Nakao: *J. Membr. Sci.* **251**, 151 (2005)
- 25) T. Tsuru, K. Yamaguchi, T. Yoshioka, M. Asaeda: *AIChE J.* **50**, 2794 (2004)
- 26) M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka, T. Tsuru: *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 414 (2009)
- 27) M. Kanezashi, K. Yada, T. Yoshioka, T. Tsuru: *J. Membr. Sci.* **348**, 310 (2010)
- 28) K.-S. Chang, T. Yoshioka, M. Kanezashi, T. Tsuru, K.-L. Tung: *Chem. Commun.* **46**, 9140 (2010)
- 29) A. Thran, G. Kroll, F. Faupel: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37**, 3344 (1999)
- 30) X. Y. Wang, P. J. in 't Veld, Y. Lu, B. D. Freeman, I. C. Sanchez: *Polymer* **46**, 9155 (2005)



吉岡 朋久
広島大学大学院工学研究院
物質化学工学部門
博士 (工学)

1996年 京都大学大学院工学研究科 修了
1996年 広島大学工学部第三類 助手
2007年 広島大学大学院工学研究科物質化学システム
専攻 助教授
2007年 同上 准教授
2010年 広島大学大学院工学研究院物質化学工学部門
准教授 (現職)

第24回日本吸着学会研究発表会を終えて

石巻専修大学理工学部 山崎 達也

第24回日本吸着学会研究発表会が2010年11月5日（金）、6日（土）に宮城県石巻市の石巻専修大学で開催された。東北地方での開催は1995年以来15年ぶり2回目である。仙台からさらに50 kmという地理に加えて、FOA10国内開催年に当たるといふ状況に不安があったが、ふたを開けてみると、発表件数は招待講演2件、口頭発表25件、ポスター発表44件（計71件）となり、ここ数年では最多となった。常連の方々に加えて、初めて吸着学会に参加したグループも多くおられたようだ。予約登録者は約80名、当日登録者は40名に達した。参加者の分布は相変わらず西高東低だが、東北・北海道の研究者の講演が昨年の2件から7件に増加した。両日とも好天に恵まれ、美しい紅葉の下、熱い討論が行われた。

69件の研究発表の内容を吸着材で分類すると、カーボン系が20件でもっとも多く、次いでゼオライト系15件、シリカ系10件、そしてMOF系が7件となっており、その他、高分子ゲルや層状化合物などがあつた。ここ数年の傾向と大きな変動はなかつた。研究内容をおおざっぱに分類してみると、吸着状態や吸着特性の解析などが28件、吸着材の合成や物性に関するものが19件、分離・濃縮および応用技術関係が18件、そして吸着測定・解析法が4件となっており、「物理化学」、「材料」、そして「応用技術」を三本柱とする吸着学会のスタイルは維持されているようであつた。なお、民間企業の会員の一般研究発表は6件で15年前（10件）より少なく、参加企業もだいたい様変わりしたようである。

全日程は本学五号館3階フロアをすべて借り切つて行った。講義期間中であつたため、大学には当日同所で行われる予定の講義の教室変更により便宜を困ってもらつた。第1日目は、招待講演、ならびに口頭発表とポスター発表を行った。招待講演は本年度奨励賞（カルゴンカーボンジャパン賞）受賞者である日本ベル株式会社の吉田将之氏の記念講演「極低相対圧からの高精度な吸着等温線測定による材料特性評価」である。ポスター発表は学生ホールを利用して開催した。十分のスペースを確保したつもりでいたが、聴講者がサイトに多分子層吸着した結果、通行にご不便をおかけする結果となつてしまつた。44件の発表はいずれも興味

深く、所定の90分はあつという間にすぎた印象だつた。ポスター賞には3件が選定され、懇親会において表彰式を行った。受賞者は、「一方向凍結と水蒸気結晶化を利用したゼオライトモノリスの作製」赤塚拓也さん（京大院工）、「細孔壁ラフネスを考慮したAtomisticなシリカ細孔モデルにおける吸着挙動」西山奈津美さん（京大院工）、「タンニンゲルによる硝酸からの貴金属の吸着分離」神田晴香さん（東工大院総合理工）である。懇親会はポスター会場と同じ学生ホールにおいて、地元食材と地酒を中心に準備させていただいた。手作り懇親会で行き届かない点多々あつたろうと思いますが、東北の味覚の一端をご堪能いただけたのであれば幸いです。

第2日目は、招待講演と口頭発表を行った。招待講演は本年度の奨励賞（カルゴンカーボンジャパン賞）受賞者である産業総合研究所の山本拓司氏の記念講演「単分散カーボクライオゲルビーズの合成に関する研究」である。

今回は口頭発表の時間配分を以前の形（発表12分、討論8分）に戻した。トコトン討論するという目的は達成されたように感じたが、議論を深めるとともに質問時間をうまくシェアする工夫も必要と思つた。PC交換時間を設けたこと、それにもまして座長の的確な差配のおかげで講演はほぼスケジュール通りに進行できた。

発表件数で見ると、近年ポスター発表のウエイトが高まっている。15年前の発表会では口頭発表36件、ポスター発表24件であつたが、最近はその数が逆転している。ポスター発表は講演者と気軽かつ大胆にコミュニケーションできる貴重な討論の場である。しかし、学会創設時に謳われた、「物理学者、化学者、応用化学者、そしてケミカルエンジニアが一堂に会して吸着を議論する」という趣旨に照らしてみると、発表件数によっては何らかの工夫をしなければいけないと感じた。特に今回は発表終了後すぐにポスターを取り外す必要があつたことから、ポスター発表者には他の43件の研究発表について議論する機会をつくれなかつた。

昨年、寺岡先生（運営委員長）に当地での開催を打診されたとき、「インフラの少ない地方都市」で、「学

生数2000名程度の私大を会場」とし、「たった1名の正会員」と、「研究室に在籍するのが四年生3名だけ」という状況に、本当に大会をお引き受けしてよいか自問したが、中込真二教授と指方研二准教授が実行委員として加わり、さらに化学系研究室の四年生を総動員することでなんとか受け入れ体制をつくることのできた。“これで開催候補地は大幅に増えたのでは・・・”研究発表会開催にあたり、田門肇会長（京都大学教授）、寺岡靖剛運営委員長（九州大学教授）、そして前回実行委員長の松本明彦教授（豊橋技科大）からたびたび

ご助言を賜った。日本化学会東北支部（支部長：栗原和枝東北大学教授）には共催としてご支援をいただいた。学会事務局の加藤雅裕准教授（徳島大学）には事務的な相談だけでなく大会運営にもお手伝いいただいた。そして本学OGの菊池尚子氏には大会事務および手作り懇親会の準備・企画に尽力してもらった。ここに記して各位に謝意を表します。



口頭発表会場の様子（左）とポスター会場の様子（右）

第24回日本吸着学会研究発表会ポスター賞

一方向凍結と水蒸気結晶化を利用したゼオライトモノリスの作製 (ポスター番号：P-03)

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻
赤塚拓也

この度はポスター賞を頂き、大変光栄に存じます。ポスター発表の際には多くの大変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。

<緒言>ゼオライトは、 SiO_4 及び AlO_4 の四面体骨格の連続構造から構成される結晶性アルミノケイ酸塩であり、優れた吸着、触媒、イオン交換能を有することから、様々な分野で応用されています。ゼオライトを種々のプロセスで利用するには、自己焼結性が乏しいため、有機高分子等のバインダーを用いることで用途

に適した形状・大きさに成形されてきましたが、バインダーを使用することでゼオライトの性能低下等の問題が生じてしまいます。本研究では、一方向凍結法と水蒸気結晶化法（Steam-Assisted Crystallization法）を組み合わせることでバインダーを使用せずハニカム状のゼオライトモノリスを作製することを目的としました。

<実験> SiO_2 換算で50wt%のコロイダルシリカ溶液を調製し、酸性イオン交換樹脂を加えてpH=3に調整しました。その後30℃の恒温槽でゲル化、エージング

させ、シリカゲルを $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ の冷媒中に一方向凍結することでゼオライト成形体の前駆体であるハニカム状シリカゲルを作製しました。その後、焼成したハニカム状シリカゲルに構造規定剤であるTPAOH（水酸化テトラプロピルアンモニウム）を担持し、水蒸気結晶化法（Steam-Assisted Crystallization法）によってゼオライト化を行いました。

<結果> $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ で0h、12h、24h水蒸気処理を行った試料における窒素吸脱着等温線の結果をFig 1に示します。 $130\text{ }^{\circ}\text{C}$ で24h、水蒸気処理によって結晶化度89%のシリカライトを得ることができました。ゼオライト化が進むにつれて、ゼオライトの結晶性マイクロ孔に起因する低相対圧での吸着量の立ち上がりが見られ、等温線がIV型からI型に近づく様子がわかります。本手法を応用すれば、結晶骨格中にAl原子を持つハニカム状ゼオライトが作製可能であり、触媒、吸着材として

の利用がさらに広がると考えられます。最後になりましたが、本研究を進めるにあたり御指導を賜りましたが、田門肇教授、佐野紀彰准教授に感謝の意を表します。

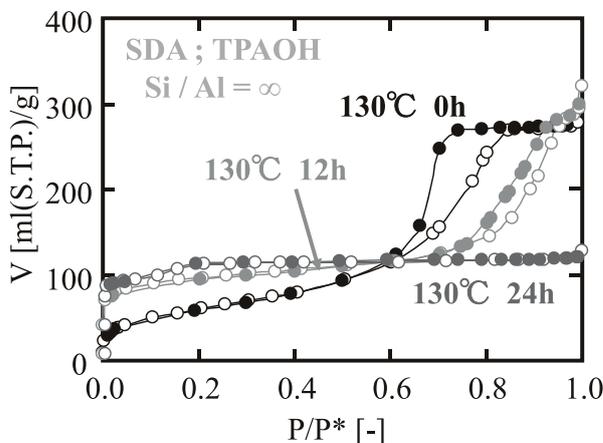


Fig 1 77Kにおける窒素の吸脱着等温線に及ぼす水蒸気処理時間の影響

細孔壁ラフネスを考慮したAtomisticなシリカ細孔モデルにおける吸着挙動 (ポスター番号：P-31)

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻
西山奈津美、田中秀樹、宮原 稔

この度は多くの方々に発表ポスターを御覧頂き、貴重なご意見を賜りましたこと大変有り難く存じます。以下に本研究の概要を紹介致します。

メソ多孔体への吸着現象は、分離、触媒など多くの分野で注目を集めています。代表的なメソ多孔体であるMCM-41をモデル化する際に、従来は細孔表面が滑らかなシリンダー型細孔モデルが用いられてきまし

たが、近年、細孔表面におけるラフネスの存在が確認され^[1]、その吸着挙動への影響が着目されています。そこで、本研究ではFig. 1に示すような細孔壁密度分布を有するシリカ細孔モデルを構築し、Lennard-Jones Arの吸着シミュレーションを行うことで、吸

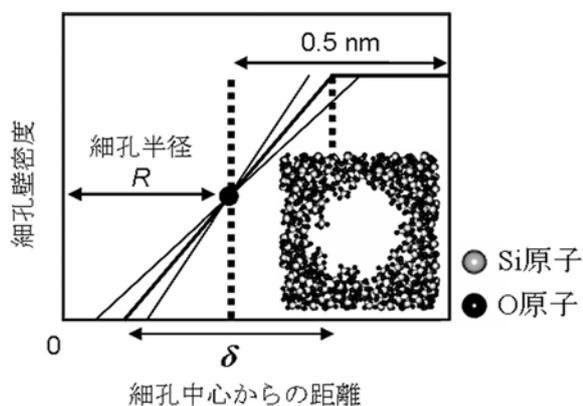


Fig. 1 モデル細孔の細孔壁密度分布

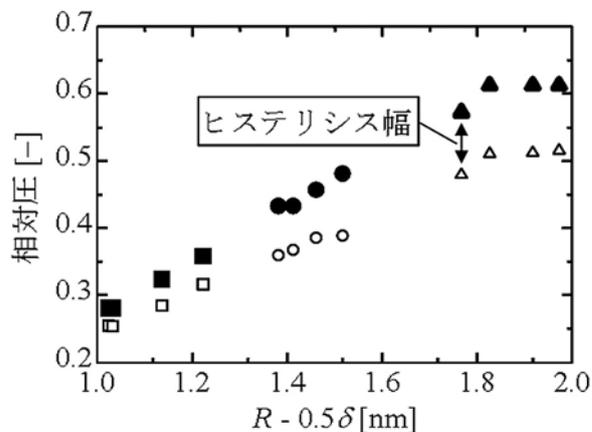


Fig. 2 吸着ヒステリシスのラフネス依存性
 P_{ad} : $R = 2.2\text{ nm}$ (▲), 1.8 nm (●), 1.5 nm (■)
 P_{eq} : $R = 2.2\text{ nm}$ (△), 1.8 nm (○), 1.5 nm (□)

着挙動における細孔壁ラフネスの影響を検証しました。Fig. 2 は数種の細孔半径 R についてラフネスの程度 (δ) を変えたときの平衡転移圧 (P_{eq}) および、吸着側転移圧 (P_{ad}) と最小細孔半径 ($R - 0.5\delta$) の関係を示していますが、 δ が大きくなるに従ってヒステリシス幅 ($P_{ad} - P_{eq}$) が狭まっていることがわかります。これは、 δ の増加によって気液界面が不安定になり、準安定状態の発現が抑制されるためと考えられます。また、 δ が大きくなるに従って P_{eq} が低圧側にシフト

するなど、細孔壁ラフネスが吸着挙動にさまざまな影響を与えることを明らかにしました。

最後になりましたが、宮原稔教授、田中秀樹助教、渡邊哲助教をはじめ、本研究を進めるにあたって熱心にご指導頂いた皆様に心より感謝致します。

【参考文献】

- 1) N. Muroyama *et al.* : *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 10630 (2006)

タンニンゲルによる硝酸からの貴金属の吸着分離 (ポスター番号：P-41)

東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境学専攻
神田晴香、森貞真太郎、中野義夫、渡辺隆行

この度はポスター賞をいただき、大変光栄に存じます。多くの方に発表ポスターをご覧いただき、有意義なご指摘、ご意見を賜りましたこと、心より御礼申し上げます。以下に簡単ではありますが本研究の概要を紹介させていただきます。

パラジウム (Pd) などの貴金属は、触媒などに広く利用されており世界的な需要が急速に増大しています。しかし、その埋蔵量は少なく、産地は特定の地域に偏在しているため、廃製品中からの回収・再利用が必要です。現行の貴金属回収方法は、塩酸や硝酸によって貴金属を溶解させた水溶液を用いる湿式プロセスが主流となっています。これまでに塩酸中からの貴金属回収の研究例は多数報告されていますが、硝酸中からの貴金属回収例は非常に少なく、そのメカニズムは全く分かっておりません。そこで本研究では、タンニンゲルおよびタンニンゲルにアミノ基を導入したゲルによる硝酸からの Pd(II) の吸着分離について検討を行いました。

タンニンゲルによる Pd 吸着量の経時変化を Fig. 1 に示します。このように、タンニンゲルにより硝酸中の Pd(II) を吸着することができました。また、Pd 吸着量は硝酸濃度 0.1 M から 0.5 M にかけては減少しますが、0.5 M から 3.0 M にかけては増大しました。溶液中の水素イオン濃度および硝酸イオン濃度が高いほ

ど、タンニンゲルと Pd 錯体との配位子置換反応が起こりにくくなるために Pd 吸着量は減少します。一方、硝酸の酸化作用により、タンニンゲル中にカルボニル基が生成します。カルボニル基と Pd(II) は安定な錯体を形成するため、硝酸濃度が高いほど吸着量が増大すると考えられます。これらの相反する要因が吸着挙動に影響を及ぼしていると考えられます。また、タンニンゲルにアミノ基を導入することで Pd(II) に対する吸着能を大きく向上することにも成功しました。

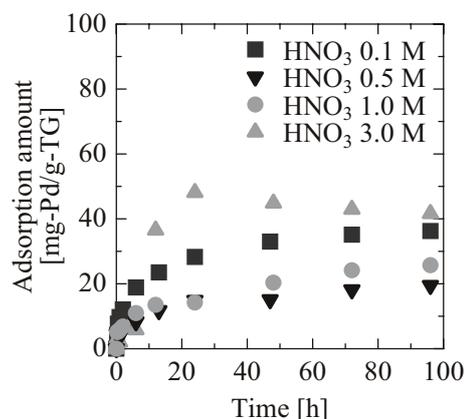


Fig. 1 Adsorption behaviors of Pd(II) onto TG at 298K and $[HNO_3] = 0.1, 0.5, 1.0$ and 3.0 M.

第20回吸着シンポジウム（吸着夏の学校）報告

大阪市立工業研究所 岩 崎 訓

第20回吸着シンポジウムは、2010年8月21日、22日に昨年同様、長野県黒姫高原・黒姫ライジングサンホテルで開催されました。若手研究者・技術者を主体として吸着について学び、交流を深める場にしようとの趣旨で昨年初めて「吸着夏の学校」と銘打って開催され、今年が2回目の「開校」でした。

都会の喧騒を離れ、猛暑と言われた今夏でも爽やかな信州の地に37名（うち学生16名）のご参加をいただき、基礎講演3件、若手発表6件を拝聴しました。今年は、企業から積極的に若手発表をいただいたのが特徴的でした。

基礎講演

「ナノ空間分子科学への道：今後への展望」

金子克美（信州大）

「メソポーラスシリカ：発見の経緯から今後の可能性まで」 稲垣伸二（豊田中央研究所）

「多孔性炭素材料の表面化学と吸着特性」

町田 基（千葉大）

若手発表

「Li担持した多孔性配位高分子の水素吸着特性」

久保 優（東京大）

「極低相対圧領域からの吸着等温線測定 カーボンブラックと活性炭に対する窒素吸着等温線」

千田洋介（日本ベル）

「等圧的吸着解析によるZSM-5ミクロ孔への水吸着機構の解明」 伊藤博光（信州大）

「高圧型定圧吸着量測定装置の実用化に向けた開発」

重岡俊裕（日本ベル）

「一方向凍結法を利用した新規ゼオライトモノリスの創製」 森 弘喜（京都大）

「空気分離装置用前処理TSAの開発について」

武井宏之（大陽日酸）

（以上、敬称略）

林間学校さながらの解放的な雰囲気の下、吸着分野の多彩な内容について議論が展開されました。基礎講演をお願いした先生方からは、ご自身のキャリアやエ



夏の学校「授業」風景

ピソードも交えながら、今日の研究活動に至る経緯、世界の動向、今後の取り組みなど、大いに参考になるお話を伺いました。若手発表は、発表者それぞれの研究紹介が中心でしたが、斬新な発想で研究に取り組まれている印象を強く持ちました。

1日目の「放課後」は屋外テラスでのバーベキューやホテル内クラブを借り切った交流会で、昼間よりもさらにリラックスして親交を深めました。所々で発表内容や研究に関する「補習」が行われ、部屋に戻った後も未明まで語り明かす姿が見られるなど、一つ屋根の下で時間を共有するイベントの良さを実感しました。学生諸氏にとって、著名な先生方との距離感を今まで以上に縮めていただく機会になったと思います。2日目は前夜の疲れも見せず、参加者全員が熱心に発表に耳を傾け、議論し、昼食後のわずかな時間を惜しんで連れ立って周辺散策に繰り出しました。

たいへん盛況のうちに散会となり実行委員長としては安堵しましたが、課題も感じます。私見であることをお断りしておきますが、夏の学校を「ミニ研究発表会」ではなく、若手研究者が「講演・講義」というスタイルに挑戦できる場にしたいと考えていました。基礎講演をいただいた先生方のプレゼン技術に学び、若手研究者の将来に資する貴重な機会になることを願って止みません。また、真に全員が議論に参加する難しさも感じます。学生諸氏をはじめとする多くの方に発言していただく企画や工夫をどのように盛り込んでいくか、最大の課題だと思います。

詳細は未定ですが、来年度も夏の学校が開催される

予定です。同じ吸着分野での交流を深めることは将来の貴重な財産となるばかりでなく、研究活動の刺激を得ることに繋がります。その契機として若手を中心に是非とも多くの方にご参加いただき、夏の学校がますます意義深いものとなれば幸いです。

最後に、ご講演いただいた先生方、昨年の実行委員長のご経験を基にお力添えをいただいた飯山拓先生ならびに現地での準備や運営にご協力いただいた信州大学の学生諸氏をはじめ、関係者各位に厚く御礼申し上げます。



夏の学校会場前にて

「吸着夏の学校」に参加して

東京大学 久保 優

8月21、22日に長野県黒姫高原で開催された第20回吸着シンポジウム（吸着夏の学校）に参加いたしました。今年の夏は非常に暑かったですが、黒姫高原は標高700 mほどで昼間は非常に過ごしやすく、夜になると少し冷え込むぐらいの気候でした。

長野駅に集合後、参加者全員でバスに乗り込み会場に向かいました。ホテルに到着後すぐに金子先生、稲垣先生による基礎講演が始まりました。お二人の発表は非常に興味深く、勉強になりました。私の発表はお二人の発表のすぐ後で荷が重いと参加する前は感じていたのですが、有意義な質疑応答が出来たのでなんとかなったのかなと思っています。

その後バスで夕食会場に移動し、屋外でバーベキューをしました。私は金子先生ご夫妻と農村工学研究所の大井先生と一緒にさせていただきました。私は発表も終わってしまいましたので料理もお酒もたくさんい

ただき、とても楽しむことが出来ました。ホテルに戻り、バーで二次会が開かれました。ここでも参加者のほとんどの方が参加されており、様々な人と交流することができました。その後も夜遅くまで続きました。

2日目の朝は前日のお酒で少し朝食に遅れましたが、頭痛等はなく発表に参加することができました。町田先生の基礎講演から始まり3件の発表がありました。昼食を食べたあとはバスを待つ間に皆で散歩をし、黒姫高原の自然を楽しむことができました。

今年はFOA10から始まり、吸着夏の学校、先日行われた研究発表会と全ての日本吸着学会のイベントに参加することができました。その中でも今回の夏の学校では普段の学会よりも、交流する機会が多かったので様々な人と交流を深めることができ、私自身にとっても非常に有意義な存在となりました。

吸着夏の学校を振り返って

信州大学 伊藤 博光

『吸着夏の学校』への参加は、昨年に引き続き二回目である。昨年は、学部生であったことから吸着分野に関する知識も浅く、勉強させていただくという意味での参加であった。しかし今回の夏の学校は、ドクターの方々の中に混じり若手有志発表をさせていただくということで、私は自分自身の未熟さによる不安と少しでも研究に対して意見を頂けたらよいという希望との二つを胸に黒姫に向かうことになった。

吸着夏の学校は、昨年と同様に長野県黒姫高原で行われることから、我々は地元ということもあり幹事の岩崎先生のサポートのため他の方とは別に黒姫に先乗

りすることになった。その後、遅れて到着された面々を出迎え早速、シンポジウムが開催されることとなった。

シンポジウムの始まりは、金子先生と稲垣先生による吸着のレクチャーであり、長年にわたり世界最先端の研究をしてこられた先生の話聞く機会ができ大変満足した。しかし、この後に発表しなければならないという緊張を隠せていなかったのは言うまでもない。その後、若手有志発表のセッションがいよいよ開催されることとなった。私の発表はその日最後であり、自分の番が近づくとつれ緊張感が高まっていった。その

時ふと、昨年の有志発表での京都大学の杉山さんの『発表の前にビールは、緊張がほぐれていい。』という言葉思い出し、今年もそのような機会があればと感じた。発表に関しては、いただいたアドバイスはどれもこれも的確で自分の勉強不足を痛感した。

私の発表で一日目のセッションが終了し、その後恒例になりつつあるバーベキュー・二次会が行われることとなったが、その場の記憶は最高に高まっていた緊張感から解放されたことで消し去られてしまった。

二日目も、吸着レクチャーのあと若手有志発表が行われ、自身自身の研究へのモチベーションを上げるよ

い機会となり、大変有意義に過ごすことができた。しかしながら、昨年行われたマウンテンバイクのレクレーションがなくなってしまったことは少々残念であった。

こうして吸着夏の学校と私の初の口頭発表は、無事終了した。振り返ってみると時間的にも内容的にも非常に濃い二日間を過ごすことができたのではないかと感じる。しかし、私としての希望を最後に述べさせていただくと、一泊二日ではなく二泊三日で行いゆとりのある日程ならば、さらなる知識の向上や熱いディスカッションが行えるのではないかと思う。

会 告

平成23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. 連絡先（住所、電話番号、E-mailアドレスを含む）、6. 受賞対象研究名、7. 研究概要（800字以内）、8. 受賞対象研究に関連する論文、著作等のリスト、9. 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（カルゴン カーボン ジャパン賞）

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。選考はおおむね過去5年間に、原著論文、著書、特許、学協会が主催する研究発表会・年会等における口頭発表およびポスター発表、社報、ニュースリリース等により対外的に発表された研究開発の成果に関して行います。

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業績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. 連絡先（住所、電話番号、E-mailアドレスを含む）、6. 受賞対象研究名、7. 研究概要（800字以内）、8. 対象となる業績のリスト、9. 対象となる業績の別刷りあるいはコピー等（5件以内）

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. 連絡先（住所、電話番号、E-mailアドレスを含む）5. 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、6. 実用歴（納入先一覧で可）

●**表彰式** 2011年秋開催予定の第25回研究発表会期間中に開催予定の2011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（カルゴンカーボン ジャパン賞）の受賞者は、2011年秋開催予定の第25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、受賞後に開催される吸着シンポジウム等での講演をお願いする予定です。

●**送付先** 〒770-8506 徳島市南常三島町2-1
徳島大学工学部化学応用工学科 化学プロセス工学C-2 研究室内
日本吸着学会事務局（担当 加藤 雅裕）

●**締切** 2011年3月末（事務局必着）

維持会員一覧

維持会員として、以下の企業各社にご協力を頂いております。

(平成22年12月現在、50音順)

(株)アドール	荏原エンジニアリングサービス(株)
大阪ガス(株)	大阪ガスケミカル(株)
オルガノ(株)	カルゴン カーボン ジャパン(株)
(株)キャタラー	協和化学工業(株)
クラレケミカル(株)	栗田工業(株)
興研(株)	(株)神戸製鋼所
(株)重松製作所	システムエンジニアサービス(株)
スペクトリス(株)マルバーン事業部	(株)西部技研
大陽日酸(株)	谷口商会(株)
千代田化工建設(株)	月島環境エンジニアリング(株)
帝人ファーマ(株)	東京ガス(株)
東ソー(株)	東洋紡績(株)
日本エンバイロケミカルズ(株)	日本たばこ産業(株)
日本ベル(株)	富士シリシア化学(株)
フタムラ化学(株)	三菱重工業(株)
三菱樹脂(株)	ミドリ安全(株)
ユニオン昭和(株)	ローム・アンド・ハース・ジャパン(株)

編 集 委 員

委員長 黒田 泰重 (岡山大学)

委 員 遠藤 明 (産業技術総合研究所)

清田 佳美 (エネルギー総合工学研究所)

大久保貴広 (岡山大学)

中原 敏次 (栗田工業株式会社)

神田 英輝 (電力中央研究所)

向井 紳 (北海道大学)

児玉 昭雄 (金沢大学)

(五十音順)

Adsorption News Vol. 24 No. 4 (2010) 通巻 No. 95 2010年12月20日発行

事務局 〒770-8506 徳島市南常三島町2-1 徳島大学工学部化学応用工学科内

Tel & Fax : 088-656-7429 E-mail : jsad@chem.tokushima-u.ac.jp

編 集 大久保 貴広 (岡山大学)

Tel & Fax : 086-251-7843 E-mail : ohkubo@cc.okayama-u.ac.jp

ホームページ <http://www.j-ad.org/>

印 刷 〒700-0942 岡山市南区豊成3-18-7 広和印刷株式会社

Tel : 086-264-5888 Fax : 086-262-1525

General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)

Department of Chemical Science and Technology, The University of Tokushima

2-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8506 JAPAN

Tel & Fax : +81-88-656-7429 E-mail : jsad@chem.tokushima-u.ac.jp

Editorial Chairman

Professor Yasushige KURODA

Faculty of Science, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Kita-ku,

Okayama 700-8530 JAPAN

Tel & Fax : +81-86-251-7844 E-mail : kuroda@cc.okayama-u.ac.jp

Editor

Takahiro OHKUBO, Okayama University

Tel & Fax : +81-86-251-7843 E-mail : ohkubo@cc.okayama-u.ac.jp

WWW of JSAd: <http://www.j-ad.org/>