

Adsorption News

Vol. 25, No. 3 (October 2011)

通巻No.98

目 次

○巻頭言.....	2
一歩前に出る	嘉数 隆敬
○第25回日本吸着学会研究発表会のご案内.....	3
○第25回日本吸着学会研究発表会・ 吸着学会創立25周年記念シンポジウムプログラム.....	4
○研究ハイライト	
極低相対圧からの高分解能吸着等温線による.....	8
材料特性（表面特性・吸着特性）評価	吉田 将之
○ホットトピックス	
ミカン搾汁残渣を用いた有害陰イオンの吸着・除去.....	15
	井上 勝利
○関連学会のお知らせ.....	20
○維持会員一覧.....	25

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻 頭 言

一步前に出る

大阪ガス株式会社

嘉 数 隆 敬



学生時代から現在に至るまで、30年以上も技術開発や研究開発に携わってきたため、いくつかの学会に顔を出させていただいています。化学系、工学系、材料系、エネルギー系とさまざまですが、日本吸着学会ほどアットホームな学会は、知りません。会員数はそれほど多くありませんが、入退会数も少なく、1年に1回は研究発表会に顔を出して、お互い知った間柄での相互交流を図るのがスタイルになっています。それはそれで、楽しく、有意義な時間と場を持てるのですが、逆に言えば、緊張感に乏しく、ダイナミックさやスケールの小ささが物足りなくなると言う面も持ち合わせているのではないのでしょうか。迫田会長や尾関副会長による巻頭言にもありましたが、本学会において、工学系の再活性化が必要というご意見を頂戴するのも、そんなところに関係しているのかもしれません。

11月の第25回研究発表会の3日目に、特別セッションとして、「放射性物質汚染と吸着」と言うテーマで意見交換を行う場が設定されています。福島第一原子力発電所の事故に由来する放射性物質汚染の除去には、吸着（イオン交換も含む）が大きな役割を果たすことから、吸着の科学と技術の専門家集団である本会において、この問題に関して議論することは、学会の社会貢献の意味でも、まさに学会の面目躍如と言えるでしょう。原子力や放射能云々と言ったテーマは、多少アンタッチャブルな匂いがする分野ですが、ある特定の集団だけが関われる領域でも、科学や技術よりも政治色が優先される領域でもあるはずはありません。ここは一つ、忌憚無い意見を率直にぶつけ合って、本学会の主旨を全うしようではありませんか。と言っても、公式の場では、いい加減な意見や、根拠の無い推論を展開できるはずもなく、どうしても保守的な言い方や意見になってしまいがちです。匿名の世界や、信憑性や信頼性などまったく約束されないWEB世界ではいざ知らず、日本吸着学会の研究発表会というオープンな場では、どうしても限界があると思います。

学会会員名簿の公開や配布について、要望はあるものの、個人情報保護と言った制約や、悪用の可能性を考えざるを得ない立場となる事務局側では、どうしても保守的にならざるを得ません。コンプライアンス重視の世の中なので、仕方のない部分もあります。

しかし、興味がある者が集まって、クローズドな場で、多少推測も含まれる大胆な意見を交換できるような場やプラットフォームを、学会が用意することは可能かもしれません。いわゆるSNSサイトを用意するのも、その一手段かもしれません。また、弊社内の例なので恐縮ですが、WEBコロキウムといった手法で、研究成果の一部を掲載して、意見を求めたり、売り込みたい特異技術を紹介したり、逆に必要としている技術の募集、提案を募ったりすることもありえるかもしれません。特色ある技術を持ち寄ってプロジェクトを企画して、国や自治体に提案し、国などから資金を引き出すことが出来るとすばらしいと思います。こうした活動は、従来は核となる会社や先生が中心となり、既存の人脈を頼って、水面下で打診を繰り返すのが常でした。これからもこの手法は有効ですが、FacebookやMIXIといったSNSのような手段の活用も、今後の学会活動の一つなのではないのでしょうか。いずれにせよ、大型の国プロの企画を一緒に本気で考えてみませんか。

嘉数 隆敬

大阪ガス株式会社

理事 家庭用コジェネレーションシステム開発部長

略歴 1979年3月 京都大学工学研究科修了

1979年4月 大阪ガス株式会社入社

1990年5月 (英)Univ. of Newcastle upon Tyne
よりPh.D.

2004年7月 技術戦略部長

2007年7月 現職

第25回日本吸着学会研究発表会のご案内

会 期：平成23年11月10日(木)、11日(金)、12日(土)

会 場：沖縄産業支援センター (〒901-0152 沖縄県那覇市字小禄1831番地1)

詳細(アクセス方法等)はHP (<http://www.okinawa-sangyoushien.co.jp/>) をご参照ください。

宿 泊：各自で手配をお願い致します。尚、吸着学会研究発表会用のパッケージツアーもございます。

詳しくは、HP (<http://www.j-ad.org/>) をご参照ください。

懇 親 会：11月11日(金) 19:00～ ロワジーホテル那覇

(〒900-0036 沖縄県那覇市西3-2-1 TEL: 098-868-2222)

アクセス方法等はHP (<http://www.loisir-naha.com/>) をご参照ください。

発 表 要 領：口頭発表：講演12分、質疑6分(例年より質疑時間が短縮されていますので、ご注意下さい)。招待講演(学術賞受賞講演)：講演、質疑あわせて40分、招待講演(奨励賞(カルゴン カーボン ジャパン賞)受賞講演)：講演、質疑あわせて25分。基本的に各自が持参のパソコンを使用してPower Point等で発表願います。当方で備え付けのパソコンを利用することも可能です。その場合は、USBメモリーでデータをご持参の上、午前、午後それぞれの講演開始前に、パソコンにインストールしてください。準備されているパソコンのOSはWindows 7(64ビット版)、PowerPoint2010となります。

ポスター発表：発表時間は、11日の16時25分から17時45分までの1時間20分です。11日の昼休み時間内(12時15分～13時20分)に掲示してください。ポスターボードにはA0(横841mm×縦1189mm)サイズまで掲示可能です。

参加登録費：[当日登録]

日本吸着学会・協賛学会会員：8,000円(官・学)、10,000円(産)、4,000円(学生)

非会員：10,000円(官・学)、12,000円(産)、4,000円(学生)

*参加登録費には要旨集代を含みます。(要旨集のみ購入の場合は1冊3,000円)

懇 親 会 費：[当日登録] 一般10,000円、学生6,000円

研究発表会ホームページ：<http://www.j-ad.org/> (逐次更新します。最新情報はホームページでご確認ください。)

そ の 他：研究発表会の口頭発表は10日と12日に、ポスター発表は11日夕方に行います。11日には吸着学会創立25周年記念シンポジウムを開催します。詳細はプログラをご覧ください。

実行委員会(連絡先)：

九州大学大学院総合理工学研究院 寺岡 靖剛

E-mail: jsad2011@mm.kyushu-u.ac.jp、TEL: 092-583-7526

第25回日本吸着学会研究発表会・吸着学会創立25周年記念シンポジウムプログラム

第1日目 平成23年11月10日（木）

13:00-14:12 一般講演

- 1-01 温度変化を考慮したCO₂分離回収を目的とした解析による大規模PSA法の最適設計（名古屋大学大学院、JFEスチール）○黒沼英明、小林敬幸、斉間等
- 1-02 高炉ガスからのCO₂、CO回収用PSAシステムの構築（ベンチ設備による実ガス分離試験）（JFEスチール）○斉間等、茂木康弘、原岡たかし
- 1-03 新規CO₂分離回収技術の開発（新日鉄先端研）○中尾憲治、平健治、鈴木公仁、藤本健一郎
- 1-04 ハニカム吸着ロータを用いたCO₂吸着濃縮システムの開発（西部技研、九大院工）○井上宏志、丸山香名江、岡野浩志、松隈洋介、峯元雅樹

14:20-15:32 一般講演

- 1-05 ゼオライトハニカム吸着剤を用いたVPSA法によるエタノールの無水化（関東学院大工¹、システムエンジニアサービス(株)²）○香川詔士¹、稲川展裕²、能智博史²
- 1-06 圧力微変動によるナノ細孔内潜熱蓄熱物質の融点変動を利用した新規蓄熱体の提案（電中研）○神田英輝
- 1-07 細孔構造が異なるセルロースへの糖化酵素セルラーゼの吸着特性とその初期糖化速度への影響（東大生研）○藤田洋崇、秋本佳希、徐東準、迫田章義
- 1-08 β-アラニンを用いたポジティブ性カルシウムヒドロキシアパタイトナノ粒子の調製とタンパク質吸着特性（大阪教育大）○神鳥和彦、小田祥平

15:40-16:52 一般講演

- 1-09 Cu型およびAg型ゼオライトへの室温でのXe吸着（岡山大院自・京都工繊大）○鳥越裕恵、板谷篤司、大久保貴広、湯村尚史、小林久芳、黒田泰重
- 1-10 分子インプリント法により合成されたシリカ分子ふるいの細孔径の精密制御（岡山理大理）○森重國光、近藤善之
- 1-11 炭素ナノ空間中における酢酸銅の水吸着に伴う構造変化（岡山大院自然）○大久保貴広、竹原佑太郎、牛尾充宏、板谷篤司、黒田泰重
- 1-12 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の検討（京大院工）田中秀樹、西山奈津美、○宮原稔

17:00-18:00 日本吸着学会総会、学会賞授賞式

第2日目 平成23年11月11日（金） 日本吸着学会創立25周年記念シンポジウム

9:10-11:35 招待講演「吸着の科学と技術の進展」

- 2-S 01 活性炭素繊維の開発と応用（大阪ガス）
- 2-S 02 シリカゲルの吸着技術発展（富士シリシア化学）
- 2-S 03 PSA技術の発展（三菱重工）
- 2-S 04 深冷分離装置前処理吸着器の技術変遷（太陽日酸）
- 2-S 05 ハニカムローターの開発（西部技研）
- 2-S 06 活性炭を用いたエネルギー貯蔵材の開発（クラレ）
- 2-S 07 吸着装置の開発と発展（日本ベル）

11:35-12:15 招待講演(学術賞受賞講演)

2-I 01 ナノ細孔空間における吸着構造科学(信州大学・ENCs) ○金子克美

13:20-14:00 招待講演

2-S 08 二酸化炭素の分離回収・貯留技術開発の動向(RITE) ○余語克則

14:00-14:15 招待講演「日本吸着学会とFOA」

2-S 09 FOAの歴史と発展(京大院工) ○宮原 稔

14:20-15:20 招待講演「アジアにおける最近の吸着事情」

2-S 10 タイトル未定(中国 Zhou Li教授)

2-S 11 タイトル未定(韓国 Chang-Ha Lee教授)

2-S 12 タイトル未定(台湾 Anthony Shiaw-Tseh Chiang教授)

15:30-16:10 パネルディスカッション「これからのアジアにおける吸着研究の連携」

パネリスト

宮原稔、Chang-Ha Lee、Zhou Li、Anthony Shiaw-Tseh Chiang、迫田章義(コーディネーター)

16:25-17:45 ポスター発表

P-01 構造柔軟性銅配位高分子錯体および同組成3次元錯体の特異的水蒸気吸着(千葉大院理、東農工大、新日鐵)
○本木拓也、程エン、近藤篤、上代洋、大場友則、加納博文

P-02 配位高分子亜鉛錯体に吸蔵されたベンゼン分子集団の局所構造とその吸着量依存性-分子動力学法による検討(東洋大理工、阪大博物館、阪大院理、ハイデルベルグ大) ○上田貴洋、高倉康平、宮久保圭祐、江口太郎、MARTIN Bodo、COMBA Peter

P-03 非架橋有機配位子によるガス吸着特性制御(東京農工大学大学院) ○藤井拓郎、近藤篤、前田和之

P-04 IRMOF-1 / シクロヘキサン系のXRDによる吸着構造の検討(信州大理¹ 東洋大理工²) ○太田貴也¹、飯山拓¹、浜崎亜富¹、尾関寿美男¹、上田貴洋²

P-05 高い比表面積を有する多孔性配位高分子の水蒸気吸着特性(JST/ERATO) ○秋山穰慈、松田亮太郎、佐藤弘志、北川進

P-06 次世代デシカント空調の検討(西部技研) ○岡野浩志、梅崎哲春、廣瀬勉

P-07 水蒸気がPSA操作における有機溶剤回収に与える影響について(明大理工) 茅原一之、○小林洵、青島弘紀、千代田拓也、澤田啓太

P-08 Stripping-Reflux PSA法における2成分系プロセスシミュレーション(明大理工) 茅原一之、○青島弘紀、小林洵、千代田拓也、澤田啓太

P-09 Molecular Sieving Carbons Prepared from Japanese and Vietnamese Bamboos and Their Applications to Biogas Separation PSA(東大生研¹、ホーチミン市工科大学²) ○Takao Fujii¹、Z. C. Kuo¹、Takahiro Fujita¹、Mai Thanh Phong²、Nguyen Van Nhieu²、Akiyoshi Sakoda¹

P-10 太陽熱・低温排熱をターゲットとした吸着式蓄熱の可能性検討(金沢大院) ○山城豪、児玉昭雄、大坂侑吾

P-11 全熱交換器における臭気物質移行と湿度の関係(金沢大院) ○参納彩、児玉昭雄、大坂侑吾

P-12 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ を用いた圧力スウィング下での酸素吸着分離に関する研究(九大院総合理工) ○大内隆弘、草場一、永長久寛、寺岡靖剛

P-13 異なる吸着質を用いた液化温度における活性炭への物理吸着(広大院先端研) ○久保田光、宮岡裕樹、市川貴之、小島由継

P-14 界面活性剤共重合感温性ゲル微粒子を用いた、温度スウィングによる疎水性物質の吸脱着(広大院工) ○後藤健彦、福田博之、迫原修治

P-15 感温性高分子ゲルによる白金ナノ粒子の温度スウィング吸着(東工大院総合理工) ○森貞真太郎、飯野秀章、

廣川能嗣、中野義夫

- P-16 F A U型ハイシリカゼオライトを用いた有機塩素化合物の吸着速度実験およびMDシミュレーション (明大理工) 茅原一之、○平良龍晴、甘利雄三、鈴木優介、富田真司
- P-17 超臨界CO₂中におけるMSC5AへのBTXの吸着実験とシミュレーション (明大理工) 茅原一之、○伊東慎悟、永嶋秀明、引田舞依、鈴木良太
- P-18 容量法を用いたMSC3Aへの多成分系ガス吸着シミュレーション (明大理工) ○甘利雄三
- P-19 ゼオライト-炭素複合体の構造同定と水素同位体分離のシミュレーション (京大院工) ○中村和彦、田中秀樹、宮原稔
- P-20 ゼオライト鋳型炭素の分子モデリングと構造変形に伴う吸着挙動変化 (京大院工) ○真木晶、田中秀樹、西原洋知、山本健太郎、京谷隆、宮原稔
- P-21 ナノカーボンにおけるCH₄とCD₄の量子分子ふるい効果 (千葉大院理、京大院工、信州大ECNs拠点) ○田村智喜、鍵田裕俊、田中秀樹、大場友則、加納博文、金子克美
- P-22 メソ細孔性炭素へのリゾチーム吸着および吸着状態の解析 (千葉大院理) ○竹中光希、大場友則、加納博文
- P-23 GCMCシミュレーションによるシリンダー型炭素細孔への窒素及びメタノールの吸着に関する研究 (東京電機大学) ○浅野大樹、延澤聡美、類家正稔
- P-24 GCMCシミュレーションによるスリット型炭素細孔へのアルコール吸着に関する研究 (東京電機大学) ○太田憲吾、折原圭孝、延澤聡美、類家正稔
- P-25 塩類添着炭素材料による精密湿度制御 (大阪市工研) ○長谷川貴洋、岩崎訓
- P-26 メソ細孔内吸着物質の凝固点降下とその束縛状態 (福島大理工) ○藤田大策、長谷部亨
- P-27 赤外分光法による水蒸気吸着材上での水蒸気および臭気成分の吸着挙動解析 (徳島大院ソシオテクノサイエンス研究部) ○加藤雅裕、吉田貴則、山田健三、堀河俊英
- P-28 メソ多孔体シリカ (MCM-41,SBA-16)に接触したアセトニトリルの特異相変化 (岡山理大理・福岡大理) ○橘高茂治、丸山裕之、山口敏男
- P-29 プレート状メソポーラス物質の成長過程 (産総研) ○小菅勝典、尾形敦、菅澤正己、金賢夏
- P-30 垂直孔配列規則性メソポーラスシリカ-グラフェンサンドイッチナノコンポジット (産総研¹、トロント大学²) ○王 正明¹、Wendong Wang²、Coombs Neil²、Geoffrey A Ozin²
- P-31 塩類の化学的作用を利用した多孔性炭素材料の製造 (大阪市工研) ○岩崎訓、長谷川貴洋、福原知子、丸山純
- P-32 オマーン産なつめやしを原料とした活性炭吸着剤の開発 (愛媛大学¹、清水建設(株)²) Mark Sueyoshi^{1,2}、松浦文尚¹、東中佑樹¹、○相方邦昌¹、八尋秀典¹、田崎雅晴²、岡村和夫²、幾島賢治¹
- P-33 Sn系/ナノカーボン複合体電極としてのカーボンナノ空間の有用性 (長崎大院工) ○瓜田幸幾、山口祐良、権藤舞、山田博俊、森口勇
- P-34 制約されたカーボンナノ空間中における電解質イオンの状態 (長崎大院工) ○井手望水、瓜田幸幾、山田博俊、森口勇
- P-35 ガス導入水中アーク法によるPd-Ni合金ナノ粒子分散カーボンナノホーンの合成およびその水素センサ特性 (京大工) ○佐野紀彰、石井大河、田門肇
- P-36 in situ XAFSによる有機/酸化モリブデンセンサのVOC吸着応答機構の解明 (九州大学¹、産総研²) ○西堀麻衣子¹、松原一郎²、伊藤敏雄²、申 ウソク²
- P-37 ほう素吸着における濃度と無機塩添加の影響について (産総研) ○原田敦弘、高木俊之、川合章子、遠藤明
- P-38 Significant Enhancement of Enzymatic Saccharification of Cellulose with Nanostructural Change of Cellulose Fibrils by Adsorption of a Non-ionic Surfactant, Tween 20 (東大生研) ○Dong-June Seo, Hirotaka Fujita, Akiyoshi Sakoda
- P-39 生分解型グラフトアニオン吸着材の基本吸着特性 (日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門) ○保科宏行
- P-40 生分解型グラフトアニオン吸着材の量産化技術開発と特性評価 (日本原子力研究開発機構・量子ビーム応

用研究部門) ○笠井昇

- P-41 生分解型グラフトアニオン吸着材を用いたフィールドテスト (日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門) ○瀬古典

第3日目 平成23年11月12日(土)

9:05-10:17 一般講演

- 3-13 配位高分子錯体-メソポーラスシリカ複合体のガス吸着特性 (東京農工大学院工) 高梨眞治、○近藤篤、前田和之
3-14 多孔性配位高分子MOF-5への水酸基の導入及びその水素吸着特性 (東大院工) ○久保優、大久保達也
3-15 光応答性分子を配位子とした集積型金属錯体の水吸着挙動 (信州大理) ○平岡直人、飯山拓、浜崎亜富、尾関寿美男
3-16 ジピリジリエタン系多孔性配位高分子CPLの配位子の化学構造と分子吸着挙動 (豊橋技科大院工) ○松本明彦、中森翔理、池田卓史

10:25-11:19 一般講演

- 3-17 ゲート効果を示す集積型金属錯体Cu(db)のガス吸着および脱離特性 (石巻専修大学理工) 佐瀬洋人、○山崎達也、横山寿美枝
3-18 アロステリック効果を示す多孔性配位高分子への分子吸着 (JST/ERATO) ○佐藤弘志、松田亮太郎、北川進
3-19 ダイナミックな構造変化を伴う多孔性配位高分子の分子吸着 (JST/ERATO) ○松田亮太郎、佐藤弘志、Seo Joobeom、北川進

11:25-12:15 招待講演(奨励賞(カルゴン カーボン ジャパン賞)受賞講演)

- 3-I 02 可動型配位錯体の合理的設計を目指した分子シミュレーションモデリング (京大院工) ○渡邊哲
3-I 03 吸着機能を付与したハニカムを用いた空気処理技術に関する研究 (西部技研) ○井上宏志

13:15-14:27 一般講演

- 3-20 水蒸気結晶化法を用いたゼオライト繊維の作製 (京大院工) ○岩谷崇、森弘喜、佐野紀彰、田門肇
3-21 ゼオライト/酸化チタンナノ複合体による水溶性色素吸着・分解 (愛媛大院農) ○西岡さき、Zaenal Abidin、松枝直人、逸見彰男
3-22 脱アルミによるY型ゼオライト構造変化の定量・定性的評価 (日本ベル(株)) ○吉田将之、仲井和之、立石優子、((独)産業技術総合研究所) 山田満彦、遠藤明
3-23 飽和-不飽和炭化水素吸着におけるZSM-5の極性サイトの吸着挙動 (静岡理工科大) ○山崎誠志、森達城

14:35-16:45 「特別セッション:放射性物質汚染と吸着」一般講演

- 3-24 動的量子篩作用によるメタン同位体の吸着分離-放射性炭素¹⁴Cの分離濃縮を目指して- (信州大学ENCs拠点) 新村素晴、○藤森利彦、金子克美
3-25 新規担体固定化プルシアンブルーの創製とセシウムイオン吸着能評価 (東大生研) ○小尾匡司、赤川賢吾、工藤一秋、立間徹、迫田章義、石井和之
3-26 セシウムイオン吸着能をもつ修飾シリカゲルの調製と評価 (東大生研) ○赤川賢吾、小尾匡司、石井和之、立間徹、迫田章義、工藤一秋
3-27 汚染水および汚染土壌の除染に対するナノゼオライトの利用の可能性 (静岡理工科大¹、富士化学²) ○山崎誠志¹、大砂裕司¹、西野英哉²、磯部弘²
3-28 セシウム吸着と放射性汚染物についての考察 (水ing株式会社¹、荏原工業洗浄株式会社²) 横田 則夫¹、○関根 智一²

(16:05-16:45) 総合討論

研究ハイライト

極低相対圧からの高分解能吸着等温線による材料特性(表面特性・吸着特性)評価

Material characterization (surface property and adsorption behavior) by high resolution adsorption isotherm from extremely low to high relative pressure

日本ベル株式会社 開発部

Research & Development Group, BEL JAPAN Inc..

吉 田 将 之

Masayuki Yoshida

1. はじめに

吸着等温線は一定温度下における固体材料(吸着剤)とある圧力(濃度・相対圧・相対湿度)での気体もしくは液体(吸着質)のインターアクション(分子間力等)の大きさを表し、これにより、ある吸着剤がどの程度の吸着質を吸着できるか(吸着量)を判断することができる重要な基礎物性の1つである。プロセス開発の観点において吸着等温線を考慮する際、吸着プロセス設計上の性能予測することを主目的¹⁾とするため、吸着量と圧力の平衡関係式をラングミュア型、フロイントリッヒ型、ヘンリー型の様に代数式で表し、物質収支式や物質移動を考慮することでシミュレーションを達成する事、ガス分離・回収・濃縮等が可能な圧力スイング吸着・温度スイング吸着プロセスにおける分離係数や有効吸着量の指針を得る事、デシカント空調に代表される吸着式ヒートポンプにおいてfavorableもしくはunfavorableな水蒸気吸着等温線からの定性的・定量的な情報を得ることができる。一方、材料開発の観点における吸着等温線は、液体窒素(LN₂: 77.4 K)や液体アルゴン(LAr: 87.3 K)温度下での窒素やアルゴンの測定を行うことにより主にI型~V型に分類され、それぞれの等温線の形から材料の定性的な情報を得る事ができるばかりでなく、材料のBET比表面積や細孔分布(マイクロポアからマクロポア)の情報、クラウジウス-クラペイロン式を用いた等量微分吸着熱、またこれら吸着熱から得られる表

面特性の把握、さらには、水蒸気吸着等温線による親水性・疎水性の把握、アンモニア吸着やCO吸着等による触媒評価方法の一つである金属分散度等の情報を得ることができる。

この吸着等温線を取得する方法には定容量法、重量法、流通法やパルス法等があるが、測定が簡便で、基本原理が理解しやすく、広範囲の相対圧において正確な測定が可能なおから定容量法がよく用いられている。これまで、吸着等温線の測定(主にLN₂温度(77.4 K)における窒素吸着等温線)の際にはサンプル部での到達真空度の限界等から平衡圧(P)で0.1 Pa程度(LN₂温度での飽和蒸気圧P₀が101.3 kPaであることを考慮した際の相対圧では $P/P_0=1E-6$)からの測定、ならびに測定中の冷媒(LN₂)の蒸発による死容積(V_d)の変化を出来るだけ少なくするという技術を主としていたことからデータの再現性等に問題があった。本講ではより低圧からの正確な吸着等温線測定を定容量法を用いて測定する際の技術的な重要事項(到達真空度、圧力測定、死容積連続測定等)のご説明および測定再現性、さらに、各種材料の特性を吸着により評価する際、これまで難しかった低被覆率での吸着挙動を表面特性の異なる2種類のカーボンブラック(GCBとCB)に対する窒素吸着等温線を当社開発のクライオスタット等を用い(77.4 K, 87.3K)、極低相対圧($P/P_0=1E-8$)から測定し、 a_s データならびに等量微分吸着熱(微分吸着エンタルピー)、さらには微分・積分吸着エントロピーを取得することにより表面特性ならびに吸着特性評価を行う事を目的とする。

2. 次世代型吸着等温線測定装置

— BELSORPmax/BELCryo —

定容量法は圧力計とバルブで囲まれた、基準容積部(V_s)と試料管が備え付けられた死容積部(V_d)に分けられる。通常、前処理を終えた試料管を装置に取り付け、真空ポンプにより系内を真空排気し、一定量のガス(P_i)をV_s部に導入する(初期導入量n_i)。その後試料管直上のバルブを開け、V_s部に入れたガスをV_d部に拡散させ、吸着が進行した後、平衡時の圧力(P)を読み取り、気相に残っているガス量(n_e)を気体の状態方程式より算出し、吸着量はn_iとn_eの差から求められる。このように原理は非常に簡単ではあるが、より低圧からの正確な吸着等温線を取得するためには、重要な技術がいくつもある。例えば、固体材料の適切な前処理、試料の秤量誤差、V_sの正確さ、V_s、V_d部

の温度管理、圧力計の精度（飽和蒸気圧測定、平衡圧測定）、正確なガス導入、ガス放出や透過の無い部材の選択、サンプル部での素早い到達真空度の達成、サーマルトランスピレーションや非理想性の吸着量補正ならびにVdの正確さである。中でも、より低圧での平衡を取るために、素早くサンプル部の到達真空度をあげ、高真空中において出来るだけ各種部材からの放出ガスの影響を無くす弊社独自のマニホールドおよび各種バルブは空圧弁を採用している。また、上記のとおり死容積（Vd）を如何に正確に測定するかは精度の高い等温線を測定する上で一番のポイントとなる。なぜなら、Vdは試料管や試料重量が変わると変化する値であり、また、 LN_2 や LAr 等の冷媒を用いた測定の際には、大気圧変動、酸素等の冷媒への溶解や室温変化により冷媒の蒸発量が測定中随時変化しているためである。これまで各吸着装置メーカーは吸着等温線測定中にVdの値を変化させないような工夫（冷媒の液面レベルコントロール等）もしくは吸着測定中のVdの変化を補償することを行っているが、極低圧でのデータの安定性等が問題となっていた。そこで、弊社ではこれらの問題を克服すべく、死容積連続測定法（AFSMTM: Advanced Free Space Measurement）を開発し、新たに次世代型の定容法型吸着量測定装置BELSORPmax（図1（流路図））に本方法を採用した。maxは業界初の13.33Pa（F.S）センサーを備え、極低相対圧（ $P/P_0=10^{-8}$ ）からの吸着等温線測定が最大2検体同時に専用のソフトウェアにより操作でき、前処理から測定終了までの全自動測定が可能である。なお、データの一部は低温から高温（50-473K）まで温度安定性 $\pm 0.01\text{K}$ 以下を可能とするガス吸着用温度可変装置BELCryo（図2）を用いて測定した。このクライオスタットを用いる利点は、吸着測定時に冷媒が不要であるため、測定時間を気にすることなく測定が可能であること、前処理から測定まで連続した測定、つまり全自動測定が可能であることである。²⁾³⁾

3. 死容積連続測定法（AFSMTM）の概要

通常、 LN_2 や LAr 等の冷媒に試料管を浸した後、初期のVdをヘリウムを用いて測定する。従来の方法では先に述べたように、測定中何らかの方法を用いてこの値をできるだけ変化させないような工夫を行ってきた。しかしながら、死容積連続測定法においては、吸着等温線測定中、デュワー瓶内の液体窒素が気化することにより液面レベルが徐々に減少し、サンプル管

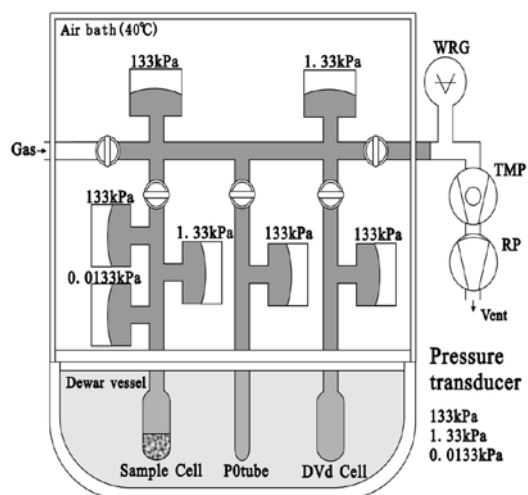


図1. 高感度吸着等温線測定装置フロー図

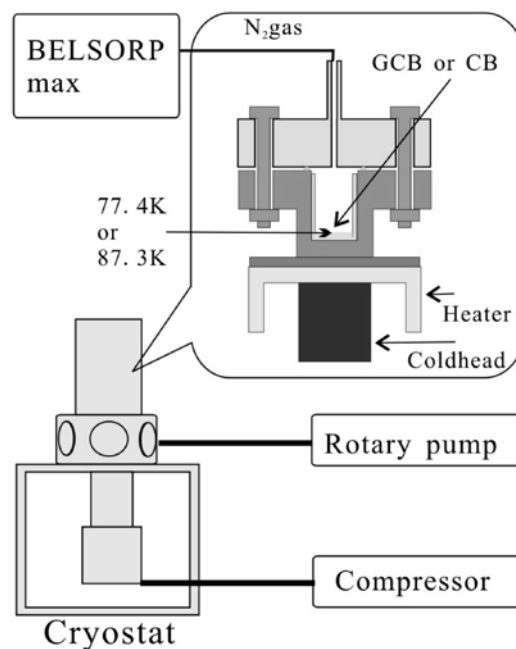


図2. クライオスタット概念図

の死容積は刻々と変化していく事をそのまま利用することとした。つまり、圧力計を備えたポートに死容積リファレンス管（空の試料管：測定に使用する試料管と同径）を測定用の試料管と並べて液体窒素に浸し（図3）、吸着測定前に、サンプル管と死容積リファレンス管の死容積を測定した後、刻々と変化するリファレンス管の圧力値からVdの変化率を算出し、サンプル管内の死容積を算出するという方法である。具体的には、いま、液体窒素の液面が図3のレベル1（ P_{ini} ）の状態にあるとし、サンプル管の死容積を $Vd_{(smp)}$ （1）、死容積リファレンス管の死容積およびそのときの圧力をそれぞれ $Vd_{(ref)}$ （1）、 $P_{(ref)}$ （1）とする。次に、液体

窒素がレベル2 (P_{equ}) まで低下したときの死容積リファレンス管の圧力を $P_{\text{(ref)}}(2)$ とすると、レベル2での死容積リファレンス管の死容積 $Vd_{\text{(ref)}}(2)$ および $\Delta Vd_{\text{(ref)}}$ は、式(1)、(2)の様に表すことができる。

$$Vd_{\text{(ref)}}(2) = Vd_{\text{(ref)}}(1) \times P_{\text{(ref)}}(1) / P_{\text{(ref)}}(2) \quad (1)$$

$$\Delta Vd_{\text{(ref)}} = Vd_{\text{(ref)}}(2) - Vd_{\text{(ref)}}(1) \quad (2)$$

試料管と死容積リファレンス管の死容積変化は径が等しい ($\Delta Vd_{\text{(smp)}} = \Delta Vd_{\text{(ref)}}$ 、弊社データより $\pm 0.2\%$ 以内) ため、レベル2での試料管の死容積 $Vd_{\text{(smp)}}(2)$ は、式(3)の様に表すことができる。

$$Vd_{\text{(smp)}}(2) = Vd_{\text{(smp)}}(1) + \Delta Vd_{\text{(smp)}} = Vd_{\text{(smp)}}(1) + \Delta Vd_{\text{(ref)}} \quad (3)$$

このようにして、各測定点での死容積を実測補正することにより、信頼性の高いデータを得ることが可能となる。別途、液面レベルコントロールを用いた制御を行ったとし、液体窒素の液面レベルが $\pm 1\text{ mm}$ 変化すると仮定すると約 $0.073\text{ cc (STP) / g}$ の吸着量変化に相当し、この変化を表面積に換算すると $0.12\text{ m}^2/\text{g}$ のエラーをもつことになる。通常、吸着等温線測定のエラーは本項だけではないため、この値より大きなエラーになることが十分予測できる⁴⁾。また、液体窒素等の冷媒の液面レベルコントロールが不要となったため、装置の構造を簡略化でき、結果的にコストならびに故障頻度の低減をも可能となる。

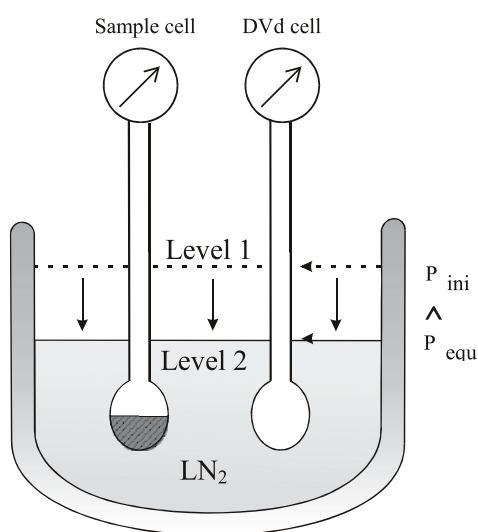


図3. 死容積連続測定 (AFSM™) 概念図

4. 表面積測定再現性

死容積連続測定法 (AFSM™) を備えた BELSORPmax の姉妹機種である BELSORPminiII を用いて、全表面積に関する測定精度を検証した。イギリス LGC 製のグラファイト化カーボンブラック (LGC2102=Vulcan3G) と CRM 製の無孔性シリカを用いた。これらのサンプルは BET 多点法を用いて算出した比表面積の基準試料であり、それぞれ $69 \pm 2\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.05 \pm 0.05\text{ m}^2/\text{g}$ の基準値をもつ。^{5) 6)} 約 0.15 g の LGC2102 を 305°C 、 3 h の真空排気を前処理条件として、窒素 (77 K) による9本の吸着等温線測定を行ったが、非常に再現性の高いデータが得られ1本の吸着等温線のように見えた。通常、ガス吸着装置による測定精度には比表面積値の最小分解能を示しているが、本来この値のみでは不十分であると思われる。そこで、上記 LGC2102 ならびに CRM170 の試料重量の変化による全表面積の再現性測定を行った。全表面積は絶対圧 0.5 までの等温線を比表面積評価した値に重量値をかける事により算出した。測定精度のみの評価を目的とするため、同一の試料管を用いるとともに、秤量誤差を無くするため、1回の秤量により数回の測定を行うこととした。また、LGC2102 ならびに CRM170 の前処理は測定の都度行うこととし、前処理条件は LGC2102 において上記のとおりとし、CRM170 については 140°C で 12 h の真空排気を行った。なお、比表面積評価は BET 多点法により行い、LGC2102 ならびに CRM170 の BET 評価範囲は絶対圧でそれぞれ、 $P/P_0=0.04 \sim 0.145$ ならびに $P/P_0=0.05 \sim 0.30$ である。なお、最終的に以下の式 (4) により測定再現性を求めた。

$$\text{測定再現性}(\%) = \pm \text{標準偏差} / \text{全表面積の平均値} \times 100 \quad (4)$$

全表面積に対する再現性を図4に示す。一般的に、従来方法を用いた窒素 (77 K) における低比表面積評価は $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下では難しいとされてきたが⁷⁾、CRM170 が安定的に測定できたことから、本方法による $1\text{ m}^2/\text{g}$ 程度の低比表面積測定は十分可能である事を実験的に証明することができた。また、全表面積の測定再現性は 0.1 m^2 で約 7% 、 0.75 m^2 で約 2% となり、従来法である LN_2 レベルコントロール法による死容積補正を行った場合、全表面積 10 m^2 で再現性が約 2% であったことから、死容積連続測定を行うことにより

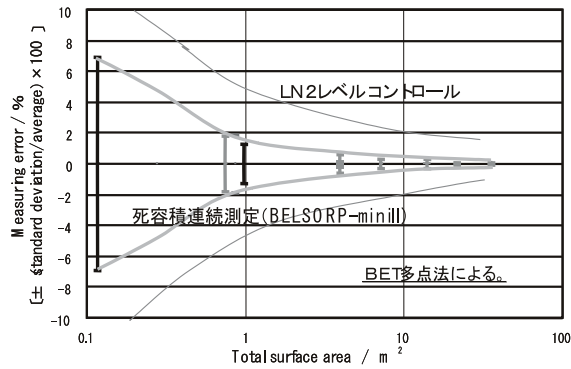


図4. 全表面積に対する測定再現性 (N₂・77K)

約13倍近く再現性の向上をもたらすことが可能となった。⁸⁾

5. 材料表面特性評価 (等量微分吸着熱評価)

より低被覆率での吸着挙動やマイクロ孔の吸着評価に対する十分な情報を得るために、BELSORPmaxを用いて極低相対圧かつ低被覆率からの吸着等温線の測定を表面特性の異なる2種類のカーボンブラック (GCBとCB) を相対圧 (P/P₀=1E-8~) から測定し、 a_s データならびに等量微分吸着熱の取得により表面特性評価を行った。カーボンブラックは305℃の前処理を行い、測定した窒素吸着等温線 (77.4 K) から a_s curves (図5) を求めた ($a_s = V_{P/P_0}/V_{0.4}$)。GCB (I) ($S_{BET}=70.3\text{m}^2/\text{g}$) と GCB (II) ($S_{BET}=54.2\text{m}^2/\text{g}$) はグラファイト化カーボンブラックで、前者は上記 Vulcan 3Gであり、後者は東海カーボン製のカーボンブラック #3845 (平均粒子径: 150nm) である。表面積は異なっているが2本の a_s curves は P/P₀=1E-6~

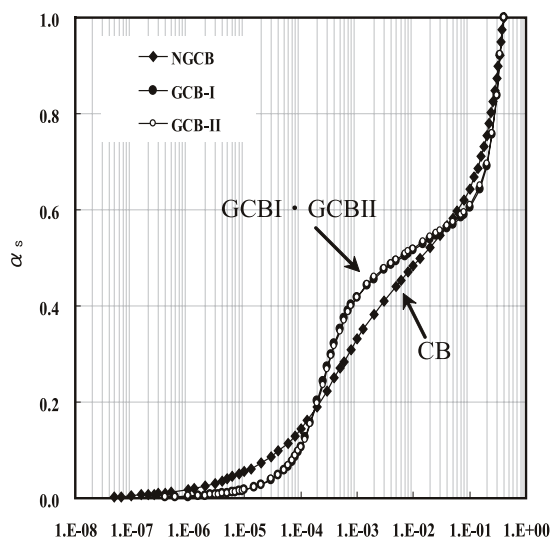


図5. N₂ (77K) の a_s カープ (GCB・II・CB)

表1. Alpha-s エラー (△ Alpha-s)

(GCB II; 4 測定分)

P/P ₀	△ Alpha-s
-10 ⁻⁷	± 3.0%
10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴	± 2.0%
10 ⁻³ -0.8	± 1.0%

表2. Alpha-s エラー (△ Alpha-s)

(CB; 5 測定分)

P/P ₀	△ Alpha-s
-10 ⁻⁷	± 3.0%
10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴	± 2.0%
10 ⁻³ -10 ⁻²	± 1.5%
10 ⁻¹ -0.9	± 1.0%

1E-1付近においていわゆる表面特性が均一 (homogeneous surface) の際に表れる吸着等温線のステップが見られ、全領域非常によく重なっていることから二つの試料の表面特性がほぼ同等と判定した。一方、CB ($A_{BET}=18.18\text{m}^2/\text{g}$) は旭カーボン製のカーボンブラック #51 (平均粒子径: 40nm) で、P/P₀=1E-7付近から窒素が徐々に被覆されていくものの、その a_s curve にステップが見られず、表面特性はグラファイト化カーボンブラックよりも不均一 (heterogeneous surface) であることが吸着等温線から定性的に判断することが容易になった。これらの各データは4~5回繰り返し取得され、P/P₀=1E-8~約0.9までの再現性は±1~3%以内 (GCB (II) 再現性: 表1・CB再現性: 表2) と高い結果を得ることが出来、高感度吸着装置を用いてこれまで不可能であった P/P₀=1E-8 ($a_s < 0.2$) からの a_s curve 取得を可能とした。GCB (II) における相対圧0.85以上のデータ、ならびにCBにおける相対圧0.9以上のデータに関しては粒子間空隙への毛管凝縮と見られるヒステリシスが確認でき、B J H法による細孔径ピークはそれぞれGCB (II): 60nm、CB: 140nmであったため a_s カープから除外した。別途、相対圧1E-7から1E-4オーダーにおいて両者カーボンブラックの吸着量が直線的に増加し、Henry則に従っていることを合わせて確認している。

両者のカーボンブラックにおいて上記77.4Kに加え、87.3Kにおける窒素吸着等温線を取得した。これらのデータより Clausius-Clapeyron の式 (式 (5))

$$-\Delta H = q_{st} = \frac{RT_2 T_1}{(T_1 - T_2)} (\ln p_1 - \ln p_2) \quad (5)$$

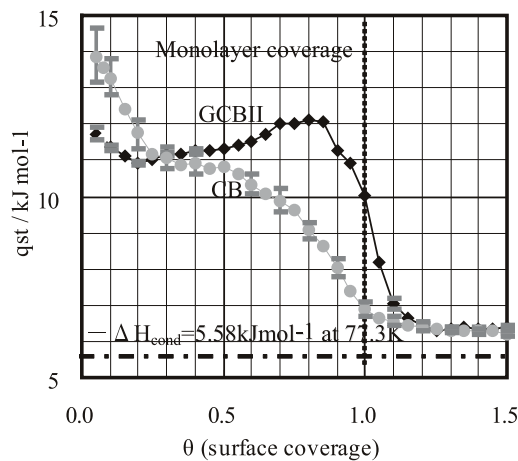
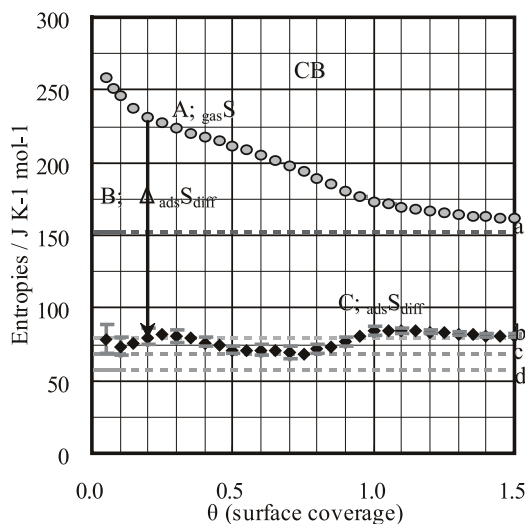


図6. 吸着被覆率(θ)に対する微分吸着エンタルピー (N_2 ・77K・GCBII/CB)



a: entropy of N_2 gas at $p^0=101.3\text{kPa}$ and $T=77.4\text{K}$ ($_{\text{gas}}S^0=151.9\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
b: entropy of N_2 liquid ($79.75\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) at 77.36K (b.p.)
c: entropy of N_2 liquid ($68.24\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) at 63.14K (m.p.)
d: entropy of N_2 solid ($57.03\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) at 63.14K (m.p.)

図7. 吸着被覆率(θ)に対する微分吸着エントロピー (N_2 ・77K・CB)

から両者のカーボンブラックの窒素分子による等量微分吸着熱 (q_{st}) を算出し、被覆率 ($\theta = V_{\text{P}/P^0}/V_{\text{m}}$; $\theta = 1$ は単分子層形成) に対してプロットした結果を図6に示す。これまで吸着等温線測定による等量微分吸着熱の評価において $\theta < 0.4$ の領域では吸着等温線の測定範囲や正確性の問題から難しいとされてきたが⁷⁾、本データはデータのエラーバーから見ても十分信憑性があるといえる。図内GCB-IIにおいて $0 < \theta < 0.2$ までに q_{st} の10%程度の減少が起こっているが、これはGCBの若干の不均一表面が存在していることを表しており、 $0.2 < \theta < 0.85$ における10%の上昇は、

GCB表面の窒素分子同士の相互作用が働いているものであり、GCBの表面の均一性を表しているものである。この表面の均一性は $\theta > 0.85$ からの急激な q_{st} の減少からも説明でき、 $\theta = 1$ での $q_{\text{st}}=6.3\text{kJ/mol}$ は窒素の凝縮エネルギー 5.58kJ/mol に近づいた。一方、CBにおける q_{st} は 13.9kJ/mol から 6.9kJ/mol に徐々に減少している。この変化は吸着活性なサイトがCB上に存在していることを表しており、広くエネルギー分布を持っていることを示すことから、CB表面の不均一性を表すといえる⁹⁾。

6. 吸着特性評価 (微分・積分吸着エントロピー評価)

CBとGCB (II) の77.4Kにおける N_2 の吸着状態を把握するために、微分吸着エントロピーの絶対量 ($_{\text{ads}}S_{\text{diff}}$) を以下の式 (6) ~ 式 (8) により算出した。前章にて求めた微分吸着エンタルピーの変化量 ($\Delta_{\text{ads}}H_{\text{diff}} = q_{\text{st}}$) より、微分吸着エントロピーの変化量 ($\Delta_{\text{ads}}S_{\text{diff}}$) は式 (6) により求められる。

$$\Delta_{\text{ads}}S_{\text{diff}} = \frac{\Delta_{\text{ads}}H_{\text{diff}}}{T} \quad (6)$$

ここに、 $\Delta_{\text{ads}}H_{\text{diff}}$ は77.4Kならびに87.3Kにおいて不変であり、相変化は無い。また、77.4Kの平衡状態における N_2 ガスの絶対エントロピー ($_{\text{gas}}S$) は式 (7) により求められる。

$$_{\text{gas}}S = \{_{\text{gas}}S^0 + R \ln(p^0/p)\} \quad (7)$$

ここに、 $_{\text{gas}}S^0$ は77.4K、101.3 kPaでの N_2 ガスの絶対エントロピーであり、2項目は各材料の吸着等温線における測定相対圧により決定される。これらの式より、 $_{\text{ads}}S_{\text{diff}}$ は式 (8) により求められる。

$$_{\text{ads}}S_{\text{diff}} = _{\text{gas}}S - \Delta_{\text{ads}}S_{\text{diff}} \quad (8)$$

CBとGCB (II) の被覆率 θ に対する、各エントロピーの値を図7および図8に示す。図中のA、矢印BならびにCは N_2 ガス絶対エントロピー、微分吸着エントロピーの変化量および微分吸着エントロピーの絶対量を表し、波線 a、b、c、d は、それぞれ77.4K、101.3 kPa (沸点) における、 N_2 ガスの絶対エントロピー ($_{\text{gas}}S^0=151.9\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)、沸点における N_2 (液体) の絶対吸着エントロピー ($79.75\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)、融点 (63.14 K) における N_2 (液体) の絶対吸着エントロピー

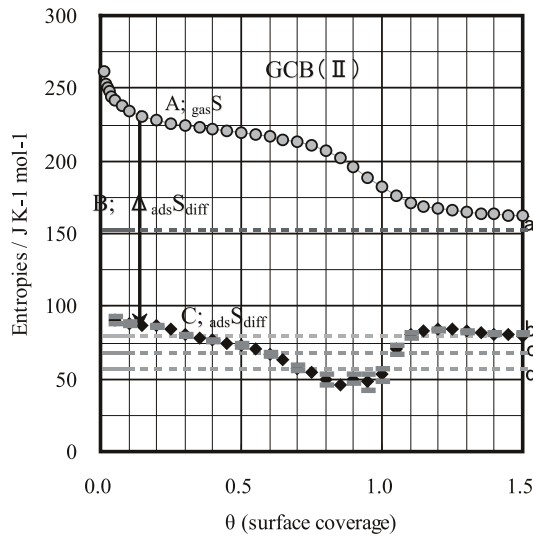


図8. 吸着被覆率 (θ) に対する吸着エントロピー ($N_2 \cdot 77K \cdot GCB(II)$)

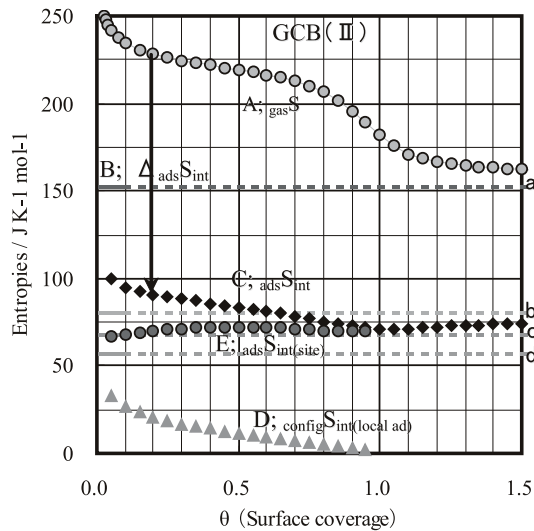


図9. 吸着被覆率 (θ) に対する積分吸着エントロピー ($N_2 \cdot 77K \cdot GCB(II)$)

(68.24 J K⁻¹ mol⁻¹)、ならびに融点 (63.14 K) における N_2 (固体) の絶対吸着エントロピー (57.03 J K⁻¹ mol⁻¹) を表している。図7のCBでは、全被覆率で $\Delta_{ads} S_{diff}$ は70~80 J/mol · K でほぼ一定になる。70 J/mol · K は63.14 K (融点) での液体状態、80 J/mol · K は77.35 K での液体状態のエントロピーに一致している。一方、図8のGCB (II) において被覆率によって大きくエントロピーは変化している。均一表面ではそのエントロピーは基本的に不変となるべきであるが、このように被覆率による違いが生じている原因は、配置のエントロピーが関与しているものと思われる。そこで、均一表面での吸着サイトにおいて配置のエントロピーを考

慮した積分吸着エントロピー $_{ads} S_{int(site)}$ を以下の式 (9) ~式 (11) により求めた。積分吸着エントロピーの変化量 ($\Delta_{ads} S_{int}$) は式 (9) より求められる。

$$\Delta_{ads} S_{int} = \frac{1}{\theta} \int_0^\theta \frac{\Delta_{ads} H_{diff}}{T} d\theta + \frac{R}{\theta} \int_0^\theta d[\ln(p/p^0)] \quad (9)$$

式中2項目はこれまで、低被覆率での測定が難しかったが、極低圧からの吸着等温線測定が可能になったことで、容易に把握することが出来るようになった。この式 (9) と N_2 ガスの絶対エントロピー式 (7) より、積分吸着エントロピーの絶対量は式 (10)

$$_{ads} S_{int} = _{gas} S - \Delta_{ads} S_{int} \quad (10)$$

により求められ、これらの結果を図9に示す。図中のA、矢印BならびにCは N_2 ガス絶対エントロピー、積分吸着エントロピーの変化量および積分吸着エントロピーの絶対量を表す。波線 a ~ d は図7, 8に示した各状態でのエントロピーと同等である。積分吸着エントロピーの絶対量は被覆率1以上で一定になるが、被覆率0~1の間で徐々に変化している。これはGCB (II) の様に表面が均一の場合、それぞれの吸着サイトではほぼ同等のエネルギー状態であり、吸着質はこのサイトに均しい確率で吸着する可能性がある。このような場合は式 (11) に示す、局所モデルを考慮した配置のエントロピー $_{config} S_{int(local,ads)}$ を求め (図内D)、式 (12) の様に吸着サイトにおける積分吸着エントロピー $_{ads} S_{int(site)}$ (図内E) を算出することが出来る。

$$_{config} S_{int(local,ad)} = -R \left[\frac{1-\theta}{\theta} \ln(1-\theta) + \ln \theta \right] \quad (11)$$

$$_{ads} S_{int(site)} = _{ads} S_{int} - _{config} S_{int(local,ad)} \quad (12)$$

Eより、吸着サイトにおける積分吸着エントロピーは被覆率に関係なく、 $67 \pm 3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ になった。これは、融点における液体状態の N_2 のエントロピーに均しい。このGCB吸着サイト上 N_2 分子の吸着状態におけるエントロピーデータは理論研究を行う上で非常に重要な参照データになりうると思われる。¹⁰⁾

7. まとめ

極低圧 ($P/P_0=1E-8$ ~) かつ低被覆率 ($\theta < 0.4$) か

らの吸着等温線測定が高い到達真空度や安定した極低圧測定ならびに新規死容積測定技術を備えたBELSORPmaxにより可能になったことで、これまで難しかった高精度・高分解能・高再現性の比表面積測定（13倍の測定精度の向上）を可能にしたばかりでなく、低被覆率における材料表面のエネルギー特性を等量微分吸着熱（微分吸着エンタルピー）や、吸着状態での窒素分子の状態を微分吸着エントロピーや積分吸着エントロピーから把握することが可能となった。今回、表面状態の異なるGCBとCBの窒素（77.4K）の吸着等温線から両者を算出すると、GCBはCBに比べ表面状態がより均一であること、またこのとき、吸着質である窒素分子は窒素の融点（63.14K）における液体状態であることを見いだすことが可能となった。

8. 謝辞

本研究の成果は2010年度の吸着学会にて奨励賞を頂く事が出来ました。これも、吸着分野の研究を行うきっかけ与えて頂いた熊本大学名誉教授の広瀬勉先生、米国USCのJames Ritter先生、また、本研究のご指導を頂きました、関西学院大学名誉教授の直野博光先生をはじめ、弊社、諸先輩方をはじめとする全社員のご協力のおかげです。此处に記し謝意を表します。

【参考文献】

- 1) M. Yoshida, J.A. Ritter, A. Kodama, M. Goto, T. Hirose, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 6243 (2006).
- 2) K. Nakai, J. Sonoda, M. Yoshida, M. Hakuman, H. Naono, *From Zeolites to Porous MOF Materials-40th IZC (Elsevier)*, **70**, 831 (2007)
- 3) K. Nakai, J. Sonoda, M. Yoshida, M. Hakuman, H. Naono, *Adsorption*, **13**, 351 (2007)
- 4) K. Nakai, J. Sonoda, H. Iegami, H. Naono, *Adsorption* **11**, 227 (2005)
- 5) Certificated Reference Material sheet of LGC 2102 from LGC
- 6) Certificated Reference Material sheet of CRM 170 from BCR
- 7) F. Rouquerol, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Adsorption by powders and porous solids, Academic Press, New York* (1999)
- 8) 吉田 将之、仲井 和之, *Adsorption News*, **21**, No.4, 5 (2007)
- 9) 吉田 将之 分離技術、第41巻2号、29 (2011)

- 10) K. Nakai, M. Yoshida, J. Sonoda, Y. Nakada, M. Hakuman, H. Naono, *J. Col. & Int. Sci.*, **351**, 507 (2010)



吉田 将之
日本ベル株式会社 開発部
開発1課 課長
博士（工学）

- 1999年 米国サウスキャロライナ大学化学工学科研究員
2001年 熊本大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了
2001年 日本ベル株式会社技術開発部入社
2005年 京都大学大学院工学研究科受託研究員
2006年～日本ベル株式会社開発部開発1課課長（現職）

ホットトピックス

ミカン搾汁残渣を用いた有害陰イオンの 吸着・除去

Adsorptive removal of hazardous anionic
species by using orange juice residue

佐賀大学
Saga University

井 上 勝 利
Katsutoshi Inoue

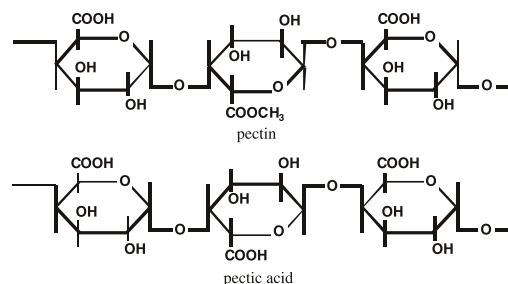
1. はじめに

2002年12月末に「バイオマスニッポン総合戦略」が閣議決定され、わが国の国策としてスタートした。これは元来2酸化炭素の排出抑制のため、カーボンニュートラルの考えの下に化石燃料をバイオマスで代替することを主な目的としたものである。このため様々なバイオマスの燃料化の研究が現在活発に進められている。また本総合戦略においては“もったいない”の考えの下にバイオマス資源のより広範な有効利用も奨励されている¹⁾。

バイオマスには化石資源から製造される様々な物質、材料と比較しても優れた機能を有する天然物の成分が多く含まれている。そのような機能を発掘し、有効利用することにより、自然に適合した環境に優しい循環型社会が創生できる。筆者はこのような考えの下に様々なバイオマス廃棄物を原料とした分離機能材料を開発し、環境中の有害物質の除去、および最近注目を集めている使用済み小型家電を始めとする様々な廃棄物からのレアメタルや貴金属等の有価金属の回収のために利用する研究を行ってきた。これまで吸着剤として用いたのは、ミカンやリンゴの搾汁残渣、昆布やアオサ等の海藻廃棄物、渋柿廃棄物、ブドウ廃棄物、木質廃棄物、稲藁、麦藁等や間接的なバイオマス廃棄物である古紙等であるが、これらの概要については以前の総説で紹介した^{2,3)}。本稿ではこれらの内、ミカン搾汁残渣から調製した吸着剤の有害陰イオンに対する吸着挙動について紹介する。

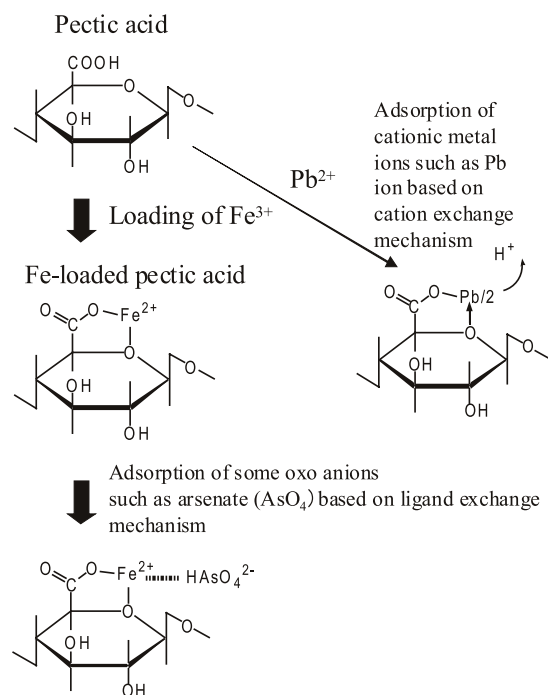
2. ミカン搾汁残渣の吸着剤の調製

ミカンやリンゴ等の果実中には酸性多糖類のペクチン酸が部分的にメチルエステル化したペクチンと呼ばれる多糖類含まれている。ペクチン酸とペクチンの化学構造をScheme 1に示す。



Scheme 1 Chemical structures of pectin and pectic acid

Scheme 2に示すように、ペクチン酸は金属陽イオンにカルボキシル基と糖鎖のピラノース環の酸素原子とが配位することにより安定な5員環キレートを形成するため、天然のキレート高分子として挙動する。ここで銀(I)や銅(II)等の1価や2価の低原子価の陽イオン種として存在する金属イオンはそのまま陽イオン交換反応により吸着され、糖鎖ユニットと1:1および1:2キレートを形成すると考えられる。しかし鉄(III)やジルコニウム(IV)等の高原子価の金属イオンに対しては大きな立体障害を生ずるため、1個



Scheme 2 Adsorption mechanism of cationic metal ions on pectic acid and that of oxoanions on that loaded with multi-valent metal ions

の金属イオンに対して1または2ユニットの糖鎖が配位した高分子錯体が形成され、残りの電荷は水中の水酸イオンや塩化物イオン等の陰イオンにより中和されていると考えられる。またこれらの金属イオンにはいくつかの水分子も配位していると考えられる。これらの陰イオンや水分子は水中で陰イオン種または中性種として存在する砒素イオン、亜砒素イオン、リン酸イオン、アンチモン酸イオン、フッ化物イオン等の有害陰イオンにより配位子交換され、これら有害陰イオンが吸着する。すなわちペクチン酸は使い方により陽イオン交換体としても陰イオン交換体としても機能する。

ペクチン酸は優れた吸着機能を有する吸着剤ではあるが、これらを純粋な形で抽出して吸着剤に調製するには多大のコストを要する。そこでペクチン酸を多く含有するミカンの搾汁残渣（ジュースカス）をそのまま丸ごと利用した安価な吸着剤を調製することを試みた。

ミカン搾汁残渣の主要成分はセルロースやヘミセルロースの多糖類であるが、この他に先述のペクチンを10%程度含む。そこで以下の方法で搾汁残渣をそのまま吸着剤として利用する技術の開発を行った⁴⁾。すなわち搾汁直後の残渣を飽和の水酸化カルシウム水溶液と共に粉碎した後、中性になるまでデカンテーションにより数回水洗し、最後に濾過した後70℃で48時間乾燥させた。ここで搾汁残渣は細粒化されると共に水酸化カルシウムによりペクチンのメチルエステル体の部分がケン化され、ペクチン酸のカルシウム塩となる。

3. 高原子価の金属イオンを吸着・担持したミカン搾汁残渣の吸着剤の各種陰イオンに対する吸着特性

Fig. 1 にこのようにして調製されたミカン搾汁残渣の吸着剤（Saponified Orange Juice Residue, SOJR）による様々の金属イオンの吸着百分率とpHとの関係を示す。

前述のようにSOJRに鉄（Ⅲ）、3価や4価のランタニド元素、あるいはジルコニウム（Ⅳ）等の高原子価の金属イオンを担持させることにより、砒素、リン、アンチモンのようなオキソアニオンやフッ素の吸着・除去が可能となる。このような発想からSOJRに3価の鉄、ランタン、セリウムまたは4価のジルコニウム等の高原子価金属イオンを担持した吸着剤を調製し、水中でオキソアニオンとして存在する砒素（ⅤおよびⅢ）、リン（Ⅴ）、アンチモン（ⅤおよびⅢ）、セレン（ⅣおよびⅥ）及びフッ化物イオンならびに4フッ化ホウ

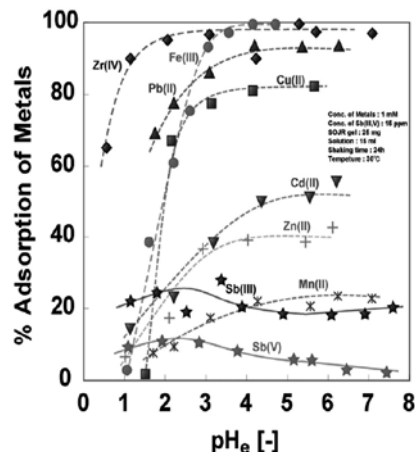


Fig. 1 % Adsorption of some metal ions on SOJR as a function of equilibrium pH.

素の吸着・除去の研究を行った。本稿では紙面の関係上砒素とフッ化物イオンの吸着について紹介する。

3.1 3価及び5価の砒素の吸着⁵⁾

砒素は工場排水の他、地下水や温泉水に多く含まれており、世界的な環境問題となっていることは周知の通りである。現在砒素含有排水の多くは鉄共沈法で除去されているが、この方法では砒素を含有し、しかも含水率が大きな汚泥が大量に発生するという問題がある。これに対して吸着法は汚泥の発生とは無関係であり、これまでに多くの研究が行われてきた。筆者らはバイオマス廃棄物による吸着・除去の可能性を探った。

Fig. 2 (a) および (b) にジルコニウム（Ⅳ）、鉄（Ⅲ）またはセリウム（Ⅲ）イオンを吸着担持したSOJRへの5価および3価の砒素の吸着百分率とpHとの関係をそれぞれ示す。いずれの場合も鉄やセリウム担持のものよりジルコニウム担持のSOJRの方がより広範なpHで砒素を効率的に吸着している。すなわちジルコニウム担持のSOJRでは砒素（Ⅴ）についてはpH=2-8の広範な領域でほぼ定量的に吸着され、砒素（Ⅲ）についてもpH=8-11の領域で90%以上の吸着が起こる、またpH>13~14の塩基性領域においてほぼ定量的な溶離が起こると予想される。

またジルコニウム（Ⅳ）以外の高原子価金属は特に低pH領域における漏出が著しく、溶離の際に吸着担持した金属イオンの殆どが失われ、実用的にはジルコニウム（Ⅳ）以外を担持金属イオンとして使用することは困難であることが分かった。

さらにジルコニウム（Ⅳ）担持SOJRでは過剰濃度の硫酸イオン、塩化物イオン、または炭酸イオンが共

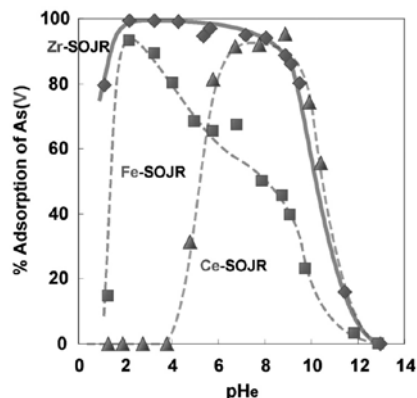


Fig. 2 (a) Adsorption of As(V) on SOJR loaded with Zr(IV), Fe(III) and Ce(III) at varying pH

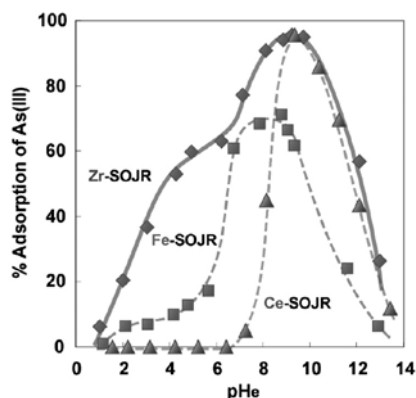


Fig. 2 (b) Adsorption of As(III) on SOJR loaded with Zr(IV), Fe(III) and Ce(III) at varying pH

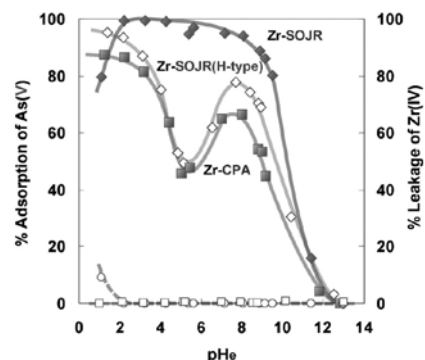


Fig. 3 Adsorption of As(V) on Zr(IV)-loaded SOJR (Zr-SOJR), calcium free SOJR loaded with Zr(IV) (Zr-SOJR(H-type)) and crosslinked pectic acid gel loaded with Zr(IV) (Zr-CPA) as well as the leakage of loaded Zr(IV) loaded on each sorbent

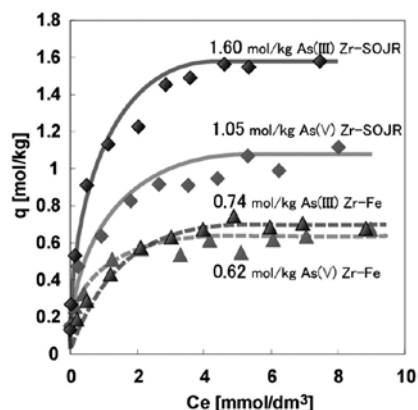


Fig. 4 Adsorption isotherms of As(V and III) on Zr(IV)-loaded SOJR and commercially available zirconium ferrite. The numeric in the figure is the maximum adsorption capacity for As(V and III) on each adsorbent

存しても砒素は選択的に吸着される。

Fig. 3 にジルコニウム (IV) 担持 SOJR (Zr-SOJR)、SOJR を希塩酸で洗浄して含まれるカルシウムを除去したものにジルコニウム (IV) を担持した吸着剤 (Zr-SOJR (H-type))、ならびにペクチン酸をホルムアルデヒドで架橋したものにジルコニウム (IV) を担持した吸着剤 (Zr-CPA) を用いて砒素 (V) の吸着を行った場合の吸着百分率と吸着後の pH の関係を示す。興味深いことに SOJR からカルシウムを除去すると吸着はかなり低下し、ペクチン酸の吸着剤による吸着と類似してくる。このことから SOJR 中に含まれるカルシウムが砒素の吸着に大きく関与していることが窺える。

Fig. 4 にジルコニウム (IV) 担持 SOJR、ならびに同じくジルコニウムの無機化合物でリンの吸着剤として市販されているジルコニウムフェライト ($\text{ZrFe}_2(\text{OH})_8$) への 5 価および 3 価の砒素の吸着等

温線を示す。いずれの場合も Langmuir 型の吸着等温線となっている。SOJR では 5 価および 3 価の砒素に対する飽和吸着量はそれぞれ 1.05 および 1.60 mol/kg と見積もられ、いずれもジルコニウムフェライトの場合よりもかなり大きい。

3.2 フッ化物イオンの吸着^{6,7)}

フッ素含有排水は半導体やステンレスの表面処理、リン酸肥料の製造等において大量に発生している他、低濃度のフッ素は電気メッキの廃液や地下水や温泉水にも含まれている。高濃度のフッ素はカルシウム添加により、難溶性のフッ化カルシウムの沈殿として除去されているが、この方法では 10 数 mg/L 程度にしか低減できず、我が国の排水基準値の 8 mg/L をクリアすることはできない。このため中小の電気メッキ業者や温泉施設を中心として低濃度のフッ素の経済的な除

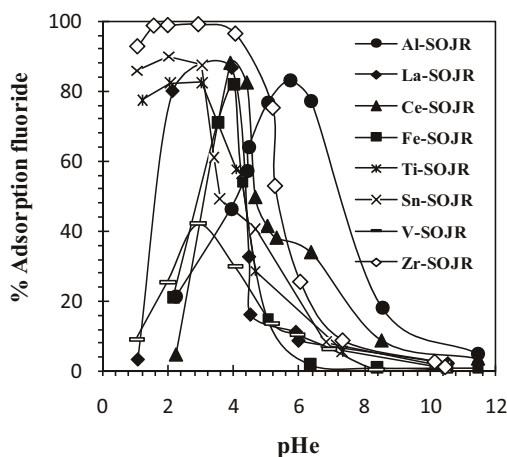


Fig. 5 Adsorption of fluoride on SOJR loaded with some multi-valent metal ions at varying pH

去技術の実用化が望まれている。

Fig. 5 に 3 価及び 4 価の金属イオンを担持した SOJR によるフッ化物イオンの吸着百分率と吸着後の pH との関係を示す。担持金属イオンによりフッ化物イオンの吸着が起こる pH 領域が変化することが分かる。すなわちジルコニウム (IV) や錫 (IV) あるいはランタン (III) 等では $\text{pH} < 4$ の低 pH 領域において最大の吸着を示し、 $\text{pH} > 6$ では著しく低下する。これに対してアルミニウム (III) では $\text{pH} \sim 6$ 付近で吸着が最大となる。

Fig. 6 にそれぞれ吸着が最適となる pH におけるいくつかの高原子価金属イオン担持の SOJR によるフッ化物イオンの吸着等温線を示す。これらの内では Zr-SOJR が最も大きな吸着量を示す。

Fig. 7 に 38 mg/L のフッ化物イオンを含む実際のメッキ廃液より Zr-SOJR を用いて吸着・除去を行った場合の吸着・除去後の液中のフッ化物の濃度と固液比の関係を示す。1 L の液に対して 4 g の Zr-SOJR を添

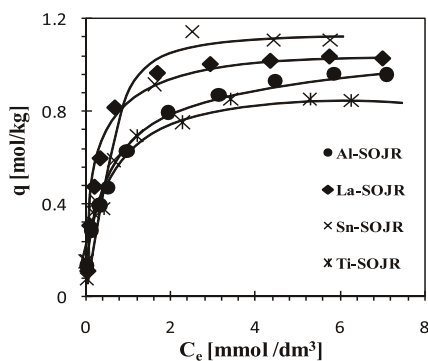


Fig. 6 Adsorption isotherms of fluoride on some multi-valent metal ion loaded SOJR at 303 K.

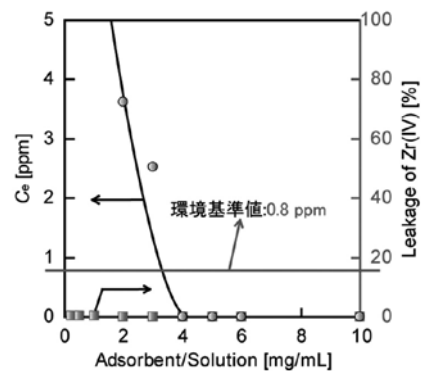


Fig. 7 Relationship between the concentration of fluoride in the actual waste solution of plating after adsorption on Zr-SOJR and solid/liquid ratio (ratio of dry weight of added Zr-SOJR to volume of test solution)

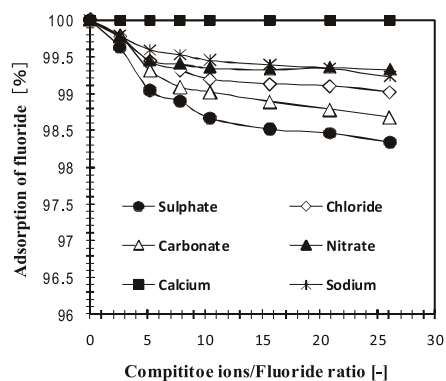


Fig. 8 Effect of the concentration ratio of competitive ions to fluoride ion in the solution on the adsorption of fluoride on Zr-SOJR

加すれば検出限界以下となった。この結果より Zr-SOJR は実液に対して有効であることが実証された。

Fig. 8 に水中にフッ化物イオンと共に他の陰イオンが共存する場合のフッ化物の吸着を示す。他の陰イオン、特に硫酸イオンが共存するとフッ化物の吸着は幾分阻害されるが、その程度は僅かであり、Zr-SOJR がフッ化物イオンに対して高い選択性を有することが分かる。

フッ化物イオンはジルコニウム (IV) やアルミニウム (III) 等の金属イオンと安定な錯体を形成する。このため金属イオン担持の吸着剤では担持金属イオンが水中のフッ化物イオンと結合して水中に漏出し、吸着能が劣化するというトラブルが見られる。Fig. 9 に様々な条件における Zr-SOJR からの担持ジルコニウム (IV) イオンの漏出百分率を示す。吸着に最適な $\text{pH} = 2 \sim 3$ ではフッ化物の初濃度が約 40 mg/L 以上になると著しい漏出が見られる。しかし溶離が起こる $\text{pH} >$

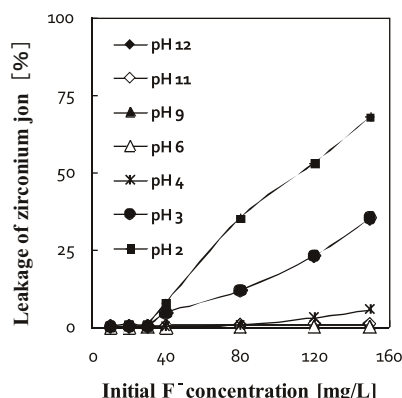


Fig. 9 Leakage of loaded zirconium(IV) from Zr-SOJR at various pH at varying initial concentration of fluoride.

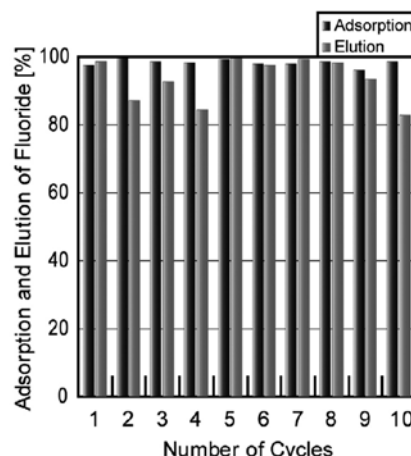


Fig. 10 Result of the cycle test of adsorption of fluoride on Zr-SOJR followed by elution with dilute NaOH solution

6では漏出は無視でき、溶離には問題ない。

Fig. 10にZr-SOJRにフッ化物イオンの吸着と溶離を繰り返した場合の吸着、溶離の百分率と繰り返し回数との関係を示す。10回の繰り返しに対しても吸着、溶離機能に大きな変化は見られず、バイオマス廃棄物の吸着剤でもかなりの耐久性を有することが明らかである。

4. おわりに

以上代表的なバイオマス廃棄物のミカン搾汁残渣による砒素とフッ化物イオンの吸着・分離について紹介した。このように身近なバイオマス廃棄物の機能を認識し利用することにより持続型社会の構築への寄与が期待できる。

謝辞：本研究の一部はNEDOの「省水型・環境調和型水循環プロジェクト」の研究開発によるものである。

[参考文献]

- 1) 例えば小宮山宏、迫田彰義、松村幸彦、“バイオマス・ニッポンー日本再生に向けてー”、(2003) 日刊工業新聞社、東京。
- 2) 井上勝利、“バイオマス廃棄物の有効利用による有害金属の除去および有価金属の回収”、J.MMIJ (資源・素材学会誌), **123**, 59 (2007)。
- 3) 井上勝利、“バイオマス廃棄物のイオン交換特性とその利用技術の開発”、日本イオン交換学会誌、**21**, 20(2010)。

- 4) R.P. Dhakal, K.N. Ghimire, K. Inoue, *Hydrometallurgy*, **79**, 182(2005)。
- 5) B.K. Biswas, J. Inoue, K. Inoue, K.N. Ghimire, H. Harada, K. Ohto, H. Kawakita, *J. Hazard. Mater.*, **154**, 1066(2008)。
- 6) H. Paudyal, B. Pangeni, K. Inoue, M. Matsueda, R. Suzuki, H. Kawakita, K. Ohto, B.K. Biswas, S. Alam, *Sep. Sci. Technol.*, accepted (2011)。
- 7) H. Paudyal, B. Pangeni, K. Inoue, H. Kawakita, K. Ohto, H. Harada, S. Biswas, *J. Hazard. Mater.*, accepted (2011)。



井上 勝利

国立大学法人 佐賀大学
名誉教授、客員研究員 (特任教授)

- 1971年 九州大学大学院工学研究科合成化学専攻
博士課程単位修得退学
- 1971年 佐賀大学講師 (理工学部工業化学科)
- 1974年 工学博士 (九州大学)
- 1974年 佐賀大学助教授 (理工学部工業化学科)
- 1986年 同上教授
- 2009年 佐賀大学を定年退職、現職

関連学会のお知らせ

The 6th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (PBAST-6)

May 20 – 23, 2012

NTUH International Convention Center, Taipei, Taiwan

Website: <http://www.pbast6.tw/>

Important Dates

Jan 31, 2012: Abstract Submission Deadline

Feb 28, 2012: Notification of Acceptance

March 31, 2012: Early Registration Deadline

May 04, 2012: Online Registration Deadline

May 20~23, 2012: Conference

May 23, 2012: Manuscripts for Special Issue of "Adsorption" due

Welcome and Scope

The Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology is an important opportunity for academics, researchers and industrialists working on adsorption-related area, particularly from the Asia Pacific region, to interact, exchange ideas and discuss possible collaborations. The aim is to bring the participants up to date with the latest technological trends and to motivate students by the chance of meeting the leading scientists.

The conference was held once in every three years since inaugurated in Japan (1997), and has traveled through Australia (2000), Korea (2003), China (2006) and Singapore (2009). The next event, PBAST-6, will take place from May 20 - 23, 2012 in Taipei. It is organized by National Central University (NCU) and National Taiwan University (NTU), with the supports from Catalyst society of Taiwan (CST), Chinese Colloidal & interface Society (CCIS), Academia Sinica and National Science Council of Taiwan.

Taipei was founded in the early 18th century and has become a metropolitan with close to 3 million populations. It is a city blending with modern technology and historical cultural. The city also has long established reputation as a gourmet's paradise, boasting cuisine from every region of China. The COMPUTEX TAIPEI exhibition held yearly in late May has become the largest computer show in the world. You may find all kinds of new gadgets at a bargain price this time of the year.

We are here extending our sincerest welcome to all colleagues around the world in the adsorption field, and promise to host a memorable conference. This, however, can only happen with your active participation and presentation. As usual, the papers presented in the conference will be selected and published as a special issue in the journal "Adsorption", after proper reviewing process.

Chair Chiang, Anthony S.T.

Co-Chair Mou, Chung-Yuan

Secretary General Liu, Shang-Bin

Call for Abstract

The Scientific Committee of PBAST-6 invite abstracts for both oral and poster presentations related to the following areas:

- A. Adsorption for energy applications
- B. Adsorption for bio-applications
- C. Adsorption for environmental applications
- D. Adsorption measurements and instrumentation
- E. Chemisorption & Catalysis
- F. Fundamentals of adsorption
- G. Novel adsorbent materials
- H. Novel adsorption processes
- I. Miscellaneous

Keynote Speakers

Ralph T. Yang (U. Michigan, USA)

Cary T. Chiou (Nat'l Cheng Kung U., Taiwan)

Alois Jungbauer (U. of Natural Resources and Applied Life Sciences, Vienna)

Invited Speakers

Bai, Hsun-Ling (Nat'l Chiao Tung U., Taiwan)

Bhatia, Suresh (U. Queensland, Australia)

Cejka, Jiri (J. Heyrovský Inst., Czech)

De Ménorval, Louis-Charles (ICGM-AIME, CNRS, France)

Deng, Feng (WIPM, Chinese Academy of Sci., China)

Do, Duong D. (U. Queensland, Australia)
Singapore)

Hu, Xijun (U. Sci. & Tech., Hong Kong)

Kaskel, Stefan (TU Dresden, Germany)

Li, Yongdan (Tianjin U., China)
China)

Lin, Jerry (Arizona State U., USA)

Miyahara, Minoru (Kyoto U., Japan)

Qiu, Shilun (Jilin U., China)

Sayari, Abdelhamid (U. Ottawa, Canada)

Suen, Shing-Yi (Nat'l Chung Hsing U., Taiwan)

Talu, Orhan (Cleveland State U., USA)

Xiao, Feng-Shou (Zhejiang U., China)

Yang, Bolun (Xi'an Jiaotong U., China)

Zheng, Xiaoming (Zhejiang U., China)

Baron, Gino (Vrije U. Brussel, Belgium)

Cavalcante, Celio L.Jr. (U. Federal do Ceará, Brazil)

Cho, Soon-Haeng (Korea Inst. Energy Res., Korea)

Farooq, Shamsuzzaman (Nat'l U. Singapore,

Kaneko, Katsumi (Shinshu U., Japan)

Lee, Chang-Ha (Yonsei U., Korea)

Liu, Zhongmin (DICP, Chinese Academy of Sci.,

Mazzotti, Macro (ETH, Switzerland)

Monson, Peter (U. Mass Amherst, USA)

Ritter, James (U. South Carolina, USA)

Su, Bao-Lian (U. Namur, FUNDP, Belgium)

Sokoda, Akiyoshi (U. Tokyo, Japan)

Tan, Chung-Sung (Nat'l Tsing Hua U., Taiwan)

Xie, Youchang (Peking U., China)

Zhao, Dongyan (Fudan U., China)

International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2012 (ZMPC2012)

July 28 – August 1, 2012, Hiroshima

Organized by Japan Association of Zeolite

Invitation

The organizing committee cordially invites you to participate in ZMPC2012. It will take place during July 28 – August 1, 2012 at ASTER PLAZA, Hiroshima, Japan. The symposium aims at promoting the fundamental and applied studies on microporous, mesoporous, and layered materials. The scientific program will consist of plenary and keynote lectures, and oral and poster presentations.

Scope

The symposium aims at promoting the fundamental and applied studies on microporous, mesoporous, and layered materials. The major topics of the symposium will be:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| 1. Mineralogy and Crystallography | 8. Membranes and Films |
| 2. Synthesis | 9. Computational Chemistry |
| 3. Post-synthetic Treatment | 10. Layered Materials |
| 4. Characterization | 11. New Porous Materials |
| 5. Ion Exchange | 12. Novel Applications |
| 6. Catalysis | 13. Industrial Applications |
| 7. Adsorption and Diffusion | |

Scientific Program

The scientific program will consist of plenary and keynote lectures, and oral and poster presentations.

Plenary Speakers:

Avelino Corma (Universidad Politécnica de Valencia, Spain)

Jiří Čejka (J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Czech Republic)

Kazuyuki Kuroda (Waseda University, Japan)

Ryong Ryoo (Korea Advanced Institute of Science and Technology, South Korea)

Takashi Tatsumi (Tokyo Institute of Technology, Japan)

Valentin Valtchev (ENSICAEN, Université de Caen, CNRS, France)

Keynote Speakers:

Hyoung Jin Choi (Inha University, South Korea)

Plinio Innocenzi (Università di Sassari, Italy)

Freek Kapteijn (Delft University of Technology, Netherlands)

Stefan Kaskel (Dresden University of Technology, Germany)

An-Hui Lu (Dalian University of Technology, China)

Masahiko Matsukata (Waseda University, Japan)

Russell E. Morris (The University of St Andrews, UK)

Alexander Neimark (Rutgers University, USA)

Tatsuya Okubo (The University of Tokyo, Japan)	Carlo Perego (Istituto Eni Donegani, Eni SpA, Italy)
Wieslaw J. Roth (J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Czech Republic)	
George Shimizu (University of Calgary, Canada)	Ben Slater (University College London, UK)
Takahiko Takewaki (Mitsubishi Chemical Co., Japan)	Hideaki Tsuneki (Nippon Shokubai Co., Ltd., Japan)
Jeroen A. van Bokhoven (ETH Zurich, Switzerland)	Peng Wu (East China Normal University, China)
Yushan Yan (University of Delaware, USA)	

Key Dates

December 15, 2011	Deadline for extended abstracts
February 29, 2012	Notice of paper acceptance
April 30, 2012	Deadline for early registration
July 26- 27, 2012	Pre-symposium in Kyoto
July 28- August 1, 2012	ZMPC2012

Organizing Committee

Chair Tsuneji Sano (Hiroshima Univ.)

Vice Chair Takashi Tsunoda (Asahi Kasei Chemicals Corp.)

Secretary Kei Inumaru (Hiroshima Univ.)

Treasurer Yasunori Oumi (Gifu Univ.)

Program & Publications

Chair persons: Kazuyuki Maeda (Tokyo Univ. of Agr. & Technol.), Naonobu Katada (Tottori Univ.)

Atsushi Satsuma (Nagoya Univ.), Akihiko Matsumoto (Toyohashi Univ. of Technol.), Norikazu Nishiyama (Osaka Univ.), Katsutoshi Yamamoto (Univ. of Kitakyushu), Akira Endo (AIST), Takuji Ikeda (AIST)

Local Organizing Committee

Toshinori Tsuru (Hiroshima Univ.), Masahiro Sadakane (Hiroshima Univ.), Tomohisa Yoshioka (Hiroshima Univ.), Yusuke Ide (Hiroshima Univ.), Masakoto Kanezashi (Hiroshima Univ.)

Registration

The registration fee is to be announced on the web in December 2011.

Correspondence

Prof. Kei Inumaru (Secretary, ZMPC2012)

Department of Applied Chemistry, Hiroshima University

E-mail: secretary@zmpc.org

Fax: +81-82-424-5494

Detailed Information

<http://www.zmpc.org/>

The 10th International Symposium on Electrokinetic Phenomena (ELKIN 10th)

May 20-24, 2012

Tsukuba, Japan

Website: <http://www.envr.tsukuba.ac.jp/~elkin12/>

主 催：界面動電現象研究会

協 賛：化学工学会、化学工学会材料・界面部会、高分子学会、色材協会、資源・素材学会、触媒学会、土壤物理学会、粉体工学会、日本化学会、日本画像学会、日本付着学会、日本食品化学工学会、日本土壤肥料学会、日本粘土学会、日本腐植物質学会、日本分析化学会、日本膜学会、日本水環境学会、日本薬学会、日本油化学会、日本油化学会オレオナノサイエンス部会、農業農村工学会、日本塗装技術協会、日本レオロジー学会（申請中）（いずれも予定）

会 期：2012年5月20日（日）～5月24日（木）

会 場：筑波大学 大学会館（茨城県つくば市天王台1-1-1）

日 程：5月20日（日） 17：00-20：00 受付／ウェルカムレセプション
5月21日（月） 09：15～ 講演・発表
15：00～ ポスター紹介
17：30～ ポスター コアタイム（軽食付き）
5月22日（火） 09：15～ 発表
(夕食付)
5月23日（水） 09：15～ 発表
親睦会
5月24日（木） オプショナルツアー

参 加 費：（2月28日までお申込みの場合）

一般 50,000円、学生 25,000円、同伴者 20,000円

（3月1日以降のお申込み）

一般 60,000円、学生 30,000円、同伴者 20,000円

申込方法：参加申し込みの方は、氏名、連絡先（住所、TEL、FAX、E-mail）、会員種別（普通会员、協賛学会会員、学生）をご記入の上、E-mailで下記宛にお申し込みください。（2011年12月1日 受付開始）

＜ポスター発表受付＞ 2011年10月1日～2012年1月31日

タイトル、氏名、共同研究者（所属）、連絡先（住所、TEL、FAX、E-mail）、会員種別（普通会员、協賛学会会員、学生）をご記入の上、E-mailで下記宛お申し込みください。

申 込 先：Elkin2012: <http://www.envr.tsukuba.ac.jp/~elkin12/index.html>

担 当：足立泰久

筑波大学・大学院生命環境科学研究科 国際地縁技術開発科学専攻

〒305-8572 茨城県つくば市天王台1-1-1

Tel：029-853-4862 Fax：029-853-7198

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23年10月現在、50音順)

(株)アドール	エア・ウォーター(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)重松製作所
システムエンジニアサービス(株)	水ing(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）

大久保貴広（岡山大学）

神田 英輝（電力中央研究所）

清田 佳美（東洋大学）

田中 秀樹（京都大学）

中原 敏次（栗田工業株式会社）

宮部 寛志（富山大学）

向井 紳（北海道大学）

（五十音順）

Adsorption News Vol. 25 No. 3 (2011) 通巻 No. 98 2011年10月20日発行

事務局 〒920-1192 金沢市角間町 金沢大学理工研究域 機械工学系 内

Tel : 076-264-6472 Fax : 076-264-6496 E-mail : jsad@se.kanazawa-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)

School of Mechanical Engineering, College of Science and Engineering,

Kanazawa University

Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, JAPAN

Tel : +81-76-264-6472 Fax : +81-76-264-6496

E-mail : jsad@se.kanazawa-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/>