

Adsorption News

Vol. 16, No. 1 (March 2002)

通巻No. 60

目 次

- 巻頭言
水環境工学における吸着研究雑感……………湯浅 晶 2

- 第16回日本吸着学会研究発表会のお知らせ…………… 3

- 会 告
日本吸着学会事務局移転のお知らせ…………… 3
新入会員…………… 3

- 日本吸着学会学術賞受賞記念寄稿
吸着学会回想……………鈴木 基之 4

- 研究ハイライト
マンガン酸化物によるアルカリ金属イオンの電気化学的ホスト
ゲスト反応……………加納 博文 5
活性炭表面の含酸素官能基のXPSによる定性・定量分析の可能性
……………鈴木 義丈 9

- スポットライト
MCM-41表面の酸特性……………森 俊謙 13

- 本 棚…………… 14

- 関連学会のお知らせ
第20回関西界面科学セミナー…………… 12
The 3rd Pacific Basin Conference on Adsorption Science
and Technology…………… 15

日本吸着学会
The Japan Society on Adsorption

巻頭言

水環境工学における吸着研究雑感

岐阜大学流域環境研究センター 湯浅 晶



今からちょうど30年前の私の卒業論文テーマは「下水の用水化」であった。週に2～3回ほど下水処理場に通い、活性汚泥処理放流水を200リットル汲んで実験室に持ち帰った。木製風呂桶に攪拌機をセットして凝集沈殿処理を行い、上澄水を砂ろ過してから、粒状活性炭カラムに連続通水していた。毎日、最終処理水の過マンガン酸カリウム消費量や紫外吸光度を測定し、出回り始めたばかりの全有機炭素（TOC）計による水質分析を行っていた。今ではごく普通の高度下水処理のひとつであるが、当時の私にとって活性炭吸着処理は最先端技術であり、これで水道水なみに浄化されたと思えば塩素消毒もせず同級生の前で飲んで見せたりした。思えば冷や汗が出る。クリプトスポリジウムやジアルディアといった原虫感染症が問題になる遙か前のことである。水道水を生産する浄水場でも、病原微生物よりも有機物の制御に関心が高かった頃である。

当時の有機物に関する水道水質基準項目は過マンガン酸カリウム消費量、色度、フェノール類、陰イオン界面活性剤だけであり、TOCの必要性が言われ始めた程度であった。その後、塩素殺菌処理の過程で生じるトリハロメタン等の微量有機塩素化合物が水質基準項目に加わったのを手始めに、かび臭原因物質、農薬、有機溶剤等の個々の有機化合物が続々と追加された。現在では、水道水質基準94項目中の有機物関連は53項目にのぼり、別途ゴルフ場使用農薬26種類が監視項目に設定されている。最近ではいわゆる環境ホルモンについての懸念も高まっている。

現在の浄水場において活性炭吸着はこのような微量有機化合物を除去するためのほとんど唯一の処理技術といってよく、目的に合う活性炭を選定することが重要である。しかし大抵の場合、塩素消毒副生成物の原因となるフミン酸・フルボ酸などの腐植物質あるいは高分子有機物群の吸着除去もまた同時に要求される。低分子有機化合物と高分子有機物群のいずれの吸着性にもすぐれた活性炭の開発を期待したいところであるが、低分子有機化合物と高分子有機物群の一方のみですぐれた活性炭を開発し、活性炭を適宜組み合わせ合わせた処理プロセスを構築することも必要であろう。活性炭に替わる合成吸着剤の開発も大いに期待される。最近では、除去対象物質サイズが限外ろ過処理と逆浸透処理の中間くらいに相当するナノフィルターを用いた低分子有機化合物の除去プロセスの実用化研究がさかんである。活性炭に取って替わると思われぬが、ナノフィルターと活性炭の使い分けや併用の研究が必要であろう。

水処理における個々の有機化合物の活性炭吸着処理や吸着特性解析に関する研究はあいかわらず多い。取り扱われる有機化合物の種類も非常に多く、個々の有機物の吸着性は共存有機化合物の種類や濃度に左右される。河川水などの実際の水道原水では共存する腐植物質の影響が非常に大きい。活性炭の種類が変われば競合性を含めて吸着性が変わる。したがって、個別のケースに応じた実験結果報告や研究論文はさきなく多いが、個別性の顕著な研究結果は背景の異なる状況での研究結果とは必ずしも一致しないことが多く、研究成果の統合や普遍化が難しい。その反対に、吸着現象の解析の普遍化を目指した研究では、特殊な吸着挙動を示すケースには当然ながら適合しない。いずれも致し方ないことではある。自分の研究の切り口が一体どこにあるのかを十分にわきまえて、研究成果を誇るとともに限界も十分に認識しなければなるまい。

河川流域における農薬や栄養塩の流出や、土壌を汚染した有機塩素化合物の地下水中の移動・拡散のように水環境中の汚染物質の挙動の研究では、底泥や土壌などの固相への汚染物質の吸着過程あるいは分配が数理モデルに必ず組み込まれる。そこでは、ピーカースケールの実験で得た相間物質移動速度・吸着速度・吸着平衡などの吸着パラメータの数値をそのまま準用してシミュレーションを行う場合が多い。非常に大きな空間スケールの土壌相と水相の二相間物質分配に適用するにはそれなりに大きな時間スケールの取り方が必要であるが、必ずしも守られていないことが多い。水環境工学の随所で吸着の知識が必要であり、この分野の教育・研究にたずさわる者として吸着現象の科学や工学的取り扱いを確実に伝える責任を痛感する。

湯浅 晶 岐阜大学流域環境研究センター教授
工学博士

略歴 1972年 北海道大学工学部衛生工学科卒業
1976年 北海道大学工学部衛生工学科助手
1983年 岐阜大学工学部建設工学科講師
1985年 岐阜大学工学部建設工学科助教授
1993年 現職

第16回日本吸着学会研究発表会のお知らせ

松本平の自然の中で、上記研究発表会を開催します。日本吸着学会も成熟期に入り、設立時の熱気が失われつつあるという声も聞かれます。昨年のFOA7の成功を受けて、本発表会で持続的な活力を取り戻したいと存じます。多くの方々の参加をお願い申し上げます。

会 期：2002年10月18日（金）9：00 - 19日（土）

場 所：信州大学理学部

発表申込締切：2002年7月31日（水）

講演要旨締切：2002年9月13日（金）

詳細情報：ホームページ (<http://dione.shinshu-u.ac.jp/adsorb/>) で公開予定（2002年4月）

連絡先：〒390-8621 長野県松本市旭 3-1-1

信州大学理学部化学科 尾関寿美男

Tel: (0263)37-2567, Fax: (0263)37-2559

E-mail: sozeki@ripms.shinshu-u.ac.jp

会 告

日本吸着学会事務局移転のお知らせ

2002年4月より、日本吸着学会事務局が九州大学に移転となりました。住所、電話番号等は以下の通りです。

〒816-8580 福岡県春日市春日公園 6-1

九州大学大学院総合理工学研究院物質科学部門内

日本吸着学会事務局（担当：寺岡靖剛）

Tel: (092)583-7526 Fax: (092)573-0342

E-mail: jsad@mm.kyushu-u.ac.jp

新入会員（平成13年4月～平成14年3月）

《維持会員》

谷口商会株式会社

《正会員》

池田 穂高（東邦レオ(株)）

鈴木 義雄（味の素ファインテクノ(株)）

河村 名展（ミネベア(株)）

Wilmer A. Galinada（大阪府立大学）

小原 隆弘（(株)医器研）

坂田真砂代（熊本大学）

宮島 秀樹（三菱化工機(株)）

本間 千晶（北海道立林産試験場）

富山 好行（ズードケミー触媒(株)）

中条 克彦（(株)東芝）

若杉 玲子（熊本大学）

木本 雅裕（大阪酸素工業(株)）

眞野 利男（東洋カルゴン(株)）

日本吸着学会学術賞受賞記念寄稿

吸着学会回想

国際連合大学 鈴木 基之



昨年は新しい世紀に入り、その記念すべき年に歴史の町ー長崎において、我が国では2回目となる「国際吸着会議」が盛会の内に開催された。本学会の吉田弘之会長、金子克美会議組織委員長を始め、会議の準備、実行に当たられた多くの方々はその成功のお祝いを申し上げたい。そして、この機会に、本学会の発足のキッカケでもある国際吸着会議、国際学会組織設立の経緯などを簡単に振り返ってみたい。

吸着に関する国際的な会議は単発的なものも含め、それまでも色々と開催されてはいたが、「吸着の基礎に関する国際会議」がドイツのゲーミッシュェバルテンキルヘンにあるシュロス・エルマウにおいて1983年5月に開催されるということになり、ペンシルバニア大学のマイヤーズ (Alan Myers) 教授、レンスラー工科大学のベルフォート (Georges Belfort) 教授のお二人がコチエアマンとなり、小生もお誘いを受け組織委員の一人に名を連ねさせて頂いた。明治大学の竹内雍教授とミュンヘン空港からレンタカーを走らせアルプスの山へ向かったのが懐かしく思い起こされる。会議では、活性炭粒子内の二成分系ガスの拡散について報告を行い、多くの刺激に満ちたコメントを頂いたのを記憶している。

その後、この会議の成功を受け、これを3年に一度位の間隔で続けようということになり、サンタバーバラ (米, 1986)、ゾントオーフェン (独, 1989)、京都 (1992)、アシロマー (米, 1995)、ジアン (仏, 1998) と続き、長崎に至る事となったのである。

第2回のサンタバーバラにおける会議の後、この会議をアジア地域で開催してはどうかという話から、第4回を日本に招致しようという機運が起こり、いわばその準備を目的として日本吸着学会の設立に至る事となった。これが約15年前のことである。設立総会が東京の六本木にあった東京大学生産技術研究所 (現在は駒場に移転) で開催され、化学、物理、化学工学の相互乗り入れにより学会を設立し、我が国の吸着分野の一層の発展を目指し、国際的な貢献も推進しようということになった。これが京都での会議の開催につながる。

国際会議が継続されるようになった中で、国際学会組織を設立しようという動きも起こり、規則、人事などの相談、準備を進めて、京都の会議において国際吸着学会 (International Adsorption Society, IAS) が発足することとなり、マイヤーズ教授を初代の会長に選出した。事務局はオハイオ州立大学のケント・クナーベル (Kent Knaebel) 教授が引き受け、現在は大学を辞めてこの仕事に専心していただくという有難い状況になっている。Adsorption Newsが発刊され、後に学術論文誌「Adsorption」がKluwerから刊行されることとなるが、この間、出版社との種々の難しい交渉など思わぬ経験もさせて頂いた。

小生は二代目の会長を仰せつかり、ジアンにおいて三代目のルーヴェン (Douglas Ruthven) 教授に引き継ぎ、長崎においてパロン (Gino Baron) 教授がその後を継がれた。

また、アジア地域においては、国際吸着会議の前年に日中

米の吸着シンポジウムを中国で開催するという流れが生じ、1988年頃から米国のウースター工科大学のマー (Ed Ma) 教授、中国の呉平東 (Wu Pindong) 教授とともにその開催に預かった。このシンポジウムは中国において開催し、中国からの大勢の参加者との吸着分野の交流を図ることも主眼となっていたものであり4回ほど開催されたが、その後、現在ではアジア太平洋地域に拡大し、2000年にはオーストラリアで開催され、2003年には韓国での開催が予定されているというように展開している。

国内の学会も着実に進展し、現状では安定飛行に入ったようにも思える。本学会の運営に関しても、立ち上げの時期には種々の試行錯誤が行われた。本学会の文化として、エスタブリッシュメントを求めず、常に新しい価値の創造に向かって進むことが重要ではないかと感じている。即ち、古い学会にともすると見られるような、村の論理が世界の論理に優先するというような縮み指向ではなく、若い方々がこうあるべきと思う方向で突き進んでいくことが重要で、今後のこの方向での進展を期待したい。

学会の活動初期には、年会、夏のシンポジウムの企画、若手を表彰する奨励賞、吸着分野の技術賞などの学会の仕組みの創設など、色々と当時の楽しいことごとが思い出されてくる。今回、本学会の学術賞を自分自身が頂けるといのはなんとなく面映く、落ち着かない思いもする反面、大変名誉なことと感激しているのが実感である。

「吸着」というと、こじんまりとした学問・技術領域のように見えるが、個性的な人々を集め、エネルギー、環境、バイオなど新しい展開分野においてその大きな役割が期待される領域であり、この分野に身をおいたことによって国内、国外に極めて広い範囲の友を得ることが出来た。自分自身の出来たことは限られたものであるが、多くの人と出会い、多くのことを学び、視野を拡げることが出来、豊かな生き方を教えて頂いたように思う。学会の皆様のご健闘をお祈り申し上げるとともに、この場をお借りして感謝申し上げます次第である。

鈴木 基之 国際連合大学副学長 (平成10年～)

略歴	昭和38年	東京大学工学部化学工学科卒業
	昭和43年	東京大学工学系大学院博士課程修了 工博
受賞	昭和44年	東京大学生産技術研究所講師
	昭和48年	同助教授、昭和59年同教授
	平成7年～10年	同所長
	平成13年	東京大学退官
		化学工学会学会賞、環境保全功労者表彰 (環境庁長官)、Samuel Jenkinsメダル (国際水学会) など

研究ハイライト

マンガン酸化物によるアルカリ金属イオンの電気化学的ホストゲスト反応*

Electrochemical Host-Guest Reactions of Alkaline Metal Ions with Manganese Oxides

千葉大学理学部化学科
Department of Chemistry,
Faculty of Science,
Chiba University

加納 博文
Hirofumi Kanoh

1. はじめに

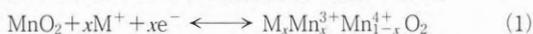
非水系におけるマンガン酸化物への電気化学的Li⁺挿入反応は、広範にかつ詳細に研究されてきている。これはいうまでもなく、リチウムイオン二次電池としての応用が主たる目的となされたものである。こういった電気化学反応は、水溶液系ではアルカリ金属イオンの分離・回収、センシングといった技術へ適用可能な機能をもたらす。

マンガンは多様な原子価を示すが、酸化物固体では主に3価と4価の混合原子価で存在し、マンガンと酸素の組成比や酸素欠損の量、あるいは、他種陽イオンの価数や量などに依存して、様々な異なる構造を形成する。近年では、水熱法とソフト化学法を組み合わせ、細孔径の異なるマイクロポーラスマンガン酸化物の合成が盛んに行われている¹⁾。これら酸化物の細孔径や形状を制御することで、アルカリ金属イオンに対するイオンふるい効果により、イオン選択性が発現することがわかっている。たとえば、スピネル型マンガン酸化物はLi⁺に対し高い選択性を示し^{2,3)}、パーネサイト型やホランダイト型は^{4,5)} K⁺やRb⁺に対して、トドロカイト型は⁶⁾ 0.27nmの半径をもつイオンに対しそれぞれ選択性を示す。

著者らは、スピネル型、パーネサイト型およびホランダイト型マンガン酸化物（それぞれの構造はFig. 9に示してある）を薄膜電極化し、水溶液における電気化学特性を検討した。その結果、それぞれの電極におけるイオン応答機構が異なることを明らかにしたので、その結果を以下に紹介する。

2. 電気化学解析^{2,7)}

二酸化マンガン (MnO₂) へのアルカリ金属イオン (M⁺) の挿入反応は、以下のような還元反応で記述できる。



この酸化還元反応は、M_xMn₂³⁺Mn₂⁴⁺O₄に対する均一固相反応モデルを用いて記述できる。まず、MnO₂/MnOOHなどの均一固相反応系に適用できるような相図を考える。MnO₂相は

M⁺が溶解している溶液相と平衡にあり、この相間でM⁺は移動できる。MnO₂相は白金など不活性な貴金属板上に薄膜化されており、電子は白金相との間で自由に行き来できる。M⁺と電子は全体の電気的中性条件を保ちながらMnO₂相内を自由に動き回ることができる。

これら相間のM⁺と電子 (e⁻) の平衡条件から、熱力学的に電極電位Eを式(2)として導くことができる。

$$E = (\mu_e^m + \mu_M^{l0})/F + (RT/F) [\ln a_M + (\partial \ln Z / \partial N_e) + (\partial \ln Z / \partial N_M)] \quad (2)$$

ここで、μ_iはそれぞれの成分i (Li⁺あるいはe⁻) の標準化学ポテンシャル、a_MはLi⁺の活量で、N_iはMnO₂固相内の成分iの数、ZはM⁺とe⁻の分布に関する自由度に対する分配関数である。固相内のM/Mn組成が一定のとき、式(2)の(∂lnZ/∂N_i)の項はゼロなので、式(3)となる。

$$E = \text{const.} + (RT/F) \ln a_M \quad (3)$$

この式は電極電位が溶液中のM⁺に対してネルンスト応答することを示す。一方a_Mが一定のときは、式(2)より電極電位は固相内のM⁺の濃度に依存して変化することを示す。言い換えれば、印加電位を適切に変えることにより、電極へのM⁺の挿入反応を制御できることになる。

このように、水溶液中におけるM_xMn₂³⁺Mn₂⁴⁺O₄電極へのM⁺の挿入反応は、電気化学的性質を調べることによって理解できることがわかる。

3. スピネル型マンガン酸化物 (3次元網目構造)^{7,8)}

LiMn³⁺Mn⁴⁺O₄スピネル型マンガン酸化物電極 (Pt/LiMn₂O₄) は、LiNO₃とMn(NO₃)₂の混合溶液 (Li/Mnモル比=0.5) を白金板に塗布し、1073Kで加熱処理を数分間行い、これを繰り返して均一な膜 (膜厚0.5-1μm) を形成する。これを電気化学的に酸化処理 (たとえば0.01M LiCl溶液中Ag/AgCl参照電極に対し、Pt/LiMn₂O₄電極に1Vの電位を印加する) を行って、固相からLi⁺をトポタクティックに抽出し、Pt/λ-MnO₂電極を得ることができる。

種々のアルカリ金属およびアルカリ土類金属塩化物溶液におけるPt/LiMn₂O₄電極とPt/λ-MnO₂電極の平衡電位をFig. 1に示す。それぞれの平衡電位は、Li⁺に対してのみ式(2)に従ってネルンスト応答を示し、2つの電極が非常に高いLi⁺選択

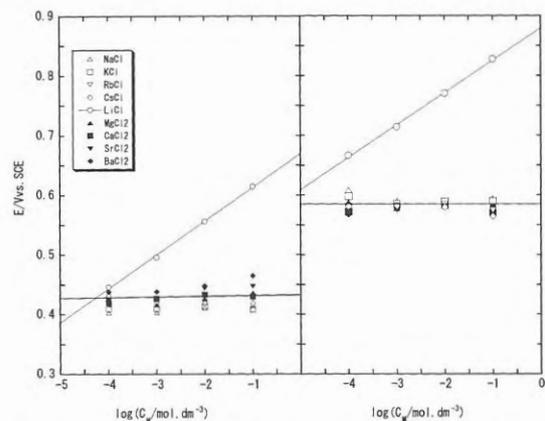
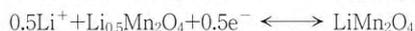
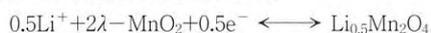


Fig. 1 Electrode potentials of Pt/LiMn₂O₄ and Pt/λ-MnO₂ in alkali-metal and alkaline earth metal chloride solutions.

*本稿は、四国工業技術研究所で行った研究結果をまとめたものである。

性を有することがわかる。このことは、イオンふるい効果と水和エネルギーの大きさの違いによって、 Li^+ のみが式(1)の反応を満足することに起因する。イオン半径が十分小さいアルカリ土類金属や遷移金属のイオンでも、大きな(脱)水和エネルギーや価数の違いのために、実際にはスピネル構造の結晶格子内には入ることができず、反応式(1)が成立しないため、ほとんど電位応答しないのである。

Pt/ λ - MnO_2 電極のサイクリックボルタンメトリー(CV)の結果をFig. 2に示す。カソード側およびアノード側で、ほぼ可逆的に Li^+ 挿入・抽出反応が2段階で進行することがわかる。この反応は次式で表せる。



このように、スピネル型 LiMn_2O_4 は先に示した電気化学解析で用いたモデルに基づいて理解できる理想系である。

スピネル型 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ および λ - MnO_2 のフォノンモードが計算化学的に決定され、各構造に特有のラマンバンドが帰属されている⁹⁾。これら特有バンドの相対強度比は、 Li^+ 挿入に伴い電気化学特性と対応して変化する。この相対強

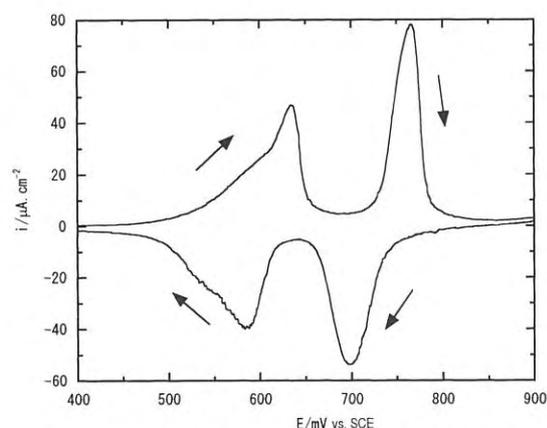


Fig. 2 Cyclic voltammogram of Pt/ λ - MnO_2 in 10mM LiCl + 50mM borate buffer solution (pH 7.5). Scan rate: 0.1mV/s.

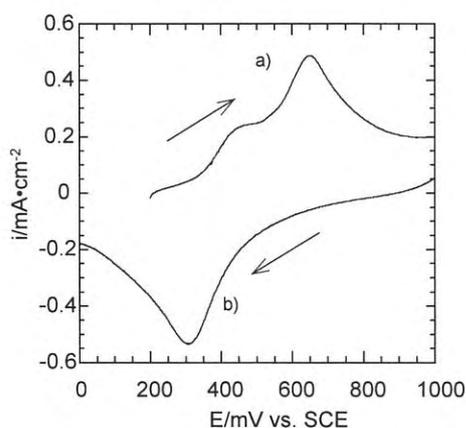


Fig. 3 Voltammograms: (a) anodic sweep from 0.2 to 1V on Pt/orgBirMnO; (b) cathodic sweep from 1 to 0V on Pt/deBirMnO in 0.2M KCl + 50mM borate buffer solution (pH 7.5). Scan rate: 1mV/s.
orgBirMnO: K/Mn=0.33, deBirMnO: K/Mn=0.18, inBirMnO: K/Mn=0.27.

度をパラメータとして用いることで、電極反応のin situ測定が可能である¹⁰⁾。

4. バーネサイト型マンガン酸化物(層構造)¹¹⁾

バーネサイト型電極 (Pt/orgBirMnO) は、バーネサイト型カリウムマンガン酸化物 $\text{K}_{0.33}\text{MnO}_y$ ($y \sim 2$) をPt板上に形成して調製できる。 KNO_3 と $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ の混合溶液 (K/Mnモル比=0.5) を白金板に塗布し、1073Kで加熱処理を数分間行い、これを繰り返して均一な膜を形成する。電気化学的に酸化処理することでPt/orgBirMnOから選択的に K^+ をデインターカレートし、K/Mn=0.18の組成となる (Pt/deBirMnO)。 K^+ のデインターカレーションに伴い水分子が層間に入り、層間隔が広がる。

Pt/deBirMnO電極のアノードック反応のボルタモグラムをFig. 3に示す。ボルタモグラムは450mV (vs. SCE) 付近と650mV付近にピークをもつ2つの成分からなり、反応が2段階で進行することを示唆する (Fig. 3(a))。アノード処理の直後にカソード処理すると305mV付近にひとつの電流ピークをもつボルタモグラムを示す。この過程では、 K^+ がインターカレートし、それに伴い水分子が部分的にデインターカレートして、層間隔が小さくなる。ただし、 K^+ は最初のPt/orgBirMnOの含量まで入らず、K/Mnモル比=0.27で、別の組成の電極となる (Pt/intBirMnO)。CVの結果から、 K^+ の電気化学インターカレーション・デインターカレーションが定常的に進行することがわかる。

しかしながら、Pt/deBirMnO電極とPt/intBirMnO電極の平衡電位は K^+ に対してはネルンスト応答せず、それぞれ469mVと334mVではほぼ一定である (Fig. 4, ○および●)。また、Pt/deBirMnO電極の電位がPt/intBirMnO電極のものより高く安

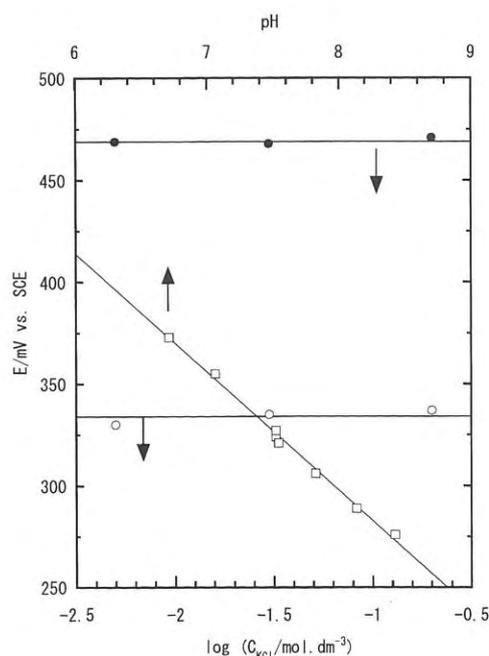


Fig. 4 Equilibrium potential (E) vs. $\log C_{\text{KCl}}$ and pH: E vs. $\log C_{\text{KCl}}$ (○) and E vs. pH (□) of Pt/inBirMnO; E vs. $\log C_{\text{KCl}}$ (●) of Pt/deBirMnO.

定していることから、2つの酸化状態は水溶液中で安定に存在することがわかる。一方で、 H^+ に対してネルンスト応答することが示され (Fig. 4, □)、本系では単に式(1)の反応に従うのではなく、電気化学反応と層内でのイオン交換反応がカップルした複合反応であると結論し、以下の反応スキームを提案した (Fig. 5)。

K^+ は電気化学活性種でなく、 H^+ (あるいは H_3O^+) が活性種である。そうすると、Pt/orgBirMnO電極の最初のアノード処理で Mn^{3+} の酸化とともに水分子がインターカレートし、 H^+ (あるいは H_3O^+) が形成し、層内における H^+ 濃度が上がる。そこで、高濃度の H^+ が層内のイオン吸着サイトに結合している K^+ とイオン交換し、自由になった K^+ が溶液バルク相にデインターカレートし、Pt/deBirMnO電極となる。これをカソード処理すると、逆に Mn^{4+} が Mn^{3+} に還元され、同時に層内の H^+ が低くなり溶液相の K^+ とイオン交換し、 K^+ がインターカレートし、 H^+ が溶液側に出てくる。こうして、部分的に K^+ が吸着サイトに戻り、Pt/intBirMnO電極を形成する。さらなる酸化還元処理は、Pt/deBirMnO電極とPt/intBirMnO電極の準平衡反応になると考えられる。この反応は Li^+ 、 Na^+ 、 Rb^+ 、あるいは Cs^+ でも起こるが、イオン半径の大きな Cs^+ で

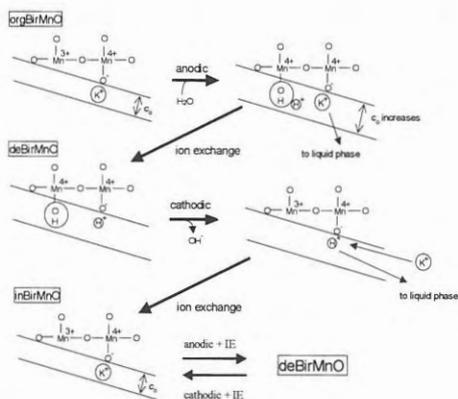


Fig. 5 Proposed schematic diagrams of electrochemical deintercalation/intercalation reactions of K^+ with birnessite-type manganese oxide.

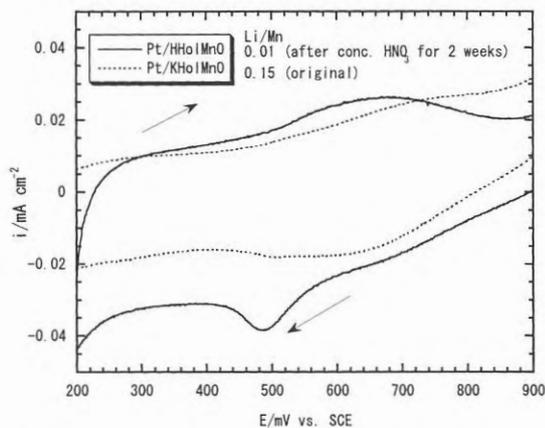


Fig. 6 Cyclic voltammograms of Pt/KHolMnO and Pt/HHolMnO in 0.2M KCl + 50mM borate buffer solution (pH 7.5). Scan rate: 1mV/s.

はインターカレートする量はわずかである。

このように、パーネサイト型マンガン酸化物電極のアルカリ金属イオンの電気化学的インターカレート・デインターカレート反応は、3価と4価のマンガンと水分子が関与する酸化還元反応と、 H^+ とアルカリ金属イオンのイオン交換反応がカップルした複合反応と考えられる。

5. ホランダイト (1次元トンネル構造)

ホランダイト型電極 (Pt/KHolMnO) は、ホランダイト型カリウムマンガン酸化物 $K_{0.15}MnO_2$ ($z \sim 2$) をPt板上に形成して調製できる。KOCOCH₃とMn(OCOCH₃)₂の混合溶液 (K/Mnモル比=0.25) を白金板に塗布し、873Kで加熱処理を数分間行い、これを繰り返して均一な膜を形成する。上記スピネル型あるいはパーネサイト型マンガン酸化物電極とは異なり、電気化学的に酸化処理しても K^+ を抽出することはほとんどできない。そこでPt/KHolMnO電極を濃硝酸に2週間浸漬すると、94%以上の K^+ は抽出でき、その組成はK/Mn=0.01であった (Pt/HHolMnO)。このように、Pt/KHolMnO電極を濃硝酸処理することにより、トポタクティックに K^+ が抽出される。

Pt/HHolMnO電極に対して1V (vs. SCE) から0Vまでカソードボルタンメトリーを行うと、0.48V付近にカソードピークを示し、 K^+ が部分的に挿入する。この電極のK/Mnモル比は0.04で、Pt/ δ KHolMnOと表す。Pt/HHolMnO電極のCVによる電流変化は、Pt/KHolMnO電極のもの (Fig. 6の破線) より大きく、濃硝酸処理によって電極の電気化学活性が誘起されると考えられる。

Pt/KHolMnO電極とPt/HHolMnO電極の、アノード電位印加後の電位の時間変化をFig. 7に示す。2つの電位はほとんど同じ値になり、同じ酸化状態に到達することがわかる。すなわち、ホランダイト型マンガン酸化物電極は、スピネル型やパーネサイト型マンガン酸化物電極の特性とは異なり、違う酸化状態を取ることができないことがわかる。また、Fig. 8に示されるように、この電極は溶液中の K^+ の活量に依存せず一定で、pHに対してはネルンスト応答することがわかる。

以上の電気化学的性質をまとめると、Pt/HHolMnO電極は、水溶液内ではpHが決まればそれに対応した酸化状態を取り、スピネル型やパーネサイト型のマンガン酸化物電極の特性とは異なる電気化学特性を示すと結論づけられる。その理由と

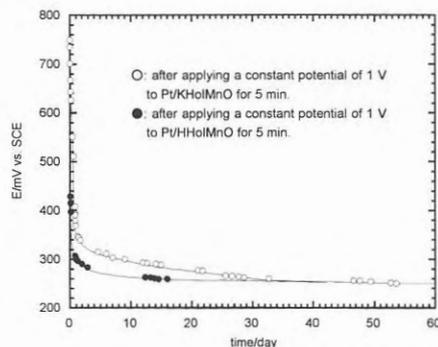


Fig. 7 Time courses of electrode potentials of Pt/KHolMnO and Pt/HHolMnO in 0.2M KCl + 50mM borate buffer solution (pH 7.5).

して、水和イオンはホランダイト型マンガ酸化物とイオン交換的に相互作用するだけで、電気化学的には H^+ (H_3O^+)のみが活性であるためと考えられる。

6. まとめ

以上の結果をまとめたモデル図をFig. 9に示す。スピネルは、非常に強固な3次元結晶を構築し、 Mn^{3+} の Mn^{4+} への酸化に伴って Li^+ は抽出され、そのサイトは空孔となる。 H^+ も H_2O も固相内には挿入されず、理想的な電気化学的 Li^+ 挿入・抽出反応系を与える。パーネサイトでは、 K^+ と H^+ はイオン交換機構でインターカレートし、同時に H^+ は電気化学的にもインターカレートする。その層構造は、 H^+ や H_2O が容易に出入り可能な構造であるが、層と挿入イオンとの静電相互作用等による安定化により、 H_3O^+ や金属イオンの大きさに層間隔を合わせて最安定構造をとる。そのため固相内のMnの酸化状態は溶液中の金属イオン濃度に影響されず、 H^+ のみが電位決定種となる。

ホランダイトでは、構造内の K^+ は電気化学的酸化処理では

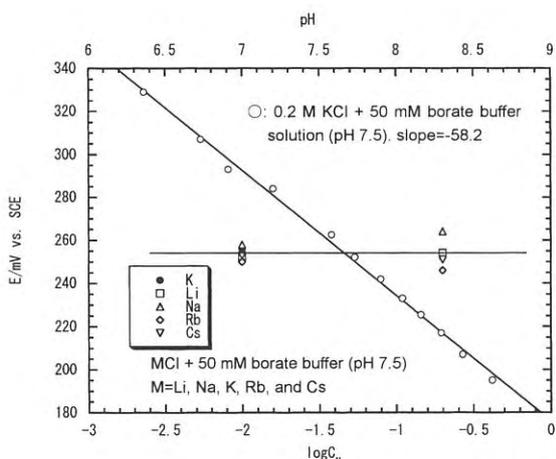


Fig. 8 Equilibrium potential (E) vs. $\log C_M$ and pH of Pt/HoMnO.

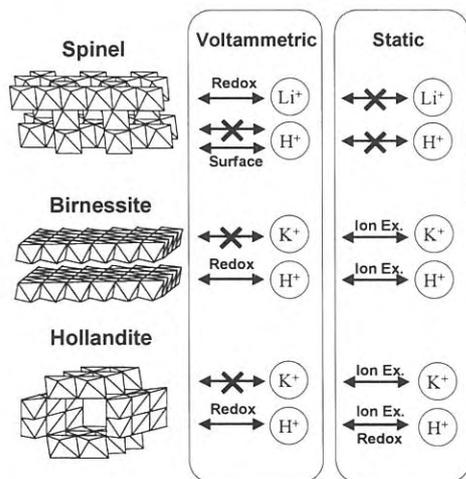


Fig. 9 Comparison of the reaction mechanisms of the ion insertion into the three electrodes.

抽出されず、濃硝酸で H^+ にイオン交換されると容易に H^+ や金属イオン、 H_2O が出入りできるようになる。パーネサイトと異なりトンネル構造は剛直で大きさをあまり変えられないため、トンネルの大きさより小さな H_2O やイオンが固相内に入り、イオン交換反応や酸化還元反応が起こりやすい。そのため、Mnの酸化状態も溶液中のpHによって決定され、一定の値となる。

このようにマンガ酸化物は、多様な原子価、細孔構造をとるので、溶媒和したイオンがそのまま入ったり、あるいは脱溶媒和して入ったり、また、その反応がイオン交換反応であったり、酸化還元反応であったり、複雑な要素が絡み合った様式でイオンを取り込む。こういった詳細な機構を解明することは、水溶液系における反応の理解を助け応用分野に役立つだけでなく、非水系における電気化学反応の解明にも有益な知見を提供できるであろう。

文献

- 1) Q. Feng, H. Kanoh, and K. Ooi, *J. Mater. Chem.*, **9**, 319-333 (1999).
- 2) K. Ooi, Y. Miyai, S. Katoh, H. Maeda, and M. Abe, *Langmuir*, **5**, 150-157 (1989).
- 3) Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh, and K. Ooi, *Langmuir*, **8**, 1861-1867 (1992).
- 4) Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh, and K. Ooi, *Chem. Mater.*, **7**, 1226-1232 (1995).
- 5) Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh, and K. Ooi, *Chem. Mater.*, **7**, 148-153 (1995).
- 6) Q. Feng, Y. Miyai, H. Kanoh, and K. Ooi, *Chem. Mater.*, **7**, 1722-1727 (1995).
- 7) H. Kanoh, Q. Feng, Y. Miyai, and K. Ooi, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3162-3166 (1993).
- 8) H. Kanoh, Q. Feng, Y. Miyai, and K. Ooi, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 702-707 (1993).
- 9) B. Amundsen, G. R. Burns, M. S. Islam, H. Kanoh, and J. Roziere, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5175-5180 (1999).
- 10) H. Kanoh, W. Tang, and K. Ooi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1**, 17-19 (1998).
- 11) H. Kanoh, W. Tang, Y. Makita, and K. Ooi, *Langmuir*, **13**, 6845-6849 (1997).



加納 博文

千葉大学理学部化学科助教

1986年 名古屋大学大学院理学研究科博士課程前期課程 (化学専攻) 修了

1986年～2001年

通商産業省工業技術院四国工業技術研究所 (研究員、主任研究官、研究室長)

2001年より現職

専門: コロイド界面化学

活性炭表面の含酸素官能基のXPSによる 定性・定量分析の可能性

Evaluation of Oxygen Containing Functional Groups
on Activated Carbon Surface by Use of XPS

明治大学理工学部工業化学科
Meiji University,
School of Science and Technology,
Department of Industrial Chemistry

鈴木 義文
Yoshitake Suzuki

1. はじめに

吸着剤の吸着特性は吸着剤自身の細孔構造と表面の広さだけでなく、その構成成分と細孔表面の化学的性質によっても異なる。

活性炭の主体は炭素の微結晶の無秩序な乱層構造から成っており、基本的には疎水性である。したがって、活性炭と気体あるいは有機物は非晶質部分や結晶子間の表面部分の吸着サイトに物理吸着される。しかし、天然物を原料とする活性炭には通常、約5wt%程度の酸素が、賦活および保管時の酸化¹⁾により、含まれる。この酸素は表面において活性炭表面上の炭素と結びつき、含酸素官能基を形成するものと考えられる。また、このことにより疎水性である筈の炭素表面が若干の親水性を有することになる。この活性炭表面の官能基の種類とそれらの量は、活性炭の原料に由来するとともに活性炭製造時の賦活条件によって影響を受ける。一般に酸性官能基の量は賦活温度が高いほど多くなり、塩基性官能基は850℃付近で最も多くなる²⁾。

活性炭結晶子の周縁部は内部から規則的な結合が切れた状態になっているので、末端の炭素原子はエネルギー的に不安定になっており、雰囲気の影響を受けて化学的に安定となるような官能基を形成する。それらの官能基はCとOやHなどで構成されるため、炭素質だけの表面とは種々の点で異なった性質が活性炭表面上で発現される。カーボンブラック表面の研究では含酸素官能基として、カルボキシル基、フェノール性水酸基、キノン型カルボニル基、ラクトン基など種々存在することが確認されている³⁾。

活性炭表面の官能基を定性的あるいは定量的に分析する方法には、特定の官能基との化学反応を利用する方法や中和反応を利用するBoehmらの方法⁴⁾などの他、NMR（核磁気共鳴）やESR（電子スピン共鳴）などの機器を利用する方法がある。ここでは、固体表面の化学分析を目的とするXPS（X線光電子分光装置、日本電子製JPS-9000SX）により解析を試みた結果⁵⁾について紹介する。

2. XPSによる情報⁶⁾

紫外線やX線などの電磁波が物質に照射されると物質から光電子が放出され、その一部だけが物質表面から真空中へ飛び出す。X線は物質内部まで到達するが、光電子は放出され

た後、周辺の原子と非弾性散乱を繰り返しエネルギーを失い、多くは表面から脱出できなくなる。光電子がエネルギーを失わずに物質中を移動できる距離は、平均自由行程程度である。XPSにおいては光電子のエネルギーが0~1500eVであるから、平均自由行程は10~50Åであり、物質表面からこの距離あるいはこの深さよりも浅い部分からだけ光電子が飛び出す可能性があることになる。炭素質の材料の場合にはこの距離は15から20Å程度である。したがって、XPSにより得られる情報は表面の極近傍に関するものである。

光電子の運動エネルギーは、原子の内殻電子の結合エネルギーに相当する。また、内殻電子の結合エネルギーは原子内の電子準位を示し、各元素に固有の値を持つため、光電子の運動エネルギーを測定することにより元素を同定（定性分析）することができる。

原子や分子はそれ自身単独で存在するばかりでなく、他の原子や分子と化学結合して存在している。化学結合している状態はその結合に関与している各原子の最外殻電子が互いに配置されている状態であるが、このとき、内殻電子も最外殻電子から受けるクーロン力に起因する場の変化により、そのエネルギー準位が0~数eVほど変化する。その変化は化学シフトと呼ばれ、その大きさから原子や分子の化学結合状態を推定する（状態分析）ことができる。

3. 含酸素官能基測定用試料

XPSによる測定試料であることと実用に供する大きさでの官能基を測定することを目的としていたので、測定用の試料は粒状活性炭を原料とした。原料として用いた活性炭はカルゴン社製の粒状炭CAL（12/40mesh）を篩い分けして得られた850/600 μ mの留分に、図1のような処理を施し、含酸素官能基量を変えたものを測定用試料とした。なお、原料活性炭の

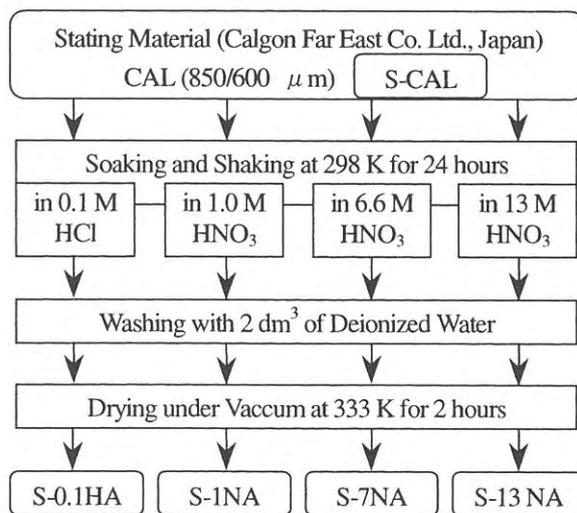


図1 試料の調製法概略と名称

表1 原料活性炭CALの主な物性

比表面積 [m ² /g]	細孔容積 [m ³ /g]	主要な細孔径 [Å]
1050~1250	0.85~0.95	20~80

物性⁷⁾は表1に示した。

4. XPSによる含酸素官能基の定性・定量分析

4.1 試料台の傾斜角

一般に、XPSが測定の対象とする試料の形状は、表面が滑らかな平板か粉体を成型したものであり、1 mm程度の粒径の試料を測定の対象とはしていない。しかし、できるだけ吸着操作に利用されている形状や大きさのままで試料表面の状態を測定するために、試料台の傾斜角を45度に設定した。これは傾斜角が小さいと試料粒子の間隙を通過した試料台からの光電子が静電レンズで収集されるのでその光電子を遮断するためであり、逆に傾斜角を大きくすると静電レンズ側から見て光電子収集領域が減少するためである。

4.2 原料炭CALのC1sピークの波形分離

XPS光電子スペクトルのうち、C1sおよびO1sピークについて波形分離を行った結果、C1sピークは5個に、O1sピークは3個に分離できることがわかった。図2には原料炭S-CALのC1sピークの波形分離の例を示した。図中のNo.は、表2に示した化学状態^{6, 8)}に対応する。また、表3にはO1sスペクトルについて結合エネルギーと推定される化学状態を示した。O1sスペクトルについては3種の化学状態にしか分離できず、C1sスペクトルの方の情報量がやや多いことがわかった。

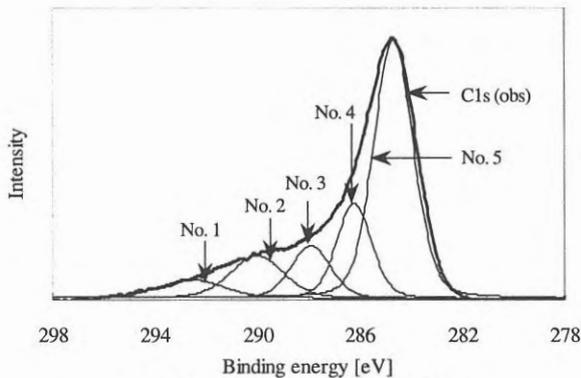


図2 C1sピークの波形分離 (CAL)

表2 C1sスペクトルの分離ピークが帰属するCの化学状態

Peak No.	Chemical State Estimated for C1s Spectrum
1	benzene ring (shake-up satellite peak) (292.5eV)
2	carboxyl group (290.0eV)
3	carbonyl group (287.9eV)
4	phenolic hydroxyl group and etheral bond (286.2eV)
5	C-C bond and C-H bond (284.6eV)

表3 O1sスペクトルの分離ピークが帰属するOの化学状態

Peak No.	Chemical State Estimated for O1s Spectrum
1	carboxyl group (535.6eV)
2	phenolic hydroxyl group and etheral bond (533.1eV)
3	carbonyl group (531.4eV)

4.3 酸化処理した試料のC1sスペクトル

原料S-CALに、図1のような処理を施すことにより得られた試料0.1HA、1NA、7NA、13NAのC1sスペクトルは、図3のようになった。これは酸化状態の違いが、291~286eVと284~281eVの結合エネルギー領域に反映されることを示しており、291~286eVの領域はカルボキシル基とカルボニル基、フェノール性水酸基、エーテル結合に起因するピークであることがわかる。284~281eVの結合エネルギー領域に対応する化学状態については不明である。

このように得られたC1sスペクトルとO1sスペクトルの波形

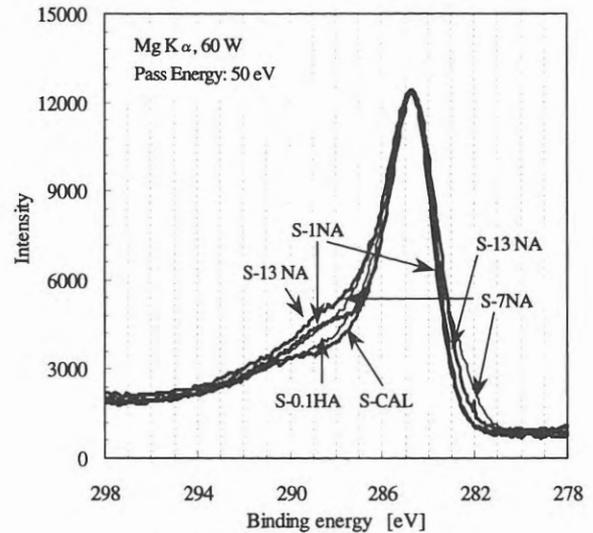


図3 各試料のC1sスペクトルの比較

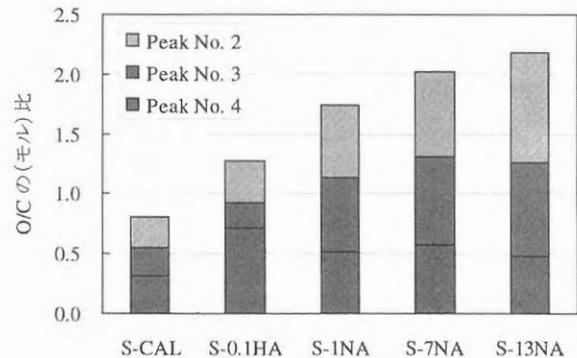


図4 含酸素官能基量の比較

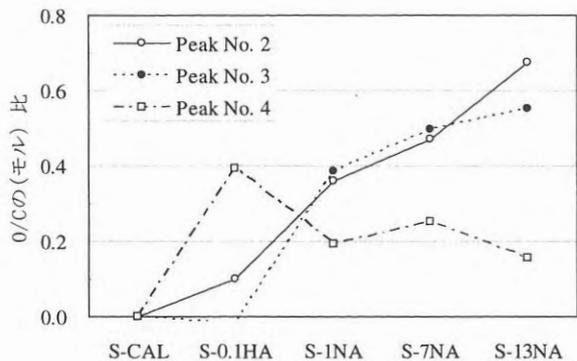


図5 含酸素官能基量の比較

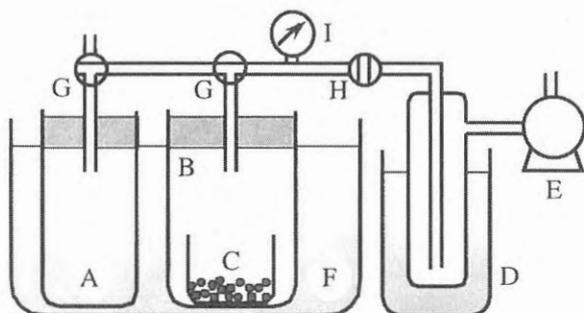
分離により得られたOとCのモル比 (O/C) は、図4に示したようになり、濃い硝酸で酸化するほど含酸素官能基が増加することがわかる。また、S-CALを基準として他の試料との差スペクトルから見ると図5のようになる。Peak No. 2とPeak No. 3に対応するカルボキシル基とカルボニル基が硝酸濃度の増加と共に多くなること、また、Peak No. 4に対応する官能基は硝酸処理によって増加するが、その濃度には依存しないことがわかる。

5. XPSによる含酸素官能基の間接的な定量法

XPSを利用して含酸素官能基を測定する他の方法として、化学修飾法があり、試みた。この方法では、活性炭には通常含まれていないフッ素や塩素のような元素を含む化合物と特定の官能基との反応により、活性炭表面に特定の元素を標識元素として導入し、その元素に関する光電子スペクトルから表面層近傍における表面官能基量を推定するものである。

5.1 標識元素の導入と標的官能基

まず標識元素の導入に当たっては、図6に概略を示した装置を用い、活性炭試料を封入した容器内を十分減圧した後、表4に示した反応条件で行った。反応終了後は余剰の標識物質蒸気を除去するため2時間排気し、徐々に室温に戻した。なお、反応時間は予め検討した結果、12時間としている。



A: Tagging reagent, B: Reactor, C: Sample Carbon particle, D: Cold trap, E: Vacuum pump
F: Constant temperature bath, G: Three-way-cock, H: Two-way-cock, I: Pressure gauge

図6 化学修飾用実験装置概略

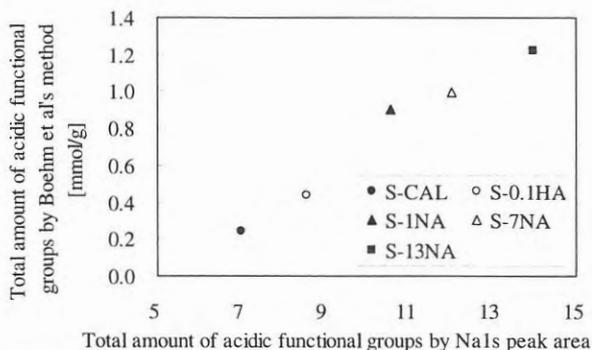


図7 Boehmらの方法とNa1sスペクトルより得られた総官能基量の比較

表4 表面官能基の修飾反応に用いた試薬と反応条件

Target functional group	Tagging reagent	Product	Temperature [K]	Reaction time [h]	Tagged element
R-COOH	CF ₃ CH ₂ OH	R-COOCH ₂ CF ₃	333	12	F
R ₁ >C=O R ₂	C ₆ F ₅ NHNH ₂	R ₁ >C=NNHC ₆ F ₅ R ₂	358	12	F
R-OH	C ₃ F ₇ COCl	R-OCOC ₃ F ₇	303	12	F
R ₁ R ₃ R ₂ -C-C-R ₄ O	C ₃ F ₇ COCl	R ₁ R ₃ R ₂ -C-C-R ₄ O	303	12	F, Cl

表5 標識元素のXPSによる定量から求められた表面官能基量

Functional group	Sample				
	S-CAL	S-0.1HA	S-1NA	S-7NA	S-13NA
carboxyl	0.68	0.50	0.27	0.26	0.21
epoxide	0.40	0.40	0.18	0.22	0.17
hydroxyl	0.19	0.28	0.23	0.16	0.19
carbonyl	1.20	0.82	0.99	1.14	1.22

5.2 標識元素量からの含酸素官能基量の推定結果

標識元素を導入した後の試料をXPSにより測定した結果、表5のような結果が得られた。しかし、この結果は標識元素を含む試薬が標的の官能基だけではなく他の官能基とも反応する可能性や反応率が正確に評価できないなどの問題点がある。また、各官能基の量はBoehmらの測定結果に比べて約10倍ほど大きい(図7参照)が、これはグラファイト相当の炭素構造の単位重量当たりの値であり、細孔を考慮した値ではないことを付記しておく。

各試料をそれぞれNaOH水溶液に浸し、酸性官能基と反応させた後、各試料を水洗、乾燥後にNa1sのスペクトルから得られた酸性官能基量とBoehmの方法¹⁾による酸性総官能基量の関係を図7に示した。硝酸濃度が高いほど酸性官能基量も多くなる傾向があるが、その絶対値については検討する必要がある。

6. おわりに

直接C1sおよびO1sスペクトルを解析する方法と、特定の官能基との反応を利用する方法により含酸素官能基種とその量について評価した結果を幾つか示した。満足できるほどの結果が得られたとは言い難いが、XPSを利用して活性炭表面の官能基、特に含酸素官能基の種類とその量を評価する試みを紹介した。

文献

- 1) H. Ikeda, H. Asaba and Y. Takeuchi: *J. Chem. Eng. Japan*, **21**, 91-97 (1988).
- 2) 北川睦夫: *化学と工業*, **32**, 177-182 (1958).
- 3) 萩原茂示: *改訂炭素材料入門*, p.188, 炭素材料学会 (1984).
- 4) H. P. Boehm et al.: *Angew. Chem. Internat.*, **3** (1964).
- 5) Y. Suzuki et al.: *The 5th Japan-Korea Symposium on Separation Technology*, AD-36, 658-661 (1999, Seoul).
- 6) D. Briggs and M. P. Seah: *Practical Surface Analysis*, 2nd Ed., Vol. 1 - Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy,

- Wiley (1983) など.
- 7) 清水博監修: 吸着ハンドブック, 118-122, NTS (1993).
- 8) N. Ikeo et al.: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, JEOL (1991) など.



鈴木 義 丈
 明治大学理工学部
 分離プロセス工学研究室 専任講師
 工学博士
 1977年 明治大学工学部卒業
 1982年 明治大学大学院修了
 同 年 明治大学工学部専任助手
 1996年 明治大学工学部専任講師
 排水の活性炭処理を主な研究テーマ
 としているが、最近では吸着剤を活性
 炭から天然の無機材料に移行中

関連学会のお知らせ

第20回関西界面科学セミナー

新素材・新技術創生のコロイド化学 —産・官・学の接点をさぐる—

第20回を迎えました。今回は徳島で開催し工場見学会も企画しました。ぜひご参加ください。

主 催：日本化学会コロイドおよび界面化学部会関西支部、コロイド懇話会
 協 賛：日本吸着学会 他
 日 時：平成14年（2002年）7月25日（木）12時50分～26日（金）12時10分
 会 場：ホテルグランドパレス徳島（徳島市寺島本町、Tel: 088-626-1111, JR徳島駅から歩いて3分）
 プログラム：（第1日目）7月25日（木）12時50分～17時10分

1. 溶解液付き注射用抗生物質キット製剤の開発—「日抗基」製剤総則・各条改正—
 (株)大塚製薬工場・経営企画部 泉 雅満 氏
 兵庫県立工業技術センター 河合 進 氏
 2. 公設試における産官学共同技術開発事例
 徳島大学薬学部・CREST 馬場 嘉信 氏
 3. 次世代ナノバイオデバイスの開発と産業応用の可能性
 文部科学省研究振興局 山田亜紀子 氏
 4. 大学を核とした産学官連携施策の現状と今後の在り方について
 18時 夕食・懇親会・宿泊

（第2日目）7月26日（金）9時～12時10分

5. チタン焼結多孔体の表面修飾とその機能 徳島大学歯学部 浅岡 憲三 氏
 6. 分子集合体を鋳型とするセラミックナノチューブの創製と利用 京都大学エネルギー理工学研究所 足立 基齊 氏
 7. リン脂質二分子膜とコロイドおよび界面化学 徳島大学工学部 金品 昌志 氏
 ● (株)大塚製薬工場・松茂工場輸液製造工程見学（希望者のみ、参加費無料）昼食のち13時30分出発、16時30分ごろJR徳島駅前
 で解散予定

1. 参加費（宿泊、食事、懇親会、講演要旨集の各代金を含めて）：
 主催・協賛団体会員28,000円、大学・官公庁会員18,000円、学生会員12,000円、非会員35,000円
2. 参加申し込み締め切り：7月22日（月）、ただし定員50名になり次第締め切りとします。
3. 参加申し込み方法：「第20回関西界面科学セミナー参加申し込み」と標記し、①氏名、②所属、③連絡先（郵便番号、所在地、電話番号、Fax番号、E-mailアドレスなど）、④会員種別、⑤工場見学会の参加希望の有無を明記して下記申し込み先あてに、
 葉書、Fax、電子メールのいずれかでお申し込みください。参加申込書が届きましたら、会費請求書（銀行振込）と会場案内
 地図を参加申込者宛にお送りします。
4. 申し込み先：〒770-8505 徳島市庄町1-78-1 徳島大学薬学部薬学科製剤学研究室 嶋林三郎 宛
 Tel: 088-633-7267, Fax: 088-633-9510, E-mail: saburo@ph.tokushima-u.ac.jp

平成13年度年会ポスター賞受賞者特集

MCM-41表面の酸特性

Prominent Acidic Properties of MCM-41 Samples

岡山大学理学部化学科

Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University

*岡山理科大学理学部化学科

*Department of Chemistry, Okayama University of Science



森 俊謙、黒田 泰重
吉川 雄三、長尾 眞彦
*橘高 茂治

Toshinori Mori, Yasushige Kuroda

Yuzo Yoshikawa, Mahiko Nagao

*Shigeharu Kittaka

この度、吸着学会のポスター賞を受賞させていただきまして、大変光栄に思います。また、多くの先生方に有意義なご意見、ご指摘を賜り、大変勉強になりました。心よりお礼申し上げます。以下に、学会で発表した内容につきまして、概要を紹介させていただきます。

<はじめに>

MCM-41は、ナノスケールの均一な径の細孔が規則正しく配列した構造をもつことを特徴とし、新しい反応場を提供する素材として期待されています。MCM-41の壁面構造は非晶質シリカの構造に類似していることが指摘されています。しかし、MCM-41の表面状態、また吸着特性と表面状態の関係については十分検討されていないというのが実状です。そこで今回、水酸基の酸強度の違いに注目して、COをプローブ分子として用いたFT-IRによりMCM-41の表面構造と酸としての性質の関係について検討を行いました。

<実験>

MCM-41の調製方法は、Kresge等の調製方法を参考にしました。実験には、界面活性剤を焼成により除去したMCM-41(A)、界面活性剤をHCl・EtOHにより抽出除去し、H型にイオン交換したMCM-41(B)を実験に用いました。また、参照試料としてAerosil 200を用いました。

<結果と考察>

含水量の値でMCM-41(A)とAerosil 200を比較すると(表1)、その値には、6倍の開きがあることがわかります。MCM-41(A)は水酸基の量が非常に少なく、シロキサン結合が十分に発達し、疎水的な表面が形成されていることがわかります。一

方、MCM-41(B)とAerosil 200は、ほぼ等しい含水量を示しています。

表1 含水量

試料名	MCM-41(A)	MCM-41(B)	Aerosil 200
個/nm ²	0.5	3.4	3.3

それぞれの試料に123KでCOを段階的に導入したときのFT-IRスペクトルを図1に示します。2156cm⁻¹付近に水酸基と相互作用したCOの吸収バンドが、加えて2140cm⁻¹付近に凝縮したCO種によるバンドが観測されています。さらに、2156cm⁻¹付近の吸収バンドは、波形解析により2160、2156、2152cm⁻¹付近の吸収バンドに分離することができ、それぞれ酸性度の違い、²⁹Si MAS NMRスペクトルの測定結果から水素結合性水酸基の末端水酸基、geminal型の水酸基、single型の水酸基と相互作用したCO種による吸収バンドと帰属しました。凝縮したCO種による吸収バンドに注目すると、MCM-41(A)の吸収強度は、MCM-41(B)、Aerosil 200と比べて大きいことがわかります。対してMCM-41(B)とAerosil 200では、2156cm⁻¹と2140cm⁻¹付近の吸収バンドの強度比はほぼ同じであり、二つの試料はほぼ等しい挙動を示しているといえます。

では、MCM-41(B)とAerosil 200は、同じ性質をもっている

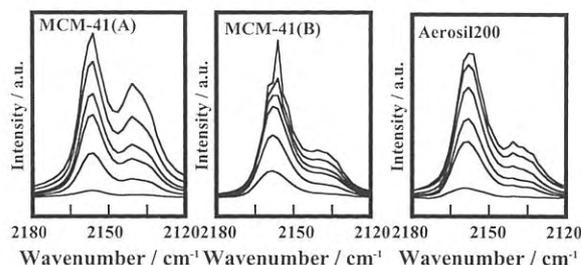


図1 123KでCOを段階的(0.5-100 Torr)に導入したときのFT-IRスペクトル

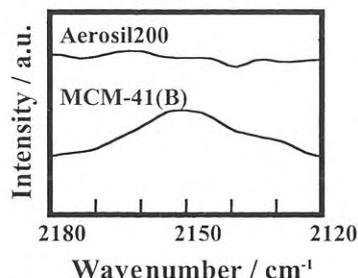


図2 室温で排気処理後、CO(300 Torr)を吸着させたときのFT-IRスペクトル

といえるのでしょうか。次にMCM-41(B)とAerosil 200を室温で排気処理後、CO (300 Torr) のを吸着させたときのFT-IRスペクトルを示します (図2)。MCM-41(B)とAerosil 200では、同一のシラノール種しか存在しないにもかかわらず、MCM-41(B)についてのみ、吸着したCO種による吸収バンドが観測されています。詳しくは今後の検討課題となりますが、細孔の存在により、高い酸性を示すサイトが形成されているのではないかと考えています。

以上をまとめると、以下のようになります。(1) 必ずしもMCM-41の表面構造は非晶質シリカと同一であるとはいえ、その表面構造は処理状態(履歴)に大きく依存する。(2) MCM-41には、非晶質シリカには存在しない、高い酸性を示すサイトが形成されている。

今後、高い酸性を示すサイトが形成される仕組みを中心に、MCM-41について検討していきたいと考えています。

本 棚

「各種熱量計の開発と材料研究への応用」

著 者：萩原清市

発行・問合せ先：株式会社東京理工 熱測定センター
〒202-0003 東京都西東京市北町 3-2-16
TEL: 0424-21-4982, FAX: 0424-22-8618, E-mail: calorimetry@mx4.ttcn.ne.jp

価 格：3570円(実費)

固体表面上の分子の吸着や反応は熱的变化を伴い、吸着熱・反応熱・浸漬熱として観測される。従って、これらの熱を解析すれば、表面-吸着質間相互作用や表面構造に関する多くの知見が得られる。熱を長時間にわたって精度良く測定する装置が微量熱量計である。本書はこの微量熱量計の歴史、測定原理、構造について詳述したものである。著者は1950年代後半より微量熱量計の開発を手がけ、わが国初の製品を世に出したパイオニアである。

本書は次の6章からなる。第1章「概要」、第2章「温度測定と熱測定への検出素子の検討」、第3章「各種熱量計の原理と開発」、第4章「特殊な熱量計の開発」、第5章「熱測定の材料研究への応用」、第6章「総括」である。第1章は現在に至るまでの熱量計の発達について概説している。熱測定は基本的に微量な温度変化の測定であることから、第2章では熱量計で用いられる種々の温度検出素子を取り上げ、それぞれの素子の特長と基本回路について説明している。第3章、第4章は本書の根幹をなし、熱測定の原理、各種微量熱量計の構造と特長を詳述している。熱量計は、微量温度変化の検出と電気信号への変換、増幅と記録、恒温槽の温度制御のそれぞれを高感度・高精度で行う必要がある。ここでは、各ユニットを構成する部品の特長を解説しながら、より高感度・高精度な測定のため、著者がどのような工夫・改良を行っていったかを具体的に説明している。本書の大きな特長はこの説明にあり、熱量計の仕組みを理解する上で重要であるだけでなく、一般に実験装置を開発するとき、如何に細心な注意を払うべきかを心得る上で非常に示唆的である。また、熱電対の半田付けの注意事項、材料の接触熱伝導向上のための勘所、恒温槽の断熱材の充填方法など、一般的な実験にも役立つ著者のノウハウも数多く紹介されている。第5章では、様々な分野への熱量計の利用について解説している。我々に馴染みの吸着化学、熱力学分野の研究だけでなく、放射線源の放射能値の決定、薬品の溶出挙動、食品の品質管理、セメントの品質管理など熱測定の幅広い応用例が紹介されている。

本書は(株)東京理工の技術資料ということで市販はされていないが、熱測定に関する類書がまったく無い現在、貴重な参考書だと思う。昨夏に出版して以来、熱測定を行う研究者、材料開発関係者からの頒布希望が多く、既に残部僅少とのことである。本会会員にも購入を希望する方がきつといると思うが、今の機会を逃したら入手できないと思い紹介する次第である。(豊橋技術科学大学工学部 松本明彦)

関連学会のお知らせ

The 3rd Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology Kyongju, Korea, May 25-29, 2003

SCOPE AND INVITATION

The Pacific Basin Conference Committee is pleased to announce that the 3rd Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology will be held in Kyongju, Korea on May 25-29, 2003. The theme for this conference will be "Thinking about Adsorption at a Splendid, Enjoyable, and Sound Conference." The main purpose of this conference is to encourage the development of new adsorption science and technology as well as to reflect the growth of this area. The conference will cover a variety of adsorption-related fields from fundamentals to applications. The conference will consist of plenary sessions, technical oral sessions and poster sessions. Ten plenary speakers will present an in-depth overview of key major research areas: Materials, Molecular Simulations, Equilibria, Kinetics, and Processes. All aspects of adsorption will be welcome by the committee for presentation in both oral and poster sessions. All poster papers will be displayed during the conference at the most popular site. Poster sessions have a definite advantage in allowing a more fluid contact with all the participants.

INSTRUCTIONS TO AUTHORS

The conference areas are as follows:

- **Fundamentals of Adsorption and Ion Exchange:** adsorption equilibria, porous media, phase transition, transport in heterogeneous porous media, molecular modeling
- **Materials:** Research in new materials as well as developing materials in both microporous and mesoporous-carbon materials, zeolite, mesoporous materials, polymeric adsorbents, inorganic membranes, other inorganic and organic materials
- **Adsorption Characterization:** new method of characterization, equilibria, kinetics, X-ray small angle scattering, spectroscopy, NMR, XPS, SAXS, SANS, ND, etc.
- **Processes:** PSA, TSA, SMB, chromatography, hybrid system, bio-separation
- **Energy and Environmental Processes:** Research in new processes as well as developing processes related to energy and environmental areas; air pollution, water pollution, VOC's, halocarbons, sensors, refrigeration, etc.

Please submit four copies of an extended abstract (one page with single spacing and a Time Roman font of no less than 10) to the conference chairman. Also indicate on the abstract page the preferred form of presentation (oral or poster) and the topic area.

The length of the full paper will be 10 pages for 10 plenary lectures and 6 pages for all other papers. Since the conference proceedings containing the final papers will be available to all participants at the conference, it is essential that the authors adhere to the following timetable to ensure the timeliness of the publication of the conference proceedings. You can get more detailed information from the homepage.

CORRESPONDENCE

Professor Chang-Ha Lee

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

134 Shinchon-dong Seodaemun-ku, Seoul, 120-749, Korea

Phone: +82-2-2123-2762 Fax: +82-2-312-6401 E-mail: leech@yonsei.ac.kr

Homepage: <http://sepapuri.yonsei.ac.kr/PBAST.htm>

TIME TABLE

May 15, 2002: Submission of extended abstracts

June 25, 2002: Acceptance of papers

Sept. 25, 2002: Deadline for full papers

Nov. 25, 2002: Deadline for review reports

Jan. 25, 2003: Deadline for revised full papers and the registration with payment

入会申込書・変更届（正会員）

平成 年 月 日		会員番号			
フリガナ 氏名			男 ・ 女	生年 月日	西暦 年 月 日
最終学歴	卒業年次			学位	
勤務先	名称				
	部署			職名	
	所在地				
	電話			Fax	
ご自宅住所(必ずしも記入の必要はありません)					
〒		電話/Fax			
E-mail :					
その他・連絡事項					
連絡先	勤務先・自宅(何れかに○を)				

変更の場合は、必ず会員番号と氏名をご明記の上、該当する項目のみをご記入ください。

編 集 委 員

委員長 田門 肇 (京都大学)	迫田 章義 (東京大学)
委員 音羽 利郎	上甲 勲 (栗田工業)
加納 博文 (千葉大学)	近沢 正敏 (東京都立大学)
川井 雅人 (日本酸素)	茅原 一之 (明治大学)
神鳥 和彦 (大阪教育大学)	湯浅 晶 (岐阜大学) (五十音順)

Adsorption News Vol. 16, No. 1 (2002) 通巻No. 60 2002年3月31日発行

事務局 〒816-8580 福岡県春日市春日公園6-1 九州大学大学院総合理工学研究院物質科学部門内
Tel: (092) 583-7526 Fax: (092) 573-0342 E-mail: jsad@mm.kyushu-u.ac.jp

編集 鈴木 哲夫 (京都大学)
Tel: (075) 753-5574 Fax: (075) 753-3346 E-mail: suzuki@cheme.kyoto-u.ac.jp

ホームページ <http://athena4.cheme.kyoto-u.ac.jp/jsad>

印刷 〒606-8225 京都市左京区百万遍交差点上ル東側 昭和堂印刷所
Tel: (075) 721-4541 Fax: (075) 711-0331

General Secretary

THE JAPAN SOCIETY ON ADSORPTION (JSAd)
Department of Molecular and Material Sciences, Graduate School of Engineering Sciences
Kyushu University, Kasuga-shi, Fukuoka 816-8580, JAPAN
Tel: +81-92-583-7526 Fax: +81-92-573-0342 E-mail: jsad@mm.kyushu-u.ac.jp

Editorial Chairman

Professor Hajime TAMON
Department of Chemical Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, JAPAN
Tel: +81-75-753-5564 Fax: +81-75-753-3346 E-mail: tamon@cheme.kyoto-u.ac.jp

Editor Tetsuo SUZUKI, Kyoto University

Tel: +81-75-753-5574 Fax: +81-75-753-3346 E-mail: suzuki@cheme.kyoto-u.ac.jp

WWW of JSAd: <http://athena4.cheme.kyoto-u.ac.jp/jsad>