

第20回イオン交換セミナー

－ イオン交換関連先端技術の紹介 －

2007年7月6日（金）

産業技術総合研究所・臨海副都心センター

主催： 日本イオン交換学会

協賛： 日本化学会，化学工学会，環境科学会，高分子学会，資源素材学会
ゼオライト学会，電気化学会，日本海水学会，日本吸着学会
日本原子力学会，日本生物工学会，日本分析化学会，日本膜学会
日本薬学会，分離技術会，無機マテリアル学会

第20回イオン交換セミナープログラム

－ イオン交換関連先端技術の紹介 －

主催：日本イオン交換学会

協賛：日本化学会，化学工学会，環境科学会，高分子学会，資源素材学会，ゼオライト学会，
電気化学会，日本海水学会，日本吸着学会，日本原子力学会，日本生物工学会，日本分析化学会，
日本膜学会，日本薬学会，分離技術会，無機マテリアル学会

日時：2007年7月6日(金) 10:30 - 19:00

場所：産業技術総合研究所・臨海副都心センター 第1、第2会議室（本館4階）

〒135-0064 東京都江東区青海 2-41-6

講演題目：

プログラム第一部（イオン交換研究の新展開）

10:30 ～ 11:15（座長：初鹿 敏明）

(i) 多孔性シリカの細孔構造とVOC動的吸着特性

（産業技術総合研究所 環境管理技術研究部門） 小菅 勝典

11:15 ～ 12:00（座長：大井 健太）

(ii) イオン交換に基づく超分子分析試薬の設計と機能評価

（上智大学 理工学部） 早下 隆士

プログラム第二部（産業技術としての新展開）

13:00 ～ 13:40（座長：浜辺 順彦）

(iii) 燃料電池用水処理技術

（栗田工業（株）新エネルギーグループ） 佐藤 重明

13:40 ～ 14:20（座長：有富俊男）

(vi) 超純水システムにおけるイオン交換装置とその運転事例

（野村マイクロ・サイエンス（株）技術部門） 八巻 由孝

14:20 ～ 15:00（座長：神崎 愷）

(v) 産官学の連携と知財立国へ向けての戦略

（独立行政法人 工業所有権情報・研修館） 清水 勇

プログラム第三部（パネル討論）

15:15 ～ 16:45 「今後のイオン交換研究のあり方・人材育成・イオン交換学会の役割」

討論司会：宮田 栄二（日本錬水）

話題提供（各10分程度）：

- ・初鹿 敏明（山梨大・工）：大学における研究の現状、今後の課題と企業への期待
- ・浜辺 順彦（日本軽金属（株））：企業における技術開発の現状と大学等への期待
- ・清水 勇（独立行政法人 工業所有権情報・研修館）：TLOから見た問題点と解決策
- ・神崎 愷（昭和薬科大、本会会長）：まとめ／学会の果たす役割と今後のあり方

懇親会：17:00 ～ 19:00

多孔性シリカの細孔構造と VOC 動的吸着特性

(独) 産業技術総合研究所

環境管理技術研究部門

小菅 勝典

1. はじめに

メソポーラス物質は大きな細孔径と均一細孔径分布、多様な細孔配列構造を持ち、金属をはじめ種々の元素やその組合せが可能なることから、吸着剤、触媒（担体）や種々の機能性材料への展開が期待されている¹⁾。また、マクロ形態の制御は重要課題の1つで、球状メソポーラスシリカのカラム充填剤への応用研究や、マクロ孔と、メソ孔あるいはマイクロ孔を有するモノリスカラムがクロマトグラフィー分離剤として実用化されている¹⁾。最近では酵素吸着挙動がマクロ形態に著しく依存し、大きなメソ孔を持つロッド状粒子が、高い接触効率と粒子内易拡散能により、極短時間で飽和吸着することが報告されている²⁾。さらに、メソポーラス材料の気相吸着に関しても、本発表で対象とする揮発性有機化合物（VOC）をはじめ数多くの研究がある。しかし、VOC吸着に関する研究の多くは平衡論的な取扱いであり、マクロ形態とナノ構造に起因するメソポーラス物質特有の動的吸脱着現象に関する報告は殆ど行われていない³⁾。

本発表では、形態制御の観点から、繊維状、ロッド状、薄板状並びに球状多孔性シリカの合成と細孔構造について^{4,5)}、さらにハニカム配列の1次元メソチャンネルと、そのチャンネル間を連結するマイクロ孔を有する繊維状メソポーラスシリカが示す特異なVOC吸脱着現象について紹介する³⁾。

吸着分解研究グループ 主任研究員、博士（工学）

1977年 早稲田大学理工学研究科修士課程修了

1977年 公害資源研究所入所（2001年より（独）産総研に移行）

k.kosuge@aist.go.jp

2. 合成方法

対象とする多孔性シリカは、エチレンオキシド鎖(EO)とプロピレンオキシド鎖(PO)を有する両親媒性トリブロック共重合体(BASF製Pluronic系界面活性剤)と珪酸ソーダを酸性溶液中で反応させ合成する。酸性水溶液下でシリカ溶存種はプラスに帯電し $[I^+]$ 、非イオン性Pluronic $[N^0]$ は親水鎖EOがプロトン $[H^+]$ と結合しプラスの電荷を帯び、陰イオン $[X^-]$ の介在により、有機無機メソ構造体 $[N^0H^+][X^-I^+]$ を形成する⁶⁾。メソ構造体のマクロ並びにミクロ構造はミセルの高次規則構造を反映することから、マクロ形態を制御するには、Pluronicの親疎水性バランスを考慮し、酸の種類、攪拌反応の温度と時間、また熟成温度や時間を最適化してPluronicとシリカ種との相互作用を厳密に制御する必要がある。有機無機メソ構造体を焼成して有機物等を除去すると、PO鎖からメソ孔が形成されると同時に、シリカ骨格内に埋め込まれたEO鎖からマイクロ孔が生起する。二元細孔構造を持つ多孔体の生成を導くことが、細孔形成剤としてのPluronicの特質である⁷⁾。

3. ロッド状及び繊維状シリカ

ロッド状及び繊維状シリカの合成には、疎水性が強く2次元六方晶の高次ミセル規則構造を形成し易いP123を使用する。ロッド状粒子は原料溶液を攪拌下で混合後直ちに攪拌を停止し、そのまま数時間静置しメソ構造体を作製する。繊維状粒子の合成は、攪拌を継続しながらロッド状粒子を連鎖させることで達成できる。また、最近酸性水溶液中で、複数のP123分子が会合して形成された球状ミセルが、シリカ溶存種によって2次元六方晶のメソ構造体に変化することが直接TEM観察されている⁸⁾。本合成法は、

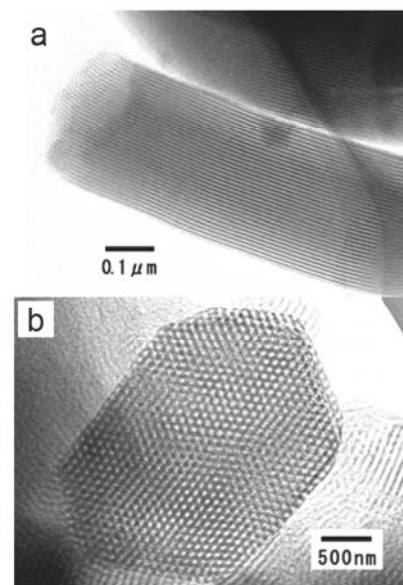


図1 ロッド状シリカの伸張方向(a)と断面(b)の透過型電子顕微鏡像

P123 の自己秩序形成能を利用するメソポーラスシリカSBA-15 の合成方法⁶⁾をベースに、ナノ構造の高い規則性を損なわずに、マクロ形態の制御を可能としたものである。図 1a, bはそれぞれロッド状粒子の伸張方向と、その断面のTEM像であり、粒子内を貫通する約 5nmのメソチャンネルが2次元六方晶に規則配列している。図 2 は数百 μm の繊維状粒子(a)が、図 1 と同等なロッド状粒子の連鎖体(b)であることを明示している。

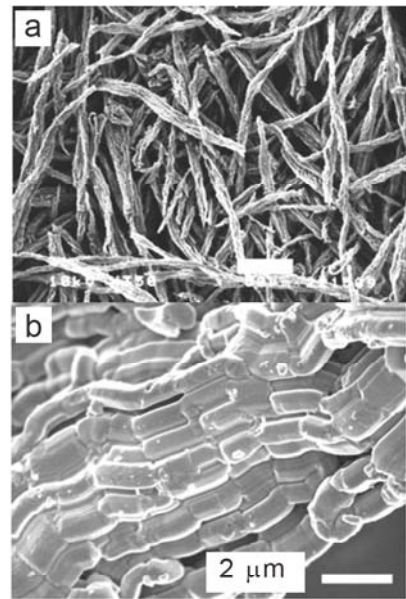


図 2 繊維状シリカの全体像(a)と微視的構造(b)を示す走査電子顕微鏡像

さらに、Siの一部を他元素で置換すると、ロッド状粒子の長さを変化し、プレート状シリカが生成する。厚さは約 0.3~0.5 μm で、メソ孔の大きさは 5~14nmに制御可能であり、メソ孔が面の垂直方向にハニカム状に規則配列した数ミクロンのプレート状シリカ多孔体が合成可能である。

図 3 はロッド状、繊維状並びにプレート状シリカの生成過程を示す概念図である。

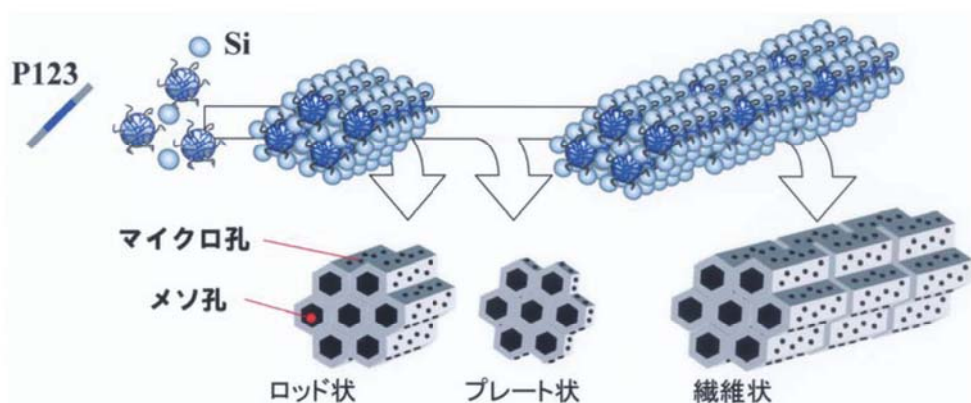


図 3 ロッド状、プレート状及び繊維状シリカの生成過程

複数の Pluronic P123 分子の会合により、PO鎖をEO鎖が取り囲んだ球状ミセルが生成し、さらにシリカ種の添加により、ロッド状有機無機メソ構造体が形成される。メソ構造体の生成・成長過程を制御し、ナノ構造の規則性を損なうことなくマクロ形態を調整する。有機成分等を加熱除去するとメソ孔とマイクロ孔を有する多孔性シリカが得られる。

4. 球状シリカ

球状粒子は3次元等軸晶の高次ミセル構造を形成し易いPluronicを使用し、原料溶液を数時間攪拌しながら、1次粒子の生成と粒子成長を制御・促進して作製する。図4は細孔径の異なる直径約100 μm の単分散球状粒子が多様なPluronicから生成

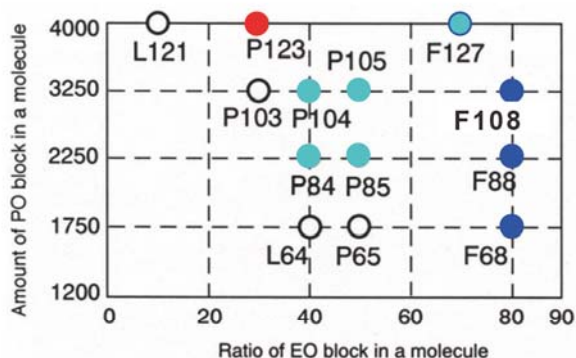


図4 単分散球状粒子の生成領域
 青色 マイクロ孔に富む球状粒子
 水色 マイクロ・メソ球状粒子
 (赤色 ロッド及び繊維状粒子)

することを示している。有機無機メソ構造体 $[\text{N}^0\text{H}^+][\text{X}^-\text{I}^+]$ の形態は陰イオン (X^-) の種類にも敏感で、親水性の低いPluronic (図中水色) から球状粒子を作製する場合には、EO鎖との相互作用の強い NO_3^- イオンが極めて有効であり、メソ孔とマイクロ孔が共存する球状シリカ多孔体が生成する (図5 a, b)。一方、Pluronic自体の親水性が高いと (図中青色)、 Cl^- イオンであってもEO鎖との相互作用が補償され、硝酸ばかりでなく塩酸を使用しても球状粒子が生成し、マイクロ孔が支配的な球状シリカが得られる (図5 c, d)。 Cl^- イオンはメソ孔の存在と、その配列の規則性の向上を促すが、球形度の低下を引き起こす傾向が認めらる。

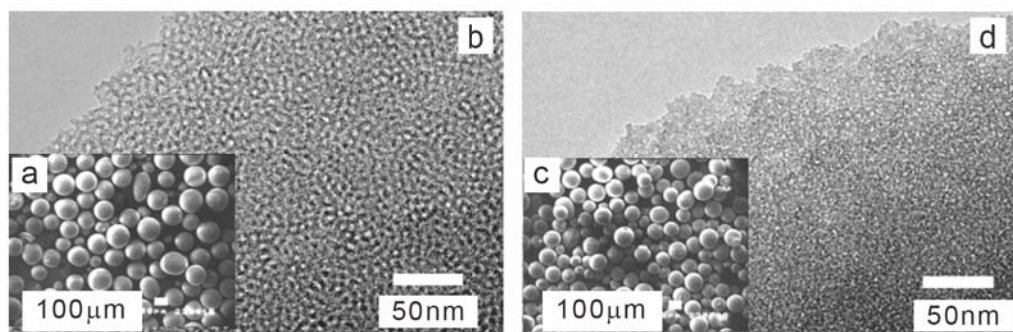


図5 単分散球状粒子のSEM (a, c) 及びTEM (b, d)像
 Pluronicの親水性の程度により、多様なナノ構造が形成される。

5. マクロ形態と動的吸脱着能

図6Aはトルエン破過曲線であり、図3に示した繊維状シリカ (Fiber A)が、長い破過時間と破過後の急峻な立ち上がりから、高

動的吸着能と粒子内易拡散能を持つことが分かる。この優れた吸脱着能の原因を解明するため、Fiber A と形態あるいは細孔特性値が異なる3種類のメソポーラスシリカの動的挙動について比較検討した。

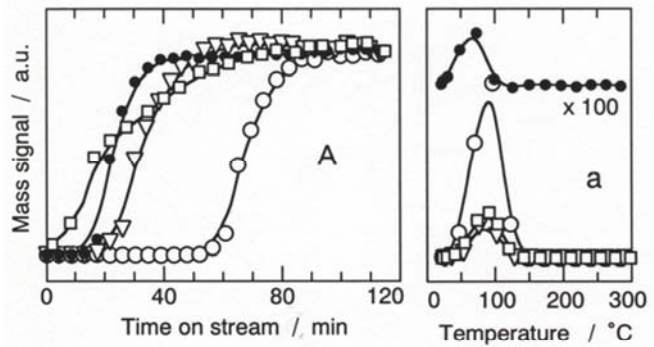


図6 トルエン破過曲線と昇温脱離曲線
○ Fiber A, ▽ Rod B, □ Rod C,
● MCM-41

1つは図2のロッド状シリカ (Rod C) でマイクロ孔容量が著しく小さい。他に、Fiber A と細孔特性値がほぼ等しく、粒子形態が Rod C と同等のロッド状シリカ (Rod B) と、チャンネル長が短く、その開口径が 2.1nm と小さい MCM-41 である。なお、下表にそれぞれの粒子の細孔特性値と動的吸脱着量を示す。

MCM-41 の破過時間は短いが明瞭な動的吸着能を示し、Rod C では直ちに破過することから、チャンネル径が大きい (5.5nm) と吸着能は極めて低く、小さい場合には(2nm)チャンネル長さが短くとも強い吸着能を持つことが分かる。一方、Fiber A と Rod B の細孔特性値は同等で、トルエンの吸着等温線はほぼ重なり、平衡吸着量は約 0.53ml/g と等しい。しかし、動的吸着容量には顕著な差異が認められ (図6)、動的吸着能がマクロ形態に依存することが示唆される。即ち、Fiber A と Rod B では、VOC はまずマイクロ孔に吸着し、マイクロ孔を通過した VOC がメソチャンネル内に侵入し外界に向かって移動する。この時、マイクロ孔に吸着した分子は、移動距離が長くなる程細孔内に長く留まることから、Rod B

表 各サンプルの細孔特性値とトルエンの吸脱離特性

試料	細孔特性				平衡 吸着量 ml/g	動的 吸着量 ml/g	TPD 脱離量 ml/g	真空 脱離率 %
	S_{BET} m ² /g	V_{total} ml/g	V_{micro} ml/g	D_{pore} nm				
Fiber A	730	0.63	0.12	5.62	0.54	0.042	0.013	70.0
Rod B	757	0.65	0.11	5.84	0.52	0.022	0.001	93.6
Rod C	430	0.46	0.02	5.46	0.42	0.017	0.003	83.4
MCM-41	1154	0.75	0	2.1	0.70	0.015	-	99.8

と比較して、Fiber A は高い VOC 吸着能を発現すると考えられる。また、両粒子のメソ孔径は VOC 分子径より充分大きく、VOC の粒子内拡散を抑制することなく、破過後はともに急激な立ち上がりを示す。さらに、吸着後 150Torr で 2 時間減圧処理すると、全吸着量の 70% が脱離し、残った VOC は 130°C で完全に脱離することから (図 6B)、繊維状シリカは高 VOC 吸着能とシリカ吸着剤の最大の特徴である易再生能を併せ持つことが分かる。ハニカム配列の長い 1 次元メソチャンネルと、そのチャンネル間を連結するマイクロ孔を有する繊維状メソポーラスシリカの VOC 吸脱着機構概念図を図 7 に示す。

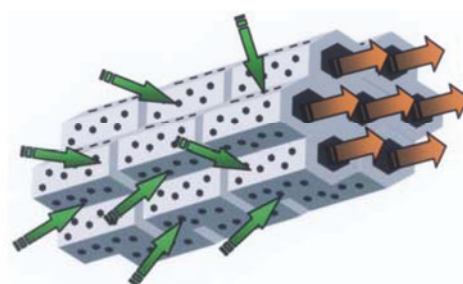


図 7 繊維状シリカの VOC 吸脱着機構

VOC がマイクロ孔に吸着され (緑色)、長いメソチャンネルを移動して外界に脱離する (薄茶色)。このため、マイクロ孔容量が大きく、チャンネル長が長い程、高い動的吸着能が発現する。

6. まとめ

マクロ形態とナノ構造を制御したメソポーラスシリカは吸着・分離機能ばかりでなく、細孔表面をイオン交換法等で化学的修飾することで多様な機能を有する新規物質の創製が期待される。そのため目的とするナノ構造と規則性を損なうことなくマクロ構造を設計する合成技術の開発は益々重要な課題である。

参考文献

- 1) セラミックス「メソポーラス物質の新展開」、日本セラミックス協会、2001.
- 2) J. Fan, J. Lei, L. Wang, C. Yu, B. Tu and D. Zhao, *Chem. Commun.* **2003**, 2140.
- 3) K. Kosuge, S. Kubo, N. Kikukawa and M. Takemori, *Langmuir*, **2007**, *23*, 3095.
- 4) K. Kosuge, T. Sato, N. Kikukawa and M. Takemori, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 899.
- 5) K. Kosuge, N. Kikukawa and M. Takemori, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4181.
- 6) D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6024.
- 7) M. I. Clere, P. Davidson and A. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11925.
- 8) S. Ruthstein, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Talmon and D. Goldfarb, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 3366.

イオン交換に基づく超分子分析試薬の設計と機能評価

上智大学理工学部

早下隆士

1. はじめに

従来のセンシング技術は、単体のホスト分子とゲストの選択的相互作用を活用するものであり、高度に分子設計された分析試薬の開発が不可欠であった。我々は、分子プローブの設計に分子の自己組織性と、イオン交換反応、およびこれに伴う光情報変換機能を組み合わせた「超分子分析試薬」の概念を導入することで、従来の1:1型の相互作用に基づく化学センサーには見られない多様な応答機能の発現に成功している。本講演では、イオン交換型の分離機能材料も含めて、演者がこれまでに行ってきたホスト-ゲスト化学の設計原理を活かした超分子センシングへのアプローチ¹⁾について紹介する。

2. ポダンド型蛍光プローブ/界面活性剤複合体の機能^{2)~4)}

我々は、クラウンエーテル化合物が、重金属の中で鉛(II)イオンに対し高い認識機能を有する点に着目し、擬クラウンエーテル構造(ポダンド構造)を有するジカルボン酸化合物の設計を行った(Fig. 1)。これらの化合物は、クラウンエーテル

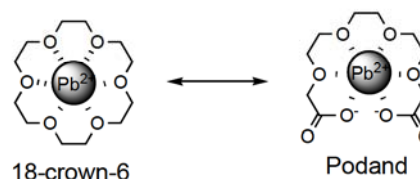


Fig. 1 Molecular design of Pb(II) selective ligand

の有するサイズ効果を保ちながらも、同サイズのクラウンエーテルに比べアルカリ金属への錯形成能を著しく低下させ、さらに酸素原子からなるハードな配位子場を作り出すことにより、銅(II)イオンなど他の遷移金属イオンとの相互作用が著しく減少するため、高い鉛(II)イオン選択

上智大学理工学部 教授 工学博士

1985年 九州大学大学院工学研究科博士後期課程修了

1985年 神奈川大学工学部 助手

1989年 米国テキサス工科大学博士研究員

1991年 佐賀大学理工学部 助教授

1997年 東北大学大学院理学研究科 助教授

2005年 上智大学理工学部化学科教授、現在に至る

ta-hayas@sophia.ac.jp; <http://www.ch.sophia.ac.jp/analysis/>

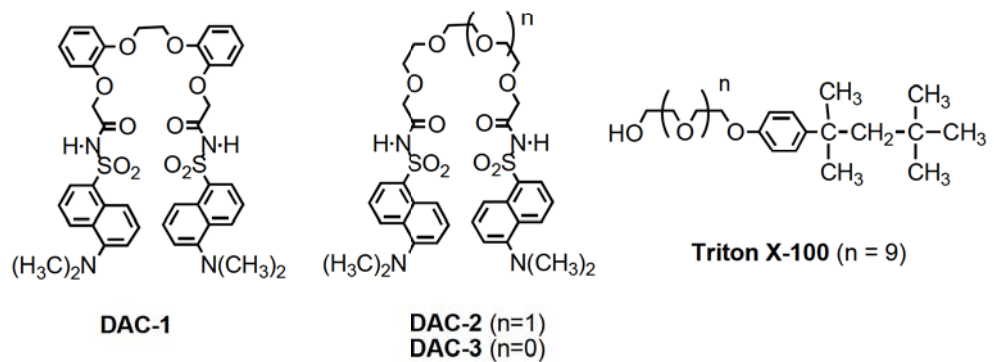


Fig. 2 Structure of podando fluoroionophores and surfactant

性を実現できる。設計したポダンド型蛍光試薬を Fig. 2 に示すが、DAC では、擬クラウンエーテル構造の一部を形成するアミドのカルボニル部位が金属に配位することによりプロトン解離が促進され、これに基づく蛍光強度変化を鉛(II)イオン認識の情報として読み出すことができる²⁾。例えば DAC を含む Triton X-100 ミセル水溶液 (pH=4.3) に 5.0 mM の重金属イオンを添加した際の発蛍光応答挙動を調べると、金属イオンが存在する場合と無添加の場合の比較による蛍光強度変化率が、DAC の構造に依存して大きく変化することがわかった。フレキシブルな骨格の DAC-2 では、 Cd^{2+} 選択性が得られる。擬クラウンエーテル環が小さい DAC-3 は、 Pb^{2+} 選択性を示すが、 Cd^{2+} や Zn^{2+} にも応答するため、金属イオン選択性は減少した。一方、ジベンゾ骨格を導入した DAC-1 では、構造がよりリジッドとなるため、擬クラウンエーテル環のサイズ認識効果により、18-クラウン-6 の持つ高い Pb^{2+} 選択性が現れる。興味深い点は、臨界ミセル濃度よりもわずかに低い濃度域で、 Pb^{2+} イオンに対し著しい発蛍光応答が起こることである。動的な光散乱および暗視野顕微鏡による観察から、この現象は Fig. 3 に示すように、 Pb^{2+} イオンと DAC-1 との錯形成が新たな疑似ミセル会合体の形成を促進することによって起こる超分子型の蛍光応答増幅であることを明らかにした^{3),4)}。

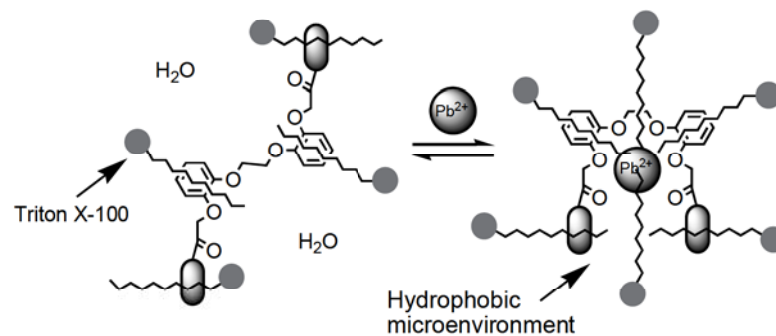
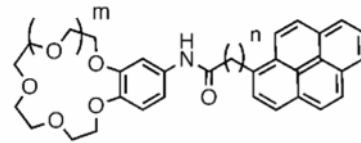


Fig. 3 Fluorescence signal amplification mechanism based on pseudo-micelle aggregate formation.

3. クラウンエーテル型蛍光プローブ/ CyD 複合体の機能^{5)~7)}

シクロデキストリンは (CyD), 空洞のサイズに適合した有機分子を水中に可溶化できるホストとして広く用いられているが, これを反応の起こる微小空間と捉えれば, 空洞内におけるホスト分子のイオン認識機能が評価できる。我々は, 水中において疎水環境を提供できる比較的大きな空洞 (内径: 0.85 nm) を有する γ -CyD に着目し, この空洞に導入可能な様々なクラウンエーテル型蛍光プローブと γ -CyD の分子複合体 (包接錯体) を用いて, 水中におけるアルカリ金属イオンの認識機能を評価した⁵⁾。

ベンゾ-15-クラウン-5 (B15C5) を認識部位に持つ蛍光プローブ **C3-15C5** は, 有機溶媒中ではクラウンエーテル環サイズに一致した Na^+ イオン選択性を示す。しかしながら水中においては, γ -CyD 存在下, K^+ イオンの添加によってピレンモノマー蛍光が消光し, 長波長側に新たにブロードなピレンダイマー蛍光が現れた。一般に B15C5 は K^+ とサンドイッチ型の 2:1 錯体を形成することが知られているが, **C3-15C5**/ γ -CyD 複合体のイオンに対する選択性は B15C5 の 2:1 錯体形成の選択性と一致した。蛍光強度の γ -CyD 濃度依存性の解析から Fig. 4 に示すように **C3-15C5** と K^+ および γ -CyD の化学量論は 2:1:1 であることを明らかにした。 K^+ に対する 2:1 錯形成定数は水中で $(3.8 \pm 1.3) \times 10^9 \text{ M}^{-2}$ と算出され, これはメタノール中での B15C5 の値 ($1.4 \times 10^6 \text{ M}^{-2}$) と比べて 1000 倍も高い値である。 K^+/Na^+ 選択性は, 2600 倍以上に達した⁶⁾。水中で困難とされるクラウンエーテルと K^+ との選択的な錯形成が, γ -CyD とプローブ分子の複合体形成によって促進された超分子機能である。ピレニル基とクラウンエーテルを繋ぐスペーサーの長さを変えたプローブ **C1-15C5** および **C5-15C5** について, 同様に γ -CyD 水溶液中でのイオンに対する応答を調べたところ, **C1-15C5** はイオンに反応せず, **C5-15C5** は K^+ と 2:1 錯体を形成するが Na^+ にも反応し, 選択性は **C3-15C5** に比べて劣ることがわかった。これはプローブの疎水性や剛直性, γ -CyD との相互



C1-15C5 ($m=1, n=1$), **C3-12C4** ($m=0, n=3$)
C3-15C5 ($m=1, n=3$), **C3-18C6** ($m=2, n=3$)
C5-15C5 ($m=1, n=5$)

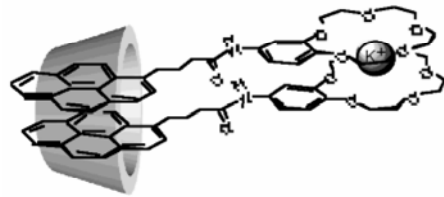
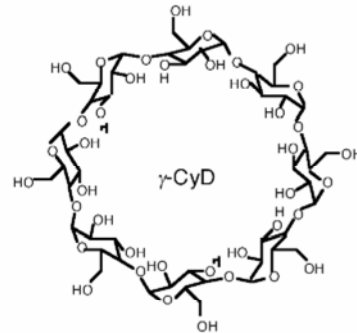
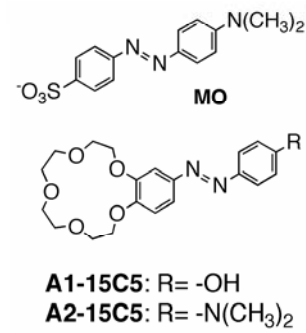


Fig. 4 Metal ion recognition by crown ether fluoroionophore/ γ -CyD complexes

作用の強さなどが影響するためと考えている。また、クラウンエーテル環のサイズを変化させたプローブ **C3-12C4** 及び **C3-18C6** はそれぞれ、 Na^+ 及び Cs^+ と選択的に 2:1 錯体を形成し、クラウンエーテル型蛍光プローブ γ -CyD 複合体センサーのイオンに対する選択性は、従来型のホスト-ゲスト化学と同様に、クラウンエーテル環サイズによって制御可能であることを明らかにした⁷⁾。

4. クラウンエーテル型アゾプローブ/CyD 複合体の機能^{8)~10)}

メチルオレンジ(MO)などのアゾ化合物は、400 nm 付近に π - π^* 遷移に基づく強い吸収帯があり、CyD との包接錯体形成により UV-Vis スペクトル変化、さらには CyD 空洞のキラリティーに誘導されたアゾプローブの誘起円二色性 (ICD) スペクトル変化が起こることが知られている。そこで我々は **B15C5** 骨格を認識部位に持つクラウンエーテル型アゾプローブ (**A1-15C5**, **A2-15C5**) を新



たに設計し、アルカリ金属イオン認識に伴うクラウンエーテル型アゾプローブ γ -CyD 複合体の応答機能を評価した^{8)~10)}。いずれのアゾプローブ γ -CyD 複合体においても、狙いどおり K^+ イオンが存在する時のみ、ICD スペクトルおよび UV-Vis スペクトルに変化が現れることがわかった。特に **A2-15C5**/ γ -CyD 複合体では、MO

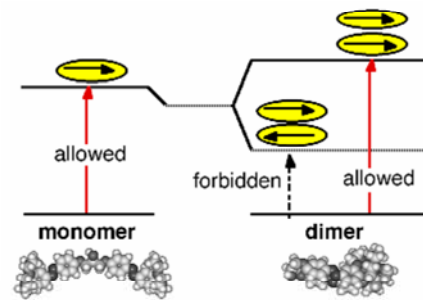


Fig. 5 Dipole interaction

ダイマーと同じスプリット型の ICD スペクトル構造が得られ、¹H NMR 解析からも、 K^+ イオン認識に伴う γ -CyD 内でのアゾプローブダイマーの生成を確認することができた。プローブ分子の設計を更に進め、**A1-15C5** のフェノール部をエピクロロヒドリンで架橋したビス体構造のアゾプローブ (**BA-15C5**) も開発している。**BA-15C5** は、アセトニトリル中で K^+ イオンを選択的に認識

し、分子内ダイマーを形成するピンセット型センサーとして機能する。アゾ官能基間の励起子相互作用により、UV-Vis スペク

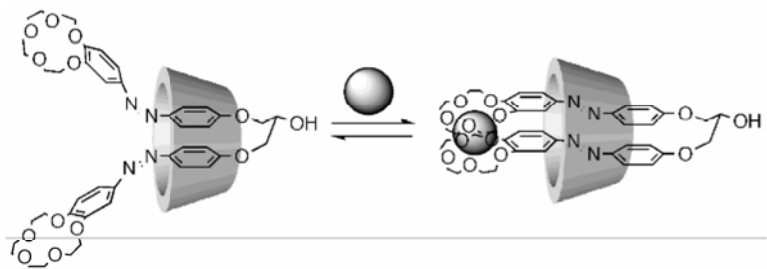


Fig. 6 Metal ion recognition by bis-crown ether azoprobe/ γ -CyD complex

トルの短波長シフトが起こる (Fig. 5)。また, BA-15C5/ γ -CyD 複合体では, 水中では K^+ イオンおよび Rb^+ イオンの両方に選択性を示した。これはクラウンエーテル認識部位が前配向した構造に基づくと思われるが, それぞれのイオンに対し, 異なる ICD スペクトルの形状が得られることから, スペクトル形状による同時識別の可能性が示唆された。これらアゾプローブ/ γ -CyD 複合体では, アゾ骨格のシス-トランス光異性化による水中での光可逆的な金属イオンのキャッチアンドリリース機能も期待できる (Fig. 6)。

5. ボロン酸型蛍光プローブ/CyD 複合体の機能 11)~13)

フェニルボロン酸は *cis*-ジオール体と環状エステルを形成する。我々は, 糖認識機能を有する CyD 複合体の開発を目的として, フェニルボロン酸とピレン蛍光団を適当な

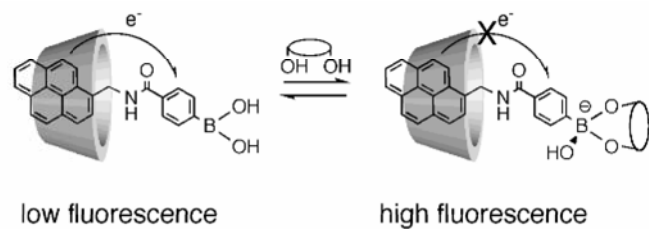


Fig. 7 Sugar recognition by boronic acid fluorophore/ β -CyD complex

アルキル鎖で結合させたボロン酸型蛍光プローブ **Cn-PB** を設計した 11).12)。**Cn-PB** は水中では会合して殆ど蛍光を発しないが, β -CyD を添加すると水に可溶化し, 強いピレンモノマー蛍光が観測される。このときの蛍光強度は, **Cn-PB** が溶解する 25% DMSO 水溶液中と比較しても高い値であり, β -CyD に包接されることによって無放射失活過程が抑えられ, 蛍光量子収率が増大した。興味深いことに, **Cn-PB**/ β -CyD 複合体にフルクトースを添加すると中性 pH 条件において発蛍光応答が得られることがわかった。また応答の pH プロファイルは, これまでに報告された糖認識プローブのものとは全く異なるものであった。応答機構を詳細に調べた結果, ボロン酸型蛍光プローブ/ β -シクロデキストリン複合体センサーの応答は, ピレンドナーからフェニルボロン酸アクセプターへの光誘起電子移動反応 (PET) が, 糖とボロン酸とのアニオン錯体形成に阻害されることに基づく全く新しい機構であることがわかった (Fig. 7)。PET 機構に基づいて, 応答効率はスペーサー長に強く依存することを確認した。種々の単糖類の濃度に対する蛍光強度変化から, 1:1 結合定数を求めたところ, 選択性はフルクトース ($K = 2515 \text{ M}^{-1}$) > アラビノース ($K = 269 \text{ M}^{-1}$) > ガラクトース ($K = 197 \text{ M}^{-1}$) > グルコース ($K = 79 \text{ M}^{-1}$) の順であり, これはフェニルボロン酸と糖の結合の序列と一致した。フェニルボロン酸修飾 β -CyD と単純なカチオン性蛍光プローブとの複合体では, 多点認識に伴うユニークなグルコース選択性が発現することも見出している 13)。

6. おわりに

本研究では、疑似ミセルや CyD の場の機能と様々な認識部位を持つプロープ分子との組み合わせを用いた分子複合体センサーを構築し、ゲストイオンとの相互作用で生じる動的な多元錯体の組み合わせの変化、もしくは組織構造変化を光情報で検出する新しい化学分析法の開発を行った。このような超分子の概念に基づく分子複合体センサーは、ゲスト分子の識別に対して、応答機構が更に多様性、複雑性を持つことになるが、これらの応答因子を解明することによって、より生体系に近い高度な分子認識が可能になると考えている。超分子が示すこれまでの常識では予期できない機能の探索とその原理の探求が、超分子分析試薬設計の大きな魅力と言えるだろう。

参考文献

- 1) 早下隆士, 築部 浩, 共編, *分子認識と超分子*, 三共出版, in press (2007).
- 2) M. Minagawa, T. Hayashita, Dai Qing, R. A. Bartsch, N. Teramae, *Bunseki Kagaku*, **51**(9), 681 (2002).
- 3) T. Hayashita, Dai Qing, R. A. Bartsch, N. Teramae, *Supramol. Chem.*, **17**(1-2), 141 (2005).
- 4) T. Hayashita, Dai Qing, M. Minagawa, J. C. Lee, C. H. Ku, N. Teramae, *Chem. Commun.*, **2003**, 2160 (2003).
- 5) T. Hayashita, A. Yamauchi, A. -J. Tong, J. C. Lee, B. D. Smith, N. Teramae, *J. Incl. Phenom.*, **50**, 87 (2004).
- 6) A. Yamauchi, T. Hayashita, A. Kato, S. Nishizawa, M. Watanabe, N. Teramae, *Anal. Chem.*, **72**, 5841 (2000).
- 7) A. Yamauchi, T. Hayashita, A. Kato, N. Teramae, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**(7), 1527 (2002).
- 8) T. Hayashita, A. Murakami, N. Teramae, *Chem. Lett.*, **33** (5), 568 (2004).
- 9) T. Hayashita, K. Odagiri, D. Fujita, T. Hashimoto, *The Proceedings of International Symposium on Ion Exchange in Korea, I-1*, 3 (2006).
- 10) F. Sato, K. Sakamoto, W. Umemoto, T. Hashimoto, T. Hayashita, *Chem. Lett.*, **36**(7), in press (2007).
- 11) A. Tong, A. Yamauchi, T. Hayashita, Z. Zhang, B. D. Smith, N. Teramae, *Anal. Chem.*, **73**, 1530 (2001).
- 12) A. Yamauchi, I. Suzuki, T. Hayashita, *Glucose Sensing, Topics in Fluorescence Spectroscopy*, Springer, Vol.11, 237 (2006).
- 13) A. Yamauchi, Y. Sakashita, K. Hirose, T. Hayashita, I. Suzuki, *Chem. Commun.*, **2006**, 4312 (2006).

燃料電池用水処理技術

佐藤重明（栗田工業株式会社）

Water Purifying Technology for Household Fuel Cell
Shigeaki Satoh, (Kurita Water Industries, Ltd.)

Abstract

Kurita has developed and commercialized a water purifying unit for residential fuel cell system by using Continuous Electric DeIonization (CEDI) Technology. It has some serious advantages compared with the conventional method of ion exchange. Especially much longer life and higher purity can be achieved.

キーワード：燃料電池、固体高分子形、水処理、電気脱イオン、イオン交換樹脂、シリカ、脱炭酸
(Fuel cell, polymer electrolyte, water purifying, continuous electric deionization, ion exchange, silica, decarbonate)

1. はじめに

1kW 級固体高分子形燃料電池は環境に優しい家庭用コージェネレーションの切札として 2005 年度より大規模モニター試験が開始され本格的に商業化に近づいている。しかし燃料電池の中心をなすセルスタックや補機の長寿命化がコスト低減と共に重要課題として残っており、この解決のため、最近基礎的研究に戻って開発を進める動向も見られる。

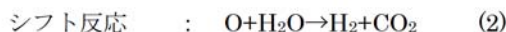
本講演では燃料電池の補機である水処理ユニットに関して最新の技術紹介と技術的課題解決の可能性について述べる。

2. 燃料電池における純水の重要な役割

家庭用の固体高分子形燃料電池システムの概略フロー例を図 1 に示す。燃料電池において純水は主に三つの機能維持に無くてはならない媒体であり、したがって水の浄化も必要になって来る。

2.1 燃料改質における純水の役割(図 1 の①参照)

都市ガス(NG)や液化石油ガス(LPG)から水素を取り出す改質工程、現在主流となっている水蒸気改質(1)や更に副生した有害な一酸化炭素を二酸化炭素に化学変化させるシフト反応(2)では下記のように水が必要である。



上記反応において水中に不純物が含まれると、それらが水蒸気に同伴されて改質用触媒表面に付着し性能低下を

引き起こす危険性があるため、水を浄化する必要がある。

2.2 温度コントロールとしての純水の役割(図 1 の③)

燃料電池で発生する熱をコントロールしセルスタックを 80°C前後に保つために水が必要である。この場合、セルスタック冷却水に電導性があると短絡電流が生じる危険性があるので純水を使用する。

2.3 加湿用としての純水の役割(図 1 の②)

セルスタックで使用するカチオン交換膜は乾燥すると性能低下するので空気極側の空気を加湿するのに水を必要とする。この場合も不純物が含まれると膜・電極接合体(MEA)の触媒を劣化させる危険性があるため、純水が使用される。

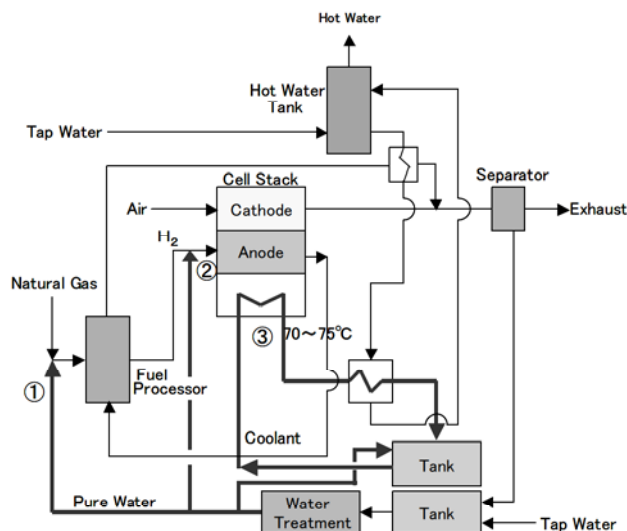


図 1 定置式固体高分子形燃料電池概略フロー
Fig. 1 Residential PEFC Flow diagram

3. 燃料電池における従来の水処理方法

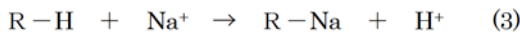
3.1 被処理水の選択

水処理の対象となる被処理水としては、これまで燃料電池系外の市水(水道水)を連続的に処理して燃料電池系内に供給する外部補給式処理法が使用されていた。しかし市水ではイオン濃度が高くイオン交換装置への負荷が大きい事や凝縮水の回収技術の進歩に伴って最近では、各種排ガス凝縮水を浄化して再利用する内部循環式処理法が主流となって来ている。

3.2 イオン交換樹脂法と問題点

従来の水処理方法は強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂を混合しこれをカラムに詰め、下記の反応(3)、(4)によって純水を製造して来た。

カチオン交換樹脂の処理(Rは樹脂母体)：



アニオン交換樹脂の処理(Rは樹脂母体)：



これらの反応はイオン交換樹脂による吸着反応である。図2のように、吸着反応には限界があり吸着飽和になると、これ以上吸着しないので不純物イオンが順次リークし始める。ここで注目すべきは、水中のイオンにはイオン選択性があり、特にアニオン交換樹脂においては、選択性の高い硫酸イオンや塩化物イオンよりもはるか先に選択性の弱いシリカがリークする事である。シリカは水質計では殆んど検知できないので、燃料電池系内のシリカスケールに気づかず、燃料電池の性能低下を引き起こす危険性がある。

したがってシリカリーク前にイオン交換樹脂を交換する必要があるが、限られた樹脂量では頻繁に交換しなければならず、一般家庭で使用するには取扱い上問題があった。

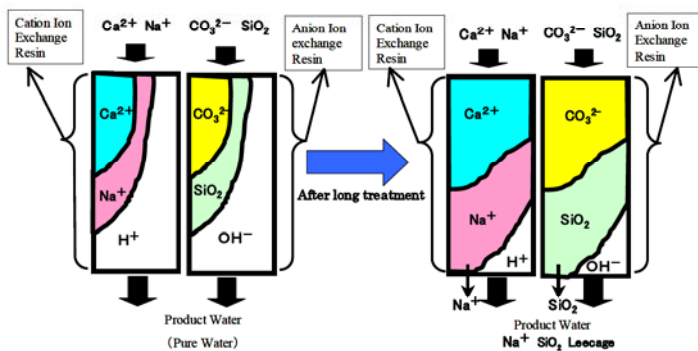


図2 イオン交換樹脂法の問題点(模式図)

Fig.2 Problem of Ion Exchange Resin

4. 電気脱イオン法^(a)

4.1 KCDI® (Kurita's Continuous DeIonization)

前述したイオン交換樹脂法の問題を解決し、燃料電池用に最適な水処理方法を提供するのが電気脱イオン法である。本法は当社がKCDI®として1988年に産業用・業務用に実用化し^(b)、現在では電子産業分野を中心に純水装置の主流となっている。^(c)

そして1998年から固体高分子形燃料電池用に開発を着手し、2000年より4年間、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)との共同研究事業「高効率燃料電池システム実用化技術開発」を通じて小型化・最適化を実施した。^(d)

4.2 KCDI®の原理

電気脱イオン装置(KCDI)は図3に示すように、カチオン交換膜とアニオン交換膜を交互に配列し、これらの中にカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂を混合状態で充填した一対のセルペアをスペーサーに挟んで電極間に多数積層したモジュールで構成される。このモジュールはイオン交換樹脂が充填され純水ができる脱塩室、排除されたイオンが濃縮される濃縮室、電極水が通る電極室等の隔質からなる。

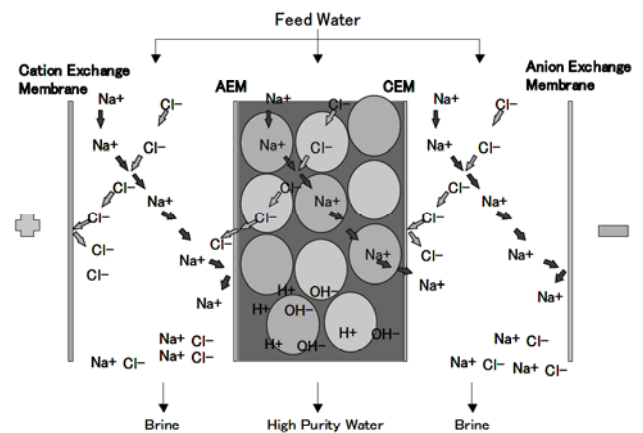


図3 電気脱イオンの原理

Fig. 3 Principle of continuous de-ionization

被処理水がモジュールに供給されると、被処理水中の雑イオンは印加される電流により電位の傾きの方向に脱塩室の樹脂表面を移動する。すなわち陽イオンはカチオン交換樹脂表面を通りカチオン交換膜を通過して陰極へ引き寄せられ、アニオン交換膜の隣の濃縮室で移動が止まり濃縮される。陰イオンの移動も同様な経路を辿る。したがって脱塩室は下部に行く程雑イオンがなくなり、樹脂は再生形(H形、OH形)が多くなりついには樹脂層下部では水のスプリットにより(H+)と(OH-)が生成され、樹脂は連続再生されるので脱塩室からは常に高純度の水が生産される。

イオン交換樹脂およびイオン交換膜を介してのイオン移動の結果、96,500 クーロン（1ファラデー）の電荷の移動により1化学当量の塩の移動が生じる（表1参照）。表1より印加電流値は、被処理水の流量やイオン濃度に比例し、モジュールのセルペア数に反比例する。

表1 脱イオンに必要な電流値

Table1. Relation between current and other factors

$$I = \frac{(Q) (F) (N_f - N_e)}{(n) (E_n)}$$

ここで、

I=直流電流値(amp)、Q=給水流量(feed, m/sec)

N_f=給水イオン量(feed, eq/l)

N_e=処理水イオン量(outlet water, eq/l)

n=セルペア数(cell pairs)

E_n=電流効率(current efficiency)

F=ファラデー数(faraday number)

5.2 試作機

写真1に最新の試作機の外観を示す。大きさは幅260mm、奥行き54mm、高さ255mmと燃料電池パッケージ内での設置のしやすさを考慮し薄型に仕上げた。ユニット内にポンプ、制御基板を収納してあり、構成機器は全て一体化し、チューブ接続を極力少なくした。凝縮水、24V直流電源などを供給すれば純水を供給できる。

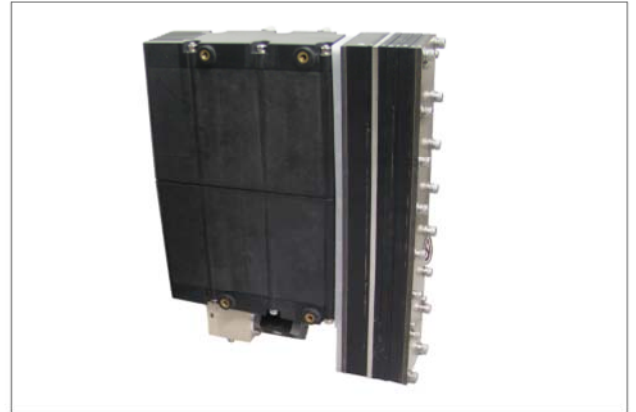


写真1 水処理ユニット試作機

Photo 1 Water purifying unit prototype

5. KCDI® を用いた水処理ユニット

5.1 ユニットのフロー

図4に概略フローを示す。

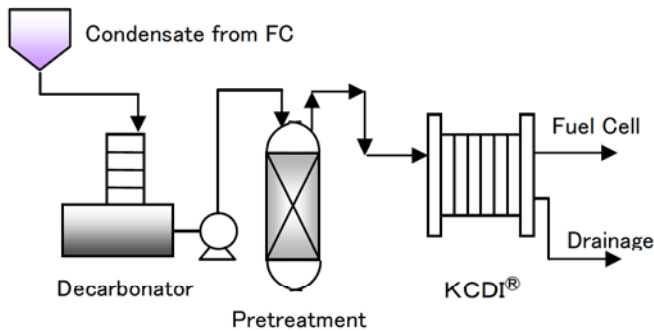


図4 水処理ユニット概略フロー

Fig. 1 Water purifying unit flow diagram

無圧で重力落下してきた凝縮水を脱炭酸したあと、ポンプで加圧し、に供給、純水にし燃料電池へ送り込む。KCDI®からの濃縮水は排水として系外へ排出する。なお脱炭酸装置についても今回新たに開発した。従来の脱炭酸装置では2,000mm程度の槽高が必要であったが、本装置は高さわずか100mmで、燃料電池から回収される凝縮水中に高濃度(100mg/l前後)含まれる炭酸ガスを、冬季のように水温が低い場合でも10mg/L以下まで除去でき、KCDI®への負荷を低減する事を確認している。

5.3 試作機の性能

本試作機を用い、生産水流量2.0L/h、印加電流量約1W以下の条件で凝縮水の連続通水評価を実施した。通水試験結果を図5に示す。この結果、6,000時間以上運転しても処理水電導度は0.1μS/cmの高純度を維持し、シリカリークの問題も無く良好な処理性能を得ることが出来た。

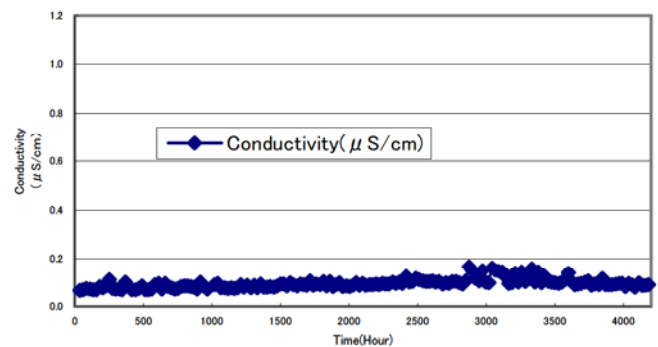


図5 処理水水質の経時変化(模擬水)

Fig. 5 Product water quality (simulated feed water)

なおその後の加速試験により、本装置は5年間性能を維持する事が確認されており、一般家庭用として5年間ノーメンテナンスの水処理ユニットは実用に供すると思われる。

6. おわりに

家庭用燃料電池は今後普及が期待されているが、耐久性やコスト低減の困難さから量産普及が遅れている。最近、燃料電池セルスタックの寿命を左右する因子としてヒドロキシルラジカル生成の問題が論じられている。特に鉄イオンの存在下でヒドロキシルラジカルが酸化力を強めイオン交換膜の酸化劣化を引き起こすというものである。^(e) これまでの研究では、KCDI[®]を搭載した本水処理ユニットにより雑イオン類は $\mu\text{g/L}$ の程度まで除去でき、鉄イオン等の重金属に至っては $1\ \mu\text{g/L}$ 未滿まで除去できる事を確認しており、そういう意味では、水処理技術はセルスタックの寿命を伸ばす役割を持っていると言える。

今後、本水処理ユニットの更なる耐久性向上とコスト低減を行い、来るべき家庭用燃料電池の本格普及期に貢献する所存である。

文 献

-
- (a) Ganzi,G.C, "New developments in ion exchange", Proceedings of the International Conference on Ion Exchange, ICIE(1991)
 - (b) 出口智章,「連続純水製造装置ヒュアコンティシステム」,日米超純水テクノロジー(1991)
 - (c) 佐藤重明,「電子産業向け電気再生式脱イオン装置の適用」,第 27 回超ウルトラクリンテクノロジーシンポジウム,P112-120(1996)
 - (d) NEDO 成果報告書「固体高分子形燃料電池システム化技術開発事業、PEFC 向け水処理装置の技術開発」 2004
 - (e) M. Inaba, et al : "Formation of Hydrogen Peroxide at the cathode in PEFC and its effects on the stability of Nafion", The 10th FCDIC Fuell Cell Symposium Proceedings, pp261-264(2003)
- 他 Y. Misumi, S. Satoh: "Fuel Cell and Ion Exchange", J. Ion Exchange, Vol. 14, No. 3,pp136-141(2003)(in Japanese)
- 三角好輝・佐藤重明:「燃料電池とイオン交換」、日本イオン交換学会誌、Vol. 14, No. 3,pp136-141(2003)

超純水システムにおけるイオン交換装置とその運転事例

野村マイクロサイエンス(株) 八巻由孝

【はじめに】

第 17 回イオン交換セミナーでは「超純水の現状」と題して、半導体製造工場や液晶製造工場で使用する超純水システムの実情や課題などについて述べた。今回はその重要な単位装置であるイオン交換装置と役割、それに関連した運転事例（主として問題点やトラブル事例）などをいくつかお話ししたい。超純水システムにおいて、どの部分にイオン交換装置が設置され、どのような役割を担っているかがわかると思う。その上で問題点やトラブル事例を説明して、実際に運転管理している方々やあるいはイオン交換に携わっている技術者に少しでも参考になれば幸いである。なお、併せてイオン交換学会誌に掲載した内容も参考にいただければより理解が深まると思う。¹⁾

【超純水システムの基本】

超純水システムを設計する場合、システムの前段をイオン交換にするか、逆浸透（以下 RO）にするかは大きな選択肢となる。供給原水や排水への考慮（水質・規制・総量など）、設置スペース、ユーザーの要望、それらを総合的に加味したイニシャルコストやランニングコスト、さらにそのときの技術動向などによるところが大きい。原水水質だけを考えたとおおよそ図 1 のような選択になろう。今回は図 2 に示すような前段イオン交換システムと呼ばれる超純水システムを中心に話を進める。

まず第 1 のイオン交換システムとなるのが、2 床 3 塔（以下 2B3T）と呼ばれる装置で、強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂をそれぞれの塔内に充填し、そのあいだに脱炭酸ガスタを設置する基本的な装置から、イオン交換塔に再生効率がよい弱型樹脂を組み合わせる複層型の装置もある。さらに 2B3T への酸化物や有機物の流入を防ぐため、2B3T の前に活性炭（以下 AC）塔を設置する場合も多い。原水中イオンのほとんどを除去することができ、その出口水質は通常 $0.5\sim 10\ \mu\text{S/cm}$ 、シリカ $\leq 0.05\text{ppm}$ に達するが、ここで見逃せないのはイオン交換樹脂の有機物除去能力である。我々がイオン交換システ



技術部門 担当取締役

1982 年 東京理科大学大学院工学研究科修士課程修了

同年 住友ベークライト株式会社入社

1985 年 野村マイクロサイエンス株式会社入社

超純水製造技術に関する研究開発に従事し、現在に至る。

E-Mail : y-yamaki@nomura-nms.co.jp

URL : <http://www.nomura-nms.co.jp>

図1 原水水質から見た前段システム

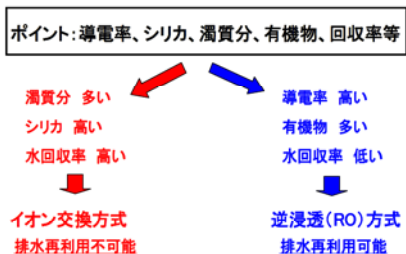
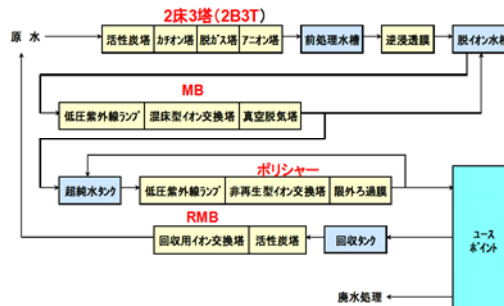


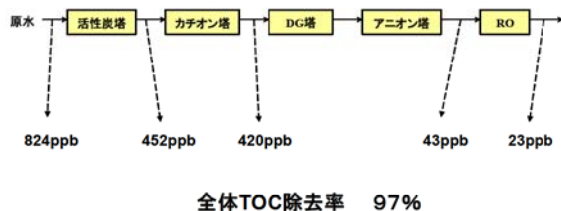
図2 前段イオン交換方式超純水システムフロー



ムに期待するのは当然イオン交換除去能力であるが、原水中に含まれるフミン酸やフルボ酸が非常に大きな分子量とマイナス電荷を持つため²⁾、イオン交換樹脂そのもののミクロな孔での吸着やアニオン交換樹脂のイオン交換能力による有機物吸着が期待できる。一方、すでに高分子量の有機物が2B3Tで除去されているため、その後段にあるROは通常95%以上の有機物除去能力があるにもかかわらず、この場合50%程度しか期待できない。原水がこのシステムに流入した場合、AC+2B3T+ROの有機物除去能力は全体として85~95%近くにもなる。(図3のA社例参考)

次に設置されるのが混床塔またはミックスペッド(以下MB)と呼ばれるイオン交換装置

図3 A社のTOC濃度変化例



である。一つの塔内に強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂を混合して充填するため、2B3Tを何百~何千回繰り返すことと同じ効果が得られ、抵抗率が一気に上昇し理論純水とほぼ同じ純度(通常 $\geq 15 \sim 17.5M\Omega \cdot cm$)となる。ここで使用されるイオン交換樹脂は高度なイオン交換性能もさることながら、イオン交換樹脂からの溶出物が発生しないことが

要求されるため、有機物溶出や微粒子発生が少ないゲル型のクリーンな樹脂が使用される。また通常、再生はオンサイト(現場)で行われ、最初に逆洗と呼ばれる工程でカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂を比重差で分離し、それぞれをHClとNaOHで再生した後、再び空気または窒素で混合して通水を開始する。

超純水装置の最終段に設置するのがポリシャである。15M $\Omega \cdot cm$ 以上の一次純水から保証水質を満足すべくpptレベルまで磨くのもっとも重要なイオン交換樹脂であり、イオン交換速度、再生率、低溶出、さらに粒径を含めた圧力損失なども考慮する必要がある。もっともポリシャは現場で再生したり、通水・停止を繰り返すような物理的・化学的スト

レスがほとんどないため、それらの性能をある程度犠牲にしても微量な金属やイオンが完全に除去できるように工夫されていると思われる。

表1 半導体工場で使用される主な薬品

無機系	有機系
• H ₂ SO ₄	• アセトン
• HNO ₃	• メタノール
• HCl	• イソプロピルアルコール
• HF	• 酢酸
• NH ₄ F	• TMAH(現像液)
• NH ₄ OH	• キシレン
• H ₃ PO ₄	
• H ₂ O ₂	
• DMSO(レジスト剥離)	

表2 半導体工場からの洗浄排水例

• pH	2.6
• 導電率	1635 μ S/cm
• TOC	0.52 ppm
• H ₂ O ₂	5 ppm
• NH ₄ ³⁺	2 ppm
• SO ₄ ²⁻	210 ppm
• F ⁻	11 ppm

半導体製造の洗浄工程で使用された超純水は、工程で使用される特有の薬品を含んで排出される。半導体工場で使用される薬品は主として表 1 の薬品である。排水の中でも比較的きれいな水は、AC やイオン交換システムで処理することにより純水原水として回収される。なお液晶製造の場合、使用される薬品は有機物の量や種類が非常に多くなるためその回収は簡単にはいかず、ここでの説明はいわゆる半導体製造工程からの排水ということにする。表 2 の排水水質はある半導体工場から回収を対象とした洗浄排水である。これを見てわかるように、イオンのほとんどが酸とわずかなアンモニアイオンであるが、過酸化水素の濃度が高い上、有機物としてイソプロピルアルコールやわずかな界面活性剤を含む。従って AC で過酸化水素の分解と有機物の除去を行った上で、例えば強酸性カチオン交換樹脂と弱塩基性アニオン交換樹脂とのコンビネーションで処理すると、ほとんど原水水質より純度が高くなるため超純水システムの原水として回収できるようになる。

【イオン交換システムに関連したトラブル事例】

I 還元剤による有機物流出 (B社の例)

B社の場合水質向上を目的として、前段 RO システムである既設装置を図 4 のような前段イオン交換で設計し超純水システムを改造した。原水中の有機物がそれほど高くない点とコストを少しでも抑えるため、2B3T の前に活性炭塔を設置することはやめた。このとき凝集濾過器で添加して残留している次亜塩素酸ソーダが 2B3T に流入しないように、還元剤である亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO₃) を添加して残留塩素を消すようにした。ところが運転を始めると、2B3T 出口導電率は設計の 24 時間を維持するものの、全有機炭素 (以下 TOC) 濃度が通水 8 時間目くらいから上昇を始め、システム全体の TOC 濃度を上昇させたのである。我々の今までの経験では、TOC も十分 24 時間安定した値が得られると考えていた。当然のことながら半導体製造用の超純水水質は TOC 濃度にも厳しい要求があるため、8 時間ごとに 2B3T を再生し続けなければならなくなった。調査の結果、図 5 のように還元剤である NaHSO₃ にイオン交換樹脂が吸着した TOC 成分を早期に排出させる作用

図4 B社超純水システムフロー

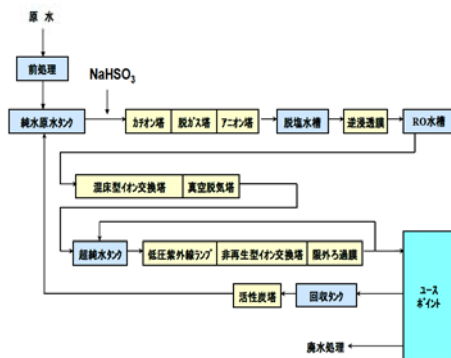
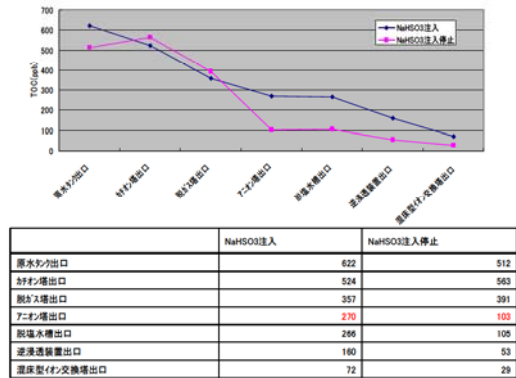


図5 NaHSO₃注入によるTOCの推移(B社実機測定)



のあることがわかった。とりあえずカチオン交換樹脂に残留塩素が流入することは承知の上で NaHSO₃ 注入を停止したところ、TOC の上昇は起こらなくなりシステム全体の TOC 濃度も安定してきた。残念ながらその詳しい機構を解明するまでには至っていないが、還元剤の思いもよらない作用に驚かされた事例であった。

II 混床塔の分離不良 (クランピング)

超純水システムにある混床塔はオンサイトにて自動再生を行うが、そのときにいつも問題となるのが樹脂のクランピング (からみつき) である。クランピングとはカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂がプラスマイナスの電気的な結びつきによりからみついていて状態をいい、MB では再生時の逆洗分離ができないため問題となる。図 2 のような超純水システムでは、2B3T+RO で処理された水が MB 塔へ流入するため、イオン交換樹脂へのイオン負荷はほとんどなく、たとえヶ月連続通水しても塔内樹脂は再生型 (H、OH 型) が大部分である。通水配管以外の配管滞留水による微生物発生を防止するため定収量後再生をかけるのであるが、前記の理由によりクランピングが発生しているため逆洗によって樹脂が分離せず、結果として再生不良がおき通水時の純度不良や収量不足が発生する。

その対応として、再生に先立って苛性分離工程という NaOH を樹脂塔上部から下部へ貫通させ、カチオン交換樹脂を Na 型にして逆洗を行うとクランピングも収まりきれいに分離する。しかしこのとき H 型カチオン交換樹脂が NaOH に接触するため、大きなオスモティックショックが樹脂にかかり短期間にクラックや割れが発生してしまう。樹脂そのものからクランピングを取り除くため、最近ではポリスルホン酸を主原料とするクランピング防止剤でイオン交換樹脂を処理する技術が確立され、H 型、OH 型でも逆洗分離できる樹脂が上市されている。

III 苛性分離による抵抗率計センサーの破損

すでに述べたように、半導体工場向けの超純水システムでは表 2 に代表される回収水が排出される。C 社でもこの回収水中に含まれる不純物のほとんどが硫酸とフッ酸であり、そ

のほかにわずかなアンモニアイオン、過酸化水素、イソプロピルアルコールを含有していた。そのため、はじめに AC で過酸化水素分解と有機物除去を行った後、強酸性カチオン交換樹脂と弱塩基性アニオン交換樹脂の MB 塔でイオン除去をおこなっていた。この MB 塔内でも前述のようなクラumpingが発生しているため苛性分離工程を行っていたが、使用を初めて数ヶ月で MB 塔出口の水質を示す抵抗率が異常値を示し始めた。抵抗率計そのもの（表示部）に異常は見あらず、抵抗率セルを調べてみると写真の様に完全に溶けていた。抵抗率セルはチタン製であり一般的に耐薬品製は強く酸には弱いのだが、HC1 や硫酸ですぐに溶解するような物質ではない。調査の結果、苛性分離工程時でカチオン交換樹脂に Na^+ が吸着して H^+ イオンが流出し、アニオン交換樹脂から吸着していた硫酸イオンやフッ酸イオンが脱離流出した。このなかのフッ酸がチタンを溶解する性質が非常に強くこれが原因であった。現在抵抗率セルを樹脂製で耐酸性の強い材質に変更した。



の（表示部）に異常は見あらず、抵抗率セルを調べてみると写真の様に完全に溶けていた。抵抗率セルはチタン製であり一般的に耐薬品製は強く酸には弱いのだが、HC1 や硫酸ですぐに溶解するような物質ではない。調査の結果、苛性分離工程時でカチオン交換樹脂に Na^+ が吸着して H^+ イオンが流出し、アニオン交換樹脂から吸着していた硫酸イオンやフッ酸イオンが脱離流出した。このなかのフッ酸がチタンを溶解する性質が非常に強くこれが原因であった。現在抵抗率セルを樹脂製で耐酸性の強い材質に変更した。

IV その他

前回のイオン交換セミナーでも取り上げた問題がある。詳細はそのテキストなどを参考にされたいが、ボロンの問題では MB 塔で脱塩処理を行うとシリカよりも遙かに早くリークを始める。この対応としてボロン排除率が非常に高い RO システム（弊社名 HERO）やボロン吸着樹脂を使用するなどの対策が必要である。

またポリシングシステムでの過酸化水素発生があり、ポリシングシステムに設置されている TOC-UV から発生するヒドロキシラジカルが原因で、水中過酸化水素に代表される過酸化水素が発生する。これが溶存酸素上昇の原因となったり、過酸化水素そのものは酸化剤であるが還元剤でもあるため、前述のような有機物の溶出の原因に結びつく可能性があると考えている。

【イオン交換装置に関連していないトラブル】

イオン交換装置に直接関連していないが、超純水システムを知る上でおもしろい例があるので一つ紹介しておく。図 2 の AC+2B3T において AC の定期交換をおこなった場合の事例である。活性炭交換により、当然活性炭出口の TOC 濃度は低下したのであるが、2B3T 出口の TOC は上昇し、その結果末端 TOC はかえって上昇してしまったのである。

これは AC+2B3T 入口水は工業用水と回収水のブレンドであり、工業用水の有機物成分としては分子量が高いフミン酸やフルボ酸、回収水からの有機物成分は低分子量であるイソプロピルアルコールがきて入口水として両方が混在していた。AC は分子量が高い物質の

吸着除去率が高いため、交換によって工業用水中の高分子量有機物は高い除去率を示した。ところが、ACには吸着以外にもう一つの重要な有機物除去機能があり³⁾、それはAC中に発生した微生物により低級アルコールなどを分解除去する作用である。表3はモデルプラントでの実験結果である。原水中のTOC濃度は工業用水由来による有機物(約75%)回収水由来による有機物(約25%)である。交換前のACには高分子量有機物の吸着能力はほとんどないが、残留有機物は後段のイオン交換やROでも除去できるのである。それに対してイソプロピルアルコールは微生物が活発であるためかなり分解されていると推定される。しかし交換後は、高分子量有機物はAC+イオン交換樹脂+ROでほとんど除去されてしまったが、イソプロピルアルコールはAC中の微生物が発生していないためほとんど除去されなかった。低分子量有機物はイオン交換やROでも除去されにくいものであるため、結果的に末端のTOCが上昇してしまったのである。従ってAC交換にはわずかに古いAC残すか、交換後すぐ通水せず循環運転を行うなどの工夫が必要である。

表3 モデルプラント実験結果

	原水	活性炭出口	強酸性カチオン出口	弱塩基性アニオン出口	強塩基性アニオン出口
活性炭	TOC (ppb)	TOC (ppb)	TOC (ppb)	TOC (ppb)	TOC (ppb)
4年使用活性炭	650	520	425	340	33
抗菌活性炭(新品)	650	350	300	340	143

【最後に】

以上限られた紙面と時間の中で、超純水システムにおけるイオン交換装置とその運転事例を述べてきたが、一つ一つの単装置は我々エンジニアリング会社にとってそれほど複雑でも高度なものでもない。それがシステムとなり実際の運転を開始すると、机上では考えられなかった効果や作用が発生する場合があります、時にそれは良い方向であることもあれば悪い方向であることもある。本来であればそれを科学的に検証して、いわゆるサイエンスにしていってほしいところであるが、ただの現象把握と対策(対応)のみで終わってしまい、エクスぺリエンスになっているところが私にとって少々嘆かわしいところである。

【参考文献】

- 1) 瀬崎真一, 米川直道, 下崎常広, 八巻由孝, 日本イオン交換学会誌, 16(3), 157-163(2005)
- 2) 三菱化学, ダイヤイオン イオン交換樹脂・合成吸着剤マニュアル [II], 49
- 3) 鈴木基之, 最近の化学工学 50 吸着, 化学工学会, 124-131 (1998)

産官学の連携と知財立国へ向けての戦略

独立行政法人 工業所有権情報・研修館
理事長 清水 勇

最近、20年後の我が国のあるべき姿を見据えて「イノベーション25：中間とりまとめ」が報告されました。これによれば、基礎研究の多様性を確保し、イノベーションの“種”となる思いもよらぬ新発明、新発見を生み出し、その成果を速やかに市場に届けるために、異分野の融合と大学、企業等異なるセクターの人々が協働する“場”（エコシステム）の形成が大切と述べられています。このことは、産官学連携の促進がイノベーション創成にとって要の活動であることを示唆しています。

我が国の産官学連携事業は1998年に制定された「TLO法」以降に本格化し、2004年の国立大学の法人化を契機に多くの研究大学が特許等の知的財産の機関管理と技術移転によるその活用に踏み出し確実に進展しています。この間、2002年には「知的財産基本法」が施行され、内閣府に知的財産戦略本部が設置され、我が国の産業競争力の強化を図るための具体的な行動計画が、知的財産推進計画として毎年公表されています。

このような一連の活動は、現在、我が国の産業が変革時期を迎え、急速に経済発展を続ける東アジア諸国、さらにはBRICSと呼ばれ近未来の経済大国と共存し、経済的な優位性を確保するためのものであり、1995年の科学技術基本計画に端を発しています。この科学技術基本計画も、2006年より第3期に突入し、国の将来への投資との意味づけ、25兆円の予算もついて現在実施されているところです。

そこで、この講演ではイノベーション創成のための産官学連携のためのこれまでの経緯と成果を概観します。そして、この施策のなかで、「知財立国実現」を目指し裏方として支援に汗を流している（独法）工業所有権情報研修館（INPIT）の活動を紹介すると共に、その活動成果からみた大学等における特許等の知的財産の創成・管理・活用の現状と今後の展開を考えてみたいと思います。

特に、2004年に国立大学法人が発足して以来、大学・研究機関では、研究・教育に加えて社会貢献として研究成果を特許等の知的財産として創成・管理・活用することで、社会還元する事業を自ら行う大学が急増しています。

そこで、INPITは、大学における「知的創造サイクル活性化支援」として、知財人材の教育・提供、特許等の知財情報の提供、そして知財活用の環境

整備などの支援事業を行っています。具体的には、インターネットで特許等の情報提供（特許電子図書館：I P D L）、特許流通データベースの整備、情報活用アドバイザーの派遣、特許流通アドバイザーの派遣等、大学にもなじみのある支援事業を実施しています。

最近では、大学等の研究者・学生がより身近に特許等の知財情報に接することが出来るように、(独法) 科学技術振興機構と協力して大学への特許等の情報提供事業も開始いたしました。特許等の知財情報は、「国が認めた唯一の科学技術論文」であり、それ自体がグローバル化する方向で展開しています。

現在、グローバルな知識経済競争では、オープンイノベーション化が急速に進んでいます。そこでは、企業はベストミックスを求めて生き残りを賭けて世界に展開しています。したがって、物理的な距離、時間はこの活動の制約条件とはならず、知識・情報のような無形の財産の価値がますますクローズアップされてきています。そのための人材育成、基本インフラ整備が益々重要になっていることは今更言及するまでもありません。

- 1969年 東京工業大学大学院博士課程修了 (工学博士)
- 1969年 同 助手
- 1977年 同 工学部 助教授
- 1985年 同 大学院総合理工学研究科 教授
- 1998年 同 フロンティア創造共同センター長 (併任)
- 1999年 財団法人 理工学振興会 (東工大TLO) 常務理事
- 2000年 同 専務理事
- 2000年 東京工業大学 定年退官 (名誉教授)
- 2004年 財団法人 理工学振興会 専務理事退職
- 2004年 独立行政法人 工業所有権情報・研修館 理事長 現在に至る。

shimizu-isamu@inpit.jpo.go.jp <http://www.inpit.go.jp>