

THE KANTO CHEMICAL CO., INC. Cica CHEMICAL TIMES

2005 No.1 (通巻195号)

ISSN 0285-2446

新年を迎えて	代表取締役社長 野澤 俊太郎	2
有機・高分子ナノ結晶	及川 英俊 笠井 均 中西 八郎	3
ハイドロタルサイトの水環境保全・浄化への応用	亀田 知人 吉岡 敏明 梅津 良昭 奥脇 昭嗣	10
情報検索の動向	岡谷 大	17
編集後記		24



新年を迎えて

代表取締役社長 野澤 俊太郎



新年あけましておめでとうございます。

ケミカルタイムズの読者の皆様、ならびにご執筆の先生方におかれましては、さぞかし良いお正月をお迎えになられたことと心よりお喜び申し上げます。

10年以上にも及ぶ長期の低成長経済を経て、穏やかな底離れ状態がみられた昨年は、メダル獲得37個という五輪メダルラッシュ、年間最多安打262の偉業を記録したマリナーズ・イチロー選手の活躍など国民生活に活力を与える明るい話題にも恵まれました。彼等の活躍は、日本企業の活性化にも少なからず恩恵を及ぼしたことと思います。また政府の景気月例報告でも設備投資、輸出、生産らの増加と共に個人消費の穏やかな増加となって現れつつあるとの見方が定着してきたところです。

雇用情勢には依然厳しさが残るとはいえ徐々に改善しており、韓国、中国の躍進ほか海外経済の着実な回復、関連原料価格に影響を及ぼす原油も50ドル台という記録的高騰から年末には30ドル前半台へと回復が見られるなど、今年は是非とも明るい年になるよう願っております。

一方、円高基調、主要通貨に対するドル全面安傾向、イラク中近東の情勢不安など、まだまだ直線的な景気回復には不安材料が残りますが、これまで永年に亘り整備されてきた合理化施策の効果をてこ入れにして、全般的には増益基調に転じていると申せましょう。

弊社は、昨年11月試薬メーカーとして創業60年を迎えました。還暦の文字通り、次なる新たな歴史の始まりを飾るべく今期を契機に決算期を9月から3月へと変更いたしました。弊社試薬の供給体制充実の観点より、ハード面

では中京営業所社屋、草加工場危険庫、同第二自動倉庫、東海ケミー筑波工場など新たな施設を建設いたしました。ソフト面では弊社検査部門の精度管理技術を確実に維持向上するため、ISO/IEC 17025試験所認定を取得して既に4年になりますが、その具体的事例は、本誌194号(2004. No. 4)「化学分析における基礎技術の重要性」でも一部ご紹介申し上げたところです。引き続き関連情報の連載を計画しておりますので試験検査施設の運営に携わられている皆様のご参考としてお役に立てれば幸いに存じます。とりわけ精度管理の具体的紹介は数が少ないとのことで、多くの企業から弊社をご見学頂き、また身に余るご好評を賜りましたこと、これもひとえに永年にわたる皆様のご指導とご鞭撻の賜と厚く御礼申し上げます。この経験と技術は、ISO/IEC17025に適合する標準液や滴定溶液はじめ具体的な製品の形にして、その供給を通じて広く精度管理の普及に努める所存です。加えて弊社ライフサイエンス部門では、ISO 13485医療機器の品質マネジメントシステムの認証を取得(2004. 12月)しました。ISO 9001をベーシックな品質マネジメントシステムとして、分野毎の製品保証に行き届いた配慮を施しながら、今後とも皆様に信頼頂ける製品供給に努めてまいります。

弊社の理念であります「社会に対して積極的に貢献する」を念頭に、平成17年度経営方針の達成に向けて、全社員一丸となり鋭意取り組む所存でございます。

皆様におかれましては、この1年が光輝に満ちた幸多き年でありますよう祈念し、新年のご挨拶を申し上げます。

有機・高分子ナノ結晶

Organic and Polymer Nanocrystals

独立行政法人 物質・材料研究機構 ナノマテリアル研究所 主席研究員 及川 英俊

HIDETOSHI OIKAWA

National Institute for Materials Science, Nanomaterials Laboratory, Senior Researcher

国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所 助教授 笠井 均

HITOSHI KASAI

Tohoku University, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Associate Professor

国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所 所長・教授 中西 八郎

HACHIRO NAKANISHI

Tohoku University, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Director, Professor

1. はじめに

昨今の報道等から「ナノテク」という言葉はすっかり定着し、その市民権を得たように思える。2000年、米国の「ナショナル・ナノテクノロジー・イニシアティブ」を受けて、我が国でも「科学技術基本計画」が平成13年3月に閣議決定された。この中でライフサイエンス、情報・通信、環境とともにナノテクノロジー・材料が重要な施策の一つとして認知され、その潮流は益々加速されている。

この分野で想定されるアウトプットは既に1960年代初頭から提唱されており、これまでの科学・技術の着実な進展が基盤となるものの、その一方で、明らかに従来の延長線上には無い全く新しい発想も求められている。例えば、大容量記憶、超高速演算処理を目指してきた半導体分野における微細加工技術の進歩は「トップダウン型」ナノテクの典型であるが、ここでの限界や問題点を克服するために量子ドットや分子素子の検討が始まっている。分子素子の構築では、分子が持つ「自己組織化」の性質を巧みに利用した「ボトムアップ型」プロセスを用いる。分子素子材料として、カーボンナノチューブやフラーレン、 π -共役系有機・高分子、DNAなどが注目されているが、材料そのものの創製も重要な鍵となる。

フェルミ波長以下のナノサイズ領域では、物質・材料の電子準位は離散化し、様々な性質が異なってくる(量子サイズ効果)。つまり、ナノサイズにある有限個の原子・分子集団(ナノ粒子、ナノ結晶、クラスター)は単一原子・分子とバルク固体の単なる中間状態ではなく、その物性はサイズに対して決して直線的には変化しない。これまでの分子科学と固体物理学では扱いきれない非常に興味深

いナノ科学という未踏分野である。ナノ粒子の電気伝導性や比熱、帯磁率の特異な挙動(久保効果)や非線形光学感受率の増大は好例である。

無機・半導体ナノ粒子の大型研究プロジェクトは既に1980年代に始まっており、現在、バイオ標識を想定した蛍光性半導体ナノ粒子や局在表面プラズモンによる電場増強効果を期待した金・銀ナノ粒子、フォトニック結晶などに関する研究が広範に展開されている。一方、高分子コロイド・マイクロスフェアは既に大きな材料体系を築いており、その設計・合成、表面修飾・改質、複合・カプセル化手法は精緻に発達し、塗料、接着剤、カラム用充填剤、トナー、医療診断用担体、液晶表示パネル用スペーサーをはじめ土木・建築、食品工業分野でも幅広く用いられている。しかしながら、無機・半導体材料と比べて、有機・高分子材料分野では明確に定義された「ナノ結晶」の研究は遅れていた。例えば、有機EL材料や色素増感太陽電池などに用いられる種々の機能性有機色素の場合も、実際の取り扱いではナノまたはマイクロサイズの結晶凝集体あるいはその薄膜であった。

本稿では有機・高分子ナノ結晶の作製法、光学特性から、材料化・複合化に至る一連の研究成果について紹介する。

2. 有機・高分子ナノ結晶の作製法:再沈法

無機・半導体ナノ粒子の場合、真空蒸着法(例えば、MOCVD法)による基板上への半導体量子ドットの形成やガラスマトリクス中での熔融析出法が一般的であるが、いずれも高温・加熱操作を伴い、熱に不安定な有機物に

は適用できない。また、TOPO法による半導体ナノ粒子や還元法による金・銀ナノ粒子の作製は分散媒体中での不均一反応であり、対象物質の生成とその核発生・結晶成長過程が同時に進行するため、通常の有機合成反応との組み合わせは極めて難しい。

これに対して、「再沈法」は電子・光特性に興味を持たれる π -共役系有機・高分子物質群(ポリジアセチレン、ペリレンやフラーレンなどの低分子芳香族化合物、有機イオン性色素など)のナノ結晶化に適用可能な汎用性の高い優れた手法である。ポリジアセチレン(PDA)を例にその作製過程を図1に示すが、簡便且つ穏和な条件で進行する。貧溶媒(通常は蒸留水10 mL)に無限希釈可能な有機溶媒(アセトン、アルコール、THFなど)で予め調製した対象化合物(ここではジアセチレン(DA)モノマー)の溶液(濃度:mM程度)の一定量(100 μ Lから200 μ L)を激しく攪拌している貧溶媒中に注入する。再沈殿・析出により生成したDAナノ結晶分散液にUV照射を行い、固相重合させ、PDAナノ結晶(分散液)とする。このように試料形態が分散系であることは、その後の光学特性評価や複合・材料化に極めて有利である。図2にPDAナノ結晶の典型的な走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。また、高分解能透過型電子顕微鏡(HRTEM)の観察結果は、個々のナノ結晶が単結晶であることを示唆した。

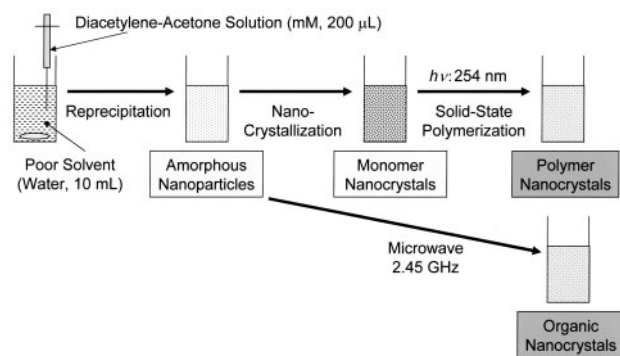


図1 ポリジアセチレン(PDA)ナノ結晶の作製を例に取った「再沈法」およびTPBナノ結晶作製過程である「再沈-マイクロ波照射法」の模式図

再沈直後に生成する微小液滴から有機溶媒が相互拡散すると、DAの場合は一度無定形DAナノ粒子となり、その後DAナノ結晶化が進行すると考えられる。他方、ペリレンの場合はクラスター状態を経て、核発生・結晶成長が起き、ペリレンナノ結晶が生成すると考えられる。このようなナノ結晶化過程の解析から、結晶サイズ(十数nmから

数百nm)や形状は注入溶液の濃度、貧溶媒温度などで制御可能となった(図2)。さらに、界面活性剤SDSを添加し、貧溶媒温度を高めるとファイバー状(直径:約50 nm、長さ:1 μ m以上)のPDAナノ結晶も得られた(図2)。

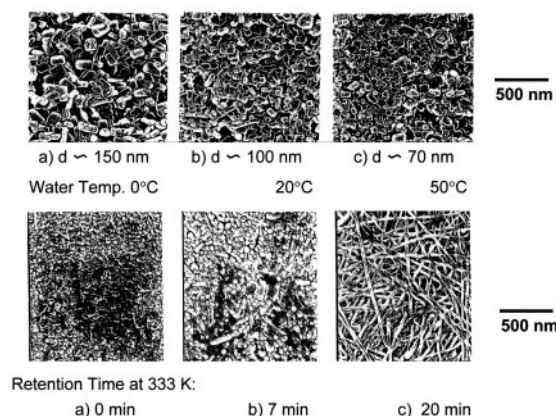


図2 PDAナノ結晶(上段:平均サイズ d の貧溶媒の水温依存性)およびファイバー状PDAナノ結晶(下段:SDS添加, 333 Kでの保持時間依存性)の走査型電子顕微鏡(SEM)写真

再沈後のマイクロ波照射による均一且つ速やかな加熱「再沈-マイクロ波照射法」(図1)はナノ結晶化の促進とサイズの単分散性の向上に有効で、例えば有機EL用材料の一つであるTPBの単分散ナノ結晶が極めて短時間で作製された。さらに、有機溶媒に難溶性の化合物を超臨界流体に溶解させ、冷却用溶媒との混合でナノ結晶化させる「超臨界再沈法」により、電子写真特性に優れたサイズ・晶系に制御されたチタニルフタロシアニンのナノ結晶化にも成功した。

3. 線形光学特性のサイズ依存性

図3はPDAナノ結晶分散液の吸収スペクトルを示す。最長波長側の励起子吸収(EA)位置($\lambda_{\max,EA}$)はサイズの減少とともに短波長側にシフトした。また、降温とともに、 $\lambda_{\max,EA}$ は長波長シフトしたが、その温度係数($\partial\lambda_{\max,EA}/\partial T$)のサイズ依存性はほとんど認められなかった。一方、EAの半値幅($\nu_{1/2}$)の温度係数、 $\partial\nu_{1/2}/\partial T$ 、は豊沢の理論的予測にほぼ一致した。これらの事実は、PDAナノ結晶における結晶格子の熱的ソフト化と π -共役系主鎖の歪みとの関連性を示唆する。

図4は走査型近接場分光顕微鏡(SNOM)で測定したペリレンナノ結晶の蛍光スペクトルである。自己束縛励起子準位からの発光位置(λ_{STE})はサイズの減少とともに短

波長側にシフトした。これに対して、自由励起子準位からの発光位置 (λ_{FE}) はほとんど影響を受けない。この場合も、ペリレンナノ結晶の格子の熱的ソフト化による格子歪みの増大、自己束縛励起子準位の不安定化によってサイズ依存性が説明される。

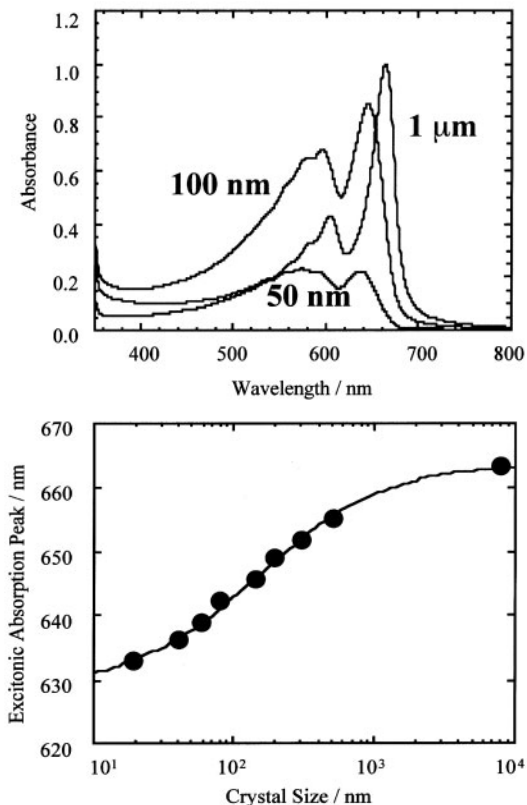


図3 PDAナノ結晶水分散液の可視吸収スペクトル(上図)および励起子吸収(EA)位置のサイズ依存性(下図)

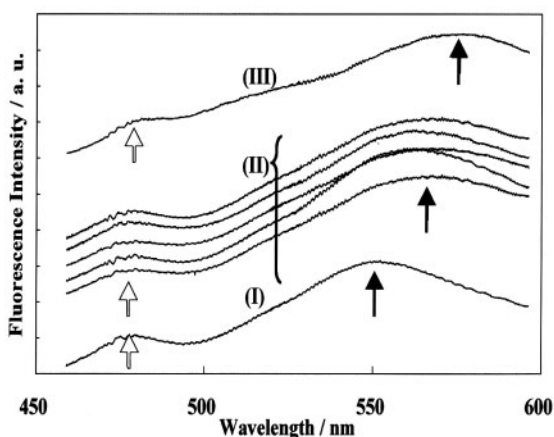


図4 走査型近接場分光顕微鏡(SNOM)によるペリレンナノ結晶の蛍光発光スペクトル
結晶サイズ:(I)390 nm, (II)550 nm, (III)630 nm. ↑:自己束縛励起子準位からの発光 ↓:自由励起子準位からの発光

4. 非線形光学材料への展開

PDAは有機三次非線形光学材料として期待されている。ここでは、PDAナノ結晶の光機能性材料化について述べる。

再沈法で作製されたPDAナノ結晶は負の表面電位 (ζ -電位) を示し、水中で安定に分散している。そこで、ポリカチオンPDAC [poly (diallyldimethylammonium chloride)] をバインダーとして用いた静電吸着法 (Layer-by-Layer法) により、散乱損失が極めて低く、光学的に高品質なPDAナノ結晶ホモ累積多層膜が作製された。(後述の金属ナノ粒子との静電交互吸着膜をヘテロ累積多層膜とする。) 図5 (a) はPDACを予め吸着させたガラス基板をPDAナノ結晶分散液に1時間浸漬させた際のSEM写真である。多数の孤立したPDAナノ結晶が見られる。この一連の静電吸着操作を12回繰り返した後のSEM写真が図5 (b) で、稠密且つ均一に吸着された薄膜であることが判る。膜厚は吸着回数で容易に制御できる。また、 $\lambda_{\max,EA}$ に吸着回数の影響はなく、吸光度の単純増加のみが見られた。Z-scan法で評価された12層ホモ累積多層膜の三次非線形光学感受率 $Re\chi^{(3)}(\omega)$ 値は、膜中でのナノ結晶の高密度化のために、従来のPDAナノ結晶分散ゼラチン薄膜試料より約2桁増大し、 10^{-7} esu程度の値が得られた。

一方、誘電体ミラー間にPDAナノ結晶を挟んだファブリペロー型光共振器を用いた光励起実験では、約300 fs後にフリッジパターンが4.2 nm短波長シフトし、3 ps以内に回復した。これは超高速光スイッチング素子としての可能性を十分に示唆する結果である。

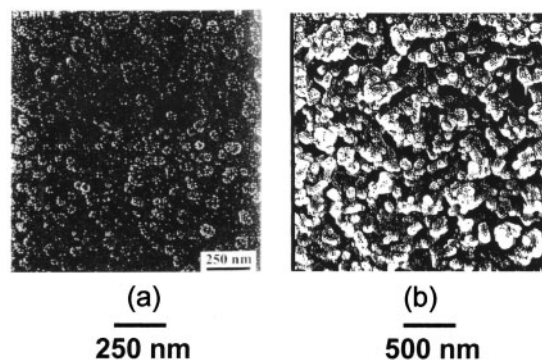


図5 静電吸着法により作製したPDAナノ結晶ホモ累積多層膜。
(a) 浸漬時間: 1時間, 浸漬回数: 1回。
(b) 浸漬時間: 1時間, 浸漬回数: 12回

5. 金属ナノ粒子との複合化とその光機能

5-1 ヘテロ累積多層膜

ホモ累積多層膜の作製過程に、予め還元法で調製した金・銀ナノ粒子(表面電位は負)分散液への浸漬操作を組み込むことによって、PDAナノ結晶と金属ナノ粒子が交互積層したヘテロ累積多層膜が作製された。図6はその膜構造の模式図である。実際には静電吸着効果を高め、安定な累積多層構造とするために、3種類のポリアニオンPEI [poly (ethyleneimine)], PAH [poly (allyamine hydrochloride)], PDACとポリカチオンPSS [poly (sodium 4-styrenesulfonate)]を用いた。

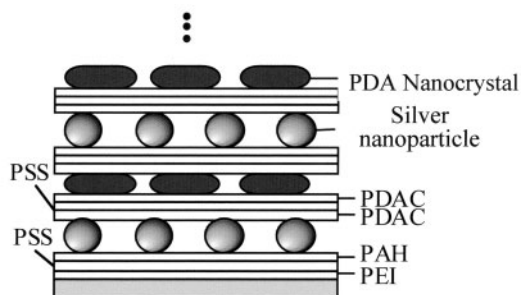


図6 ヘテロ累積多層膜の模式図

図7(a)はヘテロ累積多層膜6層目直上の銀ナノ粒子のSEM写真である。ここでは、一對の銀ナノ粒子層とPDAナノ結晶層を1層と数える。図7(b)は7層目のPDAナノ結晶層を示す。高い加速電圧のため、図7(a)では6層目のPDAナノ結晶の一部が見えるが、これはむしろ十分な薄膜であることを意味し、各層ともホモ累積多層膜同様にほぼ均一且つ稠密な吸着構造であることが確認された。ヘテロ累積多層膜の吸収スペクトルは興味深い変化を示した。銀ナノ粒子由来の局在表面プラズモン吸収(LSP)位置($\lambda_{\max, \text{LSP}}$)は累積数とともに双極子-双極子相互作用による長波長シフトが見られた[Maxwell-Garnet理論]。一方、PDAナノ結晶の吸光度は累積数に比例して増加したが、 $\lambda_{\max, \text{EA}} = 650 \text{ nm}$ にほとんど変化はなかった。しかし、この吸収ピーク位置は同じ結晶サイズ($d = 120 \text{ nm}$)のPDAナノ結晶単独の場合より、約5 nm長波長シフトした。これらの結果は銀ナノ粒子とPDAナノ結晶間に何らかの電子相関相互作用があることを示唆する。そこで、銀ナノ粒子とPDAナノ結晶を制限ナノ空間内で直接コンタクトさせたハイブリッドナノ結晶について次で述べる。

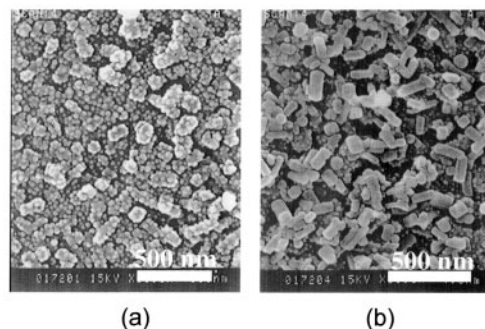


図7 銀ナノ粒子およびPDAナノ結晶から構成されるヘテロ累積多層膜
(a) 6層目直上の銀ナノ粒子
(b) 7層目のPDAナノ結晶(ここで、銀ナノ粒子層とPDAナノ結晶層の一对を1層と数える)

5-2 コア-シェル型ハイブリッドナノ結晶

再沈法での貧溶媒である水の代わりに銀ナノ粒子水分散液を用いる。ここに、DA溶液を注入する。銀ナノ粒子は一次核として振る舞い、その表面にDAナノ結晶層が形成され、紫外線照射による固相重合によってDAはPDAに転換される。つまり、銀ナノ粒子をコア、PDAナノ結晶をシェルとする複合ナノ結晶が得られる。この手法を「共沈法」(図8)と呼ぶ。このような金属-PDA複合ナノ結晶では、コア-シェル界面における光局所場が表面プラズモン共鳴の電場増強効果を受ける結果、 $\chi^{(3)}(\omega)$ 値の向上が理論的に予測されている。

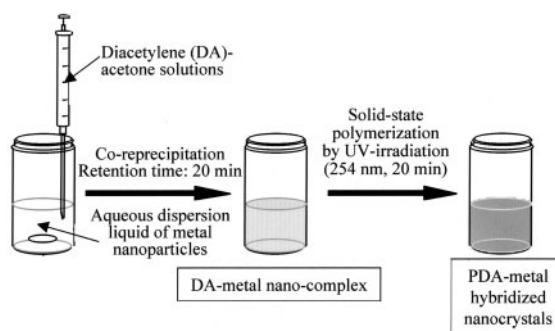


図8 コア(銀ナノ粒子)-シェル(PDAナノ結晶)型ハイブリッドナノ結晶の作製法である「共沈法」の模式図

図9(a)は複合ナノ結晶のSEM写真で、中央付近に銀ナノ粒子が埋没した複合ナノ結晶の凝集体が見られるが、ほとんどの複合ナノ結晶は凝集体周囲に存在する球状のものである。この球状の複合ナノ結晶のサイズは約25 nmで、銀ナノ粒子のサイズ15 nmより明らかに大きい。つまり、PDAナノ結晶シェルの形成を示唆する。さらに、TEM観察(図9(b))では、支持膜を貼ったメッシュに複合ナノ結晶をすくい上げて観察用試料とするためにやは

り凝集体が見られるが、図9 (b) 拡大図に示すようにコアシェル型ナノ構造が確認された。コアの銀ナノ粒子に対応する黒いドット領域と背景とは明らかに異なるコントラストを示すPDAナノ結晶のシェル領域が存在した。

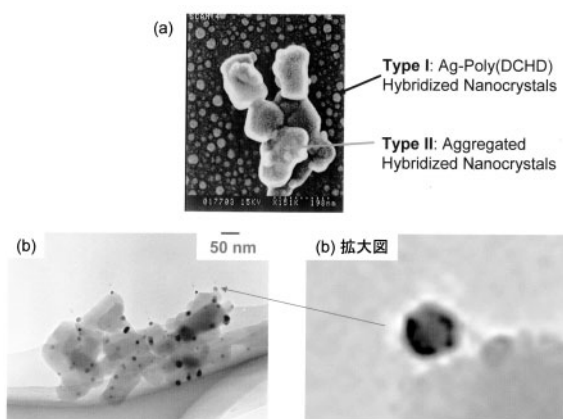


図9 コア(銀ナノ粒子)–シェル(PDAナノ結晶)型ハイブリッドナノ結晶
(a) SEM写真 (b) 透過型電子顕微鏡(TEM)写真

図10は共沈法の最終過程である固相重合時における吸収スペクトル変化を示す。固相重合により生成するPDAの π -共系主鎖に由来するEAピークが約655 nmに出現する。これと連動してコアである銀ナノ粒子のLSPピークは、その波長位置を変化させることなく、次第に減少・消失した。銀ナノ粒子単独あるいはPDAナノ結晶との混合分散液においてはこのような紫外線照射効果は認められなかった。また、同程度のサイズを有するPDAナノ結晶単独と比較して、EAピークは約20 nm長波長シフトした。

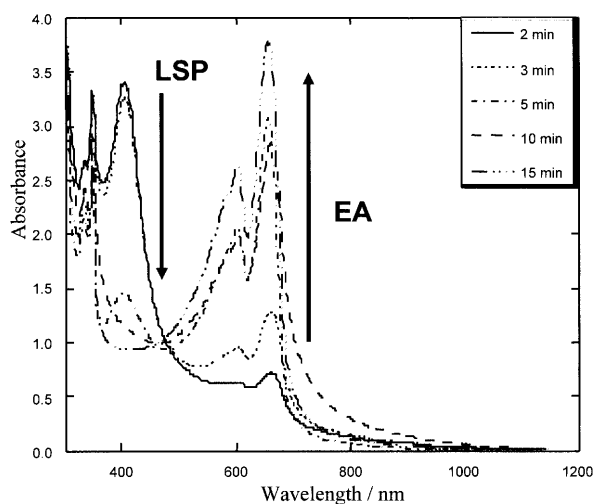


図10 コア(銀ナノ粒子)–シェル(PDAナノ結晶)型ハイブリッドナノ結晶生成過程(共沈法における最終段階:固相重合過程)における可視吸収スペクトル変化

LSPの減衰・消失やEAの長波長シフトは複合ナノ結晶内のコアシェル界面での電子状態の新たな「混成、ハイブリッド化」を示唆するもので、単なる複合ナノ結晶ではなく、まさに「ハイブリッドナノ結晶」と言える新たな物質系である。このような現象が発現する実験的要件として、(1) LSPとEAとのエネルギーレベルがほぼ同程度であること、(2) コアとシェルがナノレベルで密着していること、(3) コアとシェルの体積比が適当であることが挙げられる。実際、界面電子相関相互作用は固相重合前後で大きく変化しており、プラズマ振動数の紫外域へのシフトや集団励起の抑制と同時に生じるPDAの電子状態の変化が考えられる。現在、放射光を用いたX線光電子分光測定をSpring-8で行っており、詳細な解析が進行中である。

6. 「液・晶」系極性有機ナノ結晶

再沈法で作製される有機・高分子ナノ結晶分散液は、系全体として見た場合、結晶と液体の性質を兼ね備えた新たな物質系「液・晶」と捉えられる。ナノ結晶がある印加外場に応答可能であれば、系全体としての光学的性質などが変化し得る。ここでは、二次非線形光学材料として良く知られている有機イオン性色素DAST (4'-dimethylamino-*N*-methylstilbazolium *p*-toluenesulfonate) のナノ結晶化とその電場配向制御について紹介する。

DAST分子は水溶性であるので、そのエタノール溶液をデカリンなどの炭化水素系溶媒を貧溶媒として用いて再沈・ナノ結晶化させる。この方法を「逆相再沈法」と呼ぶ。図11はDASTナノ結晶のSEM写真で、平均サイズは約500 nm、その形状はバルクDAST結晶と相似形である。

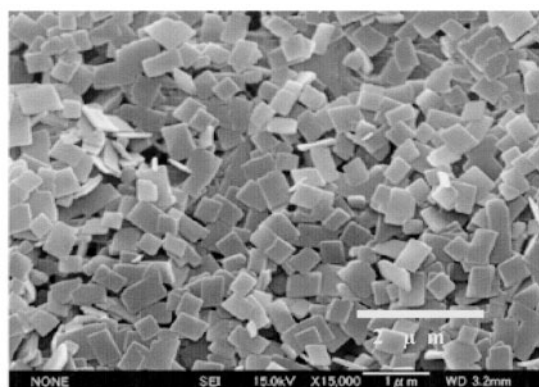


図11 DAST(4'-dimethylamino-*N*-methylstilbazolium *p*-toluenesulfonate)ナノ結晶のSEM写真

DASTナノ結晶は第二高調波発生 (SHG) 活性な極性ナノ結晶で、双極子モーメントを有しており、印加電場に対して配向応答する。また、低誘電率分散媒体を用いるため、電場は有効に印加される。印加電場による応答・配向状態におけるコントラスト比をDASTナノ結晶分散液の吸光度 ($\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$) から評価した。図12は直流電場 (DC 150 V/cm) のON-OFFに伴う可逆的な吸光度変化を示す。図12 (a) では吸光度測定光と電場印加方向が垂直配置、図12 (b) では平行配置となっており、印加電場のON-OFFに対して相補的関係にある。この印加電場の値は、液晶分子の配向 (10^4 V/cm から 10^5 V/cm) の場合と比較してかなり低く、DASTナノ結晶の巨大双極子モーメントが示唆される。DASTナノ結晶全体の双極子モーメントはDASTイオン対の双極子モーメント (約30 D程度) のベクトル和で与えられると仮定すると、平均サイズが500 nmの場合、約 10^6 D となる。双極子モーメントの相殺効果と表面電位の影響をここでは無視しているが、このベクトル和の仮定はコントラスト比のサイズ依存性からもほぼ妥当であると考えられる。

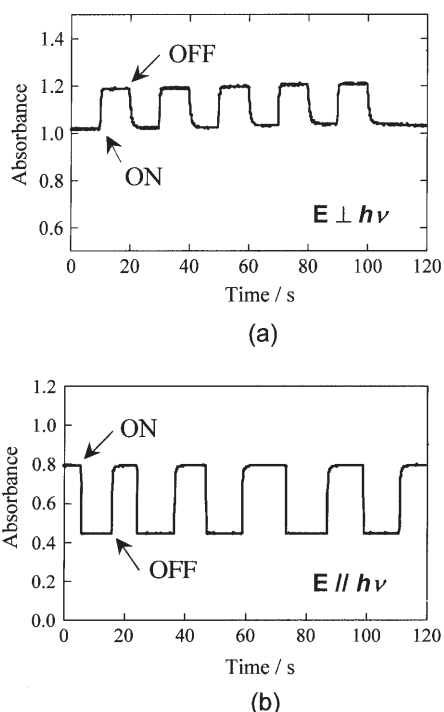


図12 直流電場 (DC 150 V/cm) ON - OFF状態におけるDASTナノ結晶分散液の吸光度 ($\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$) 変化
(a) 垂直配置 (b) 平行配置

直流電場印加では300 V/cm以上となると、DASTナノ結晶の電気泳動効果による不可逆的な吸光度変化が確

認された。そこで交流電場印加を試みた。1 Hz程度の低周波域ではDASTナノ結晶が交流電場の反転に追従する様子が吸光度変化から観測された。一方、1 kHz程度以上の高周波域では逆に追従が不可能となり、吸光度変化は見られなくなる。図13は50 Hzでの吸光度相対変化の印加交流電場依存性を示す。1 kV/cm程度以上ではほぼ飽和値に達し、平行配置で40%、垂直配置で20%程度のコントラスト比が得られた。さらに、垂直配置の場合、吸光度測定光を自然光ではなく水平偏光とすると、吸光度相対変化は約1.5倍増加した。

「液・晶」系は新たな大面積表示素子などとして期待される。現在の応答時間は約200 ms程度であるが、DASTナノ結晶のサイズ・形状、分散媒体、電極形状の最適化などにより、さらなる高速応答の可能性を持っている。

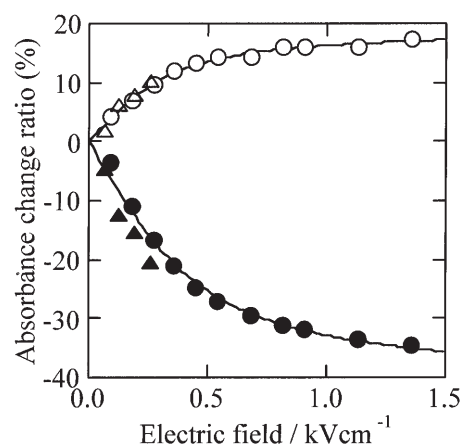


図13 交流電場ON - OFF状態におけるDASTナノ結晶分散液の吸光度 ($\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$) の相対変化
●: AC (50 Hz, 平行配置), ○: AC (50 Hz, 垂直配置), ▲: DC (平行配置), △: DC (垂直配置)

7. まとめと今後の展望

有機・高分子ナノ結晶の作製法から、サイズに依存した光学特性、薄膜化およびハイブリッド化、「液・晶」系について述べた。現在、単一ナノ結晶の分光測定、金属ナノシェル構造を有する高分子ナノ結晶の作製、電場配向DASTナノ結晶の固定化、再沈法を拡張適用した無定形高分子ナノ粒子の作製などが展開中である。今後は、サイズ・形状・分散性のさらなる制御、ナノ結晶の表面修飾や基板上での高度な配列制御、有機色素とのハイブリッド化などが試みられ、新しい電子・光特性の解明とデバ

イス応用が期待される。

本稿のより詳細な内容については以下の参考文献を参照されたい。

謝辞

DAモノマーやDASTなどの化合物合成において岡田修司教授(山形大学工学部)に対して、また、透過型電子顕微鏡観察において田中通義東北大学名誉教授ならびに寺内正巳教授(東北大学多元物質科学研究所)に対して、ここに深く謝意を表します。

参考文献 (総説・著書)

- 笠井 均, 片木秀行, 飯田理恵子, 岡田修司, 及川英俊, 松田宏雄, 中西八郎:「ポリアセチレン微結晶の作製とその物性」, *日化誌*, No. 5, 309-317 (1997)
- 及川英俊, 中西八郎:「有機微結晶の創製と線形・非線形光学特性」, *レーザー研究*, **25**, 765-769 (1997).
- H. S. Nalwa Ed., "Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology", Vol. 5, Organics, Polymers, and Biological Materials, H. Kasai, H. S. Nalwa, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi: Chap. 8, "Fabrication and Spectroscopic Characterization of Organic Nanocrystals", Academic Press, San Diego, N. Y., (1999).
- H. Masuhara and F. C. De Schryver Eds., "IUPAC Chemistry for the 21th Century", H. Kasai, H. Oikawa, and H. Nakanishi: Chap. 8, "Organic Microcrystals", Blackwell Science, Oxford (1999).
- H. Oikawa, H. Kasai, T. Kato, S. Okada, and H. Nakanishi: "Organic Microcrystals as Novel Nano-Materials" *Special Issue, Memories of the Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, The 3rd International SANKEN-Osaka Univ. Symposium on Advanced Nanoelectronics: Devices, Materials and Computing*, **57**, 195-196 (2000).
- R. Glaser and P. Kaszynski Eds., ACS Symposium Series, Volume 798, "ACS Volume Based on Anisotropic Organic Materials -Approaches to Polar Order-", H. Oikawa, H. Kasai, and H. Nakanishi: Chap. 11, "Fabrication of Organic Microcrystals and Their Optical Properties", and Chap. 12, "Some Applications of Organic Microcrystals", ACS Books, Washington, D.C., (2001).
- 笠井 均, 駒井夕子, 岡崎 進, 岡田修司, 及川英俊, 阿尻雅文, 新井邦夫, 中西八郎:「超臨界流体を利用した有機・高分子ナノ結晶の作製」, *高分子論文集*, **58**, 650-660 (2001).
- 及川英俊, 増原陽人, 笠井 均, 岡田修司, 中西八郎:「有機-金属ハイブリッドナノ結晶」, *Material Stages*, **6**, 71-76 (2002).
- 及川英俊, 増原陽人, 笠井 均, 岡田修司, 中西八郎:「ナノ領域における有機/金属複合体の創製と新規光学特性の確認」, *電子材料*, No. 4, 24-29 (2002)
- H. Sasabe Ed., *Nanotechnology toward the Organic Photonics*, K. Baba, E. Sarashina, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi: "Improvements of Reprecipitation Method for Fabrication of Organic Nanocrystals", p. 223-228, Goo Tech, Tokyo, (2002).
- H. Sasabe Ed., *Nanotechnology toward the Organic Photonics*, A. Masuhara, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi: "Preparations of Organic and Hybridized Nanocrystals for Photonics", p. 229-236, Goo Tech, Tokyo, (2002).
- 笠井 均, 及川英俊, 中西八郎:第4章「有機ナノ結晶と光機能」, 新材料シリーズ, 光機能性有機・高分子材料の新局面, *Current Advancement of Ohotofunctional Polymeric Materials*, p. 61-69, CMC, (2002).
- 及川英俊, 笠井 均, 中西八郎:「新しい材料体系を目指した有機・高分子ナノ結晶の創製」, *高分子加工*, **51**, 537-544 (2002).
- 中西八郎, 笠井 均, 及川英俊:「東北大多元研の中西G 新手法「共沈法」の確立, 有機-金属のハイブリッドナノ結晶化に成功」, *日経先端技術*, No. 26, 5-6 (2002).
- H. Masuhara, H. Nakanishi, K. Sasaki Eds., *NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY: "Single Organic Nanoparticles"*, H. Nakanishi, H. Oikawa: Chap. 2, "Reprecipitation Method for Organic Nanocrystals", Chap. 14, "Optical Properties of Polymer Nanocrystals", and Chap. 29, "Particle-Based Optical Devices", Springer-Verlag, Berlin (2003).
- 小野寺恒信, 笠井 均, 及川英俊, 中西八郎:「極性有機ナノ結晶分散系「液・晶」の電場配向制御」, *液晶*, **7**, 170-175 (2003).
- 及川英俊, 増原陽人, 大橋 諭, 笠井 均, 岡田修司, 中西八郎:「ハイブリッド系有機-金属ナノ結晶における光・電子界面相互作用」, *表面科学*, **25**, 170-176 (2004).
- H. Masuhara and S. Kawata Eds., *Nanophotonics: Integrating Photochemistry, Optics, and Nano/Bio Materials Studies*, H. Oikawa, A. Masuhara, H. Kasai, T. Mitsui, T. Sekiguchi, and H. Nakanishi: Chapter 13, "Organic and Polymer Nanocrystals: Their Optical Properties and Function", Elsevier, Amsterdam (2004).

ハイドロタルサイトの水環境保全・浄化への応用

Application of hydrotalcite for water environmental preservation and purification

国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所 助手 亀田 知人
TOMOHIITO KAMEDA

Tohoku University, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Research Associate

国立大学法人 東北大学 環境保全センター 助教授 吉岡 敏明
TOSHIAKI YOSHIOKA

Tohoku University, Research Institute for Environment Conservation, Associate Professor

国立大学法人 東北大学 多元物質科学研究所 教授 梅津 良昭
YOSHIAKI UMETSU

Tohoku University, Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Professor

国立大学法人 東北大学 名誉教授 奥脇 昭嗣
AKITSUGU OKUWAKI

Tohoku University, Professor Emeritus

1. はじめに

ハイドロタルサイト (HT) は、アニオン交換機能を有する層状複水酸化物で、

$[Mg_{1-x}Al_x(OH)_2]^{x+} [(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O]^{x-}$
{ A^{n-} : n 価のアニオン、 $0.20 \leq x \leq 0.33$ }の組成式で表される¹⁾。HTは、ブレイサイト $Mg(OH)_2$ の Mg^{2+} の一部を Al^{3+} で置換することにより生ずる正電荷八面体層をホスト層とし、この正電荷を補償するアニオンと層間水から成るゲスト層が、ホスト層と交互に積層した構造を持つ (図1)。HTによるアニオン交換反応は、(1) 式により表すことができる (B^{m-} は、 m 価のアニオンを表す)。

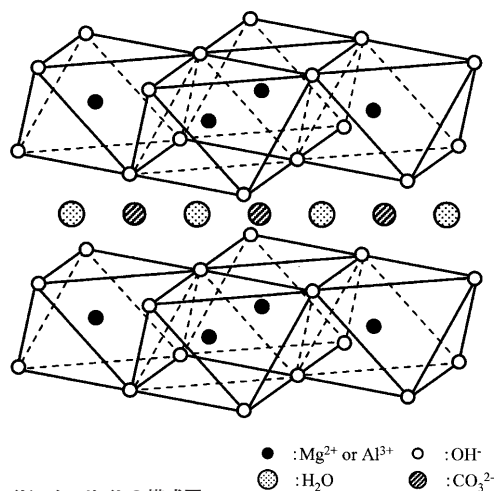
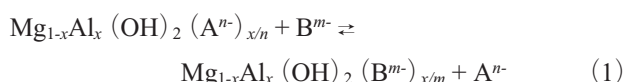
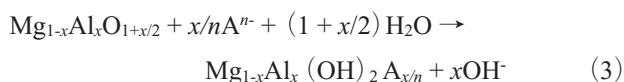
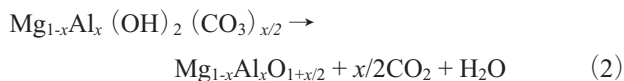


図1 ハイドロタルサイトの模式図

また、炭酸イオン (CO_3^{2-}) を層間にインターカレート (取り

込んだ) した HT ($CO_3 \cdot HT$) を $500^\circ C$ で仮焼すると、マグネシウム-アルミニウム酸化物 ($Mg-Al$ 酸化物) が生成する。この $Mg-Al$ 酸化物は、水溶液中で種々のアニオンをインターカレートして元の HT 構造を再生する機能を持つ^{1,2)} (図2)。 $Mg-Al$ 酸化物の生成、及び HT 構造再生反応は、(2) 及び (3) 式により表すことができる。



HT 及び $Mg-Al$ 酸化物は、電荷密度の大きいアニオンほどインターカレートしやすい性質がある^{2,3)}。

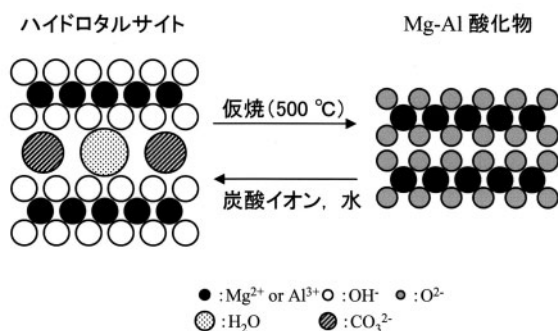


図2 $Mg-Al$ 酸化物のハイドロタルサイト構造再生反応

このような性質を利用した実用例には、制酸剤や塩化ビニル樹脂の熱安定剤としての利用が挙げられる。 $CO_3 \cdot HT$ は、1970年頃から制酸剤として胃腸薬に利用されている^{4,5)}。 $CO_3 \cdot HT$ は、胃内を $3 \sim 5$ の適正な pH に保ち、胃酸 ($pH \approx 1.2$) による胃粘膜破壊を防ぐ効用がある。

CO₃·HTによる胃酸の中和過程については、塩酸を胃酸のモデルとして研究が行われており、以下の事が明らかになっている⁶⁾。まず、層間のCO₃²⁻と塩酸の交換反応(-CO₃²⁻ + HCl → -HCO₃⁻ + -Cl⁻)に基づく中和と、CO₃·HTの溶解による中和が同時に進行して、pHは4～4.5まで極めて迅速に上昇する。その後、Mg(OH)₂部分の溶解が徐々に進行しOH⁻量が増加するが、溶解したAl³⁺が加水分解を起こしAl(OH)₃となって沈殿するため、pHは4～4.5の値に維持される。また、CO₃·HTは、塩化ビニル樹脂の熱安定剤として、実用化されている^{4,5,7)}。塩化ビニル樹脂は、熱及び光に曝されると、その分子鎖内で脱塩化水素反応を生じ、分解、変色すると同時に、生成する塩化水素による成型機金型の腐食等が生じる。熱分解初期に発生する塩化水素が触媒的に作用して、さらに脱塩化水素を促進するため、分解初期の塩化水素を捕捉し中和により、分解の進行を抑制できる。塩化ビニル樹脂の安定剤には、Cd/Ba系、Pb系、Ba/Zn系及びSn系安定剤等が多く使われているが、生態系への安全性への配慮から、有害金属を含まないCO₃·HTの利用が、年々増加している。その他、CO₃·HTは、加熱分解の際、水と二酸化炭素が放出されて吸熱する特性を活かして、難燃剤としても実用化されている^{4,5,8)}。

以上の実用例の他に、様々なHTの利用法が研究されている。例えば、HTの層間にCdS、ZnS等の可視光励起型半導体をインターカレートさせると、層間包摂光触媒を合成できる⁹⁾。光-化学エネルギー変換特性を検討した結果、CdS、ZnS等を単独で用いる場合に比べて経時劣化はほとんどなく、安定な触媒活性を示すことが見出されている。また、HT層間に、嵩高い大きなアニオンをインターカレートさせると、アニオンの間の隙間が結晶構造の中にあいたマイクロポアとして利用できることから、種々のマイクロポア多孔体が合成されている¹⁰⁻¹²⁾。マイクロポア多孔体は、産業全般にわたっての気体・液体の脱水乾燥、吸着、各種ガスの精製、分離や、揮発性有機溶剤の吸着除去への利用が期待されている。マイクロポアの大きさは、層間イオンの大きさとイオン間の距離によって規定できるため、必要とするマイクロポア多孔体をオーダーメイドで合成できる。また、HTを焼成して得られる微結晶酸化物の触媒としての利用が研究されている。例えば、Mgの一部をNiで置換したHTを前駆体として調製したNi担持触媒は、Niが高分散担持されているため、メタンの

CO₂リフォーミング反応による合成ガス製造において、その触媒活性が高いことが報告されている¹³⁾。

以上のように、HTは様々な用途に応用できる可能性があるものの、現在、その実用例は決して多くはない。今後は、HT及びMg-Al酸化物の基本的な機能である、水溶液からのアニオン捕集能を、水環境保全・浄化へ応用することが期待される。本稿では、HTやMg-Al酸化物を利用した水溶液からの有害物質の除去に関する研究について幾つか概説し、さらに筆者らの研究結果について紹介する。なお、HTに関する他の総説^{4,5,14-16)}も参照されたい。

2. 水溶液からの有害物質の除去に関する研究例

2.1. 水溶液からのリン酸イオンの除去

河川や湖沼などの水環境における富栄養化を抑制するためには、窒素、リンの水域に対する負荷量を低減する必要がある。現在、リン除去技術として、一般に凝集沈殿法や生物学的脱リン法が用いられている¹⁷⁾。しかし、凝集沈殿法では多量の薬剤が必要、生物学的脱リン法では処理性能が安定しないなどの問題がある。そのため、最近では、新しいリン技術として吸着法が注目を集めている。吸着法は、汚泥が発生しない、処理スペースが小さい、除去したリンの回収・再資源化が可能等の利点がある。現在、ジルコニウム系や活性アルミナ系等様々な無機系吸着剤が、リン除去剤として検討されており¹⁷⁾、HT及びMg-Al酸化物についても研究されている。

リン酸塩溶液に、CO₃·HT、Cl·HT(塩化物イオンをインターカレートしたHT)及びMg-Al酸化物を投入した場合のリン濃度の経時変化を、図3に示す¹⁸⁾。Cl·HTでは、時間の経過と共に急激にリン濃度は低下し、55 minで水溶液から90%以上のリン酸イオンを除去することができた。Cl·HT層間のCl⁻と、溶液中のリン酸イオンとのアニオン交換反応によるものと考えられる。一方、CO₃·HTでは、リン濃度はほとんど低下しなかった。リン酸イオンは、CO₃²⁻よりも電荷密度が小さいために、アニオン交換反応が進行しなかったと考えられる。また、Mg-Al酸化物は、55 minで、水溶液から30%程度のリン酸イオンしか除去できなかった。これは、HT構造再生反応により放出されるOH⁻が、リン酸イオンと共に再生HTに取り込まれるために、リン酸イオンの捕集容量が低下するためと思われる。

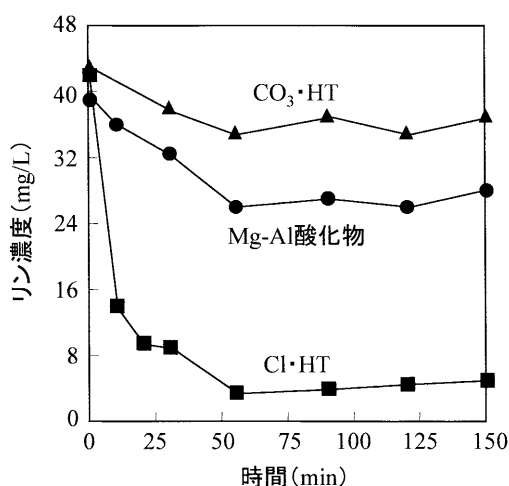


図3* リン酸塩溶液中に各試料を投入した場合のリン濃度の経時変化

- ・試料量:0.3 g
- ・リン酸塩溶液:K₂HPO₄ 300 mL
- ・温度:20℃
- ・初期pH:7.5

*出典 H.S.Shin, M.J.Kim, S.Y.Nam, H.C.Moon, *Water Sci. Tech.*, 34, 161 (1996).

以上、リン酸イオン除去能は、Cl·HT > Mg-Al酸化物 > CO₃·HTの順に高いことが明らかとなった。また、溶液のpHが7付近である場合、Cl·HTのリン酸イオン除去能は、最も高いことが見出されている¹⁹⁾。pHが5以下になると、リン酸イオン除去能は大きく低下するが、これは、Cl·HTの溶解によるものと推察される。また、pH 7.0の溶液中において、Cl·HTによるアニオン交換選択性は、HCO₃⁻ > リン酸イオン > SO₄²⁻ > Cl⁻ > NO₂⁻ > NO₃⁻の順に高いことが報告されている²⁰⁾。Cl·HTは、他のアニオンに比べリン酸イオンに対し高い選択性を持つが、排水中に選択性が最も高いHCO₃⁻が共存する場合にはリン酸イオンとHCO₃⁻の競争反応が起こり、HCO₃⁻の濃度が高いほどリン酸イオン交換能に影響を及ぼす可能性がある。一方、SO₄·HT(硫酸イオンをインターカレートしたHT)を、リン酸イオンの除去に応用した研究もある。SO₄·HTを粒径3 mmのペレットにして、このペレットの500 mLを内径47 mm、全長120 cmのカラムに充填し、0.2 ~ 0.3 mg-P/lである下水の2次処理水を42 mL/分(接触時間12分)の流速で20日間連続して通水した結果、毎日の脱リン率は90 ~ 95 %に達した。リン酸イオン除去剤として、SO₄·HTが有効に機能することが見出されている^{21,22)}。HTにインターカレートしたリン酸イオンは、CO₃²⁻とイオン交換できるので²¹⁾、リンの回収・再資源化が可能である。

2.2. 水溶液からの金属イオンの除去

水溶液からの金属イオン除去の研究は、HTによるアニオン交換反応、あるいはMg-Al酸化物のHT構造再生反応を利用して、金属オキソ酸イオンを捕集する例が多い^{2,23-27)}。例えば、HTによる水溶液からの亜ヒ酸イオン(AsO₂⁻)の捕集について検討されており、1.5 mg/Lの亜ヒ酸カリウム(KAsO₂)溶液1 Lに、1.0 gのCl·HTを投入すると3価のヒ素を10 minで52 %、60 minで70 %除去でき、1.0 gのSO₄·HTを加える場合は10 minで68 %、60 minで81 %除去できることが報告されている²³⁾。また、AsO₂⁻の捕集能は、Mg-Al酸化物 > OH·HT(水酸化物イオンをインターカレートしたHT) > Cl·HTの順に高く、CO₃·HTはAsO₂⁻を捕集できないことが見出されている²⁴⁾。一方、HTの塩基性としての特性を活かして、重金属イオンを難溶性の塩基性化合物として水溶液から沈殿・除去させる方法も検討されている^{28,29)}。2000 mg/Lの硝酸鉛(Pb(NO₃)₂)溶液10 mLに、各HT 0.1 gを投入し、25℃で10 h振とうした場合のPb²⁺の除去率を、表1に示す²⁹⁾。NO₃·HT(硝酸イオンをインターカレートしたHT)以外のHTでは95 %以上の高い除去率が得られ、層間にインターカレートしたアニオンによって、除去率に差が出るが見出された。反応後の固体のXRD測定により、CO₃·HTではPb₃(CO₃)₂(OH)₂、SO₄·HTではPbSO₄、Cl·HTではPb(OH)Clの生成が認められ、Pb²⁺が塩基性化合物として沈殿することにより、水溶液からPb²⁺が除去されることが確認された。一方、NO₃·HTでは生成物は認められなかった。これは、NO₃⁻の関与するPb²⁺の塩基性化合物がないためと考えられ、そのためにPb²⁺の除去率は低かったといえる。硝酸銅あるいは硝酸亜鉛溶液に、各HTを投入した場合でも、Cu²⁺あるいはZn²⁺を塩基性化合物として沈殿・除去することができる。

表1* 硝酸鉛溶液中に各HTを投入した場合のPb²⁺の除去率

	除去率 (%)	反応後のpH
CO ₃ ·HT	99.1	7.0
SO ₄ ·HT	96.1	6.7
Cl·HT	100.0	7.5
NO ₃ ·HT	30.0	6.7

・初期pH:5

*出典 藤井知, 杉江他曾宏, 小舟正文, 東野敦彦, 田路順一郎, *日化*, 1504(1992).

一方、HTの層間に取り込まれた重金属イオンの不溶化について研究した例もある³⁰⁾。クロム酸イオン(CrO₄²⁻) 或いはマンガン酸イオン(MnO₄²⁻)を捕集したHTの焼成物 0.2 gを純水50 mLに投入し、25℃で24 h振とうした場合の、重金属イオンの溶出に及ぼす焼成温度の影響を、表2に示す³⁰⁾。Crでは500℃以上、Mnでは400℃以上で、重金属イオンの溶出は認められなかった。これは、750℃以下では、HTホスト層の脱水縮合によってMgOの結晶化が進み、層間のCrO₄²⁻、MnO₄²⁻やその熱分解生成物がMgO相内に閉じ込められるため、800℃以上では、熱分解生成物であるCr₂O₃やMn₂O₃がMgAl₂O₄相に固溶するためである。また、酸性や塩基性の水溶液に対しても、重金属イオンは溶出しないことが見出されている。

表2* 重金属イオンの溶出に及ぼす焼成温度の影響

焼成温度 (°C)	溶出率 (%)	
	CrO ₄ ²⁻	MnO ₄ ²⁻
60	12	39
300	8	5
400	4	0
500	0	0
700	0	0
900	0	0

- ・焼成時間: 1 h
- ・CrO₄²⁻捕集量: 114 mg/g-HT
- ・MnO₄²⁻捕集量: 110 mg/g-HT

*典拠 山岸俊英, 大柳祐一, 成田栄一, 日化, 329 (1993).

以上のように、HTやMg-Al酸化物は、水溶液からの有害物質の除去に非常に有用な物質であり、その実用化に向けた基礎研究が、今後ますます盛んになるものと思われる。

3. 無機塩溶液の処理

筆者らは、希塩酸や塩化カルシウム(CaCl₂)溶液等の無機塩溶液の処理へのMg-Al酸化物の応用を研究してきた。始めに無機塩排水の問題について述べ、さらに研究結果について紹介する。

3.1. 無機塩排水の問題

日本では、廃棄物の減量化、無臭化及び無害化などを目的として、現在、一般ごみの約80%が焼却処理されている。一般ごみ中には塩素分が含まれているため、焼却に際して塩化水素(HCl)を含んだ排ガスが発生する。HClの発生源としては、塩化ビニル系プラスチック(75%)、紙類(10%)、水溶性塩素(10%)などが挙げられる³¹⁾。HClは、大気汚染のほかに、焼却炉付属機器の激しい腐食の原因となるため、現在、主に、排ガスに消石灰(Ca(OH)₂)粉末を吹き込む乾式法、又はCa(OH)₂スラリーを噴射する半乾式法により処理されている³¹⁾。処理後の反応生成物であるCaCl₂は電気集塵器で飛灰として捕集され、焼却灰と共に埋立処分されるが、CaCl₂は水に易溶なため、埋立処分場浸出水に容易に溶出する³²⁾。高塩濃度の浸出水は、様々な問題を引き起こす。例えば、浸出水中のカルシウムイオン(Ca²⁺)は、空気中の炭酸ガスと接触することで不溶性の炭酸カルシウム(CaCO₃)を生成し、浸出水処理施設の攪拌翼やポンプ、配管等にスケールとして付着するため、機器障害の原因となる^{33,34)}。塩化物イオン(Cl⁻)の高濃度化は、処理施設の機器類の腐食、生物処理における微生物活性の低下、浸出水の放流先での塩害を引き起こす³⁴⁾。現在、浸出水中のCa²⁺濃度は、埋立地に炭酸ナトリウムを散布しCaCO₃として不溶化させることで、低下させている³³⁾。一方、Cl⁻濃度の低減は、浸出水の希釈により実施している³³⁾が、この処理法は希釈水の十分な確保という課題を常に抱えている。近年、電気透析装置を埋立処分場の実施設へ導入し、浸出水を脱塩処理して乾燥塩にする事例が報告されたが、乾燥塩中にカリウムが存在するため利用先がないなどの問題も生じている³⁵⁾。そこで、筆者らは、浸出水の新しい処理法の開発を目的として、Mg-Al酸化物による水溶液からのCa²⁺とCl⁻の除去について検討した。また、筆者らは、浸出水問題を生じてしまう乾式法、半乾式法に替わる、新しいHCl排ガスの処理法の開発が必要と考える。その一つとして、HCl排ガスを水洗し、得られた希塩酸排水を処理する方法を提案する。但し、塩害等の発生の可能性から、この希塩酸排水を、新たな無機塩排水を生じてしまう中和法で処理することは適切ではない。そこで、希塩酸排水からCl⁻を捕集でき、且つ酸も中和できる新しい処理法として、Mg-Al酸化物を利用する方法を検討した。

3.2. 希塩酸の処理^{36,37)}

Mg-Al 酸化物のHT構造再生反応(3式)は、HTの層間にアニオンを固定し且つ水酸化物イオン(OH⁻)を生成する特徴を有する。そこで、Mg-Al 酸化物を酸の中和剤及びCl⁻固定剤として、希塩酸排水の処理に適用する新しい利用法を検討した。

Mg-Al 酸化物(Mg_{0.78}Al_{0.22}O_{1.11})を(4式)に基づく化学量論比1.75で、0.5 M塩酸10 mLに加え振とうした。(4式)におけるMg-Al 酸化物添加量を量論比1とする。反応温度は、HCl排ガスを水洗して得られる希塩酸の温度が高いことを想定して、60℃に設定した。また、(5式)に基づくCO₃・HT(Mg_{0.78}Al_{0.22}(OH)₂(CO₃)_{0.11})のアニオン交換反応による希塩酸の処理と比較した。

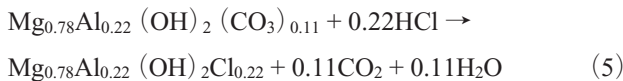
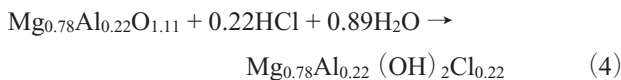


図4に、Mg-Al 酸化物又はCO₃・HTを用いた場合のCl⁻除去率の経時変化を示す。Mg-Al 酸化物では、時間の経過と共にCl⁻除去率は増加し、1 hで98%に達した。Mg-Al 酸化物により、短時間で希塩酸からCl⁻を捕集できることがわかった。一方、CO₃・HTでは3 hでもCl⁻除去率は10%に達せず、ほとんどCl⁻を捕集することができなかった。これは、電荷密度の小さいCl⁻とHT層間のCO₃²⁻とのアニオン交換反応が難しいこと、またCO₃・HTが酸に溶解したことに原因があると思われる。

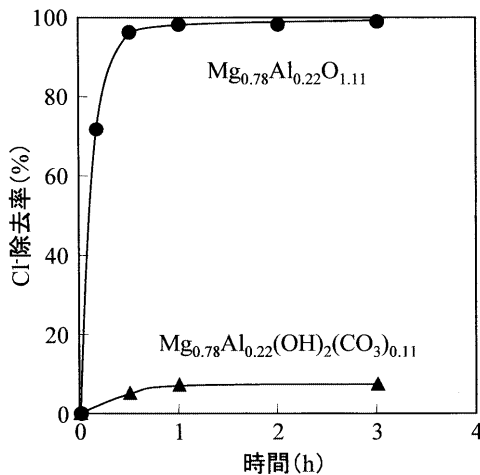


図4 Mg_{0.78}Al_{0.22}O_{1.11}又はMg_{0.78}Al_{0.22}(OH)₂(CO₃)_{0.11}を希塩酸に添加した場合のCl⁻除去率の経時変化
 ・添加量：化学量論比1.75
 ・塩酸濃度：0.5 M
 ・温度：60℃

図5に、Mg-Al 酸化物を希塩酸に添加した場合のpH及びMg²⁺溶解率の経時変化を示す。pHは時間の経過と共に急激に上昇し、1 hで約10に達し、以降そのpH値を保った。Mg-Al 酸化物により、酸を中和できることがわかった。これは、Mg-Al 酸化物によるCl⁻の取り込みにより生成したOH⁻が、プロトン(H⁺)と反応したためと考えられる。また、0.2 hでMg-Al 酸化物から2%程度のMg²⁺の溶解が確認されたが、時間の経過と共に溶解率は減少し、1 hで0.2%以下になった。従って、溶液のpHが10で一定になったのは、Mg²⁺の緩衝効果により、Mg-Al 酸化物から溶解したMg²⁺がMg(OH)₂として沈殿したためと考えられる。一方、0.2 hの時点でAl³⁺の溶解は確認されなかったが、これは、Mg-Al 酸化物の希塩酸添加時に溶解するAl³⁺が、pHの上昇に伴いMg²⁺と共沈して複水酸化物を形成したためと考えられる³⁸⁾。

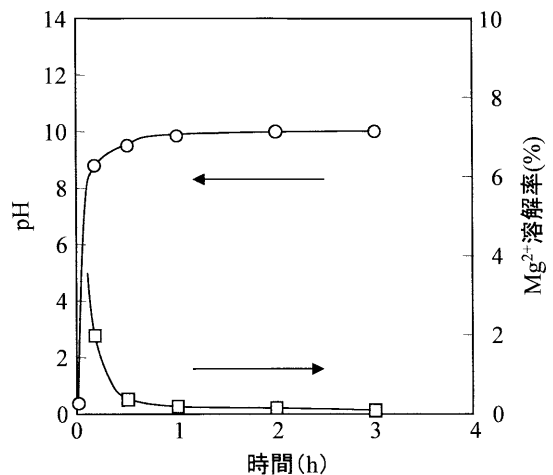


図5 Mg_{0.78}Al_{0.22}O_{1.11}を希塩酸に添加した場合のpH及びMg²⁺溶解率の経時変化
 ・添加量：化学量論比1.75
 ・塩酸濃度：0.5 M
 ・温度：60℃

図6に、Cl⁻除去率に及ぼすMg-Al 酸化物添加量の影響を示す。Cl⁻除去率は、Mg-Al 酸化物量の増加に伴い増加し、量論比1.75で99%に達した。量論比1.0で除去率が66%であったのは、pHの上昇に伴い、Mg-Al 酸化物がOH⁻を取り込んでHT構造を再生するためと考えられる。希塩酸からCl⁻を除去するためには十分過剰な量のMg-Al 酸化物を添加する必要があることがわかった。

以上のように、Mg-Al 酸化物は、酸の中和剤及びCl⁻固定剤として、希塩酸の処理に適用できるが、この機能

を活かすことによって、希リン酸、希硫酸及び希硝酸に対しても、酸の中和剤及びアニオン固定剤として適用可能である³⁹⁾。希塩酸排水の処理へのMg-Al酸化物の実用が期待される。

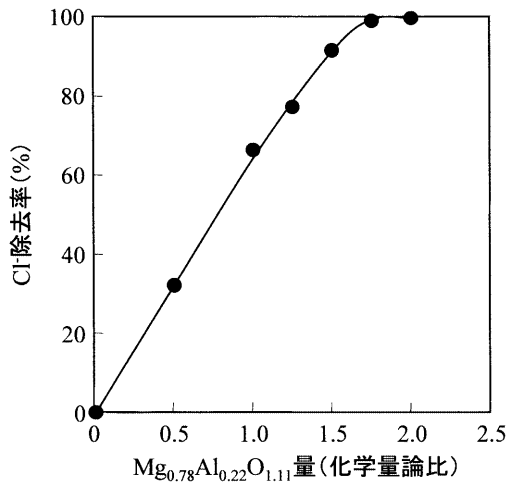


図6 Cl⁻除去率に及ぼすMg_{0.78}Al_{0.22}O_{1.11}添加量の影響
 ・時間：3 h
 ・塩酸濃度：0.5 M
 ・温度：60 °C

3.3. CaCl₂溶液の処理⁴⁰⁾

Mg-Al酸化物のHT構造再生反応の特徴を考慮して、Mg-Al酸化物をCa²⁺の沈殿剤及びCl⁻固定剤として、CaCl₂排水の処理に適用する新しい利用法を検討した。Mg-Al酸化物(Mg_{0.80}Al_{0.20}O_{1.10})を(6)式に基づく化学量論比2.0で、0.25 M CaCl₂溶液10 mLに加え振とうした。(6)式におけるMg-Al酸化物添加量を量論比1とする。

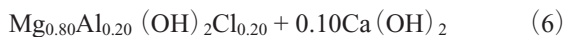
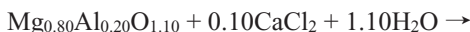


図7に、20、40及び60°CでのCa²⁺及びCl⁻除去率の経時変化を示す。各温度で、Ca²⁺及びCl⁻除去率は時間の経過と共に増加した。また、温度の高い方が、両除去率は高かった。60°C、0.5 hで、溶液から93%のCa²⁺と98%のCl⁻を除去できた。一方、20°Cにおいても24 hで、Ca²⁺とCl⁻の除去率は76及び89%に達した。Mg-Al酸化物により、溶液からCa²⁺とCl⁻を捕集できることが見出された。反応後のpHは約12であり、生成物はHTとCa(OH)₂の混合物であった。Mg-Al酸化物はCl⁻を取り込んでHTを形成し、また、緩衝効果により、溶液中のCa²⁺は生成したOH⁻と反応してCa(OH)₂として沈殿したと考えられる。この緩衝効果は、Mg-Al酸化物によるCl⁻の捕集に大き

く影響を及ぼす。種々の塩化物溶液に、Mg-Al酸化物を添加した場合、Cl⁻の除去率はAlCl₃ > HCl, MgCl₂, NH₄Cl > CaCl₂ > NaClの順に高かった³⁸⁾。カチオンの緩衝効果により、pHの上昇が抑制されることで、Mg-Al酸化物によるOH⁻の取り込みを減少させることができるためと考えられる。

以上、Ca²⁺の沈殿剤及びCl⁻固定剤として、Mg-Al酸化物をCaCl₂溶液の処理に適用できることがわかった。CaCl₂排水の処理へのMg-Al酸化物の実用が期待される。Mg-Al酸化物とCl⁻の反応により生成するCl⁻・HTは、500°Cで仮焼することによりCl⁻を塩酸として回収でき、且つMg-Al酸化物を再生することができる⁴¹⁾。

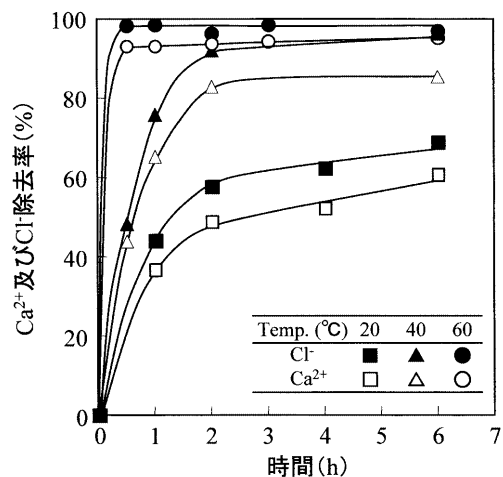


図7 Mg_{0.80}Al_{0.20}O_{1.10}をCaCl₂溶液に添加した場合のCa²⁺及びCl⁻除去率の経時変化
 ・添加量：化学量論比2.0
 ・CaCl₂濃度：0.25 M
 ・初期pH：6.1

4. おわりに

現在、ハイドロタルサイト及びMg-Al酸化物を、水環境保全・浄化のために実用した例はない。筆者らは、その実用化のためには、ハイドロタルサイトの合成法、利用法等を、総括的に研究することが不可欠と考えている。本稿では、水環境保全・浄化のための利用法について、幾つかの研究例と共に、Mg-Al酸化物の持つ特徴を十分に活かした筆者らの研究を紹介した。また、筆者らは、合成法の研究にも取り組んでいる。実用化された場合のハイドロタルサイトの大量需要を想定して、豊富、安価な資源を活用したハイドロタルサイトの新規合成法を検討し

ている⁴²⁻⁴⁴)。また、排水にハイドロタルサイトを懸濁させて有害物質の除去を行わせるため、ハイドロタルサイトの粒子は固液分離性に優れていることが望ましい。そこで、種々の合成法により得られるハイドロタルサイトの粒子特性の検討も行っている^{45,46})。筆者らの研究が、ハイドロタルサイトを利用した新規水処理事業創生の一助となることを期待する。

文献

- 1) S.Miyata, *Clays Clay Miner.*, **28**, 50 (1980).
- 2) T.Sato, T.Wakabayashi, M.Shimada, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 89 (1986).
- 3) S.Miyata, *Clays Clay Miner.*, **31**, 305 (1983).
- 4) F.Cavani, F.Trifiro, A.Vaccari, *Catal. Today*, **11**, 173 (1991).
- 5) 宮田茂男, *ゼオライト*, **8**, 7 (1991).
- 6) 高岸靖, 岩本健三, 前川秀幸, *薬剤学*, **38**, 166 (1978).
- 7) 野中矩人, *化学物質と環境*, **41**, 1 (2000).
- 8) 宮田茂男, 今橋猛, 特公昭60-1241 (1985).
- 9) T.Sato, K.Masaki, T.Yoshioka, A.Okuwaki, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **58**, 315 (1993).
- 10) K.Chibwe, W.Jones, *Chem. Mater.*, **1**, 489 (1989).
- 11) T.Hibino, A.Tsunashima, *Chem. Mater.*, **9**, 2082 (1997).
- 12) F.Kooli, M.J.Holgado, V.Rives, S.Sanroman, M.A.Ulibarri, *Materials Research Bulletin*, **32**, 977 (1997).
- 13) T.Shishido, M.Sukenobu, H.Morioka, R.Furukawa, H.Shirahase, K.Takehira, *Catal. Lett.*, **73**, 21 (2001).
- 14) 島田昌彦, 佐藤次雄, *秋田大学鉱山学部資源地学研究施設報告*, **56**, 211 (1991).
- 15) 亀田知人, 吉岡敏明, 奥脇昭嗣, *化学工業*, **52**, 810 (2001).
- 16) 日比野俊行, *粘土科学*, **42**, 139 (2003).
- 17) 板坂直樹, 高梨啓和, 平田誠, 羽野忠, *用水と廃水*, **41**, 195 (1999).
- 18) H.S.Shin, M.J.Kim, S.Y.Nam, H.C.Moon, *Water Sci. Tech.*, **34**, 161 (1996).
- 19) A.Ookubo, K.Ooi, H.Hayashi, *Langmuir*, **9**, 1418 (1993).
- 20) 川本有洋, 大久保彰, 佐藤利夫, 鈴木崇, *水環境学会誌*, **22**, 875 (1999).
- 21) 宮田茂男, 特開平2000-24658 (2000).
- 22) 岡山安幸, 神代和幸, 鈴木學, 金子朝俊, 第37回下水道研究発表会講演集, 524 (1999).
- 23) 宮田茂男, 武富真, 特開平2000-233188 (2000).
- 24) Y.W.You, H.T.Zhao, G.F.Vance, *Environ. Technol.*, **22**, 1447 (2001).
- 25) M.J.Kang, S.W.Rhee, H.Moon, *Radiochim. Acta*, **75**, 169 (1996).
- 26) M.Tsuji, J.Matsunami, Y.Tamamura, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **24**, 357 (1999).
- 27) Y.You, G.F.Vance, H.Zhao, *Appl. Clay Sci.*, **20**, 13 (2001).
- 28) 百合本順太郎, 三木正博, 渡辺秀男, 白石勝造, 特公昭54-24993 (1979).
- 29) 藤井知, 杉江他曾宏, 小舟正文, 東野敦彦, 田路順一郎, *日化*, 1504 (1992).
- 30) 山岸俊英, 大柳祐一, 成田栄一, *日化*, 329 (1993).
- 31) 志垣政信, "廃棄物の焼却技術", オーム社 (1998) p.87.
- 32) 松藤康司, 島岡隆行, *廃棄物学会誌*, **8**, 510 (1997).
- 33) 高野美美子, 庄司岳志, 小松利充, *廃棄物学会誌*, **8**, 523 (1997).
- 34) 堀井安雄, 樋口壮太郎, 島岡隆行, 花嶋正孝, *廃棄物学会誌*, **8**, 529 (1997).
- 35) 成田清, 富田忠義, 中川浩一, 柴田英則, 第9回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 815 (1998).
- 36) T.Kameda, Y.Miyano, T.Yoshioka, M.Uchida, A.Okuwaki, *Chem. Lett.*, **2000**, 1136.
- 37) T.Kameda, T.Yoshioka, M.Uchida, Y.Miyano, A.Okuwaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 595 (2002).
- 38) T.Kameda, T.Yoshioka, T.Hoshi, M.Uchida, A.Okuwaki, *Sep. Purification Tech.*, in press.
- 39) T.Kameda, F.Yabuuchi, T.Yoshioka, M.Uchida, A.Okuwaki, *Water Res.*, **37**, 1545 (2003).
- 40) T.Kameda, T.Yoshioka, T.Mitsuhashi, M.Uchida, A.Okuwaki, *Water Res.*, **37**, 4045 (2003).
- 41) 奥脇昭嗣, 吉岡敏明, 亀田知人, 特開2002-66548 (2002).
- 42) T.Kameda, T.Yoshioka, M.Uchida, A.Okuwaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **341**, 407 (2000).
- 43) T.Kameda, T.Yoshioka, M.Uchida, A.Okuwaki, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **177**, 1503 (2002).
- 44) T.Kameda, T.Yoshioka, M.Uchida, A.Okuwaki, *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 1747 (2002).
- 45) 亀田知人, 梅津良昭, *資源・素材2003 (字部)*, 企画発表・一般発表(C)(D)資料, 245 (2003).
- 46) 亀田知人, 中山能成, 梅津良昭, *資源・素材学会春季大会講演集(II) 素材編*, 103 (2004).

情報検索の動向

Trends in Information Searching

東京農工大学府中図書館 岡谷 大
YUTAKA OKAYA

Library of Tokyo University of Agriculture & Technology

1. はじめに

周知のごとく2000年ついにアメリカのセレーラ社と日米欧の国際共同チームによって、ヒトゲノム(人間の全遺伝情報)の全解読がなされた。しかしゲノムのどの部分が意味を持ち、機能を持つかが解明されたわけではなかった。そこで情報技術(IT)を駆使してゲノムから重要な遺伝子を探索するバイオインフォマテックス(生命情報工学)や、病気の起こる仕組みをDNAレベルで調べて新薬開発を目指すゲノム創薬、プロテオームと呼ばれるタンパク質研究などいわゆる「ポストゲノム」の研究が新たにスタートすることになった。これらの成果において情報やコンピュータの果たす役割が大きかったことは否定できない事実でもあった。

ところでこうした生物情報工学への見方として大きくは生物系と情報系があり見解の相違もあるようである。このことはバイオに限らず材料科学、高分子化学、特許・知財などに及ぶものと思われる。本稿では最新の情報検索を紹介し情報学の立場からいくつかのべたい。

まず最近の傾向つまり通信系(ネットワーク)と制御系(情報の表現や操作など)の現状にふれる。通信系ではインターネット(WWW)という巨大でヴァーチャルな情報空間を示す。さらに引用(citation)というネットワークを示す。後者の制御系では電子ジャーナルの出現などの情報環境の変化、全文検索、CASのScifinderなどの情報検索の使い勝手や情報の可視化などの情報の表現技術のいくつかを示す。

しかしこうした膨大な情報を本来の研究という面から見ると、データベースが巨大になればなるほどノイズつま

り研究にとって不適切な検索結果が増大してくることもなる。同時に一方で研究における発想や創造性ということがより深い次元で問われてくる。つまり質のよい検索とはなにか、研究や発想と結びつく検索とはなにか、そのためにはどうすればよいのかといった情報検索の本質が鋭く問われてくる。そのひとつの解決の側面としてはコトバや分類の問題、つまりターミノロジー(概念・用語学)とオントロジー(存在論)があると思われる。ターミノロジーとオントロジーは密接に関係するが、それぞれにつきバイオインフォマテックス、高分子化学、電子化辞書その他いくつかの事例で検討したい。その議論をふまえてその先の論点として情報の面からの研究の評価、さらにコンピュータによる発想支援や創造性の可能性をとりあげたい。これらのトピックスが研究における情報検索利用上でのなにかの参考になれば幸いである。

2. 情報検索の最近の傾向

2.1 ネットワークと情報空間の拡大

最近WWW(インターネット網)とHTMLや、XML(ネットワークの言語)によって大規模でヴァーチャルな情報空間が構築されたことが注目される¹⁾。またこれにはロボット型のgoogleと階層型のyahooなどの検索エンジンの発達がある。図1はサーバーやwebロボットによるロボット型サーチエンジンの仕組みが、図2はハイパーリンクによるwebロボットの動作が示されている²⁾。

データベースとその活用についてふりかえると、データベースとはもともと1950年代にアメリカで生まれ、データ(情報の最小単位)とベース(軍事的な補給基地)の合成

語で、データの構造化を背景とする技術であった。さらに大容量のCD(compact disc)技術、推論エンジンと知識データで構成され、付加価値を生み出す知識ベース、その知識ベースの大型化である大規模電子化辞書やゲノムデータベースなどにみられる大規模知識ベース、そして最近のインターネットの普及とそこからの知識の取り出しと活用(知識マイニング)といった一連の流れがある。例えば材料関係、高分子化学、NLM(アメリカ国立医学図書館)の医学情報であるMedline、とりわけ文献情報の全文検索が可能となったPubmed、先述の国際的に進められたヒトゲノム・データベースなどがある。

一方でガーフィールド(Garfield,E)を嚆矢とする引用(citation)というネットワークによるデータベースがある³⁾。最近「Web of science」というネットが構築された。これにより文献、著者、キーワード間の引用の頻度による引用-被引用関係の地図作製、つまりマッピング(可視化)が可能となった。またこれにより研究の未来予測もできるという。図3は筆者による引用分析の結果を示している。4人の農芸化学や獣医学などの研究者を対象に引用文献を調査し、2 step mapにより中核となる雑誌(例えばCではJ.EndocrinologyやEndocrinology)を見いだせる⁴⁾。

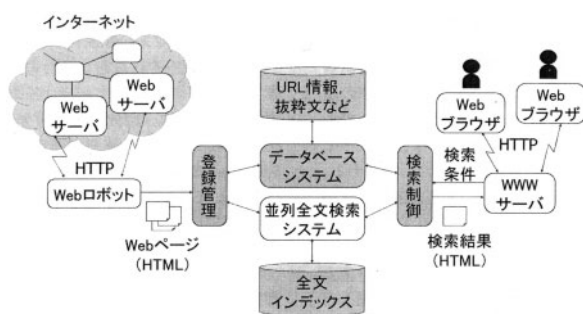


図1 ロボット型サーチエンジンの構成 (出典 参考文献2,p369)

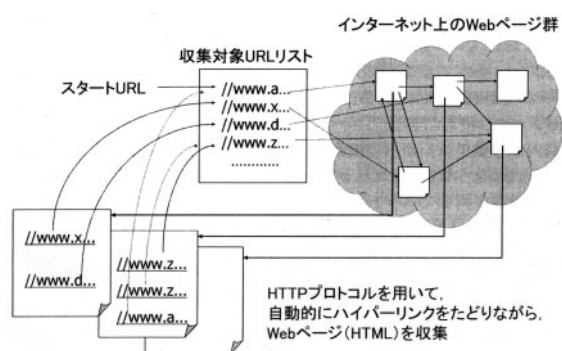


図2 ロボット型サーチエンジンの動作(出典 参考文献2,p369)

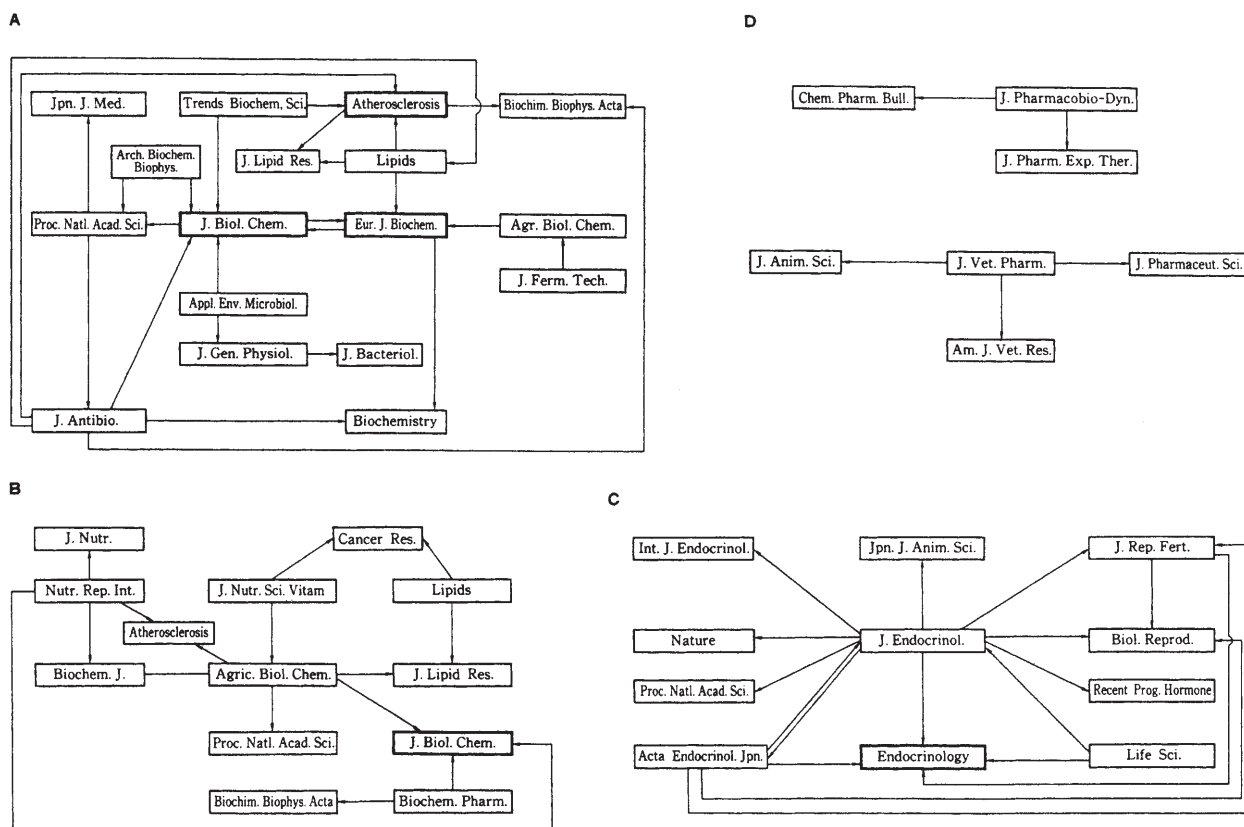


図3 引用データベース (出典 参考文献3,p122)

ただし実際には引用の本質的な見方や、引用結果の雑誌の規模などによる補正の問題、つまりインパクト・ファクター (impact factor) などをもとにどう考えるかといった問題がある。こうしたファクターには実際はArticles (論文総数)、Immediacy Index (最新文献指数)、Cited Half-Life (被引用半減期)、Citing Half-Life (引用半減期)、Total Cites (被引用総数) などいくつかの種類がある。さらに4.1でも触れるがこうした引用の量的結果を安易に研究や研究者の質的な業績評価と結びつけてはならないといったことがある。

しかしインターネットにして引用ネットにしても、巨大な情報空間となればなるほど検索上のノイズが大きくなっていくことは避けられない。結局正確を期すには検索結果の見直しをしなければならないことになる。また入力段階で前方一致や後方一致などのトランケーションなどの技術はあるものの基本的にはどうしてもコトバ (検索語) が検索の重要な鍵になってくる。このコトバや用語の学問であるターミノロジー学については3.1でのべるが、最近ネットにコトバの意味関係をもたせた「セマンテックweb」の研究が盛んである⁵⁾。この基礎にあるのがメタデータ (著者、書名など) や次項でのべるオントロジー (存在論) である。つまりセマンテックwebはメタデータの共通化などにより、情報の定義を明確にし、そのことによって膨大なweb空間 (コンテンツ) を知的な知識ベースとし、多面的な検索を可能にしているのである。セマンテックwebの技術により今後コンピュータ間およびコンピュータと人間とのさらなる協力関係が可能になると期待されている。

2.2 情報検索の環境変化と制御の進化

情報検索の環境の変化として、紙という従来の表現媒体に替えてコンピュータの画面でコンテンツをみる電子ジャーナルが出現し、Adobe社のAcrobat Readerで読むpdf (Portable Data Format) 形式やコンピュータのメモリーの増大により、部分検索から全文検索が主要となってきた。いまや全文検索による電子ジャーナルからさらに電子ブックへと進化しているという。また言語と画像、動画などのミックスによるマルチメディアなどデジタルという点でさまざまなメディアがボーダレスに融合してくることとなった。この例としていわゆる情報高分子関連情報としてDNA塩基配列情報、mRNA塩基配列情報、タンパク質

関連情報 (アミノ酸配列、モチーフ検索、タンパク質高次構造データベース、プロテオーム解析) などがある。図4はNCBI (National Center for Biotechnology Laboratory) から検索したタンパク質の三次元 (立体) 表現で、この図が動的に回転していろいろなゲノム情報の側面がみえてくる。図5は遺伝子、タンパク質関連情報の関係図でDNAのGenBankやヨーロッパのEMBL (European Molecular Biology Laboratory) などのリンク関係が表現されている。⁶⁾

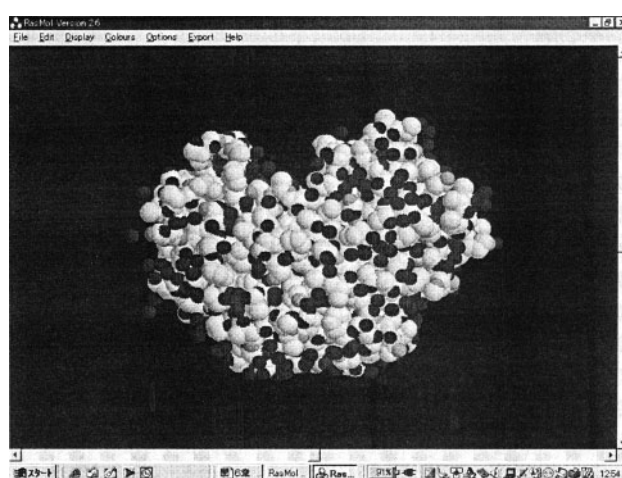


図4 RasMolのタンパク質表示画面 (出典 参考文献6, p168)

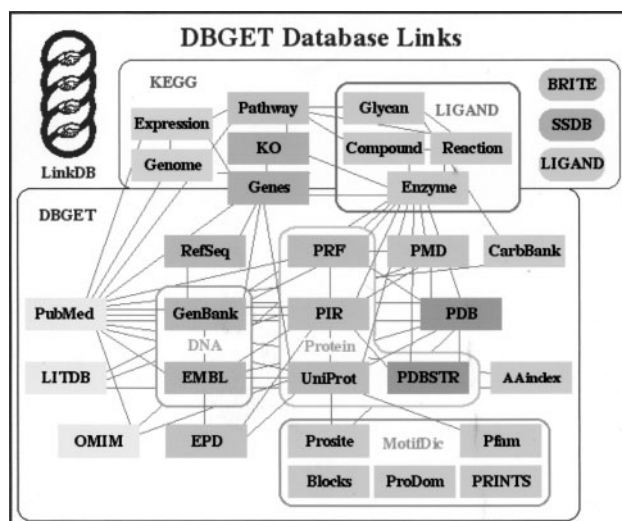


図5 遺伝子、タンパク質関連情報 (出典 参考文献6, p171)

また1でのベータインターネットによる情報空間の拡大の例として 最近ではとくに先述の化学情報(CAS)のScifinderが挙げられる。この画面操作によって使い勝手がずいぶんと向上した。例えばこれまで面倒であった分子の構造検索などが簡単に画面入力で検索できるようになった。

次には計算ソフトとコンテンツ(マルチメディア)との結合による情報の「可視化」の技術が注目される。図6は特許情報におけるエイズワクチンの研究者別の時間変化による特許の傾向の三次元可視図である⁷⁾。この図からいろいろなことが読みとれる。例えばヴィジュアルに研究の経過がみれるほか、時系列的に数年先の研究の予測も可能となる。

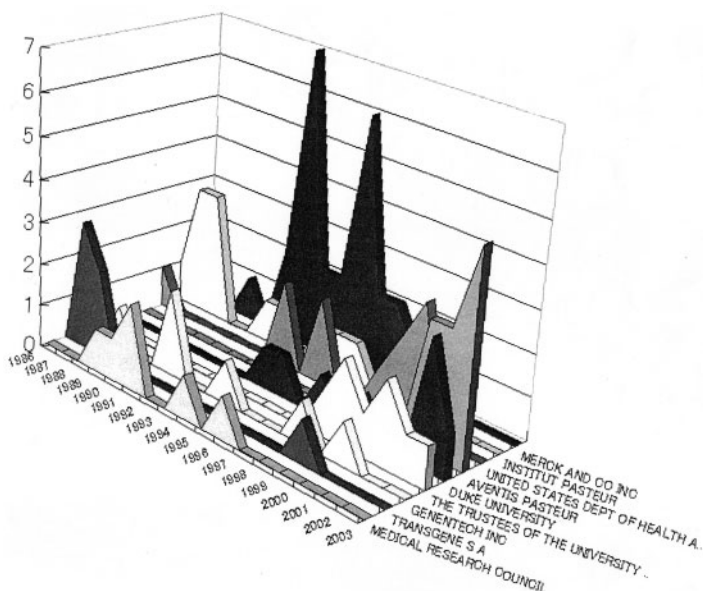


図6 特許情報の三次元表現 (出典 参考文献7,p57)

情報の可視化の例としては、このほか一定の数式を用いた検索結果の適合順のランキングや、クラスタリング(層別分類)などがある。クラスタリングの例では先述のgoogleを超える新たな検索ツールとして、検索結果をすばやく分類し、各カテゴリーをクリックして検索結果を絞り込む検索エンジン「Vivisimo」が注目されている。さらにフィルタリング(特定の情報のみを通す)、連想検索(国立情報研究所のGETA)などがある。GETAは図書情報ナビゲーターに用いられている汎用連想検索エンジンである。この技術では一千万件規模の大規模文書データベースを対象に、文書間や単語間の関連性を高精

度かつ高速に計算することが可能である。しかしこれらの技術の根底にあるのは次に述べるしっかりとした分類やオントロジーの構築である。

3. ターミノロジーとオントロジー

これまでの論述からわかることは結局検索における最重要の問題はコトバ(自然言語と統制言語)と分類である。どんなに検索技術、コンピュータ技術が進歩してもどのみちコトバで入力し検索しなくてはならないことには変わりはないのである。また現在の段階ではコトバ(概念)相互の意味関係をコンピュータに教えてやる必要があることはいうまでもない。

3.1 検索語とターミノロジー

まずコトバに関しては上述の自然言語(フリーワード)か統制言語(コントロールワード、例えばシソーラスの用語「ディスクリプター」など)かの問題がある。自然言語は操作が簡単であるがノイズが多い、反対に統制言語は操作が面倒だが適切な検索、とくに専門的な検索に適しているなどtrade-offの関係にある。統制言語に関しては例えば同義語、類義語、略語、新語、外来語、合成語などが問題となる。2.1でのベータデータベースという用語もデータとベースの合成語でかつその当時では新語でもあった。後述のJST(科学技術振興事業団)のPoLyInfoというシステムでは、高分子をその構成単位に基づいて認識・同定するための化合物レジストリシステムである高分子辞書を作成・運用している。具体的にはポリマーの構造情報を構成単位化学構造に基づいた「高分子辞書書式」の形でもっている。またそのサブシステムの一つとして、IUPAC(国際純正応用化学連合)高分子命名法に準拠した高分子の名称を自動発生させる機能をもたせている。またバイオインフォマテックスにおける遺伝子の命名などは国や分野によって異なるといわれておりこの分野で最近研究が立ち上がっているという。ところでこういった用語や概念に関する学問が筆者の研究しているターミノロジー学である⁸⁾。オーストリア人オイゲン・ビュスター(Eugen Wuester,1898-1977)によって創始され論理学、存在論、言語学、情報学などを背景の学問としている。実際には良質の用語集作成や用語のデータベース(ターミノロジーデータベース)構築が中心であるが

多くは国家的、さらにはISOやUnescoと関係した国際的な事業となっている。しかしその基本は次にのべるように概念 (concept) であり、用語の表記の前に概念分析がなされなければならない。

3.2 分類

コトバ(用語)の根底にあるのが分類、つまり対象や動作などの関係(オントロジー、存在論)のことである。個物(対象)は認識論で扱う人間の認識とは独立である。個物には個物の認識とは無関係なそれ自身の関係、変化がある。オントロジーではこの関係や変化として例えば個物の全体・部分関係、部分相互の関係、時間的継承などを特に注目してその関係を明確にしている。こうしたオントロジーとはもともと哲学の一分野だが最近これと情報工学が結びついて「オントロジー工学」なる分野が研究されている。これは溝口理一郎の提唱する新しい学問であり、知識処理、人工知能の新しいパラダイムであるという⁹⁾。溝口はオントロジーに関してその語義を、哲学から分類学(タクソノミー)、人工物を含めたものまで広範に考察している。そして溝口は「タスクオントロジー」を「診断、設計、制御などのエキスパートシステムが対象としてきたタスクに固有の問題解決過程を既述するために必要な基本概念(語彙)の体系的理論」と定義する。またターミノロジーを「用語論」と規定し、「用語論」では「概念に関する合意を得た後に、その概念に付与すべきラベルを決定する必要があるが、ラベルを何にするかを論じること、言い方を換えれば、概念の呼び名を議論の対象とする」と定義している。さらに溝口はオントロジー工学において、オントロジーの利用のなかでターミノロジーの標準化、概念の意味内容(基本意味素)の標準化にふれている。

ここで以下いくつかのデータベースにおけるオントロジーの事例を紹介する。

1) 高分子データベース

図7はJST作成の高分子データベースである。¹⁰⁾図では、共通の性質をもつ高分子のデータ内容を「クラス」としてグループ化し、さらにクラス間の関係を記号により示している。この関係には1対1, 1対多, 多対多があるが、多対応側のクラスに●記号が付されている。菱形は全体一部分関係を、三角形は階層関係を示している。全体としてモノマー側から化合物としての視点で見た高分子

と、材料としての視点から見た高分子とに明確に整理され複雑な関連性を明確に捉えている。

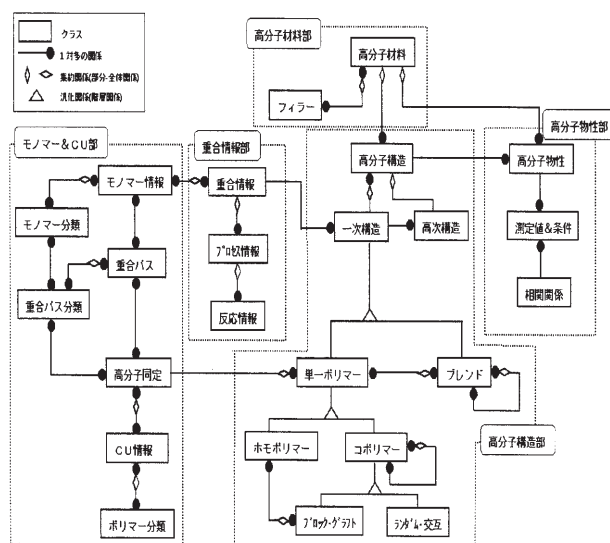


図7 高分子データベースのオントロジー (出典 参考文献10,p34)

2) バイオインフォマテックス

図8は主に大腸菌と酵母に関する代謝パスウェイと遺伝子制御のデータベースであるaMAZEの場合である¹¹⁾。ここで実線は概念の上位下位関係を、破線はポイント先を示している。データベースの構成要素が生物学的実体と相互作用で構成されており、グラフで表現すると、生物学的実体がノードとなり、相互作用がノードをつなぐエッジとなる。生物学的実体は化合物、遺伝子、RNA、タンパク質に細分され、相互作用は変換、制御、間接相互作用

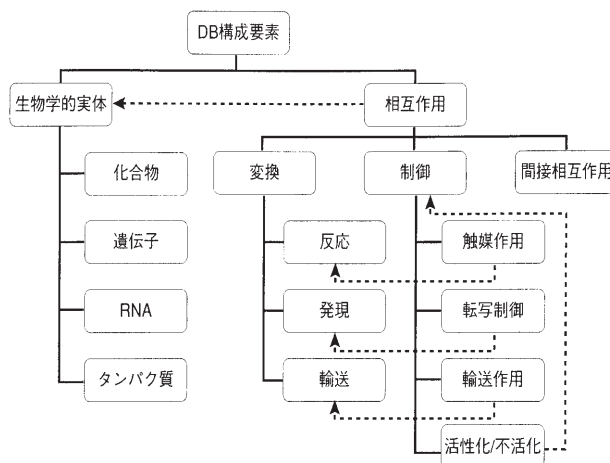


図8 バイオインフォマテックスのオントロジー (出典 参考文献11,p1864)

互作用に細分される。例えば発現エッジは転写制御という制御エッジで制御されるという知識を表現している。

2) 大規模電子化辞書

筆者も参加した大規模知識ベースとしてのEDR(電子化辞書)を紹介したい¹²⁾。これは日本版のターミノロジーデータベースであり、通産省(現経産省)主導の、コンピュータ主要8社による「大規模知識ベース」のプロジェクトであった。EDRは単なるターミノロジーの機械処理以上に、コンピュータによる文章解析、翻訳作成、知識獲得、自動索引作成といった多くの機能実現を目指してい

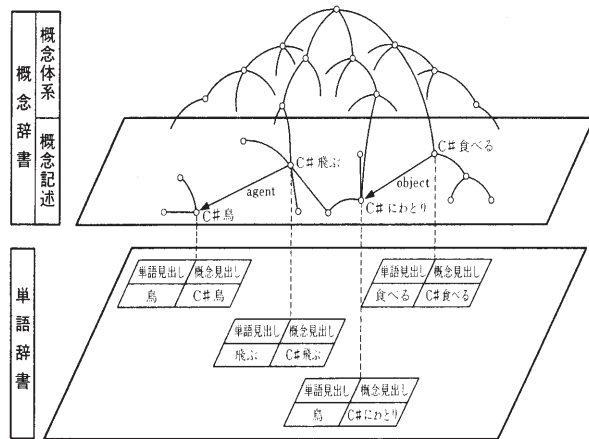


図9 電子化辞書の構造(出典 参考文献12,p110)

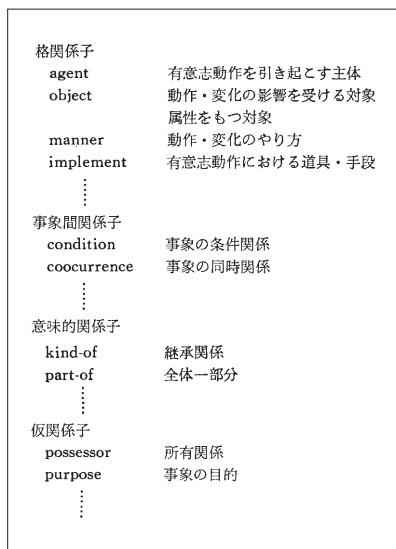


図10 電子化辞書の関係子(出典 参考文献12,p115)

た。プロジェクトそのものは終了したが、成果として以下にのべる「概念辞書」などがある。概念辞書は一般の辞書とは異なり、概念を体系化し、それを記述した辞書である。図9は概念辞書などの電子化辞書の構造を、図10はいくつかの関係を、図11はEDRの概念既述などが示されている。図9の事象間関係子や意味的關係子にオントロジーの全体、部分、継承関係、事象の時間的關係などが表現されている。これによって知識の正確な表現がなされ知識の獲得や機械翻訳などが柔軟になされることとなった。

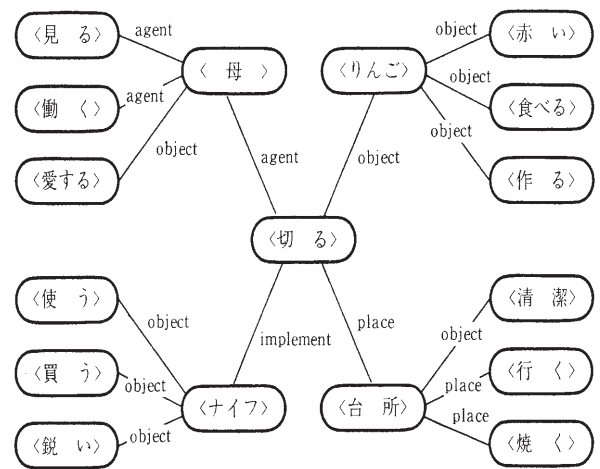


図11 電子化辞書の概念記述(出典 参考文献12,p116)

4. 情報検索と研究評価と未来のコンピュータ

これまではコンピュータにはコトバの意味関係などは理解できないものとし、専ら人間の側からコンピュータにそうした関係をプログラムで教えてきた。しかし最近はどうやらコンピュータも賢くなって人間に近づいてきたようである。そこでここでは研究と検索の関係や、情報検索と研究の評価などの関係、さらにこれからのコンピュータの可能性について若干のべたい。

4.1 研究と情報検索

これまでインターネットの拡大や情報の制御の技術を紹介し、おもに情報検索の最近の進歩をのべてきた。たしかにこれにより従来とはくらべものにならないくらいの利便性をわれわれは手に入れることが可能となった。しかしすでに述べたように量的な増大に反して増大するノイ

ズを回避する質のよい検索が求められている。また研究という視点からは必要な情報はあまり増えていないという指摘もある。またこれは先述の引用分析のガーフィールド自身も、インパクトファクターが本来の目的である「雑誌の評価指標」としてではなく、個々の著者の影響力を図るものとして使用されるのは望ましくないと何度も言っている。つまり引用分析の量的結果を安易に研究や研究者の質的評価に使ってはならないということである。ここには「引用」という情報における質と量の問題が潜んでいる。

4.2 コンピュータは隣人?

研究におけるコンピュータの役割を考えると、一つにはコンピュータは研究のための道具という考えがある。しかしいまや研究においてコンピュータは上述のさまざまな機能を備え研究上必要不可欠なものとなったことも否定できない事実である。

さらに近年は、コンピュータにおいて脳や生体のアナロジーやシミュレーションによる研究も盛んである。例えば筆者も脳の仕組みをシミュレートしたSAVVYというブール型ニューラルネットワークシステム¹³⁾、一点交差法によるGA(遺伝的アルゴリズム)、免疫ネットワークシステム¹³⁾などのコンピュータの自己組織化を試みた。そこでは例えば「巡回セールスマン」問題への適用などでコンピュータによる「学習」やある種の問題解決などの実感を得た。しかしそういったコンピュータの振る舞いがただちにコンピュータ自身による問題解決や意志決定、発想とよべるかどうかは疑問である。さらに最近の動向として4種類のDNAの塩基の機能をアナロジーしたDNAコンピュータなどのバイオコンピュータの可能性¹⁵⁾。そしてこれからのコンピュータではコンピュータ自身があたかも人間のよう自己組織的に発想することも可能になるともいわれている。そうすると人間とコンピュータとの関係や、人間の発想や創造性とはなにかが改めて問われてくる。こういった方面の研究としては、例えば各種の創造技法と結びついた発想支援システムがある。われわれは市川亀久彌「等価変換法」に基づくベクトル型特許・発明発想支援システムを構築中である¹⁶⁾。そして近い将来こうした研究の蓄積によって情報の概念や情報学概念の大きな転換がもたらされる予感がする。色々な意味で今後の動向に注目し期待したい。

5. おわりに

本稿ではまずネットワークや情報の可視化などの最近の傾向を紹介した。つぎにこれらの根底にある問題点としてバイオインフォマテックスや高分子化学、電子化辞書などにおけるターミノロジーやオントロジーを検討した。最後にこれからのコンピュータの可能性を考察した。このことを通して研究と情報検索との関係、コンピュータにおける発想や創造性について考察し展望した。

参考文献

- 1) 長塚 隆、WWWデータベースと情報文化、第12回情報文化学会全国大会予稿集、2004
- 2) 福島俊一、webサーチエンジンの基本技術と最新動向(上)、情報管理、46(6)、2003、363-372
- 3) Garfield, E. "Citation Indexing. Its theory and applications to science, technology and humanities", Wiley, 1979
- 4) 岡谷 大、引用文献分析とターム調査からみた農学と薬学—農芸化学と獣医学の事例、薬学図書館、35(4)、248-255、1990
- 5) “特集セマンテックweb”、情報処理、43(7)、705-750、2002
- 6) 竹内道雄、タンパク質と遺伝情報、in『科学技術情報検索の実際』、162-171、東京農工大学、2003
- 7) 化学情報協会、『STN 統計解析・ビジュアル化機能』、2004
- 8) 岡谷 大、尾関周二、『ターミノロジー学の理論と応用—情報学、工学、図書館学—』、東京大学出版会、2003
- 9) 溝口理一郎、タスクオントロジーとオントロジー工学、in:『新工学知1 技術知の位相』東京大学出版会、107-127、1997
- 10) 前田知子他、JST高分子データベースPoLyInfoの研究(1)、情報管理、43(1)、30-35、2000
- 11) “特集生命のシステムの理解に向けたバイオインフォマテックス”、実験医学20(13)、2004
- 12) 横井俊夫、『日本語の情報化』、共立出版、2000
- 13) 岡谷 大、ニューラルネットと情報検索、第29回情報科学研究集会発表論文集、57-63、1992
- 14) 岡谷 大、免疫ネットワークと創造性、第7回発想支援シンポジウム論文集、計測自動制御学会、1995
- 15) 野島 博、DNAコンピュータの仕組み、現代化学、(4)、46-50、2002
- 16) 岡谷 大他、トータルな特許・発明評価および発想支援システムも構築—視点の変化と技術の展開—、第1回情報プロフェッショナルシンポジウム、2004

関東化学は有機金属の エキスパートになります。

この度、有機合成に広く利用されている
有機金属化合物のカタログを
発行いたしました。

特長 1

約1,300品目の
有機金属化合物を掲載

特長 3

分類別、同族毎に
まとめているので
使いやすい

【分類例】
有機遷移金属化合物
有機典型金属化合物
金属水素化合物

特長 2

全製品に構造式・
物性・関係法規を
掲載しているので、
利用しやすい



新カタログについてのお問い合わせは下記までご連絡願います。

試薬事業本部 〒103-0023 東京都中央区日本橋本町3-11-5 (03)3663-7631

表紙写真

キバナシャクナゲ(黄花石楠花) ツツジ科

八ヶ岳(権現岳)での撮影です。キバナシャクナゲは日本のシャクナゲの中では最も高地に自生し、本州中部ではおよそ2,500m以上のハイマツ帯などに群生しているのがよく見られます。低地に咲く他の種のシャクナゲは2m程にまで成長するものもありますが、このキバナシャクナゲは地を這うように枝を伸ばし、4~6cm程のクリーム色の花をつけます。花期は6~7月。(写真文 北原)

編 集 後 記

新年、あけましておめでとうございます。最多記録の台風、とりわけ新潟県中越地震では爪跡もまだまだ覚めやらぬ被災地の皆様はじめその関係に従事されている皆様には心よりお見舞い申し上げます。是非にもこの苦境を克服され新たな年となりますようお祈り申し上げます。

痛ましい出来事に悩み多い一年でもありましたが、一方でアテネオリンピックやイチローのメジャーリーグ安打最多記録など日本勢の際立った活躍により活気溢れる一年でもありました。

悲喜あいまえた年も改まり、景気動向にも幾分明る

い兆しが定着しつつあるとのこと、いよいよ今年こそ皆様にとって輝かしい年となりますことを願ってやみません。

ケミカルタイムズ誌も、繁忙な中ご執筆の労を厭わずご投稿頂きました諸先生方のご厚情に対し、またご愛読者からお寄せ頂きました多くの励ましのお言葉を糧に無事新たな年を迎えることができましたこと、心より厚く御礼申し上げます。

弊社の理念であります「社会に対して積極的に貢献する」を旨として、編集員一同一丸となりこの一年を大切に鋭意取り組む所存でございます。本年も何卒よろしく願いいたします。



関東化学株式会社

〒103-0023 東京都中央区日本橋本町3丁目2番8号
電話 (03)3279-1751 FAX (03)3279-5560
インターネットホームページ <http://www.kanto.co.jp>
編集責任者 古藤 薫 平成17年1月1日 発行