

氏名	いわさき さとし 岩崎 訓
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1601号
学位授与の日付	平成9年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科化学工学専攻
学位論文題目	外的ポテンシャル共存下の液相吸着現象

論文調査委員 (主査) 教授 岡崎守男 教授 東谷 公 教授 三浦孝一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、吸着現象を利用した新たなプロセス要素技術開発の可能性を探ることを目的に、外部ポテンシャル、特に液相圧力および電場とその影響下にある液相吸着現象の因果関係を実験的に明確にするとともに、実測結果に基づいてその要因を微視的観点から考察した内容をまとめたものであり、序、2編6章および総括により構成されている。また、各編の冒頭にはそれぞれ緒論Ⅰ、緒論Ⅱが付されている。

序においては、吸着操作の汎用性や吸着分離技術の重要性をふまえ、外部ポテンシャル共存下での吸着現象に関する研究の意義を液相圧力と電場の場合について概観するとともに、研究の位置づけが述べられている。

第Ⅰ編は3章からなり、液相吸着平衡に及ぼす圧力の影響に関してまとめられている。その冒頭の緒論Ⅰで、研究背景、液相吸着平衡と圧力の因果関係を知ることの意義を明確にして、さらに第Ⅰ編の概要を述べている。

第1章では、回分吸着法により圧力効果を測定した結果を述べている。疎水性芳香族化合物の吸着では顕著な圧力効果は認められず、吸着ポテンシャル理論の適用により、溶解度の圧力依存性から推算される吸着量減少効果と吸着相の圧縮に基づく吸着量増大効果が相殺されると論じている。一方、L-フェニルアラニンの吸着平衡に対しては顕著な圧力効果を見いだして、吸着量の増加とともに吸着状態の分子容が変化して小さくなることを示唆する結果を得ている。

第2章では実験系を再構築して、流通吸着法により微小な圧力効果の高感度検出を可能とし、種々の吸着質で液相吸着平衡に及ぼす圧力効果を確認している。さらに、3種の芳香族化合物での詳細実験により、圧力効果が平衡液相濃度によって逆転をも生ずる現象を見いだしている。すなわち、吸着系内を高圧にすることにより、低濃度域では吸着量減少効果を示すのに対し、高濃度域では逆に吸着量が増加することを確認している。その要因として、吸着ポテンシャルに基づく圧力により吸着相が圧縮されることを挙げ、吸着状態の分子容が吸着量とともに変化する概念を明確にしている。

第3章では、平均吸着分子容を推算し第2章の考察内容の妥当性を検証している。吸着系が常圧場であっても吸着相内部の圧力は数百から千気圧にも達して圧力効果の逆転を生じるほどの平均吸着分子容の低下が起り得ることを定量的に確認すると同時に、局所吸着分子容の分布に見られる吸着相の不均質性を指摘している。

第II編では、電場の影響下での液相中におけるイオン吸着現象に関して、活性炭電気二重層キャパシタを例に検討した結果を第4章から第6章に述べている。まず、緒論IIの中で、研究背景などとともにキャパシタ技術の高度化とも関連した研究の方向性を明確にしている。

第4章では、2極方式による一般的な方法から得られる静電容量が充放電速度の影響を受けることを示して、一般法の問題点や限界を述べている。

第5章では、キャパシタに3極方式を適用した上で、速度過程の影響を排除した真の単極静電容量を測定し、固液界面における電解質イオンの蓄電平衡状態を考察している。電極材料や電解液等の条件を変化させて、活性炭電極の全表面が電気二重層の形成に必ずしも有効ではないことを明らかにするとともに、水和イオン半径および酸水溶液におけるプロトントランスファーの影響を考慮した蓄電平衡状態を提案して、キャパシタの容量向上に対する指針を示している。

第6章では、3極方式による単極充放電過程を速度論的手法に基づいて検討している。充放電時の発生電流の変化を一次元泳動モデルで表現することを試み、有効電導度を得て電解質イオンの動的特性を考察している。電極材料が充放電速度に大きく影響を及ぼすことを示し、急速充放電能力の付与に対する指針を明確にして、さらに、電気泳動よりも移動速度の大きいイオン移動機構が存在する可能性を示して、一次元泳動モデルの限界を指摘している。

総括では、全編を通じての研究成果をまとめ、工学的観点から関連分野における応用技術成立の可能性を論じている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、液相吸着系に外的ポテンシャルを重ね合わせることによる新たなプロセス要素技術開発の可能性に注目し、高圧下における液相吸着平衡および静電ポテンシャル共存下のイオン吸着に関する研究をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. 千気圧程度の高圧下で数種の芳香族化合物水溶液の疎水性吸着剤への吸着平衡を回分方式により測定したところ、常圧下の吸着量に比して数%程度の吸着量変化が認められたが、その効果は一様でなく、複雑な機構の存在が示唆された。

2. 圧力効果発現機構の詳細検討のため、半回分方式による吸着量変動高感度検出手法を確立し、10種の有機化合物の水溶液から活性炭素繊維への吸着にこれを適用したところ、吸着量への圧力効果が低濃度域では負に、高濃度域では正に発現するという逆転現象を見出した。その要因として、吸着ポテンシャルに起因する付加的圧力を受けて吸着相内部が圧縮される概念を提案し、吸着相平均分子容の推算によりその妥当性を検証した。

3. 活性炭電気二重層キャパシタを例に電場共存下の無機イオン吸着系を検討し、単極静電容量と多孔質

炭素電極の表面化学構造との関連を指摘する一方で、塩に比しての酸水溶液の優位性を明らかにした。また、イオンの固液界面吸着状態と溶媒和効果との密接な関連を指摘した。

4. 活性炭電気二重層キャパシタにおける単極充放電過程を速度論的に検討し、細孔径の大きな電極材料が急速充放電に有利であることを明らかにした。さらに、電導度を指標とした議論に基づき、バルク液中の電気泳動よりも大きな移動速度を示す別種のイオン移動機構が活性炭電極内に存在する可能性を指摘した。

以上要するに、本論文は、圧力および電場の共存下における液相吸着現象を実験的に検討し、関連分野において有用な基礎的知見を得たもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成9年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。