

②

外的ポテンシャル共存下の液相吸着現象

1997

岩 崎 訓

目 次

序	1
第 I 編 高圧下における液相吸着平衡	5-64
緒論 (I)	7-11
1. 研究の背景	7
2. 高圧下における液相吸着に関する既往の研究	9
3. 本研究の目的と内容	11
第 1 章 回分吸着法による圧力効果の測定	12-34
1.1 緒言	12
1.2 実験	13
1.2.1 実験装置および実験操作	13
1.2.2 吸着質および吸着剤	16
(1) 吸着質	16
(2) 吸着剤	16
(3) 吸着剤の前処理	19
1.3 結果および考察	19
1.3.1 高圧下の吸着平衡に関する熱力学的取扱い	19
(1) 吸着平衡および溶解度の圧力依存性と分子容の関係	19
(2) 吸着ポテンシャル理論	21
(3) 高圧下における吸着等温線の推定	22
1.3.2 ニトロベンゼン	23
1.3.3 エチルベンゼン	27
1.3.4 安息香酸	29
1.3.5 L-フェニルアラニン	31
1.4 結論	34

第2章 流通吸着法による圧力効果の測定	35-51
2.1 緒言	35
2.2 実験	36
2.2.1 実験装置および実験操作	36
2.2.2 吸着質および吸着剤	38
(1) 吸着質	38
(2) 吸着剤	39
2.3 結果および考察	39
2.3.1 圧力効果の確認される系の探索	39
2.3.2 ニトロベンゼン	41
2.3.3 <i>p</i> -ニトロトルエンおよび <i>p</i> -ニトロフェノール	44
2.3.4 圧力効果と吸着状態の分子容	47
2.4 結論	51
第3章 平均吸着分子容の推算	52-59
3.1 緒言	52
3.2 平均吸着分子容の推算方法	52
(1) 吸着相内の圧力差	52
(2) 平均吸着分子容と吸着特性曲線の決定	53
3.3 結果および考察	56
3.4 結論	59
第I編での使用記号	60
第I編に関する参考文献	62

第II編 液相静電ポテンシャル下におけるイオン吸着 — 活性炭電気二重層キャパシタを例として —	65-129
緒論 (II)	67-71
1. 研究の背景	67
2. 活性炭電気二重層キャパシタに関する既往の研究	68
3. 本研究の目的と内容	70
第4章 2極方式による静電容量の測定	72-82
4.1 緒言	72
4.2 実験	72
4.2.1 実験装置および実験操作	72
(1) 一般的な方法による静電容量の測定	74
(2) 真の静電容量の測定	75
4.2.2 多孔質炭素電極	77
4.3 結果および考察	78
4.3.1 荷重圧の決定	78
4.3.2 有効静電容量に及ぼす充放電速度の影響	78
4.4 結論	82
第5章 単極静電容量と固液界面蓄電状態	83-103
5.1 緒言	83
5.2 実験	84
5.2.1 実験装置および実験操作	84
5.2.2 多孔質炭素電極	87
5.2.3 電解質および電解液	87
5.3 結果および考察	88
5.3.1 電極材料の影響	88
5.3.2 電解質イオン種の影響	93
(1) 負極静電容量とカチオンの蓄電状態	93
(2) 正極静電容量	97
5.3.3 電解液濃度の影響	99
(1) 静電容量に対する拡散二重層の寄与	99
(2) 正極におけるアニオン(Cl ⁻)の蓄電状態	100
5.4 結論	102

第 6 章 単極充放電過程の速度論的検討	104-124
6.1 緒言	104
6.2 実験	104
6.2.1 実験装置および実験操作	104
6.2.2 多孔質炭素電極	105
6.2.3 電解質および電解液	105
6.3 過渡応答の解析方法	105
6.4 結果および考察	110
6.4.1 正極と負極の比較	110
6.4.2 電解質イオン種の影響	112
6.4.3 電極の細孔特性および起源の影響	114
6.4.4 電解液濃度の影響	116
6.4.5 有効電導度とバルク中の電導度の相関	121
6.5 結論	123
第 II 編での使用記号	125
第 II 編に関する参考文献	127
総括	130
本論文に関する著者の発表論文	134
謝辞	135

序

吸着現象の利用の歴史は古く、調湿や水処理などに経験的に用いられてきた。多孔質固体材料が吸着剤となって顕著な吸着現象を引き起こすことは周知のとおりであるが、18世紀以前は木炭が吸着剤として利用されることがほとんどであった。19世紀半ば以降、優れた吸着能を有する活性炭の製造が試みられるようになってからは、活性炭の利用分野の拡大とともに、吸着現象の応用も進んでいった。化学工業が急速に発展した今日、吸着操作は様々な分野において、分離、精製、除去、回収などの手段として最も多用されている単位操作のひとつである。吸着現象を利用した応用技術は、工業的規模のものから脱臭剤等の生活関連用品などの小型のものまできわめて多岐にわたっているだけでなく、なおも様々な分野への応用の試みや新規な手法の模索がなされており、その重要性はさらに増している。

吸着分離技術においては、何らかの外部ポテンシャルを操作因子として、周囲の環境の変化に伴う吸着平衡の変化を利用するのが一般的である。吸着平衡に影響を及ぼす外部ポテンシャルは様々であるが、新手法の開発は、外部ポテンシャルの影響の評価や最適条件の模索といった基礎的研究に立脚したものであり、したがって、種々の外部ポテンシャルの吸着平衡に及ぼす影響を知ることは、吸着現象の新たな応用技術を開発するうえで重要な要素となる。本論文では、種々の外部ポテンシャルの中でも静圧および電場が働く系における液相吸着現象や液相吸着平衡に及ぼす影響を調べた結果を述べる。

吸着平衡に及ぼす圧力の影響は、気相吸着についてかなり研究されており、圧力スイング吸着操作 (PSA) を代表に分離精製技術として応用されている。しか

し、液相吸着に対して静圧の影響を調べた研究例はほとんど皆無である。液相吸着平衡に及ぼす圧力効果に関する知見が得られれば、液相PSAとも言うべき、液相圧力を操作因子とする新たな分離手法として発展する可能性も考えられ、工学的に意義深いものとなるであろう。また、液相吸着平衡に及ぼす静圧の影響を測定することにより、これまで不明確なまま残されている吸着状態の分子容など、吸着現象の基本的部分に関わる情報が得られることになる。吸着平衡に及ぼす温度効果や気相圧力の影響などと併せれば、吸着現象の多次元的、系統的理解を深めるうえで、学術的にも興味深い内容を含んでいると言える。

電場を用いた分離技術としては帯電粒子の集塵などがあるが、活性炭のような多孔質材料を電極に用いてイオンを引き寄せるといった試みは比較的新しいものである。静電気力により多孔質材料上へイオンが引き寄せられる現象は、広義での吸着現象と捉えることができる。電場の作用する、活性炭を含む液相系内におけるイオン挙動の詳細を知ることにより、活性炭の吸着容量の大きさを利用した分離技術、例えば有害な重金属イオンの分離などに、より有効な新しい手法が成立する可能性が考えられる。現在のところ、活性炭上へのイオン吸着を応用した例としては電気二重層キャパシタが代表的であろう。これは、活性炭電極表面上でのイオンの吸脱着により充放電を行なうものである。1980年代以降バックアップ電源として広く実用化されているが、ほとんど静電容量の向上のみが興味の対象であり、充放電過程や活性炭電極表面におけるイオンの蓄電状態などの詳細な機構を問題にした研究例はほとんど見られない。本論文では、活性炭に代表される多孔質材料を用いた静電気力による分離技術の発展を視野に入れ、活性炭電気二重層キャパシタを例に、電場の働く系内でのイオンの蓄電状態や移動過程を考察する。また、これらの知見を得る過程で、キャパシタ自体の高性能化のための指針についても検討する。

本論文は、『外的ポテンシャル共存下の液相吸着現象』と題して2部構成の形をとる。第I編では液相における静圧を、第II編では電場を外部ポテンシャルとして、それぞれが共存する系内における液相吸着現象を実験的に捉えた結果を示す。また、その現象の基本的メカニズム等に関しては不明確な部分が多いことから、結果に基づいて、先鞭をつけるものとなるような考察を試みた。その意味で、本論文は工学および学術の関連分野において先駆的役割を果たすものであると位置づけられる。

第 I 編

高圧下における液相吸着平衡

緒 論 (I)

1. 研究の背景

吸着はある成分の濃度が界面付近と相内部とで異なる現象である。界面付近の濃度が相内部より大きいとき正吸着、逆の場合を負吸着と称するが、一般には正吸着を指して吸着という。吸着が起こると、その系は周囲の条件に応じてある平衡状態に到達する。この平衡関係は吸着剤と吸着質との間に固有のものであるほか、温度、圧力、吸着質濃度あるいは分圧などの影響を受ける。ある条件下で平衡状態に到達した系について、何らかの因子を別の状態に置き換えて異なる場を創出すれば、吸着あるいは脱着が起こって、その系は新たな平衡状態に到達することになる。

吸着平衡に影響を及ぼす因子のうち、温度および圧力は熱力学上重要な示強因子であり、実用的に見てもこの2つを操作因子にする例はきわめて多い。温度および圧力の吸着平衡に及ぼす効果が明らかになれば、それぞれのもつ性質から、対象とする系について異なる情報が得られる。すなわち、温度は吸着相やバルク相の化学ポテンシャルに直接影響するため、吸着平衡に及ぼす温度効果から吸着質の熱的特性がわかる。圧力もまた化学ポテンシャルに影響を及ぼし、吸着平衡関係に変化を生ずる。この場合の変化は吸着における容積変化に依存しており、吸着状態の分子容に関する情報が得られることになる。

現在、吸着現象は広範な分野で利用されており、そのための操作論的検討は従来から活発になされてきた。それに伴って温度や圧力の吸着平衡に及ぼす影響が次第に明らかになってきた。温度効果については気相吸着、液相吸着いずれについてもかなり研究されており、吸着分子のもつ熱的特性も比較的明らかにされている。一方、圧力効果に関する研究は、応用技術としての圧力スイング吸着操作 (PSA) の

普及に見られるように、気相吸着でかなり大きく進展した。しかし、液相吸着に及ぼす圧力効果に関する知見はほとんど皆無である。化学ポテンシャル変化を与える因子として、気相圧力に比べれば液相圧力の影響は小さいと推察されるため、吸着の応用技術としての発展を見据えた研究対象になりえなかったことが一因であろう。

しかし、圧力晶析法の成功に見られるように、1000気圧程度以上の圧レベルにおいては液相圧力についても顕著な効果が期待される。近年の高圧技術の発達により、この程度の圧力の発生は比較的容易になっている。また今日では、価値観の多様化とともに各種製品にも高付加価値が要求され、化学工業とりわけファインケミカル分野では多品種少量生産の必要性が高まっているが、目的成分の中には熱的変性を受けやすい物質も数多くあり、加熱プロセスを必要としない分離精製手法が重要となる場合が増えてきた。液相吸着平衡に及ぼす圧力効果が顕著なものであれば、液相圧力を操作因子とする新規な分離手法が成立すると考えられ、液相PSA実現の可能性を追究することは工学的に興味深い検討項目として挙げられる。

また、気相吸着の場合、バルク相が気体であるため吸着過程における分子容変化の特定が不可能であり、圧力効果から吸着状態の分子容を得ることはできなかった。つまり、吸着現象を利用した応用技術の発達が見られる一方で、吸着の基本的なメカニズム、とりわけ吸着分子の状態については不透明な部分が多く残されているのが現状である。液相においては吸着質の分子容が明確な値をもっており、液相吸着平衡に及ぼす圧力効果を見いだせれば、これまで直接測定することが困難であった吸着状態の分子容などの物性値に関して示唆を与える情報が得られるはずである。

このように、吸着現象に対する液相圧力の影響を知ることは、分離プロセスの新たな展開を模索する実用的意義だけでなく、これまで多くなされてきた温度効果に関する研究と併せて、吸着現象の多次元的理解を深めるうえで学術的意義も大きく、興味深い研究対象である。

2. 高圧下における液相吸着に関する既往の研究

種々の化合物に対して、溶媒に溶解するときの分子容変化や純液体の圧縮率などの物性値を得るために、液相圧力を活用することは有力な手法であると言える。実際、液相が大部分を占める系に対して1000気圧程度以上の圧力を加えたときの相変化などの現象を観察した例はこれまでもいくつか報告されている。しかし、吸着分野においては、2000気圧程度までの気相吸着の測定データは少なくないが、液相吸着に関しては常圧下の平衡関係以外ほとんど知られていないのが現状である。

液相圧力を変化させた研究例を概観してみると、1000気圧程度のオーダーの高圧下における溶解度や凝固点を測定して、その際の分子容変化やエンタルピー変化を算出し、溶解状態の溶質分子の状態等を考察している報告が主流となっている。

大気圧下におけるベンゼンの溶解度については1950年代から1960年代にかけてかなり報告されていたのに対し、Bradleyら(1973)は3000気圧までの高圧下で、ベンゼンとトルエンの、水および塩の水溶液への溶解度を測定した。そして彼らは、溶解熱を算出するとともに、高圧下の水の構造や溶液中でのベンゼンやトルエンの状態について考察している。また、これより以前に、Osugiら(1968)は高圧下でのベンゼンの凝固点を測定している。

Sawamuraら(1987)もまた、4000気圧程度までの高圧下で、主として有機化合物の水への溶解度やエーテルを含む系での相互溶解度の圧力依存性を測定し、高圧下の圧縮率を見積もったうえでモル体積(分子容)および部分モル体積を得ている。その中で、ベンゼンとトルエンの溶解度の圧力依存性について前出のBradleyらの結果と比較しているが、両者は一致しなかったと述べている。さらにSawamuraら(1989)は、種々の芳香族化合物に対して4000気圧までの溶解度、分子容変化、等温圧縮率などの圧力依存性をより詳細に報告して、水和殻を伴う溶解状態モデルにより結果の解釈を試みている。

このように高圧下の液相現象から種々の物性値を得ようとする研究はいくつか見られるが、これとても数多くの報告例があるわけではない。これは、最近注目されているタンパク質の圧力変性に関連して、高圧下における水への溶解度等の研究そのものが比較的新しいものであるためであろう。液相中に固体溶質以外の固相を含んだ固液混相系に対して液相圧力の影響を調べた研究例はさらに少なく、したがって吸着科学あるいは吸着工学の観点から液相圧力の影響を研究している例は、ごく一部に限られている。

Ozawaら(1984 a)は、約2000気圧以下の圧力下で、メタノール、エタノール、*n*-ヘプタンなど数種の有機化合物と活性炭との間の液相吸着平衡を測定し、純液体の分子容および活性炭表面上における部分分子容の圧力依存性を調べており、併せて界面張力の圧力依存性についても示している。またOzawaら(1984 b)は、4900気圧までの高圧下において12種類の2成分系について、活性炭上へのいわゆる多成分吸着等温線を測定し、表面過剰量に及ぼす液相圧力の影響を調べて、その圧力依存性を3つのタイプに分類することを試みている。

高圧下における液相吸着を扱った研究は、上記以外にはほとんど見当たらない。これは、数千気圧もの高圧下での吸着平衡の測定が困難を伴うことが一因であると考えられる。また、高圧下の測定系から得た結果に対して、定性的解釈を試みるにとどまる例が比較的多いのも、そのあたりが原因として挙げられるであろう。以上のような現状から考えても、液相吸着平衡に及ぼす圧力の影響に関する研究は、より多くの研究報告が望まれる分野のひとつと言えるであろう。

3. 本研究の目的と内容

本論文の第I編では、液相吸着平衡に及ぼす圧力の影響を測定し、その圧力効果の程度や性質等の得られる情報を基にして、吸着成分の分子容や吸着状態について考察した結果を述べる。本編の重要な検討項目である液相PSA成立の可能性を具体的に議論するまでには至らなかったが、測定結果および考察内容は液相PSAの基礎を与えうる興味深いものであり、これらを以下のような構成で述べていく。

第1章では、ニトロベンゼン、エチルベンゼン、安息香酸、L-フェニルアラニンなどの芳香族化合物を吸着質に用いて、回分式吸着法により常圧下および1000atm程度の高圧下の吸着平衡を測定した。また、溶解度の圧力依存性や吸着ポテンシャル理論に基づいた熱力学的取扱いにより、一部について高圧下における吸着等温線を推定できるかの検討を試みた。

第2章では、液相吸着平衡に対して圧力効果の見られる系を探索するために、液体クロマトグラフのポンプを用いた簡便法による測定結果を示した。芳香族化合物を中心に500atm程度の比較的低圧力下での吸着平衡を測定して、吸着状態の分子容等に関して吸着ポテンシャルとも関連づけて考察した。

第3章では、特にニトロベンゼンの吸着平衡に及ぼす液相圧力の影響に着目した。第2章での結果と考察に基づいて吸着状態をより詳細に把握するため、吸着状態を決定する因子のひとつとして吸着ポテンシャルを考慮することにより、吸着相の分子容を推算して定量的な検討を試みた。また、分子容の推算結果と実験結果から、吸着状態に対する概念が妥当であるかについても検討した。

第1章 回分吸着法による圧力効果の測定

1.1 緒言

既往の研究の項目で述べたとおり，吸着の分野で液相圧力の影響を議論した研究はほとんどないが，純物質の溶解度や溶解に伴う分子容変化などについてはいくつか報告されている．そのような報告例にはベンゼンをはじめとして芳香族化合物が多く見られ，常圧下における溶解度や分子容などの物性値についても比較的明確になっている．

一般に，吸着分離操作では極微量成分が対象となる場合が多い．本研究では，水溶液系を対象とするが，水に対する溶解度に上限があり，比較的低濃度で飽和に達するような物質を吸着質に用いることにした．さらに，比較的物性値が明確であり，紫外吸光度法により溶液中の濃度が簡便に測定できることなども考慮して，芳香族化合物を吸着質に用いることにした．

また，液相圧力の顕著な熱力学的効果を期待するには，少なくとも1000atm程度の圧力を発生できることが不可欠であると考えられる．本研究では，そのような高圧下での吸着量（あるいは溶液濃度）測定が可能となるような回分式高圧吸着実験装置を設計・製作した．実験装置および実験方法については次節に詳述する．

本章では，高圧吸着装置等を用い，回分方式で液相圧力を変化させて吸着実験を行ない，液相吸着平衡に及ぼす圧力の影響を測定した結果について述べる．また，溶解度の圧力依存性などに基づいた熱力学的取扱いにより，高圧下における吸着等温線の推定を試みるほか，本系に吸着ポテンシャル理論を適用して，考える吸着相の状態について考察する．

1.2 実験

1.2.1 実験装置および実験操作

高圧下における吸着量を定量的に測定するため，装置は次の条件を満足するものであることが要求される．

- ① 高圧となる吸着系内を攪拌可能である．
- ② 高圧容器内で昇圧のための圧媒体から試料溶液を完全に隔離できる．
- ③ 試料溶液の死容積が可能な限り小さい．
- ④ 高圧を保持した状態で吸着平衡にある試料溶液をサンプルアウトできる．

以上の項目を満たすような構造をもつ装置を設計・製作するとともに，実験操作に工夫を施すことにした．上記4項目への対策を以下に順次示す．回分式高圧吸着装置（光高圧機器株式会社製；材質：ステンレス）をFig.1.1に示す．

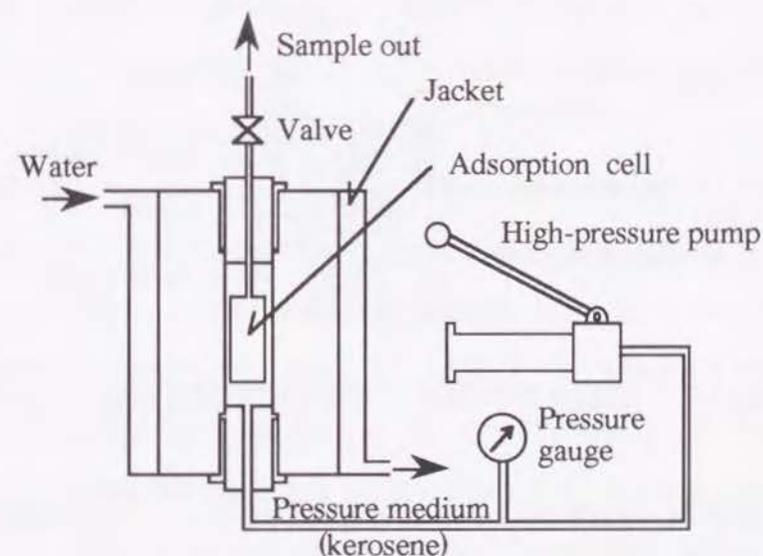


Fig.1.1 回分式高圧吸着装置

高圧ポンプで発生させた圧力は、圧媒体（ケロシン）により高圧容器内に伝達される。この高圧装置を用いて最大10000atmまでの圧力を発生させることが可能である。溶液および吸着剤は吸着セルの内部に充填して、高圧容器内に据える。高圧容器の上部を密閉する栓には小さな穴が開いており、サンプルアウト用のラインにより吸着セルと高圧容器外部の配管が接続される。すなわち、高圧装置上部のバルブを開くことにより、試料溶液のサンプリングが可能な構造となっている。高圧容器の周囲にはウォータージャケットがついており、定温の液体を流して容器内を目的の温度に保つことができる。

溶液と吸着剤は吸着セル内に充填されており、このセルの内部が測定すべき吸着系となる。吸着セル（材質：ステンレス）の詳細をFig.1.2に示す。

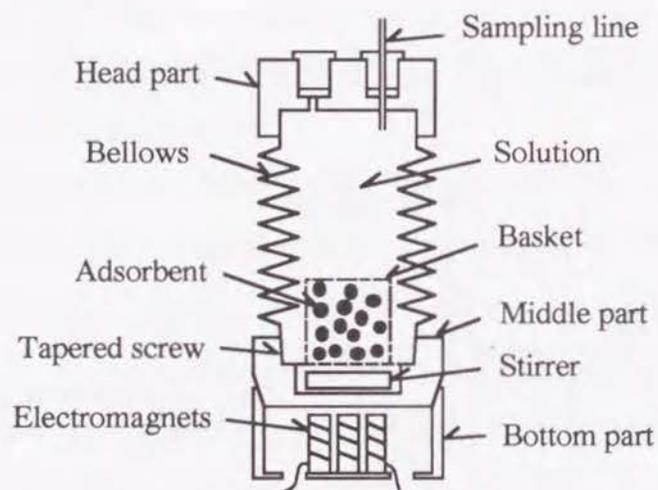


Fig.1.2 吸着セルの詳細（溶液と吸着剤を充填した状態）

この吸着セルの内容積はおよそ100mlであり、サンプリング可能な溶液の量は最大30~35ml程度である。吸着セルは3つの部分から成る。セル頭部にはベローズが溶接してあり、ベローズ部がセル本体の胴体部分にあたるような構造となる。セル

中間部にはバスケット内に保持した吸着剤とスターラーが含まれる。セル底部には電磁石が内蔵されていて、通電するとスターラーを回転することができる(Ozawa *et al.*, 1979)。電磁石部への電力は高圧装置底部に通した導線により供給される。この方式により前述の条件①が満足される。その他の条件②~④への対策は、以下に述べる実験操作の中で順次説明する。

重量既知の吸着剤を攪拌の障害とならないようにバスケット内に保持し、吸着セルの中間部に固定する。セルのベローズ部のテーパねじにバルカーテープを巻いたうえで、セル中間部と確実に締め付ける。これにより吸着セルの内容物が圧媒体と接触しなくなり、条件②が満たされる。セル内を濃度既知の溶液で満たし、高圧容器内に据えて、サンプリング用ラインを接続する。サンプルアウト用のチューブには内径0.5mmと小さいものを可能な限り短くして用いることで、系内の死容積を極力小さくした。条件③への対策としてはこれで十分とした。高圧容器上部を密閉してその内部の空気を抜いた後、高圧ポンプで所定の圧力まで昇圧する。このとき、吸着セルのベローズ部が伸縮することによりセル内外の圧力が同一になる。攪拌を開始して、系内が吸着平衡に達するまで続ける。

吸着平衡に達したら攪拌を止め、高圧ポンプにより圧レベルを維持しながらバルブをわずかに開いて溶液をサンプリングする(Ozawa *et al.*, 1979)。このときの圧力の変動は±2%以下であり、高圧レベルに対してほぼ無視小であった。このようにして、条件④を満たすようにサンプリング方法を工夫した。サンプルアウトした溶液の濃度は、紫外吸光光度計（株式会社島津製作所製；UV-260）で測定した。平衡吸着量については、この溶液濃度の初期濃度からの変化量を基に、物質収支を考慮して計算により求めた。実験によっては系内を大気圧に戻し、常圧下で再び吸着平衡を達成して圧力効果を直接測定することも試みた。

また、同じ装置を用いて高圧下における溶解度の測定が可能であり、必要に応じて溶解度の圧力依存性について実測データを得ることも試みた。ただし、サンプルアウトと同時に溶液が常圧に戻るという装置の特性上、加圧とともに溶解度が常圧時よりも大きくなるような場合には定量的な測定はできない。常圧下での溶解度を超えて過剰量の溶質を吸着セル内に封入したり、サンプリングした溶液を希釈するなどすれば、溶解度の圧力依存性について定性的な結果は得られるとみられるが、測定精度は低くなるであろう。

本研究では、吸着平衡および溶解度の測定のすべての実験を、水溶液系を対象に行ない、測定温度は308Kとした。

1.2.2 吸着質および吸着剤

(1) 吸着質

本研究では、水に対する溶解度に上限をもち、その値が極度に大きすぎないという条件に適するような数種類の芳香族化合物を選び、吸着質として用いた。吸着質は和光純薬工業株式会社製の純度の高い試薬特級のものを用いた。Table 1.1に吸着質を示す。また、それぞれの吸着質の物性値のうち、本研究で特に重要となるものについては、308K・1atmのときの値を併記した。このうち、L-フェニルアラニンは、アミノ酸の一種であり、分子内にベンゼン環をひとつ有する芳香族化合物でもある。その分子容については値を特定できていないため、特に示さなかった。L-フェニルアラニンの分子構造については、結果と考察の項目で述べることとする。

(2) 吸着剤

吸着剤には、活性炭素繊維（Activated Carbon Fiber；ACF）Adole-A-15（大阪ガス株式会社製）および合成吸着剤 SP206（三菱化成工業株式会社（現三菱化学株式会

Table 1.1 各吸着質の物性値（308 K・1atm）

吸着質	分子量 [g/mol]	分子容 [cm ³ /mol]	溶解度 [mg/l]
ニトロベンゼン	123.11	103.57 ^{a)}	2180
エチルベンゼン	106.16	123.07	191 ^{b)}
安息香酸	122.12	96.469	4770 ^{c)}
L-フェニルアラニン	165.19	—	33900

a) Daubert and Danner (ed.), 1985. b) Sawamura *et al.*, 1989. c) Hata *et al.* (ed), 1984.

エチルベンゼンの分子容、溶解度については298Kの値を示している。また、分子量以外の特に脚注を付していない値については実測値あるいは推算値を示した。

社）製）を用いた。ACFの構造は一般の活性炭の構造と同様であると考えてよいであろう。一方、合成吸着剤SP206はスチレン-ジビニルベンゼン系コポリマーであり、疎水性の表面に電子吸引基としてハロゲンが付加されている。各吸着剤の表面化学構造をFig.1.3に模式的に示す。また、Table 1.2にはそれぞれの細孔特性を示す。



Fig.1.3 吸着剤の化学構造

Table 1.2 吸着剤の細孔特性

吸着剤	比表面積 [m ² /g]	細孔容積 [cm ³ /g]	細孔直径 [nm]	平衡到達 時間
ACF Adole-A-15 ^{a)}	1710	0.73	0.88	1 day
合成吸着剤 SP206 ^{b)}	560	0.94	—	14 days

a) 窒素吸着等温線をt-plot法により解析して得た。

b) 三菱化成工業株式会社, 1987.

SP206の細孔特性については特に測定していないため、細孔直径ははっきりしないが、比較的メソ孔が多いことは明らかになっている。したがって、本研究で用いた吸着質に対して、比較的分子サイズが大きいと考えられるL-フェニルアラニンについてはSP206を吸着剤に用いることにした。なお、第I編に述べる研究で使用した活性炭素繊維はAdole-A-15のみであることから、以下第I編においてはこれを単に「活性炭素繊維」あるいは「ACF」と称することにする。ここで、Table 1.3にすべての吸着質に対する実験条件を示しておく。

Table 1.3 実験条件

吸着質	吸着剤	液相圧力 [atm]	UV吸光波長 [nm]
ニトロベンゼン	ACF	1 or 1000	267
エチルベンゼン	ACF	1 or 1000	205.5
安息香酸	ACF	1 or 1000	226
L-フェニルアラニン	SP206	1 or 1500	205

(3) 吸着剤の前処理

ACFおよびSP206は、実験に使用する際に前処理を施した。

(ACFの場合)

純水でよく洗浄したACFを383Kの乾燥器中に24h以上置いて水分を十分取り去った後、383Kの真空乾燥器内に移してさらに24h以上放置する。吸着実験の直前に真空乾燥器から取り出して手早く秤取し、純水に浸した状態でアスピレータにより約40min脱気処理した後、実験に供する。なお、ACFを試料溶液内に移す際には、ACFに伴って加わる純水の重量を測定し、溶液の初濃度を補正する。

(SP206の場合)

まずエタノールで、続いて純水で十分洗浄する。333Kの乾燥器内で48h以上乾燥させた後、真空乾燥器に移し変えてさらに333Kで48h以上乾燥させる。吸着実験の直前に手早く秤取し、エタノールに浸した状態で約30minアスピレータで脱気する。純水で十分洗浄して細孔内のエタノールを純水で置換し、今度は純水に浸した状態でアスピレータによりさらに約30min吸引してから実験に使用する。この場合もACFと同様に、試料溶液に加わる純水の重量を測定して溶液の初濃度を補正する。

以上の前処理を経た吸着剤を用いて吸着実験を行なった。

1.3 結果および考察

1.3.1 高圧下の吸着平衡に関する熱力学的取扱い

(1) 吸着平衡および溶解度の圧力依存性と分子容の関係

物理化学的状态変化に及ぼす圧力の影響は、その変化の前後における着目成分の分子容差により規定される。したがって、吸着平衡や溶解度が圧力依存性を示すと

すれば、これを吸着質の分子容と関連づけた考察が大きな意味を持つ。本項では熱力学的観点に基づいて得られる関係式を示し、測定結果に対する考察の指針を概説する。

一般に、温度一定の条件下では、ある相における着目成分の化学ポテンシャルは次式で表される。

$$d\mu = v dP + RT d \ln a \quad (1.1)$$

吸着質を着目成分に選ぶと、吸着相およびバルク溶液相における吸着質の化学ポテンシャルはそれぞれ式(1.2)、式(1.3)で与えられる。

$$d\mu_{ads} = v_{ads} dP + RT d \ln a_{ads} \quad (1.2)$$

$$d\mu_b = v_b dP + RT d \ln a_b \quad (1.3)$$

平衡状態においては、吸着相とバルク溶液相とで化学ポテンシャルが等しいことから、温度と吸着量が一定の条件下では吸着相の活量 a_{ads} は一定として扱うことができ、次式を得る。

$$v_b - v_{ads} = -RT \left(\frac{\partial \ln a_b}{\partial P} \right)_{T,q} \quad (1.4)$$

さらに、理想希薄溶液近似を適用すれば、式(1.4)は次のように簡略化される。

$$v_b - v_{ads} = -RT \left(\frac{\partial \ln C_b}{\partial P} \right)_{T,q} \quad (1.5)$$

式(1.5)によれば、吸着平衡に対して圧力効果が見られた場合、平衡濃度 C_b の変化を知ることで、吸着質のバルク相と吸着相双方における分子容の相互関係が得られることがわかる。

一方、ほぼ同様の手順により、溶解度 C_s の圧力依存性に関しても、溶解に伴う分子容変化を用いて式(1.5)と類似の形で得られる。

$$v_b - v_a = -RT \left(\frac{\partial \ln C_s}{\partial P} \right)_T \quad (1.6)$$

吸着平衡や溶解度の圧力依存性が見いだせれば、式(1.5)および式(1.6)より、吸着質の純物質状態、バルク溶液相、吸着相それぞれの状態における分子容の相互関係が明らかになる。さらに、純物質状態の分子容や圧縮率などの物性値を得て、各状態の分子容を具体的に推算することも可能となる。その結果、吸着質分子の集合状態に関する情報が得られることになり、とりわけ吸着相の状態に関しては今までに得られていない示唆に富んだ情報が明らかになることが期待される。

(2) 吸着ポテンシャル理論

吸着等温線は、温度一定のもとでの吸着剤と吸着質との間に固有の吸着平衡関係を表すものである。吸着平衡は温度、圧力、吸着質濃度あるいは分圧などの影響を受けるため、周囲の環境によって変化するだけでなく、吸着質と吸着剤の組合せによって無数の平衡関係が現れることになる。Polanyi (1920)は、“吸着剤がする仕事”すなわち吸着ポテンシャルに着目して吸着平衡関係のある程度一般化できることを示した。これが吸着ポテンシャル理論である。気相吸着における吸着ポテンシャルは次式で与えられる。

$$\epsilon = RT \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) \quad (1.7)$$

液相吸着に対しては、溶解度に上限が存在する希薄溶液からの吸着の場合に吸着ポテンシャル理論が適用できることが確かめられている(Urano *et al.*, 1981)。このときの吸着ポテンシャルは、気相吸着における飽和蒸気圧 P_s および気相分圧 P の代

わりに、それぞれ溶解度 C_s 、液相濃度 C_b を用いて次式で表される。

$$\epsilon = RT \ln \left(\frac{C_s}{C_b} \right) \quad (1.8)$$

このとき、吸着剤表面上に吸着されて吸着相を形成する吸着質の体積、平衡吸着容積は吸着ポテンシャル ϵ のみの関数として表され、温度とは無関係な1本の吸着特性曲線が得られる。ただし、その基礎には、『吸着相は同温・同圧下における純吸着質状態に等しい』という、吸着ポテンシャル理論を成立させるカギになる重要な仮定がある。

式(1.8)によると、温度や圧力の変化に伴って溶解度が変化すれば、同一の平衡濃度に対応する吸着ポテンシャルも異なる値となる。したがって平衡吸着容積もまた変化し、平衡吸着質量に換算したときに吸着等温線そのものの変化となって現れることが期待される。液相圧力の影響を受けて、吸着平衡が、溶解度の圧力依存性に基づいて式(1.8)から予見される方向へ、予見される程度の変化を示すのであれば、液相吸着平衡に及ぼす圧力効果を考察するうえで吸着ポテンシャル理論の適用が重要な手法となる。

(3) 高圧下における吸着等温線の推定

本研究では溶解度に上限が存在する希薄溶液を扱うことから、Uranoら(1981)も確認しているように、本系に対して吸着ポテンシャル理論の適用が可能であると考えられる。そこで吸着ポテンシャル理論に基づき、『吸着相は同温・同圧下における純吸着質状態に等しい』との仮定を導入すれば、常圧下の吸着等温線から高圧下における吸着等温線の推定が可能となる。以下にその推定方法を述べる。

まず、常圧下における吸着等温線および溶解度の圧力依存性が明らかであることが必要であり、両者が得られているものとする。ある同一吸着容積に対して、式

(1.8)の形で表される吸着ポテンシャルがあらゆる圧力下においても等しい値となることから、高圧下での吸着ポテンシャルを常圧下のそれと等置することにより、高圧下での平衡濃度 C_{bh} を得ることができる。

$$RT \ln \left(\frac{C_{s1}}{C_{b1}} \right) = RT \ln \left(\frac{C_{sh}}{C_{bh}} \right) \quad (1.9)$$

この C_{bh} に対しては、常圧下の平衡濃度が C_{b1} を示すときと同じ平衡吸着容積となるはずである。また、系内が1000atm程度の高圧下におかれることから、吸着相の圧縮も考慮することにして、式(1.10)に基づいて高圧下の平衡吸着質量を試算した。

$$W = \frac{q_1 V_{a1}}{M} = \frac{q_h V_{ah}}{M} \quad (1.10)$$

すなわち、常圧下における純吸着質の分子容 v_{a1} を用いて常圧下の平衡吸着質量 q_1 を平衡吸着容積 W に換算したうえで、高圧下での純吸着質の分子容 v_{ah} を用いて、高圧下においても同一平衡吸着容積を示すような吸着質量 q_h を算出した。ただし、前述の仮定に基づき、吸着相の分子容は純物質状態の吸着質の分子容で代用される。このようにして得られた (C_{bh}, q_h) をプロットすることにより、高圧下の吸着等温線を推定した。

1.3.2 ニトロベンゼン

ニトロベンゼン-ACF系について308Kで吸着平衡を測定した結果をFig.1.4に示す。常圧と1000atmの間に顕著な差は認められなかった。しかし、吸着平衡に及ぼす液相圧力の影響は、吸着量に関して小さな負の効果、すなわち吸着量がわずかながら減少する程度の効果を示しているように思われる。そこで、この負の効果が、ニトロベンゼンの水に対する溶解度の圧力依存性から予見される程度の妥当なものであるかを判断するために、高圧下の吸着等温線について検討した。

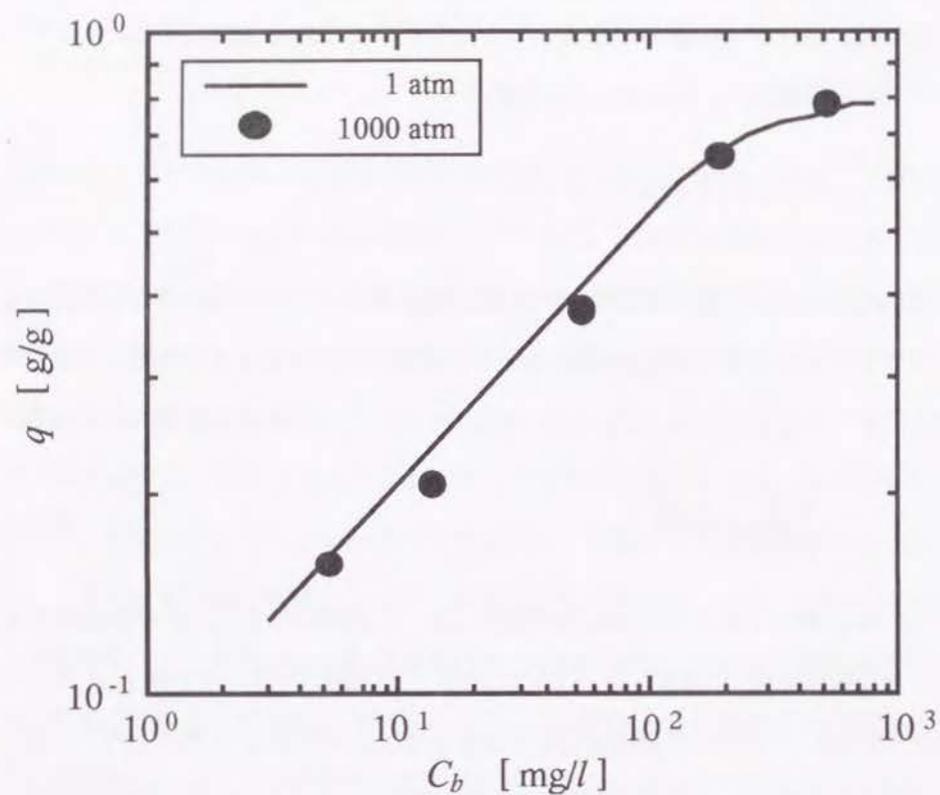


Fig.1.4 ニトロベンゼン-ACF系の吸着等温線(308K)

ニトロベンゼンの溶解度の圧力依存性の測定結果をFig.1.5に示す。1000atm前後での溶解度は常圧下の値よりも大きくなっていることが確認されたが、実験装置および実験操作の項で述べたように、良好な精度で結果を得ることができないため、この部分にはプロットを示していない。さらに圧力が高くなって2000atmを超えると、溶解度は常圧時よりも小さくなった。これは、Sawamuraら(1989)が数種の芳香族化合物について得た結果と一致する。Fig.1.5で、1000atm前後の溶解度変化は式(1.6)を用いて概算した結果である。

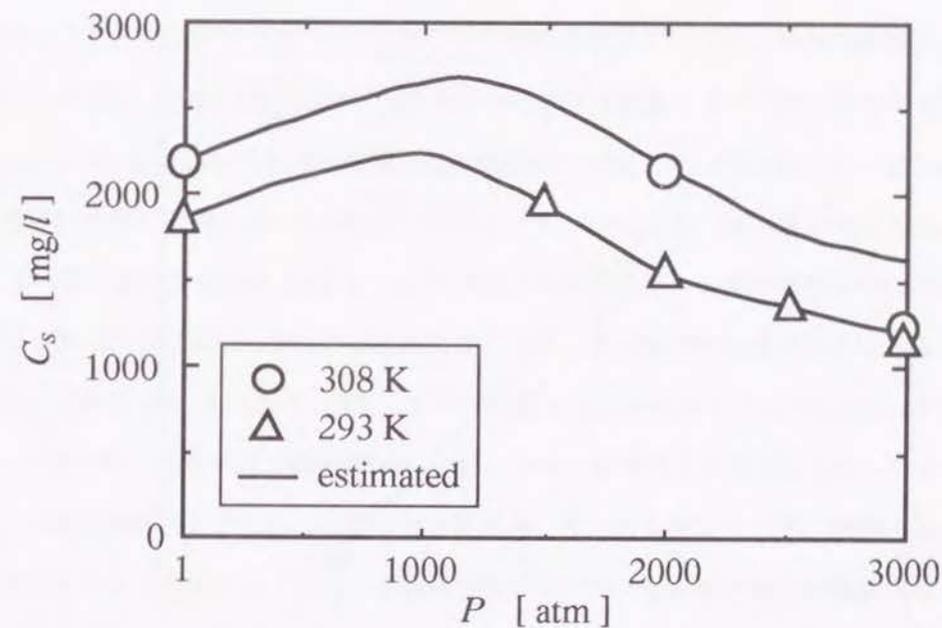


Fig.1.5 ニトロベンゼンの溶解度の圧力依存性

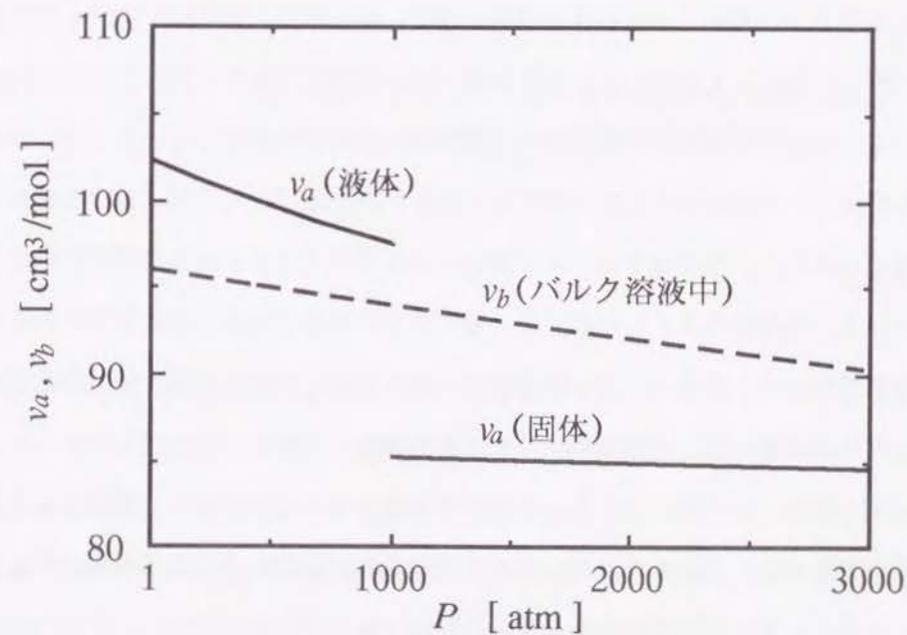


Fig.1.6 ニトロベンゼンの分子容 (293K)

溶解度の計算は主として文献値に基づいて行なった。ここでは、常圧下における純液体の分子容、バルク溶液中での溶解状態の分子容(Shahidi, 1981), 純液体の圧縮率(Hata *et al.* (ed.), 1984 b), 溶解状態の芳香族化合物の圧縮率(Sawamura *et al.*, 1989)などを文献に求めた。また、フィッティングパラメータとして高圧下における固体状態の分子容を仮定し、有機固体の圧縮率(Hata *et al.* (ed.), 1984 b)を計算に用いた。

Fig.1.5の圧力依存性に基づき、常圧下でのニトロベンゼンの溶解度2180mg/l に対して1000atmではおよそ2800mg/l と見積もった。また、Fig.1.6は293Kでのニトロベンゼンの分子容を計算した結果である。1000atm付近を境に純物質の状態が変化している。実際に圧力の上昇に伴って、純物質の分子容がこのような不連続な変化をするかの確認は困難であるが、株式会社神戸製鋼所に依頼して光学窓を有する容器内でニトロベンゼン水溶液を加圧した結果、1000atmを超えると固体の析出が起り、溶解度が低下に向かうことは確認された。

溶解度と分子容の圧力依存性の概略を得て、高圧下の吸着等温線を1.3.1(3)で述べた方法にしたがって推算した。実験結果と併せて推算等温線を記したものをFig.1.7に示す。高圧下と常圧下では吸着等温線の変化はあまり顕著でないことがわかる。その理由として次のようなことが考えられる。1000atmでは常圧時に比べて溶解度が大きくなるため、吸着ポテンシャル理論によれば吸着質分子は吸着状態を維持することがより困難になる。したがって、等ポテンシャルとなるある吸着量に対応する平衡濃度は大きくなる。一方、吸着相が圧縮されるとすれば、同一吸着容積を示す吸着質量は増加して、溶解度の上昇による吸着量の減少とは逆の効果となって現れるはずである。以上のことから、液相圧力を高くしたことにより、溶解度変化に伴う吸着量の減少と吸着相の圧縮に基づく吸着量の増加の2つの効果が相殺するために、全体としての圧力効果は小さいものになった可能性が考えられる。

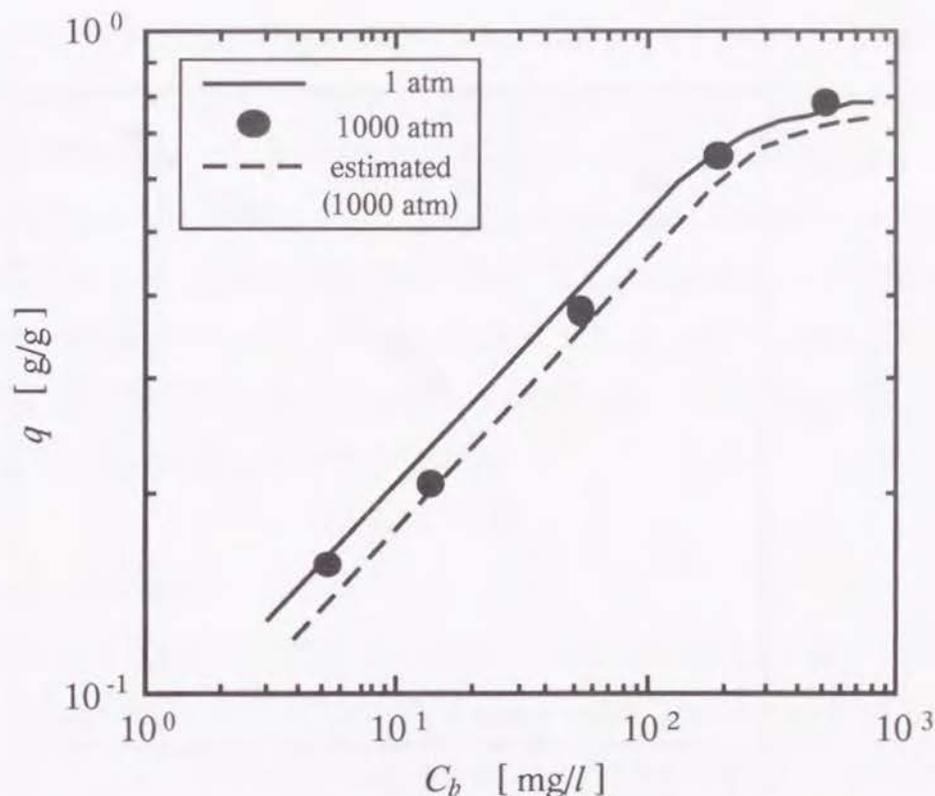


Fig.1.7 ニトロベンゼン-ACF系の吸着等温線(308K)と推算によって得た高圧下の吸着等温線

1.3.3 エチルベンゼン

エチルベンゼンを吸着質に用いた場合の測定結果をFig.1.8に示す。エチルベンゼンについては、溶解度および分子容が報告されており(Sawamura *et al.*, 1989), これに基づいて高圧下の吸着等温線を推定して破線で示した。ニトロベンゼンの場合と同様に、常圧と1000atmの間に顕著な差は見られない。溶解度変化に伴う吸着量減少の効果と吸着相の圧縮に基づく吸着量増加の効果とが相殺したためであると考えられ、液相吸着に及ぼす圧力効果は2つの等温線の差と同程度であると考えられる。

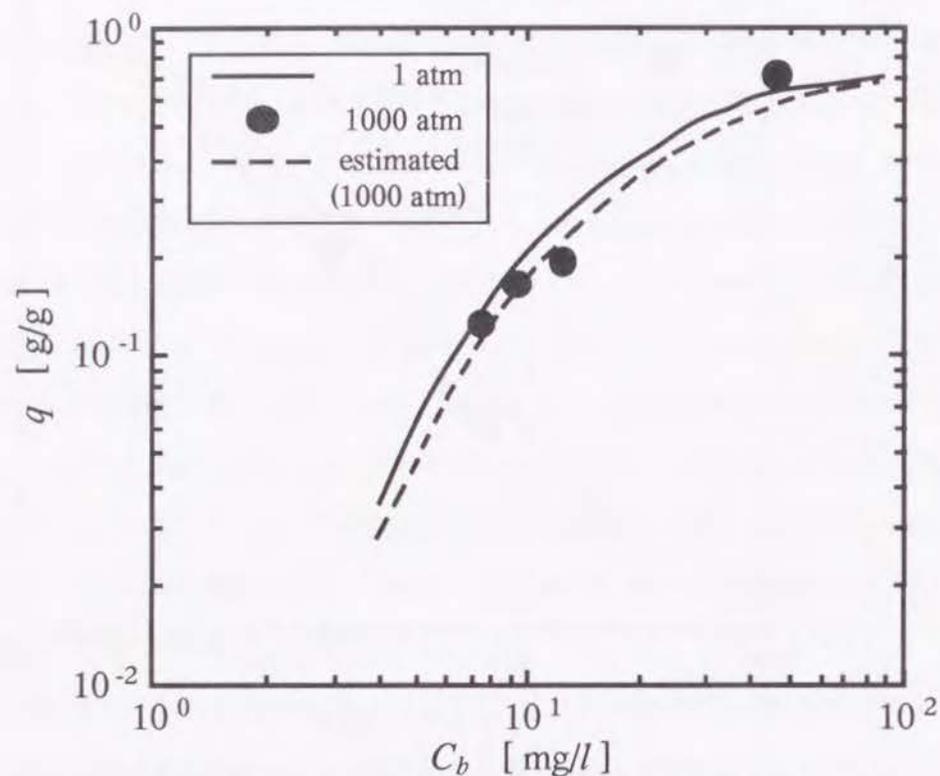


Fig.1.8 エチルベンゼン-ACF系の吸着等温線(308K)

以上の結果は次のように解釈することができる。

一般に、疎水性溶質が水に溶解すると、周囲の水分子との間で疎水相互作用を示す。その結果、水分子は溶質分子の周囲に水和殻を形成する。この疎水性水和により溶質の分子容は溶解前よりも小さくなり、式(1.6)の左辺が負となることから溶解度は圧力とともに大きくなっていく。しかし、比較的“硬い”水和殻を伴う溶質の圧縮率は純物質状態の圧縮率よりも小さいと考えられ、圧力の上昇とともに溶解過程における分子容変化は次第に小さくなっていく。すなわち、式(1.6)の左辺はゼロに近づいていくことになる。芳香族化合物については、水和構造が圧力により破壊

されることもあって、1000~2000atmでこの分子容変化が負から正に転じるとみられる(Sawamura *et al.*, 1989)。したがって、溶解度は比較的低圧域では上昇するが、1000~2000atmでピークに達してからは圧力の増加とともに減少していくのであろう。

溶解度や分子容に関するこのような挙動は、ニトロベンゼン、エチルベンゼンも含めた比較的広範な疎水性溶質に対して一般的に成立する。本研究での吸着平衡の測定は、溶解度が常圧時よりも大きくなる圧力範囲で行なっており、溶解度の増大に伴って吸着量が減少する効果を考慮すれば、一般的に疎水性溶質で顕著な圧力効果を見いだすのは困難であると考えられる。

1.3.4 安息香酸

疎水性溶質に対して液相吸着平衡に及ぼす圧力効果を見いだし難いと考えられるが、その理由のひとつに疎水性水和現象と溶解度との関連を挙げることができるであろう。そこで、より親水性の大きな吸着質での圧力効果を検討した。一般に親水性が大きい溶質ほど水への溶解が容易であり、溶解度もより大きい値を示す。このため、疎水性溶質に比べて溶解に伴う分子容変化が大きい可能性が考えられ、吸着平衡に及ぼす圧力効果を増大させる要素として作用することが期待される。安息香酸は分子内にカルボキシル基をもつため、ニトロベンゼンやエチルベンゼンに比べて親水性が大きく、Table 1.1に示したように溶解度もより大きな値となっている。

吸着平衡の測定結果をFig.1.9に、溶解度の圧力依存性をFig.1.10にそれぞれ示す。やはり常圧と1000atmの吸着平衡にほとんど差違は認められない。常圧時よりも溶解度が增大しているとみられる約500atmまでの圧力範囲では、溶解度の圧力依存性は不明確であるが、1000atmにおいては明らかに溶解度が低下した。式(1.9)より、同一吸着量を示す平衡濃度は小さくなると推測されるが、吸着平衡に対して圧力効果が顕著でないだけでなく、吸着量に関して効果の及ぶ方向も不明瞭である。

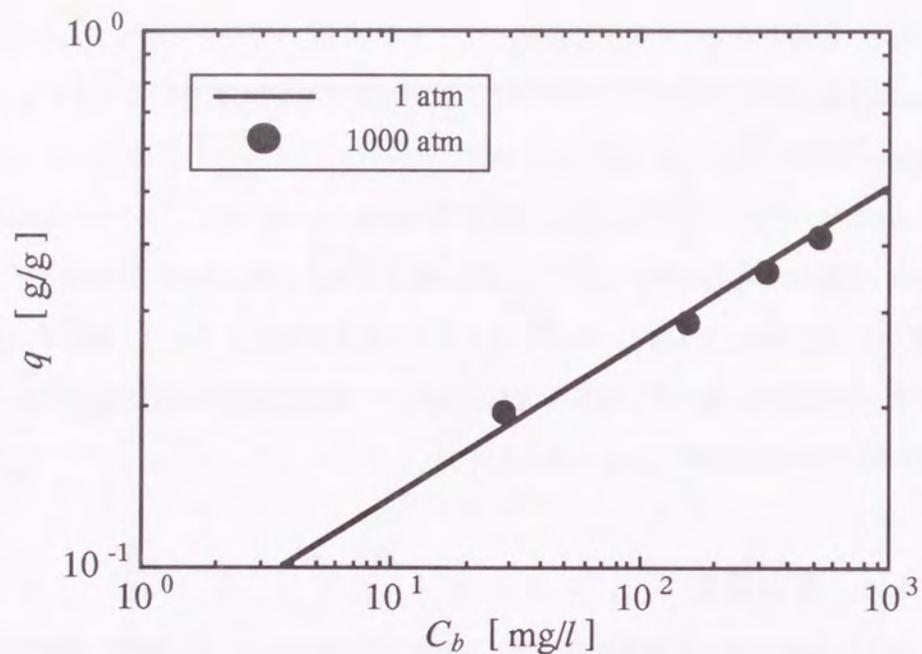


Fig.1.9 安息香酸-ACF系の吸着等温線(308K)

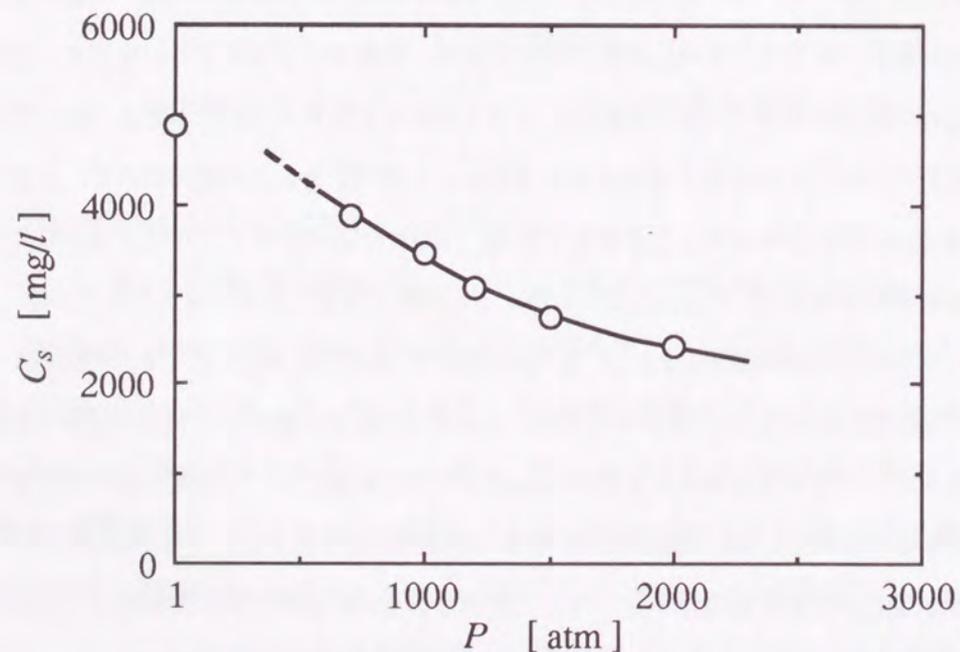


Fig.1.10 安息香酸の溶解度の圧力依存性(308K)

安息香酸に対しては高圧下の吸着等温線を推算していないが、これは次のような理由による。安息香酸は純物質状態が固体であり、吸着ポテンシャル理論に基づいて考えると、吸着相は固体の状態で存在することになる。この場合の仮定はあまり適切とは考えられないであろう。吸着相に固体安息香酸の分子容を適用した高圧下吸着等温線の推算は、その意義が不明瞭である。以上のような理由により、安息香酸では高圧下の吸着等温線を示さなかった。このため、Fig.1.9の測定結果が吸着ポテンシャル理論から予見される程度の圧力効果が現れたものであるかの検証はできないが、安息香酸程度の親水性を有する芳香族化合物の液相吸着平衡に対しては、圧力効果が顕著でないと考えられる。

1.3.5 L-フェニルアラニン

安息香酸程度の親水性では顕著な圧力効果は認められなかったことから、さらに親水性の大きな吸着質としてL-フェニルアラニンを用いた。L-フェニルアラニンはアミノ酸の一種で、水に溶解してイオンになりうるため溶解度はこれまでの3種の吸着質よりもかなり大きい。Fig.1.11に、L-フェニルアラニンの構造式および等電点付近での溶解した状態を示す。

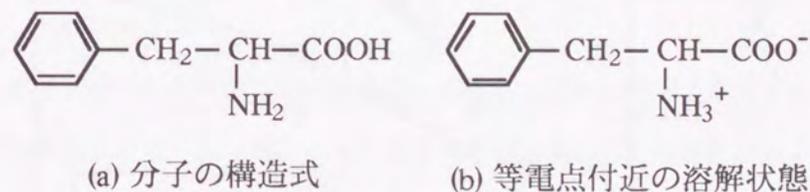


Fig.1.11 L-フェニルアラニン分子の構造

ACFを用いた予備実験の結果、化学吸着や何らかの反応によると思われるL-フェニルアラニンの変性が認められたため、吸着剤として合成吸着剤SP206を用いた。

溶解度の圧力依存性および吸着平衡の測定結果をFig.1.12, Fig.1.13にそれぞれ示す。

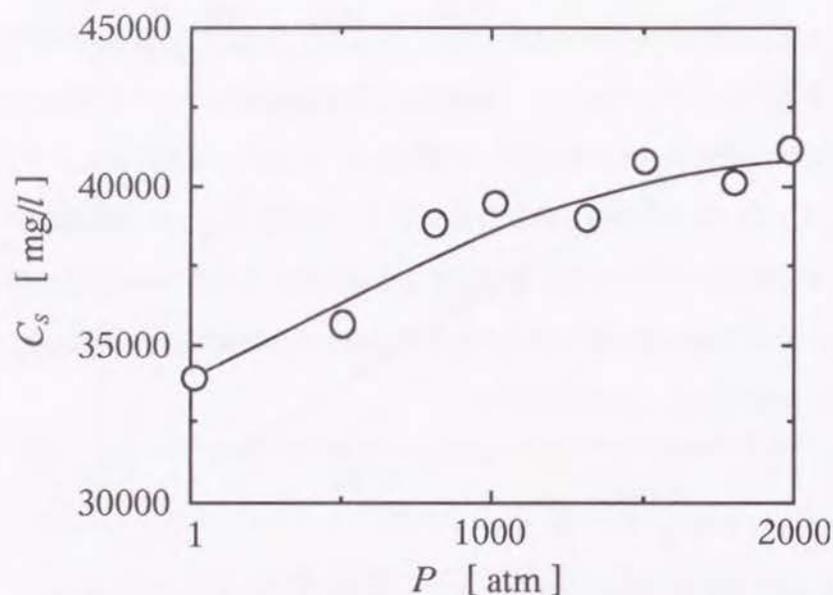


Fig.1.12 L-フェニルアラニンの溶解度の圧力依存性(308K)

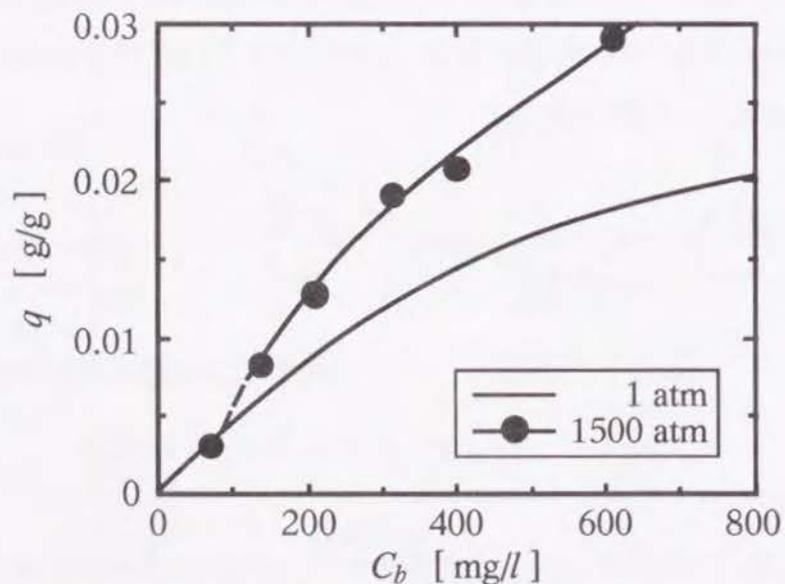


Fig.1.13 L-フェニルアラニン-SP206系の吸着等温線(308K)

溶解度は圧力とともに大きくなり、2000atmまではほぼ単調増加を示したが、ニトロベンゼンなどと異なって比較的再現性の良好な結果が得られた。式(1.9)より、溶解度が增大している測定圧力(1500atm)では、平衡濃度が大きくなって吸着量が減少すると考えられる。吸着平衡に及ぼす圧力効果はかなり顕著に現れたが、溶解度から推測された効果とは逆に吸着量が明らかに増加し、さらに、この吸着平衡の変化が可逆的であることも確認された。L-フェニルアラニンの純物質状態は固体であり、液体に比べて圧縮率がかなり小さいはずである。したがって、吸着相の圧縮に基づく吸着量増加の効果はほとんど期待できず、吸着ポテンシャル理論にしたがって純物質様の吸着相を仮定しても、この現象は説明できない。また、式(1.5)および式(1.6)によれば、高圧下で“溶解度が增大かつ吸着量が増加”を示したこの現象からは、分子容に関して“吸着相<バルク溶液中での溶解状態<純物質状態”という関係が得られ、吸着相は単純な純物質様ではないことが示唆される。

さらに注目すべきは、常圧と1500atmとでは同一吸着量に対して吸着平衡の変化の割合が異なる点である。式(1.5)から判断すると、平衡濃度が高いほど吸着に伴う分子容変化が大きくなることがわかる。この程度の溶液濃度では理想希薄溶液近似が可能であるから、溶解状態の分子容は濃度に対してほぼ一定であると考えてよいであろう。したがって吸着状態の分子容が一様ではなく、吸着量の増加とともに小さくなることが示唆される。

また、結果に現れた吸着量では吸着剤表面の被覆率は約0.05程度とかなり小さく、吸着状態の変化は吸着質分子間よりも吸着質-吸着剤間の相互作用に起因すると考えるべきであろう。SP206には電子吸引基が付加されていて、表面状態は均質ではないと考えられる。一方、L-フェニルアラニンも分子内に親水部分と疎水部分を有しており、吸着質-吸着剤間の複数の異なる相互作用の結果、濃度あるいは吸着量に依存して程度の異なる圧力効果が得られた可能性が考えられる。

1.4 結論

本章では、回分式吸着装置を用いて数種の芳香族化合物の水溶液系を対象に液相吸着平衡に及ぼす圧力の影響を測定し、吸着相における吸着質の状態について情報を得ることを試みた。

活性炭素繊維上へのニトロベンゼン、エチルベンゼンの吸着については、顕著な圧力効果は見いだせなかった。本系に吸着ポテンシャル理論を適用した考察により、高圧下では、溶解度が增大することに伴って吸着量が減少する負の効果と純物質様の吸着相の圧縮に基づく吸着量増加の正の効果が相殺したために、吸着平衡に及ぼすトータルの圧力効果がわずかになったと考えられる。比較的親水性を示す安息香酸の吸着平衡に対しても圧力効果がほとんど認められなかったことから、芳香族化合物の液相吸着平衡に及ぼす圧力効果は一般的に小さいものと思われる。

ニトロベンゼンなどと比較して親水性がかなり大きい、アミノ酸の一種であるL-フェニルアラニンの合成吸着剤SP206上への吸着では、顕著な圧力効果が観測された。その効果は吸着量あるいは平衡濃度に依存して程度が異なり、吸着状態の分子容が吸着量によって変化することを意味するものであった。

特にL-フェニルアラニンの測定結果は、吸着質分子の集合状態が一義的でなく、その分子容として系内の温度や圧力などの条件から得られる純物質状態の分子容(一定値)を単純に代用するだけでは不十分である可能性を示している点において、極めて示唆に富んだ情報を与えるものであり注目される。しかし、L-フェニルアラニン以外の吸着質については顕著な圧力効果が認められず、圧力効果がわずかな系に対しては本章で用いた装置では測定誤差と圧力効果が同程度であると考えられることから、上記の示唆的情報が一般性をもつものであるかを知るためには、より良好な精度での測定が可能な実験系の構築が必要であると考えられる。

第2章 流通吸着法による圧力効果の測定

2.1 緒言

第1章では回分式高圧吸着装置により液相吸着平衡に及ぼす圧力効果を測定した結果を述べた。L-フェニルアラニンの吸着では顕著な圧力効果が見いだされ、吸着状態の分子容が吸着量とともに変化することを示唆する結果を得た。しかし、それ以外の吸着質では圧力効果がごくわずかであると考えられ、“吸着量とともに変化する吸着分子容”の概念が一般的に成立するかは確認できなかった。第1章に示したように、多くの芳香族化合物で顕著な圧力効果を見いだすのは困難であると考えられることから、その確認のためには、圧力効果の微小な系を対象として高精度での測定が不可欠であろう。圧力効果が小さい場合には測定精度が結果に重大な影響を及ぼすため、第1章で用いた高圧装置では、そのような系に対して圧力効果を十分な精度で検出することが困難であると考えられる。

そこで、より簡便で高感度の測定を実現するために液体クロマトグラフのポンプを用いた装置を導入し、吸着剤を充填したカラム内に溶液を流通することで高圧下においても吸着平衡の測定が可能となる方式を採用入れた。さらに、実験操作手順に新しい工夫を施して高感度測定を可能とした。本章では、種々の水溶液系を対象に400atm程度の比較的低い圧力範囲での液相吸着平衡を測定して、圧力効果の見られる系を手広くスクリーニングするとともに、数種の芳香族化合物についてより詳細に測定した結果を述べる。さらに第1章と同様、吸着ポテンシャル理論に基づいた手法により、吸着相における吸着質分子の集合状態について考察する。

2.2 実験

2.2.1 実験装置および実験操作

液相吸着平衡に及ぼす圧力効果を高感度で測定するため、液体クロマトグラフのポンプを用いた実験系を構築した。実験装置をFig.2.1に示す。また、Fig.2.2には実験操作手順の概略を示す。

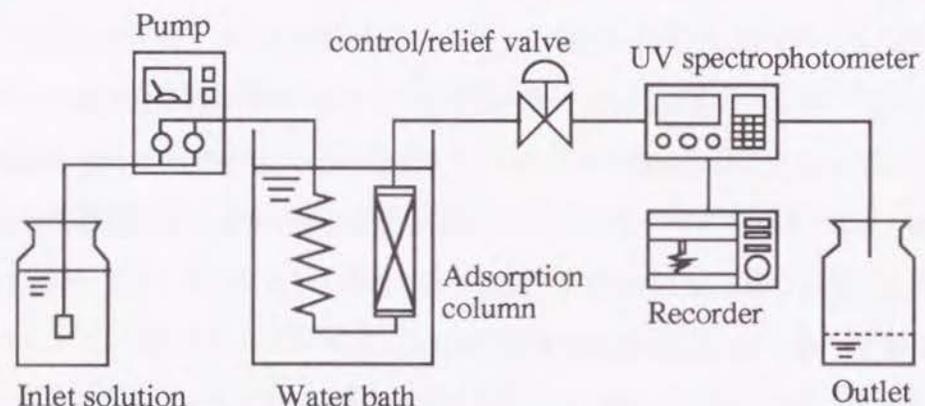


Fig.2.1 流通吸着法による実験装置

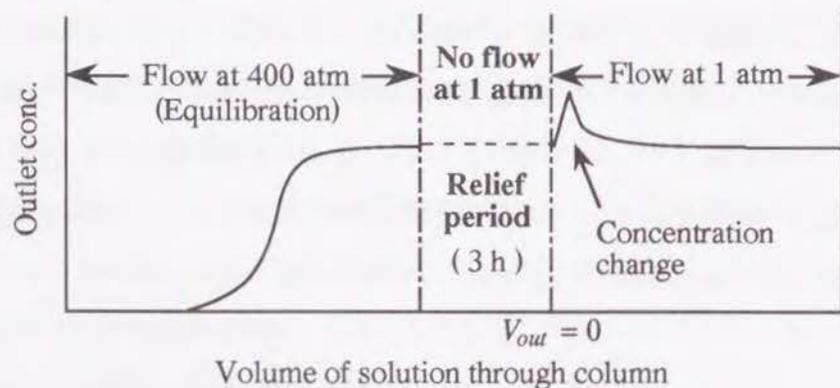


Fig.2.2 実験操作の概略

本章に述べる実験装置には、圧力ゲージを備えた液体クロマトグラフのポンプ（日本分光株式会社製；Tri Rotar-II）を使用した。このポンプを用いると500atmまで加圧可能であるが、通常はコントロールバルブの開度によって圧力を調節した。また、すべての実験は308Kで水溶液系について行なった。

Fig.2.2を参照しつつ、以下に実験操作について述べる。重量既知の吸着剤を吸着カラム内に充填した後、400atm下で濃度既知の溶液を流して吸着剤を破過させる。流量は1~4 ml/minの範囲で溶液濃度に応じて設定した。出口の溶液濃度が入口側と等しいレベルで2h以上一定値を維持していれば破過が完了したものと判断した。溶液の出口濃度はフローセルタイプの紫外吸光光度計（日本分光株式会社製；UVIDEC-100-III）で分析した。また、得られる破過曲線は記録計（株式会社島津製作所製；C-R6A Chromatopac）により描画した。溶液濃度がUVIDEC-100-IIIの許容値を超える場合には、排出溶液を希釈して別の紫外吸光光度計（株式会社島津製作所製；UV-260）により濃度を測定した。また、紫外吸光光度計での測定に適さない吸着質の濃度は全有機炭素分析装置（株式会社島津製作所製；TOC-5000）で測定した。このように出口側の溶液を希釈したり、TOCを用いて濃度を測定する実験では、フローセル型紫外吸光光度計、記録計のいずれも接続しなかった。

400atm下で吸着剤の破過を確認後、ポンプを停止して溶液の流通を止め、直ちにコントロールバルブを全開にしてカラム内の圧力を常圧に戻した。常圧下で溶液を流さないこの状態を3h維持した（緩和時間）。圧力効果の高感度測定のためには、緩和時間が重要な意味をもつ。すなわち、カラム内のわずかな量の溶液が、流れのない常圧下という新たな条件での吸着平衡に関与するため、圧力の低下に伴う吸着量変化がカラム内の少量の溶液の濃度に反映されることになる。この緩和時間を取り入れたことにより、液相吸着平衡に及ぼす圧力効果を比較的簡便に高感度で検出することが可能となった。

緩和時間の後、常圧下で送液を再開した。このとき出口での溶液濃度が入口側の濃度よりも高くなれば、400atmから常圧への圧力の低下に伴って脱着が起こることを意味する。反対に出口濃度の方が低くなれば、同じ圧力変化によりさらに吸着が進んでいることになる。この状態で長時間経過して出口濃度が入口側と同レベルで2h以上一定になったところで測定を終了した。破過曲線の測定結果と常圧下の吸着等温線より、400atm下の吸着量の常圧からの差を表す式(2.1)を用いて、400atmでの吸着量を算出した。またFig.2.3には、その算出方法を概略的に示した。

$$\Delta q = \frac{\int_0^{\infty} (C_{out} - C_{in}) dV_{out}}{w} \quad (2.1)$$

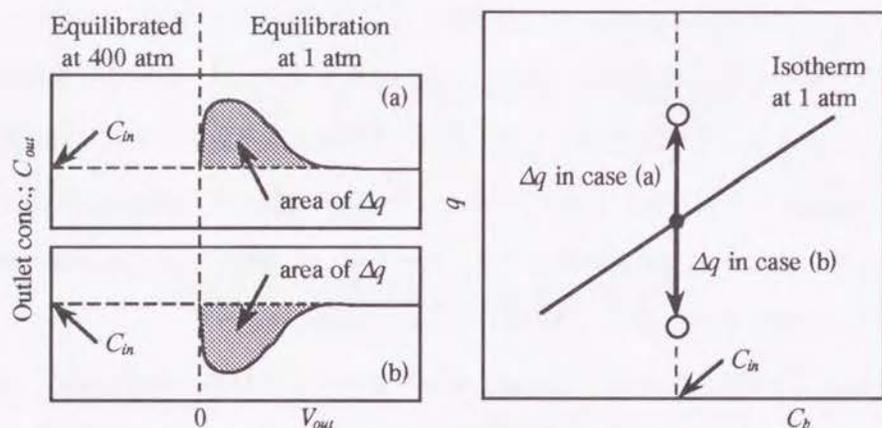


Fig.2.3 常圧下と400atm下の平衡吸着量の差の算出

2.2.2 吸着質および吸着剤

(1) 吸着質

本章では、まず芳香族化合物、脂肪酸、アルコールなど計10種類の吸着質について、圧力効果の見られる系を手広く探索することを試みた。10種類の吸着質を次に示す。このうち、脂肪酸およびアルコールの濃度はTOCにより測定した。

(芳香族化合物) *o*-クロロ安息香酸, クロロベンゼン, *p*-ニトロ安息香酸, *p*-ニトロトルエン, *p*-ニトロフェノール, ニトロベンゼン, ベンズアルデヒド
 (脂肪酸) 吉草酸
 (アルコール) *n*-アミルアルコール, *n*-ヘキシルアルコール

このときの測定結果もふまえたうえで、ニトロベンゼンについては比較的多くの物性値が報告されていることや、溶解度の大きさなどから、Table 2.1に示す3種類の芳香族化合物について、より詳細な検討を行なうことにした。

Table 2.1 詳細測定を行なった吸着質

吸着質	溶解度(at 308K) [mg/l]	UV吸光波長 [nm]	
		UVIDEC-100-III	UV-260
ニトロベンゼン	2180	315	267
<i>p</i> -ニトロトルエン	496	235	217
<i>p</i> -ニトロフェノール	27000	270	320

(2) 吸着剤

吸着剤には、前章と同じ活性炭素繊維 (ACF), Adole-A-15を用いた。細孔特性はTable 1.2に示したとおりである。なお、本章でもこの吸着剤を単にACFと称することにする。また、その前処理は前章1.2.2(3)に述べた方法に従うが、破過方式に基づく本法では溶液初濃度の補正は必要ない。

2.3 結果および考察

2.3.1 圧力効果の確認される系の探索

2.2.2(1)で述べた10種類の吸着質について、緩和時間後に1atm下で送液を再開したときの出口溶液濃度の経時変化をFig.2.4に示す。

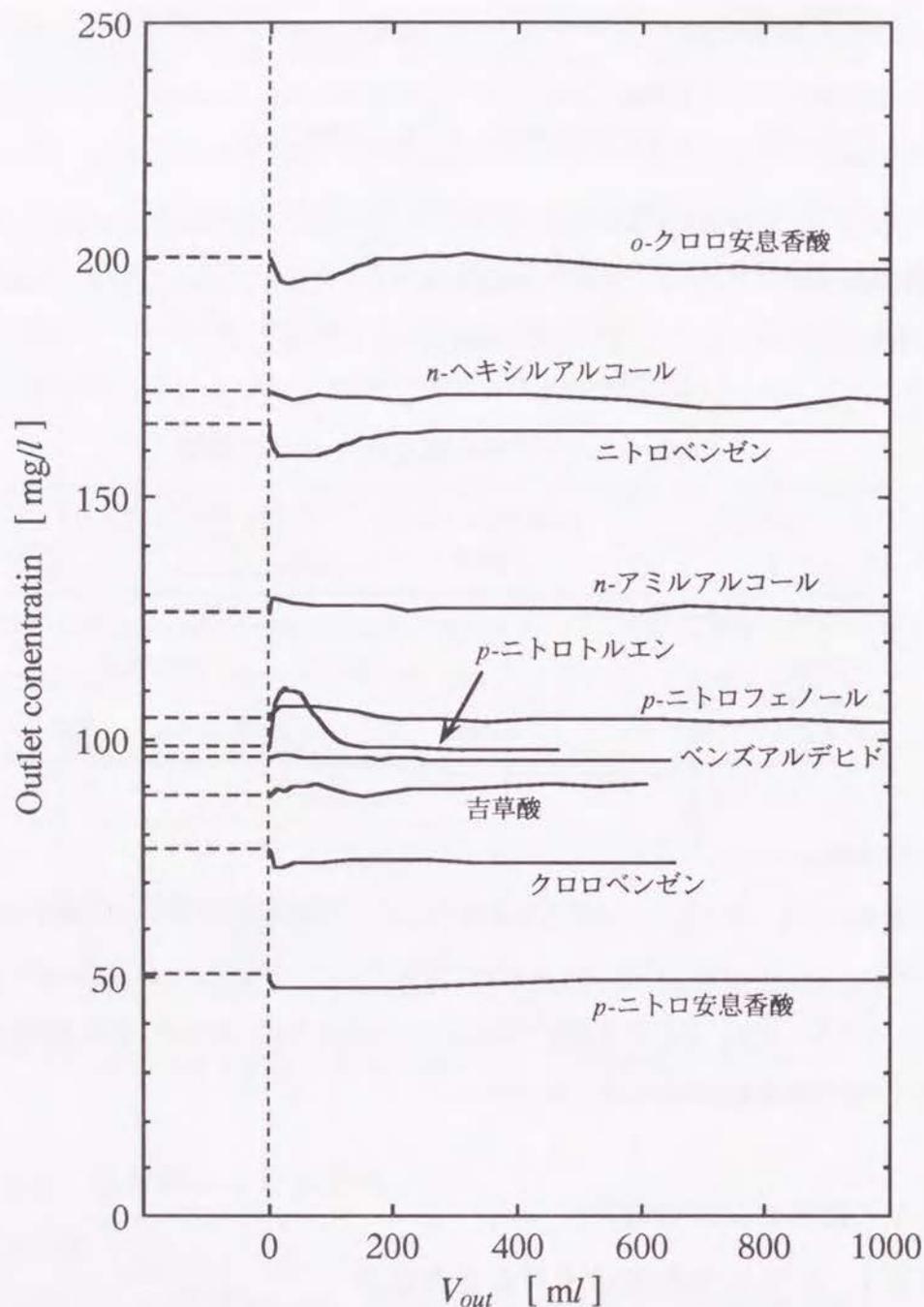


Fig.2.4 各吸着質—ACF系での緩和時間後の出口濃度経時変化

ほとんどすべての系で、圧力効果によるとみられる溶液の出口濃度の変動が認められた。また、いずれも400atmから常圧への圧力変化であるのに対し、吸着質によって出口濃度の変化の方向や程度に違いがあることもわかる。特に際立っているのが *p*-ニトロトルエンの場合であり、出口濃度が10%以上増大した。これは常圧下よりも400atmの方が吸着量が多いことを意味している。反対にニトロベンゼンについては明らかに入口側の溶液濃度よりも出口濃度が低下している。これは常圧の方が400atmより吸着量が多いことを示しており、*p*-ニトロトルエンとは逆の結果となっていて興味深い。

そこで、ニトロベンゼンについては比較的多くの物性値が明確に得られていること、Fig.2.4では *p*-ニトロトルエンが最も顕著な濃度変化を示したこと、*p*-ニトロフェノールがこの2種類の吸着質よりもかなり大きい溶解度を示すこと、などから、これら3種の吸着質（ニトロベンゼン、*p*-ニトロトルエン、*p*-ニトロフェノール）についてさらに詳細に検討することにした。次節以下にその結果を示していく。

前章の回分式の高圧装置では明確な圧力効果を検出するには至らなかったニトロベンゼンについても圧力効果が出口溶液濃度の低下という形で現れたことは、圧力効果の高感度検出を目的に導入した本法の有効性を示すものと考えてよいであろう。ただし、Fig.2.4に示した出口の濃度変化が真に圧力効果によるものかを確認しておくことが必要であると思われる。ニトロベンゼンを吸着質に用いた系でそのための実験を行なったが、これについては次節のニトロベンゼンの結果の中で述べることにする。

2.3.2 ニトロベンゼン

ニトロベンゼン—ACF系で溶液濃度を変えて圧力効果の検出を試みた。前節に示したニトロベンゼンの結果と併せてFig.2.5に示す。

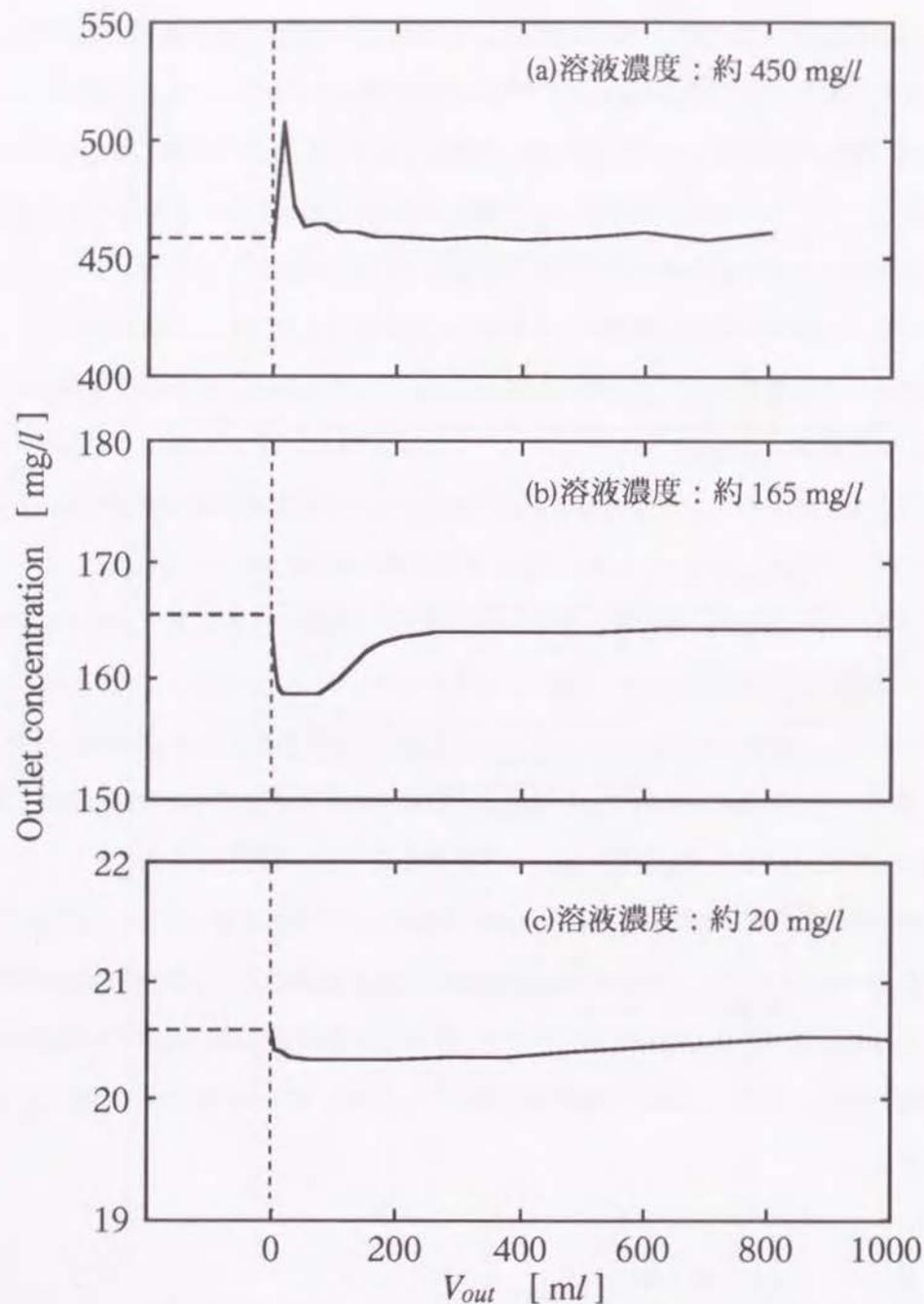


Fig.2.5 ニトロベンゼン-ACF系での緩和時間後の出口濃度経時変化

溶液濃度が約450mg/lの場合(Fig.2.5(a))には、出口濃度が入口側より明らかに大きくなった。したがって、400atmから常圧への圧力降下に伴ってニトロベンゼンの脱着が起こっており、常圧下の吸着量は400atmのときよりも少ないことになる。ところが、Fig.2.5(b),(c)に示すように溶液濃度が比較的低くなると出口濃度は反対に低下して、常圧下の方が吸着量が多いことがわかる。すなわち、液相吸着平衡に及ぼす圧力効果が、バルクの溶液濃度あるいは吸着量によって逆転するのである。

Fig.2.5に示した溶液濃度の変動は真に圧力効果によるものであろうか。UVによる測定時のノイズ、カラム内のバルク溶液相の単なる圧縮、常圧への圧力降下による気泡の発生など、圧力変化と関連した他の要因の影響を受けている可能性も考えられる。そこで、ニトロベンゼン-ACF系について、以下に示すような確認のための実験を行なった。

まずひとつは、吸着剤を使用せず2.2に示したのと同じ手順により行なったブランクテストである。このときには、圧力の変化による出口濃度の変動は認められなかった。もうひとつは逆プロセス実験である。これは、“常圧で溶液を流して吸着剤を破過させ、400atm下で3hの緩和時間を経た後、400atmで再び送液を開始する”という、圧力の変化に関して逆のプロセスを実行したときの出口濃度を測定するものである。Fig.2.6に逆プロセス実験の結果を示す。溶液濃度が150mg/l程度の場合、通常の手順からはFig.2.5(b)に示すように常圧下の方が吸着量が多くなる結果を得ている。逆プロセス実験では400atmで送液を再開した際に出口濃度の上昇が明確に認められた。すなわち、常圧から400atmへの加圧により脱着が起こることから、400atmでは常圧下よりも吸着量が減少することを意味しており、Fig.2.5(b)に示した結果と一致する。ブランクテストおよび逆プロセス実験により、出口溶液濃度の変動が、液相吸着平衡に圧力の影響が及んだ結果として得られたものであることが確認された。

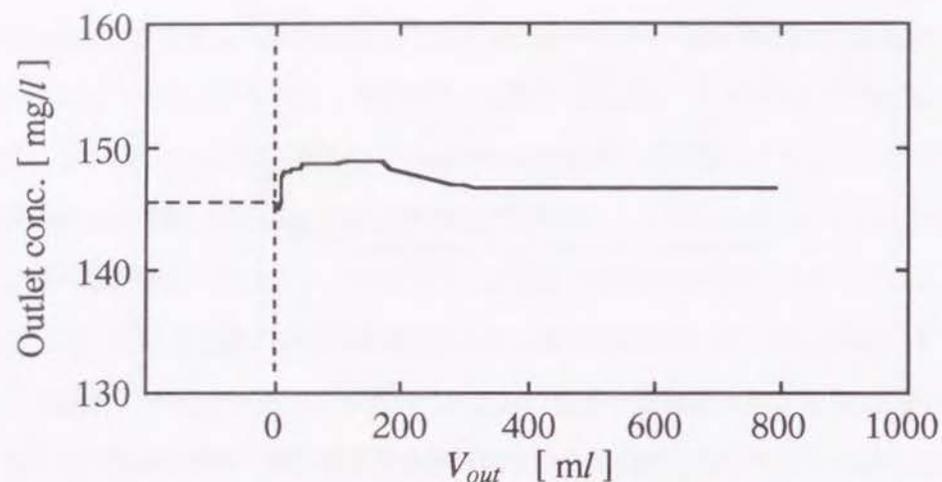


Fig.2.6 ニトロベンゼン-ACF系での逆プロセス実験における出口濃度経時変化

2.3.3 *p*-ニトロトルエンおよび*p*-ニトロフェノール

Fig.2.4で最も顕著な圧力効果を示した*p*-ニトロトルエンについて、さらに詳しく測定した結果をFig.2.7に示す。ニトロベンゼンの場合と同様に圧力効果が逆転する現象が認められた。比較的濃度が高い場合には、400atmから常圧への圧力変化に対応して出口濃度が顕著に上昇した。これに対して、溶液濃度を低くしていくと圧力効果による出口濃度上昇の変動幅が小さくなり、約20mg/lの場合には逆に出口濃度が入口側の濃度レベルよりもごくわずかではあるが明らかに低下した。

p-ニトロフェノールでの測定結果をFig.2.8に示す。最も溶液濃度の低い約50mg/lでの測定でも出口濃度がわずかに上昇し、圧力効果の逆転までは検出できなかった。しかし、溶液濃度の低下とともに圧力効果による出口濃度の増大の幅が縮小しており、ニトロベンゼンや*p*-ニトロトルエンの測定結果と同様の傾向を示している。

次節では、圧力効果逆転のメカニズムを吸着相の分子容と関連づけて検討し、吸着相における吸着質分子の集合状態について考察する。

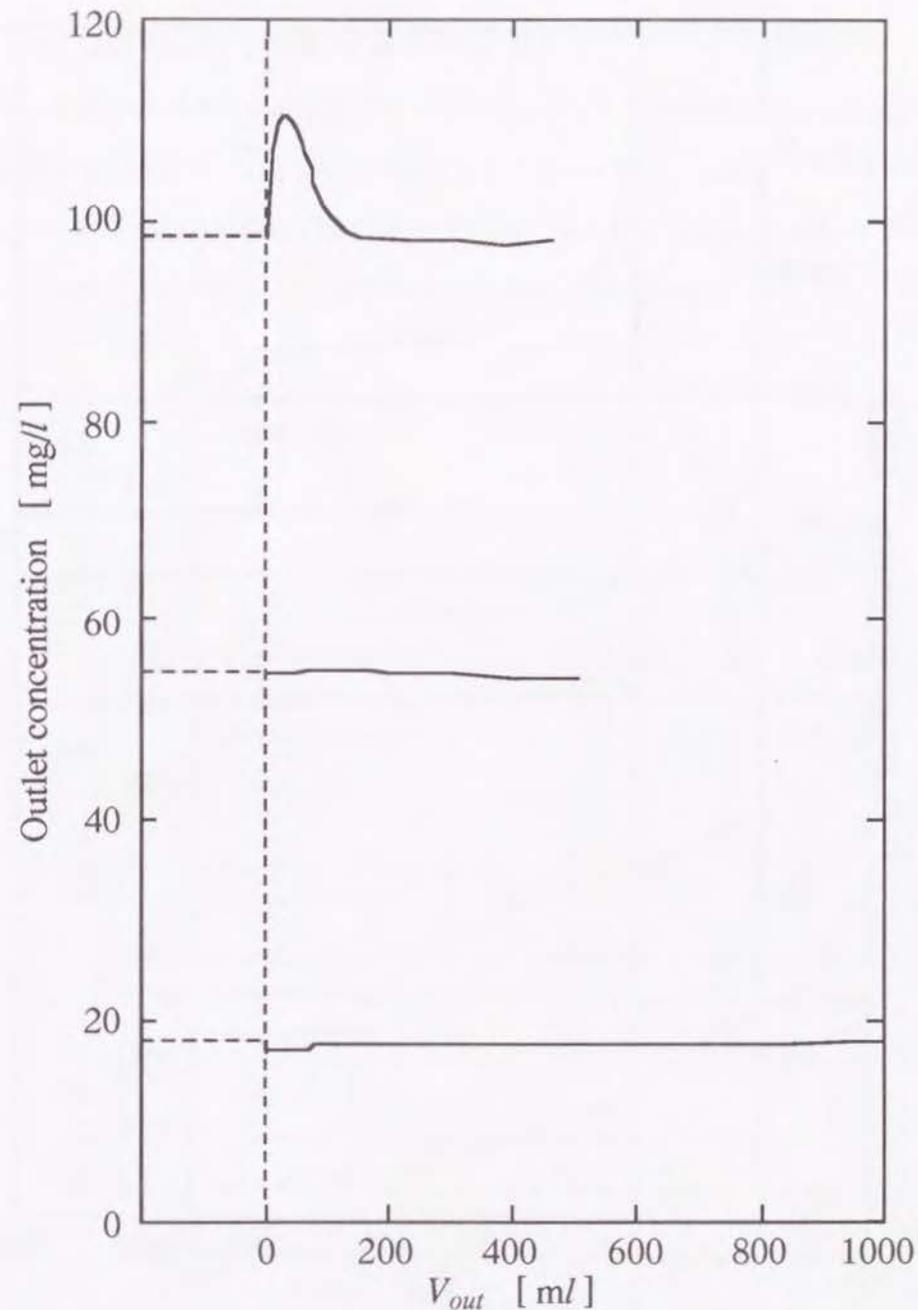


Fig.2.7 *p*-ニトロトルエン-ACF系での緩和時間後の出口濃度経時変化

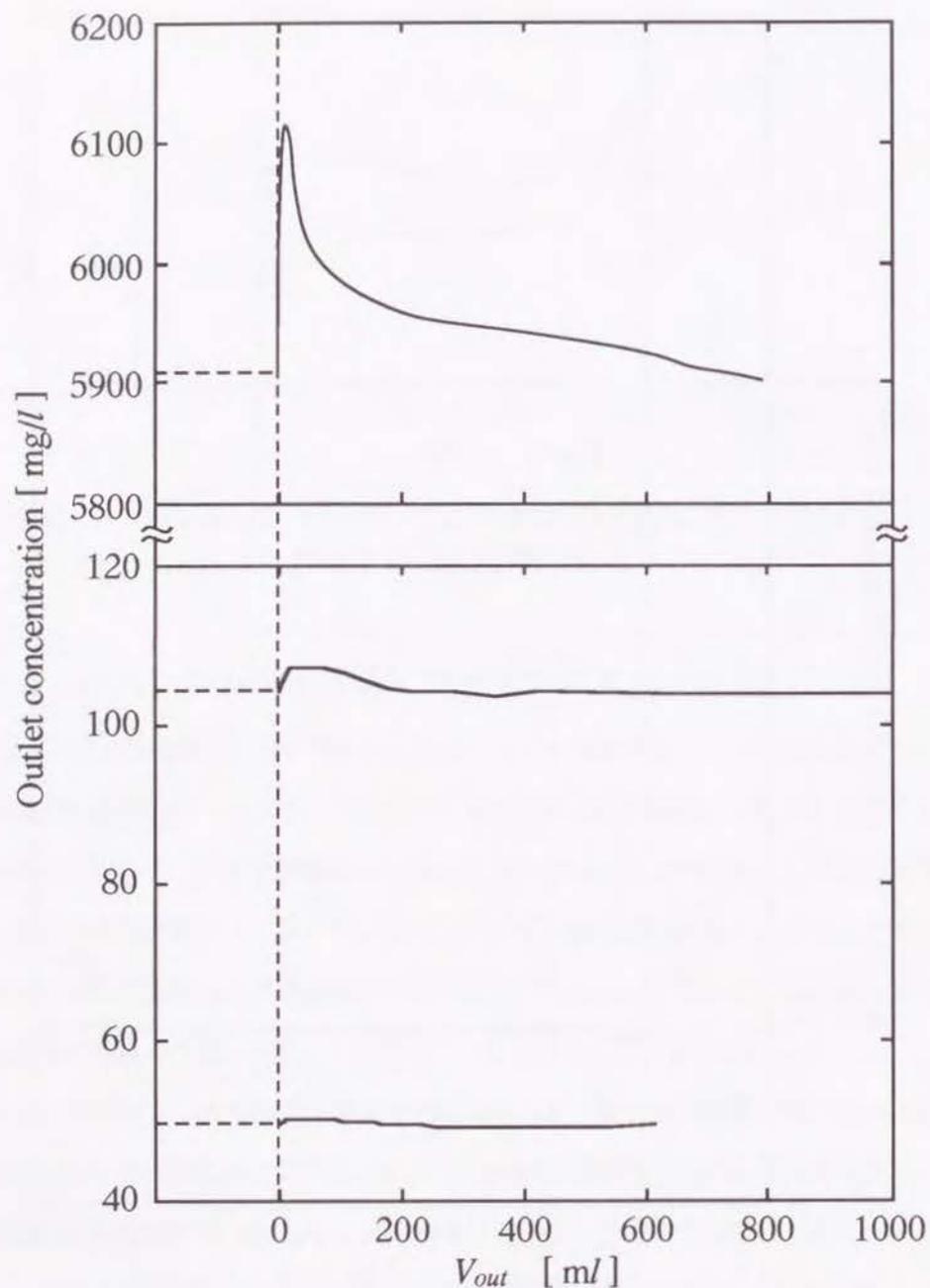


Fig.2.8 *p*-ニトロフェノール-ACF系での緩和時間後の出口濃度経時変化

2.3.4 圧力効果と吸着状態の分子容

2.2.1に述べた通常の実験手順に基づく結果に対して、式(2.1)は常圧と400atmの間の吸着量変化を表す。ニトロベンゼン、*p*-ニトロトルエン、*p*-ニトロフェノールについて、常圧下の吸着量を基準に無次元化して、吸着量変化をFig.2.9に示す。ただし、ニトロベンゼンについては逆プロセス実験の結果も含めた。

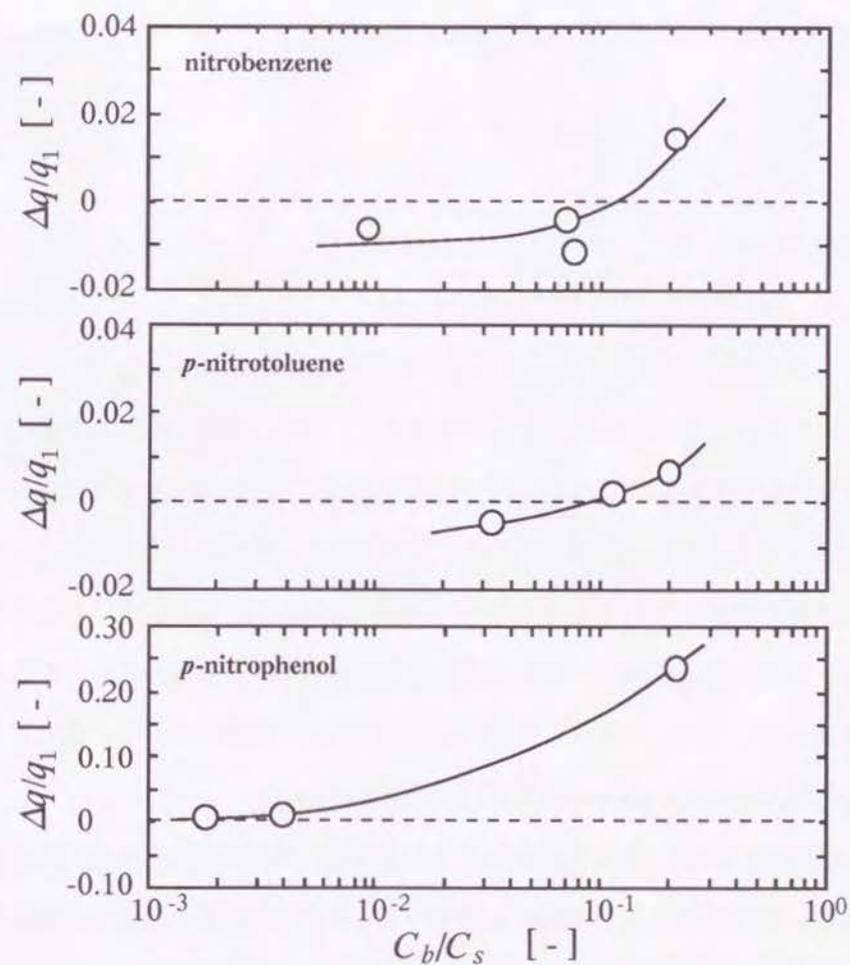


Fig.2.9 常圧下の吸着量を基準にした常圧下から400atm下への吸着量変化

いずれの吸着質の場合も、液相吸着平衡に及ぼす圧力効果が相対濃度によって変化することが明白である。比較的高濃度域では平衡吸着量に関して正の効果を示すのに対し、低濃度域になるにしたがって負の効果を示して圧力効果が逆転する傾向が認められる。

以上の結果から吸着状態の分子容に関して考察する。本研究のような希薄溶液系に対しては、吸着過程における分子容変化について温度と吸着量が一定の条件下で式(1.5)が成立する。ここで式(1.5)を再掲する。

$$v_b - v_{ads} = -RT \left(\frac{\partial \ln C_b}{\partial P} \right)_{T,q} \quad (1.5)$$

低濃度域では、常圧下に比べて400atmでの平衡吸着量が減少したことから、式(1.5)より、ある吸着量に対する平衡濃度は上昇する。すなわち、 $v_b - v_{ads} < 0$ が成り立つ。一方、高濃度域では400atmで平衡吸着量が増加したことから、 $v_b - v_{ads} > 0$ となる。第1章のL-フェニルアラニンの結果から示唆されるように、吸着質の吸着状態における分子容が平衡濃度あるいは吸着量とともに変化するという興味深い結果が得られる。

このような分子容変化の原因として、マイクロ孔内の吸着ポテンシャルに基づく吸着相の圧縮が作用していると考えた。Dubininら(1993)は、気相吸着に対して吸着ポテンシャルによる吸着相の圧縮を考慮し、吸着質の圧縮率を用いてマイクロ孔充填理論を修正したうえで、マイクロ孔容積の新しい推算式を提案している。彼らはその式の導出過程で吸着ポテンシャル理論を適用している。

1.3.1でも述べたように、本研究のような場合にも吸着ポテンシャル理論が適用可能である。吸着ポテンシャル理論に基づいて、吸着相が同温・同圧下の純吸着質状態であるとすれば、吸着相の分子容は純吸着質の分子容で置き換えられる。疎水性溶質が水に溶解すると、疎水相互作用により溶液中での分子容は純物質状態のときよりも小さくなる。純物質様の吸着相を仮定すれば、 $v_b - v_{ads} (=v_b - v_a) < 0$ の関係が成立

するときには、バルク中での溶解状態よりも吸着状態の方が大きな分子容を示すことになる。したがって、低濃度域での負の効果は妥当な結果であると考えられる。

Fig.2.10に吸着相の状態を模式的に示す。

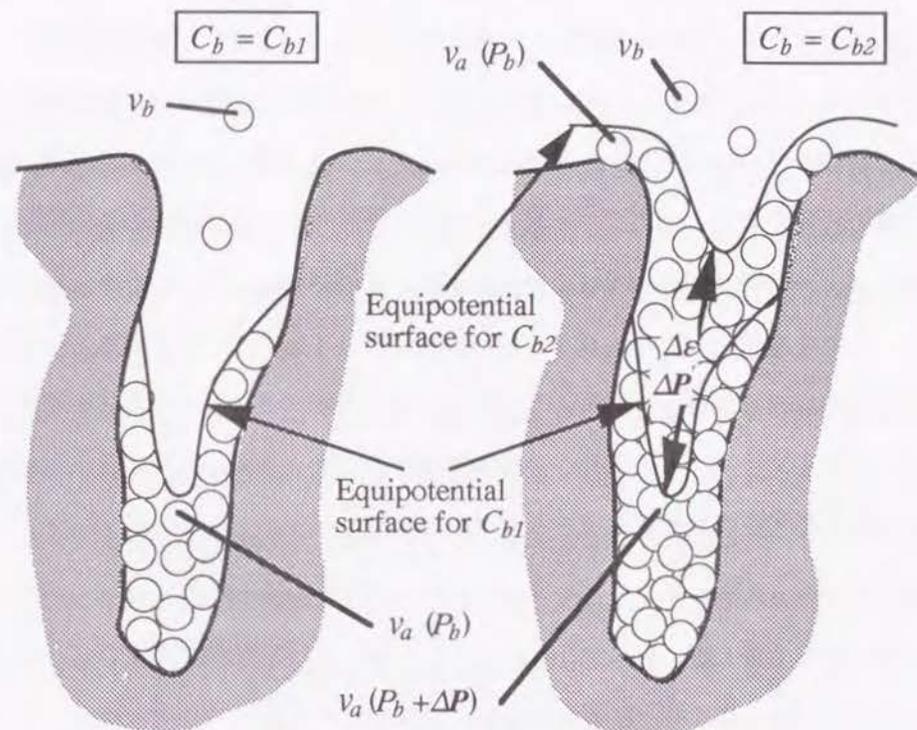


Fig.2.10 吸着相の状態のイメージの概略

吸着された分子はマイクロ孔の固体壁によるポテンシャル場にある。ある低濃度($C_b = C_{b1}$)の溶液と平衡状態にある吸着分子は、そのときのバルクの液相圧力 P_b の下ではほぼ純物質状態と同様の分子容をもつと考えられる。この場合の圧力効果は、吸着量に関して負の効果となる。バルク中の平衡濃度が $C_b = C_{b2}$ と比較的高くなると、 $C_b = C_{b1}$ のときの等ポテンシャル面より上の空間にも吸着分子が増加し、これらの分子も細孔壁からの引力を受けることになる。 $C_b = C_{b1}$ のときの等ポテンシャル面より

も細孔の深部の分子は、バルクの液相圧力に加えて吸着ポテンシャルの差 Δe に起因する圧力 ΔP を受けて圧縮される。その結果、吸着相内の局所的な分子容は位置によって異なり、分布をもつことになる。吸着相全体としては、ポテンシャル差に基づく圧力による圧縮の影響で平均分子容が減少することになる。相対濃度に対する分子容の変化と圧力効果の関係について概略をFig.2.11に示す。平衡濃度が低く、吸着量が少ない場合、吸着相はバルク中の静圧下における純物質状態にほぼ等しく、バルク中での分子容よりも大きな吸着分子容をもつものに対し、平衡濃度が高いほど吸着量の増加で吸着相内のポテンシャル差が大きくなり、吸着相内の圧力差もまた大きくなって、吸着相の深部はより圧縮された状態になる。そして、ある平衡濃度を境として吸着相全体の平均分子容がバルク中の分子容より小さくなると、圧力効果の逆転が起こると考えられる。以上のように、吸着ポテンシャル理論を適用してポテンシャル差に基づく吸着相の圧縮を考慮することにより、液相吸着平衡に及ぼす圧力効果の逆転現象を説明できると考えられる。

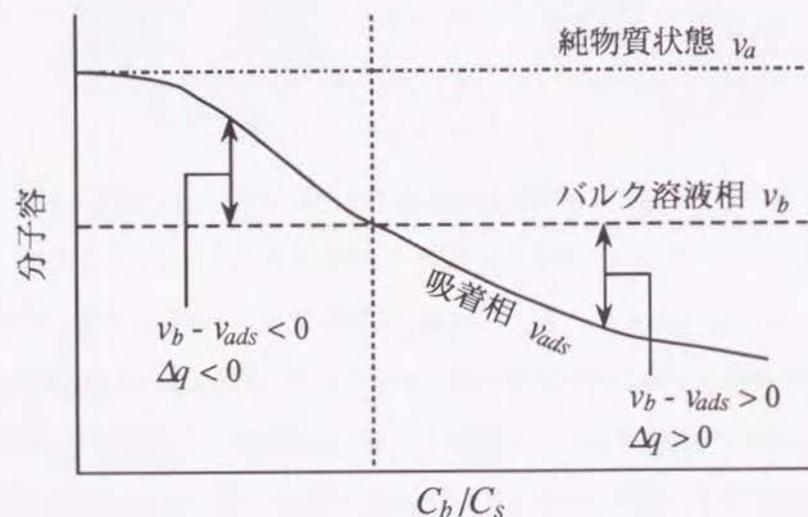


Fig.2.11 濃度に対する分子容変化と吸着量に及ぼす圧力効果の関係

次章では、吸着相全体としての分子容すなわち平均吸着分子容の推算を試み、ポテンシャル差に基づく圧力により圧力効果が逆転するほどの吸着相の圧縮が起こりうるかを定量的に考察して、上述した仮説の妥当性を検討する。

2.4 結論

液体クロマトグラフのポンプを用いた溶液流通方式を採用し、さらに、緩和時間により圧力の変化に伴う平衡濃度の増減を強調する操作上の工夫を施して、種々の吸着質の水溶液系について液相吸着平衡に及ぼす圧力の影響を簡便に高感度で検出することができた。

数種の芳香族化合物について詳しく測定したところ、ニトロベンゼン、*p*-ニトロトルエンで平衡濃度に対して圧力効果が逆転する現象が見いだされた。すなわち、その圧力効果は、低濃度域では高圧下における平衡吸着量が常圧下のときよりも減少し、高濃度域では逆に増加するものであった。これは、吸着状態の分子容が吸着量あるいは平衡濃度とともに変化することを意味しており、第1章でのL-フェニルアラニンの場合について得られた示唆的情報と一致する知見であった。圧力効果の逆転が認められる系については、平衡濃度によって、吸着相の分子容とバルク溶液相における溶解状態の分子容の間の大小関係が逆転すると考えられる。

吸着ポテンシャル理論を適用して純物質様の吸着相を仮定し、吸着相の分子容が変化する要因として、バルク中の液相圧力以外にポテンシャル差に基づく圧力による吸着相の圧縮を考慮した。これにより、バルク溶液相の分子容に対して吸着相の分子容すなわち平均吸着分子容の大小の逆転が起こりうるとみられ、結果として現れる液相吸着平衡に及ぼす圧力効果の逆転を説明できると考えられる。ただし、定量的考察により、この仮説の妥当性を検討することが不可欠であろう。

第3章 平均吸着分子容の推算

3.1 緒言

第2章で述べた圧力効果の逆転現象の測定結果は、吸着状態の分子容が吸着量あるいは平衡濃度によって変化することを示唆している。吸着ポテンシャル理論を適用してポテンシャル差に基づく吸着相の圧縮を考慮すれば、この逆転現象を説明できると考えられる。この仮説に基づけば、吸着相における分子容は分布をもつことになり、局所的に異なる値を示す。したがって、吸着相全体として得られる分子容は局所値を平均化した値となるはずである。

本章では、前章で得た結果と知見について定量的な考察を試みるために、吸着状態の平均分子容すなわち平均吸着分子容を推算する。推算結果を得て、前章の考察で述べたように、圧力効果逆転の要因として、ポテンシャル差に基づく吸着相の圧縮によりバルク溶液相と吸着相とで分子容の大小の逆転が起こりうるかを検討する。

3.2 平均吸着分子容の推算方法

(1) 吸着相内の圧力差

本章においても吸着ポテンシャル理論の適用は大前提であり、この理論に基づいて純物質様の吸着相を仮定した。なお、ニトロベンゼンについては純液体の分子容、溶解度、等温圧縮率等の物性値が比較的明らかになっていることから、ニトロベンゼン-ACF系を対象を選び、常圧下と400atm下の様々な平衡濃度に対する平均吸着分子容を推算することにした。推算方法を以下に詳述する。

吸着ポテンシャル理論によれば、吸着空間は式(1.8)に示した吸着ポテンシャルに関して分布をもつ。

$$\phi = \phi(\epsilon) : \epsilon = RT \ln \left(\frac{C_s}{C_b} \right) \quad (3.1)$$

ある平衡状態では、吸着分子は対応する等ポテンシャル面 $\phi = \phi(\epsilon_b)$ より細孔の奥に閉じこめられた状態になっている。 ϵ_b はそのときのバルク濃度に対応する吸着ポテンシャルである。前章で示したFig.2.10によれば、この等ポテンシャル面上の分子は、バルク中の液相圧力 P_b の下での純物質状態の分子容 $v_a(P_b)$ をもつと考えられる。これらの分子は、バルク濃度を C_s から C_b まで減じるのと釣り合うポテンシャル ϵ_b を固体から受けることになる。すなわち、この等ポテンシャル面上の吸着分子は、細孔壁からポテンシャル ϵ_b に対応する引力を受けるため、吸着相のより内部に存在する吸着分子の集団を“圧迫”することになると考えられる。そこから、「ポテンシャル差に基づく吸着相の圧縮」という概念が生まれるわけである。

等ポテンシャル面 $\phi = \phi(\epsilon)$ 上での吸着相内の圧力は、ポテンシャル差と吸着相内の圧力差の釣り合いを考えることにより得られる。

$$0 = v_{ads} dP - d\epsilon = v_a(P) dP - d\epsilon \quad (3.2)$$

あるいは

$$\int_{P_b}^P v_a(P) dP = \int_{\epsilon_b}^{\epsilon} d\epsilon = \epsilon - \epsilon_b \quad (3.3)$$

ポテンシャル差が与えられれば、式(3.3)により圧力 P が定まる。また、吸着相内の $\phi = \phi(\epsilon)$ の位置での分子容と圧力が、ポテンシャル差 $\epsilon - \epsilon_b$ の関数であることもわかる。

(2) 平均吸着分子容と吸着特性曲線の決定

平均吸着分子容は純物質状態の分子容(=吸着相の分子容)、ポテンシャル分布あるいは特性曲線を用いて次式で与えられる。

$$\overline{v_{ads}(\epsilon_b)} = \frac{\phi(\epsilon_b)}{q(\epsilon_b)} = \frac{\int_{\epsilon=\infty}^{\epsilon=\epsilon_b} d\phi}{\int_{\epsilon=\infty}^{\epsilon=\epsilon_b} \frac{d\phi}{v_a(P)}} \quad (3.4)$$

吸着特性曲線 $\phi(\epsilon)$ は、通常は吸着量と常圧下での純物質状態の分子容の積で与えられるが、この取扱いは“平衡濃度や吸着量とともに変化する分子容”の概念に矛盾する。そこで、平均吸着分子容の推算のためには真の特性曲線を得なければならず、常圧下の等温線から以下の手順で得ることとした。

平均吸着分子容と吸着特性曲線の決定方法を、吸着相の状態と併せてFig.3.1に概略的に示す。吸着量がごく微量の場合の吸着ポテンシャルは無限大となるが、便宜

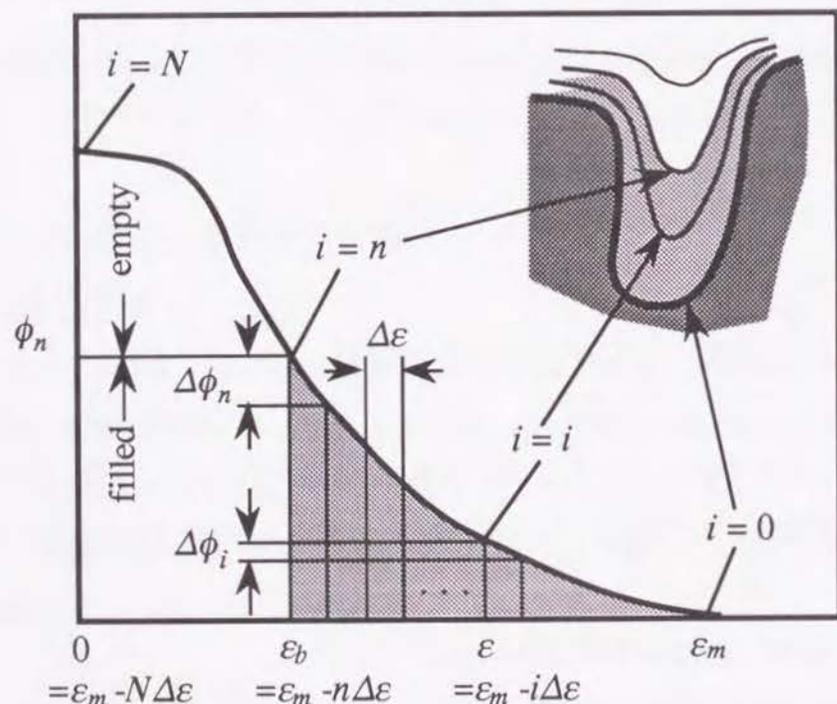


Fig.3.1 平均吸着分子容と吸着特性曲線の決定の概略

上このときのポテンシャルを ϵ_m という有限値で置き換えて特性曲線を $\Delta\epsilon$ の小さなポテンシャル差で N 個に分割すれば、式(3.4)は次のように級数式の形に改められる。

$$\overline{v_{ads}(\epsilon_b)} = \overline{v_{ads}(\epsilon_m - n\Delta\epsilon)} = \frac{\phi_n}{q_n} = \frac{\sum_{i=0}^n \Delta\phi_i}{\sum_{i=0}^n \frac{\Delta\phi_i}{v_a(P_i)}} \quad (3.5)$$

ここで i は N 個のポテンシャルの小部分をポテンシャルの大きい方から小さい方へと数えた数であり、吸着ポテンシャル ϵ_b は n 番目に相当する。また、 $\Delta\phi_i$ は i 番目の小部分の占める吸着体積の増分である。式(3.3)および式(3.5)により、吸着相内の圧力とその圧力下での局所分子容がそれぞれの i について決定できる。

一方、吸着量は次式で表される。

$$q_n = \sum_{i=0}^n \frac{\Delta\phi_i}{v_a(P_i)} \quad (3.6)$$

$n=0$ の場合については、 $\Delta\phi_0$ が $v_a(P(i=n=0))$ と q_0 の積に等しいことがわかる。 q_0 は常圧下の吸着等温線から得られ、 $i=n$ での圧力がバルク中の液相圧力であることから、その分子容は $v_a(P_b)$ に等しい。 $\Delta\phi_0$ がわかれば、吸着等温線から吸着量の差 $q_1 - q_0$ を得て $n=1$ に対して $\Delta\phi_1$ を計算することができる。このときの吸着ポテンシャル($=\epsilon_m - 1 \times \Delta\epsilon$)に対する平均吸着分子容は式(3.6)で計算できる。 $n=2$ に対しては、 $n=1$ と $n=2$ の場合とで式(3.6)の差を計算して $\Delta\phi_2$ を得ることができる。吸着相内の局所圧力 P_i に対しては $(n-i)$ が重要となるため、 n が異なれば同じ i の値に対しても P_i は異なる。したがって、ゼロから与えられた n まで、異なる $v_a(P_i)$ の値を用いて毎回式(3.6)の和を計算する必要がある。以上の方法により、真の吸着特性曲線および平均吸着分子容の変化を飽和濃度に達するまで繰返し計算した。

3.3 結果および考察

前節でも述べたように、本研究ではニトロベンゼン-ACF系を対象に選んで平均吸着分子容を推算した。推算に必要な308Kでのニトロベンゼンの水に対する溶解度は、常圧下ではTable 2.1に示すように2180mg/lであるが、400atmの場合の値には2390mg/l (Miyahara *et al.*, 1995)を用いた。また、純物質様の吸着相を仮定して、吸着相の分子容には液体ニトロベンゼンの分子容を用いるが、その圧力依存性は次式により得た。

$$v_a = v_{ao} \left(\frac{P+B}{P_o+B} \right)^{-C} \quad (3.7)$$

ただし、308Kのニトロベンゼンに対しては $C=0.9377$, $B=17.72 \times 10^8$ Pa (Hata *et al.*, 1984)であり、308K・1atmでの分子容には第1章でTable 1.1にも示した $v_{ao}=103.57$ cm³/mol (Daubert and Danner (ed.), 1985)を用いた。

ニトロベンゼンの平均吸着分子容の推算結果をFig.3.2に示す。常圧、400atmいずれの場合も、相対濃度の増大とともに平均吸着分子容が顕著に減少している。吸着分子の多くが存在する吸着相内の空間の圧力は、圧力効果の逆転が起こる相対濃度0.1付近で、バルクの静圧が常圧の場合約350atm、400atm下の場合には約750atmとなる計算結果を得ており、飽和濃度付近では常圧の場合約900atm、400atmの場合は約1300atmにも達して平均吸着分子容と純液体の分子容(v_a)との差は5cm³/mol以上になっている。400atmの場合には、ほとんど溶解状態の分子容(v_b)を下回るレベルにまで平均吸着分子容が小さくなっており、圧力効果の逆転の可能性を示す結果となっている。これら2つの分子容は明確に逆転していないようにも思われるが、芳香族化合物の溶解状態での分子容については、報告されている値にばらつきが見られる (Sawamura *et al.*, 1989; Shahidi, 1981)という事実が示すように、必ずしも正確であるとは言えない。Fig.3.2には溶解状態の分子容がとりうる値の範囲に影を付けて示した。

この不確かさのみならず高圧下の物性値が乏しいことも考慮すれば、Fig.3.2の推算結果は実験で得た圧力効果の逆転現象と矛盾しないものであると考えられる。推算結果からは相対濃度 10^{-1} 付近で逆転が起こりうることが示唆されるが、これは前章Fig.2.9の実験結果と対比して確かに矛盾していない。

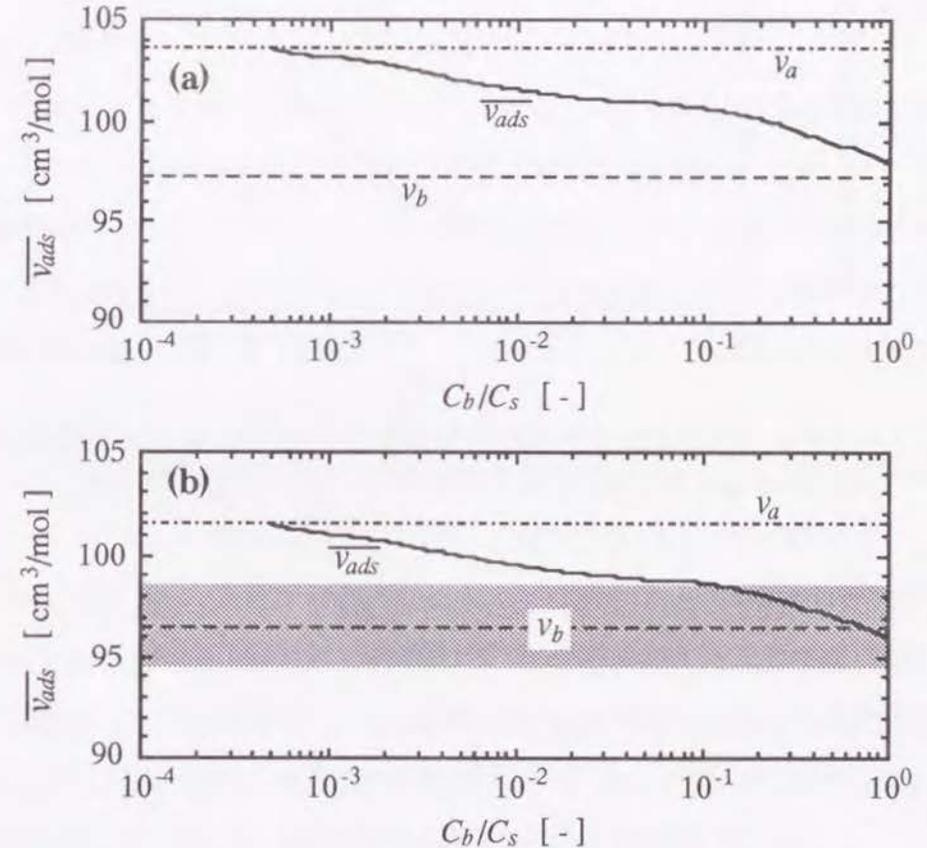


Fig.3.2 308Kでのニトロベンゼン-ACF系における平均吸着分子容と相対濃度の関係；(a) 1 atm, (b) 400 atm

吸着ポテンシャル理論では、式(3.1)に示すように、等ポテンシャルを与える相対濃度に対しては吸着空間が等しい。平均吸着分子容の推算結果と吸着等温データから吸着相の全体積を求めて相対濃度に対してプロットすれば、バルクの液相圧力に

よらず1本の曲線を得るはずである。吸着相の全体積の計算結果をFig.3.3に示す。

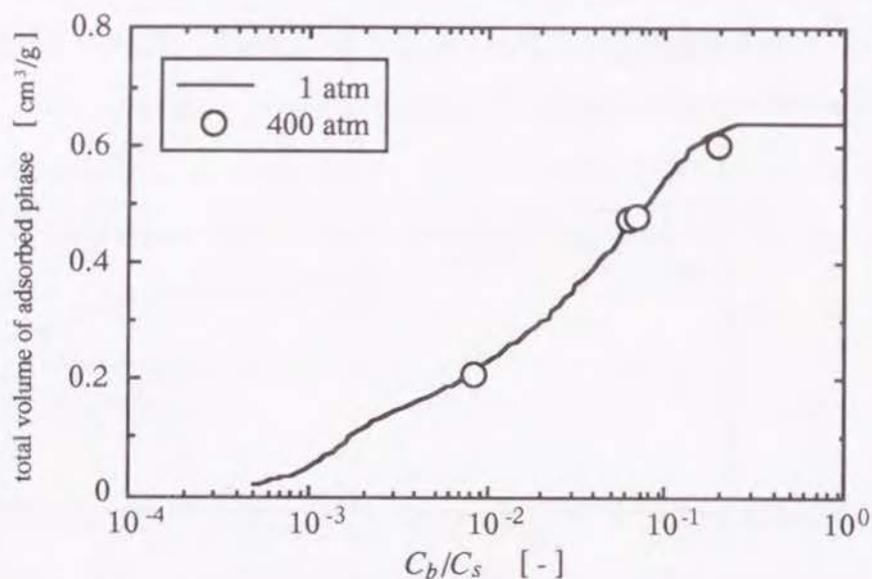


Fig.3.3 平均吸着分子容の推算結果から得られるACF単位重量あたりの純液体様ニトロベンゼン吸着相の体積

高濃度域で常圧と400atmの間に5%程度の差が認められる。しかし、これは平均吸着分子容の推算精度に大きく影響されるものであり、Fig.3.2に関して述べたように、推算に用いた文献値の精度や高圧下の物性値の乏しさ等から判断して、ほぼ妥当な計算結果であると考えられる。これらの点を考慮すると、吸着ポテンシャル理論に基づいた本法のような取扱いにより得た平均吸着分子容は、推算に用いた文献値や物性値に対応した精度での妥当なものと考えられる。したがって、吸着相が細孔内の吸着ポテンシャルによる圧縮を受けていると考えてよいであろう。また、その圧縮により液体様の吸着相の分子容が5%程度も変化するとみられる点は注目すべきである。推算によれば、常圧下においてさえ吸着相内の圧力は数百から千気圧にも達しており、吸着相内の局所的な環境の相異に基づく吸着相の不均質性が強く示唆さ

れた。ただし、本章の平均吸着分子容の推算により、溶解状態や高圧下での物性値の乏しさが露呈する結果となり、今後、これらの物性値に関する、より多くの研究報告例が必要であろう。

3.4 結論

前章での考察に基づき、吸着ポテンシャルの差による吸着相の圧縮を考慮してニトロベンゼン-ACF系での平均吸着分子容を推算した。実験結果とほぼ一致する推算結果が得られ、平均吸着分子容は、比較的高濃度域での圧力効果の逆転が起こり得る程度変化することが示された。平均吸着分子容の推算値を用いて吸着相の全体積を計算したところ、用いた文献値等の不確かさに対して、許容範囲内ではほぼ常圧と400atmとが一致する傾向の結果が得られた。

平均吸着分子容の推算結果および吸着相全体積の試算により、圧力効果逆転現象の要因としての“変化する吸着相の分子容”の概念やその基礎になる吸着ポテンシャル理論の適用など、本法の妥当性が示されたと考えられる。したがって、吸着相が吸着ポテンシャルの差に基づく圧縮を受けていると考えることの妥当性が示されたと判断してよいであろう。ポテンシャル差に基づく圧縮を考慮すれば、吸着相は平均化された相ではなく局所的に極めて不均質な状態のものが連続体として集まっていることになり、吸着分子の集合状態に関して興味深い情報が得られた。

圧力効果の逆転現象を利用すれば、高濃度溶液からの吸着効率の向上や、低吸着量をもつ吸着剤に対する多量の溶離液を必要としない脱着操作や再生処理など、プロセスの高効率化を図ることが可能であると考えられる。しかし、一方では溶解状態や高圧下の物性値に関して、既往の研究に見られる値の不確かさや乏しさは否定できず、より多くの研究報告が望まれるであろう。

【第 I 編での使用記号】

a	= 活量	[-]
C_b	= バルク中の液相濃度	[mg/l]
C_{in}	= 流通方式吸着装置の入口側溶液濃度	[mg/l]
C_{out}	= カラムを通過した出口側溶液濃度	[mg/l]
C_s	= 溶解度	[mg/l]
i	= 分割した吸着相の i 番目の微小部分	[-]
M	= 分子量	[g/mol]
N	= 飽和濃度に対応する吸着相の分割数 (最大分割数)	[-]
n	= あるバルク濃度に対応する吸着相の分割数	[-]
P	= 圧力	[atm] or [Pa]
P	= 気相における分圧 (式(1.7))	[Pa]
ΔP	= 吸着相内の圧力差	[atm] or [Pa]
P_s	= 飽和蒸気圧	[Pa]
q	= 吸着量	[g/g-adsorbent] or [mol/g-adsorbent]
q_n	= あるバルク濃度に対応する吸着空間内の吸着量	[g/g-adsorbent] or [mol/g-adsorbent]
R	= 気体定数 (8.314)	[J/(mol · K)]
T	= 絶対温度	[K]
V_{out}	= カラムを通過した溶液の体積	[ml] = [cm ³]
v	= 分子容	[cm ³ /mol]
W	= 吸着容積 (第 1 章)	[cm ³ /g-adsorbent]
w	= 吸着剤の重量	[g]

ϵ	= 吸着ポテンシャル	[J/mol]
ϵ_b	= あるバルク濃度に対応する吸着ポテンシャル	[J/mol]
ϵ_m	= 平均吸着分子容推算における吸着ポテンシャルの上限	[J/mol]
ϕ	= 吸着空間	[cm ³ /g-adsorbent]
ϕ_n	= あるバルク濃度に対応する吸着空間	[cm ³ /g-adsorbent]
$\Delta \phi_i$	= 分割した吸着相に占める i 番目の吸着空間	[cm ³ /g-adsorbent]
μ	= 化学ポテンシャル	[J/mol]

(下付き添字)

a	= 純物質状態
ads	= 吸着相
b	= バルク溶液相
h	= 高圧下
o	= 308K · 常圧下
l	= 常圧下 (1 atm 下)
1	= 平衡濃度の低い状態 (Fig.2.10)
2	= 平衡濃度の高い状態 (Fig.2.10)

【第 I 編に関する参考文献】

- Bradley, R. S., M. J. Dew and D. C. Munro; *High Temperatures - High Pressures*, 5, 169 (1973).
- Daubert, T. E. and R. P. Danner, eds.; "Data Compilation Tables of Properties of Pure Compounds", AIChE, New York (1985).
- Dubin, M. M., A. V. Neimark and V. V. Serpinsky; *Carbon*, 11, No. 7, 1015 (1993).
- Hata, K., *et al.*, eds.; "化学便覧" (日本化学会編), 改訂3版, 基礎編 Vol. II, p.188, 丸善, 東京 (1984 a).
- Hata, K., *et al.*, eds.; "化学便覧" (日本化学会編), 改訂3版, 基礎編 Vol. II, p.28, 丸善, 東京 (1984 b).
- 三菱化成工業株式会社; 技術資料 HSP-002 "合成吸着剤の選択" (1987).
- Miyahara, M., S. Iwasaki, T. Kotera, T. Kawamura and M. Okazaki; *J. Colloid Interface Sci.*, 170, 335 (1995).
- Osugi, J., K. Shimizu, K. Yasunami, M. Moritoki and A. Onodera; *Rev. Phys. Chem. Japan*, 38, 90 (1968).
- Ozawa, S., K. Kawahara and Y. Ogino; in "High-Pressure Science and Technology" (K. D. Timmerhaus and M. S. Barber, eds.), Vol. 1, p.593, Plenum Press, New York (1979).
- Ozawa, S., M. Goto, K. Kimura and Y. Ogino; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80, 1049 (1984 a).
- Ozawa, S., K. Kawahara, M. Yamabe, H. Unno and Y. Ogino; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 80, 1059 (1984 b).
- Polanyi, M.; *Z. Phys.*, 2, 111 (1920).

Sawamura, S., M. Tsuchiya, Y. Taniguchi and K. Suzuki; 公開シンポジウム「計算機シミュレーションによる液体と溶液の構造と動的性質」講演要旨集, p.44 (1987).

Sawamura, S., K. Kitamura and Y. Taniguchi; *J. Phys. Chem.*, 93, 4931 (1989).

Shahidi, F.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 77, 1511 (1981).

Urano, K., Y. Koichi and Y. Nakazawa; *J. Colloid Interface Sci.*, 81, 477 (1981).

第Ⅱ編

液相静電ポテンシャル下
におけるイオン吸着

—活性炭電気二重層キャパシタを例として—

緒 論 (II)

1. 研究の背景

電場の作用により液相中のイオンを電極に引き寄せるといった例は電極反応の分野では多く見られるが、この場合の電極は平滑面であることがほとんどであり、活性炭のような複雑な構造をもつ多孔質固体上へのイオン吸着は比較的新しい手法である。したがって、電場のはたらく、多孔質固体を含む系内におけるイオンの挙動については未知の領域が多く、その知見を得ることにより、イオン吸着を利用した新たな分離技術の成立や、既存の技術の高度化を図ることが可能になると期待される。本編では、高性能化という意味で技術的にも注目されている活性炭電気二重層キャパシタを例に、外部ポテンシャルとしての電場のはたらく系内における活性炭上へのイオン吸着のメカニズムについて検討する。そこで、まず、活性炭電気二重層キャパシタに関する背景について述べていく。

近年、環境問題が深刻化しており、その対策として環境汚染を抑制するための様々な試みがなされている。生物分解性ポリマーの導入や木炭による水質浄化などは好例であろう。多種多様な環境問題のひとつである自動車の排気ガスによる大気汚染に対しても、これを軽減するための方策が検討されている。

自動車の中でも特に、ディーゼルエンジン搭載車両からの排気ガス中には窒素酸化物、炭素微粉塵等の有害汚染物質が多量に含まれており、大気汚染の要因のひとつとなっている。この問題を改善すべく、ディーゼルカーに電動式モーターおよびキャパシタを装備したハイブリッドカーが提唱されている。これは、減速時の慣性エネルギーにより発電した電気エネルギーをキャパシタに蓄積し、それを加速時にモーターの駆動力に利用することで、有害汚染物質の放出を抑制しようとするもの

である。その開発・実現のポイントはキャパシタにあり、しかも高容量かつ高度な急速充放電能力をもつキャパシタが不可欠である。

活性炭は大きな比表面積を有することから、これを電極に用いた電気二重層キャパシタは極めて大きな静電容量を示す。活性炭電気二重層キャパシタが最初に考案されたのは1957年のことである(Becker, 1957)が、普及し始めたのはICやLSIの登場により電子回路の低電力化・小型化が進んだ1970年代後半以降である。現在マイクロコンピュータやICメモリー用のバックアップ電源として広く利用されている一方で、大型化することにより数百ファラッドにも達する大容量を実現可能と考えられることから、ハイブリッドカー搭載用として期待されている。

キャパシタそのものの大型化や形状の工夫による大容量化は可能であるが、本質的には単位量の電極あたりの性能向上を図ることが必要であろう。そのためには、電極材料としての活性炭の活用と併せて、固液界面における電解質イオンの蓄電状態や多孔質固体内における電解質イオンの動的特性の把握が重要な課題である。これらを検討することにより、キャパシタの性能向上に対してのみでなく、活性炭と電場を組み合わせたイオン吸着を基礎とした分離技術の発展のために有益な知見が得られることが期待される。

2. 活性炭電気二重層キャパシタに関する既往の研究

活性炭電気二重層キャパシタの考案は、多孔質炭素材料上に形成される電気二重層の研究を促すことになった。RandinとYeagerは、グラファイトの構造に着目して、これを電極に用いた実験により微分容量を測定し(1971)、電極表面の化学構造と静電容量の関連を考察して(1972; 1975)、さらに超微細孔の静電容量や充電速度と表面の酸化状態等の関連についても報告している(1977)。KoreshとSoffer(1983)は分子ふる

い炭素を電極に用いて超微細孔へのイオン吸着の形態を立体選択性に着目して考察した。また、PoseyとMorozumi(1966)、YanivとSoffer(1976)は分極性多孔質炭素電極の充放電過程を数学的に解析して、キャパシタにおけるイオンの移動過程のモデル化を試みている。

以上のような研究が基礎となり、集積回路の低電流化や小型化に伴って活性炭電気二重層キャパシタが広く実用化されてからも、より一層の小型化、性能の向上、大容量化などの要請に応じて多くの研究がなされている。特に、活性炭電極の製法および細孔特性と静電容量の関係について検討した例が多い。

SaitoとTabuchiは、水溶液系電解液を用いたキャパシタで活性炭電極の表面化学構造と関連づけて酸素含有量と容量の関係を考察し(1990)、実際に活性炭を製造してキャパシタに適した粉体特性を報告している(1991)。NishimuraとTanaka(1992)も、細孔特性の異なる活性炭を製造して静電容量との関係を調べるとともに、充放電速度の影響についても検討している。Sekidoら(1980)は有機電解質系電気二重層キャパシタについて、電解質や炭素含有焼結電極の種類の影響を検討している。Tanahashiらもまた、有機電解質系で活性炭素繊維を電極に用いて比表面積や電解液濃度が電気容量に与える影響を調べるとともに、容量の温度依存性との関連も調べている(1988; 1990 a; 1991)。また、バインダを電極に混入することにより電気抵抗の低下と容量の向上が可能であることを報告している(1990 b; 1990 c)。同じグループの研究については既出のほかにも、小型の高容量キャパシタの開発(Nishino *et al.*, 1985; Yoshida *et al.*, 1987)、電極表面の酸性度低下に伴うリーク電流の低減(Yoshida, 1990 a)、スパッタリングにより生成した炭素薄膜上の電気二重層特性(1990 b)など多くの報告例がある。

Hiratsukaらは、有機溶媒を用いた電気二重層キャパシタの性能向上を目指して、第4級ホスホニウム塩を電解質に用いたり(1991 a)、適切な電極用活性炭種選定の指

針の報告(1991 b), 高耐食性をもつ集電体に適した新合金材料の模索(1991 c)など, キャパシタの長期使用における信頼性に主眼をおいた研究を行なっている. 同じ研究グループにより, キャパシタ用有機溶媒として一般的なプロピレンカーボネートの代わりにスルホラン系溶媒を用いた研究例も報告されている(Sanada *et al.*, 1993). また, Moritaら(1992)はエチレンカーボネート, スルホラン, γ -ブチラクトンの混合物を溶媒に用いることを試みている. 近年では, ハイブリッドカーの実現も視野に入れた大容量キャパシタ開発の試みを紹介する報告も多く見られる(Tanaka *et al.*, 1989; Katsu *et al.*, 1991; Tabuchi *et al.*, 1992; Yoshida *et al.*, 1992).

以上のように, 活性炭電気二重層キャパシタに関する研究は活発に行なわれているが, 現象論的取扱いに終始したものが大半である. また, 電極の比表面積と静電容量の関係に基づいた電解質イオンの配位状態や, 細孔径と一般的な電気二重層厚みの比較等の容量発現に関する基礎的部分に対してさえ, 考察を試みた報告は見当たらず, 多孔質電極を用いたときの電解質イオンの挙動に立ち入って検討している例はほとんど皆無であると言える.

3. 本研究の目的と内容

本論文の第II編では, 活性炭電気二重層キャパシタのモデルセルを構築し, 静電容量および過渡応答特性の測定結果を述べる. さらに, これらの結果に基づいて, 多孔質炭素電極を含む液相系における, 静電容量の発現に関わる電解質イオンの界面蓄電状態や電気伝導度と類似の形の情報として得られるイオンの動的特性等について, 平衡論的観点および速度論的観点の両面から考察する. なお, キャパシタをディーゼルカーに搭載するとすれば, 使用環境は過酷なものになることが予想され, 水分の混入により性能劣化を生ずる有機電解液系キャパシタの応用は困難になると

みられる. そこで本研究では, 水溶液を電解液に用いることにした.

第4章では, 2極方式で正負両極間電圧を制御しつつ定電流充放電する従来から一般的に行なわれている方法により, キャパシタのモデルセルでの静電容量を測定した. また, 電流密度と静電容量の関係を調べ, さらに真の静電容量を得ることを試みて, 速度過程の影響や一般法に基づいた結果と考察に付随するとみられる問題点について検討した.

第5章では, 測定系を再検討し, 3極方式により単極電位の制御を可能とした装置を用いて, 速度過程の影響を含まない真の単極静電容量を測定した. 電極の細孔特性, 電解質, 電解液濃度などの単極容量に及ぼす影響を検討し, その結果に基づいて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た.

第6章では, 3極方式による充放電実験で得られる過渡応答に焦点を当てた. 正極, 負極それぞれについて, 細孔特性, イオン種およびその濃度が充放電過程に及ぼす影響を調べた. また, 電流の変化をPoseyらのモデルで記述して見かけの電気伝導度を決定し, 充放電過程における電解質イオンの移動機構等の動的特性に関して検討した.

第4章 2極方式による静電容量の測定

4.1 緒言

大容量かつ急速充放電可能な活性炭電気二重層キャパシタを開発する必要性が高まっている。そのためには、従来バックアップ電源用として多用されているキャパシタのスケールアップだけでなく、多孔性炭素電極での固液界面における電解質イオンの蓄電状態や充放電過程における電解質イオンの動的特性に関する知見を得ることが求められる。しかし、活性炭電気二重層キャパシタに関する既往の研究の中には、これらについて考察した例はほとんど皆無である。

本章では、フェルト状活性炭素繊維を電極に用いたキャパシタのモデルセルを構成し、正負両極間電圧を制御する2極方式で定電流充放電を繰り返す一般的な方法により静電容量を測定した結果を述べる。その際、一般法では測定中電圧が絶えず変化することから、静電容量と充放電速度の関係を調べて、特に速度過程の影響を評価することにした。また、そのためには真の静電容量を知ることが不可欠であることから、充放電速度に影響されない別法によりこれを得ることも試みた。以上の結果に基づいて、電解質イオンの蓄電状態や動的特性に関する知見を得るための一般法の問題点や、測定において考慮すべき点などについても検討した。

4.2 実験

4.2.1 実験装置および実験操作

本章では電解液として一般的な硫酸水溶液を用い、その濃度は10wt%(1.02mol/l)とした。また測定温度は298K(±1K)とした。モデルセル(塩化ビニル樹脂製)内の電極の構成および実験装置をそれぞれFigs.4.1, 4.2に示す。

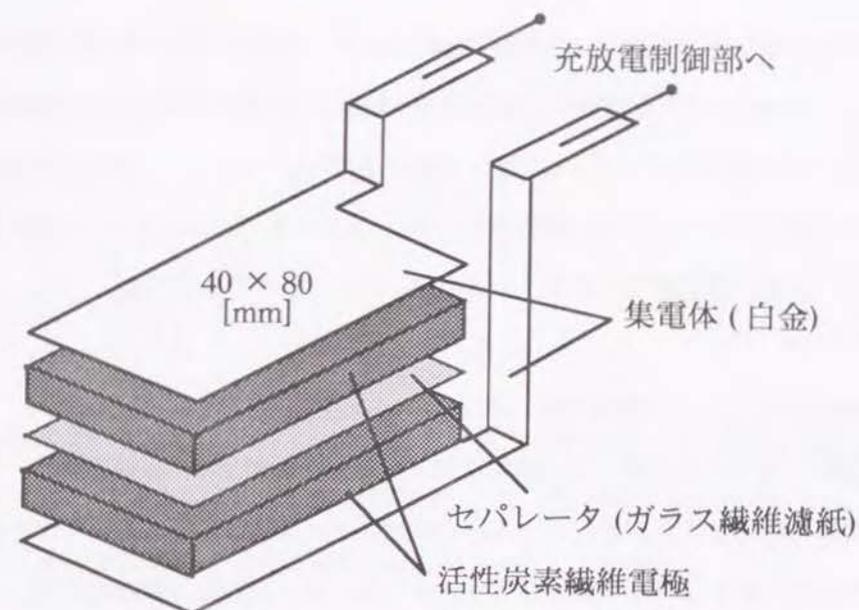


Fig.4.1 モデルセル内の電極の構成

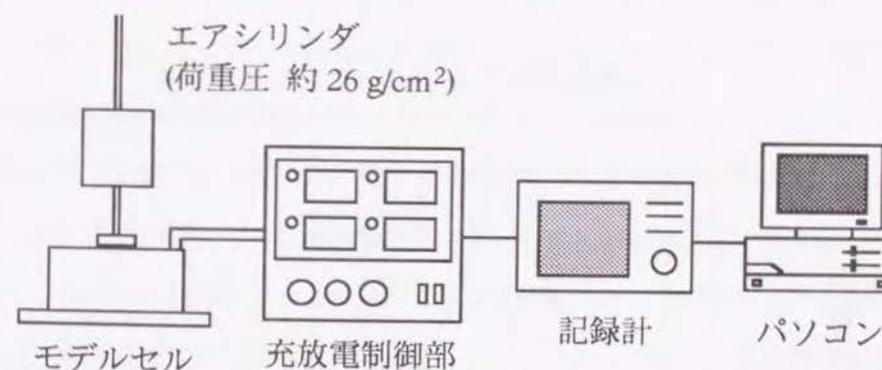


Fig.4.2 充放電制御実験装置

本研究ではフェルト状の活性炭素繊維を多孔質電極に用いた。活性炭素繊維電極、セパレータ、白金集電体をFig.4.1のように構成してモデルセル内に配置し、10wt%硫酸水溶液で浸す。集電体と炭素電極間の接触抵抗を低下させるために、セル上面

からエアシリンダで約26g/cm²の荷重圧を加えた。集電体の端子を充放電制御装置（北斗電工株式会社製；電池充放電装置HJ-201B）などと接続し、正負両極間電圧を1Vに保った状態で30min～1hの定電圧充電を予備的に行なって、電極の細孔内に電解液を浸透させた。この後の実験操作については、(1)一般的な方法による静電容量の測定、(2)真の静電容量の測定、の2項目に分けてそれぞれ述べる。

(1) 一般的な方法による静電容量の測定

予備的定電圧充電の後、種々の電流値で定電流充放電サイクルを繰返し、正負両極間電圧の経時変化を記録した。本研究では、正負両極間電圧が0.02～1Vの範囲で周期的に変化するような充放電サイクルとした。得られた電圧の経時変化は、一般に充放電特性曲線と呼ばれ、静電容量はこの特性曲線から決定される。その概略をFig.4.3に示す。

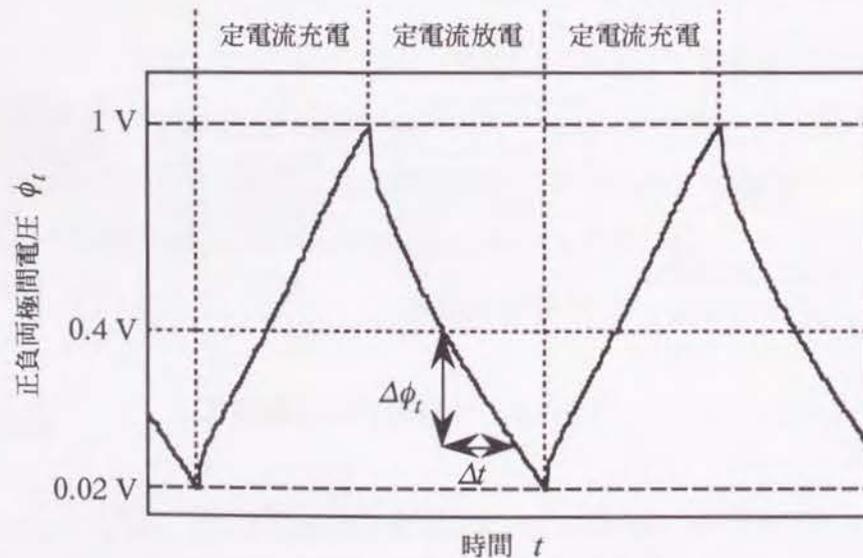


Fig.4.3 充放電特性曲線と静電容量の決定

一般法にしたがい、充放電サイクルの放電側において電圧が上限値の40%以下となる範囲のほぼ直線部分の平均勾配から、次式により活性炭電極単位重量あたりの静電容量を得る。

$$C_e = - \frac{\left(\frac{I_c}{W} \right)}{\left(\frac{\Delta\phi_t}{\Delta t} \right)} \quad (4.1)$$

本法により得られる静電容量を“有効静電容量”と称して、真の静電容量に対して区別する。また、得られる有効静電容量は、正極・負極両方を含めたキャパシタ全体としての容量であることに注意せねばならない。

(2) 真の静電容量の測定

速度過程の影響を受けないとみられる別法により、真の静電容量を得ることを試みた。その方法により得られる両極間電圧と電流の経時変化および真の静電容量の決定方法をFig.4.4に概略的に示す。

1Vでの予備的定電圧充電において、電流値がゼロになったら両極間電圧をステップ状に0.2V低下させ、このときの発生電流の経時変化を記録した。電流値がゼロになって平衡状態に到達するまで定電圧で放電した。ステップ状電圧変化に対応する電流値を時間積分すると放電電気量が得られる。ステップ状定電圧放電を繰返し、各ステップに対して得られる放電電気量を積算することにより両極間電圧と蓄電電気量の関係を求めて、その傾きから真の静電容量を決定した。

電流値がゼロになる蓄電平衡状態まで放電過程を追跡して電気量を計算する本法により、速度過程の影響を排除できる。有効静電容量を充放電特性曲線の放電側から得ると同様に、真の静電容量もステップ状放電により得ることにした。また、真の静電容量もやはりキャパシタ全体の容量として得られる。

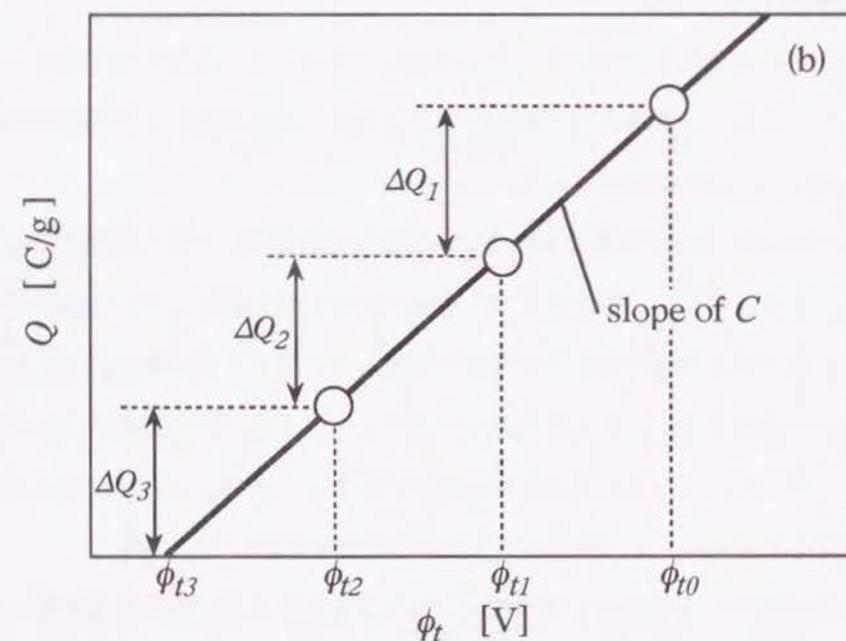
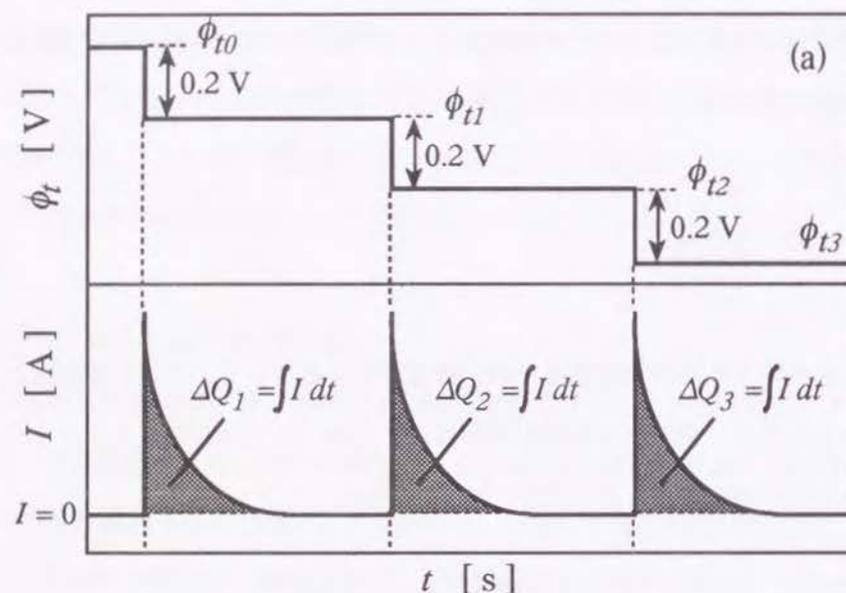


Fig.4.4 真の静電容量の決定方法の概略

4.2.2 多孔質炭素電極

本研究では、細孔特性の異なる3種のフェルト状ピッチ系活性炭素繊維（大阪ガス株式会社製）を多孔質電極に用いた。Table 4.1にそれぞれの細孔特性を示す。

Table 4.1 活性炭素繊維電極の細孔特性^{a)}

電極の種類	比表面積 [m ² /g]	細孔容積 [cm ³ /g]	細孔直径 [nm]
GF-7	990	0.33	0.68
GF-15	1480	0.64	0.87
GF-20	1890	0.94	1.02

a) 窒素吸着等温線をt-plot法により解析して得た。

Table 4.1の細孔特性は、定容量式高精度ガス吸着装置（日本ベル株式会社製；BELSORP 28）で測定した窒素吸着等温線をt-plot法により解析して得ている。比表面積の場合、いわゆるBET表面積を用いて議論した既往の研究が多く見られるが、BET吸着理論は多分子層吸着を扱ったものである。活性炭素繊維のようにほぼマイクロ孔のみを有する多孔質固体に対しては、細孔径と吸着質分子のサイズの比較から多分子層の形成が不十分であると考えられ、BET理論そのものの意義が不明瞭である。t-plot法は一般にマイクロ多孔体に有用であるとされており、活性炭素繊維の細孔特性の解析にはBET法よりも適切であると考えられる。

所定の大きさに切り抜いた活性炭素繊維を純水でよく洗浄して383Kで十分乾燥した後、383Kの真空乾燥器内に移してさらに24h以上放置する。実験直前に手早く秤取りし、所定の電解液に浸してアスピレータにより約40min脱気処理した後、電極を構成してモデルセル内で電解液に浸した状態で再度約30min脱気処理した。このような前処理を施した活性炭素繊維を用いて測定を行なった。

4.3 結果および考察

4.3.1 荷重圧の決定

本研究では、活性炭素繊維電極と白金集電体の接触抵抗を低下させるために、モデルセルの上面からエアシリンダで荷重圧を加えることにした。荷重圧を変化させて有効静電容量を測定した予備実験の結果をFig.4.5に示す。

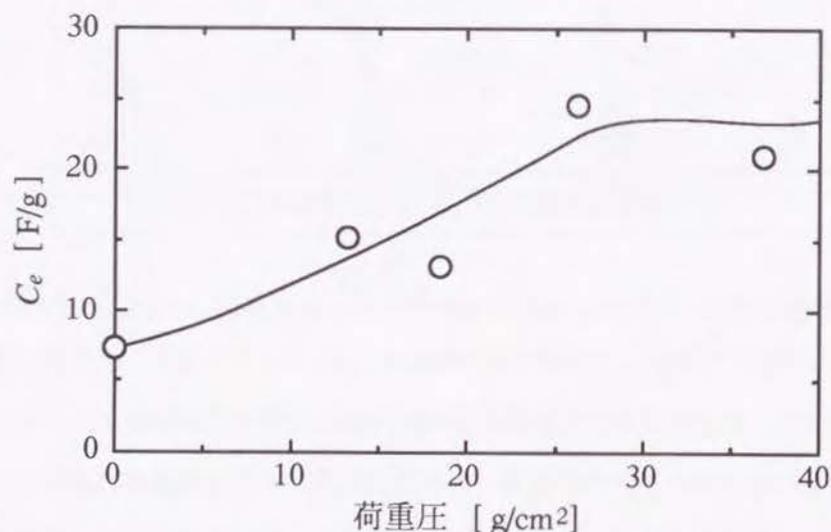


Fig.4.5 荷重圧と有効静電容量の関係 (電極: GF-20)

荷重圧が大きくなるにしたがって接触抵抗が低下し、有効静電容量が大きくなった。しかし、荷重圧がある程度大きくなると、有効静電容量は一定レベルのままほとんど変化せず頭打ちとなった。この予備実験の結果から、荷重圧は25~30g/cm²で十分であると考え、約26g/cm²とすることにした。

4.3.2 有効静電容量に及ぼす充放電速度の影響

一般法では、Fig.4.3に示したように、充放電サイクルにより得られる特性曲線か

ら静電容量(本研究での「有効静電容量」)を決定している。すなわち、本来多孔質電極上へのイオン吸着の平衡関係を示すはずである静電容量を動的な充放電過程において得ていることになり、充放電速度が影響を及ぼしている可能性が考えられる。そこで、定電流充放電サイクルでの電流値を様々に変えて、有効静電容量との関係を調べた。結果をFig.4.6に示す。ただし、充放電速度の差違を電極単位面積当たりの電流(電流密度 I_d)で表している。

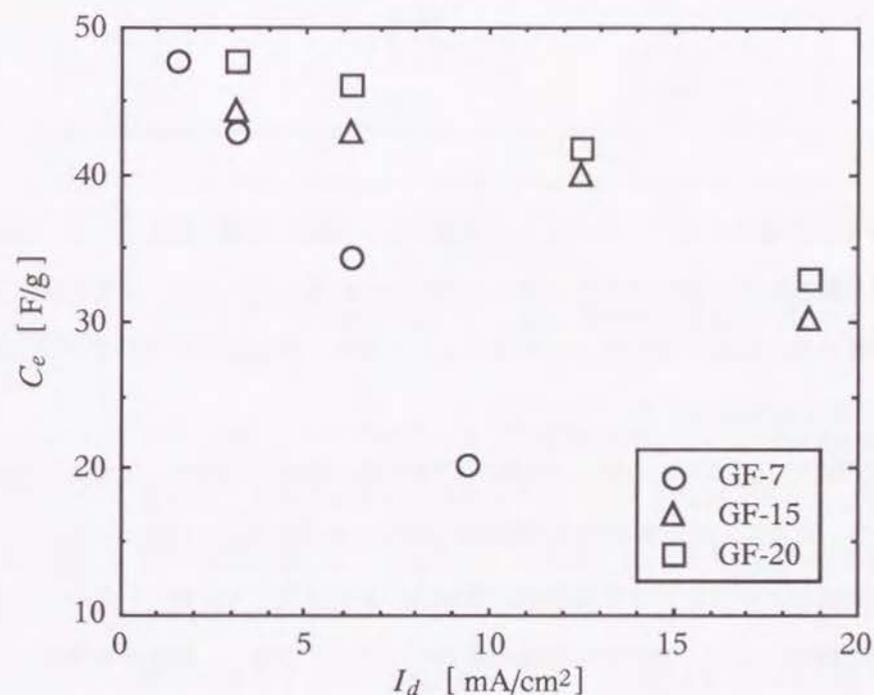


Fig.4.6 電流密度と有効静電容量の関係

いずれの活性炭素繊維電極の場合も電流密度の増大とともに有効静電容量が減少しており、明らかに充放電速度の影響を受けている。したがって、一般法から有効静電容量を得るには、定電流充放電サイクルでの電流値に留意しなければならないことがわかる。しかし、たとえ有効静電容量を得たとしても蓄電平衡状態を反映し

たものではないため、固液界面における電解質イオンの真の蓄電状態の把握という目的に対して有効静電容量そのものは意味をもち得ない。そこで、速度過程の影響を排除して真の静電容量を測定した。結果をTable 4.2に示す。

Table 4.2 真の静電容量の測定結果

電極の種類	真の静電容量 [F/g]	電極厚さ(単極) [mm]
GF-7	48.0	1.1
GF-15	43.3	1.5
GF-20	45.4	1.5

いずれの電極を用いた場合も真の静電容量はほぼ同程度の値となった。有効静電容量と真の静電容量の関係および充放電速度の影響をより明確にするため、有効静電容量を真の静電容量で除して無次元化した値を、電流密度に対してプロットしたものをFig.4.7に示す。

電流密度の増大とともに、有効静電容量が真の静電容量に対して小さい値になっており、前述のとおり有効静電容量は速度過程の影響を大きく受けることがわかる。電流密度がゼロ付近では有効静電容量が真の静電容量にほぼ等しいとみられるが、電極の種類によって有効静電容量の低下に差が生じており、蓄電平衡状態に対応する値であるとの断定は困難であろう。したがって、固液界面における電解質イオンの蓄電状態を考察するには一般法により有効静電容量を得る手法は不適切であり、別法により真の静電容量を得るべきであると思われる。

また、電極の細孔特性が異なると電解質イオンの挙動に差が生じており、細孔径が小さいGF-7を電極に用いた場合、電流密度の増大に対して有効静電容量が急激に低下した。これは、細孔径が小さいためにイオンの細孔内における移動抵抗が大き

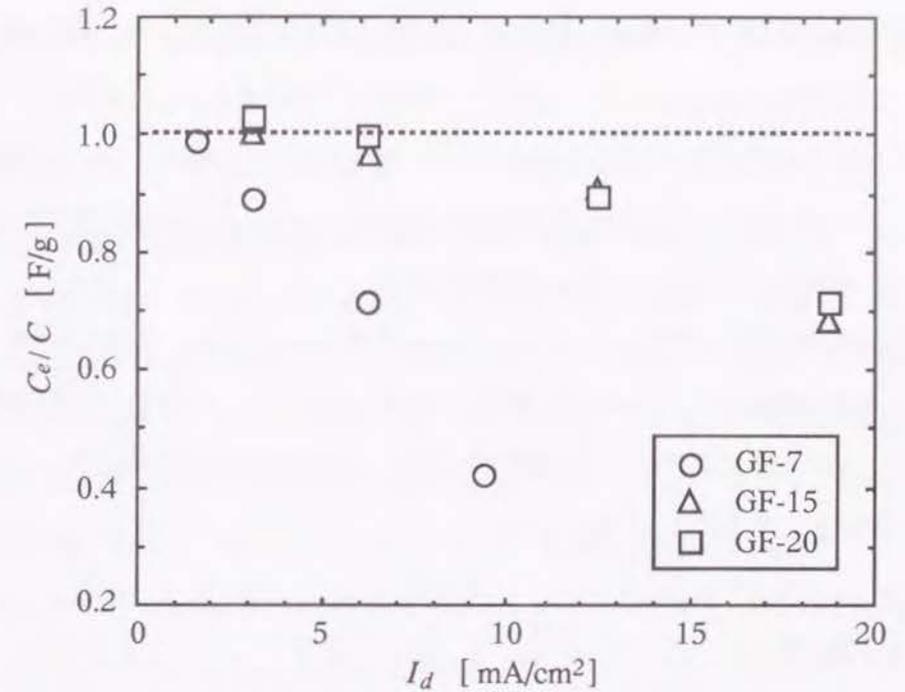


Fig.4.7 有効静電容量と真の静電容量の比較

くなるためと考えられ、電極の細孔特性とイオンの移動過程の関係について示唆的な結果である。大電流による急速充放電が可能なキャパシタを実現するには、電流密度の増大に伴う有効静電容量の低下が小さい、より細孔径の大きな活性炭電極の方が適していると言える。

このように、一般法によってイオンの動的特性に関する情報がある程度は得られる。一方、既述のとおり、蓄電平衡状態の考察には真の静電容量が得られない一般法は不適切であると考えられるが、さらに重大な点は、正負両極間の電圧を制御しているため、キャパシタ全体としての静電容量しか得られないことである。得られた結果には正極・負極双方の影響が混在することになり、カチオンおよびアニオンがそれぞれどのような蓄電状態をとり、容量発現にどの程度の寄与を果たしているかを各個に議論することができない。この事実、すなわち、一般法が固液界面に

第5章 単極静電容量と固液界面蓄電状態

5.1 緒言

電気二重層は固体電極と電解液の界面に正負の電荷が対向して形成され、その界面電荷分布構造については種々提案されている。Helmholtzの分子容量説(1879)、Gouy-Chapmanの拡散説(Gouy, 1910; Chapman, 1913)、Sternのイオン特異吸着説(1924)などが代表的なものとしてよく知られている。しかし、これらはいずれも平滑金属表面上に形成されるものに対して研究されたものである。今日でも電気二重層に関する研究は、そのような表面上に形成されるものに対して活発に行なわれており、それとともに平滑金属表面上の荷電粒子の状態に関する知見は多く得られている。

一方、活性炭は表面が疎水性であるだけでなく、ナノオーダーの細孔構造をもつことから、平滑金属表面の場合とは蓄電状態が異なる可能性が十分考えられる。すなわち、平滑金属表面で得られた知見がそのまま適用されないと考えられるのである。しかし、活性炭電気二重層キャパシタに関する既往の研究では、定電流充放電による一般的な測定法にしたがう例が大半であり、その場合前章で述べたように速度過程の影響を含んだ見かけの容量しか得られない。さらに、2極方式により正負両極間電圧を制御しているため、得られた結果には正極・負極双方の影響が混在してしまい、荷電粒子の状態を考察することがほとんど不可能である。

本章では、キャパシタのモデルセルに3極方式を適用することにより単極電位の制御を可能として、既往の研究にその例を見ない速度過程の影響を含まない真の単極静電容量を測定した結果を述べる。また、電極の細孔特性や電解質等の諸因子が単極静電容量に及ぼす影響に基づき、平衡下における電解質イオンの固液界面蓄電状態を考察する。

おける電解質イオンの蓄電状態に関する知見を限定的にしか与えないことを意味する。真の静電容量についても、キャパシタ全体としての値を得るのみであり、本章の方法では蓄電状態の考察に有用ではない。蓄電状態の把握が不十分であるとすれば、充放電過程における多孔質電極内での電解質イオンの動的特性に関する考察もまた本質的なものとはなり得ないと考えられる。

以上の諸問題を解決するためには、実験系の改良により正極・負極それぞれについて単極静電容量を、しかも真の静電容量を得るだけでなく、単極充放電過程を調べることが不可欠である。真の単極静電容量および単極充放電過程についてはそれぞれ第5章、第6章に述べる。

4.4 結論

活性炭素繊維を電極に用いた電気二重層キャパシタのモデルセルで、定電流充放電サイクルを行なう一般的な方法により有効静電容量を得た。また速度過程の影響を排除した別法で真の静電容量を得ることも試みた。有効静電容量は充放電速度に大きく影響され、電流値が大きくなるほど真の静電容量に対して値が低下した。有効静電容量の低下は細孔径が小さい電極ほど急激であり、イオンの移動抵抗が大きいためであると考えられる。したがって、急速充放電能力を有するキャパシタには細孔径のより大きな活性炭電極が適していると言える。

一般法では動的速度過程の影響を受けた見かけの静電容量しか得られず、しかもキャパシタ全体の容量であるために、固液界面蓄電状態の考察には不適切であると考えられる。電解質イオンの動的特性についても、一般法により得た結果に基づく限り、本質的な考察はできないと考えられる。真の静電容量もキャパシタ全体として得た値であったため、イオンの蓄電状態を与えるものではなかった。実験系の改良により、真の単極静電容量および単極充放電過程を調べることが不可欠である。

5.2 実験

5.2.1 実験装置および実験操作

本章では、真の単極静電容量を得るため、参照電極（3.33mol/l KCl-AgCl電極）および塩橋（テフロンチューブ製：KCl-寒天bridge）を用いて測定系を3極方式とすることにより、単極電位の制御を可能とした。実験装置およびモデルセルの構成をFig.5.1に示す。

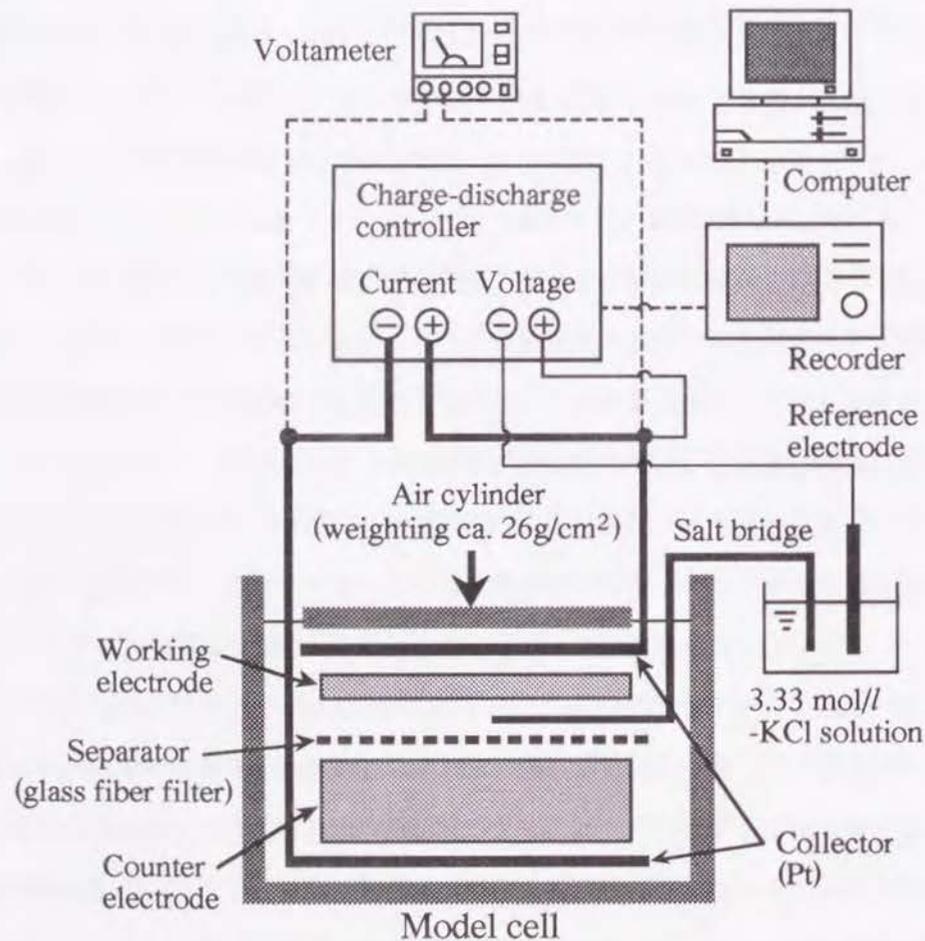


Fig.5.1 3極式充放電測定装置およびモデルセルの構成
(作用電極が正極となる場合)

白金集電体、フェルト状活性炭素繊維電極およびセパレータを塩化ビニル樹脂製容器内に図のように構成して所定の電解液に浸し、セル上面からエアシリンダで約26g/cm²の荷重圧を加えた。これにより集電体と電極間の接触抵抗を低下させると同時に塩橋を固定して形状を保持した。セル上面の余分な電解液は抜き取った。作用電極電位を制御できるように、セルを参照電極、充放電制御装置（北斗電工株式会社製；電池充放電装置HJ-201B）などと図のように接続した。正負両極間電圧は別の電圧計で確認した。なお、充放電の際に作用電極の特性に対して対極の影響を小さくするため、対極を過剰量用いることにして、その質量を作用電極の約10倍にした。

前章同様水溶液系の電解液を用いるため、その溶媒である水が電気分解を起こさないよう、正負両極間電圧が0.7V以下の範囲で予備的充放電をした後、作用極-参照極間電圧を一定に保った。ただし、電圧が高いほどリーク電流が大きくなるため、その影響が現れない比較的低電圧域を調べることにした。真の単極静電容量を得るため、前章での真の静電容量の測定と類似したステップ状単極電位変化を行なった。作用極電位と発生電流の変化および単極静電容量の決定方法をFig.5.2に概略的に示す。Fig.5.2は前章のFig.4.4と類似しているが、正負両極間電圧 ϕ_c がすべて作用極電位 ϕ_e に置き換わっていることに注意せねばならない。

1時間以上定電圧を維持して電流値がゼロになったら、作用極電位をステップ状に0.05V低下させ、このときの発生電流の経時変化を電流値がゼロになる蓄電平衡状態まで追跡して記録した。このステップ状単極電位変化を繰返し、各ステップにおいて電流値を時間積分すると放電電気量が計算できる。各ステップの電気量を積算して得られる蓄電電気量と単極電位の関係を求め、その傾きから単極静電容量を決定した。端子の接続を逆にすることにより正極、負極それぞれについて単極静電容量を測定した。また、測定温度は298K(±1K)とした。なお、本章では真の単極静電容量を適宜「単極静電容量」あるいは「単極容量」と称することにする。

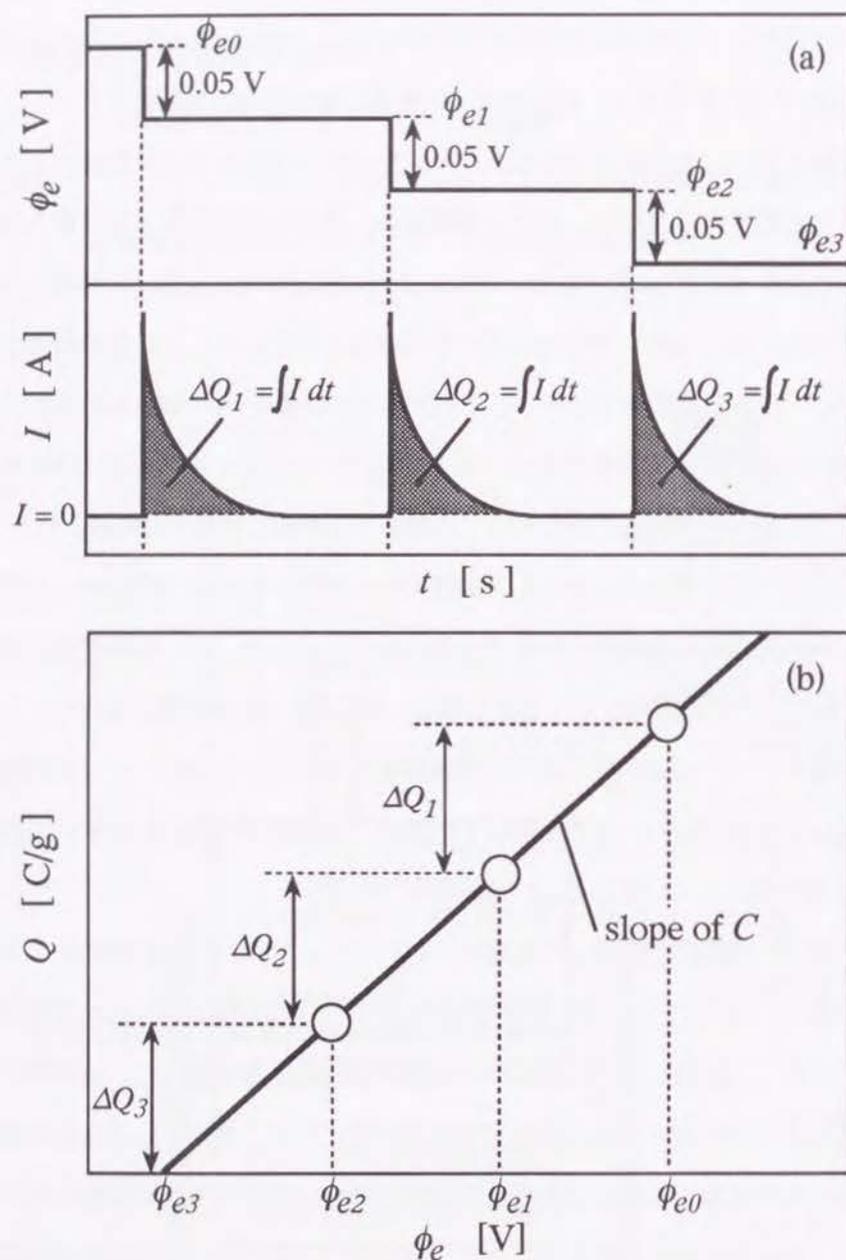


Fig.5.2 単極静電容量の決定方法の概略

5.2.2 多孔質炭素電極

本章の研究では、前章に用いたピッチ系活性炭素繊維の他に、フェノール樹脂系活性炭素繊維をフェルト状に編んだものも電極に用いた。Table 4.1に示したのものも含めて、Table 5.1にそれぞれの細孔特性を示す。

Table 5.1 活性炭素繊維電極の細孔特性^{a)}

電極の種類	炭素起源	比表面積 [m ² /g]	細孔容積 [cm ³ /g]	細孔直径 [nm]
GF-7	ピッチ系	990	0.33	0.68
GF-15	ピッチ系	1480	0.64	0.87
GF-20	ピッチ系	1890	0.94	1.02
FT-10	フェノール樹脂系	1120	0.36	0.64
FT-25	フェノール樹脂系	2170	0.86	0.81

a) 窒素吸着等温線をt-plot法により解析して得た。

上記の細孔特性は、定容量式高精度ガス吸着装置（日本ベル株式会社製；BELSORP 28）で測定した窒素吸着等温線を、前章と同じ理由によりt-plot法で解析して得たものである。また、活性炭素繊維電極は前章と同様の前処理を経たものを実験に供した。

5.2.3 電解質および電解液

水溶液系の電解質として最も一般的なものは硫酸であり、前章ではこれを用いた。しかし、硫酸は1価のカチオン2個と2価のアニオン1個で電気的中性が成立することから、蓄電平衡状態において正極と負極とで容量発現に寄与するイオンの数が異なると考えられ、固液界面における状態を把握するにはやや複雑な電解質である

う。また硫酸の電離は2段階であり、それぞれに電離平衡があるため、電解液中ですべての分子が電離せず、所定濃度を實現していないであろう。

そこで蓄電状態や動的特性の把握という目的に対して、より基本的で比較的考察に適していると思われる「水溶液中でほぼ完全に電離すると考えられる1価の対称電解質」を用いることにした。また、各電解質のカチオンあるいはアニオンのいずれかが共通であれば、単極での測定に基づいて各イオンの挙動がより明確になると考えられることから、本研究では、HCl、LiCl、NaClおよびKClを電解質に用い、それぞれについて1 mol/l、0.1 mol/l、0.01 mol/l、 10^{-3} mol/l、 10^{-4} mol/lの5種類の濃度の水溶液を調製して電解液とした。

5.3 結果および考察

5.3.1 電極材料の影響

一般に平板コンデンサでは静電容量は電極の表面積に比例する。これは、電極表面に正負の電荷が対向するためである。多孔質電極を用いた電気二重層キャパシタの場合は、固体表面の電荷に対して電解質イオンが配向する蓄電状態が考えられ、やはり比表面積が静電容量に影響を及ぼすと思われる。そこで、電極材料の比表面積と静電容量の関係を調べた。結果をFig.5.3およびFig.5.4に示す。

電極の比表面積は、GF-7の $990\text{ m}^2/\text{g}$ に対しGF-20では約2倍の $1890\text{ m}^2/\text{g}$ である。しかし、いずれの電解液を用いた場合でも両者の静電容量には比表面積ほどの差が認められず、GF-15も含めた比較からも静電容量は比表面積に比例していない。電解液濃度を1 mol/lとしてイオン量を増やしても同様の結果であった。これは、活性炭電気二重層キャパシタでは静電容量と比表面積の関係が平板コンデンサのような単純なものではなく、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示している。

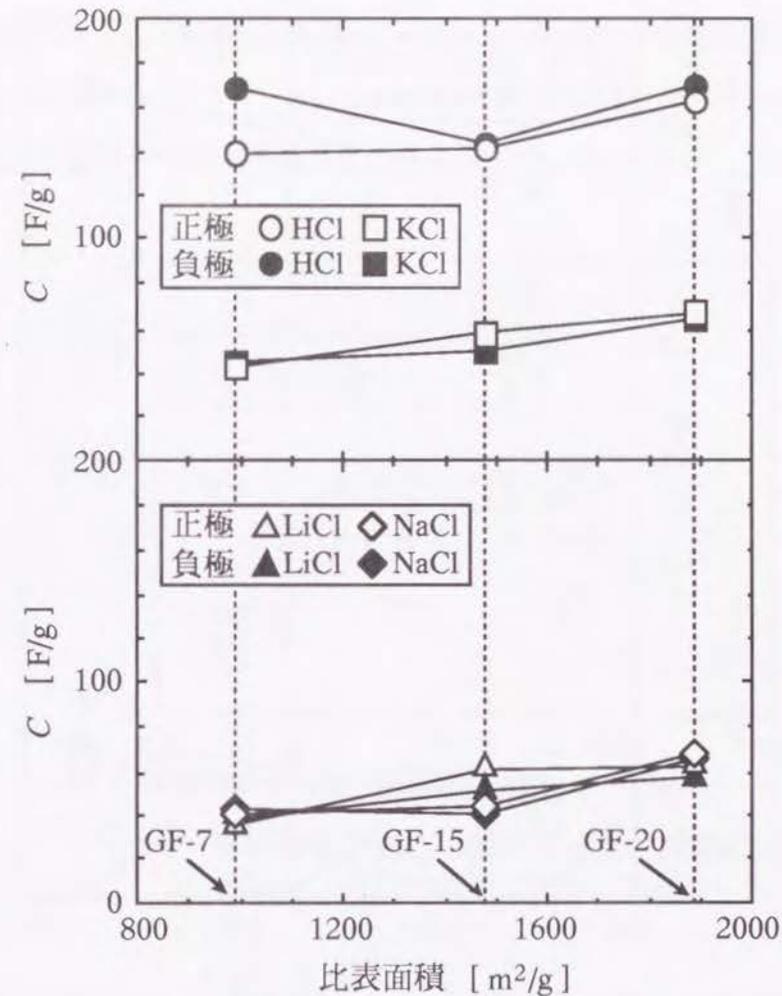


Fig.5.3 単極静電容量に及ぼす比表面積の影響 (電解液濃度 0.01 mol/l の場合)

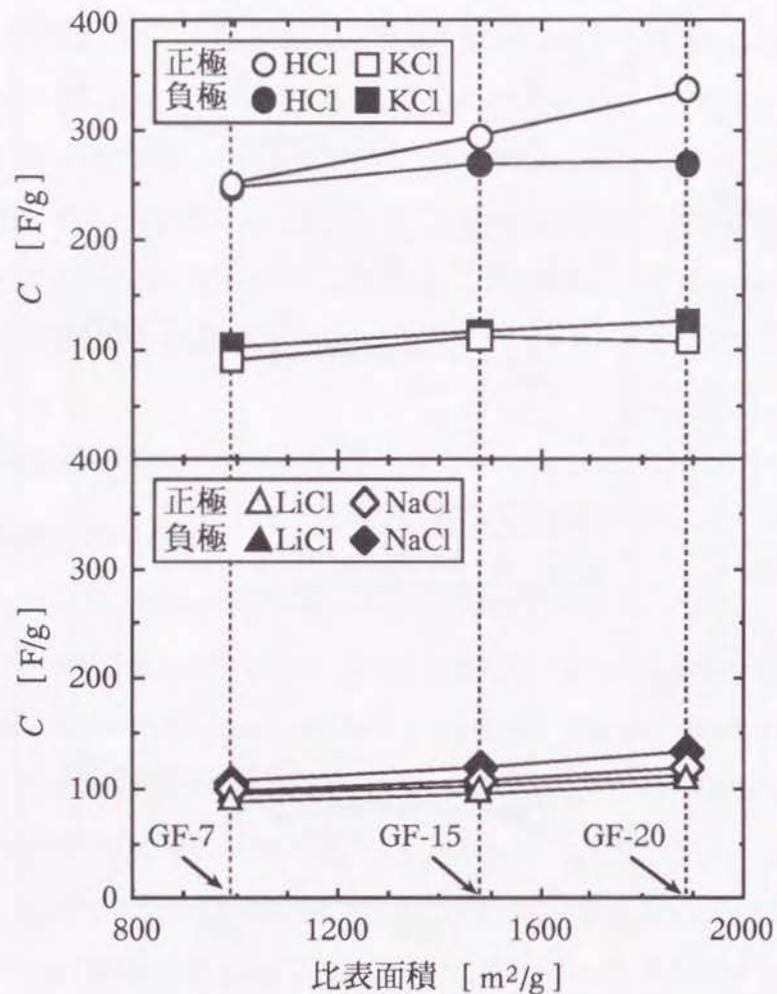


Fig.5.4 単極静電容量に及ぼす比表面積の影響 (電解液濃度 1 mol/l の場合)

Figs.5.3, 5.4はいずれもピッチ系活性炭素繊維を電極に用いたときの実験結果を示したものである。一般にピッチ系の活性炭は灰分や無機物等の不純物を含んでおり、固体表面に存在する不純物の近傍に電解質イオンが配向するような場合には異なる蓄電状態をとる可能性も考えられる。Figs.5.3, 5.4はその影響が現れたものであるとも考えられる。そこで、フェノール樹脂を起源とする、不純物を含まない活性炭素繊維を電極に用いた実験も行なった。結果をFig.5.5に示す。

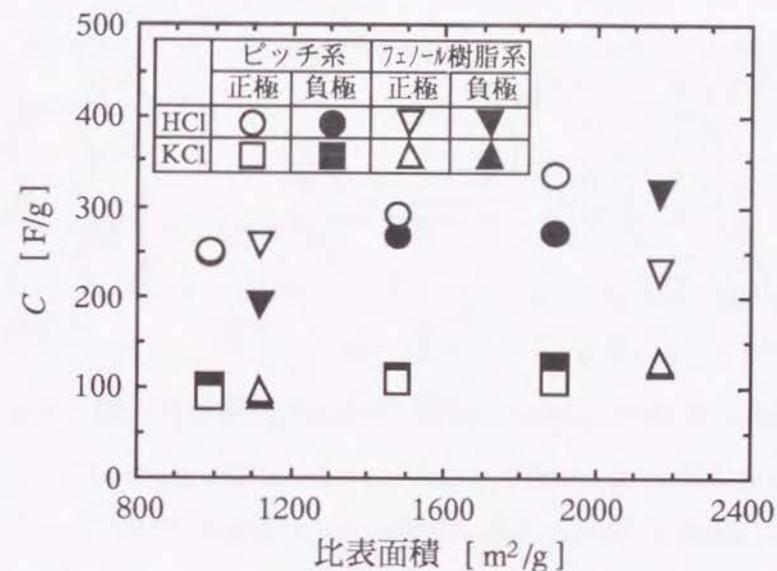


Fig.5.5 単極静電容量と比表面積および炭素起源の関係 (電解液濃度 1 mol/l の場合)

やはり単極静電容量は比表面積に対して大きな変化を示さず、両者の間に比例関係がないことがわかる。このような傾向は、ピッチ系活性炭素繊維に含まれる不純物の影響によるものではなく、多孔質炭素電極についてある程度一般的に成立する関係であると考えられる。

静電容量は、蓄電状態において電解質イオンが電極表面の電荷に対して何らかの

形で配位することにより発現する。電極の比表面積を変えても静電容量があまり変化しないという結果は、活性炭素繊維の表面化学構造と電解質イオンの配位する部位との関連を示唆している。活性炭の表面化学構造は基底面とエッジ面に分類される。基底面は芳香環が同一面に並んだ部分であり、エッジ面は基底面に対して垂直な部分であるとされている (Randin and Yeager, 1971; Hagiwara, 1989)。その概略を Fig.5.6 に示す。

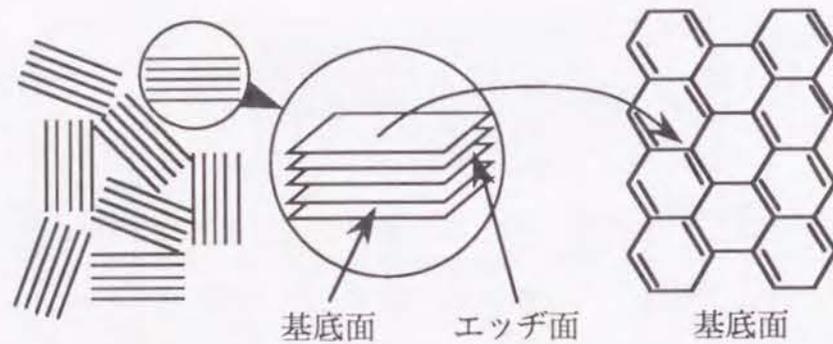


Fig.5.6 活性炭の表面化学構造の概略

SaitoとTabuchi (1990)によれば、賦活時にはエッジ面が活性点となって選択的に反応する。活性炭の製造過程における賦活の際には、新たな基底面を露出させながらエッジ面が後退していくものと考えられる。したがって、賦活過程においてエッジ面が増加するとは考えにくく、主に基底面の増加により比表面積が増加すると考えられる。また、Randinらによるとエッジ面の静電容量は基底面の静電容量の10倍以上にもなる (Randin and Yeager, 1972; Randin and Yeager, 1975) ため、静電容量に対する基底面の寄与は小さいと考えられる。

以上のことから、賦活過程において比表面積が増加しても、これは静電容量への寄与の小さい基底面の増加によるものであり、静電容量の大きなエッジ面はほとんど

増加しないため、比表面積による静電容量の差が小さくなったと考えられる。したがって、静電容量の増加のためには、電極の比表面積を単に増やすのではなく、エッジ面が多く存在するような表面状態を付与することが有効であると考えられる。

5.3.2 電解質イオン種の影響

前節で示したFigs.5.3-5.5からわかるように、電解液によって静電容量に大きな差が生じている。そこで、電極材料および電解液濃度について同一条件とし、単極静電容量に与える電解質イオン種の影響を調べるとともに電解質イオンの固液界面における蓄電状態を考察する。

(1) 負極静電容量とカチオンの蓄電状態

負極ではカチオンが配位して電気二重層が形成される。本研究に用いた電解質ではカチオンがそれぞれ異なっており、負極静電容量にその影響が現れる可能性が考えられる。濃度 1 mol/l および 0.01 mol/l の各電解液での負極静電容量の測定結果を Fig.5.7 に示す。正塩水溶液を用いた場合の負極静電容量はいずれの電解液でもほぼ等しかったのに対し、HCl 水溶液ではその 2~3 倍もの大きな値を示した。

電気二重層構造は種々提案されているが、固体表面の電荷に対して反対符号の電荷を帯びたイオンが配向し、いわゆる Helmholtz 層を形成すると考えるのが一般的である。平行平板コンデンサでは電気容量が両極間距離に反比例するが、電気二重層キャパシタに関しては電極表面電荷と対イオン間の距離が静電容量に関係するとみられる。Fig.5.7の結果は、Helmholtz層を形成するカチオンの表面電荷からの距離に関して、各種金属イオンではほぼ等しいが、水素イオンだけは金属イオンの場合と異なっていることを示唆している。電極表面電荷とイオン間の距離は蓄電状態と直接関係しており、金属イオンと水素イオンの相違を次のように考察した。

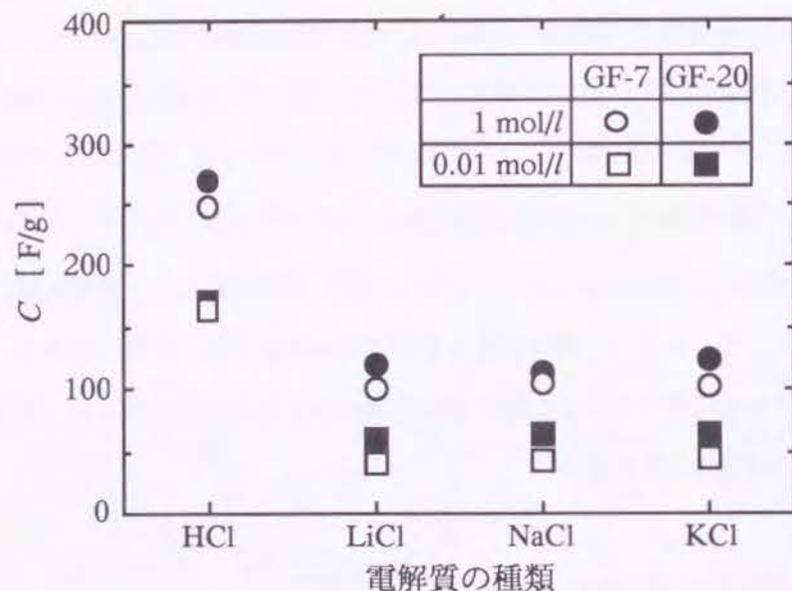


Fig.5.7 電解質の違いによる負極静電容量への影響 (電解液濃度 1 mol/l および 0.01 mol/l の場合)

一般にイオンは水中で水和しており、その周囲に水分子を伴っている。Table 5.2 には各イオンの結晶論的イオン半径 (結晶中でのイオン半径)、水中での水和イオン半径および水和数を示す (Israelachvili, 1991)。Li⁺とK⁺の結晶論的イオン半径を比較すると、Li⁺は0.068 nm、K⁺は0.133 nmとK⁺の方がLi⁺の2倍程度大きな値を示す。静電容量の大きさは正負電荷間の距離に反比例するので、表面電荷と対イオンが向かい合って並んでいるHelmholtz層を金属イオンが単独で形成しているならば、LiCl水溶液とKCl水溶液とでは、負極静電容量は2倍程度異なる値を示すはずである。しかしFig.5.7の結果では、両者の静電容量はほぼ等しくなっており、金属イオンが単独でHelmholtz層を形成しているとは考えにくい。

Table 5.2 各イオンの水和イオン半径と水和数

イオン種	裸のイオン半径 [nm]	水和イオン半径 [nm]	水和数 (±1)	水和水の寿命 [s]
H ₃ O ⁺	—	0.28	3	—
Li ⁺	0.068	0.38	5~6	10 ⁻⁹ ~10 ⁻⁸
Na ⁺	0.095	0.36	4~5	10 ⁻⁹
K ⁺	0.133	0.33	3~4	10 ⁻⁹
Cl ⁻	0.181	0.33	1	

ここでイオンの水和状態を考えると、小さいイオンほどより多く水和される傾向があり、水和数はTable 5.2よりLi⁺で5~6、K⁺では3~4である。Fig.5.8に示すように水和殻を持った状態で電気二重層を形成すると考えると、各金属イオンは水分子を介して表面電荷と相互作用するため、結晶論的イオン半径ではなく水和イオン半径が静電容量に反映されることになる。Li⁺とK⁺の水和イオン半径は近い値となっていることから、同程度の負極静電容量を示すと考えられる。実験ではそのような結果が得られており、水和殻を伴ったままの蓄電状態が示唆される。Na⁺についても

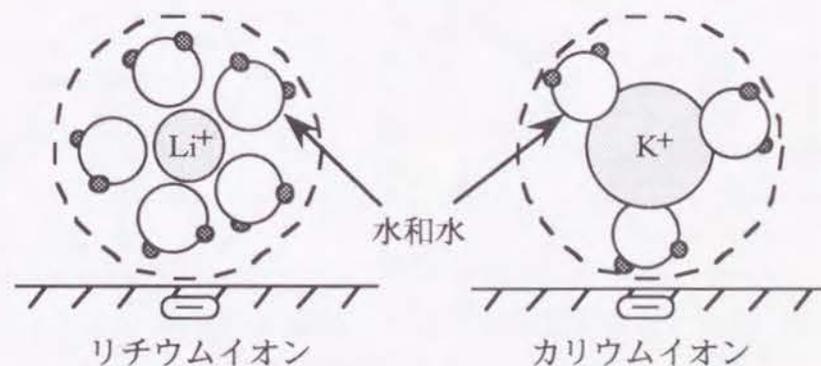


Fig.5.8 負極上での金属イオンの蓄電状態

Li⁺およびK⁺と同程度の負極静電容量を示したが、やはりLi⁺、K⁺と同程度の水和イオン半径をもつとみられることから、水和殻を伴ったままの蓄電状態を考えれば実験結果を説明できる。

一方、H⁺は水中ではヒドロニウムイオン(H₃O⁺)として存在し、その周りに金属イオン同様水分子を伴っている。したがってH₃O⁺も、水分子を介して電極表面電荷と相互作用することになる。この水分子を伴った状態のまま安定であれば、水和イオン半径から判断して、金属イオンの場合とそれほど大差ない負極静電容量を示すはずである。しかし、実験結果は金属イオンの場合よりかなり大きな値となっている。これは、Fig.5.9に示すように、H₃O⁺のもつ陽電荷が電極表面電荷との間の静電気力により引きつけられ、H₃O⁺と水和水の間の水素結合に沿って移動する現象、いわゆるプロトントランスファーが起こり得るためと考えられる。このプロトントランスファーにより陽電荷は電極表面に近づくことが可能となる。

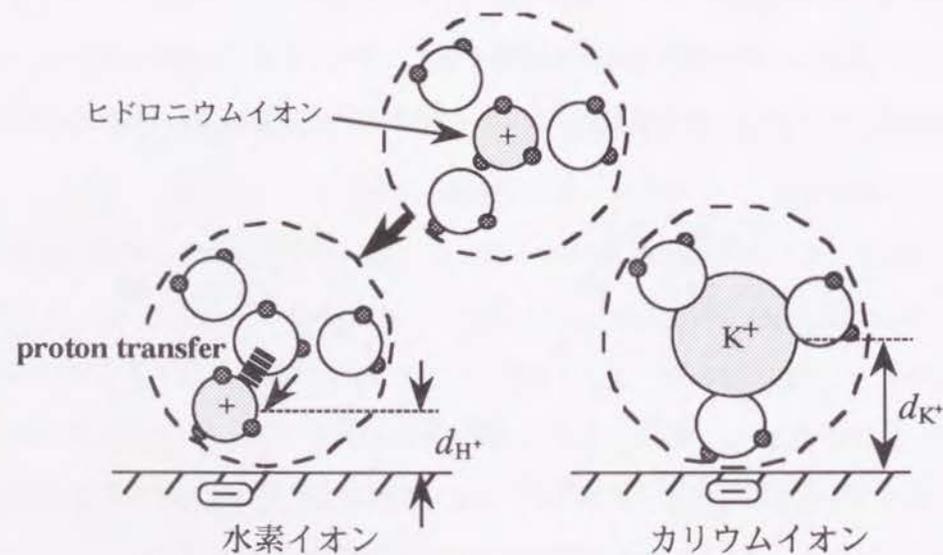


Fig.5.9 水素イオンとカリウムイオンの蓄電状態の相違

したがって、表面電荷とイオンとの間の距離は水和殻を形成しているK⁺などの金属イオンより小さくなり、H⁺では大きな静電容量を示すと考えられる。負極については以上のような蓄電状態を考えることにより、カチオン種が負極静電容量に及ぼす影響の解釈が可能である。

(2) 正極静電容量

正極静電容量に及ぼすイオン種の影響を測定した結果をFig.5.10に示す。Fig.5.7との比較からわかるように、正極と負極では単極静電容量が同程度となった。また、負極静電容量と同様に正塩水溶液での正極静電容量はほぼ等しく、HCl水溶液を用いた場合の静電容量は2~3倍程度大きな値を示した。

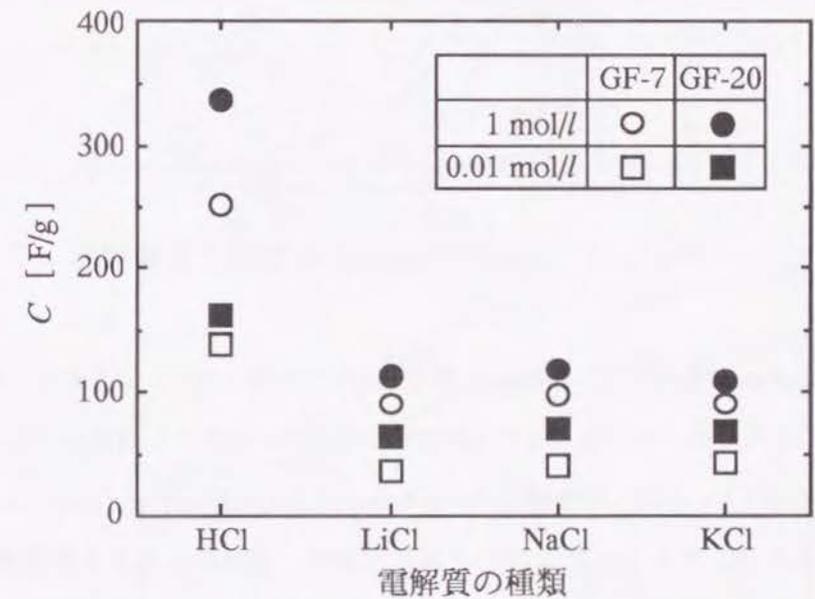


Fig.5.10 電解質の違いによる正極静電容量への影響 (電解液濃度 1 mol/l および 0.01 mol/l の場合)

いずれの電解液の場合でもアニオンはCl⁻で共通である。したがって、正極ではこ

のCl⁻がHelmholtz層を形成することから、全ての系で同程度の静電容量を示すはずである。しかし、HCl水溶液の静電容量だけが他の電解液に比べて大きい値を示しており、Helmholtz層内の対イオンの単純な配位ではない可能性が考えられる。そこで、Helmholtz層の外側に広がっていると考えられる拡散二重層の寄与を検討した。

Gouy-Chapmanの模型は電気二重層構造を表わす一般的なモデルとしてよく知られている。Fig.5.11に、電極電位 ϕ_e と液相沖合電位 ϕ_s の間の電位変化の様子とともに、Gouy-Chapmanの模型を概略的に示す。

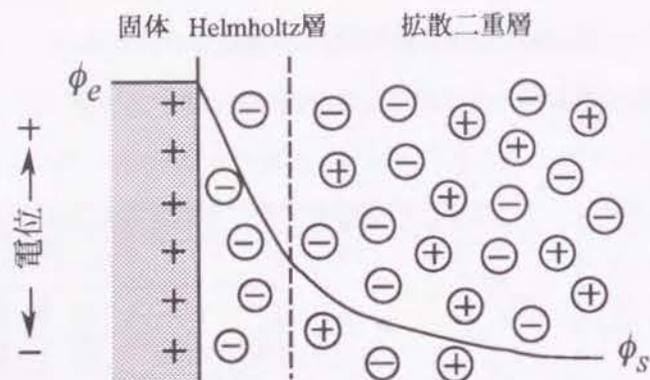


Fig.5.11 Gouy-Chapmanの電気二重層模型

Gouy-Chapmanの模型では、Helmholtz層の外側に二重層を形成しようとする静電力とイオンの分布を均一にしようとする熱運動との釣合いを考えた領域があり、拡散二重層と呼ばれる。拡散二重層模型は、Poissonの電位と距離の関係式およびBoltzmannの分布則を導入することによりつくられ、拡散二重層のみによる静電容量は、Helmholtz面と液相沖合の間の電位差 $\Delta\phi_s$ を用いて次式で与えられる。

$$C_{dif} = F \left(\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r c_i}{RT} \right)^{1/2} \cosh \left(\frac{F\Delta\phi_s}{2RT} \right) \quad (5.1)$$

式(5.1)によれば、拡散二重層における静電容量はバルク中の電解液濃度 c_i の1/2乗に比例する。静電容量に対して拡散二重層の寄与が支配的であれば、静電容量と電解液濃度の関係は両対数グラフ上で傾き1/2の直線となるであろう。拡散二重層の影響を検討し、正極におけるCl⁻の蓄電状態を考察するためには、電解液濃度が静電容量に及ぼす影響を調べるのが不可欠となる。これについて次節で述べる。

5.3.3 電解液濃度の影響

(1) 静電容量に対する拡散二重層の寄与

多孔質炭素電極にGF-7を用いて電解液濃度を変えたときの正極静電容量の測定結果をFig.5.12に示す。ただし、ここでは酸水溶液と正塩水溶液の比較のため、HClおよびKClの場合の測定結果を示した。

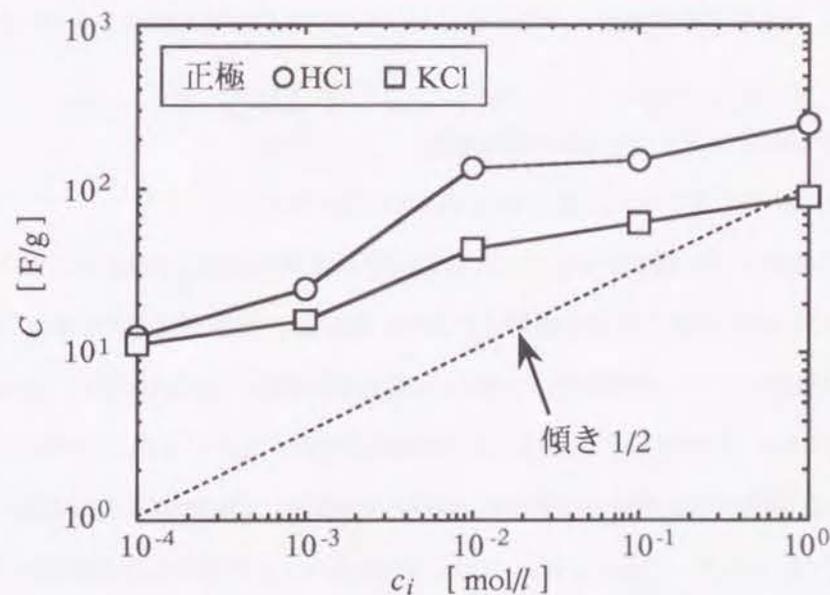


Fig.5.12 正極静電容量に及ぼす電解液濃度の影響 (電極: GF-7)

Fig.5.12の測定結果は傾き1/2の直線とはならなかった。イオンの一部は電極表面近傍に引き寄せられて電気二重層を形成しているため、蓄電平衡状態におけるバルク中の電解液濃度が所定濃度よりも小さくなって、Fig.5.12の測定点は厳密には低濃度側にシフトするはずである。しかし、その点を考慮しても実験結果の傾きは1/2からさらに離れる方向であり、傾きが1/2とならないことは明らかである。したがって、静電容量に対する拡散二重層の寄与は支配的であるとは言えず、やはり電極表面電荷に配位してHelmholtz層を形成する対イオンが容量発現の主因として寄与すると考えるべきであることがわかる。

また注目すべきは、高濃度領域では正塩水溶液を用いた場合よりもHCl水溶液での静電容量の方が顕著に大きかったが、低濃度では両者の差が小さくなってHClおよびKClのいずれについても同程度の静電容量を示すようになる点である。これは、Cl⁻の蓄電状態がHClの濃度によって変化することを示唆している。酸水溶液の場合プロトントランスファーなど特殊な性質を持つことから、負極静電容量の場合と同様に、その影響を考慮に入れた正極におけるCl⁻の配位状態の考察が必要であろう。

(2) 正極におけるアニオン(Cl⁻)の蓄電状態

以上の結果に基づき、正極でのCl⁻の蓄電状態を考察する。

H⁺の濃度が高い場合、Fig.5.13に示すような機構が考えられる。Cl⁻も水中ではTable 5.2に示す程度の水和水を伴っており、さらに、HCl水溶液の場合には周りにH₃O⁺も存在する。したがって、水素結合に沿った陽電荷の移動により、Cl⁻に伴う水和水がプロトンを受け取ってH₃O⁺になる確率が発生する。プロトントランスファーによる陽電荷の移動速度は、熱運動に基づく水和水の交換速度よりも少なくとも1オーダー以上大きい(Conway *et al.*, 1956; Gagliardi, 1973; Gagliardi, 1974)ため、水和水が頻繁にプロトントランスファーにさらされるような条件下では水和水が安定に存

在できず、Cl⁻は水和水を伴わない裸の状態に近くなると考えられる。H⁺の濃度が高ければプロトントランスファーの起こる頻度が大きくなって、このような状態を生ずる確率が高くなるであろう。以上のことから、H⁺の濃度が高い場合には水和水が安定に存在できず、Cl⁻が水和水を伴わない状態で固体表面に接近する確率が高くなり、その結果、電極表面電荷とCl⁻の電荷中心の間の距離が小さくなって大きな静電容量を示すと考えられる。

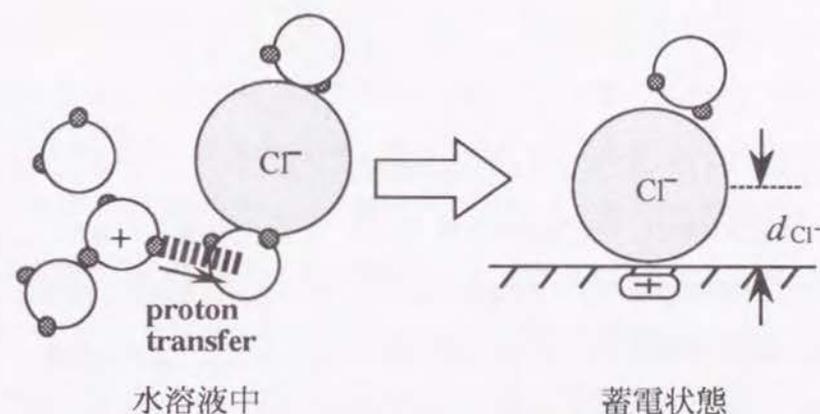


Fig.5.13 正極における塩化物イオンの蓄電状態
(水素イオン濃度が高い場合)

一方、H⁺の濃度が低い場合は、Fig.5.14に示すような状態にあると考えられる。この場合、水和水の周りに存在するH₃O⁺が少なく、水和水がプロトントランスファーの影響を受ける頻度がかなり低くなるとみられる。したがって、水和水が比較的安定に存在し、Cl⁻は水分子を介して表面電荷と相互作用する確率が高くなるため、HCl濃度が低い場合には水和水の半径が反映されて正塩水溶液の正極静電容量と同程度の静電容量を示すと考えられる。

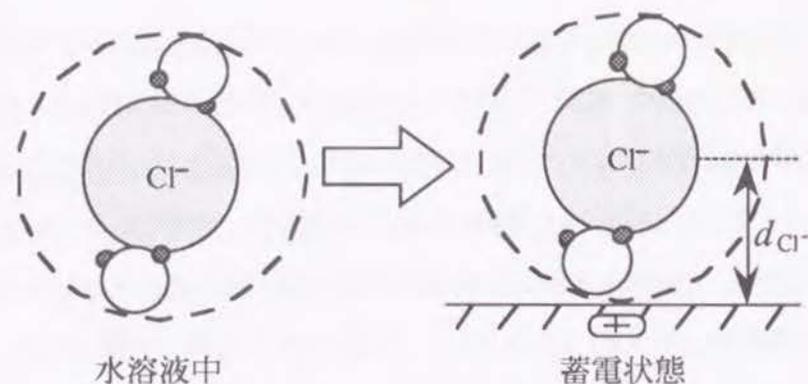


Fig.5.14 正極における塩化物イオンの蓄電状態
(水素イオン濃度が低い場合)

Figs.5.13, 5.14に示したような, H^+ の濃度とプロトントランスファーを関連づけたメカニズムに基づいて蓄電状態を考えれば, HClの濃度が高い場合には正極静電容量が正塩水溶液の場合よりも顕著に大きくなり, HCl濃度が低い場合には正塩水溶液と同程度の静電容量を示すことが説明できる. ただし, Cl^- の水和数は1程度と小さいため, HCl濃度が低い場合にも Cl^- が電極表面に接近する確率が高いとみられるが, 周囲には水和水以外にも水分子が存在しており, これらの水分子が Cl^- の蓄電平衡状態に関与している可能性も考えられる. これについては, より詳細な検討を要する課題であろう.

5.4 結論

本章では, 多孔質炭素材料を電極に用いた系について平衡論的検討を行なった. モデルセルに参照電極を組み込んで3極方式による充放電実験を行ない, 速度過程の影響を含まない真の単極静電容量を測定した. 電極材料や電解液等の条件を様々に変えて単極容量に及ぼす影響を調べるとともに, 固液界面蓄電状態を推定した.

平行平板コンデンサとは異なり, 静電容量と比表面積の間に比例関係は認められず, 静電容量は比表面積ほどには変化しなかった. このことから多孔質電極の全表面が電気二重層の形成に必ずしも有効でないことがわかった. これは, 静電容量に対して炭素電極表面のエッジ面の寄与が支配的であるためと考えられる.

電気二重層キャパシタの静電容量には電極表面電荷とイオン間の距離が反映されることから, 固液界面におけるイオンの蓄電状態に関する知見を得るために電解質の種類を変えて測定したところ, 電解液に正塩水溶液を用いた場合の負極静電容量はほぼ等しかったが, HCl水溶液ではその2~3倍程度大きな値を示した. 結晶論的イオン半径および水和イオン半径から判断して, 正塩水溶液中の金属イオンが水和水を伴った状態で固体表面電荷に対して配位するのに対し, HCl水溶液ではヒドロニウムイオンと周囲の水分子の間でプロトントランスファーが起こって, 電極表面電荷と電解液中の陽電荷の間の距離がより小さくなるためと考えられる.

正極についてもHCl水溶液の場合だけ特に大きな単極静電容量を示した. 電解液濃度を様々に変えて測定した結果, 高濃度ではHCl水溶液での静電容量だけが顕著に大きかったが, 低濃度ではその差が小さくなって同程度の静電容量となった. HCl濃度が高いとプロトントランスファーの影響で水和水が安定に存在せず, Cl^- が裸の状態に電極表面に接近するが, 濃度が低い場合は水和水が比較的安定で, Cl^- が水和水を介して電極表面電荷に対して配位する蓄電状態が考えられる.

以上のように, 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メカニズムに基づく蓄電平衡状態を考えることにより, 単極静電容量の測定結果を説明できる.

本章で得た知見に基づく, 炭化方法や賦活方法などを工夫してエッジ面が多く存在する活性炭電極を製造し, 高濃度の酸水溶液と組み合わせてキャパシタを構成することにより, 大きな静電容量を効率よく実現できると考えられる.

第6章 単極充放電過程の速度論的検討

6.1 緒言

従来の活性炭電気二重層キャパシタの高性能化を図り、大容量かつ高度な急速充放能力を有するキャパシタを開発するためには、多孔質炭素電極を用いたときの電解質イオンの固液界面蓄電状態や充放電過程における動的特性に関する知見を得ることが不可欠である。固液界面蓄電状態に関しては前章で考察した。一方の充放電過程における電解質イオンの動的特性については、活性炭電気二重層キャパシタに関する既往の研究でもほとんど触れられていない。従来バックアップ電源として多用されてきた商業ベースのキャパシタは、静電容量のみがその評価対象であったためである。

本章では、前章と同様の装置と実験操作により単極充放電実験を行なって得られる過渡応答について述べる。正極、負極それぞれについて、多孔質炭素電極の細孔特性、イオン種およびその濃度が充放電過程に及ぼす影響を考察し、その結果をもとに充放電過程における電解質イオンの移動機構等の動的特性に関して検討する。

6.2 実験

6.2.1 実験装置および実験操作

実験装置やモデルセルの構成は前章に示したFig.5.1と同じである。実験操作もまた前章と同じであるが、本章では、Fig.5.2(a)に概略的に示しているステップ状単極電位変化に伴う電流の経時変化を特に扱うことになる。過渡応答における電流の変化の解析に関しては、別に項目をもうけて後述する。なお、過渡応答の解析の過程で真の単極静電容量が必要となるが、これには前章で得た値を用いた。

6.2.2 多孔質炭素電極

本章では、前章と同じ活性炭繊維を電極に用いた。その細孔特性はTable 5.1に示したとおりである。また、活性炭繊維電極の前処理も前章と同様に、第4章で述べた方法にしたがった。

6.2.3 電解質および電解液

前章と同様に、HCl, LiCl, NaCl および KCl を電解質に用いた。それぞれの電解液（水溶液）の濃度もまた前章と同じである。

6.3 過渡応答の解析方法

電解質イオンの動的特性を比較・検討するためには、キャパシタの充放電過程をモデル化する必要がある。本研究では、過渡応答における電流の経時変化を、Poseyらが提案したモデル (Posey and Morozumi, 1966) にしたがって検討した。このモデルは、電極電位 ϕ_e と液相電位 ϕ_s の間の電圧 $V (= \phi_e - \phi_s)$ の勾配を推進力として、電荷が電極中の液相を電極厚さ方向にのみ移動するという次元近似に基づいている。イオンの移動を一次元的なものと限定していることやイオンの移動空間である液相部分に細孔内とバルクに近い領域との区別がないことなどの理由により、Poseyらのモデルは、キャパシタにおけるイオン挙動を表現するモデルとしては限界があると考えられるが、定性的な議論に対しては十分な知見を与えるものである。このPoseyらのモデルに基づいて、本研究のキャパシタのモデルセルおよびその充放電過程における電荷の流れをモデル化した概略図をFig.6.1に示す。

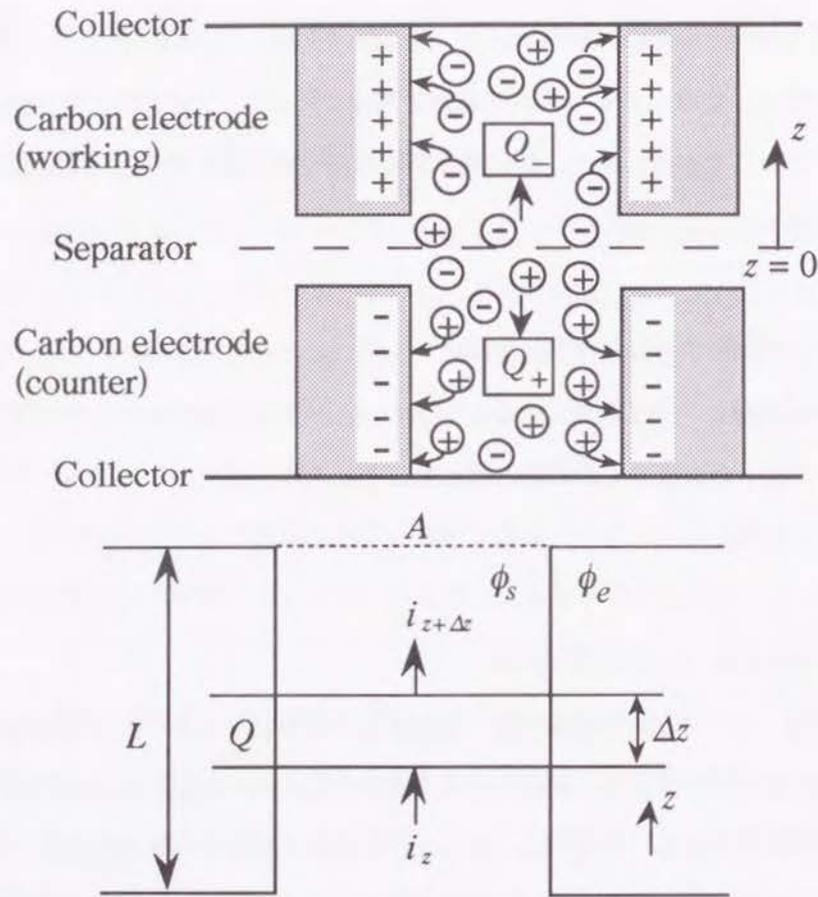


Fig.6.1 一次元泳動モデルに基づいたキャパシタの充放電過程のモデル化

このモデルを出発点として、過渡応答における発生電流を定式化する。電極の微小厚さ Δz における微小時間 Δt の間の電気量の収支は式(6.1)で表される。

$$Q_{app}(Q_{t+\Delta t} - Q_t)A\Delta z = -A(i_{z+\Delta z} - i_z)\Delta t \quad (6.1)$$

キャパシタにおける電圧と蓄電電気量の関係を表す $Q = CV$ を代入し、 $\Delta z, \Delta t \rightarrow 0$ の極限をとると、式(6.2)が得られる。

$$Q_{app}C \frac{\partial V}{\partial t} = -\frac{\partial i}{\partial z} \quad (6.2)$$

一方、定義により

$$i = -\kappa_e \frac{\partial V}{\partial z} \quad (6.3)$$

式(6.3)の両辺を z で微分すると式(6.4)を得る。

$$\frac{\partial i}{\partial z} = -\kappa_e \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \quad (6.4)$$

式(6.4)を式(6.2)に代入し、 $Q = CV$ を用いて変形すると次式が成り立つ。

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\kappa_e}{Q_{app}C} \frac{\partial^2 Q}{\partial z^2} \quad (6.5)$$

$$\text{I.C. } t = 0, 0 < z < L: Q = Q_0 = CV_0$$

$$\text{B.C.1 } z = 0, t > 0: Q = Q_\infty = CV_\infty$$

$$\text{B.C.2 } z = L: \frac{\partial Q}{\partial z} = 0$$

式(6.5)はいわゆる拡散型の偏微分方程式であり、その解析解は級数解の形で次式で与えられる。

$$\frac{Q(z,t) - Q_0}{Q_\infty - Q_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left\{- (2n+1)^2 \frac{\pi^2}{4L^2 Q_{app}} \kappa_e \frac{t}{C}\right\} \cos \frac{(2n+1)\pi z}{2L} \quad (6.6)$$

したがって、過渡応答時に現れる電流を I で表すと次式を得る。

$$I = \frac{\partial \left\{ Q_{app} A \int Q(z,t) dz \right\}}{\partial t} = I_0 \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{- (2n+1)^2 \frac{\pi^2}{4L^2 Q_{app}} \kappa_e \frac{t}{C}\right\} \quad (6.7)$$

ただし、
$$I_0 = (Q_\infty - Q_0) \frac{2\kappa_e}{L^2 Q_{app} C} = WC(V_\infty - V_0) \frac{2\kappa_e}{L^2 Q_{app} C} \quad (6.8)$$

式(6.7)で I_0 および κ_e をパラメータとして実測値と計算値とのフィッティングを行なうことにより有効電導度 κ_e を決定した。この有効電導度を比較して、充放電過程における電解質イオンの動的特性を検討する。 I_0 に置き換えられる式(6.8)において、 $(V_\infty - V_0)$ は過渡応答前後の蓄電平衡状態の間の単極電位の変化量に相当するから、本研究では0.05Vに等しく、また $(Q_\infty - Q_0)$ は実験により求めることができる。作用極の電極厚さ、見かけ密度などは、Table 6.1に示すとおり別に得られて既知であることから、単極静電容量が明らかであれば、式(6.7)における未知数は κ_e のみである。したがって、 κ_e のみをパラメータとしたフィッティングが可能ではあるが、作用極の電極厚さや見かけ密度に関わる誤差の影響を考慮して、本研究では、 I_0 および κ_e の2パラメータでフィッティングを行なった。

Table 6.1 活性炭素繊維電極の荷重圧下の単極厚さおよび見かけ密度

電極の種類	L [m]	ρ_{app} [g/m ³]
GF-7	1.1×10^{-3}	1.23×10^5
GF-15	1.5×10^{-3}	1.09×10^5
GF-20	1.5×10^{-3}	8.76×10^4

FT-10	1.4×10^{-3}	1.99×10^5
FT-25	0.9×10^{-3}	1.38×10^5

式(6.7)によれば、時間 t に対する電流値 I のプロットには単極静電容量 C の影響が含まれてしまう。前章で述べたように、電解質の種類や電解液濃度によって静電容量が大きく異なるため、横軸に時間を用いて過渡応答を単純に比較することはできない。時間の代わりに t/C を横軸にとれば、過渡応答時の発生電流の経時変化は κ_e の相違を直接反映したものとなり、単極静電容量が異なる場合にも結果を視覚的

に比較できるようになることがわかる。

ここで、過渡応答の測定結果およびPoseyらのモデルに基づいて導出された式(6.7)にしたがうフィッティングカーブの一例をFig.6.2に示す。

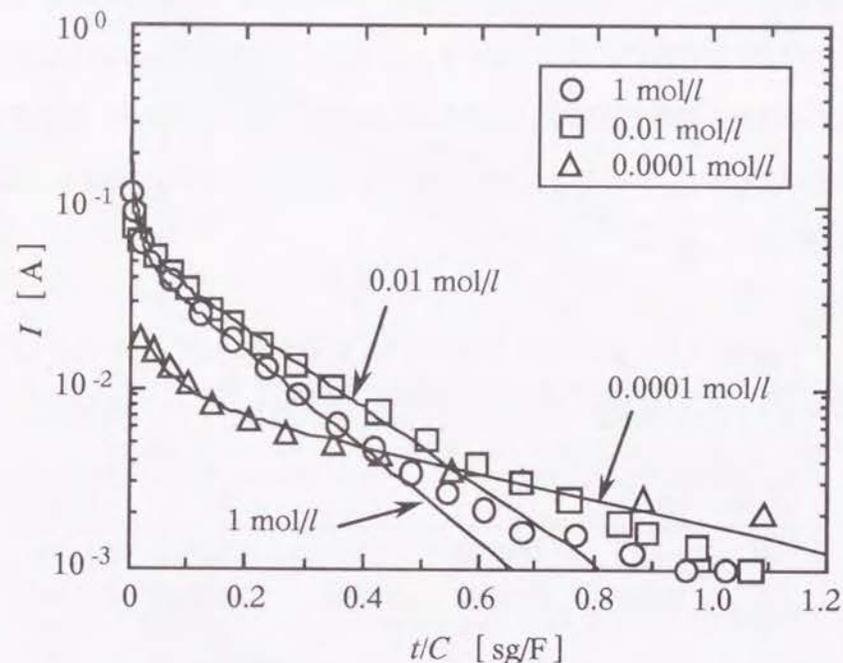


Fig.6.2 Poseyらのモデルによるフィッティングカーブの一例（正極、電極：GF-20、電解液：HCl水溶液）

t/C の値が大きくなるほど実測値とフィッティングカーブの差が大きくなることがわかる。また、電解液濃度が低いほどフィッティングが困難になる傾向があり、前述のようにPoseyらのモデルに限界があることを示唆している。以上の点をふまえ、本研究では、 $t/C < 0.5$ 程度の過渡応答の初期段階に重点を置いたパラメータフィッティングにより有効電導度 κ_e を決定することにした。以下に示す測定結果図には特にフィッティングカーブを併記せず、得られた有効電導度を表に示すことにする。

6.4 結果および考察

6.4.1 正極と負極の比較

電解質は水中では電離してカチオンとアニオンとして存在している。本研究に用いた電解質のうち、KClについてはカチオン、アニオンともに輸率が約0.5でほぼ等しいことがよく知られているが、カチオンとアニオンとでは輸率が異なることが多く、KCl以外の3種類では輸率が大きく異なる。カチオンとアニオンの輸率に関して対照的な例として、KClおよびHClについて各イオンの輸率(Ohki *et al.*, 1993 a)をTable 6.2に示す。

Table 6.2 KClおよびHClの水溶液中におけるカチオンとアニオンの輸率 (298K)

concentration	KCl		HCl	
	K ⁺	Cl ⁻	H ⁺	Cl ⁻
0.1 mol/l	0.4898	0.5102	0.8314	0.1686
0.01 mol/l	0.4902	0.5098	0.8251	0.1749

カチオンとアニオンとで輸率が異なることによって、それぞれ負極、正極の過渡応答に差を生じるかどうか調べた。ここでは、Table 6.2に示した濃度のKCl水溶液およびHCl水溶液を電解液に用いた場合の過渡応答の結果をFig.6.3に示す。

KCl水溶液ではTable 6.2にも示したとおりK⁺とCl⁻の輸率がほぼ等しく、正極と負極とで過渡応答の結果はほとんど一致している。一方、カチオンとアニオンとで輸率が大きく異なるHClについても、極端に大きな差異は見られない。本項では特に示さないが、電解質、電解液濃度、電極材料等の条件を変えても同様の結果となり、輸率が異なることによって正極と負極とで大きな差を生じないことが確認された。

このことから、イオンの輸率とは無関係に、ステップ状単極電位変化に伴って作

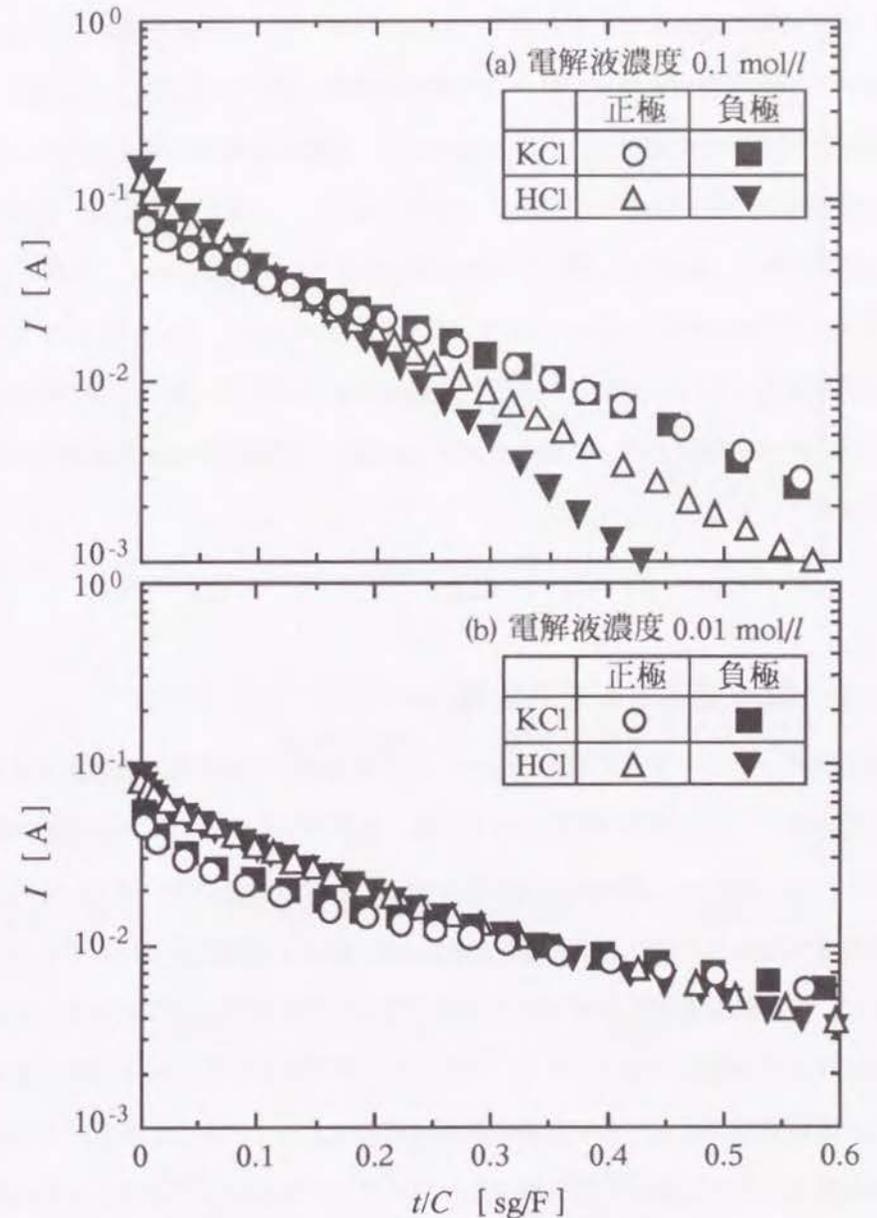


Fig.6.3 KClおよびHCl水溶液を電解液に用いた場合の正極と負極の過渡応答の比較 (電極: GF-20)

用極から脱着するイオン量に等しい電気量の対イオンが対極から脱着することにより、過渡応答電流が発生すると考えられる。イオンのこの種の挙動は、イオンの電気泳動により液相中を電流が流れる一般的な現象と同じものである。したがって、単極電位制御下での過渡応答測定ではあるが、過渡応答電流は常に対極での対イオンの挙動も含めた結果として発生するものであろう。本質的には正極、負極のどちらで測定しても一致する過渡応答結果が得られるのものであるとも考えられる。

本研究では電解質に1価のハロゲン化物を用いており、アニオンはCl⁻でそのいずれにも共通である。正極と負極とで過渡応答がほぼ同じであった実験事実もふまえ、以下の測定結果では、異種のカチオンが電気二重層を形成する負極側の過渡応答を示していくことにする。

6.4.2 電解質イオン種の影響

高性能キャパシタ開発の観点からは、充放電過程における充放電速度が大きな関心事である。これを特徴づける因子として、解析方法の項で述べた有効電導度 κ_e が挙げられる。これは、電解液のみの系に対してその電解液の物性値として与えられる電導度すなわちバルク中の電導度(Ohki *et al.*, 1993 b)に対応するものである。電解質イオンの移動が電気泳動を基本とするならば、有効電導度とバルク中の電導度との比較が重要な意味を持つ。また、バルク中の電導度が各電解液に固有であることから、電解質が異なると過渡応答に差が生じることは十分考えられる。そこで、電解質の種類を変えて過渡応答を測定し、バルク中の電導度とも比較しながら有効電導度に及ぼすイオン種の影響について検討した。測定結果をFig.6.4に示す。また、解析方法の項で述べた手法にしたがい、パラメータフィッティングを行なって得た有効電導度の値を、比較のためにバルク中の電導度と併せてTable 6.3に示す。

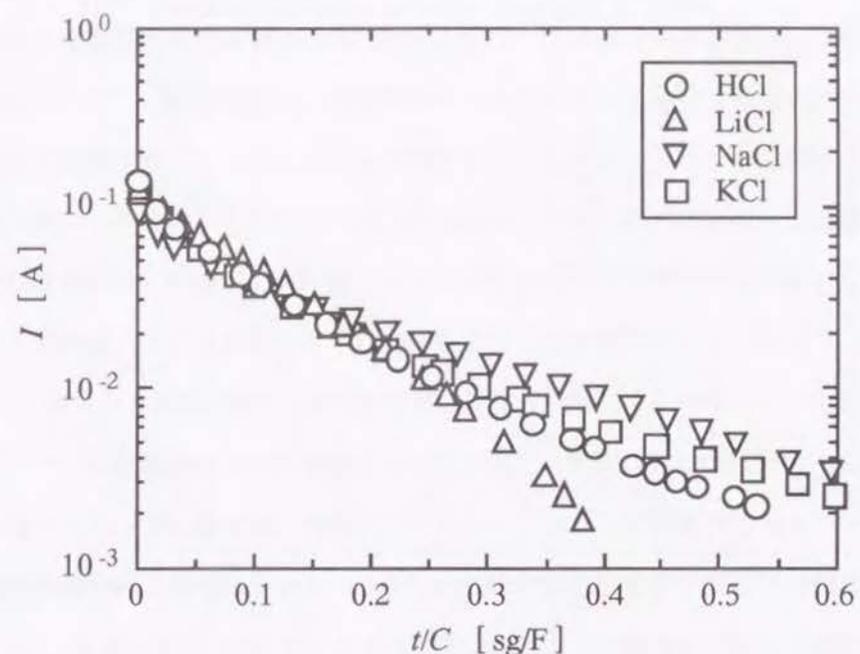


Fig.6.4 種々の電解質での負極側過渡応答の比較
(電極：GF-20, 電解液濃度：1 mol/l)

Table 6.3 種々の電解質での有効電導度およびバルク中の電導度 (電極：GF-20, 電解液濃度：1 mol/l)

電解質	κ_e [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]	κ_b [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]
HCl	0.627	33.28
LiCl	0.633	7.30
NaCl	0.393	8.58
KCl	0.556	11.19

Fig.6.4の結果では、イオン種の違いによる過渡応答の大きな差は認められない。Table 6.3の有効電導度を見ると、NaClの場合だけが比較的有效電導度が小さいようにも思われるが、注目すべきはバルク中の電導度との比較である。バルク中においては各電解液でそれぞれ大きく異なる電導度を示すのに対し、有効電導度はいずれの電解液でもほぼ同程度の値となっており、両者の間にはバルク中の電導度を反映するような直接の相関が見いだせない。イオン種の違いによる有効電導度の差が小さいとすれば、多孔質炭素電極を含む系内における充放電過程での電解質イオンの移動は、バルク中のように単純な電気泳動とは異なる可能性が考えられる。

また、本研究のようなモデルセルを構成した状態での有効電導度は、すべての電解液でバルク中の電導度よりも1~2オーダー小さい値となっている。これは電解液中に活性炭素繊維電極が存在することにより、イオンの移動が繊維間隙や細孔内などの狭小な空間内に限定されて移動抵抗が大きくなるためとみられる。

6.4.3 電極の細孔特性および起源の影響

本研究のように多孔質材料が電解液に浸漬しているような系においては、細孔内の液相中および電極材料の間隙の液相中の両方でイオンの移動が起こり得ると考えられる。Table 6.3での有効電導度とバルク中電導度の比較から推測されるように、活性炭素繊維電極の存在が移動抵抗増大の原因とみられるが、イオンが細孔内の空間を移動する場合には細孔の大きさ、すなわち細孔径が影響を及ぼすと考えられる。そこで、異なる細孔径をもつ種々の電極を用いて過渡応答を測定した。また、一般にピッチ系の活性炭素繊維は灰分や無機物等の不純物を含んでおり、それらが影響を及ぼす可能性も考慮して、フェノール樹脂を炭素起源とする、そのような不純物を含まない電極を用いた実験も行なった。Fig.6.5にその結果を示す。

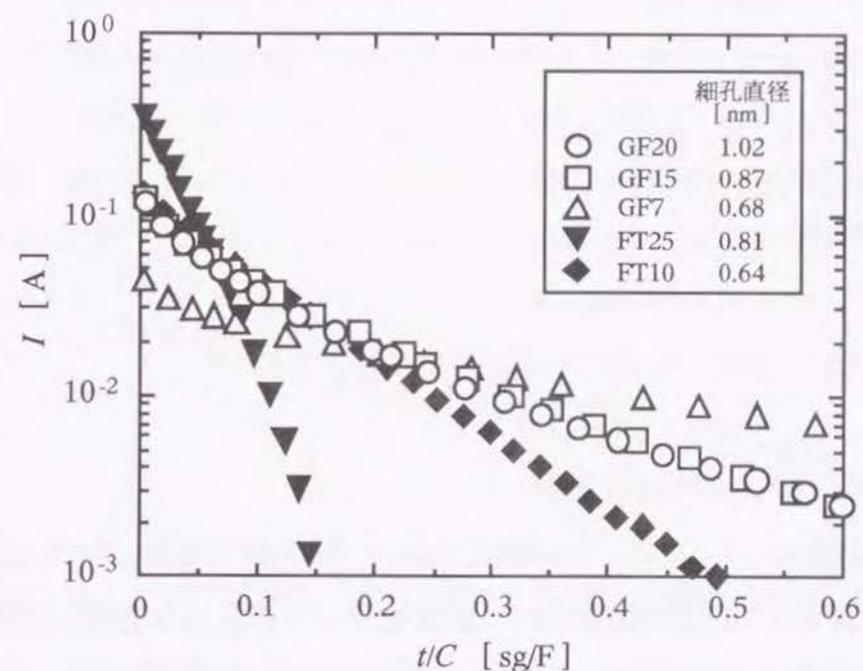


Fig.6.5 負極側過渡応答に及ぼす電極の細孔特性および炭素起源の影響 (電解液: 1 mol/l -KCl 水溶液)

ピッチ系活性炭素繊維を電極に用いた場合の過渡応答を比較してみると、GF-20とGF-15では大きな差が見られないが、より細孔径の小さいGF-7では明らかに電流値の低下が遅かった。不純物を含まないフェノール系活性炭素繊維を電極に用いた場合についても、細孔径の大きなFT-25の方が、細孔径の小さいFT-10よりも電流の減衰が顕著に速かった。したがって、細孔径が小さいほど過渡応答電流の時定数が大きくなり、電解質イオンの移動抵抗が大きくなることが原因と思われる。すなわち、細孔内のような小さな空間内であっても、電解質イオンの移動空間の大きさが充放電速度に影響を及ぼすことがわかる。このことから、活性炭電気二重層キャパシタに高度な急速充放電能力を付与するためには、細孔径の大きい電極材料の方が適していると言えるであろう。

また、炭素起源の異なる、ピッチ系とフェノール系の各電極での過渡応答を比較してみると、GF-15とFT-25、GF-7とFT-10については細孔直径がほぼ等しいにもかかわらず、フェノール系の方がピッチ系に比べて過渡応答がかなり速かった。この結果は、明らかに炭素起源が過渡応答に影響を及ぼすことを示している。電極材料中の不純物等の有無に基づく表面の局所的な分極性の相異により、電極表面電荷の分布やイオンの吸脱着の難易に差を生じることなどが原因となって、充放電過程に影響が及んで発生電流に差が生じた可能性が考えられる。

6.4.4 電解液濃度の影響

Fig.6.4およびFig.6.5では電解液濃度 1mol/l の場合の過渡応答時に現れる電流の経時変化を示したが、電解液中のイオンの総量が増減すれば、充放電過程に影響を及ぼすことは十分考えられる。Fig.6.3における(a)と(b)は、その影響を確認できる一例である。ここでは、まず電解液濃度を0.01mol/l に変えたときの過渡応答に及ぼすイオン種の影響および電極材料の影響を調べた。

電解液濃度0.01mol/l でのイオン種の影響を測定した結果をFig.6.6に示す。またTable 6.4には、パラメータフィッティングにより得られた有効電導度と、同じ濃度でのバルク中の電導度を示した。Fig.6.6からわかるように、6.4.2での結果と同様やはり過渡応答に及ぼすイオン種の影響は小さい。Table 6.4に示した有効電導度の値もイオン種によらず同程度である。しかし、バルク中の電導度との比較から得られる知見は1mol/l の場合とかなり異なる。Table 6.3およびTable 6.4を対比すると、電解液濃度の低下に伴ってバルク中電導度が小さくなるのは当然であるが、有効電導度はバルク中の電導度ほどには小さくなっていない。Table 6.4 に示した0.01mol/l の電解液濃度の場合には、有効電導度がバルク中の電導度と同程度あるいはそれより大きな値となる傾向が見られる。

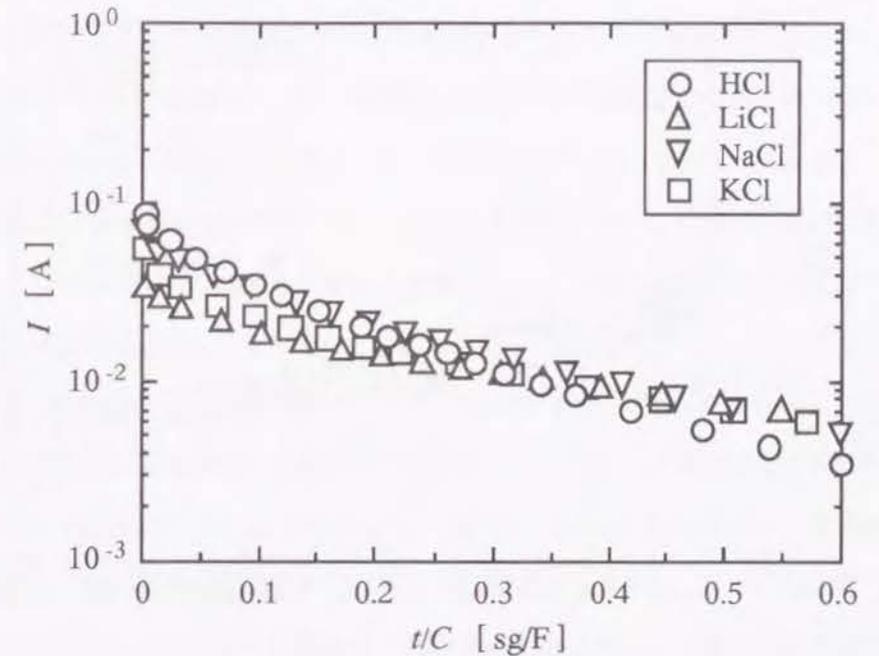


Fig.6.6 種々の電解質での負極側過渡応答の比較（電極：GF-20、電解液濃度：0.01 mol/l）

Table 6.4 種々の電解質での有効電導度およびバルク中の電導度（電極：GF-20、電解液濃度：0.01 mol/l）

電解質	κ_e [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]	κ_b [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$]
HCl	0.391	0.4111
LiCl	0.135	0.1073
NaCl	0.293	0.1185
KCl	0.197	0.1413

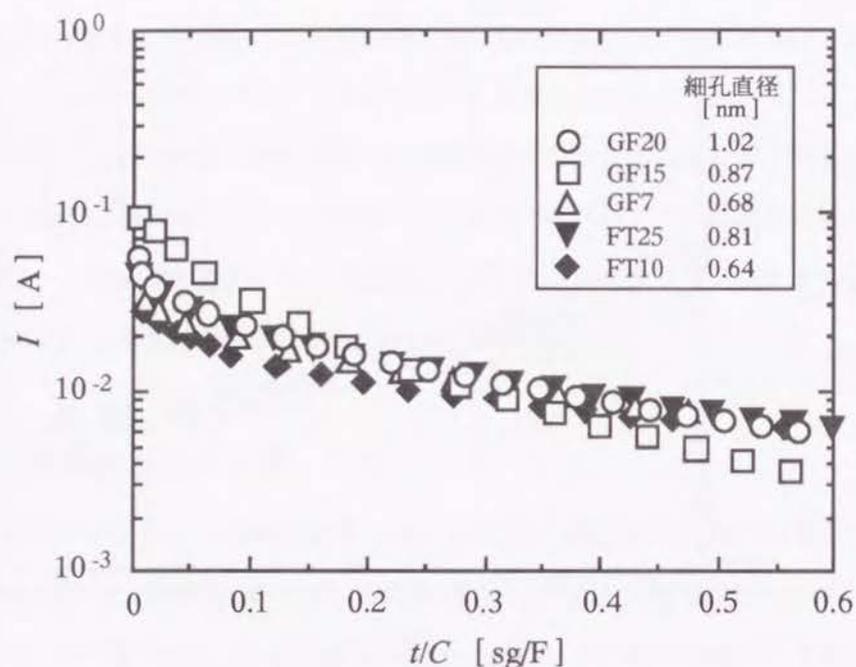


Fig.6.7 負極側過渡応答に及ぼす電極の細孔特性および炭素起源の影響 (電解液: 0.01 mol/l -KCl 水溶液)

Table 6.5 種々の電極材料を用いたときの有効電導度 (電解液: 0.01 mol/l -KCl 水溶液)

電極の種類	κ_e [$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$]	κ_b [$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$]
GF-7	0.113	
GF-15	0.565	
GF-20	0.197	0.1413
FT-10	0.159	
FT-25	0.0902	

Fig.6.7 およびTable 6.5 には、それぞれ0.01mol/l -KCl 水溶液を電解液に用いて電極材料を変えたときの過渡応答の測定結果と得られた有効電導度の値を示した。6.4.3で述べた電解液濃度 1mol/l の場合には顕著であった電極材料の影響がほとんど認められない。これを裏付けるように、有効電導度の値もGF-15の場合を除くいずれの電極についても同程度であった。また、本節でイオン種の影響を調べた測定結果に関して述べたのと同様に、電解液濃度0.01mol/l で得られる有効電導度はバルク中の電導度と同程度の値となった。

これらの結果は、電解液濃度が充放電過程に影響を及ぼすことを明白に示している。そこで、KCl 水溶液を電解液に用いた場合について、電解液濃度の種類をさらに多くして過渡応答を測定した。Fig.6.8 およびTable 6.6 に結果を示す。電解液濃度が低下するほど電流値の減衰が遅くなる傾向が見られ、それに伴って有効電導度の値も小さくなっていくことがわかる。有効電導度とバルク中の電導度とを比較すると、Fig.6.6 に関して述べたのと同様に有効電導度がバルク中の電導度ほどには変化しておらず、濃度によって両者の大小関係が逆転する傾向が見られる。したがって、有効電導度とバルク中の電導度との間には直接の相関が存在しないと考えられる。これは、本研究のように多孔質電極が電解液に浸漬している系では、電解質イオンの移動が液相中の電気泳動に基づく機構だけで説明できないことを意味している。以上の点をふまえて、次節では有効電導度とバルク中の電導度の相関を概観し、電解質イオンの移動機構について考察する。

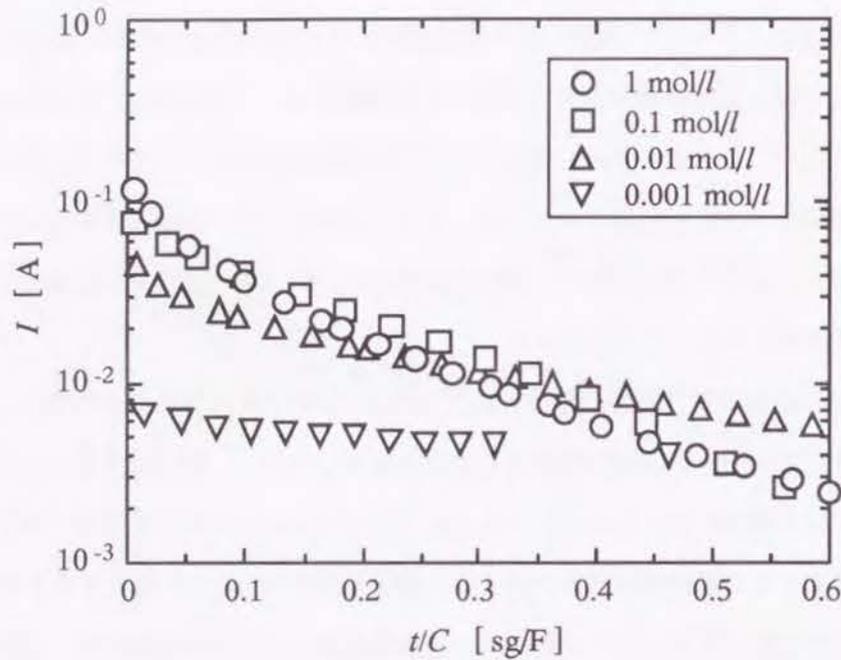


Fig.6.8 負極側過渡応答に及ぼす電解液濃度の影響
(電極: GF-20, 電解液: KCl 水溶液)

Table 6.6 種々の電解液濃度での有効電導度 (電極: GF-20, 電解液: KCl 水溶液)

電解液濃度	κ_e [$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$]	κ_b [$\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$]
1 mol/l	0.556	11.19
0.1 mol/l	0.419	1.290
0.01 mol/l	0.197	0.1413
0.001 mol/l	0.0245	0.01470

6.4.5 有効電導度とバルク中の電導度の相関

有効電導度とバルク中の電導度の関係をより明確にするために、すべての実験結果について、Fig.6.9で両者の間に何らかの相関が存在するかを検討した。

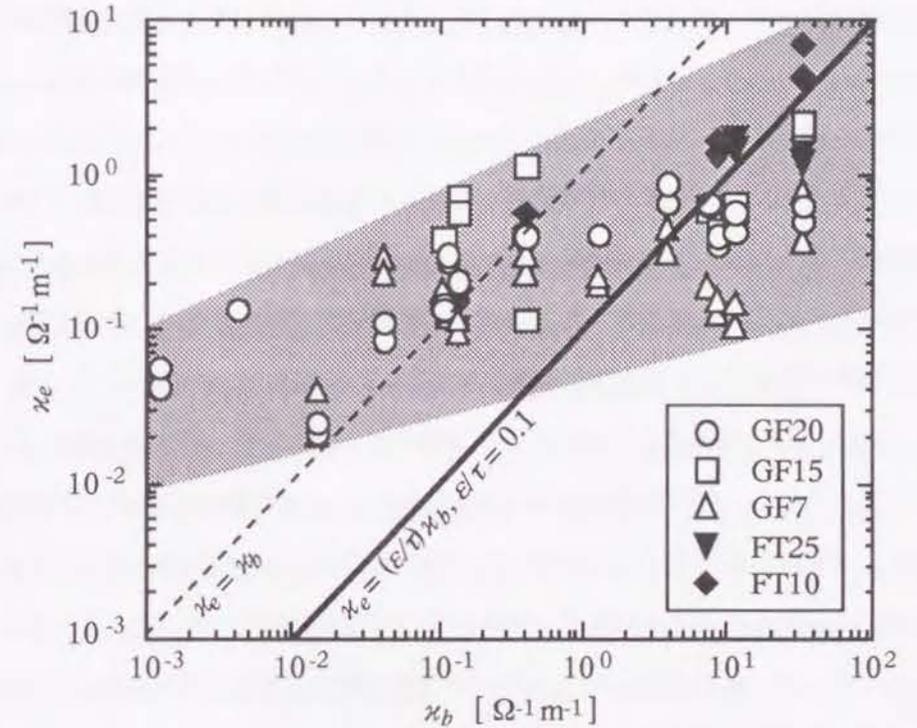


Fig.6.9 有効電導度とバルク中の電導度の相関

Fig.6.9に示した破線は $\kappa_e = \kappa_b$ を与える参照直線である。実際のイオン移動空間は活性炭素繊維電極を含んだ系内であり、液相部分が狭小であったり細孔内が屈曲している。有効電導度 κ_e にはこれらの影響が内包されていると考えられることから、イオン移動素過程がバルク中の電気泳動と同様のものであるならば、幾何学的因子 ϵ/τ を用いて、細孔拡散と同様に $\kappa_e \approx (\epsilon/\tau)\kappa_b$ と相関され得るはずである。オーダー程度の議論については、活性炭系の材料では $\epsilon/\tau \approx 0.1$ と近似できるので、電極内部

液相中の電気泳動のみでイオンの移動を考える限り、有効電導度とバルク中電導度の関係はFig.6.9の実線にしたがい、傾きは1のはずである。しかし、Fig.6.9の実験値が分布している帯状部分の傾きは明らかに1とは異なる。

したがって、本研究で得られた有効電導度とバルク中の電導度との間には直接の相関が存在せず、前節で述べたとおり、イオンの移動が液相中の電気泳動だけでは説明できないと考えられる。このことからまた、液相中の電気泳動のみでイオンの移動を表現しているPoseyらのモデルには限界があるものと思われる。またFig.6.9に示すように、バルク中の電導度が小さくなる低濃度域では有効電導度がバルク中の電導度よりもかなり大きい値となり、しかも電解質の種類による差がより小さくなる傾向がある。このことから、液相中の電気泳動だけではなく、表面拡散に類似した移動機構が存在する可能性が考えられる。

このような移動機構の存在に基づき、実験結果に対して、例えば、次のような解釈が考えられる。電解液濃度が1mol/lの場合には、本研究における所定の蓄電量に対して過剰量の電解質イオンが細孔内にも存在するとみられ、細孔内のような狭い空間であってもバルク中電導度や細孔特性の影響が比較的大きく現れるであろう。これに対して、 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ mol/lほどの低濃度での蓄電状態ではバルク中から有意な量のイオンを引きつけておく必要があり、したがって、ステップ状放電によりイオンを細孔内から排出して新たな平衡状態に達するとみられる。このとき、細孔内において表面拡散に類似した移動機構が支配的に起こり、その移動速度が電気泳動による移動速度より大きければ、低濃度域での有効電導度はバルク中の電導度よりも大きな値となるはずである。このように、電解液濃度によって電解質イオンの移動空間領域に差を生じ、その結果、有効電導度に対して支配的となるイオン移動素過程が異なると考えることにより、実験結果の解釈が可能であろう。

6.5 結論

本章では、速度論的アプローチにより活性炭電気二重層キャパシタの充放電過程の解明を試みた。活性炭電気二重層キャパシタのモデルセルに参照電極を組み込んだ3極方式により、作用電極のステップ状単極電位変化に対する過渡応答を測定して、電極材料やイオン種が過渡応答に及ぼす影響を検討した。さらに、過渡応答の測定結果を一次元近似に基づくPoseyらのモデルで表現し、得られた有効電導度とバルク中の電導度との比較から電解質イオンの移動機構に関して考察した。

正極と負極とでは過渡応答に顕著な差は認められず、負極におけるカチオンの吸脱着と正極におけるアニオンの吸脱着が相互に関連して過渡応答電流が発生するとみられることが確認された。したがって、3極方式による単極過渡応答の測定結果は、対極における対イオンの挙動を含めたものである可能性が考えられる。

電極材料を変えた実験では細孔径が大きいほど有効電導度が大きな値となり、電解質イオンの移動空間の大きさが充放電過程に影響を及ぼすことが確認された。また、炭素起源の異なる電極材料を用いた実験をピッチ系とフェノール系の2種類について行なったところ、不純物を含まないフェノール系活性炭素繊維電極を用いた場合の方が顕著に急速な過渡応答を示したことから、充放電過程におけるイオンの移動が電極の表面状態に影響される可能性が考えられる。

電解質を様々に変えた場合の過渡応答には大きな差違が認められず、有効電導度にはバルク中の電導度に見られるイオン種の影響が反映されなかった。したがって、イオンの移動は単純な電気泳動だけでは説明できないと考えられる。この傾向は電解液濃度が低い場合に、より顕著となった。さらに、低濃度においては、イオン種の影響だけでなく電極材料の細孔特性や炭素起源の影響も小さくなった。また、1mol/lの場合には有効電導度がバルク中の電導度より1~2オーダー小さかったのに対し、低濃度では逆に有効電導度の方が1オーダー程度大きくなり、両者の間に

直接の相関が見いだされなかった。以上の結果により、液相中の電気泳動よりも移動速度の大きい、たとえば表面拡散に類似した移動機構に基づいて電解質イオンが移動する可能性が示唆された。

高度な急速充放電能力を有する電気二重層キャパシタを実現するためには、本章の結果に基づくと、細孔径の大きな活性炭電極の方が適しているであろう。本研究で取り扱った活性炭電極はピッチ系とフェノール系の2種類のみであり、炭素起源に関しては断定的な指針が得られたとは言い難いが、電極の炭素起源が充放電過程に対して影響を及ぼすことは明らかであることから、本章の結果により表面に不純物等を含まない活性炭電極の利用が考えられてよいと思われる。過渡応答に及ぼすイオン種の影響は小さいとみられるが、前章で得たように、静電容量の大きさから判断して電解液には酸水溶液が適切であろう。

また、本章で得られた注目すべき知見として、バルク中の電気泳動よりも移動速度の大きなイオンの移動機構の存在が示唆されたことが挙げられる。活性炭を電極に用いて電圧を印加する手法は、イオン吸着を利用した分離技術として様々な分野での応用が期待されるが、低濃度でのイオンの移動速度が比較的大きいことから、特に、重金属イオンなど液相中の極微量イオンを分離・除去する手法として有用であると考えられる。

【第II編での使用記号】

A	= 電極断面に占める液相部分の面積	[m ²]
C	= キャパシタ全体としての真の静電容量 (第4章)	[F/g]
C	= 作用電極の真の単極静電容量 (第5章, 第6章)	[F/g]
C_{diff}	= 拡散二重層のみの静電容量	[F/m ²]
C_e	= 有効静電容量	[F/g]
c_i	= 電解液中のあるイオン種 i の濃度	[mol/m ³] or [mol/l]
d_i	= あるイオン種 i の電荷中心の電極表面からの距離	[m]
F	= ファラデー定数 (9.649×10^4)	[C/mol]
I	= 過渡応答における発生電流	[A]
I_c	= 定電流充放電における電流 (第4章)	[A]
I_d	= 定電流充放電における電流密度 (第4章)	[mA/cm ²]
I_0	= 過渡応答における初期電流 (6.3節)	[A]
i	= 作用電極のある位置 z における電流密度 (6.3節)	[A/m ²]
L	= 荷重圧下の作用電極の厚さ	[m]
Q	= キャパシタ全体としての蓄電電気量 (第4章)	[C/g]
Q	= 作用電極における蓄電電気量 (第5章, 第6章)	[C/g]
R	= 気体定数 (8.314)	[J/(mol · K)]
T	= 絶対温度	[K]
t	= 時間	[s]
V	= 固液間の電位差 ($= \phi_e - \phi_s$)	[V]
W	= 正負両極の全重量 (第4章)	[g]
W	= 作用電極の重量 (第5章, 第6章)	[g]

z	= 電極の厚さ方向の座標	[m]
ε	= 空隙率	[-]
ε_0	= 真空の誘電率 (8.854×10^{-12})	[$C^2/(N \cdot m)$]
ε_r	= 比誘電率	[-]
ϕ_e	= 参照電極に対する作用電極電位	[V]
ϕ_s	= 電解液中の電位	[V]
$\Delta\phi_s$	= Helmholtz面と液相沖合の間の電位差	[V]
ϕ_i	= 正負両極間電圧	[V]
κ_b	= バルク中の電導度	[$\Omega^{-1}m^{-1}$]
κ_e	= 有効電導度	[$\Omega^{-1}m^{-1}$]
Q_{app}	= 荷重圧下の作用電極の見かけ密度	[g/m^3]
τ	= 屈曲係数	[-]

(下付き添字)

0	= 単極電位変化に伴う過渡応答直前の初期蓄電平衡状態
∞	= 過渡応答後の蓄電平衡状態

【第II編に関する参考文献】

- Becker, H. I.; U. S. Patent, No. 2800616 (1957).
- Chapman, D. L.; *Phil. Mag.*, **25**, 475 (1913).
- Conway, B. E., J. O'M. Bockris and H. Linton; *J. Chem. Phys.*, **24**, No. 4, 834 (1956).
- Gagliardi, L. J.; *J. Chem. Phys.*, **58**, No. 5, 2193 (1973).
- Gagliardi, L. J.; *J. Chem. Phys.*, **61**, No. 12, 5465 (1974).
- Gouy, G.; *J. de Physique*, **4**, 457 (1910).
- Hagiwara, S.; *中毒研究*, **2**, 11 (1989).
- Helmholtz, H. L. F. von; *Ann. Physik*, **3**, 337 (1879).
- Hiratsuka, K., H. Aruga, Y. Sanada, T. Morimoto and K. Kurihara; *DENKI KAGAKU*, **59**, No. 10, 897 (1991 a).
- Hiratsuka, K., Y. Sanada, T. Morimoto and K. Kurihara; *DENKI KAGAKU*, **59**, No. 3, 209 (1991 b).
- Hiratsuka, K., Y. Sanada, T. Morimoto and K. Kurihara; *DENKI KAGAKU*, **59**, No. 7, 607 (1991 c).
- Katsu, K., K. Sato, H. Yamamoto, K. Kuwata and H. Horie; *NEC Res. & Develop.*, **32**, No. 3, 342 (1991).
- Koresh, J. and A. Soffer; *J. Electroanal. Chem.*, **147**, 223 (1983).
- Nishimura, S. and E. Tanaka; 第6回日本吸着学会研究発表会講演要旨集, p. 52 (1992).
- Nishino, A., A. Yoshida, I. Tanahashi, I. Tajima, M. Yamashita, T. Muranaka and H. Yoneda; *National Technical Report*, **31**, No. 3, 318 (1985).

- Ohki, M., *et al.* eds.; "化学便覧" (日本化学会編), 改訂4版, 基礎編 Vol. II, p. 455, 丸善, 東京 (1993 a).
- Ohki, M., *et al.* eds.; "化学便覧" (日本化学会編), 改訂4版, 基礎編 Vol. II, p. 445, 丸善, 東京 (1993 b).
- Posey, F. A. and T. Morozumi; *J. Electrochem. Soc.*, **113**, No. 2, 176 (1966).
- Randin, J. P. and E. Yeager; *J. Electrochem. Soc.*, **118**, No. 5, 711 (1971).
- Randin, J. P. and E. Yeager; *J. Electroanal. Chem.*, **36**, 257 (1972).
- Randin, J. P. and E. Yeager; *J. Electroanal. Chem.*, **58**, 313 (1975).
- Randin, J. P. and E. Yeager; *J. Electrochem. Soc.*, **124**, No. 9, 1379 (1977).
- Saito, T. and J. Tabuchi; 電子情報通信学会技術研究報告 電子部品材料研究会, **CPM89-86**, 1 (1990).
- Saito, T. and J. Tabuchi; 電子情報通信学会技術研究報告 電子部品材料研究会, **CPM90-96**, 1 (1991).
- Sanada, Y., K. Hiratsuka, T. Morimoto and K. Kurihara; *DENKI KAGAKU*, **61**, No. 4, 448 (1993).
- Sekido, S., Y. Yoshino, T. Muranaka and H. Mori; *DENKI KAGAKU*, **48**, No. 1, 40 (1980).
- Stern, O.; *Z. Elektrochem.*, **30**, 508 (1924).
- Tabuchi, J., T. Saito, Y. Kibi and A. Ochi; *NEC Res. & Develop.*, **33**, No. 2, 145 (1989).
- Tanahashi, I., A. Yoshida and A. Nishino; *DENKI KAGAKU*, **56**, No. 10, 892 (1988).
- Tanahashi, I., A. Yoshida and A. Nishino; *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **63**, 2029 (1990 a).
- Tanahashi, I., A. Yoshida and A. Nishino; *Carbon*, **28**, No. 4, 477 (1990 b).

- Tanahashi, I., A. Yoshida and A. Nishino; *J. Electrochem. Soc.*, **137**, No. 10, 3052 (1990 c).
- Tanahashi, I., A. Yoshida and A. Nishino; *Carbon*, **29**, No. 7, 1033 (1991).
- Tanaka, T., T. Suzuki, K. Katsu, K. Okamoto and M. Hosokawa; *NEC Res. & Develop.*, **92**, 57 (1989).
- Yaniv, M. and A. Soffer; *J. Electrochem. Soc.*, **123**, No. 4, 506 (1976).
- Yoshida, A., I. Tanahashi, Y. Takeuchi and A. Nishino; *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol.*, **CHMT-10**, No. 1, 100, (1987).
- Yoshida, A., I. Tanahashi and A. Nishino; *Carbon*, **28**, No. 5, 611 (1990 a).
- Yoshida, A., I. Tanahashi and A. Nishino; *TANSO*, **1990**, No. 144, 171 (1990 b).
- Yoshida, A., K. Imoto, H. Yoneda and A. Nishino; *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol.*, **CHMT-15**, No. 1, 133, (1992).

総 括

本論文では、『外的ポテンシャル共存下の液相吸着現象』と題して、外部ポテンシャルとして静圧あるいは電場が働く系内における液相吸着現象を実験的手法に基づいて測定した。

第I編では、外部ポテンシャルとして液相圧力をとりあげ、液相吸着平衡に及ぼす静圧の影響を測定し、分子容変化などから吸着分子の集合状態を考察した。

第1章では、回分式の高圧吸着実験装置により、1000atm程度の圧力下で種々の芳香族化合物の活性炭素繊維上への吸着平衡を測定したが、顕著な圧力効果は見いだせなかった。高圧下では溶解度の増大により吸着量が減少する負の効果と純物質様の吸着相の圧縮に基づく吸着量増加の正の効果が相殺して、全体としての圧力効果は小さいと考えられる。L-フェニルアラニンの合成吸着剤 SP206上への吸着では、顕著な圧力効果が見いだされ、吸着量あるいは平衡濃度に依存して圧力効果の程度が異なることから、吸着状態の分子容が吸着量によって変化することが示唆された。

圧力効果の小さい系が多いとみられることから、第2章では、流通吸着法に実験操作の工夫を施して圧力効果の高感度検出を可能とし、400atm程度の圧力下で液相吸着平衡を測定した。その結果、平衡濃度に対して圧力効果が逆転する現象が見いだされた。系内を高圧にすることにより、低濃度域では平衡吸着量が常圧下のときよりも減少する一方で高濃度域では逆に増加し、吸着状態の分子容が吸着量あるいは平衡濃度とともに変化することが強く示唆された。吸着ポテンシャル理論を適用した考察により、ポテンシャル差に基づく圧力によって吸着相が圧縮され、バルク溶液相における分子容に対して平均吸着分子容の大小が逆転することが要因と考えられた。

第3章では、圧力効果の逆転現象を定量的に考察するために、第2章の考察内容に基づき、吸着ポテンシャルの差による吸着相の圧縮を考慮してニトロベンゼンの平均吸着分子容の推算を試みた。比較的高濃度域での平均吸着分子容がバルク中での溶解状態の分子容よりも小さくなる可能性が示され、実験結果に対して妥当な推算結果を得た。したがって、吸着相はポテンシャル差に基づく圧力を受けて圧縮され、局所的に分子容の異なる不均質な集合状態にあると考えられる。

第I編での研究において、これまでほとんど注目されなかった液相吸着平衡に及ぼす圧力の影響を実測した。その結果得られた圧力効果の逆転現象を利用して、液相圧力の操作による吸着や脱着の促進、簡便な吸着剤再生処理など、プロセスの高効率化・高度化を実現できる可能性が考えられ、新しい分離プロセスへの道を拓く可能性を示す成果が得られた。また、平均吸着分子容を推算して、吸着ポテンシャル差に基づく圧力による圧縮を受けて吸着状態の分子容が変化する可能性を示し、吸着分子の集合状態に関して学術的に興味深い知見を得ることができた。

第II編では、活性炭電気二重層キャパシタを例に電場の働く環境下でのイオン吸着を測定し、活性炭を電極に用いた場合の電解質イオンの固液界面における蓄電平衡状態や移動機構等について考察した。

第4章では、定電流充放電サイクルを行なって充放電特性曲線を得る一般的な方法により有効静電容量を測定した。また、速度過程の影響を排除して真の静電容量を得ることも試みた。充放電速度の増大に伴って有効静電容量は真の静電容量に対して低下し、一般法からは速度過程の影響を含んだ見かけの静電容量しか得られないことが明らかになった。細孔径が小さい電極ほど充放電速度の影響を受けて有効静電容量の低下が著しく、イオンの移動抵抗が大きくなることを示唆する結果であった。しかし一方で、固液界面蓄電状態や動的特性に関する情報を得るためには、真の単極静電容量および単極過渡応答の測定が不可欠であることが確認された。

そこで、キャパシタのモデルセルに参照電極を組み込んだ3極方式により単極での測定を可能とし、第5章では、真の単極静電容量の測定結果に基づいて固液界面蓄電状態を推定した。静電容量は電極の比表面積ほどには変化しないことから、多孔質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く、静電容量に対して炭素電極のエッジ面の寄与が支配的であるためと考えられる。正極、負極それぞれの静電容量は、正塩水溶液を電解液に用いた場合には同程度であったが、酸水溶液ではその2~3倍程度大きな値を示した。また、電解液濃度が比較的低い場合には両者の差は小さくなった。したがって、電解質イオンは水和水を伴った状態で固体表面電荷に対して配位するが、水素イオンが存在する場合にはプロトントランスファーの影響で、より表面電荷に接近すると考えられる。多孔質電極表面においては、水和水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を考慮した蓄電平衡状態を考えることにより、測定結果を説明できた。

第6章では、単極過渡応答を測定し、その結果をPoseyらのモデルで表現して得られる有効電導度を基に、電解質イオンの移動機構を考察した。電極材料の影響の測定結果から、イオンの移動には、移動空間の大きさや電極の表面状態が関係していると考えられる。また、正極と負極のそれぞれの過渡応答の比較から、カチオンとアニオンがそれぞれ負極と正極において同時に移動することにより過渡応答電流が発生する可能性が確認された。しかし、イオン種や電解液濃度の影響を測定した結果から得られる有効電導度とバルク中の電導度の間には直接の相関が見られず、イオンの移動は単純な電気泳動だけでは説明できないと考えられる。電解液濃度が低い場合には、バルク中の電導度よりも大きな有効電導度を示しており、液相中の電気泳動よりも移動速度の大きい、例えば表面拡散に類似した移動機構が存在する可能性が示唆された。

第II編においては、多孔質電極を用いた場合の電解質イオンの固液界面蓄電状態および移動機構に関する知見が得られた。これにより活性炭電気二重層キャパシタ

の高性能化に対し、示唆的情報も含めていくつかの指針を与えることができる。キャパシタの高容量化には、活性炭電極にエッジ面が多く存在する表面化学構造を付与することが有効であり、高濃度の酸水溶液との組合せにより効率よく大容量が実現できると考えられる。ただし、エッジ面を多くするには、炭化・賦活といった活性炭の製造工程が大きな関心事となるであろう。一方、急速充放電を可能とするためには、細孔径の大きな活性炭電極の利用が不可欠である。電極の表面状態もまた重大な要素であるとみられ、表面に不純物等を含まない活性炭電極の使用を提案したい。充放電過程に対してイオン種による顕著な差は見いだせなかったが、大容量を実現する観点からやはり酸水溶液が適切であろう。また、その濃度はある程度以上大きいことが好ましいと考えられる。このほか、キャパシタ以外の分野への応用が期待できると考えられるのが、低濃度でのイオンの移動速度がバルク中の電気泳動による移動速度よりも大きい点である。活性炭電極と電場を利用することにより、重金属イオンなど液相中の極微量イオンの分離・除去を急速に行なえる可能性があり、活性炭の吸着容量の大きさを活用する観点からも、有用な手法が成立する可能性が考えられる。

以上のように、本論文において、既往の研究では欠落していた部分に対する興味深い知見を得ることができた。外部ポテンシャルとして液相圧力と電場をとりあげたが、いずれについても溶液濃度が小さい場合に注目すべき知見が得られた。低濃度域では、気相吸着とは異なり高圧下で脱着が起こること、バルク中の電気泳動よりもイオンの移動速度が大きいこと、の2点である。低濃度域での“特異性”が、液相中での吸着現象に対して普遍的、一般的なものであるかを確認する意味でも、本論文に述べた以外の外部ポテンシャルについても、その共存下における液相吸着現象に関して、より一層の研究が望まれるであろう。

【本論文に関する著者の発表論文】

- 1) Miyahara, M., S. Iwasaki, T. Kotera, T. Kawamura and M. Okazaki ;
“Measurements of Liquid-Phase Adsorption under High Pressure” ,
J. Colloid Interface Sci. , 170, 335-339 (1995).
- 2) Miyahara, M., S. Iwasaki and M. Okazaki ;
“Reversing Effect of Hydrostatic Pressure onto Liquid-Phase Adsorption”
in *Fundamentals of Adsorption* (Proceedings of the Fifth International Conference on
Fundamentals of Adsorption), Douglas LeVan, M. (ed.), p.635-642,
Kluwer Academic Publishers, Boston, Massachusetts (1996).
- 3) Iwasaki, S., M. Miyahara and M. Okazaki ;
“Reversal of Pressure Effect on Adsorption Equilibrium in Liquid-Phase and Molar
Volume of Adsorbed State” , *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* ,
(投稿中).
- 4) 岩崎 訓, 奥迫芳明, 宮原 稔, 岡崎守男 ;
“活性炭電気二重層キャパシタの単極静電容量と固液界面蓄電状態” ,
化学工学論文集, (投稿中).
- 5) 岩崎 訓, 神田英輝, 宮原 稔, 岡崎守男
“活性炭電気二重層キャパシタの単極充放電過程に対する速度論的検討” ,
化学工学論文集, (投稿中).

謝 辞

京都大学大学院進学とともに分離工学講座に配属されて以来、本研究を進めるにあたり温かい御指導、御鞭撻と示唆に富んだ御教示を頂きました岡崎守男教授に心より感謝申し上げます。また、機会あるごとに研究に対して適切な御助言を頂きました田門肇助教授に心から感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、多くの有益な御助言を頂きました東谷公教授、三浦孝一教授に深く感謝申し上げます。

そして、研究に対してのみならず、公私にわたり終始懇切丁寧な御指導を頂きました宮原稔助手に心より御礼申し上げます。また、研究を含めた多くの面で御指導頂くとともに、叱咤激励して下さいました今駒博信現神戸大学助教授、鈴木哲夫助手に深く感謝申し上げます。さらに、共に本研究に取り組み、多くの御助力を頂きました小寺隆博先輩、川村拓史先輩、松本初氏、奥迫芳明氏、藤原正明氏、神田英輝氏に感謝致します。

本研究で使用した吸着剤は、大阪ガス株式会社、クラレケミカル株式会社および三菱化成工業株式会社（現三菱化学株式会社）に御提供頂きました。ここに記して感謝致します。その際に有益な話題を提供して下さいました、大阪ガス株式会社・嘉数隆敬氏、大竹芳信氏、堺啓二氏、クラレケミカル株式会社・田中栄治氏に深く感謝申し上げます。また、本研究に有益なる光学画像の撮影に御協力を頂きました株式会社神戸製鋼所・守時正人氏に厚く御礼申し上げます。

また、博士後期課程を研究指導認定退学し、大阪市立工業研究所に入所後も、度々京都大学へ赴くことを快諾して下さいるとともに、温かい励ましを頂きました富永嘉男所長、西口郁三現長岡技術科学大学教授、宮田敏行有機化学課長、安部郁夫研究副主幹をはじめ、大阪市立工業研究所の諸氏に心より感謝申し上げます。

分離工学講座をはじめ、化学工学教室で共に学び、共に楽しみ、時には悩み、励まし合い、多くの時間を共有してきた先輩、同級生、後輩の皆様方に感謝致します。

最後に、いつも言葉に尽くせぬお気遣いを頂き、大学院博士後期課程までの進学
の機会を与えて下さった両親に対し、その無上の愛に対し、心から深く感謝申し上げます。