



|              |                                                                                                                                                 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | Studies on Adsorption Characteristics in Supercritical Fluids by FTIR Spectroscopy and Chromatography                                           |
| Author(s)    | 陳, 道源                                                                                                                                           |
| Citation     | 大阪大学, 1998, 博士論文                                                                                                                                |
| Version Type |                                                                                                                                                 |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/40686">https://hdl.handle.net/11094/40686</a>                                                             |
| rights       |                                                                                                                                                 |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

|               |                                                                                                                                                    |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 氏 名           | 陳 道 源                                                                                                                                              |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工 学)                                                                                                                                          |
| 学 位 記 番 号     | 第 1 3 9 5 0 号                                                                                                                                      |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成10年 3 月 25 日                                                                                                                                     |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第4条第1項該当<br>基礎工学研究科化学系専攻                                                                                                                       |
| 学 位 論 文 名     | Studies on Adsorption Characteristics in Supercritical Fluids by FTIR Spectroscopy and Chromatography<br>(FTIR 分光法とクロマトグラフィーを用いた超臨界流体中の吸着特性に関する研究) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 新 田 友 茂<br><br>(副査)<br>教 授 上 山 惟 一      教 授 金 田 清 臣                                                                                    |

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は超臨界二酸化炭素中に微量に溶解した有機溶媒の吸着特性に関して説明している。

第1章では、IR分光法とシミュレーションなど、超臨界利用技術に関する研究概要を調べ、本研究の背景を説明している。

第2章では、FTIRを用いた赤外分光の実験法および実験結果について述べている。温度は313.2Kに固定し、圧力を0.1MPaから15MPaまで調節しながら測定を行った。超臨界流体に二酸化炭素を、溶質にアセトン、メタノール、トリエチルアミンなどの有機溶媒を用い、シリカゲル(SG800)への吸着に伴う、表面シラノール基の振動スペクトル変化を調べたところ、圧力を上げると吸着スペクトルの強度が減少し、同時に振動数のレッドシフトの増加が観察された。これから圧力の上昇とともに溶質の吸着量が減少し、強吸着サイトへのシフトが起こっていることがスペクトル的に実証された。また、溶質がアミンの場合は、加圧しても脱着が起こらないこともスペクトル的に確認した。重水素メタノールを用いた実験では、OHとODの置換反応から、スペクトル的に見えるシリカゲルの表面OH基のうち約30%程度が吸着に関与していることが確認された。

第3章では、二酸化炭素を溶離液、シリカゲルを充填剤とし、アセトンとベンゼンの超臨界流体クロマトの実験結果を述べている。2つのクロマトデータではシリカゲルの表面の不均一性を表す溶離挙動を得た。その結果はECP法で解析ができ、ECP法を用いて求めた吸着等温線は、高圧領域で「圧力を上げると吸着量が減少し、温度を上げると吸着量が増加する」という吸着特性を示した。さらにIR分光法とクロマト法から求めた吸着等温線が、定性的に一致するものの、定量的には異なっていることから、吸着平衡に及ぼす水素結合力とファンデルワールス力の相対的な寄与について考察した。

第4章では本研究内容を要約している。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

超臨界流体は大きな溶解力と速い拡散速度、小さな粘性を持ち、温度と圧力を変えることによってその溶媒特性を大幅に変えることができる新しいタイプの溶媒である。超臨界流体を利用した最近の高度分離技術では、超臨界流体

中の吸着現象を利用し制御することが重要なポイントとなっている。これまでの研究によると、超臨界流体中に溶解した溶質が活性炭やシリカゲルなどに吸着するときの吸着特性には、「圧力を上げると吸着量が減少し、温度を上げると吸着量が増加する」という特徴があり、超臨界流体の溶解力と吸着相での競争吸着がその原因であると指摘されてきた。しかし、このような吸着特性を分光学的に研究した報告はこれまでになく、吸着等温線と同時に表面相の分光データが期待される状況にあった。

本論文は、赤外分光法と超臨界流体クロマト法を併用して、超臨界二酸化炭素中に微量に溶解した有機溶媒の吸着平衡特性を研究したものであり、全体で4章から構成されている。

第1章では、超臨界流体の溶媒特性および吸着特性と吸着を利用した超臨界流体利用技術に関する既往の研究概要を調べ、本研究の背景を説明し、第4章では本研究内容を要約している。

第2章では、FTIRを用いた赤外分光の実験法および実験結果について述べている。超臨界流体に二酸化炭素を、溶質にメタノール、アセトン等の有機溶媒を用い、シリカゲルへの吸着に伴う表面シラノール基の振動スペクトル変化を調べたところ、圧力を上げると吸着スペクトルの強度が減少し、同時に振動数のレッドシフトの増加が観察された。これから、圧力上昇とともに溶質の吸着量が減少し、強吸着サイトへのシフトが起こっていることがスペクトル的に実証された。また、溶質がアミンの場合には、加圧しても脱着が起こらないこともスペクトル的に確認した。

第3章では、二酸化炭素を溶離液、シリカゲルを充填剤として測定した、アセトンおよびベンゼンの超臨界流体クロマトの実験結果を述べている。2つのクロマトデータは共通の包絡線をもつ大きなテーリングを持ち、シリカゲルに表面不均一性があることを示した。このような系に適用できる解析法—ECP法—を用いて求めた吸着等温線は、「圧力を上げると吸着量が減少し、温度を上げると吸着量が増加する」という吸着特性を示した。さらに、IR分光法とクロマト法から求めた吸着等温線が、定性的には一致するものの、定量的には異なっていることから、吸着平衡に及ぼす水素結合力とファンデルワールス力の相対的な寄与について考察した。

以上のように、本研究はIR分光法とクロマト法を併用し、超臨界流体中の吸着特性を熱力学および分子論的に解明して新しい知見を得たものであり、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。