

氏名	すえ きわむ 陶 究
授与学位	博士（工学）
学位授与年月日	平成13年3月26日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科，専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 （博士課程）化学工学専攻
学位論文題目	超臨界水中における無機化合物の溶解および解離平衡
指導教官	東北大学教授 新井 邦夫
論文審査委員	主査 東北大学教授 新井邦夫 東北大学教授 板谷謹悟 東北大学教授 猪股 宏 東北大学教授 横山千昭

## 論文内容要旨

### 第1章 緒論

近年、超臨界水( $T_c:374^\circ\text{C}$ ,  $P_c:22.1\text{MPa}$ )の溶媒物性と相の制御性に着目した新規な反応プロセスの開発が進められつつある。超臨界水中での反応として水の解離定数を例にとると、 $400^\circ\text{C}$ において圧力を操作することで低圧下の  $10^{-20}$  程度から高圧下の  $10^{-10}$  程度まで大幅に変化させることが可能である。つまり超臨界水中では温度、圧力操作によるイオン反応平衡の制御が可能である。このような超臨界水の特性に注目し、当研究室では超臨界水中での水熱法による金属酸化物微粒子の合成プロセスの開発を目的とした研究を行っている。これまでに、原料組成、反応温度および圧力を操作変数とすることで、粒径、粒子形態、結晶性および生成条件の制御の可能性が示唆された。微粒子生成機構解明のためには、臨界点近傍を含む広範囲な温度、圧力下での無機化合物の解離、溶解反応の平衡に基づく、錯イオンを含む溶存化学種濃度に関する定量的な理解が不可欠となる。しかし、従来、臨界点近傍を含む超臨界領域における水の特性の制御性を直視した研究例が僅少であったことから、このような反応の平衡定数データそのものが多くなく、また、平衡の評価、予測法も十二分に開発されていない。

本研究では、電位差測定法を超臨界水中でのイオン反応平衡を評価するための有効な手法の一つと考え、超臨界水溶液について使用可能な流通式電位差測定装置を作製し、測定手法を確立した。また、臨界点近傍を含む超臨界水中での無機化合物の溶解、解離反応の平衡定数推算モデルを提案した。更に、本モデルを用い、超臨界水中での現象の解析を行った。

### 第2章 既往の研究

本章では、本研究に関係のある既往の研究について調査し、本研究の位置付けと意義を明らかにした。

まず、飽和蒸気圧下での水溶液の電位差測定に関する既往の研究について紹介した。電位差測定法により、水溶液中の水素イオン活量を直接評価でき、溶液中での様々なイオン反応平衡に関する情報を得られることを示した。しかしこの測定手法は液絡として用いている多孔質テフロン耐温が  $300^\circ\text{C}$  程度であるため超臨界水溶液の測定には適していない。そこで、次にこの課題の解決を目的として Lvov ら(1999)が提案した超臨界水中での流通式電位差測定手法に関して説明した。その結果、超臨界という高温高圧場での高精度な電位差測定を行うための課題とその解決の方法が、参照溶液と被検液の接触方法、溶液の相状態の把握、装置の防食にあることを指摘した。

次に、高温高圧水中での平衡定数の計算に関する既往の研究について整理した。その結果、臨界点近傍を含む超臨界領域での平衡定数の温度、圧力依存性は、水の密度、誘電率を含む関数として記述することで、

良好に表現できることが分かった。改良 HKF モデル(Shock ら, 1992)は超臨界領域にも適応可能な最も精度の高い平衡定数の推算モデルとされている。このモデルは、基準状態(25℃, 0.1MPa)からの平衡定数の温度、圧力依存性を、Born 式により理論的に記述できる静電項と、それ以外の項(非静電項とする)に分割して評価している。非静電項については平衡定数等の文献値との相関により求めた経験式で記述している。この非静電項はパラメータを多く持つ複雑な関数形であり、温度、圧力の関数である。平衡定数の推算を行う立場から本モデルをみた場合、非静電項の計算に必要な基準状態における部分モル体積データが僅少であり、推算できる系は極めて制限される。また臨界点近傍の領域は適応範囲に含まれていない。そこで超臨界水中での平衡定数の推算には入手可能な基準状態の物性値を用いた非静電項の記述および臨界点近傍での推算精度の改良が必要である。

### 第3章 超臨界水中での流通式電位差測定装置の開発

本章では、超臨界水溶液の電位差測定手法の確立を目的として研究を行った。2章の調査の結果、明らかとなった課題を考慮しつつ、Lvov ら(1999)の装置を参考にし流通式電位差測定装置を作製した。図1に作製した装置の概略図を、図2に指示電極部の詳細を示す。セル材には高耐食性の Hastelloy B2 を用い、更に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> チューブをセル内に内接させることで、装置内壁の防食、電極-セル間の絶縁を行った。電極には高温で安定な水素(Pt)電極を用い、参照電極は常温部(T1)に、指示電極は高温部(T2)に設置した。電極は、コイル状に巻いた先端の測定部を白金黒処理し、残りの高温部分は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> チューブで、低温部分は熱収縮チューブで被覆した。また、セル中央部において溶液の接触にともない参照溶液と被検液の濃度差による指示電極周囲の溶液濃度の変動を防止するため、オリフィスを設置した。実験は、まず水素で飽和させた参照溶液、被検液を HPLC ポンプで二つの流路から送液した。セル内に左右からそれぞれ導入し、予熱部において測定温度まで加熱後、電極部を通過させ、この間の電位差を測定した。溶液は冷却、減圧後回収した。圧力は背圧弁により制御した。

まず、作製した電気化学セルを用いた電位差測定を行う上で、各電極の電極電位以外に生じる熱電位、拡散電位、流動電位、熱拡散電位の評価を行った。熱電位、拡散電位については高温条件においても算出に必要な物性値の文献値が存在することから評価可能であり、測定電位からこれらの電位を差し引くことで除去できることを示した。一方、熱拡散電位、流動電位については高温条件での算出に必要な物性値の欠如から正確な評価を行うことは困難である。しかし、本研究では実験手法を工夫することでこれらの効果を除去できることを示した。

次に、装置および測定手法の健全性を評価するため、超臨界領域でも平衡定数データが豊富な HCl+NaCl

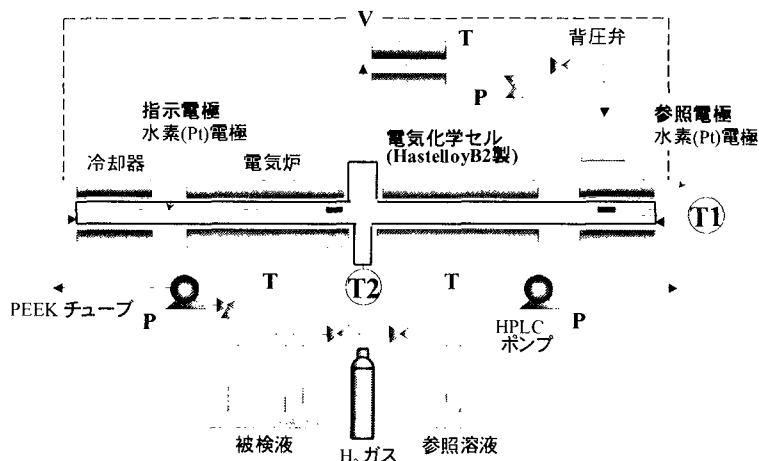


図1 電位差測定装置の概略図

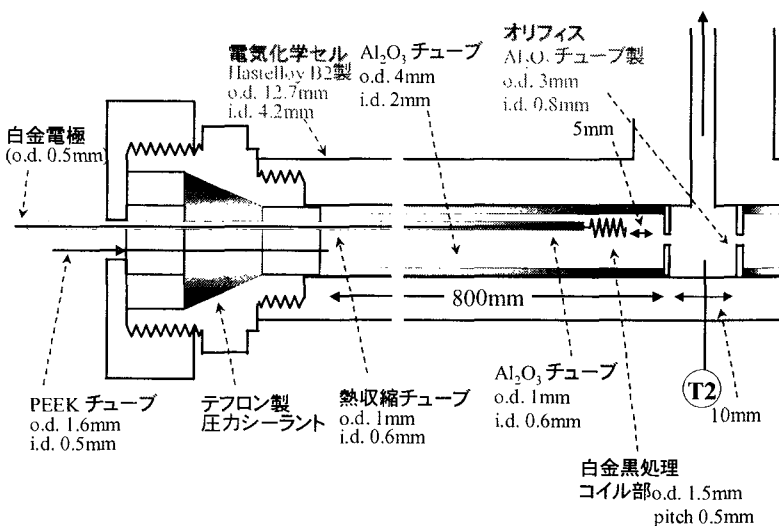


図2 指示電極部の詳細

水溶液系について温度 24.0℃～400.1℃、圧力 25.0～30.1MPa の範囲で電位差測定を行った。測定電位より算出した被検液中の水素イオン活量は、平衡定数の文献値、活量係数式、電荷収支、物質収支を用いて算出した値と誤差 5.2%以内で一致した。これは高温高圧下での測定精度としては十分な誤差範囲と考えた。

以上、本手法により超臨界水溶液中の水素イオン濃度の正確な測定が可能であると考え

#### 第4章 超臨界水中での無機化合物に関する反応の平衡定数推算モデルの開発

本章では、亜臨界、超臨界水中での解離、溶解反応の平衡定数推算モデルの導出を目的とし研究を行った。2章で述べたように、従来広く用いられていた改良 HKF モデルでは、推算を行う上で文献値の僅少な部分モル体積データをパラメータとしていた。その為、多くの場合実験データとの相関はできても推算は困難であった。そこで、まず基準状態として温度 25℃、純水の密度 0.997g/cm<sup>3</sup>(圧力 0.1MPa に相当する)の状態をとり、基準状態からの自由エネルギー変化を等密度と等温の二つの過程に分割し、改良 HKF モデル中の非静電項と静電項を再評価することにより極めて簡単な関数を導出した。導出したモデルを以下に示す。

$$\ln K = \ln K_r - \frac{\Delta H_r^0 + \beta(1.0 - \rho/\rho_r)^{2/3} + \alpha\Delta\omega_r T_r \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - \frac{\Delta\omega}{RT} \left( \frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) + \frac{\Delta\omega_r}{RT} \left( \frac{1}{\varepsilon_r} - 1 \right)}{R}$$

ここで、 $K_r$ 、 $\Delta H_r^0$  は基準状態(25℃、0.997g/cm<sup>3</sup>)における反応の平衡定数およびエンタルピー変化であり、 $\rho$  および  $\varepsilon$  はそれぞれ純水の密度および誘電率である。また  $\Delta\omega$  は次式で定義される。

$$\Delta\omega = \sum_i \nu_i \omega_i$$

ここで、 $\nu_i$ 、 $\omega_i$  は化学量論係数および反応に関与する化学種の Born 係数である。Born 係数についてイオン種についてはイオンの価数および水合半径から算出できる。電荷を持たない化学種に関しては基準状態の絶対エントロピーとの相関から評価できる。またモデル中の  $\alpha$  は反応によらない定数(6.385×10<sup>-5</sup>)であり  $\beta$  は反応ごとに決まる定数である。 $\beta$  に関しては基準状態の Born 係数および定圧モル熱容量との間に相関があることを見出した。このように基準状態における部分モル体積データを用いずに改良 HKF モデルと同程度の計算精度を持つモデルを開発した。更に、臨界点近傍でのモデルの推算精度を向上させる目的で、近年報告された NaCl および KCl の解離平衡定数の文献値を用い、モデルの静電項中に含まれる、イオン半径の温度圧力依存性を表す g 関数(温度、圧力、純水の密度の関数)を温度、純水の密度の関数として再導出した。

最後に、導出したモデルを用いて、最近報告されている臨界点近傍を含む超臨界領域での酸、塩といった 10 種の化合物の解離平衡定数についてモデルの適応を試みた。大半の系で改良 HKF モデルに比べ実験値に近い値を得る結果となった。

以上、提案したモデルにより文献値の僅少な部分モル体積データを用いることなく、臨界点近傍を含む超臨界水中での反応の平衡定数の推算が可能となった。

#### 第5章 超臨界水中での現象の解析 ～平衡定数推算モデルの適用～

本章では、4章で提案したモデルを様々な現象に適用した。金属酸化物の溶解度や水溶液中の溶存イオン種分布の推算、反応の部分モル体積変化(反応体積)の評価のみならず、局所水和構造についても情報を提供できることを示した。また、超臨界水中での水熱合成における金属酸化物の溶解度の理解は、新たな手法の提案につながることを示した。さらに、超臨界水酸化プロセスにおける装置腐食や塩の析出等の理解に重要な情報を提供しうることを示した。以上、提案した平衡定数推算モデルが、超臨界水中における様々な現象の理解および新たなプロセス提案の支援となりうることを示した。

#### 第6章 総括

本研究を通して得られた結果を総括し、今後の研究課題について述べた。

# 論文審査の結果の要旨

近年、超臨界水の特性を利用した新たな水熱合成プロセスの研究、開発が進められており、臨界点近傍を含む広範囲な温度、圧力下での種々の物質の溶解、解離平衡に関する情報が必要とされる。

本論文は、臨界点近傍を含む超臨界水中での溶解、解離平衡の定量的評価に必須な電位差測定装置の開発と推算モデルの導出を目的としたもので、全編6章より構成されている。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的を述べている。

第2章では、本研究に関連する一連の研究成果を調査・整理し、本研究の方針を明確にしている。

第3章では、超臨界水溶液の電位差測定手法の確立を目的とし、流通式電位差測定装置の開発を行っている。測定条件が高温、高圧で高腐食環境下であることを考慮し、材料の選定、水素電極の使用、参照溶液と被検液の混合部等の装置構造に独自の工夫を施し、測定電位の安定性を図っている。また、HCl+NaCl水溶液系の電位差測定を行い、電極電位以外に生じる流動電位、熱拡散電位等の補正方法を示し、高温高圧下での高精度の電位差測定を可能にしている。

第4章では、亜臨界、超臨界水中での溶解、解離平衡の推算に広く使用されている改良HKFモデルがデータの僅少な部分モル体積を必要とすること、さらに、超臨界水プロセスの重要な操作範囲と考えられる臨界点近傍は適用範囲外であることから、新たな平衡定数推算モデルの導出を行っている。基準状態からの自由エネルギー変化を温度と密度の関数として等密度と等温の二つの過程に分割し、改良HKFモデル中の非静電項と静電項を再評価することにより、部分モル体積データを用いることなく、臨界点近傍にも適用しうるモデルを導出し、溶解、解離平衡定数のより汎用的な推算を可能にしている。

第5章では、本モデルを用いて、金属酸化物の溶解度や水溶液中の溶存イオン種分布等の推算を行い、超臨界水中での水熱合成における金属酸化物の生成条件の探索や超臨界水酸化プロセスにおける装置腐食や塩の析出条件等の特定に重要な情報を提供しうることを最近のデータと比較して示している。

第6章は総括であり、本論文で得られた成果をまとめている。

以上、要するに本論文は、超臨界水中での種々の物質の溶解、解離平衡定数の測定と推算手法を提案したもので、化学工学及び化学工学熱力学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。