

### 第1回 堀場雅夫賞 受賞者論文

# 電位差法による超臨界水溶液の pH測定装置の開発

陶 究

超臨界を含む高温高压水反応場は、物質合成・変換・改質の新規反応場として近年積極的に注目を集めている。これまで、我々は高温高压水反応場の溶液環境に関する情報を把握する上で、最も有効なpHの測定手法の開発を進めてきた。特に、電位差測定用電気化学セルについて装置防食・絶縁に加え、厳密な温度・圧力制御、電極の選定・設計、電極サイズ・表面積の決定、参照液と被検液の接触手法・液絡部の開発、圧力シール等について詳細に検討を進めた結果、超臨界域においても、常温常圧と同じ理論を用い、電位差法によるpH測定を可能とする装置を開発したので報告する。

## はじめに

超臨界流体とは物質に固有の臨界温度 $t_c$ 、臨界圧力 $P_c$ 以上の温度、圧力の状態にある非凝縮性流体である。超臨界流体は温度、圧力を操作変数とすることにより、密度を気体の領域から液体の領域に至るまで連続的に制御することが可能である。単一溶媒にも関わらず大幅な溶媒特性の変化が期待できることから、超臨界流体は従来の溶媒の概念を打破する新たな溶媒と捉えることができる。

特に超臨界水( $P_c=22.1$  MPa,  $t_c=374$  °C)は、温度もしくは圧力を操作することで溶媒の極性を大きく制御できる点に特徴がある<sup>[1]</sup>。水の誘電率は常温常圧の80程度に対し、臨界点近傍では2から20程度であり、誘電率から見た場合、超臨界水は高温で安定な唯一の有機極性溶媒とみなせる。しかも、温度、圧力の操作により誘電率を変化させることで反応平衡の制御が可能となる。このような超臨界水の持つ反応の制御性は溶媒としての水の汎用性を示すもので、その工学的利用は革新的なプロセス開発に繋がるものと期待される。

近年、このような超臨界水の特性を積極的に利用した難分解性有機化合物の完全酸化(SCWO)<sup>[2]</sup>、無触媒有機合成<sup>[3]</sup>、廃棄バイオマスからの有用化学原料の回収<sup>[4]</sup>、更にはナノサイズ金属酸化物の水熱合成<sup>[5]</sup>といった新

規化学プロセスの開発に関する研究が進められている。その実用化には反応場における酸・塩基反応、金属イオンの加水分解反応及び金属酸化物の溶解反応に代表されるイオン反応平衡の理解が重要である。それらの平衡定数データの蓄積には、水素イオン活量を直接評価できる電位差測定手法は極めて重要な測定手法と考える。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、この領域における電位差測定手法は確立していない。

高温水溶液のpH測定手法としては、銀-塩化銀電極に始まり、白金水素電極、YSZ膜金属酸化物電極といった電位差測定手法に加え、最近ではプローブ分子を用いた*in-situ* UV/Vis分光分析法といったようにそれぞれ数種の報告例がある。本稿では、超臨界領域を含む高温高压水溶液中での電位差測定による水素イオン活量の評価手法として、水素共存という制約があるものの電極反応に関与する成分( $H_2$ ,  $H^+$ )及び電極(白金)が熱的に安定であることから高温での測定に適している白金水素電極を用いたpH測定手法に焦点を絞り、著者らの開発した電位差法による超臨界水溶液のpH測定装置<sup>[6]</sup>を中心に紹介する。

## 既往の高温高压水中での電位差測定

飽和蒸気圧下での電位差法によるpH測定装置は、通常回分式装置(図1)を用い、高压容器内に参照液部と被検液部を設け、テフロン製多孔質膜を液絡として用いている<sup>[7]</sup>。しかし、テフロンの耐熱が300℃程度であり、代用可能なセラミックス膜等も開発されていないことから、更に高温域での使用は困難である。この課題を解決すべく提案されたのが、流通式手法<sup>[8]</sup>である。従来の手法は、I字型流路を有するセルを用いる<sup>[9][10]</sup>。セル両端がそれぞれ参照液、被検液の導入部となり、常温で供給された溶液は所定温度まで加熱後、セル中央部で接触し、下部より排出される。参照電極は温度・圧力変動の影響を受けにくいセル入口付近の常温部に、指示電極はセル中央部付近の高温部に設置される。電極は共に白金水素電極を用いる。本手法により、物理的な液絡を必要とせず電位差の測定が可能となった。しかし、溶液が対極周囲へ流入するため、測定電位が変動し正確な測定が困難であった。また、測定電位に、電極間の温度差に起因する熱拡散電位及び電極間距離、流量の関数である流動電位が影響し、その除去のために流量依存性を測定し流量依存性を関数近似し、流量ゼロの値を算出する必要があるため多大な時間を必要とするといった多数の開発課題を残していた。

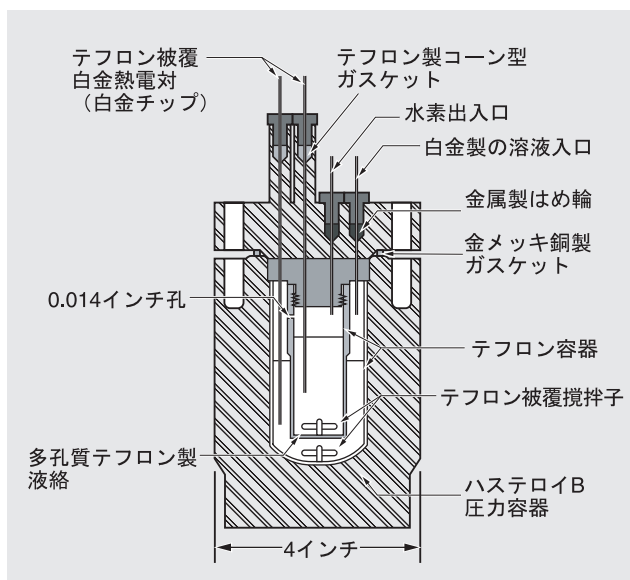


図1 回分式電位差測定装置の概略図

## 電位差法による超臨界水溶液の高精度なpH測定装置の開発

超臨界水溶液のpH測定装置の開発の上で、装置開発と合わせて、装置の健全性評価の際に不可欠となる各種物性値(解離定数、イオンの電気伝導度・輸率、溶解度、相平衡)の精度が極めて重要となる。超臨界水溶液中において、酸としてはHCl、無関係塩としてはNaClが文献値が最も豊富である。本節では、まず物性値の評価について説明し、その後、開発した装置について紹介する。

### 物性値の評価

超臨界水溶液系においても、白金水素電極を用いた電位差測定における電位差  $E$  は、ネルンストの式に基づき式(1)で記述できる。

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \ln \frac{m_{H^+, test} \gamma_{\pm, test} a_{H_2, ref}}{m_{H^+, ref} \gamma_{\pm, ref} a_{H_2, test}} + \Delta E_{LJ} \quad \dots (1)$$

ただし、上述した既往の流通式装置<sup>[9][10]</sup>では更に流動電位、熱拡散電位が加算される。なお、 $m_{H^+}$ は水素イオン濃度、 $\gamma_{\pm}$ は平均イオン活量係数、 $a_{H_2}$ は水素の活量、 $E_{LJ}$ は液間電位を示す。また、添字ref及びtestは参照液及び被検液を表す。ここで、 $\gamma_{\pm}$ 及び $a_{H_2}$ は、参照液及び被検液中に同濃度の無関係塩添加することで一定とみなせる。また、 $E_{LJ}$ は、ヘンダーソンの式により溶液中のイオン種濃度及び個々のイオンの電気伝導度データにより評価できる。そこで、測定電位の評価には溶質の解離平衡定数及び電気伝導度のデータが不可欠となる。超臨界水中における反応平衡を含むイオンの挙動が、理論的な解析に基づき、温度と水の密度の関数により良好に記述できることを考慮し、最近報告された塩酸(HCl)、塩化ナトリウム(NaCl)等の解離定数及びイオンの電気伝導度データについて、温度と水の密度の関数として整理した<sup>[6]</sup>。なお、電気伝導度についてはイオン対についてのデータから各イオンの輸率を用いて個々のイオンの値を算出した。

### 流通式電位差測定装置の測定精度の改良

従来の装置における課題を解決すべく、作製した装置を図2に示す。装置は高耐食性の Hasteloy C-276 製 (内径4 mm) である。装置内壁の防食、電極 - セル間の絶縁材として、従来の装置ではジルコニア (ZrO<sub>2</sub>) チューブが使用されていたが、本ラインは溶液の過熱部としての役割も担っていることを考慮し、効果的に溶液の加熱を行うべく、高耐食性の絶縁材で、熱伝導度も高いアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) チューブ (内径2 mm) を使用した。

電極には白金線 (外径0.5 mm) を用い、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 (外径1 mm, 内径0.6 mm) で、低温部分は熱収縮チューブで被覆した。図2(a)中の破線楕円部、電極部の詳細を図2(b)に、また、電極の詳細を図2(c)に示す。なお、本装置の電極の構成は式(2)の通りである。

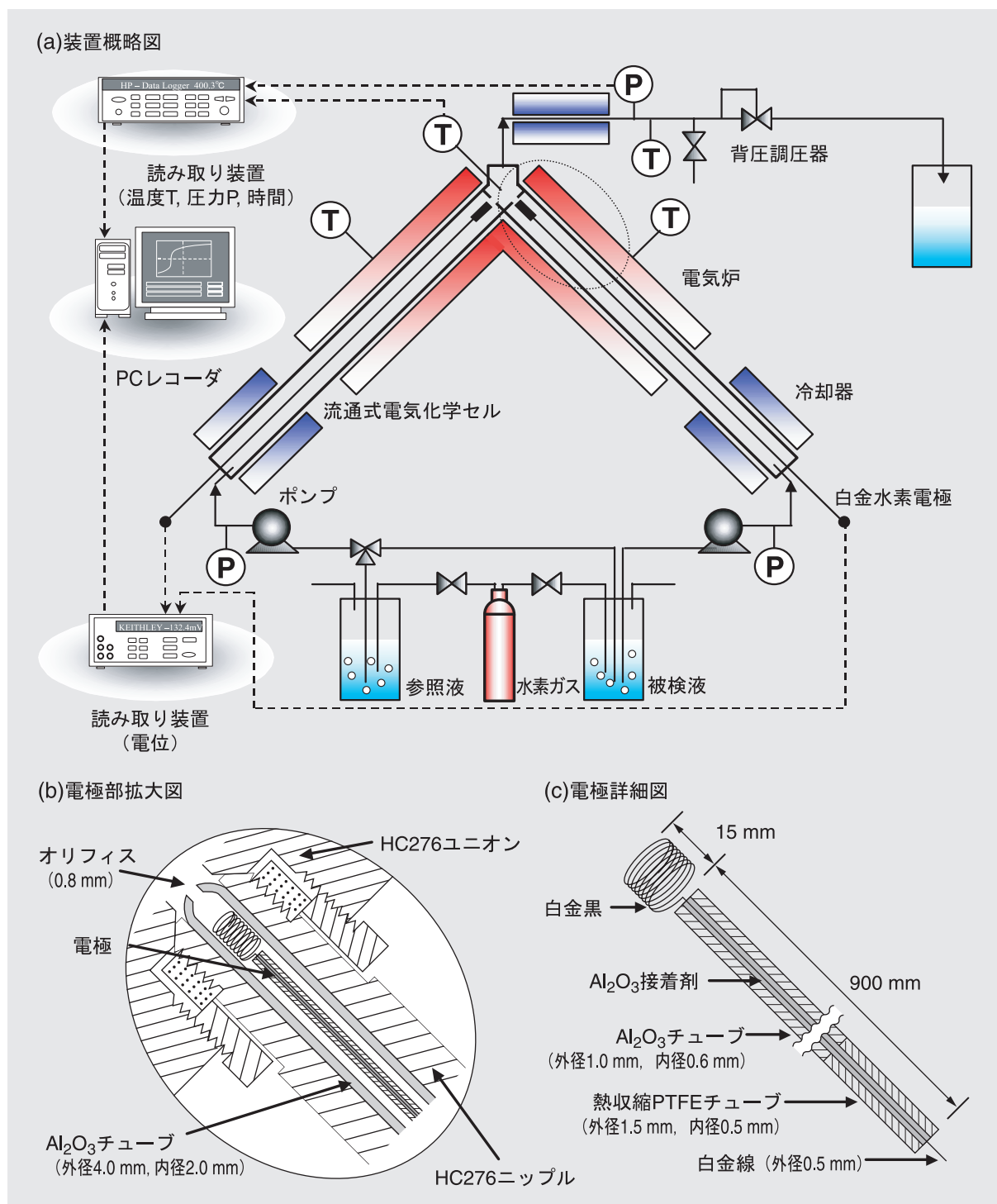
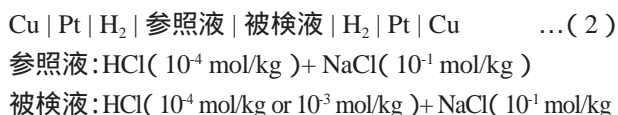


図2 流通式電位差測定装置

実験は、参照液及び被検液をそれぞれHPLCポンプによりそれぞれ同一流量で供給し、セル左右からセル内に導入した。その後、所定温度まで加熱後、セル中央部の電極部を通過させ、この間の電位差を測定した。両溶液は接触後、冷却、減圧後回収した。

実際の実験に先立ち、まず各測定温度において、セル内の温度分布及び電極表面積と平衡電位到達時間の関係を解析し、電極位置及びサイズを決定した。参照電極を指示電極と同様にセル中央部近傍の高温部に設置することで、電極間距離を従来の80 cmから1 cmへと短縮した。これにより、熱拡散電位及び流動電位の除去に成功し、任意の流量での測定が可能となった。

電極間の体積についても従来の $10.1 \text{ cm}^3$ から $0.1 \text{ cm}^3$ へと改良し、溶液の置換速度が向上した。また、溶液の対極周囲への流入により生じる濃度変動を防止するため、セルの形状をT型からY型に変更し、更に孔径0.8 mmのオリフィスを新たに作製し、電極先端部へ設置した。これにより、測定電位の標準偏差を従来の2.3 mVから0.4 mVへと大幅に抑制することに成功した。

以上、今回作製したセルを用いることで、1条件のデータ測定に要する時間を、従来の数十時間から数時間に短縮することに成功した。実際に、HCl + NaCl水溶液系について温度 $19.6 \sim 392.9$ 、圧力 $0.1 \sim 29.8$  MPaの範囲で電位差測定を行った。電位差測定における電位応答の一例を図3に、測定電位差の流量依存性を図4に示す。なお、図4中の実線は文献値より式(1)に基づき評価した電位差を示す。測定電位より算出した被検液中のpH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pH単位で誤差 $\pm 0.02$ 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正確なpHの直接測定が可能であると考えられる。

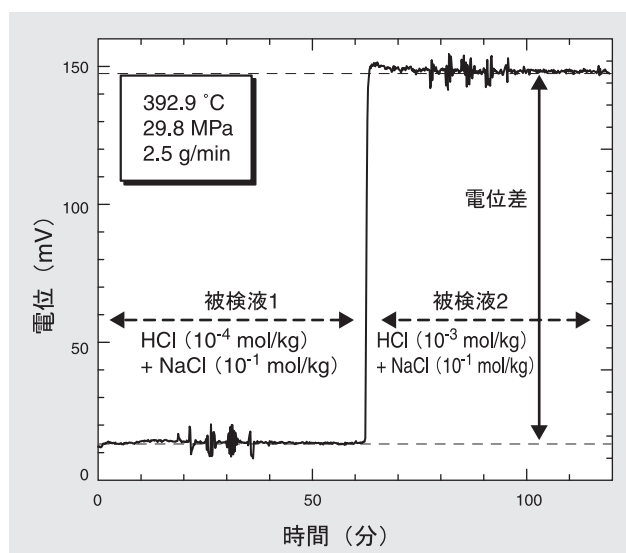


図3 電位差測定結果の一例

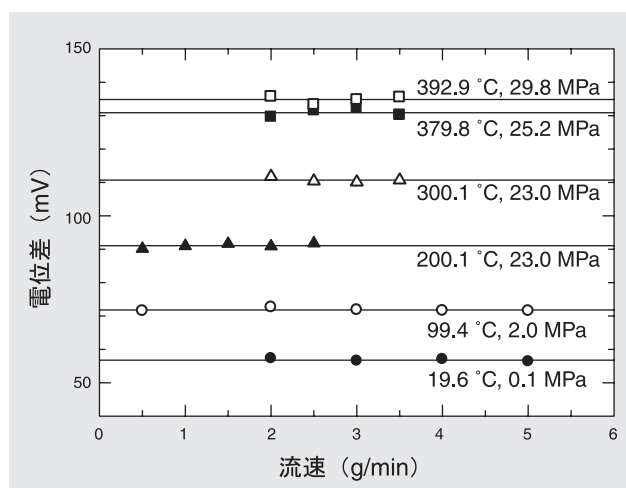


図4 測定電位差の流量依存性

## 超臨界水中での酢酸及び硫酸水溶液の電位差測定

開発したシステムを用いて、超臨界水中での酢酸 ( $\text{HAc}$ )<sup>11</sup>及び硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )<sup>12</sup>水溶液の電位差測定を行い、解離定数を決定した。測定において、参照液を $\text{HCl} + \text{NaCl}$ とし被検液を $\text{HAc} + \text{NaCl}$ 及び $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ とした。一例として、決定した酢酸の解離定数の温度・圧力

依存性を図5に示す。決定した解離定数は、亜臨界領域において文献値と良好に一致した。また、超臨界水中においても解離定数を精度良く決定できた。決定した解離定数は、圧力一定下では温度の上昇と共に、温度一定下では圧力の減少と共に低下した。これは水の誘電率の減少に起因している。

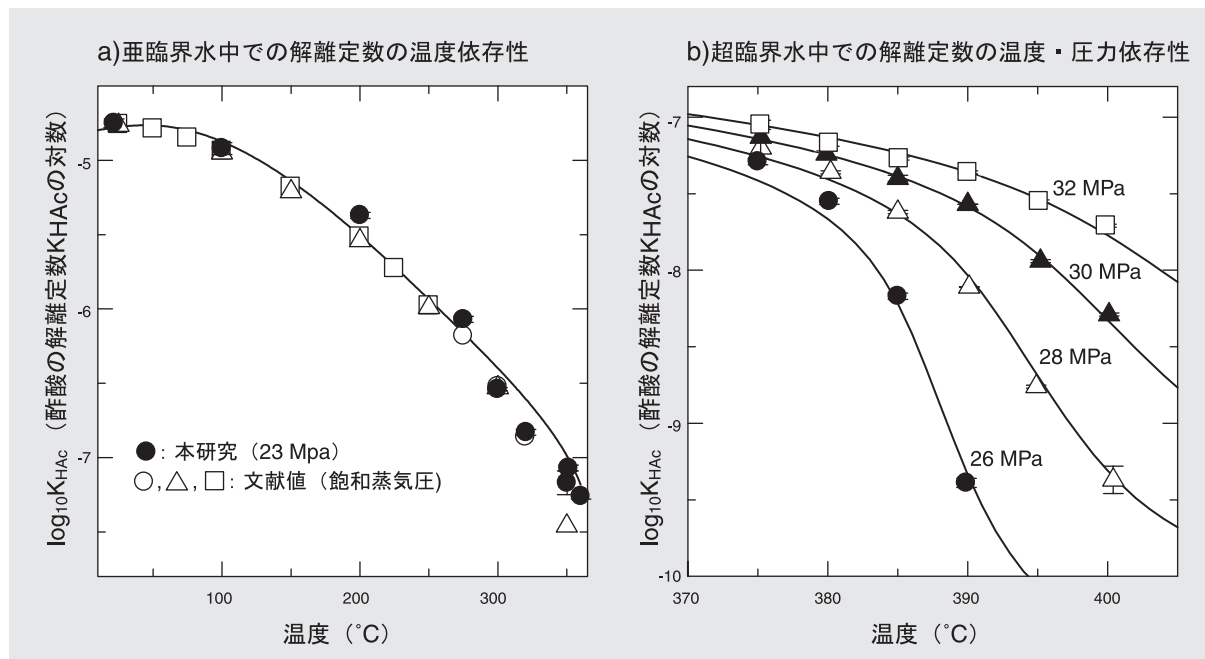


図5 決定した酢酸の解離定数

## おわりに

本稿では、白金水素電極を用いた超臨界条件を含む高温高压水溶液の電位差測定法における現状について、我々の成果を中心に紹介した。今後は、水素ガスや無関係塩等の共存という制約を必要としないYSZ膜金属酸化電極について、超臨界水溶液系での使用を視野に入れた開発や、更に、セルを小型化し電気化学マイクロセルとすることで、更なる測定精度の向上や測定時間の短縮を目的とし、研究を進める予定である。本手法により、超臨界水中での種々の溶液の水素イオン活量を評価し、超臨界水中でのイオン反応平衡データの蓄積が進み、高温高压水中でのイオン反応平衡の把握が加速し、溶液化学の確立が達成されることを期待する。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、東北大学大学院環境科学研究科の新井邦夫教授、多元物質科学研究所の阿尻雅文教授、超臨界溶媒工学研究センターのRichard Lee Smith Jr.教授に意義深い討論と助言を受けたことに謝意を表す。また本研究に携わった塚越政行氏、松浦勇希氏、村田研自氏、内田宗宏氏、宇佐見俊彦氏、大内文章氏、南公隆氏と共同研究できたことに感謝する。

## 参考文献

- [ 1 ] K. Arai, T. Adschiri, *Fluid Phase Equilib.*, **158-160**, 673( 1999 ).
- [ 2 ] S. F. Rice and R. R. Steeper, *J. Hazardous Mater.*, **59**, 261( 1998 ).
- [ 3 ] Y. Ikushima, K. Hatakeda, M. Arai, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1908( 2000 ).
- [ 4 ] M. Sasaki, H. Hattori, K. Arai, *Cellulose Communications*, **10( 5 )**, 63( 2003 ).
- [ 5 ] K. Sue, K. Kimura, K. Arai, *Mater. Lett.*, **58**, 3229 ( 2004 ).
- [ 6 ] K. Sue, M. Uchida, T. Usami, T. Adschiri, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids*, **28**, 287( 2004 ).
- [ 7 ] D. A. Palmer and D. J. Wesolowski, *Geochem. Cosmochim. Acta*, **57**, 2929( 1993 ).
- [ 8 ] F. H. Sweetson, R. E. Mesmer, C. F. Baes Jr., *J. Phys. E*, 165( 1973 ).
- [ 9 ] S. N. Lvov, X. Y. Zhou, and D. D. Macdonald, *J. Electroanal. Chem.*, **463**, 146( 1999 ).
- [ 10 ] K. Sue, K. Murata, Y. Matsuura, M. Tsukagoshi, T. Adschiri, K. Arai, *Rev. Sci. Instrum.* **72( 12 )**, 4442 ( 2001 ).
- [ 11 ] K. Sue, T. Usami, K. Arai, *J. Chem. Eng. Data*, **48( 4 )**, 1081( 2003 ).
- [ 12 ] K. Sue, M. Uchida, T. Adschiri, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids*, **31**, 295( 2004 ).



陶 究

Kiwamu Sue

東北大学大学院  
環境科学研究科  
助手  
博士(工学)