

超臨界状態におけるアルコール-水二成分溶液のラマン散乱

吉田 晃・山本 信隆・下平 誠・吉田 亨次・山口 敏男*

(平成 18 年 11 月 30 日受理)

Raman Scattering of Water-Alcohol Binary Solutions in the Supercritical State

Akira YOSHIDA, Nobutaka YAMAMOTO, Makoto SHIMOHIRA, Koji YOSHIDA,
and Toshio YAMAGUCHI

(Received November 30, 2006)

Abstract

Raman scattering of water-ethanol and water-2-propanol binary fluids in the supercritical state has been measured to reveal the degree of hydrogen bonds in them and compared with that of water-methanol mixtures in the supercritical state. Analysis of the O-H stretching bands of water and alcohols has shown that the hydrogen bonds are more disrupted in water-methanol fluids than in the other binary fluids. It is concluded from this finding that addition of methanol into supercritical water causes more monomer-like water to accelerate chemical reactions in supercritical water.

1. 序 論

超臨界水とは水の臨界点 (647.096 K, 22.064 MPa, 0.332 g/cm³) 以上の状態であり, 気体とも液体とも区別のつかない状態である. 超臨界流体の特性は, 溶媒として用いた場合の特異な溶解力と反応における活性を, わずかな圧力や温度操作により容易に調節できることにある[1, 2]. 水は超臨界状態になると誘電率が著しく低下するため (常温常圧 $\epsilon = 80$, 臨界点近傍 $\epsilon = 2 \sim 20$), 芳香族化合物のような極性の低い有機物や様々な気体も溶解できる. そのため, この

ような超臨界水の特徴を利用した超臨界水酸化 (SCWO) に世界的な注目が集まっている. さらに, 超臨界水によるポリクロロビフェニル (PCB) の分解反応において, メタノールを 50% (V/V) 添加すると超臨界水の場合に比べて, より温和な条件で反応が進行するが (エントレーナー効果), エタノールではほとんどエントレーナー効果が現れないことが報告されている (Fig. 1) [3].

ラマン散乱法は, 水やアルコールの分子内振動エネルギーを測定することにより, 温度・圧力変化に対応した水素結合に関する情報を与えるので, これまで超臨界水[4, 5]や超臨界アルコール[6]の研究がいくつか報告されている.

* 連絡先: 山口敏男, 福岡大学理学部化学科, 〒814-0180 福岡市城南区七隈 8-19-1
tel: 092-871-6631 内線 6224, fax: 092-865-6030, e-mail: yamaguch@fukuoka-u.ac.jp
Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, 8-19-1 Nanakuma, Jonan-ku, Fukuoka 814-0180, Japan

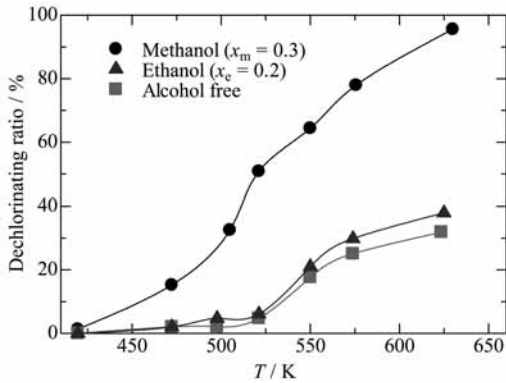


Fig. 1. Decomposition ratio of PCB in water and alcohol-water binary solutions as a function of temperature [1]

また、超臨界メタノール-水二成分溶液のラマン散乱測定もされているが[7, 8], エントレーナー効果について詳細に調べた研究はない。

本研究では、超臨界状態におけるエタノール-水および2-プロパノール-水二成分溶液のラマン散乱を測定し、すでに測定したメタノール-水系の結果と比較検討することにより、超臨界状態における水素結合の温度・圧力依存性を明らかにして、超臨界水中の化学反応に対するアルコールのエントレーナー効果を分子レベルで考察した。

2. 実験

2.1 試料調製

本実験では、エタノールモル分率 (x_E) が0.10, 0.20, 0.30の水溶液、および、2-プロパノールモル分率 (x_{2Pr}) が0.10, 0.13, 0.20の水溶液を試料に用いた。

水は、水道水をAQUARIUS GSH-200 (Advantec)で蒸留し、イオン交換樹脂を通した後、再度蒸留したものを使用した。エタノール (和光純薬工業, 試薬特級 純度99.8%), 2-プロパノール (純正化学, 試薬特級 純度99.5%)のそれぞれ500mlにモレキュラーシーブス3A (和光純薬工業)を加え、1日以上放置した後、モレキュラーシーブスを取り除き、その後蒸留したものを使用した。アルコール-水二成分溶液はすべ

て重量法で調製した。

2.2 臨界点測定

測定試料の組成により、臨界温度 T_c 、臨界圧力 P_c が変化する。そのため、各アルコール-水二成分溶液中の水素結合を共通のパラメータである換算温度 $T_r (= T / T_c)$ 、換算圧力 $P_r (= P / P_c)$ を用いて比較する必要がある。そこで、本実験では、臨界点測定装置 (Fig. 2)を自作した。まず、圧力ポンプの試料供給ポットに十分に脱気した試料を満たし、装置全体に試料を送液した。窓材には、サファイア (耐圧硝子工業 $\phi 15\text{mm} \times 8\text{mm}$ 厚)を用いた。サファイアの窓には、外気と直接に触れないように、石英の外窓を取り付けた。高温に加熱された窓部に室温の空気が接触すると、温度差により、サファイアが破損する恐れがあるためである。アルメル・クロメル熱電対 (チノー製K型)をセル中心の試料に接触させることにより直接試料の温度を

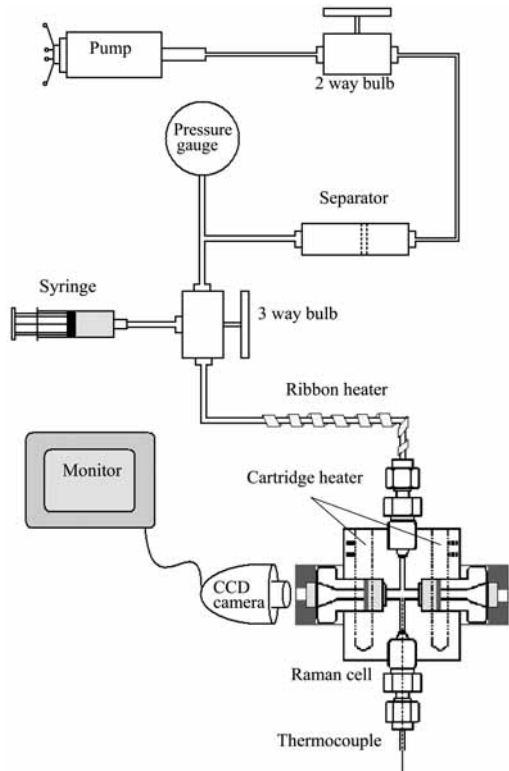


Fig. 2. Apparatus of critical point measurements of supercritical alcohol-water binary mixtures

測定した。セル本体は保温のために、マコール製の断熱材をとりつけた。光が通過できる側の窓の一方に、CCDカメラを置き、モニターで内部の流体の状態を観測した。

各アルコール-水二成分溶液の各組成の臨界パラメータ (T_c と P_c) は、目視にて測定した。臨界点に達するまでは、常に、サファイア窓の

中心に気相と液相の2相状態が確認できるように圧力を調整した (Fig. 3 (a))。臨界点近くまで温度が上昇すると、この2相状態から1相状態に近づき (Fig. 3 (b))、臨界温度を超えると完全に1相状態になる (Fig. 3 (c))。臨界点では、密度揺らぎが最大となり、光が乱反射されて、セル内が黒く見える。温度・圧力を上げていき、完全に黒くなった点を臨界点とした。本方法により得られた各試料の臨界温度と臨界圧力を Table 1 に示した。

2.3 ラマン散乱測定

ラマン散乱測定には、ラマン分光装置 T64000 (JOVIN YVON) と、窓材にC面カットのサファイア ($\phi 15\text{mm} \times 8\text{mm}$ 厚) を使用した高温高圧セル (耐圧硝子工業) (Fig. 4) を用いた。励起光には Ar^+ イオンレーザーからの 514.5nm の光を用い、 300mW のパワーで測定を行った。露光時間はスペクトル強度に応じて $10 \sim 20$ 分とした。測定はシングルモノクロメーターで、グレーティングは 600 を使用した。検出器は電荷結合素子 (CCD) を液体窒素で 140K に冷却して使用した。測定操作はパーソナルコンピュータを用い、測定は 90° 散乱法にて行った。ラマン線は多くの場合偏光しているがその偏光の程度はラマン線によって著しく異なり、特に基準振動の対称性によって様々な値を示す。したがって偏光解消度の値と振動の対称性との関係を求めておくことは、ラマン線の帰属を定める上できわめて重要となる。そこで、本測定では偏光板を用いて水平成分と垂直成分の測定を行った。測定した温度領域は換算温度 $T_r = 1.00 \sim 1.05$ で、圧力領域は換算圧力 $P_r = 0.25 \sim 2.00$ である。

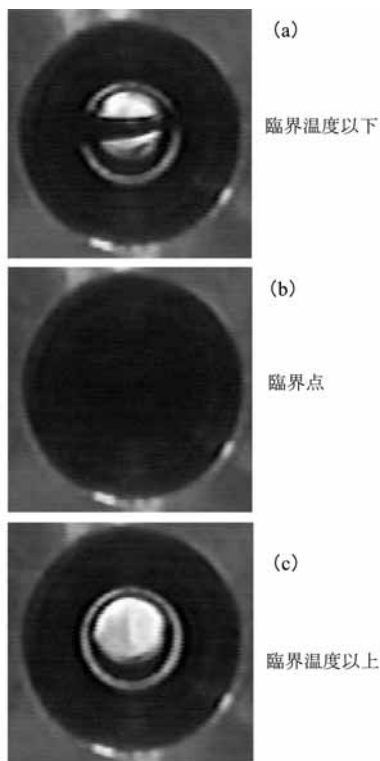


Fig. 3. Views of (a) below the critical point, (b) the critical point, and (c) above the critical point of ethanol-water binary mixture

Table 1. The critical parameters of water-alcohol binary solutions.

x_M	water-methanol			water-ethanol			water-2-propanol	
	T_c / K	P_c / MPa	x_E	T_c / K	P_c / MPa	x_{2pr}	T_c / K	P_c / MPa
0.20	604	15.9	0.10	624	18.8	0.10	619	19.2
0.30	587	15.1	0.20	603	16.0	0.13	607	16.5
0.40	572	13.2	0.30	588	14.3	0.20	585	13.5

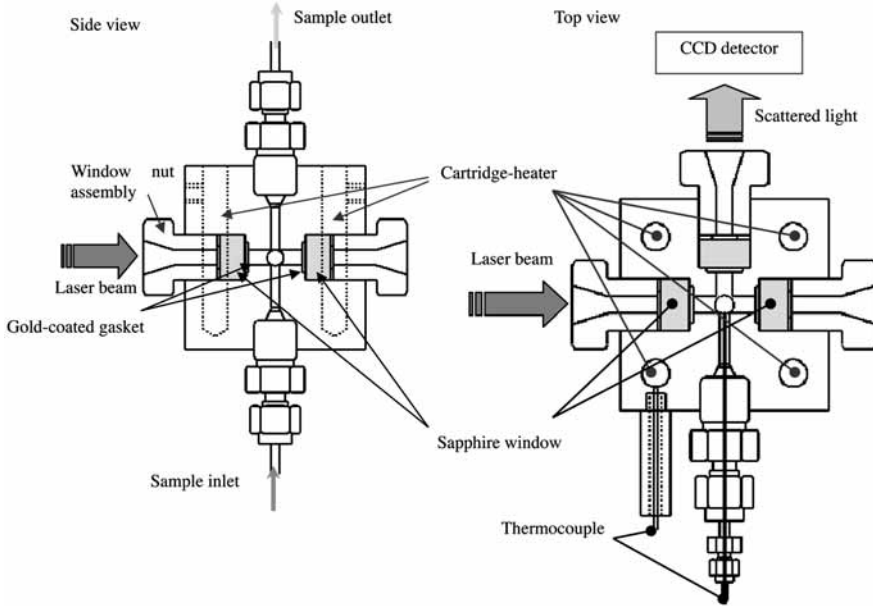


Fig.4. Raman cell used for measurements of supercritical alcohol-water binary solutions

2.4 解析

得られたエタノール-水二成分溶液の超臨界状態におけるラマンスペクトルを Fig. 5 に示す. 解析には, 水平成分 I_{VV} と垂直成分 I_{VH} を用いて, $I_{iso} = I_{VV} - 4/3 I_{VH}$ 式から得られる等方散乱スペクトルを用いた. 2900 cm^{-1} 付近に現れる C-H 対称伸縮振動バンドは温度, 圧力によりピーク位置はほとんど変わらず, スペクトル形状もほ

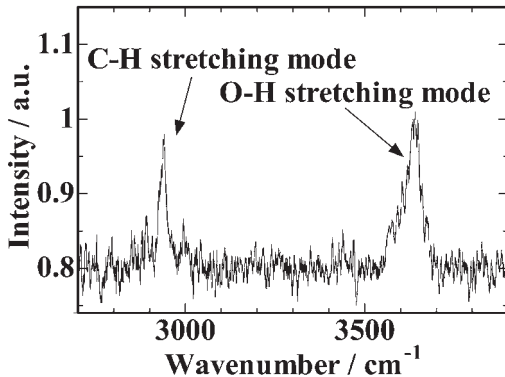


Fig.5. Typical Raman spectrum of ethanol-water binary mixture at 617 K and 14.3 MPa

んど変化しない. そこで, メチル基 C-H 対称伸縮振動バンド面積を用いて散乱強度を規格化した. まず, 得られた I_{iso} スペクトルの C-H 対称伸縮振動バンドの面積を求め, 次にその面積を任意のバンド面積にすべて規格化した. 規格化したスペクトルを Grams32 (Thermo Electron Corporation) を用いて O-H 伸縮バンドを解析した.

バンド解析においては, それぞれのバンドで, ガウス関数とローレンツ関数の積で表した計算スペクトルと実測スペクトルとの差が最小になるように, 各散乱バンドのパラメータ (半値幅, バンド面積, ピーク位置, ガウス関数成分率) を非線形最小二乗法により求めた.

3. 結果と考察

得られたエタノール-水, 2-プロパノール-水二成分溶液の結果をそれぞれ Figs. 6, 7 に示す. 超臨界状態では, O-H バンドのピーク位置とバンド面積が温度・圧力に対して連続的に変化した. 圧力が増加すると, 低波数側にピークがシフトし, 水素結合が形成されることを示唆している. 一方, 温度が高くなると, O-H バン

ドのピークは高波数側にシフトし、このことから、 $T_r = 1.05$ の超臨界状態でも水素結合が存在していることがわかった。

超臨界状態の $T_r = 1.05$ 、種々の圧力について、測定したエタノール-水二成分溶液の等方ラマンスペクトル (I_{iso}) のピーク解析の結果を Fig. 8 に示す。バンドの解析は、3つの水素結合性バンドと2つの非水素結合性バンドに分けて解析を行った。Fig. 8において、高波数側に見られる2つのピークは、それぞれ非水素結合性水分子 ($\sim 3650\text{ cm}^{-1}$) と非水素結合性エタノール分子 ($\sim 3680\text{ cm}^{-1}$) の O-H バンドに帰属した。この帰属は、純水やエタノール-水二成分溶液の気体状態のラマンスペクトルから決定した。一方、高

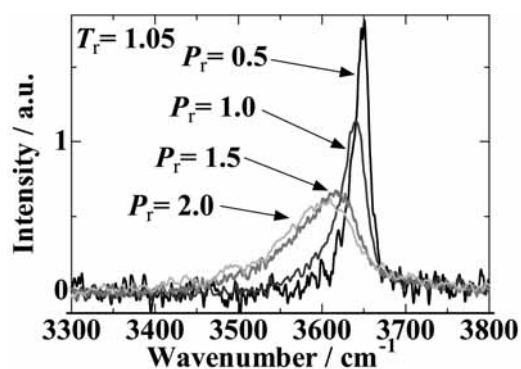


Fig. 6. Isotropic Raman spectra of supercritical ethanol-water binary solution of $x_E = 0.2$ at $T_r = 1.05$ and various pressures

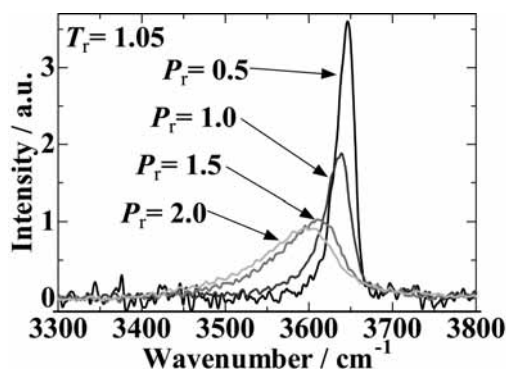


Fig. 7. Raman spectra of supercritical 2-propanol-water binary solution of $x_{2pr} = 0.13$ at $T_r = 1.05$ and various pressures

圧領域下に見られるブロードなバンドはピーク解析の結果、3つのバンドに分解できた。これらのバンドは、3つの異なる水素結合状態のバンドとした。水素結合状態は水-水、水-エタノール、エタノール-エタノール間の水素結合や水

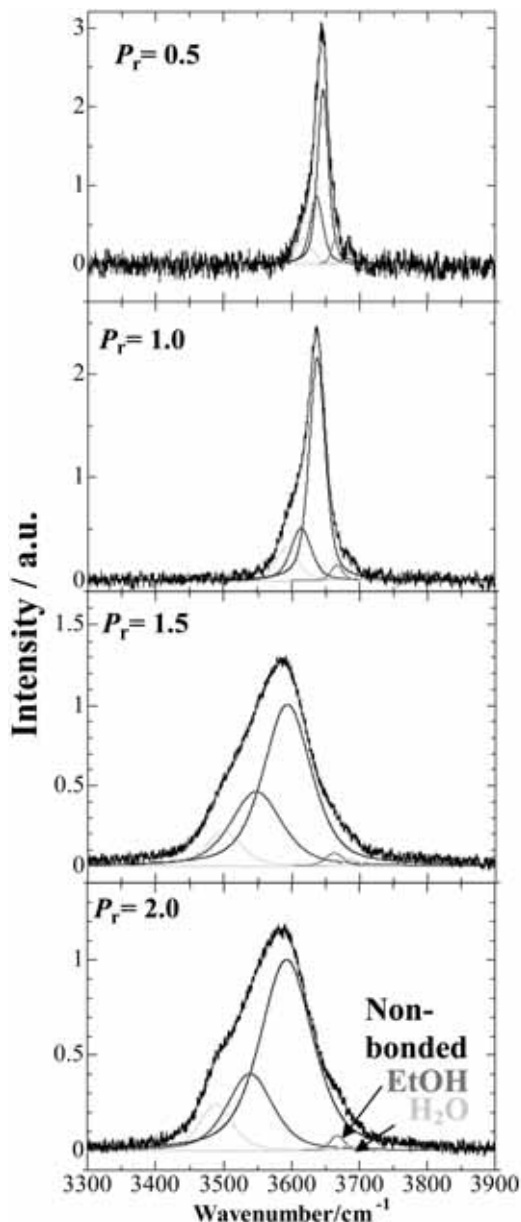


Fig. 8. Results of peak deconvolution of isotropic Raman spectra of ethanol-water binary solution at $x_E = 0.2$ and $T_r = 1.05$ as a function of pressure

素結合数の違いにより、様々な状態にある。しかし、この水素結合状態を確定することは非常に困難である。そこで、本解析では水素結合状態の詳細な帰属は行わず、非水素結合性バンドに着目し解析を行った。

まず、超臨界状態における水素結合について定量的に理解するために、エタノールと水の非水素結合性バンドの面積の和 I_{nb} を求め、 I_{nb} を換算圧力 P_r に対してプロットした (Fig. 9)。次に、 P_r が 0 になる I_{nb} の値を外挿し $I_{nb}(0)$ を得た。 $P_r = 0$ では、溶液中に水素結合が全く存在していないと仮定できる。各換算圧力時の非水素結合率 x_{nb} は、 $x_{nb} = I_{nb}(P_r) / I_{nb}(0)$ で表すことができる。そこで、各換算圧力時の水素結合率 x_b は、 $x_b = 1 - x_{nb}$ と表せる。各試料について得られた結果を、Figs. 10, 11 に各エタノールモル分率 x_E と各アルコールモル分率 x_A の x_b を P_r に対してプロットした。

メタノール-水二成分溶液、エタノール-水二成分溶液、2-プロパノール-水二成分溶液の順に水素結合の割合が多く、水分子の水素結合ネットワークがより多く存在していることがわかった (Fig. 11)。疎水基が小さいメタノールはエタノール、2-プロパノールに比べて濃度揺らぎが小さく、均一に混ざり合っているため、孤立水分子が数多く存在する。すなわち、超臨界水へのメタノールの添加により単量体に近い水分子が形成され、メタノール-水二成分溶液中では化学反応がより促進されると考察した。

結 論

超臨界状態におけるアルコール-水二成分溶液の水素結合の温度・圧力依存性を明らかにするためにラマン散乱測定を行った。温度・圧力を変化させると、O-Hバンドのピーク位置がシフトし、超臨界状態でも水素結合が存在していることがわかった。また、ラマンスペクトルの解析から得られた水素結合率 x_b から、メタノール-水二成分溶液がエタノール-水二成分溶液、2-プロパノール-水二成分溶液に比べて x_b が小さく、分解に関与する孤立水分子が数多く存在するため、メタノールのエンレーナー効果が高いと結論付けた。

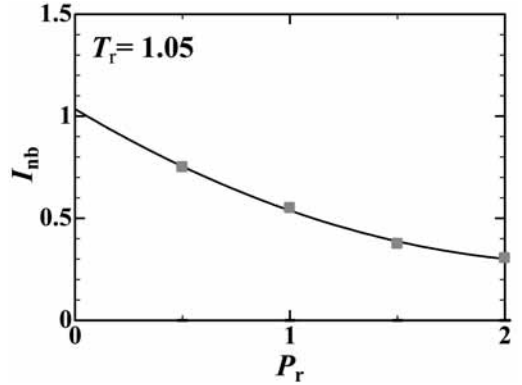


Fig. 9. Plot of non-hydrogen bonded component I_{nb} for supercritical ethanol-water binary solution as a function of pressure

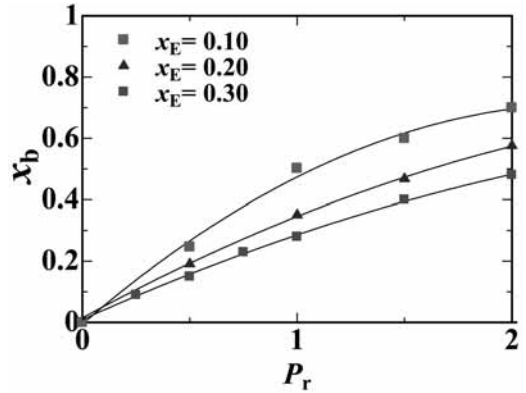


Fig. 10. The degree of hydrogen bonding in supercritical ethanol-water binary solutions

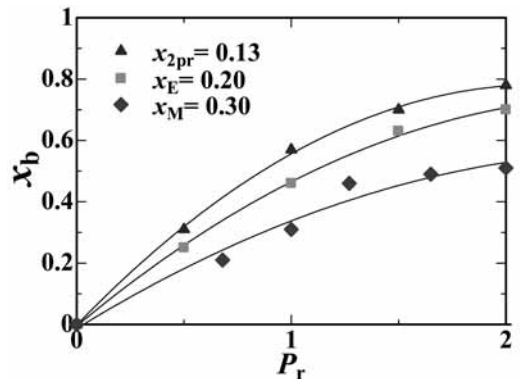


Fig. 11. The degree of hydrogen bonding in supercritical alcohol-water binary solutions

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金 (15076211, 17550023, 16GS0417), 文部科学省ハイテク・リサーチ・センター整備事業 (平成 17 年度～平成 19 年度), 福岡大学研究推進部の研究経費によるものである。

参考文献

- [1] 西川恵子, 現代科学 **9**, 22-26 (1995).
- [2] 西川恵子, 高圧力の科学と技術 **5**, 24-33 (1996) .
- [3] 山崎仲道, エネルギー・資源 **16**, 187-194 (1995).
- [4] Y. Ikushima, K. Hatakeda, N. Saito, *J. Chem. Phys.* **108**, 5855-5860 (1998).
- [5] G. E. Walrafen, W. -H. Yang, Y.C. Chu, *J. Phys. Chem.B.* **103**, 1332-1338 (1999).
- [6] P. Lalanne, J. M. Andanson, J. -C. Soetens, T. Tassaing, Y. Danten, M. Besnard, *J. Phys. Chem.A.* **108**, 3902-3909 (2004).
- [7] T. Ebukuro, A. Takami, Y. Oshima, S. Koda, *J. Supercrit. Fluids.* **15**, 73-78 (1999).
- [8] M. Kiselev, S. Noskov, Y. Puhovski, T. Kerdcharoen, S. Hannongbua, *J. Mol. Graphics Modell.* **19**, 412-416 (2001).

