

氏名（本籍）	宇部卓司（岩手県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 877 号
学位授与の日付	平成 27 年 3 月 20 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	透過赤外分光法による水に関わる諸反応のその場観察

論文審査委員	（主査）教授 石黒 孝
	教授 高梨 良文 教授 安盛 敦雄
	教授 曾我 公平 教授 浜田 典昭

## 論文内容の要旨

地球は水の惑星であり、そこで生起する反応の多くは水中で生じている。したがって水反応場の理解は我々にとって基本であり且つ重要である。物質反応の場を調べる方法は多様であるが、本研究では化学反応の本質である原子同士の結合を直接観測することが可能な赤外分光法に着目した。一般的には、水は赤外吸収が強いため赤外分光法は適さないとされ、水中の観察には赤外減衰全反射法やラマン散乱分光などが利用されてきた。しかし、水中での反応を高い SN 比で定量的に捉えるには透過赤外分光が最も適していると考え、本研究では赤外線が透過可能な行路長の試料セルを作製して水の吸収の問題を解決した。さらに既存の研究では不可能であった送液システムを備えた高温高圧環境の実現により、広い圧力温度範囲での水及び水中での化学反応を透過赤外分光によりその場観察し、水中で生起する反応過程を解析することを目的とした。

よって本研究ではまず、耐熱・耐圧・耐食性を有し、かつ赤外光が透過する厚さの水膜を実現した光学セルを作製した。そして、液体の水、水蒸気、超臨界水の水素結合による微視的構造の系統的变化を連続的な吸収スペクトルの変化として捉え、さらに金属と水との反応を対象として観察を行った。

本論文は全 4 章で構成され、以下に各章の概略を記す。

第1章「緒論」は、本研究の研究背景、既存の研究手法に対する本研究の意義、本研究の目的、構成における記述である。赤外分光を用いた水の物性の研究は20世紀初頭より多数行われてきた。しかしながら、一般的に利用される液体セルや全反射減衰法、ダイヤモンドアンビルセルと言った従来の測定手法では同一の光学系による温度・圧力・流量制御下での、液体水から超臨界状態、水蒸気までという幅広い温度・圧力範囲における水及び水中で進行する化学反応のその場を観察することが技術的に困難であった。よって本研究ではこの課題の解決に主眼を置いて装置開発を行った。第一の目標として、先ず水中反応の媒質である水そのもののスペクトルを低密度の水蒸気から超臨界状態を経て、高密度の液体水に至るまでの連続的な密度変化の中で吸収が飽和すること無く定量測定することとした。続いて、本装置を用いて、金属薄膜が水と反応して水酸化物へ改質していく過程と、真空中で加熱脱水されていく過程のその場を赤外分光で連続的に観察することで、反応前後及び途中の試料を離散的に取り出して解析を行う従来の手法では得られない連続的な反応過程を捉えることを第二の目的とした。

第2章「赤外分光法並びに水及び水中反応その場観察装置の開発」では、先ず本研究を行う上で必要なフーリエ変換赤外分光法及び測定装置の基本原理について述べた。特に本研究で目指す高いSN比の測定において重要となる光源とMercury Cadmium Telluride検出器の特性について述べ、さらにフーリエ変換分光法による波数精度及び分解能とその機械的限界について述べた。

続いて、開発した水の赤外分光装置の構成と概略(高温高圧光学セル、試料支持基板)についての記述を行った。光学セル本体は、耐熱耐食性に優れたハステロイ合金を用い、高速液体クロマトグラフ用の送液システムを接続することで、光学セル内の圧力を保った状態で試料を送液、置換することが可能な構成とした。また、赤外光を透過させる光学窓には耐熱・耐圧・耐食、赤外透過率といった特性において優れているCVDダイヤモンド窓を2枚用いた。この2枚の窓空隙即ち試料の厚さを $1\mu\text{m}$ 厚のNi箔製スパーサーを用いて厳密に保つことにより、常温常圧から高温高圧までの全ての測定点にて赤外光が水を透過する水膜厚を保持することを図った。加えて $1\mu\text{m}$ の水膜に対し光源から検出器までの1m強の光路中に存在する大気中の水蒸気の影響を排するための真空排気機構、パージ機構についても述べる。

また、高温高圧で腐食性の高い超臨界水における薄膜材料を始めとした試料の

支持基板として、ダイヤモンドライクカーボンをコートした Si 基板が長時間にわたり劣化せずに安定して用いることが可能であることを見いだした。

本章では、続いて作製した装置の実証試験として水を三重点近傍から、超臨界状態までの温度・圧力領域において系統的に変化させた測定を行い、全ての測定において水の赤外吸収スペクトルが飽和すること無く定量的な測定が可能であった。その結果、本装置を用いて観察する水中での反応は  $1\mu\text{m}$  の水膜と薄膜試料を用いることで水の赤外吸収を除算することができ、水中の試料の純粋な変化を抽出して観察することが可能であることが示された。また、臨界温度以上の低密度な水蒸気から、高温高圧の超臨界水、臨界圧力以上の室温の液体水という状態までの一連の変化を連続的にその場観察した結果、吸収スペクトル上に相転移などによる不連続な変化は観測されず、連続的に遷移していくことが示された。この水の赤外吸収スペクトルの解釈については本文の補遺にて述べる。

第3章「透過赤外分光法による金属膜と水との反応その場観察」においては、本研究で開発した装置の応用例として、これまで赤外分光では困難であった水中で起きる金属と水との反応をその場観察することで反応機構を調査し、続いて強いOH基の吸収特性を利用して水酸化物膜の脱水反応を捉えることを目的とした。

Al膜の水熱反応により水酸化アルミニウム(böhmite)膜が生成し、透明化していくことは既に知られているが、室温からの加熱過程をその場観察した結果、312Kの低温から先駆的な反応がすでに始まり、336 Kより急激に反応促進することを捉えた。ここからböhmite を構成するAl-O-H結合の生成が確認され、呼応して赤外透過率は急増した。さらに363K以上では生成したböhmite膜内部への水の浸含を捉えた。このようにAl膜の水熱反応は加熱過程において、いくつかの段階があることが明らかとなった。さらに、この生成したböhmite膜を真空中で加熱していくと赤外吸収スペクトル上のAl-O-H結合の吸収が633Kにおいて消失し、 $\gamma$ -aluminaへ変化する過程を捉えることができた。

一方、Mg膜においても水熱反応によって水酸化マグネシウム( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )が生成するが、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は熱水に可溶であるため膜が消失する。そこで、Mg膜(100nm厚)を加圧した低温の過冷却水中(268K, 5.0 MPa)で水と反応する過程の赤外分光その場測定を行った。その結果 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の水への溶出を抑制された状態で、Mg膜が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜に改質される様子をMg-O-H伸縮振動の吸収の増大によって確認し、生成した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜が溶出する前に最大量となる時間を検出することが

できた。また、生成した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 膜を真空中で加熱していくその場を観察した結果、赤外吸収スペクトル上の $\text{Mg}\cdot\text{O}\cdot\text{H}$ 結合の吸収が600Kで消失し、 $\text{Mg}\cdot\text{O}$ へ変化したことが確認された。以上のことにより、これまでの反応前後を比較するだけでは観測できなかった水中での反応における中間過程が、本研究の水中での反応をその場で赤外分光観察するという手法により解明できる可能性が示された。

第4章「総括」本研究では透過赤外分光法を用いたその場測定装置・手法の基礎開発を行った。この手法の大きな特徴は、反応場である水の温度・圧力・流量を変化させたその場の赤外分光が可能な点である。この実現のために、これまでに無い構造の透過型光学セルを作製した。この装置を用いて厚さ $1\mu\text{m}$ の水膜の幅広い温度・圧力領域を測定し、全ての測定点において飽和すること無く水の赤外吸収の定量測定が可能であった。このことにより、本装置を用いて水中の反応を媒質である水の赤外吸収の影響を除いて赤外分光出来ることが示された。続いて、本手法を用いて金属薄膜と $1\mu\text{m}$ 厚の水膜との反応過程をその場観察し、これまでに確認されていなかったAl薄膜と水との反応における前駆的な反応及び膜への水の含浸過程、及びMg膜が過冷却水と反応して生成する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成反応をその場で定量的に捉えることが可能となった。また、加熱による水酸化物の脱水過程も赤外吸収が大きいOH基の吸光度をその場観察することにより、定量測定が実証された。

上記のように水そのものの赤外分光、そして水に関わる諸反応のその場観察において本研究で開発した装置の有用性が示され、今後本手法による様々な水に関わる反応の解析が行われ、新たな材料創製のプロセスなどへ発展していくことが期待される。

## 論文審査の結果の要旨

地球は水の惑星であり、必然的にそこに生起する実に多くの現象に水が関わっており、人類の存続も水の存在なしにあり得ない。水は我々にとって最も身近な物質の一つであるが複雑液体であり、その物性は未解明の部分を残している。さらに化学反応の立場から見るとその多くは水溶液中の反応であり、現代の工業及び科学において水に関わる反応機構を知ることは応用上重要である。そのため分光法、そしてX線をはじめとする粒子線回折法など様々

な手法を工夫して研究が行なわれてきている。本研究は水に対して強い吸収を示す赤外線に注目し、水分子及び水溶液中の物質の分子レベルでの運動を捉えるべく、今まで必ずしも系統的に捉えることができなかった赤外吸収波数範囲に亘り、温度・圧力を制御した透過赤外分光観察システムを新たに構築し、水に関わる諸反応のその場観察に適用したものである。

本論文は4章より構成されており、第1章では、博士論文の研究背景・研究目的について述べている。すなわち水は温度・圧力変化により氷、液体水、水蒸気そして超臨界状態と変化するが、赤外分光を用いた水の物性研究では同一光学系によるこの広い密度・温度・圧力範囲並びに水分子の伸縮から変角振動波数に亘る水及び水中反応のその場観察が技術的に困難であったことを述べ、解決の必要性について概観している。そして連続的に観察すべき反応例として工業的水熱反応の応用例について述べている。

第2章では赤外分光システムの基本構成要素について述べ、その場観察装置開発にとって必要な技術的課題とその解決手段について述べている。すなわち、超臨界水に対する耐食性の観点から反応セル本体は Hastelloy 製とし、水の変角振動までを捉えるための赤外線透過性を有し、且つ耐圧・耐食性を備えた CVD ダイヤモンドを窓材に採用し、加えて、水の強い赤外吸収と溶質成分による吸収を吸光度として定量評価するためには反応セルの行路長は1ミクロン程度が必須で、それを実現するためにニッケル箔スペーサーを用い、高感度その場赤外分光計測システムを実現させた。そして、これを用いて、水蒸気から超臨界水を経て液体水までの吸光度の連続的変化を蒸気圧曲線をよぎらずに測定することに成功している。

第3章では本研究で開発したシステムを用いた金属と水との反応その場観察実施例について述べている。水熱反応は工業的に有用な物質合成手法のひとつであるが、通常閉じた反応炉を用いるため反応過程の直接的観察手段は限定されていた。これに対して本研究では赤外分光学的手法をはじめて適用した。アルミニウムは水熱反応により水酸化アルミニウム (böhmite) となり、透明化して行く。室温からの加熱過程をその場観察し、312K の低温からすでに先駆的反応が進行し、336 K で急激に böhmite が生成され、さらに 363K 以上で böhmite 内への水の含浸が進行することを捉えた。さらに生成した böhmite は真空加熱により脱水し 633K 以上で Al-O-H 結合吸収が消失し  $\gamma$ -alumina となることを捉えることができた。加えて、マグネシウムと低温加圧水との反応による水酸化マグネシウム生成と、その後の真空加熱による酸化マグネシウム形成における反応の進行をその場観察することができた。従来の反応の段階的比較だけでは捉えることが不十分であった水中反応

途中の詳細を定量的に捉えることに成功した。

第4章では、本論文のまとめとして総括を示している。

以上、本論文では、水及び水に関わる反応の透過赤外分光その場観察システムを構築し、典型的な水熱反応その場観察に適用し、その詳細過程を捉えることに成功している。本手法は多様な水中反応その場観察に適用可能であり工学的、学術的に意義がある。よって博士（工学）の博士論文として十分に価値があるものと認める。