

一定の低酸素分圧をもつ雰囲気気の調製と制御

1. はじめに

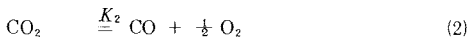
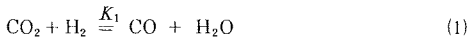
遠藤穂積* 谷口雅男*

工業上あるいは研究室的に常圧下で低酸素分圧をもつ雰囲気気を用いたり、脱酸素処理をしたと称する不活性雰囲気気を用いるにあたり、本当に所定の低酸素分圧が得られているかどうか疑い場合が少なくない。この問題は安定化ジルコニア固体電解質法により、低酸素分圧を正確に実測して検討できる。たとえば、不活性気体中に存在する痕跡の酸素ガス（約 10^{-4} atm**）を除去する必要があるときは、普通、実験書などに活性銅層中を通ず脱酸素方式が述べられている。しかし、このようにして得られた不活性気体中の酸素分圧を実測してみると、脱酸素能力が数時間で低下し、その後は全くその効果を示さないことが明らかである（図2）。この現象は活性銅の表面が容易に酸化され脱酸素のための金属表面が急激に減少することによるのであろう。

本稿では常圧下で低酸素分圧を正確かつ長時間安定に管理、制御する具体的実験方法、特色や応用などを述べる。方法は大きく分けて、緩衝気体混合と単純気体混合（仮称）の二つである。こうして得られる低酸素分圧の精度と時間的安定性は化学熱力学的実験に十分にたえるものである。

2. 緩衝気体混合

$\text{CO}_2 - \text{H}_2$, $\text{CO}_2 - \text{CO}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$, あるいは $\text{SO}_2 - \text{SO}_3 - \text{N}_2$, などのいわゆる緩衝混合気体を用いて所定の酸素分圧を得る方法である。ここでは、 $\text{CO}_2 - \text{H}_2$ について述べよう。この系は約 $1,000^\circ\text{C}$ 以上の高温側で、比較的低压の酸素分圧を得たい場合に適しており、つぎの気相反応により得られる酸素分圧を利用する。



ここで、 K_1 , K_2 は任意の温度 ($T\text{K}$) における各反応式の平衡定数で、室温での CO_2 と H_2 の混合比を $a (= \text{CO}_2 / \text{H}_2)$ とすると、

$$\log P_{\text{O}_2} = 2 \log K_2 / 2 + 2 \log [(a-1) + \sqrt{(a-1)^2 + \frac{4a}{K_1}}]$$

が得られる。任意の温度 ($T\text{K}$) における酸素分圧は安定化ジルコニア固体電解質による酸素濃淡電池により次式から求められる。 $\ln P_{\text{O}_2} / P_{\text{O}_2}^* = -4EF/RT$, ここで E , F , および $P_{\text{O}_2}^*$ はそれぞれ、酸素濃淡電池の起電力、ファラデー定数、対極の既知の一定酸素分圧などである。

1307K において実測した酸素分圧と混合比との関係を既知の平衡計算値と対応させて図1に示した。

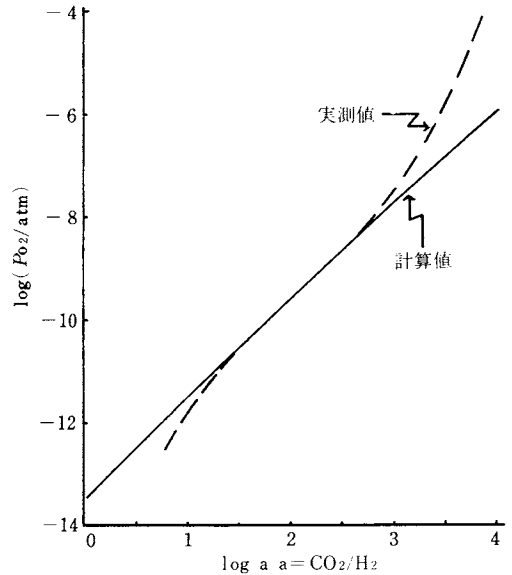


図1 1307 Kにおける緩衝混合気体系の混合比と酸素分圧の関係
破線は実測値、実線は計算値を示す。

2種類のガスは検定済みのキャピラリ（マノメータ高さ1 cm 当り（流動パラフィン）：0.01 および 1 cc/s）を用いて、Muan¹⁾ 式のガス混合器により混合した。この方式によると、通常うまく混合出来るのは2種類のガスの体

* 東京工業大学化学工学科：東京都目黒区大岡山 2-21-1

Hozumi Endo, Masao Taniguchi: Department of Chemistry and Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology

** 1 atm = 101.325 kPa である。

積比で1:1から500:1位の範囲である。混合比に約1,000:1のような極端な差が生ずると、良好な混合効果がえられず計算値からのずれが生ずる。またH₂が比較的高濃度側においては、CO₂とH₂との熱拡散分離の影響により計算値からずれる。正確な実験のやりやすい、50:1から500:1位の混合比では実測値と計算値がかなり良く一致する。CO₂-H₂系のような緩衝混合気体を用いて酸素分圧を制御する場合は、任意の温度における化学平衡反応によって決まる酸素分圧を用いるので、目的とする反応に対する適用温度範囲、分圧範囲に制限がある。さらに、分圧を正確に実測する目的の場合、利用可能な温度範囲はジルコニア酸素濃度電池の使用可能な温度範囲と対応する(約600℃以上)。しかし化学平衡による制約なしに比較的低温側で低い酸素分圧を制御し、正確に実測したいときはつぎの酸素分圧制御系が適している。

3. 単純気体混合法

ここでは純酸素と不活性気体との混合法にはふれず、不活性気体中の痕跡酸素の除去とその応用による酸素分圧制御について述べる。

不活性気体中の痕跡酸素の除去： いろいろの目的により、不活性気体中に含まれる痕跡酸素ガスを除去するこれまでの方法を検討した結果、つぎの2点で問題があった。その一つは、これまで使用されてきたCu, Ti, Ca, などの金属を脱酸素剤として用いた場合、脱酸素剤金属自体の脱酸素能力の寿命が短い(例えば、金属50~100gを管径約3cmの管に充めこの層中に約10cc/sの気体を通した場合、数時間で脱酸素能力が低下し、効果が現われなくなる)ことと、他はTi, Ni, Feなどの金属を用いた場合、脱酸素剤金属に含まれていたH₂の徐々の揮発によりかえって目的とする精製気体が不純になることである。特に後者のH₂の固溶については金属の専門家の常識かも知れないが、既報の文献に指摘されており、ていねいな実験を行なわないと見おとしがちである。

活性銅(約200℃)、銅網(約500℃)、Ca(約500℃)、Ti, Ni, Fe(それぞれ約800℃)などの金属を()内の適当な温度下でムライト管中で加熱し、その金属層中に精製したい不活性気体を通してから、約850℃に加熱した安定化ジルコニア固体電解質電極により、酸素分圧を測定した。不活性気体の流量は、10~15cc/sの比較的高速い範囲で実験を行なった。これは、低酸素分圧を取り扱っているので熱拡散分離による分圧の乱れをなくすためである。各金属を用いた場合の脱酸素能力を時間と酸素分圧との関係によって図2に示した。ただし活性銅と銅網の寿命はほとんど同じでありCuとして示してある。またTi, Fe, およびNiについては徐々に揮発しているH₂

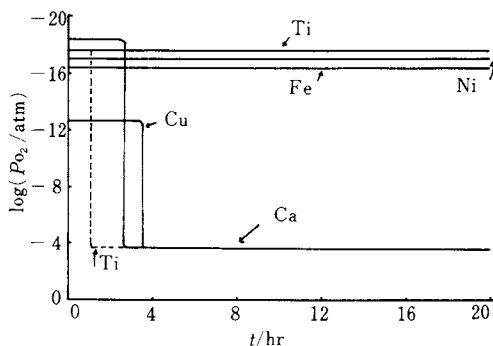


図2 各金属の脱酸素能力を示す時間と酸素分圧の関係

ガスの脱酸素能力が加算されたもので、Tiに関しては見掛けこれが著しい(後述)。ムライト管に各々の金属を充める際、粉末状であると、気体の流通性が非常に悪くなるため、活性銅はケイソウ土に付着させ、Ca, Ti, はスポンジ状のものを用い、その他のCu, Ni, Feなどの金属は網状のものを用いた。目的とする精製ガスの流速にもよるが、10~15cc/s程度の流速の場合ムライト管(直径約3cm, 長さ20cm)に約50~100gの金属を充めて用いた。さらにこれらのTi, Ni, Feなどの金属層中を通過後の不活性気体を質量分析計により分析した結果、0.2~2%の範囲の高濃度のH₂ガスが存在していた。そこで不活性気体中に混入した不純物H₂ガスを、約200℃に加熱した不活性酸化銅層中を通して酸化してH₂Oとし、生成したこのH₂OはP₂O₅上を通して除いた。これによりH₂による脱酸素の影響を除き、金属自体の脱酸素能力が検討できた。その結果、Fe, Niに関しては図2の実線とほぼ同様の寿命能力を示し、見掛け上揮発H₂による脱酸素の影響は少なかった。しかしTiに関しては点線で示したように実際の金属チタンの脱酸素能力の寿命は短いことがわかった。

脱酸素した不活性気体と痕跡酸素を有する不活性気体との混合による所定の酸素分圧の調製： 脱酸素した不活性気体と痕跡酸素約10⁻⁴atm(約100ppm)を含む不活性気体とを任意の割合で混合することにより10⁻⁴から10⁻⁷atmの酸素分圧を任意の温度で調製できる。こうして得られる酸素分圧が600~1,000℃の範囲で温度依存性を示さないことも確認した。混合比と酸素分圧との関係を図3に示した。得られた酸素分圧が温度依存性を示さない範囲では、あらかじめ高温で酸素分圧を実測することにより、固体電解質が使用不可能な低温度域においても正確な酸素分圧をもつ雰囲気として利用できる。

4. 応用例

CO₂-H₂系のような緩衝気体混合系を用いて熱力学データを得た例として、筆者らが過去に報告したV₂O₅-VO₂系の高温での相平衡²⁾がある。この系の多数の中間酸化物間の平衡酸素分圧を正確に見積り、標準自由エネルギー、標準エンタルピー、標準エントロピーなどの値をうることができた。また不活性気体-O₂系の応用例として、比較的低温において安定なV₂O₄-V₂O₅系の間酸化物間の平衡酸素分圧を固-気系反応実験により正確に見積り³⁾、関連する熱力学データを取得している。また常圧下での動力学実験、TG、DTA実験の雰囲気調節などにも利用している。

5. おわりに

常圧下で低酸素分圧を正しく管理、制御することは大変重要なことであるにもかかわらず、近年まで比較的安易に取り扱われてたように思われる。特に不活性気体-O₂系の分圧制御方式を注意深く利用すれば、低酸素分圧でかつ、温度依存性がなくまた不活性気体以外の気体を含まない酸素雰囲気調製、制御が容易になり、金属-酸素系の実験をはじめ色々な分野へ応用できるであろう。

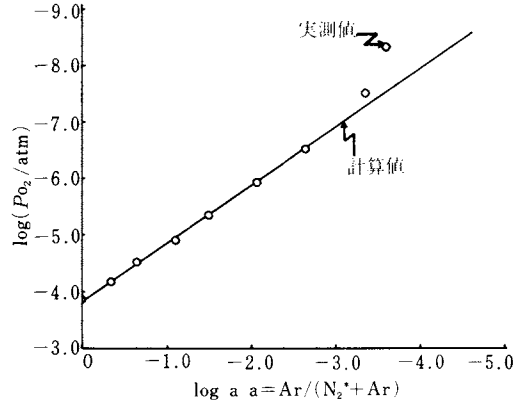


図3 不活性気体-O₂系の混合比と酸素分圧との関係
○は実測値、実線は計算値

文 献

- 1) A. Muan, J. Metals, 7, Trans. Metal Soc., AIME **203**, 965-976 (1955).
- 2) H. Endo, M. Wakihara, M. Taniguchi, and T. Katsura, Bull. Chem. Soc. Japan **66**, 2087 (1973).
- 3) H. Endo, M. Wakihara, and M. Taniguchi, Chem. Lett. (The Chem. Soc. Japan) **8**, 905-8 (1974).

第2回熱測定セミナー報告

第2回熱測定セミナーは、「生体高分子の研究」をテーマとして、去る7月6日(土)午後9時30分から午後5時まで、大阪科学技術センター8階の小ホールおよびロビーを使って開催された。

参加者は93名(会員49名、非会員44名)、参加費は会員500円、非会員700円。

ロビーでは、自作機器、市販機器の展示と実演を行ない、非常に盛会であった。

自作機器の展示;大阪工大、大阪市大、大阪府大、
近畿大、大阪大

市販機器の展示;日製産業、コロムビア貿易、アムコ
第二精工舎、理学電機、伊藤忠デ
ータ、レスカ、東洋ポールド

プログラム

[午 前]

1. 示差走査熱量測定(DSC)によるDNA, Poly A, Poly(A+U)のヘリックス-コイル転移の研究(大阪工大)影本彰弘・馬場義博
2. 生体膜相転移における示差走査熱量測定(DSC)

(三菱化成生命科学研)大島泰郎・若山信行

3. リゾチームの結晶転移の示差走査熱量測定(DSC)および結晶生成熱の測定(群馬大)滝沢俊治
4. 微生物細胞の低温示差走査熱量測定(DSC)(東大応微研)権田金治・古賀正三
[午 後]
5. Flow-microcalorimeterの高分子溶液への適用(阪市大理)村上幸夫・藤代亮一
6. カルヴェ型熱量計によるポリペプチドのヘリックス-コイル転移の熱量測定(京大工)林 寿郎・中島章夫
7. 筋肉の“活動化熱”発生とトロポニン-カルシウム結合反応熱(順天堂大医)山田和廣
8. 高分子溶液のカロリメトリー(阪大理)中本和男・菅 宏・関 集三
9. 蛋白質の構造変化と比熱(東大理)池上 明

なお、セミナー当日討論しきれなかった点については、第10回熱測定討論会における特別講演(群馬大・滝沢俊治、11月30日(土)13:00~14:00)に引き継がれ、問題点として討論のために提起される予定である。