

博士学位申請論文概要

二酸化炭素-アルゴン雰囲気における超音波照射による酸化反応速度の向上および制御

明星大学大学院理工学研究科化学専攻

小野 佑樹

本論文では、反応系内に超音波照射することによる化学反応(超音波化学反応またはソノケミカル反応)において、二酸化炭素(CO₂)を反応系内に存在させることにより酸化反応速度を向上させること及び CO₂ 濃度変化により反応速度制御することを目指した。

ソノケミカル反応とは溶媒中の溶存気体が超音波照射により膨張収縮を繰り返し、圧壊する(キャビテーション)由来の反応である。そのためキャビテーションの核になる溶存気体により反応性が大きく左右される。比熱比の大きな単原子気体であるアルゴン(Ar)では、超音波照射により比較的高温な反応場が得られ、高温反応場での化学反応がスムーズに進行するが、CO₂ 雰囲気ではキャビテーションの到達温度が低下するため化学反応は進み難い。しかし、CO₂ 微量を Ar 雰囲気中に添加することにより反応速度が飛躍的に向上することが本研究中に判明し、その結果は本論文中に示した。

本論文では、超音波照射による酸化反応について、高い反応速度から反応停止までを CO₂ 添加量により制御できることを示した。そして、到達できる酸化反応速度をできるだけ向上させるために、CO₂ 添加による反応速度向上の機構を解明し、それを踏まえてより高い反応速度の実現を目指した。

構成は、序論・本論・結論からなり、本論は以下の3章とした。

第1章 二酸化炭素添加による反応速度制御

第2章 反応速度向上の機構解明

第3章 二酸化炭素添加による反応速度向上の最適条件の探索

以下に各章の概要を示す。

なお本論文では反応速度の指標として、よう化カリウム(KI)の酸化反応を採用し、吸光度(Abs)を測定して反応速度を見積もった。また反応速度向上の指数として CO₂ 添加した際の値を無添加時の値で割ったものを向上率(Improvement index)として用いた。

ソノケミカル反応にとって溶存気体の種類は重要であり、本論文では反応雰囲気気体が反応開始時～反応初期の溶存気体として扱った。

[第1章]

本章では、超音波照射による酸化反応(ソノケミカル酸化反応)の速度制御についての研究を行った結果を報告した。

溶存気体としての CO₂ については、超音波キャビテーションに対して負の効果をもたらすことはよく知られていた。しかし、化学反応性に対する CO₂ 濃度依存性についての詳細な報告はされていなかった。本章では、KI の酸化について反応速度に対する CO₂ 濃度依存性を検討し、超音波照射による酸化反応速度制御の指針とすることを目的とした。

反応雰囲気としては、通常空気と Ar を用いた。その結果、空気中では雰囲気中に CO₂ が含まれると反応速度は急減し、CO₂ 含有率が 40 %を超えると反応を完全に抑

止できることが分かった。従って空気雰囲気では CO_2 濃度を变化させることにより反応速度制御が可能であることが分かった。

一方 Ar 雰囲気の場合、高濃度領域では空気雰囲気の場合と同様の挙動であったが 7% 以下の低濃度においては反応速度が上昇することが分かった。

以上の結果より、Ar 雰囲気においては、 CO_2 の添加量により無添加時以上の反応速度から反応の停止まで、連続的に制御可能であることを示すことが出来た。

[第 2 章]

本章では CO_2 が Ar 雰囲気中に微量存在する場合に、反応速度が増加する機構の解明を目指した。検討項目は、溶媒(水)から生成する酸化剤($\cdot\text{OH}$ ラジカル及び過酸化水素(H_2O_2))量、カチオン効果、pH 効果である。また Ar 雰囲気への微量気体添加による反応速度向上が CO_2 以外でも見られるかを検討するために、数種類の気体を添加して反応速度を測定した。

はじめに、 CO_2 による $\cdot\text{H}$ ラジカルの消光効果(スカベンジ)に着目し、電子スピン共鳴装置(ESR)および Fricke 反応で $\cdot\text{OH}$ ラジカル量の測定を行った。その結果、 CO_2 を添加することで $\cdot\text{OH}$ ラジカルの量が増加していることが分かった。

次に $\cdot\text{OH}$ ラジカルが二量化したことで生じる H_2O_2 の増加に着目したが CO_2 添加による生成 H_2O_2 の増加は確認できたが、増加量は少なかった。

また、上記の $\cdot\text{OH}$ ラジカル及び H_2O_2 以外の酸化剤の効果も考慮して超音波化学発光(ソノケミカルルミネセンス)による光子数の増加を測定した結果、 CO_2 添加による光子数の増加が確認できた。

反応溶液の pH については pH が低くなるほど反応速度は上昇したが、 CO_2 添加で実現する溶液の pH 程度では大幅な反応速度向上は認められなかった。また、 CO_2 そのものではなくても溶液に溶かすことで CO_2 が発生し、なおかつ溶液を塩基性にできる炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)を添加することで反応速度を確認した。その結果、反応速度が向上したことにより弱塩基性でも反応速度向上が認められた。なお、この溶液中では CO_2 は炭酸塩又は炭酸水素塩になっているはずである。

Ar 雰囲気中に微少量の気体添加したところ、 CO_2 以外の気体でも反応速度が向上する場合があったため、 CO_2 添加と関連していると考察した。

なお、溶液中に存在するカチオンの影響は認められなかった。

水溶液系のソノケミカル反応で生成する酸化剤に対する CO_2 添加の影響を検討するために、予め超音波照射時に生じるのと同量の H_2O_2 を添加し、 H_2O_2 -KI 溶液として CO_2 を添加したところ、酸化反応速度の大幅な向上が見られた。

以上の結果から CO_2 添加による反応速度向上は、 CO_2 の $\cdot\text{H}$ ラジカルのスカベンジによる酸化剤 $\cdot\text{OH}$ ラジカル量の増加、反応溶液の pH 低下による酸化剤の H_2O_2 の酸化力向上、そして主要因としては超音波照射した際に生じた H_2O_2 の酸化力が CO_2 添加により増強された結果と判断した。

[第 3 章]

本章では CO_2 添加による反応速度向上について、第 2 章で主因と判断した H_2O_2 の

増加を目指して各パラメータについて検討した。パラメータとしては、超音波周波数、反応溶液の液量および濃度、超音波照射時間に着目した。

超音波周波数については、200 kHz と 1.6 MHz とを比較した。どちらの周波数でも CO₂ 添加により反応速度の向上が確認でき、200 kHz の方が向上率は高くなった。

反応溶液の液量については、反応溶液の体積当たりの超音波パワー変化の観点から酸化反応速度に対する影響を調べた。結果としては、体積減少により反応体積当たりの超音波パワーが強くなり、酸化剤の H₂O₂ 濃度が増加するため、体積の少ない方が吸光度、向上率ともに高くなった。

反応溶液の濃度については、溶液中の反応物の量による反応速度に対する影響を検討した。濃度が薄くなるほど吸光度は低くなったが、反応速度の向上率は濃度と反比例して薄くなるほど高くなった。

超音波の照射時間については酸化剤生成量による影響を確認するために行った。超音波照射時間を延ばし、酸化剤生成量が増えるほど向上率は高くなった。

各パラメータでの結果に基づき、最大向上率の条件で反応を試みた。その結果、大幅な酸化速度向上(約 40 倍)が達成された。ただし、各パラメータでの最大向上率(約 45 倍~50 倍)を超える結果は得られなかった。このことから、CO₂ 添加によりさらに反応速度を向上させるためには、CO₂ 添加によるキャビテーション抑制効果にも配慮しつつ、また本論文で検討したパラメータ以外についても考慮しながら反応条件を決定しなければならない。