

博士論文審査要旨

論文審査担当者

| | | | | |
|----|------|----|----|----|
| 主査 | 明星大学 | 教授 | 原田 | 久志 |
| 副査 | 明星大学 | 教授 | 西條 | 純一 |
| 副査 | 明星大学 | 教授 | 三塚 | 義弘 |
| 副査 | 明治大学 | 教授 | 崔 | 博坤 |

申請者氏名 小野 佑樹

論文題目 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

(論文審査の結果の内容)

本論文は、化学反応系に超音波領域の音波を照射することにより進行する化学反応(ソノケミカル反応)についての研究に関するものである。

超音波照射による攪拌等の物質移動効果により化学反応が促進されることはよく知られており、また音響キャビテーションによって生じるラジカルなどの活性化学種の化学反応に対する寄与も認められている。本申請論文では、化学反応系としてヨウ化カリウム(KI)水溶液中を用い、溶液中のヨウ化物イオン(I⁻)の酸化反応速度に対する反応雰囲気の影響について論じている。ここでいう反応雰囲気とは、音響キャビテーションによるソノケミカル反応力を左右する溶存気体とも考えられる。申請者は、雰囲気気体として二酸化炭素とアルゴンの混合気体を主に用いている。

ソノケミカル反応に関する分野において、反応雰囲気に対する一般的見解としては、アルゴンでは反応速度向上に寄与し、二酸化炭素では抑制作用があるとされている。本論文では、それに対して気体の混合割合によっては、酸化反応速度の向上も可能であるという成果を示し、その機構を説明している。さらに、酸化反応速度が最大になる条件の探索も行っている。

申請者の示した結果は特定の反応に対するものであるが、ソノケミカル反応速度を制御あるいは向上の機構解明により、ソノケミカル反応の可能性を拡大させたことになる。

本論文は、序論・本論・結論の三部構成となっている。

序論では本研究の背景等が記述され、超音波の水溶液系に対する作用およびソノケミカル酸化反応速度の指針として用いた KI 水溶液の反応についても示されている。

本論は下記に示す三章に分かれている。

第一章 二酸化炭素添加による酸化反応速度の抑制制御

第二章 反応速度向上機構の解明

第三章 二酸化炭素添加による酸化反応速度向上の最適条件の探索

反応系は KI 水溶液とし、反応雰囲気にはアルゴンを主体として適宜二酸化炭素を添加している。反応速度の目安としては I^- の酸化により生成する I_3^- の吸光度 ($\lambda_{\max} = 355 \text{ nm}$) 変化を指針としており、二酸化炭素無添加時の吸光度に対する添加時の吸光度で酸化速度向上率 (Improvement index) を算出している。

結論には、本研究遂行により得られた成果がまとめられている。

以下に本論内容について各章ごとに概要を記す。

第一章

本章では、空気雰囲気において、二酸化炭素添加におけるソノケミカル酸化反応速度の抑制制御について記述されている。そして、反応雰囲気をアルゴンにすることにより同様の抑制効果を確認すると同時に、微量の二酸化炭素添加の場合にはむしろ反応速度が向上すると記述されている。

先にも示したように、この反応速度向上はこれまでの見解を一新するものである。

なお本章の内容は学術的価値を有すると認められ、以下の査読付き専門学術雑誌に掲載されている。 (“Decrease in the rate of sonochemical oxidation with introduction of CO_2 ,” *Japanese Journal of Applied Physics*, **53**, 07KE10-1~07KE10-2 (2014).)

第二章

本章では、前章の結果を検証するとともに、その機構について種々の手法を用いて検討している。

その結果、二酸化炭素添加による反応速度向上は複数の因子が関係しており、主因としては、超音波照射による水素ラジカルの除去効果、過酸化水素と二酸化炭素の相互作用と結論づけている。

なお本章の内容は学術的価値を有すると認められ、以下の専門学術雑誌に掲載されており、英文三報は査読の後に掲載が認められている。 (“Mechanism of improving the rate of sono-oxidation of a KI solution by introduction of CO_2 into an Ar atmosphere,” *Ultrasonics-Sonochemistry*, **51** 145~150 (2019), “Sonolysis of aqueous solutions under CO_2 -Ar. ESR study of variation in the number of OH radicals with CO_2 concentration,” *Japanese Journal of Applied Physics*, **58**, SGGD05-1~SGGD05-3 (2019),

「ソノケミカル反応系への炭酸水素塩添加効果—純水の MSSL および KI 水溶液の酸化速度に対する NaHCO_3 添加効果—」, *超音波 TECHNO*, **30(1)**, 84~89 (2018), “Improvement of the rate of sono-oxidation in the presence of CO_2 ,” *Japanese Journal of Applied Physics*, **54**, 07HE10-1–07HE10-3, (2015).

第三章

本章では、前章で主因と判断した過酸化水素生成量の増加を目指して反応時の各パラメータを検討している。

結果として、数百 KHz の周波数、低濃度の反応溶液、長時間の反応が有効であることを示している。そしてこれらの効果を最大限に発揮する反応系を模索している。

各パラメータ検討については、独自の反応操作手順を編み出している。

本章の内容は、以下の国際学会を含む専門学会で公表している。

第 29 回 ソノケミストリー討論会，遠隔 Zoom (2020).

4th Meeting of the Asia-Oceania Society of Sonochemistry, Nanjing (China) (2019).

第 28 回 ソノケミストリー討論会，東京 (2019).

The 39th Symposium on Ultrasonic Electronics, Kyoto (2018).

以上が申請者の論文にまとめられており、これらの研究成果は上記各項に示した様に、専門学術論文誌に厳密な基準の審査を経て掲載または専門学会主催の討論会等で公表されており、研究の学術的水準は専門分野で十分に保障されている。

よって、本研究は博士（理学）の学位を授与するに十分価値あるものと認められる。

（試験および試問の結果の要旨）

学位申請論文の内容について審査委員候補予定者（4名）が予備視聴（10月21日および11月2日に遠隔および対面）し、各委員から専門分野の細部にまで至る試問が行われた。そこでは、研究内容の学術的意義、水準を確認し、改善すべき点の指摘があった。

その後、研究内容について博士学位申請に十分な水準であることが認められ、2020年11月27日に博士学位申請論文が提出された。先の審査委員候補予定者が論文を予読し、さらに試問と指導があった。

その後、2020年12月5日の化学専攻のメール審議（専攻主任による発議は11月28日）により、先の4名を審査委員候補とし、12月16日の研究科委員会にて審査委員として確定した。

審査委員会では、電子メールなどの遠隔も含めて審査され、化学専攻の要望も踏まえて公聴会日時を決定した。

公聴会は2021年2月3日午後3時半より、全審査委員および約20名の出

席で開催された（明星大学日野校舎 26-102）。学位申請者の口頭説明（30分）の後、出席者より多岐の分野からの活発な質疑と応答（25分）があった。発表内容の論旨は充分であり、回答や説明も適切であった。

公聴会終了後審査委員会が開催され、以上の所見を加えて慎重に審議した結果、合格と判定した。