

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

小野佑樹

2021 年

目次

1. 序論

1-1 ソノケミカル反応について

1-2 参考文献

2. 本論

第 1 章 二酸化炭素添加による酸化反応速度の抑制制御

2-1-1 緒言

2-1-2 空気雰囲気における CO₂ 添加によるソノケミカル酸化速度の抑制制御

2-1-3 アルゴン雰囲気における CO₂ 添加によるソノケミカル酸化速度の制御

2-1-3 結言

第 2 章 Ar 雰囲気における CO₂ 添加による反応速度向上機構の解明

2-2-1 緒言

2-2-2 $\cdot\text{OH}$ ラジカル量の増加検証

2-2-2-1 ESR による $\cdot\text{OH}$ ラジカル量の測定

2-2-2-2 Fricke 反応による反応速度向上の検証

2-2-3 過酸化水素量の増加検証

2-2-4 ソノケミカルルミネセンス強度への影響

2-2-5 反応環境における CO₂ 添加の影響

2-2-5-1 カチオン存在による向上効果への影響

2-2-5-2 反応溶液の pH による向上効果への影響

2-2-5-3 炭酸水素ナトリウム添加による向上効果への影響

2-2-5-4 超音波酸化時における CO₂ の有無による向上効果への影響

2-2-5-5 反応物の酸化時における超音波の影響

2-2-5-6 H₂O₂ の存在による影響

2-2-6 結言

第 3 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

2-3-1 緒言

2-3-2 反応パラメータの影響

- 2-3-2-1** 超音波周波数の影響
- 2-3-2-2** 添加気体による影響
- 2-3-2-3** 反応物濃度の影響
- 2-3-2-4** 反応物の体積当たりの超音波パワーによる影響
- 2-3-2-5** H₂O₂ 生成量の影響
- 2-3-3** 各パラメータの最適条件における向上率
- 2-3-4** Ar 純度による影響
- 2-3-5** 結言

2-4 参考文献

3. 結論

1. 序論

1-1 ソノケミカル反応について

超音波とは、周波数が 20 kHz を超える疎密波である。本論文では 200 kHz および 2.4 MHz の超音波を主に使用する。

液体に超音波を照射すると、振動・攪拌・衝撃といった物理的作用および疎密波伝搬に伴うキャビテーションと呼ばれる現象によりマイクロな高温・高圧領域、すなわち化学反応場が生じる。本論文ではこの化学反応場で起こる現象、すなわち化学的作用について述べる。

超音波を液体中に照射すると、疎密波の疎の部分で圧力が低下することによって溶存気体を核としたキャビティと呼ばれる小さな気泡が生じる。これは超音波の周期に合わせて、成長・圧縮・圧壊を繰り返す。この一連の挙動をキャビテーションと呼ぶ⁽¹⁾。なおキャビテーションは音波の周波数が高いほど核となる気泡の発生が難しくなる。これは周波数が高いほど圧力振動の周期が短くなり、減圧の持続時間が短くなるためである。またキャビテーションの圧縮時について、収縮スピードが速いため多くの気体分子と蒸気はキャビティ内部に取り残されるが、気体の一部はキャビティ周囲の液体に溶解し、蒸気の一部はキャビティ壁にて凝縮して液体に戻る。収縮スピードが速いためキャビティ内部から周囲の液体に流れる熱を抑制し、準断熱過程となるためキャビティ内の温度は上昇し、圧力も増加する。圧縮が進み、気体密度が液体密度程度になった場合、圧力は 1000 気圧以上へ急上昇し、キャビティ収縮が止まった際にはキャビティ内は数千 K 以上に達する⁽²⁾。

たとえば純水に超音波を照射した場合、キャビティ中では水の熱分解が起こり(1-1)式のように・H ラジカルと・OH ラジカルを生成し、それらが(1-2)式及び(1-3)式のように二量化して H₂ や H₂O₂ を生成する。またこの他に O₂、O²⁻などの酸化活性種の生成が報告されている⁽³⁾。



ここで生成した・OH ラジカル及び H₂O₂ は溶液中において強力な酸化剤として作用する。

このキャビティは溶存中の溶存気体または蒸気を取り込むため、キャビテー

シオンは溶存中の溶存気体の影響を受けやすい。たとえばアルゴンなどの不活性ガス雰囲気において超音波を照射した場合には、(1-1)式から(1-3)式までの反応がスムーズに進むが、酸素や窒素などの雰囲気においては、それらが溶液中で生成したラジカルと反応して O_2 や HNO_2 , NO などを生成し、(1-2)、(1-3)式が進みにくくなる。

溶存気体によるソノケミカル反応への影響については、特に二酸化炭素(CO_2)溶存下でのキャビテーションが抑制されることがよく知られている⁽⁴⁾。これは上記にもある通りキャビテーションは溶存気体の影響を受けやすく、アルゴン(Ar)やキセノン(Xe)などの単原子分子雰囲気下ではキャビテーションが強化され、逆に CO_2 などの多原子分子ではキャビテーションが抑制されるからである。 CO_2 は化学的に安定な化合物であり、水への溶解度が高く、特に比熱比が $Ar(1.67)$ と比べて小さい(1.33)物質でありキャビティの圧壊時に到達温度が低下するためキャビテーションを抑制する。したがって、単純に考えると、 CO_2 を溶存気体として用いると反応速度が低下し、ソノケミカル反応に対しては不利と考えられる。

しかし一方で、超音波洗浄の分野では CO_2 水では活性な気泡が減少し、単一で大きな不活性気泡が存在することによって精密洗浄に有効な機能水となるといふ報告もある⁽⁵⁾。この場合は、キャビテーション作用を抑制しつつ超音波を利用しようとする考え方であり、同様な事案は超音波洗浄ばかりでなく、物理分野・機械分野などの力学的な超音波利用の場合に、いかに超音波パワーを制御し利用するかが検討されている。力学的作用の効率的運用のために、並行して起こる化学反応を利用あるいは阻害要因とみなして抑制することも必要になってくる。そこではキャビテーションの強弱と化学反応性も考慮因子となる。

ソノケミカル反応における化学反応性と CO_2 との関係を考えてみると、先に(1-1)式で示した水中での水分解生成物のうち $\cdot H$ ラジカルと反応し還元される報告がある⁽⁶⁻⁸⁾。これは $\cdot H$ ラジカルの除去により $\cdot OH$ ラジカルが残り、二量化して(1-3)式のように過酸化水素(H_2O_2)が生成、または残留 $\cdot OH$ ラジカルによる酸化力増強が予想できる。

これまでアルゴン雰囲気において、反応雰囲気すなわち溶存気体として O_2 を添加して $\cdot H$ ラジカルをスカベンジし H_2O_2 生成量を増加させた報告もあるが⁽⁹⁾、この場合は O_2 の水中への溶解度が小さいため、かなりの量を添加しなければならない。しかし CO_2 の場合は、溶解度が大きいため、少量の添加で同様の効果が期待できる。また併せて、上記に示したように CO_2 には、反応抑制効果もあり、酸化反応については反応の完全抑制から酸化剤の増加による反応速度向上が見込まれる。このことは、 CO_2 添加によるソノケミカル酸化反応速度制御の可能性があるということである。

ソノケミカル酸化反応の指標として主に用いられるのはよう化カリウム(KI)である⁽¹⁰⁾。KIは水に溶けるとI⁻として水溶液中に存在する。この水溶液に超音波を照射すると、キャビテーションによって水から生成された・OHラジカル等が酸化剤として作用し、I⁻の酸化反応が起こり、I₂が生成される。I₂は水に対して難溶であるため、実際にはI₃⁻として水中に存在しており、最大吸収波長はλ_{max}=355 nmで、モル吸光係数はε=26.303 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹ある。⁽¹⁾



この最大吸収波長における吸光度をソノケミカル反応速度の目安として見積もった。

本論文では、以上のことからCO₂を用いることによる化学反応性、とくにソノケミカル酸化反応速度の完全抑制から向上についてまとめ、さらに酸化反応速度向上の条件を追求した。

1-2 参考文献

- 1) E.N.Harvey, A.L.Loomis, *Nature*, **121**(No.3051), 622-624(1928.)
- 2) K.Yasui, edited by Pankaj and M. Ashokkumar, Springer, **Chapter 1**, pp. 1-29 (2011).
- 3) E.L.Mead, R.G.Sutherland, R.E.Verrall, *Can.J.Chem.*, **54**, 1114(1976).
- 4) 織田 真由美 明星大学大学院 修士論文, p.10, (2012)
- 5) 藤原 達央、平野 孝祐、長谷川 浩史, 日本ソノケミストリー学会誌, **14**, No. 2, 1 (2020).
- 6) H. Harada: *Ultrasonics-Sonochemistry*, **5**, 73 (1998).
- 7) A. Henglein, *Z. Naturforsch*, **40B**, 100 (1985).
- 8) H. Harada, C. Hosoki, M. Ishikane, *J. Photochem. Photobio. A: Chemistry*, **160**, 11 (2003).
- 9) H. Harada and H. Kumagai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**(5B), 2958 (2003)
- 10) S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, and H. Mitome, *Ultrasonics-Sonochemistry*, **10**, 149 (2003).

2. 本論

第1章 二酸化炭素添加による酸化反応速度の抑制制御

2-1-1 緒言

反応雰囲気中に二酸化炭素(CO₂)が存在することでソノケミカル酸化反応を抑制することが出来る。ソノケミカル酸化反応を抑制することについての利点はいくつかある。一つは液体に超音波攪拌を行う際にキャビテーション作用による酸化を抑制することで、液体の品質の変質を防ぐことが出来る。また高周波超音波による霧化を利用した濃縮の際にもキャビテーション抑制によりソノケミカル酸化を抑制し変質を抑制することが出来る。また、CO₂は・H ラジカルをスカベンジすることで、酸化剤である・OH ラジカルやその二量化した過酸化水素(H₂O₂)を増加させ、反応速度を増強する可能性も秘めている。そのため雰囲気中の CO₂ 量を操作することで反応速度を制御できると予想し、実験を行った。

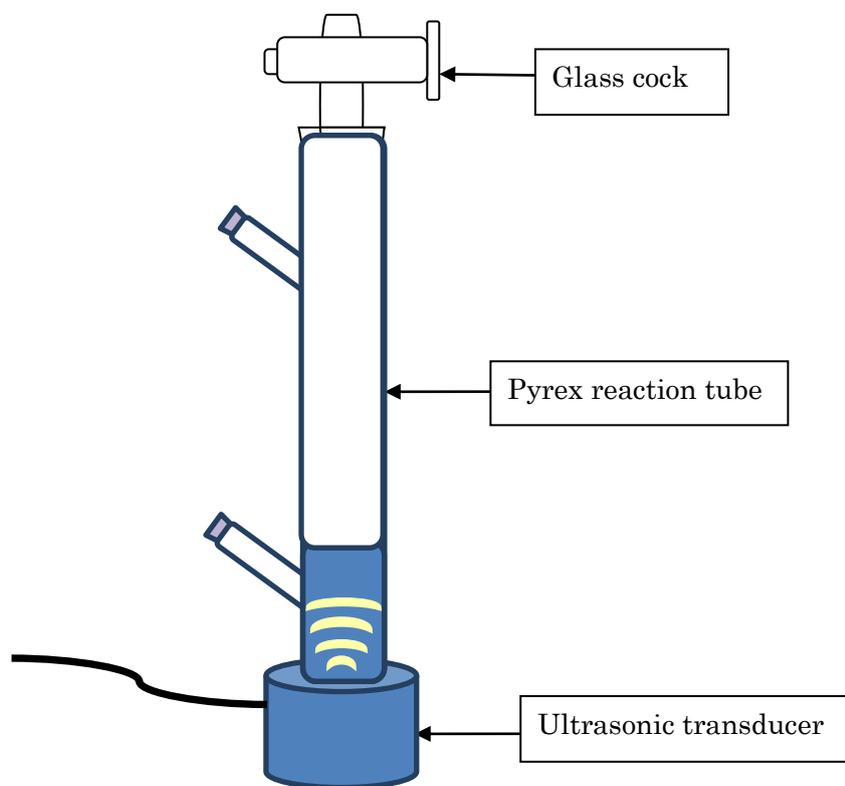
2-1-2 空気雰囲気における CO₂ 添加によるソノケミカル酸化速度の抑制制御

ソノケミカル反応はその性質上、溶存気体の影響を受ける⁽¹⁾。よって空気(Air)雰囲気での CO₂ 添加によるソノケミカル反応速度抑制制御について確認を行った。

なお本研究では反応容器として Pyrex を用いた。理由としては超音波照射面をプラスチックとした容器や全面プラスチック容器でも反応は起こるが、酸や塩基を入れた際に変質が起こらず、複雑な容器形状を取れるため採用した。

実験方法

KI(和光純薬工業, 試薬特級)水溶液を 0.1 mol/L(M), 20 ml 調製し、Pyrex 反応管付き投げ込み式超音波霧化ユニット(本多電子, 2.4 MHz, 15W Fig. 2-1-1)に入れる。ここで用いた反応管には超音波振動子が直接反応溶液と接するように取り付けてある。本論文ではこの照射方法を超音波直接照射法と称する。ボンベ Air ガス(サイサン)と CO₂ ガス(サイサン)を混合器(STEC, GAS DIVIDER)で混ぜたガスで Pyrex 反応管内を置換し、ガラス栓で封をする。25 °C(±0.5°C)の温浴(SIBATA, WATER BATH WK-24, EYELA, COOL ECS-0)中で超音波を 15 分間照射した。酸化反応速度は紫外・可視分光光度計(JASCO, UV-VIS V-650 Spectrophotometer)にて吸光度を測定し見積もった。



Tube volume 64 ml

Fig.2-1-1 Apparatus.

結果と考察

結果を Fig. 2-1-2 に示す。

反応雰囲気中の CO_2 の割合が増えることでソノケミカル反応を抑制することが出来た。特に CO_2 含有率が 40%を超えているとソノケミカル反応を完全に抑制出来ていることが分かった。これは CO_2 添加することによりキャビテーションが抑制され、KI を酸化する酸化剤の生成が抑制されたためと考える。

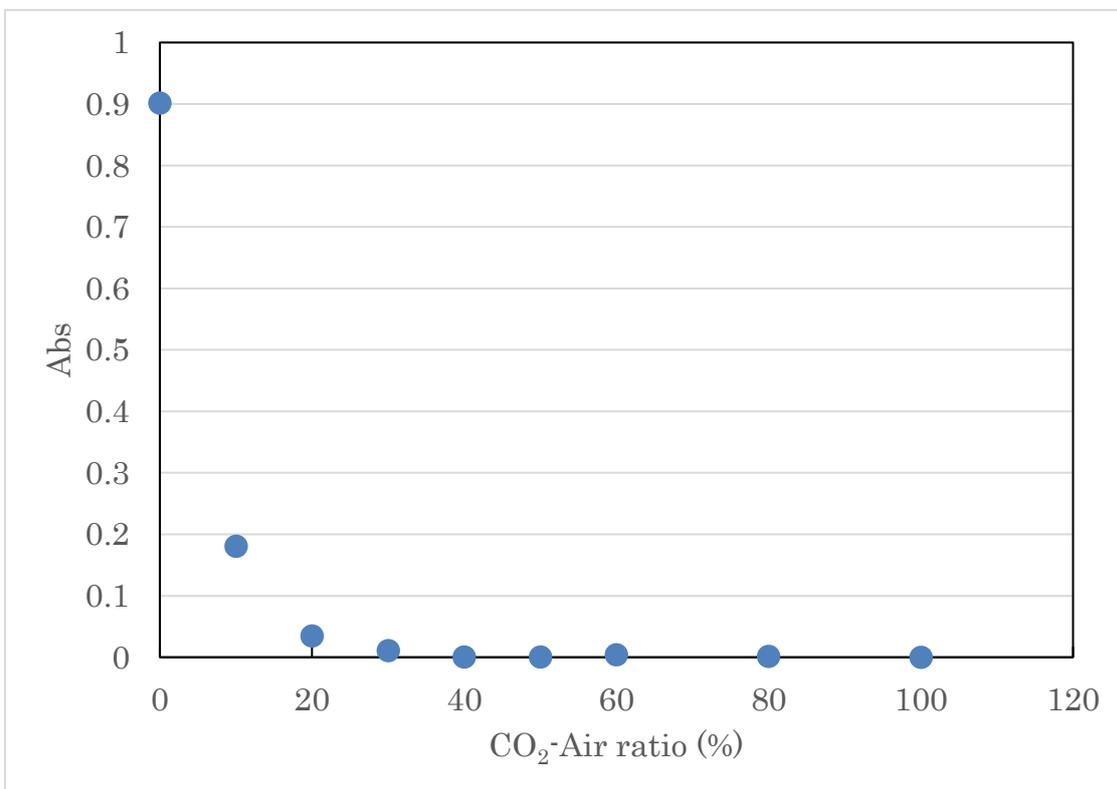


Fig.2-1-2 Effect of Adding CO₂ on the rate of sono-oxidation under CO₂-Air atmosphere.

Ultrasound: 2.4 MHz, 15 W; reactant: 0.1 M KI, 20 ml; sonication time: 15 min.

2-1-3 アルゴン雰囲気における CO₂ 添加によるソノケミカル酸化速度の制御

2-1-2 項にて Air 雰囲気にて CO₂ が存在することでソノケミカル反応を抑制させることが分かったが、Air には少量の CO₂ が含まれている。より詳細な反応抑制制御を行うため、混合ガスであり割合が一定にならない Air に変わり、単原子分子で比熱比の大きいアルゴン(Ar)ガスにて実験を行った。

実験方法

KI 水溶液を 0.1 M, 20 ml 調製し、Pyrex 反応管付き超音波霧化ユニット(2.4 MHz, 15 W)に入れる。Ar ガス(サイサン, 99.999 vol.%)で Pyrex 反応管内を置換し、ガラス栓で封をする。容器内が Ar ガスで置換されていることは超音波照射前後にガスクロマトグラフィー(Shimadzu, GC-8A, column: Molecular sieve 5A mesh 60/80, column temperature: 80 °C, Carrier gas : Ar)を用いて、窒素及び酸素のピークが出ないことで確認した。その後プッシュ缶(ジーエルサイエンス, 純度 99.9%)からシリンジ採取コネクタを通してガスタイトシリンジにより CO₂ を採取し、液相に注入した。25 °C の温浴中で超音波を 5 分間照射した。酸化反応速度は紫外・可視分光光度計にて吸光度を測定し見積もった。

結果と考察

結果を Fig. 2-1-3 に示す。

CO₂ の割合が 10% 又はそれ以上では Air の時と同様に無添加時よりも吸光度が下がり酸化反応速度が抑制されていることが分かる。また CO₂ の割合が 7% より下回ると無添加時よりも吸光度が上がり、反応速度が向上している。これは添加された CO₂ が・H ラジカルをスカベンジし、酸化剤である・OH ラジカルや H₂O₂ を増加させ、反応速度を向上させていると考察する。

この結果を CO₂ 添加による酸化反応速度の向上率(Improvement index)としたものを Fig.2-1-4 に示す。Improvement index は CO₂ 添加した際の吸光度を無添加時の吸光度で割ったものである。CO₂ 添加により最大 2.5 程度の向上率となっていることが分かる。最大向上率を示した際の液中 CO₂ 濃度は 0.93 mM であった。

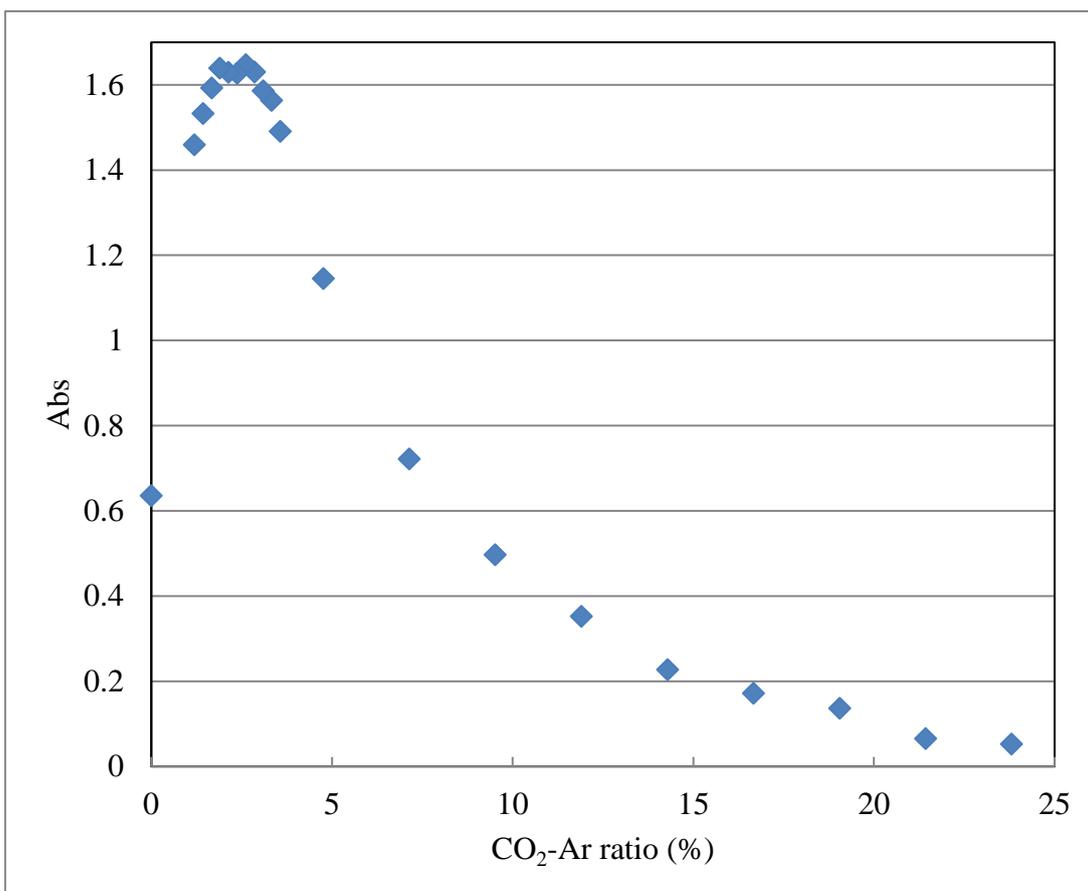


Fig.2-1-3 Effect of Adding CO₂ on the rate of sono-oxidation under CO₂-Ar atmosphere.

Ultrasound: 2.4 MHz, 15 W; reactant: 0.1 M KI, 20 ml; sonication time: 10 min.

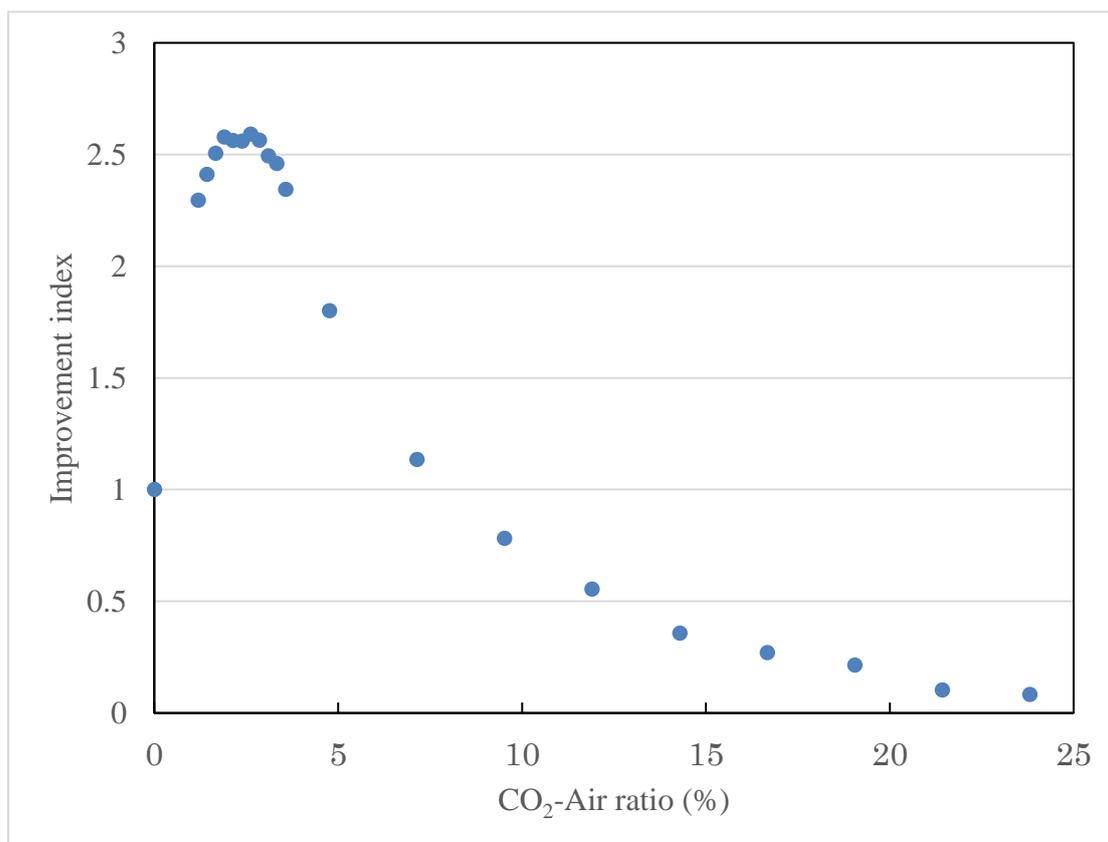


Fig.2-1-4 Effect of Adding CO₂ on the rate of sono-oxidation under CO₂-Ar atmosphere.

Ultrasound: 2.4 MHz, 15 W; reactant: 0.1 M KI, 10 ml; sonication time: 10 min.

2-1-3 結言

CO₂ 添加によるソノケミカル反応速度の抑制制御について確認した結果、Air 雰囲気中に CO₂ が含まれている場合は抑制効果が働き、含有率が 40%以上あれば反応を完全に抑制できた。また Ar 雰囲気においても CO₂ の添加量が多いと無添加時に対して抑制効果を与えられることが確認できたが、CO₂ の添加量が少なくなると無添加時よりも反応速度が向上することが分かった。

これは Ar 雰囲気中の CO₂ が・H ラジカルをスカベンジすることでキャビテーションによる・OH ラジカルや H₂O₂ などの酸化剤の生成に寄与し、より多くの酸化剤を生成する補助をしているのではないかと考察する。また Air は混合気体で、Ar に CO₂ を添加することにより Air と同様の混合気体になりキャビテーション作用が増加されたと考察する。

このことから、Ar 雰囲気においては添加する CO₂ 量を調節することで CO₂ 無添加の場合より高い反応速度から反応完全抑制まで、幅広く酸化反応速度を制御可能であることが分かった。

第2章 Ar 雰囲気における CO₂ 添加による反応速度向上機構の解明

2-2-1 緒言

2-1-3 項で示したが CO₂ の添加量により酸化反応速度の制御は可能であった。また CO₂ が少量の場合、酸化反応は無添加時と比較して向上することを見出した。この反応速度向上も含めて酸化反応速度の制御に用いることが出来れば、過酸化水素などの安全に運搬するために特殊な機材が必要なものをオンサイトで生成し使用するなど、超音波酸化の新しい展開も期待できると考えた。また酸化力の向上により汚染物質の分解などの展開も期待できる。そのためこの第2章では CO₂ 添加による反応速度向上機構の解明を行うことにした。

2-2-2 ・OH ラジカル量の増加検証

反応速度向上の機構について I⁻ を酸化する酸化剤が CO₂ 添加により増加するのではないかと仮定し、超音波照射時に溶媒の水から発生する・OH ラジカルにまず着目して研究を行った。CO₂ を添加することにより、超音波照射により生じた・H ラジカルを(2-4)式のように CO₂ がスカベンジすることにより、・OH ラジカルが H₂O に戻るのを抑制し、結果的に・OH ラジカルが残り反応速度が向上するのではないかと仮定した。

Sonolysis of water,



Under Ar atmosphere,



Under CO₂-Ar atmosphere,

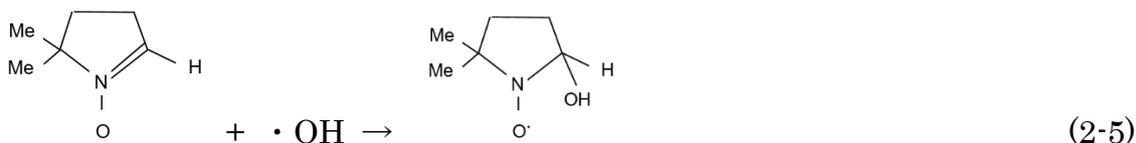


2-2-2-1 ESR による・OH ラジカル量の測定

超音波照射により発生した・OH ラジカル量を測定するために電子スピン共鳴装置(ESR, Electron Spin Resonance 又は EPR, Electron Paramagnetic resonance) (2-5)を用いて CO₂ の有無による生成量の変化を観察した。

ESR は不対電子による磁性を観測する装置である。電子に磁場をかけるとゼーマン効果で起こり、エネルギー差(ΔE)がマイクロ波に一致すると ESR 信号が観測される。本論文では ESR-スピントラッピング法(4,5)を用いて・OH ラジカ

量を測定した。スピントラッピング法とは、短寿命のフリーラジカルを間接計測する方法である。スピントラッピング剤とフリーラジカルを反応させ（捕捉）、ESR 分光装置で観測する方法である。ESR スペクトルを解析することで捕捉されたフリーラジカル種の特特定と定量ができる。スピントラップ剤として 5,5-Dimethyl-1-pyrroline N-Oxide (DMPO)を用いた。



なお本実験ではスピントラップ剤として用いる DMPO は長時間の超音波照射により分解され ESR による検出が困難になる。超音波の照射時間を短くしても反応が確認できるように液量を減らして 5 ml とした。

実験方法

Pyrex 反応管付き投げ込み式超音波霧化ユニットに DMPO(同仁化学, LM-2110) 1 mM を 5 ml 入れ、Ar 置換後、CO₂ を 0.5 ml 加え、2.4 MHz, 15 W の超音波を 5 分間照射した。この CO₂ 添加量は第 1 章の Fig. 2-1-4 において最大吸光度を示した CO₂ 濃度に相当する。その後 ESR 分光装置(JEOL, JES-FA100)で観測した。

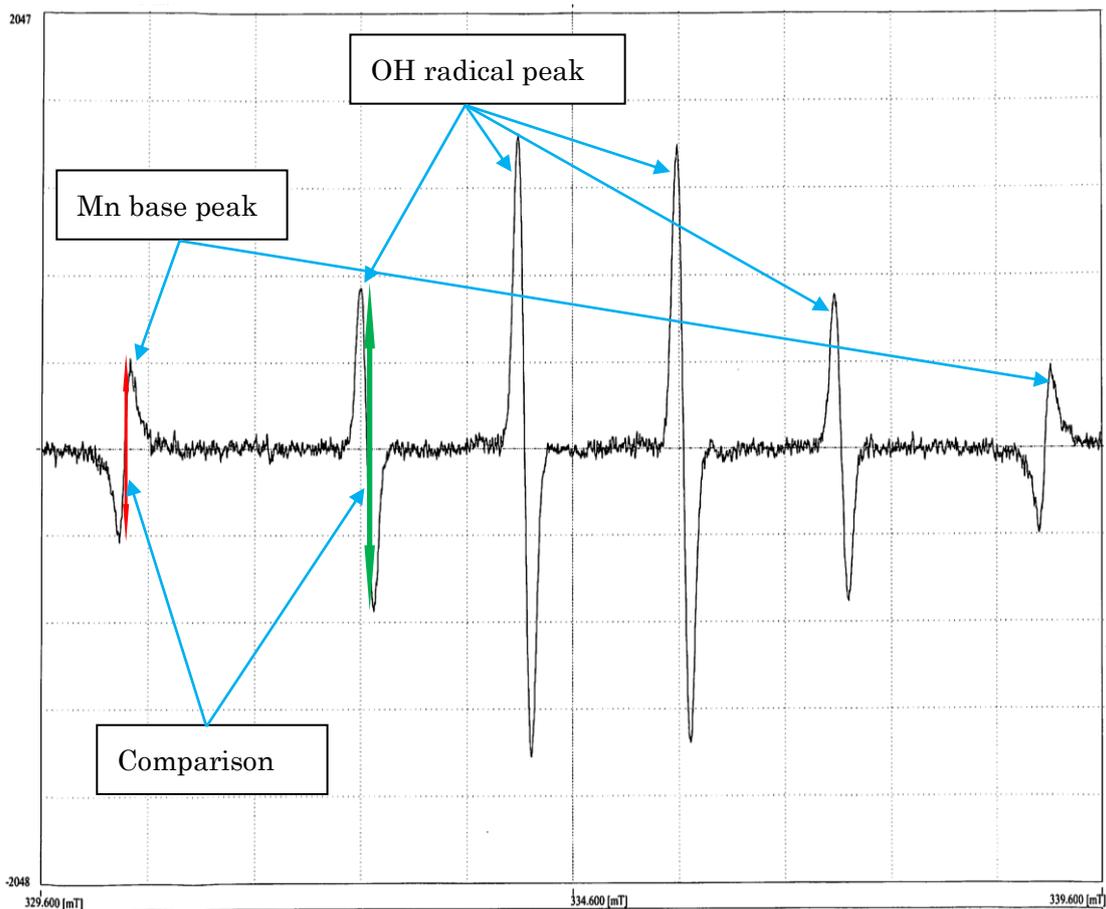
結果と考察

・OH ラジカル量は Fig. 2-2-1-1 の様に得られたスペクトルから、マンガンのベースピークと・OH ラジカルのピークの比較値を、置換なし(Air)の・OH ラジカル量を基準として、その基準値に対する比(OH radicals ratio)として示した。

その結果を Fig. 2-2-1-2 に示す。

Ar に CO₂ を添加すると・OH ラジカルが多くなっていることが確認できる。これは(2-4)式に示したように CO₂ が・H ラジカルをスカベンジしたことで(2-2)式に示した H₂O に戻る反応を抑制したと考察する。

また反応雰囲気 CO₂ で置換した結果では・OH ラジカル量が極めて低くなっている。これはキャビテーション抑制効果により・OH ラジカルの生成自体が抑制されたためラジカル量が少なくなったと考える。また Fig. 2-2-1-3 に同じ超音波照射条件での KI による酸化反応速度との比較した結果を示す。



FREQ= 9403.690[MHz] FIELD CENTER= 334.600[mT], WIDTH+/-= 5.000[mY]
 TIME CONSTANT CH1= 0.03, CH2= 0.03[s] PHASE CH1=0.00, CH2=0.00[deg]
 POWER= 4.00000[mW] SWEEP TIME= 2.0[min] ACCUM:1
 AMPLITUDE CH1=400.0, CH2=2.0 RECEIVER MODE CH1=1st, CH2=2nd
 Mn=999

Fig. 2-2-1-1 ESR spectrum

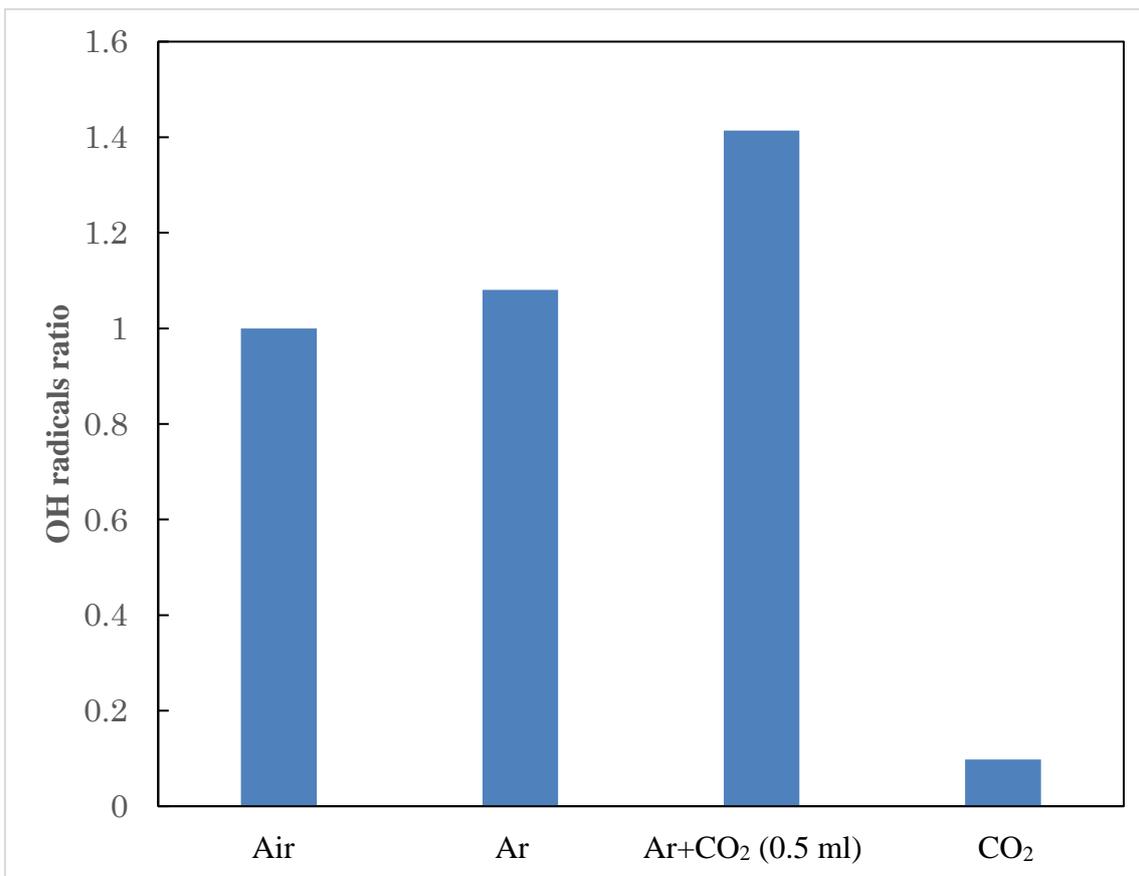


Fig. 2-2-1-2 ESR analyses of \cdot OH radicals among various atmospheres. Ultrasound: 2.4 MHz, 15 W; spin trap reagent: 1 mM DMPO, 5 ml; additional CO₂: 0.5 ml and sonication time: 5 min.

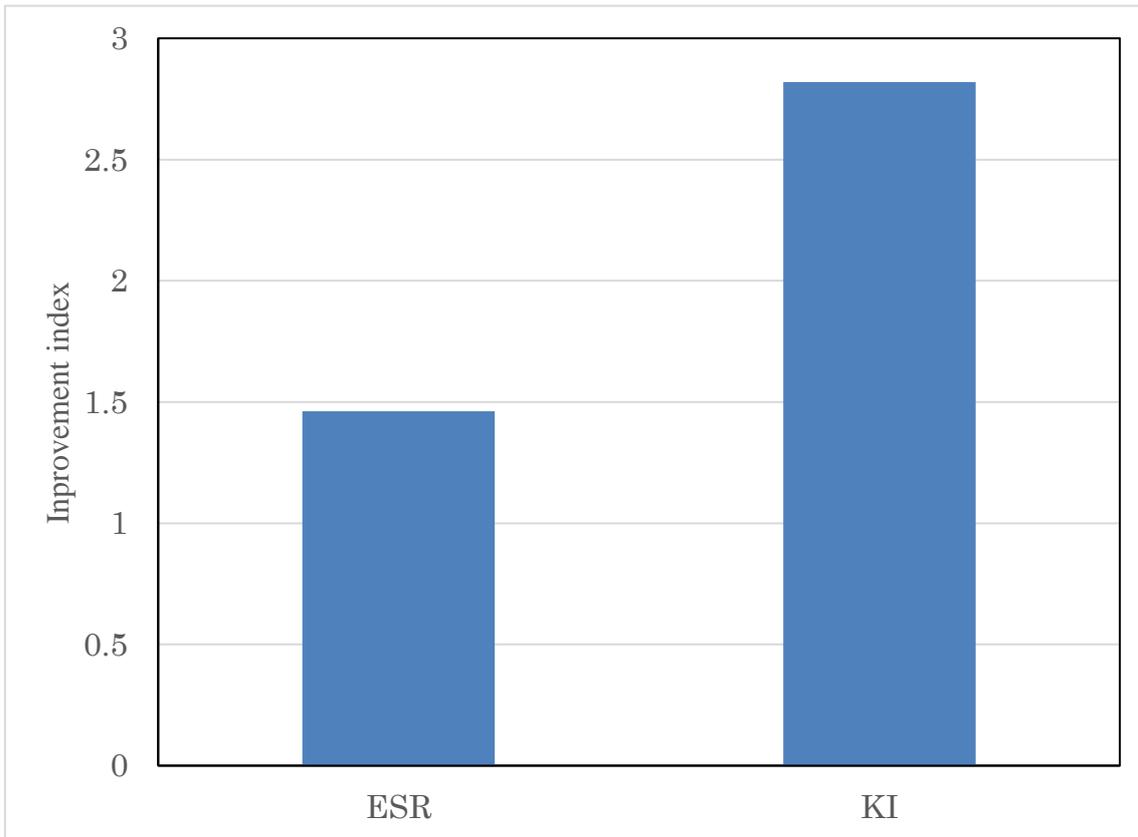


Fig. 2-2-1-3 Addition effect of CO₂ on Improvement index.

Ultrasound: 2.4 MHz, 15 W; spin trap reagent: 1 mM DMPO or 0.1 M KI, 5 ml; additional CO₂: 0.5 ml and sonication time: 5 min.

CO₂ 添加による向上の指標として Improvement index を用いた。ESR の Improvement index は Ar 置換し CO₂ 添加した際の OH radical ratio を Ar 置換した際の OH radical ratio で割ったものである。KI 溶液中における I⁻ の酸化についての Improvement index は・OH ラジカルの Improvement index と比較すると 1.9 倍高くなった。

2-2-2-2 Fricke 反応による反応速度向上の検証

ESR 法では超音波照射により生成する・OH ラジカル量はスピントラップ剤を利用して測定していた。CO₂ 添加による反応速度向上について、生成量が増えた・OH ラジカルによって化学的に反応が加速させられるのではないかと考えたため・OH ラジカルによる酸化反応への影響として KI 法以外での超音波酸化として Fricke 反応による確認を行った⁽⁶⁻⁹⁾。

Fricke 反応とは 2 価の鉄イオンが超音波によって生成された・OH ラジカルにより酸化され、3 価の鉄イオンになることで 304 nm の最大吸収波長を示す反応である。



実験方法

Pyrex 反応管付き投げ込み式超音波霧化ユニットに Fricke 溶液(硫酸鉄アンモニウム・六水和物(Fe(NH₄)₂(SO₄)₂6H₂O)(和光純薬工業, 試薬特級)を 1 mM、硫酸(H₂SO₄)(和光純薬工業, 精密分析用)が 0.4 M、塩化ナトリウム(NaCl)(和光純薬工業, 試薬特級)が 1 mM になるように調製した溶液)を 5 ml 入れ、Ar 置換後、CO₂ を 0.5 または 1 ml 加え、25 °C の温浴中で 2.4 MHz, 15 W の超音波を 5 分間照射した。その後紫外・可視分光光度計にて吸光度を測定した。また同様の条件で 0.1 M の KI 溶液のみによる比較実験を行った。

結果と考察

結果を Fig. 2-2-2-1 に示す。

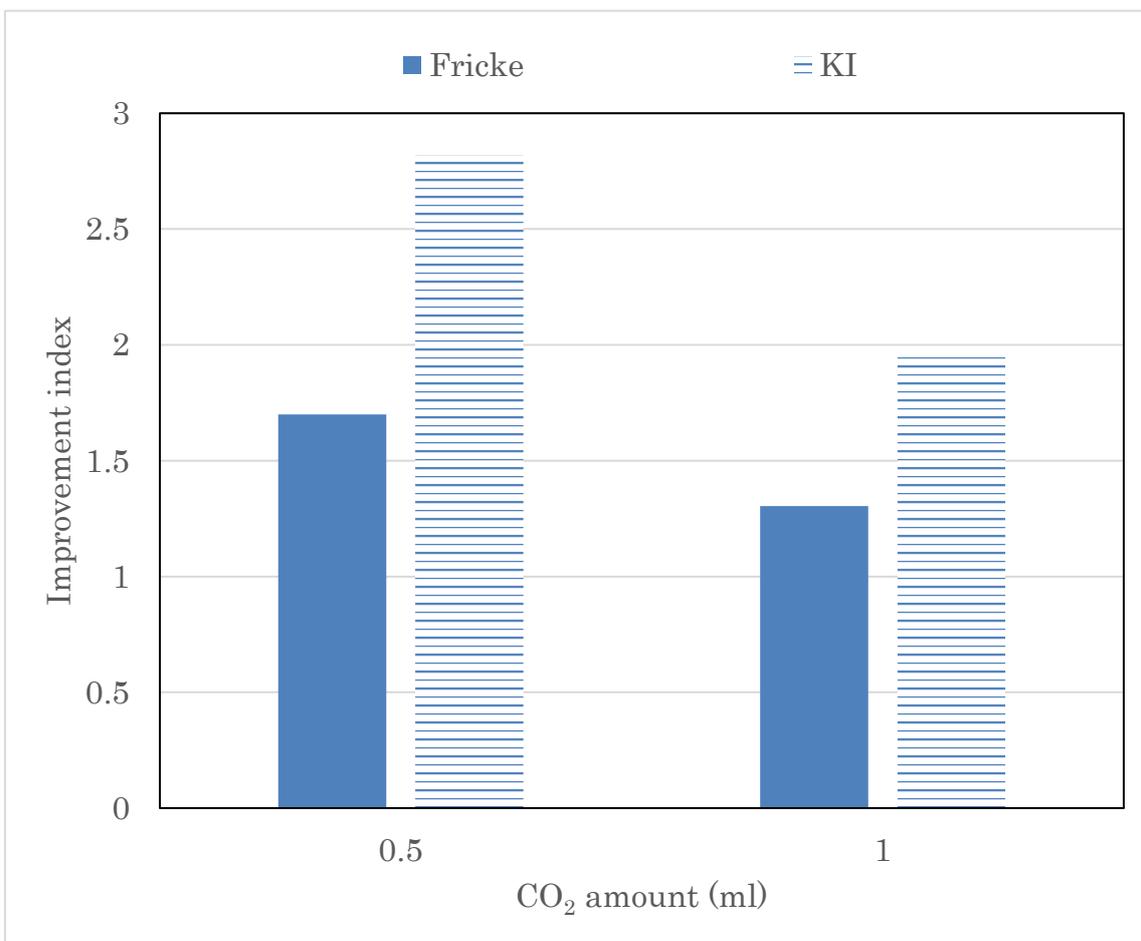


Fig. 2-2-2-1 Addition effect of CO₂ on Improvement index.

Ultrasound: 2.4 MHz, 15 W; reactant volume: 5 ml; additional CO₂: 0.5 ml, 1 ml and sonication time: 5 min.

Fricke 反応でも CO₂ 添加による酸化反応速度の向上効果が確認できた。ESR の結果と同様に・OH ラジカルが CO₂ 添加による・H ラジカルのスカベンジにより増加していると考えられる。

また Fricke 反応では CO₂ 量の増加により Fe³⁺の増加を期待したが CO₂ 添加量が 1 ml に増えると Improvement index が下がり、KI 反応でも同じだった。これは CO₂ 量が増えたことで CO₂ のキャビテーション抑制効果が大きくなったためと考察する。

Fricke 反応の向上率は 2-2-2-1 項で示した 0.5 ml CO₂ 添加の場合の ESR 結果と同様であった。このことから Fricke 反応の向上効果は CO₂ 添加による・H ラジカルのスカベンジによる・OH ラジカル増加による効果と判断する。しかし KI の向上効果は Fricke 反応と比較して高くなった。このことから CO₂ 添加による I の酸化速度の向上は酸化剤である・OH ラジカル量の増加効果だけでなく他の効果の影響もあると考える。

2-2-3 過酸化水素量の増加検証

2-2-2 の結果を受け、CO₂ 添加による酸化速度向上について・OH ラジカルが二量化することで生じる過酸化水素(H₂O₂)に着目した。H₂O₂ の定量法として硫酸チタン発色法を用いた^(10,11)。

硫酸チタン発色法とは、過酸化水素および過酸化水素を含む化合物が硫酸酸性溶液中でチタン酸エステルと反応し、黄色のペルオキシチタン酸を形成することで 407 nm の最大吸収を示す反応である。

なおこの実験では 2-2-2 項の様に照射時間が短いと H₂O₂ の検出が困難であったため照射時間を 60 分に延長して行った。また照射時間を延長したことで霧化が進み、微小液滴として残留し液量が減り、振動子が露出し不具合が生じるため液量を 20 ml に増やした。反応終了後 H₂O₂ 定量のために吸光度測定を行った。

実験方法

Pyrex 反応管付き投げ込み式超音波霧化ユニットに純水を 20 ml 入れ、Ar 置換した。添加する CO₂ は H₂O₂ の検出のため液量と照射時間を増やしたため 1 ml 加えた。25 °C の温浴中で 2.4 MHz, 15 W の超音波を 60 分間照射した。照射後溶液 1 ml をメスフラスコ 10 ml に採取し、硫酸チタン(IV)溶液(ナカライテスク, 過酸化水素定量用特製試薬)1 ml、9 M の硫酸 2.5 ml 加え、温浴槽(ヤマト科学, WATER BATH BM100)で加熱後、水冷し純水で 10 ml に調製した。その後紫外・可視分光光度計にて吸光度を測定した。また同様の条件で 0.1 M の KI 溶液による比較実験を行った。

2-2-3-2 結果と考察

結果を Fig. 2-2-3-1 に示す。

H_2O_2 の生成量は CO_2 添加により向上していた。これは H_2O_2 の生成が $\cdot\text{OH}$ ラジカルの二量化にあることから、 $\cdot\text{H}$ ラジカルのスカベンジによる $\cdot\text{OH}$ ラジカルの増加分だけ向上したためと考える。しかし H_2O_2 生成量の向上率は I の酸化の結果と異なり低くなった。このことから CO_2 添加による I の酸化速度の向上は酸化剤である H_2O_2 の生成量増加の効果だけでなく他の効果の影響もあると考える。

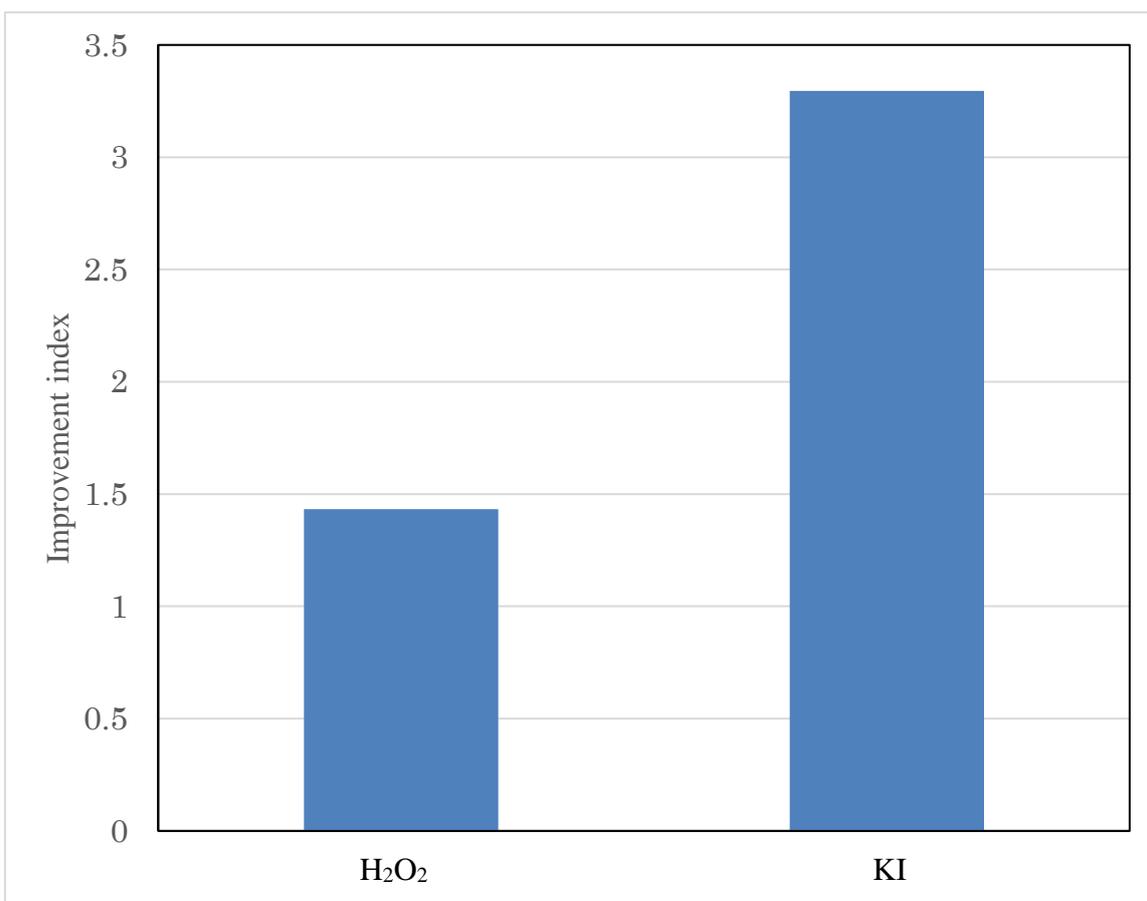


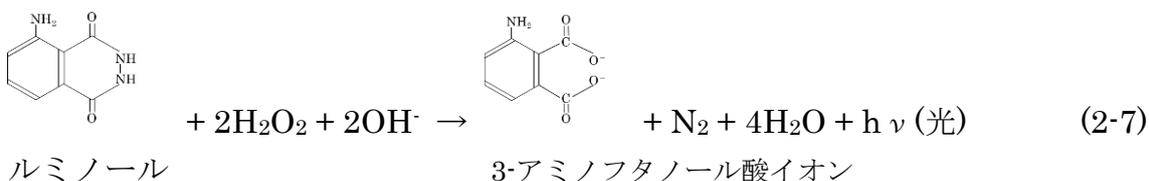
Fig. 2-2-3-1 Improvement indexes with a variety of reactants.

Ultrasound: 2.4 MHz, 15 W; reactant volume: 20 ml; additional CO₂: 1 ml and sonication time: 60 min.

2-2-4 ソノケミカルルミネセンス強度への影響

CO₂ 添加による反応速度向上について、酸化剤についての影響として KI 法以外での超音波酸化としてソノケミカルルミネセンスによる測定を行った⁽¹²⁻¹⁴⁾。

ソノケミカルルミネセンスとは音響化学発光ともいい、ルミノール水溶液に超音波を照射するとき観測される発光現象のことである。ルミノール発光は水に少量溶解したルミノール試薬(3-アミノフタル酸ヒドラジド)が H₂O₂ 等で(2-7)式のような酸化剤により酸化されると 3-アミノフタノール酸イオンに変化し、460 nm 付近の吸収スペクトルを持つ青白い光を放つ発光現象である。



この反応では、酸化剤は必ずしも・OH ラジカルや H₂O₂ でなくても発光現象が確認できることから・OH ラジカルや H₂O₂ 以外の酸化剤による反応があれば、2-2-2 及び 2-2-3 で確認した酸化反応速度向上率以上の発光強度向上が見られるはずである。

実験方法

ルミノール水溶液としてルミノール 0.1 g(和光純薬工業, 生化学用)と NaOH 0.5 g(和光純薬工業, 試薬特級)をメスフラスコに入れ、純水で 100 ml に調製する。Pyrex 反応管付き投げ込み式超音波霧化ユニットに 20 ml 入れ、Ar 置換後、CO₂ を 1 ml 加える。装置をチャンバー内に設置し 2.4 MHz, 15 W の超音波を 200 秒間照射した。発光強度はフォトンカウンティングヘッド(浜松ホトニクス製 H7360-02, 観察窓径 22 mm, 検出波長 300~650 nm サンプリグタイム 5 ms)を用いて単位時間当たりの発光光子数を測定した。

結果と考察

結果を Fig. 2-2-4-1 に示す。

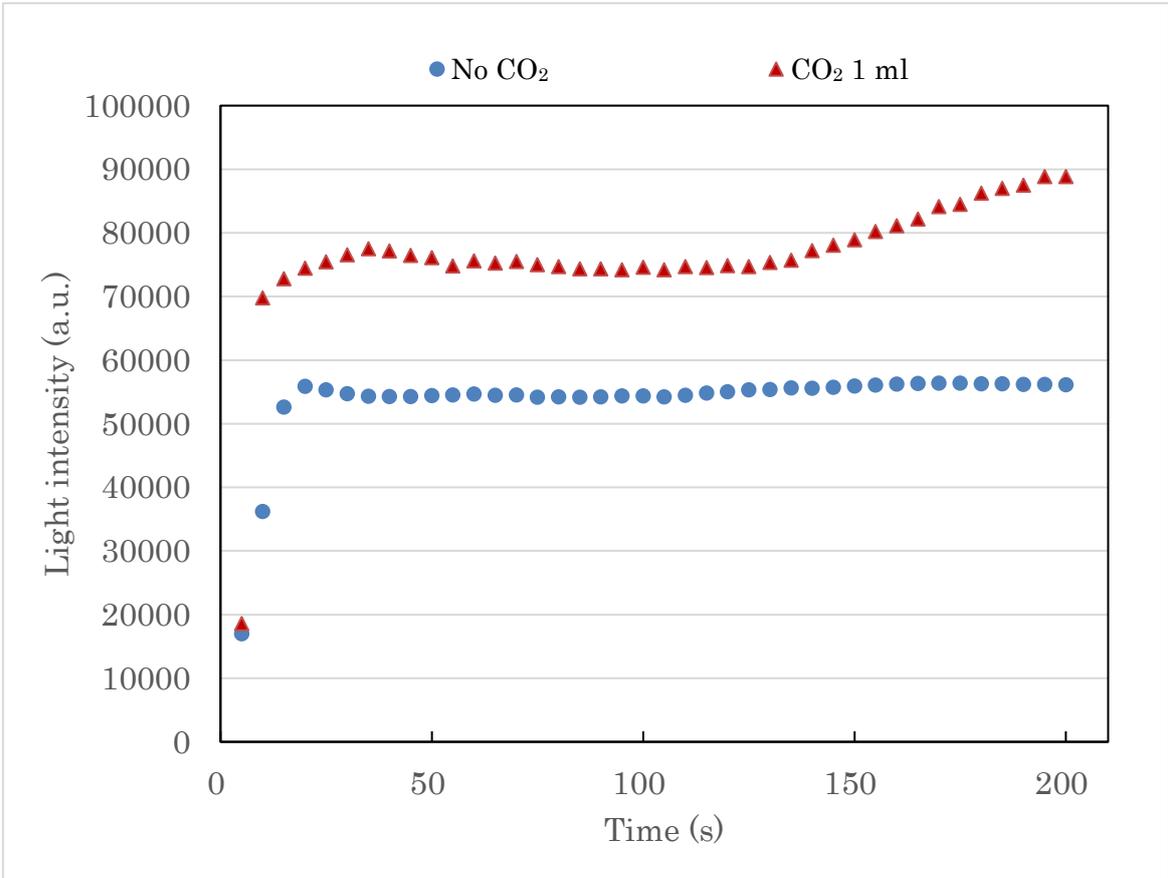


Fig. 2-2-4-1 Addition effect of CO₂ on Light intensity in Ar atmosphere.

Ultrasound: 2.4 MHz, 15 W; reactant volume: 20 ml; additional CO₂: 1 ml and sonication time: 200 sec.

発光強度は CO_2 を添加することで向上した。また CO_2 添加による向上率は H_2O_2 の生成量の向上率と近い値を示した。これは CO_2 添加により 2-2-2 及び 2-2-3 と同様に $\cdot\text{H}$ ラジカルがスカベンジされ、 $\cdot\text{OH}$ ラジカル量が増えたことが主要因と考察する。

従って CO_2 添加による酸化剤の増加率は 1.5 倍程度であり、第 1 章の結果に届いていなかった。このことは CO_2 添加による Ar 雰囲気における酸化反応速度向上が CO_2 添加による酸化剤の増加のみでは説明できないことを示唆している。

2-2-5 反応環境における CO_2 添加の影響

2-2-2 項～2-2-4 項の結果から CO_2 添加による反応速度向上の機構について超音波照射にて酸化剤生成量の増加の効果は確認されたが、それ以外の影響について検討する必要がある。そこで反応環境における CO_2 添加の影響について実験した。

2-2-5-1 カチオン存在による向上効果への影響

CO_2 添加による酸化速度向上について、カチオンである K^+ が反応に寄与している可能性を考えた。よって、カチオンの異なる NaI と比較することでカチオンによる影響について確認した。

実験方法

Pyrex 反応管付き投げ込み式超音波霧化ユニットに 0.1 M に調製した NaI(和光純薬工業, 和光特級)または KI を 20 ml 入れ、Ar 置換後、 CO_2 を 1 ml 加え、25 °C の温浴中で 2.4 MHz, 15 W の超音波を 60 分間照射した。その後紫外・可視分光光度計にて吸光度を測定した。

結果と考察

結果を Fig. 2-2-5-1 に示す。

NaI でも KI と同様に向上し、また NaI 向上率は KI の向上率とほぼ変わらなかった。このことから CO_2 添加による酸化速度向上にはカチオンによる影響は無いものとする。

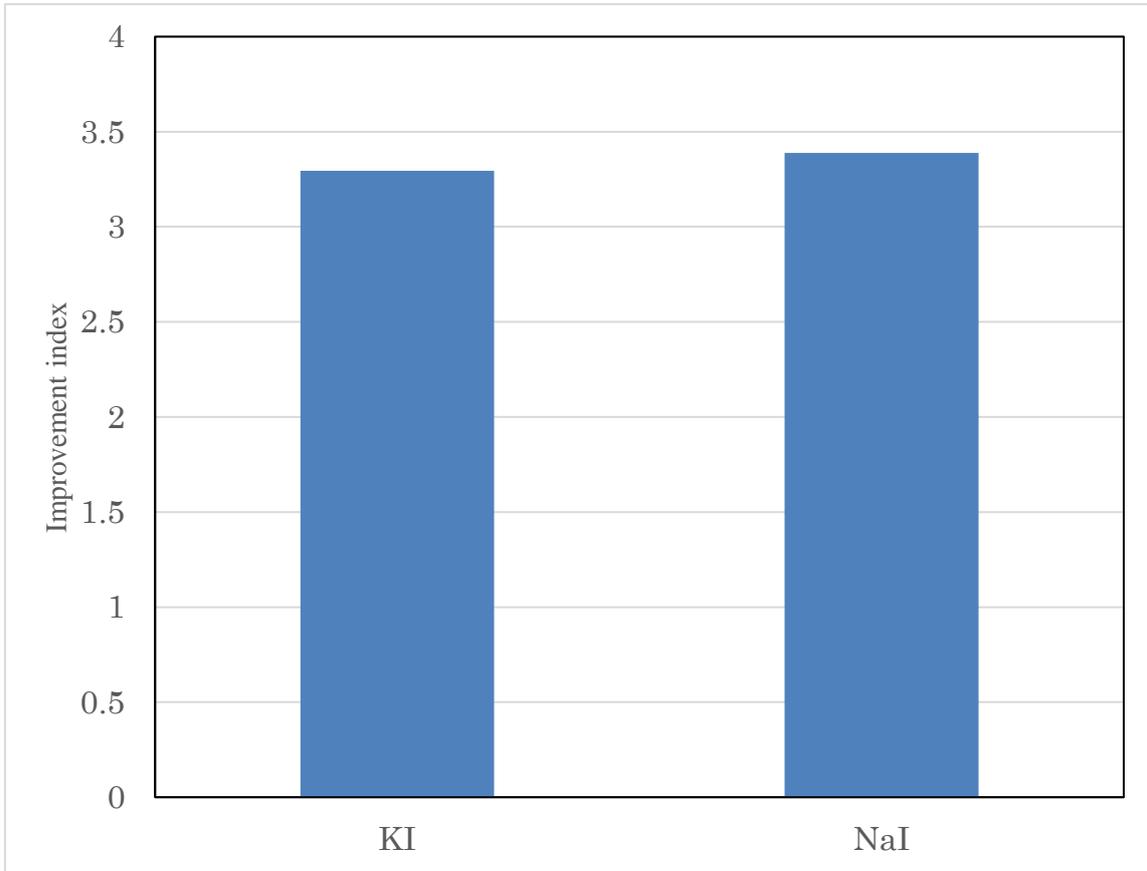


Fig. 2-2-5-1 Improvement indexes with a variety of reactants.

Ultrasound: 2.4 MHz, 15 W; reactant volume: 20 ml; additional CO₂: 1 ml and sonication time: 60 min.

2-2-5-2 反応溶液の pH による向上効果への影響

CO₂ 添加による反応速度向上について、CO₂ の添加により炭酸などが生じ、反応溶液の pH が変化していると考えられる。



H₂O₂ は反応溶液の pH により酸化や還元を増加することが知られており⁽¹⁵⁾、この pH 変化による酸化速度の変化が向上率に影響を与えていると考え実験を行った。実験では反応溶液の pH を変化させるため酸や塩基を添加した。

なお酸や塩基を添加するため前項 2-2-2 項まで使用していた直接照射では振動子の劣化が懸念される。そのため Pyrex 反応容器内(変形ナス型フラスコ)に反応溶液を入れ、反応容器底部より反応容器越しに超音波を照射する間接照射法を用いた。また照射超音波の周波数および出力は 200 kHz, 100 W を用いた。なお周波数および出力変更の影響については次章で示す。

照射超音波を変更した際に KI 水溶液の濃度が 0.1 M では吸光度が紫外・可視分光光度計の測定限界を超えたため濃度を 0.01 M に変更し液量も 100 ml とした。

実験方法

調製した 0.01 M の KI 水溶液 100 ml を変形ナス型フラスコ(Fig. 2-2-5-2)に入れ、Ar 置換した。2-2-5-1 項の結果を参考にして CO₂ を 5 ml 添加し、pH 変更用に 1.5 mM に調製した塩酸(HCl)(和光純薬工業, 精密分析用)、硫酸(H₂SO₄)、硝酸(HNO₃)(和光純薬工業, 精密分析用)、アンモニア水(NH₃ aq)(和光純薬工業, 精密分析用)、水酸化ナトリウム(NaOH)(和光純薬工業, 容量分析用)を側口よりマイクロシリンジで 155 μl ずつ加え、200 kHz, 100 W の超音波(KAIJO, QUAVA mini, QR-003)を 90 分間照射した。その後紫外・可視分光光度計にて吸光度を測定した。なお添加する酸や塩基の量は成毛の論文⁽¹⁶⁾の結果を参照した。

結果と考察

結果を Fig. 2-2-5-3 に示す。

pH が高くなるほど吸光度が低くなる傾向が確認でき強塩基性になるとほぼ反応が停止した。CO₂ の結果は他と異なり pH 依存性から推定される吸光度に比べて高い吸光度を示した。これは向上率としては約 12 倍になる。このことから CO₂ 添加による反応速度向上は CO₂ 添加により溶液の pH が下がることによる酸化速度向上への影響はあまり無いと考える。

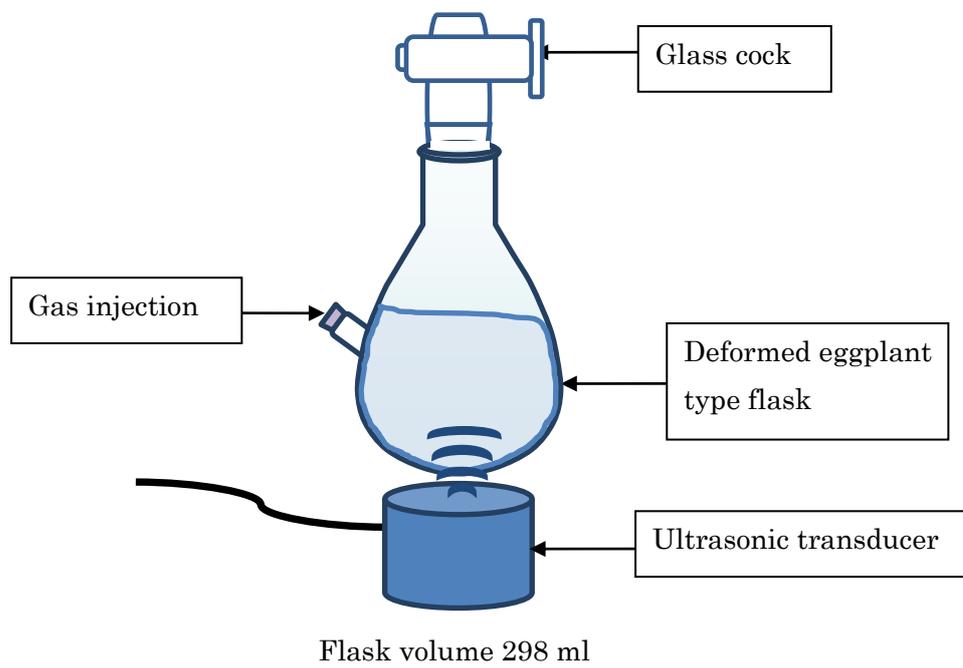


Fig. 2-2-5-2 Apparatus.

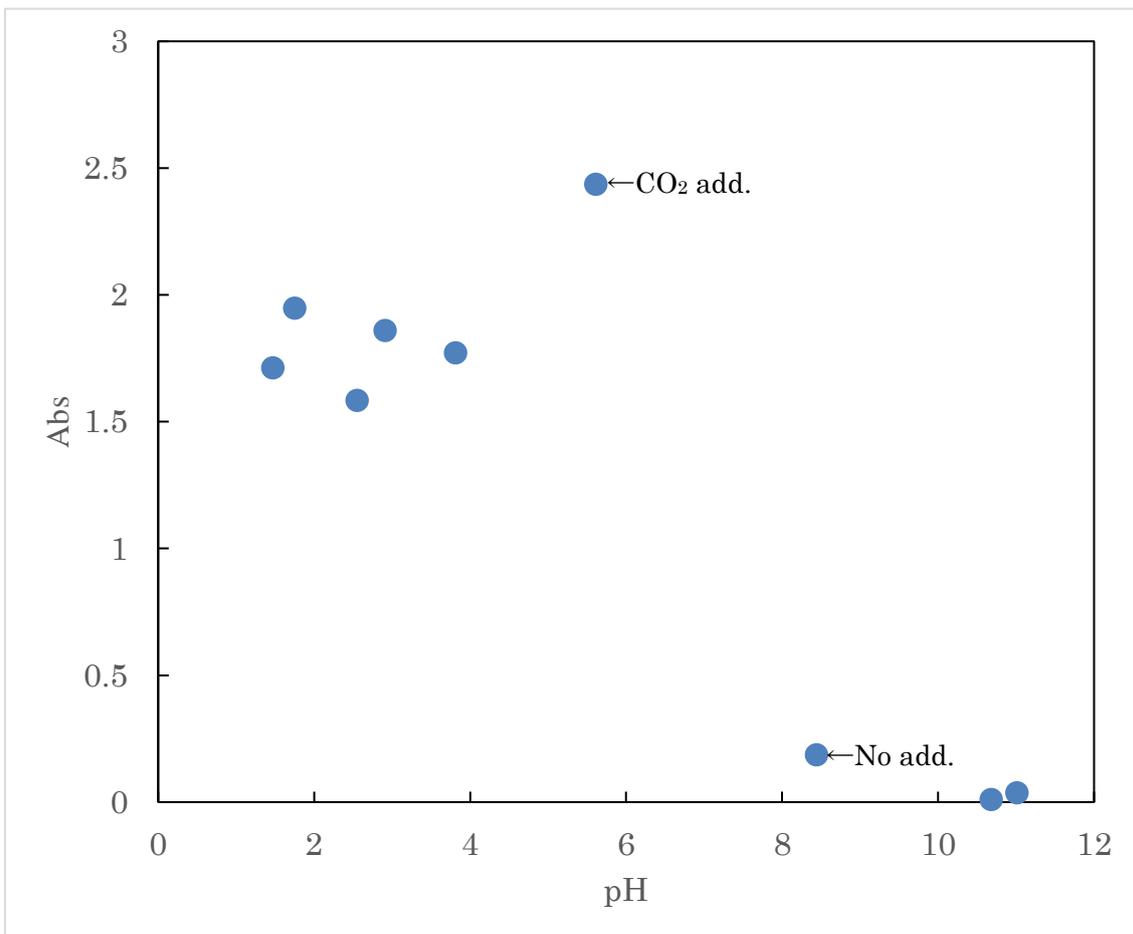


Fig. 2-2-5-3 Dependences of the rate of sono-oxidation of KI solution on pH and enhancement of the rate by addition of CO₂.

Ultrasound: 200 kHz, 100 W; irradiation time: 90 min; reactant: 0.01 M KI solution, 100 ml.

2-2-5-3 炭酸水素ナトリウム添加による向上効果への影響

2-2-5-2 項で pH が高くなると反応速度が低くなることが分かった。しかしこの CO₂ 添加による酸化反応速度向上が中性～酸性溶液中のみで起こる現象であるのかまたは塩基性溶液中でも起こる現象であるのかを検討した。塩基性溶液でありながら CO₂ を発生させる炭酸水素ナトリウム (NaHCO₃)⁽¹⁷⁾ を添加した。ただし、この場合、キャビテーションが起きている溶液内では CO₂ は炭酸イオン (CO₃²⁻) 又は炭酸水素イオン (HCO₃⁻) となっている。ここでの検討結果により気体の CO₂ そのものではなくても CO₂ が発生する物質を添加することで反応速度向上が期待できる。

(Sonolysis of NaHCO₃)



なおこの実験では装置上の制約から超音波発振器の出力を 50 W (200 kHz) で行った。また固体の NaHCO₃ を Ar 置換後に添加するために側枝付きのフラスコを反応容器として用いた。

実験方法

実験方法としては KI 水溶液を 0.1 M, 100 ml に調製し、側枝付き首長変形ナスフラスコ (Fig. 2-2-2-4) に入れ、側枝に 0.05 M になるように NaHCO₃ (富士フィルム和光純薬, 特級試薬) を保持し、Ar 置換する。その後側枝の NaHCO₃ を溶液に添加し 25 °C の温浴中で 200 kHz, 50 W の超音波を 10 分間照射した。その後紫外・可視分光光度計にて吸光度を測定した。また比較として Ar 置換しないものも実験を行った。

結果と考察

結果を Fig. 2-2-5-5 に示す。

NaHCO₃ の添加でも CO₂ の結果と同様に酸化反応速度の向上が確認出来た。通常空気雰囲気と比較しても高い酸化反応速度が得られた。NaHCO₃ の添加による向上率は 8 倍と CO₂ そのものを添加した前項 (2-2-5-2 項) と比較するとすこし低くなっていた。これは前項で示したように、NaHCO₃ を添加したことで反応溶液の pH が上がり H₂O₂ の酸化作用が低下したと考察する。ただし CO₂ 無添加時の溶液が pH 調製を行っていないため、NaHCO₃ を添加した溶液の pH 9 ~ 10 の場合、無添加時の吸光度が低下するはずである。そのため同 pH で比較すれば向上率は CO₂ そのものを添加した際と同等になると予想される。

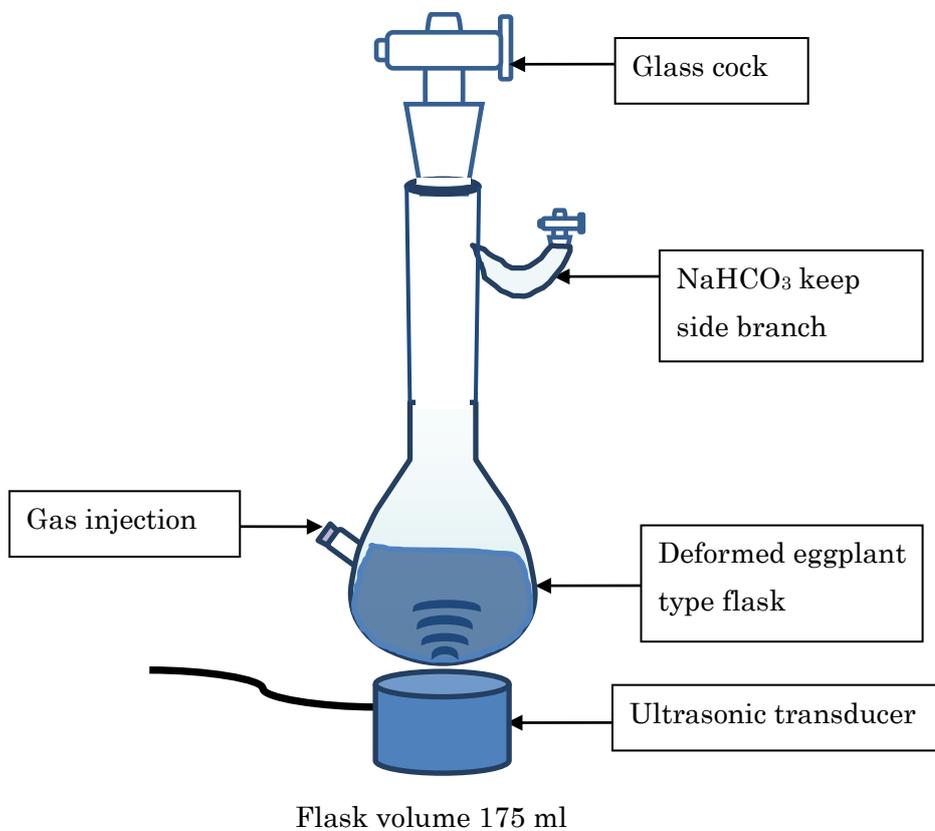


Fig. 2-2-5-4 Apparatus.

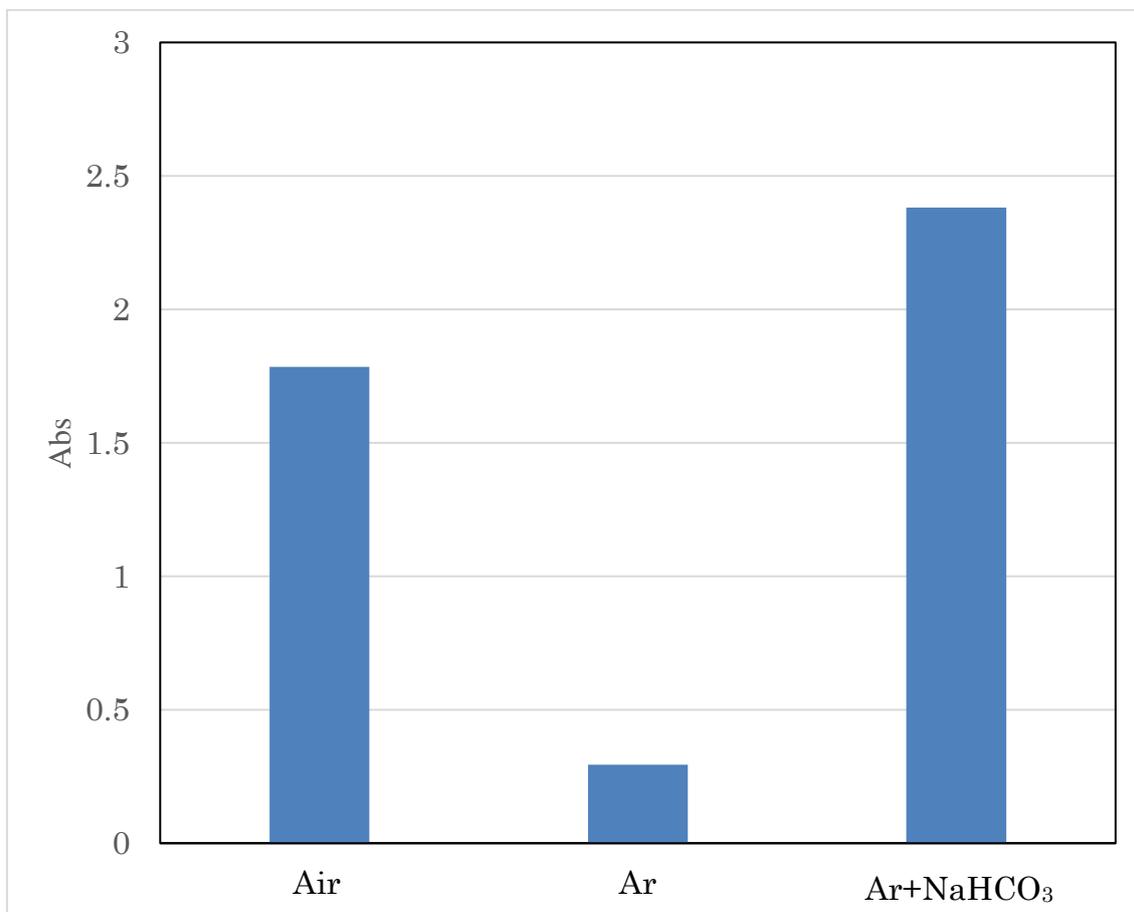


Fig. 2-2-5-5 The rate of KI solution in various atmosphere and additional effect of NaHCO₃ to KI solution in Ar atmosphere on the rate of sono-oxidation of KI.

Ultrasound: 200 kHz, 50 W; irradiation time: 10 min; reactant: 0.1 M KI solution, 100 ml; and concentration of NaHCO₃: 0.05 M.

2-2-5-4 超音波酸化時における CO₂ の有無による向上効果への影響

CO₂ 添加による反応速度向上について、超音波照射時に CO₂ が存在していることが反応速度向上に影響している可能性を考え、CO₂ 添加を超音波照射前と超音波照射後に行いそれぞれの反応速度を測定した。なお吸光度の値が紫外・可視分光光度計の測定限界を超えた場合は希釈を行い、測定した吸光度に希釈倍率をかけて算出した。希釈についての吸光度への影響については Table2-2-5-1 に示す。この値は吸光度が 1 付近になるように実験した溶液を純水で希釈した際に、元の値からどのくらい乖離するかを確認したものである。

CO₂ を添加した溶液を希釈しても希釈元から大きな乖離は見られないことが確認できる。

Table 2-2-5-1 Effect of dilution on value of Abs.

Abs dilution rate gap (%)

CO ₂ (ml)	×2	×5	×10
0	97.72	94.41	91.20
7	101.26	100.10	94.45

実験方法

CO₂ を超音波照射に先立って添加する Before US の場合、KI 水溶液を 0.1 M, 100 ml に調製し、変形ナス型フラスコに入れ Ar 置換後、CO₂ を添加した。25 °C の温浴中で 200 kHz, 100 W の超音波を 30 分間照射し、その後マグネティックスターラー (EYELA, Magnetic stirrer RCN-3D) を用いて 700 rpm で 30 分間攪拌を行った。

CO₂ を超音波照射後に添加する After US の場合、KI を 0.1 M, 100 ml に調製し、変形ナス型フラスコに入れ Ar 置換後、25 °C の温浴中で 200 kHz, 100 W の超音波を 30 分間照射し、CO₂ を添加した。その後マグネティックスターラー (EYELA, Magnetic stirrer RCN-3D) を用いて 700 rpm で 30 分間攪拌を行った。

その後紫外・可視分光光度計にて吸光度を測定した。CO₂ の添加量は後述する 2-3-2-1 項の結果を参考に 7 ml とした。

結果と考察

結果を Fig. 2-2-5-6 に示す。

CO₂ 添加タイミングを超音波照射前後で比較した結果、超音波照射後に CO₂ を添加しても反応速度向上は起きなかった。このことから CO₂ そのものが酸化を行って酸化反応速度向上が起きているのではなく、超音波酸化時に CO₂ が存在することで酸化反応を促進させていると考察する。

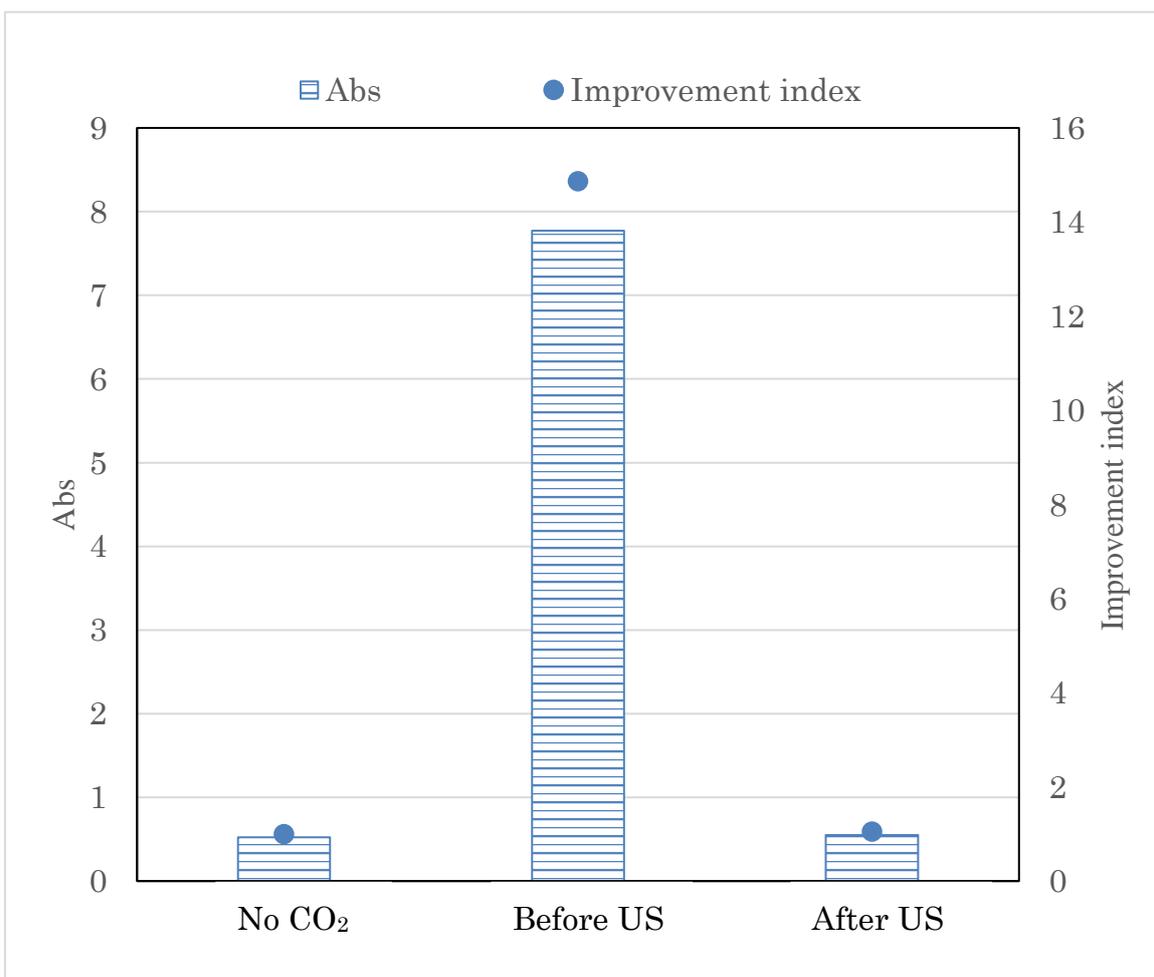


Fig. 2-2-5-6 Effect of addition timing on the improvement index.

Ultrasound: 200 kHz, 100 W; irradiation time: 30 min; stirring time: 30 min; reactant: 0.1 M KI solution, 100 ml.

2-2-5-5 反応物の酸化時における超音波の影響

CO₂ 添加による反応速度向上について、反応物の酸化時における超音波の影響があるかを確認するため、反応物である KI を超音波照射後の純水に入れ、向上効果を比較した。

実験方法

実験方法としては純水、100 ml を側枝付き変形ナスフラスコ(Fig. 2-2-5-7)に入れ、側枝に 0.1 M になるように KI を保持し、Ar 置換する。その後 25 °C の温浴中で 200 kHz, 100 W の超音波を 30 分間照射した。照射後側枝の KI を溶液に混ぜ、マグネティックスターラーを用いて 700 rpm で 30 分間攪拌を行った。

CO₂ 7 ml の添加タイミングは、2-2-5-4 項と同様に超音波照射前に添加する Before US と、超音波照射後に添加する After US とした。Before US と After US の手順は Fig. 2-2-5-8 のようになる。

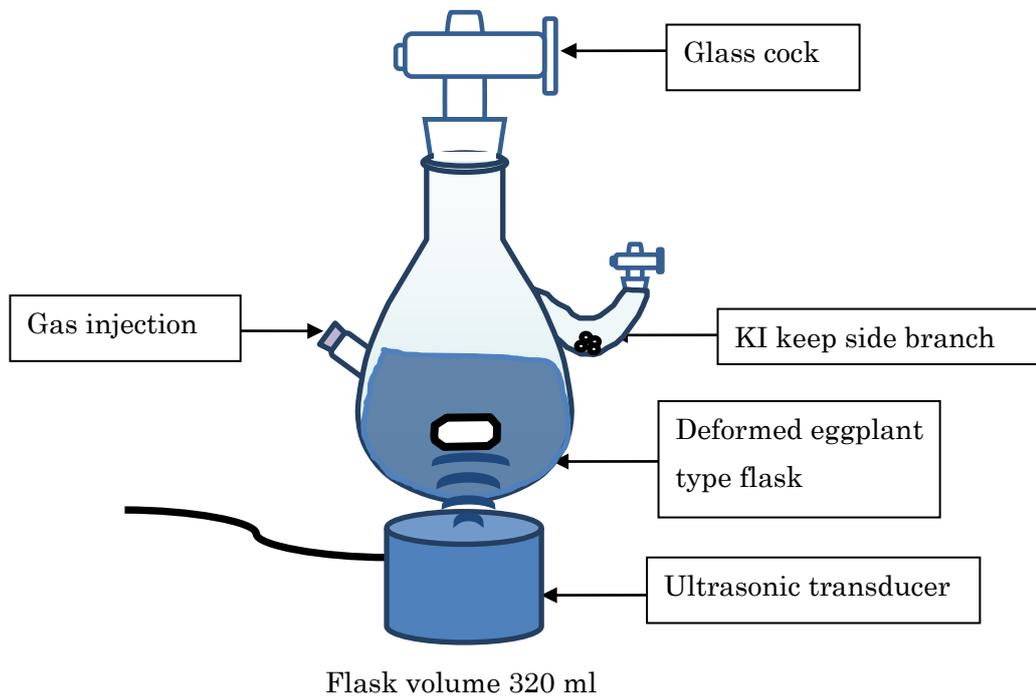
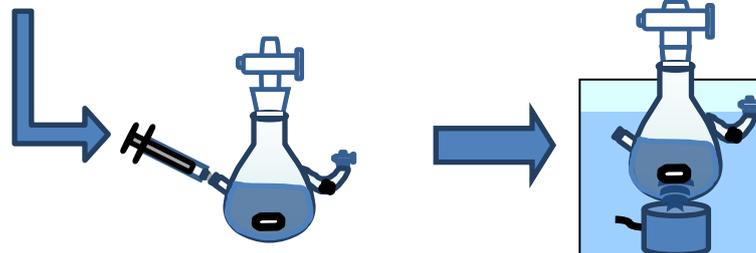


Fig. 2-2-5-7 Apparatus.

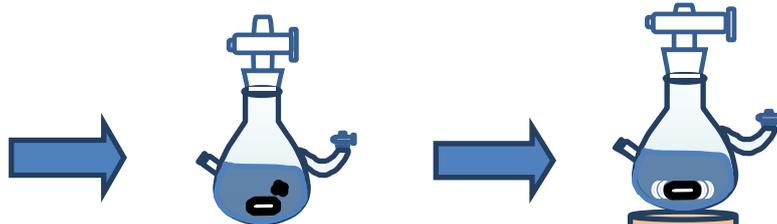
Experimental steps (Before US)

Ar Replacement



CO₂ addition

Sonication

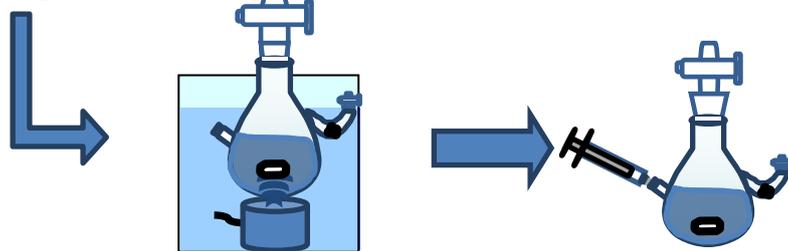


KI Addition

Stirring

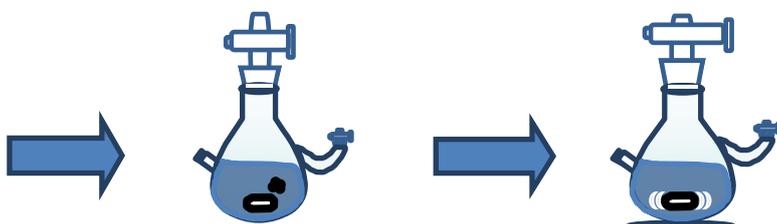
Experimental steps (After US)

Ar Replacement



Sonication

CO₂ addition



KI Addition

Stirring

Fig. 2-2-5-8 Experimental steps

結果と考察

結果を Fig. 2-2-5-9 に示す。

どちらの CO₂ 添加タイミングでも反応速度の向上が確認できた。After US 時は CO₂ 無添加時と H₂O₂ の生成量が変わらないはずであるが酸化速度が向上していた。これは Ar 雰囲気中の純水に超音波を当てることで生じる化学種が、CO₂ の影響により KI 酸化を促進させていることを示唆している。又は酸化時に CO₂ が存在することで酸化反応を促進しやすい環境を作っているとも言える。

Before US と After US の吸光度の差については、Table 2-2-5-2 に示す通り添加タイミングによる吸光度の比が CO₂ の有無による H₂O₂ 量の比に近いため、CO₂ により・H ラジカルが除去され、生成される H₂O₂ が増加することによる差の影響と考える。これらのことから CO₂ 添加による反応速度向上は反応物の酸化時に、反応環境に CO₂ が存在することで起こっていると考察する。

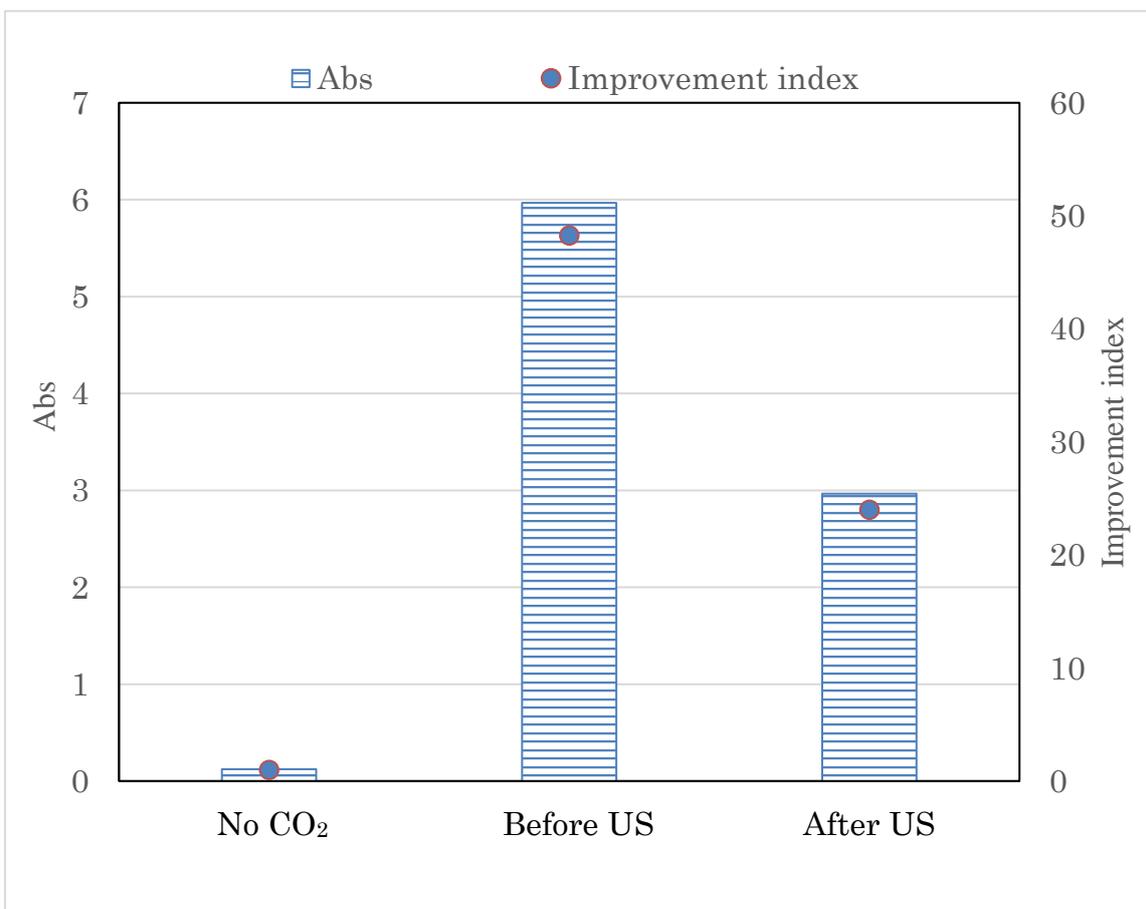


Fig. 2-2-5-9 Effect of CO₂ addition timing on the sono-oxidation rate by CO₂ addition.

Ultrasound: 200 kHz, 100 W; sonication time: 30 min; reactant: 0.1 M KI solution, 100 ml.

Table 2-2-5-2 Difference of H₂O₂ production rate between with and without CO₂.

H ₂ O ₂ amount (μmol)		
NO CO ₂	CO ₂ 7 ml	Improvement index*
37.4	63.4	1.70
Abs		
Before US	After US	Improvement index*
5.95	2.99	1.99

Ultrasound: 200 kHz, 100 W; sonication time: 30 min; reactant: pure water 100 ml; and Flask volume 320 ml.

2-2-5-6 H₂O₂ の存在による影響

超音波照射による反応溶液内の反応環境変化として、ラジカル類のような短寿命のものの影響はこれまで検討してきた。安定物質による環境変化として最も顕著なものは、H₂O₂の生成である。そこでCO₂添加による反応速度向上について、超音波照射によって生成するH₂O₂の影響を確認するため、超音波照射せずに照射時に生じるのと同量のH₂O₂を添加し、CO₂添加による反応速度向上への影響について実験した。

実験方法

KI水溶液を0.1 M, 100 mlに調製し、Fig. 2-5-2の変形ナス型フラスコ(Flask volume 298 ml)に入れAr置換後、CO₂を5 ml加え、超音波照射によって生じるのと同量の0.23 mMになるようにH₂O₂(和光純薬工業, 精密分析用)溶液をシリンジで液相に添加し、マグネティックスターラーを用いて700 rpmで90分間攪拌を行った。添加するH₂O₂については攪拌時間と同じ90分間超音波を照射した際に生じる量と同様になるようにした。攪拌終了後紫外・可視分光光度計にて吸光度を測定した。

結果と考察

結果をFig. 2-2-5-10に示す。

超音波照射をすることなく、超音波照射で生成が見込まれる量のH₂O₂を添加することによる酸化でもCO₂添加により反応速度向上が確認できた。このことからCO₂添加による反応速度向上は、超音波照射により生じたH₂O₂が反応物を酸化する際に雰囲気中にCO₂があることで酸化反応を促進していると考えられる。

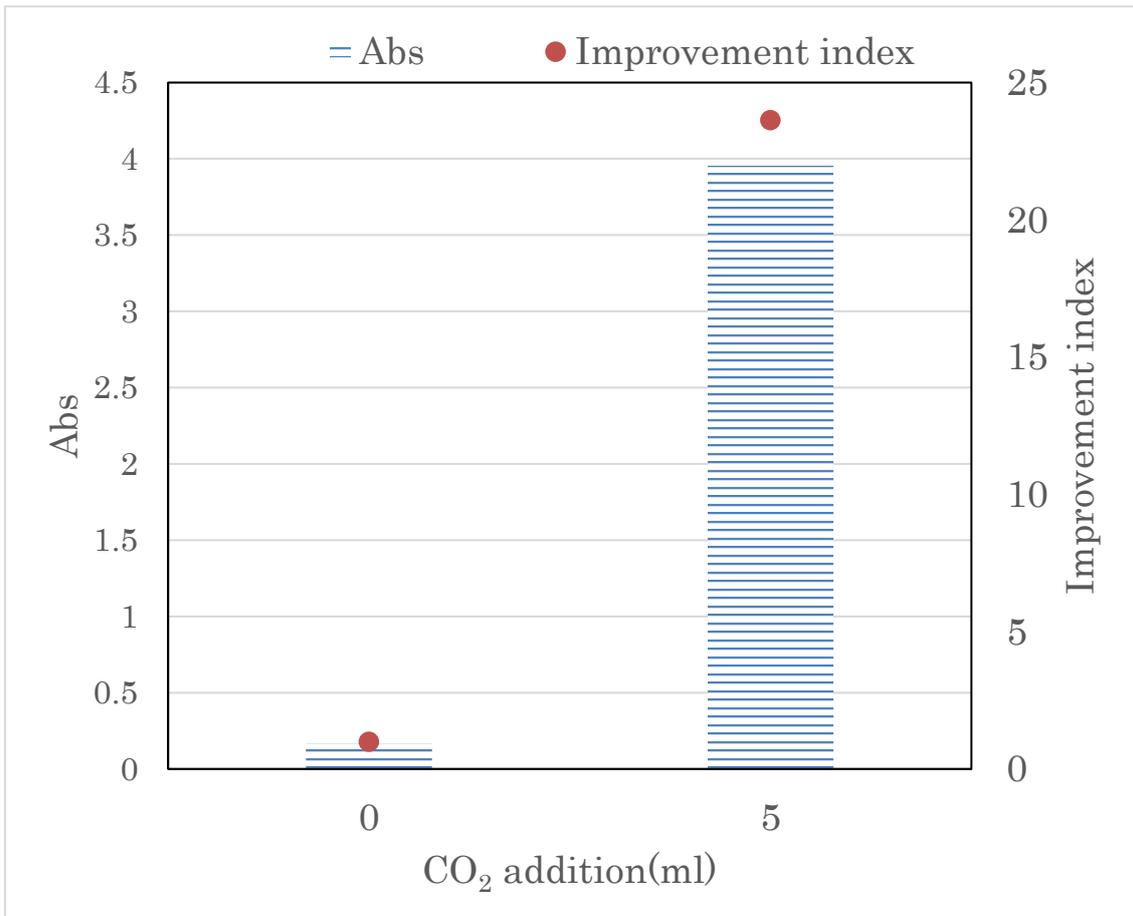


Fig. 2-2-5-10 Effect of oxidation rate without sonication by CO₂ addition.
 Reactant: 0.1 M KI solution, 100 ml; addition H₂O₂ 0.23 mM; stirring: 700 rpm, 90min.

2-2-6 結言

CO₂ 添加による酸化反応速度向上について、第一に ESR や Fricke 反応の結果から CO₂ の・H ラジカルのスキャベンジによる酸化剤の・OH ラジカルの増加が確認できた。

第二に CO₂ 添加により反応溶液の pH の低下により酸化剤の H₂O₂ の酸化反応速度向上効果も確認できた。

第三に CO₂ 添加により酸化剤の・OH ラジカルや H₂O₂ の生成量の増加より I⁻ の酸化反応速度向上効果は大きいことが確認できた。

第四として反応環境の影響について検討した結果、超音波照射による H₂O₂ 生成時に CO₂ が存在することにより酸化反応速度が大幅に向上した。

以上に示した各結果から KI 溶液のソノケミカル酸化において、CO₂ 添加により酸化反応速度が向上する主要因としては、超音波照射した際に生じた酸化剤の H₂O₂ が CO₂ 存在下で I⁻ の酸化を促進していると判断する。

第 3 章 二酸化炭素添による酸化反応速度向上の最適条件の探索

2-3-1 緒言

CO₂ 添加による反応速度向上により高い反応速度を確認出来れば超音波酸化の新しい展開に期待できる。

例えば第 1 章において、CO₂ 添加量により反応物の酸化速度を制御できることを示した。この場合、無添加より高い反応速度が実現できればより広範囲の反応速度制御が可能である。

第 2 章では、ソノケミカル反応において、Ar 雰囲気 CO₂ を添加することにより酸化反応速度が向上し、向上の機構には少なくとも 3 つの要因があることが分かった。そこで本章ではこれまでの結果を基盤として、CO₂ 無添加時と比較してより高い酸化速度向上を目指して研究を行った。

2-3-2 反応パラメータの影響

CO₂ 添加による反応速度向上について、2-2-6 項から酸化剤である H₂O₂ が酸化反応速度向上に貢献していることが判明したため、H₂O₂ の生成量に寄与する各パラメータによる反応速度向上効果を検討した。パラメータとして超音波周波数、添加するガスの種類、反応溶液の液量、反応溶液の濃度、超音波の照射時間に着目した。各条件は Table 2-3-1 に示す。

Table 2-3-1 Parameters for experimental conditions.

周波数 (kHz)	出力 (W)	添加ガス	液量 (ml)	濃度 (KI M)	照射時間 (min)
200	100	CO ₂	50	0.1	30
200	100	CO ₂	100	0.05	30
200	100	CO ₂	100	0.1	15
200	100	CO ₂	100	0.1	30
200	100	CO ₂	100	0.1	45
200	100	CO ₂	100	0.15	30
200	100	CO ₂	150	0.1	30
200	100	N ₂	100	0.1	30
200	100	O ₂	100	0.1	30
200	100	H ₂	100	0.1	30
200	100	CO	100	0.1	30
200	100	CH ₄	100	0.1	30
200	100	C ₂ H ₆	100	0.1	30
200	100	C ₂ H ₄	100	0.1	30
200	100	C ₃ H ₈	100	0.1	30
1,600	100	CO ₂	100	0.1	30

2-3-2-1 超音波周波数の影響

より高い反応速度向上を目指すための反応パラメータの確認として、照射する超音波の周波数の影響にまず着目した。2-2-5-2 項で振動子保護のため超音波装置を 2.4 MHz から 200 kHz に変更した際に **Improvement index** が上がっていた。KI 溶液に CO₂ 添加効果で、出力や反応装置がそれぞれ異なっている周波数の効果について報告がある⁽¹⁸⁾。

またソノケミカル酸化において数百 kHz 領域の周波数は化学作用が強くなるという報告がある^(1,19)。そこで数百 kHz 領域の周波数として 200 kHz、高周波数の超音波として 1.6 MHz の超音波を比較した。

実験方法

KI を 0.1 M, 100 ml に調製し、変形ナス型フラスコに入れ Ar 置換した。CO₂ を 5~10 ml 添加し、25 °C の温浴中で 200 kHz または 1.6 MHz, 100W の超音波 (KAIJO, QUAVA mini, QR-003) を 30 分間照射した。その後 2 章と同様に紫外・可視分光光度計にて吸光度を測定し酸化反応速度を見積もった。

結果と考察

結果を Fig. 2-3-1 に示す。

どちらの周波数でも CO₂ 添加により反応速度が向上し、CO₂ を 7 ml 添加した時が最も向上率が高くなった。1.6 MHz の場合、第 2 章で示した 2.4 MHz の発振器での結果と同様に約 3 倍の向上率であった。それと比較して 200 kHz の向上率が顕著に高くなった。これは 200 kHz が化学作用が強くなり酸化反応が進みやすくなり、H₂O₂ が多くなり CO₂ による向上効果が起こりやすくなったと考察する。

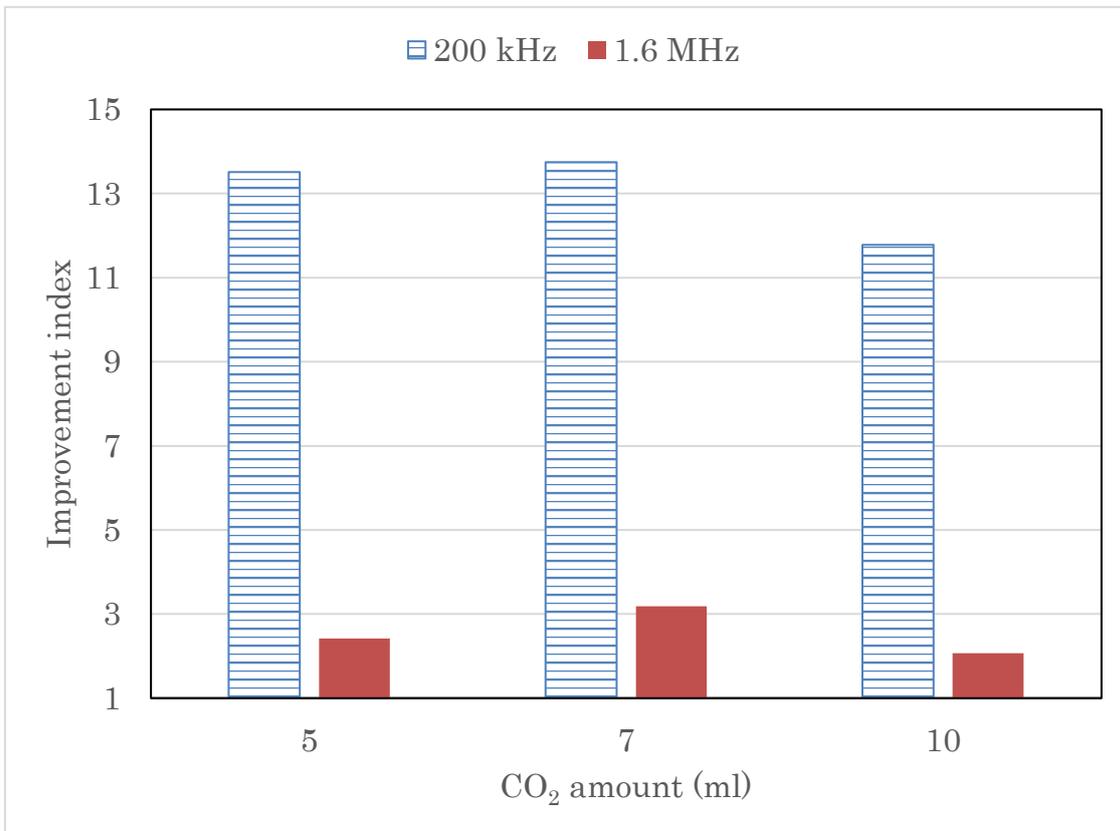


Fig. 2-3-1 Effect of US frequency on the improvement index.
 Ultrasound: 200 kHz or 1.6 MHz, 100 W; reactant volume: 100 ml; additional CO₂: 5~10 ml and sonication time: 30 min.

2-3-2-2 添加気体による影響

より高い反応速度向上を目指すための反応パラメータの確認として、添加気体に着目した。ソノケミカル反応では、混合ガスによる反応性の向上が報告されている⁽²⁰⁾。そこで、Ar をベースに CO₂ 以外のガスを添加した場合の酸化速度を測定した。添加ガスとしては以下に示す 8 種類のガスを選び使用した。

二原子分子の無機ガスであり空気主成分でもある、窒素(N₂)、酸素(O₂)、水中 CO₂ のソノケミカル反応時の還元生成物である、水素(H₂)、一酸化炭素(CO)、同様に CO₂ からソノケミカル反応により生成する低級炭化水素として、メタン(CH₄)、エタン(C₂H₆)、エチレン(C₂H₄)、プロパン(C₃H₈) の 8 種類である。

実験方法

KI を 0.1 M, 100 ml に調製し、変形ナス型フラスコに入れ Ar 置換後、添加ガスとして Air、および Table 2-3-2 のガスをそれぞれ 7 ml ずつ添加し、25 °C の温浴中で 200 kHz, 100 W の超音波を 30 分間照射した。その後紫外・可視分光光度計にて吸光度を測定した。

Table 2-3-2 Type of gas to be addition.

Gas	メーカー	純度 (%)	比熱比
N ₂	ジーエルサイエンス	99.99	1.4
O ₂	ジーエルサイエンス	99.9	1.4
H ₂	ジーエルサイエンス	99.99	1.41
CO	ジーエルサイエンス	99.9	1.4
CH ₄	ジーエルサイエンス	99.9	1.31
C ₂ H ₆	ジーエルサイエンス	99.5	1.2
C ₂ H ₄	ジーエルサイエンス	99.5	1.24
C ₃ H ₈	ジーエルサイエンス	99.5	1.14

結果と考察

結果を Fig. 2-3-2 に示す。

CO₂ 以外のガスでも反応速度の向上が確認されるものがあった。しかし、2-2-5-2 で示した、CO₂ 添加で得られた 12 倍近い向上効果を示すものはなかった。なお、本項で添加したガスの内 C₂H₆ や C₃H₈ など比熱比の低い有機系ガスで Improvement index は高くなった。CO₂ も比熱比が低いことから向上効果へ関与している可能性がある。また、有機系ガスはキャビテーションにより分解され CO₂ が生成された可能性も考えられる。ただ有機系ガスの添加量が少ないためかガスクロマトグラフィーでは CO₂ は検出できていない。C₂H₆ と C₃H₈ は CO₂ と同じで溶解度が高い気体のため、キャビテーション収縮時に気泡内部から周りの溶液に移動しやすく、キャビテーションの収縮に対して有利に働いた可能性も考えられる。

なお C₂H₄ は比熱比が低く、溶解度も高い有機系気体だが Improvement index は低かった。これは C=C の二重結合について・H ラジカルの結合切断が優先されるなどの可能性が考えられる。

CO₂ がソノケミカル還元して生成する CO については、向上率が CO₂ より低いものの一定の向上効果が認められる。このことは、CO₂ が CO に還元消費されても、CO₂ 添加による酸化反応速度向上率はある程度維持可能であることを示唆している。

以上のことから CO₂ 添加による反応速度向上は幾種類かのガスでは認められた。反応速度が向上したガスは比熱比が低かったので、それが原因とも考えられる。しかしいずれにしても、CO₂ の場合ほど反応速度向上は得られなかった。

以上の結果から、Ar 雰囲気中に CO₂ 以外のガス混合によりキャビテーションに変化がおりソノケミカル作用へ影響することはほとんど考慮しなくてよいということが分かった。

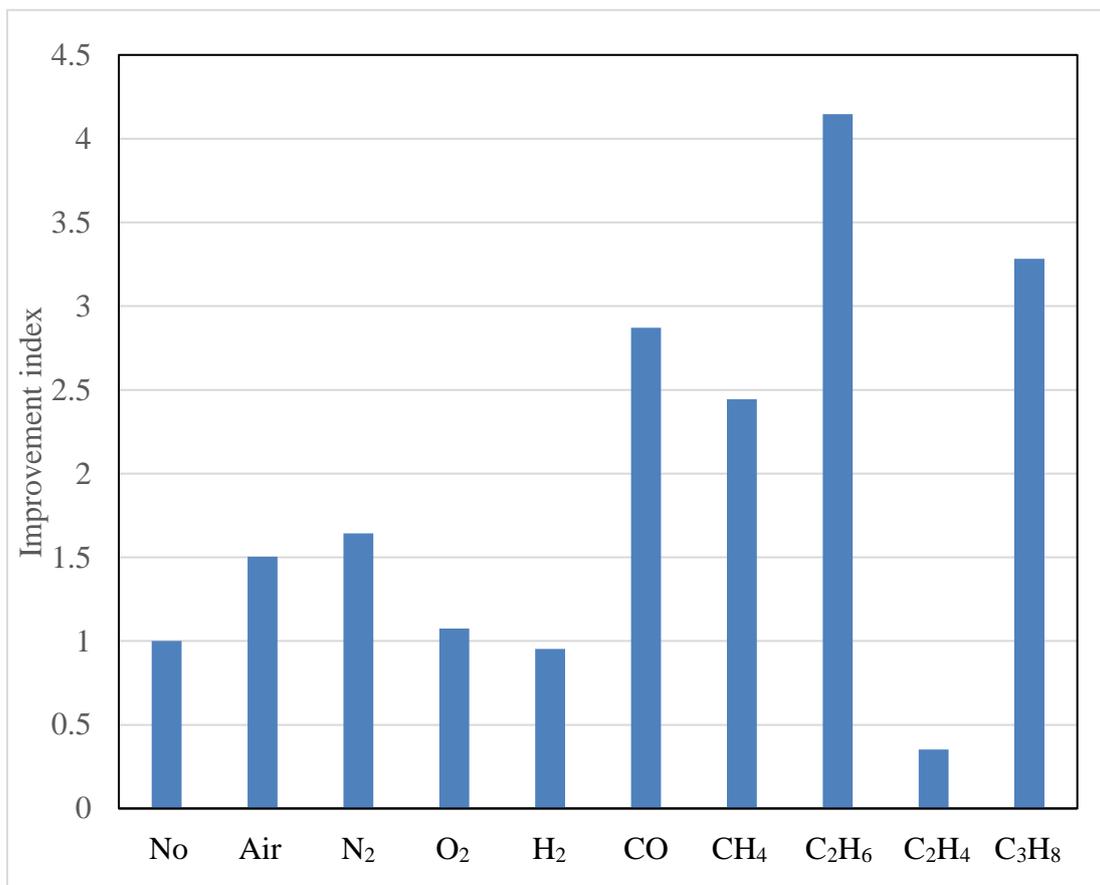


Fig. 2-3-2 Effect of addition gas on the improvement index.

Ultrasound: 200 kHz, 100 W; irradiation time: 30 min; reactant: 0.1 M KI solution, 100 ml.

2-3-2-3 反応物濃度の影響

より高い反応速度向上を目指すための反応パラメータとして、次に同超音波パワーにおける反応物の量に対する影響に着目した。そこで反応溶液の濃度による酸化反応速度に対する依存性を調べた。KI 水溶液の濃度として 2-3-2-1 の実験を参考に 0.1 M を基準として 0.5 倍の 0.05 M と 1.5 倍の 0.15 M で比較実験を行った。

実験方法

純水を 100 ml 側枝付き変形ナス型フラスコに入れ、側枝部に KI を保持する。この方法は第 2 章において純水中にまず H_2O_2 を生成させることにより高い酸化反応速度を得られたので採用した。Ar ガスにて容器内雰囲気置換、ガラスコックで栓をする。プッシュ缶から CO_2 をシリンジで 3~10 ml 採り、液相部に添加後 25 °C の温浴中で 200 kHz, 100 W の超音波を 30 分間照射した。KI を純水に溶解し、マグネティックスターラー 700 rpm で 30 分間攪拌した。反応後紫外・可視分光光度計にて吸光度を測定した。

結果と考察

結果を Fig. 2-3-3 に示す。

反応溶液の濃度が低くなるほど吸光度は下がった。逆に向上率は濃度が低くなるほど上がる結果となった。最大の向上率を示す CO_2 添加量は前項の結果と同様に 7 ml 添加の場合であった。濃度の向上率への影響については、濃度が高くなると反応物が増え、酸化に必要な酸化剤が増えるので CO_2 が酸化促進を行っても酸化剤が不足し、低濃度時と比較して向上しにくくなったと考察する。

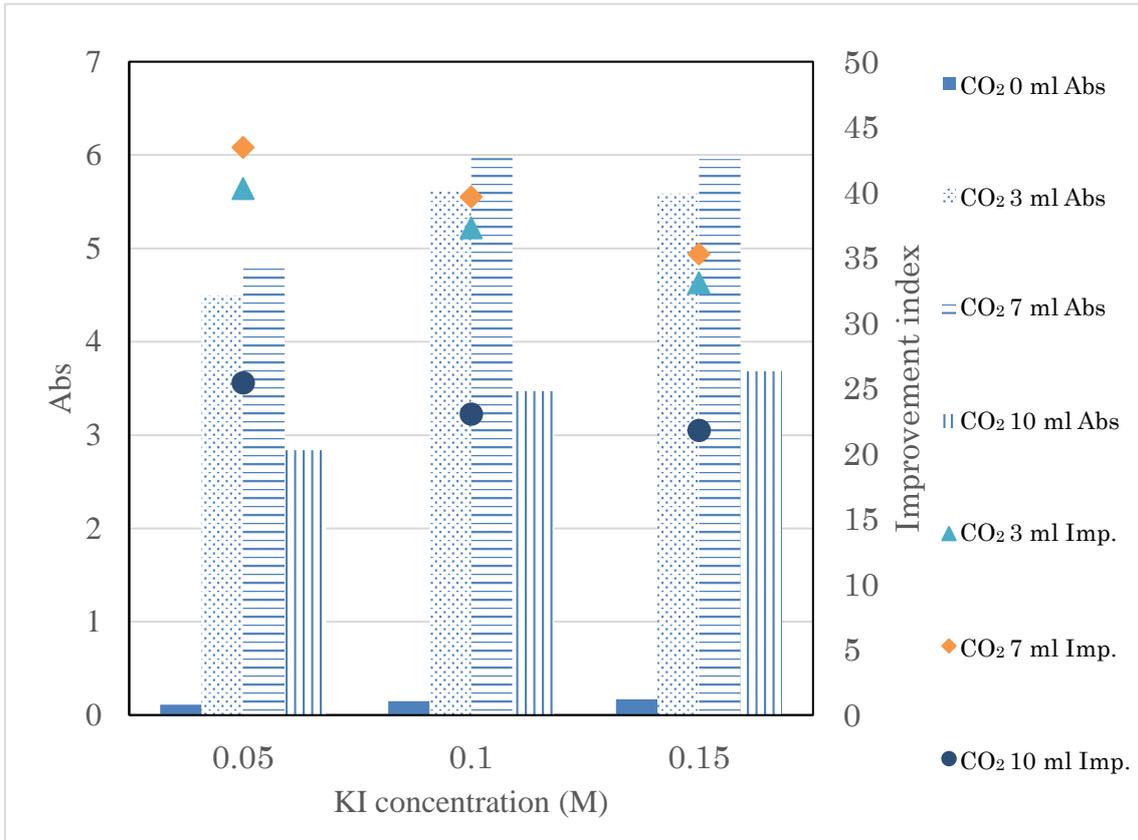


Fig. 2-3-3 Effect of KI concentration on the sono-oxidation rate in CO₂-Ar atmosphere. Comparison between absorbance and Improvement index.
 Ultrasound: 200 kHz, 100 W; sonication time: 30 min; solution volume: 100 ml.

2-3-2-4 反応物の体積当たりの超音波パワーによる影響

より高い反応速度向上を目指すための反応条件の確認として、反応体積当たりの超音波パワーによる影響として反応溶液の体積について着目した。向上効果は H_2O_2 によるため反応体積当たりの超音波パワーが低くとも生成される H_2O_2 の生成割合が増加し、酸化が促進されるのではないかと考えた。体積の比較として 2-3-2-1 の実験を参考し 100 ml を基準として 0.5 倍の 50 ml と 1.5 倍の 150 ml で比較実験を行った。なお各体積当たりの超音波パワーは 50 ml: 0.15 W/ml, 100 ml: 0.10 W/ml, 150 ml: 0.08 W/ml である。

超音波パワーはカロリメトリ法^(21,22)を用いて測定した。カロリメトリ法は超音波照射による単位時間の熱エネルギーの変化を測定することにより、超音波パワーを求める方法である。(2-10)式から算出した。

$$P_U = MC_P \Delta T / \Delta t \quad (2-10)$$

P_U : 超音波パワー(W), M :液体の質量(kg),

C_P :媒質の定圧比熱容量(J/kg · K) $\text{H}_2\text{O}=4200 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$

$\Delta T / \Delta t$:温度上昇速度(K/s)

実験方法

実験方法としては純水を側枝付き変形ナス型フラスコに入れ、KI の濃度が 0.1 M になるように側枝部に KI を保持する。Ar ガスにて容器内雰囲気置換、ガラスコックで栓をする。プッシュ缶から CO_2 をシリンジで 3~10 ml 採り、液相部に添加後 25 °C の温浴中で 200 kHz, 100 W の超音波を 30 分間照射した。KI を純水に溶解し、マグネティックスターラー 700 rpm で 30 分間攪拌した。反応後紫外・可視分光光度計にて吸光度を測定した。

結果と考察

結果を Fig. 2-3-4 に示す。

液量が少ないほど吸光度は増加した。また向上率も液量が少ない方が上がり、最大で 50 倍近い向上率になった。液量による向上率への影響については、液量が少ないと反応体積当たりの超音波パワーが上がっているため、 H_2O_2 等の酸化剤が増え、酸化が進みやすくなるため CO_2 による酸化促進が進むと考察する。

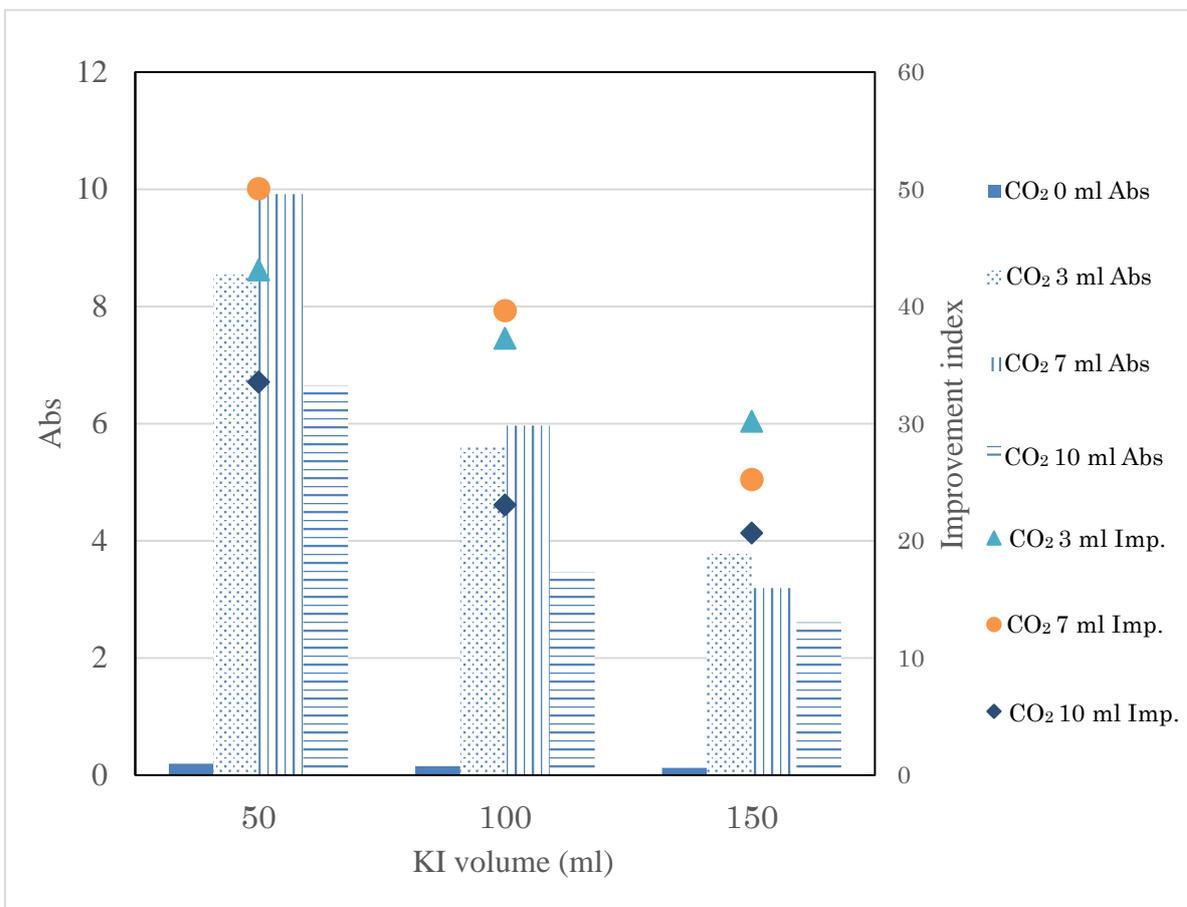


Fig. 2-3-4 Effect of KI volume on the sono-oxidation rate in CO₂-Ar atmosphere. Comparison between absorbance and Improvement index.

Ultrasound: 200 kHz, 100 W; sonication time: 30 min; solution concentration: 0.1 M.

2-3-2-5 H₂O₂ 生成量の影響

H₂O₂ が多いほどより高い反応速度向上を目指せると考え、H₂O₂ 生成量増加を目的として照射する超音波の照射時間について着目した。照射時間の比較として 2-3-2-1 の実験を参考に照射時間を 30 分間の 0.5 倍の 15 分間と 1.5 倍の 45 分間で比較実験を行った。

実験方法

実験方法としては純水を 100 ml 側枝付き変形ナス型フラスコに入れ、0.1 M になるように側枝部に KI を保持する。Ar ガスにて容器内雰囲気置換、ガラスコックで栓をする。プッシュ缶から CO₂ をシリンジで 3~10 ml 採り、液相部に添加後 25 °C の温浴中で 200 kHz, 100 W の超音波を 15~45 分間照射した。KI を純水に溶解し、マグネティックスターラー 700 rpm で 30 分間攪拌した。反応後紫外・可視分光光度計にて吸光度を測定した

結果と考察

結果を Fig. 2-3-5 に示す。

照射時間を延長することで向上率が上がった。また、向上率のピークとなる CO₂ 最適添加量は照射時間に依存してシフトした。これは、照射時間が長くなることで液中の H₂O₂ が増え、CO₂ による酸化促進が進みやすくなったと考察する。

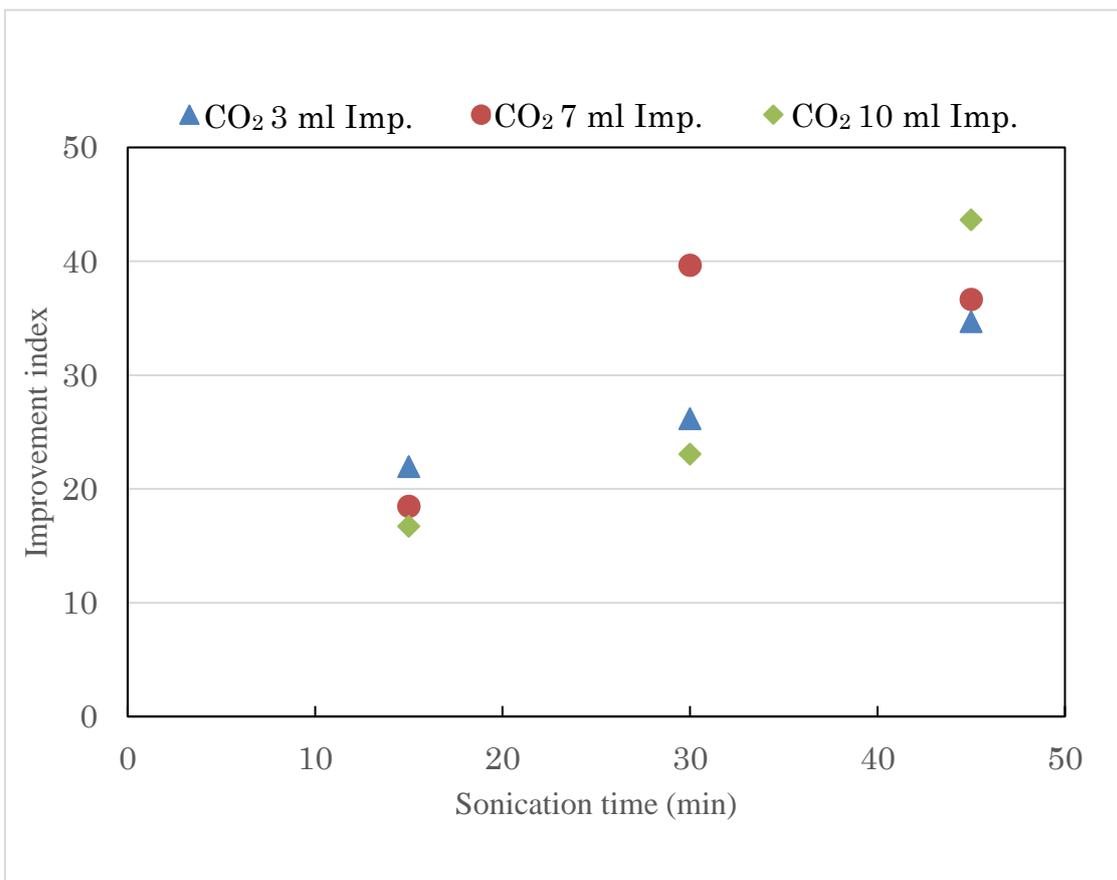


Fig. 2-3-5 Effects of sonication time and additional CO₂ amount on the Improvement index in Ar atmosphere.

Ultrasound: 200 kHz, 100 W; solution volume: 100 ml; and KI concentration: 0.1 M.

2-3-3 各パラメータの最適条件における向上率

上記の 2-3-2-1 項から 2-3-2-5 項までで行った実験から各項での最大向上率条件として KI 水溶液の液量を 50 ml、濃度 0.05 M、超音波照射時間 45 min が得られた。これらの条件によって各パラメータでの向上率の値より高い値を得るために確認をした。

実験方法

純水を 50 ml 側枝付き変形ナス型フラスコに入れ、0.05 M になるように側枝部に KI を保持する。Ar ガスにて容器内雰囲気置換、ガラスコックで栓をする。プッシュ缶から CO₂ をシリンジで 3~10 ml 採り、液相部に添加後 25 °C の温浴中で 200 kHz, 100 W の超音波を 45 分間照射した。KI を純水に溶解し、マグネティックスターラー 700 rpm で 30 分間攪拌した。反応後紫外・可視分光光度計にて吸光度を測定した。

結果と考察

結果を Fig. 2-3-6 示す。

各パラメータでの最大向上率の条件で実験を行った結果、CO₂ 7 ml 添加時に最高で 40 倍近い向上効果が確認できた。しかし 2-3-2-2 項で 40 倍以上の向上結果や 2-3-2-3 の項で約 50 倍の向上効果という結果が得られている。これは CO₂ にキャビテーション抑制によるソノケミカル反応抑制効果もあるため、向上率を上げるためには添加する CO₂ 量と生成される酸化剤のバランスが大事になってくると考察する。

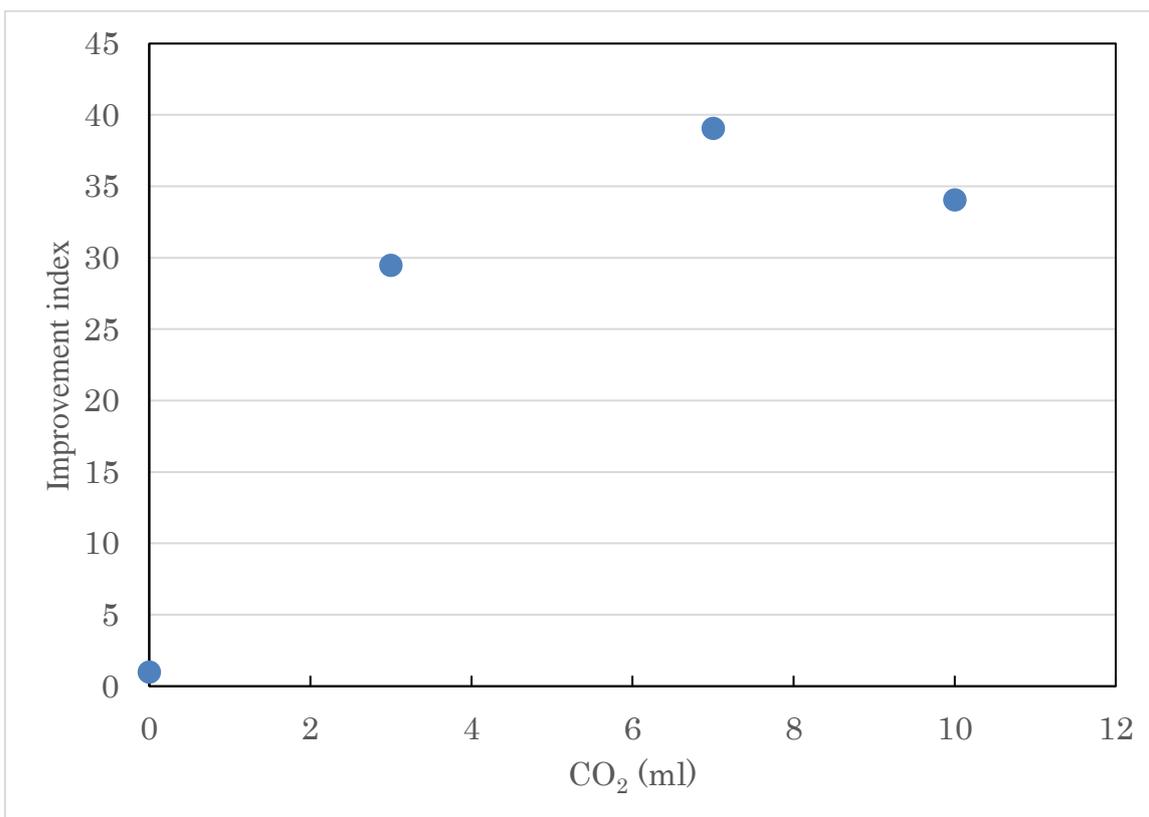


Fig. 2-3-6 Effect of CO₂ amount on the improvement index in Ar atmosphere. Ultrasound: 200 kHz, 100 W; sonication time: 45 min; solution volume: 50 ml; and KI concentration: 0.05 M.

2-3-4 Ar 純度による影響

CO₂ 添加による反応速度向上効果について、純度の高い Ar ガスを用いて CO₂ 添加による反応速度向上効果の影響について確認した。これまでの項で用いた Ar ガスは純ガス(純度 99.999% 表示データ)であった。本論文では微量の CO₂ 添加による反応速度向上を示してきたため、ベースとなる Ar ガス中の不純物の影響を考察するために保証された高純度の Ar ガスを用いた。

実験方法

純水を 100 ml 側枝付き変形ナス型フラスコに入れ、0.1 M になるように側枝部に KI を保持する。高純度 Ar ガス(ジャパンファインプロダクツ, 99.9999 vol.%)にて容器内雰囲気置換、ガラスコックで栓をする。プッシュ缶から CO₂ をシリンジで 7 ml 採り、液相部に添加後 25 °C の温浴中で 200 kHz, 100 W の超音波を 30 分間照射した。KI を純水に溶解し、マグネティックスターラー 700 rpm で 30 分間攪拌した。反応後紫外・可視分光光度計にて吸光度を測定した。

結果と考察

結果を Fig. 2-3-7 示す。

置換ガスを高純度 Ar に変更しても CO₂ 添加による反応速度向上効果が確認できた。Abs は CO₂ 添加の有無によらず通常 Ar ガスよりも低くなった。これは通常 Ar ガスに極少量含まれる酸素(≦ 5 ppm, 表示データ)などの酸化剤の差によるものと思われる。向上率は高純度 Ar ガスの方が高くなり、約 70 倍の向上効果が得られた。これは通常 Ar ガスでは極少量含まれる酸素などの酸化剤により若干反応が進んでおり、高純度 Ar ガスの方が無添加時の吸光度が下がり、結果として CO₂ 添加による反応速度向上効果が高まったためと考察する。

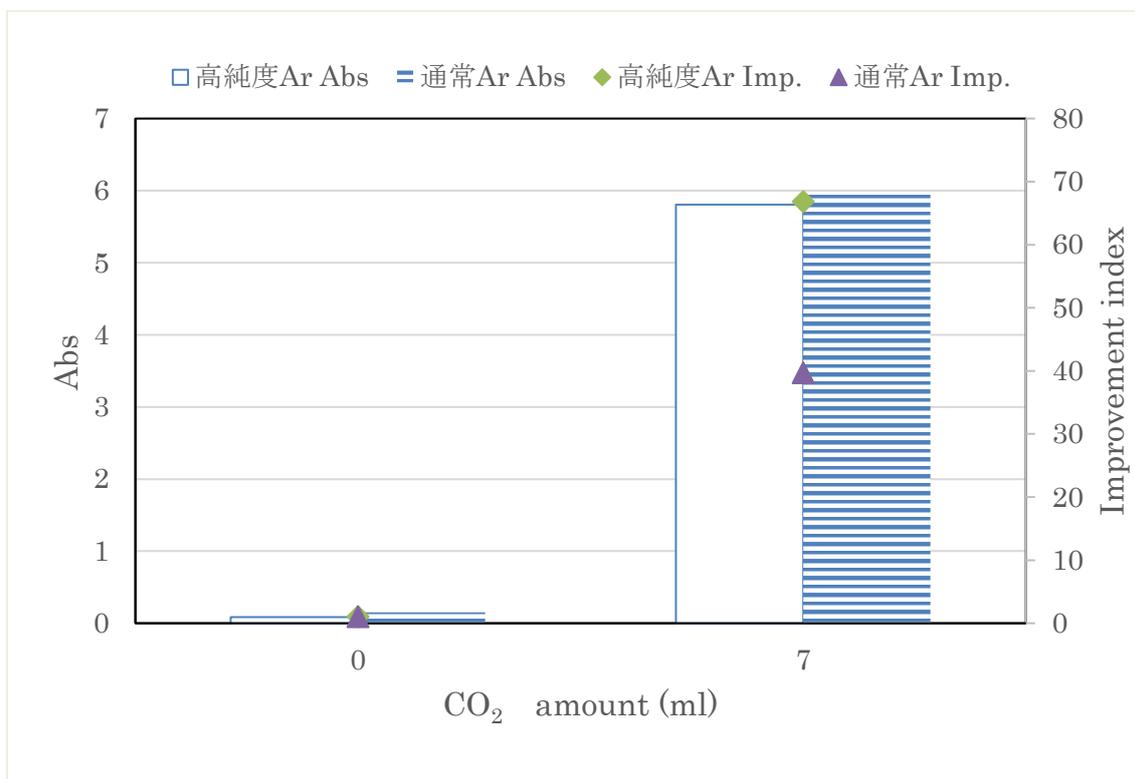


Fig. 2-3-7 Effect of Ar of high pure on the sono-oxidation rate in CO₂-Ar atmosphere. Comparison between absorbance and Improvement index.
 Ultrasound: 200 kHz, 100 W; sonication time: 30 min; solution concentration: 0.1 M.

2-3-5 結言

CO₂ 添加による反応速度向上効果について、より高い反応速度向上を目指すため反応パラメータによる反応速度向上効果への影響を調査した結果は次のとおりである。

超音波周波数については、化学的作用が高いとされる数百 kHz 帯の周波数は MHz 帯の周波数よりも向上率は上がった。

濃度においては、濃度が薄い方が吸光度は低くなるが向上率が上がった。

液量については、液量が少なくなるほど吸光度とともに向上率も上がった。

照射時間に関しては、照射時間が延びるほど向上率が上がり、ピークとなる CO₂ 最適添加量も照射時間に依存しシフトした。

各パラメータで向上率の最大値を出した条件で実験を行った結果、各パラメータでの最大向上率を超える向上率は確認できなかった。従って CO₂ 添加により反応速度を向上目指す場合には、添加する CO₂ 量と生成される酸化剤のバランスを考慮する必要があることが分かった。

置換する Ar ガスの純度を上げることで吸光度は下がったが向上率は上がった。

2-4 参考文献

- 1) S. Koda, T. Kimura, T. Kondo, and H. Mitome, *Ultrasonics-Sonochemistry*, **10**, 149, (2003).
- 2) T. Kondo, *Sonochemistry and the Acoustic Bubble* (Elsevier), p. 211, (2015).
- 3) P. Riesz, D. Berdahl, and C. L. Christmann, *Environmental Health Perspectives*, **64**, 233, (1985).
- 4) M. Makino, M. Mossoba, P. Riesz, *J. Phys. Chem.* **87**, 1369, (1983).
- 5) T. Moritake, K. Tsuboi, K. Anzai, T. Ozawa, K. Ando, and T. Nose, *Radiation Research*, **159**, 670, (2003).
- 6) E. J. Hart, A. Henglein, F. Radical, F. Atom, *J. Phys. Chem.* **89**, 4342, (1985).
- 7) G. Mark, A. Tauber, R. Laupert, H. P. Schuchchemann, D. Schults, A. Mues, and C. von Sountag, *Ultrasonics-Sonochemistry*, **5**, 41, (1998).
- 8) A. K. Jana, S. N. Chatterjee, *Ultrasonics-Sonochemistry*, **2**, S87, (1995).
- 9) Y. Iida, K. Yasui, T. Tuziuti, M. Sivakumar, *Microchem. J.* **80**, 159, (2005).
- 10) G. Schön, *Z. Anal. Chem.*, **9**, 41, (1870).
- 11) J. Mühlebach, K. Müller and G. Schwarzenbach, *Inorg. Chem.*, **9**, 2381, (1970).
- 12) 大澤 善次郎 著 「ケミカルルミネッセンス 化学発光の基礎・応用事例」, p.59, (2003)
- 13) 超音波工業会 編「超音波用語辞典」, p.194, (2005)
- 14) K. Negishi, *Journal Physical Society of Japan*, **Vol 16**, No. 7 1450, (1961).
- 15) M.V. Bagal, P.R. Gogate, *Separation and Purification Tech.* **90**, 92, (2012).
- 16) 成毛 由紀夫 明星大学大学院 博士論文, p36. (2012)
- 17) H. Harada, R. Sogawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**(9A) 6484-6487, (2004).
- 18) H. Harada, and Y. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 07HE10-1—07HE10-3 (2015).
- 19) E. L. Mead, R. G. Sutherland, and R. E. Verrall, *Can. J. Chem.* **54**, 1114, (1976).
- 20) H. Harada, and H. Kumagai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 2958 (2003).
- 21) T. Kikuchi and T. Uchida, *J. Phys. Conf. Ser.*, **279**, 012012, (2011).
- 22) S. Koda, T. Kimura, T. Kondo and H. Mitome, *Ultrasonics-Sonochemistry*, **10**, pp. 149-156, (2003).

3. 結論

第1章において、 CO_2 添加によるソノケミカル酸化反応速度の抑制制御について検討した結果、以下の結論が得られた。

Air 雰囲気中に CO_2 が含まれている場合は抑制効果が働き、含有率が 40%以上あれば反応をほとんど抑制できる。

Ar 雰囲気においても CO_2 の添加量が多いと無添加時に対して反応速度を抑制することができる。しかし、 CO_2 の添加量が少なくなると無添加時よりも反応速度が向上する。

第2章では、第1章での結果を受けて、Ar 雰囲気における CO_2 の添加による酸化反応速度の向上の機構解明を行った。

その結果、この CO_2 添加による反応速度向上については以下に示す3つの要因があるという結論が得られた。

- ① ESR や Fricke 反応またソノケミカルルミネセンスの結果から酸化剤の $\cdot\text{OH}$ ラジカルや H_2O_2 が増加していた。このことから、超音波照射による水のソノケミカル反応で、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルと共に生成する $\cdot\text{H}$ ラジカルの CO_2 によるスカベンジが起こっている。
- ② CO_2 添加により反応溶液の pH が低下することで酸化剤の H_2O_2 の酸化速度が向上する。
- ③ 超音波を照射しないで系内に H_2O_2 を添加した場合でも、 CO_2 を添加することで反応速度が向上した。このことから、 CO_2 添加により H_2O_2 の酸化力が増強された。

以上3つの中で、 CO_2 添加による反応速度向上の主要因は、超音波照射した際に生じた酸化剤の H_2O_2 が I を酸化する効果を CO_2 が促進していると判断した。

第3章では、Ar 雰囲気における CO_2 の添加による酸化反応速度の向上をめざして反応条件の検討を行った。

検討に当たっては、以下に示す4つの反応パラメータをあげ、それぞれについて最大酸化反応速度向上率を求めた。そして、得られた各パラメータにおける最適条件での反応を試みた。

- ① 超音波周波数については、化学的作用が高いとされる数百 kHz 帯の周波数で向上率は高くなった。
- ② 反応物濃度については、低濃度の方が吸光度は低くなるが向上率は高くなった

③ 反応液量については、液量が少なくなるほど吸光度とともに向上率も上がった。

④ 超音波照射時間に関しては照射時間が延びるほど向上率が上がった。

以上検討した各パラメータで得られた最大向上率は、超音波周波数および出力が 200 kHz, 100 W、反応物 (KI) 濃度 0.05 M、液量 50 ml、超音波照射時間 45 分であった。

得られた最適条件を適用して反応を試みたが、CO₂ 無添加時の酸化反応速度に対する向上率 (Improvement index) は約 40 となり、各パラメータで得られた最大向上率 45~50 より高い向上効果は確認できなかった。

また置換する Ar ガスの純度を上げることで 70 倍近い向上効果を確認できた。従ってベースとなる Ar ガスの純度も向上効果増加に重要な因子である。

従って、CO₂ 添加によりさらに反応速度を向上させるには、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つつ反応条件を決定しなければならない。

謝 辞

本研究、本論文にあたり様々なご指導を頂きました明星大学大学院原田久志教授をはじめ、明星大学大学院西條純一、明星大学大学院三塚義弘、明治大学大学院崔博坤教授、明星大学田中寿博士、ESRについて装置及びご協力いただきました日本薬科大学安西和紀教授、明星大学小池崇喜特任准教授に感謝の意を表します。また、助言をいただきました明星大学のすべての人に感謝致します。