

二酸化炭素導入による超音波酸化速度の向上

Improvement of sono-oxidation rate by introduction of CO₂ under Ar atmosphere.

小野佑樹¹⁾

指導教員 原田久志^{1,2)}

研究協力者 田中寿²⁾

1)明星大学大学院 理工学研究科 化学専攻

2)明星大学 理工学部 総合理工学科

キーワード : Sonochemistry • Sono-oxidation • CO₂ • Improvement of oxidation rate.

<緒言>

超音波化学反応とは溶媒中の溶存気体が超音波により膨張収縮を繰り返し、圧壊することで極短時間に局所的に高温高圧場を生成する(キャビテーション)事から起こる反応である。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、特に二酸化炭素(CO₂)雰囲気では反応が抑制される。しかし発表者らは以前、CO₂の量が少量では酸化反応速度が向上すると報告した⁽¹⁾。この報告では2.4 MHz, 15 Wの超音波発振器を用いており反応物の濃度や反応時間を変更することによる酸化速度の向上を目指し報告した⁽²⁾。そこで今回は超音波の化学作用がより顕著な周波数200 kHz、出力100 Wとしてさらに酸化速度が向上する条件を求めた。

<実験>

今回の実験では日本ソノケミストリー学会が推奨している、よう化カリウム(KI)水溶液中に存在するI⁻の酸化反応によってソノケミカル反応速度を比較する。KIの0.01 mol / Lまたは0.05 mol / L水溶液液量100 mLを変形ナス型フラスコ(体積204 mL)にいれ、約30分間アルゴン(Ar)置換を行い、その後CO₂を5 mLシリンジで注入し、フラスコを密閉した。超音波照射装置(新科産業、200 kHz, 100 W)で超音波を照射した。なお、超音波照射は25 °Cの恒温槽中を行った。ソノケミカル反応速度は、紫外・可視分光光度計(日本分光、V-650)でλ_{max} = 355 nmの吸光度(Abs)を測定し見積もった。

<結果と考察>

今回、周波数と出力を変えたところ、CO₂導入により反応速度は大きく向上した(Fig.1)。

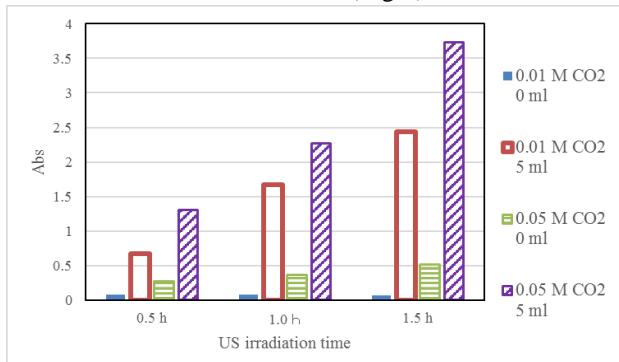


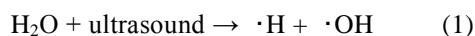
Fig.1 Influences of KI concentration and US sonication time on oxidation rate under Ar-CO₂ atmosphere.

Ultrasound: 200 kHz, 100 W and solution volume: 100 mL

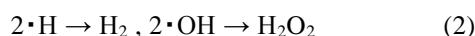
0.01 Mと0.05 Mの酸化反応速度を比較すると低濃度の方が酸化反応速度は減少するが、CO₂導入による酸化反応速度の伸びが大きくなっていることが分かる。これを反応向上率で示すと0.5 hの超音波照射で0.05 Mでは約4倍だが、0.01 Mでは約10倍となる。また、超音波照射時間が延びるにつれ酸化反応速度の向上率も飛躍的に大きくなった。今回の実験結果では濃度0.01 M、照射時間1.5 hの速度向上率が約40倍まで上昇した。なお、これ以上の照射時間では吸光度が測定限界を超えてしまった。

CO₂による酸化反応速度向上のメカニズムについては次のように考えている⁽¹⁾⁽³⁾。I⁻の酸化には(1)式

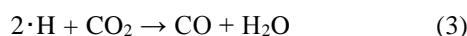
に示した水のソノケミカル分解により生成する $\cdot\text{OH}$ ラジカル等が使用される。しかし、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルの一部は水のソノケミカル分解中に、(2)式に示したように同時に生成する $\cdot\text{H}$ ラジカルと再結合してしまう。この系中に CO_2 が存在すると(3)式に示したように $\cdot\text{H}$ ラジカルの消光剤として働き、 I^- を酸化できる $\cdot\text{OH}$ ラジカルが増加し、反応速度が向上する。



Under Ar,



Under CO_2 -Ar atmosphere,



Under O_2 -Ar



今回の結果は濃度が下がることにより反応溶液中における $\cdot\text{OH}$ ラジカルによる I^- の酸化確率が向上したためと考察する。

CO_2 が $\cdot\text{H}$ ラジカル消光剤として作用するなら酸素(O_2)の方がより強力な酸化剤と考えられる。確かにこれまで純水の超音波化学反応では $\cdot\text{H}$ ラジカル消光の結果、 $\cdot\text{OH}$ ラジカルの 2 量化、 H_2O_2 生成が加速されると報告されている⁽⁴⁾。

そこで溶存気体で反応性が高いとされている O_2 -Ar 雰囲気下の条件と比較した(Fig.2)。この実験では

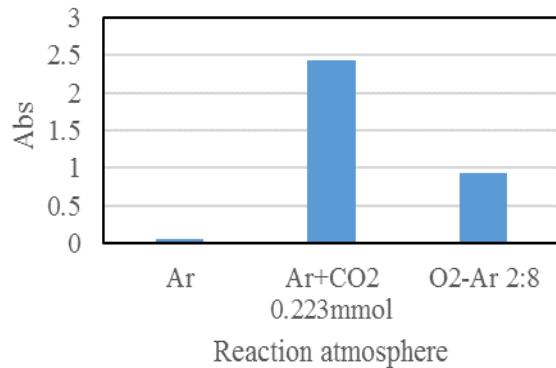


Fig.2 Influence of reaction atmosphere on oxidation rate under CO_2 -Ar atmosphere.
Ultrasound: 200 kHz, 100 W; solution volume: 100 mL; irradiation time: 1.5 h; and concentration: 0.01 M.

CO_2 導入時に向上率が一番高かった KI 濃度 0.01 M、照射時間 1.5 h の条件を用いて行った。また O_2 -Ar の比は酸化速度が大きいものを使用した。

その結果 O_2 -Ar 雰囲気での酸化反応向上率は約 15 倍であり、 CO_2 導入の方が高い向上率を示した。

この結果については、Ar に比べて O_2 はキャビテーションが弱いため、その O_2 が Ar 中に約 2 割と多く混入しているため、(1)式のラジカル数そのものが少なくなってしまったためと考察する。一方今回報告する CO_2 は混入している量が極微量のためキャビテーションへの影響が少なかったと考察する。

なお空気も O_2 と CO_2 を含んでいるため $\cdot\text{H}$ ラジカル消光効果が大きいと考えられ、確かに Ar のみの場合より酸化速度が向上するため一考の余地はある。しかし空気中の窒素(N_2)が Ar と比較して、キャビテーションが弱く、ラジカルの生成量が桁違いに少なくなるため、その空気中にさらに CO_2 を導入する試みは行っていない。

＜まとめ＞

以上のように超音波照射による酸化反応では、Ar 雰囲気としてそこに CO_2 を微量導入することで酸化速度が大きく向上することが分かった。また CO_2 導入による酸化反応速度向上への影響は反応物(KI)の濃度が薄いと大きくなり、また反応時間が増えることで飛躍的に向上することも分かった。

＜謝辞＞

本研究の一部は本学教員研究助成費の援助を受けました。

References

- 1) H. Harada and Y. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 07HE10 (2015).
- 2) 小野, 田中, 原田, 第 25 回ソノケミストリー討論会講演論文集 p. 84 (2016).
- 3) N. M. Navaro, T. Chave, P. Pochon, I. Bisel, and S. I. Nikitenko, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 2024 (2011).
- 4) H. Harada and H. Kumagai, *Jpn. J. App. Phys.*, **39**, 2974 (2000).