

称号及び氏名 博士（工学） 南齋 勉

学位授与の日付 平成 21 年 3 月 31 日

論文名 Sonochemical degradation of persistent aromatic hydrocarbons
~Analysis of interfacial region of acoustic cavitation bubble~
(難分解性芳香族炭化水素類の超音波分解
~音響キャビテーションバブル界面領域の解析~)

論文審査委員 主査 教授 坂東 博
副査 教授 井上 博史
副査 教授 小川 昭弥

論文要旨

音波とは正と負の圧力の連続波であり、その中でも周波数が 20 kHz 以上のものを超音波と呼ぶ。液体中に超音波を照射すると、負の圧力が液体を保とうとする分子間力に打ち勝った際に、キャビテーションバブルと呼ばれる μm サイズの微小気泡が生成する。更に、この気泡が超音波の正負の圧力によって圧縮・膨張を繰り返すと、気泡周囲に存在する水などの蒸気が整流拡散作用により気泡内部へ入り気泡は成長する。ある大きさまで成長すると、正の圧力を受けた際に、一瞬のうちに気泡は崩壊する。この崩壊速度が非常に速いため、内部の気相領域は準断熱圧縮により、数千度・数百気圧という非常に高温高圧となることがシミュレーションや化学反応の結果から示されている。

非常に高温となった気泡内の気相領域では、有機物質の熱分解が起こり、例えば水溶液中では水の熱分解反応により、強力な酸化剤である $\cdot\text{OH}$ などのラジカルが生成する。気泡の気液界面領域では、これらのラジカルが高濃度に存在し、有機物のラジカル分解反応を引き起こす。この反応場の、ユニークな点は、常温常圧のバルク溶液中に高温高圧の反応場が局所的に存在していることである。そのため、効率的に分解されるためには、溶質が高温高圧場となるキャビテーションバブルの内部もしくは周囲の領域に存在していなければならない。このような局所的に生成する不均一反応場に関する系統的な研究は、これまでほとんどなされてこなかった。

本研究では、超音波反応場の物理化学的特徴を明らかにするために、超音波分解速度に及ぼす溶質物性の影響、溶質のバブル気液界面への濃縮、界面領域における分子の存在形態、界面領域における温度勾配の存在とその温度について検討を行った。さらに、超音波分解の実用化を念頭に置いた基礎実験として、反応容器の径を変えた際の反応効率への影響とキャビテーション挙動の変化について考察を行った。本論文は7章からなる。

第1章は本論文の緒言であり、研究背景として超音波に関する解説や歴史、超音波化学の歩みなどについて述べた。また、目的および本論文の概要について示した。

第2章では、官能基の異なる12種類の単環芳香族化合物の超音波分解に関する研究成果について示した。超音波反応場はキャビテーションバブルに由来する高温の利用、すなわち熱分解やそれに付随するラジカル反応が対象となる。そのため、バブル内やバブル気液界面などの反応領域への溶質の濃縮が重要であると考えた。

バルク溶液からバブル内への溶質拡散量のパラメータとして、ヘンリー定数と蒸気圧を用い、各試料の分解速度との関係を調べた。各パラメータの値が大きい溶質では、分解速度との直線的な相関が得られ、バブル内への拡散が影響することが示された。また、溶質分子のバブル界面への集まりやすさのパラメータとして、水への溶解度と水-オクタノール分配係数 (LogP) を用いた。水への溶解度と分解速度の関係では、溶解度の小さい溶質に関してのみ直線的な関係が得られたが、LogP との関係では、全ての場合に直線的な関係が得られた。これらのことから、溶質がバブル界面近傍へ濃縮することが超音波分解速度に対して大きな影響を及ぼし、特に LogP で示される疎水性が重要なパラメータであることを明らかにした。この結果は、超音波化学反応にとって有利な溶質を、既知のパラメータから予測することを可能とし、反応系の実用化に向けた有用な成果である。

第3章では、アニオン性界面活性剤を対象とした超音波分解に関する研究成果について示した。アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LAS) は、界面活性であることから気液界面に集まりやすく、アニオン性であることから蒸気圧を持たず気相へ拡散しない。つまり、LAS はバブル気液界面が主反応場であり、本実験結果から気液界面領域の情報が得られると考えた。

バルク濃度を低濃度で変化させた際、LAS の分解速度は一定の濃度まで直線的に増加し、バルク濃度が高くなるほどバブル界面の濃度も増加し、分解速度が大きくなった。この濃度を越えると、分解速度は増加の傾きを下げ直線的に増加した。さらに、OH ラジカルとの反応量の指標として用いられる過酸化水素の生成量 ($\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$) に関しても同様の濃度までは急激に減少するが、ある点を過ぎると傾きが緩やかな減少に転じた。また、不均一反応の速度論として考えられる Langmuir 機構を適応させ解析したところ、同様の濃度までは速度論に則したが、それ以上の濃度からは外れた結果となった。これらの結果は界面活性剤分子の気液界面への濃縮が抑制されたためと考えられる。この要因として、(1) 界面に分子が十分集まったことによって分子の濃縮はある限界を迎え、それ以上は周囲の領域に濃縮され始めるという可能性、(2) 濃縮された分子の持つ負電荷の相互作用による濃縮抑制、(3) 分子が界面に濃縮することによって、バブルの大きさや安定性などの性質が変化した可能性が示唆された。

第4章では、分解対象物である LAS の濃度を更に高くした際の、分解速度の変化と H_2O_2 生成量の変化について考察し、バブル気液界面の周囲に広がる反応に有効な領域について考察した。

バルク濃度が高くなると、各 LAS の分解速度は第3章で述べた変曲点からある濃度まで直線的に増加し、それ以上では減少に転じた。極大となるバルク濃度と分解速度には直線的相関が得られた。これらの極大点は、臨界ミセル濃度(CMC)と直線的な相関が得られた。このことから、第3章で示された界面領域の分子濃縮の限界以降では、バルク濃度の増加と共に LAS 分子は気液界面の周囲の領域に濃縮され、領域濃度が CMC に達しミセルが形成されたと考えられる。ミセルは親水基を外側に形成するため、ミセル自身は気液界面へ集まりにくく、さらに分子の界面への濃縮を妨げることから、分解速度は減少に転じたと考えられる。また、界面周囲の領域には温度勾配が存在し、熱分解が起こることが示唆された。

第5章では、LAS と LAS の炭素鎖部分がメチル基のトルエンスルホン酸ナトリウム(STS)、さらに、バブル内部の気相領域に拡散しやすい *tert*-ブチルアルコールの分解生成物から、各々が分解される反応領域の平均温度を見積り比較検討した。炭化水素化合物の超音波分解からは、熱分解によってメチルラジカルが生成し、この再結合によってエタン、エチレン、アセチレンが生成するが、これらの再結合速度定数は、エチレン、アセチレンでは温度依存性を示すのに対し、エタンはほとんど温度依存がない。これを利用し生成量の比から、反応場の平均温度を見積りすることができる。

各水溶液に超音波照射した結果から、バブル気液界面領域に濃縮し分解される LAS C₈ と、バブル内の気相領域で分解される *tert*-ブチルアルコールの分解から見積もられた平均温度はほぼ同程度であった。これに対して、第4章において、この濃度では界面領域でミセルが形成していると考えられる LAS C₁₂ や、界面活性を持たず蒸気圧もない STS の分解からは、共に低い平均温度が見積もられた。このことから、この温度見積り法は、メチルラジカルの生成される反応場の温度ではなく、再結合される領域の温度が見積もられ、気相領域で生成したメチルラジカルも、気液界面において再結合が起こることが示唆された。また、界面領域への濃縮度合いの異なる物質の結果を比較することで、界面領域に温度勾配が存在することが確認された。

第6章では、超音波反応装置の工業化を念頭に置いた、反応容器のスケールアップに伴う反応効率の変化についての考察を示した。超音波振動子の径 65 mm に対して、その上部に設置する反応容器径を 20、50、60、90、120 mm に変化した系で超音波照射を行い、分解効率の指標として H₂O₂ 生成量、分解対象とした 1、2、4-トリクロロベンゼンの分解生成物である塩化物イオン濃度、ルミノール水溶液に超音波を照射した際の蛍光発光領域、および注入熱量について各々考察を行った。

H₂O₂ と塩化物イオンの生成量は、径が 20 mm から 90 mm まで増加すると共に増加した。これは、ルミノール溶液の蛍光発光から算出された照射領域体積や、照射容器内への注入熱量の傾向とも一致した。しかしながら、径 120 mm の照射容器に関しては、照射領域体積と注入熱量は共に増大し続けるにもかかわらず、H₂O₂ と塩化物イオンの生成量は減少した。この原因として、照射領域中で生成したバブルは、非照射領域に拡散することで成長が止まり、溶液中へ溶解するか、もしくは浮上して消失し、その結果、バブルの圧壊に基づく超音波分解効果は減少すると考えられた。径 120 mm の照射容器では、非照射領域の体積が照射領域体積と比較して飛躍的に増加しており、バブル消失と分解生成物の減少との関係が明らかになった。このことから、反応容器のスケールアップには、バブルの成長と拡散過程を考慮することが不可欠であると示唆された。

第7章は本論文において得られた知見に対する総括を示した。

審査結果の要旨

本論文は、水溶液系に数百 kHz 帯の超音波を照射した系が示す特異な化学反応を、芳香族系有機物質の超音波分解を使って種々の物理化学的側面から明らかにすることを目的とした研究の成果をまとめたものであり、つぎのような成果を得ている。

- 1) 芳香族系有機物質の超音波分解においては有機物質の疎水性を表す水-オクタノール分配係数が分解速度の良い指標になることを見出している。
- 2) このような分解挙動を明らかにするため、界面活性の異なる数種類のアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム(LAS)の超音波分解の速さを系統的に比較することにより、超音波照射場で発生するキャビテーションバブル界面への有機物質の集まり易さ、即ち分子濃縮のし易さ、が分解速度を支配する大きな要因であることを明らかにしている。
- 3) バブル界面を芳香族系有機物質の超音波分解の主な反応場であるとみなし、分解速度に対する有機物質のバルク水溶液濃度依存性を不均一系反応速度論解析で用いられる Langmuir 機構にあてはめ、一定の精度で説明できることを明らかにしている。
- 4) LAS の分解では、バルク水溶液濃度が高くなるとある濃度以上では分解速度が減少に転じる。この極大濃度は LAS の臨界ミセル濃度と直線的な関係があり、界面領域への分子濃縮の限界以降ではバルク濃度の増加と共に LAS 分子はバルク界面の周辺領域に集まり、周辺領域濃度が臨界ミセル濃度に達しミセルが形成したとみなしている。このことが分解速度の減少の要因と解釈している。
- 5) キャビテーションバブル崩壊時に生じる高温・高圧場で有機物質が分解して発生するメチルラジカル同士の再結合反応から生成する炭素数2の有機化合物の生成比、エタン/(エチレン+アセチレン)比、を使って、バブル界面およびその周辺領域の平均反応温度を見積もるとともに、界面からその周辺領域にかけて温度勾配が存在することを初めて実験的に明らかにしている。

以上の諸成果は、超音波照射場が形成するキャビテーションバブルが引き起こす特異な化学反応の特性を明らかにするとともに、その発現機構を物理化学的に明らかにしたものであり、超音波誘起化学反応の実用的な応用に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。