

論文の内容の要旨

論文題目 超臨界流体中の酸素分子の光化学反応および溶液構造

氏名 37-17201 杉本和子

1. 緒論 超臨界流体中の反応速度論および溶液構造の研究の現状と本研究の位置づけ

超臨界流体とは温度、圧力が臨界温度以上または臨界圧力以上の流体である。密度および、輸送係数、溶解度、反応速度等を温度、圧力の制御により大きく変えられるところに特徴があり、新規な溶媒として期待されている。特に CO_2 , H_2O はその安定性から実用的な溶媒であると言え、超臨界流体の反応溶媒としての特性およびその特性の起源である溶液構造の研究が望まれている。本研究では酸化反応で重要な酸素分子について、超臨界流体 (CO_2 および H_2O) 中の溶液構造および超臨界二酸化炭素中の酸素分子の光化学反応を検討した。超臨界水中において O_2 など小さな無極性分子は疎水性溶媒和しており、臨界点付近では溶質分子近傍の水密度はバルク密度に比べて小さくなると予想されるが、このような系の溶液構造の密度依存性の詳細な測定は行われていなかった。本研究では O_2 近傍の水密度の測定を行い溶液構造の密度依存性を明らかにした。超臨界 CO_2 中の O_2 の溶液構造についても同様に検討した。 O_2 の光化学反応の研究では、素反応速度測定的基础となる O_2 分子の光化学反応の機構について照射実験および量子化学計算を用いて検討した。同時に光反応生成物である O_3 の量子収率の値の波長依存性(255-230 nm)を実験的に明らかにした。

2. 高圧二酸化炭素中の O_2 の紫外光誘起反応・光解離過程の解明

【目的および方針】 O_2/CO_2 超臨界混合流体に O_2 の光解離限界より低エネルギーの光を照射すると、 O_2 が電子励起状態(A', A, c 状態)へ励起して、オゾン(O_3)が生成することが知られている。本実験では O_2 - O_2 , O_2 - CO_2 の二通りの系に対して、励起光のエネルギーを変化させてオゾンの量子収率を測定し、光反応機構モデルによる予想と比較することで、 O_3 生成反応機構を明らかにした。

【実験方法】 所定の温度・圧力に設定した純酸素および O_2 - CO_2 混合流体に Nd: YAG レーザー励起の色素レーザー光 (パルス幅約 10ns, 10Hz, $0\sim 3\text{mJ pulse}^{-1}$) を約 15 分間照射し、生成物である O_3 濃度のタイムプロファイルを紫外吸収分光法 (光源 D_2 ランプ、測定波長 255nm) により測定した。 O_3 濃度のタイムプロファイルの初期の立ち上がりから O_2 の光励起による O_3 の量子収率を算出した。実験条件は、温度 35 度、試料:純酸素 ($20\text{ kgf cm}^{-2}=0.78\text{ mol dm}^{-3}$)、 O_2 - CO_2 混合流体($\text{O}_2:0.78\text{ mol dm}^{-3}$, $\text{CO}_2:9.2\text{ mol dm}^{-3}$ 全圧= 98 kgf cm^{-2})、照射光波長:255-230nm であった。混合流体の密度は Peng-Robinson 式で推算した。

【結果】 O_3 量子収率は励起光強度に対して比例したため、 O_3 生成機構は 1 光子過程であることが明らかになった。純酸素中のオゾン量子収率の波長依存性は O_2 の光解離限界である 242nm 付近を境に異なり、242 から 255nm にかけて量子収率が 2 から 0 へ単調に変化し、242 から 230 nm にかけてほぼ一定値 (およそ 2) であった。この結果から 242nm 前後でオゾン生成機構が異なることが示唆された。 O_2 - CO_2 混合流体でも同様の傾向が得られたが、量子収率の絶対値は全体的に酸素の系の約半分であった。

【考察】 242nm より長波長領域では、オゾン量子収率の波長依存性と光反応モデルによる予想を比較して光反応機構を検討した。反応物の持つ熱エネルギー+光エネルギーにより O_2 分子が解離する機構 $\text{O}_2+\text{O}_2(A', A, c)\rightarrow\text{O}+\text{O}+\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2+\text{O}_2(A', A, c)\rightarrow\text{O}+\text{O}+\text{CO}_2$ を仮定して最大の量子収率を推算すると実験結果を上回ったため、この機構がエネルギー的に可能であることが示された。また既往の研究で提案されていた $\text{CO}_2+\text{O}_2(A', A, c)\rightarrow\text{O}+\text{CO}_3$ という機構については、量子化学計算 (HF/6-31G*, CASSCF(4,6) / 6-31G*)の結果、エネルギー的に起こり難いことが示された。242nm より短波長領域では、 CO_2 添加量が多いほどオゾン量子収率は低下した。得られた量子収率を図 1 に示す。

【まとめ】 高圧下の酸素に波長 255 nm より短波長の光を照射するとオゾンが生成することが明らかになった。オゾン量子収率の波長依存性の値が得られた。反応機構がより詳細に示された。O 原子の量子収率はオゾン量子収率とその 0.5 倍の値の間である。

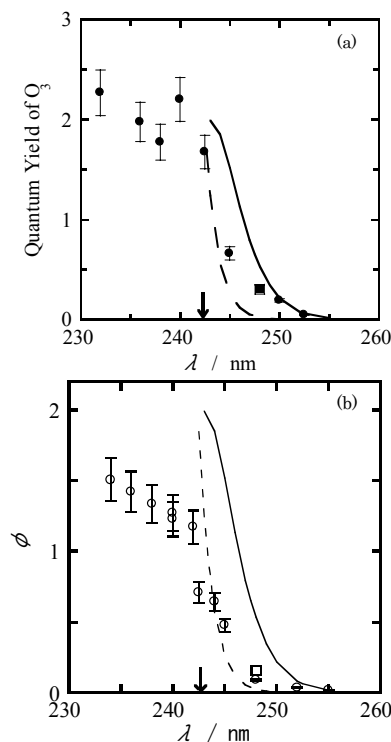


図 1. O_3 生成量子収率
(a)純酸素、(b) O_2 - CO_2 混合流体

3. O₂-H₂O および O₂-CO₂ 超臨界混合流体の溶液構造のラマン分光法を用いた検討

【目的および方針】 超臨界流体中の O₂ など溶質が二原子分子である場合の溶媒和構造を測定する方法を提案し、O₂ 近傍の溶媒濃度の温度・バルク密度依存性を明らかにする。また溶媒から見た溶媒密度が O₂ の有無でどのように変化するのかも合わせて検討し、溶液構造について考察した。O₂ 近傍の溶媒濃度のプローブには O₂ のラマンバンドのシフトを用いた。バンドのシフトは O₂ の実測したラマンスペクトルと気相におけるスペクトル形の理論計算値の比較から得た。

【実験方法】 O₂-H₂O の実験では、濃度を調整した過酸化水素水をシリンジポンプで昇圧送液し、500°C に熱した予熱部で完全に酸素と水に分解したものをラマンセルに導入し、サファイア窓から Ar⁺イオンレーザー光(488 nm)を照射して後方散乱を測定した。圧力はセルの出口側においた背圧弁で調整した。過酸化水素の分解速度および得られたラマンスペクトルから過酸化水素が完全分解していることを確認した。測定は 380-500°C, 2-40 MPa, 酸素モル分率 x_{O₂}=0.1, 0.01 で行った。混合流体の密度は経験的推算式から計算した。O₂-CO₂ の実験方法は光反応と同じであり、35°C, 0.004-0.014 mol cm⁻³, x_{O₂}=0.1, 0.2, 0.5, 1.0 で行った。

【結果および考察】 H₂O, CO₂ 中とも高压気相の理論で実験的に得たスペクトル形を再現できた。この結果から O₂ の回転緩和速度や構造は気相とほぼ同じであることが示唆された。O₂-H₂O の場合、O₂ のバンド位置のシフトは、低压気相領域では密度に比例したが、臨界密度近傍で酸素周辺のシフトは気相の延長線上からより小さい結果が得られ、(図 2) O₂ 近傍の水密度の低下が示された。以上を通してラマンスペクトル形の解析から O₂ の溶媒和構造が分かることが明らかになった。(J.Supercriti. Fluid 査読中) 純水のラマンスペクトルのピーク位置の密度依存性は、臨界温度より遠い 400°C では密度とピーク位置がほぼ線形の関係にあったが、臨界温度に近い 380°C では臨界密度より低密度領域でスペクトルが非線形になる傾向が得られた。(図 3) 水のピーク位置は水近傍の水密度を反映していると考え、380°C で水近傍の水密度はバルク密度より大きい即ち水密度がゆらいていると示唆される。

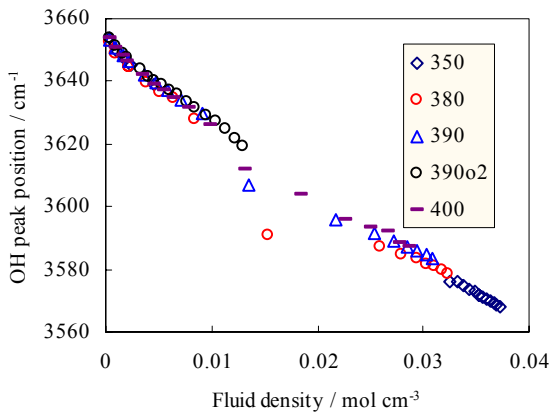


図 3 水のラマンスペクトルのピーク位置
純水 350-400°C, O₂(10 mol%)-H₂O 混合流体 390°C

【まとめ】 O₂-H₂O 混合流体に関しては、低密度領域では小さな水クラスターがあり、水が O₂ に置き換わってもクラスター構造は変化せず、水近傍の水密度はあまり変わらない。中密度領域では大きな水クラスターがあり、水が O₂ に置き換わるとクラスターサイズが減少するが、水密度一定では水の構造は O₂ の有無にほぼ影響されず、O₂ は水の薄い領域に分布しているため O₂ 近傍の水密度は低下するといえる。O₂-CO₂ の場合、密度ゆらぎのない均一混合構造であることが示唆された。

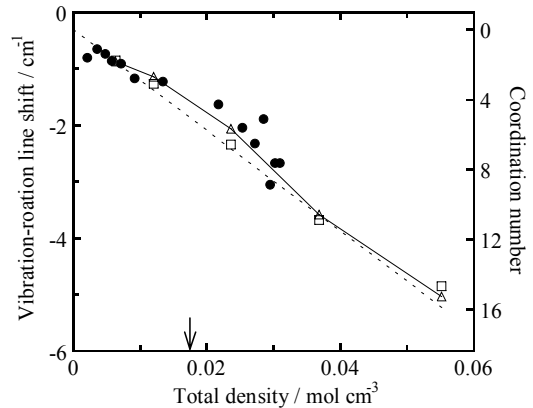


図 2 超臨界水中の酸素分子のラマンスペクトル
390°C, 40 MPa, x_{O₂}= 10 mol% 実線: 実験, 破線: 計算(Δ=0), 点線: 計算(ピーク位置が実験と合うようにΔを変化)

超臨界水およびの O₂/H₂O (x_{O₂} = 10 mol%) 混合流体を比較すると、0.01 mol cm⁻³ 以下ではスペクトル形・ピーク位置がほぼ一致した。一方、0.013 mol cm⁻³ 以上の密度(臨界密度近傍)では O₂ が水に置き換わっているとスペクトル形が低密度的になった。また水密度が同じであれば O₂-H₂O 混合流体と純水の OH 伸縮振動のピーク位置が同じ曲線上に乗っているように見えた。この結果は、低密度領域では O₂-H₂O 混合流体と純水の水構造が同じであることを、臨界密度近傍では水密度が同じであれば水構造が同じであることを示唆している。

O₂-CO₂ の場合、温度一定 (35°C) では O₂ および CO₂ のバンド端のシフトは密度に対して同様に变化した。このことから、O₂-CO₂ 混合流体混合流体の密度ゆらぎはないこと、流体はほぼ均一に混合していることが示唆された。