

水-エタノール混合溶媒中ソリューションプラズマにおけるラジカル生成場の解析

Analysis of radical generation field in water-ethanol mixture based solution plasma

名大院工¹, 名大グリモ², 未来社会創造機構³, JST-CREST⁴

○篠 智仁¹, 上野 智永^{1,4}, 齋藤 永宏^{1,2,3,4}

Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.¹, Green Mobility Collaborative Research Center, Nagoya Univ.², Institute of Innovation for Future Society³, JST-CREST⁴

E-mail: hiro@rd.numse.nagoya-u.ac.jp

【緒言】ソリューションプラズマは、溶液中に挿入した電極間に生成した気泡中にプラズマを生成し、化学反応場として用いる反応プロセスである。プラズマ中で生成されるラジカルなどの活性種は溶媒の影響を強く受ける。これまでの研究により、溶媒として水-エタノール混合溶媒を用いると、エタノールのモル分率が 0.09 のときにエタノールラジカルの生成量が特異的に増加することが明らかになった。さらに、ここに塩化金酸イオンを加えると、金ナノ粒子が高速に還元生成される。この混合溶媒は、混合率によって、水分子同士の水素結合やエタノール分子間の疎水性水和の形成状態が変化し、気化過程において、蒸気圧、蒸気中の分子組成が特異的に変化することが知られている。これらの特性とエタノールラジカルの生成機構、生成場との関係は未解明である。そこで本研究では、種々のスピントラップ剤を用いた ESR 測定を行い、ラジカル生成量と気泡内分子組成の関係を中心に考察した。

【実験方法】反応容器は、絶縁管で被覆した半径 0.8 mm のワイヤー状のタングステン電極対が挿入されたガラス容器を用いた。種々モル分率 (x_{ethanol}) の水-エタノール混合溶液に溶液の電気伝導率が $150 \mu\text{S/cm}$ となるように臭化カリウムを加えた。さらに 4mM のスピントラップ剤を加えた溶液 200 mL を反応容器に加え、ソリューションプラズマ発生電源 (MPP-HV02, Kurita Seisakusho Co. Ltd.)により電極間にパルス幅 $1.3 \mu\text{s}$ 、15 kHz のパルス電圧を印加することでプラズマを生成した。トラップ剤には DMPO、DBNBS を使い、4 分間の放電後、ESR 測定を行った。

【結果・考察】エタノールラジカルの生成量 (速度) は $R = k[\text{H}\cdot][\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]$ と表される。右図より、ラジカル生成量は、 x_{ethanol} が 0-0.089 の範囲では、気相中のエタノール濃度に比例し、 x_{ethanol} が 0.089 以上では、同様に気相中の水の濃度に依存することが明らかとなった。これより、プラズマ中の主反応は、低エタノール濃度では、水の分解、さらに生成した水素ラジカルによるエタノールからの水素引き抜き反応、高エタノール濃度では、エタノールの過分解であることが示唆された。

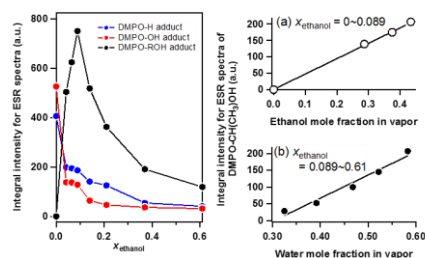


図. (左) ESR スペクトル積分強度 (右) DMPO-CH(CH₃)OH アダクトの ESR スペクトル強度と気泡内組成の関係