

水中密閉型気液界面プラズマ反応による CO₂ から過ギ酸の合成 (II)

Performic Acid Synthesis by Water-Sealed Plasma-Liquid Interface Reaction of CO₂ (II)

○川崎三津夫^{1,2}、橘 邦英²、中村敏浩²、森田達夫³

(1. 京大工、2. 大阪電通大、3. PMディメンションズ(株))

○ Mitsuo Kawasaki^{1,2}, Kunihide Tachibana², Toshihiro Nakamura¹, Tatsuo Morita³

(1. Kyoto Univ., 2. Osaka Electro-Communication Univ., 3. PM Dimensions, Corp.)

E-mail: mitsuok@moleng.kyoto-u.ac.jp

1. 緒言 人為的な炭素固定化・化学変換技術に望まれるのは高効率化の追求だけには止まらない。生成物が高い付加価値をもつこともより一層重要である。過ギ酸 (PFA) は主に硫酸を用いた強酸性条件における数モル濃度以上の高濃度ギ酸と過酸化水素との平衡混合物として合成することでき、この方法で作製された不安定過酸化物の様々な応用が過去に報告されている¹⁾。一方、本法を用いると、100 mM 以下の低濃度、かつ中性 pH の条件で純粋に近い安定な過ギ酸水溶液が容易に得られる。本第 II 報では、当該プラズマ反応の主反応生成物が PFA であることを確認した一連の実験結果と、このような低濃度中性 PFA 水溶液が生み出す様々な興味深い特性について報告する。

2. 実験方法 反応生成物中の総過酸化物濃度は標準的なヨードメトリー法によって測定した。主生成物の同定には、UV 分光法、IR 分光法、質量分析法などを利用した。低濃度中性 PFA 水溶液の強い酸化力その他の特性に由来する効果として、色素溶液の酸化退色、シリコン基板上の酸化膜の成長、銅粒子の酸化変色挙動、大腸菌の殺菌作用などを詳しく調べた。

3. 結果と考察 PFA はギ酸 (FA) 分子に 1 個の酸素原子が余分に加わった過酸構造を有し、また過酸化水素 (HP) の末端 H 原子の一つがホルミル基に置き換わった単純な構造をもつ。この中間的な分子構造は、100 mM 濃度レベルの水溶液で容易に測定できる ATR-FT-IR (全反射 FT-IR) スペクトル (Fig. 1) にもよく反映され、質量分析結果やカタラーゼ酵素による分解挙動などとも総合して、プラズマ反応主生成物が PFA であることを確認した。

PFA の希薄水溶液は、類似した過酸化物構造

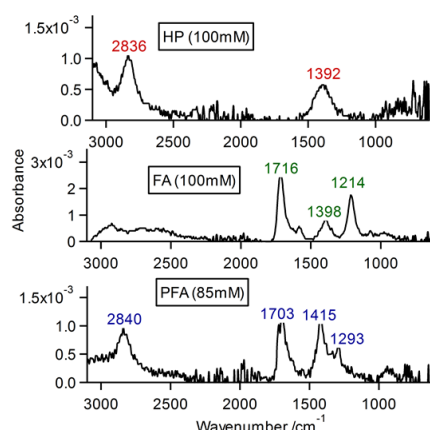


Figure 1. Comparison of ATR-FT-IR spectra taken for HP, FA, and PFA solutions.

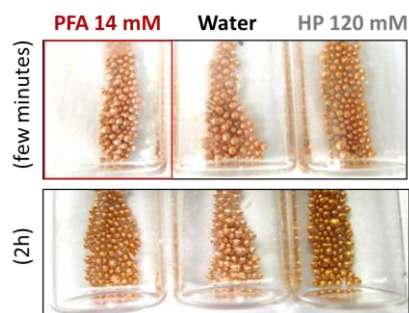


Figure 2. Changes in shades and colors of Cu particles in PFA, water, and HP

を有する HP と比べて、圧倒的に強い酸化力を示すことが様々な実験から確認された。室温における大腸菌の殺菌作用については 10 倍以上の濃度の HP とほぼ同程度の殺菌力を有する。

その他興味深い現象として、銅粒子 (直径約 1 mm) を PFA 水溶液で処理すると、酸化とは異なるモードで固体金属表面の清浄化効果が初期に発現する (Fig. 2)。末端ホルミル基の存在によって、HP とこれだけ大きな反応性の違いが現れる機構についてはさらに検討中である。

1) 例えば R. Gehr, D. Chen, M. Moreau, *Water Sci. Technol.* **59**, 89 (2009)