

# 放電プラズマを用いた有機溶液の酸化

広瀬洋一\*<sup>1</sup>、清水健志\*<sup>2</sup>、佐藤幸生\*<sup>3</sup>、飯田敏博\*<sup>3</sup>、盛口襄\*<sup>4</sup>

## Oxidation of Organic Solutions Using Discharge Plasma

by

Yoichi HIROSE\*<sup>1</sup>, Kenji SHIMIZU\*<sup>2</sup>, Yukio SATO\*<sup>3</sup>, Toshihiro IIDA\*<sup>3</sup> and Jou MORIGUTI\*<sup>4</sup>

(Received on Aug. 21, 2007 & accepted on Nov. 21, 2007)

### Abstract

The vapor of organic solutions is oxidized using a discharge plasma that is applied at a high frequency of 20kHz and high voltage of 30kV. The utilized organic solutions are methanol, ethanol, 1-propanol, 2-butanol, formaldehyde and acetaldehyde. The pH value of all the alcohols decreased from 7 (neutral) to 4 (weak acid) after 20 minutes of oxidation. On the other hand, the pH of formaldehyde solution rapidly decreased from 7 to 3 (hard acid) after 5 minutes. The plasma emission spectrum of organic solution vapor is measured by a multi-channel spectrometer. In the discharge plasma, there are several radicals such as C<sub>2</sub>, CH and H. The process of the oxidation mechanism is described along with the radical reaction.

**Keywords:** organic solution, discharge plasma, oxidation, pH value, emission spectrum, radical

### 1 章 緒言

酸化反応は最も身近な化学反応である。例えば、木や紙が燃焼する、金属の表面が錆びる、などが知られている。さらに、我々人間も空気中の酸素を肺から取り入れて、血液中のヘモグロビンと結合（酸化）させ、身体全体の筋肉、内蔵に送り、これらが酸素を受け取り（酸化され）、生命の活力を得ている。すなわち、人間の体温が一定なのは酸化反応による発熱なのである。また、電池は正電極で酸化反応が、負電極で還元反応が起こっている<sup>1)</sup>。ところで、酸化と還元は逆の反応である。「酸化された」は、還元した。「酸化した」は、還元されたである。さらに、酸化反応は酸素との反応、結合でもあるが、水素の脱離も酸化である。このような事から酸化、還元は、化学の分野でのみ関係していると思われるが、実は、酸化、還元は、電子の授与であると定義されている<sup>2)</sup>。すなわち、電子を失うと酸化、電子を受け取ると還元となる。例えば、マグネシウムの燃焼の場合、

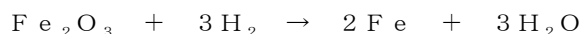


の反応式でマグネシウムの変化を考えると、

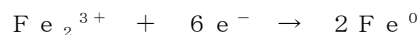


となる。Mg原子の価数は0から+2に増加しており、

電子を4個放出している（失っている）ので酸化されたとみる。また、酸化鉄Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を水素中（H<sub>2</sub>）で加熱すると還元され、鉄（Fe）が得られるが、この反応式は、



となる。鉄に注目すると、



となり、Fe原子の価数は+3から0に減少しており、電子を6個受け取っているので還元されたとみる。すなわち、酸化、還元を電子工学的な観点からも説明できるのである。表1に酸化と還元の関係を示す。

鉄やマグネシウムの酸化以外にも有機物の酸化も知られている。我々は、先に加熱フィラメントを用いたアルコールの酸化という速報論文を提出した<sup>3)</sup>。その内容は、

Table 1 Reaction of oxidation-reduction

oxidation	atom and electron	reduction
lose	e:electron	accept
accept	O:oxygen	lose
lose	H:hydrogen	accept

\* 1 工学部電気電子工学科 教授  
\* 2 工学研究科電気電子システム工学専攻 修士課程  
\* 3 電子情報学部 学部生  
\* 4 渋谷教育学園幕張高等学校 非常勤講師

4種類のアアルコール（メタノール（ $\text{CH}_3\text{OH}$ ）、エタノール（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）、プロパノール（ $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ）、ブタノール（ $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ））溶液中で金属フィラメントを $1000^\circ\text{C}$ 以上に加熱する事によりアルコール溶液のpH値が7（中性）から4（酸性）まで減少することを見出したことである。そして、アルコールが酸化される過程と酸の生成メカニズムを加熱フィラメントから放射される熱電子を使って考察した。熱電子がアルコール分子に衝突し、分解する事によって、化学的に活性なラジカル（例えば、原子状水素： $\text{H}$ や $\text{OH}$ ラジカルなど）が生じ、そのラジカルとアルコール分子との反応によってアルコールは酸化されアルデヒドになり、最終的に酢酸などの酸に変化したものと考えられるという結論に至った。

酸化反応がエネルギーを持った電子との反応であるとするならば、加熱フィラメント以外に高エネルギー電子が存在する空間として放電がある。発光している放電部は数 $10\text{ eV}$ の高エネルギーの電子が流れているので<sup>4)</sup>、約 $1000^\circ\text{C}$ の加熱フィラメントから放出される電子のエネルギー（ $0.1\text{ eV}$ ）よりも大きい。したがって、より効率的にアルコール分子に電子を衝突させることができる。また、加熱フィラメント（ $5\text{ V}$ 、 $10\text{ A}$ 、 $50\text{ W}$ ）を用いてアルコールを酸化させるよりも短時間で、しかも小さな消費電力でアルコールを酸化する事ができるのではないかと考え実験を行った。

本論文は、 $20\text{ kHz}$ の周波数を持つ $30\text{ kV}$ の高電圧を用いて放電を作り、その放電中に4種類のアアルコール類と2種類のアアルデヒド類の蒸気に導入し、これらを酸化させる実験を行ない、得られた実験結果および放電の分光測定から酸化メカニズムの検討を行なう事を目的にしている。

## 2章 実験方法

使用した有機溶液は、メタノール（濃度 $99.5\%$ ）、エタノール（濃度 $99.5\%$ ）、1-プロパノール（濃度 $99.5\%$ ）、2-ブタノール（濃度 $99\%$ ）、中性緩衝ホルムアルデヒド液（ $\text{HCHO}$ 、濃度 $8\%$ 、 $\text{pH}7$ ）、パラホルムアルデヒド水溶液（ $(\text{HCHO})_n$ 、濃度 $0.5\%$ 、 $\text{pH}7$ ）、アセトアルデヒド（ $\text{CH}_3\text{CHO}$ 、濃度 $90\%$ ）である。これらの有機溶液 $20\text{ ml}$ をガラス反応管に入れ、減圧装置を用いてガラス反応管内の圧力を減圧し、管内の空気を完全に排気させた。その後、有機溶液が気

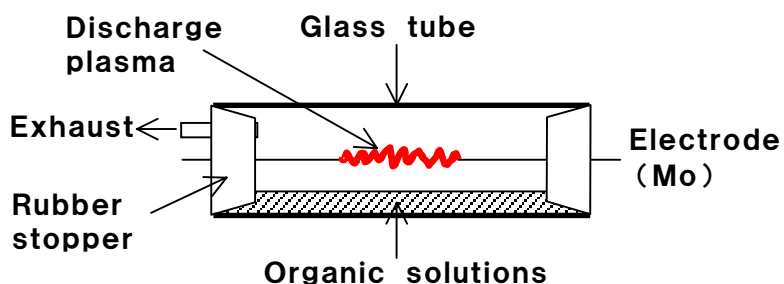


Fig. 1 Schematic illustration of experimental device.

化するので、反応管内は有機溶液の蒸気で満たされている。その蒸気雰囲気中で放電を行なった。放電に用いた電極材料はMo線であり、電極間を $50\text{ mm}$ に設定し、両電極間に周波数 $20\text{ kHz}$ 、 $30\text{ kV}$ の高電圧を印加して放電を発生させた。図1に実験装置の概略を示す。

## 3章 実験結果および検討

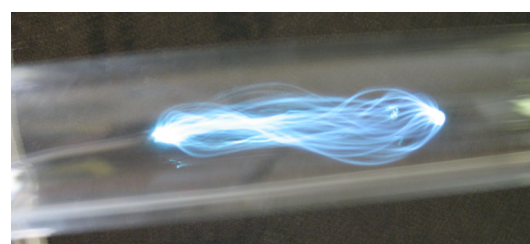
### 3-1. 有機溶液の蒸気の放電と観察

全ての有機溶液の蒸気中で放電させたが、発光の色に特徴があることが分かった。図2 (a)、(b)に有機溶液の蒸気中で放電させた時の写真をそれぞれ示す。

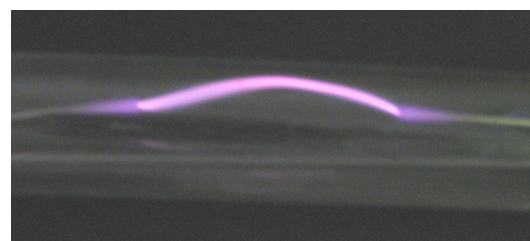
代表的な例として同図 (a) はアルコール類でエタノール、同図 (b) はアルデヒド類でパラホルムアルデヒド水溶液を選んだ。アルコール類の放電の色は薄い青色、アルデヒド水溶液は赤紫色である。パラホルムアルデヒド水溶液は濃度が $0.5\%$ （純水 $20\text{ ml}$ にパラホルムアルデヒド $0.1\text{ g}$ を溶かしたもの）と低いため、単に純水が分解する時と同じような赤紫色になったと思われる。また、アルコールである2-ブタノール溶液の色は、 $20$ 分間放電を行なうと溶液の色は透明から黄色に変化した。この色の変化は、前報の加熱フィラメントによる酸化と同様の現象である<sup>3)</sup>。

### 3-2. 放電による有機溶液の蒸気の酸化

目的は、放電を行なうと有機物の蒸気が酸化されるかである。図1に示したガラス管内の有機溶液は放電時の温度増加で蒸気となり、放電部分に入る。その放電領域で有機物の分子は分解、また、励起され、反応が起こる。もし酸化反応が起これば、酸化された分子の一部はガラ



(a)



(b)

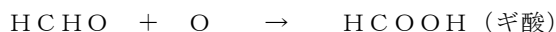
Fig. 2 Discharge picture of organic vapors.

(a) Ethanol

(b) Paraformaldehyde

ス管の内側の管壁に付着し(空気で自然冷却されている)、再び、液体となって下の有機溶液に滴り落ちるか、または、そのまま有機溶液に落下する。こうして、最初は中性の有機溶液が、放電を行なう事によって酸性に変化したかを評価できる。図3にいろいろな有機溶液の蒸気に放電を加えた時の有機溶液のpH値と反応時間の関係を示す。4種類のアアルコールは約20分間放電を行なうとpHは7から4に減少し、酸化する事が確認された。約5分間で、バラホルムアルデヒド水溶液のpHは7から3に急激に減少した。この酸化速度は、加熱フィラメントで行なった酸化方法より格段に早い。

一般的にホルムアルデヒドの酸化過程は次式で示され、得られる酸はギ酸となる。



ギ酸は強い酸でありpHは1の値を持ち、一方、酢酸は弱酸で、pHは3である事を実験により確認している。アルコールの酸化は2段のプロセスを取るが(アルコールからアルデヒド、そして、アルデヒドから酢酸)、アルデヒド類は1段のプロセスのみで酸になるのも大きな違いである。特に、ホルムアルデヒドの酸化速度が速く、酸となった時のpH値が小さいのはギ酸が得られたものと推定される。一方、アセトアルデヒドは沸点(20.2℃)が低いため、5分間放電を行なうとほとんど蒸発してしまい、それ以上の実験は困難であった。また、中性緩衝ホルムアルデヒド液のpHは放電を行なっても7のまま変化しなかった。この原因は、中性を保持するリン酸ナトリウムが含まれているためと考えられる。

#### 4章 有機溶液の蒸気に放電した時の発光スペクトルと酸化メカニズムの検討

次に、有機溶液の蒸気に放電した時の発光スペクトルを観察し、そこから酸化のメカニズムを検討する。図4にエタノール蒸気に放電した時の発光スペクトルを示す。発光分析はマルチチャンネル分光分析装置で用いた。これは、放電から発する光を各波長に対応したCCD素子で受け、光信号を電気信号に変え、コンピュータで信号処理したものをモニターで観察するものである。通常のリテラ格子型分光器を用いた場合は、可視光領域の計測でも10分~数10分必要なのに比べ、殆ど瞬時の計測ができるのが特徴である。放電からの光を分光すると分解プロセスや高エネルギー状態の励起種、すなわち、ラジカルの存在や種類などが分かる<sup>5) 6)</sup>。

図4から明らかなように発光スペクトルには多数の鋭いスペクトルが存在する事が分かった。エタノール(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)蒸気の放電中には3種類のラジカル、CHラジカル(431.4nm)、C<sub>2</sub>ラジカル(468.5nm、516.5nm、558.6nm)、およびH<sub>α</sub>ラジカル(H<sub>α</sub>ラジカル:656.3nm)が存在している。また、エタノール蒸気の放電中に赤色のH<sub>α</sub>ラジカルの発光があることから、水素原子Hや水素分子H<sub>2</sub>が生成するプロセスがあることは間違いなく、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O+H(水素原子の生成)またはC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>OH+H<sub>2</sub>(水素分子

の生成)のような分解が起きていると考えられる。さらに、エタノールはOH基を持っているので、普通に考えるとC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>とOHの結合が切れて、OHラジカルが生成する可能性は十分にあると考えられる。また、放電後のエタノール蒸気をガス分析すると、CO(一酸化炭素)、H<sub>2</sub>(水素)、炭化水素系のCH<sub>4</sub>(メタン)、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(エチレン)の生成も確認される事から、CO、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>がさらに分解され、CHやC<sub>2</sub>などのラジカルになり、発光に寄与したと考えられる。なお、このC<sub>2</sub>やCHラジカルはダイヤモンド合成の重要な炭素ラジカルとして

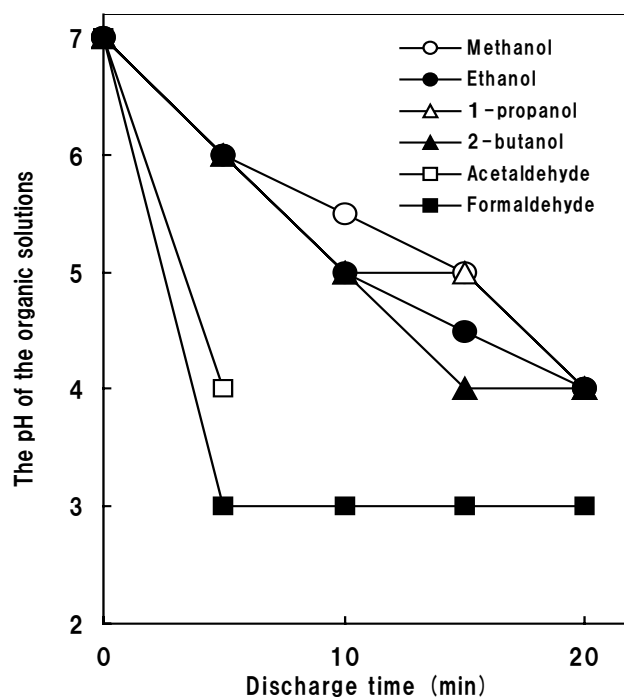


Fig.3 Relationship between the pH of the various organic solutions and discharge time.

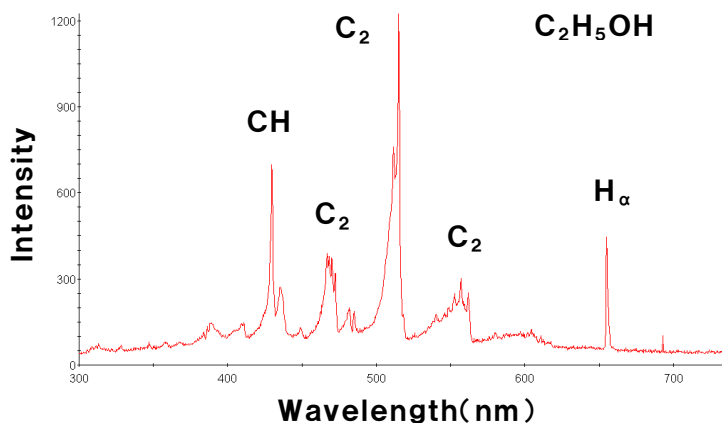


Fig. 4 Emission spectrum of ethanol vapor.

知られており、 $C_2$ ラジカルの濃度とダイヤモンドの成長速度がほぼ比例する実験結果が得られている<sup>7)</sup>。

以上をまとめて、図5にエタノールの酸化プロセスをラジカル反応で説明する概念図を示す。

## 5章 まとめ

本論文は、数10kHz、数10kVの高電圧を用い

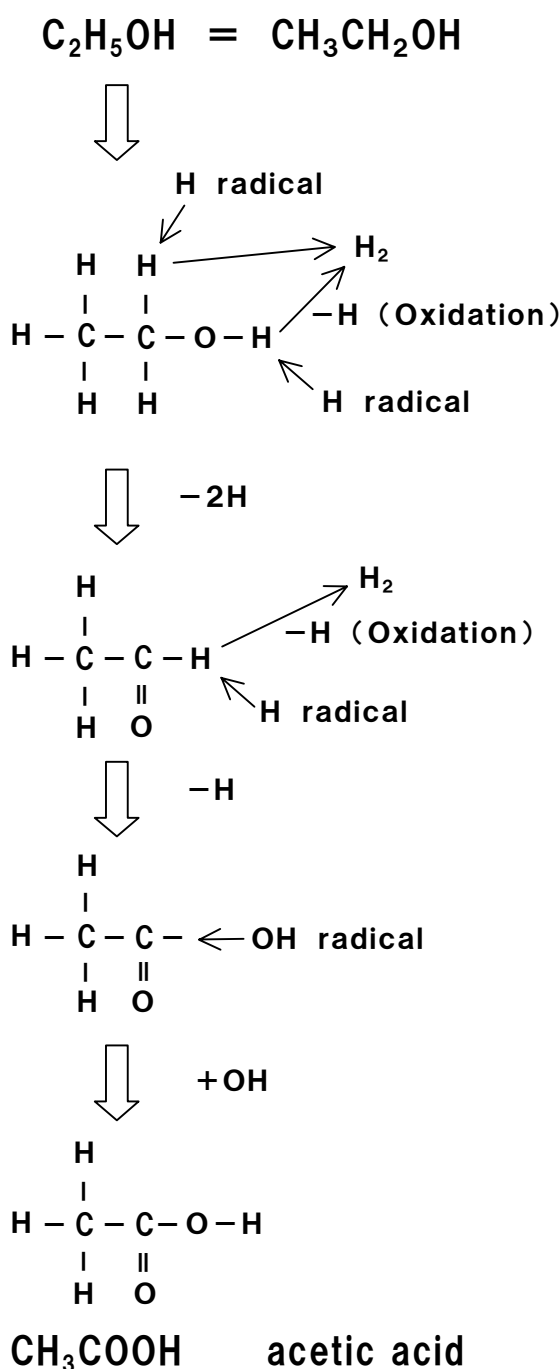


Fig. 5 Oxidation process of ethanol by free radicals such as H and OH.

て放電を作り、その放電中に4種類のアルコール類と2種類のアルデヒド類の蒸気に導入し、これらを酸化させる実験を行ない、得られた実験結果および放電の分光測定から酸化メカニズムの検討を行なったものである。発光している放電部は高エネルギーの電子が存在しており、より効率的に有機物の分子に電子を衝突させることができるので、小さな消費電力で有機溶液の酸化速度の向上が見込まれる。放電後、有機溶液のpHが7(中性)から4(酸性)まで減少し、酸化が確認された。これは前報の加熱フィラメントを用いた方法と同様の結果であるが<sup>3)</sup>、特に、5分間でパラホルムアルデヒド水溶液のpHが7から3まで急激に減少したことから、酸化速度が非常に速い事も分かった。この水溶液はパラホルムアルデヒドが0.5%、残り99.5%が水であるので、パラホルムアルデヒドがいかに酸化されやすいのかが分かる。放電を用いる利点としては、有機物と水を含む混合水溶液でも酸化の実験が出来ることである。加熱フィラメント法では、金属フィラメントが水のため酸化され切れてしまう。

放電の発光分析の結果などから、エタノールが酸化されるプロセスと酸の生成メカニズムを放電中に存在するラジカルを使って考察した。すなわち、エタノールの水素原子Hが2個引き抜かれるような酸化が起こりアセトアルデヒドになる。次に、アセトアルデヒドの水素原子Hと水酸基OHの置換が起こって、結果的には酸素原子Oがアセトアルデヒドに付加されるような酸化反応が起こり、最終的には酢酸が生成したと考えられる。

今後の課題として、放電や加熱フィラメントを用いる方法以外にも有機物を酸化する新たな方法の探索をしたい。

## 参考文献

- 1) 細矢治夫 著:「高等学校 化学I」p97~109、154~155、三省堂(2003)
- 2) 長倉三郎、井口洋夫、江沢洋、久保亮五 編集:「理化学辞典 第5版」p529、岩波書店(1998)
- 3) 清水健志、清水悠功、加藤雅広、岡田司、広瀬洋一、盛口襄:「加熱フィラメントを用いたアルコールの酸化」2007年度東海大学工学部紀要(47巻、No.1、2007年9月掲載決定)
- 4) 電子材料編集部 編:「超LSI時代のプラズマ化学」第1章、工業調査会(1983)
- 5) R. Pearse and A. Gaydon: The Identification of Molecular Spectra 4th ed, Wiley, New York (1976)
- 6) 穂積啓一郎 編:「低温プラズマ化学」p5~23、南江堂(1976)
- 7) Y. Hirose, S. Amanuma and K. Komaki: J. Appl. Phys. 68, No. 12, pp. 6401-6405 (1990)