

令和 4 年 2 月 16 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K01291

研究課題名(和文) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Cu(II)/Cl系反応中に現れる誘導期の研究研究課題名(英文) Induction period appearing during the reaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Cu(II)/Cl

研究代表者

熊崎 美枝子 (KUMASAKI, MIEKO)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・准教授

研究者番号：70358430

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、過酸化水素の水溶液中での発熱分解反応、特に塩化物イオンが共存する条件下での銅(Ⅱ)イオンによる触媒反応において、反応開始から暴走反応に至る前に呈する一見緩やかな反応状態(誘導期)に着目した。まず初期濃度や温度を詳細に変化させ圧力発生挙動を測定し、誘導期の発生する条件を見出した。その後、誘導期中の化学種の同定と酸性度の分析を行った。反応前から誘導期を経て反応暴走に至る変化を経時的に分析し、その結果をもとに、反応を意図的に進める手法や反応の進行を抑制する手法を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

過酸化水素は化学工業における酸化剤のみならず、排水処理、土壌改良や食品工業での殺菌剤等、様々な分野で幅広く用いられている。その一方で過酸化水素は反応暴走によって爆発事故を幾度も発生させてきており、その反応機構の知見や制御方法の獲得は安全対策立案の上で重要である。本研究では反応暴走の回避策立案に結びつく結果が得られ、安全に資するものといえる。

研究成果の概要(英文)：This study focused on an exothermic decomposition of hydrogen peroxide aqueous solution, especially catalytic reaction triggered by copper (II) in the presence of chloride anion and investigated a slow reaction appearing between mixing and a runaway reaction. The pressure profiles were obtained by varying amounts of CuCl<sub>2</sub> and initial temperatures. The experimental condition was established for exploring the slow reaction. Anions generated during the slow reaction were identified and acidity was measured as the reaction advanced. Based on the results, the measures to promote reaction on purpose and to prevent the runaway reaction were developed.

研究分野：安全工学

キーワード：過酸化水素 発熱分解反応 圧力発生挙動

## 1. 研究開始当初の背景

過酸化水素  $H_2O_2$  は、分解によって最終的に水と酸素を生成する環境に対して低負荷な物質であることから、化学工業における酸化剤をはじめ、排水処理、土壌改良や食品工業での殺菌剤等、様々な分野で幅広く用いられている。その一方、製造・貯蔵・輸送時の爆発事故は依然として発生しており、 $H_2O_2$  の取り扱いにおける危険性の解明は、重要な課題として認識されている。

特に  $H_2O_2$  の濃度が高い場合には、不純物の混入により分解が促進され、反応暴走に至ることが知られており、爆発・火災の危険性があることが知られている。反応暴走とは、化学反応において反応速度が制御不可能な程に急激に上昇し、発生した蒸気や分解生成物によって系内の圧力や温度が高まる現象である。その結果、容器の破裂や、漏洩した化学物質が着火することによる爆発火災に至る場合がある。たとえば鉄イオンと  $H_2O_2$  の接触時には、鉄(II)イオン  $Fe^{2+}$  と鉄(III)イオン  $Fe^{3+}$  が酸化還元反応により互いに再生する Fenton 反応が起こることから、微量の鉄イオンの添加でも  $H_2O_2$  が爆発的に分解することが知られている。

一方、塩化銅  $CuCl_2$  が  $H_2O_2$  と混合した場合には、混合させた時には反応が進行していないように見える状況が観察されたにも関わらず、最終的に爆発したという事例が報告されている。爆発に至るほど早い反応速度を呈する状態にあるにもかかわらず、その前段階において反応が進行していない、あるいは極めて遅いように見える状況があれば、化学物質が混合することによる爆発のリスクが、作業には気づかれず、適切な対応をとられることなく事故に至ってしまう危険性がある。

既往の研究によれば、銅イオンと  $H_2O_2$  の反応でも Fenton 型の反応により、活性なヒドロキシルラジカルが生成するとされているが、その反応機構は明確ではない。また、 $CuCl_2$  と  $H_2O_2$  の混在によって見られた反応挙動は硫酸銅  $CuSO_4$  や、硝酸銅  $Cu(NO_3)_2$  と  $H_2O_2$  の反応では見られないことから、この反応には塩化物イオン  $Cl^-$  が寄与していることが考えられる。

## 2. 研究の目的

$H_2O_2$  と金属との反応は、生体内の活性酸素の観点などから多くの研究が行われている。しかし、工業的使用に関する容器の破裂に至るようなスケールの反応挙動については依然として検討が少ない状況である。反応挙動に対する知見や暴走反応の制御方法は、安全対策立案の上で重要な情報であることから、本研究では、 $H_2O_2$  と銅(II)イオン  $Cu^{2+}$ 、 $Cl^-$  の共存する反応 ( $H_2O_2/Cu^{2+}/Cl^-$  系反応) について検討する。

## 3. 研究の方法

$H_2O_2$  の分解では、酸素および水蒸気が発生することから、圧力発生挙動の観点から反応速度を測定した。特に、添加する  $CuCl_2$  の濃度や反応温度を変えて測定し、反応が進行していないように見える挙動が再現性良く現れる条件を確定した。その条件を用いて、反応前後および反応中に存在する  $Cl^-$  を含有する化学種の同定を行うと共に、酸性度の測定を行った。これらの結果から、暴走反応を抑制する条件を推定した。推定された反応暴走抑制条件を基に、 $H_2O_2/Cu^{2+}/Cl^-$  系反応開始後に物質を添加し、反応条件を変化させることによって「反応暴走抑制効果を得られるか」についての検証を、反応熱量計を用いて行った。

### (1) 圧力測定

ガラス製耐圧容器に圧力トランスデューサおよびデータロガーを接続した実験装置を用いた。容器内に  $H_2O_2$  を入れ、実験目的に応じて添加剤を予め混合した。PTFE チューブを介して反応開始剤となる  $CuCl_2$  水溶液などを導入した後に容器を密封し、圧力発生挙動の測定を行った。実験結果は反応開始剤導入時を 0s として整理した(図1)。

### (2) $Cl^-$ を含有する化学種の同定

反応溶液中に存在する陰イオンの分析には SHIMADZU 製イオンクロマトグラフィー HIC-20A super を使用し、カラムは Shodex 社製イオンクロマトグラフィー用カラム IC SI-52 4E(官能基 第4級アンモニウム基、粒径 5  $\mu m$ 、内径 4.0 mm × 長さ 250 mm)を用いた。測定条件は、溶媒 3.6 mM 炭酸ナトリウム水溶液、流速 0.8 mL/min、カラム温度 45  $^{\circ}C$ 、試料注入量 50  $\mu L$  とし、サプレッサー方式を採用した。標準液として塩化物イオン ( $Cl^-$ )、亜塩素酸イオン ( $ClO_2^-$ )、塩素酸イオン ( $ClO_3^-$ ) (いずれも和光純薬工業社製、1000ppm) を使用した。反応中の溶液分析として、反応開始後 1/6、2、24、48 時間経過後にそれぞれ測定を行った。

反応前後・反応中の溶液分析には JASCO 製紫外可視分光光度計 V560 を使用した。ダブル

ビーム方式を採用し、190～900 nm 付近の吸光度の測定を行った。反応中の溶液分析として反応開始後 2、24、48 時間経過後にそれぞれ測定を行った。次亜塩素酸イオン ( $\text{ClO}^-$ ) の検出には *N,N*-ジエチル-*p*-フェニレンジアミン (DPD) 試薬を用いた。

### (3) 酸性度の測定

酸性度の測定には pH メーター LAQUA twin pH-11B (Horiba, Ltd.) を用いた。反応中の溶液分析として反応開始後 1/6、2、24、48 時間経過後にそれぞれ測定を行った。

### (4) 反応熱量計による反応開始後の物質添加効果の測定

反応開始後に物質を添加させることによる反応暴走抑制効果の測定では、半密閉の反応熱量計を用いた[1]。測定前には試料側容器・参照側容器ともに  $\text{H}_2\text{O}_2$  を入れ、温度一定となるまで静置する。その後試料側容器には反応開始剤を PTFE チューブで導入して反応を開始させたのち、さらに PTFE チューブで添加剤を加えた。参照側には希釈等の効果を相殺するために同量の水を加えている。反応によって発生した熱流束を測定した。

## 4. 研究成果

対象となる  $\text{CuCl}_2$  のほか、 $\text{Cu}^{2+}$  を含む化合物、 $\text{Cl}^-$  を含む他の化合物を用いて圧力発生挙動を測定したところ、 $\text{CuCl}_2$  添加時に顕著な圧力挙動を示すことが分かった。過酸化水素の分解反応においては、圧力発生挙動の点からも、銅イオンと塩化物イオンの共存下においてのみ顕著な反応を示すことが確認された(図2)。初期温度と、添加する  $\text{CuCl}_2$  の濃度を変化させて圧力挙動を測定したところ、強い温度依存性が見られた。その結果から、本研究で用いた実験系により、極めて遅い反応についてもその温度・濃度条件を、再現性良く決定できることが確認された。以降はこの条件を基準にして実験・分析を行うこととした。

反応前後および途中の溶液について紫外可視分光測定を実施したところ、反応途中の溶液、とくに反応開始から 2 時間経過した反応溶液には新規の吸収が見られた。同定のためイオンクロマトグラフィーにて測定を行ったところ、反応前、反応中、反応後のすべてにおいて  $\text{Cl}^-$  が検出されたが、 $\text{ClO}_2^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$  は検出されなかった。また、反応が収束していない溶液にのみ新規のピークが見られた。検出されていない塩素オキシ酸である  $\text{ClO}^-$  の生成が考えられたことから、DPD 法による残留塩素分析を行った。その結果  $\text{ClO}^-$  を検出した。さらに、 $\text{ClO}^-$  は反応中に生成して、反応終了時には消失することが分かった。

反応中の酸性度を測定したところ、反応開始後すぐに酸性度が上昇し、その後徐々に低下して  $\text{CuCl}_2$  の水溶液とほぼ同じ酸性度に至る挙動が見いだされた。酸性度が暴走反応抑止・促進に大きく寄与していることが予想されたことから、緩衝溶液を用いて酸性度を低く維持した状態で  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}^{2+}/\text{Cl}^-$  系反応の圧力挙動の測定を行った。その結果、きわめて遅く反応が進行する場合の温度・条件で反応させたにもかかわらず暴走反応に至った。また、反応熱量計を用いた検討でも、酸性度を高めることにより反応速度が抑制されることが明らかになった。酸性度の制御によって暴走反応を抑制することができると考えられることから、反応暴走による災害回避のための実効的な対策に資する知見が得られたといえる。

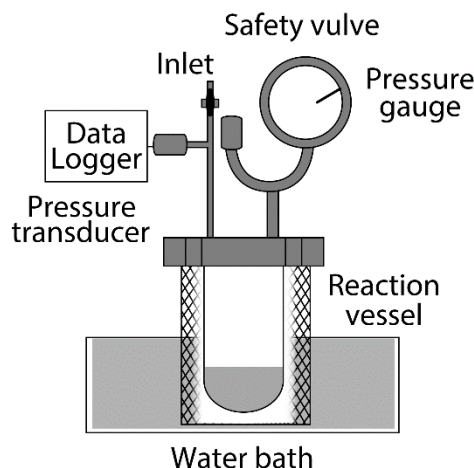


図1 反応熱量計装置概略図

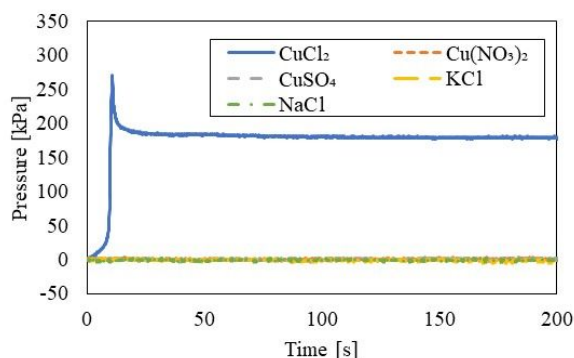


図2  $\text{H}_2\text{O}_2$  の圧力発生挙動

## 参考文献

[1] Nishiwaki, Y., Matsunaga, T. & Kumasaki, M. Stabilization effects of carboxylate on pyrotechnic compositions including Mg powder in water. J Therm Anal Calorim 137, 1493-1498 (2019)

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kumasaki Mieko, Yamanobe Nagisa, Akiyoshi Miyako, Matsunaga Takehiro	4. 巻 71
2. 論文標題 The influence of ClO <sub>2</sub> and acidity in the reaction between H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> and CuCl <sub>2</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Loss Prevention in the Process Industries	6. 最初と最後の頁 104472 ~ 104472
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jlp.2021.104472	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山野遼なぎさ, 熊崎美枝子
2. 発表標題 過酸化水素/塩化第二銅混合反応の誘導期における反応中間体の影響の検討
3. 学会等名 安全工学会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山野遼なぎさ, 熊崎美枝子, 松永猛裕, 秋吉美也子
2. 発表標題 過酸化水素/塩化第二銅混合反応の誘導期中における溶液分析
3. 学会等名 安全工学研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山野遼なぎさ, 熊崎美枝子
2. 発表標題 圧力測定を用いた過酸化水素/塩化第二銅混合反応における誘導期の検討
3. 学会等名 安全工学シンポジウム
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------