

平成 30 年 6 月 28 日現在

機関番号：12401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05932

研究課題名(和文) 化学的活性種の大量発生可能な大気圧プラズマ源の開発と難分解物処理性能評価

研究課題名(英文) Development of an atmospheric pressure plasma source capable of generating massive amounts of chemically active species and evaluation of decomposition performance for refractory solutions

研究代表者

前山 光明 (MAEYAMA, Mitsuaki)

埼玉大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00196875

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：球雷放電と呼ばれる2002年に発表された気液空間中の放電を用い、水処理への適用を目的として、その分解処理性能の評価、さらに処理性能に大きな影響を及ぼす放電により生成される化学的活性種の種類、放電条件による変化を実験により調べた。その結果、評価に広く利用されるインジゴカルミン染料および酢酸の分解によりその性能を評価し、初期的な結果であるが、他の水処理で得られている最大効率の約1/2が得られ、更なる向上が見込まれることを示した。また、放電の極性による分解特性と生成活性種の違いを新たに見出した。さらに、活性種からの発光の2次元測定、および液体クロマトグラフィ分析による分解過程の検討を行った。

研究成果の概要(英文)：By the ball-lightning discharge, first announced in 2002, decomposition performances and its abilities generating chemical active species, such as ozon and OH radicals, depending on the discharge polarities were studied experimentally. As a result, its performance was evaluated by decomposition of indigo carmine dye and acetic acid, which are widely used for evaluation of water treatment. And it can be estimated about 1/2 of the maximum efficiency obtained by other water treatment, as initial results. We also found a difference between the decomposition characteristics due to the polarity of discharge and its active species. Furthermore, the decomposition process was examined by two-dimensional measurement of luminescence from active species and liquid chromatography analysis.

研究分野：電気工学

キーワード：水処理 大気圧放電 球雷 活性種 ヒドロ式ラジカル

### 1. 研究開始当初の背景

安全で健康な生活水の確保と企業の生産活動も含めた生活環境を維持するため、環境中での分解および除去が困難で人体に有害な物質の分解処理の需要が大きくなるとともにその性能の向上も求められている。放電によるプラズマ処理方法の研究が行われているが、従来の液体中や大気圧中の放電では発生できるプラズマの体積(高々数 $\text{cm}^3$ )およびプラズマの維持時間(数 $\mu\text{s}$ 以下)が制限され、その大容量化が困難であるという課題があり、より大容積で大量の活性励起種を発生するプラズマ源の開発が望まれている。

図1に示す特殊な電極形状を用いた球雷放電の研究において、維持時間が100ミリ秒を越え、さらに、半径が10 cm程度の球状の長寿命のプラズマが生成されると報告され、さらに、主要な発光スペクトルが非常に化学的に活性なヒドロキシラジカル(hydroxylradical, 以下OHラジカルと略す)からのスペクトルが主要であり、プラズマの維持時間と同程度の期間で発光し続けること、および、同時に高速な水ジェットが水面上方に放出され、放電空間にOHラジカルの原料となる水分子を積極的に供給できるという特徴があることを見出し報告してきた。これにより、水処理に適した、効率よく大量にOHラジカルなど活性励起種を生成する新しいプラズマ源が開発できる可能性が期待される。

### 2. 研究の目的

オゾンや塩素など酸化剤の中で最も酸化力が強く、タンパク質や脂質などあらゆる物質と反応し分解処理するOHラジカルを大量に発生できる大気圧プラズマ源の水処理への適用を目的とし、球雷放電の数100ミリ秒という長い放電維持時間、大きな放電体積、および、高速水ジェットの発生という放電特性に着目し、(1)本生成プラズマを用いた水処理能力とOHラジカル生成量の関連性の解明、(2) OHラジカル生成の空間分布の測定と本プラズマ源生成機構の解明、(3) 大容積分解処理システムのための溶液中のバラスト抵抗効果を利用した繰り返し並列動作プラズマ源の提案と実験による実証を行う。以上より、水処理に有効な電子、励起種、紫外線などを大量に、大容積で生成できるプラズマ源の開発と、このジェット水流を伴うプラズマを含んだ新しい反応場における放電プラズマ現象の解明を行った。

### 3. 研究の方法

大量にOHラジカルが生成できる本プラズマ源に関して、まず、分解処理が困難な溶液の一つであるインジゴカルミン(Indigo carmine 以下 IC と略す)水溶液と単一電極を用いて、その水処理能力の評価と、各種放電条件との関連性を調べた。次に、既存の分光器による測定と、テレフタル酸を利用した化学プローブ法により、OHラジカルから発生

する蛍光の実時間で撮影することで、その発生 の2次元分布の測定から、放電の発生と、励起種の生成機構を実験的に解明する。最後に、水処理能力を拡大するために、放電の繰り返し周波数、電極の並列動作を可能とするプラズマ源の提案と分解処理実験によるその性能の実証を行った。

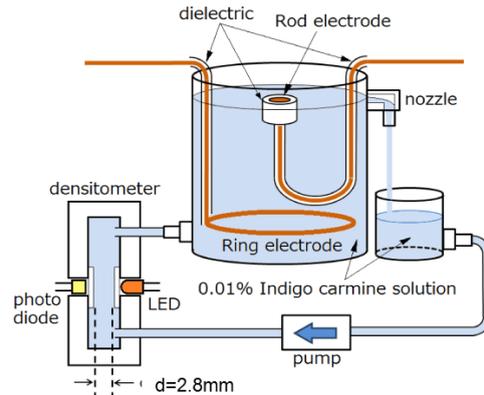


図1 球雷放電を利用した水処理実験装置

### 4. 研究成果

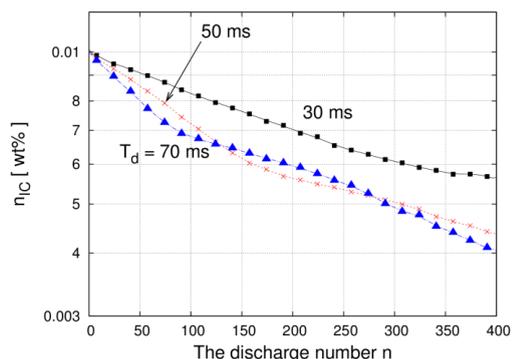
#### (1) 測定装置の改良

それまでに準備していた電源装置を利用し、水処理効果の比較に広く利用されている染料のIC水溶液の脱色処理によりその性能および実験条件との関係を求めた。まず、IC水溶液の濃度測定のために、吸光光度法を用いた実時間測定が可能な簡易測定装置を開発した。IC水溶液は波長608nmをピークとした光吸収を行うが、600 - 620nmに吸収スペクトルが広いこと、および高輝度で発光中心波長610nmのLED とフォトダイオードを用いることで分光器を用いることなく、図1に示すように水処理装置の処理溶液の循環経路に組み込み実時間で測定できること、および、既知の濃度との比較実験でも十分な測定精度があることを確認した。

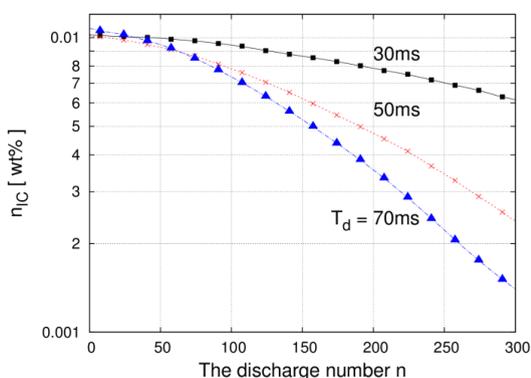
#### (2) 球雷放電によるIC分解性能

既存の電源装置と簡易濃度計を用いてIC水溶液の同一放電回数での脱色処理実験を行い、(a) デューティー比に応じた処理量が増加、(b)処理性能の放電の極性効果の存在、(c) 溶液の導電性が高く電流が流れ易い条件での処理量の増加、などが実験的に見出した。これらは放電電極に入力されるエネルギーの増加とともに処理量が増加することを示している。分解処理中の溶液の温度やpH 値の測定からこの脱色変化の原因が溶液のアルカリ化ではないことを確認した。また、放電空間をセラミックやガラスで制限することによるIC水溶液の分解処理の影響を測定し、その変化が小さいとの実験結果より本球雷放電は放電空間が直径10cm ほどの球状であるが、脱色処理は水面近傍に集中していることが考えられる。また、図2(a)に示すように放電回数  $n=70$  回付近で繰り返し放電の途中経過で、

処理速度が鈍化する場合があることなどから、本水処理では、放電自体の分解性能の他に、放電による溶液の状態の変化も大きく影響している可能性があることを見出した。



(a) 負極性



(b) 正極性

図2 IC水溶液の放電極性による分解性能の比較

### (3) OHラジカルの発光空間分布測定

球雷放電プラズマ中の励起種の同定と励起種の二次元分布測定について、紫外線領域の測定装置の見直しを行い、さらに直接紫外線領域に測定感度を持つICCDカメラを用いて測定を行った。その結果、テレフタル酸を用いた光プローブ法による方法、および、OHラジカルの発光波長である $\lambda=310\text{nm}$ の狭帯域フィルタを用いる2種類の方法で球雷発生および成長時の2次元の発光分布計測に成功した。特に、図2に置かれている棒状電極から真上に向かって最も明るく発光していることから、液面直下にOHラジカルは液面付近に局在することはなく、放電領域全体に存在し発光していることを確認した。また、電極材料として、これまでの銅以外に、モリブデン、黒鉛、鉄を用い、発光スペクトル、それより励起電子温度、電子密度とその時間変化等、球雷で生成されるプラズマの基礎的パラメータの関係を定量的に測定した。

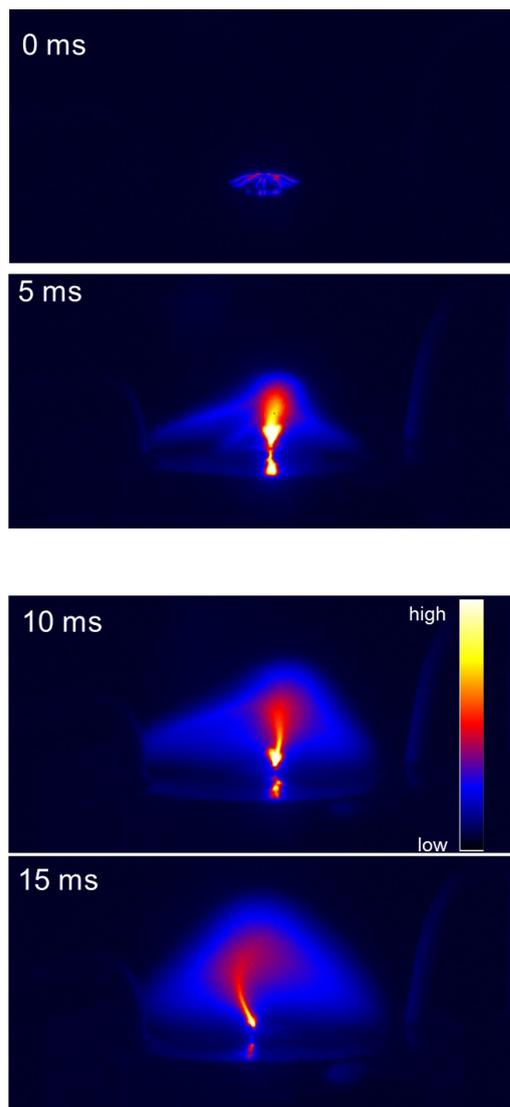


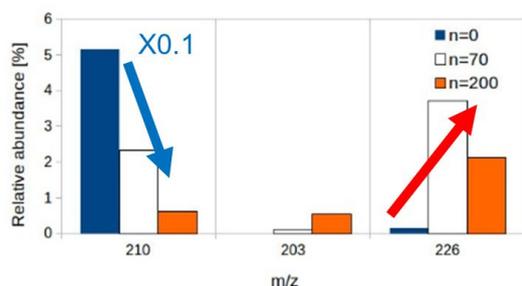
図3 OHラジカルからの発光の空間分布

### (4) 分解溶液の質量分析と分解生成物の同定

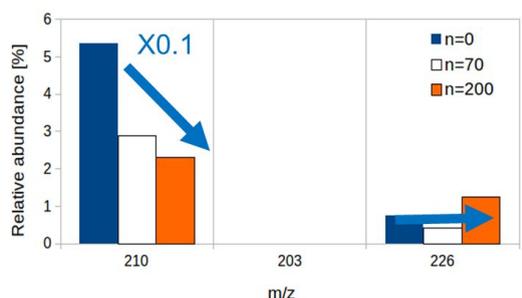
IC水処理溶液の液体クロマトグラフィー質量分析法:LCMSによる質量分析は、水分を蒸発させメタノールを溶媒とし、ネガティブモードとすることで測定した。ICのピーク $m/z=210$ の検出強度が放電回数と共に減少し、さらに、分解生成される物質の $m/z$ の種類およびその時間経過を負極性放電、正極性放電で確認した。これより簡易濃度計に用いた光学的手法に加え、化学的手法によって、球雷によるICの分解を確認できた。

また負極性/正極性により処理速度、さらに、時間経過による処理性能の変化の原因を、質量分析、光学測定、電気的な入力エネルギー測定、および溶液の熱、pH、溶存オゾン濃度などの物理的・化学的な性質の変化などの測定結果を総合的に検討した。その結果、図4(a),(b)に示すように、負極性では、初期は球雷で発生する活性種によりICが効果的に分解されるが、その後、分解生成物質、

例えば $m/z = 226$  の物質などの濃度が高くなりICよりこれら分解生成物の処理に活性種が使われることでIC水溶液の処理速度が低下したように観測され、一方、正極性の場合には、生成される活性種は主にオゾンであり、これは分解生成物の分解には寄与しないので、結果として処理後半において正極性の処理速度が大きくなるように観測された。以上から、負極性においてはOHラジカルにより、正極性では溶存オゾンにより分解反応が起こり、特に負極性の場合には、分解生成物もOHラジカルによりさらに分解されることを実験的に見出した。さらに、OHラジカルによる分解の性能の評価に利用される酢酸の分解を行い、放電の状態が導電率の違いにより大きく変化し、また、正極性、負極性どちらでも分解が進むことを確認した。



(a)負極性放電の結果



(b)正極性放電の結果

図4 LCMSによる極性によるICおよび分解生成物量の変化の比較

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計2 件)

(1)Yuki Inada, Kaiho Aono, Ryo Ono, Akiko Kumada, Kunihiko, Hidaka and Mitsuaki Maeyama, Two-dimensional electron density measurement of pulsed positive primary streamer discharge in atmospheric- pressure

air, 査読有, Journal of Physics D: Applied Physics, vol.50, 2017

(2)M. Maeyama, H. Suzuki, Y. Takatori, K. Tokaji, Y. Inada, Basic Properties Of Waste Water Treatments Using An Atmospheric Discharge Produced By A Ball-Lightning Electrode Configuration, Proceedings of 21st International Conference on Gas Discharges and Their Applications, 査読有, vol.2, 2016

〔学会発表〕 (計 21 件)

(1)前山光明,水処理溶液状態による球雷状放電からの発光スペクトル分布の変化,電気学会全国大会,2018年

(2)金森靖仁, 前山光明, 稲田優貴, 可搬型半導体化IGに向けた電源回路方式の検討, 電気学会全国大会,2018年

(3)高取芳光, 稲田優貴,前山光明,球雷放電による水処理過程に影響を及ぼす要因の研究, 静電気学会春期講演会,2018

(4)鈴木 仁,稲田優貴,前山光明,球雷放電内における励起準位温度の測定,電気学会全国大会,2017

(5)高取芳光, 稲田優貴,前山光明,球雷放電を用いた水処理の放電条件および溶液の水質に及ぼす影響の研究,電気学会全国大会,2017

(6)宮本 令, 前山光明,稲田優貴,MCS放電によるオゾン生成及び水処理の検討,電気学会全国大会,2017

(7)森裕哉,若井皓希,稲田優貴,前山光明,多相電源による大気圧MCS放電の高集積化,電気学会全国大会,2017

(8)鈴木郁也, 稲田優貴,前山光明,大気中MCS放電の励起温度測定,電気学会全国大会,2017

(9)鈴木 仁, 稲田優貴,前山光明,球雷放電内における水素の励起準位温度と電子密度の測定,静電気学会,2017

(10)Mitsuaki Maeyama, Examination of generated excited species and degradation reactions in waste water treatment using ball lightning like discharges, The 39th International Symposium on Dry Process (DPS2017)

(11)Mitsuaki Maeyama, Study of water treatment effects by a ball-lightning like discharge, Proceedings of the XXXIII INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHENOMENA IN IONIZED GASES,2017

(12)Yuki Inada, Two-Dimensional Electron Density Distribution over Positive Primary Streamer Propagating in Atmospheric-Pressure Air, Proceedings of the XXXIII INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHENOMENA IN IONIZED GASES,2017

(13)前山光明,円筒形大気圧プラズマ源とその応用,電気学会プラズマパルスパワー放電合同研究会,2017

(14)高取 芳光, 前山 光明, 稲田 優貴,球雷放電による水処理過程に影響を及ぼす要因の研究,電気学会A部門大会,2017

(15)戸梶 公雄, 高取 芳光, 稲田 優貴, 前山 光明, 水処理用球雷放電の分光画像診断及び放電装置の検討,電気学会A部門大会,2017

(16)今村 謙吾, 前山 光明, 稲田 優貴,分光学的手法によるヘリウムプラズマジェット二次元電界測定,電気学会A部門大会,2017

(17)高取 芳光, 稲田 優貴, 前山 光明,球雷放電を利用した水処理能力の評価, 電気学会全国大会, 2016

(18)鈴木 仁, 稲田 優貴, 前山 光明,球雷放電によるOHラジカルの空間分布計測、電気学会全国大会, 2016

(19)M. MAEYAMA, Basic properties of waste water treatments using an atmospheric discharge produced by a ball lightning electrode configuration, 21st International Conference on Gas Discharges and Their Applications (GD2016), 2016

(20)前山 光明,球雷放電電極配置を用いた大気圧放電プラズマと水処理効果の評価,電気学会A部門大会, 2015

(21)池田 和海, 前山 光明, 高電圧パルスを用いた大気圧 MCS 放電プラズマの放電条件拡大への検討, 電気学会A部門大会, 2015

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：

出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1)研究代表者

前山 光明 (MAEYAMA, Mitsuaki)  
埼玉大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：00196875

##### (2)研究分担者

稲田 優貴 (INADA, Yuki)  
埼玉大学・大学院理工学研究科・助教  
研究者番号：00735532

##### (3)連携研究者

( )

研究者番号：

##### (4)研究協力者

鈴木 仁 (SUZUKI, Hitoshi)  
高取 芳光(TAKATORI, Yoshimitsu)  
戸梶 公雄(TOKAJI, Kimio)  
池田 和海(IKEDA, Kazumi)  
鈴木 郁也(SUZUKI, Fumiya)  
今村 謙吾(IMAMURA, Kengo)  
森 裕哉(MORI, Yuuya)  
宮本 令(MIYAMOTO, Rei)  
金森 靖仁(KANAMORI, Yasotoshi)