

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13388

研究課題名(和文) プラズマ・液体相互作用現象解明のための計測技術への挑戦

研究課題名(英文) Challenge of diagnostic methods for plasma-liquid interaction

研究代表者

西山 修輔 (Shusuke, Nishiyama)

北海道大学・工学研究院・助教

研究者番号：30333628

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマ・液体相互作用の基礎研究に資する計測技術について研究した。2次元レーザー誘起蛍光法による大気圧プラズマ中のラジカル密度計測が固体や液体の界面付近まで感度を保つことを確認した。プラズマから輸送された短寿命活性種が液相で高密度で存在する領域を、フェノールのレーザー誘起燐光および硫酸チタンの呈色反応を用いて確認することはできなかった。一方、アルカリ溶液にルミノールを添加すると、プラズマが照射された気液界面直下の極めて薄い領域から青色のケミルミネッセンスが観測され、この方法が液相における短寿命活性種の検出法として有用であることを示した。

研究成果の概要(英文)：We investigated diagnostic methods which can be used for fundamental studies of plasma-liquid interaction. We confirmed that two-dimensional laser-induced fluorescence kept its sensitivity at the vicinity to the interface between plasma and solid (or liquid). It was impossible to observe the region with high densities of liquid-phase reactive species, which are transported from plasma, by laser-induced fluorescence of phenol and the color reaction of titanium sulfate. On the other hand, we observed blue chemiluminescence from alkaline solutions with the addition of luminol. The region with the chemiluminescence was very thin, and was located just below the plasma-irradiated interface. It has been suggested that the chemiluminescence of luminol is useful for the detection of plasma-induced short-lived reactive species in liquids.

研究分野：プラズマ計測

キーワード：プラズマ・液体相互作用 大気圧プラズマ レーザー誘起蛍光法 プラズマ計測

1. 研究開始当初の背景

減圧されたガスを用いて生成されたプラズマと固体表面との相互作用を利用し、固体表面に様々な機能を持たせる技術が、従来のプラズマプロセッシングであった。これに対し、本研究開始より少し以前には、大気圧のガスを用いてプラズマを生成する様々な方法が発展し、水分を含むために減圧環境におくことが難しい材料にプラズマを照射することができるようになってきていた。このような新しいプラズマ処理の対象となる材料の代表は、生体組織や植物などであり、それらはそれぞれ、医療および農業分野へのプラズマの応用という新しい学術・技術分野を形成しつつあった。

生体組織や植物などの水分を多量に含む材料へのプラズマ照射を考える時、その基本になるのはプラズマと水との相互作用である。また、細胞は培地と呼ばれる液体中で培養され、臓器は血液や体液などに覆われているため、プラズマを細胞や臓器に照射するとき、実際にはプラズマは培地等の液体に照射される場合がほとんどで、細胞はプラズマと相互作用した液体と相互作用することになる。このようなことから、大気圧プラズマを用いた医療・農業等への新しい応用が目されるにつれ、その基礎過程として、プラズマと液体との相互作用を基礎的に理解することの重要性が認識されるようになってきていた。

プラズマと液体との相互作用の基礎研究にはいくつかの困難が伴い、その一つが計測技術の欠如である。プラズマ計測技術は、最近 30 年程度の期間に長足の進歩を遂げ、半導体プロセッシングへの応用を指向した低ガス圧反応性プラズマに関する研究の発展において極めて重要な役割を果たしてきた。しかしながら、低ガス圧反応性プラズマ計測のために研究開発されてきた様々な方法は、大気圧プラズマ計測のためにはそのままの形で用いることができない場合が多く、工夫が必要となる。また、プラズマと相互作用する液体中にどのような化学的活性種がどのような密度で生成されているかを計測することは、大気圧プラズマ計測にも増して難しい。化学反応性の低い安定分子であれば既存の分析化学的手法を適用することがある程度可能と考えられるが、プラズマプロセッシングの本質である短寿命の化学的活性種を液中で検出することは特に難しく、プラズマ・液体相互作用の基礎研究の発展には計測技術の開発が鍵であると考えられた。

2. 研究の目的

プラズマ・液体相互作用の基礎研究の発展に資する計測技術を開発することが本研究の目的である。プラズマ・液体相互作用現象を「気相」「液相」「界面そのもの」の三つに分けて考え、それぞれをその場観察するための計測技術の開発技術に挑戦することとし

た。気相側を観察する方法は、低ガス圧反応性プラズマの研究で培った方法を発展させ、特に界面近傍で懸念される測定感度の低下を検証することとした。一方、液相および界面を観察する方法は全く新しい挑戦となった。

3. 研究の方法

気相側での活性種密度分布計測については、レーザー誘起蛍光法が最も適した方法であると考え、その高精度化を目的とした研究を行うこととした。大気圧プラズマ計測では、レーザー励起状態の衝突クエンチング周波数の空間分布および分子回転温度の空間分布の影響でレーザー誘起蛍光強度が活性種の密度分布をあらわさなくなることが問題であるが、これらについては本研究の開始以前に研究を済ませていたので、本研究では、界面近傍におけるレーザー誘起蛍光観測感度の低下の懸念に絞って研究することとした。

一方、液相側での計測については、研究計画調書において、フェノール水溶液を対象に用い、それに波長 266 nm の YAG レーザー光を照射したときに生じるレーザー誘起蛍光(燐光)を撮影する方法で、液相における化学反応の進行をマクロに調べる実験を計画した。この実験は予定どおりに遂行したが、研究開始後に、レーザー励起を用いなくても化学反応によって液体が呈色する溶液反応があることを知ったため、それを用いた反応分布および流れの計測を実験項目に加えた。また、フェノールの燐光の実験を行う過程で、プラズマとの相互作用による液面形状の変化を調べることができたことがわかったので、これについても実験項目に加えた。

気液界面近傍の活性種計測に関しては、研究計画調書において、エバネッセント波分光法とキャピティリングダウン吸収分光法を組み合わせた方法を開発し、液相における OH ラジカルの検出に適用することを着想したが、研究計画開始後、ルミノールのケミルミネッセンスを利用することにより液中の短寿命活性種を可視化する方法を着想し、優れた方法であると判断したため、この方法に切り替えて実験を行った。最後に、気液界面そのものの計測として、研究計画調書では和周波発生分光を取り上げ、現有の光パラメトリック発振器と YAG レーザーを用いた試験的な実験を行う計画を示したが、既存のレーザーでは信号の取得は不可能であり、和周波発生分光の実現には専用のピコ秒赤外レーザー光源が必要であると判断した。

4. 研究成果

(1) 界面付近におけるレーザー誘起蛍光法の感度確認

波長可変レーザー光をプラズマ領域に照射し、生じるレーザー誘起蛍光を ICCD カメラで撮影する 2 次元レーザー誘起蛍光法を用

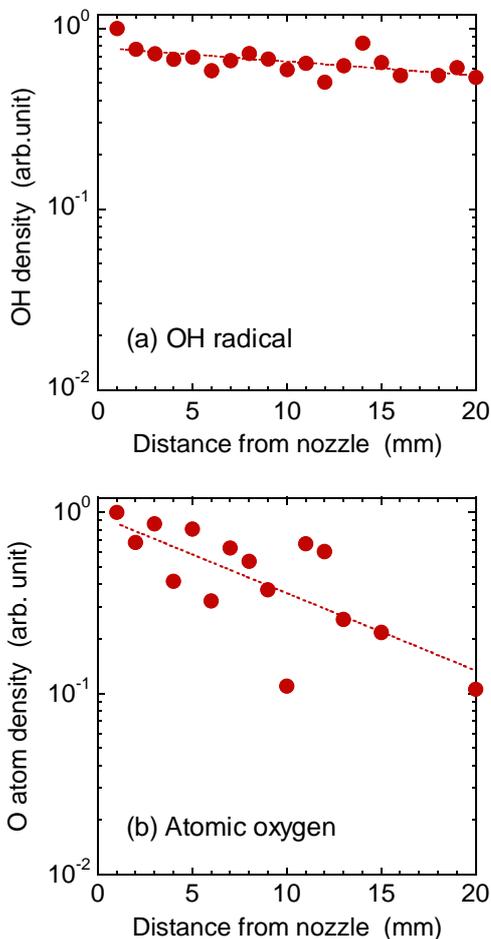


図1 アルゴン/酸素/メタンの誘電体バリア放電の空間アフターグローで観測された(a) OH ラジカル密度, および, (b) 酸素原子密度の軸方向分布。横軸の原点がアフターグローガスを放出するノズルの位置である。

いと、反応空間におけるラジカル密度の分布を可視化することができる。この方法は、データの収集効率が高いばかりで無く、プラズマ中で生じる現象を直感的に洞察するためにも非常に役に立つプラズマ計測法である。プラズマ・液体相互作用の研究では、大気圧プラズマ中で生成されたラジカルが気液の界面まで輸送されるか否かが重要な問題であり、気液界面の直近でのラジカル密度およびその空間分布を知ることが液相へ輸送されるラジカルフラックスを算出することにつながるが、界面直近においてレーザー誘起蛍光法の感度が低下している可能性がたびたび指摘されてきた。

図1は、アルゴン/酸素/メタンからなる誘電体バリア放電を発生させた円筒管の先端部から放出される空間的アフターグローガス中のOHラジカルおよび酸素原子の密度をレーザー誘起蛍光法で測定した結果を示している。この実験では、細いビーム状の波長可変レーザー光を半径方向から入射し、生じるレーザー誘起蛍光をICCDカメラを用い

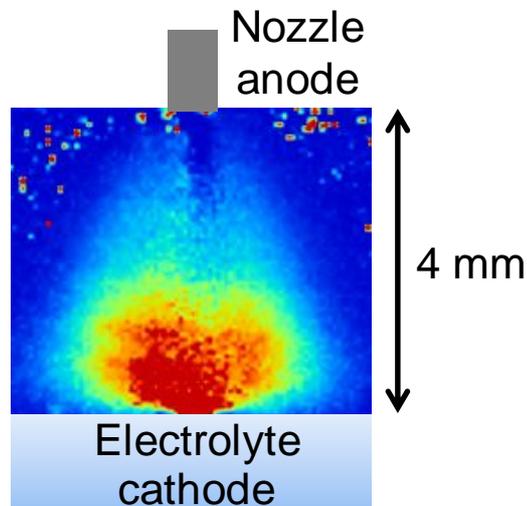


図2 NaCl水溶液を陰極とする直流大気圧ヘリウム直流グロー放電におけるOHラジカル密度の空間分布。

て撮影した。図1はアフターグローガスが放出されるノズルからの軸方向の距離の関数としてラジカル密度をプロットしているが、この結果は、プラズマ生成装置をレーザービームに対して移動させることによって得た。図に示しているように、密度減衰の特性長はOHラジカルと酸素原子とで異なるものの、それらはノズルからの距離に対して指数関数的に減衰した。ノズル直近の領域での密度は下流部の密度減衰を指数関数でフィッティングした曲線の延長線上にあり、ノズル直近領域におけるラジカル密度の測定値に特段の減少が見られないことを示している。したがって、適切な光学アライメントを適用すれば、レーザー誘起蛍光法によって界面直近のラジカル密度を正しく計測できるものと考えられる。

図2は、NaCl水溶液を陰極とし、ステンレス針電極を陽極とする大気圧ヘリウム直流グロー放電において測定されたOHラジカル密度の2次元分布であり、本研究より以前の研究において得られた結果である[1]。軸方向の分布に注目すると、OHラジカル密度のピーク値は気液界面から離れた地点に存在し、そこから気液界面に向かってOHラジカル密度の低下が見られる。図1に示したように、気液界面直近領域においてレーザー誘起蛍光法の感度低下は無いと考えられることから、図2の結果は気液界面付近におけるOHラジカル密度の真の分布を表しており、OHラジカルは密度分布によって気液界面に輸送されることが確かめられた。

(2) 液相化学反応および流れのマクロな測定

フェノール溶液に波長266 nmのレーザー光を照射するとブロードな波長分布を持つ

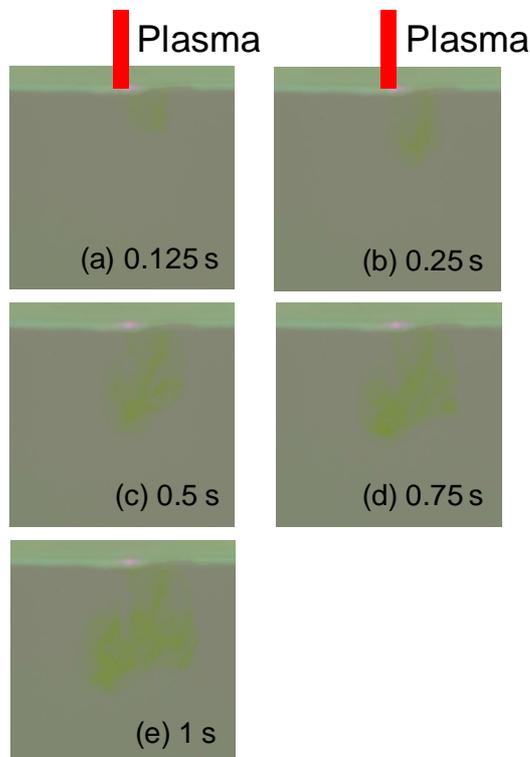


図3 大気圧ヘリウム直流グロー放電と相互作用する硫酸チタン水溶液における呈色の時間変化の様子。

燐光が観測されることが知られており、プラズマが照射されたフェノール溶液の燐光強度の時間変化を測定することで、フェノールの分解レートを調べた実験が報告されている[2]。2次元レーザー誘起蛍光法と同じ画像計測を用いてプラズマが照射された気液界面直下の液相領域からのレーザー誘起燐光像を撮影すれば、プラズマ照射によって界面付近に形成されるフェノールの分解領域を特定できるとの発想の元で実験を行った。実験には、図2に示したのと同様な、液体を陰極とする大気圧ヘリウム直流グロー放電を用いた。ICCDカメラの撮影画像の一辺の長さが1 mm程度となる拡大撮影の光学系を実現した。ICCDカメラの画素数は1024×1024ピクセルであるので、計算上は空間分解能が1 μmの撮影を実現したことになるが、ピント調整の不完全さの影響で実際の空間分解能はそれより劣ると考えられる。フェノールの分解がプラズマ照射部直下の領域で局所的に生じているとすれば、その領域においてフェノール密度の局所的な低下が見られると考えられるが、上に述べた拡大撮影の光学系を用いた場合でも空間的に一様なフェノール密度分布が観察され、フェノール密度は一様な分布を保ったまま時間的に減少した。このことから、プラズマ照射によって生じる一次的な短寿命活性種によってフェノールの分解が生じているのではなく、それより長寿命で液相の広い領域に輸送される反応種によってフェノールが分解されているか、あ

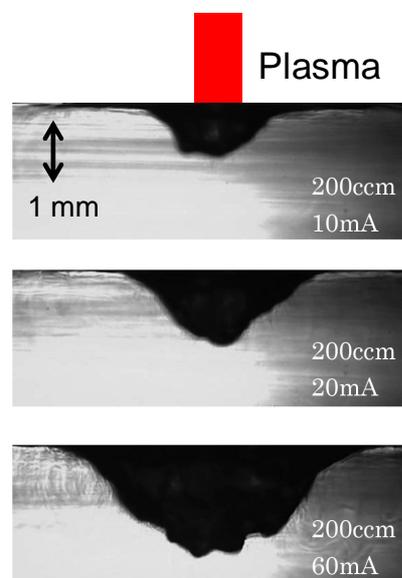


図4 フェノール水溶液が陰極として動作するとき観察された大気圧ヘリウム直流グロー放電と接する気液界面の形状。

るいは、短寿命活性種の存在する領域がこの画像撮影の空間分解能を下回るほど小さいということが示唆された。また、フェノールのレーザー誘起燐光の画像は、プラズマ照射部直下に起点を持つ流れの存在を示唆した。

液相化学反応をよりマクロな領域で観察するため、硫酸チタン溶液の呈色反応を利用した。液中の Ti^{4+} イオンが過酸化水素と反応し、 $TiO_2H_2O_2$ が生成されると、それは黄色に呈色することが知られている。したがって、呈色部の分布はプラズマ照射によって液相に生成された過酸化水素の空間分布を反映すると考えられる。図3は、液体を陰極とする大気圧ヘリウム直流グロー放電における硫酸チタン溶液の呈色の時間変化の様子をあらわしている。プラズマ照射点を起点として呈色された領域が液相全体に広がる（流れる）様子が観察された。プラズマ照射部直下の液相領域に、図2に示すOHラジカルの液相への輸送に起因するOH密度の高い領域が

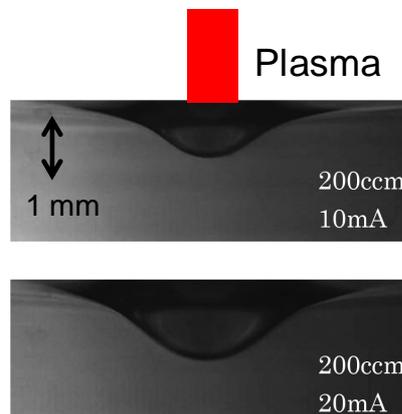


図5 フェノール水溶液が陽極として動作するとき観察された大気圧ヘリウム直流グロー放電と接する気液界面の形状。

存在し、過酸化水素がその領域から外部に流出しているとすれば、流れの源となる領域が観察されると考えられるが、拡大撮影の光学系を用いた場合でもそのような領域を識別することはできなかった。高いOH密度を有する領域のサイズが画像撮影の空間分解能を下回るほど狭いことが示唆される。

(3) プラズマ照射による気液界面の形状変化の計測

液体を陰極または陽極とする大気圧ヘリウム直流グロー放電の気液界面をシャドウグラフ法で撮影する実験を行った。これは、気液界面領域をバックライトとなる白色ランプ光で照らし、透過したランプ光の強度分布をカメラで撮影する比較的簡単な実験である。図4はフェノール水溶液が陰極として動作する場合の気相(プラズマ)との界面の形状をあらわすシャドウグラフ像で、ヘリウムの流量は200 ccmであり、3とよりの放電電流における結果を示している。図からわかるとおり、気液界面には窪みが生じており、ガス流量が一定であるにもかかわらず、放電電流が大きくなると、窪みの領域は水面方向および深さ方向に拡大することが観察された。また、気液界面は凸凹の形状を有しており、動画撮影では、凸凹の界面が動的に変化する様子が観察された。図5はフェノール水溶液が陽極として動作している場合の界面の形状をあらわしている。この場合にも、気液界面に生じる窪みは放電電流の増加とともに拡大したが、気液界面の形状はなめらかであり、フェノール水溶液が陰極の場合に観察された凸凹の気液界面は見られなかった。関連して実施した実験では、気液界面に生じる窪みの動的な変化が気液界面からの液滴の発生と関係することを示唆する結果が得られている。

(4) ルミノールのケミルミネッセンス

ルミノールは、触媒の存在下で過酸化水素と反応し、青色のケミルミネッセンスを示す。血液中の鉄イオンが触媒として働くことから、この反応は犯罪捜査における血痕の検出のために利用されている。本研究では、ルミノールが添加されたアルカリ水溶液がプラズマと相互作用すると、触媒が無い場合でも青色のケミルミネッセンスを示すことを見いだした[3]。図6にこの様子を写真で示す。図6(a)では、水酸化ナトリウム水溶液が大気圧ヘリウム直流グロー放電の陰極として用いられており、5 mMのルミノールが添加されている。ノズル陽極と液体陰極の間にピンク色のヘリウムグロー放電が形成されているが、その直下の液相において、プラズマの直径とほぼ同じサイズを持つ青色の発光が見られている。発光領域は大変に薄く、現状ではその厚さを定量的に把握できていないが、少なくとも0.1 mmよりは薄いと思われる。この発光は、放電のON/OFFに呼応して

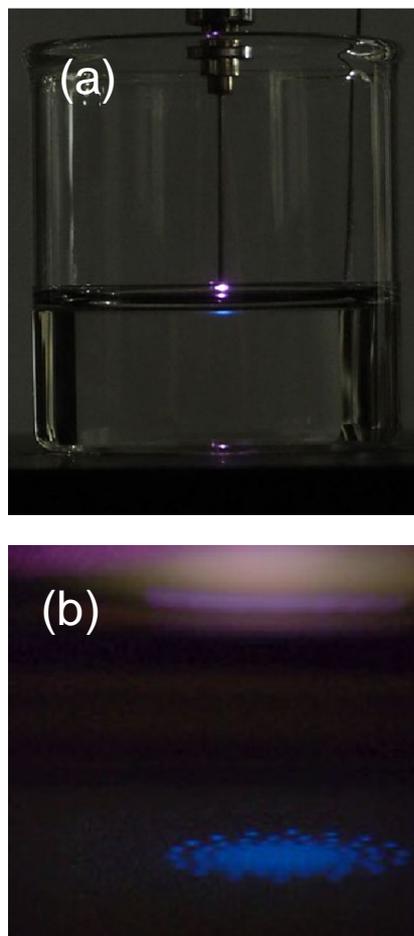


図6 水酸化ナトリウム水溶液を電極として用いる大気圧ヘリウム直流グロー放電において観測されたルミノールのケミルミネッセンス。(a) 水溶液が陰極の場合、(b) 水溶液を陽極としてグロー放電部にパターン形成を生じさせた場合。

発生/消滅した。図6(b)は、ルミノールが添加された水酸化ナトリウム水溶液を陽極として用い、放電条件を調整することによりプラズマ発光にパターンを形成した場合のケミルミネッセンスを示している。ルミノールのケミルミネッセンスはプラズマの発光パターンと同じパターンを示した。

文献調査によると、ルミノールは触媒が無い場合でも液中のスーパーオキシドラジカル(O_2^-)と反応し、ケミルミネッセンスを示すとされている[4]。また、ソノケミストリーの分野では、ルミノールのケミルミネッセンスが超音波強度の空間分布のモニタリングに利用されており、ケミルミネッセンスの起源はOHラジカルとの化学反応であると報告されている[5]。広く用いられているテレフタル酸の酸化反応を用いたOHラジカルの検出法によって液相におけるOHラジカルの生成量を推定し、図6に示したケミルミネッセンスの強度と比較したところ、正の相関関係が得られたが、完全な比例関係では無かった。このことから、図6に示したケミルミネッセン

スには OH ラジカルとスーパーオキシドラジカルの両方が関与しているものと考えられる。これらは、プラズマと水の相互作用によって液相に誘起される代表的な短寿命活性種である。テレフタル酸の酸化反応を用いた OH ラジカルの検出では、反応生成物であるヒドロキシテレフタル酸の寿命が長く、液中に蓄積されるため、放電開始後に生成された OH ラジカルの総量であればある程度の精度で推測可能であるものの、OH ラジカル密度の時間分解計測や空間分解計測は不可能である。図 6 に示した方法は、ケミルミネッセンスを示す反応生成物の寿命が短いため、時空間分解された短寿命ラジカルの検出(可視化計測)が可能であることを示唆するものであり、今後はプラズマ・液体相互作用の研究に活用されるものと考えられる。

- [1] H. Ishigame, S. Nishiyaama, and K. Sasaki, *Jpn J. Appl. Phys.* **54**, 01AF02 (2014).
- [2] D. Hayashi, W. Hoeben, G. Dooms, E. van Veldhuizen, et al., *Appl. Opt.* **40**, 986 (2001).
- [3] N. Shirai, Y. Matsuda, and K. Sasaki, *Appl. Phys. Express* **11**, 026201 (2018).
- [4] C. Lu, G. Song, J. Lin, *Trends in Anal. Chem.* **25**, 985 (2006).
- [5] P.-K. Choi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 07JA01 (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

N. Shirai, Y. Matsuda, and K. Sasaki, “Visualization of short-lived reactive species in liquid in contact with atmospheric-pressure plasma by chemiluminescence of luminol”, *Appl. Phys. Express* **11**, 026201 (2018), 査読有, DOI:10.7567/APEX.11.026201

〔学会発表〕(計 6 件)

N. Shirai, G. Suga, S. Nishiyama, and K. Sasaki, “Investigation of droplet generation induced by atmospheric pressure glow discharge in contact with liquid”, 70th Gaseous Electronics Conference (2017).

鈴木 崇久, 白井 直機, 西山 修輔, 佐々木 浩一, 「電解質水溶液を電極とする大気圧直流ヘリウムグロー放電により液面に誘起されるくぼみの振る舞い」, 第 34 回プラズマプロセッシング研究会 / 第 29 回プラズマ材料科学シンポジウム (2017)

鈴木 崇久, 白井 直機, 西山 修輔, 佐々木 浩一, “Behavior of liquid surface in atmospheric-pressure DC helium glow discharge with aqueous electrolyte solution as an electrode”, 第 26 回日本 MRS 年次大会(2016)

鈴木 崇久, 白井 直機, 西山 修輔, 佐々木 浩一, 「電解質水溶液を電極とする大気圧直流ヘリウムグロー放電における液

面のイメージング」, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会(2016)

S. Nishiyama, T. Suzuki, and K. Sasaki, “Shadowgraph imaging under the electrolyte surface irradiated by atmospheric-pressure helium DC glow discharge”, Joint Symposium of the 9th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology and the 28th Symposium on Plasma Science for Materials (2015)

鈴木 崇久, 西山 修輔, 佐々木 浩一, 「電解質を電極とする大気圧直流ヘリウムグロー放電気液界面液体側におけるシャドウグラフィイメージング」, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会(2015)

6. 研究組織

(1)研究代表者

西山 修輔 (NISHIYAMA, Shusuke)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：30333628

(2)連携研究者

佐々木 浩一 (SASAKI, Koichi)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：50235248

(3)研究協力者

白井 直機 (SHIRAI, Naoki)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：80552281