

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 6 日現在

機関番号：24402

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13391

研究課題名(和文) プラズマ液界面プロセスの計算機シミュレーション

研究課題名(英文) Simulation of Plasma-Liquid-Interface Processing

研究代表者

白藤 立 (SHIRAFUJI, Tatsuru)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10235757

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマ液界面プロセスの具体例として水中プラズマによる色素分解プロセスを対象とし、メチレンブルー分子の分解メカニズムを計測・モデル化・シミュレーションによって明らかにした。また、水中に生成される各種の活性酸素窒素種の計測結果から反応モデルを構築し、プラズマ処理時間が長くなると、ヒドロキシルラジカルの生成経路が、プラズマからの直接的な生成ではなく、ペルオキシナイトライトからの間接的生成が顕著になることを見出した。更に、流動する液面にプラズマ照射をする場合には、雰囲気ガスの引き込み効果によって、ラジカル供給効率が顕著に低下することを明らかにし、雰囲気ガスの置換によりそれを抑制できることを示した。

研究成果の概要(英文)：As an example of the plasma-liquid-interface processing, we have first focused on the degradation of methylene blue molecules in aqueous solution by plasma. We have clarified the degradation mechanism by mass spectrometric measurement of the species in liquid, and by modeling and simulating of the degradation process. In addition, we have measured reactive-oxygen-nitrogen species in the water treated with air plasma by using various detection methods, and made a model to explain the experimental results. We have clarified that hydroxyl radicals are not generated directly from plasma but indirectly from peroxy nitrates in the case of long-term plasma processing of water. Furthermore, we have performed numerical simulations of an atmospheric pressure plasma jet involving oxygen in contact with a flowing medium. We have clarified that the gas-drag effect significantly reduces oxygen radical flux on the surface, and that it can be suppressed by replacing the ambient gas to an inert gas.

研究分野：プラズマ材料プロセス

キーワード：プラズマ 液体 計測 モデル化 シミュレーション 色素分解 活性酸素窒素種 ガス引き込み効果

1. 研究開始当初の背景

適度な減圧条件下でプラズマを生成すると、電場で加速される電子は数十万度の高温になり、原料分子を分解することが可能である。一方、分子の温度は、電子の温度よりも低く、数百K程度に抑えられる。これは、電子の質量が分子の質量よりも極めて小さいために、一回の衝突で電子から分子に与えられる運動エネルギーが極めて小さいこと、並びに、その衝突回数が減圧であるために少ない、ということに起因する。減圧プラズマは、このような「低温」という特徴を有するため、様々な材料プロセスに応用されてきた。

一方、衝突頻度の高い大気圧でプラズマを生成した場合には、電子が分子に与える運動エネルギーの積算値が極めて大きくなるため、分子の温度が高温になる。従って、大気圧のプラズマは一般には溶接などに用いられる高温のプラズマとなる。

これに対し、近年のパルス電圧源の発展とともに、極短パルスの電圧でプラズマを生成できるようになった。これにより、衝突頻度の高い大気圧であっても、電圧印加時間における正味の衝突回数を小さくすることが可能になり、分子の温度を低温に保つことが可能となった。このため、プラズマと接する媒質として、減圧環境に持ち込むことのできない液体も低温プラズマ材料プロセスの適用範囲に入ることになった。更に、従来は減圧環境に曝すことのできない生物までもがプラズマプロセスの対象となり、プラズマ医療やプラズマ農業といった新領域が開拓されている。こうした新領域の発展のためには、新領域に適したプラズマの生成、診断、並びに、実測結果をシミュレーションによって再現できる適切なモデルの構築が必要となる。

特に、液体の場合には、固体の場合と比較して、プラズマからの作用による媒質の変化が顕著である。例えば、液中の pH がプラズマ処理によって変化することにより、同じプラズマ処理を継続していても、処理の前半と後半では液体に及ぼす影響が変わる可能性がある。また、液体は、液面からの蒸発や液体表面の流動による雰囲気ガスの引き込みが伴うことから、固体よりもプラズマ側に与える作用が顕著になる。

以上のように、プラズマと液体の相互作用は、従来の固体との相互作用では想定していなかった状況が多分に含まれており、適切な制御に基づく応用を画策する際には、計測、モデル化、シミュレーションに基づく不明なメカニズムの解明が必要となる。

2. 研究の目的

液体と接するプラズマは、水浄化、ナノ材料合成、殺菌、治療などの様々な有益な効果を持つが、将来の産業応用において重要となるメカニズムの解明はまだ十分には達成されていない。一般に、プラズマが関与する反応系は極めて多数の化学反応や物理現象が

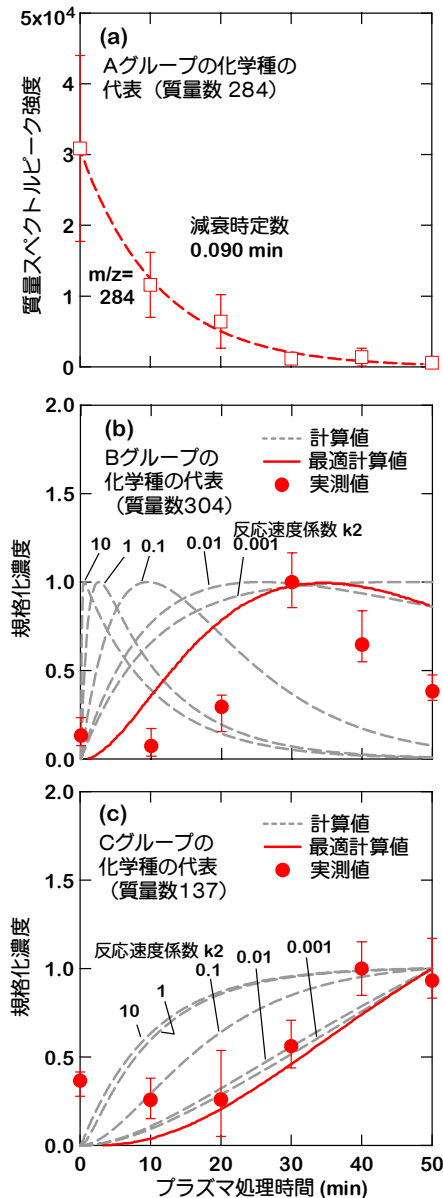


図 1. メチレンブルー水溶液中の化学種濃度のプラズマ処理時間依存性. (a) メチレンブルー (グループ A), (b) 質量数 304 の物質 (グループ B の代表物質), (c) 質量数 137 の物質 (グループ C の代表物質).

関与するため、メカニズムを解明するためには、現象の計測に加えて、その現象のモデル化とシミュレーションが必要となる。そこで、本研究では、計測、モデル化、シミュレーションを駆使することにより、以下に示す未解明のメカニズムを解明するために、実験的に得られた結果を説明できるモデルを構築することを目的とした。

水中もしくは水面上でプラズマを生成する系は、水浄化などに应用することが検討されている。このような系では、プラズマから供給される活性種が水中有機物の分解や殺菌の担い手であるとされている。従って、将来の産業応用において、水浄化装置の効率向

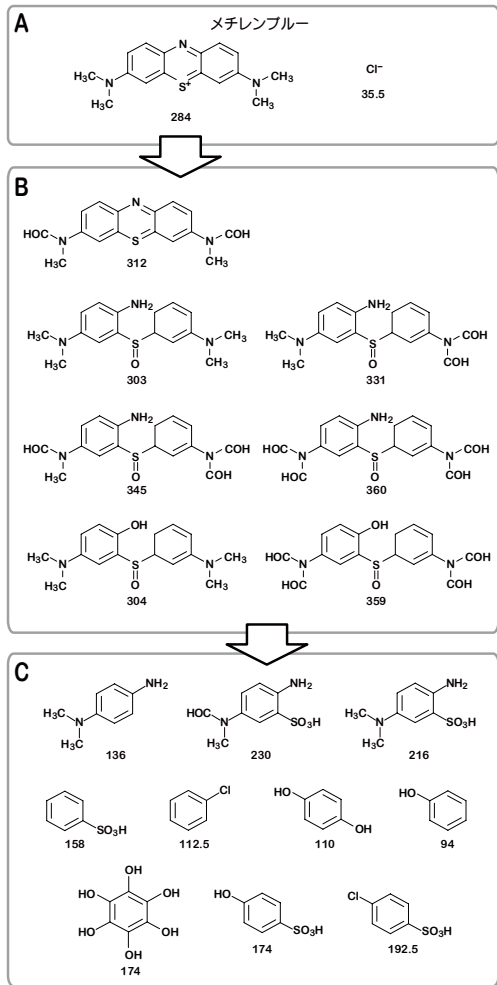


図 2. 本研究によって解明した水中プラズマによるメチレンブルー分子の分解過程. 分子構造の下の数値は質量数である.

上や装置設計などを適切に行うためには、気相であるプラズマと液相の反応メカニズムを明らかにしておく必要がある。気相プラズマにおける反応については、水面から供給される水蒸気の影響などを考慮する必要があるが、従来の大気圧プラズマとほぼ同様の反応系でモデル化とシミュレーションを行うことが可能である。一方、水中の反応に関しては、まだ十分に理解されていない。特に、水浄化において重要となる分子量の大きい有機分子の分解反応を解明しようとする研究は、本研究以外にほとんどなかった。そこで、本研究の第一の目的を、計測、モデル化、シミュレーションに基づく水中色素分解メカニズムの解明とした。

また、こうした分解や殺菌の担い手となっている活性酸素窒素種の生成過程についてもまだ実測データが不足しており、シミュレーションに必要なモデルそのものが不完全である。そこで、本研究では、シミュレーションに必要な基本モデルを構築するために、液相に生成される各種の活性酸素窒素種密度のプラズマ処理時間依存性を計測し、その実験結果を説明できる活性酸素窒素種の生

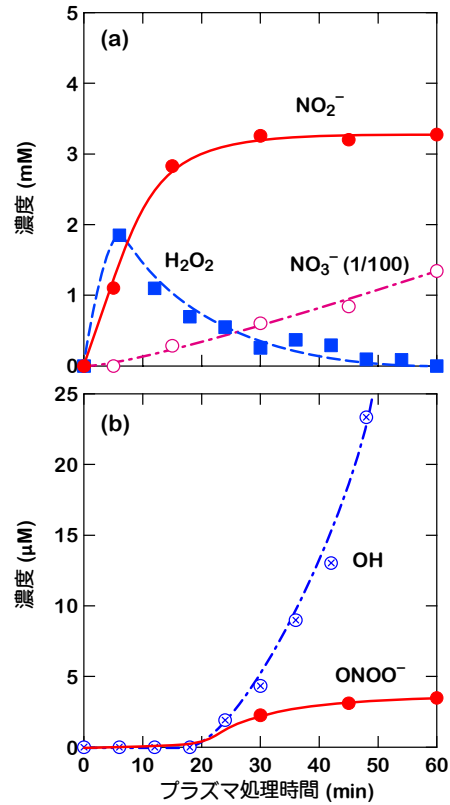


図 3. 水中空気プラズマによる主な活性酸素窒素種の濃度のプラズマ処理時間依存性.

成モデルを構築することを第二の目的とした。

更に、冒頭で述べたように、液面と接するプラズマでは、液体流動に伴う雰囲気ガスの引き込みが起こる。現時点では、この点について注目している研究例はほとんど無いが、将来の大容量液体処理の際には、連続的に流れる液体をプラズマが処理するという形態を取ると想定されることから、この現象を無視することはできない。そこで、プラズマが液体に及ぼす影響だけではなく、液体がプラズマに及ぼす影響の解明を第三の目的とした。本研究では、特に、液面がスライドすることによる雰囲気ガスの引き込みがプラズマから供給される活性ラジカルフラックスに与える影響に焦点を絞り、計算機シミュレーションによりその影響を調べることとした。

3. 研究の方法

ある反応系をシミュレーションするためにはそのモデルが必要となる。その系を支配する主要な反応の詳細、即ちその系のモデルが既に明らかにされている場合には、所望の条件下でシミュレーションを行えばよい。しかし、支配的な反応が未知の場合には、実験等を通じてモデルの構築から始める必要がある。そこで本研究では、必要に応じて、実験、モデル化、シミュレーションを行った。

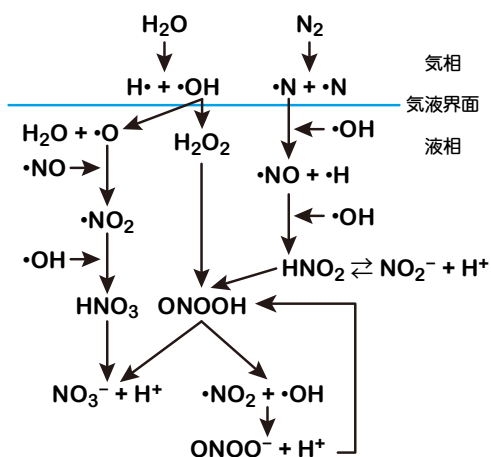


図4. 実験結果から構築された液中空気放電による活性酸素窒素種の生成経路のモデル.

(1) 水中色素分解メカニズムの解明

水中色素分解においては、プラズマ処理によって生成・消滅する水溶液中の化学種の相対濃度をマトリックス支援レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析法を用いて計測し、その相対密度の処理時間依存性を実験的に調べた。具体的には、プラズマ処理の対象とする水溶液をメチレンブルー水溶液とした。メチレンブルー水溶液の処理には、我々が独自に開発した三次元集積化マイクロソリューションプラズマを用いた。次に、実験で得られた水中化学種濃度の処理時間依存性を説明するためのモデルを構築し、構築したモデルの計算機シミュレーションを行った。このシミュレーション結果と実験結果と比較することにより、そのモデルの妥性を検証し、必要に応じてモデルの修正を行った。

(2) 水中活性酸素窒素種の反応メカニズムの解明

空気放電によるプラズマが液体と接すると水中に各種の活性酸素窒素種が生成される。活性酸素窒素種の幾つかは、有機物分解や殺菌において重要な働きをすると報告されている。本研究では、各種の検出方法を用いて主要な活性酸素窒素種濃度のプラズマ

処理時間依存性を計測した。次に、その実験結果を説明するためのモデルを構築した。

(3) 表面の流動がプラズマに及ぼす影響の解明

上記二つの研究は、液体と接するプラズマが液体に及ぼす影響について調べるものであるが、逆に、液体がプラズマに及ぼす影響も想定される。液面から蒸発する水蒸気の影響を考慮したシミュレーションは既に報告されており、水蒸気密度の高い水面直上においてOHラジカルの密度が高くなるという知見が得られている。一方、将来の産業応用では、液体が連続的にプラズマ処理されると想定される。そのような場合には、流れを伴う液体にジェット状のプラズマが接することになると想定される。即ち、スライドする表面にプラズマジェットが照射される状態となる。この場合、スライドする表面が雰囲気ガスを巻き込み、新たな物理的・化学的な現象が反応系に加わることになる。本研究では、その影響について調べた。

4. 研究成果

(1) 水中色素分解メカニズム

メチレンブルー水溶液をプラズマ処理し、その水溶液中の化学種密度の時間変化を追跡すると、大きく三つのグループ A, B, 及び C に大別される。A グループは、原料であるメチレンブルー、B グループは、メチレンブルー分子の一部が酸化された物質、C グループは、メチレンブルーに含まれる二つのベンゼン環が分離して生成される物質である。

図1(a), 1(b), 及び1(c) は、それぞれ、A, B, 及びC のグループの代表物質の濃度の処理時間依存性を示す。これらの結果を化学工学的に検討した結果、A グループの物質がプラズマにより解離され、B グループの物質が生成され、更に B グループの物質がプラズマにより解離されて C グループの物質ができるという図2に示したようなメカニズムにより分解機構が説明できる。このモデルの妥当性を検証するために、提案したモデルに基づいて計算機シミュレーションを行ったところ、反応速度係数を適切に設定し、かつ、初

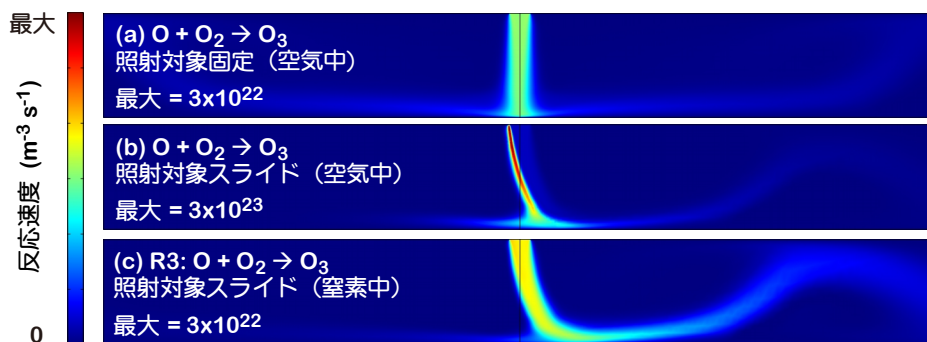


図5. プラズマジェットから供給される酸素ラジカルの消滅速度の空間分布。(a) 固定表面上(雰囲気: 空気), (b) 流動表面上(雰囲気: 空気), (c) 流動表面上(雰囲気: 窒素).

期分解反応を二段階にすることによって、概ね実験結果を説明可能な計算結果を得ることができた。これにより、提案したモデルの妥当性を検証することができた。

水中プラズマを用いた色素分解については、多数の報告がなされているが、応用が先行しており、本研究成果のような詳しいメカニズムに関する報告例は、本研究を除くと、国内外においてほとんど無かった。今回の成果は、これまで未知であった水中プラズマによる色素分解反応メカニズムを、世界で初めて明確に示した研究成果であると位置づけられる。

(2) 水中活性酸素窒素種の反応メカニズム

図4は、空気プラズマによって脱イオン水を処理した際に生成される活性酸素窒素種を各種の計測方法によって計測した結果である。注目すべきは、同図(b)において、短寿命ラジカルであるOHラジカルが、約20分経過してから増加傾向を示していることである。一般に、プラズマ照射によって水中にOHラジカルが供給され、水中での有機物分解や殺菌の担い手となるとされている重要なラジカルであるが、今回得られた結果は、処理時間の領域によっては、OHラジカルの供給源が液相での二次的な反応であることを示唆している。

本研究では、その反応の候補として、ONOOHがOHラジカルとNO₂に解離する反応に注目した。ONOOHは、H₂O₂とHNO₂から生成され、ONOOHの濃度は、ONOO⁻との間にH⁺の濃度が関与する平衡関係が成り立っている。空気プラズマを液中で発生させると、硝酸が形成されるため、水中にNO₃⁻とH⁺が生成され、pH(H⁺濃度)が徐々に高くなる。このため、HNO₂の生成を伴うNO₂⁻の消費反応が活発になり、ONOOHの生成が活発になる。プラズマ処理の後半におけるNO₂⁻の増加の飽和傾向とH₂O₂の減少傾向は、NO₂⁻とH₂O₂の消費反応がプラズマ処理の後半において顕著になっていることを示しており、上記反応が進行していることを示唆している。また、この現象とほぼ同期して、ONOO⁻の増加とOHラジカルの増加が観測されており、当該モデルの妥当性を支持している。本研究では、こうして得られた結果を説明するための反応モデルとして、図4のようなモデルを構築した。

これらの結果は、短寿命であるが故に、プラズマと接する液面直下でしか作用しないと考えられていたOHラジカルが、ONOO⁻やONOOHを経由して深い水深領域でも作用する可能性を示唆しており、今後の液中プラズマにおける活性種の利用方法に大きな発展性を与えるものであると考えられる。また、本研究と競合する幾つかの研究機関にて、ONOO⁻の計測が試みられているが、その濃度の絶対値まで明らかにし、かつ、他の化学種濃度も計測することによって、反応系全体

のモデルを構築した例は、内外において本研究が初めてである。

(3) 表面の流動がプラズマに及ぼす影響

図5は、プラズマジェットから供給される酸素ラジカルの消滅反応速度の空間分布を計算した結果である。同図(a)は、空気中に静止した表面にジェットを照射した場合の結果であり、同図(b)は、1 m/sで右側にスライドする表面にジェットを照射した場合の結果である。カラーバーの最大値が(b)の場合に一桁高いことから判るように、表面がスライドすると、雰囲気ガスである空気に含まれる酸素分子とジェットから供給される酸素ラジカルの反応が助長される。これにより、表面に供給される酸素ラジカルのフラックスが静止時の19%にまで低下し、プロセス効率を低下させる。これを解決する手段として、雰囲気ガスを窒素に置換することを提案した。これにより、同図(c)に示すように、酸素ラジカルの消滅速度が大幅に抑制され、酸素ラジカルのフラックスは、静止時の73%まで回復することを明らかにした。

プラズマジェットのシミュレーションは、内外にて多数報告されているが、表面が流動等によってスライドしたときの影響に注目した報告例は、調べた限りでは、国内外においてほとんど無かった。流水のプラズマ処理等を想定した将来の水中(または水面上)プラズマの産業応用では、本研究で得た現象は、必ず直面する問題であると考えられ、その解決策をも提案している本研究成果は、将来の産業応用において利用される重要な知見を与えるものである。

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4件)

- ① T. Shirafuji, Y. Ishida, A. Nomura, Y. Hayashi, and M. Goto: Reaction mechanisms of methylene-blue degradation in three-dimensionally integrated micro-solution plasma, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 56, 2017, 06HF02 (6pp), DOI: 10.7567/JJAP.56.06HF02
- ② 白藤 立, 竹内 希: プラズマと液体の相互作用, *プラズマ・核融合学会誌*, 査読有, Vol. 92, 2016, pp. 693-699, http://www.jspf.or.jp/Journal/PDF_JSPF/jspf2016_09/jspf2016_09-693.pdf
- ③ T. Shirafuji, M. Iwamura, R. Taga, Y. Kashiwagi, K. Nakajima, Y. Ogata, K. Tanaka, A. Tachibana, and T. Tanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 55, 2016, 07LG03 (5pp), DOI: 10.7567/JJAP.55.07LG03
- ④ T. Shirafuji, A. Nomura, Y. Hayashi, K. Tanaka, and M. Goto: Matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass

spectrometric analysis of degradation products after treatment of methylene blue aqueous solution with three-dimensionally integrated microsolution plasma, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, Vol. 55, 2016, 01AH02 (5pp), DOI: 10.7567/JJAP.55.01AH02

[学会発表] (計 19 件)

- ① 白藤 立, 西本 健太郎, 宮本 翔馬, 今井 伸一: 同軸型 DBD によるプラズマ処理水中のペルオキシ亜硝酸の検出, 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 2017年3月14日, パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)
- ② T. Shirafuji: Characteristics of APPJ on a flowing medium, The 9th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application to Nitrides and Nanomaterials / The 10th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, 2017年3月7日, 中部大学 (愛知県春日井市)
- ③ S. Kito and T. Shirafuji: Gas-gap dependence of the quenching rate of OH(A) observed in DBD on water, The 9th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Application for Nitrides and Nanomaterials / The 10th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, 2017年3月3日, 中部大学 (愛知県春日井市)
- ④ K. Nishimoto, S. Imai, and T. Shirafuji: Diagnostics of air-plasma treated water using fluorescent reagents, 第 34 回プラズマプロセス研究会/第 29 回プラズマ材料化学シンポジウム, 2017年1月16日, 北海道大学 (北海道札幌市)
- ⑤ T. Shirafuji, Y. Ishida, A. Nomura, Y. Hayashi, and M. Goto: Reaction mechanisms of methylene-blue degradation in three-dimensionally integrated micro solution plasma, The 38th International Symposium on Dry Process, 2016年11月22日, 北海道大学 (北海道札幌市)
- ⑥ 白藤 立: O₂/N₂ 大気圧プラズマジェットの数値シミュレーション, 電気学会プラズマ・パルスパワー・放電合同研究会, 2016年10月20日, 佐賀大学 (佐賀県佐賀市)
- ⑦ 白藤 立, 尾花 和彦, 田中 健司: 水面上 Ar ガス誘電体バリア放電中の OH(A)の挙動, 電気学会プラズマ研究会, 2015年8月10日, 広島大学 (広島県東広島市)
- ⑧ T. Shirafuji, K. Obana, and S. Kito: Time- and space-resolved OES on plasma in contact with water, The 4th International Workshop and The 3rd International Mini Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies, 2016年6月9日, University of West Bohemia (Plzen, Czech Republic)
- ⑨ 白藤 立, 尾花 和彦, 田中 健司: 水電極を有する Ar ガス DBD 中の OH(A)の挙動～時間分解 OES と計算機シミュレーションによる検討～, 第 76 回応用物理学会秋

季学術講演会, 2015年9月14日, 名古屋国際会議場 (愛知県名古屋市)

- ⑩ 白藤 立, 多賀 陵佑, 中島 康太, 岩村 真実, 田中 健司, 立花 亮, 田辺 利住: 大気圧プラズマジェットによる架橋アルブミンフィルムへの細胞接着性付与, 電気学会プラズマ・放電・パルスパワー合同研究会, 2015年6月5日, 北海道大学 (北海道札幌市)

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称: 液中プラズマ発生法, 液中プラズマ発生装置, 被処理液浄化装置及びイオン含有液体生成装置

発明者: 白藤 立, 高井 治, 齋藤 永宏, 西村 芳実, 堀部 博志, 杉原 雅彦, 柿谷 真一, 荒木 学

権利者: 大阪市立大学, 名古屋大学, 株式会社栗田製作所

種類: 特許

番号: 第 6008359 号

取得年月日: 2016年9月23日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<http://www.t-shirafuji.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白藤 立 (SHIRAFUJI, Tatsuru)

大阪市立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 10235757

(2) 研究協力者

後藤 元信 (GOTO, Motonobu)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 80170471

立花 亮 (TACHIBANA, Akira)

大阪市立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 80305614

田中 健司 (TANAKA, Kenji)

大阪市立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 20254386

今井 伸一 (IMAI, Shin'ichi)

パナソニック株式会社・全社 CTO 室技術

戦略部・主幹