

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17480

研究課題名(和文)帯電反転制御ナノ秒パルス大気圧空気プラズマによる高密度水酸基ラジカルの発生

研究課題名(英文) Hydroxyl Radical Production in an Atmospheric Pressure Plasma Generated by Surface Charge Controlled Nanosecond Pulse Discharge

研究代表者

高島 圭介 (Takashima, Keisuke)

東北大学・工学研究科・助教

研究者番号：70733161

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)：殺菌や化学物質の分解に有効な水酸基ラジカル(OH)の大気圧非平衡プラズマによる高密度多量生成を目的として、本研究では交流電圧を重畳したナノ秒パルス放電における帯電反転制御法を開発し、その活性種(OH, オゾン, 窒素酸化物)生成量の計測を行った。本研究の誘電体表面の電荷制御は、その電荷を輸送するナノ秒パルス放電の電流を増加させる効果と、交流電圧駆動の誘電体バリア放電より多くの電荷を誘電体表面に輸送し帯電させる効果であることが分かった。さらに、空気中の窒素・酸素分子の解離により生じるオゾンおよび亜酸化窒素(N₂O)の濃度が、この二つの帯電制御効果と連動して起こることを実験的に初めて明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Towards the high density and high yield production of hydroxyl radicals in atmospheric pressure plasma, which is effective for sterilization and decomposition of molecules, a control method of the accumulated electrical charge on the dielectric surface has been developed with an AC high voltage biased nanosecond pulse dielectric barrier discharge, whose impact on the productions of the hydroxyl radical, ozone, and nitric oxides have been experimentally investigated. In this study, the control of the electrical charge on the dielectric surface with the nanosecond pulse appears to enhance the pulse discharge current and the peak to peak electrical charge in AC cycle. In addition, both enhancement effects on the current and electrical charge due to the nanosecond pulse superposition are found to be well correlated with the produced ozone and dinitrogen monoxide densities.

研究分野：プラズマ科学

キーワード：大気圧プラズマ ナノ秒パルス放電 ラジカル生成 プラズマ化学 プラズマ殺菌

1. 研究開始当初の背景

プラズマを用いた殺菌や難分解性物質（ここではオゾンでは分解できない物質）の分解に対して、多くの場合において、水酸基ラジカル(OHラジカル)が最も効果的であることが指摘されている。例えば水酸基ラジカルは、室温で酸素原子ラジカル($O(^3P)$)の3000倍アンモニア分子と反応性が高く、一方オゾンはほぼ反応しない。水酸基ラジカルの高密度大量生成は定常放電による熱プラズマで実現されているが、近年注目を集めている医療・農業等の生命科学分野への応用では、熱非平衡プラズマによる広範囲・短時間の水酸基ラジカル噴霧が要求されている。しかしながら、大気圧非平衡空気プラズマの水酸基ラジカルの生成量は少ない上に短時間で減衰するため、典型的な大気圧非平衡空気プラズマの水酸基ラジカルの密度は 10^{13} cm^{-3} 程度と少ない。このため、水酸基ラジカルによる殺菌や分解効果はプラズマ源のごく近傍(10 cm 以内)に限られる。一方理論的には、水酸基ラジカル数密度の上限は 10^{18} cm^{-3} と見積もられており、5桁程度の密度増加の可能性がある。

本研究が目的とする大気圧非平衡空気プラズマによる水酸基ラジカルの高密度生成は、広範囲を短時間で殺菌することが要求される農業分野への本格的応用を可能にする。水酸基ラジカル密度がこれまでより5桁多い非平衡空気プラズマ源の開発により、これまでプラズマのごく近傍で1時間要する殺菌プロセスが、数倍広範囲を1秒以下で殺菌できることになる。このためには、大気圧非平衡空気プラズマの高電子温度化、すなわちプラズマ中の空間電場の増加が必要と考えられる。この大気圧非平衡プラズマ中の高電子温度化は、難分解性物質の分解のみならずプラズマの医療・農業応用に大きな発展をもたらすと考えられる。

2. 研究の目的

本研究は大気圧非平衡空気プラズマによる水酸基ラジカルの高密度生成を最終的な目的とする。水酸基ラジカルの生成には水分子の効率的な解離が重要であり、大気圧非平衡空気プラズマにおける高電子温度化を実現する必要があった。そこで、従来の誘電体バリア放電において電場を制限する誘電体表面の電荷の蓄積を制御すること(帯電制御)が、高電子温度化に最も重要であると考えた。そこで本研究では、ナノ秒パルス放電後の残留電荷の極性制御する放電プラズマ(帯電反転制御ナノ秒パルス大気圧空気プラズマ)の生成を目的とした。さらに帯電反転制御により高電子温度化と水分子の解離が促進されることに伴い、水酸基ラジカル等のプラズマ中のラジカル生成量の増加を実験的に示すことを本研究の当初の目的としていた。具体的に掲げていた研究の目的を以下に示す。

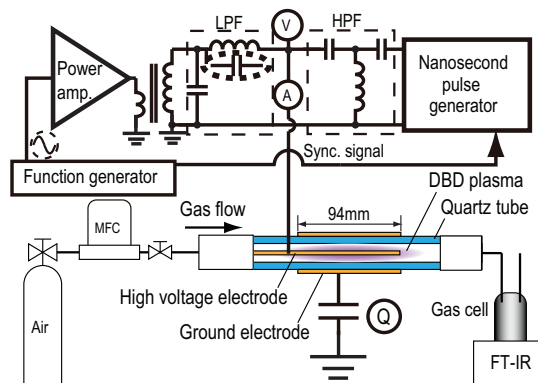


図1 実験装置概略図

(1) 帯電反転制御ナノ秒パルス大気圧空気プラズマを実現し、誘電体表面の電荷を観測することでナノ秒パルスと交流電圧重畳の効果を明らかにする。

(2) 電場の増加と共に高電子温度・数密度の非平衡空気プラズマが生成されることを明らかにする。

(3) 水酸基ラジカルの密度が増加することを実験的に示し、このような水酸基ラジカル等の化学種計測から、大気圧空気プラズマ生成物の原子・分子過程の理解の深化に貢献する。

3. 研究の方法

ナノ秒パルス放電後の残留電荷の極性制御のために、本研究の特色である交流電圧を重畳したナノ秒パルス大気圧非平衡空気プラズマ生成装置を開発した。図1に実験装置の概要を示す。本研究で作製したナノ秒パルス電源および交流高電圧電源を、各周波数フィルタ(HPF, LPF)を用いて、同軸状に配置された電極対に接続している。これにより交流高電圧を重畳したナノ秒パルス放電が実現できる。研究目的(1)のために、特に高電子温度化に関連する誘電体表面の電荷の振舞いに注目して実験を行った。このナノ秒パルスの誘電体表面電荷への効果を実験的に明らかにするために、接地電極上の電荷量と印加電圧を精密に計測した。

また、本研究の最終的な目的であるOHラジカルの高密度生成を検証するために、レーザー励起蛍光法による水酸基ラジカル計測(OH-LIF)を行った。この水酸基ラジカルの計測は、放電部が同軸円筒状の電極配置のため、放電部での計測は本研究では行えず、放電部を通る空気流の下流で計測した。また、放電部への水導入が困難であったため、放電部上流にて水中をバブリングして水蒸気を供給している。また水蒸気の安定した供給には限界があったため、安定して観測できる酸素分子の解離に注目した。OHラジカルが水分子の解離により主に生成されると考えられる一方で、酸素原子ラジカルは空気中の酸素分子の解離により主に生じると考えられる。大気圧空気雰囲気下で低濃度の酸素ラジカルは、比較的安定なオゾンに変換されるため、

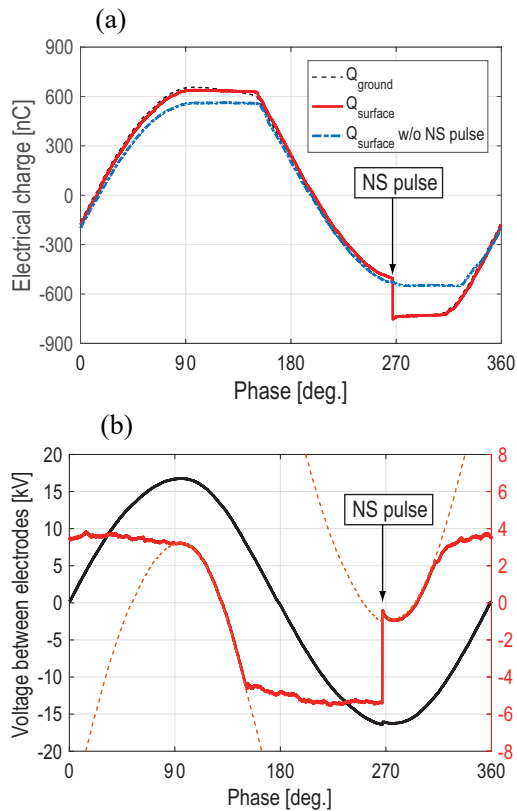


図 2 交流高電圧重畳ナノ秒パルス放電における位相平均された(a)設置電極および誘電体表面の電荷波形, (b)電極間電圧と空隙間電圧. $V_{AC}=17$ kV 交流電圧に対し -9.3 kV のナノ秒パルス電圧をパルス印加位相 270° で印加.

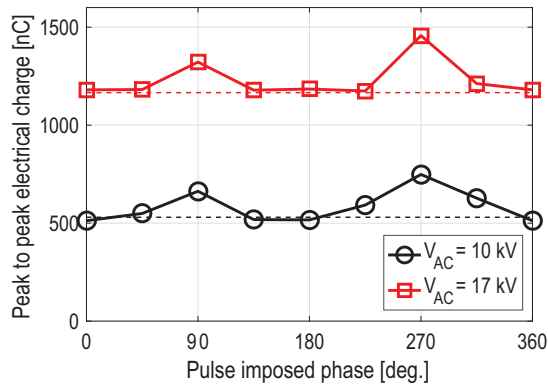


図 3 交流高電圧重畳ナノ秒パルス放電における電荷変位量のパルス印加位相依存性. それぞれの V_{AC} に対し -9.3 kV のナノ秒パルス電圧をパルス印加位相 (Pulse imposed phase) にて印加. 図中の点線はそれぞれの V_{AC} に対する交流高電圧誘電体バリア放電における電荷変位量.

高速フーリエ変換型赤外分光装置 (FTIR) を用いプラズマ装置下流でオゾンおよび窒素酸化物の計測を行った. これにより, 本研究の特色である帯電反転制御の, ラジカル生成への効果を検証した.

4. 研究成果

図 2(a) にナノ秒パルス印加時および非印加時の, 交流高電圧位相で平均化した接地電極および誘電体表面での電荷の交流位相に対する変化を示す. ナノ秒パルス印加に伴い

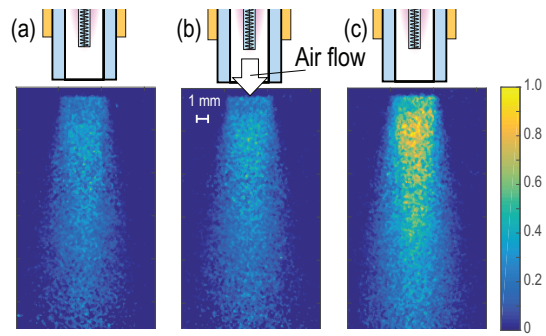


図 4 レイリー散乱強度で規格化した OH-LIF 蛍光強度分布. (a) $V_{AC}=11$ kV 交流誘電体バリア放電, (b) -11 kV ナノ秒パルス放電, (c) 交流重畳ナノ秒パルス放電.

誘電体表面が急激に負に帯電し, ナノ秒パルスに伴い電荷が誘電体表面に移動したことが実験的に示された. さらに, この電荷の移動向き (図 2(a) では負の向き) がナノ秒パルスを印加する交流高電圧の位相 (パルス印加位相) に伴い正負それぞれに変化することが示され, ナノ秒パルス放電後の電荷の極性制御が達成された. この電荷輸送の機構を詳しく調べることにより, ナノ秒パルス印加時の空気に加わる電圧もしくは電場が, 電荷輸送機構に大きな影響を及ぼしていることを初めて実験的に示し, 図 2(a) の電荷輸送がほとんど起こらないパルス印加位相も存在することが実験的に明らかになった. さらに, 図 2(a) および図 3 に示すように, 通常の交流高電圧の誘電体バリア放電 (図 3 の点線) より多くの電荷をナノ秒パルス印加により移動できる場合があることが明らかとなった. このようにパルス放電と交流高電圧の重畳が, ナノ秒パルスに伴う電荷輸送現象の発現と, 誘電体バリア放電の電荷変位量の増加をもたらすことと, それらがパルス印加位相により制御できることが初めて実験的に示された.

本研究の遂行中に, 別グループにおいて類似の放電において電場の直接計測が行われ, ナノ秒パルス放電によりパルス放電直後に電場が消失することが報告された. これは, 本研究で示すナノ秒パルス放電に伴う電荷輸送により説明することが可能であり, 本研究でも空隙間電圧の減少 (図 2(b)) として観測されている. このように同時期に海外でも類似研究が推進されており, 誘電体表面の電荷制御を通して大気圧非平衡プラズマを制御する方法が世界的に注目されている. また, その電荷輸送の機序を初めて明確した点で先進的な成果と言える. 大気圧非平衡プラズマ状態の診断は, 上述のように放電プラズマ中の電場計測を含む様々な直接計測が海外で急速に進展している一方で, 極めて高価な実験装置を用いるため本研究では遂行できていない. 当初の研究目的 (2) では発光分光によるプラズマ診断を予定していたが, 得られる情報がそれら直接計測と比較すると

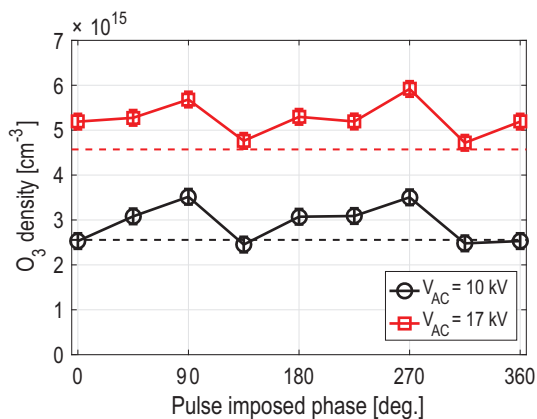


図5 交流高電圧重畳ナノ秒パルス放電におけるオゾン濃度のパルス印加位相依存性. それぞれの V_{AC} に対し -9.3 kV のナノ秒パルス電圧をパルス印加位相 (Pulse imposed phase) にて印加. 図中の点線はそれぞれの V_{AC} における交流高電圧誘電体バリア放電におけるオゾン濃度と同条件のナノ秒パルス放電によるオゾン濃度の和.

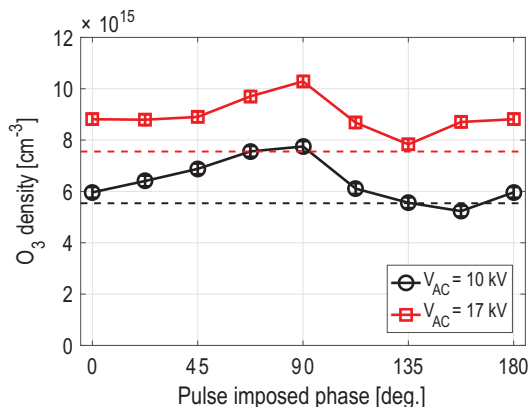


図6 交流高電圧重畳ナノ秒パルス放電におけるオゾン濃度のパルス印加位相依存性. それぞれの V_{AC} に対し -11 kV のナノ秒パルス電圧を 180° 間隔で印加. 図中の点線はそれぞれの V_{AC} における交流高電圧誘電体バリア放電におけるオゾン濃度と同条件のナノ秒パルス放電によるオゾン濃度の和.

限定的なため, 以下に示す水酸基ラジカルやオゾンを含むプラズマ中の解離生成物の計測に注力した.

図4に交流高電圧重畳ナノ秒パルス放電の下流で行った, OH-LIF 計測による OH ラジカルの蛍光強度分布を示した. 先に述べたようにプラズマ中での計測が困難であったため, 放電部下流およそ 2 cm で図1の放電部を切断し OH-LIF 計測を行った. その結果, 図4に示すようにプラズマ下流で OH ラジカルの LIF が観察できた. ナノ秒パルス放電のみまたは交流高電圧による誘電体バリア放電のみの場合と比べて, 強い OH ラジカルの蛍光強度が得られていることから, OH ラジカルの濃度およびプラズマ中での生成量の増加が考えられる. このように, ナノ秒パルスに交流を重畳することで, ラジカル生成量が変化することを示唆する観測結果が得られた.

この OH ラジカル生成と同様に分子の解離により生じるオゾンの濃度変化を FTIR により観測した結果を図5に示す. なお図5中の点線は, ナノ秒パルス放電と交流高電圧によ

る誘電体バリア放電においてそれぞれで得られた濃度の和を示している. 本実験では, オゾン濃度がプラズマ中での酸素分子の解離を示唆するよう, 実験では放電電力を最低限にすると同時に, 活性種の濃度を低く維持するよう実験を行っている. 図5に示すように, 点線で示したナノ秒パルス放電と交流高電圧による誘電体バリア放電で得られた濃度の和よりも多くのオゾン濃度が, 交流高電圧を重畳したナノ秒パルス放電において観測された. これは, 放電をそれぞれ運転する場合よりも多くの酸素分子の解離がプラズマ中で引き起こされていることを示唆する結果である. また, この点線に対する濃度増分が, パルス印加位相に応じて明確に変化すること, および, 電荷輸送が起こらないパルス印加位相 (135° , 315° 付近) において, オゾン濃度の増加が見られないことから, 前述のパルス印加に伴う電荷輸送との因果が推測される. さらに, 図5における極大濃度は, 図3に示す電荷変位量と良い相関を示しており, 定性的なオゾン濃度のパルス印加位相に対する依存性は, 前述のナノ秒パルスに伴う電荷輸送の結果と考えられる.

図5に示すようにナノ秒パルス印加のオゾン濃度への影響は, 交流高電圧の極性に依存しないことが示唆され, 180° 周期で繰り返されることから, ナノ秒パルスを交流高電圧1サイクルあたりに2回印加することで, 更なる濃度の増加をもたらすことが可能である. 図6にナノ秒パルスを 180° 間隔で, ナノ秒パルスを交流高電圧1サイクルあたりに2回印加した場合のオゾン濃度のパルス印加位相依存性を示す. 図6に示すように, 図5より顕著にオゾン濃度が制御できることが実証された. また, 極小濃度が図5同様にそれぞれの放電で得られる濃度の和と同程度であることと, 極小濃度となるパルス印加位相では前述のナノ秒パルス印加に伴う電荷輸送がほとんど観測されない.

これらの結果から, このオゾン濃度の顕著な増加はナノ秒パルスに伴う電荷輸送と, 表面電荷の変位量により説明されること, ナノ秒パルス印加に伴う電荷輸送に応じて, オゾンのような活性種生成量が生成・制御できることが初めて明らかとなった. さらに, この位相制御によるオゾン濃度の変化は, 電氣的制御で交流1周期ごとに制御が可能であり, 電圧や周波数変化によるオゾン濃度制御よりも簡便に高速化できる技術であることが分かった. このようにナノ秒パルス放電に伴う誘電体表面への電荷輸送とオゾン生成の関係を示す実験は先進的であり, 国際学会において招待講演等で講演するとともに, 国際学会誌論文に掲載されることが決定している.

本研究では水酸基ラジカルの高密度生成を最終目的としているが, 水の解離からなる水酸基ラジカルも, 酸素分子の解離からなる酸素原子(本研究ではオゾンで観測)同様に,

濃度および生成量の制御が本放電により可能と考えられる。しかしながら、本研究ではそれらの実証には至らなかった。これは、水蒸気および液滴を多量に含む環境で、プラズマから遠く離れた低濃度領域での観測しか行えず、十分な OH ラジカルの絶対濃度の再現性確保が難しかったためである。しかしながら、このことは水蒸気および液滴が同時に多量に存在する環境が OH ラジカル生成に大きな影響を与えている可能性を示唆していると考えられる。研究背景にも述べたように、プラズマ生成活性種の農業利用を進めるにあたり、活性種の高濃度化は極めて重要である。特に農業応用では大気圧空気プラズマを用いるが、大気圧空気プラズマでは電圧や周波数以外の活性種濃度や組成の制御パラメータが求められており、本研究で検討した交流高電圧を重畳したナノ秒パルス放電に加え、プラズマと液体の境界面の状態を活性種の制御パラメータとすることは有効と考えられる。今後、液体とプラズマの接触を伴うラジカル生成を制御する実験を行うことで、気液境界を有するプラズマのラジカル生成への寄与を明らかにできると考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

1. K. Takashima and T. Kaneko, "Ozone and Dinitrogen Monoxide Production in Atmospheric Pressure Air Dielectric Barrier Discharge Plasma Effluent Generated by Nanosecond Pulse Superimposed Alternative Current Voltage", *Plasma Sources Sci. Technol.* In press (2017). 査読有
2. A. Komuro, K. Takashima, K. Konno, N. Tanaka, T. Nonomura, T. Kaneko, A. Ando, and K. Asai, "Schlieren visualization of flow-field modification over an airfoil by near-surface gas density perturbations generated by a nanosecond-pulse-driven plasma actuator", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 50, No.21, pp.215202-1-11 (2017), DOI: 10.1088/1361-6463/aa6a80. 査読有
3. T. Kaneko, S. Sasaki, K. Takashima, and M. Kanzaki, "Gas-liquid interfacial plasmas producing reactive species for cell membrane permeabilization", *JCBN*, Vol. 60, No.1, p.3-11 (2016), DOI:10.3164/jcfn.16-73. 査読有
4. S. Sasaki, R. Honda, Y. Hokari, K. Takashima, M. Kanzaki, and T. Kaneko, "Characterization of plasma-induced cell membrane permeabilization: focus on OH radical distribution", *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 49, No.33, pp. 334002 -1-9 (2016), DOI: 10.1088/0022-3727/49/33/334002. 査読有
5. B.-D. Huang, K. Takashima, X.-M. Zhu, and Y.-K. Pu, "The breakdown process in an atmospheric pressure nanosecond parallel-plate helium/argon mixture discharge", *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 49, No.4, pp. 045202-1-9 (2016), DOI: 10.1088/0022-3727/49/4/045202. 査読有
6. B.-D. Huang, K. Takashima, X.-M. Zhu, and Y.-K. Pu, "The influence of the voltage rise rate on the breakdown of an atmospheric pressure helium nanosecond parallel-plate discharge", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 48, No.12, pp. 125202-1-10 (2015), DOI: 10.1088/0022-3727/48/12/125202. 査読有

〔学会発表〕(計 40 件)

1. T. Kaneko, S. Sasaki, K. Takashima, T. Sato, H. Kanetaka, M. Tachikawa, and M. Kanzaki, "Plasma Gene Transfection: Effects of Plasma Stimuli on Cell Membrane Permeabilization", 26th Annual Meeting of MRS-J, 2016/12/21, 横浜開港記念会館 (神奈川県・横浜市).
2. 嶋田 啓亮, 木村 豊, 高島 圭介, 金子 俊郎, 「水添加空気プラズマ生成活性種制御による分生子発芽抑制」, プラズマ核融合学会第 33 回年会, 2016/12/1, 東北大学 (宮城県・仙台市).
3. 木村 豊, 嶋田 啓亮, 高島 圭介, 金子 俊郎, 「空気プラズマ活性ガス噴霧による液相短寿命活性種生成」, プラズマ核融合学会第 33 回年会, 2016/12/1, 東北大学 (宮城県・仙台市).
4. K. Takashima and T. Kaneko, "Control of Reactive Species Generated by Low-frequency Biased Nanosecond Pulse Discharge in Atmospheric Pressure Plasma Effluent", 69th Annual Gaseous Electronic Conference, 2016/10/11, Bochum (Germany).
5. K. Takashima, H. Konishi, K. Shimada, Y. Kimura, and T. Kaneko, "Reactive Species Transfer into Liquid Phase through Humidified Air Plasma Effluent", 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016/9/13, 朱鷺メッセ(新潟県・新潟市).
6. 木村 豊, 嶋田 啓亮, 高島 圭介, 金子 俊郎, 「空気プラズマ活性ガス噴霧による液中活性種組成のその場計測」第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016/9/13, 朱鷺メッセ(新潟県・新潟市).
7. K. Takashima, H. Konishi, K. Shimada, and T. Kaneko, "Effects of Chemical Species in Atmospheric Pressure Wet-Air Plasma Effluent on Strawberry Pathogen Conidia", 1st International Workshop on Plasma Agriculture, 2016/5/18, Camden(U.S.).
8. 小西 秀明, 嶋田 啓亮, 高島 圭介, 安藤 杉尋, 高橋 英樹, 金子 俊郎, 「大気圧空気プラズマ中の活性種によるイネ防御関連遺伝子に対する発現誘導効果」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016/3/21, 東京工業大学 (東京都・目黒区).
9. 嶋田 啓亮, 小西 秀明, 高島 圭介, 金子 俊郎, 「ガス流量制御空気プラズマ活性種

の分生子発芽抑制効果」, 第63回応用物理学会春季学術講演会, 2016/3/19, 東京工業大学(東京都・目黒区).

10. K. Takashima and T. Kaneko, "Measurements of Reactive Species Controlled by Wet-Air Plasma Jet Using AC High Voltage and Nanosecond Pulses", 25th Annual Meeting of MRS-J, 2015/12/9, 横浜開港記念会館(神奈川県・横浜市).
11. 高島 圭介, 嶋田 啓亮, 小西 秀明, 金子 俊郎, 「交流高電圧重畳ナノ秒パルスを用いた水導入空気プラズマジェットでのOHラジカル計測」プラズマ・核融合学会第32回年会, 2015/11/25, 名古屋大学豊田講堂(愛知県・名古屋市).
12. 嶋田 啓亮, 小西 秀明, 高島 圭介, 金子 俊郎, 猪苗代 翔太, 大坂 正明, 瀬尾 直美, 「大気圧空気プラズマ生成活性種によるイチゴ病害防除」プラズマ・核融合学会第32回年会, 2015/11/25, 名古屋大学豊田講堂(愛知県・名古屋市).
13. K. Takashima, K. Shimada, H. Konishi, and T. Kaneko, "Characterization of Wet Air Plasma Jet Powered by Sinusoidal High Voltage and Nanosecond Pulses for Plasma Agricultural Application", 68th Annual Gaseous Electronics Conference/ 9th International Conference on Reactive Plasmas/ 33rd Symposium on Plasma Processing, 2015/10/13, Honolulu(U.S.).
14. 嶋田 啓亮, 小西 秀明, 高島 圭介, 金子 俊郎, 猪苗代 翔太, 大坂 正明, 瀬尾 直美, 「大気圧空気プラズマ生成活性種のイチゴ炭疽病菌に対する発芽抑制効果」, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/16, 名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市).
15. 小西 秀明, 高島 圭介, 安藤 杉尋, 高橋 英樹, 金子 俊郎, 「大気圧空気プラズマによるイネ防衛関連遺伝子の発現誘導」, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/16, 名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市).
16. K. Takashima, K. Shimada, H. Konishi, and T. Kaneko, "Characterization of Atmospheric Pressure Air Plasma Jet Powered by Sinusoidal High Voltage and Nanosecond Pulses for Plasma Products Control", 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 2015/9/13, 名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市).

(他24件)

[産業財産権]

出願状況(計2件)

1. 名称: 病原体および害虫の駆除装置およびその反応容器
発明者: 金子 俊郎, 高島 圭介
権利者: 国立大学法人東北大学
種類: 特許
番号: 特願 2016-167911
出願年月日: 2016/8/30

国内外の別: 国内

2. 名称: 有機質の分解方法及び有機質の分解装置
発明者: 金子 俊郎, 高島 圭介, 藤代 勝, 中島 真一, 小野寺 英彦
権利者: 株式会社倉元製作所, 国立大学法人東北大学
種類: 特許
番号: 特願 2016-059832
出願年月日: 2016/3/24
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高島 圭介 (Takashima, Keisuke)
東北大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 70733161