

令和 3 年 5 月 14 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K03596

研究課題名(和文) プラズマと接する液体界面における表面張力変化の計測と解明

研究課題名(英文) Measurement of surface tension change at the liquid interface in contact with plasma

研究代表者

白井 直機 (Shirai, Naoki)

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：80552281

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマ液体界面は高い化学反応性を有するが、反応に寄与する反応活性種やラジカルは短寿命であり、その計測はあまり進んでいない。本研究では液体の表面張力に着目し、プラズマによってどのような変化が生じるか調査した。表面張力は分子間のファンデルワールス力や水素結合によって決定されるため、大気圧プラズマから輸送される反応活性種やラジカルが表面張力の変化に影響している可能性がある。最初にプラズマと相互作用する水の表面張力を測定する手段を確立し、実際にプラズマ照射したところ水の表面張力値が増加することを確認した。その要因はOHラジカルによって生じた物質である可能性があることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

プラズマが液体と接した際に生じる界面現象について、表面張力というパラメータに着目したことは世界に先駆けた取り組みである。また実際にプラズマが接すると表面張力が増加するという予想に反した結果が得られたが、これはプラズマによるラジカル等の影響で分子の配向等が変化した可能性があり、今後この成果を発展させることでこれまで原理は十分に理解されずに応用事例が先行していたプラズマ液体界面の相互作用において、学術的理解を得ることが可能になる。

研究成果の概要(英文)：The plasma-liquid interface is highly chemically reactive, however, the reactive species and radicals that contribute to the reaction are short-lived, and their measurement has not progressed much. In this study, we focused on the surface tension of the liquid and investigated how it is changed by plasma. Since the surface tension is determined by van der Waals forces and hydrogen bonds between molecules, reactive species and radicals transported by atmospheric pressure plasma may affect the change in surface tension. We first established a means of measuring the surface tension of water interacting with plasma and confirmed that the surface tension value of water increased when it was irradiated with plasma. It was confirmed that the surface tension value of water increased when it was irradiated with plasma. It was clarified that the cause of the increase may be the substances produced by OH radicals.

研究分野：プラズマ応用

キーワード：大気圧プラズマ 表面張力 気液界面プラズマ

1. 研究開始当初の背景

様々な応用が期待されている気液界面プラズマにおいて、プラズマが液体と接している際に液体の表面張力がどのように変化するかを計測し、その原因を明らかにする。表面張力は気相-液相間の物質輸送に重要なパラメータであるが、プラズマが生成された際の変化について議論された研究はこれまでになかった。表面張力は分子間のファンデルワールス力や水素結合によって決定されるため、プラズマからのイオン・電子・ラジカルの照射、熱、電界等によってその結合が影響を受ける可能性は非常に高く定量的な評価が求められる。

本研究では音響ホーンとレーザーを利用した非接触の計測法を導入する。これはホーンを利用して水面に屈折率の変化の周期構造を作り、それによって生じる干渉パターンを計測することで表面張力を算出ものである。最初に液体の表面張力の測定系を確立し、さらに水面上にプラズマを生成した際の表面張力を計測する。これまでとは異なる視点での界面での物理パラメータを調査することで、プラズマ液体界面で未解明であった諸現象を明らかにする。

2. 研究の目的

本研究では液面上にプラズマが生成される気液界面プラズマにおいて、特に液体の表面張力に着目し、プラズマによってどのような変化が生じるか調査した。大気圧プラズマから輸送される反応活性種やラジカルが表面張力の変化に影響しているかを実験的に明らかにする。最初にプラズマと相互作用する水の表面張力を測定する手段を確立し、実際にプラズマ照射して、表面張力変化を調べた。特にプラズマおよびその周辺に生成される OH ラジカルの密度分布をレーザー誘起蛍光法で計測し、OH ラジカルと表面張力の関係を調べた。

3. 研究の方法

図1に実験装置の概要を示す。(a)は表面張力を測定する実験装置、(b)はレーザー誘起蛍光法による装置概要である。音響ホーンを用いて水面に振動を与えることによりキャピラリー波を励起した。キャピラリー波が存在する領域にHe-Neレーザー光を斜入射し、キャピラリー波によって生じる回折光の干渉パターンを撮影した。干渉縞の間隔とキャピラリー波の分散関係から表面張力を算出した。この測定では、ジェット状のガス流やプラズマ照射の影響で水面に生じる振動が障害となる。本実験ではその影響を最小化するために空気中でV字型に2本の微細ガス流を交差させてガスに沿って放電させる直流駆動のグロー放電を液面に平行に生成し、その空間アフターグローガスを水面と相互作用させた。その際のOHラジカルの密度分布と液体の表面張力を測定した。ヘリウムガス流量を400sccmに設定し、10~20mAの放電電流を流した。プラズマと水面との間の距離は1mmから5mmの範囲で測定を行った。

気相部で生成されるOHラジカルの密度分布をレーザー誘起蛍光法により調べた。プラズマと水面との間の距離を2mmと3mmに設定し、シート状に変形した波長可変レーザー光をV字型に交差するプラズマと垂直に照射し、レーザーによって生成されたOHの励起状態が発する蛍光を受信する方法によってOHを検出した[3]。この方法で得られたOHのレーザー誘起蛍光画像の全ピクセルで基底状態OHの回転温度とレーザー励起状態の衝突クエンチング周波数の測定を行い、それらの空間分布画像を作成して補正に用いることにより、OH密度の空間分布を求めた。

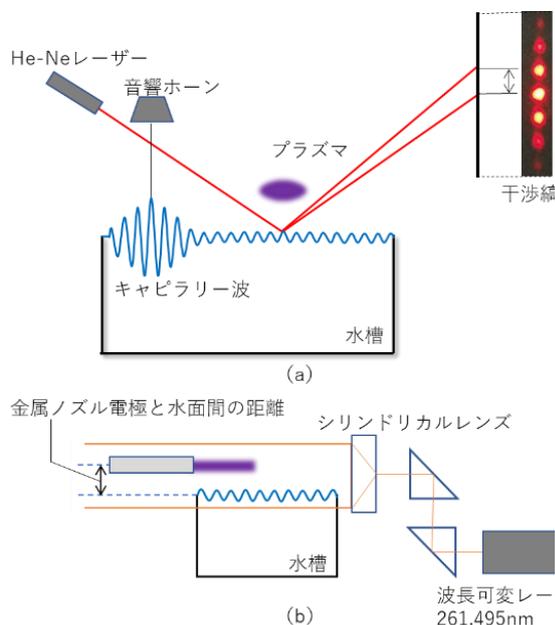


図1 実験装置

(a) 表面張力測定装置 (b) レーザー誘起
蛍光によるOHラジカル測定装置

4. 研究成果

(1) プラズマ源

プラズマ装置としては交差ガス流を用いた直流駆動大気圧プラズマを利用している。前述したように2本の微細ヘリウムガス流を交差させることでガスに沿ってプラズマが生成可能である。図2は実際に生成した交差ガス流を用いた直流駆動の大気圧プラズマの写真である。

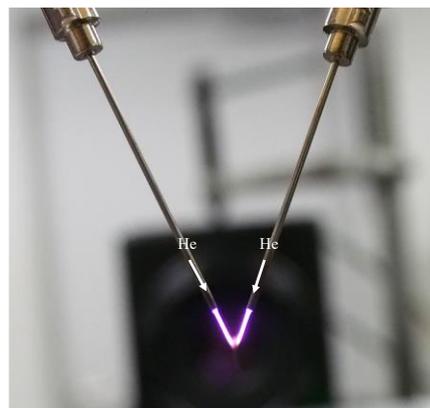


図2 交差ガス流を用いた直流駆動大気圧プラズマ

このプラズマに対してレーザー誘起蛍光法を利用してOHラジカルの密度分布を計測した。色素レーザーを光源とし、波長261.5 nmの波長可変のパルスレーザー光をプラズマ部に照射する。このレーザー光により、OHラジカルを基底状態 $[X^2\Pi(v''=0)]$ から電子励起状態 $[A^2\Sigma^+(v''=2)]$ へと励起される。このとき $A^2\Sigma^+(v''=2)$ から $[X^2\Pi(v''=2)]$ への遷移、 $A^2\Sigma^+(v''=1)$ から $[X^2\Pi(v''=1)]$ への遷移、 $A^2\Sigma^+(v''=0)$ から $[X^2\Pi(v''=0)]$ への遷移による蛍光の画像が、紫外線透過レンズと干渉フィルタを介したICCDカメラにより撮影される。

$A^2\Sigma^+(v''=0)$ 状態は $A^2\Sigma^+(v''=1)$ から $A^2\Sigma^+(v''=1)$ 状態は $A^2\Sigma^+(v''=2)$ からの振動エネルギーの移動によって生じたものである。放電終了から波長可変レーザーの発振までの遅延時間を変化させることで、OH密度の時間変化を得る。ICCDカメラの露光時間は100 nsである。正確なOHラジカル密度の分布を得るためには、衝突による消光や回転温度の影響に十分注意する必要がある。今回の実験ではそれらも考慮してOH密度分布を計測している。

図3は放電電流6mA、電極間距離3.5mm(交差部から電極まで4 mm)の場合のOHラジカル密度分布である。図からわかるように正面から見るとOHラジカルは放電発光部より下流まで存在していることがわかる。また側面から見るとOHは横方向に広がっている。つまり実験装置図で示したように水面に対して交差ガス流プラズマを平行に設置することで、この横方向に広がったOHが水面に照射される。

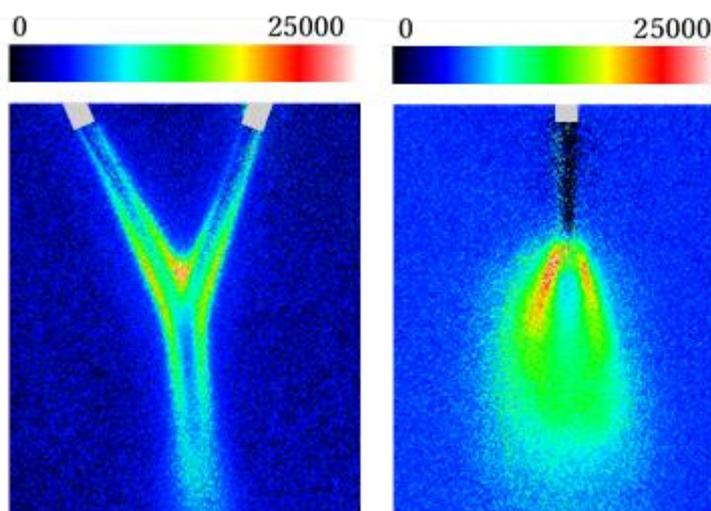


図3. 交差ガス流を用いたOHラジカル密度分布の正面図と側面図

(2) 表面張力計測

液体表面に存在する波の中で表面張力を主な復元力とした表面波をキャピラリー波（表面張力波）と呼ぶ。このキャピラリー波を利用して表面張力を計測した。

理論的に分散関係 $\sigma = \rho \omega^2/k^3$ の式が成り立つことが知られており、横軸に k^3 、縦軸に $\rho\omega^2$ をとることでその傾きから表面張力が得られる。ここで ρ は水の密度 0.997 g/m^3 、 ω は角周波数、 k は端数である。本研究ではこのキャピラリー波の分散関係を用いたレーザー誘起表面波法によって表面張力を計測した。図4は水の表面張力の計測の理論値と実際の計測結果である。実験結果から表面張力は $73 \pm 2 \text{ mN/m}$ という結果が得られ、水の表面張力の理論値である 72.8 mN/m に十分近い値となったことから表面張力が正しく計測できていることが確認された。

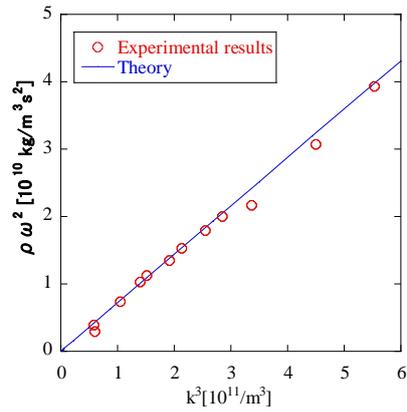


図 4 キャピラリー波の分散関係

(3) プラズマ生成による表面張力の変化

図 5(a)は、水面上 5.5 mm の位置に交差ガス流を用いた大気圧直流プラズマを 20 分間生成し、その後プラズマを停止した際の表面張力の時間ごとの値を示している。図からわかるようにプラズマが生成した時刻 0 min から 20 min まで時間の経過とともに表面張力が増加している様子がわかる。放電電流が 40 mA のとき最初 72 mN/m であった表面張力は 20 分後には 100 mN/s まで増加している。また放電停止後、表面張力は急激に低下し、80 mN/s 程度まで減少している。プラズマと水面の距離が離れると、このような表面張力の上昇は見られなくなる。

また液体にテレフタル酸水溶液を用いた場合の結果を図 3(b)に示す。テレフタル酸 (TA) は OH ラジカルと反応することでヒドロキシテレフタル酸 (HTA) になることが知られていて、OH ラジカルの定量に利用される。今回は水面の OH ラジカルのトラップ剤として利用した。図からわかるように TA 溶液を利用した場合には表面張力の増加が見られなかった。なお、テレフタル酸はアルカリ性であるため比較のため水酸化ナトリウム溶液での実験も行い、水酸化ナトリウム水溶液の場合には表面張力の増加がみられた。つまり OH ラジカルをトラップするテレフタル酸が導入されたことで表面張力が増加しなくなることが明らかとなった。

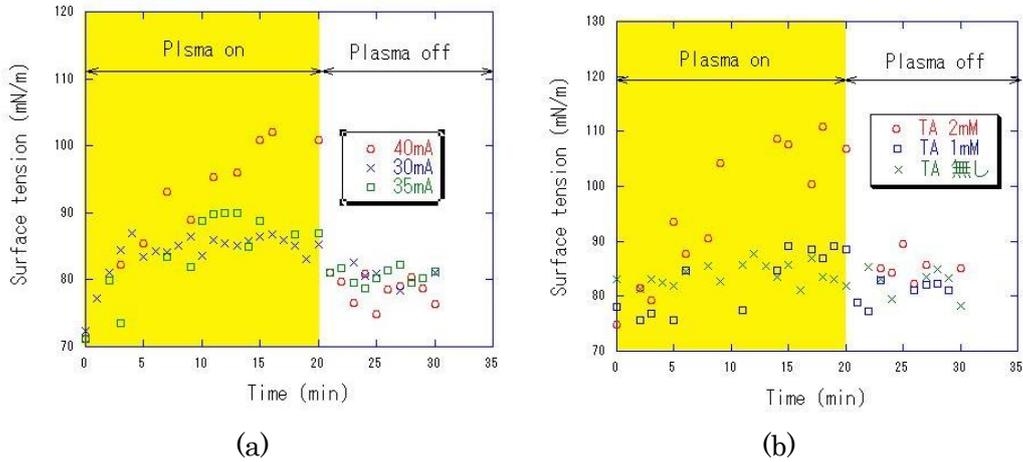


図 5 プラズマ生成による表面張力の時間変化

(a) 水に対するプラズマ照射 (b) テレフタル酸溶液に対するプラズマ照射

図 6 は放電停止直後の表面張力変化を干渉パターンを高速度カメラにより撮影して算出したものである。図からわかるように表面張力は停止後 0.5ms 程度上昇したままで、その後低下する。一方、そのときの OH ラジカルの密度分布を図 7 に示す。図は水面に対して 5.5 mm 情報に交差ガス流プラズマが生成した際の OH ラジカルの密度分布である。時刻 0 ms から 0.5 ms 程度までは OH ラジカルが確認されるが、0.6 ms 頃には完全に消滅している。つまり、図 5 における表面張力の低下開始までの時間と OH ラジカルの密度分布には相関がある。

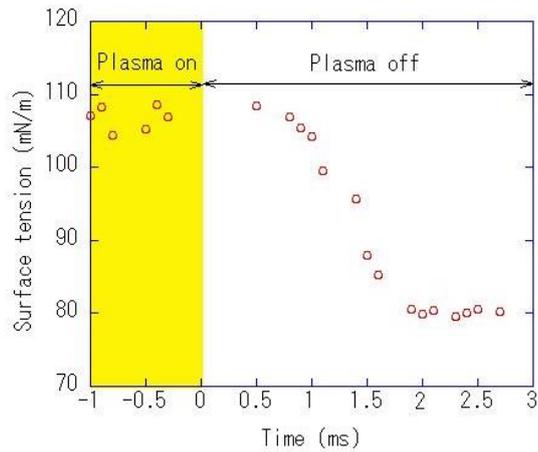


図 6 放電停止前後の表面張力変化

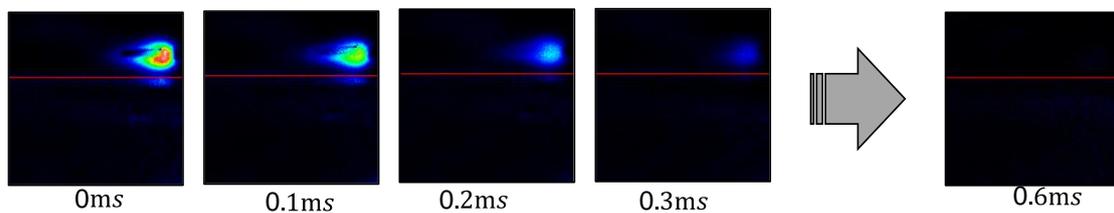


図 7 OH ラジカルの密度分布の時間変化

これらのことからプラズマ照射による水の表面張力の増加には、OH ラジカルの存在が強く関与していることが予想される。現時点では、表面張力の変化が OH ラジカルの直接の影響なのか、OH ラジカルによって生成された物質の影響なのかは明らかとなっていない。

水素結合はファンデルワールス力より 10 倍強い結合でその長さは 1.97 \AA であることから、表面張力は水表面の 1, 2 層の水分子の水素結合による影響が支配的であることから、例えばプラズマによって生成した反応性気相種が水分子の配向に影響を与える研究結果があることから、OH ラジカルが水面の分子と接触することで最表面の水分子構造に影響を与えている可能性がある。

本研究で初めて気液界面プラズマにおいて表面張力というパラメータが変化することが明らかになり、今後これらの検証をさらに深めることで、プラズマ液体界面近傍の物理のさらなる理解につながることを期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Shirai Naoki, Suga Goju, Sasaki Koichi	4. 巻 29
2. 論文標題 Mechanism of droplet generation and optical emission of metal atoms in atmospheric-pressure dc glow discharge employing liquid cathode	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Plasma Sources Science and Technology	6. 最初と最後の頁 025007 ~ 025007
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6595/ab6abc	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 -

1. 著者名 Shirai Naoki, Suga Goju, Sasaki Koichi	4. 巻 52
2. 論文標題 Correlation between gas-phase OH density and intensity of luminol chemiluminescence in liquid interacting with atmospheric-pressure plasma	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 39LT02 ~ 39LT02
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6463/ab2ff2	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10件（うち招待講演 4件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 T. Kaneko, N. Shirai and K. Sasaki
2. 発表標題 Measurement of surface tension at interface between water and spatial afterglow of an atmospheric-pressure helium plasma
3. 学会等名 XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases (XXXIV ICPIG) and the 10th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-10)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Shirai, G. Suga and K. Sasaki
2. 発表標題 Visualization of OH radical in liquid induced by atmospheric pressure plasma by luminol chemiluminescence
3. 学会等名 XXXIV International Conference on Phenomena in Ionized Gases (XXXIV ICPIG) and the 10th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-10)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Shirai
2. 発表標題 Correlation between OH density in gas and intensity of luminol chemiluminescence in liquid interacting with atmospheric-pressure DC glow discharge
3. 学会等名 72nd Annual Gaseous Electronics Conference (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金子 拓真, 白井 直機, 佐々木 浩一
2. 発表標題 大気圧プラズマの空間アフターグローにより励起される気液界面の表面張力の時間変化
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金子 拓真, 白井 直機, 佐々木 浩一
2. 発表標題 大気圧プラズマの空間アフターグローにより誘起される水の表面張力変化とOH密度分布との関連性
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金子拓真、白井直機、佐々木浩一
2. 発表標題 大気圧プラズマの空間アフターグローと相互作用する気液界面における表面張力の計測
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoki Shirai
2. 発表標題 Investigation of plasma-liquid interaction of atmospheric pressure plasmas using a liquid electrode
3. 学会等名 Gordon Research Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Naoki Shirai
2. 発表標題 Plasma liquid interaction induced by atmospheric pressure glow discharge
3. 学会等名 11th EU-Joint Symposium on Plasma Processing (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoki Shirai, Yutaka Matsuda, Koichi Sasaki
2. 発表標題 Luminol chemiluminescence for visualization of short-lived reactive species induced in atmospheric pressure DC glow discharge
3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 金子拓真、白井直機、佐々木浩一
2. 発表標題 大気圧プラズマの空間アフターグローと相互作用する 気液界面における表面張力の測定
3. 学会等名 プラズマ・核融合学会 北海道地区研究連絡会 第22回研究発表会
4. 発表年 2019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
---------	---------