

令和 4 年 6 月 8 日現在

機関番号：10103

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K14956

研究課題名(和文)新規プラズマ応用技術のための放電電解によるROS/RNS生成モデルの開発

研究課題名(英文)Development of ROS/RNS generation model in discharge electrolysis for new plasma application

研究代表者

高橋 一弘 (Takahashi, Kazuhiro)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：60746973

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：水上パルス放電における水中のpH，温度および流動を可視化するとともに，化学プローブであるテレフタル酸を用いたOH生成レートの推定を行った。放電プラズマの発生に伴う電荷交換反応により，水中にH⁺が生成されるとともに，放電先端付近からトーラス状に温度の上昇および流動が生じることがわかった。また，極性による放電進展機構の違いとOH生成に起因するマランゴニ対流が流速に影響を与えていると考えられる。テレフタル酸の副生成物を特定するとともに，それらの副生成物に基づく転化過程を予測した。また，一次元モデルにおける移流拡散方程式を解くことで，OH生成レートは14nmol/sと推定された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

放電プラズマと水の相互作用として生じる，水中のpH，温度および流動を可視化し，そのメカニズムを考察した。また，より正確なOH生成レートの推定方法を導入し，水中に生成される短寿命種の生成レートの推定を可能とした。これらを液中化学反応に基づくROS/RNSの生成シミュレーションモデルに導入することで正確なROS/RNS生成特性のシミュレーションが可能となる。また，将来的に放電照射水の生成をコントロールし，プラズマ医療・農業分野への応用における放電照射水の低コスト化・高効率化の一助を担うための基礎的知見が得られたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：A pulsed discharge is generated above a water surface, and the pH, temperature, and flow in water were visualized. The production rate of OH radicals is estimated using terephthalic acid as a chemical probe. It was found that H⁺ is generated in the water by the charge exchange reaction, and that toroidal temperature increase and flow occurs from the tip of the discharge. The flow velocity may be affected by the difference in the discharge propagation mechanism depending on the polarity and the Marangoni convection caused by the OH production. Furthermore, the by-products of terephthalic acid were identified and the conversion process of terephthalic acid based on those by-products was predicted. By solving the convection-diffusion equation in a one-dimensional model, the OH production rate was estimated to be 14 nmol/s.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：大気圧プラズマ パルス放電 プラズマ液体相互作用 可視化計測 活性酸素種 シミュレーション

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

放電プラズマを水に照射することで生成される活性酸素種(ROS)や活性窒素種(RNS)は、農作物の生長促進、プラズマ医療における止血や殺菌などにおいて有用である。しかし、放電時の特定の条件下における ROS/RNS の生成は明らかにされているものの、放電照射による ROS/RNS の生成を制御するための知見は未だ不十分である。ROS/RNS は、プラズマ中のプリカーサが液中へ溶解し、化学反応を経て生成される。さらに、液体を介する放電の発生により電気分解が生じ、これも ROS/RNS のプリカーサを生成することも明らかになってきた。そのため、本申請者はこれまでの研究成果により、目的の ROS/RNS を必要な量だけ生成(コントロール)するためには、プラズマおよび電気分解による複合的な ROS/RNS 生成特性を明らかにする必要がある。

2. 研究の目的

本研究では、放電照射水中の ROS/RNS の生成モデルおよび生成特性の解明を目的とする。実験によるプリカーサ、特に OH ラジカルの生成レートの推定、および液中の pH、温度ならびに流動の測定を通して、液中化学反応に基づく ROS/RNS の生成シミュレーションモデルを確立することで、ROS/RNS 生成特性のシミュレーションを可能とする。これにより、放電照射水の生成をコントロールし、プラズマ医療・農業分野への応用における放電照射水の低コスト化・高効率化の一助を担うための基礎的知見を得る。

3. 研究の方法

本研究では、(1)水上パルス放電照射時の液中 pH、温度および流動の可視化測定と(2)水上パルス放電照射時の OH 生成レートの推定を実施した。

(1) 水上パルス放電照射時の液中 pH、温度および流動の可視化測定

水中を観測するために、試料容器として、側面がアクリル板であり、底面が接地されたアルミニウム板で構成したものをを用いた。このアルミニウム板を下部電極とし、水上にステンレス製の針を設置し、高圧電極とした。試料容器に試料液体を注ぎ、Ar ガスをフローさせて容器内を Ar 雰囲気とした状態で、Blumlein 線路により発生させた高圧パルス電圧を針電極に印加し、水面上にパルス放電を発生させた。このときのパルス繰り返し周波数を 20 pps とした。

試料液体は、濃度 1 w/v% の NaCl 水溶液であり、液中 pH、温度および流動を可視化するために、それぞれ Methyl Red(MR)溶液、感温液晶マイクロカプセルスラリー(MTLCs: microencapsulated thermotropic liquid crystals) およびトレーサー粒子を添加した。液中の pH の可視化では、MR/NaCl 水溶液にパルス放電を照射した状態で、側面から pH 指示薬の呈色を撮影した。温度の可視化では、レーザー光源を用いて形成したシート光を容器側面から MTLCs/NaCl 水溶液に照射した状態でパルス放電を発生させ、MTLCs の温度変化に伴う色の変化を撮影した。このとき、シート光の照射位置を変えることで空間分解測定を行った。流動の可視化には、粒子画像流速測定法(PIV: Particle Image Velocimetry)を用いた。容器側面からシート光を試料液体に照射し、液中のトレーサー粒子の反射光を高速カメラにより撮影し、流体解析ソフトを用いて流速を求めた。また、シート光の照射位置を変えることで空間分解測定を行った。

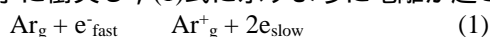
(2) 水上パルス放電照射時の OH 生成レートの推定

OH ラジカルの生成レートの推定には、化学プローブとしてテレフタル酸(TA: Terephthalic acid)を用いた。(1)で用いたものと同様の放電発生装置を用いて TA 水溶液に水上パルス放電を照射し、液体クロマトグラフ質量分析法を用いて照射後の水溶液を分析し、副生成物の種類および濃度を明らかにした。また、特定した副生成物を基に、OH ラジカルによる TA 分解過程を推定し、TA および副生成物の濃度の実測値にフィッティングさせることで OH ラジカルの生成レートを推定した。計算には、一次元モデルを用い、移流拡散方程式を解くことで各生成物の濃度を計算した。

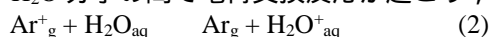
4. 研究成果

(1) 水上パルス放電照射時の液中 pH、温度および流動の可視化測定

図 1 は、正極性パルス放電を MR/NaCl 水溶液に照射したときの水中の pH 変化の様子を示す。放電の照射から 1 s では、放電の照射に伴い水面側から放電進展部直下の幅が 30 mm および深さ 10 mm の範囲の試料液体の色が赤色に変化しており、水の pH が減少、すなわち H⁺が生成されていることがわかる。正極性パルス放電を照射するとき、放電プラズマ中の高エネルギー電子が Ar 分子に衝突し、(1)式に示すように電離が起こりプラズマ中に Ar⁺が生成される。



Ar⁺は電界により水面側へと移動して水面に到達し、(2)式に示すようにプラズマ中の Ar⁺と水中における H₂O 分子の間で電荷交換反応が起こり、水中に H₂O⁺が生成される。



さらに、 H_2O^+ は不安定であるため(3)式に示すように直ちに解離して H^+ と OH_{aq} ラジカルが生成される。



これらの一連の反応によって水中に H^+ が生成されると考えられる。10 sでは、赤色を呈した範囲が幅55 mmおよび深さ20 mmまで広がり、30 sでは、赤色の範囲が深さ20 mmを保ったまま容器側面まで到達している。したがって、放電進展部直下から電荷交換反応を介して生成された H^+ は、放電照射時間の経過とともに深さ20 mmまで進展し、その深さを保ったまま容器側面方向に進展していくことが考えられる。また、水面上の観測より、MRの呈色は、放電先端部から生じていることがわかった。

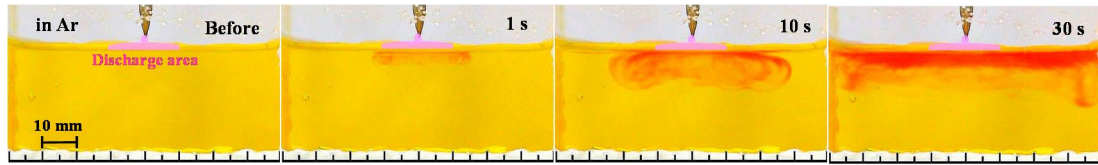


図1 水中のpHの変化

図2は、正極性パルス放電をMTCs/NaCl水溶液に照射したときの水中の温度変化の様子を示す。なお、このときのシート光の照射位置は、針電極と同一面上である。放電の照射から1 sでは、放電先端付近から青紫色に変化し、温度が上昇することがわかった。また、温度上昇領域の形状はトーラス状となることがわかった。

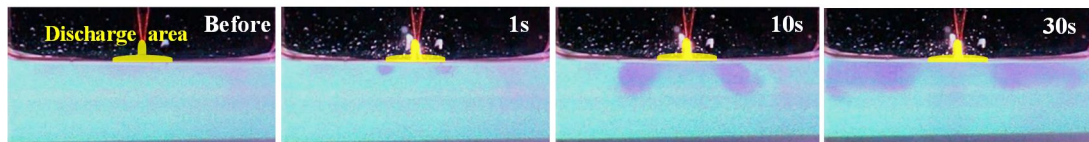


図2 水中の温度変化（針電極の面上）

図3は、正極性パルス放電をNaCl水溶液に照射したときの水中の流速分布を示す。なお、このときのシート光の照射位置は、針電極と同一面上である。放電開始から1 s後において、気液界面側の中央付近で上向きの流動が発生しており、最大で4 mm/s以上の流速となる。放電開始から10 s後では、中心から10 mm程度離れた位置より、容器側面方向への流れが形成され、この流動の範囲が針電極から離れるにつれて小さくなっていることがわかる。30 s後には容器側面方向への流れが乱れる場合があるが、中央の上向きの流れは比較的安定している。これらのことから、試料容器中央では上向きの流動が発生し、容器側面方向へと放射状に流れていくことがわかった。

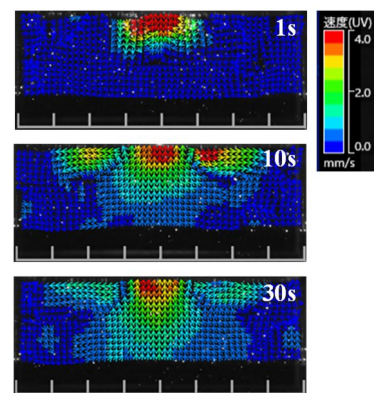
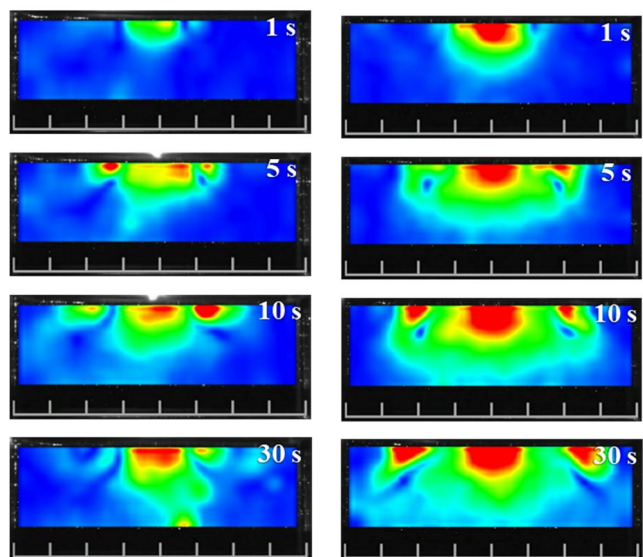


図3 流速分布（針電極の面上）

図4は、各極性のパルス放電をNaCl水溶液に照射したときの水中の流速分布を示す。負極性パルス放電を発生させたときの方が正極性パルス放電を発生させたときよりも速度が大きくなることがわかった。このときの容器側面方向への流動は、沿面ストリーマの進展による電磁流体流れに起因していると予想される。また、放電時間の経過とともに、容器側面方向への流動が水中へと進展する様子が確認される。このとき、放電生成部では、 OH ラジカルが生成されており、 OH ラジカルによって水面の表面張力が大きくなり、水面におけるマランゴニ対流が生じていると考えられ、正極性パルス放電照射時の方が負極性パルス放電照射時よりも OH ラジカルの生成量が大きいため、それによって生じるマランゴニ対流も大きくなり、結果的に容器側面方向への流動が阻害され、水中へと進展していると考



(a) 正極性 (b) 負極性

図4 極性による流速分布の差異

えられる。

以上のことから、正極性水上パルス放電照射時には、放電先端付近より、 H^+ の生成による pH の減少、水中の温度上昇、ならびに容器中央付近から側面方向への流動が生じることがわかった。また、ストリーマ進展機構と OH ラジカルの生成に伴うマランゴニ対流の影響によって、パルス放電の極性によって、水中の流動に差異が生じていると考えられる。これらの影響を考慮した反応モデルを作成することで、液体とプラズマの相互作用における ROS/RNS 生成モデルを正確に表現できることが示唆された。

(2) 水上パルス放電照射時の OH 生成レートの推定

液体クロマトグラフィー質量分析により、TA 水溶液へのパルス放電の照射によって、ヒドロキシテレフタル酸 (HTA: Hydroxyterephthalic acid)、2,3-および 2,5-ジヒドロキシテレフタル酸 (DHTA: Dihydroxyterephthalic acid)、*p*-ヒドロキシ安息香酸 (HBA: Hydroxybenzoic acid) および 3,4-ジヒドロキシ安息香酸 (DHBA: Dihydroxybenzoic acid) が生成されることがわかった。図 5 は、予測される TA の転化過程を示す。

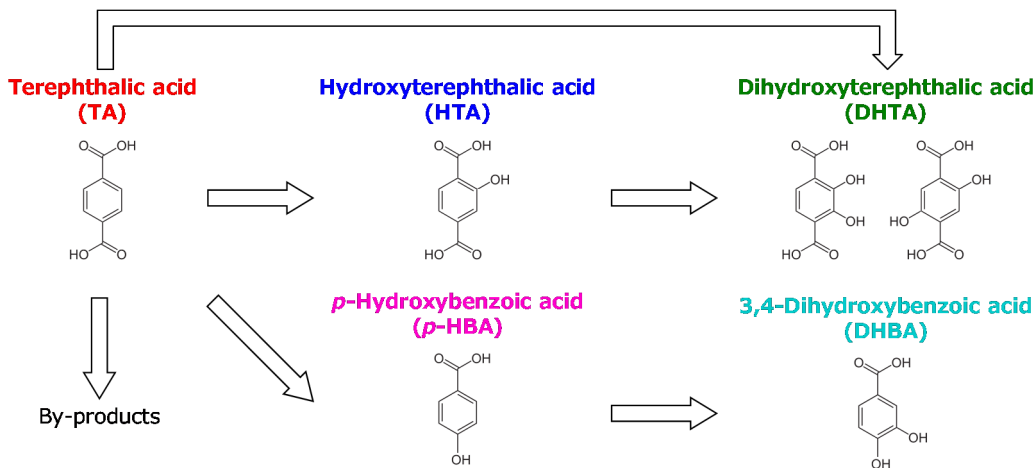


図 6 は、図 5 の転化過程に基づき、各反応速度係数を変化させることで各生成物濃度の実測値にフィッティングさせたときのシミュレーション結果を示す。計算値は実測値をよく再現できていることがわかる。このときの OH 生成レートは 14.0 nmol/s と推定された。また、OH 濃度は起点付近においては 10^{-8} mol/L 程度であり、約 100 nm で 10^{-10} mol/L、約 200 nm で 10^{-12} mol/L まで減少することがわかった。

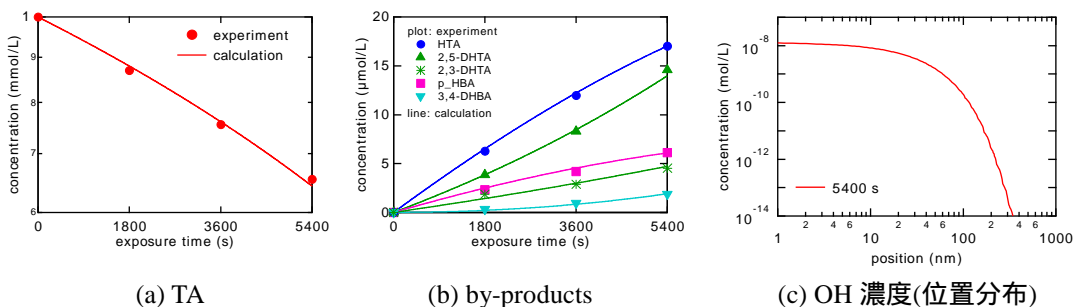


図 6 シミュレーション結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Tsuda Kohshi, Takahashi Kazuhiro, Satoh Kohki	4. 巻 49
2. 論文標題 Visualizing Spatiotemporal Temperature Variation for Estimating $H_{\text{sup}+</sup>+</sup>}</sub>aq</sub> Distribution by Pulsed Discharge Plasma Exposure$	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Plasma Science	6. 最初と最後の頁 1739 ~ 1744
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/TPS.2021.3069540	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11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 晴山 知哉, 高橋 一弘, 佐藤 孝紀
2. 発表標題 弱電離気体プラズマの解析(CLV) 水上パルス放電照射に伴う水中の流速分布測定
3. 学会等名 令和3年度 電気・情報関係学会北海道支部連合大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高橋 一弘, 佐藤 孝紀
2. 発表標題 パルス放電照射によるテレフタル酸分解(4) - 1次元モデルを用いたOH生成レートの推定-
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 晴山 知哉, 高橋 一弘, 佐藤 孝紀
2. 発表標題 弱電離気体プラズマの解析(CLV) 水上パルス放電による液相の流動変化の観測
3. 学会等名 令和2年度 電気・情報関係学会北海道支部連合大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋 一弘, 佐藤 孝紀
2. 発表標題 パルス放電照射によるテレフタル酸分解(3) -OH生成レートの推定-
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazuhiro Takahashi and Kohki Satoh
2. 発表標題 Decomposition characteristics of terephthalic acid in pulsed discharge plasma exposure
3. 学会等名 Joint Seminar on Environmental Science and Disaster Mitigation Research 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Koshi Tsuda, Kazuhiro Takahashi and Kohki Satoh
2. 発表標題 Spatially-resolved measurement of H ⁺ ions generated by pulsed discharge plasma irradiation in water
3. 学会等名 Joint Seminar on Environmental Science and Disaster Mitigation Research 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋 一弘, 佐藤 孝紀
2. 発表標題 パルス放電照射によるテレフタル酸分解(2) -副生成物の詳細分析-
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 津田 倅司, 高橋 一弘, 佐藤 孝紀
2. 発表標題 パルス放電照射により生成されるH+aqの位置分解測定
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 津田 倅司, 高橋 一弘, 佐藤 孝紀
2. 発表標題 弱電離気体プラズマの解析(CLVI) 感温液晶マイクロカプセルスラリーおよびメチルレッドを用いた比色分析法とシュリーレン法による水上パルス放電に伴い生成されるH+の挙動観測
3. 学会等名 令和元年度 電気・情報関係学会北海道支部連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohshi Tsuda, Kazuhiro Takahashi, and Kohki Satoh
2. 発表標題 The behaviour of H+ produced by pulsed discharge plasma exposure in water
3. 学会等名 12th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋 一弘, 佐藤 孝紀
2. 発表標題 パルス放電照射によるテレフタル酸分解 -導電率と極性の影響-
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
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
---------	---------