

令和 5 年 5 月 12 日現在

機関番号：73905

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02515

研究課題名（和文）高圧気液界面放電プラズマ誘起フロー反応プロセスの構築

研究課題名（英文）Development of high pressure gas-liquid interface discharge plasma induced flow reaction process

研究代表者

後藤 元信（Goto, Motonobu）

公益財団法人名古屋産業科学研究所・研究部・上席研究員

研究者番号：80170471

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：大気圧から高圧下での流体と液体界面での放電によるプラズマを利用した化学反応ならびに材料調製手法を構築し、気液界面でのプラズマを効率的利用できるフロープロセスの構築をした。回分反応器での液表面放電プラズマを用いて、各種化学反応、ナノ材料調製その他、高圧力下を含めて、プラズマ計測を行ない、ラジカルや活性種の気相、液相での測定を行った。生成したナノ粒子については材料の特性を評価した。流通系プロセスとしてチューブ型反応器の製作をした。気液流方式はスラグ流を用いた。色素の分解反応および金属ナノ粒子の生成を行い、圧力の影響を検討した。付与したエネルギー量と反応の関係を圧力依存性に関連させて議論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により大気圧から高圧下での気液界面放電プラズマを利用した反応システムを構築した。本システムにより、有害物の分解などの化学反応や金属ナノ粒子などのナノ構造体の調整が可能となった。世界で初めて高圧下で気液界面放電を利用する連続反応プロセスを実現できた。本研究の成果はプラズマ科学の発展に寄与するのみならず、本システムは従来法に比べて環境低負荷の反応システムであり、広範囲の応用に適用できる。

研究成果の概要（英文）：We have developed a method for chemical reactions and material preparation using plasma discharges at the fluid/liquid interface under atmospheric pressure to high pressure, and constructed a flow process that can efficiently utilize plasma at the gas-liquid interface. Using liquid surface discharge plasma in a batch reactor, various chemical reactions and nano-material preparation were carried out, and plasma measurements were performed under high pressure, and radicals and reactive species were measured in the gas and liquid phases. The nanoparticles produced were characterized. A tube-type reactor was fabricated for the distribution process. Slug flow was used as the gas-liquid flow system. Dye decomposition reactions and metal nanoparticle formation were performed, and the effect of pressure was investigated. The relationship between the amount of energy given and the reaction was discussed in relation to the pressure dependence.

研究分野：化学工学

キーワード：プラズマ 気液界面放電 化学反応 ナノ粒子 流通反応器 高圧力

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

申請者らは平成 15 年から超臨界流体中あるいは高圧気液界面でのプラズマ生成と応用に関する研究を世界に先駆けて進めてきた。これまでに、高圧力下での気液界面でのプラズマ生成プロセスを開発し、高圧ほどプラズマ誘起反応が進行する。細管中でのスラグ流(気体・液体が交互に流れる)中でのプラズマ生成と化学反応への応用を可能とした。さらにコイル状のガラスキャピラリーチューブ内全体でプラズマ反応が可能なシステムの開発に成功した。反応としてはアミノ酸からのペプチド合成、カーボンナノ粒子、金属ナノ粒子などに応用した。

2. 研究の目的

大気圧から高圧下での流体と液体界面での放電によるプラズマを利用した化学反応ならびに材料調製手法を構築し、現象を解明することで学理を追及することと、気液界面でのプラズマを効率的利用できるフロープロセスの構築を目的とする。特に、高圧力下での操作が可能な流通式プラズマ反応プロセスを構築する。気相でのプラズマによるラジカルなどの活性種を液相での反応に利用するもので、気液界面での界面現象、物質移動、平衡論、電場の形成法、などの反応工学的および移動現象論的な面を総合的に検討する。超臨界領域を含む高圧流体中でのプラズマ等の反応・材料調製プロセスの構築は我々の研究グループで独自に開発した手法であり、反応の圧力依存性が顕著であることなど興味深い現象について、種々の手法と理論により解明することができれば、学術的価値の高い手法が確立できることと、各種化学反応や材料調製分野さらには生体関連分野に応用できる意義がある。また、スラグ流を利用した気液界面プラズマ流通系反応器は我々のオリジナルな研究であり、高圧力下での流通系気液界面プラズマ反応系の開発は独自性が高く創造的な研究であり、新規な流通系のフロー反応プロセスが構築できる。

3. 研究の方法

回分反応器での液表面放電プラズマを用いて、各種化学反応、ナノ材料調製の他、超臨界領域まで含めて、プラズマ計測を行ない、ラジカルや活性種の気相、液相での測定、気相でのイオン風、プラズマ風の計測、液中での拡散、対流挙動の測定を行った。反応への圧力効果を詳細に解明するとともに炭素・金属複合ナノ粒子を調製した。生成したナノ粒子については SEM、TEM に加え表面分析 (FTIR、XPS) など駆使して、材料の特性を評価した。

流通系プラズマプロセスについては、高圧領域でも可能とする反応器の設計製作をする。反応器素材としてはガラスを用いて、放電挙動を比較した。放電方式としてはパルスパワーによる誘電体プラズマ等を利用する。気液流方式はスラグ流を検討した。シミュレーションを含めて化学工学的見地(反応速度論、流動、拡散、対流、熱移動など)およびプラズマ科学(電磁気学)的見地から流通反応装置の効率化を検討した。

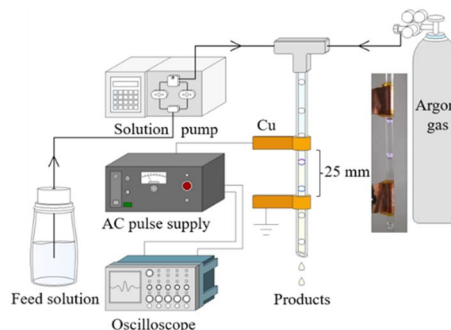


図 1 流通系プラズマ反応装置

4. 研究成果

1) スラグフローシステムでの大気圧パルス放電プラズマによる金属酸化物ナノ粒子の合成

スラグフロー反応器として直管キャピラリーチューブ (120 mm × 2.0 mm i.d.) を用い、ガラス管の外面に幅 10 mm の銅 (Cu) 板を電極として取り付けた。高速液体クロマトグラフポンプを用いて供給液を系内に導入し、アルゴンガスを T 型ジョイントを介して同時に系内に導入した。高電圧は AC 電源から供給した。

合成された酸化セリウムナノ粒子の EDS 元素マップから Ce と O が検出され、酸化セリウムナノ粒子がスラグフローシステム内のプラズマ誘起反応により生成されたことがわかった。安定剤としてデンプンを用いて合成した酸化セリウムナノ粒子は均一で微小であり、平均サイズは約 3.4 nm であった。HRTEM 像から求めたナノ粒子の格子間隔は 0.31 nm であった。同様に MgCl₂ を用いて、微小な酸化マグネシウムのナノ粒子が得られた。また、酸化亜鉛ナノ粒子も合成できた。

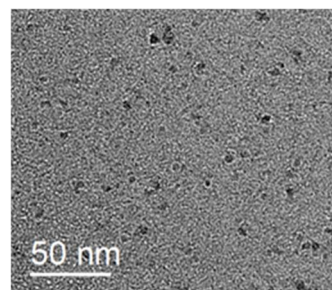


図 2 酸化セリウムナノ粒子の TEM 像

安定剤としてデンプンを用いて合成した酸化セリウムナノ粒子は均一で微小であり、平均サイズは約 3.4 nm であった。HRTEM 像から求めたナノ粒子の格子間隔は 0.31 nm であった。同様に MgCl₂ を用いて、微小な酸化マグネシウムのナノ粒子が得られた。また、酸化亜鉛ナノ粒子も合成できた。

2) 円形のキャピラリーガラス管コイルを用いたスラグフロープラズマ反応器の製作と実験

円形キャピラリーガラス管コイル (2.0 m × 1.8 mm i.d.) を使用し、高電圧電極 5 本、アース電極 10 本を配置し、隣接する電極間の距離は約 25mm とした。プラズマ状態の気泡の滞留時間は約 3 分と長めであった。供給液とアルゴンガスの流量は、それぞれ約 1.5mL/min と 0.15mL/min に設定した。プラズマを発生させるために、10.0kV の高電圧を用いた

プラズマ反応器では、最初に、均質な核形成が起こった。供給溶液に安定剤としてデンプンを添加し、核生成と成長過程を適切に分離して二次核生成を回避し、均一な CeO₂ ナノ粒子の合成ができた。円形キャピラリーガラス管コイルで合成された CeO₂ ナノ粒子の平均サイズは約 6.3 nm で、直管キャピラリーで合成された平均サイズは約 3.4nm であった。円形キャピラリーガラス管コイルを反応器として使用した場合、核生成頻度および核の数が増加した。また、滞留時間が長くなると核の成長に要する時間が長くなり、その結果、CeO₂ ナノ粒子の大きさが大きくなった。さらに、安定剤の種類濃度の影響を調べた。

従来法では合成困難な Ce₂O₃ ナノ粒子が硝酸セリウム (IV) アンモニウムを原料液として気液プラズマ装置を用いた場合、Ce₂O₃ ナノ粒子の生成が確認されたが、これはプラズマ反応中に H[•] ラジカルが存在し、不可逆的にナノ粒子が成長する過程によるものと思われる。

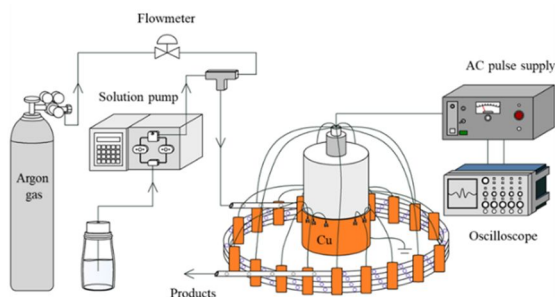


図 3 キャピラリーコイル型プラズマ反応装置

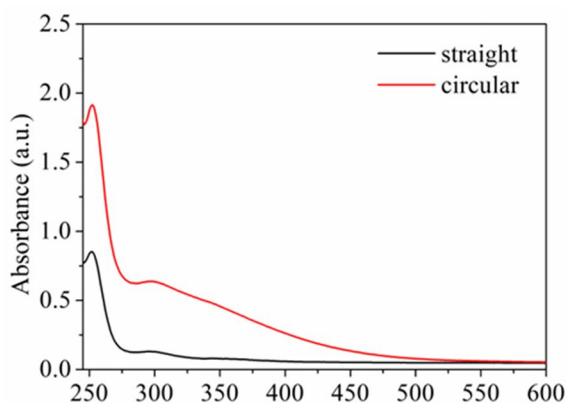


図 4 直管と円環状反応装置でのナノ粒子の UV スペクトル

3) 高圧アルゴン下スラグフロー反応器における気液界面パルス放電プラズマ

高圧力条件下でのパルス放電プラズマを用いたスラグフロー装置を作製した。直管キャピラリーガラス管 (300 mm × 2.0 mm i.d.) を使用した。プラズマ状態の気泡の滞留時間は約 20 秒であった。外側のキャピラリーガラス管には、幅 1cm の銅 (Cu) 板を電極として取り付けた。高電圧電極 4 本、アース電極 3 本の合計 7 本の電極を配置した。システム圧力は、背圧弁により 0.1MPa (大気圧) から 0.4MPa に制御され、圧力計で観測した。入口圧力はシリンダー圧力弁で制御し、ガスの流量は定量弁で調整した。

加圧条件下でのスラグフローシステムは最も高い反応器温度は 0.4MPa 下で約 40 °C であり、許容範囲内の低温であった。加圧条件下でシステム内で生成された活性種の定性・定量分析を行った結果、パルス放電プラズマを印加した後、加圧条件下で正常に活性ラジカル種が生成され、全酸化種の濃度はシステム圧力とともに上昇することがわかった。入力エネルギーを、システムの電圧・電流波形から算出した結果、異なる圧力下でも定常状態を維持することがわかった。そして、加圧条件下では紫外線が強くなり、エネルギー損失が増加する可能性があることがわかった。

メチレンブルーの分解を行ったところ、発生する活性種の種類は水中と同様であることがわかった。システム圧力の上昇に伴い、OH[•] ラジカルと H[•] ラジカルの相対濃度が上昇する一方で、活性種の種類は大きな変化を示さなかった。これは、高圧条件下でのエネルギー損失が増加し、投入エネルギーが安定したため、色素分解に利用できるエネルギーが減少したためと考えられる。

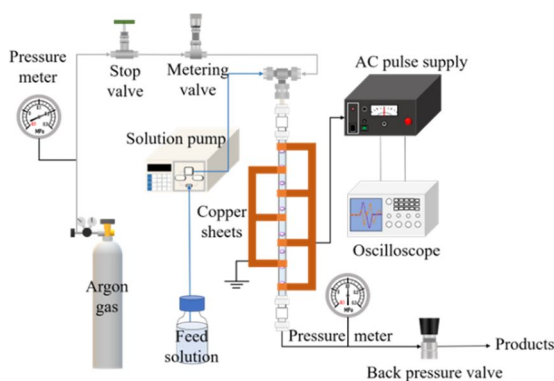


図 5 高圧プラズマ反応装置

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 2件）

1. 著者名 Wanying Zhu, Yingying Lin, Li Zhu, Wahyudiono, Masaki Honda, Hideki Kanda, Motonobu Goto	4. 巻 6
2. 論文標題 Synthesis of Cerium Dioxide Nanoparticles by Gas/Liquid Pulsed Discharge Plasma in a Slug Flow Reactor	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 20966-20974
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.1c02463	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Wanying Zhu, Wahyudiono, Hideki Kanda, Motonobu Goto	4. 巻 7
2. 論文標題 Gas/Liquid Pulsed Discharge Plasma in a Slug Flow Reactor under Pressurized Argon for Dye Decomposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 12993-12999
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsomega.2c00320	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 anying Zhu, Wahyudiono, Hideki Kanda, Motonobu Goto
2. 発表標題 SYNTHESIS OF CERIUM DIOXIDE NANOPARTICLES BY GAS/LIQUID PULSED DISCHARGE PLASME IN A SLUG FLOW REACTOR
3. 学会等名 The 48th IEEE International Conference on Plasma Science（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Wanying Zhu, Wahyudiono, Hideki Kanda, Motonobu Goto
2. 発表標題 Dye Decomposition by Pulsed Discharge Plasma under a Pressurized Condition
3. 学会等名 応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021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
研究 分担者	本田 真己 (Honda Masaki) (60824191)	名城大学・理工学部・准教授 (33919)	
研究 分担者	高見 誠一 (Takami Seiichi) (40311550)	名古屋大学・工学研究科・教授 (13901)	

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
---------	---------