

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：24402

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21540511

研究課題名（和文） 液体が関与するプラズマ化学反応過程の解明

研究課題名（英文） A Study of Plasma Chemistry Involving Liquid

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

研究成果の概要（和文）：水中の気泡内で生成されるプラズマを用いた材料プロセスのための学術的・技術的基盤を確立するために、水が関与するプラズマ化学反応過程のモデル化、気泡発生過程のモデル化を行い、シミュレーションを可能にした。また、この知見を基にして、微小気泡を集積化した新規液中プラズマプロセスを提案した。更に、メチレンブルーの脱色実験を通して、その新規手法が材料プロセスに適用できることを実証した。

研究成果の概要（英文）： In order to establish scientific and technological foundation for materials processes using the plasmas generated in underwater bubbles, we have performed modeling and simulation of the plasma chemical reaction processes involving water and the bubble generation processes. Moreover, on the basis of these achievements, we have proposed a novel underwater plasma process using integrated micro bubbles, and proved its materials processing capability through methylene-blue-decolorization experiments.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2010 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：プラズマ化学、水中プラズマ、水浄化

1. 研究開始当初の背景

液中の放電現象は古くから知られており、第 1 期とも言える研究成果は 1970 年代の絶縁性誘電体の高電圧下での絶縁破壊の研究までさかのぼることが出来る。現在、この液体中の放電現象が再び注目を集めるに至っている。その理由は、従来抑制すべき対象であった高密度媒質である液中の放電を積極的に利用することによって、これまでに半導

体産業等にて発展してきた低密度媒質であるガス中のプラズマでは得られない反応場を実現できることにある。

具体的には、放電によって生成された反応性の化学種が気相分子や壁との衝突によって緩和や再結合を受ける時間が従来の気相と比べると極めて短く、非平衡物質がクエンチされ合成されること。従来ならば、ガス化し気相反応で合成していた物質が液中のプ

ラズマと液体との界面の反応を利用して液体に直接作用させることが出来ること。従来にはなかった「電界」「磁界」「高速度の電子やイオン」との相互作用が液相化学反応場に導入可能であり、新奇な化学反応と合成物質が期待されること。など、様々な新奇性が期待されているからである。近年では、液体に直接作用できる利点を活かし、液体浄化、液中からのナノ物質合成などの応用が報告されるようになった。しかしながら、液体が関与するプラズマ中における化学反応過程、液中でのプラズマ形成過程、更に、プラズマ形成前の気泡形成過程は、プロセス設計ができるほどには理解が進んでいない。

2. 研究の目的

液体が関与するプラズマ（特に水中の気泡内放電によるプラズマ）中における化学反応過程を実験とシミュレーションによって明らかにする。これにより、水の浄化等の応用が可能な新しい液体関与プラズマプロセスを提案し、設計が可能となる学術的・技術的な基盤を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 水が関与する気相化学反応過程のモデル化とシミュレーション

水が関与する気相プラズマを生成し、それによる有機物（メチレンブルー分子）の分解率を測定する。この時点では、比較的容易に得ることができ、分析も容易な水面上の気相プラズマを対象とする。同時に、水及びその分解生成物が関与する素反応に関する情報を収集し、それらを用いた反応モデルを作成する。このモデルを基にして、本研究で行う実験条件で計算機シミュレーションを行う。このシミュレーション結果が実験結果を説明できるようにモデルを修正し、最終的なモデルを構築する。これが水中の気泡内の化学反応モデルの基礎となる。

(2) 水中放電時の気泡形成過程のモデル化とシミュレーション

水中の気泡内プラズマの形成モデルを完成させるために、気泡そのものの形成過程のシミュレーションを行う。具体的には、気泡形成過程の基礎モデルとして、膜沸騰モデルを採用し、計算手法としては、レベルセット法を用いる。これにより、水中に置かれた二つの電極間に高電圧パルスを印加したときの気泡形成過程を模擬できるモデルを構築する。

(3) 新しい液体関与プラズマの提案

(1) と (2) によって構築したモデルを基にして、新しい液体関与プラズマ発生法を提案し、その能力を検証する。これにより、

(1) と (2) で得られた成果を基にすることで、確かに新規プロセスの構築が可能となることを実証する。

4. 研究成果

(1) 水が関与する気相化学反応過程のモデル化とシミュレーション

特殊な電極構造を有する水面上の放電を実現し、水中に含まれる有機分子（本研究ではメチレンブルー分子）が図1に示すように分解可能であることを実証した。また、発光分光測定により、有機分子の分解にOHラジカルが寄与していることが示唆された。更に、この放電によって得られるプラズマ中の化学反応過程を、各種の素反応過程を組み合わせることによって構築した。その際、放電支援ガスとしてアルゴンを添加した場合に、無添加の場合よりもメチレンブルー分子の分解効率が高いことを実験的に明らかにした。また、その原因が、水の電子衝突解離に加えて、アルゴンの準安定原子による水の分解と

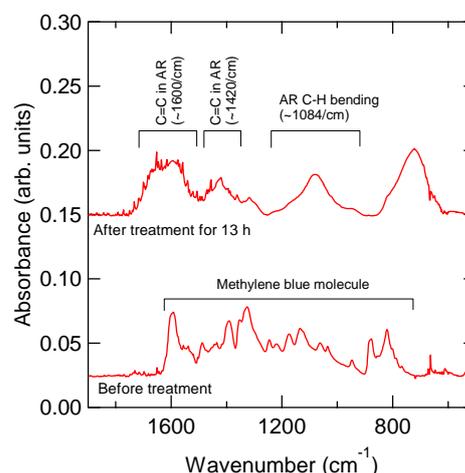


図1. 水が関与するプラズマによる処理前後のメチレンブルー水溶液の赤外吸収スペクトル。

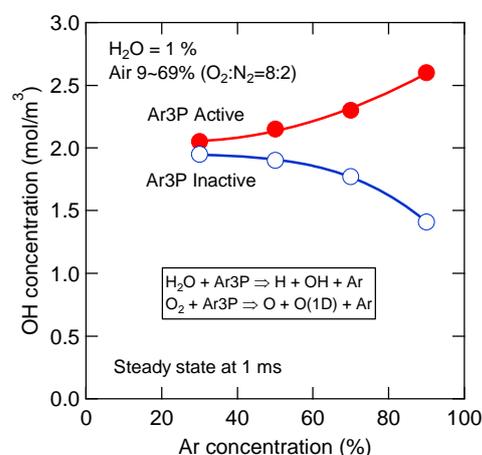


図2. OH密度に対するアルゴン準安定原子の効果。

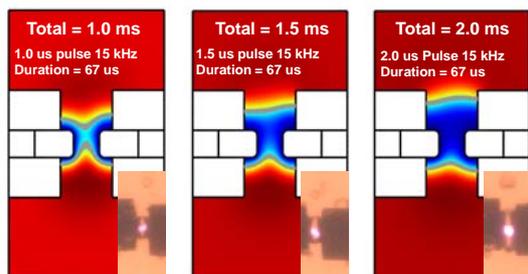


図3. 水中プラズマ形成前の気泡形成過程のシミュレーション結果。

OH ラジカルの生成が起こるためであることを、図2に示したシミュレーション結果から明らかにした。

(2) 水中放電時の気泡形成過程のモデル化とシミュレーション

液体中での気泡発生をモデル化するために、電極間の電界の計算、ジュール加熱による媒質の温度上昇、そして、沸騰による気泡発生までを、Maxwell の方程式、粒子連続の式、Navier-Stokes の式、二相媒質を扱う Level-Set 法を組み合わせることによってモデル化し、図3に示すように、気泡形成のシミュレーションを可能にした。次に、パルス幅の増加に伴って定常的に形成される気泡のサイズが大きくなる、という実験結果の模擬可能性を実証することで本モデルの妥当性を検証した。1回の気泡発生の時間スケールと多数回のパルス印加を行う際の時間スケールが大きくなることとなるため、現段階では、1回の気泡発生時のサイズが、電圧印加時間に対して、どのように変わるかを計算し、実験結果の傾向を模擬できるかどうかを検証した。その結果、概ね気泡のサイズの増加傾向を模擬できるモデルが構築できていることを明らかにした。また、こうした液体が関与するプラズマを用いたプロセス応用についても着手し、金ナノ粒子の合成や、カーボンナノチューブの表面修飾に利用できることを明らかにした。

(3) 気泡外物性の影響の解明

気泡内の電界分布が外部パラメータである印加電圧、液体導電率、液体誘電率等によってどのように変わるのかを系統的に調べ、液体中での気泡内放電に適した印加電圧や電極部材物性を選定するための指針を明らかにした。一方、泡の形状やサイズの変化の時間スケールは、放電現象の時間スケールと比べると極めて大きいため、放電現象にとっては泡の形状やサイズは変化していない、と仮定してもよい。そこで、上記で得られた泡の中に発生した電界をもとにしてプラズマ発生のモデル化も行い、水中気泡内放電を総合的にモデル化した。

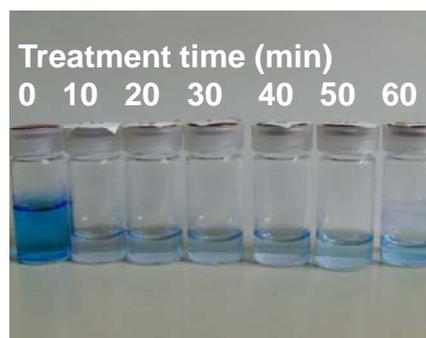


図4. 新規な集積化水中プラズマによるメチレンブルー水溶液の脱色の実証。

また、本研究によって構築したモデルを基にして考察することにより、多孔質材料を用いて微細泡を多数集積化した大容量のプロセスを提案し、実際に、図4に示すように、メチレンブルー分子の分解等への応用が可能であることを実証した。

以上の研究成果は、国内外で開催された会議にて6件の招待講演を受けるインパクトのある研究成果となった。

また、産業界からも注目され、産業界との共同特許出願につながった。

今後は、本研究によって得られたモデルを基盤として、電気的な放電以外の手法に基づく液体関与プラズマにも展開し、その学術的基盤を拡大する。また、そのようなプラズマを応用しようとする産業界とも連携し、新しい液体関与プラズマプロセスを提案してゆく。

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 5 件)

- ① S. N. Abolmasov, K. Tachibana and T. Shirafuji, Mechanisms of pattern formation in dielectric barrier discharges, IEEE Trans. Plasma Sci., Vol. 39, No. 11, pp.2090-2091 (2011).
- ② K. Denpoh and T. Shirafuji, Modification of semianalytical finite element model for radio frequency sheaths in single- and dual-frequency capacitively coupled plasmas: II. Effects of nonuniform bulk plasma density and charging at dielectric surface, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 50, No. 3, 036001 (6pp) (2011).
- ③ T. Shirafuji, J. Hieda, O. Takai, N. Saito, T. Morita, O. Sakai and K. Tachibana, FTIR study of methylene blue plasma degradation products

through plasma treatment on water, Proc. 2010 IEEE Region 10 Conf., Vol. TenCon2010, pp.1938-1942 (2010).

- ④ K. Denpoh and T. Shirafuji, Semianalytical finite element method model for radio frequency sheaths in single- and dual-frequency capacitively coupled plasmas, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 48, 090209 (3pp) (2009).

[学会発表] (計 19 件)

- ① T. Shirafuji, 3D integrated micro solution plasmas ~ Effects of electrical conductivity of liquid medium ~, The 5th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science, 2012年3月10日, 犬山, 日本.
- ② T. Shirafuji, Numerical investigation of bubble formation in solution plasma processing, The 4th International Conference on Plasma-Nano Technology and Science, 2011年3月11日, 高山, 日本.
- ③ T. Shirafuji, Solution plasma processing of carbon nano-fillers in ammonia aqueous solution for preparation of polymer nano-composite materials, The 57th International Symposium and Exhibition of American Vacuum Society, 2010年10月19日, Albuquerque, U.S.A.
- ④ T. Shirafuji, K. Asano, J. Hieda, N. Saito and O. Takai: Integrated-micro-solution plasma in porous dielectric electrodes and its application to water treatment, The 7th International Conference on Reactive Plasmas, The 28th Symposium on Plasma Processing, and The 63rd Gaseous Electronics Conference, 2010年10月7日, Paris, France.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 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：公立大学法人大阪市立大学，国立大学法人名古屋大学，株式会社栗田製作所

種類：特許

番号：特願 2012-81750

出願年月日：2012年3月30日

国内外の別：国内

名称：水処理方法および水処理装置
発明者：高井 治，齋藤 永宏，白藤 立
権利者：国立大学法人名古屋大学
種類：特許
番号：特願 2010-149629
出願年月日：2010年6月30日
国内外の別：国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]
ホームページ等
<http://www.t-shirafuji.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白藤 立 (SHIRAFUJI TATSURU)

研究者番号：10235757

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

高井 治 (TAKAI OSAMU)

関東学院大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：40110712

齋藤永宏 (SAITO NAGAIHIRO)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00329096

稗田純子 (HIEDA JUNKO)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：40566717