

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：17501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23360127

研究課題名(和文)OHラジカル発生器の開発と環境・生体反応への応用

研究課題名(英文)Development of OH radical generator and its application to environmental/biological reactions/

研究代表者

金澤 誠司(KANAZAWA, Seiji)

大分大学・工学部・教授

研究者番号：70224574

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,300,000円

研究成果の概要(和文)：大気圧放電プラズマによりOHラジカルを効果的に発生させて利用するために水膜状に水を供給したところにバリア放電を用いるリアクタを開発した。液中のOHラジカルを化学プローブ法で測定し、発生量やエネルギー効率がよいことを示した。3Dプリンターを世界で初めてこの放電プラズマリアクタの作製に導入した。設計の最適化の可能性を示した。

染料排水を処理する実験では、このリアクタが他の方式によるリアクタよりも脱色が早いことを実証した。さらに放電プラズマ処理を最終段に組み込んだ100Lの容量の排水を処理できる小型の処理装置も開発し、難分解性物質の処理を行った。

研究成果の概要(英文)：In order to generate OH radicals in atmospheric pressure discharge-induced plasmas, we have developed a new reactor which can be operated using a running water film by dielectric barrier discharge (DBD). The OH radicals in liquid were measured by the chemical probe method. It was found that the OH radical generation rate and energy efficiency in the water film type DBD was higher compared to the other discharge types.

Moreover, we have introduced 3D printing technology for the first time to the fabrication of non-thermal plasma reactors and verified the 3D printing technology could be used for the optimization of the non-thermal plasma reactor. In the experiment of decolorization of the dye solution, the performance using the developed reactor was superior to any other reactors. Finally we have developed a system which can be treated a 100 L liquid by the combination plasmas with filtration, and ozonation.

研究分野：放電プラズマ工学

キーワード：OHラジカル プラズマ 有害化学物質 大気圧放電 環境改善機器 化学プローブ法 3Dプリンター

1. 研究開始当初の背景

放電式のオゾン発生器(オゾナイザ)は、上下水道・産業排水の処理、プール・水族館・養殖場の水浄化、トイレ・畜舎・病院・ホテルの脱臭、食品の殺菌、パルプの漂白、半導体基板の洗浄やレジストの処理など、広範な用途で用いられている。しかしながら、近年、オゾン(O₃)では対応できないダイオキシンや医薬品、農薬などの難分解性有機化合物が、分解されないまま工場排水や下水処理水として河川へ流失し、水中生態系への環境ホルモンとなっていることが報告されている。活性酸素の一つであるヒドロキシラジカルは、きわめて高い酸化力を有し、あらゆる有機化合物の化学結合を切断することができるため、その有効活用法の確立が重要となっている。このような背景の下で、放電によるラジカル生成法は条件を制御することで極めて効率よく特定のラジカルを選択的に生成できる可能性を秘めている。大気圧放電プラズマの生成と計測および応用に注目が集まっている。

2. 研究の目的

ヒドロキシラジカル(・OH)を効果的に発生させて利用できるヒドロキシラジカル発生器(通称:「OHラジカル発生器」)を開発し、その発生量を評価し、さらにその応用を行うことを目的とする。本研究ではオゾン発生器(オゾナイザ)では処理できない難分解性物質やOHラジカルに由来する生体反応の解明に利用できるOHラジカル発生器を開発する。特に、これまで多くの研究で分解過程における反応キーラジカルと言われているOHラジカルを正確に測定することで、その根拠を明確にする必要がある。開発する発生器には性能としてOHラジカル発生量を示す。そのための方策として筆者が開発した化学プローブ法によるOHラジカル測定を試作したOHラジカル発生器の評価に用いながら開発していく。さらに工業的に利用できるプロトタイプのものを作製して実際に使用に供して評価を行う。

3. 研究の方法

OHラジカルを環境や生体の反応に応用する場合、水を介した放電プラズマの発生が重要となる。これまでに気液界面で放電プラズマを発生させるために多くの方式が考案されている。そこでまず最初に放電のタイプが異なるいくつかの発生器をそれぞれ試作してOHラジカル発生量を評価した。次に、開発した発生器のなかで最もOHラジカル発生量が高いものについて応用研究を展開した。難分解性物質として界面活性剤を取りあげて分解実験を行った。それと平行して発生器としての最適化をすすめるために新たな試作装置として3Dプリンターを導入し、発生器を作製した。また100Lオーダーの水処理ができる装置も開発した。

4. 研究成果

(1) 図1は本研究で評価した4つの気液界面放電プラズマ発生方式の装置の概略図とその放電の様子である。図1(a)は水中に設置した針対平板電極にパルス電圧を印加して発生する水中放電である。図1(b)は導電性ある水が電極の一部となることで、水面上に設置した針電極から放射状に広がるストリーマ放電を発生させるものである。図1(c)は水に低周波交流高電圧で発生したプラズマジェットを吹き付けるものである。図1(d)は水をリアクタとなるガラス管の壁面に流水膜として供給することにより水と放電を有効に接触させる方式のバリア放電である。これら各放電方式により発生したOHラジカル発生量とエネルギー効率を表1に示す。OHラジカル生成速度は $5 \times 10^{-5} \mu\text{mol/s}$ から $1 \times 10^{-2} \mu\text{mol/s}$ のオーダーとなり、生成エネルギー効率は 0.6 mg/kWh から 100 mg/kWh のオーダーと放電方式を工夫することでOHラジカル生成速度と効率を増加させることができる。特に水と放電の接触方法が極めて重畳で、流水膜に放電を作用させる図1(d)の方式が有効であることがわかった。

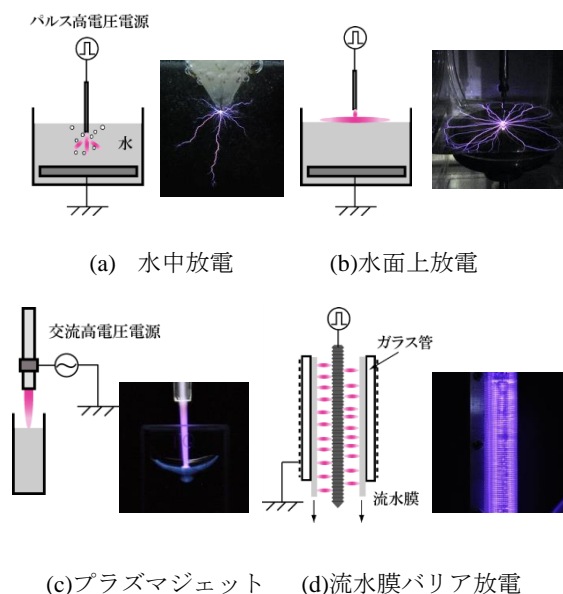


図1 気液混相空間でのプラズマ生成

表1 OHラジカル生成特性の比較

放電形式	放電条件	OH生成速度 [$\mu\text{mol/s}$]	OH生成効率 [mg/kWh]
水中放電	25kV, 10pps	1.3×10^{-4}	4.9
水面上放電	23kV, 20pps	9×10^{-5}	2.0
プラズマジェット	6kV, 20 kHz	5×10^{-5}	0.6
流水膜バリア放電	24kV, 100pps	1.4×10^{-2}	107.1

(2) 放電形式とともに重要な要素として反応器に注意をそそぐ必要がある。一般に研究室レベルで行われている実験で用いられるプラズマリアクタは、ガラス、セラミックス、アクリル、テフロンなどの絶縁素材からなる既存の大きさのチューブやプレートをもとに作製されることが多く、設計の自由度や最適化において制限を受ける。本研究では普及が進む3Dプリンターを導入してOHラジカル発生器の開発を行った。図2は流水膜バリア放電による水処理用のOHラジカル発生器の概略図である。3Dプリンターで作製した放電発生部(外径17.5 mm, 内径14.5 mm, 長さ120 mm)はABS樹脂で作製されており、その中心部にパルス高電圧を印加する内部電極であるネジ棒(M4, ステンレス製)を設置し、外周部分にはメッシュ電極(30 mesh, 長さ120 mm, ステンレス製)を密着するように設置した。電源には磁気パルス圧縮型パルス電源(末松電子製作所, MPC3010S-50SP)を用いた。水はポンプによりリアクタ上部のアクリル円筒より供給し、ガラス管の内壁面を膜状に流下し、下部のアクリル円筒で受けて、0.5 ~ 2 L/minの流量で再循環する。

図3は、3Dプリンターで作製したOHラジカル発生器とその放電の様子である。リアクタの素材はABS樹脂であり、プラズマリアクタに要求される絶縁性能はこれまで使用されている絶縁物と比べて遜色ないが、耐熱温度は100°Cと若干低い。流水膜を用いたバリア放電形式では水がリアクタ壁面の冷却に作用する。放電特性は通常ガラス製リアクタよりも放電電流が小さくなるもののプラズマの発光状態は均一であり、放電は安定していた。着色液の脱色実験の結果を図4に示す。同じサイズの装置では通常ガラス製リアクタとほぼ同じ処理特性であることがわかり、放電プラズマリアクタとしての有効性が確認された。

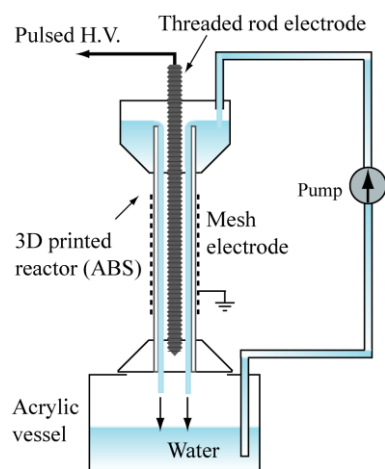


図2 流水膜バリア放電による水処理用のOHラジカル発生器

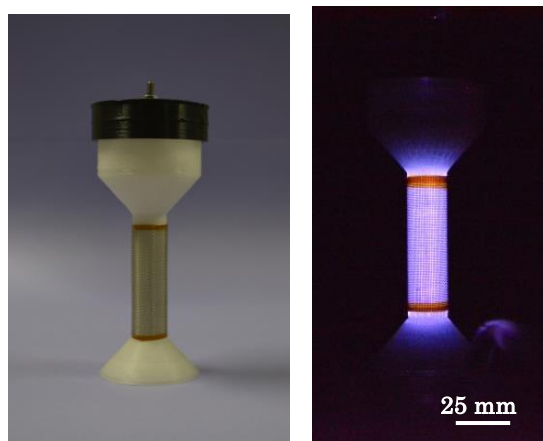


図3 3Dプリンターで作製したOHラジカル発生器とその放電の様子
(印加電圧 24 kV, 100pps, 水量 0.6 L/min)

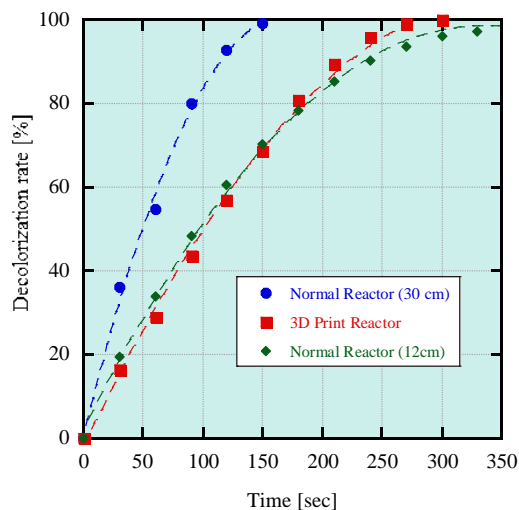


図4 3Dプリンターで作製したリアクタと通常ガラス管を用いたリアクタでの脱色特性の比較(放電部の長さ: 全て6cm, ガラス管の長さ: 12cmと30cm, 3Dプリンターのガラス管相当部分の長さ: 12cm, 色素: Indigo carmine, 濃度 10 mg/L, 処理液量 200 mL, 印加電圧: 24 kV, 100 pps)

さらに、これまでのリアクタでは実現できない液体が接触する壁面の表面積の増加を行うと処理効率がさらに向上することがわかった。

(3) 本研究で得られた知見をもとにOHラジカルを直接使用できるプロセスの構築を行った。オゾン処理の後段にOHラジカル発生器を設置した次世代の水処理システムの試作器を開発した。図5は今回構築した排水処理システムの概略図である。図6の写真はシステム全体の様子である。原水は、フィルターで濾過されたあと、オゾン接触槽で処理され、さらに放電プラズマ処理部へと移送され、最後に活性炭フィルターを通して処理される。放電プラズマは図2に示したバリア放電方式のOHラジカル発生器を10本並列化している。

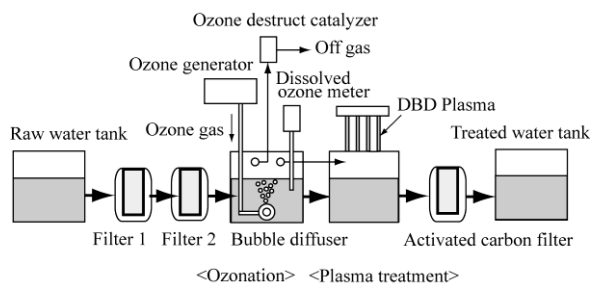


図5 OHラジカル発生器を組み込んだ水処理システム

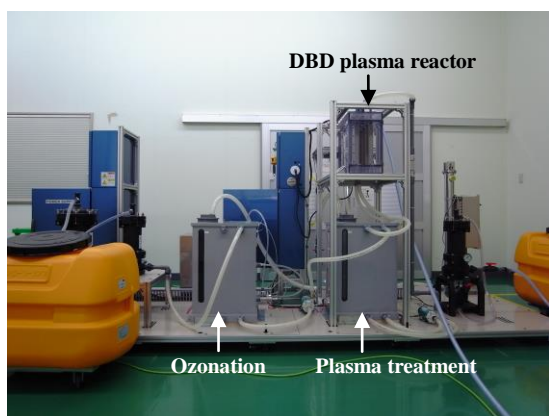


図6 次世代水処理システム (処理量 100 L)

排水処理システムの評価として、界面活性剤(直鎖アルキルベンゼンスルホン酸、LAS)を含んだ模擬排水の処理を行った。原水タンク内に100 Lの模擬処理水を入れ、LASの濃度は5 mg/Lとした。オゾン接触槽内の溶存オゾン濃度は7 ppmである。放電条件はパルス電圧が正極性24 kVで、パルス幅は100 ns、繰り返しは100 ppsである。表2にオゾン単独処理、プラズマ単独処理、及びオゾンとプラズマの複合処理による結果を示す。オゾンによるバブリング処理は15分または30分実施した。プラズマ処理は1時間実施した。複合処理はオゾン処理を15分行ったあとにプラズマ処理を1時間行った。結果より両方の処理を組み合わせることで高い分解率を得ることができている。開発した排水処理システムの有効性が確認された。

(4) 研究目標として、1) 発生装置の開発、2) 基礎特性の解明、3) 応用研究の実施、の3項目を設定した。研究項目1)のOHラジカル発生器の開発においては、OHラジカルを効果的に発生する放電形式として気液界面放電が有望であることを示し、水膜状に水を供給したところにバリア放電を用いるリアクタを開発した。3Dプリンターを世界で初めて放電プラズマリアクタの作製に導入し、その有用性を実証した。3Dプリンターを用いることでOHラジカル発生器としての最適化が可能となった。

研究項目2)のOHラジカルの計測では、液中のOHラジカルを測定できる化学プローブ法の有用性を確認した。特にオゾンが共存する場合には、発生源から離れた場所でもオゾン由来のイオンと水との反応によるOHラジカルの生成が起きることがわかった。また、OHラジカルの濃度を高めるためには、強い放電で高濃度化をはかると再結合反応により生成したOHラジカルが逆に減少するため、放電のための印加電圧を高く設定しないほうがよいことがわかった。

研究項目3)の応用研究においては、染料排水の処理では、気液界面放電を用いることでOHラジカルの生成が増し、他の方式よりも液体の脱色が早いことを実証した。放電プラズマ処理を最終段に組み込んだ100 Lの容量の排水を処理できる処理装置を開発し、難分解性物質の処理に適用している。今後さらに装置の改良を行い、次世代の放電プラズマによる水処理装置としての普及をはかる予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計14件)

- ① H. Fujita, S. Kanazawa, K. Ohtani, A. Komiya, T. Kaneko, T. Sato, "Initiation process and propagation mechanism of positive streamer discharge in water", *Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol.116, No.12, 2014, 213301, DOI: 10.1063/1.4902862
- ② T. Yuji, N. Mungkung, H. Kawano, S. Kanazawa, T. Ohkubo, H. Akatsuka, "Laser-Induced Fluorescence Detection of OH Radicals Generated by Atmospheric-Pressure Nonequilibrium DC Pulse Discharge Plasma Jets", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, 査読有, Vol.42, No.4, pp. 960-964, 2014, DOI: 10.1109/TPS.2014.2306199
- ③ H. Fujita, S. Kanazawa, K. Ohtani, A. Komiya, T. Kaneko and T. Sato, "Fast propagation of an underwater secondary streamer by the appearance of a continuous component in the discharge current", *Europhysics Letters EPL*, 査読有, 105, 15003, 2014, DOI: 10.1209/0295-5075/105/15003
- ④ S. Kanazawa, S. Geng, T. Okawa, S. Akamine, R. Ichiki, "Improvement of Surfactant Decomposition by Superposition of Pulsed Discharge on the Water and Ozone Injection", *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 査読有, Vol.7, No.1, pp.21-25, 2013 <http://www.iesj.org/html/service/ijpest.html>
- ⑤ S. Kanazawa, T. Furuki, T. Nakaji, S. Akamine, R. Ichiki, "Application of chemical dosimetry to hydroxyl radical

measurement during underwater discharge”,
Journal of Physics: Conference Series, 418,
査読有,012102, 2013,
DOI: 10.1088/1742-6596/418/1/012102

- ⑥ R. Ichiki, S. Kanazawa, K. Tomokiyo, S. Akamine, M. Kocik, J. Mizeraczyk, “Investigation on Three-Dimensional Characteristics of Underwater Streamer Discharges”, Japanese Journal of Applied Physics, 51, 10, 106101, 2012
DOI: 10.1143/JJAP.51.106101
- ⑦ S. Kanazawa, H. Kawano, S. Watanabe, T. Furuki, S. Akamine, R. Ichiki, T. Ohkubo, M. Kocik, J. Mizeraczyk: “Observation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of liquid”, Plasma Sources Science and Technology, 20, 3, 034010, 2011
DOI: 10.1088/0963_0252/20/3/034010

[学会発表] (計 56 件)

- ① 金澤誠司、放電プラズマによる水処理の展開に向けて、2015 年度第一回静電気学会研究会、新研究会「放電プラズマによる水処理研究委員会」キックオフ講演会、2015 年 3 月 6 日、東京大学（東京都文京区）
- ② 金澤誠司、気液界面プラズマの発生と活性酸素の計測（招待講演）、第 8 回高度物理刺激と生体応答に関する研究分科会、2015 年 1 月 21 日、JR 博多シティ会議室（福岡県福岡市）
- ③ 金澤誠司、3D-printed atmospheric-pressure plasma reactor（招待講演）、KJPE 2014, The 3rd Korea-Japan Conference on Plasma and Electrostatics Technologies, 2014 年 11 月 6 日、Ocean Suites Jeju Hotel,（済州市、韓国）
- ④ 金澤誠司、Development of Novel Non-thermal Plasma Reactors as an Effective Generation of Reactive Oxygen Species（招待講演）、ISPB 2014, 2014 年 8 月 18 日、Delpino Resort（束草市、韓国）
- ⑤ 金澤誠司、Non-thermal plasma reactor created via 3D printing technology, ISEHD 2014, 2014 年 6 月 24 日、ザ・ビーチタワー沖縄（沖縄県中頭郡北谷町）
- ⑥ 金澤誠司、Formation of OH and H₂O₂ in Water through Atmospheric Pressure Air-Liquid Interfacial Discharge, 2013 APSPT, 2013 年 12 月 22 日、National Chiao Tung University（新竹市、台湾）
- ⑦ 市來龍大、水中ストリーマ放電における分岐現象の統計学的解析、電気学会研究会、2012 年 10 月 23 日、佐賀大学（佐賀県佐賀市）
- ⑧ 金澤誠司、Observation of Liquid-Gas Phase Dynamics from Pre-breakdown to Post-discharge in a Single-shot Underwater Pulsed Discharge, 2nd ISNPEDADM, 2011 年 11 月 16 日、IRD

（ヌーメア市，ニューカレドニア）

[産業財産権]

○取得状況（計 1 件）

名称：ヒドロキシラジカルの測定装置及び測定方法

発明者：金澤誠司、市來龍大

権利者：国立大学法人 大分大学

種類：通常

番号：特願 2 0 1 0 - 2 4 5 2 4 2

特許第 5 7 4 0 1 3 8 号

出願年月日：平成 22 年 11 月 1 日

取得年月日：平成 27 年 5 月 1 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://elecls.cc.oita-u.ac.jp/plasma/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金澤 誠司 (KANAZAWA, Seiji)

大分大学・工学部・教授

研究者番号：70224574

(2) 研究分担者

市來 龍大 (ICHIKI, Ryuta)

大分大学・工学部・助教

研究者番号：00454439