

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：24402

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2009～2013

課題番号：21110003

研究課題名(和文)多相マイクロ不均質媒質中におけるプラズマ創成とその応用に関する研究

研究課題名(英文)Generation of Plasmas in Microscopically Non-uniform Multiphase Media and Its Application

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 50,000,000円、(間接経費) 15,000,000円

研究成果の概要(和文)：プラズマ液体ナノ界面の生成法として、液中において3次元的に多数集積化した微細な気泡内でプラズマを生成する3次元集積化マイクロソリューションプラズマを提案した。その生成装置の試作と動作確認を行い、優れた水処理能力や水中での材料プロセス能力を有することを明かにした。時間分解発光分光とプラズマ反応シミュレーションにより、その高い水処理能力の起源を明かにした。シミュレーションにより、プラズマ液体ナノ界面にナノスケールの空間電荷層が形成され、界面での選択的反応の可能性のあることを予測した。Er:YAGレーザーを用いたプラズマ/液体ナノ界面生成法の可能性についても検討し、滅菌効果を伴うことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Three-dimensionally integrated micro-solution plasma, in which the plasma-liquid nano interfaces are integrated, has been proposed. A proto-type reactor has been manufactured, which has excellent water treatment efficiency. The origins of the high efficiency have been clarified through time-resolved optical emission spectroscopy and plasma chemical reaction simulations. It has been predicted that a nano-scale space-charge layer is formed beneath the liquid surface in contact with plasma, and that semi-preferential reactions can occur between gas-phase species and liquid-phase ions. Er:YAG laser irradiation on water has been investigated as an alternative method for generating plasma-liquid nano interfaces, and proved to be accompanied by sterilization effects.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎

キーワード：プラズマ 液体 バブル ナノ界面 ゆらぎ 電気化学 水浄化 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

高密度と低密度が混在する媒質における放電現象は古くから知られており、1970年代の絶縁性誘電液体の絶縁破壊の研究までさかのぼる。この液体中放電現象が再び注目を集めている。その理由は、抑制対象であった高密度媒質(液中)の放電を積極的に利用することで、半導体産業等で発展した低密度媒質中(ガス中)プラズマでは得られない反応場を実現できることである。

具体的には、反応性化学種が気相分子や壁との衝突によって緩和・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。また、従来は気化して気相反応合成していた物質がプラズマ/液体界面反応を利用して液中に直接合成することができる。更に、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でき、新奇な化学反応と合成物質が期待される。既に液体浄化やナノ物質合成などの応用が報告されているが、まだ学理に基づくプロセス設計がなされている段階ではない。

高密度媒質である溶液中に様々な形状やサイズを伴って形成される泡の中でのプラズマ(以下、ソリューションプラズマ; SP)には、従来のプラズマでは無視されていた因子が重要な側面を持つことになる。例えば、泡の中のプラズマと気液界面までの距離は、大きな時間的・空間的揺らぎを伴っていることになり、それが液体の改質等の効率等に大きく関与すると考えられる。また、プラズマ中で生成された活性種は、気体と液体の境界面に存在する急峻な局所密度勾配の程度からナノスケールとなるプラズマ液界面を経由して液体中に作用する。

図1はプラズマと液体のナノ界面において予測される各種現象をまとめたものである。

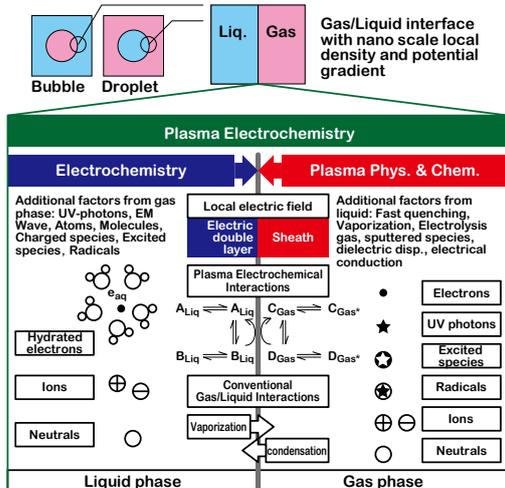


図1 プラズマ液ナノ界面の概念図。

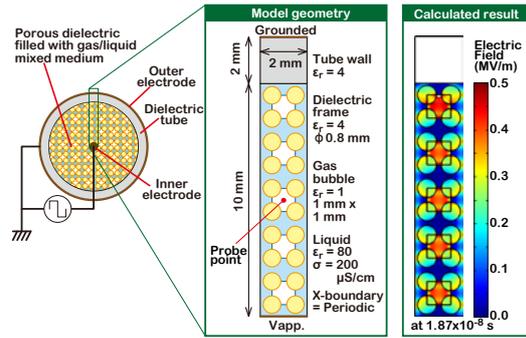


図2 3D-IMSP リアクターの概念図と得られる電界の空間分布の一例。

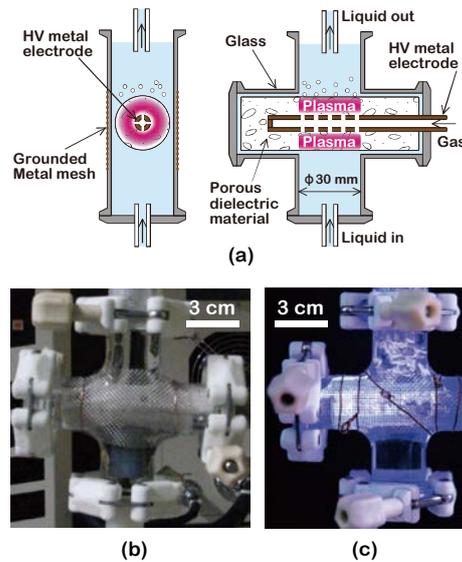


図3 (a) 試作版 3D-IMSP リアクターの概念図, (b) その外観, 及び (c) プラズマ生成中の発光の様子。

プラズマが接する従来の対象物であった固体と異なり、プラズマと接する液体はそれ自身が置かれた状況によってダイナミックに変化する要素を持っており、産業応用に向けた取り組みが既になされていることに加えて、新たな反応場の学理を構築するという意味で、学問的にも極めて興味深い研究対象である。

2. 研究の目的

本研究では、研究対象となる主な二相混合媒質として、液体と気体の混合相を対象とし、以下の目的を設定した。

まず、このような媒質においてプラズマ生成が可能な方法や条件を探索する。次に、材料プロセスに適用した場合におけるプロセスの状態やプロセス結果の各種外部パラメータ依存性の調査をする。その調査結果を基にして、その材料プロセスのメカニズムを明

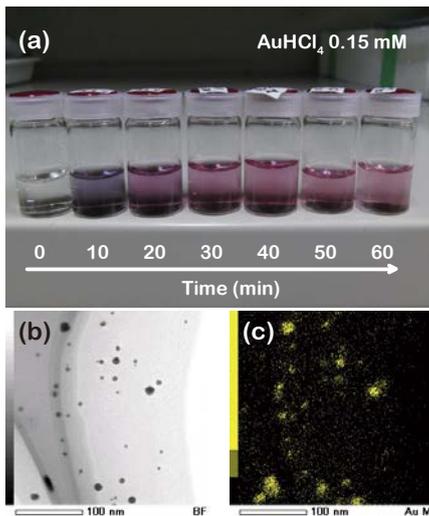


図4 (a) HAuCl₄水溶液を3D-IMSP処理した際の液体色の変化, (b) 得られたナノ粒子のSTEM明視野像, 及び (c) STEM観察領域における金のEDSマッピング像.

かにするとともに, 優れた液体処理能力を有するプロセスに展開し, 産業応用の可能性を示す. また, 従来のプラズマと固体が接するプロセス技術に対して, プラズマと液体が接するプロセス技術に特有の現象を明かにし, その現象を説明する学理を構築すると共に, その産業応用面を探索する.

3. 研究の方法

(1) 液中微細気泡内プラズマ生成

最も簡単な液中の気泡内プラズマとして, 液中に埋没した一対の電極の間のプラズマ(0次元SP; 0D-SP)を生成し, その基本特性を調べ, 次に, 気泡内プラズマが多数液中に分散したもの(3次元集積化マイクロSP; 3D-IMSP)を実現できる装置を製作し, その基本特性と液体処理能力を評価する.

(2) その場診断とシミュレーションによる応場解析

主として発光分光法により液中の気泡内プラズマのその場診断を実施し, 液体処理のメカニズムを調べる. 必要に応じて, 計算機シミュレーションを用い, 実験結果から推測されるメカニズムを半定量的に検証する.

(3) 媒質特性に対する依存性

媒質の物性の中でも, 放電現象への影響が大きいと考えられる電気的特性が液中気泡内プラズマの特性に及ぼす影響を調べる.

(4) 応用展開

水浄化技術や物質合成技術等への応用展開を見据え, その可能性を示す.

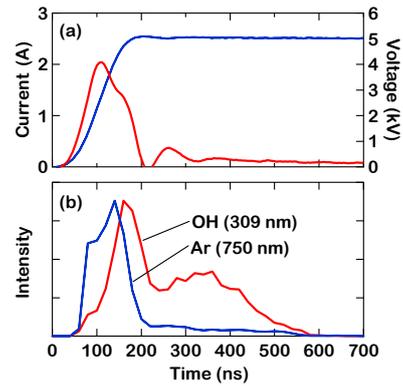


図5 (a) 電圧・電流, 及び (b) Ar, OH (A) の発光強度の時間変化.

4. 研究成果

(1) 液中微細気泡内プラズマ生成と応用展開

0D-SPにより多層カーボンナノチューブのニトロ化と分散性向上が可能であることを明かにした. 次に, 図2に示すような3D-IMSP装置構造を提案し, 液体の電気的特性の違い, パルス電圧の立ち上がり特性, リアクター部材の誘電特性が, 気泡内の電界強度に与える影響を明かにした. 試作装置を製作し, 図3に示すように, 液体中において多量のマイクロプラズマが生成されることを実証した. また, 3D-IMSPによる水中メチレンブルー分子の分解速度とエネルギー効率, 0D-SPと比較して, それぞれ7倍, 15倍となることを明かにした. 物質合成プロセスへの応用についても検討し, 金ナノ粒子の合成を試みた. 図4に示すように, 金ナノ粒子のプラズモン共鳴吸収による着色, 走査透過電子顕微鏡(STEM)観察, エネルギー分散型蛍光X線分析(EDS)により金のナノ粒子の合成を確認した.

(4) 3D-IMSPの診断とシミュレーション

3D-IMSPがメチレンブルー分子の分解を高効率で行うことができる原因を明らかにするために, 発光分光による診断を行った. 従来の0D-SPの発光スペクトルにおいては, OH(A²Σ⁺) (以下, OH(A)) (309 nm)の発光強度よりもHα (656 nm)やO (777 nm)の発光強度が強かった. これに対し, 3D-IMSPの発光スペクトルにおいては, HαやOよりも, OH(A)の発光強度が強かった. 従来の0D-SPが100%の水蒸気の放電で生成されているのに対し, 3D-IMSPがArガスと気泡内面から供給される水蒸気の混合ガスの放電で生成されている. この違いがOH(A)の生成効率にどのような影響を及ぼすのかを明らかにするために, 数値シミュレーションによってOH(A)の生成過程を調べた. その結果, 3D-IMSPの放電条件下では, 水分子の電子衝突解離に加えて, Arの準安定原子Ar(3P)との衝突による水分子の解離によって生成されるOH(A)が大き

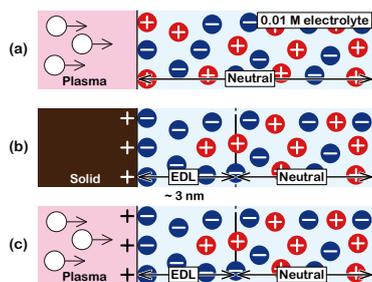


図 6 (a) 従来のプラズマ液海面の描像, (b) 個体電極と接する液体の電気化学的描像, および (c) プラズマ液海面の電気化学的描像.

く寄与していることを明かにした.

更に詳細な 3D-IMSP 中の反応メカニズムの検討を行うために, 時間分解発光分光を行った. 図 5 は, 電圧・電流波形, 及び Ar, OH(A) の発光強度の時間依存性である. 3D-IMSP の一つの気泡内の放電は, 誘電体バリア放電の様式で放電している. 従って, 電流は, 電圧の立ち上がりの時だけに顕著に観測され, それ以外の時間帯ではほとんど電流が流れていない. これを反映して, Ar の発光強度も, ほぼ電流と同期して発光している. OH(A) は Ar (3P) による間接的な水分子の分解によって生成されるため, Ar よりも時間遅れをもって最初のピークを迎えている.

主たる放電電流がほとんどゼロとなってしまった後の 200 ns 以降の時間帯に注目すると, Ar の発光強度が極めて微弱な発光強度になるのに対し, OH(A) の発光強度は再び増加し, 350 ns 付近で極大値をとる, という特異な挙動を示すことを明かにした. こうした長時間の OH(A) の発光が存在することは, 同時に基底状態の OH(X²Π) も長時間存在していることを意味し, 3D-IMSP の高効率メチレンブルー分解の起源のひとつであると考えられる. より詳細な反応シミュレーションに基づき, この特異な OH(A) の挙動を H₃O⁺ と電子の解離性再結合によって説明できることを明かにした.

(5) プラズマ液ナノ界面の電気化学

本領域発足当初は, 気相から供給される化学種が液面に作用するとき, ヘンリーの法則によって液体に溶ける, という描像が主であった. このとき, 気相化学種が液体に入り込む前の液面直下の状況は図 6(a) に示すように, バルク液体と同じであると仮定されている.

これに対し, プラズマと液体 (特に電界質溶液) の界面近傍を電気化学的な観点で見れば, プラズマは電極の役割を担っていると見ることができる. 固体電極が接する液体 (電解質溶液) の界面の電気化学的描像は図 6(b) の通りであり, 液面には中性のバルク部

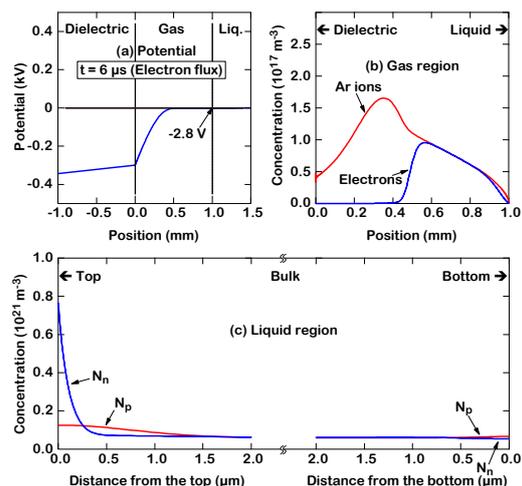


図 7 (a) 電位, (b) 気相の電子, イオンの濃度分布, 及び (c) 液相の正負イオンの濃度分布.

とは異なる空間電荷層が形成され, 電気二重層と呼ばれている. 従って, プラズマと接する液体の界面にも図 6(c) に示すように電気二重層が形成されていると考えられる. その形成メカニズムはプラズマのシース形成メカニズムとほぼ同じであり, その厚みはシースと同様にデバイ長の数倍となる. 液体 (特に電解質溶液) の場合, イオン密度が大きいため, その厚みがナノスケールとなる. 具体的には, pH = 7, プロトン濃度 10^{20} m^{-3} の脱イオン水に 0.4 V の直流電圧を印加した場合, アノード面近傍で pH = 10.5, プロトン濃度 10^{24} m^{-3} , カソード面近傍で pH = 3.5, プロトン濃度 10^{16} m^{-3} となり, ナノスケールの空間電荷層は, バルク液体中とは大きく異なる状態となる.

本研究では, プラズマと接する脱イオン水の表面近傍に形成される電気二重層の動的挙動をシミュレーションによって調べた. Ar ガスを用い, 20 kHz, 500 V の交流電圧で駆動される誘電体バリア放電の片方の電極が水で覆われている状態をモデルとした. このモデルにおいて, 電子が液面に照射される位相における電位, 気相の電子・正イオン, 液相の正負イオンの空間分布の計算結果を図 7 に示す.

液底面は通常の電気化学的モデルで記述される挙動をするが, 正イオンと負イオンの濃度はバルクとほぼ同じであり, 前述の固体電極表面のように数桁に及ぶ変化はしていない. これは, 液中の荷電粒子の輸送係数が気相と比較して小さいため, 電気二重層の形成に長時間 (約 3 秒) を要し, 20 kHz で変調された電位差に電気二重層の形成が追従していないためである. これに対し液表面では, プラズマからの電子の注入がある. そのため, 通常の電気化学で予測されるよりも高い濃

度の正イオンが界面に現れている。このことは、プラズマ液界面を電気化学的に取り扱うことは必要であるが、従来の電気化学をそのまま適用すればよいという訳ではないことを意味し、プラズマ物理化学と電気化学が融合した新たな学理を拓くものになっていると考えている。

ここでは示していないが、正イオンが注入される位相でも同様の現象が生じ、交流電圧を印加した場合には、それらが交互に生じる。このとき、シミュレーション上の予測であるが、質量の違い等によって正負イオンの拡散速度が異なると、遅いイオンの方が電気二重層に残留し、気相からのラジカル種の作用を選択的に受けることを明かにした。

(6) Er:YAG レーザーを用いたプラズマ生成の可能性

Er:YAG レーザーを用いた液中プラズマ生成の可能性について検討した。プラズマ生成の確証は得られなかったが、虫歯菌が不活化されることが明らかになった。

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 15 件)

- ① T. Shirafuji, A. Nomura, and Y. Himeno: Three-dimensionally integrated micro-solution plasma: Numerical feasibility study and practical applications, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **34**, 523-534 (2014). DOI [10.1007/s11090-014-9544-2] 査読有
- ② T. Shirafuji, A. Nakamura, and F. Tochikubo: Numerical simulation of electric double layer with dielectric barrier discharge -Effects of ion transport parameters in liquid-, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 03DG04 (6pp) (2014). DOI [10.7567/JJAP.53.03DG04] 査読有
- ③ T. Shirafuji, Y. Ogura, and Y. Himeno: Time-resolved optical emission spectroscopy on three-dimensionally integrated micro solution plasmas, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **53**, 010211 (6pp) (2014). DOI [10.7567/JJAP.53.010211] 査読有
- ④ T. Shirafuji, J. Ueda, A. Nakamura, S. -P. Cho, N. Saito, and O. Takai: Gold nanoparticles synthesis by using three-dimensionally integrated micro-solution plasmas, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 126202 (5pp) (2013). DOI [10.7567/JJAP.52.126202] 査読有
- ⑤ T. Shirafuji and Y. Himeno: Generation of three-dimensionally integrated micro-solution plasmas and its application to decomposition of methylene blue molecules in water, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 11NE03 (5pp) (2013).

DOI [10.7567/JJAP.52.11NE03] 査読有

[学会発表] (計 120 件)

- ① T. Shirafuji: "Nano-interface" and "fluctuation" in material processing using plasma in liquid, International Workshop on Control of Fluctuation of Plasma Processes = Joint International Workshop between "Frontier science of interactions between plasmas and nano-interfaces" and "Plasma medical innovation", 2014年2月3日, 福岡.
- ② T. Shirafuji, N. Saito, and O. Takai: 3D Integration of micro-solution plasmas in trabecular-bone-like cellular structure for in-line liquid processing, The 14th International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 2014年1月25日, 岐阜.
- ③ T. Shirafuji, N. Saito, and O. Takai: Three dimensional integration of micro solution plasmas for plasma electrochemical material processing, International Conference on Surface Engineering, 2013年11月19日, Busan, Korea.
- ④ T. Shirafuji: Three-dimensional integration of micro solution plasmas and its application to material processing in large volume liquid, The 21st International Symposium on Plasma Chemistry, 2013年8月9日, QLD, Australia.
- ⑤ T. Shirafuji: Solution microplasma: generation, diagnostics and application, The 7th International Workshop on Microplasmas 2013, 2013年5月21日, Beijing, China.
- ⑥ T. Shirafuji: Three-dimensional integrated micro solution plasmas for nano materials processing, The 65th Gaseous Electronics Conference, 2012年10月23日, Texas, U.S.A.
- ⑦ T. Shirafuji: Plasmas in contact with aqueous solution - From plasma chemistry toward plasma electrochemistry, Plasma Processes: Past, Present and Perspectives, 2012年6月22日, Bari, Italy.
- ⑧ T. Shirafuji: Three-dimensional integrated micro solution plasmas for nano materials processing, Topical Workshop on Green Plasma-Nano Technology - Green Energy and Flexible New Materials -, 2011年10月28日, Seoul, Korea.
- ⑨ T. Shirafuji, J. Hieda, N. Saito, and O. Takai: Application of integrated micro solution plasma to decomposition of organic substances in water, The 20th International Symposium on Plasma Chemistry, 2011年6月27日, Pennsylvania, U.S.A.
- ⑩ T. Shirafuji, K. Asano, J. Hieda, N. Saito, and O. Takai: On the possibility of micro-solution

plasma for materials processing, The 11th International Symposium on Biomimetic Materials Processing, 2011年1月28日, 名古屋.

[図書] (計4件)

- ① T. Shirafuji: Sterilization and Disinfection by Plasma: Sterilization Mechanisms, Biological and Medical Applications (Akikazu Sakudo and Hideharu Shintani 編), Nova Science Publishers, 2011, 総頁 239, 担当 pp. 111-122.
- ② 白藤 立: 基礎からわかる水の応用工学 (高井 治 編), 日刊工業新聞, 2011, 総頁 194, 担当 pp. 1-27.

[産業財産権]

○出願状況 (計4件)

- ① 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 号
出願年月日: 2012年3月30日
国内外の別: 国内
- ② 名称:液中連続プラズマ生成のための電源装置
発明者: 高井 治, 齋藤 永宏, 白藤 立, 稗田 純子, 西村 芳実, 菱田 茂二, 柿谷 真一
権利者: 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 2010-157116 号
出願年月日: 2010年7月9日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計1件)

- ① 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: 特許第 5445966 号
出願年月日: 2014年1月10日
国内外の別: 国内

[その他]

- ① 研究室 Web サイト
<http://t-shirafuji.jp/>
- ② 後藤哲男著「歯科レーザー最前線ライトタッチ・レーザー治療は「痛くない」「抜かない」って、本当ですか？」(大空出版,

2013) において本研究活動が紹介された。

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究協力者

橘 邦英 (TACHIBANA, Kunihide)
大阪電気通信大学・工学部・教授
研究者番号: 40027925

酒井 道 (SAKAI, Osamu)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 30362445

高井 治 (TAKAI, Osamu)
関東学院大学・工学部・教授
研究者番号: 40110712

齋藤 永広 (SAITO, Nagahiro)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 00329096

石崎 貴裕 (ISHIZAKI, Takahiro)
芝浦工業大学・工学部・准教授
研究者番号: 50397486

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

高橋 憲司 (TAKAHASHI, Kenji)
金沢大学・自然システム学系・教授
研究者番号: 00216714

枋久保 文嘉 (TOCHIKUBO, Fumiyoshi)
首都大学東京・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 90244417

後藤 元信 (GOTO, Motonobu)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 80170471

村上 朝之 (MURAKAMI, Tomoyuki)
東京工業大学・大学院総合理工学研究科・助教
研究者番号: 40566717

田中 健司 (TANAKA, Kenji)
大阪市立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 20254386