

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04114

研究課題名(和文) 水上直流コロナ放電によって液中に供給された活性酸素種の化学反応解析

研究課題名(英文) Numerical analysis for reactive oxygen species on decomposition of acetic acid in water using DC corona discharge

研究代表者

見市 知昭 (Miichi, Tomoaki)

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号：40368139

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：直流コロナ放電を液面に照射すると活性酸素種がイオン風によって液中に供給され、液中反応を経てOHラジカルが生成する。しかしながら、供給された活性酸素種の種類や液中での反応過程は未解明であった。そこで本研究では、水上の活性酸素種の調査および液中化学反応シミュレーションによる反応過程の解析を行った。その結果、直流コロナ放電によってO₃⁻が液中に供給されている可能性を見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

直流コロナ放電を用いることで、従来から用いられているオゾンや過酸化水素だけでなく、負イオンであるO₃⁻を液体に供給できる可能性がある。また、シミュレーションでは、O₃⁻の供給量を放電電流値から算出した。この計算結果が、実験結果により近くなったことから、O₃⁻の供給量を放電電流によって制御できる可能性がある。以上の研究成果より、放電プラズマを用いた水処理や殺菌などの応用技術の更なる発展が期待できる。

研究成果の概要(英文)：OH radicals are generated in the liquid by corona-discharge irradiation. However, the chemical reaction process in the liquid is currently unavailable in detail. Therefore, in this study we investigated the characteristics of acetic acid decomposition on a negative DC corona discharge and analyzed the reaction process by simulating a chemical reaction in the liquid. The results of experiment and simulation show the same trend on time variation of acetic acid concentration. Therefore, the simulation model that considers the supply of ozone, hydrogen peroxide and O₃⁻ can confirm the change in acetic acid concentration. Our results indicate that negative ions such as O₃⁻ can be used for water treatment by DC corona discharge.

研究分野：放電化学

キーワード：水上直流コロナ放電 活性酸素種 液中化学反応 シミュレーション 赤外吸収分光分析

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気圧プラズマによって気液界面で生成した活性酸素種を液中に溶存させ、それらを水処理やバイオ・医療に応用する新技術が注目されている。活性酸素種の中でも OH ラジカルと H_2O_2 ラジカルは酸化力や殺菌力が高いため、関心が高い。我々はこれまでの研究で、水上直流コロナ放電によって発生したイオン風を用いて気相中の活性酸素種を液中に供給し、液中反応を経ることで OH ラジカルが生成することを明らかにした。しかしながら、どのような活性酸素種が液中に供給され、さらに液中でどのような化学反応が生じているのかは未解明である。

2. 研究の目的

我々は、 H_2O_2 ラジカルが水上コロナ放電によって生成していると考え、赤外吸収分光システムを用いて水上の放電生成物の測定を行った。さらに、コロナ放電によって気相から液中に供給された複数の活性酸素種の化学反応を明らかにするために水中有機物の分解実験と液中化学反応のシミュレーション解析を行った。

3. 研究の方法

図1に放電リアクタの概略図を示す。リアクタ上部に高電圧側の電極、リアクタ下部に接地側の電極を設置し、高電圧側の電極はステンレス製線、接地側の電極はステンレス製板とした。実験には外径 0.2 mm の線電極（以降針状電極）を 72 本用いた。42 mL の溶液をリアクタに入れたとき、リアクタの底から水面までの距離は 6 mm であり、水面から針状電極の先端までの距離は 4 mm であった。針状電極に負の直流高電圧を印加すると、針状電極の先端に直径約 0.5 mm の球状グローコロナ放電が発生した。いずれの実験においてもリアクタ印加電圧と放電電流はそれぞれ 5.6 kV と 0.73 mA であった。

図2に赤外吸収分光システムの概略図を示す。リアクタ内部の放電生成物を測定するために FTIR (VIR-200、Jasco) と高感度検出器がリアクタの両端に設置されている。FTIR から出力された赤外ビーム（直径 10 mm）は水面と針状電極の先端との間を通過し、高感度検出器に入る。

水中有機物の分解実験では、難分解性有機化合物のモデル物質である酢酸を処理対象とした。蒸留水（導電率 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）に酢酸を入れ、濃度は約 25 mg/L とした。溶液の pH は 4.0 であり、これに水酸化ナトリウムを加えて 7.5 に調整した。この溶液 42 mL をリアクタに入れ放電処理実験を行った。処理中、酸素又はオゾン (O_3) を 100 mL/min の流量でリアクタに供給した。

表1にシミュレーションにおいて考慮した液相反応を示す。これらは中性付近での反応を想定している。シミュレーションは 0 次元であり、表1に示した液相種のレート方程式は COMSOL Multiphysics ver.5.4 を用いて解いた。なお、Byproduct は反応に寄与しない無機化合物である。シミュレーションモデルではコロナ放電によって生成した活性酸素種が気相から液相に供給されると仮定した。

4. 研究成果

FTIR にラピッドスキャンを導入し 150 ms 間隔で 4000 ~ 1000 cm^{-1} の吸収スペクトルの連続測定を行ったが、水上の気相中の O_3 と水蒸気の吸収は確認できたものの、 H_2O_2 ラジカルは確認で

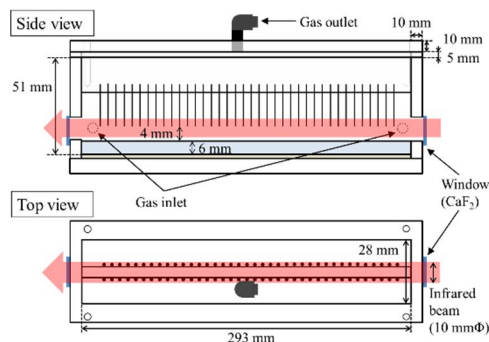


図1 放電リアクタの概略図⁽¹⁾

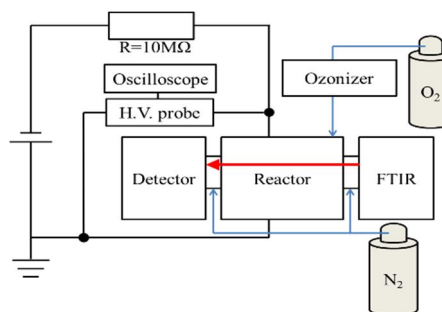


図2 赤外吸収分光システムの概略図⁽¹⁾

表1 液相化学反応⁽¹⁾

No.	Reaction	Rate coefficient
1	$\text{O}_3 + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{O}_2^\cdot + \text{HO}_2$	70 L/mol/s
2	$\text{O}_3 + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_3^\cdot$	2.8×10^6 L/mol/s
3	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$	6.5×10^{-3} L/mol/s
4	$\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	1.1×10^8 L/mol/s
5	$\text{O}_3 + \text{O}_2^\cdot \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_3^\cdot$	1.6×10^9 L/mol/s
6	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	1.0×10^4 L/mol/s
7	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^\cdot \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2 + \text{OH}^\cdot$	0.13 L/mol/s
8	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	2.7×10^7 L/mol/s
9	$\text{OH} + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^\cdot$	7.5×10^9 L/mol/s
10	$\text{OH} + \text{O}_3^\cdot \rightarrow \text{O}_3 + \text{OH}^\cdot$	2.5×10^9 L/mol/s
11	$\text{OH} + \text{O}_3^\cdot \rightarrow \text{O}_2^\cdot + \text{HO}_2$	6.0×10^9 L/mol/s
12	$\text{OH} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	5.5×10^9 L/mol/s
13	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	7.1×10^9 L/mol/s
14	$\text{OH} + \text{O}_2^\cdot \rightarrow \text{OH}^\cdot + \text{O}_2$	1.0×10^{10} L/mol/s
15	$\text{OH} + \text{HO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	5.0×10^9 L/mol/s
16	$\text{HO}_2 + \text{O}_2^\cdot \rightarrow \text{HO}_2^\cdot + \text{O}_2$	9.7×10^7 L/mol/s
17	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	8.6×10^5 L/mol/s
18	$\text{HO}_3 + \text{HO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{O}_2$	5.0×10^9 L/mol/s
19	$\text{HO}_3 + \text{O}_2^\cdot \rightarrow \text{OH}^\cdot + 2\text{O}_2$	1.0×10^{10} L/mol/s
20	$\text{HO}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$	1.4×10^5 1/s
21	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot$	2.6×10^{-5} 1/s
22	$\text{H}^\cdot + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1.3×10^{11} L/mol/s
23	$\text{HO}_2 \rightarrow \text{H}^\cdot + \text{O}_2^\cdot$	3.2×10^5 1/s
24	$\text{H}^\cdot + \text{O}_2^\cdot \rightarrow \text{HO}_2$	2.0×10^{10} L/mol/s
25	$\text{HO}_3 \rightarrow \text{H}^\cdot + \text{O}_3^\cdot$	3.7×10^4 1/s
26	$\text{H}^\cdot + \text{O}_3^\cdot \rightarrow \text{HO}_3$	5.2×10^{10} L/mol/s
27	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\cdot$	5.0×10^8 L/mol/s
28	$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2^\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^\cdot$	5.7×10^7 L/mol/s
29	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH} \rightarrow 0.4(\text{COOH})_2 + \text{Byproduct}$	8.5×10^7 L/mol/s
30	$(\text{COOH})_2 + \text{OH} \rightarrow \text{Byproduct}$	7.7×10^6 L/mol/s

きなかった。また、気相 O_3 濃度は放電処理開始より増加し、その後 3 分程度で飽和傾向を示した。気相 O_3 飽和濃度はコロナ放電のみの場合 1500 ppm であり、オゾンイザを用いることで 4400 ppm となることが明らかになった。

図 3 に初期 pH 7.5 の酢酸溶液における酢酸濃度の時間変化を示す。初期濃度に 10 % 程度の違いが見られたため、縦軸は初期濃度を 1 とした比率を用いている。気相 O_3 濃度が高い場合、酢酸濃度の減少割合は増加した。また、図 3 では外部から O_3 を供給し、コロナ放電を発生させなかった条件での結果も示している。この時のリアクタ内の気相 O_3 濃度は 3421 ppm であった。結果より明らかのように O_3 のみを供給した場合では酢酸を分解できないことがわかる。

初期 pH4.0 の場合、コロナ放電を照射すると溶液中では過酸化水素 (H_2O_2) と O_3 が検出され、 H_2O_2 濃度は放電時間とともに増加し、 O_3 濃度は 1 分程度で飽和する結果となった。このことから、コロナ放電によって H_2O_2 と O_3 が気相から液相に供給されたと考えられる。また、初期 pH7.5 にした場合、 H_2O_2 と O_3 の濃度は pH4.0 の時に比べて減少した。このことから初期 pH が中性付近に変化すると H_2O_2 と O_3 が反応して OH ラジカルが生成し、それによって酢酸が分解されたと考えられる。

以上のことから、シミュレーションモデルでは H_2O_2 と O_3 が気相から液相に供給されると仮定した。pH4.0 では H_2O_2 と O_3 との反応が起こりにくいことから、酢酸溶液の初期 pH を 4.0 とした時の実験結果から、 H_2O_2 と O_3 の吸収量を推定した。酢酸濃度の時間変化のシミュレーション結果を図 4 に示す。計算結果は実験結果と比較的似た傾向を示した。しかしながら、pH7.5 の場合での H_2O_2 と O_3 濃度の時間変化については異なる傾向を示した。

先のシミュレーションと実験の結果の一部は似た傾向を示さなかったことから、他の活性酸素種がコロナ放電によって生成し、液相に供給されている可能性がある。直流コロナ放電で生成している負イオンの主要なものの一つが O_3^- であるという報告があることから、ここでは H_2O_2 と O_3 に加えて O_3^- が気相から液相に供給されると仮定した。酸素雰囲気中の負極性コロナ放電の液面照射において液相での電気分解を確認できた⁽²⁾ことから、放電電流 0.73 mA を電気分解における電流として、これをファラデー定数 96500 C/mol と水量 42 mL で割ったものを O_3^- の吸収量とした。 O_3^- について考慮したモデルにおける酢酸濃度、 H_2O_2 濃度、溶存 O_3 濃度の時間変化を図 5 に示す。いずれのシミュレーション結果も H_2O_2 、 O_3 のみのシミュレーション結果と比べると実験結果に近いものとなった。

以上のことから、当初予想していた HO_2 ラジカルは検出できなかったものの、本研究では負イオンである O_3^- が液相に供給できている可能性を見出した。 O_3^- は大気圧質量分析計を用いることで実測可能であるが、定量的な評価は一般的に困難である。このことから本方式における O_3^- の効果を調べるためには液相化学反応シミュレーションの精度を高めしていく必要がある。

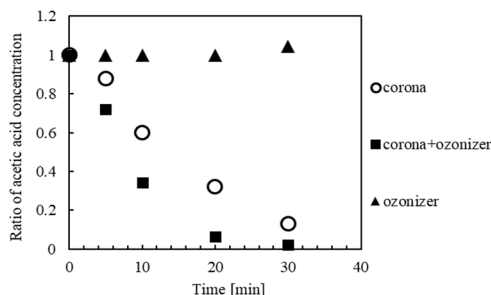


図 3 酢酸濃度の時間変化⁽¹⁾

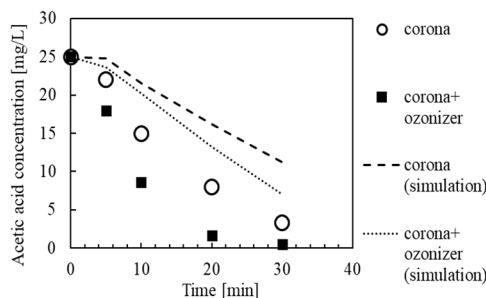
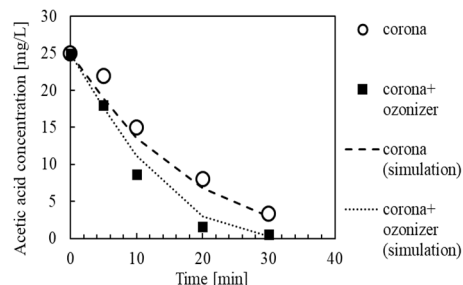
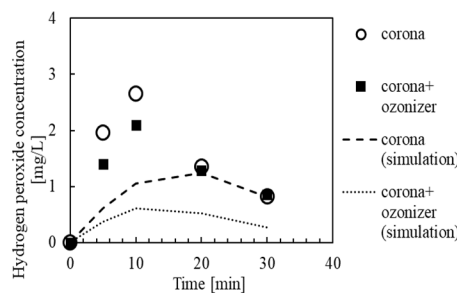


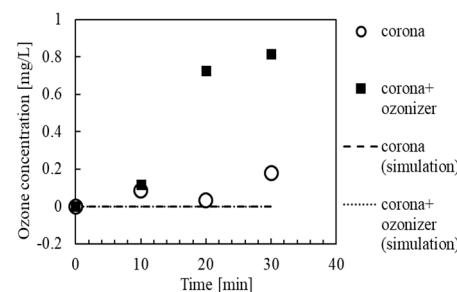
図 4 計算した酢酸濃度の時間変化⁽¹⁾



(a) 酢酸濃度の時間変化



(b) 過酸化水素濃度の時間変化



(c) 溶存オゾン濃度の時間変化

図 5 O_3^- を考慮して計算した各種濃度⁽¹⁾

参考文献

- (1) 川端唯斗, 眞銅雅子, 見市知昭: 直流コロナ放電を用いた酢酸の分解における負イオンの影響, 電気学会論文誌 A, Vol.141, No.4, pp.213-219, 2021
- (2) 伊藤誠治, 吉田恵一郎, 見市知昭: 直流コロナ放電による酢酸の分解と水中の pH 変化測定, 静電気学会誌 vol.44, No.3, pp.141-146, 2020

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8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 1件）

1. 著者名 Kawabata Yuito, Shindo Masako, Miichi Tomoaki	4. 巻 141
2. 論文標題 Effect of Negative Ions on Decomposition of Acetic Acid in Water using DC Corona Discharge	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials	6. 最初と最後の頁 213~219
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1541/ieejfms.141.213	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 -
1. 著者名 伊藤 誠治、吉田 恵一郎、見市 知昭	4. 巻 44
2. 論文標題 直流コロナ放電による酢酸の分解と水中のpH変化測定	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 静電気学会誌	6. 最初と最後の頁 141~146
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.34342/iesj.2020.44.3.141	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 川崎敏之、見市知昭、立花孝介、竹内希、金澤誠司	4. 巻 44
2. 論文標題 液中活性種の計測と化学反応シミュレーション	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 静電気学会誌	6. 最初と最後の頁 207~215
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 -
1. 著者名 竹内希、見市知昭、上原聡司、佐藤岳彦	4. 巻 44
2. 論文標題 プラズマによる水中有機物の分解と水中殺菌	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 静電気学会誌	6. 最初と最後の頁 230-238
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 T. Miichi	4. 巻 -
2. 論文標題 Influence of solution circulation on water treatment using corona discharge	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 USB Proceedings of The 11th International Symposium on Electrohydrodynamics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 Y. Kawabata, M. Shindo, T. Miichi	4. 巻 -
2. 論文標題 Numerical analysis for decomposition of persistent organic compounds in water using DC corona discharge	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 USB Proceedings of 4th International Symposium on New Plasma and Electrical Discharge Applications; and Dielectric Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 T. Miichi	4. 巻 -
2. 論文標題 Advanced oxidation process for water purification using DC corona discharge over water	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 USB Proceedings of ISNTP-11	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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 -

1. 著者名 見市知昭	4. 巻 -
2. 論文標題 直流コロナ放電とオゾンを用いた水処理	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 電気学会 放電 プラズマ・パルスパワー 合同研究会資料	6. 最初と最後の頁 ED-18-116
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
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15件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 川端 唯斗, 眞銅 雅子, 見市 知昭
2. 発表標題 直流コロナ放電を用いた酢酸の分解における負イオンの影響
3. 学会等名 令和2年電気学会基礎・材料・共通部門大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 浅井 宏大, 見市 知昭
2. 発表標題 直流コロナ放電を用いた水中難分解性物質の分解における針電極本数の効果
3. 学会等名 令和2年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 見市 知昭
2. 発表標題 直流コロナ放電を用いた液中難分解性物質の分解
3. 学会等名 静電気学会関西支部研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 誠治, 吉田 恵一郎, 見市 知昭
2. 発表標題 直流コロナ放電を用いた水処理における液中pHの変化
3. 学会等名 静電気学会関西支部研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 T. Miichi
2. 発表標題 Influence of solution circulation on water treatment using corona discharge
3. 学会等名 The 11th International Symposium on Electrohydrodynamics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Kawabata, M. Shindo, T. Miichi
2. 発表標題 Numerical analysis for decomposition of persistent organic compounds in water using DC corona discharge
3. 学会等名 4th International Symposium on New Plasma and Electrical Discharge Applications; and Dielectric Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川端唯斗, 眞銅雅子, 見市知昭
2. 発表標題 直流コロナ放電を用いた難分解性有機化合物の分解における液相化学反応過程の数値解析
3. 学会等名 第43回静電気学会全国大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 見市知昭
2. 発表標題 オゾンと直流コロナ放電を組合わせた促進酸化処理
3. 学会等名 第37回オゾン技術に関する講習会・見学会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松本崇志, 見市知昭
2. 発表標題 直流コロナ放電を用いて生成した活性酸素種の促進酸化処理への影響
3. 学会等名 令和元年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤誠治, 吉田恵一郎, 見市知昭
2. 発表標題 溶液循環型コロナ放電反応器による液中活性酸素種の生成特性
3. 学会等名 令和元年電気関係学会関西連合大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤誠治, 吉田恵一郎, 見市知昭
2. 発表標題 コロナ放電とオゾンを併用した水処理におけるpHの影響
3. 学会等名 2020年度静電気学会春期講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Miichi
2. 発表標題 Advanced oxidation process for water purification using DC corona discharge over water
3. 学会等名 The 11th International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 見市知昭
2. 発表標題 直流コロナ放電とオゾンを用いた水処理
3. 学会等名 電気学会 放電 プラズマ・パルスパワー 合同研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 久保基、見市知昭
2. 発表標題 水上コロナ放電処理における溶液循環の影響
3. 学会等名 第42回静電気学会全国大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 川端唯斗、見市知昭
2. 発表標題 直流コロナ放電とオゾンを併用した水処理
3. 学会等名 電気関係学会関西支部連合大会
4. 発表年 2018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	眞銅 雅子 (Shindo Masako) (10345481)	大阪工業大学・工学部・准教授 (34406)	

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