

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05963

研究課題名(和文) H₂O₂ラジカルの計測と液中化学プロセスへの応用研究課題名(英文) Application to liquid phase chemical process of H₂O₂ radical

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) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：我々は、大気圧放電プラズマによって気相中に生成した活性酸素種の液中化学反応に着目し、直流コロナ放電を用いてH₂O₂などの活性酸素種を発生させ、それらを赤外吸収分光分析によって測定することを試みた。また、直流コロナ放電を酢酸水溶液に照射し、その分解量を調べることで、気相中の活性酸素種の濃度と液中反応との関係について検討を行った。その結果、処理溶液のpHが酢酸分解に大きな影響を与えること、リアクタ内の気相オゾン濃度と水蒸気濃度が酢酸分解速度に影響を及ぼすことを明らかにした。これらの結果はオゾンとオゾン以外の活性酸素種がコロナ放電によって溶液に供給されていることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：The characteristics of acetic acid decomposition were investigated by a DC corona discharge over water. The corona discharge is 4 mm away from the water surface. Hence, this method does not directly treat water using discharge plasma. During corona processing, oxygen or ozone was supplied to the reactor. The optimal discharge treatment conditions were investigated by varying experimental condition. Results of treating aqueous solution of acetic acid with corona discharge showed that acetic acid can be decomposed, and that its decomposition amount heavily varies with pH of the solution. Next it was found that the decomposition rate of acetic acid increased when the gas flow rate was high at the same gaseous ozone concentration. Furthermore, as the gas flow rate increased, the concentration of the water vapor measured by infrared spectroscopy decreased. Our results indicate that ozone and the reactive oxygen species other than ozone are conveyed to water surface by a DC corona discharge.

研究分野：放電化学

キーワード：赤外吸収分光分析 水上直流コロナ放電 水処理

1. 研究開始当初の背景

大気圧放電プラズマ中の高エネルギー電子による化学反応によって生成する活性酸素 (Reactive Oxygen Species、以下 ROS) を水処理などの環境改善に利用する研究は、国内外の多くの機関によって行われている。ROS 中の代表例である OH ラジカル (以下 OH) は、従来技術で用いられるオゾンに比べ酸化力が高いことから、オゾンでは分解困難な有害有機物を分解することができる。しかし OH は寿命が短いという特徴もあり液中の物質と反応させるためには、水中や水面に放電プラズマを発生させるなどの工夫が必要である。

一方で低温プラズマと液体を接触させて行う液中プラズマプロセスが注目されており、材料合成や殺菌など幅広い分野で応用研究が進められている。特に液中殺菌では低周波プラズマジェットによって生成した気相中の ROS が液中に溶存し、液中の ROS となることで、各種の液中での化学反応に寄与していることが明らかになっている。また殺菌に大きく寄与していると考えられているのは OH ではなくヒドロペルオキシラジカル (以下 HO_2) とされている。先行研究では、プラズマジェットにより生成したスーパーオキシドアニオンラジカル (以下 O_2^-) が液中で化学平衡の状態にある HO_2 に変化して殺菌を行っているとして述べている。

我々は直流コロナ放電を発生させ、その時生成する ROS によって水溶液中の酢酸の分解を行ってきた。その結果、水面から 4mm 離れた位置にプラズマを発生させ、液面とプラズマは非接触の状態でも液中の酢酸が分解可能であることを明らかにしている。酢酸は ROS の中では OH と反応しやすく、他のものではほとんど分解できない。気相中で生成する ROS の中で OH は短寿命であり 4mm の移動および液中への溶存は困難であることから、この新たな知見は、OH 以外の ROS が液中に到達して、その後の反応で OH が生成されたことを示唆している。我々は、この他の ROS として O_3 だけでなく、 O_2^- 、 HO_2 の可能性があると考えた。

しかし、先行研究では気相および液中の O_2^- の測定を行っているものの、 HO_2 については測定されていない。同様に我々も HO_2 の測定はできておらず、気相で生成した HO_2 についての検討が十分に行われていない。

2. 研究の目的

本研究ではその場観測が可能な in-situ 赤外吸収分光分析システムを導入し、直流コロナ放電によって生成した気相中の HO_2 の測定を行う。放電プラズマによる水処理の研究において気相中の HO_2 に着目した研究例はなく、観測した HO_2 の信号強度と酢酸分解量との関係から、最適な分解処理条件の導出を行う。

3. 研究の方法

まず、基礎実験として水上直流コロナ放電によって HO_2 等の ROS が生成している根拠を示すために、図に示す装置で溶液の pH を変化させて酢酸分解実験を行い、その分解量について調査した。

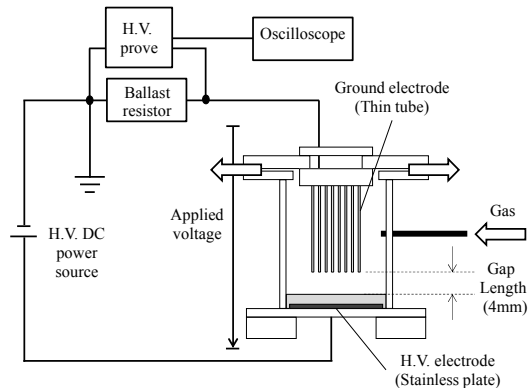


図 1 実験装置概略図 (出典: Miichi (2017)p.13)

次に、水上で生成した ROS 等の放電生成物を図 2 に示すような観測システムを用いて調査した。またコロナ放電単独ではなくオゾン外部から添加した条件で酢酸分解実験を行った。また図 3 に放電リアクタの詳細を示す。

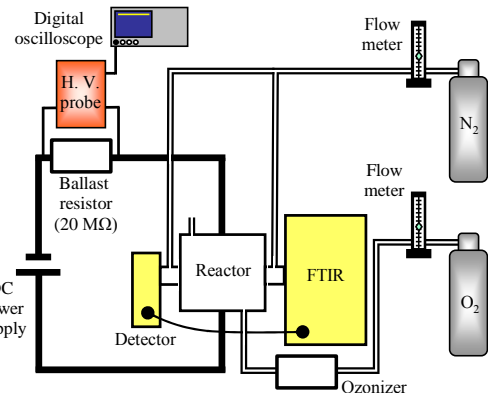


図 2 FTIR を用いた放電生成物観測システム (出典: 見市他 (2018) p.58)

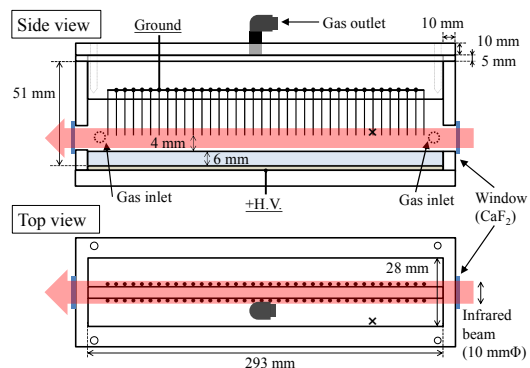


図 3 放電リアクタの概略図 (出典: 見市他 (2018) p.58)

4. 研究成果

溶液の pH を変化させて直流コロナ放電処理を行った結果、図 4 に示すように pH4.5 付近で大きく酢酸の分解速度が変化すること、アルカリ側にすることでより多くの酢酸分解が可能であることを明らかにした。

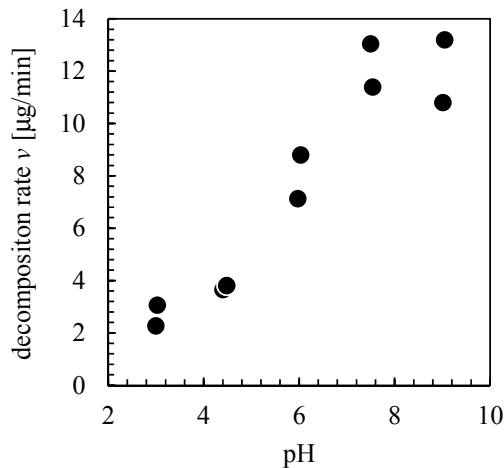


図 4 pH の変化による酢酸分解速度 (出典: Miichi(2017)p.15)

このことから、溶液の pH によって存在割合が変化する O_2 および HO_2 が分解処理に寄与していると考えている。

次に、FTIR を用いて観測した水上のコロナ放電発生領域の赤外吸収スペクトルを図 5 に示す。

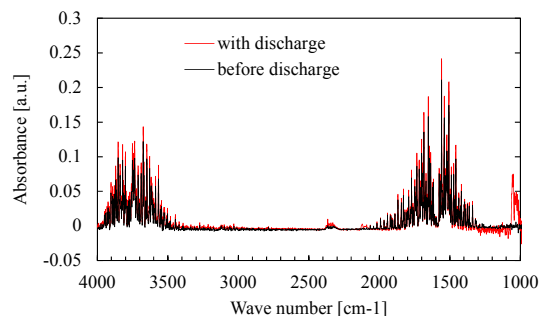


図 5 赤外吸収スペクトル (出典: 見市他(2018) p.59)

放電前において $3400 \sim 4000$ 、 $1300 \sim 2000\text{cm}^{-1}$ でピークが見られた。これは水面から発生している水蒸気によるものである。またコロナ放電後では、水蒸気のスペクトルにおいて全体的な増加が見られた。さらに放電後では $1000 \sim 1100\text{cm}^{-1}$ に吸収ピークが見られた。この波数のピークはオゾンによるものである。その後様々な条件で観測を行ったが、 $1330 \sim 1460\text{cm}^{-1}$ に吸収ピークがあると言われている HO_2 は観測できなかった。

図 6 にコロナ放電リアクタの気相部分のオゾン濃度と酢酸分解速度の関係を示す。気相部分のオゾン濃度はリアクタ外で別に生成したオゾンの濃度を变化させて調整した。また、酢酸水溶液の pH は 7.5 とした。この結

果より、気相のオゾン濃度とともに酢酸分解速度が増加すること、ガス流量によって分解速度の変化は異なり同じ気相オゾン濃度では流量が高い方が分解速度が速くなることが明らかになった。

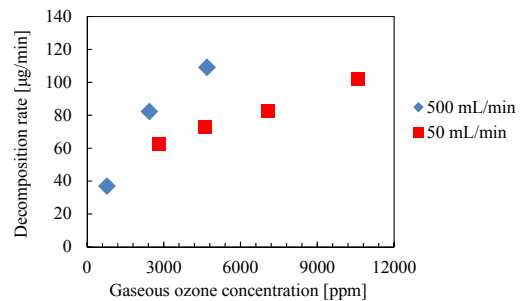


図 6 気相オゾン濃度と分解速度の関係 (出典: 見市他(2018) p.61)

同じ気相オゾン濃度の場合、ガス流量が高い方が酢酸分解速度が速い理由を調べるために、気相オゾン濃度が 4600ppm となる条件でコロナ放電を照射し水溶液中の溶存オゾン濃度と溶存過酸化水素濃度を測定したところ、これらの濃度のガス流量による違いはほとんどないことがわかった。この時の溶液の pH は 3.7 であった。pH7.5 で測定するといずれの条件でも溶存オゾン濃度が検出限界以下となった。

一方で、FTIR によって観測できたコロナ放電中の水上の水蒸気は、ガス流量が高い方が濃度が低くなることがわかった。また、 4600ppm 以上の濃度のオゾンに pH7.5 の酢酸水溶液にバブリングして酢酸分解が可能が確認したところ分解できないことがわかった。

溶液の pH によって分解速度が大きく変化する結果よりオゾン以外の ROS が関与していると考えられる。また、水蒸気濃度に依存するガス流量によって分解速度が変化する結果より、水蒸気がオゾン以外の ROS の液中への移動を妨害している可能性が考えられる。しかし、現状のシステムでは気相の HO_2 は観測できなかった。その理由として HO_2 そのものの濃度が低いことや水蒸気の吸収ピークと重複することが関係している可能性がある。またそれ以外の物質として O_2 や O_3 の可能性も考えられる。 HO_2 を含めたこれら物質の観測を行うことが今後の課題である。

最後にこれまでの研究で明らかになった水上直流コロナ放電処理の原理を図 7 に示す。

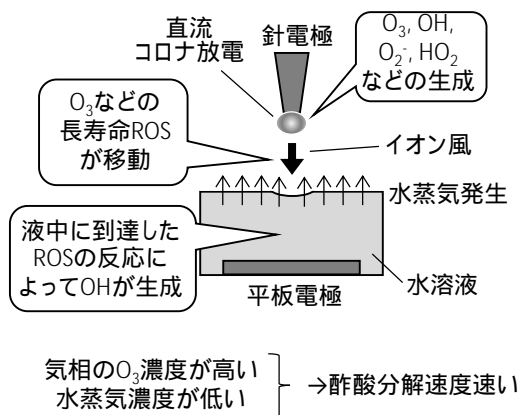


図7 水上直流コロナ放電処理の原理

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

TOMOAKI MIICHI, RYUYA KANZAWA, Advanced Oxidation Process using DC Corona Discharge overwater, Electronics and Communications in Japan, 査読無, Vol. 101, No. 5, 2018, 65-72

DOI: 10.1002/ecj.12064

見市知昭, 神澤龍也, 水上直流コロナ放電を用いた促進酸化処理, 電気学会論文誌 A (基礎・材料・共通部門誌), 査読有, Vol.138, No.2, 2018, 57-63

DOI: 10.1541/ieejfms.138.57

T. Miichi, pH Dependence on Decomposition of Persistent Organic Compounds in Water Using a DC Corona Discharger, International Journal of Plasma Environmental Science & Technology, 査読有, Vol.11, No.1, 2017, 13-17

〔学会発表〕(計9件)

久保基, 見市知昭, 直流コロナ放電を用いた促進酸化処理の検討, 平成29年電気関係学会関西連合大会, 2017, G1-23

神澤龍也, 見市知昭, 水上直流コロナ放電による液中生成活性種の計測, 平成29年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 2017, 19-C-p2-3

T. Miichi, R. Kanzawa, Effect of Gaseous Ozone Addition on Decomposition of Persistent Organic Compounds in Water using DC Corona Discharge, International Symposium on Electrohydrodynamics 2017, 2017, USB Proc. ISEHD2017

神澤龍也, 見市知昭, 水上直流コロナ放電を用いた水処理における気相オゾンの影響, 平成29年電気学会全国大会, 2017, 1-155, Vol. 1, 174-175

神澤龍也, 見市知昭, 水上コロナ放電を用いた水処理における放電生成物の影響,

平成28年電気関係学会関西連合大会, 2016, G1-7

神澤龍也, 見市知昭, 水上直流コロナ放電における放電生成物の in-situ 計測, 第40回静電気学会全国大会, 2016, 30aA-8

Tomoaki Miichi, Discharge products measurement in a DC corona discharge over water by IR spectroscopy, The 10th International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology and Sustainable Energy (ISNTP-10), 2016, USB Proc. ISNTP-10

松實健司, 見市知昭, 水上コロナ放電における赤外分光法を用いた放電生成物の計測, 2016年度静電気学会春期講演会, 2016, 2p-4

松實健司, 見市知昭, 水上放電におけるFTIRを用いたHO2ラジカルの測定, 平成27年電気関係学会関西連合大会, 2015, G1-14

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1)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

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし

(4)研究協力者 なし