

平成 30 年 5 月 22 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13710

研究課題名(和文)液中化学活性種寿命の革新的計測手法の創出

研究課題名(英文)Development of Innovative Measurement Technique of Radical Lifetime in Liquid

研究代表者

豊田 浩孝 (Toyoda, Hirotaka)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：70207653

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、流体と空間分解吸収分光を組み合わせることにより、液体中における化学反応時間変化を空間分解により測定するという着想を元に、その具現性の可否について検討をおこなった。空間分解吸収分光装置を構築し、液流環境における吸収分光を試みた。その結果、測定における気泡の存在が測定を阻害していることを確認した。さらに、気泡による光散乱の影響を抑制するとともに、気泡存在環境においても吸収分光測定がおこなえる手法の開発をおこない、新たに気泡影響を相殺して液体のみによる吸収を測定することに成功した。さらに、この手法を用いて液流における空間吸収分光測定をおこなった。

研究成果の概要(英文)：This study is based on an idea that the temporal variation of chemical reaction might be measured by space-resolved measurement of high speed liquid flow after the plasma processing. Based on this idea, this study discussed the possibility of this measurement technique using a test experimental device. A setup for space-resolved absorption spectroscopy was constructed and measurement of absorption spectroscopy was tried in actual liquid flow environment. As a result, disturbance of the measurement due to bubbles produced in the liquid flow was observed. By suppressing the bubbles and resulting light scattering, and by developing a technique that can cancel the light scattering contribution to the transmitted light, space-resolved optical absorption spectroscopy under liquid flow environment was successfully carried out. Using this technique, space-resolved measurement of organic concentration along the liquid flow was observed.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：液体プラズマ相互作用 マイクロ波プラズマ 廃棄物処理

### 1. 研究開始当初の背景

プラズマを用いた有機物分解処理について様々な研究が進められているが、それらの多くにおいてはOHラジカルが重要な役割を果たしている。一方、処理速度向上のためにプラズマ密度を増加すると逆に効率が下がることも知られており処理速度の向上が課題となっている。その原因は、OH濃度の増加とそれに伴うOH再結合がOHラジカルの寿命を縮めていることにある。このような状況において、効率を損なうことなく高電力下で処理効率を向上する方法が求められている。また、そのためにも液中における化学活性種の挙動を明らかにする研究が求められている。

本研究代表者は、これまでに高密度マイクロ波を用いたプラズマ生成と有機物液体処理への応用について研究を進めてきた。その中でプラズマ生成と処理速度の向上においては減圧化が有効であることを示し、さらに流れを利用した減圧環境形成という着想を得た。図1が本研究代表者提案の装置であり、液体流狭隘部にプラズマ生成領域を形成し、ベンチュリ効果によりプラズマ生成領域を減圧化し、効率的に有機液体処理を行う。そして本装置で予備的な実験を進める中、このような環境におけるOHラジカルと有機物の反応過程を調査することは、本装置の性能向上だけでなくプラズマ・液体相互作用の基礎的理解につながると考えた。その中で、**液体流を極限まで高流速化**することにより、プラズマ液体相互作用の基礎過程を明らかにする新たな研究手法が実現できるのではないかと、という着想に至った。具体的には、OH反応蛍光試薬を加えた水を用い上記装置を超音速で通過させる。これよりOH反応の時間的変化を空間変化に反映させ、蛍光発光空間分布を計測することによりOHの反応過程を可視化するという着想に至った。

### 2. 研究の目的

本研究開始当初の目的は、液中におけるOHラジカル寿命を計測する新しい計測手法を確立することであった。すなわち、OHラジカルに対して反応性を持つ化学蛍光材料を含む液体を高速でプラズマを接触させ、下流域における化学蛍光物質の蛍光空間分布を計測することにより、OHラジカルの反応寿命を空間分布に置き換えて非接触にて計測する手法である。

### 3. 研究の方法

本研究の実施にあたって、実験装置を独自に設計し立ち上げをおこなった。図1に本研究で用いたプラズマ生成装置の概略図を示す。処理対象の液体はタンクからインバータ制御させたステンレスウォーターポンプにより送水され、プラズマ生成部で処理された後、再びタンクに帰還する循環構造になっている。タンク中にはチラーで冷却した冷却水

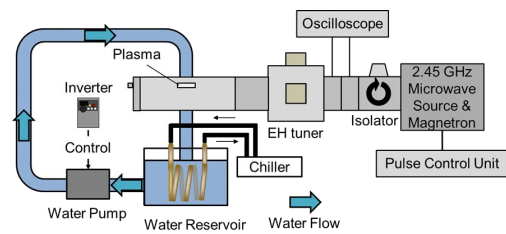


図1 実験装置図

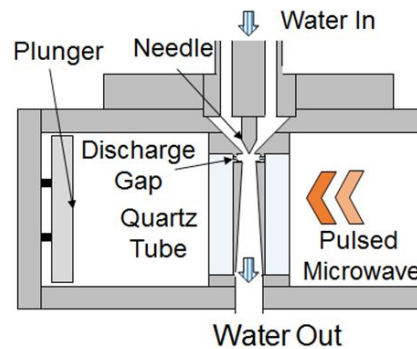


図2. 放電部断面図

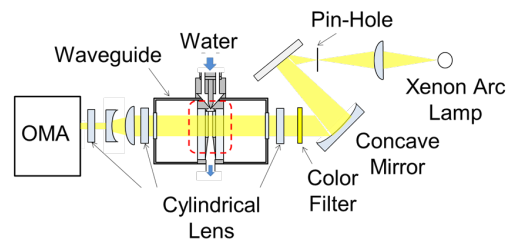


図3 実験装置における光路図

を流した銅パイプを入れることで液温を一定に保つことが出来る。プラズマの生成に用いたマイクロ波は一定周期ごとにON/OFFが切り替わるパルス入力となっている。

電極近傍拡大図を図2に示す。液流のその場計測を行うため下部電極の一部を高さ29.5 mm 幅4 mm 奥行3 mmの石英窓に置き換えた。図3に光路図を示す。光源には、キセノンランプを用いる。光源から分光器までの距離はおおよそ1mである。比較的大きな光源サイズを持つランプからの光をレンズおよびミラーで平行光とすることは困難であった。そのため、光源から出た光を一旦集光し、焦点においてピンホールで絞ることで光源サイズを小さくし、さらにその後ミラーで反射させた後に凹面鏡で平行光とした。その後、色フィルタを通し高次光である短波長の光をカットし、円筒レンズを通して光をシート状にし、流路内で一度焦点を結んだ後に再び円筒レンズを通して平行シート光に戻した。その後、凸レンズおよび凹レンズを通してシート光高さを分光器の入射スリットの高さ、サイズに合うように調節し、再度円筒レンズを通して分光器のスリットに焦点が合うようにした。分光器に取り込まれた光は回折格

子により分光され、CCD カメラで検出される。CCD で検出された光はソフトウェアにより二次元画像として出力される。出力画像は縦 384pixel × 横 576pixel の二次元画像として出力され、光強度は 12bit のグレースケールで表示される。出力画像上において、横軸は波長、縦軸は流路における空間位置情報として検出される。

#### 4. 研究成果

##### (1) 気泡による光散乱の抑制

本装置を用いて測定を開始したところ、ノズル内に発生した気泡により光の透過が強く妨げられている様子が確認された。実験で使用したノズルは針構造をもち、針の挿入長でノズル断面積を制御する構造となっている。様々な調査をおこなったところ、このような気泡生成の原因の一つとして、針を支持するための構造物に存在する狭隘部において気泡が発生するキャピテーションという現象が存在することが確認された。そこで、狭隘部を除去することで気泡生成の緩和を図った。その結果、改良前はノズル下流において透過光がほぼ確認できないのに対し、改良後においては透過光が観察されるようになった。このことから、透過光の強度を向上させることに成功した。

水流の改善を行ったうえで、空間分解吸収分光装置を用いて水流環境における空間分解能の評価をおこなった。導波管の外側、入射光側にシャッターを設置し、分光器を介し CCD で検出した光強度の空間分布を水流上流から下流方向にかけて数点にて測定した。図 4 に異なる 3 カ所のスリット位置に対する光量の分布測定をおこなった結果を示す。これより、水流環境下においても空間分解測定が可能であり、空間分解能は約 5 mm 程度であることが確認された。なお、空間分解能は水流中に残存する気泡に起因するものであると考えられる。また、光量はノズルから下流になるに従って増加しているが、これはノズル近傍で発生するキャピテーションバブルが下流になるに従って減少し、光散乱が起こらなくなっていることによる。このように、本測定においては気泡生成の抑制を様々に試みたが、気泡の存在を抑制することは出来ず、このような気泡が存在する環境での吸収分光が避けられないことが確認された。

##### (2) 気泡存在下における吸収分光測定の試み

吸収分光測定においては溶質濃度により透過率が変化することにより溶質濃度の測定をおこなう。しかし、気泡が存在する場合には、気泡による光散乱や光路長の変化が測定に影響を与えるため、これらの補正が必要である。そこで、本研究ではプラズマによる分解を受けない色素を液中に導入し、この色素の波長領域における光透過率を測定することにより、光路長および光散乱の影響を評価し、補正をおこなうことを試みた。

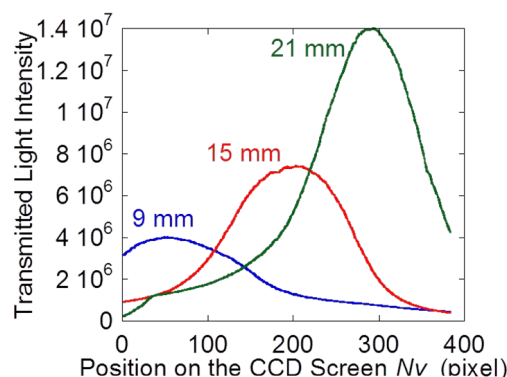


図 4 測定系の空間分解能評価

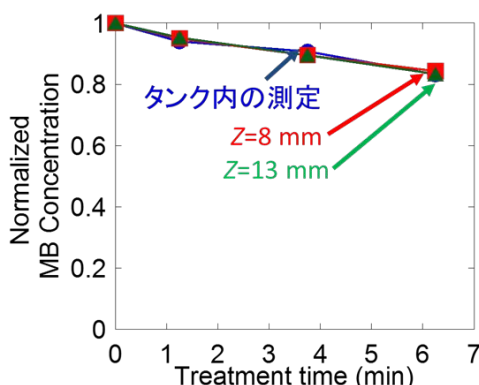


図 5 メチレンブルー相対濃度の時空間分解測定

##### (3) 流体プラズマ処理環境における空間分解吸収分光測定

この手法を用いてメチレンブルーを例として評価した MB 濃度の時空間変化を図 5 に示す。本実験では放電ギャップからの距離  $Z=8, 13$  mm のそれぞれにおいて、MB 濃度の時間変化のその場測定をおこなうとともに、循環用のタンク内のメチレンブルー濃度の時間変化も測定している。この結果より、メチレンブルー濃度は処理時間とともに単調に減少しており、プラズマによる分解の様子が観察される。また、メチレンブルー濃度は測定位置 8mm, 13mm およびタンク内にて全く時間変化に違いが起こらず、空間的な濃度の違いが現れていないことがわかった。本測定では液体の流速 18.3 m/s としたが、残念ながらこの流速では空間分解測定から液体の反応過程を推定することは困難であるという結果が示された。さらに、OH の測定も試みたが、残念ながら OH による信号を確認することが出来なかった。

##### (4) 紫外吸収分光によるプラズマ処理液体の活性種計測

次に、紫外吸収分光を用いた液体中の活性種の測定を試みた。具体的には、メチレンブルーをプラズマ処理した液体に対して、可視光を用いてメチレンブルー濃度を測定するとともに、同じ液体に対して、紫外吸収分光を用いて NO 系イオン、OH および  $H_2O_2$  の測定を試みた。本実験は、プラズマ処理した

液体に対して、有機溶質と活性種の同時測定を試みるものであるが、紫外領域においては有機溶質による吸収が他の活性種測定への妨げとなる。そこで、プラズマ処理液に触媒を添加し、 $\text{H}_2\text{O}_2$ のみを分解することにより、逆に触媒添加前と添加後の吸光度変化より $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度の測定が行えるものと考えた。分解に用いる触媒について、さまざまな検討を行った結果、温度や pH に大きな依存性が無く、また光吸収がなく扱いが容易である  $\text{MnO}_2$  を採用することとした。

$\text{MnO}_2$  添加前の吸収スペクトルから添加後の吸収スペクトルを引いた結果を図 6 に示す。グラフより、処理時間 0 分における 200 nm 付近の吸光度が負の値となっている。これは、 $\text{MnO}_2$  添加前よりも添加後の吸収量が大いことを意味している。このことから、 $\text{MnO}_2$  による吸収であると考えられる。各処理時間においても 0 分同様に  $\text{MnO}_2$  による吸収が存在していると考えられる。そこで、各処理時間の吸収スペクトルから 0 分の吸収スペクトルを差し引き  $\text{MnO}_2$  の吸収を補正した。さらに、このスペクトルを注意深く分離し、NO 系および  $\text{H}_2\text{O}_2$  の吸収スペクトルに分離することを試みたところ、吸収は主に  $\text{H}_2\text{O}_2$  に起因するものであることがわかった。フィッティングによる  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度定量評価結果を図 7 に示す。グラフより処理液に  $\text{MnO}_2$  添加により MB 溶液中の MB 濃度と  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度の時間変化を同時測定することに成功した。MB 溶液中に  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度が  $10^{-4}$  mol/L 程度である。 $\text{H}_2\text{O}_2$  生成は種に OH ラジカルの再結合に起因することが知られていることから分解に寄与せず再結合した OH ラジカルが  $10^{-4} \sim 10^{-5}$  mol/L 存在していると考えられる。このことは現状においてプラズマにより生成された OH ラジカルは分解反応に十分に寄与することが出来ず、OH ラジカルによる処理効率はまだまだ改善の余地があることを示唆している。

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 2 件)

Takafumi Takaba, Haruka Suzuki and Hiroataka Toyoda, Desorption behavior of zinc atoms from zinc-sulfate solution irradiated with pulsed DC plasma, Journal of Physics D, Vol. 49, Article ID: 295202 (2016).

Michiko Ito, Tomohiro Takahashi, Sho Takitou, Seigo Takashima, Norio Nomura, Tominori Kitagawa, Hiroataka Toyoda, Enhancement of Liquid Treatment Efficiency by Microwave Plasma under Flow-Induced Reduced Pressure, Japanese Journal of Applied

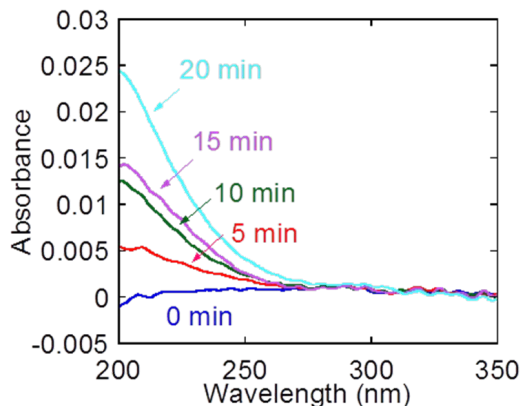


図 6. 有機物光吸収を除いたプラズマ処理液の紫外吸収スペクトルの経時変化

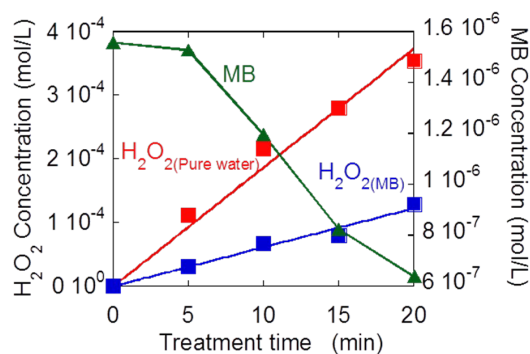


図 7 純水における  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度の処理時間依存性 (赤線) およびメチレンブルー液における  $\text{H}_2\text{O}_2$  濃度 (青線) およびメチレンブルー濃度 (緑線) の処理時間依存性

Physics, Vol. 56, Article ID: 026201-1-6 (2017).

[学会発表](計 11 件)

H. Toyoda, T. Takaba, H. Suzuki, Two-Dimensional Atomic Absorption Spectroscopy of Plasma-Stimulated Zn Atom Desorption from  $\text{ZnSO}_4$  Solution, 7th International Workshop on Plasma Spectroscopy, June 27, 2016, Meitetsu Inuyama Hotel (Inuyama, Aichi)

滝藤 奨、伊藤 美智子、高島 成剛、野村 記生、北川 富則、豊田 浩孝、インラインマイクロ波プラズマの流路狭小化による液体処理性能向上、第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016 年 09 月 16 日、朱鷺メッセ (新潟市、新潟)

Haruka Suzuki, Sho Takitou, Hiroataka Toyoda, Improvement of Liquid Treatment Efficiency using Microwave In-Line Plasma System with Narrow Flow

Path, The 6th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology (ICMAP2016), September 28, 2016, Dream Center, (Gyeongju, Korea)

豊田 浩孝、大気圧高密度マイクロ波プラズマの生成とその応用、2016年真空・表面科学合同講演会、2016年11月29日、名古屋国際会議場(名古屋市、愛知)

堤和紀, 滝藤奨, 藤村昇平, 伊藤美智子, 高島成剛, 鈴木陽香, 豊田浩孝, インラインマイクロ波プラズマ処理の高流速化による有機物分解効率の向上, 第34回プラズマプロセッシング研究会 / 第29回プラズマ材料科学シンポジウム, 2017年1月16日, 北海道大学(札幌市, 北海道)

Hiroataka Toyoda, Introduction to Plasma Production - from Breakdown to Plasma Sustainment, ISPlasma2017 / IC-PLANTS2017, March 1, 2017, Chubu University (Kasugai, Aichi)

堤和紀, 滝藤奨, 藤村昇平, 鈴木陽香, 豊田浩孝、マイクロ波インライン液体処理における反応領域の空間分布計測、第64回応用物理学会春季学術講演会、2017年3月14日、パシフィコ横浜(横浜市、神奈川)

堤和紀, 藤村昇平, 鈴木陽香, 豊田浩孝、マイクロ波インライン液体処理における反応領域のその場計測, 第78回応用物理学会秋季学術講演会, 2017年9月7日、福岡国際センター(福岡市、福岡)

藤村昇平, 堤和紀, 鈴木陽香, 豊田浩孝、空間分解型吸収分光装置を用いたプラズマによる有機溶質分解過程の調査、平成29年度電気・電子・情報関係学会東海支部連合大会、2017年9月8日、名古屋大学(名古屋市、愛知)

藤村昇平、堤和紀、鈴木陽香、豊田浩孝、ギャップ型マイクロ波プラズマ源の改良による液体処理能力向上、Plasma Conference 2017、2017年11月21日、姫路商工会議所(姫路市、兵庫)

Shohei Fujimura, Haruka Suzuki, Kensuke Sasai and Hiroataka Toyoda, A coaxial-waveguide microwave plasma source for in-line treatment of large volume liquid, ISPlasma2018/ IC-PLANTS2018, March 6, 2018, Meijo

University, (Nagoya, Aichi)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

豊田 浩孝 (TOYODA, Hiroataka)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：70207653