

令和 4 年 6 月 6 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02079

研究課題名(和文) プラズマ励起ラジカル分布が有機反応プロセスに及ぼす影響

研究課題名(英文) Effect of Plasma-Excited Radicals Distribution on Organic Reaction Process

研究代表者

野村 信福 (NOMURA, SHINFUKU)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・教授

研究者番号：20263957

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,000,000円

研究成果の概要(和文)：水面上に設置した電極と水面の間にプラズマを発生させ、プラズマ放電により発生したOHラジカルの密度をLIF法で測定した。励起光として使用されるYAGレーザー励起色素レーザーは564nmを生成し、波長変換ユニットを使用して282nmに変換されました。生成された励起光は、プラズマ生成領域に導入された。OHラジカルは電源電圧の上昇時に発生し、減衰します。基底状態のOHラジカルは、励起されたOHラジカルよりもはるかに多く生成され、寿命が長くなります。一連のプラズマ放電による燃料合成実験や有機物分解実験を実施し、一定の成果を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、水プラズマで発生する励起軌道の異なるOHラジカルの発光の測定とその寿命の測定を実施した。プラズマの発生はラジカルの高励起状態の達成が可能となるため、触媒を利用する方法が主流であった化学反応を、プラズマ界面に発生する大量の荷電粒子や中性粒子の運動を物理的に刺激することによって、低温環境下での触媒性能の発現や、触媒を必要としない科学プロセスや、酸化・還元反応に選択性を持たせる可能性があることを示した。本実験の成果は、セルロース分解で使われるセルラーゼや水素発生で使われるパラジウムなどの高価な触媒を使用しないプロセス研究に展開できる。

研究成果の概要(英文)：Plasma was generated between an electrode installed above the water surface and the water surface, the density of OH radicals generated by the plasma discharge was measured by the LIF method. The YAG laser excitation dye laser used as the excitation light generated 564 nm which was converted to 282 nm using a wavelength conversion unit. The generated excitation light was introduced into the plasma generation region. OH radicals are generated at the rise of the power supply voltage and then attenuated. The ground state OH radicals are generated in much greater numbers than the excited OH radicals and have a longer lifetime. Fuel synthesis and organic matter decomposition by a series of plasma discharges have been carried out, and some useful results have been obtained.

研究分野：熱工学

キーワード：プラズマプロセス プラズマ放電 LIF 燃料合成 有機物分解 ヒドロキシラジカル

1. 研究開始当初の背景

液体中にプラズマを発生させると、プラズマは気泡に覆われ、プラズマに曝された気液界面には電子が様々な軌道に励起された活性種が大量に発生する。この現象は液中プラズマと呼ばれ、著者らは先駆的な研究を行ってきた[1]。液中プラズマ反応を使うと廃油などから水素を回収することができるが、プラズマ分解して得られる水素は次のプラズマ分解反応に使われる程度であり、プラズマのエネルギーを使って水素などの燃料を効率よく取り出すためには、プラズマ内で劣化しない高性能な触媒の開発が必要となっている。触媒活性が発現しない条件下で、プラズマにより触媒を活性化させる研究開発が進められている[2,3]。プラズマ環境下では触媒表面上の放電特性が変化すると触媒機能が促進されるが[4]、両者の相互作用の全貌は未解明な点が多い。

ベンゼンやトルエンを水プラズマ界面で反応させると単一プロセスでフェノールが合成できることを明らかにした[5]。この反応はベンゼン環にOHが結合するという単純な反応であるが、通常はクメン由来の炭素ラジカルを経由した複数プロセスで説明されている。しかし、プラズマ反応場中では高活性で高密度なOHラジカルの存在によって、無触媒の単一プロセスでのフェノール合成が可能になる。

プラズマ界面では液体の蒸発とプラズマによる高活性化な原子、分子、ラジカルのエネルギー交換によって、通常の気相プラズマと比べて高密度に凝集したラジカルが生成する。水中プラズマでは、強力な酸化剤としてOHラジカルが発生する。OHラジカルは活性酸素として反応速度が速いことで知られている。OHラジカルは脱色や脱臭、大気汚染物質の除去などで利用されている[6]。このOHラジカルにはいくつかの励起準位があり、最も安定した基底状態のOHラジカルは他の励起状態と比較して粒子数が多く寿命も長いとされている[7]。しかし、その寿命は数百μs程度と短く[8]、ラジカルの生成・消滅過程には複雑な反応機構を持つことから、ラジカルの分布状態と化学反応の関係が明らかになっていない。OHラジカルのような励起エネルギー状態はプラズマの出現によって容易に達成できるので、このラジカルによる反応機構が解明できれば、無触媒による有機物分解・合成技術が実現できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究では、プラズマで発生するOHラジカルに着目し、

- (1) 水面上放電における基底状態のOHラジカルの測定
- (2) プラズマによる有機物分解実験
- (3) プラズマによる燃料合成実験

を行い、ラジカルが有機化学プロセスに及ぼす影響を調べる。

(1)では、OHの測定方法としては簡易な方法として発光分光法があるが、励起状態OH($A^2\Sigma^+$)による自然放射発光しかとらえることはできない。基底状態のOH($X^2\Pi$)は自然放射発光を起こす遷移準位がないため、特定波長のレーザー光を測定対象となる気体原子、分子に照射し、その電子励起・脱励起に伴う蛍光発光をLIF信号として計測するレーザー誘起蛍光法(LIF法)を用いて測定する。そしてその寿命と密度分布を明らかにする。

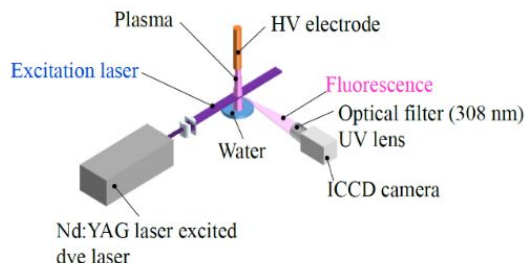
(2)では、有機物分解実験の例として、メチレンブルー(MB)の分解を実施した。

(3)では、プラズマ合成実験の例として、液中プラズマ放電および誘電体バリア放電によるアンモニアやアルコールなどの燃料の合成実験を実施した。

3. 研究の方法

- (1) LIF法によるOHラジカルの測定

実験装置の構成図をFig. 1-1に示す。水面上放電をそれぞれ周波数の異なる電源A(双極性パルス電源1.6-400kHz)とB(単極性パルス電源:0.01-0.5kHz)を用いて発生させた。LIF法によるOH(X)の励起には $A^2\Sigma^+(\nu'=1) \leftarrow X^2\Pi(\nu''=0)$ の遷移を起こす波長282nm付近の紫外域波長可変レーザー光(YAGレーザー、Dyeレーザー、波長変換ユニットで構成、出力10mJ)を使用した。蛍光は波長308nmの $A^2\Sigma^+(\nu'=0) \rightarrow X^2\Pi(\nu''=0)$ による蛍光を観測した。波長308nmの蛍光は、レーザーの光軸に対して90度の方向からICCDカメラ(ゲート幅:50ns)により波長308nmの蛍光のみを通す光学フィルターを介して撮影した。



- (2) メチレンブルー(MB)の分解実験

メチレンブルーの分解実験では、3種類の液中プラズマ発生電源を用いた。Fig.2-1(a)

Fig.1-1 Setup of the OH radical density measurement by LIF spectroscopy.

は 27.12 MHz による「高周波電源方式」であり、(b)と(c)の場合は 200 kHz パルス電源を用いた装置である。(a)と(b)では、プラズマの熱によって実験溶液が揮発しないようにプラズマ反応リアクター上部にリービヒ冷却器を設置している。(b)は液体が循環、(c)はエジェクター方式で、両サイドから空気を吸い込んで、ノズルスロット部でプラズマを発生させる「フロープラズマ方式」である。処理すべき水をタンクにためてポンプで循環している。(a)および 8(b)の装置ではメチレンブルー (MB) 0.1 g, 硫酸ナトリウム 100 mg, 純水 999 g を混合した溶液を有機物分解モデルとした。MB の変換率を以下のように定義した。

$$\text{Conversion} = \frac{c_0 - c}{c_0} \times 100 (\%)$$

ここで、 c_0 は MB の初期濃度、 c はプラズマ処理後の MB の濃度である。MB の濃度は 668 nm の吸光度によって計算された。

(3) プラズマ放電による燃料の合成

実験装置は Fig.3-1 に示すように、高周波電源、反応炉、外径 6 mm、内径 4 mm の銅電極、銅気泡保持板、窒素ガスまたは空気を供給するガスボンベ、流量計から構成される。27.12MHz の液中プラズマ反応容器内に、125ml の水、メタノール、エタノールの液体原料を使って液中プラズマを発生させ、その反応場に窒素ガスや空気を一定流量で投入する。反応後の液体はイオンクロマトラフによりアンモニア濃度を分析した。一方、アルコールの合成実験では、Fig.3-2 に示すように、27.12MHz の誘電体バリア (DBD) 放電を使って、CO や CO₂ を H₂ や CH₄ と反応させた。DBD 放電は、針電極から誘電体を挟み平板に放電する針電極型 (a) とガラス管周囲に銅シールを貼り付け、内部の電極棒との間で放電させる円筒型 (b) の 2 種類の方式を採用した。触媒として鉄とゼオライトを装置内に投入し、その効果の有無を調べた。

4. 研究成果

(1) 水面上放電における基底状態 OH ラジカルの寿命と密度

Fig.1-3 は各周波数における LIF 信号強度の時間変化である。撮影時間は放電開始を delay 0 μs として delay 100 μs までの 100 μs である。粒子の減衰関数でフィッティングさせ寿命を算出した。本実験では OH (X) の寿命を LIF

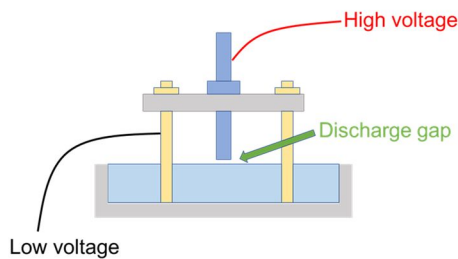


Fig.1-2 A schematic of the reactor structure

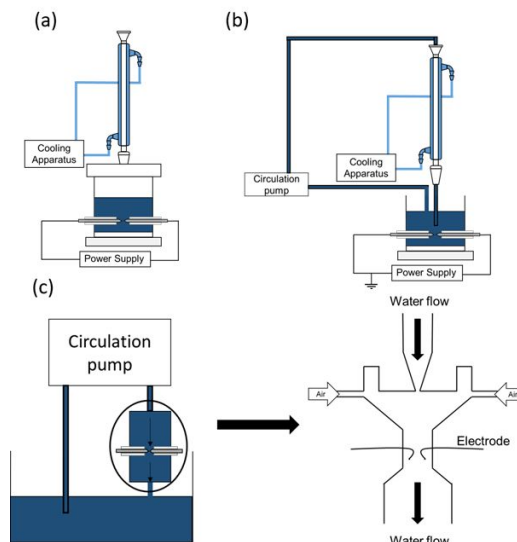


Fig.2-1 Experimental set up (a) in-liquid plasma, (b) in-liquid plasma with cooling, (c) flow plasma for the conversion of MB

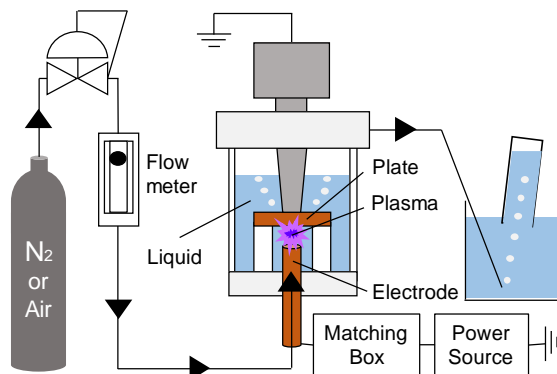


Fig. 3-1 Schematic illustration of experimental apparatus for ammonia synthesis by In-liquid Plasma

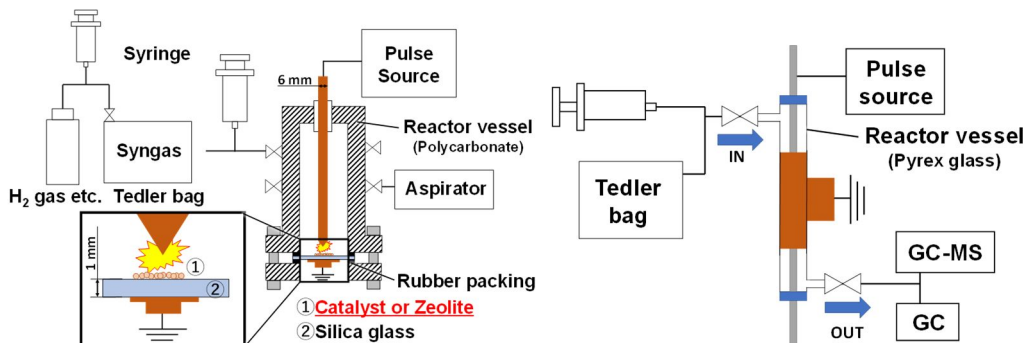


Fig.3-2 DBD experimental set up (a) Needle electrode, (b) Cylinder type for synthesis of fuel

信号強度が最大値から $1/e$ に減衰するまでの時間（時定数）とした。Fig.1-3 各周波数における OH (X) の寿命である。10 kHz のとき $51.2 \mu\text{s}$, 8 kHz のとき $74.0 \mu\text{s}$, 5 kHz のとき $155 \mu\text{s}$, 1.6 kHz のとき $389 \mu\text{s}$ を得た。図中, 放電周波数が 10 kHz と 8 kHz のとき delay $10 \mu\text{s}$ 程度でピークに達する。ICCD カメラの放電発光画像から, 電源 A では約 430ns , 電源 B では 1100ns まで発光が観察された。1 度のパルスで数回の放電が発生していたので放電時間は $1 \mu\text{s}$ 以下であり, OH (X) が放電終了後も増加している。

基底状態と同時に励起状態の OH ラジカルも発生している。励起状態の OH ラジカルの発光を測定したが, OH ラジカルは $50 \sim 100\text{ns}$ にかけて生成し, 50ns で消滅した。励起状態の OH ラジカルは反応性が非常に高いため寿命が短くきれいに減衰がみられたと考えられる。

次に, 針-平板電極間の空間密度分布を測定した。電源 B の単極性パルス電源を使用し, 水面と電極先端の距離を 3 mm として, 針電極先端 ($x=0$) からとし, 鉛直下方向に 0.5 mm 間隔でレーザーの照射位置を変化させ。放電周波数は 500 Hz , 測定時間は $100 \mu\text{s}$ である。Fig. 1-5 に各位置における LIF 信号強度の時間変化を示す。LIF 信号は放電発光同様水面に近づくにつれ水平方向に広がり, $x=2.5 \text{ mm}$ で最大の信号強度を示した。しかし, LIF 信号強度を密度で表記して比較すると, Fig.1-6 のように針電極付近の方が高密度になる。これは水面付近の水蒸気の解離反応より, 針電極付近の不均一な電界による OH(X) の生成割合が多いことを示している。

水面上放電の溶液を純水と水道水で比較した。導電率はそれぞれ, 純水が $1 \mu\text{S/cm}$, 水道水が $140\text{-}300 \mu\text{S/cm}$ である。LIF 信号強度の時間変化を求め, 投入電荷量で規格化したところ純水の方が強い信号強度が得られることを確認した。純水では絶縁破壊電圧が大きくなるためである。

(2) メチレンブルー (MB) の分解実験結果

Fig.2-1 の各放電方式において処理する容量を 100mL に換算したときの MB の変換率を Fig.2-2 に示す。実験結果の傾きは, 分解速度の能力を表し, 電極 1 mm のフロープラズマ方式が最も傾きが大きく, 約 2 分で色素変換率 90% に達し, 3 分でほぼ完全分解された。(c) のフロープラズマ方式での分解効率率は $0.0439(\text{g/kWh})$ に達し, 各放電形式の中で最も高い分解効率を得た。(C) の方式では, 空気の導入によって絶縁破壊電圧が低下し, 広範囲で安定してプラズマが発生する。反応性が高い OH ラジカルや紫外線の影響で有機物が他の方法と比べて効果的に分解できる。

(3) 燃料ガスの合成実験結果

Fig.3-1 は本実験で得られたアンモニア合成効率 ($\mu\text{mmol} / \text{MJ}$) である。純窒素または空気を窒素源料として全ての液体原料からアンモニアが合成可能であることが確認された。しかし, アンモニア合成量は極

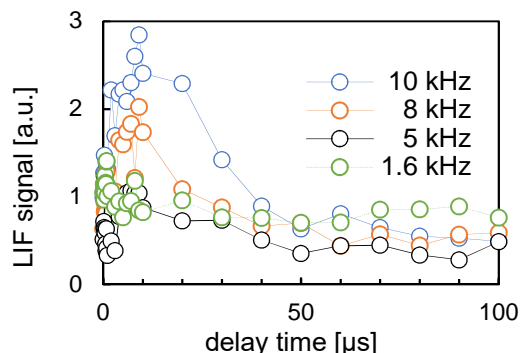


Fig. 1-3 Time evolutions of LIF signal intensity with each frequency

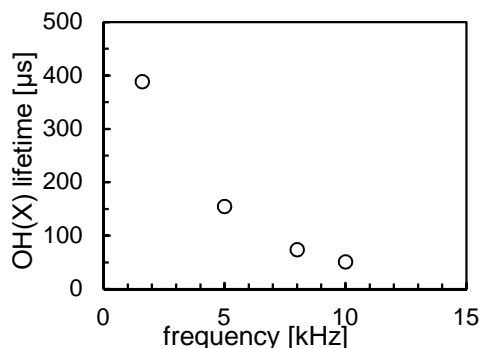


Fig.1-4 OH lifetime

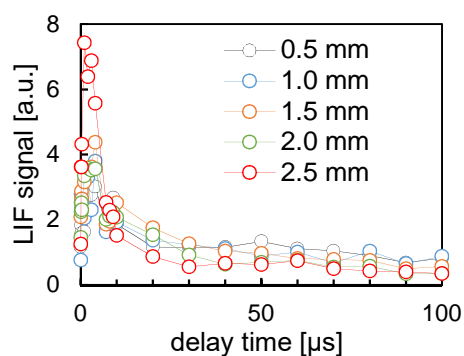


Fig.1-5 Time evolution of LIF signal intensity

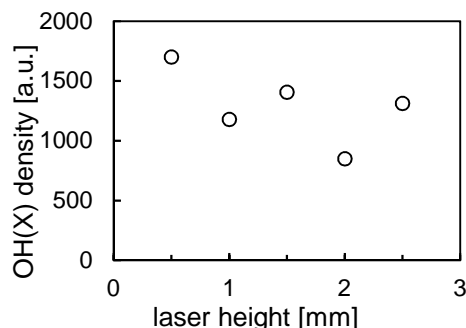


Fig. 1-6 Vertical position distribution of OH density

微量だった。製造された水素はほとんどそのまま水素として回収される。また、導入された窒素源もほとんどがそのままリアクター外に排出される。これはアンモニアの選択率が低いことを示しており、今後選択率を向上させるための検討が必要である。アンモニア合成量は C : O 比 = 1 : 1 が最適条件であることが明らかになった。

誘電体バリア放電による液体燃料の生成実験を行った場合は、Diacetone alcohol (C₆H₁₂O₂) が確認された。圧力を 0.15 MPa で、Fe 触媒を使用した条件では Diacetone alcohol のほかに酢酸および 2-Ethyl-1-hexanol (C₈H₁₈O) が合成を確認した。これら一連の合成結果は、将来、CO や CO₂ を燃料に再転換する技術として展開していくことが期待できる。

著者は、別途、バイオマスからバイオエタノールを合成するための基礎研究として、ろ紙を無触媒で分解して単糖のグルコースを合成する研究を実施し、基本メカニズムを調べた。これらの結果は、プラズマによるラジカル反応をセルロース分解に適用していくための基礎的知見となっている。

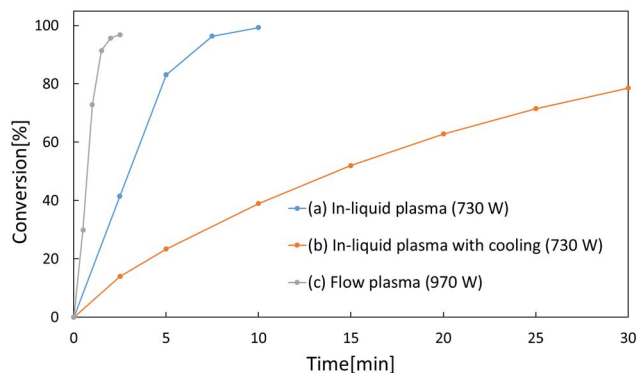


Fig. 2-2 Conversion of MB in each discharge method when the volume to be treated is 100 mL.

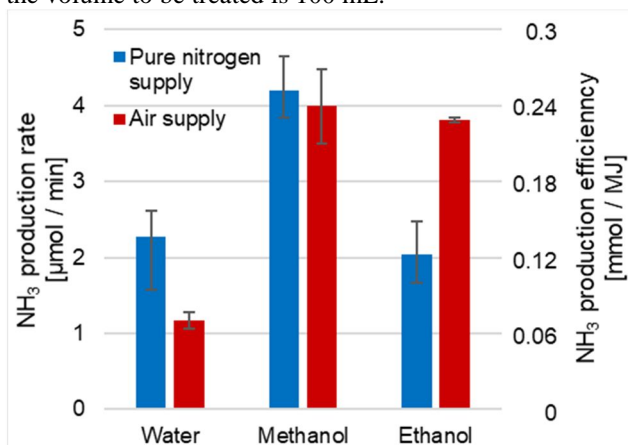


Fig. 3-1 Ammonia production amount and efficiency for each liquid ingredient

<引用文献>

- S. Nomura, 他7名, Characteristics of in-liquid plasma in water under higher pressure than atmospheric pressure, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **20**, 034012, 2011 .
- S. Kameshima, R. Mizukami, T. Yamazaki, L. Prananto, T. Nozaki, Interfacial reactions between DBD and porous catalyst in dry methane reforming, *J. Phys. D*, **51**, 114006, 2018.
- J. Kim, H.D. Go, J.C. Hicks, Synergistic effects of plasma-catalyst interactions for CH₄ activation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 13010-13021, 2017 .
- T. Butterworth, R.W. K. Allen, Plasma-catalyst interaction studied in a single pellet DBD reactor: dielectric constant effect on plasma dynamics, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **26**, 065008, 2017.
- M. AGUNG, S. NOMURA, S. MUKASA, H. TOYOTA, O. KAZUHIKO, One-step phenol production from a water-toluene mixture using radio frequency in-liquid plasma, *Plasma Science and Technology*, **19**, pp. 055503, 2017.
- A. Abdelaziz, T. Ishijima, C. Tizaoui, Development and characterization of a wire-plate air bubbling plasma for wastewater treatment using nanosecond pulsed high voltage, *Journal of Applied Physics* **124**, 053302, 2018.
- S. Kanazawa, H. kawano, S. Watanabe, T. Furuki, S. Akamine, R. Ichiki, T. Ohkubo, M. Kocik and J. Mizeraczyk, Observation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of a liquid, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **20**, 034010, 2011.
- Ono R., Oda T., "Measurement of gas temperature and OH density in the afterglow of pulsed positive corona discharge", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 035204, (2008).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2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 2件）

1. 著者名 Rosuke OKAMOTO, Ryoya SHIRAIISHI, Shinfuku NOMURA, Hiromichi TOYOTA, and Shota SHIMOKAWA	4. 巻 99
2. 論文標題 One-step Ammonia Synthesis by In-liquid Plasma under Ordinary Temperature and Pressure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Institute of Energy	6. 最初と最後の頁 94,98
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3775/jie.99.94	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 Kazuki TANGE, Shinfuku NOMURA, Junichi NAKAJIMA	4. 巻 99
2. 論文標題 Methylene Blue Decomposition Via Various In-liquid Plasma Methods	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Institute of Energy	6. 最初と最後の頁 99,103
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3775/jie.99.99	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 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Kazuki Tange, Shinfuku Nomura, Junichi Nakajima
2. 発表標題 Methylene blue decomposition via various in-liquid plasma methods
3. 学会等名 8th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kosuke Okamoto, Ryoya Shiraishi, Shinfuku Nomura, Hiromichi Toyota, Shota Shimokawa
2. 発表標題 One-step ammonia synthesis under by in-liquid plasma ordinary temperature and pressure
3. 学会等名 8th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Riku Yamada, Shinobu Mukasa, Ryota Kikuchi, Koichiroh Sakai, Shinfuku Nomura
2. 発表標題 Sintering of Copper Nanoparticles Synthesized by Pulsed Discharge Method in Methanol
3. 学会等名 8th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (November 2019, Makassar (国際学会))
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 天野 祐希, 野村 信福, 白石 僚也, 向笠 忍
2. 発表標題 液中プラズマ法の水蒸気改質反応によるn-ドデカンからの水素製造
3. 学会等名 第56回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 名和 賢吾, 向笠 忍, 松田 昌大, 大家 拓巳, 野村 信福
2. 発表標題 加圧NaCl水溶液中でのパルス放電法の開発と発光スペクトル測定
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

https://www.me.ehime-u.ac.jp/labo/kikaiene/netubutu/achievements.html

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

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