

機関番号：16301

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20340162

研究課題名 (和文) 制御された人工媒質中での放電プラズマ現象に関する研究

研究課題名 (英文) A study on Discharge Plasma Phenomena in Heterogeneous Media Under Controlled Conditions

研究代表者

橘 邦英 (TACHIBANA KUNIHIDE)

愛媛大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：40027925

研究成果の概要 (和文)：

気-液2相が制御された条件で混合された人工的な不均質 (ヘテロ) 媒質中での放電プラズマ現象の解明と応用技術への展開を目的とした研究を進めた。まず、マイクロバブル含有水とミスト含有大気中の放電特性を系統的に調べた。次に、単一バルブ内での放電プラズマの生成とその後の挙動を詳細に計測し、封入ガス種による放電特性の差異を解析した。その結果に基づいて、放電プラズマ中での H, O, OH などの反応活性種の生成過程や反応過程を検討した。

研究成果の概要 (英文)：

We have promoted a research on discharge phenomena in heterogeneous media composed of gas and liquid phases under controlled conditions. Firstly, we investigated discharge characteristics in water containing micro-bubbles and atmospheric gas containing liquid mists. Then, we analyzed the plasmas produced in underwater bubbles containing various gases and the discharge aftereffects, and discussed the production and loss processes of reactive species such as H, O, OH, etc.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,100,000	2,430,000	10,530,000
2009年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：プラズマ工学

科研費の分科・細目：プラズマ科学

キーワード：プラズマ基礎過程、放電現象、バブル混合液体、液中放電プラズマ

1. 研究開始当初の背景

従来のプラズマ研究では、プラズマを生成する媒質は専ら低圧力の気体であった。特に、電離気体あるいは電磁流体としてのプラズマの一般的な特性を研究する上では、希ガスなどの化学反応性の低いガスが用いられてきた。その後、1980年頃から、薄膜形成や微細加工などの材料プロセスにプラズマが用いられるようになってきてから、分子性ガスの気相や表面での化学反応を含

むプラズマが、新しい研究対象として注目を集めるようになって、反応性プラズマの研究が大いに進展してきた。近年では、より簡便にプラズマを利用するための大きな流れとして、大気圧下でのプラズマ生成法が実用的に重要になってきており、大面積や大容積中で安定にプラズマを生成する技術や、その基礎としての高気圧気体中での放電プラズマ現象に関する総合的な学理が大きな研究課題となっている。

さらにその先には、液体などのように、より高密度の媒質中でのプラズマ生成が、新しい研究対象として見据えられてきており、先駆的な研究が始められていることが、最近の国際会議などでの動向から垣間見られる。ちなみに、液体中での放電現象は、絶縁や放電加工などの実用技術として、古くから研究されてきたテーマであるが、学術的な放電プラズマ現象の研究対象として、体系的あるいは総合的な研究はなされてきていない。その理由は、放電現象が均一媒質としての液体の性質だけでなく、気体や気泡の含有形態や量、電極材料の表面性状などの因子に大きく左右されるため、実験的に得られた知見を、学術的に有意義な物理・化学量として一般化することが極めて困難であることによる。

そこで、問題の本質を損なわずに、対象の系を単純化して一般化していくことが、このような複雑な研究対象から学術的な知識を構築していく上に必要であり、そのようなアプローチが新しい研究分野を開拓する原動力になると考えている。

かつて、本研究代表者らは、プラズマ中での微粒子の生成・成長過程やその集団的挙動を研究する中で、実験的にクーロン結晶の形成を検証することにおいて先駆的な役割を果たしてきた。これは、見方を変えれば、均質なガス中に微粒子という異種の媒質を分散させた不均質な人工媒質中でのプラズマ現象の研究の端緒となっている。

その後、大気圧下での気体放電中のグロー様とフィラメント様放電の転移やフィラメントの自己組織化などのように、プラズマ中での不均一化現象のメカニズムについても系統的な研究を進めてきた。一方、サブミリメートルの微小なプラズマを1次元または2次元的に配列させて、それを人工的な誘電媒質としてミリ波～サブミリ波 (THz 領域) の電磁波制御に利用する研究を進めてきた。これも、均質ではなく構造を有するプラズマという視点で、新しいプラズマ物理の一つの方向として認知されるようになってきた。

2. 研究の目的

本研究では、気-液2相が制御された条件で混合された人工的な不均質 (ヘテロ) 媒質中での放電プラズマ現象における基礎課程の解明と、それを基に应用技術への展開を図ることを目的とした研究を進める。

ここで扱うヘテロ媒質としては、図1に示すように、液中に気泡 (バブル) が混在する状態と、それに相補的な気体に液滴 (ミスト) が混在する状態を考えている。バブルあるいはミストのサイズを mm 領域から、 μm 、nm と微細化していくと、その極限にはナノスケ

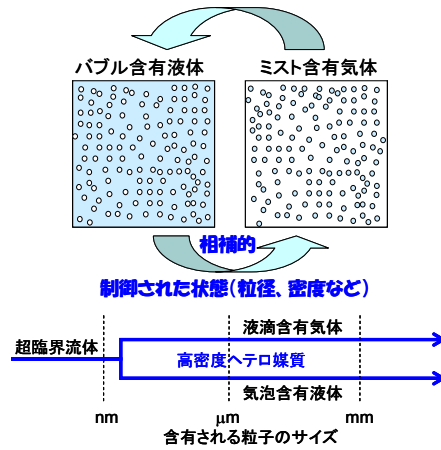


図1 気液混合人工ヘテロ媒質

ール以下の統計的な密度揺らぎを有する超臨界流体もその範疇に入ってくる。

本研究では、まず、そのような気液混合媒質中での放電プラズマの生成法を確立する。次に、バブルやミストが制御された条件下で混合された気液混合媒質中で生成された放電プラズマの特性の評価を行う。それらの実験結果をもとに、人工的な新媒質中での放電プラズマ現象を総合的に解析し、色々な新規応用に有用な基礎データを集積していく。

3. 研究の方法

本研究の第一段階では、液体 (主として水または水溶液) 中でのバブル生成法あるいは外部からの導入法、並びに、気体 (主に大気) 中へのミストの混合法の開発を進める。

制御された条件下で、水溶液中にバブルを生成する方法の一つとして、電気分解を利用する方法を採用する (図2)。この方法では、電極電位の正負によって、水素と酸素のバブ



図2 電解質水溶液中の(a)電気分解で生成されたバブルと (b)その中での放電の様子

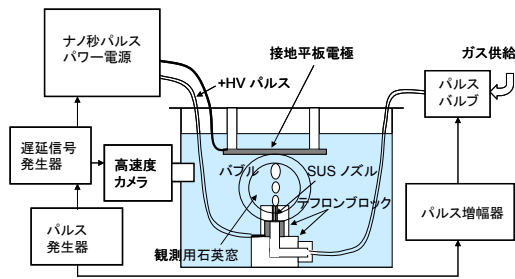


図3 パルスバルブによる放電と同期したバブル生成の実験装置

ルを作り分けることができるので、バブル中の放電で生成された反応活性種の違いによって、水溶液中での還元反応と参加反応の使い分けが可能になる。

一方、外部からバブルを導入する方法として、ノズルから液中に定常的に一定量のガスを流すのではなく、本研究では、パルスバルブによって間歇的に供給する方法を試みる(図3)。それによって、バブルの生成と放電を同期させることができ、バブルの成長のどの段階で放電をトリガするかによって、バブルの大きさと放電特性の関係を系統的に調べることができる。また、導入するガスの種類も任意に選ぶこともできる。

マイクロからナノレベルのバブルの発生には、市販の循環型マイクロ・ナノバブル発生装置を導入する。この装置でも外部ガスの導入が可能である。生成されるバブルのサイズや密度については分布があるが、それらを評価するために、レーザー光の動的散乱法を利用した計測法を確立する。

大気中にミストを混合する方法として、市販の超音波霧化器を用いたシステムを採用し、霧化された液体のミストをキャリアガスで搬送する。放電プラズマ生成装置としては、我々が独自に開発してきたメッシュ電極タイプのものを用いることによって、ミストが混合された場合でも安定した放電が得られることを期待している。

第二段階では、上のような種々の媒質中で生成された放電プラズマの特性を評価する。まず、放電開始電圧や維持電圧、電流(あるいはパルス放電あたりの電荷量)などの電気的な特性を、種々の放電条件の下で系統的に測定する。放電プラズマ中で生成される反応活性種の種類や相対的な割合については、主としてプラズマからの発光スペクトルの観測によって行ない、放電条件や動作ガスの違いによる変化を調べる。

第三段階では、液中で生成されるか気相から液体に注入された反応活性種の反応について、予想される還元や酸化反応を考慮した簡単なモデルを用いて解析する。また、一部の装置では、液体クロマトグラフを用いた測定によって、液中から気相に放出される最終

的な反応生成物の検量も試みる。

本研究での成果は、水の浄化や殺菌・滅菌などでの応用技術に反映させることができると期待されるが、そのような基礎実験についても進めていく。

4. 研究成果

(1) 気液混合媒質中での放電特性の評価

① バブル含有液体中の放電

マイクロ・ナノバブル発生器で生成したバブル混合水中で、針対平板電極配置を用いて測定した。その結果を図4に示す。

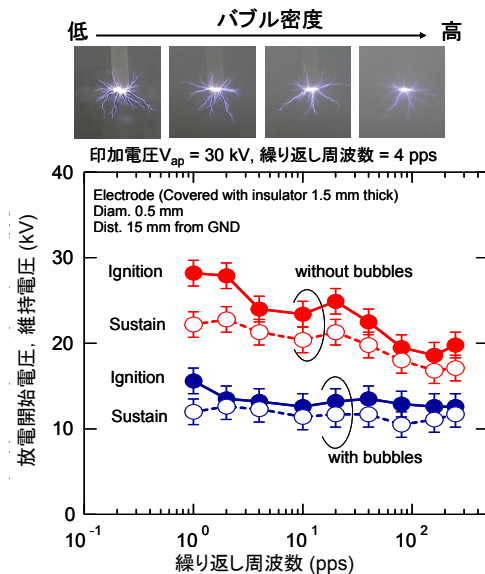


図4 純水とバブル混合水中での放電開始と維持電圧の違いと放電周波数依存性

バブルが混合水中では、放電開始電圧や維持電圧は純水中に比べて低くなっている。純水の場合でも、周波数が上がると放電そのものによるバブルの生成量が増加するので、それらの電圧が低下する。これらのことから、バブルの存在(特に電極表面に接したものが放電の初期過程に大きく関与していることがわかる。

② ミスト含有気体中の放電

超音波霧化器を用いて、水またはアルコールのミストを発生させ、窒素キャリアガスによってメッシュ型放電電極の背面から導入して、ミスト含有大気圧中での放電を試みた。図5にその様子を示す。

通常、大気中では放電経路が収縮してしまうため、フィラメント様にしかプラズマが生成できないが、この方式では、微小な放電空間が集積された構造であるため、ミストを導入しても安定なグロー様放電が得られることがわかった。この放電プラズマの特性評価にはまだ着手できていないが、OHなどの酸化性の反応活性種が効率的に生成されることが期待される。

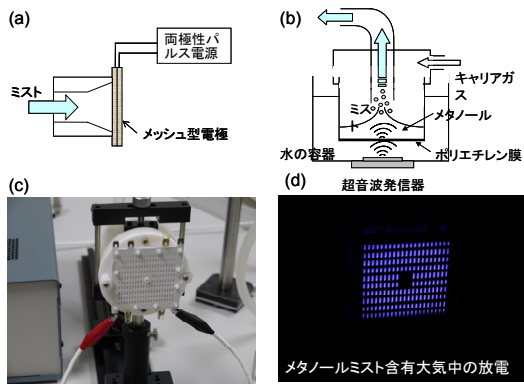


図5 メッシュ電極とミスト含有大気中の放電

(2) 液中のバブル内での放電現象

① 電気分解生成バブル中での放電

先に示した方式で、電解質水溶液中で生成されたバブル内での放電を実現し、その特性を発光スペクトルによって調べた。その結果を図6に示す。期待通り、 H_2 バブル内での発光スペクトルにはH原子由来のものだけで、 O_2 ではO原子のものだけが観測されている。

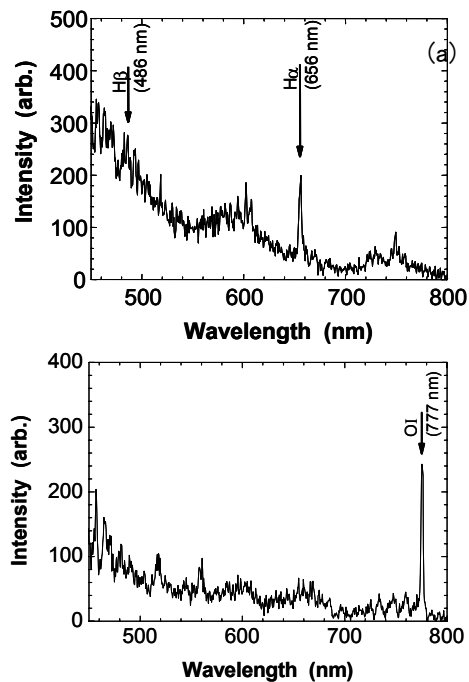


図6 電解質水溶液中で電気分解によって生成されたバブル中での放電:(a) H_2 , (b) O_2 バブル

② パルスガス注入によるバブル生成と同期したバブル中での放電

図3に示した装置によって、バブルの間歇的な生成とそれに同期させた放電を行ない、バブルの大きさによる放電プラズマ生成への影響を調べた。3種類のガスでの測定結果を図7に示す。どのガス中でも、バブルのサイズの増加にともなって、放電がより強く起

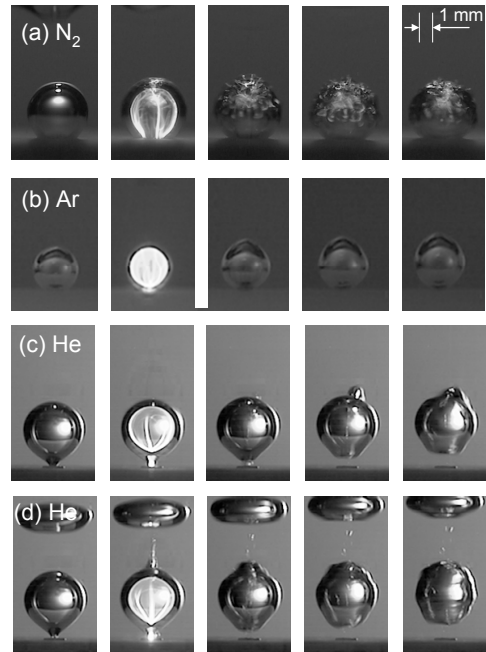


図7 各種ガスのバブル中での放電の様子のバブルの大きさによる違い(上段:フィルタなし、下段: $H\alpha$ 用帯域フィルタ入)

こっていることがわかる。しかしバブルが一定の大きさ以上になると、浮力がノズル周囲の表面張力を上まわるので、ノズルから離脱してしまう。また、少しでも離脱したバブル

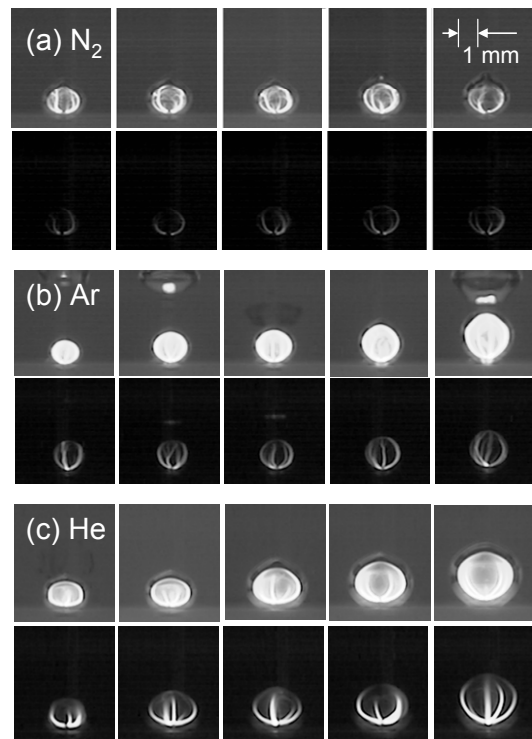


図8 放電後の時間経過に対するバブルの変形の様子のガス種による違い

では放電が極めて起こりにくくなることがわかった。

また、N₂ガスの場合には、放電がバブル内面に張り付いたフィラメント状になるのに

-1 ms 0 ms 1 ms 2 ms 3ms

比して、希ガスの場合には体積内を真直ぐに貫く放電も起こっていることがわかる。その違いによって、図8に示すように、放電電圧を上げたときに見られる放電後のバブルの挙動、特に変形や分裂の様子に大きな違いが生じていることが明確になった。

③ 生成種の発光スペクトルと強度

放電で生成された反応活性種の種別と相対分布を調べるため、プラズマからの発光スペクトルを観測した。図9にはHeガスの例と、OHラジカル及びH、O原子からの発光強度のガス種による相対強度の変化を示す。

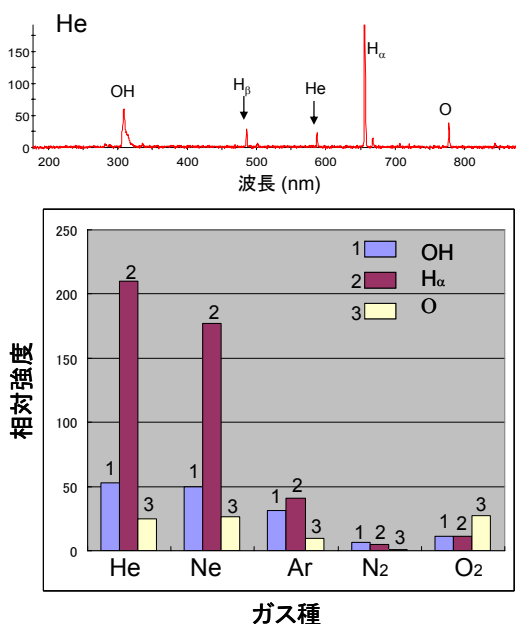


図9 発光スペクトルの例(He)と代表的なスペクトル線の強度比のガス種による違い

その結果によると、HeとNeガス中では放電が強く起こってH₂Oの分解が進み、HやOHが多量に生成されていることがわかる。Arの場合には放電が弱くなって、相対的に発光強度が落ちるが、Hに対するOHの比は大きくなっている。これは、Arの励起原子とH₂O分子の反応でOHが生成されることを示唆している。N₂やO₂ガス中では、さらに放電が弱くなり、相対強度が下がっている。

④ 媒質の密度によるスペクトル形状の変化

水中のバブル内での放電プラズマからの発光では、図9に示したようにスペクトル線の形状は広がっておらず、H原子のスペクトルも幅の狭い線スペクトルになっている。しかし、図4に示す装置で、バブルが存在しない条件で測定したスペクトルは、図10(b)に

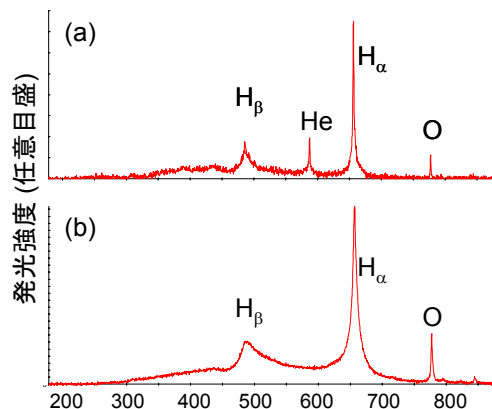


図10 媒質密度によるスペクトル線の形状変化

示すように、大きな広がりをもっている。この違いは、発光しているH原子の周りの媒質密度によるものと考えている。バブル内では、周囲の媒質は大気圧の気体であり、完全に水中の場合には、媒質は液体としての水の密度になり、3桁もの違いがある。この仮説を実証するために、図3の装置でガスを多量に送り込んで、バブルの生成と放電の同期を取らずに、ランダムな泡の状態での放電スペクトルを単発ごとに観測した。その結果、同図の(a)のような、中間的な広がりをもつスペクトルが観測された。H_β線のスペクトルの広がりメカニズムを媒質の密度に依存するファンデルワールス広がりと考えれば、このような状況では、気体と液体の中間の密度をもつ人工的な媒質が実現していることになる。

よりこのような状態の存在を明確にするためには、今後、超臨界流体などを放電媒質に用いた実験を進めていくことが必要と考えている。

(3) プラズマ生成種の液中反応過程

① H原子によるCO₂の還元反応の検証

図2に示した原理に従って、電解質水溶液中での電気分解によって水素含有バブルを生成し、その放電プラズマによるCO₂の還元反応を検証した。CO₂ガスは水溶液中に飽和状態で含有させておき、放電処理後に液面から放出されたガスを回収して、ガスクロマトグラフで分析した結果、CO₂が還元されて、COが生成されていることがわかった。また、同時に測定したpHも、6.6から10.5に変化していることがわかり、含有によって塩基性を呈するCO₂が分解されていることが確認された。

② OHラジカルの生成と酸化反応の検証

一方、水が介在する放電プラズマ中で生成される反応活性種の中で、酸化反応を引き起こす酸化剤としては、O、OH、O₃などがあげられるが、気層や水中バブル内でのOHの生成過程には、図9でも示したように、放電ガスの種類が大きく影響をしている。とくに、

Ar ガスの場合には、励起状態 Ar*原子と H₂O 分子の衝突による OH 生成反応が有効に働いていることを、気液界面での放電プラズマの分光測定から確認した。また、生成された OH の反応過程を簡単なモデルに基づいたシミュレーションによって解析し、その消滅過程の時空間変化から、OH 同士の反応による H₂O₂ 生成が主な損失過程になっていると結論付けた。

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 5 件)

- ① K. Tachibana, Y. Takekata, Y. Mizumoto, H. Motomura, and M. Jinno, 査読有, Plasma Sources Sci. Technol. Vol.20, No.3, 2011, pp.034005-1~12.
- ② K. Tachibana, Microplasma generation in artificial media and its potential applications, 査読有, Pure and Appl. Chem. Vol.82, No.6, 2010, pp.1189~1199.
- ③ K. Tachibana and T. Shirafuji, Generation of plasmas in multiphase medium, Trans. Mater. Res. Soc. Japan, 査読有, Vol.35, No.1 2010, pp.81~83.
- ④ O. Sakai, T. Morita, N. Sano, T. Shirafuji, T. Nozaki, and K. Tachibana, Reduction of CO₂ solute by hydrogen microplasmas in an electrolyte, 査読有, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol.42, No.20, 2009, pp.202004-1~4.
- ⑤ O. Sakai, M. Kimura, T. Shirafuji, and K. Tachibana, Underwater microdischarge in arranged micro bubbles produced by electrolysis in electrolyte solution using fabric-type electrode, 査読有, Appl. Phys. Lett. Vol.93, No.23, 2008, pp.231501-1~3.

[学会発表] (計 6 件)

- ① K. Tachibana, Y. Takekata, Y. Mizumoto, H. Motomura, and M. Jinno, Variation of spectral shapes observed in underwater discharges, 6th International Workshop on Microplasmas (Parice, France, April 2011).
- ② Y. Takekata, H. Motomura, M. Jinno, and K. Tachibana, Synchronized pulse discharge with generation of bubbles using pulsed injection of gases into water, International Workshop on Plasmas with Liquids (Matsuyama, March 2010).
- ③ 橘 邦英, 構造を有するプラズマと構造を有する媒質中でのプラズマ現象が創成する新しい科学技術、応用物理学会 (富山、2009年9月)。
- ④ K. Tachibana, Microplasma generation in artificial media and its potential applications,

19th International Symposium on Plasma Chemistry (Bochum, Germany, July 2009).

- ⑤ T. Morita, O. Sakai, T. Shirafuji, and K. Tachibana, Underwater chemical reactions by microplasmas inside microbubbles generated through electrolysis, 19th International Symposium on Plasma Chemistry (Bochum, Germany, July 2009).
- ⑥ T. Shirafuji, T. Morita, O. Sakai, and K. Tachibana, Enhancement of OH production rate in plasma on water by mixing Ar, 19th International Symposium on Plasma Chemistry (Bochum, Germany, July 2009).

[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]

- ①液中プラズマ国際ワークショップの開催
研究代表者が国際組織委員長として、International Workshop on Plasmas with Liquid(IWPL 2010) を2010年3月に松山で開催した。
- ②同ワークショップのプロシーディングスとして、学術雑誌 Plasma Sources, Science and Technology (IOP 発行)の特集号を2011年6月に刊行。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橘 邦英 (TACHIBANA KUNIHIDE)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：40027925

(2) 研究分担者

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
(H20)

(3) 研究分担者

神野 雅文 (JINNO MASAFUMI)
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：30274335
(H21~H22)

(4) 研究分担者

本村 英樹 (MOTOMURA HIDEKI)
愛媛大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：80332831
(H21~H22)