

令和 6 年 6 月 12 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K03994

研究課題名（和文）高度制御高電圧バーストパルスを用いた水面上パルス放電による気液界面現象の解明

研究課題名（英文）Gas-liquid interfacial phenomena induced by pulsed discharge on the water surface using highly controlled high voltage burst pulses

研究代表者

高橋 克幸（Takahashi, Katsuyuki）

岩手大学・理工学部・准教授

研究者番号：00763153

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：水面上パルス放電は、環境や農業など幅の広い応用分野への展開が期待できる。本研究では、連続して発生する水面上パルス放電を観測することで、放電が気液界面反応場に及ぼす影響の解明を試みた。連続的にパルス放電を発生した場合、先発の放電によってガス温度の増加、準安定励起種の残存によって、後発放電の電離が促進されることやその放電路は先発放電と同一の経路をたどることがわかった。この効果は20 μ s程度で緩和する。また、その後数ms程度までは、気中イオンなどの影響によって、進展が抑制されることがわかった。印加電圧の極性は、負極の方が放電の進展性に寄与するものの、ラジカル供給効率は正極の方が高いことを明にした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

独自のバーストパルス電圧を発生可能なパルスパワーシステムを構築し利用することによって、放電の進展と液中化学反応において極めて重要となる気液界面反応場における、放電現象と化学反応の相互作用を解明できるだけでなく、反応の高度制御と最適化によって応用技術におけるラジカル反応効率の飛躍的な向上を実現できるとの着想に至った。本研究により、いまだ解明されていない、複雑な気液界面反応場における物理・化学現象の振る舞いを体系的に明らかにすることが可能となり、革新的な学際融合連携技術の確立につながる

研究成果の概要（英文）：Pulsed discharges on the water surface have been promised as a technology can be applied to various application fields. In this study, the influence of the pulsed discharges on the water surface on the gas-liquid interfacial reaction field was investigated by observing the development of the consecutive pulse discharges. The first and second discharges propagate along the same path and the development of the second pulse discharge is enhanced by the increasing gas temperature and the excited gas molecules caused by the first discharge. This phenomenon is observed when the interval time between the pulses is less than 20 μ s. The discharge length of the second pulse is shorter than that of the first pulse with an interval time from 20 μ s to several ms. The charges on the water surface reduce the electric field, which suppress the development of the second pulse discharge. The discharge length in the case of negative pulse is shorter than that of positive pulse.

研究分野：電気電子工学

キーワード：水面上パルス放電 パルスパワー 非熱平衡プラズマ ラジカル イオン 気液界面

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高電圧・パルスパワーを用いて水面上でパルス放電を発生させ、それにより生成される高い酸化力を持つラジカルを水中に供給・利用する手法は、他の酸化促進処理技術と比較し、pH に依らず放電によって局所的に高密度ラジカルを直接生成可能でその酸化反応場を限定できることや、高濃度難分解性物質の短時間分解が可能といった多くの利点を有する^(1,2)。これらの利点により、汚水中難分解性化合物の分解処理や殺菌⁽¹⁾、触媒合成⁽³⁾、農業・食品加工利用^(4,5)など多岐にわたる応用分野で高い有効性が認められ、大きく注目されている。しかし、水面上パルス放電の進展現象の詳細や、水中へのラジカル供給機構、気液界面の電界分布、pH、温度に及ぼす影響など、気液界面反応の根幹となる多くの部分はいまだ解明されていない。そのため現状では、その応用技術においても現象論の域を脱しきれておらず、加えて、処理システムとしても改善の余地が大きく残されている。気液界面反応場を高度に制御しプロセスを最適化し、効率を大幅に向上するには、複雑に関係しあう放電現象と液中化学反応の相互作用を解明し、そのモデルを確立することが極めて重要となる。

パルス放電が消弧した直後には、気中には励起・加熱した気体分子やイオン、液中にはラジカルやイオンがそれぞれ残留・蓄積し液面の pH 変動や帯電現象を引き起こす(図 1)。これらの放電生成粒子は、脱励起や拡散、再結合反応などにより数百 ns ~ 数百 μs オーダーの時間で減少・緩和すると推測されるが、これらが残留している短時間の間に再度パルス放電を発生させた場合、その絶縁破壊や進展特性、液中の化学反応に大きな影響を及ぼすことが考えられる。ここで、500 ns ~ 1 ms の短いパルス間隔を設けて連続してパルス放電を発生した場合、後発放電の発生効率が飛躍的に向上し、水中へのラジカル供給量が急増することを見いだしている。この現象はパルス間隔を短くするとともに顕著に見られることから、放電後に残留する放電生成粒子や液面の帯電、液中 pH の変化などが気液界面の放電反応場に影響することを示している。このことから、連続パルス放電時のパルス間隔やパルス幅が、種々の放電パラメータと水中化学反応へおよぼす影響を定量的に評価しそれらの関連性を明らかにすることによって、放電直後の気液界面における緩和現象ひいては、放電生成粒子の拡散・脱励起・再結合反応の時間発展を可視化することが可能となる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、気液界面における水面上パルス放電後の反応場の緩和現象を観測し、これまで明らかにされていない気液界面放電現象における放電機構と水中化学現象の相互関係を解明することである。そのためには、パルス間隔、パルス幅、極性を自在に高精度で制御可能な独自の高電圧バーストパルス電源を開発し、水面上パルス放電の連続的な発生を実現する。そして、残留した放電生成粒子が、続けて発生する放電現象ならびに、水中ラジカル・化学反応に及ぼす影響とその機構を明らかにする。また、それらの相互作用機序を、実験と流体力学・化学反応を複合した数値計算の連携によって可視化することによって、気液界面における放電現象と化学反応のモデルを構築する。水面上パルス放電によって引き起こされる、放電物理と水中化学反応が複雑に絡み合った気液界面反応機構を明らかにすることは、学術的知見の深化だけでなく、近年注目されている多岐にわたる応用技術においては欠かせない極めて重要な課題である。本研究課題は、気液界面反応場の振る舞いを解明し、反応場の高度制御と、ラジカル反応効率の飛躍的向上を実現するものである。そして、気液界面反応場での物理・化学現象の振る舞いの詳細をはじめて紐解く糸口につながるだけでなく、反応場の最適化を可能とし、応用技術におけるラジカル反応効率の飛躍的な向上を試みる

3. 研究の方法

研究背景と目的を踏まえ本研究では、下記の 4 項目によって研究を進める。

「項目 1: 高度精密制御が可能な高電圧バーストパルス発生電源の開発」では、連続的にパルス高電圧を発生可能とするバーストパルス電源の開発を行う。電源は、独立制御された複数の高耐圧 MOS-FET を用いた容量性エネルギー蓄積型方式とし、最大出力電圧を±20 kV、パルス幅およびパルス間遅延時間を数百 ns ~ 数 ms、最大バースト繰り返し周波数を 1 kHz と、広範囲かつ高精度で制御を可能とする。また、項目 2 において構築した液面放電の電気回路モデルと整合することによって電源方式の最適化を行い、高効率でのラジカル供給を可能なシステムを構築す

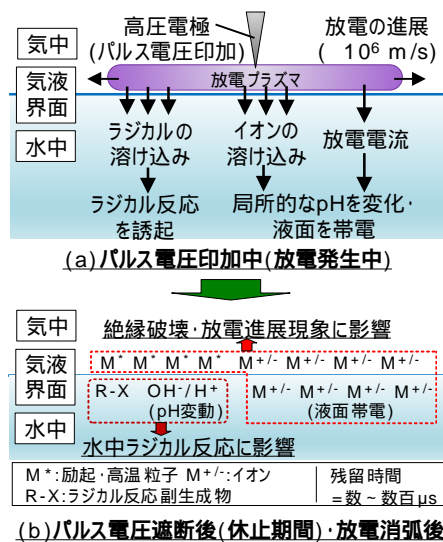


図 1 パルス放電後の気液界面空間：放電後数百 ns ~ 数百 μs は放電由来粒子が残留し、後発放電の絶縁破壊や化学反応に影響する。

る。

「項目：気液界面放電進展現象の観測とその電気的特性のモデル化」では、単発および連続的に発生した水面上パルス放電の進展現象を、高感度 ICCD カメラや高分解能分光器を用い、放電進展速度、放電面積などを観測する。また、放電電荷量や、水面表面電位の時間変化計測などから、放電直後の液面の蓄積電荷などの緩和現象を定量評価する。そしてこれらの、導電率や液量、印加電圧極性、ガス種などによる影響を明らかにすることによって、水面上パルス放電の電気回路モデルを構築するとともに、その放電進展機構を明らかにする。溶液には硝酸カリウム溶液を用い、硝酸カリウム濃度を変化することによって導電率を調整する。

「項目：水中ラジカル・化学反応の定量的評価」では、化学プローブを用いた溶液中へのラジカル供給効率や、過酸化水素の溶け込み量を評価する。また、酸解離定数が異なる有機酸などの分解特性や、水中電極からの金属イオンの溶出量を評価することによって、気液界面近傍における pH 変化への影響を評価する。

「項目：高精度・流体/化学複合計算による気液界面反応の裏付け」では、項目、によって得られたデータと、流体力学・化学反応を複合した数値計算により精査を行い、気液界面反応の反応過程の裏付けを行う。項目で検証した放電特性から、放電空間における加熱気体粒子の熱拡散などによる、放電後反応場における緩和現象のモデルを構築し可視化する。

4. 研究成果

「項目：高度精密制御が可能な高電圧バーストパルス発生電源の開発」では、液面上パルス放電の観測とそのモデル化に必要な環境の構築をするために、高電圧バーストパルス発生電源の開発と、単発パルス液面放電の特性評価を行った。その結果、MOS-FET、ダイオード、コンデンサを用いた回路を構成し、パルス幅が 200 ns 以上、出力電圧を ± 20 kV のパルス電圧を、数 μs ~数 ms の間隔で連続的に 2 回のパルス電圧の発生を可能とした。200 ns 以上の遅延時間で連続的に 2 回のパルス電圧の発生を可能とするパルス電源を構築した。さらに、パルス幅のパラツキの制御を、新たに MOS-FET を加え、リアクタの残留電荷を放出する回路を用いることにより、より高度に電圧波形を制御することを可能とした(図 2)。(6)

「項目：気液界面放電進展現象の観測とその電気的特性のモデル化」では、底面に接地電極を設置した円筒容器に溶液をいれ、液面上部に設置したタングステン線電極にパルス電圧を印加することによって液面放電を発生させた。

単発パルス液面放電の特性として、液面放電の進展速度は導電率に依らず 0.3~0.4 mm/ns 程度となり、正極性に比べ負極性の方が、わずかに進展性が高いことを明らかにした。(図 3) また、放電の様相も正極よりも負極の方が直進に進展しており進展長も長いことがわかった。放電の進展長は、導電率が高い場合に減少する。

次に、液面放電の進展を、高速フレーミング ICCD カメラを 2 台用いることで、同一の放電現象における、進展の様子を観測した。容器内はアルゴンガスを注入し置換をおこなった。1 回目のパルス電圧によって発生する液面放電を一定の遅延時間とともに、連続的に撮影したところ、放電先端では、複数のストリーマー放電が形成された後、そのいずれかのチャンネルのみが残り、電流が継続して流れ、リーダー放電のような形態となることがわかった。1 回目と 2 回目の放電をそれぞれ一つずつの ICCD カメラを用いて観測したところ、パルス休止期間が 20 μs 程度以下の場合では、1 回目と 2 回目の放電はそれぞれ同一の放電経路をたどり放電する一方で、それ以上のパルス休止期間では 1 回目と 2 回目の放電では放電経路に相関がみられなかった(図 4)。また、2 回目のパルス電圧で発生した放電の方が、1 回目の放電と比較し、進展長ならびに発光量は大きく、より電離が生じていることがわかった。さらに、20 μs 以下では 2 回目の放電の進展速度が著しく加速されることがわかった(図 5)。また、20 μs 以下のパルス間隔においては、放電進展が促進されるものの、20 μs ~10ms の間では後発放電の発生が抑

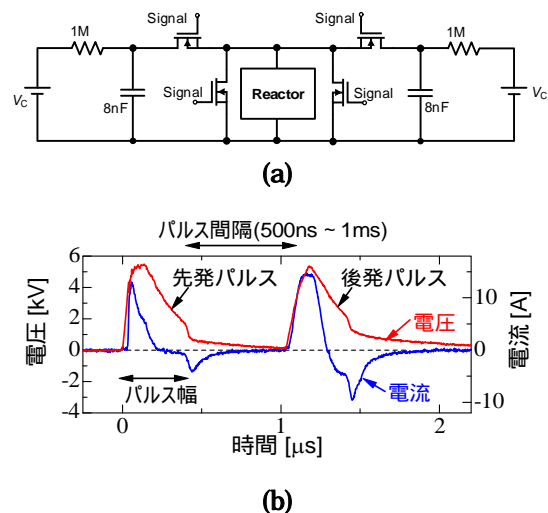


図 2 (a)パルス形成回路図と(b)波形例：MOSFET のとコンデンサの組み合わせにより自在な連続パルス波形の形成を実現した。

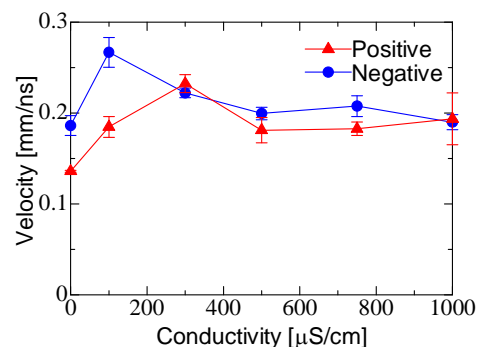


図 3 液面放電の進展速度：低導電率においては負極が進展性が高い。

制されることがわかった(図 6)。

ICCD カメラを用いて、電圧遮断後の放電長を観測したところ、 $0.5\mu\text{s}$ 程度かけ放電が縮退すること、また、電極先端部においては、 $3.5\mu\text{s}$ 程度まで発光が持続することがわかった。バンドパスフィルタ ($750\pm 5\text{ nm}$ (ArI), $650\pm 5\text{ nm}$ (H(α))) 使用時と同様の発光が観測されていることから、アフターグローとして放電が持続されていることがわかる。ここでは、雰囲気ガスのアルゴン励起種が残存し、励起種による階段電離もしくは励起種動詞の電離が生じ、放電が促進されることが示唆された。(6)

「項目：水中ラジカル・化学反応の定量的評価」では、有機染料であるインジゴカルミンをヒドロキシラジカルの化学プローブとして用い、溶液中へのラジカル供給効率を評価した。有機染料の分解量すなわち、溶液へのヒドロキシラジカルの供給量は正極の方が大きいことがわかった。(図 7) また、ヒドロキシラジカルの再結合によって生成される過酸化水素を測定したところ、過酸化水素の生成量も同様に正極の方が大きく、溶液へのヒドロキシラジカルの溶解量が増加することがわかった。また、また、接地電極材料として鉄や銅を使用した場合、それぞれ正極、負極性に、白金やステンレスを使った場合と比較し、有機染料の分解量が増加する傾向にあることがわかった。これは接地電極から溶け出した金属イオンによる酸化力が要因だと考えられる。(7)

「項目：高精度・流体/化学複合計算による気液界面反応の裏付け」では、COMSOL Multiphysic を用いた数値計算でもにより、実験系と同様の放電を模擬し、放電で生成される Ar の準安定励起種の残存性の時間特性を評価することを可能としている。同様に、後発放電ではアルゴン励起種同士の反応による電子生成量が約 50% 程度増加することがわかった。熱による影響について同様の数値計算により、その緩和時間を見積もった。放電エネルギーの一部を熱入力 [W/m^3] として入力し、放電中のガス温度を 3000 K まで上昇させたところ、ガス温度は $1\mu\text{s}$ 程度で 2300 K、 $10\mu\text{s}$ で 820 K 程度で緩和することがわかった。これに伴い、放電路近傍の空間のガス密度が熱膨張によって減少し、換算電界が増加することがわかった。この現象は概ね、 $20\mu\text{s}$ 程度で緩和し、実験値と傾向が一致し、放電促進の大きな要因であることが解明された。(8)

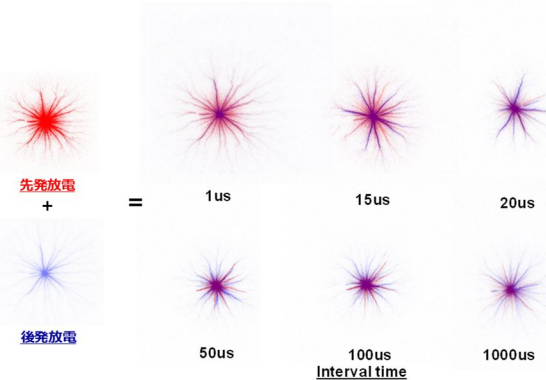


図 4 先発放電と後発放電の放電路の重ねあわせ：パルス休止期間が短い場合、後発放電は先発放電と同じ放電路をたどり進展する。

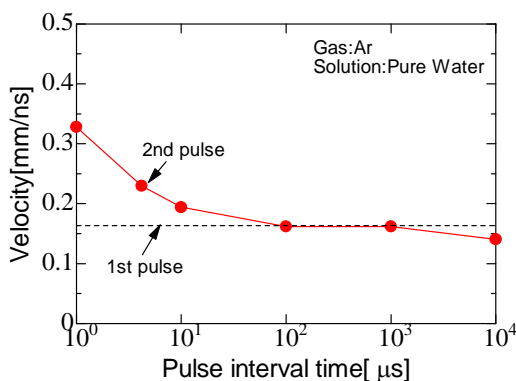


図 5 先発放電と後発放電の放電進展速度： $20\mu\text{s}$ 以下の遅延時間においては、後発放電の進展速度は先発放電よりも速い。

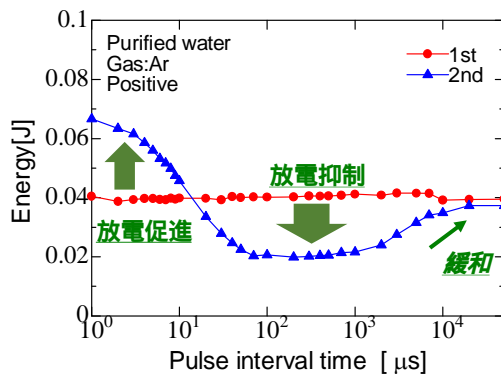


図 6 パルス間隔による放電エネルギーの変化： $20\mu\text{s}$ 以下の遅延時間においては、後発放電は先発放電よりも放電が促進されるが、それ以上では抑制される。

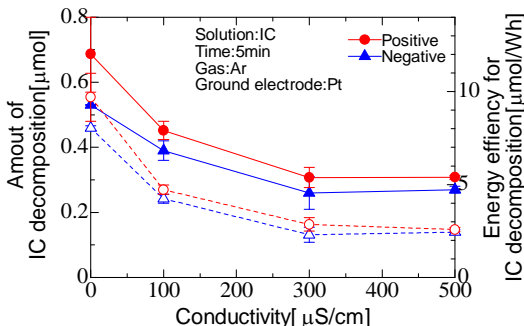


図 7 極性によるラジカル供給量の変化：ラジカル供給量と効率は正極性の方が高い。

引用文献

- (1) K. Takahashi, K. Takaki, and N. Satta, “Sewage - Recent Advances, New Perspectives and Applications; Chapt.1 A Novel Wastewater Treatment Method Using Electrical Pulsed Discharge Plasma over a Water Surface”, IntechOpen Ltd., London, ISBN 978-1-83969-825-5 (2021)
- (2) 高橋克幸, 高木浩一, 黒岩丈晴, 坂本邦博:「気液界面プラズマの形成と高耐圧SiC-MOSFETを用いた小型高電圧パルス電源の開発」, J. Plasma Fusion Res., Vol 100, No. 3, pp.135-141 (2024)
- (3) S. Deng, N. Takeuchi, J. Hieda, K. Takahashi, K. Tachibana, and O.L. Li, “Investigation of the sulfonation mechanism by gas-liquid interfacial plasma under atmospheric pressure conditions”, J. Phys. D. Appl. Phys., Vol. 55, 345205 (2022)
- (4) K. Takahashi, Agritech: Innovative Agriculture Using Microwaves and Plasmas Thermal and Non-Thermal Processing: Chap. 13 Keeping freshness of agricultural products, pp.273-291, Springer Nature, Shingapole, ISBN 978-981-16-3890-9 (2022)
- (5) K. Takahashi, T. Tanino, T. Ohshima, and K. Takaki: “Processing of food products and waste with high voltage electrical discharge; Chap. 3 Production of oxidants using pulsed high-voltage discharge plasma and degradation of organic compounds in liquid phase, pp. 65-91, Elsevier, Netherland, ISBN 978-0-323-95403-7 (2023)
- (6) K. Takahashi, S. Michigami, G. Ichii, T. Sakakibara, K. Takaki, N Takeuchi, D. Wang, and T. Namihira, “Observation of Two Consecutive Pulsed Discharge Over Water Surface”, 第33回日本MRS年次大会, I-O16-007, (2024.11.16)
- (7) 一井元太, 榊原哲, 龍輝優, 山本一人, 高橋克幸, 高木浩一, 王斗艶, 浪平隆男:「極性による水面上パルス放電の進展と有機物分解への影響」 第78回応用物理学会東北支部学術講演会, 6pB3-4, (2023.12.6)
- (8) 道上竣介, 榊原哲, 竹内希, 高橋克幸:「液面上連続パルス放電のパルス休止期間が温度特性ならびに放電特性に及ぼす影響」, 静電気学会全国大会, 12pB-3, pp.135-138 (23.09.11)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計16件（うち招待講演 14件 / うち国際学会 6件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 一井元太, 榊原哲, 龍輝優, 山本一人, 高橋克幸, 高木浩一, 王斗艶, 浪平隆男 |
| 2. 発表標題 気液界面放電の放電観測およびラジカル供給効率の評価 |
| 3. 学会等名 電気学会放電・プラズマ・パルスパワー研究会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 一井元太, 榊原哲, 高橋克幸, 高木浩一, 龍輝優, 山本一人, 浪平隆男 |
| 2. 発表標題 極性による水面上パルス放電の進展と有機物分解への影響 |
| 3. 学会等名 第46回静電気学会全国大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 K. Takahashi, and K. Takaki |
| 2. 発表標題 Agricultural and Environmental Applications of Plasma Discharges over Water Surface Generated by Pulsed Power Generator |
| 3. 学会等名 The 11th Rajamangala University of Technology International Conference (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高橋克幸 |
| 2. 発表標題 プラズマによる液中へのラジカル供給とファインバブルによる効率向上 |
| 3. 学会等名 京都大学微細気泡研究会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 高橋克幸, 高木浩一 |
| 2. 発表標題 パルスパワーによる水面上プラズマの形成と環境浄化および農水分野への利用 |
| 3. 学会等名 日本表面真空学会 東北・北海道支部支部講演会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高橋克幸 |
| 2. 発表標題 気液界面プラズマを利用した農業・環境応用 |
| 3. 学会等名 2022年静電気学会東北・関西・九州支部合同研究会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 K. Takahashi, K. Takaki |
| 2. 発表標題 Agricultural applications of high voltage pulses and atmospheric discharges |
| 3. 学会等名 International symposium plasma tech challenges toward BCG (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 K. Takahashi and K. Takaki |
| 2. 発表標題 Agricultural Applications of High Voltage Pulses and Atmospheric Discharges |
| 3. 学会等名 14th International symposium on advanced plasma science and its applications for nitrides and nanomaterials/15th international conference on plasma-nano technology&science (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 K. Takahashi, and K. Takaki |
| 2. 発表標題 Characteristics of discharges contacted to water surface generated by pulsed power generators and their environmental and agricultural applications |
| 3. 学会等名 The 5th International Conference on Radiation and Emission in Material (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 K. Takahashi and K. Takaki |
| 2. 発表標題 Discharges over water surface generated by pulsed power generators and environmental and agricultural applications |
| 3. 学会等名 The 7th Taiwan-Japan Workshop on Plasma Life Science and Technology (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 K. Takahashi |
| 2. 発表標題 Environmental and Agricultural Applications of Compact Pulsed Power Generators |
| 3. 学会等名 GPF-Aomori (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 高橋克幸, 高木浩一 |
| 2. 発表標題 小型パルス電源を用いたプラズマの生成と環境・農業への利用 |
| 3. 学会等名 令和5年度日本表面真空学会東北・北海道支部学術講演会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高橋克幸, 高木浩一, 黒岩丈晴, 坂本邦博 |
| 2. 発表標題 SiC-MOSFETを用いた小型軽量高電圧パルス発生装置の開発とその応用 |
| 3. 学会等名 プラズマ・核融合学会第40回年会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高橋克幸, 高木浩一 |
| 2. 発表標題 大気圧低温プラズマを用いた気相・液相中の難分解性有機化合物の分解 |
| 3. 学会等名 化学工学会山形大会2023 (3支部合同大会) (招待講演) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 高橋克幸, 高木浩一 |
| 2. 発表標題 高電圧パルスパワーを利用した新たな応用技術の開拓 |
| 3. 学会等名 TPEC将来技術検討委員会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 高橋克幸 |
| 2. 発表標題 パルスパワーを用いた放電プラズマの形成と環境・農業への応用技術の開拓 |
| 3. 学会等名 環境資源工学会第141回学術講演会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2023年 |

〔図書〕 計2件

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 K. Takahashi, K. Takaki, and N. Satta | 4. 発行年 2021年 |
| 2. 出版社 IntechOpen | 5. 総ページ数 32 |
| 3. 書名 Sewage - Recent Advances, New Perspectives and Applications- A Novel Wastewater Treatment Method Using Electrical Pulsed Discharge Plasma over a Water Surface | |

| | |
|---|-----------------|
| 1. 著者名 K. Takahashi, T. Tanino, T. Ohshima, and K. Takaki | 4. 発行年 2023年 |
| 2. 出版社 Elsevier | 5. 総ページ数 26 |
| 3. 書名 Processing of food products and waste with high voltage electrical discharge; Chap. 3 Production of oxidants using pulsed high-voltage discharge plasma and degradation of organic compounds in liquid phase | |

〔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 | 高木 浩一 (Takaki Koichi) (00216615) | 岩手大学・理工学部・教授 (11201) | |
| 研究分担者 | 竹内 希 (Takeuchi Nozomi) (80467018) | 東京工業大学・工学院・准教授 (12608) | |

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 |
|---------|---------|