

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23246032

研究課題名(和文) マイクロ放電によるプラズマ内包気泡流動システムの超機能化と革新的応用展開

研究課題名(英文) Advanced Functionalization of Plasma Bubble Flow Systems by Microdischarge and Its Innovative Applications

研究代表者

西山 秀哉 (NISHIYAMA, Hideya)

東北大学・流体科学研究所・教授

研究者番号：20156128

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 33,100,000円、(間接経費) 9,930,000円

研究成果の概要(和文)：メチレンブルーや酢酸等の液中難分解性有機物の分解を目的として、省エネパルス放電で O ラジカルおよび OH ラジカルを発生するプラズマ内包気泡流動システムと細管内放電気泡システムを開発した。放電気泡のダイナミクス、生成ラジカルや処理液中の溶存化学種の同定、また、印加電圧やデューティー比、周波数、アルゴンガス供給量等の作動条件、さらには、ガス供給管数、小孔配列等のシステム形状によるメチレンブルーや酢酸の分解率およびエネルギー効率を明らかにした。また、気泡内高温・高圧下でのオゾンやラジカルの寿命を予測するプラズマ反応モデルを構築した。

研究成果の概要(英文)： OH and O radicals are successfully generated in the original and improved multiple bubble jet systems with pulsed discharge. Then water treatment characteristics such as decomposition of harmful persistent substances in solution were clarified experimentally. The dynamic behavior of bubble jet with discharge, streamer propagation at the bubble interface and radicals generation in the treated solution were investigated. The decomposition rate and energy efficiency of methylene blue and acetic acid were clarified for the applied voltage, duty ratio, frequency, gas flow rate and systems configuration for the optimized water treatment processes. Furthermore, the dynamic behavior model of bubble in a fine tube under DC discharge was proposed by visualization analysis. Finally, plasma chemistry model was also established to clarify the radical generation process and radical life time in a bubble with high pressure and high temperature conditions.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：機能性流体 浄化 パルス放電 放電気泡 気泡ジェット 高活性化 ラジカル 難分解性有機物分解 水質

1. 研究開始当初の背景

(1) 21世紀には、少子化あるいは環境汚染がますます進行し、我が国における環境・エネルギー、バイオテクノロジー等重点分野では、省エネルギーで人間環境負荷が小さく、また、環境変化に柔軟で最適に適應できる「次世代気液二相流動システム」の構築が社会から強く要請されている。多様性のある気泡内マイクロ放電形態により化学反応性を付与し、プラズマ内包気泡・液体との多相間相互作用を融合して、時空間マルチスケールレベルで最適化した熱流動システムを構築する本申請者の着想は、まさに革新的発想である。国内外では、電気工学の少数の研究者が単一気泡内放電や反応性に注目して研究しているものの、気泡流ダイナミクスやプラズマと気液界面の相互作用の融合研究は皆無である。そこで、放電や微小気泡による液体の超機能化研究は、放電工学や流体工学からも強く要請されている。すなわち、プラズマと気液相間のナノ・マイクロスケール相互作用とプラズマ内包気泡流動システムのマクロスケール性能を統合したマルチスケールでの超機能化研究は、申請者らの世界トップレベルの機能性多相流体工学の成果を踏まえた独創的な着想であり、世界に向けて日本発の流体工学研究のオンリーワンの「革新的基盤研究」である。

(2) 本申請者は、平成19年9月～平成22年7月に日本混相流学会に「機能性流体のマルチスケール流動とシステム化」に関する研究分科会で、プラズマ流体やマイクロバブルを中心に活発に活動展開した。また、日本機械学会、日本混相流学会、日本溶射協会、日本溶接学会から「学会賞」、「国際プラズマ化学会議優秀論文賞」、「ロシア・理論応用力学研究所基礎部門最優秀賞」等を受賞し、研究水準は国内外でトップレベルである。また、日本機械学会や海外の出版社から「機能性流体・知能流体」の図書や便覧、プラズマ流体の機能性システム性能も含んだマルチスケール効果の英文著書も出版し、プラズマ流動システムのマルチスケールに関する学理を構築した。最近では、光や放電によるマイクロバブルの高機能化に関する研究に着手し、水処理の企業やミシガン大学の世界的研究者より着目されている。

(3) 新たな概念を有する本研究にアメリカから大きな支持があり、世界水準から見ても、これまで本申請者のプラズマ流動システムの機能性、混相流動に関するサイテーションの多い研究成果の蓄積を基盤とすれば、気泡内のプラズマと微小気泡・液体の多相界面間のマルチスケール化学反応と熱流動特性、そして、超機能化に特化した学理構築および省エネ、環境浄化、バイオ技術への革新的応用展開が期待できる。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、機能性流体工学と混相流体工学を基盤として、21世紀で極めて重要な省エネルギー放電により人間環境負荷が小さく、プラズマ内包気泡・液体の界面におけるナノ・マイクロスケールの多相間相互作用を活用し、多様な機能性を融合することによる微小気泡流動の新規な超機能性発現機構を究明する。

(2) 実験と計算の統合解析によりマルチスケールダイナミクスと非平衡化学反応場の融合の視点で、プラズマ化した反応性気液二相流体工学に関する新たな学理を構築する。

(3) プラズマを内包する気泡流動システムを多目的最適化法を用いて構築することにより、水質浄化、新エネルギー・省エネルギー、バイオテクノロジー分野の革新技术に応用展開し、環境・エネルギー技術立国日本の地位確立に資することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 微小気泡内気体のラジカル化やプラズマ化による超機能性を発現するために、気泡内で省エネ型のマイクロ放電生成と微小気泡発生部を統合した汎用性の省エネ型プラズマ内包気泡流動システムを世界で初めて試作する。

(2) 様々な作動条件やシステム形状での熱流動特性や新規な液中反応機能性発現機構に関して、放電ストリーマと気液界面干渉や多相間相互作用をマルチスケールの視点で実験と計算の統合解析により究明し、次世代プラズマ内包気液多相流体工学の新領域を創成する。

(3) 革新的応用展開のための検証として、液中難分解有機物の分解やバイオ燃料の改質、さらには、ラジカル内包気泡ポンプ適用も想定して、省エネで環境負荷の小さなプラズマ内包気泡流動システム構築のための重要因子を明らかにし、特に気液界面内外のラジカル生成とマイクロ輸送による高効率メカノ・ケミカル特性の普遍的な活用法を確立する。

4. 研究成果

(1) 水処理用プラズマ内包気泡流動システムを独自に試作した。実験装置は、主に高電圧電源、リアクター、タングステン製の陰極、銅製の陽極およびガス供給部から構成される。陽極板は、リアクター水底に埋没しており、気泡は、陰極部のガス供給管側面に加工された直径0.5mmの小孔からジェット状に噴出される。また、陰極部は取り外し可能で、1本から4本までの本数にすることができる。電圧の印加方法はDCパルスで、デューティー比は10%である。作動ガスとしてアル

ゴンを用い、実験は大気圧・室温の下で行った(図1)。

(2) 高速度カメラを用いて撮影した気泡挙動の可視化した。作動条件は印加電圧 $V_{in} = 6$ kV、周波数 $f = 1000$ Hz、ガス流量 $Q = 100$ Sm//min であり、露光時間は $20 \mu s$ である。なお、 $t = 0$ は高速度カメラの撮影開始時間である。電圧印加直後にストリーマ放電が気泡内界面に沿って形成され(図2(a))、ストリーマ放電後、界面が変形し、さらに、連続的に形成されるストリーマにより変形した界面が崩壊し、界面からマイクロバブルが生成される(図2(b))。

(3) 印加電圧を $V_{in} = 6$ kV、周波数 $f = 1000$ Hz、ガス流量 $Q = 100$ Sm//min とした場合の気泡内での分光特性を検討した。309 nm 近傍にOHラジカルからの強い発光が見られた。

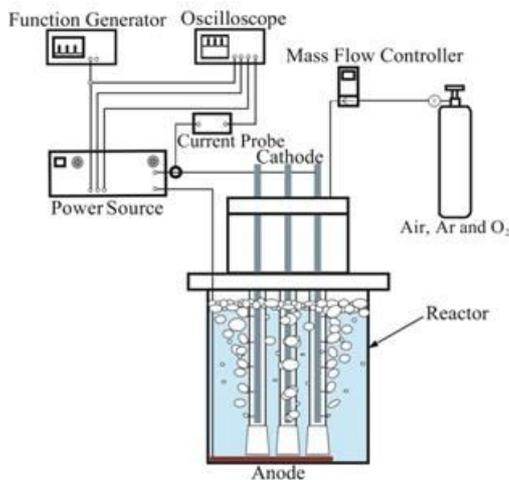


図1 プラズマ内包気泡流動システム



(a) $t = 1060 \mu s$ (b) $t = 2060 \mu s$

図2 純水中のストリーマ放電を伴う気泡

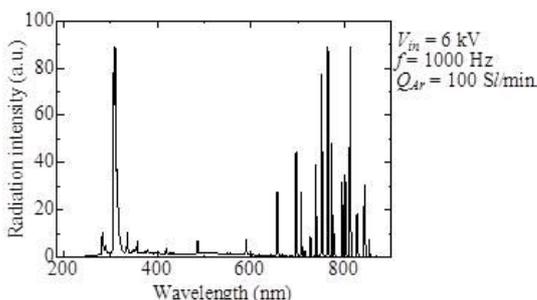


図3 純水中での分光特性

この結果から、酸化力の大きいOHラジカルが気泡界面近傍、もしくは、気泡内に生成されていることが確認された(図3)。

(4) 各導電率に対するメチレンブルー水溶液の分解率の経時変化を検討した。なお、図4に示す波長 660 nm に対する吸光度は、放電開始前に計測された吸光度で正規化され、分解特性を表す。今回の実験では、導電率を増加させるために NaCl を用いている。また、安定した放電の下で実験を行うため、陰極棒とガラス管はそれぞれ1本、ガラス管の側面の小孔を1つにして実験を行った。作動条件は印加電圧 $V_{in} = 6$ kV、周波数 $f = 1000$ Hz、ガス流量 $Q = 200$ Sm//min である。放電開始後、吸光度は時間とともに減少していき、導電率が高くなるにつれて、吸光度が減少する割合が小さくなっている。これは、気泡内に印加される電圧が降下したため、気泡内の電界が低下し、分解に寄与するOHの生成量が減少したからと考えられる(図4)。

(5) 酢酸水溶液中における図1のガス供給管と小孔を改良した多点気泡ジェットの放電写真を示す。デューティー比は70%である。気泡内で安定なストリーマ放電が形成され、放電した際にアルゴン特有の紫色の発光が確認できる(図5)。

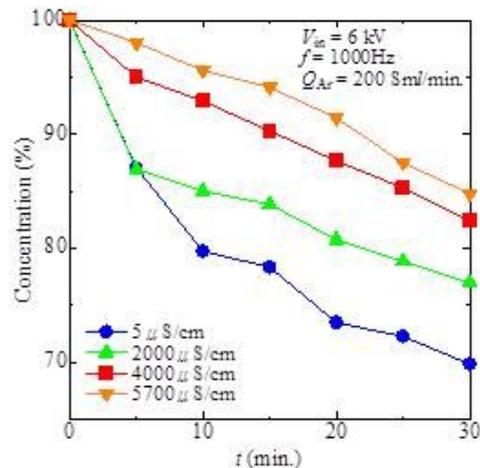


図4 メチレンブルーの分解率

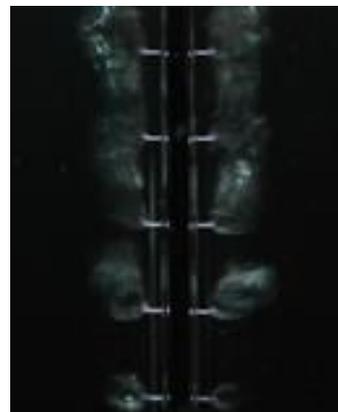


図5 多点放電気泡ジェット

(6) 酢酸とギ酸の濃度の経時変化を検討した。デューティー比は 70 % である。酢酸は 720 分間線形に減少しており、およそ 30% 分解される。一方、ギ酸は放電開始から増加し、240 分を境に減少している。これは、酢酸の分解が進み濃度が減少し、相対的にギ酸の濃度が高くなり、OHラジカルによるギ酸の分解が促進されたためと考えられる (図 6)。

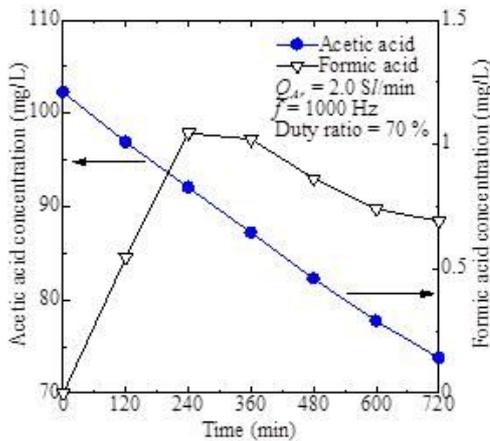
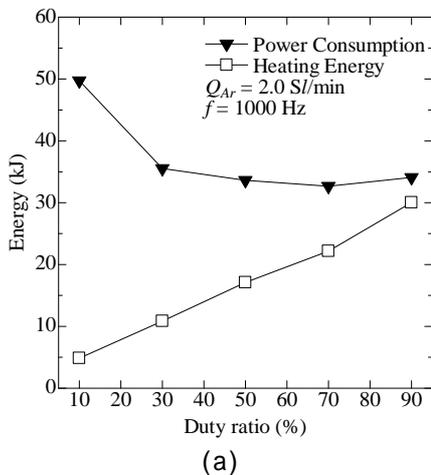
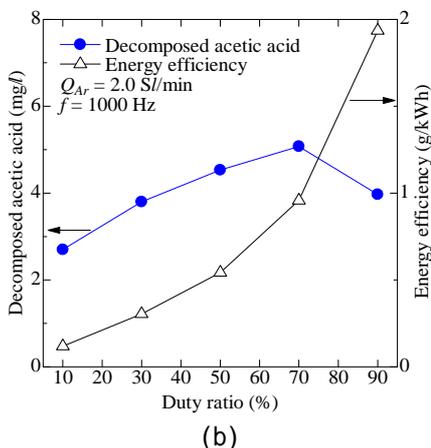


図 6 酢酸濃度とギ酸濃度経時変化



(a)



(b)

図 7 (a) デューティー比による消費電力と気液加熱エネルギー
(b) デューティー比による酢酸分解率およびエネルギー効率

(7) 各デューティー比における消費電力と気液加熱エネルギーを検討した。デューティー比が増加するにつれて消費電力はゆるやかに低下するが、気液加熱エネルギーは増加する。そのためエネルギーの損失は増大し、気泡に印加される正味のエネルギーは低下する (図 7 (a))。各デューティー比における酢酸分解率およびエネルギー効率をも検討した。デューティー比の増加に伴い、分解率およびエネルギー効率ともに増加する。デューティー比が 90% のとき、放電が不安定で、分解率は減少したが、気泡注入エネルギーが最も低く、エネルギー効率は高くなる (図 7 (b))。

(8) 放電中の気泡の画像解析から予測される簡易的な放電発生のメカニズムを検討した。

ジュール加熱により気泡および液膜が生成される。気泡を覆う液膜中に電流が流れることにより、液膜から蒸気が供給され気泡が維持される。

水溶液の導電率や印加電圧が大きい場合、液膜での蒸発速度が早まり、一部の液膜が消失する (図 8 赤色部)。

液膜が消失した場所近傍では、電流密度がより高くなるため、液膜の消失が加速進行する。

液膜の消失は、気泡の胴回りに沿って一周するまで続き、一時的に電流が完全に流れなくなる。

気泡全周にわたり液膜が消失することで現れた界面端同士に、印加電圧が直接かかり、液膜端間で放電が発生する。

放電による熱で気泡は膨張、液膜端は蒸発・後退し、放電距離 (領域) は拡大する。

放電距離 (領域) の拡大で放電が停止後、気泡は緩やかに収縮し、液膜端同士も気泡の収縮に伴い接近および合体する。

以上から、先行研究では放電の発生は、泡の大きさ (長さ) に依存するとされていたが、本研究が提案するモデルでは、気泡の大きさによって変化する液膜の状態が直接的に放電に影響している。また、条件によっては放電が発生しない場合があることから、この現象の応用には、水溶液の導電性と印加電圧が一定の値以上必要であることが明らかとなった。

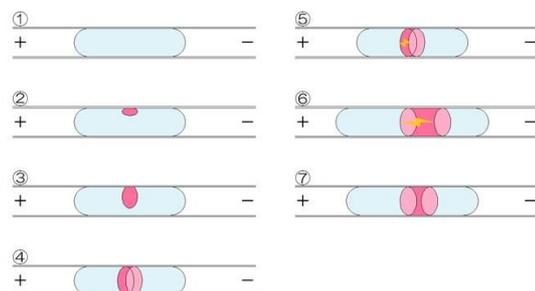


図 8 細管内放電気泡生成モデル

(9) 以上、要するに、省電力のパルス放電により気泡内で安定なストリーマ放電が可能で、強酸化力を有する高活性多点気泡ジェットシステムの開発と種々の作動条件やシステム形状による難分解性有機物の分解率およびエネルギー効率の検証は、流体工学分野で省エネでラジカルを活用した機能性気泡ジェットの新領域創成と革新的水処理技術を機械工学分野で提示した。今後、省エネで気泡の化学反応性を活用した研究領域と技術は、環境およびバイオでも大きな研究・技術展開が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

Hidemasa Tanaka and Hideya Nishiyama, Numerical Simulation of Nanosecond Pulsed DBD in Lean Methane-Air Mixture for Typical Conditions in Internal Engines, *Plasma Sources Science and Technology*, 査読有, Vol.23, 2014年, in press.

Tatuo Ishijima, Kohei Nosaka, Yasunori Tanaka, Yoshihiko Uesugi, Yosuke Goto and Hideo Horibe, A High-Speed Photoresist Removal Process Using Multibubble Microwave Plasma under a Mixture of Multiphase Plasma Environment, *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol.103, No.14, 2013年, 142101. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4823530>

Hideya Nishiyama, Ryosuke Nagai, Kei Niinuma and Hidemasa Takana, Characterization of DBD Multiple Bubble Jets for Methylene Blue Decolorization, *Journal of Fluid Science and Technology*, 査読有, Vol.8, No.1, 2013年, pp.65-74. <http://dx.doi.org/10.1299/jfst.8.65>

Qing Li, Hidemasa Takana, Yi-Kang Pu and Hideya Nishiyama, A Nonequilibrium Argon-Oxygen Planar Plasma Jet Using a Half-Confined Dielectric Barrier Duct in Ambient Air, *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol.100, No.13, 2012年, 133501. doi:10.1063/1.3698135

Hidemasa Takana, Yasunori Tanaka and Hideya Nishiyama, Computational Simulation of Reactive Species Production by Methane-Air DBD at High Pressure and High Temperature, *Europhysics Letters*, 査読有, Vol.97, No.2, 2012年, 25001. doi:10.1209/0295-5075/97/25001

〔学会発表〕(計8件)

篠木祥平, 新沼啓, 高奈秀匡, 西山秀哉, パルス放電気泡ジェットの可視化と水処理, 可視化情報学会可視化情報全国講演会会津2013, 2013年9月28日, 会津大学.

篠木祥平, 新沼啓, 高奈秀匡, 西山秀哉, パルス放電気泡ジェットの挙動と酢酸分解特性, 平成25年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 2013年9月13日, 横浜国立大学.

篠木祥平, 新沼啓, 高奈秀匡, 西山秀哉, ストリーマ放電を伴う気泡ジェットの生成と難分解性有機物の処理, 日本混相流学会混相流シンポジウム2013, 2013年8月10日, 信州大学.

西山秀哉, 浅野光, 村川翔, 高奈秀匡, 高温・高圧下でのDBD空気プラズマ流の反応性流動特性, 日本機械学会2012年度年次大会, 2012年9月10日, 金沢大学.

高奈秀匡, 田中康規, 西山秀哉, 空気・メタンDBD放電によるラジカル生成に与える温度および圧力の効果, 日本混相流学会年次講演会2012, 2012年8月11日, 東京大学柏キャンパス.

新沼啓, 高奈秀匡, 西山秀哉, ストリーマ放電を伴う多点バブルジェットシステムによる分解特性, 日本機械学会第22回環境工学総合シンポジウム2012, 2012年7月6日, 東北大学.

田中康規, 反応非平衡モデルによるSF₆アーケ減衰時におけるフッ素負イオン生成の検討, 平成24年電気学会全国大会, 2012年3月23日, 広島工業大学.

新沼啓, 中嶋智樹, 高奈秀匡, 西山秀哉, 放電による高活性多点バブルジェットシステムの開発と水質浄化特性, 日本機械学会東北支部第47期総会・講演会, 2012年3月13日, 東北大学.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.ifs.tohoku.ac.jp/nishiyama-lab/japanese.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西山 秀哉 (NISHIYAMA, Hideya)

東北大学・流体科学研究所・教授

研究者番号: 20156128

(2) 研究分担者

田中 康規 (TANAKA, Yasunori)

金沢大学・電子情報学系・教授

研究者番号: 90303263

高奈 秀匡 (TAKANA, Hidemasa)

東北大学・流体科学研究所・准教授

研究者番号: 40375118

(3) 連携研究者

安岡 康一 (YASUOKA, Koichi)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号: 00272675

竹内 希 (TAKEUCHI, Nozomi)
東京工業大学・理工学研究科・助教
研究者番号：80467018