

水中気泡内空気プラズマの交流駆動における活性酸素窒素種の生成特性

Generation characteristics of reactive oxygen nitrogen species
by AC-driven air plasma generated within gas bubbles

秋元宏太, 全俊豪, ○竹内希

* : 東京工業大学工学院

論文要旨

本論文では、水中気泡内空気プラズマによる活性酸素窒素種 (RONS) 生成特性を把握するために、プラズマへの投入電力やガスの加湿の有無を変更してそれらの影響を調査した。その際、液中・気中それぞれの RONS 濃度を測定した。投入電力を変化させる実験では、 H_2O_2 と活性窒素種 (RNS) の生成効率は電力に比例し、線形に近い傾向がみられた一方で、 O_3 の生成速度については電力と反比例する傾向がみられた。また、導入するガスに加湿を行った実験から、加湿の影響は印加する電圧によって異なることが示唆された。

キーワード : 活性酸素窒素種, 水中気泡内プラズマ, シミュレーション

1. はじめに

プラズマには大きく分類して電氣的性質、光学的性質、熱的性質、化学的性質および力学的性質がある。この性質の多様性ゆえに様々な分野で応用されている。例えば光学分野ではレーザー光源、環境分野ではオゾンナイザや排ガス処理、水処理などがあげられる。特に水処理技術において、オゾン酸化処理や活性酸素中で最も高い酸化力をもつ OH ラジカルを利用した促進酸化処理 (AOP) などで、活性種を生成する目的でプラズマは使用されてきた。また、農業分野でも活性種を生成する目的でプラズマは利用されており、液中のアンモニアにプラズマ処理を行うことで揮発性の物質であるアンモニアを NO_2^- や NO_3^- といった活性種に変換し窒素源として液中に固定することが可能であることが報告されている。我々の研究グループでは、水中に生成した気泡に高電圧を印加することでプラズマを生成する水中気泡内放電の水処理分野や農業分野への応用に向けた研究を行っている。本研究で用いた水中気泡内空気プラズマでは、O ラジカルや OH ラジカル、 O_3 、 H_2O_2 などの活性酸素種 (ROS) と、 NO_2^- や NO_3^- などの RNS の生成が期待できる。

このようにプラズマ処理は様々な分野へ応用可能であるが、応用先によって必要な活性種はそれぞれ異なる。そこで、本論文ではプラズマ生成に用いる電力やガスの加湿の有無を変更し、液中、気中の活性種濃度の測定を行い、簡単に制御できる範囲でプラズマによる活性種の生成特性を変化させることが可能であるかどうかを検討した。

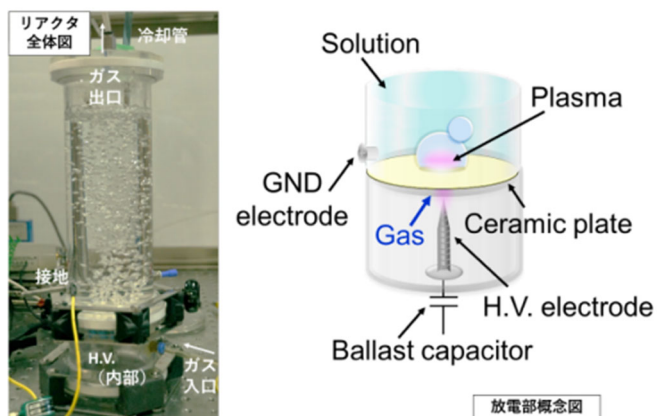
2. 実験方法および手順

2. 1 実験

図—1 に実験構成を示す。処理水には 1 L の超純水を用いた。プラズマリアクタはアクリル製の容器で構成され、処理水底面には 21 個の微細孔の空いたセラミクス板 (黒崎播磨, アルミナ 99.5%) が取り付けられており、その下部に放電電極として剣先ねじ (M2, SUS304) が取り付けられている。放電電極にはバラストとして単層セラミクスキャパシタがはんだ付けされている。今回は 15 pF と 100 pF のものを使用した。セラミクス板の直径は 10 cm、厚さは 1 mm であり、直径 0.3 mm の微細孔が 1 cm 間隔であけられている。これらの孔

を通して空気ガスを 2L/min で流入させ、処理水中に気泡を生成し、放電電極に交流高電圧を印加することで気泡内に放電を生成した。交流高電圧はインバータの出力をトランスで昇圧して発生させた。インバータは、周波数 20kHz、デューティ比 25% で駆動した。リアクタ上部のふたには冷却管（ステンレス丸パイプ）が取り付けられており、水温は約 25°C で一定に保たれている。

処理水は、放電開始直後は 5 分毎、15 分以降は 15 分毎にサンプリングし、液中活性種 (H_2O_2 , NO_2^- , HNO_2 , NO_3^-) の定量測定を行った。 H_2O_2 濃度はパックテストを用いて求め、各 RNS の濃度については紫外分光光度計 (JASCO, V-630) の吸収スペクトルから求めた。また、ガス出口からの排気ガスをフーリエ変換赤外分光光度計 (日本分光, FTIR-6600) 内に設置したガスセルに導入して、気中活性種 (O_3 , NO , NO_2 , HNO_2 , N_2O_5) の定量測定を行った。



図—1：実験構成

2. 2 電力変化

まず、表—1 のようにバラストキャパシタや印加電圧を変更することによって 3 条件の実験を行い、液中、気中の活性種の測定を行った。また、実験中に活性種の増加によって導電率が上がり、処理水抵抗が減少していくことでプラズマへの投入電力が増加していく。そこで、接地側に放電開始直後の処理水抵抗を模擬したバラスト抵抗を挿入した実験を行った。その際の実験条件を表—2 に示す。これらの実験は、印加電圧や電力を変化させることで、プラズマ中の電子が持つエネルギー分布が変化することを期待して行った。 N_2 の解離エネルギーが O_2 と比較して大きいため、高いエネルギーを持つ電子の量が変化することによって、ROS と RNS の生成割合が変化するのではないかと考えたためである。

表—1：電力変化における実験条件

バラストキャパシタ [pF]	100	15	
印加電圧 [kV]	2	4	3
平均電力 [W]	150	80	40

表—2：バラスト抵抗挿入時の実験条件

バラストキャパシタ [pF]	15
印加電圧 [kV]	4
バラスト抵抗 [kΩ]	80
平均電力 [W]	20

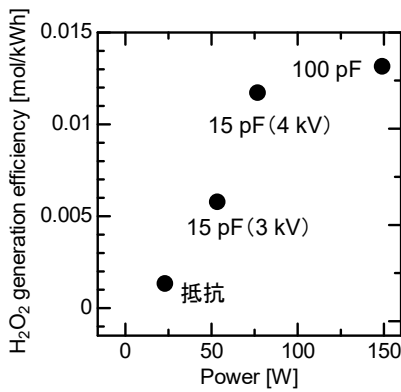
2. 3 投入ガスの加湿

電力変化の実験では、リアクタ下部から導入するガスとして乾燥空気を用いたが、投入するガスを一度水中に通すことで加湿し実験を行った。放電条件は表—1 の 3 条件で実験を行った。

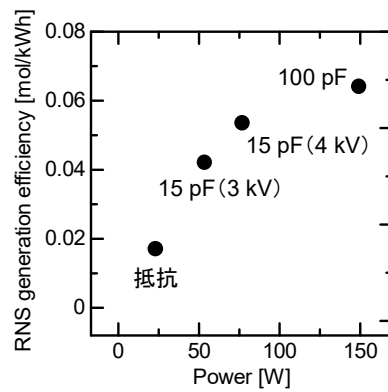
3. 結果および考察

3. 1 電力変化

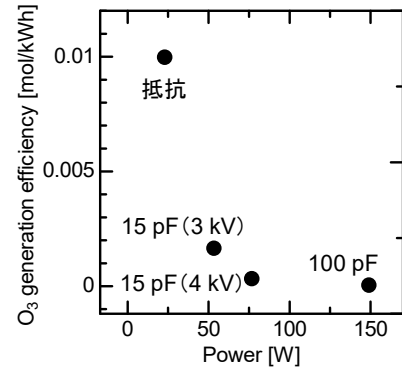
電力を変化させたときの液中の H_2O_2 , RNS, および気中の O_3 の生成効率と電力の関係を図—2~4 にそれぞれ示す。 H_2O_2 と RNS の生成効率は電力に対して線形に近い傾向がみられた一方で、 O_3 の生成効率については電力と反比例する傾向がみられた。また、100 pF および 15 pF (4 kV) の条件では RNS 生成効率が H_2O_2 生成効率の約 4.5 倍であった一方で、15 pF (3 kV) の条件では約 7 倍であり、いずれの条件でも H_2O_2 と比較し



図— 2 : H₂O₂ 生成効率



図— 3 : RNS 生成効率



図— 4 : O₃ 生成効率

て RNS の方が効率的に生成されていた。また、バラスト抵抗を用いた実験では、放電開始後導電率が増加しても、実験を通して電力の増加を抑制することができた。その結果、RNS と H₂O₂ の生成が抑制され、O₃ の生成効率が増加した。

以上のことから、まず H₂O₂ と RNS の生成効率がともに 100 pF > 15 pF (4 kV) > 15 pF (3 kV) の順に高いのは、O₃ の生成効率と逆の相関関係があることから、低電力の条件では O₃ の生成にエネルギーが使われるため H₂O₂ と RNS の生成効率が低下していることが分かる。

100 pF と 15 pF (4 kV) の液中活性種として H₂O₂ と RNS の生成比が等しくなったのは、H₂O₂ 生成の原料となる OH ラジカルの生成反応には式 (1)、(2) などがあるが、式 (1) が支配的に働き、N₂ と O₂ の解離エネルギーの差があまり結果に影響を与えなかったためだと考えられる。15 pF (4 kV) と 15 pF (3 kV) の液中活性種を比較すると、15 pF (3 kV) の条件で RNS の生成比が高くなったのは、15 pF (3 kV) の条件では、プラズマからの熱流束などによって気泡内に供給される水蒸気量が不足し、H₂O₂ の生成効率が低下したためだと考えられる。



また、本研究の H₂O₂ の生成効率を、先行研究で行った 21 並列酸素プラズマと比較し、表— 3 に示す。空気プラズマの H₂O₂ 生成効率は酸素プラズマ (15 pF) を上回ったが、酸素プラズマ (100 pF) は下回った。

表— 3 : H₂O₂ の生成効率比較

	H ₂ O ₂ 生成効率[g/kWh]
21 並列空気プラズマ (15 pF)	0.40
21 並列空気プラズマ (100 pF)	0.45
21 並列酸素プラズマ (15 pF) [1]	0.40
21 並列酸素プラズマ (100 pF) [1]	0.71

3. 2 導入ガスの加湿の影響

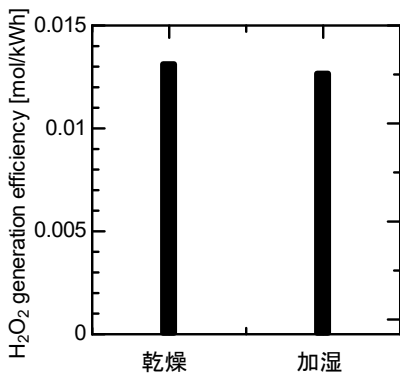
リアクタに導入する空気ガスを加湿したときの H₂O₂ 生成効率および RNS 生成効率の変化を図— 5 ~ 8 に示す。まず、100 pF のバラストキャパシタを用いた放電において、加湿によって H₂O₂ 生成効率、RNS 生成効率がほとんど変化しなかったのは、プラズマへの投入電力が大きく、処理水への熱流束が大きいため、乾燥空気の実験でもプラズマ中に十分に水蒸気が供給されていたためだと考えられる。次に、15 pF (4 kV) の放電において加湿によって H₂O₂ 生成効率が低下し、RNS 生成効率が向上したのは、解離された N₂ が比較的多く、加湿に

よって式 (3) の反応が増加し RNS 濃度が上昇した一方で、上昇した RNS 濃度が式 (4) のような反応を増加させ OH ラジカルが消費され、その結果 H_2O_2 が減少したためであると考えられる。一方、15 pF (3 kV) の放電において加湿によって H_2O_2 生成効率が向上し、RNS 生成効率が低下したのは、この条件では水蒸気量が不足しているため、加湿によって H_2O_2 の生成が促進されたためであると考えられる。また、解離された N_2 が比較的少ないため、式 (3) よりも式 (5) の反応が優先されて、RNS の生成が抑制されたと考えられる。

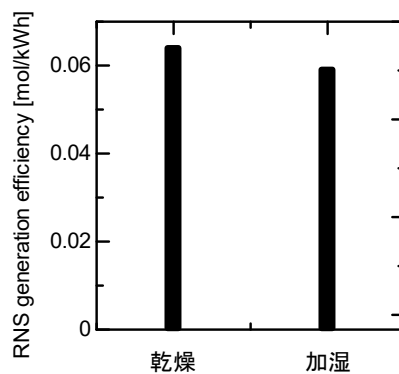


4. 結論

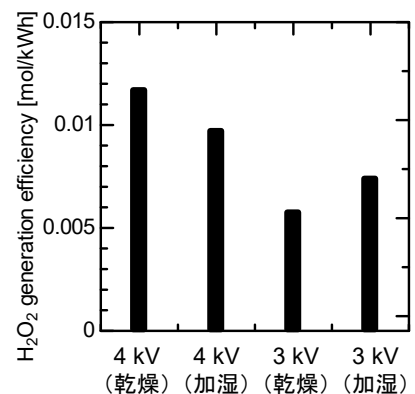
本論文では、水中気泡内空気プラズマによる RONS 生成特性を把握するために、プラズマ生成に用いる電力やガスの加湿の有無を変更してそれらの影響を調査した。投入電力を変化させる実験から、 H_2O_2 と RNS の生成効率は電力に比例し、線形に近い傾向がみられた一方で、 O_3 の生成速度については電力と反比例する傾向がみられた。また、導入するガスに加湿を行った実験から、解離された N_2 が比較的多い 15 pF (4 kV) の条件では、加湿によって H_2O_2 生成効率が低下し、RNS 生成効率が向上した。一方で、解離された N_2 が比較的少ない 15 pF (3 kV) の条件では、加湿によって H_2O_2 生成効率が向上し、RNS 生成効率が低下した。



図—5：加湿の有無による H_2O_2 生成効率変化 (100 pF)



図—6：加湿の有無による RNS 生成効率変化 (100 pF)

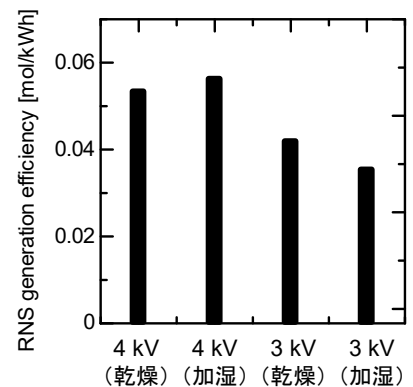


図—7：加湿の有無による H_2O_2 生成効率変化 (15 pF)

参考文献

[1] R. Kazama, T. Watanabe, S. Zen, and N. Takeuchi, “Effect of ozone and humidity addition on hydrogen peroxide generation characteristics of plasmas in oxygen bubbles”, J. Vac. Sci. Technol. A, 40(6), 063008 (2022)

[2]



図—8：加湿の有無による RNS 生成効率変化 (15 pF)