J. Inst. Electrostat. Jpn. 論文

ペンシル型水中プラズマ発生装置の開発と評価

小山 啓輔*, Oi Lun LI*, 齋藤 永宏*.1

(2015年9月24日受付:2015年12月24日受理)

Development and Evaluation of Pencil Type Solution Plasma Reactor Keisuke KOYAMA^{*}, Oi Lun LI^{*} and Nagahiro SAITO^{*,1}

(Received September 24, 2015; Accepted December 24, 2015)

Solution plasma (SP) is defined as a specific type of non-equilibrium, cold plasma in solution. The merit of SP, compared to other types of plasma processes in liquid phase, is that the system provides a concise chemical field to realize the selectivity of chemical reactions. SP has been used for metal nanoparticles synthesis, surface modifications, organic-compound decompositions, and carbon materials synthesis. However SP process was realized in only closed system reactor. In this study, we have developed open system reactors for SP; pencil type solution plasma reactor. These reactors can transfer SP technology to the fields of surface treatment, biology, medical, and so on. The reactors were categorized into two types; needle electrode and coil electrode or mesh electrode types. It is observed that by decreasing electrodes distance, plasma is shifting from the end of needle electrode and generating between mesh and needle electrodes. In the coli electrode type, the stronger peak from W electrode with an optical emission spectroscope was observed, oppositely, the weaker peak of H α was observed compared to the mesh electrode type. This show the mesh type electrode is suitable to the application of surface treatment and biomedical tool, and so on since the gas temperature is lower and electron activity is higher.

1. 緒言

プラズマは気中のみならず,水中でも発生させること ができる.特に,水中の非平衡プラズマは従来の気相中 の非平衡プラズマとは異なった反応場を形成する.この ため,様々な形成機構を取り入れた水中非平衡プラズマ の生成法が提案されている¹⁶.

我々は、材料合成や有機合成等での化学反応場創製を めざし、電源にバイポーラパルス電源を用い、溶液中の 対向棒電極間に非平衡プラズマを生成することに成功し ている.この溶液中での非平衡プラズマをソリューショ ンプラズマ(Solution Plasma: SP)[®]と呼ぶ.図1に KCl (0.01 mol/l)水溶液中でのソリューションプラズマの光 学写真を示す.SPは、1 μs 前後のパルス幅を持つ矩形 波により電圧を印加することによりガス温度を低く保っ ている.一方、プラズマ中の電子温度はガス温度と比較 し高く、非平衡性を維持している.空間的な観点からは、 プラズマ中心から気液界面に向け連続的な物性値の変化 がある.例えば、温度は、プラズマ中心から気液界面に 向け連続的に低下し、界面上では、おおよそ溶液温度に

キーワード:液中プラズマ,非平衡放電,ソリューション プラズマ

 * 名古屋大学大学院 工学研究科 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)
 Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furocho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan

¹ hiro@rd.numse.nagoya-u.ac.jp

等しくなっている.プラズマ領域からはイオン, ラジカ ル,紫外線などが発生し,気液界面へと放散される.一 方,溶液領域はプラズマを覆っており,溶質と溶媒の組 み合わせにより様々な反応物質を気液界面(SP反応場) へ供給することができる.この界面に集散する活性種を 利用することで金属ナノ粒子⁷⁹⁾やカーボンナノ粒子¹⁰⁻¹³⁾ などの合成が可能であり,電池や触媒等への応用が期待 されている.

現在の SP 発生装置では、当初、材料合成や有機合成 向けに開発が進んだため、プラズマ発生部が化学工学上 の反応器と一体化したタイプになっている.このタイプ は、ビーカー等での反応操作に代表される従来の閉鎖系 の反応操作に適合している.一方、超音波ホーンや大気 圧プラズマジェット等に代表される開放系の反応操作へ は非適合である.今後、開放系の反応操作が可能な SP



図 1 ソリューションプラズマの光学写真 Fig.1 Optical image of solution plasma.

源が実現すれば、特定の部位へ低温下での反応活性種の 供給が可能となり、表面処理、バイオ医療等への応用が 可能となる.そこで、我々は、上記操作を実現するペン シル型水中プラズマ発生装置の開発をめざした.本研究 では、ペンシル型水中プラズマ発生装置の作製を行い、 これを用い、SPを生成し、電流電圧特性、活性種、温 度の観点から特性評価を行った.比較対照のため、ビー カー中の対向電極 SP の特性もあわせて示し、その差違 について検討を行った.

ペンシル型水中プラズマ発生装置(コイル電極型 装置)

2.1 装置の試作及び構成

はじめに、本研究で用いた電源による、プラズマが発 生してない状態での電流電圧特性を図2に示す.図3に は、試作したコイル電極型装置(ペンシル型水中プラズ マ発生装置の一つのタイプ)の概要図を示す。また、緒 言にある SP の発生装置を対向電極型装置と呼ぶことに する. コイル電極型装置の各部位の試作手順は以下の通 りである、高電圧部(棒電極)は、タングステン線(ニ ラコ製, ♦ 0.4 mm)の電極先端をガラス管から約1 mm 出した状態で、バーナーによりガラス(キャピラリー、 内径 0.4 mm) を密着させ作製した. 接地部 (反応器) は, ガラス管(内径 1.5 mm, 長さ 5 cm) 先端部にタングス テン線(ニラコ製、 60.3 mm)をコイル状に9回巻き付 け (コイル部:10 mm), 作製し, その中心に棒電極を シリコン栓により、棒電極を35mm出し、固定した. 棒電極先端とガラス管先端との間隔は10 mm である. また,作製した装置を,ビーカー(350 ml, 硼珪酸ガラス), 送液ポンプ(ケミカルトランスファーポンプ, ASONE 製)



国立 アノスマが光生していない状態での電流電圧将圧 Fig.2 Current-voltage characteristics without plasma generation.

に取り付け,溶液をプラズマ発生部に連続供給し,循環 できるようにした.電源には水中プラズマ用バイポーラ パルス電源(栗田製作所製,KJ14-4866-01)を用いた.

2.2 実験方法

2.2.1 水中プラズマ発生の観察と周辺温度分析

25.0℃の溶液を流速 2.6 ml/s でガラス管内部にポンプ で循環させ、連続送流した. 放電条件は、繰り返し周波 数 25 kHz, パルス幅 1.5 µs とした. 溶液は、0.01 mol/1 の 塩化カリウム水溶液(導電率:1409 µS/cm)とした. 溶 液の温度分布は、赤外線サーモグラフィ (InfRec, サー モ R300)を用いて測定した.

2.2.2 電流電圧特性の測定

プラズマ発生時の電極間の電流電圧特性をデジタルオ シロスコープ (YOKOGAWA 製, MIXED SIGNAL OSCILLOSCOPE DLM2024)を用いて測定した.

2.2.3 発光分光分析

プラズマから発生している活性種を同定するため,発 光分光分析(Optical Emission Spectroscopy: OES)を行 った.本研究では、電極先端よりビーカー壁面を介し 2.2 cmの距離に設置した光ファイバ分光装置(Ocean Optics 製, HR2000+CG-UR-NIR)により発光スペクトル を得た.

2.3 実験結果と考察

2.3.1 溶液中プラズマ発生の観察

図3の反応器部を溶液中に入れ、プラズマを発生させた.この場合、コイル部は溶液中に電気的に直接接地した状態となっている.このプラズマの光学写真と溶液の 温度分布を図4に示す.この写真では、棒電極先端近傍 に局所的な放電が発生している.また、ガラス管先端から気泡が出ていることがわかる.この気泡は、プラズマ 形成に起因するものである.また、温度分布より、ガラ



- 図3 ペンシル型水中プラズマ発生装置 (コイル電極型装置) の概要図
- Fig.3 Pencil type solution plasma reactor system (coil electrode type).



図 4 コイル電極型装置によるプラズマの光学写真と温度分布 Fig.4 Optical and infrared radiation thermometer image of plasma and solution in the coil electrode type system.

ス管を通して送り出している溶液は 30.3℃であった.初期温度 25.0℃と比べ, 5.3℃の温度上昇が見られた.

2.3.2 電流電圧特性の測定

図4に対応するプラズマの電流電圧特性を図5(a)に 示す.比較のため、従来の対向電極型装置(例えば参考 文献(11)を参照)に対応する電流電圧特性を図5(b)に 示す.図4に対応するプラズマでは、電流は、電圧より も $5.8 \times 10^2 \mu s$ 遅れてピーク値をとる.従来の対向電極 型装置に対応するプラズマでは、電流は、電圧よりも $3.8 \times 10^1 \mu s$ 遅れてピーク値をとった.また、1パルス中 の電流と電圧の積を時間で積分し投入エネルギーを算出 した.対向電極型装置では0.492 mJ/pulse,図4に対応 するプラズマでは2.407 mJ/pulseであり、大きく異なる 結果となった.

2.3.3 発光分光分析

図4に対応するプラズマの発光スペクトルを図6(a) に示す.比較のため、従来の対向電極型装置に対応する 発光スペクトルを図6(b)に示す.ここで、730 nm 付近 に現れるピークはバックグラウンドによるものである. 図4及び従来の対向電極型装置に対応するプラズマから は、水分子に起因するH原子、O原子の発光線、電解 質や電極に起因するK原子、CI原子、W原子の発光線 を検出した.従来の対向電極型装置に対応する発光スペ クトルでは、OH分子に起因する発光線(310 nm 近傍) を検出できるが¹⁵⁾、本測定では検出できなかった.本研 究では、反応器形状の制約から硼珪酸ガラスビーカー壁 面越しに計測したため検出できていない.また、従来の 対向電極型装置のプラズマからは、H原子に起因する発 光スペクトルが、他の原子に起因するピーク強度に比べ、 相対的に発光強度が強い.

本測定では,500~900 nm の幅広い範囲でスペクトル のバックグラウンドが僅かに上昇した.バックグラウン ドの上昇は、タングステン電極、あるいはタングステン 電極より発生した微細粒子による黒体放射によるもので あり、発光部の温度上昇を示している¹⁴⁾.



図 5 コイル電極型装置によるプラズマ:(a)と従来の対向電 極型装置での SP:(b)の電流電圧特性

Fig.5 Current-voltage characteristics of (a): plasma in coil electrode type, and (b): SP in conventional counter electrode type.



図 6 コイル電極型装置によるプラズマ: (a)と従来の対向電 極型装置での SP: (b)発光スペクトル

Fig.6 Optical emission spectra of (a): plasma in coil electrode type, and (b): SP in conventional counter electrode type.

3. ペンシル型水中プラズマ発生装置

(メッシュ電極型装置)

3.1 装置の構成

図7に,試作したメッシュ電極型装置(ペンシル型水 中プラズマ発生装置の一つのタイプ)の概要図を示す.



図7 ペンシル型水中プラズマ発生装置(メッシュ電極型装置)の概要図

Fig.7 Pencil type solution plasma reactor system (mesh electrode type).

反応器部は, ガラス管先端部にチタンメッシュ (ニラコ 製: ♦ 0.35 mm, 30 mesh) を取り付け作製し, 第2章と 同様に高電圧部 (棒電極)をシリコン栓により固定した.

3.2 実験方法

3.2.1 水中プラズマ発生の観察と周辺温度分析

溶液及びその循環条件,繰り返し周波数,パルス幅は, 第2章の実験と共通とした. 棒電極とメッシュの電極間 距離は,0.5,3.0,30.0 mm と変化させた. 電極間距離 30.0 mm の際は,反応器部からメッシュ電極を離した. 温度分布観察条件は,電極間距離0.5mmを用いて計測 した.

3.2.2 電流電圧特性の測定

測定条件は, 第2章と共通とした. 電極間距離は, 0.5, 1.0, 3.0 mm と変化させた.

3.2.3 発光分光分析

測定条件は, 第2章と共通とした. 電極間距離は 0.5 mm とした.

3.3 実験結果と考察

3.3.1 溶液中プラズマの発生の観察

図7の反応器部を溶液中に入れ、プラズマを発生させた.この場合、メッシュ部は溶液中に電気的に直接接地した状態となっている.このプラズマの光学写真(図8(a)電極間距離0.5 mm,(b)電極間距離3.0 mm,(c)電極間距離30.0 mm)と溶液内の温度分布を図9(電極間距離0.5 mm)に示す.電極間距離が0.5 mmの場合、棒電極先端とメッシュ間を気泡が覆い、電極間に全路破壊の放電が発生した.電極間距離が3.0 mm及び30.0 mmの場合、全路破壊の放電ではなく、局所的な放電が発生し、送流する溶液の温度が5.3℃上昇していた.一方、今回



- 図8 メッシュ電極型装置の電極間距離 0.5 mm: (a), 3.0 mm: (b), and 30.0 mm: (c) におけるプラズマの光学写真
- Fig.8 Optical image of plasma in the mesh electrode type system with electrode gap 0.5 mm: (a), 3.0 mm: (b), and 30.0 mm: (c).



図9 メッシュ電極型装置による溶液の温度分布

Fig.9 Optical and infrared radiation thermometer image of solution in the mesh electrode type system.

測定したメッシュ電極型(電極間距離 0.5 mm)の全路 破壊の放電では初期温度 25.0℃から 25.9℃までの上昇で あった.このことから,全路破壊の放電では,局所放 電に比べ溶液の加熱が抑制できる.

3.3.2 電流電圧特性の測定

電極間距離 0.5 mm での電流電圧特性を図 10(a) に示 す. この場合の1パルスにおける投入エネルギーは 0.497 mJ/pulse であった. また, 電流は, 電圧よりも 3.6 ×10⁻¹ μ s 遅れてピーク値をとる.これらは、図 5(b)の 対向電極型装置における投入エネルギー及びピーク遅れ 時間とほぼ同じ値である.このことは、電極間距離 0.5 mmの条件では、対向電極型装置と同様に全路破壊の放 電が発生していることを示している.次に、電極間距 離 3.0 mm での電流電圧特性を図 10(b) に示す. この場 合の1パルスにおける投入エネルギーは2.428 mJ/pulse であった. また, 電流は, 電圧よりも 5.7×10⁻² µs 遅れ てピーク値をとる. これらは、図5(a)のコイル電極型 装置における投入エネルギー及びピーク遅れ時間とほぼ 同じ値である.このことは、電極間距離 3.0 mm の条件 では、コイル電極型装置と同様に局所的な放電が発生し ていることを示している.



図 10 メッシュ電極型装置の電極間距離 0.5 mm: (a), 3.0 mm: (b), 1.0 mm: (c)におけるプラズマの電流電圧特性

Fig.10 Current-voltage characteristics of plasma in the mesh electrode type system with electrode gap 0.5 mm: (a), 3.0 mm: (b) and 1.0 mm: (c).

電極間距離 1.0 mm での電流電圧特性を図 10(c) に示 す.前述の電極間距離 0.5 mm, 3.0 mm の条件で観察さ れた全路破壊の放電,局所的な放電の波形が時間経過と ともにランダムに繰り返される波形となった.以上のこ とから,電極間が狭まるにつれ,局所的な放電,局所的 な放電と全路破壊放電,全路破壊放電というように放電 形態が順次移行していくことが明らかとなった.

3.3.3 発光分光分析

電極間距離0.5 mmでの発光スペクトルを図11に示す. 水分子に起因するH原子,O原子の発光線,電解質と 電極に起因するK原子,CI原子,W原子の発光線を検 出した.このメッシュ電極型装置のプラズマからは,H 原子に起因する発光スペクトルが,他の原子に起因する ピーク強度に比べ,相対的に発光強度が強い.これは対



図 11 メッシュ電極型装置によるプラズマの発光スペクトル Fig.11 Optical emission spectrum of plasma in mesh electrode type.

向電極型装置による棒電極間に形成する全路破壊のプラ ズマの発光と同様の特徴である.このことから,放電形 態が発光強度比に影響すると考えられる.また,メッシ ュ電極型装置の発光スペクトルのバックグラウンドは, ほぼ平坦になっていることから,発光部の温度は低温で あると考えられる.これは,図9のメッシュ電極型装置 における溶液の温度分布において観察された,溶液温度 がほとんど上昇していないことに一致する.

4. まとめ

現在の SP 形成手法は、プラズマ発生部が化学工学上の反応器と一体化したタイプであり、このタイプは、ビーカー等での反応操作に代表される従来の閉鎖系反応操作に適合しており、開放系反応操作に展開できていなかった.本研究では、開放系反応操作を可能とするペンシル型水中プラズマ発生装置の作製を行い、これを用いたプラズマを生成し、従来のビーカー中の対向電極 SP と比較検討を行った.

コイル電極型装置(棒電極とコイル電極によりプラズ マを形成)では、中心電極先端に局所的なプラズマの発 生が観察され、メッシュ電極型装置(棒電極とメッシュ 電極によりプラズマを形成)では、電極間距離に応じて、 電極先端部の局所的な放電と、電極間の全路破壊の放電 がそれぞれ観察できた。

これらのプラズマの発光スペクトルを測定した結果, いずれの装置でも溶媒に起因する H, O 原子のピーク, 溶質に起因する K, Cl 原子のピークが見られた. コイ ル電極型装置により発生する局所的なプラズマと比較す ると,メッシュ電極型装置,対向電極型装置による全路 破壊のプラズマでは,H原子に起因する発光スペクトル が,他の原子に起因するピーク強度に比べ,相対的に強 い発光強度を示した. 温度分布,発光分光分析の結果より,棒電極-コイル 電極対プラズマ発生装置では,ガラス管先端から噴出さ れる溶液,発光部が温度上昇することがわかった.また, 棒電極-メッシュ電極対プラズマ発生装置ではガラス管 から噴出される溶液,発光部の温度上昇が比較的少なく, 全路破壊の放電では,局所放電に比べ溶液の加熱が抑 制可能である.

以上より,開放系反応操作は試作した2つのタイプの うち、メッシュ電極型装置における全路破壊放電が、低 温かつ反応活性が高い結果となった.このため、温度か つ反応活性の観点から、メッシュ電極型装置(全路破壊 放電)が、表面処理、バイオ医療等へのSP応用に向け 優位である.今後、応用に向けて、さらなる研究が必要 である.

参考文献

- P. Bruggeman and C. Leys: Non-thermal plasmas in and in contact with liquids. J. Phys. D: Appl. Phys., 42 (2009) 28
- B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann, and J.-S. Chang: Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. Ind. Eng. Chem. Res., 45 (2006) 882
- 3) 成島 隆,吉岡 隆幸,宮崎 英機,菅 育正,佐藤 進,米澤 徹:マイクロ波液中プラズマ法による銅微粒子の合成. 日本金属学会誌,76 (2012) 229
- 4) G. Saito, S. Hosokai, M. Tsubota, and T. Akiyama: Nickel Nanoparticles Formation from Solution Plasma Using Edge-Shielded Electrode. Plasma Chem. Plasma Process., 31 (2011) 719
- 5) 服部 吉晃,向笠 忍,野村 信福,豊田 洋通:液中プラズ マの気泡の挙動と周辺温度.日本伝熱学会論文集,16 (2008) 131

- O. Takai: Solution plasma processing (SPP). Pure Appl. Chem., 80 (2008) 2003
- N. Saito, J. Hieda, and O. Takai: Synthesis process of gold nanoparticles in solution plasma. Thin Solid Films, 518 (2009) 912
- J. Hieda, N. Saito, and O. Takai: Exotic shapes of gold nanoparticles synthesized using plasma in aqueous solution. J. Vac. Sci. Technol., A, 26 (2008) 854
- M. A. Bratescu, S.-P. Cho, O. Takai, and N. Saito: Size-Controlled Gold Nanoparticles Synthesized in Solution Plasma. J. Phys. Chem. C, 115 (2011) 24569
- 10) O. L. Li, J. Kang, K. Urashima, and N. Saito: Comparison between the Mechanism of Liquid Plasma Discharge Process in Water and Organic Solution. 静電気学会誌, **37** (2013) 22
- 11) J. Kang, O. L. Li, N. Saito: Synthesis of structure-controlled carbon nano spheres by solution plasma process. Carbon, 60 (2013) 292
- D.-W. Kim, O. L. Li and N. Saito: Enhancement of ORR Catalytic Activity by Multiple Hetero-atom Doped Carbon Materials. Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (2015) 407
- 13) D.-W. Kim, O. L. Li, P. Pootawang and N. Saito: Solution plasma synthesis process of tungsten carbide on N-doped carbon nanocomposite with enhanced catalytic ORR activity and durability. RSC Adv., 4 (2014) 16813
- 14) 芳賀 幸明: Planck の放射式による遠赤外線加熱の問題
 点. 色材協会誌, 54 (1981) 506
- C. Miron, M. A. Bratescu, N. Saito, O. Taka: Time-resolved Optical Emission Spectroscopy in Water Electrical Discharges. Plasma Chem. Plasma Process., **30** (2010) 619