

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	大気圧アルゴンプラズマにより生成された短寿命活性種の気液界面近傍における反応領域
Title(English)	
著者(和文)	立花孝介
Author(English)	Kosuke Tachibana
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10796号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:安岡 康一,七原 俊也,千葉 明,藤田 英明,萩原 誠,朽久保 文嘉
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10796号, Conferred date:2018/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	電気電子工学	専攻	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	立花 孝介		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	安岡 康一	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor (sub)		

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

本論文では「大気圧アルゴンプラズマにより生成された短寿命活性種の気液界面近傍における反応領域」と題し、プラズマ中で生成された短寿命活性種と液中物質が気液界面近傍のどこで反応するかについて述べた。

第 1 章「緒論」では気液界面プラズマが難分解有機物の水処理、ナノ材料合成、医療・バイオなどの先端研究に利用されているが、プラズマ-液体相互作用については十分には理解されておらず、その原因として分子レベルの長さの視点からの研究が不足していると述べた。このため本研究ではプラズマを気液界面に照射して反応を誘起し、その情報から短寿命活性種と液中物質の反応領域を明らかにすると述べた。

第 2 章「研究動向」では、短寿命活性種の液相貫通深さが 1 nm 以下と非常に短いこと、液中物質の気液界面濃度分布については、界面活性剤であるペルフルオロオクタンスルホン (PFOS) はその分子の一部が気相に突き出ていること、非界面活性剤である無機イオンはイオン種により液界面近傍の濃度分布が異なることを述べた。これら先行研究結果を利用し、気液界面濃度分布が既知の物質にプラズマを照射させて誘起される化学反応を観測することにより、短寿命活性種と液中物質との反応領域を明らかにできると述べた。

第 3 章「実験・測定装置」では、PFOS、硝酸イオン、ハロゲン化物イオン水溶液に大気圧プラズマを照射するためのプラズマリアクタ、電源装置等について述べるとともに、プラズマ誘起反応によって生成された物質を測定する液体クロマトグラフ/質量分析計、イオンクロマトグラフ、多項目吸光度計、ガスクロマトグラフ、四重極型質量分析計、フーリエ変換赤外分光光度計等の原理と性能について述べた。

第 4 章「水中気泡内直流アルゴンプラズマによる PFOS 完全分解時の反応過程」では、水中気泡内直流アルゴンプラズマを濃度 110  $\mu\text{mol/L}$  の PFOS 水溶液に 600 分照射して PFOS を 98% 分解したときの分解副生成物を測定し、液相にてフッ化物イオン、ペルフルオロカルボン酸類 (PFCA) s) に加えて、 $\text{C}_i\text{HF}_{2i}\text{COOH}$  ( $i=2-7$ )、 $\text{C}_m\text{HF}_{2m}\text{SO}_3\text{H}$  ( $m=2-8$ ) を同定し、気相ではフッ化炭素ガスを同定したと述べた。測定した分解副生成物から、気相に突き出ている  $\text{C}_5\text{F}_{11}-\text{C}_2\text{F}_6\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{14}-\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  部分の C-C 結合が主に開裂することにより PFOS が分解されたと述べた。

第 5 章「大気圧水素プラズマ照射により硝酸水溶液中で誘起される化学反応」では、大気圧直流水素プラズマ、大気圧バルス水素プラズマを濃度 1,000  $\mu\text{mol/L}$  の硝酸水溶液にそれぞれ 60 分、90 分照射したが、硝酸イオン濃度の減少、亜硝酸イオンの増加はいずれの場合も観測されなかったことを示した。このように水素プラズマ中で生成される水素原子では硝酸イオンが還元されなかったことから、水素原子等の短寿命活性種は、液中で硝酸イオンが存在する領域まで到達できないことがわかったと述べた。

第 6 章「ハロゲン化物イオン含有水溶液への針-水面上直流アルゴンプラズマ照射」では、濃度 2.1 mol/L の塩化ナトリウム水溶液、ヨウ化ナトリウム水溶液に大気圧アルゴンプラズマを照射したところ、塩素生成は照射時間 600 秒でも確認されなかったが、ヨウ素生成に由来する黄色呈色は照射時間 30 秒で確認された。プラズマ照射時の実験結果と文献にて報告されている塩化物イオン、ヨウ化物イオンの気液界面濃度分布を考慮することにより、プラズマ中の短寿命活性種は液中物質と気液界面のみで反応することがわかったと述べた。

第 7 章「結論」では本研究で得られた結果を総括した。

以上のように、本研究では短寿命活性種と液中物質との反応領域を解明すべく、界面活性剤である PFOS、非界面活性剤である硝酸イオンやハロゲン化物イオンに大気圧プラズマを照射し誘起される化学反応を理解することで、プラズマ中の短寿命活性種は液中物質と気相に突き出た部分、あるいは、液相中の気液界面でのみ反応することを明らかにした。同時に、短寿命活性種が液相中では気液界面のみでしか利用できないため、バルク中でプラズマ誘起反応を必要とする場合は短寿命活性種をオゾンや過酸化水素等の長寿命物質に変換して利用することが重要であることを示した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	電気電子工学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	( 工学 )
学生氏名 : Student's Name	立花 孝介		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	安岡 康一	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

Plasma in contact with liquid is widely used for research involving water treatment, nanoparticle synthesis, and so on. However, plasma-liquid interaction, which is physical and chemical phenomena occurring at the plasma-liquid interface, has not been fully understood. In order to deepen the understanding, this thesis has investigated where short-lived active species react with substances in solution by understanding chemical reactions induced by plasma.

A DC plasma generated in argon gas bubbles was irradiated to a 110  $\mu\text{mol/L}$  perfluorooctanesulfonic acid (PFOS) solution for 600 min with a regulated current of 10 mA, and 98% of PFOS was decomposed. By analyzing by-products both in the liquid and gas phase, this thesis has found that the PFOS can be decomposed in the vicinity of the gas-liquid interface in the gas phase.

A DC and pulsed hydrogen plasma were irradiated to a 1,000  $\mu\text{mol/L}$  nitric acid aqueous solution for 60 min and 90 min, respectively. However, nitrate ions in solution were not decreased, and this thesis has mentioned that the short-lived active species, such as hydrogen atoms, could not reach the nitrate ions in solution.

A DC argon plasma generated between a pin and water surface was irradiated to a 2.1 mol/L sodium chloride and iodide solution with a regulated current of 2 mA. Chlorine was not detected after the 600 s plasma irradiation while iodine was observed after the 30 s plasma irradiation. This thesis has mentioned that these results can be explained by considering concentration distributions of chloride and iodide ions at the gas-liquid interface.

In conclusion, this thesis has found that the short-lived active species can react with the substances in solution in the vicinity of the gas-liquid interface in the gas phase and at the gas-liquid interface in the liquid phase. Moreover, Based on this finding, this thesis has mentioned that it is important to change the plasma depending on whether we would like to cause the chemical reactions in the bulk or at the gas-liquid interface.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).