

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	過酸化水素生成におけるダイヤフラム放電プラズマの特性解明
Title(English)	
著者(和文)	渡辺泰一
Author(English)	Taichi Watanabe
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12702号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:竹内 希,赤塚 洋,沖野 晃俊,萩原 誠,河邊 賢一,佐藤 岳彦
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12702号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博士論文

過酸化水素生成におけるダイヤフラム
放電プラズマの特性解明

令和6年1月

指導教員 竹内 希 准教授

東京工業大学
工学院電気電子系
渡辺 泰一

内容

第1章 緒論.....	1
1.1 はじめに.....	1
1.2 プラズマ.....	2
1.3 難分解性有機物.....	2
1.4 促進酸化処理.....	3
1.5 オゾン.....	5
1.6 過酸化水素.....	5
1.7 放電による過酸化水素の生成.....	6
1.8 本論文中の各章の位置づけ.....	7
1.9 本論文の構成.....	7
第2章 大気圧プラズマによる過酸化水素生成と発光分光に関する研究動向.....	8
2.1 大気圧プラズマによる過酸化水素生成の研究例.....	8
液中放電プラズマによる過酸化水素生成の研究例.....	8
水中気泡内プラズマによる過酸化水素生成の研究例.....	10
液面放電プラズマによる過酸化水素生成の研究例.....	10
液滴雰囲気での放電プラズマによる過酸化水素生成の研究例.....	13
水と接しないプラズマによる過酸化水素の研究例.....	14
ダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素生成の研究例.....	14
2.2 水と接する大気圧プラズマの発光分光の研究動向.....	16
水と接する大気圧プラズマのプラズマパラメータ.....	17
ダイヤフラム放電プラズマの発光分光.....	18
2.3 まとめ.....	19
第3章 実験装置および実験手法.....	22
3.1 ダイヤフラム放電プラズマリアクタ.....	22

3.2 冷却器.....	24
3.3 電源.....	24
3.4 インバータ・スイッチング回路.....	26
3.5 昇圧トランス.....	28
3.6 電圧電流波形記録.....	28
3.7 過酸化水素濃度測定.....	29
3.8 高速度カメラ.....	31
3.9 分光.....	31
3.10 恒温槽.....	32
3.11 導電率・pH 測定.....	32
3.12 処理対象.....	32
3.13 評価項目.....	32
3.14 まとめ.....	33
第4章 ダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素生成の基礎特性.....	34
4.1 はじめに.....	34
4.2 実験構成.....	34
4.3 放電原理.....	36
4.4 放電発生用微細孔の摩耗.....	38
4.5 昇圧トランス有りの電源構成(電源構成 1)での過酸化水素生成.....	39
4.6 昇圧トランス無しの電源構成(電源構成 2-1)での過酸化水素生成.....	44
4.7 パルス電源(電源構成 2-2)を用いての過酸化水素生成.....	45
4.8 低導電率での過酸化水素生成特性.....	47
4.9 2時間連続駆動による過酸化水素生成.....	48
4.10 異なる液温での過酸化水素生成.....	49
4.11 考察.....	54
過酸化水素生成の電圧・周波数特性.....	54

低導電率での多並列ダイヤフラム放電プラズマ	55
ダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素の長時間生成	56
異なる液温における過酸化水素生成	57
4.12 まとめ	60
第5章 ダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素生成に対するプラズマパラメータ	59
5.1 はじめに	59
5.2 励起温度・電子温度の算出	59
5.3 ガス温度の算出	60
5.4 電子密度の算出	60
5.5 時間平均分光から得られたプラズマパラメータ	62
5.6 時間分解分光から得られたプラズマパラメータ	63
5.7 考察	67
ガス温度について	67
電子密度について	68
励起温度とLTEについて	69
電圧構成の変化とプラズマパラメータについて	72
H ₂ O ₂ 生成に係わる反応速度の比較	73
5.8 まとめ	75
第6章 パルス高電圧印加実験	75
6.1 はじめに	75
6.2 実験構成	75
6.3 Push-Pull 回路を用いた過酸化水素生成	77
6.4 発光スペクトルの観察	79
6.5 プラズマパラメータ	81
6.6 異なる条件間での過酸化水素生成特性に関する検討	84
発光分光を踏まえた検討	84

伝熱計算を踏まえた検討.....	86
電解の影響.....	88
6.7 まとめ.....	90
第7章 結論.....	86
7.1 本論文の総括.....	86
7.2 今後の展望.....	89
謝辞.....	90
発表投稿.....	91
投稿論文.....	91
国内会議.....	91
国際会議.....	91
受賞など.....	92
参考文献.....	93

第1章 緒論

1.1 はじめに

近年における世界的な人口増加や、開発途上国の経済発展・都市化に伴い水需要が増大している。水は我々の生活に欠かせないものであり、生命活動を維持するための飲み水としての利用はもちろん、上下水などの生活水、工場で使用される産業用水など、人類が活動するにあたり大量に消費されている。そうして多量の水を消費する一方で、地球温暖化による気候変動や工場排水による水質汚染などにより、使用できる水資源は減少しつつある。今後の人類の発展と自然環境の共存を目指していくには、持続可能な社会の構築への取り組みが進められており、なかでも、限りある水資源を有効に利用するために水処理技術の発展が求められている。

先進国にいと、水処理・供給システムの潜在的なリスクや欠陥を実感するような出来事は稀かもしれない。しかし、実際には水道に係わる社会的課題が存在し、それは日本を含む先進国でも同様である。その一つが干ばつによるリスクである。気候変動により、干ばつの頻度・起こりやすさ・被害の大きさは増している。ヨーロッパでは2022年の夏に水不足に見舞われ、2022年8月にBBCは、「ヨーロッパの3分の2が何らかの干ばつ警報の下にあり、過去500年で最悪の事態と思われる」と報じた[1]。現在の水処理・供給システムには、このような異常事態に対処するための余裕や冗長性の点で、改善の余地がある。

もうひとつの大きな社会的課題は、中央集中型システムに起因するものである。従来の水処理システムでは、水の前後処理を広い地域単位で一括して行い、そして水資源を一過性に消費する。このような従来の処理システムでは、処理自体は低コストで完結するものの、長距離・広域での給水制御や配送には多大なコストがかかる。その上、水資源の有効利用という観点から見ると、無駄が多い。併せて、従来の水道システムの老朽化に伴う施設の不具合の潜在的なリスクの高まりも、中央集中型という形態が対応の難易度を高めている。

こうした水処理システムにおける課題を解決するための方策として、分散的に水を処理し再利用するという、水の再生が検討されてきている。すなわち、オンサイトで処理をして再利用することで、水資源のより効率的な利用を図ると同時に、送液に伴うエネルギー消費の削減をも図るといえる。日本では今のところ、修景用・河川維持用・融雪用・農業用などを対象として再生水の利用が進められている。一方で、シンガポールでは飲用可能レベルの再生水を生産する工場を稼働していたり、アメリカでも再生水の飲用利用が検討されていたりと、世界的には飲用利用までも視野

に入れた議論が進められている。

水の再生において高い水質を得ようとする場合、ろ過されて高濃度に濃縮された難分解性有機物が蓄積されることが予期される。また、従来処理では分解できず湖沼などの自然で難分解性有機物が蓄積されているという課題も、近年の懸念事項として議論されている[2]。こうした問題の解決のため、難分解性有機物の分解・無機化をオンサイトで実現する技術が求められている。本論文では、この難分解性有機物のオンサイトで分解を念頭に置き、過酸化水素生成に特化した水中プラズマについて調査・検討を行った。

1.2 プラズマ

プラズマとは物質の第4状態と呼ばれ、原子を構成する原子核と電子が外部からの高エネルギーによって分子の一部、またはすべてが完全に電離した状態を指す。この電子やイオンの高エネルギー状態は、半導体、レーザー、環境分野において様々な産業において応用されている[3]。水と接した（気液界面）プラズマでは、高エネルギーの電子やプラズマに由来する局所的な熱エネルギーによって水分子を解離させ、OHラジカルを始めとする活性酸素種を生成することができる。この生成した活性酸素種を水に溶解させ、効率よく水溶性有機物と反応させることで水中の処理対象とする有機物の分解処理が可能となる。

1.3 難分解性有機物

現代の上水処理技術においては、オゾンが比較的進歩的かつ重要な役割を担っている[4]。日本では1900年代後半から、水質汚染や異臭を解決する手段として、オゾンが導入されてきており、幅広い流域でオゾン処理が適用されている。水質汚染や異臭には主に有機物が影響している場合が多く、その分解には酸化反応が重要な役割を担う。その点、オゾンは強力な酸化作用を有し、臭気物質の除去・トリハロメタンの低減化・脱色・有害化学物質の除去などを実現する。その一方で、先述の難分解性有機物はオゾンでも分解することができず、分解にはより強い酸化剤の生成が必要となる。オゾンよりも強い酸化剤の代表例としてはOHラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）があり、主にこの $\cdot\text{OH}$ による分解反応を利用した高度な水処理法は、促進酸化処理法（Advanced Oxidation Process: AOP）として知られている。参考として、図1.1にて酸化剤とそれらの酸化力の例を示す[5-7]。

酸化 ポテンシャル [V]	結合 エネルギー[V]
•OH 2.81	
•O 2.42	C - C 2.4
O ₃ 2.07	C = O 2.0
H ₂ O ₂ 1.76	C = C 1.5
Cl 1.36	C - H 1.0

酢酸, ダイオキシンなど

図 1.1: 酸化剤の代表例

1.4 促進酸化処理

促進酸化処理(AOP)は1987年にGlazeによって「OHラジカルを効率的に生成させて、水質浄化する方法」と定義されている[5]。しかし実際には、OHラジカル以外の活性酸素種やラジカルによっても酸化は行われ、AOPにはOHラジカル以外の反応も含まれる。この方法としてオゾンと過酸化水素、オゾンと紫外線の組み合わせによる促進酸化については最も広くよく研究されており、実用化されている例も存在する。

上述の活性酸素とは、酸素あるいは酸素と水素や電子などが結合した分子で、通常の酸素分子よりも反応活性の高い種のことを指す。広義ではこれらを活性酸素と呼ぶが、狭義においては ${}^1\text{O}_2$ 、 O^- 、 $\bullet\text{OH}$ 、 H_2O_2 の4種のことを指す。また、ラジカルとは物理的な定義では不対電子を持つ分子種であり、その切断された箇所、新しい結合が未だ形成されていない状態にある分子および原子である。ラジカルは多くの場合、安定な基底状態にある分子が、光、電子、励起原子や分子などとの相互作用または反応、衝突により、その化学結合が切断されることで生成される。ラジカルを表現する場合、不対電子を持っているという意味で、「•OH」のように「•」を付ける。この場合はO原子に不対電子が一つあるということである。ラジカルは不対電子を持つために化学的に不安定であり、反応活性が非常に高い。

促進酸化処理の手法、すなわちOHラジカルの生成手法は多岐にわたり、代表的な生成経路は図1.2のようになる。本研究は、主にオゾン(O_3)と過酸化水素(H_2O_2)の反応(ペロキソン反応:式1.1)によるOHラジカル生成を念頭に置いており、電気エネルギーと処理対象中の水分子のみを原料として反応を実現可能であることが特徴になると考えている。



ペロキソン反応を含むOHラジカル生成手法の比較については、表1でまとめる。

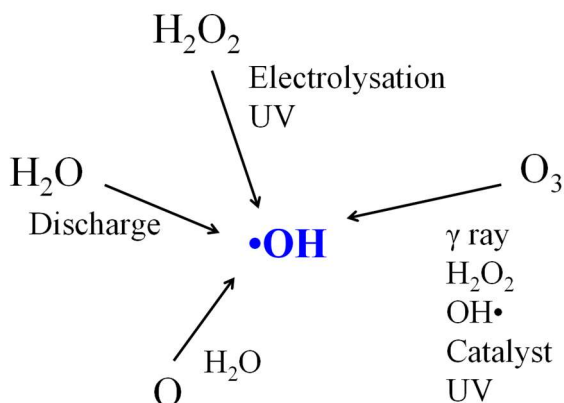


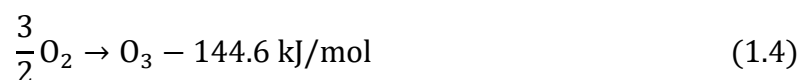
図 1.2: $\cdot\text{OH}$ ラジカルの生成経路

表 1.1: 促進酸化処理法の比較

処理方式	長所	短所
O_3 (単独)	システムが簡便・共存物質の影響が小さい	被処理物質が限られる
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 法	O_3 の利用効率が高い・処理速度が大きい	処理可能な pH 領域が限られる
O_3 /アルカリ法	反応速度が大きい	入出口で pH 調整が必要
O_3 /触媒法	O_3 の利用効率が高い	触媒が劣化する
O_3/UV 法	pH の影響を受けにくい	濁度成分を有する被処理液には適用困難
$\text{O}_3/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 法	被処理物質の分解率が高い	ランニングコストが大きい
$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 法	反応速度が大きい・排ガス処理が不要	濁度成分を有する被処理液には適用困難
Fenton 法	反応速度が大きい・高濃度処理が可能	大量の鉄汚泥が発生する
光触媒法	薬品の添加が不要	反応が触媒表面に限定 触媒の保持が困難

1.5 オゾン

オゾンは 3 つの酸素原子からなる活性酸素であり、強い酸化力を持つため、水処理に広く用いられる。また、比較的寿命も長いので、貯蔵や運搬も容易にできる物質である。オゾン生成に係わる熱化学方程式は以下の通りである[8]。



以上の 3 式を基にエネルギー状態を図 1.3 のようになる。ここから、オゾン生成の理想的な理論的限界効率は 1192 g/kWh と言われている。尚、本論文で研究対象としたプラズマを用いたオゾン生成は産業レベルで実用化されており、研究レベルであれば、生成濃度の範囲などの条件に制約がかかるものの、400 g/kWh を越える値が報告されている[9, 10]。

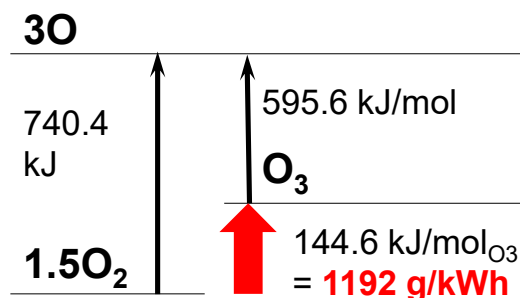


図 1.3: オゾン生成に係わるエネルギー状態図

1.6 過酸化水素

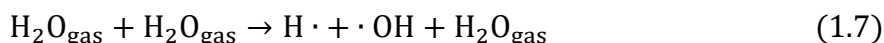
過酸化水素 (H_2O_2) は、水分子にさらにひとつ酸素原子が結合した構造を持つ活性酸素の 1 種である。過酸化水素は不対電子を持っておらずラジカルではないが、他の活性種と反応して OH ラジカルを生成する性質を持っているため、活性酸素として扱われている。過酸化水素自体の酸化力は強くはないが、OH ラジカルや HO_2 ラジカル源として重要である。過酸化水素は殺菌効果も持つが、過酸化水素から生成される OH ラジカルが真の反応種になっている場合の方が多いとも言われている。過酸化水素は酸化剤として作用した後は水になるため、環境にやさしい酸化剤として利用が期待されている。今後漂白や促進酸化での需要が増加すると考えられている[11]。また、上述のオゾンの場合と同様に算出される、過酸化水素生成効率の理論限界は、352 g/kWh となっている。

現在、過酸化水素は工業的にはアントラキノン法を用いて製造されている[11, 12]。アントラキノン法はアルキルアントラキノン (AQ) とヒドロアルキルアントラキノン (H_2AQ) を利用した、

多段処理プロセスである。芳香族溶媒中に存在するH₂AQは空気酸化によって過酸化水素とAQに変化する。このAQ溶液をパラジウム触媒により水素還元することで再度H₂AQを生成することができる。この空気酸化と水素還元の手順を繰り返すことで、溶液中の過酸化水素の濃度を上げていく。有用な濃度になったところで、水溶液による抽出、減圧濃縮、蒸留をすることで多量の過酸化水素を生成する。この方式は工業的な製法として広く用いられるが、コストが高いことが問題点として挙げられる。サイクルを多段処理で行うため、高濃度の過酸化水素を生成するまでに消費するエネルギーが大きく、また不可逆に酸化されてしまった有機溶液の処理などランニングコストも大きい。また、オンサイトでの分散的利用を念頭に置く場合は、輸送と貯蔵も課題となる。以上の理由から、この方式に代わる新たな生成方法の模索が続けられている。

1.7 放電による過酸化水素の生成

アントラキノン法に代わる過酸化水素の生成手法のひとつとして、気液界面プラズマや水中プラズマも研究されてきている。水と接触した状態でプラズマが生成された場では、(1.5)式のように放電で生成した電子と液相から蒸発してきた水分子の衝突により水分子が解離され、OHラジカルが生成される。酸素雰囲気下でプラズマを生成した場合には、(1.16)式のようにOラジカルと水分子の反応によってもOHラジカルが生成される。また、プラズマ自体が局所的に十分に高温になる条件では、(1.7)および(1.8)式のような熱解離反応によってもOHラジカルが生成されると考えられる。その後(1.9)式の反応によりOHラジカルは再結合して過酸化水素へと変化し、(1.10)式のように過酸化水素は放電領域近くの液相中に移動する。



式(1.5)-(1.8)などの反応を通して生成されるOHラジカルは、その反応性の高さゆえに非常に短寿命であり、生成後速やかに消滅する。基本的にはOHラジカル同士の反応により消滅する($\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$, $k=5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)ため、その寿命は生成したOHラジカルの濃度に依存する。もし、1 μMのOHラジカルが生成した場合は、その寿命は約200 μsとなる。また、基質とOHラジカルの反応速度定数は概して 10^8 - $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であるから、OHラジカルと反応する基質の濃度が十分に高ければ、寿命はさらに短くなる。逆に、消滅する前に液中の対象物質と反応させることができれば、そこでも分解反応が生じることとなる。

さらに、過酸化水素もOHラジカルなどの他の活性種との反応・放電による電子衝突・熱

分解などで分解されてしまう。プラズマによって過酸化水素を生成する場合、生成された過酸化水素を以下に素早く放電領域から液相に輸送するかが重要になる。

1.8 本論文中の各章の位置づけ

まず、本章では本論文の研究課題の背景となる水処理システムにおける課題を把握し、その課題への技術的なアプローチの可能性について考えた。第 2 章では、本論文の主題である、大気圧プラズマによる過酸化水素生成についての研究動向と、第 5 章で議論する、特に水蒸気を含む放電ガス中での大気圧プラズマの発光分光についての研究動向をまとめる。第 4 章では、過酸化水素の生成速度を増やす意図で多並列化したダイヤフラム放電プラズマリアクタを用い、電源上のパラメータや液温と言った基礎的な条件変化に伴う、過酸化水素生成特性の変化を把握する。第 5 章では、第 4 章の結果を踏まえて、特徴的な 2 条件におけるプラズマパラメータを比較検討する。最後に第 6 章では、第 4, 5 章の結果を踏まえて、パルス高電圧印加時のダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素生成を調査する。

1.9 本論文の構成

第 1 章	緒論
第 2 章	大気圧プラズマによる過酸化水素生成と発光分光に関する研究動向
第 3 章	実験構成・測定装置
第 4 章	ダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素生成の基礎特性
第 5 章	ダイヤフラム放電プラズマのプラズマパラメータ
第 6 章	パルス高電圧印加実験
第 7 章	結論

第2章 大気圧プラズマによる過酸化水素生成と発光分光に関する研究動向

2.1 大気圧プラズマによる過酸化水素生成の研究例

大気圧プラズマの研究における過酸化水素は、OHラジカルの液相への供給能力の指標として測定されている例が多いが、下記に大気圧プラズマによる過酸化水素(H_2O_2)の生成特性に関する研究報告例をまとめる。液中でプラズマを生成する機構・液面でプラズマを生成する機構・プラズマに対して液体をミスト状にして接触させる機構など、多岐にわたる機構が試されてきている。過酸化水素の生成特性としては主に、生成速度[g/h]と生成効率[g/kWh]で評価する。過酸化水素生成手法の実用化を考えた場合、まずは生成効率の向上が求められる。そのうえで、多並列化や大面積化などを経て、トレードオフなしに高効率を保ちながら、生成速度・生成量を増やすことのできる機構や条件の実現が求められる。

液中放電プラズマによる過酸化水素生成の研究例

2001年、B. R. Lockeらは図2.1のように、電極対の両方が液中にある機構で液中パルス放電プラズマを生成し、その放電による過酸化水素の生成について調べた[13]。また、生成された過酸化水素を利用したフェントン法によりフェノールの分解を行った。高電圧印加用の針電極先端と接地電極の間隔は5 cmであり、ここに最大充電電圧100 kV、繰り返し周波数60 Hzのパルス高電圧を印加して放電を生成した。電圧ピークを45 kVに固定した実験結果から、過酸化水素の生成速度は導電率が低いほど高くなる傾向を示した。この傾向は、導電率を低くするほどコロナ放電の進展が長くなっていたという観察結果と対応しており、放電の進展の長さで過酸化水素の生成量に相関があることが示唆された。なお、この実験において過酸化水素の生成効率は、電力22.8 Wのときに最大となり、3.6 g/kWhであった。また、この機構では過酸化水素の生成速度と生成効率との間でトレードオフが確認されており、電力を90.0 Wとして生成速度を増した条件では、生成効率は1.6 g/kWhにとどまった。

2004年には、P. Lukesらが、液中のみ・液中と気中が電氣的に直列・液中と気中が電氣的に並列の3条件で放電プラズマを生成し、過酸化水素とオゾンの生成特性の変化を調査した。過酸化水素の生成速度の点では、液中のみ・直列型・並列型の順となる傾向が得られた。ただし、生成特性のベンチマークとしては並列型のデータが言及されており、電力42

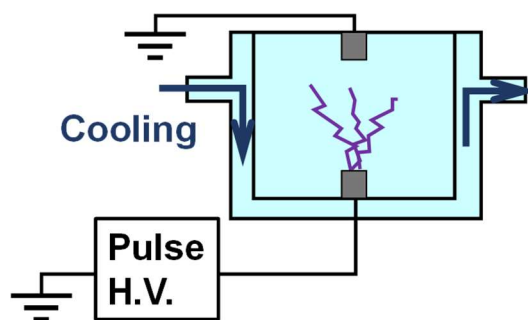


図 2.1:液中放電プラズマ発生機構

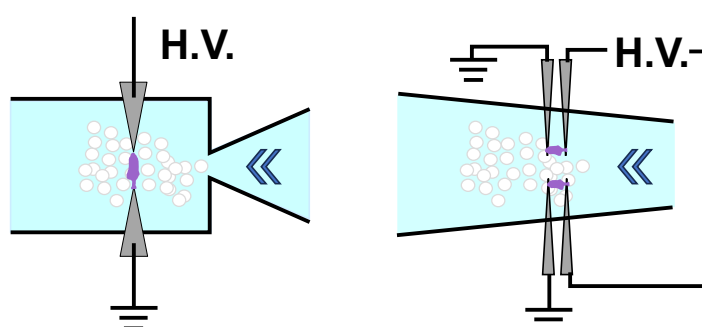


図 2.2:キャビテーションプラズマ発生機構

W の条件で 1.0 g/kWh, 電力 66 W の条件で 0.91 g/kWh と, わずかながらトレードオフの傾向が確認された[14]。

2008 年には, T. H. Dang らが同様の機構で液中パルス放電プラズマを生成し, フェノール類水溶液の分解の一環として過酸化水素の生成特性を調べているが, こちらは電力 12 W の条件で生成効率 0.78 g/kWh にとどまった[15]。

2009 年, K.-Y. Shih らは複数のプラズマ生成機構による過酸化水素生成特性の比較を行った。液中放電プラズマに合わせて, 液中気泡内プラズマと水面上放電プラズマを生成し比較した。液中放電プラズマに限って, レートと効率のトレードオフが見られなかった。また, 3 種のプラズマ生成機構の中で, 電力 70 W で 1.2 g/kWh と最高の生成効率を達成した[16]。また, S. Potocky らは, 500-1250 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の KCl 水溶液を用いて, 4 mm または 16 mm と比較的短い電極間距離でソリューションプラズマと呼ばれる液中放電プラズマを生成した。電極の材質がプラズマに与える影響を論じる中で, 過酸化水素の生成特性を調査した。電極の材質に工夫を施した際の 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の条件で最大の過酸化水素生成速度が得られ, その条件下での生成効率は 0.51 g/kWh であった[17]。同年, W. Hartmann らは, 平板電極対での液中放電プラズマを生成し, 殺菌・浄水効果を調べるとともに過酸化水素の生成特性を報告した。電力 13.0 W の条件で生成効率 0.85 g/kWh が得られた[18]。

2023 年, S. Ihara らはキャビテーションプラズマと呼ばれるプラズマを用いた場合の, 過酸化水素生成特性を報告した[19]。キャビテーションプラズマは, 図 2.2 に示すような構成を用

第2章 大気圧プラズマによる過酸化水素生成と発光分光に関する研究動向

いて生成される。直径数 mm 程度のテーパ状の細孔中に数十 L/min 程度の液流を起こすことで、細孔形状や電極配置に伴う圧力変化によって気泡群を生じ、そこに電圧を印加して発生させるプラズマである。この論文では、20 W の電力を投入した条件下で、5.9 g/kWh の過酸化水素生成効率を達成した。

水中気泡内プラズマによる過酸化水素生成の研究例

2001 年、Anpilov らは水中気泡内マルチプラズマを用いて放電を生成し、UV・過酸化水素・オゾンの生成特性を調査した[20]。マルチスパークリアクタの構造は図 2.3(a)のようになっていた。電極周辺の寸法の明記はないが、この各電極ギャップ間に空気および酸素をバブリングし、パルス高電圧を印加することでプラズマを生成した。パルス電源は印加電圧 25 または 40 kV、パルス幅は 5.0 または 0.5 μ s、パルス周波数は 100 Hz 以下として駆動させた。オゾンの生成量は酸素を原料ガスとした場合に最も多くなり、原料ガスを空気に変えた場合は酸素の含有率に応じたオゾンの生成量が確認された。また、オゾンの生成量は、印加電圧の周波数とは正の相関を示し、原料ガスの流量とは負の相関を示した。印加電圧を 25 kV、パルス幅を 5.0 μ s に変更すると過酸化水素 1 mol 当たりの生成コスト[eV/mol]は 1 桁増加した。生成コストの値を変換すると、過酸化水素の生成効率が良い条件では、電力 30 W において 5.7 g/kWh が得られている。

2018 年には、竹内らが図 2.3(b)の模式図のような構成の水中気泡内プラズマを、各電極にキャパシタを接続することで多並列化した[21]。投入電力やパルス当たりの電力を変えて、有機物分解の特性調査を行う一環で、過酸化水素の生成特性の調査も行った。過酸化水素の生成速度と生成効率は、電力を上げるほど、またパルス当たりの電力量を大きくするほど高い値となった。例として、電力 43, 93, 97 W において、生成効率はそれぞれ 0.34, 0.83, 0.56 g/kWh が得られている。

2022 年には、風間らが上述と同様の構成の水中気泡内プラズマによる過酸化水素生成特性について、気泡生成用のガスへの加湿の有無、オゾン混合の有無をパラメータとして調査した[22]。電力の小さい条件では、加湿とオゾン混合が過酸化水素生成速度と生成効率の低下につながった。一方で、電力の大きい条件では、加湿とオゾンの混合によって生成速度と生成効率が倍ほどになり、電力 93 W の条件で 1.72 g/kWh を得た。シミュレーション結果を踏まえて、電力が小さい条件では、O ラジカルの供給が進まず、尚且つ過酸化水素以外になる形での OH の消費反応が多いことが、オゾン混入と加湿による過酸化水素生成の促進につながらなかったと結論づけた。

液面放電プラズマによる過酸化水素生成の研究例

2001 年 J.Velikonja らは、酸素雰囲気下において液面での誘電体バリア放電(DBD)を生成し、液相の過酸化水素と気相のオゾンの生成を観察した[23]。1.82 L の水に対して 4.5 W

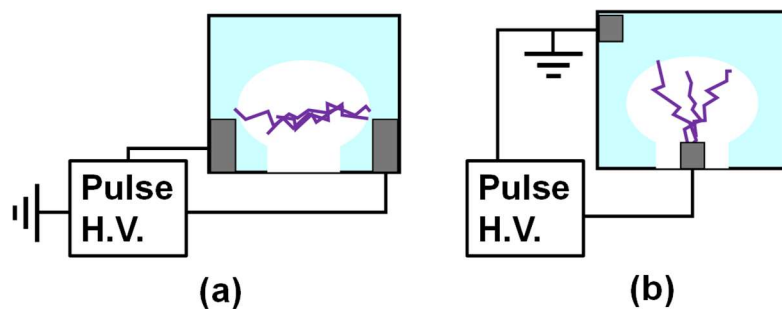


図 2.3:水中気泡内プラズマ発生機構

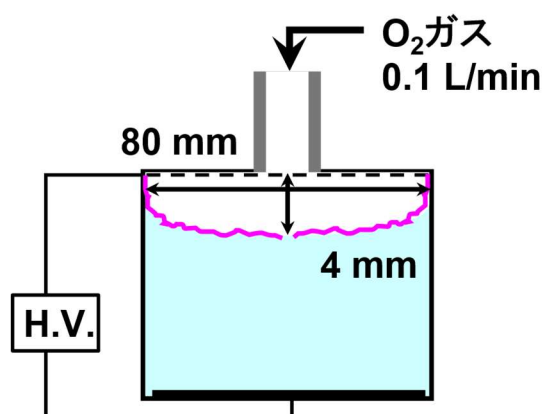


図 2.4:酸素-水界面上放電プラズマ生成機構

で放電し、オゾンと過酸化水素の生成を見た結果、生成速度については酸素の流量に対して極大条件をも持つことを発見した。過酸化水素の生成効率については、最良の条件において 4.5 W で放電し、0.33 g/kWh を得た。

2005 年 C. Yamabe らは、図 2.4 に示す機構を用いて生成したプラズマの諸特性を調べる一環で、過酸化水素の生成特性を調査した[24]。リアクタ側面、高電圧電極、そして放電ガスによって生じるトリプルジャンクションを起点として、酸素と水の界面にプラズマを生成した。著者らの一連の実験において、電圧を上げて電力を大きくした際には、過酸化水素の生成速度と生成効率の間でトレードオフが生じ、9.2 W と 21.8 W の条件で生成効率はそれぞれ 2.1 g/kWh と 1.2 g/kWh となった。同年、B. Dodet らは、Ar/O₂ 混合ガスを放電ガスとした DBD を液滴と液面に当て、気相オゾン生成と液相で回収された過酸化水素の生成特性について報告した[25]。Ar が多いほど過酸化水素が、O₂ が多いほどオゾンが生成される傾向となることを示し、過酸化水素生成においては、電子や励起ガス種による水分子の解離が重要であることが示されたと結論付けた。パラメトリックスタディは、主に液滴を回収溶媒とした実験で行われたが、過酸化水素の生成効率は、液面にプラズマを照射した場合で最高値が得られ、1.5 W の電力の条件において 1.7 g/kWh を得た。

2009 年、S. M. Thagard らは、液面放電プラズマと液中放電プラズマによる過酸化水素生

第2章 大気圧プラズマによる過酸化水素生成と発光分光に関する研究動向

成について調査した[26]。印加電圧の極性の正負、導電率、pH の変化に応じた過酸化水素生成特性を比較し、それぞれの条件において過酸化水素の生成に至るメカニズムを検討した。異なる条件下での生成特性の比較を踏まえ、いずれの条件でも過酸化水素は OH ラジカル同士の再結合によって生じていること、その OH ラジカルの生成過程は、低導電率では水分子の電子による解離が主であり、高導電率では水分子の O ラジカルによる解離が主であること、また正極性の条件で陰極シースが気液界面にある場合では、pH および溶質がプラズマの強度やプラズマ中での反応に影響することなどを示唆した。結果として、一連の実験の中では、正極性の液面上放電プラズマを、酸性の高導電率水溶液に対して照射した場合に、15 W の電力で過酸化水素の生成効率 0.93 g/kWh を得た。

2015 年、P. Vanraes らは、有機化合物の分解を主目的としたプラズマ生成機構を提案し、特性調査の一環として過酸化水素の生成特性についても報告した[27]。過酸化水素生成の点では、対液面の一般的な DBD 機構となっており、2 W の条件で 0.23 g/kWh の生成効率が得られた。また、有機化合物の分解においては、多孔質材を通して処理対象の水溶液を循環させ、その多孔質材に対して DBD を照射する方式を採用した結果、多孔質材のない場合と比べて分解効率が向上した。実験結果と化学反応モデルによる計算結果を踏まえて、得られた分解効率の向上は、多孔質材の存在によってラジカルと分解対象の接触が促進されたことによる相乗効果によるものであると結論付けた。

2019 年、H. Wang らは図 2.5 に示す機構を用いて液膜上にプラズマを生成した[28]。Ar または He を放電ガスとし、水溶液の導電率を 0.01 から 36 mS/cm とした条件での過酸化水素生成特性を調査した。生成効率は導電率の影響を大きくは受けず、He を放電ガスとした場合には 7 g/kWh 前後、Ar を放電ガスとした場合には 5 g/kWh 前後となり、He プラズマにおける 5.1 W の電力の条件で 7.5 g/kWh が最高効率となった。生成速度は概して He プラズマのほうが Ar プラズマよりも高く、プラズマチャンネルがより太く、プラズマと水および気体との接触面積が広いことに起因するものとした。また、電圧立ち上がりの遅いマイクロパルス電源と電圧立ち上がりの速いナノパルス放電とを比較し、後者とは異なり前者を用いた場合には、導電率を上げたときに過酸化水素の生成速度が減少することを示した。模擬回路での計算結果を踏まえ、電圧の立ち上がり速度が十分に速いことで、絶縁破壊時に十分に高い電圧を印加することができ、強いプラズマを広い導電率帯に対して実現できることを示した。2022 年には、R. K. M. Bulusu らが同様のリアクタを用い、PFOS の分解特性と併せて、電源側のパラメータが過酸化水素生成に与える影響を報告した[29]。電力の増加に対して、生成速度は単調増加する一方、効率は飽和する傾向を示した。ただし、パルス幅を変えることによって電力を大きくした場合に限っては、生成効率が上昇する傾向を示し、4.7 W の条件で 4.9 g/kWh の効率を得た。

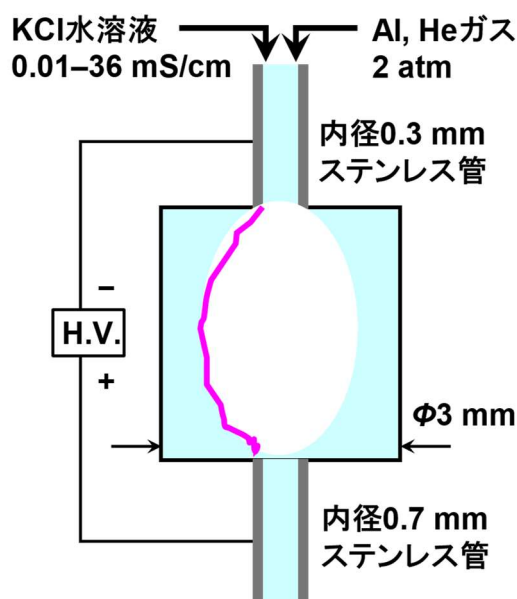


図 2.5: 液膜上放電プラズマ生成機構

液滴雰囲気での放電プラズマによる過酸化水素生成の研究例

2010年 Locke らは、プラズマが生成される対向電極間に液体を噴霧して接触させる構造をとるグライディングアーク放電プラズマを、交流駆動 (ACG: ac-gliding-arc discharge) と、パルス駆動 (PGD: Pulsed gliding-arc discharge) で生成し、過酸化水素の生成特性を調査した [30]。過酸化水素は、放電ガスを Ar の場合には、空気・窒素の場合よりも 3 倍程度の生成速度で生成された。液流速を上げると生成速度は高くなった一方で、生成効率は液流速によらずほぼ一定であった。電力 0.25 W の条件で生成効率 80 g/kWh を達成した。ただし、同グループは 2009 年に同じプラズマ生成機構を用いた実験で過酸化水素の生成特性を調査しており、その結果については 2011 年のレビュー論文において、電力 250 W、生成効率 0.57 g/kWh とまとめられている。少なくとも一方の報告値は誤りである可能性が高いと考えられる点には注意が必要である [31, 32]。同グループは 2014 年にも類似機構で生成したプラズマによる過酸化水素生成について報告しており、ここでは液体とガスの流量や、電極形状を変化させた際の影響について調査した [33]。実質的なプラズマと液滴間の接触時間が短いほど、過酸化水素の生成効率が上がるという傾向が得られた。また、同類のプラズマによる特性調査の結果をまとめたところ、投入電力に対して、生成効率が単調に減少するトレードオフの傾向がつかめたとも報告した。尚、この論文における過酸化水素生成効率は電力 0.6 W の条件において 16 g/kWh となっている。

2013 年には、M. A. Malik らが、水蒸気雰囲気 (水素と酸素も混合) での "Sliding" 放電プラズマを生成し、過酸化水素生成特性も調査した [34]。プラズマ生成機構は絶縁材の板に電極対を配置し、絶縁材表面でプラズマを生成するものであり、surface DBD と呼ばれてい

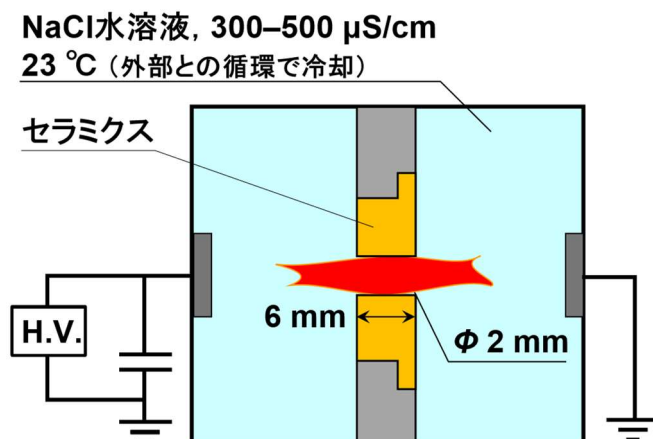


図 2.6: P. Lukes らの DC ダイアフラム放電プラズマ生成機構

るものとはほぼ同じであると思われる。誘電率がより高い材質かつ、厚さが薄い条件で、電力の増加と共に過酸化水素生成効率も上昇した。電力 3.75 W において 3.2 g/kWh の効率が得られた。

水と接しないプラズマによる過酸化水素の研究例

大気圧プラズマを用いた過酸化水素生成の例は、以上の例のように水を原料とするものが多いが、水素ガスと酸素ガスを原料とした生成例もあり、大容量化には向かない構造ではあるが、高いエネルギー効率を実現している。

2005 年, J. Zhou らは、円筒型の DBD リアクタを用いて、酸素が最大で 6%の水素・酸素の混合ガスを放電ガスとしてプラズマを生成した[35]。同心円状に設けられた 2 mm のギャップに、10 L/h でガスを流し、12 時間放電を行ったところ、回収された H_2O_2 量は単調増加し、14wt%超の濃度が得られた。生成効率としては、電力を 11.9 W 投入した条件で 13 g/kWh が得られた。円筒型 DBD(おそらく液面とプラズマは接していない。) $\text{H}_2\text{-O}_2$ 混合ガスで O_2 が基本 3%。(最大でも 6%) 2 mm-gap に 10 L/h のガス流。12 時間、 H_2O_2 は単調増で 14wt% 超にまで。また、2007 年には同グループが上記とほぼ同じ系を用い、3.5 W の電力を投入した条件で、80 g/kWh の効率を達成したと報告している[36]。

ダイアフラム放電プラズマによる過酸化水素生成の研究例

2013 年, Lukes らはダイアフラム放電プラズマを直流駆動で生成し、過酸化水素の生成特性の調査と、フェノールの分解実験、バクテリアの殺菌実験を行った[37]。この実験では比較的大容量な処理への応用を想定しており、直流電源の入力電力は最大で 2.5 kW、処理液量は総計 6 L で、1 L/min で循環し外部の冷却装置を介すことで水温を維持した。実験に用いられた装置の模式図を図 2.6 に示す。リアクタは高電圧電極を挿入する側と接地電極を挿入する側に分かれており、厚さが 6 mm で、直径 2 mm の孔を持つセラミクス隔壁が

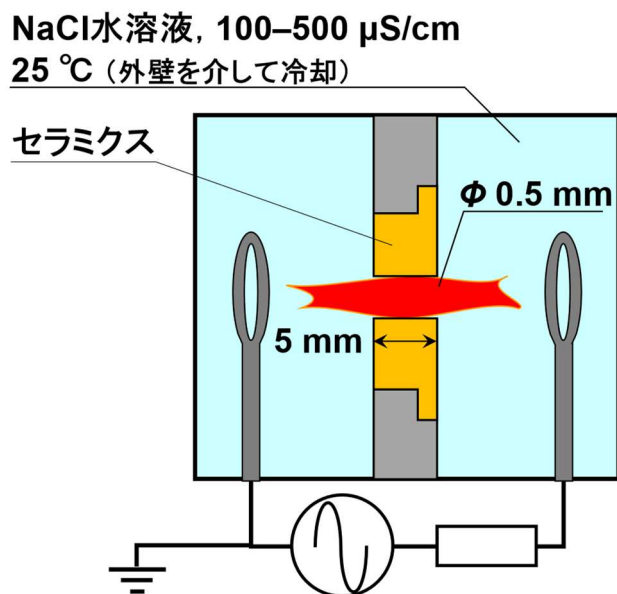


図 2.7: F. De Baerdemaeker らの交流ダイヤフラム放電プラズマ生成機構

中央に挿入された。処理液の導電率が 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 印加電圧 6 kV の条件で放電を生成したとき, 投入電力は 2 kW であり, その際の電圧電流波形を観察した結果, 10-20 ms ほどの間 0.5-2.0 A の電流を伴う放電が 15-20 Hz の周期で生じていた。投入電力を 500-2500 W, 導電率を 200-500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と変化させて過酸化水素の生成特性を調査したところ, 過酸化水素濃度は処理液の導電率に関係なく時間に対して線形に上昇した。また, 過酸化水素の生成効率は, 電源電力が 0.5–2.5 kW の範囲で単調に高くなり, 最大で 0.50 g/kWh となった。

2006 年, F. De Baerdemaeker らは, 図 2.7 に示すような構成を用い, ダイヤフラム放電プラズマを交流駆動で生成し導電率を 100-500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と変化させて過酸化水素の生成特性を調査した[38]。結果, 過酸化水素の生成速度と生成効率は電力と正の相関を示し, 電力が 34.0, 88.0 W の条件で, それぞれ過酸化水素の生成効率として 0.12, 0.93 g/kWh が得られた。2007 年には, 同じ機構で液温を 26 $^{\circ}\text{C}$ 未満で変化させた際の特性変化を報告しており, 当該液温の範囲では, 液温が高いほど過酸化水素の生成効率は単調に高くなった[39]。この傾向について, 液温が室温に近いほど, 細孔に気泡が供給されやすくなったためではないか, としている。以上に加えて同グループは, V-I 特性と放電に伴う発光の観察からダイヤフラム放電の詳細の調査を試みた[40]。最大電圧 15 kV, 周波数 50 Hz の交流電源を用いて放電を生成した。半周期ごとに電圧電流波形を詳細に観察し, 印加電圧の大きさに対応して 4 種類の状態があると報告した。1 つ目として, ジュール加熱による導電率の上昇のみが生じる状態, 2 つ目としては, 気泡の生成が起こる一方で放電は生じない状態, 3 つ目としては, 気泡生成が生じた直後に数十 μs の間の短い放電が生じる状態, そして 4 つ目としては, 気泡が電圧の立ち上がりはじめ直後に生じて, グロー的放電が長い間持続する状態があるとした。

第2章 大気圧プラズマによる過酸化水素生成と発光分光に関する研究動向

同じく2007年、A. Y. Nikforovらは交流電源を用いたダイヤフラム放電を行い、セラミクス隔壁の厚さを変化させながら、放電により生成された過酸化水素濃度の測定とOHラジカルの発光強度の観測を行った[41]。中央に挿入するセラミクス隔壁は、その厚さを1 mmから7 mmまで変更した。処理液はリン酸ナトリウム水溶液とし、導電率はすべての実験において100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ とした。電圧実効値0.5-6.2 kV、周波数50 Hzの正弦波交流電源を用いてプラズマを生成した。投入電力は隔壁が薄いほど大きくなる傾向を見せ、厚さ1 mmのとき最大で107 Wとなった。また、過酸化水素の生成速度も隔壁が薄いほど高くなる傾向を示し、厚さ1 mmのときに最大で314 mg/hとなり、この時の生成効率は4.1 g/kWhであった。一方で、過酸化水素の生成効率は、隔壁厚さが4 mmのときに最大となり、7.8 g/kWhを得た。ただし、これらの特性値については、グラフとリアクタの模式図から概算される生成速度よりも1桁高い値を基に計算されており、生成効率についても実際は1桁低い可能性があることに注意が必要である。また、投入電力を53 Wに固定した実験の結果から、OHラジカルの発光強度は隔壁が薄くなるほどに大きくなった。OHラジカルの発光強度は、各電圧パルス印加時のプラズマによるOHラジカルの生成量を示唆しており、隔壁が薄いほどOHラジカルが効率よく生成されていると結論付けた。

2018年には、F. Krcmaらが、片方の電極のみが微細孔中にあり、プラズマに接する機構でプラズマを生成し特性を調査した[42]。極性で差が出るのが分かり、正極性の場合、電力560 Wにおいて2.2 g/kWh、負極性の場合、電力500 Wにおいて0.61 g/kWhとなった。

2.2 水と接する大気圧プラズマの発光分光の研究動向

大気圧プラズマの研究において、プラズマの特性を把握するために発光分光がしばしば行われる。プラズマ中の粒子は、電子とガス種(原子、イオン、分子、ラジカル)に大別できるが、発光分光はそれぞれのエネルギー状態を把握するためのほぼ唯一の手段と言える。大気圧プラズマの基本パラメータである温度と密度を算出するうえで、比較的確立されているのは、電子の密度とガス種の温度の算出手法である。水と接する大気圧プラズマであれば、水素由来の H_α および H_β と呼ばれる発光ピークを検出することができ、そのピークの広がり幅から、電子の密度を算出することができる。ガス種の温度に関しては、窒素分子の発光から算出することができる。また、水と接する大気圧プラズマでは、OHラジカル由来の発光を検出することができる。そのOHラジカル由来のバンドスペクトルからOHラジカルの回転温度を算出することができ、それがガス温度の良い推定値であるとされている。ただ、近年ではとりわけ準安定状態を持つ希ガス中でのプラズマの場合に、回転温度の算出段階で注意が必要であるとする報告もあり、十分に配慮せずに回転温度を算出しそれをガス温度とすると、実際よりも過大なガス温度を見積もることになるとの指摘がある。

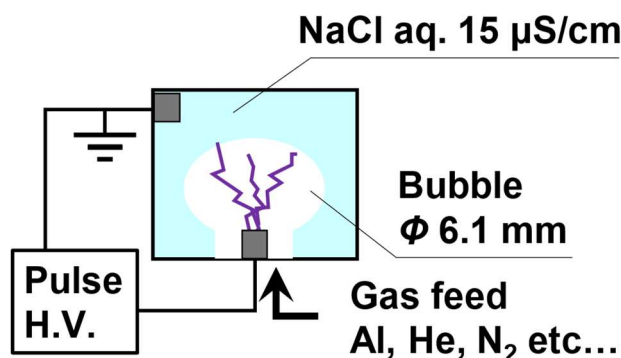


図 2.8: Bruggeman らの水中気泡内プラズマ実験概略

水と接する大気圧プラズマのプラズマパラメータ

LIFBASE や *speciair* などの回転温度を算出する目的で広く使われているソフトウェアを含め、OH ラジカルの回転温度は、OH ラジカルの回転準位がボルツマン分布に従っている、という前提に則っていた。その前提の下では、横軸にエネルギー、縦軸に回転準位で重みづけをした準位分布(発光強度)の対数値をとって作成できるボルツマンプロットが、1 直線になる。2009 年 P. Bruggeman らは、この前提に則ったガス温度の推定には問題があると主張した[43]。この論文では、図 2.8 に示すような機構を扱い、様々な放電ガスを用いて水中放電プラズマを生成し、そのプラズマの発光から得られるプラズマパラメータを比較検討した。プラズマ生成場の気圧などの条件にもよるが、多くの場合、OH ラジカルの回転準位はボルツマン分布に従わず、ボルツマンプロットは下に凸の折れ曲がった分布をとる。実験結果を踏まえながら、従来の原理で回転温度を算出すると、実際のガス温度よりも明らかに高い値が算出されてしまうと指摘した。代わりに、折れ曲がったボルツマンプロットに対して、2 種類の温度に対応する異なる傾きの直線の重ね合わせでフィッティングを行うと、その 2 種類の温度の内低いほうの、ガス温度の良い推定値になるとした。実際に、そのようにして算出された「低いほうの」回転温度と、 N_2 の発光から導かれたガス温度は良好に一致することを示した。

2017 年 M. Tsumaki らは、図 2.9 に示すような石英円筒を用いた機構の中で、同軸状の DBD を生成し発光分光を行った[44]。放電ガスの窒素とヘリウムに、超音波霧化装置で生成した水蒸気ミストを混入させてプラズマを観察した。OH ラジカルの発光からガス温度を算出するにあたり、OH ラジカルの回転準位がボルツマン分布に乗っている、すなわちすべての OH が唯一のガス温度に則った分布を成していると仮定した場合、OH ラジカルの回転温度はおよそ 1200 K となった。一方で、2008 年の Bruggeman らと同様のアプローチで算出したところ、OH ラジカルの回転温度は 440 K となり、これが窒素の発光から導かれたガス温度と一致することから、これがプラズマのガス温度であるとした。また、 $H\beta$ の発光の Stark 広がり

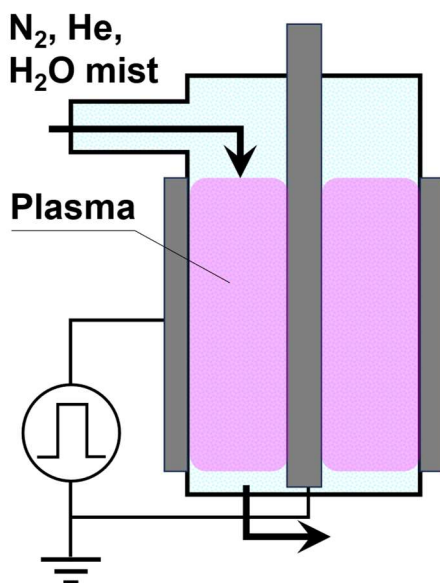


図 2.9:水蒸気ミスト雰囲気での DBD 生成機構

から電子密度を算出し、 $1.8 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ であるとした。

2022 年 R. K. M. Bulusu らは、液膜上放電プラズマに関して、分光診断で励起温度と電子密度を算出し、それらの時間変化も比較した[29]。励起温度は数百 ns スケールではほぼ時間的に変化せず、パルス幅や周波数によって多少変化し、およそ 3000–7000 K の範囲で値を取った。尚、同じく算出した電子密度の値を用いて、LTE 成立条件を検討したところ、LTE が成り立つことが分かり、ここで得られた励起温度はプラズマの電子温度に等しいとした。電子密度に関しては、200–300 ns で大幅に減衰することを確認し、最高で $5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ の値をとることが分かった。尚、電流はおよそ 50 ns 程度の短い間だけ瞬間的に生じるプラズマだった。

ダイヤフラム放電プラズマの発光分光

2006 年 J. Prochazkova らは、最大 10 kV の直流駆動でダイヤフラム放電プラズマを生成し、発光分光を行った[45]。導電率を上げるための塩を Na_2HPO_4 , KH_2HPO_4 , NaNO_3 , KNO_3 , NaCl , KCl と変えて比較した。気泡形成およびプラズマ生成用の微細孔は、厚さ 0.25 mm ポリエチレンフィルムに、直径 0.25 mm の孔をあけて用意した。導電率と H 系及び O 系の発光強度には正の相関がみられた。但し種類によって増加率には差があった。OH の回転温度は、軒並み 800 K 前後かつ 1000 K 未満となり、顕著な差は見られなかった。窒素を含む塩では、0.1–0.8 mS/cm にかけて、導電率の増加に対して回転温度も微増した。

2008 年 P. Bruggeman らは、図 2.10 に示すような機構を用い、ダイヤフラム放電プラズマを DC 駆動で生成した上で発光分光を行った[46]。気泡の挙動の観察と分光を実施。OH (A-X) のバンドスペクトルについてのボルツマンプロットを作成し、 $J < 14$ の回転準位に対応

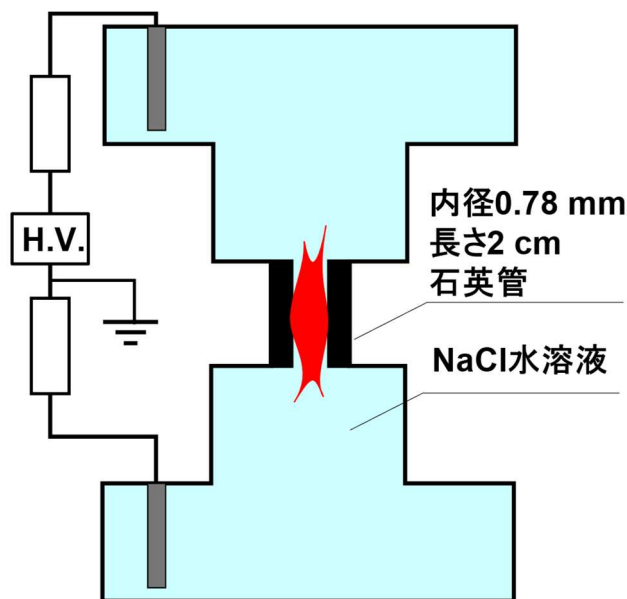


図 2.10: 石英管内ダイヤフラム放電プラズマ生成・観察機構

するプロットから得られた値を OH ラジカルの回転温度とし、これをプラズマのガス温度とした。7 kV の直流電圧印加時で、ガス温度は 2800 K であるとした。

また、2018 年には F. Krcma らが微細孔中に電極対の一方を配置し、プラズマが電極対のその一方と接触する機構での DC 駆動のダイヤフラム放電プラズマを生成し、発光分光を行った[42]。このグループも Bruggeman らの手法に則り、OH ラジカルの発光を基にしたボルツマンプロットの内、 $J < 13$ の範囲で温度を算出し、それを回転温度とした。電圧を保ったまま導電率を上げていくと、0.1–10 mS/cm の範囲で回転温度は単調に増加し、700–1500 K の値をとった。回転温度の増加傾向は、導電率を上げたことで放電が強くなりより大きな電力が入るようになったのと同時に、液体での銅損が減少したことによるものとした。また、 H_{α} および H_{β} の発光ピークの広がりからそれぞれ電子密度を算出した。どちらのピークを参照するかによって差が出たが、どちらを採用しても、 $1.0\text{--}9.0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ の範囲の値が得られた。

2.3 まとめ

本章では、主に大気圧プラズマを用いた過酸化水素生成の研究動向を述べた。ここで紹介した特性報告例をまとめたものが図 2.11 になる。実用化に向けては、図中における右上にシフトしていくことが望まれる。プラズマ生成機構毎に見ていくと、それぞれ速度と効率を両立できるように見えるプロットとなっているが、実のところこれは、各機構における生成特性の発展を示しているだけである。各報告例について、同一の機構でプラズマ生成のパラメータを変化させた場合の傾向をさらに確認すると、ほぼすべての場合において生成速度(投入電力)と生成効率の間にトレードオフが確認されている。すなわち、図中の右上の端のほうではプロットが右肩下がりの直線状に並ぶ傾向を示しているように見えるのは、現時点で

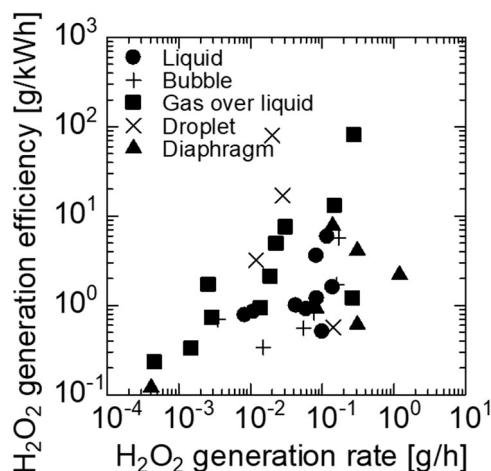


図 2.11: 大気圧プラズマによる過酸化水素生成の特性報告例

の大気圧プラズマによる過酸化水素の生成特性の到達点を示唆していると考えて差し支えないと思われる。尚、効率の面で突出したプロットが 2 点あるが、実験構成図が不明であったり、報告年によって電力が数桁単位で変動していたりするものであるため、注意の余地があると考えている。

これらの中で、ダイヤフラム放電プラズマを用いた過酸化水素生成は、比較的電力を大きくしやすく、過酸化水素の生成速度を稼ぎやすいという特長がある。同時に、生成効率としても明らかに低い値ではない、という特長がある。また、同一の論文中で、すなわち全く同じプラズマ生成機構で、生成速度と生成効率のトレードオフが生じない報告もある。

液膜や液滴を扱う機構における高効率生成は、プラズマと水および液中生成物の接触時間を限定し、分解反応を抑制することにある、と一般的にされているが、その一方で、ダイヤフラム放電プラズマではプラズマによる高温場と水の接触は比較的長いと考えられる。そのような条件下で、生成効率を比較的高く保ったまま生成速度を得られるメカニズムというのは、あまり検討および理解されてきていない。また、ダイヤフラム放電プラズマの形成過程やプラズマ自体への物理的な詳細が、そもそもあまり解明されていない。

まず、水処理を対象に考える上で必要となる生成速度を実現することができるという特徴を踏まえ、本研究ではダイヤフラム放電プラズマの過酸化水素生成を詳しく調査することにした。また、ダイヤフラム放電プラズマの生成機構についても、まだあまり調査されていないことを踏まえ、放電の観察、プラズマパラメータの比較などを通して、大気圧プラズマとしては珍しく、生成効率を下げずに高い生成速度を実現することのできるメカニズムを明らかにすることを目指した。さらに最終的には、以上の知見を踏まえて、大気圧プラズマによる過酸化水素の高効率生成に関する、一般的な知見を展開することも目的とした。

第3章 実験装置および実験手法

3.1 ダイヤフラム放電プラズマリアクタ

図 3.1 に、電源構成変化実験で使用した 10 並列ダイヤフラムリアクタを示す。ダイヤフラムリアクタは底面が $140 \times 60 \text{ mm}^2$ 、高さ 200 mm の内部空間およびセラミクス板を固定するための隔壁を持つアクリル製のケースと、セラミクス板で構成されている。セラミクス板は厚さ 1 mm 、直径 80 mm の円盤で、外周に 8 個の固定用の貫通孔、その内側には同心円状に直径 0.3 mm の微細孔を 10 個もつ。アクリル製のケース内の隔壁には、セラミクス上の微細孔の位置に対応して直径 5 mm の孔が開いている。このような構造にした理由は、本研究では使用しなかったものの、セラミクス板の面に垂直な方向に水圧をかけての実験を想定していたためである。この結果、セラミクス板に対して、明らかな前後非対称な構造となった。本研究では、この構造の非対称性を考慮して、過酸化水素の液中濃度は前後面の平均で求めた。アクリルケースの一方の面には、セラミクス板の脱着を目的として蓋が取り付けられており、以降アクリルケースの隔壁を挟んで蓋側を前面、反対側を後面とする。アクリルケースの隔壁とセラミクス板の間には、微細孔の位置に対応して直径 5 mm の孔のあいた、厚さ 1 mm のフッ素ゴムシートを挟むことでシーリングし、アクリルケースの前面と後面を導通する経路が、セラミクス板上の 10 個ある微細孔のみとなるようにした。

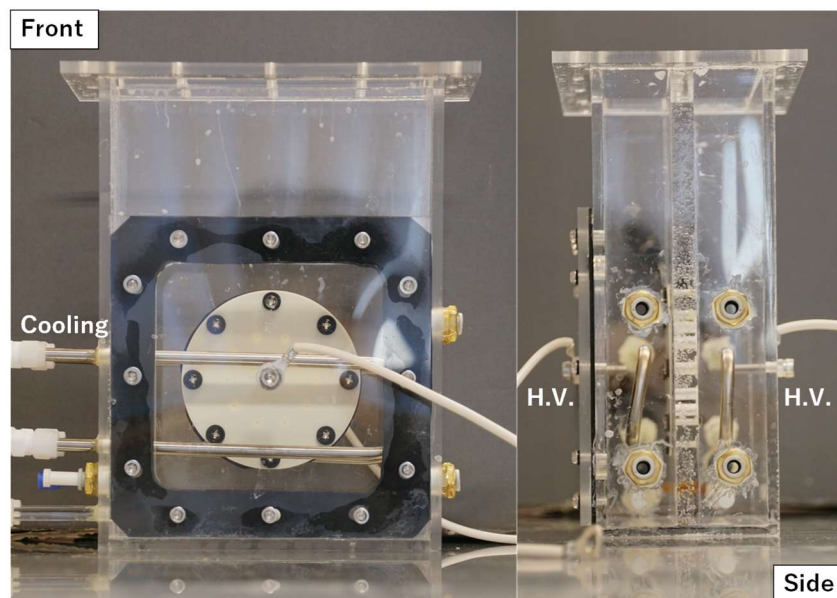


図 3.1: 10 並列ダイヤフラム放電プラズマリアクタ (電源構成変化実験)

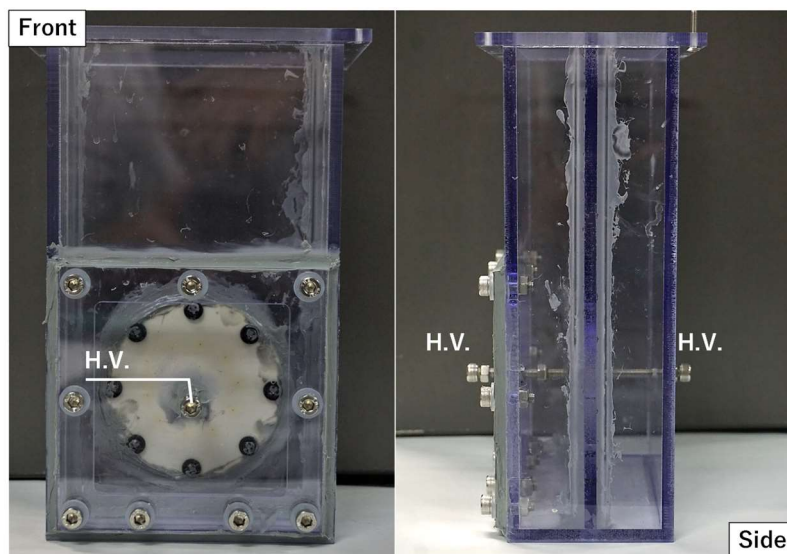


図 3.2:10 並列ダイアフラム放電プラズマリアクタ(液温変化実験)

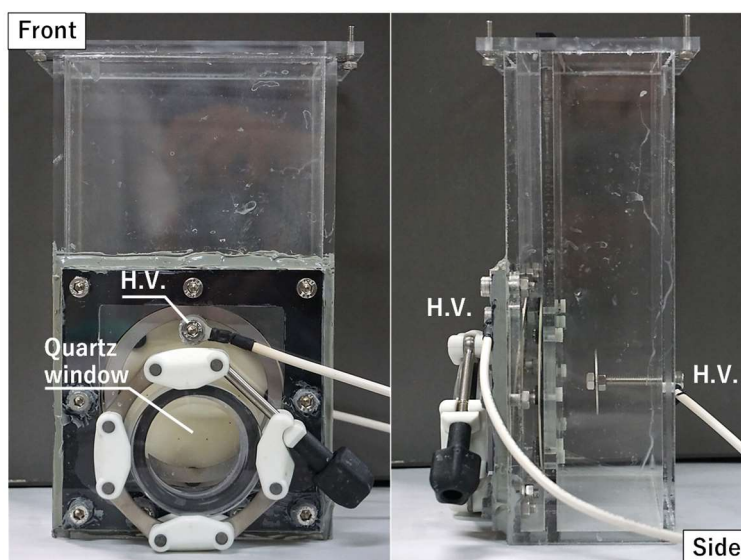


図 3.3:10 並列ダイアフラム放電プラズマリアクタ(分光診断実験)

図 3.2 に、液温変化実験で使用した 10 並列ダイアフラムリアクタを示す。リアクタは底面が $110 \times 55 \text{ mm}^2$ 、高さ 200 mm の内部空間およびセラミクス板を固定するための隔壁を持つポリカーボネート製のケースと、セラミクス板で構成されている。セラミクス板の構造は上と同じである。沸点近くの液温においても実験を実施するために、ケースの素材をアクリルからポリカーボネートに変更した。ポリカーボネートケースの隔壁とセラミクス板の間に厚さ 1 mm のフッ素ゴムシートを挟んだ上で、セラミクス板の周りをシリコンシーラントでシーリングし、ケースの前面と後面を導通する経路が、セラミクス板上の 10 個ある微細孔のみとなるようにした。

図 3.3 に、液温変化実験で使用した 10 並列ダイアフラムリアクタを示す。リアクタは底面が $110 \times 55 \text{ mm}^2$ 、高さ 200 mm の内部空間およびセラミクス板を固定するための隔壁を持つ

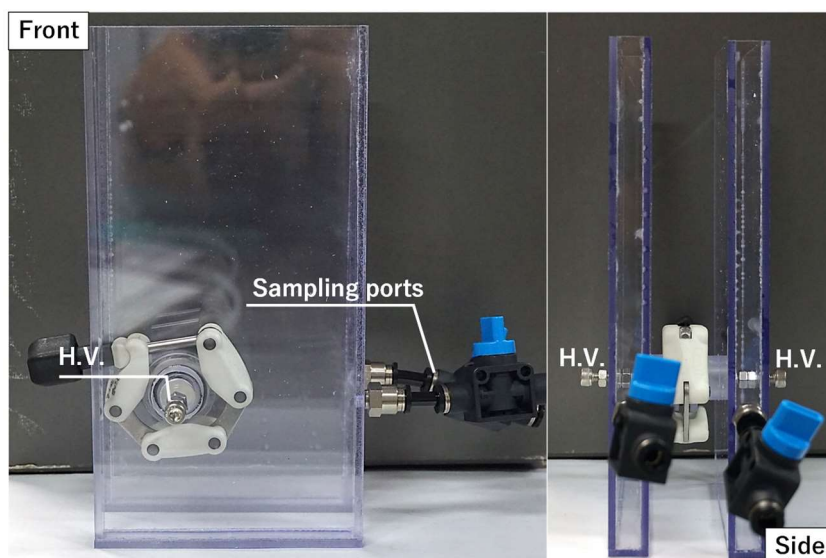


図 3.4:ダイヤモンド放電プラズマリアクタ(高圧短パルス印加実験)

アクリル製のケース、セラミクス板、そして石英窓で構成されている。セラミクス板の構造は上と同じである。アクリルケースは、発光分光の際になるべく液体を通る光路長を短くする目的で、前面の奥行きを 10 mm とした。また、発光分光の際に紫外域の発光を十分に観察できるように石英窓を設けた。ケースの隔壁とセラミクス板の間には上と同様、厚さ 1 mm のフッ素ゴムシートを挟んだ上で、セラミクス板の周りをシリコンシーラントでシーリングし、ケースの前面と後面を導通する経路が、セラミクス板上の 10 個ある微細孔のみとなるようにした。

図 3.4 に、高圧短パルス実験で使用したダイヤモンドリアクタを示す。リアクタは底面が $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 、高さ 200 mm の内部空間を持つポリカーボネート製のケース 2 つとセラミクス板で構成されている。このリアクタに限っては、電源回路の容量を考慮して 1 孔のダイヤモンド放電プラズマリアクタとなっている。2 つケースの接合部同士の間には O リングと共にセラミクス板を挟んだ上で、チェーンクランプでケース 2 つとセラミクス板を接合し、電極対の間の電流経路が微細孔のみとなるようにした。

3.2 冷却器

処理液の冷却には冷却器(ヤマト科学, CF300)を用いた。液温変化実験では、設定温度・冷却水の循環時間を手動調整することで、液温を調整した。

3.3 電源

10 並列ダイヤモンドには図 3.5 に示す定格 1600 W の直流安定化電源(松定プレジジョン, 1600M), 図 3.6 に示す最大電圧 1 kV の直流電源, そして図 3.7 に示すパルス電源(栗田製作所, MPP04-A4-200)を使用した。また、高圧短パルス印加実験において、1 孔ダイ

ヤフラムには図 3.8 の直流安定化電源(松定プレジジョン, HAR30R40)を使用した。



図 3.5: 直流安定化電源 (320 V, 25 A)



図 3.6: 直流安定化電源 (1 kV, 1.2 A)



図 3.7: パルス電源 (4 kV, 5 A_p, 2–200 kHz)



図 3.8: 安定化電源 (30 kV, 40 mA)

3.4 インバータ・スイッチング回路

大電力向け汎用インバータの写真を図 3.9 に示す。プラズマ生成の際にはこのインバータを、図 3.5 の直流安定化電源と 3.5 節で紹介する昇圧トランスと組み合わせて用いた。インバータの定格出力は 1 kW、最大入力電圧は 360 V である。このインバータは図 3.10 に示



図 3.9: 大電力用汎用インバータ



図 3.10: 汎用インバータ用コントローラ

3.4 インバータ・スイッチング回路

す外部コントローラで制御することができ、周波数、デューティ比の制御を行うことができる。

1次側の最大入力電圧を1 kVまで高電圧化した汎用インバータの写真を図 3.11 に示す。このインバータでは、内部のスイッチング素子に耐圧 1.2 kV の SiCMOSFET が使用されており、1次側の直流電源として、最大電圧 1 kV の電源を使用することができる。これにより昇圧トランスを用いなくても、1 kV までの電圧なら高電圧交流矩形波を得られる。このインバータは図 3.12 に示す外部コントローラに接続でき、図 3.10 のものと同様にスイッチングの周波数、デューティ比の制御を行うことができる。プラズマの生成に当たっては、図 3.6 に示した高圧直流電源(松定, HUNA-1P1200)とこのインバータを接続して交流矩形波を印加した。



図 3.11: 高電圧・大電力向けインバータ

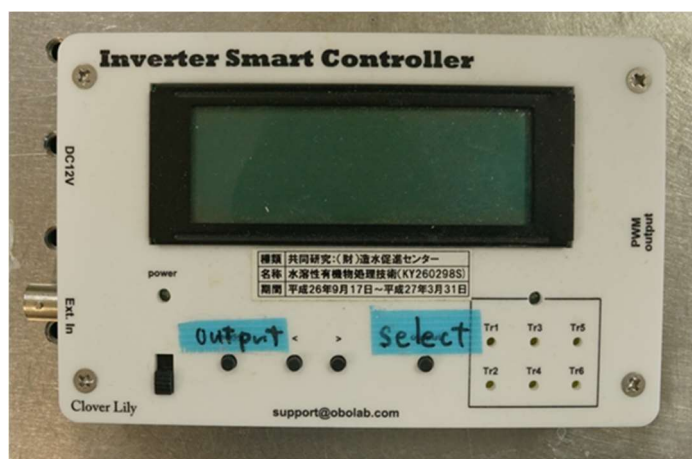


図 3.12: 高電圧・大電力向けインバータ用コントローラ

以上の電源を用いた構成よりも高圧の短パルス電圧を生成するためのスイッチング回路には、図 3.13 に示す MOS-FET (BEHLKE, HTS 181-25-B) を使用した。



図 3.13: 高圧短パルス生成用 MOS-FET (18 kV, 250 A)

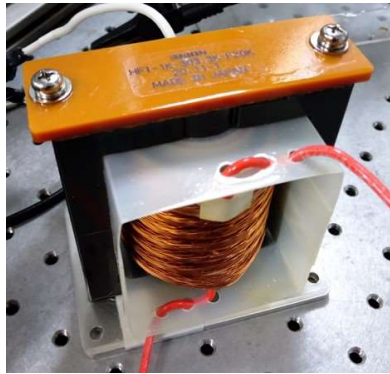


図 3.14: 昇圧トランス

表 3.1: 昇圧トランスの諸特性

定格入力電圧 [V]	300
定格出力電圧 [V]	3300
定格周波数 [kHz]	20
定格電力 [W]	1000
2次側インダクタンス [mH]	2.3

3.5 昇圧トランス

汎用インバータを用いて、10 並列ダイヤフラム放電を駆動した際に用いた昇圧トランス (ユニオン電機, HFT-1K-303.3K-F20K) を図 3.14 に示す。

3.6 電圧電流波形記録

放電電圧と放電電流の測定には、オシロスコープ (Tektronix, MDO3104) を用いた。



図 3.15: オシロスコープ



図 3.16: 簡易過酸化水素濃度測定用試薬



図 3.17: 吸光光度計

3.7 過酸化水素濃度測定

過酸化水素濃度の測定には、図 3.16 に示す簡易過酸化水素濃度測定用試薬(共立理化学研究所, WAK-H₂O₂(C))を用いた。この試薬は、図 3.16 の右に示すように、試料中の過酸化水素濃度に応じて色を変化させる。この色の変化から H₂O₂ 濃度の詳細を定量測定

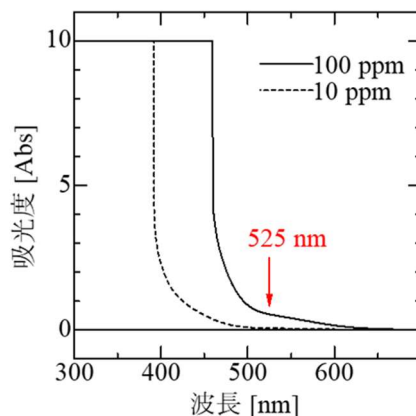


図 3.18: 簡易過酸化水素濃度測定用試薬の吸光度変化

する目的で、吸光度の測定を行った。吸光度の測定には図 3.17 に示す吸光度計 (JASCO, V-630) を用いた。

簡易過酸化水素濃度測定用試薬の吸光度は、図 3.18 のように波長 525 nm における値が試料中の過酸化水素濃度に比例して変化するため、この波長において過酸化水素の既知濃度溶液を用いて吸光度を測定して検量線を作成し、計測した試料の波長 525 nm における吸光度をその検量線にあてはめることで、処理液中の過酸化水素濃度の測定を行った。過酸化水素の既知濃度溶液は、過酸化水素水 30% (昭和化学株式会社) を超純水で希釈して作成した。

因みに、過酸化水素濃度の定量自体は、比色用の試薬で呈色させずとも、紫外可視領域での吸光度からも実施可能だが、本研究では予期せぬ副生成物や混入物に伴う吸光度の変化による測定結果の乱れを懸念し、試薬を用いた測定を採用した。



図 3.19: 高速度カメラ



図 3.20: 小型分光器

3.8 高速度カメラ

プラズマ生成場の観察に図 3.19 に示す高速度カメラ (IDT, NX4-S3) を使用した。観察視野の設定に依存するが、最大で 20 kfps での撮影が可能である。撮影に際してはカメラを LAN ケーブルで PC と接続し、ソフトウェア (IDT Vision, Motion Studio) 上でトリガ、露光時間、フレームレート、pixel 数を設定した。

3.9 分光

紫外から赤外領域までのスペクトルを 1 度に取り得る際には、図 3.20 に示す小型分光器 (オーシャンオプティクス, FLAME-S) を使用した。一方で、限られた波長域を観察する際や、露光時間を短くして時間分解的に観察する際には、図 3.21 に示す分光器 (SOLAR TII, MS3504-i) を使用した。この分光器には受光素子として ICCD カメラ (Andor, iStar DH734) を

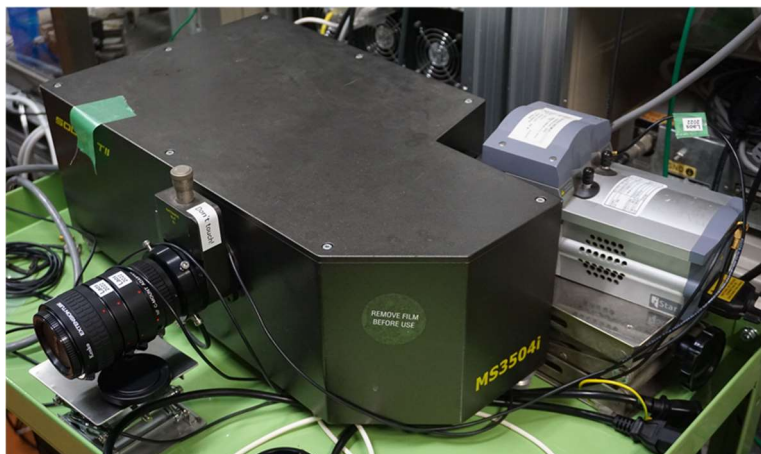


図 3.21:ICCD 分光器

取り付けしており、比較的微弱な光からもスペクトルを得ることができる。

3.10 恒温槽

液温変化実験の実施に当たり、溶液の予備加熱は恒温槽 (AS ONE, HWA-500) でおこなった。

3.11 導電率・pH 測定

処理液の導電率測定には導電率計 (METTLER TOLEDO, Seven Multi) を用いた。

3.12 処理対象

硫酸ナトリウムを純水に溶解させて導電率を上げた水溶液で放電プラズマを生成した。

3.13 評価項目

本研究では実験結果の検討に、以下の評価項目を用いる。各項目の算出方法については下記のとおりである。

● プラズマへの投入電力

プラズマの投入電力の計算では、オシロスコープから電圧電流の波形を.csv 形式で PC へ取り込み、波形から瞬時電力波形を計算した。さらに、瞬時電力波形を 1 周期分時間積分することにより 1 周期当たりのエネルギーを算出した。複数周期分の計算結果の平均値として算出されたエネルギーに、周波数をかけて得られた値を、本論文ではプラズマへの投入電力として扱った。また、用途や場面次第では電力[W]を、時間的に変化する値として扱うが、本論文ではプラズマを生成する条件が一

定である以上、それぞれの条件でプラズマを生成している間には、電力は一定であると見做し、各条件でのエネルギー消費を示す指標として電力[W]を用いている。

- 過酸化水素生成速度

プラズマによって生成された過酸化水素の、単位時間当たりの生成量を示す。表記単位は[mg/h]とする。生成速度は、測定した過酸化水素濃度、放電時間、そして処理液体積を用いて次式のように求めた。

$$\text{生成速度 [mg/h]} = \frac{\text{過酸化水素濃度 [mg/L]} \times \text{処理液体積 [L]}}{\text{放電時間[h]}} \quad (3.1)$$

- 過酸化水素生成効率

プラズマによって生成された過酸化水素の、単位エネルギーあたりの生成量を示す。表記単位は[g/kWh]とする。生成効率は、(3.1)式で計算した過酸化水素生成速度と投入電力を用いて、次式のように求めた。

$$\text{生成効率 [g/kWh]} = \frac{\text{過酸化水素生成速度 [mg/h]}}{\text{投入電力 [W]}} \quad (3.2)$$

3.14 まとめ

本章では、実験装置として実験に用いた各種リアクタ、電源装置などについて述べた。測定装置としてオシロスコープ、吸光光度計、分光器、高速度カメラなどについて述べ、本実験で用いた評価項目について述べた。

第4章 ダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素生成の基礎特性

4.1 はじめに

プラズマを用いた過酸化水素の生成手法として現状、比較的高い生成速度と生成効率を両立する傾向を示しているダイヤフラム放電プラズマに着目した。また、生成量(速度)を増やす目的で、多並列化したダイヤフラム放電プラズマを対象とし、まずは過酸化水素生成の基礎特性を得ることを目的とした。第1に、プラズマを生成するための電氣的パラメータが過酸化水素生成に与える影響を探った。一般的に、プラズマ自体やプラズマによる化学種の生成特性は、電圧・周波数・パルス幅・電力などのパラメータに対して敏感に変化することが多いため、本研究で対象とするダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素生成においても、極大条件などが得られることを期待した。第2に、液温の変化が過酸化水素生成に与える影響を探った。ダイヤフラム放電プラズマでは、プラズマを生成する過程で微細孔中の水を蒸発させて気泡を形成するというプロセスを経るため、液温の上昇が気泡の生成および維持を促進し、過酸化水素生成効率の上昇につながることを期待した。

4.2 実験構成

まず、図4.1に10並列ダイヤフラム放電プラズマの様子を示す。正面の様子から、10個の微細孔で明るく発光しており、プラズマが多並列化されていることが確認できる。側面の様子からは、その右方向に位置する前面から左方向にある後面に向かって光が伸びていることが確認できる。これは、セラミクスを固定したアクリルの中板には、セラミクス板上の微細孔の位置に合わせて直径5mmの円筒状のくり抜きがされており、微細孔で生じた気泡が写真左手の後面方向に伸展しやすく、放電もそれに従って後面に伸展しやすくなっていたものと考えられる。セラミクス板に設けた微細孔は、直径0.3mm、長さ1mmのサイズとし、本論文の中のいずれの実験でも微細孔のサイズについては上記で統一した。サイズの決定にあたっては、Nikiforovらによる先行研究[41]と当研究室における先行研究の結果[47]を参考にした。Nikiforovらの論文では、50Hzかつ最高実効値6.5kVの交流電圧を用い、直径0.5mm、長さ1-7mmの微細孔を設けてダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素生成特性を調査した結果、生成速度は長さが短いほど高くなり、生成効率は4mmの長さで最高となった。また、当研究室の先行研究では、2kV、10kHzの交流矩形波電圧を用い、1つの

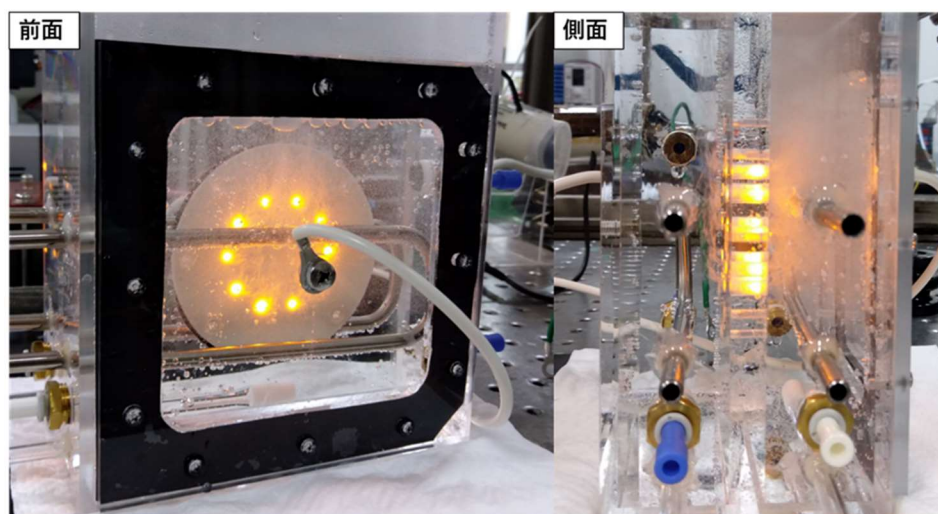


図 4.1:10 並列ダイヤフラム放電プラズマ生成の様子

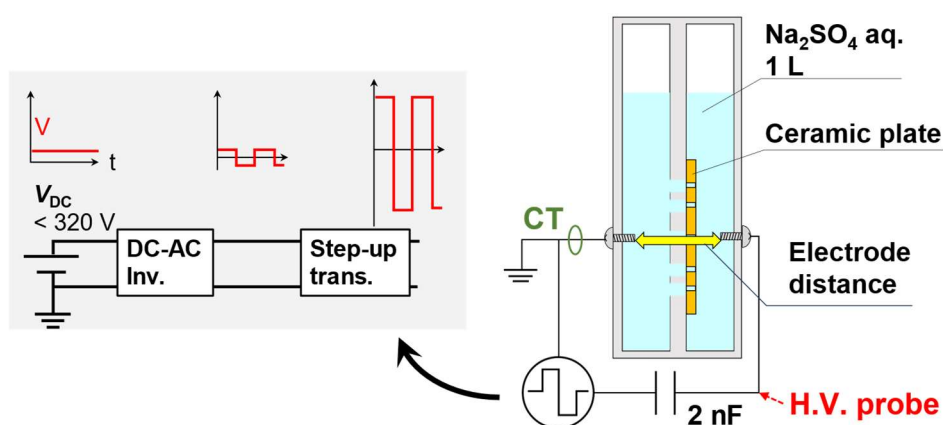


図 4.2:電源構成 1

微細孔を設けてダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素生成特性を調査した結果、直径 0.2–0.5 mm にかけては特性にほぼ変化がなく、直径を 1 mm に拡大すると速度・効率ともに悪化した。また、長さに関しては 1 mm と 3 mm で比較を行い、1 mm のほうが速度・効率ともに優れた結果を得た。以上を踏まえ、ある程度の生成効と同時に高い生成速度が期待できるサイズとして、上記の通り微細孔の形状を決定した。

本章におけるパラメータを振った実験では、図 4.2 のように直流安定化電源をインバータに接続し、インバータから出力される交流矩形波状の電圧を昇圧トランスにつないだ電源構成(電源構成 1)でプラズマを生成した。昇圧トランスの高電圧側はリアクタ前面に接続し、他方は接地した。リアクタ後面側の電極も接地させた。この構成においてリアクタに印加させていた電圧は、リアクタの前面側の電圧のみを電圧プローブで測定した。表 4.1 には実験条件

表 4.1: 実験条件

処理液	Na ₂ SO ₄ 水溶液
処理液量 [L]	1
導電率 [mS/cm]	20
バラストキャパシタ [nF]	2
一次側直流電圧 V_{DC} [V]	80–300
周波数 [kHz]	20–80
Duty 比 [%]	100

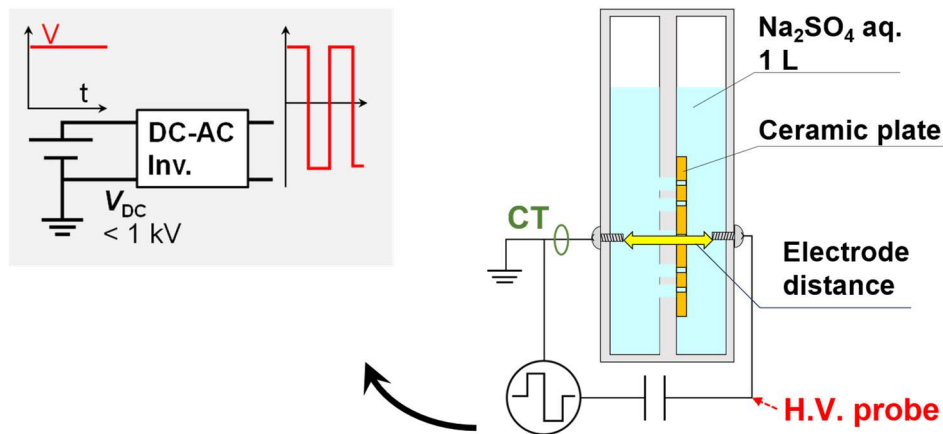


図 4.3: 電源構成 2-1

を示す

図 4.3 に、高電圧・大電力向け汎用インバータを用いた場合の 10 並列ダイヤフラム放電プラズマ駆動時の実験構成(電源構成 2-1)を示す。直流安定化電源をインバータに接続し、インバータの出力のいずれも接地させずにリアクタの両面に印加した。バラストキャパシタには 16 nF のものを用いた。リアクタへの印加電圧は、リアクタ両面の電圧をそれぞれ電圧プローブで測定し、その差分を算出して得た。電流はリアクタ後面に電圧を印加している電線において CT を用いて測定した。

4.3 放電原理

ダイヤフラム放電プラズマの生成プロセスを図 4.4 に示す。ダイヤフラム放電プラズマの生成プロセスは主に以下の 3 つの段階で説明できる。

(1) 電流によるジュール熱の発生

まず、電極間に電圧を印加すると処理液を介して電流が流れる。その際、微細孔の部

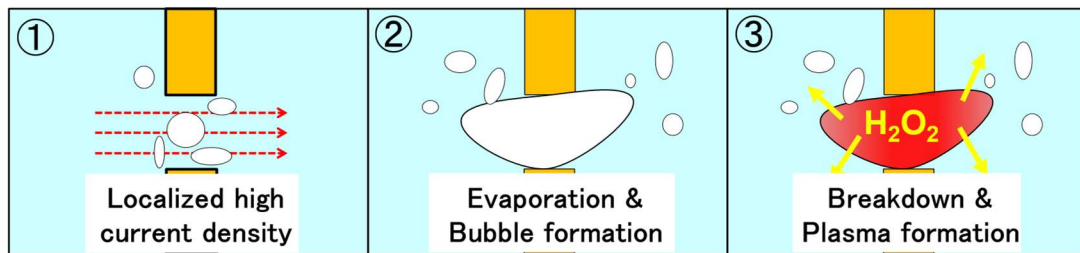


図 4.4:ダイヤフラム放電プラズマ生成原理

分では電流が集中するため、大きなジュール熱が発生する。

(2) 気泡の生成

1 段階目にて微細孔で大きなジュール熱が発生した結果、微細孔内の処理液が蒸発し、微細孔は気泡で満たされていく。

(3) 放電の形成

気泡の断面が微細孔を覆ったとき、処理液の部分での電位降下が十分に小さければ、生成した水蒸気気泡、もしくは水蒸気気泡と微細孔外壁によって形成されたメニスカスに印加電圧のほとんどがかかるため、絶縁破壊が発生しプラズマの生成に至る。この際、水蒸気放電により生成した OH ラジカルは自己クエンチングにより過酸化水素となり、この過酸化水素は周辺の処理液に溶解する。

ダイヤフラム放電プラズマでは処理液に接した電極に高電圧を印加するため、処理液自体が高電位になる。単一処理孔ダイヤフラムリアクタを並列に接続していくことで放電の数を増やそうとする場合、処理液間の絶縁や流路を工夫する必要があり、装置が複雑になる。しかし、一定の条件を満たすと同じ電位を持った処理液内において、多数のダイヤフラム放電プラズマを発生させることが可能である。

図 4.5 に多並列ダイヤフラム放電プラズマの生成原理と生成条件の説明を示す。簡単化のため、同一空間に存在する 2 つの微細孔に注目することとし、電圧は外部の電圧源により供給され、印加電圧は微細孔に均一にかかり、放電の形成や維持を行うにあたって十分に大きいものとする。

(1) どの微細孔にも気泡が生成されていない初期状態では、微細孔の抵抗値 R_h はどの微細孔でも等しいため、均一な電流が流れる。その後ジュール熱によって微細孔中の水が蒸発し、気泡が生成される。

(2) 気泡が成長しやすかったどちらかの微細孔において、確率的に微細孔が気泡で架橋され、放電が形成される。その際、微細孔の抵抗 R_h はプラズマインピーダンス R_p に変化する。

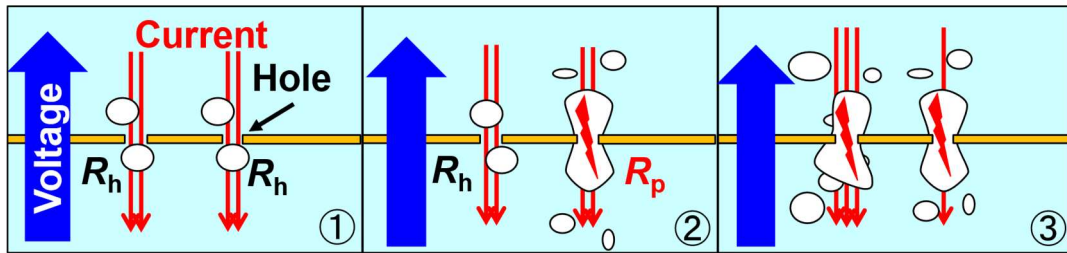


図 4.5:ダイヤフラム放電プラズマの多並列化原理

(3) その後の振る舞いについては次の2つの可能性が想定できる。

- a. $R_h > R_p$: この場合、プラズマを生成した微細孔においてインピーダンスが小さく、電流が流れやすいために、プラズマ電流が集中していく。そのため他の微細孔を流れる電流は減少し、発生するジュール熱の減少によって、他の微細孔においては気泡の生成が妨げられる。
- b. $R_h < R_p$: この場合は、プラズマを生成した微細孔においてインピーダンスが大きいために、プラズマの電流が減少し、他の微細孔を流れる電流が増加していく。そのため、微細孔で発生するジュール熱が増加し、プラズマが生成されていない微細孔において気泡の生成が進む。その後、他の微細孔でも絶縁破壊が起こり、ダイヤフラム放電プラズマを多並列に生成することができる。

厳密には、必ずしも R_h が R_p より小さいことが条件ではなく、印加する電圧の大きさにも大きく影響される。例えば、 R_h が R_p より大きい場合でも、印加電圧が大きく、減少した電流で発生するジュール熱でも気泡生成に十分であれば、放電の並列化は可能だと考えられる。しかし、一般的に発生するプラズマのインピーダンスと微細孔抵抗が同程度であることが、並列化の指標であると考えられる。

4.4 放電発生用微細孔の摩耗

図 4.6 に、セラミクスに空いている微細孔の摩耗状態を示す。図中左が実験での使用前の微細孔の拡大図で、図中右が2か月程度(5分間の放電実験を19回、2時間の放電実験を1回)実験で使用した後の微細孔の拡大図である。ただし、実験条件はさまざまであるため、実験回数はいくまでも参考データである。図中に示した通り、直径が $50 \mu\text{m}$ 拡張されておりプラズマの熱による浸食がすすんだことが見て取れた。また、10個の微細孔それぞれを同様に観察したところ、図のように比較できる限りのスケールでは、同程度の孔の浸食が進んでいることが確認された。

Baerdemaeker らは、2007年の論文内でダイヤフラム放電プラズマ生成用の孔の浸食に

4.5 昇圧トランス有りの電源構成(電源構成1)での過酸化水素生成

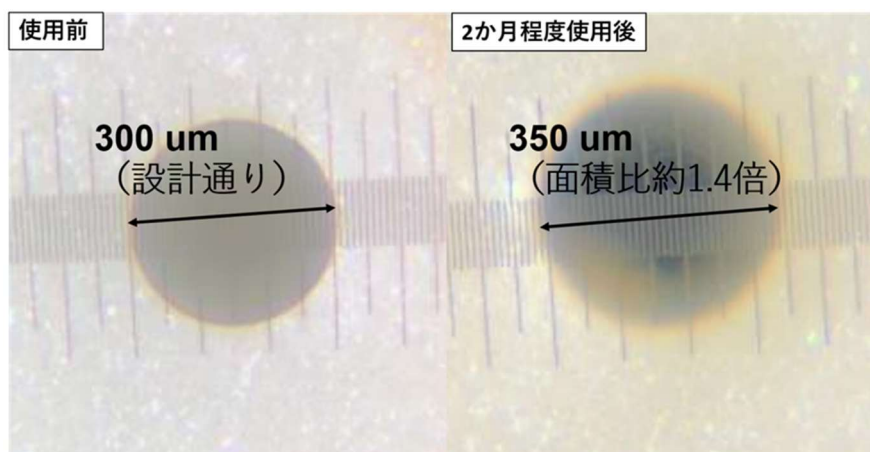


図 4.6: プラズマ生成用微細孔の摩耗

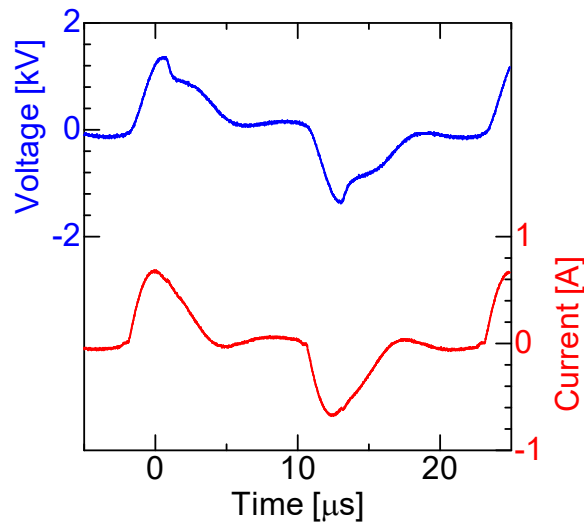
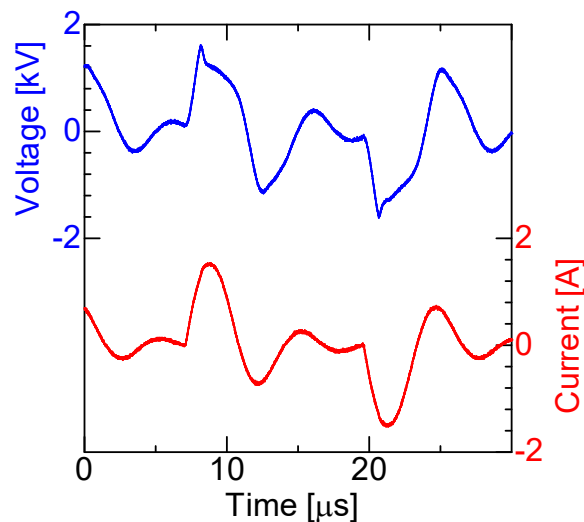
についても報告している[40]。著者らの報告では、微細孔を設けた物質の耐熱性よりも熱伝導係数によって浸食度合いに大きな差が出る傾向が確認された。著者らは、耐熱性が $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ で熱伝導係数が 1.4 W/mK と 90 W/mK と異なる 2 種類の 5 mm 厚のセラミクス板に、直径 0.5 mm の微細孔を形成してダイヤフラム放電プラズマを生成した。 90 W のプラズマ電力で駆動を続けた結果、熱伝導係数が 1.4 W/mK のセラミクスに形成された孔は、2–3 時間の処理後には孔の内部のみならず外側のセラミクス板表面までもが浸食を受けていることが確認された。一方で、熱伝導係数が 90 W/mK のセラミクス板に形成された孔は、 90 W のプラズマで 100 時間処理しても目に見えた浸食は確認されなかった。

この Baerdemaeker らの報告に対して、本研究で用いたセラミクス板の耐熱性は不明であるが、熱伝導係数が 23 W/mK であり、丁度報告で比較されていた 2 種類のセラミクス板の間の熱伝導係数を有している。加えて、本研究でのプラズマへの投入電力は 400 W 以上と、紹介した研究例における電力の 5 倍程度である。これらを踏まえ、今回確認された微細孔の摩耗に関しては、妥当なものといえそうである。

別途使用していたセラミクス板の微細孔も、厳密な使用時間は不明だが、同程度以上に使用した後、直径が $350\text{ }\mu\text{m}$ に広がっていた。微細孔に加わるエネルギー密度の大きさによって、どの程度まで微細孔が摩耗するかがおおよそ決まっていそうである。

4.5 昇圧トランス有りの電源構成(電源構成1)での過酸化水素生成

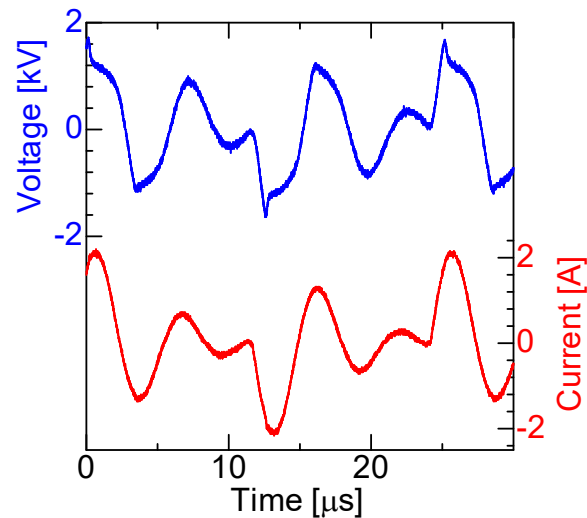
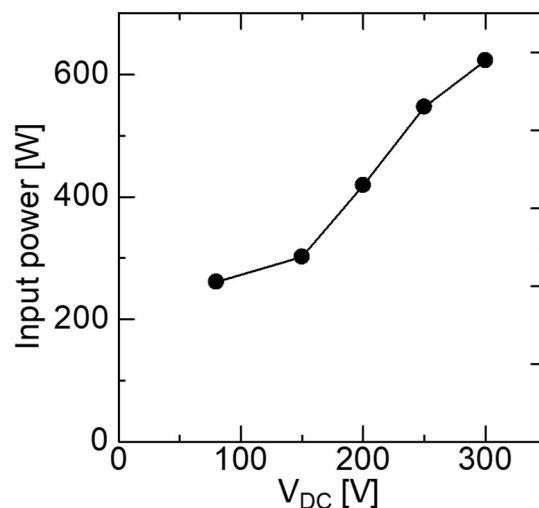
ここでは、印加電圧の変化によって過酸化水素生成特性がどのように影響を受けるかを見る目的で、直流電源からインバータに印加される直流電圧(一次側直流電圧, V_{DC})をパラメータとして実験を行ったので、その中で得られた結果を示す。バラストキャパシタは 2 nF で周波数は 40 kHz で固定し、一次側直流電圧 V_{DC} を $80, 150, 200, 250, 300\text{ V}$ として駆動し

図 4.7: V-I 波形 (V_{DC} 80 V, 40 kHz)図 4.8: V-I 波形 (V_{DC} 200 V, 40 kHz) [48]

た。バラストキャパシタおよび周波数は、電力が最も大きくなる V_{DC} 300 V の条件において、昇圧トランスの一次側を流れる電流がインバータの電流定格を上回らないように選んだ。

図 4.7–図 4.9 に、代表例として一次側直流電圧 V_{DC} が 80, 200, 300 V の条件下での電圧電流波形を示す。図 4.7 からは、電圧の立ち上がりに合わせてわずかに位相の進みを持ちながら電流が流れ始めていることが確認できる。また、ピークに達した後の電圧の立下りから、気泡の形成により生じたギャップが絶縁破壊し、プラズマを生じたことが確認できる。電流によって電荷がバラストキャパシタにたまり、自然とリアクタ間の電圧が低下していくのに合わせて、電流も減少していき放電が一度消えていることが分かる。図 4.8, 図 4.9 からは、一次側

4.5 昇圧トランス有りの電源構成(電源構成1)での過酸化水素生成

図 4.9: V-I 波形 (V_{DC} 300 V, 40 kHz)図 4.10: 一次側直流電圧 V_{DC} と投入電力[48]

直流電圧の増加にもかかわらずリアクタ両面に印加された電圧ピークは大幅には増加していないことが確認された。ただし、バラストキャパシタからの電荷の掃き出しによるものと考えられる、電圧および電流の反転の発生と電流値の増大は見られた。主にこの二つの事象を原因として、図 4.10 に示すように、プラズマへの投入電力は V_{DC} にほぼ比例して増加する傾向が確認できた。

図 4.11 には、それぞれの条件における H_2O_2 の生成速度および生成効率の算出結果を示す。 V_{DC} が 80 V から 200 V に変わると、投入電力は 261 W から 419 W へと 1.6 倍になり、生成速度は 0.078 g/h から 0.49 g/h へと 6.3 倍も増加した。結果として生成効率は 0.30 g/kWh

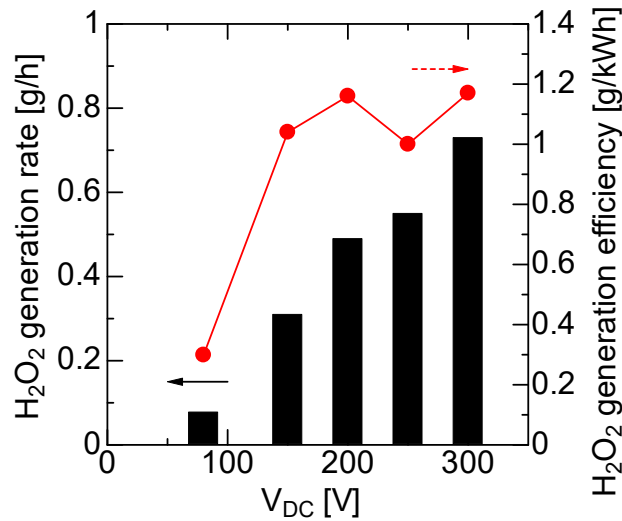


図 4.11: 一次側直流電圧 V_{DC} と H_2O_2 生成特性[48]

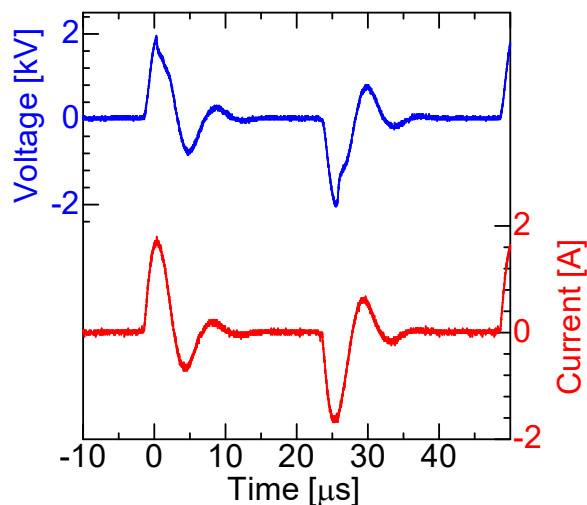
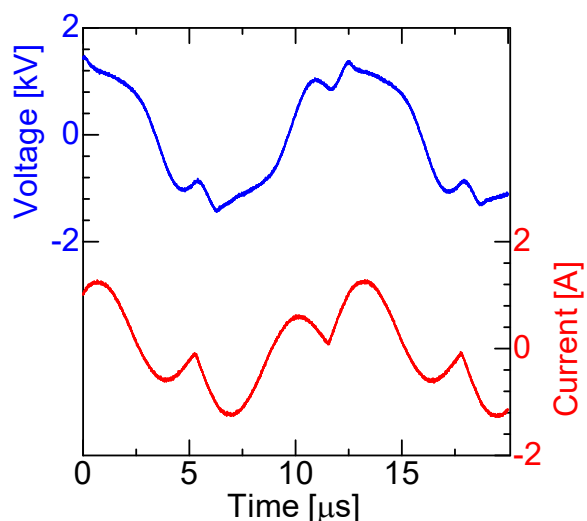
から 1.2 g/kWh へと 3.9 倍になった。 V_{DC} が 200 V から 300 V に変わると、投入電力は 419 W から 623 W へと 1.6 倍になり V_{DC} に対して比例して増加した。生成速度も 0.49 g/h から 0.73 g/h へと投入電力に比例した増加をみせた。結果として生成効率の面ではさらなる増加は得られなかった。

続いて、周波数の変化によって過酸化水素生成特性がどのように影響を受けるかを調べる目的で、インバータで生成される交流矩形高電圧の周波数をパラメータとして、過酸化水素の生成特性をみた。バラストキャパシタは 2 nF で V_{DC} を 200 V で固定し、周波数を 20, 40, 60, 80 kHz として駆動した。バラストキャパシタおよび電圧は、先の節と同様に電力が最も入る 80 kHz の条件において、昇圧トランスの一次側で流れる電流がインバータの電流定格を上回らないように選んだ。

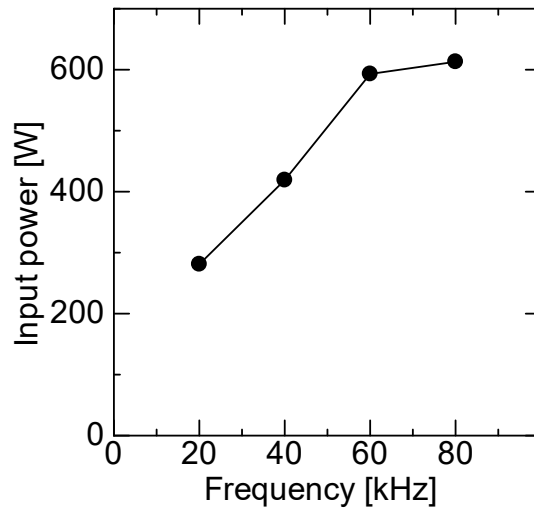
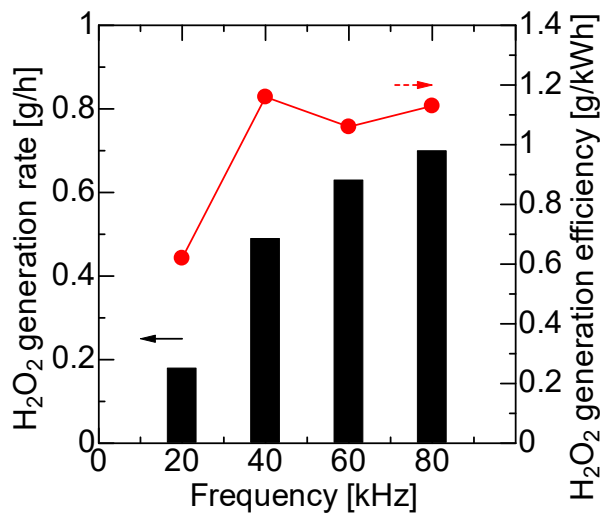
図 4.12, 図 4.13 に、代表例として周波数が 20, 80 kHz の時の電圧電流波形をそれぞれ示す。図 4.12 からは、多少電圧と電流の反転がみられるが、基本的には電圧の立ち上がりに合わせてわずかに位相の進みを持った電流が流れており、放電が生じていることが確認できる。図 4.13 からは、周波数を 80 kHz まで上げたことにより、バラストキャパシタによる電荷の溜め込みの間隔と印加電圧の反転の間隔が同程度となり、電圧の印加および放電に伴う電流がほぼ絶え間なく生じていることが確認できる。図 4.8, 図 4.12 および図 4.13 を比較すると、周波数を上げていくにつれて放電が生じている時間は同程度か増加したまま放電の繰り返し回数が増えているといえる。結果として、図 4.14 に示すように、周波数とほぼ比例してプラズマへの投入電力も増加している。ただし、40 kHz から 80 kHz にかけて比例関係よりも投入電力の増分が少なかったことから、印加電圧の半周期がバラストキャパシタによる電荷の蓄積から放出に至る時間よりも短くなってしまったと考えられる。

図 4.15 エラー! 参照元が見つかりません。に、それぞれの条件における H_2O_2 の生成速

4.5 昇圧トランス有りの電源構成(電源構成1)での過酸化水素生成

図 4.12: V-I 波形 (V_{DC} 200 V, 20 kHz)図 4.13: V-I 波形 (V_{DC} 200 V, 80 kHz)

度および効率の算出結果を示す。周波数が 20 kHz から 40 kHz に変わると、投入電力は 281 W から 419 W と 1.5 倍になった。それに対して過酸化水素の生成速度は 0.18 g/h から 0.49 g/h へと 2.7 倍になった。結果として、生成効率も向上し 0.62 g/kWh から 1.16 g/kWh へと 1.9 倍になった。周波数が 40 kHz から 80 kHz に変わると、投入電力は 419 W から 613 W と 1.5 倍になった。過酸化水素の生成速度は 0.49 g/h から 0.70 g/h への 1.42 倍にとどまった。結果として生成効率は減少をみせ、1.16 g/kWh から 1.13 g/kWh になった。

図 4.14: 周波数と投入電力 (V_{DC} 200 V) [48]図 4.15: 周波数と H₂O₂ 生成特性 [48]

4.6 昇圧トランス無しの電源構成（電源構成 2-1）での過酸化水素生成

実験条件に関しては以下で改めて詳細を記すが、ここでは硫酸ナトリウム水溶液を導電性の処理溶液として、10 並列ダイヤフラム放電プラズマを生成し、主にプラズマへの投入電力と過酸化水素濃度の経時変化を測定した。過酸化水素濃度に関しては、放電開始から 2.5, 5 min の 2 点でサンプリングを行い、簡易過酸化水素濃度測定試薬を用いて測定した。0, 2.5, 5 min の 3 点の過酸化水素濃度を一次関数で近似し、その傾きから過酸化水素の生

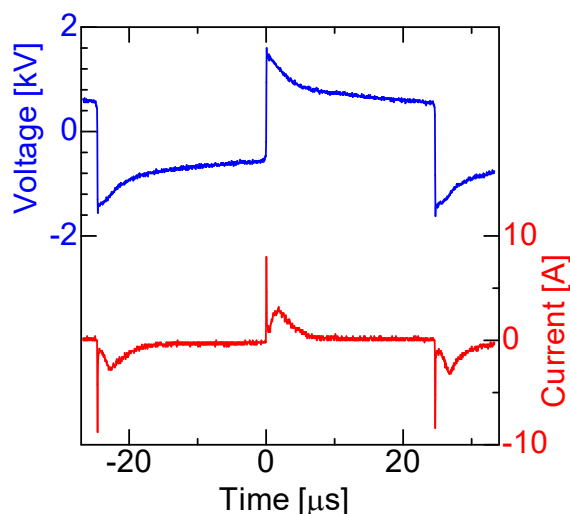


図 4.16: 電源構成 2-1 でのプラズマ生成時の V-I 波形[48]

成速度を, 得られた生成速度を投入電力で除することで生成効率を算出した。

図 4.16 に, 高電圧・大電力向け汎用インバータを用いてプラズマを生成した際の電圧電流波形を示す。ここからは, ピーク電圧 1 kV の交流矩形波がリアクタ両面に印加されており, 電圧の立ち上がりに合わせて電流が急峻な立ち上がりを見せていることが確認でき, 電流ピークは最大で 8 A に達している。また, 最初の急峻な電流の立ち上がりについて 6–7 μs 程度の間放電が継続していることが確認できる。また, この電圧電流波形からプラズマへの投入電力を算出したところ, 592 W であった。測定した過酸化水素濃度と上記の投入電力から過酸化水素生成速度および効率を算出したところ, それぞれ 1.22 g/h と 2.06 g/kWh となった。

4.7 パルス電源 (電源構成 2-2) を用いての過酸化水素生成

前節では, 昇圧トランスの有無とインバータの異なる 2 種類の電源構成を用いて 10 並列ダイヤフラム放電プラズマを生成し, 過酸化水素の生成特性を得た。前節までの結果に加えて, 電源構成, すなわち印加される電圧波形の差による影響を探ることを目的として, 一体型のパルス電源を使用して 10 並列ダイヤフラム放電プラズマを生成した。ダイヤフラムリアクタの前面後面それぞれの高電圧印加用電極に, パルス電源の出力端子を直接接続した。表 4.2 に実験条件をまとめる。印加電圧の電圧ピークやパルス幅は, 電源側での設定に加えて負荷側のインピーダンス次第で変動するため, ここでは電源側で設定した目盛りの値を記しておく。また, 前節までに比べると比較的電力を大きくしづらい電源であるため, それぞれの設定値は, 電源の安全のために設定されている電流制限にかからない範囲で, できるだけ電力を投入できるように選んだ。

表 4.2: 源構成 2-2 でのプラズマ生成時の実験条件

処理液	Na ₂ SO ₄ 水溶液
処理液量 [L]	1
導電率 [mS/cm]	19.7
周波数 [kHz]	60
電圧目盛り	4
パルス幅目盛り	10
投入電力 [W]	391

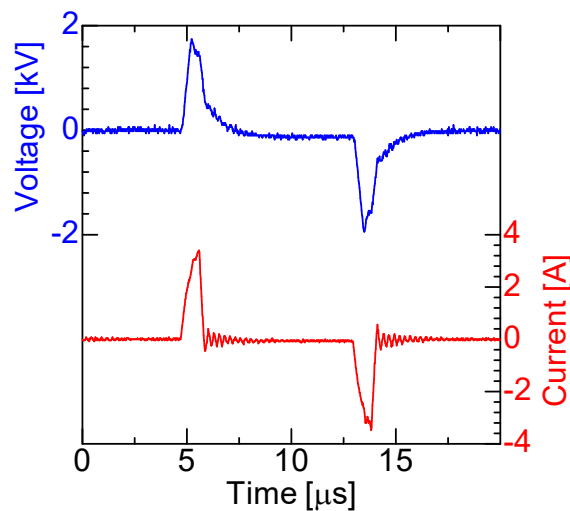


図 4.17: 電源構成 2-2 でのプラズマ生成時の V-I 波形[48]

図 4.17 に、電圧電流波形を示す。電圧ピークは 2 kV 程度に達しており、電流ピークは 4 A 近くまで達していることが分かる。電流ピーク値に関して言えば、昇圧トランスを用いた各条件下でのピーク値よりも高い値を得ているが、放電は 2 μ s 程度で止まっていることがわかる。結果として、投入電力はそれほど大きくなり 391 W であった。

この実験では、放電開始から 2.5, 5 min の時点でサンプリングを行い、過酸化水素の濃度測定を行った。過酸化水素生成量の経時変化を一次関数で近似し、その傾きから生成速度を、その生成速度を投入電力で除することで生成効率を算出した。結果、過酸化水素濃度の生成速度は 0.23 g/h、生成効率は 0.59 g/kWh と、電圧・周波数特性を調査した場合の実験結果と比べて大幅に低い値が得られた。

表 4.3: 低導電率でのプラズマ生成時の実験条件

処理液	Na ₂ SO ₄ 水溶液
処理液量 [L]	1
導電率 [mS/cm]	1.0
バラストキャパシタ [nF]	2
一次側直流電圧 [V]	250
周波数 [kHz]	40
Duty 比 [%]	100
電極対間隔 [mm]	45, 65

表 4.4: 低導電率での過酸化水素生成速度・効率

電極間隔 [mm]	電力 [W]	H ₂ O ₂ 生成速度 [g/h]	H ₂ O ₂ 生成効率 [g/kWh]
65	925	0.17	0.19
45	834	0.21	0.25

4.8 低導電率での過酸化水素生成特性

以上の諸特性取得を目的とした実験は、20 mS/cm と海水レベルの高い導電率で比較を行ってきている。そのような条件を選択していた理由は、難分解性有機物を含む産業排水においてそのオーダーの導電率を取りうることに加えて、多並列でのダイヤフラム放電プラズマ生成には、原理的に数十 mS/cm の導電率が必要と考えたからである。しかし、より広く水処理というものを考えたとき、より低い導電率でもプラズマおよび過酸化水素の生成をできることが望ましい。そこで、より低い導電率において、ダイヤフラム放電プラズマの多並列化が維持できるのか、さらにはその場合の過酸化水素生成特性がどうなるのかを探ることを目的として、以下の実験を行った。

まず、表 4.3 に本節に示す実験の実施条件をまとめる。多並列でないダイヤフラム放電プラズマであれば数十 μ S/cm の処理液での放電を実現している例もあるが、ここでは 1 mS/cm で放電を試みた。パラメータとして前面と後面の高電圧印加電極の長さを変え、それぞれの電極間隔を変更した。前節までの各実験では導電率が高い条件で放電を生成していたため、電極間隔はあまり大きな影響を及ぼさないとみなして比較的短いネジを電極として採用していた。しかし、導電率を 20 分の 1 まで下げた今回の実験において、電極先とセラミクス板の間の処理液における、ジュール熱を由来とするエネルギー損失が無視できないものとなると考え、より長いネジを採用して電極間隔を短くした条件を対照実験として実施した。

表 4.5:2 時間連続でのプラズマ生成時の実験条件

処理液	Na ₂ SO ₄ 水溶液
処理液量 [L]	1
導電率 [mS/cm]	22
一次側直流電圧 [V]	200
バラストキャパシタ [nF]	2
周波数 [kHz]	40
Duty 比 [%]	100
投入電力 [W]	419
冷却器設定温度 [°C]	15

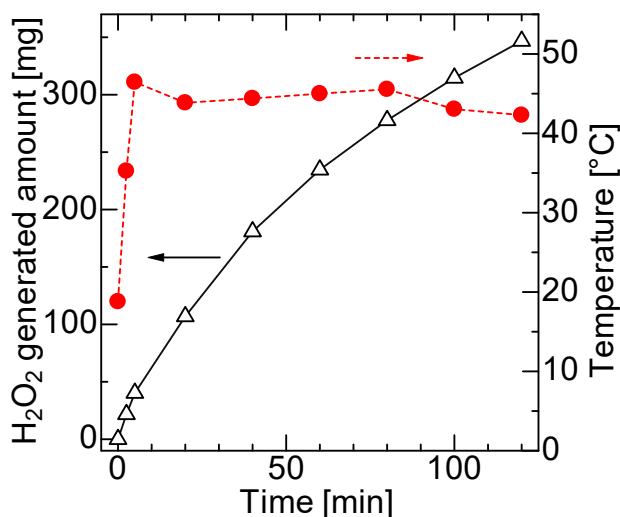
図 4.18:2 時間連続放電における H₂O₂ 生成量と温度の経時変化

表 4.4 に 1.0 mS/cm の処理液における実験結果をまとめる。まず、電極間隔 6.5 mm の場合には、前節における最良の結果 (0.73 g/h, 1.2 g/kWh) と比べると、生成速度は 77%, 生成効率は 84% も低下していた。放電の様子が 20 mS/cm の導電率の時とは明らかに異なり、大きな気泡が形成され続けていた。ここから、処理液の部分で発生したジュール熱による損失が非常に大きくなっていると考えられる。ジュール熱による損失が生じる水抵抗の厚さが変わっていると想定される、電極間隔を短くした条件では、わずかではあるが過酸化水素の生成速度および効率の改善を確認することができた。これは、導電率の低下に伴って溶液中でのエネルギー損失の影響が大きくなっているという推察を支持する結果だといえる。

4.9 2 時間連続駆動による過酸化水素生成

プラズマを用いて過酸化水素を生成する場合、一般的に過酸化水素を生成する場での

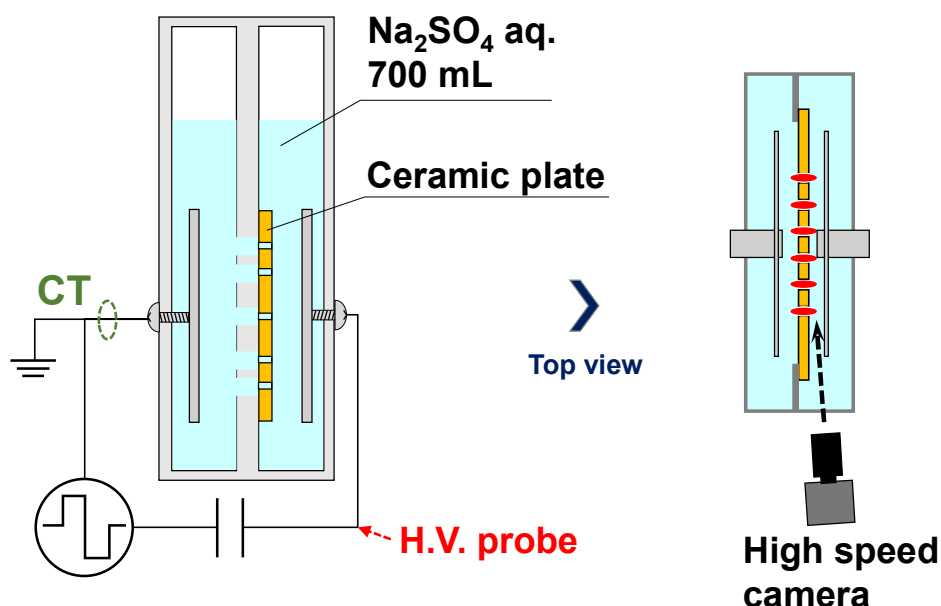


図 4.19: 異なる液温での過酸化水素生成の実験構成 (円盤電極有り)

過酸化水素濃度が高いほど、その生成速度は遅くなるといわれている。これは、過酸化水素と OH ラジカルの反応による自己分解が速くなってしまったためである。本章で特性を調査した反応系を用いて送液中での水処理を行うことを考えた時、リアクタ内の過酸化水素濃度をどの程度まで高めてよいのかという指標として、長時間放電による過酸化水素生成をした際の過酸化水素生成量の経時変化の実データは有用であろうと考え、表 4.5 に示す条件で 2 時間プラズマを生成し続けた。液温と過酸化水素濃度を測定する目的でサンプリングを行う際の休止期間を 3 min で固定し、液温がほぼ一定に保たれるようにした。

図 4.18 に、10 並列ダイヤフラム放電プラズマを 2 時間連続で駆動した際の過酸化水素生成量と液温の経時変化を示す。過酸化水素の生成量は、各サンプルの過酸化水素濃度の測定値とサンプリング時点の処理液量をかけて算出した。サンプリング時点での処理液量は、液面の高さから見積もった。図からは、過酸化水素の生成量が時間の経過とともに飽和していく傾向がみられる。最初の 3 点に対して最小二乗法で近似した結果から過酸化水素の生成速度を算出すると 0.49 g/h であった。一方で、最後の 3 点に対して最小二乗法で近似した結果から過酸化水素の生成速度を算出すると 0.10 g/h であった。投入電力は 2 時間変えていないため、生成効率も生成速度に比例して減少していた。

4.10 異なる液温での過酸化水素生成

4.1 節で述べたように、液温によって気泡の生成および維持が促進され、過酸化水素生成の特性に変化が生じることを期待し、液温を変えてプラズマを生成した際の過酸化水素生成特性を調査した。電源構成 2-1 を用いて、 V_{DC} 1 kV、周波数 20 kHz、バラスタキャパシタ

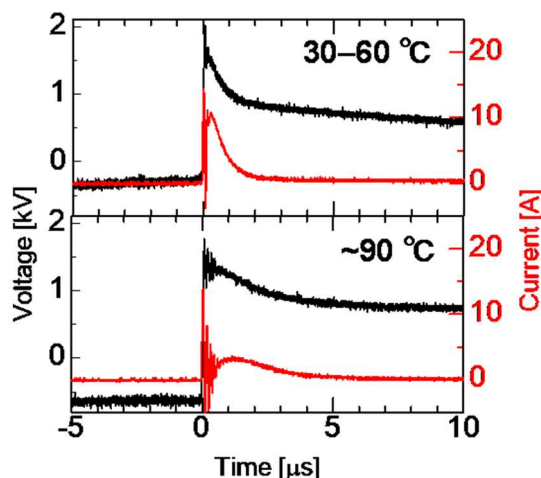


図 4.20: 液温変化に伴う代表的な V-I 波形の変化

16 nF の条件でプラズマを生成した。リアクタの概形は前節までと同様であるが、高温化での運用に耐えうるように、アクリル製からポリカーボネート製に変更した。また、前節までで電極-放電場間でのエネルギー損失が無視できない可能性が示されたため、今回は 20 mS/cm の高導電率での実験ではあったが、その可能性の追加検証を意図して、円盤電極をネジ電極への追加有無に伴う変化も調査した。円盤電極有りの条件下では、電極と各微細孔の間の距離が短くなることにより、溶液での電位降下とジュール損が減少することで、過酸化水素生成効率がトータルで向上する可能性を検討した。

実験においては、 Na_2SO_4 水溶液を調整した後、30 °C (室温) 以外の条件では、およそ 800 mL のステンレス容器に入れた上でウォーターバスを用いて溶液を予備加熱した。過酸化水素の定量に当たっては、前節までと同様にパックテストを使用した。放電開始 10 分後まで 2.5 min 毎に 10 mL の溶液を採取し、パックテストで呈色させて、UV-VIS で吸光度の変化を観察し濃度を定量した。プラズマ生成中には、光ファイバ温度計でプラズマ生成領域付近の液温を確認しながら、冷却管への冷却水の循環を手動で調節することで液温を調節した。以降、各液温条件に対して 2 回同じ実験を行っており、データプロットにおけるエラーバーは標準誤差を示す。

液温を上げていくと、気泡発生の様子および気泡の発生・離脱に伴うと思われるプラズマ生成中の音に変化が生じた。同時に電圧電流波形にも変化が生じ、その変化の代表例を図 4.20 に示す。室温からある程度までの液温下では、電圧のピークからの立下りが比較的急峻であり、電流のピークは電圧の立上がりから比較的早いうちに生じている。一方で、90 °C 程度の液温になると、電圧の立下りが緩やかになり、電流のピークは小さくかつ比較的遅く生じている。波形の変化から、液温をある閾値以上に上げると、放電遅れが生じていることが分かる。すなわち、比較的低い液温では絶縁破壊からプラズマ生成に至ることのできた電圧が電圧ピーク付近に存在するとして、比較的高い液温では同程度の電圧をしばら

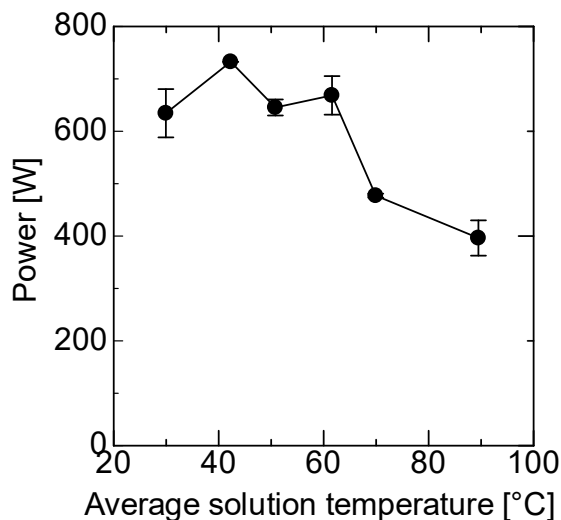


図 4.21: 液温変化に伴う投入電力の変化(円盤電極有り)

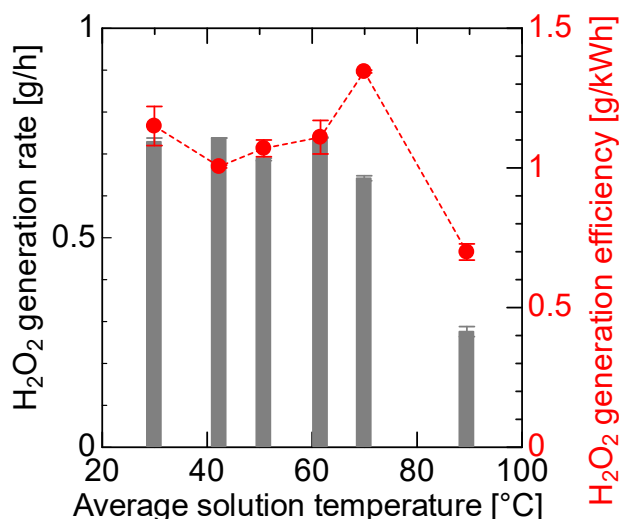


図 4.22: 平均液温と H₂O₂ 生成特性(円盤電極有り)

く印加し続けると絶縁破壊が起きない状態になっている。その結果、高い液温では、ピークを過ぎた電圧が印加されたところに絶縁破壊が生じ、放電電流が小さくなっている。

まず図 4.21 と 4.22 のそれぞれに、円盤電極有りのリアクタ構成における、各液温下での投入電力と過酸化水素の生成特性を示す。どちらのプロットにおいても、横軸は実験の結果として得られた平均液温となっている。電力と過酸化水素の生成特性のどちらにおいても、液温 60°C まではほぼ一定となる傾向が示されている。その一方で、さらに液温を上げると、実験条件は変えていないにもかかわらず、投入電力と過酸化水素生成速度に変化が生じた。前節までで確認できているように、投入電力と過酸化水素の生成速度は一般的に正の

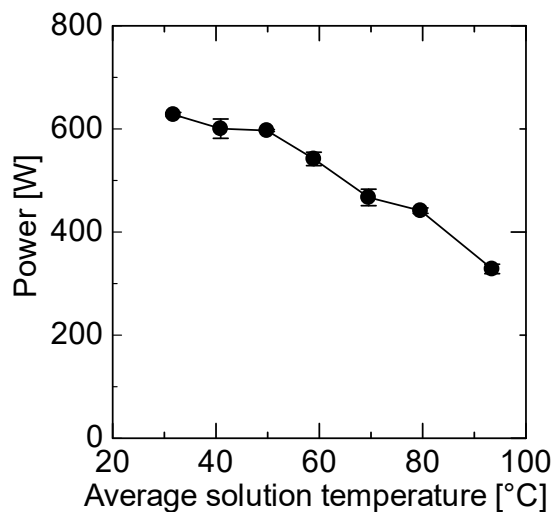
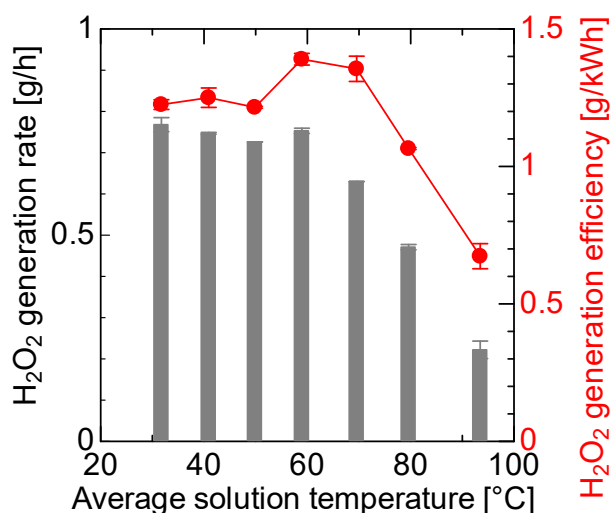


図 4.23: 液温変化に伴う投入電力の変化(円盤電極無し)

図 4.24: 平均液温と H₂O₂ 生成特性(円盤電極無し)

相関を示すため、傾向としては妥当であるが、液温 60 °C から 70 °C にかけては、過酸化水素生成速度の低下以上に投入電力が小さくなっており、結果として過酸化水素生成効率が極大値を得ている。ただし、さらに沸点近くまで液温を上げた場合には、過酸化水素の生成速度も大幅に低下しており、結果として生成効率も大幅に低下した。

続いて、図 4.23 と 4.24 のそれぞれに、円盤電極を除いたリアクタ構成における、各液温下での投入電力と過酸化水素の生成特性を示す。どちらのプロットにおいても、円盤電極無しの場合と同様に、横軸は実験の結果として得られた平均液温となっている。液温の変化に応じた電力および過酸化水素生成特性は、円盤電極有の場合と比べると平均的なプロットのばらつきが小さくなったという点以外は、ほぼ同じ傾向を示した。過酸化水素生成効率

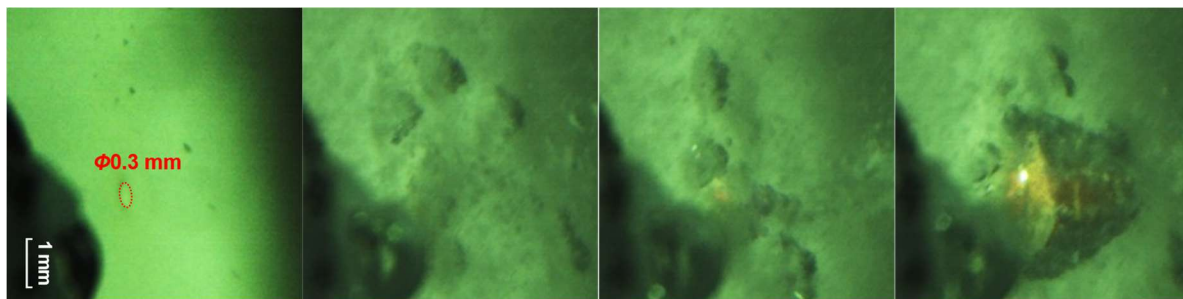


図 4.25: 気泡生成の様子 (30 °C)

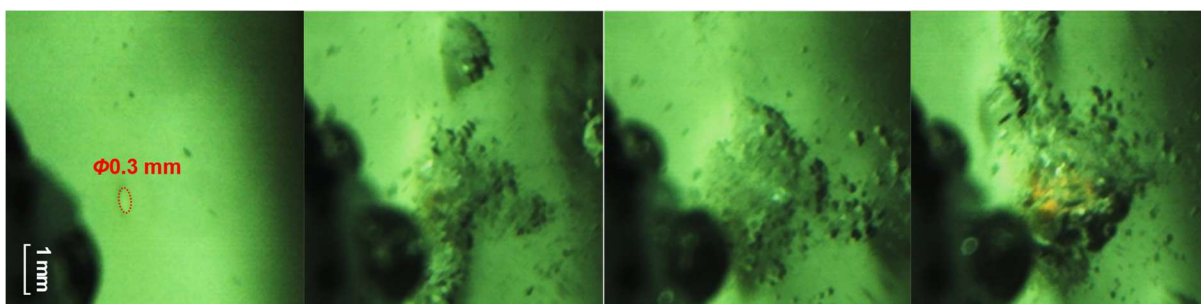


図 4.26: 気泡生成の様子 (60 °C)

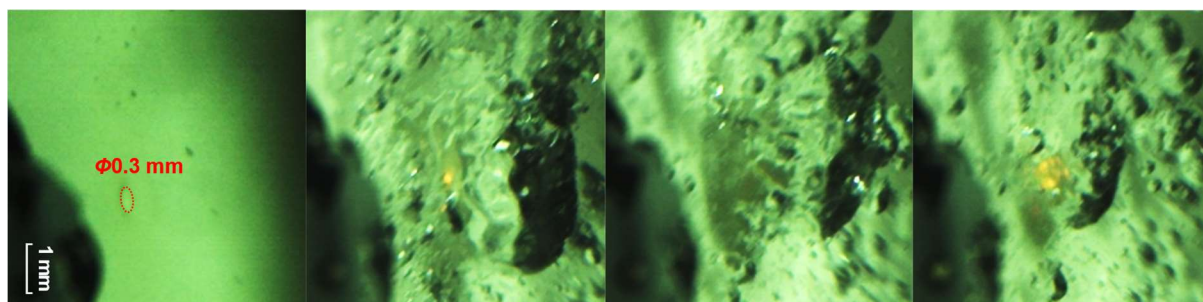


図 4.27: 気泡生成の様子 (95 °C)

の極大値として、ほぼ同じ値が得られたという結果は、20 mS/cm オーダーの高導電率においては円盤電翼を取り付けたことによるエネルギー損失低減という効果が得られなかったことを示している。

最後に、液温がそれぞれ 30, 60, 95 °C の条件下での気泡生成の様子を図 4.25–4.27 に示す。気泡の全貌を観察できる pixel 数とするために、撮影の周波数は放電の周波数に追従できていないことと、図中の画像が、生成される気泡の特徴を示すために抽出されたものであり、時系列上で連続したものでないことを断っておく。

液温が室温程度の場合、気泡の収縮および拡大を頻繁に繰り返しており、微細孔から気泡が離脱している場合が比較的多いことに加え、拡大時には円錐状に大きな気泡に成長するという特徴が見られた。液温を 60 °C 程度に上げた場合、気泡の収縮及び拡大は室温程度の条件と同様に確認されたが、気泡が微細孔から完全になくなっている状態はあまり確認

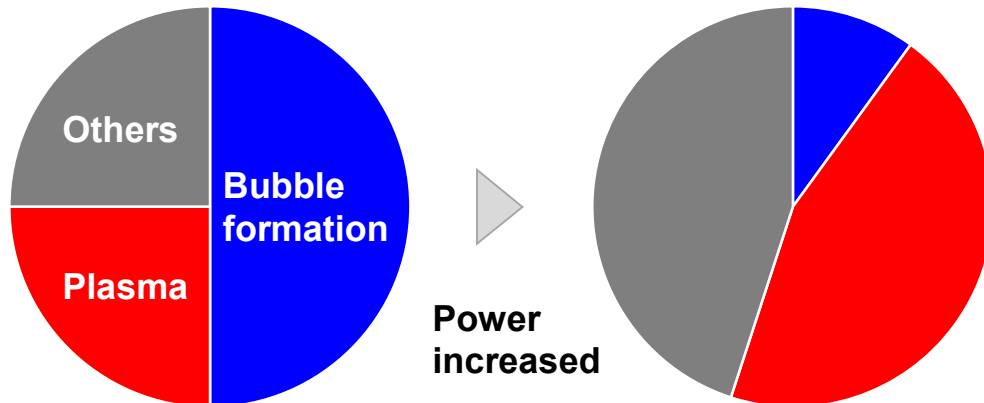


図 4.28: 電力増大に応じたエネルギー消費内訳の相対的大小関係

できなかった。また、気泡の拡大時には、微細孔から成長した比較的大きな主たる気泡が、室温程度の条件の時に比べると小さい状態を保ち、尚且つその周囲に微細気泡がとりついた状態になるという特徴が見られた。液温が沸点に近づくと、気泡が完全に微細孔から離脱している状態か、微細孔前面に非常に大きな気泡が定在している状態か、の 2 つの状態を遷移するという特徴がみられた。

4.11 考察

過酸化水素生成の電圧・周波数特性

まず、昇圧トランスを用いた電源構成 1 での過酸化水素生成の電圧・周波数特性について考える。電圧と周波数のどちらのパラメータを大きくした場合に関しても、投入電力はそれらのパラメータと正の相関を示した。そして、過酸化水素の生成速度は投入電力と正の相関を示した。しかし、生成効率に関しては、ある程度の効率に達すると飽和していく傾向を示した。これは、ある程度以下の投入電力では、投入電力の消費内訳に占める気泡の生成および維持に消費される電力の割合が大きいためであることが考えられる。

電極先端と微細孔の水抵抗および微細孔の中の水抵抗がいずれの条件でもほぼ一定であることを踏まえると、電力を大きくした場合に、気泡の形成は安定化していく傾向であるため、微細孔で気泡を生成し維持するために必要とされるエネルギーは、電力が小さい場合と同じかそれ以下となる。気泡の形成および維持以外での電力消費は、過酸化水素の生成につながるプラズマの生成と、ジュール損などのプラズマの生成以外に大別できる。以上で言及した、気泡の形成および維持によるエネルギー消費、プラズマ生成によるエネルギー消費、そしてそれ以外でのエネルギー消費の、リアクタに投入された電力全体に対する内訳の変化を簡易に図示すると図 4.28 に示すような変化を示すと考えられる。この図を基に考えると、過酸化水素の生成効率として算出されている値は、「過酸化水素生成でのエネルギー

表 4.6: 各種電源構成での放電における電圧の立ち上がり速度

	電源構成 2-1	電源構成 1 (200 V, 40 kHz)	電源構成 2-2
電圧の立ち上がり 速度 [kV/ μ s]	19	1.6	3.2

消費(プラズマ生成によるエネルギー消費の内の一部)」を、「投入エネルギーの総量」で割って得られる割合を議論しているといえる。ここで各エネルギー消費に関する上述の検討内容を踏まえると、投入電力を増加させたとき、投入電力の消費内訳におけるプラズマに投入されるエネルギーの割合は単調に増加していく一方で、気泡生成・維持で消費される割合はとある小さな値に漸近していくと考えられる。加えて、少なくとも本章でプラズマを生成した条件の範囲では、そのプラズマに投入された電力の内の一定割合が過酸化水素生成に寄与していると考え、投入電力がある程度以上の条件においては、「投入エネルギーの総量」に対する、「過酸化水素生成によるエネルギー消費」の割合はある一定の値に漸近していき、本章で得られた、電力を大きくしたときの生成効率の変化を説明することができる。

次に、異なる電源構成同士での過酸化水素生成特性について考える。まず、電源構成 1 および 2-1 の比較を行う。電圧電流波形を比較した時、昇圧トランスを用いていない電源構成 2-1 では、電源構成 1 を用いた場合のどの波形よりも電圧の立ち上がり速度が高かった。オシロスコープで得られた波形を立ち上がり付近で拡大して算出した電圧の立ち上がりを表 4.6 に示すが、昇圧トランスなしの電源構成 2-1 では、特に急峻な電圧の立ち上がりを実現していることが分かる。また、電流波形のピーク値も、電源構成 2-2 と比べると 2 倍以上、電源構成 1 と比べると 5 倍近くになっていた。この差も、先に述べた電圧波形の立ち上がりの特性によって生じたものであると推察されるが、この放電形成直後の瞬間的な電力投入が、過酸化水素の高速・高効率での生成に有効である可能性が高いと考えられる。ただ、電源構成 2-2 で 10 並列ダイヤフラム放電プラズマを生成したときの電圧の立ち上がり速度は、電源構成 1 の場合の 2 倍となっているが、過酸化水素の生成速度・効率の測定値は他方の半分であった。これは、4.5 節で得た過酸化水素生成速度・効率の電圧および周波数特性に関して先に考察したように、パルス電源を使用した実験系においては、生成効率が飽和する領域にまだ達していない可能性がある。すなわち、気泡の生成および維持にエネルギーを消費されすぎていると考えられる。本研究で使用した電源では、実際に駆動させた条件以上に投入電力を大きくすることはできないためこの可能性を吟味できないのだが、同じ電圧の立ち上がり速度を実現したうえで、より大きな投入電力を入れた場合には、より高い過酸化水素の生成速度と効率を得られる可能性があると考えられる。

低導電率での多並列ダイヤフラム放電プラズマ

サブミリオーダーの直径で深さ数 mm オーダーの微細孔を用いたダイヤフラム放電プラズ

マの多並列化には、原理的に20–30 mS/cmの導電率が必要であると想定されたが、本研究では少なくとも1 mS/cmの導電率でもダイヤフラム放電プラズマの多並列化が可能であることが分かった。電流ピークとしては、20 mS/cmの条件と同等の値が得られており、この電流を由来とするジュール熱によって特に微細孔付近の液温が上昇し、それに伴って微細孔付近のインピーダンスが低下した結果、気泡生成および電圧印加の多並列化を実現しやすい条件が整ったと推察される。

また、COMSOL MultiphysicsのAC/DCモジュールで、簡易な2Dモデルで電界計算を行った結果、1 mS/cmの導電率でも印加電圧の8割程度が微細孔付近に加わることが分かっている。この計算では、図4.29に示すモデルを用意し、高電圧電極部分に電圧を印加した際の電界分布を計算した。印加電圧には、0.1 μ s時点で立ち上がる、1 kVピークのステップ関数状の電圧を設定した。孔径を0.1 mmとしているが、これは絶縁破壊直前において、気泡により微細孔中での電流流路が狭められることを考慮して仮定した値である。図4.30では計算結果を示しているが、横軸は図4.29中の赤の破線に対応している。図4.30(左)は、ステップ関数状の電圧変化に追従して電界分布が変化することを示している。また、図4.30(右)は、20 mS/cm以上の導電率では85%以上の電圧が、1 mS/cmの導電率では75%以上の電圧が微細孔付近に加わることを示している。実際には、絶縁破壊直前の微細孔における電流流路は、ここで設定した直径0.1 mm相当の断面積より狭い可能性が高く、その場合は図4.30が示す以上の電圧が微細孔付近に加わることになる。4.5節で示しているように、20 mS/cmの際には直流電源電圧が80 Vでプラズマの生成が実現できており、1 mS/cmで実験を行った際の直流電源電圧250 Vは、プラズマを生成するのに十二分な電圧を微細孔付近に印加することができる条件であったことが、計算上示された。また、1 mS/cm時と20 mS/cm時とで水溶液バルク部分での電位降下に差が生じるという結果は、1 mS/cm時に水溶液バルク部分でのジュール損が計算上でも増大するというを示している。

導電率を下げた条件下での多並列ダイヤフラム放電プラズマの生成およびそれによる過酸化水素の生成に関して、以上のことが分かったわけだが、水抵抗の部分でのエネルギー損失を主な原因とする、低い過酸化水素の生成効率の実用上不都合であると。電極の形状・水抵抗部分の構造の変化でどこまで特性を向上させることができるかは議論の余地があるが、高導電率の溶液を対象として応用を検討するのが妥当だと考える。

ダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素の長時間生成

本研究では、2時間同じ条件で10並列ダイヤフラム放電プラズマを連続駆動し、リアクタ内の過酸化水素が高濃度になったときに、プラズマによる過酸化水素の生成速度が減少していくことを実際に確認した。リアクタ内の過酸化水素濃度が100 ppmに達する前に生成速度は減少を始め、200 ppm付近に達するころには生成速度は初期の半分にまで減少した。このことから、実験前にも予想された通り、リアクタ内で生成された過酸化水素をリアクタ内部

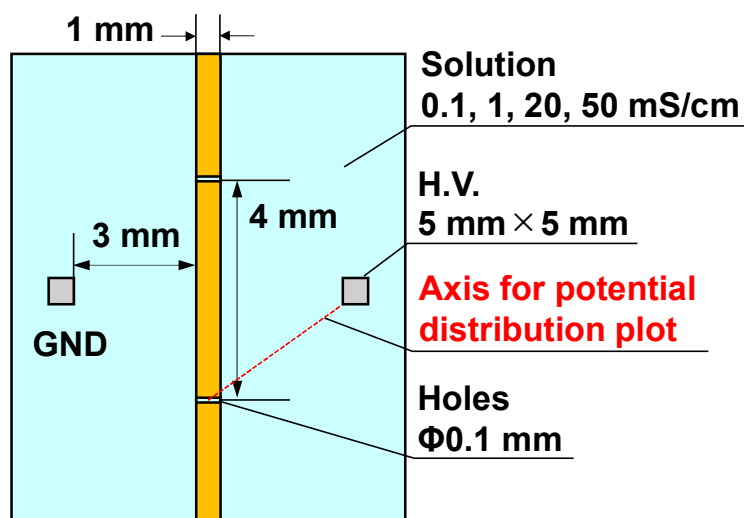


図 4.29: ダイヤフラム放電プラズマ生成リアクタ内電界分布計算用簡易モデル

に長時間蓄積させず，なるべく早く有機物分解の反応場に輸送することが望ましい。

異なる液温における過酸化水素生成

ダイヤフラム放電プラズマの生成において，電気エネルギーの一定割合が水蒸気気泡の生成および維持のために消費されるため，液温が高いほど，特に液温が沸点に近いほど液体の温度上昇に必要となるエネルギーが減り，結果として過酸化水素の生成効率が向上することを期待したが，期待した通りの結果とはならなかった。仮に水蒸気の生成過程でのエネルギー消費に注目した場合，液温を 30 °C から 70 °C に上げるために必要な熱量がおおよそ 300 J/g なのに対し，同量の水を蒸発させるために必要な熱量はおおよそ 2000 J/g である。本章で得られた結果の内，室温から 60 °C 程度にかけて，投入電力や過酸化水素の生成に関する諸特性に大きな変化がみられなかったのは，この水の温度上昇と蒸発とのそれぞれで必要となる熱量のオーダーの違いから考えて妥当である。

一方で，事前に期待して傾向ではなかったが，液温が沸点に近い場合に投入電力は小さくなり，過酸化水素の生成特性は悪化するということと，液温 60–70 °C において過酸化水素の生成効率が極大となることが明らかになった。これらの特徴は，高速度カメラでの観察で明らかになった，気泡の生成および維持の状態の差に由来するものと考えられる。本章で確認された，気泡の状態に関する変化に関しては，液温の変化から以下のように説明することができる。

室温程度の気泡生成状況に関しては，微細孔から気泡が収縮を通して消滅することが比較的頻繁であるという特徴と，気泡の拡大時には円錐状の大きな気泡になるという特徴が得られた。気泡の収縮しやすさは，第 1 には本章で生成したダイヤフラム放電プラズマが多並列化したものであり，他の孔に電流が集中しうることに加え，気泡内と液体の温度差が

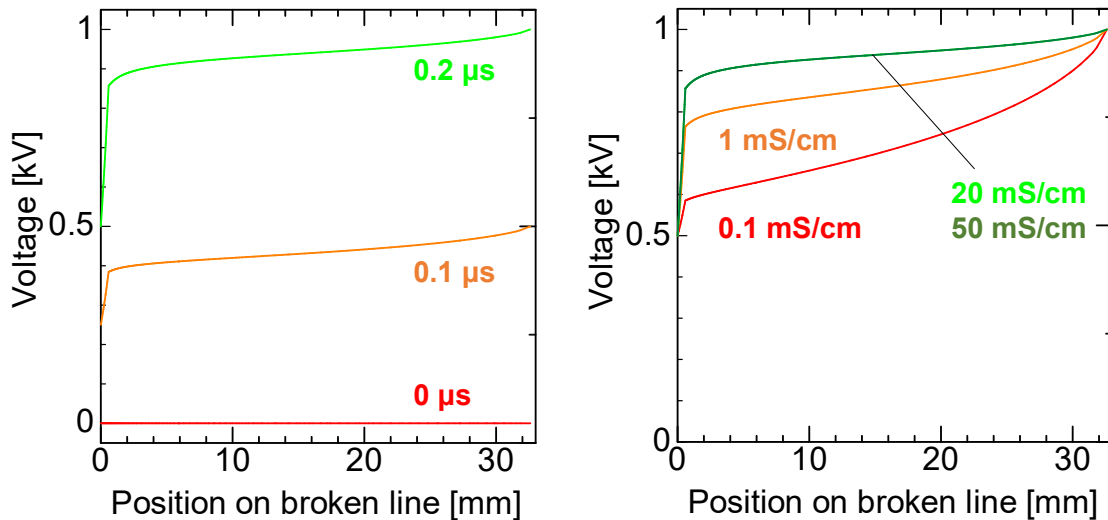


図 4.30: (左) 20 mS/cm 水溶液中での電界分布の変化と, (右) 電極に 1 kV 電圧が印加された定常状態での電界分布

大きいことで除熱が促進されたことに起因していると考えられる。また、拡大時の気泡の形状は、60℃程度の場合と比較した上で考えると、液温の低さゆえの表面張力の高さによって、微細孔に接触する主たる気泡が、その形状を保ったまま拡大しやすいことに起因していると考えられる。

過酸化水素の生成効率が極大となった 60–70℃においては、気泡が微細孔に定在化するという特徴と、微細孔に接触する中心的な気泡が比較的小さい状態を保ち、尚且つ周囲を微細気泡に覆われるという特徴が得られた。気泡の微細孔からの離脱しづらさは、室温程度の場合と異なり溶液による気泡の除熱が抑制されたためであると考えられる。また、表面張力が比較的低くなったことに伴って、気泡拡大時の形状は室温程度の場合と比べて歪んだ表面状態を示し、同時にプラズマチャネルの気泡壁面への接触によって気泡の微細化が進みやすくなったと推察される。可能性としては、この中心的な気泡の周囲を覆う微細気泡が、気泡内の熱によってその周囲の水が蒸発することにより生じていることも想定できる。しかし、比較的長い時間スケールで液中に気泡として存在できていることを踏まえると、純粋な水蒸気気泡であるとは考えづらく、プラズマと接する中心気泡から離脱した、水・過酸化水素・水素・酸素などからなる気泡が、水と過酸化水素の凝縮を経て、主に水素と酸素から成る気泡として存在していると考えの方が妥当だといえる。尚、定量はしていないが、吸入式の検知管で検出することができる程度に水素が生成されていることは確認済みである。

沸点近くの液温においては、気泡が非常に大きな状態で定在している時間が長いという特徴と、定期的にその大きな気泡がほぼその形状を保ちながら微細孔から離脱するという特徴が得られた。気泡の拡大が著しいという点については、液体からの気泡内部の除熱がさら

に抑制されたためであると考えられる。また、除熱されることで収縮されることもないため、大きくなりすぎた気泡が自身の浮力によって、微細孔から定期的な離脱を強いられていると考えられる。

以上のように、液温に応じて気泡の生成状況が明らかに変化しており、これが結果として生成されたプラズマの状態ならびに過酸化水素の生成反応系に影響を与えたと考えられる。液温が低い条件では除熱に伴うと考えられる気泡の収縮によって、沸点近くの液温では浮力に伴うと考えられる移動によって、定期的に気泡が微細孔から離脱している。プラズマを再度生成するためには、微細孔に再び水蒸気気泡を供給する必要がある。その一方で、液温が 60–70 °C の条件下では、気泡の離脱があまり確認されておらず、これは水蒸気気泡の再供給に伴うエネルギー消費が抑制されるということの意味する。さらに、エネルギー消費の抑制に加えて、気泡が定在的に存在することで、過酸化水素の生成に寄与するプラズマの安定的な生成にもつながる。この気泡の定在化が、過酸化水素の生成効率において極大条件が得られた一因であると考えられる。

また、過酸化水素の生成効率において極大値が得られた液温条件では、微細孔に接する中心気泡の周りに微細気泡が確認できている。本研究で最終生成物として測定しているのは液相の過酸化水素であり、これは主として、気泡内で生成された気相の過酸化水素が液相に溶け込んだ結果得られている。気泡内では、プラズマによる活性種の生成を通して、気相過酸化水素の生成反応が進行している一方で、プラズマに起因する高温場による過酸化水素の分解反応も進行する。系の温度が定常的または周期的であり、形成されるプラズマチャンネルの特性も毎周期同じであるとする、生成された後に長く気泡に滞留し続けて濃度が高まるほど、過酸化水素の分解は進む。当該液温条件では、微細気泡の存在や、中心気泡が大きくなりすぎないことによって気液間の表面積が増大し、液相への輸送が促進された結果、気泡中での過酸化水素の分解反応が抑制されたことも、過酸化水素生成効率が極大値を取る一因となった可能性がある。

沸点近くの液温下では、比較的大きな気泡が微細孔を定常的に塞いでいたが、これによって実質的な放電ギャップが長くなり、それによって絶縁破壊に至るタイミングに遅れが生じたと考えられる。ここでは、立ち上がり初めから数 μs 後にはピークから減衰を始める波形の電圧を印加しているため、絶縁破壊タイミングの遅れに伴って、電流ピークも低くなっている。電源構成 1 を用いたパラメトリックスタディの結果から結論付けたように、電力が小さくプラズマが弱い場合は過酸化水素の生成効率は低い値を取る。電力がある閾値よりも小さくなってしまったことも、沸点近くの液温下での過酸化水素生成特性の悪化に寄与していると考えられる。ただし最後に、同様の波形であってもピーク電圧が十二分に高い場合や、ピークから即座に電圧が減衰しない波形の電圧を印加した場合には、気泡の形成条件によって今回確認された特性変化が生じない可能性が高いことを書き加えておく。

4.12 まとめ

本章では、10 並列ダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素生成に関して、電源上のパラメータと液温を変えた条件下での基礎的な特性変化を探った。

電圧または周波数を高くして投入電力を大きくしたとき、過酸化水素の生成速度は投入電力と正の相関を示したのに対して、生成効率はある程度の値で飽和する傾向が得られた。事前に期待していた、電圧や周波数に対して特異的な最適条件は存在しなかったが、過酸化水素の生成速度を、投入電力をパラメータとして調整できることが分かった。また、少なくとも 1 mS/cm までは処理液の導電率を下げたとしても放電の多並列化が可能であることが分かり、さらにこの時に得られた結果から、低導電率の条件では水溶液バルクにおけるジュール損が無視できなくなり、電極形状や電極の配置の仕方が重要となることが示された。そして、長時間の連続駆動を行ったときのリアクタ内の過酸化水素濃度の変化から、送液中での有機物分解では、ダイヤフラム放電プラズマリアクタから過酸化水素をなるべく早く反応場に輸送することの重要性が示された。

液温を変化させた場合、過酸化水素の生成効率の点からみて、 $60\text{--}70^\circ\text{C}$ 付近が最適であることが示された。高速度カメラでの気泡の観察結果を踏まえて、気泡が定常的に微細孔に留まり、尚且つ過剰に肥大化しないことが、プラズマのつきやすさと過酸化水素の効率的な輸送に寄与し、生成効率の最適化に至ったと考えられる。ただし、印加する電圧のピーク値や波形によっては、最適条件が遷移することや明確な特性変化の傾向が見られなくなることも、可能性としては十分想定される。

第 5 章 ダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素生成に対するプラズマパラメータ

5.1 はじめに

前章では、ダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素の生成特性が、おおよそ電力によって決まることが示された。その一方で、ほぼ同じ電力を入れながらも、電圧電流波形の変化によって、生成効率に差が生じることも示された。本章では、その生成特性の差が、電子温度・ガス温度・電子密度といった、プラズマパラメータと関係していると考え、前章で扱った 2 種類の電源構成でプラズマを、同程度の投入電力によって生成した際のプラズマパラメータを分光診断によって探る。それぞれの電源構成における、プラズマ生成条件は表 5.1 に示すとおりである。

5.2 励起温度・電子温度の算出

紫外から可視域にかけて観測されたスペクトルから、 H_α と H_β のピークの比から励起温度 T_{ex} を計算した。波長 $\lambda(i \rightarrow j)$ と $\lambda(k \rightarrow l)$ の線強度の比は以下のように与えられる[49, 50]

$$\frac{I(i \rightarrow j)}{I(k \rightarrow l)} = \frac{g_i A(i \rightarrow j) \lambda(k \rightarrow l)}{g_k A(k \rightarrow l) \lambda(i \rightarrow j)} \exp\left(-\frac{E_i - E_k}{kT_{ex}}\right), \quad (5.1)$$

ここで、 $I(i \rightarrow j)$ と $I(k \rightarrow l)$ は輝線の強度、 g は準位の縮退度、 A は遷移のアインシュタイン係数、 $\lambda(i \rightarrow j)$ と $\lambda(k \rightarrow l)$ は輝線の波長、 E は上準位のエネルギー、 k はボルツマン定数、 T_{ex} は励

表 5.1: 実験条件

	電源構成 1	電源構成 2-1
処理液	Na ₂ SO ₄ 水溶液	
処理液量 [L]	1	
導電率 [mS/cm]	20	
バラストキャパシタ [nF]	2	16
一次側直流電圧 [V]	250	1000
周波数 [kHz]	40	10
投入電力 [W]	496	564

表 5.2: 励起温度算出において使用した定数

	波長 λ [nm]	アインシュタイン係数 A	縮退度 g	上準位のエネルギー E
H α	656	4.41×10^7	18	1.94×10^{-18}
H β	486	4.42×10^6	32	2.04×10^{-18}

起温度である。表 5.2 の値を用い、光路の透過率と CCD 検出器の量子効率を考慮した上で T_{ex} を導出した。

以上で得られる励起温度は、プラズマが局所熱平衡 (LTE) を満たす場合に電子温度の推定値として扱うことができると知られている[51]。プラズマが LTE を満たしているかどうかについては、励起温度と電子密度の算出値の大小関係から判定する手法が提唱されており、これは結果を議論する際に述べる。

5.3 ガス温度の算出

ガス温度は $\bullet\text{OH}$ (A-X) のバンドスペクトルから求めた。OH の回転温度は、プラズマの種類によっては、ガス温度の妥当な推定値となることが知られている[53]。分析上単純なプラズマの場合では、 $\bullet\text{OH}$ の回転準位にボルツマン分布を仮定し、LIFBASE[54]などのソフトウェアで実行できるようなカーブフィッティングによって、ガス温度を求めることができる。しかし、OH(A-X)発光によって得られる温度が過大評価につながるケースも報告されている。このようなプラズマでは、ボルツマンプロットを異なるガス温度に対応する、傾きの異なる複数の直線でフィッティングすることで、回転量子数の小さいグループに対応する低い温度からガス温度を見積もることができる[43, 55]。本研究では、massiveOES[56, 57]を用いて「2 温度フィッティング」法を適用してガス温度を計算した。各条件で 3 回スペクトルを取得し、それぞれのスペクトルからガス温度を計算した。

5.4 電子密度の算出

ダイヤフラム放電プラズマの電子密度は、H α ピークのシュタルク広がりを用いて算出した。計算には H α ピークと H β ピークの両方を用いることができるが、一般的には H β ピークの方が望ましいとされている[58]。しかし、H β ピークの発光は弱く、特に時間分解観測では S/N 比が悪かった。そこで、本研究では H α ピークを選択した。尚、電子密度の算出にあたっては、第3章で紹介した分光器の内、波長分解能の高い ICCD 分光器のみを用いた。

線スペクトルのピーク形状は、ガウス関数とローレンツ関数の畳み込みである Voigt 関数で表されることが知られている[59]。得られたスペクトルに対して、Voigt 関数によって再現するための非線形カーブフィッティングは、Python 用のフリーソフト LMFIT[60]を用いて行った。ガウス関数の成分についてはドップラー広がり装置広がり、ローレンツ関数の成分につい

5.4 電子密度の算出

ではファンデルワールス拡がり, 共鳴拡がり, シュタルク拡がりを考慮した。最終的に, 以下に紹介する手順を追って他の拡がりを計算した上でシュタルク拡がりを求め, 得られたシュタルク広がりから電子密度の相関関係から電子密度を算出した。

まず, Hg ランプ(浜松ホトニクス, L937-05)からの 541 nm における線スペクトルを, ICCD 分光器で観測した。取得した線スペクトルのピーク形状から, スリット幅を 0.08 mm とした状態での, ICCD 分光器における装置幅(w_{in})を見積もったところ, 半値全幅(FWHM)は 1.25 nm であった。続いて, ドップラー広がり(FWHM(w_D))を以下の式で計算した[59]:

$$w_D = 7.162 \times 10^{-7} \lambda_c \sqrt{\frac{T_g}{M}}, \quad (5.2)$$

ここで, T_g は実験の OH(A-X) ピークを用いて算出したガス温度, λ_c はピーク中心の波長, M は発光体の原子質量である。以上を踏まえて, ガウス関数成分の FWHM(w_G)は以下の式(3) [59]を用いて求めた:

$$w_G = \sqrt{w_D^2 + w_{in}^2}. \quad (5.3)$$

次いで, ローレンツ関数成分について検討した。ファンデルワールス拡がり(w_{vdw})と共鳴拡がり(w_R)の FWHM は, 以下の式を用いて求めた:

$$w_{vdw} = A \frac{p}{T_g^{0.7}} \quad \text{and} \quad w_R = A \frac{p}{T_g}, \quad (5.4)$$

ここで A は放射体, 衝突相手, および遷移に依存する定数であり, 大気圧[bar]における H_α バルマー線では 3.5 である[61]。最後に, 以上で得られた値を用い, シュタルク幅の FWHM (w_S)を以下の式から算出した:

$$w_L = w_S + w_{vdw} + w_R, \quad (5.5)$$

ここで, w_L はローレンツ関数成分の FWHM であり, 算出された値を式(5.6)[62, 63]に代入して電子密度 n_e を求めた。

$$n_e = 10^{23} \left(\frac{w_S}{1.78} \right)^{1.5} [m^{-3}] \quad (5.6)$$

ダイヤフラム放電プラズマの生成においては, 第 4 章で述べたように, ジュール熱による水蒸気気泡の生成を経てプラズマ生成に至る。仮に, その気泡生成の瞬間が, 観測されているプラズマの生成されている時間の多くを占めていると, 圧力 p を大気圧と見なすことの妥当性に疑問が生じる。しかし, 少なくともプラズマが安定的に生成されている条件に限っては, 気泡はほぼ定常的に微細孔に存在していると考えられる。したがって, 本論文では気泡

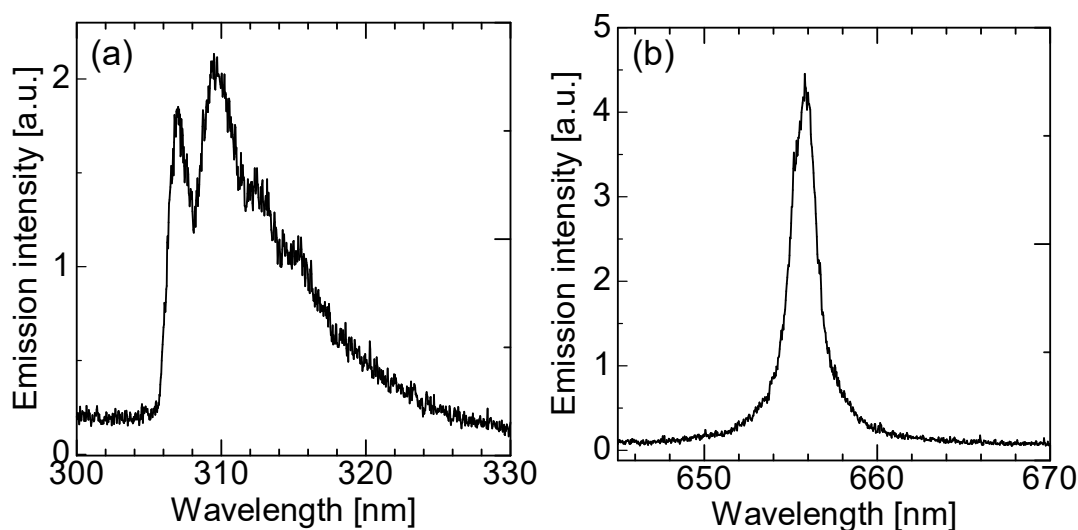


図 5.1:ICCD 分光器で取得したスペクトル((a)OH(A-X), (b)H α) [64]

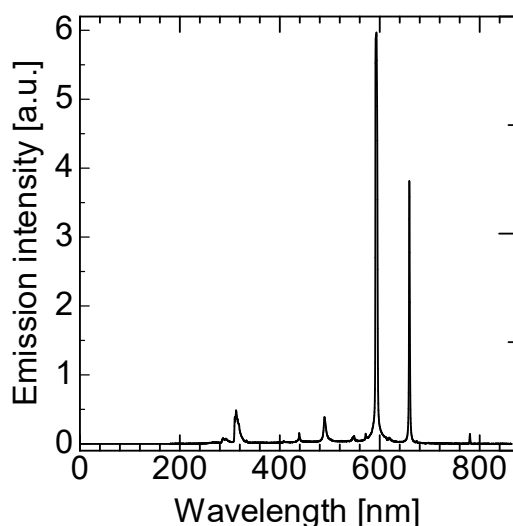


図 5.2:紫外可視波長帯における 10 並列ダイアフラム放電プラズマの発光スペクトル [64]

内の圧力が大気圧から大幅に追従できなくなるほどの膨張収縮は生じていないものとみなし、 p を大気圧として扱うことにしている。

5.5 時間平均分光から得られたプラズマパラメータ

ガス温度 T_{gas} と電子密度 n_e については、ICCD 付き分光器を用いて、積分時間数百 ms、ゲイン 50 での観測を経て取得した、図 5.1 に示すようなスペクトルを用いて計算した。励起温度 T_{ex} については、小型分光器を用いて、数秒の積分時間での観測を経て取得した、図 5.2 に示すようなスペクトルを用いて計算した。この図で確認できる主なピークは、309 nm を

表 5.2: 時間平均分光から得られたプラズマパラメータ

電源構成	T_{ex} [K]	T_{gas} [K]	n_e [m^{-3}]
1 (トランス有り)	3.5×10^3	2.6×10^3	1.2×10^{22}
2-1 (トランス無し)	3.0×10^3	2.4×10^3	6.2×10^{22}

中心とする OH(A-X), 486 nm の H_β , 589 nm の Na, 656 nm の H_α , そして微弱ではあるが 776 nm の O からの発光に対応する。

表 5.2 にプラズマパラメータの計算結果を示す。励起温度とガス温度に関しては、異なる電源構成で値に明らかな差は見られなかった。励起温度についてはおよそ 500 K の差が生じたが、これは測定タイミングによって揺らぎうる範囲内であると考えている。この結果は、励起温度とガス温度が H_2O_2 生成特性を決定する主な要因ではないことを示唆している。

5.6 時間分解分光から得られたプラズマパラメータ

時間分解 OES では、図 5.3 に示す実験構成で ICCD 付きの分光器を使用し、積分時間 200 ns で OH(A-X), H_α , そして H_β それぞれのスペクトルを観測した。図 5.4 に示すように、電流の立ち上がりタイミングが $t=0$ となるように、放電と分光タイミングを同期させ、遅延時間を 200 ns の整数倍として順次観察を行った。図中の緑色の曲線が、ICCD から出力された観察タイミングに対応する信号であり、振動が大きく見づらいため上から点線を加筆してある。同期に当たっては、オシロスコープのトリガ信号を基準として、ファンクションジェネレータから適切なタイミングで TTL 信号を ICCD に伝達するように設定した。

先に行った電子密度とガス温度の時間分解測定にあたっての、OH(A-X)と H_α のスペクト

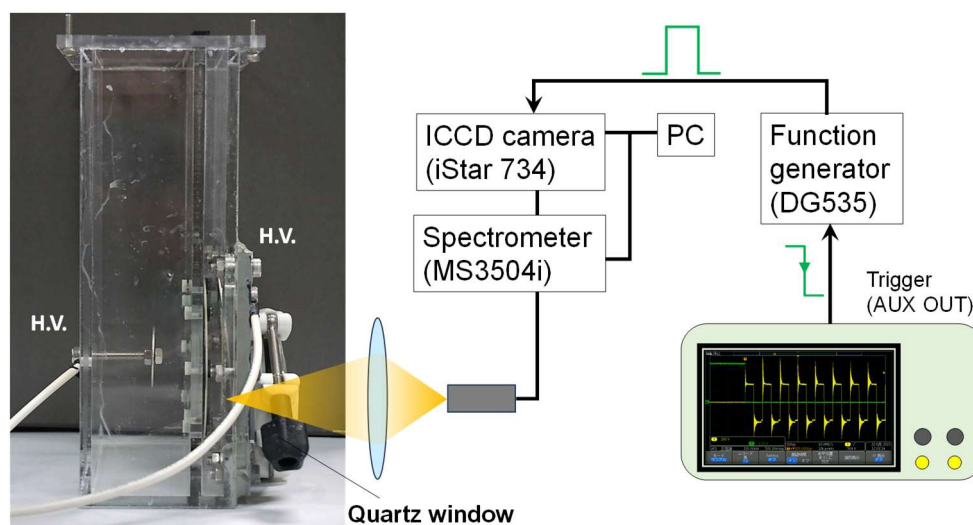


図 5.3: 時間分解分光の実験構成

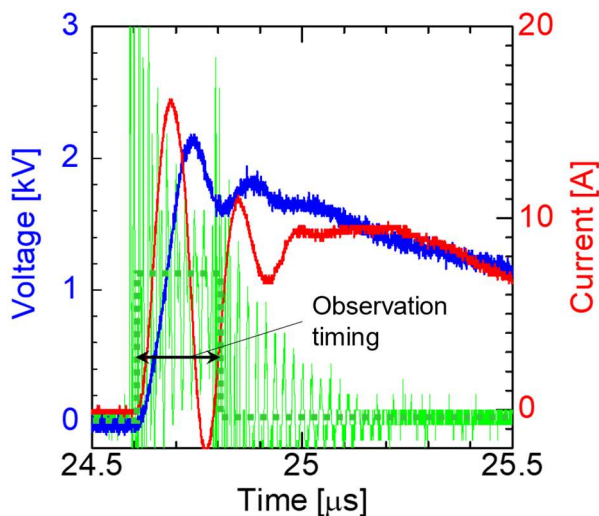


図 5.4: 時間分解観察における遅延時間 0 ns での観察タイミング

ル取得では、なるべく高い波長分解能、すなわちなるべく小さい装置関数を期待して、スリット幅 0.08 mm として観察を行った。ここでは、十分に大きい S/N 比を得るために、ゲインは最大の 255、積算回数は数百回とした。一方で、追って行った、励起温度の時間分解測定にあたっての、 H_{α} と H_{β} のスペクトル取得では、スリット幅を最大の 2 mm とし、1 回の積算で観察を行った。各遅延時間において、 H_{α} のピークが ICCD の動作に支障のない範囲でなるべく大きく見えるようにゲインを設定し、 H_{β} のピーク取得においても同じゲインで観察を行った。また、各遅延時間においてスペクトルの取得を各 3 回行い、それらの平均を各遅延時間におけるピーク強度として計算を行った。

昇圧トランスなしの電源構成 2-1 で実験を行ったところ、遅延時間 0 ns の発光スペクトルは観測されなかった。この電源構成においては、最初の 200 ns の間に放電プラズマがほとんど形成されなかったからであると考えられる。最初の急峻なピーク電流が、計算上の変位電流とよく一致することから、先述のように考えて差し支えないと考える。以降に続くプラズマパラメータの算出結果の内、電源構成 2-1 のデータのみ、遅延時間が短い部分で算出結果が無いのは、以上の理由からである。

図 5.5 はガス温度の算出結果である。予想に反して、200 ns の積分時間で発光を観測できる限りの遅延時間において、ガス温度はほぼ一定であり、尚且つ時間平均観測から得られた値とほぼ同じであった。さらに、どちらの電源構成でも温度はほぼ同じであった。図 5.6 には、電子密度の算出結果を示す。このプロットにもエラーバーがあるが、ほとんどすべての遅延時間においてかなり小さい。電子密度は、ガス温度とは異なり、どちらの電源構成でも時間とともに減少する傾向を示した。昇圧トランス有りの電源構成 1 では、 H_{α} のピーク発光が短い遅延時間のうちに弱まり、S/N 比が悪化してカーブフィッティングができなかった。その一方で、昇圧トランス無し of 電源構成 2-1 における電子密度は 10^{22} m^{-3} 以上の高い値を

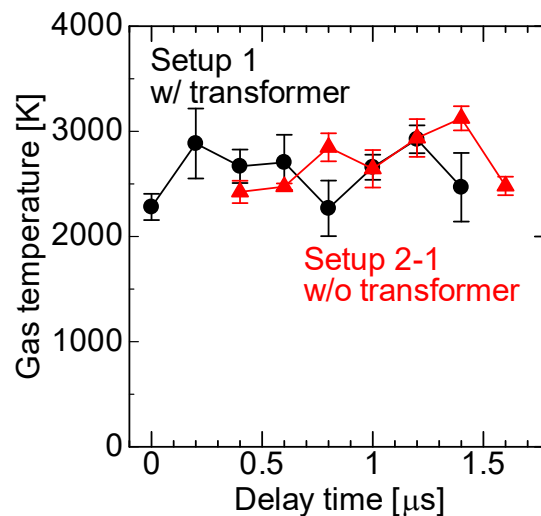


図 5.5: 時間分解観察から得られたガス温度[64]

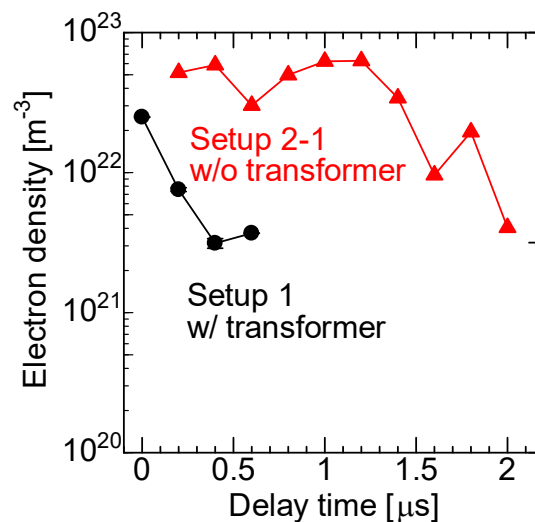


図 5.6: 時間分解観察から得られた電子密度[64]

長い間維持した。

以上の実験からは分光器の動作設定を変えた条件で、励起温度の算出をも試みた。励起温度の算出に当たっては、 H_{α} と H_{β} の発光ピークを同じ観察条件で得る必要があるが、図 5.1 から分かるように、ICCD 分光器では任意の設定において、20 nm 程度の波長範囲しか一度に観察をすることができない。その一方で、放電確率を始めとするプラズマの生成条件において差がある可能性の高いことを考慮すると、ガス温度や電子密度算出に当たっての観察時のように、複数の積算回数を経て得られた複数のスペクトルピークを比較することは、有益でない可能性が高い。ただし、励起温度の算出に当たっては、発光ピークの強度だけ

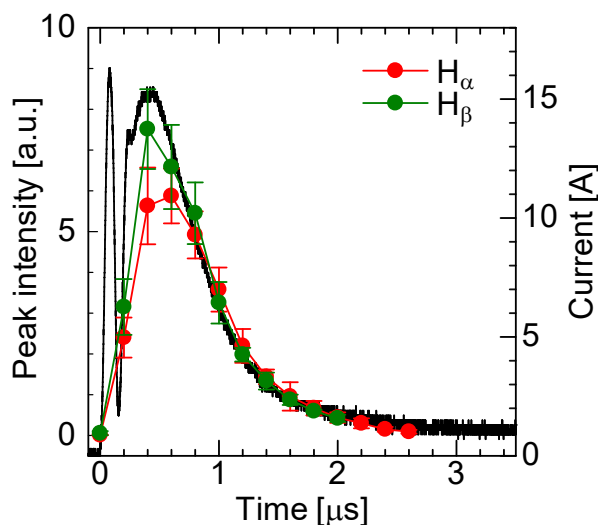


図 5.7: 電流と発光ピーク強度の増減

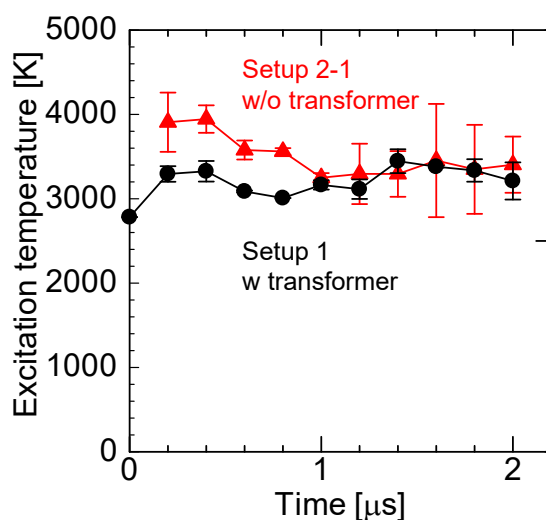


図 5.8: 時間分解観察から得られた励起温度(電源構成 2-1)

が分かれば良く、波長分解能を必要としないため、スリット幅を広げた場合に十分に発光ピークができるかどうかの確認をした。結果、スリット幅を最大の 2 mm にまで広げた場合には、積算回数を 1 回のみとしても十分に発光ピークを確認することができることが確認できたため、この観測条件下で、 H_{α} と H_{β} のスペクトルピークを積算回数1回の観測条件で取得し、励起温度の算出を行うことにした。

励起温度の算出に当たってまず、発光強度、すなわちエネルギー準位の占有密度の経時変化と放電電流の大きさの変化との対応を見る目的で、発光ピーク強度をプロットした結果を図 5.7 に示す。この結果から、最初の電流ピークにおいて放電がほぼ生じていないこと

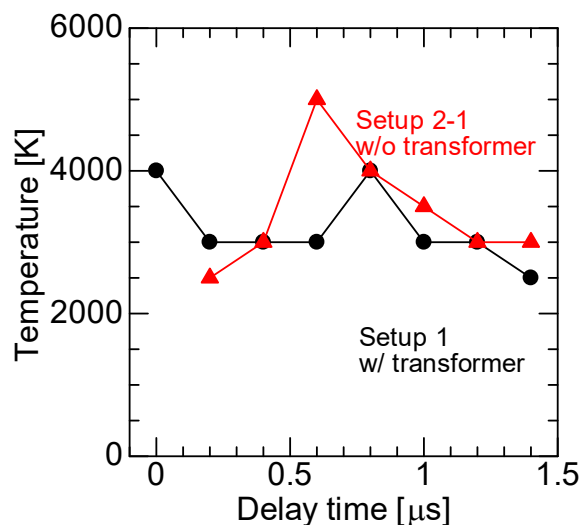


図 5.9: LIFBASE を用いて得られた OH の回転温度

が改めて確認できる。また、最初のピーク以降の放電電流に対応して発光強度が推移していることも確認できる。それゆえ、時間平均的に分光診断を行った場合でも、放電電流が十分に減衰しきっている期間の情報は、分光器によって取得されていない可能性が高いと考えられる。以上のようにして得られたピーク強度を用いて算出された励起温度を、図 5.8 に示す。平均的に得られた値としては、3000 から 4000 K 程度の値を推移し続けていることが分かる。また、エラーバーは標準誤差を示しており、それを踏まえて考えると、おおよそ 3500 K 程度と、時間平均観察の結果得られた値とほぼ同じ値をとり、尚且つほぼ一定の値を保っていることを示している。

5.7 考察

ガス温度について

本章における研究目的の一つは、時間平均プラズマパラメータと時間分解プラズマパラメータを比較することであった。得られた結果としては、ガス温度 T_g は経時的にほとんど変化せず、時間平均観察と時間分解観察とで得られた値はほぼ同じであった。Bruggeman らが報告した論文では、直流高電圧を用いてダイヤフラム放電プラズマと同じ原理で液中細孔内に水中放電プラズマを発生させ、ガス温度 2800 K を報告している[46]。また、Krčma らの論文でも、直流高電圧を用いてダイヤフラム放電プラズマを発生させ、溶液の導電率が 0.1–15 mS/cm のときのガス温度は 700–1500 K であると報告している[42]。本研究では導電率が 20 mS/cm と高いこと、気泡とプラズマの発生に使用した細孔の直径及び長さの違いがあることを考慮し、本研究で得られたガス温度の値は妥当なオーダーにあると考えられる。また、参考までに同じデータに対して LIFBASE を用いてカーブフィッティングを施し、OH の回転

表 5.3: 理論上の電子密度概算で用いたパラメータ

I [A]:	電流 (ピーク値を 10 で割った値)	0.7
q [C]	素電荷	1.6×10^{-19}
μ [$\text{cm}^2/\text{V/s}$]	電子移動度	2000
E [V/cm]	電界	2000–10000
S [cm^2]	プラズマチャンネルの断面積	7×10^{-4}

温度を算出した結果を図 5.9 に示す。LIFBASE を用いたカーブフィッティングでは、309 nm 付近に確認できる 2 つのピークの高さと、309 nm から 320 nm 以上にかけてのテールの立ち上がりになるべく重なるように、振動温度と回転温度を手動で決定する。そうした手法の影響か、測定点に応じて値のブレが大きいのが、前出のデータと同程度の値もしくはそれより高い値を示す傾向が確認できる。この結果からは、非常にざっくりとした推定を目的とするならば LIFBASE を用いたパラメータ推定でも十分なケースがあるかもしれないが、その一方で 2 温度系を仮定したボルツマンプロットを用いての算出に比べると、高めの値が出てしまう可能性は考慮する必要があると言えそうである。

電子密度について

一方で電子密度 n_e には時間的な変化があり、加えて時間平均観測で得られた値は、時間分解観測で得られた最大値とほぼ一致した。水と接触した大気圧プラズマの n_e を我々と同じ方法で計算した研究が複数あり、 10^{21} - 10^{23} [m^{-3}] の範囲の n_e が報告されている[44]。したがって、ひとまずは以上の類似プラズマを調査した報告例を基に、得られた n_e の値は妥当であると判断した。一般に、プラズマの寸法、推定電場、電流密度に基づいて、得られた n_e の値を検証した研究も数多くある。一方で、本研究においては、プラズマの映像や画像による可視化に成功しておらず、プラズマチャンネルの形状を特定することができなかった。しかし参考までに、実験的な知見に基づかない仮定をサイズ・換算電界に関して設けて、式 5.7 から計算上の比較値を算出しておくこととした。まずプラズマチャンネルのサイズに関して、直径 ϕ は取りうる最大値であると思われる 0.3 mm とし、長さはセラミクス板の厚さに相当する 1 mm とした。続いて換算電界に関しては、電圧 1 kV が 1–5 mm のギャップに印加されていると仮定して 2000–10000 V/cm とした。ここで仮定したギャップ長は、最短の条件がセラミクス板の厚さ相当で、最長の条件は放電場を高速度カメラで観察した際の、電圧印加方向への気泡の長さを加えた概数である。また、電子移動度に関しては、3000 K の大気圧水蒸気雰囲気下かつ平均電子エネルギーを 1 eV と仮定して、Bolsig+ [65, 66] を用いて計算した。尚、Bolsig+とは、フリーのボルツマン方程式ソルバーであり、電子と気体粒子との衝突断面積データセットを用いて、電界および放電ガスに応じた電子の輸送係数や衝突反応係数を見積

もることのできるものである。計算に当たって、水分子と電子が関係する断面積セッは、Kawaguchiらのものを用いた[65]。以上の、計算に用いた値を表 5.3 にまとめた。尚、計算結果として $0.3\text{--}1.5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ が得られた。計算式の分母に当たる、電子移動度およびチャンネルの断面積は、比較的大きめに推定してあることを考慮すると、得られた計算結果は、実験結果として得られた値のオーダーの妥当性を担保しているといえる。

$$n_e = \frac{I}{quES} [m^{-3}] \quad (5.7)$$

励起温度と LTE について

励起温度 T_{ex} の時間変化もガス温度と同様、経時的な変化をあまり生じず、尚且つ時間平均的に得られた値と同等となる結果が得られた。プラズマの生成機構などは全く異なるが、Bulusuらの研究では大気圧パルスプラズマの分光診断を通して、電子温度と電子密度の時間変化を調査している[29]。その結果、電子温度はほぼ一定に保たれる一方、電子密度は同じ時間レンジでおおよそひと桁変化することが明らかになった。

ここまでは H_α と H_β のピーク強度比から得られた値を、あくまで励起温度 T_{ex} として扱ってきたが、これはそもそも電子温度 T_e の基準値として測定したものである。5.2 節において言及したが、局所熱平衡 (LTE) が満たされる条件では T_{ex} を電子温度 T_e として扱うことができる。以下では、判定式の定性的な意味合いについて軽く触れた上で、一連の実験において生成されていたダイヤフラム放電プラズマが LTE を満たすのかどうかを確認する。

プラズマの生成に当たっては、絶縁破壊を経て電気エネルギーがまず重点的に電子の運動エネルギー(電子温度)に変換される。その後空間での衝突を経て、この電子エネルギーがイオンや気体分子などの比較的重い粒子に伝達される。しかし、衝突頻度が不十分な場合や、外部へのエネルギー放出が十二分に強い場合には、非常に高い電子温度に対してイオンや気体分子などのエネルギー(温度)が非常に低い値を取る。こうしたプラズマを非平衡プラズマと呼ぶが、このような状態では、本研究の場合で言うところの H_α や H_β のような、特定の粒子の励起状態を観察しても、そこから得られる情報は電子のエネルギー状態と一対一対応しない。この場合、プラズマの温度を知りたいければ、当該原子衝突断面積などの値を用いて、エネルギー分布を詳細に計算しなければ、電子温度を知ることはできない。

逆に、平衡状態にあるプラズマでは、電子のエネルギー分布が、エネルギー準位間での統計力学的法則で決まる状態にある。そのような状態であれば、エネルギー分布、すなわち粒子の励起・脱励起のバランスと、プラズマの温度・密度・化学組成とが一対一対応するため、発光スペクトルから推察されるエネルギー分布を基にした計算から得られる励起温度 T_{ex} が電子温度 T_e の推定値となりうる。LTE において「局所」的と断っているのは、プラズマの系全体として、一様な状態であると考えるのが困難である。代わりに「ある点・ある時点」に注目して系を見たときに、平衡の状態にあるプラズマと同様に扱えると考えるのが LTE である。

LTE のモデルには2点の仮定がある。ひとつは、電子の占有密度分布が衝突過程のみで決まること。もうひとつは、その衝突過程は十分に速く進行し、プラズマの状態変化に直ぐさま呼応して、占有密度分布もその変化に対応するように変化する、ということである。LTE の判定式は、前述の「電子の占有密度分布が衝突過程でのみバランスする、という状態が崩れていない」という関係性から得られる。発光分光の結果得られている励起温度 T_{ex} は、光子の放出による脱励起を観測しているが、この光子の放出による脱励起が主過程である場合、前述した LTE モデルにおける仮定が崩れることになる。逆に、LTE を満足するためには、衝突過程による状態遷移が光子放出を伴う脱励起過程よりも、十分に大きい必要がある。以上の必要条件を数式化したものが式(5.8)であり、衝突による脱励起速度が放射を伴う脱励起速度よりも 10 倍以上大きい必要がある、ということの意味している。尚ここで、 p は検討対象の上準位、 q は下準位、 $n(p)$ は上準位の占有密度、 $X(T_e, p, q)$ はある電子温度における衝突過程による準位 p, q 間の脱励起係数、そして $A(p, q)$ は放射係数である。脱励起係数に関する既知の関係式を代入すると式(3.8)が得られ、これが発光分光観察をした対象のプラズマが、LTE を満たすかどうかの必要条件に対する判定式 (McWhirter criterion) となる[29, 51]:

$$n_e n(p) X(T_e, p, q) \geq 10 \times n(p) A(p, q), \quad (3.7)$$

$$n_e \text{ (m}^{-3}\text{)} \geq 10^{20} \times \sqrt{k T_{ex} \text{ (eV)}} \times [E(p) - E(q) \text{ (eV)}]^3, \quad (3.8)$$

ここで、 $k = 8.63 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ 、 $[E(p) - E(q)]$ は、当該粒子の最大のエネルギーギャップであり、本実験においては 2.55 eV である。Huddleston らの著書において McWhirter が言及していたり[51]、Cristoforetti らが調査したりしている[52]ように、プラズマパラメータの時間的変化が著しい場合などに判定式の制約が生じるとの指摘がなされている。その一方で、プラズマの温度による制約については指摘が見受けられない。プラズマの「平衡状態」を論じる場合、本章で得られた値よりも1桁程度高いパラメータを扱うことが多い印象を持つが、あくまでも粒子同士の衝突によってエネルギーの授受が十分になされる、という意味での平衡状態は仮に低いプラズマ温度であっても生じうると考え、ここでは上記の判定式を適用している。 T_{ex} を本研究で得られた最大値である 3500 K とすると、判定式の右辺は $9.1 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ となる。実験結果として得られた n_e の時間変化を考慮すると、分析対象となったダイヤフラム放電プラズマの状態は、少なくとも n_e を算出できている間に限っては LTE を満たす状態にあると言えそうである。よって、本章で励起温度として算出した値は、それぞれプラズマの電子温度を示していると思ふ。

ただし、ここで研究対象としたダイヤフラム放電プラズマが LTE を満たす、という結論についてはひとつ注意しておくべき点がある。それは、今回得られている発光スペクトルのデータは、空間的には平均された情報であるという点である。実際には、プラズマのチャンネルは外周において水と接しており、ちょうど LTE が「局所的」と断っているように、チャンネル中心部と同じエネルギー状態にあると考えることは困難である。空間的に平均したデータにおいて

LTE の判定式を満たしたことから、チャンネルの大部分が LTE を満たす状態にある、または LTE の中心部分がより明確に LTE を満たす状態にあると考えられる。しかし、過酸化水素生成に至る反応系が、発光分光から得られたパラメータの下で存在していると断定しきれないのが現状である。同様の測定系で、ファイバにあたる部分をレンズに置き換えることで、空間分解も試みたが、プラズマのエネルギー状態に関する空間分布を得ることは困難であった。プラズマ生成場から観測方向に向かって微小気泡が絶え間なく生成される系であるため、発光が散乱させられることが一因だと考えている。

プラズマが完全な熱平衡にある場合、式(3.9)に示すサハの式が満たされることが知られている。ここで、 χ は電離度、 T はプラズマ温度[K]、 p は圧力[Torr]、 V_g は放電ガスのイオン化エネルギー[eV]である。また、熱平衡状態にあるプラズマでは、 $T=T_e=T_g$ である。この関係性は、プラズマの電離度とプラズマの温度が一对一对応するということの意味している。すなわち、イオンが概して一価としたときに、イオンの密度および電子の密度が、プラズマの温度が対応するということである。 V_g を水分子の一価のイオン化エネルギー12.65 eV[67]とすると、 χ^2 は 6×10^{-24} となる。一方、本章で得られた電子密度では χ^2 は 10^{-6} オーダーとなるべきである。この乖離は、プラズマが系全体で完全な熱平衡となっていないことに由来する結果のひとつであると考えられる。

LTE を満たすパラメータを取得することのできるプラズマにおいて、観察する領域によっては LTE を満たさないプラズマを扱った研究例が、Furusato らから報告されている[68]。著者らは、水面から 1 mm のギャップを設けて高電圧針電極を設置し、ピーク電圧 20 kV 程度のパルス電圧で、針の先端と水面間および水面上にプラズマを生成し、それを分析した。パルス幅 400 ns 程度と、ダイヤフラム放電プラズマを生成した条件でのパルス幅よりも短い一方で、放電電流のピークは 400 A に達した。発光スペクトルの分析の結果、針電極直下では LTE を満たしていたが、水と接する水面上のプラズマチャンネルは LTE を満たしていなかった。Furusato らのプラズマは、本章で扱ったプラズマに比べて、単位時間当たりおよび単位空間当たり投入されたエネルギーははるかに高く、プラズマはかなり高温化かつ平衡化している可能性が高いと推察できる。以上の、サハの式を用いた検討結果と、水との接触の有無により LTE を満たすかどうかが変わるという研究例を考慮すると、やはり、本章で扱ったプラズマも LTE を満たさない領域を含む可能性が高いと考えられる。

最後に、異なる手法による電子温度の算出について言及しておく。そもそも以上で LTE について議論したのは、線スペクトルの発光強度比から励起温度を取得することで、プラズマの電子温度を得ようとしたからである。その一方で、近年では制動放射による連続スペクトルを用いて、大気圧プラズマの電子温度と電子密度を適切に算出しようとして注目されてきている。2015 年の Park らの論文では、Ar ガスを用いた容量結合プラズマ(CCP)とナノパルスプラズマジェット(nPPJ)を対象として、電子温度と電子密度を算出できること、さらにはそれらの時空間分布を得ることができることを示した[69, 70]。また、2020 年の Inoue らの論文

第5章 ダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素生成に対するプラズマパラメータ

では、NaCl 水溶液に 1 mm の間隔を設けた対向電極に両極性パルス電圧を印加して生成されたソリューションプラズマを対象として、制動放射を用いた電子温度の空間分布を算出した[71]。Inoue らは、可視領域を中心に観測された連続的なスペクトルの傾きに、理論的な制動放射による傾きをフィッティングし、最高で 1.4 eV(おおよそ 14000 K)の電子温度を持つプラズマが生成されているとした。これら 2 つの研究例の内では Inoue らの扱ったプラズマが、本論文で生成しているダイヤフラム放電プラズマとかなり類似した条件下で生成されたものであるため、ダイヤフラム放電プラズマでも Inoue らが分析した制動放射と同様の連続スペクトルが発されていても不思議ではない。しかしながら、本論文の一連の実験で得られたスペクトルでは、制動放射と断定できる連続スペクトルを再現性高く得ることができなかった。それゆえ、本論文での電子温度に関する議論は、ピーク強度比をもとにしたものに限っている。

電圧構成の変化とプラズマパラメータについて

本章におけるのもう一つの研究目的は、異なる電源構成かつほぼ同じ投入電力の条件下で生成されるダイヤフラム放電プラズマを対象として、プラズマパラメータを比較することであった。結果として、 T_g と T_e に関しては、値の大きさにも 1 パルスの間での経時変化にもほとんど差がなかった。その一方で、 n_e は昇圧トランスのない電源構成(電源構成 2-1)における値が高く、また高密度を長時間維持していることがわかった。図 5.10 では、それぞれの電圧電流波形で n_e のデータを取得できた期間を網掛けしている。電源構成 1 では、電流が大きく生じている時間に対して、電子密度が低い時間が相対的に長いことが分かる。すなわち、プラズマが LTE を満たしておらず熱的な平衡にあると見做せない状態にある時間が長い。一方、昇圧トランスのない電源構成 2-1 では、電流が大きく生じている期間、プラズマは高電子密度の状態をほぼ維持していることが分かる。すなわち、プラズマに投入されているエネルギーが、LTE としても見做せるレベルでの高温状態の維持のために、効率よく伝達されていると考えられる。

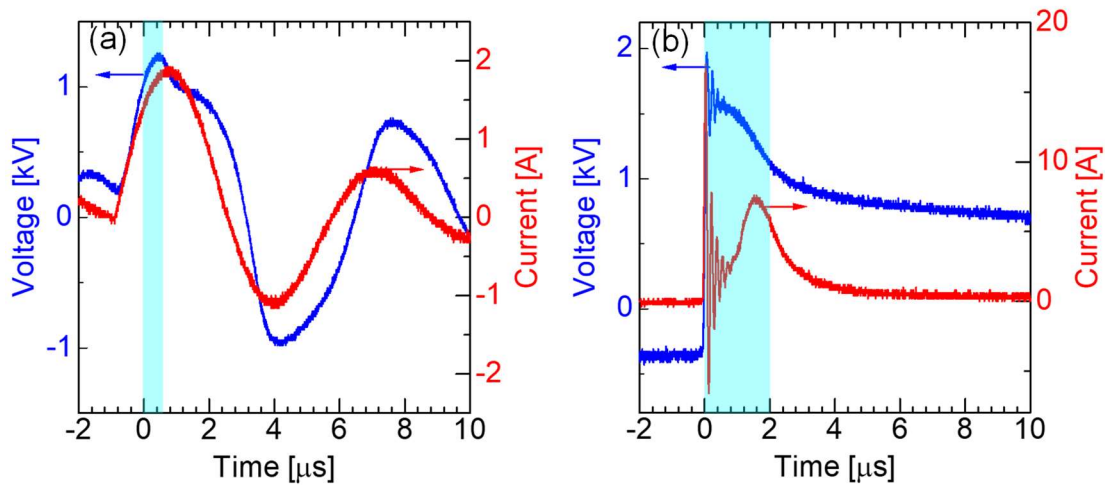
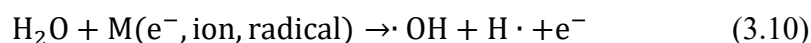


図 5.10: 電子密度の算出値が得られた時間と電圧電流波形[64]

既に 4 章で言及したが、トランスの有無によって波形に変化が生じている。昇圧トランスを使用した電源構成では、インバータのスイッチング素子保護用容量、トランスのインダクタンス、バラストキャパシタの容量、そしてプラズマリアクタの等価容量による共振が発生する。この共振の結果として、電圧の立ち上がりは遅くなり、さらに印加電圧のピーク値も抑制されている。一方、昇圧トランスを使用しない電源構成では、他方でみられた緩やかな共振がないため、電圧の急峻な立ち上がりが維持され、比較的高い印加電圧が絶縁破壊時に生じている。また、逆極性にまで降り返すほどの強い共振がない結果、印加電圧が低下するまでの時間が遅れ、高電子密度の状態を維持する要因となっていると考えられる。以上を踏まえて本章の結果は、急峻な立ち上がりを示し不用意な共振を生じていない電圧に起因する、LTE を満たすほどの高い電子密度と、その高密度の持続性が、ダイヤフラム放電プラズマのより高い H_2O_2 生成効率を得た結果につながっていることを示唆している。

H_2O_2 生成に係わる反応速度の比較

最後に、 H_2O_2 生成メカニズムを反応速度の観点から少し検討する。 H_2O_2 は、主に水分子 H_2O に由来する $\cdot\text{OH}$ の再結合によって生成すると考えられている。したがって、 H_2O_2 が生成される反応系には、水分子を解離させる素反応が存在する。一般に、水と接触するプラズマでは、式(3.10)のような、電子・イオン・ラジカルなどの放電に伴って生成された高エネルギー粒子と水分子の反応による H_2O 解離が注目されがちである。

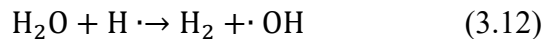
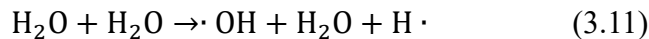


しかし、例えば電子による解離反応であれば、反応の閾値は 5.1 eV (約 50,000 K) 程度と知られており、本章で得られた電子温度は平均的には不十分であることを示している[72]。こ

表 5.4: 得られたプラズマパラメータに基づいた反応速度の算出結果

	$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ $\rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}\cdot + \text{e}^-$	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ $\rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}\cdot$ $\rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}\cdot + \text{e}^-$
反応速度定数 k [m^3/s]	$6 \times 10^{-29} - 1 \times 10^{-23}$	10^{-23}	10^{-17}
反応速度 [$\text{mol}/\text{s}/\text{m}^3$]	$1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^0$	10^3	同程度かそれ以下

のことに加えて、本研究が対象とするプラズマが高密度の H_2O で生成されていることを考えると、上記のような粒子との衝突を介さない熱解離が支配的である可能性が考えられる。



この結果からガス温度を 2,500 K として、BOLSIG+を用いて反応速度定数を計算した。計算の結果、平均電子温度が 3,000–20,000 K のとき、反応速度定数は $6 \times 10^{-29} - 1 \times 10^{-23} \text{ m}^3/\text{s}$ となることが分かった。また、NIST Kinetics Database を参照し、式(3.11)および(3.12)の反応速度定数を計算した。ガス温度を 2,500 K としたとき、それぞれ $10^{-23} \text{ m}^3/\text{s}$ と $10^{-17} \text{ m}^3/\text{s}$ のオーダーとなることが分かった[73, 74]。ここで電子密度は、本章の結果をもとに 10^{22} m^{-3} として計算した。また、 H_2O の密度は理想的な大気圧の H_2O ガスを仮定して、 $2 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ としている。上記3式に限ると、 $\text{H}\cdot$ の密度を推定するのは困難である。ただし、ここでは熱解離による反応系を検討している以上、 $\text{H}\cdot$ の密度はすでに述べた電子や水分子よりもはるかに密度が低いと考えるのが妥当である。しかし、反応速度係数がかなり大きいため、反応速度としては式(3.10)の反応速度と同等のレベルに達する可能性がある。

これらの計算により、表 5.4 に示す値が得られた。 H_2O の熱解離の反応速度は、他の2つの反応の反応速度よりも明らかに高くなった。放電している間のガス温度がほぼ一定であったことを考慮すると、この結果は熱解離がプラズマの H_2O 解離の主経路であることを示唆している。前述の計算において、 H_2O の密度は一定として計算したが、実際にはプラズマやプラズマ-液体界面での反応によって時間とともに変化する可能性はある。しかし、ダイヤフラム放電プラズマでは、 H_2O は気泡を取り囲む溶液から継続的に供給されている。したがって、計算を覆すほどの低濃度となることや、しかもそのような低濃度が長時間持続することは考えにくい。また、本章の結果としてもプラズマが点いている間、常に LTE を満たす状態にならないことを示唆するデータが得られており、そのような LTE から逸脱した期間においては、電子温度がはるかに高いという可能性も考えられる。しかし、BOLSIG+による計算では、電子温度が仮に 20,000 K 程度に達したとしても、反応速度は $100 \text{ mol}/\text{s}/\text{m}^3$ のオーダーであり、

他の 2 つの反応に比べると低い。従って、ここでの熱解離が水分子の解離反応に大きく寄与しているという結論が、電子温度の過小評価に基づくものではないと考える。

5.8 まとめ

本章では、4 章で得られた結果を踏まて、汎用インバータと昇圧トランスを用いて両極性矩形波の高電圧を生成する電源構成 1 と、高耐圧インバータを用いて両極性矩形波の高電圧を生成する電源構成 2-1 とでプラズマを生成し、それぞれにおけるプラズマパラメータの算出結果を比較した。プラズマパラメータとして、励起温度(電子温度)・ガス温度・電子密度それぞれを、発光分光を行い取得した。小型分光器を用いた時間平均観察と ICCD 分光器を用いた時間分解観察の両方を行い、それぞれでプラズマパラメータを算出し比較した。

3 種類のプラズマパラメータに共通して、時間分解観察を通して得られた値の最大値が、時間平均観察を通して得られた値とおおよそ一致した。励起温度とガス温度においては、1 パルスの電圧印加の間にほぼ値が一定であり、 $2.5\text{--}3.0 \times 10^3 \text{ K}$ 程度の値をとることが分かった。その一方で、電子密度においては 1 パルスの電圧印加の間に 1 桁程度の値の変動を確認した。電源構成 2-1 においては最大で $5.9 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ の値をとり、 $1.8 \mu\text{s}$ の間 $1.0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 以上の値を保った。一方で、電源構成 1 においては、最大で $2.5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ となり、電流の発生から $0.2 \mu\text{s}$ で $1.0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 未満になった。

励起温度とガス温度に関してはほぼ同じ値が得られたことに加え、算出された電子密度のピーク値と励起温度の関係式から、ダイヤフラム放電プラズマが局所熱平衡(LTE)にあることが示唆された。ただし、電源構成 1 においては、前述のとおり電子密度が放電開始から比較的すぐに減少しており、LTE の判定式が「電子密度が十分に高いこと」を必要としている関係上、 n_e を算出できなくなった観察タイミング以降で、LTE が早いうちから崩れている可能性がある。放電が継続している時間に対して、電子密度が LTE を満たすレベルで高い値を長く維持できていることが、4 章で得られた、電源構成 2-1 においてほぼ同じ投入電力下で高い過酸化水素の生成効率を実現した一因だと推察される。

また、過酸化水素の生成にあたっては、プラズマの生成に伴って水分子の解離が第 1 段階として存在する。本章では最後に、得られたパラメータを用いて、ダイヤフラム放電プラズマにおける水分子の解離反応の反応速度を比較した。高いガス温度と水蒸気密度の高さの結果として、電子による衝突よりも、熱解離が水の解離段階においては主反応となっていることが示唆された。熱的な反応が主となって過酸化水素の生成反応が進んでいることが、ダイヤフラム放電プラズマを始め、投入電力すなわち過酸化水素の生成速度と過酸化水素の生成効率との間でトレードオフを生じていない要因となっている可能性がある。

第 6 章 パルス高電圧印加実験

6.1 はじめに

4 章および 5 章において、10 並列ダイヤフラム放電プラズマの過酸化水素生成特性への電圧電流波形の影響、ならびに生成特性へのプラズマパラメータの影響を確認した。特に 5 章において、グロー放電に分類するには高すぎる電子密度を持つプラズマが生成されていることを確認した。本章では、回路の定格の都合から 1 孔のダイヤフラム放電リアクタを用い、これに最大 15 kV のパルス電圧を印加してプラズマを生成した。4 章において過酸化水素生成特性の高さとの相関が確認された、電圧の立ち上がり速度の高さを維持し、尚且つより高い電子密度を実現することで、過酸化水素生成特性にどのように影響するかを調べた。また併せて、前述の条件下で生成されたダイヤフラム放電プラズマの特性が、前章までと比べてどのように変化するかという点の解明を試みた。

6.2 実験構成

図 6.1 に、本章で用いた高電圧矩形波生成用の Push-Pull 回路の構成を示す。回路は、充電用キャパシタ、充電電流制限用抵抗 10 k Ω 、2 つの高耐圧 MOS-FET スイッチ (SW1, SW2)、そしてスイッチ保護用抵抗 330 Ω から成る。図 6.2 に、高耐圧スイッチ動作用のドライブ回路の概念図を示す。スイッチの定格を考慮し、最高で 4 kHz の周波数でファンクションジェネレータからのトリガ信号を生成し、それと同期してドライブ回路から生成された TTL 信号によって、2 つのスイッチを動作させた。1 つのトリガ信号を基準とし、尚且つデッドタイム

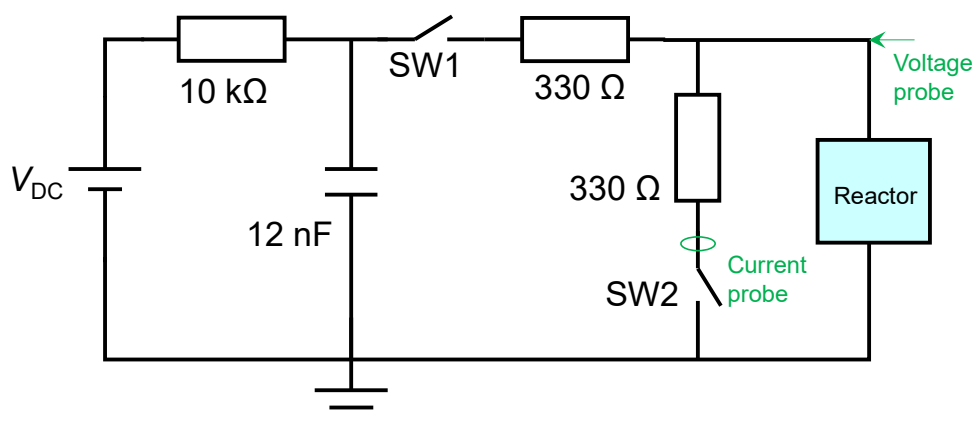


図 6.1: Push-Pull 回路

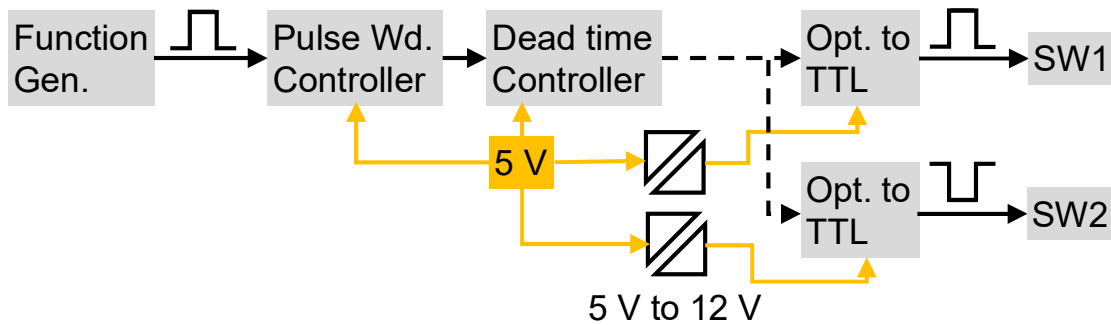


図 6.2: 高耐圧 MOS-FET ドライブ回路概念図

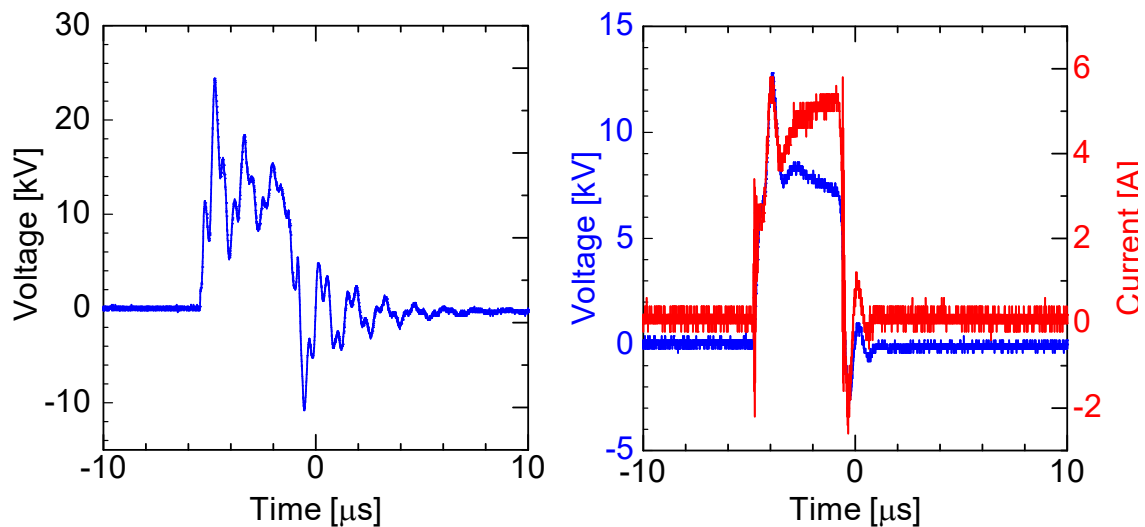


図 6.3: 電圧電流代表波形(左:開放時, 右:リアクタ接続時)

をドライブ回路で制限することにより、操作ミスに伴うスイッチ故障の可能性低減を意図した。2つのスイッチを動かすドライブ回路の構成上、パルス幅は最短で $4 \mu\text{s}$ 、最長で $105 \mu\text{s}$ となる。

図 6.3 に、出力端を開放した際の電圧と、水溶液を入れた状態でのリアクタ接続時の電圧電流の代表波形を示す。開放時には、ここでは充電電圧である 10 kV を中心として、電圧が回路上の寄生インダクタンスと充電キャパシタおよび開放端のキャパシタンスによって共振している。リアクタを接続した場合には、共振は抑制され、また開放時には遅かった電圧の立ち上がりはこちらでは速くなった。第 4 章での計算値と比較したところ、従来のトランスレスの電源構成 2-1 を用いた場合の電圧立ち上がり速度と同等の値となっていた。また、プラズマ生成時の様子は、図 6.4 のようになり、かなり白色に近い薄桃色状の発光となった。

表 6.1 に、以上の実験構成を用いた実験の実施条件を示す。既に言及したように、ダイヤフラム放電プラズマを安定生成するには、気泡の安定生成および維持が必要となる。また、

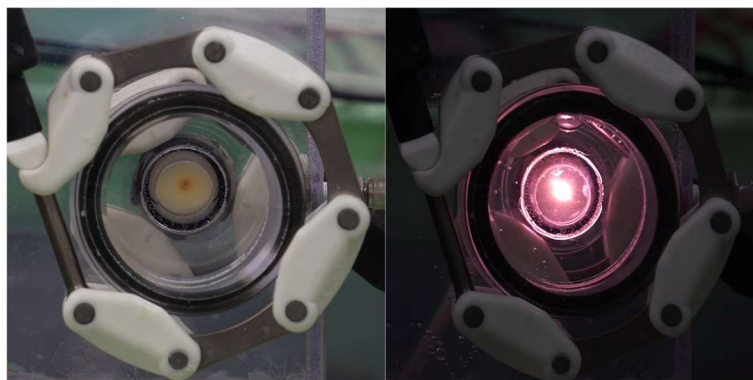


図 6.4: プラズマ生成の様子 (左: 電圧印加前, 右: 10 kV-1 kHz 印加時)

表 6.1: 実験条件

処理液	20-g/L Na ₂ SO ₄ 水溶液
充電電圧	7, 10, 15 kV
周波数	2 kHz (充電電圧 7 kV) 1 kHz (充電電圧 10/15 kV)
パルス幅	4 μs

電圧値と負荷によって決まる, 流出する電荷量に応じて, 再充電にかかる時間が増減してしまい, 再充電に要する時間よりもパルス繰り返し周波数を高くすると, 意図した電圧を出力することができない。したがって, 充電電圧や周波数が必要以下であると, 気泡を毎周期生成したり一度生成した気泡を維持するのに十分な熱量を, 細孔に供給することができず, プラズマ生成が不安定化したり, 場合によってはそもそも気泡が生成されない。逆に, 充電電圧や周波数が過剰であると, 設定した充電電圧への再充電が間に合わず, 再充電が間に合う最大のピーク電圧で電圧が出力される。表にまとめた実験条件は, 充電電圧相当のピーク電圧が出力され, 尚且つ安定してプラズマが生成される条件となっている。

6.3 Push-Pull 回路を用いた過酸化水素生成

表 6.2 に, 前述の 3 条件でプラズマを生成した際の, 過酸化水素生成速度, 過酸化水素生成効率, 放電確率, プラズマへの投入電力を示す。過酸化水素の生成速度を算出するにあたっては, 4 章と同様にパックテストを用いた比色法を用いた。1 分毎に採取したサンプルにおける濃度を定量し, その定量結果から得られる過酸化水素生成量の時間変化を基に生成速度を計算した。過酸化水素生成効率は, 以上で得られた生成速度を, プラズマへの投入電力で除することによって計算した。実験の実施中, 目視で発光のちらつきが感じられる状態であったため, プラズマへの投入電力の計算にあたっては, 放電確率を考慮することにした。ダイヤモンド放電プラズマの特性上, プラズマ生成の有無に関わらずインピーダ

表 6.2: 過酸化水素生成特性

条件 充電電圧-周波数	生成速度 [g/h]	生成効率 [g/kWh]	放電確率 [%]	投入電力 [W]
7 kV-2 kHz	0.060	0.37	89	163
10 kV-1 kHz	0.018	0.11	82	158
15 kV-1 kHz	0.018	0.065	92	277

ンスが同程度であるため、電流ピークの有無や大きさからでは、プラズマ生成の有無を判断することはできない。代わりにここでは、高速度カメラで電源の動作周波数と同じ fps で微細孔付近を撮影し、発光の有無によって放電確率を算出した。表中の値は、100 フレームの撮影を3回行った結果の平均値となっているが、標準誤差はいずれの条件でも1未満だった。また、いずれの条件もサンプリングのタイミングで適宜水溶液の冷却を行い、おおよそ 30 °C の液温で実験を行った。ただし、7 kV, 2 kHz の条件に限っては、65 °C 前後の液温での測定も行った。

周波数 1 kHz で行った 2 条件を比べると、充電電圧 10 kV の場合に比べて 15 kV の場合に高い放電確率が得られた。充電電圧をさらに下げるとプラズマがそもそも生成できなかったことを踏まえると、周波数が周波数 1 kHz の条件では、1 ms の間気泡が周囲の液体によって冷却されることになり、パルス電圧が印加されるまでに気泡が縮小または消滅しやすいと推察される。その結果、安定して放電を行うためには、各周期の各パルスによって、絶縁破壊に加えて気泡の生成および拡張をするに十二分なエネルギーが供給されることが必要になる。それゆえ、充電電圧が高いほど、気泡生成と絶縁破壊を行うのに余裕なだけのエネルギーを投入することができ、結果として放電確率が高くなっていると考えられる。

周波数を 2 kHz とした条件では、充電電圧が 7 kV と比較的lowだったにも関わらず、放電確率は 10 kV-1 kHz の条件における値よりも高くなった。この周波数では、電圧印加の休止期間が 500 μ s 程度であり、気泡が液体から十分に除熱される前に次の電圧パルスが印加されており、その結果として気泡が十分に維持されやすくなり、プラズマが安定して生成されていると推察できる。3 章および 4 章の実験では、2 kV 未満のピーク電圧でも絶縁破壊を生じているため、充電電圧 7 kV で高電圧パルスを印加した場合、気泡さえ維持されていれば当然プラズマは生成される。以上を踏まえて、充電電圧 7 kV, 周波数 2 kHz の条件での放電確率の高さは、プラズマ生成領域の温度変化とそれに伴う気泡の維持状況に影響されたものと考えられる。

7 kV, 2 kHz の条件に限っては、前述のとおり、液温を 65 °C 前後に維持して過酸化水素の生成特性を取得した。4 章においては、過酸化水素生成特性の液温依存性が示され、それは主に微細孔に形成される微細孔の形状と、それに伴う絶縁破壊するタイミングの変化に伴うものであると推察された。その一方で、4 章の考察で言及したように、電圧の高さや波形

6.4 発光スペクトルの観察

によっては、液温に関する最適条件に変化が生じる可能性が高いとも考えられた。本章で扱う電源では、絶縁破壊をするのに十二分な電圧を出力できることから、液温によって電力や生成速度に影響が生じないことが想定された。結果、表 6.2 中の 30 °C 前後の液温下で得られた特性値と同様の値が速度・電力・放電確率のすべてで得られ、十二分に高い電圧を印加する場合には液温からの影響を受けなくなることを示した。また、沸点付近の条件においても、電圧が十二分に高いことの影響を実証しなかったが、予備加熱を 95 °C まで行っても、リアクタに水溶液を流し入れた段階で 70 °C 未満になってしまうことに加え、200 W 未満の電力では、再度沸点近くまで水溶液を加熱することはできなかつたため、検証することができなかつた。

過酸化水素生成効率は、4 章で得られた値と比べてかなり低い値となった。また、表 6.2 に示されている生成効率は、プラズマに投入されたと考えられた電力を基準とした収率となっているが、仮に放電確率を考慮せず、プラズマ生成リアクタに加えられた総電力を基準としても、各条件同士の生成効率の大小関係に変化はない。放電確率の変化や放電の見た目上の激しさを踏まえると、①10 kV-1 kHz の条件では、15 kV-1 kHz と比べると、過大なプラズマエネルギーに伴う過酸化水素の分解反応が抑制され、②7 kV-2 kHz の条件では、他の 2 つの条件と比べると、上述の分解反応の抑制に加えて、プラズマ生成領域の温度維持に伴って過酸化水素の生成反応が促進された結果、本実験の傾向が得られたものと推察される。これらの推察については、後の節での実験結果および計算結果を踏まえて最後に改めて検討する。

6.4 発光スペクトルの観察

図 6.5 に、小型分光器を用いて観察した、紫外可視領域の発光スペクトルを示す。比較のため、 H_{α} の発光ピークを 1 として正規化して示している。観察は 3 ms の露光時間で行った。4 章で得られたスペクトルと比較すると、以下に列挙する、いくつかの明らかな違いを確認することができる。①300–800 nm の範囲では、連続的な発光スペクトルが生じた。これは、発光が白色に近くなっていたことと対応している。連続的な発光スペクトルの候補としては、いくつか候補が想定されうる。例えば、5章の考察で電子温度と関連して言及した制動放射は、ParkらやInoueらの報告に基づく、可視領域で連続スペクトルとして卓越した形で観測されうる[69–71]。また、黒体放射も可視領域で観測されうることは有名であり、Tachibanaらが水中放電プラズマから得られたスペクトル分析するにあたり、10000 K 相当の黒体放射スペクトルが得られたと報告している[75]。さらに、放射性再結合による発光も連続スペクトルとして観測されることが知られている。後述するように電子密度が高くなったことで、イオン密度も高くなり、結果として再結合放射が相対的に卓越してきた可能性はある。しかしながら、図 6.5 で観測された連続スペクトルが何に該当するのかを決定する確証は今のところ得られていない。②309 nm 付近で確認されることが期待された、OH (A-X) のバンドスペクトルを確

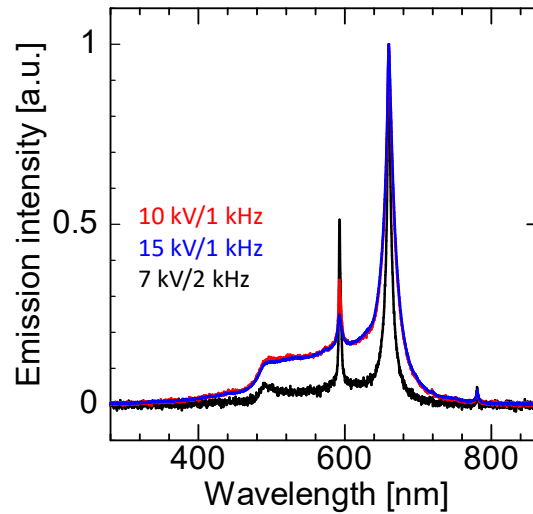


図 6.5: Push-Pull 回路で駆動した場合の紫外可視領域での発光スペクトル

表 6.3 :ICCD 分光器設定

中心波長	312 nm (OH (A-X)) 656 nm (H_{α})
スリット幅	2 mm
露光時間	200 ns
ゲイン	225 (OH (A-X)) 0–100 (H_{α})
Groove spacing: Blaze wavelength	1200 lines/mm: 280 nm
積算回数	1 回

認することができなかった。過酸化水素は確かに生成されているので、OH ラジカル自体は生成されているはずである。それゆえ、当該の発光が相対的にかなり低く、広い波長帯で観察した際に確認できていないだけである可能性が高い。③656 nm を中心に確認される H_{α} の発光ピークが強くなり、588 nm を中心に確認される Na の発光ピーク以上の強さとなった。④ H_{α} の発光ピークの広がりが、明らかに大きくなった。

また、本章の 3 条件同士を比較しても、いくつかの変化を確認することができる。充電電圧 7 kV の条件では、他の 2 条件と比べて、重畳している連続スペクトルの強度が低下した。また、Na の発光の相対的強度は上昇した。さらに、 H_{α} の線スペクトルの広がりが、他の 2 条件の半分程度になった。充電電圧 10 kV と 15 kV の条件では、スペクトルの外観はおおよそ一致したが、その一方で、Na の発光の相対的強度には差が生じ、充電電圧 10 kV の条件では、15 kV の条件よりも強い Na の発光が確認された。これらの変化は、表 6.2 でまとめ

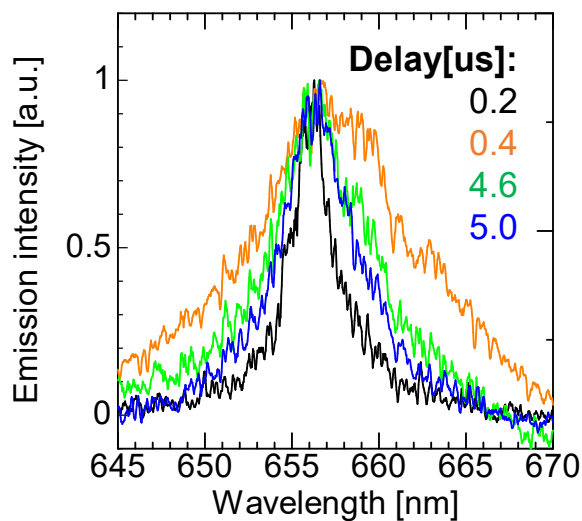


図 6.6: 10 kV, 1 kHz の条件における 656 nm 中心のスペクトル

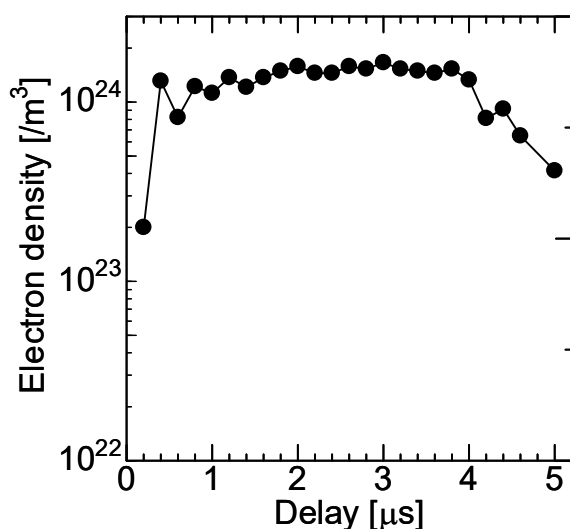


図 6.7: 10 kV, 1 kHz の条件におけるプラズマの電子密度

た過酸化水素の生成特性の差に影響しているものと推測されるため、後の節で検討する。

以上で確認してきた、広い波長レンジでのスペクトルを踏まえ、主に電子密度の概算および 5 章の結果との比較を目的とし、また OH (A-X) のバンドスペクトルが期待された 309 nm 付近のより詳細な確認を目的として、ICCD 分光器を用いた分光診断を実施した。

6.5 プラズマパラメータ

前節の、小型分光器を用いた発光スペクトルの比較と同様に、まず充電電圧 10 kV かつ周波数 1 kHz の条件でプラズマを生成し、それを観察した。5 章で行った時間分解観察と同

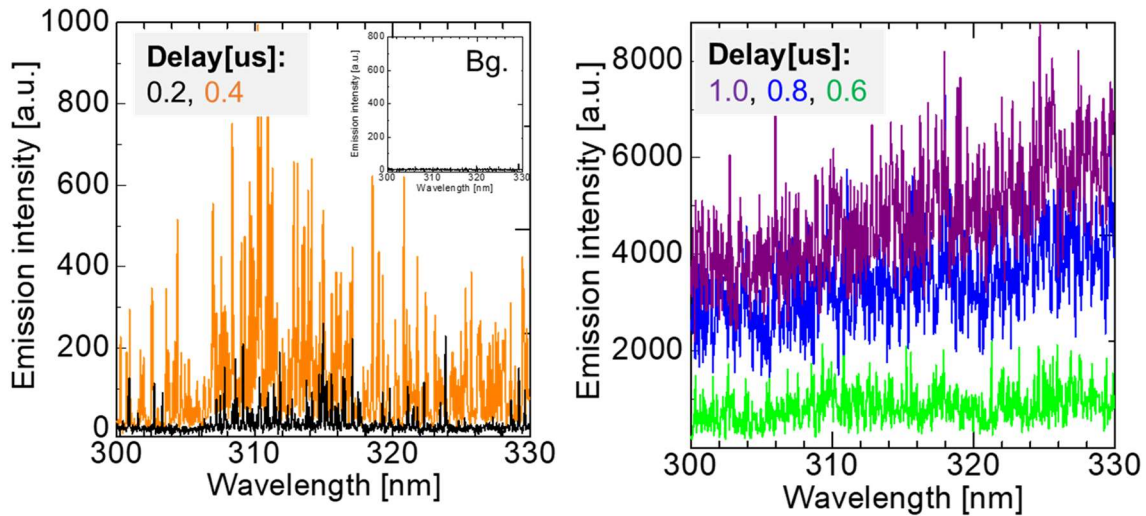


図 6.8: 10 kV, 1 kHz の条件における 312 nm 中心のスペクトル
(左: 遅延時間 0.2, 0.4 μs , 右: 遅延時間 0.6, 0.8, 1.2 μs)

様に、電流波形の立ち上がりを基準(遅延時間 0 s)とし、0.2 μs ずつ遅延時間を増やしていきながらスペクトルを取得した。尚、分光器側の設定は、5 章において発光ピーク強度の時間変化を観察した際と同様ではあるが表 6.3 に示す。

まず、図 6.6 に H_α の発光ピークの例を重ねて示す。電子密度と関連してスペクトルの広がりの変化をとらえるため、連続スペクトルを差し引いた。連続スペクトルを厳密に定義することができていないので、ここでは 640 nm と 672 nm をピークの裾として、その間の波長帯では直線的に連続スペクトルが重畳しているものと見なして図のスペクトルを得た。かなり多くの観測タイミングにおけるスペクトルを省略したが、0.4 μs からおよそ 4.0 μs にかけてはほぼ同じ形状のスペクトルが得られていた。そして、電圧および電流の立下りに合わせて、広がりもプラズマ生成当初と同程度のものに落ち着いた。

上記の前処理を行ったピークスペクトルに対して、5 章と同様のカーブフィットを行い、各時間における電子密度は図 6.7 に示す値が得られた。ここでは 5 章の内容を参考に、仮に圧力を 1 atm, ガス温度を 3000 K としたが、これらの値が 2 倍程度であれば仮にずれたととしても、オーダーの変化の議論にはあまり影響がないことは断っておく。図 6.7 中の多くのプロットにおいて 4 章で得られた最高密度 $5.9 \times 10^{-22} \text{ m}^{-3}$ よりも 1 桁以上高い電子密度を実現していることが分かった。

図 6.8 には、OH (A-X) の時間分解観察の結果として得られたスペクトルを示す。左の図で、プラズマ非観察時における取得スペクトル(Bg)と比較すると分かるように、遅延時間が 0.2 および 0.4 μs の条件では、非常に微弱ではあるものの、OH (A-X) のスペクトルを受光していると思われるピークが生じている。しかし、右の図が示すように、遅延時間が 0.6 μs 以上の条件では、左の図で見えたピークよりも十分に大きい連続スペクトルが重畳しており、OH

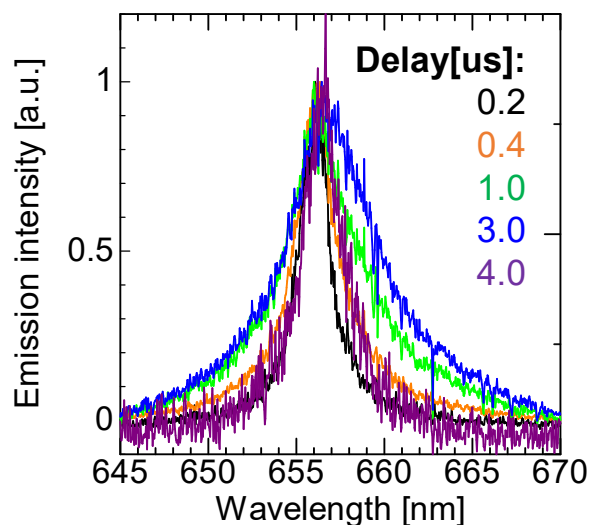


図 6.9: 7 kV, 2 kHz の条件における 656 nm 中心のスペクトル

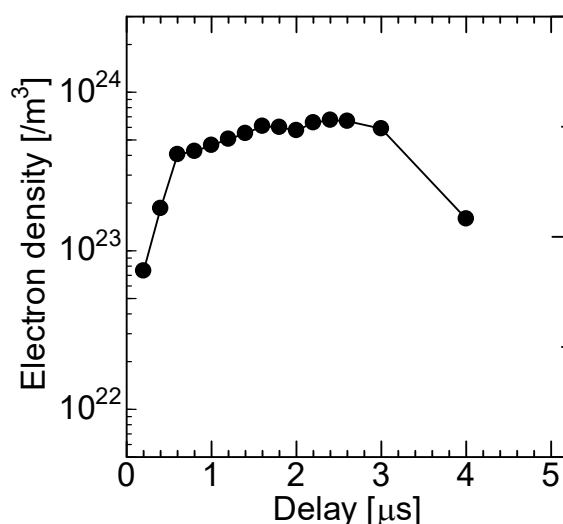


図 6.10: 7 kV, 2 kHz の条件におけるプラズマの電子密度

由来の発光を認識することはほぼ不可能なスペクトルとなった。、小型分光器を用いて広い波長帯に対してスペクトルを取得した際には、OH (A-X)の発光がそもそも非常に微弱であることと、連続スペクトルの強度が相対的に強いことによって、OH (A-X)のバンドスペクトルの存在を認識できなかったことを確認できた。OHラジカルが生成されていさえすれば、OH (A-X)のバンドスペクトルは比較的容易に生じると考えられるため、10 kV, 2 kHz で PushPull 回路を動作させてプラズマを生成した際には、特に最初の 0.4 μs 間以外では、そもそも OH があまり生成されていないと考えられる。また、 H_{α} のピーク強度が明らかに高くなっていることと、それに合わせて O のピーク強度も同様に高くなっていることを踏まえると、熱分解または衝

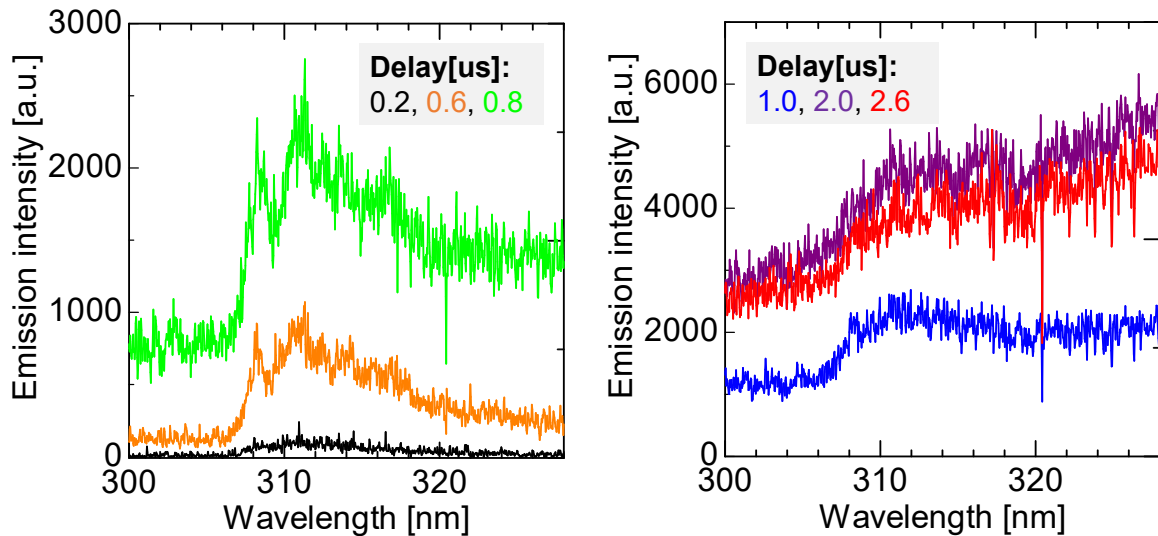


図 6.11: 7 kV, 2 kHz の条件における 312 nm 中心のスペクトル
(左: 遅延時間 0.2, 0.6, 0.8 μs , 右: 遅延時間 1.0, 2.0, 2.6 μs)

突解離を通して生成された OH (X) が、励起される代わりにさらに H 原子と O 原子に分解されている可能性や、水分子を起源として熱分解や電子との衝突解離により OH (X) を生じる代わりに、最初から原子レベルにまで分解されている可能性が想定される。

続いて、充電電圧 7 kV, 周波数 2 kHz でプラズマを生成した際の観察結果を示していく。まず、図 6.9 に H_{α} の発光ピークの例を、10 kV, 1 kHz の条件下で得られたスペクトルと同様の処理を行った上で重ねて示す。10 kV, 1 kHz の場合と同様に、プラズマ生成直後はスペクトルの広がり狭く、ある程度の広がり安定化する様子が確認できた。また、上記と同様に電子密度を算出した結果を図 6.10 に示す。5 章の結果と比べると 1 桁近く高い電子密度が、長い時間にわたって持続しているものの、10 kV, 1 kHz の場合と比べると半分程度のピーク密度であることが分かった。

図 6.11 には、7 kV, 2 kHz における OH (A-X) の時間分解観察例を示す。遅延時間が 2.0 μs を越えると連続スペクトルの重畳が著しくなってくるものの、1.0 μs 程度までであれば OH (A-X) のバンドスペクトルを顕著に観測できることが分かった。また、遅延時間 2.0 μs 以降の、連続スペクトルの重畳が顕著になった期間においても、10 kV, 1 kHz の場合よりは OH (A-X) のバンドスペクトルの名残を見て取ることができ、これは OH の生成の継続または OH の残存を示唆している。

6.6 異なる条件間での過酸化水素生成特性に関する検討

発光分光を踏まえた検討

前節の発光分光から得られた結果を踏まえて、本章におけるプラズマの生成条件が過酸

6.6 異なる条件間での過酸化水素生成特性に関する検討

過酸化水素生成特性に与えた影響について考える。過酸化水素を最終生成物として得るためには、基本的にプラズマによって水分子から OH が生成される必要があると考えられる。尤も、可能性としては原子レベルまで解離されて生成された H および O 原子が、エネルギー的に緩和した結果過酸化水素が生成される可能性はある。しかし、様々な高温下での熱平衡時の組成を考えると、H および O 原子が OH さらには過酸化水素として落ち着くことはあまり期待できないことが分かる。Shibayama らの論文中ではちょうど、1 気圧の水蒸気の、300 K から 30000 K にかけての熱平衡における組成変化を示す図が紹介されている[76]。ここでいう「熱平衡時の組成」とは、1気圧分の水分子を、一度完全な原子状態にした段階を初期条件として想定し、これを各温度下で安定化させたときに実現される組成を示している。すなわち、水分子を一度原子化してしまうと、丁度 3000–4000 K 相当の環境で緩和させないと、OH および過酸化水素が大きな組成比を得ることはできない。実際に、水分子の原子化が著しく進んだとスペクトルで示唆された 15 kV の条件では、過酸化水素の生成量が非常に低かった。

以上を踏まえると、過酸化水素を生成するにあたり、水分子をちょうど OH にまで解離することが重要であることを改めて認識することができるが、図 6.5 が示すように、小型分光器で時間平均的にスペクトルを取得した場合には、いずれの条件でも 309 nm 付近で OH 由来のバンドスペクトルを確認することができなかった。その一方で、ICCD 分光器を用いて、観察波長帯を限定してスペクトルの経時変化をとらえた場合には、OH (A-X) バンドスペクトルを確認することができた。過酸化水素の生成特性が比較良好であった 7 kV, 2 kHz の条件においては特に、OH (A-X) のスペクトルが長い間顕著に表れていた。電子密度が高い値で安定化する期間では、過酸化水素の生成特性の良し悪しに関わらず、OH (A-X) のスペクトルが時間分解分光であっても認識できないほど微弱だった。ここでは、OH さらには過酸化水素の生成が進行していないどころか、原子化が進行しており、本章での異なる条件間で得られた過酸化水素生成特性の差は、主にプラズマ生成開始初期での OH の生成によって生じていると考えられる。

最後に、水中でプラズマを生成しているにもかかわらず OH (A-X) の発光が認識できないほど弱くなったことについて付け加える。水とプラズマを接触させた研究において得られたスペクトルでは、仮にそのプラズマがアークであるとしているものであっても OH (A-X) のバンドスペクトルが、はっきりと確認できる例が多い。一方で、Baroch らは 2011 年の論文中で、プラズマの状態によって OH (A-X) のバンドスペクトルがほぼ見えなくなると報告している[77]。著者らは、0.5 mS/cm の水中に設けた電極対に、パルス幅が数 μs の両極性パルス電圧を印加し、尚且つ出力電流を調整することで、異なる様相の水中放電プラズマを生成し、発光スペクトルを取得した。一方の条件下ではグロー放電の様相のプラズマが生成され、他方の条件下ではアーク放電の様相のプラズマが生成された。その結果、グロー放電の様相のプラズマからは OH (A-X) のバンドスペクトルが卓越的に観測されたのに対して、アーク放電の様相のプラズマではそのバンドスペクトルをほぼ観測することができなかった。この現象も、

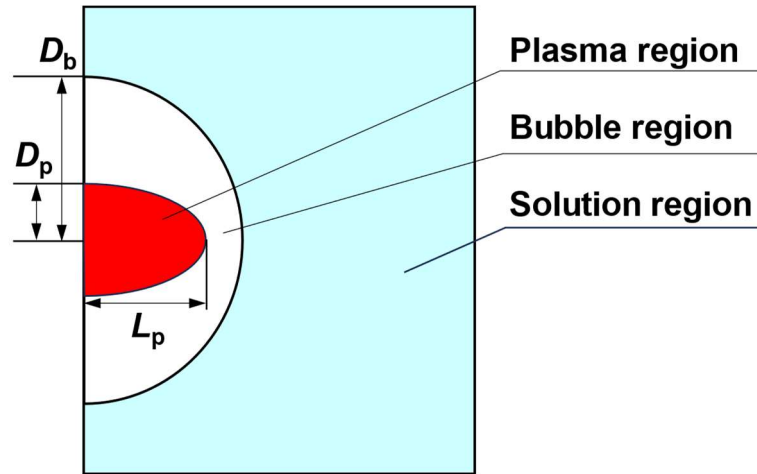


図 6.12: 気泡周辺での伝熱模擬を計算した際のモデル

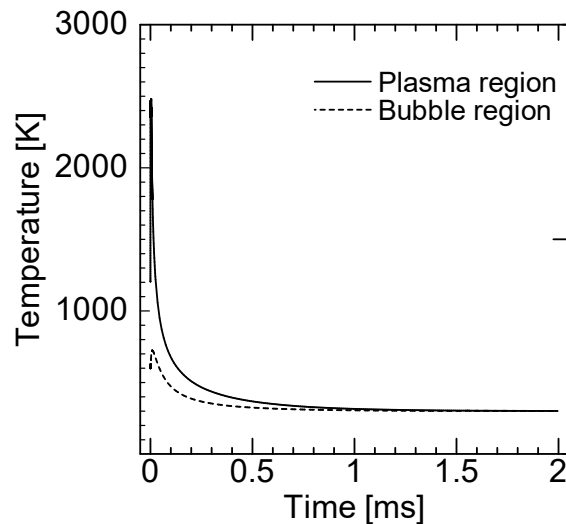


図 6.13: プラズマ領域と気泡領域の平均温度

本章で得られたスペクトルの変化と同様の仮定を経て生じていると考えられる。

伝熱計算を踏まえた検討

4章で比較した電源構成を用いた場合に比べ、大幅に低い過酸化水素生成効率が得られたことと、本章で議論している Push-Pull 回路を用いた場合に、周波数によって効率が大幅に変化したことの一因は、1 kHz 前後以下の周波数では、気泡が微細孔に安定的に存在し続けられない点にあると考えられる。この電圧印加の休止時間の長さが、気泡の維持に影響するかどうかを検証する目的で、COMSOL Multiphysics の伝熱モジュールを用いて、水蒸気気泡および高温のプラズマチャネルを模擬した空間の温度変化を計算した。簡単のため、今回は気相および液相での化学反応は考慮せず、図 6.12 のように 3 つの領域を設け

6.6 異なる条件間での過酸化水素生成特性に関する検討

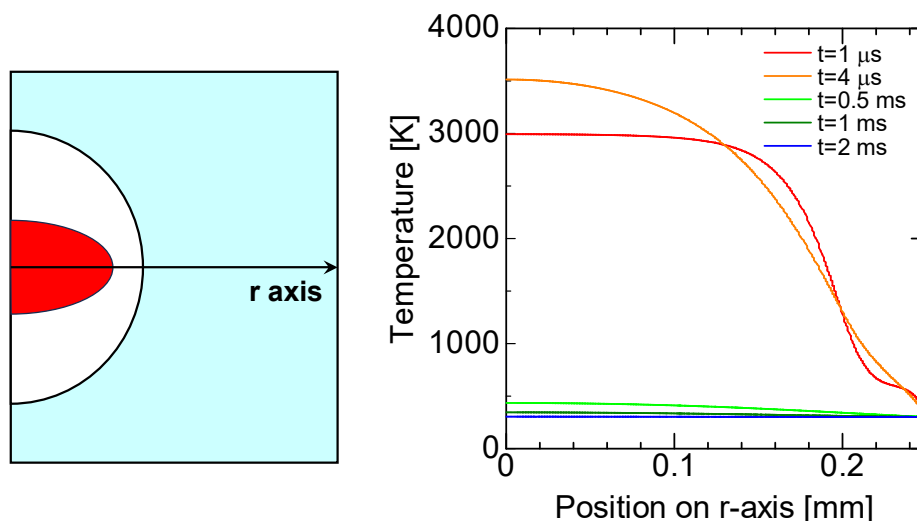


図 6.14:r 軸上の温度分布

た軸対称の 3 次元モデルにおける伝熱のみを計算した。図の左側の縦線が実際にはセラミクス板の断面にあたり、そこから気泡およびプラズマが溶液に向かって突き出している状態を模擬している。3 つの領域はそれぞれ、300 K に固定した液相 (液体領域)、プラズマを模擬して平均温度が 4 μs の間だけ平均 2500 K になるように熱源を設定した気相 (プラズマ領域)、そして以上の液相と気相の間であって、それらの温度変化に応じて温度を変える気相 (気泡領域) とした。また、気泡領域は半径 D_b の球体として模擬し、プラズマ領域は短径 D_p で長径 L_p の楕円球として模擬した。高速度カメラで取得した画像を踏まえて、 $D_b = 0.25 \text{ mm}$, $D_p = 0.1 \text{ mm}$, そして $L_p = 0.2 \text{ mm}$ とした。

まず図 6.13 に、プラズマ領域と気泡領域における平均温度の経時変化を示す。ちょうどサブミリ秒オーダーの時定数で気泡の除熱が進むことが分かった。また、温度のピークから 1 ms 程度経過する頃に、丁度プラズマの温度までもが、液温として設定した 300 K に漸近することが分かった。さらに伝熱の様子を詳しく検討するために、図 6.14 に温度の空間分布の経時変化を示す。ここで横軸として設定した r 軸は、図 6.14 の左において矢印で示した矢印にあたる。このプロットから、0.5 ms 経過時点ではまだ気泡の半分以上の領域が沸点以上の温度を保つ一方で、1 ms 以上経過するところには気泡の全領域が沸点未満となることが分かった。気泡の全体にわたって沸点未満になるということは、気泡を構成する水蒸気のすべてを凝結するだけの除熱が進行しうるということを意味しており、ダイヤフラム放電プラズマにおいては、微細孔から収縮を通して気泡が消失しうるということを意味する。その一方で、気泡の大部分が沸点以上を保ちうるということは、微細孔に水蒸気気泡を維持しうるということの意味する。以上を踏まえると、本章で得られた結果の内、周波数を 1 kHz とした場合と 2 kHz とした場合とで、放電確率に差が生じた原因は、1 kHz の周波数では、パルスの休止期間に気泡が冷却されて十分に収縮されてしまうことに伴うことであり、さらにはその収縮した

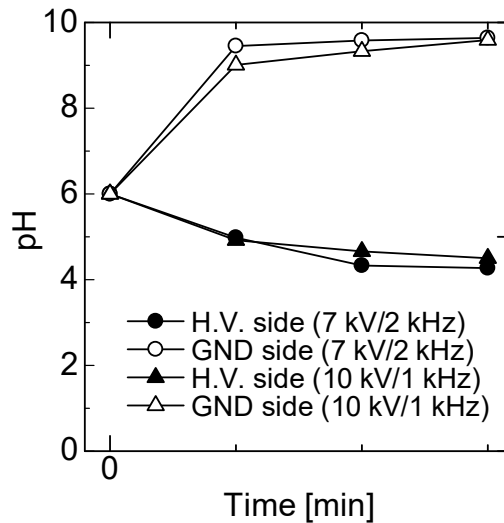


図 6.15: 高電圧側と接地側の pH

気泡の再生成にエネルギーが割かれたことを一因として、過酸化水素の生成効率に明確な差が生じたと考えるのは妥当である。

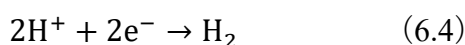
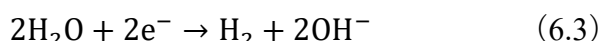
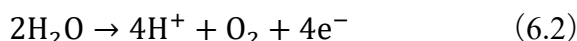
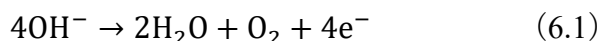
電解の影響

電気分解によって余分にエネルギー消費が生じて、過酸化水素生成効率低下の一因となった可能性について検討する。4, 5 章とは異なり、本章では片極性のパルス電圧を印加してプラズマを生成した。結果として、高電圧印加側と接地側とで明確な特性差が生じた。まず、過酸化水素の生成特性値として、表 6.2 中の値は両側の平均値を取得しているが、過酸化水素が比較的生成された 7 kV, 2 kHz の条件で、3 min 時点での過酸化水素濃度を、高電圧側と接地側とでそれぞれ測定したところ、接地側で高電圧側の 1.5 倍程度の過酸化水素が生成されていることが分かった。過酸化水素生成における、極性の正負の影響は数多く報告されてきている。Baerdemaeker らは 2007 年の論文で、交流でダイヤモンド放電プラズマを生成した際に、接地側での過酸化水素生成速度が高電圧側の 1.5 倍ほどの差が生じたと報告している[39]。Thagard らは 2009 年の論文で、針対水面の構成で過酸化水素生成の特性を調査した際、液面が陰極の条件では液面を陽極とする条件の 2 倍程度の生成速度が得られたと報告しており、気液界面に陰極シースがある状態がラジカルの生成および過酸化水素の生成に寄与していると説明している[26]。本章で得られた過酸化水素生成の極性効果は、これらの著者らの報告と一致する現象が生じたものと考えられる。尚、4, 5 章で用いたインバータ電源の内、電源構成1は、電極対の一方を設置させる構成となつてはいるが、その構成を用いた実験において、高電圧側と接地側とで過酸化水素生成特性の差は確認できていない。また、10 kV, 1 kHz の条件でも極性効果を確認するための測定を行った

6.6 異なる条件間での過酸化水素生成特性に関する検討

が、生成濃度が本論文で用いている手法の測定下限に近いせいか、明瞭な差を確認することができなかった。

過酸化水素の生成特性だけでなく、溶液の pH においても図 6.15 に示すような極性効果が確認された。一般的に、十分な電圧が溶液に印加されて、電極近傍に電気二重層が形成されれば、陽極側では式(6.1)や式(6.2)に示す反応を通して酸素が発生するとともに溶液の pH が酸性側に遷移し、陰極側では式(6.3)や式(6.4)に示す反応を通して水素が発生するとともに溶液の pH が塩基性側に遷移する。



本章における実験では、特に高電圧側において電解によるとみられる電極からの気泡の発生を確認しているが、プラズマ生成に伴うこの pH の変化は上記の電解における一般的な傾向と一致しており、この変化も電解が生じていることを示している。ここで電解に伴うエネルギー消費を少し考えてみる。式(6.2)で示される、陽極側で想定される液相の水から 4 電子のエネルギーによって酸素分子が生成される反応過程であるが、液相の水分子の標準生成エンタルピーは-237 kJ/mol であるから、極めて理想的に反応が進行したとして 1 mol の酸素を生成するためには 474 kJ/mol の電気エネルギーが必要となる[78]。本章では、電極からの気泡回収を想定したリアクタを設計しなかった都合上、発生気泡の定量はできていないが、多くて 6 mL/min ほどの気泡生成であったと考える。この場合、生成されている気泡が完全に酸素であり、それを理想気体(22.4 L/mol)として換算すると、126 J/min すなわちおよそ 2 W の電力が電解による酸素の発生に消費させられていることになる。実際には陰極での電解が起きていることに加え、それぞれの電極における酸化還元反応では理想的な必要エネルギーよりも多くのエネルギー消費が生じることを考慮すると、リアクタに投入された電力の内、最大で数%の電力が電解で消費されている可能性が高い。すなわち、本章で明確に低い過酸化水素の生成効率が得られた一因として、電解による余分な電力消費が存在するといえる。ただし、4 章と比べて最大で1桁以上も効率が低下したことを説明するには、不十分すぎるということも確認できたと考える。

先に、5 章までで用いたインバータ電源を用いてプラズマを生成した際には、過酸化水素生成において、高電圧側と接地側とで差を確認できなかったと述べたが、pH についても同様であり、10 min の放電を経ても pH はおよそ 6 で一定であった。加えて、電極からの気泡発生も確認していないことから、5 章までの条件では電解が生じていないと考えられる。1 桁程度の電圧で電界が実現されうることを考えると、5 章までの条件でも電界が生じていても不思議ではないように思えるが、周波数が十分に高かったことによって電解が抑制されたものと考えられる。電解は、電極表面にイオンが集まって電気二重層を形成したのちに、電子

の授受を通して十分な電気エネルギーが供給されることにより、酸化還元反応が進む現象を指す。その一方で、5章までの条件では周波数が十分に高く、電界の方向の切り替えが電気二重層の形成完了よりも速く、その結果電界が進まなかったと考えられる。近年、電解質に電圧を印加した際の、電気二重層の形成過程を研究した例がある。Morrow らは NaCl 溶液を電解質として、イオンのドリフトと拡散を考慮した密度連続式をポアソンの式と連立することによって、溶液中イオンの移動および電極付近での濃度変化を計算した[79]。電圧印加に伴うイオン濃度分布の変化は、電圧印加開始から 50 μs で定常的になることを示したうえで、1 M の NaCl 溶液かつ 175 mV 印加の条件では、2 μs 程度でほぼ定常状態になり、電気二重層の形成が完成することを示した。加えて、電気二重層の形成に要する時間は、印加電圧が高いほど、またイオン濃度が低いほど長くなることも示した。また、Shirafuji らは Morrow らと同様の計算を、大気圧プラズマと絡めたモデルを想定して行っている[80]。その一環で、Shirafuji らは電圧印加後の電気二重層の時空間分布を調べ、イオンが動き始めるまでは 10 μs 程度を要し、イオン濃度分布が定常的となって電気二重層の形成プロセスが完成するまでは、およそ 1 ms を要することを示した[81]。これらの先行研究における計算例を踏まえ、本論文で少なくとも 1 kV の電圧を液体に印加したことも考慮すると、5章までの電界の切り替わりが 25 μs 前後で生じる条件では、電解が生じていないことは妥当である。

6.7 まとめ

本章では、4章の結果を踏まえて、立ち上がり速度が速く尚且つさらに高いピーク電圧のパルス電圧を、高耐圧 MOS-FET を用いて組んだ Push-Pull 回路によって生成し、その電圧を印加することでプラズマを生成した。Push-Pull 回路によって生成されるパルス高電圧によって、LTE を満たすのに十二分な高い電子密度をもつプラズマを限られた時間で生成し、それにより過酸化水素生成特性の向上を期待した。

$10^{23}\text{--}10^{24}\text{ m}^{-3}$ オーダーの非常に高い電子密度は、期待通りに得ることができたが、その一方で過酸化水素の生成特性においては、その速度・効率の両方とも4章で得られた結果よりもはるかに悪い結果となった。ただし、周波数が高くピーク電圧が低い条件では、他の条件よりも明確に良い特性を得た。本章で行った実験や計算の結果を踏まえると、①電圧が高すぎる場合には、プラズマが生成されている時間のほとんどの間で、過酸化水素の分解反応や、水分子や OH ラジカルなどを原子レベルにまで解離する反応、過剰になり、エネルギー損失が生じていること、②パルスの休止期間が 1 ms 程度にまで達すると、水蒸気気泡が凝結しきるのに十分なほど除熱が進み、気泡が微細孔から消失すること、③その結果、気泡の再生にエネルギーがさらに消費されていること、が示唆されていると考えられる。また、電解に伴う余分なエネルギー消費も、過酸化水素生成の効率悪化の一端を担っている可能性が明らかになった。

5章で得られた結果から、比較的過酸化水素生成を高速度且つ高効率で実現するダイ

ヤラム放電プラズマが、異常グロー放電に分類される程度の高い電子密度を有していることが明らかとなった。その一方で、さらに 1 桁以上電子密度を高めた本章のプラズマでは、過酸化水素の生成は抑制された。ここで得られた結果より、過剰な電子密度の高さは過酸化水素の生成過程を妨げるように作用することが明らかになった。

第7章 結論

7.1 本論文の総括

本論文では、大気圧プラズマによる過酸化水素の高速度高効率生成を実現しうる条件の解明を目的として、ダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素生成を行った。ダイヤフラム放電プラズマの生成にあたって、電源側のパラメータによる過酸化水素生成特性の変化を調査するとともに、適宜発光分光を行ってプラズマ自体の特性をも理解することを通して、過酸化水素生成過程およびその生成特性を決定づける要件の解明を目指した。

以下に、各章のまとめを述べる。

- 第1章では、背景として設定した水処理における本研究の立ち位置と、本研究で扱うプラズマについて理解するための導入を述べた。限られた水資源を有効活用するために、再生水の利用への取り組みは世界的になされてきているが、再生水利用の広がりには水処理システムの分散化を意味し、その中で容易には処理しきれない難分解性有機物などのオンサイト処理技術の需要が高まることが想定される。どちらもプラズマで生成することのできるオゾンと過酸化水素を用いて、難分解性有機物を分解することができることは分かっているが、反応物の内過酸化水素の生成特性はまだ実用化に届かない段階にある。そうした背景を踏まえて、大気圧プラズマによる過酸化水素生成において速度と効率を両立しうるプラズマ生成機構を検討することは重要であると考え、ダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素生成機構を解明することを本論文の目的とした。
- 第2章では、主に大気圧プラズマを用いた過酸化水素生成の研究動向について述べた。全体的な傾向として、多くのプラズマ生成機構では過酸化水素の生成速度と生成効率との間にトレードオフが生じていることが分かった。その一方で、本研究で扱ったダイヤフラム放電プラズマや一部の液膜放電プラズマにおいて、生成効率を低下させずに生成速度の増加を実現できている例があることも分かった。これらの中でも特に、ダイヤフラム放電プラズマを用いた過酸化水素生成の例では、電力を大きくして、比較的高い過酸化水素の生成速度を得ていることが確認された。一般論として、特に高効率な過酸化水素生成を実現している液膜や液滴を扱うプラズマ生成機構においては、プラズマと水および液中生成物の接触時間を限定し、生成された過酸化水素の分解反

応を抑制することにあるとされているが、その一方で、ダイヤフラム放電プラズマではプラズマによる高温場と水の接触は比較的長いと考えられる。そのような条件下で、生成効率を比較的高く保ったまま生成速度を得られるメカニズムというのは、あまり検討および理解されてきていない。

水処理を対象に考える上で比較的高い生成速度を得られるという特徴を踏まえ、本研究ではダイヤフラム放電プラズマの過酸化水素生成を詳しく調査することにした。また、ダイヤフラム放電プラズマの生成機構についても、まだあまり調査されていないことを踏まえ、放電の観察、プラズマパラメータの比較などを通して、大気圧プラズマとしては珍しく、生成効率を下げずに生成速度を実現することのできるメカニズムを明らかにすることを目指した。さらに最終的には、以上の知見を踏まえて、大気圧プラズマによる過酸化水素の高効率生成に関する、一般的な知見と展開することも目的とした。

- 第3章では、本研究で使用したダイヤフラム放電プラズマリアクタを示した。また、プラズマ生成に用いた各種電源回路や、測定および観測に用いた装置を示した。
- 第4章では、10並列ダイヤフラム放電プラズマによる過酸化水素生成に関して、電源上のパラメータと液温を変えた条件下での基礎的な特性変化を探った。電圧または周波数を高くして投入電力を大きくしたとき、過酸化水素の生成速度は投入電力と正の相関を示した一方で、生成効率はある程度の値で飽和する傾向が得られた。事前に期待していた、電圧や周波数に対して特異的な最適条件は存在しなかったが、過酸化水素の生成速度を、投入電力をパラメータとして調整できることが分かった。また、少なくとも1 mS/cmまでは処理液の導電率を下げたとしても放電の多並列化が可能であることが分かり、さらにこの時に得られた結果から、電極形状や電極の配置の仕方を変えることで過酸化水素の生成効率を向上させることができることが示された。そして、長時間の連続駆動を行ったときのリアクタ内の過酸化水素濃度の変化から、有機物分解を考える上では、ダイヤフラム放電プラズマリアクタから過酸化水素をなるべく早く反応場に輸送することの重要性が確認された。

また、液温を室温程度から沸点程度まで変化させた結果、過酸化水素の生成効率の点からみて、60-70°C付近が最適であることが示された。高速度カメラでの気泡の観察結果および水中におけるプラズマチャネルと水蒸気気泡を模擬した伝熱計算の結果を踏まえて、気泡が定常的に微細孔に留まり、尚且つ過剰に肥大化しないことが、プラズマのつきやすさと過酸化水素の効率的な輸送に寄与し、生成効率の最適化に至ったと考えられる。ただし、この温度特性については、印加する電圧の高さや波形によって最適条件が変化することや、そもそも特性が発現しなくなることは想定される。

- 第5章では、4章で得られた結果を踏まえて、汎用インバータと昇圧トランスを用いて両極性矩形波の高電圧を生成する電源構成1と、高耐圧インバータを用いて両極性矩形波の高電圧を生成する電源構成2-1とでプラズマを生成し、それぞれにおける励起温度（電子温度）・ガス温度・電子密度それぞれを比較した。

いずれのプラズマパラメータにおいても、時間分解観察を通して得られた値の最大値が、時間平均観察を通して得られた値とおおよそ一致し、 $2.5\text{-}3.0 \times 10^3 \text{ K}$ 程度の値をとることが分かった。その一方で、電子密度においては1パルスの電圧印加の間に1桁程度の値の変動を確認した。電源構成2-1においては最大で $5.9 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ の値をとり、 $1.8 \mu\text{s}$ の間 $1.0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 以上の値を保った。一方で、電源構成1においては、最大で $2.5 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ となり、電流の発生から $0.2 \mu\text{s}$ で $1.0 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ 未満になった。

算出された電子密度のピーク値と励起温度の関係式から、 n_e を算出できている限りでは、ダイヤフラム放電プラズマが局所熱平衡(LTE)にあることが示唆された。ただし、電源構成1においては、前述のとおり電子密度が放電開始から比較的すぐに減少しており、LTEが早いうちから崩れている可能性がある。放電が継続している時間に対して、電子密度がLTEを満たすレベルで高い値を長く維持できていることが、4章で得られた、電源構成2-1においてほぼ同じ投入電力下で高い過酸化水素の生成効率を実現した一因だと推察された。

また、プラズマパラメータ、特に電子密度とガス温度が得られたことによって、過酸化水素生成の第1段階であると考えられる、水分子の解離に伴うOHラジカル生成の素反応の反応速度を検討することができた。結果として、電子衝突による解離反応よりも熱分解による解離反応が、より支配的な反応過程であることが示された。

- 第6章では、5章までの結果を踏まえて、立ち上がり速度が速く尚且つさらに高いピーク電圧のパルス電圧を生成し、その電圧を印加することでプラズマを生成した。Push-Pull回路によって生成されるパルス高電圧によって、LTEを満たすのに十二分な高い電子密度をもつプラズマを生成し、過酸化水素生成特性の向上を期待した。

結果として、 $10^{23}\text{-}10^{24} \text{ m}^{-3}$ オーダーの非常に高い電子密度を期待通りに得ることができたが、その一方で過酸化水素の生成特性においては、その速度・効率の両方とも、4章で得られた結果よりもはるかに悪い結果となった。ただし、周波数が高くピーク電圧が低い条件では、他の条件よりも良い特性を得た。周波数が同じ条件同士では、ピーク電圧が低い条件においてより良い特性が得られた。また、液温を 60°C 程度まで上げた際に、電力および過酸化水素の生成速度への影響を確認することはできず、4章の最後に言及したように、印加電圧が極めて高いことにより、気泡の生成条件の変化が

プラズマの生成条件に影響を及ぼさなかったものと考えられる。

発光分光のデータの比較を通して、本章で得られた結果が、過剰な電子密度を伴うプラズマ状態では、水分子からの OH の生成過程よりも、H および O 原子の生成過程が支配的になっていることを示唆する結果であることが分かった。また、本章では片極性でプラズマを生成した結果、電解が進んでいることを示唆する結果が得られており、この電界による電力の余分な消費を概算したところ、4 章での結果と比べた際の生成効率の大幅悪化の支配的要因でないほどとはいえ、過酸化水素の生成効率に影響を与えている可能性が高いことが分かった。

7.2 今後の展望

本論文では、大気圧プラズマとしては比較的、効率を保ったまま高速度の過酸化水素生成を実現できるダイヤフラム放電プラズマを理解することで、大気圧プラズマによる過酸化水素の高速度且つ高効率な生成を実現する機構の解明することを試みた。まず図 7.1 に、2 章で紹介した先行研究で得られた過酸化水素生成特性のプロットに対して、本論文中で得られた特性値を追加したものを示す。2.3 節においても言及したが、少なくとも私の理解としては、このプロットにおける右上の端の方で確認できる、プロットが右肩下がりになり並ぶ傾向というのが、大気圧プラズマによる過酸化水素生成特性の現状の研究段階を示唆するトレードオフである。その考えを前提とすると、本論文中では、画期的な特性向上には至らなかったものの、大気圧プラズマによる過酸化水素生成における昨今の研究動向に比肩する特性は得られたといえる。また、多並列化したダイヤフラム放電プラズマで、このような過酸化水素生成特性が得られたことも特筆すべき点である。4.4 章で言及したように、ダイヤフラム放電プラズマでは微細孔を形成する資材の摩耗が生じる。この摩耗は、当然ながら孔当たりの投入電力が高ければ高いほど速く進行する。ゆえに、ダイヤフラム放電プラズマという手法に限定して比較した場合に、1 孔式を用いている他研究と同等もしくは上回る過酸化水素の生成特性を、多並列化して得られることを確認できたことは実用上重要である。

続いて、プラズマおよび過酸化水素生成反応への理解という面での私見を述べていく。本論文では、大気圧プラズマによる過酸化水素生成手法としては珍しく、投入電力を上げて生成速度を上げた場合にも生成効率が低下しないダイヤフラム放電プラズマにおいて、局所熱平衡に達するほどの高密度なプラズマの形成が、その比較的高速かつ高効率な過酸化水素生成の実現に寄与していることを示唆する結果が得られた。また、気泡の形状やパルスの休止間隔によって、絶縁破壊特性ならびに過酸化水素の生成特性への影響が生じることが明らかになった。液温による気泡形状への影響は、ダイヤフラム放電プラズマに限った課題である可能性があるが、水中に気泡を導入してプラズマを生成する他手法を含め、気泡の形状の変化に対してどのタイミングで絶縁破壊を狙うかによって、プラズマおよび過

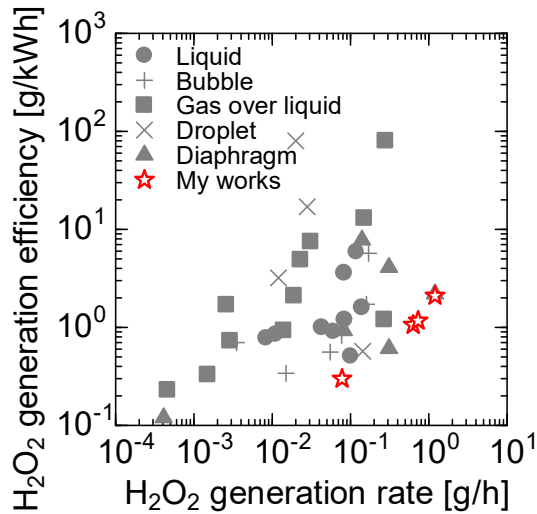


図 7.1: 先行研究における過酸化水素生成特性と本論文中で得られた特性値

酸化水素の生成特性の最適化が図れる可能性が高いと推察できる。

さらに本研究では、2500 K 程度に達した系であれば、放電によって生成された OH ラジカルなどの活性種に関して、緩和反応だけでなく生成反応も十分に進行することが示された。印加電圧の休止間隔が長すぎることは、ダイヤフラム放電プラズマにおける気泡の生成・維持だけでなく、熱由来の化学反応の休止という観点からも過酸化水素生成特性の悪化にも寄与していると推察できる。以上を踏まえると、気泡の形状および温度についてそれらの時間変化も含めた最適化に加えて、印加電圧の値・パルス幅・休止間隔の最適化によって、過酸化水素の生成特性がさらに向上する余地がある。ただし、完全に今のプラズマ生成機構のままでそれらの実現は困難であると思われ、例えば水蒸気気泡の安定供給または形状維持にあたっては、液体の流れや超音波によって気泡の形成状況をコントロールする手法を、印加電圧の最適化にあたっては、最低でも 10 kHz 程度の周波数かつ短パルスの高電圧を用いて、気泡内外の反応および輸送場を効率よく最適に近い条件に保つ手法を、検討する必要があると考えられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、研究および生活の両面から多くの方に支えていただきました。ここに感謝の意を述べさせていただきます。

指導教員の竹内希准教授には、実験から論文投稿に至るまで多岐にわたってお世話になりました。特に、自身が気になった点を検討するための実験や計算などを、マイペースに進めさせていただきありがとうございました。もっとこういうことをやったら良いのに、などと思うことも多々あったのではないかと思います。自分でアプローチを考えて研究を進める姿勢が伸びたと感じるのは、先生のそのスタンス故だと思っております。本当にありがとうございました。

論文審査員として、適切なお指導およびご助言をくださった赤塚洋准教授、沖野晃俊准教授、萩原誠准教授、河辺賢一助教に、心から感謝申し上げます。また、外部審査員として丁寧にご指導いただいた東北大学の佐藤岳彦教授にも心より感謝申し上げます。

全助教には、研究生活や就職活動において色々とお話を聞かせていただき、多くのことを学ばせていただきました。学会では外部の先生と多く接する機会を作っていただき、それをきっかけにプラズマの研究動向について新たに知ることの少なくなく、大変ありがたい機会でした。

在籍している学生、卒業された同期および後輩の皆さんには、和やかなリラックスした環境を作ってくださいました。会話のほとんどない、かしこまりきった雰囲気であることがほとんどなく、正直なところ人には比較的恵まれてきたと感じています。ありがとうございました。

補佐員の大野乃里子と渡邊知佳子氏には、物品購入と出張時の手続きにおいて、大変お世話になりました。ここに深く感謝いたします。

東京工業大学エネルギー・情報卓越教育院には、博士課程 3 年間の生活ならびに研究費の面からご支援いただきました。また、各種シンポジウムを通して、研究室を起点とする活動ではなかなかできなかったであろう経験をさせていただきました。ここに深く感謝いたします。

最後に、学生生活と私生活を支えてくれた家族と友人に心から感謝を表したいと思います。両親には、研究生活が順調であるような話を結局することがほとんどないまま今に至ってしまいましたが、温かく応援していただきました。また、学部の頃から特に仲の良かった面々が、大学は違えども博士課程の同期として頑張っていたのは大きな支えでした。ここに深く感謝いたします。

発表投稿

投稿論文

- [渡辺泰一](#), 竹内希, 全俊豪, “多並列ダイヤフラム放電による過酸化水素生成特性,” 静電気学会誌 45, 155, 2021.
- [T. Watanabe](#), S. Zen, and N. Takeuchi, “Investigations on plasma parameters of diaphragm discharge plasma based on optical emission spectroscopy,” Jpn. J. Appl. Phys. 62, SL1006, 2023.

国内会議

- [渡辺泰一](#), 竹内希, 全俊豪, “多並列ダイヤフラム放電による過酸化水素生成特性,” 第22回静電気学会春季講演会, オンライン, 2021年3月2日
- [渡辺泰一](#), 全俊豪, 竹内希, “時間分解分光測定によるダイヤフラム放電プラズマのプラズマパラメータ調査,” 第46回静電気学会全国大会, 沖縄, 2022年9月8日
- [渡辺泰一](#), 全俊豪, 竹内希, “過酸化水素生成手法としてのダイヤフラム放電プラズマの特性評価,” 第84回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本, 2023年9月21日

国際会議

- [T. Watanabe](#), N. Takeuchi, S. Zen: H₂O₂ production by a 10-parallel diaphragm discharge with different voltage waveforms and frequencies, International Young Electrostatic Scholar Symposium for Convergence Technology (I-YES) 2021, Online, August 20, 2021
- [T. Watanabe](#), N. Takeuchi, S. Zen: Investigation on Emission Spectrum from 10-parallel Diaphragm Discharge Plasma, 1st Energy & Informatics International Forum, Online, December 15, 2021
- [T. Watanabe](#), N. Takeuchi, and S. Zen: OES measurement of diaphragm discharge: investigation into electron and gas temperature, ISPlasma2022/IC-PLANTS2022, Online, March 8, 2022
- [T. Watanabe](#), S. Zen, N. Takeuchi : Time-Resolved Observation and Measurements of Diaphragm Discharge, Joint Symposium of 12th ISNTP and ISEHD 2022, Hokkaido, Japan,

August 29, 2022

- T. Watanabe, S. Zen, N. Takeuchi : Analysis of Key Factor of Higher Hydrogen Peroxide Production Performance of Diaphragm Discharge Plasma Based on Time-Resolved Observation, 75th Annual Gaseous Electronics Conference, Sendai, Japan, October 6, 2022
- T. Watanabe, S. Zen, N. Takeuchi: Plasma Parameters and Determinants of Hydrogen Peroxide Generation Characteristic of Diaphragm Discharge, 2nd Energy & Informatics International Forum, Honolulu, December 14, 2022
- T. Watanabe, S. Zen, N. Takeuchi: Investigations on Physical Characteristics and Chemical Reactions of Multi-parallel Diaphragm Discharge Plasma, 5th ISNPEDADM 2023, La Rochelle, France, October 5, 2023

受賞など

- I-YES 2021 にて、静電気学会 静電気・高電圧・放電・プラズマ若手研究委員会、釜山大学 材料工学専攻より I-YES award（発表賞）を受賞
- 1st Energy & Informatics International Forum にて、Tokyo Tech Academy of Energy and Informatics (ISE)より 1st Energy Student Presentation Award "Silver Medal"（発表賞）を受賞
- Joint Symposium of 12th ISNTP and ISEHD 2022 参加にあたって、2022 年度第 4 回静電気学会 Trek Advanced Energy Award/宍戸奨励賞を受賞
- Joint Symposium of 12th ISNTP and ISEHD 2022 にて、Student Award (Best Oral Presentation) を受賞

参考文献

- [1] BBC, "Europe's drought the worst in 500 years - report," <https://www.bbc.com/news/world-europe-62648912> (accessed on January 23, 2024)
- [2] 佐藤祐一, 岡本高弘, 早川和秀, 大久保卓也, 小松英司, "琵琶湖における難分解性有機物の起源: 発生源における生分解試験とボックスモデルによる推計," *J. JSWE* 39, 17-28, 2016.
- [3] 管井秀郎, "プラズマエレクトロニクス," オーム社, 2000.
- [4] 日本オゾン協会, "オゾンハンドブック," サンユースタッフ, 2004.
- [5] 稲森悠平, 松本聰, 松村正利, 三井紀一郎, 加洲教雄, 男成妥夫, 野口寛, 廣辻淳二, 高橋, 信行, "最新高度水処理技術 ~排水処理から有害物質の除去技術まで~, " NTS, 1999.
- [6] C. P. Huang, C. Dong, and Zhonghung Tang, "ADVANCED CHEMICAL OXIDATION: ITS PRESENT ROLE AND POTENTIAL FUTURE IN HAZARDOUS WASTE TREATMENT," *Waste Management*, 13, 361-377, 1993.
- [7] E. Neyens and J. Baeyens, "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique," *Journal of Hazardous Materials*, 98, 33-50, 2003.
- [8] 日本化学会, "化学便覧 基礎編," 丸善出版, 1993.
- [9] M. A. Malik, "Ozone synthesis improves by increasing number density of plasma channels and lower voltage in a nonthermal plasma," 49, 135202, 2016.
- [10] Y.-M. Sung and T. Sakoda, "Optimum conditions for ozone formation in a micro dielectric barrier discharge," 197, 148-153, 2005.
- [11] 山本一郎, "燃料電池型反応器を用いる H₂ の直接酸化による H₂O₂ 生成," *Electrochemistry*, 76, 69-73, 2008.
- [12] J. M. Campos-Martin, Gema Blanco-Brieva, and J. L. G. Fierro, "Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process," *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 6962-6984, 2005.
- [13] D. R. Grymonpre, A. K. Sharma, W. C. Finney, and B. R. Locke, "The role of Fenton's reaction

- in aqueous phase pulsed streamer corona reactors," *J. Chem. Eng.* 82, 189–207, 2001.
- [14] P. Lukes, A. T. Appleton, and B. R. Locke, "Hydrogen peroxide and ozone formation in hybrid gas-liquid electrical discharge Reactors," *IEEE Trans. Ind. Appl.* 40, 60-67, 2004.
- [15] T. H. Dang, A. Denat, O. Lesaint, and G. Teissedre, "Degradation of organic molecules by streamer discharges in water: coupled electrical and chemical measurements," *Plasma Sources Sci. Technol.* 17, 024013, 2008.
- [16] K.-Y. Shih and B. R. Locke, "Chemical and Physical Characteristics of Pulsed Electrical Discharge Within Gas Bubbles in Aqueous Solutions," *Plasma Chem. Plasma Process* 30, 1–20, 2001.
- [17] S. Potocky, N. Saito, and O. Takai, "Needle electrode erosion in water plasma discharge," *Thin Solid Films* 518, 918–923, 2009.
- [18] W. Hartmann, M. Roemheld, K-D. Rohde, and F-J. Spiess, "Large Area Pulsed Corona Discharge in Water for Disinfection and Pollution Control," *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 16, 1061-1065, 2009.
- [19] S. Ihara, T. Matsuo, and K. Ishibashi, "Plasma generation in water using a compact electrode with a semicovered structure," *Phys. Scr.* 98, 055608, 2023.
- [20] A. M. Anpilov, E. M. Barkhudarov, Yu B. Bark, Yu V. Zadiraka, M. Christofi, Yu N. Kozlov, I. A. Kossyi, V. A. Kop'ev, V. P. Silakov, M. I. Taktakishvili and S. M. Temchin, "Electric discharge in water as a source of UV radiation, ozone and hydrogen peroxide," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 34, 993-999, 2001.
- [21] N. Takeuchi, N. Ishibashi, T. Sugiyama, and H.-H. Kim, "Effective utilization of ozone in plasma-based advanced oxidation process," *Plasma Sources Sci. Technol.*, 27, 055013, 2018.
- [22] 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, 063008, 2022.
- [23] J. Velikonja, M. A. Bergougnou, G. S. P. Castle, W. L. Cairns, and I. I. Inculet, "Co-Generation of Ozone and Hydrogen Peroxide by Dielectric Barrier AC Discharge in Humid Oxygen," *Ozone Sci. Eng.* 23, 467-478, 2001.
- [24] C. Yamabe and F. Takeshita, "Water Treatment Using Discharge on the Surface of a Bubble in Water," *Plasma Process. Polym.* 2, 246–251, 2005.

-
- [25] B. Dodet, E. Odic, A. Goldman, M. Goldman, and D. Renard, "Hydrogen Peroxide Formation by Discharges in Argon-Water Vapor Mixtures at Atmospheric Pressure," *J. Adv. Oxid. Technol.* 8, 91-97, 2005.
- [26] S. M. Thagard, K. Takashima, and A. Mizuno, "Chemistry of the Positive and Negative Electrical Discharges Formed in Liquid Water and Above a Gas-Liquid Surface," *Plasma Chem Plasma Process* 29, 455-473, 2009.
- [27] P. Vanraes, G. Willems, N. Daels, S. W. H. V. Hulle, K. D. Clerck, P. Surmont, F. Lynen, J. Vandamme, J. V. Durme, A. Nikiforov, and C. Leys, "Decomposition of atrazine traces in water by combination of non-thermal electrical discharge and adsorption on nanofiber membrane," *Water Research* 72, 361-371, 2015.
- [28] H. Wang, R. J. Wandell, K. Tachibana, J. Vorac, and B. R. Locke, "The influence of liquid conductivity on electrical breakdown and hydrogen peroxide production in a nanosecond pulsed plasma discharge generated in a water-film plasma reactor," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 52, 075201, 2019.
- [29] R. K. M. Bulusu, S. Yatom, C. W. Patterson, R. J. Wandell, and B. R. Locke, "Effects of frequency and pulse width on electron density, hydrogen peroxide generation, and perfluorooctanoic acid mineralization in a nanosecond pulsed discharge gas-liquid plasma reactor," *J. Vac. Sci. Technol. A* 40, 063001, 2022.
- [30] R. Burlica, K.-Y. Shih, and B. R. Locke, "Formation of H₂ and H₂-O₂ in a Water-Spray Gliding Arc Nonthermal Plasma Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 6342-6349, 2010.
- [31] D. Porter, M. D. Poplin, F. Holzer, W. C. Finney, and B. R. Locke, "Formation of Hydrogen Peroxide, Hydrogen, and Oxygen in Gliding Arc Electrical Discharge Reactors With Water Spray," *IEEE TRANSACTIONS ON INDUSTRY APPLICATIONS* 45, 623-629, 2009.
- [32] B. R. Locke and K.-Y. Shih, "Review of the methods to form hydrogen peroxide in electrical discharge plasma with liquid water," *Plasma Sources Sci. Technol.* 20, 034006, 2011.
- [33] R. J. Wandell and B. R. Locke, "Hydrogen Peroxide Generation in Low Power Pulsed Water Spray Plasma Reactors," *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 609-618, 2014.
- [34] M. A. Malik and K. H. Schoenbach, "Sliding discharges in steam- effects of dielectric surface and hydrocarbon additives on hydrogen, oxygen and hydrogen peroxide generation," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46, 145201, 2013.

- [35] J. Zhou, H. Guo, X. Wang, M. Guo, J. Zhao, L. Chen, and W. Gong, "Direct and continuous synthesis of concentrated hydrogen peroxide by the gaseous reaction of H_2/O_2 non-equilibrium plasma," *Chem. Commun.*, 1631–1633, 2005.
- [36] J. Zhao, J. Zhou, J. S. H. Guo, X. Wang, and W. Gong, "Propene epoxidation with in-site H_2O_2 produced by H_2/O_2 non-equilibrium plasma," *Reactors, Kinetics, and Catalysis*, 53, 3204-3209, 2007.
- [37] P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, E. Spetlikova, I. Sisrova, E. Marsalkova, and B. marsalek, "High Power DC Diaphragm Discharge Excited in a Vapor Bubble for the Treatment of Water," *Plasma Chem Plasma Process* 33, 83–95, 2013.
- [38] F. De Baerdemaeker, M. Simek, M. Clupek, P. Lukes, and C. Leys, "Hydrogen peroxide production in capillary underwater discharges," *Czechoslov. J. Phys.*, 56, B1132-1139, 2006.
- [39] F. De Baerdemaeker, M. Simek, and C. Leys, "Efficiency of hydrogen peroxide production by ac capillary discharge in water solution," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 40, 2801–2809, 2007.
- [40] F. De Baerdemaeker, M. Aimek, J. Schmidt and C. Leys, "Characteristics of ac capillary discharge produced in electrically conductive water solution," *Plasma Sources Sci. Technol.* 16, 341-354, 2007.
- [41] A. Y. Nikiforov and C. Leys, "Influence of capillary geometry and applied voltage on hydrogen peroxide and OH radical formation in ac underwater electrical discharges," *Plasma Sources Sci. Technol.* 16, 273–280, 2007.
- [42] F. Krema, Z. Kozakova, V. Mazankova, J. Horak, L. Dostal, B. Obradovic, A. Nikiforov, and T. Belmonte, "Characterization of novel pin-hole based plasma source for generation of discharge in liquids supplied by DC non-pulsing voltage," *Plasma Sources Sci. Technol.* 27, 065001, 2018.
- [43] P. Bruggeman, D. C. Schram, M. G. Kong, C. Leys, "Is the Rotational Temperature of OH(A–X) for Discharges in and in Contact with Liquids a Good Diagnostic for Determining the Gas Temperature?," *Plasma Process. Polym.*, 6, 751–762, 2009.
- [44] M. Tsumaki, and T. Ito, "Optical emission spectroscopy of atmospheric-pressure non-equilibrium plasma with mist injection," *AIP ADVANCES* 7, 125211, 2017.
- [45] J. Prochazkova, Z. Stara, F. Krema, "Optical emission spectroscopy of diaphragm discharge in water solutions," *Czechoslov. J. Phys.* 56, B1314-1319, 2006.
- [46] P. Bruggeman, J. Degroote, C. Leys, and J. Vierendeels, "Electrical discharges in the vapour

-
- phase in liquid-filled capillaries," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 194007, 2008.
- [47] 佐伯亮, "高導電率・高濃度有機排水の高速処理に向けた水中ダイヤフラム放電を用いた促進酸化," 修士論文, 2016.
- [48] 渡辺泰一, 竹内希, 全俊豪, "多並列ダイヤフラム放電による過酸化水素生成特性," *静電気学会誌* 45, 155, 2021.
- [49] H.-J. Kunze, "Introduction to Plasma Spectroscopy," Springer Science & Business Media, Berlin, 2009.
- [50] R. J. Wandell, H. Wang, R. K. M. Bulusu, R. O. Gallan, and B. R. Locke, "Formation of Nitrogen Oxides by Nanosecond Pulsed Plasma Discharges in Gas-Liquid Reactors," *Plasma Chem. Plasma Process.* 39, 643, 2019.
- [51] R. H. Huddleston and S. L. Leonard, "Plasma Diagnostic Techniques," Cambridge University Press, 1965.
- [52] G. Cristoforetti, A. De. Giacomo, M. Dell'Aglio, S. Legnaioli, E. Tognoni, V. Palleschi, and N. Omenetto, "Local Thermodynamic Equilibrium in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Beyond the McWhirter criterion," *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 65, 86–95, 2010.
- [53] P. J. Bruggeman, N. Sadeghi, D. C. Schram, and V. Linss, Gas temperature determination from rotational lines in non-equilibrium plasmas, *Plasma Sources Sci. Technol.* 23, 023001, 2014.
- [54] J. Luque and D. R. Crosley, SRI International Report MP99-009, 1999.
- [55] P. Bruggeman, D. Schram, M. A. Gonzalez, R. Rego, M. G. Kong, and C. Leys, Characterization of a direct dc-excited discharge in water by optical emission spectroscopy, *Plasma Sources Sci. Technol.* 18, 025017, 2009.
- [56] J. Vorac, P. Synek, V. Prochazka, and T. Hoder, State-by-state emission spectra fitting for non-equilibrium plasmas- OH spectra of surface barrier discharge at argon-water interface, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50, 294002, 2017.
- [57] J. Vorac, P. Synek, L. Potocnakova, J. Hnilica, and V. Kudrle, Batch processing of overlapping molecular spectra as a tool for spatio-temporal diagnostics of power modulated microwave plasma jet, *Plasma Sources Sci. Technol.* 26, 025010, 2017.
- [58] H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1964.
- [59] A. Y. Nikiforov, C. Leys, M. A. Gonzalez, and J. L. Walsh, Electron density measurement in

-
- atmospheric pressure plasma jets Stark broadening of hydrogenated and non-hydrogenated lines, *Plasma Sources Sci. Technol.* 24, 034001 2015.
- [60] M. Newville, T. Stensitzki, D. B. Allen, and A. Ingargiola, LMFIT: Non-Linear Least-Square Minimization and Curve-Fitting for Python, 0.8.0 Zenodo, <https://lmfit.github.io/lmfit-py/>, 2014.
- [61] Z. Qiuping, C. Cheng, and M. Yuedong, Electron density and temperature measurement by stark broadening in a cold argon arc plasma jet at atmospheric pressure, *Plasma Sci. Technol.* 11, 560, 2009.
- [62] M. A. Gigosos, M. A. González, and V. Cardenoso, Computer simulated Balmer-alpha, -beta and -gamma Stark line profiles for non-equilibrium plasmas diagnostics, *Spectrochim. Acta B: At. Spectrosc.* 58, 1489, 2003.
- [63] S. Hofmann, A. F. H. van Gessel, T. Verreychen, and P. Bruggeman, Power dissipation, gas temperatures and electron densities of cold atmospheric pressure helium and argon RF plasma jets, *Plasma Sources Sci. Technol.* 20, 065010, 2011.
- [64] T. Watanabe, S. Zen, and N. Takeuchi, "Investigations on plasma parameters of diaphragm discharge plasma based on optical emission spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 62, SL1006, 2023.
- [65] G. J. M. Hagelaar and L C Pitchford, "Solving the Boltzmann equation to obtain electron transport coefficients and rate coefficients for fluid models," *Plasma Sources Sci. Technol.* 25 015015, 2005.
- [66] G. J. M. Hagelaar, "Coulomb collisions in the Boltzmann equation for electrons in low-temperature gas discharge plasmas," 25 015015, 2016.
- [67] S. Kawaguchi, K. Takahashi, K. Satoh, and H. Itoh, "Electron transport analysis in water vapor," *Jpn. J. Appl. Phys.* 55, 07LD03, 2016.
- [68] T. Furusato, K. Oura, Y. Matsuda, M. Sasaki, Y. Inada, and T. Yamashita, "Validation of the local thermodynamic equilibrium at a local current concentration area of positive pulsed surface discharge plasma on water," *Jpn. J. Appl. Phys.* 59, SHHA07, 2020.
- [69] S. Park, W. Choe, H. Kim, and J. Y. Park, "Continuum emission-based electron diagnostics for atmospheric pressure plasmas and characteristics of nanosecond-pulsed argon plasma jets," *Plasma Sources Sci. Technol.* 24, 034003, 2015.
- [70] S. Park, W. Choe, S. Y. Moon, and S. J. Yoo, "Spatio-temporally resolved electron temperature

-
- in argon radio-frequency capacitive discharge at atmospheric pressure," *Plasma Sources Sci. Technol.* 24, 032006, 2015.
- [71] K. Inoue, S. Takahashi, N. Sakakibara, S. Toko, T. Ito, and K. Terashima, "Spatiotemporal optical emission spectroscopy to estimate electron density and temperature of plasmas in solution," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 53, 235202, 2020.
- [72] Y. Itikawa, "Cross Sections for Electron Collisions with Water Molecules," *J. Phys. Chem. Ref. Data* 34, 1, 2005.
- [73] S. Javoy, V. Naudet, S. Abid, and C. E. Paillard, "Elementary reaction kinetics studies of interest in H₂ supersonic combustion chemistry," *Exp. Therm. Fluid Sci.* 27, 371, 2003.
- [74] W. Tsang and R. F. Hampson, "Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds" *J. Phys. Chem. Ref. Data* 15, 1087, 1986.
- [75] K. Tachibana and H. Motomura, "A comparative summary on streamers of positive corona discharges in water and atmospheric pressure gases," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 71, 20802, 2015.
- [76] M Shibayama, Y Tanaka, Y Nakano, and T Ishijima, "Numerical study of polymer-ablation arc with polyacrylic acid + H₂O mixture," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 54, 145203, 2021.
- [77] P. Barch, S. Potocky, and N. Saito, "Generation of plasmas in water: utilization of a high-frequency, low-voltage bipolar pulse power supply with impedance control," *Plasma Sources Sci. Technol.* 20, 034017, 2011.
- [78] 渡辺正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡辺正義, "電気化学," 丸善株式会社, 2001
- [79] R. Morrow, D. R. McKenzie, and M. M. M. Blik, "The time-dependent development of electric double-layers in saline solutions," *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39, 937–943, 2006.
- [80] T. Shirafuji, A. Nakamura, and F. Tochikubo, "Numerical simulation of electric double layer in contact with dielectric barrier discharge: Effects of ion transport parameters in liquid," *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 03DG04, 2014.
- [81] 白藤立, 斎藤永広, 高井治, 朽久保文嘉, 安岡康一, 金子俊郎, 石島達夫, 高橋憲司, 竹内希, 白井直機, "液体が接するプラズマ「プラズマ電気化学」," *表面科学* 34, 547–552, 2013.