

液中プラズマ — ナノ粒子合成, 水処理, 水素燃料生成への応用 —

堀越 智^{*,**†}・佐藤 進^{***}

*上智大学理工学部物質生命理工学科 東京都千代田区紀尾井町7-1 (〒102-8554)

**上智大学マイクロ波サイエンス研究センター 東京都千代田区紀尾井町7-1 (〒102-8554)

***埼玉工業大学工学部情報システム学科 埼玉県深谷市普濟寺1690 (〒369-0293)

† Corresponding Author, E-mail: horikosi@sophia.ac.jp

(2017年3月15日受付, 2017年5月16日受理)

要 旨

多くの読者は、プラズマと聞くと半導体などの製造プロセスや空気清浄機をイメージするかもしれない。しかし、このプラズマを溶液中で制御しながら使用できることがわかり、ナノ材料の液相合成、水処理、水素燃料生成、材料表面改質などに応用すべく基礎研究が盛んに行われている。たとえば、処理の困難な水質汚染物質を容易に分解できることや、ナノ粒子の短時間大量合成を液相で行うことができることから、既存法では困難な状況を改善する技術として期待されている。さらに、化学物質や高温高压容器などを利用しなくても、電気だけで簡便に極限反応場を作り出すことができるため、高い効率と操作性を有する化学反応、環境浄化、材料加工などをデザインすることができる。本総説では、水中プラズマの原理や現象に加え応用応例についても解説を行う。

キーワード：液中プラズマ, 放電, ナノ粒子合成, 水処理, 水素燃料

1. プラズマ

1.1 身近なプラズマ

驚くべきことであるが、宇宙に存在する物質の99%以上がプラズマ状態であり、私たちがよく知る「気体・固体・液体」は非常に稀な物質の状態と言える。人類は有史以前から、太陽や炎などのプラズマをエネルギーとして利用してきており、身近なエネルギーの一つと言える。第二次大戦以降の時代からは、人工的に物質をプラズマ状態に変え、それを制御しながらエネルギーを利用する科学が積極的に行われてきた。現在では、さまざまな工学的応用が進んでおり、金属の溶接、材料や電子製品の表面処理や加工、ナノ材料の製作、廃棄物処理など、さまざまな分野で必須の技術として発展した。すでに、自然界および人工におけるプラズマの学問的体系化が電子温度と電子密度によって分類されている(図-1)。

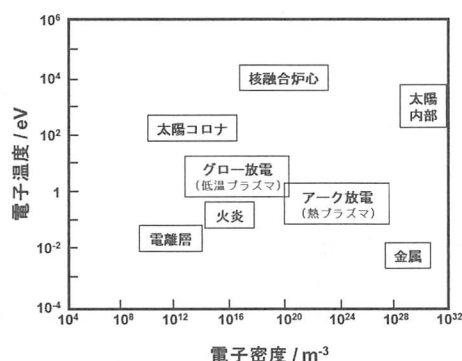


図-1 プラズマの分類¹⁾

GoldstonおよびRutherfordが出版した「Introduction to plasma physics」の第1章には、プラズマとはイオン化されたガスを指し、固体・液体・気体に続く第四の物質の状態であることが明記されている²⁾。実際に、プラズマの実態は正負の荷電粒子を含みながら全体としては電気的に中性を保つ粒子の集団とされ、図-2のようなモデルが提唱されている。プラズマは中性のガス粒子(原子あるいは分子)のごく一部が電離して電子と正イオンが生成する。さらに中性ガス粒子への電子の付加による負イオンや中性で活性な励起種、ラジカル、光子も生成する。プラズマを分類する呼び名として、高温プラズマ(熱平衡プラズマ)と低温プラズマ(非熱平衡プラズマ)がある。熱平衡プラズマはガス圧力が5 kPa以上の条件で電力を長時間印加しながら発生させるプラズマで、電子温度とガス温度がほぼ等しい状態となっている。原子・分子の電離エネルギーは数eV(数

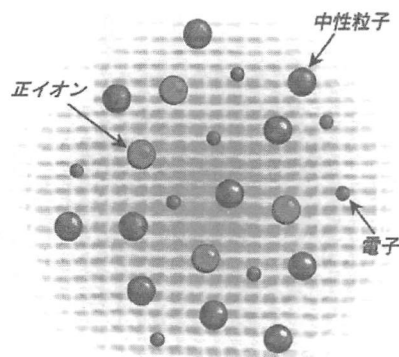


図-2 プラズマのモデル³⁾

万℃)以上あるため、電子やイオンの一部には、これ以上の高エネルギーをもつものがある。一般に、熱平衡プラズマ中の物質温度は、数千℃以上の高温となり、身近なものでは溶接やランプなどの熱源や光源として使われている。一方、非熱平衡プラズマとは電子温度がガス温度より高温になっている。たとえば、気体分子を非熱平衡プラズマ化させるには、気体分子を減圧状態にし、電子がイオンまたは分子への衝突の頻度を下げることで、イオンや分子への熱の移動を制限できる。非熱平衡プラズマの特徴は、ガス温度は低く、電子は高エネルギー状態であるため、化学反応を主体とする半導体や膜の製造プロセスに利用されている。非熱平衡プラズマは減圧条件を維持しなければならないため、真空チャンバーや真空排気装置といった設備が必要となるが、大気圧条件下においても、短いパルス放電によりプラズマを発生させれば、非熱平衡プラズマになることが知られている。これは真空中のそれとは性質が異なるため、大気圧非熱平衡プラズマと呼ばれることが多い。

インターネットで液中プラズマの検索を行うと、「放電」と「プラズマ」という二種類の言葉を含んだ検索結果が出てくるがこれらは同義語と考えることができる。「放電」とは電極間にかかる電位差によって、その間に存在する物質に絶縁破壊が生じ、電子が放出され、電流が流れる現象である。また、その現象にともない、絶縁破壊が生じた物質の電子またはイオンが分離した状態を「プラズマ」という。したがって、放電が発生すれば、それと対になって物質がプラズマ状態になる。

1.2 プラズマの歴史

人類が自然から学び、意識的に人工プラズマを作り出したのは、William Crookesによるクルックス管を用いた実験である。この実験ではクルックス管内部に発生したプラズマを観察しており、これらの詳細な結果は「Radiant matter」⁴⁾の中に記述されている(図-3)。この本の中には、プラズマを第4番目の物

質(状態)と初めて定義している。その後、1897年にJoseph John Thomsonはクルックス管で発生した陰極線の正体を荷電粒子として特定した⁵⁾。その後、Irving Langmuirは、この物質にプラズマという名前をつけ、プラズマの基本概念を定義した⁶⁾。この時代にプラズマの基本物理特性が明らかにされ、それと並行して工学的応用が急速に進展した。プラズマを用いた身近な製品を普及させるきっかけとなったのは照明であり、プラズマが定義される以前から、水銀放電灯(クーバーヒューイット灯:1902年)、水銀アーク灯(1905年)、高圧水銀灯(1906年)などが発明され、さらに理論と相まってプラズマ応用の技術革新が著しく進んだ。

2. 液中プラズマ

2.1 なぜプラズマが液体の中で発生できるのか?

読者の中には、プラズマは気体を不安定化させることで発生する物質の状態であるため、固体や液体の中でも発生できるのか?と疑問をもつ方もいるであろう。たとえば、金属(固体)中の電子には格子点近傍を動き回れる自由電子を含んでおり、これらは集団的に振動している電子である。この自由電子に外部から電場を与えると、あたかも気体プラズマ中の電子のように固体の中を往復運動する。Langmuirが定義したプラズマは気体プラズマを指すが⁶⁾、これを固体に当てはめると自由電子をもつ固体(金属、半導体)に対しても固体プラズマということができる⁸⁾。この自由電荷(おもに電子)の集団振動をプラズマ振動と呼び、これを量子化したものがプラズモンである。金属ナノ粒子に特定の光を照射すると、プラズモン吸収による共鳴発光があらわれ、これを利用した、塗料、医療、計測、微細加工などの応用がされている^{9,10)}。一方、液体におけるプラズマはどのようなものであろうか。昔から、放電加工、溶接、浸炭などを液体中で行う技術があるが、これらは液体中でのプラズマを利用した技術である。しかし、その原理原則を深く追及した研究は少なかったため、液体中のプラズマの利用は非常に限られてきた。しかし、1987年にClementsらによって発表された¹¹⁾、水中での高電圧パルス放電によるプラズマ発生(物質がプラズマ状態に変化)の報告が先導的研究となり、液体中のプラズマの理学的解明をさまざまな研究者が精力的に進めてきた。同氏らは、液相で発生させたプラズマが気相中のそれとは大きく異なる現象であることを報告し、その可能性の一つとして水処理への応用を示唆した。その後、世界中の研究者によって、温度、圧力、密度、粘度、構成、伝導率などの因子に対する、液中プラズマ発生の最適化が進められ¹²⁾、これにともない液中プラズマ発生装置の開発も促進した。現在では、既存の学問体系をもつ気相中のプラズマに加え、固相や液相に対するプラズマの基礎も学術的に整備され、各状態におけるプラズマの体系化(図-4)も進められていることから実用研究例も増えている。

2.2 液中プラズマ発生方式

現在、液中プラズマを発生させる方式には、大きく分けると四種類に分類することができ、それらは各々の特徴を有しているため、目的用途に合わせて使い分ける必要がある。たとえば、直流電源を用いる液中プラズマ発生装置では(図-5a)、電解

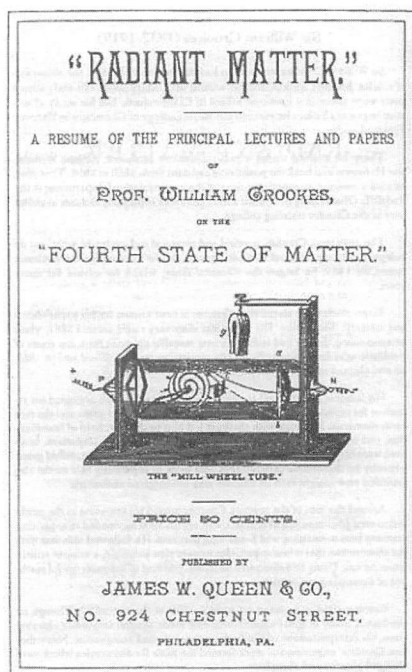


図-3 William Crookesが書いた「Radiant matter」の表紙⁷⁾

表-1 グロー放電, コロナ放電 (ストリーマー放電), アーク放電, バリア放電, 沿面放電に対する紫外線, 衝撃波, 化学活性種の特性²¹⁾

パラメータ	グロー放電	コロナ放電	アーク放電	バリア放電	沿面放電
プラズマ形状	雲状	筋あるいは樹脂状	光球状	樹枝状あるいは雲状	樹脂状
電極	例えば円盤状	針状	多種多様	例えば平板状	多種多様
紫外線	弱	弱	強	弱	放電電流により変化
衝撃波	弱	弱	強	放電電流による	放電電流により変化
化学活性種	少ない	放電電流により変化	多い	少ない	放電電流により変化

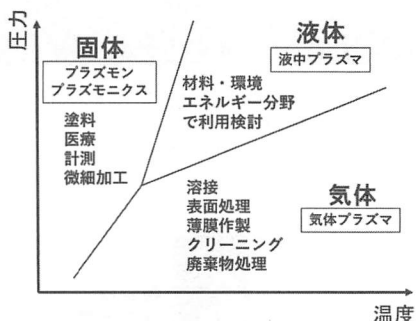


図-4 物質の三相とプラズマの関係¹³⁾

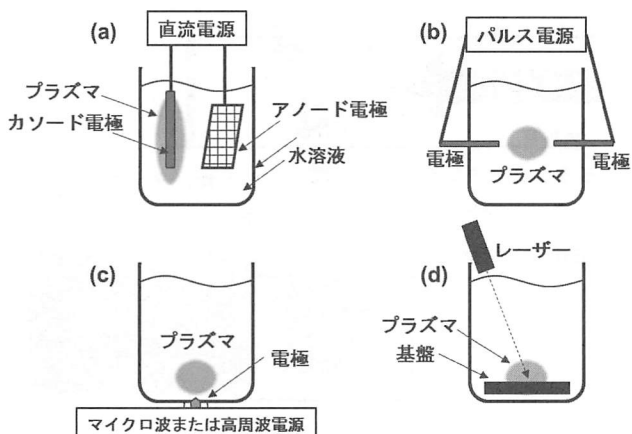


図-5 電極または電源の違いによる液中プラズマの発生方法のイメージ: (a) 直流電源を用いる液中プラズマ発生装置; (b) パルス電源を用いる液中プラズマ発生装置; (c) マイクロ波や高周波を用いる液中プラズマ発生装置; (d) レーザーアブレーションによる液中プラズマ発生装置

質溶液中に電極を2本入れ、液体に電極で電流を流すとジュール加熱による発泡が進むが、カソード側に液中プラズマが発生する。この方式は、液体の導電率が変化すると、液中プラズマが発生する条件が変化してしまうため、導電率を適度に保つ必要がある。一方、パルス電源を用いる液中プラズマ発生装置では(図-5b)、電解質溶液中に電極を2本入れ、液体に電極で電流を流すと2本の電極の間に液中プラズマが発生する。この方式においても液体は導電性を有している必要がある。電磁波を用いる方式には、電波であるマイクロ波や高周波に加え、光を用いる方式がある。マイクロ波や高周波を用いる液中プラズマ発生装置では(図-5c)、液体の誘電率ならびに誘電損が重要因子となり、電解質溶液を用いる必要は決してない。したがって、純水中でもプラズマを発生させることができる利点があり、さまざまな応用展開が期待できる。光を用いる方式として

レーザーアブレーションによる液中プラズマ発生装置がある(図-5d)。レーザーを液体内の固体物質に照射し、プラズマ球を固体物質表面で発生させる。この技術はナノ粒子製造¹⁴⁾や深海の質量分析¹⁵⁾などの応用研究が行われている。

2.3 液中プラズマの特徴

液中プラズマの発生方式は二種類に大別することができる。一つ目の方法は、液体の絶縁破壊により、筋または線状プラズマを液体内に生成させる水中ストリーマ放電であり、一般的なプラズマの分類に照らし合わせるとコロナ放電の一種になる(プラズマの種類は表-1を参照)。水の絶縁破壊は、高電界によるキャビテーションや導電電流による加熱によって、電極付近で微小気泡が形成され、その微小気泡中でプラズマが発生する¹⁶⁾。水中ストリーマ放電を起こすには、水溶液であっても、電圧50~400 kV、電流100 A以上の電力を必要とする。産業的にこの電力を定常的に扱うことは安定性と省エネの観点から困難であり、多くが1 μs以下のパルス電圧を用いて発生させている。水中ストリーマ放電は液体界面を気化させながら30~100 mm・μs⁻¹の速度で液中に発生する^{17,18)}。水中ストリーマ放電が液相中で発生すると、紫外線、衝撃波、局所的熱が発生し、さらにプラズマによる化学的活性種も生成する¹⁹⁾。二つ目の方法は、液中に加熱、衝撃波、気体導入などにより気泡を発生させ、その中にプラズマを作る方法である。このときの電力は、液体の絶縁破壊をとまわらないため、多くが10 kW以下のエネルギーで発生させることができ、この場合の液中プラズマには、グロー放電、コロナ放電(ストリーマー放電)、アーク放電などの種類がある²⁰⁾。本稿では、水中ストリーマ放電と明記する以外の液中プラズマは、すべて液体中に含まれる気泡内で発生するプラズマとして定義する。

2.4 水中のプラズマ組成

液中で発生するプラズマの化学組成は何であるのだろうか? たとえば、イオン交換水中でマイクロ波電源による液中プラズマを発生させると青白い光が観測され(図-6)、この発光スペクトルを観測すると(図-7)、バルマー系列由来の水素であるH_α (656 nm), H_β (486 nm), およびOH (316 nm)が検出される。したがって、液中プラズマの発生源は溶存空気ではなく気化した水がプラズマ状態になったことがわかる。また、微細な発光としてN_β (289 nm), CO (298 nm), O* (778 nm)などの溶存ガス由来のピークも検出された²³⁾。

2.5 液中プラズマの問題点と対策

液体中でプラズマを持続的に発生させるには、真空あるいは大気圧下でプラズマを発生させる場合と比較し大電力を印加しなければならないため、電極への熱的負荷が大きくなってしまふ。このため、液中プラズマで使用する電極の検討が古くから

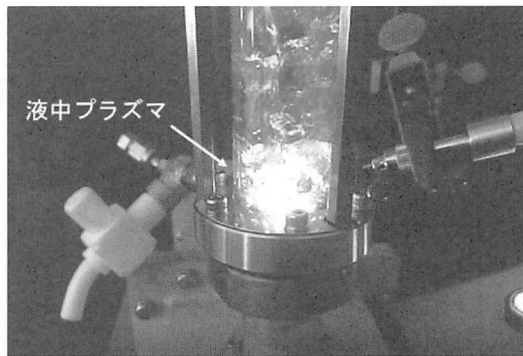


図-6 マイクロ波電源を用いた液中プラズマ発生の様子²²⁾

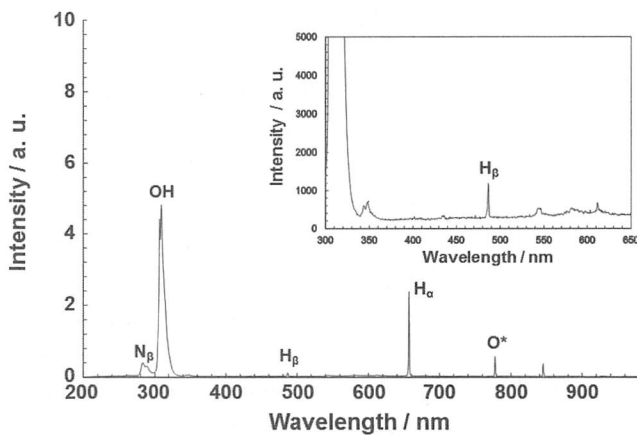


図-7 イオン交換水中で発生させた液中プラズマの発光スペクトル²²⁾

行われてきた。たとえば、液中プラズマをタンگステン (W) 電極、アルミニウム (Al) 電極、銅 (Cu) 電極、モリブテン (Mo) 電極、ステンレススチール (SUS304) 電極、炭素 (C) 電極から発生させ、このときの電極の寿命を評価すると、炭素、モリブテン、SUS304で作製した電極ではプラズマ発生が5分以上持続しなかった²⁴⁾。また、アルミニウム (Al) 電極や銅電極においても、液中プラズマ発生を10分間続けると電極表面が劣化した。一方、タンگステンのような高融点 (m.p. = 3422°C) 材料であれば、長時間の使用にも耐えられたが、液中プラズマの発生条件によっては電極の劣化が観測された。このため、液中プラズマによる電極の発熱メカニズムの解明と改善策が検討されてきた。液中プラズマは、大気圧下で使われることが多く、基本的には熱平衡プラズマとなる。したがって、きわめて短い時間 (数ms) でガス分子の温度が電極を加熱し、電極は融解あるいは蒸発温度まで達してしまう。これが電極を熱的に劣化させる原因である。この問題を解決するには、熱平衡プラズマから非熱平衡プラズマ化 (1.1節) させる必要があり、溶液系を減圧状態にして液中プラズマを発生させるか、短いパルス放電を繰り返す必要がある。とくに、液中であることから、減圧条件下で液中プラズマを発生させるよりも、パルス放電を利用することのほうが容易である。たとえば、以前試作したマイクロ波を液中プラズマのエネルギー源とする装置において、液中プラズマの発生には約1.3 kWのマイクロ波を連続照射する必要があった。しかし、その数分後にはタンگステン電極の先端が溶解しプラズマの発生持続が困難となった。実際

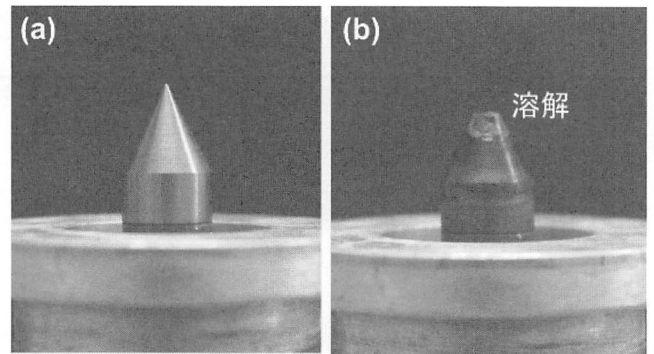


図-8 マイクロ波方式の液中プラズマ発生装置のタンگステンペンシル電極の写真：(a) 未使用状態、(b) パルス駆動方式を用いないで液中プラズマを数分間発生させた後の状態²²⁾

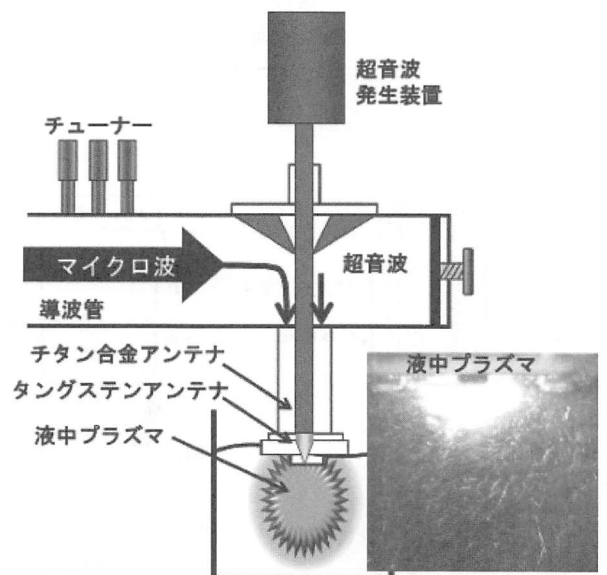


図-9 超音波/マイクロ波同時照射型液中プラズマ発生装置のイメージ図²⁵⁾

に使用したペンシル型タンگステン電極の写真を図-8に示す。未使用の電極先端 (図-8a) と比べ、液中プラズマ発生後の電極先端 (図-8b) が熱により溶解している様子が観察できる。一方、マイクロ波をパルスで照射するとこのような溶解は観測されず、長時間の液中プラズマ連続発生が実現できた。

現在報告されている液中プラズマの多くは、液体に気泡を発生させ、その中にプラズマを発生させる方式が多い。しかし、気泡発生装置を別途接続するとプラズマ発生部の構造が複雑となる。この問題を解決するため、超音波ホモジナイザーのホーンをマイクロ波電源用の液中プラズマの電極としても併用利用し、ホーン先端から超音波とマイクロ波を同時照射できる装置を試作した (図-9)。超音波ホモジナイザーは液体中に微細気泡を発生させることができるため、プラズマが発生するごく近傍で微細気泡を発生させることができ、効率良く気泡内にプラズマを発生させることができる。この方式を用いると、超音波を併用しない既存装置に比べ、マイクロ波入射電力を45%以上減少させても連続的に液中プラズマが発生し、長時間の使用に対しても電極の劣化を防止することができる。

2.6 ナノ粒子合成への応用

液中プラズマを用いたナノ粒子の合成法には二種類の方式が報告されている。一つ目は、2.5節で解説した電極の溶解を利用した方法である。液中プラズマでは電極の局所加熱による電極表面の溶解が進行するが、この現象を利用して液中プラズマにより電極表面を蒸発させながら、その電極金属を凝集させ、ナノ粒子の生成を行う方法（蒸発法）がある。二つ目は、水溶液中の金属塩を液中プラズマで還元し、金属ナノ粒子を合成する方法（還元法）である。気相プラズマを用いたプラズマ還元法によるナノ粒子合成はすでにプロセス化されているが、これを液相に代替すると系内に含まれる原料の分子数が桁違いに多くなるため、たとえば実験室レベルの合成でも $10 \text{ g}\cdot\text{h}^{-1}$ を超える収量が得られる。また、気相のプラズマによるナノ粒子の合成プロセスとは異なり、粒子の凝集防止剤などを溶液に加えることで、発生した粒子の凝集をその場で防ぐこともできる。

蒸発法の例として、炭酸カリウム溶液にさまざまな金属のカソード電極を入れ、これに直流を印加することで電極を蒸発溶解させ、さまざまな金属のナノ粒子を形成させる研究が積極的に行われている。たとえば、各種金属のワイヤーを電極として、Ni, Ti, Ag, Auのナノワイヤーを液中プラズマで蒸発させな

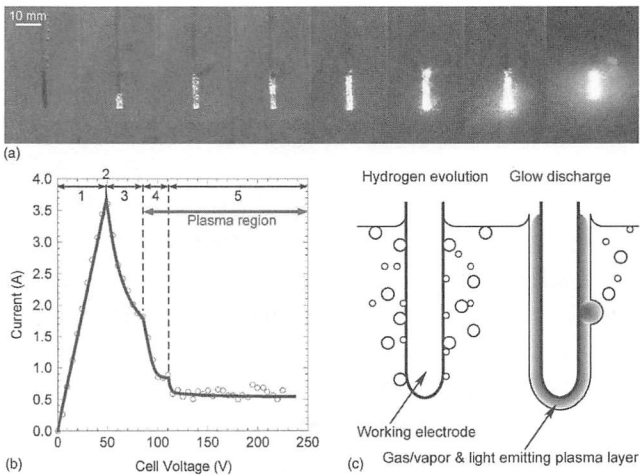


図-10 液中プラズマの発生過程でのナノ粒子の生成：(a) ナノ粒子生成過程のプラズマ発光の写真, (b) 電流-電圧の関係図, (c) ナノ粒子生成過程のイメージ図²⁶⁾

がら、これらの金属のナノ粒子を溶液中に形成することができる（図-10）²⁶⁾。この方式の利点は、ワイヤー電極の金属の種類を変えることで、さまざまな種類のナノ粒子を液中で簡単に形成できる点にある。一方、電解質溶液中で錫のワイヤーを用いた単結晶酸化錫プレート（SnO）または $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ スケルトンの合成報告もある²⁷⁾。液中プラズマによる合成条件（反応温度、分散剤、冷却温度）を変えることでサイズや形状のコントロールを行うことができる（図-11）。また、プラズマの

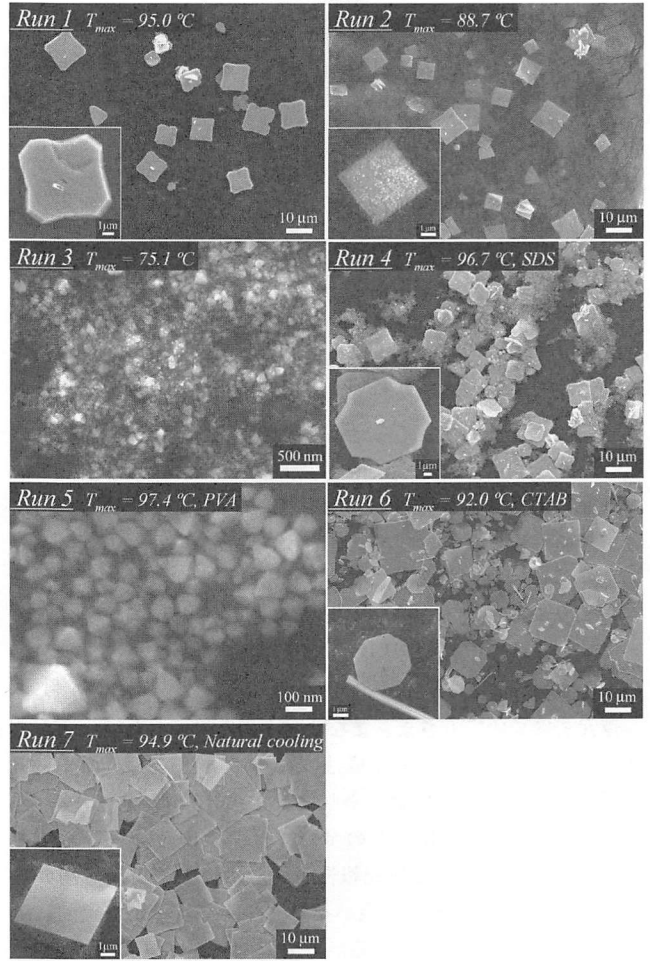


図-11 反応温度、分散剤、冷却条件を変えて液中プラズマで合成した単結晶酸化スズ（SnO）プレートのSEMイメージ²⁷⁾

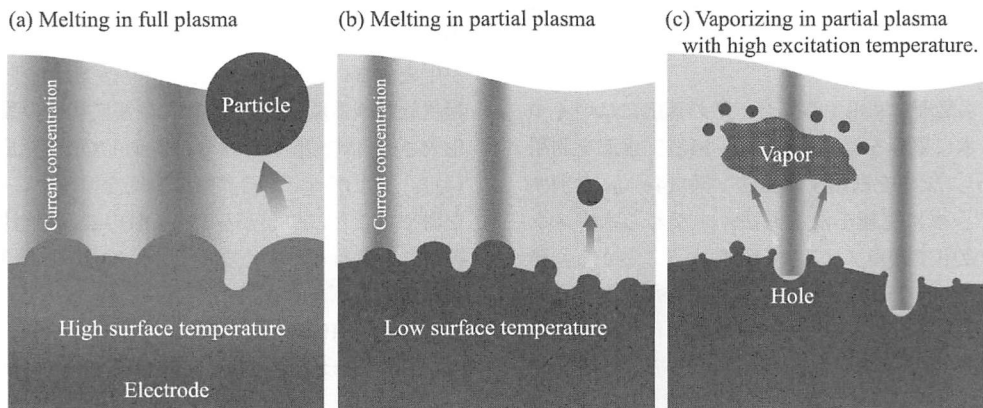


図-12 (a) 広域プラズマ, (b) 部分プラズマ, (c) 高温条件での部分プラズマによる金属電極の揮発イメージ²⁸⁾

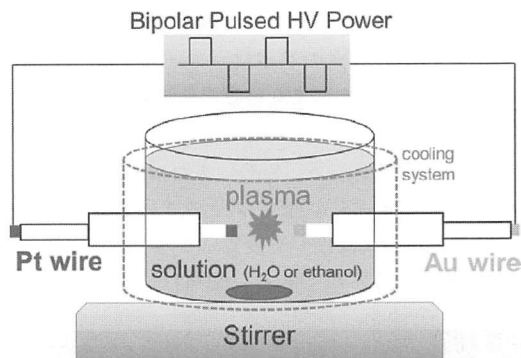


図-13 金およびプラチナ電極を用いた液中プラズマによる金/白金合金の合成装置のイメージ図²⁹⁾

条件を変化させても、ナノ粒子の形態や制御が可能であることができる(図-12)²⁸⁾。広域プラズマ、部分プラズマ、高温条件での部分プラズマを用いた、金属電極の揮発イメージが提案されており、その理論に合わせた実験を行うことで、Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ag, W, Pt, Au, SUS316ナノ粒子などが生成できることが確認されている。さらに、液中プラズマのための電極を金および白金で作製し、これらの電極間で蒸発法によって、金/白金の合金を生成させる研究報告もある²⁹⁾。異なった金属で二種類の液中プラズマ電極を作ること(図-13)、合金を簡便に作成することができる。また、白金電極を液中プラズマで蒸発させ、白金ナノ粒子(粒径2 nm)を生成させ、これを水中に分散させた高導電性カーボンブラック(ケッチェンブラック)に担持させる研究もある³⁰⁾。この触媒は燃料電池用触媒として、非常に高効率に生産が可能であることが報告されている。

還元法についてもさまざまな研究が盛んに行われている。たとえば、金属イオン還元生成法によって、2価のsp金属、三価のsp金属、3dおよび4d金属を原料とし、金属硝酸塩を用いた、Au-Fe, Au-Ga, Au-Inなどの金バイメタルナノ粒子を水中でワンステップ合成した研究報告がある³¹⁾。この方法を用いることで、5~20 nmまでの金バイメタルナノ粒子が安定的に合成できることが示されている。一方、マイクロ波(2.45 GHz)による液中プラズマの事例では、メタノール原料からダイヤモンドの電極を作るため、シリコンウエハー上にダイヤモンド粒子(7~8 μm)を積載させることに成功している³²⁾。また、Cu, Au, Ptナノ粒子の液中プラズマ還元法による合成も報告されている³³⁾。

2.7 水処理

液中プラズマを水処理に利用する場合、その適応にはいくつかの種類があり、水に電極を浸す方法(図-14a)、水流を利用する方法(図-14b)、気泡を利用する方法(図-14c)に大別することができる³⁴⁾。水に電極を浸す方法、すなわち水中ストリーマ放電では、液中で直接プラズマが発生することから、衝撃波や酸化活性種(・OHやオゾン)などを利用した水処理に向いている。高濃度小スケールから、バラスト水、河川、ダムなどの大量の水処理への応用研究が行われている³⁵⁾。一方、水流や気泡を利用する方法では、気体をプラズマ化させ液中に導入することから、省エネルギーで簡便にプラズマを発生させる

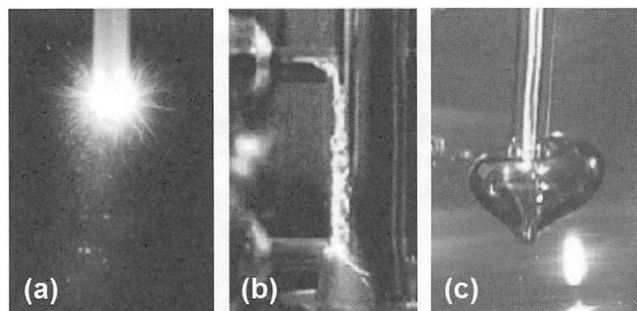


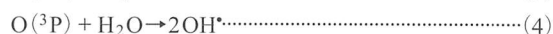
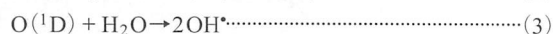
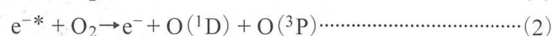
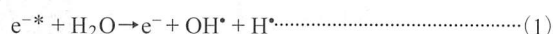
図-14 水処理に用いるための液中プラズマの発生方式:(a)水に電極を浸す方法、(b)水流を利用する方法、(c)気泡を利用する方法³⁴⁾

表-2 水処理に用いられる酸化活性種の酸化電位

物質	酸化電位/V
F ₂	3.03
・OH	2.80
O ₃	2.07
H ₂ O ₂	1.78
HO ₂ ・	1.70
Cl ₂	1.36

ことができる利点がある。これらの方式は、水溶液中に直接プラズマを発生させる方式に比べ、気泡中でプラズマを発生させ、これを水中に拡散させ、酸化活性種を発生させる。しかし、電極を浸す方法に比べ・OHの生成量は1桁程度低くなり³⁶⁾、水流や気泡を利用する方法では、その水処理効率は低くなってしまふ。2.5節で解説した超音波/マイクロ波同時照射型液中プラズマ発生装置は電極が水溶液中に浸漬しているが、超音波によって気泡が発生し、この内部でプラズマが発生するため・OHの生成量は低下する。しかし、超音波のキャピテーション由来の・OHが生成するため、総合的には・OHの生成量は増加すると考えられる。

水処理ではさまざまな酸化活性種が用いられるが、水由来の酸化活性種の中では・OHが最も酸化力が強い(表-2)³⁷⁾。このため、液中プラズマを用いた水処理では・OHの濃度や水中の拡散効率を向上させる検討が続けられてきた³⁷⁾。また、水中での液中プラズマによる・OHの発生メカニズムと汚染物質の分解が過程についても詳細に報告されている³⁸⁾。液中プラズマによる・OHの発生メカニズムを(式(1)~(4))に示す。液中でのプラズマによって発生した電子(e^{-*})は水を解離させ・OHが生成する(式(1))。一方、溶存酸素は電子(e^{-*})により励起状態の酸素原子O(¹D)および基底状態の酸素原子O(³P)を生成させ(式(2))、これらが水から・OHを生成させる(式(3)、(4))。したがって、溶存酸素濃度を増やすことで、・OHの濃度を増やすことにつながるが、・OHの濃度が増加すると、・OHの再結合も進行しやすくなるため、・OHの拡散条件によっては不利に働くこともある。



2.7.1 有機フッ素化合物の液中プラズマ分解

有機フッ素化合物の中で、ペルフルオロオクタン酸(PFOA: $C_7F_{15}COOH$) やペルフルオロオクタンスルホン酸(PFOS: $C_8F_{17}SO_3H$) は撥水性、界面活性特性、耐熱性、耐薬品性などの優れた化学や物理的特徴を有する。一方、環境残留性、生体濃縮性、毒性の観点からストックホルム条約(POPs条約)において規制対象物質に指定されている。しかし、PFOSは代替困難な物質として、一部の産業では、例外的に使用が認められており、未だその処理方法が検討されている³⁹⁾。PFOAやPFOSは $\cdot OH$ やオゾンでも分解を行うことが困難であるため、その分解事例は少ない³⁹⁾。現在、これらの分解に成功した手法として、光触媒添加による光化学分解⁴⁰⁾、185 nm真空紫外光による光分解⁴¹⁾、硫酸ラジカルによる分解⁴²⁾、メカノケミカルによる分解⁴³⁾、超音波キャビテーションによる分解⁴⁴⁾などに限定されている。

ペルフルオロオクタン酸(PFOA)の分解を、図-10に示した超音波/マイクロ波同時照射型液中プラズマ発生装置を用いて行った。PFOA(0.01 mM)水溶液中に、液中プラズマを90秒間照射するとPFOAの分解にともなう59%の脱フッ素が進行した(図-15)²⁵⁾。PFOAは $\cdot OH$ によっても分解が困難であるが、液中プラズマによって発生した局所的な熱や衝撃波に加え、ホモジナイザーから発生するキャビテーション効果

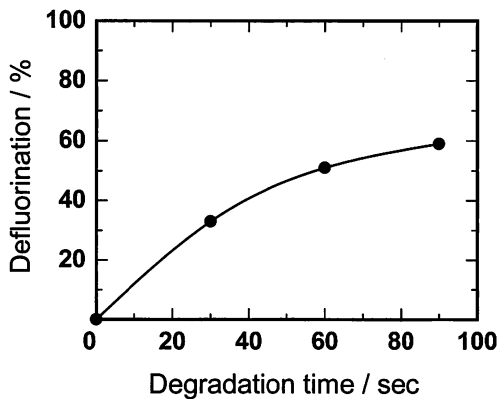


図-15 超音波/マイクロ波同時照射型液中プラズマ発生装置によるペルフルオロオクタン酸(PFOA)の液中プラズマ分解における脱フッ素率²⁵⁾

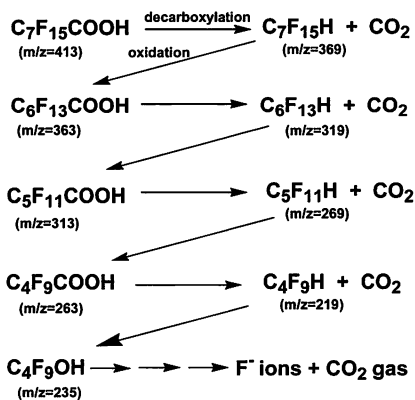


図-16 液中プラズマを用いたペルフルオロオクタン酸(PFOA)の分解メカニズム²⁵⁾

によってPFOAが分解したと考えられる。また、PFOAの分解にともなう中間物質をLC-MSで観測すると、PFOA由来のm/z = 413のピーク強度は分解とともに低下し、m/z = 363, 313, 263, 235, 219のピークが上昇していくことがわかった。これらのピークの帰属を行うと、PFOAの分解にともなう分子内の $-CF_2-$ ユニットが徐々に脱離しながら分解が進行していることがわかった(図-16)。また、最終的には CO_2 ガスとF⁻イオンに完全無機化されていることも分析された。

2.7.2 液中プラズマによる殺菌

液中プラズマを用いた水の殺菌に対する基礎研究が積極的に行われている。水の殺菌において液中プラズマの効果は、熱的效果と酸化活性種(過酸化水素や $\cdot OH$)の効果が期待されている。たとえば、温度の効果に対しては、水中ストリーマ放電液中プラズマによる温度の上昇にともない出芽酵母、サルモネラ菌、大腸菌の順で殺菌効果が増加する⁴⁵⁾。また、水中ストリーマ放電液中プラズマから発生する酸化活性種の殺菌効果として、不安定な $\cdot OH$ による効果よりも、その後に生成する安定な過酸化水素水が殺菌に影響を与えることも報告されている⁴⁶⁾。

2.7.3 ハイブリット型液中プラズマ処理法

液中プラズマを用いた廃水処理では、ほかの処理方法との併用を行った例もある。超音波によるキャビテーション⁴⁶⁾、フェントン触媒⁴⁷⁾などを併用した水処理例では、その相乗効果が報告されている。一方、光触媒を併用した水処理では、液中プラズマから発光する紫外線によって光触媒が駆動するため、ランプを必要としない分解処理装置を作ることができる。しかし、光触媒と液中プラズマを併用させ、揮発性有機化合物(VOC)を分解した報告によると⁴⁸⁾、光触媒を加えた効果はあまり観測できないことも示唆されている。この理由を考案すると、光触媒による水処理に必要な因子は「紫外線、酸素、水」であり、液中プラズマ存在下では溶存酸素が液中プラズマによって大量消費されたためであると考えた。そこで、モデル水質汚染物質としてメチレンブルー水溶液を用意し、その中に酸素ガスをバブリングすることで十分に溶存酸素量を増やし、光触媒/液中プラズマ分解を実行した。光触媒は二酸化チタン(P-25)粒子を、反応容器内に分散させ使用した。分解時間に対するメチレンブルーの分解率を図-17に示す。液中プラズマによるメチレンブルー水溶液の分解では、5分間の分解に

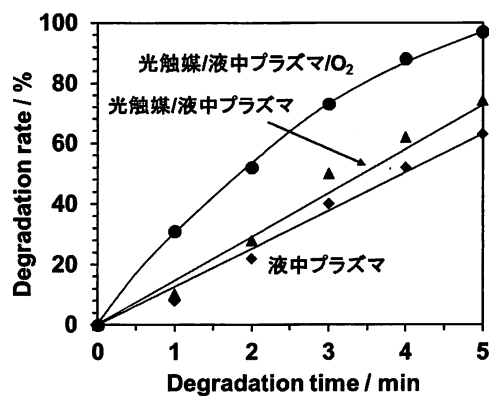


図-17 液中プラズマおよび光触媒/液中プラズマ法によるメチレンブルー水溶液の分解²²⁾



図-18 ダムに発生したアオコの自立自走型液中プラズマ装置による処理⁵⁰⁾

よって63%の分解率が確認されたが、光触媒を併用することで97%の分解率に向上した。一方、酸素バブリングを行わない水溶液で光触媒/液中プラズマ分解を行うと74%の分解率に留まった。光触媒との複合化では溶存酸素濃度が分解効率を向上させる重要因子であることがわかった。

2.7.4 スケールアップ

アオコが発生すると景観の悪化、腐敗臭、酸素欠乏、有毒性などの問題が生じ、自然界や漁業に大きな影響を与える。このため、化学薬品、超音波、衝撃波などの除去技術が検討されているが新技術として水中ストリーマ放電液中プラズマを用いたアオコのオンサイト実証実験も進められている⁴⁹⁾。この実験では、太陽電池と磁気パルス圧縮方式の液中プラズマ発生装置を備えた船(幅は3.9 m、高さ1.6 m、重さ450 kg)をダムに浮かべ、自立自走で液中プラズマによるアオコの除去が行われた(図-18)⁵⁰⁾。ダムの中に試験領域(6×6 m)を設け、アオコの除去を開始すると数十分の処理で完了することが実証された。また、プラズマ処理はアオコ(微細藻類)の細胞内にあるガス胞を潰すため、アオコの浮力がなくなり、処理後のアオコは水中に沈むため光合成に支障をきたすことから、その後の増殖も抑制できることが示唆されている。

工業廃水を低コストで処理し、これを再利用水として使用できる大型装置も提案されている⁵¹⁾。この装置は、既存の装置とは異なり、化学薬品などを使うことがなく単純な機構で水処理ができるため、低コストで二次汚染の心配がない特徴を有しており、新しい再利用水製造装置として期待されている。

2.8 水素燃料

液中プラズマを利用した水処理では、難分解性物質の迅速分解が可能である。この技術を応用すると、これまでリサイクルやリユースできなかった廃油を液中プラズマで分解し、分解生成物として高純度の水素を回収することができる。炭化水素系の液体に液中プラズマを作用させると、鎖状の結合が切れ、炭素は液体の中に残り、水素を主成分とする気体が発生する。液中プラズマの発生に自然エネルギーを利用することで、さまざまな液体から水素社会を実現するための水素エネルギー発生を実現することができる。

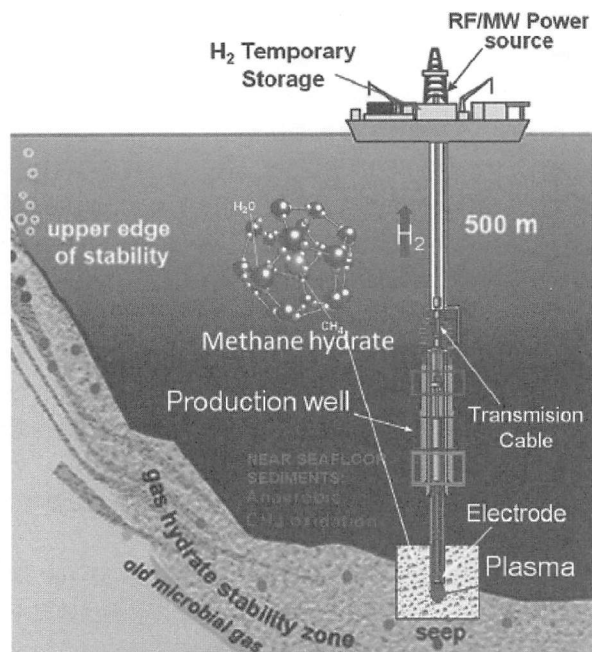


図-19 海底メタンハイドレート層からの分解水素回収のための液体中プラズマ装置⁵⁰⁾

さらにこの技術は日本近海に存在するメタンハイドレート層からの燃料回収にも応用できる(図-19)⁵²⁾。水素は極低温でないと液化しないため、深海においても気泡となり、汲み上げにポンプを用いなくてもその浮力で海面まで上昇し、メタンハイドレートを容易に回収することができる。

3. まとめ

本稿では、液中プラズマについての概略とその応用例をまとめた。液中プラズマは、気体や固体におけるプラズマと比べ、理学的にも工学的にも未熟な点が多い。しかし、発展途上であるからこそ、固定概念にとらわれることなく、自由な発想で新しい利用分野を開拓することができる。液中プラズマは可能性に満ちた分野であり、本稿を新しいイノベーションのきっかけに役立てていただければ幸いである。

謝 辞

この総合論文では、多くのご教示を学術的文献やインターネットから得ており、お礼を申し上げます。

文 献

- 1) 行村 健: 放電プラズマ工学, オーム社 (2008).
- 2) R. J. Goldston, P. H. Rutherford: "Introduction to plasma physics", Taylor & Francis, Chap. 1, New York (1995).
- 3) http://www.jcu-i.com/technical/bknum/vol84_01.html
- 4) W. Crookes: "Radiant matter, a lecture delivered to the British Association" (1879).
- 5) J. J. Thomson: *Royal Institution on Friday*, 44, 293 (1897).
- 6) I. Langmuir: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 14, 627 (1928).
- 7) 内容は <https://ia902704.us.archive.org/31/items/onradiantmatterl00croorich/onradiantmatterl00croorich.pdf> で確認できる
- 8) 山田敏之: 応用物理, 36 (1), 39 (1967).
- 9) 鷲見卓也, 堀越 智: *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 85, 327 (2012).
- 10) S. Horikoshi, N. Serpone (Eds): "Microwaves in catalysis:

- Methodology and applications”, Wiley (2015).
- 11) J. S. Clements, M. Sato, R. H. Davis: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **IA-23**, 224 (1987).
 - 12) e.g. J. C. Devins, S. J. Rzed, R. J. Schwabe: *J. Appl. Phys.*, **52**, 4531 (1981).
 - 13) http://www.jcu-i.com/technical/bknum/vol84_01.htmlを改変
 - 14) T. Tsuji, T. Mizuki, S. Ozono, M. Tsuji: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **206**, 134 (2009).
 - 15) I. B. Gornushkin, U. Panne: *Spectrochim. Acta Part B*, **65**, 345 (2010).
 - 16) J. S. Clements, M. Sato, R. H. Davis: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **IA-23**, 224 (1987).
 - 17) 秋山秀典, 安岡康一, 前原常弘, 勝木 淳, 浪平隆男, 畠山力三, 金子俊郎: *J. Plasma Fusion Res.*, **84**, 664 (2008).
 - 18) K. Schoenbach, J. Kolb, S. Xiao, S. Katsuki, Y. Minamitani, R. Joshi: *Plasma Sources Sci. Technol.*, **17**, 1 (2008).
 - 19) T. Namihira, S. Sakai, T. Yamaguchi, K. Yamamoto, C. Yamada, T. Kiyan, T. Sakugawa, S. Katsuki: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **35**, 614 (2007).
 - 20) 電気学会著: 放電ハンドブック, 電気学会 (1975).
 - 21) B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann, J. S. Chang: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 882 (2006).
 - 22) 堀越, 他: 2017年に論文投稿予定
 - 23) G. Harrison: “MIT. Wavelength tables Vol.2 Wavelength by Element”, MIT Press (1982).
 - 24) 綿野哲寛, 黒澤和芳, 水野金儀: “あいち産業科学技術総合センター研究報告書”, 2008.
 - 25) S. Horikoshi, S. Sato, M. Abe, N. Serpone: *Ultrasonic Sonochem.*, **18**, 938 (2011).
 - 26) Y. Toriyabe, S. Watanabe, S. Yatsu, T. Shibayama, T. Mizuno: *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 041501 (2007).
 - 27) G. Saito, S. Hosokai, M. Tsubota, T. Akiyama: *Cryst. Growth Des.*, **12**, 2455 (2012).
 - 28) G. Saito, Y. Nakasugi, T. Akiyama: *J. Appl. Phys.*, **116**, 083301 (2014).
 - 29) X. Hua, X. Shen, O. Takai, N. Saito: *J. Alloys Compd.*, **552**, 351 (2013).
 - 30) 中小企業庁, 中小ものづくり高度化ポータルサイト研究開発成果報告書 (2013), <http://www.chusho.meti.go.jp/keiei/sapoin/portal/seika/2010/22131318032.pdf>
 - 31) M. A. Bratescu O. Takai, N. Saito: *J. Alloys. Compd.*, **562**, 74 (2013).
 - 32) H. Toyota, S. Nomura, Y. Takahashi, S. Mukasa: *Diamond Relat. Mater.*, **17**, 1902 (2008).
 - 33) S. Sato, K. Mori, O. Ariyada, H. Atsushi, T. Yonezawa: *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 955 (2011).
 - 34) 秋山雅裕, 河野 晋, 今田 剛, 猪原 哲, 須貝太一, 王 斗艶, 勝木 淳: *J. Plasma Fusion Res.*, **90**, 595 (2014).
 - 35) H. Akiyama: *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insulat.*, **7**, 646 (2000).
 - 36) P. Bruggeman, D. Schram, M. A. Gonzalez, R. Rego, M. G. Kong, C. Leys: *Plasma Sources Sci. Technol.*, **18**, 025017 (2009).
 - 37) M. A. Malik, A. Ghaffar, S. A. Malik: *Plasma Sources Sci. Technol.*, **10**, 82 (2001).
 - 38) Y. Matsui, N. Takeuchi, K. Sasaki, R. Hayashi, K. Yasuoka: *Plasma Sources Sci. Technol.*, **20**, 034015 (2011).
 - 39) H. F. Schroder, R. J. W. Meesters: *J. Chromatogr. A*, **1082**, 110 (2005).
 - 40) H. Hori, E. Hayakawa, H. Einaga, S. Kutsuna, K. Koike, T. Ibusuki, H. Kiatagawa, R. Arakawa: *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 6118 (2004).
 - 41) J. Chen, P. Y. Zhang: *Water Sci. Technol.*, **54**, 317 (2006).
 - 42) H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna: *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 2383 (2005).
 - 43) M. Shintani, Y. Naito, S. Yamada, Y. Nomura, S. Zhou, Y. Nakashimada, M. Hosomi: 化学工学論文集, **34**, 539 (2008).
 - 44) H. Moriwaki, Y. Takagi, M. Tanaka, K. Tsuruho, K. Okitsu, Y. Maeda: *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3388 (2005).
 - 45) T. Ohshima, K. Okuyama, M. Sato: *J. Electrostatics*, **55**, 227 (2002).
 - 46) M. Sato, T. Ohgiyama, J. S. Clemens: *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **32**, 106 (2002).
 - 47) 高橋克義: 水環境学会誌, **34**, 312 (2011).
 - 48) A. Rousseau, O. Guaitella, L. Gatilova, F. Thevet, J. Roepcke, G. D. Stancu: *Appl. Phys. Lett.*, **87**, 221501 (2005).
 - 49) T. Sakugawa, N. Aoki, H. Akiyama, K. Ishibashi, M. Watanabe, A. Kouda, K. Suematsu: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **42**, 794 (2014).
 - 50) http://www.kumamoto-u.ac.jp/daigakujouhou/kouhou/pressrelease/2013_file/release130819.pdf
 - 51) <http://mitsubishielectric.co.jp/corporate/randd/spotlight/a25/index.html>
 - 52) I. Rahim, S. Nomura, S. Mukasa, H. Toyota: *Appl. Thermal Eng.*, **90**, 120 (2015).

In-Liquid Plasma

– Application to Nanoparticle Synthesis, Wastewater Treatments and Hydrogen Fuel Generation –

Satoshi HORIKOSHI^{*,**,†} and Susumu SATO^{***}

^{*} Department of Materials and Life Sciences, Faculty of Science and Technology, Sophia University,
7-1 Kioicho, Chiyodaku, Tokyo 102-8554, Japan

^{**} Microwave Science Research Center (MSRC), Sophia University, 7-1 Kioicho, Chiyodaku, Tokyo 102-8554, Japan

^{***} Department of information systems, Faculty of Engineering, Saitama Institute of Technology,
1690 Fusaiji, Fukaya, Saitama 369-0293, Japan

[†]Corresponding Author, E-mail: horikosi@sophia.ac.jp

(Received March 15, 2017; Accepted May 16, 2017)

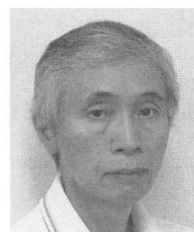
Abstract

It was found in recent years that plasma can be used in solutions. Plasma in liquid was applied to the synthesis of nanoparticles, wastewater treatments, hydrogen fuel generation and material surface modification. Plasma in liquid does not use chemicals and external heating so is useful in producing full reaction by using only electricity. Therefore, chemical reactions, environmental purification and material processing can be designed with high efficiency and high operability. This review explains the principles and application of plasma in liquids.

Key-words: In-liquid plasma, Discharge, Nanoparticle synthesis, Wastewater treatment, Hydrogen fuel

小特集にあたって

色材協会 中部支部長
高橋 鉦次



色材協会は今年、創立90周年を迎えます。中部支部の設立は1961（昭和36）年4月であり、協会の支部としては関東および関西支部の設立からは約20年遅れて活動を開始しました。本小特集の話題からは少し外れますが、まず中部地区における色材技術とのかかわりについて、中部支部設立との関連から触れます。

「ナゴヤシブハツカイシユクシゴハツテンライノル」—これは中部支部設立の発会式に、当時の藤沢乙三会長から寄せられた祝電の内容です。最近、ある事情から中部支部の過去の資料を整理することになり、この電報は支部設立前後の資料とともに古いファイルに綴じられていました。電報の台紙には鮮やかな色彩が色褪せることなく残り、支部が発足した関係者の喜びが伝わってきます。1997年発行の色材協会誌、創立70周年記念増刊号「色材協会70年のあゆみ」によれば、昭和20年代の終わり頃から関西支部の行事として毎年7月に名古屋市において、講演会や見学会が開催されてきたとのこと。中部支部の最初の行事である講演会は1961年9月に開催され、以下のように自動車の塗装2件がいずれも海外の話題というのが当時の事情を物語っています。

「低温焼付メラミン塗料について」	名古屋塗料(株)	須賀泰彰
「建築用塗料について」	鈴鹿塗料(株)	小林博次
「金属用水溶性塗料について」	日本ペイント(株)	田代大三郎
「欧米における自動車の塗装」	関西ペイント(株)	塩田良一
「米国自動車工業における塗装設備および器具について」	松岡機器(株)	菊池村主

また、中部支部設立に先立つ1958（昭和33）年4月には中部塗装技術研究会が発足しています。この研究会について1987年発行の名古屋市工業研究所創立50周年記念誌に次のようにあります—「名古屋を中心とした中部地区は機械、自動車、電機、鉄道車輛などの工業が盛んであり、これらの工業製品の塗装にたずさわる企業も多数存在する。当研究会は昭和33年、当時これらの工業の塗装関係者の間から塗装に関する技術の向上をお互いに協力して進め、同時に同業者としての連帯感を強めて業界の発展をはかりたいという機運が強くなったのを機会に、当所が世話人となって発足し、現在に至っています」。この状況は現在も大きくは変わることなく、当地域で生産される多くの工業製品を、美しく、耐久性のある塗膜で保護することが求められています。前述した中部支部の過去の資料には中部塗装技術研究会の1961年の会員名簿もあり、賛助会員、正会員などあわせて139社となっています。この中には、現在は世界的な大企業に成長した機械や輸送用機器などの企業がいくつかあり、いずれもすでに研究会は退会していますが、研究会の活動がそれら企業の発展に寄与したものと考えています。色材協会中部支部と中部塗装技術研究会はいずれも活動の拠点が名古屋市工業研究所にあることもあって、講演会や見学会などの事業は当初より共催もしくは協賛で実施していて、この関係は現在も続いています。

さて、前置きが随分と長くなりました。中部支部の拠点となる名古屋地区周辺は、自動車をはじめとする輸送用機械の生産が盛んで、最近では国産初のジェット旅客機の開発で注目を集めています。経済産業省の平成26年工業統計表産業編（概要版）によると、愛知県における輸送用機械の製造品出荷額等は23兆5千億円で全国シェアの39%、愛知県の製造業全体の54%を占めています。一方、航空宇宙産業の生産額は全国でも約2兆円ですが今後の成長が期待されています。これらの工業製品の多くには、何らかの形で色材が使用されていて、中部地区で盛んな「ものづくり」の裏には、これを色材技術で支える企業の存在があります。しかし、残念ながら諸般の事情により今回は自社の色材技術を公表することができなかった企業も多数あるものと思います。このような状況の中、本特集につきまして、ご執筆いただきました先生方、また、ご協力いただきました関係者の方々に厚くお礼申し上げます。また、本誌2015年3月号の小特集「酸化チタンをめぐる最近の話題」には、今回の特集と重なる内容がありますので、そちらもご覧いただければ幸いです。