

# 解説

## 液中プラズマを用いた水処理技術 基礎からその応用例まで

上智大学 土田 晃大・堀越 智

### ● はじめに

#### (1) プラズマについて

プラズマとは気体にエネルギーを加えることで励起・電離により発生させることができる状態で、電気的には中性であるが導電性を保つことから気体とは異なる物質の状態を指す。オーロラ、雷、太陽などは自然界におけるプラズマであるが、人工的にプラズマを作り出したのはイギリス科学者ウィリアム・クルックスによるクルックス管を用いた実験が最初である。この実験ではクルックス管内部に発生したプラズマを第4番目の物質（状態）と定義している<sup>(1)</sup>。その後、1897年にジョゼフ・ジョン・トムソン（イギリス）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<sup>(2)</sup>、1928年には吸着等温式でも知られるアメリカ科学者アーヴィング・ラングミュアが荷電粒子の集団に対してプラズマと命名した<sup>(3)</sup>。この語源は「混ざった状態」という意味のギリシャ語の「plassein」から名付けられた<sup>(4)</sup>。この時代にプラズマの基本物理特性が明らかとなり、並行して工学的応用も急速に進展した。

近年では、プラズマ元素を利用した材料のエッチングや表面改質、プラズマの熱を利用したトーチやアーク溶接、プラズマから発生する光を利用した蛍光灯やネオン管などの光源がある。また、分析化学分野では、アルゴンガスの誘導結合プラズマ（Inductively Coupled Plasma：ICP）を利用した<sup>(5)</sup>、誘導結合プラズマ発光分析装置（ICP-

AESもしくはICP-OES）や誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）があり、微量元素の分析には欠かすことのできない技術である（写真1）。一方、環境分野においてもプラズマ利用が提

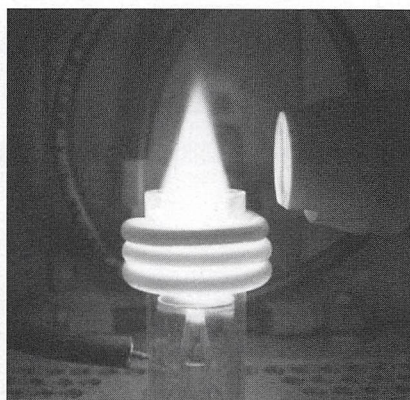


写真1 誘導結合プラズマ (ICP) のプラズマ発光の写真<sup>(5)</sup>

案されてきたが、その文献には「プラズマ」という言葉以外に「放電」という言葉も出てくる。「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、電流が流れる現象を指す。また、その現象に伴い、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、それに伴って物質がプラズマ状態になる。プラズマ状態には電子温度（電子の平均エネルギー）と電子密度の範囲で様々な呼び名があり、これらを図1にまとめた<sup>(6)</sup>。

#### (2) 液中プラズマ

昔から液体中で放電加工、溶接、浸炭などの工学的なプラズマを利用が行われてきた。一方、理学的な液中プラズマ (in-liquid plasma：LP) の研究

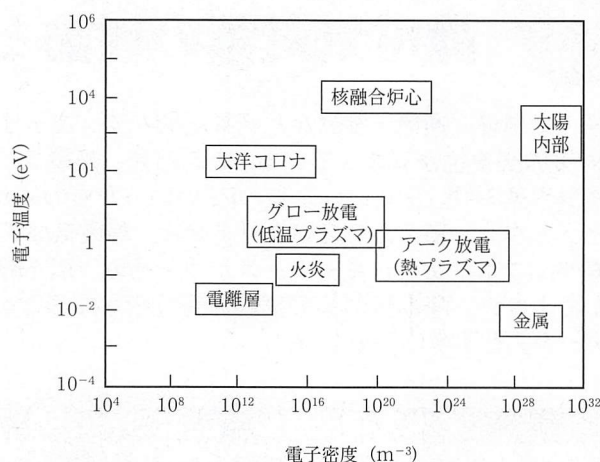


図1 プラズマの分類<sup>(6)</sup>

が積極的に始まったのは1980年代後半になってからであり、水中に高電圧パルス放電を行うことでプラズマが発生する研究報告<sup>(7)</sup>が切っ掛けになったと考えられる。この研究では、液中プラズマの発光スペクトルや水中の化学種についての検討も詳細に調べられており、その内容から水処理への応用が期待された。

その後、様々な研究者によって液中プラズマの発生方法が検討された。これらの概要を図2にまとめる<sup>(8)</sup>。直流電源方式やパルス電源方式は電解質溶液中に電極を入れ電流を流すと容易に液中プラズマが発生するが、導電率を適度に保つ必要がある。一方、電磁波電源方式は、電波であるマイクロ波や高周波による方式と、光（レーザー）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、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ことから様々な応用展開が期待できる。レーザーを用いた方式では、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<sup>(9)</sup>や深海の質量分析<sup>(10)</sup>などの応用研究が行われている。

### (3) 液中プラズマによる水の殺菌

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・OHラジカル）の効果が期待されている。例えば、温度の効果に対しては液中プラズマによる温度の上昇に伴い出芽酵母、サルモネラ菌、大腸菌の順で殺菌効果が増加する<sup>(11)</sup>。

## ● マイクロ波駆動液中プラズマ実験

### (1) 液中プラズマ連続発生装置の問題点と解決法

私たちはマイクロ波を電源とした液中プラズマの開発とその性能評価を企業と共同で行ってきた。その過程でマイクロ波を用いた液中プラズマ発生装置の問題点に分かり、これらの解決を行ってきた。最も大きな問題点として、水中でプラズマを連続的に発生させると電極先端近傍が発熱により溶解する。例えば、液中プラズマを旧式の装置で発生させるには1.3 kWのマイクロ波を連続的にタングステンアンテナ（電極）

から印加する必要があった。タングステンの融点は3,422 °Cであるが、10分間の液中プラズマ発生を続けると、熱による先端の溶解が観測され（写真2）、その数分後にはアンテナが完全に劣化することからプラズマ発生が停止した<sup>(12)</sup>。



写真2 旧式液中プラズマ連続点灯によるタングステンアンテナ先端の劣化の様子<sup>(12)</sup>

そこで、マイクロ波出力を低下させることで、アンテナの劣化が低減できると予想し、水溶液を多少減圧することでプラズマを容易に発生させた。石英製反応容器（直径800 mm）にアスピレータを接続して容器上部から減圧した。また、これにより微細気泡も発生することから、液中でも容易に微細気泡中でプラズマを発生させることができるようになった。試作した液中プラズマの概略図を示す（図3）。マイクロ波発振器から発生したマイクロ波は導波管を通して、タングステンアンテナへ送った。アンテナはセラミックスペーサーで固定し、アンテナの一方は導波管に、もう一方は反応容器中に接触させ、マイクロ波が溶液内部だけに照射される工夫をした（写真3）。効率的にマイクロ波をアンテナに集光するために、導波管中に金属のコーンを設けた。マイクロ波はアンテナ先端から水溶液中に照射され、そのエネルギーにより液中でプラズマが発生するようにした。200 Wのマイクロ波出力で、水中にプラズマが安定的に発生し、150

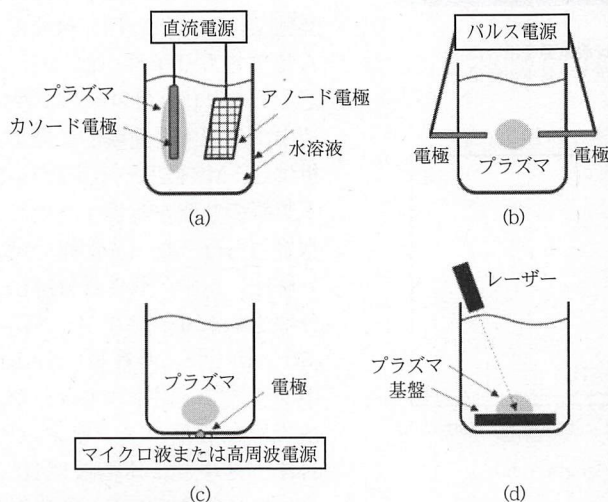
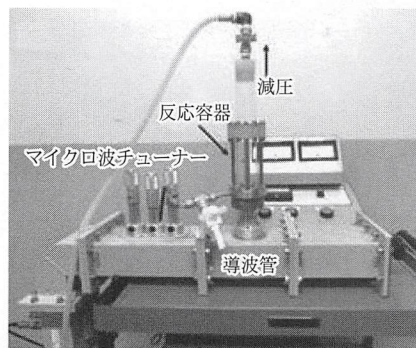
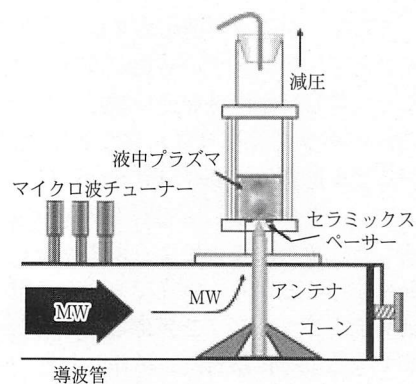


図2 電極または電源の違いによる液中プラズマの発生方法のイメージ<sup>(8)</sup>

Wまで出力を下げてもプラズマの発生が継続することを確認した。また同時にアンテナの劣化も進まなくなり、長時間連続的に液中プラズマを発生させることに成功した。アスピレータによる消費電力の削減効果は、液中プラズマは気体導入などを行うことで促進す



(a)



(b)

図3 試作装置の(a)写真および(b)イメージ図<sup>(12)</sup>

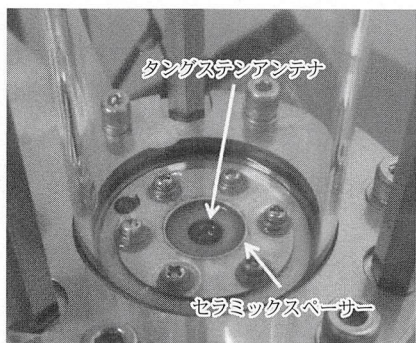


写真3 反応容器底部の様子<sup>(12)</sup>

るため、減圧による微細気泡の発生が原因であると考えられる<sup>(12)</sup>。

液中で発生するプラズマの化学組成について、液中プラズマの発光スペクトルを、光ファイバーを通して紫外可視分光光度計で測定した。イオン交換水中で液中プラズマを発生させると、青白い光が観測された(写真4)。この発光スペクトルをデータベースと照合すると、バルマー系列由来の水素である $H_{\alpha}$  (656 nm)、 $H_{\beta}$  (484 nm)、およびOH (306 nm) が検出された。したがって、液中プラズマの正体は水がプラズマ化したことを示している。また、微細な発光としてNO (265 nm)、CO (283 nm)、O (778 nm) などの溶存ガス由来のピークも検出された(図4)。

## (2) 液中プラズマを用いた

### 1,4-ジオキサン分解

1,4-ジオキサンは代表的な非プロト



写真4 マイクロ波電源を用いた液中プラズマ発生の様子<sup>(12)</sup>

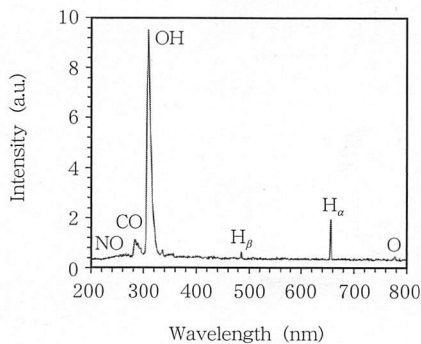


図4 イオン交換水中で発生させた液中プラズマの発光スペクトル<sup>(12)</sup>

ン性溶媒有機溶媒で、日本では年間約4,500トン、全世界では約8,000~10,000トンが生産されている<sup>(13)</sup>。健康への影響として動物試験では発がん性を有することが分かっており、ヒトに対する発がん性の分類では、国際がん研究機関(IARC)が「ヒトに対する発がん性の可能性あり(グループ2B)」に指定しており、アメリカ環境保護庁(EPA)でも「おそらくヒト発がん性物質(グループB2)」としている。また、水への溶解度が非常に高い(106 mg・L<sup>-1</sup>)ことから、自然界に流失すると無限に拡散してしまい、処理が困難な物質とされている。さらに、好氣的生物分解による生分解がほとんど進まないため、浄水処理現場において除去困難な物質とされている<sup>(14)</sup>。また、環境基準で<0.05 mg・L<sup>-1</sup>、排水基準で<0.5 mg・L<sup>-1</sup>などの環境規制がなされている<sup>(15)</sup>。

今回試作した液中プラズマ装置を用いて1,4-ジオキサンの分解を行った。1,4-ジオキサン水溶液(50 mg・L<sup>-1</sup>、pH6.7)を石英製反応容器へ50 mL入れ、液中でプラズマ分解を行った<sup>(12)</sup>。分解後の試料はサンプリングすることなく、所定の分解時間に対して実験を繰り返した。実験は3回行い、その平均濃度を算出した。水溶液のpHに対する分解効率を検討するため、塩酸で酸性条件(pH4)に、水酸化ナトリウムでアルカリ条件(pH10)に調整した。マイクロ波は200 Wで連続照射し、液中プラズマを連続的に発生させ、分析はGC-MSを用いて定量した。一方、本装置の性能を評価するため、既存の水処理も行った(光触媒分解法、化学分解法、化学/紫外線分解法、紫外線分解法)。1,4-ジオキサン水溶液の濃度(50 mg・L<sup>-1</sup>)や容量(50 mL)は液中プラズマと同条件で行った。光触媒法では二酸化チタン粉末(P-25)を1,4-ジオキサン水溶液に10 mg加え、十分に分散させた後、酸素過剰下で水銀ランプ(75 W)により光触媒分解

を行なった。化学分解法では、石英製反応容器に入れた各モデル水質汚染物質へ次亜塩素酸ナトリウム (NaClO) を  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  の濃度で添加し、マグネチックスターラーにより攪拌を行った。また、次亜塩素酸ナトリウムを添加後、低圧水銀ランプによる紫外線照射を行った併用分解も行った。光分解法では、石英製反応容器に入れた各モデル水質汚染物質に高圧水銀ランプによる紫外線照射を行った。

液中プラズマを用いた1,4-ジオキサン水溶液の分解を示す(図5)。照射時間に応じて分解が一定の速度で進行した。液中プラズマによる5分間の分解において、pHが中性では38%の分解率を確認した。一方、pH4やpH10の水溶液では約77%および87%の分解率を確認された。5分までの分解速度を近似一次式の傾きから算出すると、1,4-ジオキサンは  $3.26 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  の速度で分解が進行し、塩酸を添加しpH4に調整すると  $8.20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  に促進した。水酸化ナトリウムを添加しpH10に調整すると分解速度は  $8.95 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  となった。pHが中性条件に比べ、酸性やアルカリ性条件下では分解速度が2倍以上に促進することが分かった。酸性条件下における分解促進を検討するため、硫酸を用いて1,4-ジオキサン水溶液をpH4に調整し、

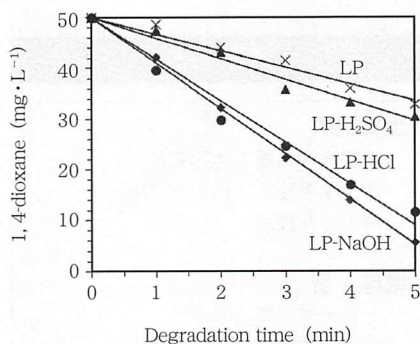


図5 液中プラズマを用いた1,4-ジオキサン ( $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) の各pH条件下における分解に伴う濃度低下<sup>(12)</sup>

液中プラズマによる分解実験を行った。5分間の分解を行うと、その分解率および分解速度は39%および  $4.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  となり、分解促進は観測されたが、塩酸に比べて著しく低い分解促進効果であった。したがって、液中プラズマによる分解ではpHによる促進効果ではなく、塩酸が分解を促進したと考えられる。

光触媒分解法、化学分解法、化学/紫外線分解法、紫外線分解法を用いた1,4-ジオキサンの分解結果を示す(図6)。5分後の分解率と分解速度を算出すると、光触媒分解法は15%で  $1.02 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 、化学分解法では12%で  $1.31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  であった。光触媒分解法は触媒への初期吸着があるため、初濃度が低くなった。一方、紫外線分解法では1,4-ジオキサンの分解がほとんど進行しなかった。既存法に比べ液中プラズマ法は著しく分解効率が低いことが示された。

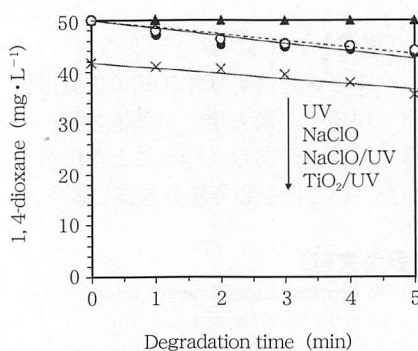


図6 光触媒分解法、化学分解法、化学/紫外線分解法、紫外線分解法を用いた1,4-ジオキサン ( $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) の分解に伴う濃度低下<sup>(12)</sup>

### (3) 液中プラズマ法を用いた複合プロセス

液中プラズマを用いた水処理では、他の処理方法との併用を行った例もある。例えば、フェントン触媒<sup>(16)</sup>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。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の光触媒/液中プラズマ分解を行った。光触媒は二酸化チタン粉末 (P-25) を、反応容器内に分散させて使用した。分解時間に対するメチレンブルーの分解率を示す(図7)。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分間の分解によって63%の分解率が確認され、さらに光触媒を併用することで97%の分解率へと向上した。一方、酸素バブリングを行わない水溶液で光触媒/液中プラズマ併用分解を行うと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分かった。

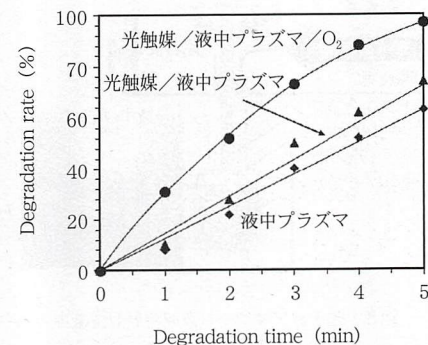


図7 液中プラズマおよび光触媒/液中プラズマ法によるメチレンブルー水溶液の分解<sup>(17)</sup>

有機フッ素化合物の中で、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA:  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ ) 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<sup>(18)</sup>。一般的に、PFOAは・OHラジカル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<sup>(18)</sup>。ペルフルオロオクタン酸 (PFOA) の分解を超音波/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 (図8)<sup>(9)</sup>。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の分解に伴う59%の脱フッ素が進行した<sup>(9)</sup>。PFOAは・OHラジカル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、超音波ホモジナイザーから発生するキャビテーション効果によってPFOAが分解したと考えられる。

また、PFOAの分解に伴う中間物質を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共に低下し、m/z=363、313、263、235、219のピークが上昇していくことが分かった。これらのピークの帰属を行うと、PFOAの分解に伴う分子内の-CF<sub>2</sub>-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分かった (図9)。また、最終的にはCO<sub>2</sub>ガスとF<sup>-</sup>イオンに完全無機化されていることも分析された。

## ● おわりに

水処理において液中プラズマは装置の制御やスケールアップなどに対する検討すべき内容を含んだ新技術であり、多くの既存水処理法をすぐに代替することは難しいと思われる。一方、既存方法では達成できない新しい利用法などの可能性も含んでおり、既存の水処理法では困難とされる内容への導入利用ができると考えられる。

## 【謝辞】

一連の研究はアリオス(株)の佐藤進博士 (現埼玉工業大学工学部准教授) の多大な協力があり、行うことができました。ここに記して謝意を表します。

## ＜参考文献＞

- (1) W. Crookes : Radiant matter, a lecture delivered to the British Association (1879)
- (2) J. J. Thomson : Philosophical magazine, *Royal Institution on Friday*, 44, 293 (1897)
- (3) I. Langmuir : Oscillations in ionized gases, *Proc. nation. Academy Sci.*, 14, pp.627-637 (1928)
- (4) 飯島徹徳・近藤信一・青山隆司 : はじめてのプラズマ技術, 森北出版 (2011)
- (5) <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E8%AA%98%E5%B0%8E%E7%B5%90%E5%90%88%E3%83%97%E3%83%A9%E3%82%BA%E3%83%9E> (2017年3月アクセス)
- (6) 行村健 : 放電プラズマ工学, オーム社 (2008)
- (7) Clements, J. S., Sato, M. and Davis, R. H. : *IEEE Trans. Ind. Appl.*, IA-23, 224 (1987)
- (8) 堀越智・佐藤進 : 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、色材協会誌、投稿中 (2017)

- (9) T. Tsuji, T. Mizuki, S. Ozono, M. Tsuji : Laser-induced silver nanocrystal formation in polyvinylpyrrolidone solutions, *J Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 206, pp.134-139 (2009)
- (10) I. B. Gornushkin, U. Panne : Radiative models of laser-induced plasma and pump-probe diagnostics relevant to laser-induced breakdown spectroscopy, *Spectrochimica Acta B*, 65, pp.345-359 (2010)
- (11) T. Ohshima, K. Okuyama, M. Sato : Effect of culture temperature on high-voltage pulse sterilization of *Escherichia coli*, *J. Electrostatics*, 55, pp.227-235 (2002)
- (12) A. Tsuchida, S. Horikoshi, et. al., (2017投稿予定)
- (13) 産業技術総合研究所 : 安全科学研究部門、1,4-ジオキサン詳細リスク評価書 [https://www.aist-riss.jp/wp-content/uploads/2014/10/14-Dioxane\\_executive\\_summary.pdf](https://www.aist-riss.jp/wp-content/uploads/2014/10/14-Dioxane_executive_summary.pdf)
- (14) H. Nakagawa, Y. Honda, S. Sakai : Academic consociation of environmental safety and waste management, Japan, 4, pp.171-176 (2013)
- (15) 環境省 : 水・土壌・地盤・海洋環境の保全 <http://www.env.go.jp/water/mizu.html>
- (16) 高橋克義 : 放電現象の水処理への応用、水環境学会誌, 34, pp.312-315 (2011)
- (17) S. Horikoshi, et. al., (2017投稿予定)
- (18) H. F. Schroder, R.J.W. Meesters : Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes-a follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry, *J. Chromatography A*, 1082, pp.110-119 (2005)
- (19) S. Horikoshi, S. Sato, M. Abe, N. Serpone : A novel liquid plasma AOP device integrating microwaves and ultrasounds and its evaluation in defluorinating perfluorooctanoic acid in aqueous media, *Ultrasonic Sonochem.*, 18, pp.938-942 (2011)

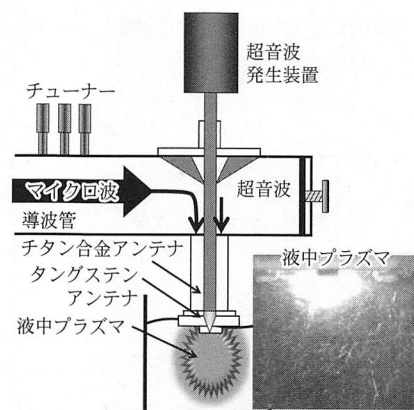


図8 超音波/マイクロ波同時照射型液中プラズマ発生装置のイメージ図<sup>(9)</sup>

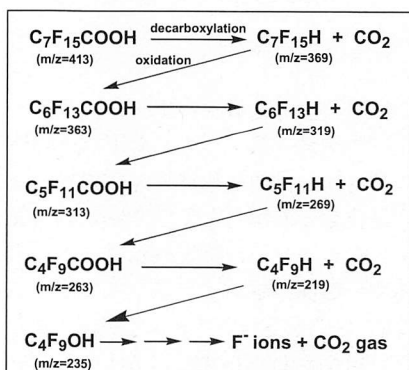


図9 液中プラズマを用いたペルフルオロオクタン酸 (PFOA) の分解メカニズム<sup>(9)</sup>

## 筆者紹介

### 土田晃大

上智大学 理工学研究科  
理工学専攻 応用化学領域  
博士後期課程

### 堀越 智

上智大学 理工学部  
物質生命理工学科 准教授  
上智大学 マイクロ波サイエンス  
研究センター センター長