

修士論文

放電プラズマによる
水溶液中メチレンブルーの分解
—放電モードと触媒効果の検討—

Decomposition of Methylene Blue
by the Plasma Discharge in Water solution
—Discharge Mode and Catalyst Effect—

平成 24 年 2 月 8 日提出

指導教官 小田哲治 教授

東京大学工学系研究科電気系工学専攻

106489 伴野卓也

第 1 章 序論	1
1.1 研究背景および目的	1
1.2 水処理について	2
1.3 代表的な水処理技術	2
1.3.1 排水処理の基本パターン	2
1.3.2 塩素処理	3
1.3.3 活性炭吸着処理	4
1.3.4 促進酸化処理	4
1.4 促進酸化処理法	4
1.4.1 オゾン処理	5
1.4.2 O ₃ /UV 法	5
1.4.3 O ₃ /H ₂ O ₂ 法	6
1.4.4 光触媒法	7
1.4.5 Fenton 法	8
第 2 章 実験原理	10
2.1 放電プラズマ	10
2.2 非熱平衡プラズマを発生する放電の種類	11
2.3 沿面放電	11
2.3.1 沿面放電	11
2.3.2 沿面放電の機構	12
2.4 水中放電の特性	13
2.5 ラジカル・活性酸素	15
2.5.1 ラジカルおよび活性酸素について	15
2.5.2 酸素原子	16
2.5.3 オゾン	17
2.5.4 OH ラジカル	20
2.5.5 過酸化水素	21
第 3 章 水膜上沿面放電を用いたメチレンブルーの分解	22
3.1 実験系	22
3.1.1 放電回路	22
3.1.2 ギャップスイッチ	23
3.1.3 スパーク回路	24
3.2 プラズマリアクタ	25

3.3	測定手法	26
3.3.1	メチレンブルー (C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S · 3H ₂ O)	26
3.3.2	分光光度計(absorption spectrophotometer)	27
3.3.3	ランベルト・ベールの法則	28
3.3.4	分解率	29
3.3.5	エネルギー効率	29
3.4	実験結果	31
3.4.1	電圧電流特性	31
3.4.2	放電時間による吸光度の変化	33
3.4.3	水深による影響	34
3.4.4	電圧による影響	38
3.4.5	初期濃度による影響	43
3.4.6	導電率による影響	45
3.4.7	pH による影響	47
3.4.8	過酸化水素添加による影響	49
3.4.9	エネルギー効率の比較	51
3.5	まとめ	53

第4章 触媒併用を用いたメチレンブルーの分解 54

4.1	プラズマ・触媒併用効果	54
4.2	水中浴面放電の検証	55
4.2.1	1枚型放電リアクタ	55
4.2.2	電圧電流波形	55
4.2.3	グラウンド電極配置による放電の様子の違い	56
4.3	プラズマリアクタの構造検討	57
4.3.1	注射針リアクタ	57
4.3.2	流量による放電の様子の違い	59
4.4	メチレンブルー分解に与える触媒の影響	61
4.4.1	酸化チタン(TiO ₂)	61
4.4.2	触媒塗布	61
4.4.3	メチレンブルー分解に与える触媒の影響	62
4.4.4	メチレンブルー分解に与えるガス種の影響	64
4.4.5	エネルギー効率の比較	65

第5章 結論 66

5.1	研究成果	66
-----	------	----

5.2 今後の課題	66
謝辞	67
参考文献	68
発表文献	72

内容梗概

近年、工場やゴミ最終処分場などでは、廃水にダイオキシン類が混入されているという報告がある。特に最近では、内服用医薬品や塗り薬などの医薬部外品が下水処理場で処理されずに河川へ流出し、水中の生態系に対して環境ホルモンのような影響を及ぼしているといった調査報告もなされている。これらの物質は、従来の塩素 (Cl) やオゾン (O₃) では処理できない難分解性の有害有機物であり、近年、これらの物質に対応できる反応性の高い OH (ヒドロキシル) ラジカルを放電により生成し、汚染物質を分解除去する方法が広く研究されている。この手法の利点として薬品などの注入が必要なく、電気エネルギーのみで汚染物質を処理することが可能である。しかし、処理速度が遅いことや、微生物処理などに比べコストがかかることが懸念されている。

そこで、本研究では、エネルギー効率の向上を図ることを目的として、比色分析が可能であるメチレンブルーを処理対象とし、2種類の分解除去の実験を行った。

1つ目に近年の研究では水膜を作り、気相中でワイヤー電極を用いて放電を発生させることでエネルギー効率が向上したといった報告がなされていることから、本研究ではさらにエネルギー効率を高めるため、放電領域の高い沿面放電を水膜上で発生させるリアクタを考案・製作し、それを用いて分解実験を行い、電圧、水深、初期濃度、導電率、pH、過酸化水素の添加の6つのパラメータを変化させることで、その基礎特性について調査を行った。電圧が高い場合には放電で生成されるラジカル量が増加し分解速度は向上するが、エネルギー効率は電圧には依存しないことがわかった。またエネルギー効率を向上させるためには水膜を薄くし、初期濃度を高くし、導電率を低くし、pHをアルカリ性にすればよいことが実験結果からわかった。また過酸化水素の添加により分解率が向上することもわかった。実験で得られたエネルギー効率は水中パルスコロナ放電で処理した場合と比較し約24倍、さらに過酸化水素を添加した場合には約37倍のエネルギー効率が得られた。

2つ目に触媒を併用することによりエネルギー効率の向上を図った。近年の研究でプラズマと触媒の組み合わせにより、揮発性有機化合物(VOC)除去効率が向上したといった報告がなされているが、これを水中プラズマに応用した例は数少ない。そこで、触媒の効果を最も得られる放電として、水中に存在する固体誘電体表面に沿面放電を発生させることを試みた。しかし、固体表面に直接放電を這わすことが困難であったことから2枚のガラス表面に触媒として酸化チタンをスクリーンプリント法で塗布し、そのガラス間にガスを注入しバブリングを発生させ、気相内放電を起こすことにより、放電が触媒に接触するように工夫した。このとき、酸化チタンを塗布することによりエネルギー効率が大幅に向上することがわかった。これは、気泡内面に沿って進展した放電が酸化チタン表面と接触することで活性化し、OHが関与する反応が起こったためと考えられる。

第1章 序論

1.1 研究背景および目的

近年、半導体工場などで金属洗浄として利用されるトリクロロエチレンや都市ガスの精製過程で副生物として生成されるベンゼンに代表されるような、人体に対して発がん性を示す有機化合物による水質汚染が問題となっている。従来、水処理の技術としては、次亜塩素酸ナトリウムなどの塩素系殺菌剤による殺菌など薬品を用いたものが主流であった。しかし、処理能力の限界(カビ臭などの原因となるアオコなど)や有機物を分解する過程で生成されるトリハロメタンなどの人体に有害である副生物が残留してしまうなど、様々な問題点が指摘されるようになった。そこで、これらの有機化合物を効率よく除去する方法として、促進酸化処理法(AOPs: Advanced Oxidation Processes)が注目されている。AOPsとは、様々な方法で発生させた O_3 (オゾン)やOH(ヒドロキシル)ラジカル等の酸化剤によって水溶液中の有害有機化学物質を分解する方法である。上記でも述べた通り、薬品による処理の場合、処理過程で生成される残留物が大きな問題であった。しかし、AOPsでは水溶液中に溶解された有害有機化学物質は最終的には人体に無害な二酸化炭素と水に無機化されるというメリットがある。

さらに、近年の水処理技術においては、省エネルギーで低ランニングコストの処理装置が求められている。そこでAOPsの一つとして大きく注目されてきているのが放電プラズマによる処理である。この方法では高電圧パルス放電を起こすことにより O_3 やOHラジカルなどの化学的に活性な種を直接生成する。これらの背景からも、もし放電によりOHラジカルを高効率で発生させることができれば、システムの簡易性(気体や薬品の注入の必要性がない)からも、非常に有効な水処理技術といえる。

このパルス放電を用いる方法は、化学物質を使用しないという点で非常に魅力的であるが、処理量に関してはやや不利と考えられており、産業応用のためには放電の大容量化、およびエネルギー効率の向上が必要不可欠となる。

そこで本研究ではエネルギー効率を向上させるために2つの手法を試みる。近年の研究で水膜を用いることで大幅にエネルギー効率が向上することが報告されている[1]。そのため、まず初めに水膜中に沈めた線状電極に電圧を印加し、水膜上で沿面放電を発生させることにより、通常の針対平板電極に比べ放電領域を拡大し、エネルギー効率の向上を図る。そして2つ目に水中プラズマと触媒との併用によりエネルギー効率の向上を図る。放電プラズマを用いたガス処理においては触媒との相乗効果によるエネルギー効率の大幅な向上が数多く報告されている[2,3]。しかし、水中プラズマに適用した例は数少ない。さらに、それらは触媒を溶液に溶解させ処理する方法や吸着材のシリカゲルを溶液に混合させる方法であり、産業応用した際には、最終的にそれらの触媒を回収するコストが別途必要となる。そのため本研究では触媒を固体誘電体であるガラスの表面に塗布し、触媒劣化が進むまで

回収しないで済む方法を取り入れた。水中プラズマで、このような固定化した触媒との相乗効果を得ることができればエネルギー効率の向上につながり、産業応用した際のコストカットにもつながると考えられる。

1.2 水処理について

日本の都市用水の使用量は 1960 年代以降増加傾向にあるが、近年は社会・経済状況等を反映し、ほぼ横ばい傾向にある。ところが、産業が発展するにつれ、水質の悪化が顕在化している。安全な水を確保するためには、汚水の浄化技術は欠かせないものとなっている。表.1.1 には主な汚水浄化法を示す。これらの汚水処理方法は、その手法から物理的処理、微生物処理、化学/電気化学処理に分類される。

物理処理とは、汚水中に含まれる固形物や有機物を、浮遊除去および吸着除去することによって、効率良く分離することが可能であり、広く用いられている。しかし欠点として、装置が大型になってしまうことや、堆積した汚染物質の除去、装置自体の交換が必要であるなど保守性が低いことがあげられる。微生物処理とは、微生物の生物機能を用いることにより、汚染物質を分解する方法である。現場に生息する微生物に栄養塩を与え、増殖させ活性すること (Biostimulation) や、外部で培養した微生物を土壌中に添加すること (Bioaugmentation) で浄化を行う。微生物処理は、省エネルギーで二次汚染が少なく、さらに環境への影響が少ないことや低コストであることが注目されており、多くの適用事例が報告されている。しかし、欠点として処理に非常に時間がかかることや、微生物の種類によっては処理対象に選択性があること、pH や汚染物質濃度によっては微生物の生存環境に制限があることなどがあげられる。

化学/電気化学的処理は、水中で有機物の酸化に必要な化学的活性種を生成し、それらによって水中有機物を処理する方法である。この手法は、瞬時に難解性有機物質が分解可能であるが、投与した酸化剤の残留成分や副生生物は人体に対して毒性を有することがあり、新たな環境汚染の要因となり得ることが懸念されている。そこで、近年ではオゾンよりも酸化力の高いヒドロキシルラジカルを生成し、難分解性有機化合物を分解する手法である促進酸化処理法 (Advanced Oxidation Processes; AOPs) が近年注目されている。促進酸化処理については 1 章 4 節で詳しく述べる。

1.3 代表的な水処理技術

1.3.1 排水処理の基本パターン

図 1.1 には排水処理の基本パターンを図式化したものを示す。汚染された水を浄化する過程において、除去すべき不純物は浮遊固形物と溶解物質に大別することができ、それに伴

表 1.1 代表的な污水浄化方法

物理的処理	膜分離
	吸着処理
	曝気処理
微生物処理	キトサン・酵素添加
	嫌気性・好気性菌添加
	鉄酸化細菌添加
化学/電気化学的処理	塩素添加処理
	過酸化水素添加処理
	オゾン処理
化学/電気化学的処理 (促進酸化処理)	1章4項で説明

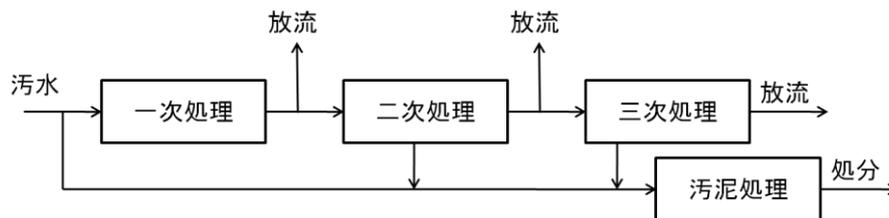


図 1.1 排水処理の基本パターン[4]

い処理工程も一次処理、二次処理、三次処理に分類できる[4]。一次処理とは、固形物（油脂、懸濁浮遊物質など）を物理的操作で簡易的に除去する方法である。汚水の種類によっては一次処理だけで公共水域に放流できることもある。しかし、多くの場合には汚水は一次処理だけでは除去できない溶解性物質で汚染されているため、一次処理後に二次処理が必要となる。二次処理とは溶解している物質を除去する方法を総称して呼ぶ用語である。二次処理においては、微生物を使った有機性物質処理による方法が最も有効かつ経済的であり、「生物処理」とも呼ばれる。二次処理でも設定された目標を達成することができないときには、さらに二次処理後に三次処理が行われる。この三次処理には凝集沈殿、砂ろ過、活性炭吸着、オゾン処理などの物理化学的技法が使われる。一般的に三次処理のことを「高度処理」ともいう。高度処理には様々な手法が用いられるが、ここでは代表的な3つを紹介する。

1.3.2 塩素処理

塩素処理とは、浄水場等で行われる水処理の一つで、塩素により酸化・殺菌・脱色を行う方法である。昔の浄水処理は自然の浄化作用を原理とした緩速濾過方式が主流だったが、近年取水する水が悪化し、水の需要も急増してきたため、塩素等の薬品で水を処理し短時間に大量の水を供給できる急速濾過方式となった。この方式では、アンモニア、鉄、マン

ガンの除去のため取水した原水をろ過前にまず液体塩素を注入して処理し（前塩素処理）、そしてコレラ、チフス、赤痢等の伝染病を防ぐ目的で最後に再び塩素で消毒を行う（後塩素処理）。この他下水処理水は殺菌・消毒して放流する。またプールや公衆浴場の消毒・殺菌に適用される。塩素処理は安価で確実に殺菌力も強く消毒効果は良好だが、トリハロメタン等の人体に対して発がん性を示す副生成物やカルキ臭、残留塩素の存在が指摘されている。

1.3.3 活性炭吸着処理

活性炭吸着処理は微量溶解成分の吸着による除去方法である。活性炭は原料によって椰子殻、石炭など、また形状によって破砕、粒状、粉末状と数多くの種類があるが、いずれも多孔質で表面活性を有している。孔の大きさは1~10,000nmの分布があり、細孔と粗孔には吸着特性の差があるが、有機物や色度成分に対する吸着力が強いため、排水処理としての活性炭吸着法は生物化学的処理の後の高度処理や脱色に使われることが多い。活性炭吸着処理はトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の代表的な処理法となっている。

1.3.4 促進酸化処理

促進酸化処理法（AOP : Advanced Oxidation Processes）とはオゾンや過酸化水素を原料とし、より酸化力の強い OH ラジカルを生成し、水質浄化する方法である。しかし実際には OH ラジカル以外の物質（オゾンや過酸化水素）によっても酸化されるため、AOPには OH ラジカル以外の反応も含まれる。促進酸化処理の背景には、微量でもきわめて有害な微小環境汚染物質の問題が顕著化したことが背景にあり、促進酸化処理の研究は1970年代半ばにはじまり、欧米ではすでに多数の適用例がある。促進酸化処理法について、次節1.4節で詳しく述べる。

1.4 促進酸化処理法

1989年10月1日からトリクロロエチレンおよびパークロロエチレンが、1994年4月1日から有機塩素系の溶剤類や農薬類が規制されたことで、日本の水質規制の在り方が、総量的規制から個々の有害物質を特定して規制するという欧米型の規制に変化した。このことにより、オゾン酸化やAOPを飲料水や工業排水などの処理に応用しようとする機運が生じ、AOPを応用した新しい環境ビジネスの場が創設された[5]。本節では代表的な促進酸化処理法についてまとめる。表1.2には代表的な促進酸化処理法における長所と短所を示す。そして以下ではそれぞれにおける基本原理と特徴について述べていく。

1.4.1 オゾン処理

オゾンは酸素に放電や紫外線などの励起エネルギーを与えることによって発生する特有の臭気をもつ気体（ O_3 ）である。水には酸素より数倍溶けやすく、水中では数分から数十分、大気中では数十分から数時間で分解してもとの酸素に戻る。

オゾン処理の特徴を表 1.3 に示す。オゾンは塩素よりも強い酸化力があり、かび臭物質やトリハロメタン前駆物質となる有機物質の分解に有効である。特に人体に対し発がん性を示すトリハロメタンの発生がないことが水道水におけるオゾン処理利用の導入の大きな要因となっている。また最終的に酸素へと変わるため環境面でも安全である。そのため、様々な分野で応用されている。しかし、若干の反応選択性を有し、有機物の分解生成物が残留することが問題として上げられている。オゾンの生成などについては 2 章で述べる。

1.4.2 O_3 /UV 法

O_3 /UV 法はオゾンを紫外線の照射により分解させる過程で、さらに酸化力の強いラジカルを生成し、生成されたラジカルと有機物を反応させる方法である。 O_3 /UV 法における反

表 1.2 代表的な促進酸化処理法[6]

処理方式	長所	短所
O_3 (単独)	システムが簡便・共存物質の影響が少ない	処理対象が限定されている
O_3 /UV法	pHの影響を受けにくい	濁度成分を有する処理対象となる溶液には適用困難
O_3 / H_2O_2 法	O_3 の利用効率が高い	処理可能なpH領域が限られる
UV/ H_2O_2 法	反応速度が大きい・排ガス処理が不要	濁度成分を有する処理対象となる溶液には適用困難
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
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

表 1.3 オゾン処理の特徴[6]

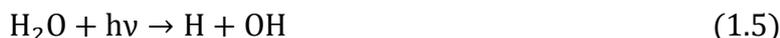
酸化力が強く、処理対象が広い
反応速度が速く、処理時間が短い
pH依存性が少ない
汚泥の生成が少ない
有害塩素化合物を副生しない
オゾン発生量を電氣的に管理でき、 処理装置の自動化、省エネ化が容易である

応式を式(1.1)から式(1.4)に示す。



水溶液中で紫外線を照射するとオゾンが分解されて、一重項の励起状態の酸素ができる(式 1.1)。これが水分子と反応し、二分子の OH ラジカルが生成される(式(1.2))。またオゾンに紫外線を照射すると過酸化水素ができ(式(1.3))、それがさらに紫外線照射を受けて二分子の OH ラジカルが生成されるプロセスも報告されている(式(1.4))。

使用する紫外線ランプは主に低圧型の 254nm の波長のものであるが、真空紫外線の 185nm の波長のものである。この波長 185nm のランプを水中に照射すると、式(1.5)のように水分子から直接 OH ラジカルが生成されて、酸化が素早く行われる[5]。

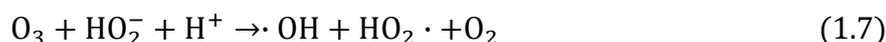


装置には内部照射型と外部照射型があり、内部照射型は処理水中で直接紫外線ランプを照射することで反応させるのに対し、外部照射型は紫外線ランプと溶液を直接接触させずに反応させる方法である。大部分のプラントでは内部照射型が用いられている。

1.4.3 O₃/H₂O₂法

過酸化水素添加オゾン処理法(O₃/H₂O₂法)は、促進酸化処理の1つであり、1970年代後半に世界に先駆けて日本でも検討され開発されたプロセスである。O₃/H₂O₂法はオゾン処理時に過酸化水素を添加するだけで行うことができる。式(1.6)から式(1.10)は O₃/H₂O₂法における反応経路について示している。過酸化水素が水に解離してできる HO₂⁻(式(1.6))がオゾンと反応し、OH ラジカルと同時に HO₂ ラジカルが生成する(式(1.7))。さらに生成された OH ラジカルは、またオゾンと反応して HO₂ ラジカルが生成される(式(1.8))。そして生成された HO₂ ラジカルはオゾンと反応し、OH ラジカルを生成する(式(1.9))。この OH ラジカルは、また過酸化水素と反応して HO₂ ラジカルが生成される(式(1.10))。

このように過酸化水素を添加したオゾン処理では、オゾンが介在する連鎖的な反応であり、OH ラジカルは式(1.6)から式(1.10)の反応を起こしながら有機物と反応する。操作としてはオゾン処理時に過酸化水素を添加するだけであるが、反応は複雑でオゾン濃度や供給条件等により反応効率は大きく変化する。図 1.2 は O₃/H₂O₂法におけるラジカル連鎖反応系を表したものであり、O₃、OH ラジカル、O₂⁻ラジカル、HO₃ ラジカルなどから構成されている。





1.4.4 光触媒法

光触媒は1970年代に本多／藤嶋らにより酸化チタン電極上で水の光増感分解が見出されて以来、光エネルギーを化学エネルギーに変換できるプロセスとして、その応用が世界的な注目を集めてきた。光触媒反応は「表面反応」と呼ばれるこのような性質を有しているため、他の促進酸化処理法と異なる特徴を生み出す可能性を持っている。この原理を利用して、表面の有機物やNO_x等の有害有機物質を分解することなどに利用されている。

光触媒法には主に酸化チタンの粉末や平板やシリカゲル二等に酸化チタンを蒸着したものが用いられる。光触媒にそのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射すると価電子帯から導電帯へ電子が励起され、電子と正孔が生じる[7]。

図1.3は酸化チタン上での光触媒反応を示したものである。図1.3の大きな円が酸化チタン結晶を表している。酸化チタン結晶に光が照射されると電荷分離が起き、電子-正孔対が生じる。電子-正孔対が酸化還元反応を起こすためには結晶の表面に移動することが必要である。移動の途中や結晶表面で電子と正孔が衝突すると熱を発生して消滅してしまう再結合反応が生じるため、水質浄化において反応効率を高めるには、この再結合反応を減らすことが重要となる。

式(1.11)から式(1.18)は水中での光触媒反応を化学式で表したものである。光触媒の反応開始は電子と正への電荷分離である(式1.11)。次に正孔は光触媒結晶表面の吸着水や水酸基

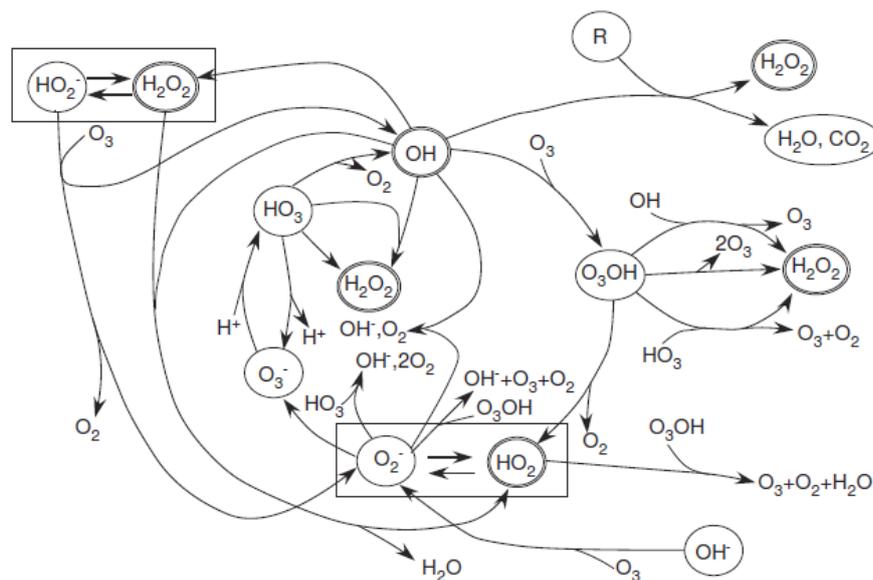


図 1.2 O₃/H₂O₂ の反応メカニズム[5]

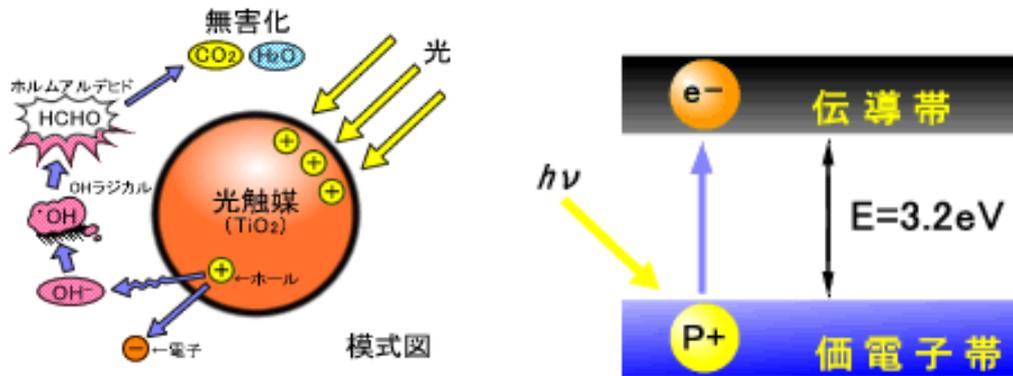
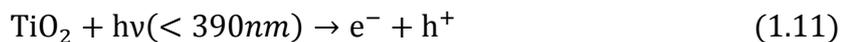


図 1.3 酸化チタンの光触媒反応[8]

(OH⁻)と反応し OH ラジカルを生成すると考えられている(式(1.12), 式(1.13))。



表面に酸素分子が吸着されている場合には電子が酸素分子に捕獲されて O₂⁻ (スーパーオキシドアニオン) を生成する(式(1.14))。さらに O₂⁻は、水中ではオゾンが存在すると O₃⁻を経由して(式(1.15))、OH を生成する(式(1.16)、式(1.17))。



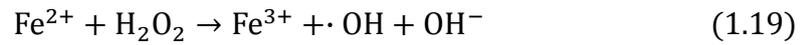
またオゾンが吸着されていると O₃⁻を生成するので上述した反応で OH を生成する(式(1.18))。



最近ではこれらの反応機構も詳細に検討されてきており、OH ラジカルは主として水酸基の酸化により生成すること (式(1.12)) などが報告されている。

1.4.5 Fenton 法

Fenton 反応は鉄イオン (Fe²⁺) と過酸化水素を酸性条件下で反応させると、ヒドロキシルラジカルが式(1.19)のような反応を起こし生成される反応であり、1894 年に Fenton により発見された。この Fenton 処理は最も歴史の古い OH ラジカル利用技術である。



薬品の投与のみで鉄イオンが触媒となり反応が進む。そのため、非常に容易な方法であることから、重金属汚染土壌や汚水の浄化に広く用いられている。さらに紫外線との併用により Photo-Fenton 反応等の反応が発生する。しかし、一方で、反応後に pH を上げて $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として鉄を除去する過程で、大量の汚泥が発生するという課題がある。

第2章 実験原理

2.1 放電プラズマ

物質の第4の状態と言われるプラズマは、中性原子、正イオン及び電子から構成されており、集団として振る舞う電氣的に中性な気体である。図2.1に各種プラズマの分類を示している。自然界では電離層プラズマと呼ばれる電子温度、電子密度が極端に小さいものから、電子温度、電子密度が極めて大きな熱核融合プラズマまである。また、電子を数eVから数百eVのエネルギーまで加速させて発生させる人工的なプラズマは蛍光灯や溶接アークなどの電極間直流や交流放電、無電極高周波放電によって発生が可能である。

大気圧力下でのプラズマは大別して高温プラズマ(熱平衡プラズマ)と低温プラズマ(非熱平衡プラズマ)に区分できる。高温プラズマとは電子・イオン・分子温度がほぼ等しい状態($T_e=T_i=T_n$)のプラズマを指す。大気圧に近いような高圧力下だと、電子、イオン、中性粒子の間の衝突が激しいので、粒子の運動エネルギーの交換が十分に行われて三者の温度がほぼ等しくなる。一方で、低温プラズマとは電子温度のみが分子やイオンと比較して高温になっている状態($T_e \gg T_i > T_n$)のプラズマを指す。数百Pa以下の低い圧力や真空状態では、粒子同士の衝突が少なくなり電子は衝突によってあまり運動エネルギーを失わないので、電子温度のみがイオンや中性粒子の温度よりも極端に高い状態となる。しかし、大気圧などの高圧力下でも、熱化しないような短いパルス放電であれば、非熱平衡プラズマ状態を作ることが可能である。

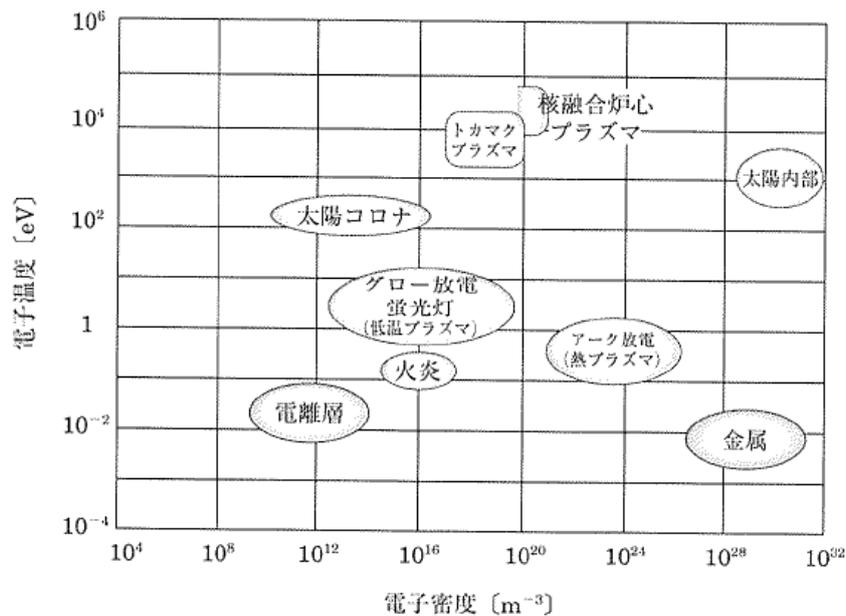


図 2.1 プラズマの分類[9]

2.2 非熱平衡プラズマを発生する放電の種類

大気圧中での非熱平衡プラズマを発生させる放電の種類はいくつかあるが、その中でも代表的なものをいくつか紹介する。

(1) コロナ放電

電極の形状により空間的に不均一な部分に電圧を印加することで生じる不平等電界により発生する。コロナ放電は、線状に進展し間欠的に発生するストリーマコロナと、電極近傍に定常的に発生するグローコロナに大別される。この状態で高電界を印加し続けると、電極から二次電子が放出され熱平衡プラズマへと発展する。

(2) バリア放電

2つの電極間に誘電体を挿入することで、大きな電界を印加しても電極から二次電子が発生しないため、非熱平衡プラズマから熱平衡プラズマに発展しにくい。また放電が進展しても誘電体が充電することで放電空間中の電界強度が弱まり、放電が自動的に停止する。誘電体に帯電した電荷の極性を考え、一般的には電源として交流が用いられている。誘電体の絶縁破壊が起こるまで高電圧を印加することが可能であるため、非常に強力な電界を印加でき、効率的に反応性の高いラジカル種を生成することができることが知られている。そのため有毒ガスの処理など環境改善の分野で多く応用されている。

(3) 沿面放電

電極を誘電体に埋設することで、誘電体表面に強い電界が発生し起こる放電である。誘電体表面に沿って放電するので比較的広範囲にプラズマを発生させることができる。本研究ではこの沿面放電を用いた有機物の分解を行った。そのため、次節で詳しく説明する。

2.3 沿面放電

2.3.1 沿面放電

複数の誘電体が接する界面に沿って進展する放電は沿面放電（界面放電、表面放電）と呼ばれ、複合誘電体中の放電としては最も進展しやすい性質がある。沿面放電の伸びやすさは周囲電界と界面の交わり方によって異なる。典型的な電極構成として、図 2.2(a) のように電気力線が固体誘電体表面に対して垂直になるような構造と図 2.2(b) のように平行になるような構造に大別される。ブッシングやケーブルの端末は電気力線垂直型であり、高電圧導体を支持するがいしやスペーサは電気力線平行型となる。電気力線が垂直型の電極では先端の電界が強いために、低い電圧から沿面放電が発生進展を始め、しかも、非常に良く伸びる性質がある。一方で電気力線平行型沿面放電電界の強さがどの位置でもほぼ同

じなので、ある点で放電が開始すると一気にフラッシュオーバーに到る。放電の開始点は誘電体と電極の接触部や誘電体表面に付着した金属片など電界歪みの大なる点から始まる。沿面放電は必ずしも高電圧側の電極から始まるのではなく、接地側の電極近傍の電界が強ければそれから放電が開始する。沿面放電が電極間を短絡すると閃光を放った沿面フラッシュオーバー(flashover)となる。

2.3.2 沿面放電の機構

沿面放電が進展している時の機構は図 2.3 のようになっている。最先端には盛んに電離している領域(電子なだれ)、その後方にプラズマ状態の幹が存在する。この両者を合わせて沿面ストリーマといわれる。さらに、放電が長く伸びるとストリーマの後方に導電性の良いリーダが形成される。進展機構自体は気中放電と変わらないが、沿面放電の特徴は固体誘電体に接しながら伸びること、および大きな充電電流が流れることである。固体誘電体の単位面積当たり容量を固有容量 C_{sp} といい、 $C_{sp} = \epsilon / a$ で表される。 ϵ は誘電体の誘電率、 a は厚さである。なお、充電電流が流れ込む電極を背後電極(back electrode) という。

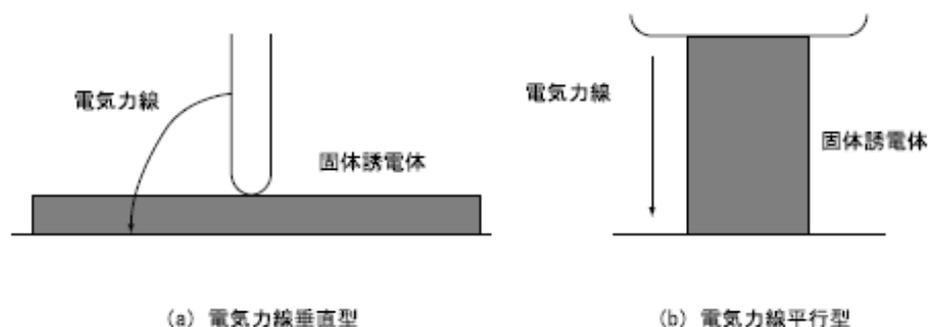


図 2.2 典型的な電極構成[10]

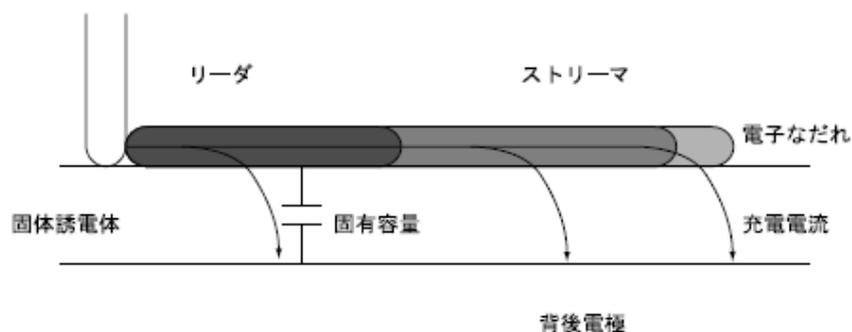


図 2.3 沿面放電進展時の機構[10]

2.4 水中放電の特性

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、その微小気泡中でストリーマ放電が発生することにより生じられていると考えられている[11,12,13,14]。ストリーマ先端は約 1MV/cm を超える高電界となっており、液体界面を気化しながら 30~100 mm/ μ s の速度で液中に進展する[15,16,17]。気化機構として、ガス相で加速されたイオンの水分子への衝突、および液相における電子電流によるジュール加熱が考えられる。ただ、負極性電圧印加の場合にストリーマが進展しにくいという事実から、気化機構として前者が支配的であることが示唆される[18]。液中の進展に伴い、種々の化学的活性種や紫外線、衝撃波が水中で生成され、それらが水中の有機物の分解に寄与する[11,15,16,17]。このストリーマ放電の電子の温度および密度はそれぞれ、15000K、 10^{18}cm^{-3} 程度であり、高密度のプラズマが生成される[19]。しかしながら、水の絶縁破壊電圧は、印加したパルス電圧のパルス幅によって変化するが、0.3~4MV/cm と非常に高く、大容量化が難しい。水中放電が開始される起因としては、電極面の微小気泡の絶縁破壊が考えられている[20]。微小気泡は電極を水中に設置した際や、電界集中によるキャビテーションによって発生するが、気体を溶液中に注入し、気泡を電極付近で発生させることにより、水中放電の生成を助長することができる[14,21]。

水中放電による有機物の分解除去の要因としては、放電により生成される種々の化学的活性種、衝撃波、紫外線などがあげられる。特に、水中で生成される OH ラジカルは、酸化還元電位(Oxidation-Reduction Potential;ORP)が 2.8V と高いことから、非常に酸化力が強く、従来のオゾン処理では分解が困難である有機物も、選択性がなく、分解除去が可能である[22]。そのため、OH ラジカルの生成効率の向上が、汚染浄化効率の向上において重要な課題となる。水中での OH ラジカルの寿命は ns オーダーであるため直接の計測が難しく、p-ニトロソジメチルアニリン法等の様々な化学プローブ法や、副生物である過酸化水素を測定する手法などが一般的に用いられている。また、プラズマによって生成されるラジカルの計測方法としては分光計測や、気相放電に限られるがレーザー誘起蛍光法等が用いられている。その結果、水中放電においては、導電率の増加に伴い、電子温度および密度が増加することによって、OH ラジカル等の化学的活性種の生成量が減少すること[20]、気泡内放電では水中に直接放電を進展させた場合と比較し、電子密度および生成されるラジカルの密度は 1 桁程度低いこと[23]などが報告されている。また、レーザー誘起蛍光法は放電後のラジカルの密度の時間変移を計測できることから、ストリーマ放電による OH ラジカルの生成密度はおよそ $3 \times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 程度であること[24]や、その寿命は数百 μ s であること[24]、OH ラジカルは放電チャンネル内で生成されることなどが解明されている。さらに、化学反応の計算結果から、気中における OH ラジカルの消滅の要因としては、OH ラジカル同士の再結合によるものが主であることが報告されている[25]。

水中放電では水中に針電極と平板電極を配置し、針電極にパルス高電圧を加えることで

放電を起こす[26,27,28,29]。1つの例を図2.4に示す[26]。この実験では20kVのパルス高電圧を加えることで電極間で放電させている。このとき電極間ギャップを調整することで放電の形態が変わることが報告されている。図2.5に示すように、(a)ギャップ間隔が長いとき(45 mm)にはストリーマ放電、(c)短いとき(6 mm)にはスパーク放電、(b)その中間(15 mm)ではストリーマとスパークの混合状態となる。また、この実験では針先端から酸素を送ることで処理を促進させている。

ストリーマ放電の場合、プラズマチャンネルが形成される領域が広いが、そのエネルギーは弱く、ラジカル生成の反応量が多くないために分解速度は遅い。一方、スパーク放電時にはエネルギーが強く、また、プラズマ形成時に強いUV、衝撃波が生じる。そのためストリーマ放電に比べて多くのラジカルが生成されるため、分解速度が速い。そして、ストリーマとスパークの混合放電の場合には、多くのプラズマチャンネルが形成され、さらにエネルギーも強い状態になり、より遠くまでストリーマが進展する。その結果、多くのラジカルが生成され、効果的にフェノール分解処理が行なえると報告されている[26]。また、供給するガス(主に酸素)も針先端から供給する場合[26,27,29]と、別の場所から供給する場合[28]とがあり、いずれも供給ガス量が多いほど処理効果が高いと報告されている。

水中で電極間にパルス高電圧を加えると放電が起こるが、1パルス当たりのエネルギーが大きくなるとコロナ放電からアーク放電となる[29]。表2.1にコロナ放電およびアーク放電の特性を示す。パルスコロナ放電の場合1パルスあたりのエネルギーは1 J/pulse以下であり、パルスアーク放電となると、1 kJ/pulse以下もしくはそれ以上の場合もあり得る。エネルギー以外のパラメータは表.2.1に示す。アーク放電の方が駆動周波数は低いが、大電流が流れ、衝撃波やUV発光も強くなる。このとき強い放電によるラジカル生成、UV発光および衝撃波発生を利用した処理が研究されている[30]。

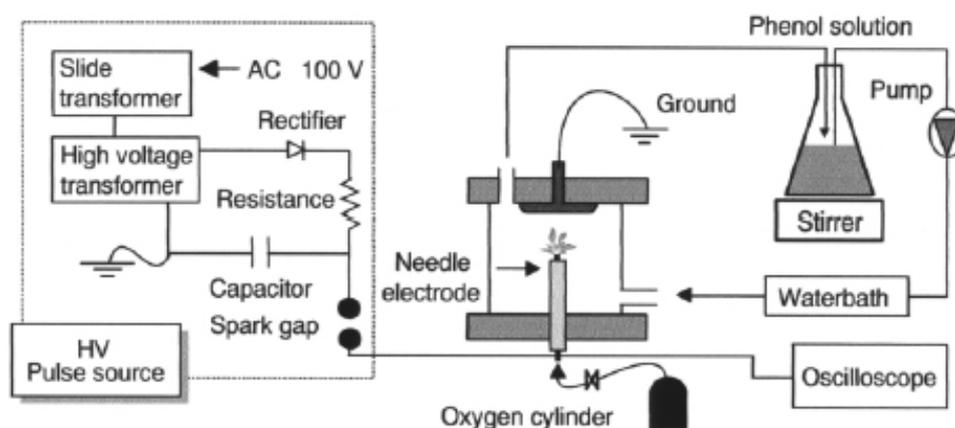


図 2.4. 針対平板電極を用いた水中放電[26]

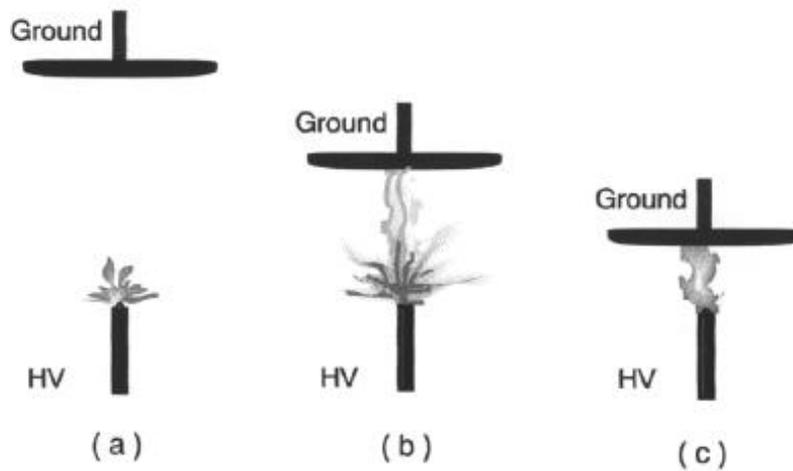


図 2.5 様々な放電形態

(a)ストリーマ放電, (b)スパーク・ストリーマ放電, (c)スパーク放電[26]

表 2.1 コロナ放電、アーク放電の特性[30]

パラメーター	パルスコロナ	パルスアーク
駆動周波数	10^2-10^3Hz	$10^{-2}-10^{-3}\text{Hz}$
ピーク電流	$10-10^2\text{A}$	10^3-10^4A
ピーク電圧	10^4-10^6V	10^3-10^4V
電圧立ち上がり	$10^{-7}-10^{-9}\text{s}$	$10^{-5}-10^{-6}\text{s}$
衝撃波	弱い	強い
紫外線	弱い	強い

2.5 ラジカル・活性酸素

2.5.1 ラジカルおよび活性酸素について

不対電子を持つ分子種で、その切断された箇所に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を「ラジカル」と呼ぶ。ラジカルが生成される過程の多くは、安定な基底状態にある分子が、光、電子、励起された原子や分子などとの衝突により、その化学結合が切断されることで生成される。また、ラジカルは結合が切断されて自由になったという意味でフリーラジカルとも呼ばれる。ラジカルは不対電子を持っているため、化学的には不安定であり、反応性が高く、生成されるとすぐに他の原子や分子間で酸化還元反応を起こし安定なイオンや分子となる。

一方、酸素の基底状態は三重項酸素分子であるが、安定な三重項酸素分子よりも反応性が高く、活性に富む酸素種を「活性酸素種」と呼ぶ。

代表的な活性酸素を表 2.2 に示す。広義ではこれらを活性酸素と呼ぶが、狭義では O_2 、 O_2^- 、 OH 、 H_2O_2 の 4 種のことを指す。各活性種の酸化還元電位を表 2.3 に示す。酸化還元電位(Oxidation Reduction potential: ROP)とはある酸化還元反応系における電子のやり取りの際に発生する電位のことである。物質の電子の放出しやすさ、あるいは受け取りやすさを定量的に評価する尺度でもある。単位は[V]を用いる。この値が高いほど酸化力が強く、低ければ還元力が強いことを表している。 OH ラジカルは活性酸素の中で最も高い酸化力を持っており、有機物中の結合を完全に切断することが可能である点で注目されている。本節では各活性酸素として代表的な酸素原子、オゾン、 OH ラジカル、過酸化水素の特徴について述べていく。

2.5.2 酸素原子

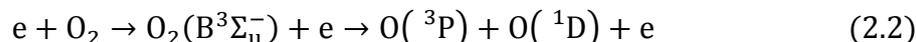
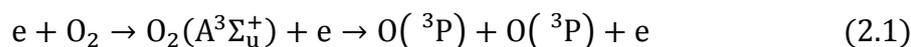
酸素原子は酸素分子の解離によって生成される。原子状の酸素はラジカル構造のため、 O ラジカルとも言う。酸素分子の解離に関するエネルギー準位は約 6.0 および 8.4eV である。図 2.6 には酸素分子の原子間距離とポテンシャルエネルギーの関係を示す。酸素分子を解離するためには、図 2.6 の基底状態から約 6.0eV または 8.4eV のエネルギーを与えて、 $A^3\Sigma^+_u$ または $B^3\Sigma^-_u$ の状態まで垂直励起させる必要がある。その後、2つの酸素原子に解離する。電子衝突により解離する反応は式(2.1)、式(2.2)のようになる。

表 2.2 活性酸素の種類と特徴[31]

O_2 (一重項酸素)	高エネルギー状態の分子
O_2^- (スーパーオキッド)	酸素分子に電子が1個取り込まれた一電子還元体
O (酸素原子)	酸素分子の解離物
O_3 (オゾン)	O と O_2 の付加物で比較的安定
OH (ヒドロキシルラジカル)	水素付加物で活性酸素の中では最も反応性が高い
H_2O_2 (過酸化水素)	O_2 にHが2個結合した状態で、主に水中に存在
OH_2 (ヒドロペルオキシルラジカル)	O_2^- に H^+ が結合して生成する

表 2.3 活性酸素の酸化電位[32]

物質	酸化電位[V]
F_2	3.03
$\cdot OH$	2.8
$O\cdot$	2.42
O_3	2.07
H_2O_2	1.78
$HO_2\cdot$	1.7
Cl_2	1.36



基底状態の酸素原子は $O(^3P)$ で表される三重項状態であり、その励起状態が $O(^1D)$ で表される一重項酸素原子である。酸素放電中では、励起酸素原子 $O(^1D)$ は $10 \mu s$ 以内に衝突によってクエンチされる。 $O(^1D)$ の周囲に O_3 が存在する場合には、次式で示される O_3 分解反応がすばやく起こる。



酸素原子は $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ の電子配置を持ち、 $2p$ 軌道に 4 個の電子が入っている。 $2p$ 軌道は磁気量子数の異なる 3 個の縮退した軌道 $p_x(m_l=1)$ 、 $p_y(m_l=0)$ 、 $p_z(m_l=-1)$ があり、これらの軌道に 4 個の電子が入る。このとき合成軌道各運動量 $L=|\Sigma m_l|$ と合成スピン量 S の異なる 3 つの状態 1S 、 3P 、 1D がある。 $^3P < ^1D < ^1S$ の順に高く、 1D 、 1S はそれぞれ $1.967 eV$ 、 $4.188 eV$ だけ 3P よりも高いエネルギーを持っている[33]。

2.5.3 オゾン

(A) オゾンの性質について

オゾンは 3 つの酸素原子で構成された特有の臭いをもつ分子で、常温、常圧で気体であ

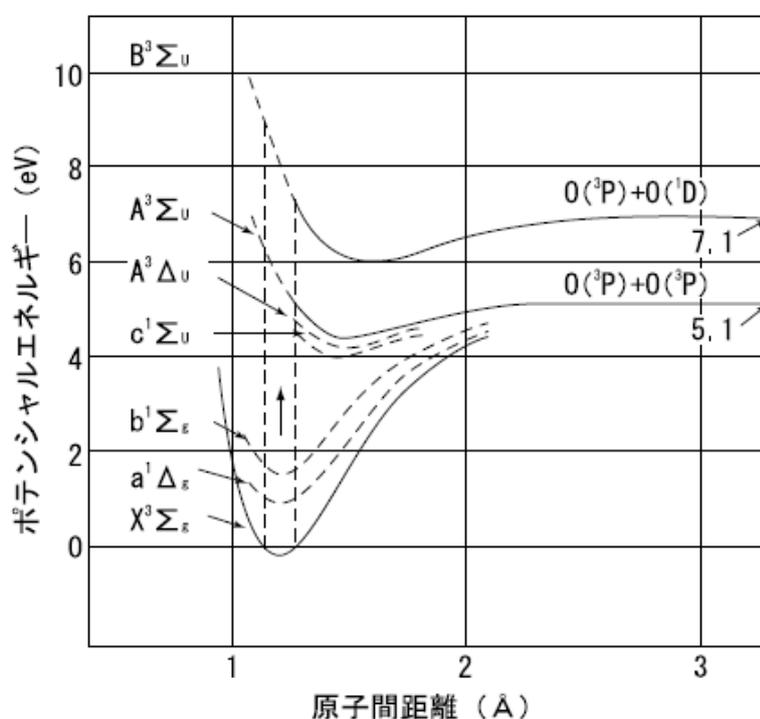


図 2.6 酸素分子のポテンシャルエネルギーと原子間距離[10]

る。酸素と太陽光線により生成され、自然の大気中にも微量に存在する。オゾンの特徴として、比較的寿命が長く、比較的製造も簡易であることが一つ上げられる。オゾンの寿命は大気中では数時間から数十時間、水中では数秒から数十分と言われている。時間の経過とともに安定した酸素 (O₂) に戻る性質があり、残留物を出さないため、環境に影響を与えず、二次公害の恐れもない。生成のメカニズムは式(2.4)から式(2.7)に示すチャップマン機構による。



空気中の酸素分子が太陽光線に含まれる波長の短い真空紫外域の光を吸収して酸素原子に解離され(式 2.4)、その酸素原子が酸素分子と反応してオゾンを生ずる(式 2.5)。この反応には、窒素分子などの化学反応に直接関与しない余分のエネルギー吸収体である第 3 物質 (M)が必要である。そして生成されたオゾンは 254nm 付近の強い吸収帯を持ち、太陽光線に含まれるこの波長域の紫外線を吸収して酸素原子と酸素分子に分解される(式 2.6)。さらに酸素原子はオゾンと競争的に反応して、オゾンを生ずる(式 2.7)。そのため、オゾン生成の主役となる酸素原子と紫外線は、同時にオゾンを分解する作用を合わせもつ [34]。

オゾンは雷などの放電現象によっても生成される。放電現象によってオゾンが生成されるメカニズムを式(2.8)から式(2.11)に示す。



酸素分子が高エネルギーに加速された電子と衝突することにより、酸素原子に分解され、それがチャップマン機構でオゾンを生成する。オゾン生成に不可欠である電子は、同時にオゾンを酸素分子に分解する。そのため、電子は紫外線と同じ役割を果たす。

オゾンの分解によって生じる酸素原子は極めて反応性の高いため、これによってオゾンは強い酸化力を持っている。酸化力の強さは表 2.3 に示した酸化電位で表すことができるが、それによれば、オゾンはフッ素について強く、過酸化水素、塩素、次亜塩素酸などより強い酸化力を有している。その性質からオゾンは脱臭や殺菌、漂白、医療分野、半導体プロセスにも利用され、さらには水処理の分野でも古くから利用されてきた。

(B) オゾンの生成方法

オゾンを生成する手法には大きく分け、放電による手法、紫外線照射による手法、電気

分解による手法の3つが上げられる。ここでは、その代表的な3つを紹介する。

・放電法

オゾンは酸素を含む気体中の放電で生成することができる。一般的に大容量のオゾン生成にはエネルギー効率の面から誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge; DBD)方式のオゾナイザが広く利用されている。酸素または空气中で放電させることにより、酸素分子が解離し、酸素原子と酸素分子によりオゾンが生成される。反応式は先述した式(2.8)から式(2.11)に示したので、ここでは割愛する。

また、オゾン生成の際には水分が含まれていると、発生した OH 等との反応により、式(2.12)から式(2.15)の反応が起こり、オゾン生成量は減少する。

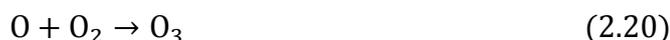


・紫外線照射法

オゾンは自然界においても大気中に存在する酸素分子に太陽光線が照射されることによって生成されるが、人工的にオゾンを生成するためには紫外線ランプを使用することが多い。紫外線ランプから 242 nm よりも短波長の紫外線を溶液に照射した場合、式(2.19)のように酸素分子が光解離する。



さらに生成した酸素原子は式(2.20)のように、ただちに酸素分子と反応することによりオゾンを生成することが可能である。

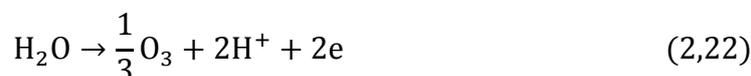
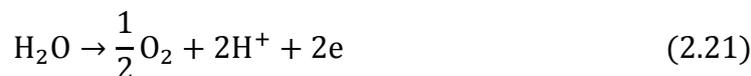


光源として石英ガラス製の低圧水銀ランプを用いた場合、このランプを出す波長 184.9nm の光 (6.56eV) は 242nm より短波長の紫外線であるため、酸素を解離することができ、オゾン生成に寄与するが、波長 253.7nm の光(4.88eV)はオゾンの分解をするのみである。紫外線照射法では高濃度オゾンは生成されないが、簡易的にオゾンを生成することが可能である。

・水電解法

一般的に水を電気分解すると酸素と水素が発生する。しかし、1985年に Stucki により高分子電解質膜を電極間に挟んで水の電気分解を行うことによりオゾンが発生することが発見された。前述の方式では酸素からオゾンを生成するのに対して、水電解法では H₂O からオゾンを生成する。特に電気分解用の電極として二酸化鉛 (β型) を用いることにより陽

極側で酸素の発生と共に高濃度のオゾンが発生させることが可能である。オゾン生成における反応式を式(2.21)から式(2.22)で示す。



この方式では 250~300 g/Nm³ にもなる高濃度オゾンが発生させることができるため、比較的容易に高濃度のオゾン水を生成することが可能である。しかし、生成効率は前述で述べた放電方式よりも小さいことから、大規模化には適せず、また高分子電解質膜の寿命が短い等の課題が残されている。

2.5.4 OH ラジカル

(A) OH の性質について

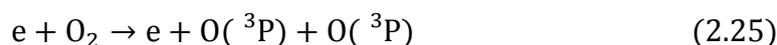
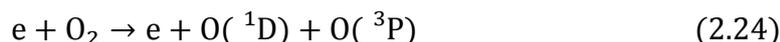
OH ラジカルは、酸素原子の 2 つの対電子の 1 つが水素原子と共有結合したものであり、対電子を 1 つ持つ。水中では水分子と同様にプロトン(H⁺)が離脱した O⁻と平衡にある。OH ラジカルは酸化還元電位が 2.8V と高く、表.2.3 からわかるように非常に強い酸化力を有しており、ほとんどの有機化合物との反応速度が極めて早く、反応速度定数は 10⁸~10¹⁰ l/mol/sec である。化合物による反応選択性がないことが特徴であり、ほとんどの有機化合物の無機化が可能である。

OH ラジカルはオゾンとの反応速度が速いある種の有機化合物とオゾンの反応で生成され、浄水処理を対象とした範囲では、生成された OH ラジカルの濃度はオゾン濃度の 10⁻⁷~10⁻¹⁰とされている。ある種の有機化合物が存在する間は、OH ラジカルとオゾンは不可分となる。

(B) 放電による OH ラジカルの生成方法

OH ラジカルの生成方法については 1 章 4 節促進酸化処理について先述したが、ここでは本研究と密接に関係する放電による OH ラジカルの生成方法について詳しく述べる。

放電内での OH ラジカルは式(2.23)から式(2.27)に示す水の解離反応により行われる。



上記反応式において、O(¹D)は励起状態の酸素原子、O(³P)は基底状態の酸素原子を示し

ている。OH ラジカルの生成過程は主に電子の直接解離反応と酸素原子の水分子解離反応の 2 通りに大別することができる。式(2.23)における電子の直接解離反応は速度定数が $10^{-12}\text{cm}^3/\text{sec}$ オーダーと低い、式(2.24)および式(2.25)の酸素原子生成の速度定数が $10^{-10}\text{cm}^3/\text{sec}$ オーダーで高く、反応式(2.26)、(2.27)によって H_2O が解離するため、高い生成効率が得られる。これらの反応から、電子密度が高く、水分量が多く、酸素密度が高いほど、OH ラジカルがより多く発生する。しかし、OH ラジカルの密度が高い場合には式(2.28)から式(2.30)の反応が起こるため、OH ラジカルの密度が低下すると考えられている。



式(2.28)および式(2.29)において、OH ラジカルは OH ラジカル同士の再結合反応により消滅する。また反応式(2.28)により生成された過酸化水素がさらに OH ラジカルと反応することにより加速的に OH ラジカルは消滅する(式(2.30))。そのため、水分量が多く、酸素密度が高いほど OH ラジカルの生成量は増加するが、OH ラジカルの密度が高すぎると発生した OH ラジカルが短時間で消滅する[34]。

2.5.5 過酸化水素

過酸化水素は不対電子を有していないためラジカルには属さないが、不安定な性質を持っていることから活性酸素として扱われている。過酸化水素の酸化還元電位は 1.78V であり、過酸化水素自体の酸化力はオゾンと比較すると低い。しかし、1 章 4 節 2 項および 3 項で先述したように紫外線照射などによるわずかなきっかけで高い酸化力を有する OH ラジカルに変化する。

第3章 水膜上沿面放電

3.1 実験系

3.1.1 放電回路

パルス放電を起こすための放電回路を図.3.1 に示す。この放電回路では、まず直流高電圧電源(松定プレジジョン HARb-60R2.5)よりコンデンサ(920[pF])に電荷が蓄えられる。電源に直列につながっている高圧用高抵抗(20[MΩ])は、スイッチをオンにさせたときに放電側と電源側を回路的に絶縁するためにある。その後、スパーク回路より HV トリガをスパークプラグに加えることで、スパークプラグに小さな放電が起きる。そうすると、高電界が加えられているギャップ間でスパーク放電が誘発され、スパークギャップがオンになる。スイッチがオンになり、コンデンサにたまっていた電荷が放出され、放電リアクタ内でパルス放電が発生する仕組みになっている。水中プラズマにおいては負極性パルスより正極性パルスを印加したときに、ストリーマの進展長が長く、分解率も高いことが知られているため、本研究では直流高電圧電源を図.3.1 のようにつないでコンデンサの右側を正極に帯電させ正極性パルスを発生させた。この放電回路では、コンデンサと並列抵抗 R の大きさでの放電の時定数が変わってくるため、並列抵抗 R の大きさを変えることで放電のパルス幅を調節した。電圧電流計測にはそれぞれ高圧プローブ(Tektronix:P6015A)、電流プローブ(Pearson Electronics: Current Monitor2877)を使用した。

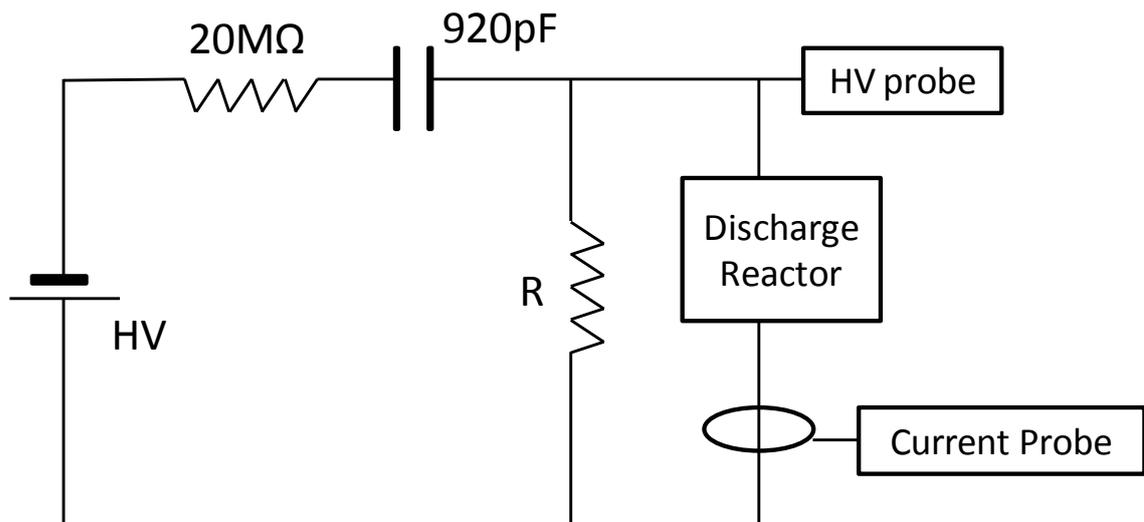


図 3.1 放電回路

3.1.2 ギャップスイッチ

図 3.1 の放電回路内で使用されているギャップスイッチを図 3.2 に示す。スパークプラグ (NGK CR6HSA) にスパーク回路からの HV トリガ信号を加えることで、スパーク放電を発生させる。この放電が平面電極表面から向き出るようにするために、スパークプラグの電極表面を平らに削った。このプラグに点火をすることで、高電圧の加わった球電極からスパーク放電を発生させ、ギャップスイッチをオンにする。このギャップスイッチ内はスパーク放電によって、様々な気体が発生するのでそれを取り除くために、エアポンプから空気を送った。長時間放電を発生させる場合は、必ずポンプを使用したほうがよいと考えられる。上側にあるデルリン棒は、球平板電極間を調整するために使用した。放電を発生させたときや高電圧の電圧を変化させたとき、この電極間が遠いとスパーク放電が発生せず、逆に近すぎるとスパーク放電が多数発生してしまうので、この電極間の調整も必ず行う。また、実験を進めていく中で球電極とスパークプラグ周辺のグラウンドでスパークが起こることが多々あったことから、スパークプラグの周りのグラウンド上にゴムシートを設置するようにした。

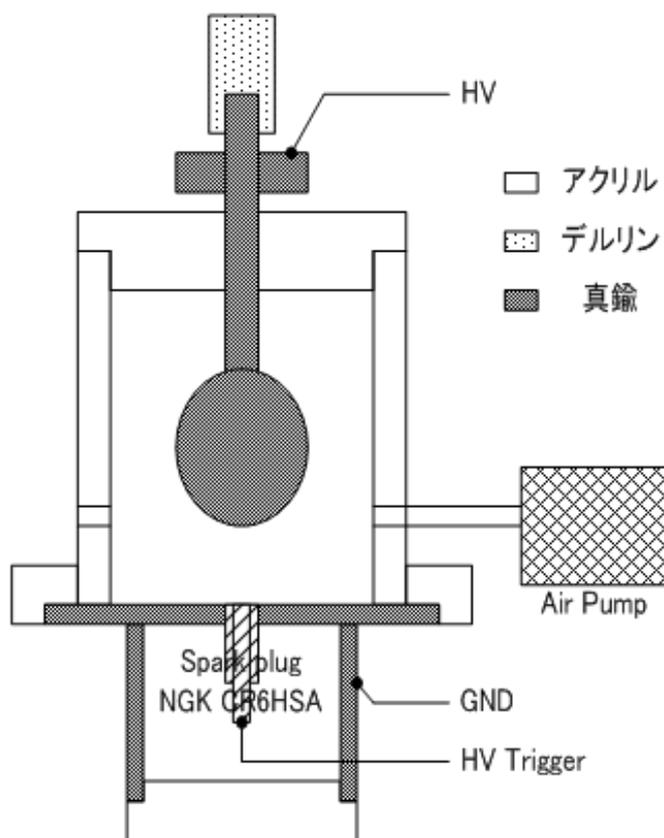


図 3.2 ギャップスイッチ

3.1.3 スパーク回路

図 3.1 の HV トリガを発生させるためのスパーク回路を図 3.3 に示す。この回路では、まず交流 100[V]の電圧を変圧器で約 26[V]の交流電圧に下げる。電圧を下げた交流電圧を整流器に入れることで、直流電圧に整流する。その直流電圧で 47[μ F]の電界コンデンサに電荷を溜める。パルスジェネレータからの TTL 信号でサイリスタをオンにし、電界コンデンサにたまった電荷を放出すると、パルストランスにパルス状の電圧が加えられる。パルストランスでそのパルス状の電圧が増幅され、4~5[kV]程度の HV トリガ信号が得られる。0.1[μ F]の積層セラミックコンデンサと 330[μ F]の電界コンデンサはノイズ対策用に使用されている。

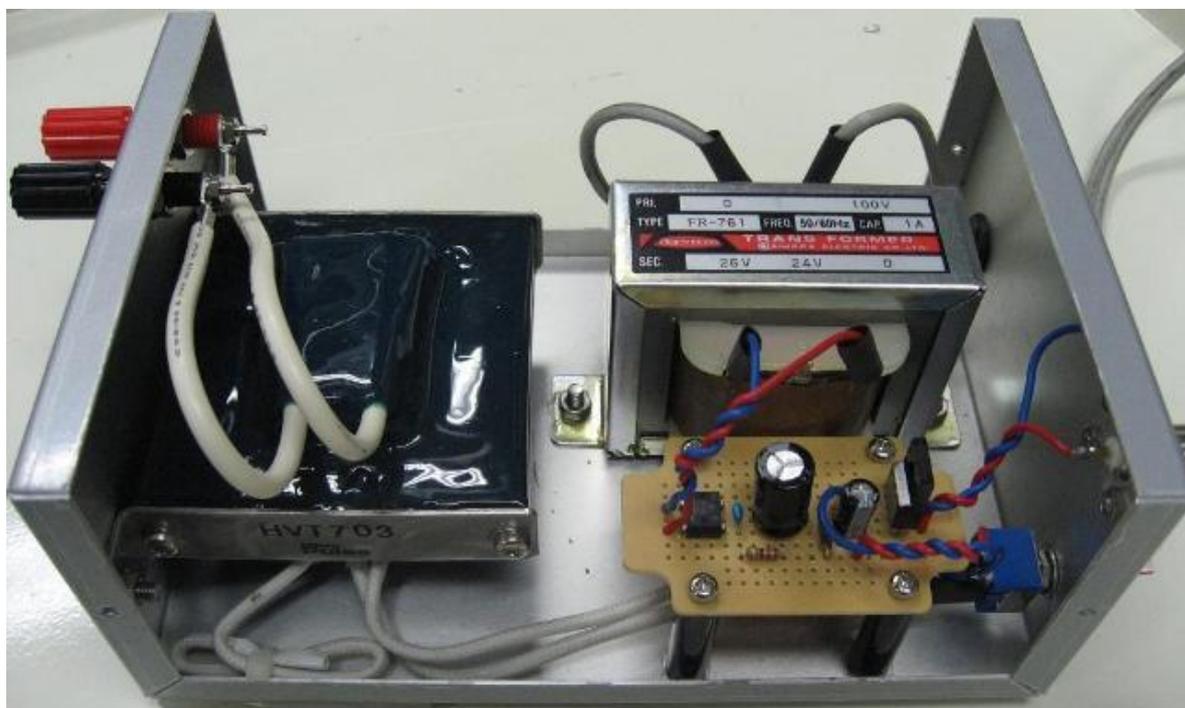
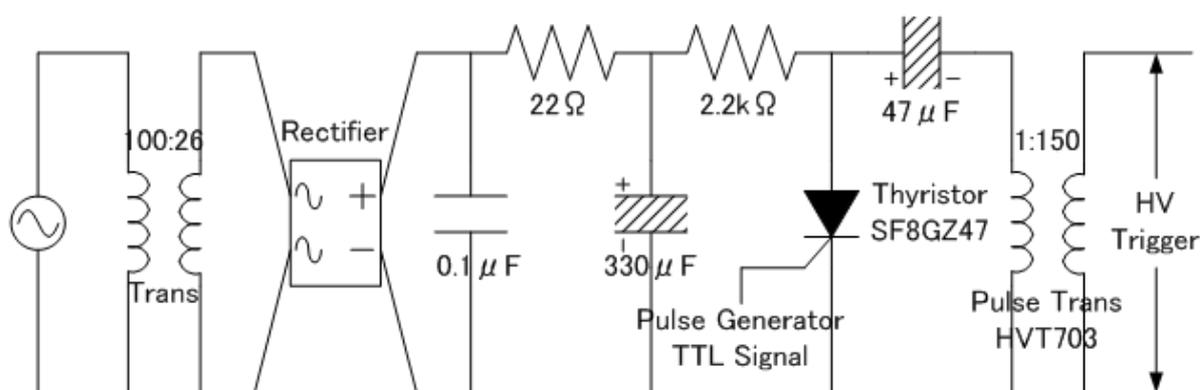


図 3.3 スパーク回路

3.2 プラズマリアクタ

水膜上で沿面放電を起こすために図 3.4 のようなプラズマリアクタを作製した。高電圧側に幅 3mm、長さ 260mm のアルミテープを厚さ 1.1mm のガラス表面に貼りつけ、グラウンド電極には幅 16mm、長さ 270mm のアルミテープを使用した。またリアクタの壁面は縦 10mm、横 300mm、高さ 20mm のアクリルを使用した。そして、壁面のアクリルとガラスは無溶性の接着剤で接着させた。高電圧側の接続には縦 10mm、横 20mm、高さ 19mm のアクリルの重りを、リアクタ上部に設置した縦 36mm、横 50mm のアクリル板で挟み込み圧着させた。グラウンド電極が長すぎると、高電圧側の電極の下部からグラウンド電極に放電が進展し、スパークが発生してしまうため、グラウンド電極の長さは、スパークにならず、安定して放電が起こる長さとした。また、床面のガラスと壁面のアクリルとの接着箇所にピンホールが存在すると局所的にスパークが起こってしまうため、電圧を印加し、スパークが起こった箇所にはリアクタの内側から再度接着剤を塗布し、スパークが起こらないようにした。

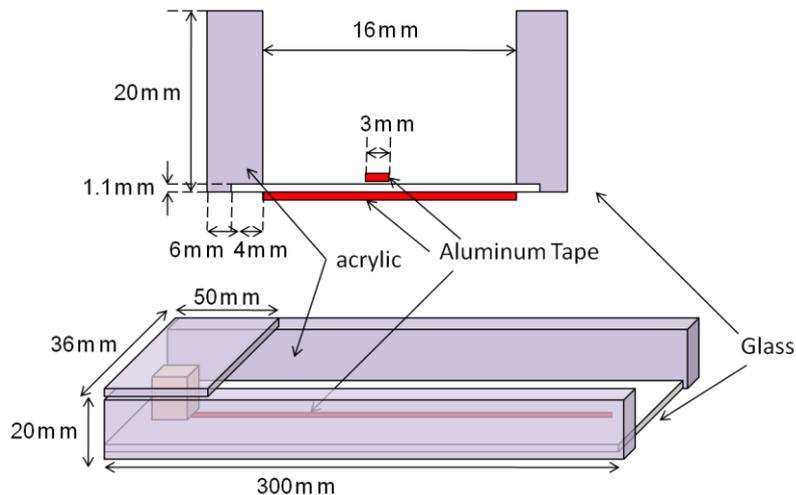


図 3.4 プラズマリアクタ

3.3 測定手法

3.3.1 メチレンブルー ($C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$)

本研究では比色分析が可能であり、また非常に安定した物質で毒性の低いメチレンブルーを処理対象とした。メチレンブルーは塩基性染料の一種であり、青銅色の光沢を持った暗緑色結晶粉末である。ジエチルエーテルには不溶であり、水、エタノールなどのアルコール類、クロロホルムに可溶である。図 3.5 にはメチレンブルーの構造式を示す。また表 3.1 にはメチレンブルーの特性についてまとめた。メチレンブルーの粉末を溶解させた水溶液は美しい青色を示す。また各種の無機塩と複塩を作りやすい性質がある。代表的なチアジンの誘導体、フェノチアジン系化合物に属し、塩基性染料の一種である。

放電によるメチレンブルーの分解は数多くの研究者によって研究されている。例えば Pawlat ら[35]は水中でのパルス放電において、パルス繰り返し周波数、ガス流量の変化および H_2O_2 と O_3 の発生量がメチレンブルー分解に及ぼす影響を調査している。また Malik[36]は水中でパルス放電を発生させ、触媒と O_3 の添加がメチレンブルー分解に及ぼす影響を調査し、 OH や O_3 等の酸化剤の分解への寄与について述べている。そのため、本研究で用いた放電手法によるエネルギー効率を算出し、これらの文献と比較することにより本研究における放電手法の妥当性について調査することができる。

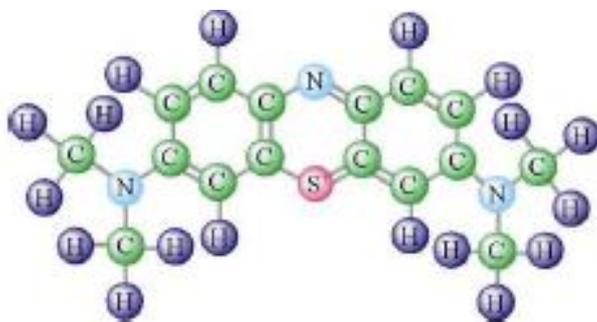


図 3.5 メチレンブルー

表 3.1 メチレンブルーの特性

化学式	$C_{16}H_{18}N_3S$
モル質量	319.85g/mol
融点	180°C
水溶解度	50g/L (20°C)
pH値	3(10g/l, H_2O , 20°C)

3.3.2 分光光度計 (absorption spectrophotometer)

本研究で使用した有機染料メチレンブルーは比色分析が可能であることから、濃度を算出するために分光光度計を使用した。比色分析とは溶液の色の濃淡を比較することにより、物質を定量する方法である。分光光度計は、単色光を作り出して、これを試料に照射し、透過した光の量を測定して、試料の各波長における吸光度を求める。吸光度が、試料中の吸光物質の濃度に比例するところから、定量分析の重要な道具として便利に用いられる。分光光度計の原理図を図 3.6 に示す。上部は分光光度計の光学系を示している。まず、光源ランプから出された白色光をプリズムで分光する。そして単色光をスリットから取り出して、試料を透過させ、光電子増倍管で光の量を検出する。本研究では紫外線領域の計測も行うため紫外線領域(285nm~750nm)を測定することが可能であるディスポセルアズワン BRA759106)を使用した。ディスポセルの大きさは 12×12×45mm であり、光路長は 10mm、材質は PMMA(アクリル)となっている。

まず溶液の入っていないディスポセル (アズワン BRA759106) でベース補正を行い、次に処理対象となる溶液をディスポセルに入れ、吸光度の計測を行った。吸光度と濃度は次項で示すランベルト・ベールの法則より比例関係にあることから検量線を作成し、濃度を算出した。

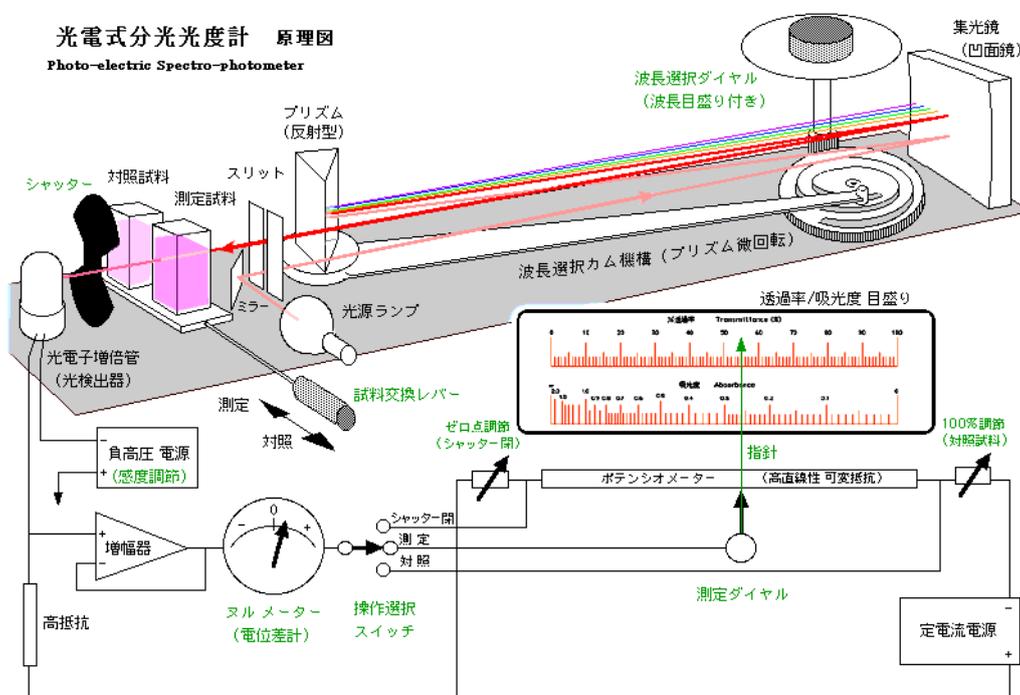


図.3.6 分光光度計原理図[37]

3.3.3 ランベルト・ベールの法則

ランベルト・ベールの法則とは、物質による光の吸収に関する経験則で、入射光の強度 I_0 と透過光の強度 I との比の対数が吸収物質の厚さ L に比例することを表わすランベルトの法則と、溶液による光の吸収係数が濃度 $[A]$ に依存することを表わすベールの法則を併せたものであり、次の式で表される。

$$\log_e \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\sigma[A]L \quad (3.1)$$

σ は光吸収断面積で一般に物質と光の波長によって決まる定数である。

(3.1)式は次のように導く。まず、二つのエネルギー準位 (1,2、エネルギーはそれぞれ E_1, E_2 であり、 $E_1 < E_2$ とする。) のみをもつ分子を考え、それぞれの準位に単体体積あたり N_1, N_2 個の分子が存在する系を考える。この系に光が入射したとき、エネルギー準位2にある N_2 の時間変化は、光の相互作用による吸収と誘導放射が考えられるから、媒質中の分光放射照度 $\rho = I/c$ (c は光速) を用いると、

$$\frac{d}{dt} N_2 = -B_{21}\rho N_2 + B_{12}\rho N_1 \quad (3.2)$$

と表される。ここで B_{12}, B_{21} の単位は、それぞれアインシュタイン係数を示す。これらは遷移ごとに決まる定数であり、 $B_{12} = B_{21}$ と仮定すれば、

$$\frac{d}{dt} N_2 = B_{12}\rho(N_1 - N_2) \quad (3.3)$$

となる。また ρ は放射束 (フラックス) F を用いれば、 $\rho = h\nu F/c$ とかけるので、

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} N_2 &= \frac{B_{12}h\nu}{c} F(N_1 - N_2) \\ &= \sigma F(N_1 - N_2) \end{aligned} \quad (3.4)$$

ここで σ の単位は面積であり、吸収断面積と呼ばれ、物理的にはあるフラックスの光が分子に吸収される有効的な面積を示す。つまり、微小距離 dx を仮定したときに、 dx を移動し

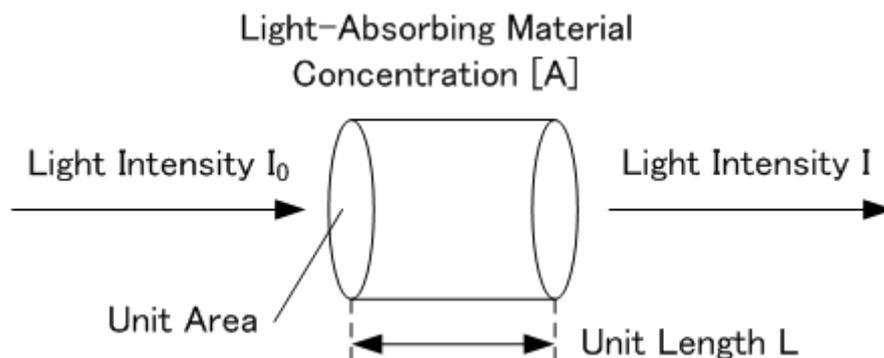


図.3.7 ランベルト・ベールの法則

た後のフラックスの変化(単位面積あたりに吸収される光子の数)は、

$$dF = -\sigma F(N_1 - N_2)dx \quad (3.5)$$

と現せる。上の式を光が媒質を通過する長さ L で定積分すれば、

$$\log_e \left(\frac{F}{F_0} \right) = -\sigma(N_1 - N_2)L \quad (3.6)$$

フラックス F は放射照度 I を用いて $F = cp/h\nu = I/h\nu$ より、

$$\log_e \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\sigma(N_1 - N_2)L \quad (3.7)$$

とかける、これは(3.1)式と等価である。

3.3.4 分解率

本研究では比色分析により分解対象物質の濃度測定が可能な有機染料の一つであるメチレンブルーを分解対象とした。メチレンブルー水溶液の濃度を測定するために、分光光度計を用い、400nm~700nm における各波長の吸光度を測定した。波長 λ における吸光度 A_λ は入射光強度 I_0 と透過光強度 I により式(3.8)のように定義される。またランベルト・ベールの法則より、吸光度 A_λ は試料セルの光路長 L 、試料濃度 C_0 と吸光係数 α に比例し、式(3.9)のような関係式が成り立つ。

$$A_\lambda = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3.8)$$

$$A_\lambda = \alpha L C_0 \quad (3.9)$$

そこで、メチレンブルーのピーク波長である 664nm の吸光度を基準とし、図 3.8 に示す検量線を作成し、吸光光度法により濃度を求めた。濃度が 20ppm 以上となると、吸光度は飽和してしまい、それ以上濃度を増加させても、吸光度は上昇しなかった。そのため 20ppm 以上では正確な濃度を算出することが吸光光度法ではできないと考え、今回の実験ではメチレンブルー水溶液の濃度を 15ppm とした。そして放電により、メチレンブルーがどの程度分解したかを表す指標として分解率 $C(\%)$ を以下のように定義する。

$$C(\%) = \frac{(\text{放電前の濃度}) - (\text{放電後の濃度})}{(\text{放電前の濃度})} \times 100$$

3.3.5 エネルギー効率

本研究では投入したエネルギーに対するメチレンブルーの分解量をエネルギー効率として定義する。今回の実験では電圧波形と電流波形の積からパルス一発あたりのエネルギーを計算し、周波数と放電時間を考慮し、リアクタに投入されるエネルギーを算出した。エ

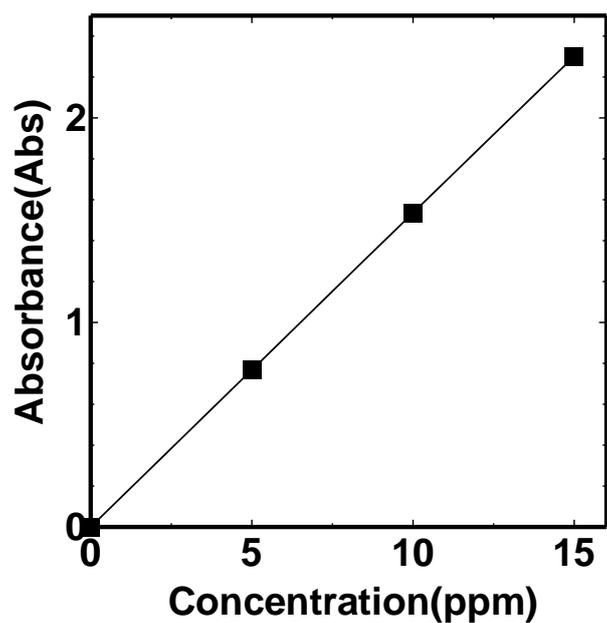


図.3.8 メチレンブルー検量線

エネルギー効率の計算には以下の式を用いた。ただし、 $C_{on}(mg\cdot l^{-1})$ を濃度、 $Vol(l)$ を体積、 $P(W)$ を投入電力、 $Time(h)$ を放電時間、 $C(\%)$ を分解率、 $Ra(gkWh^{-1})$ をエネルギー効率とする。

$$Ra(gkWh^{-1}) = \frac{C_{on}(mg\cdot l^{-1}) \times C(\%) \times Vol(l)}{P(W) \times Time(h)} \times 100$$

3.4 実験結果

メチレンブルーの分解実験を以下のパラメーターを変化させ行い、その基礎特性について調査を行った。今回の実験では全て正極性のパルス電圧を印加して実験を行っている。

- 放電時間
- 水深
- 電圧の大きさ
- 初期濃度
- 導電率
- pH
- 過酸化水素の添加有無

3.4.1 電圧電流特性

導電率が $1\mu\text{S}/\text{cm}$ の蒸留水において図 3.4 に記載した線対平板電極にパルス電圧を印加した際の放電について述べる。高電圧側の線電極は幅 3mm のアルミテープを使用している。またグランド電極には幅 16mm のアルミテープを使用し、両者は厚さ 1mm のガラスで隔てられている。このリアクタに電源電圧 28kV を出力した際に観測される典型的な電極間電圧 V および電流の時間波形を図.3.9 に示す。電圧が加えられると、それにつれて電流値も急激に上昇する。その後電流は振動しながら、減衰していく。電流値の振動はセルの容量成分による暗電流だと思われる。放電が起きるよりも低い電圧と放電を起こしているときの電流波形を比較したが、放電時の暗電流を放電が開始される前の波形から推測することができず、放電電流とセルの容量成分による電流との分離が出来なかった。従って、電力計算などに用いる電流波形は電流プローブで計測したものを、そのまま放電電流とした。

図 3.10 はデジタルカメラでリアクタを上から撮影した放電の様子である。電極間に電圧を印加すると複数の点から筋状の発光が現れ、これらが時間とともにリアクタの壁面に向かって並進する。筋状の発光は、プラズマ状態であると考えられており、その形態がガス放電におけるストリーマと類似しているから同様にストリーマと呼ばれる。本論文では線電極上の 1 点から出ているストリーマを放電チャンネルと呼ぶことにする。放電チャンネルはリアクタの壁面に向かって進展し、出発点異なる放電チャンネルは見かけ上、交わらず、チャンネル間で光のギャップを形成する。このことから放電は隣り合うチャンネルの空間電荷の影響を受けながら形成されることがわかる。

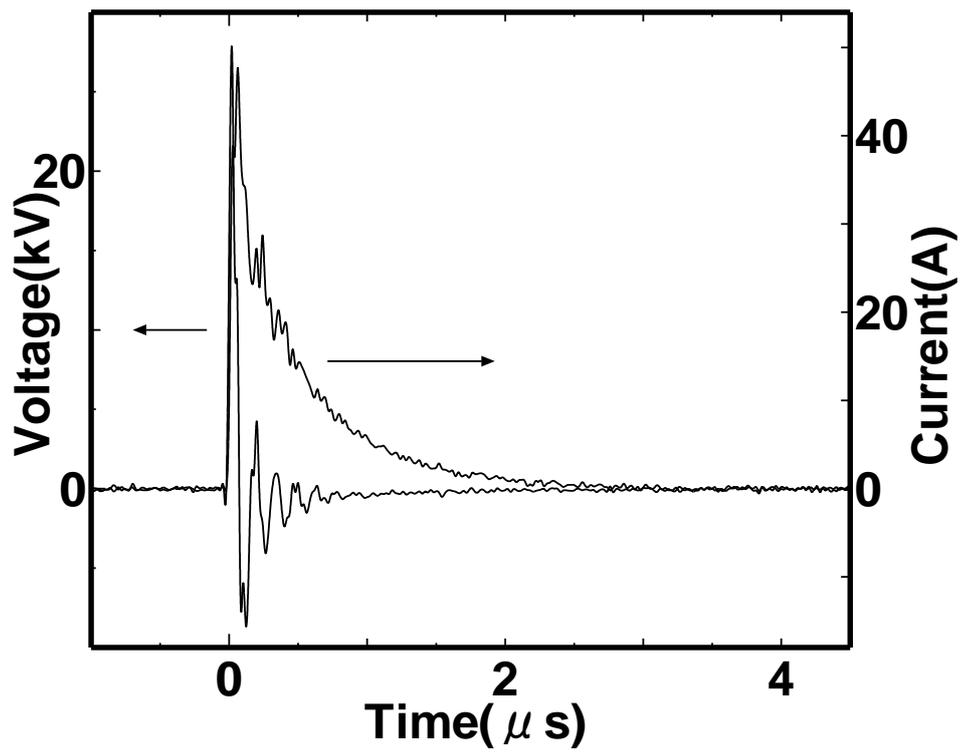


図 3.9 電圧電流波形

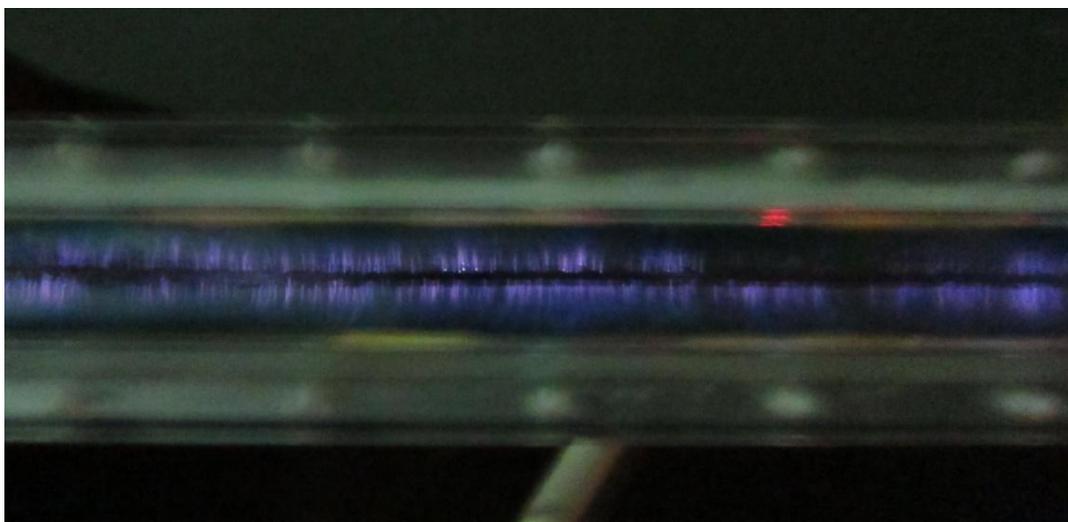


図 3.10 実際の放電の様子

3.4.2 放電時間による吸光度の変化

沿面放電によってメチレンブルーが分解されるか観察するため、放電時間を変化させ、波長 400nm から 700nm までのメチレンブルー水溶液の吸収スペクトルを測定した。実験条件として電源電圧 28 kV、放電周期 0.1 sec、濃度 15 ppm、容量 3ml、並列抵抗 500 Ω 、放電時間を 0 min、3 min、5 min、10 min、15 min と変化させた。この条件で分解実験を行った際の各波長と吸光度の関係を図 3.11 に示す。

図 3.11 から各放電時間ごとの吸収スペクトルを見ると、各波長とも放電時間が長くなることで一様に吸光度が減少していることがわかる。このことから放電時間の経過とともに放電によって生成された活性種によりメチレンブルーが分解されていると考えられる。また、放電時間を長くするにつれて各波長の吸光度が減少していることから、放電時間の経過とともに放電により生成される活性種の総量が増加し、それらの活性種がメチレンブルーの分解に寄与したと考えられる。

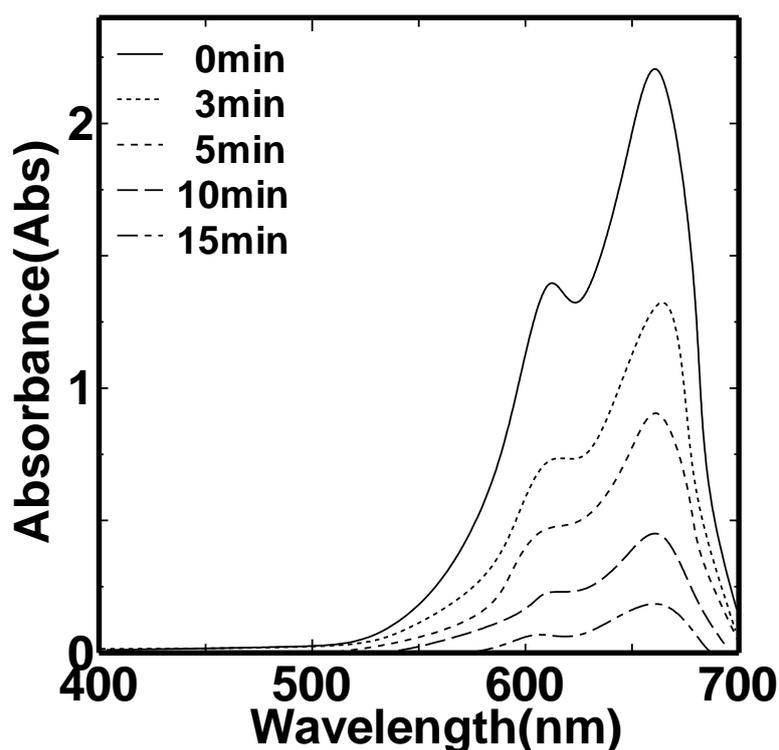


図 3.11 吸収スペクトル

3.4.3 水深による影響

(A) 電圧電流波形

放電がどのように進展しているかを ICCD カメラで撮影することを試みたが、水膜が非常に薄く ICCD カメラではうまく観察することができなかつたため、水深を変化させた。その理由として、もし、放電がガラス表面を這って水膜中を進展しているならば、水深の高さにより放電の様子は変化しないが、放電が気液界面、つまりは水膜上に進展しているならば水深を変化させることで大きな違いが生じると考えたからである。水深の高さによる影響を観測するため、メチレンブルー水溶液の容量を変化させ、放電による分解を行った。測定条件として、電源電圧 28 kV、放電周期 0.1 sec、濃度 15 ppm、並列抵抗 500 Ω 、放電時間 0 min, 3 min, 5 min, 10 min, 15 min、導電率 1 μ S/cm とした。そして水溶液の容量を 3ml, 5ml, 7ml, 9ml とし、水深を 0.5 cm, 1cm, 1.5cm, 2cm と変化させ実験を行った。このときに得られた電圧波形を図 3.12、電流波形を図 3.13、投入エネルギー波形を図 3.14 に示す。電圧、電流は高電圧プローブ、電流プローブを通してデジタルオシロスコープで取り込み、電圧の立ち上がりをトリガとして観測した。投入エネルギーの波形は測定された電圧波形と電流波形の積から算出した。図 3.13 より水深を高くするにつれ、電流波形の振幅が激しくなっていることが観測された。そして図 3.14 より水深を 0.5cm、1cm、1.5cm、2cm と変化させたときにリアクタに印加されるパルス一発あたりのエネルギーはそれぞれ 21.5(J/pulse)、16.1(J/pulse)、12(J/pulse)、9.5(J/pulse)となった。このことから水深を高くすることでリアクタに印加される投入エネルギーが減少することがわかった。

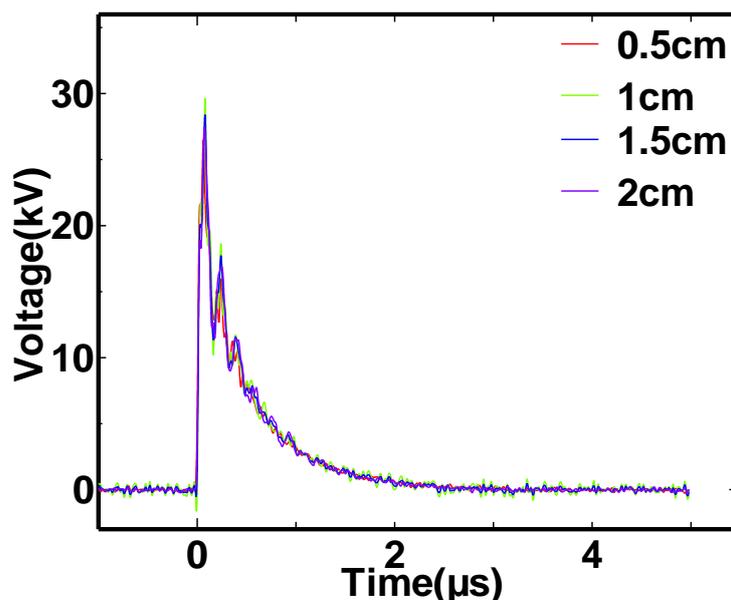


図 3.12 電圧波形

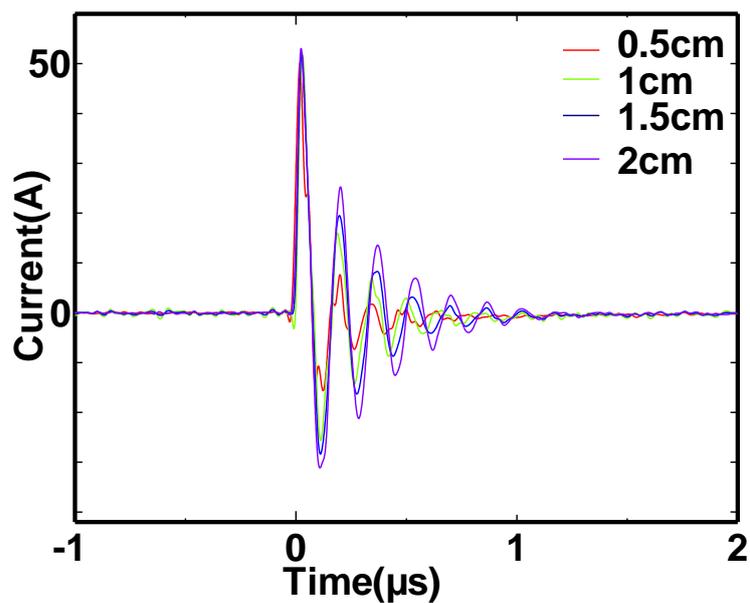


図 3.13 電流波形

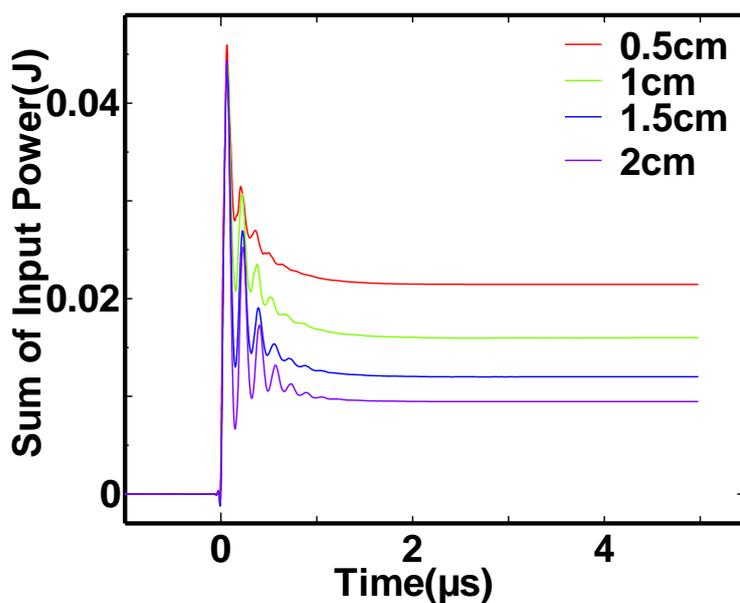


図 3.14 投入エネルギー波形

(B) 放電の様子

水深を変化させた際の放電の様子を図 3.15 に示す。図 3.15 の放電写真から水深を高くするにつれて放電の発光も弱くなっていることがわかる。また、図 3.14 の投入エネルギー波形においても水深を高くするにつれ放電電力が低下していることから水深を高くすることで放電が起りにくくなっていることがわかる。このことから今回作製したリアクタの

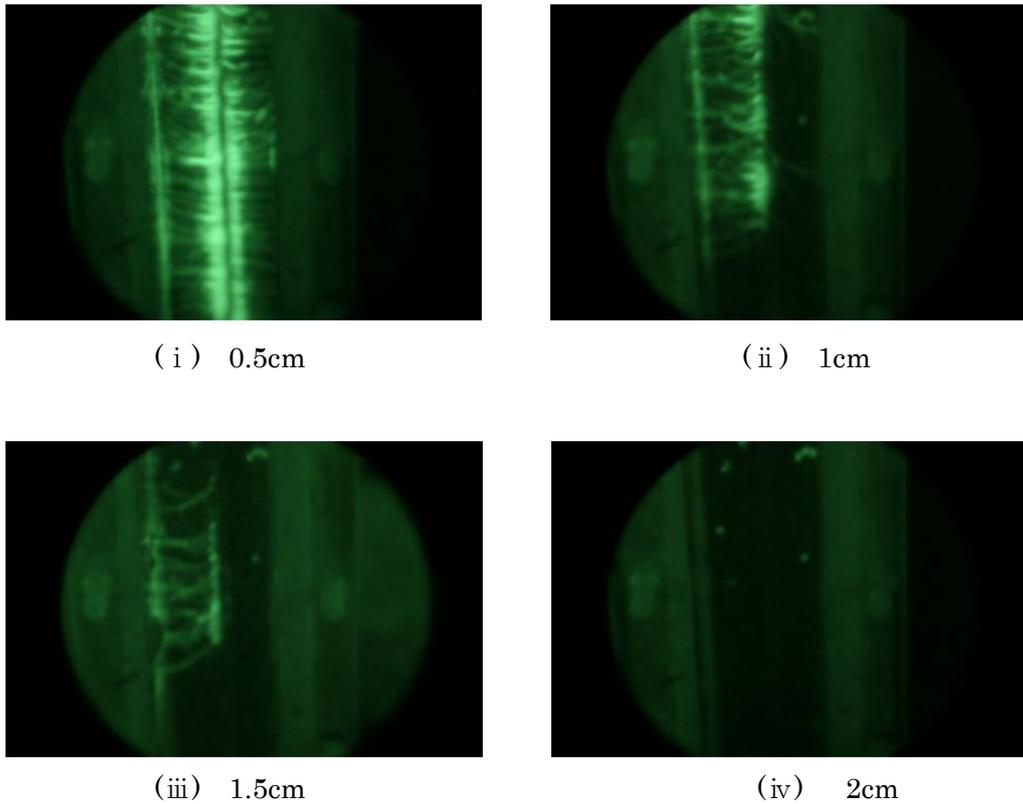


図 3.15 水深を変化させた場合の放電の様子

形状および配置の場合、放電開始電圧が水深に強く依存していると考えら、放電が気液界面で起こっている可能性が考えられる。そこで放電が気液界面を進展しているかを確認するため、新しくリアクタを作製することにした。

(C) 改良型リアクタ

水膜中に設置した高電圧側の電極から放電が気液界面を進展しているかを確認するため、図 3.16 に示す新しいリアクタを作製した。図 3.4 で作製したリアクタの床面に厚さ 1mm のシリコン製のゴムシートをスペーサとして使用し、その上にガラスを被せることで 2 枚のガラスで挟まれた高さ 1mm の空間を作った。そしてリアクタを傾けこの空間にポンプを使って蒸留水を流し込むことで、空間内が水で満たされる。リアクタの外部に水が漏れることを防ぐため、床面のガラスの下に同サイズの厚さ 1mm のシリコンゴムを緩衝材として挟み、その下にアクリル板を敷き、圧着させる工夫を施した。この空間内で放電が起これば、水膜中で沿面放電が進展している可能性も考えられる。一方で放電が起きなければ気液界面に放電が進展している可能性が高いと考えられる。

このリアクタを用いて、放電を観測した。実験条件は電源電圧 28 kV、放電周期 0.1 sec、並列抵抗 500 Ω 、導電率 1 μ S/cm とした。このとき ICCD カメラで撮影した放電の様子

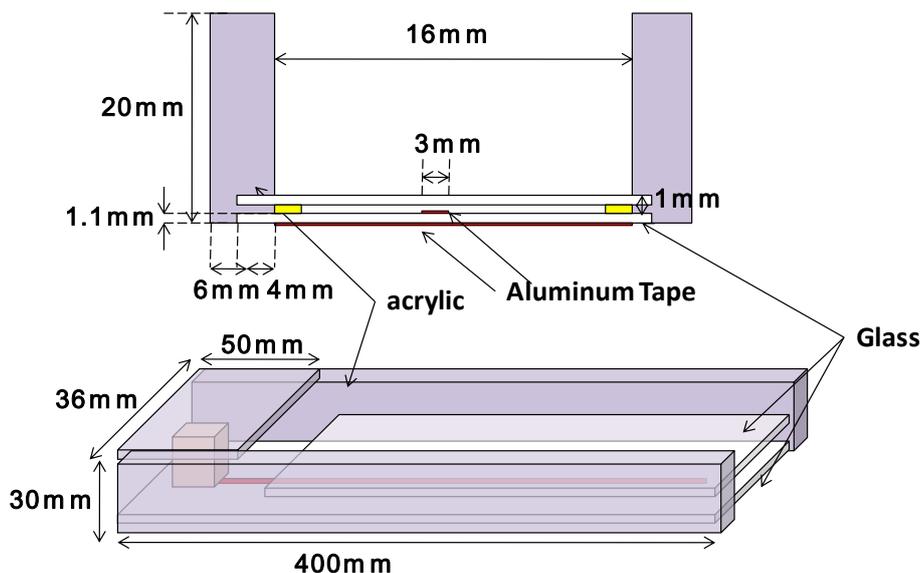


図 3.16 改良型プラズマリアクタ

を図 3.17 に示す。図 3.17 からわかるように ICCD カメラでも放電の発光を観測することができなかった。このことから、放電は図 3.18 のように水膜中に設置した高電圧側の電極から水膜中を通り、気液界面に進展していると思われる。

(D) 分解率およびエネルギー効率

3.4.3(A)に示した実験条件において水深を変化させ、分解率およびエネルギー効率を測定した。図.3.19 には各水深における放電時間に対する分解率を示している。15 分間放電を行ったときの各水深における分解率は 92.6%、47%、11.9%、1.2%となった。また図 3.20 には水深に対するエネルギー効率を示している。エネルギー効率は分解率が 50%に達したとき、もしくは分解率が 50%に満たない場合は 15 分間放電をした際のエネルギー効率を用い

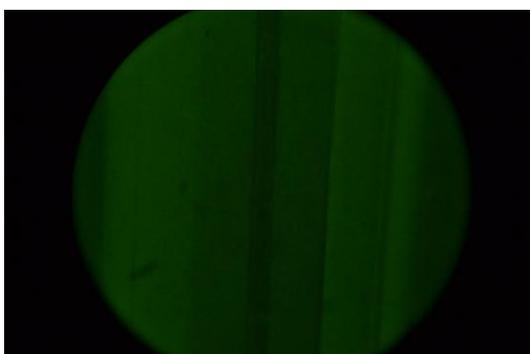


図 3.17 改良型リアクタの放電の様子

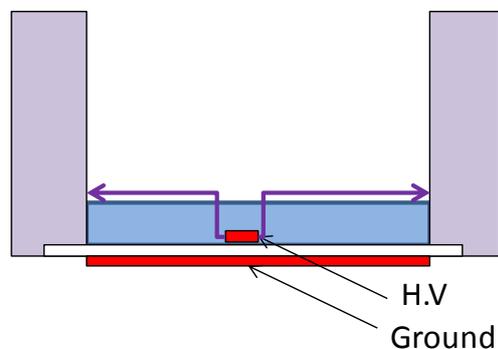


図 3.18 放電の進展

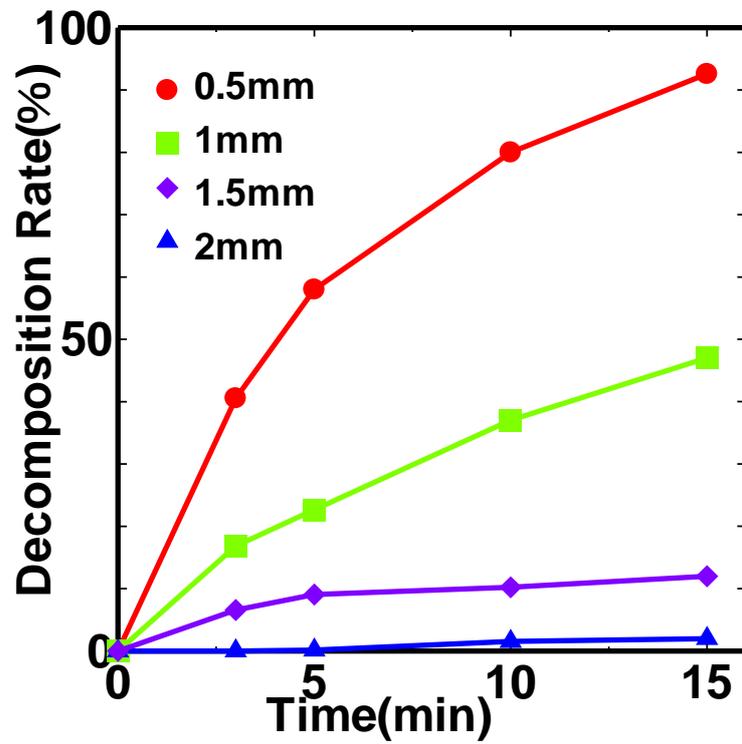


図 3.19 水深を変化させたときの放電時間に対する分解率

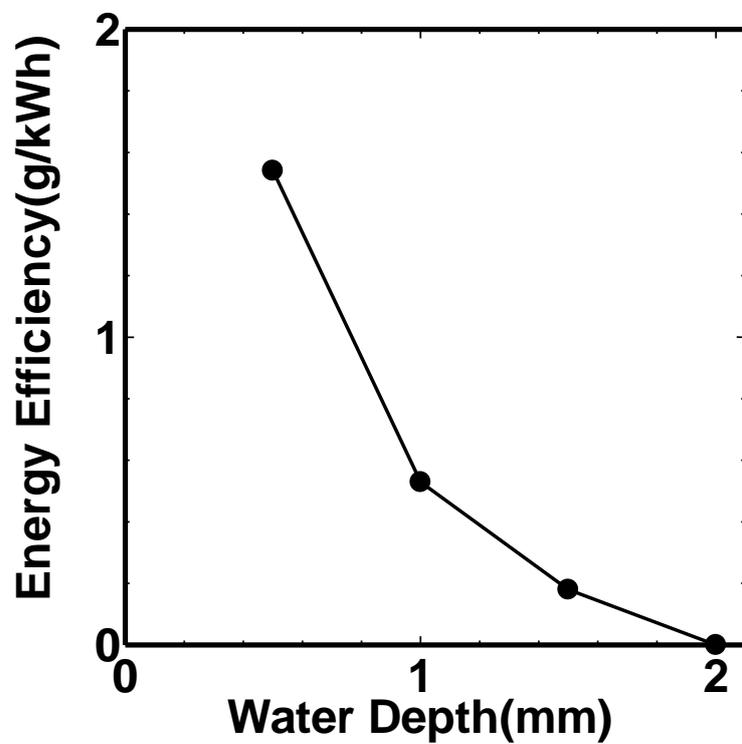


図 3.20 水深を変化させたときの水深に対するエネルギー効率

た。図 3.20 より水深が高くなるにつれて分解率が大幅に減少していることがわかる。これは水深が高くなることで気相までの距離が遠くなり、放電が気液界面に到達することが困難となったため、放電領域が小さくなり、ラジカルの生成量が減少したためと考えられる。これ以降の実験においては最も放電が進展する水深0.5cmとなる容量3mlで実験を行った。

3.4.4 電圧による影響

(A) 電圧電流波形

電圧による影響を観測するため、電源電圧を変化させ分解実験を行った。電源電圧を28kV、24kV、20kVと変化させ、並列抵抗500Ω、濃度15ppm、容量3mlで放電を行った際の電圧波形を図3.21、電流波形を図3.22、投入エネルギー波形を図3.23に示す。

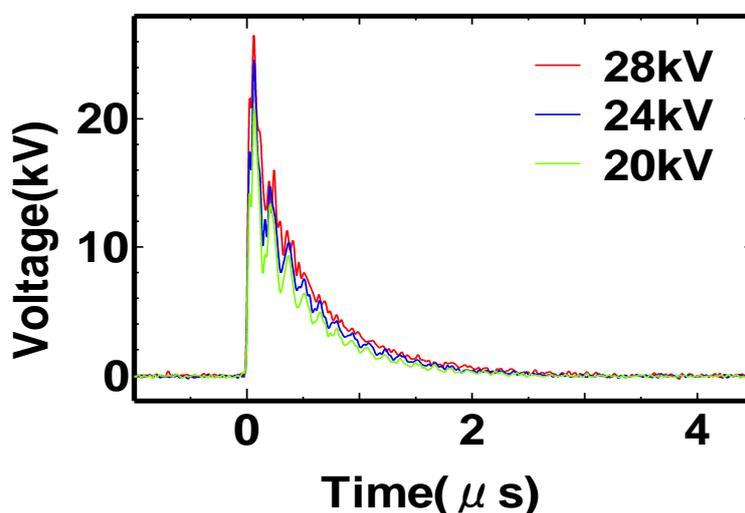


図 3.21 電圧波形

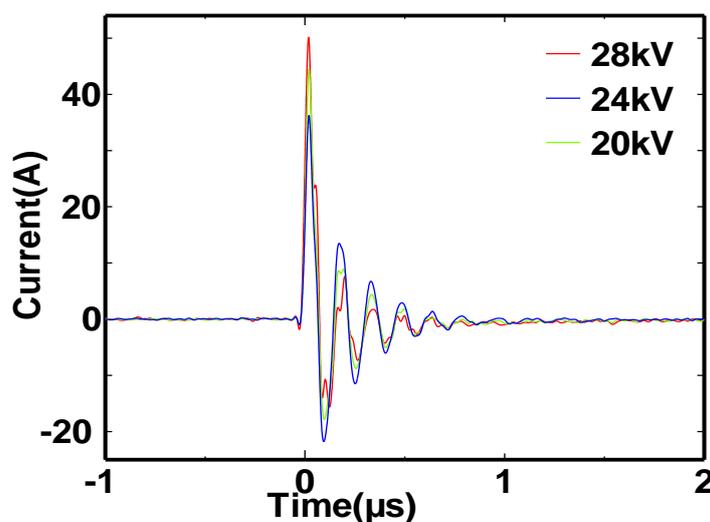


図 3.22 電流波形

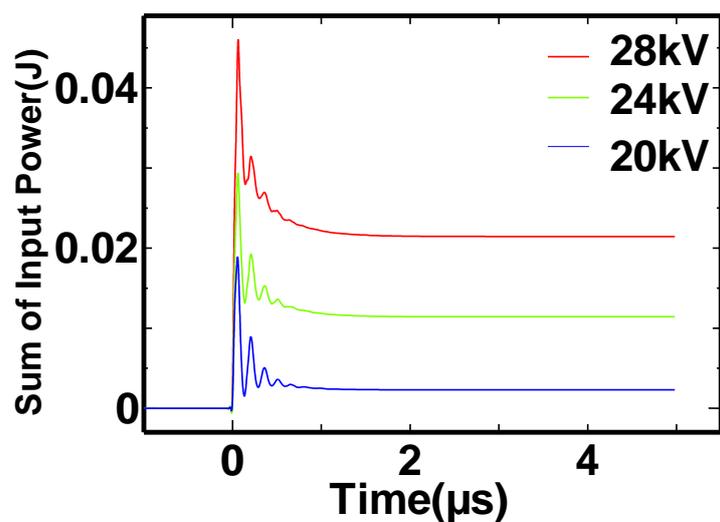
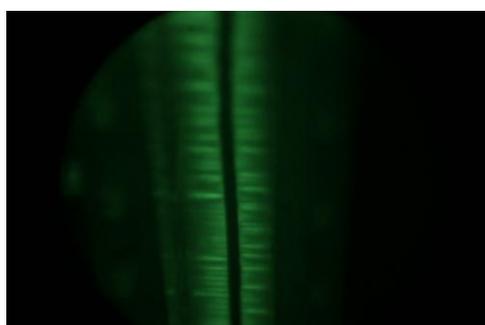


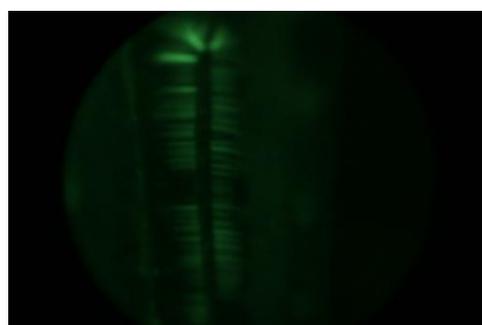
図 3.23 投入エネルギー波形

(B) 放電の様子

電源電圧を 28kV、24kV、20kV と変化させた際のリアクタの放電の様子を ICCD カメラを使用し、撮影を行った。比較のため、電源電圧 28kV を印加し気相中で放電を起こした際の放電写真を図 3.24(i)として示す。図 3.24(ii)から(iv)まではメチレンブルー3ml をリアクタ内でせき止め、およそ 0.5mm の膜厚の水膜を作り放電を起こしたときの様子となる。



(i) 気相 28kV



(ii) 液相 28kV



(iii) 液相 24kV



(iv) 液相 20kV

図 3.24 電圧を変化させた場合の放電の様子

放電周期を1秒とし、ICCDカメラのシャッター時間を1秒としたことにより、放電一発分の発光の様子を観察した。電源電圧を大きくすることで、リアクタに印加されるパルス1発分あたりのエネルギーが大きくなっていることが図3.23の投入エネルギーの波形からもわかった。さらにこれに伴い、放電の発光も強くなっていることが図3.24の放電写真からもわかった。

(C) 分解率およびエネルギー効率

電源電圧による影響を観測するため、電源電圧を変化させ、メチレンブルー水溶液の分解を行った。実験条件は電源電圧28kV、24kV、20kVと変化させ、放電周期0.1sec、濃度15ppm、容量3ml、並列抵抗500Ω、放電時間を0min、3min、5min、10min、15minとした。このとき図3.25は放電時間に対する分解率を示している。

電源電圧が28kVのとき、15分間の放電によりメチレンブルーの分解率は91.8%に達したのに対し、電源電圧が24kV、および20kVの場合にはそれぞれ分解率は66.9%、および45.7%となった。電源電圧を大きくすることで、リアクタに印加される電圧および投入エネルギーが増加する。それにより、図3.24(ii)から(iv)にある放電写真からもわかるように発光強度が大きくなり、放電領域も拡大する。そのため、加速された電子との衝突などによって生成される活性種の量が増加すると考えられる。その結果、同じ時間放電を行った場合には電源電圧を大きくすることで、分解処理速度が向上したと考えられる。

図3.26には電源電圧を変化させた場合の投入エネルギーに対する分解率を示す。エネルギー効率は投入エネルギーに対するメチレンブルーの分解量で表すことができるため、グラフの傾きが急なほどエネルギー効率が良いと言える。このグラフを見ると、リアクタに印加される電圧を変化させても傾きの変化はほとんど見られない。分解率が50%に達する際のエネルギー効率を算出すると、電源電圧が28kV、24kV、20kVのとき、それぞれエネルギー効率は1.54(g/kWh)、1.63(g/kWh)、1.46(g/kWh)となった。つまりエネルギー効率は印加される電圧に依存しないことがこの実験からわかった。この原因について考察すると、単位エネルギーあたりのラジカルの生成量に差がないからであると考えられる。仮に電圧を過渡に増加しラジカルの生成量を増加させると、OHラジカル同士の再結合反応が促進され単位エネルギーあたりのOHラジカルの生成量は低下するが[32]、本研究の場合においては電源電圧を28kVとした場合と20kVとした場合にラジカルの生成密度に大きな差が見られなかったのではないかと考えている。

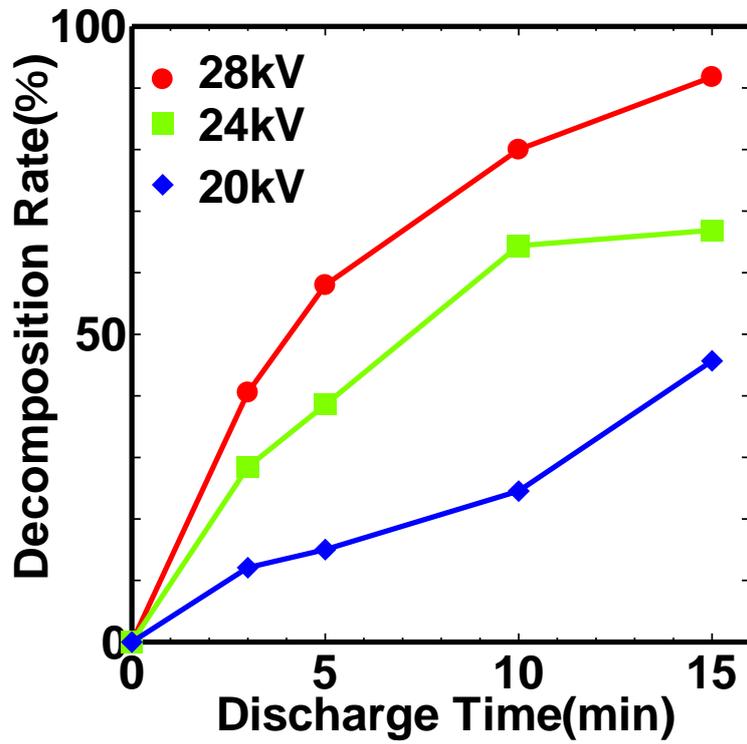


図 3.25 電圧を変化させた場合の放電時間に対する分解率の変化

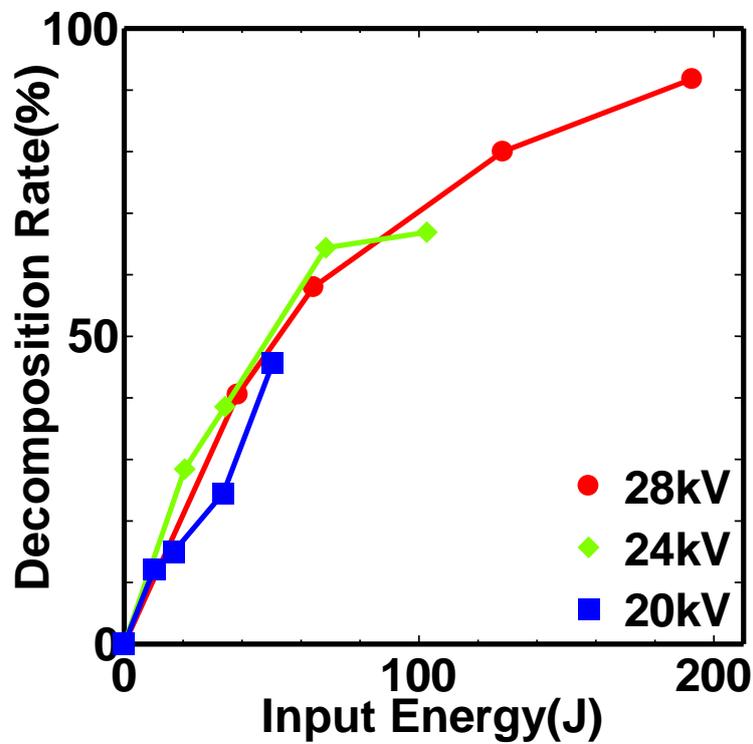


図 3.26 電圧を変化させた場合の投入エネルギーに対する分解率の変化

3.4.5 初期濃度による影響

初期濃度による影響を観測するため、メチレンブルー水溶液の初期濃度を变化させ、放電による分解を行った。測定条件は電源電圧 28 kV、放電周期 0.1 sec、容量 3 ml、並列抵抗 500 Ω 、導電率 1 μ S/cm、放電時間 0 min、3 min、5 min、10 min、15 min とし、濃度を 5ppm, 10ppm, 15ppm と变化させた。

図 3.27 は放電時間に対するメチレンブルーの濃度を示している。また図 3.28 には投入エネルギーに対するメチレンブルーの分解量を示している。どの初期濃度の場合にも放電時間の経過とともにメチレンブルーの濃度は低下している。しかし初期濃度が 5ppm の場合には 5 分間の放電で濃度が 2.4ppm まで達するが、それ以降は濃度変化が小さくなり 15 分間の放電で濃度が 0.92ppm まで低下した。また初期濃度が 15ppm の場合には 5 分間の放電で 6.1ppm まで濃度が低下し、さらに 15 分の放電で 1.2ppm まで変化した。初期濃度に関わらず最終的に 15 分間放電することによって 80%以上の分解率に達することがわかった。

図 3.28 からメチレンブルー水溶液の濃度が高いほど、単位投入エネルギーあたりのメチレンブルーの分解量が高くなり、高いエネルギー効率を得ることができると考えられる。また、図 3.27 においてどの初期濃度においても放電開始から 3 分間における濃度変化は非常に大きいのに、放電時間が経過するとともに濃度変化は小さくなる。これらの原因として放電開始時や高濃度の溶液の場合には処理対象となるメチレンブルーの密度が高いため、放電によって生成された活性種とメチレンブルーとの反応が起りやすくなり、さらに分解に寄与せず消滅してしまう活性種どうしの反応を抑制することができたためと考えられる。しかし、放電時間の経過とともに溶液の濃度が減少すると、メチレンブルーの密度が低くなり、活性種どうしでの反応が促進されるため分解に寄与せず消滅する活性種が増えることでメチレンブルーの濃度変化が小さくなったと考えられる。

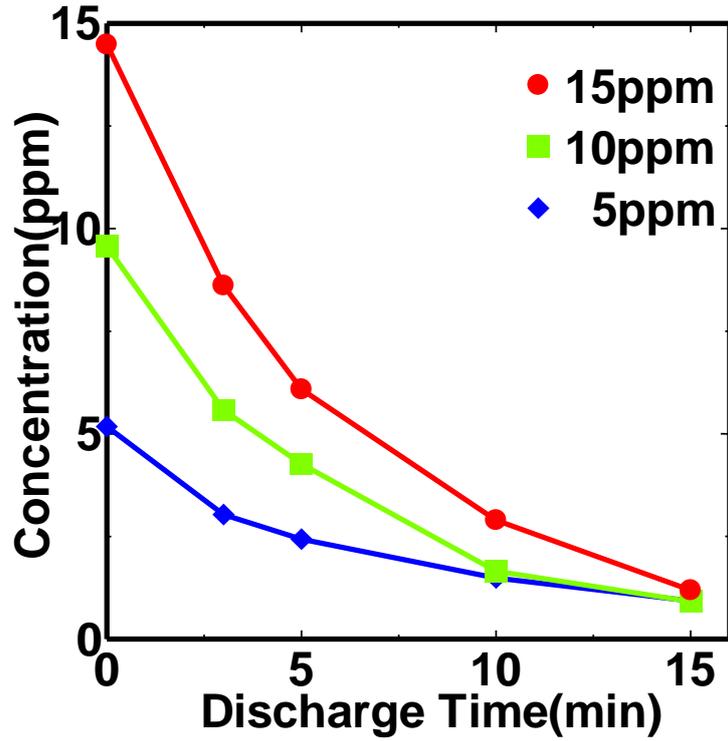


図 3.27 初期濃度を変化させた場合の放電時間に対する濃度変化

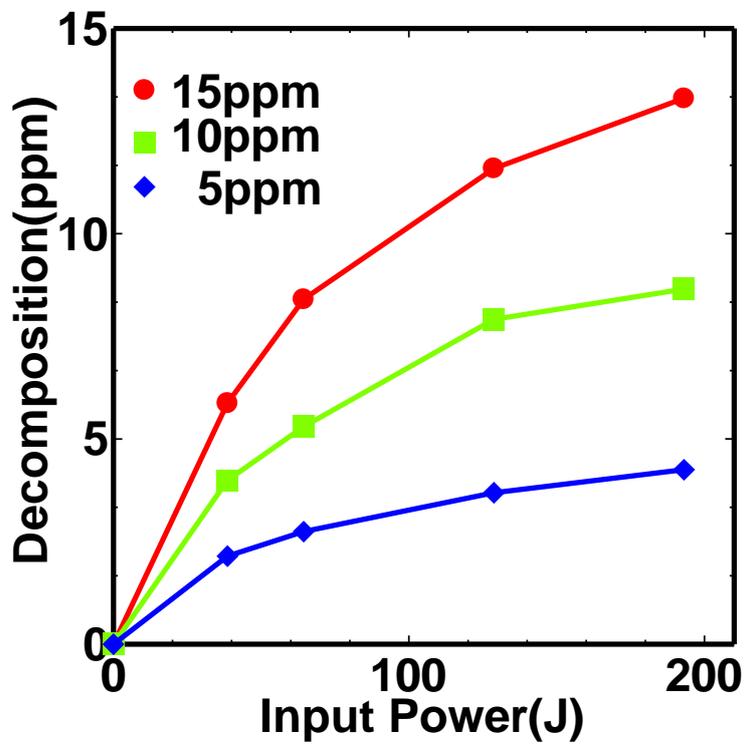


図 3.28 初期濃度を変化させた場合の放電時間に対するエネルギー効率

3.4.6 導電率による影響

導電率による影響を観測するため、メチレンブルー水溶液の導電率を変化させ、放電による分解を行った。測定条件は電源電圧 28 kV、放電周期 0.1 sec、容量 3 ml、並列抵抗 500 Ω 、濃度 15 ppm、放電時間 0 min、3 min、5 min、10 min、15 min とした。そして食塩 (NaCl) を水溶液に添加することで導電率を 1 μ S/cm、40 μ S/cm、80 μ S/cm、160 μ S/cm、320 μ S/cm とした。

図 3.29 には導電率を変化させたときの放電時間に対する分解率を示している。また図 3.30 には導電率に対するエネルギー効率を示している。各導電率におけるエネルギー効率はメチレンブルーの分解率が 50% に到達した時点を基準としている。図 3.29、図 3.30 から導電率が 1 μ S/cm のときのエネルギー効率は 1.63(g/kWh) であるのに対し、導電率が 80 μ S/cm、320 μ S/cm のときにはそれぞれ 1.06(g/kWh)、0.31(g/kWh) となった。導電率の増加に伴い分解効率、エネルギー効率ともに減少していることがわかる。この原因について考察すると、1 つ目に導電率の増加に伴い、電子温度および電子密度が増加することによって OH ラジカルの生成量が減少することが知られており [38,39,40]、その影響が考えられる。2 つ目に導電率の増加による導電電流が増加したことが原因と考えられる。水は緩和時間 T_r を過ぎると絶縁体から導体に変化する性質をもつ。そして緩和時間 T_r は次のような公式から算出することができる。

$$T_r = \frac{\varepsilon}{\sigma} \quad (\sigma: \text{導電率}, \quad \varepsilon: \text{誘電率})$$

ここで水の比誘電率 ε_r は約 80 であることから、1 μ S/cm、40 μ S/cm、80 μ S/cm、160 μ S/cm、320 μ S/cm の各導電率における緩和時間を求めるとそれぞれ 7 μ s、180ns、90ns、45ns、23ns となる。本研究では高電圧側が溶液と接触していることから、導電率の増加に伴い緩和時間が短くなり、溶液に流れる導電電流が増加したことによりエネルギー損失が増加したことが要因として考えられる。図 3.31 には導電率を変化させたときの放電の様子を示している。この放電写真からも導電率の増加に伴い、エネルギー損失が大きくなり放電の発光が非常に弱くなっていることがわかる。しかし実際の汚染水の多くは高導電性であることから、導電電流の低減も今後の課題として考えなければならない。その一つとしてパルス幅を短くする手法が考えられるが、電極を水中に設置した場合には高電圧側の電極付近の局所的なジュール熱の加熱などにより、気泡が生成され、それがトリガとなり放電が進展していくことが知られており、非常に短いパルス幅の場合には気泡の生成が困難になるためパルス幅の検討も 1 つの課題である。先行研究においては多孔性のセラミックス等の誘電体で電極を覆うことや、ガス流で電極を気泡で覆うことなどが検討されている。

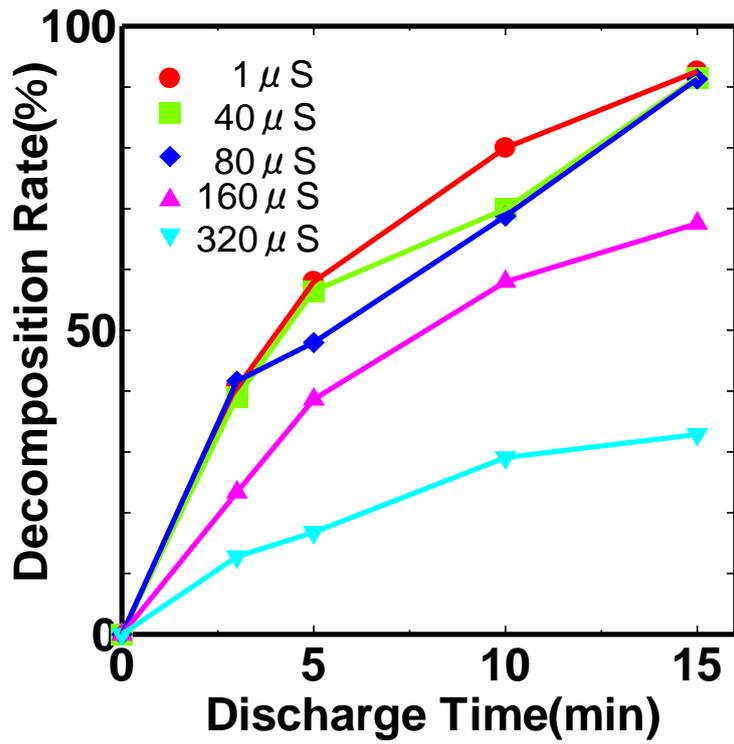


図 3.29 導電率を変化させたときの放電時間に対する分解率

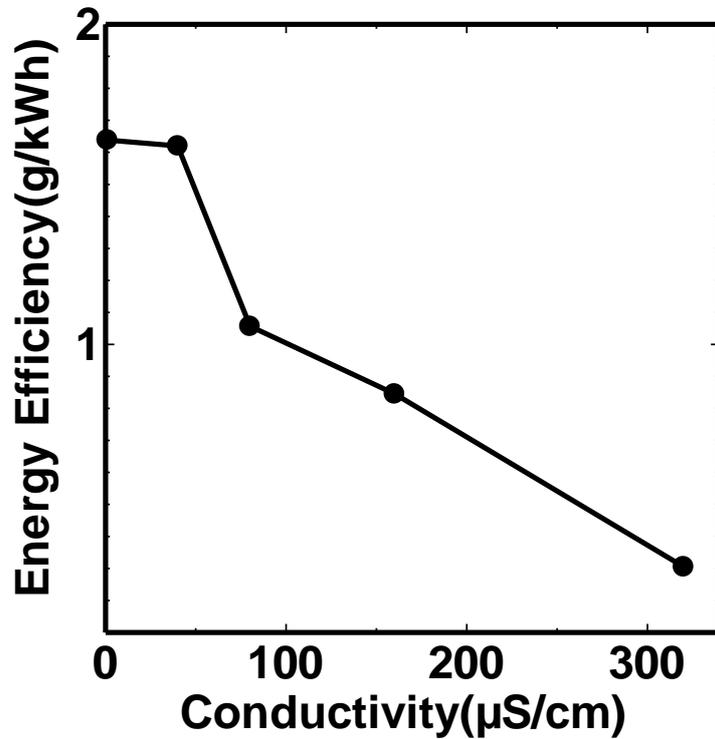


図 3.30 導電率を変化させたときの導電率に対するエネルギー効率

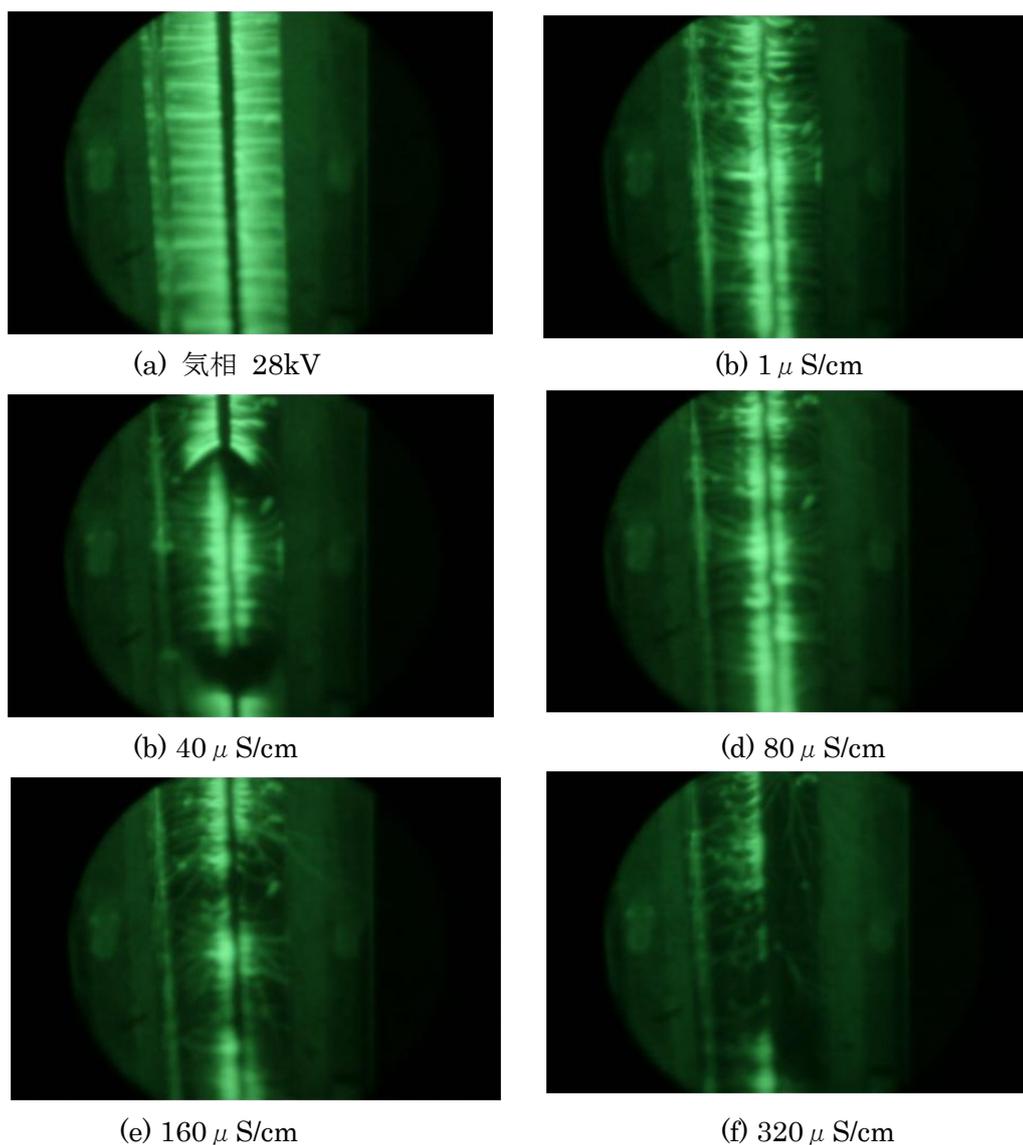


図 3.31 導電率を変化させたときの放電の様子

3.4.7 pH による影響

pH による影響を観測するため、メチレンブルー水溶液の pH を変化させ、放電による分解を行った。測定条件は電源電圧 28 kV、放電周期 0.1 sec、容量 3 ml、並列抵抗 500 Ω 、濃度 15 ppm、導電率 $30 \mu \text{ S/cm}$ 、放電時間 0 min、3 min、5 min、10 min、15 min とした。そして H_2SO_4 および NaOH を水溶液に添加することで pH を 10.4、7.2、3.5 に調節した。

図 3.32 には水溶液の pH を変化させたときの放電時間に対する分解率を示している。溶液が酸性領域下(pH=3.5)の場合には 3 分間の放電で 15.1%しか分解できていないのに対し、塩基性領域下(pH=10.4)の場合には 42.1%まで分解できていることがわかった。

水中プラズマを用いた水処理においては pH が分解率に大きな影響を与えていることが知られており、放電によって生成されるオゾン(O₃)や過酸化水素(H₂O₂)は pH の値により分解プロセスが変化することが先行研究からわかっている。オゾンの酸化プロセスには2つのメカニズムが存在する[41,42]。1つ目にオゾンによる直接分解、2つ目にオゾンが OH ラジカルへと変化し、OH ラジカルによって分解される方法である。pH が高い場合には変化した OH ラジカルによって以下の(3.1)から(3.4)の反応が中心となる。一方、pH が低い場合にはオゾンの直接の反応が支配的になる。



また、放電によって生成される過酸化水素も同様に pH の影響を受ける[38]。溶液が塩基性に近くなるほど過酸化水素や有機酸が生成されやすく、さらに過酸化水素から OH ラジカルが生成される。これらのことから今回塩基性領域下における分解効率が高くなったことから、分解の主体が OH ラジカルであったと考えられる。

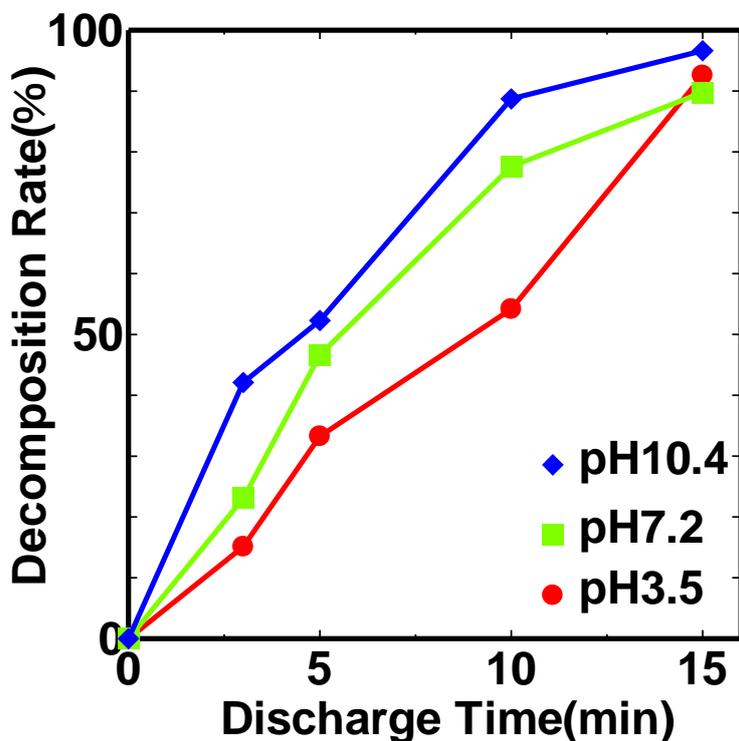


図.3.32 pH を変化させた場合の放電時間に対する分解率

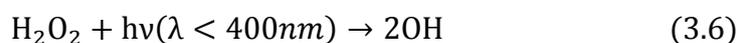
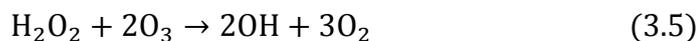
3.4.8 過酸化水素添加による影響

過酸化水素添加による影響を観測するため、メチレンブルー水溶液 10ml あたり 0.25ml の過酸化水素を添加させ、放電による分解を行った。測定条件は電源電圧 28 kV、放電周期 0.1 sec、容量 3 ml、並列抵抗 500 Ω、濃度 15 ppm、導電率 30 μ S/cm、pH を 10.4、7.2、3.5 とし、放電時間 0min、3 min、5 min、10 min、15 min とした。

図 3.33 から図 3.35 には各 pH における過酸化水素のみの場合、パルスコロナ放電(Pulse Corona Discharge: PCD)のみの場合、パルスコロナ放電と過酸化水素を併用した場合の放電時間に対する分解率を示している。図 3.33 から図 3.35 を見ると過酸化水素を添加することに酸性、中性、塩基性に関わらず分解率が向上することがわかった。酸性領域下(pH=3.5)では 3 分間の放電で過酸化水素を添加しなかった場合には分解率は 15.1%までしか達しなかったのに対し、過酸化水素を添加することによって 56.8%まで達することがわかった。また塩基性領域下(pH=10.4)では過酸化水素添加により分解率が 42.1%から 52.1%に向上した。

各 pH における過酸化水素添加有無によるエネルギー効率を比較すると、過酸化水素を添加する前のエネルギー効率は酸性領域下(pH=3.5)、中性領域下(pH=7.2)、塩基性領域下(pH=10.4)ではそれぞれ 0.69(g/kWh)、1.13(g/kWh)、1.38(g/kWh)であったのに対し、過酸化水素を添加することによって 2.38(g/kWh)、1.45(g/kWh)、2.32(g/kWh)まで向上した。

過酸化水素のみの場合では酸性、中性、塩基性に関わらずメチレンブルーをほとんど分解できていないことがわかる。その理由として室温では過酸化水素と有機物の反応速度は非常に遅いため、過酸化水素による直接反応は考えにくいからである。しかし、放電と併用することによって、分解率が向上していることがわかる。この原因について考察すると、過酸化水素添加により、放電によって生成されるオゾンと式(3.5)の反応が起りやすくなったことや、さらに放電に伴い発生する 400nm 以下の波長を有する紫外線が過酸化水素と反応することによって、過酸化水素の光解離が起り式(3.6)の反応が促進されたためと考えられる。



本研究ではストリーマ放電を発生させ、分解を行っていたため、放電に伴い発生する紫外線の量はスパーク放電に比べて少ないと考えられる。スパーク放電では放電で使用されるエネルギーのうち約 30%ものエネルギーが紫外線の発生に使われる[43]。そのため、スパーク放電と過酸化水素を併用した分解実験[44]に比べるとそれほど分解率が向上しなかったと考えられる。

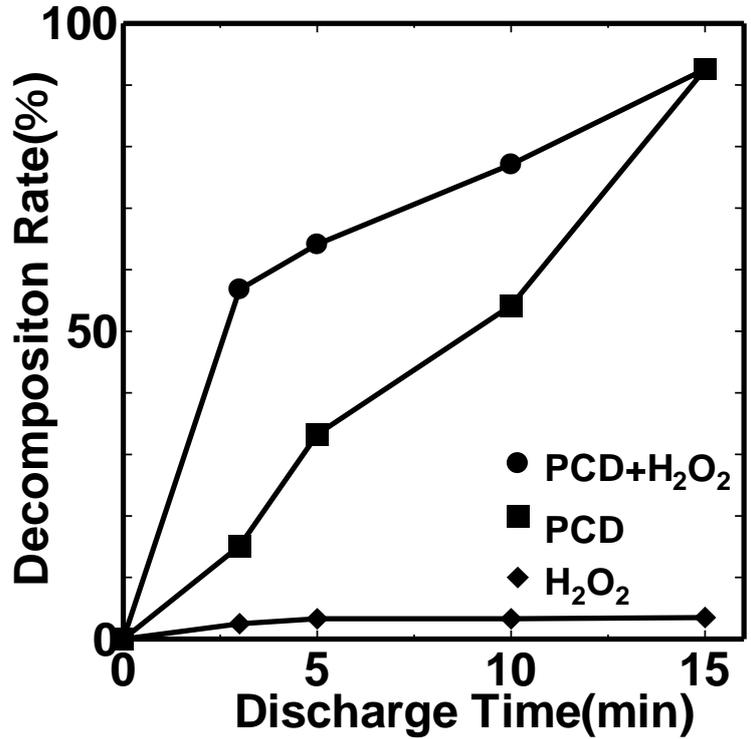


図 3.33 H₂O₂ 添加による放電時間に対する分解率 (pH=3.5)

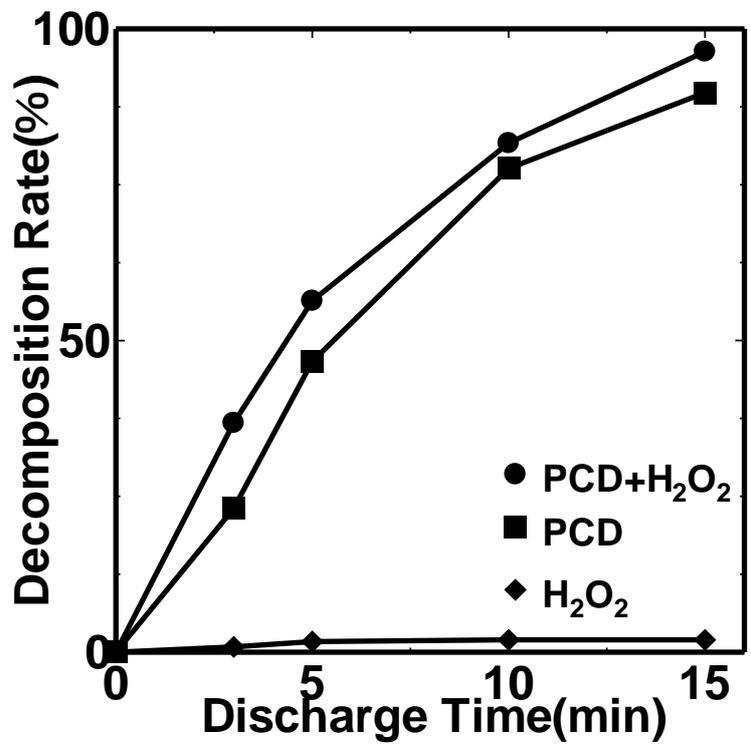


図 3.34 H₂O₂ 添加による放電時間に対する分解率 (pH=7.2)

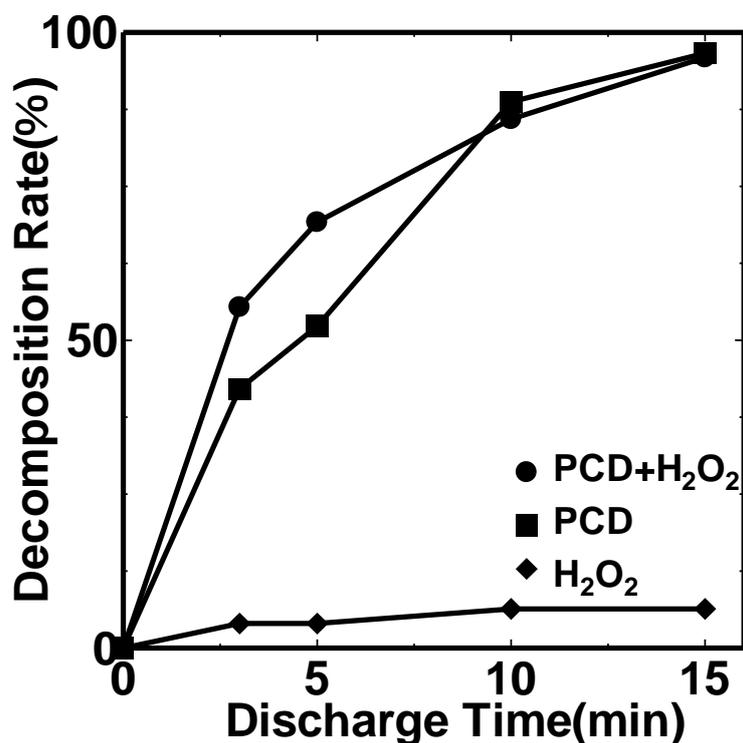


図 3.35 H₂O₂ 添加による放電時間に対する分解率 (pH=10.4)

3.4.9 エネルギー効率の比較

ここでは本研究で用いた水膜上沿面放電を用いたメチレンブルーのエネルギー効率を他の文献と比較する。表 3.1 には本研究で得られた代表的なエネルギー効率および、他の文献で記載されているメチレンブルーのエネルギー効率を一覧でまとめた。REE(Relative Energy Efficiency)は水中で針対平板電極を用いてパルスコロナ(PCD:Pulsed Corona Discharge)放電を起こした際のエネルギー効率を 1 としたときの相対的なエネルギー効率を表している。

C ₀ (mg/L)	Type of plasma reactor	G ₅₀ (g/kWh)	REE
5	RFD in water [46]	0.037	0.58
12	DD in water [47]	0.042	0.66
13.25	PCD in water [48]	0.064	1
13.25	PCD in water with O ₂ bubbling [48]	0.341	5.32
15	PCD on water surface in O ₂ [49]	1.50	23.4
15	Surface discharge on water film	1.54	24.1
15	Surface discharge on water film with H ₂ O ₂	2.38	37.2

表 3.1 メチレンブルーエネルギー効率の比較[45]

RFD は高周波放電(Radio-Frequency Discharges)、DD はダイアフラム放電(diaphragm discharges)と呼ばれ、電極間にピンホールを空けた硬質塩化ビニルやセラミックなどの絶縁板を挟みこみ、ピンホールに電界集中した電界が水の絶縁破壊電圧を超えると放電が生じる仕組みになっている。これらは絶縁板の材料が放電に大きく影響し、パルスコロナ放電に比べてエネルギー効率が悪いことが知られている。バブリングを用いると、エネルギー効率が 5 倍程度向上しているが、これは放電のトリガとなる気泡を生成するためのエネルギーが少なくなり、電力消費が改善されるためである。また酸素中で水面上に沿面放電を発生させ処理する手法では、針対平板電極を用いた水中パルスコロナ放電を比べて放電領域が大きいことから、ラジカルの生成量が増加しエネルギー効率が大きくなり、水中パルスコロナ放電に比べ 23 倍のエネルギー効率となったと推測される。本研究では沿面放電に加え、水膜を用いたことによりエネルギー効率が水中パルスコロナ放電に比べ 24 倍、過酸化水素を添加した場合には約 37 倍のエネルギー効率となったと考えられる。その理由の一つとして水膜上で高エネルギー電子と水分子が衝突することにより OH ラジカルを始め、様々なラジカルが生成され、水面を通過して水中に浸透していくが、仮に水深が高い場合には放電で生成された寿命の短いラジカルは水中に浸透していく間に消滅し、水深の深い場所に位置する有機物と反応できない。したがって水膜を用いることで生成されたラジカルが有機物と反応しやすくなり、エネルギー効率が向上したと考えられる。

3.5 まとめ

本章では高電圧側を水膜中に沈めた新しい形の水膜上沿面放電を発生させ、メチレンブルーの分解実験を行い、その基礎特性について調査を行った。ここでは実験で得られた結果をまとめる。

水深の影響

本研究で用いた電極形状の場合では放電の起こりやすさが水深に大きく依存することがわかり、調査の結果放電が高電圧側から気液界面に進展していることがわかった。

電圧の影響

電圧を増加させることによって、放電で生成されるラジカル量が増加し分解速度は向上するが、エネルギー効率は電圧には依存しないことがわかった。

初期濃度の影響

初期濃度が増加すると、放電で生成される活性種はメチレンブルーと反応しやすくなり、エネルギー効率が向上することがわかった。

導電率の影響

導電率が増加すると水の緩和時間が短くなり、導電電流が増加するため、エネルギー損失が増え、エネルギー効率が低下することが分かった。

pHの影響

酸性領域に比べ、塩基性領域での分解効率が高いことから OH ラジカルがメチレンブルーの分解の主体となっていることがわかった。

過酸化水素添加の影響

過酸化水素を添加することにより、放電で発生する紫外線と過酸化水素が反応することにより OH ラジカルが生成され、エネルギー効率が向上することがわかった。

エネルギー効率の比較

本研究で用いた水膜上沿面放電では水中パルスコロナ放電に比べ、放電領域が大きく、さらに水膜を用いることにより放電で生成された活性種が水中に浸透しやすくなるため、水中パルスコロナ放電の約 24 倍のエネルギー効率となることがわかった。

4章 触媒併用による

メチレンブルーの分解

4.1 プラズマ・触媒併用効果

近年、放電プラズマを用いたガス処理においては難分解性の物質に対する非熱平衡プラズマの高い反応性と触媒の持つ高い選択性を期待して、プラズマと触媒の併用技術の研究が活発に行われるようになった[2]。これは、非熱平衡プラズマのもつ有害な分解副生成物の生成などの課題と、触媒法のもつ反応温度や触媒の活性化、耐久性などの問題を克服すると同時に分解効率も向上させることを狙いとしている。触媒との併用によって期待される相乗効果は以下が挙げられる。

1. プラズマの発光を利用した触媒活性作用
2. 中間体や対象物質の吸着による実質的滞留時間の増大。
3. 対象物質が固体表面に吸着することによる濃縮効果。
4. 固体表面上での選択的な反応。
5. 固体表面における短寿命活性酸素種の有効利用。

放電プラズマを用いた水処理においては TiO_2 の粉末を処理水に混ぜ、放電を起こすことによりフェノールの分解率が向上したという報告がなされている[50]。その他に、Malikらの研究グループは吸着材のシリカゲルを処理対象となるメチレンブルー水溶液中に入れ、シリカゲルに色素を吸着させ分解率が向上したという報告をしている[36]。しかし、産業応用した場合、最終的に川などに処理した水を放流する場合に TiO_2 の粉末や吸着材のシリカゲルをフィルターなどで除去しなければならず、そのコストも懸念される。そのため、本研究では図 4.2 に示すように触媒を固体誘電体の表面に塗布し固定化し、その表面上に放電を起こすことで触媒を活性化し、放電との相乗効果によるエネルギー効率の向上を図る。本研究室では水処理以外に色素増感太陽電池を研究しており、酸化チタンペーストをガラス基板に塗布する技術を有しているため、まず初めに酸化チタンを触媒として使用した。

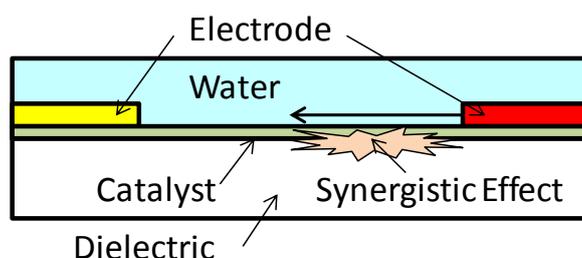


図 4.1 放電モデル

4.2 水中沿面放電の検証

放電により触媒を活性化させるためには、固体誘電体表面に塗布した触媒表面と放電が接触する必要がある。そこで、広範囲で触媒を活性化させるためには、固体誘電体表面を放電が這う沿面放電が最適であると考えた。しかし、水中で沿面放電を発生させた事例は報告されていない。そこで、本研究ではまず水中で沿面放電を起こすことができるか検証を行うことにした。

4.2.1 1枚型放電リアクタ

本研究では電極形状として厚さ 1.1mm のフロートガラス(横 4cm×縦 7cm)の上に高電圧側にはステンレス製の針、グラウンド側にはアルミテープを配置した。放電リアクタを図 4.2 に示す。針の先端に電界を集中させるため、針の先端 1mm 以外はトルシールで完全に覆った。さらにガラス表面に放電が進展しやすいように、ガラスと針電極は接するよう配置した。グラウンド電極の配置に関しては図 4.3 に示すように、(a) 表面のみ、(b) 背面のみ、(c) 表面及び背面の3種類とし、放電の様子を観察した。表面のアルミテープは針先から 2cm 離し設置した。そしてガラスの背面のアルミテープは針先から 4mm 離し設置した。その理由としてガラスを挟み、針先直下にアルミテープを設置した場合、強電界となりガラスが割れるためである。

4.2.2 電圧電流波形

今回使用したパルス発生回路は図 3.1 で示したものと同様のものを用いた。さらに水中でのストリーマの進展長はパルス幅に依存するため、100k Ω の並列抵抗を使用し、比較的長いパルス幅の電圧を印加した。電源電圧 29.2kV、導電率 10 μ S/cm とした際の典型的な電圧電流波形を図 4.4 と図.4.5 に示す。

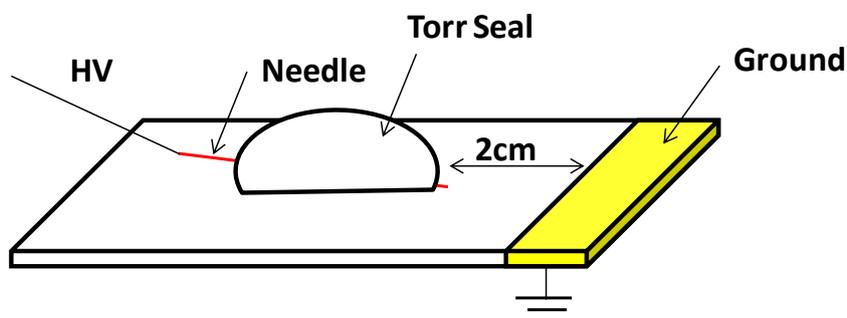


図 4.2 放電リアクタ

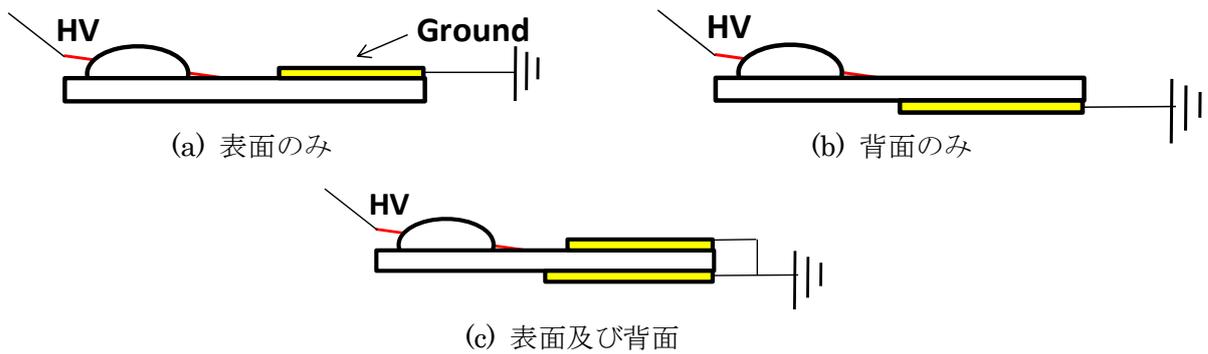


図 4.3 グランド電極の配置

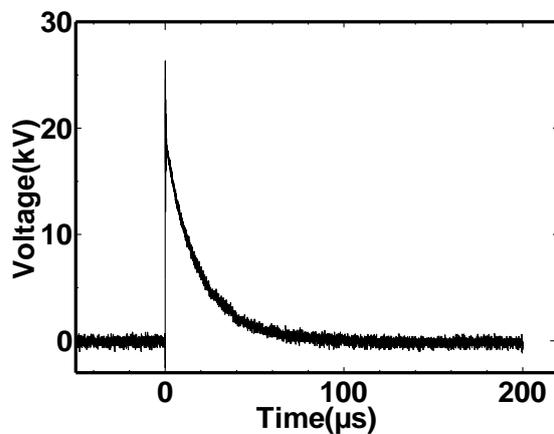


図 4.4 電圧波形

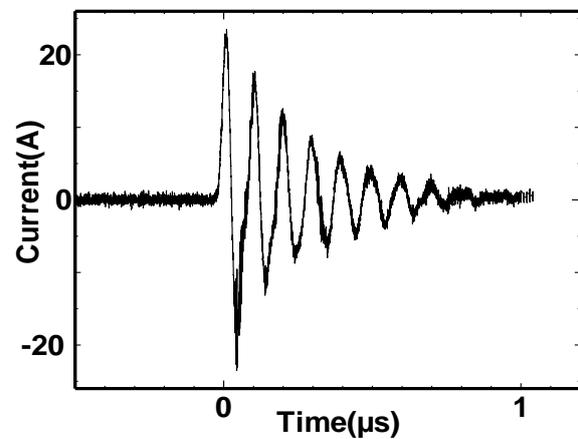


図 4.5 電流波形

4.2.3 グランド電極配置による放電の様子の違い

電源電圧 29.2kV、導電率 10uS/cm、周波数 10Hz、ギャップ長 2cm とした際の放電の様子を示す。シャッター時間を 0.1 秒とし、放電 1 ショットを撮影した。図 4.6(a)は表面のみ、(b)は背面のみ、(c)は表面および背面にそれぞれグランド電極を配置したときの放電の様子を撮影したものである。先行研究より水中での放電では水素原子からの発光とともに 300nm 近傍の OH ラジカルからの強い発光があることが報告されており [23,51]、本研究においても放電近傍では OH ラジカルが豊富に生成されていると思われる。放電を観察すると、どの電極配置においても放電はグランドではなく、ガラスを避けるように進展しており、ガラスの表面を這っていないことが確認できた。その原因の一つとして、ガラス表面に設置したアルミテープではなく、地球がグランドの役割を果たしているのではないかと考え、ステンレス製の針電極のみを設置したところ、放電は観察できなかった。さらに放電が気相に向けて伸びている可能性があると考えられたため、リアクタを上下反転させ、放電を起こしたところ、先ほどと同様にガラスを避け、下向きに放電が進展することが確認できた。このことから、原因については未だ、不透明なところが多いが、今回の電極配

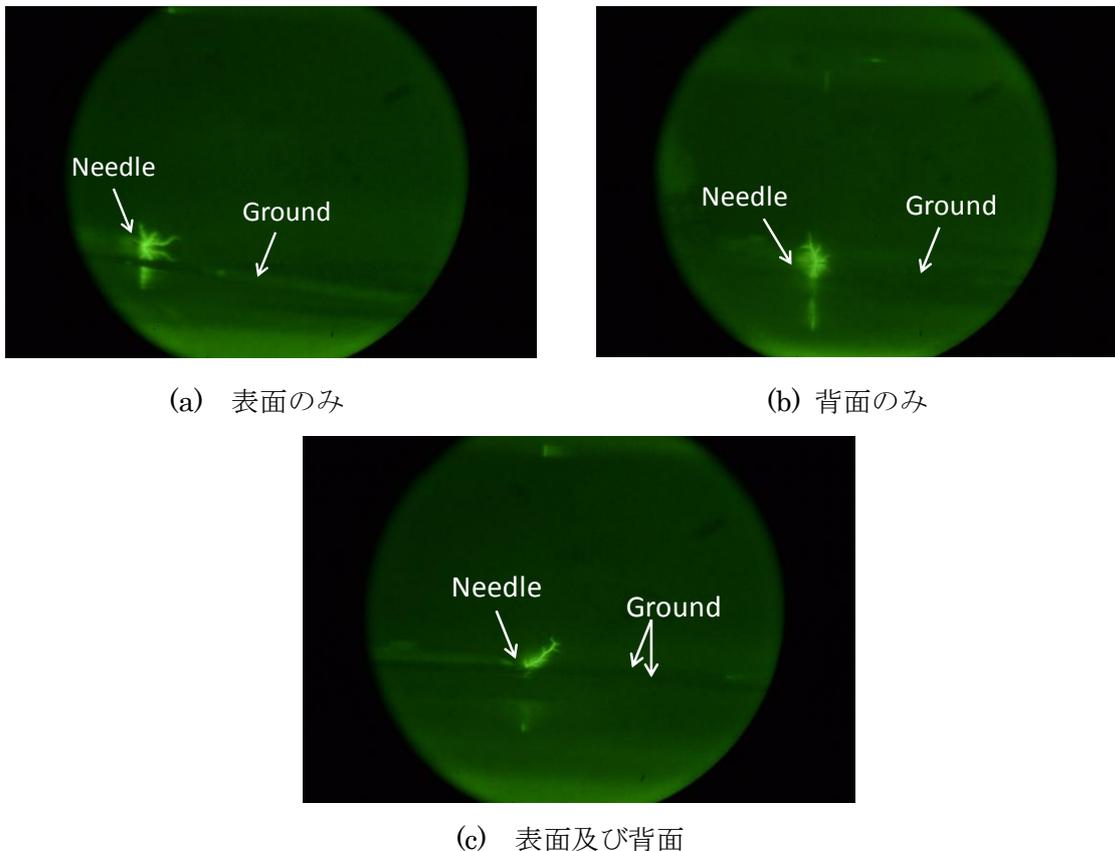


図 4.6 グランド電極配置による放電の様子の違い

置では誘電体を避けるように放電が進展することがわかった。

4.3 プラズマリアクタの構造検討

4章2節では水中で沿面放電を発生させることを試みたが、誘電体を避けるように放電が進展することが確認できたため、本節では触媒と放電が接触するようなプラズマリアクタの構造検討を行う。

4.3.1 注射針リアクタ

水中放電の特徴としてバブリングなどを水中に気泡が存在する場合、気泡と水の界面で放電が進展する。この特性を利用し、ガラス板間距離を狭くし、図 4.7 に示すように水中で気泡を発生させ、気液界面に沿って放電が進展していく際に誘電体と接触すると考えた。さらに気泡が無い場合においても、ガラス板距離を狭くすることで、放電がガラスと接触する確率を高めることができると考えた。そこで図 4.8 に示す注射針リアクタを作製した。

実際のリアクタを図 4.9 に示す。針先端に気泡を接触させるために、中空針として外径

0.4mm、内径 0.22mm の注射針 (テルモ注射針:NN-2719S) を用いたリアクタを作製した。注射針の中空部分にガスを流し込むことにより、気泡が針先端に直接接触するようにした。バブリングには窒素 80%、酸素 20%の乾燥空気を使用した。リアクタは縦 50cm、横 50cm、厚さ 2mm のガラスの上に 3mm のゴムシートのスペーサをコの字型に挟み、その上に厚さ 2mm のガラスを被せた。そして高電圧側の電極である注射針をリアクタの下部から差し込み、先端約 1mm 以外をゴムシートで絶縁し、電界が集中するようにした。注射針の先端とグラウンド電極のアルミテープ間距離は 2cm である。ガラスとスペーサの間には Torr Seal を使用し、水溶液がリアクタの外部に漏れ出さないように密閉した。注射針から吐出される気泡の大きさは約 1mm~3mm 程度となった。

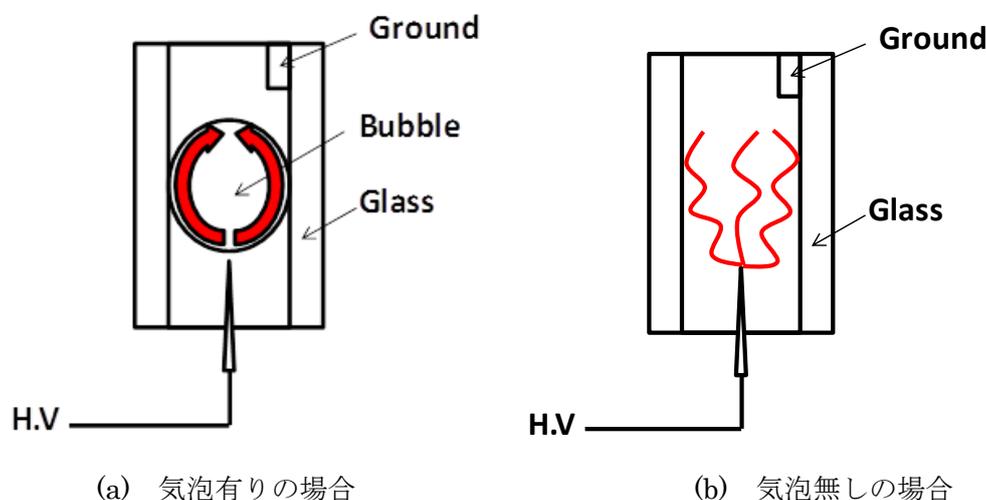


図 4.7 放電モデル図

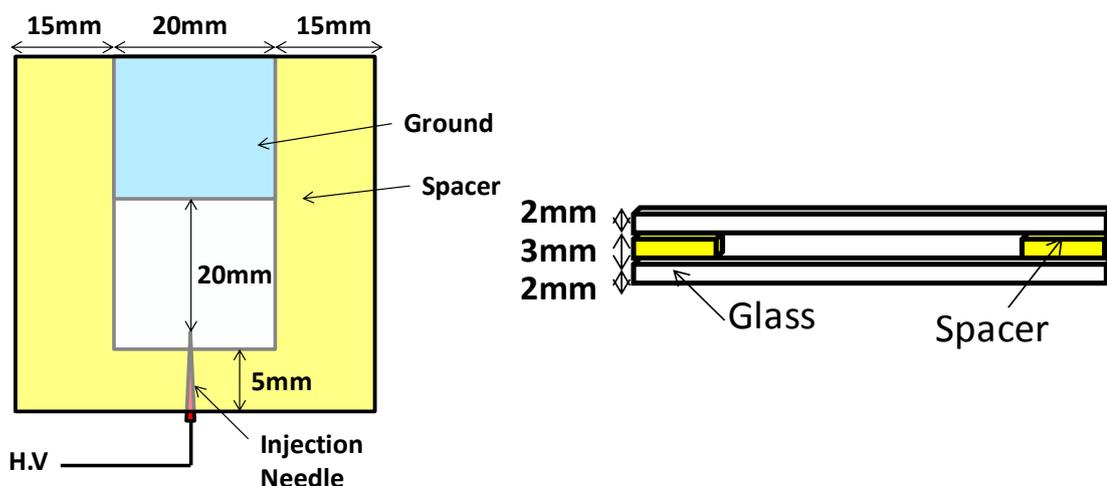


図 4.8 注射針リアクタ

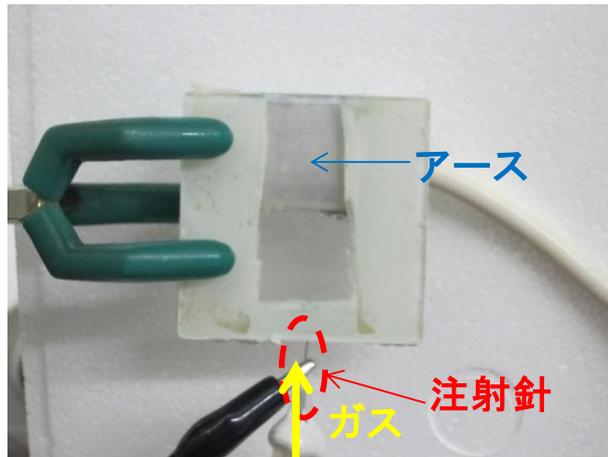
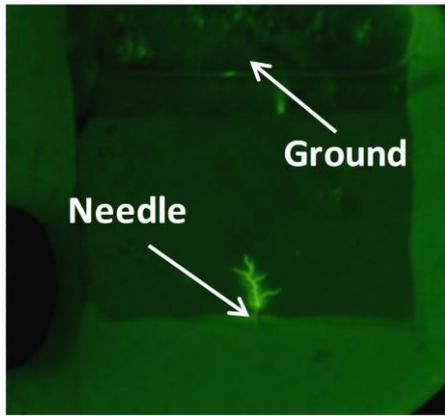


図 4.9 実際の写真

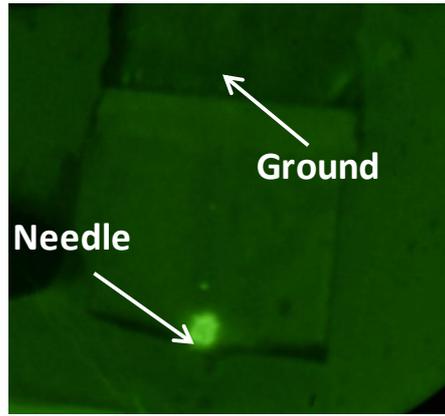
4.3.2 流量による放電の様子の違い

電源電圧 25kV、導電率 $10\mu\text{S/cm}$ 、周波数 10Hz、ギャップ長 2cm、並列抵抗 $100\text{k}\Omega$ とし、流量を変化させたときの放電の様子の違いを観察した。乾燥空気(酸素 20%、窒素 80%)を注射針先端から流し、流量を 0ml/min、15ml/min、50ml/min に調節した。図 4.10(a)(b)(c)(d)はそれぞれ流量 0 ml/min、15 ml/min、50 ml/min の放電の様子を示している。ただし放電写真は全てシャッター時間を 0.1 秒とし、放電 1 ショットとし撮影している。乾燥空気を流さない場合(流量 0ml/min)は気相放電に類似した放電となり、水中を枝分かれしながら進展していることがわかった。しかし、放電は 2 pulse から 4 pulse に 1 度程度しか確認することができず、非常に不安定な放電となっていた。この原因について考察すると水中放電の場合には導電電流などにより針先端の水が気化することにより進展するため、気化できる十分な熱量が不足していたためと考えられる。一方、乾燥空気を流した図 4.10(b)(c)(d)では放電が安定して発生していたのを確認できた。これは、水の比誘電率は空気の約 80 倍であるため、電界が水中に比べ約 1.5 倍と高くなり、同電圧でも放電が起こりやすくなったからであると考えられる。

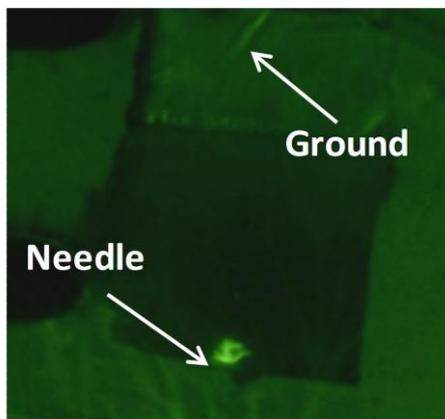
また、注射針に乾燥空気を流し、流量を変化させた場合、流量 15ml/min の場合には気泡内で放電するもの(図 4.10(b))と、気泡内から水中に放電が進展するもの(図 4.10(c))の 2 種類の放電が観測されることがわかった。この原因について考察すると、針電極先端より発生した放電は、気泡表面に到達した後、液面に電荷を蓄積する[52]。このとき、気泡表面の電界が溶液の絶縁破壊強度を超えた場合に放電が水中に進展すると考えられている。注射針から排出される気泡の大きさは常に一定ではなく、1mm から 3mm で流動的に変化する。ここで気泡が大きい場合(図 4.10(b))には、溶液の絶縁破壊が生じず、図 4.11(a)に示すように気泡表面での沿面放電となる。一方で気泡が小さい場合(図 4.10(c))には気泡表面の電界がより歪むため、電界が強められ図 4.11(b)に示すように気泡内を進展した後に水中に進展す



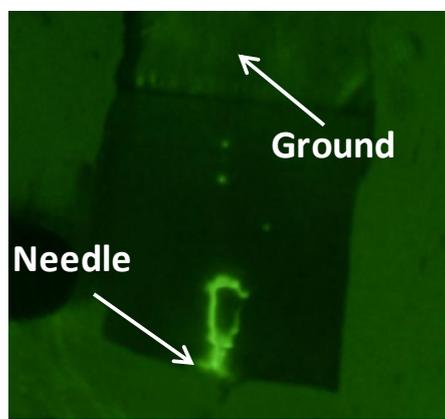
(a) 0 ml/min



(b) 15 ml/min (気泡内放電)



(c) 15 ml/min (気泡内+水中放電)



(d) 50 ml/min

図 4.10 流量を変化させたときの放電の様子

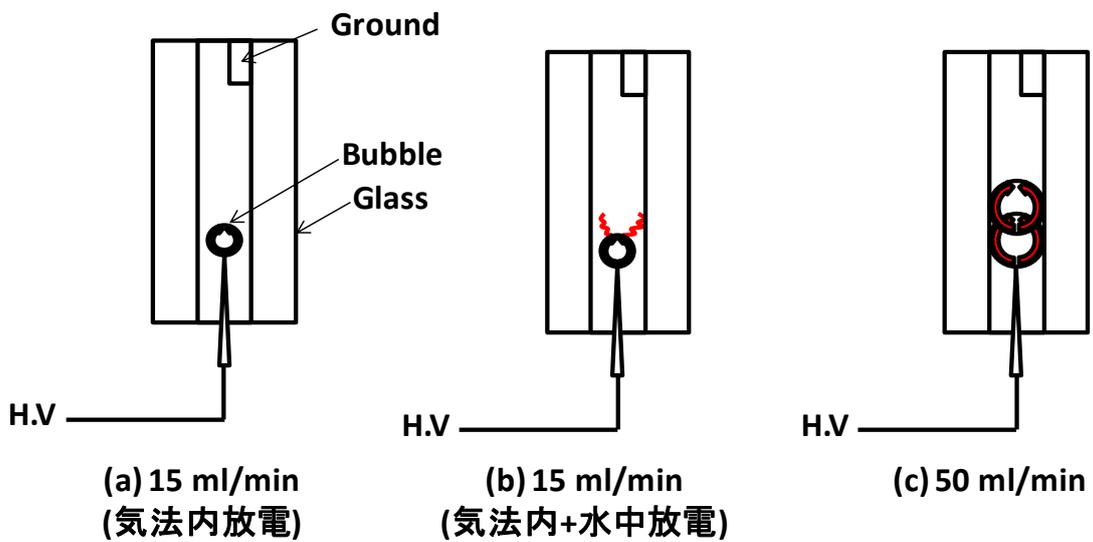


図 4.11 流量を変化させたときの放電モデル図

ると考えられる。次に流量が 50ml/min の場合(図 4.10(d))には注射針から排出する気泡が約 3mm 程度となったため、気泡から水中に進展する放電は観測されず、気泡内放電のみが観測された。また流量が増加したことにより、図 4.11(c)のように気泡が連結し、その気泡の表面を放電が進展することにより、流量 15 ml/min のときと比べ、放電領域が拡大したと思われる。

4.4 メチレンブルー分解に与える触媒の影響

本節ではガラス表面に光触媒の酸化チタンを塗布し、メチレンブルー水溶液の分解を行い、触媒がメチレンブルーの分解に与える影響について調査を行った。

4.4.1 酸化チタン(TiO_2)

酸化チタンは光触媒の一種であり、波長 380nm 以下の紫外線を吸収したときに光触媒反応が起こる物質である。光触媒とは「自身は反応の前後で変化しないが、光を吸収することで反応を促進するもの」として定義することができる。1章4節促進酸化処理における光触媒法において酸化チタンの原理について述べたため、ここでは割愛する。酸化チタンを併用することにより放電に伴って発生する紫外線を有効に利用することができ、さらに酸化チタン表面に放電が接触することにより、分解効率の向上も考えられる。酸化チタンはこれまで水処理への応用研究として、光触媒の粉末を溶液のなかに混ぜた状態で使う系が考えられてきた。しかし、実用化を考えたときに、酸化チタンは触媒であることから分解されず、溶液の中に浮遊してしまい、最終的にフィルターにかけるなどして除去する必要があり、コストもかかる。そこで、本研究では酸化チタンを固体誘電体の表面に固定し、放電と接触させることにより相乗効果を狙っている。

4.4.2 触媒塗布

触媒による影響を調べるため、図 4.12 に示す酸化チタンペースト(PST-18NR, 日揮触媒化成株式会社)を塗布したリアクタ(a)と塗布していないリアクタ(b)を新たに作製した。リアクタの外形などは図 4.8 に示したものとほぼ同様となる。塗布した酸化チタンペーストは粒径 18nm である。詳細については表 4.1 に示す。酸化チタンの塗布の仕方として 2 枚のガラスにスクリーンプリント法で膜厚 $3\mu\text{m}$ 程度で塗布し、 500°C で 1 時間焼成を行い、有機溶媒を蒸発させた。そして、酸化チタンの塗布している面を内側にし、3mm のシリコンゴムを介して Torr Seal で接着させた。酸化チタンは図 4.12 に示した図の注射針リアクタからグラウンド電極の間に $20\text{cm} \times 20\text{cm}$ の大きさに塗布を行った。

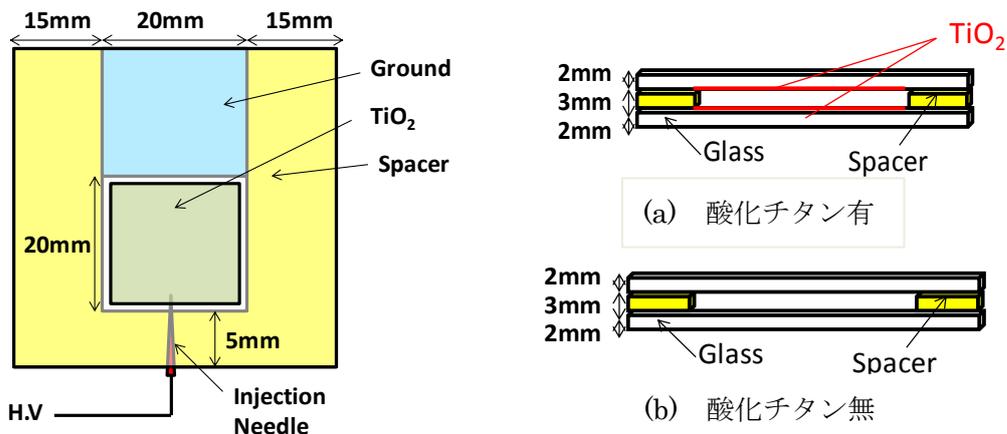


図 4.12 注射針リアクタ

表 4.1 酸化チタンペースト詳細

	二酸化チタン	α テルピネオール	エチルセルロース	2-エタノール
濃度(%)	12~22	70~80	2~12	1~8

4.4.3 メチレンブルー分解に与える触媒の影響

酸化チタンがメチレンブルーに与える影響を調べるため、図 4.12 に示したリアクタを用いてメチレンブルー水溶液 2ml の分解実験を行った。今回の実験ではバブリングの有無および酸化チタン塗布の有無の組み合わせ 4 通りおよび塗布した酸化チタン単体での分解率の計 5 つの分解実験を行った。実験条件として、放電時間 60 分、電源電圧 25kV、並列抵抗 100k Ω 、ギャップ長 2cm、導電率 25 μ S/cm、pH7.5、メチレンブルー濃度 15ppm とした。バブリングを行う場合には注射針からは乾燥空気(N₂:O₂=80:20)を流量 50ml/min に調節し流した。流量を 50ml/in にした理由として、流量が 15ml/min のように小さい場合には、気泡径が小さくなり、酸化チタンと接触しない恐れがあるため、確実に気泡が酸化チタンと接触する気泡径となる 50ml/min を選択した。

図 4.13 に酸化チタン有無による放電時間に対する分解率を示す。酸化チタン単体では 60 分間で 1.34%までしか分解できなかった。またバブリングを行わなかった場合には酸化チタンとの併用で大きな差は見られなかった。しかし乾燥空気をバブリングした場合には 60 分間の放電で分解効率は 29%から 80%に改善し、エネルギー効率でも 0.0047(g/kWh)から 0.0121 (g/kWh)に向上した。3 章のリアクタに比べエネルギー効率が悪化しているのは酸化チタンとの接触確率を高めるために、パルス幅を長くしたことが原因であると思われる。酸化チタン塗布により分解率が向上した理由として 2 つの原因が推測される。

一つ目に酸化チタン塗布およびバブリングを行った場合、プラズマにより酸化チタン表面が活性化されたことが原因であると考えられる。TiO₂ 表面には多量の OH 基があること

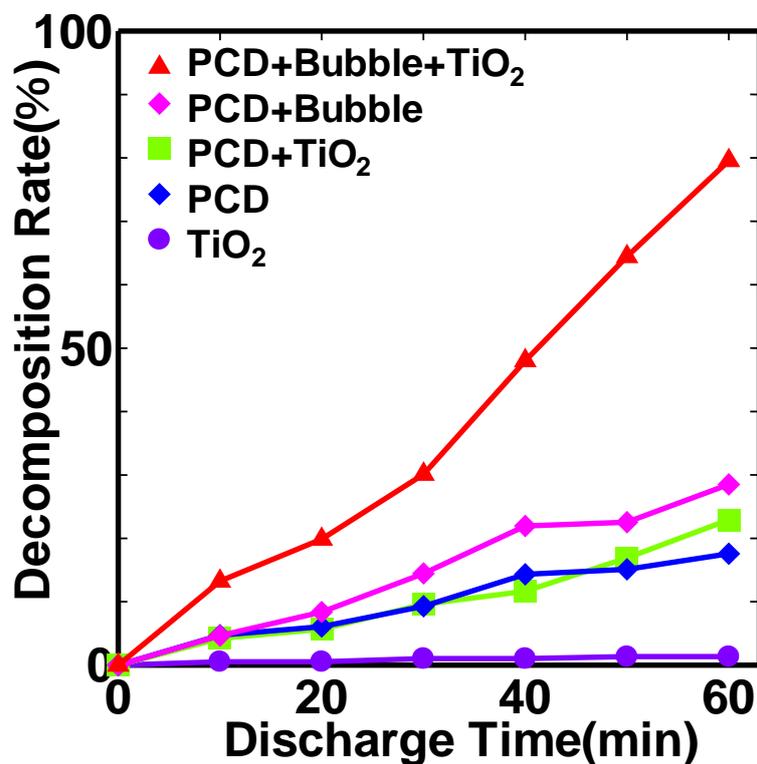


図 4.13 酸化チタン有無における放電時間に対する分解率

が知られており、放電プラズマによるガス処理においては Ogata ら[53]によりプラズマ下で OH が関与する反応が起こっていることが確認されている。本実験ではバブリングを行わなかった場合には放電が酸化チタンに接触する確率が低かったために触媒有無により分解効率に大きな差は見られなかったが、バブリングを発生させた場合には、気泡内面に沿って進展した放電が、酸化チタン表面と接触することにより酸化チタンが活性化され、大幅な分解効率の向上につながったと考えられる。

二つ目に放電により生成されたオゾンが酸化チタン表面で活性酸素種に変化し、メチレンブルーと反応し分解効率が向上と考えられる。ガス処理においては Mizuno ら[54]により放電領域外に酸化チタンを設置した場合においても反応効率が高められたという報告がなされており、オゾンの関与を指摘しているため、水中プラズマにおいてもこの仮説が当てはまるのではないかと考えた。さらに、酸化チタンを塗布しバブリングを行ったときに分解率が向上した原因として、乾燥空気をバブリングすることにより放電で生成されるオゾンの生成量が増加し、それに伴いオゾンから生じる活性酸素種が増加したと思われる。

4.4.4 メチレンブルー分解に与えるガス種の影響

触媒の働きについてはまだはっきりとわかっていない。研究者によってはプラズマにより光触媒に有効な波長の紫外線は観測されるものの、その強度は充分ではなく、全反応に占める光触媒反応の寄与はきわめて小さいという報告もなされている[55]。そこで、放電領域に置かれた酸化チタンがどのようにメチレンブルーの分解に寄与しているか調べるために、バブリングするガス種を変え、放電で生成されるラジカル種を変化させた。もし酸化チタンが特定のラジカルと反応する場合には、ガスの組成を変化させることにより差異が見られると考えた。

実験条件は4章4節3項とバブリングガス以外は全て同じとした。バブリングガスとしては酸素、乾燥空気、窒素の3種類を使用し、図4.12(a)(b)の2つのリアクタを用いて分解実験を行なった。図4.14にはバブリングガスを変化させたときの放電時間に対するメチレンブルーの分解率を示す。触媒を塗布しなかった場合には60分の放電で酸素、乾燥空気、窒素を流した場合にそれぞれ分解率は45.6%、28.5%、9.1%となった。つまり使用するバブリングガスは酸素濃度が高いほど、分解率が高いと言える。この原因としてメチレンブルーはフェノールなどに比べ比較的分解されやすい物質であり、OHラジカルのみならず、オゾンによっても分解することが可能である。そのため、ガス組成に酸素成分が多く含まれるほど放電によって生成されるオゾンの生成量が増加したためと考えられる。

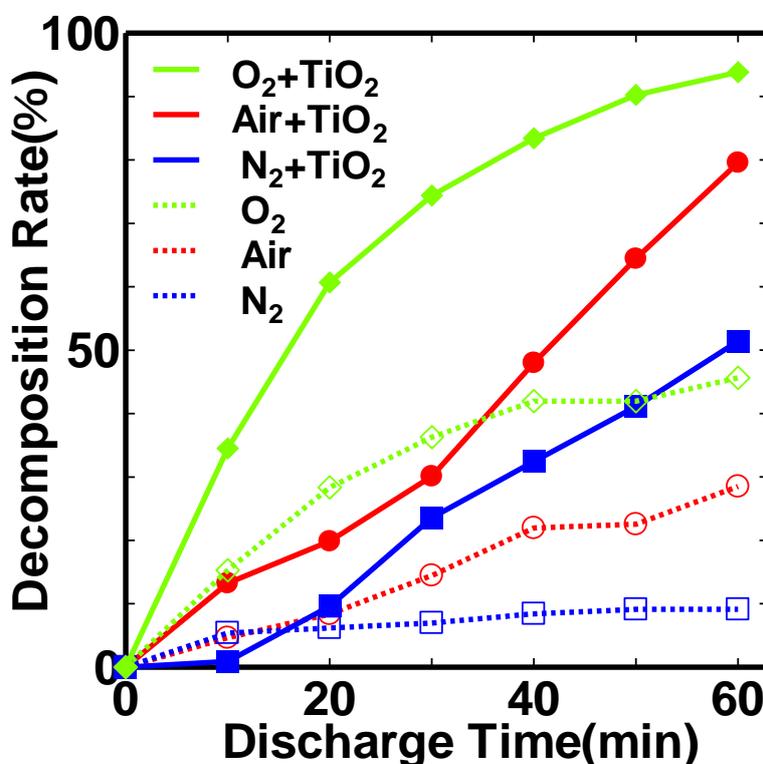


図 4.14 ガス種を変化させたときの放電時間に対する分解率

また、触媒有無により酸素、乾燥空気、窒素ではそれぞれ 45.6%から 93.8%、28.5%から 79.6%、9.1%から 51.4%に改善した。このことからガス組成に関わらず、一様に分解率が改善されていることがわかる。この理由として、ガラスに塗布した酸化チタン表面と放電が接触することで酸化チタンが活性化され、OH が関与する反応が起こったためと考えられる。

4.4.4 エネルギー効率の比較

ここでは、図 4.12 のリアクタを用いた実験によって得られたエネルギー効率について述べていく。放電 1 発あたりのエネルギーはバブリングを行わなかった場合、およびバブリングとして酸素、乾燥空気、窒素を使用した場合にはそれぞれ 0.168 J/pulse、0.189 J/pulse、0.181 J/pulse、0.193 J/pulse となった。主なエネルギー効率を表 4.2 に示す。エネルギー効率は分解効率が 50%に達したとき、もしくは 50%に満たない場合は 60 分間放電したときのエネルギー効率である。また REE は酸化チタンを塗布せず、パルスコロナ放電により分解処理したエネルギー効率 0.0031 (g/kWh)を 1 としたときの相対的なエネルギー効率を表している。

表 4.2 からガス種に関わらず酸化チタンを塗布した場合にはエネルギー効率が向上していることがわかる。バブリングを行わなかった場合には酸化チタンを塗布するとエネルギー効率は 1.3 倍向上するのに対して、バブリングを行った場合にはエネルギー効率が 4 倍以上向上した。そのため、エネルギー効率を大幅に向上させるためには、酸化チタン表面に放電が接触することが必要であると考えられ、その接触面積が大きいほど、より大面積の酸化チタンを活性化することができ、効率の向上につながる可能性が高い。

表 4.2 ガス種及び酸化チタン有無によるエネルギー効率

Type of Discharge	Energy Efficiency(g/kWh)	REE
PCD without TiO ₂	0.0031	1
PCD +O ₂ without TiO ₂	0.0072	2.3
PCD +N ₂ without TiO ₂	0.0014	0.5
PCD +air without TiO ₂	0.0047	1.5
PCD with TiO ₂	0.0041	1.3
PCD +O ₂ with TiO ₂	0.0299	9.6
PCD +N ₂ with TiO ₂	0.0080	2.6
PCD +air with TiO ₂	0.0121	3.9

第5章 結論

5.1 研究成果

本研究では、研究室で水処理を立ち上げ、メチレンブルー分解のエネルギー効率向上を図るため水没式電極を有するプラズマリアクタの作製し、水膜上沿面放電を発生させ、電圧の大きさ、水深、初期濃度、pH、導電率、過酸化水素添加の有無の6つのパラメータを変え、その基礎特性について評価を行った。そして、エネルギー効率では針対平板電極を使用し、水中でコロナ放電を発生させ処理した際の約24倍、過酸化水素を添加した際には約37倍というエネルギー効率を得ることに成功した。さらに水中プラズマでは、研究例が少ない触媒との併用によるエネルギー効率の向上を試みた。触媒との相乗効果を得るために、注射針リアクタを作製し、注射針から気泡を発生させ、気泡内放電を起こさせることにより、触媒と放電を接触させ触媒の活性化を図った。触媒には酸化チタンを使用し、分解実験を行ったところ、大きくエネルギー効率が向上することがわかった。そしてガス種を変化させることで、放電領域内に塗布した酸化チタンの役割について調べたところ、気泡内面に沿って進展した放電が酸化チタン表面と接触することにより酸化チタン表面が活性化し、OHが関与する反応が起こったことによりエネルギー効率の向上につながった可能性が高いことがわかった。

5.2 今後の課題

- 本研究では放電電流を計測することが出来なかったため、正確な電力計算を行えず、分解効率の算出を精密に行えなかった。従って、今後は放電電極の電気的な特性を理解し、放電電流の測定が行えるようになることが重要であると思われる。
- 本研究では分解率およびエネルギー効率に焦点を当てたが、GC-MSなどを使用し生成物質を特定し、その挙動について観察し、水中放電によっておこる化学反応を解明する必要がある。
- 本研究ではバブリングを利用し、気泡内放電を発生させ触媒との相乗効果を得たが、放電と触媒が接触する面積を拡大できるような新しい放電手法、および電極構造を追求することが必要である。
- 今回の実験では触媒として、酸化チタンを使用した。が、白金やマンガンなど様々な触媒に変化させた際に、水中プラズマで個々の触媒の機能について明らかになることを期待したい。

謝辞

本研究を行うにあたり、的確な御指導と充実した実験設備を提供して下さった指導教官の小田哲治教授に心から感謝の意を表明いたします。ミーティングではいつも広い視野からの的確なアドバイスをして頂き、研究の本質について教えて頂きました。また小野亮准教授には研究室で新しく水処理という研究テーマを立ち上げるにあたり、実験の指導から実験データの考察に至るまで助言を頂き、あらゆる面でお世話になりました。御二方のおかげで本論文を執筆することができたことを、心より御礼申し上げます。

また、実験装置の作製にあたり、設計図の書き方の指導や設計に関する助言をして頂いた工作室の渋谷技官、内田技官に深く感謝いたします。特に内田技官には、毎回無理難題な設計図を見て頂き、親身になって改善策と一緒に考えて頂き、実験装置を製作して頂きました。

D3の寺本慶之先輩、中川雄介先輩には実験方法から実験装置の使い方など、実験に関するあらゆる面でお世話になりました。また、飲み会の席でも、ハメを外して飲みすぎる私にお酒の飲み方を教えて頂きました。D2の熊本亜由美先輩には研究室設備の管理などして頂き、安全に実験を進めることができました。D1の小室淳史先輩、八木一平先輩には研究に関する質問に快く応じて頂きました。同期の富村勇太君、花輪啓輔君、米森星矢君には実験でくじけそうになる私を励ましてくれ、研究室生活を楽しいものにしてくれました。また、一緒に実験を行っていたB4の佐々木佳祐君には、朝から実験を手伝ってもらい、また実験後によくラーメンを食べにいき、実験のモチベーションを保つことができました。M1の上野真太郎君、全俊豪君、安田拓真君、山中悠也君には研究室旅行を計画してもらい、研究から離れ那須でバーベキューをし、良い思い出となりました。卒論生の川畑卓矢君、小島葉平君、小林聰一君、小柳陽一君、三谷成君には研究室を明るくしてもらいました。

参考文献

1. T. Yano, I. Uchiyama, F. Fukawa, K. Teranishi, and N. Shimomura. "Water Treatment by Atmospheric Discharge Produced with Nanosecond Pulsed Power" IEEE Int Power Modulators and High Voltage Conf. pp80(2008)
2. H. Kim, H. Einaga, and A. Ogata "Development of Nonthermal Plasma Technique Assisted by Catalyst for VOC Removal." Kannkyou Kannri (Environ.Manag), Vol.40, pp 1109-1117(2004)
3. J. V. Durme, J. Dewulf, C. Leys, H. V. Langenhove. "Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment" Applied Catalysis B: Environmental Vol.78 pp.324-333(2008)
4. 福田文治, "初歩から学ぶ水処理技術～微生物の働きできれいな水を作る", 工業調査会 (1999)
5. 最新高度水処理技術 排水処理から有害物質の除去まで
6. 水ハンドブック編集委員会. "水ハンドブック". 丸善株式会社.
7. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surface : Principles Mechanisms, and Selected Results.", Chemical Reviews.Vol.95. pp735-758(1995)
8. <http://www.photocatalyst.co.jp/toha/toha.htm>
9. 行村健, "放電プラズマ工学" オーム社 (2008)
10. 放電ハンドブック
11. H. Akiyama "Streamer Discharges in Liquids and their Applications", IEEE trans, Electr. Insul., Vol.7, No.5, pp.646-653 (2000)
12. D. A. Wetz, J. Mankowski, J. C. Dickens and M. Kristiansen, "The Impact of Field Enhancements and Charge Injection on the Pulsed Breakdown Strength of Water", IEEE trans, Plasma Science, Vol. 34, No.5, pp.1670-1679 (2006)
13. I. M. Gavrilov, V. R. Kukhta, V. V. Lopatin, P. G. Petrov, "Dynamics of Prebreakdown Phenomena in a Uniform Field in Water", IEEE Trans, Dielectrics and Electrical Insulation, Vol.1, No.3, pp.496-502(1994)
14. J. S. Clements, M. Sato, and R H. Davis, "Preliminary Investigation of Prebreakdown Phenomena and Chemical Reactions Using a Pulsed High Voltage Discharge in Liquid Water", IEEE Trans. Ind. Application., Vol.IA-23, No.2, pp.224-235 (1987)
15. 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: 「水中プラズマが拓く新しい無機・有機・バイオプロセス」, J.plasma Fusion Res., Vol.84, No.10, pp.664-691(2008)
16. V. F. Klimkin, "SUPER HIGH-SPEED ANODE PRE-BREAKDOWN PHENOMENA IN LIQUID DIELECTRICS UNDER UNIFORM FIELDS", Conduction and

- Breakdown in Dielectric Liquids,1993., ICDL '93., IEEE 11th International Conference on, pp.293-303 (1993)
17. K. Schoenbach, J. Kolb, S. Xiao, S. Katsuki, Y. Minamitani, and R. Joshi, "*Electrical breakdown of water in microgaps*", Plasma Sources Sci. Technol., Vol.17, pp.1-10 (2008)
 18. 安岡康一、前原常弘、勝木淳、浪平隆男、金子俊郎、畠山力三。“水中プラズマの形成とその特性” Journal of Plasma Fusion Research. Vol.84, No.10, pp.666-673(2008)
 19. T. Namihira, S. Sakai, T. Yamaguchi, K. Yamamoto, C. Yamada, T. Kiyon, T. Sakugawa, S. Katsuki "*Electron Temperature and Electron Density of Underwater Pulsed Discharge Plasma Produced by Solid-State Pulsed-Power Generator*", IEEE Trans. Plasma Sci., Vol.35, No.3, pp.614-618 (2007)
 20. P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky and P. Sunka, "*Ultraviolet radiation from the pulsed corona discharge in water*", Plasma Sources Sci. Technol., Vol.17, 023012, pp.1-11 (2008)
 21. P. Barocha, V. Anita, N. Saito and O. Takaia, "*Bipolar pulsed electrical discharge for decomposition of organic compounds in water*", J.Electrostat., Vol.66, pp.294-299 (2008)
 22. M. A. Malik, A. Ghaffar and S. A. Malik, "*Water purification by electrical discharges*", Plasma Sources Sci. Technol., Vol.10, pp82-91 (2001)
 23. 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. Vol.18, pp.025017(13pp)(2009)
 24. R. Ono and T. Oda, "*Dynamics of ozone and OH radicals generated by pulsed corona discharge in humid-air flow reactor measured by laser spectroscopy*", J. Appl. Phys., Vol. 93, pp.5876-5882(2003)
 25. F. Tochikubo, S. Uchida and T. Watanabe, "*Study on Decay Characteristics of OH radical density in Pulse Discharge in Ar/H₂O*" Japanese Journal of Applied Physics, Vol.43, pp.315-320(2004)
 26. A. T. Sugiarto and M. Sato, "*Pulsed plasma processing of organic compounds in aqueous solution*". Thin Solid Films, Vol. 386, pp.295-299(2001)
 27. A. T. Sugiarto, S. Ito, T. Ohshima, M. Sato and J. D. Skalny, "*Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water*", Journal of Electrostatics, Vol. 58, pp. 135-145(2003).
 28. J. Michael, Kirkpatrick and B. R. Locke, "*Hydrogen, Oxygen, and Hydrogen Peroxide Formation in Aqueous Phase Pulsed Corona Electrical Discharge*". Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol.44, pp. 4243-4248(2005)

29. Y. S. Chen, X. S. Zhang, Y. C. Dai and W. K. Yuan, “*Pulsed high-voltage discharge plasma for degradation of phenol in aqueous solution*”. Separation and Purification Technology, Vol.34, pp.5-12 (2004)
30. B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann and J. S. Chang, “*Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment*”. Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 45, pp. 882-905(2006)
31. “ラジカル反応・活性種・プラズマによる脱臭・空気清浄技術とマイナス空気イオンの生体への影響と応用” . エヌ・ティー・エス,(2002)
32. M. A. Malik, A. Ghaffar and S. A. Malik, “*Water purification by electrical discharges*”. Plasma Source Science and Technology, Vol.10, pp.82-91(2001)
33. 松浦輝男. “酸素酸化反応ー酸素および酸素活性種の化学ー” . 丸善株式会社
34. “OH ラジカル類の生成と応用技術” エヌ・ティー・エス(2008)
35. J.Pawlat, K.Hensel, S.Ihara. “*DECOMPOSITION OF HUMIC ACID AND METHYLENE BLUE BY ELECTRIC DISCHARGE IN FOAM*” Acta Physica Slovaca Vol.55, No.5, pp.479-485(2005)
36. M. A. Malik. “*Synergistic effect of plasma catalyst and ozone in a pulsed corona discharge reactor on the decomposition of organic pollutants in water*” Plasma Source Science and technology, Vol.12, S26-S32(2003)
37. http://homepage2.nifty.com/kirislab/chap9_sum/preemieAQV/spectrometer.html
38. B. R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M. R. Hoffmann, J. S. Chang, “*Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment*”, Ind. Eng. Chem. Res., Vol.45, pp.882-905(2006)
39. B. Sun, M. Sato, J. S. Clements, “*Use of a pulsed high-voltage discharge for removal of organic compounds in aqueous solution*” J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.32, pp.1908-1915(1999)
40. P. Sunka, V. Babicky, M. Clupek, P. Lukes, M. Simek, J. Schmidt, “*Generation of chemically active species by electrical discharges in water*”, Plasma Sources Sci. Technol., Vol.8, pp.258–265(1999)
41. J. Hoigne and H. Bader H, “*The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions*” Water Resarch.10 pp.377(1977)
42. U. Kogelschatz, B. Eliasson and M. Hirth, “*Ozone Generation from Oxygen and Air: Discharge Physics and Reaction Mechanisms*” Ozone Science and Engineering 10 pp.367-378(1988)
43. J. W. Robinson, M. Ham, A. N. Balaster, “*Ultraviolet radiation from electrical discharges in water.*” Journal of Applied Physics. Vol.44, pp.72-75 (1973)
44. A. T. Sugiarto and M. Sato, “*Effect of discharge forms of pulsed high voltage*

- discharge in water on degradation of phenol* "Proceedings of Asia-Pacific Workshop on Water and Air Treatment by Advanced Technologies, pp.116 (1998).
45. M. A. Malik, "Water Purification by Plasmas: Which Reactors are Most Energy Efficient?" Plasma Chem Plasma Process, Vol.30, pp.21-31 (2010)
 46. T. Maehara, I. Miyamoto, K. Kurokawa, Y. Hashimoto, A. Iwamae, M. Kuramoto, H. Yamashita, S. Mukasa, H. Toyota, S. Nomura and A. Kawashima "Degradation of Methylene Blue by RF Plasma in Water" Plasma Chem Plasma Process Vol.28, pp.467-482(2008)
 47. Z. Staráa, F. Krčmaa, M. Nejezchleba, J. D. Skalnýb, "Organic dye decomposition by DC diaphragm discharge in water: Effect of solution properties on dye removal" Desalination Vol.239, pp.283-294(2009)
 48. M. A. Malik, U. Rehman, A. Ghaffar and K. Ahmed, "Synergistic effect of pulsed corona discharges and ozonation on decolourization of methylene blue in water" Plasma Sources Sci. Technol. Vol.11, pp.236-240(2002)
 49. Shin Ikoma, Kohki Satoh, Hidenori Itoh, "Decomposition of Methylene Blue in an Aqueous Solution using a Pulsed discharge Plasma at Atmospheric Pressure" The institute of Electrical Engineers of Japan, pp237-243(2009)
 50. P. Lukes, M. Clupek, P. Sunka, F. Peterka, T. Sano, N. Negishi, S. Matsuzawa and K. Takeuchi, "Degradation of phenol by underwater pulsed corona discharge in combination with TiO₂ photocatalysis" Research on Chemical Intermediates Vol.31 pp.285-294(2005)
 51. B. Sun, M. Sato, J. S. Clements, "Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water" J. Electrostatics Vol.39, pp.189-202 (1997).
 52. N. Y. Babaeva and M. J Kushner, "Structure of positive streamers inside gaseous bubbles immersed in liquid", J. Phys. D: Appl.Phys., Vol.42, pp132003(5pp)(2009)
 53. A.Ogata, H.H.Kim, S.M.Oh, S.Futamura "Evidence for direct activation of solid surface by plasma discharge on CFC decomposition" Thin Solid Films Vol.506 pp.373-377
 54. A. Mizuno, Y. Kisanuki, N. Noguchi, S. Katura, S. H. Lee, Y. K. Hong, S. Y. Shin, J. H. Kang, "Indoor Air Cleaning Using a Pulsed Discharge Plasma" IEEE transactions on industry applications, Vol.35, No.6, pp.1284-1288(1999)
 55. A. Rousseau, O. Guaitella, L.Gatilova, F. Thevetmet, J. Roepcke and G. D. Stancu, "Photocatalyst Activation in a pulsed Low Pressure Discharge" Applied Physics Letters, Vol.87, pp.221501 (2005)

発表文献

1. 伴野卓也, 小野亮, 小田哲治 “パルス沿面放電によるメチレンブルーの分解” 静電気学会全国大会(2011)
2. 伴野卓也, 佐々木佳祐, 小野亮, 小田哲治 “放電プラズマによる水溶液中メチレンブルーの分解 —放電モードと触媒効果の検討—” 静電気学会春期講演会(2012 発表予定)