

大気圧プラズマジェット放電場での水の反応

日大生産工 (院) ○金子正孝

日大生産工 岡田昌樹, 佐藤敏幸, 日秋俊彦

【緒言】

環境調和型反応プロセスの構築に向けた気液界面放電プラズマの研究が広く行われている。一般に気液界面放電は気相側に放電用の高電圧電極を、液相中にアース極を設置し、両電極間にパルス化された直流高電圧または交流高電圧を印加することで放電が形成される。このとき気液界面では、電場で加速された電子と液相成分の衝突やプラズマ化された気相成分からのエネルギー移動により液相成分の活性化（解裂や励起）が起こる。水溶液中の難分解性環境負荷物質の分解除去技術への応用では、水溶液中に形成される含酸素活性種の酸化力により有機化合物の分解が進行すると考えられている。しかし、気液界面放電の実用的な利用に向けて、反応の素過程や分解生成物の性状に関する十分な知見が蓄積できていないのが実情である。そこで、我々はプラズマの発生源として液相中に接地電極を持たない特徴を有する大気圧プラズマジェット(以下、APPJ)を用い、気液界面放電場の実用的利用に向けた基礎的な検討を行った。

本報告では、主として水分子に APPJ が照射された際の素反応を追跡することを目的とし、水溶液中に形成される含酸素活性種の定性ならびに定量を行った結果について報告する。

【実験および測定方法】

実験で使用した反応装置の概略図を Fig.1 に

示す。APPJ を発生させる放電装置として、外壁上に銅電極を設置した石英管（内径 1.5 mm）を用い、シリコン栓を用いて反応容器（パイレックスガラス製、容量 60 cm³）を固定した。実験中、マスフローコントローラにより流量制御されたアルゴン（流量 250 cm³ min⁻¹）を流通させ、放電部において低周波高電圧を印加することで APPJ を形成させた。低周波高電圧を発生させるための昇圧トランスとしてロジー電子社製 LHV-10AC（ピーク電圧 10 kV、周波数 10 kHz）を使用し、トランスの入力側に設置した電圧計ならびに電流計を用いてトランスに入力される一次電圧を調製することで印加電圧（トランスから出力される二次電圧）の制御を行った。

試料として超純水、1-ブタノール水溶液、2-ブタノール水溶液を用いた。各アルコール水溶液の初期濃度は 0.10 mol dm⁻³ で一定とした。反応は反応容器に 40 cm³ の試料溶液を充填し、十

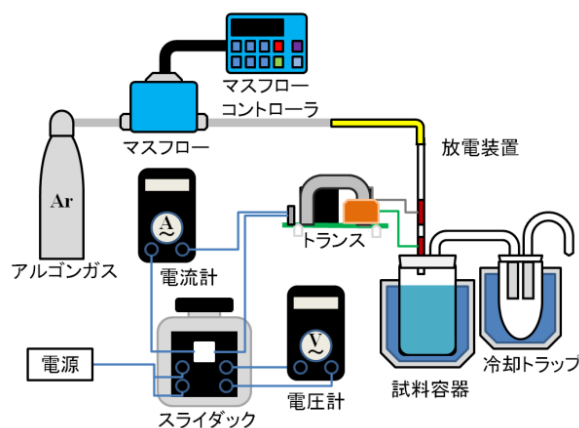


Fig.1 反応装置の概略図

Reactions of Water in Atmospheric Pressure Plasma Jet Discharge Field

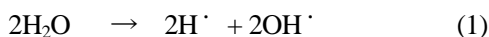
Masataka KANEKO, Masaki OKADA, Toshiyuki SATOU, Toshihiko HIAKI

分にアルゴン置換した後に開始した。

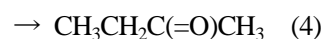
放電プラズマ場での水の反応の評価を目的に、 KMnO_4 を用いた酸化還元滴定による過酸化水素の定量、pH測定を行った。また、反応にともない形成することが推測される対アニオンの定性ならびに定量を目的に半定量試験紙(Macherey-Nagel社製 Quantofix Nitrate / Nitrite)を用いて、硝酸アニオンの確認を行った。さらに化学的にヒドロキシラジカルの生成を確認する目的でアルコールの酸化反応を行い、生成物の定性・定量にはGC-MS, GC-FIDを用いた。

【結果および考察】

試料水に APPJ の照射を行ったところ、試料水中に過酸化水素の生成が確認され、その生成量はプラズマの照射時間とともに増加した。L.Wang¹⁾らの報告では、水に対するグロー放電プラズマの照射によりヒドロキシラジカルを経由した過酸化水素の生成を報告している。本系においても APPJ により水の解離が起り、ヒドロキシラジカルが系に連続的に供給されたと考えられる(反応式(1)および(2))。

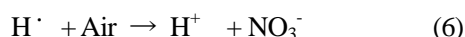


そこで、ヒドロキシラジカルの形成を化学的に検証するためにアルコールの酸化反応を行った。1-ブタノール水溶液に APPJ を照射したところ、対応するアルデヒドであるブチルアルデヒドの生成(反応式(3))が、一方、2-ブタノール水溶液に APPJ を照射したところ対応するケトンである2-ブタノンの生成(反応式(4))が確認された。これらの酸化反応は、無触媒の条件下、過酸化水素のみでは進行しないことが確認されている。つまり、放電場に過酸化水素よりも酸化力が強いヒドロキシラジカルが形成され、酸化反応を進行させている可能性が強く示唆された。



このとき照射時間の増加とともに試料溶液の pH は次第に低下する傾向を示した。これは APPJ の照射により試料水中の水素イオン濃度が上昇していることを意味している。また、半定量試験紙を用いて水溶液中のアニオン種の定性を行ったところ、硝酸アニオンの形成が確認され、その生成量は pH 変化から算出した水素イオンの生成量との間に良好な相関関係が得られた。一方、得られた水素イオンの生成量と過酸化水素生成量の関係性を評価したところ、圧倒的に過酸化水素生成量の方が大きな値を示すことが明らかとなった。このことは放電により形成された水素ラジカルが水素イオン以外の化学種へと変換されていることを示している。そこで気相成分の分析を行ったところ、微量ながら水素ガスの存在が検出され、形成した水素ラジカルの大部分は水素ガスになっている可能性が明らかとなった。

一連の結果から、放電場において水分子はヒドロキシラジカルと水素ラジカルに解裂し、生成したヒドロキシラジカルからは過酸化水素が、水素ラジカルからは水素分子(反応式(5))と水素イオン(反応式(6))が生成することが明らかとなった。



現在、放電場に形成される含酸素活性種を利用した難分解性有害物質の分解除去について検討を行っている。

【引用文献】

1) L. Wang et al., "Degradation of bisphenol A and formation of hydrogen peroxide induced by glow discharge plasma in aqueous solutions" Journal of Hazardous Materials, 154, (2008), 1106-1114