

液中プラズマの発生方法とその応用

佐藤 進

埼玉工業大学工学部情報システム学科

ssato@sit.ac.jp

Types and these applications of plasma in liquid

Susumu SATO

Department of Information Systems, Faculty of Engineering, Saitama Institute of Technology

Abstract

Types of plasma in liquid and these properties are investigated. Plasma in liquid that can be used for industrial processes is considered to be a type that generates plasma in bubbles. These plasmas can be classified into four depending on the power supply. These are DC voltage, DC pulse (solution plasma), RF and microwave. DC, so called glow discharge, is used for nanoparticle synthesis of several hundred nm in diameter by evaporating electrode metal and cohesing it. Solution plasma, RF and Microwave plasma in liquid are studied for nanoparticle synthesis, and chemical reaction. These plasmas in liquid are thought to have different EEDF (Electron Energy Distribution Function) because there is a difference in oxidation-reduction potential. Thus, parameters of plasma in liquid are important. However, there has been no reported because it is difficult to measure.

Key Words: plasma in liquid, RF, microwave, nanoparticle, chemical reaction

1. プラズマと産業応用

プラズマは、固体、液体そして気体に次ぐ第四の状態とも表され、この4つの状態の中では、粒子の自由度が最も高く、高エネルギーである。物質の合成あるいは分解には、化学的平衡による化学反応がよく用いられる。化学反应用途にプラズマを適用すると、高エネルギー故に扱いにくさもあるが、従来技術にはない反応が可能となる場合がある。プラズマは、半導体製造で広く使われる。半導体製造においては、真空中でプラズマを発生させて用いている。真空中のプラズマは発生させやすく、非平衡プラズマなので低温と

なり制御も比較的容易である。しかしながら、真空中のプラズマは、真空容器と排気装置を必要とし、そのコストはプラズマ発生のを上回ることもある。そのため、低コストが求められる表面処理用途では大気圧プラズマへと処理が移行しつつある。大気圧プラズマは、連続的なプラズマ発生を行うと熱平衡プラズマとなる。この熱平衡プラズマは、熱源としてTiG溶接、プラズマ溶射などで使われている。こうした大気圧下での連続プラズマは、物質の中では最も高融点であるタングステンすら溶かす高温にすることも可能である。表面処理用途では、このような高温は

障害になることが多く、パルス状の間欠放電あるいは誘電体バリア放電とするなど、平均投入電力を下げ低温にして用いられている。こうした間欠的な放電では、局所的に電子エネルギーがガス温度よりも高くなる非熱平衡となるため、大気圧非平衡プラズマと呼ばれる。

材料密度という点では、真空よりも大気圧、さらに液体のほうが格段に多い。また、液中に高エネルギーのプラズマを導入することは様々なプロセス応用が考えられる。

2. 液中プラズマの応用分野

液中プラズマによるプロセスは、ナノ粒子生成に関して多くの報告がある。ナノ粒子は生成後に直ちに液中に分散するので、凝集を防ぐことが可能である。さらに高速プロセスを期待しての応用研究が進められている。液中プラズマによるナノ粒子生成には2つの方法がある。一つはプラズマの高温で電極金属を蒸発させ、液体で急速冷却させて粒子化する方法である。もう一つは、プラズマで発生するプロトン(H⁺)や電子の還元作用により、金属塩を還元して、金属ナノ粒子を得る方法である。

還元を他の化学反応へ応用することも可能である。金属以外にメチレンブルーが無色になるなど、還元に関する報告はいくつかある。1) しかし、分光スペクトルを見ると、

酸化力が強いOHラジカルも観察される。酸化と還元は溶液の成分によって制御することが可能な場合がある。

3. 液中プラズマの発生方法

液中プラズマは大きく分けて3つの発生方法がある。その分類を表1に示す。レーザーアブレーションはやや特殊方法で題意より外れるので、説明を省略する。参考文献を参照されたい。2) 他の方式は、液体の絶縁破壊電圧以上の電圧を印加して液中で放電させる方法と、液中にあらかじめ気泡を作り、その中に電界でプラズマを発生させる方法である。

前者は、水中ストリーマ状放電プラズマとよばれ、湖沼浄化、殺藻等を目的として研究開発が行われている。3) 水の絶縁破壊電圧は高く、放電後は直ちにアーク放電へと移行するため電流も多く、400kV、8kAといった数値になる。これを定常的に出力する電源は原子力発電所一基でも不足するが、50nsecと極めて短いパルス出力とすることで、電源を現実的な規模としている。プラズマは、気体よりも自由度が大きいいため、いずれの方法によっても気体状となっているはずである。実は、このことも含め液中プラズマには、わかっていないことが多い。

一方、液中にあらかじめ気泡を作る方法

表1 液中プラズマ発生方法の分類

発生方法	電源	主な気泡発生機構	名称, 用途など
絶縁破壊電圧印加	直流高圧		水中ストリーマ状放電プラズマ, 殺藻, 殺菌
気泡を作り, その中にプラズマ生成	直流電圧	電気分解	液中グロー放電
	直流パルス	ジュール熱	ソリューションプラズマ
	高周波 (41MHz 以下)	電極ジュール加熱?	
	マイクロ波(2.45GHz)	誘電損による加熱	
レーザーアブレーション	YAG など高出力パルスレーザー	熱	ナノ粒子生成, 深海探査

は、電源あるいは泡の発生方法によって 4 つに分類できる。

(a) 直流電圧

導電性の溶液に電極を 1 組挿入し、直流電圧を印加すると電気分解により泡が発生する。この泡の中にプラズマが生成される。電圧は、600V ぐらいを選択することが多い。電流は、溶液の電気抵抗によって制限されるが、一般にグロー放電になるように調整される。このグロー放電による電極加熱により、金属電極が熔融蒸発するが、その金属蒸気は周囲の液体によって急速に冷却されるので、結果としてナノ粒子を生成することができる。できるナノ粒子は、直径数百 nm とナノ粒子としては比較的大きいものが多い。この方法によるナノ粒子生成に関する研究報告は多い。

(b) 直流パルス (ソリューションプラズマ)

棒状の電極の端面を対向させて配置し、そこに直流パルス電圧を印加する。直流パルスは、 $\sim 4\text{kV}$ 、最大電流 5A、パルス幅 1.5 μsec といった値を用いる。溶液は適度な

電気抵抗を持つように調整しておく必要がある。直流パルス電圧により電極間の液体に電流を流し、ジュール熱で蒸発発泡させ、その中にプラズマが生成される。

ソリューションプラズマでは、2 つの方法でのナノ粒子生成が確認されている。すなわち、電極蒸発と化学還元である。さらに、化学合成もいくつか報告されている 4)。

(c) 高周波 13.56MHz, 27MHz

野村らによって 27MHz による液中プラズマ発生が報告されている 5)。報告では減圧下で同軸形状の電極を用いて発生させている。図 1 は、本研究室において発生させた高周波による液中プラズマである。純水中に、直径 1mm の金属棒を数 mm の距離を離して対向させた電極を用い、約 50kPa の減圧下で、13.56MHz、300W の高周波電力を印加して発生させている。

(d) マイクロ波

以上のような低い周波数の領域では、同軸ケーブルのような導線によって伝送するが、マイクロ波伝送は線路の損失及びイ



図 1 13.56MHz による液中プラズマ (RF 電力: 300W, 純水, 対向電極)

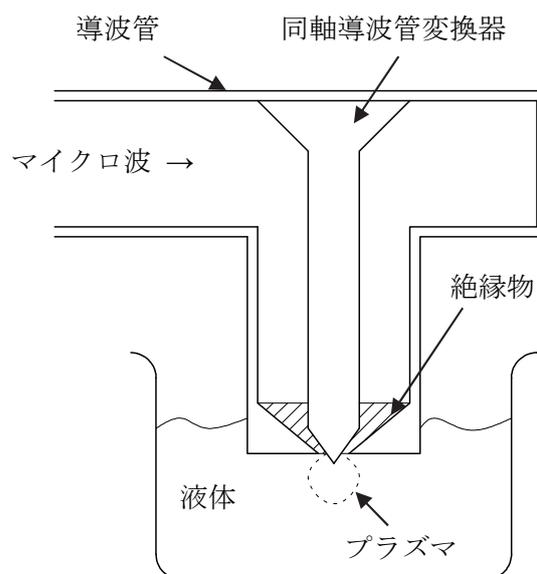


図 2 マイクロ波液中プラズマの構成図

ンピーダンス整合などの条件が厳しくなってくるので、導波管により供給する。6)

図2に装置の概要を示す。導波管は液中で放電を起こさせる高い電界を得ることは困難なので、導波管で伝送した後に同軸導波管変換器を通し、同軸に変換し、その先端をテーパーで小さくしていくことにより、マイクロ波電界を一点に集中させ、発泡、プラズマ生成している。

4. 発生方法によるプラズマの違い

発生方法によって、プラズマのパラメータは異なっているようである。硫酸銅から酸化銅ナノ粒子を生成する場合、マイクロ波液中プラズマでは、水酸化ナトリウム等を滴下して、pH=11前後に調整する必要があるが、ソリューションプラズマではpH調整は不要である。これは、酸化還元電位の差であると考えられ、その原因は、電子エネルギーの差にあるように思われる。すなわち、マイクロ波液中プラズマ内の電子エネルギーが小さい、正確にはEEDF(電子エネルギー分布関数)に違いがあるためと考えられる。真空中のプラズマにおいては、電界が短い時間で入れ替わるマイクロ波プラズマの電子エネルギーの平均は低いことが確認されている。しかしながら、液中の気泡内では、大気圧あるいはそれ以上の圧力となっているため電子の平均自由行程が極めて短く、直流、RFおよびマイクロ波の差は無いと考えられている。故に電子エネルギーの差に根拠を求めようとすれば、測定して実証するしかない。

液中プラズマにおいては、プラズマ密度、電子温度といった基本的なプラズマパラメータは、直接的な方法ではいまだに測定されていないと思われる。これは、プラズマが局所的で不安定な気泡中にあり、さらに電極に接触して発生しているため、プローブを挿入しにくいことが一番の障害になっていると考えられる。溶媒が水の場合、水素の発光スペクトルが観測される。その

広がりや $H\beta/H\alpha$ 比からいくつかの仮定を経て予測することは可能であるが、研究を進める上で直接的な測定は必要であろう。

5. まとめに代えて

液中に発生させたプラズマについて、その種類と用途および性質について、概要をまとめた。産業への応用を考える上で、プラズマパラメータは重要であるが、測定が困難であるため、現在まで報告例がない。本研究室でも引き続き測定を試みていく。

参考文献

- 1) R. Saito, H. Sugiura a, T. Ishijima, H. Toyoda “Influence of temperature and pressure on solute decomposition efficiency by microwave-excited plasma”, *Current Applied Physics* 11 (2011) S195-S198
- 2) G.W. Yang “Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals”, *Progress in Materials Science* 52 (2007) 648-698
- 3) 秋山秀典, 勝木淳, 浪平隆男, 石橋和生, 清崎典昭, “4. パルスパワー生成水中ストリーマ状放電プラズマによる湖沼浄化”, *J. Plasma Fusion Res.* Vol.79, No.1 January 2003, 26-30
- 4) I. Prasertsunga, P. Chutinate, A. Watthanaphanit, N. Saito, S. Damrongsakkul, “Conversion of cellulose into reducing sugar by solution plasma process (SPP)” *Carbohydrate Polymers* 172 (2017) 230-236.
- 5) Fadhli Syahrial, Shinfuku Nomura, Shinobu Mukasa, Hiromichi Toyota, Kei Okamoto “Synergetic effects of radio-frequency (RF) in-liquid plasma and ultrasonic vibration on hydrogen production from glucose” *International journal of hydrogenenergy* 40(2015)11399-11405
- 6) Susumu Sato, Kunihiko Mori, Osamu Ariyada, Hyono Atsushi, Tetsu Yonezawa, “Synthesis of nanoparticles of silver and platinum by microwave-induced plasma in liquid” *Surface and Coatings Technology*, 206 (2011) 955-958