

## 五酸化二窒素のその場プラズマ合成装置開発とバイオ応用への展開

## Development of Air Plasma Device for On-site Production of Dinitrogen Pentoxide and Its Bio-applications

佐々木 渉太, 高島 圭介, 金子 俊郎  
Shota Sasaki, Keisuke Takashima, and Toshiro Kaneko

東北大院工  
Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.

## 1. はじめに

近年, 大気圧プラズマを多方面 (医療・農業・環境・材料分野等々) に応用する機運が高まっている。特に, 大気圧空気プラズマは, 無尽蔵な資源である空気から, 所望の活性種を電氣的にその場合成することが可能であり, 持続可能な分散型アプリケーションへの組込が容易であることから, 大きな注目を集めている。

代表的な大気圧空気プラズマの活用の一つに, オゾン ( $O_3$ ) 生成がある。殺菌・消臭などの幅広い用途に活用できる  $O_3$  を, 十分な選択比でその場合成可能な空気プラズマ技術は大変重宝され, 現在も世の中で広く使われている。一般に, 空気プラズマで生成される活性種の組成は, ガス温度に強く依存することが知られている (図 1) [1]。乾燥空气中放電は, 十を超える活性種を同時に生成するが, 安定でかつ主に生成できる活性種は, ガス温度が低温から高温になるに従って,  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $NO$  と移り変わっていく, 3 種類程度であった。このように, 大気圧空気プラズマで選択合成可能な活性種は限定的であり, このことが空気プラズマの応用性を大きく制限する要因の一つであった。そのため, より活性種の制御性に優れた (新しい活性種を選択合成が可能な) プラズマ源の開発が求められている。

2. 五酸化二窒素 ( $N_2O_5$ ) 選択合成プラズマ源

筆者らは, これまでに, 空気プラズマ活性ガスの化学反応経路解明と農業応用開発に取り組んできた [2, 3]。その過程で, 五酸化二窒素 ( $N_2O_5$ ) が,  $O_3$  とは全く異なる特異な反応性を

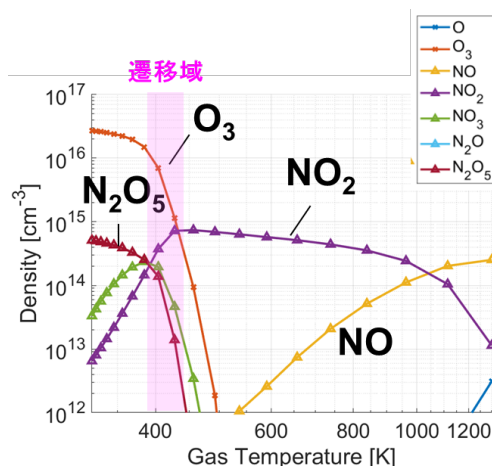
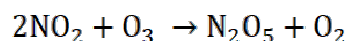


図 1. 0 次元化学反応シミュレーションによる各活性種密度のガス温度依存性. 一定の N ラジカル・O ラジカル供給を仮定し, 安定後密度を图示.

示し応用上重要な役割を担うことや, 主要な生成経路が, 以下のような  $O_3$  と  $NO_2$  の反応に由来することを明らかにしてきた。



従って,  $O_3$  や  $NO_2$  をバランス良く生成することが,  $N_2O_5$  選択合成の重要であることに気づいた。しかしながら, 図 1 に示すように,  $O_3$  と  $NO_2$  の生成は, トレードオフの関係にあり, 同時に生成できるのは, わずかな温度変化にも敏感に反応し, 活性種密度が急激に変化する遷移域のみである。この領域で活性種密度を安定させるのは至難の業であり, 図 1 から  $N_2O_5$  密度を, 他活性種よりも高く合成することが困難であることが分かる。そこで, 筆者らは  $O_3$  を専門に合成する低温プラズマ反応器と  $NO$ ,  $NO_2$  を専門に合成する高温プラズマ反応器に分け, 後にガス混合する手法を着想し,  $N_2O_5$  の選択合成を実現した [4]。図 2 に,  $N_2O_5$  選択合成プラズマシステムの概略図を示す。

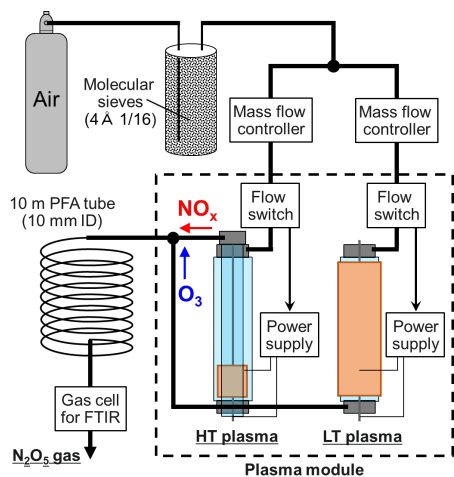


図 2.  $N_2O_5$  選択合成プラズマシステムの概略図[4].

空気を極乾燥状態にし、放電電力の調整のみでガス温度制御された低温/高温プラズマ反応器を通すことで、 $O_3$  と  $NO/NO_2$  を選択合成する。その後、十分な反応時間を与える混合反応器に導入することで、他活性種よりも 10 倍以上高い密度で  $N_2O_5$  を選択合成することが可能である。図 3(a)には、 $N_2O_5$  選択合成時の典型的な FT-IR スペクトルを示す。また、図 3(b)のように、本システムはプラズマ反応器への電源供給のみで、 $O_3$ 、 $NO/NO_2$ 、 $N_2O_5$  の選択供給を切り替えることができる。

### 3. $N_2O_5$ とそのバイオ応用

$N_2O_5$  は、非常に高い酸化・ニトロ化能を有しており、常温では固体の物質であるが、蒸気圧が高くおよそ  $32^\circ C$  で昇華する。別名「無水硝酸」とも呼ばれ、吸湿性が非常に高く（水と反応しやすく）、反応後はすぐに硝酸と変換される。ガス状  $N_2O_5$  も、水との反応性が極めて高く、かつ室温で分解するため、保管が非常に困難な物質である。従って、工場等での集中生産には不向きであり、 $O_3$  と同様、プラズマ技術でその場合成する価値がある物質であると言える。また、その入手性の低さから、生物へ  $N_2O_5$  を作用させた研究報告例は、数例しかない。そのため、 $N_2O_5$  のバイオ応用研究は、全く未知の領域といえる。

本研究グループでは、 $N_2O_5$  の基礎特性を調べるとともに、応用研究を強く推進しており、特に殺菌やウイルス不活化、薬剤合成、植物免疫活性化などへの活用を狙っている。最近では、バクテリオファージやヒトカゼコロナウイル

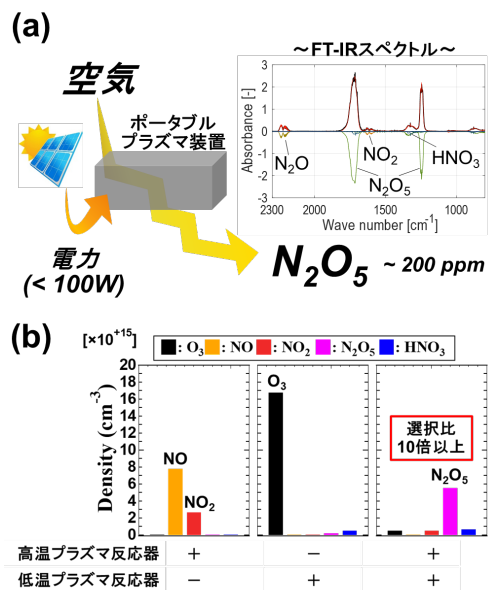


図 3.(a) 空気からの  $N_2O_5$  選択合成と典型的な FT-IR スペクトル. (b) 各プラズマ反応器の ON/OFF スイッチングによる活性種組成制御.

スを  $N_2O_5$  処理した実験において、有望な結果が得られつつあり、明瞭な殺菌作用を有することが判明してきた。さらに、 $N_2O_5$  は、植物の 3 大栄養素である窒素(N)・リン(P)・カリウム(K)の中の N 原子を 2 つ有する物質であることから、農業応用への展開にも注力している。共同研究を推進し、 $N_2O_5$  は植物に対するガス状窒素源として機能することや、植物の病害抵抗性を上昇させる免疫活性効果があることが実験的に確かめられた [5]。今後も、プラズマ合成  $N_2O_5$  の応用を広く展開していこうと考えている。

実際の講演では、プラズマ活性ガスの化学反応経路に関する詳細と  $N_2O_5$  のバイオ応用に関する最新結果を示し議論する予定である。

#### 参考文献

- [1] A. Fridman, *Plasma Chemistry* (Cambridge University Press, 2008).
- [2] Y. Kimura, K. Takashima, S. Sasaki, and T. Kaneko, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **52** (2019) 064003.
- [3] K. Shimada, K. Takashima, Y. Kimura, K. Nihei, H. Konishi, and T. Kaneko, *Plasma Process. Polym.*, **17** (2020) e1900004.
- [4] S. Sasaki, K. Takashima, and T. Kaneko, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **60** (2021) 798.
- [5] D. Tsukidate, K. Takashima, S. Sasaki, S. Miyashita, T. Kaneko, H. Takahashi, and S. Ando, *PLOS ONE*, **17** (2022) e0269863.