# 小特集

# 水中難分解性物質の低環境負荷処理に挑戦する 放電プラズマ技術

Recent Plasma Technologies for Removal of Persistent Chemicals in Water without Environmental Impact

# 1. はじめに

#### 1. Introduction

白藤 立 SHIRAFUJI Tatsuru 大阪公立大学大学院工学研究科 (原稿受付:2023年11月15日)

人類がめざす豊かで持続可能な未来社会の実現のため に、国連によって地球規模の17の開発目標であるSDGs (Sustainable Development Goals)が2015年9月25日の 国連総会で採択された[1].現在、さまざまな科学・技術 に関する研究・開発が推進されているが、その多くがこ のSDGsの一翼を担うことを将来ビジョンとして掲げてい る。例えば、日本学術会議が2023年9月25日に公開した 「未来の学術振興構想(2023年版)」には19のグランドビ ジョンが示されているが[2]、そのすべてが何らかの形で SDGsの達成に向けた取り組みと関連している。

近年の低温プラズマ技術に関する研究・開発は、半導 体デバイス、エネルギー、リサイクル、環境、健康、医療、 バイオ、生命、食料、農林水産業、宇宙進出など、多岐 にわたる応用に向けて推進されている.これらの応用技 術は、間接的なものも含めると、ほぼすべてのSDGsに関 連した重要な技術であると位置づけられ、先述の日本学 術会議のグランドビジョンにおいても、その重要性が示 されている[2].

本小特集では、そうした多様な低温プラズマ応用技術 の中でも、SDG 6: Clean Water and Sanitation (目標 6: 安全な水とトイレを世界中に)の達成に関連する技術に 関する最近の研究・開発の動向を紹介していただいた.

第2章(東京工業大学の竹内らの研究紹介)では,水 処理を目的として開発されてきた様々な水中放電・水面 上放電の形態がまとめられている.また,近年社会的問 題となっている難分解性の有機フッ素化合物類(Per- and polyfluoroalkyl substances: PFAS)が,本章で紹介され ているプラズマ生成方式を用いると、極めて高効率に分 解可能であることが示されている.これは、プラズマの 作用が最も強く及ぼされるのがプラズマと接触する液体 界面であることと、PFASが気液界面に集まる界面活性剤 としての性質を有していることをうまく組み合わせたこ とによる.

第3章(大阪公立大学の白藤らの研究紹介)では、プ ラズマと液体の接触によって引き起こされる液中反応の 高効率化に向けた取り組みが紹介されている.本章では、 プラズマからの直接的な作用を受けるのが界面近傍だけ であることから、プラズマと接する液体の厚みを薄くし、 プラズマとの接触面積を大きくするという高効率化手法 が紹介されている.その具体的方法として、多数のマイ クロプラズマと液体が三次元的に接触する形態と、マイ クロコンタクターと呼ばれる気液分離膜を利用した形態 が紹介されている.

第4章(岩手大学の高橋らの研究紹介)では、水中放電 プラズマを効率よく生成するための電圧印加方式や電源 装置に関する研究・開発の成果が紹介されている。本章で は、電圧印加方式としてナノ秒からマイクロ秒の間に高 エネルギーを放出するパルスパワーの活用が有効である ことが示されている。プラズマを用いた液体処理の方式 には、液中での放電と液面上での放電の二種類があるが、 主に処理効率が高い液面放電方式に適したパルスパワー 発生方式、パルス発生回路、その設計手法が紹介されて いる。さらに、近年になって実用化されたSiC MOSFET (Metal-oxide-semiconductor field effect transistor)を用

Department of Physics and Electronics, Osaka Metropolitan University, OSAKA 558-8585, Japan

author's e-mail: shirafuji@omu.ac.jp

いた電源システムも紹介されている.SiC MOSFETが利 用可能となったことにより,従来のSi MOSFETでは到達 できなかった高周波領域を活用できるとともに,電源で のエネルギー損失低減により水処理装置全体の高効率化 が実現される.

第5章(金沢工業大学の大澤らの研究紹介)では、オ ゾンを含む気泡中でのパルス放電を用いた有機物分解(イ ンジゴカルミン水溶液の脱色や水中微生物の殺菌)の手 法が紹介されている.本章では、当該手法を用いた場合に、 オゾンだけによる処理効果とオゾンなしの水中気泡中パ ルス放電処理の効果の単純な足し算では説明できない相 乗効果が得られることが示されている.その主たる要因 としては、両者が組み合わされた時にのみ生じる酸素原 子の新たな生成経路の形成(オゾンの電子衝突解離)が 考えられている.

第6章(三菱電機の生沼らの研究紹介)では、放電プ

ラズマによる水処理技術の社会実装をめざしている企業 の取り組みが紹介されている.第2章から第5章までの 研究は,原理実証を主な目的とした研究である.こうし た技術を本格的に社会実装するためには,低コスト化と 大容量化が必須となる.本章では,実際の産業廃水処理 への適用を見据え,エネルギー効率の向上と装置大容量 化の観点に基づいて企業で開発されている放電プラズマ 水処理技術が紹介されている.

#### 参考文献

- [1] https://sdgs.un.org/
- [2] 日本学術会議:提言未来の学術振興構想 (2023年版)(日本学術会議,東京,2023).
  https://www.scj.go.jp/ja/info/kohyo/kohyo-25-t353-3.
  html

# • 小特集 水中難分解性物質の低環境負荷処理に挑戦する放電プラズマ技術

# 2. 水中放電プラズマ生成技術の発展と難分解性有機物処理

#### 2. Development of Technologies for Generation of Discharge Plasmas in Water and Treatment of Persistent Organic Compounds

竹内 希 TAKEUCHI Nozomi 東京工業大学 (原稿受付: 2023年11月22日)

水中に発生させたストリーマ放電による OH ラジカルの生成が確認されて以降,プラズマを用いた水中難分 解性有機物分解の研究が盛んに行われるようになった.分解効率向上を目的として種々のプラズマ方式が用いら れ、基礎過程の理解が進むと同時に、処理容量の拡大のためのプラズマ並列生成技術なども発展してきた.分解 対象としては、オゾンでは分解できず、より酸化力の強い OH ラジカルで分解が可能な酢酸などのモデル物質が 多く用いられてきた.一方、近年問題になっている有機フッ素化合物類 PFAS の代表的な物質である PFOS (ペ ルフルオロオクタンスルホン酸、C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>SO<sub>3</sub>H)に対しては、OH ラジカルを用いた水処理手法が有効ではないが、 プラズマによる高速・高効率な分解が可能であることが見いだされた.これは、界面活性剤である PFOS が、プ ラズマが生成されている気液界面に吸着する性質を有し、プラズマにより発生した電子・イオンなどの高エネル ギー粒子や溶存電子による分解や、プラズマ中での熱分解が可能であるためと考えられる.

#### Keywords:

plasma, OH radical, PFAS, PFOS, surfactant, adsorption

#### 2.1 はじめに

誘電体バリア放電プラズマを用いたオゾン発生器が 1857年に発明された.オゾンは水中の有機物を分解し, 臭気の除去や脱色が可能であることから,オゾン発生器 が多くの水処理施設に導入され,オゾンを用いた水処理 技術の普及が進んでいる.一方で,酢酸や抗生物質,農 薬の一部は,オゾンでも分解できない難分解性有機物で あり,このような難分解性有機物の分解技術として,プ ラズマにより生成したOHラジカルを利用する促進酸化処 理の研究が盛んに行われるようになった.プラズマを用 いた水処理技術に関しては,これまでに多くのレビュー 論文が出版されている[1-5].

水処理を目的として、図1に示すような様々なプラズ マ方式が用いられている.同じ電極構成であっても、生 成されるプラズマの特性や有機物分解特性は印加する電 圧のパラメータにも大きく影響される.一例として、プ ラズマを用いた色素分解効率の比較がなされており、分 解効率には処理法によって4桁以上の差異があることが 報告されている[6].よって、効率的な分解処理のために は、対象とする有機物の種類や処理水の導電率に合わせ て、適切な電極構成・電源を選定する必要がある.また、 水処理技術の実用化を見据えた場合、高い分解効率を達 成することはもちろんのこと、大量の処理水に対応可能 な大容量化が求められる.

大容量化のためには二つの方策が考えられる. 一つは 投入電力の増大が容易なプラズマ方式を選定することで, 例えば水を熱プラズマ状態にしてプラズマジェットのよ うな反応性熱流体とする、水プラズマの実用化が進めら れている[7]. もう一つは、プラズマを並列生成すること である.通常、プラズマは電流が増えると維持電圧が低 下する, 負の抵抗特性を有するため, 単純に電極対を並 列化してもプラズマを並列に生成することができない. そこで,バラスト抵抗やバラストインダクタ,または, バラストキャパシタを電源と高電圧電極との間に直列接 続することで、プラズマの並列化がなされている[8-11]. 著者らは、バラストキャパシタを用いて水中気泡内プラ ズマを並列化して、難分解性有機物である酢酸の分解や [12, 13], 後述する有機フッ素化合物 PFOS (ペルフルオ ロオクタンスルホン酸,  $C_8F_{17}SO_3H$ ), PFOA (ペルフル オロオクタン酸, C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COOH)の分解を行っている[10, 11]. その他、立ち上がりの速いパルス電圧を利用したプ ラズマ並列生成もしくは線電極での長尺プラズマ生成や [14], 誘電体バリア放電を利用した大面積プラズマ生成 がなされている[15].少し変わったところでは、図1(e) に示したダイヤフラム放電プラズマ方式でのプラズマ並 列生成がある[16]. この方式では、微小孔をあけたセラ ミクス板によって処理水を2つの領域に隔て、それぞれ の領域に設置した電極間に高電圧を印加する.処理水に

Department of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Institute of Technology, TOKYO 152-8552, Japan

 $author's {\it e-mail: takeuchi@ee.e.titech.ac.jp}$ 



図1 様々なプラズマ方式,(a)水中プラズマ,(b)水面上プラズ マ,(c)水中気泡内プラズマ,(d)噴霧液滴中プラズマ,(e) ダイヤフラム放電プラズマ(またはピンホールプラズマ).

電流が流れると、電流密度が高い微小孔部で処理水が蒸 発して気泡が発生し、気泡内部に強電界が印加されてプ ラズマが生成される.微小孔を並列にあけると、処理水 の導電率が高いときには微小孔部の処理水のインピーダ ンスがプラズマのインピーダンスより低くなり、プラズ マの並列生成が可能となる.著者らは、過酸化水素の高速・ 高効率生成を目的として多並列ダイヤフラム放電プラズ マを用いて、これとオゾナイザにより生成したオゾン供 給を組み合わせたプラズマ・オゾン併用方式により、OH ラジカルを用いた高速・高効率水処理技術の実現を目指 している.

酢酸など多くの難分解性有機物はOHラジカルにより分 解可能である一方で、強固なC-F結合を有する有機フッ 素化合物PFAS(ペルフルオロアルキル化合物およびポ リフルオロアルキル化合物)の一部については、OHラジ カルを用いた水処理手法が有効ではないことが知られて いる.本稿では、近年規制が厳しくなっている代表的な PFASであるPFOS、PFOAを対象として、プラズマ技術 を用いた分解手法の特徴について紹介する.

#### 2.2 プラズマによる PFAS 分解の特徴

水中気泡内プラズマを21並列で生成して,PFOSの分 解を行った[10,11]. 図2に水中気泡内プラズマの模式 図,21並列水中気泡内プラズマリアクタを用いたPFOS 分解装置の構成,および,実際のプラズマの写真を示す. セラミクス板にあけた微小孔を通してアルゴンガスを処 理水中に供給し,微小孔から連続的に直径2~4 mm程度 の気泡を発生させる.高電圧電極を微小孔下部に設置し, 処理水を接地して,気泡内部にプラズマを生成する.高 電圧電源には高周波両極性矩形波電源を用いており,電 源と高電圧電極との間に100 pFのバラストキャパシタを 挿入して,21 個のプラズマを安定に並列生成している.

両極性矩形波電圧の周波数を20 kHz, プラズマへの投入電力を120 Wとして,初期濃度50 mg/L,水量1 Lの PFOS 溶液の処理を行った.処理水中のPFOS 濃度と, PFOS 分解に伴って処理水中に脱離するフッ素イオン濃度の時間変化を図3 に示す.処理時間1200分で96%の PFOS が分解できた.分解副生成物として,処理水中には



図 2 21並列水中気泡内プラズマによる PFOS 分解.



図3 PFOS 濃度およびフッ素イオン濃度の時間変化[11].

PFCAs (ペルフルオロカルボン酸類) ( $C_nF_{n+1}$ COOH,  $n = 1 \sim 7$ ) と, PFOS中のフッ素イオン原子が一つ水素原 子に置き換わったもの(ここではH-PFOSと示す)が[11], 気中にはCHF<sub>3</sub>やC<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>などのフッ化炭素ガスが生 成されることがわかっている[17].処理前のPFOSに含ま れるフッ素量に対する,処理中のPFOS, PFCAs,およ びフッ素イオンに含まれるフッ素量の割合をフッ素マス バランスとして図4に示す.定量できていないH-PFOS やフッ化炭素ガスの生成により一時的にマスバランスが 低下するが,処理が進むとこれら副生成物も分解可能で あることから,処理時間1200分のPFOSが96%分解され た時点で,約92%のフッ素がフッ素イオンとして処理水 中に脱離していることがわかる.

図5の上部に示すように、PFOSなどの界面活性剤は疎 水基と親水基を有し、疎水基を気相に向けて気液界面に 吸着する性質がある。図5の下部には、動的表面張力計 を用いて測定した、新たに気液界面が形成されたときの PFOSによる表面張力の低下と、そこから計算したPFOS



 図4 PFOS 分解中のフッ素マスバランスの時間変化([11]から 改変).



図5 PFOS の吸着による表面張力の変化とそのときの PFOS 分子の界面過剰濃度([18]から改変).

分子の界面過剰濃度(気液界面におけるPFOS分子の濃度)の時間変化のグラフを示す.界面におけるPFOSの モル分率は、プラズマによる分解を考慮しても処理水バ ルク中の約330倍と非常に高いことから、プラズマ中の高 エネルギー粒子が効率的にPFOS分子を分解することが できると考えられる[18].

図6に、著者らが提案しているPFOS分解反応過程を 示す.界面活性剤としての性質から、PFOS分子はプラズ マが生成される気液界面に吸着する.一部のPFOS分子 は、プラズマからの熱流束による水の蒸発に伴って、プ ラズマ中に輸送されて熱分解されると考えられる.また、 気相に突き出た疎水基の炭素鎖に対して、高エネルギー の電子やイオンなどの衝突による分解が起こると考えら れる.こうして生成されたフッ化炭素ガスは、OHラジカ ルによる酸化と水素ラジカルによる還元によって、最終



的に二酸化炭素ガスと処理水中のフッ素イオンへと変換 され、また、SO<sub>3</sub>ガスも硫酸として処理水中に補足されて 硫酸イオンとなり、これらが最終生成物として得られて いると考えられる、著者らはPFOAについても同様の分 解過程を提案している[19].

Thagard らは、PFOA を含む様々な有機物に対するプ ラズマ処理を行い、界面活性剤に対して分解速度が大き い傾向があることを報告している[20]. 気液界面での濃 度が高い界面活性剤に対しては、プラズマにより生成さ れた電子やイオン、OH ラジカルが、気相中もしくは気液 界面において反応することが可能であるとし、特にPFOA について、気相中における分解が主であると結論づけて いる. また最近は、PFOS・PFOA分解における溶存電子 の影響がThagardらやParadisiらのグループにより報告 されている[21,22]. 界面活性と分解速度の関係について は、炭素鎖の長さが異なる PFCAs を用いて著者らも調査 を行った[23,24].液相バルク中での分解反応を利用する 過硫酸を用いた手法では、炭素鎖長によらずほぼ一定の 分解速度であったのに対して、水面上プラズマを用いた 場合には、炭素鎖が長い界面活性の強い PFCAs の方が大 きな分解速度が得られており、プラズマ処理における界 面活性剤の分解反応が気液界面で起こっていることが示 された.

様々なPFOS分解方式について、処理水量 $V_{\rm s}$ [L]のとき に、PFOS濃度を50%まで低減するために必要なエネル ギー $E_{50}$ [kWh]を算出し、PFOSの分解効率 $\eta$ [L/kWh]を  $V_{\rm s}/E_{50}$ で算出して比較した結果を図7に示す、21並列プ ラズマ処理は他方式に比べ高い効率を達成しており、こ の主要因は図7の右図に示したように、高濃度で気液界 面に吸着したPFOS分子に対して、プラズマを直接作用 させられるためであると考えている。

#### 2.3 今後の展望

著者らの研究グループでは、「POPs条約(残留性有機 汚染物質に関するストックホルム条約)」や日本の「化学 物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)」に よるPFOS・PFOAの規制が始まった2009年頃から、プ ラズマを用いたPFOS・PFOA分解の研究を開始した.当



図7 PFOS 分解効率の比較([5]から改変).

初は工場廃水や泡消火器の消火剤を想定して、50 mg/L程 度の比較的高濃度のPFOS・PFOA分解を行ってきた.し かしながら,近年は世界的にPFASの規制が厳しくなっ ており,日本でも2020年におけるPFOSとPFOAの合算 値として,水道水の暫定目標値が50 ng/Lと非常に低い値 となっている.また,当初は規制対象となっていなかっ たような短鎖のPFASも規制対象となりつつある.今後 は,低濃度や低界面活性のPFASに対するプラズマ処理の 有用性を調査していく必要がある.また,図8に種々の プラズマ方式によるPFOS分解速度・分解効率の比較を 示すが,プラズマを用いた手法でも,その装置構成や電 源の種類により,分解性能に大きな差異が見られる[25]. 界面活性によるPFASの気液界面への吸着だけでなく,プ ラズマ反応場に,いかに効率的にPFAS分子を輸送するか が,分解性能の向上に重要な要件であると考えている.



図8 種々のプラズマ方式における PFOS 分解の比較, (a)分解 速度, (b)分解効率[25].

#### 2.4 まとめ

プラズマを用いた水処理技術は、基本的に電気エネル ギーがあれば運用可能であることから、分散型のオンサ イト処理に適していると考えている。従来のOHラジカル を用いた難分解性有機物分解技術としてはもちろんのこ と、環境残留性や生体内蓄積性の高さや毒性から、その 対処が喫緊の課題となっているPFASの分解処理におい ても有用な技術として、世界的に研究が進められている。

#### 参考文献

[1] M.A. Malik et al., Plasma Sources Sci. Technol. 10, 82

(2001).

- [2] B.R. Locke et al., Eng. Chem. Res. 45, 882 (2006).
- [3] J. Foster *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **40**, 1311 (2012).
- [4] M.A. Malik *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 82 (2001).
- [5] N. Takeuchi and K. Yasuoka, Jpn. J. Appl. Phys. 60, SA0801 (2021).
- [6] M.A. Malik, Plasma Chem. Plasma Process. 30, 21 (2010).
- [7] M.-H. Yuan *et al.*, Environ. Sci. Technol. 44, 4710 (2010).
- [8] 林 竜一 他:電気学会論文誌 A 132, 767 (2012).
- [9] H. Obo et al., IEEE Trans. Plasma Sci. 41, 3634 (2013).
- [10] 大保勇人 他: 電気学会論文誌 A 135, 310 (2015).
- [11] H. Obo et al., Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol. 9, 62 (2015).
- [12] N. Takeuchi *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 27, 055013 (2018).
- [13] T. Watanabe *et al.*, Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol. 14, e02001 (2020).
- [14] G. Tang et al., Plasma Fusion Res. 11, 2406025 (2016).
- [15] Y. Matsui *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 20, 034015 (2011).
- [16] 渡辺泰一他:静電気学会誌 45, 155 (2021).
- [17] K. Tachibana *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. 42, 786 (2014).
- [18] N. Takeuchi *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **39**, 3358 (2011).
- [19] N. Takeuchi et al., J. Phys. D 47, 045203 (2014).
- [20] S.M. Thagard et al., J. Phys. D 50, 014003 (2017).
- [21] G.R. Stratton *et al.*, Environ. Sci. Technol. **51**, 1643 (2017).
- [22] M. Saleem et al., Chemosphere 307, 135800 (2022,).
- [23] 松谷有里子 他:電気学会論文誌 A 132, 1027 (2012).
- [24] 北川 譲 他:電気学会論文誌 A 134, 591 (2014).
- [25] N. Takeuchi *et al.*, Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol. 14, e02006 (2020).

# 小特集 水中難分解性物質の低環境負荷処理に挑戦する放電プラズマ技術 3. 多孔体を活用したプラズマ液界面プロセスの開発

### 3. Development of Plasma-Liquid Interface Processes Utilizing Porous Materials

白藤 立 SHIRAFUJI Tatsuru 大阪公立大学大学院工学研究科 (原稿受付: 2023年11月20日)

プラズマ液界面反応プロセスの大容量液体処理への対応と高効率処理に向けて研究開発を行っている2種類 の方法を紹介する.まず,液中に多孔質を導入することにより液体とプラズマが接する領域を3次元的に広げ, 界面反応を促進する液中プラズマの大容量化について述べる.次に,化学工学分野にて活用されている「気体は 通すが,液体は通さない」という性質を持つ気液分離膜(マイクロコンタクター)の概念をプラズマ液界面反応 プロセスに適用し,有機物分解処理を行った結果を紹介する.

Keywords:

plasma, liquid, interface, porous material, gas-liquid separator, micro-contactor

#### 3.1 はじめに

プラズマプロセスはエレクトロニクスを支える半導体 デバイスの製造に不可欠なプロセス技術として発展して きた. その多くは、大気圧以下の低圧で得られる低温プ ラズマを活用している.一方、1988年の岡崎らによる大 気圧グロー放電の発見を契機として[1]、大気圧下での低 温プラズマの研究が活発化し、大きく進展した[2].これ により、減圧プラズマプロセスでは処理対象として想定さ れていなかった液体までもがプラズマ処理の対象になっ た[3].そして、プラズマプロセス技術の適用先は、環境 浄化、農林水産業、医療、バイオ、溶液化学との融合など、 多岐にわたる分野に波及することとなった [4-11].

これらの分野の発展は、持続可能な開発目標 (sustainable development goals: SDGs)の達成に向けた 世界的な取り組みにおいても望まれていることから、液 体関連プラズマの研究が国内外において活発に行われる ようになってきた.こうした研究は、現時点では、「こん なことも、あんなこともできます」という原理実証の段 階にあると思われる.将来的に液体関連プラズマの技術 を社会実装する際には、大容量化や高効率化などの課題 も解決する必要がある.

その際,液体処理に特有の状況について考慮しておく 必要がある.図1はプラズマと液体が接する界面の様子 を模式的に描いたものである[12].旧来の固体表面を処 理対象としていたプラズマプロセスでは,最表面だけを 処理すればよかった.これに対し,液体処理の場合には, 界面の下の深いところにも処理対象物が存在する.紫外 線や安定化学種は,比較的深い領域にまでその影響が及 ぶが,プラズマプロセスだからこそ供給できる活性種に ついては,界面の極近傍でしかその効果を発揮すること ができない.プラズマを用いた液体処理の大容量化や高 効率化をめざす場合には,上記のような液体特有の状況 に対応した処理方法や装置構造を考える必要がある.

本章では、こうした社会実装の際に顕在化する課題を 解決できる装置の形態が如何にあるべきか、という点に 目を向けた筆者らの取り組みについて紹介する.

#### 3.2 プラズマ液界面プロセスの各種形態と課題

様々な装置形態がプラズマによる液体処理のために考



Department of Physics and Electronics, Osaka Metropolitan University, OSAKA 558-8585, Japan

 $author's {\it e-mail: shirafuji} @omu.ac.jp$ 

案されてきた.具体的な装置の形態については,解説論 文を参照されたし[4,5,9,10,13-15]. これまでに考案さ れている形態の多くは,図2(a)に示した液中の0次元的 なプラズマ(つまり液体にとっては「点」のようなプラ ズマ)と,図2(d)に示した2次元的な液面上のプラズマ を用いたものに分類される.これらの形態は比較的容易 に実施可能であるため,原理実証を目的とした研究段階 において活用されている.

しかし、上記の形態ではプラズマ液界面から見た液体 が厚い(または、深い).そのため、界面活性剤のように 気液界面に処理対象物が集中する場合を除くと[16-18]、 プラズマからのダイレクトな効果が及ばない液体が大量 に存在するという欠点を有する.この欠点を回避するた めの常套手段は液体の撹拌である.しかし、さらなる改 善を望む場合には、この欠点の原因である「S/V比が小さ い」という点を改善する必要がある.ここで、Vは液体の 体積であり、Sはプラズマ液界面の面積である.S/V比を 大きくしたい場合には、図2の(b1)、(b2)、(e)のように すればよい.具体的には、処理対象の液体を微細液滴に する[17,19-21]、微細液流にする[22,23]、薄い液膜にする [24,25]という報告例がある(目的が異なる場合もあるが).

一方、Vが小さいことによるスループットの減少を克服 する方法としては、液体が流れる系で連続的に処理する 方法がすでに上記の例で採用されている.もしくは、図2 の(c1),(c2),(f)のようにプラズマ液界面を多数化する などが考えられる.図2(c1)は、マクロなプラズマ中に 多数の微細液滴やシャワーのような多数の微細液流が存 在する形態である[17,20].図2(c2)は、橘が提唱したマ イクロプラズマ[26,27]がマクロな液体中に存在する形態 である.図2(f)は、図2(e)を多段にしただけであるが、 コンパクトにするためには、液体厚を薄くするとともに、 プラズマ生成箇所の厚みも薄くすることが望まれる.

これらの中で,液体と接するマイクロプラズマを多数 生成する図2(c2)の形態については、多孔質セラミック や多穴ピンホールを用いた具体例が報告されている[28-33].ただし、プラズマが2次元的に配置されているため、 プラズマが生成される面と接触する液体の厚みが厚いと、



 図 2 液体を処理するためのプラズマ装置の形態. (a) S/V 比の 小さい液中プラズマ. (b1) S/V 比の大きい液中(または 液流中)のプラズマ. (b2) S/V 比の大きいプラズマ中の 液滴(または液流). (c1) (b1)の多数化版. (c2) (b2)の多 数化版. (d)厚い液と接するプラズマ. (e)薄い液と接する プラズマ. (f) (e)の多数化版.

やはりS/V比が小さいという課題が残る.理想的には,多数のマイクロプラズマが液体中に3次元的に分布している形態が望ましい.しかし,後述するように,その実現はそれほど容易なことではない.こうした状況の中で, 筆者らはプラズマを用いた液体処理を以下のような状態で実現できないかを検討してきた.

- 多数のマイクロプラズマが液体と接触する.
- S/V比が大きい.

本章では、上記の目標を達成するために行った筆者らの 取り組みについて紹介する.

#### 3.3 先達に学ぶ

筆者の研究紹介をする前に、まず、筆者が研究を進め るうえで大きな気づきを与えてくれた堀井の報告を紹介 する.多数のマイクロプラズマが液体中に3次元的に分布 している形態(図2(c2))は、液中に微細気泡を多数導 入し、気泡内にマイクロプラズマを生成することができ れば達成できると思われる.しかし、これが極めて困難 であることを、堀井が1973年にすでに明らかにしていた [34].図3は、堀井が報告した論文中の実験装置の概念 図である.堀井の報告をまとめると以下のようになる.

- (1)液中に浮遊する気泡に図3(a)のように電圧を印加しただけでは気泡内にプラズマは生成されない.これは、完全に液体で囲われた気泡内における初期電子の供給が極めて貧弱であることによる(水蒸気や水面での電子付着による).一方、図3(a)の状況でX線を照射すると気泡内にプラズマが生成される.これは、X線照射によって気泡内の初期電子不足を解消したことによる.
- (2) 図3(b)のように固体と接する気泡内では、X線照射が 無くてもプラズマが生成される.これは、固体表面か らの電子放出が初期電子不足を解消したことによる.

(1)から、図2(c2)を実現することが容易ではないこと がわかる.筆者は、(2)から、連続多孔質誘電体内に気泡 と液体が混在している状態を作れば、図2(c2)に近い形態 の実現が可能と考えた.以下では、その実現のために行っ た筆者の取り組みを紹介する.

#### 3.4 2次元的に分布したマイクロプラズマと液 体の接触

一つ目は、液体媒質を含む連続多孔質誘電体と誘電体



図 3 堀井による液中気泡内プラズマ生成の実験系の概略図[12, 34].

板との界面に2次元的に分布したマイクロプラズマを発生 させる方式である[35]. これを2次元集積化マイクロプラ ズマ方式ということにする.図4(a)はそのための実験装 置の概念図であり、図5はその外観である.連続多孔質 誘電体材料として、気孔径200~500 µmの連続気泡発泡 構造を有するメラミン樹脂 (Basotect, BASF社) を利用 した. 処理すべき水溶液はこの多孔質体に保持され、そ の上に石英板が取り付けられている.石英板と多孔質体 の界面には、重力によって図4(b)に示すように微小なガ スギャップが形成される. それぞれの微小なガスギャッ プ領域の近傍は、導体/石英/ガスギャップ/水溶液と いう誘電体バリア放電(DBD)の構造になる.ただし、 そのためには水溶液が導電性でなければならない. 石英 板の上面の導体電極は、電圧印加と界面プラズマの観察 のために、透明導電膜(酸化インジウムスズ, ITO)とした. 図4(c)は、石英板上のITO 電極と多孔質誘電体下の下部 電極(銅板)との間に電圧を印加したときのガスギャッ プ領域周囲の電位プロファイルの数値シミュレーション 結果である. ガスギャップにおいて大きな電圧降下があ り、そこでのプラズマ生成の可能性があることを示して いる

図6は、電極間にパルス電圧を印加したとき得られた2次元的に分布したマイクロプラズマの様子である.電極間に印加した電圧は、振幅5kV,周波数10kHz,パルス幅2µsのパルス電圧である.多孔質体に保持された水溶液の導電率は、KClを使用して120µS/cmに調整した.石 英板と多孔質発泡体の界面に多数のマイクロプラズマが





図5 2次元集積化マイクロプラズマ実験装置の外観.



図6 2次元集積化マイクロプラズマを発生させたときの様子.

形成されていることがわかる.マイクロプラズマの実際 のサイズは約300 μmである.これはこの実験で使用した メラミン樹脂の細孔サイズに相当する.

#### 3.5 3次元的に分布したマイクロプラズマと液 体の接触

前節の実験によって,多孔質体を利用すると多数のマ イクロプラズマと液体が接触する形態が実現可能である ことがわかった.しかし,前節の方式では多孔質体の表 面近傍に存在する液体しか処理できない.理想的には, 図6のような状態が,3次元的に多孔質体の内部全体に広 がって欲しい.そこで,液体と気泡とが混合して多孔質 体の中を流れている状態で気泡中にプラズマを生成でき ないかを検討した[36].

図7(a)は、そのアイデアを図示したものである[12]. このような形態を3次元集積化マイクロプラズマ方式と呼 ぶことにする.用いた多孔質体の外観と拡大写真を図8 に示した.この多孔体は、廃ガラスの再生で製造される 発泡ガラスである.内包する空孔がある程度連結してお り、液体や気体を流すことができる.空孔連結の程度を 制御して製造されていないため、学術的な議論をするに は不適切な部材であるが、手軽に入手できることから、 この素材を用いた.

この発泡ガラスに気泡と液体が共存する状況を作るために,図7(b)のような装置を製作した.多孔体の中心に 埋め込んだ金属チューブは,電圧を印加する電極の役割 とガスを多孔体に注入する役割を担う.使用したガスは 安価で放電しやすいArガスとした.なお,簡単化のため







図8 3次元集積化マイクロプラズマ生成のために用いた多孔体 (発泡ガラス)の外観.

に液体を多孔体の外周から供給する構造にしたため,中 心からのガス注入箇所を数個に制限し,多孔体の内部が ガスだけにならないようにした.

図9は、上記の形態で放電が確認されたときの写真で ある.印加した電圧は、dV/dtの大きいバイポーラ型矩形 パルス波形の電圧である.実験後の数値計算で明らかに なったのだが、図7(a)の形態で気泡内に強い電場を形成 するためには、dV/dtが大きいことが必要である[37].

この方式の性能を評価するために、メチレンブルーの 分解実験を行い、図2(a)のタイプを用いた従来の液中プ ラズマ方式の結果と比較した.その結果を図10に示す. 電圧電流波形から求められる消費電力量を用いてメチレ ンブルーの分解効率を計算したところ、従来の液中プラ ズマ方式と比較して約16倍の効率となった[38].なお、 従来の液中プラズマと異なり、本方式は放電用にArガス を供給しているため、ガスのコストも考慮する必要があ る.ガス料金と電気料金の合計で効率を比較した場合に は、従来法に対する本方式の効率は約5倍となってしまっ た.ただし、本方式で用いるArガスは、液中で水蒸気と 混合した状態となることから、それほど高純度である必 要はない.したがって、Arガスを循環させることでコス トダウンを図ることができると思われる.

なお、本方式を連続的に稼働した場合、やや致命的と もいえる問題点が明らかになった.それは、液体導電率 依存性である.図11は、水から過酸化水素を生成する実 験を行ったときの水の導電率と過酸化水素の生成量の処



図9 3次元集積化マイクロプラズマ方式で液体処理をしている ときの装置の外観[12].



図10 3次元集積化マイクロプラズマ方式によるメチレンブルー 水溶液の処理結果と従来の液中プラズマによる処理結果の 比較.



図11 過酸化水素合成時の(a) 導電率と(b) 過酸化水素生成量の 処理時間依存性.

理時間依存性である. 白丸のデータを見るとわかるよう に,処理時間とともに導電率が増加し,過酸化水素の生 成量が飽和している. これは,気泡の周囲の液体の導電 率が高くなることで,気泡に電圧を印加できなくなって しまったことによる. これを回避するために,処理水の 循環経路にイオン交換樹脂を設けた. すると,同図の黒 丸のように導電率上昇が抑制され,過酸化水素生成の飽 和が抑制された. ただし,生成しようとするものによっ ては,イオン交換樹脂を用いると生成物も除去される場 合があるため,この解決策はオールマイティではない.

この失敗例から,液体がプラズマ生成の回路系に組み 込まれると,液体導電率依存性が発生し,処理対象の液 体の導電率によっては、プラズマ生成もままならないこ とが明らかとなった.この原因は、各気泡に印加する電 圧を、全体に印加した電圧の分割によって得ていること にある.これを解決するためには、それぞれの気泡に電 源電圧を直接印加する必要がある.しかし、三次元的に 存在する各気泡に独立した電圧を印加するのはかなり困 難である.そこで、2次元形態に一旦戻ることとした.

#### 3.6 マルチホロー DBD の利用

マルチホローDBDとは、図12(a), (b)に示したよう



に、多数の穴の中で生じるDBDである.その電極(KD-EB2A95-A型,京セラ)は、同図(c)に示したように、誘 電体板の中に金属電極がサンドイッチ状に埋め込まれた 構造となっており、各穴の側壁で沿面型のDBDが起こる ようになっている.これを一般的なDBDとして用いた例 は以前から報告されている[39-42].

筆者らは、この電極と厚みの薄い液体が図13のように 接触すれば、S/V比の大きいプラズマ処理ができると考 えた、そのような方式をマイクロプラズマコンタクター 方式と呼ぶことにする(後述の「マイクロコンタクター| のプラズマ液界面版という意味で). なお、液体容器の底 に複数のホロー型電極を設けて液体処理をする方式はす でに報告されている[31,32].静的な構造で比較すると、 筆者らの図13の構造はそれらと同じであり新規性はない. しかし、それらの報告における液体処理の形態では、ホ ロー電極と接する液体の容積が比較的大容量であり、電 極の穴から液体側に気泡を放出する形態となっている. この形態のままで、筆者らがめざす高S/V条件(つまり液 体の厚みが薄い状態)にすると、穴から放出されるガス によって液体が吹き飛ばされる.液体を狭い流路に閉じ 込めた場合には、その流路が放出されたガスで置換され てしまう.図13の構造は、こうした状況を回避するため に考案されたものである.

図13の構造は、マイクロ流路で利用されている気液分 離膜の一種である「マイクロコンタクター」にヒントを 得たものである、マイクロコンタクターとは、厚さ5µm, 穴径5µm,開口率20~25%のメッシュであり、気液を分 離することが可能である[43,44].気液分離膜として古く から知られている多孔質の延伸ポリテトラフルオロエチ レン(e-PTFE)は膜内の気体輸送経路が複雑に入り組ん でおり、活性種の輸送は不可能である[45,46].一方、マ イクロコンタクターの気体輸送経路は貫通穴となってお り、ラジカルなどの活性種の輸送が可能という特徴があ る.

マイクロホローDBD 電極の穴径がマイクロコンタク ターと同程度に小さければ,穴から液が漏れることなく気 液を分離するマイクロコンタクターとして機能し,図13 の構造をそのまま利用できる.同様の発想に基づく構造 をマイクロリアクター内で形成した例があるが,DBD空 間が液体と壁で完全に密閉される構造であり,ガス置換 ができないためにガス純度が低下するという問題を含ん でいる[47].

筆者らが研究を行う際に入手可能であったマイクロ



図13 マイクロプラズマコンタクターの理想形態.

ホローDBD 電極は、図12に示した通り、かなり大きな 1 mmという穴を有する.したがって、図13の形態をその まま適用すると、重力や毛細管現象によって液体が穴か ら漏れる.液漏れの主たる原因が重力の場合には、液体 を電極の下にすることで漏れを回避できるが、毛細管現 象が関与する場合にはそれも無意味となる.

電極面と液体を接触させずに可能な限り接近させると いう考え方もある.しかし,幅広の液面と板でそれをす ると,多少の角度があるだけで液面と板が接触する.一 旦接触すると,毛細管現象によって板の液面の隙間が消 減してしまう.

この問題を解決するためには、「液体は通さず、ラジカ ルは通す」という機能を持つ分離膜(または板)が必要で あると筆者らは考えた. 先述のマイクロコンタクターは その機能を有すると考えられるが、容易には入手できな かった. そこで、筆者らは、穴径がかなり大きいが、撥 水性によって液体を阻止できる PTFE のパンチングシー トを用いることにした. 図14 はその概念図である.

図15は、上記のアイデアを基にして構成した試験的な 実験装置と、それを用いて液体処理を行ったときの写真 である、購入したPTFEのパンチングシートが湾曲して いたため、ガラス製コンポーネントで上から押さえると いうその場しのぎの対策を講じているが、原理実証のた めの最初の試行実験である、ということでお許しいただ きたい.

図16は、上記の方式を用いてメチレンブルー水溶液の 脱色実験を行った結果である。図10の場合とメチレンブ ルーの濃度が若干異なるが、脱色に要する時間が約30分 から3分に短縮された.ただし、同図の光吸収係数の減少







図15 マイクロプラズマコンタクターを用いた液体処理の様子.



図16 マイクロプラズマコンタクターを用いたメチレンブルーの 分解の結果.

は濃度減少の指標である.フェアな比較をするためには, 単位電力量あたりに分解されたメチレンブルーの絶対量 で比較する必要がある.そこで,電圧電流波形から得られ る電力と処理時間から電力量を計算し,処理液の体積と 濃度から処理されたメチレンブルーの絶対量を計算した. その結果,従来の液中プラズマの効率は0.020 g/kWhとな り,マイクロプラズマコンタクターの効率は1.7 g/kWhと なった.処理対象の液体を薄くすることで,かなり効率 が向上している.

一方,処理対象を厚みの薄い液流にしたウェットウォー ル型の最近の進展を見ると、30 kVという大きな電圧を必 要とするものの、10 g/kWhという高い効率が報告されて いる[25].残念ながら、現在のマイクロプラズマコンタ クター型の性能は、まだまだ劣ったものと言わざるを得 ない.これは、プラズマから液体にラジカルが到達する までの間に、マイクロホロー型DBDと液体の間のパンチ ングシートの存在によって、ラジカルの損失が起こって しまったためと考えられる.現時点では、トップレベル の効率を引き出すことはできなかったが、液体導電率依 存性がないという点は、応用上の重要な特徴であると考 えており、マイクロプラズマコンタクター型のさらなる 効率向上のための方法を模索していきたい.

#### 3.7 まとめ

プラズマを用いた高効率液体処理は、高S/V比にするこ とで実現される.液中に三次元的に分散した多数のマイ クロプラズマを生成することができれば理想的であるが. 液体で完全に包囲された微細気泡内での放電は、初期電 子不足のために極めて困難である. 気泡が固体と接し, 気泡内壁の一部に固体表面が存在する場合には、その状 況が緩和される.筆者らは、連続多孔質誘電体内に気泡 と液体が混在する系を用いてその状況を形成した. これ により、低S/V 比の処理法よりも高効率の液体処理が可 能となった.しかし、処理対象の液体が高導電率になる と, その構造上, 気泡にかかる実効的な電圧が低下して 放電が起こらない場合も生じた.そこで、高S/V比であり つつ、液体導電率依存性のない形態として、各気泡に独 立した電極が配置されたマイクロホロー型DBDと厚みの 薄い液体が接する形態を試みた. この形態が実現可能で あることは示されたが、現時点では、十分な効率を引き

出すまでには至っていない.今後は、マイクロプラズマ コンタクターの構造最適化に加えて、処理対象となる液 面のリニューアルレートの向上[48,49]なども加味するこ とによってさらなる高効率化をめざしたい.

#### 謝 辞

本研究の一部は、科研費(19H01888, 20K20913, 23H01166), JST-OPERA (JPMJOP1843), JST-ASTEP (JPMJTR20UK), および名古屋大学低温プラズ マ科学研究センターの助成を受けて行われた.

#### 参考文献

- [1] S. Kanazawa et al., J. Phys. D 21, 838 (1988).
- [2] 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会編:大気 圧プラズマ-基礎と応用-(オーム社,東京, 2009).
- [3] プラズマによる水処理・水高機能化と水界面における 反応過程調査専門委員会編:液中・液界面プラズマの 反応過程と先端応用,電気学会技術報告第1224号(電 気学会,東京,2021).
- [4] N. Takeuchi and K. Yasuoka, Jpn. J. Appl. Phys. 60, SA0801 (2021).
- [5] K. Takahashi *et al, Swage* (IntechOpen, Rijeka, 2021) ch.1.
- [6] P.J. Bruggeman et al., J. Appl. Phys. 129, 200902 (2021).
- [7] I. Adamovich et al., J. Phys. D 55, 373001 (2022).
- [8] C.A. Aggelopoulos: Chem. Eng. J. 428, 131657 (2022).
- [9] C. Chokradjaroen *et al.*, Mater. Today Adv. 14, 100244 (2022).
- [10] V.V. Kovačević et al., J. Phys. D 55, 473002 (2022).
- [11] S. Meropoulis and C.A. Aggelopoulos, J. Environ. Chem. Eng. 11, 109855 (2023).
- [12] 白藤 立: 材料の科学と工学 58, 168 (2021).
- [13] G. Saito and T. Akiyama: J. Nanomater. 2015, 123696 (2015).
- [14] P. Vanraes et al., Plasma Science and Technology (IntechOpen, Rijeka, 2016) ch.15.
- [15] S. Horikoshi and N. Serpone: RSC Adv. 7, 47196 (2017).
- [16] N. Takeuchi *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **39**, 3358 (2011).
- [17] N. Takeuchi *et al.*, Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol. 14, e02006 (2020).
- [18] M. Saleem et al., Chemosphere **307**, 135800 (2022).
- [19] G. Oinuma *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 29, 095002 (2020).
- [20] J.R. Toth *et al.*, ACS Sustain. Chem. Eng. 8, 14845 (2020).
- [21] 横田 剛 他:誘電・絶縁材料/放電・プラズマ・パルス パワー/高電圧合同研究会2020年1月24日(電気学会, 東京, 2020) EPP-20-10.
- [22] M. Ito et al, Jpn. J. Appl. Phys. 56, 026201 (2017).
- [23] K. Takeda et al., Appl. Phys. Express 14, 056001 (2021).
- [24] M. Sato *et al.*, Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol. 1, 71 (2007).
- [25] K. Tachibana et al., Energies 15, 4028 (2022).

- [26] 橘 邦英:応用物理 75, 399 (2006).
- [27] K. Tachibana, IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng. 1, 145 (2006).
- [28] P. Lukes et al., IEEE Trans. Plasma Sci. 36, 1146 (2008).
- [29] P. Lukes et al., Plasma Process. Polym. 6, 719 (2009).
- [30] 加藤弘貴, 安岡康一:静電気学会誌 38, 273 (2014).
- [31] H. Obo et al., IEEE Trans. Plasma Sci. 41, 3634 (2013).
- [32] 大保勇人 他: 電気学会論文誌 A 135, 310 (2015).
- [33] 安岡康一, 竹内 希: 表面と真空 61, 150 (2018).
- [34] 堀井憲爾:電気学会放電研究会資料 ED-73-22, 1 (1973).
- [35] T. Shirafuji et al., 20th Int. Symp. Plasma Chem. Philadelphia, PA, Jul. 24-29, 2011, p.ID640.
- [36] T. Shirafuji and Y. Himeno, Jpn. J. Appl. Phys. 52, 11NE03 (2013).
- [37] T. Shirafuji *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. 34, 523 (2014).

- [38] T. Shirafuji *et al.*, J. Photopolym. Sci. Technol. 26, 507 (2013).
- [39] T. Homola *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. 37, 1149 (2017).
- [40] G. Gebremariam et al., Eur. Phys. J. D 73, 99 (2019).
- [41] Z.K. Tučeková et al., Molecules 26, 910 (2021).
- [42] R. Cimerman et al., Phys. Plasmas 29, 113510 (2022).
- [43] D.A. Wenn et al., Lab Chip 3, 180 (2003).
- [44] R. Abdallah et al., Chem. Commun. 372 (2004).
- [45] S. Kim et al., Chem. Eng. J. 411, 128468 (2021).
- [46] Y. Xu et al., Sep. Purif. Technol. 229, 115791 (2019).
- [47] M. Zhang et al., Plasma Process. Polym. 15, 1700188 (2018).
- [48] M. Vasilev et al., Chem. Eng. J. 473, 144833 (2023).
- [49] M. Vasilev *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. 42, 759 (2022).



#### 4. Generation of Plasma in Contact with Water Surface and Development of Compact Pulsed Power Generator Utilizing SiC-MOSFET with a High Blocking Voltage

高橋克幸<sup>1)</sup>,高木浩一<sup>1,2)</sup>,黒岩丈晴<sup>3)</sup>,坂本邦博<sup>3)</sup> TAKAHASHI Katsuyuki<sup>1)</sup>, TAKAKI Koichi<sup>1,2)</sup>, KUROIWA Takeharu<sup>3)</sup> and SAKAMOTO Kunihiro<sup>3)</sup> <sup>1)</sup>岩手大学理工学部,<sup>2)</sup>岩手大学次世代アグリイノベーションセンター, <sup>3)</sup>産業技術総合研究所先進パワーエレクトロニクス研究センター <sup>(原稿受付:2023年11月9日)</sup>

プラズマの発生には、蓄積したエネルギーをナノ秒からマイクロ秒の時間で放出し、高電圧パルスを発生す るパルスパワー技術が有用である.ここでは、気液界面プラズマを発生するために用いる電極系を放電回路とし て置き換え、等価的な電気回路として扱った場合の特性について概説する.それを踏まえ、それぞれの放電系に 適した高電圧パルスパワー電源を設計手法とともに、装置の小型化への大きな貢献が期待できる、耐圧13kV SiC-MOSFET の特徴とそれを用いた誘導エネルギー蓄積型の電源システムを紹介する.

#### Keywords:

plasma in contact with water surface, equivalent circuit model, pulsed power generator, semiconductor switch, SiC MOSFET

#### 4.1 はじめに

高電圧・パルスパワーを用いて,液面上でプラズマを 発生することにより,プラズマ由来のヒドロキシラジカ ルなど酸化力が強い化学的活性種を,水中に溶け込ませ ることができる.これを利用した水処理方式は,他の処 理方式にはない特徴として,高濃度の難分解性有機化合 物を短時間かつ高効率で分解可能であること,化学的活 性種を,電気エネルギーのみでpHに依らず,局所的に直 接生成可能であり,処理プロセスとして操作性と制御性 が高いことなどの利点を持つ.また,プラズマから発生 した化学的活性種は,有機化合物だけではなく,水中に 含まれる細菌の不活化が可能である.そのため,環境浄 化だけではなく,農業や医療といった広い分野での応用 が期待できる[1-4].

パルスパワーはエネルギーを時間的・空間的に圧縮す ることで高電圧,超大電力を得る技術であり,軍事技術 への応用や,高密度プラズマの生成,重イオン慣性核融 合などの応用として発展してきた.一方,近年では非平 衡プラズマの生成やそれを用いてのオゾン生成や環境浄 化,農業利用,医療技術などへの応用が幅広く展開され ている[5-8].これらの応用においては,超大電力を限ら れた回数で発生する従来の大型のパルスパワー発生装置 とは異なり,小型で比較的小さなエネルギーの高圧パル ス電圧を,高繰り返しで発生可能な装置が主に用いられ る.特に,前述した農業や医療といった分野での応用に おいては,小型で安定動作が可能なパルスパワー発生装 置が求められ,その設計が重要となる.

本章でははじめに、パルスパワー電源を用いて発生し た気液界面プラズマの特性を、当回路モデルを用いて概 説する.そこで必要となる、パルスパワー技術について、 小型化を可能とする半導体利用パルスパワー電源の特徴 を例と共に概説する.特に今後、装置の小型化への大き な貢献が期待できる、耐圧13 kV SiC-MOSFET (Metaloxide-semiconductor field effect transistor)の特徴につ いて紹介する.

#### 4.2 気液界面プラズマの電気的特性

液中で直接プラズマを形成するためには,高圧電極と 接地電極を液中に設置することが必要となる.その場合, 電極間には導電率に依存する抵抗が接続されることとな り、プラズマ形成の有無に依らず,電極間に導電電流が流 れる.特に,高導電性の溶液を扱う場合は,溶液のジュー ル加熱によってエネルギーが損失され,溶液処理効率が 著しく低下する[2].また,液中でのプラズマ形成にはよ り大きな電力が必要となり,大面積化にはより大きな電 源が必要となる.そのため,液面上や気泡内に高圧電極

Faculty of Science and Engineering, Iwate University 4-3-5, Ueda, Morioka, IWATE, 020-8551, JAPAN

corresponding author's e-mail: ktaka@iwate-u.ac.jp

を設置することで,電極を液体と絶縁し,気液界面に放 電する手法が広く用いられている(図1).[9-12]ここで は,気泡を生成するためにガスを導入したガラス管内に 線電極を設置し,高圧電極として用いている.接地電極 を液中に設置することで,液体の電位を接地としている.

図2に、気泡内で放電を発生した場合の、負荷の放電 等価回路を示す[13]. ここで、Z<sub>PG(t)</sub> は放電のインピーダ ンスを示す. C<sub>G</sub>、C<sub>L</sub>はそれぞれ、気相中の線電極と気泡 界面間および、気泡界面と水中の接地電極間の静電容量 を示す. また、R<sub>L</sub>は、溶液の抵抗成分を示し、溶液の導 電率に依存する.ここで、高圧電極は、ガラス管内部す なわち、気相中に設置してあり、気相によって溶液と絶 縁されている.そのため、絶縁破壊が生じるまでは、C<sub>G</sub> およびC<sub>L</sub>に変位電流が流れる.印加電圧が、絶縁破壊電



図2 気泡内放電の等価回路.

圧を超えると、SW<sub>1</sub>がオンとなりストリーマ放電が気泡 内に進展する.

気相中の電極から進展した放電が、気泡表面に到達し、 電極と液面間が放電によって導通されると、溶液の導電 率が低い場合は、RLは大きい値となる。印加電圧のパル ス幅が $R_{\rm L}$ と $C_{\rm L}$ すなわち、誘電率 $\varepsilon$ を導電率 $\sigma$ で除するこ とによって求まる時定数よりも十分に短い場合は、溶液 は誘電体となり、コンデンサ(CL)のみとして扱うこと ができる.この場合、放電が気泡表面に到達すると、放 電を介して気泡表面に電荷が蓄積され、放電は消弧され る.しかし,溶液の導電率がある程度高く, RLが低い場合, 溶液は抵抗体として扱われる. このとき, 気泡表面に到 達した放電  $(Z_{PG(t)})$  を介し溶液すなわち、 $R_L$ に電流が流 れる. この導電電流は、ガスを加熱し放電抵抗 (*Z*<sub>PG(t)</sub>) を低下させ、アーク放電への転移などによるさらなる電 流の増加を招く.これにより、化学的活性種の生成量の 低下[14,15]や、ジュール熱でのエネルギー損失を引き起 こし、汚水の処理効率を低下させる. そのため、ガスの 加熱を抑制するために、放電の進展に併せた適切な電圧 波高値やパルス幅の電圧を印加することが重要となる.

一例として,図3に,印加電圧を変化した場合の,気 泡内放電による電極間のインピーダンスおよび、プラズ マのインピーダンスおよび水の抵抗で消費されるエネル ギーの割合の変化を示す[13]. ここで、電源は後述する ような半導体素子である静電誘導(SI; Static induction) サイリスタを用いたパルス電源を用い、溶液導電率は 750 μS/cmであり、気泡内に放電が一様に広がっていると して放電抵抗を見積もっている.また,注入ガスはアル ゴンである.図より、電圧の上昇に伴い放電のインピー ダンスが低下し、放電での消費エネルギーの割合が低下 していることがわかる.また、図4に、パルス幅を半値 幅で160 ns および,800 ns と調整し,気泡内放電を発生 した場合の電圧電流波形および、放電に消費されるエネ ルギーの一例を示す[16]. このとき, 注入ガスはアルゴ ンとし, 溶液の導電率は128 µS/cmとしている. 図より, パルス幅を160 nsとした場合では、電圧値が最大となっ た時点で放電が消弧され、消費エネルギーはほぼ一定と なっている.一方,パルス幅800 nsとした場合では、電



図3 (a) 電極間のインピーダンスとリアクタに投与されたエネルギーおよび, (b) ひと RL で消費されるエネルギーと ひと RL で消費されるエネルギーと ひと RL で消費されるエネルギーの比の印加電圧依存性.

圧が印加されている間は放電が持続され、エネルギーが 消費され続けている.このエネルギーは主にジュール損 失として熱となり、化学的活性種の生成への寄与は少な く、効率が低下する.導電率が非常に高い場合の対処と して、電源回路と電極に直列にコンデンサを接続する手 法も提案されている.

図5に、化学的活性種の生成量を評価する目的で染料 溶液(インジゴカルミン)の脱色実験を行った場合の、 導電率に対する脱色のエネルギー効率の変化を示す[14]. ここで、パルス幅による影響の検討を目的として、電源と



(b)

図4 パルス幅を(a)160ns および(b)800ns とした場合に気泡 内放電を発生した場合の電圧・電流・リアクタへの投与エ ネルギー波形の一例.



図5 溶液導電率の染料溶液脱色におけるエネルギー効率への影響

して半導体オープニングスイッチ (SOS; Semiconductor Opening Switch) ダイオードを用いた誘導性エネルギー 蓄積型 (IES; Inductive energy strage) パルスパワー電 源 (SOS-IES) と,磁気パルス圧縮 (MPC; Magnetic pulse compression) 回路を用いた電源を使用し,パルス 幅 (P.W.) を変化させている.染料溶液の脱色は主に, 後述するヒドロキシラジカルやオゾンといった化学的活 性種が寄与する.図より,パルス幅の増加とともに脱色 効率が低下していることから,化学的活性種のエネルギー 効率が低下しており,導電率の増加とともにパルス幅の 影響は顕著となる.図2に示したように,電流は放電と 溶液を介して流れるため,特に導電率が高い溶液の場合, パルス幅の影響が大きい.この結果より,導電率が高い 溶液の処理においては、印加電圧の短パルス化は、ジュー ル損失による効率低下を防ぐために重要となる.

これらのことから、気液界面放電に用いる電源として は、比較的出力インピーダンスが高くとも、短パルスで 放電一回あたりのエネルギーを抑えることが重要である ことがわかる.また、処理速度を高めるためにはパルス の高周波数化が必要となるため、安定した動作回路が必 要となる.これらを踏まえ、以降の章ではパルスパワー 技術の概説と共に、半導体としてSiC-MOSFETを利用し たパルス電源の例を述べる.

#### 4.3 パルスパワー電源の構成

パルスパワー電源は、図6に示すように主に、1次電源 を充電する充電部、充電したエネルギーを放出するスイッ チ部、波形形成部、伝送部として構築される、電気エネ ルギーの貯蓄方式としては、容量性電磁エネルギー貯蓄 (CES; Capacitive energy storage)方式(図7(a)), IES 方式(図7(b))が広く用いられる[17]. CES方式では、 エネルギーをコンデンサに電界の形態で貯蓄し、短絡型 スイッチを用いてエネルギーの取り出しが行われる. IES 方式は、インダクタに磁界の形態でエネルギーを貯蓄し、 装置の重量、体積あたりのエネルギー密度がCES方式と 比較し数十~数百倍高い. そのため、軽量・小型のパル スパワー電源を低コストで制作できることから、幅広い 応用が期待されている. IES方式では、エネルギーの取り 出しには開放型スイッチが用いられる[8].

高電圧パルス発生装置の重要な部品となるスイッチに は従来,短絡型スイッチとしてはギャップスイッチやサ イラトロンなどの気体放電を利用したもの,開放型スイッ チとしてはワイヤ溶断方式などが用いられてきた.これ らの方式は耐圧や伝送電力の制約がなく,高電圧,大電 力の出力が得られる一方で,スイッチの寿命やメンテナ ンス,安定動作において大きな課題があった.そのため, 近年は固体素子として,短絡型には磁気スイッチ[18]や,



図6 パルスパワー電源の構成.



図7 パルスパワー電源方式の例(a)容量性電磁エネルギー貯蓄方式,(b)誘導性電磁エネルギー貯蓄方式,(c)磁気パルス圧縮回路,(d) マルクス発生回路,(e)パルス形成回路,(f)ブルームライン線路型パルス発生回路.

MOS-FET[19], サイリスタ[20]等が, 開放型にはSOS ダイオード[21,22]等が代替として検討されている. 特に 半導体デバイスは, 耐圧や動作速度など, スイッチの基 本特性では放電スイッチに及ばないものの, 長寿命, 制 御が容易などと高繰り返しの動作に適しているだけでは なく, 比較的安価, 小型であるため注目されている. 一 方で, 半導体の伝送容量, 動作速度はトレードオフの関 係にあることから, 半導体パルスパワー発生器は高出力 と高速動作を同時に実現することは困難であったが, 近 年の研究によりさらなる高耐圧・大容量の素子が普及し つつある.

電源方式の一例を図7に示す.電源の出力インピーダ ンスの計算手法は方式によって異なり,CES方式電源の 方が容易にインピーダンスを低くすることができる.容 量性電磁エネルギー貯蓄方式電源としては,過飽和イ ンダクタを用いたMPC回路(図7(c))やマルクス回路 (図7(d)),伝送線路を用いたパルス形成ネットワーク (PFN; Pulse forming network)回路(図7(e))やブルー ムライン型線路(図7(f))などがあり,より低インピー ダンスな負荷への使用も可能となる.一方,IES方式はイ ンダクタを用いたパルス形成を行うため、インピーダン スとしては比較的高くなるが、小型軽量化が可能となる. IES方式電源としては、ファストリカバリダイオード[14, 22]や、SIサイリスタをSOSとして用いた電源[13,20]や, 漏れインダクタを利用した方式[23]などが開発されてお り、小型かつ高繰り返しの動作が可能となっている.

電源の特性としては、一次エネルギーのうち負荷へ転 送された割合を示すエネルギー転送効率が重要となる. 水中で直接プラズマを形成するには、高圧電極と接地電 極いずれも水中に設置する必要がある。特に導電性が高 い溶液の場合は、電極間に導電電流が流れること、水中 放電の生成には大電流が必要であることなどから、大容 量のプラズマ生成には出力インピーダンスが低いパルス パワー電源が必要となる。そのため、電源の出力インピー ダンスと負荷のインピーダンスの整合を十分に考慮しな くてはならい.一方で,気液界面プラズマにおいては後 述するように,高圧電極を気中に設置するため気体によ り電極が絶縁されている.また,気中放電発生に要する 電流も比較的低いことから,負荷のインピーダンスは比 較的高い.そのため,IES方式を用いることにより,比較 的小型のシステムでの運用が期待できる.

#### 4.4 高耐圧型 SiC-MOSFET の特性とその利用に よるパルスパワー電源の構築

前述のように半導体素子には多くの種類があるが、ここでは高電圧・大電流を高速にスイッチングが可能となるSiC-MOSFET素子の一例について紹介する.

#### 4.4.1 半導体材料

半導体素子の1種である MOSFET は比較的小容量・高 速な素子であり、これまでは半導体構造の工夫により高 耐圧化,低損失化を達成してきた[24,25].しかし,現状 以上の性能を実現するには、現在まで広く使われている シリコン(Si)材料の物性値に起因した性能限界の点か ら難しい.近年、新世代のパワー半導体として、バンド ギャップの広いSiCやGaNが注目されている[26,27]. ど ちらの材料も現在主流のSiと比べて絶縁破壊電界が10倍 ほど大きく、低損失のスイッチ素子が実現できる. SiC はSiと比べて、バンドギャップが約3倍高く、高温動作 が可能である.また、飽和ドリフト速度が約2倍であり、 スイッチング速度を高めることができる. さらに、絶縁 破壊電界が約10倍高く,同耐圧下で比較した場合,固有 オン抵抗を1/1000程度にすることが可能となる. そのた め、同耐圧のSiと比較し、単位体積当たりのエネルギー 損失も同様に1/1000程度とすることができる[28]. さら に、SiCの熱伝導率はSiよりも3倍ほど大きいので、熱 拡散がよく,機器の冷却の省略化も可能である[29,30]. 良好な単結晶基板が市販されている SiC では、基板の厚み 方向に電流を流す縦型のトランジスタが開発されている.

縦型素子は高耐圧で大電流を扱う大電力素子に向き、電車のインバータ向けに耐圧 3.3 kVの素子が実用化されている。一方 GaNでは、単結晶基板がまだ開発途上のため、Siウェハ上に形成した GaN単結晶薄膜表面に電流を流す 横型のトランジスタが実用化されている。薄膜を使う素子構造上、高耐圧を得るのが難しいが、600 V程までならGaNの高移動度を活かした高速スイッチに向く。

4.4.2 耐圧13 kV, 3.3 kV SiC-MOSFETの構造

ここでは、耐圧13 kV SiC MOSFET[31]を中心に、 3.3 kV耐圧素子[32]について併せて述べる. 図8(a)は耐 圧13kV MOSFETのソース・ゲート近傍断面の電子顕微 鏡写真である.写真の奥行き方向に同一構造が続く.図 でhalf-Unitと示した範囲にあるのが、MOSFETひとつ に相当する.このMOSFETが2つ背中合わせにゲートと ドレインを共有した単位構造が10 µm 周期でチップ上に 並ぶ.このようにパワーMOSFETは小さなMOSFETが 多数並列接続されたものである.この構造は、耐圧13 kV と3.3 kVのMOSFETで基本的に変わらない.

MOSFETが導通するときは、ソース端子に接続された 金属電極から電子が高濃度n型SiCのn<sup>+</sup>ソースに入り、 ゲート電圧でp型のp body表面に誘起された導通チャネ ルを横方向に流れ、低濃度n型のn<sup>-</sup>ドリフト層に流れこ む.そこで向きを下に変え、写真はるか下の基板裏面のド レイン電極に達する、ゲートに0あるいは若干の負電圧 を印加すると、導通チャネルが閉じMOSFETが遮断する。 ソース・ドレイン間電圧がp bodyとn<sup>-</sup>ドリフト層間のpn 接合にかかり、空乏層が広がる.この空乏層がMOSFET 遮断時の電圧を支える、耐圧を高くするには、n<sup>+</sup>SiC基 板上にエピタキシャル成長するn<sup>-</sup>ドリフト層を厚くし 同時に濃度を下げる必要がある。耐圧13 kVと3.3 kVの SiC MOSFETでn<sup>-</sup>ドリフト層の構造が大きく異なり、層 厚と濃度はそれぞれ、150  $\mu$ m、5 × 10<sup>20</sup> m<sup>-3</sup>と30  $\mu$ m、 3×10<sup>21</sup> m<sup>-3</sup>である。したがってドリフト層抵抗は、耐圧





図 8 耐圧13 kV SiC-MOSFET の構造(a) ソース・ゲート近傍断 面の電子顕微鏡写真,(b) チップの概観,(c) パッケージの 概観.

のほぼ2乗で増大し、耐圧と導通抵抗が相反関係になる.

加工を終えたSiCウェハから、図8(b)のような7mm 角のMOSFETチップが切り出される.チップ表面の周縁 部には、終端と呼ばれるチップ端面の電界集中を緩和し て放電を防ぐ構造がある.その内側がトランジスタとし て有効な活性領域になる.耐圧に応じた終端幅が必要で、 耐圧13kV MOSFETでは0.75mmとなる.高耐圧になる ほど終端による有効面積の目減りが大きい.

チップは、リードフレームにはんだ付けされ、ワイ ヤー接続、樹脂モールドの過程を経て、回路基板に装着 できるモールドパッケージに完成する.図8(c)に、耐圧 13kV半導体素子の実装用に開発した小型パッケージ[33] を示す。外型はTO-268パッケージと同一寸法で、13kV の耐圧を持ちながら体積1.2×10<sup>6</sup>m<sup>-3</sup>に収まる.これが 後述する高電圧パルスパワー回路の小型化に寄与してい る.標準TO-268パッケージでは、裏面に露出したドレイ ン電極が電気接続とチップ放熱を担うが、開発品は、ド レイン・ソース間の耐圧を確保するために、パッケージ 裏面をリブ付の樹脂で覆いドレイン電極をソースと反対 側のパッケージ端に離して、沿面放電距離を確保してい る.副作用で放熱性が低下するが、デューティ比が小さ い短パルス電源なら差し支えない.なお、耐圧3.3kVの MOSFETは標準TO-247パッケージに実装されている.

#### 4.4.3 耐圧 13 kV, 3.3 kV SiC-MOSFETの性能

図 9(a)に、耐圧 13 kV SiC-MOSFETのドレインに抵抗 (*R*<sub>L</sub>)を接続し、ドレイン電流 in を 20 A に固定するよう 入力電圧 (V<sub>DD</sub>)を変化し, MOSFETをスイッチングし た場合の,立ち上がり時間( $t_{\rm R}$ ),立ち下がり時間( $t_{\rm F}$ ),ター ンオン遅延時間 (t<sub>D</sub> (ON)), ターンオフ遅延時間 (t<sub>D</sub> (OFF)) を示す[34]. 図より, 立ち上がり時間は50~60 ns, 立 ち下がり時間は18~50 nsであり、急峻な電流遮断が可 能であることがわかる. MOSFETの立ち下がり時間は MOSFETの寄生容量であるドレイン-ソース間容量と負 荷抵抗RLの積に依存する. そのため, 負荷抵抗が小さい ほど高速な電流遮断が可能となる. 図9(b)に、ドレイン 抵抗を短絡しスイッチングを行った場合に、ドレイン-ソース間電圧による最大のドレイン電流と、オン抵抗の 依存性を示す.図より、本素子では最大で100A程度の電 流を安定して流すことが可能である.抵抗値はドレイン 電流による温度上昇により変化があるが、概ね0.86~10Ω 程度と低い値を保つことが可能である.200℃の高温状 態でも安定して動作が可能である.これらのことから, 本素子は大電流の急激な遮断が重要となるIES電源への 適合性も高いことがわかる.図10に、耐圧 3.3 kV SiC-MOSFETに同様の試験を行い評価した, (a) 立ち上がり 時間(t<sub>R</sub>)と立ち下がり時間(t<sub>F</sub>)のドレイン抵抗依存性, (b)ドレイン-ソース間電圧による最大のドレイン電流を 示す[35]. 図より, 耐圧13 kV素子と比較し, 最大ドレイ ン電流は大きくなり、低抵抗時においてスイッチング時 間も短くなることがわかる.スイッチング時のオン抵抗 は23℃において0.08 Ω程度,200℃において,0.23 Ω程度 となり、より大電流のスイッチングが可能となる.



#### 4.4.4 耐圧 13kV MOSFET を用いた IES 型電源

図11に、耐圧13kV MOSFETを用いたIESパルス電源 の回路図とその外観を示す[34]. 直流電源( $V_{DD}$ )から 500 k $\Omega$ の充電抵抗Rを介し、コンデンサ $C_B$ に電荷が蓄え られる. MOSFETがターン・オンすると負荷抵抗 $R_L$ を介 し電流が流れ、一次側インダクタにエネルギーが蓄えら れる. MOSFETがターン・オフするとMOSFETのドレ イン-ソース間および一次側インダクタに誘導起電圧が印 加される. 誘起された電圧は、可飽和トランス(日立金属、 FT-3H、断面積 2.6 × 10<sup>3</sup> mm<sup>2</sup>、磁路長 3.2 × 10<sup>3</sup> mm、巻 き数比 5:15)を介して、二次側インダクタへ昇圧され、負 荷抵抗 $R_L$ に電流が流れる. 1次側回路の上側にはリセッ ト回路を設け、可飽和トランスの残留磁束をリセットさ せている.

図12に、 $V_{DD}$ を1.1 kVとした場合に、負荷抵抗を開放 したときの回路各部の電圧・電流波形を示す.0 nsから 550 nsに到達するまでに $i_{L1}$ は約40 Aとなり、MOSFET のターン・オフ後に $v_{DS}$ 、 $v_{L1}$ の誘導起電圧の最大値が 11.7 kV、10.5 kVとなった。可飽和トランスを介して、 $v_0$ の最大値は31.4 kVが得られた。電圧のパルス半値幅は、 $v_{L1}$ が66 nsであるのに対し、 $v_0$ のパルス半値幅は55 nsと なる。エネルギー転送効率は、負荷抵抗 $R_L$ が2.5 kΩにおいて最も高効率であり、50%が得られた。これは軽負荷 では出力電流が小さいため、負荷抵抗での消費エネルギー が小さく、重負荷では、充電期間のエネルギー消費が大 きく、電流遮断後の消費エネルギーが小さくなっている





図11 耐圧13 kV MOSFET を用いた IES 電源(a)回路図(b)概観.

ためである.このように、高耐圧 MOSFET を用いること により小型軽量なパルス電源を容易に構築することが可 能となる.



図12 耐圧13 kV MOSFET を用いた IES 電源の波形例.

#### 4.5 まとめ

本章では、気液界面プラズマを等価的な電気回路として 置き換えた場合の特徴と、それに適する電源方式をパル スパワー技術の基礎的な理解と共に概説した.また、高 耐圧SiC-MOSFETを用いることによって、昇圧パルスト ランスを用いたとき、巻き線比を小さくすることにより 2次側のインダクタンスを小さくできる利点があり、急峻 なパルス電圧の発生が可能となる.また、小型にも関わ らず安定してパルス幅が短い高電圧パルスを発生するこ とができることから、種々の応用への展開が期待できる.

#### 謝 辞

本研究の一部は、「令和元年度科学研究費助成事業(基 盤研究S:19H05611)」のための支援事業の補助ならび に、つくばパワーエレクトロニクスコンステレーション (TPEC)の事業で実施された。

#### 参考文献

- [1] N. Takeuchi and K. Yasuoka, Jpn. J. Appl. Phys. 60, SA0801 (2021).
- [2] K. Takahashi et al., Sewage Recent Advances, New Perspectives and Applications; Chapt.1 A Novel Wastewater Treatment Method Using Electrical Pulsed Discharge Plasma over a Water Surface (IntechOpen Ltd., London, 2021).

- [3] V.V. Kovačević et al., J Phys D Appl Phys. 55, 473002 (2022).
- [4] P.J. Bruggeman *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 25, 53002 (2016).
- [5] H. Akiyama *et al.*, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 14, 1051 (2007).
- [6] K. Takaki *et al.*, Rev. Modern Plasma Phys. 5, 12 (2021).
- [7] R.P. Joshi et al., IEEE Trans. Plasma Sci. IEEE Nucl. Plasma Sci. Soc. 51, 1682 (2023).
- [8] S.N. Rukin, Rev Sci Instrum, 91, 011501 (2020).
- [9] K. Takahashi *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. 38, 2694 (2010).
- [10] J. Li et al., Thin Solid Films 515, 4283 (2007).
- [11] D. Levko et al., J. Phys. D. Appl. Phys. 49, 285205 (2016).
- [12] A. Hamdan and M.S. Cha, J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 245203 (2016).
- [13] K. Takahashi *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. 47, 1105 (2019).
- [14] S. Kawano et al., J. Phys.: Conf. Ser. 441, 012007 (2013).
- [15] R. Ono et al., J. Phys. D Appl. Phys. 44, 485201 (2011).
- [16] K. Takahashi *et al.*, J. Adv. Oxidat. Technol. 15, 365 (2012).
- [17] J. Mankowski *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. 28, 102 (2000).
- [18] D. Wang *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **38**, 2633 (2010).
- [19] W. Jiang, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 14, 947 (2007).
- [20] Li. Jia et al., IEEJ Trans. FM. 130, 573 (2010).
- [21] F. Zhao and M. M. Islam, IEEE Electron Device Lett. 31, 1146 (2010).
- [22] S.A. Darznek et al., Tech. Phys. 42, 1170 (1997).
- [23] K. Takahashi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **52**, SL1014 (2023).
- [24] D. Ueda *et al.*, IEEE Trans. Electron Device **32**, 2 (1985).
- [25] B.J. Baliga, IEEE Trans. Electron Device 38, 1568 (1991).
- [26] H. Okumura, Jpn. J. Appl. Phys. 45, 7565 (2006).
- [27] B.J. Baliga, IEEE Electron Device Lett. 10, 455 (1989).
- [28] 菅原良孝: 電気学会誌 118, 282 (1998).
- [29] S.M. Sze:半導体デバイス (産業図書, 2004) pp.81-90, 167-178.
- [30] 吉川明彦 他: ワイドギャップ半導体 あけぼのから最 前線へ(培風館, 2013) pp.65-71.
- [31] H. Kitai *et al.*, Proc. 29th Int. Symp. Power Semiconductor Devices & ICs. 343 (2017).
- [32] T. Tsuji et al., Mater. Sci. Forum. 858, 962 (2016).
- [33] H. Michikoshi *et al.*, Proc. PCIM Europe **2018**, 1464 (2018).
- [34] K. Takahashi *et al.*, Rev. Sci. Instrum. **92**, 064706 (2021).
- [35] 高橋克幸 他: 電気学会論文誌 A 139, 413 (2019).

# 小特集 水中難分解性物質の低環境負荷処理に挑戦する放電プラズマ技術 5. 放電プラズマとオゾンの相乗効果による水中有機物分解

#### 5. Decomposition of Organic Compounds by Pulsed Discharge Inside Ozone Bubbles

大澤直樹 OSAWA Naoki 金沢工業大学 (原稿受付:2023年11月9日)

安全な水を供給するため,高度浄水処理施設では,放電プラズマで生成されたオゾンと活性炭を利用して水 中有機物を分解・除去している.水質汚濁の進んだ水源の水を利用する場合は,オゾン,紫外線,過酸化水素な どを組み合わせた促進酸化処理により難分解性有機化合物の分解も行われている.本章では,紫外線源や過酸化 水素注入を利用しない促進酸化処理として水中オゾン気泡パルス放電処理を紹介する.また,それをインジコカ ルミンの脱色や水中微生物の殺菌に応用した研究例を紹介する.

Keywords:

ozone, plasma inside bubbles, pulsed discharge, decomposition, organic compound, sterilization

#### 5.1 はじめに

オゾンは、強い酸化力を有し、自然分解後は酸素に戻 る性質がある. 高度浄水施設ではカビ臭やトリハロメタ ンなどの原因物質の分解、下水施設では有機物の分解に オゾンが利用されている.オゾンの生成法には紫外線照 射法、電解法、放電法があるが、エネルギー効率と発生 量の観点から放電法が主流となっている[1]. 放電法では, 電極間に少なくとも1枚の誘電体が挿入された誘電体バリ ア放電 (DBD: Dielectric Barrier Discharge) が主に利 用されている.上述のように、水処理の分野では、間接 的に放電プラズマが利用されている.近年、オゾンでの 分解が困難な難分解性有機化合物の除去が課題となって おり[2],オゾンよりも酸化還元電位の高いOHラジカル (ヒドロキシルラジカル)の利用が注目されている(オゾ ンの酸化還元電位は2.07 Vであるが、OHラジカルの酸化 還元電位は2.81 V). この処理法は, 促進酸化処理 (AOP: Advanced Oxidation Process) と呼ばれており、OHラジ カルの生成法には、オゾンと紫外線を組み合わせる方法 (オゾン/UV法)やオゾンと過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を組み合 わせる方法(オゾン/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法)などがある[3].

水中や水中気泡内で放電プラズマを発生させると,放 電プラズマ部で生成された電子が水分子に衝突し,OH ラジカルが生成される.これは、プラズマAOPと呼ばれ ており、水中放電法、水上放電法、水中気泡内放電法な どが提案されている[4-6].プラズマによって生成された OHラジカルは、再結合によりH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>となる.また、放電 プラズマの発生に伴い紫外線も発生することから、放電 プラズマとオゾンの併用によって、紫外線源やH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>注入 を利用しなくても、オゾン/UV法やオゾン/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>法による AOPを発現できることが報告されている[7].本章では、 パルス放電プラズマとオゾン注入を併用したAOPによる インジコカルミン水溶液の脱色および水中微生物の殺菌 に関する研究例を紹介する.

#### 5.2 インジコカルミン水溶液の脱色 5.2.1 研究背景

マイクロプラスチック(MPs: Microplastics)による 海洋汚染が世界的な問題となっている[8]. MPsは,比表 面積が大きく,残留性有機汚染物質(POPs: Persistent Organic Pollutants)を多量に吸着する性質がある.海洋 生物がPOPsを吸着したMPsを摂取することによって生 物濃縮が起き,生態系に悪影響を及ぼすことが知られて いる[9].POPsには,難分解性有機化合物であるダイオ キシン類が含まれており,塩素やオゾンでは分解できな い特徴がある.近年,この課題を解決する方法の一つと してOHラジカルの利用が注目されている[10].

著者の研究室では、エジェクタ、パルスパワー放電装置、 ポンプで構成される水中気泡パルス放電による循環型浄 水システムの開発と、それによる有機物分解を研究して いる[11,12]. ここで、エジェクタとは、ベンチュリ効果 により主流体中に副流体を吸引し、二つの流体を混合さ せる装置のことである. このシステムの特徴は、エジェ クタの吸込口にオゾン発生器が接続されており、オゾン 気泡を含む流水を生成できることと、それの中でパルス パワー放電を発生できることである. ここでは、このシ ステムを用いたインジゴカルミン水溶液の脱色実験にお

Department of Electrical and Electronic Engineering, Kanazawa Institute of Technology, Ishikawa 921-8501, Japan

 $author's \ e\text{-mail: } n.osawa@neptune.kanazawa-it.ac.jp$ 

いて、(1)水中気泡パルス放電処理(ABPD: Air Bubble Pulsed Discharge)、(2)オゾン注入単独処理、(3)水中オ ゾン気泡パルス放電処理(OBPD: Ozone Bubble Pulsed Discharge)を実施したときのインジコカルミン水溶液濃 度の時間変化を紹介する.また、OBPD処理では、放電 プラズマとオゾンの相乗効果が見られたことについても 紹介する.

#### 5.2.2 実験方法

実験システムを図1に示す. このシステムは、エジェ クタ,ポンプ,貯水タンク,誘電体バリア放電 (DBD) 装置、パルスパワー電源、磁気パルス圧縮方式の高繰返 しパルス放電装置 (MPC3010S-50SP, 末松電子製作所), 各種測定器で構成されている.エジェクタの吸込口には DBD装置が接続されており、DBD装置に接続された交流 高電圧電源をオンにすると、オゾン気泡を含む流水が生 成される仕組みとなっている. 交流高電圧電源の出力電 圧や周波数を変えることによって, エジェクタに吸引さ れるオゾンガスの濃度を調整することができる. エジェ クタ吸込口の下流に設けた針電極対にパルス電圧を印加 することにより、ABPD処理やOBPD処理を実施できる. ここで、パルス電圧の繰返し周波数は300 pps (Pulse Per Second) とした. 針電極のキャップ長は2mmとし, 針 電極対の間隔は20mmとした.この実験では、インジコ カルミン水溶液の量を3Lとし、初期濃度と導電率はそれ ぞれ38 mg/Lと212~216 µS/cmとした. 給水ポンプの流 量と吸引ガス流量はそれぞれ7.3 L/minと2.0 L/minとし た.

パルス放電の電力計算には、次式を利用した.

$$\eta = \frac{N_1}{N_2} \tag{1}$$

$$W_{\rm p} = \int v(t) \cdot i(t) \,\mathrm{d}t \tag{2}$$

$$P_{\rm p} = \eta \cdot f \cdot W_{\rm p} \tag{3}$$

ここで、 $\eta$ : 放電発生率、 $N_1$ : 放電発生回数、: パルス電 圧印加回数、 $W_p$ : パルス放電 1 発のエネルギー[J]、v(t): パルス電圧の瞬時値[V]、i(t): パルス電流の瞬時値[A]、  $P_p$ : パルス放電の電力[W]、f: パルス電圧の繰り返し周



図1 水中気泡パルス放電を用いた循環型浄水システム.

波数[pps]である.

#### 5.2.3 実験結果および考察

図2は、ABPDの電圧・電流波形と放電写真である. 図2(a)より、パルス電圧印加50 ns後に電圧の急激な低下と、電流の急激な上昇が観測された.これは、電極間でアーク放電が発生したことを表す.図2(b)より、パルス放電装置には5対の針電極を用意しているが、放電が発生している針電極対は1カ所だけである.これは、ある電極対でアーク放電が発生すると、他の電極対の電位差はアーク電圧に低下するためである.この電極系と実験条件では、パルス放電1発のエネルギーは123 mJであった. また、放電発生率は94%であったことから、パルス放電の電力は35 Wであった.

図3は、インジコカルミン水溶液の濃度と処理時間の関係である.注入されたオゾンガスの濃度は1000ppmである.オゾン単独処理とOBPD処理では、処理開始後、インジゴカルミン水溶液の濃度が急激に低下した.ここで、オゾン単独処理では340sに、OBPD処理では280s後に、インジコカルミン水溶液の濃度が検出限界(0.27 mg/L)以下となった.一方、ABPD処理では、処理開始600s経過しても、インジコカルミン水溶液の濃度は36.9 mg/Lであった.

図4は、処理時間100sにおける、各種処理法とインジ コカルミン分解率の関係をまとめたものである.ここで、 図内O<sub>3</sub> + ABPDはオゾン単独処理とABPD処理で得られ た分解率の和を表す.この値よりもOBPD処理による分 解率が高くなると、パルス放電とオゾンの相乗効果が発 現したことを示す.ABPD処理による分解率は1.9%、オ



図 2 ABPD の電圧・電流波形と放電写真(参考文献[12]の図 4 と図 5 (b)を引用).



図 4 処理時間100 s における各種手法とインジコカルミン分解 率の比較(参考文献[12]の図10(c)を引用).

ゾン単独処理による分解率は45.3%であったことから、オ ゾン独処理理とABPD処理による分解率の和は47.2%で あった.一方、OBPD処理の分解率は56.8%であったこと から、オゾンとパルス放電処理の併用により9.6%の分解 率向上が見られた.

図5は、パルス放電発生部に光ファイバを設置し、マ ルチチャンネル分光器によりOBPDの発光スペクトルを 調べたものである.エジェクタから吸引されるオゾンガ スの濃度を高くすると、OH ラジカル (309 nm) とO ラ ジカル (777 nm)の発光スペクトル線強度が強くなった. これは、反応 (R1-R3) に示すように、オゾン濃度を高く するとO ラジカルの発生量が増加し、それがOH ラジカル の発生量増加にも寄与したと考えられる [13, 14].



図5 注入オゾンガスの濃度と発光スペクトル線強度の関係(参考文献[12]の図13を引用).

$$+ O_3 \rightarrow e + O + O_2 \tag{R1}$$

 $h\nu(254 \text{ nm}) + O_3 \rightarrow O_2 + O$  (R2)

 $O + H_2 O \rightarrow 2OH$  (R3)

オゾンの酸化還元電位は2.07 Vであるのに対し、Oラジ カルとOHラジカルの酸化還元電位はそれぞれ2.42 Vと 2.81 Vであることから、OBPD処理では、パルス放電に よってオゾンよりも酸化還元電位の高いOラジカルやOH ラジカルの生成量が増えたため、インジコカルミンの分 解能力が向上したと考えられる.

#### 5.3 水中微生物の殺菌

#### 5.3.1 研究背景

e

リネンサプライサービス業では、シーツやユニフォー ムなどを大量に洗濯するために、連続洗濯機が利用され ている.連続洗濯機とは、洗浄装置、すすぎ装置および 脱水装置で構成されており,洗い,すすぎ,脱水を連続 で実施することが可能な業務用の洗濯機である.連続洗 濯機1台当たりの水の使用量は100 m<sup>3</sup>/dayといわれてい る. すすぎや脱水工程で生じた比較的きれいな排水は. 化学物質や加熱により浄化され、次回の洗いに再利用さ れる.これにより,新水の使用量を削減している.しかし, 再利用水の浄化が不十分であると、汚れや微生物により 洗濯機内部や被洗物が汚染されてしまう可能性がある. 洗濯機内部や被洗物を清潔に保つために、再利用水のさ らなる浄化が求められている. 5.2で紹介した手法の利用 により、すすぎや脱水工程から回収された排水に含まれ る微生物を効果的に殺菌できる可能性がある.ここでは、 パルス放電とオゾンの併用による模擬排水中の微生物の 殺菌効果を紹介する.

#### 5.3.2 模擬排水

リネンサプライサービス業を訪問し,稼働中の連続 洗濯機内の3か所から水を採取した.アンプリコンシー ケンス解析により、採取した実排水中の微生物を調べた. **表1**は、その解析結果をまとめたものである。検出された数多くの菌種からバイオセーフティレベル1であることと、検出数に注目し、Lysinibacillus odysseyi (NBRC100172)、Aquabacterium olei (NBRC110486) およびAcinetobacter haemolyticus (NBRC109758)を 本研究の対象とした。模擬排水中の、Lysinibacillus odysseyi、Aqua bacterium oleiならびにAcinetobacter haemolyticusの菌数はそれぞれ5.0×10<sup>6</sup> count/mLとした。このため、模擬排水中の全菌数は1.5×10<sup>7</sup> count/mL となる。**表2**は本実験で使用した模擬排水の成分をまと めたものである。

#### 5.3.3 実験方法

3Lの模擬排水を準備するのが困難であったため、エ

表1	連続洗濯機内から採取した水のアンプリコンシーケンス解
	析結果(参考文献[15]の表2を引用).

Collection	Taxon name	Counts
location	Truepera radiovictrix	705
	Acinetobactor dispersus	642
	Lysinibacilluas odysseyi	591
	Bacillus halosaccharovorans	560
А	Corynebacterium afermentans	559
	Others	4,242
	Not determined	7,610
	Rejected hit	1,737
	Pannonibacter indicus	7,828
	Aquabacterium olei	4,238
	Novosphingobium aromaticivorans	897
р	Cloacibacterium normanense	853
D	Acinetobacter haemolyticus	348
	Others	1,150
	Not determined	572
	Rejected hit	2,223
	Flavobacterium aquaticum	8,312
	Acinetobacter haemolyticus	2,761
	Rhizobium aggregatum	1,902
С	Acinetobacter dispersus	1,276
U	Pannonibacter indicus	1,215
	Others	2,849
	Not determined	5,112
	Rejected hit	1,233

表2 模擬排水の特性(参考文献[15]の表3を引用).

Contents and property		Value	
MIID*	Casamino acid (17.5 g)		
MHB <sup>*</sup>	Meat extract (3.0 g)	0.35 mL	
modium	Soluble starch $(1.5 \text{ g})$		
meurum	Sterilized water (1000 mL)		
Sterilized water		34.65 mL	
Lysinibaci	llus odyssey	$5.0  imes 10^6$ count/mL	
Aquabacte	rium olei	$5.0  imes 10^6$ count/mL	
Acinetobac	ter haemolyticus	$5.0  imes 10^6$ count/mL	
Electrical of	conductivity	125 µS/cm	
pН		6.7	

\* MHB: Mueller-Hinton Broth

ジェクタによるガス吸込と気泡の発生をマスフローコン トローラと散気装置により模擬した処理システムを準備 した.図6は本研究に用いた処理システムである.ここで、 模擬排水の水量は35 mLである.針電極の仕様は、図1 に示した実験システムと同じである.この実験では、オ ゾンガスの濃度が100 ppmとなるようにオゾン発生装置 の交流高電圧電源を調整した.処理後溶液中の菌数はコ ロニーカウント法により評価した.殺菌実験の回数は3回 とした.

#### 5.3.4 実験結果および考察

図7は模擬排水中微生物の生存率と処理時間の関係で ある.すべての処理方法において、処理時間を長くする と水中微生物の生存率は低下した.5分間のABPD処理と OBPD処理では、3桁の減少であったが、オゾン注入単独 処理では、ほとんど減少しなかった.以上より、模擬排 水中の微生物の殺菌には、オゾン単独処理よりも放電プ ラズマを利用する処理の方が有効であることが示された.

図8は、処理時間5minにおいて、各種処理法と殺菌数を比較したものである。ABPD処理による殺菌数は  $1.6 \times 10^6$  CFU/mLであり、オゾン単独処理による殺菌数 は  $4.9 \times 10^5$  CFU/mLであったことから、ABPD 処理と  $O_3$ 単独処理による殺菌数の和は  $2.1 \times 0^6$  CFU/mLとなっ



図 6 水中微生物処理の実験システム(参考文献[15]の図1を 引用).





献[15]の図6を引用).

た.一方,OBPD処理による分解率は4.1×0<sup>6</sup> CFU/mL であったことから、オゾンとパルス放電処理の併用によ り2.0×10<sup>6</sup> CFU/mL の殺菌数の向上が見られ、水中微生 物の殺菌においても、パルス放電とオゾンによる相乗効 果を確認できた.

インジコカルミンの脱色では、注入オゾン濃度を変え たときのOBPDの発光スペクトルを取得し、OBPDでは OラジカルとOHラジカルの生成量が増加することを述べ た.ここでは、テレフタル酸二ナトリウム (NaTA)を用 いた化学プローブ法[16,17]により、液中のOHラジカル 濃度を調べた.図9は、微生物を含まない模擬排水を用 いて液中OHラジカル濃度を測定したものである。図よ り、どちらの処理法でも、処理時間を長くすると液中OH ラジカル濃度が高くなった。これは、反応(R4)に示すよ うに、放電によって生成された電子と水分子との反応に よって、OHラジカルが生成されたためと考えられる。

$$e + H_2 O \rightarrow e + OH + H$$
 (R4)

同一処理時間では、液中OHラジカル濃度は、ABPD処理 よりもOBPD処理の方が高かった.これは、前述の反応 (R1-R3)によって、オゾンがOラジカルになり、そのOラ ジカルが水分子と反応してOHラジカルを生成したためと 考えられる.

Gołkowski らは過酸化水素により微生物(文献では, Staphylococcus aureus と Pseudomonas aeruginosa)が 不活化されることや、 $H_2O_2$ 濃度を高くすると微生物の不 活化効果が高くなることを報告している[18]. OBPD処 理では、模擬排水にオゾンを注入していることと、放電 により紫外線が発生していることから、次に示す反応[19] によって $H_2O_2$ の生成量が増え、これも相乗効果に寄与し たと考えられる.

$$O_3 + h\nu(254 \text{ nm}) + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2$$
(R5)

図10は、酵素を用いた4-アミノアンチピリン比色法に



より、微生物を含まない模擬排水中のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度を測定したものである.図より、オゾンを注入していないABPD 処理でも処理時間を長くするとH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度が上昇した.これは、反応(R6)に示すように、OHラジカルの再結合反応によってH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が生成されたためである.

$$OH + OH \rightarrow H_2O_2 \tag{R6}$$

同一処理時間では、 $H_2O_2$ 濃度はABPD処理よりもOBPD 処理の方が高くなった.これは、反応(R5)により $H_2O_2$ 濃 度が高くなったためと考えらえる.

以上より、パルス放電によってオゾンよりも高い酸 化還元電位を有するOHラジカルや、殺菌効果を有する H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の生成量が増えたため、OBPD処理では水中微生物 の殺菌能力が向上したと考えられる。

#### 5.4 まとめ

本章では、インジコカルミン水溶液の脱色および模擬 排水の殺菌に対する、放電プラズマとオゾンの相乗効果 を紹介した.放電プラズマによって生成された電子や活 性種と注入したオゾンが反応することによって、オゾン よりも高い酸化還元電位を有するOラジカルやOHラジカ ルが生成されることと、殺菌能力を有するH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の生成量 が増えることを紹介した.

#### 参考文献

- [1]山部長兵衛 他:オゾンハンドブック〔改訂第2版〕(日本オゾン協会,東京, 2022) p.151.
- [2] N. Takeuchi and K. Yasuoka, Jpn. J. Appl. Phys. 60, SA0801 (2021).
- [3] 中山繁樹 他: OH ラジカル類の生成と応用技術, (エ ヌ・ティー・エス, 東京, 2008) p.79.
- [4] 佐藤正之:応用物理 69, 301 (2000).
- [5] 見市知昭 他:電気学会論文誌 A 134, 126 (2014).
- [6] 岩渕将史 他:静電気学会誌 40, 186 (2016).
- [7] N. Takeuchi et al., Plasma Sources Sci. Technol. 27,

055013 (2018)

- [8] 山下 麗 他:日本生態学会誌 66,51 (2016).
- [9] 酒井伸一, 高月 紘: 廃棄物学会誌 9,211 (1998).
- [10] K.O. Badmus *et al.*, Environ. Sci. Pollut. Res. 25, 7299 (2018).
- [11] 山口宗一郎 他:静電気学会誌 43,84 (2019).
- [12] S. Yamaguchi *et al.*, Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol. 14, e01010 (2020).
- [13] J. Kitayama and M. Kuzumoto, J. Phys. D: Appl. Phys. 30, 2453 (1997).
- [14] B. Eliasson *et al.*, J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 1421 (1987).
- [15] D. Ueda et al., IEEE Trans. Plasma Sci. 51, 333 (2022).
- [16] S. Kanazawa *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 20, 034010 (2011).
- [17] M. Sahni and B.R. Locke, Ind. Eng. Chem. Res. 45, 5819 (2006).
- [18] M. Gołkowski *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. 40, 1984 (2012).
- [19] W.H. Glaze et al., Ozone: Sci. Eng. 9, 335 (1987).



小特集 水中難分解性物質の低環境負荷処理に挑戦する放電プラズマ技術

# 6. 産業廃水処理への適用を見据えた パルス放電プラズマ水処理技術

#### 6. Pulsed Electrical Discharge Plasma Technology for Industrial Wastewater Treatment

生 沼 学<sup>1)</sup>,内藤皓貴<sup>1)</sup>,神谷 佑<sup>1,2)</sup>,稲永康隆<sup>1,3)</sup> OINUMA Gaku<sup>1)</sup>, NAITO Teruki<sup>1)</sup>, KAMIYA Yu<sup>1,2)</sup> and INANAGA Yasutaka<sup>1,3)</sup> <sup>1)</sup>三菱電機先端技術総合研究所,<sup>2)</sup>三菱電機冷熱システム製作所,<sup>3)</sup>三菱電機鎌倉製作所 <sup>(原稿受付:2023年12月19日)</sup>

環境保全や再生水利用促進の観点から,産業廃水中の有機化合物の処理が重要である. 放電プラズマ水処理 技術は,OH ラジカルの作用により難分解性物質を分解できることから高い注目を集めているものの,エネルギー 効率の低さや大型化の困難さなど,実用化に向けて解決すべき課題は多い.本章では,エネルギー効率の向上と 装置大容量化の観点を中心に,産業廃水処理への適用を見据えて開発する放電プラズマ水処理技術を概観する. Keywords:

pulsed plasma, water treatment, hydroxyl radical, ozone

#### 6.1 はじめに

世界的な水需要の高まりと、気候変動等に起因する水 資源の偏在化に伴い、多くの国や地域において水事情の 深刻さが増している。特にアジア諸国を中心に、急速な 産業化や都市化に伴う水源の汚染と水資源の枯渇が問題 となっている[1].限りある水資源を有効活用するうえで、 再生水の利用は極めて重要であり、その需要が今後急速 に高まると予測される。工場からの廃水を河川等に放流 するのではなく、安価に処理して再利用できれば、事業 者にとっては上下水道費の削減や水の安定的確保、また 地域にとっては水資源の有効活用や環境保全などさまざ まなメリットが得られる。

産業廃水には、生物処理やオゾン処理等の通常の水処 理技術では除去できない難分解性物質が含まれることが 多い.そこで、酸化力の高いヒドロキシルラジカル (OH ラジカル)を利用する促進酸化処理 (AOP: Advanced Oxidation Process)が一部で適用されている[2].OHラ ジカルはオゾン (O<sub>3</sub>)と比べて著しく高い反応性を有し、 ほとんどの有機化合物と非選択的に反応するため、産業 廃水処理において有効な技術である[3].促進酸化処理に は、O<sub>3</sub>と紫外線 (UV)または過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を組 み合わせる方法、フェントン反応を用いる方法などが存 在するが、いずれもシステムが複雑となり、装置・運転 コストが高く、普及しているとは言い難い状況にある.

近年, OHラジカルを活用する新たな水処理技術として, 放電プラズマの適用が検討されている. 放電プラズマ水 処理技術には様々な方法が提案されており, 例として水

中放電.水中気泡放電.水面上放電.水滴噴霧気相放電 などが挙げられるが[4].いずれの方式も被処理水が放電 プラズマと接触することで生成されるOHラジカルを活用 する点で共通している[5]. 放電プラズマ水処理技術は, 化学物質を用いず電気のみで動作可能な点、大規模な反 応槽を用いずに小型槽あるいはインラインでの処理の可 能性、荷電粒子や熱の作用により、OHラジカルでも分解 が困難な有機フッ素化合物(PFAS)などの難分解性物質 の処理が可能である点[6,7]など、多くの優れた特徴を有 する.一方,本技術の社会実装へ向けた課題として,処 理コストの低減と処理容量の拡大が挙げられる.一般に, 放電に投入する電気エネルギーが運転コストの大部分を 占めることから、対象物質の分解エネルギー効率の向上 が重要である.また、電極の構造や放電方式、被処理水 との接触形態等によって、エネルギー効率が数桁異なる ことが知られており[8]. 最適なリアクター構造の採用は 極めて重要である.また、これまでに報告された研究では、 被処理水量がL(リットル)以下の,いわゆるビーカー試 験の域に留まるものが多く,実用上必要となるt(トン) 規模での処理とは大きな隔たりがある.したがって、実 用化に向けて、技術の拡張可能性が極めて重要な要素と なる.

本章では、エネルギー効率の向上と大容量化の観点を 中心に、放電プラズマ水処理技術の産業廃水処理への適 用開発事例を紹介する.

Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corporation, Amagasaki, HYOGO 661-8661, Japan

corresponding author's e-mail: Oinuma.Gaku@dw.MitsubishiElectric.co.jp

#### 6.2 傾斜流路型放電プラズマ水処理装置

放電プラズマ水処理技術は、水中に浸漬した電極間に 電圧を印加して放電を形成する方法(水中放電方式)と, 少なくとも一方の電極を気中に配置し、気相で放電を形 成する方法(気相放電方式)に大別できる.一般に水中 放電方式のエネルギー効率は低いことが知られており [8], これは水の導電性によって投入エネルギーの多くが ジュール熱として消費されることや、放電領域が狭く局 所的なガス温度上昇のために活性種の生成効率が低いこ となどが原因と考えられる.また、被処理水の水質変化 による導電率の変動は、電源に対する負荷変動に相当す ることから、大規模な装置での安定動作が課題となる. 一方の気相放電方式は、負荷インピーダンスがガスによ り支配されるため水質の影響を受けにくく、オゾン発生 器等で実現されているように大型化も可能である. そこ で我々は、気相放電方式を用いた高効率かつ大容量化が 可能な放電プラズマ水処理技術の確立を目的に、傾斜流 路型装置を開発した.

#### 6.2.1 試験装置と方法

図1に傾斜流路型放電プラズマ処理装置の模式図を, 図2に放電リアクターの写真を示す.本装置は放電リア クターと被処理水を入れたタンクで構成されている.放 電リアクター内には長さ585 mm,幅718 mmの平板状の 接地電極と,金属板をコの字型に折り曲げた高圧電極16 本が形成されている.接地電極は水平面に対して約2度



図1 傾斜流路型放電プラズマ処理装置模式図.



図2 放電リアクター外観.

傾斜しており,被処理水は接地電極上を流下する.高圧電 極の端部は接地電極の10 mm上方に配置され,両者によっ て放電ギャップが形成されている.タンク内の被処理水 をポンプで汲み上げ,接地電極上を流下させた後タンク に戻る循環バッチ式の試験装置となっている.放電リア クター内を酸素ガスで満たし,高圧電極に対してパルス 電圧を印加することで,高圧電極と被処理水の水面との 間に放電を形成する.このような形態を採用することで, 被処理水と放電が広い接触面積をもち,また被処理水が 流下する際に水膜表層が攪拌されることで,活性種と被 処理水中の有機物を効率的に接触させることを狙った.

放電リアクターにはオゾンガス濃度計(PG-620HA, 荏 原実業)が接続されており、内部のガスを約0.1 L/minで 循環させることでオゾン濃度を連続測定した.タンクには 溶存オゾン濃度計(EL-500, 荏原実業)が接続されてお り、被処理水を約1.0 L/minで循環させることで溶存オゾ ン濃度を連続測定した.パルス電源から半値幅約80 nsの 正極性パルス電圧を印加することで放電を形成した.パ ルス電圧および電流はそれぞれ高電圧プローブ(P6015A, Tektronix)とロゴスキーコイル(6595, Pearson)で 測定し、得られた信号をオシロスコープ(DPO5104, Tektronix)で演算することで放電電力を算出した.

本試験では分解対象有機物として酢酸ナトリウムを用 いた. 酢酸ナトリウムはO3と反応せず, OHラジカルと の反応で比較的迅速に分解されることから、難分解性有 機化合物のモデル物質として有用である. また水への溶 解が容易であり無害という特長を有する. 酢酸ナトリウ ム を 100 mg/L (29.3 mgTOC/L, TOC: Total Organic Carbon)の濃度で超純水に溶解させ、リン酸緩衝剤と してKH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>を0.115 mM, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>を0.4 mM 加えて pHを7程度に調整した被処理水を用意した. 導電率は 約180 µS/cm であった. 被処理水10 Lをタンクに入れ, 10 L/minで循環させながらバッチ処理を行った. このと き,接地電極を流下する水膜厚さはおよそ1mmであっ た.水処理開始前に30分程度の気相放電を行い、リアク ター内のO<sub>3</sub>ガス濃度を飽和濃度である約20 g/m<sup>3</sup>(N) ま で高めてから処理を開始した. 1パルスあたりのエネル ギー167 mJ, 繰返し周波数300 pps (pulses per second), 放電電力50Wの条件で120分間の処理を行い。20分ごと にタンクから約100 mLの試料水を採取した. 試料水は取 水後すぐに空気曝気を行い,溶存オゾンを除去すること で以後の反応を抑制し、水質分析に供した. TOC 濃度, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度をそれぞれTOC計(TOC-VCSH, 島津製作所), 過酸化水素濃度計(ORITECTOR M-5, セントラル科学) で測定した. また, イオンクロマトグラフィー (DX-500, Dionex) による有機酸(酢酸イオン, 蟻酸イオン, シュ ウ酸イオン)の分析を実施した.

#### 6.2.2 実験結果

図3に酢酸ナトリウム分解試験の結果を示す.120分の 処理によりTOC 濃度は28.2 mg/Lから4.7 mg/Lに減少し, 放電エネルギーに対するTOC分解効率は2.4 gTOC/kWh (=0.65 gTOC/kJ), TOC分解レートは0.12 gTOC/hであっ た. 気相 $O_3$ 濃度は $20 \text{ g/m}^3$  (N) 程度で安定していた一方, 溶存 $O_3$ 濃度は最大2 mg/L程度で時間とともに変動する挙 動を示した.  $H_2O_2$ 濃度は60分時点でピーク値1.3 mg/Lに 上昇し, その後は減少する挙動を示した.

#### 6.2.3 促進酸化処理との比較

気液界面放電で形成されるOH ラジカルは被処理水に溶 解するものの、その高い反応性ゆえに表層から数µmで数 桁濃度低下することが知られている[9].一方、本試験で 接地電極を流下する水膜の厚さは約1 mmあり、放電由来 のOH ラジカルが水中の酢酸に直接作用する割合は低く、 ほとんどは長寿命種である H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に変換されたと考えられ る.図3に明らかなように、被処理水中にはO<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が 存在することから、これらによる促進酸化反応によって 酢酸ナトリウムが分解された可能性が考えられる.そこ で本装置による酢酸ナトリウムの分解過程として以下を 仮定した.

- (A)気相放電で生成されたO3ガスが被処理水に溶解する
- (B) 気液界面放電によりH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が生成され、被処理水に溶 解する
- (C) 溶存O<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の水中反応によりOHラジカルが生成 され, 酢酸ナトリウムを分解する

以上の仮定では、O3とH2O2の生成および供給過程が異 なる点を除き、従来型の促進酸化処理と同様のプロセス である.この仮定を検証するため、同じ装置を用いた促 進酸化処理試験を行った.図1に示す通り、外部に設置 したオゾン発生器 (OS-1N, 三菱電機) からリアクター 内に2g/hでO3ガスを供給するとともに、チュービング ポンプ (SMP-23AS, アズワン)を用いて6 mg/L・hの一 定速度で過酸化水素を供給しながら、パルス放電を生成 させずに同様の水処理試験を実施した.図3に放電プラ ズマ処理と促進酸化処理を比較する.外部から供給した O3量が不足していたため若干の差異が生じているものの, 両者は極めて類似した挙動を示すことが確認された.こ の結果から、少なくとも本装置における放電プラズマ水 処理の作用メカニズムはO3とH2O2を用いた促進酸化と同 様であると考えられる.これは、水中の有機物分解に対 する短寿命活性種の直接的な作用は限定的であり、長寿 命種であるO<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による水中反応が分解の支配的プロ セスであることを示唆している.



図3 傾斜流路型装置による水処理試験結果.

#### 6.3 放電プラズマ水処理の数理モデル

傾斜流路型装置で得られたエネルギー効率(2.4 gTOC/ kWh)は先行研究と比較しても高水準ではあるが[10], 実用化のためにはさらなる向上が必要である.そこで, 反応メカニズムの理解に基づく装置改善を目的に,放電 プラズマ水処理の数理モデルを検討した.水処理の分野 においてO<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による促進酸化処理は長年の研究対象 であり,さまざまな知見が蓄積されている[3].そこで, 水処理技術の知見を取り入れることで数値解析モデルを 構築した.

#### 6.3.1 モデルの概要と支配方程式

6.2で示した傾斜流路型装置において、被処理水は放電 リアクターとタンクの間を一定流量で循環する.放電リ アクターでは気相からの $O_3$ の溶解と $H_2O_2$ の生成溶解,水 中での各種化学反応が生じる一方、タンク内では放電リ アクターから運ばれた $O_3$ と $H_2O_2$ を起因とした反応が生じ ると考えられる.そこで、放電リアクターとタンクそれ ぞれにつき各分子種の流入出、生成消滅を考慮した物質 収支を数値解析することで、酢酸ナトリウムの分解過程 を把握することを考える.ここでは、完全混合系を想定 して0次元モデルを採用した.図4に数理モデルの概念 図を示す.放電リアクターとタンクの水量をそれぞれ $V_{\rm R}$ ,  $V_{\rm T}$ ,物質iの濃度それぞれを $C_i^{\rm R}$ ,  $C_i^{\rm T}$ とすると、放電リア クター内の物質収支は(1)式で表される.

$$V_{\rm R} \frac{\mathrm{d}C_i^{\rm R}}{\mathrm{d}t} = G_i + \mathbf{q}_i^{\rm in} - q_i^{\rm out} + V_{\rm R} \sum_j R_j \tag{1}$$

ここで左辺は対象物質のモル数の時間変化を、右辺第1 項 $G_i$ は溶解による増加、第2、3項は循環に伴う流入出、 第4項は化学反応に伴う生成消滅を与えている。ただし  $q_i^{\text{in}}, q_i^{\text{out}}$ は図4に示す通り、濃度と循環流量Qの積である。 一方、タンク内の物質収支は(2)式で表され、溶解が生 じない点が放電リアクターと異なっている。

$$V_{\rm T} \frac{{\rm d}C_i^{\rm T}}{{\rm d}t} = q_i^{\rm in} - q_i^{\rm out} + V_{\rm R} \sum_j R_j \qquad (2)$$

 $O_3$ の溶解速度 $G_{03}$ , すなわち気相から液相への $O_3$ の物 質輸送速度は,総括オゾン移動係数 $K_{La}$ ,飽和溶存濃度  $C_{D03}^*$ ,溶存濃度 $C_{D03}$ を用いて(3)式で与えた.



Special Topic Article

$$G_{\rm O3} = V_{\rm R} K_{\rm L} a \left( C_{\rm DO3}^* - C_{\rm DO3} \right) \tag{3}$$

飽和溶存 $O_3$ 濃度 $C^*_{DO3}$ はヘンリーの法則により(4)式で 与えられる.ただし $C_{GO3}$ は気相オゾン濃度, mは分配係 数(ヘンリー定数の逆数)である.

$$C_{\rm DO3}^* = m \cdot C_{\rm GO3} \tag{4}$$

 $K_{La}$ は体系固有の値であり、本試験系での独立した試験 により $K_{La} = 5.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と評価している.また分配係 数mは(5)式を用いた[11].ここで $T_{w}$ は水温(K)である.

$$m = 0.604 \left( 1 + \frac{T_{\rm w} - 273}{273} \right) \left| (1 + 0.603 (T_{\rm w} - 273)) \right| (5)$$

#### 6.3.2 化学反応

**表**1にモデルで考慮した18の粒子種を示す.  $O_3 \ge H_2O_2$ を含む水中の反応モデルとして,SBHモデル[12],TFG モデル[13],およびそれらを修正,拡張したモデルなど複 数が提案されている.ここでは水野らが提唱したオゾン自 己分解モデル[14]を骨子として,一部に修正を加えると ともに,酢酸の分解反応過程を加えることで,放電プラ ズマ水処理の化学反応系を構築した. **表**2に反応プロセ スと速度係数の一覧をまとめる.採用した文献[14]から, R3の速度係数を9.0×10<sup>5</sup> L/mol/sから1.1×10<sup>8</sup> L/mol/s に[15],R5の反応速度係数を2.8×10<sup>6</sup> L/mol/sから 8.8×10<sup>6</sup> L/mol/sに[16] 修正した.また,重炭酸イオン (HCO<sub>3</sub>)はCO<sub>2</sub>との気液平衡を想定し,1×10<sup>5</sup> mol/L (大 気濃度300 ppm)で一定を仮定した.

OH ラジカルによる酢酸ナトリウムの分解は、図5に示 す反応機構を考慮した.酢酸はOH ラジカルによってホル ムアルデヒドやグリオキシル酸、グリコール酸などに分 解される[17,18].酢酸の約85%はグリオキシル酸に分解 され[19]、残りの主要生成物であるホルムアルデヒドは 水中の活性種によって容易に酸化され蟻酸になる.グリ オキシル酸はOH ラジカルによってシュウ酸イオンと蟻 酸イオンに分解される[20].1モルの酢酸の分解によっ て0.35モルのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が[17]、またホルムアルデヒドの酸化 によってもH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が生成される[21].この影響を考慮する ため、1モルの酢酸の分解によって(0.35 + 0.03) モルの H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>が生成されると仮定し本モデルでは $\alpha = 0.03$ とした. また、1 モルのグリオキシル酸の分解では0.5 モルのシュ ウ酸イオンと、1 モルの蟻酸イオン、および HO<sub>2</sub>が生成 されるとした.その他の反応系は[11,22]より採用した.

#### 6.3.3 解析結果

総括オゾン移動係数 $K_{La} = 5.8 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ,気相 $O_3$ 濃度  $C_{GO3} = 20 \text{ g/m}^3(\text{N})$ ,評価試験により得られた $H_2O_2$ 溶解 速度 $G_{H2O2} = 6 \text{ mg/L} \cdot h$ の条件でのシミュレーション結果 と実験値を比較した.図6(a)が有機化合物濃度,(b)が 溶存 $O_3$ , $H_2O_2$ 濃度である.有機化合物濃度の実験値は, 前述のイオンクロマトグラフィーおよびTOC計で測定し たものである.シミュレーションで得られた各分子種の 挙動は実測と良好に一致しており,本解析の妥当性を支 持している.本数理モデルは短寿命活性種の反応を一切

#### 表1 数理モデルで考慮した粒子種.

O<sub>3</sub>, OH, HO<sub>2</sub>, HO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH, H<sup>+</sup>, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2</sup>, HCO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub>, 酢酸, グリオキシル酸, シュウ酸, ギ酸

表2 数理モデルで考慮した反応プロセスと反応速度係数.

No.	反応	反応速度係数 (L/mol/s, s <sup>-1</sup> )	出典
R1	$O_3 + OH^- \rightarrow HO_2^- + O_2$	70	[14]
R2	$O_3 + H_2O_2 \rightarrow H_2O + 2O_2$	$6.5 \times 10^{-3}$	[14]
R3	$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.1 \times 10^{8}$	[15]
R4	$O_3 + O_2^- \rightarrow O_2 + O_3^-$	$1.6 \times 10^{9}$	[14]
R5	$O_3 + HO_2^- \rightarrow OH + O_2^- + O_2$	$8.8 \times 10^{6}$	[16]
R6	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	$5 \times 10^{9}$	[14]
R7	$OH + O_2^- \rightarrow OH^- + O_2$	$1.0 \times 10^{10}$	[14]
R8	$OH + HO_3 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$5.0 \times 10^{9}$	[14]
R9	$OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2$	$2.7 \times 10^{7}$	[14]
R10	$OH + HO_2^- \rightarrow O_2^- + H_2O$	$7.5 \times 10^{9}$	[14]
R11	$HO_2 \rightarrow O_2^- + H^+$	$3.2 \times 10^{5}$	[14]
R12	$HO_3 + HO_3 \rightarrow H_2O_2 + 2O_2$	$5.0 \times 10^{9}$	[14]
R13	$HO_3 + O_2^- \rightarrow OH^- + 2O_2$	$1.0 \times 10^{10}$	[14]
R14	$HO_3 \rightarrow O_3^- + H^+$	$3.3 \times 10^{2}$	[14]
R15	$HO_3 \rightarrow OH + O_2$	$1.1 \times 10^{5}$	[14]
R16	$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+$	$4.5 \times 10^{-2}$	[14]
R17	$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2$	$2.0 \times 10^{10}$	[14]
R18	$O_3^- + H^+ \rightarrow HO_3$	$5.2 \times 10^{10}$	[14]
R19	$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$	$2.0 \times 10^{10}$	[14]
R20	$OH + CO_3^2 \rightarrow HO^- + CO_3^-$	$3.9 \times 10^{8}$	[22]
R21	$OH + HCO_3^- \rightarrow H_2O + CO_3^-$	$1.5 \times 10^{7}$	[11]
R22	$CO_3^- + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + HCO_3^-$	$4.3 \times 10^{5}$	[11]
R23	$CO_3^- + HO_2^- \rightarrow O_2^- + HCO_3^-$	$3.0 \times 10^{7}$	[11]
R24	$\mathrm{CO}_3^- + \mathrm{O}_2^- \rightarrow \mathrm{CO}_3^{2-} + \mathrm{O}_2$	$6.5 \times 10^{8}$	[11]
R25	$\mathrm{CO}_3^- + \mathrm{O}_3^- \rightarrow \mathrm{O}_3 + \mathrm{CO}_3^2^-$	$6.0 \times 10^{7}$	[22]
R26	$CO_3^2 - H^+ \rightarrow HCO_3^-$	$4.7 \times 10^{10}$	[11]
R27	$HCO_3^- \rightarrow CO_3^2^- + H^+$	$2.2 \times 10$	[11]
R28	$CO_3^- + H^+ \rightarrow HCO_3$	$5.5  imes 10^{10}$	[22]
R29	$HCO_3 \rightarrow CO_3^- + H^+$	$6.3 \times 10^{3}$	[11]
R30	$HCO_3^- + OH \rightarrow HCO_3 + OH^-$	$8.0 \times 10^{6}$	[22]
R31	$\begin{array}{l} H_2O + CO_2 \rightleftharpoons (H_2CO_3) \\ \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+ \end{array}$	pKa = 6.35	[22]
R32	Ace. + OH $\rightarrow$ 0.85 Gly. + 0.15(CO <sub>2</sub> + HCOO <sup>-</sup> ) + (0.35 + $\alpha$ ) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$8.5 \times 10^{7}$	[19]
R33	Gly. + $\overline{OH} \rightarrow 0.5 \text{ Oxy.}$ + HCOO <sup>-</sup> + HO <sub>2</sub>	$2.9 \times 10^{9}$	[23]
R34	$Oxy. + OH \rightarrow 2CO_2 + OH^-$	$7.7 \times 10^{6}$	[23]
R35	$HCOO^- + OH \rightarrow CO_2 + H_2O$	$3.2 \times 10^{9}$	[24]
R36	$HCOO^- + O_3 \rightarrow CO_2 + H_2O$	100	[24]

Ace.:酢酸イオン, Gly.:グリオキシル酸イオン, Oxy.:シュウ酸イオン



図5 酢酸分解反応機構



図 6 実験とシミュレーション結果の比較 (a) 有機化合物濃度, (b) O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度.

考慮していないにも関わらず実験結果を良好に再現でき たことから,酢酸ナトリウム分解は主に水中における促 進酸化反応で生じているという仮定を裏付ける結果であ る.また,被処理水の90%以上はタンクに存在している ことから,分解反応のほとんどはタンク内で生じており, 放電リアクターは主としてO<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の供給源としての役 割を担っているといえる.

#### 6.4 エネルギー効率向上検討

6.3で推定された酢酸ナトリウムの分解メカニズムをも とに、エネルギー効率向上を検討した.反応の主体が溶 存O<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による促進酸化反応であることから、十分な 量のO<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を適切な比率で供給することが重要である と考えられる.そこで、これを実現する装置構成を新た に考案し、検証試験を行った.

#### 6.4.1 鉛直流路型放電プラズマ水処理装置の開発

図6では、処理開始直後と後半でのH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の欠乏が示唆 されており、これが酢酸分解反応の律速段階であると考 えられる。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の高効率生成において、放電と水の接触 面積が重要と考えられることから[25]、広い気液界面面 積が得られる形態の採用が有望である。一方、20~80分 の領域では溶存O<sub>3</sub>濃度が低下しており、O<sub>3</sub>の欠乏が疑わ れることから、O<sub>3</sub>供給速度を向上させることでも分解効 率を改善できる可能性がある。これまでの検討において 湿潤酸素雰囲気中のパルス放電で生成される気相O<sub>3</sub>濃度 は20 g/m<sup>3</sup>(N)程度で飽和することが明らかであったため、 総括オゾン移動係数*K*Laを向上させることで気相から液 相への物質輸送を増加させる方法を検討した。

図7に新たに開発した鉛直流路型放電プラズマ水処理 装置の模式図を示す.本装置も傾斜流路型装置と同様に 放電リアクターとタンクから構成される. 放電リアクター は、垂直に立てた平板状の接地電極と、水平方向に配置 したブレード状の高圧電極によって構成される. 高圧電 極を鉛直方向に6枚積層した高圧電極ユニット5個が. それぞれ接地電極間に設置されている. 電極間距離は約 10 mmであり、パルス電圧を印加することで高圧電極の 端部から接地電極に向けて面状の放電が形成される。 電 極の直上にはノズルと金属メッシュからなる散水器があ り、被処理水を水滴状にして放電ユニットに落下させる。 タンクは放電リアクターの下方に備えられ、内部には放 電リアクター内のガスを被処理水にバブリングするため の散気管を備えている. タンク内の被処理水を水循環ポ ンプで汲み上げ散水器に供給する水循環系に加え、放電 リアクター内のガスをガス循環ポンによって吸引し、散 気管を通してタンク内の被処理水へと供給するガス循環 系を備えている. このような構成により, 放電と接触す る被処理水の表面積を増加させてH2O2の生成量を向上さ せること、また気相O3の被処理水への溶解を促進するこ とを狙った. その他の機器構成は前述の傾斜流路型装置 と同様である.

#### 6.4.2 実験結果

6.2で述べた試験と同様水質の被処理水20Lをタンク



図7 鉛直流路型放電プラズマ処理装置模式図.





に封入し、水循環流量14 L/min、ガス循環流量30 L/min, 放電電力50 Wで100分間の処理を行った.TOC,気相  $O_3$ ,溶存 $O_3$ , $H_2O_2$ 濃度の時間変化を図8に示す.TOC濃 度は初期の27.9 mg/Lから80分後に3.6 mg/Lまで減少し、 放電エネルギーに対するTOC分解効率は7.3 gTOC/kWh であった.これは、傾斜流路型装置の約3倍である.気 相 $O_3$ 濃度は15~18 g/m<sup>3</sup>(N)と傾斜流路型とくらべて若 干低く、溶存 $O_3$ 濃度は逆にやや高い値となった.これ は、オゾンの溶解が促進されたためと考えられる.一方、  $H_2O_2$ 濃度は傾斜流路型と同等であった.比較試験として ガスを循環させずに同様の試験を実施したところ、エネ ルギー効率は4.6 gTOC/kWhとなった.これらの結果か ら、放電リアクター構造の改善とガス循環による $O_3$ 溶解 の促進の両方の効果により、高いエネルギー効率が達成 されたと考えられる.

#### 6.5 装置の大型化検討

本技術の実用化をめざすうえで装置の大型化は不可欠 である. そこで, 前述の鉛直流路型装置の形態を踏襲し 容量を拡張したパイロット試験装置を作成した. 図9に 装置の外観を示す.本装置は、最下部に配置されたタンク、 タンクの上に接続された放電ユニット、さらにその上に 接続された散水ユニットから構成される. タンクの容積 は250 Lであり、その底部には散気管が設置されている. 放電ユニット内には鉛直型装置と同様の構造の電極が備 えられている. 散水ユニットは, 複数のステンレス製ス プレーノズルを並列接続することで、放電ユニット対し て均等に水滴を散布する構造としている.装置本体には 被処理水及びガスを循環させる水循環系とガス循環系が 備えられている.水循環系は,タンク内の被処理水をポ ンプで吸水してスプレーノズルから吐出する流路を, ガ ス循環系は散水ユニットの上方からガスを吸気し、タン ク内の散気菅から吐出する循環流路を形成している.装 置の高さは約1.5 m, 幅は約0.9 mである.

パイロット試験装置を用いて、酢酸ナトリウムの分解



図9 パイロット試験装置外観.

試験を行った.被処理水量200 L,放電電力200 W,水循 環流量150 L/min,ガス循環流量150 L/minでのバッチ試 験において,TOC濃度は初期の31.0 mgTOC/Lから200分 後に4.5 mgTOC/Lに減少した.放電エネルギーに対する 分解効率は7.9 gTOC/kWhと,ラボ装置と同等の性能が得 られた.また,TOC分解レートは1.59 gTOC/hであった. Takeuchiら[10]は様々な処理方式による酢酸分解のエネ ルギー効率と分解レートを比較しているが,本パイロッ ト試験装置の性能はいずれの指標においても最高水準と なっている.

#### 6.6 まとめ

放電プラズマ水処理技術は、OH ラジカルの高い反応性 により難分解性有機化合物を分解できることから、産業 廃水処理への適用が期待されている.本稿では、エネル ギー効率改善と処理容量拡張を目的に実施した開発を概 観した.

傾斜流路型装置を用いた実験と数値解析の結果から, 水中の難分解性有機化合物は,被処理水に溶解したオゾ ンと過酸化水素を起源とする促進酸化反応によって分解 されると推定された.すなわち,放電で生じるOHラジ カルや他の短寿命活性種の直接的な作用は小さく,気液 界面放電はオゾンと過酸化水素の供給源としての機能を 担っていると考えられた.これより,オゾンと過酸化水 素を効率的に生成し,適切な比率で被処理水に溶解させ る装置構成とすることが,エネルギー効率改善において 重要であるとの見解を得た.

放電と接する被処理水面積の増加による過酸化水素生 成効率向上と、ガス循環による気相オゾンの溶解速度向 上を狙った鉛直流路型装置を新たに開発したところ、従 来装置と比べて約3倍優れたエネルギー効率を達成した. さらに、同装置を大型化したパイロット試験機を開発し、 200Lの被処理水を用いて評価を行ったところ、放電エネ ルギーに対する分解効率は7.9gTOC/kWh,TOC分解レー トは1.59gTOC/hを得た.これは、これまでに報告された 値と比較して、最高水準の性能である.

本技術の実用化には装置のさらなる大型化が必要であ り、大容量パルス電源や、広い面積に安定的に気液界面 放電を形成する電極など、依然として多くの開発要素が 残存する.また、実際の産業廃水中には金属イオン、無 機成分、浮遊固形物質、発泡物質などが含まれることが 多く、そのような被処理水に対する効率や動作安定性を 実証する必要がある.取り組むべき課題は多く存在する ものの、他の水処理技術にはない優れた特徴を有する本 技術が発展し、社会実装されることを期待する.

#### 参考文献

- [1] UN-Water, The United Nations World Water Development Report (2019).
- [2] R. Andreozzi *et al.*, Catalysis Today **53**, 51 (1999).
- [3] 中山繁樹 他: OH ラジカル類の生成と応用技術 (NTS, 2008).

- [4] P. Bruggeman and C. Leys, J. Phys. D: Appl. Phys. 42, 053001 (2009).
- [5] P.J. Bruggeman *et al*, Plasma Sources Sci. Technol. 25, 053002 (2016).
- [6] N. Takeuchi *et al.*, Int. J. Plasma Env. Sci. Technol. 14, e02006 (2020).
- [7] C. Nau-Hix et al., ACS EST Water 1, 3, 680 (2021).
- [8] M.A. Malik, Plasma Chem. Plasma Process. 30, 21 (2010).
- [9] G. Oinuma et al., Plasma Sources Sci. Technol. 29, 095002 (2020).
- [10] N. Takeuchi and K. Yasuoka, Jpn. J. Appl. Pys. 60, SA0801 (2021).
- [11] 宍田健一:博士論文 (2002).
- [12] R.E. Buehler et al., J. Phys. Chem. 88, 2560 (1984).
- [13] H. Tomiyasu et al., Inorg. Chem. 24, 2962 (1985).
- [14] T. Mizuno et al., Ozone: Sci. Eng. 29, 56 (2007).

- [15] G. Wittmann et al., Ozone: Sci. Eng. 24, 281 (2002).
- [16] M.M. Sein et al., ChemPhysChem 8, 2065 (2007).
- [17] K. Sehested et al., J. Phys. Chem. 96, 1005 (1992).
- [18] M.N. Schuchmann et al., Z. Naturforsch. 40b, 215 (1985).
- [19] Y. Tan et al., Atmos. Chem. Phys. 12, 801 (2012).
- [20] Y.B. Lim et al., Atoms. Chem. Phys. 10, 10521 (2010).
- [21] W.J. McElroy and S. J. Waygood, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 87, 1513 (1991).
- [22] P. Westerhoff et al., Ozone: Sci. Eng. 19, 55 (1997).
- [23] Y. Tan et al., Environ. Sci. Technol. 43, 8105 (2009).
- [24] N.A. Aristova et al., High Energy Chem. 36, 197 (2002).
- [25] B.R. Locke and K. Shih, Plasma Sources Sci. Technol. 20, 034006 (2011).

# 小特集 水中難分解性物質の低環境負荷処理に挑戦する放電プラズマ技術

### 7. おわりに

#### 7. Conclusion

竹内 希 TAKEUCHI Nozomi 東京工業大学 工学院電気電子系 (原稿受付: 2023年11月29日)

本小特集では、『水中難分解性物質の低環境負荷処理に 挑戦する放電プラズマ技術』として、放電プラズマを用 いた水処理技術、その中でも特に有機物分解に関する最 新動向について様々な視点から紹介した.

人類の産業活動と環境問題は密接な関係にある.日本 では高度成長期に深刻な大気汚染に見舞われたが、電気 集じん技術や触媒技術、さらには大気圧非熱平衡プラズ マ技術の進展によりこの問題を解決してきた[1].現在は、 持続可能な社会の実現に向けて、水環境の改善と水不足 の解消が世界的に問題になっており、第1章でも述べら れていたように、SDGsの目標にもSDG 6: Clean Water and Sanitation(目標6:安全な水とトイレを世界中に) が挙げられている.

繊維製品の染色工程で用いられる染料による河川の汚 染などといった、工場からの排水に由来する水の汚染に 加えて、近年は、多くの産業や生活用品に用いられてい る有機フッ素化合物類の環境中への残留が懸念され、関 連するニュースを目にすることも多い. また, 世界的な 水不足も解決すべき喫緊の課題である. 降水量が少ない 地域では、そもそも水資源が貴重なものである.一方で、 日本は水に恵まれた国と認識されることが多いが、川の 多くは河川長が短く急勾配であり、雨が降ってもすぐに 海に流れ込んでしまうため, 香川県のように毎年水不足 になっている地域もある. さらに, 飲料水や生活用水, 農業用水、工業用水のような従来の水の用途に加え、デー タセンターの冷却水のような新たな需要も水不足を誘発 する要因となってきている. このような汚染された水か ら安全な水を作り出し、水不足を解消するために、プラ ズマを用いた水処理技術が重要な貢献を果たせると考え ている.

水処理といっても、その対象となる水の種類は浄水や 下水、工業廃水、環境水など様々であり、また、それら に含まれる処理対象や濃度も大きく異なる。多くの場合、 水処理は様々な技術を組み合わせて行われる[2].今回の 小特集では、難分解性有機物の分解処理に着目した技術 動向を紹介した.前半(2~4章)は主に放電プラズマ 発生手法に関する論文であり、水中や水面での放電プラ ズマ研究の変遷や現在研究中の液中放電形式、パルスパ ワー発生技術について知ることができる。後半(5~6章) では、産業応用を見据えた研究開発として、オゾンと放 電プラズマの相互作用を活用した処理形式や、処理装置 のスケールアップについて紹介されている.

プラズマを用いた水処理技術の実用化を見据えたとき に重要な要素は、いかに少ないエネルギーで分解処理を 達成するかという高いエネルギー効率の達成と、大量の 水を処理するための高速処理もしくは多並列処理の実現 である.本小特集はこれらの視点から、様々なプラズマ 方式やプラズマ生成用電源の特徴を紹介した.プラズマ を用いた水処理技術を専門としている研究者のみならず、 プラズマ生成・計測技術やラジカル発生・計測技術を中 心に研究を進めている研究者や、廃水や飲料水の水質基 準の設定に携わる行政の関係者の方など、多くの方に参 考にしていただける小特集となることを著者一同願って いる.

#### 参考文献

- [1] T. Matsumoto *et al.*, *Air Pollution-A comprehensive Perspective* (IntechOpen, London, 2012), p. 215.
- [2] J. Coca-Prados and G. Gutiérrez-Cervelló Ed., Water Purification and Management (Springer, Berlin, 2010).

Department of Electrical and Electronic Engineering, Tokyo Institute of Technology, TOKYO 152-8552, Japan

author's e-mail: takeuchi@ee.e.titech.ac.jp

☆ ふつ 小 特 集 執 筆 者 紹 介 → ∽ つ

大阪公立大学光学研究科電子物理系専攻教授.博士(工学). 専門はプラズマ材料プロセス工学.かつては、減圧プラズマ を中心とした研究を行っていたが、現在は大気圧や液体関与 材料プロセスを中心に研究を行っている.趣味と呼べるもの が特にないが、国際会議の際に、異国の文化、特に食文化(特 に酒)に触れることをいつも楽しみにしている.



たけ うち のぞみ

東京工業大学工学院電気電子系准教授.2009 年東京工業大学大学院理工学研究科電気電子 工学専攻博士課程修了,博士(工学).最近の 主な研究テーマは,気液界面プラズマを用い

た高度水処理および炭素材料材料合成・改質,など.2017年 に編集委員を担当して以来,体重と右まぶたは重くなる一方 で,コレステロール値も高止まりです.二人の娘のためにも, 生活習慣を見直して,元気に遊んであげられる父親でありた いです.



#### 高橋克幸

岩手大学理工学部 准教授. 2011年, 岩手大 学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士後 期課程修了, 博士 (工学). その後, シシド静 電気株式会社研究員, 岩手大学理工学部助教

を経て2019年より現職.研究テーマは,高電圧パルス電源の 開発とそれを用いた静電気,パルス電界,大気圧プラズマの 生成および,それらの新規応用技術の開拓.主な趣味は写真 撮影です.これまで被写体は風景を選んでいたのですが,「家 庭の事情」により最近はかわいい娘たち専属になっています.



#### 高木浩一

岩手大学理工学部教授.専門は高電圧パルス パワー・プラズマ工学.かみなりキノコなど の研究が「世界を変える100人の日本人」,「お はよう日本」,「所さんの目がテン」,「あさイ

チ」などで取りあげられ、ときどき農学部宛てで郵便物が 舞い込むようになる、著書は「農学概論」、「高電圧パルスパ ワー工学」、「電気数学」、「できる!電気回路演習」、「電気機 器」、「はじめてのエネルギー環境教育」、「パワーエレクトロ ニクス」など36冊、ライフワークとして小中高校への出前 授業を年約40回のペースで20年以上続けている、趣味は登 山、過去にモンブラン(4,811 m)、エベレストベースキャン プ(5,350 m)などの登山歴がある、昨年、還暦を機に日本百 名山・二百名山の挑戦を始めたところ、



#### くろ いわ たけ はる 黒 岩 丈 晴

国立研究開発法人産業技術総合研究所 先進パ ワーエレクトロニクス研究センター パワーデ バイス応用設計チーム チーム長. 博士(工 学). 1990年,九州大学大学院工学研究科修

士課程修了.その後,三菱電機(株)を経て,2020年より現職. 専門は、半導体デバイスプロセス、薄膜技術.現在は、SiC 半導体を用いたパワーデバイスの技術開発に従事.

00



# 城本邦博

産業技術総合研究所 招聘研究員. 2024年4 月よりアイシーソルーションズLLP. 1959年 生まれ. 1986年東京大学工学研究科博士課程 修了,工学博士.電子技術総合研究所を経て

現職. その間,経済産業省,NEDOに出向.専門は半導体デ バイス,パワーエレクトロニクス.研究者人生の仕上げに, 超高耐圧 SiC MOSFETの開発とパルス応用の立ち上がりに 携われたのは幸せでした.現在は大好きな人形浄瑠璃や義太 夫公演に通いつつ,ほちぼち技術コンサルティングをしてい ます.



# おお さわ なお き大 澤 直 樹

金沢工業大学 工学部 電気電子工学科 教授. 2004年金沢工業大学大学院 工学研究科 電気 電子工学専攻 博士後期課程修了,博士(工 学).大気圧中でもストリーマ放電の伴わない

均一バリア放電現象や大気圧プラズマの環境応用などの研究 に取り組んでいる.趣味は国内外のご当地マグネットを集め ること.家族と一緒に楽しんでいます.

おいねま 学 内藤皓貴 佑 神谷 なが やす 稲永康隆