01aB05

空気プラズマ活性ガス噴霧による液相短寿命活性種生成
Liquid Phase short-lived Reactive Species Formation under Air Plasma Effluent Exposure

木村豊，嶋田啓亮，髙島圭介，金子俊郎
Yutaka KIMURA, Keisuke SHIMADA, Keisuke TAKASHIMA, Toshiro KANEKO
東北大院工
Department of Electronic Engineering, Tohoku University

近年，気液界面を有する環境下での大気圧プラズマの使用が盛んに行われている．大気圧プラズマが生成する活性種を含むガス（プラズマ活性ガス）の溶液への噴霧は，種々の液相活性種を過渡的に生成し，様々な効果を生み出すと考えられている．しかし，それら活性種の生成過程は未だ完全に解明されておらず，気液界面における活性種の輸送機構を明らかにすることは非常に重要である．本研究では光吸収分光法及び化学プローブを用いてプラズマ活性ガスを噴霧した溶液の活性種組成計測を行い，液相短寿命活性種生成について評価したので報告する．

図 1 に実験装置の概要を示す．この装置は循環している溶液に空気プラズマ活性ガスを噴霧し，生成される液相活性種を溶液中に蓄積させながら溶液の吸光計測を行う．これまでの研究から，空気プラズマ活性ガス噴霧により液中に $NO_3^-{}_{aq}$, $NO_2^-{}_{aq}$, HNO_{2aq}, H_2O_{2aq} が生成されることが確認されている．予め計測した各活性種の吸光度スペクトルを用いた合成スペクトルと，噴霧中に計測した吸光度スペクトルを最小二乗法を用いてフィッティングすることで，これらの濃度を推定した．$NaNO_2$ 水溶液 0.5 mM に対し空気プラズマ活性ガス噴霧を行い，噴霧開始からの経過時間（t_e）に対する活性種濃度の時間発展を図 2 に示す．図 2 から $NO_3^-{}_{aq}$ 濃度が t_e に対して単調増加し，t_e = 20 min で約 1 mM (pH 3 相当) となった．$NO_2^-{}_{aq}$ の初期濃度 0.5 mM に加え，活性ガス噴霧によって $NO_2^-{}_{aq}$ が供給される．また HNO_{2aq} は酸解離定数が高い (pK_a = 3.38) ため，低 pH (< pK_a) において $NO_2^-{}_{aq}$ が HNO_{2aq} に変化し，HNO_{2aq} 濃度が 0.5 mM 程度まで上昇すると予想された．しかし，HNO_{2aq} の濃度は低いままであり，プラズマ活性ガスを噴霧した溶液中において HNO_{2aq} が消費する化学反応が進行し，$HOONO_{aq}$ のような短寿命活性種[1]が生成されていることが示唆される．

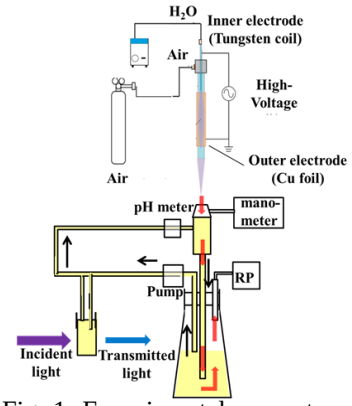

Fig. 1. Experimental apparatus for APAPJ exposure.

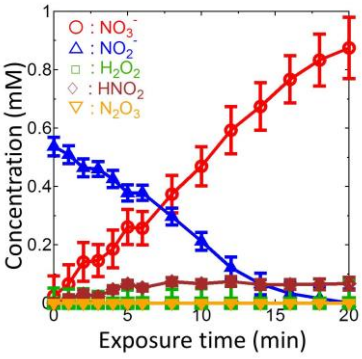

Fig. 2. Temporal evolution of RS concentration .

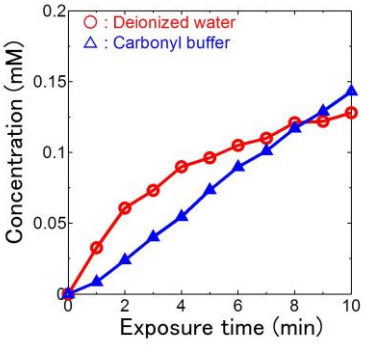

Fig. 3. Temporal evolution of concentration of sum of $NO_2^-{}_{aq}$ and HNO_{2aq} .

この活性ガス噴霧に伴う pH 低下により起こる $HOONO_{aq}$ といった短寿命活性種生成をなくし長寿命活性種を蓄積させるために，pH 11 程度に調整した炭酸緩衝液に対して活性ガス噴霧を行った．プラズマ活性ガス噴霧により生成される $NO_2^-{}_{aq}$ と HNO_{2aq} 濃度の和の時間発展を図 3 に示す．精製水に比べ，緩衝液に対して活性ガス噴霧を行った場合，t_e に対する $NO_2^-{}_{aq}$ ，HNO_{2aq} の濃度上昇が大きくなるものと予想されたが，pH が十分に高い t_e = 2 min では精製水を用いた場合のほうが $NO_2^-{}_{aq}$ ，HNO_{2aq} 濃度の上昇が大きい．以上のことから，精製水を用いた場合の噴霧実験では $NO_2^-{}_{aq}$ を生成する短寿命活性種が気相から溶け込んでいる可能性が示唆された．この短寿命活性種については本発表において詳細を議論する．

[1] P. Lukes, et al., Plasma Sources Sci. Technol., **23**, (2014) 015019.