

液体と接する大気圧グロー放電によって誘起される液中反応プロセスの検討 Investigation of chemical reaction in liquid induced by atmospheric glow discharge in contact with liquid

○二戸 愛仁、白井 直機、内田 諭、朽久保 文嘉(首都大学東京)

°Aihito, Nito, Naoki, Shirai, Satoshi, Uchida, Fumiyoshi, Tochikubo.(Tokyo Metropolitan University)

E-mail: nito-aihto@ed.tmu.ac.jp

1. はじめに

近年、液体の介在した大気圧プラズマが注目されている[1]。我々は、液体を電極とした大気圧直流グロー放電を用いて、気相、液相に対する研究を行っている[2]。液体電極を用いた放電はプラズマを電極とした電気分解とみることができ、液体表面へ照射された電子や正イオンと水分子の衝突が起点となって、通常の電気分解とは異なる経路で液中の反応が推進される可能性がある。本報告では、液中の pH や放電周囲のガス組成に注目し、プラズマ電気分解により誘起される NO_2^- 、 NO_3^- や H_2O_2 を定量評価した。

2. 実験装置及び手法

容量 70 ml のシャーレに満たした質量パーセント濃度 1 % の硫酸ナトリウム水溶液(Na_2SO_4)を液体陰極、液面から 1 mm に配したステンレス製ノズル電極(内径 500 μm 、外径 800 μm)をノズル陽極とした。ノズル陽極-液体陰極間に電圧を印加する。200 sccm の流量に制御したヘリウムガスをノズル電極先端から噴射することで、ノズル電極と液面の間に安定した大気圧グロー放電がヘリウム流に沿って形成される。この電極構造をノーマル型電極とし、プラズマ電気分解を行った。基本的に電流は 8 mA でノーマル型電極を用いた実験を基準とする。また、放電周囲のガスを変化させるために、ノズル電極の外側にシースフローとして異なるガス(酸素 or 窒素)を流す構造にした。これをシースフロー型電極とする。誘起された液中化学種は水質調査に用いる商用の試薬を用い、吸光光度法により定量評価した。

3. 実験結果

3.1 溶液のpHの影響

ノーマル型電極において、溶液のpHが NO_2^- 、 NO_3^- の生成に及ぼす影響を調査した。溶液は放電時間の経過とともに初期pH=6.0から徐々に減少していった。放電時間(20-50分)に対する液中の NO_2^- 、 NO_3^- それぞれの濃度依存性をFig. 1に破線で示す。放電開始30分後(pH=4.1)から NO_2^- が NO_3^- に酸化されているように見える。pH=4.2付近から HOO が増加するという報告があるため[3]、 HOO による影響と考えた。そこでくえん酸(ナトリウム)緩衝溶液10 mMを用い、プラズマ照射中の実験液のpHを約5.7に調整してpHが下がらないことを確認し実験を行った。Fig. 1に実線

で示すように、 NO_2^- が単調増加しているように見える。反応プロセスの詳細は検討中だが、この傾向は酸性環境下での HOO による NO_2^- の酸化反応を示唆するものと考えられる。

3.2 放電周囲のガスの影響

液中の NO_2^- と NO_3^- の総モル濃度への放電周囲のガスの影響を調査した。酸素シースフローを用いて40分放電したとき、ノーマル型電極を用いた時の NO_2^- と NO_3^- の総モル濃度の5%程度だった。これは、空気中の窒素がほとんど混入していないことが要因だと考えられる。また、窒素シースフローとノーマル型電極を比較すると、大きな濃度の変化は見られなかった。空気中の酸素がほとんど混じらない状態でも NO_x が生成された。

次に2 mAの電流で5分間放電させたときの液中の H_2O_2 濃度への放電周囲のガスの影響を調査した。ノーマル型電極を用いたときの H_2O_2 濃度と各シースフロー電極を用いたときを比較すると、酸素のシースフローではほぼ検出されず、窒素のシースフローでは同程度の濃度が検出され、前述の NO_x での結果と同じような傾向を示した。

以上より、シースフロー型電極を用いて、放電周囲のガスを変化させることにより、誘起される液中化学種を制御できる可能性が示唆された。

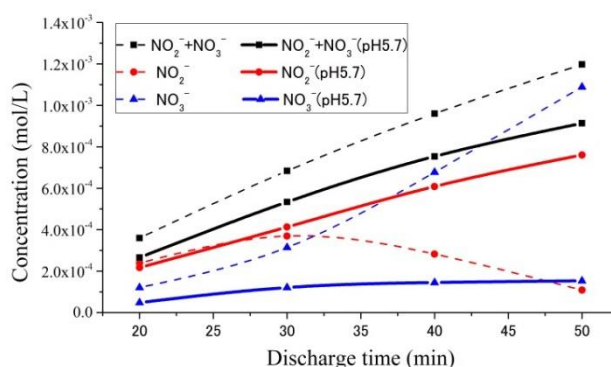


Fig. 1 Influence of pH on NOx concentration
(Dashed line : normal Solid line : under pH control)

参考文献

- [1] P. Bruggeman and C. Leys, J. Phys. D. 42, 053001 (2009)
- [2] F. Tochikubo et al. Jpn. J. Appl. Phys. 53, 126201 (2014)
- [3] S. Ikawa et al. Plasma Process. Polym. 7, 33-42 (2010)