

水上パルス放電による活性種生成 -電荷交換反応を介した活性種生成プロセス-

Generation of reactive species by pulsed discharge plasma above water - Generation process of reactive species through the charge exchange reaction -

室蘭工大, °脇坂 尚吾, 高橋 一弘, 佐藤 孝紀

Muroran I. T., °Shogo Wakisaka, Kazuhiro Takahashi and Kohki Satoh

E-mail: 16043070@mmm.muroran-it.ac.jp

1. はじめに

水上放電プラズマにより水中に生成される OH や H₂O₂ などの活性種は大腸菌の殺菌に寄与することが報告されている^[1]。近年では、これらの活性種がプラズマ中の荷電粒子と H₂O_{aq} 分子の間でおこる電荷交換反応を介して生成されることがシミュレーションにより示唆されている^[2]が、この反応過程を実験により検証した例は著者らの知る限りでは報告されていない。

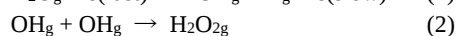
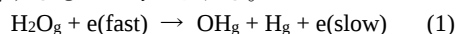
本研究は、電荷交換反応を介した活性種の生成過程を調査することを目的とする。ここでは、正および負極性のパルス放電を水に照射することで水中に生成される H₂O₂ の濃度に着目し、これを硫酸チタン比色分析法^[3]により測定するとともに、電荷の移動を介して生成される H₂O₂ の濃度を電気化学計算により算出する。また、測定値と計算値を比較することで電荷交換反応による H₂O₂ の生成過程を検討する。

2. 実験装置および実験方法

ステンレス製の針電極(直径φ 4 mm)と底部がアルミニウム板、側面がアクリル製の試料容器を用いる。容器の内寸は縦と横がそれぞれ 85 mm、高さが 90 mm であり、アルミニウム板は接地されている。濃度が 171 mM の NaCl 水溶液を試料容器に 200 mL 注ぎ、針先から液面までの距離を 4 mm に固定し、50 m の高周波同軸ケーブル(Fuzikura, 8D-2V)を 2 本用いた Blumlein 回路により正および負極性パルス電圧を発生させ、これを針電極に印加することで水面上にパルス放電を発生させた。なお、同軸ケーブルの充電電圧を±14.14 kV とし、パルス繰り返し周波数を 20 pps とした。純度が 99.99% の Ar ガスを試料容器内に 1.0 L/min の流量でフローさせた。硫酸チタン溶液を加えた放電処理水を、ガラスセル(光路長:10 mm)に採取して、紫外可視分光光度計(株式会社島津製作所, UV-1800)により吸光度を測定し、Lambert-Beer の法則に基づき H₂O₂ の濃度を測定した。

3. 実験結果

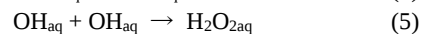
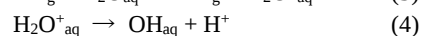
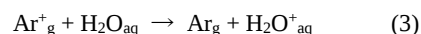
Fig. 1 は、放電時間に対する H₂O₂ の濃度変化を示す。正極性パルス電圧を印加したときに H₂O₂ の生成量が大きく、負極性の場合と比べて H₂O₂ の生成が 41.7 nM/s の割合で促進されている。水中の H₂O₂ の生成過程には、(1)-(2)式に示すように気相で生成された後に、液相へ溶解するものが考えられる。



(ここで添字 g は気相の分子を表す)

しかし、Fig. 2 に示す放電時の写真では極性の違いによる放電進展に差異が見られず、気相での H₂O₂ 生成量に差は生じないと考えられる。したがって、正極性パルス放電照射では、(1)-(2)式の他に H₂O₂ が生成される

過程が存在することがわかる。正極性パルス放電照射では、プラズマ中の Ar⁺が水面に移動して(3)式に示す電荷交換反応をおこし、水中に H₂O⁺_{aq} が生成され^[2]、さらに、H₂O⁺_{aq} が不安定であるため(4)式に示すように解離し、(5)式により H₂O_{2aq} が生成されていると考えられる。



(ここで添字 aq は水中の分子を表す)

この仮定を確かめるため、(3)-(5)式により生成される H₂O_{2aq} の濃度を電気化学計算により算出し、H₂O₂ 濃度の測定値と比較する。1 s 当たりに電極から水面に輸送される電荷量は 1.53 mC であり、この電荷量が Ar⁺から H₂O_{aq} に移動したとすると、1 s 当たりに生成される H₂O⁺_{aq} の量は 15.9 nmol となる。さらに、化学量論に基づき 1 s 当たりに(4)-(5)式により生成される H₂O_{2aq} の量を算出すると 7.95 nmol となり、200 mL の水溶液中では H₂O_{2aq} が 39.8 nM/s の割合で生成されることになる。この計算値は正極性パルス電圧印加時に H₂O₂ の生成が促進される割合と概ね一致しているため、電荷交換反応を介して H₂O₂ の生成が促進されることが確認できる。

4. おわりに

水上パルス放電により水中に生成された H₂O₂ の濃度を測定するとともに、電荷交換反応を介して生成される H₂O₂ の濃度を計算した。正極性パルス電圧印加時に H₂O₂ の生成が促進される割合は、電荷交換反応を介して生成される H₂O₂ の計算値に概ね一致することがわかった。したがって、正極性パルス放電照射では電荷交換反応を介して H₂O₂ の生成が促進されることが確認できた。

参考文献

- [1] A. Kojtari *et al.* : J. Nanomedicine. Biotherapeutic Discov. **4**, 1000120 (2013)
- [2] Tian *et al.* : J. Phys. D: Appl. Phys. **47**, 165201 (2014)
- [3] George *et al.* : Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **15**, 5 327-328 (1943)

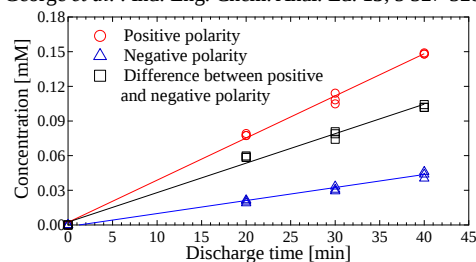


Fig.1 Concentration of H₂O₂ as a function of discharge time



Fig.2 Discharge propagation in positive and negative polarities