

Ar 雰囲気におけるパルス放電照射に伴う水中の pH 変化機序

Mechanism of pH change in water

by pulsed discharge plasma exposure in Ar atmosphere

室蘭工大, °津田 倅司, 脇坂 尚吾, 高橋 一弘, 佐藤 孝紀

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

E-mail: 14024116@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 HO_2 は大腸菌の殺菌に寄与し, 水中の pH が低い場合にその殺菌効果が高まる^[1]。したがって, 殺菌効果を高めるためには, pH が減少する反応を選択的に起こすことが重要であり, 水中の pH 変化機序を詳細に把握することが必要である。水中の pH 変化については, 放電により気相に生成された HNO_x が溶解することで水中の pH が減少することが明らかになっている^[2]。また, 放電プラズマ中の正イオンの電荷が H_2O 分子に移行して, 水中に生成される H_2O^+ の解離で生成される H^+ により, pH が減少することがシミュレーションから予測されている^[3]。これは, 放電プラズマ中で HNO_x が生成されない場合でも, 放電照射により水中の pH が変化することを示唆しているが, 我々の知る限りでは, 実験による解明はなされていない。

本研究は, 水上放電プラズマに伴う水中の pH 変化機序の調査を目的とするものであり, ここでは HNO_x の溶解により pH が減少する影響を取り除くため, バックグラウンドガスを Ar とし, 正および負極性パルス放電を水に照射したときの pH 変化をメチルレッド (Methyl Red:MR) を用いた比色分析により可視化する。また, それに基づいて pH 変化機序について検討した結果を報告する。

2. 実験装置および実験方法

電極は, 直径が 4 mm, 長さが 35 mm のステンレス製の針と底面がアルミニウム板の試料容器で構成されている。試料容器の側面はアクリル製で, 縦と横がそれぞれ 85 mm, 高さが 90 mm であり, 試料容器底部のアルミニウム板は接地されている。試料液体は, 0.5% の NaCl と 12 ppm の MR を含む計 200 mL の水溶液であり, これを容器に注ぎ, 針電極先端と水面の距離を 4 mm とした。全長が 50 m, 静電容量が 100 pF/m の高周波同軸ケーブル(フジクラ製, 8D-2V)を 2 本用いた Blumelein 線路により, 正および負極性のパルス電圧(パルス幅: 500 ns)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, パルス繰り返し周波数を 20 pps とした。試料液体中の溶存ガスの影響を取り除くため, Ar ガスで試料液体を置換し, その後, 流量を 1.0 L/min とした Ar ガスを試料容器内にフローさせることで, Ar 雰囲気とした。

3. 実験結果

Fig.1 (a)は, 正極性のパルス放電に伴う水中の pH 変化を示す。放電の発生により水面側から赤色を呈しており, 水中の pH が減少していることがわかる。これは, (1)式に示すように放電プラズマ中の Ar^+ と水中の H_2O 分子の間でおこる電荷交換衝突により H_2O^+ が生成され, この H_2O^+ は水中で不安定であるため, (2)式に示すように直ちに解離して H^+ が生成され, pH が減少したと考えられる。



放電処理後の試料液体を攪拌させると, 発色が黄色に戻ることから, 水中全体では pH が変化していない, すなわち, 気液界面側で生成された H^+ と等量の OH^- が生成されていると考えられる。これは, (1)式に示す電荷の移動に対応して, 接地電極から水中に電子が移動し, (3)式に示すように水の電気分解が起こり OH^- が生成されていると考えられる。

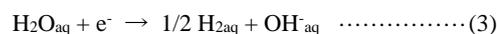


Fig.1 (b)は, 負極性のパルス放電に伴う水中の pH 変化を示す。接地電極側から局所的に赤色を呈しており, pH が減少していることがわかる。これは, 正極性の場合の接地電極側での反応と同様に, (4)式に示すように水の電気分解が起こり H^+ が生成され, pH が減少したと考えられる。



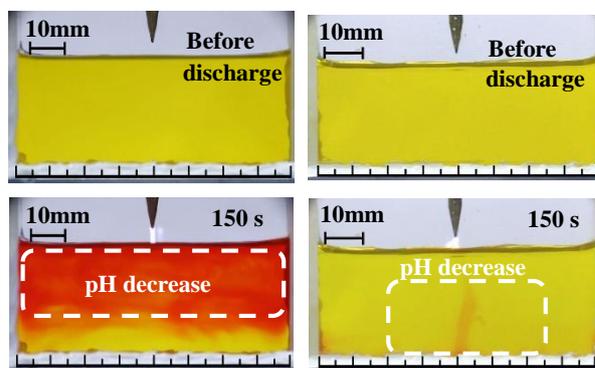
負極性でも同様に, 放電処理後の試料液体を攪拌させると, 発色が黄色に戻ることから, 水中全体では pH が変化していない, すなわち, 接地電極側で生成された H^+ と等量の OH^- が生成されていると考えられる。これは, (5)式に示すようにプラズマ中の電子が水中へ入射して水和電子となり, (6)式に示すように水和電子と水分子の反応により, OH^- が生成されていると考えられる^[4]。



これらの反応は, 放電プラズマを水面に照射したときに一般的に生じると考えられ, 気-液界面と液-接地電極界面で起こる電荷の移動が, 水中に H^+ と OH^- を生成し, pH の局所的な変化を誘起することがわかった。

参考文献

- [1] S. Ikawa *et al.* : Plasma process. Polym. **7**, 33 (2013).
 [2] T.Shimizu *et al.* : J.Photopolym. Sci. Technol. **24**, 4 (2011).
 [3] Wei Tian *et al.* : J. Phys. **47**, 165201 (2014).
 [4] Paul Rumbach *et al.* : J. Phys. **48**, 424001 (2015).



(a) Positive polarity

(b) Negative polarity

Fig.1 pH change in water by pulsed discharge plasma