

修士学位論文要約（令和4年3月）

プラズマ—高速液流システムによる液相短寿命活性種の実験的検出

武田 一希

指導教員：金子 俊郎， 研究指導教員：佐々木 渉太

Experimental Detection of Liquid-Phase Short-Lived Species Using Plasma Exposed High-Speed Liquid Flow

Kazuki TAKEDA

Supervisor: Toshiro KANEKO, Research Advisor: Shota SASAKI

To elucidate the behavior of the liquid-phase reactive nitrogen and oxygen species (RONS) originating from plasma exposure, we tried to detect the short-lived RONS using a plasma system with high-speed liquid flow. Accuracy for quantification of cross-sectional average concentration of $\cdot\text{OH}$ ($[\cdot\text{OH}]_{\text{csa}}$) was experimentally validated and the temporal decay of $[\cdot\text{OH}]_{\text{csa}}$ was obtained. In combination with a numerical model based on a reaction-diffusion equation, the influx of $\cdot\text{OH}$ from plasma to a water surface was characterized and the mechanism of $\cdot\text{OH}$ decay after the plasma exposure was proposed. By adding N_2 gas to the working gas and promoting the reactive nitrogen species generation with maintaining $\cdot\text{OH}$ generation, the $\cdot\text{OH}$ decay was significantly accelerated. In addition, the NO_2^- precursor(s) such as N_2O_3 was successfully observed and its half-life was approximately 3 ms, much longer than ~ 0.1 ms of $\cdot\text{OH}$. These findings provide the new pathways of plasma generated NO_2^- which had not been considered in other reports, contributing to the elucidation of plasma-liquid RONS chemistry.

1. はじめに

近年、非平衡大気圧プラズマ (APP) の応用研究が幅広い分野で盛んに行われている。いずれの応用においてもプラズマ—液体界面の特異な反応場が利用されており、中でもプラズマとの接触で界面に作り出される短寿命な活性酸素・窒素種 (RONS) の作用効果は特に重要視されている。しかし、高反応性と界面偏在性を持つ短寿命 RONS は実験観測至難であり、界面における RONS の化学反応系はその殆どが未だ不明瞭であった。

上記課題に対し、本研究グループでは大気圧プラズマ中へ微細かつ高速な液流を導入するプラズマ—高速液流システムを着想している。本実験系は界面の均一化と界面 RONS の時間と空間的發展の同一視を可能にしており、これまでに極短寿命 RONS の一つである液相 $\cdot\text{OH}$ (OH ラジカル) の検出に成功している。本研究では更なる界面 RONS 化学の理解に向けて、検出可能である液相 $\cdot\text{OH}$ の定量及び数値モデルとの比較、更には気相条件の変化による効果と、 $\cdot\text{OH}$ 以外の液相短寿命 RONS の検出も試みた。

2. 液相 $\cdot\text{OH}$ の定量

本実験系では $\cdot\text{OH}$ の検出試薬としてテレフタル酸 (TA) を使用し、蛍光体 2-ヒドロキシテレフタルアニオン (HTA^{2-}) の濃度減衰を $\cdot\text{OH}$ 減衰として検出している。ここで HTA^{2-} への変換過程を以下のように定式化した。

$$G_{\text{HTA}} = Y_{\text{HTA}} \cdot F_{\text{trap}} \cdot \varphi_{\text{col}} \cdot G_{\text{OH}} + G_{\text{HTA}}^i$$

また、 $\cdot\text{OH}$ 生成レート (G_{OH}) を定量する為に、実験的に得られる HTA^{2-} 生成レート (G_{HTA}) に含まれる、液中 $\cdot\text{OH}$ と TA の反応効率 (F_{trap}) や TA 試薬流の混合効率 (F_{trap})、気相中の $\cdot\text{OH}$ 等による HTA^{2-} 生成干渉量 (G_{HTA}^i) の実験的検討を行った。

その結果、液中 $\cdot\text{OH}$ はその殆どが即座に HTA^{2-} へと変換可能な実験条件を採用している事、かつ気相因子による HTA^{2-} 干渉量は十分小さいことが明らかとなった。以上より計測箇所における $\cdot\text{OH}$ の液流断面平均濃度 ($[\cdot\text{OH}]_{\text{csa}}$) が実験的に得た HTA^{2-} 濃度から水流量 (F_{DW}) と試薬流量 (F_{RG}) の希積分を考慮するのみで即座に定量可能となった¹⁾。

$$[\cdot\text{OH}]_{\text{csa}} \approx \frac{F_{\text{DW}} + F_{\text{RG}}}{F_{\text{DW}}} [\text{HTA}]$$

3. 数値モデル併用による $\cdot\text{OH}$ 時空間的挙動解明

実験的に得られた $[\cdot\text{OH}]_{\text{csa}}$ の減衰を説明する為に、表面局在する $\cdot\text{OH}$ の拡散と実験的に得られた最終生成物 H_2O_2 及び NO_2^- との化学反応消費を考慮した数値モデルを構築した。なお、拡散定数 D_{OH} は文献値 ($2.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) を使用している²⁾。

$$\frac{\partial [\cdot\text{OH}]}{\partial t} - D_{\text{OH}} \frac{d^2 [\cdot\text{OH}]}{dx^2} = f([\cdot\text{OH}])$$

上記方程式を解く際は境界条件としてプラズマから液流表面へ定期的に入射する $\cdot\text{OH}$ 流束 (Γ_{OH}) を照射中だけ与える事とした。定量された $[\cdot\text{OH}]_{\text{csa}}$ 減衰と数値計算との比較を図1に示す。照射直後の $[\cdot\text{OH}]_{\text{csa}}$ に整合する Γ_{OH} を探索したところ、実効 $\Gamma_{\text{OH}} = 4.5 \times 10^{19} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 程度と見積もられた。また、最終生成物の反応を考慮したところ、照射後初期 ($d_g < 2 \text{ mm}$) の急峻な減衰は表面局在する $\cdot\text{OH}$ 同士の二次反応が主に寄与しており、中期から終期 ($d_g = 3 \sim 10 \text{ mm}$) に渡る緩やかな減衰は主に NO_2^- の反応が寄与していることが明らかとなった。

次に原料ガス中への窒素添加の効果調べた。 $[\cdot\text{OH}]_{\text{csa}}$ の実験減衰においては窒素添加 (\diamond) による減衰の早まりが観測された。これは窒素添加で積極供給された活性窒素種 (RNS) の効果によるものと考えている。同様に数値計算と比較したところ、照射後中期から終期 ($d_g = 3 \sim 10 \text{ mm}$) に渡って、計算の方が減衰の早まりを過大評価する結果となった。照射直後には最終生成物は一様分布するという仮定でありながらも過大評価する結果となったことから、照射後初期～中期においては、 NO_2^- としてではなく、前駆体の形で存在している可能性を見出した。

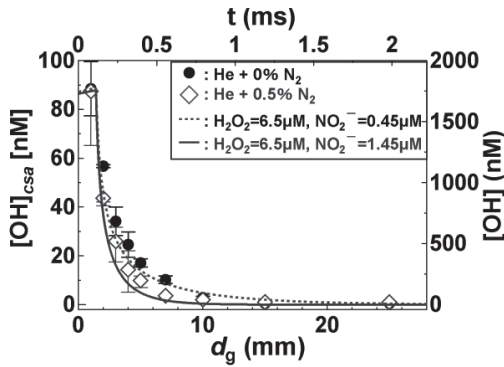


図1 $[\cdot\text{OH}]_{\text{csa}}$ 減衰と数値計算結果の比較。

4. $\cdot\text{OH}$ 以外の短寿命 RONS 実験検出

存在が示唆された NO_2^- 前駆体の実験検出に向けて、ニトロ化活性種の捕捉剤として有用な p-ヒドロキシフェニル酢酸 (p-HPA) を使用した。終濃度 1 mM となるよう調整した p-HPA をプラズマ照射された液流へ射出し、残存する NO_2^- の濃度減少分から前駆体の量を見積もった。その結果を図2に示す。 NO_2^- 前駆体は半減期が 2~3 ms 程度を持つ減衰を示した。 $\cdot\text{OH}$ は半減期が~0.1 ms 程度であったのに対して明らかに長い寿命を有していることが分かる。また、照射直後においては、 NO_2^- 全体の約 40%程度も前駆体の形で存在している可能性が実験的に示された。

次にその NO_2^- 前駆体の同定にむけて N_2O_3 の選択検出試薬である DAF-FM の注入を行った。終濃

度 10 μM に調整した DAF-FM を距離制御注入し、蛍光体のスペクトル強度に対する減衰を計測した。その結果を図2の黒点として併せて示す。 N_2O_3 と考えられる減衰は半減期 2~3 ms 程度を有していることが分かり、p-HPA によって示唆された前駆体の減衰結果と良い一致を示した。以上の結果から、長らく不明であったプラズマ照射液体における NO_2^- の生成経路・由来に関して、 N_2O_3 のような短寿命前駆体を経由して徐々に生成されていくことを明らかとした。

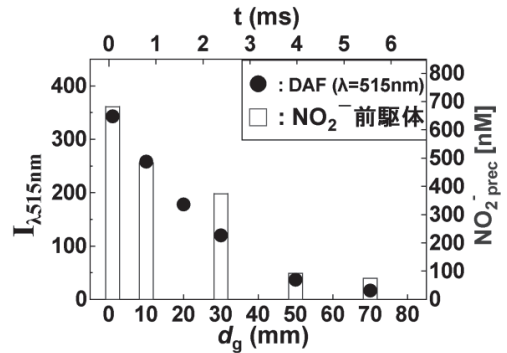


図2 NO_2^- 前駆体の実験減衰

5. まとめ

液体接触プラズマによる界面の RONS 挙動解明に向けて、プラズマ-高速液流システムを使用し短寿命 RONS の検出を試みた。

液相 $\cdot\text{OH}$ に関しては、液流断面平均濃度 $[\cdot\text{OH}]_{\text{csa}}$ の定量に成功し、実験で得られた $[\cdot\text{OH}]_{\text{csa}}$ 減衰と数値計算の比較から、プラズマ照射中の実効的な $\cdot\text{OH}$ 流入量 (Γ_{OH}) の評価に成功した。また、その減衰の主要因は、照射後初期には $\cdot\text{OH}$ 同士の二次反応で、中期～後期にかけては NO_2^- による消費であった。プラズマ生成 RNS を積極的に供給すると、 $[\cdot\text{OH}]_{\text{csa}}$ 減衰が早まり、原因を計算モデルと比較しながら考察した結果、着目されてこなかった NO_2^- 前駆体の存在に気付いた。

その NO_2^- 前駆体の検出法を新たに確立し、その濃度減衰を計測したところ、半減期が 3 ms 程度であり、 $\cdot\text{OH}$ よりも遥かに長い時間スケールであった。また、 NO_2^- 前駆体の同定実験を進め、その有力候補として N_2O_3 を見出した。これらの発見は、これまで主要と考えられた NO_2^- 生成経路と全く異なる新しい反応経路が存在することを示すものであり、プラズマ-液体界面の反応系解明に大きく寄与するものである。

文献

1) K. Takeda, S. Sasaki, W. Luo, K. Takashima and T. Kaneko, Appl. Phys. Express **14** (2021) 056001.
 2) P. Rumbach, D. M. Bartels and D. B. Go, Plasma Sources Sci. Technol. **27** (2018) 115013.