

Oral presentation | 8 Plasma Electronics : 8.5 Plasma phenomena, emerging area of plasmas and their new applications

📅 Wed. Sep 18, 2024 1:30 PM - 6:45 PM JST | Wed. Sep 18, 2024 4:30 AM - 9:45 AM UTC 🏢 A32 (TOKI MESSE 3F)

[18p-A32-1~19] 8.5 Plasma phenomena, emerging area of plasmas and their new applications

Nozomi Takeuchi(Tokyo Tech), Jun-Seok Oh(Osaka Metropolitan Univ.), Hitoshi Muneoka(Tokyo Univ)

1:30 PM - 1:45 PM JST | 4:30 AM - 4:45 AM UTC

[18p-A32-1]

[The 56th Young Scientist Presentation Award Speech] Promotion of low-temperature CO₂ methanation by plasma-derived atomic hydrogen

○Daeyeong Kim¹, Shinya Kim², Tomohiro Nozaki¹ (1.Tokyo Tech., 2.Osaka Univ.)

1:45 PM - 2:00 PM JST | 4:45 AM - 5:00 AM UTC

[18p-A32-2]

Role of molecular sieves in plasma-assisted methanation

○Susumu Toko¹, Takamasa Okumura², Kunihiro Kamataki², Kosuke Takenaka¹, Kazunori Koga², Masaharu Shiratani², Yuichi Setsuhara¹ (1.Osaka Univ., 2.Kyushu Univ.)

2:00 PM - 2:15 PM JST | 5:00 AM - 5:15 AM UTC

[18p-A32-3]

Measurement of Enhancement Factor by Laser-Arc Superposition in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Molten Iron

○Hitoshi Muneoka¹, Tsuyohito Ito¹, Kazuo Terashima¹ (1.The Univ. of Tokyo)

2:15 PM - 2:30 PM JST | 5:15 AM - 5:30 AM UTC

[18p-A32-4]

Study on the plasma spray rectification index for optimized production of Si nanoparticles with an enhanced LiB performance

○Masashi Dougakiuchi¹, Mizuki Yamanaka², Toshimi Tanaka³, Akira Takeuchi³, Kenichi Fukuda¹, Makoto Kambara² (1.Shimane Inst. for Industrial Technology, 2.Osaka Univ., 3.Takeuchi Electric)

2:30 PM - 2:45 PM JST | 5:30 AM - 5:45 AM UTC

[18p-A32-5]

Evaluation of ionic conductivity of solid electrolyte LiPON film and application to Li-Ion Batteries

○Masayuki Ishihara¹, Tomoki Omae¹, Tomohisa Nakada¹, Ryoto Niwa¹, Reon Yokoi¹, Keigo Terada¹, Giichiro Uchida¹ (1.Meijo Univ.)

2:45 PM - 3:00 PM JST | 5:45 AM - 6:00 AM UTC

[18p-A32-6]

Synthesis of anode active material for lithium-ion secondary battery intercalating Lithium-ion using inductively coupled plasma enhancement

○Tatsuyuki Satoh¹, Masae Komatsu¹, Takumi Ohori¹, Norihiro Shimoi¹ (1.Tohoku Inst)

📌 Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:15 PM - 3:30 PM JST | 6:15 AM - 6:30 AM UTC

[18p-A32-7]

Influence of pH on gases generated by atmospheric-pressure plasma-induced electrolysis

○(M2)Kotaro Shiratsuchi¹, Naoki Shirai¹, Koichi Sasaki¹ (1.Hokkaido Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:30 PM - 3:45 PM JST | 6:30 AM - 6:45 AM UTC

[18p-A32-8]

The role of oxygen gas in self-organized luminous pattern formation in atmospheric-pressure DC glow discharge

○(D)Toshiaki Miyazaki¹, Koichi Sasaki¹, Naoki Shirai¹ (1.Hokkaido Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

3:45 PM - 4:00 PM JST | 6:45 AM - 7:00 AM UTC

[18p-A32-9]

Measurement of short-lived reactive oxygen species generated by an atmospheric-pressure plasma jet using methylene blue solution

○Yamato Torii¹, Yuki Jonen², Hirofumi Kurita³, Tatsuru Shirafuji^{1,2}, Jun-Seok Oh^{1,2} (1.Osaka Metro. Univ., 2.Osaka City Univ., 3.Toyohashi Univ. of Tech.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

4:00 PM - 4:15 PM JST | 7:00 AM - 7:15 AM UTC

[18p-A32-10]

Mechanism of microdroplet formation by the interaction between dielectric barrier discharge and liquid

○(D)Ryosuke Watanabe¹, Natsuki Sugata¹, Daisuke Yoshino¹ (1.TUAT)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

4:15 PM - 4:30 PM JST | 7:15 AM - 7:30 AM UTC

[18p-A32-11]

Dependence of synthesized phenol concentration on working gas species in benzene-phenol conversion using atmospheric-pressure plasma-liquid interaction

○Yuto Robert Hayashi¹, Yoshinobu Inagaki¹, Satoru Takakusagi², Koichi Sasaki¹, Naoki Shirai¹ (1.Hokkaido Univ., 2.Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

4:30 PM - 4:45 PM JST | 7:30 AM - 7:45 AM UTC

[18p-A32-12]

Gas dependence of the production of reactive oxygen and nitrogen species in plasma-activated water

○(M2)Naoki Azuma¹, Souma Hosoi², Tatsuru Shirafuji^{1,2}, Jun-Seok Oh^{1,2} (1.Osaka Metro Univ., 2.Osaka City Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award ◆ English Presentation

5:00 PM - 5:15 PM JST | 8:00 AM - 8:15 AM UTC

[18p-A32-13]

Investigation of Carbon Sulfonation Mechanism by Plasmas in Contact with Liquid

○(DC)SIQI DENG¹, Kaixun Yao¹, Manabu Kodama¹, Katsuyuki Takahashi², Kosuke Tachibana³, Junko Hieda⁴, Oi Lun Li⁵, Nozomi Takeuchi¹ (1.Tokyo tech, 2.Iwate Univ., 3.Oita Univ., 4.Nagoya Univ., 5.Pusan National Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

5:15 PM - 5:30 PM JST | 8:15 AM - 8:30 AM UTC

[18p-A32-14]

Bullet propagation characteristics in surface-launched Ar plasma bullet

○(M2)Shogo Kazumori¹, Genki Kawanishi¹, Mizuki Yoshimoto², Jun-Seok Oh^{1,2}, Tatsuru Shirafuji^{1,2} (1.Osaka Metropol.Univ., 2.Osaka City Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

5:30 PM - 5:45 PM JST | 8:30 AM - 8:45 AM UTC

[18p-A32-15]

Evaluation of the effective range of reactive oxygen species of plasma source with a residual gas collecting system

○Rui Kazuhara¹, Tatsuru Shirafuji¹, Jun-Seok Oh¹ (1.Osaka Metropol Univ.)

5:45 PM - 6:00 PM JST | 8:45 AM - 9:00 AM UTC

[18p-A32-16]

Decomposition of High-Concentration Toluene in High-Humidity Air using Two-Layer Dielectric Barrier Discharge

○Daiki Hirose¹, Taiki Osawa¹, Yuki Sumiya¹, Akane Yaida¹, Akitoshi Okino¹ (1.Tokyo Tech)

6:00 PM - 6:15 PM JST | 9:00 AM - 9:15 AM UTC

[18p-A32-17]

Discharge characteristics of atmospheric nitrogen plasma using a microplasma array electrode in open-air

○(D)Keishi Yanai^{1,2}, Fumiya Taniguchi³, Tatsuru Shirafuji^{1,3}, Jun-Seok Oh^{1,3} (1.Osaka Metropol. Univ., 2.Asahi Polyslider Co., Ltd., 3.Osaka City Univ.)

6:15 PM - 6:30 PM JST | 9:15 AM - 9:30 AM UTC

[18p-A32-18]

Activation of low work function material surfaces by electron irradiation and hydrogen plasma exposure

○Shinsaku Inoue¹, Yuya Inokuchi¹, Mamiko Sasao², Motoi Wada², Gilles Cartry³, Raval Om³, Haruhisa Nakano⁴ (1.Doshisha Univ., 2.Org. R&D. Doshisha Univ., 3.Aix-Marseille Univ., 4.NIFS)

6:30 PM - 6:45 PM JST | 9:30 AM - 9:45 AM UTC

[18p-A32-19]

Examination of electron collision cross section set for O₂

○Satoru Kawaguchi¹, Kazuhiro Takahashi¹, Kohki Satoh¹ (1.Muroran I.T.)

プラズマ生成原子状水素による低温 CO₂ メタネーションの促進 Promotion of low-temperature CO₂ methanation by plasma-derived atomic hydrogen

○金 大永¹, 古川 森也², 野崎 智洋¹

Tokyo Tech.¹, Osaka Univ.²

○Dae-Yeong Kim¹, Shinya Furukawa², Tomohiro Nozaki¹

E-mail: kim.d.as@m.titech.ac.jp

プラズマ触媒と称される非平衡プラスと触媒を組み合わせた複合反応は、化学プロセスの電化を基盤とし、既存の熱触媒に対する有望な代替技術として注目されている¹。非平衡プラズマは、高エネルギー電子と基底状態分子の非弾性衝突によって、熱的には生起できないプラズマ活性種（イオン、ラジカル、および振動励起分子など）を生成する。これらが触媒表面で反応することで、速度論的あるいは熱力学的な制限を打開し、プロセスを大きく改善する可能性を持っている。しかし、非平衡プラズマと触媒の相互作用は十分に理解されていない。プラズマ触媒に使用されるテーラード触媒の合理的設計のためには、演繹的な考察に基づき、プラズマおよび触媒表面における吸着種の挙動、すなわち反応機構に対して科学的に理解する必要がある。

本研究では、熱およびプラズマ条件で Ni/Al₂O₃ に対する CO₂ メタネーション (CO₂ + 4H₂ = CH₄ + 2H₂O, ΔH_{298K} = -165 kJ mol⁻¹) の比較研究を実施し、プラズマ条件で CH₄ 収率を大きく向上できるとともに反応機構を解明した。そのために、速度論的解釈、in situ プラズマ触媒反応分析および DFT 計算を行った。その結果、プラズマで生成される原子状水素が CO₂ メタネーション反応促進の骨子であることが明らかになった。熱条件の場合、Langmuir-Hinshelwood 経路を通じて反応が行われるが、

プラズマ条件では、原子状水素が Eley-Rideal 経路を促進し、フォルメート分解反応（律速過程）に対するエネルギー障壁を 82 kJ mol⁻¹ から 59 kJ mol⁻¹ へ低下させ (Fig. 1)、低温で CO₂ メタネーションを促進することを明らかにした。

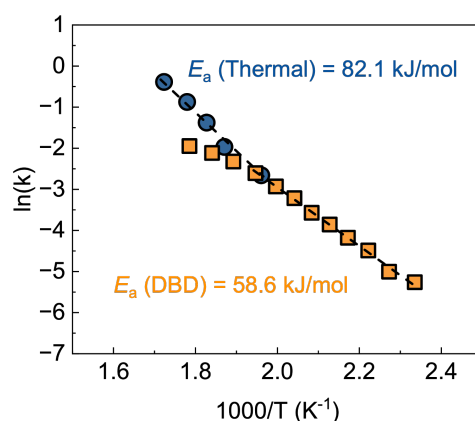


Fig. 1 Arrhenius plot under thermal and DBD conditions over Ni/Al₂O₃ extracted using a fixed bed reactor. Reaction condition: Total flow rate = 500 mL min⁻¹ (STP), H₂/CO₂ = 4, WH SV = 5000 cm³ g⁻¹ h⁻¹ (STP), Pressure = 80 kPa, DBD power = 20 W.

謝辞

本研究は JST CREST (JPMJCR19R3) の支援を受けて行われた。

参考文献

1. T Nozaki, D-Y Kim, X Chen: Plasma-enabled electrification of chemical processes toward decarbonization society, Jpn J Appl Phys, 63, 030101(12pp), 2024.

プラズマ支援メタネーションにおけるモレキュラーシーブの役割

Role of molecular sieves in plasma-assisted methanation

阪大接合研¹, 九大シス情²

○都甲 将¹, 奥村 賢直², 鎌滝 晋礼²,

竹中 弘祐¹, 古閑 一憲², 白谷 正治², 節原 裕一¹

Osaka Univ.¹, Kyushu Univ.²,

○Susumu Toko¹, Takamasa Okumura², Kunihiro Kamataki², Kosuke Takenaka¹,

Kazunori Koga², Masaharu Shiratani², Yuichi Setsuhara¹

E-mail: tokou.susumu.jwri@osaka-u.ac.jp

CO₂ をメタンに変換する技術は、持続可能な社会を作り上げるための強力な手段として広く認識されている。一般的には、反応を加速するために熱触媒が使用される。しかし、CO₂ は非常に安定した化合物であるため、高温が必要となり、これが触媒の劣化やエネルギー効率の低下をもたらす。そのため、非平衡プラズマを利用した化学反応の促進が注目を浴びている。プラズマ中の高エネルギー電子により、CO₂ を分解、励起することができ、これにより低温での反応促進が可能となった [1, 2]。しかし、反応の高さから選択率が低いことが課題である。近年、我々は細孔系 3Å のモレキュラーシーブ(MS)を利用して酸化源(H₂O, O, etc)を吸着することで、逆反応を抑制し、CO₂ 変換率及び CH₄ 選択率を改善できる可能性を見出した[3]。しかし、その反応機構については未だほとんどわかっていない。そこで、本研究ではその他の細孔系 (4Å ~ 10Å)の物を用い、MS の分子篩機能や細孔内部の表面反応の寄与について検討した。

実験では、放電管として外径 5.0 cm, 内径 4.2 cm のアルミナ管を使用した。プラズマは 3 回転のコイルアンテナによって管内に発生させた。管の出口に触媒として Cu メッシュを設置した。管の上部から H₂ と CO₂ を導入した。CO₂/H₂ 流量比を 1/6 で一定とし、CO₂ を 1 sccm, H₂ を 6 sccm で一定した。圧力を 1 ~ 20mTorr で変化させた。ガス組成の分析には四重極型質量分析計を用いた。ここでは CH₄ 分圧として質量数 15 の信号を、CO₂ 分圧として 44 の信号を参照した。また、MS は細孔系 3Å ~ 10Å の物を用い、プラズマ内外におけるメタネーションへの影響や失活について調査した。

結果として、MS は圧力が高いほど有効に働き、プラズマ内にあると早く失活した。また、いずれの MS でも CO₂ 変換率、CH₄ 選択率の増加は確認されたが、失活の挙動は異なるものの、その増加値はほぼ同じであった。このことは、酸化源となる O⁻ や OH, H₂O と金属カチオンとの結合が強いことに起因すると考えられる。すなわち、MS の細孔サイズによって分子を篩にかける機能よりも、負イオン、あるいは極性粒子を吸着する機能が重要であることを示唆している。詳細は講演にて。

[1] S. Toko, et al., Jpn. J. Appl. Phys. **61** (2022) SI1002.

[2] A. Bogaerts, et al., J. Phys. D: Appl. Phys. **53** (2020) 443001.

[3] S. Toko, et al., Results in Surfaces and Interfaces **14** (2024) 100204.

溶鉄のレーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) における レーザー・アーク重畳による増強率の測定

Measurement of Enhancement Factor by Laser-Arc Superposition in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Molten Iron

東大院新領域 ○宗岡 均、伊藤 剛仁、寺嶋 和夫

The Univ. of Tokyo ○Hitoshi Muneoka, Tsuyohito Ito, and Kazuo Terashima

E-mail: muneoka@plasma.k.u-tokyo.ac.jp

【背景・目的】 レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) は、オンサイトにおける迅速な表面元素分析を可能にする分析技術として注目を集めている。シグナル増強や安定性向上などの課題解決に向けて、メインレーザー源とは別のエネルギーを重畳する手法が種々研究され、これまでに、他のパルスプラズマやスパーク放電などが試みられ、一定の成果を上げている[1]。一方、世界の産業界の CO₂ 排出量の約 25%を占める鉄鋼業界では[2]、カーボンニュートラル (CN) の実現に向けた取り組みが急務となっている。この状況下、アークプラズマを用いた鉄源溶解法である電炉プロセスの制御性向上が喫緊の課題となっており、LIBS によるリアルタイムでの元素組成把握に基づく操業制御への期待が高まっている。電炉内には高エネルギーなアークが存在することから、アークとの重畳による LIBS の増感効果が期待できるものの、ダブルパルスやスパーク放電とは異なり、アークは不安定な高速運動を伴うため、時空間的な制御が困難であり、アークプラズマとレーザープラズマの相互作用メカニズムの解明は十分ではなかった。本研究では、これらの背景を踏まえ、電炉特有の高エネルギー密度のアークを LIBS に重畳させた新たな分析手法の確立を目指している。本報告では、その第一歩として、アーク重畳による増感効果の時空間的な変化を精査した結果について報告する。

【実験】 横型管状炉内に構築したアーク実験設備を用いて、Ar 雰囲気下で、黒鉛るつぼ内に電解鉄、銅などの不純物成分、および黒鉛粉末を溶解し、60 g の溶鉄を 1773 K に保持した。溶鉄に対し、正極性の移行型直流アーク (電流 12 A、電圧約 10-20V) と、Nd:YAG レーザー (2 倍高調波：波長 532 nm、パルス幅 5 ns、繰り返し周波数 10 Hz、50 mJ/pulse) を単独、あるいは同時に照射し、その際の発光を分光測定した。測定には、拡大倍率約 1 倍の光学系、Schmidt-Czerny-Turner 型分光器、ICCD 検出器、バンドル光ファイバー (27 芯、コア径 200 μ m) を用い、炉の側面観察窓を通じて行った。約 2.4 mm 四方の領域内の 108 箇所からの分光スペクトルを取得し、発光強度の空間分布を詳細に評価した。

【結果・考察】 レーザー単独、アーク単独、レーザー・アーク重畳の 3 条件で発光分光測定を行い、励起種 M の発光強度 $I_{M,L}$ 、 $I_{M,A}$ 、 $I_{M,L+A}$ を用いて、シグナル増強率 η_M を $I_{M,L+A}/(I_{M,L}+I_{M,A})$ と定義した。レーザースポット・測定位置間の距離 d と η_{Fe} 、 η_{Cu} の関係を精査したところ、 η_{Fe} 、 η_{Cu} とともに d に強く依存し、 d が大きくなるにつれて増加することが明らかになった。この現象は、レーザーとアークの相対的なエネルギーの大小関係に起因すると考えられ、相対的にレーザーのエネルギーの影響が小さくなる周縁部では、プラズマによる蒸発促進とアークによる励起が相乗的に作用し、増強効果が発現するものと推察される。また、 $\eta_{Fe} > \eta_{Cu}$ であることから、励起種によって η が異なることが示された。さらに、ゲート遅延時間に応じて増強率が変化し、条件によっては増強率が 10 を超える結果も得られたことから、測定の時間的・空間的制御の重要性が浮き彫りになった。以上のように、アーク重畳による LIBS の増強率を詳細に測定した結果、増強率が 1 を超える条件が存在し、測定位置やタイミングの最適化により、増強率のさらなる向上が期待できることが示された。

【謝辞】 本研究の一部は、日本鉄鋼協会 第 31 回鉄鋼研究振興助成の助成を受けたものです。

【引用文献】[1] International Energy Agency (IEA). “Iron and Steel Technology Roadmap. Towards More Sustainable Steelmaking” (IEA, 2020). [2] D. W. Hahn and N. Omenetto: Appl. Spectrosc. 66(2012), 347.

次世代 LiB 特性向上に資する Si ナノ粒子生成最適化のための プラズマスプレー整流性指標の検討

Study on the plasma spray rectification index for optimized production
of Si nanoparticles with an enhanced LiB performance

島根県産業技術センター¹, 阪大院工², 竹内電機株式会社³

○道垣内 将司¹, 山中 瑞貴², 田中 暁巳³, 竹内 啓³, 福田 健一¹, 神原 淳²

Shimane Institute for Industrial Technology¹, Osaka University², Takeuchi Electric Co. Ltd³

○Masashi Dougakiuchi¹ (E-mail: dougakiuchi@shimane-iit.jp), Mizuki Yamanamka², Toshimi Tanaka³,
Akira Takeuchi³, Kenichi Fukuda¹, Makoto Kambara²

次世代高容量リチウムイオン電池(LiB)の実現に向け、現行の負極材である C の約 10 倍の理論容量を有する Si の利用が進められている。しかし充放電サイクルに伴う収縮膨張によって Si 粒子が徐々に破壊されるため、これを抑制するために粒径 150nm 以下の Si ナノ粒子として利用する方法が研究されている。これに対しプラズマスプレー法は、比較的安価な Si 粉末を原料として利用できることに加え、1kg/h を超える高スループットな処理が可能なことから、Si ナノ粒子の量産技術として注目されている。しかしプロセス中に存在する温度・速度場の分布等に起因して原料粉体からナノ粒子生成までの熱履歴にばらつきが生じ、その結果として生成粒子の粒径にもばらつきを含むことが課題として知られる。生成粒子の粒径ばらつきは、粗大粒子の混入によって顕著な電池特性低下を引き起こすだけでなく、たとえナノサイズの粒子群であっても粒径のばらつきが電極塗布時の斑となって最終的に電池特性のばらつきを誘引するため、生成粒子の粒径は可能な限り均一にしておくことが求められる。この課題に対して我々は、プラズマとしてチャンバ内に流入するプロセスガスの整流化を図り、各滞留粒子がたどる熱履歴の均一化を進めることで粒径のばらつきを抑制する方法を提案した[1]。整流機構として軸流型サイクロンを選択し、チャンバ内トーチ直下に設置することでガス流れが乱れる前に旋回流に引き込むことでプロセスばらつきの低減を試み、熱流体解析により効果の確認を行った。また検証実験にて回収粒子の粒度分布がシャープになることを報告した[2]。その後の評価にて、提案手法で作製した Si ナノ粒子を負極に用いた LiB では、図 1 に示すとおり実際にサイクル特性が向上した。

本発表ではその継続として、プラズマスプレープロセスの最適化に向けた整流性の指標について検討した結果を報告する。今回は上述の熱流体解析で得られた各流線を評価対象として考え、情報理論で用いられる移動エントロピーの考え方をを用いて軸流型サイクロンの設置有無によるプロセス均一性の定量的な比較を試みた。計算にあたっては、各流線の鉛直方向変位の推移を 20 区分し、各区分の平均値で代表して離散化した。また軸流型サイクロンの有無それぞれで典型的と思われる流線をひとつ選定し、この典型流線とそれ以外の各流線をペアとすることで移動エントロピーを算出した。図 2 にまとめた計算結果から、軸流型サイクロンの設置により移動エントロピーの値を小さくできることが示されており、各流線の挙動がよく似通っていたと言える。このことから、流れの空間軌跡に着目した整流度の指標としての移動エントロピーは、ナノ粒子の構造の均質化とそれを利用するデバイス特性の安定化に向けた定量的指標となり得る可能性が見出された。

参考文献

[1] 道垣内, 田中, 竹内, 福田, 神原, 日本溶射学会誌, Vol.61, No.1, 2-9 (2024)

[2] 道垣内, 田中, 竹内, 福田, 神原, 第 71 回応用物理学会 春季学術講演会 (2024.3.24)

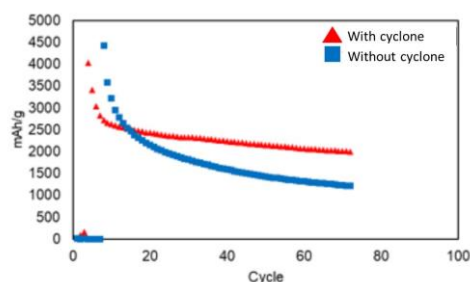


Fig.1 Comparison of battery characteristics with/without cyclone.

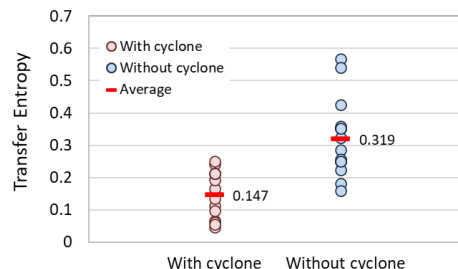


Fig.2 Comparison of transfer entropies for plasma stream with/without cyclone.

固体電解質 LiPON 膜のイオン導電率評価と Li イオン電池への応用

Evaluation of ionic conductivity of solid electrolyte LiPON film and application to Li-Ion Batteries

名城大理工¹ ○(M2)石原 雅之¹, (M2)大前 知輝¹, (M2)中田 智久¹, (M2)丹羽 亮斗¹,
(M2)横井 玲音¹, (M1)寺田 圭吾¹, 内田 儀一郎¹

Fac. Sci & Tech. Meijo Univ.¹ ○M. Ishihara¹, T. Omae¹, T. Nakada¹, R. Niwa¹,
R. Yokoi¹, K. Terada¹, G. Uchida¹

E-mail: 233427003@ccmailg.meijo-u.ac.jp

はじめに

現在、電気自動車をはじめとする産業向け Li イオン電池の負極には炭素系材料が用いられているが、さらなる高容量化を実現できる新規材料の探索が求められている。本研究では Si(理論容量: 4,200 mAh/g)負極膜を作製し、既存材料の黒鉛と組み合わせ Li イオン電池への応用を行ってきた。しかしながら、Si は充放電時の体積変化に起因する電極からの剥離や SEI 膜の肥大化によって電池性能が低下する問題があった。本研究では安定した電極/電解液界面層(SEI 層)としてすでに報告されている LiPON (イオン伝導率: 10^{-6} S/cm)に着目した。RF マグネトロンスパッタリングを用いて Si 負極表面に LiPON 薄膜を数百 nm 積層させ、Li イオン電池の負極へ応用した。

実験結果

1 インチサイズの Li_3PO_4 ターゲットを用いた RF(13.56MHz)マグネトロンスパッタリング法によって、Si 基板上に LiPON 薄膜を堆積した。成膜条件は、チャンバー内圧力を 8.5 mTorr、RF 投入電力を 50 W、ターゲット-基板間距離を 58 mm とし、Ar と N_2 のガス流量比率を Ar : N_2 = 1 sccm : 3 sccm、2 sccm : 2 sccm、3 sccm : 1 sccm と変化させた。

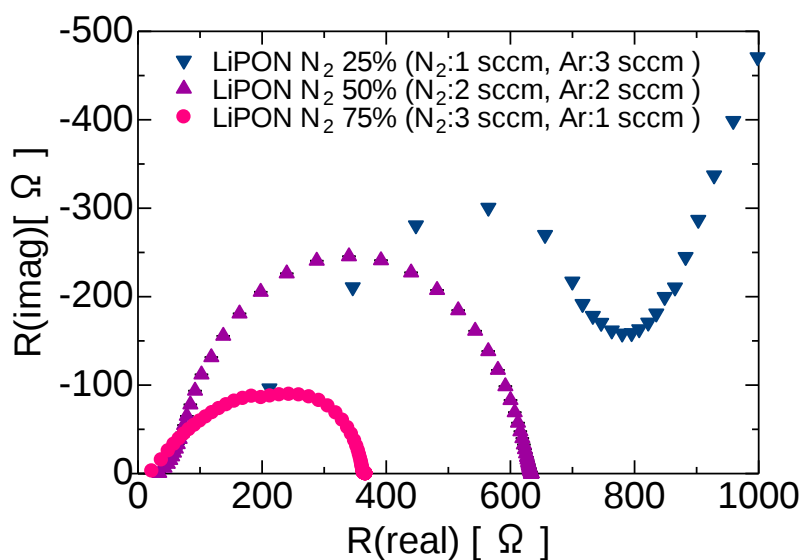


Fig. 1 Li ion conductivity of LiPON thin films at different Ar/ N_2 gas flow ratios

Fig. 1 に LiPON 薄膜の交流インピーダンス測定結果を示す。膜厚一定の条件で測定している。ガス流量比率が Ar : N_2 = 1 sccm : 3 sccm の条件で、最も小さい抵抗値が得られ、 N_2 ガス比率によって Li イオン導電性が変化することが明らかになった。講演では作製した LiPON 薄膜の組成について示すとともに、Si 負極表面に LiPON 薄膜を積層した Li イオン電池のサイクル特性について議論する予定である。

誘導結合プラズマによるリチウムインターカレーション負極活物質の合成

Synthesis of anode active material for lithium-ion secondary battery intercalating Lithium-ion using inductively coupled plasma enhancement

東北工大 工学部 ○(M2)佐藤 龍行, 小松 昌恵, 大堀 拓海, 下位 法弘

Department of Elect., Tohoku Inst. Tatsuyuki Satoh, Masae Komatsu, Takumi Ohori, Norihiro Shimoi

E-mail: m231802@st.tohtech.ac.jp

【諸言】

リチウムイオン二次電池の次世代活物質として期待されているケイ素はエネルギー密度が高く、高容量化に適しているが、充放電で急激な体積膨張・収縮を起こし、その結果、充放電容量が急激に減少する欠点を持つ。そこで我々は、ケイ素の体積変化を緩和するために、ケイ素にあらかじめリチウム(イオン)を含浸させるプロセス、および活物質としてのケイ素-リチウム化合物の合成を検討する。そこで我々は誘導結合プラズマ装置(ICP)を利用した、リチウムイオンのケイ素基板へのインターカレーション法を試みることにした。

【実験】

我々は誘導結合プラズマ(ICP)を利用してリチウムイオンをケイ素に含浸する。アルゴンガスでエネルギー密度が高いプラズマを石英管(ICP チャンバー 図1参照)内部で発生させ、イオン化もしくはラジカルに解離させるためにプラズマエネルギーを酸化リチウムに供給する。我々は、そのプラズマを安定的に発生・制御するために、アルゴンガス流量、管内圧力、電磁波エネルギー等を制御してプラズマの発生条件を制御した。ICP 処理によりケイ素と酸化リチウムをプラズマ中で反応させ、ケイ素中にリチウムイオンを挿入していく。

【結果】

ICP 装置に流入するアルゴンガスの流量、ICP チャンバーの圧力、ガスに供給する電磁波の周波数・出力等を制御し、我々は ICP 装置でプラズマを発生させることに成功している。ICP チャンバー内で発生したプラズマに酸化リチウムを設置し、酸化リチウムから生成したリチウムイオンをケイ素に衝突させた後、光学顕微鏡および電子線走査型顕微鏡(SEM)での観察より、ケイ素表面にケイ素とは異なる黒色の突起形状やクレーターが形成されているのが確認できた。その反応箇所にて X 線回折法(XRD)などを用いてケイ素の結晶状態、酸化状態を分析したところ、ケイ素とリチウムの反応により生成したと推測される化合物の存在が確認できた。

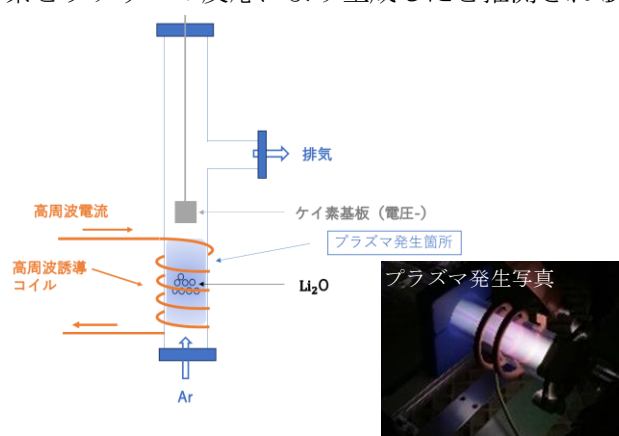
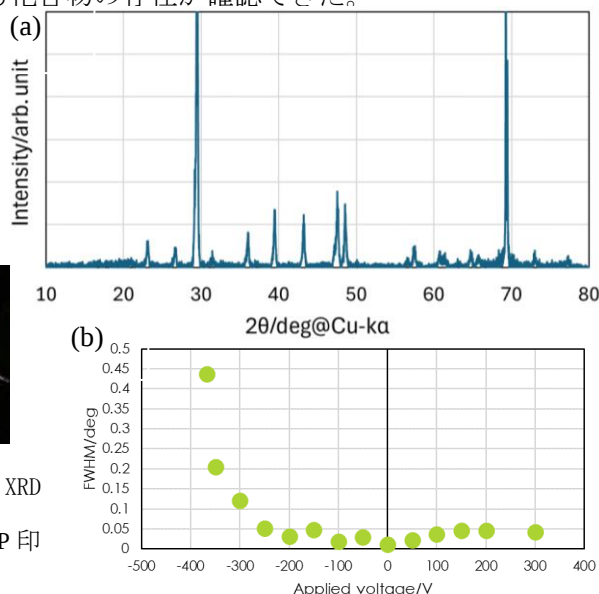


図1(上側) ICP チャンバーの概要図

図2(右側)(a)ICP で作製したリチウムとケイ素の合金の XRD スペクトル

(b)ケイ素(101)の XRD スペクトルの半値幅における ICP 印加電圧の依存性



大気圧プラズマ誘起電解反応によって生じるガスの pH 依存性

Influence of pH on gases generated by atmospheric-pressure plasma-induced electrolysis

北大工 ○ (M1) 白土 宏太郎、佐々木 浩一、白井 直機

Hokkaido Univ., OK. Shiratsuchi, K. Sasaki and N. Shirai

E-mail : robottokunn1@eis.hokudai.ac.jp

【はじめに】

プラズマと液体の相互作用に関する研究において、プラズマによって誘起される電気分解によって金属ナノ粒子やアンモニア等の合成が確認されている[1]。化学の分野でも古くから、接触グロー放電と呼ばれる電気分解で、電流を増加させた際に電極周囲に放電が生じると、ファラデー効率を超えるガス発生や物質の合成が報告されているが[2, 3]、詳細なメカニズムは解明されていない。前回の報告では、水中で安定に直流放電プラズマを生成する独自の手法を用いて発生するガスの発生量を調べたところ、通常の電解反応よりも高いガス発生量を確認した。プラズマ誘起電解反応では陽極側からも水素ガスが発生するが、陽極側における水和電子と液中の水素イオンの反応により水素が生じている可能性があるため、本研究では電解液の pH を変化させてプラズマ誘起電解反応のガスの発生量を調べた。

【実験方法】

図 1 に実験装置の概略を示す。通常、直流電源を用いて水中でプラズマを生成することは、電解反応が生じるため困難である。そこで、図 1 に示すように、タングステン電極を絶縁管で覆い、先端のみで電解反応によるガスを発生させ、そのガスに高電圧を印加することにより放電プラズマを生成する方式を採用した。この方式により、外部からガスを導入することなく直流放電プラズマを安定に生成することができる。ホフマン型のガラス管内に電極を図のよう

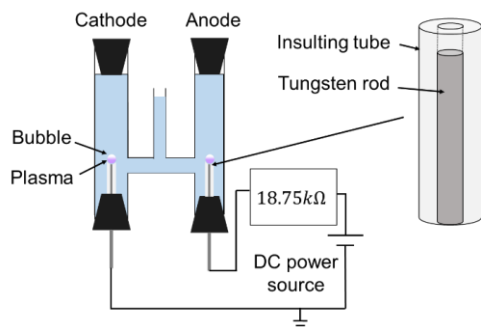


図 1 実験装置概略図

に配置し、ガラス管の上部に蓄積したガスの体積を測定するとともに、使用する水溶液の pH を変化させてガスの発生量の違いについて調べた。pH12.1 は NaOH、pH2.5 および pH1.9 は HCl を用いて得た。比較のため、絶縁管を取り除き、電極と液が接触する場合の通常の電解反応でもガスの発生量を測定した。

【実験結果】

図 2 は pH を変化させたときの陽極側におけるガスの発生量をあらわす。比較のため通常の電解反応の結果も示す。プラズマ電解では通常電解の場合に比べてガスの発生量が多い。また、プラズマ電解では陽極側のほうが発生量が多く、陽極側でも水素の発生を確認している。高 pH で溶液がアルカリ性の場合、ガスの発生量は pH7 の場合に比べて減少している。また、低 pH で溶液が酸性の場合ガス発生量が増加している。つまりプラズマ誘起電解反応では溶液の pH によりガス発生量が変わることが明らかとなった。詳細に関しては調査中であるが、ガス発生量の pH 依存性は液中の水素イオン濃度によるものか、あるいはプラズマ自身の特性が変化した可能性が考えられる。

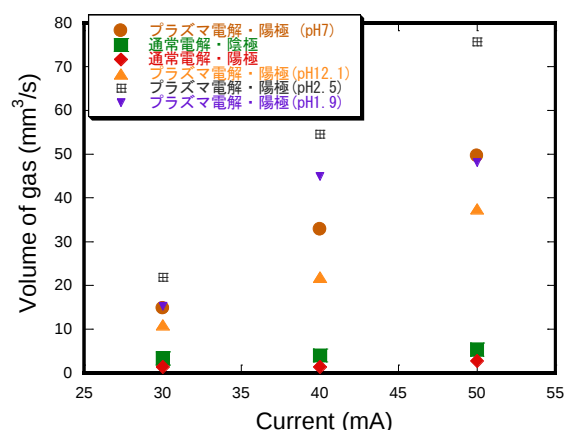


図 2 液性変化によるガス発生量の変化

- [1] N. Shirai et al., Jpn J. Appl. Phys 53 046202 (2014)
- [2] A. Hickling, G. R. Newns, J. Chem. Soc., 5177, 5186 (1961)
- [3] S. Gupta Plasma Sources Sci. Technol. 24 063001 (2015)

大気圧直流グロー放電における自己組織化した発光模様の形成における酸素ガスの役割

The role of oxygen gas in self-organized luminous pattern formation in atmospheric-pressure DC glow discharge

北大工[○](D2)宮崎 俊明, 佐々木 浩一, 白井 直機

Hokkaido Univ., [○]T. Miyazaki, K. Sasaki and N. Shirai

E-mail: shun_me77@eis.hokudai.ac.jp

【はじめに】

大気圧直流グロー放電の陽極近傍で生じる自己組織化した発光模様の形成メカニズムは未解明であり、その理解には模様を伴うプラズマの特性を把握することが重要である。我々はこれまで、模様形成には O_2 ガスの存在が重要であることから負イオンの存在が鍵を握ると考えていた[1]。一方で、大気圧よりも中性粒子数密度が低い低圧プラズマでも模様が形成されたという報告もある[2, 3]。そのため、大気圧プラズマでの模様形成時には温度上昇による粒子数密度の低下が生じている可能性があることを予想した。我々が実際に計測した結果、開放空気中での放電において模様のできる条件ではガス温度が高いことが確認され、そのことを前回の応用物理学会にて報告した。今回は放電周囲に O_2 および N_2 シーガス流を流した条件においてプラズマ中のガス温度を測定し、模様形成における O_2 ガスの役割について考察する。

【実験方法】

実験装置概略を図1に示す。電極構造は文献[1]と同様にして、直流グロー放電を発生させた。液体陽極には1%の塩化ナトリウム水溶液を使用した。Heガスおよびシーガス流量はそれぞれ300 sccmおよび1000 sccmで一定とした。陽極-陰極間の距離(4-10 mm)および電流(20-80 mA)を変化させたそれぞれの条件において、OHラジカルのレーザー誘起蛍光法(LIF)およびレイリー散乱を用いて気相部におけるガス温度分布を求めるとともに、液体陽極近傍での模様の変化を観察した。レーザー光はプラズマに対して横方向から入射し、LIF信号およびレイリー散乱信号はレーザー方向に対して垂直な方向からICCDカメラを用いて計測した。

【実験結果および考察】

図2にはHeガス流量、電極間距離、電流値をそれぞれ300 sccm, 10mm, 60mAとして、(a) O_2 シーガス、(b) N_2 シーガスを流した条件でのOHラジカル回転温度分布を示している。図2(c)は(a)および(b)と同じ条件において、レイリー散乱光強度から推定した液体陽極から2mm上部でのガス温度分布を示す(放電中心は10mmの位置)。模様形成は、(a)の条件では生じるが(b)の条件では生じなかった。大気圧下では回転温度と並進温度がおおよそ等しいため、図2(a)および(b)はガス温度分布を表している。模様が形成される(a)の条件では、放電部の温度が約3000 K程度まで高くなる傾向がみられ、これは模様の形成されない(b)の条件よりも高い温度であった。放電部での温度分布の勾配は、(a)での傾きの方が(b)よりも大きかった。そして、これらの傾向はレイリー散

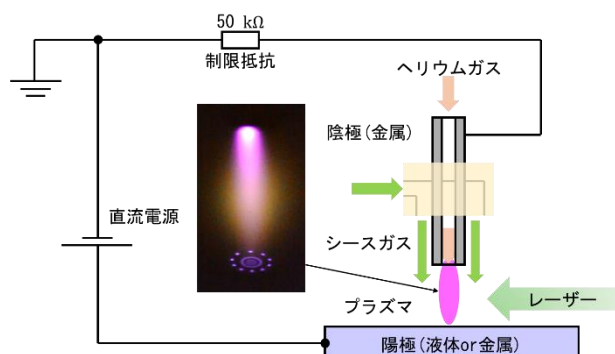


図1: 直流グロー放電生成装置および陽極での模様

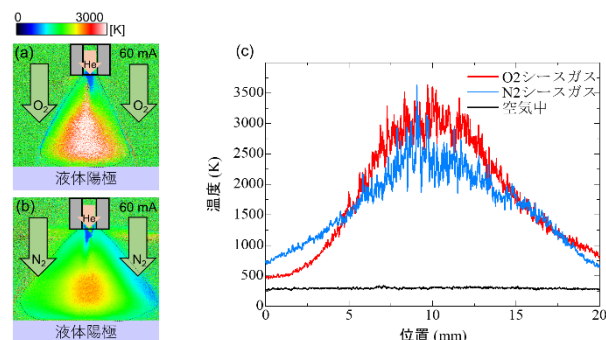


図2: OHラジカル回転温度分布:(a) O_2 シーガス、模様あり(b) N_2 シーガス、模様なし、および(c)レイリー散乱信号より算出した温度分布

乱を用いて算出した温度(c)の結果とよく一致していた。大気圧プラズマでは、純 N_2 ガスのプラズマよりも空気プラズマの方が高いガス温度になるという報告は他にもあり[4, 5]、今回の結果と合わせて考えると、模様形成を伴うプラズマにおける O_2 ガスの役割は、プラズマ中でのガス温度を高くすること、あるいは温度勾配を変化させることであると考えられる。そのため、大気圧プラズマにおいて模様形成される条件では、低圧プラズマと同程度(> 0.1気圧)にガス密度が低くなっていることが示唆されており、これは大気圧プラズマと低圧プラズマにおける模様形成のメカニズムが基本的には同様であることを示している可能性がある。講演では、密閉チャンバー中において放電を生成し、大気圧よりも圧力を低くした条件(0.1~1気圧)での模様形成を観察した結果も合わせて報告する。

参考文献

- [1] N. Shirai, *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 23, 054010 (2014).
- [2] K. Schoenbach, *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 13, 177 (2004)
- [3] S. Nasuno, Chaos 13, 1010-1013 (2003)
- [4] D. Staack, *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 17, 025013 (2014)
- [5] K. Tomita, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 55 066101 (2016)

メチレンブルー水溶液を用いた 大気圧プラズマジェット由来の短寿命活性酸素種の計測

Measurement of short-lived reactive oxygen species generated
by an atmospheric-pressure plasma jet using methylene blue solution

大阪公立大工¹, 大阪市大工², 豊橋技科大³, [○](M2) 鳥居 岳大¹, (B4) 上念 祐輝²,

栗田 弘史³, 白藤 立^{1,2}, 呉 準席^{1,2}

Graduate School of Eng. Osaka Metropol. Univ.¹, School of Eng. Osaka City Univ.², Toyohashi Univ. of Tech.³,

[○]Yamato Torii¹, Yuki Jonen², Hirofumi Kurita³, Tatsuru Shirafuji^{1,2}, Jun-Seok Oh^{1,2}

E-mail: si23504x@st.omu.ac.jp

近年, 低温大気圧プラズマを用いたバイオ・医療分野への応用が注目を集めている. プラズマは大気との相互作用により, 反応性の高い活性酸素及び窒素種(RONS: reactive oxygen and nitrogen species)を生成する. RONS が生体へと供給されると, 生体の内部で様々な変化が誘起される. 実際, 大気圧プラズマジェットの照射により骨の再生が促進されていることが報告されている[1, 2]. しかし, 活性種は複雑な要因で生成・消滅をし, これらの反応を制御することがバイオ・医療分野への応用に極めて重要である. そのため, 様々な計測法を用いて活性種の定量的測定が進められている. 本報では, 活性種の中でも特に反応性が高く, 計測が困難な短寿命の活性酸素種($\text{OH}\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$)に着目し, 計測を行った.

本実験ではメチレンブルー(MB)を用いて, 短寿命活性酸素種(ROS)の定量評価を行った. MB は, 水中プラズマの研究から $\text{OH}\cdot$ などの短寿命 ROS によって分解されることが知られている. よって, プラズマ照射前後の MB 水溶液の吸光度から濃度を算出することで, MB の分解量を求め, 短寿命 ROS の供給量を見積もることが出来ると考えている. MB 水溶液のモノマー(665 nm)の吸光度と濃度の関係を表したものが Fig. 1 になる. MB 水溶液の濃度が約 5 mg/L を超えると直線から外れるため, 計測には 4.50 mg/L の MB 水溶液を用いた. Fig. 2 は短寿命 ROS の供給量を MB 水溶液を用いて計測した結果と, ESR 装置とスピントラッピング法を組み合わせた手法によって計測した結果である. Fig. 2 より 2 種の測定法によって計測された短寿命 ROS の供給量は, 距離に対して指数関数的に減少する同様の傾向を示し, MB 水溶液を用いた短寿命 ROS の計測が有効な手段であることが確認された. 今回の報告では, プラズマジェットの照射条件を変更し, MB 水溶液を用いた短寿命 ROS の計測のより詳細な理解を試みた.

本研究は, 科研費(19H01888, 19K03811)の支援を受けて行った.

[1] A. Shimatani et al., PLOS ONE 16, e0255861 (2021) [2] A. Saito et al., PLOS ONE 19, e0298086, (2024)

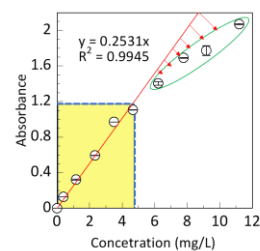


Fig. 1 Correlation between MB concentration and absorbance peak intensity at 665 nm.

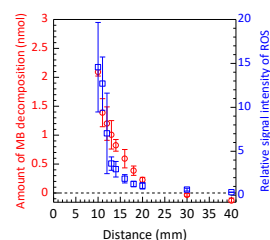


Fig. 2 Comparison of the dependence of short-lived ROS supply on the vertical distance from the water surface to the nozzle tip.

誘電体バリア放電と液体の相互作用による 微小液滴生成メカニズム

Mechanism of microdroplet formation by the interaction between dielectric barrier discharge and liquid

東京農工大 ○(D)渡邊 良輔, (B)菅田 菜月, 吉野 大輔

TUAT °Ryosuke Watanabe, Natsuki Sugata, Daisuke Yoshino

E-mail: s230604v@st.go.tuat.ac.jp

液体をマイクロ・ナノサイズのコストにする技術は液体微粒化技術と呼ばれ、我々の生活や産業において重要な技術の一つとなっている。昨今様々な微粒化手法が開発されてきたが、高粘度・高絶縁性の液体は微粒化が困難という課題がある。我々は、これまでに誘電体バリア放電を用いた新しい液体微粒化技術である“プラズマナノミスト生成装置 (Fig. 1(a))”を開発し、生成されるミストの動態および物理化学的特性について報告した (Watanabe *et al.*, *Sci. Rep.* 2022)。本手法は、水性・油性などの種類や組成を問わず様々な液体を微粒化可能である点で優位性がある一方で、プラズマと液体がどのように相互作用することでミストが生成されるのかについては不明であった。そこで本研究では高速度カメラを用いて、本装置における微粒化の機構を可視化した (Watanabe *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2024)。ピークピーク電圧 12.5 kV、周波数 10 kHz のパルス電圧を印加した噴霧ユニットに、リン酸緩衝生理食塩水 (PBS) を毎分 50 μL で送液することでマイクロ・ナノサイズのコストを生成した。フレームレート 30,000~100,000 fps で高速度撮影した結果、(1) 液体ジェットの不安定性による微小液滴の分離、(2) プラズマストリーマの衝突による液滴の物理的破碎、(3) プラズマストリーマ噴出に伴う煙状ミストの発生と液滴表面の崩壊、の3つの方式で微粒化することが明らかとなった (Fig. 1(b))。本装置ではこれら3つの方式が連鎖的かつ反復的に動作することで、マイクロ・ナノサイズのコストが生成されたと考えられる。

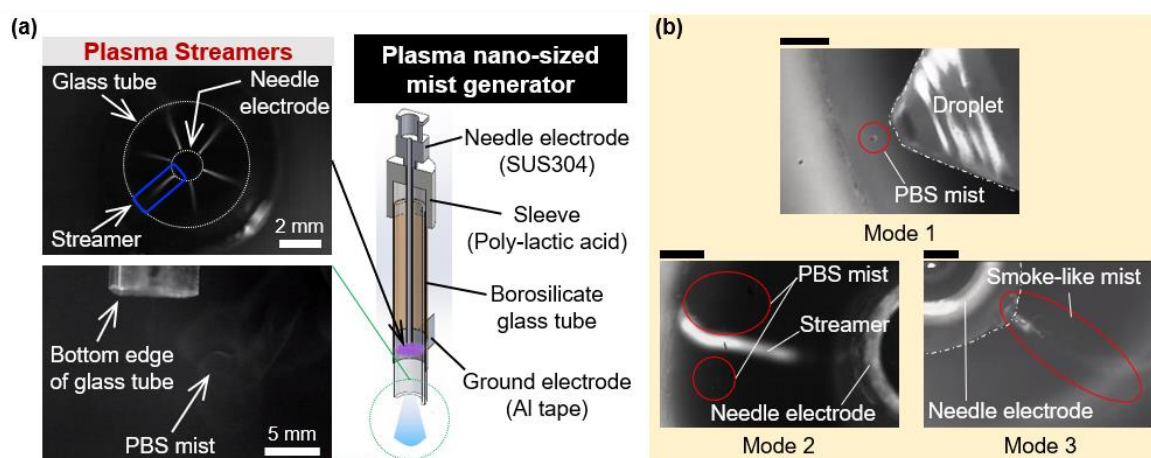


Fig.1 Generation of the plasma nano/micro-sized mist driven by three independent modes. (a) Configuration of the device. (b) High-speed images of the three modes of liquid atomization. Scale bar: 500 μm . Dashed line: Inner wall of glass tube. Single-dashed line: Surface of PBS droplet.

大気圧プラズマ液体相互作用を利用したベンゼン-フェノール変換 における生成フェノール濃度の作動ガス種依存性

Dependence of synthesized phenol concentration on working gas species
in benzene-phenol conversion using atmospheric-pressure plasma-liquid interaction

北大工¹, 北大触媒研² ○(M1) 林 ロバート 勇斗¹, 稲垣 慶修¹, 高草木 達²,

佐々木 浩一¹, 白井 直機¹

Hokkaido Univ.¹, Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.², ○Robert Yuto Hayashi¹, Yoshinobu Inagaki¹,

Satoru Takakusagi², Koichi Sasaki¹, and Naoki Shirai¹,

1. 研究背景

フェノールは、化学工業において重要な化合物であり、現在主流のクメン法に代わる効率的で環境負荷の低いフェノール合成法が活発に研究されている。我々は、ベンゼン水溶液にプラズマ照射することで、フェノールが生成することを見いだした。しかし、その後の実験で、プラズマ照射水に後からベンゼンを混ぜてもフェノールが生成されること、および、ベンゼン、硝酸、亜硝酸ナトリウム、および過酸化水素の混合溶液においてもフェノールが生成されることが明らかになった。我々は、先行研究[1-2]やOH[•]トラップ剤を用いた実験から、亜硝酸イオンと過酸化水素から生成されたOH[•]やOOH[•]がフェノール生成に関与していると予想している。本講演ではベンゼンと混ぜるプラズマ照射水の生成に、作動ガスとしてヘリウムを利用した場合と乾燥空気を利用した場合でのフェノール生成濃度の時間変化について報告する。

2. 実験方法

図1に実験の概略図を示した。アルミナ製の絶縁管で覆ったステンレス製ノズルを用いて、NaCl (0.1%) 水溶液を乾燥空気中でバブリングした。流量は100 ml/minとした。これに対して、ステンレスノズルと水溶液間に高電圧をかけ、直流放電を発生させた。照射時間は7.5分、放電電流は10 mA、水溶液の体積は30 mLだった。ベンゼンは、放電前および放電後にNaCl (0.1%) 水溶液に混合し、フェノールの生成量の時間変化を比

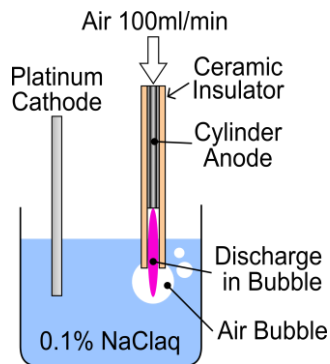


図1 実験装置の概略図

較した。混合後のベンゼン濃度は23 mmol/Lとした。フェノール濃度は、240–280 nmの光吸収から求めた。

3. 結果と考察

図2に、生成されたフェノールの濃度の時間変化を示した。作動ガスにヘリウムを用いた場合では、空気を用いた場合と比べてフェノール生成濃度が10分の1程度となった。作動ガスにヘリウムを用いて作ったプラズマ照射水は窒素酸化物の濃度が低いと考えると、この結果から窒素酸化物がOH[•]の生成に関与していることが示唆されたといえる。講演ではベンゼン水溶液に直接プラズマを照射した場合の結果も示し、窒素酸化物を介さずプラズマから直接液相に供給されるOH[•]の効果についても説明する。

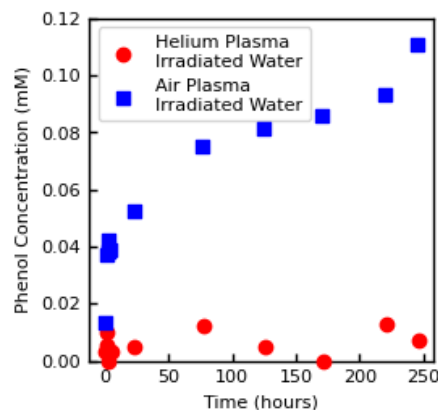


図2 プラズマ処理水を作成するための作動ガスにヘリウムを用いた場合と空気を
用いた場合で比較したフェノール濃度
の時間変化

参考文献

- [1] X.-M. Pan, et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 289 (1993).
- [2] K. Hirose, et al., Chemistry – A European Journal 22, 12904 (2016).

プラズマ活性水中の活性酸素窒素種の生成におけるガス依存性

Gas dependence of the production of reactive oxygen and nitrogen species in plasma-activated water

大阪公立大工¹, 大阪市大工² ○(M2)東 尚希¹, (B4)細井 壮馬², 白藤 立^{1,2}, 吳 準席^{1,2}

Graduate School of Eng., Osaka Metropol. Univ.¹, School of Eng., Osaka City Univ.²,

○Naoki Azuma¹, Souma Hosoi², Tatsuru Shirafuji^{1,2}, Jun-Seok Oh^{1,2}

E-mail: si23536c@st.omu.ac.jp

農業人口の減少は人口減少や高齢化とともに日本社会の大きな課題となっている。農業人口は2020年から2060年で250万人から70万人まで減少することが、文献により予想されている[1]。このような課題を解決するために、食料生産・供給の面で高効率化は一つの解決策であると考えられる。プラズマを活用した都市農業は食料生産・供給の高効率化の実現で大きく貢献されると期待されている。我々はプラズマ活性水(PAW)を用いた養液栽培による植物育成に焦点を当て、高効率な窒素固定プロセスを開発している。PAWには NO_3^- や H_2O_2 といった活性酸素・窒素種(RONS)が含まれており、この中で NO_3^- が植物の肥料となっている。これまでの報告では実際にPAWが肥料として効果があると示唆されてきた[2]。そこでPAWに含まれるRONSの生成量、特に NO_3^- の生成量を効率よく増加させることができれば、肥料としてのPAWの生成量も増加するのではないかと考えた。ここで、PAWの生成メカニズムとして、空気とプラズマが反応し合うことで空気中にRONSが生成される。また、RONSの生成比率は空気の成分によって変化する。そこで、プラズマを生成する際にガスを変更させ、PAWの作製とRONSの濃度計算を行った。

本研究では、Fig. 1に示す通り、ガラスでコーティングされた電極を電極間の距離を1 mmに設定し、間にガスを吹き付け、プラズマを生成した。ガスを吹き付けるノズルと電極、電極と水面の距離はそれぞれ5 mmと設定した。電源電圧と周波数は13 kV、60 kHzとした。プラズマの放電時間は1分とした。使用したガスはAr、He、 N_2 、Dry air、の4種類である。生成した活性種の計算方法として、生成したPAWの透過率を吸収分光器で測定し、ランベルトベールの法則を利用することで求めた。計算で求めたRONSは H_2O_2 、 NO_3^- 、 NO_2^- 、 O_2 の4種類であり、これらがPAWに含まれるRONSの主成分である。

実験結果は、通常の大気放電を基準として、用いたガスによってPAWに含まれるRONSに依存性がみられた。発表では得られた結果に関して詳しく報告する。

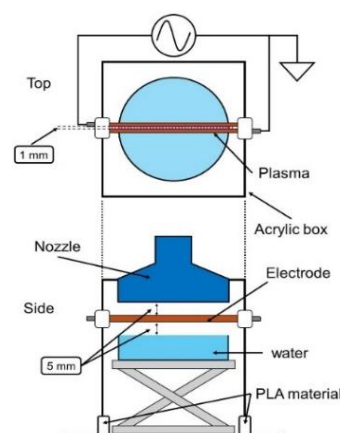


Fig. 1 Schematic diagram of the experiment

[1] 金東壹, 森高正博, Seifeddine Ben Taieb, 九大農学芸誌 第78巻 第2号 71-81, 2023.

[2] H. I. Yong, Plasma Process. Polym. 15, e1700050 (2018).

気液界面プラズマによる炭素材料スルホン化機構の調査

Investigation of Carbon Sulfonation Mechanism by Plasmas in Contact with Liquid

東工大¹, 岩手大², 大分大³, 名古屋大⁴, 釜山大⁵ °(D) DENG Siqi¹, YAO Kaixun¹, 児玉 学¹,

高橋 克幸², 立花 孝介³, 稗田 純子⁴, LI Oi Lun⁵, 竹内 希¹

Tokyo Tech¹, Iwate Univ.², Oita Univ.³, Nagoya Univ.⁴, Pusan National Univ.⁵,

°Siqi Deng¹, Kaixun Yao¹, Manabu Kodama¹, Katsuyuki Takahashi², Kosuke Tachibana³,

Junko Hieda⁴, Oi Lun Li⁵, Nozomi Takeuchi¹

E-mail: deng@hv.ee.e.titech.ac.jp

Plasma technology, a green technique that could oxidize organic pollutants and make materials hydrophilic, is a promising technique in several applications. In our previous study, we used plasma-liquid interactions to sulfonate carbon materials. Sulfonated carbon material as a promising catalyst in the biomass transformation process, needs strict conditions to produce over the past decade. By plasma discharge, the sulfonated carbon could be produced by dilute sulfuric acid. In this study, two kinds of carbon materials are used, and it shows different sulfonation results in each kind of material. In the case of GNPs (graphene nanoplatelets), it is difficult to add sulfonic groups on the carbon surface. On the contrary, in the case of CNTs (carbon nanotubes), the plasma technique could easily sulfonate it. The catalytic performance of these two kinds of treated carbon materials is investigated.

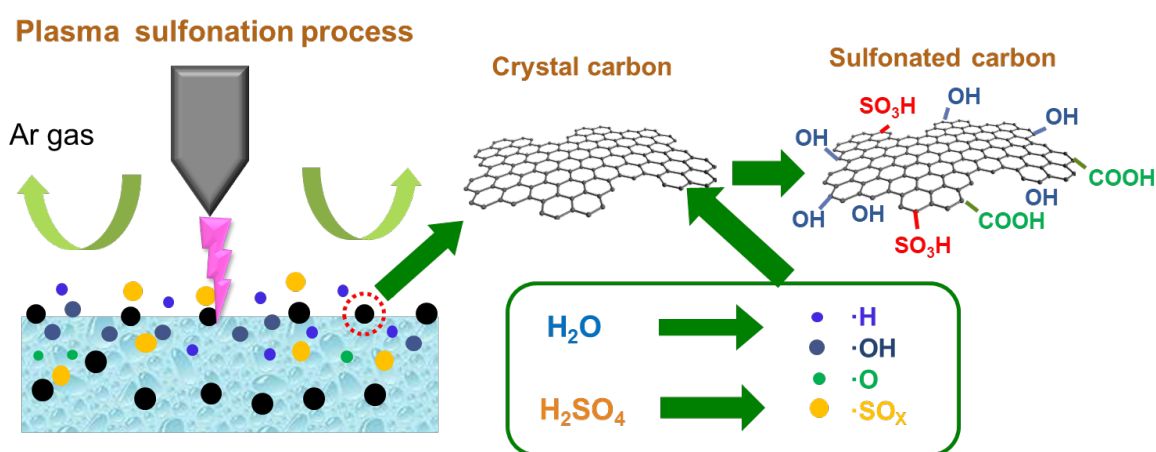


Figure 1: schematic of plasma sulfonation procedure.

表面発射型 Ar プラズマ弾丸における弾丸伝搬特性

Bullet propagation characteristics in surface-launched Ar plasma bullet

大阪公大工¹, 大阪市大工², [○](M2)数森 祥悟¹, (M2)川西 元輝¹, (B)好本 瑞生²,

呉 準席^{1,2}, 白藤立^{1,2}

Osaka Metropol. Univ.¹, Osaka City Univ.², [○](M2) Shogo Kazumori¹, (M2) Genki Kawanishi¹,

(B) Mizuki Yoshimoto², Jun-Seok Oh^{1,2}, Tatsuru Shirafuji^{1,2}

E-mail: si23786j@st.omu.ac.jp

大気圧低温プラズマの生成方法の一種である大気圧プラズマジェットは、プラズマ弾丸という局所的なイオン化領域の伝搬によって形成されていることが知られている。このプラズマ弾丸について以前我々は、スライドガラス片面の貼り付け電極にパルス電圧を印加し、もう片面に He ガスを流し当てると、ガラス表面からプラズマ弾丸が射出される事を見いだした[1]。しかし近年 He ガスの価格が高騰しており、実用化を検討した際に運用コストが高くなってしまいうことが課題となっている。そのため He ガスよりも低コストな Ar ガスを用いた表面発射型でのプラズマの生成が検討されているが、He ガスを用いた表面発射型プラズマと同様の実験条件ではプラズマが発生しなかった。しかし今回テスラコイルを用い初期電子を与え、He ガスでの実験条件よりも電圧を高

くすることで、Ar ガスを用いた表面発射型プラズマを発生させることに成功した。さらに我々は Ar ガスを用いた表面発射型プラズマについて、ICCD カメラを用いた評価を行った。Fig.1 に実験装置の構成を示す。ICCD カメラを用いた撮影の結果、He ガスの時と同様に弾丸状の局所的な放電の伝搬が確認出来た。正パルス立ち上がり時の様子を ICCD カメラで撮影した結果を Fig. 2 に示す。この弾丸の伝搬特性について発表時に詳しく述べる予定である。

謝辞: 本研究は、科研費(19H01888, 19K03811, 20K20913, 23H0116), 名古屋大学低温プラズマ科学センターの補助を受けて実施された。

[1] R. Matoba, Y. Nishimura, J.-S. Oh, and T. Shirafuji: ISPlasma2021/IC-PLANTS 2021, 08pB08O(2021)

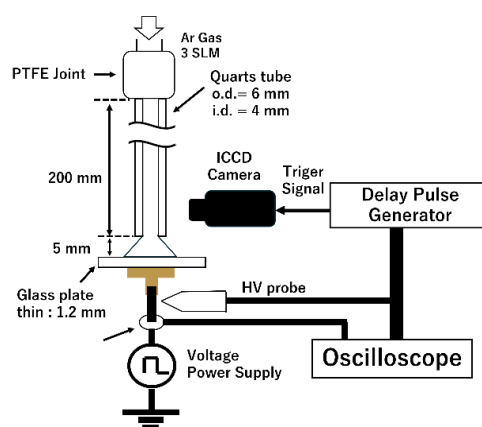


Fig.1: Experimental systems for ICCD photography

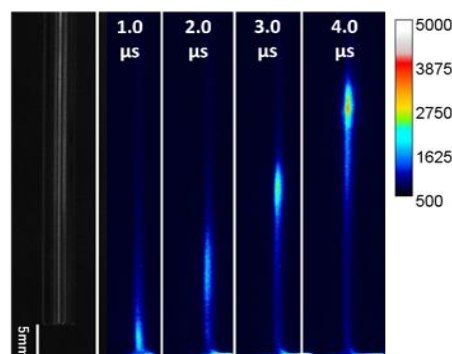


Fig.2: Surface-launched plasma propagation sequence

残留ガス回収型プラズマ源の活性酸素種の影響範囲評価 Evaluation of the effective range of reactive oxygen species of plasma source with a residual gas collecting system

大阪公大工, °(M1) 数原 瑠威, 白藤 立, 呉 準席

Graduate School of Eng., Osaka Metropol. Univ., °Rui Kazuhara, Tatsuru Shirafuji, Jun-Seok Oh

E-mail: si23698l@st.omu.ac.jp

近年、低温大気圧プラズマを用いた医療分野への応用が注目を集めている。細胞死や骨再生などの生体反応を引き起こすには、プラズマ由来の活性酸素種(ROS)や活性窒素種(RNS)の生体組織への供給が最も重要であると考えられる。特に短寿命の ROS や RNS の効果がより大きいと考えている。これまで我々が用いてきた大気圧プラズマジェットは、主にガラス管を誘電体バリアとして用いることで高電圧低電流モードの安定な放電を実現している。しかし、このようなガラス管は曲げることができず照射対象が生体の内部などの場合、照射するのが困難なことがある。そこで、これまでの研究では、硬いガラスの代わりにテフロンを用いて、ガラス管と同様な安定な大気圧プラズマ放電を実現した。安定した放電が実現できる条件下で大気圧プラズマジェットによって活性酸素種が供給されているか調査を行った。

本報では Fig. 1(a)に示すように、放電後の残留ガスが回収できるような仕組みで ROS や RNS の供給が出来るかを実験的に検証した。プラズマはこれまで構築しテフロンと外付け電極を残留ガスの回収も同じテフロンチューブを用いた。短寿命の ROS と長寿命の ROS の供給量や供給範囲を調べるために、メチレンブルー (MB) 水溶液と KI デンブンのゲルをそれぞれ用いた。結果、 $\bullet\text{OH}$ ラジカルと $\text{O}_2\bullet$ などの短寿命 ROS によって分解されていると考えられる MB 水溶液は明らかな距離依存性を示す。一方、短寿命 ROS 及び O_3 や H_2O_2 など長寿命の ROS にも反応することで知られている KI デンブンのゲルは、距離に依存せずに広範囲で変色が観察された。

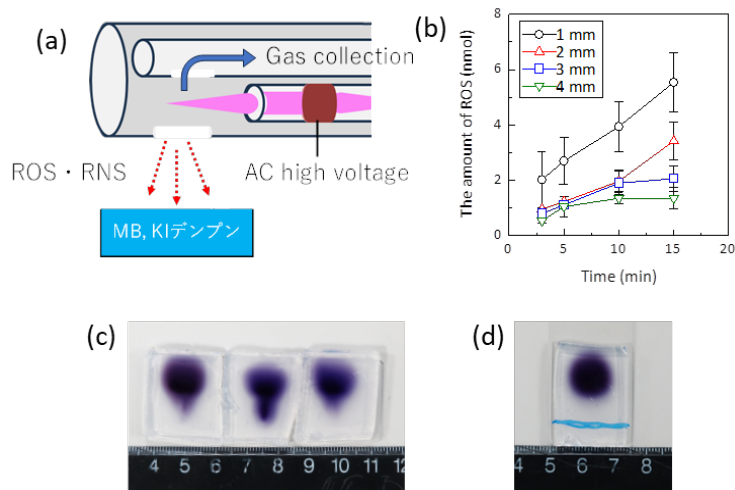


Fig. 1 (a) Experimental setup for detecting ROS using MB or KI gel, (b) Decomposed MB as dependent on irradiation time and distance, (c) photographs of K-I gel with a fixed distance at 1 mm, and (d) at 4 mm after the plasma irradiation of 15 min.

二層バリア放電における高湿度空気中高濃度トルエンの分解実験

Decomposition of High-Concentration Toluene in High-Humidity Air using Two-Layer Dielectric Barrier Discharge

東工大未来研¹, °廣瀬大稀¹, 大澤泰樹¹, 住谷祐樹¹, 八井田朱音¹, 沖野晃俊¹

Tokyo Tech¹, °Daiki Hirose¹, Taiki Osawa¹, Yuki Sumiya¹, Akane Yaida¹, Akitoshi Okino¹

E-mail: hirose.d.aa@m.titech.ac.jp

大気汚染物質の 1 つである揮発性有機化合物(VOC: Volatile Organic Compound)は、塗装、建設、印刷等の様々な産業活動で排出されている。塗装工場では、VOC の 1 つであるトルエンが高湿度の空気とともに排出されている。VOC の処理方法としては、燃焼や吸着を用いた装置が開発されているが、ランニングコストが高い点などが問題となっている。これに対して、大気圧低温プラズマを用いた処理法では、プラズマ中で生成される活性種や電子で VOC 分子の分解を行うものであり、燃焼法や吸着法と比較して低ランニングコストでの分解が期待できる。本研究では、実際の塗装工場から排出されるトルエンの分解処理を想定して、大気圧低温プラズマを用いて高湿度空気中の高濃度トルエンの分解実験を行った。

図 1 に製作した DBD の放電部を示す。放電部は二層でそれぞれ $100 \times 200 \times 2$ mm となっている。放電部を構成する 3 つの電極のうち、中央の電極を高電圧、上下の電極を接地電極とした。塗装工場での排気を模擬し、90~100%程度まで加湿した空気にトルエンを混合して流量 30 L/min, トルエン濃度 100 ppm で分解実験を行った。放電周波数 1 kHz として、印加電圧を 11 kV, 12 kV, 13 kV のときの分解率と分解効率を測定した。トルエン濃度はガス検知管で測定し、処理前後のトルエン濃度から分解率を算出した。電力はオシロスコープで電流と電圧をそれぞれ測定することで算出し、トルエン濃度と電力から分解効率を算出した。11 kV, 12 kV, 13 kV のときの分解率はそれぞれ 84.5 %, 90.3 %, 92.6 %となり、電圧を上げることで分解率が上昇することが示された。11 kV, 12 kV, 13 kV のときの分解効率はそれぞれ 3.24 g/J, 2.58 g/J, 2.02 g/J となり、電圧を上げることで分解効率が低下した。これは、電力がトルエンの分解に使われずに排熱などに変換された、電圧が高いと生成物が析出するのが速く洗浄してあってもすぐに効率が落ちる、などの理由が考えられる。そのため、発表では処理前後でのガス温度や電極温度の変化を測定した結果と、処理後に電極に付着した生成物について報告する。

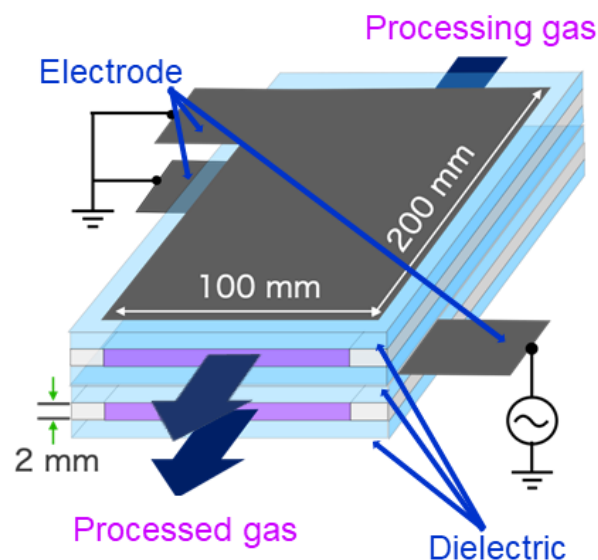


Fig.1 Schematic diagram of two-layer DBD

開放大気中におけるマイクロアレイ電極を用いた 窒素大気圧プラズマの放電特性

Discharge characteristics of atmospheric nitrogen plasma using a microplasma array electrode in open-air

大阪公立大工¹, 旭ポリスライダー², 大阪市大工³, ○(D1)矢内 啓資^{1,2}, (B4)谷口 文哉³,
白藤 立^{1,3}, 呉 準席^{1,3}

Osaka Metropol. Univ.¹, Asahi Polyslider², Osaka City Univ.³,

○Keishi Yanai^{1,2}, Fumiya Taniguchi³, Tatsuru Shirafuji^{1,3}, and Jun-Seok Oh^{1,3}

E-mail: sy23014a@st.omu.ac.jp

大気圧プラズマを用いた材料・医療・農業・環境分野への応用は、横山氏らの 1990 年の報告[1]以来、現在に至るまでの三十数年にわたって広く研究されている。当時はヘリウム及びヘリウムと酸素の混合ガスを用いてグロー放電を実現できた。その後、マイクロプラズマの研究の開始と共に、大気圧下で安定な窒素ガス放電が酒井氏らの研究によって明らかになった[2]。上記の二つの報告は真空チャンバーの中で雰囲気ガスの圧力を制御しながら、大気圧下でのプラズマの安定性を確認した。私たちは真空チャンバーを使わずに、大気圧に限られた圧力で同様な実験系である DBD マイクロプラズマを用いて安定な大気圧窒素放電の結果を報告した[3]。

本実験では、ガス流路の下流側に設置した石英板を取り除くことでプラズマが大気中に流れるように装置の構造を変えた。市販のハニカムマイクロプラズマアレイ (KD-EB2A95、京セラ) と Fig. 1 で示すように、ガス供給と電極を固定できる枠を機械加工した。周波数 (5 kHz) と Duty 比 50% のバイポーラパルスを用いて放電電圧特性の評価を行った。Fig. 2 で示すように、複数回の放電を確認した結果、 ± 3.0 kV 前後で放電が開始され、最大 ± 3.9 kV で直径 50 mm の電極全面に均一な放電を確認することが出来た。学会にて放電電流特性、周波数・Duty 比依存性など放電特性や温度や発光分光特性などを報告する。本研究は、科研費 (19H01888) の支援を受けて行った。

[1] T. Yokoyama et al, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **23** 1125 (1990). [2] O. Sakai et al, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 431 (2005). [3] 呉, 今中, 矢内, 白藤, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 24p-31B-15 (2024).

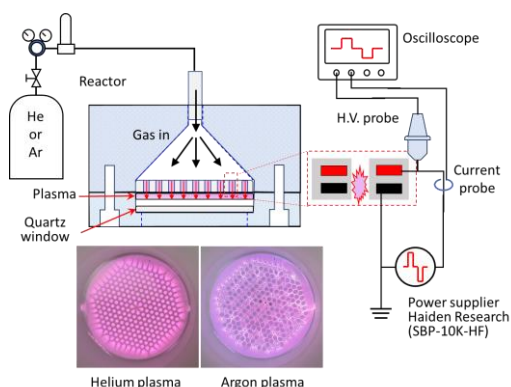


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up with a honeycomb microplasma array.

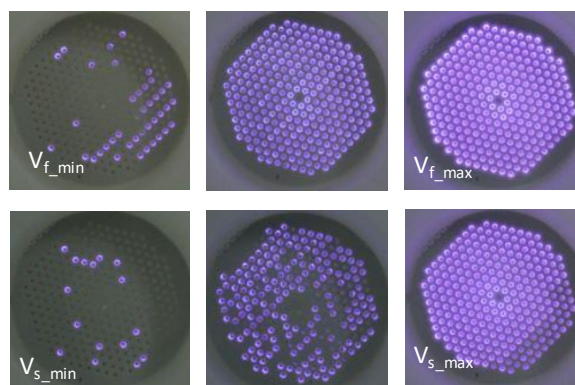


Fig. 2 Photographs of discharge at the ignition and sustaining of plasma when voltage up to ± 3.9 kV.

電子照射および水素プラズマ暴露による低仕事関数材料表面の活性化

Activation of low work function material surfaces by electron irradiation and hydrogen plasma exposure

井上晋作¹⁾, 井ノ口雄矢¹⁾, 笹尾真実子²⁾, 和田元²⁾, Gilles Cartry³⁾, Om Raval³⁾, 中野治久⁴⁾
Shinsaku Inoue¹⁾, Yuya Inokuchi¹⁾, Mamiko Sasao²⁾, Motoi Wada²⁾, Gilles Cartry³⁾,
Om Raval³⁾, Haruhisa Nakano⁴⁾

¹⁾同志社大・院理工, ²⁾同志社大・研究開発推進機構, ³⁾Aix-Marseille Univ, ⁴⁾核融合研

¹⁾Grad. Sch. Sci. Eng. Doshisha Univ. ²⁾Org. R&D. Doshisha Univ. ³⁾Aix-Marseille Univ. ⁴⁾NIFS

1. 序論

負イオン源は、負重水素(D⁻)イオン電流を増強するために Cs を注入して LHD 重水素プラズマを加熱するために使用されてきた。しかし、原型炉段階で N-NBI 装置を安定に運転するためには、イオン源に Cs が蓄積することが核融合炉の寿命を縮める潜在的な問題となる。Cs フリー運転に適したプラズマグリッド(PG)材料が提案されており、われわれは C12A7 エレクトライド PG の研究を行ってきた。エレクトライドの欠点である、表面の仕事関数の不安定さを克服するため、水素プラズマ暴露と電子照射によるエレクトライドの表面状態の改善を試みた。

2. 実験装置

C12A7 PG の最適動作条件を求めるために Aix-Marseille 大学と共同研究を行った。仕事関数を測定するため、白色光源をモノクロメータによって分光し、200 nm から 600 nm まで波長を変化させ、光電子電流を測定した。D₂ プラズマは周波数 13.56MHz の RF 放電によって形成される。

3. 実験結果

エレクトライドの低仕事関数表面状態の劣化要因として、エレクトライドのケージ内部にある電子が水素プラズマを用いた実験を通し、水素負イオンに置換されてしまい、エレクトライド本来の構造ではなくなることによる仕事関数の低下が考えられる。この問題を改善する解決策として、電子照射による電子への再置換がある。具体的な方法として、エレクトライドに 10~20 V の正バイアスをかけることにより再置換を試みた。さらには材料を 300℃に加熱し、温度による比較、バイアスを正負に変化させたときの比較も行った。結果として 300℃に加熱したときは仕事関数が 4.0eV 以上まで上昇するが、温度が下がるにつれ低下すること

が確認された。また、それぞれの PG バイアスでの仕事関数を比較すると、浮遊電位である 6V の場合が最も仕事関数が低いという結果となった。(Fig.1) このことから、浮遊電位での重水素放電が最も有効であると考えられる。実際に浮遊電位での重水素放電後、仕事関数が大きく改善された。(Fig.2) またアルゴンスパッタリングを行うことで 4 eV ほどであった仕事関数を 3 eV 程度まで低下させ、その後の電子照射により 2.4 eV まで低下させることが可能であることも確認した。この結果をもとに、D⁻イオン測定との比較を踏まえ、エレクトライド材料の運転最適化の検討を進める。

助言を頂いた細野秀雄先生とエレクトライド試料を提供頂いた(株)AGC に感謝いたします。

参考文献

[1] M. Sasao *et al.*, *J. Phys. Conf. Ser.* **2743**, 012028 (2024).

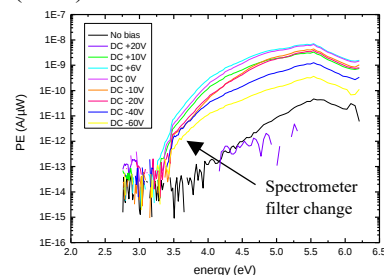


Fig. 1 Dependence of photoelectron spectrum on PG bias under electronic irradiation.

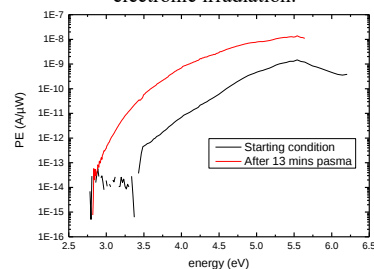


Fig. 2 Photoelectron spectrum on 6 V bias under hydrogen plasma exposure.

酸素の電子衝突断面積セットの検討

Examination of electron collision cross section set for O₂

室蘭工大 ○川口 悟, 高橋一弘, 佐藤 孝紀

Muroran I. T. °S. Kawaguchi, K. Takahashi, and K. Satoh

E-mail: skawaguchi@muroran-it.ac.jp

1. 背景

プラズマシミュレーションやプラズマを制御するための指針を得る上で、電子衝突断面積、電子輸送係数、電子衝突に関する反応レート係数は必須の基礎データである。電子輸送係数や反応レート係数はモンテカルロシミュレーションなどによる電子輸送解析によって計算することができる。電子輸送解析を行うためには、ガス中を飛行する電子の運動量やエネルギーの獲得と損失、電離および電子付着による電子数の増減を適切に表現することが必要であり、弾性衝突断面積および非弾性衝突断面積を一組のセットとしてまとめた電子衝突断面積セットが必要となる。よって、種々の気体に対する電子衝突断面積セットの整備が望まれている。

本研究の目的は、詳細かつ正確な酸素の電子衝突断面積セットを決定することである。前報^[1]において報告した酸素の電子衝突断面積セットをベースとして、中性解離断面積を追加するとともに、電子励起断面積および電離断面積の再検討を行い、正確さと詳細さを高めたので報告する。

2. 電子衝突断面積セット

Fig.1 は本研究で決定した酸素の電子衝突断面積セットを示す。この断面積セットは1種類の弾性衝突運動量移行断面積 q_m , 4種類の振動励起断面積 q_v , 2種類の中性解離断面積 q_{nd} , 11種類の電子励起断面積 q_{ex} , 1種類のイオン対生成断面積 q_{ip} , 2種類の電子付着断面積 q_a , 6種類の電離断面積 q_i , 15種類の回転励起断面積 q_{rot} および15種類の回転脱励起断面積 q_{sup} で構成されている。なお、 q_{rot} と q_{sup} についてはFig.1 では省略している。前報^[1]と比較して、 q_{ex} が7種類から11種類、 q_i が3種類から6種類に増えており、さらに2種類の q_{nd} を追加している。新たに追加した断面積および前報から大きく変更した電子衝突断面積を太線で示しており、それらの詳細を以下に記す。

Herzberg pseudocontinuum に関する電子励起断面積については、前報では1種類の断面積によって表現していた。ここでは、Shyn and Sweeney^[2]の実験値を基に、 $A^3\Sigma_u^+$, $A'^3\Delta_u$, $c^1\Sigma_u$ に関する3種類の q_{ex} によって表現した。

SR cont.に関する電子励起断面積 q_{SR} については、前報では、1種類の断面積によって表現していた。ここでは、 $1^3\Pi_g$, $B^3\Sigma_u^-$, および8.87 eV にしきい値をもつ3種類の q_{ex} によって表現した。 $1^3\Pi_g$ および8.87 eV にしきい値をもつ q_{ex} については、Shyn *et al.*^[3]の実験値を通るように形状を決定し、 $B^3\Sigma_u^-$ に関する q_{ex} についてはSuzuki *et al.*^[4]が報告した BEf-scaling による計算値を基に形状を決定した。また、SR cont.に関する3種類の q_{ex} の総和が、Suzuki *et al.*が測定したSR cont.に関する q_{ex} の実験値と矛盾しないように断面積の形状を決めた。

電子エネルギー損失スペクトルの実験値^[4, 5]より、10.5 eV にしきい値をもつ q_{ex} を追加し、しきい値が9.7 – 12.1 eV の範囲内にある電子励起断面積の総和の実験値^[5]と矛盾しないように形状を決定した。

5.01 eV および12.1 eV にしきい値をもつ2種類の q_{nd} を追加した。前者については、Laporta *et al.*^[6]の理論計算値を使用した。後者については、イオン化ポテンシャル

より大きな内部エネルギーをもつ中性励起状態(超励起状態)を経由した中性解離^[7]の断面積として導入しており、電離係数の計算値が実験値を再現できるように形状を決定した。

電離断面積については、これまで1種類の断面積で表現していた O_2^+ の生成に関する q_i を O_2^+ の電子状態($X^2\Pi_g$, $A^2\Pi_u$, $a^4\Pi_u$, $b^4\Sigma_g^-$)ごとに分割した。 $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$, $O_2^+(A^2\Pi_g)$ の生成に関する q_i については、Terrell *et al.*^[8]が測定した first negative band system [$O_2^+(b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi_u)$] および second negative band system [$O_2^+(A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g)$] に関する全発光断面積を使用した。ここで、上準位からのカスケード遷移が無視できると仮定している。 O_2^+ の生成に関する電離断面積の推奨値^[9]より、先ほど決定した2つの q_i を引いた値が $O_2^+(X^2\Pi_g)$ と $O_2^+(a^4\Pi_u)$ の生成に関する q_i の和に相当するため、100 eV における $O_2^+(X^2\Pi_g)$, $O_2^+(a^4\Pi_u)$, $O_2^+(b^4\Sigma_g^-)$, その他の電離断面積の比率の実験値^[10]を用いて分配した。

3. 計算結果

決定した電子衝突断面積セットを用いてモンテカルロシミュレーションを行い、酸素中の電離係数、電子付着係数、電子ドリフト速度、縦方向拡散係数、励起係数の計算を行った。得られた計算値が実験値を広範囲の換算電界において再現することがわかった。これにより、本研究で決定した断面積セットの妥当性を確認した。

参考文献

- [1] 川口ら: 第79回応用物理学会春季学術講演会, 21a-136-1 (2018).
- [2] T. W. Shyn and C. J. Sweeney: Phys. Rev. A **62**, 02711 (2000).
- [3] T. W. Shyn *et al.*: Phys. Rev. A **50**, 4794 (1994).
- [4] D. Suzuki *et al.*: J. Chem. Phys. **134**, 064311 (2011).
- [5] K. Wakiya: J. Phys. B: At. Mol. Phys. **11**, 3913 (1978).
- [6] V. Laporta *et al.*: Phys. Rev. A **19**, 012701 (2015).
- [7] D. M. P. Holland *et al.*: Chem. Phys. **173**, 315 (1993).
- [8] C. A. Terrell *et al.*: J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **37**, 1931 (2004).
- [9] Y. Itikawa: J. Phys. Chem. Ref. Data **38**, 1 (2009).
- [10] J. P. Doering and J. Yang: J. Geophys. Res.: Space Phys. **102**, 9691 (1997).

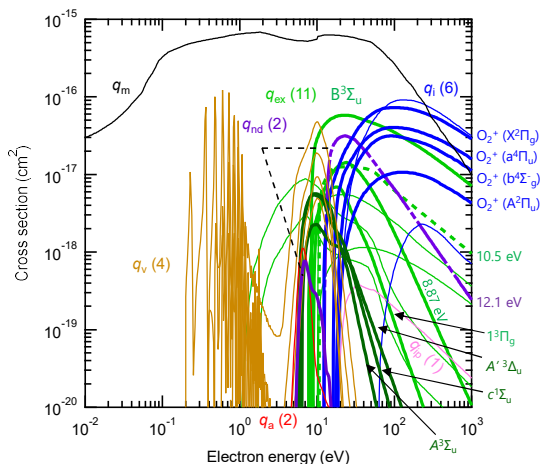


Fig. 1. Electron collision cross sections of O₂.