

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

🏠 Sun. Mar 16, 2025 1:30 PM - 5:15 PM JST | Sun. Mar 16, 2025 4:30 AM - 8:15 AM UTC 🏠 K304  
(Lecture Hall Bldg.)

## **[16p-K304-1~14] 8.5 Plasma phenomena, emerging area of plasmas and their new applications**

Jun-Seok Oh(Osaka Metropolitan Univ.), Ryo Ono(The University of Tokyo)

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

[16p-K304-1]

Elemental analysis of clay for identifying the production area of earthenware using CO<sub>2</sub> Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (CO<sub>2</sub>-LIBS)

○Kazuyoshi Kurihara<sup>1</sup>, Riki Mitsuya<sup>1</sup> (1.Univ. of Fukui)

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

[16p-K304-2]

Optical emission caused by collision of ceramic particles

○Yasuhito Matsubayashi<sup>1</sup>, Tsuyohito Ito<sup>2</sup>, Kentaro Shinoda<sup>1</sup>, Kazuo Terashima<sup>2</sup>, Jun Akedo<sup>1</sup> (1.AIST, 2.Univ. Tokyo)

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

[16p-K304-3]

Plasma-assisted reverse water gas shift reaction over NiIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

○Daeyeong Kim<sup>1</sup>, Shinya Furukawa<sup>2</sup>, Satoru Takakusagi<sup>3</sup>, Nozaki Tomohiro<sup>1</sup> (1.Science Tokyo, 2.Osaka Univ., 3.Hokkaido Univ.)

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

[16p-K304-4]

Fundamental Study for Elucidation of Chemical Reaction System in Nitrogen/Hydrogen Plasma

○(B)Kanta Nishimori<sup>1</sup>, Shota Sasaki<sup>2</sup>, Toshiro Kaneko<sup>2</sup> (1.Sch. of Eng., Tohoku Univ., 2.Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

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

[16p-K304-5]

Synthesis of α-Alumina Nanoparticles by Plasma-Induced Microbubble

○(M1)Yuma Minami<sup>1</sup>, Yu Yamashita<sup>1</sup>, Yoko Yamanishi<sup>1</sup> (1.Kyushu Univ.)

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

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

[16p-K304-6]

Direct benzene-phenol conversion using atmospheric pressure pulsed discharge plasma in a gas-liquid slug flow

○(M1)Koshin Oda<sup>1</sup>, Yoshinobu Inagaki<sup>1</sup>, Koichi Sasaki<sup>1</sup>, satoru takakusagi<sup>2</sup>, Naoki Shirai<sup>1</sup> (1.Hokkaido Univ., 2.Catalysis Inst.)

3:00 PM - 3:15 PM JST | 6:00 AM - 6:15 AM UTC

[16p-K304-7]

## Decomposition behavior of cellulose in microwave plasma

○Eiji Minami<sup>1</sup>, Mihiro Ikeda<sup>1</sup>, Haruo Kawamoto<sup>1</sup> (1.Kyoto Univ.)

---

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

[16p-K304-8]

## Quantification of Long-Lived Reactive Nitrogen Species Generated by Gas-Liquid Interfacial Plasma

○(B)Yugo Homma<sup>1</sup>, Shota Sasaki<sup>2</sup>, Toshiro Kaneko<sup>2</sup> (1.Sch. of Eng., Tohoku Univ., 2.Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.)

---

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

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

[16p-K304-9]

## Growing chemical reaction networks in low-temperature plasmas

○(M2)Tomoki Minami<sup>1</sup>, Tomoyuki Murakami<sup>1</sup> (1.Seikei Univ.)

---

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

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

[16p-K304-10]

## Degradation behavior of glucose in solution plasma

○(M2)Takaki Miyamoto<sup>1</sup>, Eiji Minami<sup>1</sup>, Haruo Kawamoto<sup>1</sup> (1.Kyoto Univ.)

---

◆ Presentation by Applicant for JSAP Young Scientists Presentation Award

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

[16p-K304-11]

## Self-organized luminous pattern formation in DC glow discharge in helium gas atmosphere and estimation of gas temperature and density in the discharge

○(D)Toshiaki Miyazaki<sup>1</sup>, Koichi Sasaki<sup>1</sup>, Naoki Shirai<sup>1</sup> (1.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

[16p-K304-12]

## Correlation between luminol emission intensity and liquid-phase OH production rate in atmospheric-pressure DC glow discharge using a liquid electrode

○(M1)Reo Kikuchi<sup>1</sup>, Yoshinobu Inagaki<sup>1</sup>, Kouichi Sasaki<sup>1</sup>, Naoki Shirai<sup>1</sup> (1.Hokkaido Univ.)

---

4:45 PM - 5:00 PM JST | 7:45 AM - 8:00 AM UTC

[16p-K304-13]

## Relative reaction rate constants of hydrated electrons in water interacting with plasma: Comparison with known reaction rate constants in bulk water

○Yoshinobu Inagaki<sup>1</sup>, Kiniwa Yuri<sup>1</sup>, Koichi Sasaki<sup>1</sup> (1.Hokkaido Univ.)

---

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

[16p-K304-14]

## Quantitative measurement of short-lived reactive oxygen species generated by atmospheric pressure plasma using colorimetric analysis

○JunSeok Oh<sup>1,2</sup>, Yuki Jonen<sup>2</sup>, Yamato Torii<sup>1</sup>, Hirofumi Kurita<sup>3</sup>, Tatsuru Shirafuji<sup>1,2</sup> (1.Osaka Metropol Univ, 2.Osaka City Univ, 3.Toyohashi Univ Tech)

---

## CO<sub>2</sub>-LIBS による土器産地特定に向けた粘土元素分析

### Elemental analysis of clay for identifying the production area of earthenware using CO<sub>2</sub> Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (CO<sub>2</sub>-LIBS)

福井大教 °栗原 一嘉, 三屋 力規

Univ. of Fukui, °Kazuyoshi Kurihara, Riki Mitsuya

E-mail: kuri@u-fukui.ac.jp

レーザー誘起ブレイクダウン分光法 (LIBS) は、迅速・簡便に多元素同時分析できることから近年注目されている。三辻<sup>1)</sup>は著書「新しい土器の考古学」において、蛍光X線分析 (XRF) を用いてCa, K, Rb, Srの4元素の発光強度やその割合を調べることで土器の産地特定を行うことが出来ることを述べている。本報告では、パルスCO<sub>2</sub>レーザーを用いたLIBS (CO<sub>2</sub>-LIBS) においても、同様に元素分析ができる可能性があることを示す。

図1に実験装置の概略図を示す。光源はパルスCO<sub>2</sub>レーザー (波長10.6μm, パルス幅200ns, エネルギー3J) を使用し、繰り返し5Hzで試料に照射してプラズマを生成する。プラズマのスペクトルは、エシエル分光器の測定条件として、遅延時間5μs、ゲート幅100μs、積算数30回を設定して得る。試料は、粘土標準試料JG-1 (花崗閃緑岩)、モンモリロナイト、乾燥ヒスイ、焼成ヒスイ (ヒスイは福井県の越前陶芸村販売のもの) を用いた。

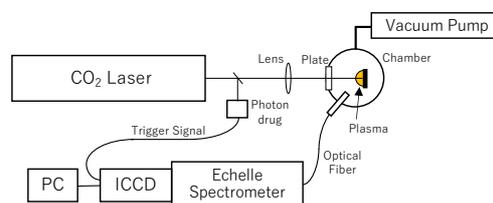


図1 実験の概略図

測定は、磁場閉じ込め条件と減圧下条件でおこなった。磁場閉じ込め条件は、発光強度が弱いRbとSrの発光ラインを増強するために、試料下に直径20mm、高さ10mmの円柱状ネオジム磁石 (表面磁束密度約450mT) を設置し、試料を覆うメッシュとして常磁性体であるNiメッシュを用いて実現した。減圧下条件は、気体不純物を除くために、真空ポンプを用いてチャンバー内を減圧 ( $6.0 \times 10^{-4}$ Pa) して実施した。

スペクトルのデータ解析は、粘土の主成分Siの中性ラインSi I (351.43nm) 強度で規格化することで、レーザー強度依存性を取り除いた。Ca, K, Rb, Srの定量分析については、XRFで既に元素組成が測定されている粘土標準試料JG-1を用いて実施した。

図2にK-Caプロットを、図3にRb-Srプロットを示す。図2・3の青い点は、粘土標準試料JG-1により得られたデータであり、青い点の平均値が1になるようにプロットが規格化されている。Ca, K, Rb, Srのプロットに用いた発光ラインは全て共鳴線を用いている。理由は、磁場閉じ込めによる増強が実験的に小さく、誤差も小さくなるためである。図3・4のdry clay Aとfired clay Aは、それぞれ、乾燥ヒスイと焼成ヒスイに対応する。同じ粘土でありながら、図3のプロット場所が大きく異なるのはマトリックス効果であると考えられる。

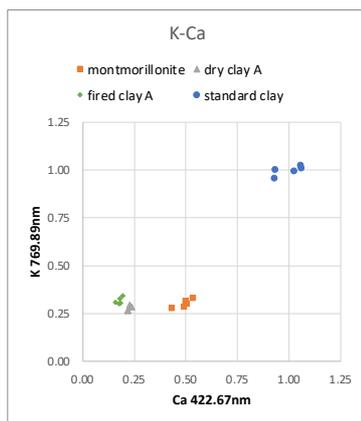


図2 K-Ca プロット

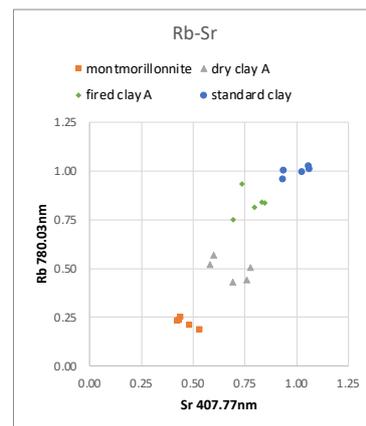


図3 Rb-Sr プロット

以上より、CO<sub>2</sub>-LIBSにおいても、XRFと同様に、K-CaプロットとRb-Srプロットを得られることが分かった。これらのプロットは土器の産地特定に利用できる可能性があると考えられる。

謝辞：本研究は、未来協働プラットフォームふくい推進事業 (福井版 PBL 支援分) の助成を受けたものです。

1) 三辻利一, 「新しい土器の考古学」 (2013) 同成社。

## セラミック粒子の衝突による発光現象

## Optical emission caused by collision of ceramic particles

産総研<sup>1</sup>, 東大<sup>2</sup> ○松林 康仁<sup>1</sup>, 伊藤 剛仁<sup>2</sup>, 篠田健太郎<sup>1</sup>, 寺嶋和夫<sup>2</sup>, 明渡純<sup>1</sup>AIST<sup>1</sup>, Univ. Tokyo<sup>2</sup>, °Yasuhito Matsubayashi<sup>1</sup>, Tsuyohito Ito<sup>2</sup>, Kentaro Shinoda<sup>1</sup>,Kazuo Terashima<sup>2</sup>, Jun Akedo<sup>1</sup>

E-mail: y-matsubayashi@aist.go.jp

## [緒言]

エアロゾルデポジション法(AD法)はガス流により加速した微粒子を基板に衝突させることで、室温でセラミックの製膜を可能にする手法である。常温で緻密な膜が得られることから、耐プラズマ、耐腐食コーティングや燃料電池、Liイオン電池など幅広い応用が進められている。製膜機構としては、sub- $\mu\text{m}$ の粒子で見られる常温塑性変形が重要な役割を果たすと考えられている。一方で、AD法製膜中に発光現象が報告されており、微粒子の破碎に伴う発光(フラクトエミッション)ではないかと示唆されている[1, 2]。フラクトエミッションはしばしば激しい摩擦による大きな発熱を伴い、実際黒体輻射に由来するスペクトルと1750 Kに至る温度上昇が観測されている[3]。したがって、AD法の製膜はこのような大きな温度上昇による微粒子の溶融や塑性変形で生じているという考えもあり得る。本研究ではAD製膜中の製膜環境の解析及び発光現象の機構解明を目指し、分光測定による解析を行った。

[1] J. Akedo et al.: Jpn. J. Appl. Phys. 40 (2001) 5528. [2] E. Fuchita et al.: J. Ceram. Soc. Japan 119 (2011) 271. [3] Y. Enomoto et al.: Earth, Planets and Space 72 (2020) 108.

## [実験方法]

真空チャンバー中で中心粒径  $0.38 \mu\text{m}$  の $\alpha$ -アルミナ単結晶粒子(AA-03, 住友化学)をHe、窒素、Ar気流中(流量: 1-20 SLM)で加速させ、ガラス基板に衝突させた。ノズルと基板の間(ギャップ5 mm)で生じる光をレンズで集光し、分光器に導入した。また発光の空間分布を捉えるため、カメラにより写真を撮影した。

## [結果と考察]

He、窒素、Arいずれのガス中においても、ノズルと基板の間で発光が観測された。下右図はアルゴン中の発光の写真であり、特に基板表面付近において発光が強い。分光測定においては、黒体輻射に由来するブロードなスペクトルは確認されなかった。本発表では、発光のメカニズムやガス温度推定についても議論する。

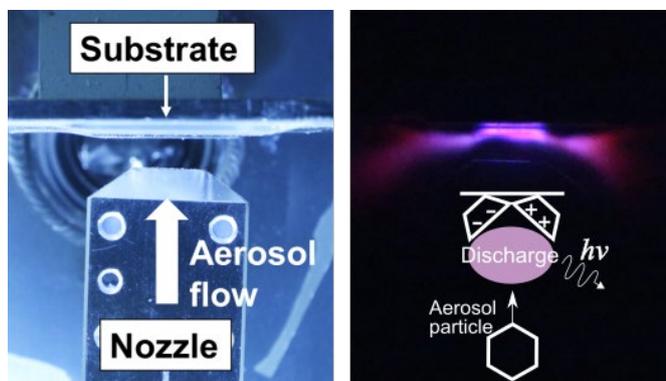


Figure. Photographs of the nozzle and the substrate (left) and the discharge using Ar (right)

## NiIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒によるプラズマ支援逆水性ガスシフト反応 Plasma-assisted reverse water gas shift reaction over NiIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts

○金 大永<sup>1</sup>, 古川 森也<sup>2</sup>, 高草木 達<sup>3</sup>, 野崎 智洋<sup>1</sup>

Science Tokyo.<sup>1</sup>, Osaka Univ.<sup>2</sup>, Hokkaido Univ.<sup>3</sup>

○Dae-Yeong Kim<sup>1</sup>, Shinya Furukawa<sup>2</sup>, Satoru Takakusagi<sup>3</sup>

Tomohiro Nozaki<sup>1</sup>

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

逆水性ガスシフト反応 ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ )

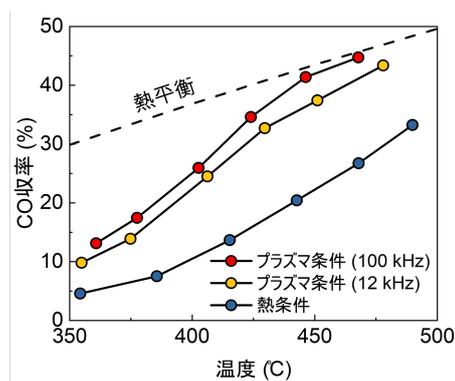
は、グリーン水素を用いて  $\text{CO}_2$  を  $\text{CO}$  に還元する有望な方法と認識されている<sup>1</sup>。生成された  $\text{CO}$  はフィッシャー・トロプシュ法を通じて多様な高付加価値化学物質を生産するための供給原料である。しかし、この反応の吸熱特性 ( $\Delta H_{298\text{K}} = 41.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) により、 $500^\circ\text{C}$  以上の高温が必要で、低温では非効率である。

非平衡プラズマと触媒を組み合わせた複合反応は熱触媒に対する有望な代替技術として注目されている<sup>2</sup>。非平衡プラズマは非熱的エネルギー分布を特徴とし、低いガス温度を維持しながら振動励起分子、ラジカル、およびイオンのような反応性種を生成する。これらが触媒表面で反応することでプロセスを大幅に改善する可能性がある。ただし、プラズマ活性種と触媒の効率的な相互作用を実現するためには、触媒の適切な設計が重要な研究課題となる。

本研究では、NiIn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を  $\text{CO}_2$  水素化反応に使用すると、100%の  $\text{CO}$  選択度を示すことを見出した。さらに、 $500^\circ\text{C}$  以下の温度において、熱条件と比較してプラズマ条件下で反応は大幅に向上し、熱平衡に近い  $\text{CO}$  収率を示した (Fig. 1)。速度論的解析および *in situ* 透過赤外線吸収分光法を用いて反応機構を解明し、触媒表面におけるプラズマ活性種の役割を報告する。

謝辞

本研究は、科学技術振興機 (JST) CREST (JPMJCR19R3) および日本学術振興会 (JSPS) 科研費 (24H00199, 24K17036) の支援を受けて行われた。



**Fig. 1** CO yield. Reaction condition: Total flow rate =  $400 \text{ mL min}^{-1}$  (STP),  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ , WHSV =  $3000 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (STP), Pressure = 30 kPa, DBD power = 45 W.

参考文献

1. M Ahmadi Khoshooei, X Wang, G Vitale, F Formalik, KO Kirlikovali, RQ Snurr, P Pereira-Almao, OK Farha: An active, stable cubic molybdenum carbide catalyst for the high-temperature reverse water-gas shift reaction, *Science*, 63, 384 (540-546), 2024.
2. T Nozaki, DY Kim, X Chen: Plasma-enabled electrification of chemical processes toward decarbonization society, *Jpn J Appl Phys*, 63, 030101(12pp), 2024.

# 窒素/水素プラズマ反応場解明に向けた基礎検討

## Fundamental Study for Elucidation of Chemical Reaction System in Nitrogen/Hydrogen Plasma

東北大工<sup>1</sup>, 東北大院工<sup>2</sup>

○西森 貴太<sup>1</sup>, 佐々木 渉太<sup>2</sup>, 金子 俊郎<sup>2</sup>

Sch. of Eng., Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.

○Kanta Nishimori<sup>1</sup>, Shota Sasaki<sup>2</sup>, and Toshiro Kaneko<sup>2</sup>

E-mail: nishimori.kanta.r8@dc.tohoku.ac.jp

大気圧プラズマ技術は、身近にある窒素 (N<sub>2</sub>)・酸素 (O<sub>2</sub>)・水 (H<sub>2</sub>O) を原料として、所望の活性種 (H<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) を電気的にその場合成することが可能であり、持続可能な分散型アプリケーションとして機能することから、近年大きな注目を集めている。これまで我々の研究グループは、乾燥空気プラズマ反応場に焦点を当て理解することによって、窒素と酸素から成る活性種 (N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>) の制御合成に成功してきた。例えば、空気から五酸化二窒素 (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) を選択合成することに初めて成功しており [1], 近年では三酸化窒素(NO<sub>3</sub>)の高密度 (ppm オーダー) 合成にも成功している [2]。一方で、酸素が多く含まれる反応場では、N ラジカルが最初に酸素に反応捕捉されてしまうことによって、N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>の反応系に帰着せざるを得ず、N<sub>y</sub>O<sub>z</sub>以外の活性種合成が困難であるという課題があった。更なる H<sub>x</sub>N<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 合成制御性の向上を狙うためには、酸素フリー環境下での反応場の理解が必要不可欠である。そこで、本研究では、窒素と水素から成る活性種 (H<sub>x</sub>N<sub>y</sub>) の反応場を理解することを目的として、窒素水素混合プラズマを生成し、安定合成された H<sub>x</sub>N<sub>y</sub> の定量評価を行った。

本実験では窒素+水素ガスを使用し、H<sub>x</sub>N<sub>y</sub> 種の中で、盛んに研究が行われているアンモニア (NH<sub>3</sub>) の合成に焦点を置いた。図 1 で示す反応器内でプラズマ合成した活性種について、フーリエ変換赤外吸収分光法 (FT-IR) で吸収スペクトルを測定し、光吸収断面積の理論値でフィッティングすることで、図 2 で示す FT-IR スペクトルが確認できる。実験の結果から、アンモニア密度は電力・温度・水素比率の増加に対して概ね線形に増加することを確認した。講演では水素比率を更に変化させた際の、NH<sub>3</sub> 密度の評価と反応機構について議論する。

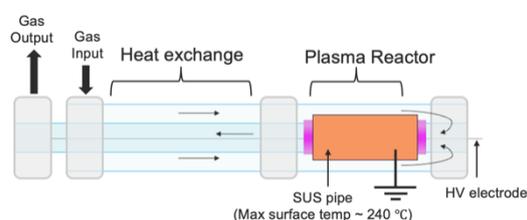


図 1: N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> プラズマ反応器。

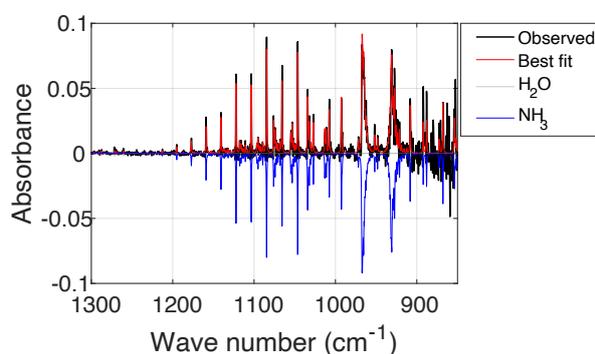


図 2: 典型的な FT-IR スペクトル。個別の活性種の分解スペクトルを負の値としてプロット。

[1] S. Sasaki, K. Takashima and T. Kaneko, Ind. Eng. Chem. Res. **60** 798 (2021).

[2] 川野翔平, 佐々木渉太, 高島圭介, 金子俊郎, 第 85 回秋季応用物理学会, 20p-A32-8, (2024).

## プラズマ誘起気泡による $\alpha$ -アルミナナノ粒子合成の研究 Synthesis of $\alpha$ -Alumina Nanoparticles by Plasma-Induced Microbubble

九大工 〇(M1)南 有真, 山下 優, 山西 陽子

Kyushu Univ. 〇Yuma Minami, Yu Yamashita, Yoko Yamanishi

E-mail: minami.yuma.848@s.kyushu-u.ac.jp

ナノ粒子は表面効果によりバルク金属と異なる性質が発現することが知られており、医療、電子機器、塗料、触媒など多くの分野で応用、研究がされており[1]、今後有用な材料として大きな可能性を持つ。しかし、合成できない特定のナノ粒子があることなどの課題点があり、現状の技術では工業的に広く使用されているアルミナの安定した状態である $\alpha$ -アルミナのナノ粒子を合成することは困難である。したがって本研究では、アルミナのナノ粒子を合成するだけでなく、求める相状態のナノ粒子を合成することを目的とする。

これに対してイオンの還元作用が報告されている[2]プラズマ誘起気泡を用いたナノ粒子の合成を提案する。プラズマ誘起気泡とはタングステン線とステンレス管、誘電体であるセラミックからなる一体型のバブルインジェクターと呼ばれる電極をイオン溶液中に浸し、パルス電圧を印加することで発生する気泡である。この気泡の特徴としては ms オーダーの瞬間的な高温と気液界面での還元がある。そのためコンセプトとしては図 1 に示すように、気泡周囲の溶液中にある陽イオンを瞬間的に還元させ、ナノ粒子を合成する。

このコンセプトを用いて合成をしたナノ粒子の SEM 画像を図 2 に示す。球状のナノ粒子が合成できていることが確認できたこの時に印加したパルス電圧は 1000 V であり、1 パルスの印加時間(On time)を 10  $\mu$ s とし、パルス

間の時間(Off time)を 10  $\mu$ s とした。また、一回の印加において 1000 パルスを連続で印加した。合成したナノ粒子を XRD 測定した結果が図 3 になる。合成された粒子はアルミナの $\alpha$ 相と $\gamma$ 相を含んでいることが確認できた。今後はパラメータを変化させ、粒子の結晶相がどのように変化するのか確認する。

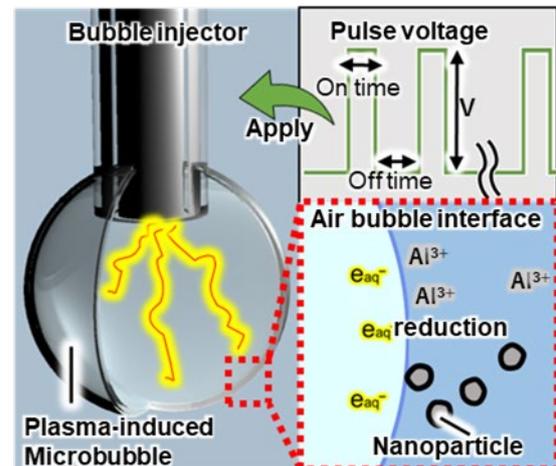


Figure 1. Concept of nanoparticle synthesis

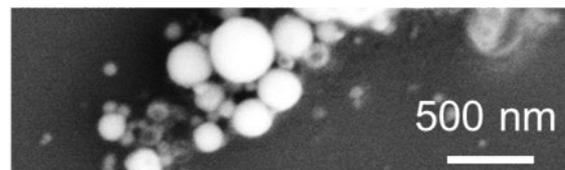


Figure 2. SEM image of synthesized nanoparticles

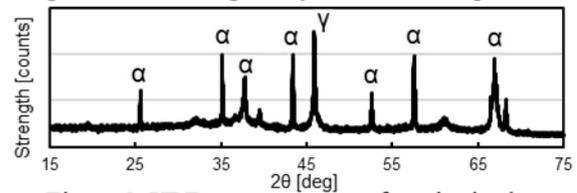


Figure 3. XRD measurement of synthesized alumina nanoparticles.  $\alpha$  and  $\gamma$  phases exist.

- [1] B. Gates, "Supported Metal Clusters: Synthesis, Structure, and Catalysis", *Chem. Rev.*, 95, 511-522, 1995.
- [2] Y. Yamashita, S. Sakuma and Y. Yamanishi, "On-Demand Metallization System Using Micro-Plasma Bubbles", *Micromachines*, Vol. 13, No. 8 (2022), p. 1312.

## 気液スラグ流内における大気圧パルス放電プラズマを用いた ベンゼン-フェノール変換

### Benzene-Phenol conversion using atmospheric pressure pulsed discharge plasma in a gas-liquid slug flow

北大工<sup>1</sup>, 北大触媒研<sup>2</sup> ○(M1)尾田 耕<sup>1</sup>, 稲垣 慶修<sup>1</sup>, 佐々木 浩一<sup>1</sup>, 高草木 達<sup>2</sup>,  
白井 直機<sup>1</sup>

Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, Inst. Catal., Hokkaido Univ.<sup>2</sup>

○(M1)K.Oda<sup>1</sup>, Y.Inagaki<sup>1</sup>, K.Sasaki<sup>1</sup>, S.Takakusagi<sup>2</sup>, N.Shirai<sup>1</sup>

E-mail: oda.koshin.i7@elms.hokudai.ac.jp

#### 【はじめに】

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ベンゼン-フェノール直接合成が注目されている。我々はこれまでにベンゼン水溶液に空気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だし、さらにプラズマ照射により生成される過酸化亜硝酸・過硝酸等とベンゼン水を混合してもフェノールが生成されることを確認した[1]。しかし、この方法では窒素酸化物による副生成物が発生するため、希ガスのみを用いたプラズマをスラグ流路内に生成してベンゼン-フェノール変換を試みた。

#### 【実験方法】

実験装置概略を図1に示す。シリンジポンプによりベンゼン水溶液を、マスフロコントローラによりヘリウムをテフロンチューブ内に流し、それらをT字管で合流させることで流路内に気・液が交互に流れる気液スラグ流を形成した。気液流量はともに12.5mL/minとして4分間電圧を印可した。水溶液のベンゼン濃度は飽和量に近いベンゼン濃度1.75g/Lとし、0.1質量パーセント濃度のNaClを加えて水溶液の電気伝導度を2mS/cm程度に調整することでプラズマを発生しやすくした。スラグ流路中の2カ所をステンレス管とし、その間に交流パルスで10kV程度の高電圧を印加することでスラグ流の気体部にプラズマを生成した。印加電圧の周波数を変化させて生成されるフェノール量を調査した。

#### 【実験結果と考察】

図2に周波数を変化させた際のフェノール生成量を示す。周波数が増加するとベンゼンフェノールの生成量が増加していることがわかる。またその際のプラズマの発光の様子を図3に示す。周波数が1kHzのときプラズマからNaの原子線である波長588nmの黄色い光が観測される。一方、周波数3kHzのときにはHeが主体の発光が観測される。Naの発光は液体の加熱やイオン照射により生じやすくなることが知られており[2]、Na発光が少ない高周波数においてフェノール生成量が増加するという結果が得られた。

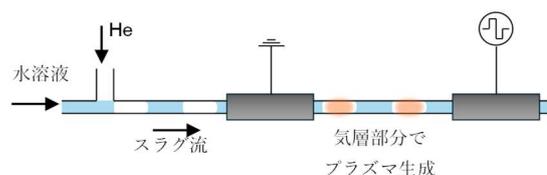


図1 気液スラグ流におけるプラズマ生成装置

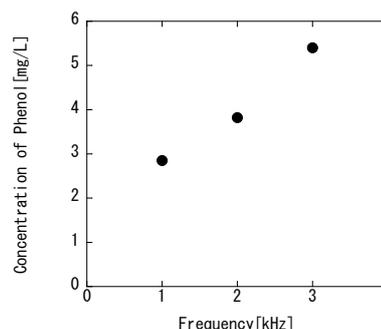


図2 フェノール生成濃度の周波数依存性



(a)1kHz

(b)3kHz

図3 スラグ流路内におけるプラズマ発光の様子

講演ではスラグ流の気液流量など種々のパラメータを変化させた際のフェノール生成濃度の変化について報告し、プラズマによるフェノール生成メカニズムについて考察する。

#### 【参考文献】

- [1] 林ロバート勇人ら、第85回応用物理学会秋季学術講演会 (2024)  
[2] N. Shirai et al., Plasma Source Sci. Technol. 20 034013 (2011)

# マイクロ波プラズマ中でのセルロースの分解挙動

## Decomposition behavior of cellulose in microwave plasma

京大院エネ科, °南 英治, 池田 弥央, 河本 晴雄

Kyoto Univ., °Eiji Minami, Mihiro Ikeda, Haruo Kawamoto

E-mail: minami.eiji.4z@kyoto-u.ac.jp

### [1] 緒言

木質バイオマスの熱分解ガス化では、セルロースからレボグルコサンが生成し、その後、ラジカル連鎖機構でガス化する。ただし非還元糖のレボグルコサンは安定なため、ガス化には 800°C 以上の高温が必要である。このような高温下ではコークやクリンカが生成し、ガス化炉の稼働率を著しく低下させる。この課題の根本解決にはガス化温度の大幅低減が不可欠であり、我々はその方法としてマイクロ波プラズマの適用可能性を検討した。

### [2] 実験方法

石英ガラス管を空洞共振器内に設置し、管内を Ar 気流下で 2.1kPa に減圧した後、マイクロ波 (2.45 GHz) を供給してプラズマを発生させた。供給電力を 60W とし、セルロース試料 (Whatman No.42 濾紙切片) を処理した。処理後の固体残渣は電子天秤で精秤した。生成ガスはマイクロ GC で分析し、石英ガラス管内のオイル状生成物はオキシム化後、<sup>1</sup>H-NMR で分析した。

### [3] 結果と考察

石英ガラス管内のどの位置で処理しても、セルロース試料は常にアンテナに近い縁辺部から分解が進行する様子が確認された。このことから、セルロースの一次分解はプラズマ (あるいはプラズマ由来の熱) ではなく、マイクロ波加熱による熱分解だと推測された。<sup>1</sup>H-NMR 分析 (図 1) により、オイル状生成物は高純度のレボグルコサンであることが判明した。通常の熱分解ではセルロース還元末端からホルムアルデヒドやグリコールアルデヒドが生成し、オイル状生成物に含まれるが (図 1)、マイクロ波プラズマ処理ではこれらが速やかにガス化したと考えられる。生成物収率の経時変化 (図 2) を見ると、セルロースは 900 秒でほぼ完全に分解し、ガス (主に H<sub>2</sub> および CO) が約 65% 得られた。レボグルコサン収率は 240 秒で最大となり、その後減少したため、プラズマ中でガス化したと推測された。セルロースの解重合は 350°C 以上で顕著になることが知られており、本研究ではそれがマイクロ波加熱で進行したと推測された。よって、プラズマのガス温度は 350°C を下回っていたと思われるが、そのような低温条件下でもセルロース由来物 (レボグルコサンやアルデヒド類) がプラズマ中で効率的にガス化することが示された。

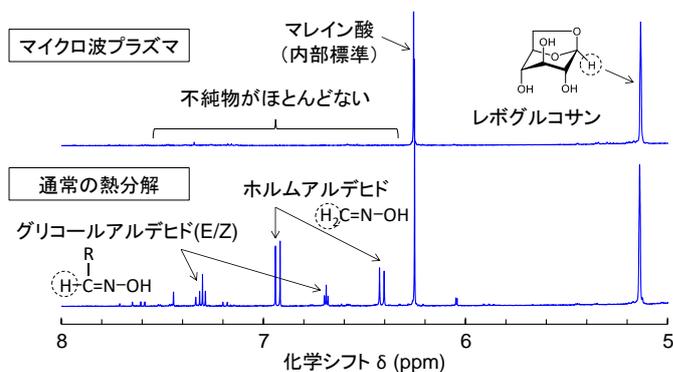


図 1 オイル状生成物の <sup>1</sup>H-NMR スペクトル

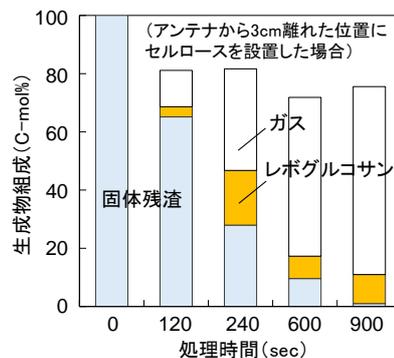


図 2 生成物収率の経時変化

# 気液界面プラズマが生成する長寿命活性窒素種の定量評価

## Quantification of Long-Lived Reactive Nitrogen Species

### Generated by Gas-Liquid Interfacial Plasma

東北大工<sup>1</sup>, 東北大院工<sup>2</sup>

○本間 湧伍<sup>1</sup>, 佐々木 渉太<sup>2</sup>, 金子 俊郎<sup>2</sup>

Sch. of Eng., Tohoku Univ.<sup>1</sup>, Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.<sup>2</sup>

○Yugo Homma<sup>1</sup>, Shota Sasaki<sup>2</sup>, and Toshiro Kaneko<sup>2</sup>

E-mail: [homma.yugo.q7@dc.tohoku.ac.jp](mailto:homma.yugo.q7@dc.tohoku.ac.jp)

大気圧非平衡プラズマは、低消費電力かつ空気と水のみを原料とすることから、持続可能な活性種生成技術として医療・農業分野など幅広い分野で応用が期待されている。特に、液中へ輸送された液相活性種の応用用途は多岐にわたっており、必要な活性種を必要な分だけその場生成する技術の確立が求められている。しかし、液体と接触したプラズマ（気液界面プラズマ）の活性種輸送は、気相化学種の溶解だけでなく、荷電粒子や紫外線も関与する非常に複雑な物理化学現象の結果生じるものであり、ブラックボックスとなってしまうのが現状である。そこで本研究では、主に活性窒素種に焦点を当て、最終的に液中に安定生成する3種類の活性窒素種 ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) を定量評価することで、これらの活性種の起源を推定しようと試みた。

実験は、Ar と  $\text{N}_2$  混合下にてプラズマを生成し、そのプラズマ中に高速 (7.13 m/s) かつ微細 (0.25 mm) な液柱流を導入するプラズマ-高速液流システム (図 1) を用いた。また、下流では、電源と同期させた  $\text{N}_2$  ガスジェットを用いて、プラズマ照射液体を局所的にサンプリングしており、ジェット遅延時間を変化させることで、所望の液流位置の活性種評価を可能にしている。

図 2 に、 $\text{N}_2$  ガスジェットを用いずにプラズマ照射液流を下流で回収した溶液の活性窒素濃度を示す。 $\text{NO}_3^-$  と同等もしくはそれ以上の濃度で  $\text{NO}_2^-$  や  $\text{NH}_4^+$  が生成されており、脱酸素環境下でのラジカル輸送が生じていると考えられる。講演では、様々な条件での実験結果から、プラズマ生成活性窒素種の生成・輸送経路について考察する。

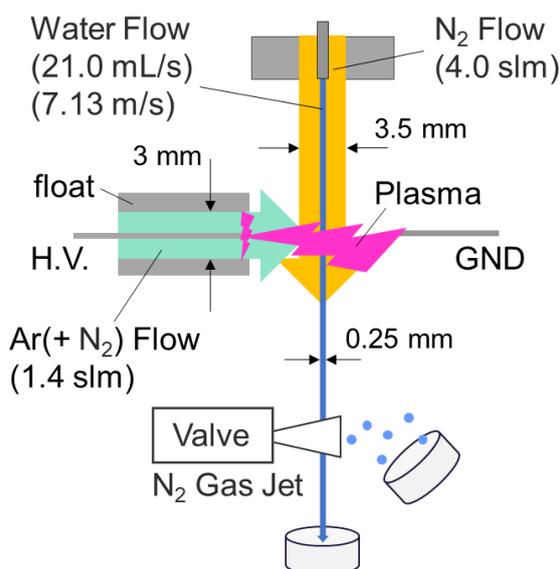


図 1: プラズマ-高速液流システムの概略図。

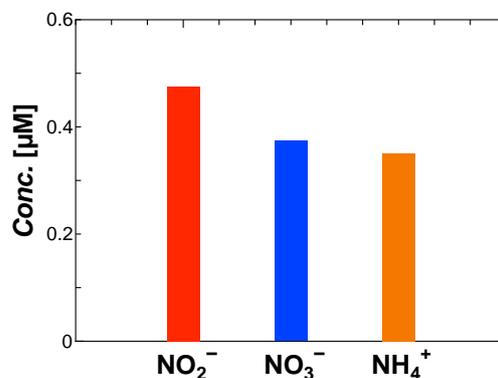


図 2: 高速液流システムによる活性窒素種計測 (作動ガスの  $\text{N}_2$  割合が 10% の時)。

# 低温プラズマ中で成長する化学反応ネットワーク

## Growing chemical reaction networks in low-temperature plasmas

成蹊大学<sup>1</sup> ○南 智貴<sup>1</sup>、村上 朝之<sup>1</sup>

Seikei University,<sup>1</sup> ○Tomoki Minami<sup>1</sup>, Tomoyuki Murakami<sup>2</sup>

E-mail: tomo-murakami@st.seikei.ac.jp

### 1. 序論

大気圧下でのプラズマは、反応が複雑に絡み合い、活性種が次々と生成される。ここでの反応制御には系の理解が重要となる。グラフ理論に基づく解析は、プラズマ化学の複雑さを可視化する手段として非常に有用である [1, 2, 3]。また、ネットワークの成長には、システムを安定化させる機構が内在する。バラバシ・アルバートモデル [4] では、リンク数の多いノードへの優先接続が安定化の要因となると示唆している。本研究では、 $\text{He}+\text{O}_2+\text{N}_2$  プラズマにおける学術的解釈の手段として、成長するネットワークを記述する統計的解析を活用する手法を提案する。

### 2. 解析手法

$\text{He}+\text{O}_2+\text{N}_2$  プラズマを対象とした反応系 (41 化学種, 351 反応過程) を解析対象とする。化学反応式-グラフ変換の手法は文献 [1, 2, 3] に詳しい。本研究で提案する反応ネットワークの成長は、 $\text{He}+\text{O}_2+\text{N}_2$  プラズマの発生起源となる化学種 ( $\text{He}, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{e}$ ) を起点として始まる。既存ノード (反応物) から探索された生成物候補に、より多くの反応に寄与し、より頻繁に起こる可能性が高い化学種を既存のネットワークと接続する。この成長過程を可視化することで、新たな反応を引き起こす優先的な結合を紐解く。

### 3. 結果

図1はプラズマ中の化学反応ネットワークを可視化したもので、成長の試行回数を示す Step 数と対応づけている。ノードの大きさ・色はノードの持つリンク数 (次数) を、エッジの太さ・色は正規化した反応速度定数を表す。また、成長ステップごとにおける各化学種の次数の変動を図2に示す。250 ステップまでは電子の反応エッジが集中し、時間とともに酸素や酸素原子がネットワーク中心へと移り変わる。プラズマの発生初期は、電子が主役となり電子衝突を通じて電離や励起を起こし、活性種を生成する。プラズマ中の反応ネットワークを成長させることで、系を支配する種の変動が明らかになる。

### 4. 結論

本研究で提案する反応ネットワークを成長させる手法により、低温プラズマ中の反応ネットワークが、どのような反応を優先して成長していくのか、どのような構造を形成のかについて理解できる。

本研究は一部科研費 Grant No. JP19K03813, JP20KK0089, JP23H01404 の助成を受けた

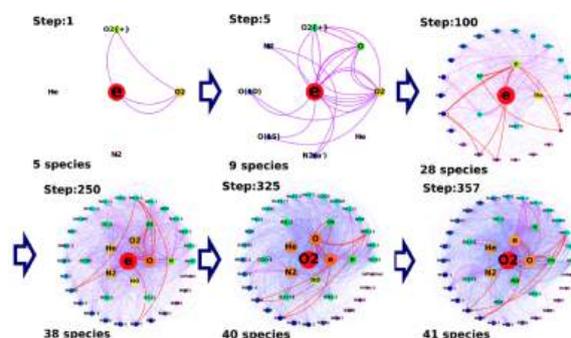


図1: 化学反応ネットワークの成長プロセスの可視化

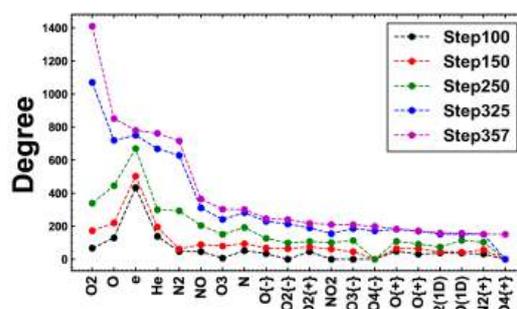


図2: 各ステップ数における化学種と次数の関係性

### 参考文献

- [1] O. Sakai, et al. AIP Adv. 5, 107140 (2015)
- [2] T. Murakami, et al. Plasma Sources Sci. Technol. 29, 115018 (2020)
- [3] O. Sakai, et al. Jpn J Appl Phys 61,070101 (2022)
- [4] Albert, R. Emergence of Scaling in Random Networks. Science 286, 509-512 (1999)

## 液中プラズマ中でのグルコースの分解挙動

### Degradation behavior of glucose in solution plasma

京大院エネ科, °(M2)宮本 天樹, 南 英治, 河本 晴雄

Kyoto Univ., °Takaki Miyamoto, Eiji Minami, Haruo Kawamoto

E-mail: miyamoto.takaki.62r@st.kyoto-u.ac.jp

#### [1] 緒言

我々は木質バイオマスのエネルギーおよびケミカルスへの変換技術を研究しており、その一環として液中プラズマに注目している。しかし、有機物、特にバイオマスの液中プラズマ中での分解機構には未解明な点が多い。本報では、セルロースの構成糖である D-グルコースを水の液中プラズマで処理し、生成物を詳細に分析することで分解機構を検討した。

#### [2] 実験方法

D-グルコース水溶液 (1g/L, 100mL) 中のタングステン電極間(距離 1mm)に高圧パルスを印加し、液中プラズマを発生させた。放電電力は 20W、処理時間は 60 分とした。処理後の水溶液は HPAEC および GC-MS(凍結乾燥および TMS 化後)で分析し、生成ガスはマイクロ GC で分析した。

#### [3] 結果と考察

液中プラズマ処理によりグルコースは徐々に分解し、60 分の処理後には回収率が約 60%になることが HPAEC 分析により判明した。また、糖骨格を有するグルコース以外の化合物が検出された。これはグルコースが酸化されて生じた二価のアルデヒドと考えられ、クロマトグラムの面積比から収率は約 20% と推計された。GC-MS 分析では、酒石酸(C4)、タルトロン酸(C3)、シュウ酸(C2)を含む C2~C4 の有機酸類が検出され (Fig.1)、それらの合計収率は約 10%であった。なお、200°C以上の加圧熱水中ではグルコースの脱水反応により 5-ヒドロキシメチルフルフラールが生成することが知られているが、液中プラズマ処理では検出されなかった。一方、脱水反応よりも高温を要するガス化反応は進行しており、H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>が約 5%の収率で得られることがマイクロ GC 分析により判明した。

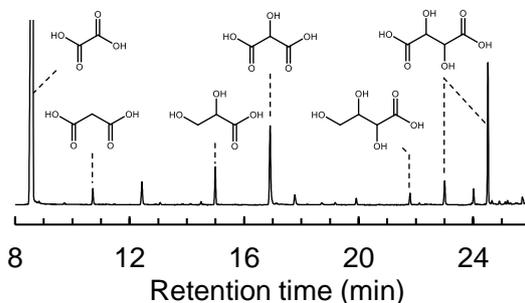


Fig. 1 GC-MS chromatogram of glucose solution

以上を基に液中プラズマ中でのグルコースの分解経路を Fig.2 に整理した。まず、グルコースは酸化分解により種々の有機酸類となり、その後、これらの有機酸類が脱カルボニルまたは脱炭酸反応を経てガス化し、H<sub>2</sub>、CO および CO<sub>2</sub> を生成する。酸化分解は水由来の OH ラジカルによって促進されたと推測される。このように、液中プラズマ処理によりグルコースから有機酸や合成ガス(H<sub>2</sub>+CO)を生産できることが示され、バイオマス変換技術としての可能性が示唆された。

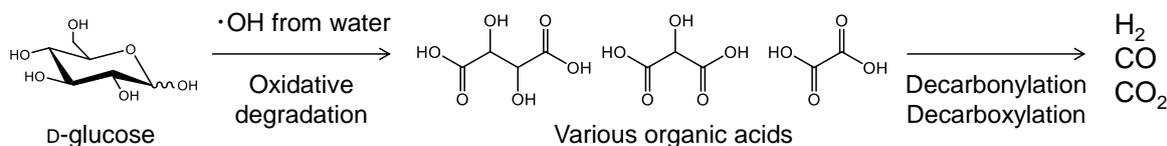


Fig. 2 Degradation behavior of D-glucose in aqueous solution plasma

## ヘリウムガス雰囲気中での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 および放電部でのガス温度・密度の推定

### Self-organized luminous pattern formation in DC glow discharge in helium gas atmosphere and estimation of gas temperature and density in the discharge

北大工<sup>○</sup>(D2)宮崎 俊明, 佐々木 浩一, 白井 直機

Hokkaido Univ., <sup>○</sup>T. Miyazaki, K. Sasaki and N. Shirai

E-mail: shun\_me77@eis.hokudai.ac.jp

#### 【はじめに】

液体を陽極に用いた大気圧直流グロー放電生成時に、液体陽極近傍に自己組織化した発光模様が観察されることが報告されている[1]。これまでに液体の導電率や電解質の種類を変えたときに模様が変化したという報告はあるものの[2]、この現象がプラズマ液体相互作用に特有なのか否かはよく分かっていない。模様は金属陽極でも確認され、また電極構造は異なるが低ガス圧環境・希ガス雰囲気での模様形成も報告されている[3]。これらのことを考慮すると、液体陽極放電における模様形成と同様の現象であることが予想される。大気圧空気中でHeガス流に沿う液体電極放電の実験系でも、模様形成に重要な条件は、液体の性質というよりも、ガス温度・密度であることを我々は報告した[4]。本研究では、Heガスのみを用いた場合でも低圧条件下では模様が形成されることを期待し、チャンバー内でHeグロー放電を発生させて、模様形成および放電部でのガス温度・密度を調べた結果を報告する。

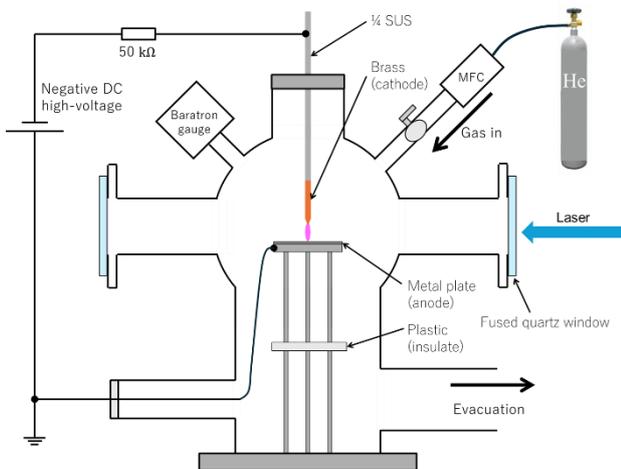


図1 放電生成装置および実験概略図

#### 【実験方法】

実験装置の概略図を図1に示す。先端を尖らせた真鍮製の陰極と金属平板陽極の間に直流高電圧を印加し、チャンバー内に直流グロー放電を発生させた。チャンバー内は、ダイヤフラムポンプで数 Torr 以下の圧力まで排気した後、Heガスを導入してチャンバー内の圧力を設定した。チャンバー内の圧力(0.1~1.0 atm)、放電電流(1~80 mA)、電極間距離(1~10 mm)を変化させ、模様が形成されるかを調べた。レーザー光をプラズマに対して横方向から入射し、レーザー方向に対して垂直な方向から ICCD カメラを用いてレイリー散乱光強度を計測し、放電部におけるガス温度・密度分布を求めた。

#### 【実験結果および考察】

図2には、本研究で観察された模様の例を示す。

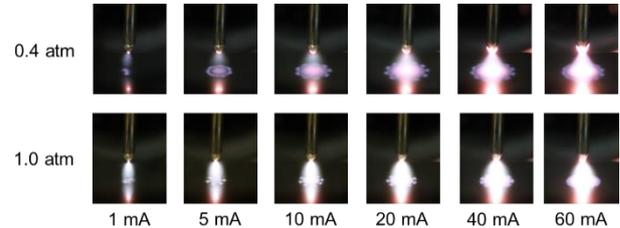


図2 電極間距離 10 mm として圧力および放電電流を変化させたときの模様の様子

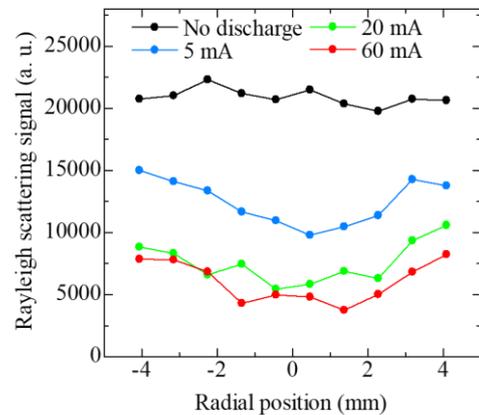


図3 陽極の3 mm 直上におけるレイリー散乱光強度分布(電極間距離 10 mm, 1 atm)

これまでに針-平板の電極構造を用いた希ガスグロー放電での模様形成の報告はなかったが、図2に示すように、今回初めて模様の観察に成功した。電極間距離が10 mm のときは、0.1~1.0 atm のすべての圧力で模様を観測できる条件を見つけることができ、模様の構造は圧力と放電電流に依存していた。開放空気中で He ガス流を用いた先行研究では模様ができなかった低電流 (<10 mA) でも、模様が観察された。模様は電極間の距離が長くなるほど形成されやすく、模様の径方向の大きさは、放電電流が大きい、または圧力が低いほど大きくなった。

図3には、圧力1 atm、電極間距離10 mmでの陽極から高さ3 mmの位置におけるレイリー散乱光強度分布を示す。放電電流の増加に伴い放電部での信号が低下し、分布も変化していた。この信号強度はガス密度に比例するため、圧力を一定と仮定すると、放電電流の増加に伴い模様が変化するとともに、ガス温度・密度およびその分布も変化していることが分かった。この結果から、開放空気中での放電と同様に、Heガスのみの放電でもガス温度・密度が模様形成に対して重要なパラメータであることを示していると考えられる。

#### 参考文献

- [1] N. Shirai, *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 23, 054010 (2014).
- [2] J. E. Foster, *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 29, 034004 (2020).
- [3] K. Schoenbach, *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 13, 177 (2004).
- [4] T. Miyazaki, *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. 33, 115007 (2024).

## 液体電極を用いた大気圧直流グロー放電におけるルミノールの発光強度と 液相の OH 生成レートとの相関

### Correlation between luminol emission intensity and liquid-phase OH production rate in atmospheric-pressure DC glow discharge using a liquid electrode

北大工 °(M1)菊地 嶺王, 稲垣 慶修, 佐々木 浩一, 白井 直機

Hokkaido Univ., °R. Kikuchi, Y. Inagaki, K. Sasaki and N. Shirai

E-mail: kikuchi.reo.f9@elms.hokudai.ac.jp

#### 【はじめに】

大気圧プラズマ液体相互作用の応用において重要な OH ラジカルは、気相から液相に輸送されて様々な化学反応を誘起すると考えられているが、液相内での密度分布を測定する方法がない。これまで液相における OH ラジカルの新たな検出法としてルミノール化学発光に着目した。ルミノールは液中で  $O_2^-$  と反応して発光を生じるが、液中では OH が  $O_2^-$  に変換されることから、音響化学の分野では OH の検出法として利用されている。ルミノール化学発光では既存の化学プローブ法と違い、リアルタイムでの OH の密度分布を推定できる利点がある。本研究では液体電極を用いた直流グロー放電において、化学プローブ法を用いた OH の生成レートとルミノール化学発光の相関について調査した。

#### 【実験方法】

実験装置を図 1 に示す。金属ノズル電極と液体電極を用いた大気圧グロー放電を用い、液体電極の極性を陽極、陰極としてそれぞれ実験を行った。大気圧空气中で安定したプラズマを生成するために、ヘリウムガス流をノズル電極から噴出している。溶液には濃度 1mM のルミノール溶液を用い、図 1 のようにして化学発光強度を測定した[1]。化学プローブ法の実験では溶液に 100 mM のテレフタル酸 (TA) 溶液を用いた。TA との反応が OH の主な損失過程と仮定できるとき、プラズマ照射によるヒドロキシテレフタル酸 (HTA) の生成レートは OH の生成レートと一致することが知られている [2]波長 310nm の LED 光の照射によって誘起される蛍光の強度を測定することにより、HTA の濃度を求めた。TA 溶液にある時間プラズマを照射し、照射時間と HTA 濃度との間の比例関係を確認した上で、HTA の生成レートを求めた。

#### 【実験結果と考察】

図 2 にプラズマ照射中のルミノール化学発光強度と HTA の生成レートの相関を示す。HTA 強度、ルミノール発光強度共に液体陰極放電の方が液体陽極放電よりも高く、電流の増加とともに両強度は増加する。液体陰極放電では発光強度は OH の生成レートの 2 乗に比例しているが、これは化学発光の反応経路

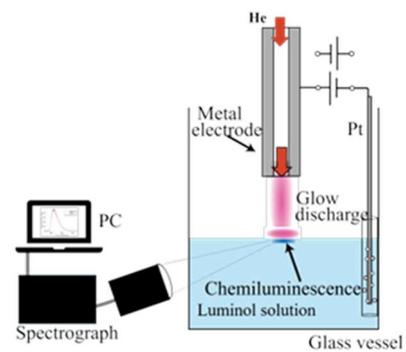


図 1 ルミノール化学発光の計測図

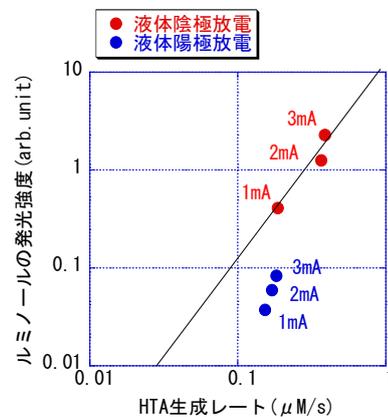


図 2 HTA の生成レートとルミノール化学発光強度の相関

と反応レートを考慮すると妥当であり、ルミノールの発光強度は OH の生成レートを表すと考えられる [3]。一方液体陽極放電では水和電子のような OH 以外のものが原因であると考えられる。

#### 参考文献

- [1] N. Shirai et al., J. Phys. D 52 39LT02 (2019)
- [2] S. Sasaki et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 55 295203 (2022)
- [3] G. Merenyi et al., J. Bio and Chem Vol5 53-56(1990)

## プラズマと相互作用する水に生成された水和電子の相対的な反応速度定数と バルク水における既知の反応速度定数の比較

Relative reaction rate constants of hydrated electrons in water interacting with plasma:

Comparison with known reaction rate constants in bulk water

北大工<sup>1</sup> °稲垣 慶修<sup>1</sup>, 木庭 悠吏<sup>1</sup>, 佐々木 浩一<sup>1</sup>

Hokkaido Univ.<sup>1</sup>, °Yoshinobu Inagaki<sup>1</sup>, Yuri Kiniwa<sup>1</sup> and Koichi Sasaki<sup>1</sup>

E-mail: inagaki@eng.hokudai.ac.jp

### 【はじめに】

プラズマ・液体相互作用において基本的な活性種である水和電子の反応過程に関する研究は、検出難度の高さから、ほとんど手付かずである。我々は、気液界面に選択性を持つレーザー誘起脱溶媒和を利用した水和電子の検出手法を開発した[1]。水和電子は、水和エネルギーを超える光子エネルギーをもつレーザー光を照射すると、脱水和をおこし、自由電子となって気相に放出される。脱水和により生成した自由電子のうち、水分子との衝突による運動エネルギーの損失を経ても十分な運動エネルギーを持つ自由電子のみが気相に輸送されるため、レーザー誘起脱溶媒和を利用すれば気液界面直下 10 nm 以下の領域に存在する水和電子を選択的に検出できる。我々は、この計測の結果[1]から、プラズマと水の界面に生成された水和電子の一部が液中にある水和電子よりも高いエネルギー状態にあることを示唆した。エネルギー状態が異なるということは、反応性が異なることを意味しており、従来バルク水中で調べられてきた水和電子の反応速度定数はプラズマ・液体相互作用に適用できないことも含意している。本講演では、水和電子と 4 種の化学種(H<sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, および H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の相対的な反応速度定数を求め、バルク水における既知の反応速度定数と比較した。

### 【実験方法】

ガラス製のチャンバー内で、金属ノズル陽極と液体陰極の間に直流電圧を印加し、アルゴン大気圧直流グロー放電を発生させた。ノズルからは流量 200 mL/min でアルゴンを通し、加えて放電部の周囲も十分なアルゴン雰囲気にするために、チャンバー内に流量 4 L/min でアルゴンを吹き込んでいる。このようにして生成したグロー放電に対して、全反射の光学配置で、Nd:YAG レーザーの 4 倍高調波を液体側から入射し、レーザーパルスに起因する放電電流の増加をオシロスコープで計測した。なお、先行研究において、負イオンのレーザー光脱離で生成された自由電子の数は、同じ放電条件下において、放電電流の増加  $\Delta I$  と比例関係にあることが確かめられている[2]。そのため、レーザー誘起脱溶媒和に伴う放電電流の増加  $\Delta I$  を水和電子密度として評価した。

### 【結果および考察】

液体陰極に硝酸ナトリウムを添加し、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の濃度に対するレーザー誘起脱溶媒和信号  $\Delta I$  の依存性を図 1 にプロットした。水和電子は NO<sub>3</sub><sup>-</sup> と以下のように反応することが知られている。

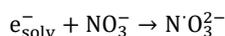


図 1 の実線は、次の式に基づいてカーブフィッティングした曲線である。

$$\Delta I = \frac{\alpha}{\nu + k_{A_i}[A_i]}$$

ここで、[A<sub>i</sub>]は、添加した化学種 A<sub>i</sub> の濃度、k<sub>A<sub>i</sub></sub> は A<sub>i</sub> と水和電子の反応速度定数、 $\nu$  は別の過程による水和電子の損失周波数、 $\alpha$  は水和電子の生成レートを含む比例定数とした。図のフィッティングから、 $k_{\text{NO}_3^-}/\alpha = 93.6 \text{ (A M}^{-1}\text{)}$  と求めた。

図 2 は、4 種の化学種について、このようにして得た相対的な反応速度定数をバルク水中における既知の反応速度定数[3]に対してプロットしたものである。ただし、図 2 の縦軸は、上と同様にして求めた H<sup>+</sup> の相対的な反応速度定数を 1 に規格化して表示している。図が示すように、H<sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, および H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> については、得られた反応速度定数と既知の反応速度定数の間に比例に近い関係がみられた一方、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> との反応定数は既知の値より著しく低い値が得られた。

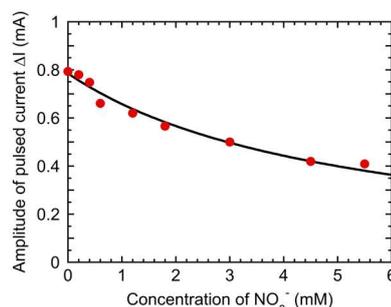


図 1 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> の濃度に対するレーザー誘起脱溶媒和信号  $\Delta I/I$  の依存性

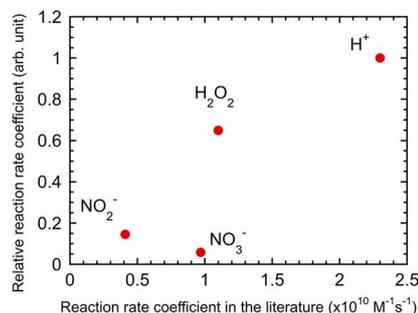


図 2 水和電子と 4 種の化学種(H<sup>+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, および H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の相対的な反応速度定数と液中における既知の反応速度定数[3]。

### 参考文献

- [1] Y. Inagaki, et al., J. Appl. Phys. Plasma Sources Sci. Technol. 31, 03LT02 (2022).  
[2] K. Sasaki, et al., Plasma Sources Sci. Technol. 29, 085012 (2020).  
[3] G. V. Buxton, et al., J. Phys. and Chem. Ref. Data 17, 513 (1988).

# 比色分析法を用いた大気圧プラズマ由来の短寿命活性酸素種の定量測定

## Quantitative measurement of short-lived reactive oxygen species generated by atmospheric pressure plasma using colorimetric analysis

大阪公立大工<sup>1</sup>, 大阪市立大工<sup>2</sup>, 豊橋技科大<sup>3</sup>

○呉 準席<sup>1,2</sup>, (B4)上念 祐輝<sup>1</sup>, (M2)鳥居 岳大<sup>1</sup>, 栗田 弘史<sup>3</sup>, 白藤 立<sup>1,2</sup>

Graduate School of Eng., Osaka Metropol. Univ.<sup>1</sup>, School of Eng., Osaka City Univ.<sup>2</sup>, Toyohashi Univ. of Tech.<sup>3</sup>,

○Jun-Seok Oh<sup>1,2</sup>, Yuki Jonen<sup>2</sup>, Yamato Torii<sup>1</sup>, Hirofumi Kurita<sup>3</sup>, Tatsuru Shirafuji<sup>1,2</sup>,

E-mail: jsoh@omu.ac.jp

プラズマ由来の活性酸素(ROS: reactive oxygen species)及び活性窒素種(RNS: reactive nitrogen species)はプラズマ医療分野において大変重要な役割を果たしている[1]. そのためプラズマが及ぼす細胞や生体への影響を理解するためには, プラズマ由来の ROS や RNS の定量的測定は, 必要不可欠である. 色素レーザーや真空紫外光を用いた吸収分光計測や質量分析にエネルギーアナライザーを加えた計測を用いることで $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{NO}\cdot$ などの短寿命 ROS 及び RNS の測定が行われている[2,3,4]. 一方, どちらの計測方法も大規模な設備や計測時間を必要とする.

我々の先行研究では, メチレンブルー(MB)水溶液を用いて短寿命 ROS の定量測定法を提案した[5]. 具体的にはプラズマジェットの垂直方向のマイクロウェルを置いて, 水平方向の下流側に移送される短寿命 ROS を気液界面反応に着目した. 吸収分光法を用いた MB の分解量の水平方向分布と ESR 法を用いた $\cdot\text{OH}$ と $\text{O}_2\cdot$ の強度分布の比較を行い, MB の分解が短寿命 ROS に起因することを明らかにした. 過酸化水素など長寿命 ROS には分解されないことも確認した.

本稿では, 環境負荷が高い MB の代わりに使用が報告されているインジゴカルミン(IC: Indigo Carmine)の使用することの検討を行った. Fig. 1 は MB 水溶液(4.67 mg/L)と IC 水溶液(4.10 mg/L)の吸収スペクトルを示す. それぞれ 665 nm と 605 nm に吸収のピークをもっていることが分かる. 高エネルギーの紫外光, 長寿命 ROS 及び RNS による分解の確認が必要となるが, IC の吸光係数が低いことから, より高密度の ROS の計測には IC が適していると思われる. 発表では, 短寿命 ROS 以外の影響をまとめて報告する.

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

- [1] D. B. Graves, J Phys. D: Appl. Phys. **45**, 263001 (2012).  
 [2] I. Yagi et al, Plasma Sources Sci. Technol. **24** 015002 (2015).  
 [3] S. Iseki et al, Appl. Phys. Express **4** 116201 (2011).  
 [4] N. Iwata et al, Plasma Process Polym. **16** e1900055 (2019).  
 [5] 鳥居岳大他, 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会 18p-A32-9 (2024).

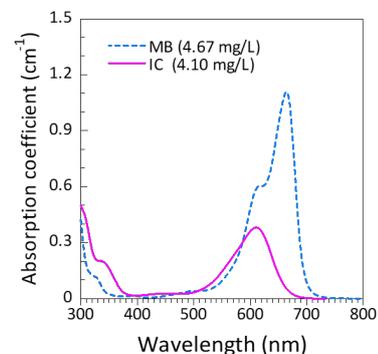


Fig. 1 Absorption spectra of methylene blue and indigo carmine solutions.