キャビテーションプラズマ技術とその応用*

Cavitation Bubble Plasma Technology and Its Applications

岡 好 浩**
OKA Yoshihiro

Abstract A cavitation bubble plasma, which is a kind of plasma in solution, is a low-temperature plasma generated in a large number of microbubbles of a solvent component generated by a cavitation phenomenon. In this paper, the cavitation bubble plasma technology is explained by introducing the originally developed apparatus, the discharge phenomenon, and the effect of cavitation bubbles. As application examples of cavitation bubble plasma, the results of water dispersion of carbon nanotubes, synthesis of silver nanoparticles, sterilization of *Escherichia coli*, and decomposition of methylene blue are introduced.

Keywords: Cavitation bubble plasma, Dispersion, Nanoparticle synthesis, Sterilization, Organics decomposition

1. 緒 言

プラズマとは原子または分子の全部または一部が電離し、正イオンと電子がバラバラになり、全体として電気的中性を保っている状態である。様々な種類のプラズマが存在する中で、プラズマは熱プラズマと低温プラズマの大きく 2 つに分類される。熱プラズマは電離度が高く、電子、イオンの温度がどちらも高温である。このため、熱プラズマは高温であることを利用する廃棄物処理、溶接、溶射などに用いられている。一方、低温プラズマは電離度が低く、電子のみが高温であり、イオンおよびガスの温度は低温である。全体としては低温であることから、温度に耐えうる処理対象物が多くなるため用途が広い。また、高温の電子によってガス原子または分子由来の活性種を生成することができるため、活性種の高い反応性も利用することができる。これらの特徴を生かして、低温プラズマは、成膜、加工、表面改質、殺菌、光源などで広く実用化されている。

一般的に低温プラズマは減圧環境下で生成される。大気圧でプラズマを生成すると一瞬にして

低温プラズマから熱プラズマに移行する。熱プラズマに移行する前に投入エネルギーを強制的に遮断することによって、短い時間であれば低温プラズマを生成することができる。これを高速に繰り返すことで大気圧でも低温プラズマを安定に生成することができる。これは誘電体バリア放電でも実現可能であるが、電極の自由度と制御の容易性の観点では、パルス放電の方が優位である。大気圧で低温プラズマ処理が可能になることで、処理対象物が減圧環境では成し得なかった溶液、食品、植物、生体へも展開されるようになってきている。

このような背景から、近年、低温プラズマを液体に接触させる液中プラズマが注目されている。液中プラズマには電源、気泡成分、放電形態、プラズマと溶液の位置関係などが異なる様々な方式が提案されている。これらの技術の詳細は丁寧なまとめられた文献を参照されたい[1, 2]。本稿では、液中プラズマの中でも、パルス電源を用いて、溶媒成分の気泡内に低温プラズマを生成する方式を取り上げる。

* 2019.11.7 受付

** 兵庫県立大学 大学院工学研究科 電気物性工学専攻 〒671-2280 兵庫県姫路市書写 2167
TEL: (079)267-4868 FAX: (079)267-4868 E-mail: oka@eng.u-hyogo.ac.jp

最近になって、電源技術のさらなる発展により、高電圧パルスの高繰り返し化が可能になり、溶液中で低温プラズマを安定して生成できるようになってきた。高井らは、溶液中に設置した電極間に高繰り返し高電圧パルスを印加することによって、電極間の溶液に流れる電流によるジュール熱を利用して溶液を沸騰させ、その気泡内でグロー放電させることで生成されるソリューションプラズマ（SP）を提案している[3]。SP による反応場を用いてナノ材料合成、分散、殺菌、有害有機物分解などの研究が精力的に進められている[4-7]。しかしながら、SP の最大の課題は処理効率が低いことであり、産業応用への大きな障壁となっている。これは、処理対象である液体の体積に対して、液体とプラズマの接触面積があまりにも小さいことが原因である[8]。これまでに SP 以外にも様々な液中プラズマ方式が提案されているが、ほとんどすべての方式に共通する問題である。液体とプラズマの接触面積を増大させるためには、液中に微小気泡を大量に生成する必要がある、気泡生成方法が処理効率改善の肝となる。SP の処理効率を改善するための試みとしては、白藤らが三次元集積化マイクロソリューションプラズマ（3D IMSP）を提案し、水中有機物分子分解、大腸菌殺菌、過酸化水素生成において処理効率を著しく改善している[8]。ここで、我々が重要と考えているのは気泡の成分である。SP と 3D IMSP には気泡成分に決定的な違いがある。SP の気泡は溶媒成分であるのに対して、3D IMSP の気泡は外部から導入する Ar や He などが主成分であり、その中に蒸発した溶液成分がわずかに混入しているだけである。溶媒が水の場合は、水起因の活性酸素種を活用するため、プラズマ生成前の気泡の主成分が活性酸素種の原料となる水蒸気の方が望ましい。

我々が提案しているキャビテーションプラズマ（CBP：Cavitation bubble plasma）は溶媒成分の微小気泡を利用する方式である。CBP はキャビテーション現象によって発生させた溶媒成分の微小気泡を大量に含む溶液が高速で流れる環境に設置した電極対に高繰り返し高電圧パルスを印加することによって生成される低温プラズマである。プラズマが固体、液体、気体に次ぐ第 4 の状態とすれば、CBP は液体、気体、プラズマの三相流であるとも言える。未解明の現象が多く残っ

ているキャビテーション現象に、プラズマが加わり、非常に複雑怪奇な現象となっている。しかしながら、CBP を活用する側に目を向けると、処理能力の高さに驚き、興味がそそられる。本稿では、CBP 技術について解説し、その応用例を紹介する。

2. CBP 技術

2.1 CBP 装置

Fig. 1 に研究開発用 CBP 装置の概略図を示す。CBP 装置はキャビテーション分散装置（JPSS-X, Nihon Spindle）の流路に独自に開発した液中プラズマ反応室を設置した構成である。平成 26 年度兵庫県 COE プログラム推進事業により、兵庫県立大学、日本スピンドル製造（株）、（株）栗田製作所、（株）大日製作所、（有）プラスのメンバーで英知を結集して共同開発した中型の開発用 CBP 装置を研究開発用に小型化した装置である。

本装置はキャビテーション分散装置のローターを高速回転させることにより、溶液を循環させると同時に微小なキャビテーション気泡を大量に発生させている。ローター部直上の流路に設置したプラズマ反応室には対向電極が設置されている。電極間には高繰り返し高電圧パルス電源（KJ15-5064, PEKURIS）が接続されている。キャビテーション気泡を含む溶液が高速で流れる電極間に高繰り返し高電圧パルスを印加することによって、液中でも効率良く低温プラズマを生成することが可能である。本装置では容量約 250 mL の溶液処理が可能であり、溶液は最高で 1 m³/h の流速（1 秒間に流路 1 周）で循環させるこ

Fig.1 Schematic diagram of experimental apparatus.

とができる。さらにたくさんの溶液を処理したい場合には、処理量の異なる開発用、パイロット用、量産用の CBP 分散装置が他に 3 種類用意されており、最大 500 L まで対応することが可能である。高繰り返し高電圧パルス電源は定格電圧波高値 10 kV、定格電流 5 A、パルス幅 1.5 μ s、繰り返し周波数 200 kHz まで出力可能であり、CBP を容易に制御することができる。パルス幅は長くしすぎるとグロー放電からアーク放電に移行してしまい、電極やプラズマ反応室が溶けてしまつて危険であるため、上限 1.0 μ s 程度にしておくことが望ましい。

標準的な CBP 処理条件を Table 1 に示す。初期 pH = 6、初期導電率 2 μ S/cm 以下、初期水温約 30 $^{\circ}$ C のイオン交換水約 260 g を CBP 装置内に導入する。ローターを 7200 rpm で回転させ、ローター部で生成されるキャビテーション気泡を含む溶液を 260 mL/s の流速で循環させる。ローター部直上に設置されたステンレス製のプラズマ反応室に ϕ 2.0 mm のタングステン電極 2 本を設置し、ギャップ長 1.0 mm で対向させる。電圧波高値 10.0 kV、パルス幅 1.0 μ s、繰り返し周波数 200 kHz の両極性パルス電圧を電極間に印加することによって、気泡内に CBP を生成する。タンク部、ローター部には 10 $^{\circ}$ C の冷却水を循環しており、CBP 処理中の溶液温度は約 40 $^{\circ}$ C に保持される。実際には、標準的な CBP 処理条件を中

心に用途に応じて最適な処理条件を検討することになる。

2.2 放電現象

CBP は微小気泡を大量に含む混相流中での放電プラズマであるため、放電現象も非常に複雑である。これらを解明していくために、高速度カメラ (PHANTOM v2512M, NOBBYTECH) を用いて、CBP の放電現象を観測した。このときの CBP は Table 1 の標準条件で生成した。Fig. 2 は高速度カメラを用いて撮影した CBP の時間発展の写真

Table 1 Standard conditions for CBP processing.

Solution	Type	Deionized water
	Mass	260 g
	pH	6
	Conductivity	2 μ S/cm below
	Temperature	30 $^{\circ}$ C
Disperser	Type	JPSS-X
	Rotating speed	7200 rpm
Chiller	Temperature	10 $^{\circ}$ C
	Material	W
Electrode	Diameter	2.0 mm
	Gap length	1.0 mm
	Polarity	Bipolar
	Power supply	
Power supply	Voltage	10 kV
	Pulse width	1.0 μ s
	Frequency	200 kHz

Fig. 2 Observation of time evolution of CBP using a high-speed camera, where the time interval and exposure time are 50 μ s and 2.5 μ s, respectively.

である。ただし、撮影間隔および露光時間はそれぞれ $50\ \mu\text{s}$ および $2.5\ \mu\text{s}$ (1 パルス分の時間) である。電極間で放電が開始し、下から上に向かって流れる水流の影響を受け、放電路は対向電極の上端からアーチ状に進展する。アーチの高さは最大 $5\ \text{mm}$ 程度である。ローター部で発生したキャビテーション気泡に加えて、水流の影響で電極上部でも気泡が発生するため、電極上部からアーチ状の放電路が形成されやすいと考えられる。ここには示していないが、ICCD カメラで観測したところ、パルス電圧間では発光しておらず、プラズマが一旦消滅している。この事実も踏まえて考えると、パルス電圧毎にプラズマの生成と消滅が連続的に繰り返され、水流の影響でアーチ上に上部進展していくと推察される。この理由は、前のパルス電圧でプラズマが発生、消滅した気泡に残留した電子の影響で、再度パルス電圧を印加すると、同じ気泡内にプラズマが発生しやすいのではないかと考えている。岡田らの研究によっても、導電率が高い塩化ナトリウム水溶液中での CBP の放電現象が徐々に明らかになってきており、さらなる研究の進展に期待しているところである[9]。現在、筆者が興味を抱いているのは、1 パルス電圧内でのプラズマ初期生成過程であり、高速度カメラを駆使して、詳細に調べていきたいと考えている。

2.3 キャビテーション気泡の効果

CBP 装置ではローターを高速で回転させることによってキャビテーション気泡を生成していることは前述した通りである。CBP 装置で生成されるキャビテーション気泡の大きさや量については残念ながらまだ明らかになっていない。しかしながら、電極間に流れる溶液中の気泡量が増加するとプラズマが生成されやすくなるため、プラズマの発光強度で気泡の効果を確認することができる。ここでは、CBP 装置開発当初に取得したプラズマ発光強度のデータを紹介する。CBP 装置は開発用の中型機を用いた。初期導電率 $2\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、 $\text{pH}=6$ のイオン交換水 $650\ \text{g}$ を装置に導入した。ローターの回転数を $0 - 7200\ \text{rpm}$ の間で変化させて、キャビテーション気泡量を制御した。プラズマ反応室には $\phi\ 1.0\ \text{mm}$ の銅電極 2 本を上部に折り曲げ、ギャップ長 $1.0\ \text{mm}$ として対向させた。電極に電圧波高値約 $10\ \text{kV}$ 、パルス幅 $1.5\ \mu\text{s}$ 、繰り返し周波数 $60\ \text{kHz}$ の両極性パルス電圧を印

加することによって、気泡内に CBP を生成した。CBP の発光分光分析はプラズマプロセスモニター (C7460, HAMAMATSU) を用いた。

プラズマ発光スペクトルから OH、H、O に起因する発光スペクトルが観測されており、気泡内の主成分が水であることがわかった。Fig. 3 にローターの回転数を変化させたときの H_α の発光ピーク強度を示す。回転数 $0\ \text{rpm}$ のときはキャビテーション気泡が全く発生しておらず、SP と同等の条件である。このとき発光が観測されず、プラズマが全く生成されていない。SP を生成するためには、溶液の導電率および電極のギャップ長を最適化し、電極間の溶液に適度な電流を流して沸騰させつつ、放電開始に必要な電圧を印加してプラズマを生成する必要がある。今回の条件では溶液の導電率が低いために電極間に電流がわずかにしか流れずジュール熱で沸騰させることができなかったため SP が生成されなかったと考えられる。このように SP ではプロセスウィンドウが狭い問題がある。Fig. 3 より、CBP では回転数の増加と共にキャビテーション気泡が増加し、 H_α の発光ピーク強度も指数関数的に増加していることがわかる。ほとんど気泡が発生しない $2400\ \text{rpm}$ のときに比べて、気泡が大量に発生する $7200\ \text{rpm}$ のときの発光強度は 1000 倍以上であり、キャビテーション気泡の効果は絶大であることがわかる。溶液の導電率を $100 - 300\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 程度に調

Fig. 3 H_α emission intensity in CBP as a function of rotor rotation speed.

整すると、0 rpm のときでも発光スペクトルが観測されるようになるが、7200 rpm のときの発光ピーク強度には遠く及ばない。溶液中の気泡はプラズマが生成可能な溶液導電率の範囲を広げる効果があり、CBP では大量の微小気泡によって、導電率 1 mS/cm 以下の溶液であれば処理が可能である。様々な用途に適用するためには、CBP が生成可能な溶液導電率の範囲をさらに拡大していく必要があり、キャビテーション気泡の発生方法を改善することが求められている。

3. CBP の応用例

3.1 カーボンナノチューブ (CNT) の分散

カーボンナノチューブ (CNT: carbon nanotube) は電気的特性、機械的特性、熱特性に優れた物性を示すが、水中での分散性が乏しいため応用範囲が制限されている。従来は水に CNT を分散するために界面活性剤の添加や強酸処理が提案されてきた。前者では不純物の除去が困難であり、後者では CNT がダメージを負い物性が低下する。そこで近年、分散剤を使用せず、ダメージの少ない CNT 分散方法として液中プラズマ法が注目されている[5]。しかしながら、前述した理由で処理効率が低いという問題がある。ここでは CBP を用いて CNT を水に分散した結果について紹介する。

CBP 装置は研究開発用の小型機を用いた。処理条件は Table 1 からパルス電圧の波高値 5 kV、パルス幅 0.8 μ s に変更した。固形分濃度が 0.1 wt% になるようにカップスタック型 CNT (24PS, GSI Creos) を装置に投入し攪拌した。CBP 処理時間 t_p を 0 - 10 min と変化させて、CNT 懸濁液を作製した。作製から 2 時間経過後に懸濁液の pH を 6 に調整した。再攪拌し、その時点からの経過時間 $t_e = 1 - 1000$ min での CNT 水系懸濁液の経時変化を観察した。

Fig. 4 に CBP 処理時間に対する CNT 水系懸濁液の経時変化を示す。 $t_p = 0$ min では、 $t_e = 1$ min 以前から CNT の沈降が始まっている。 $t_p = 1, 5$ min と延ばしていくと、CNT の沈降が始まるまでの時間がそれぞれ $t_e = 1 - 10, 100 - 1000$ min と長くなっている。一方、 $t_p = 10$ min では、 $t_e = 1000$ min を超えても CNT は沈降していない。これらの結果から、CBP 処理時間の増加に伴い、CNT の分散安定性が向上していることがわかる。これは、CBP 処理によって CNT 表面に親水性の官能

基が付与され、CBP 処理時間の増加に伴い、その官能基量が増加している可能性を示唆している。大型のパイロット用 CBP 装置を適用することで、濃度 2 wt% の CNT 水分散液 6 L を 30 min 以内で作製することにも成功しており、このことから CBP は処理効率が良く高速大量処理が可能であることがわかる。ここでは導電率の高い CNT の分散について紹介したが、分散液の導電率が 1 mS/cm 以下となる分散質および分散媒であれば、CBP 処理を適用することが可能である。

Fig. 4 Dispersion stability of CNT aqueous suspensions for various CBP processing times.

3.2 銀ナノ粒子の合成

銀ナノ粒子はその物理化学的特性を生かして色材、抗菌剤、触媒などに応用されている。金属ナノ粒子の合成方法として、気相法、液相法がある。気相法は高純度で微細な粒子が得られやすいが、高価な生産設備が必要である。液相法は比較的容易に合成可能であるが、合成に長い時間を要する。そこで近年、低コストで高速合成が可能な液中プラズマ法が提案されている[4]。液中プラズ

マ法では溶液中の金属イオンを、プラズマによって生成された活性種によって還元することで合成される。例えば、金ナノ粒子、白金ナノ粒子、銀ナノ粒子では、それぞれ塩化金酸、塩化白金酸、硝酸銀を原料とする場合が多い。これらの原料は有害であり、ナノ粒子合成後の溶液中に不純物として残る。また、これらを水に溶解することによって溶液の導電率が上昇するため、溶解量に制限がある。さらには、液中プラズマでは電極にタングステンを使用する場合が多いが、電極からスパッタリングしたタングステンナノ粒子が不純物として混入する。これらの理由から、電極のみを原材料としたナノ粒子合成方法が注目されている。この方法では不純物が少ないナノ粒子が合成される。しかしながら、処理効率が低い場合には、ナノ粒子を合成するために極めて長い時間がかかる。ここでは処理効率が高い CBP を用いて、銀ナノ粒子を合成した結果について紹介する。

CBP 装置は研究開発用の小型機を用いた。導電率 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、 $\text{pH} = 11$ に調整した水酸化ナトリウム水溶液 260 g を装置に導入した。イオン交換水でも銀ナノ粒子を合成することは可能であるが、銀ナノ粒子の分散安定性を向上させるために高 pH に調整した。ローターを 7200 rpm で回転させることによって、ローター部で発生したキャビテーション気泡を含む水溶液を循環させた。反応室内には直径 2.0 mm の銀電極 2 本をギャップ長 0.5 mm として対向させた。その対向電極に電圧波高値 6 kV、パルス幅 0.8 μs 、繰り返し周波数 200 kHz の両極性パルスを印加することによって、CBP を生成した。処理時間 $t_p = 1 - 20$ min の間で変化させた。合成した銀ナノ粒子分散液の吸収スペクトルは紫外可視分光光度計 (V-730BIO、日本分光株式会社) を用いて測定した。

Fig. 5 に合成した銀ナノコロイド溶液の紫外可視吸収スペクトルを示す。波長 400 nm 付近に吸収ピークを持つ銀ナノコロイド粒子特有の吸収スペクトルである。なお、蛍光 X 線分析でも作製したナノ粒子が銀であることは確認している。処理時間が増加するにつれて吸収ピークの強度が増加している。これは溶液の濃度が上昇していることを示唆している。 $t_p = 5$ min 以降では吸収ピーク波長が徐々に長波長側にシフトし、波長 500 - 700 nm 付近に新たな吸収ピークが出現している。このことから、銀ナノ粒子の粒径が増大し

Fig. 5 UV-Vis absorption spectra of silver nano colloidal solution for various CBP processing times.

ている可能性がある。粒度分布測定および TEM 観察の結果から、処理時間 1 - 20 min では球状で結晶性の銀ナノ粒子が粒径 1 - 15 nm、濃度 4 - 64 ppm の範囲で制御できることがわかっている。またパルス電圧の極性を両極性から正極性に変更した実験では、銀ナノ粒子の合成速度が約 20 倍になることが明らかになっている。CBP 処理後の銀電極を観察すると、パルス電圧が両極性のときは、電極上端部のみが斜めに削られるように消耗している。一方、正極性のときは電極が溶液に接触している部分全体が細くなるように消耗している。これらの結果から、パルス電圧が両極性のときは、スパッタリングにより銀ナノ粒子が合成されているが、正極性のときは電極から銀イオンが溶出し、CBP によって還元されて銀ナノ粒子が合成されることが支配的であると考えている。銀電極を出発原料とした CBP による銀ナノ粒子の合成メカニズムを詳細に解明して、他の元素の金属ナノ粒子、酸化物ナノ粒子、合金ナノ粒子の合成に挑戦し、それらを応用展開していきたいと企んでいる。

3.3 大腸菌の殺菌

貨物船に取り込まれたバラスト水に含まれる悪性の微生物や細菌が、遠隔地で排出されたときにその地域の生態系を破壊することが問題となっている。バラスト水排出基準を満足するために、フィルター、薬剤、紫外線、オゾンなどを複数組

み合わせたシステムが開発されている。しかしながら、これらの手法は維持管理に手間がかかるため問題となっている。ここでは、CBP による大腸菌の殺菌効果を確認した結果について紹介する。

CBP 装置は研究開発用の小型機を用いた。濃度約 10^5 個/mL の大腸菌 (*Escherichia coli* NBRC 3301) 試験液を 260 mL 装置に導入した。7200 rpm で回転させることによって、ローター部で発生したキャビテーション気泡を含む水溶液を循環させた。電極に電圧波高値 4 kV、パルス幅 0.8 μ s、繰り返し周波数 20、200 kHz の両極性パルスを加えることによって、CBP を生成した。装置を作動させた後、経時的に装置を停止させ、試験液を採取した。試験液は直ちに SCDLP ブイオン培地 (日本製薬 (株)) にて 10 倍段階希釈した。希釈した試験液を SCDLP 寒天培地 (日本製薬 (株)) を用いて、混釈平板培養法 (35 $^{\circ}$ C、2 日間) によって生菌数を測定した。

Fig. 6 に CBP 処理した大腸菌の生存率を示す。処理時間の経過と共に大腸菌の生存率が劇的に減少している。また、繰り返し周波数を 20 kHz から 200 kHz に増加することによって、生存率が大幅に低下しており、殺菌速度が向上していることがわかる。これは、繰り返し周波数を増加することによって、キャビテーション気泡内でのプラズマ発生数が増加したことに起因していると考えている。繰り返し周波数を増加することによ

Fig. 6 Survival rate of *Escherichia coli* as a function of CPB processing time for various repetition frequencies.

て、パルス電圧の印加間隔が短くなることから、連続してプラズマが生成されやすくなり、パルス数の増加に加えて、プラズマ発生率の向上も寄与している。パルス電圧の繰り返し周波数は CBP の処理能力に直結するため、電源技術の進展によるさらなる高繰り返し化が期待される場所である。海水では導電率が高いため、現状では CBP が生成されず、残念ながら簡単にバラスト水処理に適用できる状況ではないが、CBP による殺菌技術に関しては、食品、農業、医療分野への展開を検討しているところである。

3.4 メチレンブルーの分解

有機染料廃棄物による環境汚染が問題となっている。多くの有機染料は分子構造が安定しているため、従来の生物処理技術では効率的に分解できない。そこで近年、液中プラズマを用いた有機染料の分解方法が注目されている。液中プラズマによって発生する酸化力の高い活性酸素やラジカルを用いることによって難分解性有機物を分解することができる。ここでは、CBP を用いて、難分解性有機物の一種であるメチレンブルー水溶液を処理した結果について紹介する。

CBP 装置は研究開発用の小型機を用いた。濃度 10 ppm のメチレンブルー水溶液 260 g (初期 pH = 6、初期導電率 6 μ S/cm 以下) を装置内に導入した。ローターを 7200 rpm で回転させ、ローター部で発生したキャビテーション気泡を含む水溶液を循環させた。反応室内には、直径 2.0 mm の銅電極 2 本をギャップ長 1.0 mm として対向させた。電極間に、波高値 12 kV、パルス幅 1.1 μ s、繰り返し周波数 200 kHz の両極性パルス電圧を加えることによって、気泡内に CBP を生成した。処理時間 t_p は 0 - 10 min の範囲で変化させた。CBP 処理前後の水溶液の紫外可視吸収スペクトルは、視紫外可視分光光度計 (V-730BIO, JASCO) を用いて測定した。

Fig. 7 に CBP 処理前後のメチレンブルー水溶液の紫外可視吸収スペクトルを示す。 $t_p = 0$ min のとき、波長 250 nm、290 nm、610 nm、664 nm 付近にピークを持つメチレンブルー特有の吸収スペクトルであることがわかる。波長 664 nm 付近の最大ピークは、 $t_p = 1$ min のとき処理前の約半分、 $t_p = 2$ min のとき、処理前の約 1/4 になり $t_p = 5$ min では、消失している。このことから、5 分間の CBP 処理によって、水溶液中のメチレン

Fig. 7 UV-Vis absorption spectra of methylene blue aqueous solution treated with various CBP processing times.

ブルーがほとんど分解されていることがわかる。また、波長 400 nm 付近と、波長 300 nm 以下のピーク強度が増加しているのがわかる。前者は処理中に電極からのスパッタリングにより合成された銅ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴に、後者は CBP 処理によって生成された OH ラジカル同士が結合して発生した過酸化水素に起因すると考えられる。CBP によるメチレンブルー分解因子は、これまでに報告されている液中プラズマと同様に OH ラジカルなどの活性酸素種による酸化分解が支配的ではないかと考えている。分解率が 50 % になる時間までに投入されたエネルギーからメチレンブルー分解効率を算出すると約 50 $\mu\text{g}/\text{kJ}$ となり、他の手法と比べて処理効率が高い。ただし、気泡を生成するために投入されたエネルギーは考慮されていない。CBP によるメチレンブルー分解率の高さは、液体とプラズマの接触面積が増大していることに起因すると考えている。今後はメチレンブルーよりも難易度の高い酢酸や OH ラジカルでも分解できない有機フッ化化合物についても検討していきたいと考えている。

4. 結 言

液体、気体、プラズマの三相流と見なせるキャビテーションプラズマに関して解説し、その応用

例について紹介した。キャビテーション気泡内でプラズマを生成することにより、液体とプラズマの接触面積が増大し、処理効率が高くなると考えられる。ニーズとマッチングできれば、面白い技術である。学術的には、複雑怪奇な現象であり、未解明な部分が多に多い。様々な分野の専門家にご協力いただき“よってたかって”キャビテーションプラズマで起こっている未解明な現象を明らかにしていきたいと考えている。

参考文献

- [1] Locke, B. R., Sato, M., Sunka, P., Hoffmann, M. R. and Chang, J.-S., Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 45, 882-905 (2006).
- [2] Horikoshi, S. and Serpone, N., In-liquid Plasma: a Novel Tool in the Fabrication of Nanomaterials and in the Treatment of Wastewaters, *RSC Adv.*, Vol. 7, 47196-47218 (2017).
- [3] Takai, O., Solution Plasma Processing (SPP), *Pure Appl. Chem.*, Vol. 80(9), 2003-2011 (2008).
- [4] Saito, N., Bratescu, M. A. and Hashimi, K., Solution Plasma: A New Reaction Field for Nanomaterials Synthesis, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 57, 0102A4-1-10 (2018).
- [5] Shirafuji, T., Noguchi, Y., Yamamoto, T., Hieda, J., Saito, N., Takai, O., Tsuchimoto, A., Nojima, K. and Okabe, Y., Solution Plasma: Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Solution Plasma Processing in Ammonia Aqueous Solution and Preparation of Composite Material with Polyamide 6, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 52, 125101-1-6 (2013).
- [6] Andreeva, N., Ishizaki, T., Baroch, P. and Saito, N., Rapid Sterilization of Escherichia Coli by Solution Plasma Process, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 51, 126201-1-4 (2012).
- [7] Shirafuji, T., Himeno, Y., Saito, N. and Takai, O., Generation of Three-Dimensionally Integrated Micro Solution Plasmas and Its Application to Decomposition of Organic Contaminants in Water, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, Vol. 26(4), 507-511 (2013).
- [8] Shirafuji, T., Plasma Materials Processing Involving Liquid, *Vac. Surf. Sci.*, Vol. 61(3), 119-130 (2018).
- [9] Okada, S., Sawachika, K., Kuroshima, T., Oka, Y. and Ueno, H., Consecutive Ignition Phenomena on Cavitation Bubble Plasma in Sodium Chloride Solution, *J. Appl. Plasma Sci.*, Vol. 25(1), 33-38 (2017).