

# 高圧気液界面放電プラズマ誘起フロー反応プロセスの構築

名古屋産業科学研究所

後藤元信

## 1 はじめに

### 1.1 プラズマ

プラズマは、固体状態から液体、気体というようにエネルギーレベルを上げていき、最後は電離した気体状態になって得られる第4の物質状態と言われる<sup>1</sup>。プラズマと物質の3つの状態の関係を図1.1に示す。物質は多数の分子で構成され、さらに原子に分けられる。原子核構造モデル<sup>2</sup>によると、原子の内部には正の原子核があり、原子核の外側には負の電子があり、原子核の周りを高速で移動している。中性気体の原子に十分なエネルギーを与えると、外側の電子はより高いエネルギーを得て、原子核の電界力から逃れ、独立した自由電子となる可能性がある<sup>3</sup>。そのため、物質は正負の種からなる均質な電離状態に変化し<sup>4</sup>、電気を帯びた気体として現れる<sup>5</sup>。プラズマは、正負の化学種の合計が等しいため、電気的に中性である。

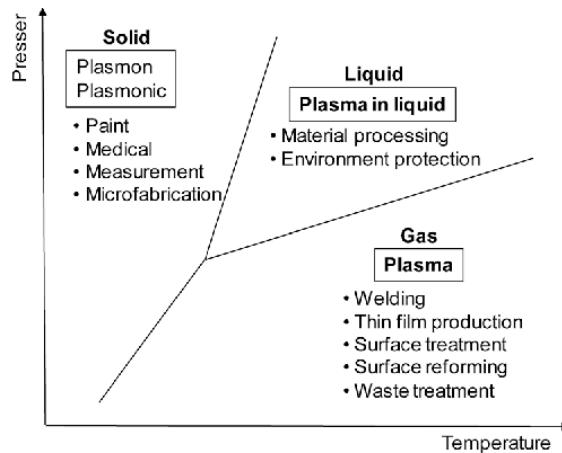


Figure 1.1 Relationship between plasma and the three states of matter<sup>6</sup>

プラズマでの反応中、電子は局所電場で加速され、原料ガス中の中性分子や原子と衝突し、電子とイオンを生成する<sup>7</sup>。電子温度  $T_e$  とイオン温度  $T_i$  によって、プラズマは熱プラズマと非熱プラズマに区別される<sup>5</sup>。図1.2に、熱プラズマと非熱プラズマの代表的な温度と電子密度の範囲を示す<sup>8</sup>。熱プラズマは、電子密度が比較的高く、 $T_e$  が低いことが特徴で、 $T_e$  は基本的に  $T_i$  と等しく ( $T_e \approx T_i$ )、局所的な熱力学的平衡を示す。熱プラズマは、プラズマトーチやマイクロ波装置などで一般的に発生し、高フラックスの熱を発生させる<sup>9</sup>。そして、主に廃棄物処理<sup>10</sup>やプラズマ材料処理<sup>8</sup>で使用されている。一方、非熱プラズマは、電子密度が比較的低く、 $T_e$  が高いことが特徴である。そして、 $T_e$  は  $T_i$  よりもはるかに高く ( $T_e \gg T_i$ )、これは結合した電気エネルギー

---

一のほとんどが主に電子に流れ、高エネルギーな電子を生成する。

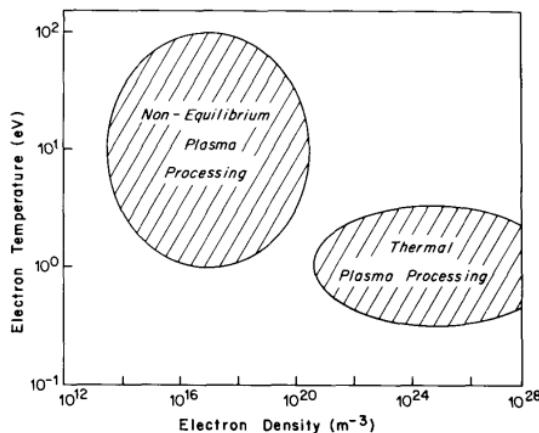


Figure 1.2 Typical ranges of temperatures and electron densities for thermal and non-thermal plasmas<sup>8</sup>

## 1.2 コールド（低温）プラズマ技術

コールド（低温）プラズマとも呼ばれる非熱プラズマは、新しい技術<sup>11</sup>であり、食品産業<sup>12</sup>、染料処理<sup>13</sup>、医薬化合物の分解<sup>14-15</sup>、表面改質<sup>16</sup>、ポリマーの機能化<sup>17</sup>、メタン変換<sup>18</sup>など、さまざまな用途に適用されている。Dasan ら<sup>19</sup>は、低温プラズマを用いた食品接触面の除染プロセスを報告し、低温、最小限の栄養破壊、有害な副産物がないなどの利点を示した。Sarangpapani ら<sup>20</sup>は、大気圧コールドプラズマを用いたブルーベリーの農薬の効果的な化学的処理を報告し、栄養品質パラメータを保持することを明らかにした。Yavuz ら<sup>21</sup>は、クリーンな反応、短い処理時間、少ないエネルギー消費、纖維の少ない損傷、コールドプラズマを用いたカオリンへの表面改質プロセスを報告している<sup>22</sup>。コールドプラズマは、結合を切断して反応部位を作ることによる表面の活性化、官能基や化学部位のグラフト化、材料の揮発やエッチング、表面汚染物質の分解、コンフォーマルコーティングの成膜など、多くの一般的な表面改質プロセスを可能にする<sup>23</sup>。プラズマ処理では、ガスが材料表面に供給され、-OH、-CO、-COOH<sup>24</sup>などの化学官能基を生成し、他の分子やポリマーを表面に結合させて特定の化学特性を実現する<sup>25</sup>。Wen ら<sup>26</sup>は、グロー放電プラズマを用いたキトサン処理のプロセスを報告し、-CH<sub>2</sub> および-CH<sub>3</sub> 基の数を増やし、色素除去能力を向上させた。

## 1.3 気液界面放電プラズマ

### 1.3.1 気液界面パルス放電プラズマ

気体/液体界面の場合、プラズマは気相で発生し、主要な反応は液相で進行する。放電プラズマは通常、液体媒体よりも気体媒体で発生させる方が容易である<sup>27</sup>。したがって、気体/液体環境でプラズマを発生させるには、液体中で直接放電させるよりも、より低いエネルギーと運転コストが必要である<sup>28</sup>。さらに、気液界面の表面積が大きいため、気体種が液体内部を拡散する効果が高い<sup>29</sup>。高電圧電子を気液環境に導入すると、まず気体分子や原子が電離し、初期ラジカルが生成される。次に、生成し

たラジカルは、気液界面を介して液体媒体中の分子と接触・反応し、水素ラジカル ( $\text{H}\cdot$ ) 、水酸ラジカル ( $\text{OH}\cdot$ ) 、酸素 ( $\text{O}_2$ ) 、過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 、オゾン ( $\text{O}_3$ ) 種などの反応性の高い各種ラジカル種を液相で生成する<sup>30-32</sup>。Rong ら<sup>33</sup>は、 $\text{OH}\cdot$ -ラジカルがプラズマによる医薬品化合物の分解に重要な役割を果たすと報告している。Rahimpour ら<sup>34</sup>は、プラズマが  $\text{O}_3$  やその他の酸化剤を生成し、工業廃水中の有機汚染物質の分解に非常に有用であることを発見した。また、プラズマシステムでは有毒な試薬や配位子を必要としないため、環境に優しいプロセスである。そして、室温での運転が可能であり、運転コストを削減することができた。上記の利点に基づき、ガス/液体放電プラズマは、染料処理<sup>35-36</sup>、医薬化合物の分解<sup>37-38</sup>、ナノ材料の合成<sup>39</sup>など、さまざまな分野で応用されている。

気体/液体環境でプラズマを発生させる一般的な方法は、電極を液面上に配置したり、電極を液中に浸したりする方法である<sup>40-41</sup>。電極から気化した金属/金属イオンが液相に導入され、システムの汚染につながる可能性がある。従来の気液界面プラズマ反応では、槽型反応器の底部からガスを導入し、浮力により浮上させ、気泡の内部でプラズマを発生させる<sup>42-43</sup>。この方法では、気体媒体と液体媒体の界面が著しく増加する。しかし、気泡が変形したり、合体して大きくなったり、分裂して小さくなったり、不規則に動いたりして、非常に不均一なプラズマ反応場となる。また、処理能力も槽型反応器によって制限される。

### 1.3.2 パルス放電プラズマを利用したスラグフローシステム

上記の問題を解決するために、気泡が変形せず規則的に動くため、非常に均一なプラズマ反応場が得られるスラグフロープラズマ装置を開発した<sup>13</sup>。スラグフロープラズマ反応方式は、外側に銅電極を設けたキャビラリーガラス管に、ガスと原料液を交互に連続的に流すものであった。高電圧で電極を通過する気泡が流れると、安定したプラズマが生成された。気泡の形や大きさは均一であった。また、固体表面の摩擦によって引き起こされる液体中の循環流も、図 1.3 に示すように、均一な反応を促進した<sup>44</sup>。システム内で比表面積の高い均一な界面を維持することが可能であった。したがって、スラグフローシステムは、簡便で連続的、かつ環境に優しいプロセスを提供し、メチルブルーの分解<sup>45</sup>や銀ナノ粒子の合成<sup>46</sup>に適用して成功を収めている。

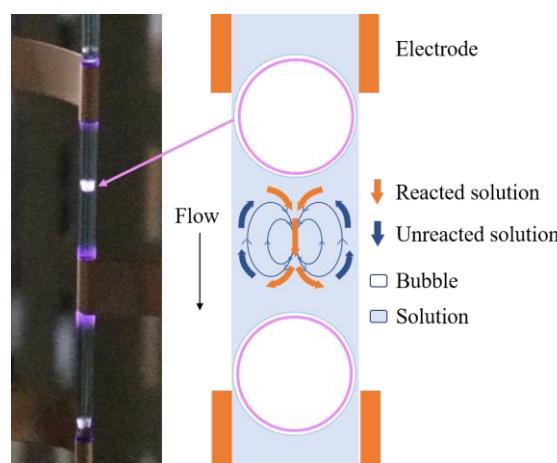


Figure 1.3 Generation of plasma in gas/liquid interface and continuous circulating convective flow in slug flow system

## 1.4 既往研究

### 1.4.1 実験方法

我々の先行研究では、大気圧パルス放電プラズマを用いたスラグフローシステムを提案している<sup>45</sup>。その装置構成図を図 1.4 に示す。ガスと液体は、ガスバルブと溶液ポンプによって系内に導入され、気泡と連続した気液界面を発生させた。そして、気体の流量は 0.15 mL/min、液体の流量は 1.5 mL/min に設定された。キャピラリーガラス管の外側に銅板を 25mm の間隔で配置し、それぞれ高電圧電極、アース電極として交流パルス電源とアースに接続した。交流パルス電源の周波数は 10kHz として使用した。電圧と電流の波形を図 1.5 に示す。プラズマ発生用供給液には塩化ナトリウムを添加し、500  $\mu$ S/cm の導電率を持たせた。入力ガスには、アルゴン、ヘリウム、酸素、窒素をそれぞれ使用した。

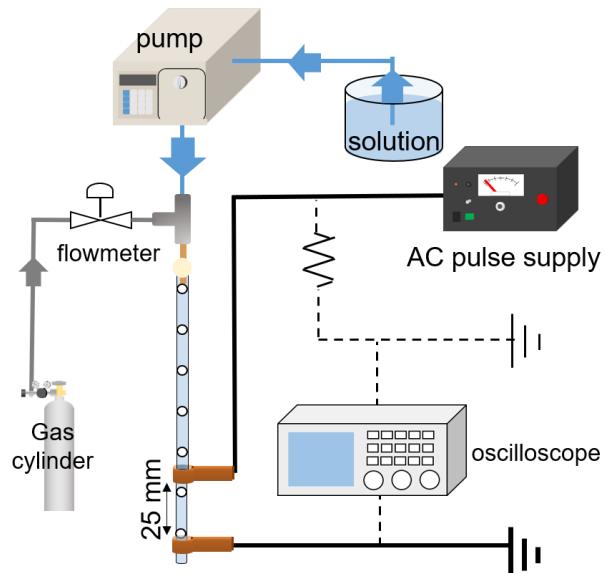


Figure 1.4 Apparatus scheme of pulsed discharge plasma generation in a slug flow system under atmospheric-pressure condition<sup>45</sup>

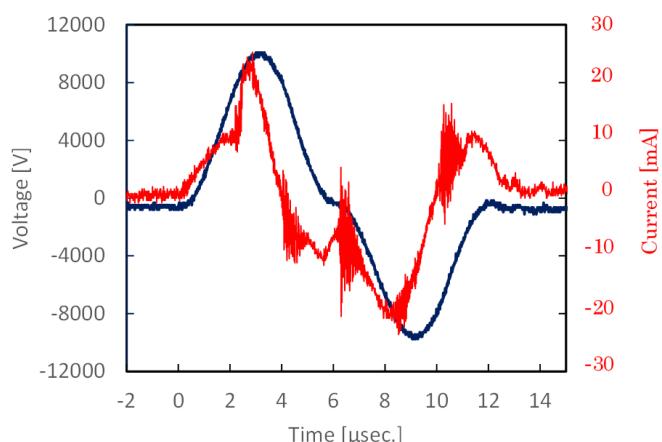


Figure 1.5 The voltage and current waveforms of AC power supply<sup>45</sup>

#### 1.4.2 スラグフローシステムでの放電プラズマの解析

図 1.6 は、高速度カメラで撮影した、スラグフローシステム内の気泡の気液面における 7 msec のパルス放電プラズマの画像である。図 1.7 は、パルス放電プラズマを印加したときの気液面における発光強度を、CCD カメラで撮影したものである。Joshi ら<sup>47</sup>は、放電プラズマが周囲の液体と異なる光学屈折率を持つため、放電プラズマの伝搬をカメラで検出できることを発見した。このことから、気液の気泡運動に対するパルス放電プラズマの相互作用を視覚的に観察することができる。また、気液バブルの表面には、バブルの内面に沿ってフィラメント状の放電スキームに由来する皺が発生していることが観察される<sup>43</sup>。これは、パルス放電プラズマを印加した後の気泡表面の電界分布を示すものである。高電圧を導入すると、すぐにパルス放電プラズマが発生し、気液面に向かって伝搬することがある。この伝播の過程で、移動する荷電種に起因する一定の電流も確認された。しかし、気液面上の電界分布は均一ではないようで、キャピラリーガラス壁付近の気液面上の電界は軸上よりも高いことがわかる<sup>45</sup>。Tachibana ら<sup>43</sup>も同様の結果を得ており、気泡の界面に蓄積された表面電荷と Maxwell テンソル型の力に起因しているとしている。

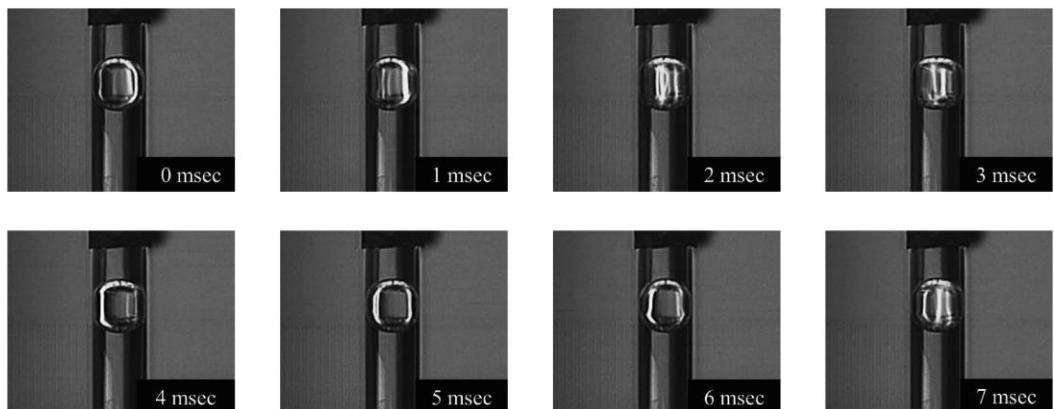


Figure 1.6 Images of pulsed discharge plasma in a slug flow system<sup>45</sup>

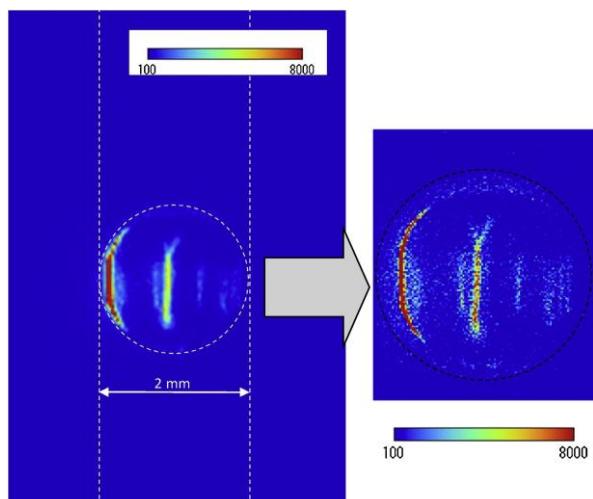


Figure 1.7 Typical pulsed discharge plasma image on the surface of a bubble in the slug flow system with argon as gas phase<sup>45</sup>

### 1. 4. 3 プラズマ生成に及ぼす実験因子

#### 1. 4. 3. 1 気液比

気液比と開始放電電圧の関係を調査した。供給液の流量を 1.5mL/min で一定とし、ガスの流量を調整して隣接する気泡の距離をそれぞれ 11、13、15mm に設定した。気液比とそれに対応する開始放電電圧を表 1.1 に示す。13kV の電圧を印加しても、距離を 9mm に設定した場合は放電プラズマを発生させることができない。電極間の気泡数が増えると、気相の電気抵抗が大きくなり、ガスを分解してプラズマを発生させることが難しくなる。そのため、必要な放電開始電圧も増加した。

Table 1.1 The relationship between different liquid-gas ratio and initiation discharge voltage

Distance of adjacent bubbles/ mm	Liquid-gas ratio	Initiation discharge voltage/ kV
11	6.6	9.5
13	7.8	8.7
15	9.0	7.5

#### 1. 4. 3. 2 供給溶液の導電率

供給液の導電率と放電開始電圧の関係を調査した。供給液に塩化ナトリウムを添加して導電率を調整し、その結果を図 1.8 に示す。導電率が低すぎると、印加電圧を上げ続けても放電プラズマを発生させることができない。導電率が 100  $\mu$  S/cm 未満では、14kV の電圧を印加しても放電プラズマを発生させることができない。供給液の導電率が高くなると、ガスが分解されやすくなり、その結果、必要な開始電圧が減少する。

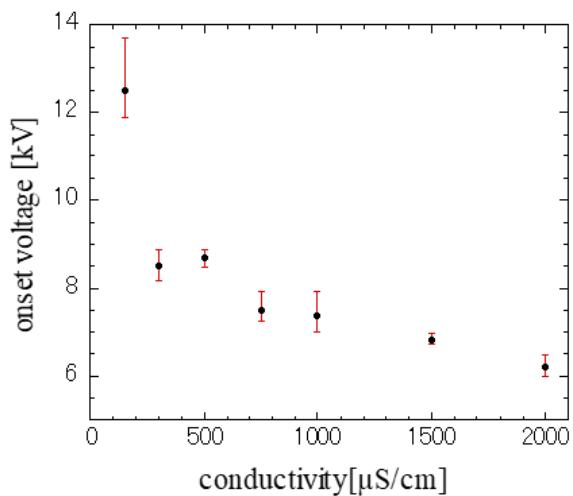


Figure 1.8 The relationship between conductivity of feed solution and initiation discharge voltage

#### 1.4.3.3 ガス種

ガス供給源と開始放電電圧の関係を調査した。供給ガスとして、アルゴン (Ar)、ヘリウム (He)、酸素 (O<sub>2</sub>)、窒素 (N<sub>2</sub>) をそれぞれ使用した。対応する放電開始電圧は図 1.9 に示す通りである。その結果、O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> を供給ガスとして使用した場合、絶縁破壊を起こすことが難しく、電圧が高くなることがわかった。また、単原子である Ar と He を供給ガスとして用いた場合は、放電プラズマが発生しやすい傾向が見られた。

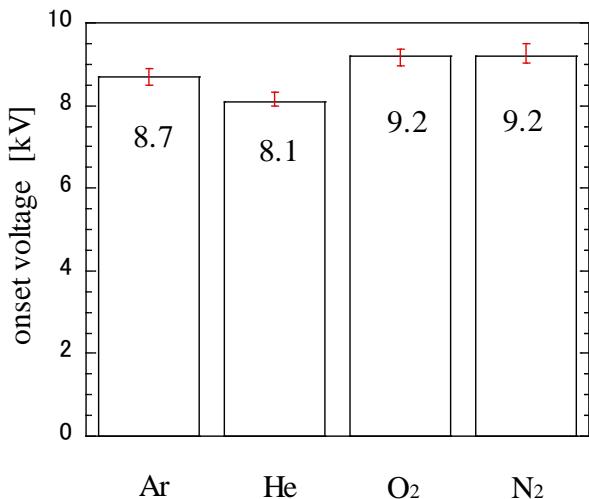


Figure 1.9 The relationship between gas sources and initiation discharge voltage

#### 1.5 結言

本研究では、主に先行研究で提案したスラグフロー方式を採用した。スラグフローシステムは、従来の気体・液体環境下でプラズマを生成する方法と比較して、均一で連続した反応場を提供することができる。そのため、このシステムを様々な反応プロセスに適用することで、新たなアプリケーションを創出し、その利点を検証することができる。本研究では、本システムを金属酸化物ナノ粒子の合成に適用した。反応機構や実験因子の影響について検討した。

---

## References

1. Hojnik, N.; Cvelbar, U.; Tavcar-Kalcher, G.; Walsh, J.; Križaj, I., Mycotoxin Decontamination of Food: Cold Atmospheric Pressure Plasma versus “Classic” Decontamination. *Toxins* **2017**, *9*, 151.
2. Hodgson, P. E., *Nuclear reactions and nuclear structure*. Clarendon Press Oxford: 1971; Vol. 426.
3. Brown, S. C., Basic data of plasma physics: The fundamental data on electrical discharges in gases. MIT Press, **1966**.
4. Lieberman, M. A.; Lichtenberg, A. J., *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley & Sons: 2005.
5. Nehra, V.; Kumar, A.; Dwivedi, H., Atmospheric non-thermal plasma sources. *International Journal of Engineering* **2008**, *2* (1), 53-68.
6. Horikoshi, S.; Serpone, N., In-liquid plasma: a novel tool in the fabrication of nanomaterials and in the treatment of wastewaters. *RSC Advances* **2017**, *7*, 47196-47218.
7. Conrads, H.; Schmidt, M., Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Science and Technology* **2000**, *9* (4), 441.
8. Boulos, M. I., Thermal plasma processing. *IEEE transactions on Plasma Science* **1991**, *19* (6), 1078-1089.
9. Gleizes, A.; Gonzalez, J.-J.; Freton, P., Thermal plasma modelling. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2005**, *38* (9), R153.
10. Gomez, E.; Rani, D. A.; Cheeseman, C.; Deegan, D.; Wise, M.; Boccaccini, A., Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review. *Journal of hazardous materials* **2009**, *161* (2-3), 614-626.
11. Lu, X.; Yan, P.; Ren, C.; Shao, T., Review on atmospheric pressure pulsed DC discharge. *SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica* **2011**, *41* (7), 801-815.
12. Chizoba Ekezie, F.-G.; Sun, D.-W.; Cheng, J.-H., A review on recent advances in cold plasma technology for the food industry: Current applications and future trends. *Trends in Food Science & Technology* **2017**, *69*, 46-58.
13. Yamada, M.; Machmudah, S.; Kanda, H.; Goto, M., Nonthermal Atmospheric Pressure Plasma for Methylene Blue Dye Decolorization by Using Slug Flow Reactor System. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2020**, 1-16.
14. Guo, H.; Li, Z.; Zhang, Y.; Jiang, N.; Wang, H.; Li, J., Degradation of chloramphenicol by pulsed discharge plasma with heterogeneous Fenton process using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites. *Separation and Purification Technology* **2020**, *253*, 117540.
15. Guo, H.; Jiang, N.; Wang, H.; Shang, K.; Lu, N.; Li, J.; Wu, Y., Enhanced catalytic performance of graphene-TiO<sub>2</sub> nanocomposites for synergistic degradation of fluoroquinolone antibiotic in pulsed discharge plasma system. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *248*, 552-566.
16. Shao, T.; Zhang, C.; Long, K.; Zhang, D.; Wang, J.; Yan, P.; Zhou, Y., Surface modification of polyimide films using unipolar nanosecond-pulse DBD in atmospheric air. *Applied Surface Science* **2010**, *256* (12), 3888-3894.
17. Pankaj, S. K.; Keener, K. M., Cold plasma: background, applications and current trends. *Current Opinion in Food Science* **2017**, *16*, 49-52.

- 
18. Tu, X.; Gallon, H. J.; Twigg, M. V.; Gorry, P. A.; Whitehead, J. C., Dry reforming of methane over a Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a coaxial dielectric barrier discharge reactor. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2011**, *44* (27), 274007.
19. Dasan, B. G.; Onal-Ulusoy, B.; Pawlat, J.; Diatczyk, J.; Sen, Y.; Mutlu, M., A new and simple approach for decontamination of food contact surfaces with gliding arc discharge atmospheric non-thermal plasma. *Food and Bioprocess Technology* **2017**, *10* (4), 650-661.
20. Sarangapani, C.; O'Toole, G.; Cullen, P.; Bourke, P., Atmospheric cold plasma dissipation efficiency of agrochemicals on blueberries. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* **2017**, *44*, 235-241.
21. Yavuz, Ö.; Saka, C., Surface modification with cold plasma application on kaolin and its effects on the adsorption of methylene blue. *Applied Clay Science* **2013**, *85*, 96-102.
22. Ren, C.-S.; Wang, K.; Nie, Q.-Y.; Wang, D.-Z.; Guo, S.-H., Surface modification of PE film by DBD plasma in air. *Applied surface science* **2008**, *255* (5), 3421-3425.
23. Chan, C. M., *Polymer surface modification and characterization*. The Institutional Repository of The Hongkong University of Sci. Tech.1993.
24. Shen, W.; Li, Z.; Liu, Y., Surface chemical functional groups modification of porous carbon. *Recent Patents on Chemical Engineering* **2008**, *1* (1), 27-40.
25. Desmet, T.; Morent, R.; De Geyter, N.; Leys, C.; Schacht, E.; Dubruel, P., Nonthermal plasma technology as a versatile strategy for polymeric biomaterials surface modification: a review. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (9), 2351-2378.
26. Wen, Y.; Shen, C.; Ni, Y.; Tong, S.; Yu, F., Glow discharge plasma in water: a green approach to enhancing ability of chitosan for dye removal. *Journal of hazardous materials* **2012**, *201*, 162-169.
27. Nijdam, S.; van Veldhuizen, E.; Bruggeman, P.; Ebert, U., An Introduction to Nonequilibrium Plasmas at Atmospheric Pressure. In *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*, pp 1-44.
28. Diono, W.; Machmudah, S.; Kanda, H.; Zhao, Y.; Goto, M., Pulsed Discharge Plasma in High-Pressure Environment for Water Pollutant Degradation and Nanoparticle Synthesis. *Plasma* **2021**, *4* (2), 309-331.
29. Zeghioud, H.; Nguyen-Tri, P.; Khezami, L.; Amrane, A.; Assadi, A. A., Review on discharge Plasma for water treatment: mechanism, reactor geometries, active species and combined processes. *Journal of Water Process Engineering* **2020**, *38*, 101664.
30. Cao, Y.; Qu, G.; Li, T.; Jiang, N.; Wang, T., Review on reactive species in water treatment using electrical discharge plasma: formation, measurement, mechanisms and mass transfer. *Plasma Science and Technology* **2018**, *20* (10), 103001.
31. Kanazawa, S.; Kawano, H.; Watanabe, S.; Furuki, T.; Akamine, S.; Ichiki, R.; Ohkubo, T.; Kocik, M.; Mizeraczyk, J., Observation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of a liquid. *Plasma Sources Science and Technology* **2011**, *20* (3), 034010.
32. Marotta, E.; Schiornlin, M.; Ren, X.; Rea, M.; Paradisi, C., Advanced oxidation process for degradation of aqueous phenol in a dielectric barrier discharge reactor. *Plasma Processes and Polymers* **2011**, *8* (9), 867-875.
33. Rong, S.-P.; Sun, Y.-B.; Zhao, Z.-H., Degradation of sulfadiazine antibiotics by water falling film dielectric barrier discharge. *Chinese Chemical Letters* **2014**, *25* (1), 187-192.
34. Rahimpour, M.; Taghvaei, H.; Zafarnak, S.; Rahimpour, M. R.; Raeissi, S., Post-discharge

- 
- DBD plasma treatment for degradation of organic dye in water: A comparison with different plasma operation methods. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2019**, *7* (4), 103220.
35. Xin, Y.-Y.; Zhou, L.; Ma, K.-k.; Lee, J.; Qazi, H.; Li, H.-P.; Bao, C.-Y.; Zhou, Y.-X., Removal of bromoamine acid in dye wastewater by gas-liquid plasma: The role of ozone and hydroxyl radical. *Journal of Water Process Engineering* **2020**, *37*, 101457.
36. Nau-Hix, C.; Holsen, T. M.; Thagard, S. M., Influence of solution electrical conductivity and ionic composition on the performance of a gas-liquid pulsed spark discharge reactor for water treatment. *Journal of Applied Physics* **2021**, *130* (12), 123301.
37. Corella Puertas, E.; Peyot, M.-L.; Pineda, M.; Volk, K.; Coulombe, S.; Yargeau, V., Degradation of diatrizoate in a pin-to-liquid plasma reactor, its transformation products and their residual toxicity. *Science of The Total Environment* **2021**, *782*, 146895.
38. Wang, X.; Luo, J.; Huang, Y.; Mei, J.; Chen, Y., Degradation of pharmaceutical contaminants by bubbling gas phase surface discharge plasma combined with gC 3 N 4 photocatalysis. *Environmental Science: Water Research & Technology* **2021**, *7* (3), 610-621.
39. Nguyen, L. N.; Lamichhane, P.; Choi, E. H.; Lee, G. J., Structural and Optical Sensing Properties of Nonthermal Atmospheric Plasma-Synthesized Polyethylene Glycol-Functionalized Gold Nanoparticles. *Nanomaterials* **2021**, *11* (7), 1678.
40. Lin, L.; Ma, X.; Li, S.; Wouters, M.; Hessel, V., Plasma-electrochemical synthesis of europium doped cerium oxide nanoparticles. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2019**, *13* (3), 501-510.
41. Shen, J.; Zhang, H.; Xu, Z.; Zhang, Z.; Cheng, C.; Ni, G.; Lan, Y.; Meng, Y.; Xia, W.; Chu, P. K., Preferential production of reactive species and bactericidal efficacy of gas-liquid plasma discharge. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *362*, 402-412.
42. Sato, K.; Yasuoka, K., Pulsed Discharge Development in Oxygen, Argon, and Helium Bubbles in Water. *IEEE Transactions on Plasma Science* **2008**, *36* (4), 1144-1145.
43. Tachibana, K.; Takekata, Y.; Mizumoto, Y.; Motomura, H.; Jinno, M., Analysis of a pulsed discharge within single bubbles in water under synchronized conditions. *Plasma Sources Science and Technology* **2011**, *20* (3), 034005.
44. Diono, W.; Mano, K.; Hayashi, Y.; Yamada, M.; Takahashi, S.; Takada, N.; Kanda, H.; Goto, M., Atmospheric-pressure pulsed discharge plasma in capillary slug flow system for dye decomposition. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* **2018**, *135*.
45. Mano, K.; Hayashi, Y.; Yamada, M.; Takahashi, S.; Takada, N.; Kanda, H.; Goto, M., Atmospheric-pressure pulsed discharge plasma in capillary slug flow system for dye decomposition. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification* **2019**, *135*, 133-140.
46. Yamada, M.; Takahashi, S.; Wahyudiono; Takada, N.; Kanda, H.; Goto, M., Synthesis of silver nanoparticles by atmospheric-pressure pulsed discharge plasma in a slug flow system. *Japanese Journal of Applied Physics* **2019**, *58* (1), 016001.
47. Joshi, R. P.; Thagard, S. M., Streamer-like electrical discharges in water: Part I. Fundamental mechanisms. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2013**, *33* (1), 1-15.

---

## 2 スラグフローシステムでの大気圧パルス放電プラズマによる金属酸化物ナノ粒子の合成

### 2.1 緒言

#### 2.1.1 金属酸化物ナノ粒子

金属酸化物ナノ粒子は、粒子径をナノスケールまで小さくすると、その性質が大きく変化する<sup>1</sup>。金属酸化物ナノ粒子は、高密度で表面のエッジやコーナーが限られているため、ユニークな化学的・物理的特性を有しており、その特性は粒径に依存することも確認されている<sup>2</sup>。金属酸化物ナノ粒子のサイズが小さくなると、表面および界面原子の数が増え、ひずみや応力が発生し、それに伴って構造的な摂動が生じる<sup>3</sup>。また、磁気、光学、電気などの特性は、ナノ粒子のサイズに依存することがある<sup>4</sup>。特に、非常に小さなナノ粒子は、異常な構造乱れを含み、物性を大きく変化させることが分かっている<sup>5</sup>。

金属酸化物ナノ粒子は、その高い表面積とサイズ依存性の特性から、触媒、センサー、光学、医療、電子材料など、幅広い分野でさまざまな応用がなされている<sup>1, 6-7</sup>。Allahverdiyev ら<sup>8</sup>は、 $TiO_2$  および  $Ag_2O$  ナノ粒子が薬剤耐性菌やリーシュマニア寄生虫に対して優れた抗菌活性を示すことを報告している。また、Teja ら<sup>9</sup>は、磁性酸化鉄ナノ粒子の触媒作用と生物医学の分野での応用についてレビューしている。

#### 2.1.1.1 酸化セリウムナノ粒子

セリウムは希少金属の一つであり、幅広い用途への応用が期待されている<sup>10</sup>。セリウムは、 $Ce^{4+}$  と  $Ce^{3+}$  という 2 つの安定した酸化状態を持ち、電子軌道は空または一部で占められている<sup>11</sup>。 $Ce^{4+}$  と  $Ce^{3+}$  の酸化還元サイクルの切り替えによって、酸素を放出したり取り込んだりできるため、酸化セリウムナノ粒子は、高い酸素貯蔵能力という重要な特性を持つ<sup>12</sup>。そのため、酸化セリウムナノ粒子は、抗酸化剤<sup>13</sup>、触媒活性<sup>14-16</sup>として、医学・生物学の分野で広く応用されている。セリアのバンドギャップエネルギーは 3.2 eV であり、紫外線に敏感な光触媒である<sup>17</sup>。二酸化セリウム ( $CeO_2$ ) ナノ材料も光起電力反応を示すが、これはナノメートルサイズの粒子サイズに直接由来するものである。この材料は、優れた熱安定性、大きな細孔容積、高い表面積を有しており<sup>18-20</sup>、合成後にテクスチャーと機械的完全性を維持しながら容易にドープすることができる<sup>21</sup>。多くの研究により、 $CeO_2$  ナノ粒子およびドープされた  $CeO_2$  ナノ材料が光触媒および太陽電池において可能性を示すことが報告されている<sup>22-27</sup>。

#### 2.1.1.2 酸化マグネシウムナノ粒子

酸化マグネシウム ( $MgO$ ) は、広いバンドギャップ<sup>28</sup>を持ち、環境に優しく、経済的に実現可能で、工業的にも重要な無機材料である<sup>29</sup>。酸化マグネシウムは、高いイオン特性、単純な化学量論、結晶構造、表面構造欠陥<sup>30</sup>といった固有の特性により研究してきた。 $MgO$  ナノ粒子は、安定性、耐食性<sup>31</sup>、屈折率<sup>32</sup>、熱伝導率、耐誘電率、物理的強度<sup>33</sup>などにおいて優れた物理化学的挙動を示す。そのため、 $MgO$  ナノ粒子は、触媒作用<sup>34</sup>、半導体材料、電気化学バイオセンサー、耐火物、吸着剤<sup>32, 35</sup>など、さまざまな用途に応用されている。また、酸化マグネシウムの薄膜は、紫外線検出器<sup>36</sup>、ヒートスピレッダー<sup>37-38</sup>に使用されることが報告されている。また、 $Mg^{2+}$  イオンはエビ

---

キタスで生物に必須であり、骨再生にも生物活性を示す<sup>39</sup>。したがって、MgO ナノ粒子は、胸焼け、胃痛の緩和、骨再生、腫瘍治療、抗菌剤など、医療にも用いられています<sup>30, 40-41</sup>。Tangl ら<sup>42</sup>は、MgO ナノ粒子が *Lactobacillus plantarum* に対して優れた抗菌活性を示すことを報告した。

### 2. 1. 1. 3 酸化亜鉛ナノ粒子

酸化亜鉛 (ZnO) は、3.3eV という広いバンドギャップ、室温で 60meV という高い励起子結合エネルギー<sup>43</sup>、天然の n 型電気伝導性<sup>44</sup>を持つ有望な無機材料として知られています。ZnO は、光学、化学センシング、半導体、電気伝導性において優れた挙動を示す<sup>45</sup>。また、Zn-O の強いイオン結合により、ZnO は長寿命、高選択性、耐熱性を有する<sup>46</sup>。そのため、レーザーダイオード<sup>47</sup>、トランジスタ<sup>48</sup>、蛍光体<sup>49</sup>、圧電トランス<sup>50</sup>など、さまざまな用途に使用されている。粒子径をナノメートル領域まで小さくすると、比表面積が増加し、粒子表面の反応性が高まるため、ZnO ナノ粒子は高い触媒特性、高い光化学特性、魅力的な抗菌特性を示す<sup>51</sup>。また、その生体親和性、生体適合性<sup>52</sup>から、食品産業や医療分野での抗菌剤としても利用されている<sup>53</sup>。Padmavathy ら<sup>46</sup>は、ZnO ナノ粒子が大きな抗菌活性を持ち、粒径が小さくなるにつれて殺菌効果が高まることを報告している。

### 2. 1. 2 金属酸化物ナノ粒子の従来の合成法

現在、金属酸化物ナノ粒子を合成する方法としては、主に水熱法<sup>54-58</sup>、化学沈殿法<sup>59-60</sup>、ゾルゲル法<sup>61-63</sup>、ソルボサーマル法<sup>64</sup>、マイクロ波法<sup>65</sup>、熱加水分解法<sup>66</sup>がある。しかし、これらの方法は、通常、長い反応時間と複雑な工程を必要とする。Gnanam ら<sup>67</sup>は、水熱法による CeO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成に成功し、150°Cで 10 時間反応させたと報告している。また、ゾルゲル法では、1 時間の攪拌、水浴での加熱、4 時間の攪拌、4 時間の焼成という工程が必要であり、有機溶媒や配位子が常に必要で、環境負荷や運転コストが増大する。また、処理能力もタンクリアクターによって制限されることが多い。

### 2. 1. 3 低温プラズマを使った金属酸化物ナノ粒子の合成

コールドプラズマ技術は、高度な酸化プロセスであり、高い反応性を持つ活性種をその場で生成する。コールドプラズマを用いたナノ粒子合成は、本質的に溶媒や配位子を必要としないため、高純度のナノ結晶を合成することが可能である<sup>68</sup>。また、コールドプラズマの過程で、電子はプラズマに浸されたナノ材料をマイナスに帯電させ、ナノ粒子の凝集を防ぐため、サイズ分布の狭いナノ粒子を合成することができる<sup>68</sup>。電子が分子や原子と衝突することで、反応性の高い成長前駆体が生成され、大きく不可逆的なナノ粒子成長プロセスにつながるため、ナノ粒子を化学平衡から大きく離して成長させ、ドーパントを効率的に含有させることができる<sup>68</sup>。

### 2. 1. 4 本研究の目的

本研究では、パルス放電プラズマを用いたスラグフローシステムを活用し、大気圧

---

条件下で金属酸化物ナノ粒子の合成を行い、簡便かつ連続的で環境に優しいプロセスを提供する。硝酸セリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛の水溶液をフィードとして、それぞれ二酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛のナノ粒子を合成するのに使用する。生成物は異なる方法で特性評価を行う。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 実験材料

硝酸セリウム (III) ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ )、塩化マグネシウム ( $\text{MgCl}_2$ ) (、塩化亜鉛 ( $\text{ZnCl}_2$ )、デンプンおよび蒸留水は和光純薬工業株式会社から購入した。アルゴン(純度 99.99% 以上) は、十合刈谷酸素株式会社から購入した。この研究で使用されたすべての化学物質は、さらに精製することなく、受け取ったまま使用された。 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、および  $\text{ZnCl}_2$  の 1mmol/L をそれぞれ供給溶液として使用した。酸化セリウムナノ粒子を合成する際の安定剤として、0.1 wt% のデンプンを供給液に添加した。

### 2.2.2 実験方法

図 2.1 に、スラグフローシステムを用いた大気圧パルス放電プラズマによる金属酸化物ナノ粒子合成の模式図を示す。スラグフローシステムは、銀ナノ粒子<sup>69</sup>や金ナノ粒子<sup>70</sup>の合成で報告されている。スラグフロー反応器として直管キャビラリーチューブ (120 mm × 2.0 mm i. d., 富士理化工業株式会社, FPT-300) を用い、プラズマ状態の気泡の滞留時間を約 3 秒とした。ガラス管の外面に幅 10 mm の銅 (Cu) 板を電極として取り付けた。高電圧電極とアース電極を配置し、隣接する電極間の距離は約 25mm であった。高速液体クロマトグラフポンプ (LC-10AD、島津製作所) を用いて供給液を系内に導入し、ガス流量計 (RK-1250、コフロックインスツルメンツ) からアルゴンガスを T 型ジャンクション (SS-200-3, Swagelok) を介して同時に系内に導入した。高電圧は AC 電源 (TE-HVP1510K300-NP、玉置電機株式会社) から供給された。システムの電圧と電流は、オシロスコープ (TDS2024C, Tektronix Inc.、OR、USA) を用いて観察した。

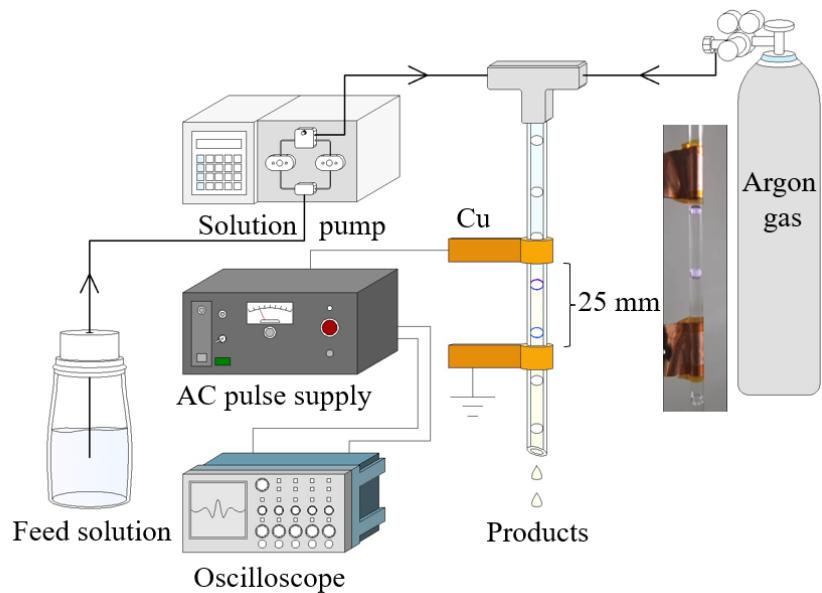


Figure 2.1 Apparatus scheme of synthesizing metal oxide nanoparticles by atmospheric-pressure pulsed discharge plasma

直管キャビラリーガラス管内で気泡を発生させ、ガスと供給液の流量を変化させることで調整した。供給液の流量は約 1.5mL/min、アルゴンガスの流量は約 0.15mL/min であった。システムの電源は、10.0kV (ピーク・トゥ・ピーク) の高電圧で供給した。交流パルス電源は、外側のガラス管に取り付けられた銅板を通して装置内に導入し、プラズマを発生させた。電圧と電流の放電波形を図 2.2 に示す。

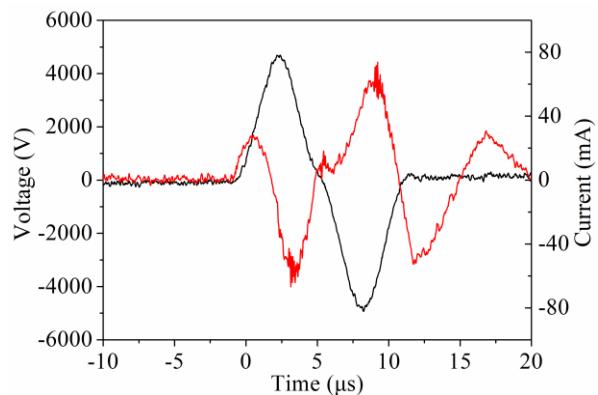


Figure 2.2 Voltage (black) and current (red) discharge waveforms

### 2.2.3 分析方法

#### Ultraviolet-visible spectrophotometer (UV-vis)

UV-vis は、セル内の試料に紫外可視領域の光を照射して得られる吸収スペクトルをもとに、定性・定量分析を行う方法である。紫外可視光を吸収した原子や分子は、電子的な励起を受け、より高いエネルギー状態になる。原子や分子が吸収する光の波長から、原子や分子の化学構造を特定することができる<sup>60</sup>。その結果は吸光度または透過率で表され、吸光度 A は Bouguer-Lambert-Beer の法則に基づく以下の式で算出

---

することができる<sup>71</sup>：

$$A = -\log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

ここで、 $I_0$  は入射光強度、 $I$  は透過光強度をそれぞれ示す。

本研究では、異なる金属酸化物ナノ粒子を含む製品溶液を石英セルに入れ、紫外可視分光光度計 (V-550、日本分光) を用いて測定する。試料は、紫外可視スペクトルの特徴的なピークにしたがって定性的に分析される。

#### Transmission electron microscope (TEM)

TEM は通常、均一な電流密度の電子ビームを薄い試料に照射して、試料の微細構造を観察する。電子は電子銃やフィラメントで放出され、静電板で加速されて最終電圧に達し、コンデンサーレンズ系に入射する。レンズシステムにより、試料の背後の電子強度分布が蛍光スクリーンに結像される<sup>72</sup>。

本研究では、製品溶液を銅メッシュグリッド NP-C15 (大建商事株式会社) 上に直接滴下して試料を作製する。この試料を透過型電子顕微鏡 (JEM-2100Plus、日本電子株式会社) を用いて、加速電圧 200kV で特性評価を行う。ナノ粒子のサイズ分布は、Nano Measurer ソフトウェア (Fudan Univ., Fudan, China) を用いて、複数の TEM 画像から 300 以上のナノ粒子を測定することで得られる。TEM 像では、試料のモルフォロジー、成長パターン、結晶分布が観察される。

#### High resolution transmission electron microscope (HRTEM)

HRTEM は、原子スケールでの材料の結晶構造や格子欠陥の解析に効果的かつ広く使用されている<sup>73</sup>。HRTEM の内部で行われる選択領域電子回折 (SAED) は、特定の選択領域における物質の結晶構造の回折パターンを示す<sup>74</sup>。本研究では、高分解能透過型電子顕微鏡 (JEM-2100F、日本電子株式会社) から得られた HRTEM 画像と SAED パターンを用いて、ナノ粒子の結晶構造を調べた。結晶の格子間隔や原子像が観察できる。

#### Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

EDS は、試料の元素分析または化学的特性評価のための方法です。元素はそれぞれ固有の原子構造を持っており、その電磁波放射スペクトルには固有のピークが存在する。試料に電子ビームを照射すると、試料から特徴的な X 線が放出され、エネルギー分散型分光器によって測定することができる。X 線の特性エネルギーにより、試料の元素組成を測定することができる<sup>75</sup>。本研究では、TEM (JEM-2100F、日本電子株式会社) に設置したエネルギー分散型 X 線分光器 (JEOL, JED-2300T & Gatan, GIF Quantum ER) を用いて、金属酸化物ナノ粒子の元素組成を分析した。

## 2. 3 結果と考察

### 2. 3. 1 酸化セリウムナノ粒子のキャラクタリゼーション

図 2.3 に示すように、プラズマ処理により酸化セリウムナノ粒子を含む黄色い溶液が得られ、この溶液にレーザー光を照射するとティンダル効果が観測されたことから、コロイド粒子が十分に分散していることがわかった<sup>76</sup>。

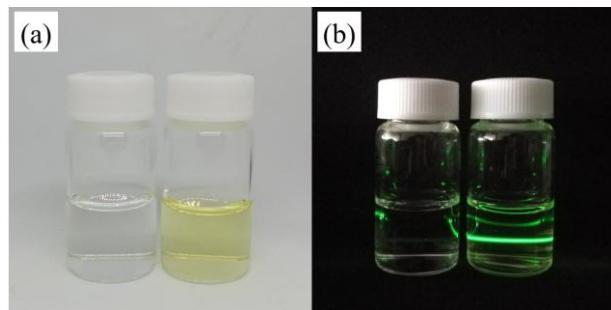


Figure 2.3 Photographs of feed solution (left) and product solution (right): (a) room lighting; (b) Tyndall effect in solutions

図 2.4 は、パルス放電プラズマを用いてスラグフローシステムで合成された酸化セリウムナノ粒子の EDS 元素マップである。元素マップから Ce と O が検出され、酸化セリウムナノ粒子がスラグフローシステム内のプラズマ誘起反応により生成されたことがわかる。図 2.5 は、安定剤として 0.1wt% のデンプンを用いて合成した酸化セリウムナノ粒子の TEM 画像である。ナノ粒子は均一で微小であり、平均サイズは約 3.4 nm であった。

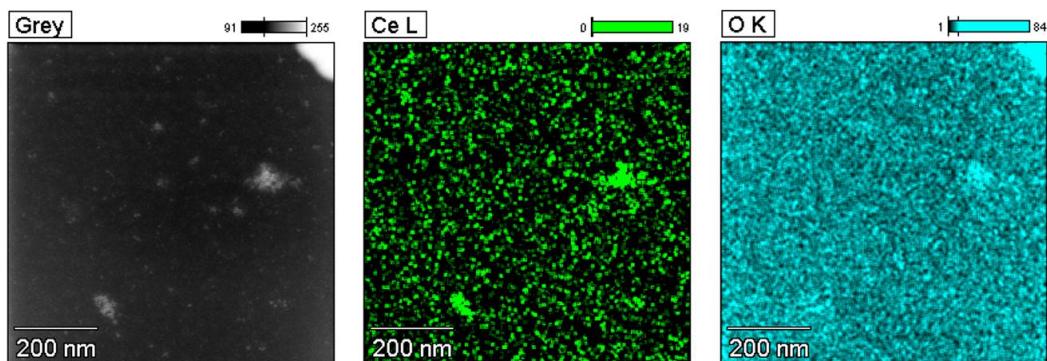


Figure 2.4 EDS mapping images of cerium oxide nanoparticles for cerium and oxygen

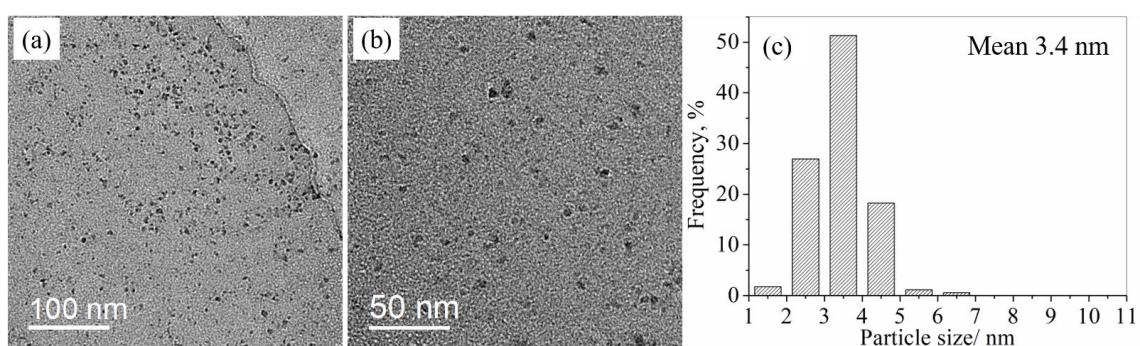


Figure 2.5 (a), (b) TEM images (c) particle size distributions of cerium oxide nanoparticles

酸化セリウムナノ粒子の結晶構造は、HRTEM 像 (図 2.6 a) と SAED パターン (図 2.6 b) を得ることによって調べた。HRTEM 像から求めたナノ粒子の格子間隔は 0.31 nm であった。Verma ら<sup>77</sup>によると、0.31 nm の間隔は立方体の  $\text{CeO}_2$  の (111) 面に相当する。また、Balaji ら<sup>27</sup>は、0.31 nm のフリンジ間隔を  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の (111) 面に起因

するとしている。図 2.6 b からわかるように、ナノ粒子の SAED パターンは、 $\text{CeO}_2$  の (111)、(220)、(311) 面に対応する 3 つの回折環を示した。

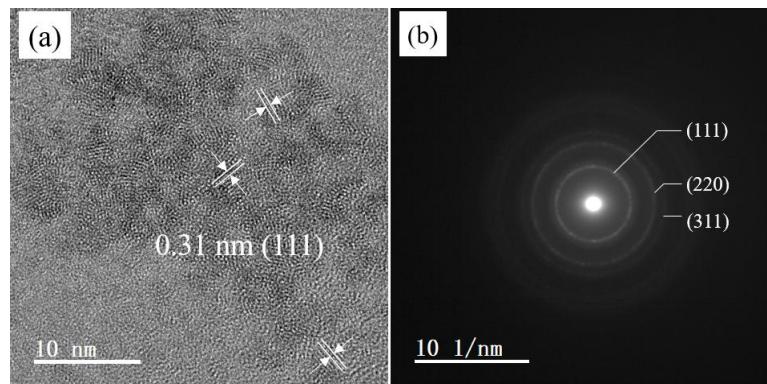


Figure 2.6 (a) HRTEM image and (b) SAED pattern of cerium oxide nanoparticles synthesized with starch as stabilizer

図 2.7 にプラズマ処理後の原料液と生成物の UV-vis スペクトルを示す。デンプン添加による干渉を排除するため、0.1wt%デンプン溶液も分析した。デンプン以外の試料は、約 250nm と 300nm に吸光度ピークを示した。Wang ら<sup>78</sup>は、250nm 付近と 300nm 付近の吸光度ピークは、 $\text{CeO}_2$  中の  $0^{2-}$ (2p)軌道から  $\text{Ce}^{4+}$ (4f)軌道への電荷移動遷移によるものと報告している。Babitha ら<sup>12</sup>も、250nm と 340nm に同様のピークを報告している。ピーク位置の違いは、粒子径の違いに起因すると考えられる。Yin ら<sup>79</sup>は、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子のサイズが小さくなると、吸収ピークがブルーシフトすることを報告している。生成物はより高い吸光度強度を示し、その中に  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子が存在することを示している。 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の吸光度ピーク強度は、添加した安定剤の添加により増加し、安定剤の添加は、本研究のシステムにおいて  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の生成に有用であることを示している。

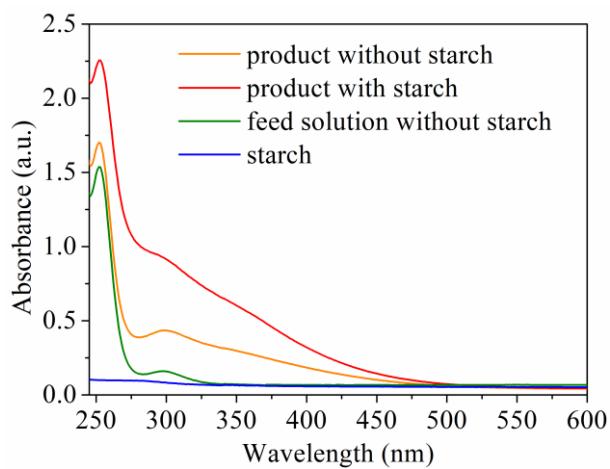


Figure 2.7 UV-vis spectra of feed solution and solution products containing  $\text{CeO}_2$  nanoparticles

### 2.3.2 酸化マグネシウムナノ粒子のキャラクタリゼーション

供給液には安定剤を含まない 1 mmol/L の  $MgCl_2$  を用い、プラズマ処理後の生成物を特性解析に供した。図 2.8 に示すように、倍率を変えた TEM 画像でも微小なナノ粒子が観察された。図 2.9 の EDS スペクトルの結果によると、Mg に対応するピークが明確に観察された。また、元素マップでも Mg と O が検出されており、パルス放電プラズマによるスラグフローシステムで酸化マグネシウムのナノ粒子が生成されたことがわかる。

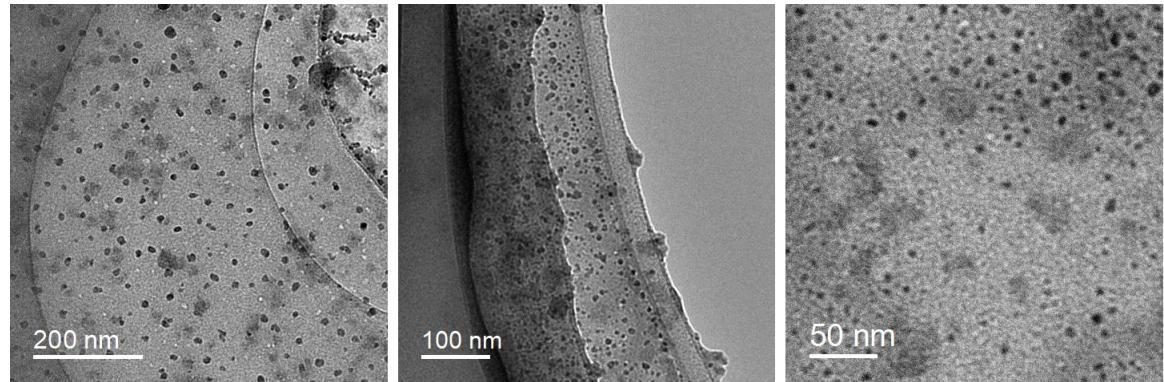


Figure 2.8 TEM images of  $MgO$  nanoparticles

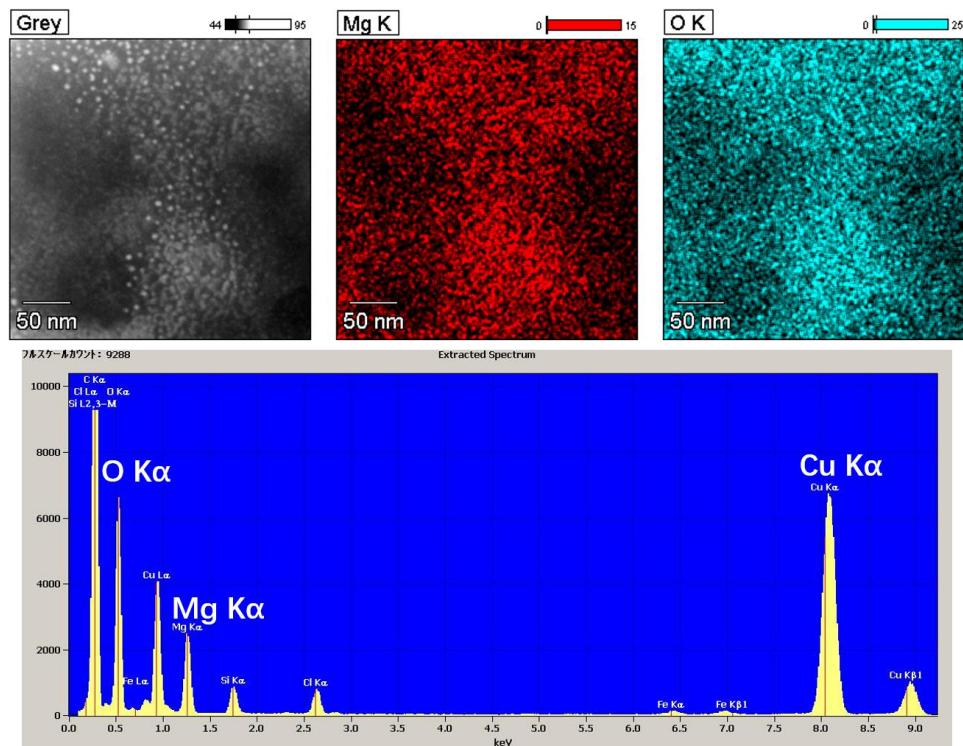


Figure 2.9 Grey TEM image of  $MgO$  nanoparticles with the corresponding EDS mapping images and spectrum

図 2.10 に示すように、 $MgO$  ナノ粒子の HRTEM イメージと SAED パターンを得ることで、 $MgO$  ナノ粒子の結晶構造を調べた。HRTEM イメージから測定したところ、 $MgO$  ナノ粒子の格子間隔は 0.25 nm であり、 $MgO$  の (111) 面に相当する<sup>80</sup>。Peng ら<sup>81</sup>

も、格子間隔 0.245 nm が MgO の(111)面によく一致することを報告している。SAED パターンに示すように、内側から外側に向かう回折リングは、MgO の(111)回折と(200)回折に対応している。

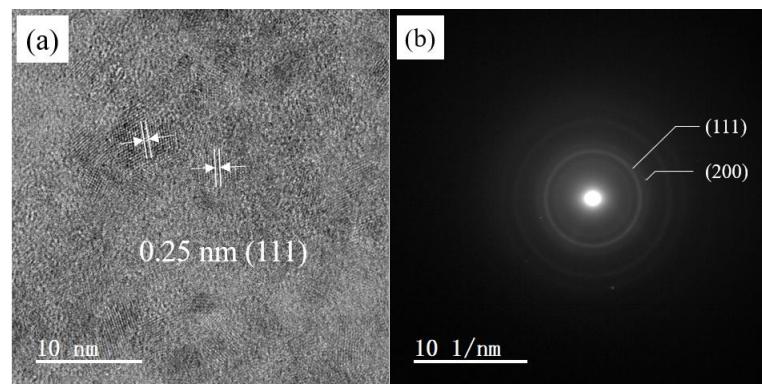


Figure 2.10 (a) HRTEM image and (b) SAED pattern of MgO nanoparticles

### 2.3.3 酸化亜鉛ナノ粒子のキャラクタリゼーション

安定剤を含まない 1 mmol/L の  $ZnCl_2$  を供給液として使用し、プラズマ処理後のプロダクトを特性分析に供した。図 2.11 に示すように、プロダクトの形態を TEM で調べた。TEM 像には立方体のナノ粒子が観察されたが、安定剤なしではナノ粒子は不均一であった。また、アモルファス状のフレークが発生した。この製品の元素組成を EDS で分析した。図 2.12 に示すように、Zn に対応するピークが明瞭に観察された。また、元素マップには Zn と O も検出され、スラグフロー方式のパルス放電プラズマにより酸化亜鉛ナノ粒子が生成されたことがわかる。

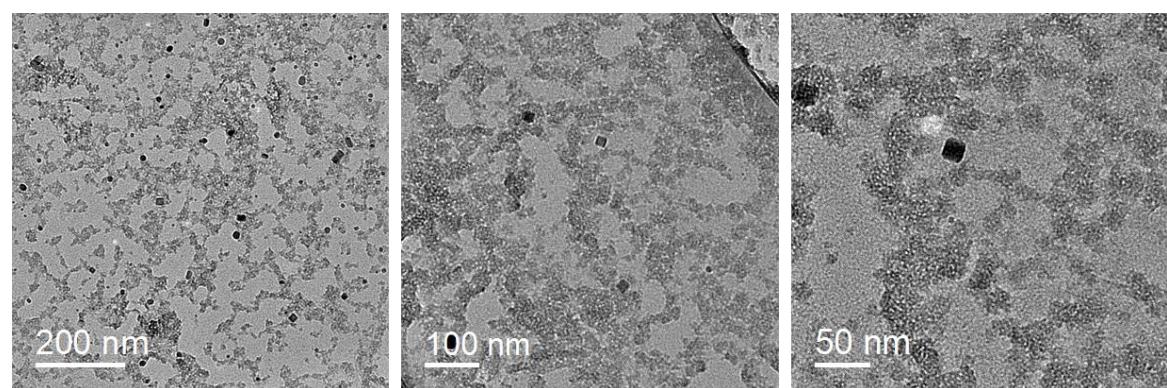


Figure 2.11 TEM images of ZnO nanoparticles

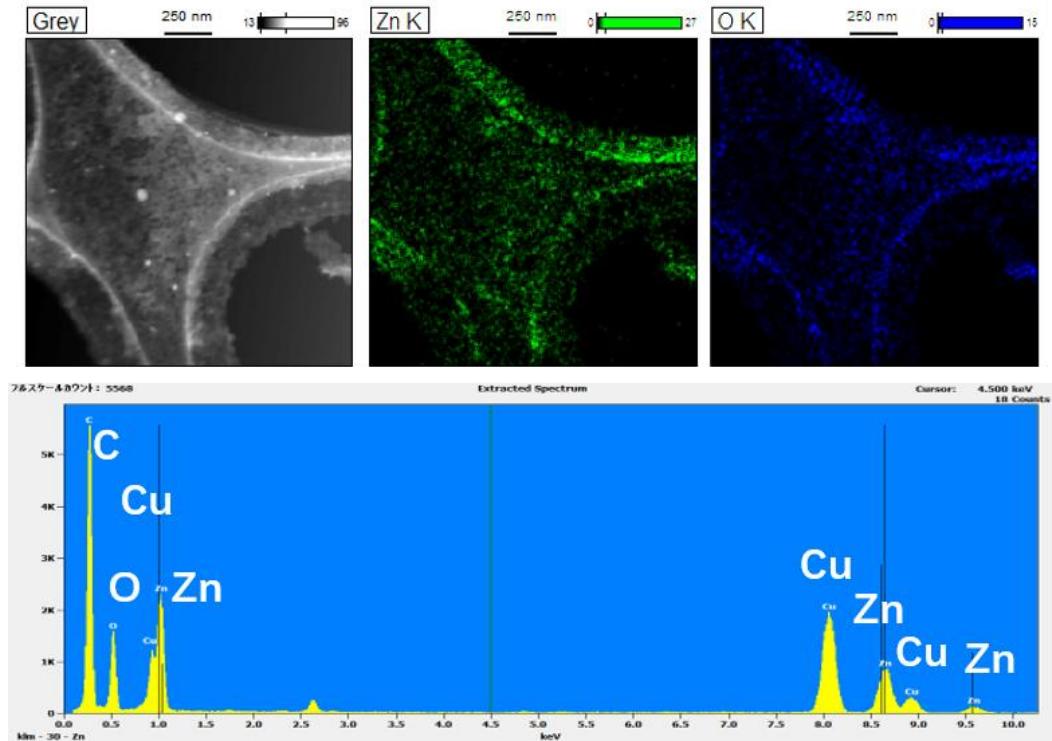


Figure 2.12 Grey TEM image of ZnO nanoparticles with the corresponding EDS mapping images and spectrum

Princ ら<sup>82</sup>は、熱力学的非平衡条件下でポテンシャルエネルギーを持つ化学反応種が形成され、Zn 前駆体と容易に相互作用し、ナノ粒子やナノワイヤを生成する反応を開始することができるとレビューした。Zhang ら<sup>83</sup>は、空気誘電体バリア放電で発生するコールドプラズマを用いて、比表面積の大きな ZnO ナノシート集合膜の合成に成功したことを報告している。Ananth ら<sup>84</sup>は、ソフトジェットプラズマアシストによる ZnO ナノ材料の合成法を報告し、多様な表面形状を示すことを報告した。Shutov ら<sup>85</sup>は、六角形の結晶を持つ ZnO 粉末を合成するためのプラズマ-ソリューションシステムを提案した。

## 2.4 結言

本研究では、硝酸セリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛の各水溶液を供給液として、大気圧条件下的気液パルス放電プラズマを用いたスラグフローシステムで、対応する金属酸化物ナノ粒子をそれぞれ合成した。従来の方法と比較して、スラグフローシステムは均一で連続的な反応場を提供し、ナノ粒子合成に有益であった。その結果、ガス/液体パルス放電プラズマを用いたスラグフローシステムで、二酸化セリウムナノ粒子、酸化マグネシウムナノ粒子、酸化亜鉛ナノ粒子の合成に成功した。このうち、二酸化セリウムナノ粒子をターゲットプロダクトとして選択し、次章で反応メカニズムやさまざまな実験要因の影響を調査する。

---

## References

1. Mallakpour, S.; Madani, M., A review of current coupling agents for modification of metal oxide nanoparticles. *Progress in Organic Coatings* **2015**, *86*, 194-207.
2. Liu, W.-T., Nanoparticles and their biological and environmental applications. *Journal of bioscience and bioengineering* **2006**, *102* (1), 1-7.
3. Chavali, M. S.; Nikolova, M. P., Metal oxide nanoparticles and their applications in nanotechnology. *SN Applied Sciences* **2019**, *1* (6), 607.
4. Oskam, G., Metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization and application. *Journal of sol-gel science and technology* **2006**, *37* (3), 161-164.
5. Gilbert, B.; Huang, F.; Zhang, H.; Waychunas, G. A.; Banfield, J. F., Nanoparticles: strained and stiff. *Science* **2004**, *305* (5684), 651-654.
6. Fernández-Garcia, M.; RODGRIGUEZ, J. *Metal oxide nanoparticles*; Brookhaven National Lab.(BNL), Upton, NY (United States): 2007.
7. Stoimenov, P. K.; Klinger, R. L.; Marchin, G. L.; Klabunde, K. J., Metal oxide nanoparticles as bactericidal agents. *Langmuir* **2002**, *18* (17), 6679-6686.
8. Allahverdiyev, A. M.; Abamor, E. S.; Bagirova, M.; Rafailovich, M., Antimicrobial effects of TiO<sub>2</sub> and Ag<sub>2</sub>O nanoparticles against drug-resistant bacteria and leishmania parasites. *Future microbiology* **2011**, *6* (8), 933-940.
9. Teja, A. S.; Koh, P.-Y., Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2009**, *55* (1), 22-45.
10. Kyosseva, S. V.; Mc Ginnis, J. F., Cerium oxide nanoparticles as promising ophthalmic therapeutics for the treatment of retinal diseases. *World* **2015**, *1*.
11. Ma, W.; Mashimo, T.; Tamura, S.; Tokuda, M.; Yoda, S.; Tsushida, M.; Koinuma, M.; Kubota, A.; Isobe, H.; Yoshiasa, A., Cerium oxide (CeO<sub>2-x</sub>) nanoparticles with high Ce<sup>3+</sup> proportion synthesized by pulsed plasma in liquid. *Ceramics International* **2020**, *46* (17), 26502-26510.
12. Stetsovych, V.; Pagliuca, F.; Dvořák, F.; Duchoň, T.; Vorokhta, M.; Aulická, M.; Lachnitt, J.; Schernich, S.; Matolínová, I.; Veltruská, K.; Skála, T.; Mazur, D.; Mysliveček, J.; Libuda, J.; Matolín, V., Epitaxial Cubic Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films via Ce–CeO<sub>2</sub> Interfacial Reaction. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4* (6), 866-871.
13. Estevez, A. Y.; Ganesana, M.; Trentini, J. F.; Olson, J. E.; Li, G.; Boateng, Y. O.; Lipps, J. M.; Yablonski, S. E.; Donnelly, W. T.; Leiter, J. C., Antioxidant Enzyme-Mimetic Activity and Neuroprotective Effects of cerium oxide nanoparticles stabilized with various ratios of citric acid and EDTA. *Biomolecules* **2019**, *9* (10), 562.
14. Das, S.; Dowding, J. M.; Klump, K. E.; McGinnis, J. F.; Self, W.; Seal, S., Cerium oxide nanoparticles: applications and prospects in nanomedicine. *Nanomedicine* **2013**, *8* (9), 1483-1508.
15. Hirst, S. M.; Karakoti, A. S.; Tyler, R. D.; Sriranganathan, N.; Seal, S.; Reilly, C. M., Anti-inflammatory Properties of Cerium Oxide Nanoparticles. *Small* **2009**, *5* (24), 2848-2856.
16. Hao, X.; Yoko, A.; Chen, C.; Inoue, K.; Saito, M.; Seong, G.; Takami, S.; Adschiri, T.; Ikuhara, Y., Atomic-Scale Valence State Distribution inside Ultrafine CeO<sub>2</sub> Nanocubes and Its Size Dependence. *Small* **2018**, *14* (42), 1802915.

- 
17. Li, B.; Gu, T.; Ming, T.; Wang, J.; Wang, P.; Wang, J.; Yu, J. C., (Gold Core)@(Ceria Shell) Nanostructures for Plasmon-Enhanced Catalytic Reactions under Visible Light. *ACS Nano* **2014**, 8 (8), 8152-8162.
18. Calvache-Muñoz, J.; Prado, F. A.; Rodríguez-Páez, J. E., Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2017**, 529, 146-159.
19. Caputo, F.; De Nicola, M.; Sienkiewicz, A.; Giovanetti, A.; Bejarano, I.; Licoccia, S.; Traversa, E.; Ghibelli, L., Cerium oxide nanoparticles, combining antioxidant and UV shielding properties, prevent UV-induced cell damage and mutagenesis. *Nanoscale* **2015**, 7 (38), 15643-15656.
20. Dhall, A.; Self, W., Cerium oxide nanoparticles: a brief review of their synthesis methods and biomedical applications. *Antioxidants* **2018**, 7 (8), 97.
21. Corma, A.; Atienzar, P.; Garcia, H.; Chane-Ching, J.-Y., Hierarchically mesostructured doped CeO<sub>2</sub> with potential for solar-cell use. *Nature materials* **2004**, 3 (6), 394-397.
22. Liyanage, A. D.; Perera, S. D.; Tan, K.; Chabal, Y.; Balkus, K. J., Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Y-Doped CeO<sub>2</sub> Nanorods. *ACS Catalysis* **2014**, 4 (2), 577-584.
23. Mittal, M.; Gupta, A.; Pandey, O., Role of oxygen vacancies in Ag/Au doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles for fast photocatalysis. *Solar Energy* **2018**, 165, 206-216.
24. Xu, B.; Yang, H.; Zhang, Q.; Yuan, S.; Xie, A.; Zhang, M.; Ohno, T., Design and Synthesis of Sm, Y, La and Nd-doped CeO<sub>2</sub> with a broom-like hierarchical structure: a photocatalyst with enhanced oxidation performance. *ChemCatChem* **2020**, 12 (9), 2638-2646.
25. Channei, D.; Inceesungvorn, B.; Wetchakun, N.; Ukrinukun, S.; Nattestad, A.; Chen, J.; Phanichphant, S., Photocatalytic degradation of methyl orange by CeO<sub>2</sub> and Fe-doped CeO<sub>2</sub> films under visible light irradiation. *Scientific Reports* **2014**, 4 (1), 1-7.
26. Meng, R.; Feng, X.; Yang, Y.; Lv, X.; Cao, J.; Tang, Y., Cerium-oxide-modified anodes for efficient and UV-stable ZnO-based perovskite solar cells. *ACS applied materials & interfaces* **2019**, 11 (14), 13273-13278.
27. Balaji, S.; Mandal, B. K.; Vinod Kumar Reddy, L.; Sen, D., Biogenic Ceria Nanoparticles (CeO<sub>2</sub> NPs) for Effective Photocatalytic and Cytotoxic Activity. *Bioengineering* **2020**, 7 (1).
28. Al-Gaashani, R.; Radiman, S.; Al-Douri, Y.; Tabet, N.; Daud, A. R., Investigation of the optical properties of Mg(OH)<sub>2</sub> and MgO nanostructures obtained by microwave-assisted methods. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, 521, 71-76.
29. Abinaya, S.; Kavitha, H. P.; Prakash, M.; Muthukrishnaraj, A., Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles and its applications: A review. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* **2021**, 19, 100368.
30. Bindhu, M.; Umadevi, M.; Micheal, M. K.; Arasu, M. V.; Al-Dhabi, N. A., Structural, morphological and optical properties of MgO nanoparticles for antibacterial applications. *Materials Letters* **2016**, 166, 19-22.
31. Shen, Y.; He, L.; Yang, Z.; Xiong, Y., Corrosion behavior of different coatings prepared on the surface of AZ80 magnesium alloy in simulated body fluid. *Journal of Materials Engineering and Performance* **2020**, 29 (3), 1609-1621.
32. Hornak, J.; Trnka, P.; Kadlec, P.; Michal, O.; Mentlík, V.; Šutta, P.; Csányi, G. M.; Tamus, Z. Á., Magnesium oxide nanoparticles: dielectric properties, surface functionalization and

- 
- improvement of epoxy-based composites insulating properties. *Nanomaterials* **2018**, *8* (6), 381.
33. Khalil, K. D.; Bashal, A. H.; Khalafalla, M.; Zaki, A. A., Synthesis, structural, dielectric and optical properties of chitosan-MgO nanocomposite. *Journal of Taibah University for Science* **2020**, *14* (1), 975-983.
34. Lee, E.-K.; Jung, K.-D.; Joo, O.-S.; Shul, Y.-G., Magnesium oxide as an effective catalyst in catalytic wet oxidation of H<sub>2</sub>S to sulfur. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2004**, *82* (2), 241-246.
35. Tang, Z.-X.; Lv, B.-F., MgO nanoparticles as antibacterial agent: preparation and activity. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2014**, *31* (3), 591-601.
36. Yang, C.-C.; Chen, K.-Y.; Yeh, W.-S.; Su, Y.-K.; Wang, Z.-H., Ultraviolet Photodetection Application in Magnesium Indium Oxide Thin Film Transistors via Co-Sputtering Deposition. *Applied Sciences* **2020**, *10* (15), 5128.
37. Idris, M. S.; Subramani, S., Performance of 9.0 W light-emitting diode on various layers of magnesium oxide thin film thermal interface material. *Applied Physics A* **2020**, *126* (8), 1-13.
38. Idris, M. S.; Shanmugan, S.; Devarajan, M.; Maryam, W., Heat transfer enhancement in light-emitting diode packaging employing different molar concentration of magnesium oxide thin films as a heat spreader. *International Journal of Energy Research* **2020**, *44* (12), 9527-9537.
39. Martinez-Boubeta, C.; Balcells, L.; Cristòfol, R.; Sanfeliu, C.; Rodríguez, E.; Weissleder, R.; Lope-Piedrafita, S.; Simeonidis, K.; Angelakeris, M.; Sandiumenge, F.; Calleja, A.; Casas, L.; Monty, C.; Martínez, B., Self-assembled multifunctional Fe/MgO nanospheres for magnetic resonance imaging and hyperthermia. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **2010**, *6* (2), 362-370.
40. Krishnamoorthy, K.; Moon, J. Y.; Hyun, H. B.; Cho, S. K.; Kim, S.-J., Mechanistic investigation on the toxicity of MgO nanoparticles toward cancer cells. *Journal of materials chemistry* **2012**, *22* (47), 24610-24617.
41. Pugazhendhi, A.; Prabhu, R.; Muruganantham, K.; Shanmuganathan, R.; Natarajan, S., Anticancer, antimicrobial and photocatalytic activities of green synthesized magnesium oxide nanoparticles (MgONPs) using aqueous extract of *Sargassum wightii*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **2019**, *190*, 86-97.
42. Tang, Z.-X.; Fang, X.-J.; Zhang, Z.-L.; Zhou, T.; Zhang, X.-Y.; Shi, L.-E., Nanosize MgO as antibacterial agent: preparation and characteristics. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2012**, *29* (4), 775-781.
43. Zhang, Y.; Ram, M. K.; Stefanakos, E. K.; Goswami, D. Y., Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. *Journal of Nanomaterials* **2012**, *2012*.
44. Wellings, J. S.; Chaure, N. B.; Heavens, S. N.; Dharmadasa, I. M., Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (12), 3893-3898.
45. Fan, Z.; Lu, J. G., Zinc oxide nanostructures: synthesis and properties. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **2005**, *5* (10), 1561-1573.
46. Padmavathy, N.; Vijayaraghavan, R., Enhanced bioactivity of ZnO nanoparticles—an antimicrobial study. *Science and technology of advanced materials* **2008**.
47. Lee, S. Y.; Shim, E. S.; Kang, H. S.; Pang, S. S.; Kang, J. S., Fabrication of ZnO thin film

- 
- diode using laser annealing. *Thin Solid Films* **2005**, *473* (1), 31-34.
48. Fortunato, E.; Barquinha, P.; Pimentel, A.; Gonçalves, A.; Marques, A.; Pereira, L.; Martins, R., Recent advances in ZnO transparent thin film transistors. *Thin Solid Films* **2005**, *487* (1), 205-211.
49. Hosono, E.; Fujihara, S.; Kimura, T., Low-temperature deposition of nanocrystalline ZnO phosphor films from neutral ethanolic zinc acetate solutions in the absence of base. *Electrochemical and solid-state letters* **2004**, *7* (4), C49.
50. Look, D. C., Recent advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and Engineering: B* **2001**, *80* (1), 383-387.
51. Sirelkhatim, A.; Mahmud, S.; Seenii, A.; Kaus, N. H. M.; Ann, L. C.; Bakhori, S. K. M.; Hasan, H.; Mohamad, D., Review on zinc oxide nanoparticles: antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-micro letters* **2015**, *7* (3), 219-242.
52. Wang, Z. L.; Song, J., Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. *Science* **2006**, *312* (5771), 242-246.
53. Raghupathi, K. R.; Koodali, R. T.; Manna, A. C., Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles. *Langmuir* **2011**, *27* (7), 4020-4028.
54. Zhou, Y. C.; Rahaman, M. N., Hydrothermal synthesis and sintering of ultrafine CeO<sub>2</sub> powders. *Journal of materials research* **1993**, *8* (5), 1680-1686.
55. Hirano, M.; Kato, E., Hydrothermal Synthesis of Cerium(IV) Oxide. *Journal of the American Ceramic Society* **1996**, *79* (3), 777-780.
56. Ding, Y.; Zhang, G.; Wu, H.; Hai, B.; Wang, L.; Qian, Y., Nanoscale magnesium hydroxide and magnesium oxide powders: control over size, shape, and structure via hydrothermal synthesis. *Chemistry of materials* **2001**, *13* (2), 435-440.
57. Mutinda, S. Hydrothermal synthesis of shape/size-controlled cerium-based oxides. 2013.
58. Kepenekci, Ö. Hydrothermal Preparation of Single Crystalline CeO<sub>2</sub> Nanoparticles and The Influence of Alkali Hydroxides on Their Structure and Optical Behavior. Izmir Institute of Technology (Turkey), 2009.
59. Ketzial, J. J.; Nesaraj, A. S., Synthesis of CeO<sub>2</sub> nanoparticles by chemical precipitation and the effect of a surfactant on the distribution of particle sizes. *Journal of Ceramic Processing Research* **2011**, *12* (1), 74-79.
60. Babitha, K.; Sreedevi, A.; Priyanka, K.; Sabu, B.; Varghese, T., Structural characterization and optical studies of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by chemical precipitation. *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)* **2015**, *53* (9), 596-603.
61. Li, L.; Yang, H. K.; Moon, B. K.; Fu, Z.; Guo, C.; Jeong, J. H.; Yi, S. S.; Jang, K.; Lee, H. S., Photoluminescence Properties of CeO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> Nanoparticles Synthesized by a Sol-Gel Method. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (2), 610-617.
62. Wang, J.; Novaro, O.; Bokhimi, X.; Lopez, T.; Gomez, R.; Navarrete, J.; Llanos, M.; Lopez-Salinas, E., Structural defects and acidic and basic sites in Sol- Gel MgO. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (38), 7448-7451.
63. Yahya, N.; Daud, H.; Tajuddin, N. A.; Daud, H. M.; Shafie, A.; Puspitasari, P. In *Application of ZnO nanoparticles EM wave detector prepared by sol-gel and self-combustion techniques*, Journal of Nano Research, Trans Tech Publ: 2010; pp 25-34.

- 
64. Su, Y.; Yang, W.; Sun, W.; Li, Q.; Shang, J. K., Synthesis of mesoporous cerium–zirconium binary oxide nanoadsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *268*, 270-279.
65. Shirke, B.; Patil, A.; Hankare, P.; Garadkar, K., Synthesis of cerium oxide nanoparticles by microwave technique using propylene glycol as a stabilizing agent. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2011**, *22* (2), 200-203.
66. Hirano, M.; Fukuda, Y.; Iwata, H.; Hotta, Y.; Inagaki, M., Preparation and spherical agglomeration of crystalline cerium (IV) oxide nanoparticles by thermal hydrolysis. *Journal of the American Ceramic Society* **2000**, *83* (5), 1287-1289.
67. Gnanam, S.; Gajendiran, J.; Ramana Ramya, J.; Ramachandran, K.; Gokul Raj, S., Glycine-assisted hydrothermal synthesis of pure and europium doped CeO<sub>2</sub> nanoparticles and their structural, optical, photoluminescence, photocatalytic and antibacterial properties. *Chemical Physics Letters* **2021**, *763*, 138217.
68. Kortshagen, U. R.; Sankaran, R. M.; Pereira, R. N.; Girshick, S. L.; Wu, J. J.; Aydil, E. S., Nonthermal Plasma Synthesis of Nanocrystals: Fundamental Principles, Materials, and Applications. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (18), 11061-11127.
69. Yamada, M.; Takahashi, S.; Wahyudiono; Takada, N.; Kanda, H.; Goto, M., Synthesis of silver nanoparticles by atmospheric-pressure pulsed discharge plasma in a slug flow system. *Japanese Journal of Applied Physics* **2019**, *58* (1), 016001.
70. Yamada, M.; Wahyudiono; Machmudah, S.; Kanda, H.; Zhao, Y.; Goto, M., Atmospheric-Pressure Pulsed Discharge Plasma in a Slug Flow Reactor System for the Synthesis of Gold Nanoparticles. *ACS omega* **2020**, *5* (28), 17679-17685.
71. Förster, H., UV/vis spectroscopy. *Characterization I* **2004**, 337-426.
72. Reimer, L., *Transmission electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*. Springer: 2013; Vol. 36.
73. Horiuchi, S.; He, L., High-resolution transmission electron microscopy. *Kyoritsu* **1988**, *2*, 14.
74. Ayoola, H. O.; House, S. D.; Bonifacio, C. S.; Kisslinger, K.; Saidi, W. A.; Yang, J. C., Evaluating the accuracy of common  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structure models by selected area electron diffraction from high-quality crystalline  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Acta Materialia* **2020**, *182*, 257-266.
75. Hodoroaba, V.-D., Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). In *Characterization of Nanoparticles*, Elsevier: 2020; pp 397-417.
76. Masui, T.; Hirai, H.; Imanaka, N.; Adachi, G.; Sakata, T.; Mori, H., Synthesis of cerium oxide nanoparticles by hydrothermal crystallization with citric acid. *Journal of Materials Science Letters* **2002**, *21* (6), 489-491.
77. Verma, R.; Samdarshi, S. K.; Bojja, S.; Paul, S.; Choudhury, B., A novel thermophotocatalyst of mixed-phase cerium oxide (CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) homocomposite nanostructure: Role of interface and oxygen vacancies. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2015**, *141*, 414-422.
78. Wang, Z.; Quan, Z.; Lin, J., Remarkable Changes in the Optical Properties of CeO<sub>2</sub> Nanocrystals Induced by Lanthanide Ions Doping. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46* (13), 5237-5242.
79. Yin, L.; Wang, Y.; Pang, G.; Koltypin, Y.; Gedanken, A., Sonochemical Synthesis of Cerium Oxide Nanoparticles—Effect of Additives and Quantum Size Effect. *Journal of Colloid*

- 
- and Interface Science **2002**, *246* (1), 78-84.
80. Zhu, K.; Hu, J.; Kuebel, C.; Richards, R., Efficient preparation and catalytic activity of MgO (111) nanosheets. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (43), 7277-7281.
81. Peng, Q.; Dai, Y.; Liu, K.; Luo, X.; He, D.; Tang, X.; Huang, G., A novel carbon nanotube-magnesium oxide composite with excellent recyclability to efficiently activate peroxyomonosulfate for Rhodamine B degradation. *Journal of Materials Science* **2020**, *55* (25), 11267-11283.
82. Primc, G.; Brenčič, K.; Mozetič, M.; Gorjanc, M., Recent Advances in the Plasma-Assisted Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles. *Nanomaterials* **2021**, *11* (5), 1191.
83. Zhang, W.; Li, C.; Tian, Z.; Wang, Y.; Hou, Z., Preparation of ZnO nanosheet-assembly film on zinc plate by cold plasma. *Thin Solid Films* **2020**, *712*, 138274.
84. Ananth, A.; Dharaneeharan, S.; Seo, H.-J.; Heo, M.-S.; Boo, J.-H., Soft jet plasma-assisted synthesis of Zinc oxide nanomaterials: Morphology controls and antibacterial activity of ZnO. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *322*, 742-751.
85. Shutov, D.; Rybkin, V.; Ivanov, A.; Smirnova, K., Synthesis of zinc oxide powders in plasma-solution systems. *High Energy Chemistry* **2017**, *51* (1), 65-69.

### 3 二酸化セリウムナノ粒子の合成機構と実験条件の影響

#### 3.1 緒言

##### 3.1.1 酸化セリウムナノ粒子

第2章で述べたように、酸化セリウムナノ粒子は、その固有の特性から、幅広い分野のさまざまな用途に応用されている。 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  の酸化還元サイクルを切り替えることができるところから、酸化セリウムナノ粒子をターゲットプロダクトとして選択し、反応機構や様々な実験要因の影響を調査した。 $\text{CeO}_2$ ナノ粒子の合成方法としては、水熱<sup>1-2</sup>、化学沈殿<sup>3</sup>、ソルボサーマル<sup>4</sup>、熱加水分解<sup>5</sup>など、様々な方法が多くの研究により報告されている。しかし、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の合成に関する研究は、かなり限られている。 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ は、触媒作用<sup>6-8</sup>、センサー<sup>9</sup>、温熱剤など、様々な用途に応用されている注目の材料である。Nadarogluらは、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ナノ粒子に抗酸化作用と抗菌作用があることを報告し<sup>10</sup>、商業的応用の可能性を示している。また、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ との複合ナノ材料が優れた抗菌作用<sup>11</sup>や触媒作用<sup>12</sup>を示し、食品、医療、工学の分野に応用されることが報告されている。 $\text{Ce}^{4+}$ イオンは、塩基性が低く、電荷が高いため、強い水和を起こしやすい<sup>13</sup>。 $\text{Ce}^{3+}$ イオンは、加水分解過程で酸化種が存在すると $\text{Ce}^{4+}$ イオンに変化しやすい。そのため、従来の方法では $\text{Ce}_2\text{O}_3$ を合成することは困難であった。コールドプラズマを用いた方法では、その過程で還元力の強い水素ラジカルが発生するため、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の合成が可能になる。

##### 3.1.2 コールドプラズマを用いた酸化セリウムナノ粒子の合成法

コールドプラズマを用いた方法は、環境にやさしく、容易に実施できる金属酸化物ナノ粒子の合成の可能性を提供するものである。Linら<sup>14</sup>は、直流電源による気液界面プラズマシステムで、ユーロピウムドープセリウムナノ粒子の合成に成功し、高純度の結晶を得たと報告している。Maら<sup>15</sup>は、液中パルスプラズマを用いた酸化セリウムナノ粒子の合成法を報告し、高い光触媒活性を示したが、これは $\text{Ce}^{3+}$ の割合が高く(42.2%)、粒子サイズが3 nmと小さいことに起因していると考えられる。

##### 3.1.3 本研究の目的

本研究では、パルス放電プラズマを用いたスラグフローシステムを利用し、大気圧条件下で酸化セリウムナノ粒子の合成を行った。生成するナノ粒子の濃度を高めるために、スラグフロー反応器として円形のキャピラリーガラス管コイルを使用した。第2章で用いた直管型キャピラリーガラス管に比べ、滞留時間の延長と電極数の増加を図り、スラグフロー反応器の違いによる合成ナノ粒子への影響を調べた。二酸化セリウムナノ粒子合成の反応機構を調べるとともに、その他の実験因子の影響も調べている。硝酸アンモニウムセリウム(IV)をセリウム源として、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ナノ粒子の合成を試みた。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 材料

硝酸セリウム(III) ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ )、硝酸セリウム(IV) アンモニウム ( $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ )、デンプンおよび蒸留水は和光純薬工業株式会社より購入した。アルゴン(純度 99.99% 以上)は、そごう刈谷酸素株式会社から購入した。この研究で使用されたすべての化学物質は、さらに精製することなく使用した。供給液は、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  (1 mmol/L) とデンプン (0.10 – 0.40 wt%) 水溶液の混合物である。

### 3.2.2 実験方法

図 3.1 にスラグフローシステムを用いた大気圧パルス放電プラズマによる  $\text{CeO}_2$  の合成の模式図を示す。第 2 章の装置と同様に、本研究ではスラグフロー反応器として円形キャピラリーガラス管コイル (2.0 m × 1.8 mm i. d., G-3000, Shimadzu Co) を使用した。高電圧電極 5 本、アース電極 10 本を配置し、隣接する電極間の距離は約 25mm であった。プラズマ状態の気泡の滞留時間は約 3 分と長めであった。反応器の違いによる影響については、後述する。安定剤として 0.1~0.4wt% の濃度のデンプンを供給溶液中に添加した。また、フィード溶液とアルゴンガスの流量は、それぞれ約 1.5mL/min と 0.15mL/min に設定した。プラズマを発生させるために、10.0kV (peak-to-peak) の高電圧を装置内に導入した。

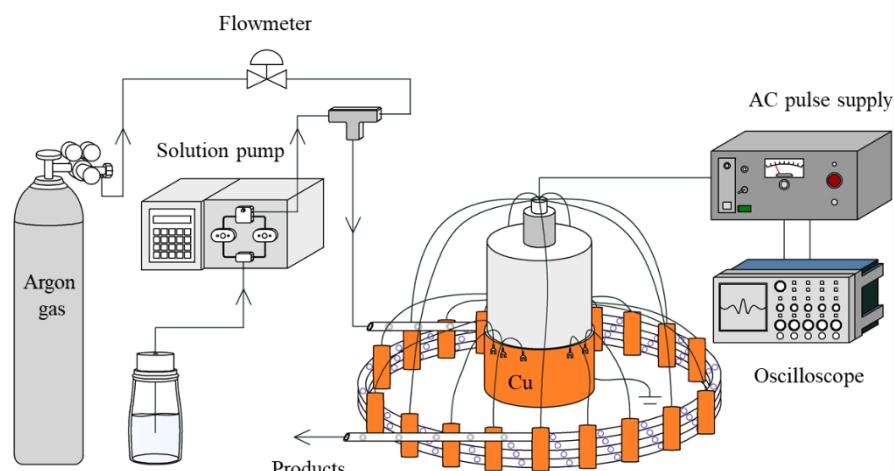


Figure 3.1 Apparatus scheme of synthesizing  $\text{CeO}_2$  nanoparticles by atmospheric-pressure pulsed discharge plasma

### 3.2.3 分析方法

2.2.3 節と同様である。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 $\text{CeO}_2$ ナノ粒子の合成機構

図 3.2 に、スラグフローシステムにおける大気圧パルス放電プラズマ下での  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の合成メカニズムを示す。気体・液体環境にパルス放電プラズマを導入すると、酸化作用を持つ化学活性種が生成される<sup>16</sup>。まず、高電圧電子が高い局所

電界で加速され、アルゴン分子をイオン化して励起アルゴン状態にし、初期ラジカルを生成した。そして、発生したラジカルはスラグフローシステム内の水界面に接触し、水分子と反応する。生成した  $\text{OH}^{\cdot}$  ラジカルは、高い酸化力 ( $E_0 = 2.85\text{V}$ ) を示し、酸素系酸化剤の中で最も強い酸化剤の 1 つである<sup>17</sup>。さらに、 $\text{OH}^{\cdot}$  ラジカルは気相や水溶液中での寿命が短いため、その周囲に存在する種のみと直接反応する可能性がある。次に、反応(1)～(5)<sup>18～21</sup>に示すように、水酸化物イオンが発生した。そして、 $\text{OH}^{\cdot}$  ラジカルは互いに結合し続け、過酸化水素、酸素、オゾンなどの強力な酸化剤を生成する<sup>22～24</sup>。

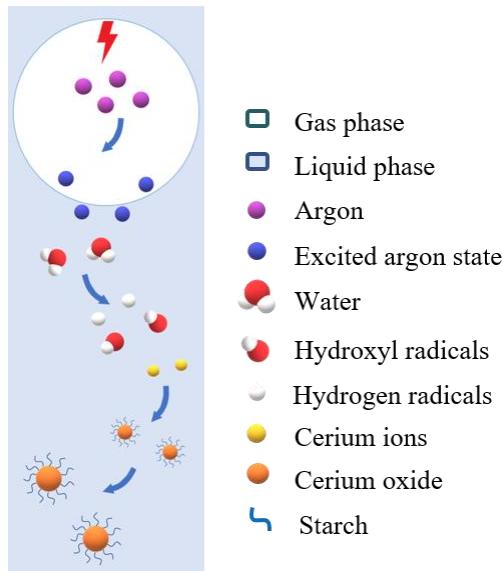
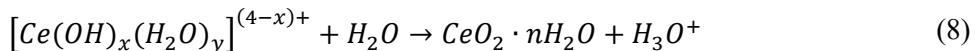
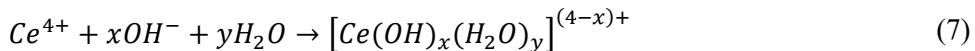


Figure 3.2 The schematic drawing of synthesis mechanism of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles by atmospheric-pressure pulsed discharge plasma

プラズマによる酸化ラジカルや分子の発生により、反応(6)に示すように、供給液中の  $\text{Ce}^{3+}$  イオンが  $\text{Ce}^{4+}$  イオン<sup>25</sup>に変換される傾向があることがわかった。 $\text{Ce}^{4+}$  イオンは塩基度が低く、電荷が高いため、強い加水分解反応が起こりやすい傾向がある<sup>13</sup>。 $\text{Ce}^{4+}$  イオンは、溶液中の  $\text{H}_2\text{O}$  分子や  $\text{OH}^-$  イオンと結合して水酸化物錯体  $\text{Ce}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y(4-x)$  + となり、反応(7)のように  $\text{CeO}_2$ <sup>22, 26</sup>の前駆体となる。脱水反応は、局所的なプラズマ温度が高いほど起こりやすい。極性分子である  $\text{H}_2\text{O}$  は、 $\text{OH}^-$  イオンからプロトンを引き寄せ、反応(8)に従って  $\text{CeO}_2$ <sup>27</sup>の結晶化を誘発した。



where x and y are positive integers.

パルス放電プラズマによるスラグフローシステムにおいて、瞬時かつ均質な核生成が起こった。CeO<sub>2</sub>ナノ粒子は、プラズマで発生させた高い励起温度で急速な成長過程を経て生成された<sup>28</sup>。安定剤としてデンプンを供給溶液に加えると、溶液中のセリウムカチオンがデンプンの水酸基中の酸素に引き寄せられた<sup>29</sup>。デンプンをCeO<sub>2</sub>ナノ粒子の表面に被覆することで、核生成と成長の段階を適切に分離し、ナノ粒子の直径を制御して均一なCeO<sub>2</sub>ナノ粒子を生成することが可能になった。

### 3.3.2 CeO<sub>2</sub>ナノ粒子合成における安定剤の影響

ナノ粒子の合成では、金属イオンの凝集を防ぐために、-COOH、-OH、-NH<sub>2</sub>などの官能基を持つ生体材料が、一般的に安定化およびキャップ化に使用される<sup>30</sup>。本研究では、入手が容易で経済的、かつ環境に優しいデンプンを安定化剤として使用した。デンプンが様々なナノ粒子の合成に安定剤として使用できることは、よく知られている<sup>31-32</sup>。図3.3からわかるように、CeO<sub>2</sub>ナノ粒子は、安定剤非存在下で凝集を示した。プラズマ反応器では、最初に、瞬時に、均質な核形成が起こった。安定剤がない場合、溶液中のナノ粒子の核生成と成長過程が十分に分離されないため、それまでの安定した核にモノマーが取り込まれ、不均一なナノ粒子が生成される<sup>28</sup>。そこで本研究では、供給溶液に安定剤としてデンプンを添加し、核生成と成長過程を適切に分離して二次核生成を回避し<sup>33</sup>、均一なCeO<sub>2</sub>ナノ粒子の生成に導いた。Darroudiら<sup>29</sup>は、水溶液中のセリウム陽イオンがデンプン中の水酸基の酸素に引き寄せられ、デンプンがキャッピング剤としてナノ粒子表面を覆うことで過剰な凝集を防ぐことを提案した。そのため、得られるナノ粒子の直径を制御することができる。

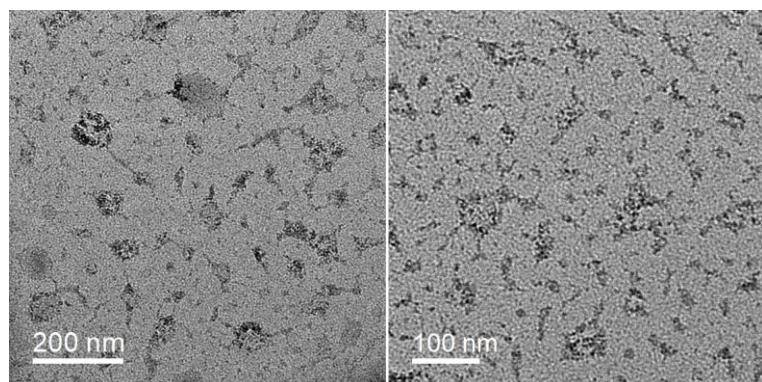


Figure 3.3 TEM images of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized without stabilizer

CeO<sub>2</sub>ナノ粒子の形成に及ぼす安定剤濃度の影響について検討した。供給液中のデンプン濃度を0.1~0.4wt%まで変化させた。図3.4に示すように、デンプン濃度が

0.1 から 0.4 wt% まで増加すると、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の吸光ピークは同様の形状を示し、吸収強度は増加した。Ngoc Nghiem Dao ら<sup>34</sup>は、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の含有量が増加すると、紫外線吸収強度が向上し、紫外線吸光度ピークが増加することを報告している。これは、デンプン濃度の上昇に伴い、溶液中で形成される  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の量が増加したことを示している。

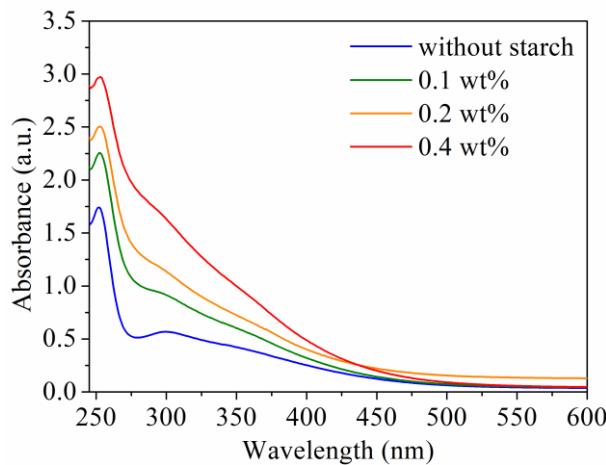


Figure 3.4 UV-vis spectra of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles synthesized with different concentration of starch

図 3.5 に示すように、デンプン濃度が 0.1, 0.2, 0.4 wt% のとき得られた  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の平均サイズは、それぞれ 6.3, 4.9, 5.1 nm であった。これは、デンプン濃度が  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子のサイズに大きな影響を及ぼさないことを示している。したがって、デンプン濃度を高くすることは、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の安定化およびキャッピングに有益であると考えられる。Yamada ら<sup>35</sup>も、パルス放電プラズマにより高濃度のデンプンで高濃度銀ナノ粒子を得ており、デンプン中の-OH 官能基と銀ナノ粒子の相互作用をフーリエ変換赤外線 (FT-IR) により観察した。

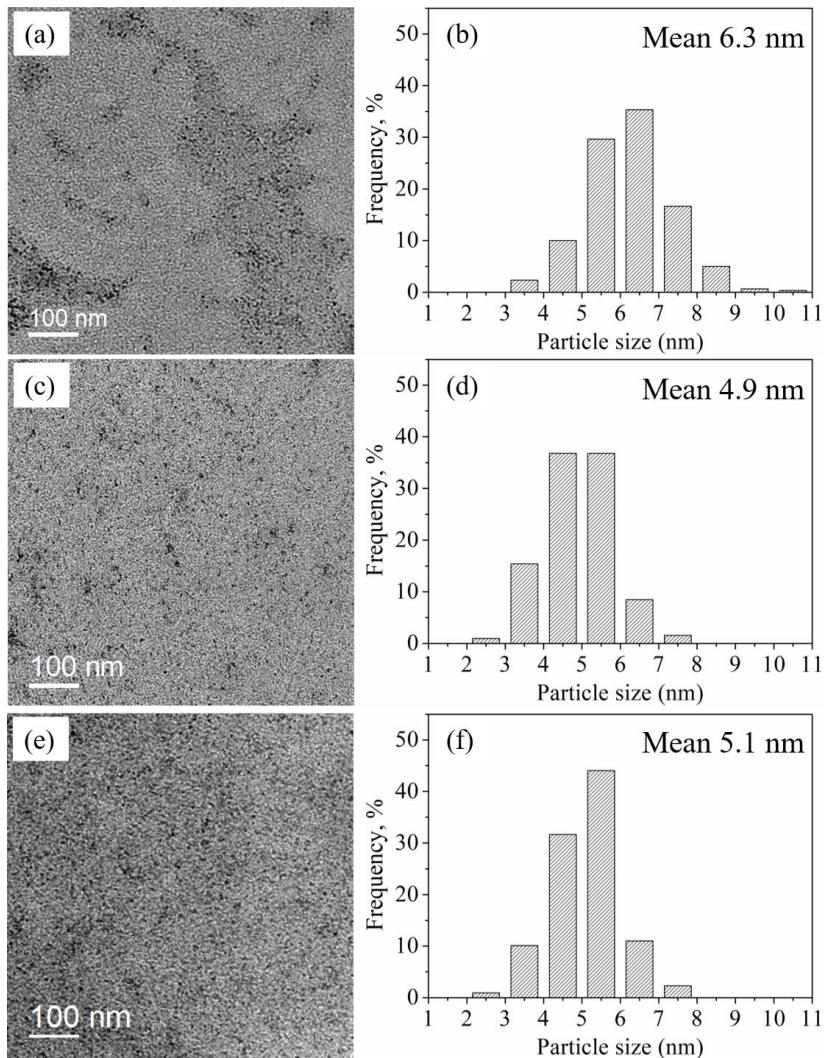


Figure 3.5 TEM images and particle size distributions of  $\text{CeO}_2$  nanoparticles with different concentration of starch (a), (b) 0.1 wt%; (c), (d) 0.2 wt%; (e), (f) 0.4 wt%

### 3.3.3 $\text{CeO}_2$ ナノ粒子合成におけるスラグフロー反応器の影響

我々の先行研究<sup>35</sup>では、スラグフロー反応器として、2つの電極を持つ直管キャピラリーガラス管を使用した。図 3.6 a に示すように、ガラス管の長さは 0.12 m、2つの銅電極の間の距離は約 25 mm であった。本装置ではパルス放電プラズマにより  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子を合成することができたが、生成される  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の量は少なかった。そこで本研究では、反応管の長さと電極の数を増やして反応滞留時間を長くし、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の収量を増加させた。Yamada ら<sup>36</sup>は、メチレンブルーを脱色するためのスラグフロー反応器として円形キャピラリーガラス管コイルを用い、高い脱色効率を達成した。図 3.6 b に示すように、長さ 2.0 m の円形キャピラリーガラス管コイルに、高電圧電極 5 本とアース電極 10 本の計 15 本の銅電極を配置し、隣接する 2 本の電極間の距離は約 25 mm とした。プラズマ状態の気泡の滞留時間は、このアセンブリの使用により、約 3 秒から 3 分へと増加した。

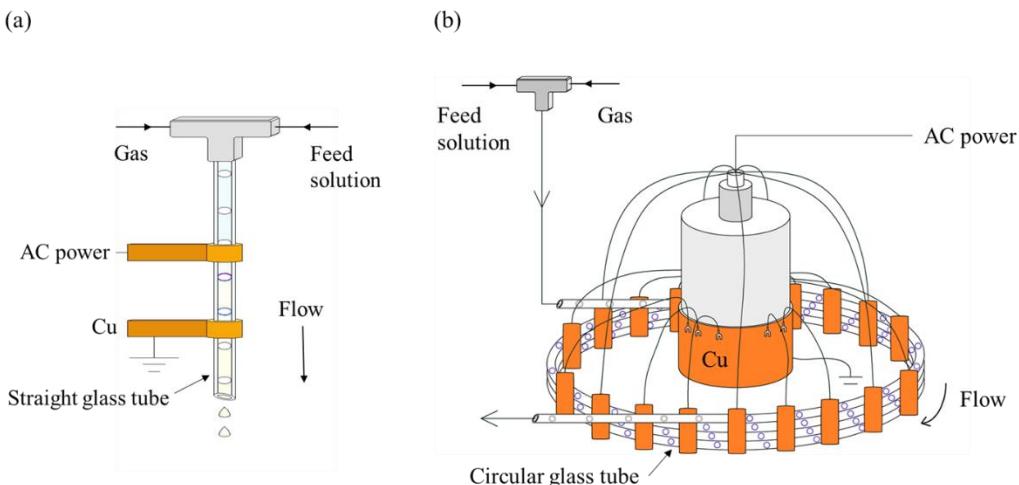


Figure 3.6 Slug flow reactor (a) straight capillary glass tube; (b) circular capillary glass tube coil

放電の主な電離機構は、高い局所電界で起こる衝撃電離である<sup>37</sup>。この過程では、電子が加速され、ガス分子や原子をイオン化して、より多くの電子を発生させる。スラグフロー反応器として円形キャピラリーガラス管コイルを使用することで、プラズマ生成部位の数が増え、入力エネルギーの増加に伴って高エネルギー電子の数が増加する。より多くの電子がガス分子に衝突し、OH<sup>-</sup>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>種など、より反応性の高い種が発生する<sup>35, 38</sup>。ナノ粒子は、核生成と成長過程を経て得られる<sup>28</sup>。電極数と滞留時間の増加に伴い、多数のCe<sup>3+</sup>イオンが酸化反応に巻き込まれ、水酸化物錯体が生成する<sup>2</sup>。低温プラズマの場合、結合した電気エネルギーのほとんどは、主に電子成分に流され、高エネルギー電子を生成する<sup>39</sup>。そのため、電子温度は室温よりはるかに高い<sup>40-41</sup>。CeO<sub>2</sub>ナノ粒子核は、高い局所プラズマ温度で水酸化物錯体からの脱水反応によって生成される<sup>22</sup>。核生成頻度の増加により、核の数が増加し、CeO<sub>2</sub>ナノ粒子が形成される。

図3.7は、異なるスラグフロー反応器を用いて得られたCeO<sub>2</sub>ナノ粒子含有溶液のUV-visスペクトルを示している。CeO<sub>2</sub>ナノ粒子は、約250nmと300nmに顕著な紫外線吸収ピークを示した。これらのピークの強度は、スラグフロー反応器として円形キャピラリーガラス管コイルを使用した場合に増加し、形成されるCeO<sub>2</sub>ナノ粒子の数が増加したことを示している。

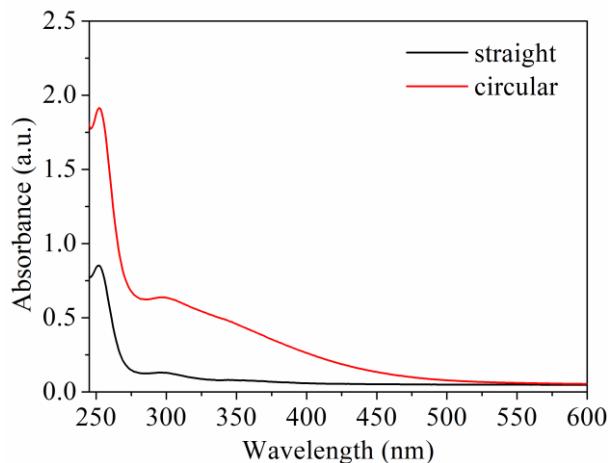


Figure 3.7 UV-vis spectra of solution products synthesized by the different slug flow reactors

2つの反応器で合成された  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の粒度分布も分析した。図 3.5 b に示すように、円形キャピラリーガラス管コイルで合成された  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の平均サイズは約 6.3 nm であった。そして、直管キャピラリーで合成された平均サイズは約 3.4 nm であった (図 3.5 c)。円形キャピラリーガラス管コイルを反応器として使用した場合、核生成頻度および核の数が増加した。また、滞留時間が長くなると核の成長に要する時間が長くなり、その結果、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の大きさが大きくなつた。さらに、核の凝集により、より大きなナノ粒子が生成された。

### 3.3.4 酸化セリウムナノ粒子の構造に及ぼすセリウム源の影響

前述のように、セリウム源として硝酸セリウム (III) を用いた場合、 $\text{CeO}_2$  (IV) ナノ粒子が得られている。そこで、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ナノ粒子の合成を試みるため、セリウム源を変更し、酸化セリウムナノ粒子の構造に及ぼすセリウム源の影響についても検討した。まず、安定剤を含まない 1 mmol/L の硝酸アンモニウムセリウム (IV) を供給液として使用した。プラズマ処理後に黄色い溶液が得られ (図 3.8)、これを TEM で観察したところ、図 3.9 に示すような特徴が見られた。多くの柱状結晶が生成し、凝集していた。ナノ粒子は観察が困難であった。



Figure 3.8 Photographs of product after plasma treatment and feed solution

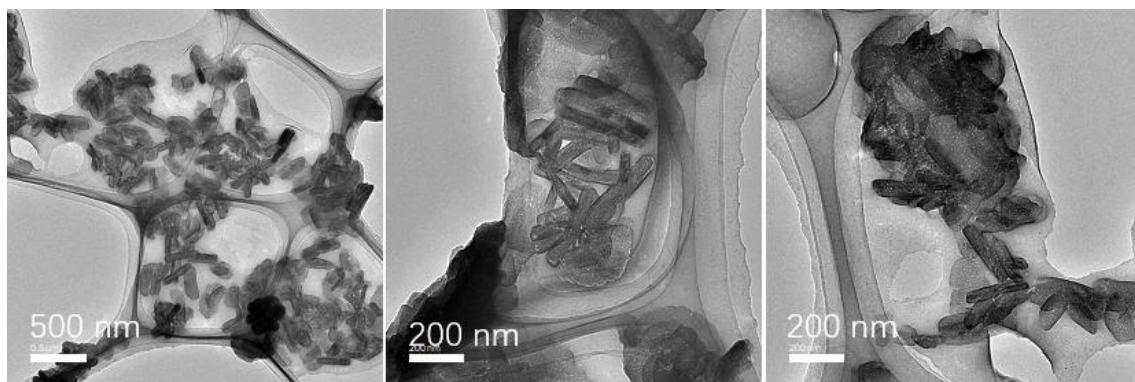


Figure 3.9 TEM images of the product synthesized using ammonium cerium nitrate without a stabilizer

そこで、安定剤として 0.1wt% のデンプンを添加し、処理後の製品を TEM で特性評価した。図 3.10 に示すように、不規則な結晶も生成していた。また、球状のナノ粒子が観察され、ナノ粒子の平均サイズは 3.98 nm と測定された。不規則結晶の元素分布を EDS で分析した。図 3.11 に示すように、元素マップでは窒素と酸素が検出され、グレーTEM 像の不規則結晶の位置と一致した。金属セリウムは微粒子として検出され、結晶の位置と矛盾していた。このことから、不規則な結晶は酸化セリウムではなく、窒素が凝集した結果である可能性がある。したがって、デンプンは硝酸アンモニウムセリウムの酸化セリウムナノ粒子を合成するための安定剤としては適していない可能性がある。

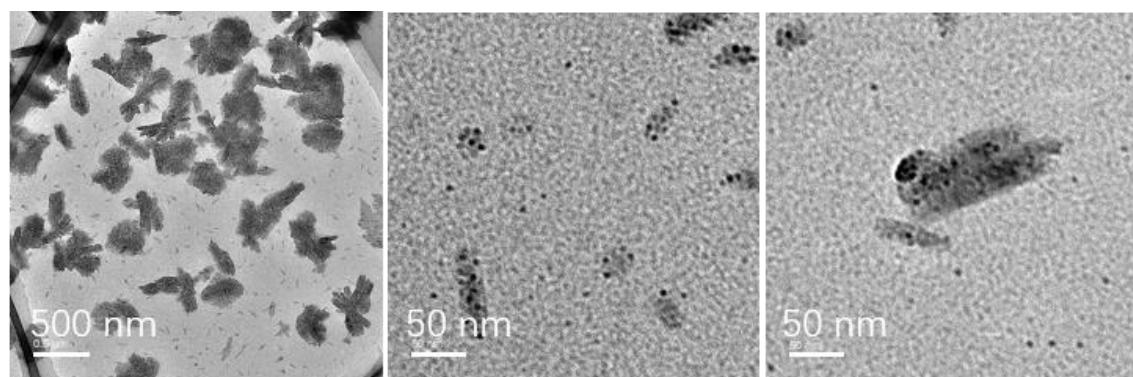


Figure 3.10 TEM images of the product synthesized using ammonium cerium nitrate with starch as stabilizer

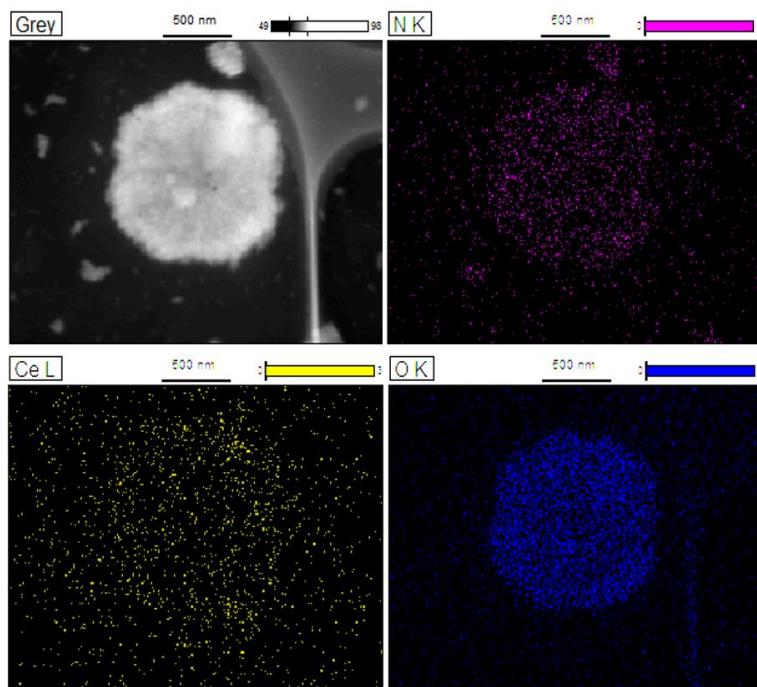


Figure 3.11 EDS maps of the product synthesized using ammonium cerium nitrate with starch as stabilizer

プロリンは、官能基-COOHを持つアミノ酸の一種です。静脈内免疫グロブリンの凝集を制御するのに有効な安定性を示している<sup>42</sup>。また、プロリンを配位子として、不均一系触媒反応における白金ナノ粒子の活性と選択性が向上することも報告されている<sup>43</sup>。プロリンを 0.1wt%添加し、プラズマ処理後の生成物を TEM で観察した。図 3.12 に示すように、不規則な結晶の発生がなく、球状のナノ粒子が観察された。ナノ粒子の平均サイズは 3.46 nm と測定された。図 3.13 に、ナノ粒子の元素マップとスペクトルを示す。スペクトルには、セリウムに対応するピークが観察された。また、元素マップにはセリウムと酸素の元素が検出され、硝酸セリウムアンモニウムとプロリンを安定剤として酸化セリウムナノ粒子を生成したことがわかる。

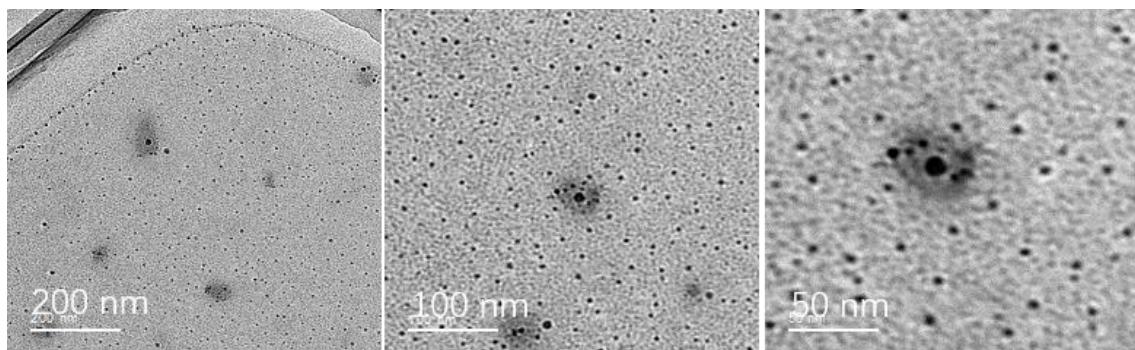


Figure 3.12 TEM images of the product synthesized using ammonium cerium nitrate with proline as stabilizer

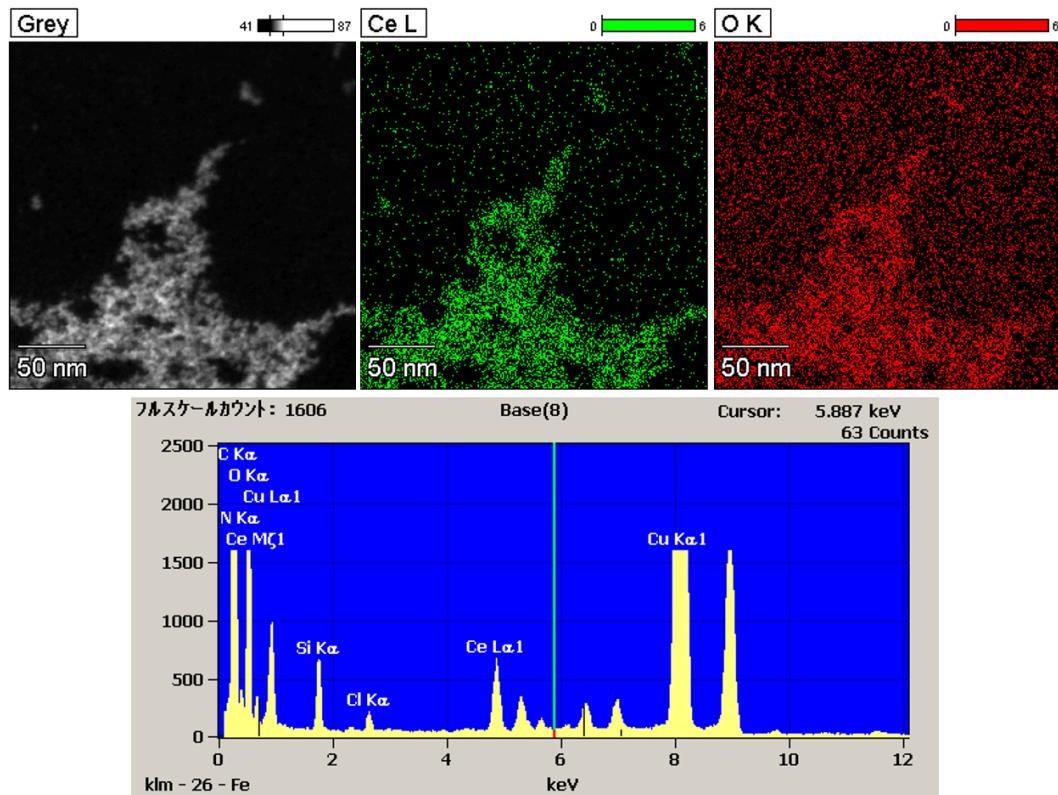


Figure 3.13 EDS maps and spectrum of cerium oxide nanoparticles synthesized using ammonium cerium nitrate with proline as stabilizer

酸化セリウムナノ粒子の結晶構造は、HRTEM 像と SAED パターンで解析した。HRTEM 像 (図 3.14 a) の格子縞は、六角形の  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ <sup>6</sup> の (011) 面に起因する 0.29 nm の間隔と (100) 面に起因する 0.33 nm の間隔が示された。また、格子縞から立方晶  $\text{CeO}_2$  の (111) 面に起因する 0.31 nm の間隔が示された。図 3.14 b に示すように、ナノ粒子の SAED パターンでは、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$  の (011) 面に対応するリングが確認された。この結果は、製品中に六角形の  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  と立方体の  $\text{CeO}_2$  の両方が存在することを示すものであった。前述したように、プラズマ処理中には、 $\text{OH}^-$  ラジカルや  $\text{H}^+$  ラジカルなど、さまざまな活性種が発生した<sup>44</sup>。 $\text{H}^+$  ラジカルは強力な還元剤 ( $E_0 = -2.3\text{ V}$ )<sup>45</sup> である。したがって、供給溶液中の 4 倍のセリウムイオンの一部は 3 倍のセリウムイオンに還元され、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$  の前駆体となる水酸化物錯体が生成される可能性がある。プラズマ反応では、電子と分子や原子の衝突によって反応性の高い成長前駆体が生成され、不可逆的なナノ粒子成長プロセスを経て、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ナノ粒子を生成することができる<sup>46</sup>。

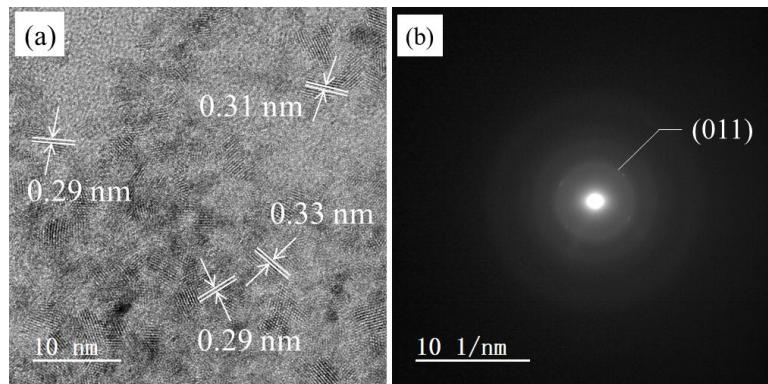


Figure 3.14 (a) HRTEM image and (b) SAED pattern of cerium oxide nanoparticles synthesized using ammonium cerium nitrate with proline as stabilizer

### 3.4 結言

本研究では、大気圧パルス放電プラズマを用いたスラグフローシステムにおいて、 $\text{CeO}_2$  および  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ナノ粒子を合成した。 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の生成過程では、ラジカル種が生成し、供給溶液中のセリウムイオン (III) と反応することで、ナノ粒子の瞬間的かつ均質な核生成と急速な成長が見られた。この  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の合成に及ぼすプロセス要因の影響について考察した。本研究の主な結果は以下の通りである：

- 1) スラグフローシステムは、ガス/液体プラズマ環境において連続した反応場を提供し、均一なナノ粒子の合成に有益であった。スラグフロー反応器として円形キャビラリーガラス管コイルを用い、0.1wt%のデンプンを添加した  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  を供給液として用いた場合、約 6.3nm のサイズを持つ均一な  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子を得ることができた。
- 2) 核生成と成長過程を分離し、得られるナノ粒子の凝集を防ぐために、安定剤としてデンプンを添加した。デンプン濃度を 0.1wt% から 0.4wt% に増加させると、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の量は増加し、そのサイズ分布は大きく変わらなかった。
- 3) スラグフロー反応器として、直管型ガラス管コイルと円形ガラス管コイルの違いについて検討した。円形キャビラリーガラス管コイルを反応器に用いた場合、電極数が増加し、滞留時間が延長された。また、スラグフロー反応器として直管を用いた場合と比較して、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の濃度が上昇し、平均粒子径も 3.4nm から 6.3nm へと大きくなった。
- 4) 従来の方法では  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ナノ粒子の合成は困難であった。硝酸セリウム (IV) アンモニウムを原料液として気液プラズマ装置を用いた場合、 $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ナノ粒子の生成が確認されたが、これはプラズマ反応中に  $\text{H}^+$  ラジカルが存在し、不可逆的にナノ粒子が成長する過程によるものと思われる。

---

## References

1. Zhou, Y. C.; Rahaman, M. N., Hydrothermal synthesis and sintering of ultrafine CeO<sub>2</sub> powders. *Journal of materials research* **1993**, *8* (5), 1680-1686.
2. Hirano, M.; Kato, E., Hydrothermal Synthesis of Cerium(IV) Oxide. *Journal of the American Ceramic Society* **1996**, *79* (3), 777-780.
3. Babitha, K.; Sreedevi, A.; Priyanka, K.; Sabu, B.; Varghese, T., Structural characterization and optical studies of CeO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by chemical precipitation. *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)* **2015**, *53* (9), 596-603.
4. Su, Y.; Yang, W.; Sun, W.; Li, Q.; Shang, J. K., Synthesis of mesoporous cerium–zirconium binary oxide nanoadsorbents by a solvothermal process and their effective adsorption of phosphate from water. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *268*, 270-279.
5. Hirano, M.; Fukuda, Y.; Iwata, H.; Hotta, Y.; Inagaki, M., Preparation and spherical agglomeration of crystalline cerium (IV) oxide nanoparticles by thermal hydrolysis. *Journal of the American Ceramic Society* **2000**, *83* (5), 1287-1289.
6. Verma, R.; Samdarshi, S.; Bojja, S.; Paul, S.; Choudhury, B., A novel thermophotocatalyst of mixed-phase cerium oxide (CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) homocomposite nanostructure: Role of interface and oxygen vacancies. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2015**, *141*, 414-422.
7. Wang, C.; Wang, H. L.; Gao, D. W.; Zhao, Z. K. In *Amorphous NiCoPt/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles as Highly Efficient Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrous Hydrazine*, Materials Science Forum, Trans Tech Publ: 2017; pp 1862-1870.
8. Karthikeyan, M., Production of biodiesel from Cordiamyxa bio-oil using BaMoO<sub>4</sub>-Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as an alternative fuel for diesel engine. *Materials Letters* **2019**, *243*, 199-201.
9. Hussain, M. M.; Rahman, M. M.; Asiri, A. M., Efficient 2-nitrophenol chemical sensor development based on Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles decorated CNT nanocomposites for environmental safety. *PLoS One* **2016**, *11* (12), e0166265.
10. Nadaroglu, H.; Onem, H.; Gungor, A. A., Green synthesis of Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NPs and determination of its antioxidant activity. *Iet Nanobiotechnology* **2017**, *11* (4), 411-419.
11. Hassan, M. S.; Amna, T.; Al-Deyab, S. S.; Kim, H.-C.; Oh, T.-H.; Khil, M.-S., Toxicity of Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> composite nanofibers against *S. aureus* and *S. typhimurium*: A novel electrospun material for disinfection of food pathogens. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *415*, 268-273.
12. Onwudiwe, D. C.; Phadi, B. M.; Oyewo, O. A., Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> Embedded in rGO as Photocatalyst for the Degradation of Methyl Orange under Visible Light Irradiation. *J* **2021**, *4* (2), 154-168.
13. Wang, H.; Zhu, J.-J.; Zhu, J.-M.; Liao, X.-H.; Xu, S.; Ding, T.; Chen, H.-Y., Preparation of nanocrystalline ceria particles by sonochemical and microwave assisted heating methods. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2002**, *4* (15), 3794-3799.
14. Lin, L.; Ma, X.; Li, S.; Wouters, M.; Hessel, V., Plasma-electrochemical synthesis of europium doped cerium oxide nanoparticles. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2019**, *13* (3), 501-510.
15. Ma, W.; Mashimo, T.; Tamura, S.; Tokuda, M.; Yoda, S.; Tsushida, M.; Koinuma, M.; Kubota, A.; Isobe, H.; Yoshiasa, A., Cerium oxide (CeO<sub>2-x</sub>) nanoparticles with high Ce<sup>3+</sup> proportion synthesized by pulsed plasma in liquid. *Ceramics International* **2020**, *46* (17),

16. Yamada, M.; Wahyudiono; Machmudah, S.; Kanda, H.; Zhao, Y.; Goto, M., Atmospheric-Pressure Pulsed Discharge Plasma in a Slug Flow Reactor System for the Synthesis of Gold Nanoparticles. *ACS omega* **2020**, 5 (28), 17679-17685.
17. Locke, B. R.; Lukes, P.; Brisset, J.-L., Elementary Chemical and Physical Phenomena in Electrical Discharge Plasma in Gas–Liquid Environments and in Liquids. In *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*, pp 185-241.
18. Joshi, R. P.; Thagard, S. M., Streamer-Like Electrical Discharges in Water: Part II. Environmental Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2013**, 33 (1), 17-49.
19. Locke, B. R.; Sato, M.; Sunka, P.; Hoffmann, M. R.; Chang, J. S., Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, 45 (3), 882-905.
20. Wang, K.; Tan, H.; Lin, Y.; Diono, W.; Zhao, Y.; Goto, M., Direct current gas–liquid phase pulsed plasma polymerization of polypyrrole under atmospheric pressure. *Plasma Processes and Polymers* **2020**, e2000186.
21. Ognier, S.; Iya-Sou, D.; Fourmond, C.; Cavadias, S., Analysis of mechanisms at the plasma–liquid interface in a gas–liquid discharge reactor used for treatment of polluted water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2009**, 29 (4), 261-273.
22. Chu, P. K.; Lu, X., *Low temperature plasma technology: methods and applications*. CRC Press: 2013.
23. Sun, B.; Aye, N. N.; Gao, Z.; Lv, D.; Zhu, X.; Sato, M., Characteristics of gas-liquid pulsed discharge plasma reactor and dye decoloration efficiency. *Journal of Environmental Sciences* **2012**, 24 (5), 840-845.
24. Lu, N.; Li, J.; Wu, Y.; Masayuki, S., Treatment of Dye Wastewater by Using a Hybrid Gas/Liquid Pulsed Discharge Plasma Reactor. *Plasma Science and Technology* **2012**, 14 (2), 162-166.
25. Calvache-Muñoz, J.; Prado, F. A.; Rodríguez-Páez, J. E., Cerium oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and tentative mechanism of particle formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2017**, 529, 146-159.
26. Chen, P. L.; Chen, I. W., Reactive cerium (IV) oxide powders by the homogeneous precipitation method. *Journal of the American Ceramic Society* **1993**, 76 (6), 1577-1583.
27. Xin, Y.; Yang, X.; Jiang, P.; Zhang, Z.; Wang, Z.; Zhang, Y., Synthesis of CeO<sub>2</sub>-Based Quantum Dots through a Polyol-Hydrolysis Method for Fuel-Borne Catalysts. *ChemCatChem* **2011**, 3 (11), 1772-1778.
28. Thanh, N. T. K.; Maclean, N.; Mahiddine, S., Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chemical Reviews* **2014**, 114 (15), 7610-7630.
29. Darroudi, M.; Sarani, M.; Oskuee, R. K.; Zak, A. K.; Hosseini, H. A.; Gholami, L., Green synthesis and evaluation of metabolic activity of starch mediated nanoceria. *Ceramics International* **2014**, 40 (1), 2041-2045.
30. Charbgoo, F.; Ahmad, M. B.; Darroudi, M., Cerium oxide nanoparticles: green synthesis and biological applications. *International journal of nanomedicine* **2017**, 12, 1401.
31. Zamiri, R.; Azmi, B.; Darroudi, M.; Sadrolhosseini, A. R.; Husin, M.; Zaidan, A.; Mahdi, M., Preparation of starch stabilized silver nanoparticles with spatial self-phase modulation properties by laser ablation technique. *Applied Physics A* **2011**, 102 (1), 189-194.

- 
32. Zak, A. K.; Majid, W. A.; Mahmoudian, M.; Darroudi, M.; Yousefi, R., Starch-stabilized synthesis of ZnO nanopowders at low temperature and optical properties study. *Advanced Powder Technology* **2013**, *24* (3), 618-624.
33. Varanda, L. C.; Souza, C. G. S.; Moraes, D. A.; Neves, H. R.; Souza Junior, J. B.; Silva, M. F.; Bini, R. A.; Albers, R. F.; Silva, T. L.; Beck Junior, W., Size and shape-controlled nanomaterials based on modified polyol and thermal decomposition approaches. A brief review. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **2019**, *91*.
34. Dao, N. N.; Dai Luu, M.; Nguyen, Q. K.; Kim, B. S., UV absorption by cerium oxide nanoparticles/epoxy composite thin films. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* **2011**, *2* (4), 045013.
35. Yamada, M.; Takahashi, S.; Wahyudiono; Takada, N.; Kanda, H.; Goto, M., Synthesis of silver nanoparticles by atmospheric-pressure pulsed discharge plasma in a slug flow system. *Japanese Journal of Applied Physics* **2019**, *58* (1), 016001.
36. Yamada, M.; Machmudah, S.; Kanda, H.; Goto, M., Nonthermal Atmospheric Pressure Plasma for Methylene Blue Dye Decolorization by Using Slug Flow Reactor System. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2020**, *1*-16.
37. Nijdam, S.; van Veldhuizen, E.; Bruggeman, P.; Ebert, U., An Introduction to Nonequilibrium Plasmas at Atmospheric Pressure. In *Plasma Chemistry and Catalysis in Gases and Liquids*, Wiley-VCH, 2012, 1-44.
38. Diono, W.; Mano, K.; Hayashi, Y.; Yamada, M.; Takahashi, S.; Takada, N.; Kanda, H.; Goto, M., Atmospheric-pressure pulsed discharge plasma in capillary slug flow system for dye decomposition. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* **2018**, *135*.
39. Nehra, V.; Kumar, A.; Dwivedi, H., Atmospheric non-thermal plasma sources. *International Journal of Engineering* **2008**, *2* (1), 53-68.
40. Tabares, F. L.; Junkar, I., Cold Plasma Systems and their Application in Surface Treatments for Medicine. *Molecules* **2021**, *26* (7), 1903.
41. Tanner, S. D., Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled ‘cold’ plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1995**, *10* (11), 905-921.
42. Bolli, R.; Woodtli, K.; Bärtschi, M.; Höfferer, L.; Lerch, P., L-Proline reduces IgG dimer content and enhances the stability of intravenous immunoglobulin (IVIG) solutions. *Biologicals* **2010**, *38* (1), 150-157.
43. Schrader, I.; Warneke, J.; Backenköhler, J.; Kunz, S., Functionalization of Platinum Nanoparticles with L-Proline: Simultaneous Enhancements of Catalytic Activity and Selectivity. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (2), 905-912.
44. Hawtof, R.; Ghosh, S.; Guarr, E.; Xu, C.; Mohan Sankaran, R.; Renner, J. N., Catalyst-free, highly selective synthesis of ammonia from nitrogen and water by a plasma electrolytic system. *Science advances* **2019**, *5* (1), eaat5778.
45. Locke, B. R.; Lukes, P.; Brisset, J.-L., Elementary chemical and physical phenomena in electrical discharge plasma in gas-liquid environments and in liquids. *Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids*, Wiley-VCH **2012**.
46. Kortshagen, U. R.; Sankaran, R. M.; Pereira, R. N.; Girshick, S. L.; Wu, J. J.; Aydil, E. S., Nonthermal Plasma Synthesis of Nanocrystals: Fundamental Principles, Materials, and

---

Applications. *Chemical Reviews* **2016**, *116* (18), 11061-11127.

---

## 4 加圧アルゴン下スラグフロー反応器における気液界面パルス放電プラズマ

### 4.1 緒言

#### 4.1.1 加圧下でのプラズマシステム

現在、高圧力下でのプラズマの研究は比較的少ないが、反応分野では有意義な結果が得られている。佐々木ら<sup>1</sup>は、マイクロ波ヘリウムプラズマにおいて、放電圧力が高いほど電子温度が上昇することを発見し、その理由の一つとして、高いガス圧で重粒子衝突により中程度のエネルギーを持つ電子が生成されることを挙げた。Hayashi ら<sup>2</sup>は、銅棒を電極として気液環境下で高電圧放電プラズマを印加したところ、高圧条件下でのみ炭素固体材料が生成されたことを報告している。また、Wahyudiono ら<sup>3</sup>は、反応圧力の上昇に伴いピロールの重合速度が増加することを報告している。これは、高圧条件下ではガスの分解に必要な電圧が高くなり、プラズマ発生時のエネルギーが高くなつたためと考えられる。

図 4.1 の Paschen 曲線<sup>4</sup>に示すように、ギャップ長が一定の場合、圧力が特定の値以上に上昇し続けると、必要な絶縁破壊電圧も上昇する。理論的には、圧力が高くなるとガス分子や原子の密度が高くなり、高電圧の電子とガス分子や環境との衝突が激しくなる。衝突によるエネルギー損失が大きくなり、ガス分子や原子をイオン化するのに十分なエネルギーを供給するためには、入力電圧を上げる必要がある。そのため、活性種の発生量が増加することが予想される。また、圧力が高くなると、ガスや活性種の液相への溶解が進み、その後の溶液中での反応に有利となる。したがって、高圧条件下での気液プラズマシステムを研究することは価値がある。しかし、ガス分解に必要な電圧が高くなることや、高圧条件下での放電プラズマの維持が難しくなることなどから、新たな課題も生じている。

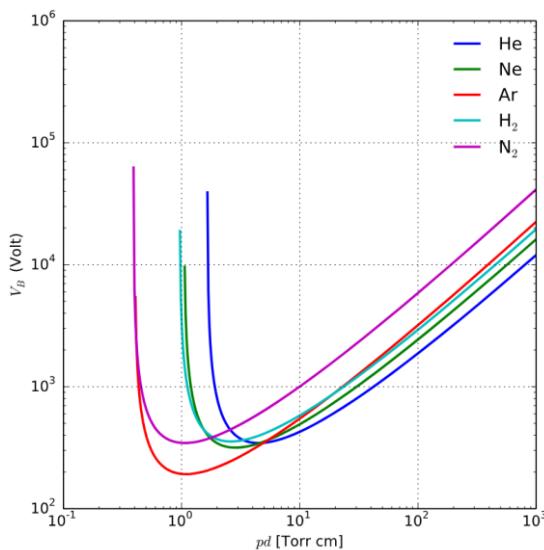


Figure 4.1 Paschen curves obtained for helium, neon, argon, hydrogen and nitrogen<sup>4</sup>

#### 4.1.2 本研究の目的

---

本研究では、パルス放電プラズマを用いたスラグフローシステムをさらに検討するため、まず、加圧アルゴン下で利用することにした。このシステムにおける化学的性質の洞察を、異なるシステム圧力下で検討する。パルス放電プラズマによって生成される活性種を定性・定量的に解析し、投入エネルギーも算出する。本システムにおける圧力の影響について検討する。

## 4. 2 実験方法

### 4. 2. 1 材料

塩化ナトリウム (NaCl)、ヨウ化カリウム (KI)、チオ硫酸ナトリウム五水和物 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、デンプンおよび蒸留水などは和光純薬工業から入手した。アルゴン (純度 99.99%以上) は、十合刈谷酸素株式会社から購入した。この研究で使用されたすべての化学物質は、さらに精製することなく、受け取ったまま使用された。

### 4. 2. 2 実験方法

高圧力条件下でのパルス放電プラズマを用いたスラグフロー装置の概略図を図 4. 2 に示す。スラグフロー反応器として、直管キャピラリーガラス管 (300 mm × 2.0 mm i. d., 富士理化工業株式会社, FPT-300) を使用した。T型ジャンクション (SS-200-3, Swagelok) にガスと原料液を同時に流すことで、気泡と気液界面を生成した。ガスおよび供給溶液の流量は、それぞれ定量弁および高速液体クロマトグラフ溶液ポンプ (LC-10AD、島津製作所) で制御した。プラズマ状態の気泡の滞留時間は約 20 秒であった。外側のキャピラリーガラス管には、幅 1cm の銅 (Cu) 板を電極として取り付けた。高電圧電極 4 本、アース電極 3 本の合計 7 本の電極を配置した。隣接する電極間の距離は約 25mm であった。交流パルス電源 (TE-HVP1510K300-NP、玉置電機株式会社) により、11kV の高電圧をシステムに導入した。供給溶液の流量は約 1.5ml/分、ガスの流量は約 1.3ml/分であった。圧力が高くなるにつれて、ガス密度は圧力に比例して増加する。

大気圧下のシステムと同様に、システム圧力を制御・観測する設備が追加された。システム圧力は、背圧弁により 0.1MPa (大気圧) から 0.4MPa に制御され、圧力計で観測することができる。供給液は溶液ポンプでシステムに流入し、アルゴンガスはトップバルブから導入した。入口圧力はシリンダー圧力弁で制御し、ガスの流量は定量弁で調整した。

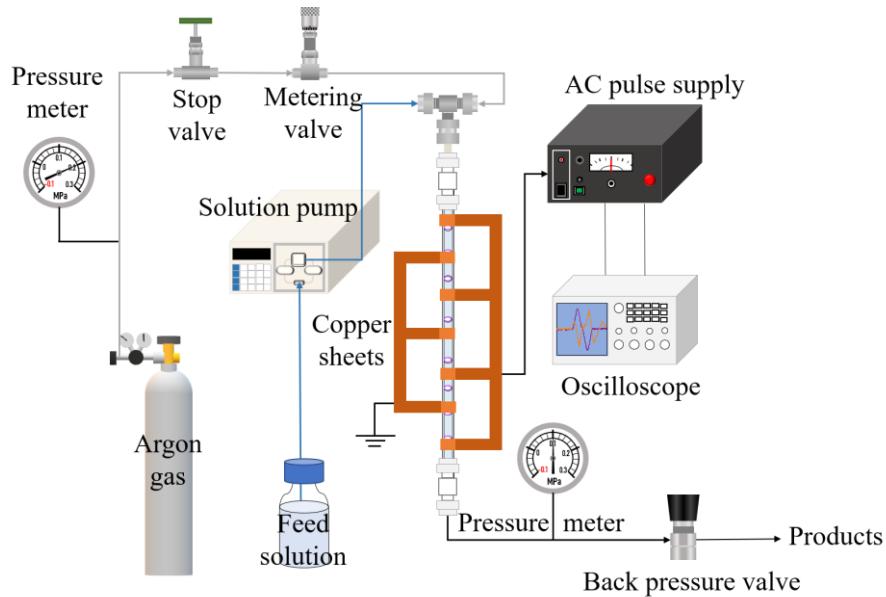


Figure 4.2 Apparatus of slug flow system with pulsed discharge plasma under pressurized condition

#### 4. 2. 3 分析方法

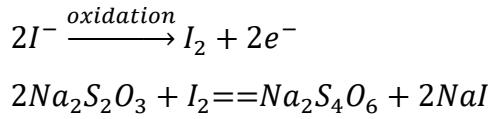
低温プラズマは、重質種の温度が室温に近くなることが特徴であり、その利点の一つである<sup>5</sup>。そこで、小型サーモグラフィ (FLIR C3-X, Teledyne FLIR LLC, Wilsonville, USA) を用いて、高圧下のスラグフロープラズマ反応場の熱温度を測定した。

光学発光スペクトル (OES) は、キャピラリーガラス管の中央から約 1cm の位置で測定した。スペクトルは、プラズマ状態の気泡が検出器内を流れる際に観察された。供給液には、水とメチレンブルー水溶液 (NaCl で導電性を付与) を用い、それぞれ 0.1 MPa と 0.3 MPa の条件で使用した。エネルギー投入量を測定するため、オシロスコープ (TDS2024C, Tektronix Inc., OR, USA) を用いてシステムの電圧と電流を観察した。また、OPwave+が動作するコンピュータにリンクした高分解能光ファイバ分光器を用い、発光スペクトル解析には HR4000 (Ocean Insight, Tokyo) を使用した。

全酸化種の濃度はヨードメトリーで測定した。1.0wt%のヨウ化カリウム (KI) と 0.1wt%のデンプン水溶液を混合したものを供給液とした。プラズマ処理後、溶液中のヨウ素イオンは酸化されてヨウ素となり (反応 9)、デンプンと出会って褐色になった<sup>6</sup>。約 15g の試料を採取し、重量を測定した。0.01mmol/L のチオ硫酸ナトリウム (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 水溶液をビュレットで試料に添加した。反応 10 に示すように、ヨウ素はチオ硫酸ナトリウムと反応し、褐色は徐々に消失した。30 秒後に色が出なくなるまで滴定を終了し、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水溶液の重量を記録した。全酸化種の量は、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の量と同じであり、式 4-1 で計算できる。滴定は少なくとも 5 回繰り返し、平均をとった。

$$\text{Concentration of total oxidation species} = \frac{m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times \omega(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V(\text{sample})} \quad (4-1)$$

where  $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  is weight of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  aqueous solution used in titration;  
 $\omega(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  is mass fraction of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in the aqueous solution;  
 $M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$  is molar mass of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , with a value of 248;  
 $V(\text{sample})$  is volume of sample.



#### 4.3 結果と考察

##### 4.3.1 スラグフロープラズマシステムにおけるサーマルイメージ

0.4 MPa でのスラグフローシステムの熱画像と可視画像を図 4.3 に示すが、最高温度は約 40°C であることがわかる。これは、システム圧力が室温より少し高い高圧条件下で、許容できる程度の冷たさであったことを示している。

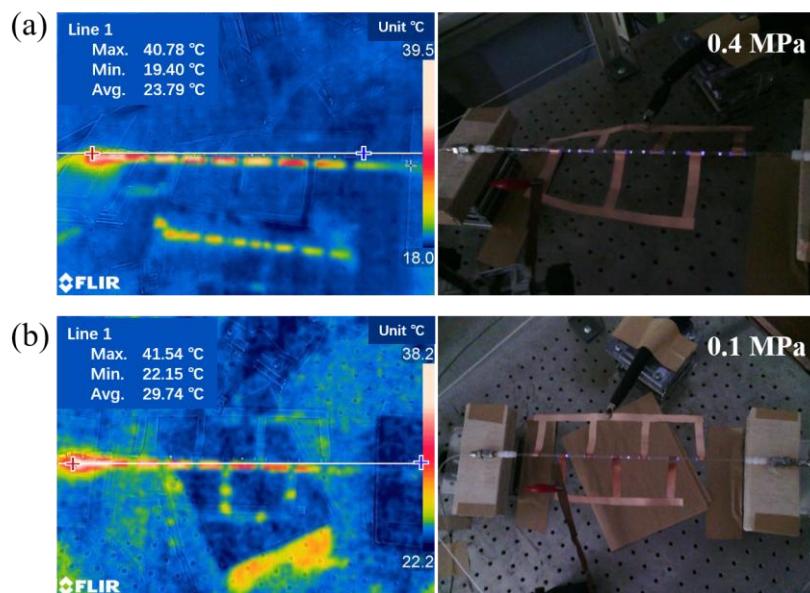


Figure 4.3 Thermal images and visible images of the system under (a) 0.4 MPa and (b) 0.1 MPa

##### 4.3.2 パルス放電プラズマの発光スペクトル

気体・液体環境において、プラズマを導入すると、さまざまな反応性ラジカル種や分子が生成される。気体の原子や分子は、高い局所電界で加速された高電圧電子によって電離し<sup>7</sup>、初期ラジカルを形成する。そして、生成したラジカルは気液界面<sup>8</sup>を介して水分子と接触・反応し、ヒドロキシラジカルや水素ラジカル<sup>9</sup>など、より多くのラジカル種や分子を生成する。生成したラジカルは、酸化や還元という強い反応性を持つため、様々な反応に関与することができる。

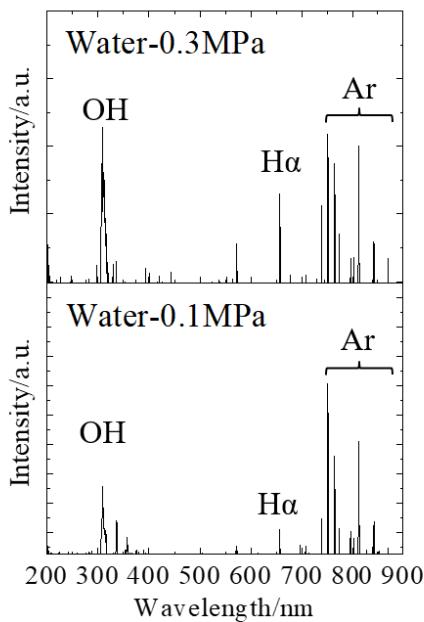


Figure 4.4 Optical emission spectrum from plasma generated in water at 0.1 and 0.3 MPa

0.1 MPa と 0.3 MPa の水中で発生したパルス放電プラズマの発光スペクトルを図 4.4 に示した。各スペクトル下には、 $\text{H}^{\cdot}$  ラジカル<sup>10</sup>、 $\text{O}_2^{\cdot}$  ラジカル、 $\text{OH}^{\cdot}$  ラジカル<sup>11</sup>などの反応性ラジカル種が観察され、パルス放電プラズマを適用した後、異なる圧力下で反応性種が正常に生成されたことが分かる。原子アルゴンの発光は、700~900 nm の赤外領域で強く観測され<sup>12</sup>、これは複数の 4p-4s 遷移<sup>13~14</sup>による 4p 準位の脱ポップに由来する。また、656 nm のスペクトル発光のピークは原子状水素に対応し、309 nm の強いスペクトル発光のピークは  $\text{OH}^{\cdot}$  ラジカルの存在に起因する<sup>15</sup>。システム圧力の上昇に伴い、システム内で発生する活性種の種類は大きく変化せず、相対的なピーク強度が変化した。原子アルゴンのピークに比べ、 $\text{OH}^{\cdot}$  ラジカルと原子水素のピーク強度が増加しており、システム圧力が高くなると  $\text{OH}^{\cdot}$  ラジカルと  $\text{H}^{\cdot}$  ラジカルの相対濃度が高くなることを示している。このガス/液体プラズマシステムでは、より高圧の条件下でラジカルが発生しやすくなっているのかもしれない。

#### 4.3.3 全酸化種の濃度

前節によれば、気体/液体プラズマ系では  $\text{OH}^{\cdot}$  と  $\text{H}^{\cdot}$  ラジカルが発生することが知られていた。 $\text{OH}^{\cdot}$  ラジカルは互いに結合し続け、酸素、過酸化水素、オゾンなどの強力な酸化種を生成する<sup>16~18</sup>。全酸化種の濃度はヨウジメトリーで測定でき、システム内で発生した活性種の濃度を表す。その結果を表 4.1 に示す。

Table 4.1. Concentration of total oxidation species under different pressure

Pressure/MPa	c [oxidization species]/mM
0.1	0.12
0.2	0.21
0.3	0.25
0.4	0.29

その結果、装置圧力の上昇に伴い、全酸化種の濃度が上昇し、発光スペクトルの結果と一致した。従って、スラグプラズマシステムにおけるラジカル種の生成と反応には、高圧条件が有利であることが示唆された。高圧電子とアゴン原子の衝突確率は、アルゴンガスの導入と高圧化により上昇した。より多くのアルゴン原子がイオン化され、より多くの初期ラジカルが生成された。同時に、原料液の密度上昇に伴い水分子の量が増加し、初期ラジカルと水分子との接触・反応が改善された。そのため、 $\text{OH}^-$ と $\text{H}^+$ ラジカルの濃度が上昇し、さらに生成するオキシダントの濃度が上昇することになりました。Wu ら<sup>19</sup>は、誘電体バリア放電プラズマ装置において、電子とガス分子の衝突が促進されるため、オゾンの発生率が空気流量とともに増加することを発見した。また、Jiang ら<sup>20</sup>は、ガス速度が速いほど、より多くの反応種が発生することを報告している。これは、同じ時間内にエネルギー電子によって分解されるガス分子が増加するためである。本システムでは、システム圧力が高いほど全酸化種の濃度が高くなり、他の反応への応用の可能性が示された。

#### 4.3.4 入力エネルギーの算出

Paschen の法則<sup>21</sup>で示されるように、ガス圧がある値以上になると、必要な耐圧が高くなる。当初、10kV の高電圧をスラグフローシステムに導入した場合、システム圧力の上昇とともにプラズマが発生しにくくなり、不安定になった。そこで、システム圧力を変えながら、入力電圧を一律 11kV まで上昇させ、单一変数を維持した。電圧と電流の放電波形をオシロスコープで観察したところ、図 4.5 と図 4.6 に示すような波形が得られた。この結果をもとに入力エネルギーを算出することができた。

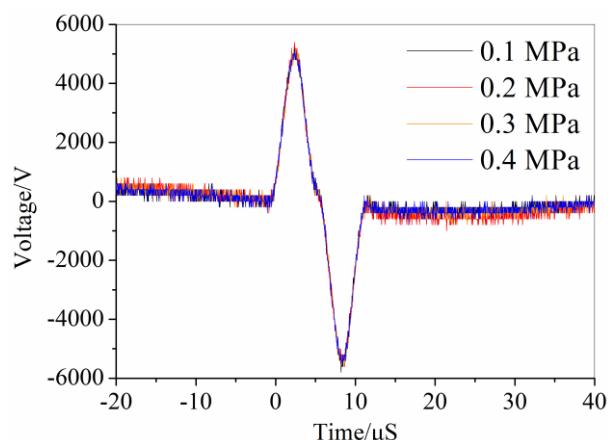


Figure 4.5 Voltage discharge waveforms under different pressure

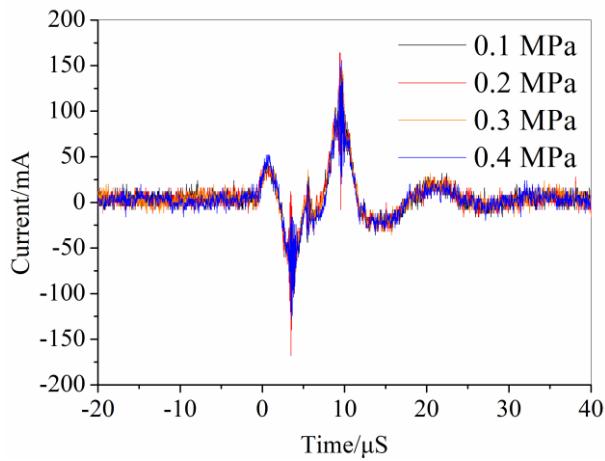


Figure 4.6 Current discharge waveforms under different pressure

式 4-2～4-3 に示すように、放電プラズマのパルスエネルギーは、プラズマ反応器の入力電圧と電流を時間積分して算出する。放電エネルギーは、パルスエネルギーとパルス周波数の積である<sup>22</sup>。計算結果を表 4.2 に示す。表 4.2 に示すように、システム圧力が上昇しても、入力エネルギーは大きく変化することなく安定した状態で維持されていることがわかる。また、加圧条件下での実験では、より強い紫外線が観測されたため<sup>23</sup>、エネルギー損失が増加する可能性がある。

$$\text{Pulse energy} = \int V(t) \times I(t) dt \text{ (J/pulse)} \quad (4-2)$$

$$\text{Discharge energy} = \text{Pulse energy} \times \text{Pulse frequency (J/s)} \quad (4-3)$$

Table 4.2 Input energy calculation under different pressure

Entry	Pressure/MPa	Energy/W	Average/W
1		15.05	
2	0.1	15.31	15.18
3		15.18	
4		15.84	
5	0.2	15.91	16.03
6		16.33	
7		15.63	
8	0.3	15.79	15.73
9		15.75	
10		14.09	
11	0.4	14.53	14.42
12		14.65	

---

#### 4.4 結言

本研究では、ガス/液体パルス放電プラズマを用いたスラグフローシステムを加圧条件下で実施することに成功し、新しい反応場を提供した。さらに、このシステムの高圧条件下での化学反応性についての考察を行った。本研究の主な成果は以下の通りである：

1. 加圧条件下でのスラグフローシステムの熱温度を測定した。最も高い反応器温度は 0.4 MPa 下で約 40°C であり、許容範囲内の低温であった。
2. 加圧条件下でシステム内で生成された活性種の定性・定量分析を行った。その結果、パルス放電プラズマを印加した後、加圧条件下で正常に活性ラジカル種が生成され、全酸化種の濃度はシステム圧力とともに上昇することがわかった。
3. 入力エネルギーは、システムの電圧・電流波形から算出した。その結果、異なる圧力下でも定常状態を維持することがわかった。そして、加圧条件下では紫外線が強くなり、エネルギー損失が増加する可能性があることがわかった。

---

## References

1. Sasaki, K.; Soma, S.; Akashi, H.; ElSabbagh, M.; Ikeda, Y., Electron Temperatures and Electron Densities in Microwave Helium Discharges with Pressures Higher than 0.1 MPa. Wiley Online Library: 2015.
2. Hayashi, Y.; Takada, N.; Kanda, H.; Goto, M., One-step synthesis of water-dispersible carbon nanocapsules by pulsed arc discharge over aqueous solution under pressurized argon. *Research on Chemical Intermediates* **2017**, *43* (7), 4201-4211.
3. Wahyudiono; Watanabe, H.; Machmudah, S.; Kiyan, T.; Sasaki, M.; Akiyama, H.; Goto, M., Pyrrole conversion induced pulse discharge plasma over a water surface under high-pressure argon. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2012**, *61*, 51-57.
4. Lieberman, M. A.; Lichtenberg, A. J., *Principles of plasma discharges and materials processing*. John Wiley & Sons: 2005.
5. Tabares, F. L.; Junkar, I., Cold Plasma Systems and their Application in Surface Treatments for Medicine. *Molecules* **2021**, *26* (7), 1903.
6. Rundle, R.; Baldwin, R., The Configuration of Starch and the Starch—Iodine Complex. I. The Dichroism of Flow of Starch—Iodine Solutions1. *Journal of the American Chemical Society* **1943**, *65* (4), 554-558.
7. Joshi, R. P.; Thagard, S. M., Streamer-Like Electrical Discharges in Water: Part II. Environmental Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2013**, *33* (1), 17-49.
8. Ognier, S.; Iya-Sou, D.; Fourmond, C.; Cavadias, S., Analysis of mechanisms at the plasma–liquid interface in a gas–liquid discharge reactor used for treatment of polluted water. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **2009**, *29* (4), 261-273.
9. Locke, B. R.; Sato, M.; Sunka, P.; Hoffmann, M. R.; Chang, J. S., Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45* (3), 882-905.
10. Potocký, Š.; Saito, N.; Takai, O., Needle electrode erosion in water plasma discharge. *Thin Solid Films* **2009**, *518* (3), 918-923.
11. Huang, F.; Chen, L.; Wang, H.; Yan, Z., Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *162* (1), 250-256.
12. García, M. C.; Mora, M.; Esquivel, D.; Foster, J. E.; Rodero, A.; Jiménez-Sanchidrián, C.; Romero-Salguero, F. J., Microwave atmospheric pressure plasma jets for wastewater treatment: degradation of methylene blue as a model dye. *Chemosphere* **2017**, *180*, 239-246.
13. Sarani, A.; Nikiforov, A. Y.; Leys, C., Atmospheric pressure plasma jet in Ar and Ar/H 2 O mixtures: Optical emission spectroscopy and temperature measurements. *Physics of Plasmas* **2010**, *17* (6), 063504.
14. Hsieh, K. C.; Wang, H.; Locke, B. R., Analysis of Electrical Discharge Plasma in a Gas-Liquid Flow Reactor Using Optical Emission Spectroscopy and the Formation of Hydrogen Peroxide. *Plasma Processes and Polymers* **2016**, *13* (9), 908-917.
15. Mano, K.; Hayashi, Y.; Yamada, M.; Takahashi, S.; Takada, N.; Kanda, H.; Goto, M.,

- 
- Atmospheric-pressure pulsed discharge plasma in capillary slug flow system for dye decomposition. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification* **2019**, *135*, 133-140.
16. Chu, P. K.; Lu, X., *Low temperature plasma technology: methods and applications*. CRC Press: 2013.
  17. Lu, N.; Li, J.; Wu, Y.; Masayuki, S., Treatment of Dye Wastewater by Using a Hybrid Gas/Liquid Pulsed Discharge Plasma Reactor. *Plasma Science and Technology* **2012**, *14* (2), 162-166.
  18. Sun, B.; Aye, N. N.; Gao, Z.; Lv, D.; Zhu, X.; Sato, M., Characteristics of gas-liquid pulsed discharge plasma reactor and dye decoloration efficiency. *Journal of Environmental Sciences* **2012**, *24* (5), 840-845.
  19. Wu, L.; Xie, Q.; Lv, Y.; Wu, Z.; Liang, X.; Lu, M.; Nie, Y., Degradation of Methylene Blue via Dielectric Barrier Discharge Plasma Treatment. *Water* **2019**, *11* (9), 1818.
  20. Jiang, B.; Zheng, J.; Liu, Q.; Wu, M., Degradation of azo dye using non-thermal plasma advanced oxidation process in a circulatory airtight reactor system. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *204-206*, 32-39.
  21. Babich, L.; Loiko, T. V., Generalized Paschen's Law for Overvoltage Conditions. *IEEE Transactions on Plasma Science* **2016**, *44* (12), 3243-3248.
  22. Okumoto, M.; Mizuno, A., Conversion of methane for higher hydrocarbon fuel synthesis using pulsed discharge plasma method. *Catalysis today* **2001**, *71* (1-2), 211-217.
  23. Dionic, W.; Machmudah, S.; Kanda, H.; Zhao, Y.; Goto, M., Pulsed Discharge Plasma in High-Pressure Environment for Water Pollutant Degradation and Nanoparticle Synthesis. *Plasma* **2021**, *4* (2), 309-331.

---

## 5 加圧アルゴン下スラグフロー反応器におけるパルス放電プラズマを用いたメチレンブルーの分解反応

### 5.1 緒言

#### 5.1.1 メチレンブルー

メチレンブルー (MB) は、染色排水に多く含まれる汚染物質である。産業排水として排出されると、水生生物にとって有害な水となり、深刻な環境・健康問題を引き起こすことになる<sup>1</sup>。そして、図 5.1 に示すように、発色団と助色素<sup>2</sup>が存在するため、複雑で安定した構造を持っている。これまで、MB の除去については、吸着<sup>3</sup>、生分解<sup>4</sup>、オゾン処理<sup>5</sup>、光触媒分解<sup>6</sup>など、いくつかの方法が報告されている。Lkhlaq ら<sup>7</sup>は、廃水中の MB を分解する触媒的オゾン処理法を提案し、その有効性が確認されている。Ahmad ら<sup>8</sup>は、活性炭を用いた光触媒による MB の分解法を報告し、その際、フリーラジカルとスーパーオキシドが重要な役割を果たすとした。

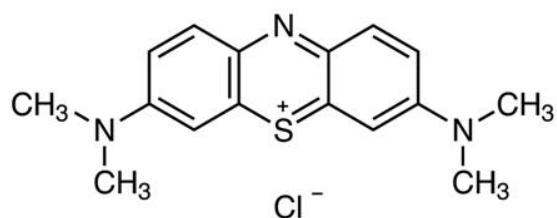


Figure 5.1 Structure of methylene blue<sup>9</sup>

#### 5.1.2 メチレンブルーの分解機構

化学的手法の過程で、MB は主に酸化反応によって環を切断し、低分子化合物に分解される。Wang ら<sup>10</sup>は、Fenton プロセスによる MB の分解経路について、過酸化水素の触媒分解により生成したヒドロキシラジカルによる MB の酸化を報告している。また、Houas ら<sup>6</sup>は、光触媒による MB の分解経路において、ヒドロキシラジカルによる光触媒酸化によって、最初に中心芳香環が開くことに由来する分解中間体が生成することを報告している。

気体/液体パルス放電プラズマの系では、様々な活性種が生成される。先進的な酸化プロセスであるコールドプラズマ技術は、強い酸化剤をその場で生成でき、副生成物が発生しないという特有の利点を有している<sup>11</sup>。Huang ら<sup>12</sup>は、誘電体バリア放電プラズマを用いた MB の分解プロセスについて報告している。オゾン、ヒドロキシラジカル、その他の活性種が生成し、N-CH<sub>3</sub>結合を切断し、-CH<sub>3</sub>を HCHO または HCOOH に酸化する。その後、残った構造の C-S 結合や C-N 結合が切断され、フェニルチオフェンなどの分子構造が生成し、最終的に無機イオンに酸化される。

#### 5.1.3 本研究の目的

本研究では、パルス放電プラズマを用いたスラグフローシステムを、大気圧および加圧アルゴン下での MB の分解にそれぞれ適用する。MB が化学的手法で分解される

---

のは、主に酸化反応により環を切断して低分子化合物にするためである。第4章の結果によると、システム圧力の上昇に伴い、全酸化種の濃度が上昇した。したがって、加圧条件下では、色素分解に対するシステムの能力が向上することが期待される。また、UV-visの結果から、異なるシステム圧力下でのMBの分解率を算出し、MBの分解に及ぼすシステム圧力の影響も調べる。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 材料

メチレンブルー (C16H18N3SC1)、塩化ナトリウム (NaCl、99.5%) および蒸留水は和光純薬工業株式会社から購入した。アルゴン (純度 99.99%以上) は、そごう刈谷酸素株式会社 (名古屋市) から購入した。この研究で使用されたすべての化学物質は、さらに精製することなく、受け取ったまま使用された。

### 5.2.2 実験方法

本章での実験方法は、3.3.2章と同様である。供給液として 15mg/L の MB 溶液を用い、NaCl を加えて導電率を約 1mS/cm にし、プラズマを発生させた。

### 5.2.3 分析方法

UV-vis の使用法は、2.2.3 章と同様である。発光スペクトルの使用法および解析は、3.2.3 章と同様である。

### 5.2.4 MB の染料分解速度

プラズマ処理後のフィード溶液と生成物を UV-vis で特性評価したところ、約 664nm に MB の特徴的なピークを示した<sup>13-14</sup>。ピークの強度は、MB の濃度に正比例する。供給溶液と生成物のピーク強度の比から、分解率は式 5-1 のように計算できる。

$$\text{Decomposition rate} = \left[ 1 - \frac{A_p}{A_f} \right] \times 100\% \quad (5-1)$$

where  $A_p$  and  $A_f$  are peaks intensities of the products under different pressure and feed solution at 664 nm, respectively.

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 パルス放電プラズマからの発光スペクトル

MB の分解は、主に開環反応による低分子化合物の生成によるものである<sup>15</sup>。MB の分解には、強い酸化力を持つ活性種が支配的である。そこで、MB の加圧プラズマにより発生する活性種の種類を分析した。発光スペクトルを図 5.2 に示す。

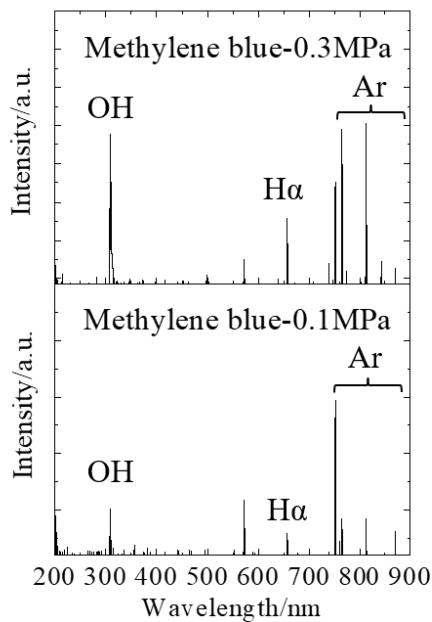


Figure 5.2 Optical emission spectrums from plasma generated in MB at 0.1 and 0.3 MPa

図 5.2 に示すように、スペクトルには  $\text{OH}^{\cdot}$  ラジカル、原子状水素、原子状アルゴンの発光ピークが観測され、MB 溶液中で活性種の発生に成功したことがわかる。システム圧力の上昇に伴い、活性種の種類に大きな変化はなかったが、 $\text{OH}^{\cdot}$  ラジカルと  $\text{H}^{\cdot}$  ラジカルの相対濃度が上昇した。この結果は、水中での結果（4.3.2 章）と同様であった。したがって、本節のさらなる解析は省略した。

### 5.3.2 色素分解速度に及ぼす電極数の影響

まず、図 5.3 a に示すように、スラグフロー反応器に高電圧電極 1 本と接地電極 2 本の合計 3 本の電極を配置し、異なる系圧での MB の分解率を計算し、表 5.1 に示す。3.3.3 節によると、プラズマから発生する活性種の濃度は電極数に応じて増加し、生成物の濃度が増加することがわかった。そこで、図 5.3 b に示すように、電極数を高電圧電極 4 本と接地電極 3 本の合計 7 本に増やし、プラズマ状態の気泡の滞留時間を 6 秒から 20 秒程度に増加させた。異なる圧力でプラズマ処理した後の供給液と生成物の UV-vis スペクトルを図 5.4 に示す。また、7 つの電極を用いた MB の分解率を計算し、表 5.2 に示した。その結果、7 本の電極を使用した場合、MB の分解率が有意に増加し、3.3.3 節の結果と一致することが示された。

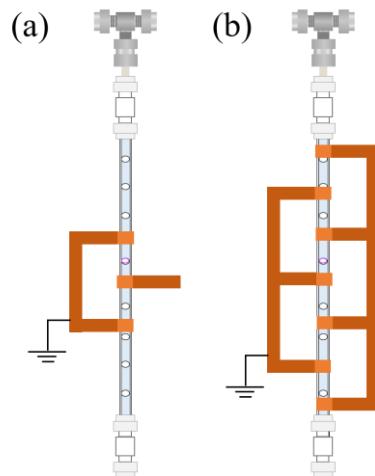


Figure 5.3 Slug flow reactors with (a) three (two ground and one high-voltage) electrodes; (b) seven (three ground and four high-voltage) electrodes

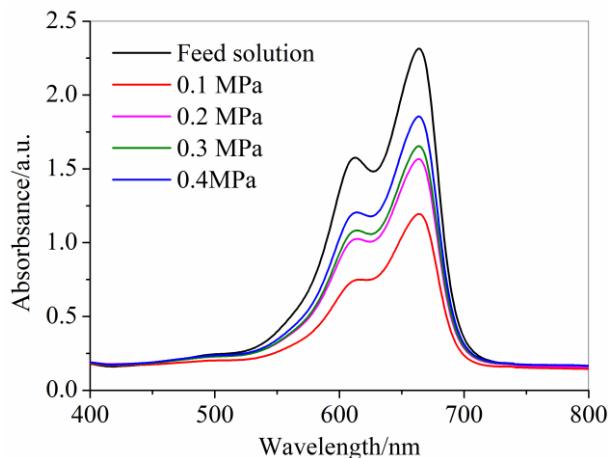


Figure 5.4 UV-vis spectra of solution and products under different pressure with 7 electrodes

Table 5.1 Decomposition rate of MB with 3 electrodes

Pressure/MPa	Electrodes number	Decomposition rate/ %
0.1	3	20.25
0.2	3	13.72
0.3	3	9.95

Table 5.2 Decomposition rate of MB with 7 electrodes

Pressure/MPa	Electrodes number	Decomposition rate/ %
0.1	7	48.42
0.2	7	32.36
0.3	7	28.57
0.4	7	19.89

表 5.1 および表 5.2 より、MB の分解率は系内圧の上昇に伴い低下することが確

認された。しかし、4.3.3章の結果で示したように、全酸化種の濃度は系内圧の上昇とともに増加し、系内で生成した反応性酸化種が MB の分解率に支配的となった。このことは、分解率の低下と矛盾していた。したがって、次節では、その理由をエネルギーの観点から説明することを試みる。

### 5.3.3 エネルギー効率に対する圧力の影響

分解のエネルギー効率は、単位 MB16 の分解あたりの消費入力エネルギーを算出することで評価した。本研究では、投入エネルギー（4.3.4 項）の結果と、7 本の電極を用いた場合の MB の分解率（5.3.2 項）を組み合わせて、式 5-2 のように算出した。その結果は、表 5.3 に示した。

#### Energy efficiency

$$= \frac{C_0 (g/L) \times Q (L/h) \times \text{Decomposition rate (\%)} \times \frac{1}{100}}{\text{Discharge energy (kW)}} \quad (5-2)$$

where  $C_0$  and  $Q$  are the concentration and flow rate of MB, respectively.

Table 5.3 Energy and energy efficiency under different system pressure

Pressure/MPa	Energy/W	Energy efficiency/g·kWh <sup>-1</sup>
0.1	15.18	0.044
0.2	16.03	0.029
0.3	15.73	0.026
0.4	14.42	0.018

表 5.3 に示すように、パルス放電プラズマを用いたシステムにおける MB 分解のエネルギー効率は、システム圧力の上昇に伴い低下した。理論的には、装置圧力とガスの分布密度の上昇により、高電圧電子とガス原子・分子との衝突が改善される。非弾性衝突による原子・分子の励起や電離が促進され、エネルギー損失が増加した<sup>17</sup>。また、高電圧放電プラズマを気液界に導入すると、紫外線照射、衝撃波発生、強電界などの物理効果が発生した<sup>18-20</sup>。また、前述のように、加圧条件下ではパルス放電プラズマの発光強度が高くなり<sup>21</sup>、これもエネルギー損失を増大させる可能性がある。また、水中での紫外線の吸収が大きいため、水中での色素の直接光酸化は非常に限定的であり<sup>22</sup>、紫外線の増強も MB の分解に大きな影響を及ぼさないという結果になった。

同じような総入力エネルギーを基にすると、システム圧力が高くなるにつれてエネルギー損失が増加し、MB の分解に提供されるエネルギーが減少することがわかつた。Feng ら<sup>23</sup>は、ジウロンの分解効率は入力電力強度に応じて増加することを報告した。また、Wang ら<sup>24</sup>は、水中の有機化合物を分解するために働くエネルギーが増加すると、アシッドオレンジの除去率が増加することを見出した。したがって、MB の分解率が低下した理由は、高圧条件下で供給されるエネルギーが限られているためであると考えられる。

---

## 5.4 結言

本研究では、加圧条件下での MB の分解に、気液界面パルス放電プラズマを用いたスラグフローシステムを適用した。加圧条件下での色素分解率およびエネルギー効率を算出した。その結果、MB で発生する活性種の種類は水中と同様であることがわかった。システム圧力の上昇に伴い、 $\text{OH}^{\cdot}$ ラジカルと  $\text{H}^{\cdot}$ ラジカルの相対濃度が上昇する一方で、活性種の種類は大きな変化を示さなかった。これは、高圧条件下でのエネルギー損失が増加し、投入エネルギーが安定したため、色素分解に利用できるエネルギーが減少したためと考えられる。

---

## References

1. He, P. Y.; Zhang, Y. J.; Chen, H.; Liu, L. C., Development of an eco-efficient CaMoO<sub>4</sub>/electroconductive geopolymers composite for recycling silicomanganese slag and degradation of dye wastewater. *Journal of Cleaner Production* **2019**, *208*, 1476-1487.
2. Tichonovas, M.; Krugly, E.; Racys, V.; Hippler, R.; Kauneliene, V.; Stasiulaitiene, I.; Martuzevicius, D., Degradation of various textile dyes as wastewater pollutants under dielectric barrier discharge plasma treatment. *Chemical Engineering Journal* **2013**, *229*, 9-19.
3. Sharma, K.; Vyas, R. K.; Dalai, A. K., Thermodynamic and Kinetic Studies of Methylene Blue Degradation Using Reactive Adsorption and Its Comparison with Adsorption. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2017**, *62* (11), 3651-3662.
4. Eslami, H.; Sedighi Khavidak, S.; Salehi, F.; Khosravi, R.; Fallahzadeh, R. A.; Peirovi, R.; Sadeghi, S., Biodegradation of methylene blue from aqueous solution by bacteria isolated from contaminated soil. *Journal of Advances in Environmental Health Research* **2017**, *5* (1), 10-15.
5. Zhang, J.; Lee, K.-H.; Cui, L.; Jeong, T.-s., Degradation of methylene blue in aqueous solution by ozone-based processes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2009**, *15* (2), 185-189.
6. Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M., Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, *31* (2), 145-157.
7. Ikhlaq, A.; Munir, H. M. S.; Khan, A.; Javed, F.; Joya, K. S., Comparative study of catalytic ozonation and Fenton-like processes using iron-loaded rice husk ash as catalyst for the removal of methylene blue in wastewater. *Ozone: Science & Engineering* **2019**, *41* (3), 250-260.
8. Ahmad, A.; Jini, D.; Aravind, M.; Parvathiraja, C.; Ali, R.; Kiyani, M. Z.; Alothman, A., A novel study on synthesis of egg shell based activated carbon for degradation of methylene blue via photocatalysis. *Arabian Journal of Chemistry* **2020**, *13* (12), 8717-8722.
9. Faical, M.; Atmani, R.; Talbi, M.; Amardo, N., Adsorption of methylene blue in solution on activated carbon based of banana peels residue. *International Journal of Scientific and Engineering Research* **2018**, *9*, 617-622.
10. Wang, Q.; Tian, S.; Ning, P., Degradation Mechanism of Methylene Blue in a Heterogeneous Fenton-like Reaction Catalyzed by Ferrocene. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2014**, *53* (2), 643-649.
11. Oturan, M., An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: application to herbicide 2, 4-D. *Journal of Applied Electrochemistry* **2000**, *30* (4), 475-482.
12. Huang, F.; Chen, L.; Wang, H.; Yan, Z., Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* **2010**, *162* (1), 250-256.
13. Chang, H.; Su, C.; Lo, C.-H.; Chen, L.-C.; Tsung, T.-T.; Jwo, C.-S., Photodecomposition and surface adsorption of methylene blue on TiO<sub>2</sub> nanofluid prepared by ASNSS. *Materials transactions* **2004**, *45* (12), 3334-3337.
14. Jiao, Q.; Liu, Q., Characterization of the interaction between methylene blue and glycosaminoglycans. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1999**, *55* (7-8), 1667-1673.

- 
15. Corella Puertas, E.; Peyot, M.-L.; Pineda, M.; Volk, K.; Coulombe, S.; Yargeau, V., Degradation of diatrizoate in a pin-to-liquid plasma reactor, its transformation products and their residual toxicity. *Science of The Total Environment* **2021**, *782*, 146895.
  16. Sun, Y.; Cheng, S.; Lin, Z.; Yang, J.; Li, C.; Gu, R., Combination of plasma oxidation process with microbial fuel cell for mineralizing methylene blue with high energy efficiency. *Journal of Hazardous Materials* **2020**, *384*, 121307.
  17. Atomic Collisions. In *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, 2005; pp 43-85.
  18. Locke, B.; Sato, M.; Sunka, P.; Hoffmann, M.; Chang, J.-S., Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Industrial & engineering chemistry research* **2006**, *45* (3), 882-905.
  19. Abramov, V. O.; Abramova, A. V.; Cravotto, G.; Nikonorov, R. V.; Fedulov, I. S.; Ivanov, V. K., Flow-mode water treatment under simultaneous hydrodynamic cavitation and plasma. *Ultrasonics Sonochemistry* **2021**, *70*, 105323.
  20. Sun, B.; Xin, Y.; Zhu, X.; Gao, Z.; Yan, Z.; Ohshima, T., Effects of shock waves, ultraviolet light, and electric fields from pulsed discharges in water on inactivation of *Escherichia coli*. *Bioelectrochemistry* **2018**, *120*, 112-119.
  21. Diono, W.; Machmudah, S.; Kanda, H.; Zhao, Y.; Goto, M., Pulsed Discharge Plasma in High-Pressure Environment for Water Pollutant Degradation and Nanoparticle Synthesis. *Plasma* **2021**, *4* (2), 309-331.
  22. Sugiarto, A. T.; Ito, S.; Ohshima, T.; Sato, M.; Skalny, J. D., Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water. *Journal of Electrostatics* **2003**, *58* (1), 135-145.
  23. Feng, J.; Zheng, Z.; Luan, J.; Li, K.; Wang, L.; Feng, J., Gas-liquid hybrid discharge-induced degradation of diuron in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *164* (2), 838-846.
  24. Wang, H.; Li, J.; Quan, X., Decoloration of azo dye by a multi-needle-to-plate high-voltage pulsed corona discharge system in water. *Journal of Electrostatics* **2006**, *64* (6), 416-421.

---

## 6 まとめ

本研究では、金属酸化物ナノ粒子の合成と色素分解を目的としたパルス放電プラズマを用いたスラグフローシステムに注目した。従来の気体・液体プラズマを生成する方法と比較して、スラグフローシステムは連続的で安定した反応場を提供し、安定したプラズマの生成とナノ粒子の合成に有利である。このプロセスでは、有毒な溶媒やリガンドが必要ないため、操作コストや環境負荷が軽減される。そして、このシステムは、加圧されたアルゴン下で初めて実施した。加圧条件下で、化学的性質がシステムに及ぼす影響について調査した。

第2章では、1mmol/Lの硝酸セリウム、塩化マグネシウム、塩化亜鉛水溶液を供給液として使用し、大気圧下のシステムで対応する金属酸化物ナノ粒子を合成した。生成物は、TEM、EDS、HRTEM、UV-visを含むいくつかの分析方法で特性評価した。その結果、パルス放電プラズマを用いたスラグフローシステムにより、二酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛のナノ粒子を合成することに成功した。

第3章では、二酸化セリウムナノ粒子をターゲット製品として選択し、合成メカニズムやさまざまな実験要因の影響について調査した。スラグフロー反応器として、直管キャピラリーガラス管の他に、円管キャピラリーガラス管コイルも使用した。その結果、円形キャピラリーガラス管コイルを反応器として用いた場合、滞留時間が長くなり、電極数が増加したため、二酸化セリウムナノ粒子の濃度が増加したことがわかった。また、二酸化セリウムの平均粒子径も3.4nmから6.3nmに増大した。安定剤としてデンプンを添加することで、核生成・成長過程でセリウムイオンを十分に分離させ、ナノ粒子の凝集を防止することができた。4価のセリウムイオンを供給液として使用した場合、三酸化セリウムのナノ粒子も生成したが、これは4価のセリウムイオンの一部が気液プラズマで発生した水素ラジカルによって還元されたためと考えられる。

第4章では、ガス/液体放電プラズマを用いたスラグフローシステムを初めて加圧状態で利用した。加圧されたアルゴン中の反応器の熱温度を測定したところ、室温より少し高い程度の許容範囲内の温度であった。計算された入力エネルギーは、異なるシステム圧力下で一定に維持された。気液界面放電プラズマ装置で発生した反応種を定性および定量的に分析し、化学反応性を調査した。その結果、加圧アルゴン中では、反応種の種類に大きな変化はなかった。また、全酸化種の濃度は、システム圧力の上昇に伴い増加した。

第5章では、本システムを加圧条件下でのメチレンブルーの色素分解に適用した。染料の分解率を計算し、実験要因の影響を調べた。その結果、色素分解率は電極数の増加とともに大きく増加することがわかった。しかし、システム圧力が上昇すると、染料の分解率は低下した。これは、加圧条件下では入力エネルギーが一定でエネルギー損失が増加するため、色素の分解に利用できるエネルギーが減少したためと考えられる。

---

## 謝辞

本研究は科研費基盤研究（B）（課題番号：20H02515 令和2年度～4年度）のもとに名古屋大学と名古屋産業科学研究所で実施した。

実施にあたり、研究分担者：本田真己氏（名城大学准教授）、高見誠一氏（名古屋大学教授）ならびに、研究協力者：朱琬莹氏（名古屋大学博士課程大学院生）、Wahyudiono氏（名古屋大学特任助教／東北大学特任准教授）、神田英輝氏（名古屋大学助教）の協力を得た。

この論文の内容の一部は次の学術論文に掲載されている。

## 論文リスト

- [1] Zhu, W.; Lin, Y.; Zhu, L.; Wahyudiono; Honda, M.; Kanda, H.; Goto, M., Synthesis of cerium dioxide nanoparticles by gas/liquid pulsed discharge plasma in a slug flow reactor. *ACS omega* 2021, 6 (32): 20966-20974.
- [2] Zhu, W.; Wahyudiono.; Kanda, H; Goto, M., Gas/liquid pulsed discharge plasma in a slug flow reactor under pressurized argon for dye decomposition. *ACS omega* 2022, 7 (15): 12993-12999.
- [3] Zhu, L.; Zhu, W.; Hu, X.; Lin, Y.; Machmudah, S.; Wahyudiono; Kanda, H.; Goto, M., PVP/highly dispersed AgNPs nanofibers using ultrasonic-assisted electrospinning. *Polymers* 2022, 14(3): 599.
- [4] Lin, Y.; Zhu, W.; Gou, R.; Kita, H.; Hu, X.; Zhu, L.; Wahyudiono; Kanda, H.; Goto, M., Synthesis of carbon-encapsulated metal-based nanoparticles by gas/liquid interfacial plasma under high pressure. *Journal of environmental chemical engineering* 2022, 10(3): 107771