

パルスパワーを用いた放電プラズマの形成と
環境・農業への応用技術の開拓

高橋 克幸・高木 浩一

「環境資源工学」第70巻 第1号（通巻第243号）別刷

2023年6月

パルスパワーを用いた放電プラズマの形成と 環境・農業への応用技術の開拓

高橋 克幸^{1,2*}・高木 浩一^{1,2}

Novel Environmental and Agricultural Applications of Discharge Plasma Generated Using Pulsed Power Technology

Katsuyuki TAKAHASHI^{1,2*} and Koichi TAKAKI^{1,2}

¹Faculty of Science and Engineering, Iwate University

²Agri-Innovation Center, Iwate University

Abstract

Use of pulsed electric field and non-thermal plasmas generated using compact pulsed power generators has been widely expanded. In our research group, gas treatment such as decomposition of toxic and odor components and removal of aerosols using streamer discharges, and water treatment using discharges generated over water surface have been studied. The study of agricultural applications has been conducted for three purposes; to improve productivity of plants in pre-harvest applications, to keep freshness of fruits and vegetables in post-harvest applications, and to improve safety and productivity in food processing applications. In this article, some applications and development of pulsed power systems are introduced.

Key words: Pulsed power, High voltage, Discharge plasma, Radical, Environmental applications, Agricultural applications

1. はじめに

パルスパワーとは、少ない電力を充電し、電圧値として数千～数万V、流れる電流として数十A～数百A、パルス幅として数十ns～数μsの、瞬間電力として数MWにも達する電力を短時間に集中して発生させる技術である (Fig. 1)。パルスパワー技術で発生したパルス高電圧を用いることにより、パルス高電界とプラズマを形成することが可能である。種々の応用においてはこれらの作用を利用する。このパルス電界は、分子やタンパク質、生体や粒子などにクーロン力やグラディエント力といった静電気力を作用させることができる。また、プラズマとは、電子とイオンが高密度に混在する電離気体のことをいう。空間中の電子が高電界によって加速され、その電子が中性分子に衝突することによって電離 (イオン化) が生じ、これが繰り返されることにより形成され

る。プラズマ中では電離や励起などが多く生じ発光を伴う (Fig. 2)。また、電源方式と電極を最適に調整することにより、気中や液面上、水中など様々な場で発生させることができる。このプラズマでは、原子状酸素やヒドロキシラジカルなどといった非常に酸化力が強い化学的活性種が生成される。これらを利用することによって、有機化合物や菌などに対し高速かつ強力な酸化反応を引き起こすことが可能となる。

パルスパワーの発生には、従来までは大きい装置が用

キーワード: パルスパワー、高電圧、放電プラズマ、ラジカル、環境応用、農業応用

¹ 岩手大学理工学部

² 岩手大学次世代アグリイノベーションセンター

2023年4月25日受理

*e-mail: ktaka@iwate-u.ac.jp

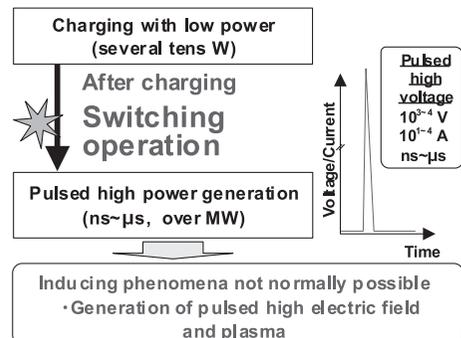


Fig. 1 Overview of pulsed power technology

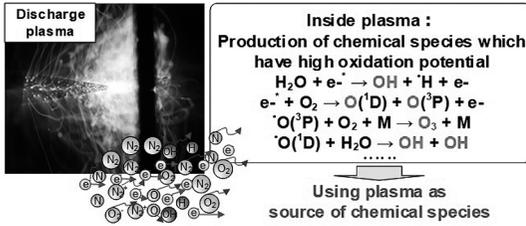


Fig. 2 Overview of discharge plasma

いられてきたが、種々の応用における現場での利用を可能とするため、高度化されてきている半導体素子を活用した小型軽量化が行われている。例えば、従来の半導体材料であるシリコン (Si) に代わる炭化ケイ素 (SiC) を材料としたパワー MOSFET (半導体スイッチ) が注目されている。SiC はその物性から、Si よりも高温動作、高速スイッチングが可能であることに加え、同体積とした場合、100 倍程度の低損失化、10 倍程度の高耐圧化が可能である。これらの特性を利用することで、小型・軽量かつ高出力と高速動作を同時に実現可能なパルス電源の開発がなされている¹²。本稿では、小型軽量のパルス電源装置を用いて発生した放電プラズマを利用した、環境や農業・食品への応用技術に関して概説する。

2. プラズマの発生

気中に設置された電極に急峻な高電圧が印加されると、電極近傍に形成された電界によって、電子が加速され絶縁破壊が生じ、プラズマが形成される。ここで形成

されたプラズマは ns オーダーの極めて短い時間間隔で状態を変化しながら進展する。Fig. 3 に一例として、液面上に線電極を設置しパルス電圧を印加した場合に、液面上から観測した放電フレミング画像を示す。図に示すように、電極から放電が放射状に進展することがわかる。各フレミング画像からこの放電の進展速度を見積もると、およそ 2×10^5 m/s (=0.2 mm/ns) となる。このことから、この放電は極めて速い時間で進展していることがわかる。また、気相中に設置した針や線状の電極に高電圧パルスを印加すると、Fig. 4 に示すように、ストリーマ放電と呼ばれる放電が形成される。ストリーマ放電の先端においては電子が高いエネルギーを持つ一方で、ガスの温度は低い。このことから、ストリーマ放電で形成されるプラズマは、非熱平衡プラズマと呼ばれる。この状態では、後述するように高い電子エネルギーを利用した化学的活性種の形成を高効率で可能とする。一方、このストリーマ放電は 10^6 m/s 程度で進展する。Fig. 4 の 25 ns 以降に示すように、放電が接地電極に到達し放電回路が電極間を短絡すると、放電回路を通り大電流が流れる。この大電流によって、ガスが急激に加熱され、アーク放電と呼ばれる非常に高温な熱プラズマへ転移する³。これにより、化学的活性種の生成量の低下^{4,5}や、電極の損傷、ジュール熱でのエネルギー損失を引き起こす。そのため、電圧の印加時間を短くし、放電の転移が生じる前に電圧を遮断することによって高効率での化学的活性種の生成を可能とする。これには、パルス幅が ns オーダーのパルス電圧の発生を可能とするパルス電源が用いられる。

パルス電源技術を用いることにより、気中のみなら

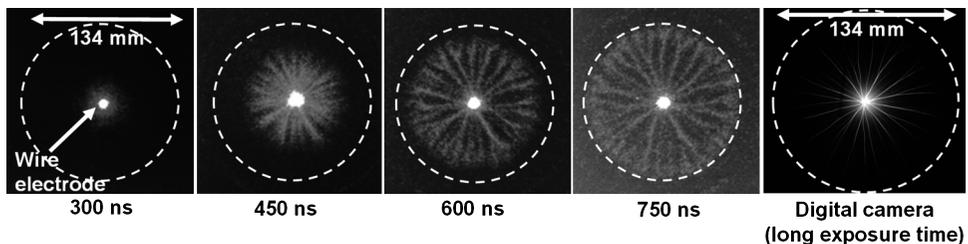


Fig. 3 Propagation of discharges over water surface

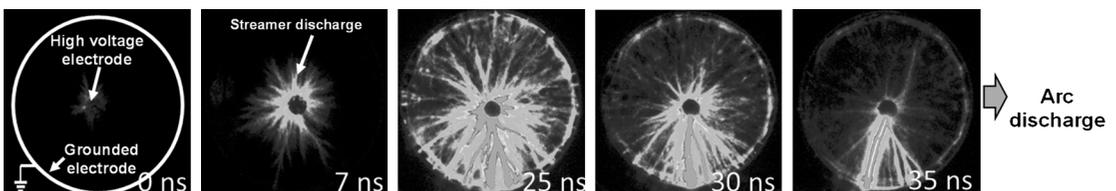


Fig. 4 Propagation of streamer discharge in gas phase

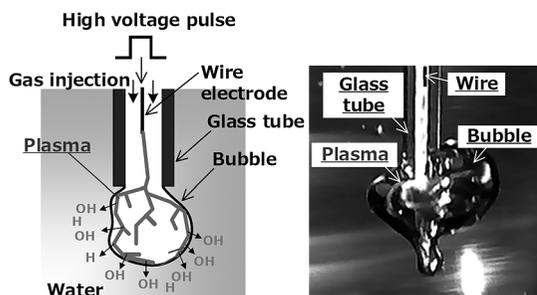


Fig. 5 Schematic and photograph of discharge generated inside a bubble

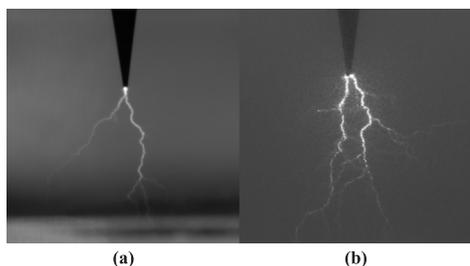


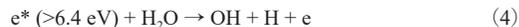
Fig. 6 Photographs of discharge generated in water. (a) Without fine bubbles (b) with fine bubbles

ず、水の中でもプラズマの形成が可能である。一般的に液体と比べ、気体の方がプラズマの形成が容易である。Fig. 5は、水中にガスを導入し気泡を発生させ、その気泡の中でプラズマを形成する気泡内放電方式であり、水中でも効率良くプラズマの発生が可能となる。また、水中に浸漬した針状の電極に高電圧パルスを印加すると、水を直接プラズマ化することが可能となる (Fig. 6)。このとき、 10^{25} m^{-3} オーダー⁶ と非常に高密度の電子や、ヒドロキシラジカル (OH) などの化学的活性種を水中に直接発生することができる。さらに、水中プラズマの進展に伴いその先端で高電界を発生することや、衝撃波を形成し高速での殺菌効果を得ることができる⁷。この効果は細菌のみならず水中の微生物の不活化にも有効である。しかし、水の絶縁破壊電圧が高いことから高電圧・大電流が必要であること、水への導電損失が大きくエネルギー効率が低いことが欠点となる。ここで、Fig. 6 (b) に示すように、あらかじめファインバブルを電極近傍に供給することによって、気化に用いられるエネルギー消費を抑制することが可能となり、放電が起りやすくなる。言い換えると、ファインバブルにより電極間の水の絶縁耐力が低下する。ファインバブルが存在することで水の導電率に関わらず、放電確率は大幅に上昇することが明らかになっている⁸。

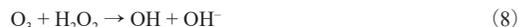
3. 化学的活性種の発生

プラズマ中では種々の化学反応により、反応性に富むヒドロキシラジカルなどの化学的活性種を高密度で生成することができる。これらの化学的活性種を、気中もしくは液中の難分解性有機化合物に反応させ、酸化分解反応を引き起こすことにより、環境中や工業廃水などの汚水の処理、後述するような水耕栽培に用いられる養液の処理などの応用が可能となる。放電プラズマを化学的活性種の発生源として用いる利点としては、高密度のラジカルを電気エネルギーで直接生成可能なことからその密度や温度などの制御性が高いことや、反応場をプラズマ中のみで局所化することができるなどが挙げられる。また、汚水処理においては、プラズマ処理法は促進酸化法の一つとなるが、他の促進酸化法とは違い pH や共存物質、濁度に依らずラジカルを生成可能であり適応範囲が広い⁹。

この化学的活性種は直接もしくは間接的に対象物と反応し、酸化分解反応などを引き起こす。プラズマによって生成されるオゾンやヒドロキシラジカルが挙げられる。酸素雰囲気下とアルゴン雰囲気下における気相で生成したプラズマ中の反応の一例¹⁰⁻¹⁴ を式 (1) ~ (5) に示す。



これらの化学的活性種は、気泡表面より水中に溶解し、直接もしくは下記の反応等によってヒドロキシラジカル等の活性種を生成する。



ヒドロキシラジカル等の化学的活性種と有機物との反応としては、式 (10) に示すような水素原子引き抜き反応、式 (11), (12) に示すような電子移動反応などがあり、これらを発端として連鎖反応が生じ、有機化合物の分解が進む。



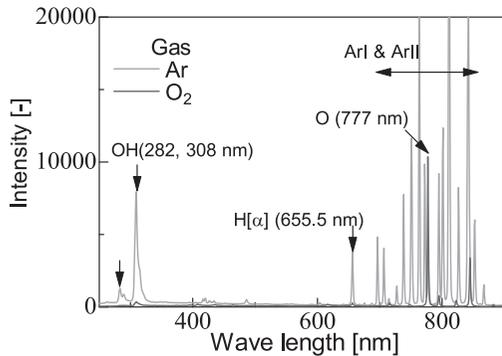


Fig. 7 Emission spectra from argon and oxygen plasmas

Fig. 7に、酸素とアルゴンを用いて水中に気泡を生成し、その気泡の中で放電を発生した場合の発光スペクトルの一例を示す。波長308 nmはOH、655.5 nmはバルマー系列H[α]の発光であり、アルゴンを用いた場合に強く観測される。またこれらに加え、酸素においては、777.4 nmに酸素原子が観測されている。

霧田気に窒素を含む場合、式(13)～(16)に示すような反応によって、硝酸や亜硝酸が生成される¹⁵⁻¹⁷。



生成された硝酸と亜硝酸の酸解離定数(pKa)はそれぞれ、-1.8、3.35であり、溶液中において容易に解離し、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンとして溶存する。特に硝酸は、植物の養分となる。そのため、植物栽培用養液中で水中プラズマを発生させることにより、化学的活性種による有機化合物の分解や殺菌とともに、栄養供給が可能となる。

4. 気中放電プラズマの利用

気相中ではナノ秒のパルス電圧によって効率良くプラズマを発生させラジカルを形成することができる。これにより、前述の式(1)、(2)の反応を利用したオゾンの高効率生成、窒素酸化物の酸化除去、種々の揮発性化合物や臭気成分などの高効率分解が可能である。

農業応用としては、青果物の輸送や保管においては青果物から放出されるエチレンの対策が課題となっている。エチレンは、植物ホルモンの一種であり、青果物の成長を促進させる効果があるが、長時間の暴露により過度な成熟による品質の低下を招く。例えばリンゴは非常

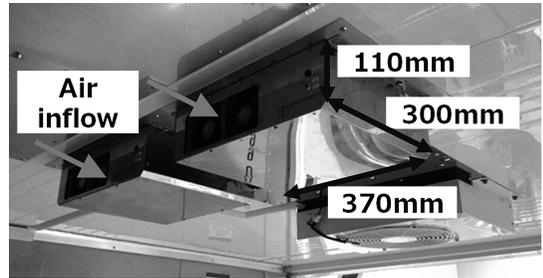


Fig. 8 Ethylene decomposition device utilizing discharge plasma for installing transportation container

に多くのエチレンを放出する青果物の一つであり、長期の輸送や保管においては、庫内のエチレン濃度を低く保つ必要がある。エチレンを分解除去する手法として、誘電体バリア放電によって発生したプラズマを用いた方式は、高効率かつ短時間での処理が可能となる。一例として、200 ppmのエチレン分解処理における分解速度は $1 \times 10^{-7} \text{ mol/W}\cdot\text{s}$ 程度であり、これは同等の処理を光触媒方式で行った場合($3 \times 10^{-10} \text{ mol/W}\cdot\text{s}$)¹⁸と比較し3桁程度高い。加えて、誘電体バリア放電方式は、プラズマ中のエネルギー密度も高く、装置を小型化できることが大きな利点となる。Fig. 8は、20 ftコンテナ搭載用のエチレン分解装置の試作品である。コンテナ天井に、2台この装置を設置している。装置前方に設置した軸流ファンにより、円柱の誘電体バリア放電電極を多数並列した放電部へコンテナ内空気を吸引する。また、プラズマ中では酸素ラジカルによってオゾンが副次的に生成される。このオゾンは青果物の障害や保管・輸送庫へ悪影響を及ぼすためその除去が必要である。本装置においては、放電処理されたガスは、後段に設置されている二酸化マンガンが充填された触媒部に流入し、オゾンなどの副生成物が除去される。放電部ならびに放電部と触媒部間の空間のガス滞留時間は、それぞれ数百 μs 、数十msであり、エチレンのほとんどは酸素ラジカルおよびヒドロキシラジカルとの反応によって分解される。バリア放電用の電源には小型の巻線トランスを用いており、装置自体も小型軽量である。Fig. 9に、本装置が設置されたコンテナ内に、青果物を混載した場合の、庫内のエチレン濃度の時間変化を示す¹⁹。図より、装置の動作により、エチレン濃度が低減されていることがわかる。

高電圧と放電プラズマを利用した場合、電極で形成される高電界による静電気力による電気集じん効果によって、効率良く空間中の微粒子の除去が可能となる。電気集じん効果は、プラズマによって生成されたイオンにより粒子を帯電させ、集じん電極中の電界によるクーロン力により帯電粒子を捕集する(Fig. 10)。これを応用し、

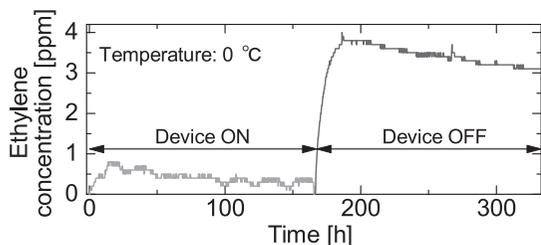


Fig. 9 Time course of ethylene concentration in the transportation container

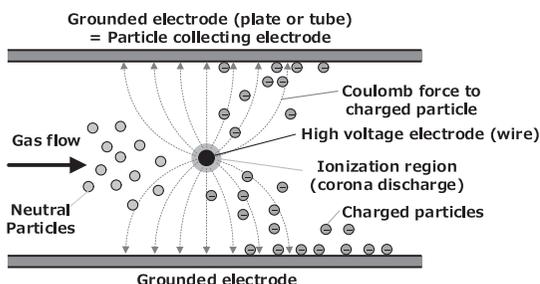


Fig. 10 Overview of electrostatic precipitator

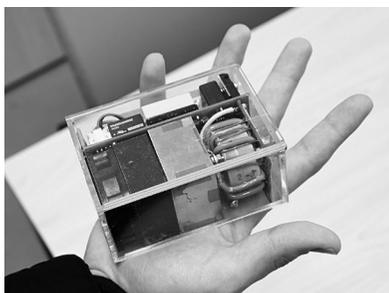


Fig. 11 Palm-sized gas treatment system

農業ではカビ孢子などの空間からの除去²⁰や、一般的な環境では飛沫などのエアロゾルの除去が可能となる。さらに、捕集した粒子は、プラズマによって生成された活性酸素種によって酸化処理される²¹。そのため、青果物の鮮度保持や、環境衛生の向上に寄与する方式として高い可能性を有している。また、小型のパルスパワー技術を用いることにより、Fig. 11に示すような手のひらサイズのガス処理装置が開発されており、誰でもどこでも使える装置として期待できる。

5. 液面・水中放電プラズマの利用

汚水処理応用としては、水への溶解度が高い1,4-ジオキサン²²、種々の有機化合物の中間生成物であるギ酸²³、揮発性有機化合物であるジクロロメタン²⁴の分解特性の

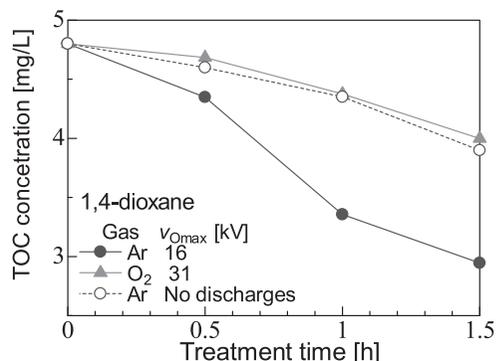


Fig. 12 Time course of TOC concentration of 1,4-dioxane solution treated by plasma

他、家畜に用いられる抗菌剤²⁵など様々な難分解性化合物に対して分解が可能であることを明らかにしている⁹。一例として、Fig. 12に、放電処理による1,4-ジオキサン溶液（濃度 0.11 mM, 100 mL）の全有機炭素量（Total Organic Carbon; TOC）除去率の時間変化を示す²²。ここでは、Fig. 5に示した気泡内放電方式を用いている。Fig. 12より、処理時間とともにTOCが減少していることがわかる。これは、プラズマで発生したヒドロキシラジカルなどが1,4-ジオキサンと反応し、その一部が二酸化炭素と水まで分解されていることを示している。

農業への利用としては、水耕栽培に用いられる養液の処理がその一例として挙げられる。養液栽培は土などの固形培地を使わずに、水に肥料を溶かした培養液によって作物を栽培する方法である。養液栽培の長所としては、栽培に要する労力が少ないこと、肥料や水の利用率が向上すること、天候に左右されず安定して大きな収量を得ることができるといった点が挙げられる。また、費用と環境負荷の観点から、溶液を循環して再利用する循環方式が注目されている。しかし、循環方式では、植物の根から排出される分泌物に含まれる有機物が培養液中に蓄積されることによる植物の生育阻害や、病害菌が侵入した場合の二次感染の早さや範囲が大きく、被害が拡大しやすいといった問題点がある。そのため、特に循環方式において、有機物の分解や殺菌処理などにより培養液の環境を保持することが不可欠である。

プラズマによって生成された化学的活性種は、植物栽培に用いる養液中の病害菌の不活性化や、植物の成長を阻害する有機化合物の分解などにより、植物の病害リスクの低減に寄与が可能である。Fig. 13に、トマト幼苗の水耕栽培養液に、重要根部病原菌となっている青枯病菌 (*R. solanacearum*) を添加し、添加から12日後のトマト幼苗の様子を示す²⁷。ここで、Fig. 13 (a) は菌添加無し・放電処理無し、(b) は菌添加有り、放電処理無し、(c)

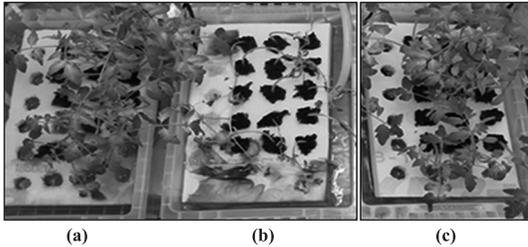


Fig. 13 Photographs of tomato seedlings cultivated using nutrient solution contaminated with pathogen bacteria. (a) No bacterium/No discharge treatment (b) Bacterial contamination/No discharge plasma (c) Bacterial contamination/discharge plasma

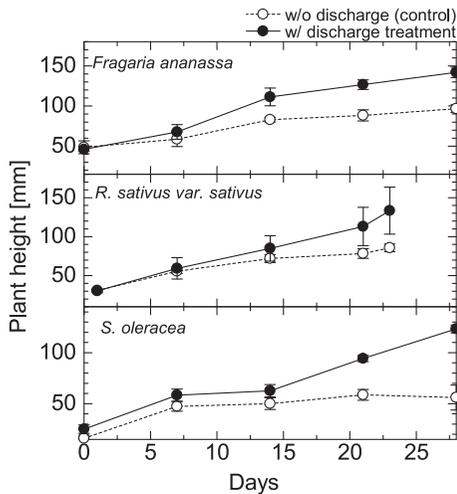


Fig. 14 Diurnal changes of plant height of strawberry, radish and spinach cultivated using nutrient solution treated with plasma

は菌添加有り、放電処理有りとなる。また、空気を用いた気泡内放電方式²⁶によって放電処理をしている。図より、菌添加をしプラズマ処理を施さなかった場合 (Fig. 13 (b)) では全ての植物体において青枯病の発病が確認され、12日後は全て枯死した一方、放電処理をした場合 (Fig. 13 (c))、発病率は20%程度まで抑制された。放電処理直後の養液は、プラズマ処理によって菌密度が 10^7 から 10^2 CFU/mLへ大きく減少し、一般的に発病を促す菌密度 (10^{4-5} CFU/mL)を大きく下回っている。このことから放電処理により、発病リスクを大幅に低減できることがわかる。この効果は、ビニールハウス内での水耕栽培でも実証試験されている²⁸。また、菌以外にも、養液中に含まれ、植物の生長を阻害する有機化合物である1,4-ジクロロ安息香酸などといった物質についても分解が可能であることを確認しており、放電処理によって生育環境の管理が可能であることが示されている²⁹。

放電によって生成される硝酸態窒素は植物の生育の促進に寄与する。Fig. 14に一例として、栽培作物としてポット栽培中のイチゴ (*Fragaria × ananassa*)、ハツカダイコン (*R. sativus var. sativus*)、ホウレンソウ (*S. oleracea*)に、気泡内放電方式を用いて処理を行った蒸留水を与え栽培した場合の、地上部草丈の日数変化を示す³⁰。放電処理によって生成された硝酸態窒素濃度は10 mg-N/L程度である。図より、いずれの植物においても、放電処理区は地上部高さが高く、生長速度が促進されていることがわかる。また、収穫後の乾燥重量は、地上部、根部共に対照区に比べ、放電処理の方が大きくなった。葉に含まれる葉身葉緑素濃度を表す指標であるSPAD値においても、放電処理は2～3倍程度高く、放電処理水の生育促進効果が確認されている。

6. まとめ

本稿では、パルスパワーを用いた放電プラズマの特性やその環境応用、農業利用に関して述べた。気中および水中で発生するプラズマは様々な利点を有しており、ガス・汚水処理現場や農業利用だけではなく、多くの分野における高度処理技術の発展に寄与することが大いに期待できる。今後は、有機化合物の分解過程の解明や、他の処理方式との比較および併用処理、装置の大容量化などについて検討することにより、実用化が大いに期待できる。

References

1. K. Takahashi, R. Saito, T. Onodera, K. Takaki, H. Kitai, K. Sakamoto: Rev. Sci. Instrum., **92**, 064706 (2021)
2. 高橋克幸, 長谷川裕樹, 小野寺太郎, 高木浩一, 坂本邦博: 電気学会論文誌 A, **139**, 413 (2019)
3. D. Wang and T. Namihira: Plasma Sources Sci. Technol., **29**, 023001 (2020)
4. S. Kawano, W. Wada, T. Kakuta, K. Takaki, N. Satta, K. Takahashi: J. Phys.: Conf. Ser., **441**, 012007 (2020)
5. R. Ono, Y. Nakagawa, T. Oda: J. Phys. D Appl. Phys., **44**, 485201 (2011)
6. P. Bruggeman and C. Leys: J. Phys. D Appl. Phys., **42**, 053001 (2009)
7. P. Estiface, X. Su, S.K. Yannam, S. Rogers, S.M. Thagard: Sci. Rep., **9**, 2326 (2019)
8. 佐藤岳彦, 上田義勝, 高橋克幸, 高木浩一: 混相流, **35**, 251 (2021)
9. K. Takahashi, K. Takaki, N. Satta: Sewage—Recent Advances, New Perspectives and Applications Chap. 1. A Novel Wastewater Treatment Method Using Electrical Pulsed Discharge Plasma over a Water Surface, IntechOpen Ltd. (London) (2021)
10. M.A. Malik, A. Ghaffar, S.A. Malik: Plasma Sources Sci. Tech., **10**, 82 (2001)

11. F. Tochikubo, S. Uchia, T. Watanabe: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 315 (2004)
12. J. Chen and P. Wang: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **33**, 808 (2005)
13. B. Dodet, E. Odic, A. Goldman, M. Goldman, D. Renard: *J. Adv. Oxid. Technol.*, **8**, 91 (2005)
14. D.R. Grymonpré, W.C. Finnelly, R.J. Clark, B.R. Locke: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 5117 (2003)
15. B. Wenjuan, S. Junwen, Y. Xiangli: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **37**, 211 (2009)
16. Y. Mizukoshi, R. Katagiri, H. Horibe, S. Hatanaka, M. Asano, Y. Nishimura: *Chem. Lett.*, **44**, 495 (2015)
17. I.A. Soloshenko, V.V. Tsiolko, S.S. Pogulay, A.G. Kalyuzhnaya, V.Y. Bazhenov, A.I. Shchedrin: *Plasma Source Sci. Technol.*, **18**, 045019 (2009)
18. S. Yamazaki, S. Tanaka, H. Tsukamoto: *J. Photochem. Photobiol.-A*, **121**, 55 (1999)
19. K. Takaki, K. Takahashi, D. Hamanaka, R. Yoshida, T. Uchino: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, 010501 (2021)
20. T. Kikuchi, A. Guionet, K. Takahashi, K. Takaki, S. Ishida, T. Terazawa: *Plasma Medicine*, **10**, 169 (2020)
21. A. Zukeran, H. Sawano, K. Ito, R. Oi, I. Kobayashi, R. Wada: *J. Electrostat.*, **93**, 70 (2018)
22. K. Takahashi, K. Takaki, N. Satta: *J. Adv. Oxidat. Technol.*, **15**, 365 (2012)
23. M. Iwabuchi, K. Takahashi, K. Takaki, N. Satta: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 07LF02 (2016)
24. K. Takahashi, H. Takayama, I. Yagi, K. Takaki, N. Satta: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, SHHA06 (2020)
25. N.K. Ishikawa, K. Takahashi, T. Sakakibara, S. Nomura, A. Ito: *Water Sci. Technol.*, **86**, 2430 (2022)
26. K. Takahashi, K. Takaki, N. Satta: *J. Adv. Oxidat. Technol.*, **15**, 365 (2012)
27. T. Okumura, Y. Saito, K. Takano, K. Takahashi, K. Takaki, N. Satta, T. Fujio: *Plasma Medicine*, **6**, 247 (2017)
28. K. Takahashi, Y. Saito, R. Oikawa, T. Okumura, K. Takaki, T. Fujio: *J. Electrostat.*, **91**, 61 (2018)
29. K. Takahashi, S. Kawamura, R. Takada, K. Takaki, N. Satta, T. Fujio: *J. Appl. Phys.*, **129**, 143301 (2021)
30. J. Takahata, K. Takaki, N. Satta, K. Takahashi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**, 01AG07 (2015)