(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6020844号
(P6020844)
(45)発行日　平成28年11月2日(2016.11.2)　(24)登録日　平成28年10月14日(2016.10.14)

(51)Int.Cl.　　F I
H05H 1/24 (2006.01)　　H05H 1/24
B01J 19/08 (2006.01)　　B01J 19/08　E

請求項の数 9　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願2014-206217(P2014-206217)
(22)出願日　平成26年10月7日(2014.10.7)
(62)分割の表示　特願2013-187574(P2013-187574)の分割
原出願日　平成25年9月10日(2013.9.10)
(65)公開番号　特開2015-56407(P2015-56407A)
(43)公開日　平成27年3月23日(2015.3.23)
審査請求日　平成27年8月6日(2015.8.6)

早期審査対象出願

前置審査

(73)特許権者　507316745
ＰＭディメンションズ株式会社
京都府京都市西京区御陵峰ヶ堂町３丁目１７－７
(74)代理人　100101683
弁理士　奥田　誠司
(74)代理人　100155000
弁理士　喜多　修市
(72)発明者　森田　達夫
京都府京都市西京区御陵峰ヶ堂町３丁目１７番地７

審査官　鳥居　祐樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】液中プラズマ装置および液体浄化システム

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
誘電体バリア放電を行う液中プラズマ装置であって、
誘電体で被覆され、貫通孔を有しない第１電極と、
放電部と、
前記放電部を介して、前記第１電極に対向し、前記放電部を液体から分離するように配置された、金属で形成された第２電極であって、前記放電部の側に位置し、実質的に全面が気体と接する気相面と、前記液体の側に位置し、実質的に全面が液体と接する液相面とを有し、前記気相面と前記液相面とを連結する複数の貫通孔を有する第２電極と、
前記放電部に、前記第２電極よりも前記放電部側から気体を供給し、前記気体と前記液体との界面を前記第２電極における貫通孔内に形成する気体供給装置と、
を備える、液中プラズマ装置。
【請求項２】
前記第１電極および前記第２電極は、いずれも平板状である、請求項１に記載の液中プラズマ装置。
【請求項３】
前記複数の貫通孔の各々の開口サイズは、前記第１電極と前記第２電極とによって規定される電極間距離よりも小さい、請求項１または２に記載の液中プラズマ装置。
【請求項４】
前記複数の貫通孔の各々の開口サイズは、０．５ｍｍより小さい、請求項１から３のい

ずれかに記載の液中プラズマ装置。
【請求項５】
前記複数の貫通孔は、気相面側の開口サイズが液相面側の開口サイズより大きい、請求項１から４のいずれかに記載の液中プラズマ装置。
【請求項６】
前記放電部に連結された圧力調整室を備える、請求項１から５のいずれかに記載の液中プラズマ装置。
【請求項７】
前記第１電極と前記第２電極との間に電圧を印加して誘電体バリア放電を行うように構成された電気回路を備える、請求項１から６のいずれかに記載の液中プラズマ装置。
【請求項８】
静止または流動状態にある前記液体を少なくとも一時的に収容し、前記液体を前記第２電極の前記液相面に接触させる槽を備える、請求項１から７のいずれかに記載の液中プラズマ装置。
【請求項９】
請求項１から８のいずれかに記載の液中プラズマ装置を用いた液体浄化システム。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
非平衡プラズマによって形成された反応生成物を化学反応に供して、新たに物質を合成、もしくは変性、分解する分野に用いられる装置である。特にプラズマ領域が、プラズマによって処理されるべき物質に隣接し、且つ被処理物と混在することなく独立に存在すべきところにおいてその特徴が発揮される。例えば液中プラズマ処理である。液中プラズマに於いて、プラズマは液中に単相状態で形成される。具体的には浄排水場、飲料水、食品工場、半導体工場、液晶工場、養魚水槽、および水族館などにおける殺菌処理、汚染水処理における有機物の分解、工場廃液の処理、溶液中での材料合成、などが挙げられる。気体中プラズマ処理においては、プラズマ領域と反応領域を分離したリモートプラズマＣＶＤ、リモートプラズマ表面処理などが挙げられる。また大気中の汚染物質を分解する空気清浄機としても用いることができる。
【背景技術】
【０００２】
本発明の背景をなす基本技術の第一は大気圧非平衡誘電体バリア放電プラズマに関わる技術である。該技術はオゾン発生装置として既に実用化がされており、１５０年以上の歴史を有する。オゾンは浄水場における最終処理や下水処理場における汚泥減容処理などにおいて大規模に用いられている（例えば非特許文献１参照）。オゾン処理装置は空気あるいは酸素を原料として、大気圧誘電体バリア放電により発生させたオゾンを気流によって輸送し、処理水中に導入して気液接触により処理を行うものである。
【０００３】
本発明の背景技術の第二は液中放電技術である。液中でプラズマを形成し、水質の改善や廃液処理を行う技術開発が進行している。目的は水溶液中の難分解性有機物質の分解や殺菌である。オゾンでは分解できないダイオキシンなどの難分解性有機物をプラズマと水との反応によって形成されるヒドロキシラジカル（・ＯＨ）によって分解することを特徴とする。これは促進酸化法と呼ばれ、他に紫外線を用いる方法や、過酸化水素を用いる方法などが知られている。液中で放電プラズマを生成する方法は、大別して直流、および低周波によるものと、高周波、およびマイクロ波によるものがある。前者の例として直流パルス放電による水中のストリーマ、アーク放電（非特許文献４参照）と誘電体バリア放電（特許文献１、２、３参照）を挙げることができる。誘電体バリア放電の場合は積極的に気体を介在させ、該気体内に放電プラズマを誘起する方法が用いられる。特許文献１、２、３では、いずれも気泡と水から成る２相領域を電極で挟持する構造を用いている。後者の例としてはＲＦ放電、およびマイクロ波放電が挙げられる。この場合も気泡が援用され

ている。導入あるいは生成された気泡が電磁波のエネルギーを吸収してプラズマが生成される（非特許文献２、３ 参照）。水中放電技術全般については、非特許文献２にレビューされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特開２０１０－１３７２１２号公報

【特許文献２】特開２００４－２６８００３号公報

【特許文献３】特開２００９－１１４００１号公報

【非特許文献】

【０００５】

【非特許文献１】「オゾンと水処理」（海賀信好著、２００８年、技報堂出版社刊）

【非特許文献２】「水中プラズマの形成とその特性」（安岡康一他、J.PlasmaFusionRes. Vol.84,No.10(2008)666-673)

【非特許文献３】PLASMACHEMISTRYAlexanderFridman著CambridgeUniversityPress刊　２００８年

【非特許文献４】「WaterPurificationbyPlasmas:WhichReactorsareMostEnergyEfeeicient?」MuhammadArifMalik 著　PlasmaChemPlasmaprocess(2010)30:21-31

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

オゾン生成装置及びオゾン処理装置においてはエネルギー効率の向上が課題である。化学反応式（化１）から導出されるオゾン量は１．２５ｇ／Ｗｈであるが、実機において、酸素を原料として誘電体バリア放電で生成されるオゾン量は０．０５ｇ／Ｗｈから０．０７ｇ／Ｗｈ程度であり、そのエネルギー効率

（化１）　　$3/2O_2 \rightarrow O_3 \quad \Delta H = 1.5eV$

は４％～６％である。空気を原料とした場合は２％～３％であり、窒素が三体反応に寄与する結果となっている。エネルギー効率が低い最大の原因は反応メカニズムに起因するが、理論および実験の結果を参照すると理論効率の３０％までは期待できる（非特許文献３参照）。しかしながら実用機になると効率はさらに低下する。原因は、生成場から反応場への輸送途中におけるオゾンの分解消滅である。その主たる要因は輸送管壁や他粒子との衝突によるオゾン分子の分解、さらには温度上昇による分解の促進である。実用システムにおいてはさらにガス循環ポンプや冷却機などの付帯動力負荷が大きく、システムとしてのエネルギー効率はさらに低下する。エネルギー効率が低下すると装置は大掛かりなものとなり、実用化は大型プラントに限られてくる。

【０００７】

水中あるいは液中放電における課題は、電源容量の低減とプラズマ反応領域の拡大である。水の絶縁破壊電界強度は１ＭＶ／ｃｍ以上である。直流パルス放電によってストリーマ放電を水中に生成するためには、電界集中効果を利用しても２０ｋＶ以上の電圧供給が必要なのが現状である。そして、放電反応領域を広げるためには電極面積を拡大する必要がある。従って電源容量は大きく、装置は大掛かりなものとなっているのが現状である。水中へ気泡を導入することで放電は容易になる。誘電体バリア放電の場合、開始電圧は低減できるが、そのためには電極間距離は短く保ち、電極間を気泡が架橋した構造が安定して得られることが必要となる。誘電体バリア放電は安定したストリーマコロナ放電と考えられており、必要な放電開始電圧はパッシェンの式（数１）で与えられる値（Ｖｓ）よりも低くなる。

（数１）　　$Vs = Bpd / \ln(Apd / \ln(1 + 1/\gamma))$

Ａ、Ｂ　：　定数

ｐ：　圧力

γ　：　γ係数

ｄ　：　電極間距離
しかしながら既報の液中誘電体バリア放電では特許文献１、２、３に示されるように、気泡と液体の２相混合領域を電極で挟持する方法を用いている。該方法によると、負荷容量が大きくなるとともに外部動力をもって２相流を形成する必要がある。また、電極間を気泡が架橋した構造をとることが放電の条件となるが、これを定常的に得ることは困難である。一方、高周波放電では気泡中での電荷のトラップによりＶｓは下がるが、プラズマによる高周波電力の吸収が大きくなり電源容量は大きくなってしまう。
【０００８】
以上の既存技術に鑑み、本発明の解決すべき課題を次のように設定した。
１）液中誘電体バリア放電において放電プラズマを安定して定常的に生成すること、且つ
２）該プラズマが該液と接触すること、且つ
３）小型軽量、低消費電力化可能であること。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
上記課題を解決するため、従来の方法において、気液２層混合相がバリア放電電極で挟持されるのに対し、液相内に気相単独空間を複数の貫通孔を有する電極を用いて分離形成した。また、電極を貫通して設けられた貫通孔を通してプラズマと液の接触を確保した。
【発明の効果】
【００１０】
液中プラズマ生成装置の電源容量を低減し、小型軽量化を実現した。これにより局所場における処理に対応できるとともに、処理量、環境に応じた処理システムの構築が容易になった。また、民生用機器としても液中プラズマを活用することが可能になった。従来のオゾン処理装置に比しては、エネルギー効率が改善され、且つ促進酸化の効果が付与された。
【図面の簡単な説明】
【００１１】
【図１】液中誘電体バリア放電プラズマ装置を示す図である
【図２】液中誘電体バリア放電プラズマ装置の電極部の一部を示す図である
【図３】複数の貫通孔を有する電極の構造を示す図である
【図４】複数の貫通孔を有する電極の構造を示す図である
【図５】誘電体で被覆された電極の構造を示す図である
【図６】液中で使用している状態を示す図である
【図７】配管内で使用している状態を示す図である
【図８】高電圧発生回路を示す図である
【図９】メチレンブルー色素分解結果を示す図である
【図１０】水中プラズマの発光分光結果を示す図である
【図１１】多孔質材料を用いた複数の貫通孔を有する電極の構造を示す図である
【図１２】貫通孔を有するように微細加工を施したシリコン基板を用いた複数の貫通孔を有する電極の構造を示す図である
【発明を実施するための形態】
【００１２】
実施の形態を添付図に添って具体的に説明する。図１に、本発明による液中誘電体バリア放電プラズマ装置１の断面構造図を示す。放電部１０は誘電体で被覆された電極２と複数の貫通孔を有する電極３によって挟まれた空間であり、そのギャップ長は１ｍｍ以下である。望ましくは０．５ｍｍ±０．１ｍｍが適切である。電極支持基板１８と複数の貫通孔を有する電極３で囲まれた空間の機密性はＯリング１７によって保たれるが、プラズマの原料となる気体は気体導入管７により圧力調整室１２へ導かれ、電極支持基板１８に設けられた気体導入口８から放電部１０へ導入される。放電部１０でプラズマガスとなった後、複数の貫通孔を有する電極３に設けられた貫通孔９から液中へ排出される。この時、プラズマは貫通孔９で液と接触する。放電部１０への液の侵入は圧力調整弁１１によって

気体圧力を調整することで達成できる。圧力調整室１２ を設けることでその調整はより容易になる。

【００１３】

貫通孔９内に液面をとどめ、放電部１０への液の侵入を防ぐことは本発明におけるもっとも重要な事項の一つである。液が侵入し、電極表面を濡らした場合、液に導電性があれば静電遮蔽により気泡２０内に電界は生じない。もし図２に示すように、一部に気泡２０が生じ放電が発生したとしても、他の対向電極面は導電性液で短絡し、そのために負荷容量が大きくなり電源容量は増大する。液の侵入を防ぐためには圧力調整が不可欠である。同時に貫通孔９の開口径を適正に決定しなければならない。実験検討を重ねた結果、開口径は電極間距離以下であることが合理的であることを見出した。図３に複数の貫通孔を有する電極３の断面図を示す。通常該電極は接地して使用される。複数の貫通孔を有する電極３は開口部を有することから、導電性があり、熱伝導性が良く、耐食性が良く、且つ加工性のよい金属材料であることが望ましい。具体的には、Ａｌ合金、ステンレス鋼、ニッケル合金、チタン合金などを用いることができる。複合材料を用いることも可能である。具体的にはプラスチック樹脂やセラミクスの板に多孔を設け、導電性薄膜をコーティングしたものが挙げられる。開口径をあまり小さくすると、表面張力による液の侵入が懸念される。これを防ぐため、図４に示すように、貫通孔９を液相面３２から気相面３１に向けて口径が広がるように側壁に傾斜を持たせることが有効である。これは圧力損失の低減にも効果がある。

【００１４】

図５に誘電体で被覆された電極２の断面構造を示す。通常該電極には高電圧が印加される。電極は金属部３４と、誘電体部３３とから成り、給電配線Ａ４が接続されている。誘電体部３３の放電面３５側は放電部１０への印加電圧が大きくなるようにできる限り薄いことが望ましいが、誘電体の耐圧、厚さの制御性、機械的強度、加工容易性を考慮して決定される。誘電体部３３の支持面３６側は、負荷容量の低減と、電極支持基板１８への高電圧印加回避のために厚い方が望ましい。金属部３４の材料は、誘電体との熱膨張係数差が小さいこと、誘電体との密着性が良いこと、加工が容易なこと、および加工による給電配線Ａ４との接続が可能であることが必要条件である。実験検討の結果、誘電体としてソーダライムガラス、金属としてフェライト系テンレス鋼（ＳＵＳ４０３系）もしくはマルテンサイト系ステンレス鋼（ＳＵＳ４１０系）板を用い、熱圧着して形成する条件を見いだした。このとき放電面３５側の誘電体厚は０．５ｍｍ、支持面３６側の誘電体厚は２０ｍｍであった。またステンレス鋼板の板厚は０．５ｍｍであった。他に、誘電体としてセラミクスを、また金属に代わる導電性物質として半導体を使用してもよく、形成方法もメッキやＣＶＤ、蒸着、熱酸化、印刷などの膜形成手法を用いてもよい。

【００１５】

電極支持基板１８、および側壁１５は高電圧に対する良好な絶縁性が要求される。通常は加工性のよい樹脂が用いられるが、セラミクスを用いてもよい。特に電極支持基板１８にはプラズマに対する耐性が要求される。また、放電による誘電体で被覆された電極２の温度上昇を考慮して耐熱特性の良いものが良い。水処理においては少なくとも１００℃で変形のないことが望ましい。具体的には、フッ素系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂などが用いられる。上板１４は、金属性ボルト・ナット１９を用いる場合は絶縁体である、樹脂、もしくはセラミクスを用いなければならない。金属性ボルト・ナット１９に代わって絶縁性の結合方式を用いる場合はアルミ合金やステンレス鋼などの金属材料を用いることができる。

【００１６】

図６に本発明に基づく液処理装置の系統図を示す。液中誘電体バリア放電プラズマ装置１が装着された液処理槽２６に被処理液体２１が充填され、気体供給装置２４から気体が、 気体導入管７を経て液中誘電体バリア放電プラズマ装置１に送り込まれる。液中誘電体バリア放電プラズマ装置１内でプラズマが生成され、プラズマが液体２１と接触するとともに、生成された活性種などのプラズマ反応生成物が気泡２０となって液体２１中へ送

り出される。気泡２０は液体２１中を浮揚、拡散してフィルター２７を通過して外部へ放出される。フィルター２７は排ガス中の有害物質を捕獲するために設けられる。放電用電力は給電配線Ａ４、および給電配線Ｂ５により高圧電源２５から液中誘電体バリア放電プラズマ装置１へ供給される。電源は商用電源２９であってもよいし、太陽電池３０であってもよい。該液処理装置が屋外に設置され、常時運転が望まれるような場合は補助電源を備えた太陽電池３０による電力供給がエコシステムとして合理的である。オゾンを用いた液処理装置である場合は、気体供給装置２４は送風ポンプ、もしくは酸素供給装置であり、フィルター２７はオゾン分解フィルターとなる。

【００１７】

図７に、局所場において液中誘電体バリア放電プラズマ装置１を使用する形態を示す。配管２８内に液中誘電体バリア放電プラズマ装置１が挿入され、給電配線Ａ４、給電配線Ｂ５、および気体導入管７から電力およびプラズマ原料となる気体が送り込まれ、液体２１がプラズマ処理される。図に示したように、液の滞留部位などの特定点に液中誘電体バリア放電プラズマ装置１を設置することができる。

【実施例】

【００１８】

図８に本発明を実施する際に用いた高電圧駆動回路を示す。発振回路はウイーンブリッジ回路であり、可変抵抗で発振周波数、および利得を調整する。本実施で用いた発振周波数は２６ｋＨｚであった。誘電体で被覆された電極２の金属部のサイズは２ｃｍ×２ｃｍ、放電面側誘電体厚さ１ｍｍ、支持基板側誘電体厚さ２０ｍｍ、誘電体電極容量は２０ｐＦであった。該金属部としてフェライト系ステンレス鋼を、また該誘電体部としてはソーダライムガラス板を用い、両者を 熱圧着して成型した。電極間距離は０．５ｍｍであった。電極支持基板１８、上板１４、および側壁１５はポリアセタール樹脂板を用いて作製した。電源は商用１００ＶＡＣを整流して用い、高圧トランスの巻線比は１：２８とした。放電電圧は２．８ｋＶ、皮相電力は１０Ｗであった。気体供給装置２４として吐出量３５００ｃｃ／分のエアーポンプを用いた。

【００１９】

これらを用いて全体を図６の様に構成し、色素メチレンブルーの脱色を行った。図９に、処理液の分光透過特性の経時変化を示す。この結果から算出されたメチレンブルー分解エネルギー効率は０．１８０ｇ／ｋＷｈと算出された。当該化学反応は放電プラズマによって生成された酸化性活性種が作用して起こるものである。求められた効率は既報のパルスコロナ放電による結果に比して約２倍から３倍高い結果となっている（非特許文献３参照）。図１０には本実施例中に測定された、水中プラズマの発光分光の結果を大気中プラズマと対比して示す。水中放電に於いて、明らかにヒドロキシラジカルの発生が認められる。

【００２０】

図１１、および図１２に、多孔質材料、および貫通孔を有するように微細加工を施したシリコン基板を構成部材の一部とする、複数の貫通孔を有する電極３の構造をそれぞれ示した。いずれの構造においても良好な放電特性が得られた。多孔質材料においては、バルク質、粉体質、および繊維質のいずれの場合でも良好な放電が実現された。この場合、各材質が非導電性であれば電解質である被処理液体が導電性を確保して電極となる。

【産業上の利用可能性】

【００２１】

液体処理の領域において、エネルギー効率のよいオゾン水処理装置、具体的には上水処理、下水処理装置として利用できる。また、エネルギー効率のよい生物処理後の汚泥減容処理装置としても利用できる。同様に水族館やプールにおける殺菌処理に利用できる。さらに半導体や液晶工場における複雑な純水配管内、および食品工場や病院における局所場の滅菌処理に利用できる。また、メッキ工場の排液処理やクリーニング場の廃液処理、化学工場の廃液処理に利用できる。さらに民生用機器として貯水タンクの殺菌処理や給排水管内の除菌、有機物質の除去に利用できる。また、井戸水などの屋外設置飲料用水の殺菌

処理に対して太陽電池を電源としたエコシステムを実現できる。さらに消毒、および清掃用オゾン水の製造に利用するこができる。

【００２２】

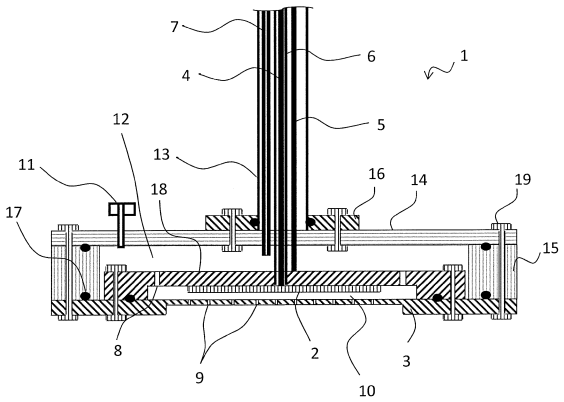
気体処理の領域にも利用できる。リモートプラズマ装置として水素を用いた還元処理、酸素を用いた酸化処理が可能であることから、界面形成前のイオンダメージのない表面処理に用いられる。具体的には半田接続前の表面処理、半導体や液晶プロセスにおける半導体デバイスの機能性界面形成プロセスなどである。減圧を導入すればリモートプラズマＣＶＤ装置としての応用も可能であり、半導体やフラットパネルディスプレイプロセスにおける薄膜形成に利用することができる。民生用機器としては空気清浄機として用いることができる。

【符号の説明】

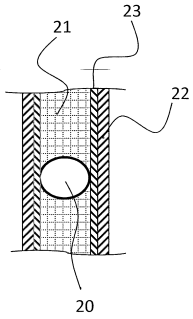
【００２３】

１　液中誘電体バリア放電プラズマ装置
２　誘電体で被覆された電極
３　複数の貫通孔を有する電極
４　給電配線Ａ
５　給電配線Ｂ
６　絶縁管
７　気体導入管
８　気体導入口
９　貫通孔
１０　放電部
１１　圧力調整弁
１２　圧力調整室
１３　導入管
１４　上板
１５　側壁
１６　フランジ
１７　Ｏリング
１８　電極支持基板
１９　ボルト・ナット
２０　気泡
２１　液体
２２　電極金属部
２３　電極誘電体部
２４　気体供給装置
２５　高圧電源
２６　液処理槽
２７　フィルター
２８　配管
２９　商用電源
３０　太陽電池
３１　気相面
３２　液相面
３３　誘電体部
３４　金属部
３５　放電面
３６　支持面
３７　多孔質材料
３８　貫通孔を有するように微細加工を施したシリコン基板

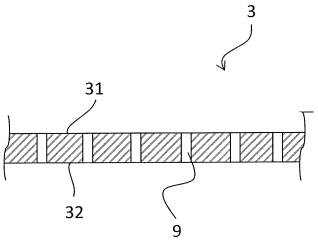
【図１】



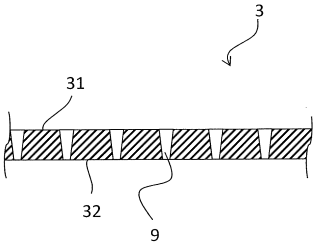
【図２】



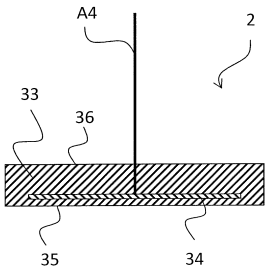
【図３】



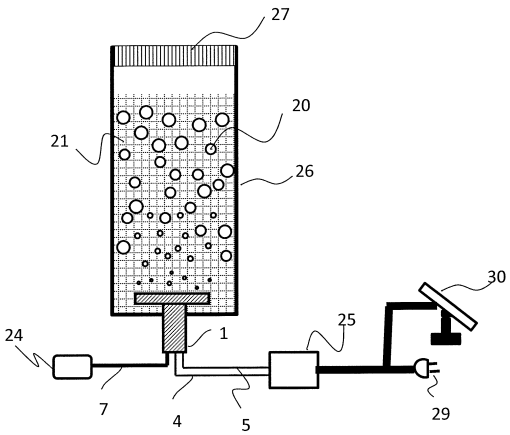
【図４】



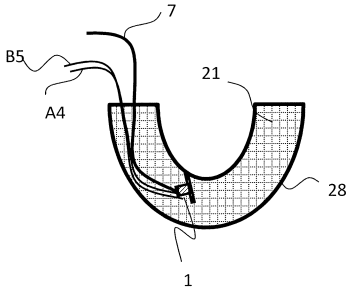
【図５】



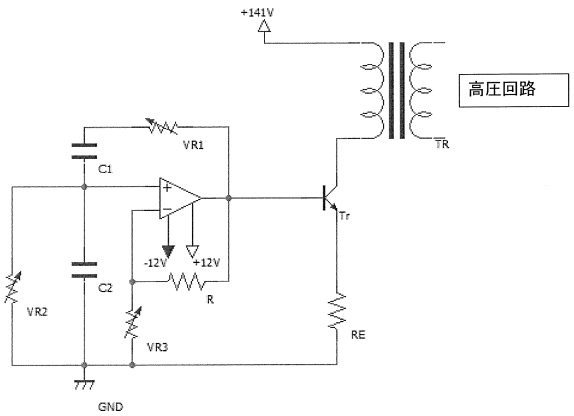
【図６】



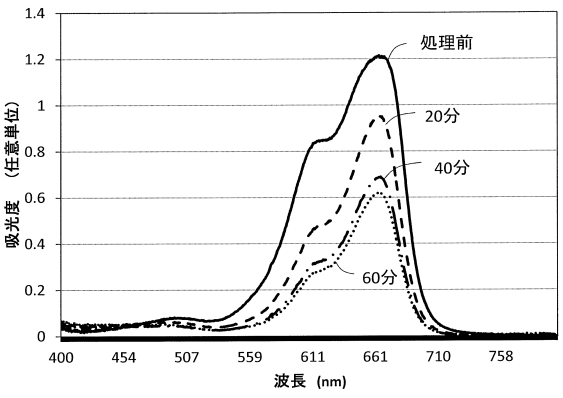
【図７】



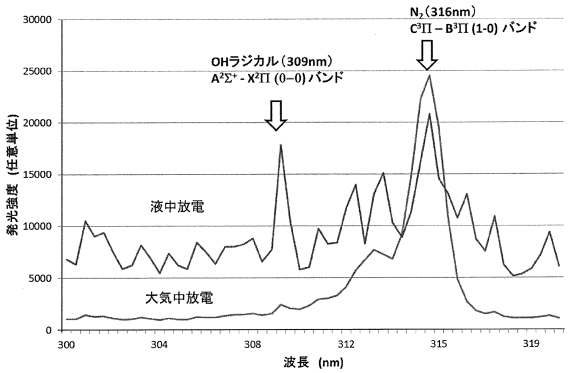
【図８】



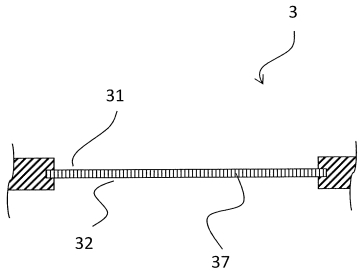
【図９】



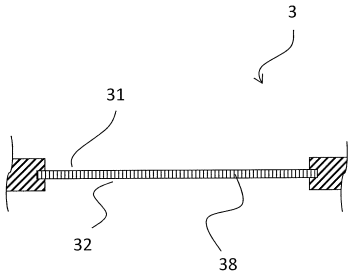
【図１０】


N₂（316nm）
C³Π – B³Π (1-0) バンド
OHラジカル（309nm）
A²Σ⁺ - X²Π (0–0) バンド
液中放電
大気中放電
発光強度（任意単位）
波長 (nm)
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
300
304
308
312
315
319

【図１１】


3
31
32
37

【図１２】


3
31
32
38

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２００８－１７８８７０（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３４９０７３（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－０４９０１５（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１５／０３７５６５（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０５Ｈ　　１／２４－　１／５２
Ｂ０１Ｊ　　１９／０８