

小特集 マテリアル工学およびエネルギー・環境工学を進展させる熱プラズマの生成と計測

4. 水プラズマによる廃棄物からの水素製造

4. Hydrogen Synthesis from Wastes by Water Thermal Plasmas

渡辺 隆行

WATANABE Takayuki

九州大学大学院工学研究院

(原稿受付：2018年9月16日)

水プラズマには O, H, OH ラジカルが豊富に含まれているので、新しい廃棄物処理プロセスへの展開が可能である。ゴミを単に分解・無害化するだけでなく、プラズマでゴミを分解することによって水素を取り出すことも可能となる。水プラズマを用いて廃棄物から水素を製造する方法は、プラズマの放電領域で有機物を高速で分解できることから分解効率が高い方法である。水プラズマ自体からも水素が発生するので、廃棄物から副生水素を製造するプロセスは実現できる可能性がある。本章ではアーク放電の可視化と温度計測をもとに水プラズマの発生原理と特徴を解説し、最後に車載型水プラズマの応用展開を紹介する。

Keywords:

thermal plasma, water plasma, plasma truck, arc fluctuation, high-speed visualization, waste decomposition, hydrogen production

4.1 はじめに

ラジカルを豊富に有する水プラズマは廃棄物処理プロセスに適しており、水プラズマ中の熱分解によって、処理物質は気体、液体、固体生成物へと高速変換される。気体生成物には高濃度の水素が含まれており、合成ガスとしての利用も期待されている。

水は常温で安定した化合物であるが、プラズマ状態になると O, H, OH ラジカルなどを多く含んだ化学的に活性な反応場となる。本誌でも「水中プラズマが拓く新しい無機・有機・バイオプロセス」の小特集が企画されており、水中でのプラズマ生成とその応用が紹介されている[1]。また、プラズマ気液界面での複雑な現象解明の小特集「大気圧プラズマ-液相反応プロセスにおける診断技術の進展」も企画されている[2]。

しかし、水中や気泡内で発生した非平衡プラズマを反応場として利用するには、空間的にも量的にも制限がある。水滴を噴霧する方法、水流中で放電するなどの方法も検討されているが、非平衡プラズマでは OH ラジカルの寿命の短さが問題となる。

プラズマ中のラジカルをこのような制限がない状態で利用するには、局所熱平衡 (LTE) 状態の水プラズマ、つまり熱プラズマ状態にして反応性熱流体とするほうが良い。熱プラズマでは、OH ラジカルが熱平衡状態で 2,000 K から 5,000 K において安定に存在している。さらにプラズマ中の反応速度は温度上昇に伴って指数関数的に速くなるので、非平衡プラズマよりも熱プラズマには利点がある。

熱プラズマでは水蒸気が 1 万 K 以上の高温となり、エン

タルピーが大きいことも利点となる。チェコの Institute of Plasma Physics が開発した水プラズマ溶射はその好例である[3]。このシステムでは、水の渦流によってアークを安定化して、水プラズマジェットを生成している。

本章では LTE 状態の水プラズマの特徴とその産業応用、廃棄物の分解プロセスについて解説する。

4.2 水プラズマの特徴

まずは「水プラズマ」という定義を明確にする。「水プラズマ」と「水蒸気プラズマ」はどちらも水をプラズマ状態にしたものなので、混同されている場合がある。「水プラズマ」と「水蒸気プラズマ」は、原理的にも特性も異なるものである。

「水蒸気プラズマ」は、アルゴンなどで発生した熱プラズマの高温領域に水蒸気を吹き込み、水蒸気をプラズマ化する方法である。この方法はフロンや PCB の分解などに応用されており、オーストラリアの CSIRO が開発した PLASCON プロセスが有名である[4]。

一方、「水プラズマ」とは、液体の水をプラズマの高温領域に供給し、瞬時に水素と酸素に分解する方法である。この方法は水だけではなく、各種の水溶液やコロイドでもプラズマを発生できる[5, 6]。

4.2.1 水蒸気プラズマ

水蒸気プラズマでは、水蒸気を発生するための装置が必要となり、加えて水蒸気の凝縮防止のために装置全体を 100℃ 以上に保つ必要があるなど、大掛かりな装置になってしまうという問題点がある。

直流アーク放電を利用したプラズマは、高出力化や高密度化が可能な実用的かつ工業的な高温熱源である。しかし、直流アーク放電による水蒸気プラズマでは、高温の水蒸気によって陰極の金属が損耗するために、アルゴンや窒素を陰極の周囲にシールドガスとして流すことが必要となる。また、非移行式アークの場合には、電極の冷却水による熱損失が本質的に避けられないので、熱効率は30%程度の低い値であることが欠点である。

高周波 (RF) 放電の水蒸気プラズマは、フロン分解システムとして2件の実用化例がある。そのうちのひとつは、北九州市のエコタウンのフロン分解プラント (西日本家電リサイクル株式会社) である。2000年4月から実証試験が開始され、各種回収フロンの分解性能評価を行い、2004年に商用プラントとして成立している。このプラントの特徴は、フロン回収事業所においてフロン分解までのすべてを行うことであり、フロンを移動する際のフロン拡散の危険性の低減や、輸送によるCO₂排出量をなくすることができる。

水蒸気RFプラズマのフロン分解システムを図1に示す。上部中央で輝いているのがRF熱プラズマであり、その下流には冷却管が設置され、ガス流を水冷・洗浄し、分解生成物である塩化水素やフッ化水素を水で吸収する。続いてスクラバにて洗浄して、排ガスとして系外に排出される。塩化水素やフッ化水素を含む水はアルカリ水溶液で中和してフッ化カルシウム、塩化カルシウム粒子として凝集させ



図1 北九州エコタウンのRF熱プラズマによるフロン分解プラント (西日本家電リサイクル株式会社提供)。

る。水分を除去した後、汚泥として排出する。

4.2.2 直流放電による水プラズマトーチ

直流放電による水プラズマ発生システムを図2に示す。陽極には銅、陰極にハフニウムを用いている。アークによって発生した熱は主に陽極を伝わって冷却水を加熱し、吸湿材を通して陽極に達した冷却水がそのままプラズマガスとなり、水プラズマを定常的に発生する。この方式では冷却水による電極からの熱損失がなくなるため、90%以上の熱効率が得られる [7]。さらにガスポンプなどの外部からの作動ガスの供給が不要となるので、可搬式の水プラズマ発生装置への展開も容易となる。

水プラズマのみならず、水中プラズマにおいても電極材料の選定は重要であり、その消耗が問題となる場合が多い。陰極は熱電子放出の観点からタングステンが一般に用いられるが、水プラズマの強い酸化力のためにタングステンを用品用することができない。融点が3,422℃と高いタングステンは熱電子放出に適しているが、酸化タングステンの融点が1700℃と低く、電極が溶融してしまうからである。

水プラズマの陰極として5種類の金属を用いた時の電極消耗の様子を図3に示す。直径6mmの銅製ロッドの先端に、直径1mmのこれらの金属を埋め込んでいる。左から仕事関数が大きい順に Hf (3.9 eV), Zr (4.1 eV), Ta (4.3 eV), Mo (4.57 eV), Ir (5.46 eV) の陰極を示しているが、これは水プラズマ発生不安定性の順番と一致する。ハフニウム以外の金属では陰極点が銅の部分にも移動しており、アークが不安定になっていることがわかる。酸化ハフニウムは融点が2,758℃であり、酸化雰囲気の水プラズマでも安定して使用することができる。

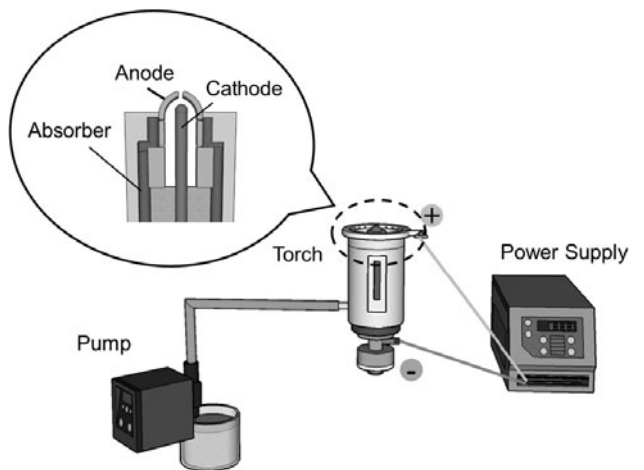


図2 水プラズマ発生システム。

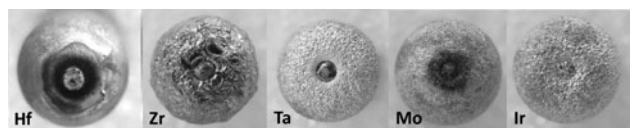


図3 水プラズマの放電後の陰極を上から見た写真。左からハフニウム (5分間放電)、ジルコニウム (5分間放電)、タンタル (6分間放電)、モリブデン (2分間放電)、イリジウム (4分間放電)。

4.3 水プラズマによる水素製造

プラズマによる廃棄物処理システムは、従来の方法では処理できなかった難処理廃棄物を分解できるという利点がある。廃棄物を単に分解・無害化するだけでなく、廃棄物から有価なものを生み出すリサイクルプロセスを実現できるのも熱プラズマの特長である。最も注目されている廃棄物処理プロセスは、ゴミをプラズマで分解することによって水素を取り出す技術である。

高温熱分解による廃棄物からの水素製造方法は数多く行われているが、水プラズマを用いて廃棄物から水素を製造する方法は、プラズマの放電領域で有機物を高速で分解できるので、分解効率が高い方法である。水プラズマ自体からも水素が発生するので、廃棄物を処理して副生水素を製造するプロセスは実現できる可能性がある。

バイオマスのガス化技術はまだ発展途上であり、従来の方法で処理できるバイオマスは限られている。バイオマスとは、家畜排泄物、生ごみ、木くずなど動植物から生まれる再生可能な有機資源のことであるが、低質バイオマスから効率的にエネルギーを得る技術が求められている。

水プラズマを用いることで低質バイオマスが分解でき、タール生成を抑えて良質な合成ガスを生産することができる。しかし、水プラズマ中の有機物の分解機構はまだ解明されていない。ここではモデル物質として、木質バイオマスの主成分であるセルロースを構成するグルコースを分解対象物質とした実験結果を紹介する[8]。

グルコース水溶液を水プラズマによって分解したときの気体生成物の定量分析の結果を図4に示す。気体生成物は H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 で構成されており、そのうち H_2 が60%程度を占める。原料濃度の増加に伴い CO は増加し、 CO_2 は減少している。これは、グルコース濃度の増加に伴って酸化雰囲気弱まるためであるが、高濃度の条件においても OH ラジカルや O ラジカルは過剰に存在している。

液体生成物の定性分析を液体クロマトグラフィー質量分

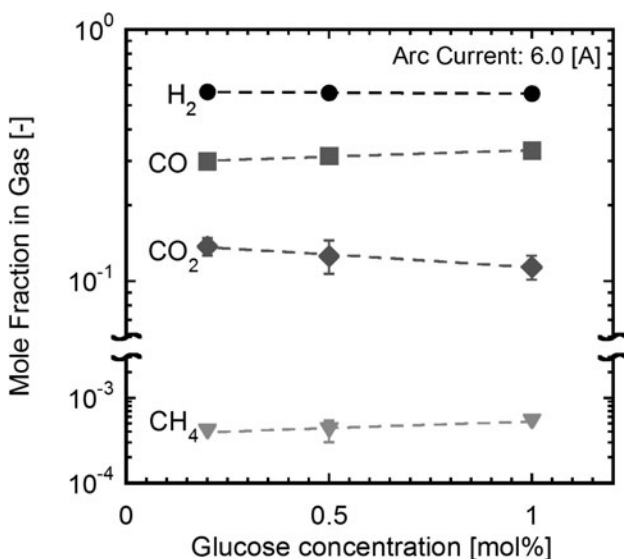


図4 水プラズマによってグルコース水溶液を分解したときに生成するガスの組成。

析により、定量分析を高速液体クロマトグラフィーにより行った。その結果、液体中にはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキサール、メチルグリオキサールの4種のアルデヒドが含まれていることがわかった。このうちグリオキサールの生成量が他と比べて多く、グリオキサールが分解されにくいことがわかった。

以上の分析結果より、グルコースの分解はまず開環反応と脱水反応が起こり、熱分解による脱離がその後に行われる。開環反応の解離エネルギーは1260 kJ/molであり、熱分解による脱離は300 kJ/molである。このことから、グルコースは開環反応が律速であり、開環反応を終えたのちに熱分解が連続的に続くと考えられる。

図5にグルコースの分解機構を示す。(a)の反応機構の生成物は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、 CHO ラジカルであり、(b)の反応機構の生成物は、ホルムアルデヒド、メチルグリオキサールである。鎖状グルコースから熱分解により $C-C$ 結合が切断されるときに2つの反応機構の違いがあらわれる。

液体の有機系廃棄物のモデルとしてエタノール、メタノール、アセトン、グリセリンの水溶液を用いて、水プラズマによる水素製造の検討が行われている[5,8-10]。アセトンは工業や医学など領域に幅広く使用されているが、揮発性有機化合物(VOC)と規定されているために、適切なアセトンの分解方法が必要となっている。VOCは浮遊粒子状物質や光化学オキシダントによる大気汚染の原因物質のひとつであることから、分解技術の研究が重要である。また、アセトンは分子内に CH_3 基を2つ持っているため、分解機構における CH_3 基の役割を調べることに適している。

バイオディーゼル製造プロセスの副生成物としてグリセリンが生成されているが、このグリセリンには有効な用途がなく、その処分が困難である。よってグリセリンの分解機構を調べることは、廃油等からの水素製造技術としても

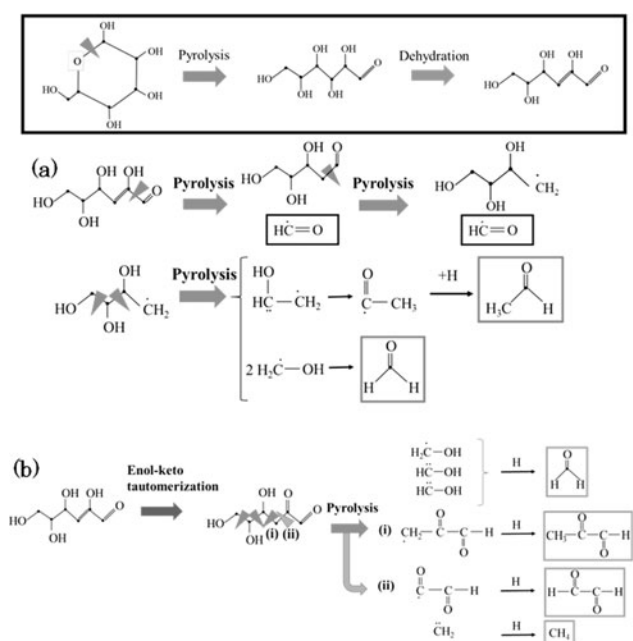


図5 水プラズマによるグルコース分解の機構。

重要である。分解機構の観点からは、グリセリンが分子内にOH基を3つ持っていることが重要である。グリセリンの分解によって、有機物の分解機構におけるOH基の役割を明確にすることができる。

水プラズマによってエタノール、メタノール、アセトン、グリセリンの水溶液を分解し、処理した後のTotal Organic Carbon (TOC, 全有機炭素)の値を図6に示す[9]。通常は有機物の濃度が高くなると還元雰囲気が強くなるので、分解率が下がりTOCの値は高くなる。アセトン、エタノール、メタノールの濃度が高いほどTOCは大きくなるが、グリセリンだけは逆の傾向を示す。これはグリセリン濃度の増加によって、グリセリン由来のOHラジカルが増加し、分解が進むためである。グリセリンの分解ではグリセリンから発生するOHラジカルが重要な役割を果たしている。

プラズマ中の有機物の分解挙動を調べるために、分光器を用いてプラズマ分解時における活性種の計測が行われている。エタノール、メタノール、アセトン、グリセリンの水溶液の濃度を5 mol%とし、200から450 nmまでの範囲における発光スペクトルを図7に示す[9]。アセトンの分解ではCH (388.8 nm)の発光スペクトルが得られたが、メタノールとグリセリンと分解では検出されていない。また、グリセリンの分解では強いOH (306.4 nm)のピークが観察されたが、他の有機物の分解ではこのピークが弱い。

なお、208から232 nmまでの範囲を詳細に観測すると、エタノール、アセトン分解からはCH₃ (218.8 nm)の発光スペクトルが見られるが、メタノール分解からはほとんどCH₃は検出されない。エタノール、アセトン分解からは多量の固体炭素が生成していることから、CH₃は固体炭素生成の起点になっていると考えられる。なお、炭素成分はCOではなく、固体炭素として除去することでH₂との分離を容易にできると考えられる。

4.4 水プラズマによる廃棄物処理

工場等から出る排水には微量でも極めて有害な環境汚染

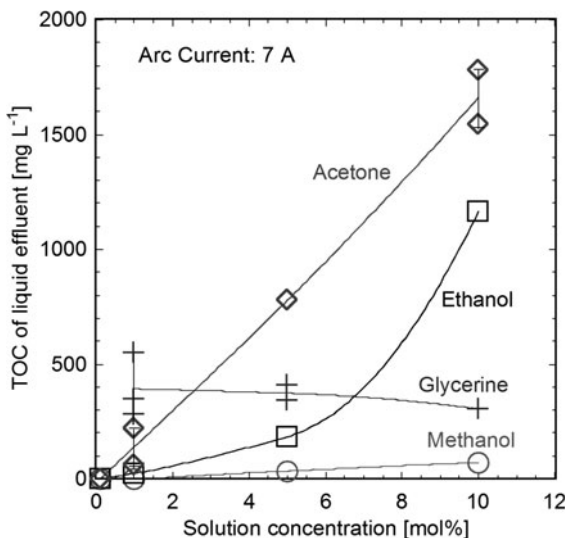


図6 水プラズマによるアセトン、グリセリン、エタノール、メタノール水溶液の分解後の液体のTOC (参考文献[9]の図10を引用)。

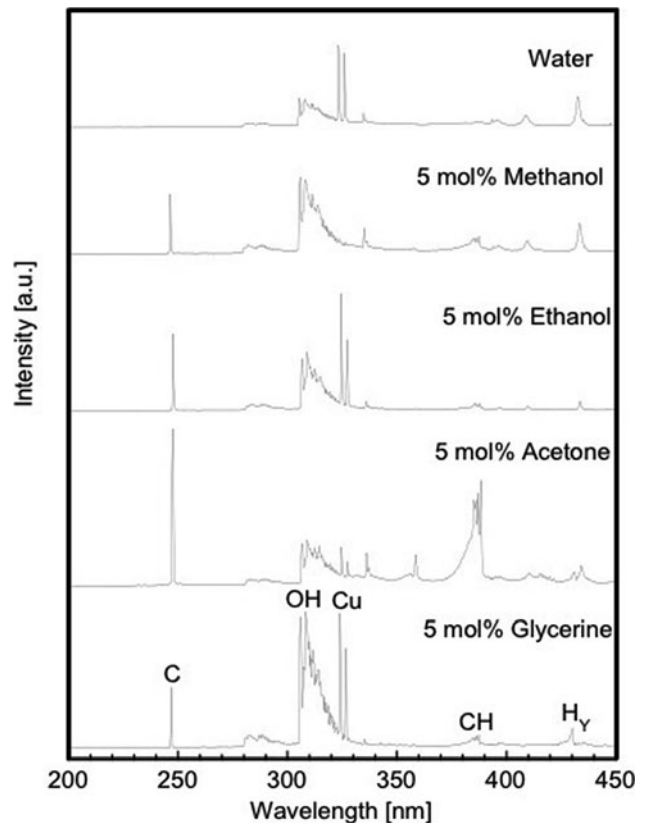


図7 水プラズマによるメタノール、エタノール、アセトン、グリセリン水溶液の分解中の発光分析 (参考文献[9]の図12を引用)。

物質が含まれていることがある。現在は有機物を含む排水処理には生物的処理方法や活性炭処理が広く利用されている。しかし、フェノールやトルエンなどの芳香族化合物が高濃度で含まれている場合には、従来の生物的処理方法では対応できない。

そこで最近ではAdvanced Oxidation Process (AOP, 促進酸化処理)による排水処理が行われている。AOPはオゾンや過酸化水素などの化学種を添加し、UV照射などと組み合わせることによってOHラジカルを生成し、効率的に有機物を分解する方法である。AOPでは危険で高価な薬剤などを添加することが多いが、水プラズマによるフェノールなどを含んだ排水処理は薬品等を添加することなく、排水中の有機物を迅速に分解できることが特長である[11, 12]。

水プラズマによるフェノール水溶液の分解では、分解前のChemical Oxygen Demand (COD, 化学的酸素要求量)の10⁵ mg/Lを99.9%減少できる。なお、分解後のフェノール水溶液のpHは4.5であり、銀鏡反応を示していることから、副生成物としてギ酸が微量に含まれていると考えられる。このプラズマ処理後のCODは、この微量のギ酸が原因であると考えられる。

気体、液体の生成物を定量分析することによって、原料として供給したフェノール中の炭素成分がどの生成物に変換されたかがわかる。この結果を図8に示す[12]。グルコース中の炭素は主にCO、CO₂へと変換されており、液中に残存している炭素は3%以下である。出力の増加により

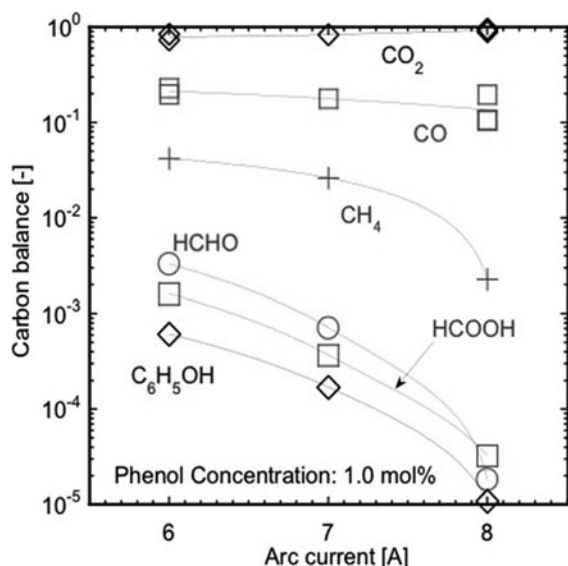


図8 水プラズマによるフェノール排水処理における炭素収支。供給したフェノールの炭素成分がどの生成物に変換されたかを示している（参考文献[12]の図8を引用）。

液体中の副生成物は減少するが、これは高温領域での分解が促進されるためである。プラズマ中ではフェノールが酸化され、フェノキシラジカルを経由して分解されることが主な反応ルートであると考えられる。一部はベンゼンを経由してギ酸やホルムアルデヒドが生成される反応ルートもある。

従来の方法では分解が困難である高濃度フェノール水溶液を水プラズマで迅速に分解できることから、水プラズマによる排水処理プロセスは工業的に実現できる可能性がある。実験値から推算した水プラズマによるフェノール分解のエネルギー効率率は8.1 g/kWhであった。コロナ放電によるフェノール分解では3.48~22.67 g/kWh[13, 14]、パルス放電では0.74~2.27 g/kWh[15]のエネルギー効率であることから、水プラズマのエネルギー効率は、非平衡プラズマやAOPの値とほぼ同等かやや高い値である。

水プラズマの場合には、分解後の副生成物の発生がほとんどなく、CODやTOCの除去率も99.9%以上という高い値が得られている。非平衡プラズマやAOPによる分解では、ヒドロキノン、カテコール、ベンゾキノンなどの副生成物が発生しており、CODやTOCの除去率も低い値と

なっている。完全なフェノールの分解を行うには水プラズマによる分解システムが適している。

4.5 水プラズマの物理現象

熱プラズマは高温かつエネルギー密度が大きいため、被処理物質を短時間で高温にすることができる。さらに高温状態の物質を急冷することによって有害な副生成物の生成を抑制することができるので、熱プラズマを用いたプロセスの展開が大きく期待されている。

一方で、熱プラズマの高温が物理現象を理解するうえで妨げになる場合がある。熱プラズマの物理現象は時間的にも空間的にも複雑であり、水プラズマを利用するには、まずはアーク現象の可視化、電極やプラズマの温度計測が必須となる。

4.5.1 水プラズマのアーク変動

アーク変動が被処理物質に与える影響は大きく、アークの変動現象を理解し、制御することは効率的なプラズマプロセスを実現する上で重要である。高速度カメラとオシロスコープの同期計測は、アーク変動現象の観測において強力なツールである。

アーク電流7.5 Aで発生した水プラズマの電圧とアーク変動の関係を図9に示す。左図は電圧波形を示し、右図はトーチ側方より観察した高速度スナップ画像を示す。図中の破線は陽極ノズル出口であり、アークが右から左へと伸長している様子がわかる。アーク電圧の増加に伴い、陽極ノズル内部から陽極ノズル出口へとアークが伸長する様子が確認できる。

アーク電圧はのこぎり形の波形を示している。このような電圧波形は、直流放電では典型的なリストライク現象である。最低電圧時に電極間の最も近接した距離間でアークが発生し、プラズマガス流により陽極ノズル出口へとアークが伸長し、アーク電圧が上昇する。その後、電圧値が一定値以上となったところで、アークが消弧し、続いて最近接距離間での再点弧が生じる。

アーク電圧変動の高速フーリエ変換(FFT)の解析結果を図10に示す[16]。グルコース水溶液、水、メタノール水溶液と蒸気圧が高くなると、変動周期が22.2 kHzから44.9 kHzまで増加する。水プラズマは通常のアーク放電に比べると低電流であるので、電磁力の影響は小さく、プラズマガス

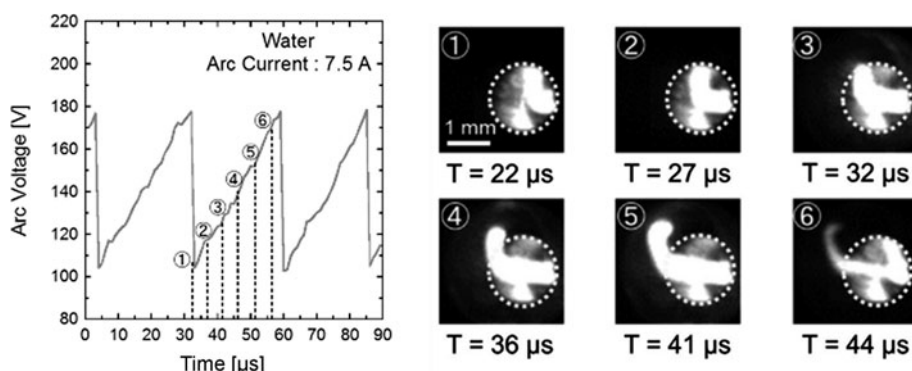


図9 水プラズマのアーク変動の高速度カメラ計測のスナップショット。右図中の点線はノズル出口を示し、アークは右から左へ吹き出している。

流による影響が支配的であることが示されている。グルコース、水、メタノールの順、すなわち蒸気圧の増加に伴い、周期が短くなり変動幅が増加していることがわかる。蒸気圧の大きいプラズマ源を用いることで、ノズル内のガス流速が増加し、アークが伸長したと考えられる。

このような変動現象は、プラズマを廃棄物処理プロセスに展開する際に悪影響を及ぼす可能性がある。しかし、最も周期が長いグルコース水溶液においても、その変動周期は 22.2 kHz (0.05 ms) であり、分解プロセスにおける時定数の 1~10 ms よりも十分に短いため、廃棄物分解に与える影響は無視することができる。

4.5.2 水プラズマの温度計測

水プラズマの温度場の理解は、プラズマプロセッシングの実用化に必要不可欠である。水プラズマの変動に追従した温度計測を行うには、従来の分光器を用いる手法では時間および空間分解能が不十分である。そこで、高速度カメラを用いた温度計測手法が重要となる。

高速度カメラと特定波長のみを透過するバンドパスフィルターを組み合わせた計測システムについては、本特集 3

章の多相交流アークの温度計測と同じである。水プラズマの場合には水素原子からの発光を捉えるため、 H_{α} (656.3 nm) と H_{β} (486.1 nm) の発光のみを透過するフィルターを用いる。得られた画像より、二波長における相対強度を算出し、ボルツマンプロット法に基づき水素原子の励起温度を求めることができる。

アーク電流値を 7.5 A とし、グルコース水溶液、水、メタノール水溶液を使用したときのアークの温度分布のスナップショットを図 11 に示す。高速度カメラとバンドパスフィルターを組み合わせることで、 μ s オーダーで変動するアーク温度分布の可視化が可能となる。

水プラズマのアークの最高温度は 9,000 K 以上であるが、メタノール水溶液、グルコース水溶液では約 8,500 K 程度まで低下している。これは、有機物の分解エネルギーのためである。また、グルコース水溶液、水、メタノール水溶液の順にアークが伸長するのは蒸気圧の影響である。

4.6 車載型水プラズマの実用化

大型トラックに直流発電機を搭載することで、車載型プラズマシステムを構成することができる。通常の熱プラズマでは冷却水システム、ガスボンベ、電気供給が必要となるが、車載型の水プラズマシステムはトラック単独で水プラズマを発生することができる。

200 kW の水プラズマを発生するシステムを搭載したプラズマトラックを図 12 に示す。このプラズマトラックを廃棄物の処理サイトに移動して、その場で水プラズマによって廃棄物进行处理する。通常の廃棄物処理では、処理費用以外に、廃棄物の輸送費用がかさむことから、このような可搬式のプラズマシステムが廃棄物処理の新しい展開を生み出すことができる。

車載型の水プラズマの写真を図 13 に示す。水プラズマを実際を使用する場合には、点弧と消弧を繰り返すが、その物理現象の理解は進んでいない。非定常のアーク現象はプラズマ遮断器の分野では精力的な研究が進んでいるが、

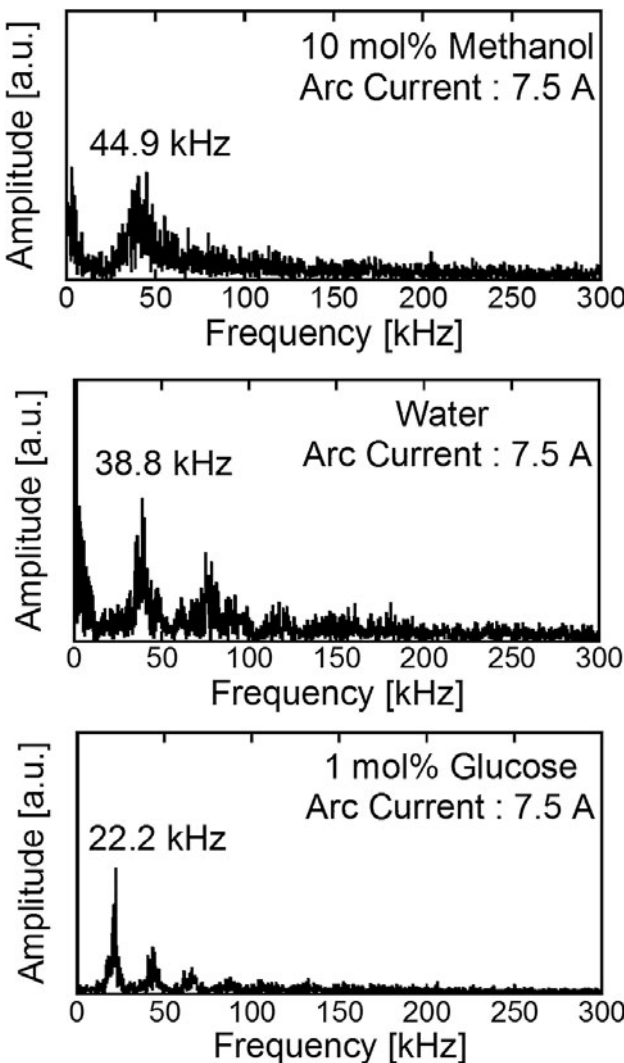


図 10 メタノール水溶液、水、グルコース水溶液のプラズマ発生における電圧変動の FFT 解析結果 (参考文献 [16] の図 6 を引用)。

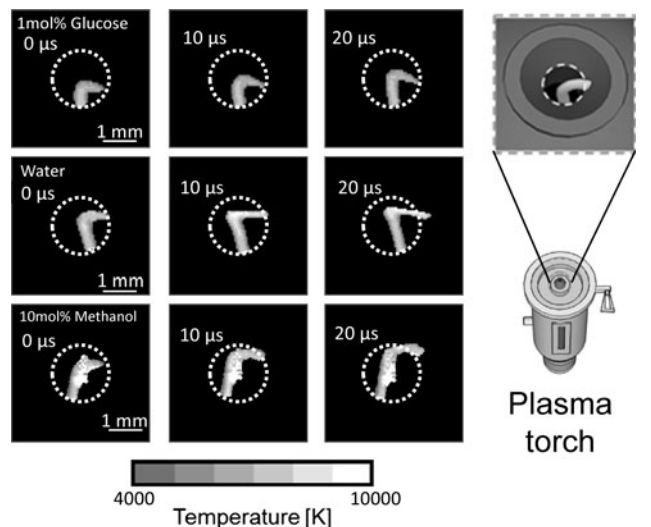


図 11 水プラズマのアーク部分の温度分布。図中の点線はノズル出口を示し、アークは下から上へ吹き出している。



図12 200 kWの水プラズマシステムを搭載したプラズマトラック (株式会社 HELIX 提供)。



図13 水プラズマトラックに搭載された200 kWの水プラズマ発生の様子。下部の円板が陽極であり、水プラズマは左から右に発生している。

アーク点弧時の複雑な現象を解明するには、高速度カメラとオシロスコープの同期計測が有力な手段となる。

車載型水プラズマの発生時におけるアーク抵抗値（アーク電圧／電流）、電極間で発生したアークの高速度カメラのスナップショットを図14に示す。アーク電圧350 V、アーク電流650 Aでプラズマを発生した。撮影速度 10^4 s^{-1} 、シャッター速度は20 μs で計測しており、サブミリ秒オーダーのアーク変動に追従している。図中の左側にプラズマトーチのノズル出口があり、この内部に水の渦流が形成されて、ここからアークが噴出し、徐々にノズル外部の陽極とつながる様子が観測されている。また、ノズルから噴出したアークはそのままプラズマジェット流として下流部に展開している。

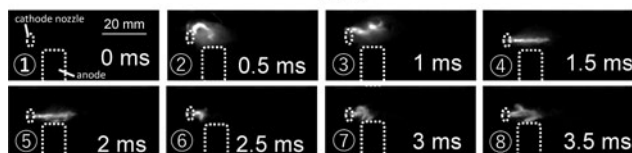
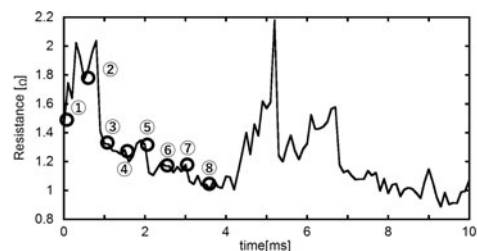


図14 プラズマトラックに搭載された200 kWの水プラズマが点弧する時の高速度カメラのスナップショット。

4.7 まとめ

水プラズマ技術は、有機系廃棄物から水素を製造する高温熱分解技術のひとつとして考えられる。水プラズマを用いる方法は、他の燃焼法よりも水素の製造量が多く、装置が小さいという利点がある。特に廃棄物処理を現地で分散型のシステムとして処理することも可能となるので、今後のプラズマ処理システムの新たな展開が期待できる。

謝辞

車載型の水プラズマに関する実験結果は株式会社 HELIX のご協力をいただいた。

参考文献

- [1] 秋山秀典 他：プラズマ・核融合学会誌 84, 664 (2008).
- [2] 金子俊郎 他：プラズマ・核融合学会誌 93, 230 (2018).
- [3] M. Hrabovsky, Pure Appl. Chem. 74, 429 (2002).
- [4] A.B. Murphy *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. 22, 371 (2002).
- [5] Narengerile *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 50, 08JF13 (2011).
- [6] S. Choi and T. Watanabe, Trans. IEEE Plasma Sci. 40, 2831 (2012).
- [7] T. Watanabe, ASEAN J. Chem. Eng. 5, 30 (2005).
- [8] Y. Ozeki *et al.*, J. Fluid Sci. Technol. 12, JFST0022 (2017).
- [9] T. Watanabe *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. 32, 123 (2012).
- [10] H. Nishioka *et al.*, Thin Solid Films 518, 924 (2009).
- [11] M-H. Yuan *et al.*, Env. Sci. Technol. 44, 4710 (2010).
- [12] Narengerile *et al.*, Chem. Eng. J. 168, 985 (2011).
- [13] S. Ognier *et al.*, Plasma Chem. Plasma Process. 29, 261 (2009).
- [14] W.F.L.M. Hoeben, J. Phys. D: Appl. Phys. 32, L133 (1999).
- [15] W.F.L.M. Hoeben, Plasma Sources Sci. Technol. 9, 361 (2000).
- [16] 松尾 剛 他：電気学会論文誌 B 136, 749 (2016).