

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年11月22日(22.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/157248 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/48 (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/003143
 - (22) 国際出願日: 2012年5月14日(14.05.2012)
 - (25) 国際出願の言語: 日本語
 - (26) 国際公開の言語: 日本語
 - (30) 優先権データ:
特願 2011-110169 2011年5月17日(17.05.2011) JP
特願 2011-284107 2011年12月26日(26.12.2011) JP
 - (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): パナソニック株式会社(PANASONIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
 - (72) 発明者; および
 - (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 熊谷 裕典(KUMAGAI, Hironori). 今井 伸一(IMAI, Shin-ichi).
 - (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.);
〒5400001 大阪府大阪市中央区見1丁目3番7号IMPビル青山特許事務所 Osaka (JP).
 - (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
 - (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PLASMA GENERATING APPARATUS AND PLASMA GENERATING METHOD

(54) 発明の名称: プラズマ発生装置およびプラズマ発生方法

【図15】

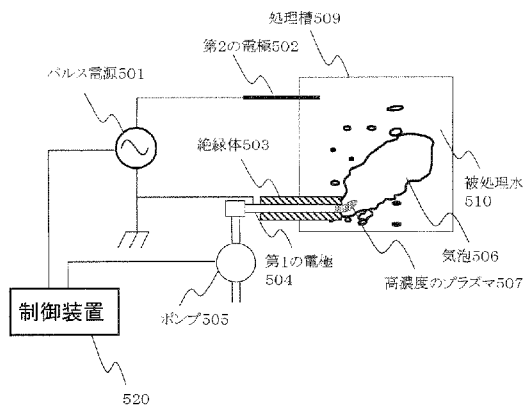


FIG. 15:
 501 Pulsed power supply
 502 Second electrode
 503 Insulator
 504 First electrode
 505 Pump
 506 Air bubble
 507 High concentration plasma
 509 Treatment vessel
 510 Water to be treated
 520 Control apparatus

(57) Abstract: This plasma generating apparatus has: a treatment vessel (509) containing water to be treated (510); a first electrode (504) and a second electrode (502) in the treatment vessel; an air bubble generating unit, which generates an air bubble (506) such that a first electrode (504) surface having a conductor exposed in the water to be treated is positioned in the air bubble (506); a gas supply apparatus (505), which supplies a gas to the air bubble generating unit; a pulsed power supply (501), which is connected to the first and the second electrodes (502, 504); and a control apparatus (520), which controls the gas supply apparatus and/or the power supply such that a voltage is applied to between the first and the second electrodes (502, 504) when at least the first electrode surface having the conductor exposed therefrom is positioned in the air bubble.

(57) 要約: プラズマ発生装置は、被処理水510を蓄えた処理槽509と、処理槽内の第1の電極504および第2の電極502と、第1の電極504の導電体が被処理水中に露出している表面を気泡506内に位置させるように気泡506を発生する気泡発生部と、気体を気泡発生部に供給する気体供給装置505と、第1および第2の電極502、504に接続するパルス電源501と、第1の電極の少なくとも導電体が露出している表面が気泡内に位置しているときに、第1および第2の電極502、504間に電圧が印加されるように、気体供給装置および電源の一方または両方を制御する制御装置520とを有する。

明 細 書

発明の名称： プラズマ発生装置およびプラズマ発生方法

技術分野

[0001] 本発明は、液中でプラズマを発生させるプラズマ発生装置に関し、特に、プラズマを発生させることにより液体を処理する液体処理装置に関する。

背景技術

[0002] 従来の高電圧パルス放電を用いた液体処理装置としては、例えば、特許文献1に記載のものがある。図10は、特許文献1に記載された従来の殺菌装置の構成図を示すものである。

[0003] 図10に示す殺菌装置1は、円柱状の高電圧電極2と板状の接地電極3とを対とする放電電極6で構成されている。高電圧電極2は、先端部2aの端面を除いて絶縁体4で被覆されて、高電圧電極部5を形成している。また、高電圧電極2の先端部2aと接地電極3とは、所定の電極間隔を設けて、処理槽7内で被処理水8に浸漬された状態で対向配置されている。高電圧電極2と接地電極3とは、高電圧パルスが発生する電源9に接続されている。両方の電極間に2～50kV/cm、100Hz～20kHzの負極性の高電圧パルスを印加し放電を行う。そのエネルギーによる水の蒸発、および衝撃波に伴う気化により、水蒸気からなる気泡10、および気泡10による噴流11が発生する。また、高電圧電極2付近で生成されるプラズマによりOH、H、O、O₂⁻、O⁻、およびH₂O₂を発生させ、微生物および細菌を死滅させる。

[0004] 同様に、特許文献6も、液体を沸騰気化させて気泡を形成し、気泡内の気化物を電離（プラズマ化）してイオンを形成し、プラズマ中のイオン種を液体中に浸透拡散させる方法で液体を浄化することを提案している。特許文献6は、プラズマを発生させるために、高電圧電極からなる電極対に、最大値が約1kV～50kV程度であり、1kHz～100kHzの繰り返し周波数を有し、時間幅が1μs～20μsの高電圧パルスを印加することを説明

している。

[0005] また、従来の別の液体処理装置としては、特許文献2に記載のものがある。特許文献2には、同文献に記載の液体処理装置では、液体中の電極間に、外部より供給した気泡を介在させることにより、印加電圧を低くすることができ消費電力量を低減できることが開示されている。同様の技術は、特許文献3、特許文献4、特許文献5にも開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2009-255027号公報
特許文献2：特開2000-93967号公報
特許文献3：特開2003-62579号公報
特許文献4：特表2010-523326号公報
特許文献5：特許3983282号公報
特許文献6：特開2007-207540号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記した従来の構成の装置においてはプラズマの発生効率が低く、液体の処理に長い時間がかかるという問題があった。また、液体を気化させて生じた気泡においてプラズマを発生させる場合、電力が液体によってロスするために液体を気化させるには高い電力を投入する必要があり、大規模な電源装置を用いる必要があった。具体的には、ロスを考慮すると、水を気化させるには、電源装置は4000W以上の電力を供給する能力を有するものが必要である。

本発明の一実施形態は、上記課題を解決するものであり、プラズマを効率よく発生させ、短時間で、および／または低電力で、例えば液体の処理をすることが可能なプラズマ発生装置およびプラズマ発生方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一実施形態であるプラズマ発生装置は、液体を入れる処理槽内に少なくとも一部が配置される第1の電極と、前記処理槽内に少なくとも一部が配置される第2の電極と、前記処理槽内に前記液体を入れたときに前記液体内に気泡を発生させる気泡発生部であって、前記第1の電極の前記処理槽内に位置する表面のうち、少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置するように、前記気泡を発生させる気泡発生部と、前記気泡を発生させるのに必要な量の気体を、前記処理槽の外部から前記気泡発生部に供給する気体供給装置と、前記第1の電極と前記第2の電極との間に電圧を印加する電源と、前記第1の電極の少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置しているときに、前記第1の電極と前記第2の電極との間に電圧が印加されるように、前記気体供給装置および前記電源の一方または両方を制御する、制御装置とを有する。

発明の効果

[0009] 本発明の一実施形態に係るプラズマ発生装置により、プラズマを効率よく発生することができ、低電力および／または短時間で、かつ消費電力のロスを少なくして液体の処理をすることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の実施の形態1における液体処理装置の構成図

[図1-2]本発明の実施の形態1における電極の開口部近傍を拡大した側断面図

[図1-3]本発明の実施の形態1における発生した気泡を示す写真

[図2]本発明の実施の形態1における発生したプラズマの分光特性を示すグラフ

[図3]本発明の実施の形態1におけるインディゴカーミン水溶液の透過率の時間変化を示すグラフ

[図4]本発明の実施の形態2における液体処理装置の構成図

[図4-2]本発明の実施の形態2における電極の開口部近傍を拡大した側断面図

[図4-3]本発明の実施の形態2における発生した気泡を示す写真

[図5]本発明の実施の形態2における第2の電極の端面と絶縁体の端面との間

の距離とインディゴカーミン水溶液の完全脱色時間との関係を示したグラフ

[図6]本発明の実施の形態3における液体処理装置の構成図

[図7]本発明の実施の形態3におけるインディゴカーミン水溶液の透過率の時間変化を示すグラフ

[図7-2]本発明の実施の形態3における第2の電極の端面と絶縁体の端面との間の距離とインディゴカーミン水溶液の完全脱色時間との関係を示したグラフ

[図7-3]本発明の実施の形態3における発生した気泡を示す写真

[図8]本発明の実施の形態3における発生したプラズマの分光特性を示すグラフ

[図9]本発明の実施の形態1において供給電力を変化させたときのインディゴカーミン水溶液の透過率の時間変化を示すグラフ

[図10]従来の高電圧パルス放電を用いた排水処理装置の構成図

[図11]本発明の実施の形態2 ($d = -2 \text{ mm}$)における気体の流量とインディゴカーミン水溶液の完全脱色時間との関係を示したグラフ

[図12]本発明の実施の形態2における液体処理装置 ($d = -2 \text{ mm}$)における、第1の電極先端近傍を示す写真

[図13]電極被覆率と気体の流量との関係を示すグラフ

[図14]本発明の実施の形態4における液体処理装置の動作を示す概念図

[図15]本発明の実施の形態4における液体処理装置の構成図

[図16]本発明の実施の形態5における液体処理装置の構成図

[図17] (a) および (b) は気泡検出装置として発光受光素子を用いたときの気泡検出方法を示す模式図

[図18] (a) 気泡検出装置として圧力検出装置を用いたときの気泡検出方法の一例を示す模式図、(b) 気泡検出装置として圧力検出装置を用いたときの気泡の形成の有無を判断するアルゴリズムを示すグラフ

[図19] (a) 気泡が発生していないときの、気泡検出装置としての抵抗検出装置の側断面図、(b) 気泡が発生しているときの、気泡検出装置としての

抵抗検出装置の側断面図

[図20]気泡検出装置として発光受光素子を用いたときの気泡検出方法の別の例を示す模式図

[図21] (a) 図20におけるNo.1の組の受光素子の発光電圧の変化を示すグラフ、(b) 図20におけるNo.2の組の受光素子の発光電圧の変化を示すグラフ、(c) 図20におけるNo.3の組の受光素子の発光電圧の変化を示すグラフ

[図22]本発明の実施の形態6における液体処理装置の構成図

[図23]プラズマ光の発光スペクトルを示すグラフ

[図24]液体の導電率を変化させたときのプラズマ光の発光スペクトルにおける、Hのスペクトルに対するNaのスペクトルの比の変化を示すグラフ

[図25]プラズマ光の発光スペクトルを示すグラフ

[図26]本発明の実施の形態6の変形例の液体処理装置の構成図

[図27]本発明の実施の形態7における発生した気泡を示す写真

[図28] (a) 第1の電極の開口部の向きと電極被覆率の関係を示すグラフ(流量100ミリリットル/分)、(b) 第1の電極の開口部の向きと電極被覆率の関係を示すグラフ(流量500ミリリットル/分)、(c) 第1の電極の開口部の向きと電極被覆率の関係を示すグラフ(流量2000ミリリットル/分)

[図29]第1の電極の開口部の向きと気泡サイズの関係を示すグラフ

[図30]気泡のサイズを決定する r_a および r_b を示す模式図

[図31]絶縁体(アルミナセラミックス)の内径と電極被覆率の関係を示すグラフ

[図32]プラズマ発生部分のデバイス構造の等価回路図

[図33]等価回路において、 $R_1 > R_2$ のときにデバイス構造に印加される電圧を示すグラフ

[図34]等価回路において、 $R_1 = R_2$ のときにデバイス構造に印加される電圧を示すグラフ

[図35]等価回路において、 $R1 < R2$ のときにデバイス構造に印加される電圧を示すグラフ

[図36]等価回路における $R1$ と、デバイス構造部に印加される電圧との関係を示すグラフ

[図37]液体の深さ方向における第1の電極の位置と気泡の直径との関係を示すグラフ

発明を実施するための形態

[0011] 以下本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

(実施の形態1)

[全体構成]

図1は、本実施の形態における液体処理装置の全体構成図である。本実施の形態の液体処理装置はプラズマ処理装置の一形態であり、プラズマによって各種ラジカルを発生させて、化学物質の分解、微生物の破壊、殺菌等を行う。

図1において、処理槽109内は処理される液体である水（被処理水）110で満たされている。処理槽109は、約0.25リットル（約250 cm³）の容積を有する。処理槽109の1つの壁には、当該壁を貫通する第2の電極102、および第1の電極104が配置され、それぞれの一端は処理槽109内に位置している。第1の電極104は、両端が開口している形状（より具体的には円筒状のような筒状）であり、一方の端部の開口部には気体供給装置としてのポンプ105が接続される。ポンプ105により、第1の電極104の他方の端部の開口部より処理槽109内に気体が供給される。処理槽109の外部から供給される気体は、空気、He、Ar、またはO₂などである。気体は別に設けられた気体供給源（図示せず）から供給され、あるいは処理槽109が配置された雰囲気中の気体そのまま供給される。第2の電極102は円柱状であり、一端が処理槽109内の被処理水110に接触するように配置されている。第2の電極102と第1の電極104との間には、パルス電圧または交流電圧が電源101により印加される。また

、被処理水 110 は循環ポンプ 108 により循環させられる。被処理水 110 の循環速度は、プラズマによる被分解物の分解速度と処理槽 109 の容積とから適切な値に設定される。

[0012] 処理槽 109 の寸法は特に限定されない。例えば、処理槽 109 の寸法は、0.1 リットル～1000 リットルの容積を有するものであってよい。

[0013] 液体処理装置を家庭用電気機器に内蔵して用いる場合には、電源およびポンプからなるユニットの容積は例えば、1000～5000 cm³ である。そのような容積は、例えば縦×横×高さが 100 mm×100 mm×100 mm～171 mm×171 mm×171 mm の立方体となるように設計される。あるいは、電源およびポンプからなるユニットの形状は直方体を有してよく、または他の形状であってよい。家庭用電気機器において、液体処理装置の内、電源およびポンプからなるユニットの寸法（即ち容積）が過度に大きくなると、機器の寸法それ自体が大きくなる。本実施の形態の液体処理装置は、プラズマを効率よく発生させることができるため、上記した容積のユニットに収まる程度の小さな電源でも液体処理をすることができる。

[0014] [電極構成]

図 1-2 は、第 1 の電極 104 の開口部近傍を拡大して示す側断面図である。第 1 の電極 104 は金属からなる円筒状の電極であり、その内径は 0.4 mm であり、外径は 0.6 mm である。また、第 1 の電極 104 の外周面には絶縁体が接して電極 104 との間に隙間が形成されることなく配置されており、したがって第 1 の電極の端面においてのみ金属が露出している。絶縁体が隙間無く外周面に配置されることにより、第 1 の電極 104 の外周面は被処理水 110 に直接接触しないようになっている。本実施の形態では、絶縁体として、酸化チタンを第 1 の電極 104 に直接プラズマ溶射することにより形成し、絶縁体の厚さは 0.1 mm であった。酸化チタンは人体への影響が小さいため、処理した液体を人の生活において使用する場合に絶縁体として適切に使用される。

[0015] 上記構成により、第 1 の電極 104 の開口部より被処理水 110 中に気体

を供給し続けた場合、被処理水 110 中には気泡 106 が形成される。気泡 106 は、その中の気体が第 1 の電極 104 の開口部を覆う、即ち気泡内 106 に電極 104 の開口部が位置する寸法の柱状の気泡である。よって、実施の形態 1 において、第 1 の電極 104 は、気泡発生部としても機能する。第 1 の電極 104 の開口部の端面は図 1-2 に示すように、絶縁体 103 で覆われておらず、導電体である金属が露出している。ポンプ 105 を用いて気体の供給量を適切に設定することにより、第 1 の電極 104 の開口部近傍が気泡 106 内の気体で覆われた状態を維持できる。すなわち、第 1 の電極 104 の処理槽内に位置する表面のうち、少なくとも導電体が露出している表面が気泡内に位置するように、気体発生部として機能する第 1 の電極 104 が気泡を発生する必要があるが、そのような気泡を発生させるのに必要な流量の気体を、気体供給装置として機能するポンプ 105 が、処理槽の外部から気泡発生部として機能する第 1 の電極へ供給する。また、第 1 の電極 104 の外周面には酸化チタンからなる絶縁体が配置されている。したがって、第 1 の電極 104 の表面は、被処理水 110 と直接接しない状態となり得るように構成されているといえる。適切な量の気体を供給し続けた場合には、第 1 の電極 104 の表面は被処理水 110 に直接接触しない状態、即ち、第 1 の電極 104 を構成する導電体が被処理水 110 中に露出しない状態となる。

[0016] なお、本明細書において、「第 1 の電極（または第 1 の電極の表面）が液体（被処理水）に直接接触しない」とは、第 1 の電極の表面が、処理槽内の大きな塊としての液体と接触しないことをいう。したがって、例えば、第 1 の電極の表面が液体で濡らされている状態で、気泡発生部から気泡を発生させたときには、第 1 の電極の表面が液体に濡れたまま（即ち、厳密には第 1 の電極の表面が液体と接触した状態で）、その表面を気泡内の気体が覆う状態が生じることがあるが、その状態も「第 1 の電極が液体に直接接触しない」状態に含まれるものとする。

[0017] [動作]

次に、本実施の形態の液体処理装置の動作を説明する。

まず、ポンプ105により、第1の電極104の処理槽内に位置する一端の開口部より、被処理水110中に気体を供給する。気体の流量は、例えば、500ミリリットル/分～2000ミリリットル/分であり、被処理水110中には、上記したように第1の電極104の開口部を、その内部の気体で覆う柱状の気泡106が形成される。気泡106は、第1の電極104の開口部から一定距離（図示した形態では20mm以上）にわたって途切れることのない、単一の大きな気泡である。すなわち、気体の供給により、第1の電極104の開口部の周辺が気泡106内に位置し、気泡106内の気体で覆われた状態を得ることができる。その内部の気体が第1の電極104の開口部の端面を覆う気泡106は、それを液体中で規定する気-液界面が液体中で「閉じて」おらず、第1の電極104の開口部付近で、絶縁体103と接している。前述のとおり、第1の電極104の外側表面において、導電体は、開口部の端面においてのみ露出しているから、気泡106を発生させることにより、気泡106と絶縁体103によって、第1の電極104の外側表面は被処理水110から隔離される。第1の電極104の内側表面（内周面）は、気泡106が形成されているときに、供給される気体によって覆われ、被処理水110に直接接触しない（但し、後述するように、被処理水110と第1の電極104とは、僅かに接触して、漏れ抵抗を形成している）。

[0018] 第1の電極104の開口部の周辺は、第1の電極104と第2の電極102との間に電圧が印加されている間、連続的に気泡106内に位置する、即ち気泡106内の気体で連続的に覆われていることが好ましい。尤も、気体の供給量（流量）が少ないと、気体を連続的に供給しても、第1の電極104の開口部の周辺が気泡106内に位置せずに被処理水110と直接接触することがある。そのような接触の有無は、気泡を供給している間の第1の電極104付近を高速度カメラで0.1ms～0.5msごとに撮影することにより確認できる。さらに、気体を1～30秒間連続的に供給しながら高感

度カメラで写真を撮影して観察し、下記の式に従って電極被覆率を求めることにより、第1の電極104と液体との接触の頻度を知ることができる。第1の電極の導電体の露出表面が気泡内に位置しているかどうかは、写真において目視で判断する。本実施の形態および他の実施の形態のプラズマ発生装置においては、この電極被覆率が例えば90%以上、特に94%以上となるように、気体を供給する。

電極被覆率 (%) = [(第1の電極の導電体の露出表面が気泡内に位置している画像 (写真) の数) / 撮影した画像 (写真) の全数] × 100

[0019] 次に、第1の電極104と第2の電極102との間に電圧を印加する。すなわち、第2の電極102を接地した状態で、第1の電極104にパルス電圧を印加する。例えば、ピーク電圧が4 kVで、パルス幅が1 μs、周波数が30 kHzのパルス電圧を印加してよい。また、供給電力は、例えば、200Wである。第1の電極104と第2の電極102との間に電圧を印加することにより、第1の電極104の近傍にはプラズマが生成される。プラズマは気泡106の全体に広がるが、特に第1の電極104の近傍で高濃度のプラズマ107が形成される。なお、第1の電極内部（筒状の第1の電極の内周部）においてもプラズマが生成されており、先端のみならず電極全体を有効活用していることがわかっている。また、高速度カメラで観測したところ、気泡の表面は図1-3に示すように比較的滑らかであり、プラズマに起因する衝撃波が発生していないと考えられる。

[0020] なお、第1の電極104と第2の電極102との間の距離は特に限定されない。例えば特許文献1に記載のように、電極間距離を1~50mmに規定する必要はなく、50mmより離れていてもプラズマを生成することが可能となる。

[0021] さらに、第1の電極104と第2の電極102を対向させる必要もない。処理槽109内において、その少なくとも一部が被処理水110と接触する位置であれば、第2の電極102を配置する位置に制約はない。これは、第2の電極102が被処理水110と接触していることにより、被処理水全体

が電極として機能するためである。すなわち、第1の電極104側から見て、気泡106に接する被処理水110の表面全体が電極として機能していると考えられる。

[0022] また、パルス電圧の周波数についても特に制約はなく、例えば1 Hz～30 kHzのパルス電圧の印加により、プラズマを十分に生成できる。一方、電圧については電源の能力だけで決まらず、負荷のインピーダンスとの兼ね合いによって決まることは言うまでもない。また、パルス電圧を印加する際に正のパルス電圧と負のパルス電圧を交互に印加する、いわゆるバイポーラパルス電圧を印加すれば電極の寿命が長くなるという利点もある。本実施の形態では、負荷のない状態で6 kVの電圧を出力できる能力のある電源を用いており、上記したように電極を含めた負荷を接続した状態において、実際に4 kVの電圧を印加することができる。このように、本実施の形態においては、電圧のロスが少ない状態でプラズマを形成できる。

[0023] 以下において、さらに本実施の形態において、プラズマを形成するのに必要な電圧等について説明する。

特許文献6に記載されているように、瞬間沸騰現象を利用して液体を一旦気化してプラズマを生成する方法においては、液体を気化させるエネルギーを加える必要がある。具体的には、瞬間沸騰現象は、数十A（アンペア）の大きな電流を流すことによって引き起こす。この場合において、液体の気化により生じる気泡のサイズはmmオーダーと小さく、そのため大量の液体中の除菌、あるいは分オーダー（minute order）の高速除菌を実施できない。よって、瞬間沸騰現象を利用するプラズマ生成は、実用化には適した技術とはいえない。このことはパッシュェンの法則からも明らかである。

[0024] また、数十Aという大きな電流を流す放電はアーク放電になりやすく、電極を激しく消耗させる。さらに、液体の抵抗が大きい（導電率が小さい）場合にはそのように大きな電流を流すことができず、プラズマを生成できないという問題もある。即ち、瞬間沸騰現象を利用した液体中のプラズマ生成は、水道水程度の導電率を少なくとも要する。水道水の導電率は20 mS/m程度であ

る。しかし、プラズマを導電率が20 mS/mより充分小さい液体において発生させることはしばしばある。よって、そのような小さい導電率の液体において瞬間沸騰現象によりプラズマ生成する場合には、電解質を液体に別途加えて液体の導電率を高くする必要があり、付加的なコストおよび工程を要する。

[0025] 本実施の形態の装置は、液体を気化させてプラズマを生成するのではなく、外部から気体を供給して、cmオーダーの大きな液体壁を液体中に作り、当該液体壁で規定された大きな気泡内でプラズマを生成する。それにより、数A以下の小さな電流で大きなプラズマを生成することに成功した。このことは、電氣的に見るとプラズマ自体を「抵抗」から「容量」に変更したことに相当する。つまり、電源自体は交流からパルスを含めた直流電圧が適していることを意味している。また、本実施の形態においては、比較的低い電圧でプラズマを作ることができる。

[0026] ここで、本実施の形態における電源と、プラズマ発生部分のデバイス構造（プラズマを含む）との関係についてさらに考察する。本実施の形態におけるプラズマ発生部分のデバイス構造（以下、単に「デバイス構造」とも呼ぶ）においては、第1の電極である中空の導体が絶縁体で被覆されており、第1の電極である導体の中空部分から気泡を発生させる。それにより、液体中でも導体の表面を、液体から隔離した状態でプラズマを生成する。しかしながら、わずかに導体内部に侵入した水分によって導体と液体が高抵抗で接続された形になる。この接続部分の抵抗を、漏れ抵抗と呼ぶ。以上のような状態を等価回路図に表すと図32のようになる。

[0027] 図32は、周波数30 kHz、10 kVの交流電圧を、ダイオードD1を介してデバイス構造に印加する状態を示している。プラズマを含むデバイス部分は、容量C1と漏れ抵抗R2で表されている。液体部分は抵抗R1で表されており、この抵抗は液体の導電率およびデバイスと対向電極（第2の電極）との距離によって変化する。例えば、電極間距離が1 cmである場合、導電率が25 mS/mの水道水の抵抗R1は5kΩ程度のバルク抵抗であり、純水の抵抗R1は1 MΩ程度になる。また、漏れ抵抗は、本実施の形態で用いるデバイス構造においては、1 M

Ω 程度である。これらの回路定数を用いてデバイスに印加される電圧 V_0 を計算した結果を図33から図35に示す。図33はバルク抵抗が1 k Ω 、図34はバルク抵抗が1 M Ω 、図35はバルク抵抗が10 M Ω である場合の電圧を示す。

[0028] 図33に示すように、バルク抵抗が漏れ抵抗に比べて非常に小さい場合には、4 kV以上の電圧がほぼ常にデバイス構造に印加された状態であり、平均印加電圧は6.7 kVである。したがって、4 kV以上の電圧が常にデバイスに印加されているために、安定してプラズマを生成できる。次に、水の導電率が小さく、バルク抵抗が1 M Ω である場合を考える。図34に示すように、1 M Ω のバルク抵抗は、漏れ抵抗と同じレベルである。この場合、常に4 kV以上の電圧が印加されず、平均電圧が3.73Vとなり、プラズマが不安定になる。しかしながら、電極間距離を5 mm以下にすれば、バルク抵抗が5 k Ω 以下になり、平均電圧が4kV程度になるので、プラズマを安定に生成できる。さらにバルク抵抗を大きくして図35のように10 k Ω にすると、もはや印加電圧は常に4 kVを維持できず、プラズマを安定して生成できない。バルク抵抗に対する平均電圧の変化は、図36に示すとおりである。この場合も前述と同様に電極間距離を小さくすることによってプラズマを生成できる。

[0029] バルク抵抗は、例えば漏れ抵抗の50%以下である。そのようにバルク抵抗が漏れ抵抗よりも低いと、平均印加電圧を4 kV以上にして、安定してプラズマを生成することができる。

[0030] なお、ダイオードが無いと交流電圧がそのまま印加されるが、10 kV程度の電圧では安定的にプラズマを発生させることはできなかった。

[0031] なお、本実施の形態において、第1の電極104の内径を0.4 mm、外径を0.6 mmとしたが、例えば内径0.07~2.0 mm、外径0.1~3.0 mmであってもプラズマを形成できる。さらに、処理槽109内の第1の電極104の寸法（長さ）は特に制限されない。例えば、前記範囲の内径および外径を有する第1の電極104は、処理槽109内で、0.1~25 mmの長さを有してよい。本実施の形態において、第1の電極104の処

処理槽 109 内に位置する部分の長さは、およそ 10 mm である。処理槽 109 内に位置する第 1 の電極 104 の部分の長さが小さいと、第 1 の電極 104 の開口部近傍に形成される気泡 106 が、処理槽 109 の壁に向かう方向において広がることができず（壁に衝突する）、気-液界面の面積が小さくなって、プラズマの生成量が少なくなる傾向にある。しかし、プラズマは、第 1 の電極 104 が処理槽 109 内に位置する限りにおいて生成される。このように本実施の形態の液体処理装置においては、電極の大きさに対する裕度も広がっている。

[0032] [効果(OHラジカル発生)]

図 2 は、本実施の形態におけるプラズマの発光特性を分光器で測定した結果を示すグラフである。被処理水 110 として水道水を用い、水温が 26.5℃であり、導電率が 20.3 mS/m である場合の結果である。図 2 に示されるように、水の分解によって生じる OH ラジカルに起因する発光が見られる。さらに、N₂、N、H、O の発光も見られる。N₂、N の発光は、気体として空気を被処理水 110 中に供給したためである。このように本実施の形態においては、水中で形成したプラズマの特徴と大気中で形成したプラズマの特徴とを併せ持つプラズマが生成される。

[0033] [効果（分解速度）]

次に、本実施の形態の液体処理装置による、被処理液体に対する効果を説明する。本実施の形態において、被処理液体のモデルとして、インディゴカーミン水溶液を用いた。インディゴカーミンは水溶性の有機物であり、汚濁水処理のモデルとしてしばしば用いられている。本実施の形態で用いたインディゴカーミン水溶液の濃度は 10 mg/リットルであり、被処理水 110 の体積は 0.25 リットルとした。

[0034] 前述したように本実施の形態では、OH ラジカル、N ラジカル、N₂ ラジカル、H ラジカルおよび O ラジカルが生成している。これらのラジカルは、インディゴカーミンに作用し、分子内の結合を切ることによってインディゴカーミン分子を分解する。OH ラジカルは、一般的に知られているように、酸

化ポテンシャルが 2.81 eV であり、オゾンおよび塩素の酸化ポテンシャルよりも大きい。よって、OHラジカルは、インディゴカーミンに限らず多くの有機物を分解することができる。また、OラジカルやNラジカルも、炭素との結合エネルギーが、それぞれ 1076 kJ/mol 、 750 kJ/mol であり、C-Cの結合エネルギーの 618 kJ/mol やC-Hの結合エネルギーの 338 kJ/mol よりもはるかに大きい。よって、それらはインディゴカーミン分子の分解に大きく寄与する。また、空気を供給して気泡 106 を発生させることに起因して、プラズマによってNおよび N_2 イオンが生成され、これらがインディゴカーミン分子に衝突する。これらのイオンの衝突によって、インディゴカーミン分子の分子間の結合が弱められるので、OHラジカル、Oラジカル、Nラジカルによる分解効果がより大きくなる。

[0035] インディゴカーミン分子の分解の程度は、水溶液の吸光度により評価できる。インディゴカーミン分子が分解すると、インディゴカーミン水溶液の青色が消色し、完全に分解すると透明になることが一般的に知られている。これは、インディゴカーミン分子中に存在する炭素の二重結合(C=C)による吸収波長が 608.2 nm であり、インディゴカーミン分子が分解することによってC=Cの結合が開裂し、 608.2 nm の光の吸収がなくなるためである。よって、インディゴカーミン分子の分解の程度は、紫外可視分光光度計を用いて 608.2 nm の波長の光の吸光度を測定することにより行った。

[0036] 図3に、処理時間に対するインディゴカーミン水溶液の吸光度の変化を測定した結果をグラフで示す。図3における吸光度の値は、未処理時の吸光度を1として規格化した値になっている。図3において、本実施の形態の液体処理装置による結果を白丸で示す。また、比較例1および2として、従来の液体処理装置による結果を黒四角および黒三角で示す。

[0037] 比較例1としての従来の液体処理装置においては、第1の電極104および第2の電極102として、ともに外径 0.16 mm の円柱状のタングステ

ンからなる電極を用い、これらの電極の端面をインディゴカーミン溶液中において2 mmの間隔で対向させた。この装置による処理結果を黒四角で示す。また、同じ電極構成を採用し、別に設けたノズルより、第1の電極104と第2の電極102との間に細かな気泡（直径0.3 mm程度）を供給し続けて処理したときの吸光度の変化を、比較例2として黒三角で示す。これらの比較例において、第1の電極104への供給電力は、本実施の形態の液体処理装置と同じく、200Wとした。

[0038] 図3に示すように、本実施の形態の液体処理装置では、16分程度でインディゴカーミン水溶液をほぼ完全に分解することができた。これはOHラジカルを効率よく生成することにより成し得たものである。一方、比較例1においては、インディゴカーミン水溶液をほぼ完全に分解するのに190分程度がかかっている。また、従来の液体処理装置において、電極間に気泡を介在させた比較例2においても、50分程度がかかっている。このように、本実施の形態の液体処理装置によれば、同じ投入電力でも効率よくプラズマを生成でき、短時間で液体処理をすることが可能となる。

[0039] なお、比較例としての従来の液体処理装置については、以下のように考えられる。2つの電極を2 mmの間隔で対向させた比較例1においては、プラズマの生成は電極間の0.04 mm³程度の空間で行われるため、生成するラジカル量が少ないものと考えられる。発明者らの詳細な解析に因れば、比較例1における放電中、対向する2つの電極の表面近傍に気泡が発生し、その気泡の内部でプラズマが生成することがわかった。しかも、この気泡は常に生成されているのではなく、浮力によって気泡が移動すると、それに伴いプラズマは消滅する。そして、新たに電極間に気泡が生成し、気泡の内部にプラズマが生成されることが繰り返される。つまり、電極間隔を狭くしてパルス状に電圧を印加するだけでもプラズマを生成できるが、プラズマの生成が断続的であること、およびプラズマが生成される空間が狭いことなどによって、プラズマの生成が効率よく行われぬ。そのため、インディゴカーミン分子の分解時間が長くなったものと考えられる。

[0040] また、ノズルより外部から気泡を供給する場合には、電極間に常にかつより多くの気泡が介在することとなる。このため、気泡を供給しない場合に比べてプラズマがより多く発生するものと考えられる。しかしながら、本実施形態の液体処理装置は、外部より気泡を供給した場合と比較しても、さらに多くのプラズマを発生させることができ、インディゴカーミン分子の分解時間を3分の1以下に短縮することができるという顕著な効果をもたらす。これは、本実施の形態において、第1の電極104の端部より気体を被処理水110に比較的大きな流量で供給し続けることによると考えられる。即ち、多量の気体の供給により、第1の電極104と第2の電極102との間で放電している間、第1の電極104の前記液体中に位置する表面の端面（導電体が露出している表面）が気泡106内の気体で覆われて、第1の電極104が被処理水110に直接接触しないためであると考えられる。その結果、処理槽内において、液体のみからなる電流経路（または放電経路）が形成されなくなるので、電圧のロスが生じることなく、気体-液体界面において高い電圧が印加されて、多くのプラズマが発生していると考えられる。詳細については、実施の形態2において説明する。

[0041] なお、本実施の形態において、第2の電極102および第1の電極104の材料として鉄を用いた。これらの電極は、タングステン、銅、またはアルミニウムなどを用いて形成してよい。また、第1の電極104の外周面に設ける絶縁体は、酸化イットリウムを溶射することにより形成されたものであってよい。酸化イットリウムは、そのプラズマ耐性が酸化チタンよりも高いため、酸化イットリウムを用いることにより、電極寿命が長くなるという効果が得られる。

[0042] [効果（低供給電力による処理）]

本実施の形態において、供給電力を変化させて、インディゴカーミン水溶液の青色が消失するまでに要する時間の変化を観察した。先に説明した構成の液体処理装置において、気体の流量を2000ミリリットル/分とした。また、第1の電極104と第2の電極102との間に、ピーク電圧が4 kV

で、パルス幅が $500\ \mu\text{s}$ 、周波数が $100\ \text{Hz}$ 、供給電力 $30\ \text{W}$ のパルス電圧を印加して、水溶液中のインディゴミン分子を分解するのに要した時間を測定した。同様に、第1の電極104と第2の電極102との間に、パルス幅が $500\ \mu\text{s}$ 、周波数が $100\ \text{Hz}$ 、供給電力 $6\ \text{W}$ のパルス電圧を印加して、水溶液中のインディゴミン分子を分解するのに要した時間を測定した。結果を図9に示す。なお、供給電力の設定値を小さくするために、電源は別の仕様のもを用いた。

[0043] 図9に示すように、供給電力が小さくなるほど、分解に要する時間は長くなるものの、供給電力が $30\ \text{W}$ および $6\ \text{W}$ 程度であってもプラズマは発生し、分解は進行した。供給電力が $6\ \text{W}$ であるときに水溶液中のインディゴミン分子すべてが分解するのに要する時間は 150 分程度と推察されるどころ、これは比較例1において供給電力を $200\ \text{W}$ としたときの同時間よりも短かった。

[0044] さらに、比較例1で用いた構成の処理装置において、例えば $30\ \text{W}$ 、 $6\ \text{W}$ を供給しようとしたところ、瞬間沸騰現象が起きず、全く電力が投入できないので（ $6\ \text{W}$ 、 $30\ \text{W}$ は設定できない）放電が生じず、プラズマが発生しなかった。

[0045] 本実施の形態の液体処理装置は、小さい供給電力での液体の処理を可能にする。したがって、本実施の形態の液体処理装置は、前記特許文献1および6の装置においては必要とされるような高い電力（ $4000\ \text{W}$ 以上）を必要としない。具体的には、本実施の形態の液体処理装置において、電源は出力容量の最大値が $0\ \text{W}$ より大きく $1000\ \text{W}$ 未満である電源であればよく、 $1000\ \text{W}$ を超える電力を供給する必要はない。このような電力は、家庭用電気機器の電源から得ることができる。よって、本実施の形態の液体処理装置は供給電力の点から家庭用電気機器に組み込むのに適しており、電源およびポンプからなるユニットを前記の容積（ $1000\sim 5000\ \text{cm}^3$ ）を有するような小型のものとすることも可能である。

[0046] さらに、上記範囲の電力を供給する場合、電極間の放電はコロナからグロ

一放電である。グロー放電によりプラズマを発生させると、異常グロー放電またはアーク放電と比較して、消費電力が少なく、大きな電流が必要ではないので電極の劣化が少ない上に電源の容量も小さくなる。このため装置価格および維持コストも低くなるという利点がある。

[0047] [参考形態]

プラズマを発生させる方法として、電圧を印加する電極を液中に位置させず、液面上に配置し、接地電極を液中に位置させて、放電を実施し、液面でプラズマを発生させる方法が知られている。この方法は、電圧を印加する電極が液体と直接接していないという点において本実施の形態と共通する。しかし、この方法でプラズマを発生させると、オゾンが発生する。オゾンは、好ましくない生成物である。さらに、この方法においては、液と接触しているプラズマの面積が狭くなる傾向があり、OHラジカルの生成量が少ない。また、仮に電極を複数配置してプラズマの面積を大きくしても、電極と液面との距離は1 mm程度と狭くて、この間の空間に生成されるプラズマ体積が小さいこと、また、プラズマと水の界面はそもそも薄いことから、電極の数を増やしてOHラジカルの生成量を増やすのには限界がある。さらに、液面の位置が変化するような家電機器には使用し難いという欠点もある。直径1 mmの電極を用いて、200 Wの電力を加えて、0.25 リットルの10 mg / リットルのインディゴカーミン水溶液を処理した実験において、脱色時間は約45分であった。このことは、この方法が、本実施の形態の液体処理装置を用いた放電と比べて、殺菌効率が悪いことを示していると考えられる。さらに、電力を30 Wおよび6 Wとすると、脱色速度が非常に遅くなり測定が難しい。

[0048] (実施の形態2)

[電極構成の詳細検討]

図4は、本実施の形態における液体処理装置の全体構成図である。本実施の形態では、絶縁体103として円筒状のアルミナセラミックスを用いた点が実施形態1と異なる。その他の構成は、実施形態1と同じである。

[0049] 図4-2は第1の電極104の開口部近傍の拡大図である。第1の電極104の外周面にはアルミナセラミックスからなる内径0.6mm、外径0.9mmの円筒状の絶縁体103が密着して配置されている。絶縁体103は、第1の電極104に対してスライド可能に構成されている。本実施の形態では、第1の電極104と絶縁体103のそれぞれの端面の位置関係を変更して、被処理液体の処理時間に対する影響を検討した。なお、図4-2に示すように、絶縁体103の先端と第1の電極104の先端との間の距離を d とし、絶縁体103の先端位置を基準として、第1の電極104の先端が外側に突き出している場合、 d を正とし、内側に引っ込んでいる場合、 d を負とした。

[0050] ポンプからは2000ミリリットル/分の空気を供給した。また、第2の電極102を接地し、第1の電極104にはピーク電圧が4kVで、パルス幅が $1\mu\text{s}$ 、周波数が30kHz、供給電力が200Wのパルス電圧を印加した。

[0051] 図5のグラフは、距離 d と、インディゴカーミン水溶液が完全に脱色されるまでの時間との関係を示す。図5に示されるように、距離 d が正から負になるにしたがって急速に脱色時間は短くなり、インディゴカーミンの分解が進んでいることがわかる。特に、距離 d を正の状態から-2mmまで変化させると、脱色時間は大きく減少する。これは、絶縁体103の先端よりも第1の電極104の先端が引っ込むことにより、第1の電極104の先端部分が、供給される気体によって覆われ易くなるためである。第1の電極104の先端部分が気体に覆われると、気泡106と絶縁体103が第1の電極104と被処理水110との間に介在するため、第1の電極104は、被処理水110に直接接触しなくなる。その結果、第1の電極104と第2の電極102との間には、被処理水110のみからなる電流経路が存在しなくなる。したがって、第1の電極104に印加されたパルス電圧は、被処理水110にリークすることなく気泡106に印加されるため、効率よくプラズマを発生させることが可能となる。

[0052] なお、距離 d を -2 mm 以下にしても、脱色時間はあまり変化しない。さらに、距離 d を -4 mm 以下にすると、かえって気体と水の界面の距離が長くなり放電しにくくなるため、プラズマが水を分解しにくくなり、OHラジカルの量は逆に減ってしまう。このように、単に第1の電極104の端面を被処理水110から遠ざければ良いということではなく、気体の供給量ならびに第1の電極の寸法および形状等に応じて、距離 d の最適な値が存在する。

[0053] また、第1の電極の開口部の端面の位置を、電圧印加開始時において絶縁体の端面より外側に位置させ、プラズマ発生開始後に絶縁体の端面よりも内側に相対的に移動させる場合には、移動後の距離 d が -4 mm 以下であっても、脱色時間が長くなることはなかった。これは、一旦被処理水110中に気泡106が形成され、第1の電極104の開口部近傍が気泡106内に位置して気泡106内の気体で覆われた状態でプラズマ発生を開始させることによると考えられる。即ち、プラズマを発生させてから、 d を -4 mm 以下にした場合に、水中へ張り出しているプラズマの体積が、 $d = -2\text{ mm}$ の場合の水中へ張り出したプラズマの体積と変わらず、したがって生成したラジカル量があまり変わらなかったためであると考えられる。

[0054] また、第1の電極104を絶縁体103に対して相対的に移動させて d をマイナスとすることにより、第1の電極104が水に濡れにくくなるために、電圧ロスが少なくかつ安定し、放電が安定するという効果が得られる。すなわち、電源により第1の電極104と第2の電極102との間に電圧を印加した後に、第1の電極104の開口部の端面を絶縁体103の端面よりも内側方向に移動することで、安定した放電を行うことができる。第1の電極104を絶縁体103に対して相対的に移動させることは、絶縁体103を移動させることにより実施してよく、あるいは第1の電極104を移動させることにより実施してよい。

[0055] 距離 d を変えて気泡状態を高速度カメラで観測したところ、図4-3に示すように、 $d = -2\text{ mm}$ とした場合には、図1に示す実施の形態1に比べ、

気泡の表面は滑らかではなく、プラズマに起因する衝撃波によって表面に凹凸が多く発生している。また、同時に衝撃波により気泡の一部が分離し、マイクロバブル111が生成している。これは、第1の電極104の端面が被処理水110から遠ざかったことにより、瞬時により高い高電圧が気液の界面に印加されたことによるものである。

[0056] (実施の形態3)

[全体構成]

図6は、本実施の形態における液体処理装置の構成図である。本実施の形態では、第2の電極202の一部が気泡206に接するか、第2の電極202の一部が気泡206の内部に位置するように配置されている。その他の構成は実施の形態1と同じである。図6中の符号において、図1中の符号の下二桁と同じ下二桁を有する符号は、図1のそれらの符号が示す要素または部材と同じ要素または部材である。

[0057] ポンプからは2000ミリリットル／分の空気を供給した。また、第2の電極202を接地し、第1の電極204にはピーク電圧が4kVで、パルス幅が1 μ s、周波数が30kHz、供給電力200Wのパルス電圧を印加した。

[0058] 本実施の形態において、気泡状態を高速度カメラで観測したところ、図7-3に示すように、気泡206の表面は滑らかではなく、プラズマに起因する衝撃波によって表面に凹凸が多く発生している。また、同時に衝撃波により気泡の一部が分離し、マイクロバブル211が生成している。図1に示す実施形態1と比較すると、発生するマイクロバブルの数は圧倒的に多い。

[0059] [効果]

図7は、本実施の形態において、処理時間に対するインディゴカーミン水溶液の吸光度の変化を測定した結果を示すグラフである。図7において、白四角は本実施の形態の測定結果である。また、白丸は実施の形態1の測定結果である。第1の電極204、104と、第2の電極202、102との間には、それぞれ200Wの電力を供給した。

[0060] 図7に示すように、本実施の形態では、インディゴカーミン水溶液が完全に分解されるまでの時間は約3分30秒であった。一方、実施の形態1では、インディゴカーミン水溶液が完全に分解されるまでの時間は、約16分であった。即ち、本実施の形態の構成によれば、処理時間を、実施の形態1の構成が要する処理時間の4分の1以下に短縮できることがわかる。これは、電極202が気泡に接するもしくはその中にあることにより、電圧がロスすることなく（即ち、電流が液中に逃げることなく）、より強い電圧が気泡内の空気および気泡と溶液との界面に印加されるためである。これによりプラズマ密度がより大きくなり、図8に示すようにOおよびHラジカルがより多く生成されて、処理がより短時間で終了する。さらに、気泡と溶液との界面には強い電界により発生した衝撃波が作用し、気泡の一部を分離してマイクロバブルを生成する。このマイクロバブルにはOHラジカルおよびOラジカルが含まれており、これらのラジカルがマイクロバブルによって溶液全体に広く伝播するため、インディゴカーミンの分解をより促進することができる。このように、本実施の形態によれば、衝撃波を活用することにより、微生物および細菌の分解を効率的に行うことができる。

[0061] また、本実施の形態の変形例として、実施の形態2のように、絶縁体203を電極204に対し可動である筒状のアルミナセラミックスとし、第1の電極204端面と絶縁体203端面の位置関係を変更して、被処理液体の処理時間に対する影響を観察した。この変形例においては、第1の電極204の端面を、絶縁体203の端面から、約2mm内側にして、プラズマを発生させて被処理液体の吸光度を測定した。

[0062] 図7-2に結果を示す。図7-2に示すように、本実施の形態の変形例は、実施の形態2に比べて、さらに脱色時間を短くしたことがわかる。この結果からも、第2の電極202が気泡に接するもしくはその中にあることによって、電圧がロスすることなく、より強い電圧が気泡内の空気および気泡-溶液界面に印加されると言える。

[0063] (実施の形態4)

本実施の形態では、投入電力に対する液体処理効率を向上させた実施形態について説明する。

[0064] 本実施の形態では、実施の形態2と同様の構成を有し、第1の金属電極が内径1mm、外径2mmの金属からなる円筒状の電極であり、第1の電極104の外周面に、内径2mmおよび外径3mmのアルミナセラミックスからなる円筒状の絶縁体が電極との間に隙間が形成されないように配置した、液体処理装置を使用した。図11は、第1の電極の先端を絶縁体の先端から内側に2mm引っ込めた状態で気体供給装置から供給される気体（空気）の流量を変化させたときに、気体の流量と、被処理液体であるインディゴカーミン水溶液が脱色するまでの時間との関係を示している。図11に示すように、ある一定以上の流量においては、その脱色時間が飽和しているものの、逆に一定の流量以下の場合、液体処理に必要な時間が増加していることがわかる。

[0065] 図12は、高速度カメラを用いて、第1の電極の先端を絶縁体の先端から内側に2mm引っ込めた状態で、第1の電極先端近傍を撮影した画像である。各画像において、画像左側に電極があり、その先端から気泡が形成されている様子が観察される。図12は、図11で示した結果のそれぞれの流量で気泡を発生させて撮影した画像を示している。また、図12では、基準時間に対して30ms、60ms、90ms、120ms後の画像を代表的に示している。これらの撮影結果をもとに、一定時間中に電極を気泡が覆っている時間の比率を導出した。具体的には、図12に示していないものを含む撮影した画像（写真）の全数と、第1の電極の導電体の露出表面が気泡内に位置している画像（写真）の数とを数え、下記の式に従って算出した。第1の電極の導電体の露出表面が気泡内に位置しているかどうかは、目視により判断した。

電極被覆率 (%) = [(第1の電極の導電体の露出表面が気泡内に位置している画像の数) / 撮影した画像の全数] × 100

結果を図13に示す。

[0066] 図11と図13の結果を比較すると、気泡の電極被覆率と液体処理時間には強い相関があることがわかる。流量が低下することによって電極の被覆率が低減し、それに伴ってプラズマ放電の頻度が低下する。このため、液体処理に必要な時間が増加するものと考えられる。また、例えば20ミリリットル／分の条件下では、気泡が形成されていない約70%の時間中も連続して電圧を印加していることとなる。気泡が形成されていない間に印加される電圧は放電に寄与しないから、気泡が形成されていないときに無駄に電力が消費されていることとなる。

[0067] この無駄な電力の消費を減らすために、本実施の形態では、気体供給装置であるポンプおよび／または電源の動作タイミングを制御することにより、投入電力に対する液体処理効率を向上させる。

図15は、本実施の形態の液体処理装置の全体構成図である。本実施の形態の構成は、実施の形態2とほぼ同じであり、実施の形態2と異なる点は、ポンプ505と電源501とを制御する制御装置520を設けたこと、および循環ポンプを設けていないことである。

本実施の形態の液体処理装置の動作を、図14を用いて説明する。図14は、電極に印加した電圧、電極周りの気泡の様子、プラズマ放電の様子を概念的に示している。なお図14は概念的な図面であるため、実際のパルス幅等には対応していない。

[0068] まず、制御装置520は、ポンプ505を動作させ、第1の電極504の処理槽内に位置する一端の開口部より、被処理水510中に気体を供給する。本実施の形態では2000ミリリットル／分の流量を用いて気泡506がほぼ連続的に第1の電極504の端部を覆うようにしている。なお、気泡を形成するのに必要な流量は電極の形状により異なるため、それぞれの形状に合わせて選択してよい。

[0069] ポンプ505が動作を開始してから所定時間後には、気泡506が電極504の導電体が露出している部分を常に覆う状態となる。この状態に達してから、制御装置520は電源501を動作させ（オン（on）し）、第1の電

極504と第2の電極502との間に電圧を印加する。第1の電極504と第2の電極502との間に電圧を印加することにより、電極504の近傍にはプラズマ507が生成される。

[0070] 一方、液体処理装置の動作を停止させる（オフ（off）する）場合には、制御装置520はまず電源501を停止させる。次に、制御装置520はポンプ505の動作を停止する。なお、ポンプ505の停止から気泡が第1の電極501の露出部を覆わなくなるまでにタイムラグがある場合には、このタイムラグを考慮してポンプの停止を早くしてもよい。即ち、制御は、気泡が第1の電極501の導電体の露出する表面を覆わなくなり、露出する表面が液体に直接接触するよりも早く、電源501が出力停止状態となるように電源501を制御する。これにより、放電開始前および放電停止後の消費電力のロスを低減させることができる。

[0071] 本実施の形態においては、さらに、アルミナセラミックスの内径（即ち、第1の金属電極104の外径）を1mm～3mmの範囲で変化させるとともに、第1の電極104の内径を0.3mm～2mmの範囲で変化させて、同様に電極被覆率を測定した。その結果を図31に示す。この範囲で第1の電極の内径を変化させたときに、電極被覆率において顕著な変化は生じなかった。

[0072] 本実施の形態では、実施の形態1の液体処理装置に制御装置を加えた構成を説明した。制御装置は実施の形態2、3においても適用可能である。

[0073] （実施の形態5）

本実施の形態では、ポンプから供給される気体の流量を少なくしたときに、投入電力に対する液体処理効率を向上させた実施の形態について説明する。

本実施の形態は、気泡検出装置を用いる点で実施の形態4と異なる。その他の構成は特に断りがない限り実施の形態4と同じである。

[0074] [全体構成]

図16を用いて、本実施の形態の構成を説明する。

本実施の形態では、実施の形態4の構成に加えて、気泡検出装置801を用いる。例えば、気泡の形成および消滅が事前に把握できている場合には、実施の形態4のような方法で電源を制御することができる。しかしながら、気泡の形成および消滅を必ずしも事前に把握できるとは限らない。そこで本実施の形態では、気泡検出装置を用いて気泡の検出を行い、その検出に連動させて電源を制御する。

[0075] 本実施の形態では、気泡検出装置801としては、高速度カメラを用いることができる。第1の電極504近傍の気泡506に焦点を合わせて高速度カメラを設置する。図12に示すように、気泡の有無は高速度カメラで確認することができる。所定のアルゴリズムを用いて気泡の有無を判断し、制御装置520に判断結果を転送する。制御装置520は、気泡検出装置801の判断結果を元に、電源501にフィードバックをかける。例えば、高速度カメラが撮影した画像のコントラストから第1の電極504近傍に気泡506が存在するか否かを演算処理装置を用いて判断し、結果を制御装置520にフィードバックすることができる。また、気泡のエッジ（気体と液体との界面）を検出することによっても気泡の存在有無を判断することができる。その他、気泡の検出方法については、既知の画像検出方法を用いることができる。これによって、気泡が存在する場合のみ電源印加を行うことができ、無駄な電力消費を無くすることができる。

[0076] あるいは、気泡検出装置としては、発光受光素子を用いることができる。例えば発光素子として半導体レーザまたは発光ダイオード（LED）を、受光素子としてフォトダイオードを用いることができる。図17に発光素子および受光素子を用いた気泡検出装置による気泡検出方法を模式的に示す。第1の電極504の先端の気泡付近にレーザの光路が存在するように、発光素子を設置する。気泡が存在しない条件で受光する位置に受光素子を設置する（図17（a））。気泡が発生すると、屈折率の変動するため、レーザの光路が変化し、受光素子において受光する光の量の変動する（図17（b））。プラズマ放電することで、光が発生し、光検出手段の干渉要因となりうる

が、あらかじめ条件を設定することによって、そのような干渉を回避することができる。例えば、プラズマの放電スペクトルに干渉しないように、半導体レーザの波長を設定することができる。所定の値を閾値にし、受光素子の信号を制御装置に転送する。制御装置は、気泡検出装置の結果をもとに電源にフィードバックをかける。これによって、無駄な電力消費を無くすることができる。光検出装置の使用は比較的安価に気泡検出装置を構成することを可能にする。

[0077] 以下に、気泡検出装置として発光受光素子を用いた気泡検出の例を説明する。図20に示すように、発光素子である発光ダイオード（中心波長610nm）の中心光路が電極先端部の気泡付近に存在するように、透明な処理槽の片側に発光ダイオードを設置した。また、発光ダイオードからの光を受光してその光量を測定する受光素子である照度センサを、気泡が存在しない条件でその感度が最大となるように、発光ダイオードを設置した処理槽の側と反対の側に設置した。発光ダイオードと照度センサは図20に示すように合計3対設置した。また、それぞれの対の間隔は1cmとした。図20においては、発光ダイオードと照度センサの対を、電極に近いものから順に、No.1~3として示している。

[0078] 照度センサが発生する電圧は、その受光量によって変化する。そこで、照度センサの発生電圧を市販のデータロガーを用いて検出し、気泡の発生の有無による発生電圧の変化を測定した。測定は100ms間隔で実施した。照度センサにおいては、光学フィルターを用いなかった。気泡の導入および発光ダイオードの電源は表1に示すように制御した。

[0079]

[表1]

| 時間(s) | 気泡発生 | LED |
|---------|------|-----|
| 0~4 | 無 | OFF |
| 4~9 | 有 | ON |
| 9~12.5 | 無 | ON |
| 12.5~20 | 有 | ON |

[0080] 図21に示すように、発光ダイオードの電源がOFFの状態である0~4秒の領域では、No.1~3における照度センサの発生電圧はいずれもほぼ0Vであった。次に4~9秒の領域で外部から気体を供給し、発光ダイオードの電源をONの状態にしたところ、気泡が光路に存在するNo.1の照度センサの発生電圧のみが、気泡の発生に応じて変動することを確認した。具体的には、発生電圧が、0.5V~2.2Vの間で気泡の有無に合わせて変動することを確認した。気泡が光路に存在しないNo.2、No.3の照度センサの発生電圧は、気泡の発生の有無によらず、2.2Vで一定であった。

[0081] 次に、9~12.5秒の領域で発光ダイオードの電源をONの状態にして、気体の供給を停止した。その領域では、No.1の照度センサの発生電圧も、No.2、No.3の照度センサと同様に、2.2Vであり略一定であった。最後に12.5~20秒の領域で再度気体を供給した。その領域では、No.1の照度センサの発生電圧のみが、再度、気泡の発生に応じて変動した。よって、この例により、気泡検出装置として発光受光素子を利用できることを確認することができた。この例では、データロガーの性能上100ms間隔での測定を行った。データロガーの測定間隔を短くすることによって、さらに検出感度を上げることができる。

[0082] 上記の例において、発光ダイオードに代えて、半導体レーザを用いることも可能である。さらに、発光素子と受光素子は必ずしも対にする必要はない。例えば、発光素子を、処理槽全体を照らす照明装置としてもよい。あるいは、発光素子および受光素子は、マトリックス状に配置することも可能であ

る。その場合、二次元的に気泡の有無を検知することも可能であり、例えば、気泡のサイズ（または気泡の広がり具合）を合わせて検出することも可能である。

[0083] あるいは、気泡検出装置としては、超音波などの音波を用いた検出装置を用いることができる。発光受光素子の場合と同様に、気泡形成部を音波が通過するように検出装置をセットする。光の場合と同様に、気泡の有無によって音波の進行路が変化するため、その変動を検出することによって気泡の有無を検出することができる。また、気泡の流速をもとに、ドップラー効果によって音波の波長シフトを検出することも可能である。

[0084] あるいは、気泡検出装置としては、圧力検出装置を用いることができる。図18(a)に圧力検出素子を用いた気泡検出装置による気泡検出方法を模式的に示す。例えば、電極近傍の気泡が形成される部分に圧力検出素子としての圧電素子を設置する。圧電素子としては、既知のものを用いることができ、例えばPZT薄膜やPVD薄膜を用いた素子を用いることができる。電極近傍に気泡が形成される際に圧電素子に気泡が触れると、その圧力により電圧が発生する。あらかじめ液中で発生する圧力をバックグラウンドとして検出しておき、気泡の発生による圧力差をもとに気泡の有無を検出する。その差分を所定のアルゴリズムを用いて読み取ることによって気泡の形成有無を判断することができる。その一例を図18(b)に示す。圧電素子を設置する場所、および読み取る電圧の閾値などを設定することによって、気泡のサイズを検出することが可能である。なお、気泡検出装置としての圧電素子は電極近傍ではなく、電極に組み込む形で形成しても良い。圧電素子を用いた気泡検出装置は、駆動用の外部電源を必要とせずに構成することが可能である。よって、装置全体の消費電力を低減することができる点で有効である。

[0085] あるいは、気泡検出装置としては、抵抗検出装置を用いることができる。図19に抵抗検出装置を用いた気泡検出装置による気泡検出方法を模式的に示す。例えば、第1の電極504の周りに当該電極から電氣的に絶縁された

第3、第4の電極を設置する。具体的には、図19に示すように絶縁体504の周囲に第3、第4の電極を設置する。気泡が形成された場合に第3、第4の電極の周りを気泡が覆うと（図19（b））、電極間は気体のみで覆われる。このため、電極間の抵抗が大きく変動する。この抵抗値を読み取ることによって気泡の有無を検出することができる。あるいはまた、抵抗検出装置は、第1の電極の周りに別の電極を設ける構成を備え、第1の電極と別の電極との間の抵抗値を読み取るものであってよい。第1の電極と別の電極との間の抵抗の変化によっても気泡の有無を検出することができる。

[0086] あるいは、気泡検出装置としては、容量検出装置を用いることができる。抵抗検出装置の場合と同様に電極の周りに設置された第3、第4の電極を用いる。気泡が形成されることにより、電極間は気体のみで覆われることになる。このため、電極間の誘電率が大きく変動し、これに伴って電極間の容量が大きく変動することとなる。この容量の変動を検出することによって気泡の有無を検出することができる。あるいはまた、容量検出装置は、第1の電極の周りに別の電極を設ける構成を備え、第1の電極と別の電極との間の誘電率（容量）を読み取るものであってよい。第1の電極と別の電極との間の容量の変化によっても気泡の有無を検出することができる。

[0087] あるいは、気泡検出装置は、ポンプと一体とすることができる。例えば、気泡導入用のポンプの負荷電流を読み取ることによって気泡の有無を検出することができる。ポンプを駆動して気泡を形成する際に、ポンプには負荷が発生するが、電極の周りに気泡が有るか無いか等によって、この負荷は変動する。このため、この負荷の差異を所定のアルゴリズムを用いて検出することによって、気泡の有無を検出することができる。この方法は、特に、ポンプの容量が小さい場合に有効である。ポンプ容量が小さくなると、気泡形成有無による負荷の変動が大きくなるため、気泡検出が容易になる。

[0088] [動作]

次に、本実施の形態の液体処理装置の動作を説明する。ポンプ505から、（20ミリリットル／分の空気を供給する。このとき、時間比で表される

、気泡の電極被覆率は、図12によれば30%程度である。

[0089] 本実施の形態では、高速度カメラを用いて気泡の検出を行う。なお、前述したその他の気泡検出装置を用いることも、もちろん可能である。高速度カメラが検出した気泡の生成有無と合わせて制御装置を用いて電源の制御を行う。そのため、印加した電圧はすべてプラズマ放電に用いることができる。

[0090] [効果]

気泡検出装置によって気泡の状態を把握し、制御装置を用いて電源にフィードバックをかけることで、消費電力のロスを低減し、効率よくプラズマ放電を行うことができる。なお、本実施の形態では、実施の形態1の液体処理装置に制御装置および気泡検出装置を加えた構成を説明した。制御装置および気泡検出装置は、実施の形態2、3においても適用可能である。

[0091] (実施の形態6)

[全体構成]

図22は、本実施の形態における液体分析装置の構成図である。本実施の形態では、液体に含まれる成分の種類を測定するための光検出装置900が配置されている。その他の構成は実施の形態4と同じである(但し、制御装置は使用していない)。図22中の符号において、図1中の符号の下二桁を同じ下二桁を有する符号は、図1のそれらの符号が示す要素または部材と同じ要素または部材である。

[0092] 光検出装置900は、プラズマが発生する光から、プラズマに含まれる成分が発する光の波長および強度を検出し、それにより、プラズマに含まれる成分、即ち、液体に含まれる成分の種類および量を測定する、即ち、該成分の定性定量分析を行う。光検出装置900として、例えば、CCDおよび分光器を組み合わせて用いることができる。分析の対象となり得る成分は、プラズマ中において固有の波長で光を発するものである。よって、有機物質および無機物質のいずれも、分析の対象となり得る。例えば、分析の対象となり得る成分は、カルシウム、ナトリウム、およびカリウムである。

[0093] 本実施の形態においては、処理槽609として光学的に透明なプラスチック

ク容器を用いた。なお、処理槽609は全体が透明である必要はなく、その一部がプラズマから発せられる光を通過させて、光検出装置900がその発光スペクトルを検出できる程度に透明であればよい

[0094] [動作]

光検出装置900として、市販の分光装置を用い、300~800nmの波長の光を測定した。露光時間は20msとした。分光器に付属の光ファイバーを、処理槽609の外側からプラズマが形成される付近に設置し、プラズマの発光スペクトルを測定した。発光スペクトルの測定のために、以下の3つの試験を実施した。

[0095] (試験1)

純水にNaClを溶解し、導電率を300mS/mとした被処理水610においてプラズマを発生させ、プラズマの発光スペクトルを測定した。気泡606は、外部から空気を、流量2000ミリリットル/分で導入して発生させた。放電は、電源601から200Wの電力を供給し、第1の電極604にピーク電圧が4kVで、パルス幅が1 μ s、周波数が30kHzのパルス電圧を印加して実施した。図23に測定結果を示す。発光スペクトルにおいて、589nm付近にNaに特有のピークが現れ、Naを検出することができた。この試験により、純水においては不純物である、Naを本実施の形態により検出できることがわかった。

[0096] (試験2)

試験1と同様に純水にNaClを溶解した。試験1と異なり、溶液の導電率を48.5~300mS/mの範囲で変化させ、発光スペクトルを測定した。図22に示す589nm付近のNaのスペクトルを655nm付近のHのスペクトルで規格化し、横軸に水溶液の導電率、縦軸にNa/H比をプロットした。図24に結果を示す。図24より、100mS/m以上のNaCl水溶液に対してNa/H比は線形性を保っており、Na量の分析が可能であることがわかった。

[0097] (試験3)

純水に(株)ハイポネックスジャパン製、微粉ハイポネックス(商品名)

を溶解した水溶液においてプラズマを発生させ、発光スペクトルを測定した。微粉ハイポネックスは水に溶解して水耕栽培に用いられるものであり、微粉ハイポネックスの水溶液は、成分の1つとしてK（カリウム）を含有する。水溶液は、450ccの純水に、0.9gの微粉ハイポネックスを溶解して調製した。水溶液の導電率は約200mS/mであった。気泡606は、外部からHeを、流量300ミリリットル／分で導入して発生させた。放電は、電源601から30Wの電力を供給し、第1の電極604にピーク電圧が10kVで、パルス幅が33 μ s、周波数が30kHzのパルス電圧を印加して実施した。図25に結果を示す。図25に示すように、766nm付近にK特有のスペクトルを確認することができた。この試験により、純水においては不純物である、Kを本実施の形態により検出できることがわかった。

[0098] 本実施の形態の変形例を、図26に示す。図26は、実施の形態5で説明した制御装置520および気泡検出装置801と、光検出装置900とを組み合わせた例を示す。本実施の形態のプラズマ発生装置において、プラズマは、気泡606を第1の電極604に発生させた状態で電圧を印加したときに気泡内に生じる。そのため、気泡606が形成されていないときには、プラズマが生成せず、ひいてはプラズマからの発光が得られない。そこで、プラズマ発生タイミングを逃さずに発光スペクトルを得るためには、光検出装置900の露光時間を大きくする必要がある。しかし、露光時間が大きいと、光検出装置900の検出量が飽和することがあるので、光検出装置900の露光時間をある程度絞らなければならないことも多い。具体的には、例えば、ミリ秒程度の時間の信号を積算し、複数回の信号の平均値を取る処理などが行われる。

[0099] 光検出装置900として、例えば一般的なCCDを用いる場合、微視的な時間で見れば偶発的である放電のタイミングに同期させて光が検出されるわけではない。そのため、露光を行っているミリ秒単位の時間内に、電極604付近に気泡が形成されていない場合には、光検出量はほぼ0となり、検出感度が低減する。そこで、この変形例においては、気泡検出装置801が気

泡を検出している場合に、光検出装置 900 の露光を制御装置 520 で制御する。この構成によれば、プラズマ光が生じていない間の露光を抑制することができるため、装置の全体的な測定感度（または分析感度）を向上させることが可能となる。

[0100] プラズマ光の発光スペクトルを用いた分析は、例えば、カルシウム、ナトリウムおよびカリウムの定量分析に用いてよい。その他、原理的に、様々な元素の検出が可能であり、幅広く液体分析装置（例えば、水質分析装置）として用いることができる。また、本実施の形態の液体分析装置は、液体分析と同時に、液体の処理を実施するものであってよい。例えば、本実施の形態の装置を洗濯機に利用する場合には、水中のカルシウム濃度を測定することにより硬度を測定し、硬度に応じて洗剤量を調整することができる。その場合、硬度測定と同時に水を処理してよい。あるいは、本実施の形態の液体分析装置は、植物栽培溶液管理のために用いてよい。具体的には、植物栽培溶液中のナトリウム量およびカリウム量などを分析するために用いてよい。その場合、分析と同時に、プラズマ発生により植物栽培溶液の滅菌処理を実施してよい。

[0101] （実施の形態 7）

[気泡発生部の角度の検討]

本実施の形態では、実施形態 4 で用いた液体処理装置において、気泡発生部の開口部の方向（向き）が、電極被覆率および気泡サイズに及ぼす影響を説明する。本実施の形態では、実施形態 1 において使用した液体処理装置と同じ構成の処理装置を使用した。本実施の形態では、第 1 の電極 104 として、内径 1 mm、外径 2 mm の金属からなる円筒状の電極を使用した。第 1 の電極 104 の外周面には、内径 2 mm、外径 3 mm のアルミナセラミックスを電極との間に隙間が形成されないように配置した。

[0102] さらに、本実施の形態では、第 1 の電極 104 は、その取り付け角度を 0° ~ 180° の範囲で 30° ずつ変化させて取り付け、それぞれの取り付け角度にて気泡を発生させた。第 1 の電極 104 の角度は、その開口部の向

いている方向（より詳細には、第1の電極104内を通過する気体の方向）が、重力が加わる方向と一致する場合には 0° とし、重力が加わる方向とは反対の方向と一致する場合には 180° とした。したがって、図1に示す第1の電極104の角度は 90° である。第1の電極104の角度を変化させたときの電極先端部の気泡の様子を観察した。第1の電極104の角度を変えるごとに、気体の流量を100ミリリットル/分、500ミリリットル/分、2000ミリリットル/分と変化させて、各流量での気泡の様子を観察した。第1の電極104の角度が 0° であるときと、 90° であるときの気泡を高速度カメラで撮影した写真を、図27に示す。

[0103] 図28(a)～(c)は、第1の電極の角度に対して電極被覆率をプロットしたグラフである。(a)、(b)および(c)はそれぞれ、気体の流量が100ミリリットル/分、500ミリリットル/分、2000ミリリットル/分であるときのグラフである。電極被覆率は前述の方法で導出した。図28に示すように、取り付け角度 $0^\circ \sim 60^\circ$ の範囲では、それぞれの流量に対してほぼ一定の被覆率を示すが、 $60^\circ \sim 180^\circ$ の範囲では、電極被覆率が低減することがわかった。特に流量が少ない場合にその低減度合いが大きいことがわかった。この結果から、取り付け角度を $0 \sim 60^\circ$ の範囲とすることで、電極を安定的に気泡で被覆することができ、プラズマを安定に生成し得ることがわかった。

[0104] 図29は、第1の電極の角度に対して気泡のサイズをプロットしたグラフである。図29においては、横軸に電極の角度、縦軸に気泡サイズを示している。気泡のサイズは、気泡の中心を通るそれぞれのサイズ r_a および r_b を高速度カメラの写真から導出し、 $(r_a \times r_b)^{1/2}$ として導出した。図30に示すように、 r_a は、気泡の輪郭の任意の二点を結ぶ線分のうち、気泡の中心を通り、かつ最も長い線分の距離であり、 r_b は気泡の中心を通り、かつ r_a と直交する線分のうち最も長い線分の距離である。図29にプロットした気泡のサイズは、第1の電極の角度および気体の流量を固定した状態で撮影した写真の中から、気泡が第1の電極から離れる直前の写真を3枚抽出して各写真から測

定した値の平均値である。

[0105] 図29に示すように、流量が小さい場合および多い場合のいずれにおいても、第1の電極の角度が90°程度、例えば80°～100°であると、気泡サイズはおおむね極大値をもつことがわかった。本実施の形態において、角度が小さい場合は、浮力によって気泡が上に逃げるため、気泡の寸法が大きくなりやすく、角度が大きい場合は浮力によって気泡が電極から離れてしまい、やはり気泡が大きくなりやすいと考えられる。このため、第1の電極の角度を約90°（例えば80°～100°）とすると、気泡のサイズを最も大きくし得ると考えられる。気泡のサイズが大きくなれば、その内部に形成されるプラズマのサイズも大きくなる。なお、気体の流量が100ミリリットル/分である場合には、第1の電極の角度が180°であるときの気泡サイズは、第1の電極の角度が90°のときのそれよりも大きい。これは、電極と接触している箇所の表面張力に対して気流が少ないため気泡が比較的伸びることによると考えられる。

[0106]（実施の形態8）

[水深と気泡のサイズに関する検討]

本実施の形態では、気泡発生部が筒状の第1の電極の開口部から気泡を発生させるものである場合において、第1の電極を設ける位置の深さと気泡のサイズに関して検討する。実施の形態7でも説明したように、気泡のサイズが大きいほど、より大きいプラズマが形成される。特に、気泡のサイズは、第1の電極を設ける位置と液体の表面までの距離、即ち、第1の電極の深さにより影響を受ける。この点について考察する。

[0107] 気泡の形状を球体と仮定し、さらにYoung-Laplaceの式が成り立つと仮定すると、気泡の直径は次の式で表される。

[数1]

$$P_i - P_o = \frac{4\gamma}{D}$$

ここで、 P_i は気泡内の内部圧力、 P_o は外圧、 γ は界面張力、 D は気泡の直径

である。

[0108] さらに上記の式における外圧 P_o は大気圧 P_{at} と静水圧の和となり、静水圧は液体の密度 ρ 、水深 h と重力加速度 g の積であるので、

[数2]

$$P_o = P_{at} + \rho gh$$

となる。これら2つの式を用いて水深 h での気泡の直径を計算する。

[0109] 水の場合には ρ は約 $1\text{g}/\text{cm}^3$ なので、水深と気泡の直径との関係は図37に示すようになる。ここでは、水深8cmにおける気泡直径が4mmになることを予め実験から求めた。仮に気泡が少なくとも3mmの直径を有しないと第1の電極の導電体が露出している表面が気泡により覆われないと、第1の電極を設ける位置（より正確には気泡発生部の位置）の限界は、深さ約40cmとなる。これ以上深い位置に第1の電極を設けると、第1の電極の導電体が露出している表面が気泡で覆われるためには気泡内の内部圧力を上げる必要がある。

[0110] そこで、気泡のサイズを検出し、検出したサイズから予め設定した気泡の直径が得られるように内部圧力を調整する装置を備えることによって、第1の電極の導電体が露出している表面を気泡で確実に覆うことができる。あるいは、必要な内部圧力と水深との関係は予め求められるので、深さに応じて、内部圧力が深さに応じた設定値となるように、内部圧力を変化させてもよい。

[0111] 内部圧力の調整は、例えば、加圧ポンプもしくは高圧ガスボンベから減圧装置を介して供給することによって実施することができる。内部圧力の調整は、気泡のサイズを検出する検出装置、例えば、高速度カメラで撮影した気泡の写真から気泡の直径を求める演算処理が可能な装置もしくは気泡を検出するための複数のフォトディテクターと接続されて、気泡のサイズを検出する装置から伝えられる気泡直径の値に応じて、最適な内部圧力が得られるように実施してよい。

[0112] 気泡のサイズを検出する場合には、内部圧力の調整に代えて、またはこれとともに、気泡のサイズに応じて気泡が発生する位置（深さ）を変更させて

よい。即ち、検出した気泡のサイズが小さい場合には、より大きい気泡が得られるように、気泡が発生する位置がより浅くなるようにしてよい。気泡発生位置の変更は、例えば、異なる深さに複数の気泡発生部を設け、気泡サイズの検出結果に応じて、適切な位置の気泡発生部のみから気泡が発生するように、気体供給装置および／または気泡発生部を制御することにより実施してよい。あるいは、気泡発生位置の変更は、異なる位置に複数の気泡発生口が設けられた気泡発生部を制御することにより実施してよい。具体的には、気泡サイズの検出結果に応じて、適切な位置の気泡発生口を選択し、選択した気泡発生口のみから気泡が発生するように、気泡発生部を制御することにより実施してよい。気泡発生口を選択は、例えば、気泡発生口がシャッターにより開閉されるようにして実施してよい。

[0113] 以上、本発明の実施の形態として、液体処理装置および液体分析装置を説明したが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではない。上記実施の形態では、一例として、被処理液体が水である形態を説明し、モデルとしてインディゴカーミン水溶液を使用した形態を説明した。液体が、アルコール、海水、または化学薬品を溶かした水溶液などであっても同様の効果が得られる。

[0114] 上記において説明した実施の形態のうち二以上を組み合わせるとよく、あるいは実施の形態の一部の構成同士を組み合わせるとよい。また、上記実施の形態で液体処理装置として説明した構成を、液体分析装置に適用してよいし、液体分析装置として説明した構成を、液体処理装置に適用してもよい。

[0115] 上記実施の形態においては、第1の電極を筒状（より具体的には円筒状）として、気体供給装置から第1の電極に気体を供給し、第1の電極の開口部から気体を液中に供給して気泡を形成する手法を説明した。別の実施の形態において、気泡発生部は、第1の電極から独立して設けてよい。気泡発生部は、第1の電極の液体中に位置する表面のうち、少なくとも導電体が露出している表面を、その内部の気体が覆う気泡を発生する、即ち、当該表面が気泡内に位置するように気泡を発生する。そのような気泡は、気泡発生部に送

る気体の流量、気泡発生部の寸法（例えば、気泡発生部が円筒状である場合には、その内径）、および気泡発生部の位置等を適宜選択することにより形成される。液中に生成される気泡は浮力により下から上に移動するので、例えば、気泡発生部を第1の電極の下方に設置すると、気泡内の気体が第1の電極の表面を覆いやすくなる。気泡発生部を第1の電極から独立して設ける場合にも、実施の形態7および8で説明したように、気泡発生部の開口部の角度を選択肢、また、気泡発生部の液体の深さ方向の位置を選択してよいことはいうまでもない。

[0116] 上記実施の形態においては、第1の電極を筒状として、第1の電極の外周面を絶縁体で覆って、第1の電極の外周面が液体中に露出しないようにした。そのため、気泡内の気体が覆うべき領域は第1の電極の開口部（端面）付近のみでよい。よって、かかる構成の第1の電極を用いることにより、気泡内でプラズマを発生させることによる効果を比較的簡易に得ることができる。本発明の別の実施の形態においては、第1の電極が絶縁体で覆われていなくてもよく、その場合には、液体中に位置する第1の電極の表面全部が気泡内の気体で覆われるように、気泡発生部を設ける。あるいは、別の実施の形態において、絶縁体は、第1の電極の外周面の一部のみを覆っていてよく、その場合には、絶縁体で覆われていない第1の電極の表面が気泡内の気体で覆われる必要がある。

[0117] 上記実施の形態においては、被処理水を循環させる循環ポンプが設けられている。循環ポンプは必ずしも必要ではない。本実施の形態のプラズマ発生装置においては、気泡が発生することにより、処理槽内で液体の循環が自然に生じ、さらにマイクロバブルの発生によっても液体の循環が促進されるので、循環ポンプを設けなくても、被処理水全体をプラズマにより処理することができる。

[0118] 上記実施の形態および他の実施の形態において、第1の電極には、電極の腐食を防止するための膜を形成してよい。腐食防止膜は、電極を構成する材料および電極に印加される電圧等を考慮して、第1の電極—第2の電極間の

放電を妨げないように、材料および厚さを選択して形成される。このような膜が第1の電極の導電体の表面に形成されていても、本願発明の効果を得ることができ、本願の特許請求の範囲に属する。

[0119] 本発明の上記実施の形態および他の実施の形態のプラズマ発生装置は、液体中に存在する化学物質の分解、微生物の破壊、殺菌等による液体処理、または液体中のカルシウム、ナトリウムおよびカリウム等の定量分析に適しており、種々の製品、特に電気製品とともに使用でき、あるいは電気製品に組み込んで（即ち内蔵して）使用することができる。電気製品は、水浄化装置、空調機および加湿機、ならびに船舶のバラスト水処理装置、電気剃刀洗浄機、洗濯機および食器洗浄機などである。水浄化装置、空調機、加湿機、洗濯機、電気剃刀洗浄機、および食器洗浄機は、家庭用のものであってよい。本発明の上記実施の形態および他の実施の形態のプラズマ発生装置装置によれば、低い電力でも液体の処理が可能であるから、家庭用電気機器の電源を用いて作動させることができる。

[0120] 本発明は下記の態様を含む。

[態様1]

液体を入れる処理槽内に少なくとも一部が配置される第1の電極と、
前記処理槽内に少なくとも一部が配置される第2の電極と、
前記処理槽内に前記液体を入れたときに前記液体内に気泡を発生させる気泡発生部であって、前記第1の電極の前記処理槽内に位置する表面のうち、少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置するように、前記気泡を発生させる気泡発生部と、

前記気泡発生部が前記気泡を発生させるのに必要な流量の気体を、前記処理槽の外部から前記気泡発生部に供給する気体供給装置と、

前記第1の電極と前記第2の電極との間に電圧を印加する電源と、

前記第1の電極の少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置しているときに、前記第1の電極と前記第2の電極との間に電圧が印加されるように、前記気体供給装置および前記電源の一方または両方を制御する

、制御装置と、
を有する、プラズマ発生装置。

[態様 2]

前記第 1 の電極の少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置していることを検出する気泡検出装置をさらに有し、

前記制御装置は、前記気泡検出装置の検出結果に基づいて前記気体供給装置および前記電源の一方または両方を制御する
態様 1 に記載のプラズマ発生装置。

[態様 3]

前記気泡検出装置は、前記気泡の発生に伴って生じる、
前記第 1 の電極の導電体が露出している表面近傍を撮像した画像の変化、
前記第 1 の電極から電氣的に絶縁された別の電極と前記第 1 の電極との間の抵抗の変化、

前記第 1 の電極から電氣的に絶縁された別の電極と前記第 1 の電極との間の容量の変化、

前記第 1 の電極から電氣的に絶縁された第 3 の電極と第 4 の電極との間の抵抗の変化、

前記第 1 の電極から電氣的に絶縁された第 3 の電極と第 4 の電極との間の容量の変化、

前記液体中を通過する光の光路または光量の変化、

前記液体中を通過する音波の変化、および

前記液体中の圧力の変化

のいずれか 1 つまたは複数に基づいて、前記第 1 の電極の少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置していることを検出する、態様 2 に記載のプラズマ発生装置。

[態様 4]

前記電源の出力容量の最大値は、0Wより大きく、1000W未満である、
態様 1～3 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生装置。

[態様 5]

前記第 1 の電極は、開口部を有する中空の形状であり、
前記第 1 の電極の外周面に接して、絶縁体が配置されており、
前記気泡発生部は、前記第 1 の電極の開口部から気泡を発生させるものであり、

前記気泡発生部は、前記第 1 の電極の前記処理槽内に位置する表面のうち前記絶縁体が配置されておらず、前記導電体が露出している表面が前記気泡内に位置するように、前記気泡を発生させる、
態様 1～4 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生装置。

[態様 6]

重力が加わる方向を 0° とし、重力が加わる方向とは反対の方向を 180° としたときに、前記第 1 の電極の開口部が開口する方向が $0^\circ \sim 60^\circ$ である、態様 5 に記載のプラズマ発生装置。

[態様 7]

重力が加わる方向を 0° とし、重力が加わる方向とは反対の方向を 180° としたときに、前記第 1 の電極の開口部が開口する方向が $80^\circ \sim 100^\circ$ である、態様 5 に記載のプラズマ発生装置。

[態様 8]

前記第 1 の電極の内径が $0.3\text{ mm} \sim 2\text{ mm}$ であり、前記第 1 の電極の外径が $1\text{ mm} \sim 3\text{ mm}$ である、態様 5～7 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生装置。

[態様 9]

前記第 1 の電極の前記開口部の端面は、前記絶縁体の端面よりも内側に位置している、
態様 5～7 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生装置。

[態様 10]

前記第 1 の電極の外径が $1\text{ mm} \sim 3\text{ mm}$ である、態様 9 に記載のプラズマ発生装置。

[態様 1 1]

前記絶縁体は、開口部を有する中空の形状であり、
前記第 1 の電極は前記絶縁体に対して相対的に可動である、
態様 5 ～ 1 0 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生装置。

[態様 1 2]

前記電源により前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に電圧を印加した後、前記第 1 の電極の開口部の端面を前記絶縁体の端面よりも内側方向に移動する、
態様 1 1 に記載のプラズマ発生装置。

[態様 1 3]

プラズマの発光スペクトルを測定する光検出装置をさらに有し、
前記光検出装置が測定した発光スペクトルから、前記処理槽内に入れられる液体に含まれる成分の定性または定量分析を実施する、
態様 1 ～ 1 2 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生装置。

[態様 1 4]

前記気泡発生部から発生する前記気泡の内部圧力を調整する装置をさらに含む、態様 1 ～ 1 3 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生装置。

[態様 1 5]

気泡の寸法を測定する装置をさらに含み、
前記気泡の内部圧力を調整する装置が、前記気泡の寸法を測定する装置が測定した気泡の寸法に基づいて、前記気泡の内部圧力を調整する、
態様 1 4 に記載のプラズマ発生装置。

[態様 1 6]

前記液体中の深さ方向において、前記気泡発生部から前記気泡が発生する位置を変更する装置をさらに含む、態様 1 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生装置。

[態様 1 7]

気泡の寸法を測定する装置をさらに含み、

前記気泡発生部から前記気泡が発生する位置を変更する装置が、前記気泡の寸法を測定する装置が測定した気泡の寸法に基づいて、前記気泡が発生する位置を変更する、

態様 16 に記載のプラズマ発生装置。

[態様 18]

前記電源は、パルス電圧を印加する、

態様 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生装置。

[態様 19]

前記電源は交流電圧を印加する、

態様 1 ~ 17 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生装置。

[態様 20]

前記処理槽内に入れられる液体の抵抗 (R) が、前記第 1 の電極の前記処理槽内に位置する表面のうち、少なくとも前記導電体が露出している表面が前記気泡内に位置しているときに前記第 1 の電極と前記液体との接続が形成する抵抗 (R2) よりも低くなるように、前記電源の電圧および周波数、ならびに前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間の距離が設定されている、態様 18 または 19 に記載のプラズマ発生装置。

[態様 21]

前記気泡発生部は、前記第 2 の電極の表面の一部が前記液体に接し、前記第 2 の電極の表面の他の一部が、前記気泡に接するか、または前記気泡の内部に位置するように、前記気泡を発生させる、

態様 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生装置。

[態様 22]

前記気体供給装置がポンプである、態様 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生装置。

[態様 23]

態様 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生装置を液体処理装置として含み、前記プラズマ発生装置で処理した液体を供給する、または処理し

た液体を利用して他の処理を実施する電気製品。

[態様 2 4]

水浄化装置、空調機、加湿機、洗濯機、電気剃刀洗浄機、または食器洗浄機である、態様 2 3 に記載の電気製品。

[態様 2 5]

処理槽に入れた液体中に少なくとも一部が配置された第 1 の電極と、前記液体中に少なくとも一部が配置された第 2 の電極との間に、電源を用いて電圧を印加することと、

前記液体中に配置された気泡発生部に気体供給装置から気体を供給して前記液体中に気泡を発生させることと、

前記電源および前記気体供給装置のいずれか一方または両方を制御することと

を含むプラズマ発生方法であって、

前記気泡を、前記第 1 の電極の前記液体中に位置する表面のうち、少なくとも導電体が露出している表面を前記気泡内に位置させるように発生させ、

前記電圧を印加することにより、前記気泡内にプラズマを発生させ、

前記電源および前記気体供給装置のいずれか一方または両方の制御を、前記第 1 の電極の少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置している時間の少なくとも一部の間、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に前記電圧が印加されるように行う、

プラズマ発生方法。

[態様 2 6]

前記第 1 の電極の少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置していることを検出することを含み、

前記電源および前記気体供給装置のいずれか一方または両方を、前記気泡検出工程における検出結果に基づいて制御することをさらに含む、

態様 2 5 に記載のプラズマ発生方法。

[態様 2 7]

前記電源および前記気体供給装置のいずれか一方または両方を、前記電圧の印加が、前記第1の電極少なくとも導電体が露出している表面を前記気泡内に位置させている間にオンおよびオフされるように制御することをさらに含む、

態様25または26に記載のプラズマ発生方法。

[態様28]

一定時間中に、前記第1の電極の少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置する時間の比率が90%以上となるように、前記液体中に気泡を発生させる、態様25～27のいずれか1項に記載のプラズマ発生方法。

[態様29]

前記電源は0Wより大きく1000W未満の電力を供給する、態様25～28のいずれか1項に記載のプラズマ発生方法。

[態様30]

前記第1の電極は、開口部を有する中空の形状であり、
前記第1の電極の外周面に接して絶縁体が配置されており、
前記絶縁体は、開口部を有する中空の筒状であり、
前記第1の電極は前記絶縁体に対して相対的に可動となるように構成され、

前記第1の電極の開口部の端面を、前記絶縁体の開口部の端面よりも内側に移動させる工程をさらに有する、

態様25～29のいずれか1項に記載のプラズマ発生方法。

[態様31]

前記第1の電極の前記液体中に位置する表面のうち、少なくとも導電体が露出している表面に加えて、前記第2の電極の表面の一部が前記液体に接し、前記第2の電極の表面の他の一部が、前記気泡に接するか、または前記気泡の内部に位置するように、前記気泡を発生させる、態様25～30のいずれか1項に記載のプラズマ発生方法。

[態様 3 2]

前記気泡内に発生させたプラズマの発光スペクトルを測定し、前記発光スペクトルから、前記処理槽内に入れられる液体に含まれる成分の定性または定量分析を実施することをさらに含む、態様 2 5 ~ 3 1 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生方法。

[態様 3 3]

前記気泡発生部から発生する前記気泡の内部圧力を調整することをさらに含む、態様 2 5 ~ 3 2 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生方法。

[態様 3 4]

前記液体中の深さ方向において、前記気泡発生部から前記気泡が発生する位置を変更させることをさらに含む、態様 2 5 ~ 3 3 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生方法。

[態様 3 5]

前記電源が、交流電圧またはパルス電圧を印加する電源であり、
前記処理槽内に入れられる前記液体の抵抗 (R) が、前記第 1 の電極の前記処理槽内に位置する表面のうち、少なくとも前記導電体が露出している表面が前記気泡内に位置しているときに前記第 1 の電極と前記液体との接続が形成する抵抗 (R 2) よりも低くなるように、前記電源の電圧および周波数、ならびに前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間の距離を選択することをさらに含む
態様 2 5 ~ 3 4 のいずれか 1 項に記載のプラズマ発生方法。

産業上の利用可能性

[0121] 本発明の実施の形態にかかる液体処理装置は、例えば污水处理などの水浄化装置等として有用であり、あるいは水の分析装置として有用である。

符号の説明

[0122] 1 0 1、2 0 1、5 0 1、6 0 1 パルス電源
1 0 2、2 0 2、5 0 2、6 0 2 第 2 の電極
1 0 3、2 0 3、5 0 3、6 0 3 絶縁体

| | |
|-----------------|----------|
| 104、204、504、604 | 第1の電極 |
| 105、205、505、605 | ポンプ |
| 106、206、506、606 | 気泡 |
| 107、207、507、607 | 高濃度のプラズマ |
| 108、208 | 循環ポンプ |
| 109、209、509、609 | 処理槽 |
| 110、210、510、610 | 被処理水 |
| 111、211 | マイクロバブル |
| 520 | 制御装置 |
| 801 | 気泡検出装置 |
| 900 | 光検出装置 |

請求の範囲

- [請求項1] 液体を入れる処理槽内に少なくとも一部が配置される第1の電極と、
、
前記処理槽内に少なくとも一部が配置される第2の電極と、
前記処理槽内に前記液体を入れたときに前記液体内に気泡を発生させる気泡発生部であって、前記第1の電極の前記処理槽内に位置する表面のうち、少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置するように、前記気泡を発生させる気泡発生部と、
前記気泡発生部が前記気泡を発生させるのに必要な流量の気体を、前記処理槽の外部から前記気泡発生部に供給する気体供給装置と、
前記第1の電極と前記第2の電極との間に電圧を印加する電源と、
前記第1の電極の少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置しているときに、前記第1の電極と前記第2の電極との間に電圧が印加されるように、前記気体供給装置および前記電源の一方または両方を制御する、制御装置と、
を有する、プラズマ発生装置。
- [請求項2] 前記第1の電極の少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置していることを検出する気泡検出装置をさらに有し、
前記制御装置は、前記気泡検出装置の検出結果に基づいて前記気体供給装置および前記電源の一方または両方を制御する
請求項1に記載のプラズマ発生装置。
- [請求項3] 前記気泡検出装置は、前記気泡の発生に伴って生じる、
前記第1の電極の導電体が露出している表面近傍を撮像した画像の変化、
前記第1の電極から電氣的に絶縁された別の電極と前記第1の電極との間の抵抗の変化、
前記第1の電極から電氣的に絶縁された別の電極と前記第1の電極との間の容量の変化、

前記第1の電極から電氣的に絶縁された第3の電極と第4の電極との間の抵抗の変化、

前記第1の電極から電氣的に絶縁された第3の電極と第4の電極との間の容量の変化、

前記液体中を通過する光の光路または光量の変化、

前記液体中を通過する音波の変化、および

前記液体中の圧力の変化

のいずれか1つまたは複数に基づいて、前記第1の電極の少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置していることを検出する、請求項2に記載のプラズマ発生装置。

[請求項4] 前記電源の出力容量の最大値は、0Wより大きく、1000W未満である、請求項1～3のいずれか1項に記載のプラズマ発生装置。

[請求項5] 前記第1の電極は、開口部を有する中空の形状であり、
前記第1の電極の外周面に接して、絶縁体が配置されており、
前記気泡発生部は、前記第1の電極の開口部から気泡を発生させるものであり、

前記気泡発生部は、前記第1の電極の前記処理槽内に位置する表面のうち前記絶縁体が配置されておらず、前記導電体が露出している表面が前記気泡内に位置するように、前記気泡を発生させる、
請求項1～4のいずれか1項に記載のプラズマ発生装置。

[請求項6] 重力が加わる方向を 0° とし、重力が加わる方向とは反対の方向を 180° としたときに、前記第1の電極の開口部が開口する方向が $0^\circ \sim 60^\circ$ である、請求項5に記載のプラズマ発生装置。

[請求項7] 重力が加わる方向を 0° とし、重力が加わる方向とは反対の方向を 180° としたときに、前記第1の電極の開口部が開口する方向が $80^\circ \sim 100^\circ$ である、請求項5に記載のプラズマ発生装置。

[請求項8] 前記第1の電極の内径が $0.3\text{mm} \sim 2\text{mm}$ であり、前記第1の電極の外径が $1\text{mm} \sim 3\text{mm}$ である、請求項5～7のいずれか1項に記

載のプラズマ発生装置。

[請求項9] 前記第1の電極の前記開口部の端面は、前記絶縁体の端面よりも内側に位置している、

請求項5～7のいずれか1項に記載のプラズマ発生装置。

[請求項10] 前記第1の電極の外径が1mm～3mmである、請求項9に記載のプラズマ発生装置。

[請求項11] 前記絶縁体は、開口部を有する中空の形状であり、
前記第1の電極は前記絶縁体に対して相対的に可動である、
請求項5～10のいずれか1項に記載のプラズマ発生装置。

[請求項12] 前記電源により前記第1の電極と前記第2の電極との間に電圧を印加した後に、前記第1の電極の開口部の端面を前記絶縁体の端面よりも内側方向に移動する、
請求項11に記載のプラズマ発生装置。

[請求項13] プラズマの発光スペクトルを測定する光検出装置をさらに有し、
前記光検出装置が測定した発光スペクトルから、前記処理槽内に入れられる液体に含まれる成分の定性または定量分析を実施する、
請求項1～12のいずれか1項に記載のプラズマ発生装置。

[請求項14] 前記気泡発生部から発生する前記気泡の内部圧力を調整する装置をさらに含む、請求項1～13のいずれか1項に記載のプラズマ発生装置。

[請求項15] 気泡の寸法を測定する装置をさらに含み、
前記気泡の内部圧力を調整する装置が、前記気泡の寸法を測定する装置が測定した気泡の寸法に基づいて、前記気泡の内部圧力を調整する、
請求項14に記載のプラズマ発生装置。

[請求項16] 前記液体中の深さ方向において、前記気泡発生部から前記気泡が発生する位置を変更する装置をさらに含む、請求項1～15のいずれか1項に記載のプラズマ発生装置。

- [請求項17] 気泡の寸法を測定する装置をさらに含み、
前記気泡発生部から前記気泡が発生する位置を変更する装置が、前記気泡の寸法を測定する装置が測定した気泡の寸法に基づいて、前記気泡が発生する位置を変更する、
請求項16に記載のプラズマ発生装置。
- [請求項18] 前記電源は、パルス電圧を印加する、
請求項1～17のいずれか1項に記載のプラズマ発生装置。
- [請求項19] 前記電源は交流電圧を印加する、
請求項1～17のいずれか1項に記載のプラズマ発生装置。
- [請求項20] 前記処理槽内に入れられる液体の抵抗（R）が、前記第1の電極の前記処理槽内に位置する表面のうち、少なくとも前記導電体が露出している表面が前記気泡内に位置しているときに前記第1の電極と前記液体との接続が形成する抵抗（R2）よりも低くなるように、前記電源の電圧および周波数、ならびに前記第1の電極と前記第2の電極との間の距離が設定されている、請求項18または19に記載のプラズマ発生装置。
- [請求項21] 前記気泡発生部は、前記第2の電極の表面の一部が前記液体に接し、前記第2の電極の表面の他の一部が、前記気泡に接するか、または前記気泡の内部に位置するように、前記気泡を発生させる、
請求項1～20のいずれか1項に記載のプラズマ発生装置。
- [請求項22] 前記気体供給装置がポンプである、請求項1～21のいずれか1項に記載のプラズマ発生装置。
- [請求項23] 請求項1～22のいずれか1項に記載のプラズマ発生装置を液体処理装置として含み、前記プラズマ発生装置で処理した液体を供給する、または処理した液体を利用して他の処理を実施する電気製品。
- [請求項24] 水浄化装置、空調機、加湿機、洗濯機、電気剃刀洗浄機、または食器洗浄機である、請求項23に記載の電気製品。
- [請求項25] 処理槽に入れた液体中に少なくとも一部が配置された第1の電極と

、前記液体中に少なくとも一部が配置された第2の電極との間に、電源を用いて電圧を印加することと、

前記液体中に配置された気泡発生部に気体供給装置から気体を供給して前記液体中に気泡を発生させることと、

前記電源および前記気体供給装置のいずれか一方または両方を制御することと

を含むプラズマ発生方法であって、

前記気泡を、前記第1の電極の前記液体中に位置する表面のうち、少なくとも導電体が露出している表面を前記気泡内に位置させるように発生させ、

前記電圧を印加することにより、前記気泡内にプラズマを発生させ、

前記電源および前記気体供給装置のいずれか一方または両方の制御を、前記第1の電極の少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置している時間の少なくとも一部の間、前記第1の電極と前記第2の電極との間に前記電圧が印加されるように行う、プラズマ発生方法。

[請求項26] 前記第1の電極の少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置していることを検出することを含み、

前記電源および前記気体供給装置のいずれか一方または両方を、前記気泡検出工程における検出結果に基づいて制御することをさらに含む、

請求項25に記載のプラズマ発生方法。

[請求項27] 前記電源および前記気体供給装置のいずれか一方または両方を、前記電圧の印加が、前記第1の電極少なくとも導電体が露出している表面を前記気泡内に位置させている間にオンおよびオフされるように制御することをさらに含む、

請求項25または26に記載のプラズマ発生方法。

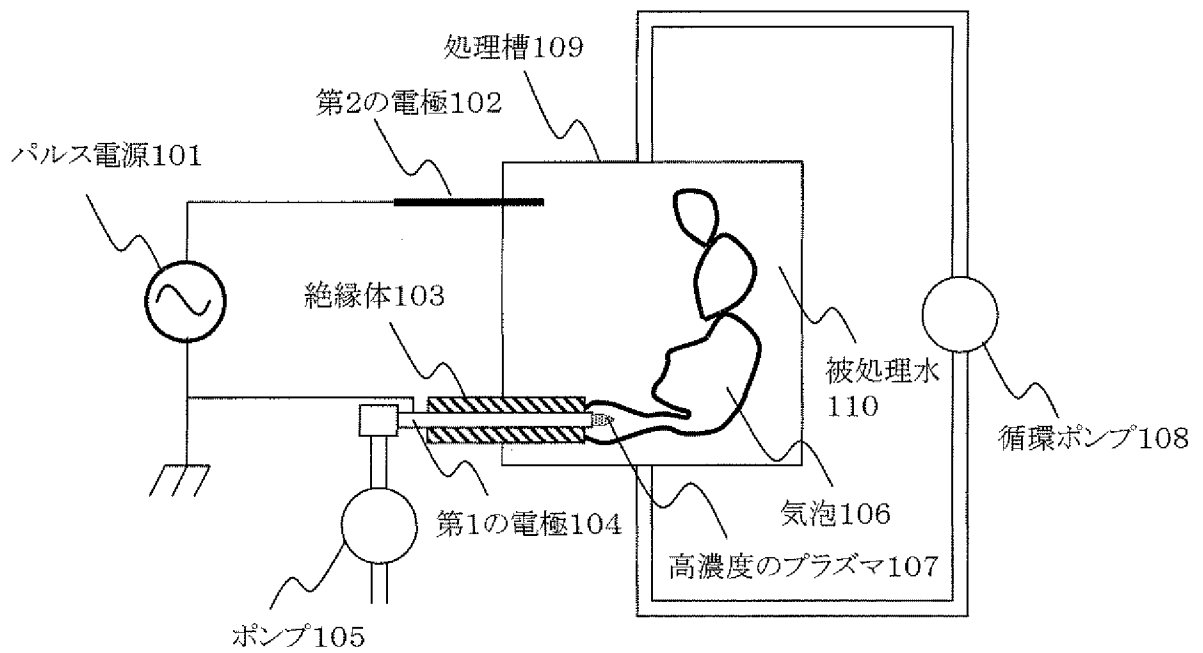
- [請求項28] 一定時間中に、前記第1の電極の少なくとも導電体が露出している表面が前記気泡内に位置する時間の比率が90%以上となるように、前記液体中に気泡を発生させる、請求項25～27のいずれか1項に記載のプラズマ発生方法。
- [請求項29] 前記電源は0Wより大きく1000W未満の電力を供給する、請求項25～28のいずれか1項に記載のプラズマ発生方法。
- [請求項30] 前記第1の電極は、開口部を有する中空の形状であり、
前記第1の電極の外周面に接して絶縁体が配置されており、
前記絶縁体は、開口部を有する中空の筒状であり、
前記第1の電極は前記絶縁体に対して相対的に可動となるように構成され、
前記第1の電極の開口部の端面を、前記絶縁体の開口部の端面よりも内側に移動させる工程をさらに有する、
請求項25～29のいずれか1項に記載のプラズマ発生方法。
- [請求項31] 前記第1の電極の前記液体中に位置する表面のうち、少なくとも導電体が露出している表面に加えて、前記第2の電極の表面の一部が前記液体に接し、前記第2の電極の表面の他の一部が、前記気泡に接するか、または前記気泡の内部に位置するように、前記気泡を発生させる、請求項25～30のいずれか1項に記載のプラズマ発生方法。
- [請求項32] 前記気泡内に発生させたプラズマの発光スペクトルを測定し、前記発光スペクトルから、前記処理槽内に入れられる液体に含まれる成分の定性または定量分析を実施することをさらに含む、請求項25～31のいずれか1項に記載のプラズマ発生方法。
- [請求項33] 前記気泡発生部から発生する前記気泡の内部圧力を調整することをさらに含む、請求項25～32のいずれか1項に記載のプラズマ発生方法。
- [請求項34] 前記液体中の深さ方向において、前記気泡発生部から前記気泡が発生する位置を変更させることをさらに含む、請求項25～33のいずれ

れか1項に記載のプラズマ発生方法。

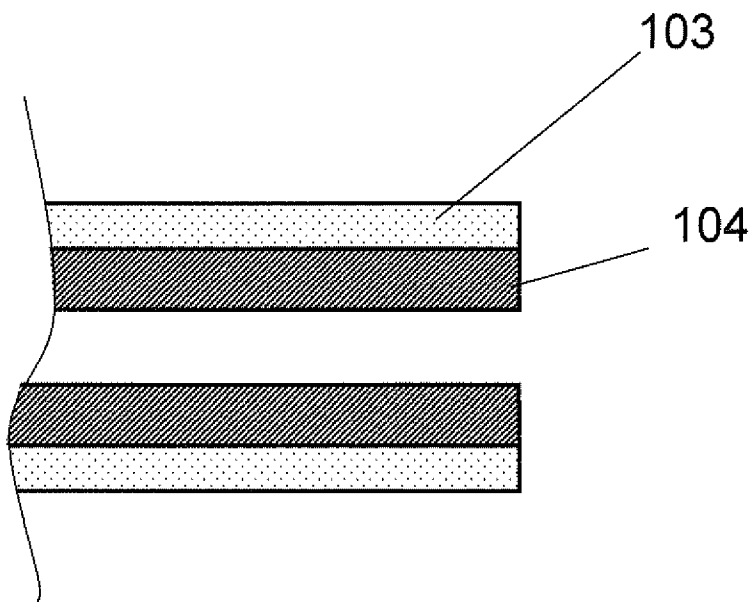
[請求項35]

前記電源が、交流電圧またはパルス電圧を印加する電源であり、
前記処理槽内に入れられる前記液体の抵抗（R）が、前記第1の電極の前記処理槽内に位置する表面のうち、少なくとも前記導電体が露出している表面が前記気泡内に位置しているときに前記第1の電極と前記液体との接続が形成する抵抗（R2）よりも低くなるように、前記電源の電圧および周波数、ならびに前記第1の電極と前記第2の電極との間の距離を選択することをさらに含む
請求項25～34のいずれか1項に記載のプラズマ発生方法。

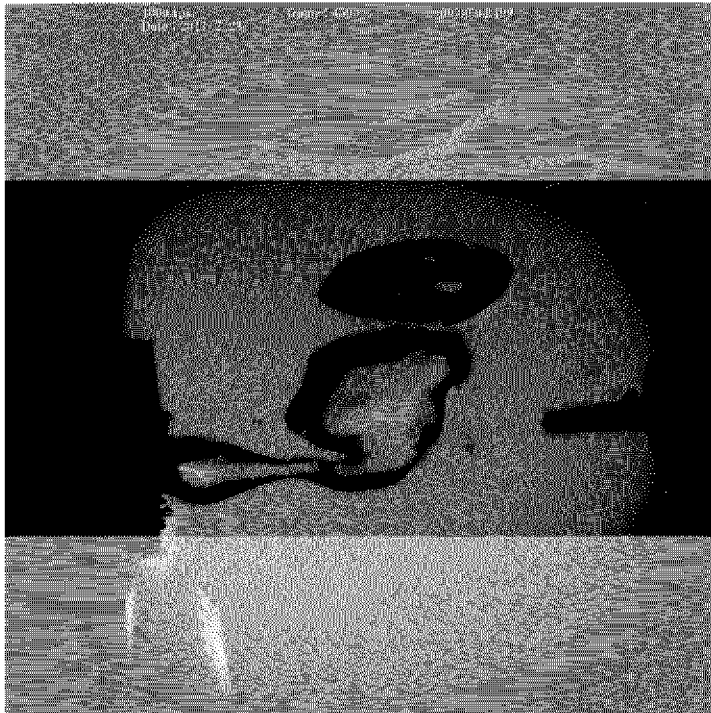
[図1]



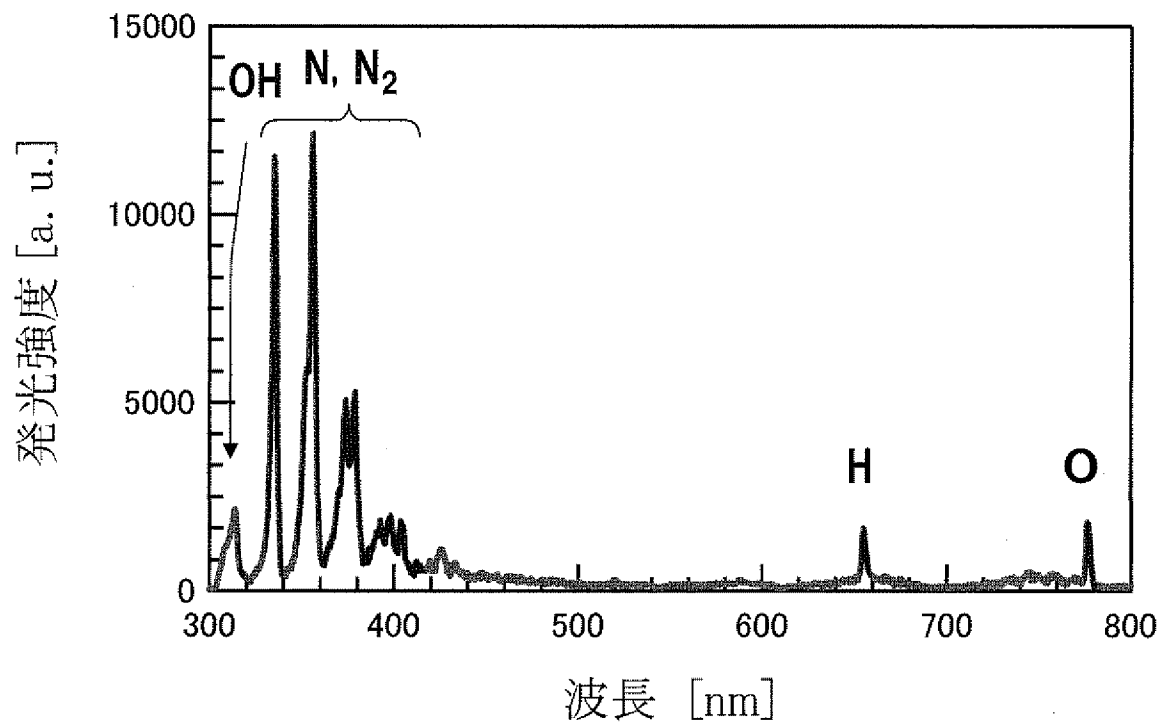
[図1-2]



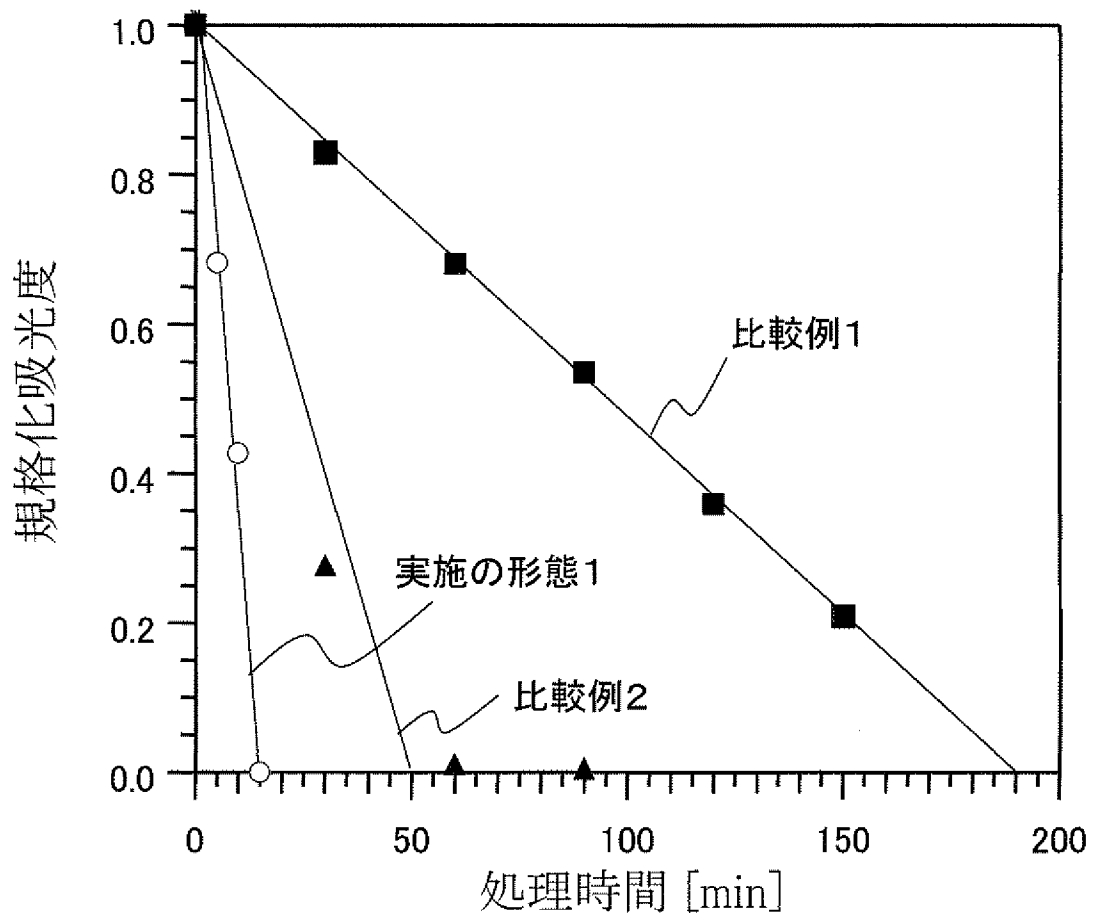
[図1-3]



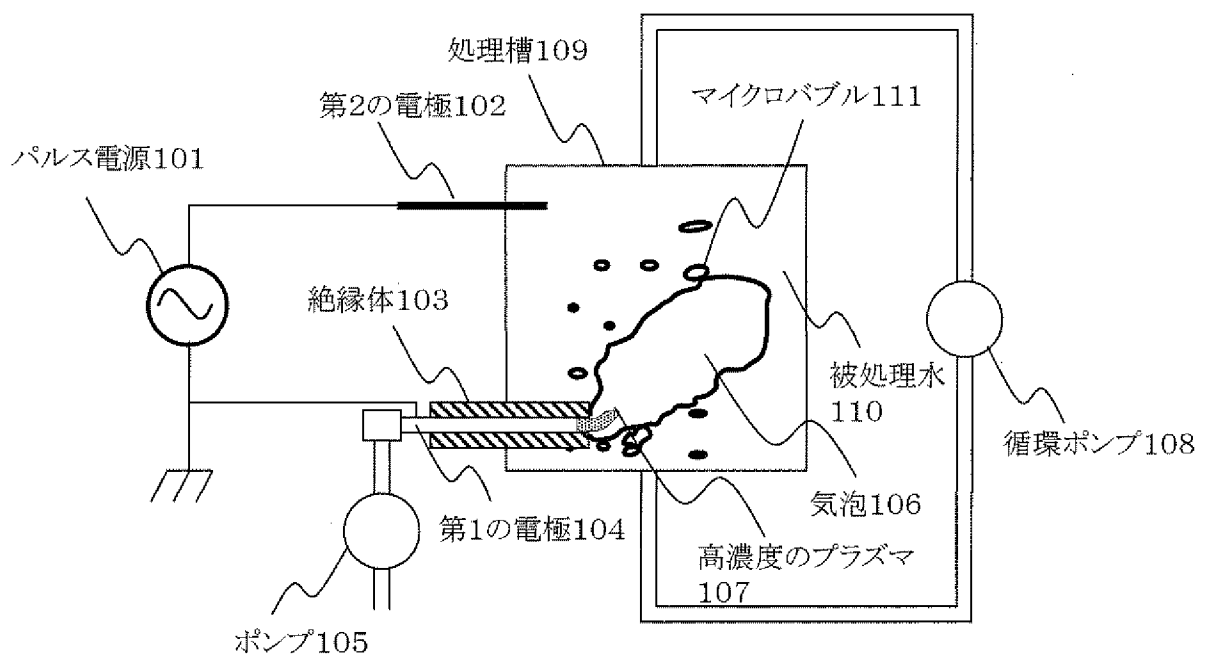
[図2]



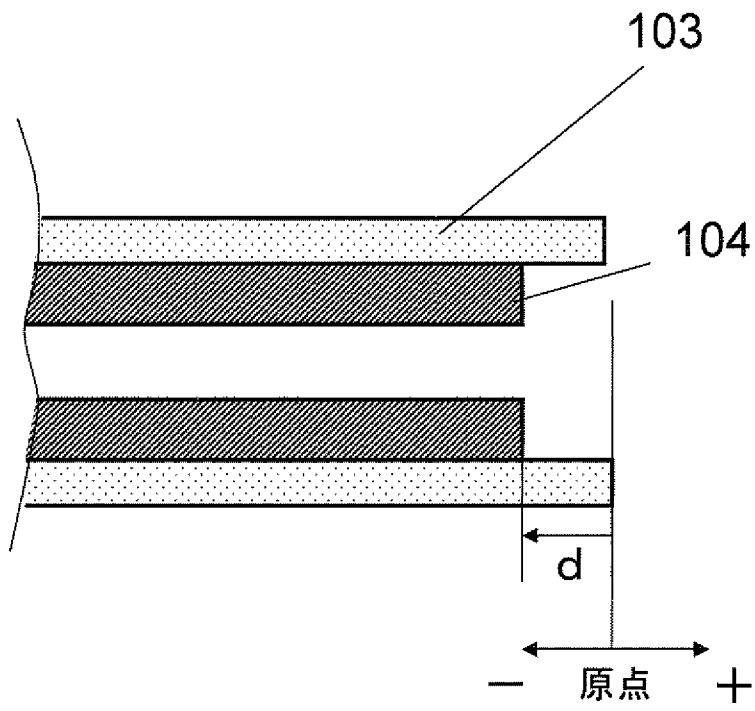
[図3]



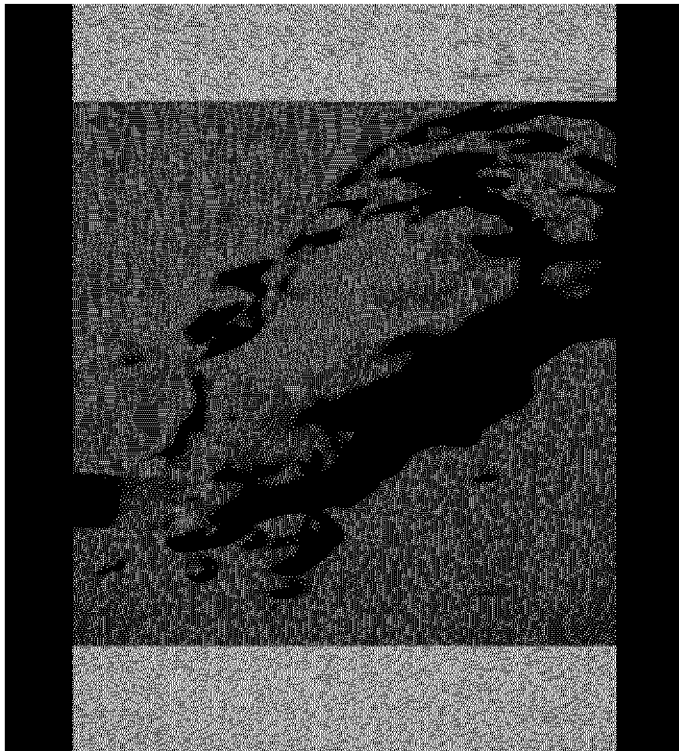
[図4]



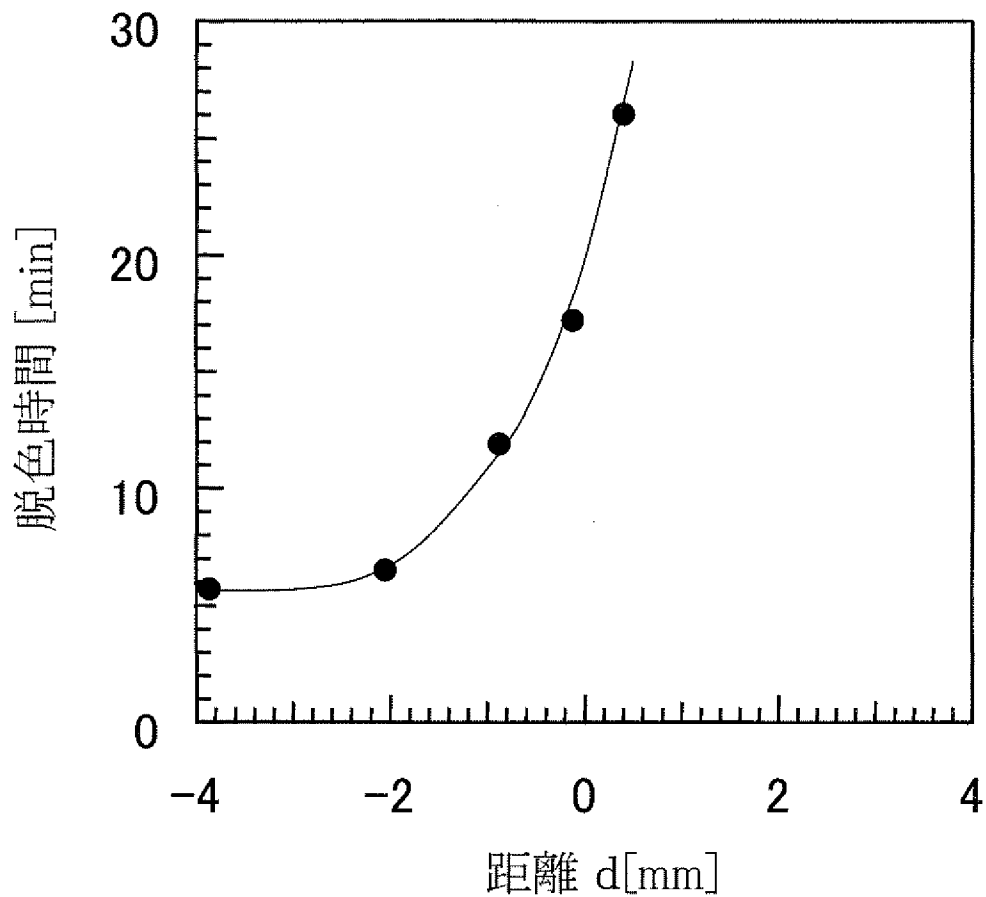
[図4-2]



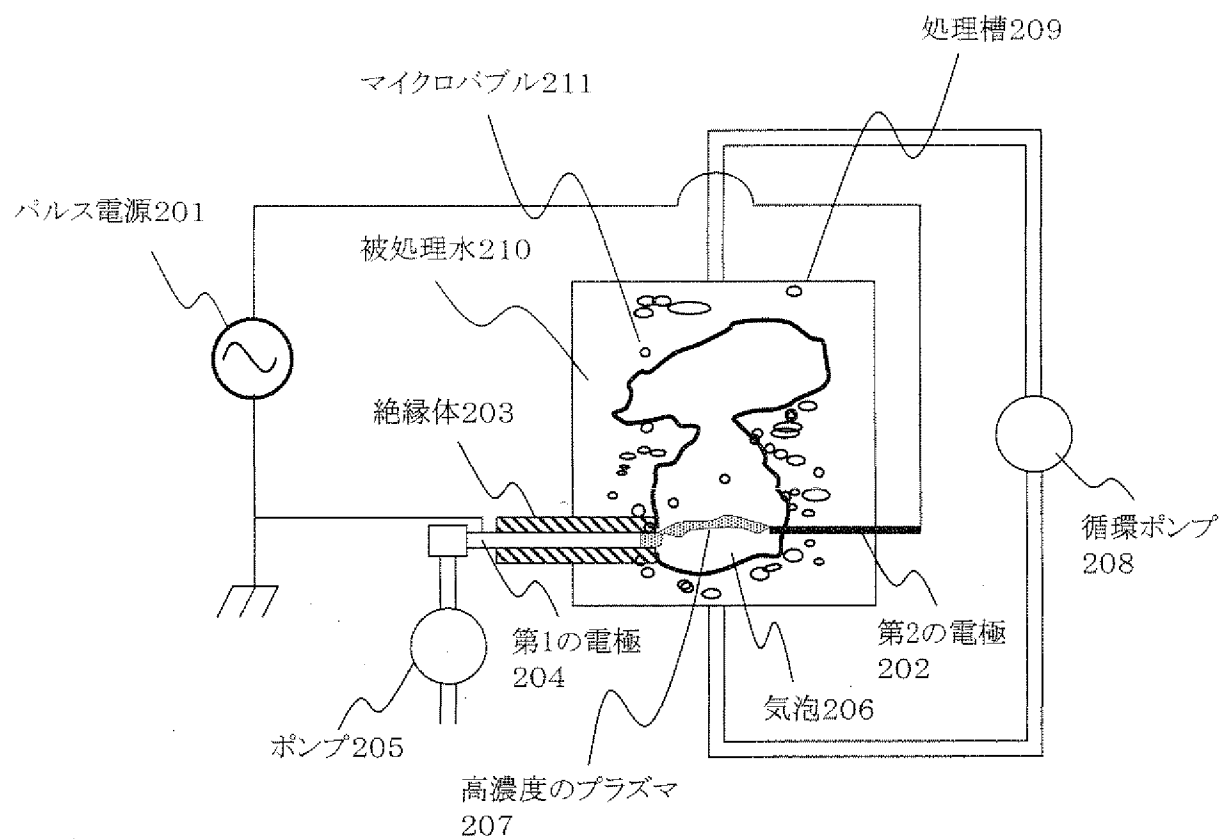
[図4-3]



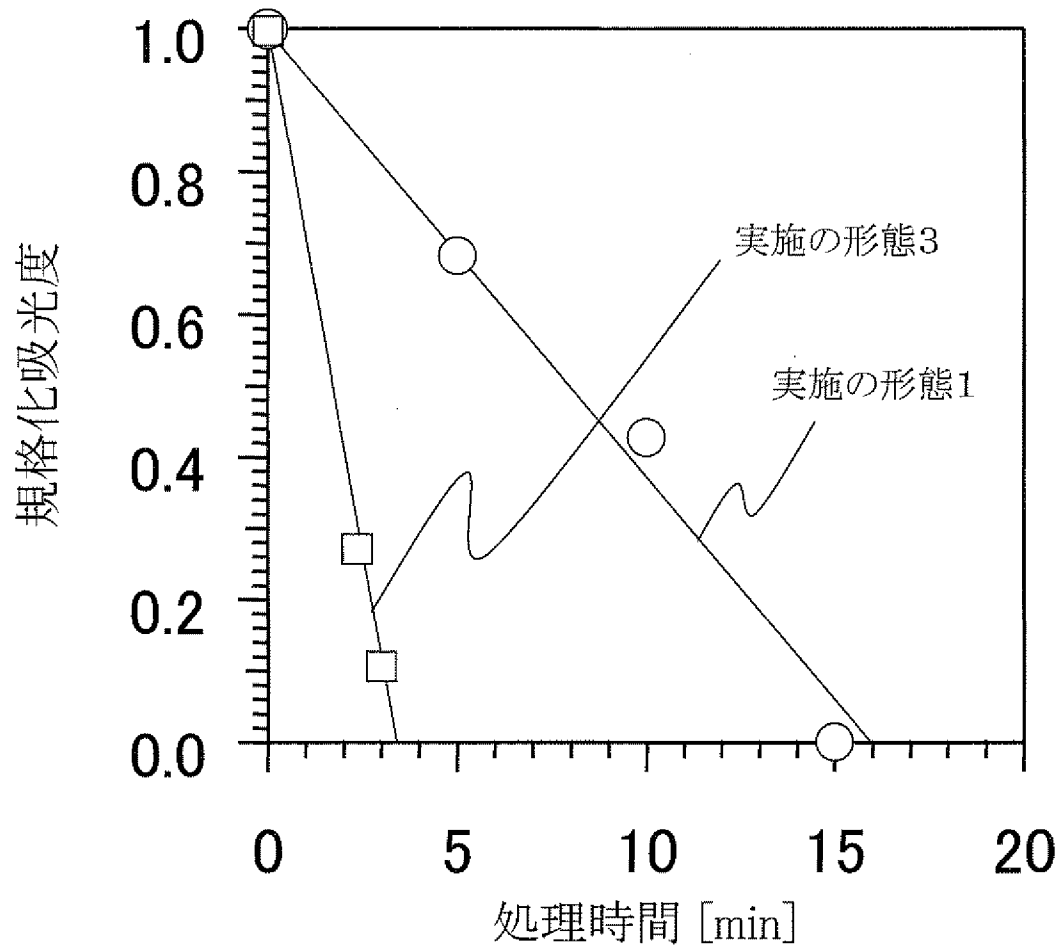
[図5]



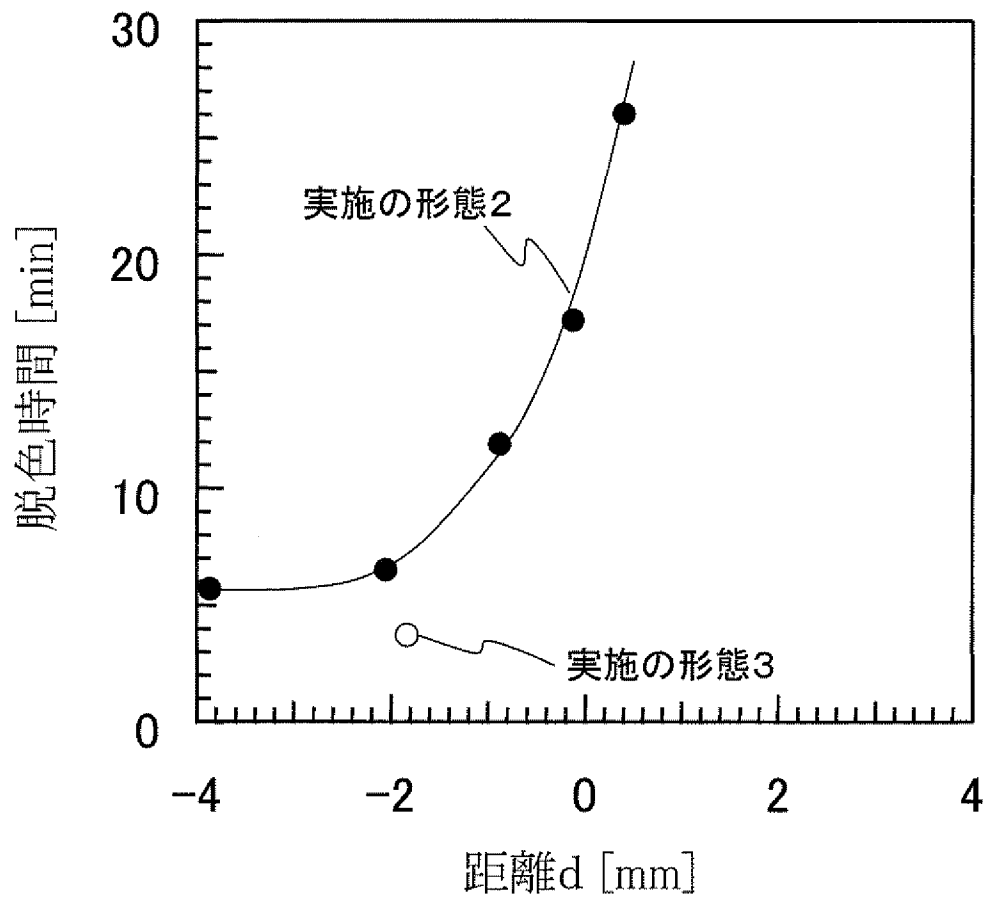
[図6]



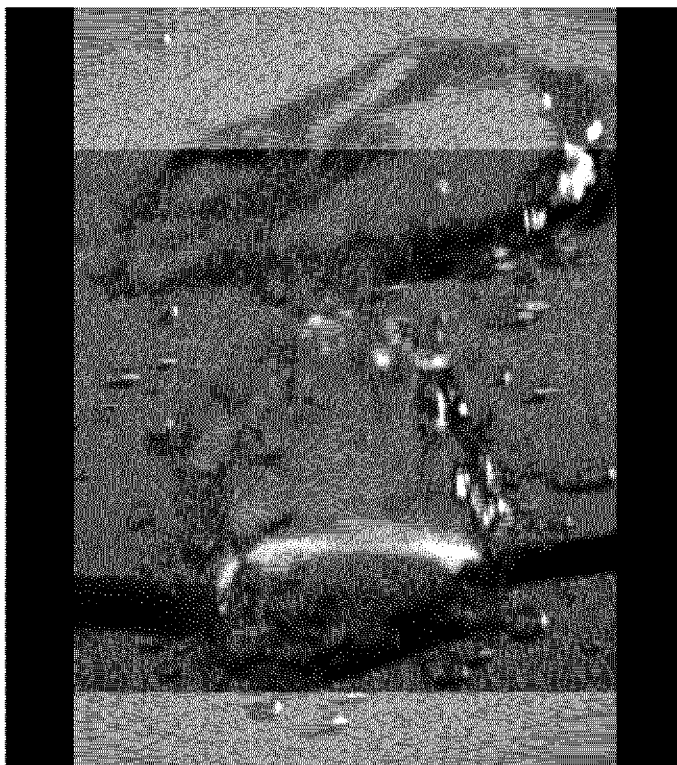
[図7]



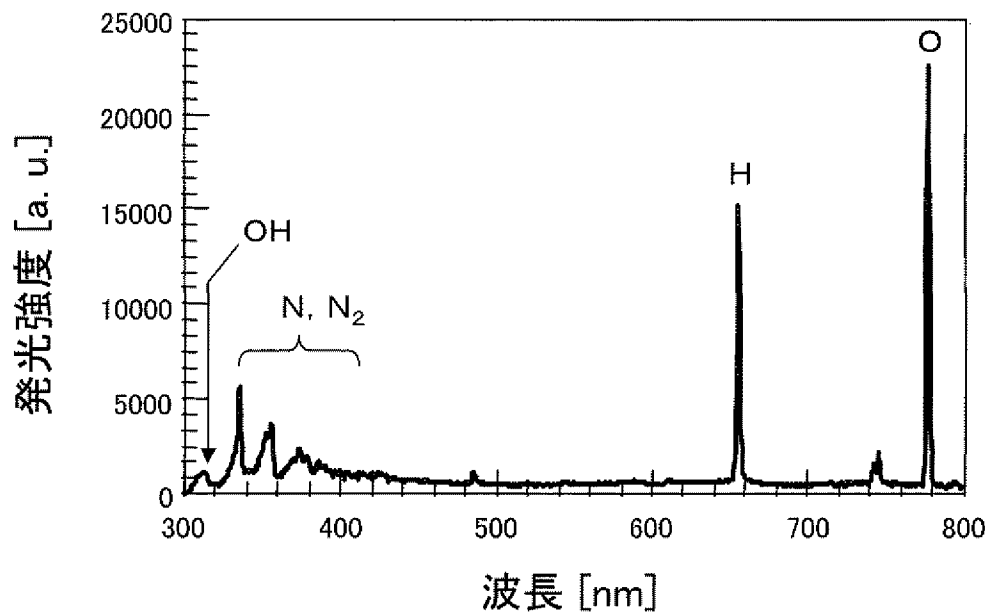
[図7-2]



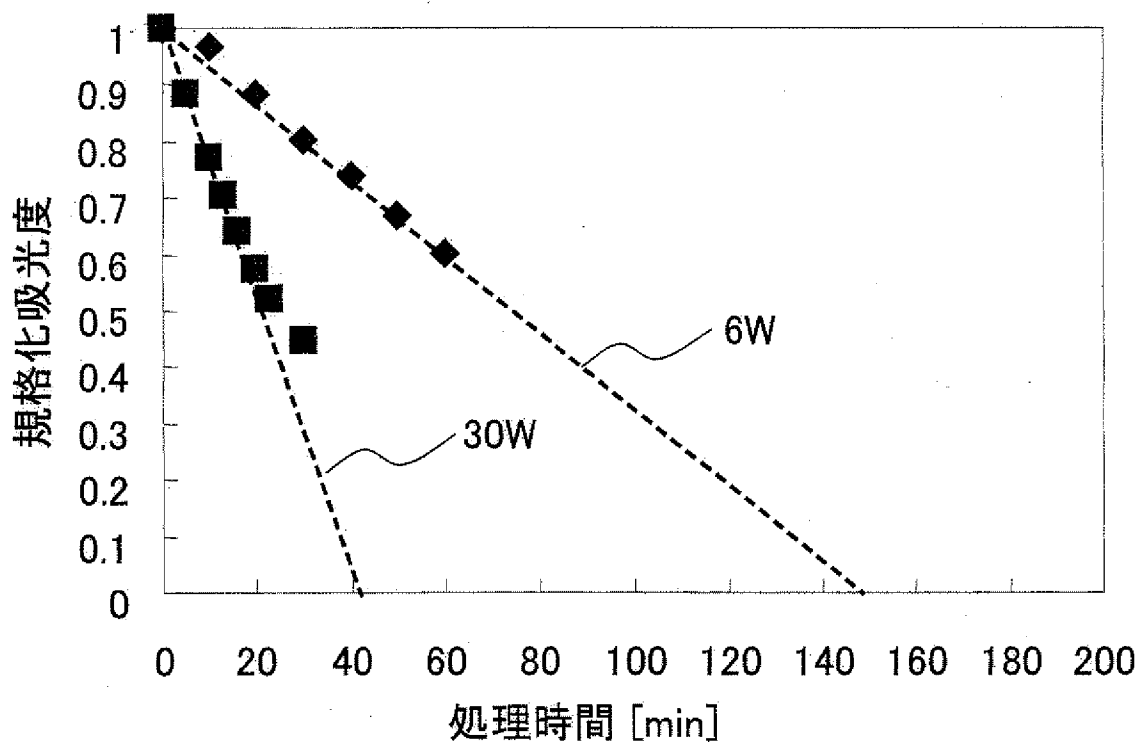
[図7-3]



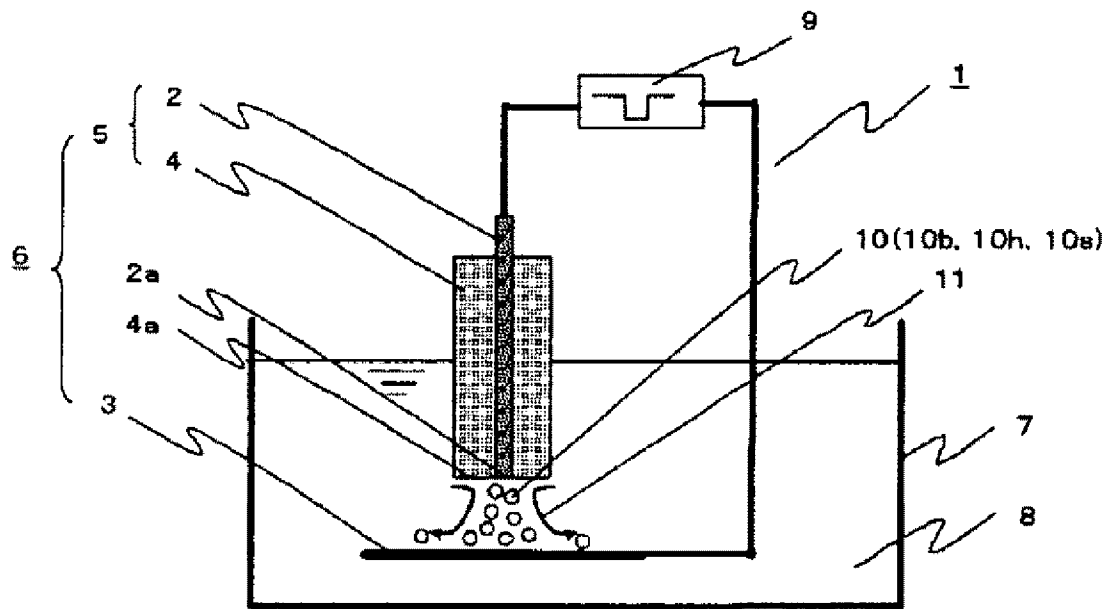
[図8]



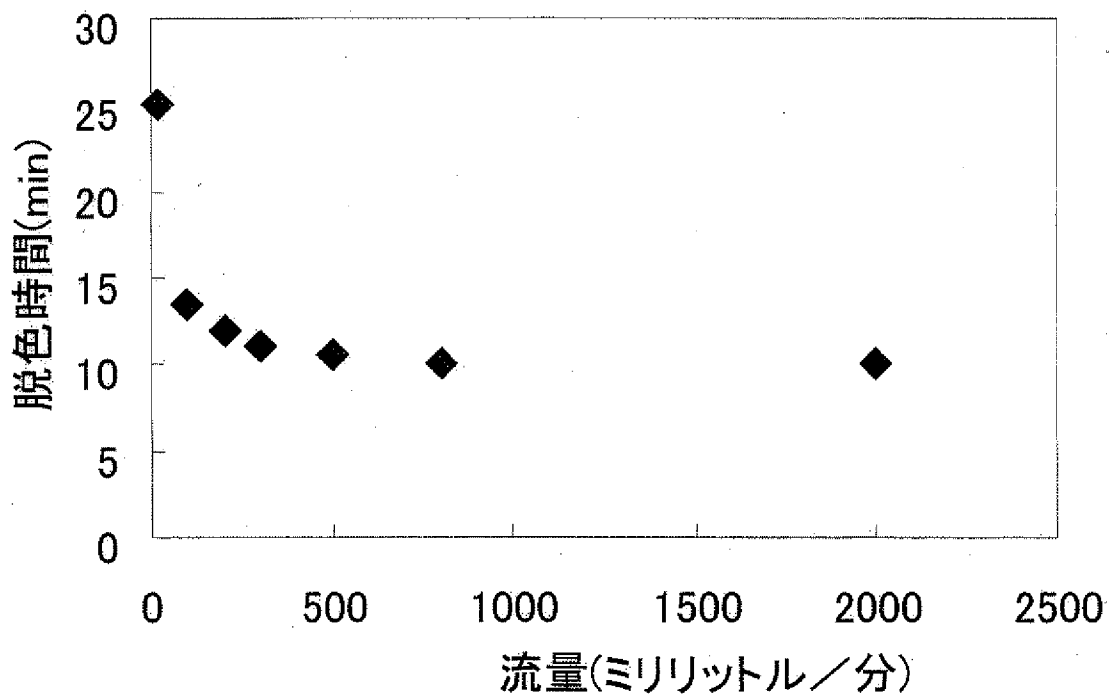
[図9]



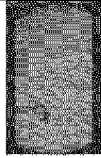
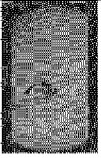
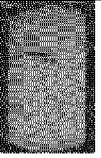
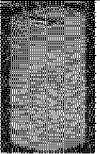

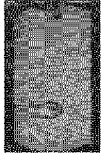
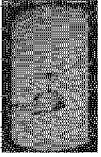



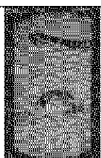
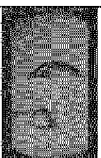



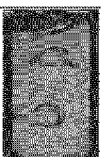
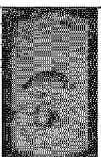



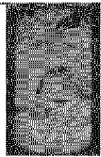



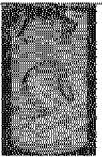
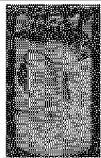



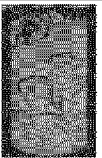
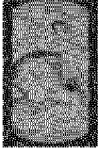


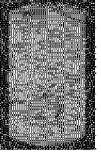
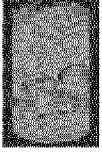
[図10]



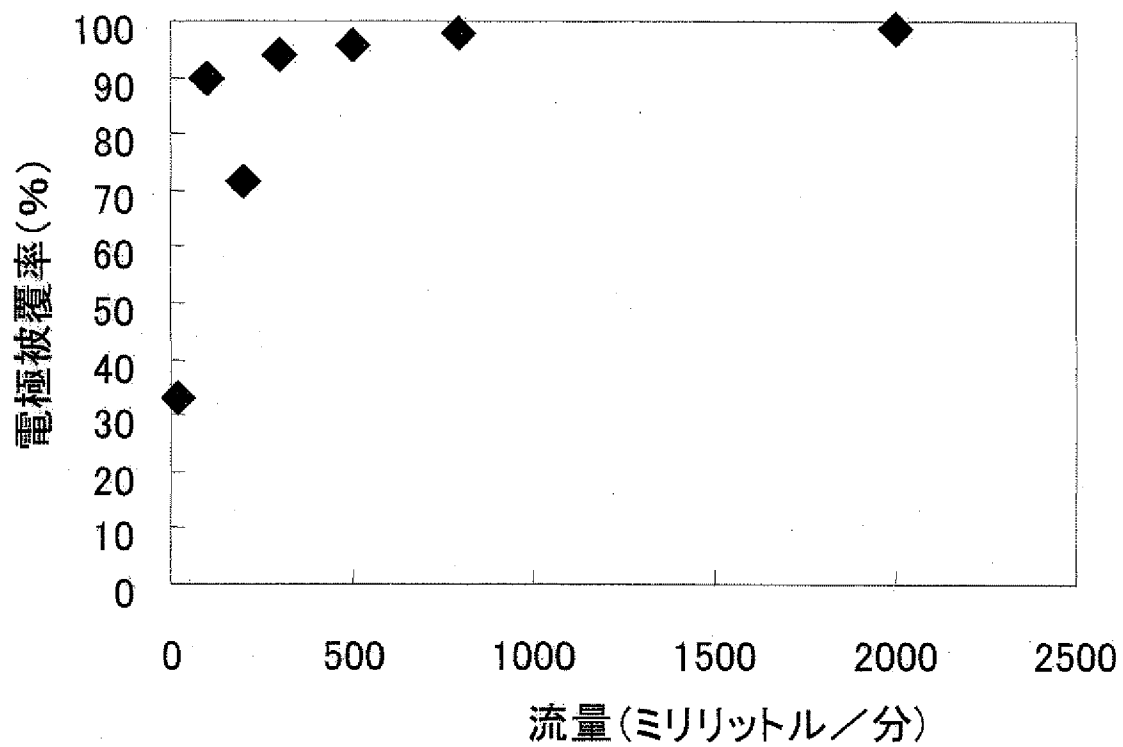
[図11]



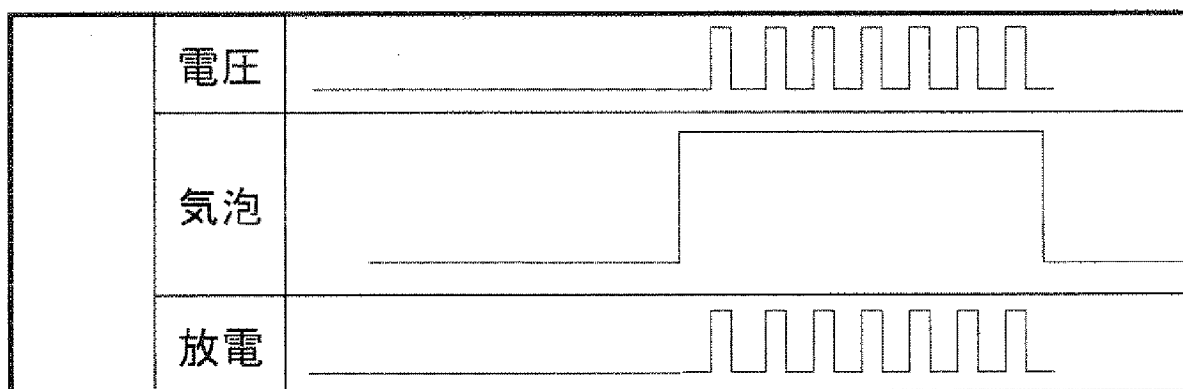
[図12]

| 流量 (ミリリットル /分) | 0s | +30ms | +60ms | +90ms | +120ms |
|----------------------|---|---|---|---|--|
| 20 |  |  |  |  |  |
| 100 |  |  |  |  |  |
| 200 |  |  |  |  |  |
| 300 |  |  |  |  |  |
| 500 |  |  |  |  |  |
| 800 |  |  |  |  |  |
| 2000 |  |  |  |  |  |

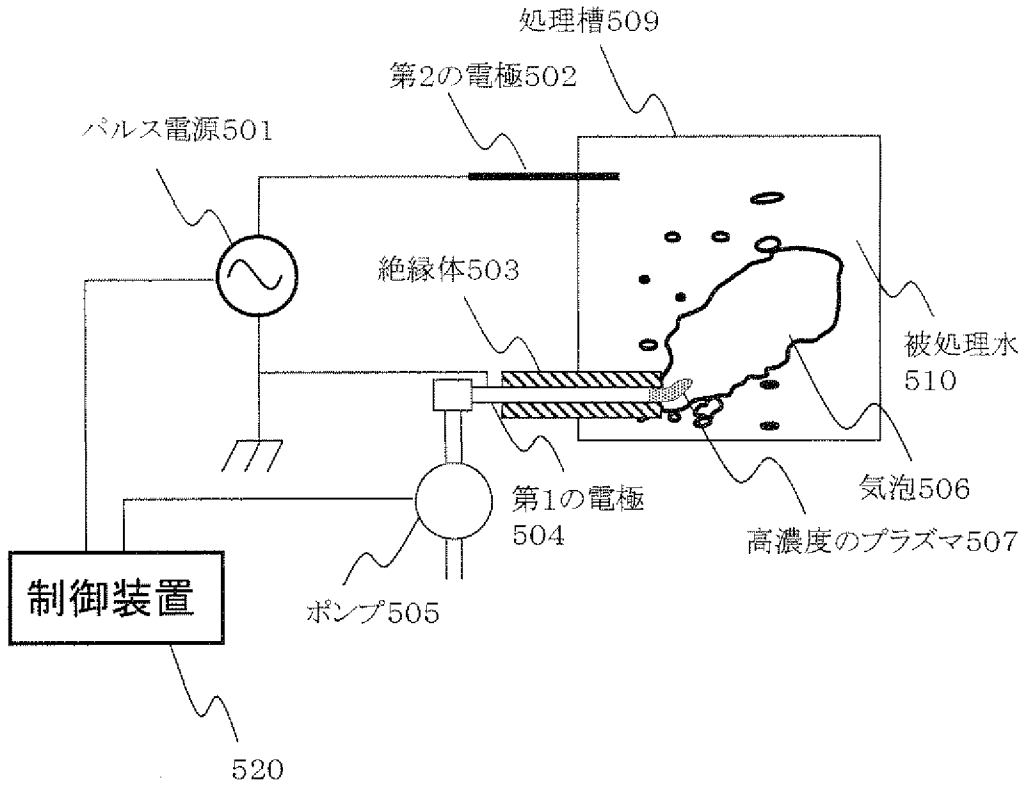
[図13]



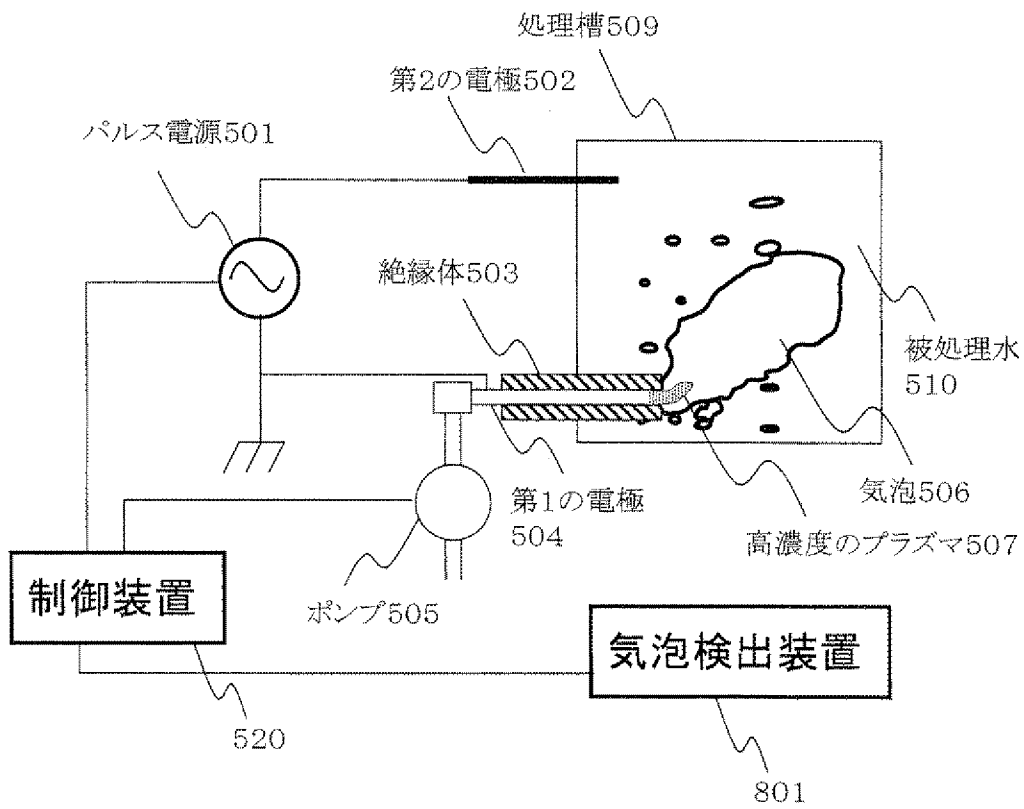
[図14]



[図15]

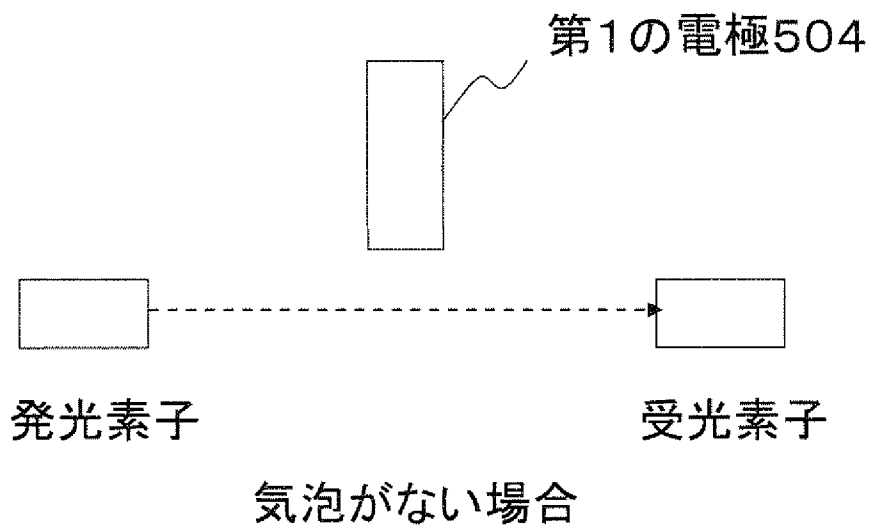


[図16]

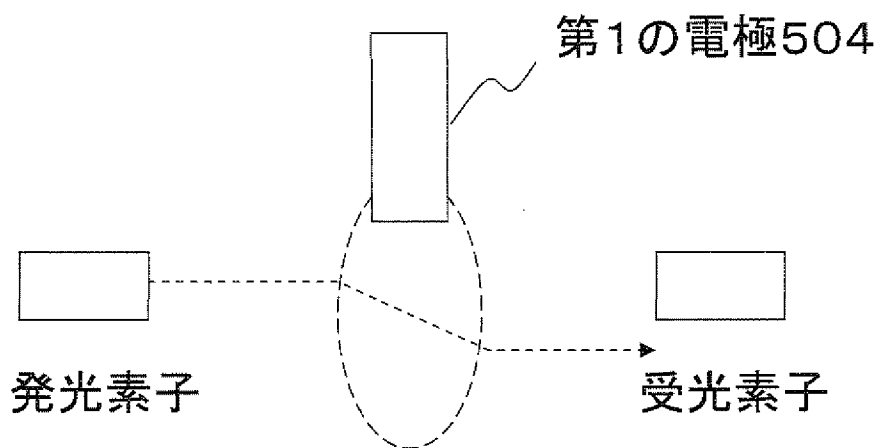


[図17]

(a)

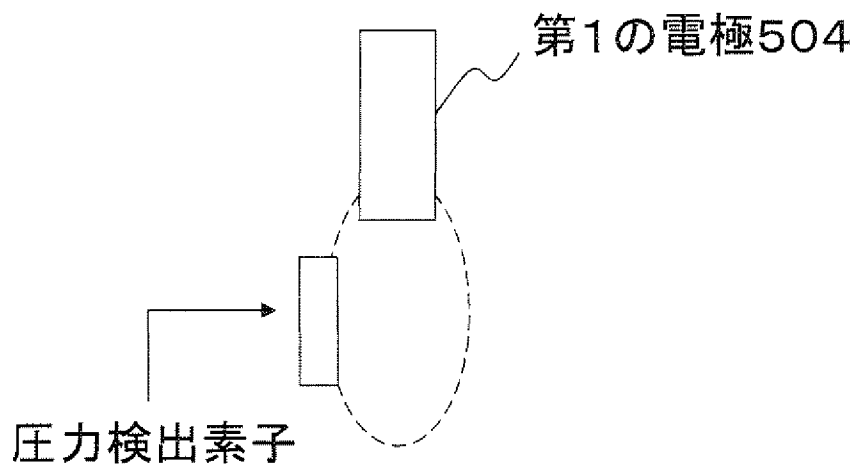


(b)

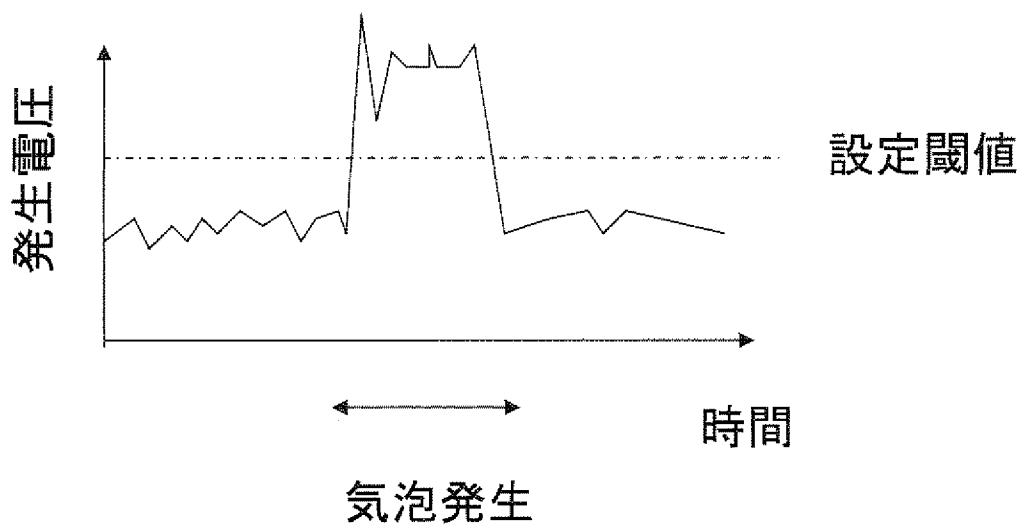


[図18]

(a)

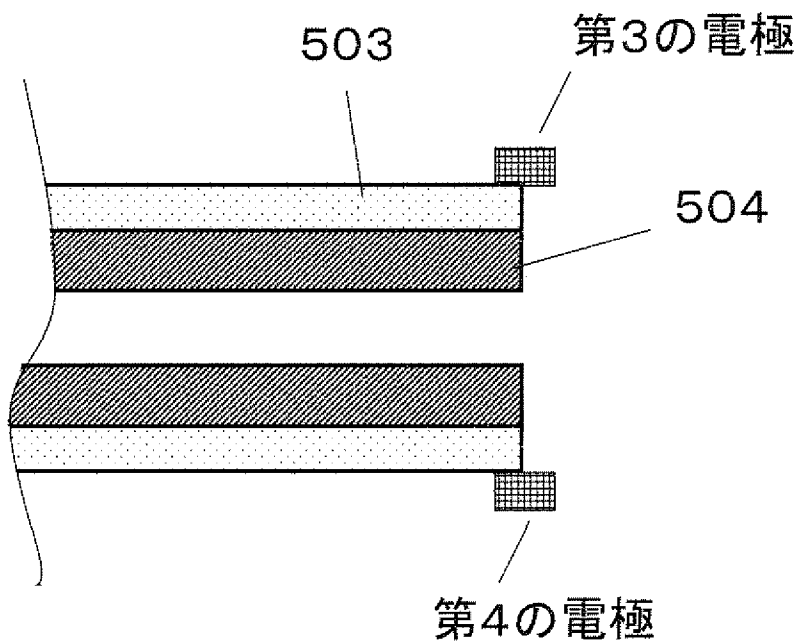


(b)

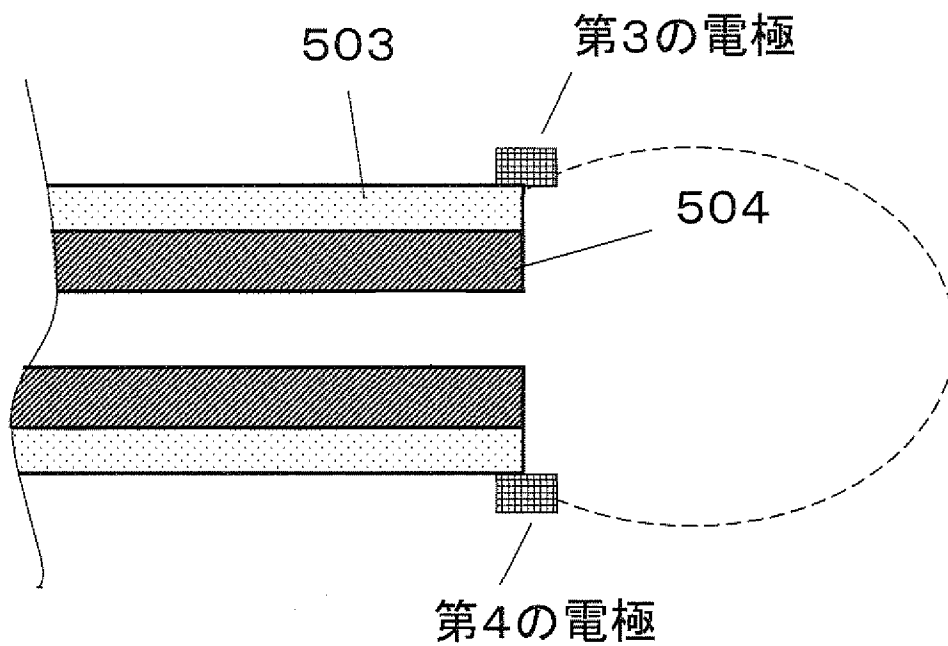


[図19]

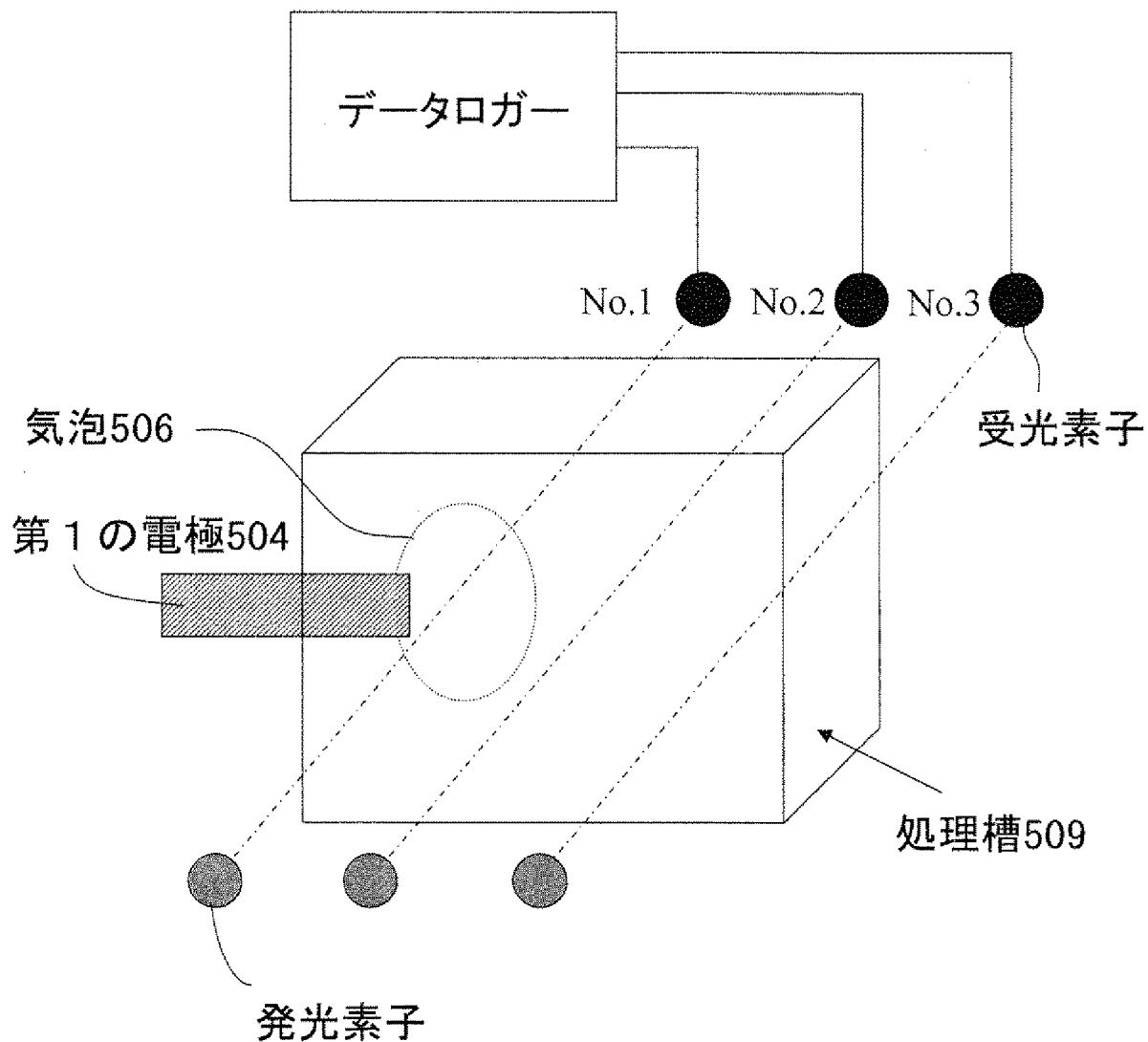
(a)



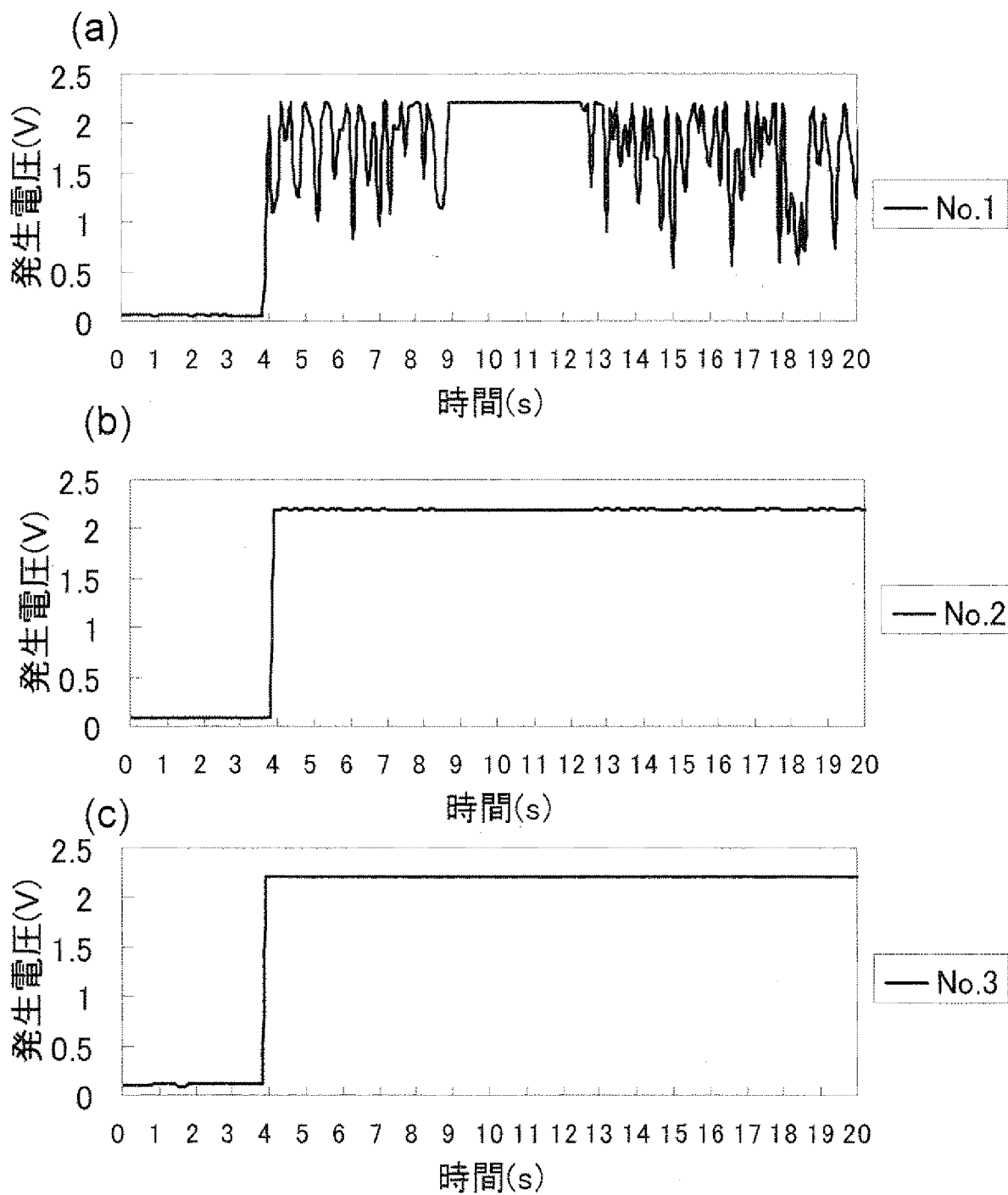
(b)



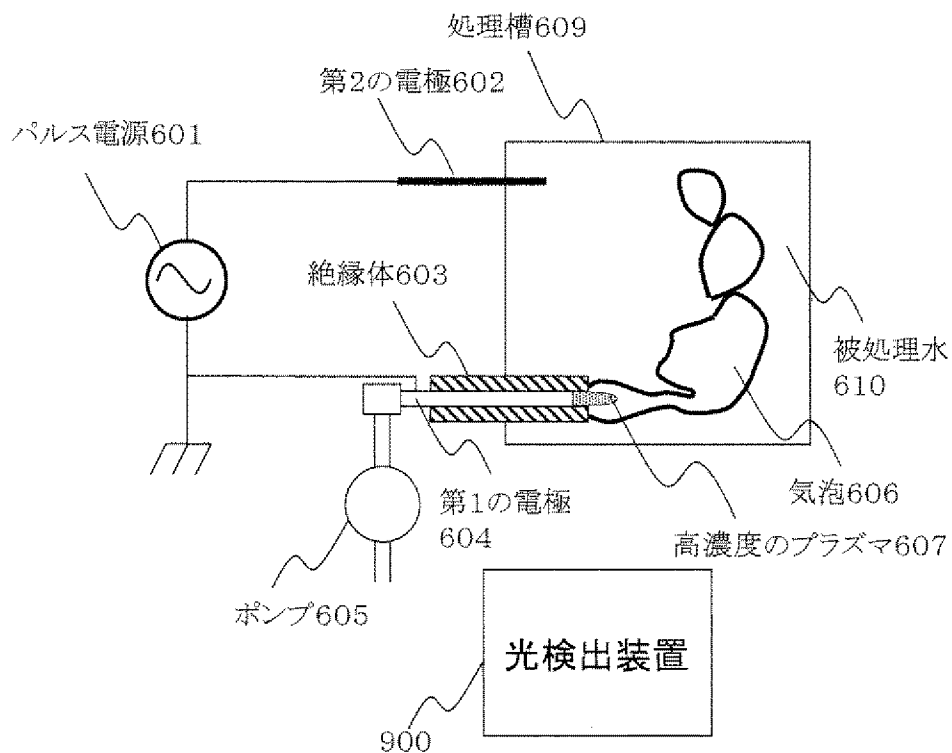
[図20]



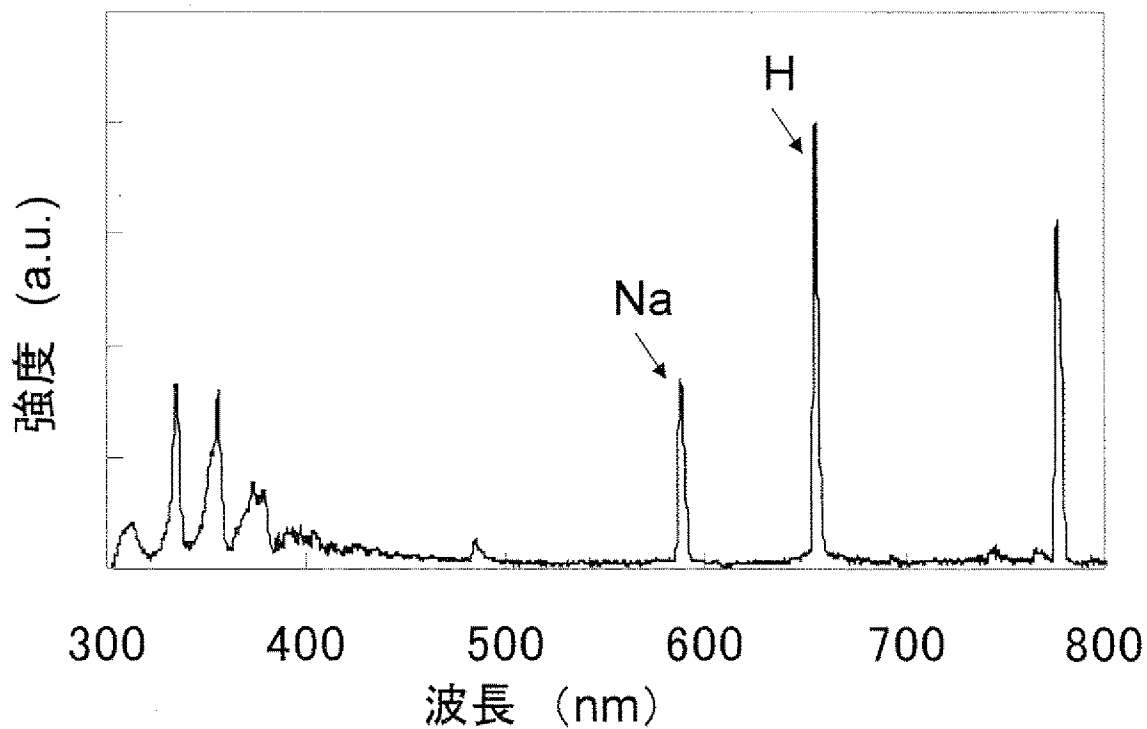
[図21]



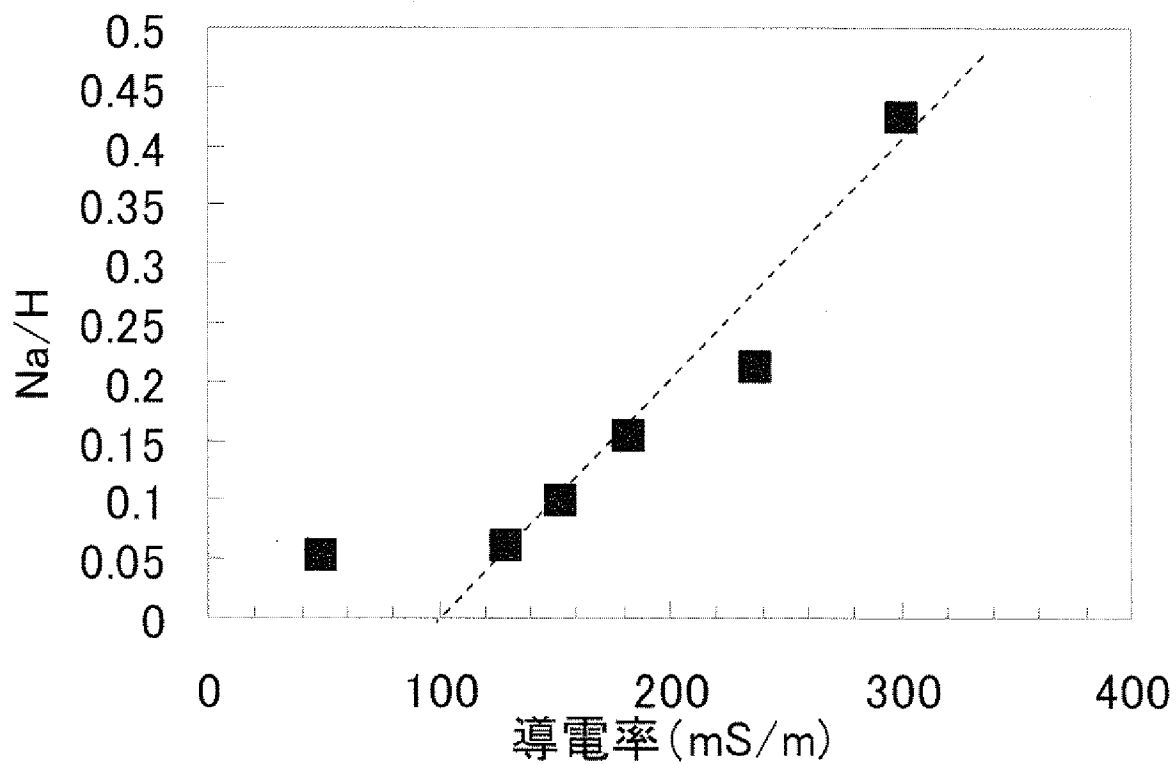
[図22]



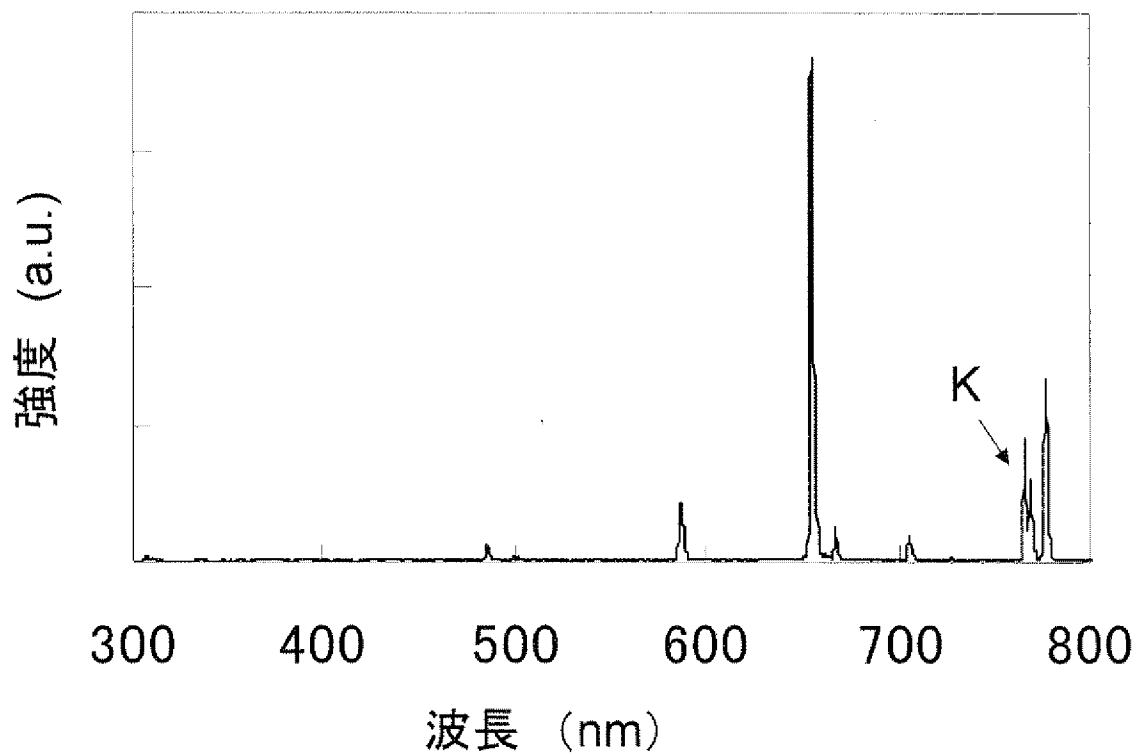
[図23]



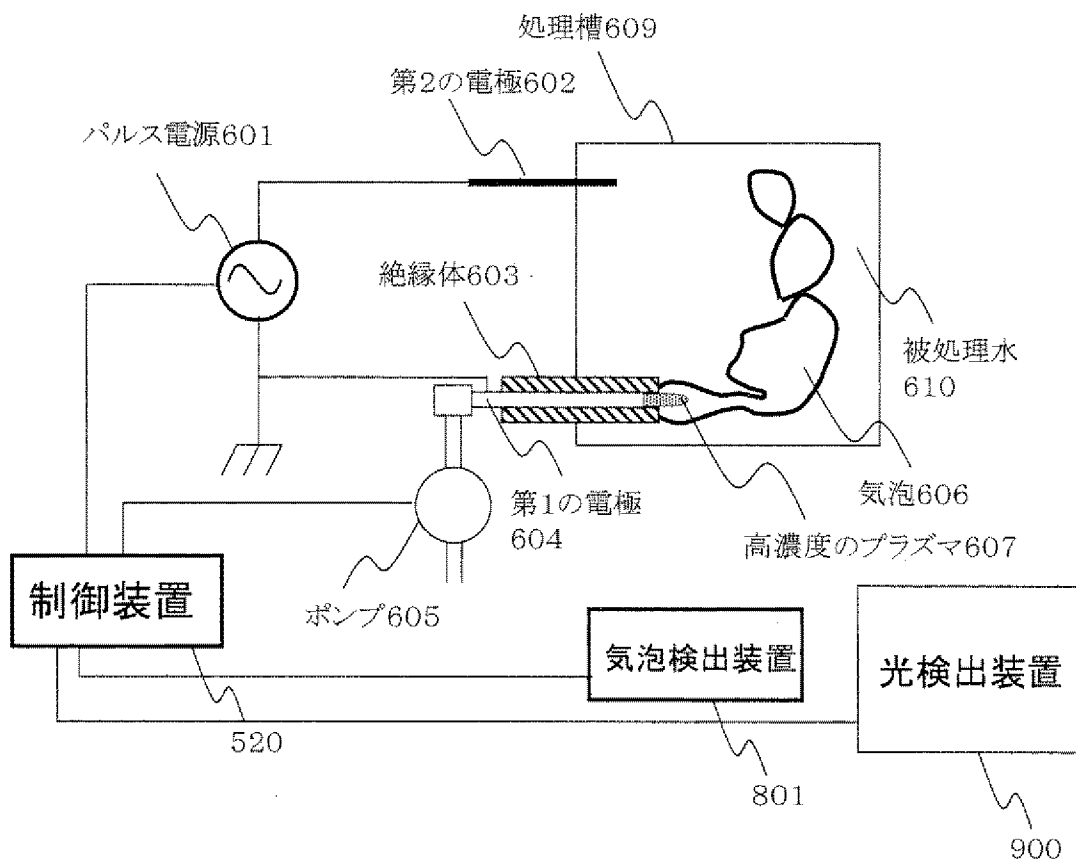
[図24]



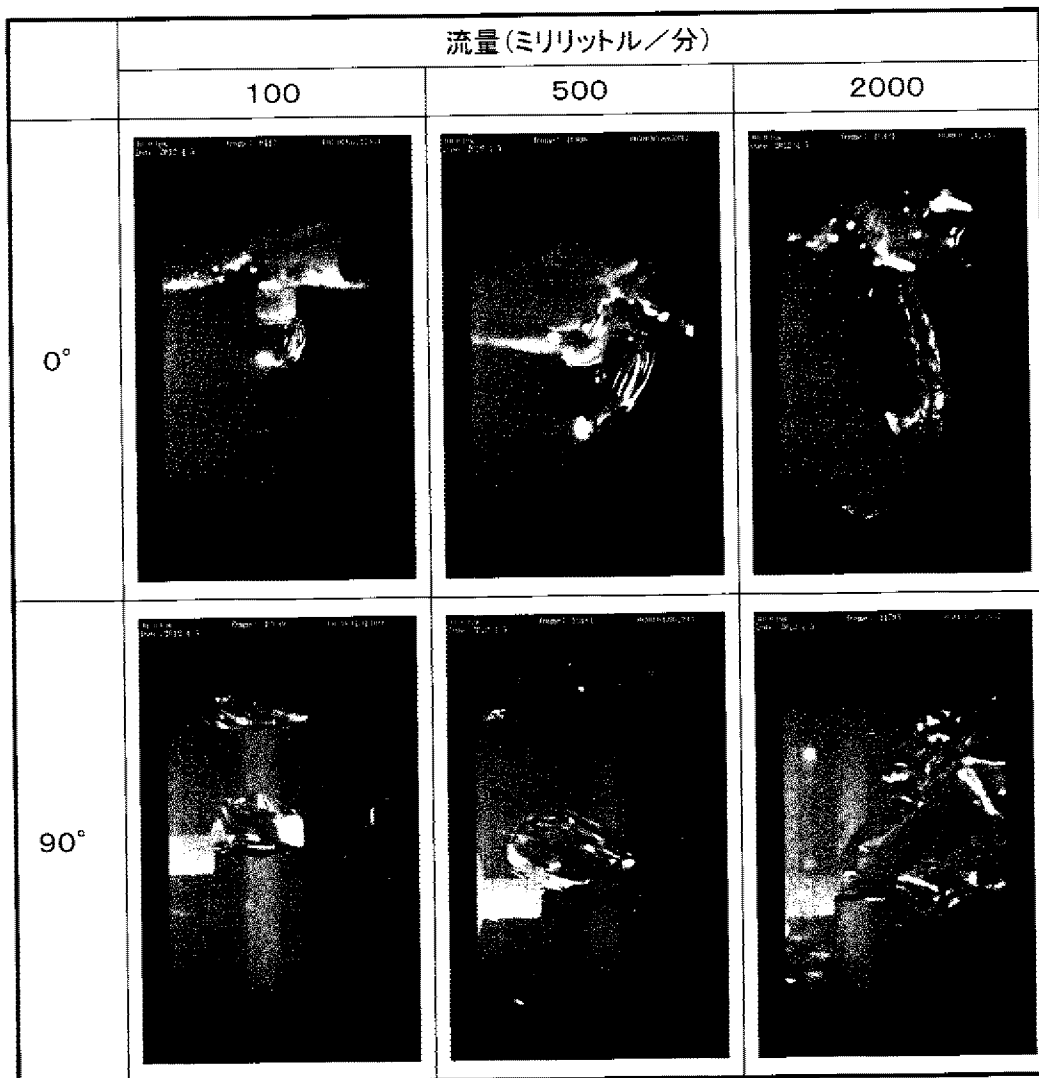
[図25]



[図26]

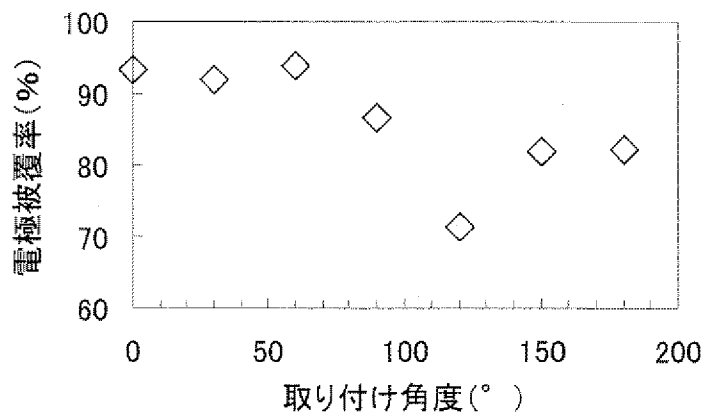


[図27]

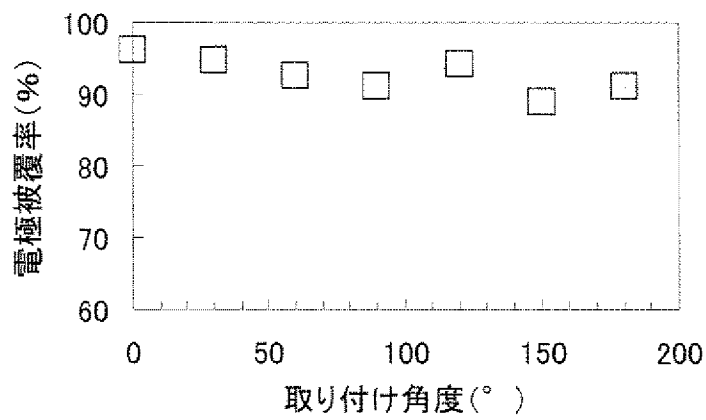


[図28]

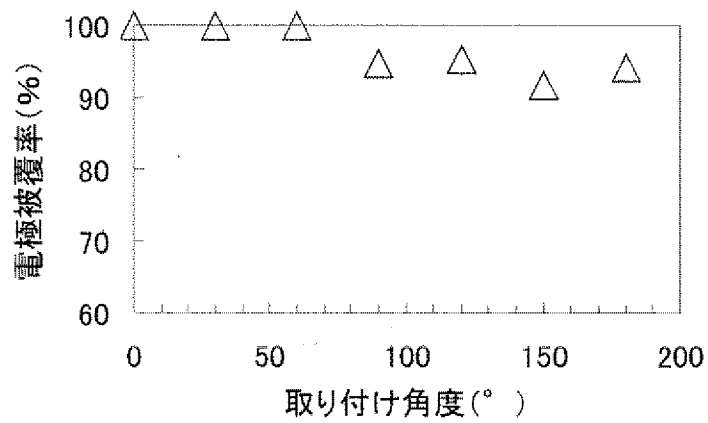
(a)



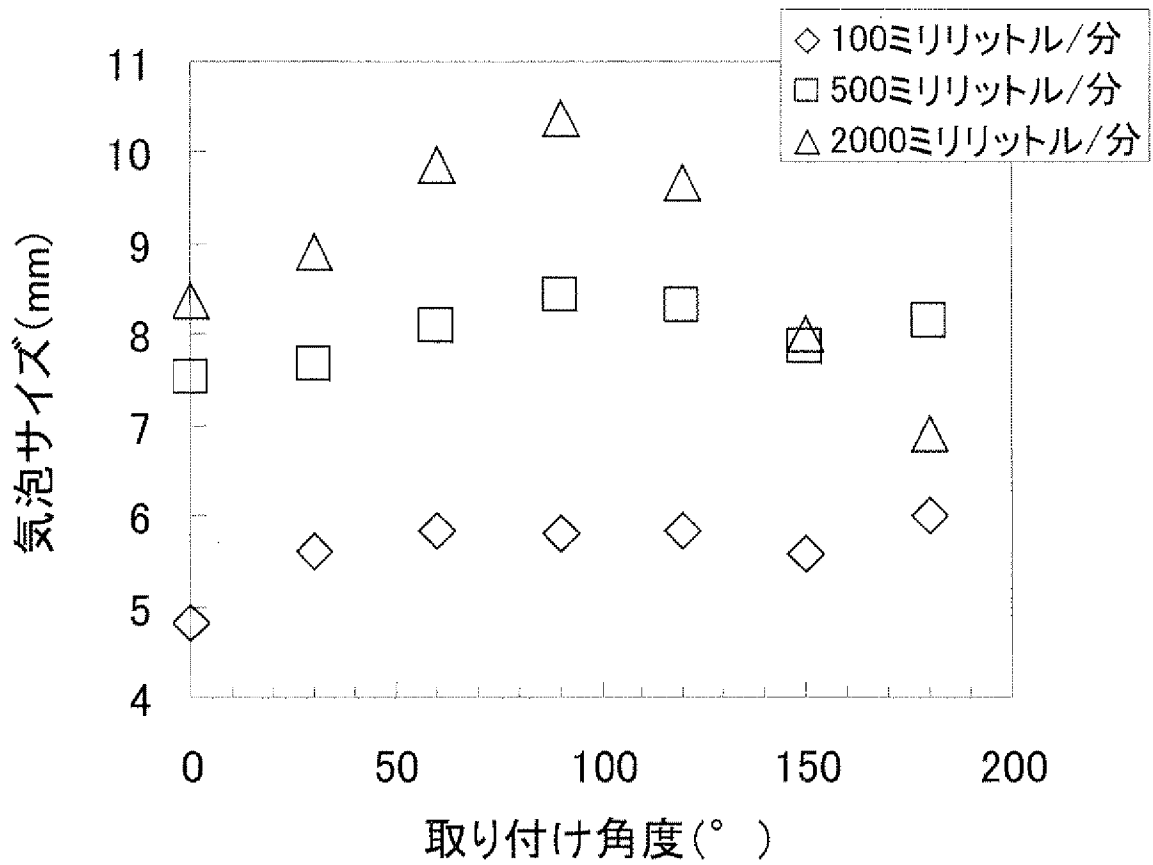
(b)



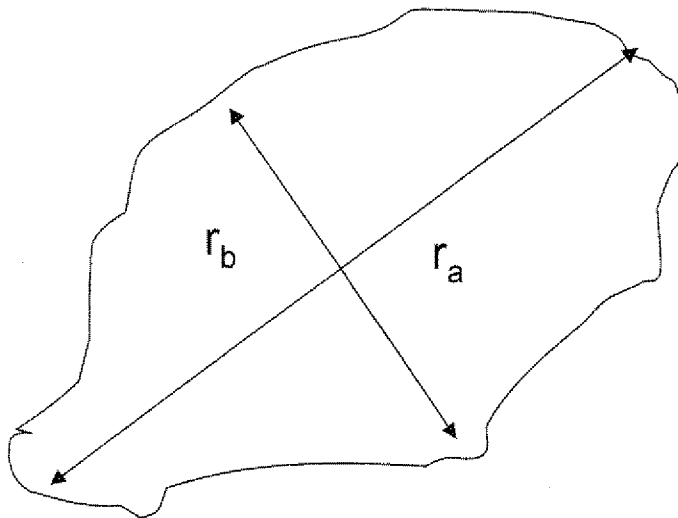
(c)



[図29]



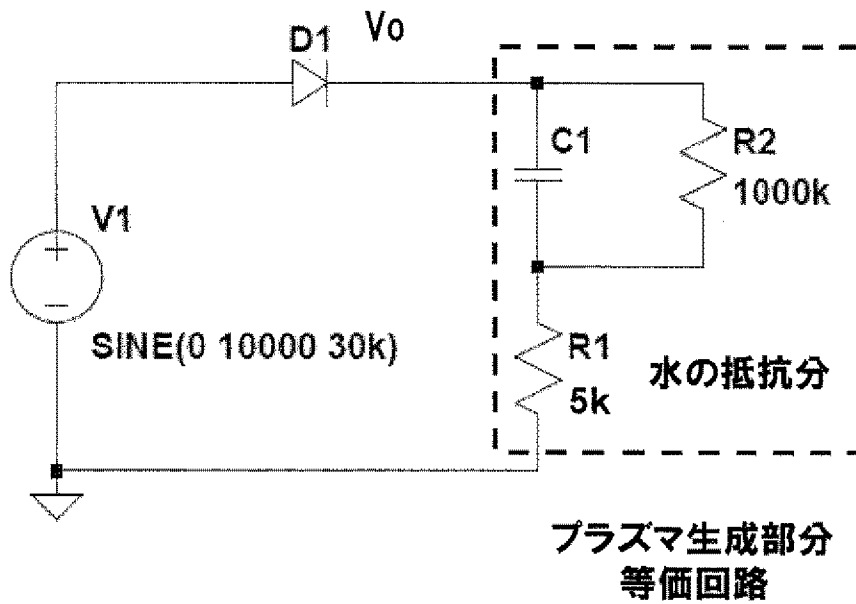
[図30]



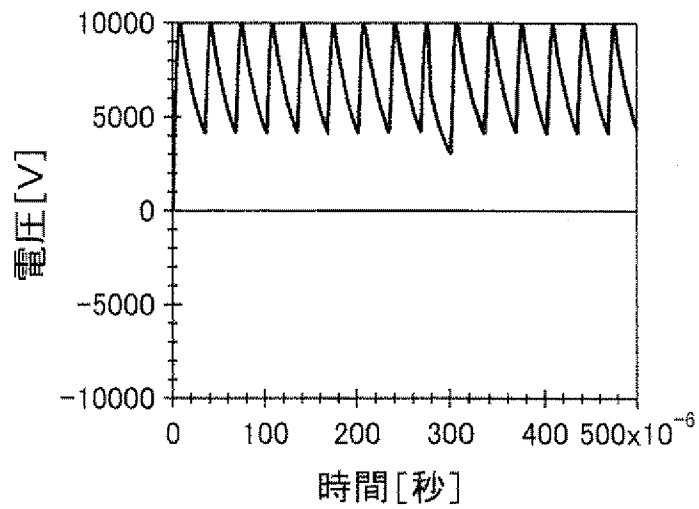
[図31]



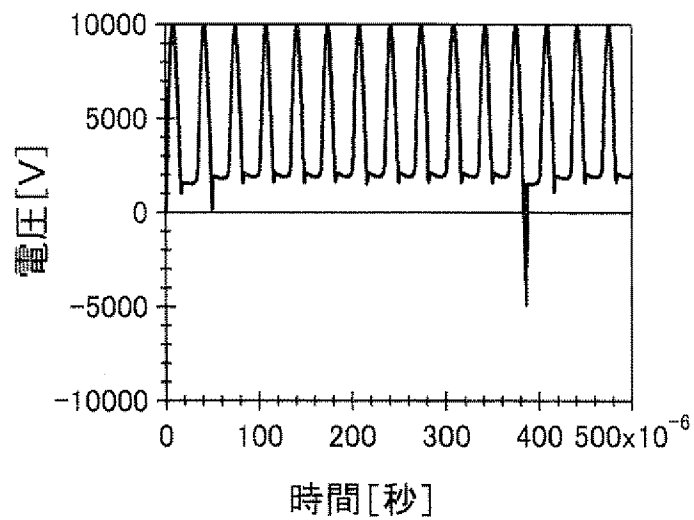
[図32]



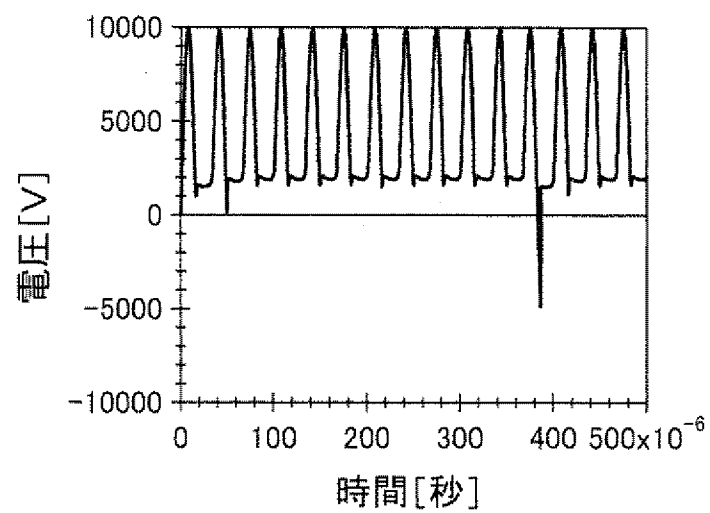
[図33]



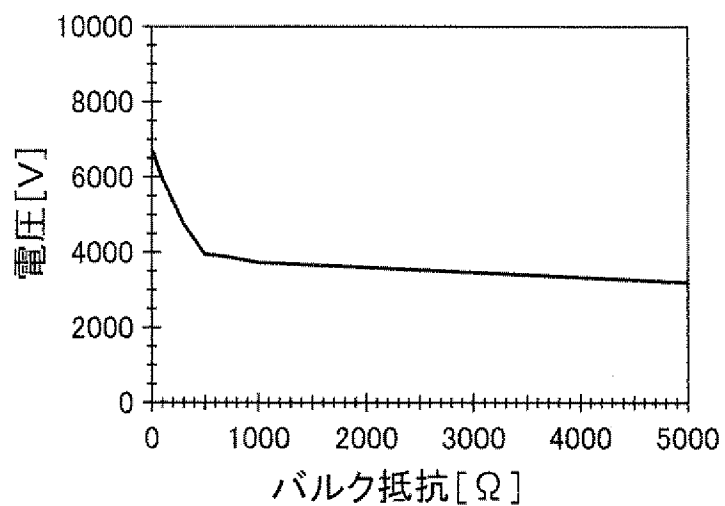
[図34]



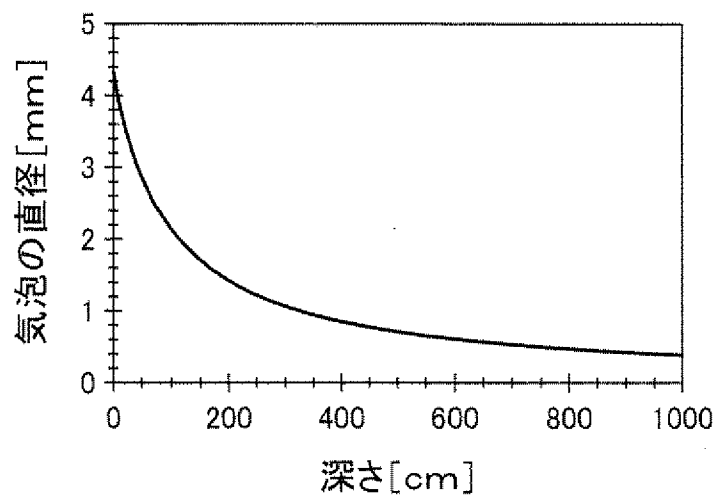
[図35]



[図36]



[図37]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/003143

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/48(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F1/48, B01J19/08, G01N21/73, H05H1/00-1/54

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2012 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2012 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2012 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP 2007-207540 A (Kurita Seisakusho Co., Ltd.), 16 August 2007 (16.08.2007), claims; paragraphs [0028] to [0031], [0047] to [0057]; fig. 1 to 6 (Family: none) | 1-12, 14-31, 33-35 |
| Y | | 13, 32 |
| Y | JP 2008-241293 A (Nagoya University), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; paragraphs [0009], [0038] & US 2008/0239312 A1 | 13, 32 |
| A | JP 2005-58887 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 10 March 2005 (10.03.2005), claims; paragraphs [0009] to [0012], [0019] to [0024], [0047]; fig. 1 (Family: none) | 1-35 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 July, 2012 (05.07.12)

Date of mailing of the international search report
31 July, 2012 (31.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

| | | |
|---|---|-----------------------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C02F1/48(2006.01)i | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C02F1/48, B01J19/08, G01N21/73, H05H1/00-1/54 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012年 | | |
| 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| X | JP 2007-207540 A (株式会社栗田製作所) 2007.08.16, 特許請求の 範囲、【0028】 - 【0031】、【0047】 - 【0057】、図 | 1-12, 14-31, 33-35 |
| Y | 1-6 (ファミリーなし) | 13, 32 |
| Y | JP 2008-241293 A (国立大学法人名古屋大学) 2008.10.09, 特許請 求の範囲、【0009】、【0038】 & US 2008/0239312 A1 | 13, 32 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 05.07.2012 | 国際調査報告の発送日 31.07.2012 | |
| 国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官 (権限のある職員) 馳平 裕美 電話番号 03-3581-1101 内線 3421 | 4D 5083 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|----------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求項の番号 |
| A | JP 2005-58887 A (三菱重工業株式会社) 2005.03.10, 特許請求の範囲、【0009】 - 【0012】、【0019】 - 【0024】、【0047】、図1 (ファミリーなし) | 1-35 |