

# 大気圧空気放電プラズマによるオゾン生成の観測

(電気情報工学分野) 山崎勉

## Observation of Ozone Production in Flowing Air Discharge Plasma at Atmospheric Pressure

(Faculty of Electrical Engineering and Information Science) Tsutomu YAMASAKI

### Abstract

In this report, experimental results on the electrical properties of atmospheric pressure glow discharge and the measurement of ozone density detected in the air flow from the glow plasma. Developed electrodes system composed of two stainless steel pipes set apart 0.3 mm in distance are excited by 60 Hz ac high voltage with air flowing through the pipes axially. Non-equilibrium plasma was generated between electrodes under the discharge condition, sustaining voltage of 200 V and discharge current 40 mA at air flow rate of 7.1 l/min. In the flowing air from the plasma, ozone molecules generated was detected and measured by ultra-violet light absorption method, which was estimated to be 0.1% of air at atmospheric pressure.

Key Words: atmospheric pressure glow, air discharge plasma, UV absorption, ozone production

大気圧グロー、空気放電プラズマ、紫外線吸収、オゾン生成

### 1. はじめに

大気圧非平衡プラズマは室温近くの低い気体温度と数万ケルビンの高い電子温度を示す電離気体で、その高い化学反応性は表面処理への応用が期待されている。プラズマ生成物の中で活性分子はその種類により異なった作用を示し、プラズマ生成に使用する気体種に深く関連する。

強い酸化力を示すオゾンは殺菌や水の浄化に使用されている。オゾンの製造にはコロナ放電、真空紫外線、低温プラズマや水の電気分解による方法が知られている。コロナ放電の電源には数 kV の高電圧、商用周波数から 10 kHz の低周波数交流が使用され、水の浄化のためオゾンナイザーとして古くから知られている[1]。近年、低温プラズマとして大気圧プラズマが注目され、物質の無機または有機を問わず固体の表面処理への応用が期待されている[2]。医療分野では傷表面の滅菌や殺菌[3]、食品表面や食品容器内の滅菌[4]など、各種の殺菌消毒には低

温プラズマが不可欠である[5]。

誘電体バリア放電を利用する場合、コロナ放電と同様の高電圧電源が使用された[1]。1kV程度の低電圧商用電源の使用を可能にする方法としてグロー放電の利用が考えられる。大気圧下で低温プラズマを発生するため、短い間隔に置いた金属管電極間に商用周波数の交流電圧を印加し冷却用に空気を流し非平衡プラズマを生成することを試みた。発生したプラズマ下流にオゾンを検出しその量を紫外線吸収法で測定したのでここに報告する。

### 2. 実験装置

バッシュェンの法則によると空気(鉄製平行平板電極)中では最小火花電圧330 Vとなり、その時の気体圧陸と電極間隔の積0.567 cm・Torr である[6]。大気圧放電の発生には短い電極間隔が要求され、大気圧(760 Torr)では7.5  $\mu\text{m}$  となるが、放

電開始電圧1 kVを許容して加工しやすいようにより大きな寸法を選定した。電極に二つの金属管を利用し、その内部を管軸方向に気体が行れる構造とした。

放電電極を図1に示す。石英ガラス管(内径1.4 mm)内で0.5~0.3 mmの間隔をおいてステンレス鋼製管電極(内径0.90 mm、外径1.26 mm)を設置し、その内部のみに気流があるように絶縁テープ(カプトン製)で固定した。一端は気体導入のため外径6.0 mmの黄銅管と接続した、(図の右側)。

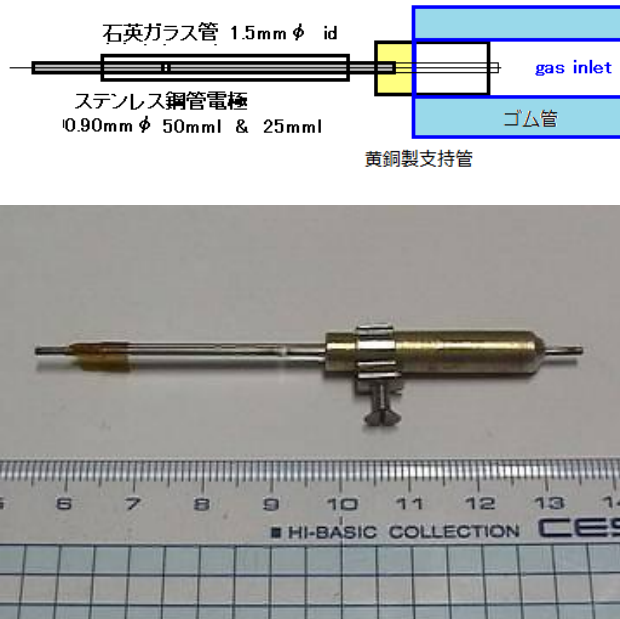


Fig.1 Electrode system

図 1 使用した電極の外観

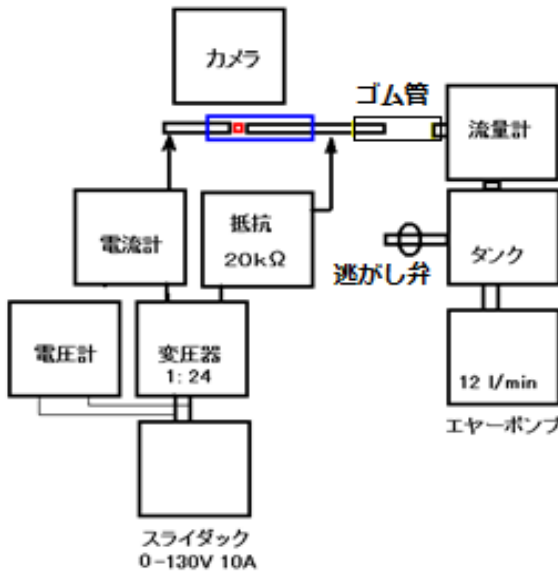


Fig.2 Experimental apparatus, high voltage power supply and air flow controller

図 2 実験装置

図2に示すように、100 V、60 Hzの商用電源に単巻変圧器を用いて可変電圧(0~130 V)とした後、昇圧変圧器に接続し24倍の大きさとした。20 k $\Omega$ の安定化抵抗と電流計(可動鉄片形)を通して放電電極に接続した。エアーポンプ(アズワン製NUP-2)から空気を送り0.4リッターのタンクに蓄え、流量計(堀場製とSEF-21A)を通して電極に空気を供給した。タンクに取り付けた逃がしバルブ開度により流量を7.5 l/min以下の範囲で調整した[7]。また、放電発光部をガラス管側面からデジタルカメラ(DINO D413T)で撮影記録した。

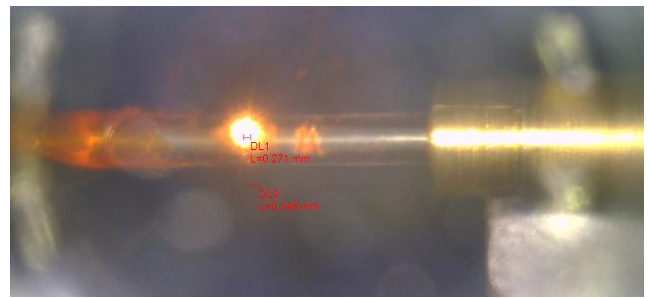


Fig.3 Picture of discharge

図 3 放電の様子

放電時の写真を図3に示す。空気導入用の黄銅管左端から5 mmの位置で二つのステンレス鋼管電極が対向し0.30 mmの間隙で固定され、その間隙で放電発光が観測された。放電電圧253 V、電流30 mA、気流7.2 l/minである。発光プラズマは金属電極間に限定された。ガラス管径が大きいため、管の中心軸付近にはほとんどプラズマ発光は見られなかった。

### 3. 結果と検討

#### 3.1 電気特性

電極間隔0.27 mm、空気流量7.1 l/minにおいて印加電圧を増すと電圧1.44 kVで電流が流れ放電を開始した。放電後の維持電圧は放電開始電圧より大きく低下し、放電電流50~10 mAの範囲で150~400 Vとなった。図3のように電極間のみで発光が観測され、下流ではオゾン臭が確認された。

図4に電圧と電流の関係を示す。縦軸に示す電流が増加すると放電維持電圧(横軸)は低下した。電流の増加とともにプラズマ内の電子密度が増加し導電率が上昇するため放電維持電圧は低下したと推定される。このような関係は前期グロー放電または低電流アーク放電でも観測されるが、低電流放電なので電極間に生成されたプラズマはほぼ非熱平衡状態、すなわち低温プ

ラズマであると推定される。

気体流量の影響についてみると、ある気体流量以上では気体流量が大きい方が電圧と電流ともに大きく、それ以下では流量が小さい方が電圧と電流は増加した。

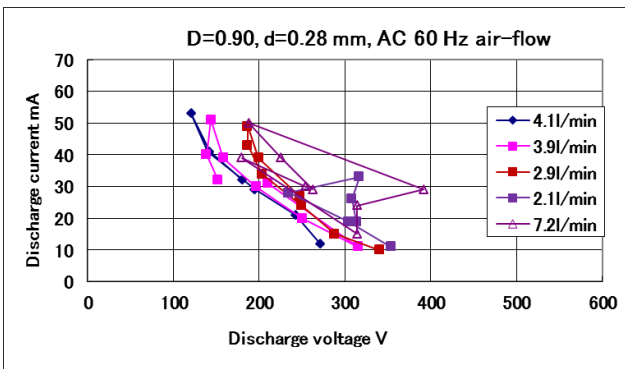
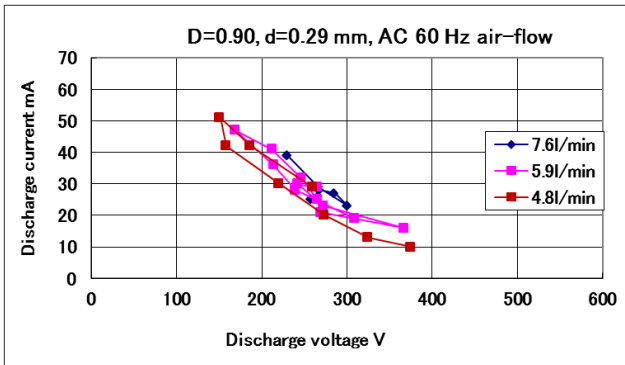


Fig.4 Discharge current as a function of sustaining voltage, upper for large air flow rate and lower small

図 4 放電維持電圧と電流の関係

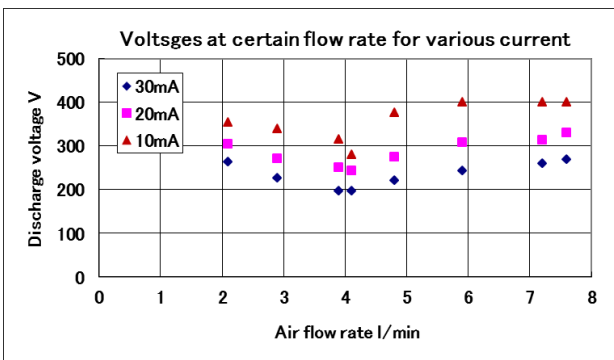


Fig.5 Discharge voltage as a function of air flow rate

図 5 放電維持電圧と空気流量の関係

図5に示す流量と維持電圧の関係は電流一定の条件下、流量の増加により電圧は低下し、約4.0 l/minの流量で最小電圧を示しその後電圧は増加した。小さい空気流量では放電空間の温度が高くなり電子の平均自由行程が長くなり電離衝突が減少するため電圧は高く現れた。流量が大きくなると流れによりもち

去られるプラズマ粒子損失が増加するため、一定電流を保つため電圧は増加したと考えられる。

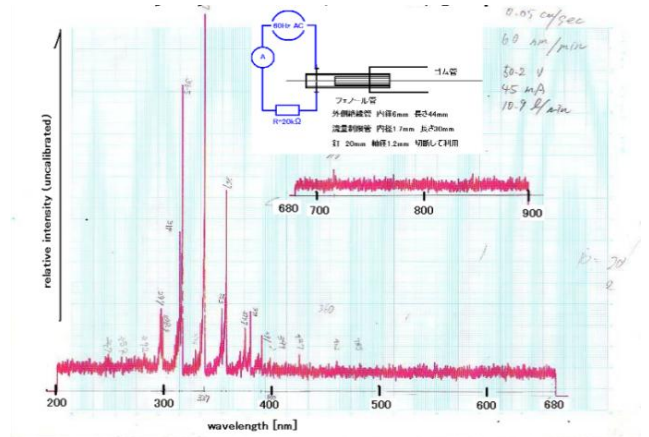


Fig.6 Spectral emission distribution of discharge plasma in atmospheric pressure air, between iron bar electrodes

図 6 鉄電極棒間の気中放電の発光スペクトル分布

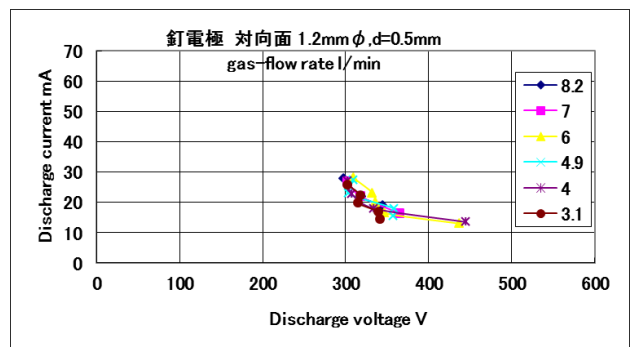


Fig.7 Current voltage characteristics of discharge with iron bar electrodes

図 7 分光測定に使用した釘電極の電圧電流特性

以下に示す電極系の発光分光により非熱平衡性について検討した。直径1.2 mm断面をもち、その面を平らにした2本の鉄釘(電極間隔0.5 mm)を内径4 mmのフェノール管の軸に垂直に対抗して挿入し、電極空間横方向から空気を流した(図6参照)。この電極系の放電電圧と電流の関係は図7に示されている。前述のステンレス鋼管電極系と比べ電極間隔が大きいため100 V程度放電維持電圧が高く現れている。

電流45 mA、電圧602 V、空気流量10.7 l/minの条件での発光スペクトル分布(下側200~700 nm, 上側680~900 nm)を(図6)に示す。300~400 nmの波長域に窒素分子帯(第二正帯)や窒素分子イオン(第一負帯)の分子スペクトルが強い発光として観測された。これらの発光帯は、10 eV近くの高エネルギー

ギー電子による励起衝突があることを示している。一方、図8に示す分子帯の回転スペクトル分布を解析したところ、回転温度はほぼ1,100 K(≒0.1 eV)あることが分った。以上の結果から非平衡プラズマが生成されていることが確認できる。

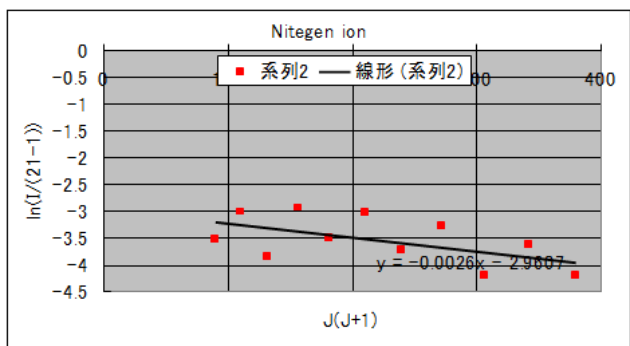
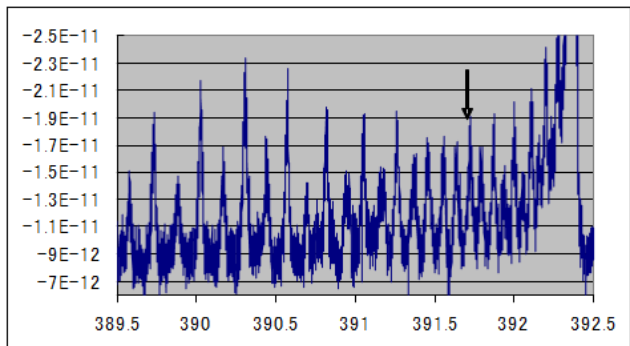


Fig.8 Band spectra of nitrogen molecule ion (upper), first negative 0-0, and obtained Boltzmann plot

図 8 窒素第一負帯の回転スペクトル分布(上)とボルツマンプロット 近似直線の傾きより回転温度は 1,100K

電極の動作可能時間についてみると、電極は放電開始から 5 時間経過すると図のようにステンレス鋼管電極間を覆うガラス管表面が黒化していた。これに伴い電極端の変色と摩耗が見られ、ガラス面の被覆物はスパッタリングによる金属またはその酸化物が堆積した結果と推定される。この電極状況で放電可能であった事と酸化力の強いオゾンが存在していた可能性を考えると、金属酸化物などの堆積と推定される。その後も数時間動作し続けることができた。

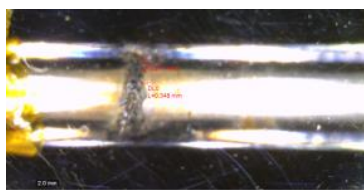


Fig.9 Electrode side view after 5 hours operation of glow

図 9 5 時間放電した後の電極

### 3. 2プラズマ生成物の測定

放電時に発光は電極間以外では 観測されず、プラズマ発光の噴出(ジェット)は観測されなかった。放電により空気低温プラズマが生成され、これに伴いオゾンが下流の空气中に検出された。その量の測定を行った。

オゾンは260 nm付近で最も強い吸収を示すことが知られている[8]。紫外線(UV)吸収法を利用してオゾン量測定を試みた。測定系の構成は光源として低気圧水銀ランプ(殺菌灯GL-6)を使用し、その発光を球面鏡(焦点距離25 cm 30×40 mm有効面)で集め、光線を被測定空間を通過させ、UV通過フィルタを通過してSiフォトダイオード(UV高感度タイプ E.O.Edmond UV005)に結像させた。到達したUV発光強度に比例した光起電力を測定した。その出力電圧はデジタルマルチメーター(ADC社7461A)で計測し、GPIB端子よりパソコン(富士通 FMV. Biblo MG50L)に記録した。データの取り込みには自動計測ソフト(サンライズ GPIBライブラリGPW32N)を利用し、VBAマクロによりデジタルマルチメーターの出力をEXCELシートに直接記録した。

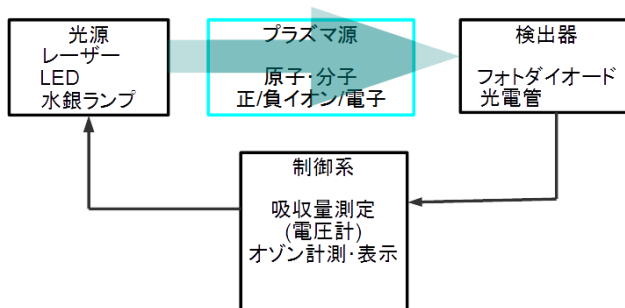


Fig.10 Diagram of UV absorption method

図 10 紫外線吸収法

吸収スペクトル線型がドブラー広がりによると仮定して以下の方法でオゾン密度を算出した[9]。被測定空間に入射する紫外線発光強度Iはオゾンが存在する空間(長さd)により吸収されその強度は次式で表される。

$$I_d = I(1 - e^{-\alpha d})$$

ここで吸収係数  $\alpha$  は次のように表される。

$$\alpha = A \frac{\lambda^2}{8\pi} \left( N_2 - N_1 \frac{g_2}{g_1} \right) G(\lambda)$$

吸収のスペクトル線形は  $G(\lambda)$  で表され[8]、ドブラー広がりを持つスペクトル分布とし、また吸収係数は波長依存性を持たないと仮定した。Aは遷移確率、g は統計重率でその上準位(添え

字 2) 下準位 (1)、 $N_1$  オゾン基底準位と励起準位の数密度、吸収の中心波長  $\lambda$  である。測定空間でオゾンの発光は観測されなかったので  $N_2=0$ 。

$$G(\lambda) \cong \sqrt{\frac{4\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\Delta\nu}, \text{ただし } \Delta\nu = \sqrt{\frac{8kT}{M}} \frac{1}{\lambda}$$

$\Delta\nu$  はドブラー広がり半値幅を表し、 $T$  は気体温度、 $M$  はオゾンの分子量。吸収後の発光強度と入射強度の比より吸収量が求まり、 $\alpha d$  よりオゾン密度が推定できる。吸収波長のピークを水銀波長 253.6517 nm とし、 $g_2A=540$ .Hz、 $g_1=1$ 、 $k$  をボルツマン定数、気体温度  $T=300$  K、 $M=48.0$  g/mol とした。ここで  $g_2A$  の値は、0.007 cm の空間が大気圧オゾンで満たされているとき 255 nm の紫外線の 60 % が吸収されその吸収係数が  $150 \text{ cm}^{-1}$  とされたことから算出した [7]。

$$N_1 = \frac{\frac{1}{d} \ln(1 - \frac{I_d}{I})}{A \frac{\lambda^3 g_2}{8\pi g_1} \sqrt{\frac{M}{2\pi kT}}}$$

空気中のオゾン以外の気体分子による吸収についてみると、酸素分子は 240 nm より短波長で光解離しオゾン生成に寄与していることが知られ、窒素分子これよりはるかに短い 125 nm 以下でないと吸収はない [8]。他の分子についても 255 nm 付近での吸収がないことから、測定で得られる吸収はオゾンによる可能性が最も高いことが確かめられる。

使用した検出器 (Si フォトダイオード) は紫外から広い波長域で感度を持つため周辺の可視光や近赤外線など不要なスペクトル線による光起電力を排除するため検出器前に UV 通過フィルタ (TECHSPEC 干渉フィルタ) を置いた。

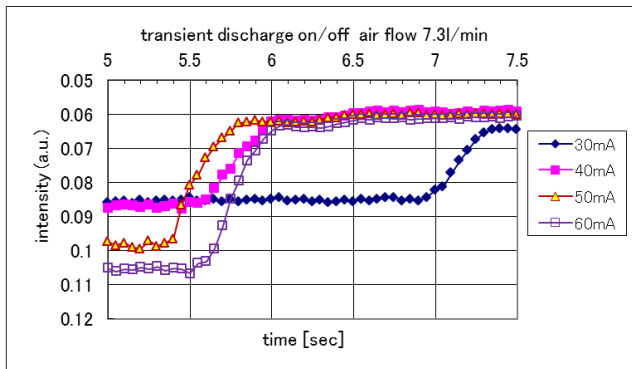


Fig.11 UV emission intensity, absorption due to ozone reduces and intensity increased after discharge extinction

図 11 放電の遮断による光起電力の増加

紫外線吸収量の測定例を図11に示す。大気圧空気放電の下

流を光源からの紫外線が通過すると生成されたオゾンにより紫外線の一部は吸収され、検出器への入射光強度は減少し光起電力は低い値を示した。放電電流が大きい方が吸収量は大きく、検出される発光強度は低く現れた。放電電源を5.5秒付近で遮断したとき (30 mA の場合は7.0秒)、検出される発光強度は増加し電流に無関係のほぼ一定値0.06になった。図11はその変化の様子を時刻の関数として表している。ほぼ0.4秒で吸収はなくなり、空間のオゾンは消滅したことを示している。

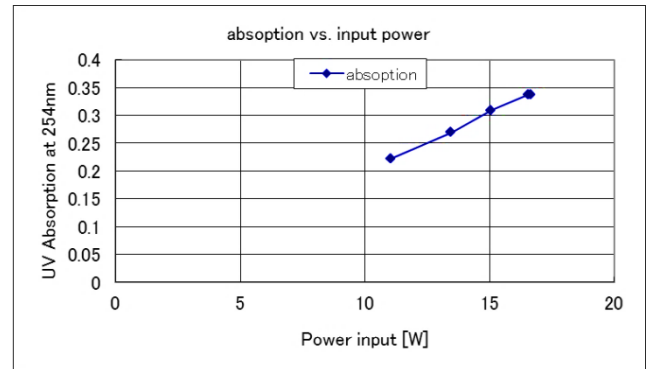


Fig.12 Absorption increases with increasing input power

図 12 放電電気入力と収量の関係

気体流量 7.3 l/min、電極下流端出口から 10 mm 以内の空間で測定した。発光強度より吸収量を算出した結果を図12に示す。放電電流を変えプラズマへの電気入力 (電圧と電流の積) が増すと吸収量は直線的に増加した。電気入力の計算に使用した放電電圧と電流の関係を図13に示す。電流の増加とともに電圧は低下したが、電流増加割合の方が電圧減少割合より大きいため電気入力は大きくなった。

吸収量 0.30 でオゾンが分布する空間領域幅  $d=5$  mm と仮定するとオゾン密度は大気圧空気中に 1 % 程度含まれていると推定した。

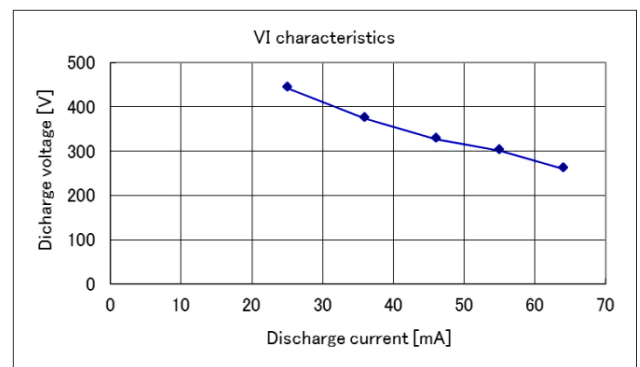


Fig.13 Current voltage characteristics corresponding to figure 12

図 13 オゾン測定時の電圧電流特性

#### 4. まとめ

0.3 mmの間隔で設置した内径0.9 mmの2つのステンレス鋼管で構成した電極を用い、大気圧下で管内に空気を軸方向に流し、電極間に60 Hz 数百Vの交流電圧印加をして低電流放電を行った。放電の電圧と電流の関係は負抵抗特性を示した。スパッタリング等によりガラス管面は遮光され易かったため、ほぼ同様の放電特性を示す電極系により生成したプラズマの発光分光測定により低温プラズマが生成されていることを確認した。発生した低温プラズマを通過し、その下流に発生したオゾン量を紫外線吸収法で測定した。15 Wの電気入力で大気中に0.1%のオゾンが生成されたことが分った。

課題として、放電時の電圧や電流の波形を観測して放電様式がグロー放電であることを堪忍する。さらに非熱平衡状態の確認のため、線強度比法を利用した電子温度の測定や分子回転振動スペクトルを分光測定し、気体温度とほぼ等しいと考えられる分子回転温度を求めることが必要である。また、プラズマから放出される粒子種の検討、窒素分子イオンの有無や紫外線の放出など実験的に確認し、表面処理に作用する粒子種、その機構について明らかにすることも今後の課題として重要である。

#### 参考文献

- [1] 電気学会;放電ハンドブック (オーム社 昭和53年)
- [2] Vi Hong et al; Thin Solid Films548,(2013) 470-474
- [3] G. Wattieaux et al; Spectrochimica Acta Part B89 (2013) 66-76; Nasruddin et al; Clinical Plasma Medicine (2014)
- [4] Nrusimha Nath isra et al; Journal of Bioscience and Bioengineering 118 (2014) 177-182
- [5] Dinesh D Jayasena aet al; Food Microbiology 46 (2015) 51-57
- [6] 山本賢二・奥田孝美 訳 エンゲル(改訂)電離気体 (コロナ社 昭和52年)
- [7]山崎勉, 呉高専研究報告 vol.76 (2014)
- [8] G.Herzberg; "Spectra of diatomic molecules" (Van Nostrand Reinhold Company 1950)
- [9] JT Verdeyen; "Laser electronics" Prentice-Hall Inc 1981

(平成27年4月15日 受付)