

# 大気圧純酸素バリア放電下の酸素原子およびオゾンの挙動に及ぼす 放電形態の影響

Effect of Discharge Form on the Behavior of Atomic Oxygen and Ozone under  
Atmospheric Pressure Pure Oxygen Discharge

○中川雄介、川北拓弥、朽久保文嘉

東京都立大学 システムデザイン研究科 電子情報システム工学域

## 論文要旨

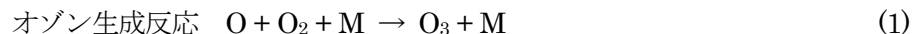
放電式オゾン発生装置の解析において、放電場における O 原子及びオゾンの挙動は非常に重要である。従来、純酸素放電場における O 原子及びオゾンの密度計測は困難であったが、本研究ではレーザー誘起蛍光法により O 原子とオゾン密度の同時計測を実現した。針対球電極の純酸素放電において、O 原子密度及びオゾン密度の時間変化を観測した。その結果、高電界領域ではオゾン密度が 30  $\mu\text{s}$  程度で生成された後、100  $\mu\text{s}$  程度の時間で分解される様子が観測された。

To clarify the chemical process in the afterglow period in the short-gapped ozone generator, we measured the density of atomic oxygen by Two-photon Absorption Laser Induced Fluorescence (TALIF) method. The densities of atomic oxygen and ozone were estimated simultaneously in the needle-to-sphere electrode configuration. The ozone density near the needle increased within 30  $\mu\text{s}$ , thereafter it decreased within 100  $\mu\text{s}$ .

キーワード : A36 生成効率, A35 装置開発, 分光計測

## 1. はじめに

大気圧以上の高圧力下における放電プラズマはオゾン発生の有効な手段である[1]。近年のオゾン発生器においては、極短ギャップ放電で高エネルギー電子を増加させたオゾン発生器が開発され[2,3]、高濃度・高効率のオゾン発生が実現されている。一方、オゾン生成効率を議論するためには、



を支配する O 原子の挙動を知ることが不可欠である。O 原子密度の時間変化観測には二光子励起レーザー誘起蛍光法(Two-photon absorption laser-induced fluorescence: TALIF)が有効であるが[4-6]、高圧力下の純酸素放電ではオゾンによる TALIF の擾乱信号が存在し、O 原子の挙動を観測することは困難であった。我々は TALIF におけるオゾンと O 原子の信号の励起レーザー光強度依存性が異なることに着目し、オゾン信号と O 原子信号の分離を実現した[7]。球対球の準平等電界における大気圧純酸素バリア放電では、O 原子が単調減少する一方で、オゾンが数十 $\mu\text{s}$  で生成されて以降定常となることが観測された。一方、より強い電界強度の放電場における O 原子及びオゾンの生成・減衰過程の観測は、オゾン発生効率向上を検討するうえで重要である。本報告では、針対平板の不平等電界における O 原子及びオゾンの挙動の空間位置依存性を調べることで、電界強度が両者の挙動に及ぼす影響を解析した。

## 2. 実験方法

### 2. 1 二光子励起レーザー誘起蛍光法

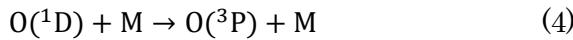
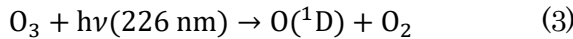
基底状態 O 原子 ( $2p^3P$ ) の TALIF に関するエネルギー準位図を図 1 に示す。基底 O 原子に対し 226 nm のレーザー光を照射して二光子吸収過程で  $3p^3P$  準位に励起し、 $3s^3S$  準位に脱励起する際の蛍光 (波長 845 nm) を観測する。観測する蛍光強度  $I_{LIF}$  は、励起レーザー光強度  $I$  と基底 O 原子密度  $n_0$  を用いて

$$I_{LIF} = C_{LIF} \cdot n_0 \cdot I^2 \quad (2)$$

と書けるため、観測蛍光強度から O 原子の相対密度を推定できる ( $C_{LIF}$  は実験系に依存する比例定数)。

## 2. 2 オゾン干渉による TALIF 信号

オゾン存在下に高強度のレーザーが入射すると、下記のようにオゾン光解離を経て基底 O 原子が生成される。



上記の反応は 3 ns 以内で生じるため[8]、オゾン光解離で生成された基底 O 原子が同一レーザーパルス内で TALIF 計測される (オゾン干渉)。これは原理的に放電由来の O 原子と区別できないため、オゾン濃度の高い放電下ではオゾン干渉の正確な補正が必要となる。我々は放電由来の O 原子とオゾン干渉で生成される O 原子とで、TALIF 信号強度のレーザー光強度依存性が異なる点に着目した。レーザー照射前の放電場における O 原子密度  $n_0$ 、オゾン密度  $n_z$  とすると、TALIF 信号は

$$I_{LIF} = k_0 \cdot n_0 \cdot I^2 + k_z \cdot n_z \cdot I^3 \quad (5)$$

$$\Rightarrow I_{LIF}/I^2 = k_0 \cdot n_0 + k_z \cdot n_z \cdot I \quad (6)$$

となり、 $I_{LIF}/I^2$  は  $I$  に対して線形となる。よって励起レーザー光強度を変化させて実験を行い、 $I_{TALIF}/I^2$  グラフを線形近似すると、切片が O 原子密度に、傾きがオゾン密度に比例する (図 2)。これを利用すれば、放電由来の O 原子密度と同時に、従来測定困難だった放電場における局所オゾン密度を測定することができる。

## 2. 3 実験装置

実験系概略を図 3 に示す。チャンバ内に配置した一対の電極に対し、パルス高電圧を印可してプラズマを生成した。高電圧電極は外径 0.8 mm のステンレスノズルとした。接地電極は外径 20 mm、厚さ 0.4 mm のホウケイ酸ガラス半球内面に塗布した導電塗料であり、チャンバ内には  $O_2$  を 2.0 L/min で流通した。電極間ギャップ長は 1.1 mm とした。電圧電流波形及び放電発光写真を図 4 に示す。452 nm のパルス色素レーザー (Lambda Physik, SCANmate) を第二高調波発生 (second harmonics generation: SHG) により波長 226 nm に変換し、円筒レンズを用いて放電部に集光した。励起波長は  $2p^3P, J=2$  の励起に対応する波長を用いた。TALIF で発する蛍光は励起レーザーと直交する方向に配した石英窓から観測し

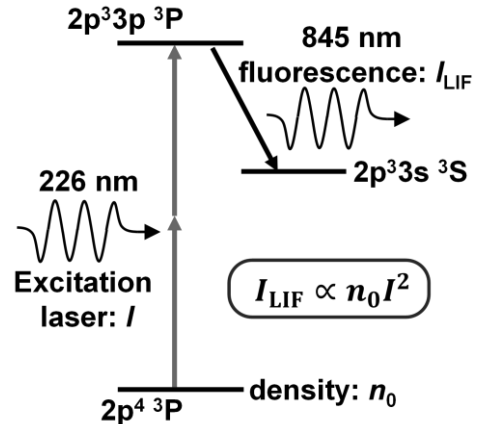


図 1. O 原子 TALIF のエネルギー準位図

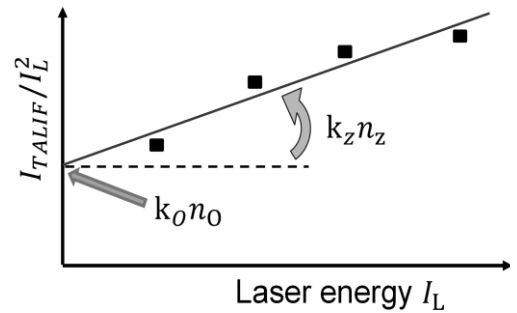


図 2. オゾン干渉の分離方法

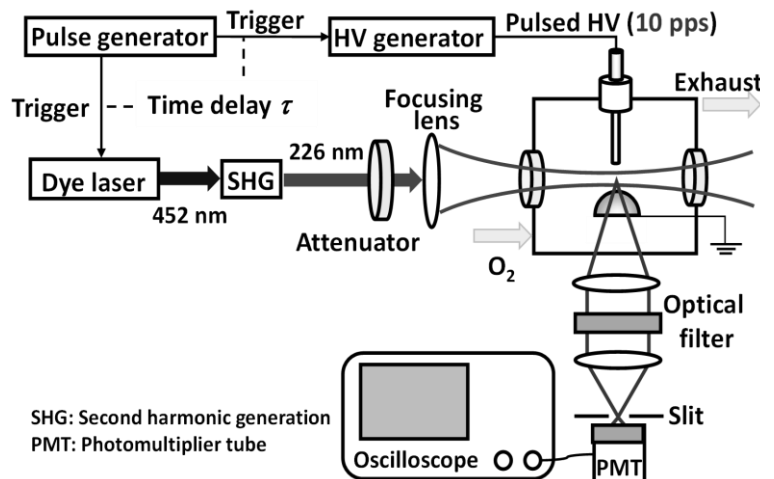


図 3. TALIF 計測の実験系概略

た。波長  $840\text{ nm} \pm 6\text{ nm}$  の蛍光をバンドパスフィルタ (Semrock, FF01-840/12-25) で抽出し、光電子増倍管 (Hamamatsu, R13456) で観測した。高電圧印可とレーザー発振との間の時間間隔  $\tau$  をパルス発生器 (Stanford Research Systems, DG535) で制御し、 $\tau$  を変化させることで、放電後の O 原子相対密度の時間変化を測定した。観測位置は針電極から  $0.05\text{ mm}$  及び球電極から  $0.1\text{ mm}$  の位置とした。

### 3. 結果と考察

#### 3. 1 O 原子およびオゾン密度の時間変化

放電由来 O 原子及びオゾンの挙動を正しく評価するため、2.2 節の手法を用いてオゾン干渉の分離補正を行った。球電極近傍の放電後  $6, 10, 20, 50, 100\text{ }\mu\text{s}$  における  $I-I_{\text{TALIF}}/I^2$  グラフを図 5 に示す。放電後の時間経過に伴い切片が減少し、傾きが増大していることが分かる。これは O 原子密度が減少しオゾン密度が増加していることを意味しており、定性的に妥当な挙動と言える。

オゾン干渉の分離補正により得られた O 原子密度及びオゾン密度の時間変化を図 6, 7 に示す。ここで図 6 は針電極近傍、図 7 は球電極近傍の測定結果である。O 原子密度は Xe の TALIF で校正し、オゾン密度は既知濃度のオゾンガスをリアクタに流通した際の TALIF 信号で校正した (各粒子密度は観測領域  $1.8\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 10\text{ }\mu\text{m}$  内の平均密度であり、放電フィラメント内の密度ではないことに注意が必要)。図 6, 7 より、針電極近傍において、球電極近傍の 3 倍以上の O 原子が放電で生成されることが分かる。一方、オゾンの挙動については測定位置により大きく異なる。針電極近傍では放電後  $30\text{ }\mu\text{s}$  程度かけてオゾンが生成された後、急速にオゾンが減少し、放電後  $100\text{ }\mu\text{s}$  ではほぼオゾンがなくなっている。これに対し、球電極近傍では放電後  $30\text{ }\mu\text{s}$  程度でオゾンが生成された後、オゾン密度は一定値で推移している。これは、観測位置によって放電場の温度が異なることに起因すると考えられる。加湿空気中のパルス放電において、高電界領域では放電場の局所温度は  $1000\text{ K}$  程度に達する一方、低電界領域では放電場温度が  $500\text{ K}$  程度までしか上昇しないという報告がある [9]。オゾンの熱分解速度はガス温度に強

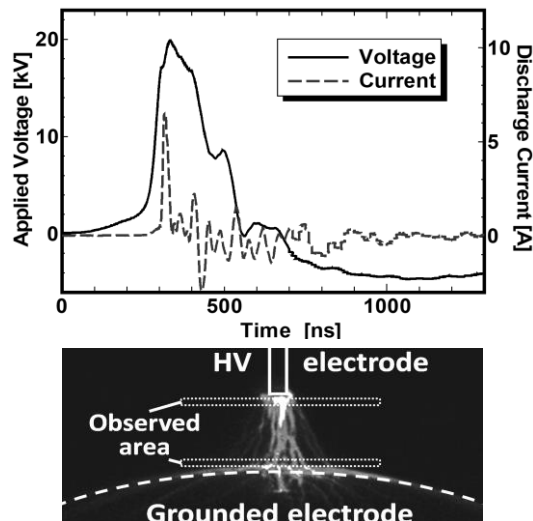


図 4. 電圧電流波形(上) 及び発光写真(下)

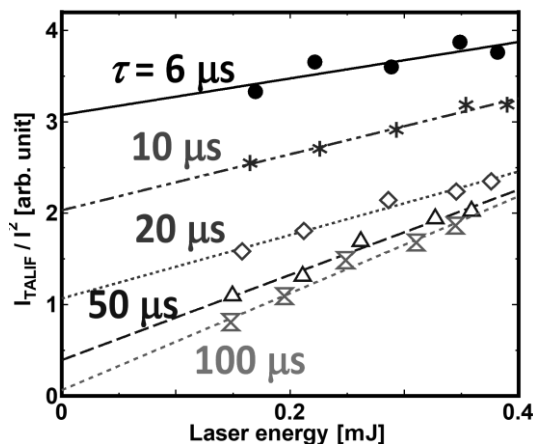


図 5. レーザー光強度に対する  $I_{\text{TALIF}}/I^2$

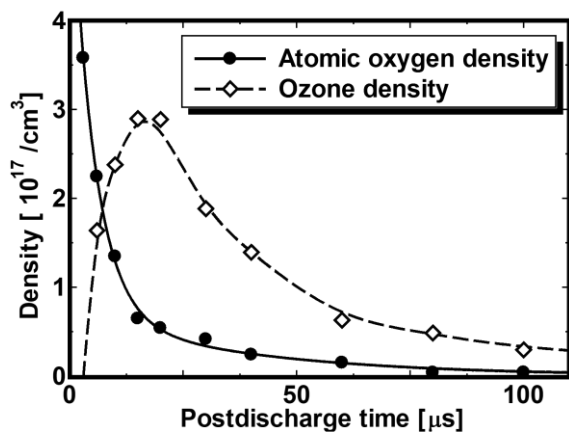


図 6. 針近傍における O 原子および  $\text{O}_3$  の時間変化

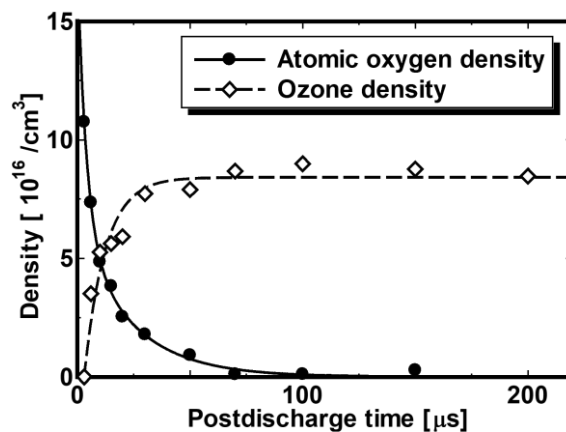


図 7. 球近傍における O 原子及び  $\text{O}_3$  の時間変化

表 1. O 原子およびオゾンの増減に関する主要な化学反応

	Reactions	Rate coefficients	Reference
R1	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	$5.51 \times 10^{-34} \times (T/298)^{-2.6}$	[10]
R2	$O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$5.21 \times 10^{-35} \times \exp(7.48 / RT)$	[10]
R3	$O_3 + M \rightarrow O + O_2$	$7.16 \times 10^{-10} \times \exp(-93.12 / RT)$	[10]
R4	$O + O_3 \rightarrow 2O_2$	$8.0 \times 10^{-12} \times \exp(-17.13 / RT)$	[10]

く依存するため、針電極近傍の高電界領域ではオゾン分解が顕著に生じる一方、球電極近傍の低電界領域ではオゾン分解が遅く、飽和値で定常となっている可能性が考えられる。

O 原子とオゾンの増減に関する主要な化学反応を表 1 に示す。表 1 の反応を考慮して、O 原子およびオゾンの密度の時間変化をレート方程式から数値解析した (ガス温度は時間変化せず一定とした)。しかし、初期 O 原子密度とガス温度のどのような組み合わせでも、図 6 のオゾン挙動は再現できなかった。このことから、放電後の温度上昇がオゾン減衰に寄与している可能性がある。放電直後の低温局面でオゾンが生成された後、時間経過でガス温度が上昇してオゾン熱分解が支配的となれば、図 6 のオゾン挙動の説明がつく。ただし、非加湿ガスにおける放電場の温度上昇は、加湿ガスに比べて遥かに遅く ms オーダと推定されるため[9]、図 6 の時間スケールと整合しない。よって図 6 の結果を定量的に解析するためには、温度上昇以外のオゾン減衰要因も検討する必要がある。

#### 4. まとめ

純酸素放電における O 原子とオゾンの挙動を解析するため、TALIF により各粒子密度の時間変化を測定した。放電由来の O 原子とオゾン干渉とで TALIF 信号の励起光強度依存性が異なる点に着目し、放電場における O 原子とオゾンの密度の精密測定を実現した。測定の結果、針対球のパルスバリア放電において、高電圧針近傍では接地球近傍の 3 倍以上の O 原子が生成されていた。また、オゾンの挙動は観測位置によって大きく異なり、球近傍ではオゾン密度が一定値に飽和した一方、針近傍では放電後 30  $\mu$ s 以降でオゾン密度が急激に減少し、100  $\mu$ s でゼロに漸近した。

#### 謝辞

本研究は JSPS 科研費 17H06987 および 19K14968 の助成を受けたものです。

#### 参考文献

- [1] B. Eliasson, M. Hirth and U. Kogelschatz, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. **20**, 1421 (1987)
- [2] 特許第 3545257 号
- [3] J. Kitayama and M. Kuzumoto, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. **30**, 2453 (1997)
- [4] W. K. Bischel, B. E. Perry and D. R. Crosley, *Chem. Phys. Lett.*, Vol. **82**, 85 (1981)
- [5] R. Ono, Y. Yamashita, K. Takezawa and T. Oda, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. **38**, 2812 (2005)
- [6] C. E. Moore, *CRC Series in Evaluated Data in Atomic Physics*, 339. (1993)
- [7] Y. Nakagawa *et al*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. **53**, 135201 (2020)
- [8] J. Shi and J. R. Barker, *Int. J. Chem. Kinet.*, Vol. **22**, 1283 (1990)
- [9] R. Ono, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. **51**, 245202 (2018)
- [10] J. A. Manion *et al*, NIST Chemical Kinetics Database, NIST, 20899-8320