

UV パルスレーザーによるオゾン光解離を利用した気相 AOP のための基礎検討 Preliminary Study for Gas-phase AOP using Ozone Photodissociation by UV-pulsed Laser

○中川雄介、大柿慈温、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

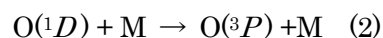
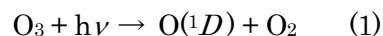
放電で生成される O 原子は高い酸化力を持つが、寿命が短く無効消費が多いという欠点がある。我々は、オゾンを処理対象近傍に輸送した後に UV 光で光解離させて O 原子を生成するという 2 段階過程による、効率的な強酸化場の形成を提案している。濃度 $3.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ の O_3 ガスに波長 266 nm, パルス幅 5 ns, エネルギー 0.28 mJ の UV パルスレーザーを照射し、光解離で生じた O 原子を TALIF により計測した。その結果、O 原子密度は $1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 程度となり、集光点の O_3 の 30% 以上の O 原子密度が得られた。

Atomic Oxygen has high oxidizability, whereas it has low effective flux due to short lifetime. We propose an in-situ production of atomic oxygen by UV photo-dissociation of ozone after transporting ozone to vicinity of the target. By irradiating 266-nm UV pulsed laser with 5-ns duration and 0.28-mJ energy, the produced O density after the photo-dissociation of ozone was measured by TALIF technique to be $1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, which corresponded to over 30% of the ozone density at the focal point of 266-nm laser.

キーワード : A-38 装置設計、 D-27 紫外線、 D-3 オゾン分解

1. はじめに

オゾン O_3 は酸素を原料とした放電で容易に生成でき、室温大気で数時間程度の長い寿命を持つ。一方、O 原子に比べて酸化力が弱いため、処理対象が限定されるという欠点がある。これに対し O 原子は、 O_3 では処理困難な対象を酸化できるが、大気中粒子との衝突で容易に失活するため寿命が短く、有効作用量が少ないという課題がある。そこで本研究では、 O_3 の光解離を利用して、処理対象表面で O 原子を生成する。 O_3 に紫外(UV)光を照射すると、下式のように基底 O 原子 $\text{O}(^3P)$ と O_2 に解離する事が知られている[1]。



我々はこれに着目し、処理対象近傍での O 原子生成による気相の促進酸化処理(Advanced Oxidation Process: AOP) を提案している(図 1)。放電プラズマで生成した長寿命の O_3 を処理対象近傍まで輸送し、UV 光で O_3 を光解離させる。これにより処理対象近傍の任意の位置で O 原子を生成でき、効率的な酸化処理が可能となる。本手法では UV 光の照射領域でのみラジカルが生成されるため、反応場の空間パターンを光路により自在に制御可能である。一方、 O_3 の光解離による O 原子生成効率は未解明であり、現状では反応場設計への理論的アプローチが困難である。そこで本手法の基礎検

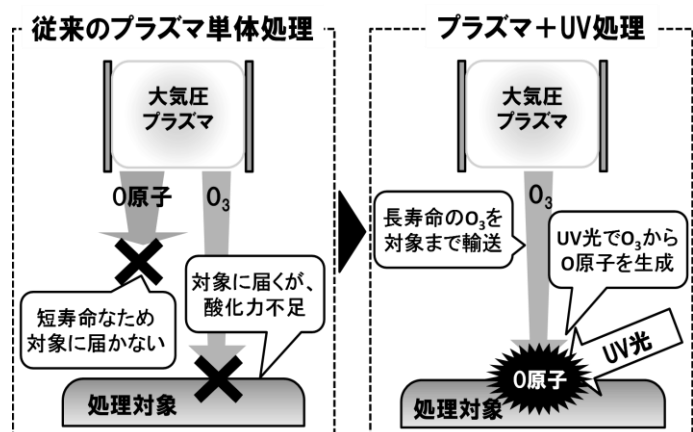


図 1. プラズマ+UV による処理対象近傍での O 原子生成

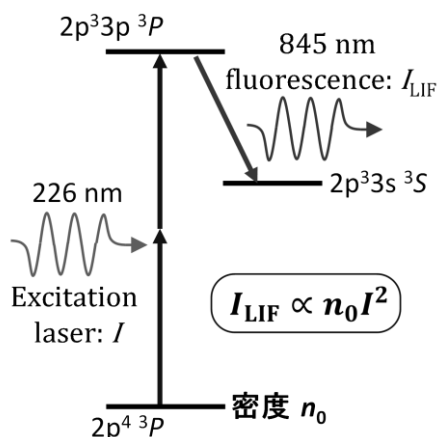


図 2. O-TALIF のエネルギー準位図

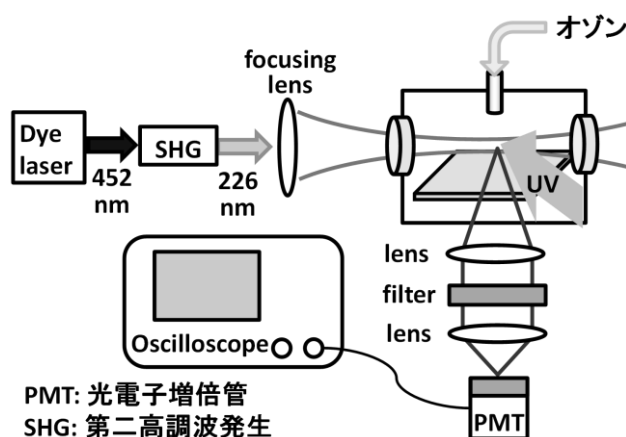


図 3. O 原子密度測定システム概要

討として、レーザー分光法を用いて O 原子の挙動を定量的に解析した。

2. 実験方法

2. 1 O 原子測定方法

プラズマ酸化反応を支配する O 原子は基底状態($2p^4 \ ^3P$)であるため、発光分光では観測できない。また、寿命が大気圧下で $100 \mu\text{s}$ 以下と極めて短いため[2]、捕集分析も困難である。このような場合、レーザーを用いた能動分光計測が有効である。本研究では、高い S/N 比と空間分解能を得られる測定法として、二光子励起レーザー誘起蛍光法(Two-photon absorption laser-induced fluorescence: TALIF)を利用した。O 原子の TALIF に関するエネルギー準位を図 2 に示す。波長 226 nm のレーザー光を用いて基底 O 原子を $2p^3 3p^3 P$ に励起し、そこから $2p^3 3s^3 S$ 準位に脱励起する際の 845 nm の蛍光を観測する。このとき蛍光強度 I_{LIF} 、基底 O 原子密度 n_0 、およびレーザー光強度 I_L の間には

$$I_{\text{LIF}} = k_0 \cdot n_0 \cdot I_L^2 \quad (3)$$

の関係があるため、式(3)を用いて n_0 を推定できる(k_0 は比例係数)。

O 原子の絶対密度校正においては、O 原子と類似のエネルギー準位を持つ Xe の標準ガスで TALIF を行い、O 原子密度を校正した[5]。

2. 2 O 原子測定システム

実験装置概略を図 3 に示す。O₃ を流通した $10 \times 10 \times 40 \text{ mm}^3$ のセル型石英リアクタに UV 光を照射し、O₃ の光解離により O 原子を生成した。生成された O 原子は、452 nm 色素レーザー(Scanmate 2C400, Lambda Physik)の第二高調波(Second harmonics generation: SHG)により発振した 226 nm のレーザー光で励起し、TALIF で生じる 845 nm の蛍光を光電子増倍管(Photomultiplier tube: PMT, R13456, 浜松ホトニクス)で観測した。TALIF の測定感度を増大させるため、226 nm レーザーは焦点距離 200 mm の円筒レンズを用いて鉛直方向に集光した。リアクタに導入する O₃ ガスは、直径 20 mm、内径 17 mm のホウケイ酸ガラス管と、直径 12 mm のステンレス棒電極とで構成された同軸円筒リアクタ内のバリア放電で生成した。O₃ 濃度 $3.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ に調整した O₃/O₂ 混合ガスを流量 2.0 SLM でリアクタに導入した。

2. 3 O₃ 解離用 UV パルスレーザーシステム

オゾン解離用 UV 光源として、UV パルスレーザーシステムを構築した。O₃ は 200~300 nm の広い波長範囲でおよそ $10^{-18} \sim 10^{-17} \text{ cm}^2$ 程度の高い吸収係数を持つため[3, 4]、光解離用光源の波長として 266 nm を採用した。構築した UV パルスレーザーシステムを図 4 に示す。波長 532 nm、最大パルスエネルギー 2.3

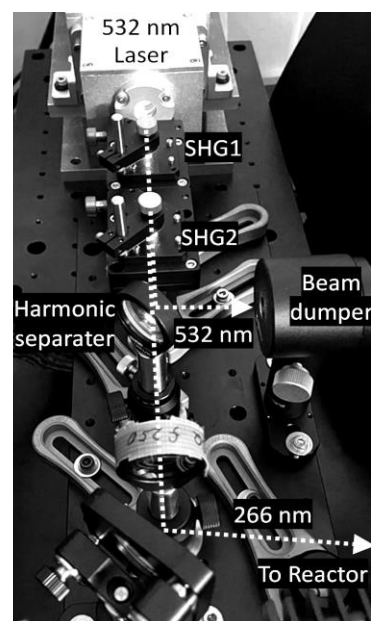


図 4. 光解離用パルスレーザー

mJ、パルス時間幅 5 ns、繰返し周波数 10 Hz のパルスレーザー(DPS-532-A, CNI laser)から発振したレーザー光を、BBO 結晶による SHG で 266 nm に変換し、ハーモニックセパレータ(#11-548, Edmund)で 266 nm 光のみ抽出した後、焦点距離 250 mm の球面レンズでリアクタ中央に集光させた。266 nm 光源は手動ステージ上に構築し、TALIF 測定用 226 nm レーザー光と O₃ 解離用の 266 nm レーザー光との鉛直方向距離および発振遅延時間をそれぞれ制御できるように設置した。

3. 結果と考察

3. 2 O₃ 光解離で生じる O 原子密度のレーザー光強度依存性

リアクタに O₃ ガスを流通し、266 nm レーザー照射で生じる O 原子密度を TALIF によって測定した。266 nm レーザー光のエネルギーを変化させて測定した O 原子密度を図 5 に示す。TALIF 測定は 266 nm 光の集光位置で行い、266 nm 光照射から 1 μs 後の O 原子密度を測定した。266 nm レーザー光のエネルギー増加に従い、光解離で生じる O 原子密度が向上していることが分かる。ここで、図 5 の線形近似直線を外挿すると、266 nm 光エネルギーが 0 mJ においても O 原子が生じている。これは、TALIF 測定用の 226 nm 光(本実験ではおよそ 0.2 mJ)でも式(1)の反応により O 原子が生じてしまうためである。このため解離用 266 nm レーザー光で生じる O 原子を評価する際には、測定用 226 nm 光で生じる O 原子の影響を除外する必要がある。測定用 226 nm レーザーの寄与を除去し、解離用 266 nm レーザーによる光解離で生じた O 原子密度を計算すると、266 nm 光のエネルギー 0.28 mJ において $1.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ となり、リアクタに導入した O₃ の 30%以上の O 原子密度を得られることが確認された。

3. 3 O₃ 光解離で生じる O 原子の寿命

266 nm 光で生成した O 原子相対密度の時間変化を図 6 に示す。参考として、球対球のパルスバリア放電(純酸素、ギャップ長 0.5 mm、放電エネルギー 3.1 mJ)における O 原子相対密度の時間変化も図 6 中に表示した[2]。図 6 より、UV 光解離で生じた O 原子と、パルスバリア放電で生じた O 原子の寿命はほぼ同程度であることが分かる。ここで、O 原子/O₃/O₂ 混合ガス中の O 原子減衰に寄与する主な反応を表 1 に示す。表 1 の中で特に重要な反応は R1 および R2 であり、どちらの反応速度もガス温度 T に強く依存する。図 6 において本実験の O₃ 光解離とバリア放電プラズマとで O 原子の寿命がほぼ同じであるから、酸化反応における重要パラメータであるガス温度も両条件で同程度と考えられる。よって O₃ 光解離によりプラズマと同等の反応場を得られることが確認できた。

3. 4 レーザー特性による解離効率の比較

図 5 で見られたように、本実験では解離用 266 nm による O 原子生成に加えて、TALIF 測定用 226 nm レーザーでも O 原子が生成された。それぞれのレーザー特性による光解離率を以下で比較する。各レーザー

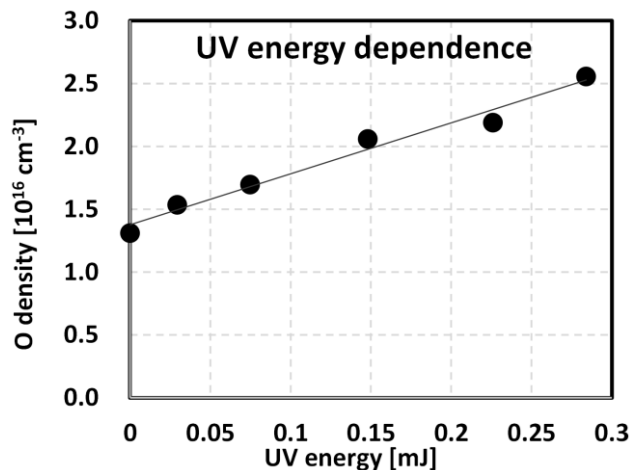


図 5. O 原子密度の 266 nm 光エネルギー依存性

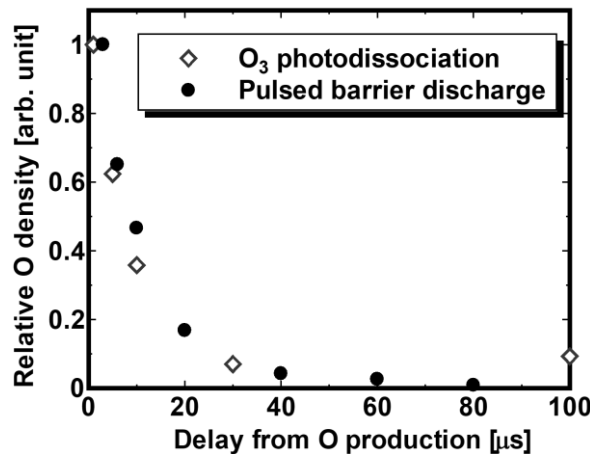


図 6. O 原子相対密度の時間変化

表 1. O/O₂/O₃ 混合ガス中の主要反応

	Reaction	Rate coefficient	Ref
R1	O+O ₂ +M → O ₃ +M	$9.1 \times 10^{-36} \exp(1160/T)$ [cm ⁶ /s]	[6]
R2	O+O+M → O ₂ +M	$5.2 \times 10^{-35} \exp(900/T)$ [cm ⁶ /s]	[7]
R3	O ₃ +M → O+O ₂ +M	$7.2 \times 10^{-10} \exp(-11200/T)$ [cm ³ /s]	[8]
R4	O+O ₃ → 2O ₂	$8.0 \times 10^{-12} \exp(-2060/T)$ [cm ³ /s]	[9]

表 2. レーザー特性による解離率比較

用途	波長	パルス幅	吸収断面積 σ	O 原子生成効率 η
O ₃ 光解離	266 nm	5 ns	8.9×10^{-18} cm ²	4.1×10^{16} cm ⁻³ /mJ
TALIF 測定	226 nm	20 ns	3.3×10^{-18} cm ²	6.5×10^{15} cm ⁻³ /mJ

の特性と、その波長における O₃ 吸収断面積 σ を表 2 にまとめた。また、図 5 の近似直線の傾きおよび切片から推定した単位光エネルギーあたりの生成 O 原子密度を、O 原子生成効率 η として表 2 に併記した。ここで吸収断面積の比率 $\sigma(226 \text{ nm})/\sigma(266 \text{ nm})=0.37$ と 226 nm の方が光解離しづらいのに対し、O 原子生成効率の比率は $\eta(226 \text{ nm})/\eta(266 \text{ nm})=1.59$ となり、TALIF 測定用レーザーの方が高い解離効率を得られた。このことから、ある程度以上の UV 光強度を有する場合、長いパルス幅のレーザー光を用いる方が O₃ 光解離においては有利な可能性がある。ただし 2 通りのパルス幅でしか比較していないため、妥当性の検証が必要である。

4. まとめ

本研究では、プラズマ酸化反応におけるラジカル無効消費を抑制し、効率的かつ形状自在な酸化場を形成する手法として、O₃ の光解離による O 原子生成を提案した。光解離で生じる O 原子密度を二光子励起レーザー誘起蛍光法で定量的に測定し、本提案の実現可能性を検証した。光解離用に構築した 266 nm レーザーをリアクタ内に照射し、O₃ の 30%以上が光解離して O 原子に変換されることが確認できた。また、生成した O 原子の寿命観測から、O₃ 光解離で生じる O 原子の温度が、プラズマで生じる O 原子温度と同程度であることが分かった。更に、2 種類のパルス UV レーザーによる O₃ 解離効率を比較したところ、長パルスレーザーの方が有利である可能性が示唆された。

参考文献

- [1] M. R. Davidson *et al.*, *Surface Sci.*, **581**, p. 169 (2005).
- [2] Y. Nakagawa *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **53**, 135201 (2020).
- [3] K. Yoshino *et al.*, *Planet Space Sci.*, **36**, p. 395 (1988).
- [4] K. Yoshino *et al.*, *J. Geophys. Res.*, **98**, p. 5205 (1993).
- [5] A. V. Klochko *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.*, **24**, 025010 (2015).
- [6] M. A. A. Clyne, *et al.*, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 2701 (1965).
- [7] W. Tsang and R. F. Hampson, *J. Phys. Chem. Data*, **15**, 1087 (1986).
- [8] J. M. Heimerl and T. P. Coffee, *Combust. Flame*, **35**, 117 (1979).
- [9] R. Atkinson *et al.*, *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 1461 (2004).