



解説

活性種のレーザー計測による 大気圧ストリーマ放電の反応機構解明

小野 亮

(東京大学大学院新領域創成科学研究科)

(原稿受付：2011年4月11日)

コロナ放電やバリア放電などの大気圧ストリーマ放電は、環境応用、バイオ、医療、表面処理、燃焼支援など様々なところで利用されている。これらのストリーマ放電技術では、放電で生成されるラジカル・イオンなどの活性種が重要な役割を果たしている。近年、ストリーマ放電の活性種のレーザー計測が行われるようになり、これまでよくわからなかった活性種の挙動がしだいに明らかになってきた。本解説ではストリーマ放電の様々な活性種のレーザー計測を紹介し、その結果明らかになった活性種の生成および反応機構について述べる。また、活性種の反応速度に影響する振動温度および並進温度のレーザー計測についても紹介する。

Keywords:

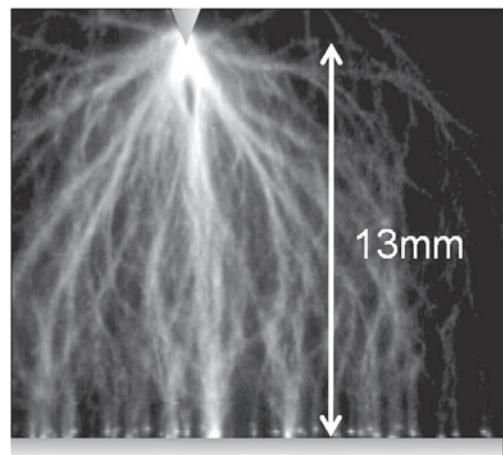
atmospheric-pressure nonthermal plasma, streamer, radical, laser-induced fluorescence, vibrational temperature, translational temperature

1. はじめに

大気圧下のコロナ放電やバリア放電では、図1のようなフィラメント状の放電が発生する。これをストリーマ放電と呼ぶ¹。ストリーマ放電は環境改善技術[1-6]、オゾン生成[2, 7]、バイオ[8, 9]、医療[10, 11]、表面処理[2]、燃焼支援[12]など多くの分野で利用されており、放電で生成される活性種(O, N, OH, O₃などのラジカル、イオン、励起種など)が重要な役割を果たしている。例えば環境改善技術では、放電で生成されるO, N, OH, O₃などの活性種が、環境汚染ガス(NO_x・SO_x・揮発性有機物など)や水中の環境汚染物質(化学薬品・細菌など)を分解除去する[1, 6, 13-17]。バイオ技術(殺菌)では、活性種の殺菌反応や、イオンによる細胞膜の帯電破裂が効果的と考えられている[8, 9, 11]。医療技術(止血, けが治療, がん治療, 歯科治療)でも、放電で生成される活性種の反応が治療に効果的と考えられている[10, 11]。燃焼支援技術では燃料を放電でラジカル化してから燃焼させ、ラジカルの連鎖反応である燃焼反応を高効率化する[12]。

このように、ストリーマ放電の応用技術では活性種が重要であり、技術開発には活性種の計測が必須である。活性種は一般に寿命が短いため(<1 ms), 計測にはレーザー分光による「その場」計測が用いられる。しかしレーザー計測は装置が大がかりで、測定が容易ではなく、ストリーマ放電の計測例は少ない。一方で、シミュレーションによる活性種の研究例は多いが、シミュレーションの妥当性を検証するためにも活性種の計測が必要である。このような

背景のもと、筆者のグループではストリーマ放電の活性種計測に取り組んでおり、その挙動を明らかにしてきた。本稿では、筆者のグループの研究を中心にストリーマ放電の活性種計測を紹介し、その結果明らかになった活性種の生成および反応機構について述べる。



(a) コロナ放電



(b) バリア放電

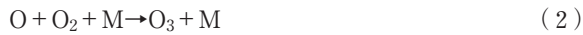
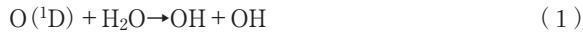
図1 コロナ放電およびバリア放電の写真。

¹ バリア放電のフィラメントはマイクロ放電とよばれることが多いが、その進展機構はストリーマとほぼ同じであり、本解説ではストリーマ放電と呼ぶことにする。

2. 活性種の生成と反応

ストリーマ放電によるNO_x除去のシミュレーション[14]をもとに、活性種の生成および反応の概略について述べる。ストリーマ放電では直流・交流・パルスなど様々な電圧を用いるが、発生する放電はすべて10~数100 nsのパルス放電である[18,19]。放電では1~10 eV程度の電子が発生し、背景ガスの中性粒子と衝突反応する。背景ガスは空気であることが多く、空気中のN₂、O₂、H₂Oなどと衝突反応する。その結果、衝突解離反応(例:e+O₂→e+O+O)や付着解離反応(例:e+O₂→O⁻+O)で、N、O、OH、Hなどのラジカルが生成される。さらにN₂⁺、N₄⁺、N⁺、O₂⁺、O₄⁺、O⁺、O₂⁻、O⁻、H₂O⁺、H⁻などのイオンや、N₂(ν)、N₂(A³Σ_u⁺)、N₂(B³Π_g)、N₂(C³Π_u)、N₂(a¹Σ_u⁻)、O₂(ν)、O₂(a¹Δ_g)、N(²D)、O(¹D)などの励起種も生成される。

電子の衝突反応の他に、活性種の化学反応で生成される活性種もある。



NO_x除去プロセスでは、このように生成された活性種が、放電後1 μs~1 msの時間オーダーで反応してNO_xを除去する。NO_xは主にNラジカルによる還元反応



あるいはO、O₃、OHラジカルによる酸化反応



で除去される。酸化反応の生成物であるNO₂やHNO₃は、溶液で還元して回収することができる[20]。酸化反応と還元反応、どちらが主要な反応パスになるかは放電条件に依存する。実際の反応にはこれよりもはるかに複雑であり、シミュレーションでは数10~数100、場合によっては1000近くにもおよぶ反応式を考慮する[21]。

図2に、シミュレーション[14]の結果を参考に描いた、ラジカルおよびNO_x濃度の放電後の時間変化を概略で示す。図の「一次ラジカル」は電子衝突で生成されるO、N、OHなどのラジカルを表す。一次ラジカルは放電パルスで生成され、その後様々な反応により1 μs~1 msの時定数で減少する。図の「二次ラジカル」は、一次ラジカルの反応で生成されるO₃、HO₂などを表す。二次ラジカルは放電後1~100 μsで生成され、その後100 μs~10 msの時定数で減少する(場合によっては1 s以上)。NO_xは一次および二次ラジカルと反応して減少する。このような反応の流れはバイオ、医療、表面処理、燃焼支援でも同じである。いずれも放電で生成された活性種の反応がポイントになる。

3. 活性種のレーザー計測法

活性種のレーザー計測には様々な手法があるが、その中でもよく用いられるレーザー吸収法とレーザー誘起蛍光法(LIF:laser-induced fluorescence)について説明する。

3.1 レーザー吸収法

ある活性種が吸収する波長の光を照射すると、光路上にある活性種の総数に応じて光が吸収される。その光の吸収率から活性種の密度を求める手法を吸収法という。図3に示すように、光の入射端から距離*x*における光強度*I*(*x*)は次式で表される。

$$I(x) = I_0 \exp(-\sigma N x) \quad (10)$$

ここで*I*₀は入射光強度、 σ は吸収断面積、*N*は活性種の密度である。プラズマの光軸方向の長さを*L*、プラズマ通過後の光強度を*I*_Lとすると*N*=[1/(σL)]ln(*I*₀/*I*_L)が成立し、*I*₀/*I*_Lの比から密度*N*が得られる。ここで*N*はプラズマ中で均一と仮定しているが、そうでない場合はこれより複雑な式になる。

3.2 LIF

LIFは、吸収法よりも感度よく活性種の密度を測定することができる。LIFの測定原理を図4に示す。準位1と2のエネルギー差に相当する波長のレーザーを照射すると、準位1の活性種がレーザーを吸収して準位2に励起される(図中の*B*₁₂*I*_L)。準位2は誘導放出(*B*₂₁*I*_L)、自然放出

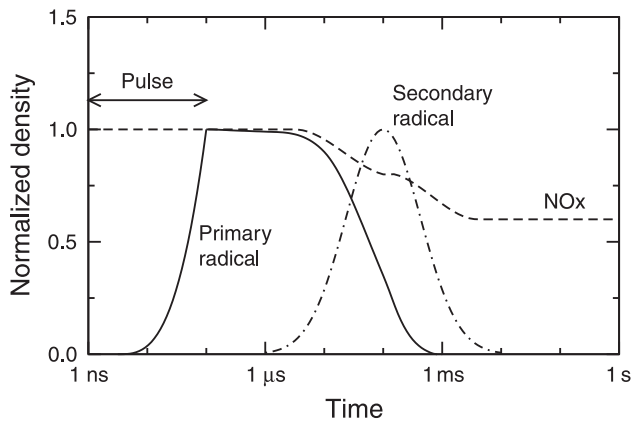


図2 ストリーマ放電のNO_x処理におけるラジカルおよびNO_x密度の放電後の時間変化。放電パルス幅100 ns。文献[14]のシミュレーションの結果を参考に作成。

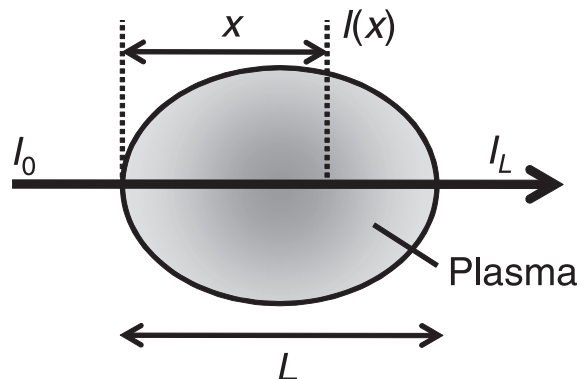


図3 吸収計測。

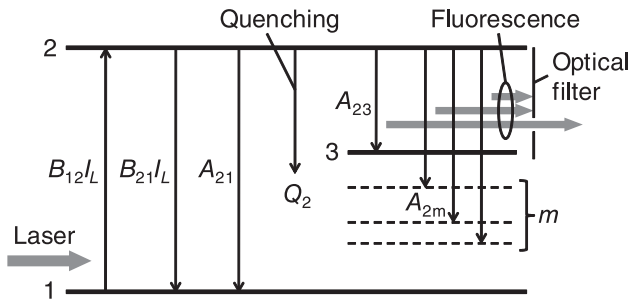


図4 LIF測定原理.

(A_{2i}), クエンチング(無放射遷移: Q_2)で脱励起する. 自然放出で放射される蛍光強度 I_{LIF} は, 単位1の密度 N_1 に比例する ($I_{LIF} \propto N_1$). 蛍光強度 I_{LIF} を測定し, 密度 N_1 を得ることができる. I_{LIF} と N_1 の比例関係は, 実際にはクエンチングの影響などによりもう少し複雑になる [22].

LIF計測で得られる密度 N_1 は, 正確には活性種の密度ではなく, 活性種のある回転準位の密度である. 回転準位 J の密度を N_J , エネルギーを E_J , 全回転準位の密度を足した総密度を $N (= \sum N_J)$, 活性種の回転温度を T_r とおくと, N_J は次のボルツマン分布に従う.

$$\frac{N_J}{N} = \frac{g_J \exp[-E_J/(kT_r)]}{Q_r} \quad (11)$$

ただし g_J は統計重率, $Q_r = \sum g_J \exp[-E_J/(kT_r)]$ である. 我々が測定したいのは, N_J ではなく N である. レーザーの波長を変えていくつかの回転準位の密度 N_J を測定すれば, 式(11)を用いて活性種の回転温度 T_r が得られ, さらに N も得られる. 大気圧では並進温度と回転温度は一般に等しいとみなせるので, T_r から並進温度も得られる.

4. ストリーマの進展機構

ストリーマ放電による活性種の生成機構を調べるには, まず最初にストリーマ放電そのものの発生機構を理解する必要がある. 本節では筆者のグループの研究をもとに, ストリーマの進展機構について述べる.

図5に筆者のグループで用いている放電リアクタを示す. 放電はこのような箱型リアクタ内で, 13 mm 間隔の針-平板電極を用いて発生させる. 図5では25本の針電極が4 mm 間隔で一列に並んでいるが, 実験に応じて針の本数は1~25本の範囲で変化させることができる. 平板電極を接地し, 針電極に図6(a)のような数100 ns 幅の正極性パルス電圧を印加する. このとき電極間にストリーマ放電が発生し, 図6(b)のような電流が流れる. 高電圧パルスは, コンデンサとスパークギャップスイッチで発生させる. 電

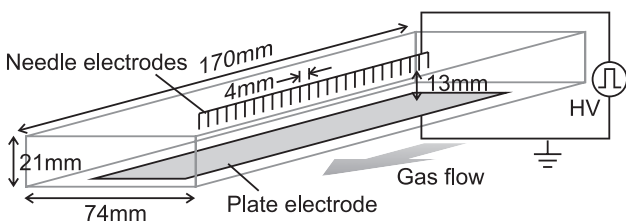


図5 放電リアクタ.

圧のパルス幅は, 電極と並列に取りつけた抵抗の値で調節する. 図6の波形は, コンデンサを32 kVに充電したときのものである ($V=32$ kV). 放電パルスは1秒に1パルス程度の周期で印加する. リアクタには大気圧の空気や窒素-酸素混合気を2 L/minの流量で流し(リアクタ内の流速2 cm/s), バブリング装置で湿度を変えられるようになっている.

ゲート時間5 nsのICCDカメラで撮影した, ストリーマの進展写真を図7に示す. 最初の3枚の写真で, 粒状の発光領域が針電極から平板電極へ進展している. これはストリーマ・ヘッド, あるいは一次ストリーマとよばれている. ストリーマ・ヘッドは電界が極めて強く, 背景ガスを電離しながら進展する. ストリーマ・ヘッドが通過した領域には, フィラメント状の導電性領域が形成される. スト

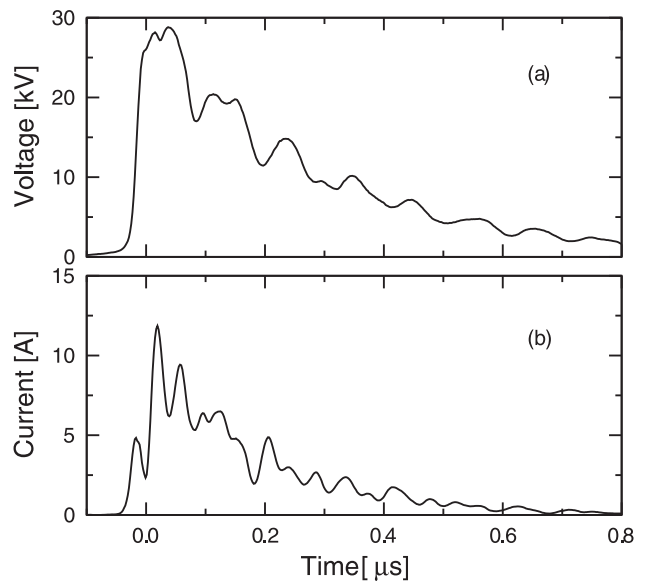


図6 放電電圧および電流波形の例. 加湿した $O_2(2\%)/N_2$ 雰囲気. 針電極1本. $V=32$ kV[22].

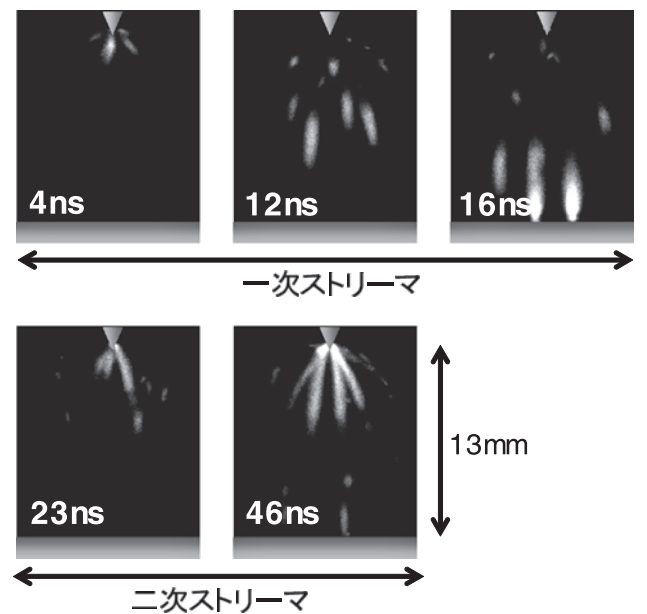


図7 ICCDカメラで撮影したストリーマの進展写真. 針電極1本, $O_2(10\%)/N_2$ 放電, $V=27$ kV.

リーマ・ヘッドが平板電極に到達すると、この導電領域に沿って再びストリーマが進展する。これは二次ストリーマと呼ばれている。図7に示すように、二次ストリーマは針電極から電極間の途中までしか進展せず、平板電極には到達しない（詳細については[23]参照）。このような一次ストリーマと二次ストリーマの進展は、図8のストリークカメラで撮影した写真にも明瞭に観測されている。

電子の平均エネルギーは、一次ストリーマで5~10 eV、二次ストリーマでは1 eV程度と考えられている[18, 24, 25]。両者で電子エネルギーが大きく異なるため、後述するように、両ストリーマの活性種の生成効率も著しく異なる。

以上、針電極に正極性電圧を印加した正ストリーマについて述べた。本稿では、この正ストリーマの活性種計測について紹介する。負ストリーマでは、正ストリーマと異なる進展特性や活性種の挙動が観測されるが、本解説では紙面の都合上紹介しない[26, 27]。

5. ストリーマ放電の活性種計測

表1に示した、筆者のグループの一連の活性種計測について紹介する[22, 28-33]。いずれも正極性パルスコロナ放電での計測で、O₃は吸収法、その他はLIF法で計測している。OHとO₂(v=6)はクエンチングによる誤差を減らす前期解離LIF (LIPF: laser-induced predissociation fluorescence)、OとNは2つの光子を同時に吸収させて励起する二光子励起LIF (TALIF: two-photon absorption LIF)で測定しているが、どちらも基本的な原理はLIFと同じである。この他にも、いくつかのグループがO₃, OH, NO, N, N₂(A³Σ_u⁺)などの計測をストリーマ放電で行っている[34-43]。

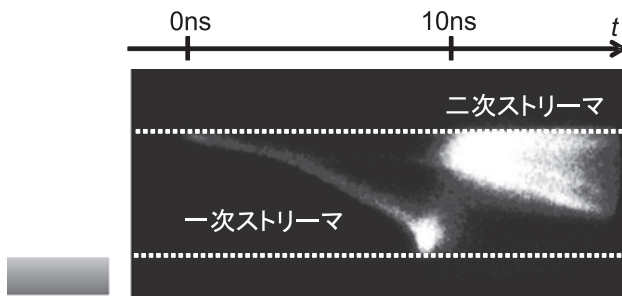


図8 ストリークカメラで撮影したストリーマの進展写真。図7とは異なる条件で放電させている。

計測には図5のようなリアクタを用い、放電パルスの周期を1秒に1パルス程度とする。パルスコロナ放電の応用技術では、1秒に数10~100以上のパルスを印加することが多いが、活性種計測では周期を低く抑えることで、背景ガスに蓄積する放電生成物(O₃, NO_x, HNO₃など)を極力低く抑えている。背景ガスの組成をシンプルにして、活性種測定結果の分析を容易にしている。

図9に測定タイムチャートを示す。活性種密度は放電パルスで増加し、その後減少する。レーザーパルスは放電パルスから時間tだけ遅らせて照射し、放電後t秒後における活性種密度を計測する。この遅れ時間tを様々に変化させて、活性種密度の放電後の時間変化を測定する。レーザーのパルス幅は20 ns程度なので、この測定の時間分解能も20 ns程度である。

5.1 二次元吸収法によるオゾン計測

筆者らは図10のような手法で、オゾン濃度の二次元分布を計測した[28]。図10(a)では断面120×16 mm²のビーム

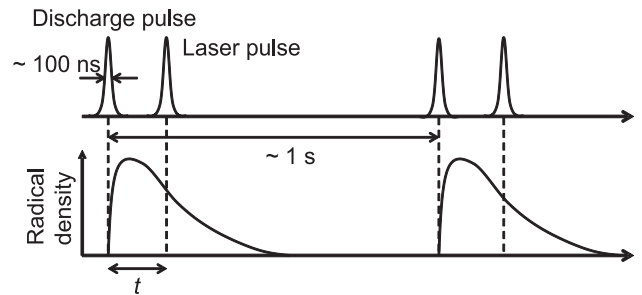


図9 活性種計測のタイムチャート。

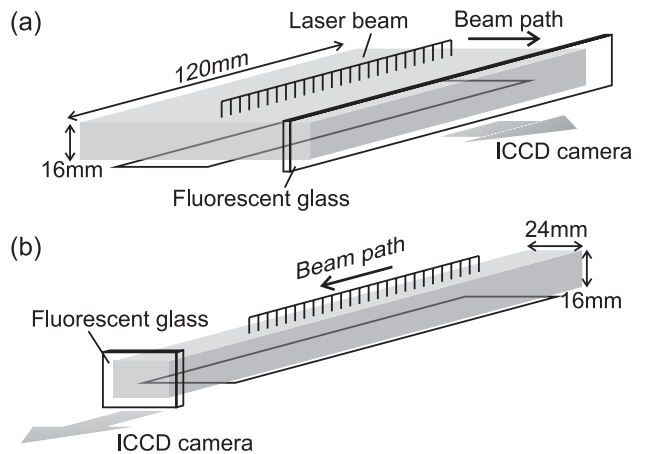


図10 オゾンの二次元吸収計測[28]。

表1 筆者のグループが行った活性種計測。O₃は吸収法、その他はLIFで計測。

	LIFの励起遷移と波長[nm]	LIFの蛍光遷移と波長[nm]	測定法	文献
O ₃			吸収法	[28]
OH	A ² Σ-X ² Π (3, 0)	A ² Σ-X ² Π (3, 2)	LIPF	[22]
O	3p ³ P-2p ³ P	3p ³ P-3s ³ S	TALIF	[29]
N	3p ⁴ S°-2p ³ 4S°	3p ⁴ S°-3s ⁴ P	TALIF	[29]
N ₂ (A ³ Σ _u ⁺)	B ³ Π _g -A ³ Σ _u ⁺ (4, 0)	B ³ Π _g -A ³ Σ _u ⁺ (4, 1)	LIF	[30]
NO	A ² Σ ⁺ -X ² Π (0, 0)	A ² Σ ⁺ -X ² Π (0, 3)	LIF	[32]
O ₂ (v=6)	B ³ Σ _u ⁻ -X ³ Σ _g ⁻ (0, 6)	B ³ Σ _u ⁻ -X ³ Σ _g ⁻ (0, 13)	LIPF	[33]

を照射し、放電領域透過後のビーム断面を蛍光ガラス板に投影している。放電領域でのオゾン濃度分布に応じてビームが吸収されるため、ガラス板に投影されたビームパターンから放電領域のオゾン濃度分布が得られる。図11に放電の写真、図12にオゾン濃度分布の放電後の時間変化(拡大図)を示す[28]。各画像の下に記されている時間は、放電終了後からの経過時間である。測定感度が低いためにノイズの多い画像となっているが、ストリーマ1本ずつで生成されたオゾンが観測されている。1 ms以降はオゾンが拡散し、さらに背景ガスの流れによって図の左から右に流されている様子が観測されている。

図10(b)のようにリアクタの長軸方向にビームを照射し、オゾン濃度分布を測定した結果を図13に示す[28]。この測定は先の測定よりも吸収長が長いので、測定感度がよくなっている。5 μsと20 μsに表れている円状と線状のノイズは、後述するように放電で発生した圧力波である。放電後100 μsまでは、反応(2)によるオゾン生成反応でオゾン濃度が増加している。このオゾンの増加速度から、本放電下での反応(2)の反応係数は $3.5 \times 10^{-34} \text{ cm}^6/\text{s}$ と得られる。このように、活性種密度の放電後の時間変化から、活性種の反応速度を求めることができる。

図13では、オゾンが針電極から一定の距離までしか生成されず、平板電極付近ではほとんど生成されていない。これはオゾンが主に二次ストリーマで生成されていることを示している。図14に放電電圧を18, 24, 30 kVとしたときの、放電発光強度とオゾン濃度の軸方向分布を示す。横軸は針電極からの距離で、縦軸は適宜規格化している。図14

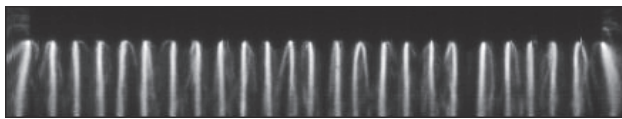


図11 放電写真[28].

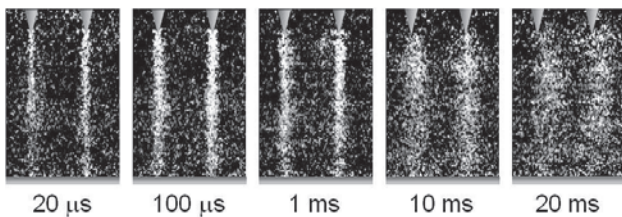


図12 オゾン分布の放電後の時間変化。乾燥空気, $V = 36 \text{ kV}$ [28].

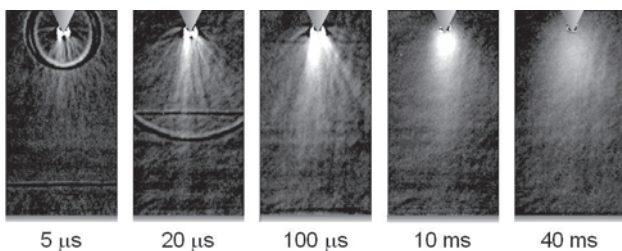


図13 リアクタ長軸方向から観測したオゾン分布の放電後の時間変化。乾燥空気, $V = 26 \text{ kV}$ [28].

(a)の灰色の部分に二次ストリーマ、残りの部分が一次ストリーマの発光である。電圧が増加すると、二次ストリーマの進展長が伸びていることが分かる。図14(a)と(b)を比較すると、どの電圧でもオゾン濃度分布と二次ストリーマの発光分布がよく一致している。これは、オゾンが主に二次ストリーマで生成されていることを示している。

5.2 LIFによるOHラジカル次元分布計測

次にOHのLIF計測について紹介する。図15にLIF計測法を示す。断面 $2 \times 8 \text{ mm}^2$ のレーザーを、針電極から $z \text{ mm}$ の距離に照射してOHを励起する。励起したOHの放射する蛍光は、レーザーと垂直の方向から計測する。光検出器側のスリット幅を調節して、図に示した $2 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$ の測定領域内部のOHの蛍光を測定する。この測定で、測定領域内のOHラジカルの分子数が得られる。これを測定領域内のストリーマの体積で除すればOH密度が得られる。測定領域の水平断面を $8 \times 8 \text{ mm}^2$ と広くとることで、図1(a)のように広がりをもつストリーマの大部分が測定領域を通過するようにし、測定に漏れるOHがなるべく少なくなるようにしている。針電極とレーザーの距離 z を変化させて、

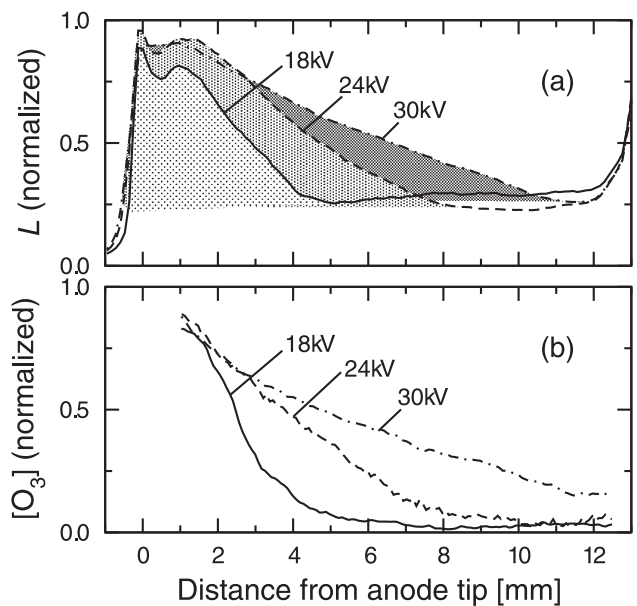


図14 (a)ストリーマ発光強度 L とオゾン密度 $[O_3]$ の軸方向分布。 $V = 18, 24, 30 \text{ kV}$ [28].

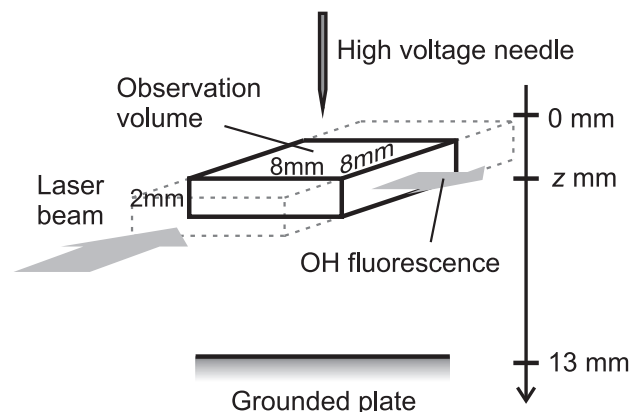
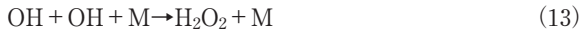
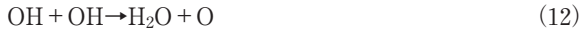


図15 LIF計測法[22].

軸方向の OH 密度分布を測定する．ここに示したのは OH-LIF の測定法であるが，他の活性種の LIF も同様の手法で測定する．

放電後の様々な経過時間における OH 密度の軸方向分布を，**図16**に示す[22]．横軸の z は針電極先端からの距離である (**図15**参照)．OH 密度は放電後に減少しているが，針電極先端付近のみ減少速度が遅い．これは後述するように，針電極先端付近のみ温度が極端に高いためである (**図24**参照)．OH は次式のように，再結合反応や O ラジカルとの反応で減少する．



これらの反応は，高温でも低温でも発生する．一方，高温下では次の OH 生成反応も活発になる．



これらの反応は，高温下でのみ発生する．針先端付近ではこの OH 生成反応も活発化するため，**図16**では OH の減少速度が遅くなっている．

図16では，放電直後 (3 μs) の OH 密度が針電極から遠ざかるほど低くなっている．これはオゾンと同様，OH も主に二次ストリーマで生成されていることを示している．このように LIF 計測を用いて，放電による活性種の生成および放電後の反応機構を詳細に分析することができる．レーザー計測は，ストリーマ放電の反応機構を調べる上で強力なツールとなる．

5.3 一次・二次ストリーマと活性種の生成

ここまで述べたように，オゾンと OH ラジカルは主に二次ストリーマで生成される．この他，O ラジカルと N ラジカルも，主に二次ストリーマで生成されることが確認されている[27, 29]．一方， $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ は**図17**に示すように一次ストリーマの発光分布と同じような平らな分布をしてお

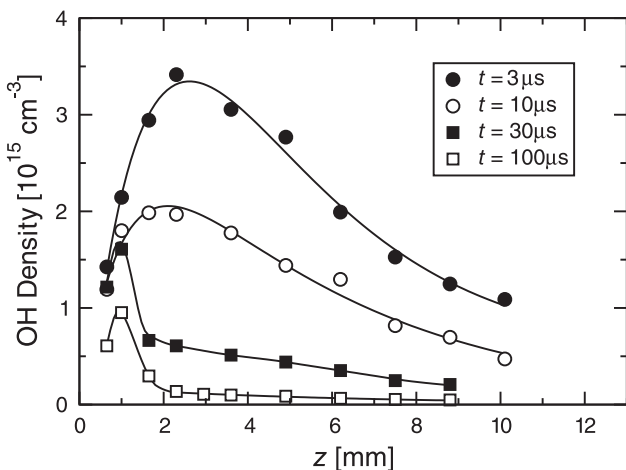


図16 OH 分布の放電後の時間変化． H_2O (2.8%) / O_2 (2%) / N_2 雰囲気， $V = 32 \text{ kV}$ [22]．

り，主に一次ストリーマで生成されていることがわかる．この他， $\text{N}_2(B^2\Sigma_u^+)$ は一次ストリーマ，NO は二次ストリーマ， $\text{N}_2(C^3\Pi_u)$ は両者で生成されることが放電の発光計測で確認されている [44, 45]．このように，活性種の種類によって一次・二次ストリーマのどちらで生成されるかが異なる．一次・二次ストリーマの消費エネルギーの比率は，放電電圧によって変化する．電圧が高いほど，一次ストリーマに対する二次ストリーマの比率が高くなる [46]．したがって放電で得られる活性種の種類別の比率も，放電電圧によって変化する．

O_3 , OH, O, N, NO は主に二次ストリーマで生成されるが，二次ストリーマは消費エネルギーも大きいいため，これは必ずしも生成エネルギー効率が一次ストリーマより高いことを意味しない．筆者のグループでは生成エネルギー効率も二次ストリーマが高い兆候を観測しているが [22]，これとは反対の結果も別のグループで観測されており [47]，今後さらに検討が必要である．

5.4 放電後の活性種密度の時間変化

5.4.1 O ラジカルとオゾン

O_3 は放電後に反応 (2) で生成され，その後数 10 μs の時間数で増加する．反応 (2) では O ラジカルを消費するため， O_3 の増加とともに O ラジカルが減少する．**図18**に，O と O_3 密度の放電後の時間変化を示す [29]． O_2 (10%) / N_2 および O_2 (20%) / N_2 雰囲気中で測定しており，どちらも O の減少速度と O_3 の増加速度がよく一致している．また，その減少・増加速度は文献値 [48] とよく一致している．これは，放電で生成された O ラジカルのはほぼすべてが反応 (2) で O_3 に変換され，反対に O_3 はほぼすべてが反応 (2) で O ラジカルから生成されていることを示している．ただしこれは乾燥雰囲気でのみ成立し，次に述べるように加湿雰囲気では成立しない．

背景ガスを加湿すると，O ラジカルは反応 (2) 以外でも減少する．**図19**は O 密度の放電後の時間変化を，様々な湿度について測定した結果である [49]．放電で生成される O 密度 ($t \approx 0 \mu\text{s}$) は湿度によらず一定であるが，放電後の減少速度が高湿度下で速いことがわかる．すなわち，O ラジカルと OH や H_2O が反応し [反応 (14) (15)]，反応 (2) 以外

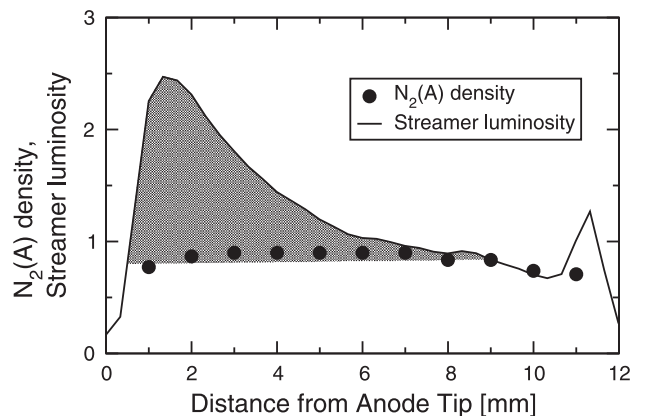


図17 $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+)$ および放電発光分布の比較． O_2 (0.25%) / N_2 雰囲気， $V = 21.5 \text{ kV}$ ， $t = 4 \mu\text{s}$ ．灰色の部分は二次ストリーマ，残りの部分は一次ストリーマの発光 [31]．

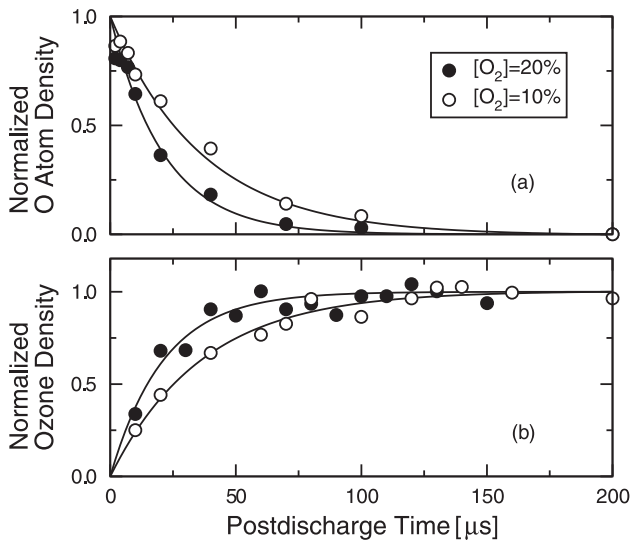


図18 OおよびO₃密度の放電後の時間変化. OはTALIF, O₃は吸収法で測定した. O₂(20%)/N₂とO₂(10%)/N₂雰囲気. O密度は0 μsの値で規格化し, O₃密度は200 μsの値で規格化している. V = 36 kV, z = 1.5 mm [29].

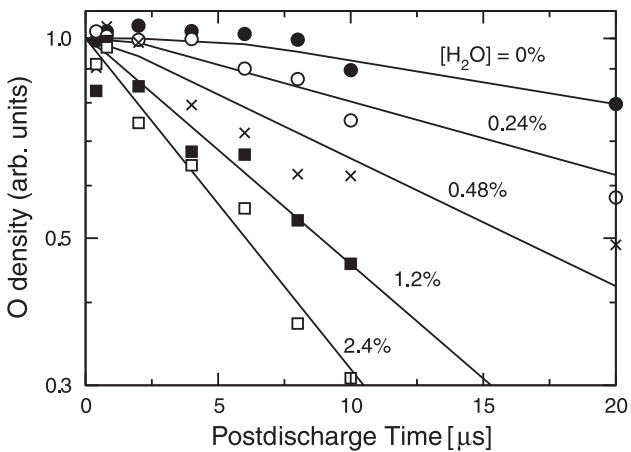


図19 様々な湿度における放電後のO密度時間変化. 空気雰囲気中のパルスバリア放電. V = -40 kV, z = 0.3 mm [49].

でもOラジカルが消費されている. ただし図19はガス温度が高い針電極先端付近 (z = 0.3 mm) での測定である. ガス温度の低い z > 1 mm の領域では図19と違う特性が見られるかもしれない, さらに検討が必要である.

5.4.2 OHラジカル

OHラジカルは図16に示すように, 10~100 μsの時定数で減少する. OHは再結合反応(12)(13)で減少するため, OH密度が高いほど減少速度が速い. またOラジカルとの反応(14)でも減少するため, 背景ガスのO₂濃度が高いほど減少が速い[50]. このようにOHの減少速度は様々な要因に依存するが, ここで扱っているようなパルスコロナ放電では概ね10 μsから1 ms程度の時定数で減少する.

5.4.3 Nラジカル

N₂雰囲気中で測定した, N密度の放電後の時間変化を図20に示す[30]. N密度は放電後1 ms程度の時定数で減少している. N₂雰囲気では, Nラジカルは主に再結合反応

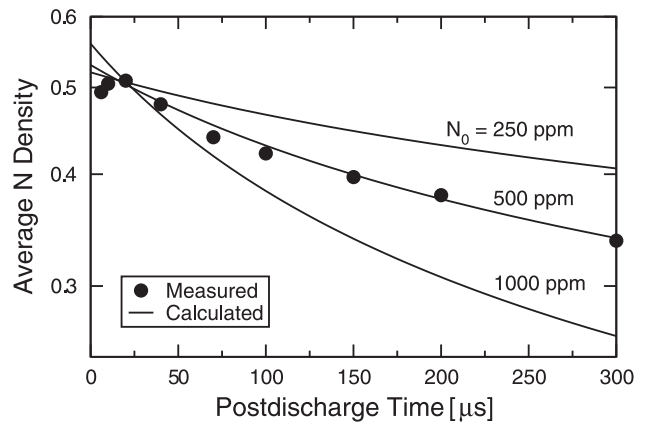
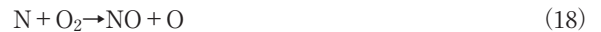


図20 放電後のN密度時間変化と, 様々なNの初期濃度における時間変化の計算結果. t = 20 μsの値で規格化している. N₂雰囲気, V = 21.5 kV, z = 0.5 mm [30].

で減少する. したがってN密度によってNラジカルの減少速度は変化する. 図20の実線は, t = 0 μsでのN密度を250, 500, 1000 ppmと仮定したときの計算結果である(拡散も考慮している). この計算結果と比較すると, 測定したN密度はt = 0 μsでおおよそ500 ppmと見積もられる.

背景ガスにO₂が含まれると, NラジカルはO₂分子とも反応する.



また, 放電で生成されたNOとも反応(4)で反応する. したがって背景ガスのO₂濃度が増えると, Nラジカルの減少速度は図20よりも著しく加速される.

5.4.4 準安定準位 N₂(A³Σ_u⁺)

N₂(A³Σ_u⁺)はO₂と極めて高速に反応する.



したがって背景ガスにO₂が1%でも存在すると, N₂(A³Σ_u⁺)は放電後1 μsほどで減少する[31]. 一方N₂雰囲気では, N₂(A³Σ_u⁺)は主に再結合反応で減少するため, 減少速度はN₂(A³Σ_u⁺)密度に依存する. 例えばNラジカルを測定した図20と同じ放電条件では, N₂(A³Σ_u⁺)はNよりも10倍程度速く減少する[31].

5.5 活性種の絶対密度

様々な放電条件で測定した活性種の絶対密度を表2に示す. O₃は光の吸収率, OHはLIF信号強度, NとN₂(A³Σ_u⁺)は図20のように再結合反応速度から密度を求めている. O密度は表2に記載していないが, 先に述べたように乾燥雰囲気ではOラジカルはほとんどすべてO₃に変換されるので, 放電直後(t ≈ 0 μs)のO密度は表2のO₃密度とおおよそ等しいと考えられる.

表2の密度はそれぞれに誤差要因があり, 各測定値には少なくとも2~3倍の誤差が存在すると考えられる. 活性種の密度は放電電圧, ガス組成, 針電極からの距離, 放電後の時間, 針電極の本数に強く依存する. 表2の各密度は, 各活性種の測定に適した放電条件で測定しているため, それぞれ測定条件がばらばらで一概に比較するのは難しい.

表2の密度は, ストリーマの径方向に密度が均一に分布

表2 活性種の密度. z : 針電極先端からの距離, t : 放電後の経過時間.

	密度 [ppm]	電圧 [kV]	背景ガス	z [mm]	t [μ s]	針電極の本数	測定法	文献
O ₃	3000	36	Dry air	2	100	25	吸収法	[28]
OH	100	32	H ₂ O (2.8%)/O ₂ (2%)/N ₂	2	3	1	LIF	[22]
N	500	21.5	N ₂	0.5	0	1	再結合反応速度	[30]
N ₂ (A ³ Σ_u^+)	2	21.5	N ₂	6	0	1	再結合反応速度	[51]

していると仮定して求めている. しかし実際には分布が均一でない可能性があり, その場合は特に再結合反応速度から求めた密度が表2の値と大きく異なる可能性がある. 例えば径方向に正規分布を仮定すると, 最も密度の高いストリーマの中心軸でのN₂(A³ Σ_u^+)密度は, 表2の値の6倍程度大きくなる可能性がある[52].

5.6 NO 分解反応の計測

ストリーマ放電の応用に関連したレーザー計測の例として, ストリーマ放電のNO除去をレーザー計測した例を図21に示す. NO(200 ppm)/N₂ 雰囲気中でパルスバリア放電を発生させ, NOが分解される様子を二次元LIFで測定した結果である[32]. シート状のレーザーを照射し, シートと垂直方向からICCDカメラでNOの蛍光を撮影して, NO密度の二次元分布を測定している. 図21では, NOがNラジカルにより分解される様子が観測されている[反応(4)]. この分解反応は10 μ s以下の時定数で進展するため, ストリーマ内のNOは放電後すぐに分解され, その後はNの拡散により周辺のNOが分解されている[53].

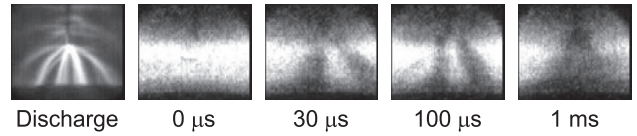


図21 NO (200 ppm) /N₂ のパルスバリア放電でNOが分解される様子. $V = 25$ kV [32].

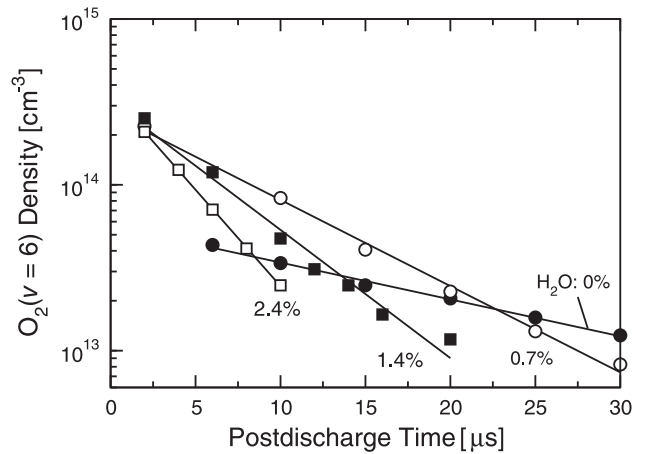


図22 O₂($v = 6$)密度の放電後の時間変化. 加湿および乾燥空気. H₂O濃度0, 0.7, 1.4, 2.4% [33].

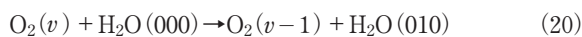
6. 振動温度と並進温度の計測

振動温度や並進温度は, 電子の衝突反応や化学反応の速度に強く影響する. 本節では振動温度と並進温度の測定について紹介する.

6.1 振動温度

ストリーマ放電では, 放電エネルギーの大部分が分子の振動エネルギーの増加に消費され, 並進エネルギーはわずかしかならない. その結果, 放電後の振動温度 T_v は並進温度 T より高くなる [15, 54]. 放電後, T_v は振動-並進 (V-T: vibration-to-translation) 緩和により減少し, 同時に T が増加する. N₂ や O₂ の V-T 緩和時間は空気中では 1 ms 以上と長い [55, 56], ストリーマ放電では V-T 緩和が考慮されないことが多い. V-T 緩和の前に活性種反応の多くが終わってしまうので, 活性種反応に対する影響が強く現れないためである.

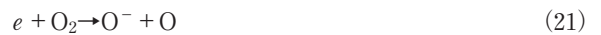
一方, 筆者らは湿度と V-T 緩和の関係を調べ, 加湿雰囲気では V-T 緩和が著しく加速され, その影響が無視できなくなることを示した [33, 57]. 加湿空気中では, O₂ と H₂O は数 μ s で振動-振動 (V-V: vibration-to-vibration) 緩和し, O₂ の振動エネルギーが H₂O の振動エネルギーに移る [58].



H₂O は V-T 緩和速度が O₂ や N₂ より 8~9 桁も速いため, 振動励起した H₂O(010) はすぐに V-T 緩和する [59, 60]. 加湿

空気では, この V-T 緩和は 10~100 ns オーダで進展する. その結果, O₂(v) は H₂O を介して数 μ s で V-T 緩和する. N₂(v) はもう少し遅いが, やはり H₂O を介して高速に V-T 緩和する [61]. 様々な湿度下で, O₂($v = 6$) の減少速度を LIF 計測した結果を図22に示す [33]. 湿度が増すと, O₂(v) の V-T 緩和が加速されているのが確認できる. 同様に, 加湿すると放電後の並進温度増加が加速される様子も観測されている [62, 63].

分子の振動温度は, V-T 緩和の他にもう一つ重要な側面をもつ. 以下のような分子の付着解離反応



の反応断面積は, 分子の振動温度に強く依存する [64-66]. 図23は $T_r = T_v = 300, 1400, 2200$ K のときの反応 (21) の反応断面積である (T_r は回転温度) [64]. 300 K から 2200 K へ変化したときのエネルギーの増分はわずか 0.2 eV 程度であるが, 反応断面積の曲線は低エネルギー側に 3 eV 近くも広がっている. これは T_r ではなく T_v の影響であり, $T_r = 300$ K のまま T_v のみ変化させても同じような結果が得られる [64]. このように T_v が高くなれば, 4 eV 以下の低エネルギー電子でも O⁻ や O の生成が十分に可能となる.

先に述べたように, O ラジカルは主に二次ストリーマで

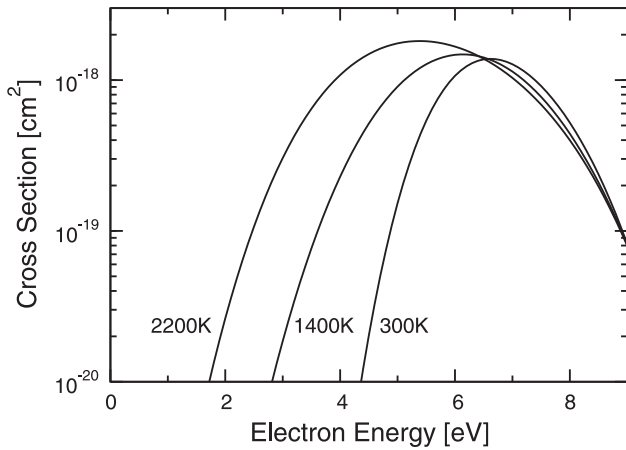


図23 $T_r = T_v = 300, 1400, 2200$ Kのときの O_2 付着解離反応断面積の計算値[67]。文献[64]の表1をプロット。

生成される。Oラジカルを生成する反応 $e + O_2 \rightarrow e + O + O$ と反応(21)の閾値はそれぞれ5.1 eVと3.6 eVで、二次ストリーマの平均電子エネルギー(1~2 eV)よりもはるかに高い値であるが、一次ストリーマ(5~10 eV)よりも多くのOラジカルを生成している。二次ストリーマのほうが電流が大きいことが理由の1つであるが、この他に二次ストリーマでは O_2 の振動温度が高いため[67]、低エネルギー電子による反応(21)のOラジカル生成効率が高くなっている可能性がある。この他、振動準位などの励起準位を介した多重励起により、電子の衝突解離反応が低エネルギー側で発生している可能性もある。

筆者らは、コヒーレント・アンチストークス・ラマン分光法(CARS: coherent anti-Stokes Raman scattering)による、 N_2 の振動分布計測も行っており、 $N_2(v)$ のV-V、V-T緩和および、加湿によるV-T緩和の加速を観測している[68]。ストリーマ放電では、 $v=0$ のみ平衡から外れた非平衡分布となることが計算で予測されているが[24]、このような非平衡分布も観測されている。CARSもストリーマ放電の反応機構を調べる上で強力なツールとなる。

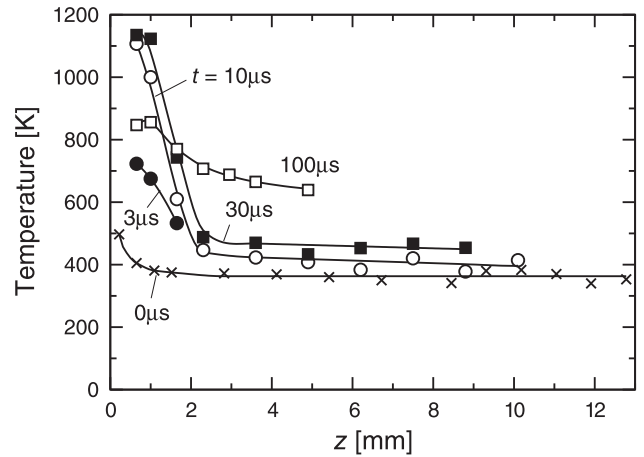


図24 OH-LIFで測定した、温度分布の放電後の時間変化。 H_2O (2.8%)/ O_2 (2%)/ N_2 雰囲気, $V = 32$ kV. 放電後 $0 \mu s$ のみ放電の発光スペクトルを用いて測定している[22]。

6.2 並進温度

放電後の並進温度の時間変化を、OH-LIFで測定した結果を図24に示す[22]。横軸は針電極先端からの距離で、温度の位置分布をプロットしている。加湿雰囲気で測定しているためV-T緩和が速く、放電後に著しく温度が上昇している。また、針電極先端近傍(測定の空間分解能を考慮すると針電極から1 mm程度の範囲内)で特に温度が高くなっている。並進温度は化学反応速度に強く影響するため、このような放電後の複雑な温度変化は、活性種の反応を調べる上で極めて重要である。

6.3 ストリーマのガス密度

ストリーマ放電では、図24のようにストリーマのガス温度が上昇するため、ストリーマのガス密度は背景ガスの密度より低くなる。図25はシャドウグラフ法で、放電後のガス密度の時間変化を測定した結果である[63]。シャドウグラフは、気体の屈折率の変化を影絵のように可視化する技術である[69]。ストリーマ内部ではガス密度が減少して屈折率が変化しているため、そこに平行光を照射して光を屈折させてからスクリーンに投影し、可視化している。図25

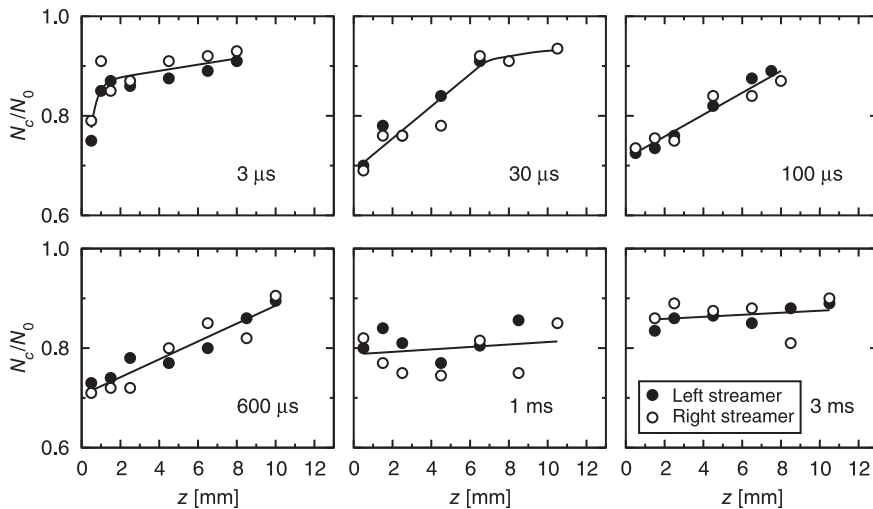


図25 ガス密度の放電後の時間変化。ガス密度の径方向分布にガウス分布を仮定し、中心軸上の密度を N_c 、周辺の密度を N_0 とおいている。加湿空気, $V = 32$ kV[63]。

の3~100 μs では、放電後のV-T反応でガスが加熱され、密度が次第に減少する様子が観測されている。同じような傾向は、直流コロナ放電でも観測されている[70, 71]。図25の30~600 μs では、針電極に近いほど密度が低くなっている。これは二次ストリーマ領域でガス温度が高いことを示している。

図24でも示したように、針電極先端付近は極めて温度が高くなる。その結果、針先端を中心とした圧力波が発生する。この圧力波をシュリーレン計測した結果を図26に示す[62]。針電極を25本並べ、図10(b)のようにレーザーを照射して測定した結果である。シュリーレンもシャドウグラフと同様に、気体の屈折率変化を可視化する手法で、測定手法もほとんど同じである[69]。図26では針先端を中心に、球状の圧力波が音速で進展する様子が観測されている。このような圧力波はシミュレーションでも再現されている[72]。図26では、平板電極から平面状の圧力波も発生していることが確認できる。

7. おわりに

レーザー計測はストリーマ放電の反応機構を調べる上で強力なツールであり、活性種密度や温度の、空間分布や時間変化を測定することができる。ストリーマは、極めて小さいストリーマ・ヘッドが高速に進展し、フィラメントが複雑に枝分かれする。このような空間的、時間的に変化の大きい放電の反応をシミュレーションで予測するのは現状では難しく、反応機構を明らかにする上でレーザー計測が果たす役割は大きい。レーザー計測で得られた結果をもとにした、ストリーマ放電の完全なシミュレーションの完成が待たれる。

ストリーマは空間的、時間的に変化の大きな現象なので、シミュレーションでは空間メッシュや時間ステップをかなり細かくとる必要がある。そのため膨大な計算時間がかかる。計算機の性能向上に伴い、近年ではストリーマの進展を精密に計算できるようになってきたが、以前はストリーマの平均電界強度を用いて、電界強度は時間的・空間的に一定という仮定のもとで活性種のシミュレーションが行われていた。活性種は電子エネルギーの高い一次ストリーマで生成されるという考えと、放電時間が長く電流の大きい二次ストリーマで生成されるという考えがあり、いずれの場合も片方だけを考慮することが多かった。しかし実際にレーザー計測してみると、活性種の種類によってどちらで生成されるかが異なり、さらに空間的に不均一な分布となっていることが明らかとなった。また、ガス温度と振動温度を室温と仮定したシミュレーションがほとんどであったが、これも場合によっては不適切であることがレーザー計測で明らかになった。近年では、ストリーマの進展から活性種の反応までを計算し、一次・二次ストリーマによる活性種の生成や、空間分布、温度変化などがしだいに再現できるようになってきた。筆者のグループでもシミュレーションの開発に着手しており、実験と計算の両面からストリーマ放電の研究に取り組んでいる。今後、この分野の研究がさらに活発化し、測定結果を再現できるようなシミュ

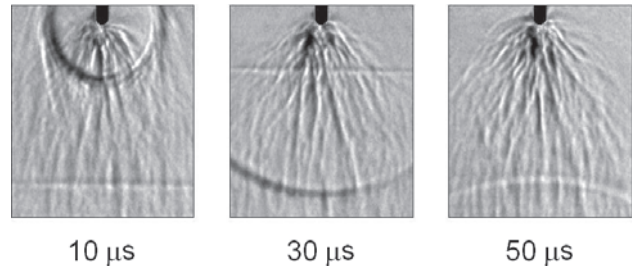


図26 圧力波のシュリーレン像。加湿 N_2 , $V = 26 \text{ kV}$ [62]。

レーションが開発されるよう、今後の進展に期待したい。

参考文献

- [1] J.S. Chang, P.A. Lawless and T. Yamamoto, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 1152 (1991).
- [2] U. Kogelschatz, *Plasma Chem. Plasma Process.* **23**, 1 (2003).
- [3] T. Oda, *J. Electrostat.* **57**, 293 (2003).
- [4] H.H. Kim, *Plasma Process. Polym.* **1**, 91 (2004).
- [5] B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M.R. Hoffmann and J.S. Chang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **45**, 882 (2006).
- [6] M.A. Malik, *Plasma Chem. Plasma Process.* **30**, 21 (2010).
- [7] B. Eliasson, M. Hirth and U. Kogelschatz, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **20**, 1421 (1987).
- [8] M. Laroussi, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **30**, 1409 (2002).
- [9] M. Laroussi, *Plasma Process. Polym.* **2**, 391 (2005).
- [10] G. Fridman, G. Friedman, A. Gutsol, A.B. Shekhter, V.N. Vasilets and A. Fridman, *Plasma Process. Polym.* **5**, 503 (2008).
- [11] M.G. Kong, G. Kroesen, G. Morfill, T. Nosenko, T. Shimizu, J. van Dijk and J.L. Zimmermann, *New J. Phys.* **11**, 115012 (2009).
- [12] S.M. Starikovskaia, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, R265 (2006).
- [13] J.J. Lowke and R. Morrow, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **23**, 661 (1995).
- [14] A.C. Gentile and M.J. Kushner, *J. Appl. Phys.* **78**, 2074 (1995).
- [15] O. Eichwald, M. Yousfi, A. Hennad and M.D. Benabdessadok, *J. Appl. Phys.* **82**, 4781 (1997).
- [16] M.A. Malik, A. Ghaffar and S.A. Malik, *Plasma Sources Sci. Technol.* **10**, 82 (2001).
- [17] P. Lukes and B.R. Locke, *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, 2921 (2005).
- [18] E. Marode, *J. Appl. Phys.* **46**, 2005 (1975).
- [19] B. Eliasson and U. Kogelschatz, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19**, 1063 (1991).
- [20] T. Yamamoto, C.L. Yang, M.R. Beltran and Z. Kravets, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **36**, 923 (2000).
- [21] H. Mätzing, *Adv. Chem. Phys.* **80**, 315 (1991).
- [22] R. Ono and T. Oda, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 035204 (2008).
- [23] R.S. Sigmond, *J. Appl. Phys.* **56**, 1355 (1984).
- [24] M. Šimek, S. DeBenedictis, G. Dilecce, V. Babický, M. Člupek and P. Šunka, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 1981 (2002).
- [25] O. Eichwald, O. Ducasse, D. Dubois, A. Abahazem, N. Merbahi, M. Benhenni and M. Yousfi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 234002 (2008).

- [26] Y. Teramoto, Y. Fukumoto, R. Ono and T. Oda, IEEE Trans. Plasma Sci. *under submission*.
- [27] 寺本慶之, 小野 亮, 小田哲治: 静電気学会講演論文集 2010, 211 (2010).
- [28] R. Ono and T. Oda, J. Phys. D: Appl. Phys. **37**, 730 (2004).
- [29] R. Ono, K. Takezawa and T. Oda, J. Appl. Phys. **106**, 043302 (2009).
- [30] R. Ono, Y. Teramoto and T. Oda, Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 122302 (2009).
- [31] Y. Teramoto, R. Ono and T. Oda, J. Phys. D: Appl. Phys. **42**, 235205 (2009).
- [32] R. Ono and T. Oda, Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol. **1**, 123 (2007).
- [33] R. Ono, Y. Teramoto and T. Oda, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 015009 (2010).
- [34] H. Sugimitsu and S. Okazaki, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. **79**, 655 (1982).
- [35] F. Hegeler and H. Akiyama, IEEE Trans. Plasma Sci. **25**, 1158 (1997).
- [36] J.J. Coogan and A.D. Sappey, IEEE Trans. Plasma Sci. **24**, 91 (1996).
- [37] G.J. Roth and M.A. Gundersen, IEEE Trans. Plasma Sci. **27**, 28 (1999).
- [38] H. Hazama, M. Fujiwara and M. Tanimoto, Chem. Phys. Lett. **323**, 542 (2000).
- [39] R. Sankaranarayanan, B. Pashaie and S.K. Dhali, Appl. Phys. Lett. **77**, 2970 (2000).
- [40] S. Kanazawa, T. Ito, Y. Shuto, T. Ohkubo, Y. Nomoto and J. Mizeraczyk, IEEE Trans. Ind. Appl. **37**, 1663 (2001).
- [41] C. Lukas, M. Spaan, V. Schultz-von der Gathen, M. Thomson, R. Wegst, H.F. Döbele and M. Neiger, Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 445 (2001).
- [42] G. Dilecce, P.F. Ambrico and S.D. Benedictis, Plasma Sources Sci. Technol. **16**, 511 (2007).
- [43] S. Kanazawa, H. Tanaka, A. Kajiwara, T. Ohkubo, Y. Nomoto, M. Kocik, J. Mizeraczyk and J.S. Chang, Thin Solid Films **515**, 4266 (2007).
- [44] Y.L. M. Creighton, E.M. van Veldhuizen and W.R. Rutgers, IEE Proc.-Sci. Meas. Technol. **141**, 141 (1994).
- [45] R. Ono and T. Oda, J. Appl. Phys. **97**, 013302 (2005).
- [46] R. Ono and T. Oda, J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, 1952 (2003).
- [47] D. Wang, T. Matsumoto, T. Namihira and H. Akiyama, J. Adv. Oxid. Technol. **13**, 71 (2010).
- [48] R. Atkinson *et al.*, J. Phys. Chem. Ref. Data **21** 1125 (1992).
- [49] R. Ono, Y. Yamashita, K. Takezawa and T. Oda, J. Phys. D: Appl. Phys. **38**, 2812 (2005).
- [50] R. Ono and T. Oda, J. Appl. Phys. **93**, 5876 (2003).
- [51] R. Ono, C. Tobaru, Y. Teramoto and T. Oda, Plasma Sources Sci. Technol. **18**, 025006 (2009).
- [52] G.V. Naidis, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 055010 (2010).
- [53] 寺本慶之, 小野 亮, 小田哲治: 電気学会論文誌 A (掲載予定).
- [54] G. Hartmann and I. Gallimberti, J. Phys. D: Appl. Phys. **8**, 670 (1975).
- [55] G.D. Billing, Chem. Phys. **43**, 395 (1979).
- [56] C. Coletti and G.D. Billing, Chem. Phys. Lett. **356**, 14 (2002).
- [57] A. Komuro, R. Ono and T. Oda, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 055004 (2010).
- [58] D.L. Huestis, J. Phys. Chem. A **110**, 6638 (2006).
- [59] J. Finzi, F.E. Hovis, V.N. Panfilov, P. Hess and C.B. Moore, J. Chem. Phys. **67**, 4053 (1977).
- [60] P.F. Zittel and D.E. Masturzo, J. Chem. Phys. **90**, 977 (1989).
- [61] M.E. Whitson Jr and R.J. McNeal, J. Chem. Phys. **66**, 2696 (1977).
- [62] R. Ono and T. Oda, Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 321 (2004).
- [63] R. Ono, Y. Teramoto and T. Oda, J. Phys. D: Appl. Phys. **43**, 345203 (2010).
- [64] T.F. O'Malley, Phys. Rev. **155**, 59 (1967).
- [65] W.R. Henderson, W.L. Fite and R.T. Brackmann, Phys. Rev. **183**, 157 (1969).
- [66] J.M. Wadehra and J.N. Bardsley, Phys. Rev. Lett. **41**, 1795 (1978).
- [67] R. Ono and T. Oda, Plasma Sources Sci. Technol. **18**, 035006 (2009).
- [68] 田中邦理, 寺本慶之, 小野 亮, 小田哲治: 静電気学会講演論文集2010 201 (2010).
- [69] 流れの可視化学会編: 流れの可視化ハンドブック, 第8章 (朝倉書店, 1986).
- [70] G.A. Woolsey, S.J. MacGregor and O. Farish, Proc. R. Soc. Lond. A **405**, 355 (1986).
- [71] H. Tajalli, D.W. Lamb and G.A. Woolsey, J. Phys. D: Appl. Phys. **22**, 1497 (1989).
- [72] S. Kacem, O. Ducasse, O. Eichwald, N. Renon, H. Bensaad, K. Charrada and M. Yousfi, *Proceedings of the 18th International Conference on Gas Discharges and Their Applications* (2010), p.276.



おのりょう
小野 亮

東京大学新領域創成科学研究科先端エネルギー工学専攻准教授。博士(工学)。2000年に東京大学工学系研究科電気工学専攻博士課程修了後、同大新領域創成科学研究科先端エネルギー工学専攻助手、産業技術総合研究所爆発安全研究センター研究員、東京大学高温プラズマ研究センター助教授を経て現職。コロナ放電、バリア放電、プラズマジェット、大気圧グロー放電など大気圧低温プラズマの基礎と応用、水素の放電着火、色素増感太陽電池の開発などに従事。大気圧プラズマの化学特性をいかした応用分野の開発にも興味がある。