

水面上放電で生成された OH ラジカルの LIF 法による検出

金澤誠司^{*1}, 平尾迪彦*, 赤峰修一*, 市來龍大*, 大久保利一*,
Marek KOCIK**, Jerzy MIZERACZYK**

(2009年8月3日受付; 2009年11月11日受理)

LIF Detection of OH Radicals Produced by a Discharge over Water Surface

Seiji KANAZAWA^{*1}, Michihiko HIRAO*, Shuichi AKAMINE*, Ryuta ICHIKI*,
Toshikazu OHKUBO*, Marek KOCIK** and Jerzy MIZERACZYK**

(Received August 3, 2009; Accepted November 11, 2009)

A possibility of LIF measurements for pulsed discharges over a water surface was investigated. A nozzle-to-plate electrode system was used, where the tip of the nozzle was attached onto the water surface and plate electrode was immersed in water. Pulsed discharge with positive polarity was generated and fine structures of the streamers such as propagation characteristics and branching patterns were measured by an ICCD camera. Two-dimensional distribution of the ground-state hydroxyl (OH) radicals was successfully observed by a single-shot LIF. It was found that OH radicals stayed mainly in the region of the streamer propagation and the OH-LIF intensities decreased gradually with time after the discharge pulse.

1. はじめに

水をはじめとする液体中での放電や気液界面での放電が、水処理、殺菌、プラズマ医療などの応用に関連して注目を集めている^{1,2)}。放電は高エネルギーの電子や活性なラジカル、オゾン、紫外線、衝撃波などを発生させる。特に、高い酸化力をもつヒドロキシラジカル(OH ラジカル)は、空気中に含まれるガス状有害物質や水中に溶解した難分解性有機化合物の処理に有効であるとされている。ダイオキシン類や農薬・医薬品を含む廃水は、オゾンや塩素処理では対応できず、OH ラジカルによる処理が必要である。

この場合、OH ラジカルを発生させるには、1)水中での直接放電^{3, 4)}、2)水中に注入された気泡内部での放電⁵⁻⁷⁾、3)空気中に置かれた電極と水面間での放電^{8, 9)}、4)空気中から水面へ進展し、水面上を沿面する放電¹⁰⁻¹³⁾、5)水中放電と空気中放電の重疊放電¹⁴⁾などの方法があり、発生方法やリアクターの開発、放電特性の測定および水処理等への応用に関する研究が行われている。ところで、これらの放電により発生した OH ラジカルの検出は、プラズマの発光分光法^{3, 6, 7)}、レーザ誘起蛍光法(LIF)^{15, 16)}、スピントラップ法を用いた電子スピニ共鳴

法(ESR)^{17, 18)}、化学プローブ法^{8, 19)}などにより行われている。なかでも、発光分光法は簡易な手法であるためよく用いられている。この場合、観測している発光は、励起状態にある OH($A^2\Sigma^+$)からの自然放出光である。一方、元の基底状態の OH($X^2\Pi$)は、より高密度で存在すると考えられる。実際、空気中における直流のストリーマコロナ放電によるプラズマ中では、発光による OH($A^2\Sigma^+$)が観測されない状況下でも LIF 法により OH($X^2\Pi$)は検出されている²⁰⁾。また最近では、酢酸の放電プラズマ処理において、基底状態の OH($X^2\Pi$)の重要性が報告されている¹⁶⁾。

放電と水との境界で起きる物理化学的現象の解明や新たな放電発生方法とリアクターの開発には、リアルタイムでの可視化されたラジカルや処理物質の情報を把握することが重要であると考えられる。本研究では、水面で放射状に広がった放電を起こすことで、寿命の短い OH ラジカルを豊富に発生させて、速やかに水に作用させることができる水面上放電に着目し、水面上パルス放電による気液界面での OH ラジカルを LIF 計測する試みを行った。本論文では、水面上パルス放電の発生形態と放電終了後の基底状態の OH($X^2\Pi$)の水面上 2 次元分布について報告する。

2. 実験装置および方法

図 1 に水面上パルス放電発生装置の概略図を示す。直径 6 mm のステンレスパイプに取り付けたノズル電極(外径 0.55 mm, 内径 0.3 mm, 長さ 15 mm)には、コンデンサに充電した電圧をスパークギャップをスイッチとして用いて、パルス化した高電圧を印加した。図 2 は電極と水を入れる円筒リアクター(外径 88 mm, 内径 82 mm, 深さ 50 mm)およびレーザの位置

キーワード: 水面上放電, OH ラジカル, レーザ誘起蛍光法, ストリーマ, 水処理

* 大分大学工学部電気電子工学科(870-1192 大分市旦野原 700 番地)

Department of Electrical and Electronic Engineering,
Faculty of Engineering, Oita University, 700 Dannoharu,
Oita 870-1192, Japan

** Institute of Fluid Flow Machinery, Polish Academy of Sciences, Fiszera 14, 80-231, Gdańsk, Poland

¹ skana@cc.oita-u.ac.jp

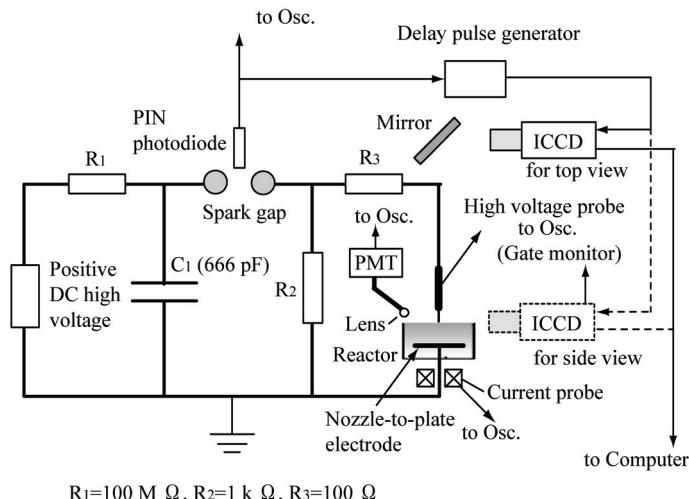


図 1 実験装置とパルス高電圧回路

Fig. 1 Experimental setup and the pulsed high voltage circuit.

関係を示す。水面上放電は、ノズル電極の先端が水中に数 mm 入る位置から水面上 7 mm のところまでにあれば発生可能であった。ただし、水面との距離があると空中放電と水面上放電の 2 つの放電モードが生じる。本実験ではノズル電極は水面に接するように設定し、接地側の平板電極は水中に設置した。平板電極(直径 70 mm, 厚さ 10 mm)で反射した放電光が観測されるのを避けるため、平板電極の上にはカーボン板(直径 80 mm, 厚さ 2 mm)を設置してある。印加電圧は高電圧プローブ(Iwatsu, HV-P30), 電流は電流プローブ(Pearson Electronics, 150)で測定した。水面上のノズル電極近傍の放電光は、レンズ付の光ファイバで集光し、光電子増倍管(PMT, Hamamatsu, R1477-06)によって検出した。電圧、電流および放電光の波形はデジタルオシロスコープ(Tektronix, TDS 5104)で測定した。また、光電子増倍管をスペクトロメータ(Ocean Optics, USB2000)に換えることで放電光を分光し、発光種の同定を行った。

LIF 法による基底状態 OH の励起には、 $A^2\Sigma^+(v'=1)\leftarrow X^2\Pi(v''=0)$ の遷移を起こす波長 282 nm 付近の紫外可変レーザ光(Lambda Physik, エキシマレーザ COMPex 150, 色素レーザ SCANmate, 色素 Coumarin 540A, 第2高調波発生器 SHG で構成, 出力 1-2 mJ)を使用した。蛍光は波長 309 nm の $A^2\Sigma^+(v'=0)\rightarrow X^2\Pi(v''=0)$ と 314 nm の $A^2\Sigma^+(v'=1)\rightarrow X^2\Pi(v''=0)$ による放射を観測した。レーザ光はレンズ系を介してシート状(幅 15 mm, 厚さ 1 mm)にして、水面にできるだけ接近させて入射させた。この場合、レーザが水面に当たると散乱光が生じて、蛍光観測の障害となる。そのため、レーザと水面のアライメントは、シート状レーザの入射角度と平行度およびリアクターを載せる光学テーブルのあたりを最適に調整することにより行った。放電とレーザのタイミングは、スパークギヤップでの放電光を PIN フォトダイオード(Hamamatsu, S5971)で検出し、遅延パルス発生器(Stanford Research Systems, DG535)からの TTL 信号でレーザと放電光または蛍光を撮影する ICCD カメラ(Andor, i-Star)をトリガーすることで制御した。

使用する水は蒸留水を使用した。蒸留水の導電率は放電

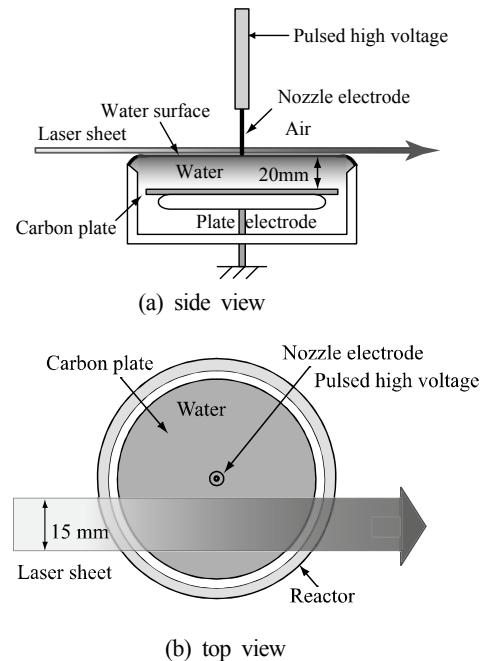


図 2 リアクターと LIF 計測用レーザの関係

Fig. 2 Relationship between the reactor and incident laserfor LIF measurement.

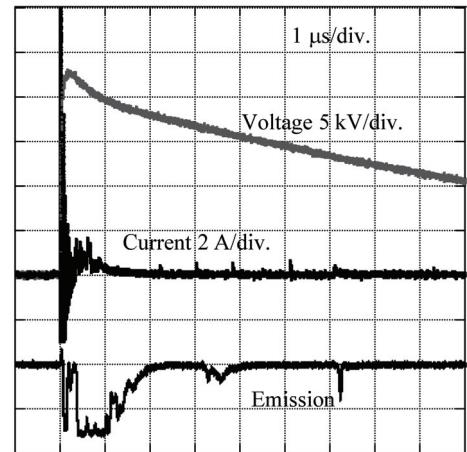


図 3 電圧、電流、発光の波形

Fig. 3 Typical waveforms of applied voltage, current, and emission. ($V=23\text{ kV}$)

時間の経過とともに増加するため、実験ごとに新しいものと交換した。ここで示すデータにおける蒸留水の導電率は 1-3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ の範囲内である。実験は大気圧、室温のもとで行った。

3. 結果および検討

3.1 水面上放電の特徴

図 3 は水面上パルス放電の印加電圧と電流および放電による発光の時間特性の一例を示す。パルス電圧(立上り 70 ns, パルス幅 15 μs)印加直後に流れる電流は充電電流(変位電流)であり、その後放電電流が観測される。本実験で用いた高電圧パルス電源では電圧印加から放電の発生には変動があり、最大では 1 μs 程度の遅れが見られた。電圧印加後、最初に現れる主放電は約 2 μs 程度継続する。この放電の後に、図

3 の放電の発光に見られるようにその後不連続に発光が観測される場合もあり、最長では電圧印加後約 8 μs 程度まで微弱な放電による発光が観測された。なお、1 パルスあたりの消費エネルギーは約 40 mJ である。

図4 はリアクターの真上方向から撮影した放電の様子である。4 Hz で繰り返すパルス放電における一発の放電からの水面上の発光を ICCD カメラのゲート長（露光時間）2 μs で撮影したものである。撮影した画像に対して明るさとコントラストを調整することで、図4(a)は肉眼で観測される様子に近くしたものであり、図4(b)は微細構造までも出現するようにした画像である。気中でのストリーマに類似

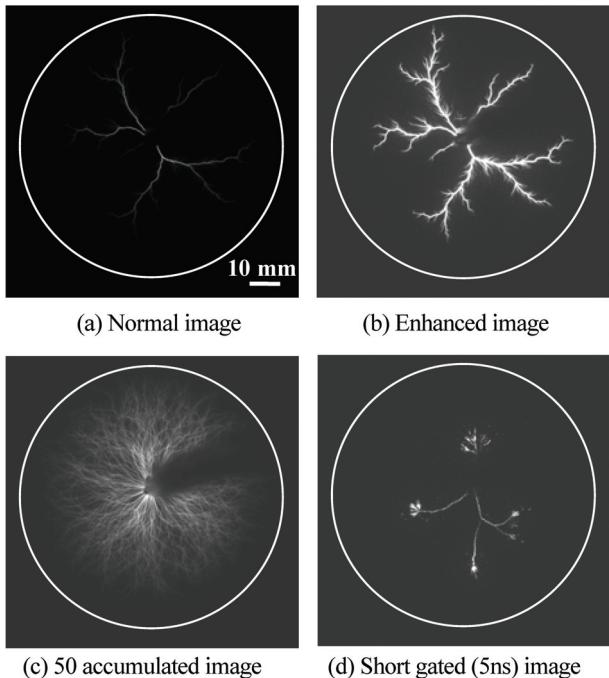


図4 水面上ストリーマの様子

Fig. 4 Typical streamer images over water surface.
(V=23 kV)

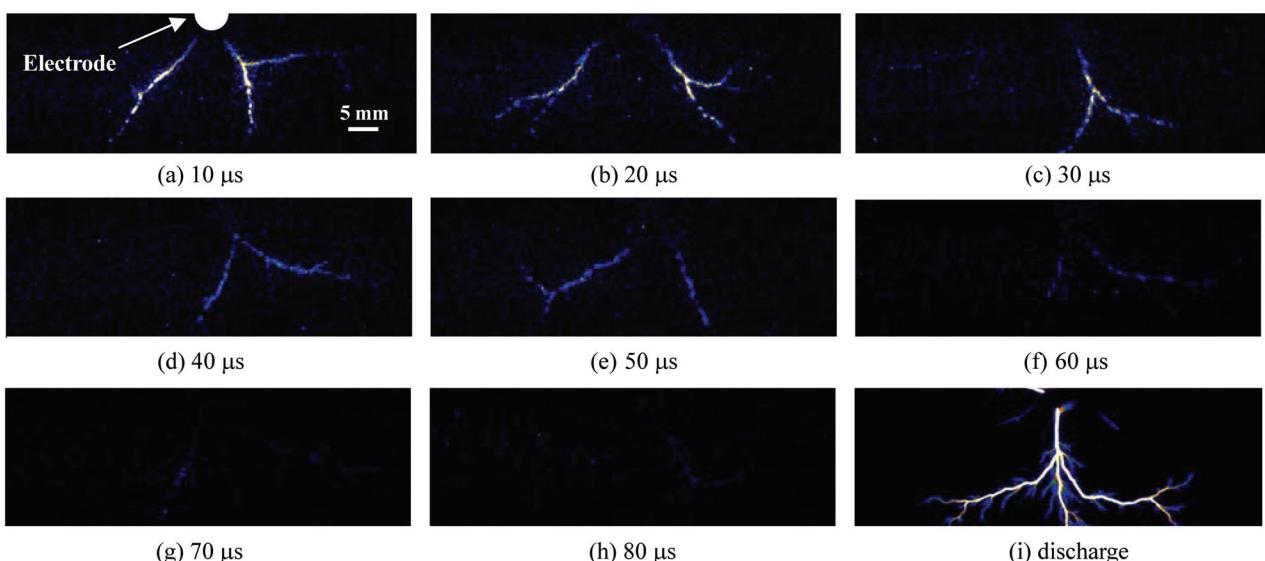


図6 水面上放電で発生した OH ラジカルの 2 次元分布の時間変化

Fig. 6 Two-dimensional time-dependent LIF images of ground-state OH radicals produced by single pulsed discharge over water surface. (top view, V=23 kV, Gate 100 ns)

しているため水面上のこの種の放電もストリーマと呼ばれることが多い。したがって、ここでも以降ではストリーマと呼ぶことにする。進展する発光の強いストリーマから多くの微細なヒゲ状のフィラメントが付随して現れている。分岐していないストリーマのコア部分の直径は最大で約 1.2 mm あり、先端にいくほど細くなっている。本実験の場合、一発のパルス放電で発生するストリーマの数は数本であり、同じパルス電源を用いて発生させた空気中でのストリーマに比べて電流密度は高い状態にある。一発一発の放電は水面上をランダムに進展する放電であるが、これを 50 発分積算すると、図4(c)のようにノズル電極から放射状にほぼ均等に広がっていることがわかる。ICCD カメラのゲート長を最小の 5 ns にした場合の観測では（図4(d)）、ストリーマヘッドの部分だけでなく、水面上をストリーマが通過した部分においてもアフターグロー状の発光が継続している様子が観測され、ストリーマのヘッド部分のみが発光している空中放電のストリーマとは異なる。

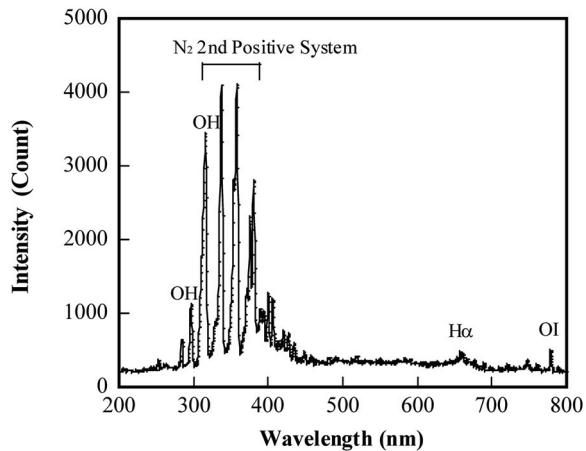


図5 水面上放電の発光スペクトル

Fig. 5 Optical emission spectrum of the pulsed discharge over water surface. (V=27 kV)

放電光を分光した結果を図 5 に示す。OH ラジカルの発光 ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$) のほかに、水素原子のバルマー系列(主に H_α , 656 nm)や空气中に含まれる成分に基づく酸素原子の発光 ($3p^5P \rightarrow 3s^5S$, 777 nm)および窒素の 2nd Positive Band ($C^3\Pi_u \rightarrow B^2\Pi_g$)が観測された。放電の発光過程と OH の生成・消滅については、後半で考察する。

3.2 LIF による OH ラジカルの検出

水面上パルス放電の放電特性をもとに、LIF 法により基底状態の OH($X^2\Pi$)を励起するレーザは電圧印加から 8 μs 以上遅らせて照射し、放電後の基底状態の OH の時間変化を観測した。図 6 は水面上パルス放電の電圧印加後 10 μs から 80 μs まで 10 μs ごとの基底状態 OH($X^2\Pi$)の水面上における分布の様子である。リアクターの真上方向から水面上の一部の状況を測定したものであり、各経過時間での画像は、それぞれ別々の放電による結果である。シート状に成形したレーザ(図 2)は中央部分の強度が高くあり、図 6 に示した画像ではレーザ強度の空間分布の違いによる補正はしていない。図 6 より放電はすでに終了しているにも関わらず、ストリーマが通過したところに OH が生成していることがわかる。これは、気中放電における OH²¹⁾ がストリーマの通過した部分で生成していることと同じである。図 6 はシングルショットによる LIF 画像であるが、十分な

LIF 信号強度であり、OH ラジカルの発生量は多いことを示唆している。OH の LIF 信号強度は時間経過とともに弱くなり、ICCD カメラによる観測では、80 μs 以上になると見えなくなつた。図 6 より OH ラジカルの発生場所には変動があり、放電によるばらつきもあるため、電圧印加後の各経過時間で 50 ショットの積算画像より求めた OH-LIF 信号の時間変化を図 7 に示す。図 7(a)の縦軸は図 7(b)に示す波線で囲まれた領域の OH-LIF 信号強度の平均値を示す。さらに、図 8 は横方向より観測した

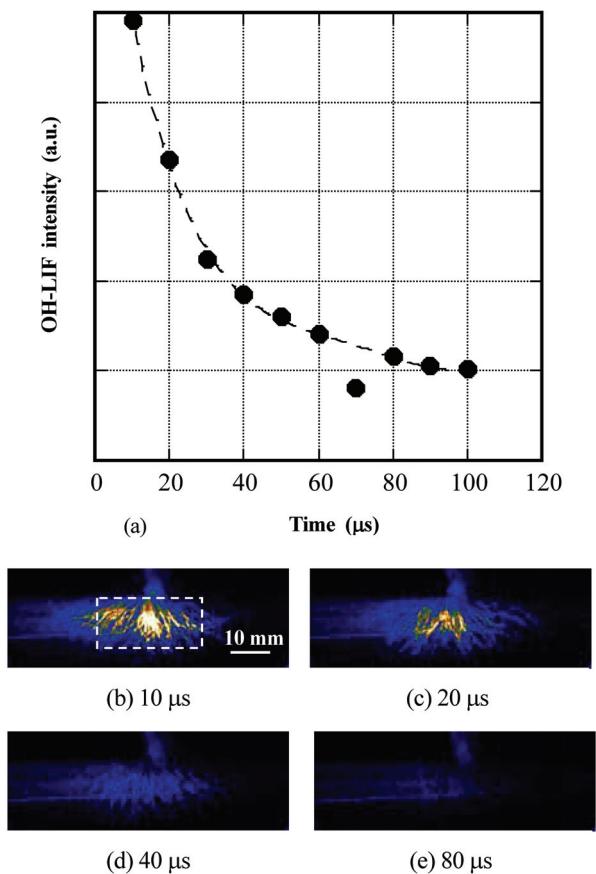


図 7 放電後の OH-LIF 強度の時間推移と対応する水面上の OH ラジカルの分布の様子
Fig. 7 Time evolution of (a) OH LIF intensity after the discharge pulse and corresponding images at (b) 10 μs , (c) 20 μs , (d) 40 μs , and (e) 80 μs . (V=23 kV)

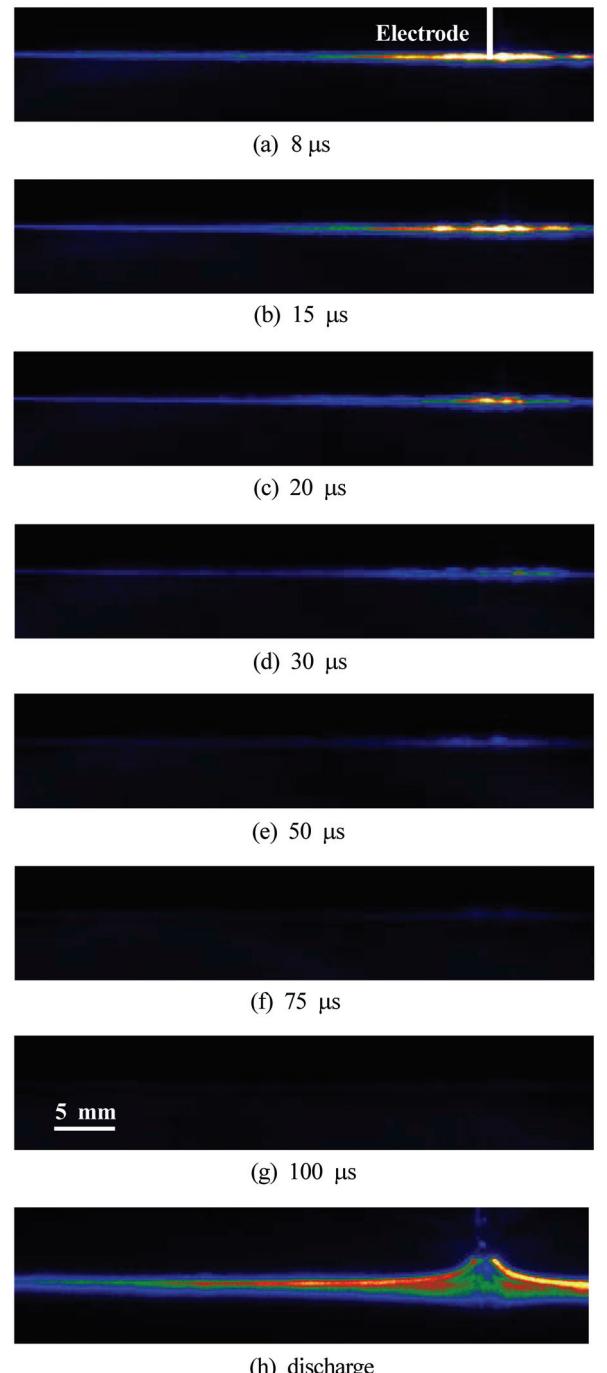


図 8 側面からの観測による OH ラジカルの 2 次元分布の時間変化と放電状態
Fig. 8 Two-dimensional time-dependent 100 accumulated LIF images of ground-state OH radicals produced by pulsed discharges over water surface. (side view, V=23 kV, Gate 100 ns)

表1 OH ラジカルの生成と消滅に関わる主要反応
Table 1 Summary of the main reactions relating to OH radicals in the pulsed discharge.

OH ラジカルの生成	
$e + H_2O \rightarrow H + OH + e$	(R1)
$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$	(R2)
$N_2(A^3\Sigma^+) + H_2O \rightarrow N_2 + OH + H$	(R3)
OH ラジカルの消滅	
$OH + OH + (M) \rightarrow H_2O_2 + (M)$	(R4)
$OH + OH \rightarrow H_2O + O$	(R5)
$OH + H + (M) \rightarrow H_2O + (M)$	(R6)
$OH + H \rightarrow H_2O$	(R7)
$OH + O \rightarrow O_2 + H$	(R8)

(M) は 3 体反応の場合があることを示す

場合であり、100 ショットの積算画像である。ストリーマが密集するノズル電極近傍で LIF 信号強度は高くなっている。また、真上からの観測と同様に OH の LIF 信号強度は時間経過とともに弱くなっている。

表1に OH ラジカルの生成と消滅に係わる主要な反応を示す^{1, 11, 22)}。OH ラジカルは主に水分子への電子の衝突解離反応(R1)により生成する。OH ラジカルの発生源となっている水分子は気相中に存在するものと水面表面の水分子の両方が考えられる。放電を継続すると水が蒸発していることから観測部の気相中では室内に存在する水分子の濃度より局所的に高濃度になっていると思われる。また、電子の衝突解離反応に加えて、酸素が放電により解離して生成する酸素原子の励起状態 $O(^1D)$ (励起エネルギー 1.97 eV) や窒素の準安定励起状態 $N_2(A^3\Sigma^+)$ (励起エネルギー 6.7 eV) は、図5に示した発光で観測された発光種の励起エネルギーよりも低く、これらの OH ラジカル生成への寄与も考えられる(R2, R3)。一方、本実験の場合、OH ラジカルは再結合反応(R4-R8)により消滅すると考えられる。

OH ラジカルが作用する条件とし、インディゴカルミン水溶液(濃度 10 mg/L、容量 220 mL)にパルス放電を適用した実験では、OH ラジカルの LIF 強度は、同一放電条件下における蒸留水の場合に比べて約 60% であった。放電状態にほとんど変化がないことを考慮すると、生成した OH がインディゴカルミン($C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$)の分解に関与しているものと思われる。

放電により水面に沿ってイオン風が発生しているため、水面の流動が観測された。また、水中では対流が起きている。これら流れの作用については、別途詳細に検討する予定である。さらに、周辺ガスの影響などについても調べる必要がある。

4. まとめ

水面上での正極性パルス放電を観測し、生成する OH ラジカルの LIF 法による検出を行った。

シングルショットの LIF で一発のパルス放電による水面上での基底状態の OH ラジカルの 2 次元分布がリアルタイムで観測された。OH ラジカルはストリーマの進展に沿って生成し、そこで消滅する。本実験の条件内では、励起状態にある OH ラジカルが観測されない放電後においても、基底状態の OH ラジカルはパルス電圧印加後約 80 μs 程度まで存在することがわかった。本 LIF 計測システムにより OH ラジカルの発生状況を直接観測しながらより効率的な大気圧放電プラズマ発生装置の開発が期待できる。

参考文献

- 1) B.R. Locke, M. Sato, P. Sunka, M.R. Hoffmann and J.-S. Chang: Ind. Eng. Chem. Res., **45** (2006) 882
- 2) 秋山秀典: プラズマ・核融合学会誌, **84** (2008) 664
- 3) J.S. Clements, M. Sato and R.H. Davis: IEEE Trans. Ind. Appl., **23** (1987) 224
- 4) B. Sun, M. Sato and J.S. Clements: J. Electrostat., **39** (1997) 189
- 5) M. Kurahashi, S. Katsura and A. Mizuno: J. Electrostat., **42** (1997) 93
- 6) T. Miichi, S. Ihara, S. Satoh and C. Yamabe: Vacuum, **59** (2000) 236
- 7) 佐藤圭輔, 安岡康一, 石井彰三: 電学論, **128** (2008) 401
- 8) W.F.L.M. Hoeben, E. M. Van Veldhuizen, W.R. Rutgers and G.M.W. Kroesen: J. Phys., D: Appl. Phys., **32** (1999) L133
- 9) T. Kuroki, K. Yoshida, H. Watanabe, M. Okubo and T. Yamamoto: Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) 4296
- 10) 木下洋平, 池田宏允, 井口隆磨, 高島和則, 桂進司, 水野彰: 静電気学会誌, **30** (2006) 32
- 11) F. Tochikubo, Y. Furuta, S. Uchida and T. Watanabe: Jpn. J. Appl. Phys., **45** (2006) 2743
- 12) M. Sato, T. Tokutake, T. Ohshima and A.T. Sugiarto: IEEE Trans. Ind. Appl., **44** (2008) 1397
- 13) 生駒晋, 佐藤孝紀, 伊藤秀範: 電学論, **129** (2009) 237
- 14) M. Sahni and B. R. Locke: J. Hazard. Mater., **137** (2006) 1025
- 15) A. Takami, S. Kato, A. Shimono and S. Koda: Chem. Phys., **231** (1998) 215
- 16) H. Katayama, H. Honma, N. Nakagawara and K. Yasuoka: IEEE Trans. Plasma Sci., **37** (2009) 897
- 17) S. K. Han, K. Ichikawa and H. Utsumi: Wat. Res., **32** (1998) 3261
- 18) S. A. Cheng, W. K. Fung, K. Y. Chan and P. K. Shen: Chemosphere, **52** (2003) 1797
- 19) M. Sahni and B.R. Locke: Ind. Eng. Chem. Res., **45** (2006) 5819
- 20) S. Kanazawa, H. Tanaka, A. Kajiwara, T. Ohkubo, Y. Nomoto, M. Kocik, J. Mizeraczyk and J.-S. Chang: Thin Solid Films, **515** (2007) 4266
- 21) R. Ono and T. Oda: J. Electrostat., **55** (2002) 333
- 22) A.A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce and W.C. Finney: J. Hazard. Mater., **41** (1995) 3