

## 水上沿面放電の複雑性と放電状態の遷移の関係

古里 友宏<sup>\*1</sup>, 貞松 孝洋<sup>\*</sup>, 松田 良信<sup>\*</sup>, 山下 敬彦<sup>\*</sup>

(2016年9月29日受付; 2016年11月16日受理)

## Relation between Discharge Phase Transition and Complexity of Surface Discharge on Water

Tomohiro FURUSATO<sup>\*1</sup>, Takahiro SADAMATSU<sup>\*</sup>,  
Yoshinobu MATSUDA<sup>\*</sup> and Takahiko YAMASHITA<sup>\*</sup>

(Received September 29, 2016; Accepted November 16, 2016)

Elucidation of the complexity of surface discharge on water is of importance in the water treatment since the streamer tip is a site very active in the formation of radicals. We examined the nanosecond and microsecond pulsed surface discharge on water to discuss discharge branching. The complexity of discharge pattern was quantitatively assessed by means of fractal dimension  $D$ . The  $D$  of nanosecond water surface discharge (NWSD) was greater than that of microsecond water surface discharge (MWSD). To discuss the complexity of surface discharge on water, we assume the equation of electric field at air/water surface that depends on the conduction current in water. The current value of NWSD was greater than MWSD. The results were supposed that the NWSD had the high electric field. The complexity of branching may be due to a number of initial electron from  $O_2^-$  and  $O_2^-(H_2O)$  depending on the intensity of field. In addition, rotational temperature was estimated by  $N_2$  second positive system. The temperatures of NWSD and MWSD were estimated around 900 and 4200 K, respectively. And NWSD had large broadening of H $\alpha$ . The different discharge phase transition between NWSD and MWSD is believed to affect the complexity of discharge pattern.

## 1. はじめに

近年, 水上沿面放電は酸化還元電位の高い OH ラジカルを水から直接生成できることから, オゾンでは処理できない汚水中の難分解性有機物の処理法の 1 つとして注目されている. これまで, 放電によって発生した活性種による水中の有機物の処理プロセスは詳細に研究されており, その手法の有用性が示されている<sup>1,2)</sup>. また, プラズマ基礎特性として, 発光分光法による OH(A) などの励起種や, LIF 法による放電チャネル中の基底状態の OH(X) などよく調べられている<sup>3,4)</sup>. 前述のように, 化学反応過程やプラズマ特性が調べられている一方で, 活性種の生成量と相関のある放電進展特性に関する詳細な研究は少ない. 水上沿面放電の最大進展長が水溶液の導電率の上昇によって減少することが報告されているが<sup>5)</sup>, 放電の化学反応領域を知る上で重要な情報である放電広がり (複雑性) については考慮されていない. 一般的に, 放電先端は活性領域であることが知られているため, 複

雑性のメカニズムを明らかにし, 放電先端の多い放電を生成することは, 工学的に重要であると考えられる.

L. Niemeyer らが放電の複雑性の指標としてフラクタル解析を導入し, 確率モデルによって沿面放電とフラクタルの関係性を示して以来, 放電とフラクタルの関係が数多く報告されるようになった<sup>6)</sup>. 特に固体上沿面放電に関する報告は多く, 例えば, 油に浸された, 固体絶縁物上の沿面放電のフラクタル次元の絶縁物の誘電率依存性が報告されている<sup>7)</sup>. そのフラクタル次元の誘電率依存性は, 抵抗を三角格子状に接続し, そのノードにキャパシタを接続するモデルによる放電パターンのシミュレーションによっても確認されている<sup>8)</sup>. このように, 固体上沿面放電では, フラクタル次元に影響するパラメータを単純化して考えやすいが, 水上沿面放電では, 電極と水面間が短絡された際に水中に伝導電流が流れるため, 現象がより複雑になる. また, パルスパワー電圧を扱う場合, パルス幅, 電圧, 電流等のパルスパワー電源に依存するパラメータが水上沿面放電に与える影響も考慮しなければならない.

本研究では, パルスパワー電源が水上沿面放電の複雑性に与える影響を調べるために, ブルームライン線路とキャパシタ放電回路の 2 種類の電源を用意した. 実験を通して, 2 種類の電源における放電の最大進展長は同程度に揃え, フラクタル解析によって複雑性を評価した.

キーワード: 水上沿面放電, ブランピング, フラクタル解析, 回転温度, 電子密度

<sup>\*</sup> 長崎大学大学院工学研究科

(〒852-8521 長崎県長崎市文教町 1-14)

Graduate School of Engineering, Nagasaki University, 1-14  
Bunkyo-machi, Nagasaki-shi, Nagasaki 852-8521, Japan

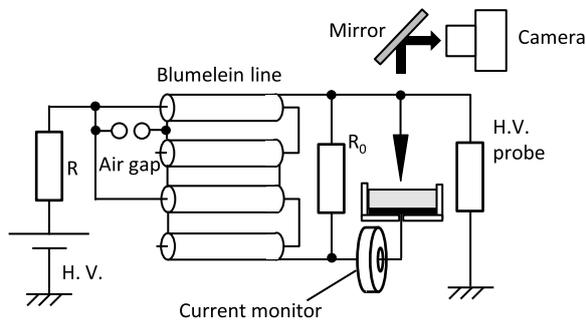
<sup>1</sup> t-furusato@nagasaki-u.ac.jp

加えて、窒素の 2nd positive system band を用いてプラズマの気体温度を推定し、2種類の放電のプラズマの状態についても考察した。

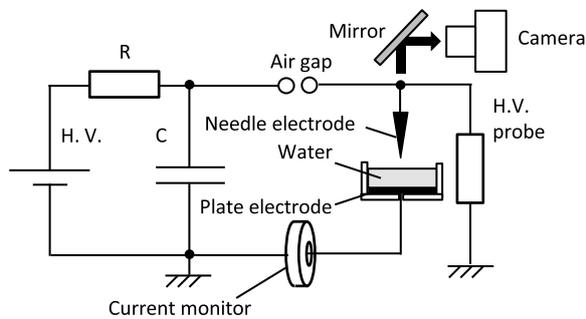
## 2. 実験・解析方法と手順

### 2.1 実験系

図1(a)は、ブルームライン電源である。直流電源により同軸線路を充電し、外部トリガ型スパークギャップスイッチがオンするとパルス電圧が針電極に印加される。図1(b)は、キャパシタと球対球ギャップスイッチで構成された単純なパルスパワー電源である。エロージョンによる影響を避けるため、両電源で用いた針電極はタングステン製である。水を入れる円筒リアクターは、外径 141 mm、内径 138 mm、深さ 10 mm である。リアクター内を満たす蒸留水の導電率は約  $1 \mu\text{S}/\text{cm}$  である。針と水面との距離は約 1 mm となるよう設定し、真鍮製の平板銅電極は水中に設置した。放電の発光が平板電極によって反射され、撮影画像に映り込むことを防ぐため、平板電極の上にはカーボン板 (厚さ 2 mm) を設置した。印加電圧は高電圧プローブ (HV-P30, IWATSU) 用いて検出した。また、電流はカレントモニター (Model



(a)ブルームライン線路



(b)キャパシタ放電回路

図1 水上沿面放電の実験系 (a) ブルームライン線路, (b) キャパシタ放電回路

Fig.1 Experimental setup for surface discharge on water. (a) Blumelein line, (b) capacitor circuit.

4100, Pearson Electronics) を用いて計測した。電圧電流波形はデジタルオシロスコープ (DPO4104B-L, Tektronix) で測定した。真上からの写真を撮影するためにミラーを放電リアクターに対して 45度傾け、反射させることにより反射光を高解像度 CMOS カメラ (Nikon, D610) で撮影した。分光器には、CCD マルチチャンネル型分光器 (Glacier X, B&W Tek Inc.) を用いた。その際、コーンメートレンズによって、針直下の光を集光した。

### 2.2 フラクタル解析

水上沿面放電のフラクタル解析は、一般的なボックスカウント法によって行った。デジタルカメラによって撮影された写真から、放電の軌跡をコンピュータ処理によって抽出し、その放電パターンにフラクタル解析を施した。放電画像を一辺が  $r$  の格子状に分割し、そのサイズ  $r$  の箱の数を  $N(r)$  とすると、次のような関係になることが知られている。

$$N(r) = r^{-D} \quad (1)$$

式(1)の  $D$  がフラクタル次元となる。 $r$  のサイズを任意に変化させると、負の傾きの直線が得られるため、その傾きをフラクタル次元とする。その際、回帰分析をすることで、プロットと直線の相関度合いを調べ、フラクタル次元の妥当性を評価した。

### 2.3 放電の気体温度の推定

一般的に、非平衡プラズマは、電子温度  $T_e$ 、振動温度  $T_{\text{vib}}$ 、回転温度  $T_r$ 、並進温度  $T_{\text{trans}}$  で特徴付けられる。大気圧下では  $N_2$  の回転 - 並進緩和が速いため、プラズマの気体温度  $T_e \sim T_r \sim T_{\text{trans}}$  と仮定できる<sup>9)</sup>。そのため、本論文では評価した回転温度を「放電の気体温度」とする。本研究における回転温度  $T_r$  の評価には、 $N_2$  の 2nd positive system band, ( $N_2 2PB: C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g, v' = 0 \rightarrow v'' = 0$ ) を用いた。本解析では、三重項を考慮するために P, Q, R 枝のスペクトル強度をそれぞれ算出し、足し合わせることで  $N_2 2PB$  のスペクトルとしている。スペクトル強度算出に伴う各種係数は、文献<sup>10,11)</sup>を参考にした。分光器の装置関数を調べるために、He-Ne (632.8 nm) の光を計測すると、非対称なプロファイルとなったため、装置関数は Phillips の関数を用いた<sup>12)</sup>。この装置関数と理論スペクトルの畳み込みによってスペクトルのプロファイルを求めた。計測値と計算値を最小二乗法によってフィッティングすることで気体温度を推定した。

## 3. 実験結果

### 3.1 放電進展の様子と電圧電流波形

放電パターンのサイズが極端に異なるとフラクタル解

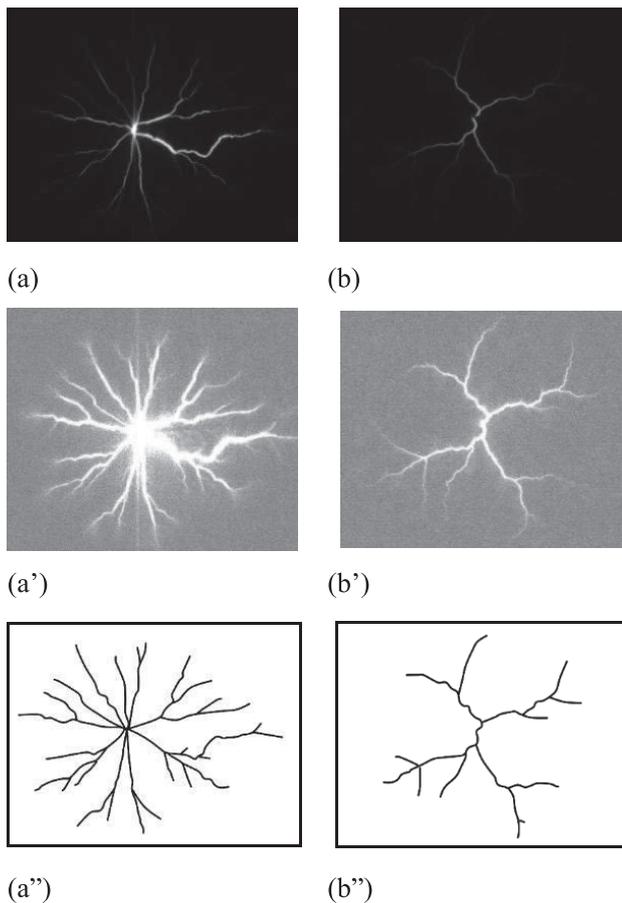


図2 放電最大進展長が23 mmの時の水上沿面放電の写真 (a) ブルームライン線路による放電, (b) キャパシタ放電回路による放電, (a'), (b') コンピュータ処理画像, (a''), (b'') トレース画像

Fig.2 Discharge images of surface discharge on water at maximum discharge length of 23 mm. (a) Blumelein line, (b) capacitor circuit, (a'), (b') the corresponding computer processed image, (a''), (b'') the corresponding traced image.

析による複雑性の比較に支障をきたす可能性があるため、放電の最大進展長を同じ長さに揃えた状態を前提として議論を進める。図2(a)はブルームライン線路、図2(b)はキャパシタ放電回路を用い、両者の放電の最大進展長を約23 mmに揃えた際の水上沿面放電の写真である。放電の進展の様相を観察しやすくするために、図2(a), (b)のコントラストを図2(a'), (b')のように画像処理によって調整した。放電の発光強度はブルームライン線路を用いた放電の方が大きいことが分かる。放電の複雑性については、放電写真からトレースした図2(a''), (b'')を用いて、3.2節でフラクタル解析を用いて定量化する。

図3(a), (b)に図2に対応するブルームライン線路、キャパシタ放電回路による電圧電流波形を示す。電圧波形の特徴からブルームライン線路を用いた放電をNanosecond Water Surface Discharge (NWS), キャパシタ回路によるそれをMicrosecond Water Surface Discharge (MWS)と定義する。

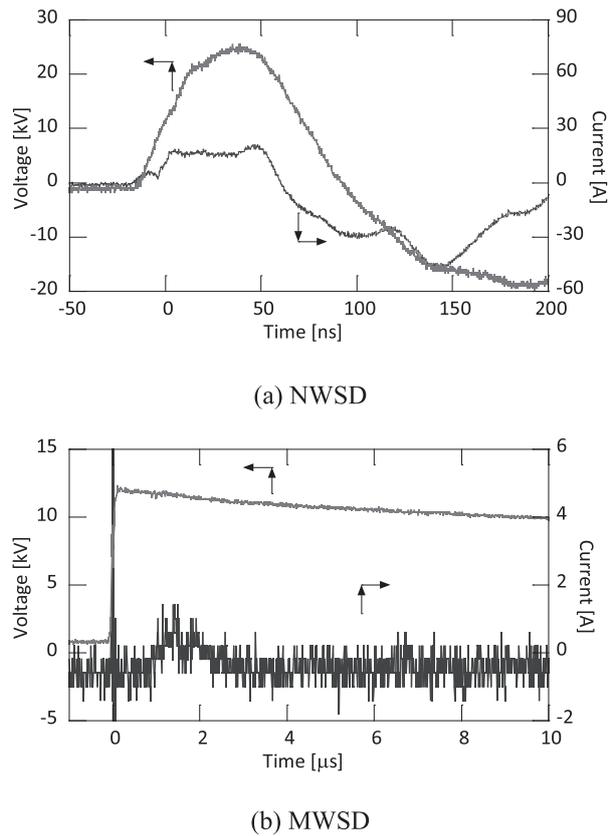


図3 放電最大進展長が23 mmの時の電圧電流波形 (a) NWS, (b) MWS

Fig.3 Voltage and current waveforms at maximum discharge length of 23 mm. (a) NWS, (b) MWS.

(MWS)と定義する。NWSのMWSに対する電圧ピーク値は1.7倍で、電圧のパルス幅は0.001倍である。また、NWSの電流値は、MWSより1桁大きいことがわかる。

### 3.2 フラクタル解析

図4に示すボックスカウント法の結果より、図2(a')と図2(b'')のフラクタル次元はそれぞれ  $D=1.37$ ,  $D=$

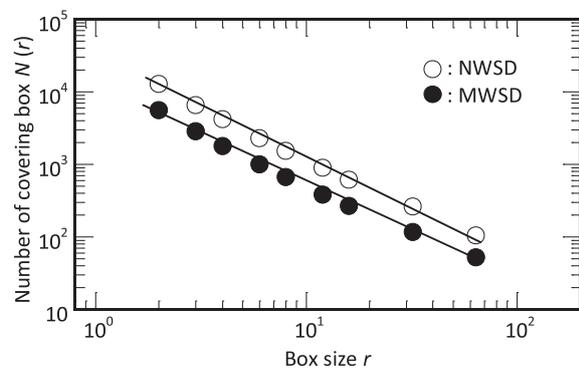


図4 放電パターンのフラクタル解析

Fig.4 Number of covering box versus box size with different pulsed discharges.

1.33 となることが分かった。回帰分析により、NWSD と MWSD の決定係数はそれぞれ 0.997, 0.995 となったため、フラクタル性を有する画像として評価でき、両者には厳密な数値的違いがあることがいえる。よって、NWSD の  $D$  が大きくなった結果は、放電のブランピングが多いことを示唆している。加えて、図4を見ても分かるように、同じ最大進展長にも関わらずボックスの数はNWSDのほうが大きいことからブランピングの多さが伺える。

#### 4. 考察

##### 4.1 ブランピングと電流の関係

フラクタル解析結果より、NWSD の複雑性が高いことが示された。本章では、電流と初期電子の観点から複雑性を考察する。

放電が発生する前は、針と水面間の電界は印加電圧によって決まるが、針と水面が短絡されると、放電を介して水中に伝導電流が流れ、電界は水面上で再配置される。その後放電は沿面方向に進展する。水中へ電流が放射状に流入すると仮定すると、水中の半径  $d$  の方向の電界の式は次のようになる。

$$E = \frac{\rho I}{2\pi d^2} \quad (2)$$

$\rho$  は水の抵抗率、 $I$  は伝導電流である。式(2)から、電流の大きさによって沿面方向の電界強度は決定される。図3より、本実験で使用した2種類の電源により発生した電流値を比較すると、NWSD の電流値はMWSD より一桁程度高いことがわかる。よって、水面における電界はNWSDの方が大きいと考えられる。複雑性を増すためには、電源の性能として短時間により大きい電流を供給することが要求されると考えられる。

水面上の沿面方向の電界強度は、初期電子生成機構に密接に関係してくると考えられる。ナノ秒～マイクロ秒のパルス幅の電圧では、宇宙線由来の偶発電子による初期電子は確率的に考えにくい。湿潤空気中の初期電子生成としては、 $O_2^-$  イオンまたは  $O_2^-(H_2O)$  クラスタからの電子脱離が主要な供給源であることが考えられる。負イオンやクラスタからの電子脱離の寿命は  $E/N$  の関数であるため<sup>13,14</sup>、高い電界強度を有するNWSDは多くの初期電子を引き込むことによって多くの枝分かれをしている可能性が考えられる。

A. Kulikovski らは、大気圧空気中の光電離を伴う正ストリーマの進展過程を2次元モデリングによってシミュレーションした<sup>15</sup>。針電極先端の曲率半径を小さくした場合と印加電圧を大きくした場合に放電のブランピング

を伴うようになる結果が示されている。このことから、水上における高い電界強度は放電のブランピングに影響を与えていることが考えられる。

##### 4.2 電子密度・気体温度と放電状態の遷移の関係

図5は、 $H_\alpha$  のスペクトルを比較しており、NWSD が広がっていることが分かる。発光強度は  $N_2(0-0)$  で規格化した。 $H_\alpha$  のスペクトル広がり、電子密度と相関関係のある Stark 広がり起因するものであることが知られている。Stark 広がりによる電子密度  $N_e$  [ $cm^{-3}$ ] の式は次のように与えられる<sup>16</sup>。

$$N_e = 8.02 \times 10^{12} \left( \frac{\lambda_{1/2}}{\alpha_{1/2}} \right)^{3/2} \quad (3)$$

$\lambda_{1/2}$  は Stark 広がり半値全幅、 $\alpha_{1/2}$  はシュタルク係数である。NWSD の電子密度は約  $2 \times 10^{17} cm^{-3}$ 、MWSD の電子密度は約  $1 \times 10^{17} cm^{-3}$  となり、NWSD の電子密度は MWSD より大きいことが確認された。

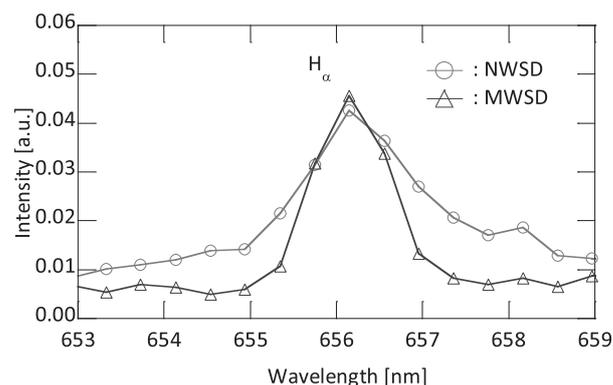


図5. 水上沿面放電の  $H_\alpha$  のスペクトル  
Fig.5  $H_\alpha$ -line emission of surface discharge on water.

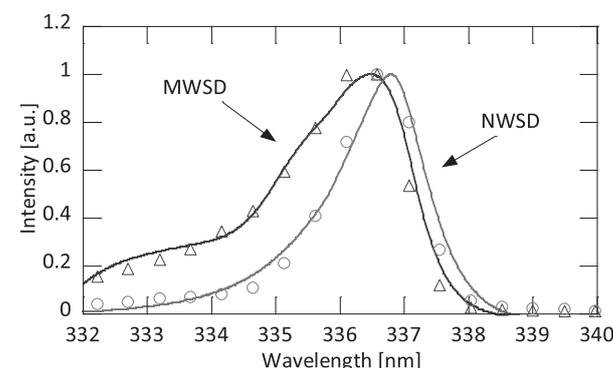


図6  $N_2$  second positive system (0-0) における実験値のプロットとシミュレーション結果  
Fig.6 Plot of measured and simulation spectra of  $N_2$  second positive system (0-0).

図6に、計測された  $N_2$ 2PB のプロットに2.3節で説明した手法によってシミュレーションした計算値をフィッ

ティングした結果を示す. NWSD は 900 K, MWSD は 4200 K 程度となり, MWSD の方がプラズマの気体温度が大きくなった. M. Janda らは<sup>17)</sup>, 大気圧空気中のナノ秒ストリーマ放電から火花放電への遷移過程における O(<sup>3</sup>P) の生成機構として次の(4)~(6)の3段階の反応を挙げている.

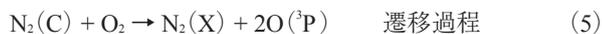


図7より, MWSD の 777 nm における OI(3p<sup>5</sup>P → 3s<sup>5</sup>S) の発光強度が高いことから, MWSD は火花放電に近い状態に遷移していると推測される. 発光強度は N<sub>2</sub>(0-0) で規格化している.

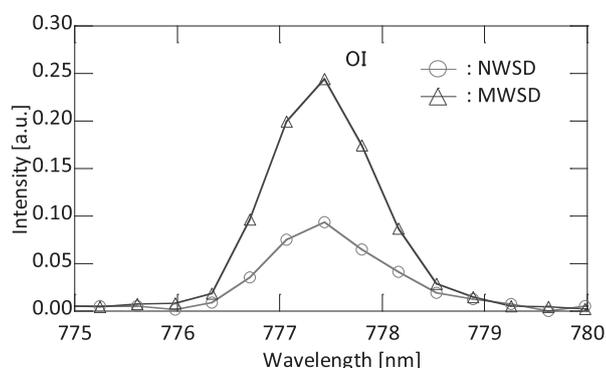


図7 水上沿面放電の OI のスペクトル  
Fig.7 OI line emission of surface discharge on water.

以上の結果から, 気体温度が低く, 電子密度の高い NWSD はストリーマ的であり, 気体温度が高く, OI の発光が強い MWSD は火花放電に近くなっていることが考えられる. 結果として, 火花放電に近い放電のパターンのブランピングが低くなることが分かった. 4.1節で説明したように進展初期段階における初期電子の生成量は電流と正の相関があるため, NWSD と MWSD の初期段階の初期電子の生成量の違いにより, 放電広がり差が出たと考えられる. MWSD の場合, 初期電子が少なく初期段階の放電のチャンネル数が乏しいために, 各チャンネルに電流が集中し, 火花放電に近くなったと考えられるが, 放電温度変化による放電状態の遷移が放電進展途中でブランピングにどのような影響を与えているかまでは分かっていない. そのため, 放電進展中の詳細な観測・計測は, 今後高速 ICCD カメラなどの導入により明らかにしていく予定である.

## 5. まとめ

ブルームライン回路とキャパシタ放電回路を用いるこ

とで, 放電の複雑性の異なるナノ秒 (NWSD) とマイクロ秒 (MWSD) の水上沿面放電を生成した. 放電の複雑性を定量的に調べるために, NWSD と MWSD の最大進展長を揃えた時の放電のブランピングパターンのフラクタル解析を行った. 加えて, N<sub>2</sub> 2PB によって回転(気体) 温度を評価し, H<sub>α</sub>, OI の発光の状態も勘案して, 放電状態の遷移について考察した. 研究の結果をまとめると次のようになる.

- 1) NWSD と MWSD の最大進展長を揃えた場合, フラクタル次元  $D$  は NWSD の方が大きくなった. 水面上の電界は NWSD の方が大きいことが推測され, その結果, ブランピングが多くなったと考えられる.
- 2) NWSD の電子密度は  $2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , MWSD の電子密度は約  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  となり, NWSD の電子密度が大きくなった. 一方で, 放電の気体温度は, NWSD が 900 K, MWSD が 4200 K となった. 加えて, O(<sup>3</sup>P) の発光強度は MWSD の方が大きくなった. 以上の結果から, MWSD は放電形態として火花放電に近い可能性が示唆された.

本研究では, 電流と水面の沿面方向の電界の関係から, 初期電子の発生とその後の枝分かれの相関を見出し, 気体温度と電子密度の評価から放電状態の遷移と放電複雑性の関連性について言及した. より詳細な放電状態の遷移の解析のためには, 放電写真や分光特性を時間分解して調査する必要がある.

## 謝辞

本研究を進めるに当たって協力していただいた是枝弘行技術職員に感謝する. また, 本研究の一部は, JSPS 科研費 (16K06231) の助成を受けて行ったものである.

## 参考文献

- 1) P. Lukes, E. Dolezalova, I. Sisrova, and M. Clupek: Aqueous-phase chemistry and bactericidal effects from an air discharge plasma in contact with water: evidence for the formation of peroxyxynitrite through a pseudo-second-order post-discharge reaction of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and HNO<sub>2</sub>. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **23** [1] (2014) 015019-1 – 015019-15
- 2) M. Sato, T. Tokutake, T. Oshima, and T. Sugiarto: Aqueous Phenol Decomposition by Pulsed Discharges on the Water Surface. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **44** [5] (2008) 1397-1402
- 3) S. Kanazawa, H. Kawano, S. Watanabe, T. Furuki, S. Akamine, R. Ichiki, T. Ohkubo, M. Kocik and J. Mizeraczyk, Observation of OH radicals produced by pulsed discharges on the surface of a liquid. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **20** [3]

- (2011) 034010-1 – 034010-8
- 4) S. Kanazawa, M. Hirao, M. Kocik, and J. Mizeraczyk: Time Resolved Imaging of Pulsed Streamer Discharge at the Air/Water Interface. *J. Plasma Fusion Res.*, **8** (2009) 615 – 618
  - 5) K. Yoshihara, Ruma, S. H. R. Hosseini, T. Sakugawa, and H. Akiyama: Study of Hydrogen Peroxide Generation by Water Surface Discharge. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **42** [10] (2014) 3226-3230
  - 6) L. Niemeyer, L. Pietronero, and H. Wiesmann :Fractal Dimension of Dielectirc Breakdown. *Phys. Rev. Lett.*, **52** [12] (1984)
  - 7) L. Kebbabi, and A. Beroual: Fractal analysis of creeping discharge patterns propagating at solid/liquid interfaces: influence of the nature and geometry of solid insulators. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39** (2006) 177 – 183
  - 8) H. Sakaguchi, and S. M. Kourkous: Branching Patterns and Stepped Leaders in an Electric-Circuit Model for Creeping Discharge. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **79** (2010) 064802
  - 9) D. Staack, B. Farouk, A. Gutsol and A. Fridman: Spectroscopic studies and rotational and vibrational temperature measurements of atmospheric pressure normal glow plasma discharges in air. *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** [4] (2006) 818-827
  - 10) G. Hartmann and P. C. Johnson: Measurements of relative transition probabilities and the variation of the electronic transition moment for  $N_2 C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$  second positive system. *J. Phys. B, Atomic Molecular Phys.*, **11** [9] (1978) 1597–1612
  - 11) G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure I. Spectra of Diatomic Molecules. *D. Van Nostrand Company Inc., New York*, (1950) 552
  - 12) D. M. Phillips: Determination of gas temperature from unresolved bands in the spectrum from a nitrogen discharge. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **9** [3] (1975) 507
  - 13) S. Badaloni and I. Gallimberti: Basic Data of Air Discharges, *Universita' di Padova Report, Upee-72/05*, Jun (1972)
  - 14) N. Harid, and R. Waters: Statistical study of impulse corona inception parameters on line conductors. *IEE Proc. A*, **138** [3] (1991) 161-168
  - 15) A. Kulikovsky: The role of photoionization in positive streamer dynamics. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33** [12] (2000) 1514-1524
  - 16) J. Ashkenazy, R. Kipper, and M. Caner: Spectroscopic measurements of electron density of capillary plasma based on Stark broadening of hydrogen lines. *Phys. Rev. A*, **43** [10] (1991) 5568-5574
  - 17) M. Janda, Z. Machala, A. Niklova, and V. Martisovits: The streamer-to-spark transition in a transient spark: a dc-driven nanosecond-pulsed discharge in atmospheric air. *Plasma Sources Sci. Technol.*, **21** (2012) 045006-1 – 045006-9