

機関番号：22604

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21840042

研究課題名（和文） 液体電極を用いた大気圧グロー放電の制御とプラズマリアクタへの応用

研究課題名（英文） Control of atmospheric glow discharge using liquid electrode and its application for plasma reactor

研究代表者

白井 直機 (SHIRAI NAOKI)

首都大学東京・大学院理工学研究科・助教

研究者番号： 80552281

研究成果の概要（和文）：液体を電極とした直流駆動の大気圧グロー放電を微細なヘリウムガス流を導入することで空気中で安定に生成した。液体を陰極としたとき、放電電流の増加とともに、液体表面より生じた Na 原子の発光を負グロー領域で確認した。放電特性の液体の温度依存を調べるために、投入型の温度制御装置で液体の温度を変化させて実験を行った。Na の発光は液体を冷却することで弱くなり、加熱することで強くなった。直流電圧をパルス変調した際には、窒素の発光は放電開始と同時に現れるのに対して、Na の発光は放電開始時間に対して数 100 μ s 遅延が生じることを確認した。これらの結果から液体陰極の温度は放電の特性に対して重要な要素となっていることがわかる。液体電極を陽極にした際には、ある条件下で自己組織化模様が観測された。この模様は放電電流や電極間距離、ガス流量によって変化する。

研究成果の概要（英文）：An atmospheric DC glow discharge using liquid (electrolyte: NaCl solution) electrodes and axial miniature helium flow was generated stably in ambient air. In the case of liquid cathode discharge, when the discharge current was increased further, yellow light emission which was originated from sodium atoms vaporized from the electrolyte surface was observed in the negative glow region. To examine the effect of temperature of liquid electrode, we controlled the electrolyte cathode temperature using injection type cooler or heater. The intensity of the sodium emission decreased with the refrigerated electrolyte cathode, while it increased with the heated electrolyte cathode. When we use pulse modulated DC voltage, the sodium emission appeared with a delay time from the start of the discharge, while the emission of nitrogen molecular lines appeared and reached their peaks immediately. The temperature of liquid cathode is important factor to control the plasma-liquid interaction from the discharges and to resolve the detailed mechanism of the electrolyte cathode discharges. When we use electrolyte as anode, self-organized anode patterns were observed on the liquid or metal surface when atmospheric dc glow discharge with helium flow is generated. The pattern formation depends on the current, gap length and helium flow rate.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,080,000	324,000	1,404,000
2010年度	980,000	294,000	1,274,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,060,000	618,000	2,678,000

研究分野：プラズマ工学

科研費の分科・細目：プラズマ科学

キーワード：大気圧グロー放電 マイクロプラズマ 液体電極

1. 研究開始当初の背景

大気圧プラズマは従来の真空装置等を不要とするため、これまでにはなかった様々な分野での応用が期待される。中でも、水中、水面、噴霧雰囲気等の液体の介在した大気圧プラズマは、材料プロセス、水処理技術、分析技術等への応用研究が進められている。特に、液体を電極として利用して、水面に定常的に放電を形成する方法は、古くから研究されていたが、近年の大気圧プラズマ生成技術の進展、様々な材料・物質の登場で、材料プロセス技術を中心に広く研究が進められている。

2. 研究の目的

著者らはこれまでに、電解質溶液を電極とした放電の電極間に微細なヘリウムガス流を導入することで、大気圧空气中で安定な直流駆動のグロー放電を生成した。しかしながら、気液界面では、溶液の気化、イオン衝突、電子放出、ラジカルの発生、窒素酸化物の溶解、電気分解等、様々な反応が発生していると考えられ、その複雑さ故に、明確な放電維持機構については未だ十分な理解がなされていない。本研究では、特に液体プラズマ間の熱の輸送に着目して、液体を電極とした放電の特性と応用の可能性について実験的に調べ検討した。

3. 研究の方法

実験装置は図1に示すように、液体電極として、必要に応じて濃度を変化させたNaCl水溶液を用い、陽極にはステンレス製の微細ノズル(内径500 μm 、外径800 μm)を用いた。液面からの距離が500~2000 μm の間で変化するノズル先端からヘリウムガスを流出させ、直流電源(松定プレジジョン:HV5P120)により大気圧グロー放電を生成した。ヘリウムの流量はマスフローコントローラ(コフロック:Model8500)によって制御し、流量は200sccmとした。外部から液体陰極の温度を調整するため、投入型の冷却装置または加熱装置を用いた。放電部の観測には、拡大レンズ(Edmond Optics:VZM450)を接続したCCDカメラ(日立:KP-D20A)、または高速度ビデオカメラ(フォトロン:Fastcam SA3)を用いた。発光の観測には、分光器(SolarTII:MS3001i)を用いて観測した。

直流電圧をパルス変調する際には、電力用半導体デバイスとしてMOSFET(東芝:2SK2613)を、直流電源と直列に接続してスイッチング動作をさせた。デバイス単体の耐圧が1.0kV

であるため、MOSFETを6個直列接続して耐圧を6.0kVに上昇させた。ファンクションジェネレータ(NF回路システム:DF1906)から、5Vの矩形波出力電圧を印加したゲート駆動回路を介して、パルス幅や繰り返し周波数をMOSFETのスイッチング動作により制御した。本研究では、周波数を500Hzと一定にして、デューティー比を変化させることで、パルス幅を変化させた。

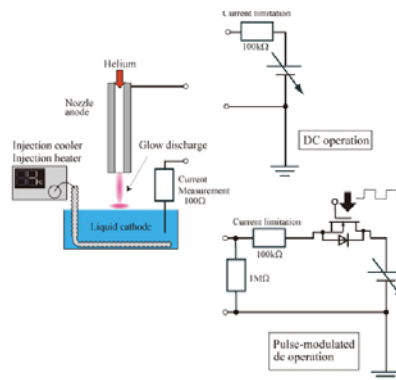


図1. 実験装置

4. 研究成果

微細ヘリウム流を用いて液体陰極放電を形成すると、図2の5mA動作時のように、安定な直流駆動のグロー放電が大気圧空气中で形成される。図から、陽光柱、ファラデー暗部、負グローが明確に観測される。NaCl溶液(1%:12mS/cm)を陰極として放電を形成した際、電流を増加させていくと、図2のように水面付近からNaに起因する黄色い発光が観測された。水面近くの状態を観測するために、500nm以上の光を遮光するブルーフィルタを用いて波長589nmであるNaの発光を除いて放電部を観測すると、水面近くに紫色の発光が観測された。水道水を陰極として用いたときには、5mA動作時の構造はNaCl水溶液の時と同様であるが、電流を増加させていくと負グロー領域の可視光発光は弱くなり、Naの発光は観測されなかった。この構造はNaを遮光した場合とほぼ同様であり、基本的な放電構造は同じであると考えられる。

NaCl溶液1%を陰極とした時の電流電圧特性は、電流が低いときには、正特性を示すが、放電電流の増加とともに一定となる。この特性の変化する電流値は、図2に示した負グロー部の可視光発光が、見えなくなるところと一致しており、水道水や他の濃度のNaCl溶液を用いた際にも同様の傾向が現れた。

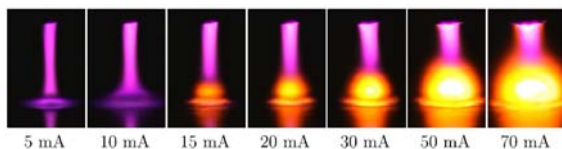


図2 液体陰極放電の電流による変化

放電をフレーム速度 10000 コマ/秒で高速ビデオカメラを用いて観測すると、放電電流が 5mA 程度の時は、放電部全体が定常的に発光しているのに対して、電流が 20mA 以上のときには、陽光柱部分の発光は定常的に発光しているのに対して、液面付近の Na の発光は不規則に点滅していることが観測された。この原因を調べるために、液体の表面状態をシャドウグラフ法で観測すると、Na の発光が見られるときは表面から水滴・蒸気が沸いていることが確認された。このことから液体の表面状態が Na の発光等の放電形態に影響を与えていることが確認された。

さらに放電を形成した際の液体陰極の表面を赤外線サーモグラフィにより観測したところ、放電開始と同時に液体表面に熱が拡がっていく様子が確認された。熱の拡がり方は放電電流が高いときほど速く液体表面に熱が拡がることを確認した。また、金属平板陰極を用いた場合には、時間経過と同時に金属平板全体が加熱され、液体のような熱の分布は見られなかったため、このような熱伝導は液体電極を用いた放電特有のものである。液体電極の温度と放電部の特性の関係を調べるために、液体の温度を変化させて実験を行った。5、25、70℃それぞれの場合の Na の発光強度と放電電流の関係を調査したところ、常温の液体 (22℃) の液体を用いた場合には 10mA から Na の発光が観測されるが、液体の温度によって、Na の発光が見られる電流値は異なり、加熱された 70℃の液体を用いた場合には放電電流が 5mA でも最初から Na の発光が見られ、逆に、液体が冷却されている場合には、電流を 20mA まで上昇させて初めて Na の発光が観測された。加熱、冷却により、電流電圧特性の正特性と一定特性の閾値の電流の位置も変化し、液体の表面状態の変化するときの電流も変化した。つまり、液体の加熱、冷却により液体電極の表面を制御することができ、放電形態を制御できることが示唆された。

以上の結果より、液体陰極放電において観測された Na 発光のメカニズムの原因は、液体の表面の温度に強く依存することが示唆された。発光が観測されるのは、Na の炎色反応のメカニズムと類似していると考えられる。つまり、液体表面の加熱で NaCl を含む蒸気が放電部に導入され、さらに加熱されることで、水分はなくなり、NaCl が融解、気化する。

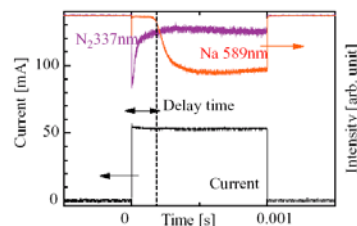


図3 発光の時間変化

このとき NaCl はイオン結合から分子結合状態となり、さらに熱で解離された後で励起された Na 原子が脱励起された際の光が観測されるためであると考えられる。これまでに極性を逆にしたときに、Na の発光が現れにくくなることを確認しているが、これは直流駆動グロー放電において陽光柱部よりも負グロー領域の温度が高いため、水面の温度が液体陽極時には十分加熱されなかったためであると考えられる。

・直流駆動液体陰極放電のパルス変調

放電部への注入エネルギーをパルス変調制御することにより、液体部への熱の輸送も制御することを検討した。周波数 500Hz で一定として、デューティー比 50%であるオン時間 1ms、オフ時間 1ms で電流 55mA となるようにして 1%NaCl 水溶液を用いたとき、直流放電同様、液体表面近くから Na の黄色い発光が見られた。デューティー比を徐々に減少させていくと、Na の発光は弱くなり、10%以下としたときには、Na の発光はほとんど見られなくなり、窒素スペクトルを主成分とする紫色の発光になる。つまり、液体表面からの Na の発光はパルス波形のデューティー比が大きく影響する。

この原因を調べるために、放電の発光の主成分である窒素第二正帯の発光線である 337nm と、Na 原子の発光線である 589 nm それぞれの時間変化を調べた。図3に各波長の時間変化を示す。窒素の主成分である波長 337nm の発光は放電電流が流れるのとほぼ同時に立ち上がり、徐々に減衰していく。一方、Na の発光である波長 589 nm の発光は、放電電流の立ち上がりから 150 μ s 程度遅れて発光が現れる。高速度ビデオカメラを用いて放電進展過程を観測したところ、放電開始時に、陽光柱部分が発光し、放電開始後 200 μ s には Na の発光が観測された。これは、図3に示す結果と一致している。これらの結果から、デューティー比を下げていくと Na の発光が減少していくのは、オン時間が短くなると Na の発光ピークになる前に電圧・電流が 0 となり、発光が消えるためである。これらの結果から、Na の発光が現れるためには、200 μ s 以上のパルス幅の電圧で放電が形成されて、水面が加熱された後で Na を含む蒸気が放電部に流入していると考えられる。また、窒素の成分で

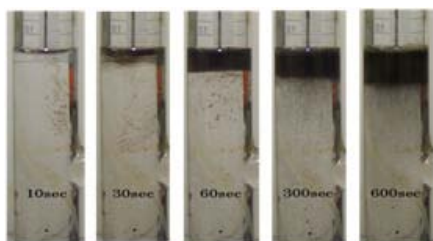


図 4 液体陽極放電によるナノ粒子生成の様子

ある 337nm の発光強度が放電開始後に減衰していくのも、この理由と同様で電極間の気体の組成が変化していることが考えられる。この結果を用いるとから、これまでの直流駆動の放電では放電電流を増加すると、Na 等の液体陰極中の成分が放電領域に加わるが、オン時間の短いパルス電圧を用いれば気体原子・分子だけを主成分とした放電を形成することができ、放電の発光を制御できることになる。パルス変調動作時に、液体を 70℃まで加熱した際には、図 10(b)に示すように、遅延時間はなく最初から Na の発光が現れた。また、4℃まで冷却した際には 30℃のときよりもさらに 50・s ほど遅延時間が長くなった。これは液体加熱時には、既に液体が温められているため電極間にある程度、Na を含む蒸気が存在していたために、遅延時間なく発光が観測され、また液体冷却時には液面を加熱するのに 30℃のときよりもさらに時間がかかるためであると考えられる。

・液体陽極放電による金属ナノ粒子の生成
 プラズマ液体界面での反応の現象解明とナノ材料プロセスへの応用に向け、硝酸銀水溶液を用いて銀ナノ粒子の生成を行った。電極間距離 1 mm、電流 5 mA の条件下、液体を陽極として放電を形成すると図 4 に示すように液面付近から溶液が黒く濁りはじめ、時間の経過と共に溶液下部に拡がっていく。液体を陰極として放電形成した時にはこのような反応は見られず、白金電極側には通常の電気分解で見られる金属泥状の固体が析出した。このことから、液体陽極を用いた放電では通常の電気分解と異なる反応が起きていると推定される。得られた黒濁溶液を回収して TEM で観測したところ直径数 10 nm のナノ粒子が観測された。また溶液を分光光度計で計測したところ、銀ナノ粒子由来のプラズモンバンドである 400 nm 近辺にピークをもつスペクトルが観測された。このことから、液体陽極を用いた放電により銀ナノ粒子が生成されることが確認された。

・液体陽極放電による自己組織化現象の観測
 液体陽極を用いた放電において、電極間距離を 10 mm 程度まで広げた状態で、放電電流を増加させていくと、図 5 に示すように陽極上に自己組織化された発光が形成された。放電

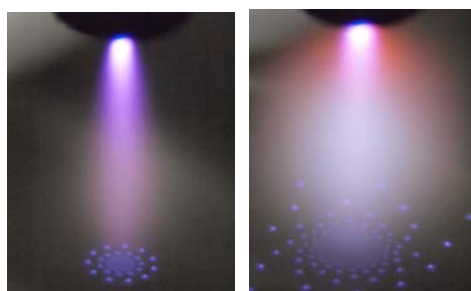


図 5 液体陽極放電によるナノ粒子生成の様子

の自己組織化は液体の導電率に依存する。陽極として 1%-NaCl (12 mS/cm) を用いた場合、20 mA の電流では液体陽極表面にリング状の発光が形成される。電流を増加するとリングは 2 重構造となり、その外側には複数の微小スポットが現われ、さらに電流を増加すると多数の微小スポットが動き回る。これらの模様は電極間距離が広く、電流が高いときほど観測され易い。また、ヘリウム流量を大きくすると、模様は現れ難くなった。液体陽極を水道水 (700 μS/cm) にすると、液面には歯車型の模様が現れた。自己組織化模様の現れる原因はよくわかっていないが、パターンは、電極間距離、放電電流、ガス流量、陽極材料や導電率等に依存することを実験的に明らかにした。

本研究により、放電の特性と液体の熱の依存を明らかにするとともに、応用の可能性、新たな現象の発見、今後の課題が見出された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

①Naoki Shirai, Kosuke Ichinose, Satoshi Uchida, Fumiyoshi Tochikubo, Influence of liquid temperature on characteristics of atmospheric dc discharge using liquid electrode with miniature helium flow, Plasma Sources Sci. Technol. Vol. 20 (2011) 034013 (9pp)

②Naoki Shirai, Satoshi Uchida, Fumiyoshi Tochikubo, Self-organized Self-Organized Anode Pattern on the Surface of Liquid or Metal Anode in Atmospheric DC Glow Discharges, IEEE Tran. Plasma Sci. 2011 submitted.

[学会発表] (計 10 件)

①白井直機, 橋爪裕介, 内田諭, 朽久保文嘉, 「液体陽極を用いた大気圧マイクロ放電の自己組織化現象とナノ粒子生成」春季 第 57 回 応用物理学関係連合講演会 24a-EB-2,

2011. 3. 25

②白井直機, 橋爪裕介, 内田諭, 朽久保文嘉, 「液体電極を用いた大気圧マイクロ放電によるナノ粒子生成」, 平成 23 年電気学会全国大会 1-113, 2011. 3. 17

③Naoki Shirai, Satoshi Uchida, Fumiyoshi Tochikubo, "Plasma-liquid interface phenomena of atmospheric DC glow discharge using liquid electrode", The 2nd International Workshop on Plasma Nano-Interfaces 2011. 3. 2

④Naoki Shirai, Kosuke ichinose, Yusuke Hashizume, Satoshi Uchida, Fumiyoshi Tochikubo, "Influence of liquid temperature on the characteristics of atmospheric DC glow discharge using liquid electrode with miniature He flow", 63rd Annual Gaseous Electronics Conference and 7th International Conference on Reactive Plasmas, QR1 00004, 2010. 10. 7

⑤白井直機, 岩本直己, 内田諭, 朽久保文嘉, 「液体電極を用いた大気圧パルス放電特性の液体温度依存性」平成 22 年電気学会基礎・材料・共通部門大会 XXI-4, 2010. 9. 15

⑥白井直機, 一之瀬工資, 橋爪裕介, 内田諭, 朽久保文嘉, 「微細ガス流と液体陰極を用いた大気圧グロー放電の液体温度による制御」秋季第 71 回 応用物理学関係連合講演会 14p-p4-5, 2010. 9. 14

⑦Naoki Shirai, Kosuke Ichinose, Yusuke Hashizume, Satoshi Uchida, Fumiyoshi Tochikubo, Shozo Ishii: "Influence of heat transportation on the characteristics of atmospheric DC glow discharge using liquid electrode with miniature He flow", International Workshop on Plasma with Liquid 2010 P-10, 2010. 3. 23

⑧白井直機, 一之瀬工資, 橋爪裕介, 岩本直己, 内田諭, 朽久保文嘉, 石井彰三, 「電解質溶液陰極放電のプラズマ-液体界面の熱の影響」春季第 57 回 応用物理学関係連合講演会 18p-ZB-14, 2010. 3. 18

⑨白井直機, 一之瀬工資, 岩本直己, 橋爪裕介, 内田諭, 朽久保文嘉, 石井彰三, 「微細ヘリウム流と液体電極を用いた大気圧直流放電およびパルス放電」電気学会パルスパワー研究会 PPT-10-016, 2010. 2. 22

⑩白井直機, 内田諭, 朽久保文嘉, 石井彰

三, 「微細ヘリウム流と液体電極を用いた直流駆動大気圧グロー放電の液体の熱の影響」第 19 回日本 MRS 学術シンポジウム I-28-G, 2009. 12. 9

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白井直機 (SHIRAI NAOKI)

首都大学東京・大学院理工学研究科・助教
研究者番号: 80552281

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: