

簡単に始められる大気圧低温プラズマジェットの実験

赤松浩* 金田知大** 市川和典***

An Atmospheric Pressure, Low Temperature Plasma Jet for Laboratory Work

Hiroshi AKAMATSU* Tomohiro KANEDA** Kazunori ICHIKAWA***

ABSTRACT

An atmospheric pressure plasma jet device has developed experimentally. The device was consisted of a jet nozzle, high voltage power supply, and helium gas supply system. The high voltage power supply was a cool cathode fluorescent lamp inverter driven by dry cells. A plasma jet generated by the device had hydroxyl radical OH, which was dissociated from H₂O molecules. Irradiation of the plasma on an acrylic acid, aluminum, and highly crystalline graphite has resulted in an enhancement of wettability. In addition the plasma has carried out a decomposition of methylene blue in a solution. The density of methylene blue was reduced from 3 mg/ℓ to 0.15 mg/ℓ with the irradiation of the plasma of 30 min.

Keywords : atmospheric pressure plasma jet, cool cathode fluorescent lamp inverter, helium, wettability

1. はじめに

身近なプラズマと聞くと、蛍光灯やプラズマディスプレイパネルが連想される。これらのプラズマは、低気圧プラズマ、低温プラズマ、あるいは弱電離プラズマに分類される。低気圧プラズマの実験を行うには、真空容器、真空ポンプ、および真空計測器具などの設備が必要となる。これらの機器は一般的に高価であるため、実験をスタートするにはまとまった予算が必要になる。

いっぽう、大気圧で生成できるプラズマは、高気圧プラズマあるいは熱プラズマと呼ばれる。大気圧下では粒子密度が非常に高いことから、電子、イオン、および中性粒子間の相互衝突が盛んになり、プラズマの温度が高温になることが知られている。高気圧プラズマの実験には、真空関連機器が不要であるためコストや機器の設置面積を削減できる。

さて近年では、“大気圧”で生成できる“低温プラズマ”という一見矛盾するようなプラズマ応用の研究が盛んである。この種のプラズマは、大気圧下にてパルス放電を行うことで電子のみが高温となり、イオンおよび中性粒子は低温のままであることが特徴である。電子温度が高いため化学反応性が高く、材料表面の有機汚れ除去や医療器具の滅菌への応用が研究されている。たいていはヘリウムやアルゴンなどの希ガスに誘電体バリア放電を施すことにより、大気圧低温プラズマを発生することが多い。

2005年にドイツのM. Teschkeは、石英管を誘電体を使用しヘリウムガスを導入した大気圧バリア放電により、低温プラズマジェットが生成できることを報告した⁽¹⁾。この報告の後、国内外を問わず大気圧低温プラ

ズマジェットの応用研究が活発化した⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。大気圧低温プラズマジェットの特徴は、大気圧で生成できるため高価な真空設備が不要であることに加え、プラズマ流が低温であるため照射対象物に熱負荷を与えないことが挙げられる。これにより、液中滅菌や人体の消毒への利用も可能となる。

筆者らは、低温プラズマの実験を可能な限り簡単に開始することを目的として大気圧低温プラズマジェットデバイスの作製を行った。真空設備が不要であることでコストを大幅に削減できているが、プラズマを点けるための高電圧電源は必須である。我々は、乾電池を利用した高電圧電源を使用して大気圧低温プラズマジェットの発生することに成功し、電源の準備に要する費用も削減することができた。

本報告では、筆者らが作製した大気圧低温プラズマジェットデバイスの作例と、このデバイスを用いて行った実験をいくつか紹介する。

2. プラズマジェットデバイスの準備

大気圧プラズマジェットデバイスを作製するにあたり、準備するものはおよそ(1)プラズマジェットノズル、(2)高電圧電源、および(3)原料ガス(配管も含む)である。筆者らが使用したものを以下に説明する。

2.1 プラズマジェットノズル 筆者らは、国内外で広く研究されている誘電体バリア放電方式の大気圧プラズマジェットノズルを作製した^{(6),(7)}。図1に、大気圧プラズマジェットノズルの概略を示す。石英管は内径および肉厚が小さいものを選定し、投入電力を小さくした。本研究では、株式会社藤原製作所(<http://www.fujiwara-sc.co.jp/index.html>)の石英管#1を使用した。内径および肉厚はそれぞれ1.5 mmおよび0.6 mmである。

* 電気工学科 准教授

** 専攻科 電気電子工学専攻

*** 電気工学科 講師

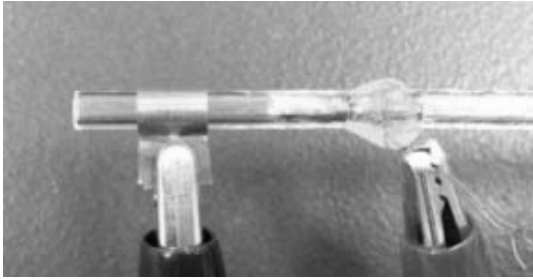


図1 大気圧プラズマジェットのノズル構造

原料ガスにエネルギーを付与する電極は、石英管内部に導入した。これは、電源からのエネルギーを原料ガスに直接供給するためである。接地電極は、銅製シートを石英管の外側に円筒状に巻きつけた。接地電極の幅は5 mmである。石英管は、両電極の短絡を防ぐ誘電体バリアとして作用する。なお、高電圧電源の出力電圧に余裕がある場合は、国内外の他の研究に見られるように高電圧電極および接地電極の双方を石英管の外側に巻きつけてもプラズマを生成することができる。

2.2 高電圧電源 大気圧プラズマの実験を始めるに当たり、準備にもっとも苦心するものが高電圧電源であろう。国内外の研究では、大気圧プラズマジェットの発生に電圧10 kVおよび周波数10 kHzの低周波高電圧電源を使用している。しかしながら、これらの電源は高価であり簡単に準備するには敷居が高い。また、大気圧プラズマジェットデバイスを災害現場などで使用することを想定すると、固定電源ではなく持ち運び可能な電源であることが望ましい。そこで筆者らは、簡単な素子で構成できる乾電池方式の高電圧モジュレータを選択した。

図2に、本研究で使用した高電圧モジュレータを示す。これは冷陰極管を点灯させるための小型インバータである。共振トランスとコンデンサの共振現象を利用し、乾電池からの直流12 Vを交流高電圧に変換するものである。部品点数が少ないので自作が可能であるが、筆者らは秋月電子通商(<http://akizukidenshi.com/catalog/default.aspx>)にて完成品を購入した。価格は700円であった。しかしながら、2011年10月現在、販売リストにあがっているものは若干仕様が変更になっている。また、検索エンジンで“冷陰極管インバータ”と検索すれば、他の候補がいくつかヒットする。

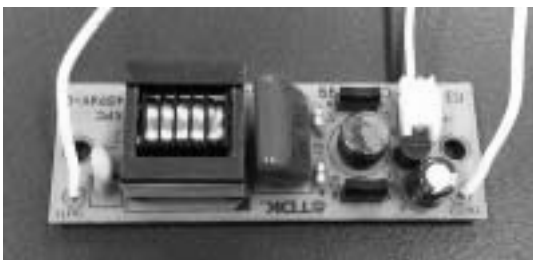


図2 冷陰極管インバータ基板

2.3 原料ガスおよび配管 低電力で大気圧グロー放電を安定に発生するには、希ガスを使用するほか手立てはない。代表的なプラズマ原料ガスとして、ヘリウムおよびアルゴンが挙げられる。本実験装置では、乾電池電源であるためプラズマへの大きな電力の投入は期待できない。したがって、多少高価であっても安定にプラズマを生成できるガスを選ぶ必要がある。

ヘリウムは、電離電圧が24.5 eVおよび直下の準安定電圧が20.6 eVである⁽⁸⁾。いっぽう、アルゴンは電離電圧15.8 eVおよび準安定電圧11.5 eVである。電離電圧のみを比較すればアルゴンの方が低い値であるが、電離電圧と準安定電圧の差はアルゴンが4.3 eVであるのに対しヘリウムは3.9 eVである。つまり、いったんプラズマが点火しさえすれば、ヘリウムの方が小さいエネルギーの付与で電離状態を維持することが可能である。そこで本実験装置では、ヘリウムガスを使用することにした。

ガスボンベからプラズマジェットノズルまでの配管には、ビニールチューブを使用した。

3. 大気圧低温プラズマジェットデバイスの評価方法

本実験で作製した大気圧低温プラズマジェットの性能を評価した。以下に評価方法を示す。

3.1 電気的特性の評価 電極への印加電圧および電流は、図3に示す回路で計測した。電極への印加電圧 V_1 は、抵抗 $R_1=100\text{ M}\Omega$ および $R_2=100\text{ k}\Omega$ により1/1000に抵抗分圧してオシロスコープ(DS-5104, IWATSU)で記録した。また、電流は抵抗 $R_3=100\text{ }\Omega$ における電圧降下 V_2 から得た。

プラズマへの投入電力は、 $V-Q$ リサージュ図形から概算した。 $V-Q$ リサージュ図を得る場合、図3の R_3 をキャパシター C_L に置き換えた。 C_L は主放電ギャップと直列に接続されている。そのため、 C_L の電荷が主放電ギャップ間の移動電荷に一致する。なお、 C_L は主放電ギャップの等価静電容量よりも十分大きい値のものを使用することが条件である。

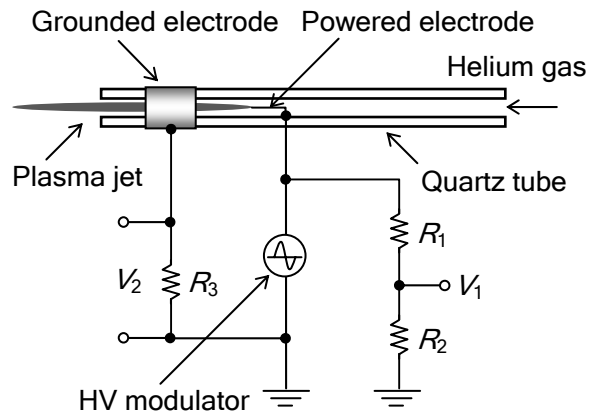


図3 大気圧プラズマジェットデバイスの電気回路

3.2 光学的特性の評価 プラズマの発光からは、プラズマ中の活性種の情報を得ることができる。本実験では、USB で PC と接続できる小型のファイバマルチチャンネル分光計(USB2000, Ocean Optics)を使用した。なお、検出用の光ファイバーは、図 4 のようにいくつかの位置に設置し、各部における活性種の量を評価した。

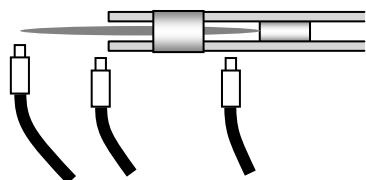


図 4 発光プロファイルの計測の概略

3.3 固体表面への照射効果 大気圧プラズマの固体への照射効果では、固体表面上の有機物の分解および親水基の生成が考えられる。本実験では固体材料としてアルミニウム、アクリル、および高結晶性グラファイト(サーモグラフィティクス)へプラズマを照射した。各試料へのプラズマ照射は、図 5 に示すように試料を 1 mm/s でスライドさせて全面が均一に処理されるようにした。

アルミニウムおよびアクリルについては、水滴の接触角度を計測することで親水化の有無を評価した。また、高結晶性グラファイトは X 線光電子分光法(X-Ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)による分析により、表面の官能基の評価を行った。

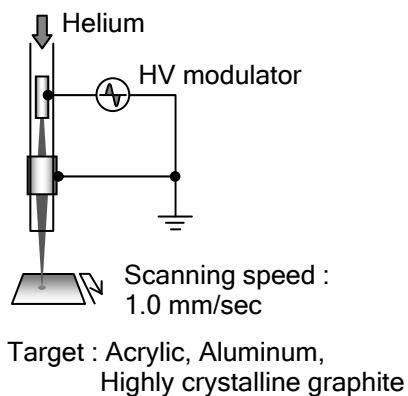


図 5 固体表面へのプラズマ照射実験の概略

3.4 液体への照射効果 大気圧低温プラズマは、指で触れられるほど低温であることが特徴である。この特徴を利用すれば、液体への直接照射も可能である。本実験装置では、水溶性有機物であるメチレンブルーの水溶液にプラズマを照射し、青色を呈するメチレンブルーが透明に変化するかどうかを評価した。

図 6 に、メチレンブルー分解実験の概略を示す。10 mm×10 mm×50 mm の標準ガラスセルにメチレンブルー水溶液試料を 40 mm まで貯めた。メチレンブルー水溶液の初期濃度は 3 mg/l とした。プラズマジェット

ノズルは、ガラスセルのトップから 5 mm の位置に設置した。水溶液試料の脱色の評価は吸光光度法で行った。同図に示すように、ガラスセルに強度 I_0 の可視光を入射させると、メチレンブルーによって光の吸収が行われ、強度 I の光が通過する。ランベルトーベールの法則から、水溶液の吸光度 A は次式で表わされる⁹⁾。

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \epsilon c L \quad (1)$$

ここで、 ϵ はモル吸光係数、 c は水溶液の濃度、および L は光路長 10 mm である。式(1)から、水溶液濃度と吸光度は比例関係が成立している。したがって、吸光度を計測することで水溶液試料の濃度を評価することが可能である。

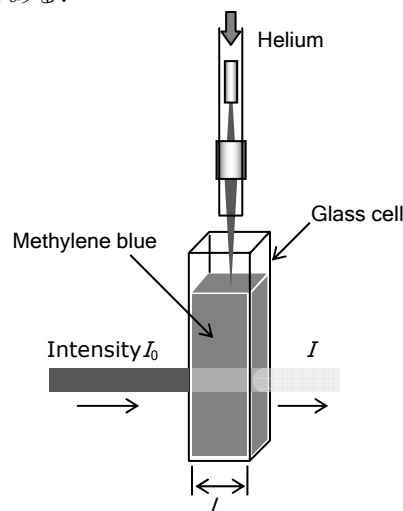


図 6 液体へのプラズマ照射実験の概略

吸光光度法に使用される可視光源は、マルチカラー LED を用いた電子工作で簡単に作製した。メチレンブルーは、赤色の光を吸収する特性があるため、波長 600 nm から 650 nm 付近の吸光度の変化に注目すればよい。

4. 実験結果

本実験で作製したプラズマジェットの電気的および光学的特性を評価し、固体および液体への照射実験を行った結果を以下に示す。

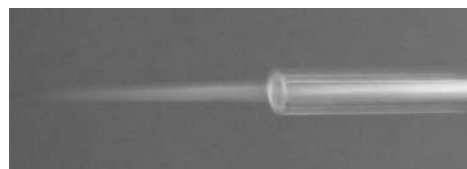


図 7 大気圧プラズマジェットの様子

4.1 プラズマジェットの発生 本デバイスで発生させたプラズマジェットの様子を図 7 に示す。同図のように、12 V の入力電圧を用いたものであるにもかかわらず、ノズルから大気中にプラズマ流が噴き出していることがわかる。なお、この写真では定常的にプラズマが生成されているように見えるが、実際はプラズマの塊が

弾丸のように連続的に射出される形でプラズマが生成されているようである⁽¹⁾。

4.2 放電時の電圧・電流波形 図8に、プラズマ生成時の電極電圧および電流の代表的な波形を示す。直流12Vの入力電圧に対して、振幅600Vおよび周波数29kHzの低周波交流電圧が電極に印加されていることがわかる。電流波形は、電圧の極性によって値が異なっていることがわかる。正極性時の電流は5mAであり、負極性の電流は1mAである。

この違いは、石英管内での放電形態がコロナ放電であることに起因する。正針コロナは、コロナ開始電圧が高いもののコロナが進展しやすいために電流値は大きい。いっぽう、負針コロナは、コロナ開始電圧は低いけどコロナが進展しにくいいため電流値は小さくなる。

また、プラズマは電流が流れている期間に生成されていると考えられるため、4.1で説明したとおりプラズマは弾丸のように射出されていることになる。

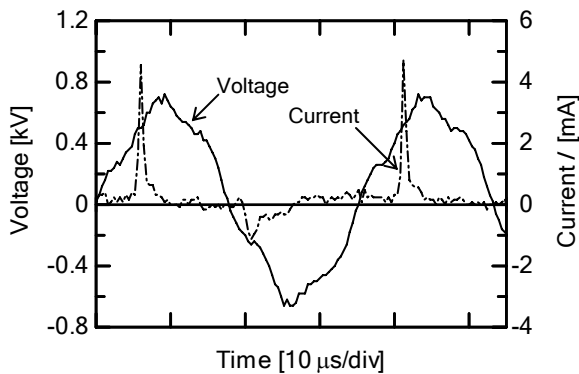


図8 電圧および電流の時間変化

4.3 プラズマへの投入エネルギー プラズマへ投入されているエネルギーおよび電力をV-Qリサージュ図形から概算した。図9に、本デバイスにおける代表的なV-Qリサージュ図形を示す。なお、内部高電圧電極には円筒電極を使用している。一般的な誘電体バリア放電のV-Qリサージュ図形は平行四辺形を示すことが知られているが⁽¹⁰⁾、本実験でのものは電圧の両端でひずみが見られる。

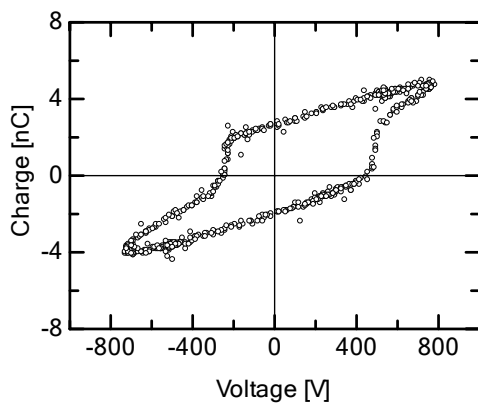


図9 V-Qリサージュ図

V-Qリサージュ図形が囲む図形の面積は、電圧1サイクルあたりにプラズマへ投入されたエネルギーに相当する。同図からエネルギーを概算すると、4μJとなった。これに電圧の周波数を掛け算すると、プラズマへの投入電力は0.12Wとなった。

さらに、V-Qリサージュ図形からは、放電電極間の等価静電容量を概算することができる。V-Qリサージュ図形を平行四辺形と見立てたとき、二種類の辺のうち傾きが大きい勾配 $dQ/dV=C_d$ は誘電体部分の等価容量を示す。図9から見積もると、 $C_d=27$ pFとなった。また、他方の勾配 $dQ/dV=C$ は誘電部および放電ギャップを含めた直流合成容量を表す。同図から $C=0.9$ pFと概算されたので、放電ギャップの等価静電容量は $C_g=0.93$ pFと見積もられた。

4.4 プラズマ中の化学的活性種 プラズマの発光スペクトルを計測することで、プラズマ内に含まれる化学的活性種を同定した。内部高電圧電極は円筒電極を使用した。図10に、それぞれ(a)電極間、(b)ノズル先端、および(c)ジェット先端において計測したOESスペクトルを示す。同図(a)から、放電電極間では、原料ガスであるヘリウムの励起種 He^* による発光に加え、 $\lambda=308$ nm付近に水酸基ラジカルOHによる強い発光が見られる。

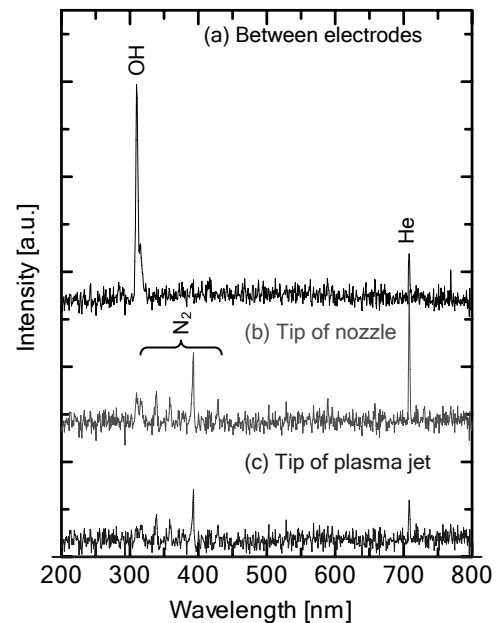


図10 プラズマジェットの発光プロファイル

電極間で生成されているOHラジカルは、ガスチューブ内に吸着した水分が高エネルギー電子によって分解されたものと考えられる。水分子 H_2O がOHとHに分解されるには、5.1 eVのエネルギーが必要である。一般に、大気圧プラズマジェット中の電子は10 eV前後のエネルギーをもっていることが知られている。このエネルギーは、水分子をOHラジカルに分解するには十分な値である。

同図(b)および(c)では、OHラジカルおよび He^* のほかに窒素分子 N_2 および窒素分子イオン N_2^+ の発光も確

認できる。窒素分子はガスチューブおよび石英管内にはほとんど存在していないと考えられるため、この窒素はノズル外の空気中の窒素分子が起源である。大気中において OH ラジカルが検出されているため、本プラズマジェットデバイスを用いた固体および液体への照射実験が行える。

4.5 固体表面の親水化処理 固体表面改質の実験結果として、図 11 にプラズマを(a)未照射および(b)照射したアクリル表面上の水滴の様子を示す。同図から、プラズマ未照射での水滴の接触角度は 49° であるのに対し、プラズマを照射した表面の接触角度は 20° と概算できた。

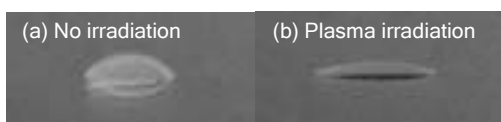


図 11 アクリル板の水滴の観察

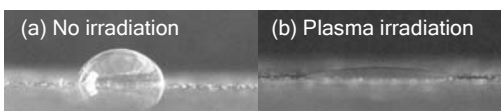


図 12 アルミニウム板の水滴の観察

同様に、図 12 にはアルミニウム板へのプラズマ照射による水滴の様子を示す。同図(a)から、プラズマ未照射の水滴の接触角度は 75° である。また同図(b)において、プラズマ処理した水滴の接触角度は 16° であった。アクリルおよびアルミニウム表面の親水化は、表面の有機汚れがプラズマ中の OH ラジカルによって分解されたことが原因であると考えられる。

プラズマ照射による材料表面の親水化の原因を詳細に調べるため、高結晶グラファイト試料については XPS による分析を行った。図 13 に、高結晶性グラファイトの XPS プロファイルを示す。同図から、プラズマの照射によって O_{1s} ピークが著しく増大し、 C_{1s} ピークが若干減少していることがわかる。詳細な分析の結果、 284.6 eV の C_{1s} ピークは、C-C、C-O、C=O および O=C-O による結合で構成されている。

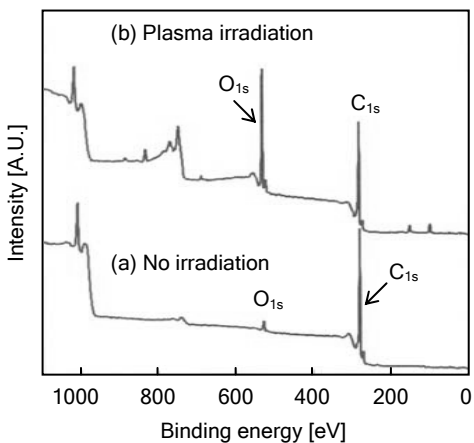


図 13 アルミニウム板の水滴の観察

表 1 に、プラズマ未照射および照射試料における各結合の割合を示す。この結果から、プラズマ照射によって炭素間の結合が減少していることから有機汚れが減少したことがわかる。また、酸素由来の官能基が増加していることもわかる。これらは親水性を示す官能基であるため、照射試料の親水性が増大したことを裏付けている。

表 1 高結晶性グラファイトの官能基の比率

| Specimen | C_{1s} [%] | | | |
|--------------------|--------------|------|------|-------|
| | C-C | C-O | C=O | O=C-O |
| No irradiation | 74.8 | 13.9 | 8.3 | 3.1 |
| Plasma irradiation | 69.4 | 15.8 | 11.2 | 3.6 |

4.6 液中有機物の分解効果 プラズマジェットを用いた液体中の有機物メチレンブルーの分解を試みた。

図 14 に、プラズマ照射した試料水溶液中の濃度の変化を示す。なお、濃度は吸光プロファイルから式(1)を用いて概算した。同図から、メチレンブルー濃度は時間とともに減少し、10 分後には初期濃度の半分となっていることがわかる。30 分のプラズマ照射によって、濃度は 0.15 mg/l となり、メチレンブルーを初期濃度の $1/20$ まで分解できたことがわかる。

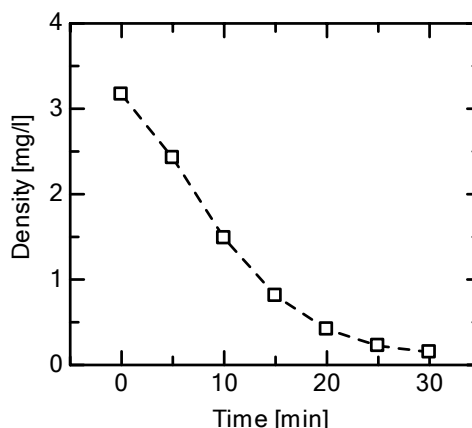


図 14 メチレンブルーの濃度の変化

5. まとめ

本報告では簡単に始められるプラズマの実験を目指して、大気圧低温プラズマジェット装置の作例、性能評価、および実験を示した。以下に、結論をまとめる。

- (1) 原料ガスとしてヘリウムを使用し、乾電池 12 V を入力した冷陰極管インバータを用いて大気圧低温プラズマジェットを発生させることができた。
- (2) プラズマは石英管を誘電体とした誘電体バリア放電で生成されているが、放電の起点は内部電極からのコロナ放電より生成されている。
- (3) 放電中に電極間に投入されている電力は、 $V-Q$ リサージュ図形からの概算の結果 0.12 W である。
- (4) 大気に噴き出しているプラズマの発光を分光器で計測すると、励起状態のヘリウム、水酸基ラジカ

ル、および励起された窒素分子が含まれていることがわかった。

- (5) プラズマをアクリル板およびアルミニウム板に照射すると、水滴の接触角度が減少することから表面の親水性が向上したことがわかった。
- (6) 高結晶性グラファイトにプラズマを照射した結果、表面には親水性を示す官能基が形成されていることがわかった。
- (7) プラズマをメチレンブルー水溶液に30分間照射すると、メチレンブルーの濃度が3 mg/lから0.15 mg/lに減少した。

参考文献

- (1) M. Teschke, J. Kedzierski, E. G. Finatu-Dinu, D. Korzec, and J. Engemann: "High-Speed Photographs of a Dielectric Barrier Atmospheric Pressure Plasma Jet", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **33**, pp. 310-311, 2005
- (2) J. L. Walsh, J. J. Shi, and M. G. Kong: "Contrasting characteristics of pulsed and sinusoidal cold atmospheric plasma jets", *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 171401, 2006
- (3) XinPei Lu, ZhongHe Jiang, Qing Xiong, ZhiYuan Tang, XiWei Hu, and Yuan Pan: "An 11 cm long atmospheric pressure cold plasma plume for applications of plasma medicine", *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 081502, 2008
- (4) 桑畑周司, 大山龍一郎: 「大気圧プラズマジェットによる石英ガラス表面の超親水化」, *表面科学*, **30-3**, pp. 174-179, 2009
- (5) S. Ikawa, K. Kitano, and S. Hamaguchi: "Effect of pH on Bacterial Inactivation in Aqueous Solutions due to Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma Application", *Plasma Process. Polym.*, **7**, pp. 33-42, 2010
- (6) H. Akamatsu and R. Kiriyama: "Development of Atmospheric Pressure Plasma Jet with Inexpensive and Compact High Voltage Modulator", *Frontier of Applied Plasma Technology*, **2**, pp. 7-10, 2009
- (7) 赤松浩: 「コンパクト大気圧プラズマジェットの放電および分光評価」, *プラズマ応用科学*, **17-2**, pp. 91-96, 2009
- (8) 林泉: 電気・電子・情報・通信基礎コース高電圧プラズマ工学 (丸善 1994)
- (9) 安岡康一, 前原常弘, 佐藤正之: 「水中プラズマによる化学(有機)プロセス」, *プラズマ・核融合学会誌*, **84-10**, pp. 679-68, 2008
- (10) 民田太一郎, 岩田明彦, 田中正明: 「V-Q Lissajous 図形を用いた acPDP の放電計測」, *電気学会論文誌 A*, **118-4**, pp. 353-358, 1998