

中・高気圧放電の基礎と応用機器の性能向上
に関する研究

林 和夫

目次

| | | |
|------------|-------------------------------------|-----------|
| 第1章 | はじめに | 1 |
| 1.1 | 放電現象について | 1 |
| 1.2 | 放電現象の特徴と工業応用 | 1 |
| 1.3 | 中・高気圧放電の特徴 | 3 |
| 1.4 | 中・高気圧放電の工業応用 | 4 |
| 1.4.1 | 大出力レーザー研究と課題 | 5 |
| 1.4.2 | 有害物分解・除去研究と課題 | 6 |
| 1.4.3 | 放電誘起気流研究と課題 | 7 |
| 1.5 | 本論文の構成 | 7 |
| | 参考文献 | 9 |
| 第2章 | 銅蒸気レーザーの開発 | 10 |
| 2.1 | 銅蒸気レーザーについて | 10 |
| 2.2 | レーザー・ビーム強度分布の均一化法の開発 | 13 |
| 2.2.1 | 研究の概要 | 13 |
| 2.2.2 | 実験装置の概要 | 14 |
| 2.2.3 | 実験結果と考察 | 17 |
| 2.2.4 | まとめ | 22 |
| 2.3 | レーザー吸収法による銅蒸気密度の測定 | 23 |
| 2.3.1 | 研究の概要 | 23 |
| 2.3.2 | 銅蒸気密度測定の方法 | 24 |
| 2.3.3 | 実験装置の概要 | 30 |
| 2.3.4 | 実験結果と考察 | 31 |
| 2.3.5 | まとめ | 39 |
| 2.4 | 0次元数値シミュレーションによる下準位緩和に対する水素添加の効果の考察 | 40 |
| 2.4.1 | 研究の概要 | 40 |
| 2.4.2 | 数値計算の方法 | 41 |
| 2.4.3 | 計算結果と考察 | 43 |
| 2.4.4 | まとめ | 48 |
| 2.5 | 第2章のまとめ | 49 |
| | 参考文献 | 50 |

| | |
|-----------------------|-----------|
| 第3章 VOC処理装置の開発 | 52 |
| 3.1 放電によるVOC処理技術について | 52 |
| 3.2 放電と触媒の重畳型リアクタ | 54 |
| 3.2.1 研究の概要 | 54 |
| 3.2.2 実験装置の概要 | 54 |
| 3.2.3 実験結果と考察 | 57 |
| 3.2.4 まとめ | 64 |
| 3.3 触媒二重化による特性改善 | 65 |
| 3.3.1 研究の概要 | 65 |
| 3.3.2 実験装置の概要 | 65 |
| 3.3.3 実験結果と考察 | 66 |
| 3.3.4 まとめ | 74 |
| 3.4 第3章のまとめ | 75 |
| 参考文献 | 76 |
| 第4章 気流誘起装置の開発 | 77 |
| 4.1 放電による気流誘起技術について | 77 |
| 4.2 平行2本棒による気流誘起法の開発 | 81 |
| 4.3 実験装置の概要 | 82 |
| 4.4 実験結果と考察 | 85 |
| 4.5 第4章のまとめ | 89 |
| 参考文献 | 91 |
| 第5章 まとめ | 93 |
| 謝辞 | 95 |
| 研究業績 | 97 |

第1章 はじめに

1.1 放電現象について

気体中に偶発的に発生した電子は、その空間に電界が加えられると、加速され、気体分子（稀ガスの場合は原子）と衝突電離を繰返して、多数のイオンと電子を生む。このイオンと電子の群れが、人間が認識できる時間だけその空間に滞留するとき、この現象を我々は放電と呼ぶ。空間に電界を発生させるには、向かい合う電極に直流、或いは、交流電圧を印加する方法と、コイルに交流電流を流し、コイルで囲んだ空間に交流磁束を作り磁束の時間変化に応じて発生する誘導電界を利用する方法がある。低気圧下では、導波管の開口部から放出される電界で放電が始まる。

1.2 放電現象の特徴と工業応用

我々は、これまで、いろいろな条件下の放電現象を制御し、産業機器として、身近な電気製品として利用してきた。古くは、アーク灯に始まり、水銀灯、水銀整流器、蛍光灯が発明された。真空技術の発達とともに低気圧放電に利用範囲が広がっていき、放電応用機器の開発とともに、放電現象の研究が進展し、理解が深まった。

1960年に、トカマク型磁場閉じ込め装置の優秀性が世界的に確認された。1961年には、国際原子力機関 (IAEA) の主催による第1回プラズマ物理・制御核融合に関する国際会議が Salzburg で開催され、重水素・三重水素プラズマによる熱核融合炉開発の研究が世界規模で行われるようになった [1.5]。不純物のない完全電離の重水素・三重水素プラズマを生成するために、大型真空容器を超高真空に維持する真空技術も飛躍的に進歩した。この結果、1980年代初頭には、ほぼ臨界条件に達するプラズマの生成が可能な大型装置の建設、実験に至った。このような核融合実験装置は、到達圧力が 1×10^{-4} Pa 以下の超高真空に維持され、放電実験時の圧力も 0.1 Pa 程度である。核融合研究の進展の中で、高真空領域での放電現象の理解が進んだ。

1960年に最初の気体レーザーである He-Ne レーザの発振 (波長 $1.15\ \mu\text{m}$) が確認され [1.6], その後, 各種の気体レーザーが開発されていった. 気体レーザーでは, 反転分布が形成され誘導放射が起こるようなエネルギー準位に, 効率よく電子を励起できるような条件が, 放電によって達成されなければならない. レーザ媒質となる原子や分子によって, さまざまな圧力条件と放電条件が設定される. 動作圧力は, アルゴン・レーザーが数 Pa, 銅蒸気レーザーが $3 \times 10^3\ \text{Pa}$, 二酸化炭素レーザーが $1 \times 10^5\ \text{Pa}$, エキシマレーザー・レーザーはさらに高く $1 \sim 3 \times 10^5\ \text{Pa}$ である.

1990年ごろから, IC (Integrated Circuits; 集積回路) の微細化に伴い, IC 製造工程中の微細加工にプラズマが利用されるようになってきた. 酸化物や微量化合物の堆積や, エッチングをおこなう, 半導体プロセスと呼ばれる一連の操作である [1.7,8]. これには, $0.1 \sim$ 数 $10\ \text{Pa}$ の反応性の気体から生成する電離度が数% の非平衡プラズマを用いる. 半導体メーカーが牽引役となりプロセス技術の開発と製造装置の開発に取り組んだ結果, 世界規模でこのような低気圧放電の研究が進み, その物理が明らかになった.

従来の CRT (Cathode-ray Tube; 陰極線管) に代わる薄型ディスプレイとして, プラズマ・ディスプレイ [1.9] が商品化され, 大型用として, さらに開発が進められている. 画素一個一個に対応する微細放電管 ($\phi 0.1 \times 3\ \text{mm}$) に $5.0 \times 10^4\ \text{Pa}$ のキセノンとネオンを封入して, 放電させている.

高気圧放電応用機器としてこれまで研究開発されてきたものには, オゾナイザ [1.10] や電気集塵機 [1.11] がある. 最近では, これらの放電研究の実績をもとに, 有害物質の環境への放出を減らす環境浄化技術として, 大気圧放電が注目されている.

いわゆる環境分野においては, 1990年代後半から, 放電の応用研究が行なわれるようになった [1.12]. オゾンを利用した殺菌処理は, 従来より知られた技術である. 現在は, 有害物質を含む空気中で放電をつけ, この有害物質を分解したり, 無害物質に転換する技術が研究, 開発されている. ディーゼルエンジンやガソリンエンジンからの排気ガス処理や工場等から排出される VOC (Volatile Organic Compounds; 揮発性有機化合物) の処理への適用である. 放電部を通過して励起種を含んだガスを傷に照射し殺菌処理を施す治療法も提案されている.

誘電体バリア放電を源に, 電極表面に沿って気流が発生することが明らかとなり [1.13], 大気圧放電のこれまで知られていなかった別の面にスポットライトが当たったのも最近のトピックスである.

1.3 中・高気圧放電の特徴

放電では、放電が生成されるバックグラウンド、つまり、圧力によって、我々が応用を考える上で注目する主人公が異なる。

熱核融合のベースになる完全電離状態にある水素プラズマを特徴付けるのは水素イオンと電子であり、互いに電氣的に関係し合う。さらに、閉じ込め磁界との相互作用も加わり、電磁流体的な集団的振る舞いを示す。

半導体プロセスプラズマに代表される低気圧放電では、イオンと電子のほかに、圧倒的多数の中性原子や分子が存在する。電子温度は数 eV あるが、イオン温度は中性原子、分子と同程度の数 100 K しかない。半導体プロセスの主人公は、主に、励起された分子や原子である。これらが、シリコン基板に作用し、堆積やエッチングが行なわれる。現象解明研究の対象物は、励起原子や励起分子である。その挙動を調べるために、分光法やレーザを使った多数の計測技術が開発された。

気体レーザの開発においても、同様の計測、解析手法を用いて研究される。

大気圧放電による環境保全技術においては、効果を発現する作用子はオゾン、並びに、酸素、窒素の励起種である。ここでは、分解する対象が多数であること、有機物を対象にする場合、分解過程での生成物が多岐にわたるため、生成物の分析に主眼が置かれる。励起種の寿命は短い、オゾンの寿命ははるかに長いので、このオゾンを有効に利用する工夫も多数行なわれている。

圧力と電極間隔の積 ($p \cdot L$) に対する放電開始電圧 (V_s) の関係をプロットすると、ある $p \cdot L$ の値で V_s が最小値を持つ (Paschen の法則) が、本論文で取り上げる放電は、この最小の V_s を与える $p \cdot L$ より大きい領域にある。極小点の右側の領域 ($p \cdot L$ 大の領域) では、粒子の衝突頻度が大きく、平均自由行程が放電空間より圧倒的に短い。左側の領域は、粒子の衝突頻度が小さく、平均自由行程が放電空間と同程度か、それより長い。 V_s が最小となるのは、Ne では 4.0 Pa·m, Ar では 2.0 Pa·m, 空気では、0.76 Pa·m のときである [1.14]。

この論文で取り上げる銅蒸気レーザは、電極間隔が 1.5 m, 標準的な Ne の圧力は 3.33 kPa なので、 $p \cdot L = 5000$ Pa·m である。VOC 処理装置の電極間隔は、5.6mm なので、 $p \cdot L = 570$ Pa·m, 放電誘起風に用いる誘電体バリア放電は、電極間隔がせいぜい 1mm 程度なので、 $p \cdot L = 100$ Pa·m である。これらは、Paschen 曲線の極小点の右側にある。

放電装置の電極間隔は、銅蒸気レーザのような長尺放電管レーザ等の特殊なものでない限り 1m を超えることはない、圧力の高低が、実験条件が Paschen 曲線の右側にあるか、左側にあるかを定める主要因となる。その意味で、本論文で取り上げる放電は、高気圧放電と位置付けられるが、負圧の放電である銅蒸気レーザ用の放電を、中気圧放電と呼ぶことにした。

一方、半導体製造に用いられるエッチング用プラズマは、ガス圧が 10 Pa 程度、

電極間隔が 30mm 程度なので、 $p \cdot L = 0.3 \text{ Pa} \cdot \text{m}$ である。この動作領域は、Paschen 曲線の極小点の左側にあり、低気圧放電と位置付けられる。

1.4 中・高気圧放電の工業応用

放電現象の応用とは、放電によってエネルギーを注入された原子と分子の集団から、姿を変えて、再び放出されるエネルギーを利用することに他ならない。

放電にいろいろな特徴を与えるのが、電界からエネルギーを得た高速電子である。高速電子によって、なだれ式に電離が増倍され放電が形成される。高速電子は、衝突によって、イオンを生成するのみならず、気体分子を解離し、これら分子や原子やイオンを励起する。放電空間には高エネルギーを持つ、いわゆる励起種が多数存在する。我々は、これらの高エネルギーのイオン、原子、分子から、再び、エネルギーを取り出し、多数の産業機器に応用している。

放電の持つ熱エネルギーをそのまま利用しているのが、溶接に用いられるプラズマトーチである。

励起エネルギーを、別の形に変換して使っている例には、以下のようなものがある。光としてエネルギーを取り出して、蛍光灯をはじめとする放電ランプ、プラズマ・ディスプレイや気体レーザーとして実用化している。励起種のエネルギーを化学エネルギーとして封じ込んだのが、酸化力の強いオゾンである。半導体プロセスでは、酸化、堆積、エッチングに、化学反応を促進するためにエネルギーを放出するさまざまな励起種の寄与がある。

また、イオンをそのまま放電部から切り離して、再び、電界で一方方向に加速し、イオンビームとして利用しているのが、核融合装置に付属する中性粒子入射装置や、衛星に搭載されるイオンスラスタである。放電空間のイオンを放電生成に使った電界で加速してさらに、衝突によって気体分子を加速し、気流として取り出したのが、イオン風であり、誘電体バリア放電による放電誘起風である。

放電を作る気体の圧力と利用目的を対応させると、まとまったエネルギーやパワーを取り出したいときは中・高気圧放電を、微妙に調整したエネルギーの取り出し方をしたいときは低気圧放電を使う傾向にある。二酸化炭素レーザーやエキシマ・レーザー、オゾナイザが前者であり、半導体プロセスは後者である。

本論文で扱う銅蒸気レーザーは、放電から光としてエネルギーを取り出す装置である。VOC 処理装置は、放電からオゾンという形でエネルギーを取り出して有害物質の分解に適用する装置である。放電誘起風の研究は、気流としてエネルギーを取り出す技術に関する研究である。

1.4.1 大出力レーザー研究と課題

銅蒸気レーザーでは、数kPaのネオンをバッファガスとして用い、断熱構造をもつ放電管内に金属の銅を置き、放電による自己加熱で放電管内を銅の溶融温度を超える高温に維持する。放電管内部温度が1400~1600°Cで発振し、緑色(510.6 nm)と黄色(578.2 nm)の光を発する。レーザー発振の下準位が準安定準位なので、短パルス高電圧を印加し、すばやく反転分布を形成する。1パスのゲインが高いので、直列に並べると容易に大出力が得られる。国内では、1985年頃から10数年にわたって、原子法レーザーウラン濃縮システムの色素レーザーの励起光源として、大出力化に向けた研究開発が行われた。

銅蒸気レーザーの高出力化には、2つの方法がある。ひとつは、大口径化である。しかし、口径を大きくすると中心のパワーが低くなるという問題点があり、この原因の究明と解決が課題だった。また、放電管の長さを長くすることも、出力向上に効果的である。しかし、放電管が長くなると、放電部のインダクタンスが増大する。このことは、短パルス形成と相反する傾向であり、長尺化は3mが限界だった。

本論文では、レーザー・ビーム強度分布の均一化法について述べる。銅蒸気レーザーにおいて、銅原子は、金属銅が置かれている壁温度に対する飽和蒸気圧に等しい分圧で放電管全領域に分布すると考えられる。放電管内のガス温度は中心で高く、周辺に行くほど低くなり、放電管の壁温度にいたる。従って、中心部分の銅原子密度は、中心温度が高くなるほど低下する。また、レーザー発振の下準位のエネルギーが1.6 eVと低いので、中心部のガス温度が高いと中心部分の下準位密度が高くなり、中心部分の反転分布が小さくなる。この二つの理由から、口径が80 mmを超えると中心部分のビーム強度が低下し、極端な場合は、リング状のレーザー光しか取り出せなくなる。直列に並べて、レーザー・パワーを増幅するときも、重大な障害となる。

中心部分のガス温度を低下させるために、バッファガスに数% (体積濃度) の水素を混入させた。分子性ガスを含む放電では、3000 K付近で熱伝導率が大きくなり、中心部の冷却が有効に行われる。この結果、中心部分でも十分な反転分布が起こり、レーザー強度の均一化が達成される。中心部のガス温度低下は、銅蒸気密度の空間分布測定によって確認された。

銅原子密度の測定には、レーザー吸収法を用いた。銅原子の共鳴線にチューニングしたレーザー光を放電管の軸方向に通し、放電管を透過するレーザー光の減少率を測定し、光路上の銅原子密度を求める。しかし、今回対象にしている大型の銅蒸気レーザーでは、銅原子密度が大きいのと放電管内の光路長が長く、レーザー光は完

全に吸収されて、透過してこないという問題点があった。そこで、計測用レーザー光の波長をスキャンし、吸収スペクトルを描かせ、完全吸収の幅をもとに、銅原子密度を決定するという新しい方法を考案した。計測の結果、基底準位の銅原子密度の半径方向分布が中心で低くなっていること、水素の混入によって中心部のへこみが小さくなることを確認した。

ネオン・バッファガスに混入した水素分子の効果は、0次元数値シミュレーションによって確認した。レーザー発振の上下準位を、緑色の発振の上下準位で代表させ、水素分子は、低エネルギー準位の回転振動励起準位を4種取り入れた。レーザー吸収法にて測定した下準位密度の減少の時定数は、放電印加電圧が高くなり、発振管の壁温度が上昇し、レーザー媒質内の銅蒸気密度が増加するに従って、長くなった。ここに、水素ガスを添加すると、高電圧印加、高銅蒸気密度であっても、下準位密度は速やかに減少した。同じ条件下で計算した下準位密度の減少の時定数には、実験と同様の傾向が見られ、時定数自身も近い値となった。水素ガス添加によって中心部の下準位密度が低く押さえられたことが、中心部でのレーザー発振が回復した理由と結論付けられた。

1.4.2 有害物分解・除去研究と課題

ガス状の有害物質の分解、除去法として、コロナ放電や誘電体バリア放電を発生させている空間に有害物質を含む空気を通し、放電で作られる活性種を利用して、これらを分解する方法がある。リアクタ(反応器)における放電と空気の接触時間(滞留時間)を長くとることが、性能向上のポイントであり、流路を細管で構成したり細かい粒子状にした高誘電率材料を詰めて放電させたりしている。ところで、大気中の放電では、活性種の他にオゾンも生成される。気相反応の断面積が小さいので、オゾンが直接有害物質に作用してこれを分解する確率は小さい。しかし、吸着剤等を配置してオゾンと有害ガスの反応時間を稼ぐような対策を施せば、オゾンによる有害物質の分解も期待できる。

本論文で述べる方法の特徴は、オゾンと被処理物質の反応場としてオゾン分解触媒を用いた点にある。オゾン分解触媒に吸着されたオゾンは、分解されると同時に酸素活性種となる。この酸素活性種が、触媒に吸着された被処理物質を分解するので、リアクタ全体として性能向上が図られる。放電部とオゾン分解触媒を直列に配設した装置を試作し、塗装用の溶剤として使われる、いわゆるVOCのひとつであるトルエンを使って、ガス温度をパラメータに、処理性能を調べた。その結果、高々200℃の低温で反応器内の残留物が完全になくなることが確認された。残留成分がなければ、装置メンテナンスの周期が長く取れるというメリットがある。200℃というのは、例えば、印刷工場における排出ガスの温度である。こ

のような場で使われるなら，リアクタを追加熱する必要もなく，装置のランニングコスト低減に好ましい性質である。

1.4.3 放電誘起気流研究と課題

誘電体バリア放電によっても，直流コロナ放電に伴われて発生するイオン風のような，放電誘起の気流が観測される．誘電体薄板の両側に，その位置が重ならないように平行にリボン状の金属箔（放電電極）を貼り，片側面を誘電体で覆い，放電が発生しないような構成とする．両電極間に高周波高電圧を印加すると，空气中に露出した電極の，下部電極に近い縁に沿ってひも状の放電がつく．このとき，電極から誘電体面に向かって，風速 1~2 m/sec の気流が誘起される．この気流は，誘電体薄板面に沿う流れであり，飛行機翼の高迎角において発生する剥離を抑制する効果がある．

放電誘起風そのものを取り出して利用しようとするとき，現在研究されているような壁面に沿う流れでは使いづらい．そこで，棒と棒の周りに絶縁材をかぶせた 2 本の棒電極を平行に並べて，両電極間に高周波高電圧を印加し，誘電体バリア放電を発生させ，棒に垂直方向に気流を誘起させることに成功した．これによって，シート状の流れが誘起できるようになった．微少なファンが 1 列に並んで，風を吹いているイメージである．例えば，室内用の空気清浄機や脱臭装置には送風機が装備されるが，本気流発生法を適用すれば，ファンレスとなる．また，前述のタンデム型 VOC 処理装置に適用すると，送風とオゾン発生が同時に行えるシステムとなる．

1.5 本論文の構成

筆者は，これまで，中気圧放電として，銅蒸気レーザ発振媒質となる 数 kPa の Ne-Cu 放電の研究を行い，また，大気圧放電を応用した VOC（トルエン）分解技術の開発，気流発生技術の開発を手がけてきた．銅蒸気レーザの開発では，レーザ発振にかかわる銅原子密度の測定技術の開発を行い，これをもとに，レーザ発振と励起銅原子の関係を明らかにした．VOC 分解技術の開発では，トルエンの分解過程で生成される中間生成物を調べ，トルエンの分解過程を明らかにすると同時に，リアクタの性能評価を行った．

本論文は，中・高気圧放電に関する学術的な基盤を構築するとともに，中・高気圧放電応用における重要な課題（大出力レーザー，有害物質分解・除去，放電

誘起気流)を解決した。

以下の章では、第2章で銅蒸気レーザの発振パターンの改善と出力向上に関する開発に関して、第3章で放電と触媒を組合せた低温動作複合型VOC処理装置の開発について、第4章で誘電体バリア放電によるシート状の気流誘起法開発について述べる。

参考文献

第1章の執筆にあたり，参考文献[1.1-4]は，本文中に必ずしも明記せず参考にさせて頂いた。

- [1.1] 電気学会 編, “電気工学ハンドブック” (2001)
- [1.2] 電気学会放電ハンドブック出版委員会 編, “放電ハンドブック” (1998)
- [1.3] 矢島 達夫, 霜田 光一, 稲場 文男, 難波 進 編, “新版レーザーハンドブック,” 朝倉書店 (1989)
- [1.4] 静電気学会編, “静電気ハンドブック” (1998)
- [1.5] 宮本 健郎, “核融合をめざしたプラズマの研究,” 日本物理学会誌, vol.51, no.8, pp.549-556(1996)
- [1.6] A. Javan, W.R. Bennett, Jr., and D.R. Herriott, “Population Inversion and Continuous Optical Maser Oscillation in a Gas Discharge Containing a He-Ne Mixture,” Phys. Rev. Lett., vol.6, no.3, pp.106-110(1961).
- [1.7] 斧 高一, “プラズマエッチング,” プラズマ・核融合学会誌, vol.75, no.4, pp.350-363(1999)
- [1.8] 平尾 孝, “プラズマデポジション,” プラズマ・核融合学会誌, vol.75, no.4, pp.364-369(1999)
- [1.9] 篠田 傅, “カラープラズマディスプレイ,” 応用物理, vol.68, no.3, pp.275-279(1999)
- [1.10] 山部 長兵衛, “オゾン生成,” プラズマ・核融合学会誌, vol.74, no.2, pp.134-139(1998)
- [1.11] 三坂 俊明, “電気集塵,” プラズマ・核融合学会誌, vol.74, no.2, pp.128-133(1998)
- [1.12] S. Futamura, H. Kabashima, and H. Einaga, “Application of nonthermal plasma to chemical reactions,” J. Jpn. Petrol. Inst., vol.45, no.6, pp.329-341(2002)
- [1.13] E. Moreau, “Airflow control by non-thermal plasma actuators,” J. Phys. D, vol.40, pp.605-636(2007)
- [1.14] 武田 進, “気体放電の基礎,” 東明社 (1973)

第2章 銅蒸気レーザーの開発

2.1 銅蒸気レーザーについて

1980年から2000年にかけて、次世代ウラン濃縮法としてレーザー・ウラン濃縮技術の開発が進められた。原子法と呼ばれるウランを原子状にしてレーザー照射処理する方法と分子法と呼ばれる6フッ化ウランを処理する方法がある [2.1]。銅蒸気レーザーは、原子法のシステムに組み込まれるもので、波長可変の色素レーザーの励起光源の役割を担った。天然ウラン中の ^{235}U を ^{238}U から分離するために、 ^{235}U だけに吸収される波長を選んでウラン原子に照射し、数段回に分けて励起の後にイオン化して、電氣的、或いは、磁氣的に引き離す方法を取る [2.2]。2つの原子の吸収スペクトルが同位体シフトと呼ばれる量だけずれていることを利用する。中心波長の微妙な調整が可能で、線幅が狭いのが、色素レーザーである。原子法レーザー・ウラン濃縮システムは、励起用銅蒸気レーザー、ウラン原子処理用色素レーザー、金属ウランを原子レベルにばらばらにする蒸発器（熱源は電子ビーム）、ウラン蒸気にレーザーを当てて励起・イオン化し静電的に ^{235}U を分離する分離器からなる。採算が取れるような十分な量の ^{235}U を取るためには、ウラン原子に照射するレーザー・パワーが大きいほうが良い。パワーの大きな色素レーザー励起用レーザーが必要とされたが、この要求に合致したのが銅蒸気レーザーだった。開発の初めのころ、銅蒸気レーザー1台あたりの出力は数10Wだったが、開発の結果、500Wが出力されるようになった。

銅蒸気レーザーは、ネオンをバッファガスとし、銅原子を放電励起して発振させる気体レーザーである。図2.1.1は、銅蒸気レーザーの発振にかかわる励起準位を説明したものである [2.3]。波長510.6 nmの緑色光が $^2\text{P}_{3/2}$ から $^2\text{D}_{5/2}$ への遷移で、波長578.2 nmの黄色光が $^2\text{P}_{1/2}$ から $^2\text{D}_{3/2}$ への遷移で放出される。下準位が準安定準位なので、下準位密度を速やかに減らす工夫が高出力化につながる。上準位への励起は電子衝突によって行われる。銅原子だけでレーザー発振を行わせるパルス・グロー放電を点けるのは難しいので、ネオンをバッファガスとしてパルス・グロー放電を維持し、適量の銅蒸気を供給する方法を取る。銅の第一イオン化エネルギー準位は7.72 eVであり、ネオンの第一イオン化エネルギー21.56 eVよりはるかに小さい。ネオン原子のもっとも低位の励起エネルギー準位は、16.6~16.8 eVにある。レーザー発振に使う銅-ネオン放電において、電子の供給源は銅であり、レーザー発振にかかわる銅の励起準位へは、電子から十分なエネルギー補給がある。上準位

へは、電子衝突によって励起される。更に高エネルギーの準位からの遷移の寄与はない。下準位は準安定準位なので、パルス放電として、放電電流の流れないアフターグローの間に脱励起させる。

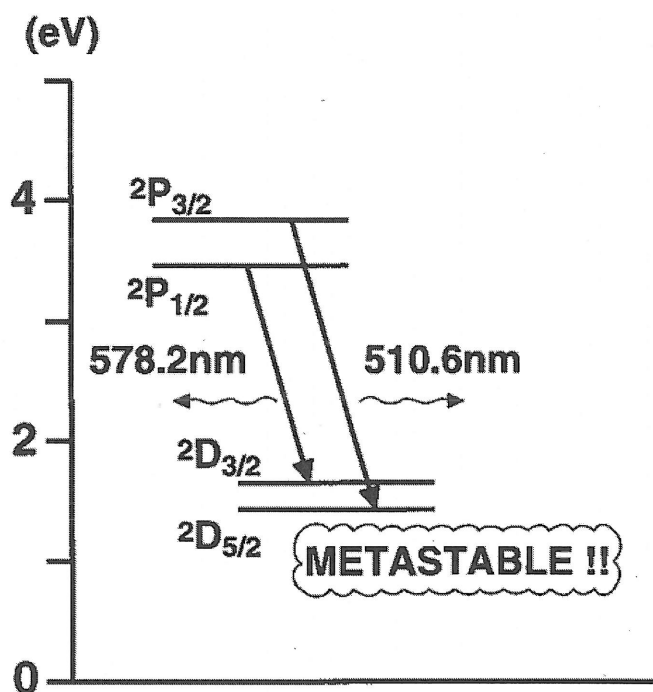


図 2.1.1: レーザ発振にかかわるエネルギー準位図

図 2.1.2 は、銅蒸気レーザの概略断面図である。円筒状の電極間にパルス高電圧を印加し、パルス・グロー放電を点ける。バッファガスとして数 kPa のネオン、または、ネオンに水素等の微量の添加ガスを加えたものを使う。放電空間をアルミナ管 (Inner tube) で覆い、さらに、その外周にアルミナ系の断熱材を置き、放電入力電力によって内部を高温に保つ。金属の銅をアルミナ管の中に軸方向に何個か置く。アルミナ管が 1400~1500 °C になると、発振に足る十分な量の銅原子が放電空間に供給されるようになり、発振する。真空容器は、絶縁フランジで分割され、それぞれ放電電極が接続されている。本実験では、容量移行型のパルス電源を用いた。正パルスが印加される電極が陽極 (アノード)、接地側が陰極 (カソード) である。ミラーは、510.6 nm と 578.2 nm に対して、99.9% 以上の反射率を有する全反射ミラーと透過率 10% の出力ミラーを装着する。

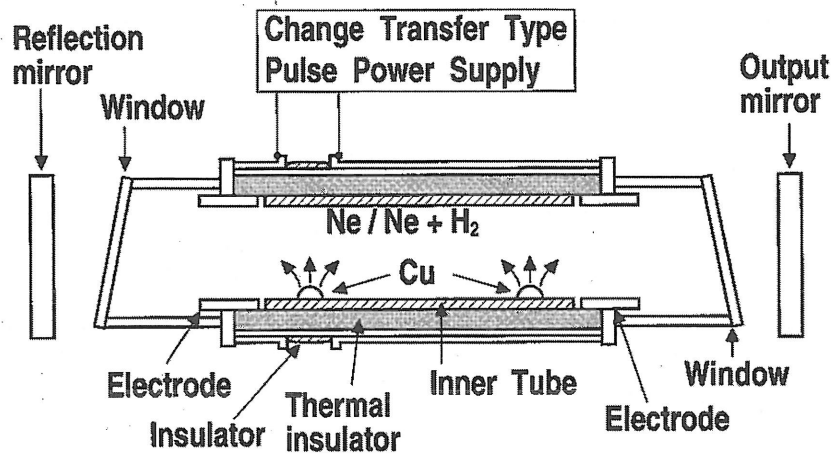


図 2.1.2: 銅蒸気レーザーの概略断面図

原子法レーザー・ウラン濃縮システム開発からの要求に対して、放電管の大口径化と長尺化を図り、放電体積を増大させることによって、レーザー出力の向上を目指した。開発に着手した頃、市販されていた銅蒸気レーザーは、口径 30 mm、放電長 500 mm 程度のものであったので、体積増大によるパワーアップは、最初に取り組むべき課題だった。放電長とは、レーザー発振に寄与するプラズマ柱の長さを指し、2 個の円筒電極の間隔で定義した。本論文では、大口径化に関する技術開発について述べる。

大口径化を目指すうえでの課題は、レーザー・ビーム断面上の強度分布の均一性だった。口径を大きくすると、中心部のレーザー強度が低下する“中抜け”と我々が呼んだ現象が発生した。60 mm、70 mm、80 mm と順に口径を大きくしたが、口径が 80 mm になると、顕著に現れるようになった (図 2.2.3(C))。放電入力を増加し、レーザー管内壁の温度が高くなるほど、中心部の出力の低い部分が広がる傾向にあった。

この原因は、口径が大きくなるほど、中心部分のガス温度が高くなり、下準位の脱励起が進まないことだった。これを解消するために、ネオン・バッファガスに水素を数%加え、中心部の電子温度とガス温度を下げることを試みた、その結果、中心部分でも十分なレーザー発振が得られるようになった [2.4]。このレーザー出力の均一化法の開発を支援するため、ガス温度情報と下準位の減少過程を調べるためにレーザー吸収法による銅原子密度測定法を開発 [2.5] するとともに、励起銅原子の振る舞いを具体的に把握するために 0 次元シミュレーション・コードを開発して水素添加の効果を確認した [2.6]。以上の結果を、以下の節で紹介する。

2.2 レーザ・ビーム強度分布の均一化法の開発

2.2.1 研究の概要

口径 80 mm の銅蒸気レーザの発振実験の際、放電入力を増加させると中心部の強度が低下し、全パワーも低下するという現象が見られた。これまでの小口径の発振管では見られなかった現象で、大口徑化に伴い発現した現象と考えた。大口徑化によって顕著になるレーザ発振を妨げる原因として、(a) 表皮効果によって中心部へのエネルギー注入が不足して上準位の励起が十分でない、(b) 中心部のガス温度が高くなって下準位の脱励起が十分に行われない、という理由が考えられる。

ところで、口径が 20~30 mm の小型装置で、少量の分子性ガスを添加して、出力が向上し、ビーム強度分布の均一性が改善されるという報告がある [2.7-9]。口径の大きなレーザについては、実施例がない。そこで、本装置において、大口徑での改善効果を確認した。分子性のガスの熱伝導率が 3000 K 付近で大きくなることが知られており [2.10]、中心部のガス温度を下げる効果も期待できた。

2.2.2 実験装置の概要

図 2.2.1 は、実験装置の概略構成図である。

レーザ発振管の円筒電極と放電を囲むレーザ管 (高純度アルミナ製) の内径は 80 mm, 円筒電極の間隔は 1500 mm である. 両端に無反射コーティング (2 波長の透過率が 99.9%以上) を施した石英製のウィンドウが取り付けられ, 気密が維持される. 510.6 nm と 578.2 nm に対して, 99.9%以上の反射率を有する全反射ミラーと透過率 10%の出力ミラーを使用した.

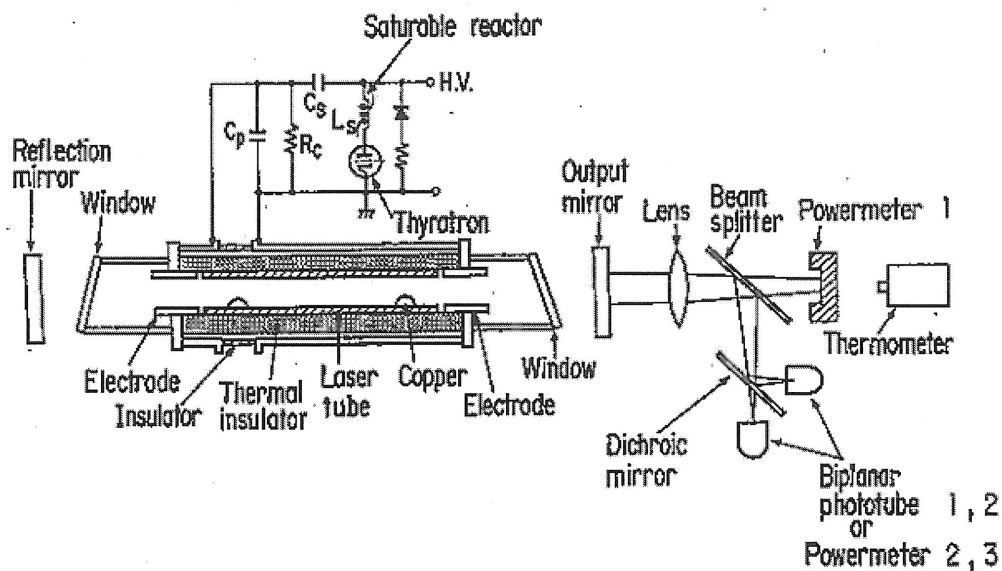


図 2.2.1: 実験装置の概略構成図

出力ミラーを出た光は, レンズによって収束させ, パワー・メータ (Coherent, LM-1000, 有効径 38 mm) にて, 全パワー, 緑光, 黄光に分離した後のレーザ出力を測定した. 光の分離には, ダイクロイック・ミラーを用いた. 緑光と黄光, 各成分の時間・空間的振る舞いは, 出力ミラーとレンズの間にピンホールを置き, これを水平方向にスキャンして観測した. ビーム・スプリッタで一部を取り出し, ダイクロイック・ミラーで分離したあと, バイプラナ光電管 (浜松ホトニクス (株), R1193U-53) を用いて光波形を測定した. レーザ管内壁表面の温度は, 出力ミラーや計測装置を取り外して, 放射温度計 ((株)チノー, IR-AQ3CS) にて測定した. ウィンドウの無反射コーティングの影響を受けるので, あらかじめ各ウィンドウごとの校正データを取っておき, 補正した.

バッファガスの圧力は 3.33×10^3 Pa, 全ガス流量は 20 mL/min とした. 純ネオンと水素を 10% 含むネオンの 2 種類のボンベを準備し, 発振管への流量比を変えて, 水素濃度を制御した. ネオン希釈水素ガスの流量のうち, 水素含有率分を水素の流量とし, 残りをネオンの流量とした. この水素とネオンの流量比をもって, 水素とネオンの分圧比とした.

円筒電極は, それぞれ絶縁管によって電氣的に分離されているレーザ発振管に接続される. パルス高電圧が, 絶縁管の両端に印加される. 電源は, 容量移行型のパルス高電圧電源を使用した. 発振管に直列に蓄積コンデンサ C_S (12 pF) を, 並列にピーキング・コンデンサ C_P (6 nF) と抵抗 R_C (200 Ω) を接続した. 蓄積コンデンサ C_S の充・放電を切り替えるスイッチには, サイラトロンを使用した. サイラトロンをオフとして直流高電圧電源から蓄積コンデンサ C_S を充電し, これをオンして, 蓄積コンデンサ C_S に蓄えた電荷を発振管に向かって放電する. まず, 発振管に並列のピーキング・コンデンサ C_P が充電される. ピーキング・コンデンサ C_P の静電容量は蓄積コンデンサ C_S の静電容量より小さいので, 両端の電圧波形は, 周期の短いパルスとなる. このピーキングした電圧が発振管の電極間に印加されるので, 立ち上がりの早い放電電流が流れ, レーザ発振の上準位への励起がすばやく行われ, 反転分布が形成される. ピーキング・コンデンサ C_P の静電容量が蓄積コンデンサ C_S の静電容量に近づくと印加電圧波形はなまった波形になり, 小さくなるとよりピーキングはするがピーク値が低くなる. 発振実験では, 蓄積コンデンサ C_S の充電電圧 V_{C_S} を発振管に投入されるエネルギーの指標とした.

電源各要素の電圧と電流波形, レーザ発振波形の例を図 2.2.2 に示した. 電圧波形は高周波高電圧プローブ (パルス電子 (株), EP-100K) を使って, 電流波形はカレントモニタ (PEARSON ELECTRONICS, INC., 110) を使って測定した. 図 2.2.2(a) は, サイラトロンの高電圧端子の電圧 V_{th} (図中実線), 放電電極間の電圧 V_d (図中波線), 放電電流波形 I_d (図中点線) であり, 図 2.2.2(b) は, 緑光 (図中実線) と黄光 (図中波線) の波形である. サイラトロンをオンすると, V_{th} は 50 nsec で 0 V になる. V_{th} が 0 V になると同時に放電電極間の電圧 V_d が立ち上がる. 放電電流 I_d は, 電圧 V_d のピーク時刻から立ち上がる. レーザ発振管は, 等価回路としては, 抵抗とインダクタンスの直列接続の負荷となっている. 抵抗成分は, 放電の抵抗である. インダクタンス成分は, 放電の内部インダクタンスと放電と発振管の間の空間の磁束が作る外部インダクタンスから成る. 従って, 電圧 V_d の立上りから $\pi/2$ 遅れて, 電流 I_d が立上がる. 電圧波形と電流波形を区別するために, 電流波形は $-1 \times I_d$ を示してある.

サイラトロンに直列に可飽和リアクトルを入れる. 流れる電流が小さい時は大きなインダクタンスを持つが, 電流が大きくなりフェライト・コアが飽和するとインダクタンスが小さくなる特性を有する. サイラトロンがオンして抵抗が 0 に

なるのに、50 nsec (図 2.2.2(a) 中 V_{th}) の遅れがある。この間に流れる C_p を充電する電流は、まだ抵抗成分が残っているサイラトロン内で消費され、電源回路の損失になる。可飽和リアクトルを入れると、サイラトロンがオンした直後の蓄積コンデンサ C_s の放電電流の立上りフェイズで大きなインダクタンスを持つので、電流が抑えられる。サイラトロンの抵抗成分が小さくなった時点で電流が大きくなって、同時に可飽和リアクトルのインダクタンスが小さくなるので、サイラトロンでの損失を抑えて効率良く C_p を充電できる。図 2.2.2(a) において、 V_d が V_{th} の低下と同時に立上りせず、50 nsec 遅れるのは、このような可飽和リアクトルの働きによる。レーザ発振が終了してもアフターグローを通過して小さい振動電流が流れる。充放電の周期が短くなると、サイラトロンは完全にターンオフできずに次の充電が始まり、サイラトロンの短絡事故が起こることがある。可飽和リアクトルは、アフターグローを流れる小さい電流を完全に切る役目も担っている。

放電電流がピークとなるころに、レーザ発振が始まる (図 2.2.2(b) と (a))。緑光の発振が、黄光に比べ若干早い。

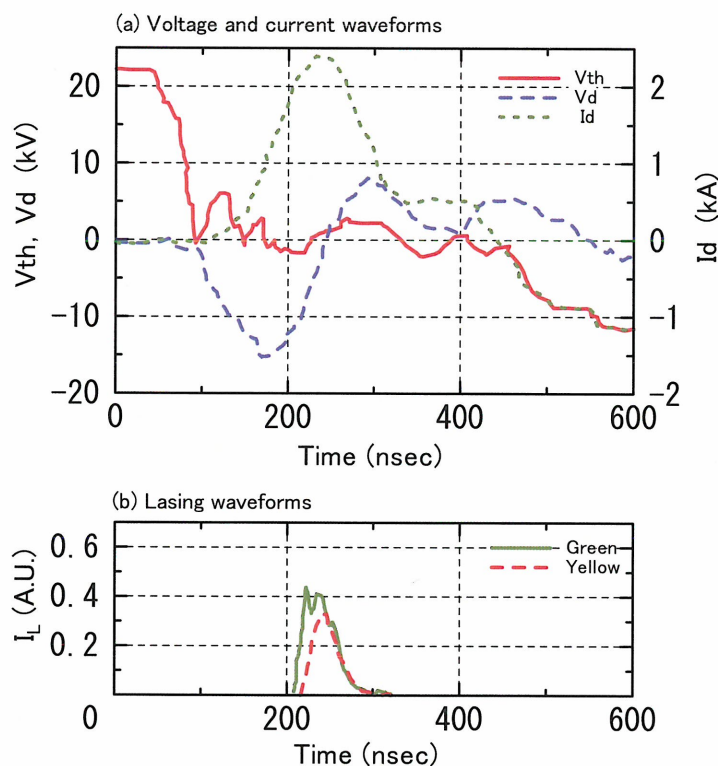


図 2.2.2: 放電波形の例

$V_{Cs}=22$ kV, $f=5.0$ kHz, バッファガス: ネオン 3.33 kPa

(a) サイラトロンの電圧 V_{th} , 発振管への印加電圧 V_d , 発振管に流れる電流 I_d , (b) レーザ発振波形

2.2.3 実験結果と考察

図 2.2.3 は、緑光と黄光の強度分布の時間変化を、蓄積コンデンサへの充電電圧 V_{Cs} をパラメータとして示したものである。バッファガスがネオンのとき、 V_{Cs} が小さいときは、緑光も黄光も強度は小さいが、中心部と周辺部の強度は同程度の大きさである (図 2.2.2(a))。しかし、 V_{Cs} が大きくなると、中心部の強度が低下し、22 kV では中心で発振しなくなる (図 2.2.2(c))。これに対して、水素を 1.1% 加えると、中心部のレーザ発振が回復し、周辺部と同程度の強度になる (図 2.2.2(d))。水素分圧のネオン分圧に対する比 (p_{H_2}/p_{Ne}) を水素分圧比とし、発振特性の改善のパラメータとした。

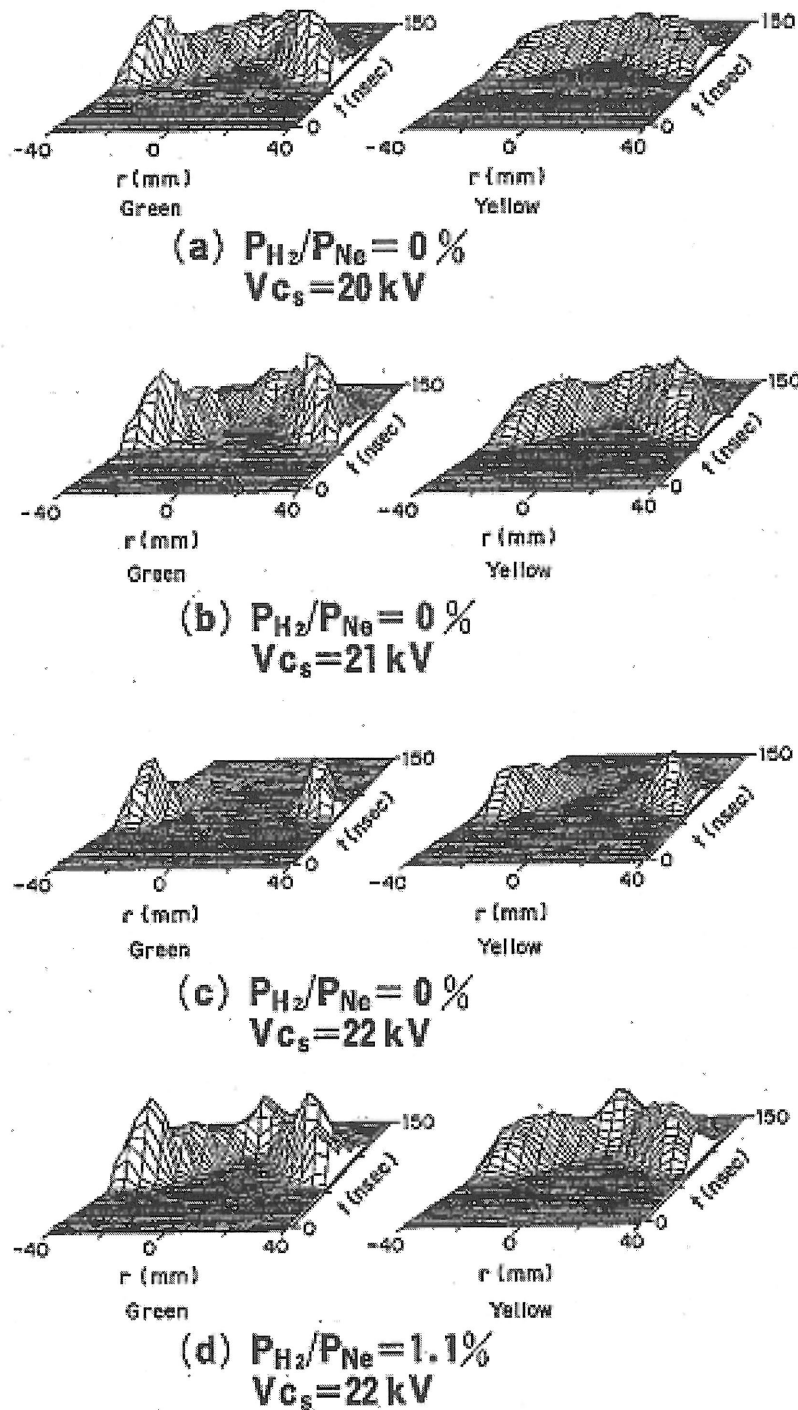


図 2.2.3: レーザ光強度分布の蓄積コンデンサ充電電圧 (V_{Cs}) 依存性と水素添加による中心部強度の改善
 $f = 5.0\text{ kHz}$, バッファガス圧力: 3.33 kPa
 $P_{H_2}/P_{Ne} = 0\%$: (a) $V_{Cs} = 20\text{ kV}$, (b) $V_{Cs} = 21\text{ kV}$, (c) $V_{Cs} = 22\text{ kV}$,
 $P_{Ne} = 1.1\%$: (d) $V_{Cs} = 22\text{ kV}$

図 2.2.4 は、銅温度を横軸にレーザ出力をプロットしたものである。バッファガスが純粋ネオンの場合（図中、黒塗りシンボルと実線）、蓄積コンデンサの充電電圧 V_{Cs} が 21 kV の時、最大出力 90 W となるが、 V_{Cs} が更に大きくなって 22 kV になると銅の温度は 1440°C に達するが、レーザ出力は 70 W に低下する。これに対して、水素を添加すると、高温でのレーザ出力低下が改善される。特に、水素分圧比が、0.7~1.5% の場合（図中、白抜きシンボルと破線、長い破線、一点鎖線）は、 V_{Cs} が大きくなって、銅の温度が高くなっても、レーザ出力は低下傾向を見せない。水素分圧比が 2.2%（白抜きシンボルと二点鎖線）になると、 $V_{Cs}=22$ kV で銅温度が 1475°C になると、レーザイオン源出力は、103 W から 101 W に若干低下する。 V_{Cs} が同じでも、水素分圧比が大きいほど、銅温度が高くなる。これは、水素分圧比が大きいほど、放電のインピーダンスが高くなり、放電入力が増加するためだと考えられる。

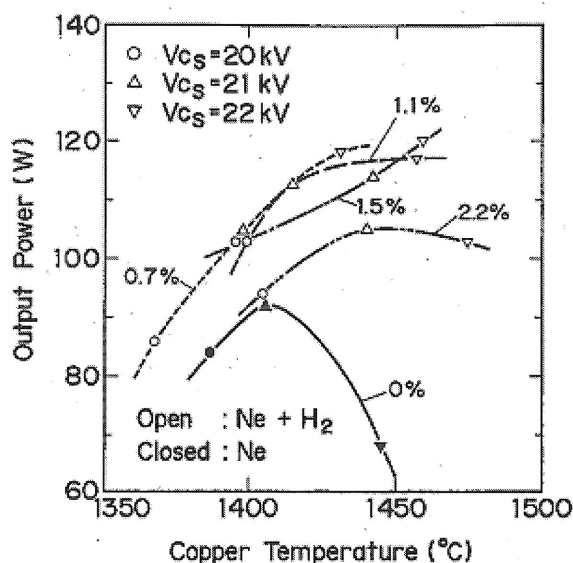


図 2.2.4: レーザ出力の銅温度依存性
 $f=5.0$ kHz, バッファガス圧力: 3.33 kPa

図 2.2.5 は、水素の分圧比 (p_{H_2}/p_{Ne}) を横軸にレーザ出力をプロットしたものである。蓄積コンデンサ充電電圧 V_{Cs} が 22 kV で（図中、 ∇ ）、水素分圧比 0.7~1.5% のとき、最大レーザ出力 120 W が得られた。蓄積コンデンサ充電電圧 V_{Cs} を 22 kV、水素分圧比を 1.1% として連続運転を行い、レーザ出力 120 W を 26 時間維持した。

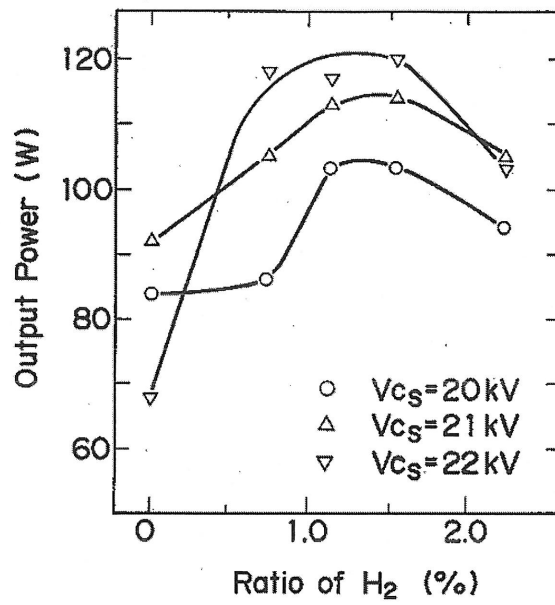


図 2.2.5: レーザ出力の水素分圧比 (p_{H_2}/p_{Ne}) 依存性
 $f=5.0$ kHz, バッファガス圧力: 3.33 kPa

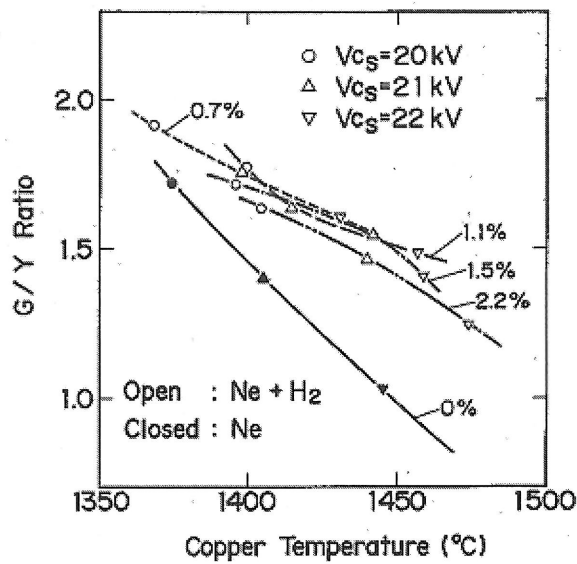


図 2.2.6: 緑光と黄光のパワー比 (P_{LG}/P_{LY}) の温度依存性
 $f=5.0$ kHz, バッファガス: ネオン 3.33 kPa

図 2.2.6 は、緑光と黄光の出力比 (P_{LG}/P_{LY}) を銅温度に対してプロットしたものである。水素を添加しない場合 (図中、黒塗りシンボル) は、高温になるほど、緑光の割合が小さくなっていった。しかし、水素を加えると (図中、白抜きシンボル) 緑光の割合が大きくなる。色素レーザーの励起には短波長光が望ましい。水素添加によって、全レーザー・パワーだけでなく、緑光成分の比率が向上するという、有用な知見が得られた。

銅蒸気レーザーにおいては、高入力運転時にレーザー出力が低下すると言われている [2.11]。高入力のためガス温度が上昇し、準安定準位であるレーザー下準位の脱励起が十分に行われず、発振時のゲインが下がるからと説明されている。大口径でも、中心部のガス温度が高くなるので、やはり、中心部のゲインが下がり、中心部で特にレーザー出力が低下すると考えられる。図 2.2.3(c) において中心部の出力がなくなったのは、これらの理由による結果である。しかし、水素添加によって中心部のガス温度が下がったので、下準位密度が低下して、中心部のレーザー出力が回復したと考えらる。

水素分子を含むガス系では、水素分子の解離に伴い 3000 K 付近の熱伝導率が、常温時に比べ 10 倍以上になる [2.10]。今回の実験条件下で、中心のガス温度は 3000~4000 K であるので、水素添加によって中心部のガスの冷却が促進されたと考えられる。その結果、中心部で放電開始時の下準位密度が下がり、中心部のレーザー強度が回復した。水素分子は、低いレベルに振動と回転の励起準位を持つ。これらへの励起によってエネルギーが失われて、アフターグロー中での電子温度の緩和が速くなると考えられる。この結果、下準位の脱励起も促進され、次の放電開始時の下準位密度も低下する。

2.2.4 まとめ

口径 80 mm, 電極間隔 1500 mm の銅蒸気レーザにおいて, 高入力運転時に, 中心部の強度が低下し, レーザ出力も低下する現象が見られた. ネオン・バッファガスに数%の水素を添加するという改善方法を開発した. 最適な水素混合比は, 1.1 ~ 1.5 %であった. 蓄積コンデンサの充電電圧が 22 kV のとき, 1.5 倍の出力改善が見られた. 中心部の強度が低下しない低入力動作時も, 1.2 倍に増加した. 黄光に比べ緑光の改善が大きかった. 水素添加による発振特性改善は, 下記のような水素の働きによると考えられる. 放電のインピーダンスが大きくなり放電入力が増加し, 上準位への励起が大きくなった. 水素分子の解離に伴うガス温度 3000 K 付近の熱伝導特性の向上の結果, 中心部のガス温度が下がり, 下準位の脱励起が促進された. アフターグローにおいて電子温度の緩和が促進され, 下準位の緩和も促進された. これら 3 つの効果で, 放電開始時の下準位密度が低下した.

2.3 レーザ吸収法による銅蒸気密度の測定

2.3.1 研究の概要

銅蒸気レーザは、レーザ発振の下準位が準安定準位なので、下準位への励起を抑制するとともに、緩和を効率良く行うことが、レーザ性能向上のポイントとなる。放電電源に立ち上がりの急峻な短パルス高電圧を用いるのも、上準位の励起はすばやく行うが、放電へのエネルギー注入を抑制し、下準位への励起を減らすとともに、ガス温度を低く押さえて下準位の脱励起を促進するためである。前節で述べた水素添加の効果は、水素分子の解離に伴う熱伝導特性向上によって中心のガス温度が低下したからと推定される。また、水素分子のアトミックプロセス的な効果によって、下準位の緩和が促進されたことも考えられる。これらの効果を検証するには、基底準位の銅原子密度をはじめ、励起銅原子密度を測定する必要がある。

これまで、銅蒸気レーザの開発においては、フック法 [2.12] やレーザ吸収法 [2.13] を用いて励起銅原子密度測定が行われてきた。本研究では、装置構成が簡便であり、本論文で述べるような方法を用いて、励起準位密度に比べ約 2 桁高密度の基底準位密度（銅蒸気密度）も測定可能なレーザ吸収法を採用した。狭線幅レーザ吸収分光法の手法を適用する。光源として、エタロン式色素レーザを使用することを念頭に、検討を進めた。線幅が 1 GHz 程度まで絞り込め、スキャン領域が広く (200GHz)、発振波長が可視光領域全体をカバーするので、汎用性が高いからである。

本装置のパラメータで吸収スペクトルを予測した。上下準位に関しては、光源の波長をスキャンして得られる吸収スペクトルは、飽和がなく、超微細構造と Doppler 広がりを反映したプロファイルであることがわかった。この波形から、銅原子密度（線積分値）を求めることができる。一方、基底準位の銅原子密度は、励起準位密度より 2 桁以上大きいので、同様のスペクトルは得られず、従来の方法は使えない。そこで、強い吸収があっても吸収スペクトルをもとに密度を評価できる方法を考案した。

2.3.2 銅蒸気密度測定の実理

銅蒸気とは、発振管内に存在する銅原子、銅イオンをまとめて指す言葉である。しかし、基底準位にある銅原子数は、励起準位にある原子やイオンに比べてはるかに大きいので、基底準位の銅原子密度の測定をもって、銅蒸気密度測定とする。金属原子をレーザー媒質とするレーザーでは、金属を加熱蒸発させて放電中に送り込むので「金属蒸気レーザー」と呼ばれている。そこで、慣例的に「銅蒸気密度」なる呼称が生まれた。

A. 密度測定に使用する遷移

図 2.3.1 に、レーザー発振に関わる下準位と基底準位の吸収測定に使用する遷移を示した [2.14,15]。基底準位の測定には、レーザー発振の上準位のひとつからの遷移（波長 327.4 nm）を用いる。これは共鳴線であり、吸収が大きい。下準位の測定には、レーザー発振の遷移でなく、5 eV 付近のエネルギー準位からの遷移（緑光:333.8 nm, 黄光:320.8 nm）を用いる。

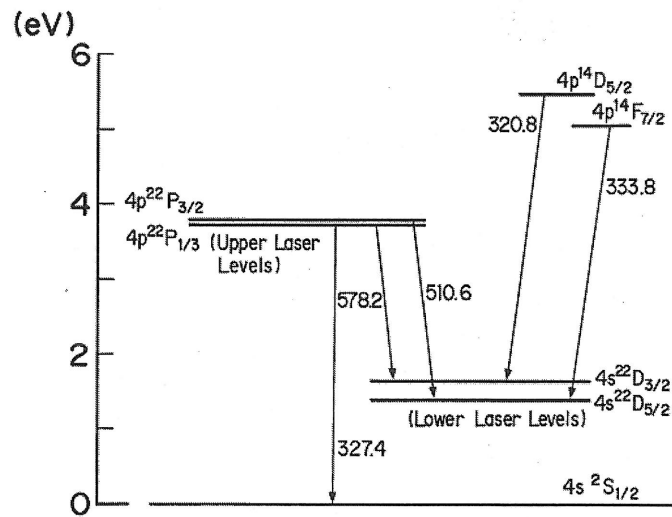


図 2.3.1: 密度測定に使用する遷移

B. 銅蒸気密度測定に用いる遷移のライン・プロファイルの計算

レーザー発振の上下準位密度の測定に関しては、すでにレーザー吸収法による測定例が報告されており [2.13], 吸収スペクトルも明らかだった. 銅蒸気レーザーの共鳴線についての情報はなかったので, 事前に詳しく検討した. レーザー吸収法による原子密度測定は, 測定対象の原子の発光スペクトルが基本になる. スペクトルの中心付近でライン・プロファイルを決めるのは, 超微細構造と自然広がりと Doppler 広がりである, 中心から離れたところでは, 自然広がりが支配的となる.

図 2.3.2 に基底準位への遷移によるスペクトル (中心波長 327.4 nm) を示す. 文献 [2.16] に共鳴線の超微細構造の実験データが記載されているが, 完全ではないので, 文献 [2.17-20] に従って計算した. 実線は, 超微細構造のラインに, 自然広がりを加えて描いたライン・プロファイルである. 破線は, これに Doppler 広がり (ガス温度 2000 K) を加えたものであり, 銅蒸気レーザーの放電で観測される共鳴線のプロファイルである. 点線は, 中心 (超微細構造の波高値を考慮した重心) に 1 本のラインを置いて, 自然広がりを与えて描いたものである.

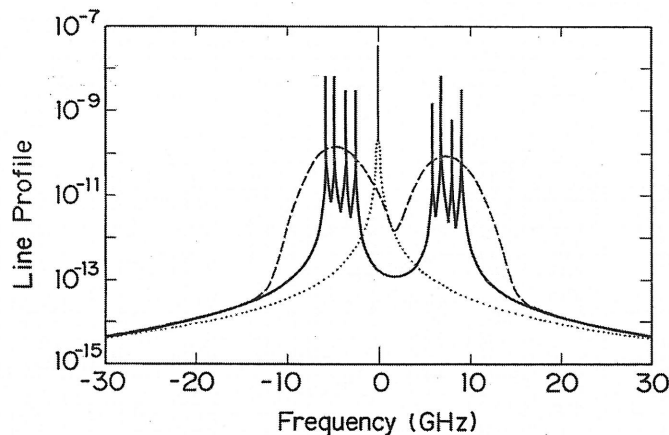


図 2.3.2: $4p^{22}P_{1/2} \rightarrow 4s^2S_{1/2}$ の遷移のライン・プロファイル

プロファイルの周辺 ± 20 GHz より外側の領域では, 3本が一致する. つまり, この周波数領域でライン・プロファイルを決めるのは自然広がりであり, Doppler 広がりや超微細構造は寄与しないことが分かる. 従って, \pm 数 10 GHz 以上の範囲のライン・プロファイルは, 超微細構造や Doppler 広がり情報がなくても, 中心波長と遷移確率が明らかなら, 描くことができる. 逆に, 中心付近の構造が隠れるような大きい吸収があれば, スペクトルの中心部の構造を知らなくても, 吸収スペクトルから原子密度を推定することができる. この点に着目したのが, 本

論文で述べる銅蒸気密度測定法であり，吸収スペクトルの測定結果から銅蒸気密度の算出が，簡便に行える．

媒質中を z 方向に通過する周波数 ν の光の強度 I_ν の変化は，以下の方程式で表される．

$$\frac{dI_\nu}{dz} = \frac{h\nu}{4\pi} \{A_{21}n_2 + (B_{21}^I n_2 - B_{12}^I n_1) I_\nu\} S(\nu) \quad (2.1)$$

$$B_{21}^I = \frac{4\pi}{c_0} B_{21}, \quad B_{12}^I = \frac{4\pi}{c_0} B_{12} \quad (2.2)$$

$$B_{21} = \frac{c_0^3}{8\pi h\nu^3} A_{21}, \quad B_{12} = \frac{g_2}{g_1} B_{21} \quad (2.3)$$

ここで，添え字 12 は注目する遷移の下準位と上準位を表し， g_2, g_1 は統計重率， A_{21} は準位 $2 \rightarrow 1$ の自然放出係数（Einstein の A 係数）， B_{21}^I, B_{12}^I は光強度に関する Einstein の B 係数， h は Planck 定数， c_0 は光速である． $S(\nu)$ は，スペクトルの規格化されたライン・プロファイルであり，自然広がり と衝突広がり の場合は Lorentz 型に，Doppler 広がり の場合は Gauss 型になる．密度測定では，式 (2.1) において右辺第 1 項と第 2 項の誘導放出の項は小さい．光路長を L とすると，透過光強度 I_ν^{out} と入射光強度 I_ν^{in} の比は，下記のように表される．

$$\frac{I_\nu^{out}}{I_\nu^{in}} = \exp\{-k_0 S(\nu) L n_1\} \quad (2.4)$$

$$k_0 = \frac{c_0^2}{8\pi\nu^2} A_{21} \frac{g_2}{g_1} \quad (2.5)$$

ライン・プロファイルは，以下のようを与える．低圧放電なので衝突広がりは無視し，自然広がり ($S^N(\nu)$) と Doppler 広がり ($S^D(\nu)$) を考える．

$$S^N(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_N}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta\nu_N^2} \quad (2.6)$$

$$\Delta\nu_N = \frac{1}{4\pi} (\Sigma A_{2i} + \Sigma A_{1j}) \quad (2.7)$$

A_{2i} と A_{1j} は、注目する遷移の上下準位からそれより下位のエネルギー準位への遷移確率を表す。銅蒸気密度測定に用いる遷移 ($4p^{22}P_{1/2} \rightarrow 4s^2S_{1/2}$) の下準位は基底準位なので、 $\Sigma A_{1j} = 0$ である。上準位 ($4p^{22}P_{1/2}$) からはレーザー発振の下準位 ($4s^{22}D_{3/2}$) への遷移と基底準位 ($4s^2S_{1/2}$) への遷移があり、 A_{2i} は、それぞれ 0.19×10^7 1/sec, 13.6×10^7 1/sec である [2.14]。 $\Delta\nu_N = 11$ MHz である。

$$S^D(\nu) = \left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\Delta\nu_D} \exp\left\{-\frac{\ln 2(\nu - \nu_0)^2}{\Delta\nu_D^2}\right\} \quad (2.8)$$

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \left(\frac{2\kappa T_G}{mc_0} \ln 2\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.9)$$

T_G はガス温度、 m は原子の質量、 κ は Boltzmann 定数である。 $T_G=2000$ K のとき $\Delta\nu_D=1.8$ GHz, $T_G=4000$ K のとき $\Delta\nu_D=2.6$ GHz である。

C. レーザ発振条件下で観測される吸収スペクトルの予測と密度算出の方法

図 2.3.3 は、銅蒸気レーザーの発振条件下のパラメータをもとに、吸収スペクトルを計算したものである。中心部の超微細構造や Doppler 広がり支配する波長領域の光は、完全に吸収され、信号が検出されない。自然広がりプロファイルがあらわされる周波数領域で、信号が出てくる。中央に信号のない平らな部分があり、両端で透過光の信号が立ち上がってくるのが、スペクトルの形状の特徴である。密度が低ければ中央の平たい部分の幅が狭く、密度が高いと平たい部分の幅が広がる。従って、あらかじめ、透過光が検出されない完全吸収の周波数幅と原子密度の関係を求めておけば、このような吸収スペクトルを実験で求めて、銅蒸気密度に直すことができる。図 2.3.4 に、完全吸収の幅に対する銅蒸気密度（線積分値）の関係を示した。

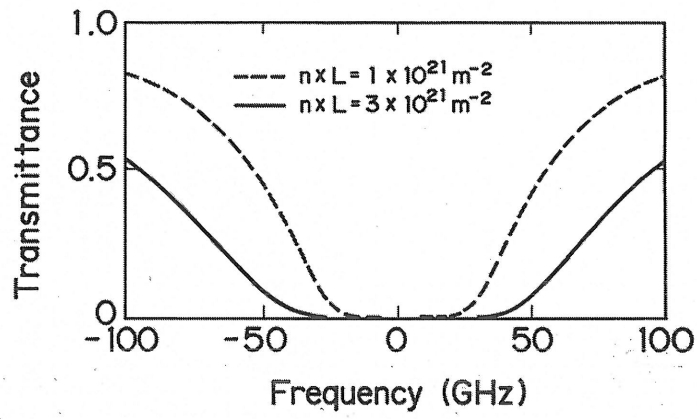


図 2.3.3: レーザ発振条件下の吸収スペクトル (計算)

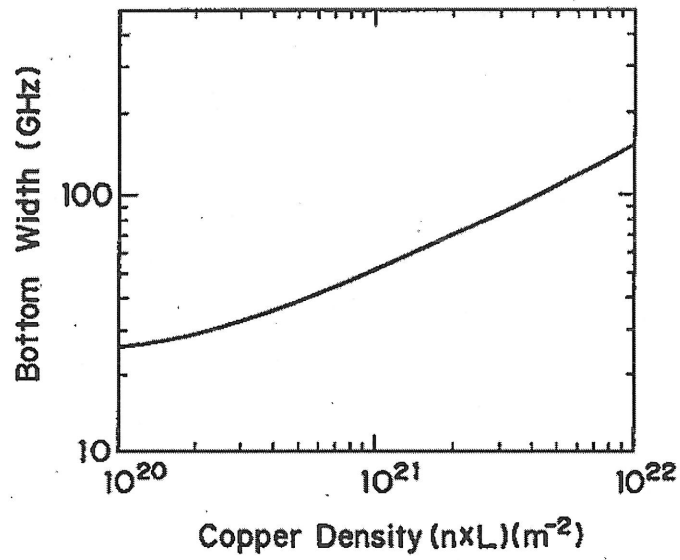


図 2.3.4: 完全吸収を示す底の幅と銅原子密度 (線積分値) の関係

D. 下準位密度の測定方法

下準位密度の測定には、通常のレーザ吸収法を用いる。測定対象となる原子のスペクトルに比べ狭い線幅のレーザを用い、波長をスキャンして、吸収スペクトルを測定する。測定に用いたレーザの線幅の寄与を除いて、Doppler 幅も含んだラインプロファイルを再構築する。このプロファイルから計測レーザの波長に対する吸収率が分かるので、放電を透過する光の減少率から密度を求めることができる。

2.3.3 実験装置の概要

図 2.3.5 に、実験装置の概要を示す。図 2.2.1 で説明した口径 80 mm、放電長 1500 mm の銅蒸気レーザにおいて、ミラーとレーザ・パワーの計測系の代わりに、計測用レーザ・システムと透過光測定システムをセットした。計測用レーザ・システムは波長可変の色素レーザ (Lambda Physik, FL3002E) と励起用のエキシマレーザ (Lambda Physik, LPX100) からなる。エキシマレーザは、XeCl を用いて 306 nm の光を放出する。繰返し周波数 50 Hz、パルス幅 20 nsec(FWHM)、1 パルスあたりのエネルギーは 100 mJ である。色素レーザにはローダミン B を使い 640 ~ 670 nm のレーザ光を取り出し、SHG 結晶 (BBO) を用いて 1/2 の波長成分を作り、計測光とした。色素レーザのパルス幅は 20 nsec(FWHM)、線幅は 1.2 GHz である。発振管の入射側のミラーと光電管を水平方向にスキャンし、径方向の分布を測定した。透過レーザ光は、バイプラナ光電管 (浜松ホトニクス (株), R1193U-53) で検出した。色素レーザ光のばらつきを平均化するために、バイプラナ光電管の信号をボックスカー積分器 (Stanford Research Systems, Inc., SR250) に取り込み、50 回分の信号を積算した。その後、色素レーザから取った波長データとあわせて、レコーダにて吸収スペクトルとして描かせた。銅蒸気レーザの電源コントローラからサイラトロンのオン命令信号と同期した 50 Hz のパルスを取り、遅延パルス発生器 (Stanford Research Systems, Inc., DG535) によって、計測の時刻を決めた。

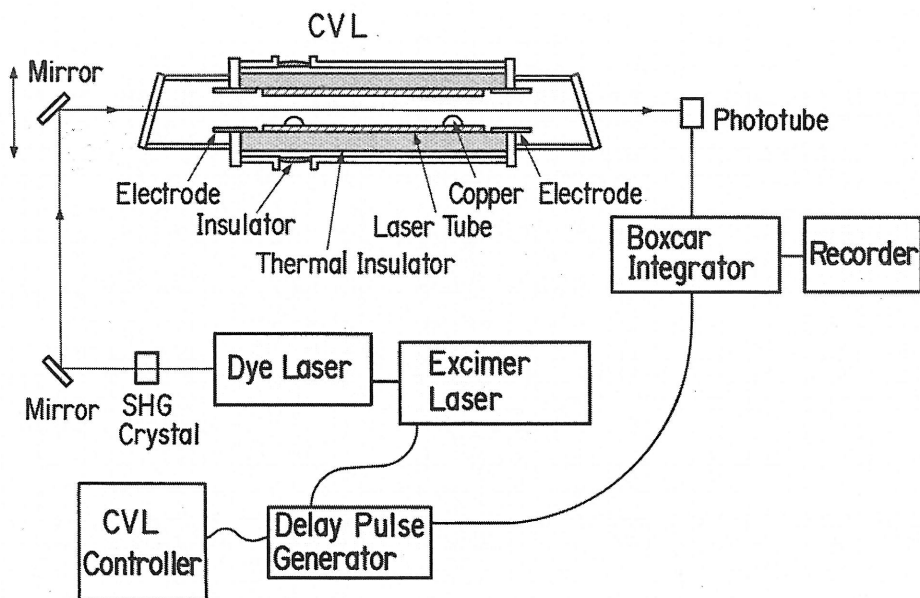


図 2.3.5: 密度測定実験における装置配置図

2.3.4 実験結果と考察

A. 銅蒸気密度の測定

図 2.3.6 は、レーザ管内壁の温度が 1200 °C と低く、放電への銅蒸気供給量が小さいときに、レーザ波長をスキャンして測定した基底準位への遷移 ($4p^{22}P_{1/2} \rightarrow 4s^2S_{1/2}$, 波長 327.4 nm) の吸収スペクトルである。8 本の短い線は超微細構造を表す。吸収スペクトルは 15 GHz 離れた 2 つの谷を持つが、2 グループに分かれた超微細構造の間隔に一致した。色素レーザの周波数スキャンが、正確に行われていることが確認された。

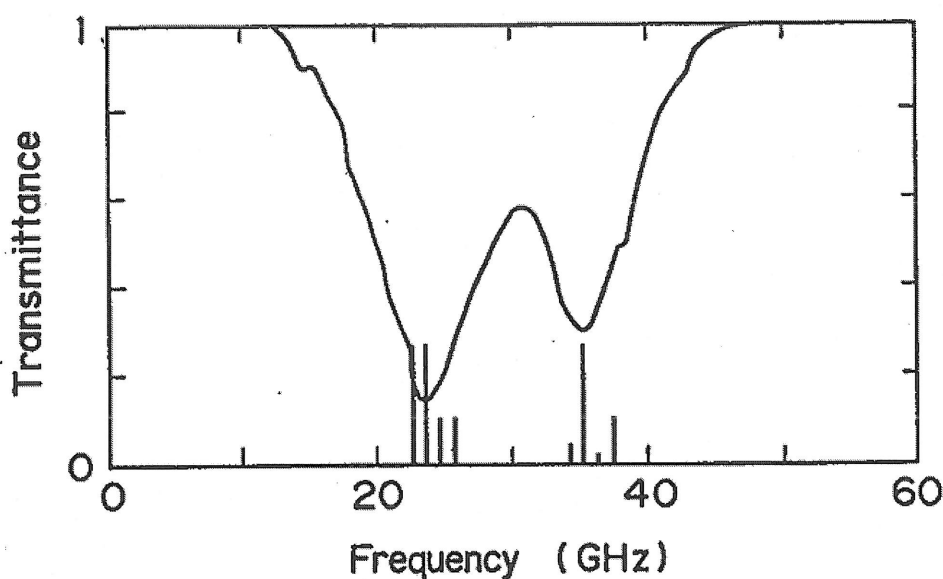


図 2.3.6: 低温時の $4p^{22}P_{1/2} \rightarrow 4s^2S_{1/2}$ の遷移の吸収スペクトル

発振条件下 (銅温度 1400 °C) では、中心波長周辺の光が完全に吸収されてしまい、図 2.3.7 のような中央に信号のない平らな部分を持つスペクトルが得られる。図中に示した完全吸収の波長幅から、図 2.3.4 を参照して銅蒸気密度が求められる。半径 10 mm の位置では 59 GHz だが、周辺 35 mm の位置では 95 GHz に広がる。これは、周辺ほど銅蒸気密度が高く、完全吸収の幅が広がるからである。アフターグローの終わりは定常状態になっており、銅原子の分圧は空間的に一定と考えられる。従って、銅蒸気密度は、高温の中心部で低く、周辺で高くなる。

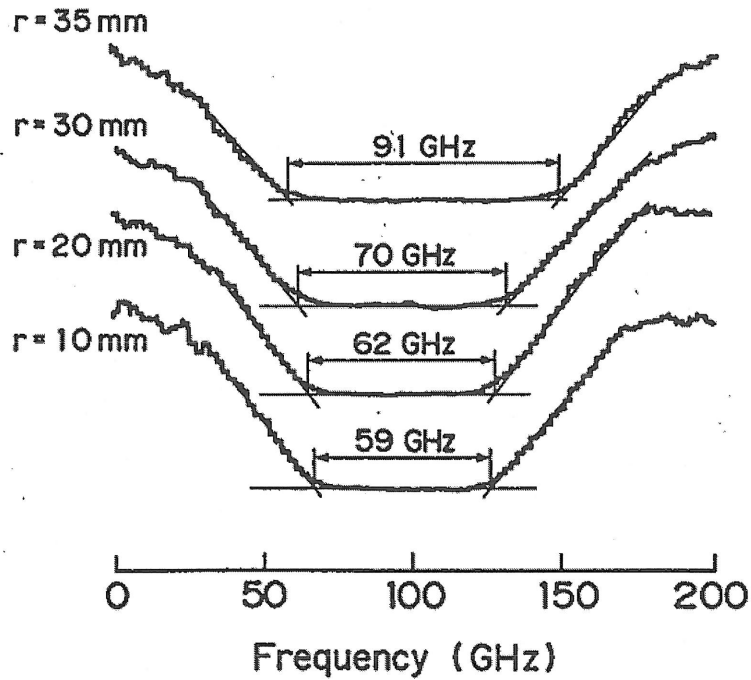


図 2.3.7: レーザ発振条件下の吸収スペクトル
 $V_{Cs}=21$ kV, $f=5.0$ kHz, バッファガス: ネオン 3.33 kPa,
 測定時刻 199 μ sec

図 2.3.8 は、吸収法にて測定した銅蒸気密度 (線積分値) の半径方向分布を、蓄積コンデンサ充電電圧をパラメータとしてプロットしたものである。充電電圧が大きくなるほど、放電入力が大きくなりレーザー管の温度が上昇するので、銅蒸気密度が高くなる。図 2.3.8 中の実線は、アフターグロー中のガス温度分布を下記の 1 次元定常熱伝導の式から計算し、全空間に渡って圧力が一定として、銅蒸気密度の空間分布を求め、中心の値に合わせて曲線を描いたものである。

3 次元の定常熱伝導方程式は、

$$\nabla(\lambda \nabla T_g) + G = 0 \quad (2.10)$$

である。1 次元、円筒座標系での解は、下記のようになる。

$$T_g(r) = \left\{ T_W^{n+1} + \frac{(n+1)G}{4\lambda_0} (a^2 - r^2) \right\}^{\frac{1}{n+1}} \quad (2.11)$$

ここで、 λ は熱伝導率、 G はエネルギー注入の項、 T_W は境界 (レーザー管の内壁) の温度、 a は放電の半径 (レーザー管の内径) である。放電内の銅蒸気分圧 p_{Cu} は、銅蒸気密度 n_{Cu} 、ガス温度 T_g を用いて、 $p_{Cu} = n_{Cu} \kappa T_g$ と表される。 κ は、Boltzmann

定数である。圧力 p_{Cu} は径方向に一定と考えられるので、銅蒸気密度は、下記のように、ガス温度の逆数に比例して分布すると考えられる。

$$n_{Cu} \propto 1/T_g \quad (2.12)$$

図 2.3.8 中の曲線を計算する際は、 $\lambda=1.41$, $n=0.625$, $G=1.91 \times 10^9 \text{ mW/m}^2$, とし、 T_W は各 V_{Cs} に対する銅温度を用いた。

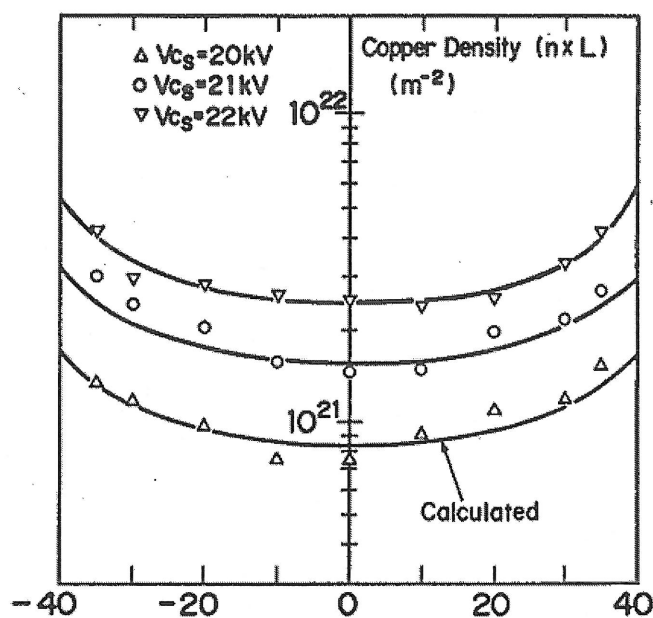
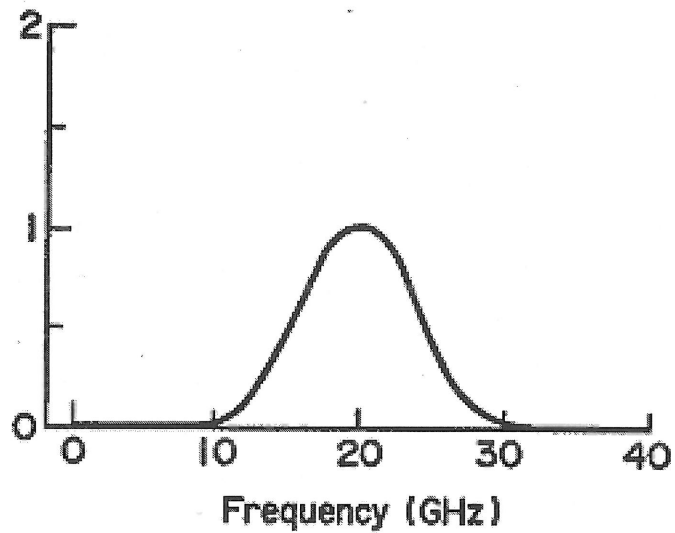


図 2.3.8: 銅蒸気密度 (線積分値) の径方向分布
 $f=5.0 \text{ kHz}$, バッファガス: ネオン 3.33 kPa
 測定時刻 $199 \mu\text{sec}$

B. 下準位密度の測定

図 2.3.9 は、レーザ発振の下準位にある銅原子密度測定に用いた遷移の吸収スペクトルである。緑光発振の下準位密度測定には $4p^{14}F_{7/2} \rightarrow 4s^{22}D_{5/2}$ の遷移を、黄光発振の下準位には $4p^{14}D_{5/2} \rightarrow 4s^{22}D_{3/2}$ の遷移を用いた。測定時の銅温度は、 1400°C である。

(a) $4p^{14}F_{7/2} \rightarrow 4s^{22}D_{5/2}$ (333.8 nm)



(b) $4p^{14}D_{5/2} \rightarrow 4s^{22}D_{3/2}$ (320.8 nm)

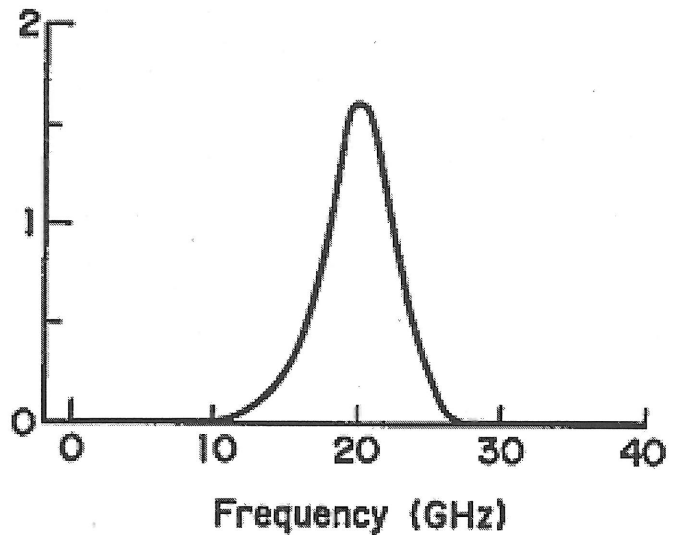


図 2.3.9: 下準位密度の測定に用いた下準位への遷移の吸収スペクトル

(a) $4p^{14}F_{7/2} \rightarrow 4s^{22}D_{5/2}$ (333.8 nm)

(b) $4p^{14}D_{5/2} \rightarrow 4s^{22}D_{3/2}$ (320.8 nm)

$V_{Cs}=21$ kV, $f=5.0$ kHz, バッファガス: ネオン 3.33 kPa

図 2.3.10 は、緑光と黄光の下準位密度の緩和過程の測定結果を示したものである。放電は約 $1 \mu\text{sec}$ で終了し、その後、放電カラムからエネルギーが失われるアフターグローのフェイズになる。下準位密度の減少は、およそ $30 \mu\text{sec}$ までは速く、その後は緩やかとなる。中心に比べ、周辺部の減少が速い。下準位は準安定準位なので、粒子が衝突し励起エネルギーを持ち去る過程が緩和を促すが、電子が主な衝突相手である。電子温度の低下とともに励起頻度が下がり脱励起が勝るようになるので、はじめの速い減少は、電子温度の下降に対応するものと考えられる。これ以降は、電子温度はガス温度に近付き、低下がゆっくりになるので、下準位の減少もゆっくりしたものになる。100 μsec 以降の緑光と黄光の下準位の周辺に対する中心の密度の比を比較すると、緑光の下準位密度のほうが大きい。緑光の下準位のほうがエネルギーが小さいため、励起される量が多いことが理由と考えられる [2.21,22].

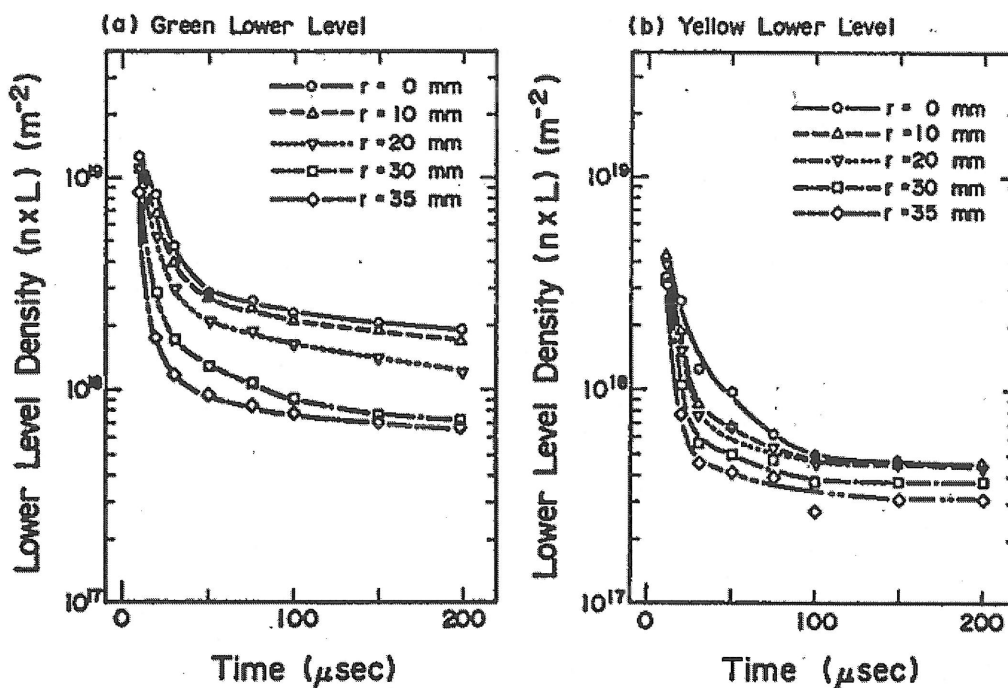


図 2.3.10: アフターグローにおける下準位密度（線積分値）の緩和
 (a) 緑光の下準位 ($4s^2 2D_{5/2}$) の緩和
 (b) 黄光の下準位 ($4s^2 2D_{3/2}$) の緩和
 $V_{Cs}=21 \text{ kV}$, $f=5.0 \text{ kHz}$, バッファガス：ネオン 3.33 kPa

図 2.3.11 は、次の放電が始まる $1 \mu\text{sec}$ 直前の $199 \mu\text{sec}$ における緑光下準位の径

方向分布を、蓄積コンデンサ充電電圧 (V_{Cs}) をパラメータに、プロットしたものである。 V_{Cs} の上昇とともに、中心部で下準位密度が高くなる。 V_{Cs} とともに放電入力が増加するので、レーザ管の温度が上がり放電カラム中に供給される銅原子量が増える。また、ガス温度も上昇する。ベースになる銅蒸気密度が増加することと、ガス温度が上昇し、特に、中心部の温度が高くなることによって、中心部で下準位密度分布がピーキングすると考えられる。

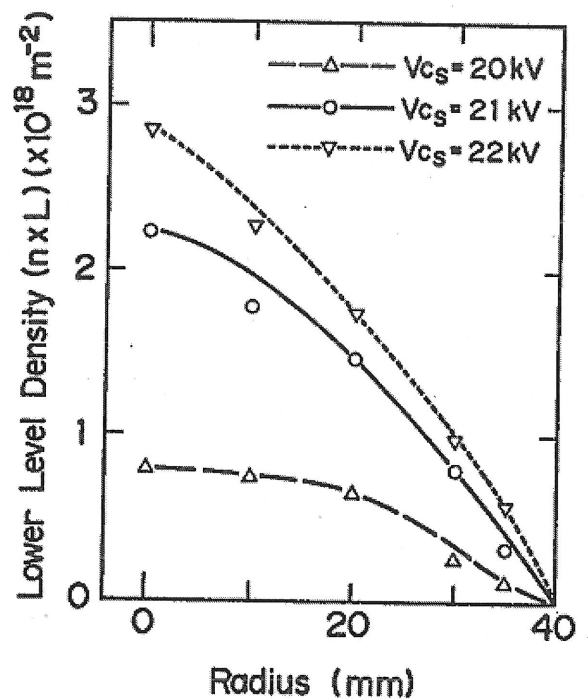


図 2.3.11: 放電開始直前の下準位密度 (線積分値) の径方向分布
 199 μsec における下準位密度 (緑光)
 $f=5.0$ kHz, バッファガス: ネオン 3.33 kPa

C. 水素添加時の銅蒸気密度・下準位密度測定結果

式 2.12 に示したように、ガス温度は銅蒸気密度の逆数に比例するので、レーザ吸収法で測定した銅蒸気密度の逆数を取ってガス温度相当量とし、この値を使って、水素を添加した時と純粋なネオンの時のガス温度を比較した。図 2.3.12 は、半径 35 mm の位置の銅蒸気密度の逆数に対する内側の銅蒸気密度の逆数の比を、半径に対してプロットしたものである。縦軸は、半径 35 mm の位置の温度で規格化したガス温度になっている。純粋なネオンをバッファガスとしたときに比べ、水

素を1.0%混入させた場合は、ガス温度が30%低くなった。水素添加時には、中心部のガス温度が低くなることが証明された。

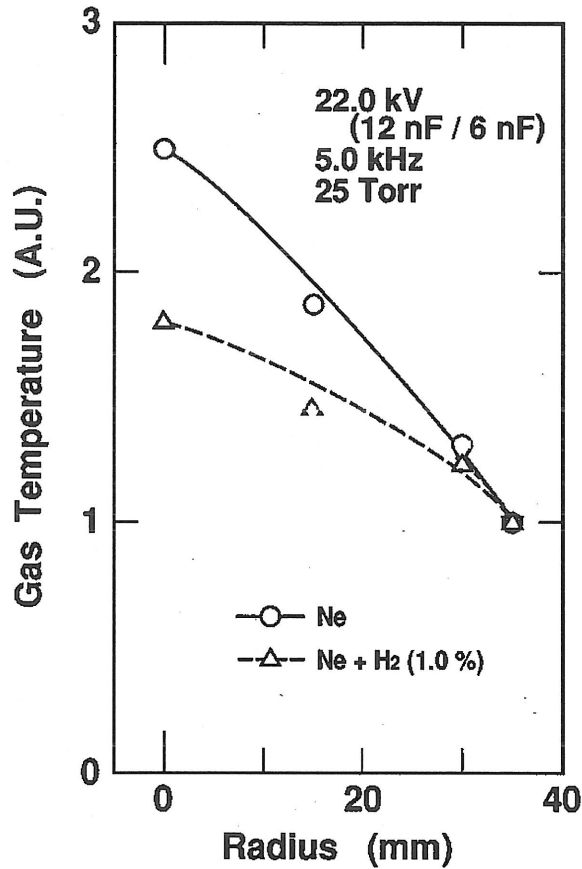


図 2.3.12: 水素添加の有無によるガス温度分布の違い
 $V_{Cs}=22\text{ kV}$, $f=5.0\text{ kHz}$, バッファガス圧力 3.33 kPa

図 2.3.13 は、各放電条件ごとに銅蒸気密度に対する下準位密度の比を半径に対してプロットしたものである。水素添加時には、中心部の下準位密度が低くなることが分かる。図 2.3.12 に示したように、水素を添加した場合中心のガス温度が低くなるが、その結果、中心部の下準位密度が低くなったと考えられる。放電開始時の下準位密度が下がることが、中心部のレーザ出力が回復した理由のひとつと考えられる。

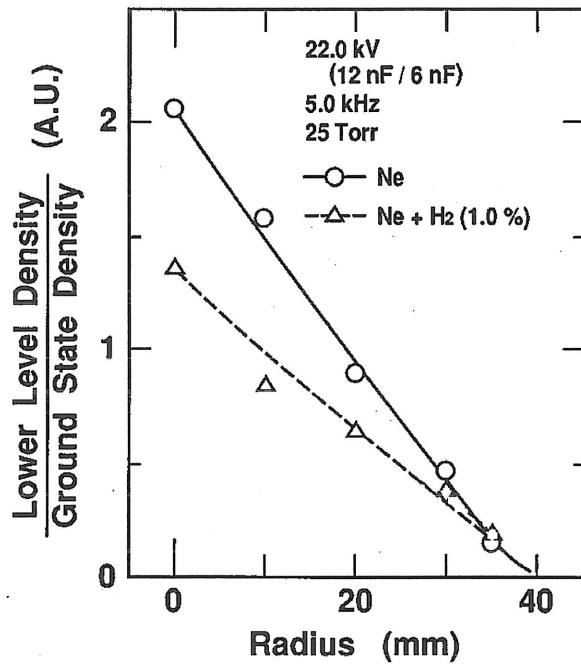


図 2.3.13: 水素添加の有無による下準位密度分布の違い
 $V_{Cs}=22\text{ kV}$, $f=5.0\text{ kHz}$, バッファガス圧力: 3.33 kPa

2.3.5 まとめ

口径 80 mm, 放電長 1500mm の大型銅蒸気レーザの銅蒸気密度を測定するために新たにレーザ吸収法を開発した。銅蒸気が高密度であり, 大型装置なので計測光路が長いので, 測定用のレーザ光が完全に吸収される線幅が数 10 GHz に及ぶことに着目し, 完全吸収の線幅から銅原子密度を求めることとした。完全吸収の線幅が, 数 10 GHz に及ぶと, 吸収スペクトルに Doppler 広がりや超微細構造の影響が出なくなり, 自然広がりを考慮するだけで吸収スペクトルを計算でき, 測定との対応付けが可能になる。

アフターグローの終わりでは銅の分圧は空間的に一定と考えられるので, 銅蒸気密度の逆数がガス温度に相当する量となり, 銅蒸気密度の測定結果からガス温度を推定できる。これを利用して, 水素添加がガス温度分布に及ぼす影響を調べ, 水素添加時には中心部のガス温度が, 添加なしのときに比べて低くなることが判明した。

吸収スペクトルを測定して密度評価に使うライン・プロファイルを求める従来のレーザ吸収法を用いて, 下準位密度の緩和を測定し, 水素添加の効果を調べた。水素添加によって, 次の放電開始直前の下準位密度が, 水素を添加しないときに比べ, 中心部で少なくなっていることが判明した。中心部のガス温度が低下したことによって, 脱励起が進み, 残留する下準位密度が低下したと考えられる。高入力運転時の水素添加による中心部の発振強度の回復は, 中心部の下準位密度の減少によると考えられる。

2.4 0次元数値シミュレーションによる下準位緩和に対する水素添加の効果の考察

2.4.1 研究の概要

大口径銅蒸気レーザでは、高入力・高温動作時に、中心部のレーザ出力が低下して全体の出力も低下することがある。バッファガスのネオンに1.0%水素を添加すると中心部の出力が回復し、全体のレーザ出力も向上する。銅蒸気密度と下準位密度を測定した結果、水素添加によって、アフターグローの中心部のガス温度が下がり、下準位密度も減少することが明らかとなった。本節では、実験結果と0次元シミュレーション・コードの計算結果を比較検討し、水素が下準位密度の緩和に及ぼす効果について述べる。

2.4.2 数値計算の方法

図 2.4.1 は、0次元コードで扱う励起準位を説明したものである。レーザ発振にかかわるエネルギー準位は、緑光の放出に関する上下準位で代表させた。銅原子の励起準位で考慮したのは、ほかに、レーザ発振の上準位と第1イオン化準位の間に、1つの準位（図 2.4.1 中、pseudo-state, 5.7eV）を考え、1価（7.7eV）、2価（28.0eV）のイオン化準位を考慮した。ネオンは、1価のイオン化準位（21.6eV）と、もっともエネルギー準位の低い準安定準位（16.6eV）と光学的遷移が可能な準位（18.5eV）を考慮した。水素分子は、もっともエネルギー準位の低い回転励起準位2つと振動励起準位2つと、励起準位（8.8eV）を考慮した。各励起種についてレイト方程式をたてた。励起、イオン化、運動量移行断面積は、これまでに報告されている各種断面積を用いた [2.23-25]。電子のエネルギー分布はマックスウェル分布を仮定し、電子に関するエネルギー・バランスの式をたて、電子温度を計算した。ガス温度は、銅蒸気密度測定結果を参照して決めた一定値を与えた。

(1) プラズマの記述

粒子バランスの式。

$$\frac{dn_i}{dt} = -\frac{n_i}{\tau_{Di}} - n_i \sum_k R_{kij} n_j + \sum_k R_{kij12} n_{j1} n_{j2} \quad (2.13)$$

右辺第1項は粒子 i の拡散による消失、第2項は他の粒子 j との衝突電離・励起による消失、第3項は他の粒子 j_1 と j_2 の衝突再結合・脱励起による発生を表す。 n_i は粒子密度、 τ_{Di} は拡散の時定数、 R_{kij} と R_{kij12} は反応係数であり、 Σ は反応の総和を示す。光学的な反応では、相手粒子の密度は1となる。

エネルギー・バランスの式。

ガス温度は変わらないものとして、電子温度だけを計算する。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{3}{2} \kappa n_e T_e \right) = & \frac{1}{\sigma_p} J_d^2 \\ & - \frac{T_e}{\lambda_{He}} - \frac{1}{\tau_{Di}} \left(\frac{3}{2} \kappa n_e T_e \right) - \frac{1}{\tau_{eg}} \left\{ \frac{3}{2} \kappa n_j (T_e - T_g) \right\} \\ & - \left(\frac{3}{2} \kappa n_e T_e \right) \sum_k R_{kej} n_j + n_e \sum_k R_{kej} n_j \varepsilon_k \end{aligned} \quad (2.14)$$

第1項は電流 J_d による放電入力、第2項は熱伝導による損失、第3項は拡散による損失、第4項は中性原子 j へのエネルギー移行、第5項はイオン j との再結合による消滅、第6項は粒子 j を電離・再結合または励起・脱励起することによる損

失と利得を表す. n_e は電子密度, T_e は電子温度, T_g はガス温度, n_j は衝突相手粒子の密度である. κ は Boltzmann 定数, σ_p はプラズマの導電率, λ_{He} は電子の熱伝導率, τ_{Di} は電子の拡散の時定数, τ_{eg} は電子と中性原子の衝突の時定数, R_{kej} は反応係数であり, Σ は反応の総和を示す.

(2) 回路方程式

図 2.2.1 に示した電源回路のサイラトロンより銅蒸気レーザ側の部分を計算した.

$$V_{Cs} + L_1 \frac{dI_1}{dt} + V_{Cp} + R_{th}I_1 = 0 \quad (2.15)$$

$$-V_{Cp} + L_2 \frac{dI_2}{dt} + R_c(I_2 - I_1) = 0 \quad (2.16)$$

$$R_c(I_2 - I_1) = R_p I_3 + L_p \frac{dI_3}{dt} \quad (2.17)$$

V_{Cs} はコンデンサ C_s の電圧, V_{Cp} はコンデンサ C_p の電圧, I_1 は回路のインダクタンス L_1 を流れる電流, I_2 は回路のインダクタンス L_2 を流れる電流, I_3 はプラズマを流れる電流である. 可飽和リアクトルは, 省略した. プラズマのインピーダンスは, 抵抗成分 R_p とインダクタンス成分 L_p からなる. R_p は, プラズマの式を解いて得られる導電率とプラズマの体積から求めた. L_p は, プラズマ中の電流分布をパラボリックと仮定して内部インダクタンスを計算し, 外部インダクタンスをレーザ管の幾何学的形状から計算し, それらの和とした. 回路のインダクタンス L_1 と L_2 は, 電源回路の形状から計算した. R_{th} はサイラトロンの残留抵抗を表す.

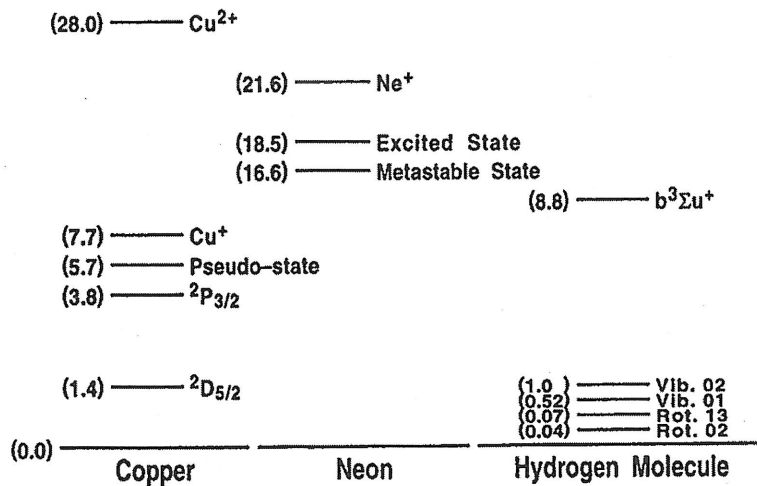


図 2.4.1: 数値計算で考慮したエネルギー準位の説明図

2.4.3 計算結果と考察

図 2.4.2 は、蓄積コンデンサ 12 nF，ピーキング・コンデンサ 6 nF，繰返し周波数 5.0 kHz，バッファガス圧力 3.33 kPa という運転条件において測定した中心の緑光下準位密度の時間変化である。バッファガスがネオンのときは、蓄積コンデンサの電圧が高くなるに従って、初めの数 10 μsec の減少も、後半の 70 μsec 以降の減少も緩やかになってくる。ネオン・バッファガスに 1.0% の水素を加えると、下準位密度の減少が速くなり、初めの 20 μsec で急激に減少し、それ以降はほとんど変化しない。

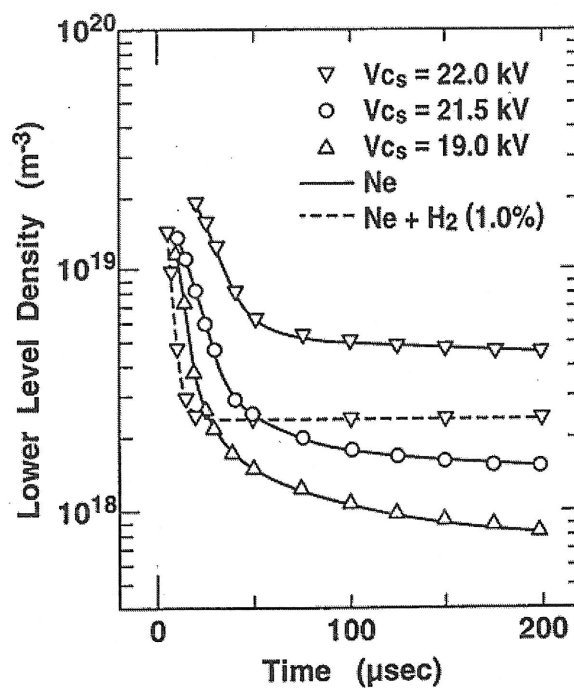


図 2.4.2: 水素添加の有無による下準位の緩和の違い
 $C_S=12 \text{ nF}$, $C_P=6 \text{ nF}$, $f=5.0 \text{ kHz}$, $p_G=3.33 \text{ kPa}$

図 2.4.3 は、ネオン・バッファガスにおける下準位密度と電子温度の緩和の計算結果である。電子温度は、初めの数 $10 \mu\text{sec}$ 間にガス温度近くまで低下し、その後はガス温度に漸近するようにゆっくり低下する。アフターグローでは、下準位に向かう遷移はなく、下準位密度を支配するのは電子衝突による励起と脱励起である。従って、電子温度の下降に伴って下準位密度は減少する。

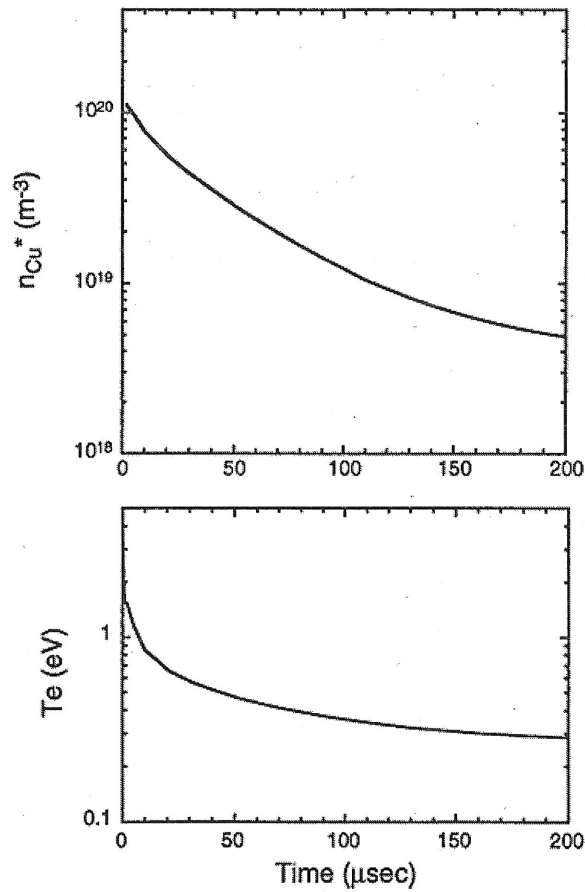


図 2.4.3: 下準位密度と電子温度の緩和過程の計算結果
 $C_S=12 \text{ nF}$, $C_P=6 \text{ nF}$, $V_{C_S}=22 \text{ kV}$, $f=5.0 \text{ kHz}$,
 $p_G=3.33 \text{ kPa}$ (ネオン)

図 2.4.4 は、計算した電子温度と下準位の初めの減少の時定数を蓄積コンデンサの充電電圧 (V_{Cs}) に対してプロットしたものである (実線)。下準位密度の測定結果から得た時定数を破線で加えた。下準位密度の減少の時定数の V_{Cs} 依存は、計算結果と実験結果が良い一致をみた。バッファガスがネオンだけのときは、 V_{Cs} の増加とともに時定数が長くなっていったが、水素を加えた場合は、長くなることはなかった。計算の結果得られた電子温度の緩和過程も、バッファガスがネオンのときは、低下の時定数が V_{Cs} とともに長くなったが、水素を加えるとほとんど変わらなくなった。下準位密度減少の時定数と電子温度低下の時定数が、 V_{Cs} に対して同じような依存性を持ったことは、下準位の緩和過程が電子温度の緩和と関連しあっているということを示している。

拡散による下準位の減少の時定数は数 10 msec である [2.26]。アフターグローでは、更に上準位からの遷移もない。従って、下準位密度を決めるのは、電子衝突による基底準位からの励起と基底準位への脱励起である。励起係数は、電子温度が 1eV 以下になると急激に低下する。一方、脱励起係数は緩やかに低下する。脱励起係数は、詳細釣合いの原理に従って求めた。電子温度が 1eV 以下になると、下準位密度は急激に減少する。水素を添加した場合は、電子温度の低下が速く、速い時期に 1eV を切るのので、下準位密度の減少が速くなる。

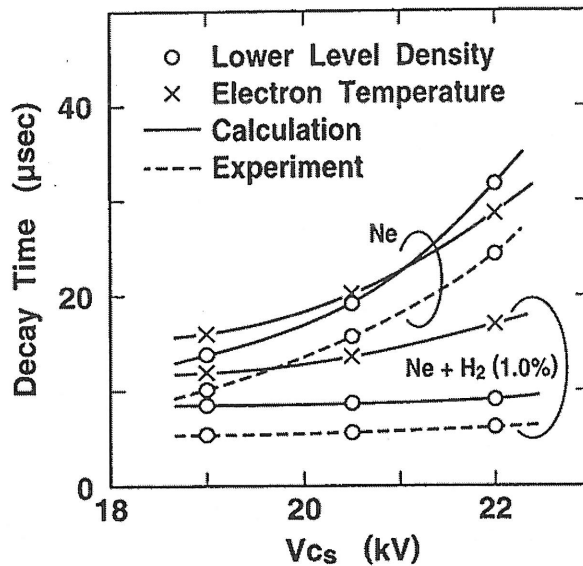


図 2.4.4: 水素添加の有無による下準位緩和の時定数の違い
 $C_S=12$ nF, $C_P=6$ nF, $f=5.0$ kHz, $p_G=3.33$ kPa

電子温度の緩和への銅原子密度と添加した水素の影響を調べるために、エネルギー・バランスを計算した。エネルギー収支の主なパスは、熱伝導によるロス

(P_{Lcon}), 中性原子やイオンとの衝突によるロス (P_{Lcol}), 基底準位から下準位への励起に伴うロス (P_{Lex}^{Low}), 下準位の脱励起に伴うゲイン (P_{Gdeex}^{Low}), 基底準位から上準位への励起に伴うロス (P_{Lex}^{Up}), 上準位の脱励起に伴うゲイン (P_{Gdeex}^{Up}), 基底準位から擬準位への励起に伴うロス (P_{Lex}^{PS}), 擬準位の脱励起に伴うゲイン (P_{Gdeex}^{PS}), 水素分子の励起に伴うロス (P_{Lex}^{H2}) である.

図 2.4.5(a) は銅原子密度が小さい場合, 図 2.4.5(b) は銅原子密度が大きい場合, 図 2.4.5(c) は 1.0% の水素を添加した場合の計算結果を示したものである. 同じ準位のエネルギー収支は, 1 本の線にまとめた. ($P_{Lex}^{Low} + P_{Gdeex}^{Low}$), ($P_{Lex}^{Up} + P_{Gdeex}^{Up}$), ($P_{Lex}^{PS} + P_{Gdeex}^{PS}$) の 3 つである. 銅の励起準位に関するエネルギーの収支は, 電子のエネルギー・バランスで重要な役割を果たす. 銅原子密度が高くなると, 銅の励起準位に関係するエネルギー収支が大きくなる (図 2.4.5 (a),(b)) 銅原子密度が高いときは, 下準位の脱励起に伴う電子のゲインが大きくなるので, 電子温度の緩和が遅くなる (図 2.4.5(b)). 逆に, 下準位の減少が遅くなる原因にもなる. 水素が加わると, 水素分子の励起に電子のエネルギーが食われるので, 電子温度が急激に低下する. これに伴い, 下準位の脱励起も進み, 下準位密度の緩和も速くなる (図 2.4.5(c)).

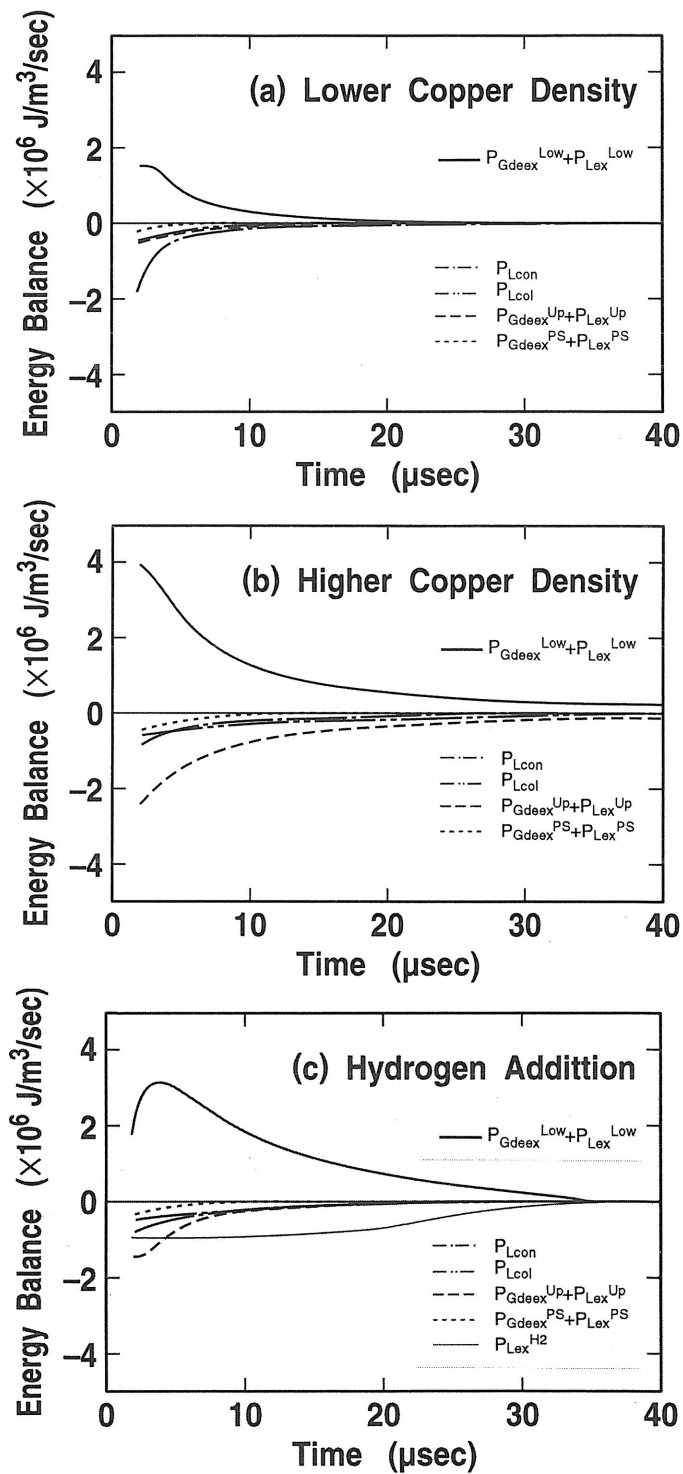


図 2.4.5: 水素添加の有無によるエネルギー・バランスの違い

2.4.4 まとめ

下準位の緩和過程を、レーザ吸収法による下準位密度測定と0次元シミュレーションにより調べた。下準位の緩和は、初めの数10 μsec 間の速い緩和過程とそれ以降の緩やかな緩和過程から成っている。初めの速い緩和は、銅原子密度が高くなると遅れる。バッファガスに水素を加えると、初めの10 μsec 間で急激に減少する。シミュレーションの結果、下準位の緩和は電子温度の低下に支配されることが分かった。銅原子密度が増加すると、下準位の脱励起に伴うエネルギーが電子に注入されるので電子温度の低下がゆっくりになり、逆に、下準位の脱励起が進まなくなる。水素を加えると電子のエネルギーが水素分子の励起過程で失われるので、電子温度が急激に下がり、下準位の緩和も速くなる。

2.5 第2章のまとめ

原子法レーザーウラン濃縮システムへの適用を目的とし、銅蒸気レーザーの大出力化開発が行われ、放電体積の大型化による出力増大に取り組んだ。大口径化を図る際、放電入力を増し放電中の銅蒸気密度が高くなると、中心部のレーザー出力が低下するという問題点が、明らかとなった。

銅蒸気レーザーの下準位が準安定準位であり、エネルギー・レベルも 1.3~1.6 eV と低いことから、中心部のガス温度の上昇によって、下準位の緩和が十分に行われないことが原因と予想された。一方、分子性ガスの熱伝導率が、3000 K 付近で大きな熱伝導率を有することが知られている。そこで、中心部の冷却を期待して、バッファガスに水素を加え発振特性の改善を狙った。

その結果、中心部のレーザー出力が回復し、当時、口径 70 mm の装置で積み上げてきた放電体積に関するスケーリング則（経験則）の延長上に乗るレーザー出力を得ることができた。

添加した水素の効果を調べるため、レーザー吸収法により銅蒸気密度の空間分布とレーザー下準位の緩和過程を測定するとともに、0次元シミュレーション・コードを開発し、水素分子が下準位の緩和過程に及ぼす影響を調べた。銅蒸気密度測定には、高密度長光路の場合に得られる吸収スペクトルの完全吸収の幅から密度を求める方法を、新たに開発した。銅蒸気分圧は放電カラム内で一定と考えられるので、銅蒸気密度の空間分布からガス温度の空間分布が推定できる。

その結果、水素添加によって、

- (1) 放電カラムの中心のガス温度が下がること。
 - (2) 下準位密度の空間分布も中心が下がり平坦な分布になること、
 - (3) 下準位密度の緩和が促進されること、
 - (4) 高銅蒸気密度運転時には、準安定準位である下準位の脱励起に伴うエネルギーの流入があり、電子温度の緩和が進まず、下準位の緩和を妨げること、
 - (5) 水素添加によって、水素分子の励起に電子エネルギーが食われ、電子温度の緩和が速くなり、下準位の緩和も促進されること、
- が、判明した。

これらの成果は、出力 500 W の銅蒸気レーザーの商品化に寄与することとなった。

参考文献

- [2.1] 中井 洋太, 藤田 尚徳, 濱田 博義, 島崎 善広, 矢戸 弓雄, 岸本 洋一郎, 笹尾 信之, “レーザー法ウラン濃縮の現状－原子法と分子法－,” 日本原子力学会誌, vol.35, no.4, pp.280-291(1993)
- [2.2] 阿部 素久, 木村 博信, 石戸谷 健司, “レーザによる濃縮技術,” 東芝レビュー, vol.55, no.10, pp.48-52(2000)
- [2.3] M.J.Weber, “Handbook of laser science and technology,” CRC Press(1986)
- [2.4] K. Hayashi, Y. Iseki, S. Suzuki, I. Watanabe, E. Noda, and O. Morimiya, “Improvement in the output characteristics of a large-bore copper vapor laser by hydrogen,” Jpn. Appl. Phys., vol.31, Pt.2, no.12A, pp.L1689-L1691(1992)
- [2.5] K. Hayashi, E. Noda, Y. Iseki, I. Watanabe, S. Suzuki, and O. Morimiya, “Copper density measurement of a large-borepar CVL,” SPIE Proceedings vol.1628, pp.44-51(1992)
- [2.6] K. Hayashi, Y. Iseki, I. Watanabe, T. Ogawa, E. Noda, and S. Suzuki, “Temporal behavior of lower Level densities in afterglow plasma of copper vapor laser,” Proc. 11th Int. Conf. Gas Discharges and Their Applications, Tokyo, 1995, II-332
- [2.7] Z. Huang, K. Namba, and F. Shimizu, “Influence of molecular gases on the output characteristics of a copper vapor laser” Jpn. J. Appl. Phys., vol.25, pp.1677-1679(1986)
- [2.8] D.N. Astadjov, N.V. Sabotinov, and N.K. Vuchkov, “Effect of hydrogen on CuBr laser power and efficiency,” Opt. Commun.56, pp.279-282(1985)
- [2.9] N.V. Sabotinov, N.K. Vuchkov, and D.N. Astadjov, “High power and high efficiency copper bromide lasers,” Proc. SPIE, vol.1041, pp.110-116 (1989)
- [2.10] G.K. Verboom, “The energy balance of an arc discharge in hydrogen gas,” Plasma Phys., vol.11, no.11, pp.903-911(1969)
- [2.11] M.J. Kushner and B.E. Warner, “Large Bore Copper Vapor Lasers: Kinetics and Scaling Issues,” J. Appl. Phys., vol.54, no.6, pp.2970-2982(1983)
- [2.12] D.J.W. Brown, R. Kunnemeyer, and A.I. McIntosh, “Time-resolved measurement of excited state densities in a copper vapor laser,” IEEE J.Quantum Electron., vol.26, pp.1609-16619(1990)
- [2.13] C. Yamanaka, E. Fujiwara, N. Nakashima, Y. Izawa, and C. Yamanaka, “Density measurements of the laser levels in a copper vapor laser,” IEL-QPR-89-31, Institute of Laser Engineering Osaka University Japan, pp.34-40(1989)

- [2.14] A. Beilski, "A critical survey of atomic transition probabilities for CuI," *J. Quant. Spectrosc. Radiant. Transfer.*, vol.15, pp.463-472(1975)
- [2.15] C.H. Corliss and W.R. Bozman, "Experimental transition probabilities for spectral lines of seventy elements: Derived from the NBS tables of spectral-line intensities," U.S. Govt. Print. Off.(1962)
- [2.16] R. Ritsch, "Die Hyperfeinstruktur der Bobenlinien und das Kernmoment von Kupfer," *Z. f. Physik Bd.*, vol.79, pp.1(1932)
- [2.17] D.C. Gersteinderber, E.L. Latush and G.J. Collins, "Doppler-free laser spectroscopy of atomic copper in a hollow cathode discharge," *Optics. Comm.*, vol.31, no.1, pp.28-30(1979)
- [2.18] J.L. Heully, "Calculation of the hyperfine structure of the $42S_{1/2}$, $42P_{1/2}$, $42P_{3/2}$ states in the $3d^{10}nl$ configuration of Cu," *Z. Phy. A-Atoms and Nuclei*, vol.319, pp.253-259(1984)
- [2.19] A.C.G. Mitchell and M.W. Zemansky, "Resonance radiation and excited atoms," Cambridge(1961)
- [2.20] H.G. Kuhn, "Atomic Spectra," Longmans(1969)
- [2.21] A.A. Isaev, G.G. Petrash, and I.V.Ponomarev, "Relaxation of metastable atoms during the afterglow in a copper vapor laser," *Sov. J. Quantum Electron.*, vol.16, pp.1512-1516(1986)
- [2.22] A.A. Isaev, V.V. Kazakov, M.A. Lesnoi, S.V. Markova, and G.G. Petrash, "Decay of metastable astates and its inflene on the lasing characteristics," *Sov. J. Quantum Electron.*, vol.16, pp.1517-1522(1986)
- [2.23] M. Hayashi, "Recomended value of transport cross sections for elastic collision and total collision for electrons in atomic and molecular gases," IPPJ-AM-19(1981)
- [2.24] M. Hayashi and X.F. Wang, "Electron collision cross sections and electron swarm parameters for Cu," Abstracts of the meeting of the Physical Society of Japan(44th Annual Meeting), 29a-A-11(1988)
- [2.25] M. Hayashi, "Monte Carlo simulation of electron avalenche in hydrogen," *Journal de Physique, Colloque C7*, supplement au n07, Tome 40, pp.c7-45, Juillet(1979)
- [2.26] H. Sekido, T. Kondo, A. Kono, and T. Goto, "Measurement of diffusion coefficients for ground-state and metastable copper atoms in rare gases," *J. Phys. D: Appl.Phys.*, vol.26, pp.1414-1418(1993)

第3章 VOC処理装置の開発

3.1 放電によるVOC処理技術について

空気中の放電によって、オゾンや酸化力の強い酸素の励起原子が生成される。オゾンは、上水道の殺菌剤として使用されている [3.1]。常温で酸化分解処理が行えることから、燃焼法や触媒法が不得意な低温域での有害物質処理への応用研究が行われてきた [3.2-4]。

トルエンやベンゼンに代表される揮発性有機化合物 (VOC; Volatile Organic Compounds) は、溶剤や燃料として広く使用されているが、人へ健康被害をもたらす公害の原因となる。最近では、ホルムアルデヒドによるシックハウス症候群などの化学物質過敏症が広く認知され、VOCの環境への放出が社会問題となってきている。光化学オキシダントと浮遊粒子状物質の主な原因がVOCであるとして、2004年5月から、改正大気汚染防止法により主要な排出施設への規制が行われることとなった。

化学工場から排出される大量の高温排ガスに含まれる有害物質は、直接燃料を注入して燃焼させたり、酸化触媒槽を通して酸化分解処理を施す [3.6]。酸化触媒は、動作するのに400~500℃の高温が必要であり、温度制御設備が付帯する。排ガス自身が数100℃の高温ガスであり、有害物質の含有量も多いので、このような処理法が有効である。

一方、塗装施設や印刷工場では、溶剤としてトルエンやベンゼンを使用するが、排ガスの温度は、せいぜい100~200℃であり、有害物質の含有量も少なく、燃焼法や触媒法の適用は効率が悪い。そこで、放電による排ガス処理が注目され、誘電体バリア放電を中心に多くの研究が行われてきた。

大気圧下の誘電体バリア放電では、放電を維持する高エネルギー電子が存在できる空間が非常に小さい。目視観察をすれば、電極の間に無数の輝点が散らばったように見える。酸化性の強い励起原子の存在もこの輝点の近傍に限られる。被処理ガスの流れの中に、いかに高密度に放電輝点を集めるかが、リアクタ開発の課題のひとつだった。そこで、図3.1.1 (参考文献 [3.5] から引用) に示すような、いくつかの放電リアクタが提案された。放電空間に吸着性の高いゼオライトを封入するリアクタは、非処理物質をリアクタ内に留め、励起原子との反応機会を高

めることを狙っている。

これらの方法は、主に放電で生成される励起原子を利用しているが、オゾンを利用する方法も研究されている。気体分子同士の反応断面積は小さいので、互いが出会う機会を増やす工夫をする。流路に吸着剤を置くと、固体表面に留まるぶんだけ反応確率が増加することになる。オゾン分解性を持つ吸着剤であれば、オゾンが分解性する過程で反応性の高い励起酸素原子が作られるので、分解効率は更に高くなる。

例えば、オゾン分解性を持つ酸化マンガとオゾンを組み合わせたシステムでは、ベンゼンを使った常温の実験でオゾンと触媒の相乗作用を確認している [3.6]。触媒表面で分解されたオゾンから酸素活性種が生成され、触媒表面に吸着されたベンゼンの分解を促進すると説明されている。また、酸化触媒と 1000ppm の高濃度オゾンと放電を組み合わせたリアクタにより、ベンゼンやトルエン等の VOC の処理特性が、調べられている [3.7]。

本研究では、排ガス温度が常温から 200 °C の範囲にあり、トルエンの含有量が 100ppm 程度といわれる印刷工場からの排ガスを対象とし、電気入力を極力抑えての効率的な処理の可能性を追求した。放電で発生する励起原子だけでなく、オゾンも有効に使えるように、リアクタの構成を放電と触媒の複合型とした [3.8,9]。

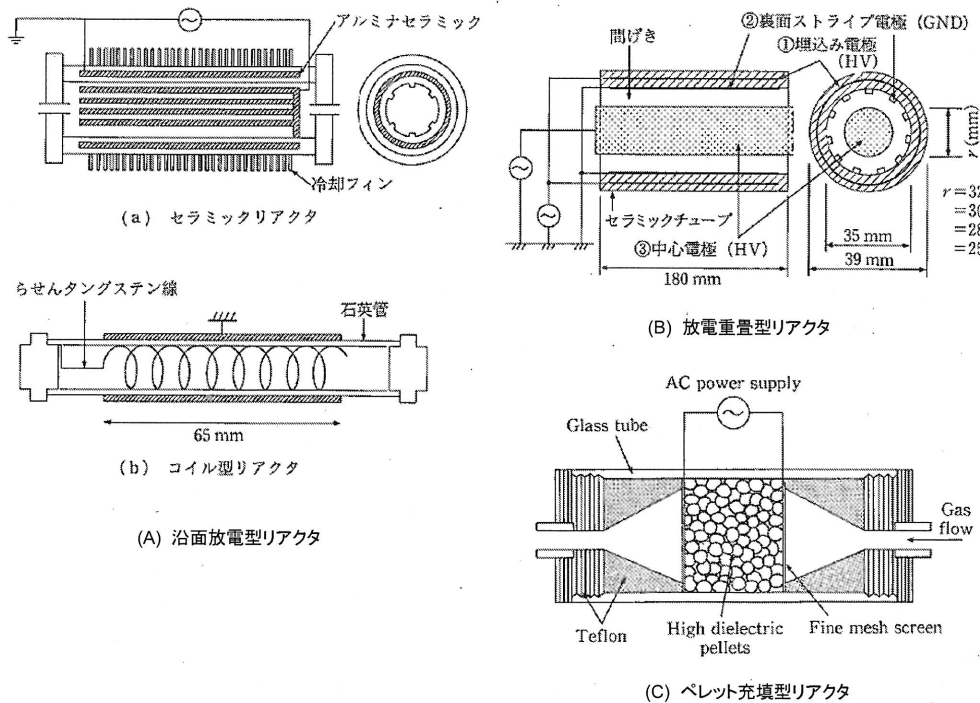


図 3.1.1: いろいろな放電リアクタ

3.2 放電と触媒の重畳型リアクタ

3.2.1 研究の概要

これまでの研究 [3.6] から、放電とオゾン分解触媒の複合型のリアクタは、常温でのベンゼンの処理に有効なことが示されている。我々の目標は、常温から 200℃ の温度範囲で、100ppm 程度のトルエン処理に有効なリアクタの開発である。そこで、放電とオゾン分解触媒を組合せたリアクタを試作し、トルエンの分解特性の温度依存性を調べた。放電入力は 72J/L とした。放電入力がおおよそ 100J/L で VOC 分解のエネルギー効率が最高になるとの研究結果 [3.10] に基づき、この値を決めた。トルエンの分解率のほかに、分解生成物である CO と CO₂ の濃度も調べた。

3.2.2 実験装置の概要

実験装置の概略図を図 3.2.1 に、放電リアクタの詳細を図 3.2.2 に示す。

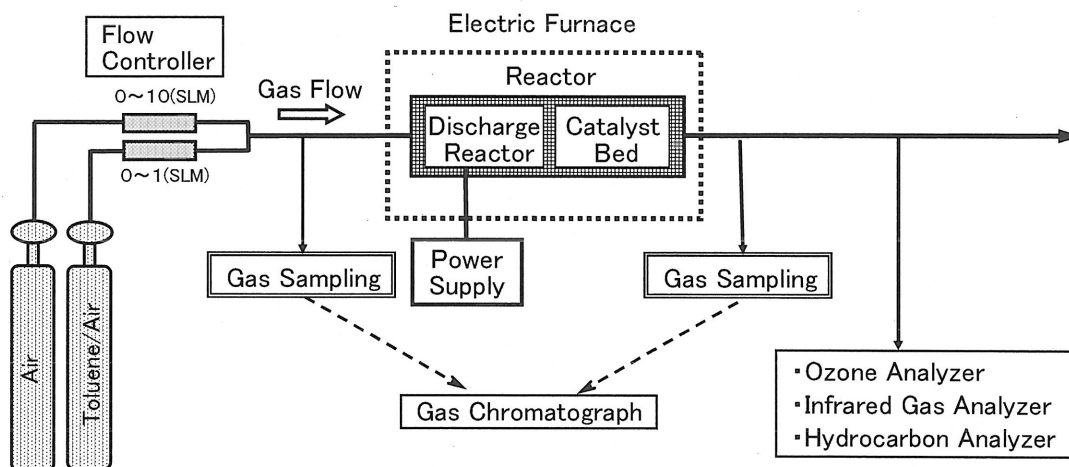


図 3.2.1: 実験装置の概略図

リアクタは、放電部と触媒部から成り、上流の放電部は、VOCを直接分解するとともに、下流の触媒部にオゾンを供給する。全体を電気炉に収納し、 $\pm 2^\circ\text{C}$ の精度で温度制御ができるようにした。空気希釈のトルエンと空気を混合し、模擬ガスを作った。リアクタ流入前とリアクタ通過後のガスを採取し、ガスクロマトグラフ ((株) 島津製作所, GC-14B) にてトルエン濃度を測定した。オゾン濃度はオゾン濃度計 (荏原実業 (株), EG-2001) により、リアクタ通過ガス中の CO, CO₂ 濃度は CO-CO₂ 分析計 ((株) 島津製作所, CGT-7000) により、炭化水素濃度は

THC 計 (F-Technology Ltd. FXL-500) により測定した。揮発性の副生成物は、吸着管 (SUPELCO, Tenax-TA) にて捕集した。加熱脱着前処理装置 (PERKIN ELMER, ATD400) にて捕集した気体を取り出し、コールドトラップで濃縮後、ガスクロマトグラフ質量分析計 ((株) 島津製作所, QP5050A) に導入して分析した。得られた質量スペクトルパターンをライブラリの標準スペクトルと比較し、物質を同定した。触媒に付着した不揮発性の副生成物は、超音波処理にてクロロフォルム中に抽出し、ろ過して、溶解性成分と非溶解性成分を分離した。濃縮後、ガスクロマトグラフ質量分析計 (Hewlett-Packard, 5973) にて分析した。

模擬ガスのトルエン濃度は 85 ppm, 流量は 2.5 SLM, 放電入力は 3.0 W (72 J/L) とした。模擬ガス中に含まれる水蒸気は, 38 ppm 未満である。

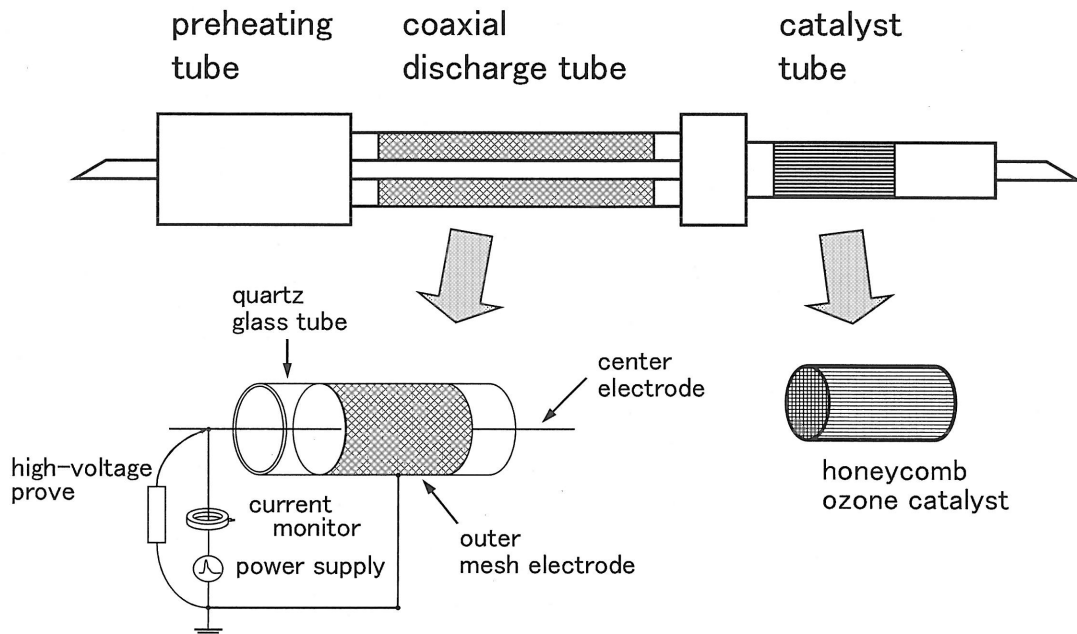


図 3.2.2: 放電リアクタの詳細図

放電部は、石英ガラス管 (内径 11.6 mm, 厚さ 1.4 mm) の中心にワイヤ (外径 0.3 mm) を通し、ガラス管の外周に張ったメッシュとで同軸円筒の電極配置をなすように構成した。2本並列で用い、放電の有効長は 440 mm とした。容量移行型のパルス電源にて、中心ワイヤに、パルス幅約 $0.2 \mu\text{sec}$, ピーク電圧約 15 kV のパルス高周波電圧を印加し、誘電体バリア放電を発生させた。中心ワイヤとメッシュ間の電圧は高周波用高電圧プローブ (テクトロニクス (株), P6025P) にて、電源から供給される電流は高電圧電源と中心ワイヤを接続するケーブルに取り付けたカレントモニタ Peason LTd., 110) にて測定した。パルスの繰返し周波数を

変えて、入力パワーを調整した。触媒部は、石英ガラス管（内径 16.0 mm, 厚さ 1.4 mm）に、ハニカム構造のオゾン分解触媒（ $\phi 15 \times L75$ mm, ズードケミー触媒（株）NKH-20LE）を、周辺の間隙にガラスウールを固めたスペーサを詰めて設置した。オゾン分解触媒の主成分は、 Fe_2O_3 （60wt%）、 MnO （30wt%）である。

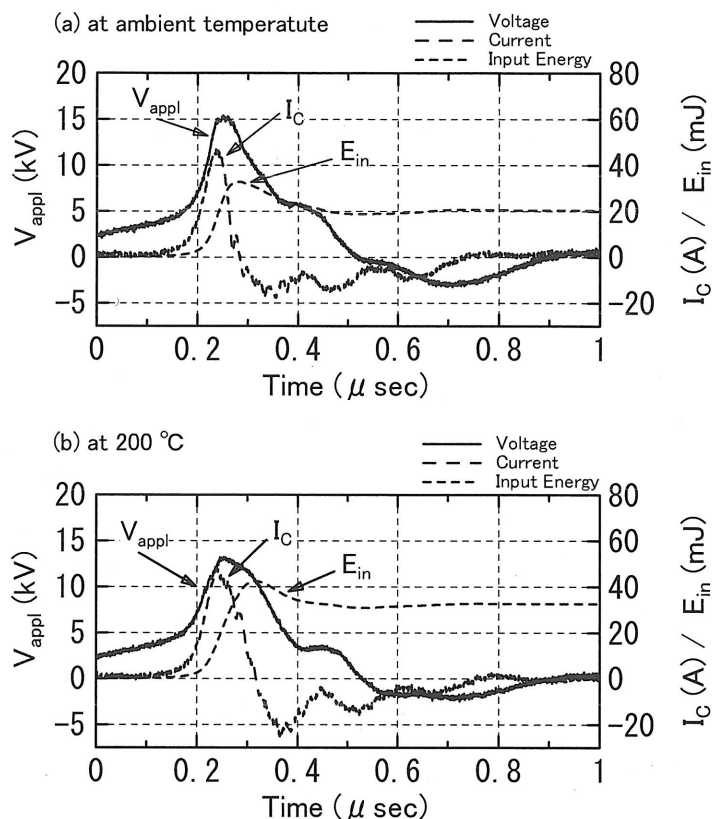


図 3.2.3: 印加電圧，電流，入力エネルギー波形
(a) 常温，(b) 200 °C

常温の乾燥空気では、この放電入力で約 300 ppm のオゾンが生成される。放電電極間への印加電圧 (V_{appl} : 図中実線で表示)，電流 (I_C : 図中破線で表示)，電力 (電圧と電流の積) を積分して得られる放電入力エネルギー (E_{in} : 図中短い破線で表示) を図 3.2.3 に示した。容量移行型のパルス電源では、発生する電圧と流れる電流の波形が、負荷のインピーダンスに依存する。ガス温度の上昇とともに、放電のインピーダンスが低下するので、図 3.2.3 のように、ガス温度によって電圧・電流波形が変化する。常温 (図 3.2.3(a)) では、ピーク電圧が 15 kV、電流のパルス幅が 0.14 μsec である。これに対して、200 °C では、電圧ピーク値が 13 kV に低下し、電流のパルス幅が 0.17 μsec に広がる。高温で電流のパルス幅が広がった結果、初めのパルスで注入されるエネルギーが増加し、1 パルスあたりの入力エネ

ルギーは、20 mJ から 31 mJ に増加する。ガス温度によらず放電部への入力電力を 3.0 W に保つために、繰返し周波数を調整した。常温では 150 pps (パルス/秒) に、200 °C では 95 pps に、270 °C では 70 pps に設定した。

3.2.3 実験結果と考察

A. トルエン処理における放電と触媒の相乗作用

図 3.2.4 は、3つの方法でトルエンを処理した場合の、トルエン処理率をガス温度に対してプロットしたものである。図中▽は放電だけによる処理を、◇はオゾン分解触媒だけによる処理、○は放電とオゾン分解触媒を重畳させた処理を示している。重畳型リアクタのデータは 200 °C までしかとっていないが、これ以上の高温ではオゾン分解触媒自身にトルエンを分解する効果が現れ、放電とオゾン分解触媒の相乗効果が消失するからである。

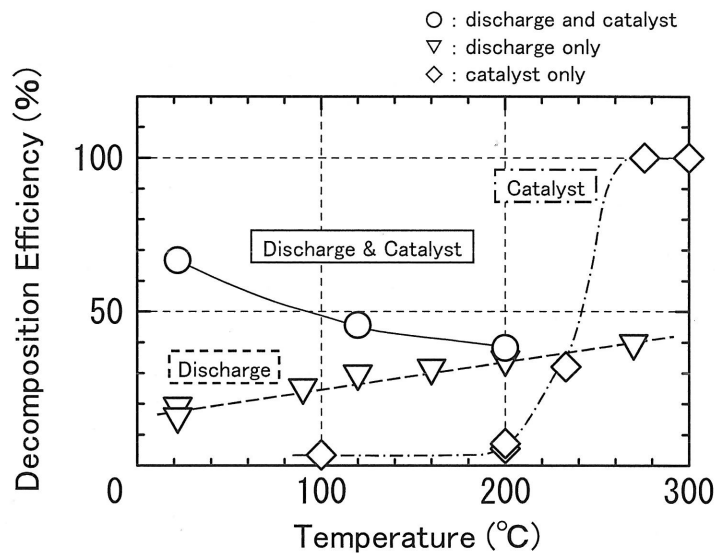


図 3.2.4: トルエン処理における放電, 触媒, 温度の影響
リアクタ入口のトルエン濃度は 85 ppm, 流量は 2.5 SLM

放電だけによる処理では、トルエン処理率は温度上昇に伴って直線的に上昇する。常温では 18% であるが、200 °C では 35% になる。

一方、オゾン分解触媒は、200 °C 以下では、トルエンを分解できない。200 °C を超えると、トルエン分解効果が現れ、240 °C では 32%、275 °C では 100% の分解率を示す。ここで用いたオゾン分解触媒が熱触媒として働くには、200 °C 以上の高温が必要なが分かった。

200 °C 以下では、放電とオゾン分解触媒の相乗作用が、リアクタの性能を著しく向上させた。重畳処理では、常温において、放電処理の4倍の処理率を示した。相乗作用は、温度の上昇につれて小さくなり、200 °C では、重畳処理の分解率は、放電処理の分解率に等しくなる。オゾン分解触媒の付加によって、重畳処理が、放電処理に比べ高いトルエン分解率を持つに至ったと考えられる。

B. トルエン処理におけるオゾンの役割

放電リアクタと触媒リアクタの接続部分からガスをサンプリングして放電によって生成されるオゾン濃度を、触媒リアクタの下流でサンプリングして触媒部を通過後のオゾン濃度を測定した(図 3.2.5)。温度上昇とともに、放電リアクタ出口のオゾン濃度は減少する。常温では 330 ppm だが、200 °C では 50 ppm である。温度上昇に伴って、オゾンの熱的な分解が優勢になって、オゾン濃度が減少したと考えられる。触媒リアクタの下流では、常温から 300 °C まで、オゾンは観測されなかった。オゾン分解触媒によって、完全に分解されたと考えられる。

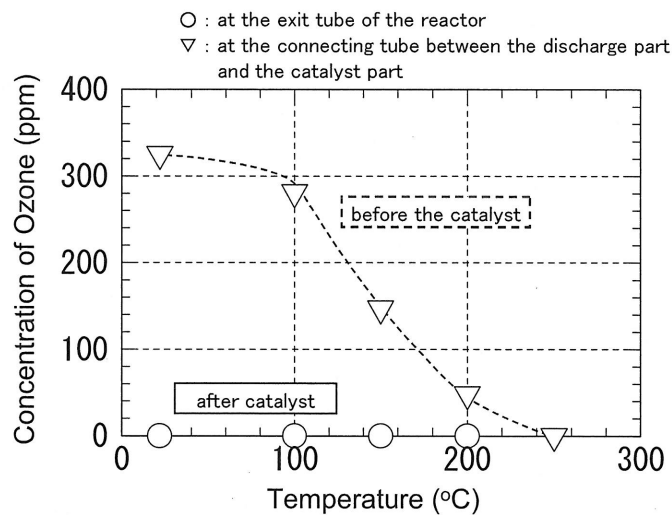


図 3.2.5: オゾン生成特性

リアクタ入口のトルエン濃度は 85 ppm, 流量は 2.5 SLM, 放電入力 は 3 W

図 3.2.4 から、トルエンは放電空間や触媒表面では励起酸素原子によって分解されたと考えられる。放電入力、72 J/L(実際の入力は 3.0 W) という小さい値に抑えているので、熱的な分解や電子衝突による直接的な分解は小さいと考えられる。電子衝突による窒素分子の解離エネルギーは酸素分子のそれより大きいので、放

電空間における窒素原子数は、酸素原子数より小さいと考えられる [3.11]. 入力パワーが小さい放電ならば、電子温度や電子密度も低くなる。励起状態にある電子を持つ原子のトルエン分解への寄与も小さいだろう。従って、酸素原子がかかわる反応が、トルエンの酸化分解プロセスの主たるものである。

放電空間においては、酸素原子は酸素分子が、電子衝突によって解離して生成される。触媒の表面では、活性酸素原子と分子は触媒の働きによってオゾンが分解されて生成される [3.6]. 放電によるオゾン生成と触媒によるオゾン吸着は温度依存を持つので、トルエン分解特性は温度の影響を受ける。

トルエン分解率は、放電処理では、温度に対して直線的に増加する (図 3.2.4). 温度上昇とともに、オゾンの生成量は減少する。オゾンの熱的な解離が増加するためだが、同時に、励起酸素原子の供給源になっている。トルエンと励起酸素原子との反応係数は温度とともに大きくなる [3.11]. 従って、トルエン分解が温度とともに上昇する。

複合リアクタでは、低温では、トルエン分解は主に触媒部が受け持つ。非常に多くの酸素原子が触媒表面に付着している。常温では、吸着の効果も大きい。

その結果、触媒表面におけるトルエンと酸素原子の接触確率が大きくなる。従って、常温でのトルエン分解率がもっとも大きくなる。温度が上がるにつれ、吸着されている酸素原子の量は減少するので、トルエンの分解率も低下する。オゾンの生成量も、温度上昇とともに低下する。オゾン生成量は、100 °C で常温に比べ 80% に低下するが、トルエンの分解率は、72% に低下するだけである。トルエン分解率の低下は、主に、触媒へ吸着されるトルエンの量の低下によるものと考えられる。

200 °C では、放電部で生成されるオゾンの濃度は 50 ppm に低下する。この値は、常温で生成されるオゾン濃度の 15% である。ガス・フェイズで生成されたオゾンが、触媒上に吸着されて酸素原子と酸素分子に分解される。ガス・フェイズで酸素原子の寿命は非常に短いので、触媒上に吸着されているトルエンと反応することは難しい。温度上昇によって、ガス・フェイズのオゾン濃度は減少する。触媒表面の酸素原子も減少する。吸着された酸素原子の脱離を加速する。触媒表面に吸着された酸素原子は、複合リアクタにおける主たる酸化剤である、トルエン分解における温度依存 (図 3.2.4) は、このようなメカニズムとして解釈される。

C. 炭素酸化物と副生成物

20 °C から 200 °C において、処理後のガスに含まれる CO と CO₂ の濃度は等しい。従って、酸化分解の程度を表す指標として CO と CO₂ の濃度の和 CO_x (= CO

+ CO₂) を用いることにする。図 3.2.6 は、CO_x 濃度の温度依存性を示したものである。放電だけの処理では、CO_x 濃度は、温度とともに上昇する。これは、トルエン分解率が温度とともに直線的に上昇したのと同じ傾向である。複合処理では、CO_x は、常温から 100°C までは上昇する。図 3.2.4 に示したように、トルエン処理率が減少するのとは逆の傾向だが、CO_x 濃度は、100°C を超えると、減少する。

複合リアクタにおいて処理されたトルエンの量は、常温では 60 ppm であり、200°C では 30 ppm である (図 3.2.4)。常温では、取り除かれたトルエンのわずか 20% が CO_x に分解されるだけである。80% は、リアクタの中に不揮発性の中間生成物として残っている。これらは、GC-MS を用いた分析で、同定された。一方、200°C では、排出中の CO_x の濃度は、取り除かれたトルエンが持つ全炭素量とほとんど一致した。

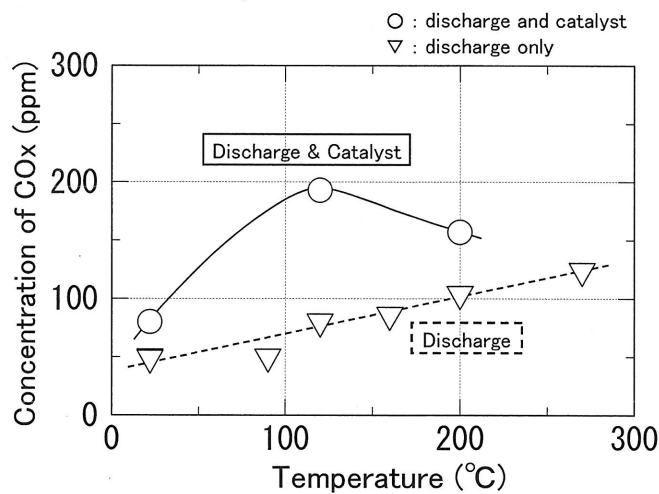


図 3.2.6: CO_x の生成における放電, 触媒, 温度の影響

リアクタ入口のトルエン濃度は 85 ppm, 流量は 2.5 SLM, 放電入力 は 3 W

図 3.2.7 は、トルエン処理における揮発性副生成物の測定結果を示したものである。バックグラウンドとして、トルエン, 水, 窒素分子, 酸素分子が見えている (図 3.2.7(a),(b))。模擬ガスには、不純物として、アセトン, メチルエチルケトン, エチルアセテート, エチル・ベンゼン, キシレンが含まれていた (図 3.2.7(a))。放電のみで処理した場合は、少量のアセトン, 蟻酸, 酢酸, ベンゼンが含まれていた。放電にオゾン分解触媒を加えた複合処理を行うと、蟻酸と酢酸は検出されなくなった。

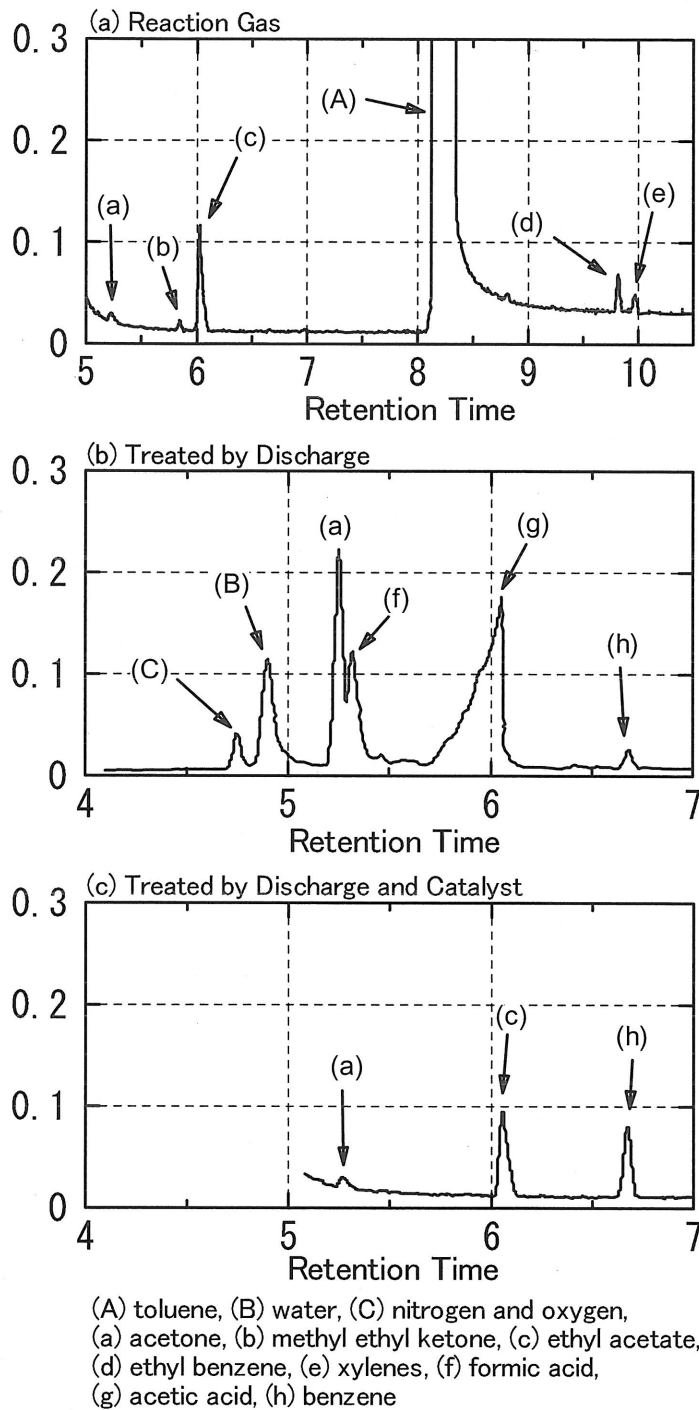


図 3.2.7: 揮発性副生成物と模擬ガスに含まれる不純物のイオン・クロマトグラム
(a) 処理前の模擬ガス, (b) 放電処理後, (c) 放電とオゾン分解触媒による処理後

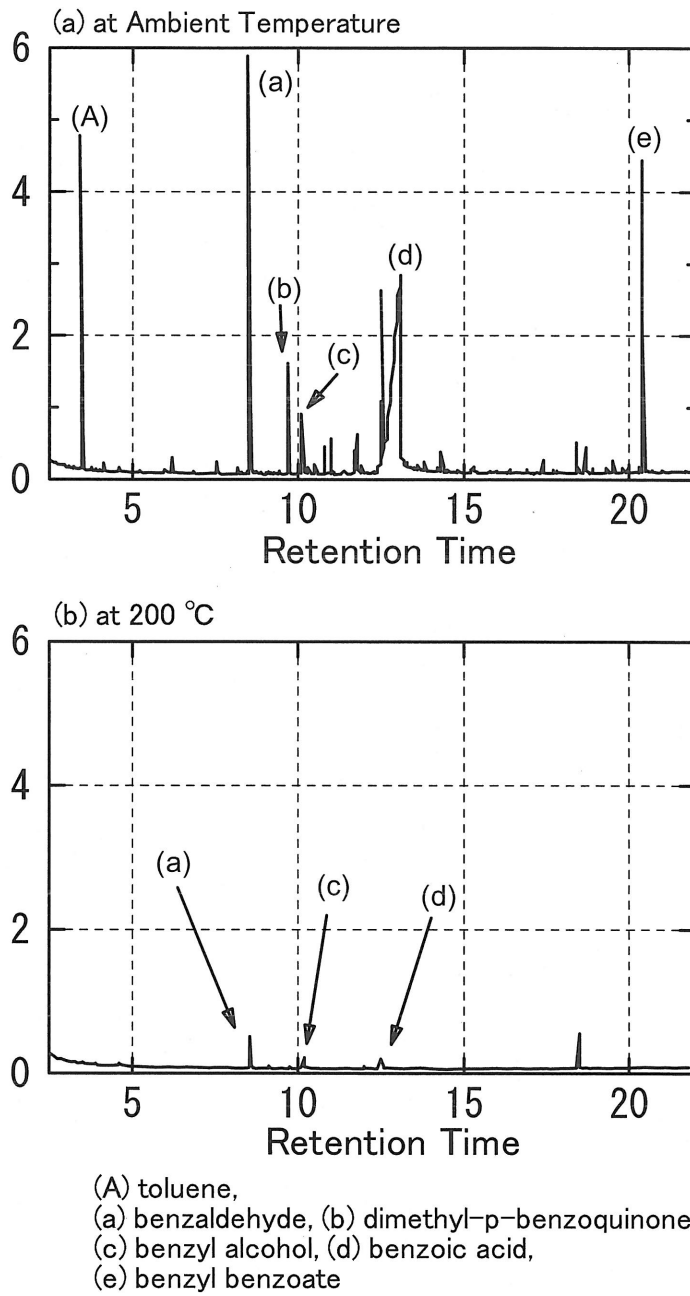


図 3.2.8: 触媒に付着していた不揮発性副生成物のイオン・クロマトグラム
(a) 常温での処理, (b) 200 °C での処理

図 3.2.8 は、触媒に付着していた不揮発性の副生成物である。常温での処理では、ベンズアルデヒド、メチル・ベンゾキノン、ベンジルアルコール、安息香酸

が、GC-MSによる分析で検出された。200℃での処理では、残留量は、非常に少なくなっていた。このことは、200℃で処理すると、COとCO₂にまでの完全酸化分解が行われることを示唆している。

D. カーボン・バランス

排ガス中に含まれる炭化水素の量を、メタンに換算して比較した。炭化水素には、分解されなかったトルエンと中間生成物も含まれる。複合リアクタについて、リアクタで処理されたガス中に含まれるCO_xを含む全炭素量を、処理前のガス中に含まれる炭化水素量を比較した(図3.2.9)。100℃以下では、処理されたガスに含まれる炭素量は、処理前のガスに含まれる炭素量より少なかった。トルエンの酸化分解が完全でなかったことを示している。排出ガスと流入ガスに含まれる炭素量の差が、リアクタ内に残留した炭化水素と考えられる。

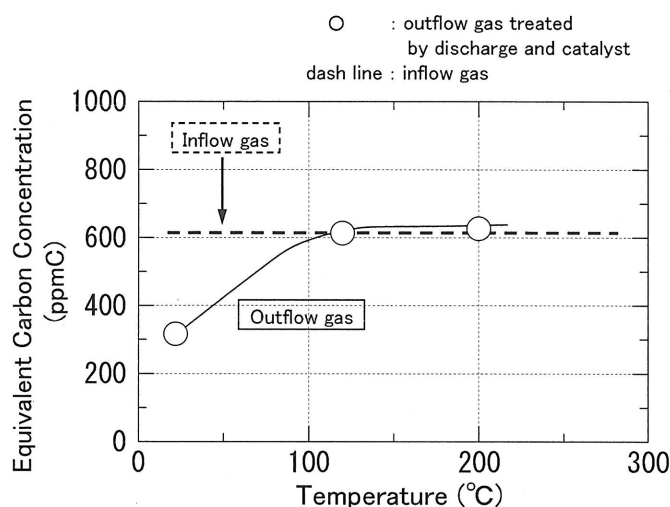


図 3.2.9: 複合リアクタの排出ガス中に含まれる炭化水素と CO₂ 量の温度依存性
リアクタ入口のトルエン濃度は 85 ppm, 流量は 2.5 SLM, 放電入力は 3 W

排ガスに含まれるトルエンと CO と CO₂ の量が、リアクタで行われた酸化分解の進行度合いを表す。複合リアクタでは、CO_x の量は、温度が 20℃ から 100℃ の間は増加する(図 3.2.6)。一方、トルエンの分解率は、減少する。このことから、常温ではトルエンは CO_x に完全に分解されないことが分かる。リアクタに流入したトルエンの一部は中間生成物の形でリアクタ内に留まっている。100℃以上では、リアクタで取り除かれたトルエンは、CO_x に酸化分解される(図 3.2.9)。

排出ガス中の炭化水素量は、リアクタで処理されなかったトルエンの量に一致した。GC-MSによる分析の結果、揮発性の中間生成物は排ガス中に存在しないことが分かっている。

3.2.4 まとめ

誘電体バリア放電とオゾン分解触媒で構成される複合リアクタのトルエン分解特性を下記条件下で測定した。リアクタに流入させる模擬ガス中のトルエン濃度が 85 ppm, 流量が 2.5 SLM, 放電入力 3 W (流れで規格化した入力が 72 J/L), 温度範囲が 20 から $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。

常温では、放電と触媒の相乗作用が顕著に現れ、放電だけの処理に比べ 4 倍大きいトルエン分解率が得られた。相乗作用は温度上昇につれて弱くなり、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ になると、複合処理の分解率が放電だけの処理のそれと同程度になる。

相乗作用の発現には、放電で生成されるオゾンが重要な役割を担っており、オゾン分解触媒表面でオゾンが分解して作られる活性酸素原子がトルエンの分解を促進している。低温では、放電により生成されるオゾン量が多く、トルエンとオゾンの触媒への吸着が大きく、触媒上で生成される活性酸素原子の滞在時間が長いことが、低温で相乗作用が大きく現れた理由だと考えられる。

低温では、トルエンの酸化分解の中間生成物として、ベンズアルデヒド、メチル・ベンゾキノン、ベンジルアルコール、安息香酸が触媒の表面に付着していた。しかし、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上では、トルエンは完全に酸化分解され、良好なカーボン・バランスが得られた。

放電とオゾン分解触媒の 2 段構成のリアクタは、 72 J/L というで低パワー運転でも、完全酸化が行えることが実証された。

3.3 触媒二重化による特性改善

3.3.1 研究の概要

前節で述べた放電とオゾン分解触媒の2段のリアクタでは、放電で生成されたオゾンとオゾン分解触媒の反応が、それぞれを単独で用いた場合に比べて大きなトルエン分解性能を与えた。その結果、リアクタへの入力放電エネルギーを、これまで主に研究されていた条件である数100～数1000J/Lから72J/Lに低減しても、100ppm近い濃度のトルエンの処理にも適用可能な性能を示した。

性能評価実験の結果、常温では分解率が高いが、100～200℃では低下する特徴が明らかとなった。これは、高温になるにつれ、自身の熱分解によりオゾンが減少することと触媒表面への吸着量が減少することによると推定された。

そこで、常温における放電とオゾン分解触媒の相乗効果を保ちつつ、100～200℃の温度域のVOC除去特性を向上させることを目的とし、オゾン生成用の放電部とオゾン分解触媒で構成される従来の複合リアクタに、100℃から分解能力を発揮する酸化触媒を組み込んだ（複合二重触媒リアクタ）。この酸化触媒は、既に、文献[3.7]によって、オゾンとの相乗作用が報告されているが、実験が1000ppmという高濃度のオゾンを用いて行われたので、今回、我々の運転条件である72J/Lの放電入力下で、どのような特性を示すか、再確認を行った。

その結果に基づき、オゾン分解触媒との組み合わせ方法を決定し、複合二重触媒リアクタとしての総合性能を測定した。以下、トルエンを被処理VOCとし、酸化触媒と放電の相乗作用確認実験の結果を述べ、続いて、酸化触媒とオゾン分解触媒で構成した二重触媒リアクタの処理特性を記す。

3.3.2 実験装置の概要

実験装置は、前節で使用したのと同じ装置を用いた。図3.3.1のように触媒部を前後2段に分けた。低温活性酸化触媒とオゾン分解触媒を石英ガラス管（内径16.0mm、厚さ1.4mm）に隙間なく詰め込み構成した。低温活性酸化触媒は、エヌ・イー・ケムキャット（株）Cu-1230E（ペレット、充填重量13.5g）を用いた。両者の総表面積が等しくなるように触媒量を選んだ。酸化触媒の主成分は、Cu（23wt%）、Cr（22wt%）である。

トルエン濃度はガスクロマトグラフ（（株）島津製作所、GC-14B）により、オゾン濃度はオゾン濃度計（荏原実業（株）、EG-2001）により、リアクタ通過ガス中のCO、CO₂濃度はCO-CO₂分析計（（株）島津製作所、CGT-7000）により、炭化水素濃度はTHC計（F-Technology Ltd. FXL-500）により測定した。

模擬ガスのトルエン濃度は94ppm、流量は2.5SLM、放電入力力は3.0W（72J/L）とした。常温の乾燥空気では、この放電入力力で約300ppmのオゾンが生成される。

ガス温度の上昇とともに放電のインピーダンスが低下するので、ガス温度によって電圧・電流波形が変化する。ガス温度によらず放電部への入力電力を 3.0 W に保つために、繰返し周波数を調整した。常温では 150 pps (パルス/秒) に、200 °C では 97 pps に設定した。

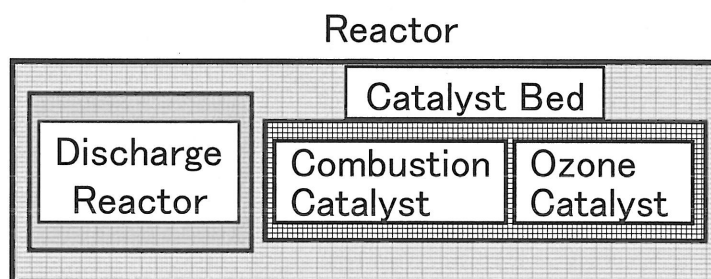


図 3.3.1: 触媒二重化リアクタの概略構成図

3.3.3 実験結果と考察

A. 酸化触媒のトルエン分解特性

リアクタに流入する空気に含まれるトルエン濃度に対する、リアクタでの低減量（リアクタ通過前後のトルエン濃度の差）の比をとり、トルエン分解率と定義する。図 3.3.2 は、今回用いた酸化触媒 (Catalyst A) のトルエン処理結果 (触媒単独 ▽, 放電との組み合わせ ▼) を、放電による処理結果 (○), オゾン分解触媒 (Catalyst B) による処理結果 (触媒単独 △, 放電との組み合わせ ▲) と比較して示したものである。

放電だけの処理 (○) において、トルエン分解率は温度上昇とともに直線的に増加し、常温では 18%, 100 °C では 24%, 200 °C では 35%, 300 °C では 43% である。

酸化触媒単独による処理 (▽) では、100 °C までは 10% しかないが、100 °C を超えると分解率が上昇し、200 °C で 67%, 250 °C で 90% 以上のトルエンが分解される。200 °C 以上にならないと活性化しないオゾン分解触媒 (△) に比べ、活性化温度が低いことが分かる。酸化触媒の前段に放電部を加えると (▼), 特に 100 °C 付近の分解率が大きく改善される。常温では 15% だが、100 °C では 60% に向上し、200 °C で 80% になる。放電を加えた場合 (▼) と触媒単独の場合 (▽) の差が、放電による直接分解 (○) とオゾンと触媒の相乗作用によるトルエン分解率の増加分にあたる。相乗作用が分解率の改善に寄与するのは、50 から 180 °C までだが、特に、90 から 130 °C では効果が大きく、26% のトルエン分解率が得られる。放電による直接分解は、100 °C で 24%, 200 °C で 35% である (図 3.3.4(a))。従っ

て、100 °Cでは、26%が酸化触媒とオゾンとの相乗作用の寄与分になる。130 °C以上では放電付加の効果が徐々に小さくなるが、これは、放電部から触媒部へ供給されるオゾン量の減少（図 3.3.3）と、触媒表面に吸着されるトルエン量の減少による。200 °C以上では触媒部へ供給されるオゾンがなくなるので、放電を付加することによる増加分は、放電による直接分解である。

放電部の後段に置かれたオゾン分解触媒は、200 °C以下では、それ自身がトルエンを分解する機能は持たない（△）。しかし、触媒表面に付着したオゾンを分解する過程で生成される酸素活性種が有効に作用し、トルエンを分解する [3.7]。この効果は、常温で約68%ともっとも高く、温度上昇とともに低下し、100 °Cでは48%に、200 °Cでは41%になる（▲）。200 °C以上では、触媒部に達するオゾンが0 ppmとなるので、オゾンとの相乗作用はなくなる。放電単独による分解とオゾン分解触媒単独による分解の和が複合リアクタとしての性能になり、230 °Cでは60%、270 °Cでは100%の分解率が得られると推定される。オゾン分解触媒と放電を組み合わせた場合（▲）は、常温での分解率改善が著しかったが、酸化触媒では、常温での分解率改善は見られなかった。今回用いた酸化触媒は、オゾンとの相乗作用の発現が温度依存を持ち、少なくとも50 °C以上の高温が必要である。

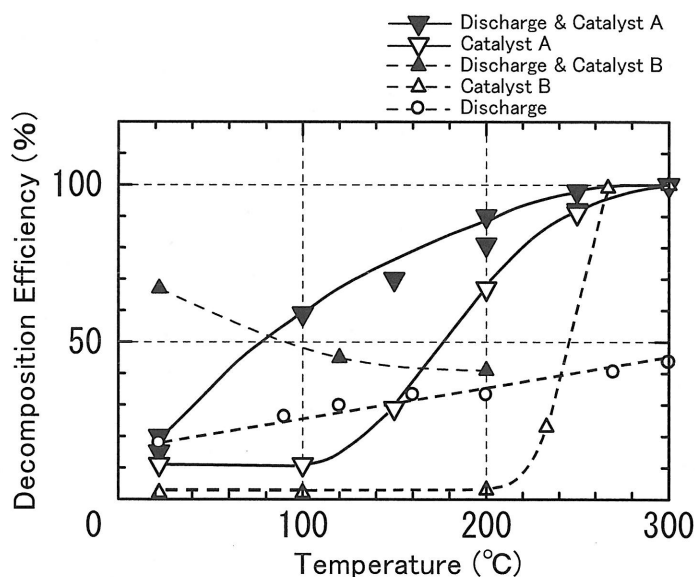


図 3.3.2: 放電と触媒のトルエン分解特性の温度依存性
 ▽は新たに導入した酸化触媒。△はオゾン分解触媒、
 ○は放電による処理を表す。
 白抜きは単独で用いた場合、黒塗りは触媒と放電を
 組み合わせた場合である。

100 °C から 200 °C の範囲では、酸化触媒と放電の組み合わせ (▼) が、オゾン分解触媒と放電の組み合わせ (▲) の分解率を大きく上回る。このことは、触媒二重化による性能向上の可能性を示唆するものである。

B. オゾン生成

図 3.3.3 は、酸化触媒のオゾン分解特性を示したものである。放電部と触媒部間でガスをサンプリングし、純空気の時放電部で生成されるオゾン濃度 (○) とトルエン処理時のオゾン濃度 (●) を測定した。同様に、リアクタ出口で純空気の場合 (▽) とトルエン処理時 (▼) に酸化触媒を通過するオゾン濃度を測定した。比較のため、オゾン分解触媒のオゾン分解特性 (△) も示した。放電部で発生したオゾンは、すべて触媒部で分解される。トルエン処理時も、リアクタ出口でオゾンは観測されなかった。

放電部単独の結果 (○, ●) を見ると、トルエンを処理することによって、放電部で生成されるオゾン濃度が 30 % 程度減少している。この結果は、トルエンの分解に、励起酸素原子の寄与が大きいことを示唆する。つまり、オゾン生成に向かうべき酸素原子がトルエン分解に消費されて、オゾンの生成量が減少するものと考えられる。放電空間でのオゾンの減少は、図 3.3.2 でも明らかなように、触媒との相乗作用を妨げる量ではない。

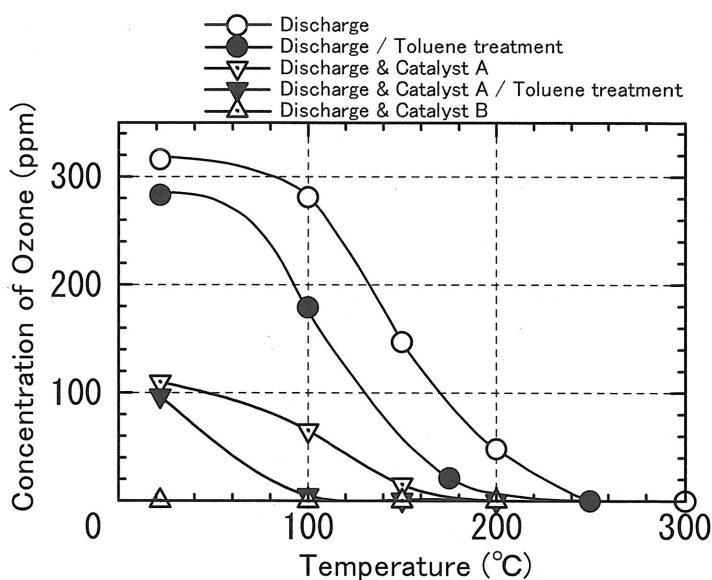


図 3.3.3: 酸化触媒のオゾン分解特性

純空気を流したとき、酸化触媒によって、流入したオゾンの約 70 % が分解され

る(▽)。トルエンを処理するときは、処理されたトルエンの量に対応して、さらにオゾンが減少する。常温では、酸化触媒とオゾンの相乗作用によるトルエン分解は無いが、オゾンの減少も無い。100 °Cでは、60 ppmの減少がある。オゾン由来の酸素活性種がトルエンを酸化分解する反応が触媒表面で進行することによって、等価的にオゾンの被覆率が低下し、酸化触媒へのオゾンの吸着速度が増加したためと考えられる。100 °C以上では、触媒を通過するオゾンは無くなり、流入したオゾンがすべてトルエンの分解に使われるようになる。

C. 酸化触媒のカーボンバランス

酸化触媒によるトルエン処理に関連するカーボンバランスを図3.3.4に示した。同図(a)は放電単独の場合、(b)は酸化触媒単独の場合、(c)は放電と酸化触媒を組み合わせた場合である。リアクタへの流入トルエン濃度(破線)と処理によって除去されたトルエン濃度(○)は、ガスクロマトグラフにより測定したトルエン濃度を7倍して、炭素濃度に換算した。リアクタから排出される炭化水素濃度(◇)は、THC計で測定された排出ガス中の炭化水素濃度からトルエン濃度を引いたものである。

放電による処理(図3.3.4(a))では、最終分解生成物としてほぼ同じ量のCOとCO₂が発生する。トルエン分解率は温度上昇に対して直線的に上昇し、100 °Cでは24%、200 °Cでは35%である。

酸化触媒によるトルエン処理の特徴は、分解生成物の最終形態がCO₂であることと、揮発性炭化水素の排出が微量なことである。副生成物は主として不揮発性物質であり、リアクタ内に蓄積される。この性質は、触媒単体で用いた場合も、放電と組み合わせて用いた場合も同様である。酸化触媒単体を用いた処理(図3.3.4(b))では、100 °C以上でトルエンの分解が進み、200 °Cではリアクタに流入したトルエンの67%が処理される。しかし、CO₂の排出量は、200 °Cでも70 ppmしかなく、分解されたトルエンの80%は不揮発性の副生成物としてリアクタ内に留まる。オゾン分解触媒を使った実験では、常温の処理で、ベンズ・アルデヒド、ジメチル・ベンゾキノン、ベンジルアルコール、安息香酸、安息香酸ベンジルが触媒表面に付着していた。200 °Cでは、微量のベンズアルデヒド、ベンジルアルコール、安息香酸が観測された。今回の実験でも、同様の付着物があるものと推測される。温度上昇とともに、リアクタ内に留まる副生成物の量は減少し、250 °Cでは、分解されたトルエンのほとんどは、CO₂にまで分解される。

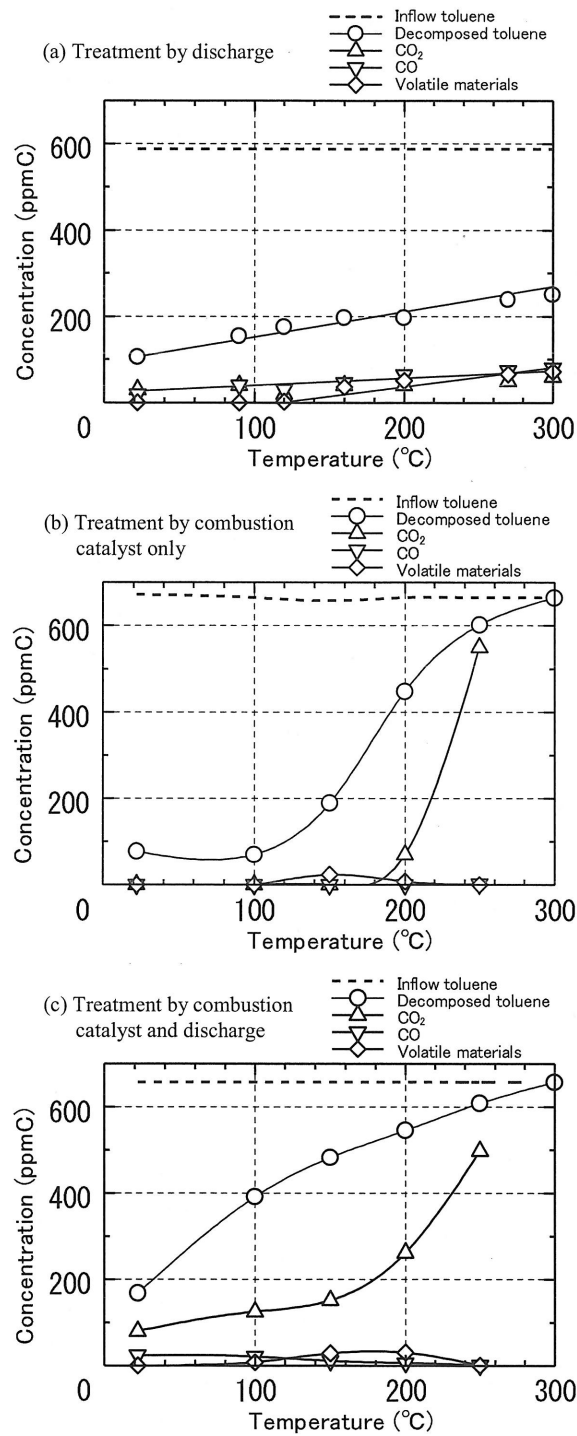


図 3.3.4: 酸化触媒処理におけるカーボン・バランス
 (a) 放電単独の処理, (b) 触媒単独の処理, (c) 放電と酸化触媒を組み合わせた処理

放電を加えた場合 (図 3.3.4(c)) は、オゾンとの相乗作用によって、温度上昇とともにトルエンの分解が進み、CO₂ 濃度も徐々に増加する。150 °C を超えると CO₂ が急激に増え始める。図 3.3.4(b) から分かるように、150 °C 以上になると触媒が活性化し、CO₂ へ至る酸化過程が促進されるからである。250 °C の CO₂ 濃度は、触媒単独 (図 3.3.4(b)) の場合に比べ低くなっている。しかし、放電単独でも、酸化触媒単独でもトルエン処理能力を持つので、両者を直列につないだリアクタ (図 3.3.4(c)) は、触媒単独より、処理能力が増加し、排出される CO₂ 濃度も、増加するはずである。CO₂ 濃度の測定値は、実験の再現性も含めて ± 20 % 程度の誤差を持つ。誤差を考慮すると、25 °C における CO₂ 濃度は、酸化触媒単独が 550 ppmC、放電と酸化触媒を組み合わせた場合が 550 ppmC 以上と考えられる。

CO と CO₂ の測定データがないが、図 3.3.2 を参考に推定すれば、300 °C では、触媒単独、放電と組み合わせた場合ともに、流入したトルエンの完全酸化が行われ、CO₂ の濃度がトルエン濃度に等しくなると考えられる。

図 3.3.4(b), (c) において、リアクタから排出されるトルエンの分解生成物は CO₂ である。従って、リアクタで処理されたトルエン濃度 (○) と CO₂ 濃度 (△) の差は、リアクタ内に捕集される不揮発性副生成物の量を表す。

放電により分解されたトルエンは、ほぼ等量の CO と CO₂ に分解される。100 °C では約 30 ppm、200 °C では約 50 ppm の CO が排出される (図 3.3.4(a))。しかし、酸化触媒と放電を組み合わせた処理では、それほど多くの CO は排出されていない。酸化触媒によって、CO₂ にまで酸化されたものと考えられる。

オゾン分解触媒と放電を組み合わせた処理でも、CO が CO₂ とほぼ同じ量だけ発生し、100 °C 以上では分解されたトルエンは完全に CO₂ と CO に分解された。しかし、今回の酸化触媒を使った処理では、CO の発生が非常に少なく、完全酸化が行われるのは 300 °C 以上という、これまでとは異なる結果が得られた。

酸化触媒とオゾンの相乗作用の特徴は、トルエン分解効果の発現にある程度的高温が必要という点にある。常温では相乗作用は現れないが、20 ppm 程度のトルエンを分解する機能は有している。およそ 50 °C 以上で、相乗作用が発現する。オゾン分解触媒とオゾンの相乗作用は、触媒表面で進行するオゾンの分解過程で酸素活性種が生成され、これによって触媒表面に付着したトルエンの分解が行われると説明される [3.8]。酸化触媒とオゾンの相乗作用も、原則として同様と推測される。しかし、両者の温度依存には、相違が見られる。オゾン分解触媒と放電の組み合わせでは、常温でトルエンの分解率がもっとも大きく、温度上昇とともに低下した。温度上昇とともに、触媒表面の吸着効果が落ち、放電部から供給されるオゾン量が減少することが原因である。

一方、酸化触媒と放電の組み合わせでは、常温では、触媒単独のときと同程度の分解率しか得られなかった。温度上昇によって、吸着の低下とオゾンの供給量減というマイナス効果があるにもかかわらず、分解率が上昇した。温度上昇により酸

化触媒が活性化するので、例えば、トルエンの分解が進み、酸素活性種との反応速度が大きい物質が生成されたと考えられる。分解の最終形態がCO₂だけであることもオゾン触媒との相違点であるが、酸化触媒の強い酸化力がCO₂までの酸化を促進したためと考えられる。放電によるトルエン分解でCOが発生するが、これも、酸化触媒によってCO₂にまで酸化される。

D. 触媒二重化の効果

図3.3.2に示した2種類の触媒のトルエン分解特性から、100℃以下ではオゾン分解触媒の性能が優れており、100℃を超えると酸化触媒の性能が優れていることが読み取れる。両者を組み合わせることにより、常温から200℃までの範囲をカバーする高性能リアクタを構成することが期待される。ともに、トルエン分解性能が発揮されるのにオゾンが必要である。オゾン分解触媒ではオゾンが完全に分解されるのに対して、酸化触媒では、トルエン処理を行っても、通過ガス中にオゾンが残留している、常温では、100ppmのオゾンが存在し、徐々に減少するが100℃まではオゾンが残留する。従って、図3.3.1に示したような、前段に酸化触媒を置き、後段にオゾン分解触媒を置く構成が決定される。100℃まではオゾン分解触媒にオゾンが供給されるので、主にオゾン分解触媒が働き、100℃以上では前段の酸化触媒がトルエン分解を受け持つ。

二重触媒リアクタのトルエン分解特性を、図3.3.5に示した。94ppmのトルエンを含む空気(流量2.5SLM)を、放電入力3.0W(7.2J/L)で処理した。リアクタに導入したトルエン濃度(破線)に対して、リアクタで除去されトルエン濃度(○)、リアクタのからの排出ガス中に含まれるCO₂濃度(△)とCO濃度(▽)の温度依存性をプロットした。トルエン濃度は、炭素換算値であり、括弧内の数値は、トルエン分解率である。排出ガス中には、トルエン以外の炭化水素はほとんど含まれていなかったため、炭化水素のプロットは省略した。

常温では90%、100℃で71%、200℃で95%の分解率が得られた。図3.3.2に示した100℃以下でのオゾン分解触媒の高処理能力と100℃以上での酸化触媒の高処理能力が、ともに発揮される特性となっている。

常温での高トルエン分解率は、オゾン分解触媒のトルエン分解性能に酸化触媒の寄与が加わったものである。前段の酸化触媒から100ppmのオゾンが供給されるが、これだけのオゾン濃度があれば、オゾン分解触媒の性能を十分引き出せるということが分かった。

温度上昇に伴って酸化触媒を通過するオゾン量が減少するので、オゾン分解触媒のトルエン分解能力が低下するが、酸化触媒がこれを補うので、100℃でも71%の分解率が維持される。100℃を超えると、後段のオゾン分解触媒へ供給されるオ

ゾンがなくなるので、オゾン分解触媒は働かなくなる。しかし、酸化触媒の分解性能が温度上昇とともに大きくなり、分解率は200℃で95%に達する。

リアクタ排出ガス中には、分解されなかったトルエン以外では、CO₂とCOと微量の炭化水素が含まれていた。常温では、オゾン分解触媒が担うトルエン分解によってCOが作られるが、温度上昇とともにオゾン分解触媒の寄与が小さくなり、排出されるCO濃度は減少する。二重化触媒リアクタの分解生成物はCO₂が主なもので、これ以外の物質は少ない。

図3.3.5において、リアクタで除去されるトルエン濃度(○)とCO₂濃度(△)の差が、リアクタ内に留まる副生成物を表す。放電とオゾン分解触媒の組み合わせでは、100℃以上でリアクタ内に残留する副生成物はなくなったが、酸化触媒を付加した場合は、除去されたトルエンのうち、100℃で60%、200℃で35%が、不揮発性の副生成物としてリアクタ内に残留する。

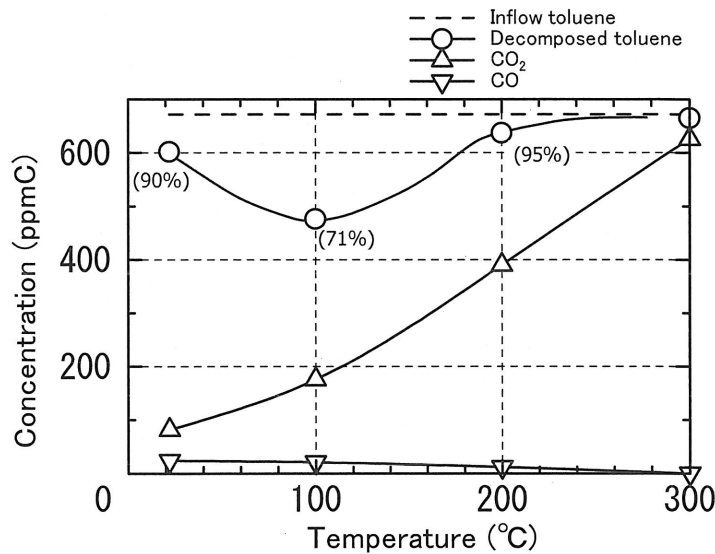


図 3.3.5: 酸化触媒とオゾン分解触媒の二重化リアクタによるトルエン処理のカーボン・バランス (括弧内は、トルエンエ分解率)

3.3.4 まとめ

放電と、その下流に2種類の触媒を配置した複合二重触媒リアクタを試作し、その性能をトルエンを用いて調べた。前段の触媒は200℃以下で活性化する酸化触媒(Cu, Crを主成分とする)、後段はオゾン分解触媒(Fe_2O_3 とMnOを主成分とする)である。94 ppmのトルエンを含む空気(流量2.5 SLM)を、放電入力3.0 W(72 J/L)で処理し、常温では90%、100℃で71%、200℃で95%の分解率を得た。100℃以下では主にオゾンとオゾン分解触媒の相乗作用が、100℃以上ではオゾンと酸化触媒の相乗作用が、トルエン分解を担っている。オゾン分解触媒と放電の相乗作用は常温から発揮されるが、酸化触媒と放電の相乗作用の発現には、およそ50℃以上の高温が必要だった。リアクタから排出される空気中に含まれる分解生成物は、主に CO_2 であり、COや炭化水素はほとんど含まれなかった。除去されたトルエンのうち、100℃で60%、200℃で35%が、不揮発性の副生成物としてリアクタ内に残留する。

VOCを処理するにあたって、触媒単独では、活性温度まで触媒を加熱することが必須である。しかし、200℃までの低温ガスで、濃度100 ppm程度なら、オゾンと触媒の相乗作用を利用して、72 J/Lという低電力で分解処理が可能なが明らかとなった。

3.4 第3章のまとめ

100~200°Cの産業排ガスに含まれるVOCを処理することを目的とし、放電と触媒を組合せた複合型リアクタを開発した。72L/Jという低電力で100ppmのトルエンの除去が可能である。

放電部はトルエンを直接分解すると同時に、下流の触媒部にオゾンを供給する役目を持つ。触媒部は、低温活性酸化触媒（前段）とオゾン分解触媒（後段）から成る。触媒それ自身がトルエンを完全に分解できるほどの高温ではないので、トルエンの分解は、主にオゾンとの相乗作用が受け持つことになる。100°Cを超えると、低温活性酸化触媒にトルエン分解能力が出てくるが、オゾンと触媒の相乗作用を補うだけである。触媒部に入ったオゾンは、触媒に吸着され分解され、励起酸素原子を発生させる。そして、同様に触媒に吸着されたトルエンを分解する。オゾンとの相乗作用は、オゾン分解触媒が、常温で著しいが温度の上昇とともに低下する。100°Cを超える領域では、酸化触媒が有効に働く。リアクタ内に中間性生成物が残留するが、300°Cまで加熱すると、触媒が働いて完全に分解するので、問題はない。

本リアクタは、低電力動作で装置としても小型である。インラインの組込みが可能である。中小規模の工場から排出される低濃度VOCの除去に最適と考えられる。

参考文献

- [3.1] 野口 基, 牧瀬 竜太郎, 高瀬 格, “上下水道におけるオゾン応用技術,” 東芝レビュー, vol.55, no.6, pp.20-24(2000)
- [3.2] T. Yamamoto, “VOC decomposition by nonthermal plasma processing - a new approach,” J. Electrostatics, vol.42, no.1-2, pp.227-238(1997)
- [3.3] 尾形 敦, “有害大気汚染物質の処理技術—固体表面がかかわる低温プラズマ反応,” 静電気学会誌, vol.24, no.1, pp.29-33(2000)
- [3.4] S. Futamura, H. Kabashima, and H. Einaga, “Application of nonthermal plasma to chemical reactions,” J. Jpn. Petrol. Inst., vol.45, no.6, pp.329-341(2002)
- [3.5] 放電プラズマ化学における反応粒子とそのエネルギー調査専門委員会, “放電プラズマ化学における反応粒子とそのエネルギー,” 電気学会技術報告第 679 号, pp.48(1998)
- [3.6] H. Einaga and S. Futamura, “Catalytic oxidation of benzene with ozone over alumina-supported manganese,” J. Catal., vol.227, no.2, pp.304-312(2004)
- [3.7] A. Gervasini, G.C. Vezzoli, and V. Ragaini, “VOC removal by synergic effect of combustion catalyst and ozone,” Catal. Today, vol.29, no.1-4, pp.449-455(1996)
- [3.8] K. Hayashi, H. Yasui, M. Tanaka, S. Futamura, S. Kurita, and K. Aoyagi, “Temperature dependence of toluene decomposition behavior in the discharge-catalyst hybrid reactor,” IEEE Trans. Ind. Appl., vol.45, no.5, pp.1553-1558(2009)
- [3.9] 林 和夫, 安井 祐之, 田中 元史, “放電・触媒複合リアクタにおける触媒二重化による温度特性改善,” 静電気学会誌, vol.35, no.1, pp.25-30(2011)
- [3.10] S. Futamura and M. Sugawara, “Additive Effect on Energy Efficiency and Byproduct Distribution in VOC Decomposition with Nonthermal Plasma,” IEEE Trans. Ind. Appl., vol.44, no.1, pp.40-45(2008)
- [3.11] M.C. Hsiao, B.M. Penetrante, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin, and P.H. Wallman, “Effect of gas temperature on pulsed corona discharge processing of acetone, benzene, and ethylene,” J. Adv. Oxid. Technol., vol.2, pp.306-311(1997)

第4章 気流誘起装置の開発

4.1 放電による気流誘起技術について

金属平板に針がほぼ垂直に向かいあう電極対において、針にアーク放電に至らない程度の正の直流高電圧を印加するとコロナ放電が起こる。気中で効率良くイオンを作ることができるので、静電集塵において排ガス中の微粒子を帯電させるイオン化器に用いられる。電極間には一方向の電界が発生しているので、この電界によって放電で発生したイオンが加速され、中性の気体分子に運動量を与え、電界方向の気流が発生する。この気流は「イオン風」と呼ばれ、流れの性質を調べる多くの研究が行われてきた [4.1-2]。イオン風のほかに、コロナ放電ともなって発生するので「コロナ風」、単純に「電気風」とも呼ばれる。印加電圧の極性が変わっても、交流であっても、コロナ放電に伴ってイオン風は発生する。交流では、流れが極性の変化を反映したものになる [4.2]。応用としては、例えば、機械的なアクチュエータが使えない狭い空間の局所的な冷却法としての研究がある [4.3]。

ところで、直流コロナ放電以外でも、一定方向の気流誘起は可能である。

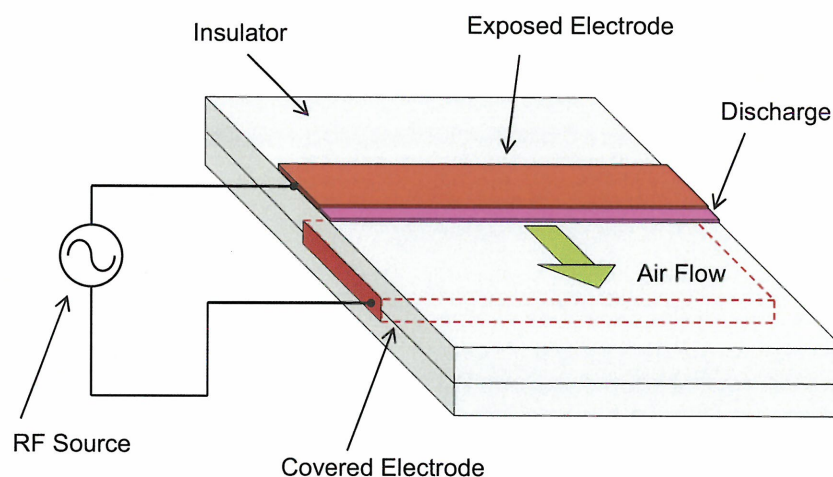


図 4.1.1: 表層流発生電極の構成

誘電体薄板の両側に、その位置が重ならないように平行にリボン状の金属箔 (放

電電極となる)を貼り、片側面を誘電体(絶縁材)で覆い、放電が発生しないような構成とする。両電極間に高周波高電圧を印加すると、空気中に露出した電極の、下部電極に近い縁に沿ってひも状の放電がつく。このとき、電極から誘電体面に向かって、数m/secの気流が誘起される[4.4]。

図4.1.1は、現在、広く研究されている表層に気流を発生させる電極構成である。絶縁体薄板の両面に2枚の薄板電極を密着させる。一方は気中に露出させ、片方の電極は、不要な放電を抑制させるために、絶縁材で覆う。露出電極の対向電極と重なる側に誘電体バリア放電が生成され、図中矢印の方向に気流が誘起される。

誘起風の様子は、図4.1.2のようであり(文献[4.8]より引用)、絶縁材表面を這うように流れる気流が観測される。風洞内に、流動パラフィン塗布したニクロム線を設置する。加熱するとパラフィンが蒸発して微粒子が形成され、それが気流に乗って流れるので、流れが可視化される。

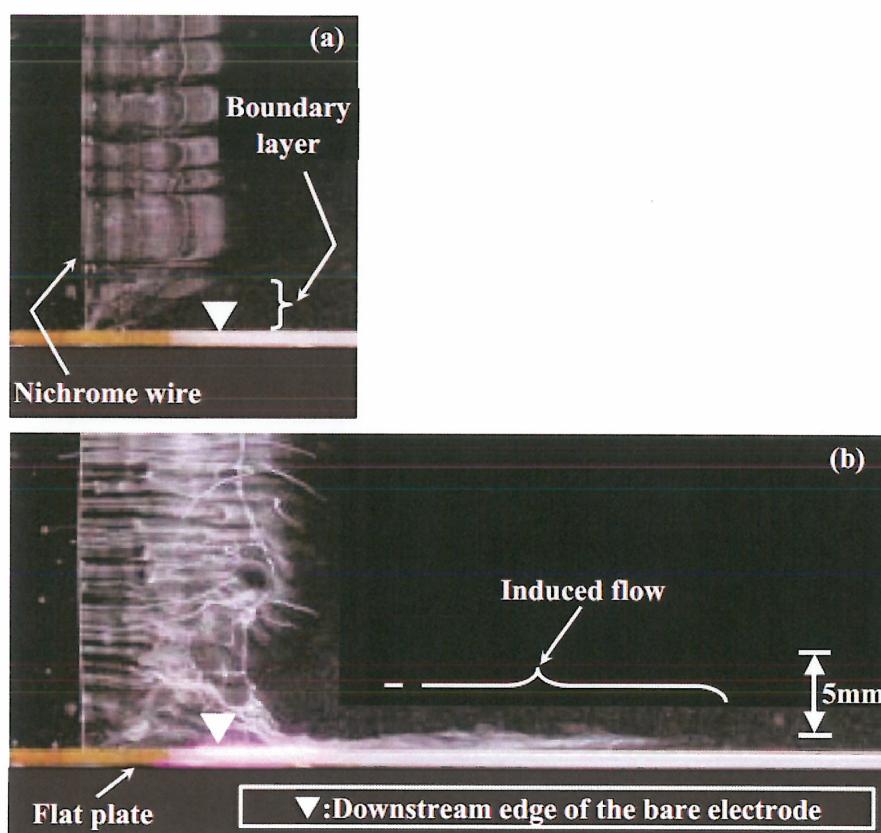


図 4.1.2: 表層流発生を観測例(文献[4.8]より引用)
(a) 放電オフ (b) 放電オン

風洞の底面に、図 4.1.1 に紹介した電極構成を設置し、図中右方向の気流を誘起できるようにする。放電オフの通常の流れでは、壁面との摩擦により壁に近いほど流速が遅いので、図 4.1.2(a) のように、壁近くの煙の伸びは小さく、離れるほど長くなる。速度が徐々に変化する境界層 (3 mm) が形成される。これに対して、パラフィン微粒子の先頭が放電電極の位置に到達すると同時に、放電オンとすると、図 4.1.2(b) のように、風洞の底面に沿う部分だけが加速され、その部分の微粒子が、右方向に伸びて見える。(図 4.1.2(b) 中、Induced flow の部分) ベースの風速は 0.5 m/sec、誘起された風速は 3 m/sec である。

平板電極構成で誘起される気流は、壁面近傍を流れる気流であり、境界層に発生する流れの不安定性 (剥離) を抑制する効果がある。剥離の抑制効果は、トレーサを混入した気流を翼型に向かって流し、迎角による翼面の流れを観察したり、翼型の表面 (上面) にタフトをつけ迎角によるタフトの動きを観察して確認されている [4.4-12]。

図 4.1.3 は、流れに対する迎角が大きい時発生する剥離を、放電誘起風によって抑制した実験例である (文献 [4.10] より引用)。放電部は、翼上面の前縁近くに貼り付けてある。

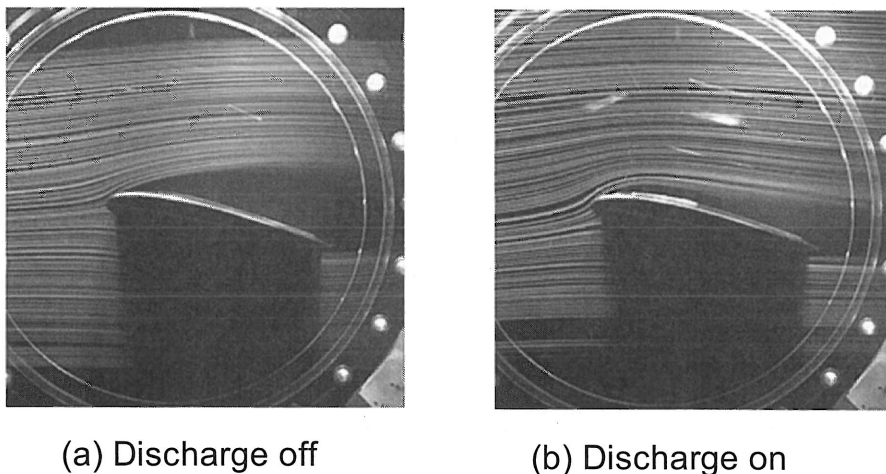


図 4.1.3: 放電誘起風による剥離抑制の例 (文献 [4.10] より引用)
(a) 放電オフ (b) 放電オン

流れに向かって翼型を置き、流れに対してある角度 (迎角) をつけると、翼に揚力が発生する。翼下面では流れの向きが下方向に変えられ、コアンダ効果によって翼上面に引き寄せられる流れが後縁から下向きに噴出すからである。迎角が大きくなると、翼の上面前縁付近で不安定性が成長し、流れが翼から離れていく (剥

離)。剥離が生じると、揚力が減少し、飛行機は失速する。風車等流れから運動エネルギーを受けている機器では、エネルギー伝達効率が低下する。

図4.1.3(a)は、放電オフの状態であり、翼上面前縁近くで剥離が発生し、そのまま上方向に流れが逃げていっている。放電オンにすると、図4.1.3(b)のように、上面の流れが翼面に引き戻される。

直流コロナ放電は、電極自身が放電を維持する電子の供給源でなので、電極の表面状態や消耗による形状変化の影響を受けやすい。電極間の条件が悪ければ、アーク放電に発展し、制御不能になることもある。高周波誘電体バリア放電は、これらの欠点をクリアしており、放電誘起風による境界層制御の具体的な適用先を考えると、適用範囲が格段に広がる。高周波放電なので電極の表面状態に左右されない。電極表面のコーティングも可能である。絶縁体で切られているので、アーク放電に至ることはない。水滴の混じった雰囲気でも安定な放電が得られるので、屋外での使用も可能である。

境界層制御法で、シンセティック・ジェットと呼ばれる方法がある。翼面に垂直な方向の圧力変動や微小噴流を使って、不安定性を抑制する手法である。平板上に同心状に電極を配置して、面に垂直方向の気流を誘起して、同様の効果を得ようという研究もある [4.13-14]。円環状の導体薄板を絶縁体薄板の片面に密着させて固定し、一方の面には導体薄板を密着させて固定し、両面の導体間に高周波高電圧を印加する。円環電極の内周だけを放電させ、外周は放電しないように絶縁材で覆う。このような構成の電極では、内周の縁に点く放電によって、電極から絶縁板に向かって中心向かう気流が誘起される。中心に集まるので、中心で上昇気流に転じる。

高周波誘電体バリア放電を使った気流発生分野で先駆的な研究を行った元 Tennessee 大教授 Dr.Roth が選んだ適用先は、境界層の不安定性抑制だった [4.4]。翼型の前縁近くに、翼面沿って後縁に向かって流れる気流を誘起できるように放電電極を貼り、失速に至る迎角の限界が、16 から 21° に向上することを示した。この成果がきっかけになって、航空関係の研究者を中心に、放電誘起風を用いた境界層の不安定性制御、剥離抑制の研究が押し進められてきた。壁面に沿う流れの制御が目的なので、放電電極は、壁面に貼り付けられるものに限られた。シンセティック・ジェットを指向する場合は、同心状に電極を配置し、流れを垂直方向にした。

本研究の気流誘起法は、電極をこれまでの平面構造から 3次元構造にして、立体的な気流発生を狙ったものである。このような構成によって、管内を通る流れを作り出せるようになり、機械式でないファンが実現可能となる。

4.2 平行2本棒による気流誘起法の開発

これまでの研究は，平板上に放電電極を構成し，壁に沿う流れに何らかの作用を与えるものだった。

本章では，平板上に構成した電極群でなく，平行に並べた棒状電極によって放電誘起風を得る技術 [4.15] について述べる。

平板上に構成した電極群から噴出する気流は，壁面に密着した流れてあり，境界層で生じる流体力学的不安定性を抑制する効果がある。しかし，ある程度の大きさの面積をもって噴出させるのには不向きである。2本の棒状電極によって，ある長さのシート状の気流を誘起できる技術は，これを何列か並べて，ファン相当の働き（放電ファン）を可能にする。

気流発生の電極は，金属棒と金属棒の周りに絶縁材をかぶせた2本の棒状電極を平行に配置して構成される。電極間に高周波高電圧を印加し，誘電体バリア放電を発生させる。気流は，電極に垂直方向に誘起される。微少なファンが1列に並んで，風を吹いているイメージのシート状の流れが観測された。

以下，実験装置の概要，誘起される気流の特性を述べる。

4.3 実験装置の概要

図 4.3.1 に実験装置の概略を示す。

電極は、平行に置いた外径の異なる棒状の電極である。一方は、外径 1 mm のステンレス鋼製の棒であり、一方は、外径 1 mm のタンゲステン製の棒の周囲を石英で被覆したものである。石英被覆層厚さは 1.1 mm であり、電極の外径は、3.2 mm である。金属棒の被覆電極と対向する部分の長さは 3 mm、2 つの電極の間隔は 0.5 mm である。図 4.3.1 中の緑色の矢印は、放電誘起風が噴出す方向を示す。

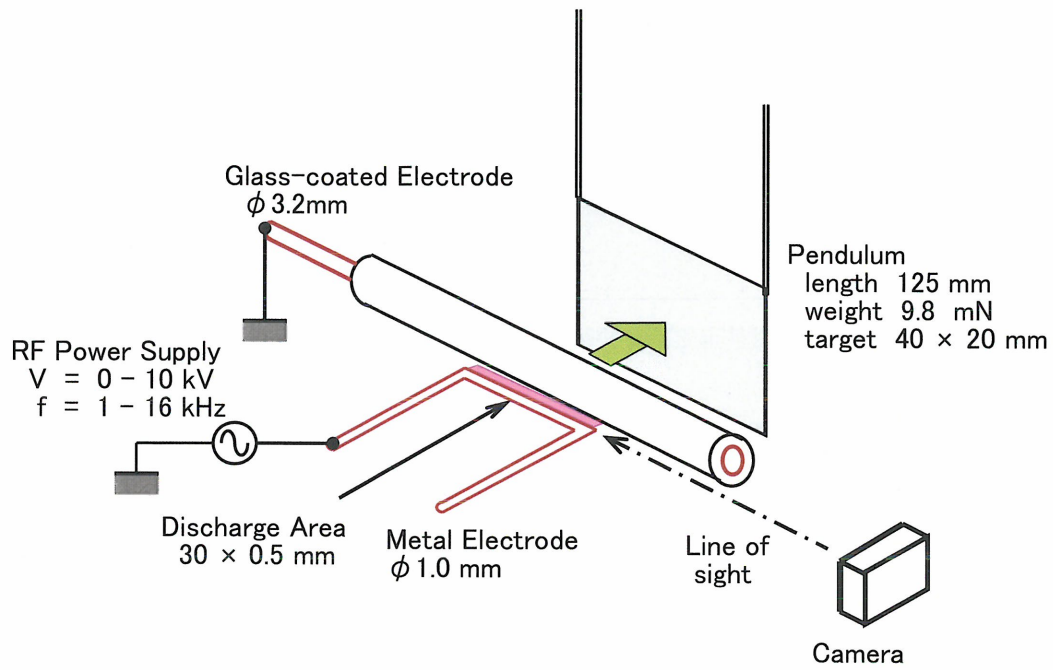
金属電極は、繰返し周波数 3-16 kHz、発生電圧 0-10 kV の高周波電源に接続し、被覆電極は接地とした。印加電圧と金属電極に流れる電流の波形を図 4.3.2 に示す。電極は 2 本の金属棒の静電容量が支配的な容量性の負荷であり、電流波形は電圧波形の微分した波形に近い波形となっている。放電で消費されるパワーが抵抗成分となって、わずかな位相差をもたらしている。放電で消費されるパワー P_{in} は、電圧波形 V_{rf} と電流波形 I_{rf} の積をとって電力波形を求め、それを積分して計算した。繰返し周波数 f を用いて、放電入力 P_{in} は、以下のように計算した。 T は、1 周期での積分を表す。

$$P_{in} = f \int_T V_{rf} \times I_{rf} dt \quad (4.1)$$

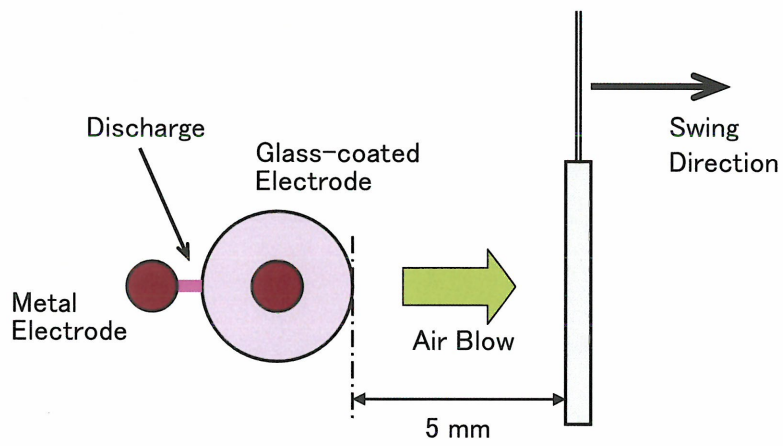
図 4.3.1(b) は、放電電極と放電誘起風も推力を測定するために準備した振り子の位置関係を示す断面図である。40 × 20 mm のターゲット板を被覆電極の前方 5 mm の位置に置いた。振り子の重さは 9.8 mN、振り子の支点からターゲット板の中央までの長さは 125 mm である。放電誘起風に押されて、ターゲット板はほぼ水平に移動するが、移動距離 x と腕の長さ L_p から、振り子の触れ角 θ を求める。振れ角 θ と振り子の重さ w から、推力 F を算出した。

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{x}{L}\right) \quad (4.2)$$

$$F = w \times \tan \theta \quad (4.3)$$



(a) Perspective view



(b) Sectional view

図 4.3.1: 実験装置の概要
 (a) 概略見取り図, (b) 断面図

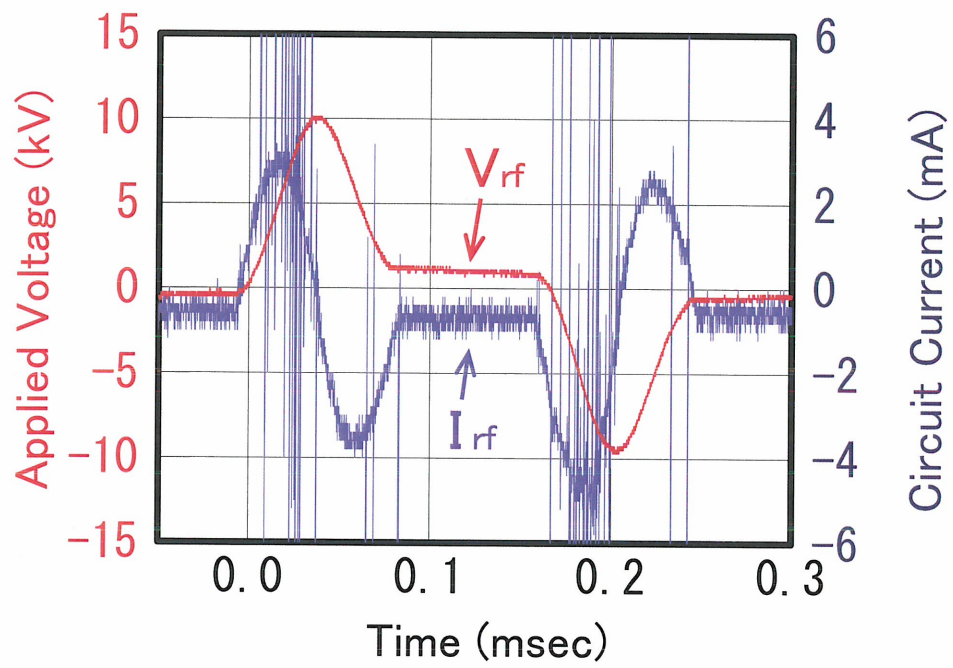


図 4.3.2: 金属電極への印加電圧と電極に流れる電流の波形

4.4 実験結果と考察

図 4.4.1 は、放電誘起風の発生の様子を説明する写真である。

放電電極の側面を見込む位置にカメラを設置した (図 4.3.1(a))。電極の上側と下側に火のついた線香の先端を近づけ、放電誘起風に乗って流れる煙の様子を撮影した。高周波電源の繰返し周波数は 3 kHz、印加した電圧はピーク値で 10 kV である。

金属電極と被覆電極間の幅 0.5 mm の空間に誘電体バリア放電が点く。この様子は、白く光って見える被覆電極の左側中央部に見える輝点として、図 4.4.1 の写真に写っている。

図 4.4.1(a) は、線香を電極の下側に置いた場合である。煙は、電極に向かって立ち上がり、電極の近くで、放電を示す輝点に向かって吸い寄せられる。その後、被覆電極の表面に沿って流れ、右のほうに噴出される。

図 4.4.1(b) は、線香を電極の上側に置いた場合である。煙は、被覆電極に向かって引き込まれ、被覆電極の表面に沿って流れ、右のほうに噴出される。図 4.4.1(a) では明確に見えないが、上側に線香を置いた図 4.4.1(b) では、周辺から被覆電極に向かう流れが形成され、被覆電極の近傍に空気が集まってくる様子がより明確にわかる。集まった空気は、被覆電極の表面を這って右側に向かう。

以上のことから、放電空間を挟んで金属電極から被覆電極に向かう強い流れが誘起されていると考えられる。この流れは、電極の表面に張り付いた流れであり、電極の表面の形状に依存した流れが形成されることが考えられる。放電空間への空気の流入は、主に上下からであり、金属電極の裏面からの流入は小さい。上面と下面の流れは、放電部の丁度 180° 反対側で出会って、右側に噴出する流れとなる。

図 4.4.1(c) は、同じ形状の被覆電極を並べて、同じ電源条件で放電させた場合の写真である。電極が対称のとき、気流は発生しない。

図 4.4.2 は、推力の測定結果を示したものである。

繰返し周波数と印加電圧を変えて、推力の変化を測定した。推力は、印加電圧や繰返し周波数が高くなると大きくなる。放電入力に対してプロットすると、一本の曲線にまとまる。推力は、放電入力が 7 W までは直線的に増加するが、それ以上では飽和の傾向を示す。

放電入力と同じとき、繰返し周波数が低い場合は印加電圧が高くなり、繰返し周波数が高い場合は印加電圧は低い。単位時間あたりで見ると、気流誘起の源となる荷電粒子数は、繰返し周波数が高いほど多い。一方、1 個の荷電粒子が電界から受け取るエネルギーは、繰返し周波数が低く、印加電圧が高いほど大きい。今回実験した繰返し周波数と印加電圧の範囲では、両者の増減が打ち消しあうこと

になり，主として放電入力によって推力が決定されたと考えられる。

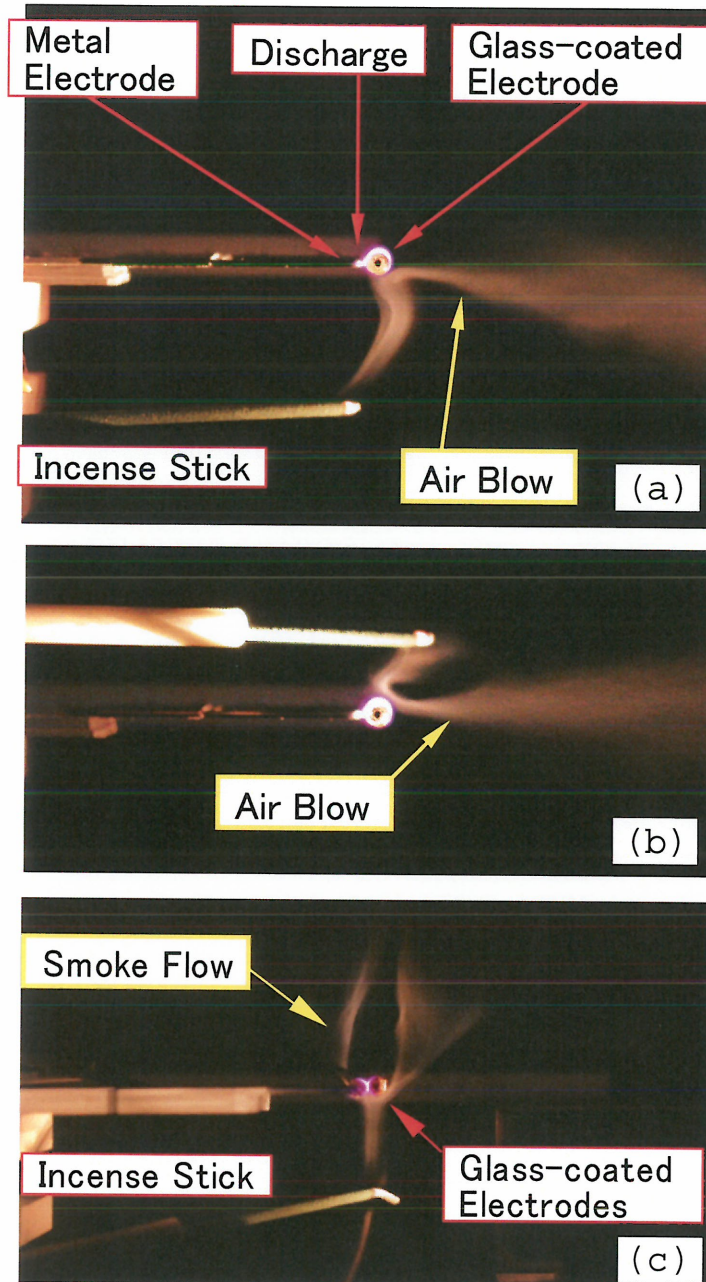


図 4.4.1: 放電誘起風の写真

- (a) 煙の発生源が電極の下側にある場合
- (b) 煙の発生源が電極の上側にある場合
- (c) 2本の電極が同じ石英被覆電極である場合

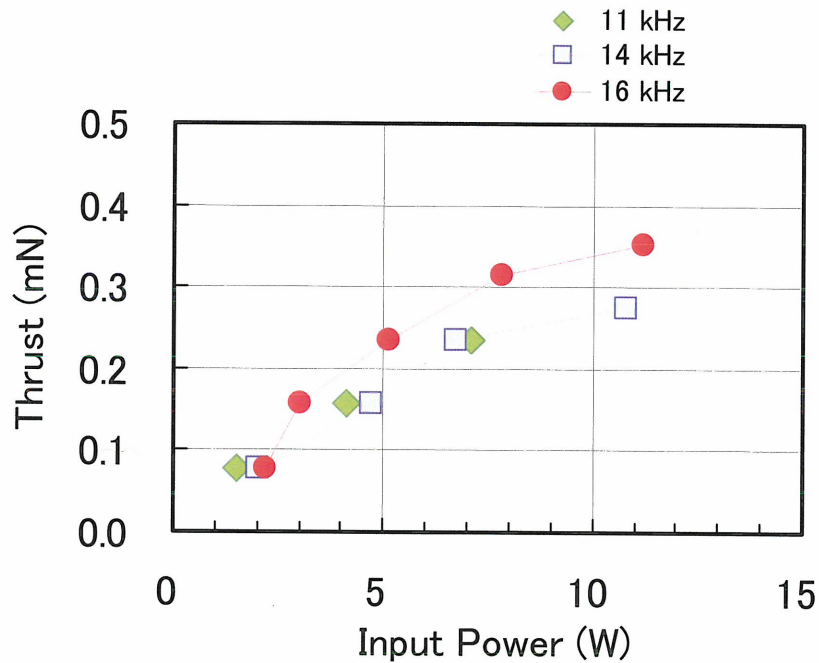


図 4.4.2: 放電誘起風の推力の放電入力, 周波数依存

実験結果より, 放電誘起風の発生に電極の対称性が関わっていることが判明した. そこで, 実験に用いた2種類の電極配置について放電空間の静電界を計算し, 電極の対称性の影響を調べた (図 4.4.3).

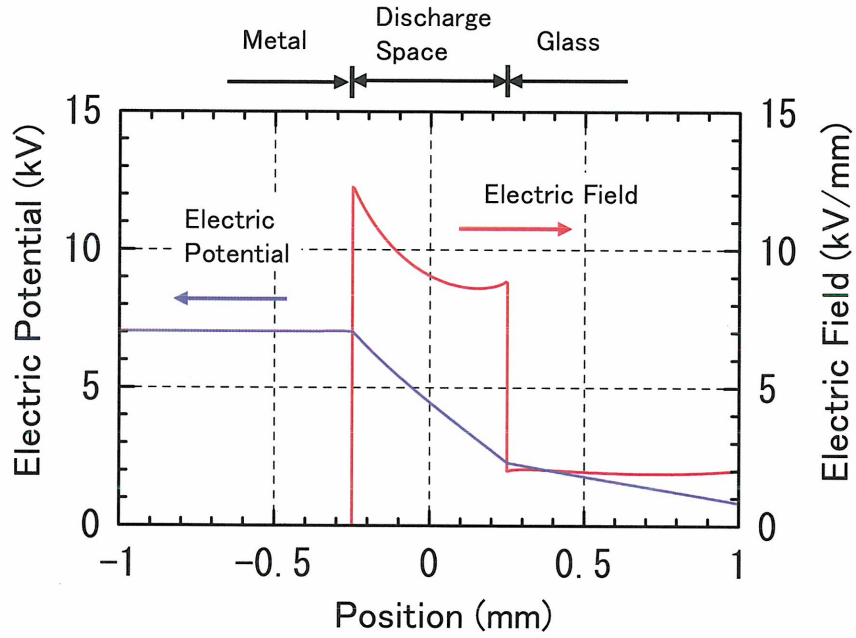
図 4.3.1(b) に示した2次元面に, 実際の寸法で各要素を配置した. 放電空間 (電極表面の間) の電位差が 5kV になるように設定し, 電位分布と電界強度分布を計算した.

金属電極と被覆電極を平行に置いた場合 (図 4.4.1(a)) の結果が図 4.4.3(a) であり, 被覆電極を2本おいた場合 (図 4.4.1(c)) が図 4.4.3(b) である.

電極が非対称の場合は, 半径の小さい電極の表面の電界強度が大きく, 太い電極に向かって, 電界強度は減少する (図 4.4.3(a)). 非対称電極では, 細い電極の近傍で, 電離が強く起こり, 荷電粒子密度が高くなると予想される. 金属電極が正極性の時は電子は電極に逃げてイオンが残留し, 負極性の時は電子が多く残留する. この荷電粒子が, 被覆電極に向かって加速されるうちに, 空気分子に衝突して運動量を与え, 気流が発生すると考えられる.

電極が対称の場合は, 空間の電界強度は, ほぼ一様である (図 4.4.3(b)). 荷電粒子発生 of 偏りがなく, 無風の理由と考えられる.

(a) Asymmetric Configuration



(b) Symmetric Configuration

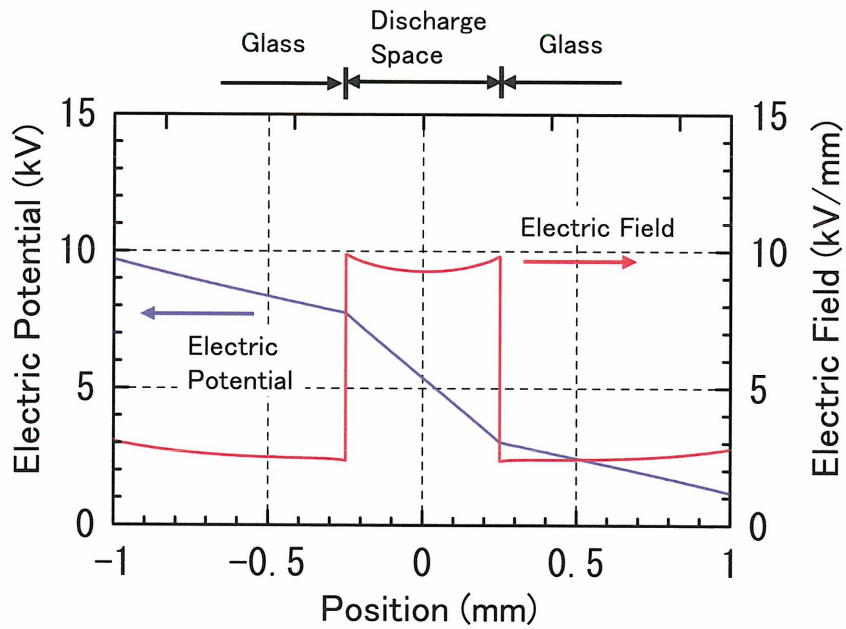


図 4.4.3: 放電空間の電界強度と電位の分布

(a) 非対称金属構成 (金属棒と被覆電極)

(b) 対称電極構成

4.5 第4章のまとめ

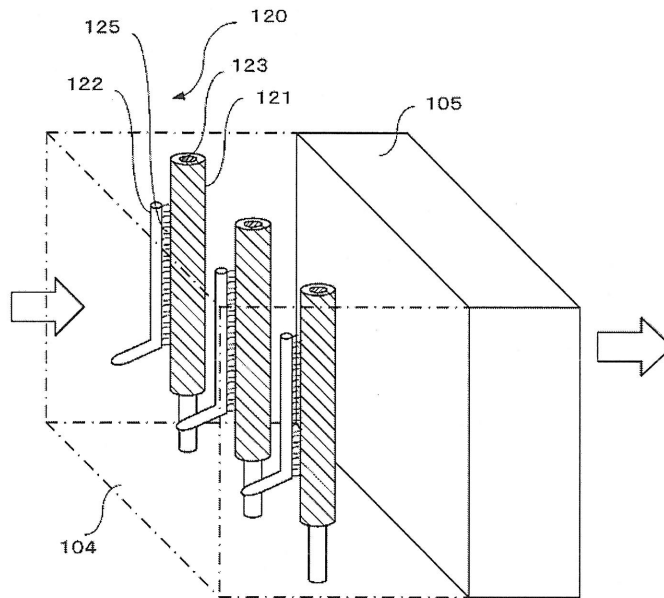
高周波誘電体バリア放電による気流誘起のポイントは、非対称の電極を配置して誘電体バリア放電を点けることにある。局所的に大きな電界を作る小さい電極から対向する電極に向かって、気流が発生する。Dr. Rothらの提唱した平面電極構成はそのように作られており、本章で述べた2本の棒状電極構成もこの条件を満たす。

今回試作した非対称平行棒電極では、単位長さあたり 3.3 W/cm の放電入力で、電極から 15 mm の位置で 0.3 m/s の気流発生があり、 5 mm の位置の推力は 0.3 mN だった。推力は、放電入力とともに増加するが、大入力では飽和の傾向が見られる。噴出の方向は、2本の電極の中心軸を通る平面上になる。

非対称平行棒電極によって、空間に噴出する気流を作ることができる。この電極対を何組か平面上に並べ、管内に取り付けられれば、機械式ファンを使わずに管内に流れを誘起できる。気流誘起に使う誘電体バリア放電によっては、オゾンが生成される。従って、第3章で述べた放電とオゾン分解触媒を組み合わせた複合リアクタへの適用が考えられる。

図4.5.1は、非対称平行棒電極を組み込んだ空気清浄器向け放電触媒複合リアクタの概略構成図である（文献[4.16]より引用）。有害物質の直接分解とオゾン生成を担う放電部に非対称平行棒電極を使用する（図4.5.1中、104：放電気流誘起部）。後段にオゾン分解触媒を置く（図4.5.1中、105：浄化处理部）。図中矢印は、空気の流れを示す。図4.5.1中、122（第1の電極）が金属電極であり、被覆電極は、123（第2の電極）と121（絶縁体）で構成される。125は、放電を示す。放電気流誘起部（104）と触媒処理部（105）を内包する筐体と高周波電源は、省略してある。

金属電極（122）と被覆電極（121と123）間で発生する誘電体バリア放電によって触媒処理部に向かう気流が誘起され、これが部屋の空気を取り込んで有害物質や臭気物質を除去する浄化気流を形成する。放電で生成されるオゾンとオゾン分解触媒が協調する浄化作用は、すでに述べたとおりである。有限の空間（居室や事務室や作業部屋など）の清浄化には、低風量の循環型の処理装置で十分なので、本技術を使って、ファンを使わない運転効率の良い浄化装置が提供できる。



い

図 4.5.1: 空気清浄器への適用例 (文献 [4.16] より引用)
 104: 放電気流誘起部, 105: 浄化処理部,
 120: ガス浄化装置, 121: 絶縁体, 122: 第1の電極,
 123: 第2の電極, 125: 放電

参考文献

- [4.1] L.B. Loeb, “Electrical coronas : Their basic physical mechanisms,” University of California Press, Berkley, (1965).
- [4.2] 足立宜良, 川崎元之, “コロナ放電電解中のイオン風,” 静電気学会誌, vol.2, no.3, pp.158-168(1978)
- [4.3] 静電気学会編, “静電気ハンドブック,” オーム社 (1998)
- [4.4] R. Roth, D.M. Sherman, and S.P. Wilkinson, “Boudary layer flow control with a one atmosphere uniform glow discharge surface plasma,” AIAA Paper, 98-0328(1998)
- [4.5] C.L. Enloe, T.E. McLaughlin, R.D. VanDyken, K.D. Kachner, E.J. Jumper, T.C. Corke, M. Post, and O. Haddad, “Mechanisms and responses of a single dielectric barrier plasma actuator: Geometric effects,” AIAA Journal, vol.42, no.3, pp.595-604(2004).
- [4.6] T.C. Corke and M.L. Post, “Overview of plasma flow control: concepts, optimization, and applications,” AIAA Paper, 2005-0563(2005)
- [4.7] E. Moreau, “Airflow control by non-thermal plasma actuators,” J. Phys. D, vol.40, pp.605-636(2007)
- [4.8] 田中 元史, 林 和夫, 大友 文雄, 松田 寿, 野田 悦夫, 安井 祐之, 志村 尚彦, 新関 良樹, 野田 伸一, “バリア放電による翼面流れの剥離抑制効果,” 電気学会論文誌 A, vol.128, no.4, pp.235-241(2008)
- [4.9] 松田 寿, 大友 文雄, 田中 元史, 林 和夫, 野田 伸一, 水野 末良, 内田 竜朗, 青木 一義, 新関 良樹, 野田 悦夫, “非平衡プラズマによる気流制御(パルス変調制御の効果),” 日本機械学会論文集 B, vol.74, no.744, pp.1667-1672(2008)
- [4.10] 藤井 孝藏, 松野 隆, “DBD プラズマアクチュエータ -バリア放電を利用した新しい流体制御技術,” 日本機械学会流体工学部門ニュースレター「流れ」12月号 (2007)
- [4.11] 深瀬 康二, 山田 俊輔, 石川 仁, “プラズマアクチュエータの基礎と研究動向,” ながれ 29, pp.243 - 250(2010)
- [4.12] S. Koike, K. Mitsuo, H. Kato, H. Ura, S. Watanabe and M. Tanaka, “PIV around a NACA0012 airfoil with a plasma actuator for noise reduction,” AIAA Paper, 2010-1412(2010)
- [4.13] A. Santhanakrishnan and J.D. Jacob, “Flow control with plasma synthetic jet actuators,” J. Phys. D: Appl. Phys., vol.40, pp.637-651(2007)
- [4.14] 小河原 加久治, 中谷 直樹, 中 久哉, “プラズマシンセティックジェットアク

チュエータによる翼周りの流れ制御,” 日本機械学会論文集 B, vol.71, no. 709, pp.2287-2294(2005)

- [4.15] K.Hayashi, M.Tanaka, H.Yasui and K.Hashimoto, “Airflow produced by dielectric barrier discharge between asymmetric parallel rod electrodes,” Rev. Sci. Instrum., vol.78, no.9, 096103 1-3(2007)
- [4.16] 株式会社東芝, 林 和夫, 田中 元文, 安井 祐之, “ガス浄化装置,” 特開 2008-289801, 2008-12-04.

第5章 まとめ

「中・高気圧放電応用機器の性能向上に関する開発研究」と題して、筆者が携わった中気圧から高気圧放電を応用した機器の研究開発について述べた。数 kPa で動作する銅蒸気レーザ，大気圧放電を利用する VOC 処理装置と気流誘起装置である。

銅蒸気レーザは，ネオン・ベース (3.33 kPa) のパルス・グロー放電を用いて銅原子を電子衝突励起して緑光 (510.6 nm) と黄色光 (578.2 nm) を取り出すレーザである。原子法レーザ・ウラン濃縮システムへの組み込みを目的とした開発が行われ，放電体積の大型化による出力向上を目指した。本論文で述べたのは，「大口徑化開発」にかかわる技術開発のうち筆者が担当した部分である。レーザ媒質としての放電は，1 対の円筒電極間にパルス高電圧を印加して生成する。口径が 80 mm になると，高入力動作，高温動作（高銅蒸気密度動作）のとき，中心部のレーザ出力が低下するという問題点が明らかとなってきた。口径が大きくなるにつれて中心部のガス温度が高くなり，準安定準位であるレーザ遷移の下準位の密度が高くなるのが原因と予想された。銅蒸気密度が高い場合も，下準位の密度が高くなる。そこで，ネオンに水素を添加して放電の熱伝導率を大きくして，中心部の冷却を試みた。ネオン（圧力，3.33 kPa）への水素の添加割合が 1.1～1.5% のとき，もっとも大きな改善が見られた。レーザ吸収法による高密度の銅蒸気密度測定法を新たに開発して銅蒸気密度を測定し，そこからガス温度分布を算出し，中心部のガス温度が低下したことを確認した。同じく，レーザ吸収法による下準位密度の空間分布測定を実施し，水素を添加して，中心部の下準位密度が低下することを確認した。また，0次元シミュレーション・コードを開発し，水素添加時の下準位の緩和について調べた。水素添加によって下準位密度の減少が速くなるが，これは，水素分子の回転と振動準位の励起に電子のエネルギーが食われ，電子温度の低下が速くなることに起因するということが分かった。ネオン-水素混合ガスによる発振特性の改善技術は，その後の(株)東芝の大出力化開発に貢献し，出力 500 W の銅蒸気レーザの製品化に至った。

常温から 200°C までの比較的低温領域で VOC を処理する時，放電の適用が有望である。放電空間で生成される励起酸素原子を利用するとともに，オゾンを利用すると，効率的なシステムが構築できる。オゾンと VOC 分子間の反応断面積は小さいので，両者が反応するための十分な時間が稼げる場を提供しなければなら

ない。そこで、オゾン分解触媒を放電部の下流に置き、反応の場として触媒表面を提供し、且つ、触媒によってオゾンが分解して生成される励起酸素原子をVOCの酸化分解処理に用いる複合リアクタを試作して性能を評価した。トルエンをおよそ100 ppm含む模擬ガスを流量2.5 SLMで流し、72 J/Lという低電力で処理した。常温では70%の処理率が得られたが、温度上昇に伴って処理率が低下する傾向が見られた。そこで、100°C以上で、酸化分解作用を持つ低温動作酸化触媒を加えて、100~200 °Cでの処理性能向上を図った。その結果、常温から200°Cの比較的低温領域で、およそ100 ppmのトルエンに対して、70%以上の処理率を有するリアクタとなった。特に、常温では90%、200°Cでは95%の処理率が得られた。

2本の棒状電極のうち一方の電極をガラス等の絶縁材で覆い、平行にほとんど隙間がないように並べる。2本の電極に高周波を印加し誘電体バリア放電を点ける。すると棒の表面から、放電空間に向かうシート状の気流が発生することを発見した。単位長さあたり3.3 W/cmの放電入力で、電極から15 mmの位置で0.3 m/sの気流発生があり、5 mmの位置の推力は0.3 mNだった。推力は、放電入力とともに増加するが、大入力では飽和の傾向が見られる。噴出の方向は、2本の電極中心軸を通る直線上となる。これまで、薄い絶縁性の平板の両面に位置をずらして貼り付けたりボン状の電極間の誘電体バリア放電によって平板に沿う気流を誘起して剥離を抑制する研究があった。本論文で述べた非対称平行棒電極からは、空間に噴出す気流を作ることができる。例えば、この電極対を何組か平面上に並べて、ボリュームのある流れを誘起することが可能である。誘電体バリア放電は、直流コロナ放電に比べ、安定で外乱に強い放電である。機械式ファンが使えない微小空間や応答性が求められる分野への展開が期待できる。

放電はエネルギー変換器であり、投入した電気エネルギーをより高付加価値のエネルギーに変換する。それがレーザーでありオゾンであり風であった。開発研究の目的は、高効率化、利用効率の向上、新しい発想の変換方法の開発だった。

良い成果を得る秘訣は、性能を現状レベルにとどめている阻害要因や性能向上に寄与しそうな仕組みをうまく絞り込むことと、改善の取り組みを計る物差し（計測手段）をそろえることだ。本論文にまとめた研究は、十分ではなかったかもしれないが、それらがかみ合って成果に至ったものだとすることを記したい。

謝辞

本研究を遂行し、学位論文としてまとめるにあたって、実に多くの方にお世話になりました。この場を借りて、感謝の意を述べさせて頂きたいと思います。

まず、名古屋大学院工学研究科教授 堀勝博士には、本論文をまとめるにあたり、親切なご指導、有り難いご助言を賜るとともに、学位審査の主査を務めて頂きました。心から感謝申し上げます。同じく、副査を務めて頂きました名古屋大学大学院工学研究科教授 関根誠博士、同教授 豊田浩孝博士、同教授 大野哲靖博士、豊橋技術科学大学環境生命工学系教授 水野彰博士に深く感謝致します。

本研究は、著者が株式会社東芝在籍中に取り組んだものです。銅蒸気レーザに関する研究は、研究開発センターで、VOC処理装置と放電誘起風に関する研究は、電力・社会システム技術開発センターにて実施しました。これらの研究に携わる機会を与えて頂いたことを深く感謝致します。

銅蒸気レーザに関する研究遂行当時、エネルギー機器研究所長を務められていた堀上徹博士、研究開発センター技監を勤められていた大和晴海氏、VOC処理装置と放電誘起風に関する研究遂行当時自動車システム開発部長を務められていた佐藤和雄氏をはじめ、グループ長、諸先輩方からは、貴重なご指導、ご助言、励ましを頂きました。研究遂行にあたって、同僚の皆さんからは、実験のサポートや実験結果に関するディスカッションに惜しみないご協力を頂きました。皆様に、深く感謝致します。

電力・社会システム技術開発センター電気計装システム開発部 向井成彦部長と同部加速器超伝導応用技術担当 田崎賢司グループ長、東芝原子力エンジニアリング株式会社技術開発部 川島正俊部長には、本論文の執筆、発行にかかわる諸手続きについてお世話になりました。ここに謝意を表します。

また、筆者の東芝入社以来、さまざまな面でご指導を頂き、更に、本論文の執筆においても多大な励ましとご助言を頂きました東芝OBである日本工業大学名誉教授森宮脩博士、鈴木節雄氏、橋本清博士に、深甚の謝意を表します。

本研究の遂行にあたっては、株式会社東芝以外の皆さんにも、多くの援助を頂きました。銅蒸気レーザの開発においては、金属蒸気レーザの権威であり、当時、他に先駆けてレーザによるプラズマ計測の研究に着手されていた名古屋大学名誉教授後藤俊夫博士（現 中部大学副学長）と名古屋大学名誉教授河野廣明博士から、有益なご助言、ご指導を頂きました。河野先生には、本論文の執筆においても、多大な助言を頂きました。VOC処理装置の開発においては、独立行政法人産業技術総合研究所の二タ村森博士と共同研究を行う幸運に恵まれ、実験の実施や

結果のディスカッションに貴重なご意見を頂くとともに、論文投稿に際しても多くのご助言を頂きました。筆者が博士課程前期課程修了までお世話になった名古屋大学名誉教授奥田孝美博士（故人）と高村秀一博士（現 愛知工業大学教授）には、プラズマの深遠な世界を垣間見る機会を与えて頂きました。卒業後、研究室を訪問した折も、歓迎して頂き、その都度、貴重なご指導を賜りました。皆様に、深く感謝致します。

最後に、家族の励ましくなくして、本論文の完成はなかったことを記します。3人の息子 智昭， 要， 直宏， そして， 妻の文に， 心からの謝意を表します。英文学専攻の智昭には， 英語論文執筆の際， 有益な助言をもらいました。

研究業績

主著論文

1. K. Hayashi, E. Noda, Y. Iseki, I. Watanabe, S. Suzuki, and O. Morimiya, "Copper density measurement of a large-bore CVL," SPIE Proceedings vol.1628, pp.44-51(1992)
2. K. Hayashi, Y. Iseki, S. Suzuki, I. Watanabe, E. Noda, and O. Morimiya, "Improvement in the output characteristics of a large-bore copper vapor laser by hydrogen," Jpn. Appl. Phys., vol.31, Pt.2, no.12A, pp.L1689-L1691(1992)
3. K. Hayashi, M. Tanaka, H. Yasui, and K. Hashimoto, "Airflow produced by dielectric barrier discharge between asymmetric parallel rod electrodes," Rev. Sci. Instrum., vol.78, no.9, pp.096103 1-3(2007)
4. K. Hayashi, H. Yasui, M. Tanaka, S. Futamura, S. Kurita, and K. Aoyagi, "Temperature dependence of toluene decomposition behavior in the discharge-catalyst hybrid reactor," IEEE Trans. Ind. Applicat., vol.45, no.5, pp.1553-1558(2009)
5. 林 和夫, 安井 祐之, 田中 元史, "放電・触媒複合リアクタにおける触媒二重化による温度特性改善," 静電気学会誌, vol.35, no.1, pp.25-30(2011)

共著論文

1. Y. Iseki, K. Hayashi, I. Watanabe, E. Noda, and S. Suzuki, "Characteristics of a large-bore copper vapor laser with gas-cooling plates," Jpn. J. Appl. Phys., vol.33, pp.L860-L862(1994)
2. 高橋 真治, 新井 一由, 森宮 脩, 林 和夫, 野田 悦夫, "レーザ吸収法による磁界安定化大電流真空アークの銅蒸気密度の測定," 電学論A, Vol.124, No.11, pp.945-953(2004)

3. S. Takahashi, K. Arai, O. Morimiya, K. Hayashi, and E. Noda, "Laser measurement of copper vapor density after a high-current vacuum arc discharge in an axial magnetic field," IEEE Transactions on Plasma Science, vol.33, no.5, pp.1519-1526(2005)
4. 田中 元史, 林 和夫, 大友 文雄, 松田 寿, 野田 悦夫, 安井 祐之, 志村 尚彦, 新関 良樹, 野田 伸一, "バリア放電による翼面流れの剥離抑制効果," 電学論 A, vol.128, no.4, pp.235-241(2008)
5. 松田 寿, 大友 文雄, 田中 元史, 林 和夫, 野田 伸一, 水野 末良, 内田 竜朗, 青木 一義, 新関 良樹, 野田 悦夫, "非平衡プラズマによる気流制御 (パルス変調制御の効果)," 日本機械学会論文集 B, vol.74, no.744, pp.1667-1672(2008)

国際会議

1. K. Hayashi, Y. Iseki, I. Watanabe, T. Ogawa, E. Noda, and S. Suzuki, "Temporal behavior of lower level densities in afterglow plasma of copper vapor laser," Proc. 11th Int. Conf. Gas Discharges and Their Applications, Tokyo, II-332(1995)
2. Y. Iseki, I. Watanabe, E. Noda, K. Hayashi, and S. Suzuki, "Output characteristics and improvement in beam-profile of large-bore copper vapor laser," Proc. SPIE 2380, pp.172-180(1995)
3. K. Hayashi, H. Yasui, M. Tanaka, S. Futamura, S. Kurita, and K. Aoyagi, "Temperature dependence of toluene decomposition behavior in the discharge-catalyst hybrid reactor," Industry Applications Conference, 2007. 42nd IAS Annual Meeting. Conference Record of the 2007 IEEE, 23-27 Sept. 2007, pp.1474-1478