酸素ガス中、コロナ放電による電子付着係数の変化

正員 梶田省吾 (豊田高専)

正員 後田澄夫 (豊田高専)

正員 近藤芳孝 (豊田高専)

1. まえがき

よく知られているように、大気中で負性コロナ放電を行うと、オゾン (O_3)、窒素酸化物 (NO_x) などが生成される。著者らは、これらのガスを一まとめにして、放電生成ガスとして取扱い、放電生成ガスが高電圧機器あるいは放電応用機器 (電子リコピー、電気集じん器など) の放電特性に与える影響を報告した⁽¹⁾。その原因として、空気中に放電生成ガスが含まれると、 E/N の低い領域で、空気電子付着係数は増加することを明らかにした⁽²⁾。更に、純粋酸素ガス中で負性コロナ放電を行うとオゾンのみが生成され、電子付着係数に与えるオゾンのみ影響を調べることができ。

ところで、酸素ガス中での一種の放電生成ガスであるオゾンは、自然界に存在する酸化剤のなかではフッ素に次ぐ強い酸化力をもち、しかも、最終的には分解して酸素に戻るため、過剰に使用しても二次汚染の心配がないという特長がある。そのため、オゾンの利用分野は広く、積極的に利用されている。

最近では、生活環境の快適化・衛生化の向上を目指し、例えば乗用車内、室内の空気浄化、家庭用の飲料水、生活排水の浄化、冷凍車内、家庭用冷蔵庫内の脱臭、野菜、魚類の鮮度の保持などにも低濃度のオゾンが利用され始め、各用途に適したいろいろの方式の小形オゾナイザの開発研究が積極的に行われている。これまでに、特にオゾンを効率良く生成することを目的として研究が行われており、多くの研究報告がある⁽³⁾。著者らも、小形、低価格オゾナイザの実験研究

を行っているが、並行してオゾナイザのエネルギー効率向上の可能性を検討するために、ボルツマン方程式を用いて、酸素ガス中におけるオゾン生成のエネルギー効率および酸素ガスの各種スウォームパラメータを計算し報告した⁽⁴⁾。

本論文では、純粋酸素中で負性コロナ放電を行い、放電生成ガスの一つであるオゾンの電子付着係数に与える影響を調べるため、電子付着係数とオゾン濃度の関係を低 E/N 領域 ($1.5 \sim 30$ Td) で測定した。この測定結果は、酸素原料オゾナイザのシミュレーション計算に必要な基礎データとして寄与できると考えている。次に、オゾンの解離付着断面積の実験データを使って、ボルツマン方程式解析 (B. eq 解析) により電子付着係数を求め、実験結果との比較によって、酸素、オゾン混合ガス中の電子付着のメカニズムを推測し、オゾンの解離付着断面積を推定した。

2. 実験装置および実験方法

<2・1> 電子付着係数の測定⁽²⁾ 電子付着係数をパルス法で測定した。電子付着係数測定装置の概略を図1に示す。ドリフトチューブは、ステンレス鋼製で外径 110 mm ϕ 、長さ 145 mm、内容積 1.3 l である。5 個 (H から L) の外径 90 mm ϕ 、内径 60 mm ϕ 、厚さ 10 mm、ステンレス鋼製ガード電極は光電子陰極、 K からコレクタ、 C (外径 50 mm ϕ 、厚さ 2 mm) までのドリフト空間を抵抗分割によって均一電界に保つ。ドリフト空間の距離は 7.13 cm である。グリッド G はモリブデン製の網であり、コレクタ C の前面 3.25 mm のところにあり、5 番目のガード電極、 L と等電位となっている。また、グリッド G はドリフト空間を運動する荷電粒子によって生じる誘導電流から、コレクタ C を遮へいしている。光電子陰極、 K の表面には金が蒸着 (厚さ約 100 Å) されており、ガード電極、 H と等電位となっている。高輝度 Xe ランプ (浜松ホトニクス; L-2187) のパルス点灯照射

The Change of the Electron Attachment Coefficient Caused by Corona Discharge in Oxygen. By Shogo Kajita, Member, Sumio Ushiroda, Member & Yoshitaka Kondo, Member (Department of Electrical Engineering, Toyota College of Technology).

梶田省吾: 正員, 豊田工業高等専門学校電気工学科

後田澄夫: 正員, 豊田工業高等専門学校電気工学科

近藤芳孝: 正員, 豊田工業高等専門学校電気工学科

図 1 実験装置の概要図

Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

によって、 K から光電子をパルス状（パルス半値幅 $2 \mu\text{s}$ ）に放出する。

排気系はターボ分子ポンプ（バルザー；TPH170）を用い、その真空到達度は 5×10^{-5} Torr (6.65×10^{-4} PA) である。圧力測定はダイヤフラム式圧力計（MKS パラトロン：220 BHS）を用いた。

ドリフトチューブ内に酸素ガスを所定の圧力だけ充てんする。そして、高輝度 Xe ランプをパルス点灯し、光電子陰極、 K より光電子をパルス状に放出する。パルス状に放出された電子は、コレクタ C 方向に移動しながら気体分子と付着して、一部は負イオンの状態で残りは電子のままコレクタ C に向かって動く。この電子と負イオンがコレクタ C の前面 3.25 mm の位置にあるグリッドを通過して、コレクタとの間を運動するとコレクタに誘導電流が流れる。この誘導電流を抵抗 R の電位降下として検出し、Digital Storage Oscilloscope（岩通製 ss-5802）で記録する。コレクタ電流は負イオンと電子成分によりパルス状になるが、電子のドリフト速度が負イオンのそれよりはるかに大きいので、負イオンと電子成分は時間的に分離して観測できる。図 2(a) は真空中においてコレクタから検出された電子信号波形を示す。酸素ガスが入っていても検出される電子信号の波形そのものは真空中と変わらない。(b) 図は酸素ガスが入っている場合に検出された波形である。最初のピークは付着しなかった電子によるものである。この図は、このピーク値を有する(a)図と相似な電子信号成分と、残りのイオン信号成分との合成によってでき上っている。真空中の電子信号波形[(a)図]および酸素ガスが入っているときの信号波形[(b)図]はマイクロプロセッサ（データ処理系）に取込まれており、その各々に対応する電子成分の総電気量 Q_e 、およびイオン成分の総電気量

(a) 真空中

 (b) 酸素、 $P=13.6 \text{ Torr}$, $E/N=6.1 \text{ Td}$

図 2 コレクタ電流波形の一例

Fig. 2. Typical collector current signal.

Q_{ie} はマイクロプロセッサで算出される。電子付着係数 η は次式（Chanin⁽⁵⁾の手法と呼ぶ）によって算出することができる。

$$\eta = \ln(Q_{ie}/Q_e)/L$$

ここで、 L ：ドリフト空間の長さ

オゾン は図 1 に示す放電生成ガス生成チャンバ（容積 6.6 l ，ステンレス鋼製，直径 140 mm ，長さ 500 mm ，円筒形）にて負性コロナ放電によって生成した。このチャンバ中央には 3 本の針-平板電極（ギャ

ップの長さ 10 mm, 曲率半径 0.6 mm) がある。この容器に酸素 (純度 99.9%, 露点 -60°C , 水分量 10.7 ppm) を 760 Torr 充てんし, 電極に負の直流高電圧を加えて負性コロナを発生させる。コロナ電流は 0.12 mA と設置した。オゾン濃度の測定には波長 2,537 Å の光を利用し, 紫外光の吸収によって求めた⁽⁶⁾。図 1 に示すように放電生成ガス生成チャンバとドリフトチューブの間に紫外線吸収法によるオゾン濃度計 (紫外線吸収セル; 長さ=10 cm, 直径=1 cm) を 1/4 インチのステンレス製パイプを介して設置した。

〈2・2〉 オゾンの不安定性について オゾン分解の半減期は乾燥空気中で 12 時間以上と報告されている⁽⁹⁾。著者らの測定は低気圧中で実施されるので, 大気中と比べると分解は少なく, 半減期はこの値より長くなると予想される。更に, オゾンの分解を考慮して, 実験装置はすべてステンレス鋼製とし, 絶縁材料としてテフロンを用いた。

3. オゾンを含む酸素ガスの電子付着係数の実験結果

図 3(a) は酸素ガス $P=13.6$ Torr, $E/N=7.6$ Td,

(a) 酸素, $P=13.6$ Torr, $E/N=7.6$ Td

(b) オゾンを含む酸素, $P=13.6$ Torr, $E/N=7.6$ Td, オゾン濃度: 1250 ppm

図 3 コレクタ電流波形の一例

Fig. 3. Typical collector current signal.

(a) $P=6.9$ Torr

(b) $P=13.6$ Torr

(c) $P=27.6$ Torr

図 4 オゾンを含む酸素の電子付着係数 η/N の測定結果

Fig. 4. Values of attachment coefficient, η/N in oxygen containing ozone.

(b)図は酸素中にオゾンが含まれた場合、オゾン濃度 1,250 ppm, $P=13.6$ Torr, $E/N=7.6$ Td におけるコレクタ電流波形の一例を示す。同図から明らかなように、オゾンが酸素ガス中に含まれると、付着しない電子による最初のピークは減少し、それに続く電子が付着して生じた負イオン部分が増加していることがわかる。この結果、オゾンが酸素ガス中に含まれると電子付着が増加することを示している。

図4は $P=6.9, 13.6, 27.6$ Torr におけるオゾンを含む酸素ガスの電子付着係数 η/N のオゾン濃度をパラメータとしたときの E/N に対する測定結果を示している。酸素ガスと比較すると、いずれの圧力においても、 E/N が約 10 Td 以下でオゾン濃度が増すにつれて電子付着係数 η/N は増加している。しかし、その増加は圧力が 6.9, 13.6, 27.6 Torr と増すにつれて小さくなっている。一方、 E/N が約 10 Td 以上では、いずれの圧力、オゾン濃度においても、電子付着係数 η/N は酸素の値と一致している。この実験結果から E/N が約 10 Td 以下では、電子付着係数 η はオゾンの影響により増加することが確認できた。

Curran⁽⁷⁾の質量分析手法による実験結果、あるいは Stelman ら⁽⁸⁾の実験結果は、電子エネルギーが 0.4 eV 以下で、オゾン分子への付着は解離付着過程（圧力に依存しない）によって生じ、その結果、 O_2 , O^- イオンを形成することを示している。従って、 E/N が約 10 Td 以下で、酸素の中にオゾンが含まれた場合の電子付着係数 η/N の増加のメカニズムはオゾン分子による解離付着であると考えられる。

図4では、圧力が高くなると圧力に依存する酸素分子の三体付着の効果がオゾンの解離付着の効果より大きくなり、酸素に対する電子付着係数 η/N の増加は小さくなる。また、 E/N が約 10 Td 以上で、酸素の値と一致するのは、オゾンの解離付着の効果より酸素の解離付着の効果が支配的となるためである。

図5は酸素中にオゾンが含まれた場合、オゾン濃度 630, 950, 1,250 ppm における電子付着係数 η/N の圧力依存性を示している。酸素ガスの場合、約 10 Td 以下の E/N 領域では、酸素分子の三体付着過程のために圧力依存性が観測される。酸素ガス中にオゾンが含まれると、(a)図に示すように、オゾン濃度 630 ppm では圧力依存性が観測されるが、(b)図オゾン濃度 950 ppm ではその圧力依存性は小さくなっている。更に、(c)図 1,250 ppm では圧力依存性は消滅する。この実験結果からも、酸素ガス中にオゾンが含まれた場合の電子付着係数 η/N の増加のメカニズムは圧力依存性のないオゾン分子による解離付着であると

図5 オゾンを含む酸素の電子付着係数 η/N の測定結果(圧力依存性)

Fig. 5. Characteristics of pressure dependence of attachment coefficient, η/N .

考えられる。

4. オゾンの解離付着断面積の推定

次に、ボルツマン方程式を用いてオゾンの解離付着断面積の推定を行った。ここでは電離と付着を考慮して、電子離脱を無視した Thomas 表示⁽¹⁰⁾のボルツマン方程式を用い、ルジャンドルの球関数で展開し、二項近似した。数値解析は十分大きなエネルギーのところで分布関数の値を初期値として与え、backward prolongation の手法を用いて数値計算を行った。

スウォームパラメータのうち、付着周波数、 R_a は分布関数を用いて次式で表される。

図 6 酸素の各衝突断面積
Fig. 6. Cross-sections in pure oxygen.

図 7 酸素ガスの電子付着係数 η/N の測定結果

Fig. 7. Values of attachment coefficient, η/N , in pure oxygen against E/N .

図 8 酸素ガスのボルツマン方程式解析による電子付着係数 η/N の計算結果

Fig. 8. Calculated values of attachment coefficient, η/N by solving the Boltzmann equation for 13.6 Torr, in pure oxygen.

表 1 オゾンの解離付着断面積

Table 1. Cross-section of dissociative attachment in ozone.

電子エネルギー (eV)	解離付着断面積 (cm ²)				
	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
0.08	0				
0.1	1.2×10^{-18}				
0.15	1.65				
0.2	2.1	→	→	→	→
0.25	3.0				
0.3	4.2	Stelman の実験値 ⁽⁸⁾			
0.4	7.0				
0.45	0	8.4×10^{-18}	8.4×10^{-18}	8.4×10^{-18}	8.4×10^{-18}
0.5	10.5	10.5	10.5	10.5	
0.55	12.5	12.5	12.5	12.5	
0.6	6.0	15.0	15.0	15.0	
0.7	6.0	18.2	19.0	20.0	
0.8	6.0	23.0	25.0	27.0	
0.9	6.0	26.0	30.0	34.0	
1.0	6.0	29.0	35.0	46.0	
1.2	0	30.0	40.0	60.0	
1.4	0	28.0	38.0	60.0	
1.5	0	24.5	25.0	53.0	
1.7	0	14.0	14.0	30.0	
1.8	0	7.0	7.0	23.0	
2.0	0	2.5	2.5	12.0	
2.1	0	0	0	7.0	
2.2	0	0	0	4.0	
2.4	0	0	0	2.0	
2.5	0	0	0	0	

$$R_a = (2/m)^{1/2} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} F_0 N Q_a(\epsilon) d\epsilon$$

ここで, $Q_a = Q_{a1} + Q_{a2} + Q_{a3}$, Q_{a1} : 酸素ガスの解離付着断面積, Q_{a2} : 酸素ガスの三体付着断面積, Q_{a3} : オゾンの解離付着断面積, ϵ : 電子エネルギー, N : 気体の分子数密度, m : 電子の質量, F_0 : 零次のエネルギー分布関数

酸素ガスの各種断面積は多くの研究者によって報告されている⁽¹¹⁾. 著者らは, Eliasson⁽¹²⁾によって編集された各種衝突断面積を使用した. 図6に使用した酸素ガスの各種衝突断面積を示す. 図中, Q_m : 運動量移行断面積, Q_v : 振動励起断面積, Q_{ion} : 電離断面積, Q_a : 付着断面積 (三体, 解離付着), Q_{disso} : 解離断面積, ほかに, Q_{ex} : 電子励起断面積をそれぞれ表している.

図9 オゾンの解離付着断面積

Fig. 9. Cross-section of dissociative attachment in ozone.

(a) 解離付着断面積(B)の結果

(c) 解離付着断面積(D)の結果

(b) 解離付着断面積(C)の結果

(d) 解離付着断面積(E)の結果

図10 ボルツマン方程式解析による電子付着係数 η/N の計算結果 ($P=13.6$ Torr)

Fig. 10. Calculated values of attachment coefficient, η/N by solving the Boltzmann equation for $P=13.6$ Torr, in oxygen containing ozone.

図 11 ボルツマン方程式解析による分布関数の計算結果

Fig. 11. Calculated values of distribution function by solving the Boltzmann equation.

図 7 は $P=6.9, 10.0, 13.6, 27.6$ Torr, $T=300$ K における酸素ガスの電子付着係数 η/N の E/N に対する実験結果を示す。図から明らかなように、三体付着と解離付着特性を明確に測定することができた。図 8 は、図 6 を用いて行った電子付着係数 η/N のボルツマン方程式解析結果を示す。同図には Chanin ら⁽⁵⁾の実験結果も併せて示している。それらと著者らのボルツマン方程式解析結果とはよく一致している。

解析にあたっては、酸素ガスの各種衝突断面積にオゾンの解離付着断面積のみを加え、電子付着係数 η/N を計算し実験結果と一致するように解離付着断面積を推定した。

推定には 5 個の解離付着断面積を試みた。それらを表 1 および図 9 に示す。電子エネルギー 0.4 eV まではいずれの場合も Stelman ら⁽⁸⁾の実験結果を用いた。Stelman らの実験では、電子エネルギー 0.4 eV 以上は求められていないが (A) では 0.4 eV 以上は 0 とした。図 10 は (B), (C), (D), (E) の各断面積に対する電子付着係数 η/N の $P=13.6$ Torr における計算結果を、実験したオゾン濃度に対応して実線にて示している。同図には実験結果も併せて示している。(A) の場合の計算結果はほとんど酸素ガスと変わらないので、図示していない。(b) 図において実験結果とボルツマン解析結果との一致は良い。

Curran⁽⁷⁾のビーム実験によれば、 O_2^- および O^- イオン成分による電流値は電子エネルギー 1.5~2 eV でピーク値を示している。このことから、表 1 中

(C) の断面積をオゾンの解離付着断面積と推定することができる。

図 11 に酸素ガスの電子エネルギー分布関数の計算結果を示す。酸素ガス中にオゾンが含まれた場合でも、著者らの実験の混合範囲ではエネルギー分布関数はほとんど変わらない。従って、図 11 のエネルギー分布関数を使用して、オゾンの解離付着断面積のみを変えれば、実験結果に一致する電子付着係数 η/N を得ることができる。

5. ま と め

(1) 酸素中にオゾンが数 100 ppm 含まれると、 E/N が約 10 Td 以下では電子付着係数 η/N は増加する。

(2) E/N が約 10 Td 以下において、電子付着係数 η/N はオゾンの解離付着によって増加する。

(3) オゾンの解離付着断面積をボルツマン方程式を解くことによって推定した。

終りに、この実験に終始協力された本学卒研究生河井隆志 (現、三菱電子)、原田 敬 (現、中部電力)、長谷川秀敏君 (現、NTT 東海) に心から謝意を表す。

(平成元年 4 月 10 日受付)

文 献

- (1) 梶田・後田・近藤:「放電生成ガスによる空気の高電離特性の変化」, 電学論 A, **106**, 17 (昭 61-2)
- (2) 梶田・後田・近藤:「放電生成ガスによる空気の高電離特性の変化-II」, 同上 A, **109**, 17 (平元-1)
- (3) 例えば、山部:「新型オゾナイザの開発とオゾン生成特性に関する研究」, 昭和 58 年度文部省科研費一般研究 (C) 研究成果報告書 (昭 59-3)
- (4) Y. Kondo, S. Kajita & S. Ushiroda: "Production efficiency of ozone in oxygen", IEE of Japan, Papers of Technical Meeting on Electrical Discharges, ED-87-58 (1987)
- (5) L. M. Chanin, A. V. Phelps & M. A. Biondi: "Measurement of the attachment of low energy electrons to oxygen molecules", *Phys. Rev.*, **128**, 219 (1962)
- (6) 岡崎・小駒・杉光:「オゾンの測定方法」, 静電気学誌, **7**, 176 (昭 58-3)
- (7) R. K. Curran: "Negative ion formation in ozone", *J. Chem. Phys.*, **56**, No. 8 (1972)
- (8) D. Stelman, J. L. Morruzi & A. V. Phelps: "Low energy attachment to ozone using swarm techniques", *ibid.*, **35**, No. 5 (1961)
- (9) 岡崎: オゾン利用の新技术, p. 31 (昭 61) 三秀書房
- (10) W. R. L. Thomas: "The determination of the total excitation cross section in neon by comparison of theoretical and experimental values of Townsend's primary ionization coefficient", *J. Phys. B*, **2**, 551 (1969)
- (11) 例えば、R. D. Hake & A. V. Phelps: "Momentum-Transfer and Inelastic-Collision Cross Section for Electrons in O_2 , CO, and CO_2 ", *Phys. Rev.*, **158**, 70 (1967)
- (12) B. Eliasson: Brown Boveri Research Report KLR 83-40c (1985)