

# オゾン検知管を用いた大気圧プラズマジェット照射に伴い 発生するオゾンの濃度測定

桑畑 周司\*<sup>1</sup> 清田 未優也\*<sup>2</sup>

## Concentration Measurement of Ozone Generated by Atmospheric-Pressure Plasma Jet Irradiation Using an Ozone Detection Tube

by

Hiroshi KUWAHATA\*<sup>1</sup> and Miyuya KIYOTA\*<sup>2</sup>

(Received on Mar. 28, 2017 and accepted on May. 11, 2017)

### Abstract

The concentration of ozone ( $O_3$ ) generated by atmospheric-pressure argon (Ar) plasma jet irradiation in air was measured using an  $O_3$  detection tube. The dependence of  $O_3$  concentration on the plasma irradiation time and distance, applied voltage, gas flow rate, and measurement position was determined. When a filter paper was irradiated with an Ar plasma jet in air at an applied voltage of 10 kV, gas flow rate of 10 L/min, and irradiation distance of 10 mm,  $O_3$  was generated immediately after the ejection of the plasma. The  $O_3$  concentration was ~25 ppm in the vicinity of the plasma after 1 s of irradiation. The  $O_3$  concentration was lowest (~5 ppm) in the region directly irradiated with the plasma and highest (~36 ppm) in the region where the plasma was exposed to air. The farther the measurement position from the plasma, the lower the  $O_3$  concentration.  $O_3$  was generated when the applied voltage was 3 kV or higher, at which time a plasma was generated, and the  $O_3$  concentration increased with increasing applied voltage.

**Keywords:** Atmospheric-pressure plasma, Ozone, Plasma irradiation time, Plasma irradiation distance, Applied voltage

## 1. はじめに

空気中での放電や大気圧プラズマを用いた石英ガラス・半導体・金属などの表面改質・表面加工<sup>1-5)</sup>、廃水中の有害有機化合物の分解<sup>6-10)</sup>、細菌の不活化<sup>11-15)</sup>、癌細胞の死滅<sup>16, 17)</sup>、細胞の増殖や生体組織の活性化<sup>18, 19)</sup>などの様々な研究が行われている。これらの研究において空気中で放電させたり大気圧プラズマを噴射すると、必ずオゾン( $O_3$ )が発生するが、その濃度や分布は良くわかっていない。この $O_3$ は、放電やプラズマ中の高エネルギー電子が空気中の酸素分子( $O_2$ )に衝突し、解離した酸素原子(O)が $O_2$ に結合することで発生する<sup>20, 21)</sup>。 $O_3$ は活性酸素種(Reactive oxygen species, ROS)で、酸化還元電位が2.07 Vと高く<sup>22, 23)</sup>、対象物を酸化してしまう。この酸化力が種々の研究において役立っている。

私たちの研究室では、以前に大気圧アルゴン(Ar)プラズマジェット照射に伴い発生する過酸化水素( $H_2O_2$ )の濃

度分布を、 $H_2O_2$ 試験紙を用いて測定したことがある<sup>24)</sup>。 $H_2O_2$ もROSで、1.77 Vの酸化還元電位を有している<sup>22)</sup>。この研究において $H_2O_2$ の濃度分布には、プラズマ照射時間依存性、プラズマ照射距離依存性、印加電圧依存性、ガス流量依存性があることが見出された。

本論文では、大気圧 Ar プラズマジェットをろ紙に照射した時に発生する $O_3$ の濃度を $O_3$ 検知管を用いて測定した。ろ紙を照射対象としたのは、将来の研究において $H_2O_2$ 試験紙を用いて得られた $H_2O_2$ の濃度分布と今回得られる $O_3$ の濃度分布とを比較するためである。ここでは、 $O_3$ 濃度のプラズマ照射時間依存性、プラズマ照射距離依存性、印加電圧依存性、測定位置依存性、ガス流量依存性を求めた。

## 2. 実験

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す。プラズマジェット発生部分は、誘電体の石英管(長さ 50 mm, 内径 6 mm, 外径 8 mm)に放電電極の銅管(内径 4 mm, 外径 6 mm)を

\*1 工学部電気電子工学科准教授

\*2 工学部電気電子工学科学部生

(現 株式会社サン・プランニング・システムズ)

挿入し、石英管の外側に接地電極の銅箔(厚さ 0.05 mm, 幅 10 mm)を巻いた構造である<sup>25)</sup>。交流高電圧を印加することで、電極間の石英管内部に誘電体バリア放電を生成し、流入した Ar ガスをプラズマ化し、そのプラズマが大気中にジェット状に噴出する。Ar プラズマジェットは、Logy 製高電圧電源 LHV-10AC を用いて周波数 10 kHz, 印加電圧 2~10 kV, ガス流量 3~10 L/分間で発生させた。ガス流量の調整には、Kofloc 製ガス流量計 RK-1250 を用いた。電圧と電流の値は、Tektronix 製デジタルオシロスコープ TDS1001B, 高電圧プローブ P6015A, 電流プローブ A621 を用いて測定された。照射対象はろ紙とした。照射距離(石英管先端からろ紙まで)は、5~50 mm とした。O<sub>3</sub> 濃度の測定には、光明理化学工業製 O<sub>3</sub> 検知管と GASTEC 製気体採取器 GV-100S を用いた(Fig. 2)。O<sub>3</sub> 検知管は、インジゴ(青色)が酸化されてイサチン(淡黄色)を生成する反応を利用し、O<sub>3</sub> 濃度を求めている。O<sub>3</sub> 濃度の測定は、ろ紙の表面で行った。測定位置は、石英管中心位置の垂直下を-3 mm, 石英管の縁を 0 mm (原点)とし、測定は 50 mm まで行った(Fig. 3)。

### 3. 結果および考察

Fig. 4 に O<sub>3</sub> 濃度のプラズマ照射時間依存性を示す。印加電圧 10 kV, ガス流量 10 L/秒間, 照射距離 10 mm, 測定位置 5 mm での O<sub>3</sub> はプラズマが発生すると 1 秒以内に発生し、その濃度は約 25 ppm であり、プラズマ照射時間が増加してもその濃度はほとんど変化しないことがわかった。この結果は、プラズマが空気に触れた瞬間に O<sub>3</sub> が発生し、一定の濃度で発生し続けていることを示している。

Fig. 5 に印加電圧 10 kV, ガス流量 10 L/秒間で発生させたプラズマジェットの各照射距離での様子を示す。Fig. 5(a)-(b)のように照射距離が 30 mm 以上では、プラズマはろ紙にはあたっていないように見える。Fig. 5(c)のように 20 mm でろ紙にあたり始め、Fig. 5(d)-(f)のように 15 mm 以下ではろ紙にあたったプラズマが横方向へ円形に広がっているように見える。その直径は、プラズマ照射距離の増加に伴い増加しているように見える。

Fig. 6 に O<sub>3</sub> 濃度の照射距離依存性を示す。Fig. 6(a)のように測定位置が-3 mm(プラズマの中心)では、照射距離が 5 mm ではプラズマがろ紙にあっている部分(プラズマの内部)であるため、O<sub>3</sub> の濃度が測定できなかった。O<sub>3</sub> 濃度は、照射距離が 10 mm では 4 ppm, 15 mm で 6 ppm, 20 mm で 21 ppm と増加し、照射距離が 20~50 mm では約 21 ppm とほとんど変化しなかった。この結果は、プラズマがあたっている所(プラズマの内部)では O<sub>3</sub> の発生がほとんどなく、プラズマがろ紙から離れるとプラズマの中心直下では一定の濃度の O<sub>3</sub> が発生していることを示している。測定位置が 0 mm(プラズマの縁)では、O<sub>3</sub> 濃度は照射距離に係わらず約 21 ppm で一定であった。この結果は、プラズマが空気と触れあう場所では、一定の濃度の O<sub>3</sub> が発生していることを示している。測定位置

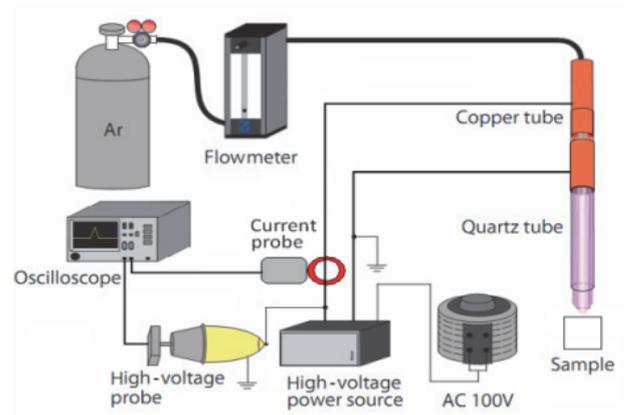


Fig. 1 Schematic of experimental setup.



Fig. 2 O<sub>3</sub> detection tube and gas sampler.

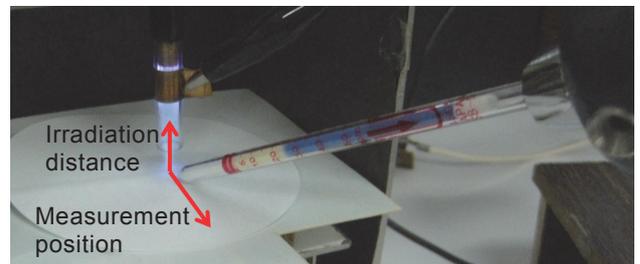


Fig. 3 Experiment for measuring O<sub>3</sub> concentration (Irradiation distance 5~50 mm, Measurement position -3~50 mm).

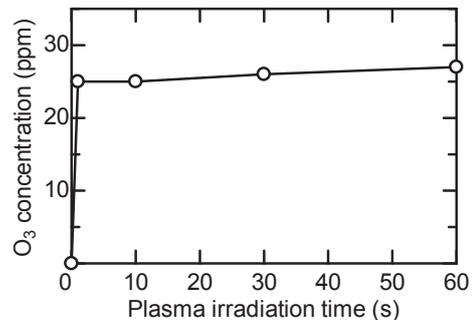


Fig. 4 Dependence of O<sub>3</sub> concentration on plasma irradiation time (applied voltage 10 kV, gas flow rate 10 L/min, irradiation distance 10 mm, measurement position 5 mm).

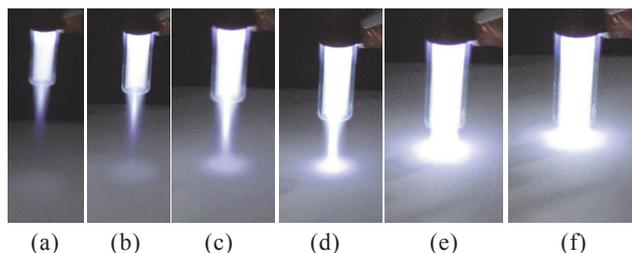


Fig. 5 Photographs of plasma jet for different irradiation distances. (applied voltage 10 kV, gas flow rate 10 L/min) (a) 40 mm, (b) 30 mm, (c) 20 mm, (d) 15 mm, (e) 10 mm, and (f) 5 mm.

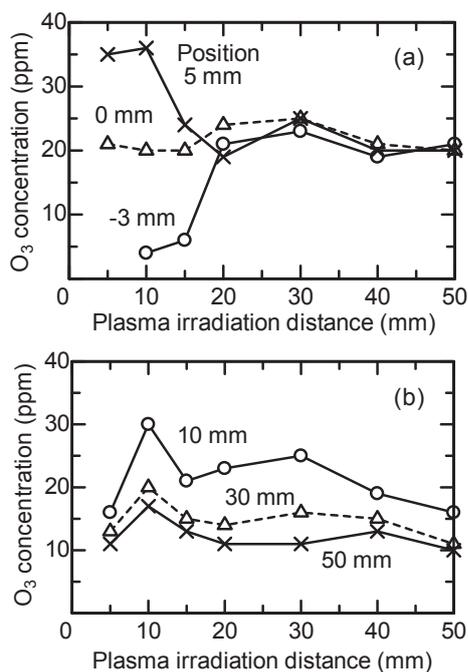


Fig. 6 Dependence of O<sub>3</sub> concentration on irradiation distance; (a) short and (b) long measurement positions (applied voltage 10 kV, gas flow rate 10 L/min).

が 5 mm(ろ紙にあたって広がったプラズマの縁)では、照射距離が 5~10 mm では、プラズマはろ紙にあたって広がっており、その縁では約 35 ppm と高い濃度の O<sub>3</sub> が発生し、照射距離が 15 mm 以上になると O<sub>3</sub> 濃度は減少し照射距離に係わらず約 21 ppm で一定であった。この結果から、ろ紙へのプラズマ照射に伴い発生する O<sub>3</sub> は、ろ紙にあたり横方向へ広がったプラズマの縁で最大濃度となることがわかった。Fig. 6(b)のように測定位置が 10~50 mm では、似たような傾向となり照射距離 10 mm で O<sub>3</sub> 濃度が最大となることがわかった。

Fig. 7 に各印加電圧でのプラズマジェットの様子を示す。印加電圧 2 kV ではプラズマは発生せず、3 kV でプラズマが発生し始め、6 kV でプラズマがろ紙にあたり始め、10 kV ではろ紙にあたったプラズマが横方向へ広がっていた。また印加電圧の増加に伴いプラズマが明るく

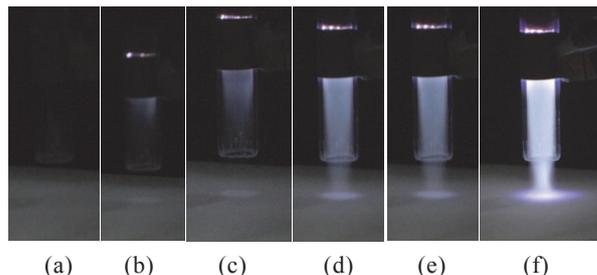


Fig. 7 Photographs of plasma jet at different applied voltages. (gas flow rate 10 L/min, irradiation distance 10 mm) (a) 2 kV, (b) 3 kV, (c) 4 kV, (d) 6 kV, (e) 8 kV, and (f) 10 kV.

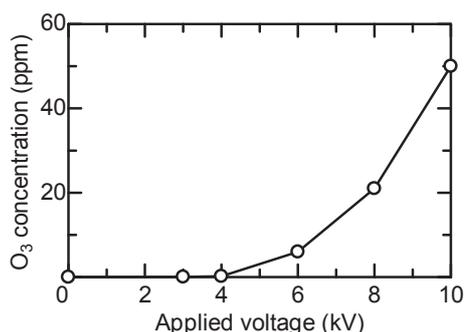


Fig. 8 Dependence of O<sub>3</sub> concentration on applied voltage (gas flow rate 10 L/min, irradiation distance 10 mm, measurement position 5 mm).

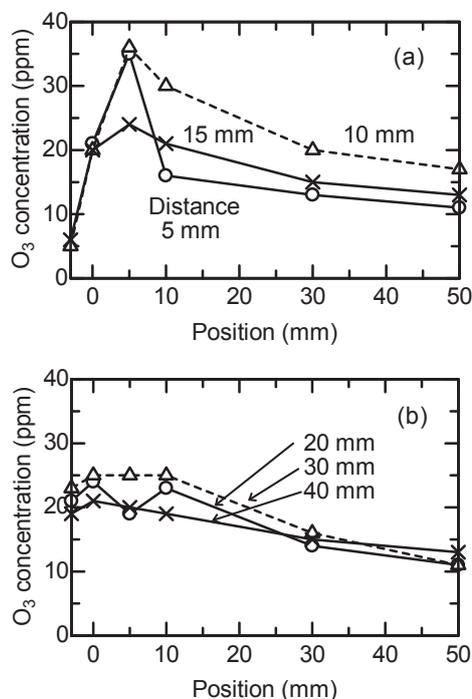


Fig. 9 Dependence of O<sub>3</sub> concentration on measurement position; (a) short and (b) long irradiation distance (applied voltage 10 kV, gas flow rate 10 L/min).

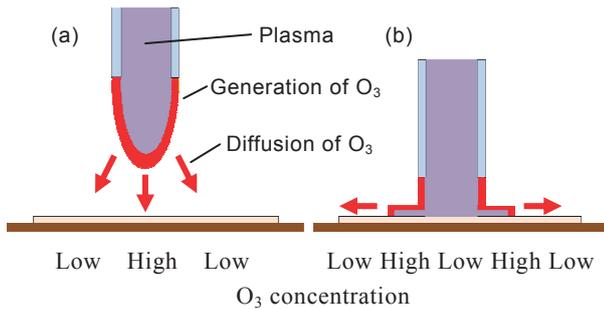


Fig. 10 Spreading patterns of plasma and the generation and diffusion of O<sub>3</sub> for (a) long and (b) short irradiation distances.

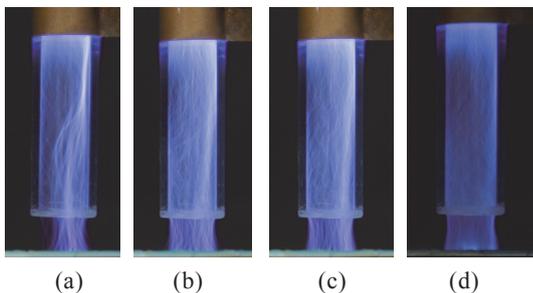


Fig. 11 Photographs of plasma jet at different gas flow rate (applied voltage 10 kV) (a) 3 L/min, (b) 5 L/min, (c) 7 L/min, and (d) 10 L/min.

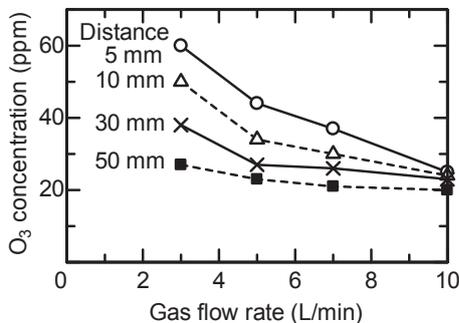


Fig. 12 Dependence of O<sub>3</sub> concentration on gas flow rate (applied voltage 10 kV, measurement position 5 mm).

なったように見えた。これは、印加電圧の増加に伴い Ar ガス中の電離した Ar 原子や励起状態の Ar 原子が増えたためと考えられる。従って、印加電圧が高い方が、O<sub>3</sub> の発生に必要な高エネルギー電子が多く発生していると考えられ、印加電圧の増加に伴い O<sub>3</sub> 濃度の増加が予想される。

Fig. 8 に O<sub>3</sub> 濃度の印加電圧依存性を示す。ガス流量 10 L/秒間、照射距離 10 mm、測定位置 5 mm での O<sub>3</sub> は、プラズマが発生する 3 kV で 0.06 ppm とわずかに発生し、その濃度は印加電圧の増加に伴い増加することがわかった。この結果は、上記の予想が正しかったことを示している。

岸田らは沿面放電を用いて<sup>26)</sup>、石岡らは無声放電を用

いて<sup>27)</sup>、Lukes らはパルスコロナ放電を用いて<sup>28)</sup>、O<sub>3</sub> を発生させる実験を行っており、それぞれ放電電力の増加に伴う O<sub>3</sub> 濃度の増加を報告している。

Fig. 9 に O<sub>3</sub> 濃度の測定位置依存性を示す。Fig. 9(a)のように照射距離が 5~15 mm と短い(プラズマがろ紙にあたっている)場合、測定位置 -3 mm (プラズマの中心)では O<sub>3</sub> 濃度が低く、ほとんど O<sub>3</sub> が発生していないことがわかった。逆に測定位置が 5 mm (ろ紙にあたり広がったプラズマの縁)での O<sub>3</sub> 濃度が最大となり、測定位置が遠くなると O<sub>3</sub> 濃度は減少していくことがわかった。一方、Fig. 9(b)のように照射距離が 20~40 mm と遠い(プラズマがろ紙にあたらない)場合、O<sub>3</sub> 濃度は測定位置 0 mm (プラズマの縁)で最大となり、測定位置が遠くなるに伴い似たような傾向で減少した。

Fig. 10 にプラズマのあたり方および O<sub>3</sub> の発生と拡散の照射距離による違いのイメージ図を示す。Fig. 10(a)のように照射距離が遠い場合、プラズマは石英管から空気中に噴出するがろ紙にはあたらない。プラズマが空気と接する部分(プラズマの縁)で O<sub>3</sub> が発生し、それが周囲に拡散する。このため、測定位置 0 mm (プラズマの縁)付近で O<sub>3</sub> 濃度が高く、中心から離れるに伴い O<sub>3</sub> 濃度は低くなると考えられる。一方、Fig. 10(b)のように照射距離が近い場合、ろ紙にあたったプラズマは横方向へ広がる。するとプラズマ中心ではプラズマが空気と接することがないため O<sub>3</sub> はほとんど発生しないと考えられる。ろ紙上に広がったプラズマが空気と接するプラズマの縁で O<sub>3</sub> が発生し、そこでの O<sub>3</sub> 濃度が最大となる。その O<sub>3</sub> は横方向へ拡散するため、中心から離れるに伴い O<sub>3</sub> の濃度は減少すると考えられる。

Fig. 11 に各ガス流量でのプラズマジェットの様子を示す。Fig. 11(a)のようにガス流量 3 L/分間では石英管から空気中に出たプラズマは他のものより幅が狭く右側に偏っているように見えた。Fig. 11(b)-(d)のようにガス流量 5~10 L/分間では、プラズマの様子に差は見られなかった。

Fig. 12 に O<sub>3</sub> 濃度のガス流量依存性を示す。O<sub>3</sub> 濃度は、どの照射距離でもガス流量の増加に伴い減少することがわかった。これは、ガス流量が増加すると、発生した O<sub>3</sub> が Ar ガスの流れ(Ar プラズマの流れ)によって拡散されたためと考えられる。照射距離が短いほど O<sub>3</sub> 濃度は高いことがわかった。従って、プラズマ照射部付近に高濃度の O<sub>3</sub> を存在させたい場合、ガス流量を低くして照射距離を短くすると良いことがわかった。

パルスコロナ放電を用いた O<sub>3</sub> の生成実験においても、同様なガス流量の増加に伴う O<sub>3</sub> 濃度の減少が報告されている<sup>28)</sup>。

#### 4. 結論

空気中で大気圧 Ar プラズマジェットをろ紙へ照射した場合に発生する O<sub>3</sub> の濃度を、O<sub>3</sub> 検知管を用いて測定した。O<sub>3</sub> 濃度のプラズマ照射時間依存性、プラズマ照射距離依存性、印加電圧依存性、測定位置依存性、ガス流量依存性が調べられた。印加電圧 10 kV、ガス流量 10 L/分間で発生させた Ar プラズマジェットを距離 10 mm で

照射した場合、 $O_3$ はプラズマが空气中に噴出するとすぐに発生し、照射 1 秒間後プラズマの縁での濃度は約 25 ppm であることがわかった。 $O_3$ の濃度は、プラズマがあたっている部分(プラズマの内部)では約 5 ppm と低く、プラズマが空気と接する部分で約 36 ppm と最も高く、プラズマから離れる程濃度が低くなることがわかった。 $O_3$ はプラズマが発生する 3 kV 以上で発生し、その濃度は印加電圧の増加に伴い増加した。

空气中で大気圧プラズマジェットを用いる場合に必ず発生する  $O_3$  の濃度やその広がり方に関する知見が得られた。

## 謝 辞

本研究において、ご協力頂きました東海大学工学部電気電子工学科の大山龍一郎教授に感謝致します。

## 参考文献

- 1) M. C. Kim, S. H. Yang, J. -H. Boo, and J. H. Han: Surface treatment of metals using an atmospheric pressure plasma jet and their surface characteristics, *Surface and Coatings Technology*, 174-175, pp. 839-844 (2003).
- 2) Z. Fang, Y. Qiu, and E. Kuffel: Formation of hydrophobic coating on glass surface using atmospheric pressure non-thermal plasma in ambient air, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 pp. 2261-2266 (2004).
- 3) 桑畑周司, 大山龍一郎: 大気圧プラズマジェットによる石英ガラス表面の超親水化, *表面科学*, Vol. 30, No. 3, pp. 174-179 (2009).
- 4) H. Kuwahata and I. Mikami: Generation of  $H_2O_2$  in Distilled Water Irradiated with Atmospheric-Pressure Plasma Jet, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 11, pp. 113-115 (2013).
- 5) H. Kuwahata and T. Yamaguchi: Removal of Aluminum on Glass Substrate by Atmospheric-Pressure Plasma Jet Irradiation, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 14, pp. 231-236 (2016).
- 6) W. F. L. M. Hoeben, E. M. van Veldhuizen, W. R. Rutgers, and G. M. W. Kroesen: Gas Phase Corona Discharges for Oxidation of Phenol in an Aqueous Solution, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32, L133-L137 (1999).
- 7) T. Kuroki, K. Yoshida, H. Watanabe, M. Okubo, and T. Yamamoto: Decomposition of Trace Phenol in Solution Using Gas-Liquid Interface Discharge, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, pp. 4296-4300 (2006).
- 8) 見市知昭: 気層沿面放電を用いたインジゴカルミン水溶液の脱色処理, *電学論 A*, Vol. 126, No. 8, pp. 851-856 (2006).
- 9) H. Kuwahata, K. Kimura, and R. Ohyama: Decolorization of Methylene Blue Aqueous Solution by Atmospheric-Pressure Plasma Jet, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 8, pp. 381-383 (2010).
- 10) 内田雅人, 毛塚智子, 小田慶喜, 磯村雅夫, 桑畑周司: プラズマジェット照射によるメチレンブルー水溶液の脱色: NMR および MS 解析, *東海大学紀要工学部*, Vol. 56, No. 1, pp. 9-14 (2016).
- 11) 渡辺隆行: 放電・プラズマを応用した殺菌・滅菌, *プラズマ・核融合学会誌*, Vol. 75, No. 6, pp. 651-658 (1999).
- 12) S. Ikawa, K. Kitano, and S. Hamaguchi: Effects of pH on Bacterial Inactivation in Aqueous Solutions due to Low-Temperature Atmospheric Pressure Plasma Application, *Plasma Process. Polym.* 7, pp. 33-42 (2010).
- 13) H. Kuwahata, E. Kumazawa, and R. Ohyama: Scanning Electron Microscopy Image of Escherichia Coli Exposed with Atmospheric-Pressure Plasma Jet, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 8, pp. 74-76 (2010).
- 14) 柴原大輝, 安田八郎, 藤井直斗, 栗田弘史, 高島和則, 水野彰: 小型アルゴンプラズマジェットによる殺菌効果の検証, *静電気学会誌*, Vol. 34, No.1, pp. 2-7 (2010).
- 15) H. Kuwahata, T. Yamaguchi, R. Ohyama, and A. Ito: Inactivation of Escherichia coli using atmospheric-pressure plasma jet, *Jpn. J. Appl. Phys.* 54, pp. 01AG08 (2015).
- 16) G. Fridman, G. Friedman, A. Gutsol, A. B. Shekhter, V. N. Vasilets, and A. Fridman: Applied Plasma Medicine, *Plasma Process. Polym.* 5, pp. 503-533 (2008).
- 17) S. Iseki, K. Nakamura, M. Hayashi, H. Tanaka, H. Kondo, H. Kajiyama, H. Kano, F. Kikkawa, and M. Hori: Selective killing of ovarian cancer cells through induction of apoptosis by nonequilibrium atmospheric pressure plasma, *Appl. Phys. Lett.* 100, pp. 113702 (2012).
- 18) S. Kalghatgi, G. Friedman, A. Fridman, and A. M. Clyne: Endothelial Cell Proliferation is Enhanced by Low Dose Non-Thermal Plasma Through Fibroblast Growth Factor-2 Release, *Annals of Biomedical Engineering*, 38, pp. 748-757 (2010).
- 19) 筒井千尋, 平田孝道, 小町俊文, 岸本拓巳, 森晃, 秋谷昌宏, 山本俊昭, 田口亮: マイクロスポット大気圧プラズマ源による細胞および生体組織の活性化, *静電気学会誌*, Vol. 35, No. 1, pp. 20-24 (2011).
- 20) J. C. Devins: Mechanism of Ozone Formation in the Silent Electric Discharge, *J. Electrochem. Soc.* 103, pp. 460-466 (1956).
- 21) J. S. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto: Corona Discharge Processes, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 19, pp. 1152-1166 (1991).
- 22) 宗宮功: オゾンの基礎技術, *電学論 D*, Vol. 114, No. 4, pp. 353-356 (1994).
- 23) OH ラジカル類の生成と応用技術, *エヌ・ティー・エス*, pp. 46 (2008).

- 24) H. Kuwahata and T. Yamaguchi: Two-Dimensional Concentration Distribution of Hydrogen Peroxide Generated by Atmospheric-Pressure Plasma Jet Irradiation, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* 13, pp. 474-480 (2015).
- 25) 大山龍一郎, 永井篤志: 特許公開 2006-244938.
- 26) 岸田治夫, 石坂光識, 田中穰, 江原由泰, 伊藤泰郎: 放電によるオゾン生成に及ぼす紫外線の効果, *電学論 A*, Vol. 117, No. 6, pp. 585-590 (1997).
- 27) 石岡久道, 虎口信, 西井秀明, 山部長兵衛: マイクロギャップ無声放電による高濃度オゾン生成, *電学論 A*, Vol. 122, No. 4, pp. 378-383 (2002).
- 28) P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, V. Janda, and P. Sunka: Generation of ozone by pulsed corona discharge over water surface in hybrid gas-liquid electrical discharge reactor, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, pp. 409-416 (2005).