

令和 2 年 5 月 25 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H04864

研究課題名(和文) 振動エネルギー活用によるラジカル生成エネルギー高効率化とその機構解明

研究課題名(英文) Effect of vibrationally excited molecules on radical generation

研究代表者

寺本 慶之(Teramoto, Yoshiyuki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員

研究者番号：00635328

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,000,000円

研究成果の概要(和文)：放電時間間隔・パルス幅可変長電源の作製し、連続パルスコロナ放電を任意の時間間隔で発生させ、この際に生成されるN原子をTALIF計測システムにより観測することで、振動エネルギーがラジカル生成に与える影響を調査した。この結果、放電時間間隔が小さいほど2ndパルス放電におけるN原子生成エネルギー効率が高く、最大で3倍ほどの値となった。また2ndパルス放電におけるN原子生成領域が1stパルス放電のN原子生成領域と異なることを示した。これらのことより、2ndパルス放電では1stパルス放電で生成された振動励起窒素分子の利用しN原子が高効率で生成されていることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気圧非熱平衡プラズマ中ラジカル種はその高い反応性から、幅広いプロセスで応用研究されている。一方でプラズマへ投入されたエネルギーの約70%が分子振動励起に消費されており、多くの投入エネルギーが最終的に熱に転換されている。本研究ではこの振動励起分子に蓄えられたエネルギーに着目し、それを活用することで主要ラジカルの生成効率向上を目指ことで、大気圧プラズマ技術の幅広い分野の発展に貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：Herein, we report on experimental results showing that vibrationally excited $N_2(v)$ plays an important role in producing nitrogen atoms in successive two-pulsed corona discharges. To investigate the effect of vibrationally excited $N_2(v)$ on the generation of atomic nitrogen, two pulses were generated such that their pulse intervals could be varied in a controlled manner. The resulting nitrogen atoms were measured using TALIF under atmospheric pressure N_2 at different time points after each pulse. The results indicate the energy efficiency of atomic nitrogen generation in the second pulse discharge near the anode tip was a maximum of approximately 3 times that of the first pulse. Moreover, it indicates that the main generation region of atomic nitrogen in the second pulse discharge is different from that of the first pulse, although the second pulse discharge use vibrationally excited $N_2(v)$ to generate atomic nitrogen.

研究分野：大気圧プラズマ

キーワード：プラズマ レーザー計測 ラジカル 振動温度

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

大気圧非熱平衡プラズマ技術は、高いエネルギー効率で反応性の高い活性分子・原子・イオン（ラジカル種）が生成可能であり、環境浄化、表面処理、燃料改質、バイオ、医療等の幅広い分野のプロセスで注目されている。一方、大気圧プラズマ中の反応機構は極めて複雑であり、反応制御が非常に難しい。20 年ほど前から大気圧非熱平衡プラズマ技術は新たな環境対策技術として研究されてきた。しかし、実用化にはエネルギー効率の向上、副生成物の抑制といった課題が残る。プラズマ技術のみでは上記課題を解決することが困難なため、他分野技術との融合が検討された。中でも触媒技術との融合は大気汚染物質分解において、大きな効果が確認された。申請者らの研究では、融合技術を用いることで VOC 分解エネルギー効率が 5 倍以上上昇し、副生成物量も大幅に低下した。だが、実用化にはさらなる高効率化が求められる。

2. 研究の目的

これまでの研究において放電プラズマへ投入されたエネルギーの約 70% が分子振動励起に消費されていることが分かってきた。その後、振動励起分子に蓄えられたエネルギーはそのほとんどがラジカル生成に寄与せず、熱へ転換されていく。このため技術応用のエネルギー効率の視点で考えた場合には無駄なエネルギーとなる。本研究ではこの振動励起分子に蓄えられたエネルギーに着目し、これを活用することで主要ラジカル（基底 N 原子など）の生成効率向上を目指す。この際、最もラジカル生成に影響を及ぼすと予測される反応プロセスは、振動励起分子による段階的分子解離反応である。段階的分子解離反応とは、一般的な解離反応が基底状態の分子と電子の反応を考慮しているのに対し、励起状態の分子と電子を反応させることで低エネルギーの電子で解離を生じさせる反応である。このため振動エネルギーを利用することで従来よりも高いエネルギー高率でラジカル種が生成可能と推測される。

3. 研究の方法

放電時間間隔・パルス幅可変長電源の作製し、連続パルスコロナ放電を任意の時間間隔で発生させ、この際に生成される N 原子を TALIF 計測システムにより観測することで、振動エネルギーがラジカル生成に与える影響を調査する。計測の概要図を図 1 に示す。電動ステージによりレーザー照射位置は放電ギャップ間の任意の位置に設定可能である。N 原子の主な励起波長として 207 nm と 211 nm が挙げられるが、本研究のような大気圧中計測では、クエンチングの影響により、励起波長 207 nm の TALIF 信号強度は励起波長 211 nm の約 12 倍となる。加えて、励起波長 211 nm の蛍光 868 nm は一般的に光電子増倍管の量子効率が低く、励起波長 207 nm の蛍光 745 nm の方がより高感度な計測が可能であるため、本研究では励起波長 207 nm を使用した。

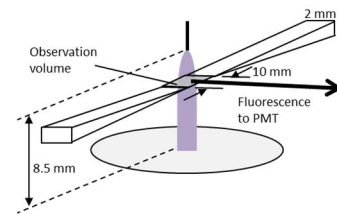


図 1 N 原子の TALIF 計測

4. 研究成果

(1) 連続パルス放電

振動エネルギーが N ラジカル生成に与える影響を調査するために、放電時間間隔 (t) を変化させ連続パルス放電を発生させた。 $t = 30 \mu\text{s}$ 時の典型的な電圧・電流波形を図 2 に示す。電圧波形は同様だが、電流波形が大きく異なることが見て取れる。図 3 は $5 \mu\text{s} < t < 300 \mu\text{s}$ における 1st、2nd パルスの放電エネルギーを示している。2nd パルスの放電エネルギーは t が小さいほど低いことが分かる。図 4 はバンドパスフィルタ ($336 \pm 3 \text{ nm}$: second positive system (SPS) band) を装着した ICCD カメラにより撮影した、1st パルス放電と 2nd パルス放電 ($t = 100 \mu\text{s}$) の様子である。2nd パルス放電では 1st パルス放電よりもストリーマー径が小さく、またブランチの数も少ない。これらの要因に放電後の振動エネルギーが大きく関わっていることが予測されるが、詳細については現在調査中である。

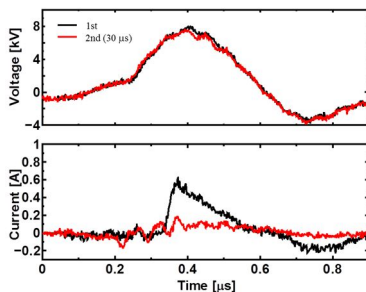


図 2 1st、2nd パルス放電の VI 波形

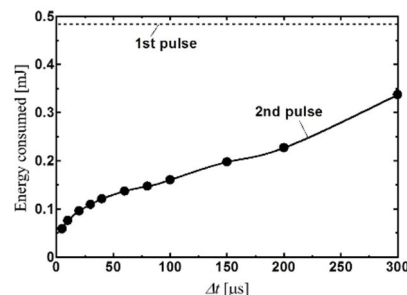


図 3 1st、2nd パルスの放電エネルギー

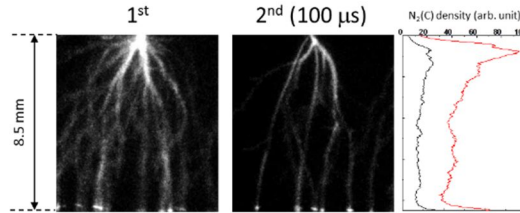


図4 1st, 2ndパルス放電の様子

(2) N原子生成効率

図5は $z = 0.5, 2 \text{ mm}$ における 1st, 2nd ($t = 30 \text{ } \mu\text{s}$) パルス放電後の N 原子密度の時間変化の様子を示している。1st, 2nd パルス放電直後 N 原子密度は急上昇し、 $t_2 < 20 \text{ } \mu\text{s}$ にかけて緩やかに増加した後減少に転じる。1st, 2nd パルス放電により生成された N 原子を N_{1st} , N_{2nd} とし以下のように定義した。 N_{1st} は $t_1 = 20 \text{ } \mu\text{s}$ 時の N 原子密度、 N_{2nd} は $t_2 = 20 \text{ } \mu\text{s}$ 時の N 原子密度から 2nd パルス放電を発生させないときの $t_1 = t_2 + t$ 時の N 原子密度を差し引いた値とした。図6は t 変化時の $z = 0.5, 2 \text{ mm}$ における N_{2nd} を示している。ともに t 増加に伴い N_{2nd} が上昇している。次に放電エネルギーから 1st, 2nd パルス放電における N 原子生成エネルギー効率をそれぞれ算出し、そのエネルギー効率を比較した(図7)。 $z = 0.5 \text{ mm}$ では t が小さいほど 2nd パルス放電における N 原子生成エネルギー効率が高く、最大で3倍ほどの値となった。またこの値は t の増加とともに減少し、 $t = 300 \text{ } \mu\text{s}$ では 1st, 2nd パルス放電における N 原子生成エネルギー効率はほぼ同等となった。一方、 $z = 2 \text{ mm}$ においては両者の生成エネルギー効率に差は見られなかった。この 2nd パルス放電における N 原子生成エネルギー効率向上の要因として、振動励起分子の影響が考えられる。パルス放電直後の窒素分子振動温度は 1000 K を超えるため、窒素分子の電子衝突による乖離断面積は大幅に上昇する。また振動温度が平衡状態へ緩和する際の減衰傾向は、今回観測された t 変化時における 2nd パルス放電 N 原子生成エネルギー効率の減衰傾向とよく一致しており、このことから窒素分子振動エネルギーが N 原子生成に大きく関与していることが推測される。

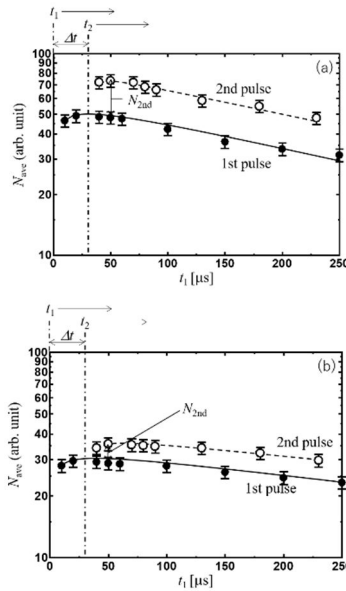


図5 1st, 2ndパルス放電後の N 原子時間変化 ((a) $z = 0.5 \text{ mm}$, (b) $z = 2 \text{ mm}$)

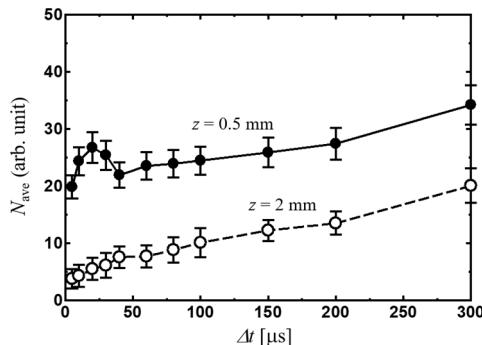


図6 1st, 2ndパルス放電の N 原子生成量

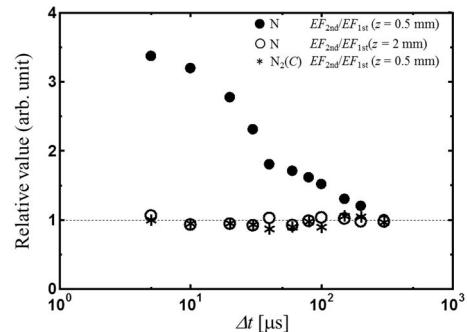


図7 N 原子生成エネルギー効率

(3) ストリーマー中におけるN原子局所密度

窒素雰囲気下におけるN原子は主に再結合反応により減衰することが知られている。このため図8のようにN原子密度時間変化の逆数プロットをとり、その傾きを求めることでストリーマー中におけるN原子局所密度を見積もることが可能である。その結果、1st, 2nd ($t = 30 \mu\text{s}$)パルス放電の局所密度は同程度であり、 $z = 0.5 \text{ mm}$ において $1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、 $z = 2 \text{ mm}$ において $0.6\text{-}0.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ であった。また同様の傾向が $5 \mu\text{s} < t < 300 \mu\text{s}$ で観測された。1st, 2ndパルス放電のN原子局所密度が同程度という結果は、2ndパルス放電におけるN原子生成領域が1stパルス放電のN原子生成領域と異なることを示している。これと、2ndパルス放電時におけるN原子生成エネルギー効率向上を考慮すると、2ndパルス放電では1stパルス放電で生成された振動励起窒素分子の利用しN原子が生成されていることが推測される。

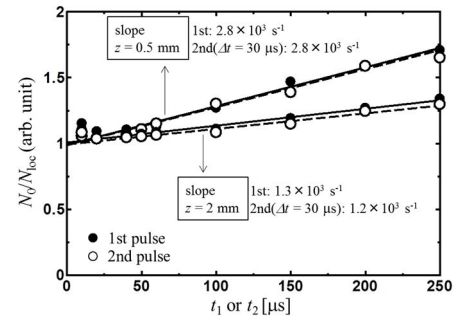


図8 N原子時間変化の逆数プロットとその傾き

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shungo Zen, Tetsuya Abe, Yoshiyuki Teramoto	4. 巻 38
2. 論文標題 Indirect Synthesis System for Ammonia from Nitrogen and Water Using Nonthermal Plasma Under Ambient Conditions	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Plasma Chem Plasma Process	6. 最初と最後の頁 347-354
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 0-017-9869-8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yoshiyuki Teramoto, Hyun-Ha Kim	4. 巻 52
2. 論文標題 Effect of vibrationally excited N2(v) on atomic nitrogen generation using two consecutive pulse corona discharges under atmospheric pressure N2	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Physics D: Applied Physics	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1088/1361-6463/ab3f83	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 寺本慶之、金賢夏
2. 発表標題 機能性ナノ粒子の精密制御と新規分析法の開発
3. 学会等名 静電気学会（招待講演）
4. 発表年 2018年～2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----