

令和元年5月22日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18767

研究課題名（和文）振動温度の非平衡性を活用した新しいプラズマ反応プロセスの開拓

研究課題名（英文）Pioneering novel plasma reaction processes utilizing nonequilibrium vibrational temperature

研究代表者

佐々木 浩一（Sasaki, Koichi）

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：50235248

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：0.1-0.3 eVという超低電子温度再結合プラズマを用いた実験により、振動励起状態を経た二酸化炭素の分解という現象を世界で初めて明確な形で実証し、その総括的反応速度係数は、0.1 eV以上の電子温度の範囲において、電子温度の増加に対して減少することを示した。振動励起状態にある二酸化炭素と水素原子の会合反応によるギ酸の生成を実証することはできなかったが、振動温度の非平衡性を活用した新しいプラズマ反応プロセスの開拓という全体構想の緒を拓くことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

振動励起状態が関与する反応過程の重要性は、本研究で取り上げた気相反応だけでなく、プラズマ支援触媒反応においても重要視されるようになってきている。振動励起しか生じない超低電子温度のプラズマ環境を利用し、振動励起状態を経た分解反応が効率的であることを明確な形で実証したことは、プラズマ反応プロセスの学術大系における新しい考え方の実証でもあり、高い意義がある。社会的には、再生可能エネルギーを用いて化学ポテンシャルの高い物質を生成する工業プロセスの効率を高める技術の創出に寄与する成果である。

研究成果の概要（英文）：We have demonstrated the conversion of carbon dioxide via vibrational excited states by experiments using recombining plasmas with ultralow electron temperatures of 0.1-0.3 eV for the first time. We have shown that the overall reaction rate coefficient of the CO₂ dissociation decreases with the electron temperature in the temperature range above 0.1 eV. The demonstration of the production of formic acid by reaction between atomic hydrogen and vibrationally excited carbon dioxide was not successful. However, it can be said that this research opens novel plasma reaction processes utilizing nonequilibrium vibrational temperature.

研究分野：プラズマ応用工学

キーワード：振動励起状態 再結合プラズマ 非平衡プラズマ 炭酸ガスリフォーミング

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

プラズマ反応プロセスの本質は非平衡性にある。ガス温度（並進温度）と電子温度との間の非平衡性は、従来のプラズマプロセッシングにおいて極めて広く活用されてきた。一方で、非平衡プラズマ中の分子の振動温度は同じ分子の並進温度より一桁近く高いことが知られているが、振動温度と並進温度との間の非平衡性を反応プロセスに活用しようとする取り組みはこれまであまり無かった。欧州の研究者は、二酸化炭素を振動励起状態に励起し、振動励起状態どうしの衝突を利用すると、二酸化炭素分解のエネルギー効率が高まるとの主張を展開し、シミュレーション研究でその有用性を示そうとしていたが[1]、通常のプラズマを用いると振動励起と同時に電子励起状態を経た分解が生じるため、振動励起状態を経た二酸化炭素の分解が真に効率的であるかを実験的に検証することはできていなかった。

一方、橋と川崎は、2015年に、二酸化炭素の誘電体バリア放電が水と接する反応装置を用いた過ギ酸の合成を報告した[2]。2016年春の応用物学会において、川崎は、過ギ酸の合成は H_2O の分解で生じたOHとHが CO_2 に会合することにより合成されたものであるとの推測を述べた[3]。 CO_2 が直線分子であるのに対し、過ギ酸の $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 結合は角度をなす。そのため、 CO_2 へのOHとHの会合は普通では生じないが、 CO_2 が屈曲モードの振動励起状態にあれば過ギ酸の生成が可能かもしれないという推測であった。このような反応が真に生じるのであれば、それは振動温度と並進温度が非平衡状態にあるプラズマ反応プロセスに特有の反応であると考えられる。

2. 研究の目的

振動温度の非平衡性を活用した新しいプラズマ反応プロセスを開拓することが本研究の全体構想である。その例として、1) 水素と二酸化炭素の混合プラズマにおけるギ酸の生成を検証する実験、および、2) 水素およびヘリウムプラズマを用いた二酸化炭素の分解実験を行うこととした。1)については、ギ酸の $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 結合は過ギ酸と同様に角度をなすため、 CO_2 に二つのHが会合反応してギ酸が生成されるとしたら、それは CO_2 が屈曲モードの振動励起状態にある場合に限られる。本研究の特徴は、屈曲モードの振動励起状態 CO_2 を優先的に生成するために超低電子温度の水素プラズマを用いた点にあり、ギ酸の生成が確認できれば振動励起状態 CO_2 と二つのHの会合反応の実証となる。2)においても超低電子温度の水素プラズマおよびヘリウムプラズマを用いた。これらの超低電子温度プラズマでは電子励起状態を経た CO_2 の分解は生じ得ないため、振動励起状態を経た CO_2 の分解のみを生じさせることができ、それが効率のよい反応プロセスであるかを実験的に確かめることができる。これらを通じて、振動温度の非平衡性を活用したプラズマ反応プロセスの緒を拓くことを本研究の目的とした。

3. 研究の方法

図1は実験に用いたヘリコン波放電プラズマ生成装置の概要を示している。円筒型真空容器の一端に直径16 mmの石英管を取り付け、その周囲にヘリカル型の高周波アンテナを設置した。高周波アンテナはインピーダンス整合回路を経て最大出力5 kWの高周波電源(13.56 MHz)に接続されている。アンテナに高周波電力を供給すると石英管内にプラズマ（電離進行プラズマ）が生成される。真空容器の周囲にはコイルが設置され、軸方向にほぼ一様な磁場を形成しているため、プラズマは半径方向に閉じ込められ、直径が約16 mmの柱状の形状となって下流に輸送される。このプラズマ生成装置の特徴は、輸送に伴ってプラズマの電子温度が急激に低下することであり、高密度プラズマが生成された場合には、電子温度が低下した領域で3体再結合反応のレートが大きくなって、プラズマは再結合状態となる。図1の装置では、プラズマが電離進行状態から再結合状態に遷移する地点に直径16 mmのオリフィスを設置した。排気速度2000 L/sの大型ターボ分子ポンプを円筒容器の下流端に取り付け、放電ガスである水素またはヘリウムを上流部チャンバーから供給し、二酸化炭素を下流部チャンバーから供給することにより、オリフィスを挟んで上流部の電離進行プラズマと下流部の再結合プラズマを分離した。下流部チャンバーに導入した二酸化炭素の上流部への逆流が無視できる程度であることを、上流部チャンバーに接続した四重極質量分析器によって確かめている。

計測については以下の通りである。下流部チャンバーのCの位置にオリフィスを介して差動排気した四重極質量分析器を取り付け、下流部チャンバーのガス組成の時間変化を測定した。オリフィスのコンダクタンスのガス種依存性および四重極質量分析器の感度のガス種依存性は、下流部チャンバーに測定対象ガスを導入してその圧力を絶対圧真空計で測定することにより校正した。また、下流部チャンバーのBの位置において発光分光計測を実施した。分光装置として焦点距離が50 cmで600 grooves/mmの回折格子を備えたツェルニー・ターナー型分光器を

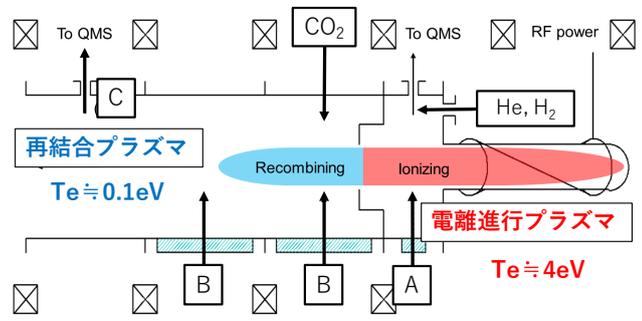


図1 実験に用いたプラズマ生成装置の概要

用い、スペクトルは ICCD カメラにより記録した。測定された線スペクトルの強度から遷移線の上準位の絶対密度を求められるように、分光器と ICCD カメラが組み合わされた分光計測装置の絶対感度をタングステン標準ランプを用いて絶対較正した。分光計測はオリフィスからの距離が様々な地点において実施した。また、図 1 の B および A の地点において、レーザー吸収分光法によるガス温度計測を実施した。水素プラズマを生成した場合に、水素原子のバルマーアルファ線の吸収スペクトルを測定し、それをゼーマン分裂を考慮した理論スペクトルでフィッティングすることにより、ガス温度を求めた。

4. 研究成果

(1) プラズマの電子温度および電子密度測定

図 2 は下流部の再結合水素プラズマで観測された典型的な発光スペクトルである。このスペクトルは水素原子のバルマー系列の発光スペクトルとしてよくアサインメントでき、図中に書き込んだ p の数値は遷移線の上準位の主量子数をあらわしている。主量子数が 18 にいたるリウドベルグ状態からの遷移線が明瞭に観測された。分光計測装置の絶対感度較正により図 2 の縦軸を放射計数（単位時間単位体積に放出される光子の数）で表示できたため、遷移確率に関するデータから、遷移線の上準位の占有密度分布を求めることができた。占有密度を各準位の電離電圧の関数としてプロットしたところ、主量子数が 8 以上の準位の占有密度分布はサハ・ボルツマン式でよく近似される局所熱平衡状態にあることがわかり、サハ・ボルツマン式とのフィッティング結果から、プラズマの電子温度は 0.1 eV であり、電子密度は $6 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ であると求められた。高周波電力の大きさおよび下流部チャンバーに導入する二酸化炭素の流量を変化させたとき、電子温度は 0.1-0.2 eV の範囲で変化し、電子密度は 10^{18} m^{-3} のオーダーで変化した。部分的局所熱平衡状態をあらわすリウドベルグ状態からの発光スペクトルはヘリウムプラズマの場合にも観測され、高周波電力の大きさおよび下流部チャンバーに導入する二酸化炭素の流量を変化させたとき、電子温度は 0.18-0.32 eV の範囲で変化し、電子密度はやはり 10^{18} m^{-3} のオーダーで変化した。

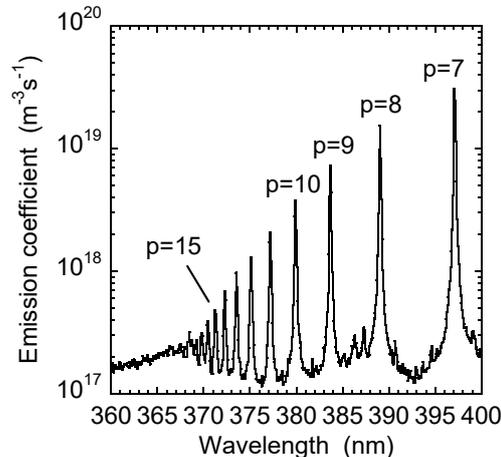


図 2 下流部チャンバーにおける水素プラズマの典型的な発光スペクトル

(2) プラズマのガス温度測定

図 3 に下流部再結合水素プラズマにおける典型的なレーザー吸収スペクトルを示す。水素原子のバルマーアルファ線の吸収スペクトルであり、ドット状のプロットが実験結果で、実線の曲線は理論フィッティングの結果をあらわしている。下流部チャンバーに導入する二酸化炭素の流量が二通りの場合の結果を示した。水素原子のバルマーアルファ線は、無磁場・無電場の場合に 7 本の遷移線から構成されるが、有磁場の本実験の場合にはゼーマン分裂する。図 2 では π 偏光における 18 の遷移を考慮してフィッティングを行っている。各遷移線に温度で決まるドップラー広がり仮定し、その重ね合わせによって実験結果が再現される温度を求めた。このような測定により、プラズマのガス温度は実験条件によって変化するが、上流部の電子進行プラズマにおけるガス温度は 1200-2500 K と高いが、下流部の再結合プラズマにおけるガス温度は 500-620 K であることがわかった。

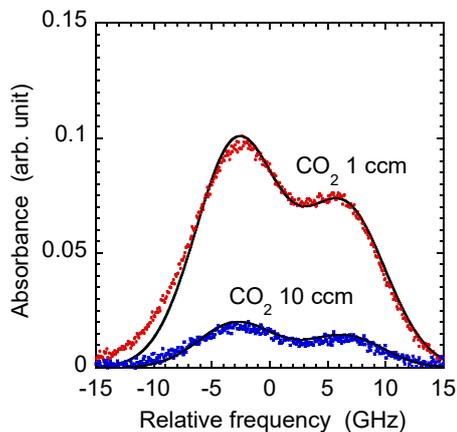


図 3 下流部チャンバーに水素プラズマを生成した場合の水素原子バルマーアルファ線の典型的吸収スペクトル

(3) 二酸化炭素の分解率

図 4 は、2 秒間の水素パルスプラズマを生成したときの下流部チャンバーにおける二酸化炭素分圧の時間変化をあらわしている。下流部チャンバーに導入した二酸化炭素の流量は 1 ccm である。この測定において、四重極質量分析器を設置したチャンバーの差動排気速度を十分に大きくし、二酸化炭素分圧の時間変化の立ち下がりおよび立ち上がり波形が正しく測定されるように留意している。立ち上がりおよび立ち下がり時間は約 0.2 s であり、この値は下流部チャンバーにおける二酸化炭素の滞在時間をあらわしていると考えられる。定常状態における二酸化炭素の分解率は約 70% と評価される。このような測定を様々な実験条件において繰り返した。水素プラズマにおいて、二酸化炭素の分解率は高周波電力に対して増加し、二酸化炭素の

流量に対して減少する結果が得られ、2.5-4 kW の放電電力および 1-10 ccm の二酸化炭素流量の場合に、分解率は 40%-80% の間で変化した。ヘリウムプラズマの場合には、再結合プラズマを維持するために二酸化炭素の流量を 0.5 ccm 以下にする必要があったが、その場合の二酸化炭素の分解率は 95% 以上であった。また、四重極質量分析器の質量スペクトルから、主な反応生成物が CO および O₂ であり、水素プラズマの場合には H₂O も主な反応生成物であることがわかった。

(1) で述べたように、下流部チャンバーに生成されている水素およびヘリウムプラズマは、電子温度が 0.3 eV よりも低い再結合プラズマである。電子衝突により二酸化炭素を電子励起状態に励起し、それを経て CO+O に解離する反応の断面積データに基づいて、その反応の速度係数を電子温度の関数として計算すると、電子温度が 0.3 eV 以下の場合の速度係数は非常に小さく、図 4 に示したような二酸化炭素の分解を説明できないことがわかった。また、水素プラズマにおいては CO₂ と H の間の化学反応があり得るが、(2) で述べた下流部チャンバーのガス温度 (500-620 K) においてはその速度定数は無視できるほど小さい。一方、電子衝突により二酸化炭素を屈曲モードの振動励起状態および非対象伸縮モードの振動励起状態に励起する反応の速度定数は、0.3 eV 以下の電子温度に対して大きな値を持つ。したがって、本実験において下流部チャンバーに生成される超低電子温度の再結合プラズマを用いて二酸化炭素が分解された実験結果から、振動励起状態を経た二酸化炭素の分解という現象が実際に生じることが初めて示された。

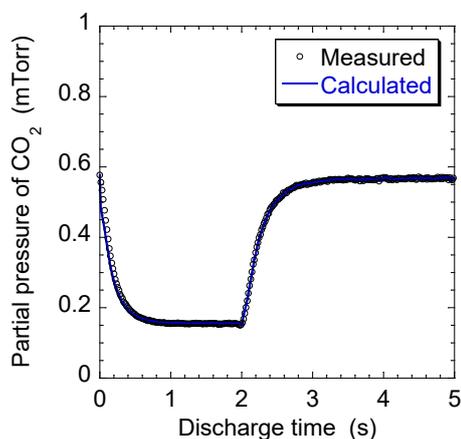


図 4 下流部チャンバーにおける二酸化炭素分圧の時間変化

(4) 振動励起状態を経た二酸化炭素分解の速度係数

電子衝突による振動励起状態への励起を経た二酸化炭素の分解の総括的速度係数を k とすると、この現象による二酸化炭素密度の時間変化をあらわす最も単純化したレート方程式は以下となる。

$$\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = -k[\text{CO}_2]n_e + \frac{[\text{CO}_2]_s - [\text{CO}_2]}{\tau}$$

ここで、 n_e は電子密度、 $[\text{CO}_2]_s$ はプラズマを生成しない場合の二酸化炭素密度、 τ は下流部チャンバーにおける二酸化炭素の滞在時間である。このレート方程式を用いて図 4 の時間変化をフィッティングすると、図中に青の曲線で示した結果が得られ、実験結果が説明できると同時に、総括的反応速度係数 k を推定することができた。電子密度には(1) で述べた方法で求めた値を用いている。図 5 は、このようにして推定した反応速度係数の電子温度に対する依存性をあらわしている。様々な実験条件において推定された総括的反応速度係数をプラズマの電子温度の関数としてプロットすると、図 5 に示す結果が得られた。図中には、上流部チャンバーで生成される電離進行プラズマを用いて同様の実験を行った場合に得られた結果も青四角のプロットで表示している。このように、総括的反応速度係数を評価指標としたとき、二酸化炭素の分解効率は電子温度が低いほど高まるという極めて興味深い結果が得られた。電子温度が 0.1 eV から 0.3 eV に少し高まると反応速度係数が大きく低下する理由として、ある程度大きな振動量子数の振動励起状態から放射性的電子励起状態に励起される反応の速度係数が大きくなるためではないかと考察している。

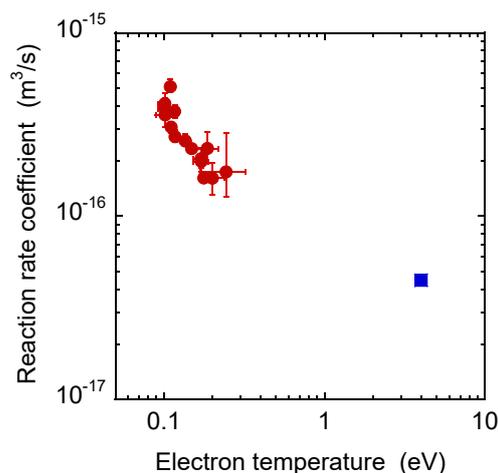


図 5 振動励起状態を経た二酸化炭素分解の総括的反応速度係数の電子温度に対する依存性

(5) 反応生成物におけるギ酸の探索

水素プラズマの場合にギ酸が生成されているかを以下の方法により検証した。まず、(3) で述べたようにして四重極質量分析器の質量スペクトルから下流部チャンバーに存在する分子調べると、ギ酸の存在を示す質量ピークは見いだされなかった。四重極質量分析器と下流部チャンバーを接続する金属製の小径オリフィス部におけるギ酸の反応損失が疑われたため、ターボ分子ポンプの下流側排気装置をオイルロータリーポンプからドライポンプに取り替え、プラズマから排出されるガスを水中にバブリングして、その pH を調べたところ、ギ酸の存在を示唆する酸性側への pH の変化は認められなかった。この場合も、下流部チャンバーからターボ分子ポンプおよびドライポンプをとって輸送される間のギ酸の損失が疑われたので、最後に、

真空容器内部に液体窒素温度に冷却したガラス板を設置し、それに反応生成物をトラップすることを試みた。このとき、四重極質量分析器を下流部チャンバーに直結して設置し、18分間のプラズマ生成中は四重極質量分析器を OFF にしておき、放電が終了して放電ガスを停止・排気した後、液体窒素による冷却を停止してから四重極質量分析器を ON にして、ガラス板の温度が増加するのに伴って生成されるガス種を調べた。しかしながら、この方法においても、ガラス板から放出されるのは二酸化炭素と水蒸気のみであり、ギ酸の存在を確認することはできなかった。

このように、本研究では振動励起状態の二酸化炭素に水素原子が会合することによるギ酸の生成を確認できなかったが、これによってこの反応の可能性が完全に否定されたとは考えていない。橘と川崎の実験では、水と接する大気圧誘電体バリア放電が用いられているので、生成した過ギ酸が水に溶けて安定化されたものと考えられる。これに対し、本実験は真空での実験であるため容器内に水を持ち込むことができなかった。そのため、化学反応性の高いギ酸は、一旦生成されても他の反応によって消費されるため検出にかかりにくかったものと考えられる。また、(3) および (4) に述べたように、振動励起状態に励起された二酸化炭素は水素原子と会合反応するより前に解離に至るという可能性もある。振動励起状態でなければ生じない化学反応プロセスは非平衡プラズマプロセスのとして高い魅力と独自性があるが、その実証のためにはさらなる努力が必要という結果になった。

(6) 成果のまとめ

以上述べたように、本研究により、振動励起状態を経た二酸化炭素の分解という現象が世界で初めて明確な形で実証され、その総括的反応速度係数は、0.1 eV 以上の電子温度の範囲において、電子温度の増加に対して減少するということが示された。振動励起状態にある二酸化炭素と水素原子の会合反応によるギ酸の生成を実証することはできなかったが、振動温度の非平衡性を活用した新しいプラズマ反応プロセスの開拓という全体構想の緒を拓くことができたと考えられる。

<引用文献>

- [1] T. Kozak and A. Bogaerts, *Plasma Sources Sci. Technol.* **23**, 045004 (2014).
- [2] M. Kawasaki, T. Morita, and K. Tachibana, *Sci. Rep.* **5**, 14737 (2015).
- [3] 川崎, 橘, 中村, 森田, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 19p-W611-12.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① M. Yamazaki, S. Nishiyama, and K. Sasaki, “Decomposition of carbon dioxide by recombining hydrogen plasma with ultralow electron temperature”, *Appl. Phys. Express* **11**, 066202 (2018). (査読有)

[学会発表] (計 9 件)

- ① 山崎方弘, 佐々木浩一, 「超低電子温度再結合 H₂/CO₂ プラズマにおける反応生成物の分析」, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会 (2019)
- ② 山崎方弘, 西山修輔, 佐々木浩一, 「低電子温度再結合 H₂ プラズマによる CO₂ 分解効率の評価」, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会 (2019)
- ③ 山崎方弘, 佐々木浩一, 「低電子温度再結合 He プラズマにおける振動励起状態を経た CO₂ の分解」, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 (2018)
- ④ M. Yamazaki, S. Nishiyama, and K. Sasaki, “Measurements of electron density, electron temperature, and gas temperature in recombining hydrogen plasma with addition of CO₂”, 24th Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (2018)
- ⑤ M. Yamazaki and K. Sasaki, “Decomposition efficiency of CO₂ in recombining hydrogen plasma with ultralow electron temperature”, 24th Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (2018)
- ⑥ M. Yamazaki and K. Sasaki, “Decomposition of carbon dioxide by recombining hydrogen plasma with a low electron temperature”, 10th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials / 11th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (2018)
- ⑦ 山崎方弘, 西山修輔, 佐々木浩一, 「二酸化炭素を添加した再結合水素プラズマの診断」, プラズマ・核融合学会北海道地区研究連絡会第 21 回研究会 (2018)
- ⑧ 山崎方弘, 西山修輔, 佐々木浩一, 「低電子温度再結合水素プラズマによる二酸化炭素の分解 II」, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (2018)
- ⑨ 山崎方弘, 佐々木浩一, 「低電子温度再結合水素プラズマによる二酸化炭素の分解率」, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (2017)

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8 桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：西山 修輔

ローマ字氏名：Shusuke Nishiyama

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。