

平成 21 年 6 月 18 日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007 ～ 2008

課題番号：19560274

研究課題名（和文）大気圧放電による VOC 分解メカニズムの解明

研究課題名（英文）Clarification of VOC decomposition mechanism in pulsed discharge plasma

研究代表者

佐藤 孝 紀 (SATO KOHKI)

室蘭工業大学・工学部・准教授

研究者番号：50235339

研究成果の概要：大気圧放電プラズマ診断を実現するため、分光計測システムおよび大気圧質量分析(APMS: Atmospheric Pressure Mass Spectrometry)システムを構築し、それらを用いて VOC(Volatile Organic Compounds：揮発性有機物)分解時の大気圧コロナ放電を診断した。また、その他のプラズマ診断法も併用し、分光計測および APMS 診断の確認を行った。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2008 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学

キーワード：大気汚染防止・浄化、有害化学物質、電力工学

1. 研究開始当初の背景

ベンゼン、トルエンなどの揮発性有機物 (VOCs: Volatile Organic Compounds) の生体への影響が危惧されており、これらの汚染物質を確実に処理する方法の確立が望まれている。また、「大気汚染防止法の一部を改正する法律」(平成 16 年 5 月 26 日 法律第 56 号, 平成 17 年 6 月 10 日公布) によって、平成 22 年度までに固定排出源からの排出量を平成 12 年度に比べて 3 割程度削減することが、一定規模以上の排出施設に義務付けられた。さらに、メタノールやアセトン等のように、生体への影響が小さいために排出濃度のみが規制されていた化学物質に対しても排出量の制限が追

加された。これにより、多くの施設において、これらの適切な処理が必要となっている。特に、上述した VOC がガス中に低濃度で含有されている場合には、従来の処理技術である燃焼法や触媒酸化法では低効率あるいは処理不可能であるため(K.Urashima *et al.*, *IEEE Trans. Dielec. Elec. Insula.*, **7** (2000) 602)、それらに代わって大気圧放電を利用する処理方法が期待されている。

気体放電プラズマを用いて VOC 等の環境汚染物質を分解・除去する方法の確立を目指した研究では、分解率の向上を第一目標としているため、汚染物質処理前後の濃度、処理能力の測定に力点が置かれたものが多い。申

請者はベンゼン環を有するVOCの放電分解過程の解明を目的として、低気圧および大気圧放電を用いて以下の点について調査を行ってきた。

- ① 気体放電プラズマ中で環境汚染物質が分解されて生じる生成物を複数の方法で計測
- ② 分解反応過程の推定と分解に寄与する種の特定
- ③ バックグラウンドガスの組成がVOC分解反応に与える影響

その結果、低気圧放電においては、質量分析、赤外吸収スペクトル分析、発光分光分析により、

- ① ベンゼン環を持つVOCは、電子衝突によるベンゼン環の開裂によって分解され、そのときのフラグメントの3分の2程度は電極等に堆積する。
- ② 酸素を含まないバックグラウンドガス中では、気相中に最終的に残る分解生成物はH₂であり、酸素を含む場合には、CO、CO₂、H₂Oもそれに加わる。

を明らかにした。一方、大気圧放電では、主に赤外吸収スペクトル測定の結果から、

- ① ベンゼン環を持つVOCの分解によってCO₂、CO、HCOOH、C₂H₂、HCNが生成され、その種類はバックグラウンドガス中の酸素濃度に依存する。
- ② ベンゼン環を持つVOCの分解にオゾンは関係しない。

などがわかった。しかし、大気圧放電による分解過程の解明は、低気圧放電と比べて遅れている。

2. 研究の目的

気体放電プラズマによるVOC処理の実用化を考慮すると、大気圧放電分解が直接的な方法であるため、大気圧下で放電診断を行う方法を確立し、大気圧放電状態とVOC分解過程の関係を明らかにすることを目的とする。なお、到達目標は以下のとおりである。

- ① TRG-OESによる電子温度測定法の確立
窒素-酸素混合ガス（VOC分解のバックグラウンドガス）中で大気圧コロナ放電を発生させ、電子温度を導出する手法を確立する。
- ② VOC分解時の大気圧質量分析システムの構築
大気圧放電中のVOC分解生成物およびVOC分解に係るアクティブな粒子の種類と密度を、大気圧質量分析(APMS: Atmospheric Pressure Mass Spectrometry)MS)により測定する技術を確立する。
- ③ VOC分解時の大気圧放電診断
VOCを含む窒素-酸素混合ガスで大気圧コロナ放電を発生させ、①および②の

技術により、大気圧コロナ放電を診断する。

3. 研究の方法

(1) TRG-OESによる電子温度測定法

TRG-OES (trace rare gas optical emission spectroscopy)とは、測定気体に数種類の微量の希ガスを添加し放電を発生させ、添加した希ガスからの発光強度の観測値(I_{obs})および計算された発光強度(I_{calc})との比を利用して電子温度を推定する方法である。ここで、注目する希ガスからの発光は、Fig.1にArの電子衝突による励起状態のエネルギー準位図⁽¹⁾を示すが、電子衝突により基底状態あるいは準安定状態を経てPaschen 2p_x state (x=1-10)へ励起され、その後、Paschen 2p_x stateから準安定状態1s_y state (y=2-5)のいずれか1つに遷移するときの発光である。

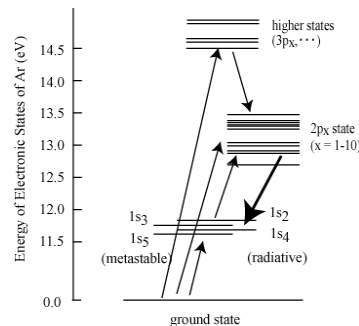
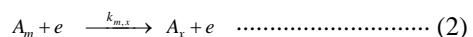
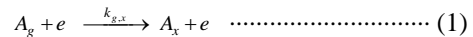


Fig.1. Energy level diagram of Ar

電子衝突による希ガス A の Paschen 2p_x state への励起には、式(1)および(2)にそれぞれ示す基底状態および準安定状態からの反応過程⁽¹⁾がある。



ここで、 A_g および A_m はそれぞれ希ガス A の基底状態および準安定状態、 A_x は Paschen 2p_x state を表す。また、 $k_{g,x}$ および $k_{m,x}$ はそれぞれ基底状態および準安定状態から Paschen 2p_x state へ励起するときの反応速度係数であり、式(3)および(4)で表される。また、Paschen 2p_x state への反応過程には Fig.1 に示す Paschen 2p_x state より高い準位からの cascading もあるが、希ガスの分圧が 0.5mTorr 未満では無視できるとされている。

$$k_{g,x} = \int_{\epsilon_{thg}}^{\infty} \sigma_{g,x}(\epsilon)v(\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon \dots\dots\dots (3)$$

$$k_{m,x} = \int_{\epsilon_{thm}}^{\infty} \sigma_{m,x}(\epsilon)v(\epsilon)f(\epsilon)d\epsilon \dots\dots\dots (4)$$

ここで、 ϵ_{thg} および ϵ_{thm} はそれぞれ基底状態および準安定状態から Paschen 2p_x state へ励起するときの閾値を表す。また、 $\sigma_{g,x}(\epsilon)$ および $\sigma_{m,x}(\epsilon)$ はそれぞれ基底状態および準安定状態から Paschen 2p_x state への励起衝突断面積で

あり、 $f(\epsilon)$ は電子のエネルギー分布を表す。これらの値を用いて、Paschen $2p_x$ state から $1s_y$ state へ遷移するときの発光スペクトル $\lambda_{x,s}$ での発光強度(I_{calc})は式(5)で計算される。

$$I_{calc}(\lambda_{x,s}) = \alpha(\lambda_{x,s}) Q_x b_{x,s} n_e (n_g k_{g,x} + n_m k_{m,x}) \dots \dots (5)$$

ここで、 $\alpha(\lambda_{x,s})$ は分光器の感度、 Q_x および $b_{x,s}$ はそれぞれ発光効率および分岐率であり、式(6)および(7)で表される。式(6)中の τ および k_q はそれぞれ放射寿命およびクエンチング速度係数を表し、 P は封入ガスの全圧を表す。また、 n_e 、 n_g および n_m はそれぞれ電子密度、基底状態および準安定状態の希ガスの原子密度を表す。

$$Q_x = \frac{\tau^{-1}}{\tau^{-1} + k_q P} \quad (6)$$

$$b_{x,s} = \frac{i_{\lambda_{x,s}}}{\sum_{j=1}^4 i_{\lambda_{x,j}}} \quad (7)$$

本研究では、TRG-OES の手法を確立させるため、500mTorr の水素中に Ar, Kr および Xe をそれぞれ 5mTorr ずつ封入して低気圧直流グロー放電を発生させ、発光強度(I_{obs})を測定した結果を使用した

(2) APMSによる大気圧コロナ放電診断

Fig.2 は実験装置の概略図を示す。放電リアクタは、内径 $\phi 190\text{mm}$ × 高さ 61mm のアクリル製の円筒状に複数針対平板電極を電極間隔 15mm で設置したものである。複数針電極は、ステンレス製の釘を 4mm 間隔で 8 本(4×2)配置した Cluster を、平板電極上の 8 箇所に分散配置したものである。バックグラウンドガスには窒素(純度 99.99%)および酸素(純度 99.5%)を $N_2 : O_2 = 80 : 20$ で混合した合成空気を使用し、これにアセトン(純度 99.9%)を混合した。この

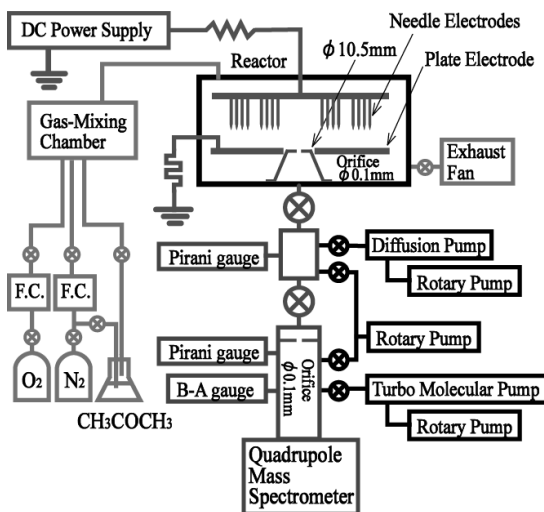


Fig.2. Experimental apparatus

状態で、複数針電極に直流高電圧を印加し、電極間に直流コロナ放電を発生させた。大気圧放電中の分子を質量分析するために、下部電極の中央に $\phi 10.5\text{mm}$ の穴を空け、この下に $\phi 0.1\text{mm}$ のオリフィスを設置し、これを介してリアクタ内のガスをサブチェンバーに導き、さらに $\phi 0.1\text{mm}$ のオリフィスを介して質量分析チェンバーへ導いている。測定に用いた質量分析計は、ANELVA 製、M-201QA-TDM である。

4. 研究成果

(1) TRG-OESによる電子温度測定法

①発光強度(I_{calc})の算出

表 1 は Ar $2p_1 \rightarrow 1s_2$ (750.4nm)における発光強度(I_{calc})の結果を示す。ここでは、 $f(\epsilon)$ をマクスウェル分布と仮定し、その平均エネルギーを 1~5 eV と変化させ、(3)および(4)式で示される速度係数 $k_{g,x}$ および $k_{m,x}$ をそれぞれ算出した。続いて、 $n_e = 1.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 、 $n_m = n_g \times 4.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$ と仮定して(5)式により発光強度を算出した。ここで、希ガスの基底状態の原子密度 n_g は希ガスの分圧から $n_g = 1.77 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ とした。

Table.1 Calculated values of emission intensity in Ar $2p_1 \rightarrow 1s_2$

平均エネルギー [eV]	発光強度(I_{calc}) [$\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}$]
1	7.66×10^{-2}
2	2.91×10^1
3	2.22×10^2
4	6.12×10^2
5	1.11×10^3

②電子温度の推定

希ガス(Ar, Kr および Xe)が基底状態から Paschen $2p_x$ state へそれぞれ励起するときの閾値において、異なる平均エネルギーに対して発光強度の比 I_{obs} / I_{calc} の対数をそれぞれプロットし、これに zero slope 法を用いて電子の平均エネルギーを得ることができる。

Fig.3 は、 H_2 ガス中の低気圧グロー放電中における電子の平均エネルギーを zero slope 法で検討した結果を示す。ここで、Ar $2p_1 \rightarrow 1s_2$ (750.4nm)、Xe $2p_3 \rightarrow 1s_2$ (834.7nm)、Xe $2p_5 \rightarrow 1s_4$ (828.0nm) および Xe $2p_6 \rightarrow 1s_5$ (823.2nm)の4つの発光強度(I_{obs})を用い、基底状態から Paschen $2p_x$ state へそれぞれ励起するときの閾値において、平均エネルギーが 1~5eV に対して発光強度の比 I_{obs} / I_{calc} の対数をそれぞれプロットしている。これより、放電中の電子の平均エネルギーは 1 eV であると推定される。

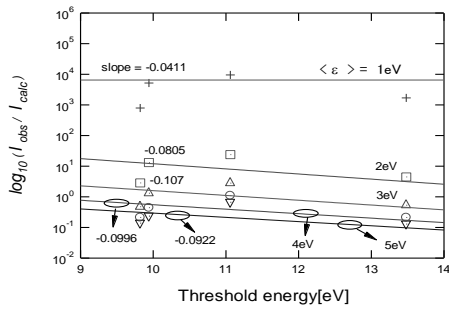


Fig.3. The zero slope method for glow discharge in H_2

(2) 大気圧質量分析による大気圧コロナ放電診断

①APMS の構築と動作確認

Fig.4 および 5 は、NIST Chemistry WebBook から引用したアセトンの質量スペクトルおよびバックグラウンドガスである合成空気に 846ppm のアセトン封入したときの質量スペクトルをそれぞれ示す。Fig.4 において、アセトン ($m/z=58$) の他に、 CH_3 ($m/z=15$)、 C_2H_2 ($m/z=26$)、 C_2H_3 ($m/z=27$)、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ ($m/z=42$)、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ ($m/z=43$) および $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ ($m/z=57$) がフラグメントイオンとして検出されている。Fig.5 では、バックグラウンドガスである窒素-酸素のスペクトルに加えて、アセトン ($m/z=58$) およびそのフラグメントイオン ($m/z=15, 26, 42, 43, 44, 45$ および 57) のスペクトルが増加しており、 $m/z=45$ を除いて Fig.4 に示すアセトンの質量スペクトルとよく一致していることがわかる。したがって、本研究の質量分析装置では、800ppm 程度のアセトンを大気圧質量分析によって検出可能であることがわかった。

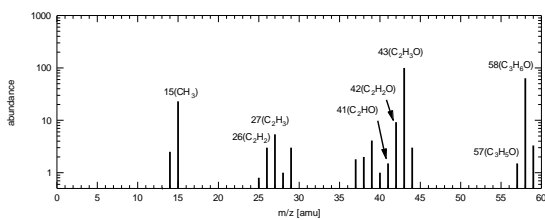


Fig.4 Mass spectra of acetone

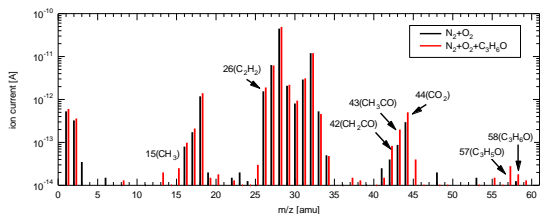


Fig.5 Mass spectra of $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-acetone}$

②APMS によるコロナ放電診断

Fig.6 は、合成空気に 846ppm のアセトン混合ガス中で、20 分間のコロナ放電を発生させ 7.5kJ のエネルギーが注入された時の質量スペクトルを放電前と比較して示す。放電後にアセトン ($m/z=58$) およびそのフラグメントイオン ($m/z=15, 26, 42, 43, 57$) のスペクトルが減少するとともに、 $m/z=1, 2, 17, 18, 28, 32, 44$ および 45 のスペクトルが増加していることがわかる。チェンバー内に存在している原子は、C, H, N, O なので、これらの混合ガス中における生成可能な分子は、 H ($m/z=1$)、 H_2 ($m/z=2$)、 OH ($m/z=17$)、 H_2O ($m/z=18$)、 N_2 あるいは CO ($m/z=28$)、 O_2 ($m/z=32$) および CO_2 ($m/z=44$) が考えられる。ただし、 $m/z=28$ については、バックグラウンドガスとして N_2 を用いているため、 CO であると考えられる。したがって、合成空気にアセトンを混合したときの分解生成物として、 H 、 H_2 、 OH 、 H_2O 、 CO 、 O_2 、 CO_2 が考えられる。

Fig.7 は、窒素-酸素-アセトン混合ガス中での放電前後の吸光度スペクトル測定の結果を示す。放電により $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (アセトン) の吸収ピークが減少し、 CO 、 CO_2 および O_3 の吸収ピークの増加が確認できる。放電によってアセトンが 94% 分解され、 CO 、 CO_2 、 O_3 が生成されており、 CO 、 CO_2 の生成は質量分析の結果と一致している。

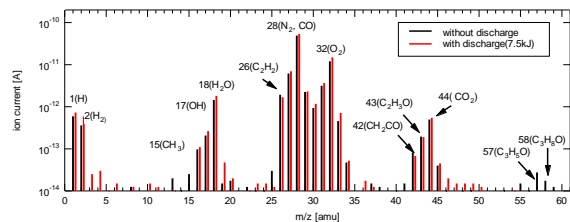


Fig.6 Mass spectra of $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-acetone}$ with and without discharge

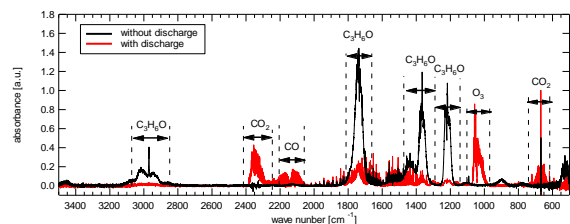


Fig.7 Absorbance spectra in $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-acetone}$ with and without discharge

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 2 件)

- ① 石原秀彦, 佐藤孝紀, 伊藤秀範, 質量分析による大気圧コロナ放電の診断, 第44回応用物理学会北海道支部, 第5回日本光学会北海道支部合同学術講演会 講演予稿集 A-21, p.21 (2009)
- ② 石原秀彦, 佐藤孝紀, 伊藤秀範 TRG-OESによる放電プラズマ診断, 放電学会若手セミナー, P-17 (2007)

[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) 研究代表者

佐藤 孝紀 (SATO KOHKI)
室蘭工業大学・工学部・准教授
研究者番号: 50235339

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし