

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月11日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560285

研究課題名（和文） 水上パルス放電による効果的なラジカル生成とVOC分解

研究課題名（英文） Effective radical formation and VOC decomposition using pulsed discharge plasma above an water surface

研究代表者

佐藤 孝紀（SATO KOHKI）

室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50235339

研究成果の概要（和文）：

水上放電プラズマを用いた揮発性有機化合物分解技術の確立のため、水上放電の性質、ラジカルの生成および汚染物質の分解について調査した。放電状態を把握するため、水上放電プラズマの発光を分光分析し、Ar-O₂およびN₂-O₂混合ガス中での電子温度および電子密度を導出した。また、*in-situ* IRAS(Infrared Absorption Spectroscopy)によるラジカル計測システムを構築し水面上で発生させた大気圧コロナ放電プラズマで生成されるラジカル等を計測し、HO₂ラジカルの生成を確認した。水上パルス放電によるフェノールの分解生成物を特定し、得られた結果からフェノールの分解過程を推定した

研究成果の概要（英文）：

The characteristics of discharge plasma generated above water, produced radicals by the plasma and decomposition characteristics are investigated to develop VOC (Volatile Organic Compound) treatment using the discharge plasma. The optical emission from discharge plasma generated above a water surface are measured, and then electron temperature T_e and density n_e , which show fundamental property of electrons in the plasma, are deduced. Radicals produced in an atmospheric DC corona discharge above water in Ar-O₂ are investigated by *in-situ* infrared absorption spectroscopy. HO₂ radicals found to be produced in the discharge plasma. By-products from phenol by exposure of pulsed-discharge plasma above a phenol aqueous solution are investigated by gas chromatograph mass spectrometry, and the decomposition process of phenol is deduced.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
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・電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：有害化学物質、プラズマ・核融合、水質汚濁・土壌汚染防止・浄化、放電化学

1. 研究開始当初の背景

「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

印加して放電を発生させる。放電セルに供給するバックグラウンドガスには、Ar-O₂混合ガスを使用し、その組成を変化させる。フェノール水溶液への放電照射時間を120分とし、放電照射15分毎に試料をバイアル瓶に1 mL採取し、GCMSを用いて分析し、水溶液中の分解生成物を調査した。放電チャンバーからのオフガスを光路長10 mのガスセルを備えたフーリエ変換赤外吸収分光光度計で分析した。

4. 研究成果

(1) 水上パルス放電の分光診断

Fig.1は、BGガスをArとしたときの放電の発光スペクトルを示す。電子温度 T_e [K] はH原子のバルマー系列からの発光である H_α (656.3 nm) と H_β (486.1 nm) の強度を用いた二線強度比較法より求め、電子密度 n_e [cm⁻³] は測定から得られた H_α の半値全幅と理論的シュタルク幅との関係より求めた。

Fig.2は、BGガスをAr-O₂混合ガスとしたときのパルス放電プラズマ中の電子温度および電子密度を示す。電子温度および電子密度は、それぞれ $4.4 \sim 21 \times 10^4$ K および $1.4 \sim 3.1 \times 10^{17}$ cm⁻³ となり、O₂を混合すると、 n_e は増加し、 T_e は減少する傾向がみられた。Fig.3は、BGガスをN₂-O₂混合ガスとしたときのパルス放電プラズマ中の電子温度および電子密度を示す。BGガスの組成によらず、電子温度および電子密度は、それぞれ $5.1 \sim 11 \times 10^4$ K および $1.5 \sim 2.1 \times 10^{17}$ cm⁻³ となった。水中で発生させたパルス放電プラズマのプラズマ診断では、電子温度および電子密度がそれぞれ 1.5×10^4 K および 10^{18} cm⁻³ 程度と報告されている (T.Namihira *et al.*:IEEE Transaction on Plasma Sci. Vol.35 (2007) 614)。本研究で得られた値は、Namihiraらのものに比べて、電子温度は高く、電子密度は低い結果となった。

② *in-situ* IRAS (Infrared Absorption Spectroscopy) による水上放電中のラジカル計測

Fig.4は、水面から赤外光の中心までの距離を5.5 mmとし、BGガスの混合比を変化させたときの吸光度スペクトルを示す。放電中では $1330 \sim 1460$ cm⁻¹ に吸収ピークが確認されるとともに、この吸収ピークはBGガスのO₂の混合およびO₃濃度の増加に伴って増加することがわかる。また、この吸収ピークは放電を停止させると検出されないことから、短寿命の物質によるものであることがわかる。これらのことから、この吸収ピークは(1)~(6)式に示す反応で生成されるHO₂ラジカルによるものであると判断できる。

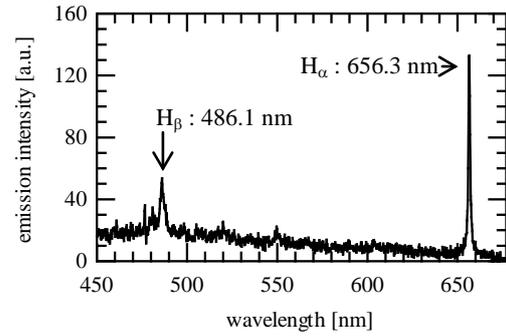


Fig. 1. Emission spectra in pure Ar

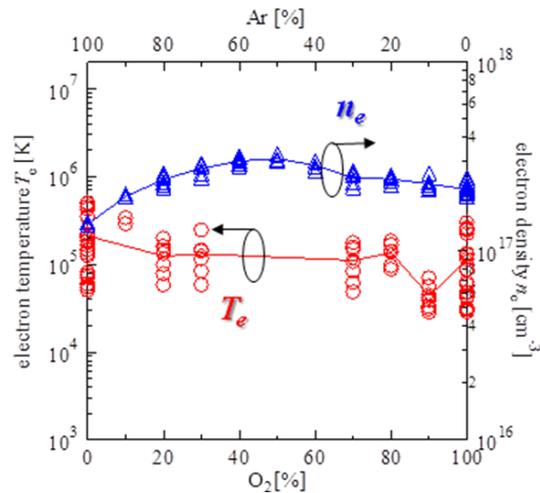


Fig. 2. T_e and n_e as a function of gas composition ratio in Ar-O₂

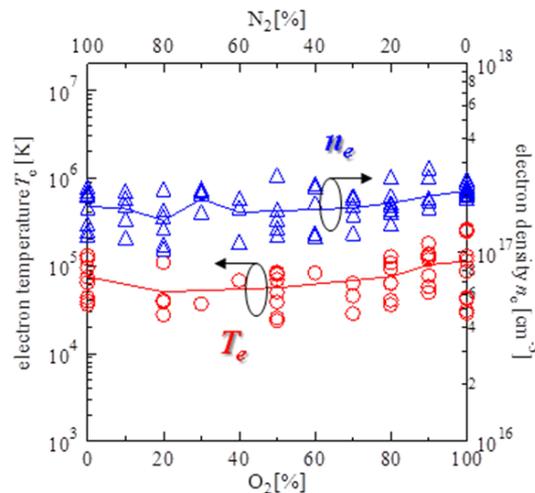


Fig.3 T_e and n_e as a function of gas composition ratio in N₂-O₂

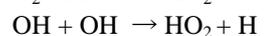
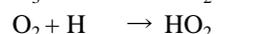
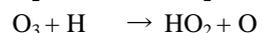
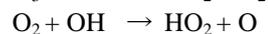
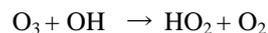


Table 1. Spatial variations of HO₂ radical, H₂O and O₃ concentration.

distance from a water surface [mm]	concentration		
	HO ₂ radical (relative)	H ₂ O (relative)	O ₃ [ppm]
5.5	1.00	1.00	299.8
7.5	0.58	0.82	292.8
8.5	0.37	0.76	293.1
9.5	0.36	0.67	294.7
10.5	0.41	0.59	295.4
11.5	0.25	0.49	296.3

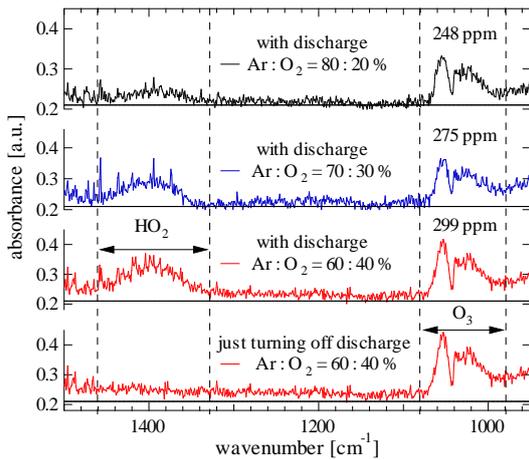
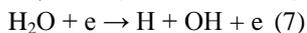


Fig. 4. Absorbance spectra when gas mixture ratio is changed.

Table 1 は, BG ガスを Ar : O₂ = 60 : 40 % としたときの針電極 - 水面間における HO₂ ラジカル, H₂O および O₃ 濃度を示す。なお, HO₂ ラジカルおよび H₂O 濃度は水面から赤外光の中心までの距離を 5.5 mm としたときの値を基準とした相対値である。HO₂ ラジカル濃度は, 水面からの距離を 7.5 mm としたときに約 0.58 倍, 8.5 mm としたときに約 0.37 倍となり, 水面からの距離に対して濃度が直線的に減少する。しかし, 水面からの距離が 9.5 ~ 11.5 mm では, HO₂ ラジカル濃度はほとんど変化しない。O₃ 濃度は水面からの距離に依らず同程度であることから, O, O₂ および O₃ が放電空間内においてほぼ均一に分布していると考えられ, 水面から離れるに従って濃度が直線的に減少する H₂O が HO₂ 濃度に影響していると考えられる。すなわち, (7) 式に示すように高エネルギー電子との衝突により H₂O が H と OH ラジカルに分解されるため⁽¹⁾, この反応により H および OH ラジカルが水面近傍で多く生成されることで(2) ~ (6)式の反応が促進されたと考えられる。



③水上パルス放電による化学物質分解

Fig.5 は, BG ガスを Ar とし, 120 分放電

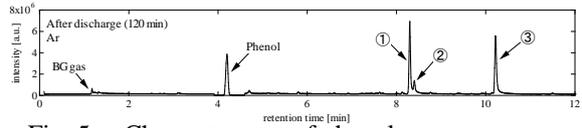


Fig. 5. Chromatogram of phenol aqueous solution after the plasma exposure when Ar is used as a background gas.

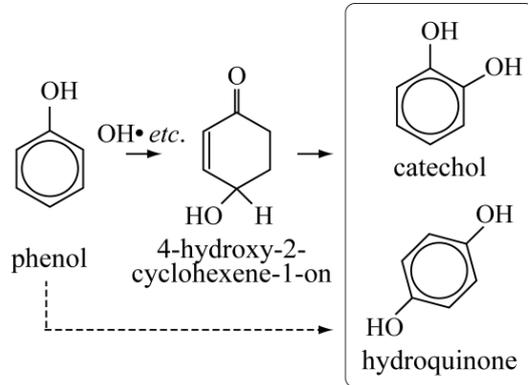


Fig. 6. Decomposition process of phenol when Ar is used as a background gas.

を照射した後にサンプリングしたフェノール水溶液のクロマトグラムを示す。保持時間 1.2 および 4.2 min に現れる BG ガスおよびフェノールのピークの外に, 保持時間 8.3, 8.4 および 10.2 min にカテコール, 4-ヒドロキシ-2-シクロヘキセン-1-オンおよびヒドロキノンにフェノールのピークがそれぞれあらわれている。

放電容器からのオフガスを分析した結果, BG ガスを Ar とした場合には, O₃ が検出されていないことから, フェノールは O₃ 以外の活性種によって分解されると考えられ, OH ラジカル, O ラジカル, HO₂ ラジカル, H₂O₂ などの水分子由来の活性種や高エネルギー電子がフェノール分解に関与すると考えられる。これらの結果より, Fig.6 の分解過程が導かれる。

Fig.7 は, BG ガスを O₂ とし, 120 分放電を照射した後にサンプリングしたフェノール水溶液のクロマトグラムを示す。カテコールおよびヒドロキノンによるピークの外に, 保持時間 1.3, 3.6, 7.3 および 7.6 min に, それぞれ, ギ酸, 無水マレイン酸, 無水こはく酸および 5-[2-ヒドロキシエチリデン]-2(5H)-フランोनによるピークが見られる。また, 上記の無水物は GCMS の分析時の脱水反応で生じたものと考えられるので, 水溶液中には, マレイン酸, こはく酸および 4,6-ジヒドロキシ-2,4-ヘキサジエン酸が存在すると思われる。よって, Fig.8 に示す分解過程が導かれる。

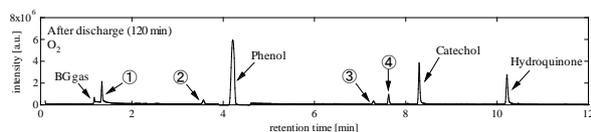


Fig. 7. Chromatogram of phenol aqueous solution after the plasma exposure when O₂ is used as a background gas.

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 2 件)

- ① 伊東靖弘・佐藤孝紀・伊藤秀範, *in-situ* 赤外吸収分光分析による水上コロナ放電中の HO₂ ラジカル計測, 電気学会論文誌, 査読あり, Vol.132, No.9, 2012 (掲載決定)
- ② K. Satoh, H. Itabashi, K. Iwasaki and H. Itoh, Decomposition Of Phenol In An Aqueous Solution By Pulsed Discharge, Proceedings of XVIII International Conference on Gas Discharges and their Applications, 査読なし, 2010, pp.460-463

[学会発表] (計 3 件)

- ① 伊東靖弘・佐藤孝紀・伊藤秀範, 弱電離気体プラズマの解析(CIV); *in-situ* 赤外吸収分光分析を用いた水上コロナ放電の診断, 平成 24 年 電気学会全国大会, 1-041, 2012, p.50
- ② 岩崎圭祐, 佐藤孝紀, 伊藤秀範, 弱電離気体プラズマの解析(LXXXIX)-発光分光分析による水上パルス放電プラズマ中の電子温度および電子密度測定, 1-094, 平成 22 年 電気学会全国大会 講演論文集 (CD-ROM), 2010, p.107
- ③ 岩崎圭祐, 佐藤孝紀, 伊藤秀範, 発光分光分析による水上パルス放電プラズマの診断, 第 45 回応用物理学会北海道支部, 第 6 回日本光学会北海道地区合同学術講演会講演予稿集, A-24, 2010, p.25

[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]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 孝紀 (SATO KOHKI)

室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 50235339

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: