

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 19 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560320

研究課題名(和文) 環境汚染化学物質の大気圧放電分解過程の解明

研究課題名(英文) Clarification of degradation process of environmental contaminants using atmospheric pressure plasma

研究代表者

佐藤 孝紀 (SATO, Kohki)

室蘭工業大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50235339

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、大気圧放電を用いた分解・無害化処理技術の確立のため、汚染物質分解に用いられる放電特性を把握するとともに、放電中で生成され汚染物質分解に寄与する種の生成特性を解明した。発光分光法により大気圧放電中のガス温度などのプラズマパラメータを計測する手法およびin-situ 赤外吸収分光分析により大気圧放電中のラジカルを計測する手法を確立させるとともに、大気圧プラズマと水の相互作用で発生し、環境汚染化学物質分解に関係するラジカルの生成特性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Discharge characteristics of atmospheric pressure plasma, which are often used for the degradation of environmental contaminants, are investigated for the establishment of plasma clean-up technology. Further, active species, the generation characteristics of contributing the plasma clean-up, are clarified. The method for deducing gas temperature, which is almost the same as rotational temperature, in atmospheric pressure plasma from the results of emission spectroscopy of the plasma and in-situ infrared absorption spectroscopy for short-lifetime radical measurement are developed. The generation characteristics of active species, such as ROS(Reactive Oxygen Species), RNS(Reactive Nitrogen Species), which are supposed to contribute to the degradation of chemical substances, are also investigated.

研究分野：放電化学

キーワード：発光分光診断 赤外吸収分光 大気圧放電 ガス温度 ラジカル計測

1. 研究開始当初の背景

環境汚染化学物質は、従来、燃焼、触媒酸化、吸着によって処理されてきた。しかし、これらの方法は、近年問題となっている低濃度の汚染物質処理において、低効率あるいは処理不可能であるため、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。気体放電による汚染物質処理研究では分解率、分解速度および効率向上が優先され、分解生成物の詳細分析や分解過程解明に取り組んだものは少なく、最近においても H. Huang ら(“Byproducts and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis”, J. Mol. Catal. A: Chem, Vol. 336, 87 (2011))の報告および Nagao ら(“Corona-discharge treatments of gaseous benzene, toluene and xylene at atmospheric pressure”, Abstract of International Seminar on Resources, New Energy, Environment and Disaster Mitigation, 28 (2009))に限られている。

2. 研究の目的

環境汚染化学物質を、大気圧放電を用いて効果的に分解・無害化処理する手法を確立させ、この方法の実用化を目指す。そのため、汚染物質分解に用いられる放電特性を把握するとともに、放電中で生成される汚染物質分解に寄与する種の生成特性を解明し、放電分解効率の向上などに資するデータの提供を目的とする。具体的には以下を到達目標とする。

- (1) 発光分光法により大気圧放電中のガス温度などのプラズマパラメータを計測する手法を確立させる。
- (2) *in-situ* 赤外吸収分光分析による大気圧放電中のラジカル計測手法を確立させる。
- (3) プラズマ中で生成され、環境汚染化学物質分解に関係するラジカルの生成特性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 発光分光と回転温度導出

分光器(日本分光製, CT-25CS, 分解能 0.16 nm)を用い、波長 304 ~ 316 nm の範囲において発光を測定し、OH の発光スペクトルから OH の理論回転スペクトルの形状と比較することで回転温度を導出した。OH の理論発光スペクトル OH の理論回転スペクトルの形状を比較することで回転温度を導出した。OH の理論発光スペクトルは、(1) 式によって表される。

$$N_J = N_0 \cdot f_B(J) \quad (1)$$

ここで、 N_0 は総数密度、 $f_B f_B(v, J)$ はボルツマンフラクションであり(2)式で表される。

$$f_B(J) = \frac{(2J+1) \cdot \exp\left(-\frac{E(J)}{k_B T_{rot}}\right)}{Z_{elec} \cdot Z_{rot}} \quad (2)$$

ここで(2J+1)は統計的重み、 $E(J)$ はある波長におけるエネルギー、 k_B はボルツマン定数、 T_{rot}

は回転温度、 Z_{elec} および Z_{rot} は分配関数である。OH の場合では、これらの分配関数は(3)式で表される。

$$Z_{elec} = 4, Z_{rot} = \frac{k_B T_{rot}}{hcB_0} \quad (3)$$

ここで、 h はプランク定数、 c は光速、 B_0 は回転定数である。(3)式を(2)式に代入することで(4)式が得られる。

$$f_B(J) = \frac{(2J+1) \cdot \exp\left(-\frac{E(J)}{k_B T_{rot}}\right)}{4 \cdot \frac{k_B T_{rot}}{hcB_0}} \quad (4)$$

式を(1)式に代入することで(5)式が得られ、これによって OH の理論回転スペクトルを算出できる。

$$N_J = N_0 \cdot \frac{(2J+1) \cdot \exp\left(-\frac{E(J)}{k_B T_{rot}}\right)}{4 \cdot \frac{k_B T_{rot}}{hcB_0}} \quad (5)$$

(2) *in-situ* 赤外吸収分光(IRAS)システムの構築とラジカル計測

アクリル製容器内にプラスチック製の容器を置き、その上部に櫛歯状電極をクラスタ化した電極を配置した。プラスチック製の容器にイオン交換水を 40 g 注ぎ、針先から液面までの距離を 15 mm とした。バックグラウンドガスには Ar-O₂ 混合ガスを用い、組成比を Ar : O₂ = 60 : 40 % とし、ガス流量を 1.0 および 7.0 L/min とし、放電リアクタ内へフローさせた。この状態で櫛歯状電極に 18.0 kV の正極性直流高電圧を印加し、電極間にストリーマコロナ放電を発生させた。

Fig.1 は *in-situ* 赤外吸収分光計測の赤外光路を示す。フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)の赤外光をミラーを用いて放電リアクタへ導き、櫛歯状電極直下を通過させ、再び FTIR に戻すことで、短寿命ラジカル計測を行った。

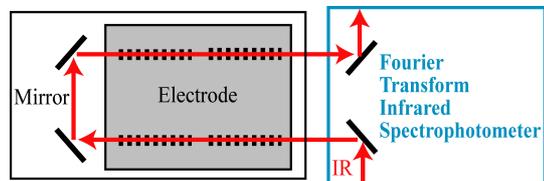


Fig.1 Infrared path for *in-situ* IRAS.

(3) 大気圧放電におけるラジカル生成特性

パルス放電、正極性直流コロナ放電、プラズマジェットおよびパケットベッド放電 (PB-DBD: Packed-Bed Dielectric Barrier Discharge) を用いたときの水中の ROS (Reactive Oxygen Species) および RNS (Reactive Nitrogen Species) の生成特性を明らかにするため、パルス放電、コロナ放電およびプラズマジェットを水に照射することで

水中に ROS/RNS を生成するとともに、パルス放電のオフガスを水にバブリングすることで ROS/RNS の生成を行った。また、生成された ROS/RNS の濃度・生成効率を導出した。

パルス放電照射による水中のラジカル生成特性

Fig. 2 はパルス放電の実験に用いた装置の概要を示す。ステンレス製の針電極および試料容器で電極を構成し、試料容器を接地する。この電極を放電チャンバー内に設置し、試料容器にイオン交換水を 100 mL 注ぎ、水面と針先の間隔を 4 mm とする。バックグラウンドガスには N_2 ガス、 O_2 ガス、Ar ガス、 N_2-O_2 混合ガス、Ar- O_2 混合ガスおよび N_2 -Ar 混合ガスを用い、大気圧下で 5 L/min の流量で放電チャンバー内にフローさせる。なお、混合ガスの混合比を 80:20, 60:40, 40:60 および 20:80%とする。波高値が約 30kV でパルス幅が約 500ns のパルス電圧を針電極に印加し水面上に放電を発生させる。

イオン交換水への放電照射時間を最大で 60 分とし、放電照射後に水から 1.2 mL のサンプルを採取し、生成物の濃度を測定する。

コロナ放電照射による水中のラジカル生成特性

Fig. 3 はコロナ放電の実験に用いた装置の概要を示す。直流ストリーマコロナ放電を安定に発生させるため、高圧電極には櫛歯状電極を用いる。歯(幅 1.6 mm × 長さ 15 mm × 厚さ 1 mm, 先端角 43.6°)を 4 mm 間隔で並べ、これを並列させたものを櫛歯クラスタ電極とする。これを縦方向 20 mm、横方向 40 mm の間隔で 4 箇所分散配置する。アクリル製の容器内にイオン交換水を 100 mL 注いだプラスチック製の容器を櫛歯の先端と水面の距離が 15 mm となるように配置し、水中にアルミホイルを入れ、これを接地する。バックグラウンドガスには、Ar- O_2 混合ガスの混合比を 80:20, 60:40 および 40:60%としたもの、および N_2-O_2 混合ガスの混合比を 60:40

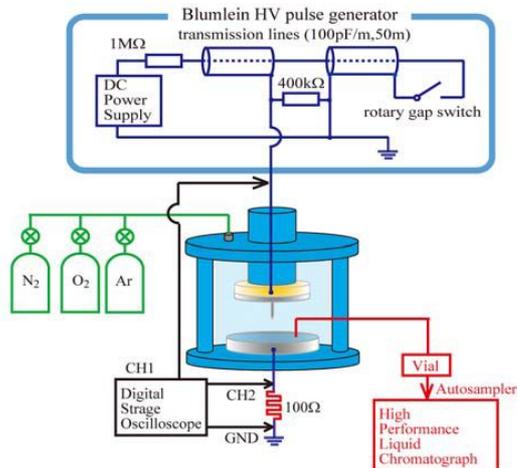


Fig. 2. Schematic diagrams of experimental apparatus for pulsed-discharge.

および 40:60%としたものを用い、これらをリアクタ内へ 2.0 L/min の流量でフローさせる。この状態で櫛歯状電極に正極性直流高電圧を印加し、櫛歯 - 水面間にストリーマコロナ放電を発生させる。イオン交換水へのコロナ放電の照射時間を 15 分とし、照射 3 分毎に水から 1.2 mL のサンプルを採取し、生成物の濃度を測定する。

プラズマジェット照射による水中のラジカル生成特性

Fig. 4 はプラズマジェットの試験に用いた装置の概要を示す。T 字形ガラス管の主管に銅製円筒電極を挿入し、円筒電極先端から 10 mm 離れたガラス管の外側にアルミ製電極を巻きつけ、これを接地する。放電リアクタ直下にイオン交換水を 200 mL 注いだ容量 500 mL のビーカーを配置し、リアクタ先端から水面までの距離 d を 65 mm とする。Ar ガスあるいは He ガスを銅製円筒電極からガラス管内にそれぞれ 10.0 L/min あるいは 5.0 L/min の流量でフローさせ、インバータ駆動ネオントランスを用いて電極間に交流高電圧 ($V_{p-p} = 12$ kV, 周波数 17kHz) を印加して、ガラス管内に誘電体バリア放電を発生させる。この状態で N_2-O_2 混合比を 100:0, 60:40 および 0:100%としたガスを 0.1 L/min の流量で T 字管の側管から導入する。また、プラズマジェットと水面の距離が水中の生成物に与える影響を調査するため、リアクタ先端から水面までの距離 d を 15 mm としてプラズマジェットの照射を行う。このとき、ガス流

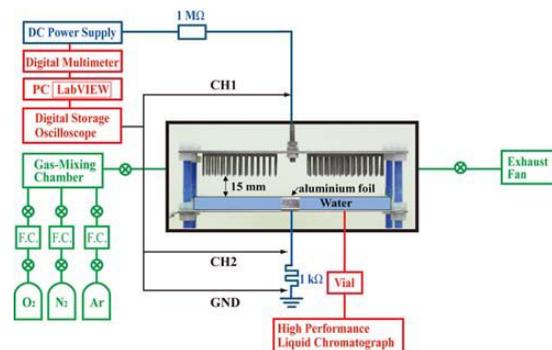


Fig. 3. Schematic diagrams of experimental apparatus for DC corona discharge.

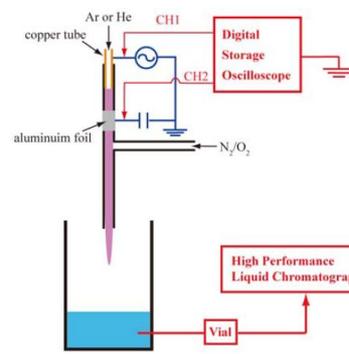


Fig. 4 Schematic diagrams of experimental apparatus for atmospheric pressure plasma jet.

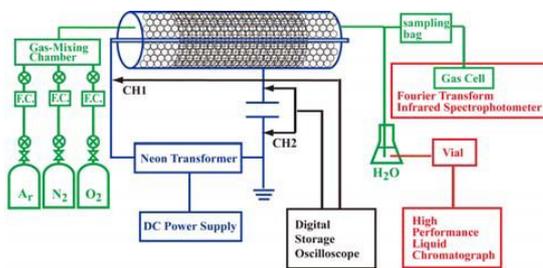


Fig. 5 Schematic diagrams of experimental apparatus for PB-DBD.

による過度の水はねを防ぐために Ar ガスおよび He ガスの流量を 5.0 L/min とする。イオン交換水へのプラズマジェット照射時間を 60 分とし、照射 15 分毎に水から 1.2 mL のサンプルをバイアル瓶に採取し、高速液体クロマトグラフを用いて生成物の濃度を測定する。

バックトベッド放電のオフガスバブリングによる水中のラジカル生成特性

Fig. 5 はバックトベッド放電の実験に用いた装置の概要を示す。放電リアクタは、ガラス管の中心に直径 ϕ 2 mm のステンレス製の棒電極を挿入し、ガラス管内に直径 ϕ 3 mm のガラスボールを充填し、ガラス管外周にアルミ製の網目状電極を巻きつけたものである。バックグラウンドガスには N_2 , O_2 , Ar, N_2-O_2 , Ar- O_2 および N_2-Ar 混合ガスを用い、2.0 L/min の流量でリアクタ内にフローさせる。なお、混合ガスの混合比を 80:20, 60:40, 40:60 および 20:80% とする。この状態でインバータ駆動ネオントランスを用いて電極間に交流高電圧を印加してバックトベッド放電を発生させ、放電オフガスをフラスコ内の 100 mL のイオン交換水にバブリングする。放電時間を 60 分とし、15 分毎に水から 1.2 mL のサンプルを採取し、高速液体クロマトグラフを用いて生成物の濃度を測定する。また、オフガスを光路長 10 m のガスセルに導き、フーリエ変換赤外分光光度計を用いて分析する。

4. 研究成果

(1) 発光分光と回転温度導出

Fig. 6 は、Ar プラズマジェットのリアクタ

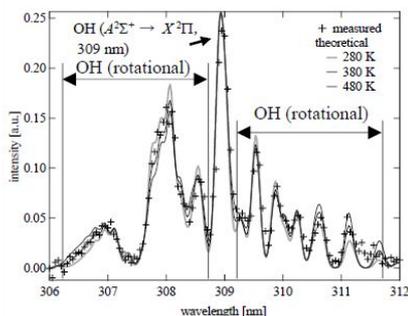


Fig. 6 Measured emission spectra of OH and theoretical emission spectra for rotational temperature of 280, 380 and 480 K.

出口から 1 mm の位置で測定した OH の発光スペクトルを 280, 380 および 480 K における理論スペクトルと併せて示す。波長 309 nm に OH のバンドヘッド、波長 306.3~308.8 および 309.3~311.8 nm の回転スペクトルの形状の一致からプラズマジェット中のガス温度は 380 K であることがわかる。なお、この OH の発光は、Ar ガスに含まれる水、ガラス管内壁に付着していた水やリアクタ出口付近の空気に含まれる水が解離して生成された OH からの発光であると考えられる。

Fig. 7 (a) および (b) は、それぞれ相対湿度を 2 および 20 % としたときのリアクタ出口からの距離に対する OH の発光強度 (309 nm) およびプラズマジェット中のガス温度の変化を、プラズマジェットの写真と併せて示す。相対湿度を 2 % としたとき、OH の発光強度はリアクタ出口から離れると一旦上がり、その後距離の増加に伴って低下する。プラズマジェット中には電極間で生成されリアクタ出口まで輸送された高エネルギー種が存在し、それがリアクタ出口付近に存在する水分子と衝突することで水分子を解離させて OH を生成すると考えられる。ここではその主体として準安定励起状態の $Ar(Ar^*)$ を考えている。 Ar^* と水分子の衝突確率は距離の増加とともに増加するが、衝突により Ar^* の密度は低下することから、OH の生成がリアクタ出口からわずかに離れた 0.8 mm において最大となり、発光強度も最大となっていると考えられる。したがって、リアクタ出口から 0.8 mm で発光強度が最大となっていると考えられる。また、OH の発光から導出したガス温度においても、 Ar^* からエネルギー移行により上昇することを考慮すると、リアクタ出口からわずかに離れたところで最大となると考えられる。

相対湿度を 20 % としたときの OH の発光強度は、相対湿度を 2 % としたときのものより約 1.7 倍に増加したが、そのプロファイルは 2 % のものと同様の傾向となった。しかし、プラズマジェット中のガス温度は、リアクタ出口で最も高く (420 K)、その後リアクタ出口

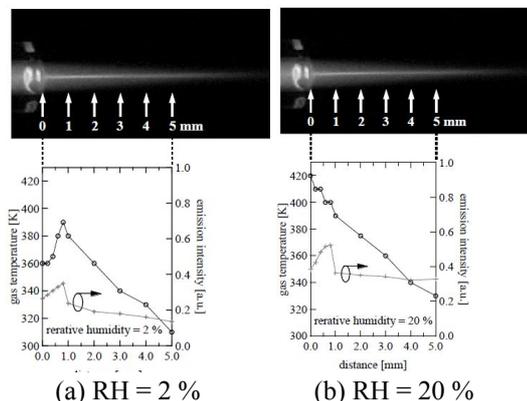


Fig. 7 Variations in the emission intensity of OH (309 nm) and the gas temperature of the plasma jet as functions of the distance from the exit of the reactor.

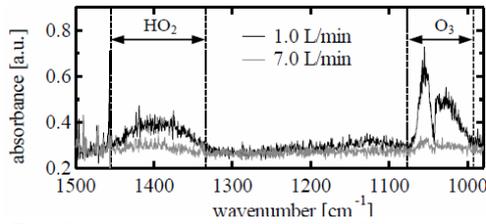


Fig. 8 Absorbance spectra for different gas flow rate.

からの距離の増加とともに低下することがわかった。Ar ガスに水を添加したことで、電極間の放電中で多くの OH が生成され、発光強度の増加をもたらしていると考えられる。また、プラズマジェット中の Ar* によって、リアクタ出口近傍の水分子から OH が生成され、相対湿度が 2% のときと同様な発光の位置プロファイルを示している。しかし、相対湿度が 20% のときには放電プラズマ発生部に供給される水分子密度が増加し、そこで生成される OH も増加するため、その OH の影響が回転温度(ガス温度)にも反映されたと考えられる。

(2) *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

Fig. 8 は各ガス流量における吸光度スペクトルを示す。放電の発生により、O₃ (990 ~ 1070 cm⁻¹) および HO₂ ラジカル(1330 ~ 1450 cm⁻¹) の吸収ピークを確認できる。HO₂ ラジカルは、(6)式に示す反応によって生成され、その生成には O₃ が関係する。



したがって、ガス流量の減少に伴いリアクタ内の O₃ 濃度が増加し、HO₂ ラジカルの吸収ピークも増加していることがわかる。

(3) 大気圧放電によるラジカル生成特性

Fig. 9 は、各放電を用いたときの特性エネルギーに対する H₂O₂ の濃度を示す。ここでは、放電に注入したエネルギーを処理水量で除したものを特性エネルギーとしている。パルス放電を用いた場合では、H₂O₂ の濃度は単調に増加しており、Ar-O₂ 混合ガス中で最大 1 μg/J の生成効率を得られた。また、N₂ を含むガス中では、H₂O₂ の生成量が著しく小さく、N₂ 由来の種が H₂O₂ の生成を抑制すると思われる。コロナ放電を用いた場合では、Ar ガスあるいは N₂ ガスの混合割合を増加させると、H₂O₂ の濃度が増加する傾向を示す。プラズマジェットを用いた場合では、作動ガスによらず H₂O₂ はほとんど生成されないことがわかる。また、リアクタ先端から水面までの距離を短くすることで、H₂O₂ の生成量が増加するが、生成効率は約 0.05 μg/J (Ar ガス使用時、特性エネルギー 100 kJ/L) であり、パルス放電を用いたときよりも 2 桁小さい。したがって、プラズマ照射による水中の H₂O₂ 生成において、プラズマジェットの利用は適さないと考えられる。なお、パケットベッド

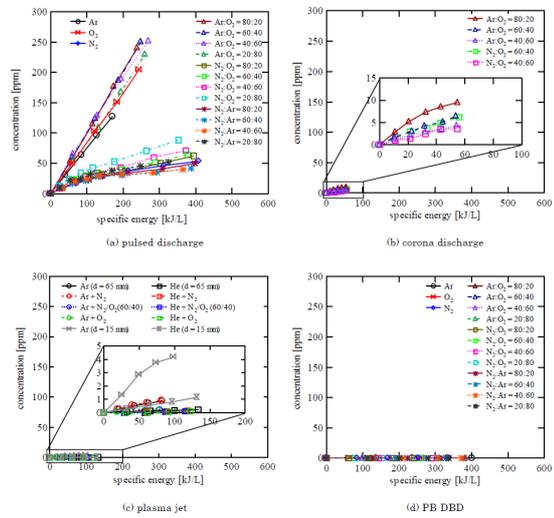


Fig. 9 H₂O₂ concentrations in the sampled water as functions of specific energy.

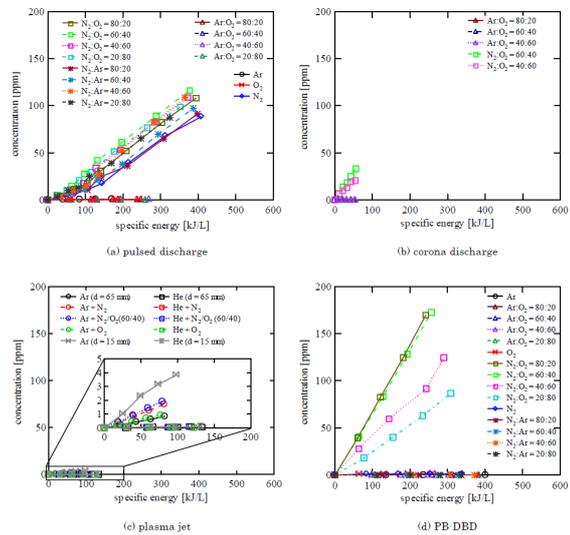


Fig. 10 NO₃⁻ concentrations in the sampled water as functions of specific energy.

放電のオフガスのバブリングでは、ガス組成によらず H₂O₂ は生成されなかった。このとき、Ar-O₂ 混合ガスを用いたオフガス中で最大 2200 ppm の O₃ が検出されている。したがって、H₂O₂ の生成には、放電を水面近傍で発生させる必要があり、放電中で生成される O₃ などの長寿命の活性な種は H₂O₂ の生成に寄与しないことがわかる。

Fig. 10 は、各放電を用いたときの特性エネルギーに対する NO₃⁻ の濃度を示す。パルス放電を用いた場合では、N₂ を含むガス中において NO₃⁻ が生成され、これらの濃度は単調に増加することがわかる。また、NO₃⁻ の濃度は最大で約 100ppm であり、H₂O₂ の濃度と同程度である。したがって、N₂ を含むガス中で H₂O₂ の生成量が減少する原因の一つとして、NO₃⁻ の生成において、H₂O₂ の生成に係る前駆体が消費されることが考えられる。コロナ放電を用いた場合では、N₂ ガスの混合割合を増加させると、NO₃⁻ の濃度が増加する。プラズマジェットを用いた場合では、作動ガスによらず NO₃⁻ はほとんど生成されない。

パケットベッド放電のオフガスのパブリングでは、 N_2-O_2 混合ガスを用いた場合に NO_3^- が生成され、オフガス中に N 原子を含む生成物として N_2O_5 および HNO_3 が検出された。したがって、 NO_3^- の生成にはこれらが寄与すると考えられる。また、本研究で得られた NO_3^- の生成効率、 $N_2:O_2 = 80:20\%$ とした混合ガス中のパケットベッド放電を用いたときに最も高く、約 $0.7 \mu g/J$ である。

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)

[学会発表](計 11 件)

- (1) 細井彰悟, 西岡大介, 高橋一弘, 佐藤孝紀, 伊藤秀範, 川口 秀樹, Igor Timoshkin, Martin Given and Scott MacGregor, 弱電離気体プラズマの解析(CXXII) パケットベッド放電を用いた ROS/RNS の生成特性, 平成 27 年電気学会全国大会, 2015 年 03 月 24 日~2015 年 03 月 26 日, 東京都市大学(東京都世田谷区)
- (2) 川浪迅人, 佐藤孝紀, 伊藤秀範, 川口 秀樹, Igor Timoshkin, Martin Given and Scott MacGregor, 弱電離気体プラズマの解析(CXXIII) 直流コロナ放電照射による水中の ROS/RNS の生成特性, 平成 27 年電気学会全国大会, 2015 年 03 月 24 日~2015 年 03 月 26 日, 東京都市大学(東京都世田谷区)
- (3) Kazuhiro Takahashi, Kohki Satoh, Hidenori Itoh, Hideki Kawaguchi, Igor Timoshkin, Martin Given and Scott MacGregor, ROS/RNS generation by various discharge plasma, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 03 月 11 日~2015 年 03 月 14 日, 東海大学 湘南キャンパス(神奈川県平塚市)
- (4) 杉山 豪, 佐藤孝紀, 伊藤秀範, 川口 秀樹, Igor Timoshkin, Martin Given and Scott MacGregor, 直流コロナ放電照射による水中の ROS 生成, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 2015 年 03 月 11 日~2015 年 03 月 14 日, 東海大学 湘南キャンパス(神奈川県平塚市)
- (5) 川浪迅人, 佐藤孝紀, 伊藤秀範, 弱電離気体プラズマの解析(CXX) 大気圧アルゴンプラズマジェットの発光分光診断, 平成 26 年度電気・情報関係学会北海道支部大会, 2014 年 10 月 25 日~2014 年 10 月 26 日, 北海道科学大学(北海道札幌市)
- (6) 川浪迅人, 佐藤孝紀, 伊藤秀範, 大気圧プラズマジェットの発光分光診断, 電気学会 パルスパワー/放電合同研究会, 2014 年 05 月 15 日~2014 年 05 月 16 日, 岩手大学(岩手県盛岡市)
- (7) 川浪迅人, 佐藤孝紀, 伊藤秀範, 電離気体プラズマの解析(CXVIII)-発光分光法

によるプラズマジェットの診断, 平成 26 年電気学会全国大会, 2014 年 03 月 18 日~2014 年 03 月 20 日, 愛媛大学(愛媛県松山市)

- (8) Hayato Kawanami, Kohki Satoh and Hidenori Itoh, Diagnostics of a plasma jet using optical emission spectroscopy, Joint Seminar of Environmental Science And Disaster Mitigation Research 2014, 2014 年 03 月 07 日, 室蘭工業大学(北海道室蘭市)
- (9) 川浪 迅人, 佐藤 孝紀, 伊藤 秀範, 弱電離気体プラズマの解析(CXIV) *in-situ* 赤外吸収分光分析による水上コロナ放電中の HO_2 ラジカル計測, 平成 25 年度電気・情報関係学会北海道支部連合大会, 2013 年 10 月 19 日~2013 年 10 月 20 日, 室蘭工業大学(北海道室蘭市)
- (10) 高橋一弘, 佐藤孝紀, 伊藤秀範, 大気圧アルゴンプラズマジェットの発光分光分析, 平成 25 年電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 2013 年 09 月 12 日~2013 年 09 月 13 日, 横浜国立大学(神奈川県横浜市)
- (11) 川浪迅人, 佐藤孝紀, 伊藤秀範, *in-situ* 赤外吸収分光分析を用いた水上コロナ放電中の HO_2 ラジカル計測, 平成 25 年電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 2013 年 09 月 12 日~2013 年 09 月 13 日, 横浜国立大学(神奈川県横浜市)

6. 研究組織

(1)研究代表者

佐藤 孝紀 (SATOH, Kohki)
室蘭工業大学・工学研究科・教授
研究者番号 : 5 0 2 3 5 3 3 9