

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：32503
 研究種目：基盤研究(C) (一般)
 研究期間：2012～2015
 課題番号：24560344
 研究課題名 (和文) 窒素準安定励起分子の各種大気汚染物質による衝突脱励起反応速度係数の測定

研究課題名 (英文) Measurement of collisional quenching rate coefficient of nitrogen metastable molecule by air pollutants

研究代表者
 鈴木 進 (SUZUKI, Susumu)
 千葉工業大学・工学部・教授

研究者番号：00265472

交付決定額 (研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000 円

研究成果の概要 (和文)：放電プラズマを大気中で効率的に稼働させるためには、大気汚染物質の分解過程を知ることが必要であるため、研究期間内に多くの汚染物質を窒素に混合して検討してきた。具体的には、キシレン(C_8H_{10})、酢酸エチル($C_4H_8O_2$)、スチレン(C_8H_8)、六フッ化エタン(C_2F_6)、八フッ化プロパン(C_3F_8)、エタン(C_2H_6)、プロパン(C_3H_8)、そして水(H_2O)による N_2 の準安定励起分子 $N_2(A_3^+u)$ の失活レートを決定し、 $N_2(A_3^+u)$ が関与する反応における大気汚染物質の分解過程に関する数値データの充実に貢献した。さらに、工学的な応用も期待できるNeガスについても検討した。

研究成果の概要 (英文)：The metastable nitrogen molecule $N_2(A_3^+u)$ plays an important role to reaction process with the active species in air pollutants. In particular, $N_2(A_3^+u)$ which contributes to the decomposition of the air pollutant gases is the main radicals. With their long lifetime and high internal energies, $N_2(A_3^+u)$ can decompose air pollutant gas molecules by excitation transfer reactions. In this investigation, the determination of the effective lifetime of $N_2(A_3^+u)$ in N_2 /p-xylene (C_8H_{10}), N_2 /ethyl acetate ($C_4H_8O_2$), N_2 /styrene (C_8H_8), N_2 /perfluorocarbon (C_2F_6 and C_3F_8), N_2 /ethane (C_2H_6), N_2 /propane (C_3H_8) and N_2 /water vapor (H_2O) is carried out by waveform analysis in the Townsend discharge region. The collisional quenching rate coefficients of $N_2(A_3^+u)$ by those gases are determined. Furthermore, we determine the collisional quenching rate coefficients of the metastable excited state of neon $Ne(3P_2)$ by the ground state of neon $Ne(1S_0)$.

研究分野：工学

キーワード：窒素準安定励起分子 大気汚染物質 衝突脱励起反応速度係数

1. 研究開始当初の背景

大気汚染物質を放電プラズマにより分解除去する研究が行われている。このとき大気中で放電プラズマを発生させ分解除去するが、大気の主成分である窒素の活性種の影響を受けることが推測できる。そこで、窒素中の活性種、中でも 6.2eV という高いエネルギーを長い時間保持できる N_2 の準安定励起分子 ($\text{A}^3\Sigma_u^+$) の大気汚染物質による反応速度係数を知ることができれば、実験結果の理解やコンピュータによるシミュレーション用数値データとなり、有害物質の分解過程を推測できることになる。この $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ の衝突脱励起反応速度係数を測定している例は、国外においてはいくらかあるが、国内にはこの種の研究はなされていない。本研究でとり上げようとしている大気中の汚染物質についてのデータは、近年の問題となっている大気汚染物質に関するデータが殆どなく、早急に整備する必要に迫られているのが現状である。

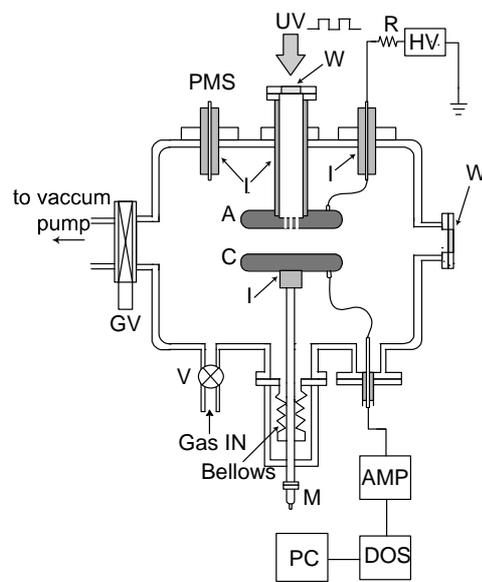
2. 研究の目的

本研究では、active nitrogen(活性窒素)の1つである $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ の大気汚染物質による反応速度係数を決定することを目的とし、特にシックハウス症候群を引き起こす原因といわれているガスの中で、世界的に見てデータが欠如しているキシレン(C_8H_{10})、酢酸エチル($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)、スチレン(C_8H_8)、そして、二酸化炭素 CO_2 の 7000 ~ 9200 倍の温室効果をもつガスである六フッ化エタン(C_2F_6)、八フッ化プロパン(C_3F_8)、また、揮発性有機化合物であるエタン (C_2H_6)、プロパン(C_3H_8)、さらに大気には水分も含まれていることから、この水の影響がどれほどあるかを知っておくことも重要と考え、水 (H_2O) による $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ の失活レートを決定し、これらによる $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ の衝突脱励起反応速度係数を測定した。加えて、 Ne ガスについても検討した。 Ne の準安定励起原子 $\text{Ne}(^3\text{P}_2)$ の電極面での反射率と失活レ率は著者の知る限りでは初めての報告であると思われる。

これにより、大気汚染物質の放電プラズマによる分解に関する実用的な基礎データの充実が図られると共に、放電プラズマによる大気汚染物質除去技術の発展に貢献できる。

3. 研究の方法

実験装置および方法は従来の手法^(1, 2)と同じである。図1に示す装置により、陰極表面に紫外光を照射し、十分な電離増倍が生じるような電圧を印加した状態で紫外光を遮断すると、図2に示すような過渡電流波形が観測される。電離電流 I が流れている状態から、紫外光を遮断することにより、紫外光による光電子放出電流と速い二次電離作用により陰極から放出された電流の電離増倍電流 I_p が急激に減衰する。それに続いて I_m を初期値とし、時定数 τ_m をもつ減衰電流 $i_m(t)$ が観測される。この電流は、電極間で電離増倍した電子と N_2 ガスとの衝突により生成された準安定励起分子 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ が拡散により陰極に入射した際に、 γ_m 作用により放出された電子による電離電流成分である。この過渡電流波形から $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ の実効励起寿命を決定し、大気汚染物質による $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ の失活レートを決定した。



AMP: High-speed current amplifier, DOS: Digital oscilloscope, PC: Personal computer, GV: Gate valve, HV: High voltage, PMS: Gas pressure measurement system, UV: UV light, M: Micrometer, V: Valve, W: Quartz window, A: Anode, C: Cathode, I: Insulator.

図1 実験装置図

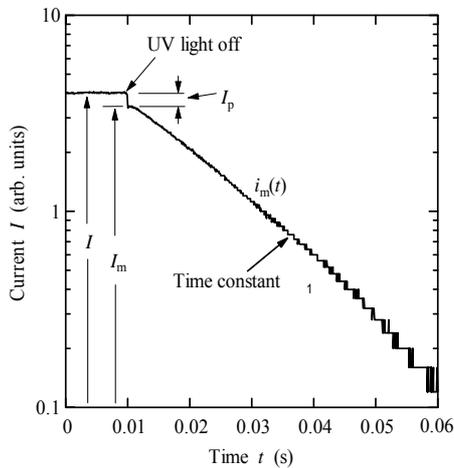


図2 過渡電流波形

4. 研究成果

(1) キシレンの結果

図3に、 $N_2/(0.998\text{ppm})$ p -キシレン混合ガス中でのガス圧力 p_0 に対する $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の実効励起寿命 τ_1 の測定値を示す。 Δ , \square , \circ で示した測定値はガス圧力の増加に従い増加している。実線で示した曲線は、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ が拡散と衝突脱励起により消滅することを考慮した理論曲線から求まる実効励起寿命曲線である。全ての測定点が、この曲線上にある。この理論曲線から決定した p -キシレンによる $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の失活レートは $(6.5\pm 0.9) \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ であり、 m -キシレンや o -キシレンと同じオーダーであった。

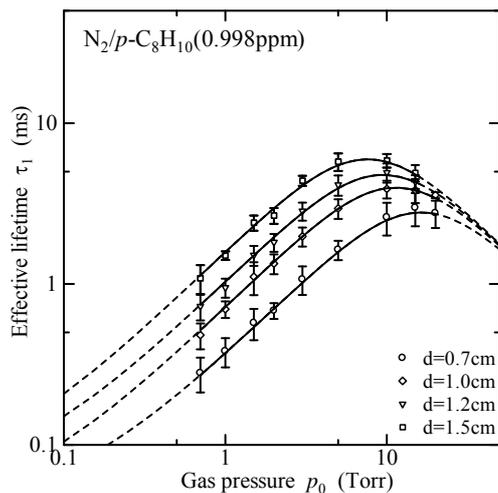


図3 $N_2/p-C_8H_{10}$ 混合ガス中で測定した $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の実効励起寿命

(2) 酢酸エチルの結果

$N_2 / \text{酢酸エチル}(C_4H_8O_2)$ 混合ガス中で測定した過渡電流波形から求めた $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の実効励起寿命 τ_1 の測定値を図4に示す。 Δ , \square , \circ で示した測定値は、 τ_1 は、ガス圧力の増加に従い

両対数グラフ上で比例して上昇している。実線で示した曲線は、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ が拡散と衝突脱励起により消滅することを考慮した理論から求まる実効励起寿命曲線であり、ほぼ全ての測定点が曲線上にあることがわかる。この理論曲線のカーブフィッティングから得られた酢酸エチルによる $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の失活レートは $(4.4\pm 0.9) \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ であった。

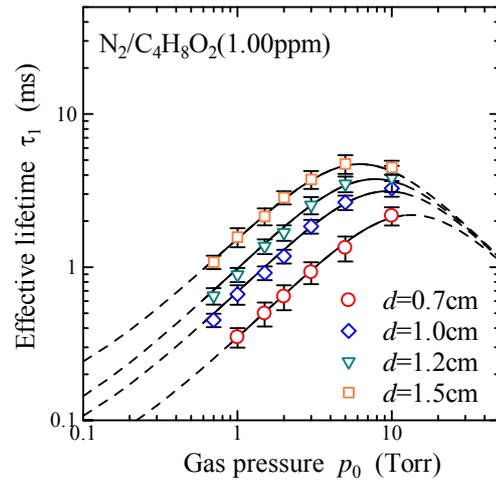


図4 $N_2 / C_4H_8O_2$ 混合ガス中で測定した $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の実効励起寿命

(3) スチレンの結果

図5は $N_2 / \text{スチレン}(C_8H_8)$ 混合ガス中で測定した $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の実効励起寿命 τ_1 とガス圧力の関係である。図4で示した酢酸エチル混合ガス中での $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の実効励起寿命は約 7 Torr 以上でガス圧力に対して反比例していたが、スチレンの場合は約 10 Torr 以上でガス

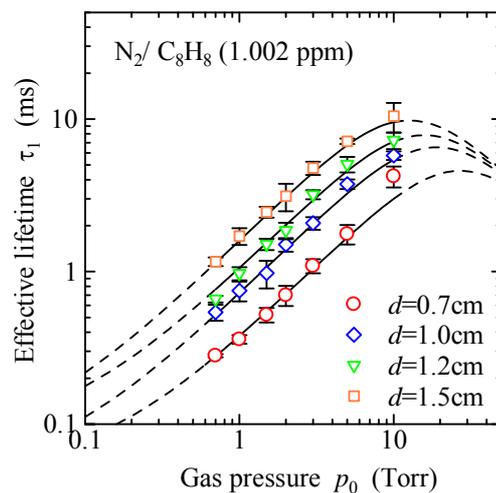


図5 N_2 / C_8H_8 混合ガス中で測定した $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の実効励起寿命

圧力に対して反比例する結果となった。理論から求まる実効励起寿命曲線をカーブフィッティングすることにより求めたスチレンによる $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の失活レートは $(1.6 \pm 0.7) \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$ であり、酢酸エチルと同じオーダーであった。今回得られた酢酸エチルとスチレンにおける失活レートは、これまで測定してきた $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の失活レートの値のなかで、キシレンについて大きな値であり、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ との反応を考えた場合、極めて速く $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ のエネルギーを酢酸エチルやスチレンに渡すことができることを示しており、酢酸エチルやスチレンの分解反応に貢献できるものと考えられる。

(4) 六フッ化エタン (C_2F_6) , 八フッ化プロパン (C_3F_8) の結果

図 6 に N_2 / C_2F_6 混合ガス中で過渡電流波形から求めた $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の実効励起寿命 τ_1 の測定値を示す。図 6 で示した τ_1 は、ガス圧力の増加に従い両対数グラフ上で比例して上昇している。実線で示した曲線は、 $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ が拡散と衝突脱励起により消滅することを考慮した理論から求まる実効励起寿命曲線であり、ほぼ全ての測定点が曲線上にあることがわかる。この理論曲線のカーブフィッティングから得られた C_2F_6 による $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の失活レートは $(2.3 \pm 1.8) \times 10^{-15} \text{ cm}^3/\text{s}$ であった。

同様に、 C_3F_8 による $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の失活レートは $(1.6 \pm 0.8) \times 10^{-14} \text{ cm}^3/\text{s}$ であった。

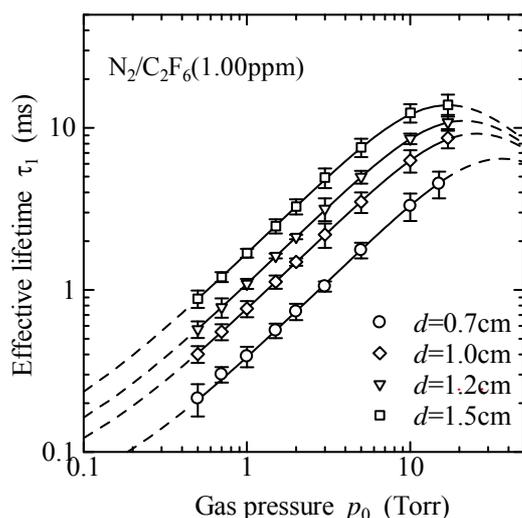


図 6 N_2 / C_2F_6 混合ガス中で測定した $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の実効励起寿命

(5) 水 (H_2O) , エタン (C_2H_6) , プロパン (C_3H_8) の結果

図 7 は $N_2/(10.2\text{ppm})H_2O$ 混合ガス中でのガス圧力 p_0 に対する $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の実効励起寿命

τ_1 の測定値である。実効励起寿命 τ_1 は図 2 で示したような過渡電流波形から決定された。この τ_1 の測定値に理論曲線をカーブフィッティングすることにより求まる $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の拡散係数 D_{m1} , H_2O による $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の失活レート k' , および $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の電極表面での反射率 R はそれぞれ $147 \pm 3 \text{ cm}^2/\text{s}$, $(6.1 \pm 0.8) \times 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$, および 0.13 ± 0.03 であった。

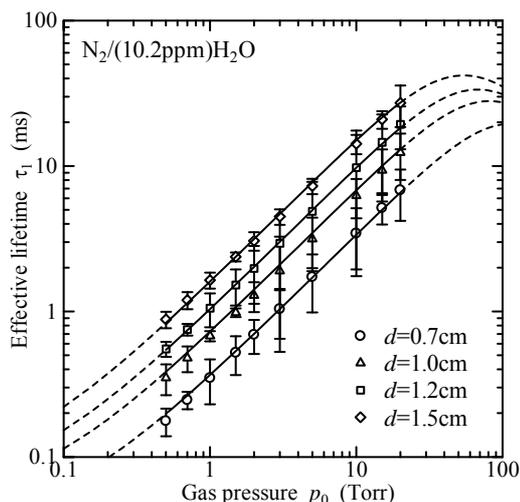


図 7 N_2 / H_2O 混合ガス中で測定した $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の実効励起寿命

同様に図 8 は $N_2/(1.04 \%) C_2H_6$ 混合ガス中のガス圧力 p_0 に対する $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の実効励起寿命 τ_1 の測定値である。得られた $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の拡散係数 D_{m1} , C_2H_6 による $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の失活レート k' , および $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の電極表面での反射率 R はそれぞれ $157 \pm 4 \text{ cm}^2/\text{s}$, (3.2 ± 0.4)

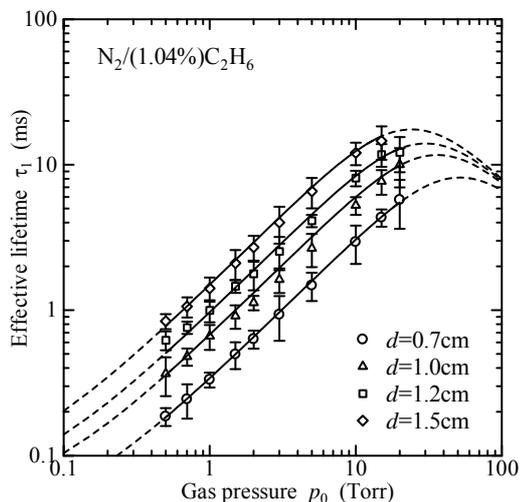


図 8 N_2 / C_2H_6 混合ガス中で測定した $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の実効励起寿命

- (4) S. Suzuki, M. Kuboaki, H. Itoh: “Collisional quenching reaction rate coefficients of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ by C_2F_6 and C_3F_8 ”, 68th Annual Gaseous Electronics Conference/9th International Conference on Reactive Plasmas/33rd Symposium on Plasma Processing(October 12–16, 2015; Honolulu, USA), GT1.00016
- (5) 鈴木 進, 久保秋 将, 伊藤 晴雄: “パーフルオロカーボンによる $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ の失活レート”, 平成 27 年 電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 18-D-a2-6, (金沢大学 角間キャンパス(石川県金沢市)), 2015 年 9 月 17, 18 日,
- (6) 鈴木 進・伊藤晴雄: “準安定励起原子 $Ne(^3P_2)$ の実効励起寿命の測定”, 平成 27 年度 照明学会全国大会, 0101, 福井大学(福井県福井市), 2015 年 8 月 27-29 日
- (7) S.Suzuki and H.Itoh: “Measurement of effective lifetime of metastable excited atom $Ne(^3P_2)$ ”, XXXII International Conference on Phenomena in Ionized Gases (Iasi, Romania 26-31 July 2015), P2.09
- (8) 鈴木 進, 伊藤晴雄: “Ne 準安定励起原子の実効励起寿命”, 平成 27 年 電気学会全国大会(東京都市大学(東京都世田谷区)), 1-168, 2015 年 3 月 24-26 日
- (9) 鈴木 進, 伊藤晴雄: “Ne 準安定励起原子の実効励起寿命測定”, 照明学会 第 29 回光源物性とその応用研究会, LS-14-07, PE-14-05, AR-14-12, OM-14-10, 北とぴあ(東京都北区), 2014 年 12 月 15 日
- (10) S. Suzuki, H. Itoh : “Collisional quenching rate coefficient of metastable nitrogen molecules $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ by styrene”, Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases XXII, (Greifswald, Germany) P2-03-03, 2014, 7,15-19
- (11) 鈴木 進,”準安定励起分子と環境汚染物質の反応係数”,平成 26 年電気学会全国大会, 1-S3-2, 愛媛大学(愛媛県松山市), 2014 年 3 月 18-20 日
- (12) S. Suzuki, Y. Koizumi, H. Itoh: “Determination of collisional quenching rate coefficients of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ by air pollutants”, XXXI International Conference on Phenomena in Ionized Gases (Granada, Spain), PS3-008, 2013, 7,14-19
- (13) 鈴木 進, 小泉祐介, 伊藤 晴雄: “ N_2 /大気汚染物質混合ガス中における電流電圧特性に与える分解生成物の影響”, 電気学会研究会 プラズマ/パルスパワー/放電合同研究会, PST-13-067, PPT-13-052, ED-13-057, まちなかキャンパス長岡(新潟県長岡市), 2013 年 5 月 16, 17 日

6. 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 進 (SUZUKI, Susumu)
千葉工業大学・工学部・教授
研究者番号：00265472

(2)研究分担者

伊藤 晴雄 (ITOH, Haruo)
千葉工業大学・工学部・教授
研究者番号：90083849