

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25年 3月31日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2012

課題番号：20246051

研究課題名（和文） 非熱平衡プラズマによる大気環境改善技術の開発

研究課題名（英文） Development of Environmental Protection Technologies for Atmosphere by Using the Non-Thermal Plasma

研究代表者

小田 哲治 (ODA TETSUJI)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：90107532

研究成果の概要（和文）：大気中、低濃度で存在する有害ガスを大気圧非熱平衡プラズマによって分解除去する技術の開発を行った。プラズマ処理後に室温にて二酸化マンガン担持アルミナ触媒を通過させることで大幅なエネルギー効率の向上が認められ、99%のトリクロロエチレン（TCE）が分解除去できることを確認するとともに、完全酸化には10倍のエネルギーが必要と判明した。プラズマの光学的診断技術を確立し、ラジカルと化学反応との関係も明らかにできた。

研究成果の概要（英文）：Dilute toxic gas, such as CFC and volatile organic compounds (VOCs), decomposition techniques by using high pressure non-thermal plasma was developed. By passing through MnO₂-supported alumina catalyst at the room temperature after the plasma process, more than 99% TCE (trichloroethylene) in the air was decomposed at SED (specific energy density) of 10 J/l but perfect oxidation of TCE needs 10 times more SED. Optical diagnosis of that plasma was developed and chemical reaction with help of the radicals generated by the plasma was analyzed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	13,900,000	4,170,000	18,070,000
2009年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2010年度	7,100,000	2,130,000	9,230,000
2011年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2012年度	2,500,000	750,000	3,250,000
総計	35,800,000	10,740,000	46,540,000

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：電気有効利用

1. 研究開始当初の背景

(1) 公害問題を原点として環境問題が騒がれてから久しい。特に、高度成長期には産業界の発展の影で多くの環境破壊をもたらし、公害対策の必要性が高まり、様々な対策技術

が開発されて環境改善に役立ってきた。同時に、環境破壊因子の分析技術も発達した結果、ダイオキシン汚染では、ppb以下の汚染を問題とするようになっていく。

今後の社会においては、汚染がないだけで

はなく、より好ましい環境（これを申請者らは快適環境と呼んでいる）を作り出すことが必要となる。

(2) より低レベルでの環境改善を目指すには、従来から用いられてきた生物学的方法、化学的方法では処理速度が遅く、反応そのものも実現しにくいことから、新たな手法として大気圧プラズマの応用が期待されている。

(3) 申請者は、1988年空气中100～10,000ppmのCFC113フロンを沿面放電プラズマによって連続的に分解除去することに世界で初めて成功した。本技術は、低濃度VOC分解を中心に開発を進め、化石燃料燃焼排ガス中のNO_x処理への応用にも進んできた。有機物VOCの分解処理では、様々な副産物が出来ること、反応が極めて多岐にわたっていること、信頼性を確認する実験が大学では行い難い事など多くの問題点が残っている。また、実用性の観点でエネルギー効率向上が必要である。そのため、触媒との併用が検討され、チタニア(TiO₂)、酸化バナジウムなど様々な触媒が試された。結局、オゾン分解触媒が有効なことが判明している。

(4) 申請者のグループでは、大気圧非熱平衡プラズマの診断に関する研究も進めている。最初の成功はプラズマ中に発生するOHラジカル計測である。火炎中の測定に開発されていたLIF技術を発展させてナノ秒パルス放電非熱平衡プラズマ中のOHラジカルの挙動観測に世界で初めて成功した。その後、酸素原子のTALIF信号の観測にも世界で初めて成功した。その他、ストリーマ進展、ストリーマ中の酸素原子、オゾン発生を場所と時間の関数として同定することに成功している。

2. 研究の目的

(1) プラズマ処理でのエネルギー効率向上

背景で説明した成果を元に、本研究においては、エネルギー効率向上を目的としたプラズマリアクターの開発と処理システムの開発を目指した。触媒、特に、オゾン分解効果の大きい二酸化マンガンを有効に利用できる担持方式との併用方式を詳細に検討し、効率的なVOC分解方式の可能性を基礎現象として追求する。

(2) 光学的プラズマ診断技術の確立

プラズマ中で発生する各種ラジカルをレーザーを用いて計測する(LIF、TALIF、CARSなど)診断技術を確立する。更に、確立したラジカル計測技術によって実際の大気圧プラズマ中のラジカルの挙動を実験的に明らかにし、可能な限りモデルとの検証を行う。

(3) 処理リアクター中でのラジカル計測

実際のプラズマリアクター内部にレーザー光を導入し、低濃度VOC分解とラジカル挙動との関係を明らかにし、実用的なプラズマ

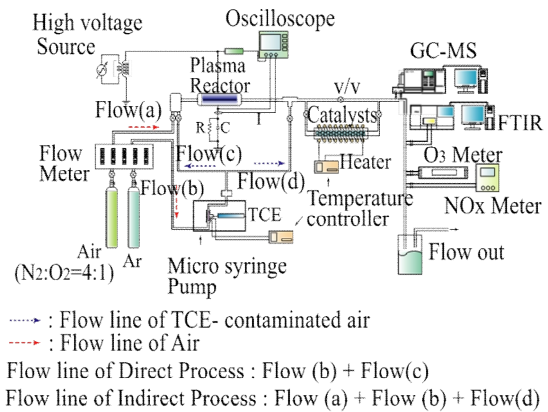


Fig.1 Schematic of experimental Setup

図1 VOCプラズマ処理システムの構成図

処理方式の完成を目指す。

(4) 大気圧プラズマ応用分野の検討

本研究のタイトルは大気環境改善とあるが、将来的には更なる様々な応用分野が展開している。大気圧グロー放電を含めて各種プラズマを検討し、新たな応用分野の可能性も検討する。

3. 研究の方法

(1) エネルギー効率向上

プラズマ処理のエネルギー効率向上の目的でプラズマ発生方式をまず比較検討する。沿面放電型、棒電極でのバリア放電、ネジ型放電電極構造などを比較検討し放電ギャップ依存性や電極形状の違い、触媒併用方式で時間と場所の関係、触媒量の関係、更に、分解生成物と処理方式、放電エネルギーとの関

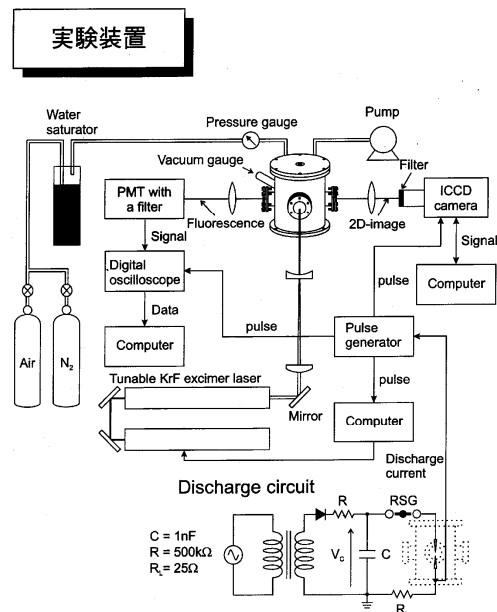


図2 LIF測定システム図

係を実測し、環境汚染の少ないプラズマ処理方式の完成を目指す。なお、試料としては、大気中、100~1000ppmのトリクロロエチレン(TCE)を混ぜたものを主に用いる。副産物としては有機物の他に塩素やホスゲンも生成される。また、リアクター内部に触媒を入れる方式についても検討を加える。触媒への有機物吸着があるため、飽和状態で実験を行う必要がある。なお、目標のエネルギー効率は、10J/Lに設定した。この値で、有機物が無害化することが望ましいことになる。現在使用中の実験装置の構成を図1に示す。

(2) プラズマ診断

現有の各種レーザー光源を用いて、プラズマ中に存在する(製造される)ラジカルを計測する。OHラジカルについては、248nmエキシマレーザー励起による方式と281nmDPOレーザー励起のLIF(Laser-Induced-Fluorescence)計測(図2参照)によりラジカル形成の時間変化を調べる。ラジカルの温度計測も行い、放電との関係を明らかにする。同時に、207nmレーザー励起(色素レーザーを使用)による原子窒素ラジカルNならびに原子酸素ラジカルO(226nmレーザー励起)の計測を行う。ストリーマの進展、電源電圧波形との関係などを明らかにし、電子エネルギーとの関係も確認する。ちなみに、励起窒素N2A状態を計測(これもLIF計測)し、オゾン発生との関係を調べる。ちなみに、各種ラジカルはその減衰からある程度濃度を推定することが可能となった。

(3) プラズマ進展と電界の関係

電源操作で電圧波形(立ち上がり時間や立ち下がり時間)を変え、ストリーマ進展の違いを調べ、更に、プラズマ進展シミュレーション結果と組み合わせることでパルス性ストリーマの進展とその時点でのラジカル発生を明らかにする。シミュレーションは、二次元で行う(軸対象モデル)。

(4) リアクター中でのラジカル計測

実用的なプラズマリアクターを試作し、その中にLIF励起用のレーザー光を導入し、中間部に設けた窓を経由してプラズマ処理中のラジカルの同時計測を実行する。ラジカル温度(時間により変化)と副産物の関係、湿度依存性などを検討し、ラジカル反応の効率向上モデルを考える。装置の概要を図3に示す。

(5) 新しい応用への検討

プラズマによる殺菌や細胞操作、太陽電池の性能向上などの各種応用についての予備実験を行う。

4. 研究成果

(1) エネルギー効率向上

触媒としては、窒素酸化物除去触媒など様々なものを使用したが、結論として大気プラズマ処理で必ず発生するオゾン分解する触媒表面でVOC(揮発性有機物)も効率よ

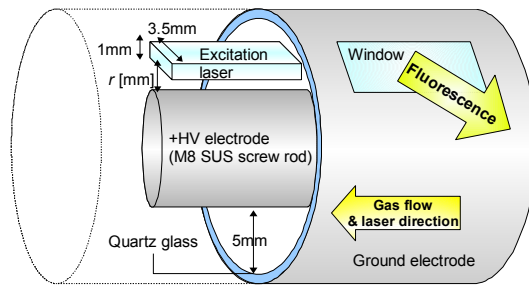


図4 LIF観測用プラズマリアクター

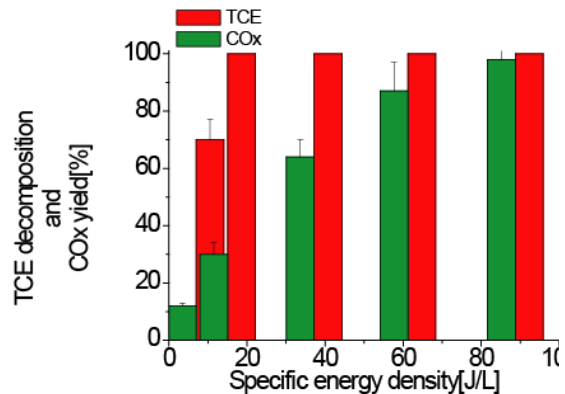
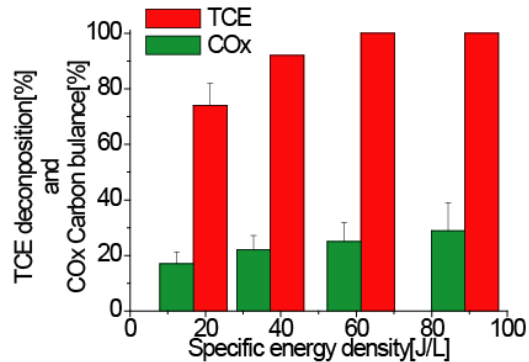


図5 プラズマ処理によるTCE分解率と放電エネルギーの関係(プラズマのみ上とプラズマ+触媒下)

く参加されることが判明した。特に、二酸化マンガンは効率よくオゾン分解する上にVOCもよく分解することが判明した。この場合、触媒を室温にしてもVOC分解効率が高いことが確かめられた。ちなみに、空気をプラズマ処理したあとでTCE汚染空気と混ぜてに酸化マンガン充填部を通過させるとオゾン分解とともにTCEも効率よく分解(多分、酸化反応)できることが判明した。その後、酸化アルミニウム粒子(直径2~4mm)表面に二酸化マンガン担持させた触媒を室温で利用することで大幅なエネルギー効率の向上が認められた。この例を図5に示す。放電エネルギーが18J/LでTCE除去率は75%になることが認められる。反面、TCE中の炭素が酸化炭素(COとCO₂)に変わる率は18%と低く、炭素は別の有機物として存在している

ことがわかった。一方、プラズマ処理後に二酸化マンガン担持アルミナ粒子に触れた場合の分解図（下の図）では、僅か豊田エネルギー9J/LでTCE分解率は70%、18J/Lではほぼ100%近い分解率となること、また、この場合には、90J/Lの放電エネルギーを投入すると炭酸ガス（含む一酸化炭素）への変換率も100%に近くなることを示している。また、に酸化マンガン触媒の量を3gまで増加させるとオゾン分解率とVOC分解率いずれもさらに向上することが確認された。また、主な副産物は、トリクロロアセトアルデハイドとアセチルクロライド、オゾン、ホスゲン、塩素と水や酸化炭素であることが確認され、放電エネルギーが大きくなると酸化反応が推進されることが確認された。

(2) ラジカル計測

OH計測に続き、プラズマ中の原子酸素ラジカル、原子窒素ラジカル、励起窒素分子などのLIF計測（原子酸素、窒素の場合にはTALIFとも言う。感度は低く、レーザ光を強くするとレーザ照射によるラジカル発生もあるので）に成功した。また、オゾン発生の2次元分布（マイクロ秒単位で）、コヒーレント反ストークスラマンによる分子測定、などの技術確立し、ストリーマ進展との相関を得ることが可能となった。オゾンは、2次ストリーマ中で主に作られておること、酸化窒素NO

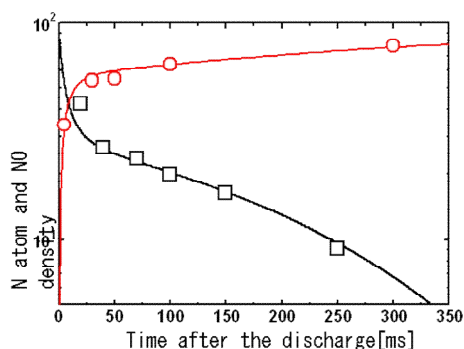


図6 窒素原子分布とNO分解の分布

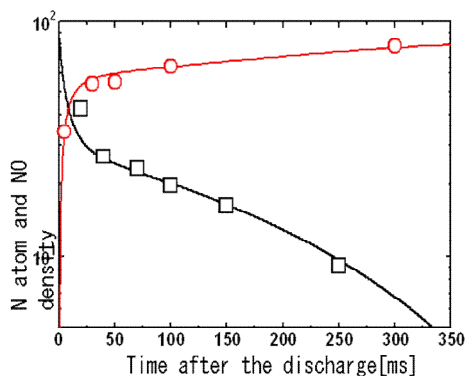


図7 OHラジカルの温度変化と湿度依存性

の分解には、窒素原子ラジカルが有効なこと、しかも一次ストリーマ中で窒素原子ラジカルが形成されることなどが判明した（図6参照）。また、OHラジカルの温度計測（LIF信号の波長依存性から計測）において、湿度が高いほど温度上昇が大きいことを実証できた。これらは、簡単なモデルによっても実証できており、放電電圧の時間変化とラジカル形成との関係についてもシミュレーションと実測値がある程度相関が認められるようになった。今後、より効率的なパルス電圧波形についての議論も可能にあった。

(3) プラズマリアクター内部のラジカル

ボルトタイプのプラズマリアクターでは、ボルトの山から放電が起きていることが確認され、OHラジカルの発生分布も計測されている。また、プラズマ処理との相関も計測され、現在その結果についても整理中である。

(4) 今後の展望

大気圧プラズマの応用範囲は広く、現在、環境改善から飛躍して細胞のアポトーシスにまで応用可能なことが実証中である。ラジカルとの直接対比を計画中である。また、色素増感太陽電池において、酸化チタン処理にプラズマを使うと変換効率向上が認められている、今後最適化を目指している。

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）

〔雑誌論文〕（計24件）

- 1) Y.Nakagawa, R.Ono and T.Oda, "Investigation of humidity effect on atmospheric plasma decomposition of toxic gas with direct optical measurement of OH radicals," IEEE Trans. Ind.Appl., vol.49 (2013) to be published (accepted)
- 2) A.Komuro, R.Ono and T.Oda, "Behaviour of OH Radicals in an atmospheric-pressure streamer discharge studied by two-dimensional numerical simulation," J.Phys. D, vol.46, (2013) to be published (accepted)
- 3) A.Komuro, R. Ono, and T. Oda, "Numerical simulation for production of O and N radicals in atmospheric pressure streamer discharge," Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 45, no. 26, 265201 (2012)
- 4) Y. Teramoto, R. Ono, and T. Oda, "Production mechanism of atomic nitrogen in atmospheric pressure pulsed corona discharge measured using two-photon absorption laser-induced fluorescence," Journal of Applied Physics, vol. 111, no. 11, 113302 (2012)

- 5) S. Yonemori, Y. Nakagawa, R. Ono, and T. Oda, "Measurement of OH density and air-helium mixture ratio in atmospheric-pressure helium plasma jet," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, no. 22, 225202 (2012)
 - 6) S. Zen, Y. Teramoto, R. Ono, and T. Oda, "Development of low-temperature sintering technique combined with dielectric barrier discharge treatment for dye-sensitized solar cells," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, no. 5, 056201 (2012)
 - 7) Y. Soda, and T.Oda, "Characterization of Contact Discharge Between Small-Capacitance Devices," *IEEE Transaction on Industry Applications*, vol.48, no.4, pp.1189-1194 (2012)
 - 8) R. Ono, Y. Nakagawa, and T. Oda, "Effect of pulse width on the production of radicals and excited species in a pulsed positive corona discharge," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 44, no. 48, 485201 (2011)
 - 9) Y. Teramoto, Y. Fukumoto, R. Ono, and T. Oda, "Streamer propagation of positive and negative pulsed corona discharges in air," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 39, no. 11, pp. 2218-2219 (2011)
 - 10) Y. Nakagawa, R. Ono, and T. Oda, "Density and temperature measurement of OH radicals in atmospheric-pressure pulsed corona discharge in humid air," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 7, 073304 (2011)
 - 11) 寺本慶之, 小野亮, 小田哲治, "レーザー誘起蛍光法を用いた大気圧パルスコロナ放電中の準安定準位 N₂(A)、N 原子、及び NO 分子計測," *電気学会論文誌 A*, vol. 131, no. 7, pp. 553-559 (2011)
 - 12) Y. Teramoto, T. Shiono, R. Ono, and T. Oda, "Surface treatment of TiO₂ electrode for dye-sensitized solar cells using low-temperature and low-energy dielectric barrier discharge in air," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 50, no. 3, 036201 (2011)
 - 13) A. Komuro, R. Ono, and T. Oda, "Kinetic model of vibrational relaxation in humid-air pulsed corona discharge," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol.19, no.5, 055004 (2010)
 - 14) R. Ono, Y. Teramoto, and T. Oda, "Gas density in pulsed positive streamer measured by laser shadowgraph," *J.Phys.D*, vol.43, no.34, 345203 (2010)
 - 15) R. Ono, Y. Teramoto, and T. Oda, "Effect of humidity on gas temperature in the afterglow of pulsed positive corona discharge," *Plasma.SourceSciTechnol.*, vol.19, no.1, 015009(2010)
 - 16) 寺本 慶之, 塩野 拓, 小野 亮, 小田 哲治, 「空气中コロナ放電を用いた色素増感太陽電池 TiO₂ 電極表面処理」*電気学会論文誌 A* vol.130, no.5, pp 525-526 (2010)
- [学会発表] (139 件)
- 1) I. Yagi, Y. Nakagawa, R. Ono, T. Oda, and K. Takaki, "Measurement of hydroxyl radical in an atmospheric pressure plasma driven by nano-second pulsed discharge," 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials, P1012A, Nagoya, Japan, Jan (2013)
 - 2) T.Oda, "Optical Diagnosis of High Pressure Non-thermal Plasma," 2012 Basics Appl. Plasma Tech. (APSPT)-7, Plenary Session1-2, (invited), TetsujiOda.pdf Taipei, April(2012)
 - 3) T.Oda, Y.Nakagawa, and R.Ono, "Optical Diagnosis of High Pressure Non-thermal Plasma," 7th Int. Conf. Appl. Electrostat. (ICAES), ICAES2-46(keynote speech-1), Darlian, China,, Sept.(2012)
 - 4) T.Oda, Y.Nakagawa, Y.Teramoto, and R.Ono, "Optical Diagnosis of High Pressure Non-thermal Plasma," Int. Symp.Electrohydrodynamics (ISEHD) 2012, Oda.doc, Gdansk, Poland, Sept.(2012)
 - 5) R. Ono, S. Zen, Y. Teramoto, K. Hanawa, S. Kobayashi, and T. Oda, "Surface treatment of dye-sensitized solar cell using dielectric barrier discharge," 65th Annual Gaseous Electronics Conference , DT3-4, Austin, USA, Oct (2012)
 - 6) A. Komuro, R. Ono, and T. Oda, "Modeling of radical productions and subsequent decay processes in an atmospheric pressure streamer discharge," 65th Annual Gaseous Electronics Conference, NW1-58, Austin, USA, Oct (2012)
 - 7) S. Yonemori, R. Ono, and T. Oda, "Production and provision mechanisms of OH radical of an atmospheric-pressure helium plasma jet," 65th Annual Gaseous Electronics Conference, QR2-4, Austin,

- USA, Oct (2012)
- 8) Y. Nakagawa, R. Ono, and T. Oda, "Investigation of humidity effect on atmospheric plasma decomposition of toxic gas with direct optical measurement of OH radicals," 2012 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting, EPC-319, Las Vegas, USA, Oct (2012)
 - 9) Y. Soda, T. Kodama, and T. Oda, "Characteristics of Corona Discharge from multi-pin electrodes," Conf. Rec. 2012 IAS ann. Meetings, EPC-322, Las Vegas, USA (2012)
 - 10) S. Yonemori, R. Ono, and T. Oda, "Measurement of OH radical in the effluent of an atmospheric pressure helium plasma jet," 2012 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting, EPC320, Las Vegas, USA, Oct (2012)
 - 11) S. Zen, R. Ono, and T. Oda, "Dielectric barrier discharge surface modification and ultraviolet treatment technique for dye-sensitized solar cells," 11th Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology and 25th Symposium on Plasma Science for Materials, p. 27, Kyoto, Japan, Oct (2012)
 - 12) A. Komuro, R. Ono, and T. Oda, "Numerical study for production of O and N radicals in atmospheric pressure streamer discharge," Int. Conf. Gas Discharges and Their Applicat., pp. 316-319, Beijing, China, Sep (2012)
 - 13) I. Yagi, T. Yasuda, R. Ono, T. Oda, C. Tsutsui, T. Hirata, and K. Takaki, "Nano-seconds pulsed discharge plasma inducing apoptotic behavior in fibroblast cell lines," 9th International Bioelectrics Symposium, P-1 A-6, Kumamoto, Japan, Sep (2012)
 - 14) S. Yonemori, R. Ono, and T. Oda, "Distribution of OH radical on water surface provided by an atmospheric-pressure helium plasma jet," 9th International Bioelectrics Symposium, P-2 A-1, Kumamoto, Japan, Sep (2012)
 - 15) I. Yagi, T. Yasuda, R. Ono, T. Oda, C. Tsutsui, T. Hirata, and K. Takaki, "Apoptosis induction on fibroblast cells by atmospheric pressure plasma treatment using nanosecond pulsed power generator," 4th International Conference on Plasma Medicine," p. 116, Orleans, France, Jun (2012)
 - 16) S. Zen, Y. Teramoto, K. Hanawa, S. Kobayashi, R. Ono, and T. Oda, "Surface treatment of dye-sensitized solar cell using dielectric barrier discharge," Proc. 2012 Joint Electrostatics Conf., B3, Cambridge, Ontario, Canada, Jun (2012)
 - 17) A. Kumamoto, R. Ono and T. Oda, "Raman spectroscopy of molecule densities in hydrogen-air mixture premixed gas ignited by spark discharge," Proc. 2012 Joint Electrostatics Conf., F1, Cambridge, Ontario, Canada, Jun (2012)
 - 18) T. Oda, Y. Nakagawa, R. Ono and H. Fujisawa, "Non-Thermal Decomposition of Dilute Trichloroethylene in Air - Catalyst Effect," Proc. 12th Int. Conf. Electrostatic Precipitation, 040, Nuernberg, Germany (2011)
 - 19) Y. Nakagawa, R. Ono, and T. Oda, "OH density and temperature measurement in coaxial cylinder DBD reactor under atmospheric pressure humid air," ICPIG Belfast 2011, D14, Belfast, UK (2011)
 - 20) A. Komuro, R. Ono, and T. Oda, "Two-dimensional simulation of streamer discharge including the vibrationally excited molecules effects," Conf. Rec. 2011 IEEE/IAS, EPC-245, Orlando, USA (2011)
- [図書] (計1件)
小田哲治、サイエンス社、電気材料基礎論 2012、200
- [産業財産権]
○出願状況 (計0件)
○取得状況 (計0件)
- [その他]
解説等 4件
6. 研究組織
(1) 研究代表者
小田 哲治 (ODA TETSUJI)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：90107532
(2) 研究分担者
小野 亮 (ONO RYO)
東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授
研究者番号：90323443
(3) 連携研究者 0名