

令和 5 年 10 月 23 日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04450

研究課題名(和文) 大気汚染物質による窒素準安定励起分子の失活レート係数測定

研究課題名(英文) Measurement of the collisional quenching rate coefficients of nitrogen metastable excitation molecules by atmospheric 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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：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が、大気汚染物質(不純物)を分解除去するためには放電プラズマを大気中のガスをそのまま用いて使用するのが効率的である。大気中で実際に大気汚染物質を分解除去する試みとして、大気圧プラズマジェットを活用し、大気の主成分であるH<sub>2</sub>Oによる希ガスの失活レート係数の決定を試みた。H<sub>2</sub>Oとの反応に関する失活レート係数は、大気中での放電の主反応になることから特に重要で、本研究ではArの準安定励起原子Ar(3P<sub>2</sub>)とH<sub>2</sub>Oとの失活レート係数を $2.31 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>/sと決定できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

準安定励起分子と大気汚染物質との反応速度を知ることにより、実験結果の解析やコンピュータによるシミュレーション予測が可能になり、有害物質の分解過程を推測できることになる。したがって、大気中の汚染物質による準安定励起分子による失活レート係数を多くの物質について調べておくことが重要である。放電プラズマを利用した大気汚染物質の除去技術を確立することで、地球規模の環境対策に繋がる温室効果ガスの削減に貢献できるため、その基礎データとしての失活レート係数を提供する実験を行うことが本研究の意義であり、社会的要請でもあると考えている。

研究成果の概要(英文)：Research is carried out to decompose and remove air pollutants with discharge plasma. In order to decompose and remove air pollutants, it is efficient to use the gas in the atmosphere as it is for the discharge plasma. Experiments are conducted using atmospheric pressure plasma jets to decompose and remove air pollutants in the atmosphere. We tried to determine the collisional quenching rate coefficient (rate coefficient) of noble gases by H<sub>2</sub>O, which is the main component of the atmosphere. The obtained rate coefficients of metastable excited atom Ar(3P<sub>2</sub>) by Ar(1S<sub>0</sub>) and H<sub>2</sub>O were determined as  $1.22 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup>/s.

研究分野：工学

キーワード：準安定励起原子 失活レート係数

### 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。代表的な大気汚染物質としては、半導体製造プロセスにおいてエッチングやクリーニングに使用されている  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{F}_6$  等や自動車の排ガスである  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}_x$ , 焼却炉から発生するダイオキシン, 工場で使用される VOCs(揮発性有機化合物等)などが知られている。これらの大気汚染物質を分解除去するためには大気中で放電プラズマを発生させ分解除去するのが最も効率的である。これには大気の主成分である窒素の反応活性種の役割が大きいことが推測できる。したがって、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という  $\text{N}_2$  の準安定励起分子と大気汚染物質との反応速度を知ることが必要となる。これらのデータによって実験結果の解析やコンピュータによるシミュレーション予測が可能になり、有害物質の分解過程を推測できることになる。したがって、大気中の汚染物質による  $\text{N}_2$  の準安定励起分子による失活レート係数(衝突脱励起反応速度係数)を多くの物質について調べておくことが重要である。放電プラズマを利用した大気汚染物質の除去技術を確認することで、地球規模の環境対策に繋がる温室効果ガスの削減に貢献できるため、その基礎データを提供する実験を行うことが本研究の意義であり、社会的要請でもあると考え研究を行った。

### 2. 研究の目的

大気汚染物質を放電プラズマにより分解除去する研究として、これまで  $\text{N}_2$  の準安定励起分子を用いて研究を行ってきた。本研究では実際に大気中で大気汚染物質を分解除去することを念頭におき、大気圧プラズマジェットを活用する試みを行った。しかしながら、我々の装置では  $\text{N}_2$  ガスではプラズマジェットが発生しなかった。この原因は、我々の使用している電源の問題で、DBD 放電を起こすのに必要な電圧が得られなかったためと考えられる。そこで、より低い電圧で放電を生じることが可能な希ガスを用いる実験に切り替え、実験を遂行した。大気圧放電が、プラズマ医療、プラズマ農業等へ積極的に応用されている現状を考えると、希ガスと大気中の反応を知ることは重要で、 $\text{H}_2\text{O}$  との反応に関する失活レート係数は、放電の主反応になることから特に重要であるため、主に希ガスと  $\text{H}_2\text{O}$  の反応について検討した。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 位置依存発光スペクトルによる方法

実験は大気中にプラズマジェット発生器を用いて Ar ガスをプラズマジェットとして噴き出した。このジェットと大気との反応、したがって Ar 準安定励起状態( $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$ ,  $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ )と  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{N}_2$  との反応から、Ar 準安定励起原子の  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{N}_2$  による失活レート係数の決定を試みた。測定は、プラズマジェット発生器のノズル先端からジェットの下流方向へ分光器の位置を変えながら分光観測を行った。位置に対する分光結果は、指数関数的な減衰曲線が得られたため、Ar 準安定励起状態( $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$ ,  $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ )の寿命を求め、そこから Ar 準安定励起状態と  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{N}_2$  との失活レート係数を決定した。

#### 3.2 過渡電流波形による方法

用いたガスは He ガスと  $\text{H}_2\text{O}$  の混合ガスで、 $\text{H}_2\text{O}$  による He の失活レート係数を決定した。実験は He/ $\text{H}_2\text{O}$  混合ガス中の放電により生成された He 準安定励起原子の紫外光遮断時の過渡電流波形から、He 準安定励起原子の実効励起寿命を決定し、得られた実効励起寿命のガス圧力依存性から He の  $\text{H}_2\text{O}$  による失活レート係数を決定した。

### 4. 研究成果

#### 4.1 発光スペクトル観測から得られた結果

Ar プラズマジェットの発光は、Ar の 2p 系列準位から 1s 系列への遷移に伴うもので、この際に生成される Ar の準安定励起状態( $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$ ,  $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ )と  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{N}_2$  との反応が主反応になると考えて分光測定を行った。実際の測定結果を Fig. 1 に示す。観測されたそれぞれのスペクトルのピーク値を位置ごとにプロットした例を Fig. 2 に示

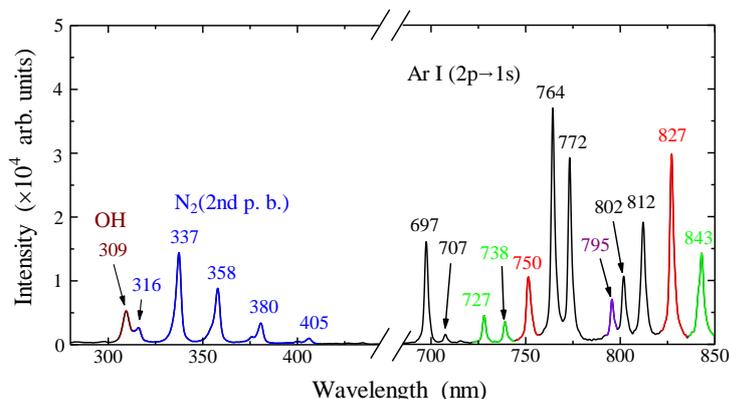


Fig. 1.  $x=5$  mm の位置で観察されたプラズマジェット中の発光スペクトル

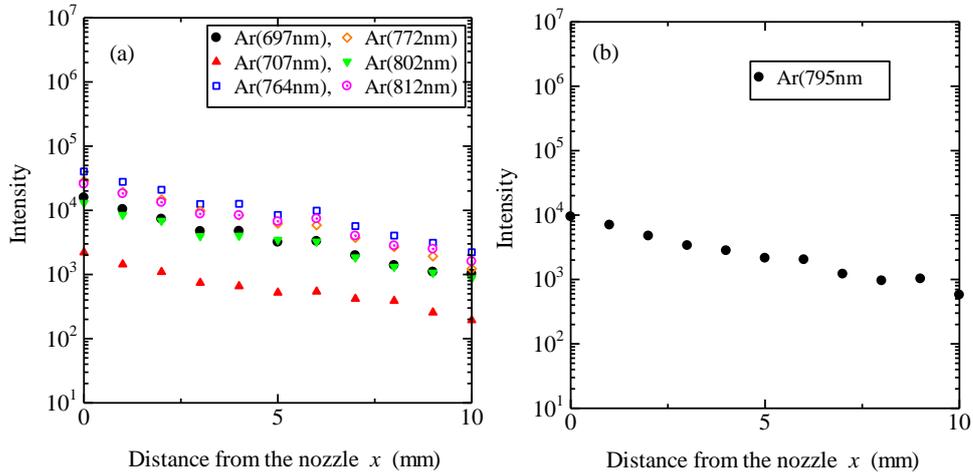


Fig. 2. ノズルからの位置  $x$  に対する輝線の時間的变化, (a):  $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ への遷移に関する輝線, (b):  $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$ への遷移に関する輝線)

す。同図(a)は上位レベルから  $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ への遷移に関する値の位置依存性で、同図(b)は上位レベルから  $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$ への遷移に関する値の位置依存性である。位置に対する分光結果は、指数関数的な減衰曲線が得られたため、Ar 準安定励起状態( $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$ ,  $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ )の寿命を求め、そこから Ar 準安定励起状態と  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{N}_2$  との活レト係数の決定を試みたが、得られた寿命は  $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$ ,  $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$  の寿命より長いことがわかった。したがって、この指数関数的な減衰曲線は、 $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$ と  $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ が  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{N}_2$  との反応しながら減衰しているだけではなく、同時に、 $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$ と  $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ が生成しており、生成分布を表していることがわかった。

さらに、 $\text{Ar}(^3\text{P}_0)$ と  $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ の生成を支えている原因が、真空紫外光ではないかと推測し、その存在を真空紫外光を吸収して発光する性質をもつサリチル酸ナトリウムにより確認する実験を行い、実際にその存在を確認した。ここで得られた真空紫外光は、Ar の励起状態  $\text{Ar}(^1\text{P}_1)$ と  $\text{Ar}(^3\text{P}_1)$ からの共鳴放射に伴って生じているものと推測した。現状では、 $\text{Ar}(^3\text{P}_2)$ と  $\text{H}_2\text{O}$  との失活レト係数を  $2.31 \times 10^{-10} \text{ cm}^3/\text{s}$  と 3. 2 で述べた方法により決定しているが、3. 1 の方法でのレト係数の決定には至らなかった。

#### 4. 2 過渡電流波形観測から得られた結果

He に  $\text{H}_2\text{O}$  を混合したガス中の放電により生成された He 準安定励起原子の紫外光遮断時の過渡電流波形から、He 準安定励起原子の実効励起寿命を決定する実験を行った。得られた過渡電流波形は、異なる2つの減衰時定数をもつ波形となった。実際の波形を、Fig. 3 に示す。同図(a)は、全電離電流  $I(t)$  から UV 光オフ後に観測される過渡電流波形  $i_m(t)$  を示しており、2つの時定数をもつ指数関数が確認できる。この2つの成分を(b)のように分離した。これらの減衰速度は一重項  $\text{He}(2^1\text{S}_0)$  および三重項  $\text{He}(2^3\text{S}_1)$  に依存し、文献によると速い減衰成分は  $\text{He}(2^1\text{S}_0)$ 、遅い減衰成分は  $\text{He}(2^3\text{S}_1)$  であることが知られているが、本研究においても2つの減衰成分を確認することができた。しかしながら、得られた電流波形には、 $\text{He}(2^3\text{S}_1)$  と  $\text{He}(2^1\text{S}_0)$  の電極での二次電離作用による大きな振動を伴い、減衰時定数の決定は困難であった。さらに、He のクエンチャーである  $\text{H}_2\text{O}$  ガスを混合したことにより、過渡電流波形の減衰成分が極めて小さくなり、より測定を困難な状態にしたが、過渡電流波形解析から、2つの電流成分に分離することはでき、 $\text{He}(2^3\text{S}_1)$  と  $\text{He}(2^1\text{S}_0)$  の二次電離係数解析の足がかりを得た。

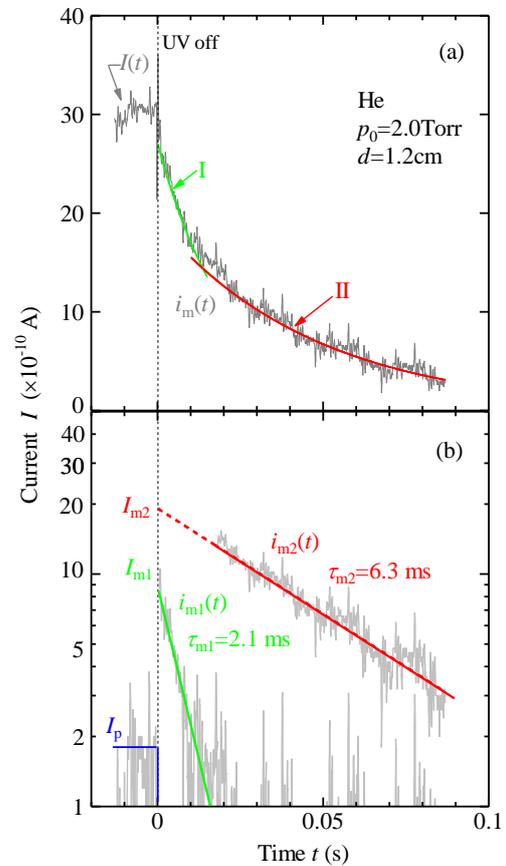


Fig. 3. (a): He で観察された過渡電流波形  $i_m(t)$ , (b): および片対数スケールで分離された2つの電流成分

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 鈴木 進, 新井 浩志, 伊藤 晴雄	4. 巻 142
2. 論文標題 He/H2O(95.4ppm)混合ガスの電離係数測定	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 電気学会論文誌A	6. 最初と最後の頁 80 - 85
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1541/ieejfms.142.80	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鈴木 進, 伊藤晴雄
2. 発表標題 大気汚染物質によるN2(A3 u+)の失活レート係数
3. 学会等名 電気学会A部門大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木 進, 寺西研二, 伊藤晴雄
2. 発表標題 大気圧アルゴンプラズマジェット内の励起種の実効寿命 II
3. 学会等名 令和3年 電気学会全国大会, 1-063
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------