交付決定額(研究期間全体):(直接経費)

科学研究費助成事業

研究成果報告書 平成 28 年 6 月 1 0 日現在 機関番号: 82626 研究種目: 若手研究(B) 研究期間: 2013~2015 課題番号: 25871191 研究課題名(和文)大気圧プラズマ由来ラジカル種の触媒等固体表面における反応機構解明 研究課題名(英文)Role of radical generated by plasma in reaction mechanism of solid surface 研究代表者 寺本 慶之(Teramoto, Yoshiyuki) 国立研究開発法人産業技術総合研究所・環境管理研究部門・研究員 研究者番号:00635328

研究成果の概要(和文):二種法のレーザー誘起蛍光法を用いることで、放電直後の固体表面極近傍における0H計測に 成功した。この結果0Hは誘電体表面から数10µm離れた領域で最も生成されていることが分かった。また二次元二光子 吸収レーザー誘起蛍光法を用いることでN原子及び0原子の詳細な挙動観測を行った。これにより放電直後のN原子の密 度分布を10µmの分解ので計測することに成功した。また上記手法を用いることで、これまで困難であった放電進展中 における0原子の可視化に成功し、0原子が二次ストリーマで生成されていることを直接的に示した。

2,400,000円

研究成果の概要(英文):The validity of OH measurement in immediate vicinity of the dielectric surface was discussed using two geometries of laser-induced fluorescence (LIF) measurement, and surface distribution and temporal profiles of OH were examined. A comparison of parallel- and perpendicular-LIF techniques for OH measurement revealed that OH was mostly produced in a region several tens of Im above the dielectric surface. Ground-level atomic nitrogen was observed using using two-dimensional two-photon absorption laser-induced fluorescence (TALIF) techniques under atmospheric pressure. Radial distribution of atomic nitrogen density just after discharge pulse was measured at high resolution. Ground-level atomic oxygen during the streamer propagation was measured 2D-TALIF. The atomic oxygen was produced 20-140 ns after beginning of streamer propagation. It directly indicated that atomic oxygen was mainly generated in secondary

研究分野: 非熱平衡プラズマ

streamer.

キーワード: プラズマ レーザー計測 ラジカル 誘電体

1版

1.研究開始当初の背景

大気圧非熱平衡プラズマによって生成される活性分子・原子・イオン(ラジカル種) は高い反応性を有するため、環境・産業・医 療等の幅広いプロセスで注目されている。特 に触媒や皮膚患部などのラジカル種表面反 応は排ガス処理性能向上や早期治癒などに おいて重要な役割を果たしていることが分 かってきた。しかし、その固体表面における 詳細なメカニズムは未だ解明されていない。 2.研究の目的

本研究ではこれまでに計測例がない、誘電 体・触媒等の表面近傍における多岐にわたる ラジカル種の挙動をレーザー計測を用い分 解能10µmで観測する。本成果は、大気圧プ ラズマ技術の医療分野を始めとした新領域 での実用化及び、既存技術の論理的アプロー チによる最適化に大きく貢献する。

3.研究の方法

レーザー誘起蛍光法(LIF法)を用い、プ ラズマ由来ラジカル種を分解能 10µm で計 測するシステムを構築する。ラジカル生成に はパルス幅 1µs 以下の大気圧パルス放電プ ラズマを用い、誘電体・触媒等の固体表面近 傍ラジカル種の時間変化及び生成密度を計 測する。本研究ではOH、N原子、0原子の3 種ラジカルのLIF 計測を行う。背景ガス組成、 触媒組成、プラズマパラメーター(エネルギ ー等)に注目し、各条件下におけるラジカル 種の挙動を観測することでラジカル種の表 面反応機構を解明する。さらに従来よりも高 い精度の反応場ラジカル種密度計測を行う。 4.研究成果

4.1 固体表面における OH 計測

本研究では大気圧正極性パルス沿面放電 を用いた。電極構成を図1左に、ICCDカメラ で撮影した典型的な放電の様子を図1右に示 す。針電極は石英ガラス基板へ接触させ、針 電極から10mm(y = 10mm)の位置に背後電 極を配置した。針電極と背後電極はそれぞれ 高電圧パルス発生回路及びグランドへ接続 した。電極は90×90×90mm³の箱型リアクタ 中に設置し、加湿空気(相対湿度100%、24) を流量3L/min(space)で流した。高電圧パル ス発生回路にはスパークギャップ・スイッチ を用いた。印加電圧は22.5-30 kV、放電繰り 返し周波数は1 ppsとした。

OH は色素レーザー及び倍波素子により得 た波長 282 nm のレーザー光で OH(X, v = 0) を OH(A, v=1)へ励起し、OH(A, v=1) OH(X, v = 1)及び OH(A, v = 0) OH(X, v = 0) の蛍光(309 & 315 nm)をバンドパスフィル タ(313±5 nm)透過後に光電子増倍管で計測 した。図2は本研究で行った二通りのLIF計 測方法を示している。図2(a)の手法では誘電 体極近傍に生成された活性種を正確に計測 できるという長所を有するが、背後電極が無 く、誘電体材料が石英ガラスでなければ計測 不可能なため汎用性に欠ける。一方、計測手 法(b)では誘電体極近傍に生成された活性種



図3沿面放電の進展(側面&上面)

を正確に計測することは困難であるが、誘電 体材料・背後電極の有無に影響されることな く計測可能であるため汎用性が高い。本研究 ではこの二通りの計測結果を比較すること で、今後の沿面放電中活性種計測に最適な計 測手段を検討する。

(a), (b)の計測においてレーザー断面積は それぞれ 1.0×10 mm²及び 1.0×3 mm²とし、 レーザーエネルギー密度は共に LIF 信号飽和 がない 10 mJ/cm²とした。またレーザー断面 のエネルギー密度分布のバラつきは±10%以 内であることを確認した。これにより、手法 (a),(b)で計測した結果を定量的に比較可能 である。手法(a)の計測領域を図1右に白波 線で示した。図から LIF 計測領域は放電の横 広がりをほぼカバーしていることが分かる。 手法(b)ではレーザーを極力誘電体近傍へ平 行に照射した。リアクタはマイクロメーター により1 µm刻みで移動が可能な xvz ステー ジに固定した。これにより、誘電体の任意の 位置でレーザー計測が可能である。放電およ びレーザーエネルギーのパルスごとのばら つきを抑えるため測定値は128ショットの平 均とした。

ICCD カメラにより撮影した、印加電圧 27.5 kV 時におけるパルス沿面放電の時間変化を 図 3 に示す。カメラにはバンドパスフィルタ (336±3 nm = $N_2(C) = N_2(B)$)を装着し、ゲー ト時間は 3 ns とした。図から電圧印加直後 は弱く細い発光が見られ、50 ns あたりから 強く太いストリーマへ転換し、その後 80 ns





図 6 OH & N2(C)の y 軸分布

にかけて消滅していくことが見て取れる。 図4はy=2mmにおける放電発光強度(N₂(C) 生成量)のz軸方向1次元分布を示している。 図から放電発光強度のピークは誘電体から 300μm付近であることが分かる。これまでの 研究によると、背後電極が針電極の真裏に配 置されている場合、誘電体から数10μmの 距離に放電発光強度のピークが見られる。

図 5 は図 2(a),(b)に示した二通りの LIF 計測手法により計測した放電後 6 µs にお ける OH の y 軸方向一次元分布を相対値で示 している。図から(a),(b)の両手法において 同様の OH 分布傾向が得られて、その値はよ く一致していることが分かる。これは、計測 手法(b)においても(a)と同様に誘電体極近 傍の活性種を正確に計測出来できることを 示している。このクロスチェックの結果から、 沿面放電中の活性種はいずれの計測手法に おいても、同様に観測できることが分かった。 また、誘電体素材が石英以外の場合において も、手法(b)を用いることで沿面放電中活性 種の挙動を正確に観測出来ることが分かった。

OH 及び $N_2(C)$ の y 軸方向一次元分布計測結 果を図 6 示す。OH は放電後 6 μ s の計測値で あり、 $N_2(C)$ はゲート時間 200 ns で撮影した 50 平均である。図から印加電圧の上昇に伴い OH・ $N_2(C)$ が増加していること、OH と $N_2(C)$ の 分布傾向は非常に良く一致しており、針電極 近傍から離れるにつれて緩やかに減少して いることが分かる。図 7 はレーザー断面を 1×1 mm²に形成し計測した、OH 及び $N_2(C)$ の y = 2, 5, 8 mm における x 軸方向一次元分布 を示している。図6同様 OH と N₂(C)の分布傾 向は非常に良く一致しており、針電極から離 れるにつれ広がって分布していることが分 かる。

これまでの研究から、放電中の電界強度・ 電子密度等のプラズマ特性が、活性種生成に 大きく影響することが知られている。パルス コロナ放電では放電前半部(1次ストリーマ) と放電後半部(2次ストリーマ)でプラズマ 特性が大きく異なるため、生成される活性種 も異なる。例えば、OHは2次ストリーマで主 に生成されるが、N₂(C)は1,2次両ストリー マで生成される。このためパルスコロナ放電 では OH と N₂(C)の分布傾向は異なる。一方、 沿面放電を用いた本計測では OH と N₂(C)の分 布傾向が良く一致した。これらの結果から、 パルス沿面放電のOHと $N_0(C)$ が生成されるフ ェイズ中において、そのプラズマ特性に大き な変化が生じていないものと予測される。 今後両放電において活性種生成量、生成効率 等を定量的に比較することで、沿面放電のラ ジカル生成機構及びプラズマ特性を理解す るための重要な知見が得られるものと考え られる。

図8のプロットは印加電圧27.5 kV 時にお ける y = 2 mm の OH 時間変化を示している。 放電直後から徐々に減衰していき、150 µs 時には初期密度の約 1/10 まで減少した。図 中の曲線は OH 初期密度を 10,40,100 ppm と仮定した場合の計算結果を規格化したも のである。計算時に考慮した反応式を表1に 示す。0,Hの初期密度は OH 密度の 10 倍、0.8 倍と仮定した。OH 初期密度 40 ppm の計算結 果が実験値と最も良く一致したことから、沿



表1 計算に使用した反応式

	Reactions	
R1	OH + OH	\rightarrow H ₂ O + O
R2	OH + OH + M	$\rightarrow H_2O_2+M$
R3	OH + O	$\rightarrow O_2 + H$
R4	$O + O_2 + M$	\rightarrow O ₃ + M
R5	O + O + M	$\rightarrow O_2 + M$
R6	$O + H_2O$	$\rightarrow 2 \mathrm{OH}$
$\mathbf{R7}$	$O + HO_2$	$\rightarrow OH + O_2$
R8	$H + O_2$	\rightarrow OH + O
R9	$H + O_2 + M$	$\rightarrow HO_2 + M$
R10	$H + H_2O$	$\rightarrow \rm OH+H_2$
R11	$H + HO_2$	\rightarrow H ₂ + O ₂
R12	$H + HO_2$	$\rightarrow 2 \mathrm{OH}$
R13	$H + HO_2$	\rightarrow H ₂ O + O
R14	$OH + HO_2$	$\rightarrow H_2O+O_2$

面ストリーマ中における OH 初期密度は 40 ppm (1×10¹⁵ cm³)程度と推測される。この結 果はパルスコロナ放電中の密度(数 10-100 ppm)と非常に近い値となった。

大気圧パルス沿面放電中の OH を二通りの LIF 計測方法により計測した。計測結果から 今後の沿面放電中活性種計測に適した計測 方法定量的に示した。誘電体表面上における OH 密度分布計測結果から、OH は針電極から 扇状に分布していることが分かった。またこ の分布傾向は N₂(*C*)の分布傾向と非常に良い 一致が見られた。放電 1 パルスにおける OH 生成量は放電エネルギーに対し線形に増加 した。放電後の OH 時間変化から、沿面スト リーマ中における初期 OH 局所密度は約 1× 10¹⁵ cm³と推測された。

4.2 二次元二光子吸収レーザー誘起蛍 光法による詳細なN原子計測

世界初となる二次元二光子吸収レーザー 誘起蛍光法を用いプラズマ中の詳細なN原子 計測を行った。半導体スイッチを用いパルス コロナ放電を発生させた。電極は針-平板電 極を用い、針は5 mm 間隔で直線状に10 本配 置し、ギャップ長は8 mm とした。放電は 100×100×100 mm³の箱型リアクタ内で発生 させ、純窒素ガスを流量2 L/min で流した。 繰り返し周波数は4 pps とした。



図 9 (i) 2D-TALIF 計測例 (ii) x 軸方向の TALIF 信号強度分布



図 10 N 原子密度の径方向分布





N原子の主な励起波長として 207 nm と 211 nm が挙げられる。本研究のような大気圧中計 測では、クエンチングの影響により、励起波 長 207 nm の TALIF 信号強度は励起波長 211 nm の約 12 倍となる。加えて、励起波長 211 nm の蛍光 868 nm は一般的に光電子増倍管の量 子効率が低く、励起波長 207 nm の蛍光 745 nm の方がより高感度な計測が可能であるため、 本研究では励起波長 207 nm を使用した。励 起光にはエキシマレーザー励起の色素レー ザーを用いた。波長 414 nm のレーザー光を 倍波素子を用い波長 207 nm へ変換し、シリ ンドリカルレンズ(f = 150 mm)を用いて放電 電極間に照射した。励起後の蛍光はレーザー の垂直方向から 750 ± 20 nm のバンドパス フィルタを装着した ICCD カメラで計測した。 計測分解能は10mmである。ビーム断面は0.1 × 2 mm²のシート状とし、2 方向から計測し た。計測はストリーマが枝分かれしていない 領域の針から 0.7 mm (z = 0.7)の位置で行っ た。レーザーエネルギーは TALIF 信号が飽和 しない 0.1 mJ とした。計測値は 800 回平均 とした。

図 9(i)に放電後 10 µs(t = 10 µs)にお ける 2D-TALIF 計測結果の一例を示す。図 9(ii)はこれを数値化したものである。(a), (b)両計測方向からにおいても同様のプロフ ァイルが得られたことから、ストリーマ中の N 原子密度は軸対象に分布していると推測さ れる。

図 9(ii)の結果より、ストリーマ中の N 原 子密度は軸対象に分布していると仮定でき ることから、軸対象系アーベル変換を用いて ストリーマ中N原子の密度分布を見積もるこ とが可能となる。図 10 は図 9(ii)(a)のデー タをアーベル変換し見積もった径方向N原子 密度分布である。r は中心軸からの距離を示 している。結果からN原子密度はストリーマ 中心が最も高く r = 100 um にかけ急激に減 少していることが分かった。図 11 は図 10 中 r₀₋₅ における N 原子密度の時間変化を示した ものである。r₀₋₄において中心軸から離れる につれ減衰速度が低下していることが見て 取れる。また r₅においては拡散の影響により 1msにかけ単調に増加していることが分かる。 N₂中における N 原子減衰の主要因は再結合反 応(4)と拡散である。また r₅においては拡散 の影響により 1 ms にかけ単調に増加してい ることが分かる。No中におけるN原子減衰の 主要因は再結合反応(4)と拡散である。

N + N + N₂ N₂ + N₂ (4) r_{1-4} の密度減衰は反応式(4)で説明可能であ るが、 r_0 においては $t = 150 \mu s \ cr_1$ より密 度が低くなっていることから、上記要因以外 の反応により減衰していることが推測され るが詳細は現在調査中である。

拡散の影響を無視した場合N原子減衰は以下の式に従う。

N/*N* = 2*k*_t*N*_t + 1, (5) ここで *N* は *N* 原子密度、*N* は *t* = 0 μs にお



図13各領域におけるN原子局所密度

ける N、 k, は N 原子再結合反応速度係数であ る。式(5) より、密度の逆数 N₀ / N が時間に 対して線形に増加し、その傾きは k.M.である ことが分かる。これより k, が即知であれば、 図 11 の逆数プロットの傾きから M が見積も れる。図 11 から得た №/ № 及びその傾きを図 12 に示す。傾きは拡散の影響が少ない t < 200 µsで計算した。次に350 K 時における再結 合反応速度係数 k, = 3.5 × 10³³ cm⁶/s を用い、 図の傾きから M₆を見積もる。 同様の実験条件 下で計測した針下近傍の回転温度(ガス温 度)は 300-400 K であったため、350 K の反 応速度係数を用いることは妥当と考えられ る。図 13 に傾きから見積もった N 原子絶対 密度(ル)をアーベル変換で求めた相対密度と 共に示す。r_{1.4}において絶対密度と相対密度 の分布傾向が非常によく一致していること から、減衰速度から見積もった絶対密度はリ ーズナブルな値であると考えられる。この時、 ストリーマ中心(r₀)における絶対密度は 7.5×10¹⁶ cm⁻³程度と予測される。

ストリーマ放電後のN原子挙動を二次元の 二光子励起レーザー誘起蛍光法を用い観測 した。N原子の径方向分布領域は放電直後で は100 µmであったが、1ms経過後では300 µmまで拡散することが分かった。N原子密 度の減衰速度は中心軸から離れるにつれ減 少していった。ストリーマ中心におけるN原 子密度は約7.5×10¹⁶ cm⁻³であり、中心から 離れるにつれ急激に減少していった。

4.3 二次元二光子吸収レーザー誘起蛍光 法によるプラズマ進展中における0原子計測 ストリーマ生成・進展中における0原子を 二次元 TALIF 法を用い可視化することで、ス トリーマ生成・進展中0原子の空間密度分 布・時間変化を詳細に解明した。

半導体スイッチを用いパルスコロナ放電 を発生させた。電極は針-平板電極を用い、 針は5mm間隔で直線状に10本配置し、ギャ ップ長は 8 mm とした。印加電圧は 15 kV と し、パルス幅は約 200 ns とした。図 14 は 336 ± 3 nm のバンドパスフィルタを装着した ICCD カメラを用い撮影した典型的なストリ ーマ進展写真である。カメラゲート時間は 3 ns とした。放電は 100 × 100 × 100 mm³の箱型 リアクタ内で発生させ、模擬空気(0₂ (20%)/N₂ (80%))を流量 2 L/min で流した。繰り返し周 波数は 4 pps とした。

0 原子の励起波長として 226 nm を用いた。 励起光にはエキシマレーザー励起の色素レ ーザーを用いた。波長 452 nm のレーザー光 を倍波素子を用い波長 226 nm へ変換し、シ リンドリカルレンズ(f = 150 mm)を用いて放 電電極間に照射した。レーザーパルス幅は約 10 ns である。励起後の蛍光はレーザーの垂 直方向から 840 ± 10 nm のバンドパスフィ ルタを二枚装着した ICCD カメラで計測した。 レーザー照射位置を電極間でスキャンする ことで、二次元密度分布の計測を行なった。 ビーム断面は 0.1 × 3 mm²のシート状とし、 レーザーエネルギーは TALIF 信号が飽和しな い 0.1 mJ とした。本計測ではレーザー照射 による0,解離がTALIF 信号へ及ぼす影響を考 慮し、計測波長から 0.015 nm 短波長の波長 を用いバックグラウンド計測を行なった。計 測波長における TALIF 信号強度からバックグ ラウンド信号強度を差し引いた値を 0 原子 TALIF 信号強度とした。レーザー装置、パル ス電源、ICCD カメラは一台のパルスジェネレ ーターにより制御した。レーザー照射光のピ ンフォト信号、カメラゲート信号、高電圧プ ローブ信号をオシロスコープで観測し、プロ グラムを組むことでレーザー照射、シャッタ 、放電のジッターを 5 ns 以下に抑えた。 計測値は800回平均とした。

図 15 に一例として放電後(t) 100 ns にお けるレーザー照射位置 z = 2 mm の計測結果 を示す。フィルターを二枚使用しても放電発 光による迷光が強く確認できる。このため一 般的に行われる光電子増倍管を使用した TALIF 計測では、発光による迷光と TALIF 信 号との空間的切り分けが不可能なため、S/N 比低下から放電中における TALIF 計測が困難 となる。本計測では TALIF 信号領域のみを切 リ分け、レーザー照射位置をスキャンするこ とで放電中における0原子の可視化を行った。 t = 0-140 ns における 0 原子可視化の結果を 図 16 に示す。 1 次ストリーマ進展後(t < 20 ns)においてはほとんど 0 原子の生成は確認 できなかったが、その後(t > 20 ns) 140 ns にかけて針電極近傍から平板電極へ向けて 徐々に生成領域が伸長していることが確認 された。これはまさに0原子が2次ストリー マ中に生成されていることを直接的に示し ている。一方0原子の生成領域の進展時間は 発光(N2(C))と異なる結果となった。また針電 極近傍における径方向生成領域は0原子で r = 150 µm、N₂(C)で r = 300 µm と、0 原子 の生成領域の方が N₂(C)よりも狭いことが分



図 16 ストリーマ進展中における 0 原子

かった。

2D-TALIF 計測法を用いることでストリー マ進展中における0原子の可視化に成功した。 0 原子は放電開始後 20 ns から平板電極へ向 けて徐々に生成領域が伸長していることが 確認され、0 原子が2次ストリーマ中に生成 されていることを直接的に証明した。また 0 原子の径方向における生成領域は N₂(C)の約 1/2となった。

5.主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

1) "Measurement of $OH(X^2)$ in immediate vicinity of dielectric surface under pulsed dielectric barrier discharge at atmospheric pressure using two geometries of laser-induced fluorescence", <u>寺本 慶</u> 之、金 賢夏、尾形 敦、根岸 信彰, JOURNAL OF APPLIEDPHYSICS, 115, pp.133302 (1-8), 2014/04

2) "Effect of Catalyst Type on Optical Emission", <u>寺本 慶之</u>、金 賢夏、尾形 敦、 根岸 信彰, IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, 42-10, pp.2850-2851, 2014/10 3) "Zirconium/cerium oxide solid solutions with addition of SiO₂ as ozone-assisted catalysts for toluene oxidation", <u>寺本 慶之</u>、小菅 勝典、菅澤 正 己、金 賢夏、尾形 敦、根岸 信彰 ,CATALYSIS COMMUNICATIONS, 61, pp.112-116, 2015/01 4) "The Role of Ozone in the Reaction Mechanism of a Bare Zeolite-Plasma Hybrid System", 寺本 慶之、金 賢夏、根岸 信彰、 尾形 敦, Catalysts, 5, pp.838-850、2015/05 [学会発表](計7件)

1) "OH production in surface discharge" 寺本 慶之、金 賢夏、尾形 敦、根岸 信彰, Symposium Plasma Joint on and Electrostatics Technologies for Environmental Applications, Japan, Gifu, 2013/05/19 2) "MeasurementofOHonthedielectricbarri ersurfaceunderatmosphericpressureusingL IF",寺本慶之、金賢夏、尾形敦、根岸信 彰, The XXXI International Conference on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG), Granada, Spain, 2013/07/18 3) "Study of catalyst effect on radical production in plasma and catalyst hybrid technique under atmospheric pressure", 寺本 慶之、金 賢夏、尾形 敦、根岸 信彰, The 8th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology (APSPT-8), 台湾 新 竹、2013/12/20 4) Measurement of OH in immediate vicinity of dielectric surface under dielectric barrier discharge at atmospheric pressure using two geometries of laser induced fluorescence,寺本慶之、金賢夏、尾形敦、 根岸 信彰, KJPE2014, Jeju、2014/11/07 5) "Study of plasma-assisted catalysis for VOC abatement ",<u>寺本慶之</u>、金 賢夏、 尾形 敦、 根岸 信彰 ISPIasma2015/IC-PLANTS2015 , 名古屋、 2015/03/27 "Measurement of OH inimmediate 6) vicinity of the dielectric surface in pulsed DBD usina laser-induced fluorescence", <u>寺本 慶之</u>、金 賢夏、尾形 敦、根岸 信彰,電気学会,愛媛大学、 2014/03/20 7) "二次元 TALIF を用いたストリーマ中 N 原子の挙動解明",<u>寺本慶之</u>、金賢夏、尾 形 敦、根岸 信彰,静電気学会 春季講演会, 東京大学、2015/03/05 〔図書〕(計0件) 〔産業財産権〕 出願状況(計0件) 取得状況(計0件) 6.研究組織 (1)研究代表者 寺本 慶之(TERAMOTO, Yoshiyuki) 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 環境管理研究部門 研究者番号:00635328