

論文の内容の要旨

論文題目

大気中に存在する低濃度有害ガスの放電プラズマによる分解反応機構の解明を目的とするOHラジカルのレーザー誘起蛍光計測

氏 名 中川 雄介

近年、大気圧非熱平衡プラズマはその化学反応性の高さから様々な応用が期待されている。非熱平衡プラズマとは、電離度が低く、電子温度に対し中性粒子温度やイオン温度が著しく低い（室温程度）プラズマの事で、投入エネルギーが熱ではなく粒子の内部エネルギーへ効率的に転化されることから、高い化学反応性を持つ。非熱平衡プラズマは大気圧下の放電により容易に生成することができ、真空装置が不要なため装置作製が安価に行える。更に高密度なラジカルによる化学反応プロセスを行うため、迅速な処理が可能である。こういった特徴は低濃度の大气汚染物質を分解する上で大きな利点となるため、気相中の有害物質に対する大気圧プラズマ処理は各所で研究が進められている。近年の研究によって、大気圧プラズマ中の化学反応において化学活性種(ラジカル)が大きな役割を担うことがわかった。しかしその一方で、大気圧プラズマにおけるラジカルの生成・反応機構については未解明な部分が多く、ガス処理の分解効率向上は手探りで行われてきたというのが現状である。

当研究室では、大気圧プラズマにおけるラジカルの挙動解明を目的とし、レーザー計測技術を駆使して主要なラジカルの密度や温度を計測してきた。実際に密度・温度計測を行うことで、ラジカルの生成・反応機構において理論やシミュレーションで予測されていたものと異なる重要な知見が多く得られている。これまでラジカル計測は、機構が単純でかつ制御の容易なパルスコロナ放電で行われた。

しかし一方で、有害ガスのプラズマ処理は実用化の観点から交流高電圧によるバリア放電に関する研究が多く行われている。パルスコロナ放電とバリア放電には共通点・相違点ともに存在し、更に想定される電極の形状も異なることから、これまでのラジカル計測結果をプラズマ処理の理解に対してもそのまま適用できるかは不明であると言える。そこで本研究では、実際のガス処理を模擬した同軸円筒リアクタを設計・作製し、その内部でのラジカルの密度・温度を計測することで、ガス処理におけるプラズマ化学反応を解明することを目的としている。また、円筒電極を用いて有害物質を分解しながらのリアルタイムラジカル計測を行い、プラズマ処理における分解反応の基礎モデルを構築できれば、分解効率向上に理論的側面からアプローチでき手順の簡易化・高速化が見込まれる。

空気中放電で生成されるラジカルは多岐にわたり、全てを短期間で計測することは出来ないため、計測対象の選定がまず重要になる。本研究では空気中で最も変動しやすい条件として、湿度に着目し、水分子の解離で生じるOHラジカルの振舞いをレーザー計測によって調査した。実験の結果を以下に記す。

1. 針 - 平板電極を用いた大気圧パルスコロナ放電におけるOHの密度・温度計測

初めに、これまでと同様針 - 平板電極を用いたパルスコロナ放電においてOHの密度・温度計測を行い、本実験における計測スキームの妥当性を確認した。OHの $\lambda^2\Pi(v=0)-A^2\Sigma(v=1)$ 遷移(282 nm)を利用したレーザー誘起蛍光法(LIF)により、これまで困難だった大気圧空気中放電におけるOH($X, v=0$)計測を実現した。

LIFで観測される蛍光強度から、OHの絶対密度が逆算できる。しかし大気中放電では計算過程で不確定性が存在し、妥当性を検証する必要がある。本実験では化学反応シミュレーションによる時間変化との比較からその妥当性を検証した。OHの絶対密度は、針電極近傍、湿度2.3%、印加電圧28 kV、放電後3 μ sにおいて $1\sim 2\times 10^{15}$ [$/\text{cm}^3$]と見積もられた。

大気中パルスコロナ放電の進展は一次ストリーマと二次ストリーマに分けられ、この二つの局面は特性が異なる。各々の局面は空間分布形状が異なるため、OHの空間分布形状を観測することでOHの生成局面が推定できる。計測の結果OHは針電極近傍に偏った分布をしていたことから、二次ストリーマで生成されていると確認された。更にOH生成量に対して湿度が及ぼす影響について調べ、OH生成量が湿度増加に対して飽和するという重要な知見を得た。

OHの回転温度計測を行ったところ、ストリーマ領域の温度が放電直後で550 Kだったのに対し、放電後数十 μ sで温度が上昇し650 Kになるという結果が得られた。更に背景ガス中の湿度を変化させて同様の計測を行ったところ、湿度増加により温度上昇が早まっていた。このことから、放電後の温度上昇は水分子を介した高速振動緩和の結果であるという説の妥当性が確認できた。また回転温度の空間分布についても計測を行い、放電後20 μ sでは針電極近傍のみ著しく高温であるのに対して、放電後100 μ sでは温度分布がなだらかになることが観測された。振動緩和完了後の温度分布と二次ストリーマの分布形状を比較することで、振動励起分子が二次ストリーマで生成されていると推定できた。

2. 同軸円筒型バリア放電リアクタ内のパルス放電におけるOH密度・温度計測

次に、ガス処理とレーザー計測を同時に行えるような同軸円筒型バリア放電リアクタを設計・作製し、パルスバリア放電におけるOH密度・温度計測からパルスコロナ放電との共通点・相違点を検討した。

正極性パルスバリア放電におけるOHの密度をLIFで計測し、絶対密度計算を行った。その結果、陽極近傍、湿度2.3%、印加電圧28 kV、放電後3 μ sにおいてOH密度は $5\sim 10\times 10^{14}$ [$/\text{cm}^3$]であった。

OHの空間分布形状を計測し、針 - 平板パルスコロナ放電と同様に中心電極近傍でOH密度が高いことを観測した。このことから、同軸円筒バリア放電においてもOHは二次ストリーマで生成されていると考えられる。

OHの回転温度計測を行い、針-平板コロナ放電と同様に放電後に温度が上昇することを確認した。ただし、コロナ放電に比べて温度は低く放電直後で350 K程度であり、温度上昇も遅かった(放電後100 μ sで500 K程度)。これは、ストリーマ一本あたりに対する投入エネルギーの違いに起因するものと考えられる。

また、有害ガス処理は交流放電で行われることを考慮し、負極性パルス放電における密度・温度計測も行った。計測の結果、印加電圧の極性が変わってもOHの密度・温度の分布や振舞いは大きくは変化しないという結果が得られた。

これらの結果から、背景ガスや印加電圧を同じとした場合、同軸円筒型リアクタ中のバリア放電では針-平板パルスコロナ放電に比べてOHの密度・温度は低く

なると言える。この結果とこれまでのパルスコロナ放電での多種のラジカル計測結果を合わせれば、同軸円筒リアクタを用いた有害物質のプラズマ処理における各種ラジカルの密度や反応を推測できると考えられる。

3. 分解対象物質を添加した際のOH計測

最後に、実際の分解対象を添加して OH計測を行い、OHと有害物質との化学反応過程を調査した。

トリクロロエチレン (TCE) のプラズマ処理において加湿すると分解率が下がることから、TCEの分解にOHは寄与しない可能性が考えられる。しかし実際にTCEを添加するとOH相対密度の減衰が速くなることが観測されたことから、OHとTCEは反応していることが確認された。これはOHの密度計測を行わなければわからない重要な知見である。

OH-TCEの反応速度係数を見積もるため、加湿窒素中でO原子の影響を排したTCE-OHの反応を観測し、反応速度係数を 2.3×10^{12} [cm^3/s]と見積もった。

また、プラズマ処理において加湿により分解効率が上昇する物質としてトルエンを例にとり、トルエン添加時のOH時間変化を計測した。その結果同量のTCEに比べてトルエン添加時のOH減衰は速かったため、トルエンはTCEよりも強くOHと反応すると推測される。

これらの結果を総合して、有害物質のプラズマ処理におけるOHの生成・反応について分解反応モデルを構築すれば、理論的アプローチによりプラズマ処理の性能向上を図ることが可能である。