室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

大気圧放電プラズマによるバイオガスの改質と水素生成に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2014-06-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 髙橋, 一弘 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00005112

題　　目

大気圧放電プラズマによる
バイオガスの改質と水素生成に関する研究

髙 橋　　一 弘

2014 年

室蘭工業大学

目　　次

第 1 章　序論 1

1.1　エネルギー問題と地球温暖化 1

1.2　バイオガスの改質による水素生成 1

1.3　本研究の目的 3

1.4　論文構成 3

第 2 章　バイオガスの諸特性 4

2.1　バイオガスの組成 4

2.2　メタンの構造および性質 4

2.3　二酸化炭素の構造および性質 5

2.4　硫化水素の構造および性質 5

第 3 章　誘電体バリア放電および
パックトベッド放電の放電機構および特性 6

3.1　ストリーマ理論 6

3.2　誘電体バリア放電の放電機構および特性 7

3.3　パックトベッド放電の特性 9

第 4 章　実験装置の構成および実験方法 10

4.1　実験装置の構成および使用機器の仕様 10

4.1.1　実験装置の構成 10

4.1.2　使用機器および試料の仕様 13

4.2　試料ガスの濃度測定装置（検量線作成装置） 32
4.2.1　濃度測定装置の構成 32
4.2.2　使用機器および試料の仕様 33
4.3　実験方法 36
4.3.1　ワンパス処理 36
4.3.2　循環処理 37

第 5 章　分析方法 38

5.1　赤外吸収分光分析 38
5.1.1　赤外吸収の原理 38
5.1.2　分子振動の種類 39
5.1.3　官能基の振動吸収領域 41
5.1.4　Lambert-Beer の法則 42
5.1.5　波形分離 43
5.1.6　赤外吸収スペクトルと検量線 46
5.2　ガスクロマトグラフィー 56
5.2.1　クロマトグラフィーの原理 56
5.2.2　定量分析 57
5.3　ガスクロマトグラフィー質量分析 63
5.4　*V-Q* リサージュ法 65

第 6 章　実験結果および考察 67

6.1　誘電体バリア放電を用いたバイオガス処理 67
6.1.1　実験条件 67
6.1.2　赤外吸収分光分析による生成物の特定 68

6.1.3　ガスクロマトグラフィー質量分析による生成物の特定 76
6.1.4　分解率および生成物の濃度 93
6.2　パックトベッド放電を用いたワンパス処理によるバイオガス処理 94
6.2.1　実験条件 94
6.2.2　赤外吸収分光分析による生成物の特定 94
6.2.3　ガスクロマトグラフィー質量分析による生成物の特定 98
6.2.4　分解率および生成物の濃度 114
6.2.5　堆積物の分析 115
6.3　先行研究との比較 117
6.4　パックトベッド放電を用いた循環処理によるバイオガス処理 120
6.4.1　実験条件 120
6.4.2　赤外吸収分光分析による生成物の特定 120
6.4.3　ガスクロマトグラフィー質量分析による生成物の特定 124
6.4.4　模擬バイオガスおよび生成物の濃度 132
6.4.5　脱硫特性 135

第 7 章　結論 137

参考文献 139

謝辞 143

研究成果 144

第 1 章　序論

1.1　エネルギー問題と地球温暖化

我々の豊かな生活は大量のエネルギーの利用によって支えられており，そのエネルギーの約 87%が化石燃料である[1]。しかし，化石燃料の賦存量には限りがあり，枯渇化（各可採年数[1]：石炭 109 年，石油 52.9 年，天然ガス 55.7 年）が懸念されているとともに，使用時に地球温暖化をもたらす二酸化炭素などの温室効果ガスを排出する。地球温暖化の進行は，地上気温の上昇，氷河の融解，海面水位の上昇など，人類や動植物の生活環境に甚大な影響を及ぼす。そのため，1997 年に気候変動枠組条約第 3 回締約国会議(COP3 : Conference of the Parties 3)で採択された「京都議定書」において，2008 ~ 2012 年の期間における温室効果ガスの排出量を定め，1990 年を基準として先進国全体で 5.2 %，我が国においては 6 %の削減目標を設定した[2]。また，IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change，気候変動に関する政府間パネル)では, 2100 年における 1750 年に対する全放射強制力を想定し, 今後数十年間の気温変化, 海面水位などをシミュレーションによって予測しており，2081 ~ 2100 年には，1986 ~ 2005 年を基準として，地上気温が 0.3 ~ 4.8 °C 上昇し，海面水位が 0.26 ~ 0.82 m 上昇すると報告している[3]。したがって，低炭素社会の実現に向けたエネルギーの転換が急務である。

1.2　バイオガスの改質による水素生成

水素は，重量当たりのエネルギー密度が高く，燃料電池や水素エンジンなどに利用可能であり，燃焼時に二酸化炭素を発生しないクリーンエネルギー源として注目されている。しかし，水素は，地球上に単体ではほとんど存在しておらず，水素エネルギーの利用には，水素原子を含む水や有機化合物などの原料から製造する必要がある。現在，製造方法としては主に化石燃料の水蒸気改質や部分酸化が用いられている[4]が，二酸化炭素の排出や化石燃料の枯渇化などの問題点を有することから，非化石燃料由来の製造方法が求められている。

再生可能かつカーボンニュートラルであるバイオマスからの水素生成法として，バイオガ

スの改質が注目されており，実用化を目的とした実証試験が開始されている[5][6]。バイオガスは，生ごみや家畜排せつ物などのバイオマスをメタン発酵させることで生成されるガスであり，約 60%のメタン(CH_4)および約 40%の二酸化炭素(CO_2)に加えて，500 ~ 6000 ppm の硫化水素(H_2S)を含む[7][8][9]。そのため，バイオガスの改質では，化石燃料と同様に水蒸気改質を用いて水素が生成されているが，前処理として脱硫およびメタンの精製が必要不可欠である[6]。

近年，放電プラズマを用いたバイオガスの改質が注目されている。この方法では，放電プラズマ中で生成される高エネルギー電子や化学的に活性な種によって，水素の生成と脱硫を同時に行うことが原理的に可能であり，前処理が不要となる。また，放電の発生に太陽光や風力などの再生可能エネルギー由来の電気エネルギーを用いることでカーボンニュートラルな水素製造方法となる。

気体放電プラズマを用いて，バイオガスを模擬したガスを処理した先行研究としては，Zhang ら[10]，Zhou ら[11]，Sekine ら[12]の報告がある。Zhang ら[10]は，誘電体バリア放電を用いて CH_4-CO_2 混合ガスを分解し，CH_4/CO_2 比の変化に対する CH_4-CO_2 混合ガスの分解率，H_2/CO 比および生成物の選択率を報告している。また，Zhou ら[11]は，誘電体バリア放電を用いて CH_4-CO_2 混合ガスを分解し，CH_4/CO_2 比，作用エネルギー密度，ガス圧およびリアクタ温度の変化に対する CH_4-CO_2 混合ガスの分解率および H_2/CO 比を報告している。H_2S を含む模擬バイオガスの分解に関する数少ない研究として，Sekine ら[12]は，誘電体バリア放電および低エネルギーパルス放電を用いて，CH_4-CO_2-H_2S 混合ガスを分解し，それぞれの放電を用いたときの分解率，炭化水素の選択率および発光スペクトルを報告している。このように，放電プラズマを用いたバイオガスの改質に関する研究では，主に CH_4 および CO_2 を分解対象としたときの分解率や H_2/CO 比について議論されており，実際のバイオガスの改質において考慮すべき H_2S の影響は調査されていない。また，模擬バイオガスの改質では，分解率や水素生成効率の向上は重要であるが，処理後の安全性の検証，すなわち，模擬バイオガスの分解時の生成物を詳細に分析し，それらの種類や量を明らかにすることも必要である。そこで本研究では，放電プラズマを用いて模擬バイオガスを分解し，水素の生成を行うとともに，その

ときの副生成物を詳細に分析した。放電プラズマには，先行研究で最も用いられている誘電体バリア放電に加え，ガス空間に対する放電体積の比が他の放電形態よりも大きく，効果的な分解が期待できるパックトベッド放電を用いた。

1.3　本研究の目的

本研究の目的は，気体放電プラズマによるバイオガスの改質および水素生成特性を明らかにすることである。本研究では，メタン，二酸化炭素および硫化水素を混合させた模擬バイオガスを分解対象とし，誘電体バリア放電およびパックトベッド放電を用いて分解するとともに，赤外吸収分光分析，ガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィー質量分析を用いて生成物を詳細に分析し，硫化水素が模擬バイオガスの改質に与える影響を調査した。また，それぞれの放電を用いたときの模擬バイオガスの分解率や分解効率，水素生成効率を求め，先行研究との比較を行った。

1.4　論文構成

本論文は，全 7 章で構成されている。第 1 章である本章は序論であり，本研究の背景と目的を述べるとともに，本論文の構成について述べている。第 2 章では，分解対象であるバイオガスの成分およびその特性を述べている。第 3 章では，本研究で用いた誘電体バリア放電およびパックトベッド放電の放電機構および特性について述べている。第 4 章では，実験装置の構成および実験方法について述べる。第 5 章では，模擬バイオガスおよび分解生成物の分析に用いた赤外吸収分光分析，ガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィー質量分析の原理について述べるとともに，各物質の濃度算出方法について述べる。また，放電電力の算出に用いた *V*-*Q* リサージュ法についても述べる。第 6 章では,本研究で得られた実験結果とそれに対する考察について述べている。第 7 章は結論であり，本研究で得られた成果を要約している。

第 2 章　バイオガスの諸特性

本章では，バイオガスの組成について述べるとともに，メタン，二酸化炭素および硫化水素の構造，およびそれらの物理・化学的性質について述べる。

2.1　バイオガスの組成

バイオガスは，木質，生ごみ，家畜排せつ物などのバイオマスをメタン発酵させることにより生成され，主に約 60%のメタンおよび約 40%の二酸化炭素で構成される。さらに，微量成分として硫化水素が 500 ~ 6000 ppm 含まれる[7][8][9]。

2.2　メタンの構造および性質

図 2.1 は，メタン(CH_4)の分子構造[13]を示す。メタンは，最も単純な構造の炭化水素であり，1 個の炭素原子に 4 個の水素原子が結合した正四面体構造の分子である。また，H-CH_3 結合の結合解離エネルギーは，438.9 kJ/mol (= 4.55 eV)である[14]。表 2.1 は，メタンの物理・化学的性質を示す。メタンは常温常圧下で無色無臭の気体であり，引火性が極めて高い。

図 2.1　メタンの分子構造[13]

表 2.1　メタンの物理・化学的性質[15]

分子式	CH_4
分子量	16.0
融点 [°C]	-182.48
沸点 [°C]	-161.49
爆発限界	5 ~ 15 vol%

2.3　二酸化炭素の構造および性質

図 2.2 は，二酸化炭素(CO_2)の分子構造[13]を示す。二酸化炭素は，最も代表的な炭素の酸化物であり，1 個の炭素原子に 2 個の酸素原子が結合した直線型分子である。また，O=CO 結合の結合解離エネルギーは，532.2 kJ/mol (= 5.52 eV)である[14]。表 2.2 は，二酸化炭素の物理・化学的性質を示す。二酸化炭素は，常温常圧下で無色無臭の不燃性ガスである。

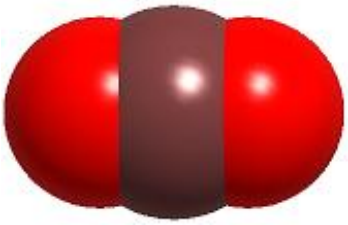


図 2.2　二酸化炭素の分子構造[13]

表 2.2　二酸化炭素の物理・化学的性質[15]

分子式	CO_2
分子量	44.01
昇華点 [°C]	-78.5

2.4　硫化水素の構造および性質

図 2.3 は，硫化水素(H_2S)の分子構造[13]を示す。硫化水素は，1 個の硫黄原子に 2 個の水素原子が結合した非直線型分子であり，H-S-H 結合角は 93°である[15]。また，H-SH 結合の結合解離エネルギーは，381.6 kJ/mol (= 3.95 eV)である[14]。表 2.3 は，硫化水素の物理・化学的性質を示す。硫化水素は，常温常圧下で無色であるが，腐卵臭を有する可燃性有毒ガスであり，燃焼時に二酸化硫黄を生成する。

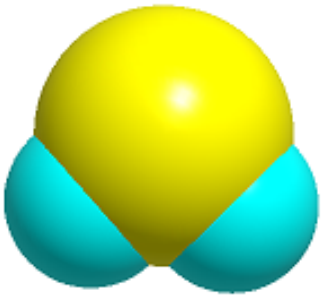


図 2.3　硫化水素の分子構造[13]

表 2.3　硫化水素の物理・化学的性質[15]

分子式	H_2S
分子量	34.08
融点 [°C]	-82.9
沸点 [°C]	-59.6
臭気	腐卵臭

第 3 章　誘電体バリア放電およびパックトベッド放電の放電機構および特性

本章では，模擬バイオガスの分解･処理に用いた誘電体バリア放電およびパックトベッド放電の放電機構および特性について述べる。

3.1　ストリーマ理論

ストリーマ理論[16][17]とは，ギャップ長が大きい，気圧が高い，電界の不平等性が著しいなどの場合における気体の絶縁破壊特性を説明するため, Meek や Raether によって 1930 年代末に提案された理論である。陰極を出発した電子は，電極間に印加された外部電界によって陽極方向へ加速されて高エネルギー状態となり，気体分子と衝突し，それを電離させる。電離によって生じた電子も同様に陽極方向へ加速されて再び電離衝突を起こすため，電子がねずみ算的に増倍し，図 3.1(a)に示されるような電子なだれが発生する。さらに，電子なだれ中では，電離よりも低いエネルギーで起こる励起衝突も起こっており，励起分子の脱励起によって生じた光子が存在する。この光子を気体分子が吸収し，電子および正イオンを生じる過程を光電離と呼び，後述するストリーマの進展において重要な役割を果たす。電子なだれが陽極に達すると，電子は移動度が高いため，即座に陽極に吸収されるが，移動度の低い正イオンは，電極間に取り残され，図 3.1(b)に示すように空間電荷を形成する。このとき，電子なだれによって生じる正イオンは，陽極に近づくほどその密度が高くなるため，空間電荷電界は陽極近傍で最も強くなる。この空間電荷電界の大きさが，電極間に印加されている電界と同程度の大きさとなった状態で光電離が発生すると，生じた電子を種として，図 3.1(c)に示すような二次電子なだれが発生し，正イオン密度の高い部分に向かう。二次電子なだれが正の空間電荷に電子を供給し, 図 3.1(d)のように電子および正イオン密度がほぼ等しいストリーマが形成される。また，二次電子なだれ中の正イオンは，ストリーマ先端付近に取り残され，空間電荷電界を強め，新たに発生した二次電子なだれがストリーマ先端付近の空間電荷に電子を供給し，ストリーマが伸展する。このような過程を繰り返すことで，ストリーマは陰極に

向かって成長し，最終的に図 3.1(e)に示すようにストリーマが電極間を短絡し，絶縁破壊に至る。

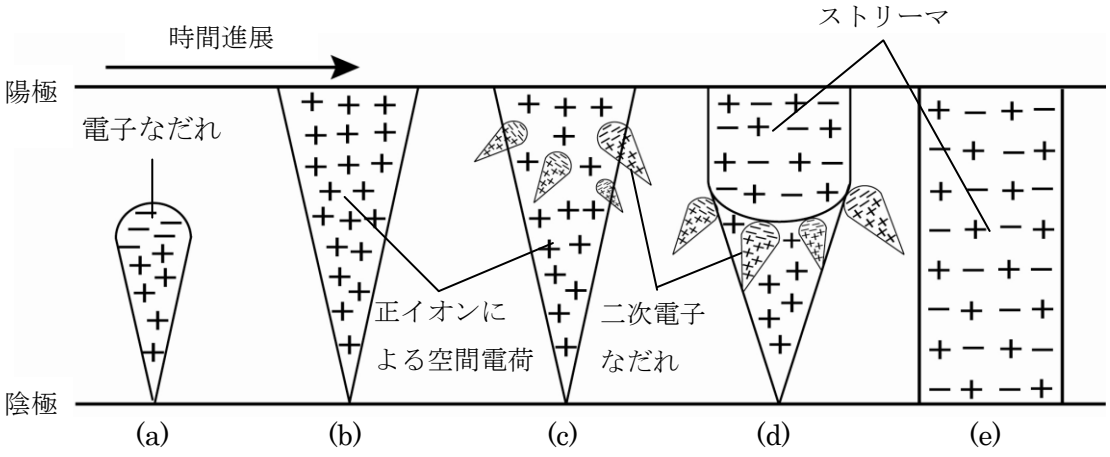


図 3.1　ストリーマの時間進展

3.2　誘電体バリア放電の放電機構および特性

誘電体バリア放電は，平行平板電極，同軸円筒型電極などの電極間に誘電体を挿入し，交流高電圧を電極間に印加したときに発生する放電であり，オゾン発生器，表面改質，エキシマランプなどに用いられている[17][18]。図 3.2 および図 3.3 は，印加電圧の位相および各位相における放電機構[19]をそれぞれ示す。誘電体で保護されていない電極に正の電圧が印加される位相において，誘電体の接地電極に接していない面は分極により負の電位となる。印加電圧が絶縁破壊電圧に達すると，図 3.2(a)に示すように電極と誘電体の間にフィラメント状の放電が発生する。このとき，放電中の正イオンは，電界によって接地電極方向に加速され，誘電体表面に蓄積されて正の電荷層を形成し，放電空間中の電界強度を弱める。さらに電圧を上昇させると，図 3.2(b)に示すように残留電荷のない場所で新たな放電が発生する。その後，誘電体表面全体が帯電して放電空間中の電界強度が弱まり，しいては図 3.2(c)のように放電が停止する。その後，印加電圧の極性が反転し，上部電極に負の電圧が印加されると，図 3.2(d)のように電極間の電界と誘電体表面上の正電荷層が作る電界がお互いに強め合い，図 3.2(a)より低い電圧で放電が発生する。このように，誘電体バリア放電では，電源電圧の極性が変

化するたびに放電が発生し，誘電体表面では正負の帯電が繰り返されている。これらのことから, 誘電体(バリア)を挿入することにより, 火花放電やアーク放電に移行することがなく[20], 安定に維持できるという特徴が現れる。しかし，ジュール加熱や誘電損による発熱があるため，通常，電極の冷却が必要となるデメリットも有する。

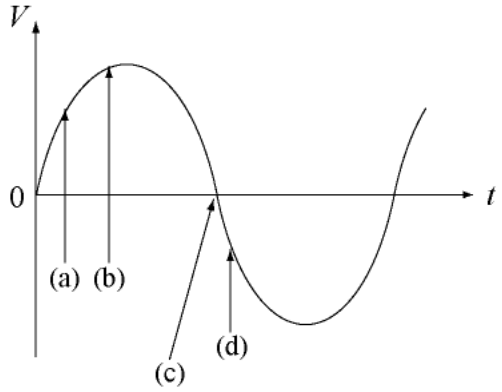


図 3.2　印加電圧の位相

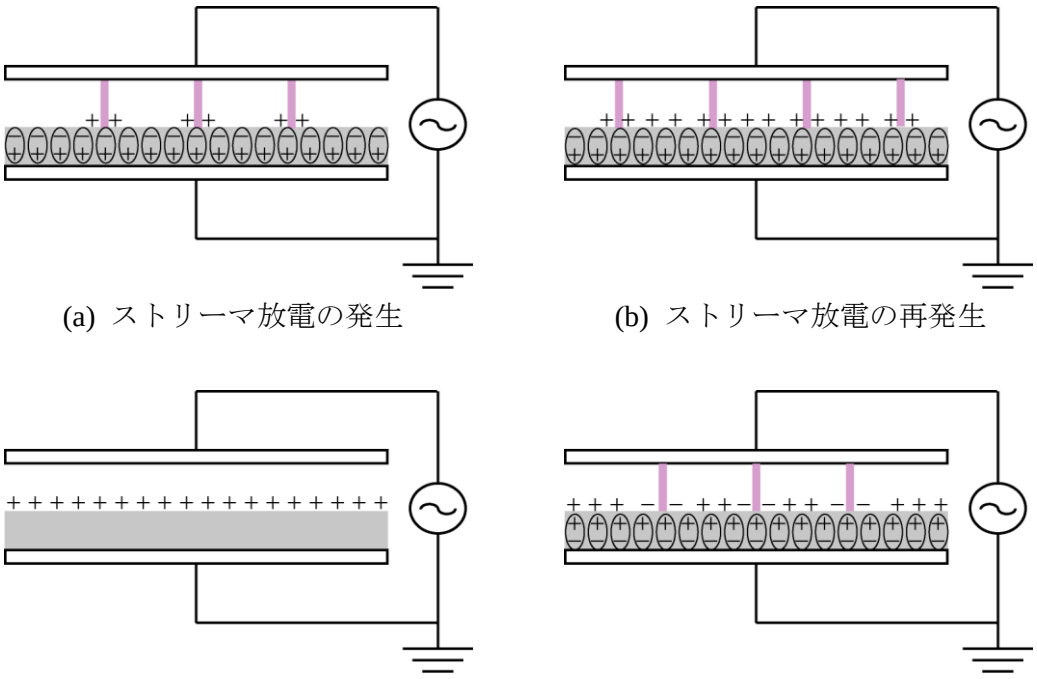


図 3.3　誘電体バリア放電の放電機構

3.3　パックトベッド放電の特性

パックトベッド放電は，図 3.4 に示すように誘電体ペレットなどを電極間に充填し，交流高電圧を印加することで，ペレット間に放電が発生する放電である。パックトベッド放電の原理は，誘電体バリア放電と同様であるが，ペレット間の微小間隙に電界が印加されるとともに，ガスとペレットの比誘電率の差異により，強電界が得られやすく，放電開始電圧が前述の誘電体バリア放電よりも低くなる。一方，パックトベッド放電では，ペレットにより圧力損失が生じるデメリットも有する。

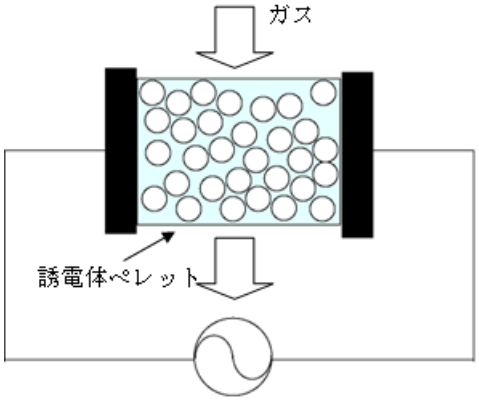


図 3.4　パックトベッド放電

第 4 章　実験装置の構成および実験方法

4.1 節において本研究で用いた実験装置の構成およびその仕様を示し，4.2 節において試料ガスの検量線作成に用いた実験装置およびその仕様を示す。また，4.3 節において実験方法について示す。

4.1　実験装置の構成および使用機器の仕様

4.1.1　実験装置の構成

図 4.1 ~ 図 4.3 は，誘電体バリア放電(DBD: Dielectric Barrier Discharge)を用いたバイオガス処理，パックトベッド放電(PB-DBD: Packed-Bed Dielectric Barrier Discharge)を用いたバイオガスのワンパス処理および PB-DBD を用いたバイオガスの循環処理に使用した実験装置の概略図をそれぞれ示す。実験装置は，放電発生系(紺色)，冷却系(水色)，計測･分析系(赤色)およびガス導入･循環系(緑色)から構成される。なお，図中の数字は，**4.1.2** 項における各項目と対応している。

DBD リアクタは，厚さ 1.0 mm のガラス製二重円筒管の円筒中心にϕ0.6 mm のステンレス製線電極を挿入し，外管外周にアルミ製網目電極(線径 0.3 mm, 16 mesh)を巻きつけたものである。また，誘電損によるガラスの温度上昇によるガラスの損傷を防止するために外管と内管の間に冷却水を入れ，ダイヤフラムポンプ(ITT industries 製，LF521402)を用いて循環させた。PB-DBD リアクタは，TiO_2(ϕ3 mm)を充填した厚さ 1 mm のガラス製円筒管の中心にϕ2.0 mm のステンレス製棒電極を挿入し，円筒管外周にアルミ製網目電極を巻きつけたものである。直流電源(Agilent Technologies 製，N5750A)を介して 100 V の直流電圧で駆動させたインバーターネオントランス(小寺電子製作所製，CR-N16)を用いて，両電極に交流高電圧を印加し，DBD および PB-DBD を発生させた。また，放電電力を測定するため，放電リアクタと接地の間に測定用コンデンサを挿入した。

ネオントランスの両端子に接続した高圧プローブ(岩通計測製，HV-P30; Tektronix 製，

P6015A)および測定用コンデンサの両端に接続した差動プローブ(GW INSTEK 製，GDP-100)を用い，デジタルストレージオシロスコープ(横河電機製, DL1620)によってそれぞれの電圧を測定した。また，それらの電圧波形はパーソナルコンピュータに取り込まれた。

ガス導入系は，試料ガス，ガス流量計，ガス混合チェンバーおよび排気ファンにより構成される。また，ガス循環系は，ガスホルダ，放電リアクタ，ガス流量計およびエアーポンプ(IWAKI 製，APN-100LVX-1)により構成される。

試料ガスおよび生成物の特定および濃度測定には, 光路長 10 m のガスセル(Infrared Analysis 製，10-PA)を装着したフーリエ変換赤外分光光度計(日本分光製，FT/IR-4200)，ガスクロマトグラフ(HITACHI 製，263-30, 263-50; 島津製作所製，GC-2014)およびガスクロマトグラフ質量分析計(島津製作所製，GCMS-QP2010Plus，GCMS-QP2010SE)を用いた。また，PB-DBD リアクタにシリコンウェハを挿入し, 放電後に生じるウェハ上の堆積物の透過率を FTIR により測定した。

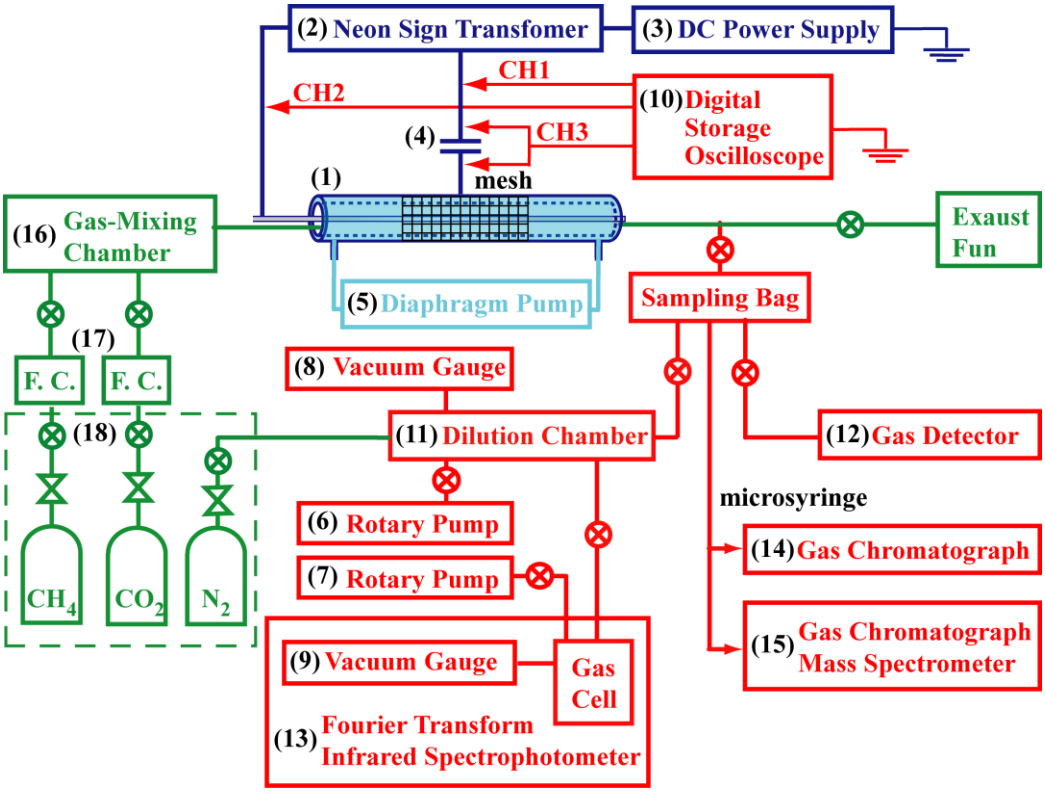


図 4.1　実験装置の概略図(DBD)

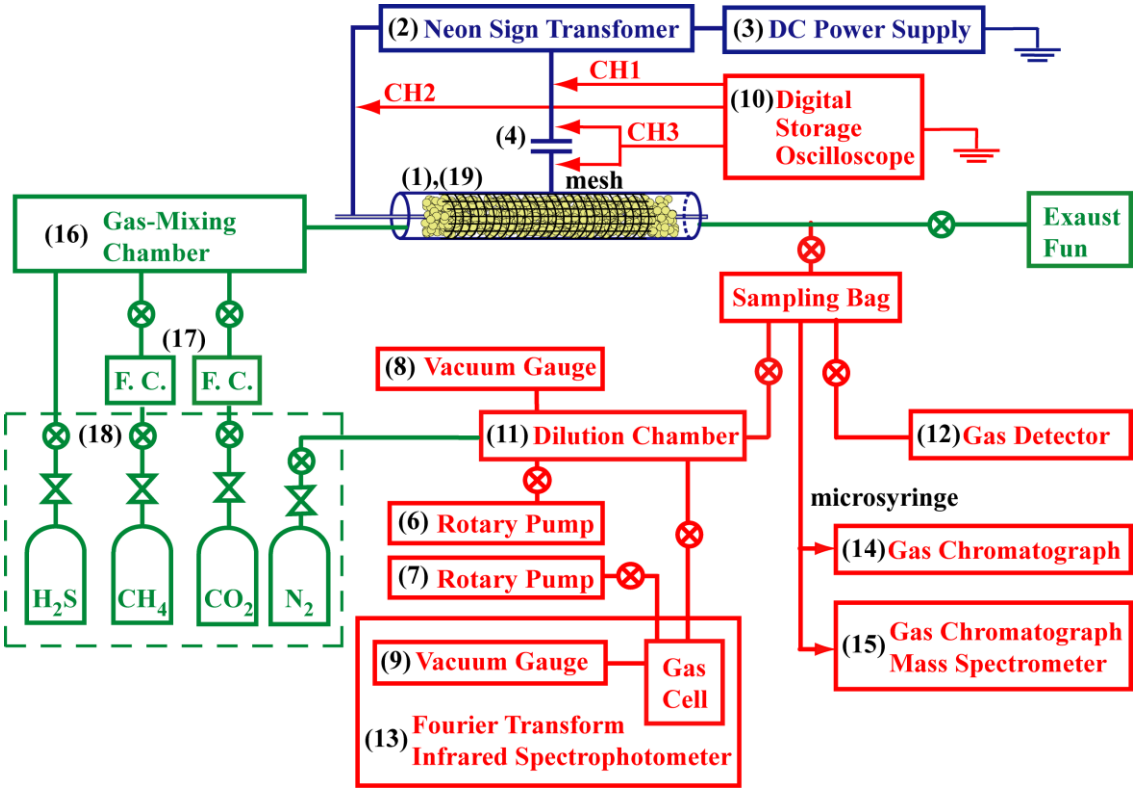


図 4.2　実験装置の概略図(PB-DBD，ワンパス処理)

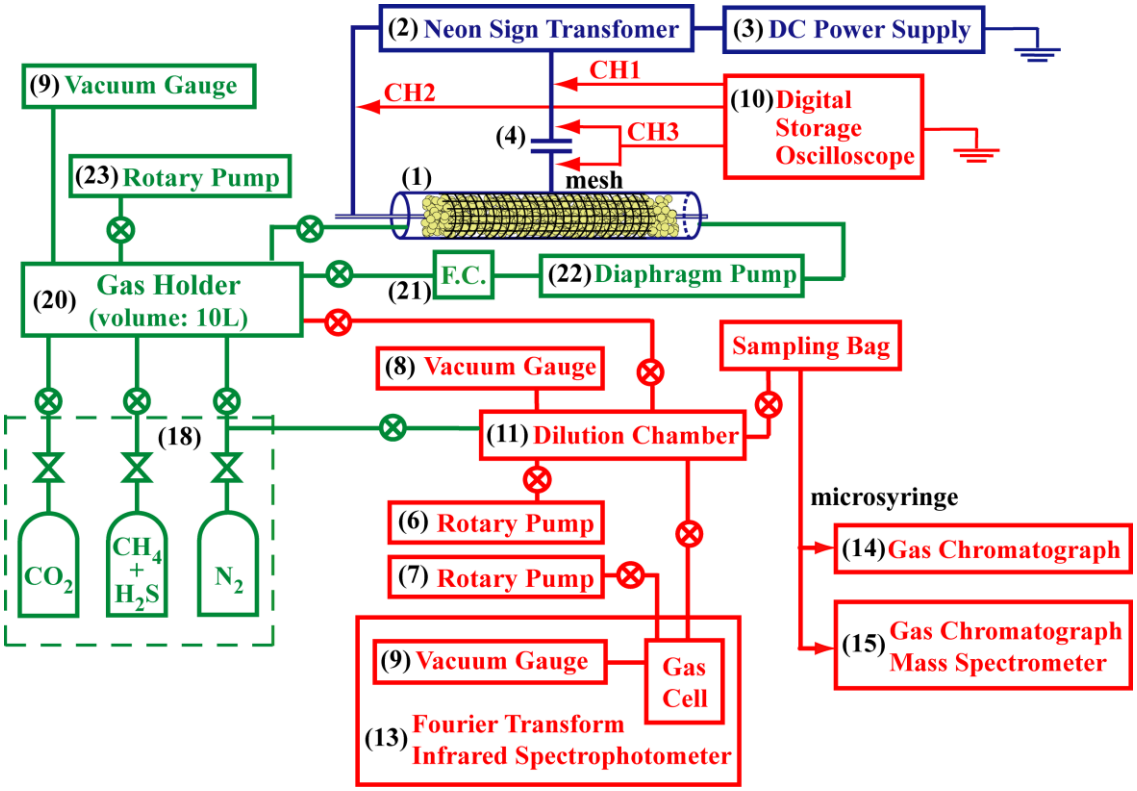


図 4.3　実験装置の概略図(PB-DBD，循環処理)

4.1.2　使用機器および試料の仕様

(1)　放電リアクタ

図 4.4 は DBD リアクタの外観を示す。DBD リアクタは，ガラス厚 1 mm，内管直径ϕ6 mm ×外管直径ϕ20 mm の二重円筒管の円筒中心にϕ0.6 mm のステンレス製線電極を挿入し，外管外周に幅 100 mm のアルミ製網目電極(線径 0.3mm, 16 mesh)を巻きつけたものである。二重円筒管の両端に吸引口付連結管を接続し，それぞれの吸引口をガス導入口およびガス排気口として用いた。また，外管には，冷却水を流すためのホースコネクタ(ϕ8×9 mm)が 2 箇所ある。なお，網目電極の固定には真鍮製の板を用いた。

図 4.4　DBD リアクタの外観

図 4.5 は PB-DBD リアクタの外観を示す。PB-DBD リアクタは, ガラス厚 1 mm, 内径 20 mm のガラス管の中心にϕ2.0 mm のステンレス製棒電極を挿入し, 管内にϕ3 mm の TiO_2 ボール(伊藤製作所製)を充填させ, 管外周に幅 140 mm の網目電極(線径 0.3 mm, 16mesh)を巻きつけたものであり，ガラス管の両端に吸引口付連絡管を接続し，それぞれの吸引口をガス排気･循環口として用いた。なお，網目電極の固定には真鍮製の板を用いた。

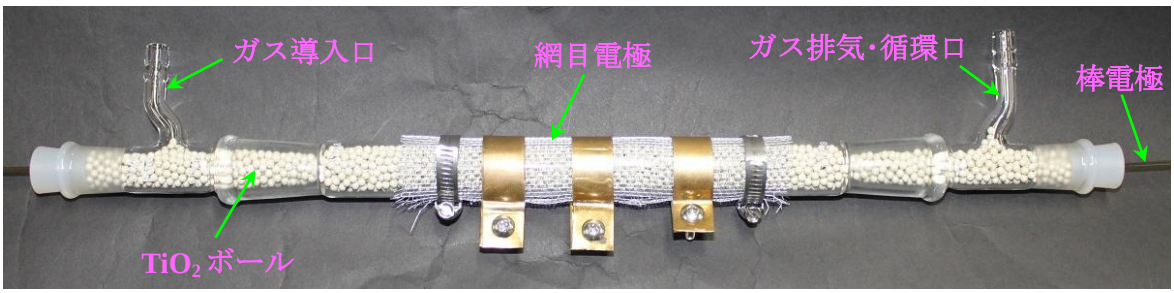


図 4.5　PB-DBD リアクタの外観

(2)　インバーターネオントランス

表 4.1 は，放電の発生に用いたインバーターネオントランス(小寺電子製作所製，CR-N16)の仕様を示す。

表 4.1　インバーターネオントランス(小寺電子製作所製，CR-N16)の仕様

入力電圧	100 V (AC)
定格周波数	50/60 Hz
定格 2 次電圧	13 $kV_{p\text{-}p}$
2 次定格容量	182 VA
定格 2 次短絡電流	14 mA
力率	98 %
無負荷 2 次電圧	10 kV

(3)　直流電源

表 4.2 は，インバーターネオントランスの駆動に用いた直流電源(Agilent Technologies 製，N5750A)の仕様を示す。電源操作の際には，定電圧モードおよび定電流モードを選択でき，定電圧モードでは，負荷に応じて負荷電流が変化し，電流制限値を超えると定電流モードに自動で切り替わる。定電流モードでは，電流が一定に保たれ，負荷の変動によって印加電圧値が変化する。本研究では，定電圧モードによりインバーターネオントランスへ直流電圧を印加して高電圧を発生させた。

表 4.2　直流電源(Agilent Technologies 製，N5750A)の仕様

入力電圧	100 ~ 240 V (AC); 50/60 Hz
入力電流	10.5 A(100 V), 5 A(200 V)
定格出力電圧	150 V
定格出力電流	5 A

(4)　コンデンサ

本研究では，電力測定のために 1 nF のコンデンサ(村田製作所製，DHRB34C102M2FB)を 3 個並列接続したものあるいは 10 nF のコンデンサ(村田製作所製，DEBE33D103ZA3B)を用いた。表 4.3 および表 4.4 は，それぞれ 1 nF および 10 nF のコンデンサの仕様を示す。

表 4.3　コンデンサ(村田製作所製，DHRB34C102M2FB)の仕様

コンデンサ容量	1 nF
許容差	20 %
温度特性	B
耐電圧	15000 V(DC)

表 4.4　コンデンサ(村田製作所製，DEBE33D103ZA3B)の仕様

コンデンサ容量	10 nF
許容差	-20 ~ 80 %
温度特性	E
耐電圧	2000 V(DC)

(5)　ダイヤフラムポンプ

表 4.5 は，冷却水の循環に用いたダイヤフラムポンプ(ITT industries 製，LF521402)の仕様を示す。

表 4.5　ダイヤフラムポンプ(ITT industries 製，LF521402)の仕様

入力電圧	115 V (AC)
入力周波数	60 Hz
最大流量	2.6 L/min
最大吐出圧力	2.8 bar

(6)　油回転ポンプ

表 4.6 は，希釈チェンバーの真空排気に用いた油回転ポンプ(ULVAC 製，G-50SA)の仕様を示す。

表 4.6　油回転ポンプ(ULVAC 製，G-50SA)の仕様

排気速度	50 L/min
到達圧力	9.3 Pa
モータ入力電圧	単相 100 V (50Hz)
モータ出力	200 W

(7)　ガスセル用油回転ポンプ

表 4.7 は，ガスセル内の真空排気に用いた油回転ポンプ(ULVAC 製，MINIVAC PD-136)の仕様を示す。

表 4.7　ガスセル用油回転ポンプ(ULVAC 製，MINIVAC PD-136)の仕様

排気速度	240 L/min
モータ入力電圧	単相 100 V，200 V
モータ出力	0.4 kW

(8)　デジタル真空計

表 4.8 は, 希釈チェンバー内のガス圧を測定するために用いたデジタル真空計(Thyracont 製, VD85)の仕様を示す。

表 4.8　デジタル真空計(Thyracont 製，VD85)の仕様

電源	9V 電池
測定原理	ピエゾ抵抗および熱伝導ピラニー
測定範囲	5×10^{-4} ~ 1200 mbar
	< 2.0×10^{-3} mbar：factor 2(読み出し)
測定精度	2.0×10^{-3} ~ 10 mbar：10 %(読み出し)
	10 ~ 1200 mbar：0.3 %(スケール)
	< 1 mbar：2 桁仮数，小数第一位
分解能	1 ~ 1000 mbar：0.1 mbar
	1000 ~ 1200 mbar：1 mbar
測定間隔	1.0 sec
耐圧	2 bar
動作温度	5 ~ 50 °C

(9)　デジタル真空計

表 4.9 は，ガスセル内，ガスホルダ内およびガス混合チェンバー内のガス圧を測定するために用いたデジタル真空計(vacuubrand 製，DVR2)の仕様を示す。

表 4.9　デジタル真空計(vacuubrand 製，DVR2)の仕様

測定範囲	1 ~ 810 Torr
測定精度	1 Torr 未満
耐圧	1520 Torr
測定周期	1 sec
駆動電源	9 V リチウム電池

(10)　デジタルストレージオシロスコープおよびプローブ

表 4.10 は，電圧波形の観測に用いたデジタルストレージオシロスコープ(横河電機製，DL1620)の仕様を示す。インバーターネオントランスの出力電圧は 1000:1 の高圧プローブ(岩通計測製，HV-P30；Tektronix 製，P6015A)を用いて測定され，コンデンサの両端電圧は差動プローブ(GW INSTEK 製，GDP-100)を用いて測定された。表 4.11 ~ 4.13 は，測定に用いた高圧プローブ(岩通計測製, HV-P30 ; Tektronix 製, P6015A)および差動プローブ(GW INSTEK 製, GDP-100)の仕様をそれぞれ示す。

表 4.10　デジタルストレージオシロスコープ(横河電機製，DL1620)の仕様

入力チャネル数	2 (CH1，CH2)
入力カップリング設定	AC 1 MΩ，DC 1 MΩ，GND
入力インピーダンス	1 MΩ ± 1.0 %，約 28 pF
電圧軸感度設定範囲	1 MΩ入力時 ：2 mV/div ~ 10 V/div (1-2-5 ステップ)
最大入力電圧	1 MΩ入力時(≦1 kHz) : 300 VDC，300 VRMS，424 Vpeak
垂直軸(電圧軸)精度	±2 % of 8 div (2 mV/div ~ 5 mV/div) ±1.5 % of 8 div (10 mV/div ~ 10 V/div)
時間軸設定範囲	2 ns/div ~ 800 s/div (レコード長 ：8 M) 2 ns/div ~ 500 s/div (レコード長 ：100 k，1 M) 2 ns/div ~ 50 s/div (レコード長 ：10 k) 2 ns/div ~ 5 s/div (レコード長 ：1 k)
時間軸測定精度	±0.005 %
レコード長設定範囲(10 div)	1 k，10 k，100 k，1 M，8 M
動作環境	温度 ：5 ~ 40 °C，湿度 ：20 ~ 80 %RH

表 4.11　高圧プローブ(岩通計測製，HV-P30)の仕様

最大入力電圧	30 kV(DC)
入力インピーダンス	100 MΩ ± 5 %
入力容量	7 pF 以下
減衰比	1000 : 1 ± 5%

表 4.12　高圧プローブ(Tektronix 製，P6015A)の仕様

入力インピーダンス	100 MΩ ± 2 %
入力容量	3 pF 以下
LM 補正レンジ	7 ~ 49 pF
アベレーション	25 %p-p
DC 減衰温度係数	0.006 % / °C
DC 減衰電圧係数	0.018 % / kV
遅延時間(3 m ケーブル)	14.7 nsec

表 4.13　差動プローブ(GW INSTEK 製，GDP-100)の仕様

減衰率	x100, x200, x500, x1000
確度	± 2 %
電圧入力範囲(DC+AC_{p-p})	≤ 700 V_{p-p} (x100) ≤ 1400 V_{p-p} (x200) ≤ 3500 V_{p-p} (x500) ≤ 7000 V_{p-p} (x1000)
許容最大入力電圧	最大差動電圧　7000 V(DC+AC_{p-p}) 各入力端子とグランドの最大電圧　6500 V_{rms}
入力インピーダンス	54 MΩ(差動) 27 MΩ(各入力端子-グランド間)

(11)　希釈チェンバー

高濃度物質による分析への影響を低減させるため，およびガスホルダ内のガスを分析するために希釈チェンバーを用いた。図 4.6 は希釈チェンバーの外観を示す。希釈チェンバーは，内径ϕ 159.2 mm×高さ 314 mm のステンレス製の円筒であり，前面および背面にϕ34 mm の ICF フランジが 6 箇所あり，上面にϕ34 mm の ICF フランジが 2 箇所およびϕ25 mm の NW フランジが 1 箇所ある。また，側面にϕ25 mm の NW フランジおよび Swagelok®チューブアダプタがある。上面のϕ25 mm の NW フランジは，デジタル真空計の接続に用いられ，側面のϕ25 mm の NW フランジは，真空排気に用いられた。ϕ34 mm のフランジは，N_2 ガス導入用，試料ガス導入用およびガス分析機器との接続用として用いられ，残りは未使用である。Swagelok®チューブアダプタには，ボールバルブが接続され，リークバルブとして用いられた。

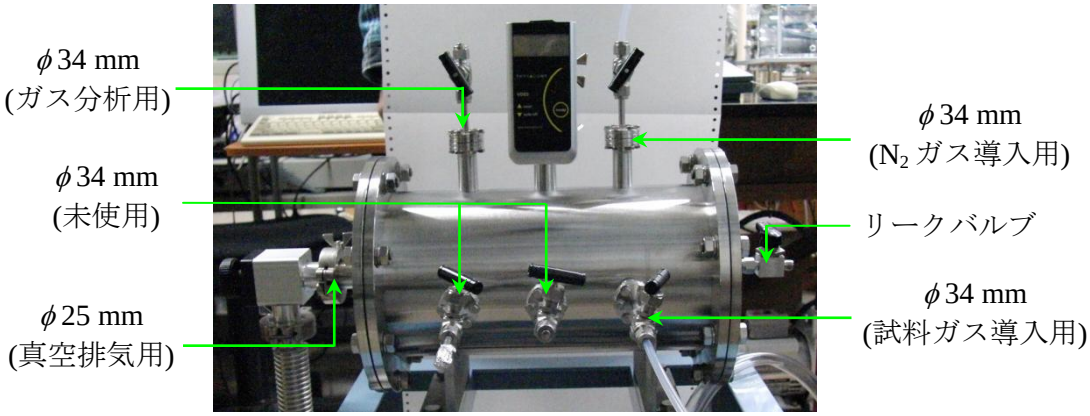


図 4.6　希釈チェンバー

(12)　ガス検知管

本研究では，バイオガス中の硫化水素の濃度測定および試料ガスの検量線作成のためにガス採取器(GASTEC 製，GV-100S)およびガス検知管(GASTEC 製)を使用した。ガス採取器は，1 ストローク 50 mL または 100 mL のガスを採取することができる。

(13)　フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR)およびガスセル

表 4.14 は，分解生成物の濃度測定に用いたフーリエ変換赤外分光光度計(日本分光製，FT/IR-4200)の仕様を示す。放電後のガスは，希釈チェンバーに封入後，窒素を用いて 10 倍希釈され，光路長 10 m のガスセル(Infrared Analysis 製，10-PA)に導かれ，分解能 0.5 cm^{-1} で分析される。表 4.15 はガスセルの仕様を示す。また，PB-DBD リアクタ中に Si ウェハを挿入し，放電後のウェハ上に生じる堆積物の透過率を分解能 4 cm^{-1} で測定した。

表 4.14　フーリエ変換赤外分光光度計(日本分光製，FT/IR-4200)の仕様

干渉計	45°入射マイケルソン干渉計
光学系	シングルビーム方式
ビームスプリッタ	Ge/KBr
光源	高輝度セラミック光源
検出器	高感度焦電検出器 (DLATGS)
波数設定範囲	7800 ~ 350 cm^{-1}
波数分解能設定範囲	0.5, 1.0, 2, 4, 8, 16 cm^{-1}
波数正確さ	± 0.01 cm^{-1} 以内
S / N 比	30000:1 (分解 4cm^{-1}, 1 min, 2200cm^{-1} 近傍)

表 4.15　ガスセル(Infrared Analysis 製，10-PA)の仕様

標準光路長	10 m
ボディ材質	ホウケイ酸ガラス
ミラーコーティング	金
容量	長さ 30 cm，内径 10 cm，容積 2.3 L
トランスファーミラー	入光および受光側各 1 式 (調整ねじ機能付マウントに平面鏡を取り付けたもの)
窓板材質(寸法)	KCl (直径ϕ25 mm×厚さ 4.2 mm)
バルブ	SUS 製バルブ(ガス導入および導出)，圧力開放弁

(14)　ガスクロマトグラフ(GC)

表 4.16 ~ 4.23 は，硫化水素および分解生成物の濃度測定に用いたガスクロマトグラフ(HITACHI 製，263-30，263-50；島津製作所製，GC-2014)の仕様，パックドカラム(GL Sciences 製，Active Carbon；信和化工製，Sunpak-S，SHINCARBON ST)の仕様および測定条件をそれぞれ示す。キャリアガスには，純度 99.99 %の窒素，純度 99.995%のヘリウムおよび純度 99.9999%のヘリウムをそれぞれ用いた。

表 4.16　ガスクロマトグラフ(HITACHI 製，263-30, 263-50)の仕様

所要電源	AC100 V，15 A(50/60 Hz)
流路方式	ダブルカラム，ダブル流路
温度設定範囲	0 ~ 400 °C (試料気化室，検出器) -50 ~ 400 °C (カラムオーブン)
熱伝導度検出器	レニウムタングステン 4 素子 110 Ω (使用温度 50 ~ 300 °C)
電流	0 ~ 200 mA
減衰バルブ	1，2，4，8，16，32，64，128，256，512，1024，∞
プリアンプ	10 倍増幅プリアンプ内蔵

表 4.17　ガスクロマトグラフ(島津製作所製，GC-2014)の仕様

所要電源	AC100 V，19.5 A(50/60 Hz)
流路方式	ダブルカラム・ダブル流路
温度設定範囲	室温+10 ~ 400 °C (試料気化室，カラムオーブン，検出器)
検出器	熱伝導度型検出器
電流	0 ~ 200 mA
プリアンプ	10 倍増幅プリアンプ内蔵

表 4.18　パックドカラム(GL Sciences 製，Active Carbon)の仕様

長さ	2 m
内径	3 mm
mesh	30/60
温度上限	200 °C

表 4.19　パックドカラム(信和化工製，Sunpak-S)の仕様

長さ	2 m
内径	3 mm
mesh	80/100
温度上限	190 °C

表 4.20　パックドカラム(信和化工製，SHINCARBON ST)の仕様

長さ	2 m
内径	3 mm
mesh	50/80
温度上限	330 °C

表 4.21　測定条件(263-30)

気化室温度	80 °C
カラムオーブン温度	60 °C
検出器温度(TCD)	80 °C
キャリアガス元圧(source)	3.0 kgf/cm^2
カラム入口圧(圧力計 1)	0.2 kgf/cm^2
ガスフィルタ入口圧(圧力計 2)	0.4 kgf/cm^2
TCD 電流	50 mA
試料ガス注入量	1 m L

表 4.22　測定条件(263-50)

気化室温度	120 °C
カラムオーブン温度	150 °C
検出器温度(TCD)	150 °C
キャリアガス流量	15 mL/min
TCD 電流	50 mA
試料ガス注入量	1 mL

表 4.23　測定条件(GC-2014)

気化室温度	250 °C
	100 °C (0 ~ 3 min)
カラム温度	+20 °C/min (3 ~ 10 min)
	240 °C (10 ~ 20 min)
検出器温度(TCD)	250 °C
キャリアガス流量	50 mL/min
TCD 電流	100 mA
試料ガス注入量	1 mL

(15)　ガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)

表 4.24 ~ 4.29 は, 分解生成物の特定に用いたガスクロマトグラフ質量分析計(島津製作所製, GCMS-QP2010Plus, GCMS-QP2010SE)の仕様，キャピラリーカラム(J&W 製，DB-WAX ; Varian 製, CP-Sil 5CB for Sulfur)の仕様および測定条件をそれぞれ示す。カラムは，GC と MS の結合部分にインターフェースを必要としないキャピラリーカラムであり，キャリアガスには純度 99.9999 %のヘリウムを用いた。

表 4.24　GC-MS(島津製作所製，GCMS-QP2010Plus)の仕様

ガスクロマトグラフ型式	GC-2010
GC/MS インターフェース	キャピラリーカラム直結
検出器	コンバージョン・ダイノード付き二次電子増倍管
質量範囲	*m*/*z*：1.5 ~ 1090
最高スキャン速度	10000 u/sec
イオン源温度	100 ~ 300 °C
イオン化電圧	10 ~ 200 eV
エミッション電流	5 ~ 250 μA
主ポンプ	差動排気システム (イオン源側：179 L/sec，ロッド・検出器側：185 L/sec)
補助ポンプ	30 L/min (60 Hz)　油回転ポンプ

表 4.25　GC-MS(島津製作所製，GCMS-QP2010SE)の仕様

ガスクロマトグラフ型式	GC-2010Plus
GC/MS インターフェース	キャピラリーカラム直結
検出器	コンバージョン・ダイノード付き二次電子増倍管
質量範囲	*m*/*z*：1.5 ~ 1000
最高スキャン速度	10000 u/sec
イオン源温度	140 ~ 260 °C
イオン化電圧	10 ~ 200 eV
エミッション電流	5 ~ 250 μA
主ポンプ	58 L/sec(He)　ターボ分子ポンプ
補助ポンプ	30 L/min (60 Hz)　油回転ポンプ

表 4.26　キャピラリーカラム(J&W 製，DB-WAX)の仕様

材料	Polyethylene glycol
極性	強極性
長さ	30 m
内径	0.32 mm
膜厚	0.25 μm
温度上限	20 ~ 260 °C

表 4.27　キャピラリーカラム(Varian 製，CP-Sil 5 CB for Sulfur)の仕様

長さ	30 m
内径	0.32 mm
膜厚	4.0 μm
温度上限	300/325 °C (iso/prog)

表 4.28　測定条件(GCMS-QP2010Plus)

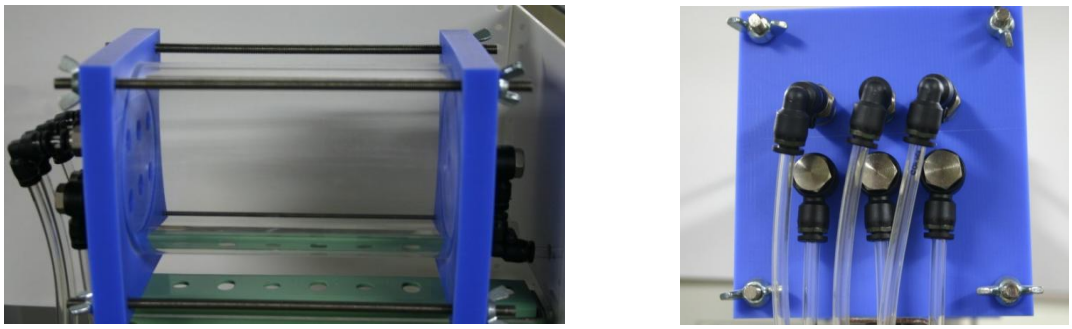
気化室温度	40 °C
	40 °C (0 ~ 5 min)
カラムオーブン温度	+30 °C/min (5 ~ 9 min)
	160 °C (9 ~ 20 min)
キャリアガス圧力	10.0 kPa
カラム流量	1.46 mL/min
試料ガス注入量	1.0 mL
測定 *m/z* 範囲	5 ~ 200
	0.80 kV (1.5 ~ 5 min)
検出器電圧	0.70 kV (5 ~ 7 min)
	0.85 kV (7 ~ 20 min)
イオン源温度	230 °C

表 4.29　測定条件(GCMS-QP2010SE)

気化室温度	100 °C
カラムオーブン温度	50 °C (0 ~ 3 min) 10 °C/min (3 ~ 10 min)
キャリアガス圧力	15.0 kPa
カラム流量	1.38 mL/min
試料ガス注入量	1.0 mL
測定 *m/z* 範囲	5 ~ 200
検出器電圧	0.75 kV (0.5 ~ 2.7 min) 1.00 kV (2.7 ~ 10 min)
イオン源温度	230 °C

(16)　ガス混合チェンバー

使用する数種類のガスを十分に混合してから放電リアクタに導入するため，ガス混合チェンバーを用いた。図 4.7 はガス混合チェンバーの外観およびガス導入口を示す。ガス混合チェンバーは，内径ϕ140mm×高さ 106 mm のアクリル製の円筒であり，側面に，ガス導入口が 6 箇所，ガス吐出口が 1 箇所取り付けられている。



(a) 外観　　(b) 導入口

図 4.7　ガス混合チェンバー

(17)　ガス流量計

表 4.30 は，メタンおよび二酸化炭素のガス流量測定に用いた気体用マスフローメータ(山武製，CMS0005)の仕様を示す。

表 4.30　気体用マスフローメータ(山武製，CMS0005)の仕様

流量レンジ	0 ~ 5 L/min
精度	±1% F.S.±1digit
耐圧	1.5 MPa
使用温度範囲	-10 ~ 60 °C

(18)　実験試料

表 4.31 は，使用した試料の純度および製造元を示す。本研究では，気体試料としてメタン，二酸化炭素，硫化水素および窒素を用いた。

表 4.31　実験試料の純度および製造元

試料	化学式	純度	製造元
メタン	CH_4	99.0 %	日本エアリキード
二酸化炭素	CO_2	99.5 %	日本エアリキード
硫化水素	H_2S	99.9 %	日本エアリキード
硫化水素	H_2S	0.45 – 0.55 %(CH_4 バランス)	日本エアリキード
窒素	N_2	99.99 %	日本エアリキード

(19)　シリコンウェハ

本研究では，PB-DBD リアクタ内に 10 mm×45 mm のシリコンウェハ(E & M コーポレーション製)を挿入し，放電後にウェハ上に生じる堆積物の透過率を FTIR により測定することで堆積物を特定した。表 4.32 はシリコンウェハの仕様を示す。

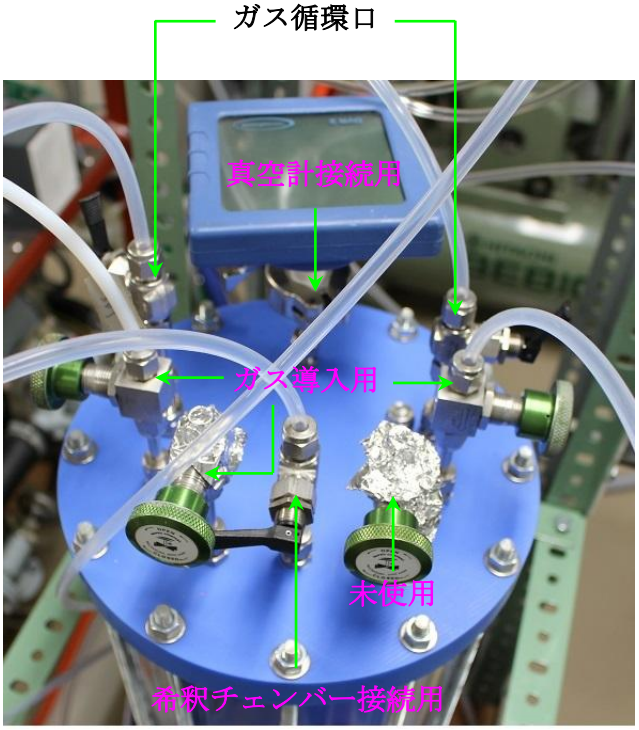
表 4.32　Si ウェハ(E & M コーポレーション製)の仕様

抵抗率	> 5 Ω･cm
厚さ	525 ± 25 μm
タイプ	P
オリエンテーション	(100)
ドーパント	ホウ素

(20)　ガスホルダ

ガス循環方式によるバイオガス処理を行うためにガスホルダを用いた。図 4.8 はガスホルダの外観を示す。ガスホルダは，内径φ190 mm×高さ 360 mm のアクリル円筒と MC ナイロン製の蓋で構成される。上蓋には，接続口が 8 箇所あり，硫化水素（メタンバランス），二酸化炭素および窒素の導入口，希釈チェンバーおよび真空計の接続，およびガス循環口としてそれぞれ使用され，残りは未使用である。

(a) 外観



(b) 上蓋

図 4.8　ガスホルダ

(21)　流量計

表 4.33 は，ガスの循環流量を制御・測定するために用いたガス流量計(Kofloc 製，RK1250)の仕様を示す。

表 4.33　ガス流量計(Kofloc 製，RK1250)の仕様

流量レンジ	0.1 ~ 2.0 L/min
精度	± 2 % F.S.
耐圧	0.5 MPa
有効目盛	0.1 ~ 2.0 L/min

(22)　ダイヤフラムポンプ

表 4.34 は，ガスホルダ内および放電リアクタ内のガスを循環させるために用いたダイヤフラムポンプ(IWAKI 製，APN-P110)の仕様を示す。

表 4.34　ダイヤフラムポンプ(IWAKI 製，APN-P110)の仕様

排気量	24 L/min
最高吐出圧力	0.10 MPa
真空度	24.0 kPa(絶対圧)
入力電力	42 W
出力電力	10 W
電流	0.50 A

(23)　油回転真空ポンプ

表 4.35 は，ガスホルダ内の真空排気に用いた油回転真空ポンプ(ULVAC 製，PD-102)の仕様を示す。

表 4.35　油回転ポンプ(ULVAC 製，PD-102)の仕様

排気速度	100 L/min
モータ入力電圧	単相 100 V
モータ出力	0.4 kW

4.2 試料ガスの濃度測定装置(検量線作成装置)

4.2.1　濃度測定装置の構成

図 4.9 は，検量線を作成するために用いた濃度測定装置の概略図を示す。実験装置は，測定系(赤色), 排気系(水色)およびガス導入系(緑色)から構成されている。なお, 図中の数字 **(24)** ~ **(27)**は，**4.2.2** 項における各項目と対応しており，その他の数字は，**4.1.2** 項における各項目と対応している。なお，検量線の作成方法については，第 5 章にて後述する。

チェンバー内の真空排気には，油回転真空ポンプ(ALCATEL 製，2015SD)および油拡散ポンプ(大亜真空製，DPF-3Z)を用い，封入ガス圧の測定には，キャパシタンスマノメータ(日本 MKS 製，622A12TCE)およびデジタル真空計(vacuubrand 製，DVR2)を用いた。試料ガスの検量線作成には, 光路長 10 m のガスセルを装着したフーリエ変換赤外分光光度計(日本分光製, FT/IR-4200)，ガスクロマトグラフ(HITACHI 製，263-30，263-50；島津製作所製，GC-2014), ガス採取器(GASTEC 製，GV-100S)およびガス検知管(GASTEC 製)を用いた。検量線作成の際には，測定対象物質が所定の濃度となるように測定対象物質およびバックグラウンドガスをチェンバー内に封入し，760 Torr の圧力とした。このときのバックグラウンドガスには窒素(N_2)あるいはヘリウム(He)を用いた。測定対象物質として，メタン(CH_4)，アセチレン(C_2H_2), エチレン(C_2H_4), エタン(C_2H_6), プロパン(C_3H_8), 水素(H_2), 一酸化炭素(CO), 二酸化炭素(CO_2), 二酸化硫黄(SO_2)，硫化水素(H_2S)，ホルムアルデヒド(HCHO)，アセトアルデヒド(CH_3CHO), メタノール(CH_3OH), エタノール(C_2H_5OH)およびアセトン($(CH_3)_2CO$)を用い，チェンバー内のガスを FTIR あるいは GC を用いて測定し, 検量線を作成した。なお, ホルムアルデヒド(HCHO), アセトアルデヒド(CH_3CHO)，メタノール(CH_3OH)，エタノール(C_2H_5OH)およびアセトン($(CH_3)_2CO$)の検量線作成の際には，液体試料をフラスコ内で気化させたものを用いた。

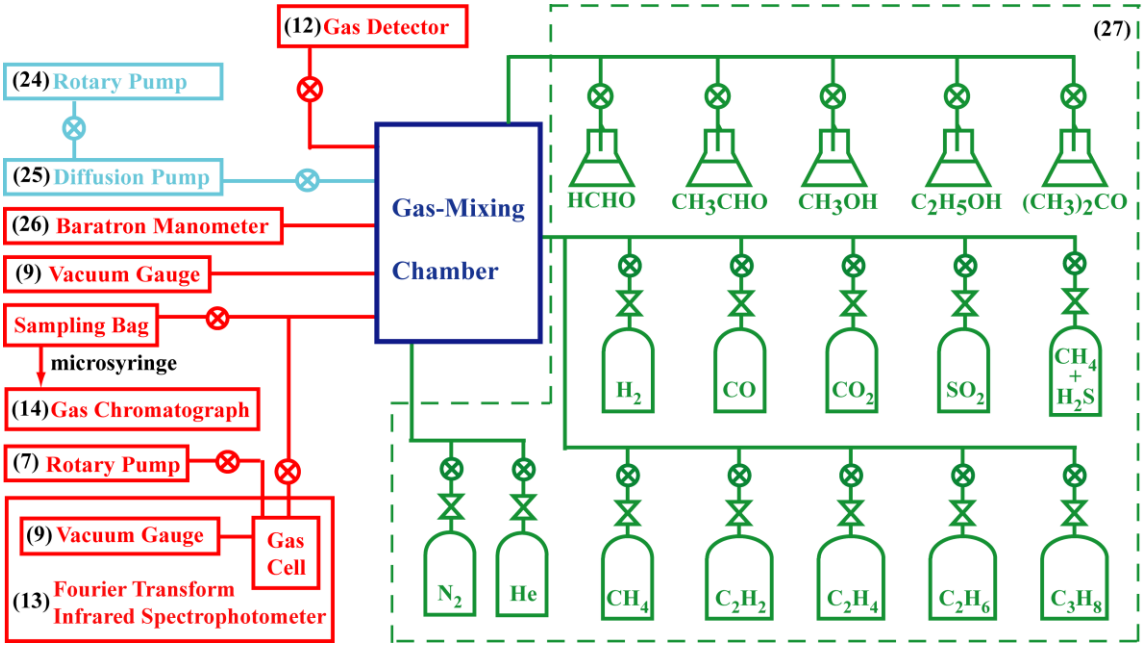


図 4.9 濃度測定装置の概略図

4.2.2 使用機器および試料の仕様

(24)　油回転ポンプ

表 4.36 は，油拡散ポンプの補助ポンプおよびチェンバー内の真空排気に用いた油回転ポンプ(ALCATEL 製，2015SD)の仕様を示す。

表 4.36　油回転ポンプ(ALCATEL 製，2015SD)の仕様

排気速度	50 Hz：208 L/min 60 Hz：250 L/min
到達圧力	2×10^{-1} Pa
モータ入力電圧	50 Hz：単相 100, 110, 200, 220 V 60 Hz：単相 100, 120, 200, 220, 230 V
モータ出力	50 Hz：0.45 kW 60 Hz：0.55 kW

(25)　油拡散ポンプ

表 4.37 は，チェンバー内の真空排気に用いた油拡散ポンプ(大亜真空製，DPF-3Z)の仕様を示す。補助ポンプには，前述した油回転ポンプ(ALCATEL 製，2015SD)を用いた。

表 4.37　油拡散ポンプ(大亜真空製，DPF-3Z)の仕様

排気速度	1.68×10^{4} L/min
到達圧力	9.3×10^{-8} Pa
全負荷臨界背圧	15 Pa
油量	100 mL
所要水量	1.0 L/min
入力電圧	単相 100 V
消費電力	500 W
始動時間	20 min

(26)　キャパシタンスマノメータ

表 4.38 は, チェンバー内のガス圧を測定するために用いたキャパシタンスマノメータ(日本 MKS 製，622A12TCE)の仕様を示す。

表 4.38　キャパシタンスマノメータ(日本 MKS 製，622A12TCE)の仕様

入力電源	±15 VDC (35 mA)
出力	0 ~ +10 VDC
応答速度	20 ms 未満
F. S. レンジ	100 Torr
圧力分解能	1.0×10^{-4} F.S.
測定精度	0.25 % of R.
容量(Px 側)	6.3 cc
耐圧	2330 Torr
動作温度	0 ~ 50 °C

(27)　試料ガスおよび試料液体

表 4.39 は，検量線作成のために使用した試料の純度および製造元を示す。ここでは，気体試料として窒素，ヘリウム，メタン，アセチレン，エチレン，エタン，プロパン，水素，一酸化炭素，二酸化炭素，二酸化硫黄および硫化水素を用い，液体試料としてホルムアルデヒド，アセトアルデヒド，メタノール，エタノールおよびアセトンを使用した。なお，液体試料については，フラスコ内で気化させたものをチェンバー内に導入した。

表 4.39　実験試料の純度および製造元

試料名	化学式	状態	純度	製造元
窒素	N_2	気体	99.99 %	日本エアリキード
ヘリウム	He		99.5 %	日本エアリキード
メタン	CH_4		99.0 %	日本エアリキード
アセチレン	C_2H_2		99.5 %	北海道アセチレン
エチレン	C_2H_4		99.9 %	住友精化
エタン	C_2H_6		99.0 %	住友精化
プロパン	C_3H_8		99.5 %	住友精化
水素	H_2		99.999 %	エアウォーター
一酸化炭素	CO		99.9 %	住友精化
二酸化炭素	CO_2		99.5 %	共同炭酸
二酸化硫黄	SO_2		99.9 %	日本エアリキード
硫化水素(CH_4 balance)	H_2S-CH_4		0.45 – 0.55 %	日本エアリキード
ホルムアルデヒド	HCHO	液体	37 % (特級)	キシダ化学
アセトアルデヒド	CH_3CHO		90 % (一級)	キシダ化学
メタノール	CH_3OH		99.8 % (特級)	キシダ化学
エタノール	C_2H_5OH		99.5 % (特級)	キシダ化学
アセトン	$(CH_3)_2CO$		99.5 % (特級)	キシダ化学

4.3　実験方法

4.3.1 ワンパス処理

(1) 線電極または棒電極を金属研磨剤で磨いた後，アセトンおよびメタノールで十分に脱脂洗浄する。また，ガラス製円筒管内壁も十分に洗浄する。網目電極を巻きつけたガラス製円筒管の中心に線電極を挿入し，円筒管の両端に吸引口付連結管を接続した DBD リアクタ，あるいは網目電極を巻きつけたガラス製円筒管の中心に棒電極を挿入し，ガラス管内に TiO_2 ボールを充填させ，円筒管の両端に吸引口付連結管を接続した PB-DBD リアクタをドラフト内に設置し，電気系の配線を行う。なお，堆積物の調査を行う場合では，放電前のシリコンウェハの透過率を FTIR により測定し，そのウェハを PB-DBD リアクタ内に挿入する。

(2) CH_4-CO_2 混合比(流量比)を 60 : 40%とした模擬バイオガスあるいはこれに H_2S を混合した模擬バイオガスを 0.1 L/min の流量でリアクタ内にフローさせる。リアクタのオフガスをサンプリングバッグに捕集し，GC を用いて初期濃度を算出する。

(3) 同様のガスをリアクタ内にフローさせた状態で，電極に交流高電圧を印加して DBD あるいは PB-DBD を発生させる。

(4) サンプリングバッグに捕集したリアクタのオフガスをマイクロシリンジにより採取し，GC および GC-MS で分析する。また，サンプリングバッグ内のガスを希釈チェンバーに導入し，所定の倍率に希釈した後，ガスセル内に導き，赤外吸収分光分析する。

(5) リアクタ内のシリコンウェハを取り出し，ウェハ上の堆積物の透過率を FTIR により測定する。

4.3.2　循環処理

(1) 棒電極を金属研磨剤で磨いた後，アセトンおよびメタノールで十分に脱脂洗浄する。また，ガラス製円筒管内壁も十分に洗浄する。網目電極を巻きつけたガラス製円筒管の中心に棒電極を挿入し，ガラス管内に TiO_2 ボールを充填させ，円筒管の両端に吸引口付連結管を接続した PB-DBD リアクタをガスホルダおよびダイヤフラムポンプと接続し，電気系の配線を行う。

(2) 油回転ポンプを用いて PB-DBD リアクタ内およびガスホルダ内を十分に真空排気する。真空排気後，H_2S(CH_4 balance), CO_2 および N_2 をガスホルダに封入し，ダイヤフラムポンプを用いて循環させる。このとき, ガス流量計を用いて循環流量を 2.0 L/min に設定する。

(3) リアクタ内にガスを循環させた状態で，電極に交流高電圧を印加して PB-DBD を発生させる。

(4) 放電開始から所定の時間経過後，ダイヤフラムポンプを停止させ，十分に真空排気した希釈チェンバーにガスホルダ内のガスを導入し，所定の倍率に希釈する。このとき，全圧を大気圧よりも高い圧力とし，差圧によってサンプリングバッグに流入させたガスをマイクロシリンジにより採取し，GC および GC-MS で分析する。また，希釈チェンバー内のガスをガスセル内に導き，赤外吸収分光分析する。

第 5 章　分析方法

本研究では，模擬バイオガスの濃度測定と生成物の特定および濃度測定に赤外吸収分光分析，ガスクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィー質量分析を用いた。本章では，5.1 節および 5.2 節において赤外吸収分光分析およびガスクロマトグラフィーによる定量化の方法について述べる。また，5.3 節においてガスクロマトグラフィー質量分析の原理について述べ，5.4 節において放電電力の算出に用いた *V*-*Q* リサージュ法について述べる。

5.1　赤外吸収分光分析

赤外吸収分光分析(infrared absorption spectroscopy)は，測定対象物質に赤外線を照射し，その透過光を分光分析することで，吸収された赤外線の波長から測定対象物質の構造を知る方法である。一般に，2.5 ~ 25 μm の波長(波数 4000 ~ 400 cm^{-1})の中赤外線領域には，分子構造に由来した赤外吸収帯が多く現れることが知られており，古くから有機化合物の同定，定量分析，分子構造研究などに利用されてきた[21]。本研究においても，生成物の特定および各物質の濃度測定に赤外吸収分光分析を用いた。

5.1.1　赤外吸収の原理

赤外線は，図 5.1 に示すように，0.8 ~ 1000 μm の波長(波数 12500 ~ 10 cm^{-1})を有しており，波長が可視光よりも長く，電波よりも短い電磁波である。また，赤外線は波長によって，0.8 ~ 2.5 μm (波数 12500 ~ 4000 cm^{-1})の範囲の近赤外線，2.5 ~ 25 μm (波数 4000 ~ 400 cm^{-1})の範囲の中赤外線および 25 ~ 1000 μm (波数 400 ~ 10 cm^{-1})の範囲の遠赤外線に分類される。電磁波は，その粒子性により，(5.1)式で示されるエネルギー*E*(J)を有しており，赤外吸収分光分析で用いられる中赤外線(波数 4000 ~ 400 cm^{-1})は，0.05 ~ 0.5 eV のエネルギーを有していることになる。

$$E = h\nu = hck \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5.1)$$

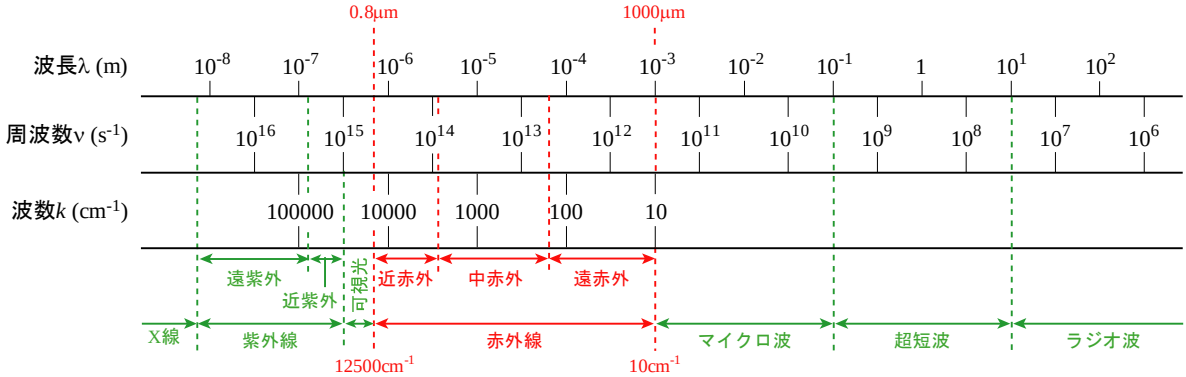


図 5.1　電磁波の分類[22]

ここで, h はプランク定数(6.626×10^{-34} J･s), ν は電磁波の振動数(s^{-1}), c は真空中の光速度(2.998×10^{8} m/s), k は電磁波の波数(m^{-1})を表す。

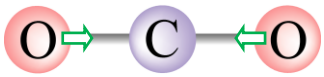
内部エネルギーが基底状態にある分子にエネルギーを加えていくと，0.01 eV 程度のエネルギーで回転励起状態となり，0.1 eV 程度で振動励起状態，10 eV 程度で電子励起状態となる。さらに，15 eV 程度まで増加すると，分子が電離することが知られている[16]。したがって，0.05 ~ 0.5 eV のエネルギーを有する中赤外線(4000 ~ 400 cm^{-1})は，分子を振動励起させるのに十分なエネルギーを有していることになる。

一般に，分子による赤外線の吸収は，赤外線が有しているエネルギーが分子の基底準位と振動励起準位とのエネルギー差に等しいときに起こる。ただし，赤外線と分子の相互作用は電気的であるので，電気双極子モーメントが変化しない場合には赤外吸収は起こらない。また，選択律によって禁止される場合も吸収は起こらない。ここで，赤外吸収を起こす(分子の電気双極子モーメントが変化する)振動を赤外活性といい, 赤外吸収を起こさない(電気双極子モーメントが変化しない)振動を赤外不活性という[21][23][24]。

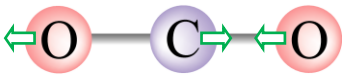
5.1.2　分子振動の種類

分子振動は，原子と原子を結合する結合軸方向に伸び縮みする伸縮振動(str: stretching vibration)と，隣り合う 2 つの結合軸の間の角度が変化する変角振動(bend (deform): bending (deformation) vibration)に大別される。一般に，n 個の原子からなる分子には，直線型分子で

3*n*-5 通り，非直線型分子で 3*n*-6 通りの振動形式があり，これを基準振動という。このうち，*n*-1 通りが伸縮振動であり，直線型分子では残りの 2*n*-4 通りが，非直線型分子では残りの 2*n*-5 通りが変角振動である。3 個以上の原子からなる分子では，伸縮振動は対称伸縮振動(s-str (Sym str): symmetric stretching vibration)，非対称(逆対称)伸縮振動(a-str (Anti str): asymmetric (anti) stretching vibration)および縮重伸縮振動(d-str (Deg str): degeneracy stretching vibration)に分けられ，変角振動は面内変角振動(ip-bend: in-plane bending vibration)，面外変角振動(op-bend: out-plane bending vibration)および縮重変角振動(d-deform (Deg deform): degeneracy bending (deformation) vibration)に分けられる。ここで，縮重振動とは，同一あるいは近接した振動エネルギーを持つ 2 つ以上の振動が重複して現れる振動のことである。また，メチレン(CH_2)基のような官能基においては，面内変角振動ははさみ振動(scis: scissoring vibration)および横ゆれ振動(rock: rocking vibration)に分類され，面外変角振動は縦ゆれ振動(wag: wagging vibration)およびひねり振動(twist (Torsion): twisting vibration (torsion))に分類される。図 5.2 および 5.3 は，分子振動の一例として，二酸化炭素(CO_2)およびメチレン(CH_2)基の分子振動モデルをそれぞれ示す。



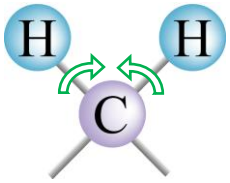
(a)　対称伸縮振動 (Sym str)



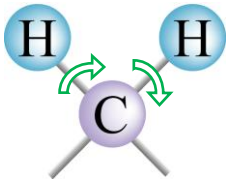
(b)　逆対称伸縮振動 (Anti str)

(c) 縮重変角振動 (Deg deform)

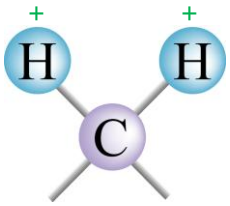
図 5.2　CO_2 の基準振動 (+：紙面前方，－：紙面後方)



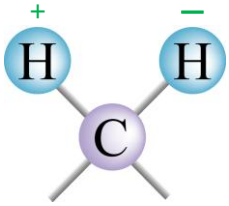
(a)　はさみ振動 (scis)



(b)　横ゆれ振動 (rock)



(c)　縦ゆれ振動 (wag)



(d)　ひねり振動 (twist (Torsion))

図 5.3　CH_2 基の変角振動 (+：紙面前方，－：紙面後方)

5.1.3　官能基の振動吸収領域

図 5.4 は，主な結合の赤外吸収領域[22]を示す。一般に，伸縮振動の赤外吸収スペクトルは，変角振動のものよりも高波数側に現れる。伸縮振動においては，O-H や C-H 結合などの水素原子との結合による吸収が最も強く，4000 ~ 2500 cm^{-1} の波数域に赤外吸収スペクトルが現れる。また，C≡C などの三重結合および C=C=O や N=C=O などの縮重二重結合による赤外吸収スペクトルが 2300 ~ 2000 cm^{-1} に現れ，C=C や C=O などの二重結合による赤外吸収スペクトルが 1800 ~ 1600 cm^{-1} に現れる。さらに，C-C や C-O などの単結合による赤外吸収スペクトルが 1300 ~ 1000 cm^{-1} に現れ，炭素原子とハロゲン元素との単結合による赤外吸収スペクトルが，ハロゲン元素の原子半径が大きくなるに従って，1500 cm^{-1} 以下の波数域に現れる。変角振動においては，C-H 変角振動による赤外吸収スペクトルが 1500 cm^{-1} 以下の波数域に現れ，芳香族類などの置換形式の判定に利用される。このように，1500 cm^{-1} 以上の領域は官能基による赤外吸収が多く現れるため，官能基領域(functional region)と呼ばれ，1500 cm^{-1} 以下の領域は単結合の伸縮振動や C-H 変角振動など，化合物特有の赤外吸収が現れることから，化合物の同定によく用いられるため指紋領域(finger-print region)と呼ばれる。

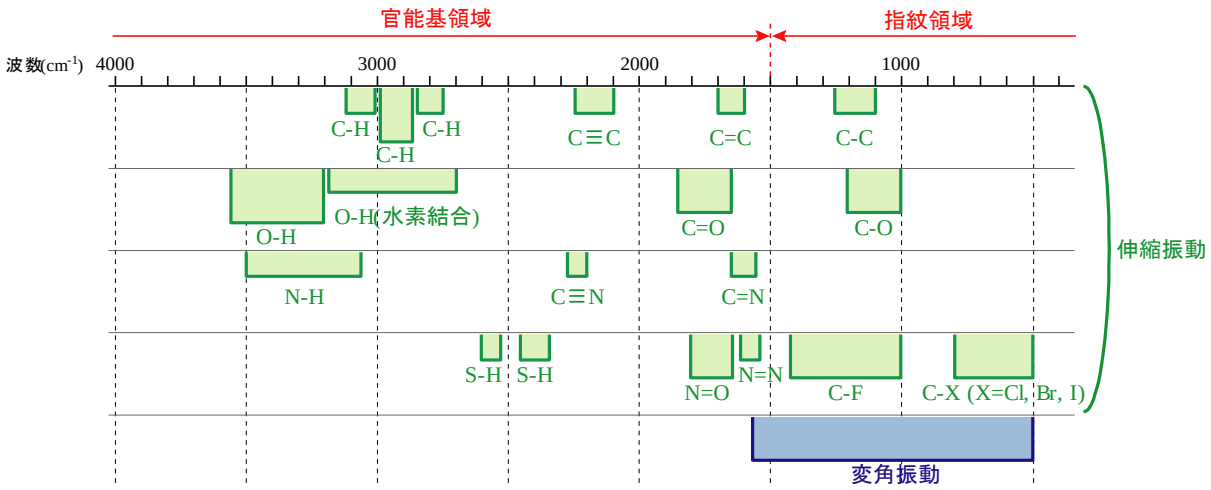


図 5.4　主な結合の赤外吸収領域(幅は化合物によるずれの範囲，高さは吸収強度)[22]

5.1.4　Lambert-Beer の法則

図 5.5 に示すように，強度 I_0 の赤外線を試料の厚さ ℓ の媒体に入射するとき，透過光の強度を I とすると，薄い試料層 $d\ell$ における赤外線の強度変化 dI は，(5.2)式で表される。

$$-dI = \alpha I d\ell \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (5.2)$$

ここで，α は試料ごとに固有な係数である。(5.2)式を整理し，両辺を積分すると

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -\int_0^{\ell} \alpha d\ell \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (5.3)$$

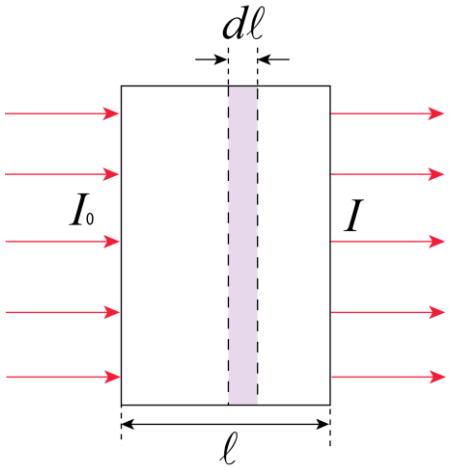


図 5.5　試料による赤外線の吸収

となり，これを解くと

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \alpha\ell \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5.4)$$

となる。ここで，底の交換公式を用いて，常用対数で表し，整理すると

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \frac{\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right)}{\log_{10} e} = \alpha\ell \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5.5)$$

となり，これを整理すると，

$$\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right)=\alpha\ell\log_{10}e=\beta\ell \quad (\because \beta=\alpha\log_{10}e)$$

$$\therefore \frac{I}{I_0}=10^{-\beta\ell} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5.6)$$

となる。このとき，係数βを試料濃度 c と対応させたものが，(5.7)式に示す Lambert-Beer の法則[21][23]である。

$$\%T=\frac{I}{I_0}=10^{-kc\ell} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5.7)$$

ここで，$\%T$ および k はそれぞれ透過率および吸光係数と呼ばれ，吸光係数 k は試料ごとに固有な係数である。また，定量分析では，(5.8)式で表される吸光度 A が用いられる。

$$A=\log_{10}\left(\frac{1}{\%T}\right)=-\log_{10}\%T=kc\ell \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5.8)$$

このとき，試料の厚さℓ はガスセルの光路長(10 m 一定)に対応するため，吸光度 A は試料濃度 c と比例関係にある。すなわち，吸光係数 k を求めることで，測定した吸光度 A から試料濃度 c を算出できる。本研究では，この関係を利用して既知の試料濃度に対する吸光度の関係を表す検量線を作成し，これを用いて各物質の濃度を算出した。

5.1.5　波形分離

赤外吸収分光分析において，測定対象が混合物であり，それらの吸光度スペクトルが重畳することは頻繁に起こり得ることである。その場合，見かけ上の吸光度スペクトルが，(5.9)式で表されるように，複数の物質の吸光度スペクトルの和として表される。ここで，k は吸光係数，c は濃度およびℓは光路長である。

$$A=\left(\sum_{i=1}^{\infty}k_i c_i\right)\ell \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5.9)$$

本研究において，放電後のガスの吸光度スペクトルから，放電によって生成された物質の濃度を算出する際には，差スペクトル法[23]を用いて個々のスペクトルに分離し，濃度を算出している。差スペクトル法とは，測定した吸光度スペクトルに複数成分のスペクトルが重なっている場合，既知成分のスペクトルをあらかじめ測定しておき，それを測定した吸光度スペ

クトルから差し引くことで，スペクトルを分離する方法である。

図 5.6 は，差スペクトル法を用いたスペクトル分離の一例を示す。図 5.6(a)に示す赤外吸収スペクトルには, 図 5.6(b)に示す CO の赤外吸収スペクトル, 図 5.6(c)に示す N_2O および図 5.6(d)に示す O_3 の赤外吸収スペクトルが重なって現れているように見える。そこで，図 5.6(b)に示す CO の赤外吸収スペクトルに任意の定数を乗じ，図 5.6(a)の赤外吸収スペクトルから差し引くと，図 5.6(e)に示す N_2O および O_3 の赤外吸収スペクトルが得られる。したがって，図 5.6(a)の赤外吸収スペクトルは，差スペクトル法を用いることで，図 5.6(b)に示す CO の赤外吸収スペクトル，図 5.6(c)に示す N_2O および図 5.6(d)に示す O_3 の赤外吸収スペクトルに分離されたことになり，各物質の濃度を算出することができる。また，このとき減算した CO の赤外吸収スペクトルから，CO の濃度も算出できる。

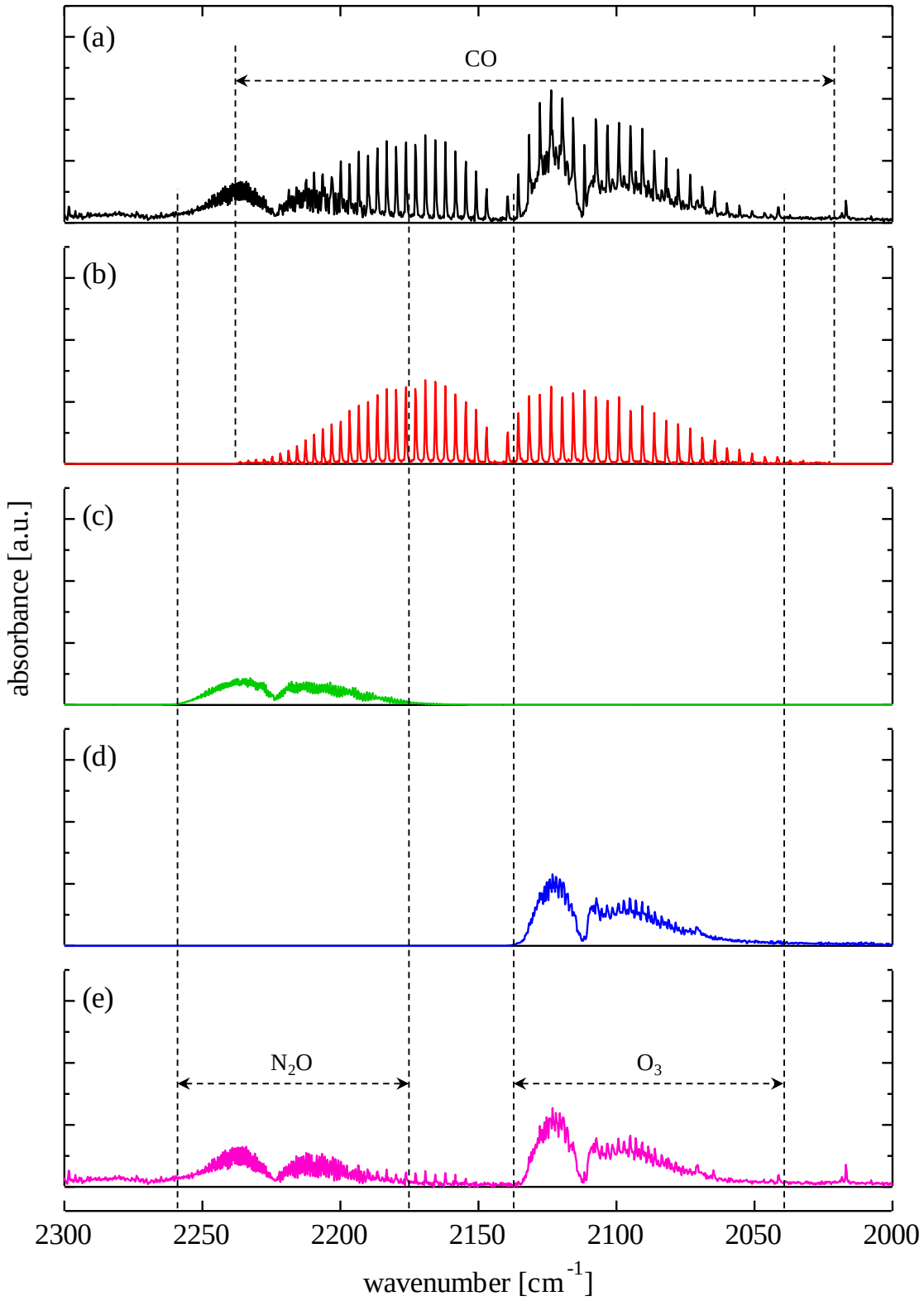


図 5.6　波形分離例：(a) 測定されたスペクトル，(b) CO の吸光度スペクトル，
(c) N_2O の吸光度スペクトル，(d) O_3 の吸光度スペクトル，(e) 分離後のスペクトル

5.1.6　赤外吸収スペクトルと検量線

所定の濃度となるように測定対象物質および窒素ガスをチェンバー内に封入し，760 Torr の圧力とする。チェンバー内の混合ガスを十分に真空引きしたガスセル内に導入し，ガスセル内の圧力を 360 Torr として吸光度スペクトルを測定する。測定したスペクトルのピークに対して所定の波数における吸光度を求め，濃度に対してプロットし，検量線を作成する。多くの場合，測定点は直線性をもつため，最少二乗法によって直線を求め，それを検量線として使用するが，直線性が得られない場合は，測定点を通る近似曲線を求め，それを検量線として使用する。

(1)　一酸化炭素(CO : carbon monoxide)

図 5.7 の上段は，75，150，225 および 300 ppm の一酸化炭素を含む窒素ガスを 360 Torr の圧力でガスセルに封入したときの吸光度スペクトルを示す。濃度は，封入した一酸化炭素の分圧から算出された。また，同図の下段は，NIST[25]に掲載されている一酸化炭素の吸光度スペクトルを示す。図 5.8 は，波数 2144 cm^{-1} における吸光度から求めた一酸化炭素の検量線を示す。なお，一酸化炭素の検量線は，吸光度と濃度の関係に直線性が得られなかったため，測定点を通る近似曲線を求め，それを検量線として使用した。

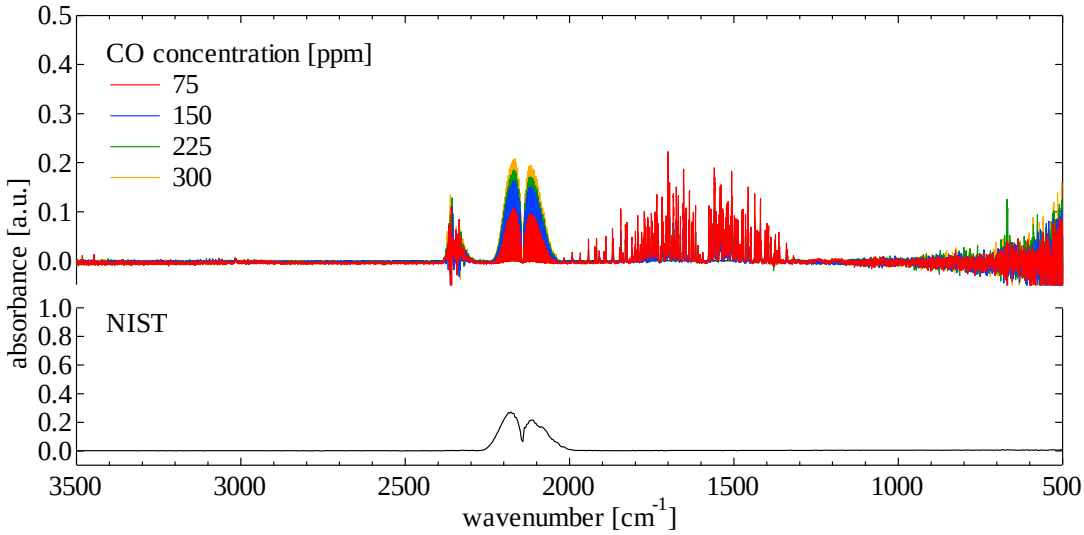


図 5.7　一酸化炭素の吸光度スペクトル

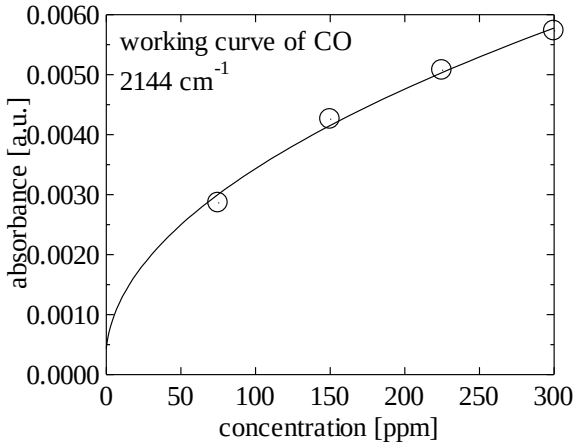


図 5.8　一酸化炭素の検量線

(2)　二酸化硫黄(SO_2 : sulfur dioxide)

図 5.9 の上段は，100，200，300 および 600 ppm の二酸化硫黄を含む窒素ガスを 360 Torr の圧力でガスセルに封入したときの吸光度スペクトルを示す。濃度は，封入した二酸化硫黄の分圧から算出された。また，同図の下段は，NIST[25]に掲載されている二酸化硫黄の吸光度スペクトルを示す。図 5.9 の上段において，表 5.1 に示す二酸化硫黄の赤外活性振動[25]による吸収帯をそれぞれ確認することができる。図 5.10 は，波数 1163.2 cm^{-1} における吸光度から求めた二酸化硫黄の検量線を示す。

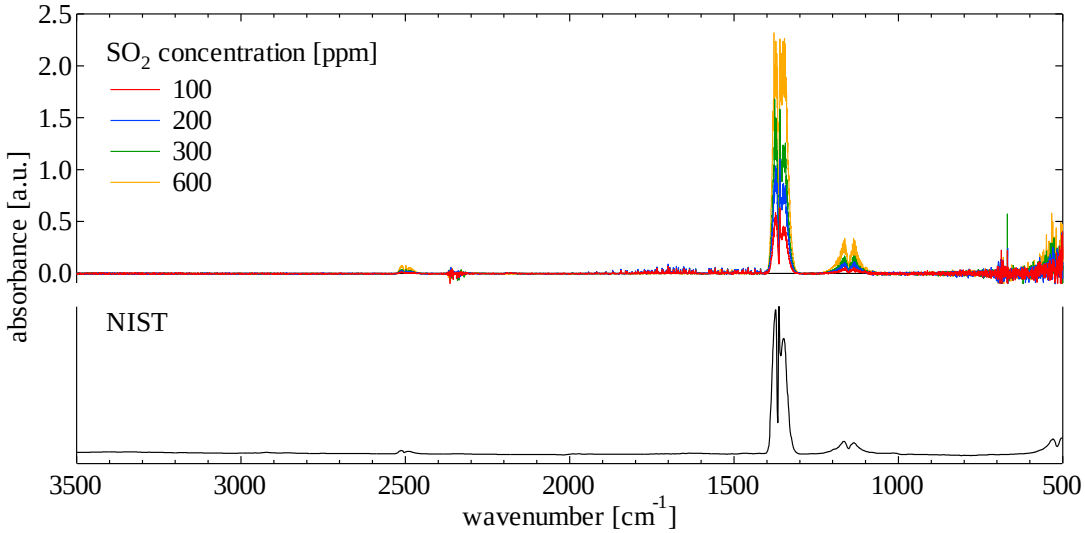


図 5.9　二酸化硫黄の吸光度スペクトル

表 5.1　二酸化硫黄の赤外活性振動[25]

振動モード	波数 (cm^{-1})
Anti str	1362
Sym str	1151
Bend	518

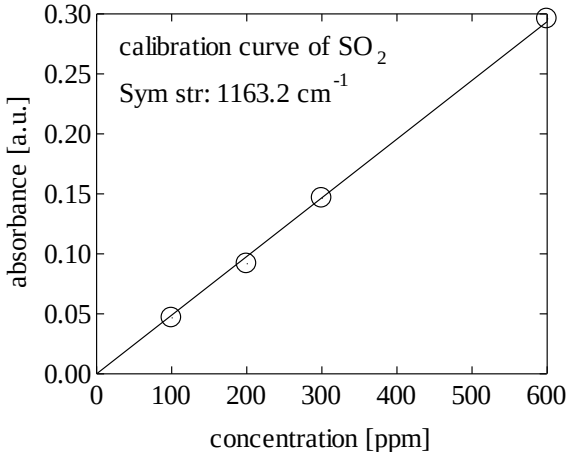


図 5.10　二酸化硫黄の検量線

(3)　ホルムアルデヒド(HCHO : formaldehyde)

図 5.11 の上段は，3.2, 13.2, 26.4 および 35.2 ppm のホルムアルデヒドを含む窒素ガスを 360 Torr の圧力でガスセルに封入したときの吸光度スペクトルを示す。濃度は，ガス検知管によって測定された。また，同図の下段は，NIST[25]に掲載されているホルムアルデヒド，メタノール(CH_3OH)およびメチラール($C_3H_8O_2$)の吸光度スペクトルを示す。図 5.11 の上段において，表 5.2 に示すホルムアルデヒドの赤外活性振動[25]による吸収帯をそれぞれ確認することができる。

本研究で使用したホルムアルデヒド溶液には，安定剤として 7 ~ 8 %のメタノールが混合されているため，図 5.11 の上段においてメタノールによる吸収帯が現れている。また，次のような化学反応によってメチラールが生成されるため，メチラールによる吸収帯も現れている。

$$HCHO + 2CH_3OH \rightarrow C_3H_8O_2 + H_2O$$

本研究では，図 5.11 の上段のスペクトルからメタノールおよびメチラールによる吸収ピークを差し引いた後の吸光度スペクトルから，ホルムアルデヒドの検量線を作成した。図 5.12 は，波数 1745.6 cm^{-1} における吸光度から求めたホルムアルデヒドの検量線を示す。

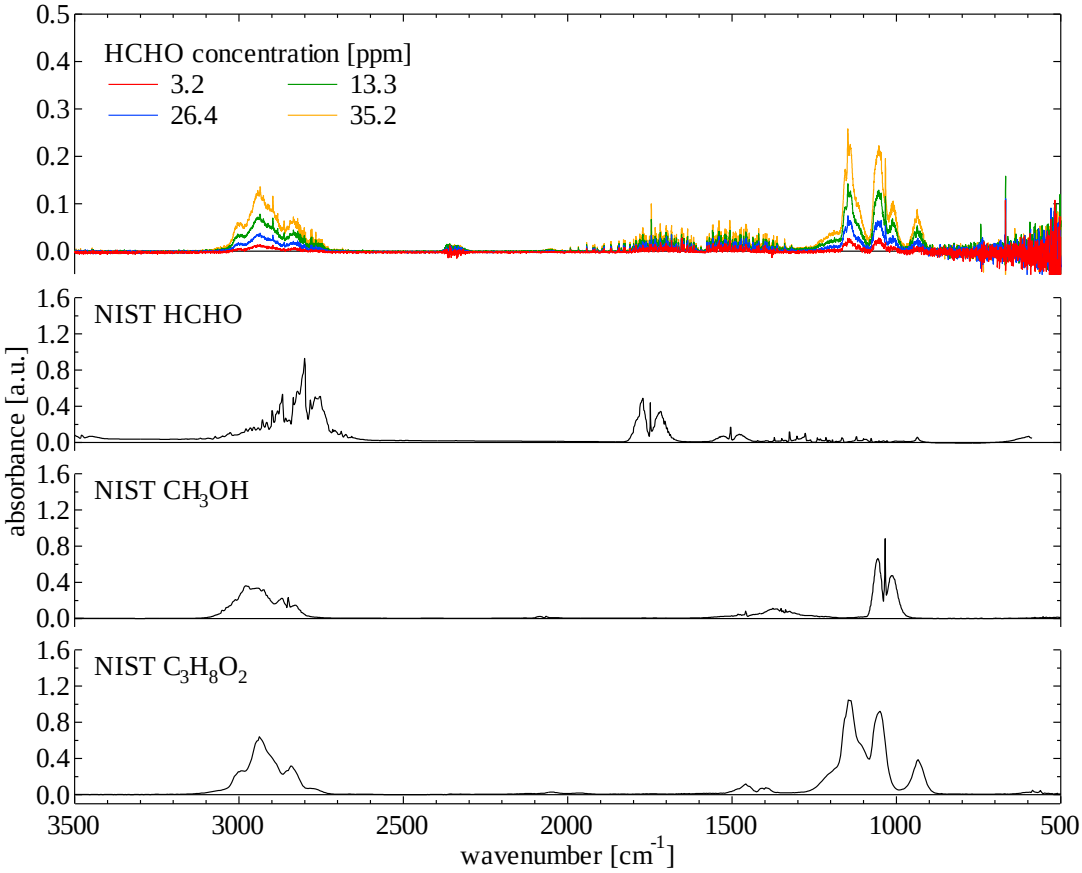


図 5.11　ホルムアルデヒドの吸光度スペクトル

表 5.2　ホルムアルデヒドの赤外活性振動[25]

振動モード	波数 (cm^{-1})
CH_2 s-str	2783
C=O str	1746
CH_2 sics	1500

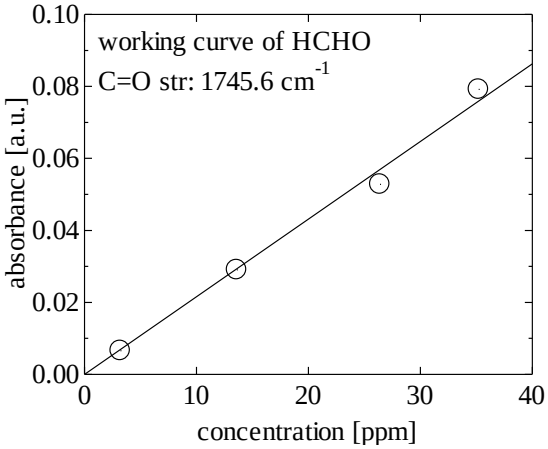


図 5.12　ホルムアルデヒドの検量線

(4)　アセトアルデヒド(CH_3CHO : acetaldehyde)

図 5.13 の上段は, 40, 85, 160 および 230 ppm のアセトアルデヒドを含む窒素ガスを 360 Torr の圧力でガスセルに封入したときの吸光度スペクトルを示す。濃度は，ガス検知管によって測定された。また，同図の下段は，NIST[25]に掲載されているアセトアルデヒドの吸光度スペクトルを示す。図 5.13 の上段において，表 5.3 に示すアセトアルデヒドの赤外活性振動[25]による吸収帯をそれぞれ確認することができる。図 5.14 は，波数 1743.8 cm^{-1} における吸光度から求めたアセトアルデヒドの検量線を示す。

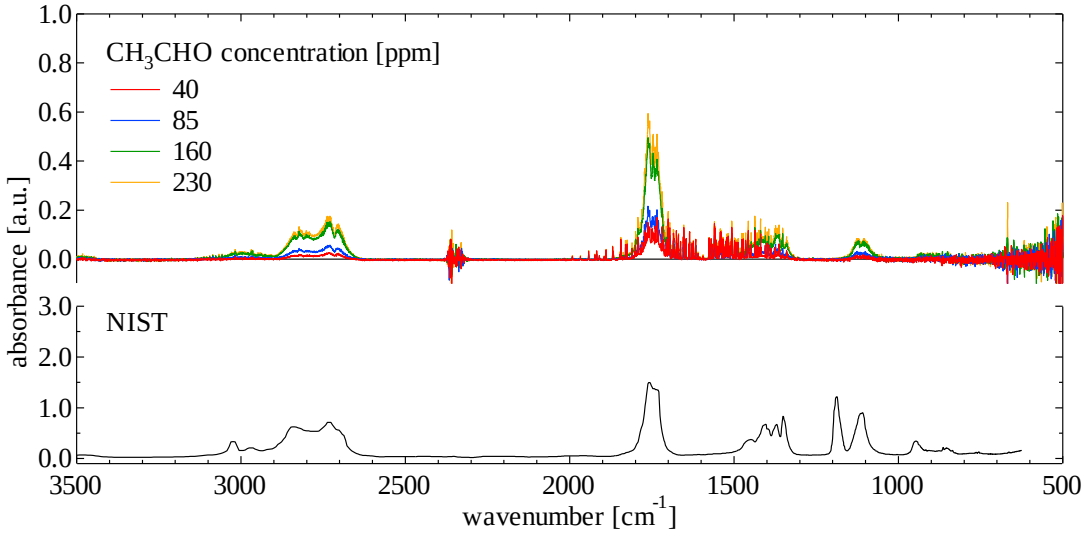


図 5.13　アセトアルデヒドの吸光度スペクトル

表 5.3　アセトアルデヒドの赤外活性振動[25]

振動モード	波数 (cm^{-1})
CH_3 d-str	3005
CH_3 s-str	2917
CH str	2822
CO str	1743
CH_3 d-deform	1441
CH bend	1400
CH_3 s-deform	1352
CC str	1113
CH_3 rock	919

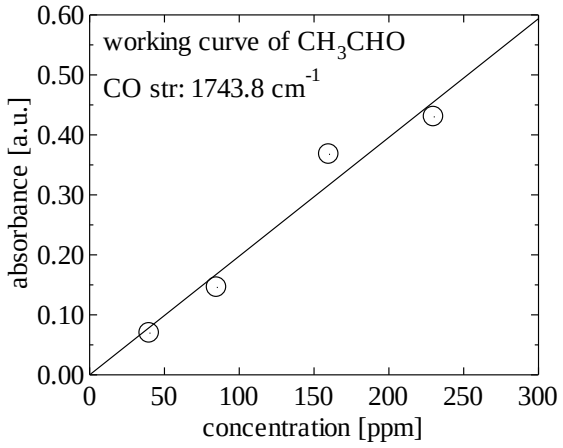


図 5.14　アセトアルデヒドの検量線

(5)　メタノール(CH_3OH : methanol)

図 5.15 の上段は，75，150，225 および 300 ppm のメタノールを含む窒素ガスを 360 Torr の圧力でガスセルに封入したときの吸光度スペクトルを示す。濃度は，封入したメタノールの分圧から算出された。また，同図の下段は，NIST[25]に掲載されているメタノールの吸光度スペクトルを示す。図 5.15 の上段において，表 5.4 に示すメタノールの赤外活性振動[25]による吸収帯をそれぞれ確認することができる。図 5.15 は，波数 1033.2 cm^{-1} における吸光度から求

めたメタノールの検量線を示す。

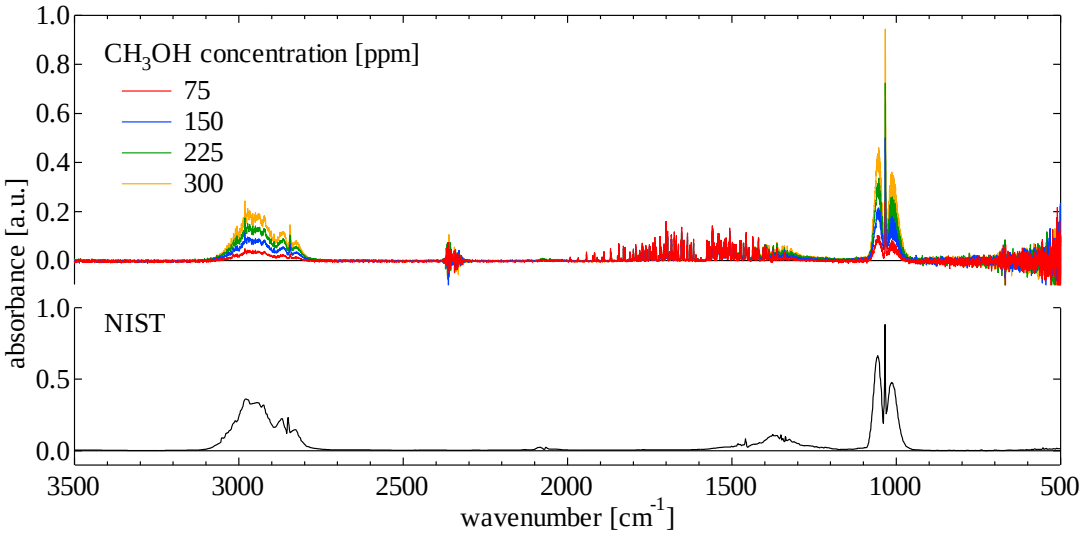


図 5.15　メタノールの吸光度スペクトル

表 5.4　メタノールの赤外活性振動[25]

振動モード	波数 (cm^{-1})
CH_3 d-str	3000
CH_3 s-str	2844
CH_3 d-deform	1477
CH_3 s-deform	1455
OH bend	1345
CH_3 rock	1060
CO str	1033

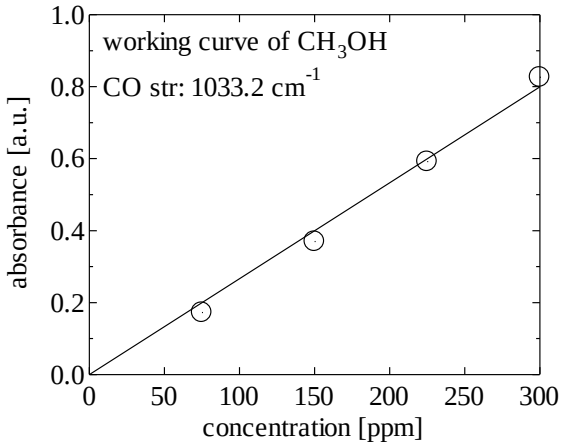


図 5.16　メタノールの検量線

(6)　エタノール(C_2H_5OH : ethanol)

図 5.17 の上段は，75，150，225 および 300 ppm のメタノールを含む窒素ガスを 360 Torr の圧力でガスセルに封入したときの吸光度スペクトルを示す。濃度は，封入したエタノールの分圧から算出された。また，同図の下段は，NIST[25]に掲載されているエタノールの吸光度スペクトルを示す。図 5.18 は，波数 1066.2 cm^{-1} における吸光度から求めたエタノールの検量線を示す。なお，エタノールの検量線は，吸光度と濃度の関係に直線性が得られなかったため，測定点を通る近似曲線を求め，それを検量線として使用した。

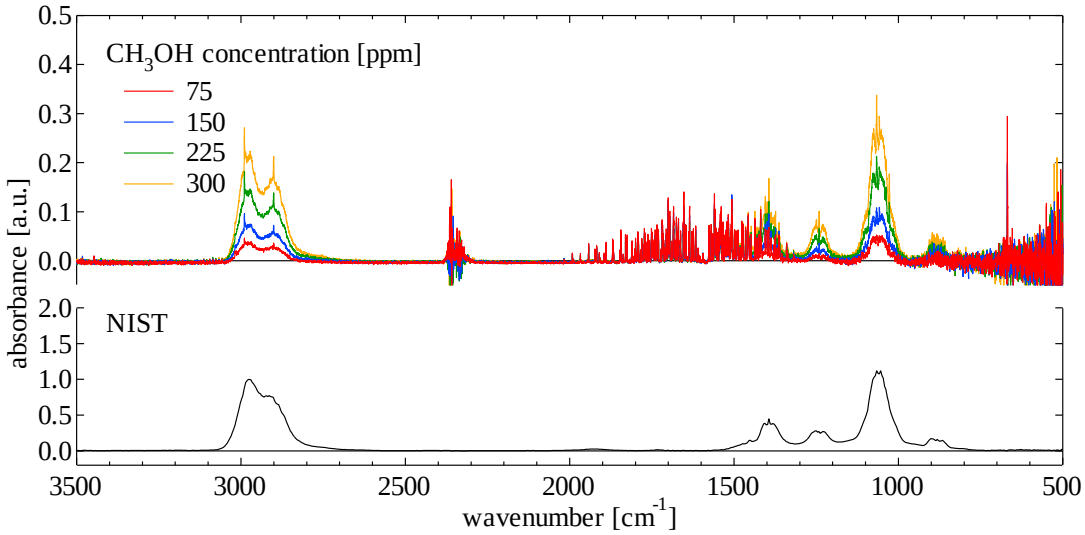


図 5.17　エタノールの吸光度スペクトル

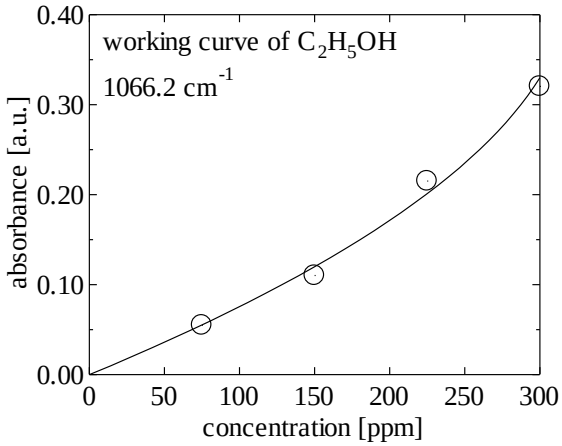


図 5.18　エタノールの検量線

(7)　アセトン($(CH_3)_2CO$: acetone)

図 5.18 の上段は，87，200 および 300 ppm のアセトンを含む窒素ガスを 360 Torr の圧力でガスセルに封入したときの吸光度スペクトルを示す。濃度は，封入したアセトンの分圧から算出された。また，同図の下段は，NIST[25]に掲載されているアセトンの吸光度スペクトルを示す。図 5.19 の上段において，表 5.5 に示すアセトンの赤外活性振動[25]による吸収帯をそれぞれ確認することができる。図 5.20 は，波数 1740 cm^{-1} における吸光度から求めたアセトンの検量線を示す。なお，アセトンの検量線は，吸光度と濃度の関係に直線性が得られなかったため，測定点を通る近似曲線を求め，それを検量線として使用した。

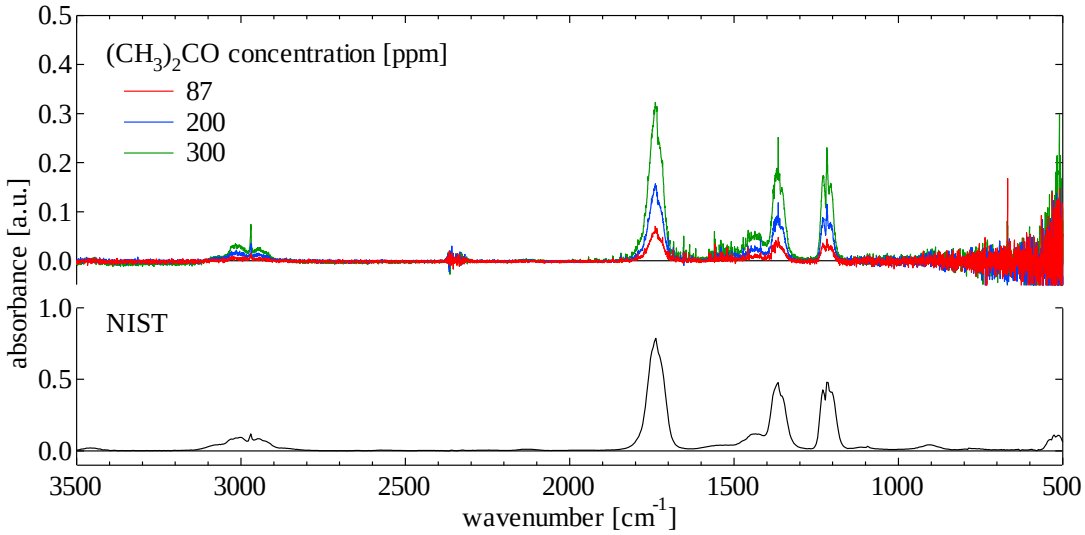


図 5.19　アセトンの吸光度スペクトル

表 5.5　アセトンの赤外活性振動[25]

振動モード	波数 (cm^{-1})
CH_3 d-str	3019
CH_3 s-str	2937
CO str	1731
CH_3 d-deform	1435
CH_3 s-deform	1364
CC str	1215
CH_3 rock	1066

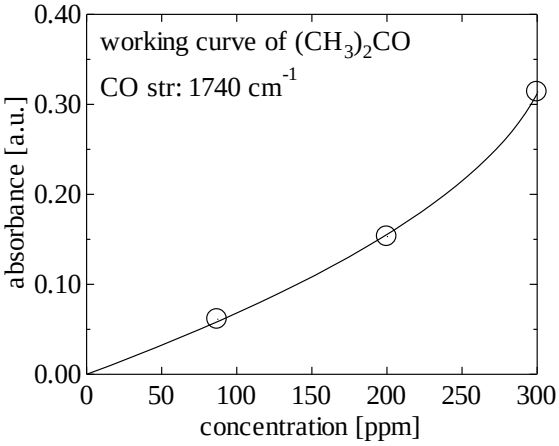


図 5.20　アセトンの検量線

5.2　ガスクロマトグラフィー

クロマトグラフィー[26]は，二相間における物質の分配あるいは一つの相から界面への吸着性の差を利用して混合物を分離する方法であり，吸着材や担体に保持された液体などの固定相と試料物質を運ぶ移動相から構成され，移動相に気体を用いるガスクロマトグラフィーと液体を用いる液体クロマトグラフィーに大別される。

5.2.1　ガスクロマトグラフィーの原理

ガスクロマトグラフィー[27]では，移動相に窒素やヘリウムなどの不活性ガス（キャリアガス）が用いられる。キャリアガスは，試料をカラムに運び，固定相との間で吸着分配平衡を行い，検出器へ移送する役目を担う。カラムには，不揮発性の液体が保持された不活性な担体や活性炭，シリカゲルなどの吸着力を持つ固体が充填された充填カラムあるいは内壁に液体または薄膜が塗布されたキャピラリーカラムが用いられる。

図 5.21 は，キャリアガス分子および試料ガス分子がキャピラリーカラム中を移動し，分離される様子を示す。試料ガスを導入した直後は図 5.21(a)に示すように，キャリアガス分子および試料ガス分子は混在した状態となっており，それぞれのガス分子はカラム中を移動していく中で，図 5.21(b)に示すようにカラム内壁の固定相と衝突する。このとき，試料ガス分子 1 と固定相の親和力が低く，試料ガス分子 2 と固定相の親和力が高い場合では，キャリアガスおよび試料ガス分子 1 は固定相に吸着されず，すぐに移動相に戻ることになる。しかし，試料ガス分子 2 は固定相に吸着され，後から流れてくるキャリアガス分子などが衝突することによって移動相に戻ることになる。このように固定相との親和力の大小によって，図 5.21(c)

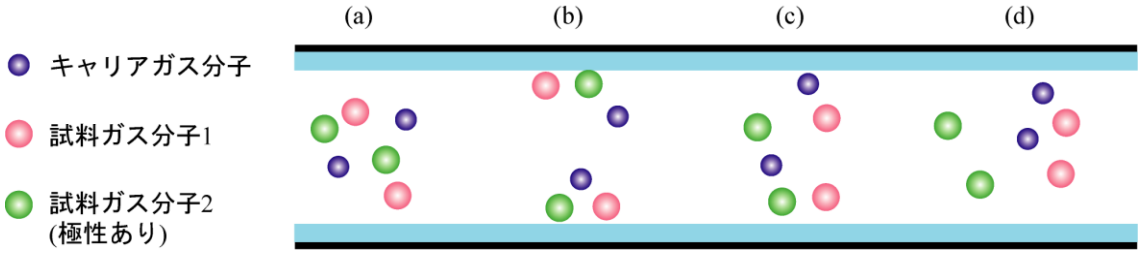


図 5.21　カラム内での試料ガスの分離

に示すように, 試料ガス分子 2 は試料ガス分子 1 よりも遅れてカラム中を流れることになり，これがカラム中で何度も起こることで図 5.21(d)に示すように試料ガスは各成分に分離される。

検出器には，熱伝導度型検出器，水素炎イオン化検出器などがあり，本研究では，ほぼ全ての化合物に対して応答する熱伝導度型検出器を用いた。図 5.22 は，熱伝導度型検出器の構造[27]を示す。熱伝導度型検出器には，一定電流を流したフィラメントを内部に組み込んだセルが 2 つあり，それぞれカラムから溶出したガスおよび純粋なキャリアガスが通過する。フィラメントの温度は，電流による発熱とキャリアガスによる冷却が平衡し，一定に保たれているが，キャリアガスに試料成分が加わることで熱伝導度が変化するため，フィラメントの温度が変化し，電気抵抗値が変化する。この抵抗値の変化は，ホイートストンブリッジ回路を用いて非平衡電圧として検出される。このため，熱伝導度型検出器は，キャリアガスと熱伝導度の異なるすべての試料に対して検出感度を有する。

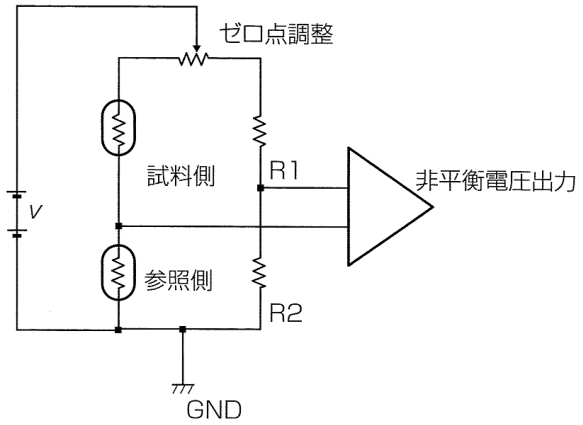


図 5.22　熱伝導度型検出器の構造[27]

5.2.2　定量分析

所定の濃度となるように測定対象物質および窒素あるいはヘリウムガスをチェンバー内に封入し，800 Torr の圧力とする。チェンバー内から差圧によってサンプリングバッグに流入させたガスをマイクロシリンジにより採取し，クロマトグラムを測定する。測定したクロマトグラムのピークの面積値を求め，濃度に対してプロットし，検量線を作成する。

(1) 硫化水素(H_2S : hydrogen sulfide)

図 5.23 は，1000 ppm の硫化水素を含むヘリウムガスのクロマトグラムを示す。濃度は，封入した硫化水素の分圧から算出された。図 5.23 において，保持時間 4.17 min に硫化水素のピークを確認することができる。図 5.24 は，硫化水素の検量線を示す。

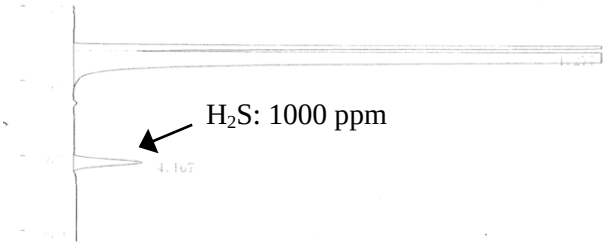


図 5.23　硫化水素のクロマトグラム

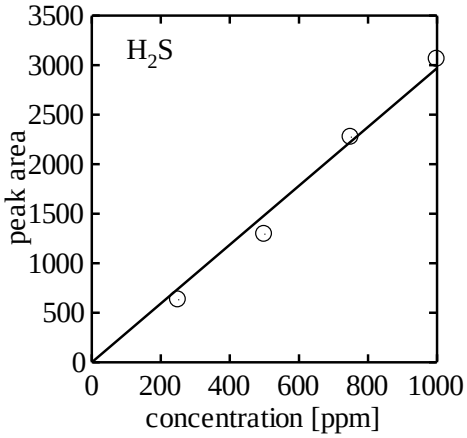


図 5.24　硫化水素の検量線

(2) 水素(H_2 : hydrogen sulfide)

図 5.25 は，10 %の水素を含む窒素ガスのクロマトグラムを示す。濃度は，封入した水素の分圧から算出された。図 5.25 において，保持時間 2.11 min に水素のピークを確認することができる。図 5.26 は，水素の検量線を示す。

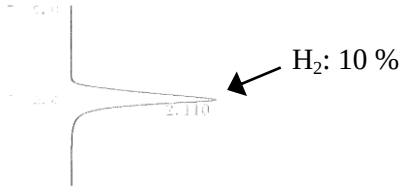


図 5.25　水素のクロマトグラム

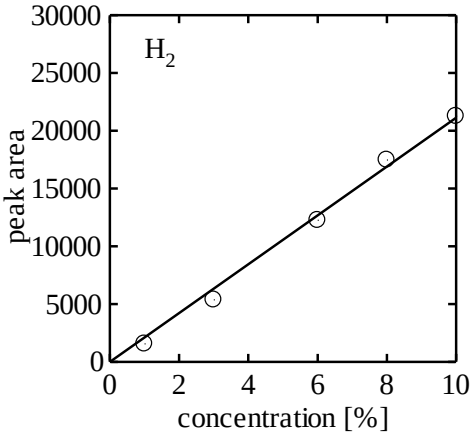


図 5.26　水素の検量線

(3) メタンおよび二酸化炭素(CH_4 : methane, CO_2 : carbon dioxide)

図 5.27 は, 15 %のメタンおよび 10 %の二酸化炭素を含む窒素ガスのクロマトグラムを示す。濃度は，封入したメタンおよび二酸化炭素の分圧から算出された。図 5.27 において，保持時間 2.25 min および 4.3 min にそれぞれメタンおよび二酸化炭素のピークを確認することができる。図 5.28 および図 5.29 は，それぞれメタンおよび二酸化炭素の検量線を示す。

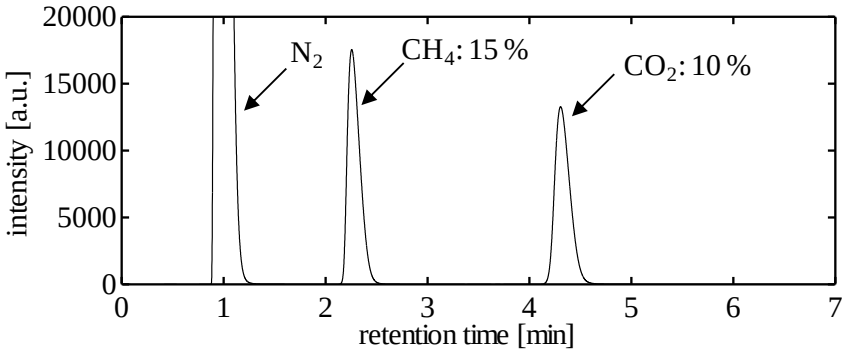


図 5.27　メタンおよび二酸化炭素のクロマトグラム

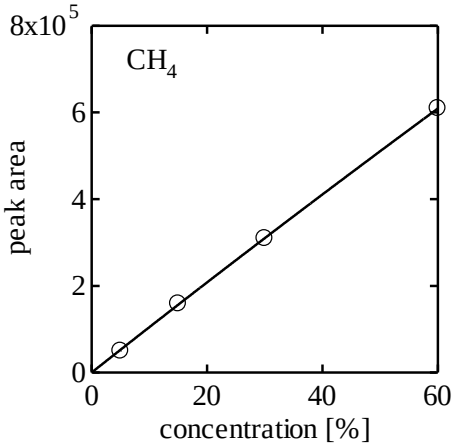


図 5.28　メタンの検量線

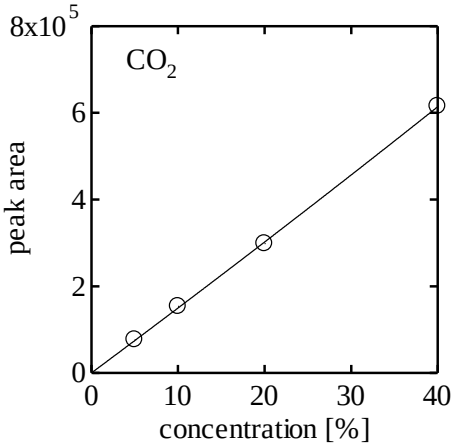


図 5.29　二酸化炭素の検量線

(4) アセチレンおよびエチレン(C_2H_2 : acetylene, C_2H_4 : ethylene)

図 5.30 は，0.4 %のアセチレンおよびエチレンを含む窒素ガスのクロマトグラムを示す。濃度は，封入したアセチレンおよびエチレンの分圧から算出された。図 5.30 において，保持時間 7.06 min および 8.05 min にそれぞれアセチレンおよびエチレンのピークを確認することができる。図 5.31 および図 5.32 は，それぞれアセチレンおよびエチレンの検量線を示す。

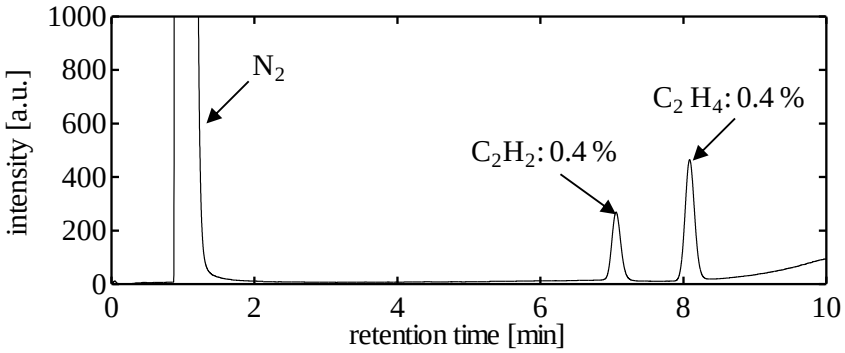


図 5.30　アセチレンおよびエチレンのクロマトグラム

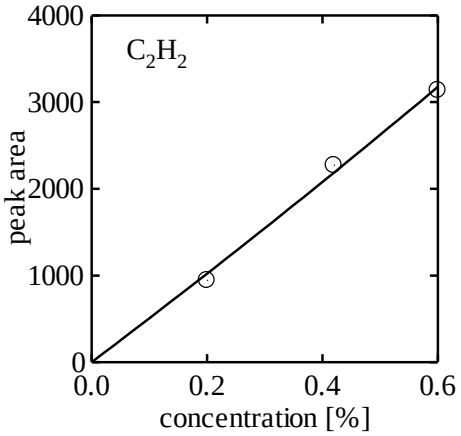


図 5.31　アセチレンの検量線

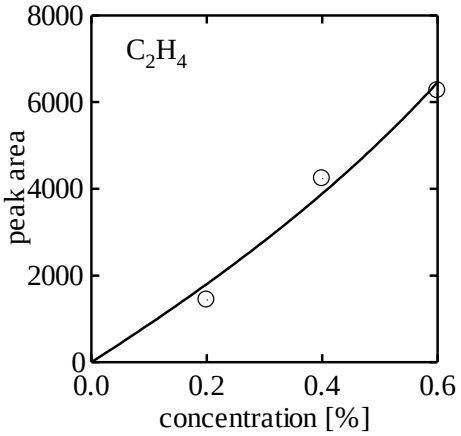


図 5.32　エチレンの検量線

(5) エタンおよびプロパン(C_2H_6 : ethane, C_3H_8 :propane)

図 5.33 は, 2.0 %のエタンおよび 0.6 %のプロパンを含む窒素ガスのクロマトグラムを示す。濃度は，封入したエタンおよびプロパンの分圧から算出された。図 5.33 において，保持時間 8.95 min および 16.5 min にそれぞれエタンおよびプロパンのピークを確認することができる。図 5.34 および図 5.35 は，それぞれエタンおよびプロパンの検量線を示す。

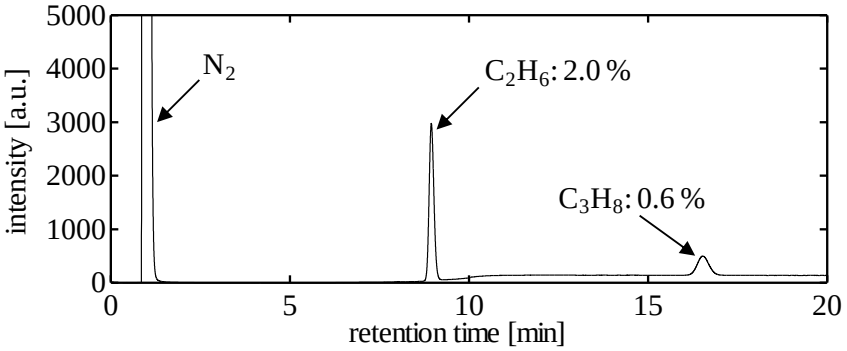


図 5.33　エタンおよびプロパンのクロマトグラム

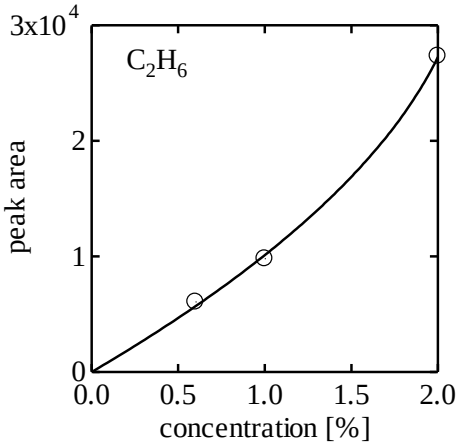


図 5.34　エタンの検量線

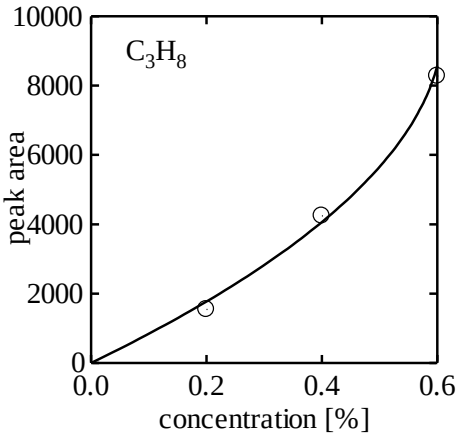


図 5.35　プロパンの検量線

5.3　ガスクロマトグラフィー質量分析

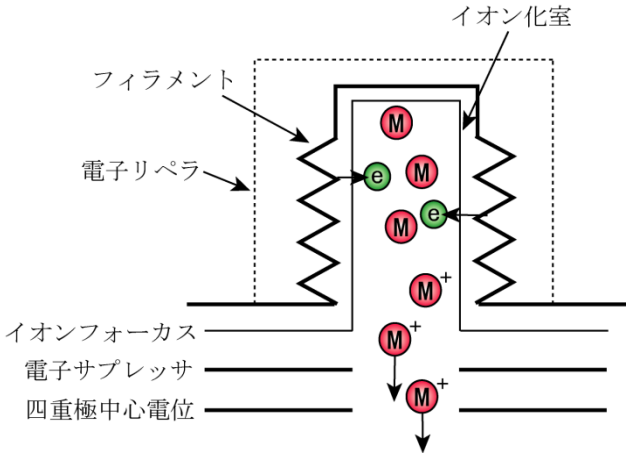
ガスクロマトグラフィー質量分析は，前述したガスクロマトグラフィーの溶出成分の検出方法に単一成分の同定に最も優れる質量分析法を組み合わせた分析方法である[28][29]。質量分析法[30][31]とは，気体分子あるいは原子をイオン化させ，生成したイオンを電磁気力によって質量電荷比(m/z)ごとに分離し，各 m/z におけるイオン電流値を測定することにより得られる質量スペクトルから成分の同定を行う方法である。質量分析計は，試料の原子や分子をイオン化するイオン化部，イオンを質量電荷比毎に分離する質量分離部，および分離したイオンを検出する検出器から構成される。イオン化および質量分離の方法には様々な種類があり，本研究では，それぞれ電子イオン化(EI: Electron Ionization)法および四重極型質量分析計(QMS: Quadrupole Mass Spectrometer)を用いた。図 5.36 は，質量分析装置の構成を示す。

(a) イオン化部

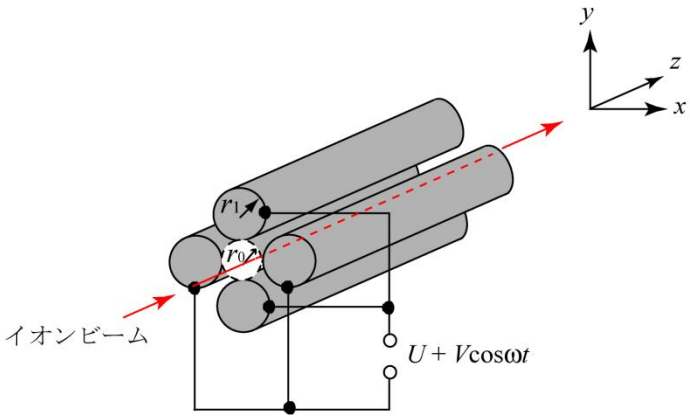
イオン化部では，図 5.36(a)に示すようにフィラメントに電流を流したときに放出される熱電子が電界によって加速され，イオン化室内のガス分子と電離衝突することにより，それをイオン化させる。生成された正イオンは，フォーカス電圧により方向付けられ質量分離部へ向かう。

(b) 質量分離部

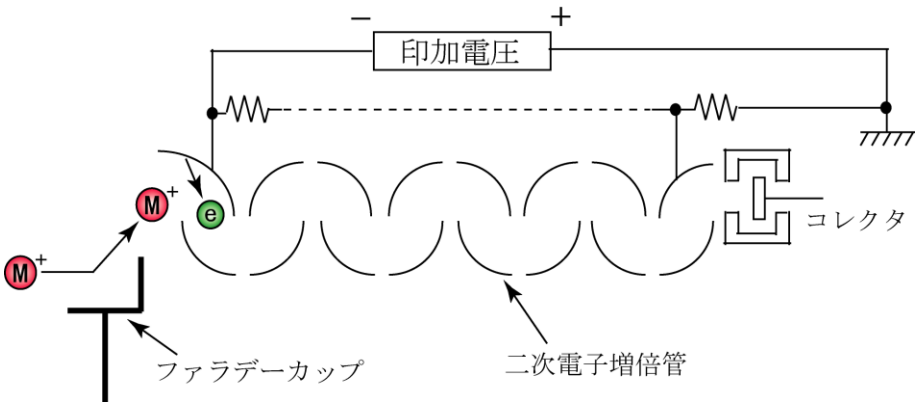
QMS の質量分離部は，図 5.36(b)に示すような高い平行度を有する四重極ロッドで構成され，これらのロッドに直流と高周波交流を重ね合わせた電圧$\pm(U + V\cos\omega t)$が印加される。この際，対向するロッドには同極性の電圧を，隣り合うロッドには正負逆の電圧が印加される。ここに，イオン化部で生成された正イオンを入射すると，高周波電場の影響を受け，振動しながら検出部へと向かい，特定の質量電荷比をもつイオンだけが振幅が大きくならずに安定してロッド間を通り抜けることできる。その他のイオンは，振幅が大きくなりロッドに衝突し，検出部へ入ることができないため，質量電荷比によるイオンの選別が行われる。



(a) イオン化部



(b) 質量分離部



(c) 検出器

図 5.36 質量分析計の構成

(c) 検出部

検出部にはファラデーカップが用いられており，質量分離されたイオンの微小電流を直接測定することができる。さらに，高感度測定ができるように，二次電子増倍管(SEM: Secondary Electron Multiplier)が用いられている。これは，図 5.36(c)に示すように複数の電極を対向させながら並べ，加速されたイオンを電極の金属面に衝突させることで二次電子を放出させ，この二次電子を加速して次段の電極に当て，さらに多くの電子を放出させる，という過程を繰り返すことで電流を増幅し，高感度測定を可能としている。

5.4 *V-Q* リサージュ法

誘電体バリア放電の放電電力の算出には，*V-Q* リサージュ法[18]が広く用いられている。この方法では，リアクタと直列に測定用のコンデンサを挿入して，放電による移動電荷量を測定し，これとリアクタにかかる電圧により描かれる *V-Q* リサージュ図より，1 周期当たりに放電に注入されたエネルギーを求め，これと電圧の周波数の積から放電電力が算出される。

図 5.37 は測定用コンデンサが接続された誘電体バリア放電リアクタの等価回路を示す。誘電体バリア放電リアクタは，誘電体の静電容量 C_d およびガス空間の静電容量 C_g の直列接続とみなすことができ，リアクタ全体の静電容量 C_r は，(5.2)式より求められる。

$$C_\mathrm{r} = \frac{C_\mathrm{d} C_\mathrm{g}}{C_\mathrm{d} + C_\mathrm{g}} \quad \cdots\cdots (5.2)$$

1 周期当たりに放電に注入されるエネルギー e は，(5.3)式で表される。

$$e = \int_0^T v_\mathrm{g}(t) i(t) dt \quad \cdots\cdots (5.3)$$

ここで，$i(t)$は回路に流れる電流，$v_\mathrm{g}(t)$は放電電圧，T は電圧の周期である。電流 $i(t)$は，コンデンサに蓄積される電荷 $q(t)$を用い，(5.4)式のように表すことができる。

$$i(t) = \frac{dq(t)}{dt}$$

$$\therefore i(t)dt = dq(t) \quad \cdots\cdots (5.4)$$

また，電荷量保存則より，

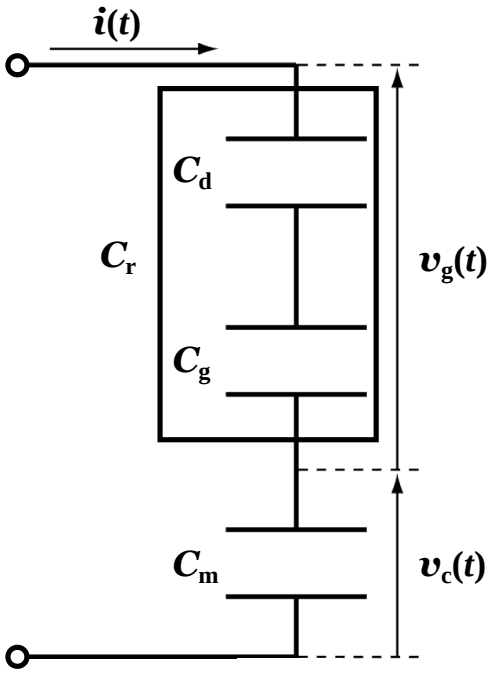


図 5.37　等価回路

$$q(t) = C_{\mathrm{r}} v_{\mathrm{g}}(t) = C_{\mathrm{m}} v_{\mathrm{c}}(t) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5.5)$$

であることから，

$$v_{\mathrm{g}}(t) = \frac{1}{C_{\mathrm{r}}} q(t) = v_{\mathrm{g}}\{q(t)\} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5.6)$$

と表すことができる。したがって，(5.4)式および(5.6)式より，エネルギーe は，

$$e = \int_0^T v_{\mathrm{g}}(t) i(t) dt = \int_0^T v_{\mathrm{g}}\{q(t)\} dq(t) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5.7)$$

となる。また，放電電力 p は，(5.8)式より求められる。

$$P = fe = \frac{1}{T} e \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5.8)$$

ここで，f は電圧の周波数である。

以上のことから，誘電体バリア放電の放電電力は，リアクタにかかる電圧と測定用コンデンサにかかる電圧をそれぞれ測定することで求められる。

第 6 章　実験結果および考察

本章では，誘電体バリア放電およびパックトベッド放電を用いて模擬バイオガスをワンパス処理したときの生成物を赤外吸収分光分析およびガスクロマトグラフ質量分析により詳細に調査した結果について述べるとともに，それぞれの放電を用いたときの模擬バイオガスの分解効率および水素生成効率を算出し，それらを先行研究と比較した結果について述べる。また，パックトベッド放電を用いて模擬バイオガスを循環処理したときの脱硫特性についても述べる。

6.1　誘電体バリア放電を用いたバイオガス処理

6.1.1　実験条件

表 6.1 は実験条件を示す。電極構成は，線対円筒電極であり，線電極から内管内壁までの距離は 2.7 mm である。CH_4 : CO_2 = 60 : 40 %とした模擬バイオガスを 0.1 L/min の流量でリアクタ内にフローさせた。この状態で，図 6.1 に示す交流高電圧を両電極に印加し，誘電体バリア放電を発生させた。また，図 6.2 は放電の様子を示す。

表 6.1　実験条件

電極構成	線対円筒電極
印加電圧	8 $kV_{p\text{-}p}$, 17 kHz
放電電力	75 W
ガス組成	CH_4 : CO_2 = 60 : 40 %
ガス流量	0.1 L/min

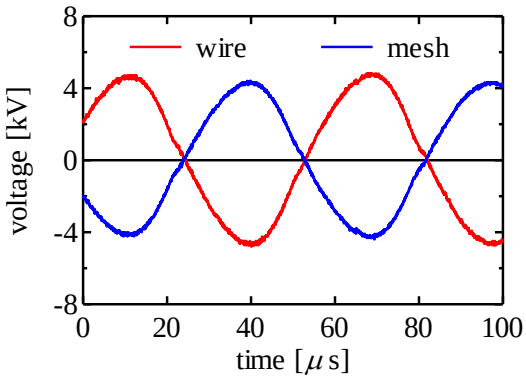


図 6.1 電圧波形

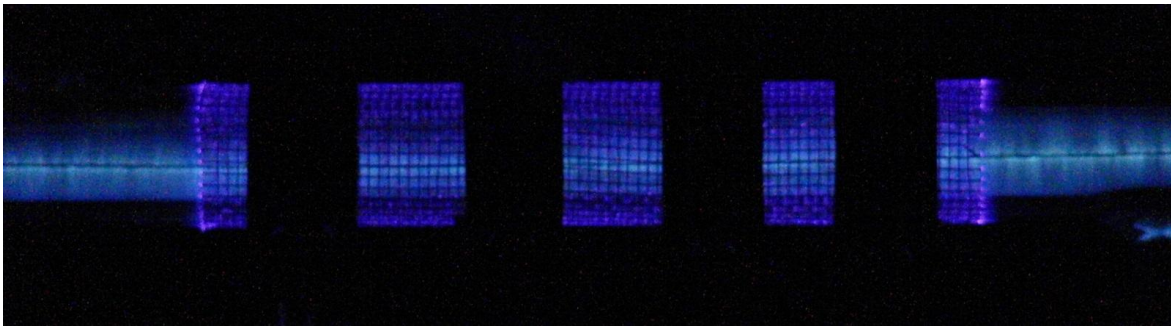
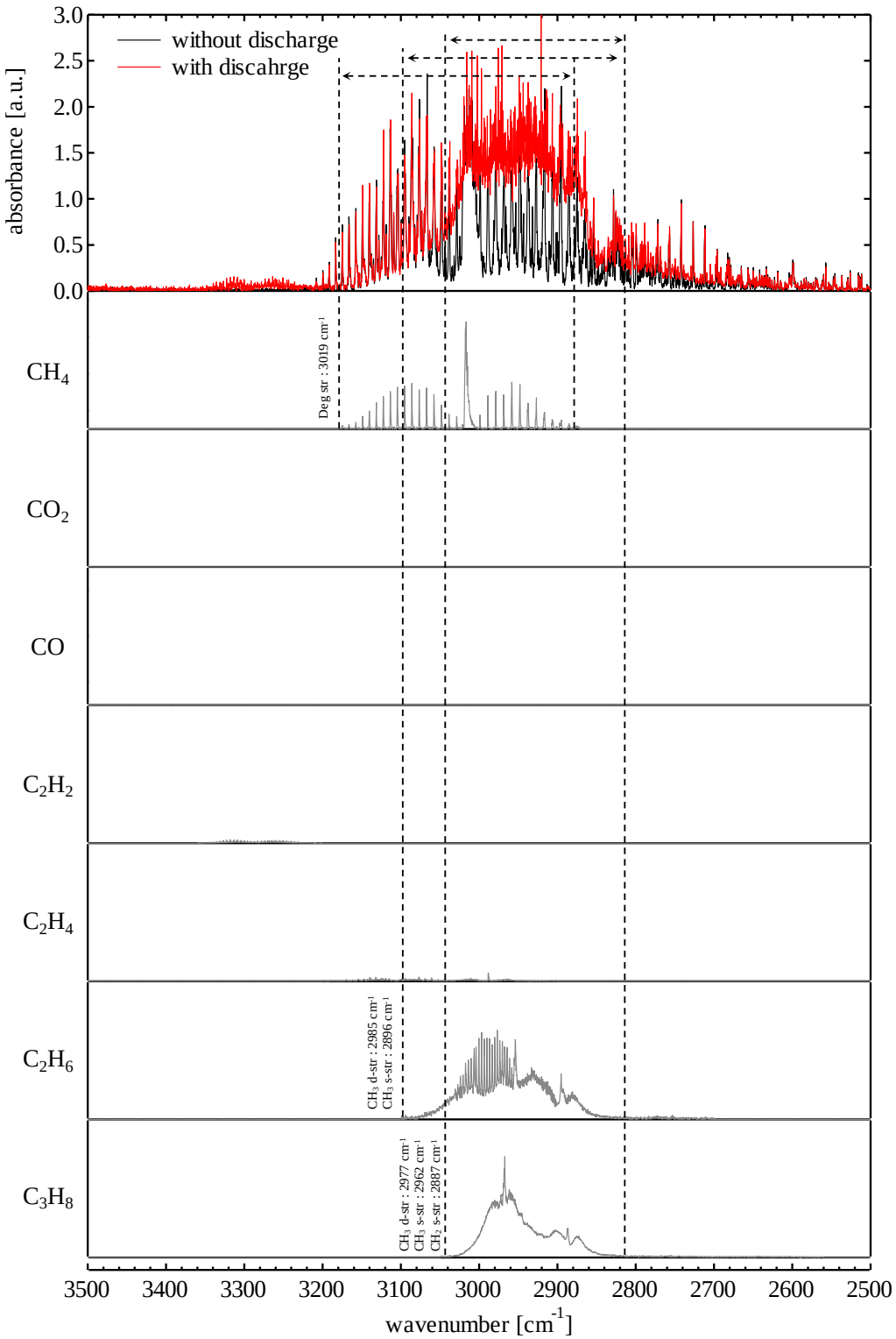


図 6.2 放電の様子（露光時間 0.1 ms）

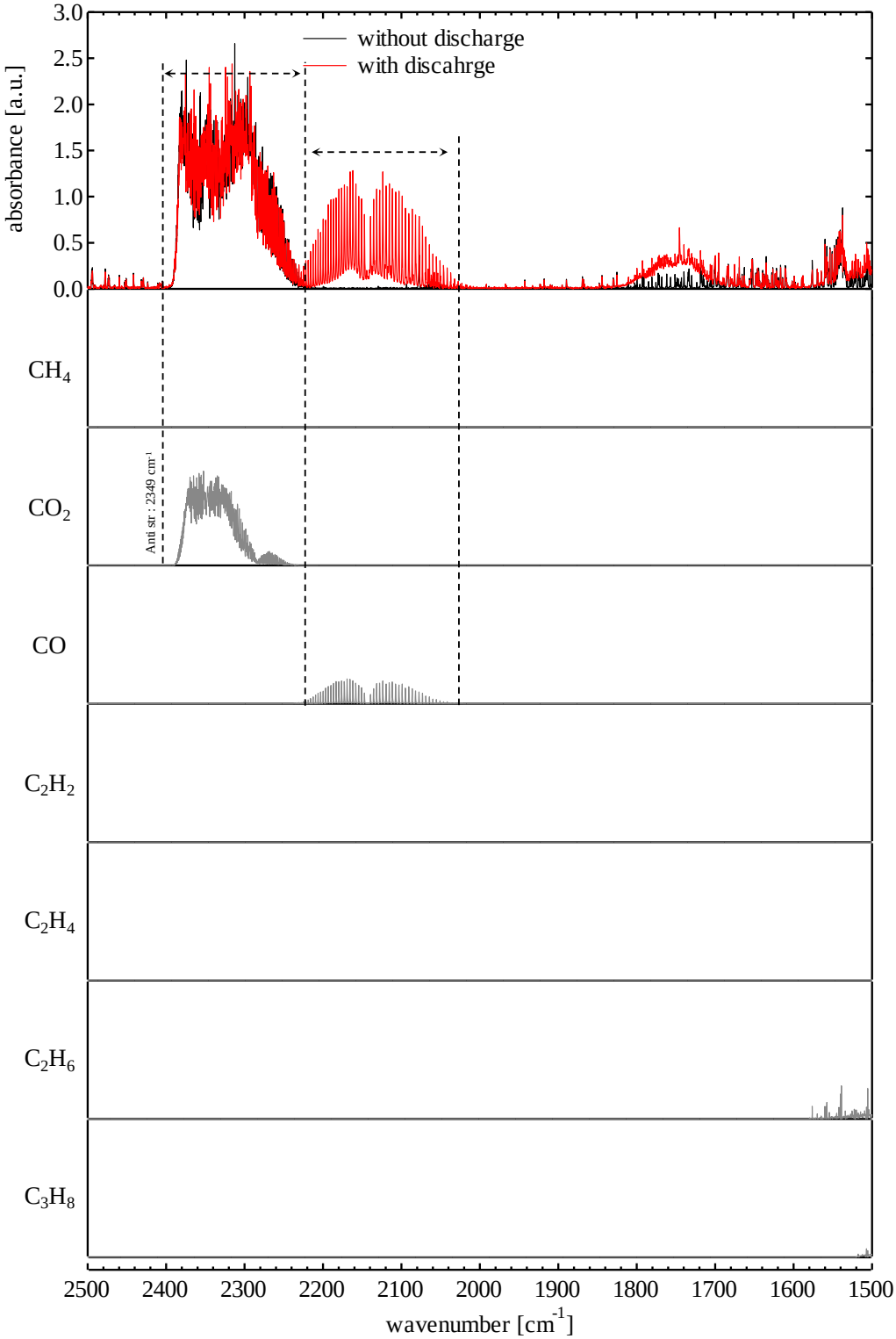
6.1.2 赤外吸収分光分析による生成物の特定

図 6.3 は，放電前および放電中に採取したオフガスの吸光度スペクトルを示す。また，各図には，放電後のガスに存在する物質を特定するためにリファレンスとして用いたメタン(CH_4)，二酸化炭素(CO_2)，一酸化炭素(CO)，アセチレン(C_2H_2)，エチレン(C_2H_4)，エタン(C_2H_6)およびプロパン(C_3H_8)の標準スペクトルも併せて示す。



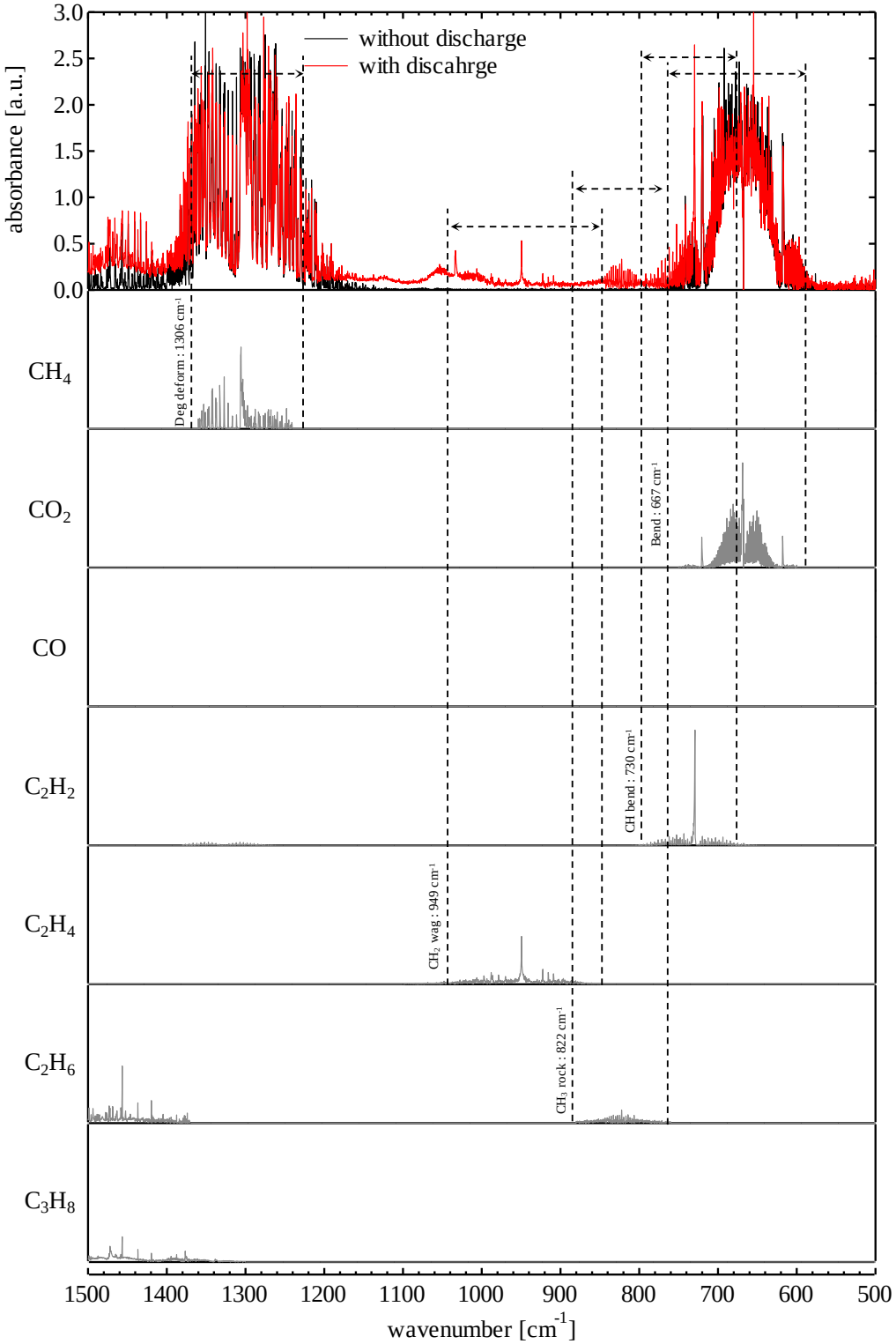
(a) 3500 ~ 2500 cm^{-1}

図 6.3　DBD を用いた模擬バイオガスのワンパス処理における放電前および放電中に採取したオフガスの吸光度スペクトルおよび各物質の標準スペクトル



(b) 2500 ~ 1500 cm^{-1}

図 6.3　DBD を用いた模擬バイオガスのワンパス処理における放電前および放電中に採取したオフガスの吸光度スペクトルおよび各物質の標準スペクトル

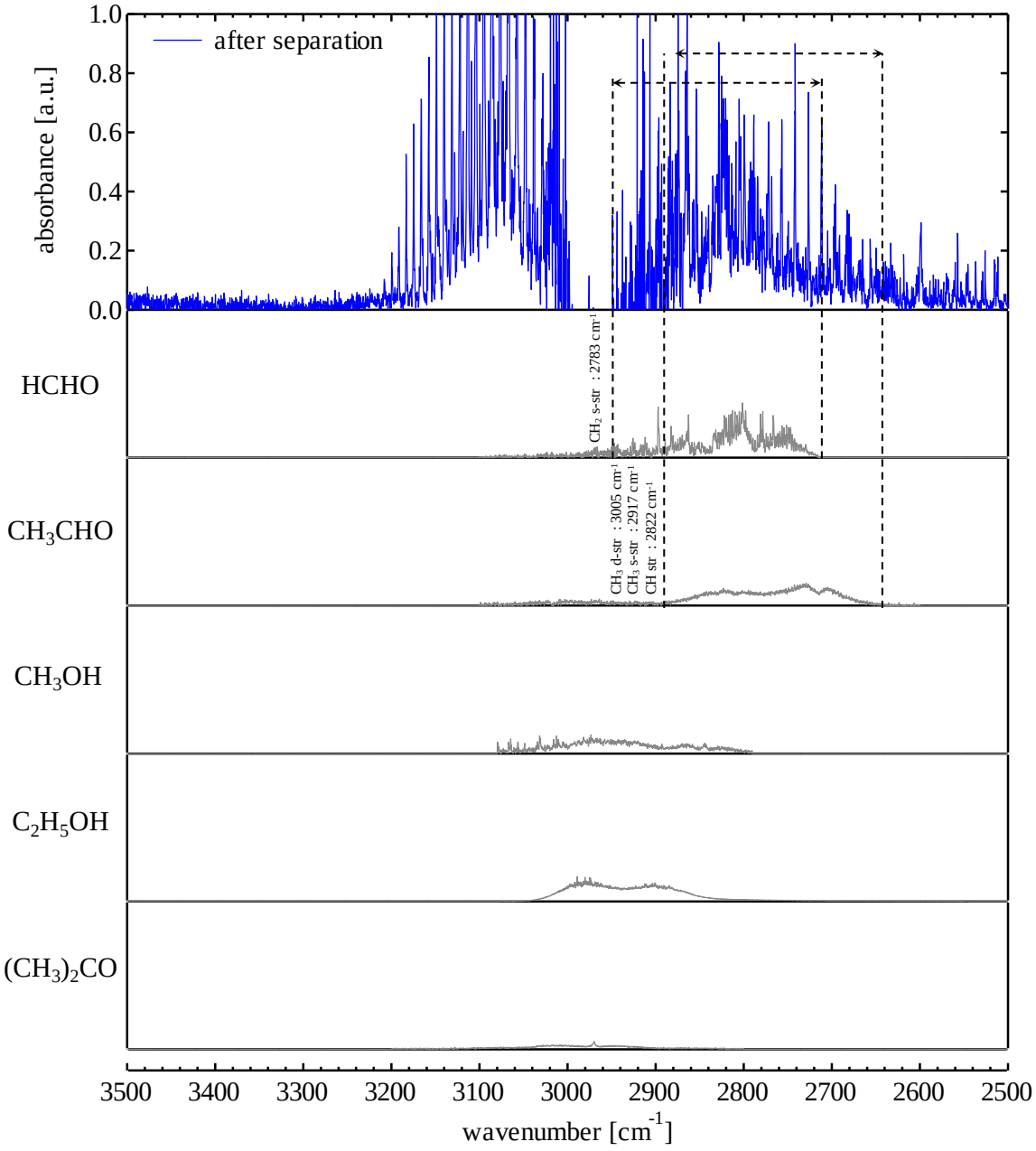


(c) 1500 ~ 500 cm^{-1}

図 6.3　DBD を用いた模擬バイオガスのワンパス処理における放電前および放電中に採取したオフガスの吸光度スペクトルおよび各物質の標準スペクトル

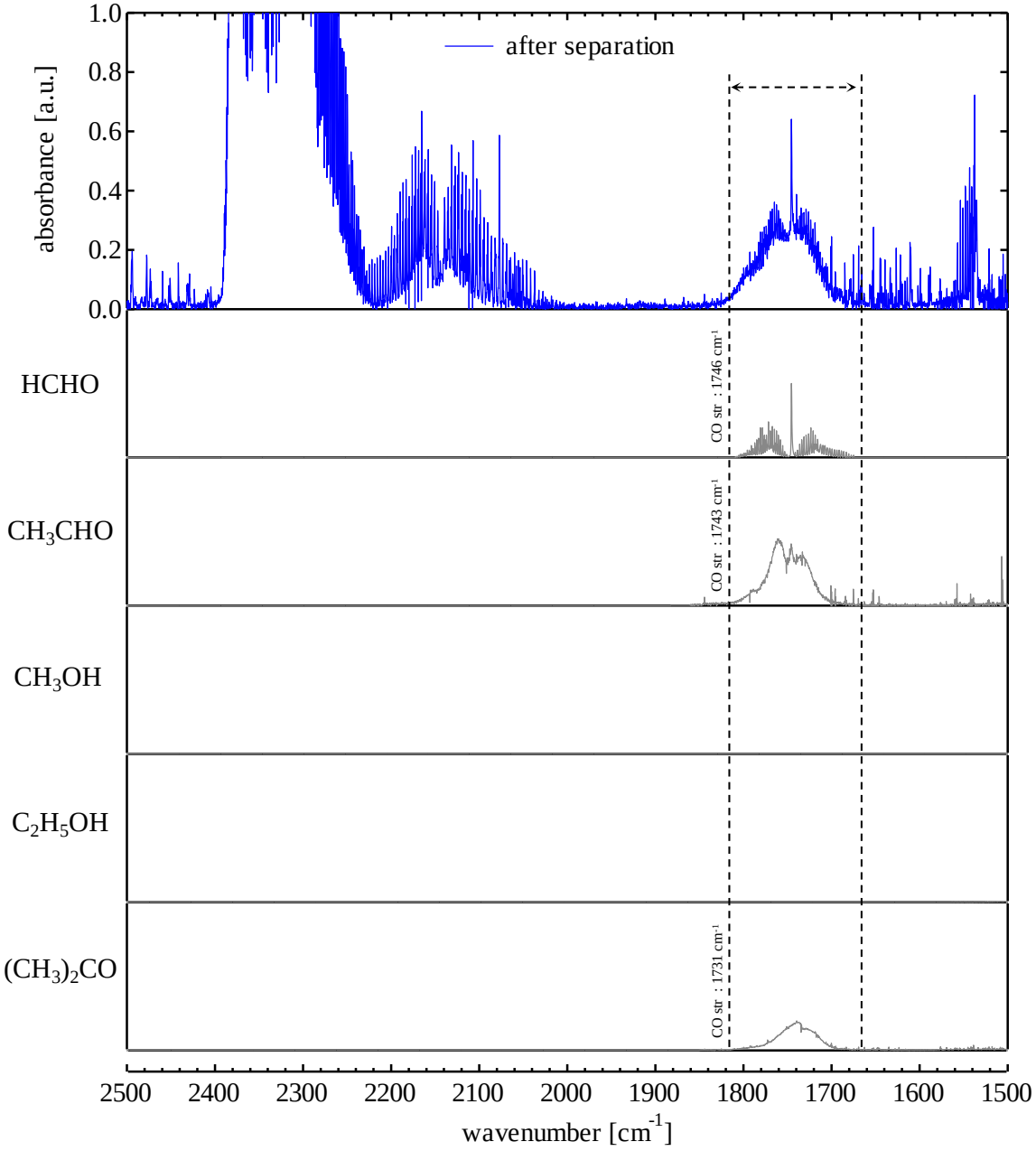
図 6.3 における放電前のガスの吸光度スペクトル(黒色)には，CH_4 (Deg str: 3019 cm^{-1}, Deg deform: 1306 cm^{-1})および CO_2 (Anti str: 2349 cm^{-1}, Bend: 667 cm^{-1})の吸収ピークが確認できる。また，放電中のオフガスの吸光度スペクトル(赤色)において，CO (2050 ~ 2220 cm^{-1}), C_2H_2 (CH str: 3289 cm^{-1}, CH bend: 730 cm^{-1}), C_2H_4 (CH_2 s-str: 2989 cm^{-1}, CH_2 wag: 949 cm^{-1}), C_2H_6 (CH_3 d-str: 2985 cm^{-1}, CH_3 s-str: 2896 cm^{-1}, CH_3 d-deform: 1469 cm^{-1}, CH_3 s-deform: 1379 cm^{-1}, CH_3 rock: 822 cm^{-1})および C_3H_8 (CH_3 d-str: 2977 cm^{-1}, CH_3 s-str: 2962 cm^{-1}, CH_2 s-str: 2887 cm^{-1}, CH_3 d-deform: 1476 cm^{-1}, CH_2 scis: 1462 cm^{-1}, CH_3 s-deform: 1392 cm^{-1})の吸収ピークが現れており，これらの物質が模擬バイオガス分解時の生成物であることがわかる。

図 6.4 は，放電中のオフガスの吸光度スペクトルから CH_4, CO_2, CO, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 および C_3H_8 の吸収ピークを減算したものを示す。また，各図には，生成物の特定するためにリファレンスとして用いたホルムアルデヒド(HCHO)，アセトアルデヒド(CH_3CHO)，メタノール(CH_3OH)，エタノール(C_2H_5OH)およびアセトン($(CH_3)_2CO$)の標準スペクトルを併せて示す。



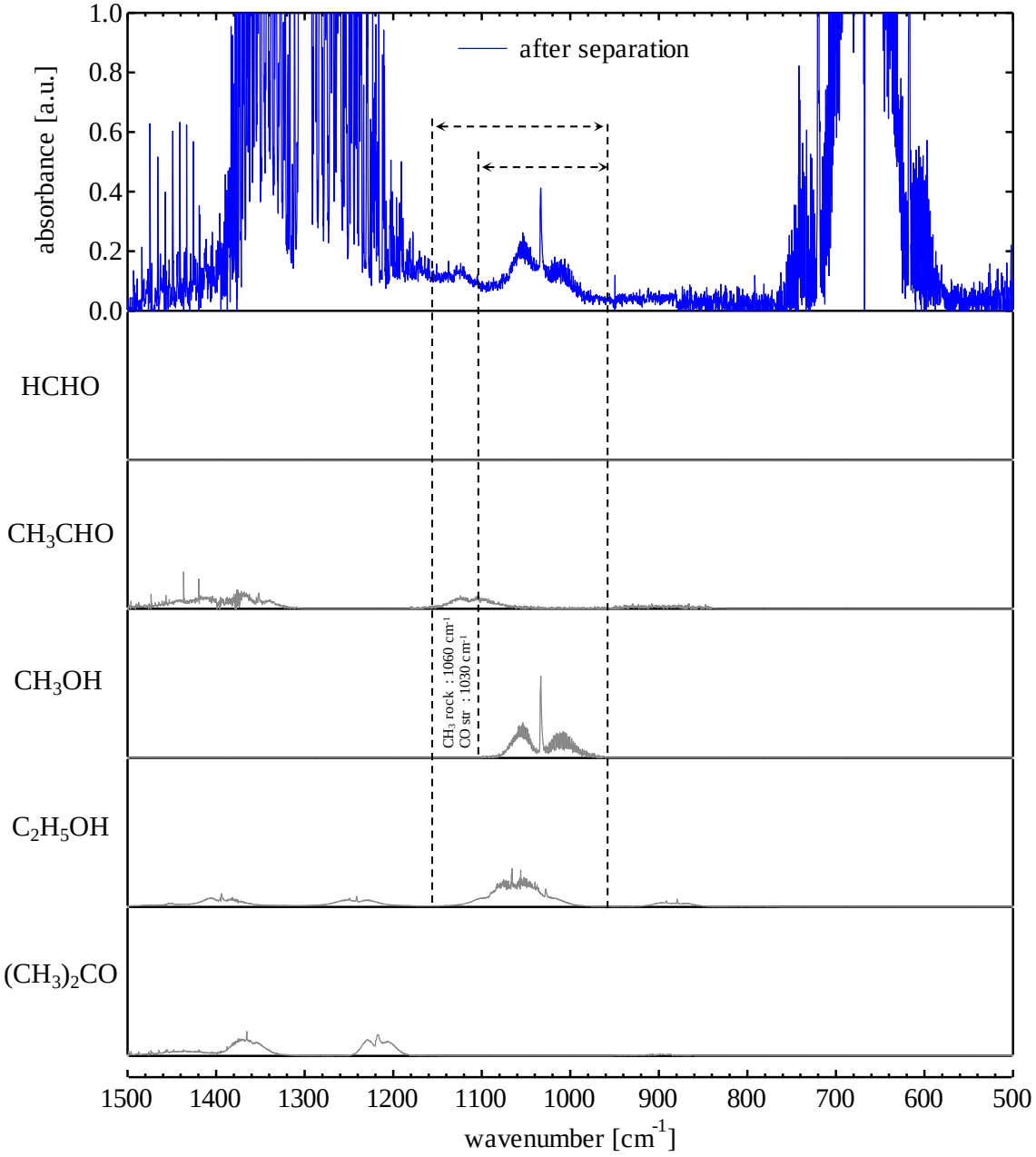
(a) 3500 ~ 2500 cm^{-1}

図 6.4　波形分離後の吸光度スペクトルおよび各物質の標準スペクトル



(b) 2500 ~ 1500 cm^{-1}

図 6.4　波形分離後の吸光度スペクトルおよび各物質の標準スペクトル



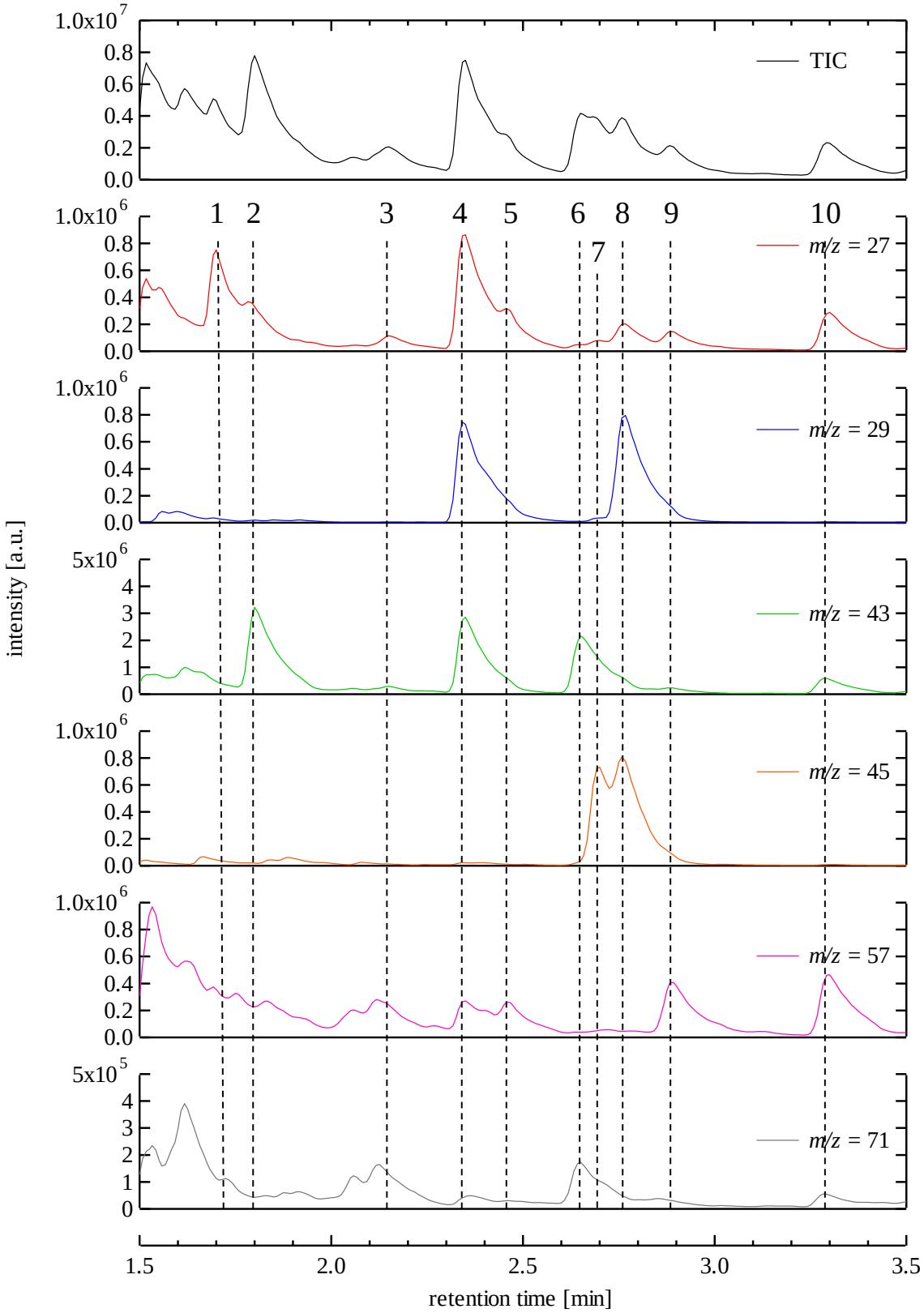
(c) 1500 ~ 500 cm^{-1}

図 6.4　波形分離後の吸光度スペクトルおよび各物質の標準スペクトル

図 6.4 において，HCHO (CH_3 s-str: 2783cm^{-1}, CO str: 1746 cm^{-1}), CH_3CHO (CH_3 d-str: 3005 cm^{-1}, CH_3 s-str: 2917 cm^{-1}, CH str: 2822 cm^{-1}, CO str: 1743 cm^{-1}, CH_3 d-deform: 1441 cm^{-1}, CH bend: 1400 cm^{-1}, CH_3 s-deform: 1352 cm^{-1}, CC str: 1113 cm^{-1}, CH_3 rock: 919 cm^{-1}), CH_3OH (CH_3 d-str: 3000 cm^{-1}, CH_3 s-str: 2844 cm^{-1}, CH_3 d-deform: 1477 cm^{-1}, CH_3 s-deform: 1455 cm^{-1}, CH_3 rock: 1060 cm^{-1}, C-O str: 1030 cm^{-1}), C_2H_5OH および$(CH_3)_2CO$(CH_3 d-str: 3019 cm^{-1}, CH_3 s-str: 2937 cm^{-1}, CO str：1731 cm^{-1}, CH_3 d-deform: 1435 cm^{-1}, CH_3 s-deform: 1364 cm^{-1}, CC str: 1215 cm^{-1}, CH_3 rock: 1066 cm^{-1})の吸収ピークが現れており，これらの物質もまた模擬バイオガス分解時の生成物であることがわかる。

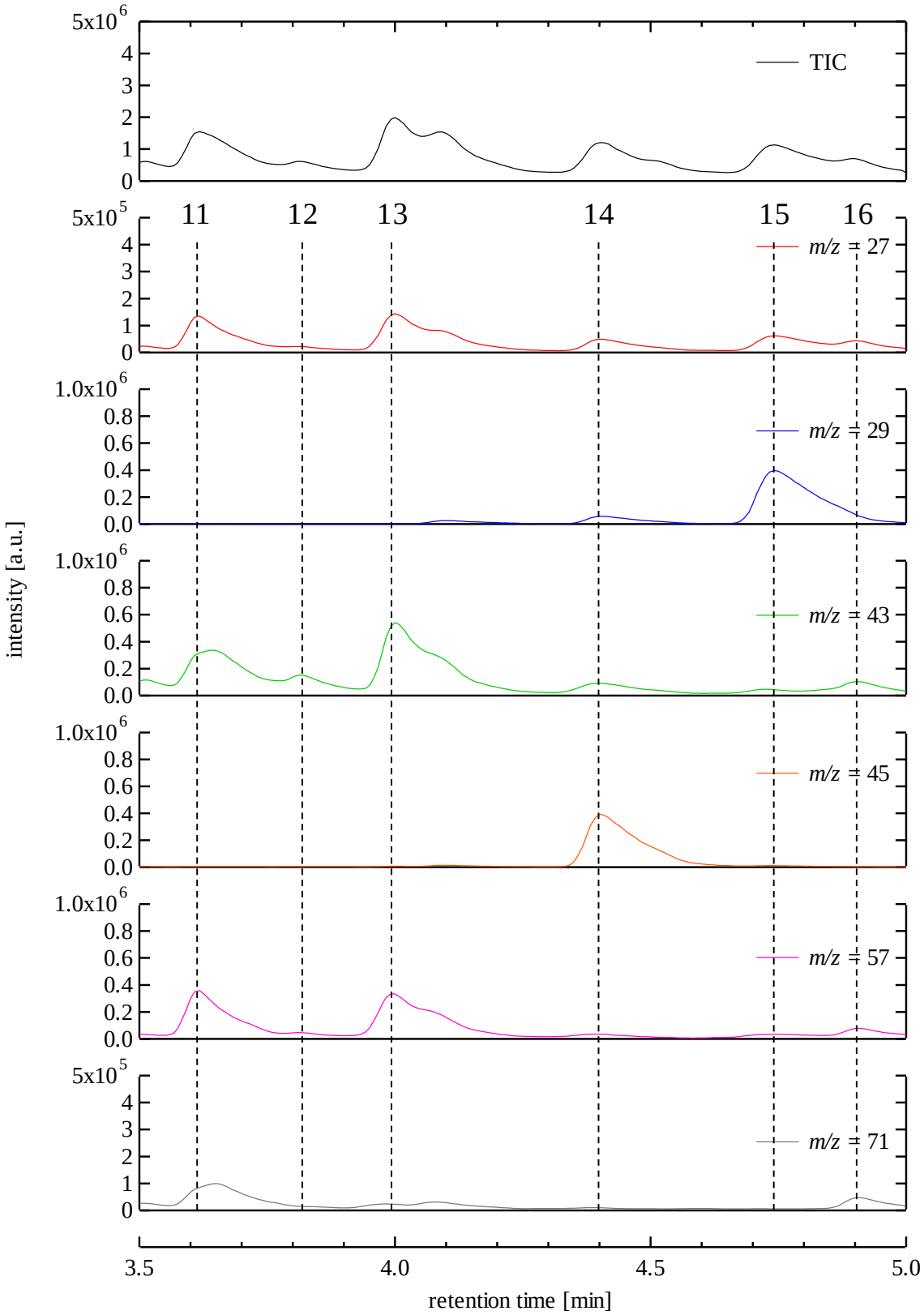
6.1.3　ガスクロマトグラフィー質量分析による生成物の特定

図 6.5 は，放電中に採取したオフガスの全イオンクロマトグラム(TIC：Total Ion Chromatogram)および各質量電荷比(m/z = 27, 29, 43, 45, 57, 71)のマスクロマトグラム(MC：Mass Chromatogram)を示す。また，図 6.6 は，図 6.5 に示す各ピークのマススペクトルをそれぞれのリファレンススペクトル[25]と併せて示す。



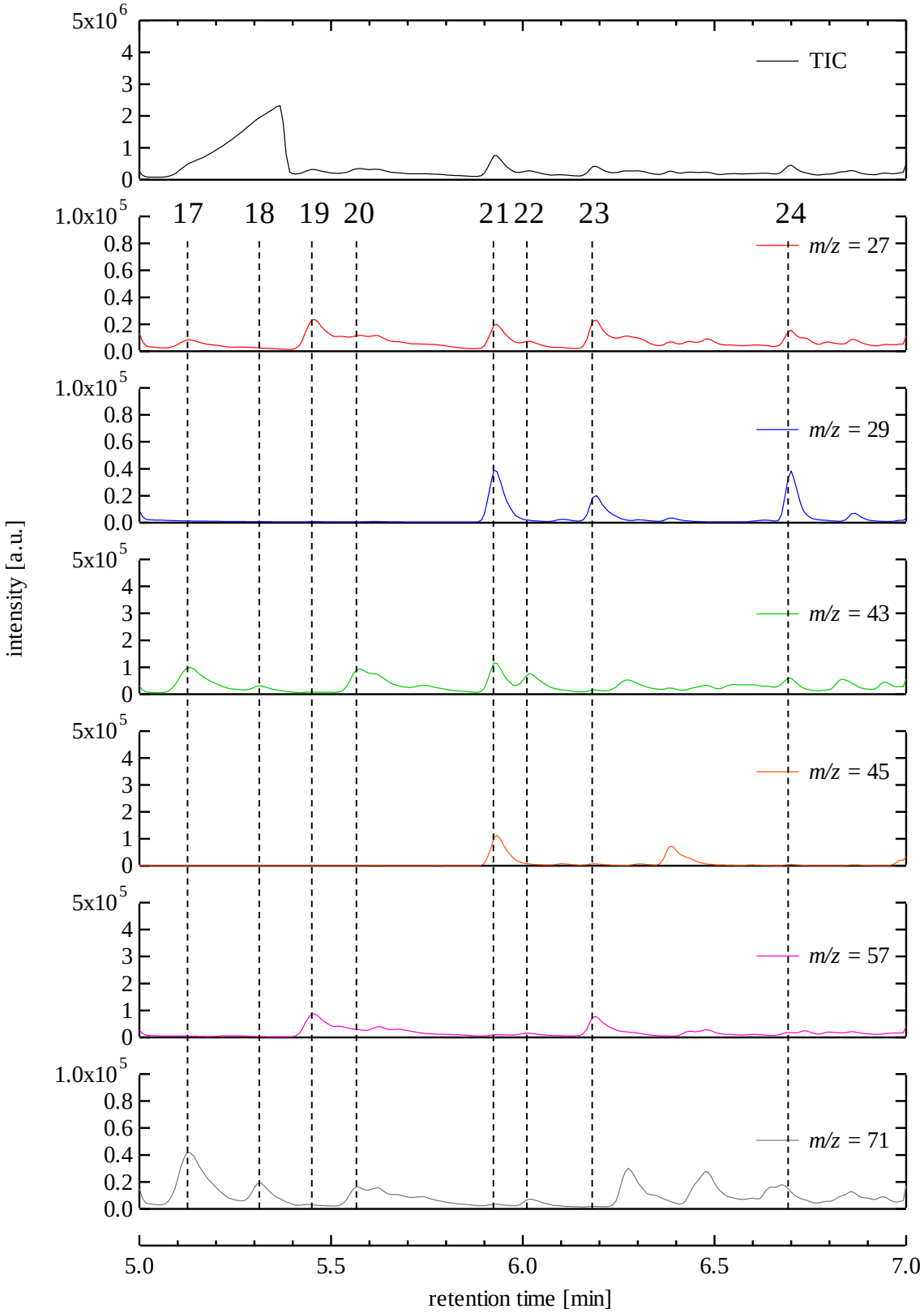
(a) 保持時間 1.5 ~ 3.5 min

図 6.5　放電中に採取したオフガスの TIC および各 *m/z* の MC



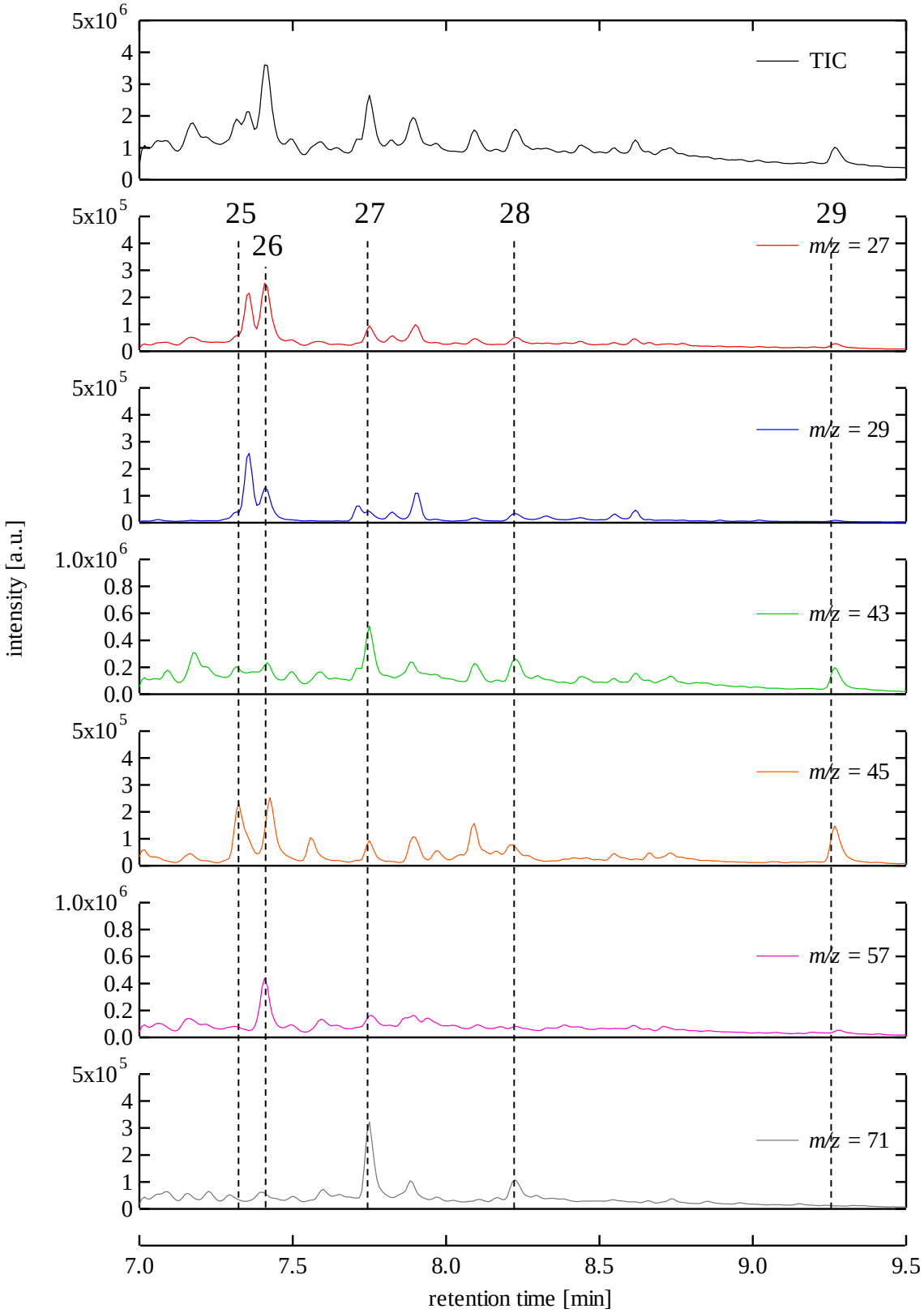
(b) 保持時間 3.5 ~ 5.0 min

図 6.5　放電中に採取したオフガスの TIC および各 *m/z* の MC



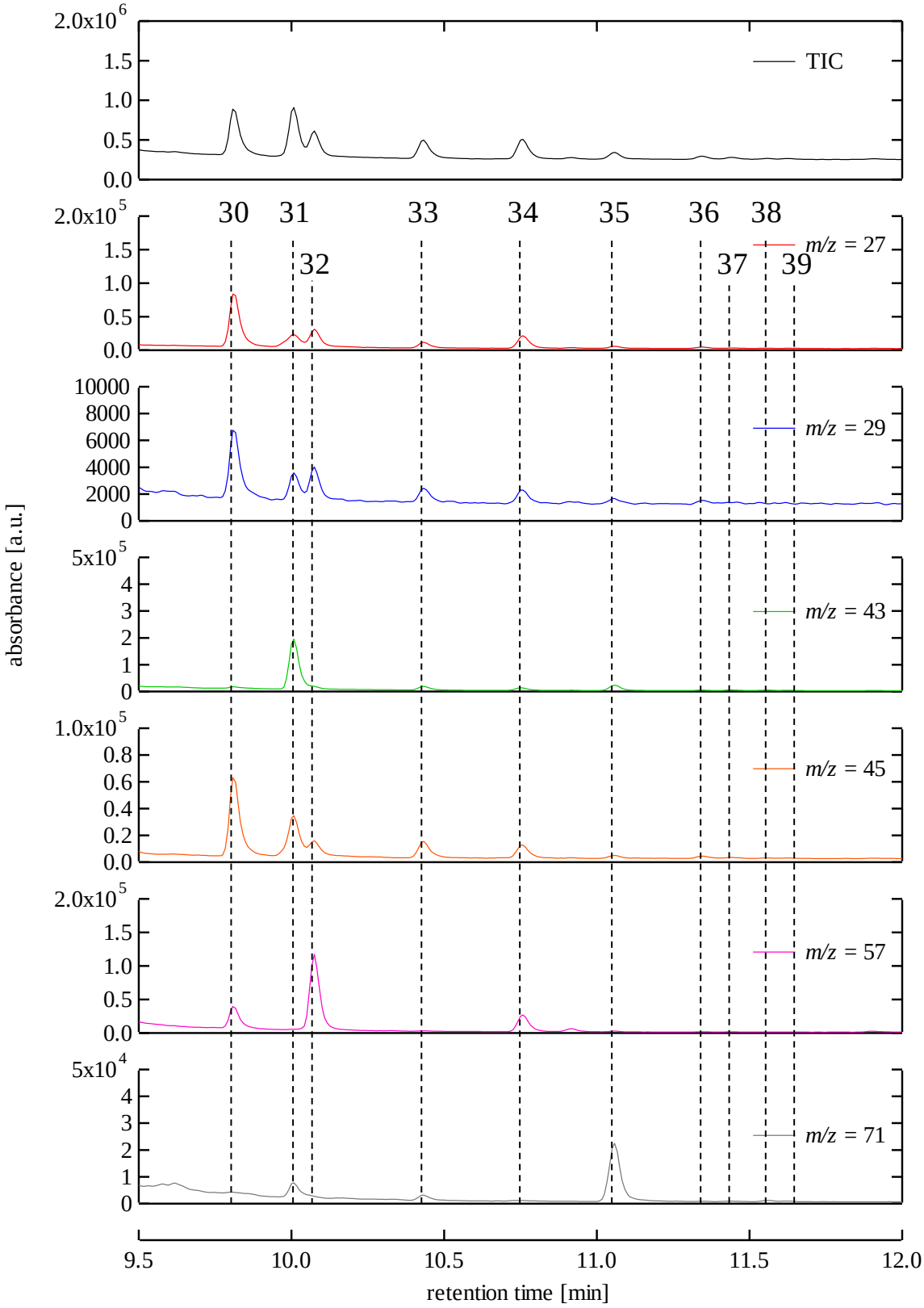
(c) 保持時間 5.0 ~ 7.0 min

図 6.5　放電中に採取したオフガスの TIC および各 *m/z* の MC



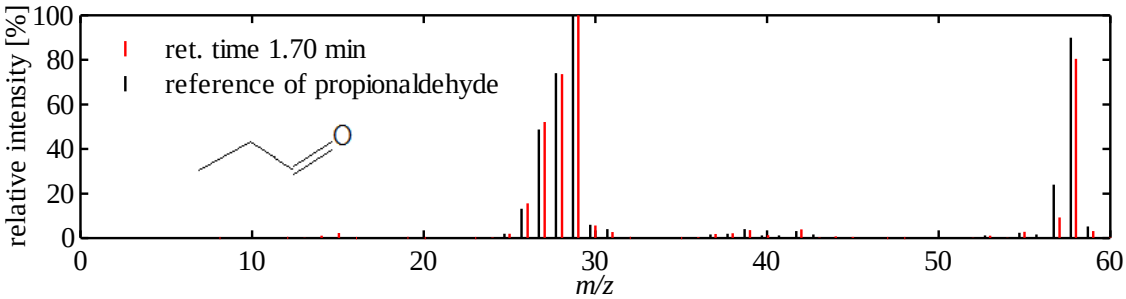
(d) 保持時間 7.0 ~ 9.5 min

図 6.5　放電中に採取したオフガスの TIC および各 *m/z* の MC

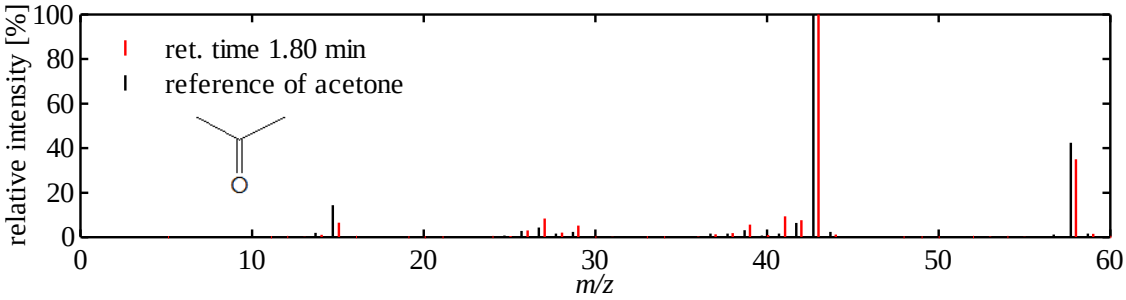


(e) 保持時間 9.5 ~ 12.0 min

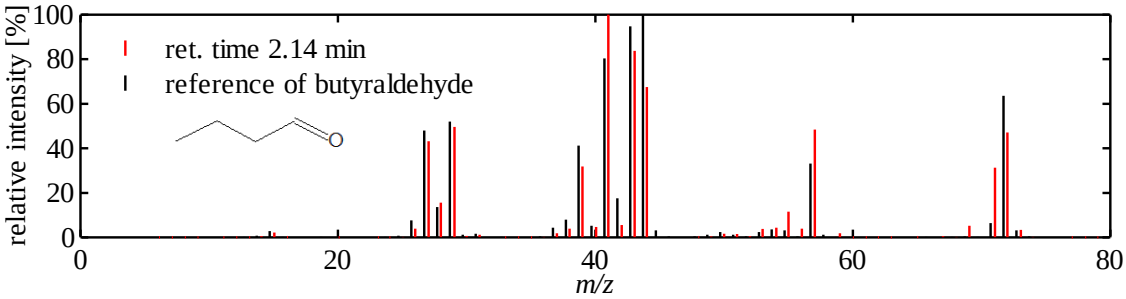
図 6.5　放電中に採取したオフガスの TIC および各 *m/z* の MC



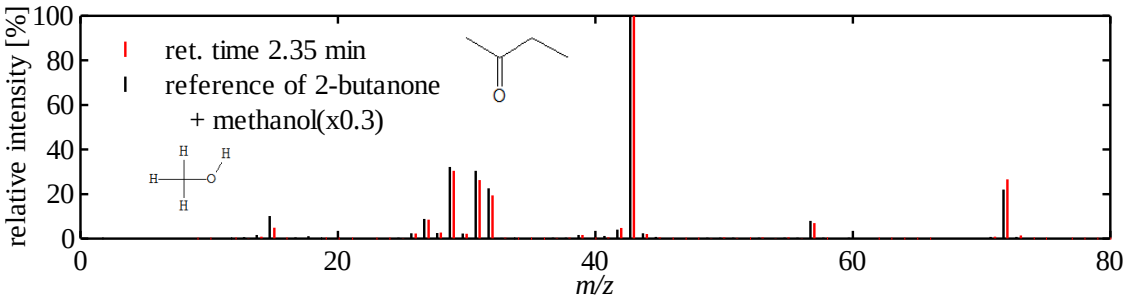
(a) ピーク 1



(b) ピーク 2

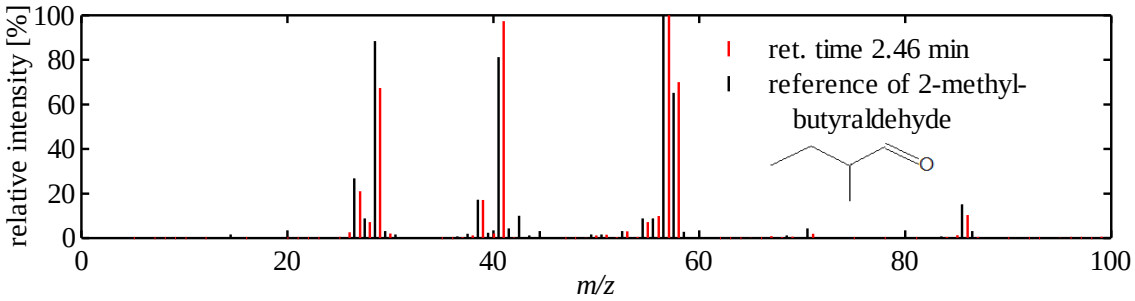


(c) ピーク 3

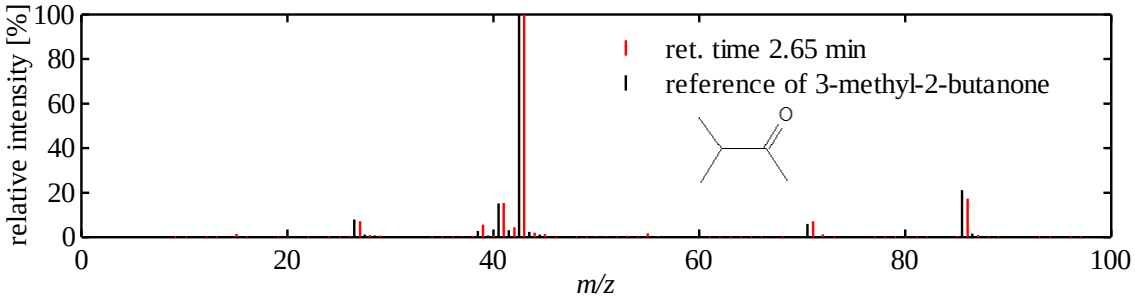


(d) ピーク 4

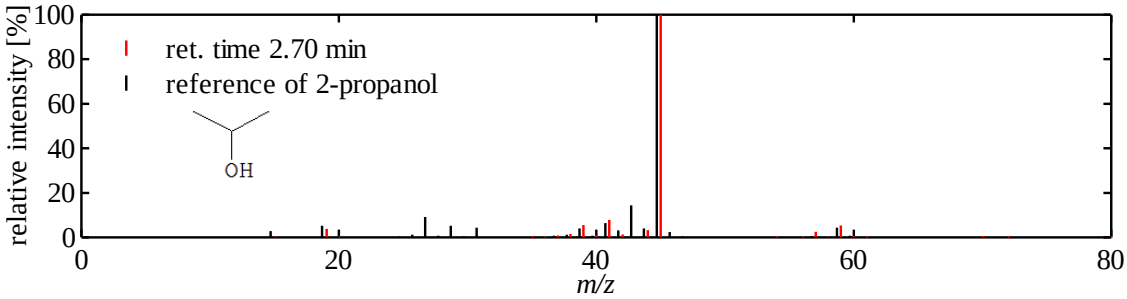
図 6.6　ピーク 1～39(図 6.5 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



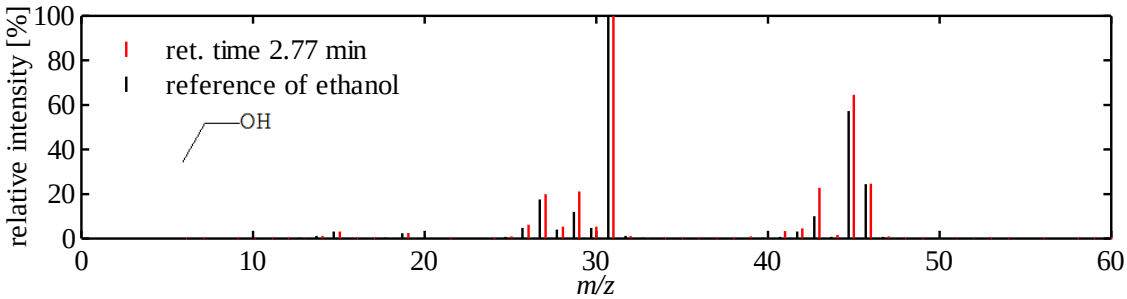
(e) ピーク 5



(f) ピーク 6

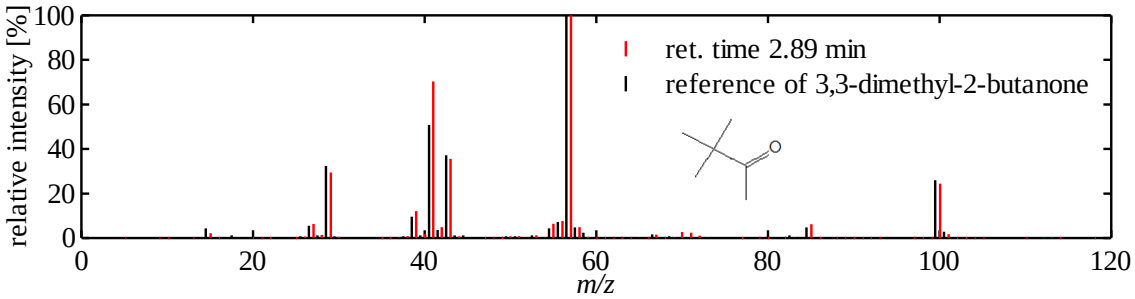


(g) ピーク 7

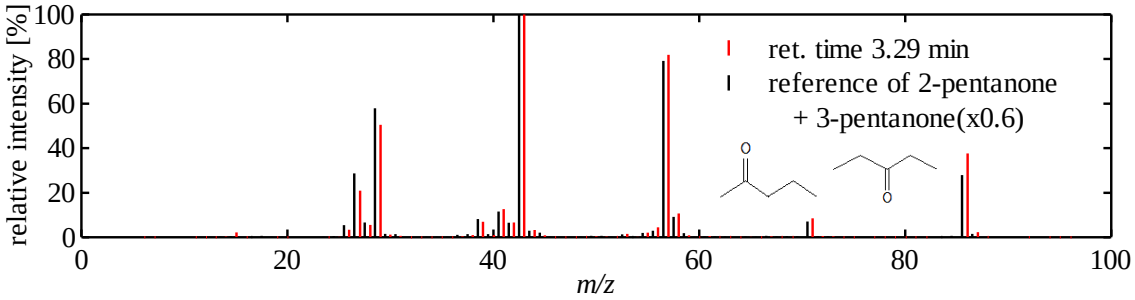


(h) ピーク 8

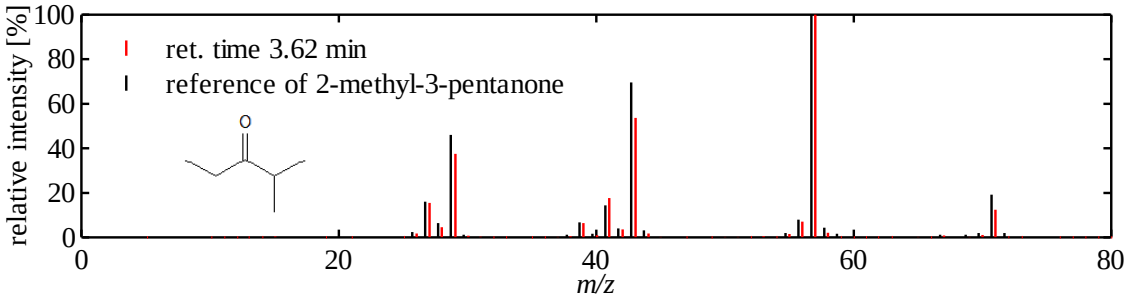
図 6.6　ピーク 1 ~ 39(図 6.5 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



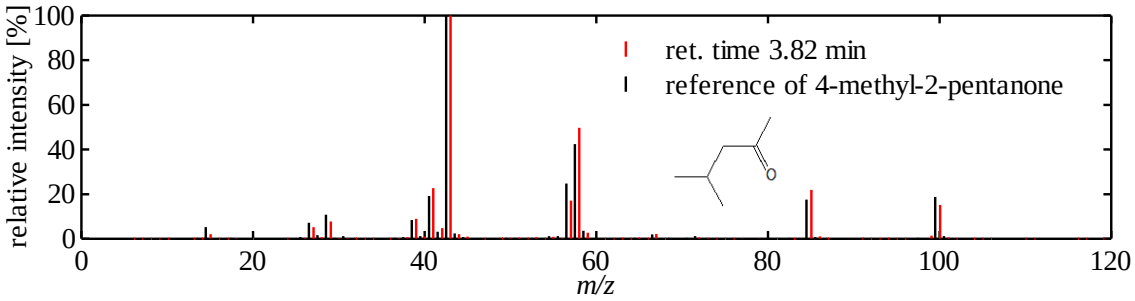
(i) ピーク 9



(j) ピーク 10

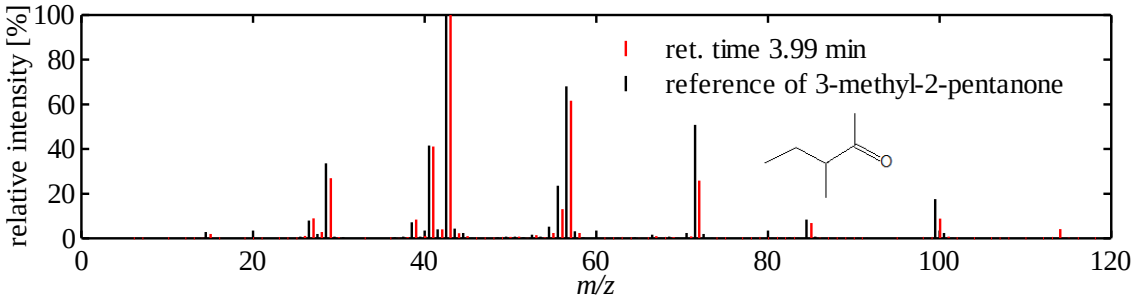


(k) ピーク 11

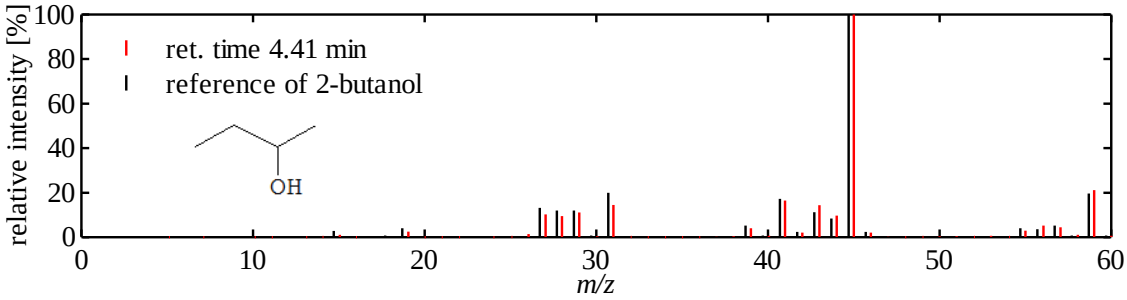


(l) ピーク 12

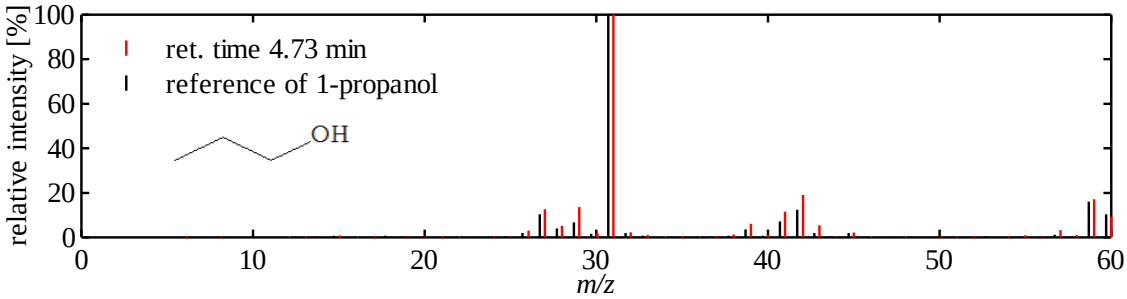
図 6.6　ピーク 1～39(図 6.5 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



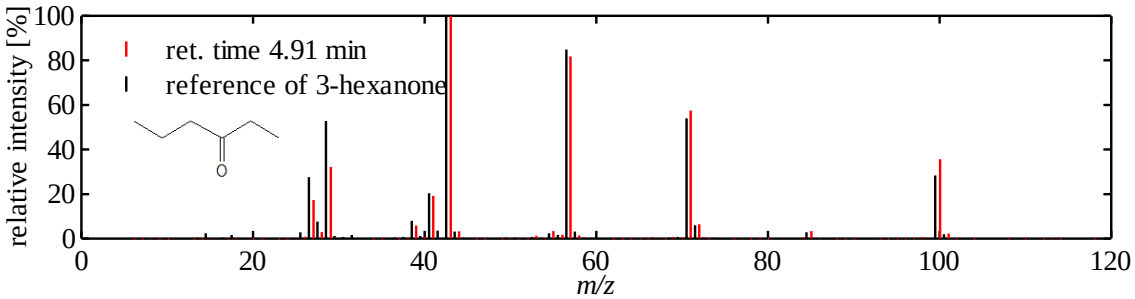
(m) ピーク 13



(n) ピーク 14

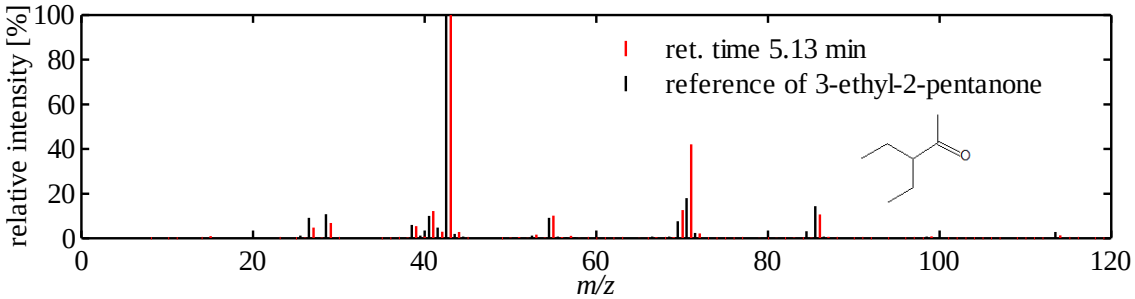


(o) ピーク 15

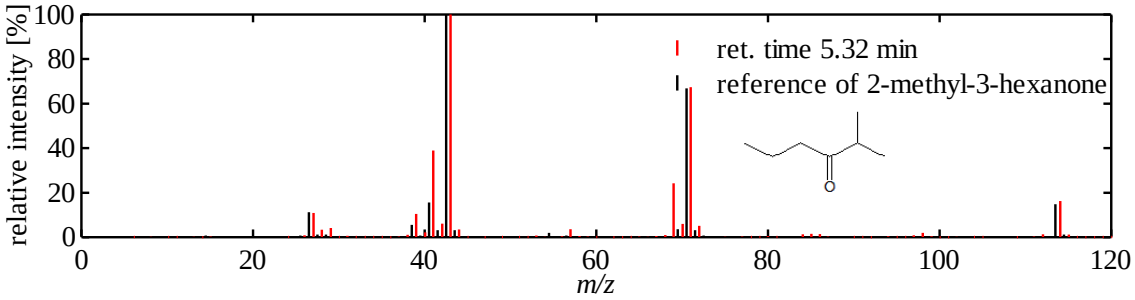


(p) ピーク 16

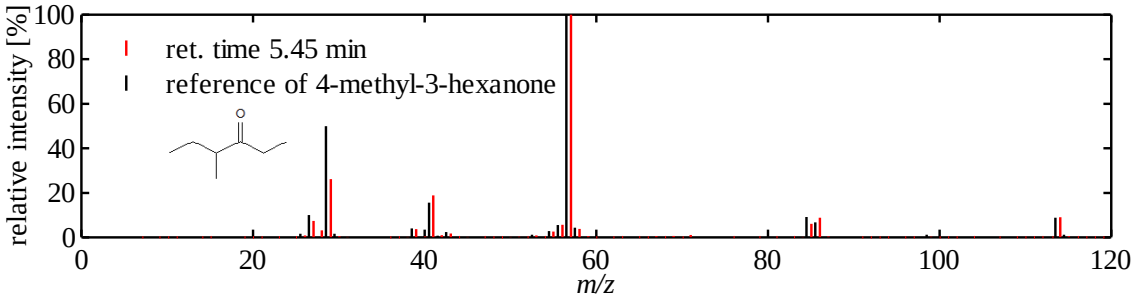
図 6.6　ピーク 1～39(図 6.5 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



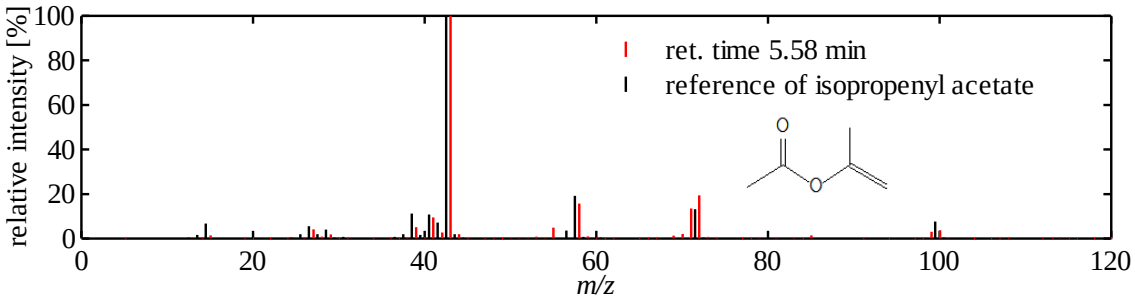
(q) ピーク 17



(r) ピーク 18

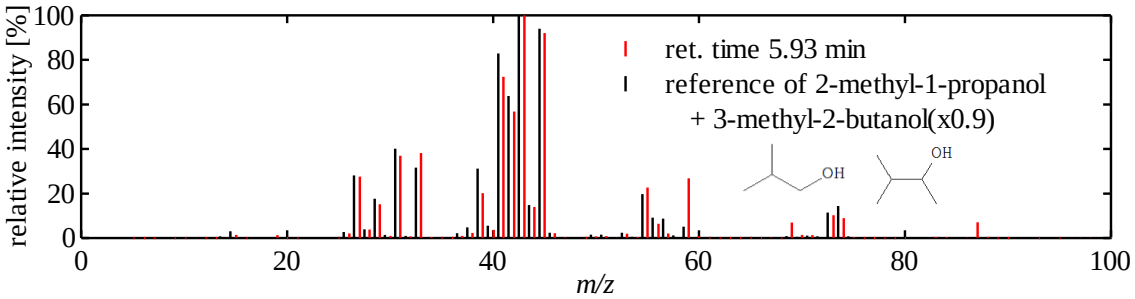


(s) ピーク 19

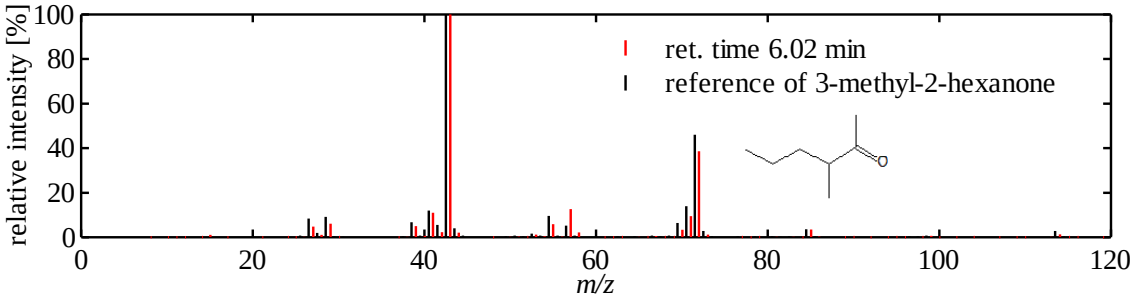


(t) ピーク 20

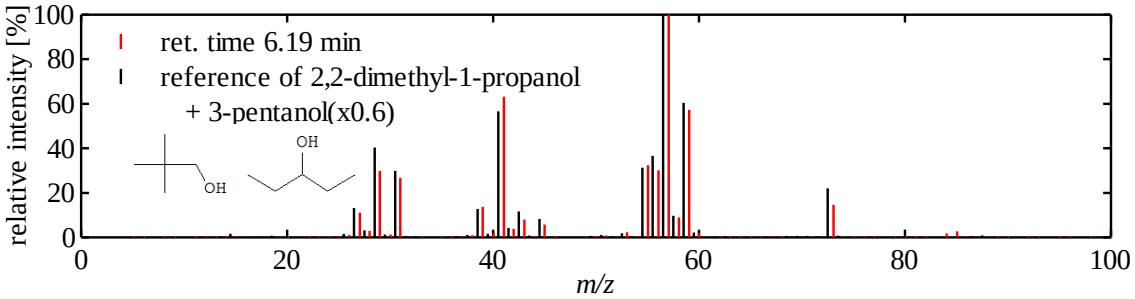
図 6.6　ピーク 1 ~ 39(図 6.5 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



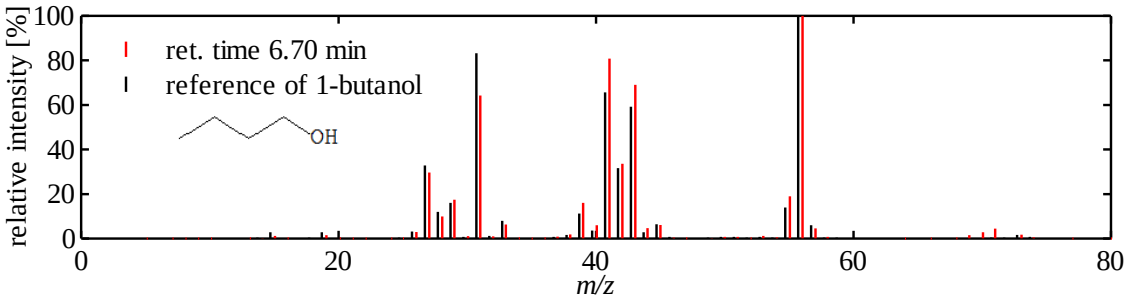
(u) ピーク 21



(v) ピーク 22

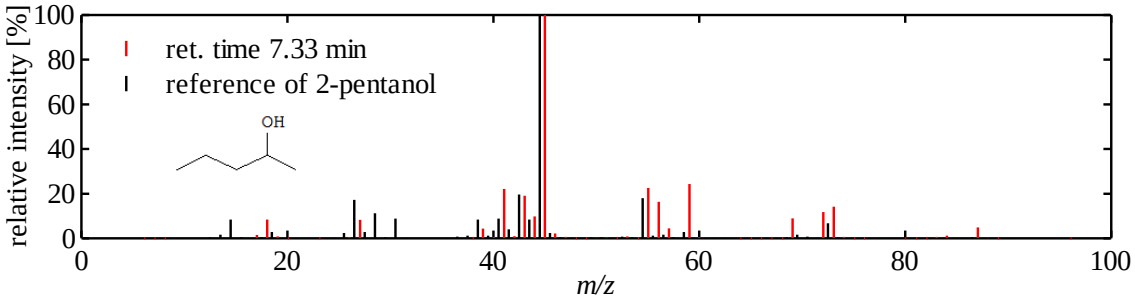


(w) ピーク 23

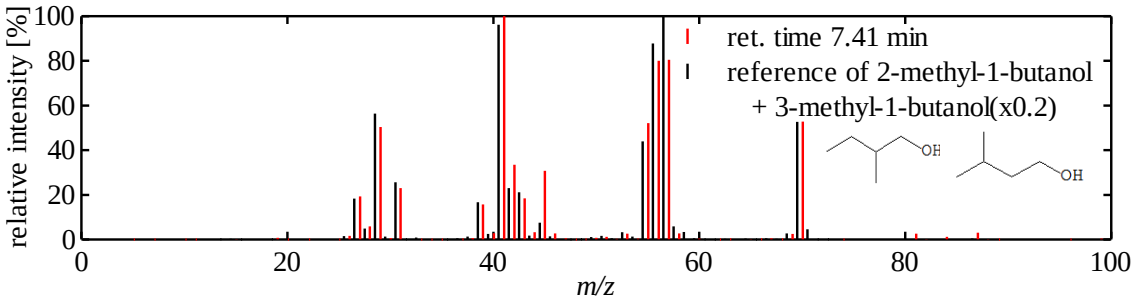


(x) ピーク 24

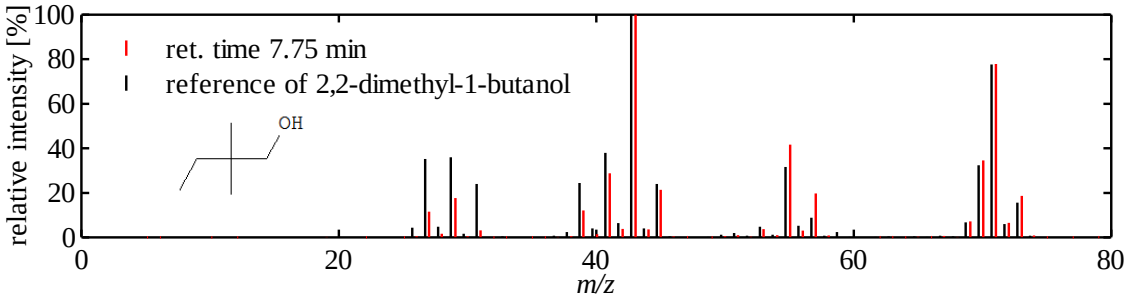
図 6.6　ピーク 1 ~ 39(図 6.5 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



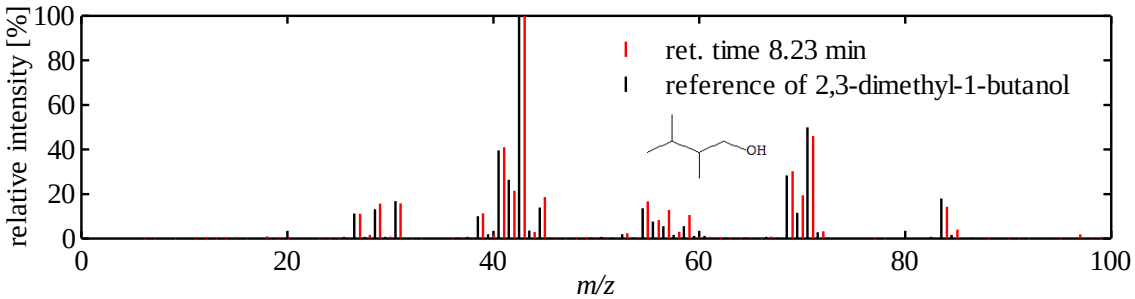
(y) ピーク 25



(z) ピーク 26

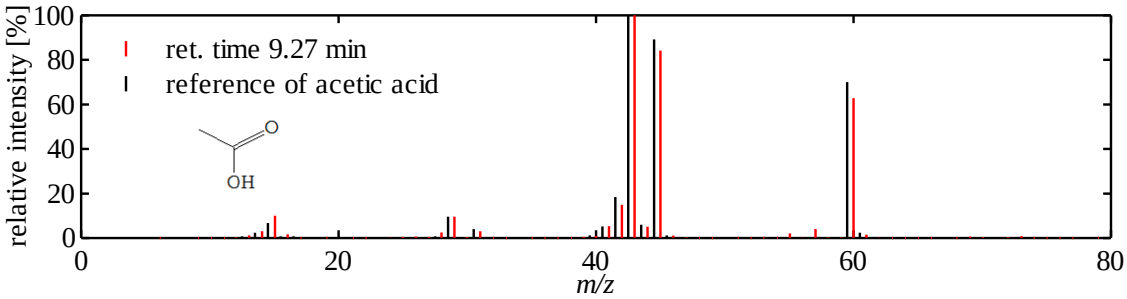


(aa) ピーク 27

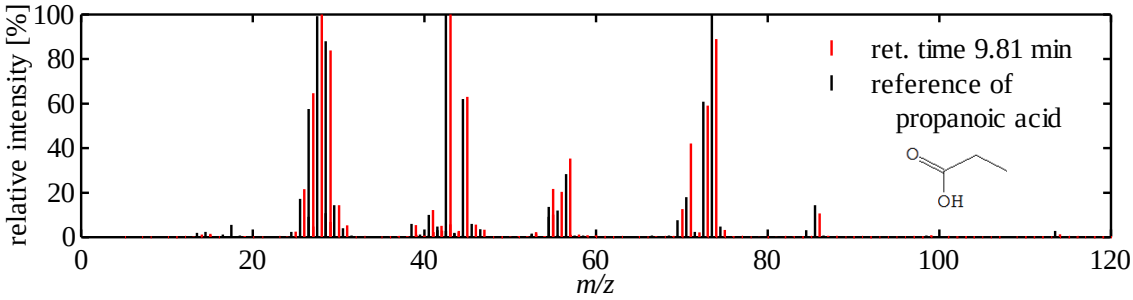


(ab) ピーク 28

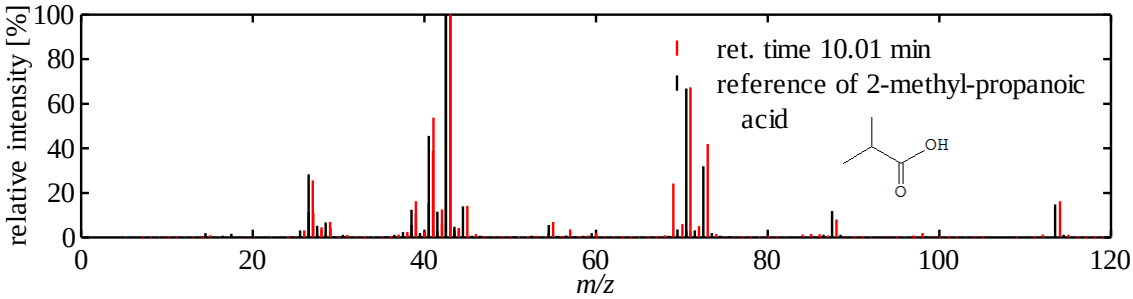
図 6.6　ピーク 1～39(図 6.5 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



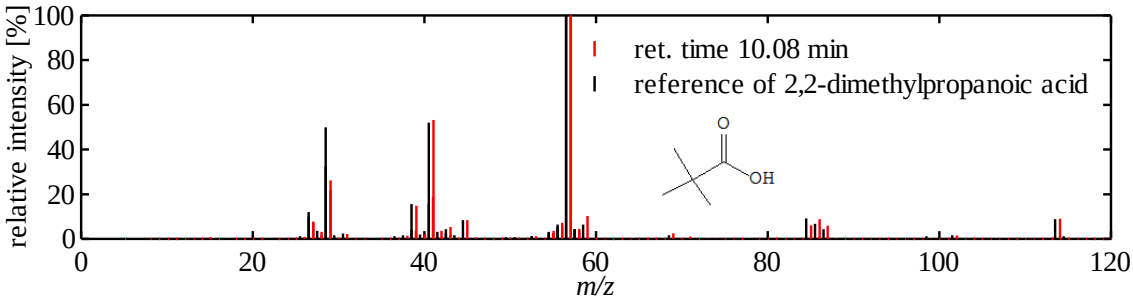
(ac) ピーク 29



(ad) ピーク 30

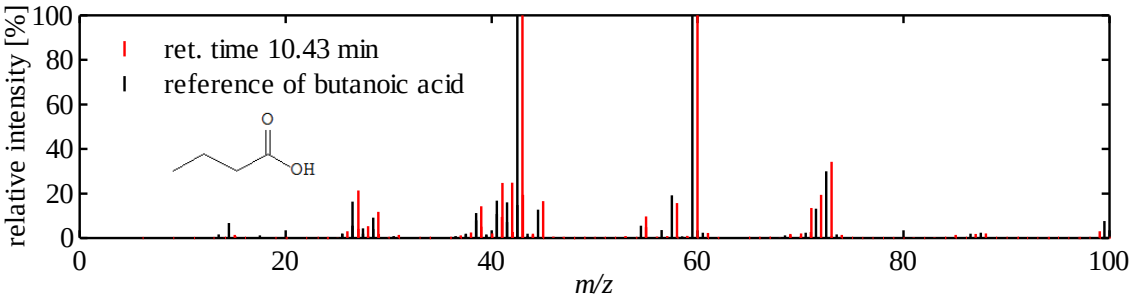


(ae) ピーク 31

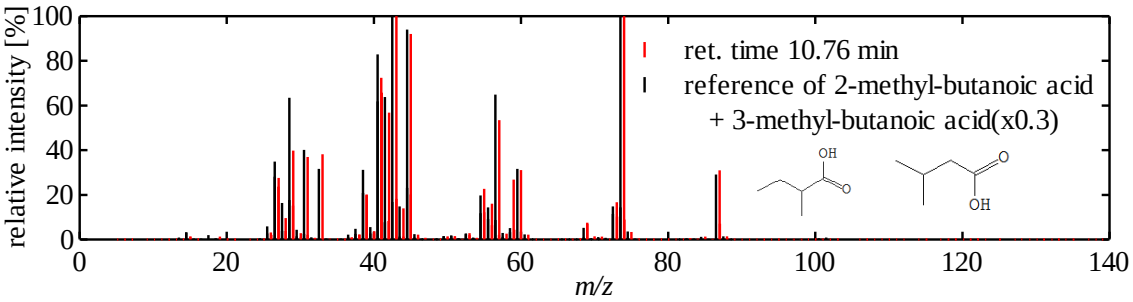


(af) ピーク 32

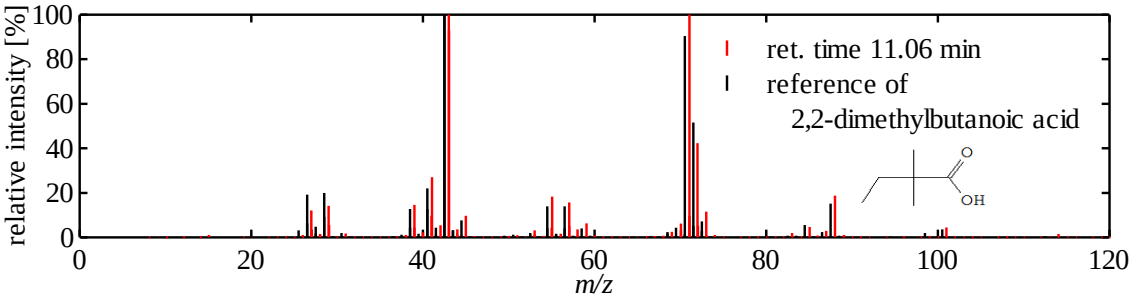
図 6.6　ピーク 1～39(図 6.5 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



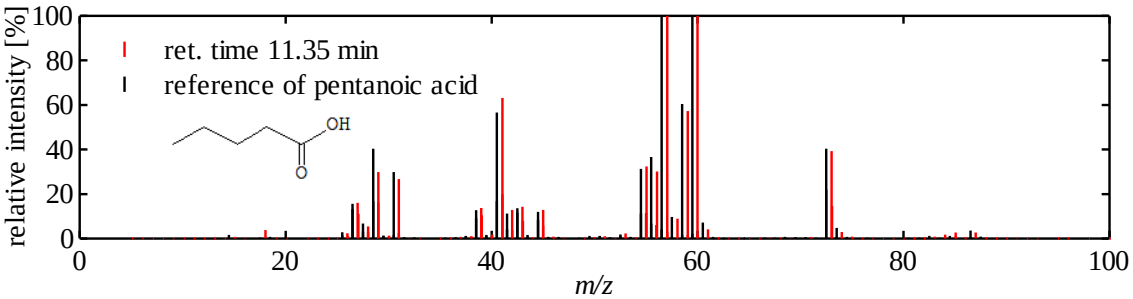
(ag) ピーク 33



(ah) ピーク 34

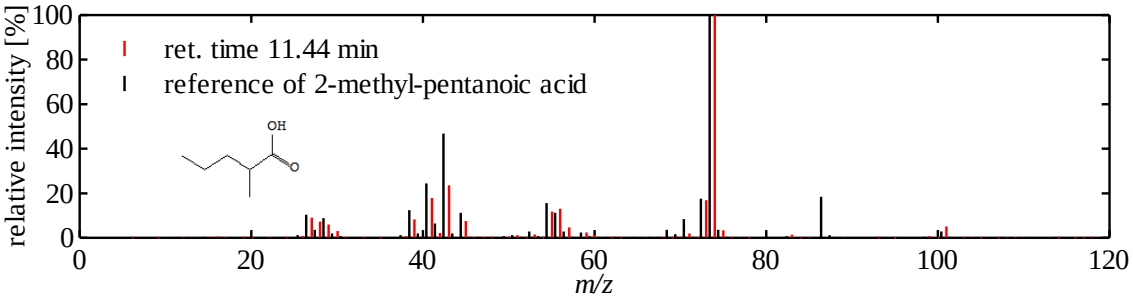


(ai) ピーク 35

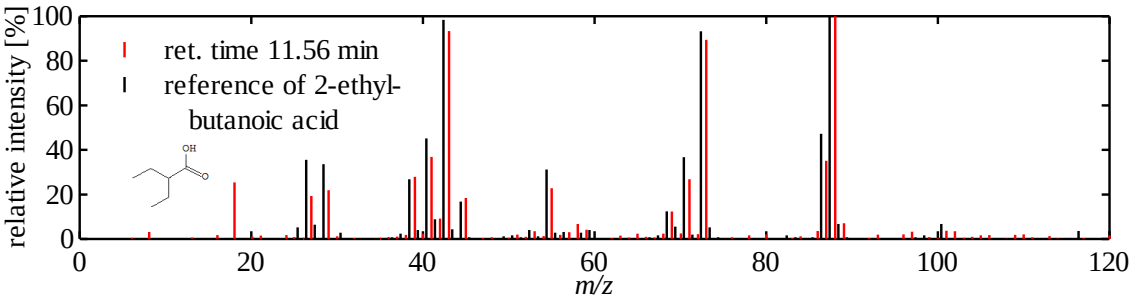


(aj) ピーク 36

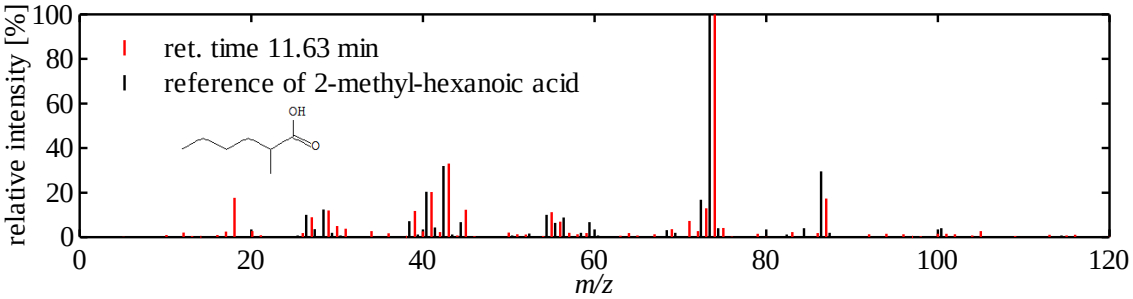
図 6.6　ピーク 1～39(図 6.5 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



(ak) ピーク 37



(al) ピーク 38



(am) ピーク 39

図 6.6　ピーク 1～39(図 6.5 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]

図 6.6 において，各マススペクトルがそれぞれのリファレンススペクトルと類似していることから，模擬バイオガスの分解では，以下に示す物質が生成されることがわかった。

アルデヒド類(計 3 種)：プロピオンアルデヒド(C_3H_6O)，ブチルアルデヒド(C_4H_8O)，2-メチル-ブチルアルデヒド($C_5H_{10}O$)

アルコール類(計 15 種) : メタノール(CH_4O), エタノール(C_2H_6O), 1-プロパノール(C_3H_8O), 2-プロパノール(C_3H_8O)，1-ブタノール($C_4H_{10}O$)，2-ブタノール($C_4H_{10}O$)，2-メチル-1-プロパノール($C_4H_{10}O$)，2-ペンタノール($C_5H_{12}O$), 3-ペンタノール($C_5H_{12}O$), 2-メチル-1-ブタノール($C_5H_{12}O$), 3-メチル-1-ブタノール($C_5H_{12}O$)，3-メチル-2-ブタノール($C_5H_{12}O$), 2,2-ジメチル-1-プロパノール($C_5H_{12}O$)，2,2-ジメチル-1-ブタノール($C_6H_{14}O$)，2,3-ジメチル-1-ブタノール($C_6H_{14}O$)

カルボン酸類(計 12 種) : 酢酸($C_2H_4O_2$)，プロピオン酸($C_3H_6O_2$)，ブタン酸($C_4H_8O_2$)，イソブタン酸($C_4H_8O_2$)，ペンタン酸($C_5H_{10}O_2$)，2-メチル-ブタン酸($C_5H_{10}O_2$)，3-メチル-ブタン酸($C_5H_{10}O_2$)，2,2-ジメチルプロピオン酸($C_5H_{10}O_2$)，2-メチルペンタン酸($C_6H_{12}O_2$)，2-エチルブタン酸($C_6H_{12}O_2$)，2,2-ジメチルブタン酸($C_6H_{12}O_2$)，2-メチルヘキサン酸($C_7H_{14}O_2$)

ケトン類(計 14 種) : アセトン(C_3H_6O)，2-ブタノン(C_4H_8O)，2-ペンタノン($C_5H_{10}O$)，3-ペンタノン($C_5H_{10}O$), 3-メチル-2-ブタノン($C_5H_{10}O$), 3-ヘキサノン($C_6H_{12}O$), 2-メチル-3-ペンタノン($C_6H_{12}O$)，3-メチル-2-ペンタノン($C_6H_{12}O$)，4-メチル-2-ペンタノン($C_6H_{12}O$)，3,3-ジメチル-2-ブタノン($C_6H_{12}O$)，2-メチル-3-ヘキサノン($C_7H_{14}O$)，3-メチル-2-ヘキサノン($C_7H_{14}O$)，4-メチル-3-ヘキサノン($C_7H_{14}O$)，3-エチル-2-ペンタノン($C_7H_{14}O$)

その他(計 1 種) : 酢酸イソプロペニル($C_5H_8O_2$)

炭素を複数個(C3 ~ C7)有する物質が生成されることから，誘電体バリア放電による模擬バイオガスの分解では，合成反応が起こることがわかる。また，ガスクロマトグラフィー質量分析で確認できたすべての生成物は赤外活性と考えられるが，メタノール，エタノールおよびアセトンを除く生成物については赤外吸収分光分析では確認できなかった。したがって，

それらは本研究で使用した FTIR と光路長 10 m のガスセルの検出限界以下の濃度であると考えられる。

6.1.4　分解率および生成物の濃度

表 6.2 は，模擬バイオガスおよび生成物の濃度を示す。なお，模擬バイオガスの濃度とともに記されている( )内の数字は分解率を示す。二酸化炭素の分解率よりもメタンの分解率が高いことがわかる。また，生成物の濃度は，水素が最も高く，次いで一酸化炭素，飽和炭化水素(C_2H_6 および C_3H_8)の順に高く，不飽和炭化水素(C_2H_2 および C_2H_4)，ホルムアルデヒドなどは 0.1 %未満の微量の生成物であることがわかる。

表 6.2　模擬バイオガスおよび生成物の濃度

molecule	concentration [%]
CH_4	50.6 (15.7)
CO_2	34.9 (12.8)
H_2	6.7
CO	2.3
C_2H_2	0.09
C_2H_4	0.08
C_2H_6	1.1
C_3H_8	0.65
HCHO	0.0086
CH_3CHO	0.026
CH_3OH	0.029
C_2H_5OH	0.0032
$(CH_3)_2CO$	0.021

( ): decomposition rate

6.2　パックトベッド放電を用いたワンパス処理によるバイオガス処理

6.2.1　実験条件

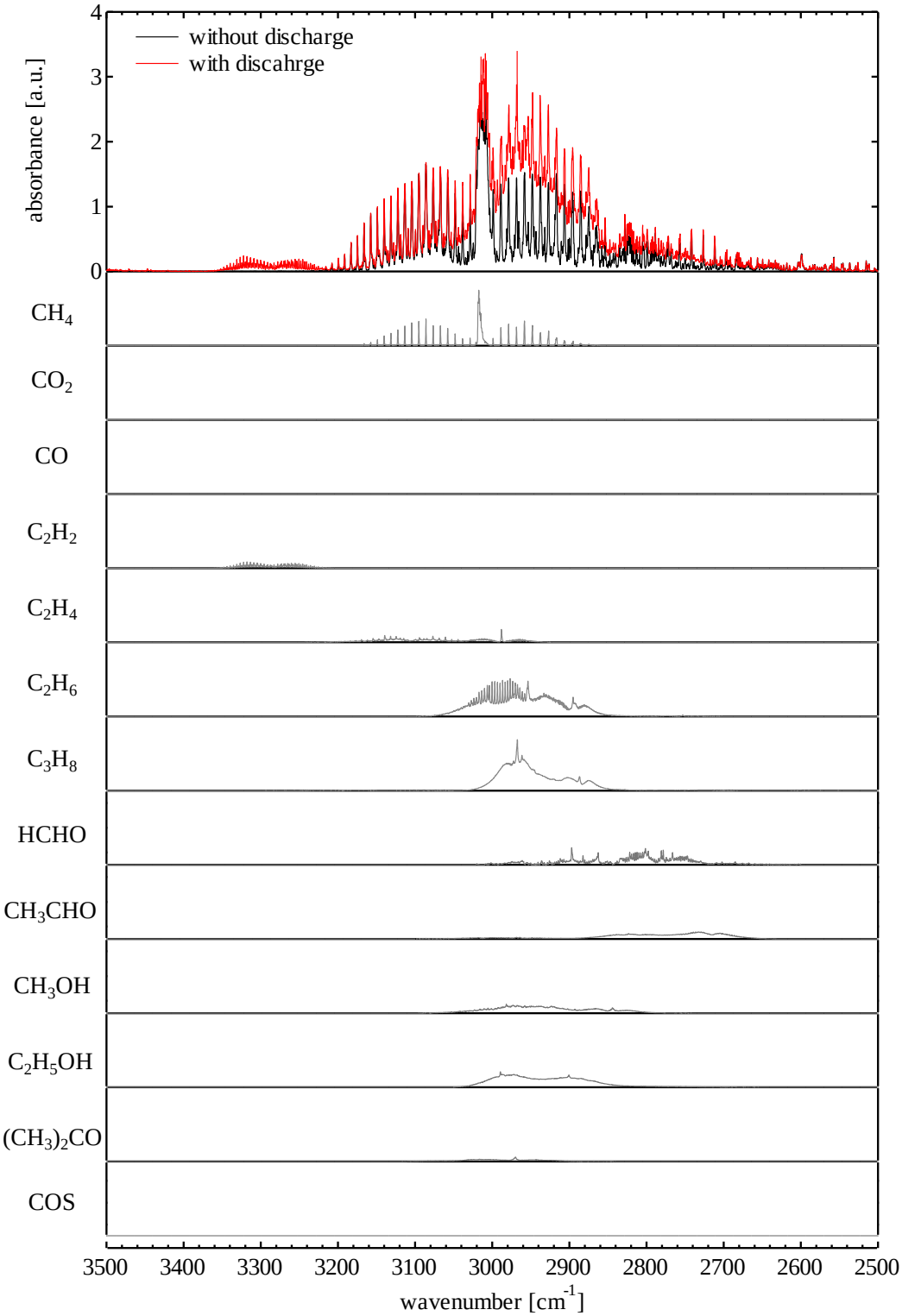
表 6.3 は実験条件を示す。電極構成は棒対円筒電極であり，棒電極とガラス管内壁の間にϕ 3 mm の TiO_2 ボールを充填した。CH_4 : CO_2 = 60 : 40 %の混合ガスに 0.2 %の硫化水素を添加した模擬バイオガスを 0.1 L/min の流量でリアクタ内にフローさせた。この状態で，図 6.1 に示す交流高電圧(約 8 $kV_{p\text{-}p}$, 17 kHz)を両電極に印加し，パックトベッド放電を発生させた。

表 6.3　実験条件

電極構成	棒対円筒電極
充填材料	TiO_2 ボール(ϕ3mm)
印加電圧	8 $kV_{p\text{-}p}$, 17 kHz
放電電力	35 W
模擬バイオガス組成	CH_4 : CO_2 = 60 : 40 % + H_2S(0.2 %)
ガス流量	0.1 L/min

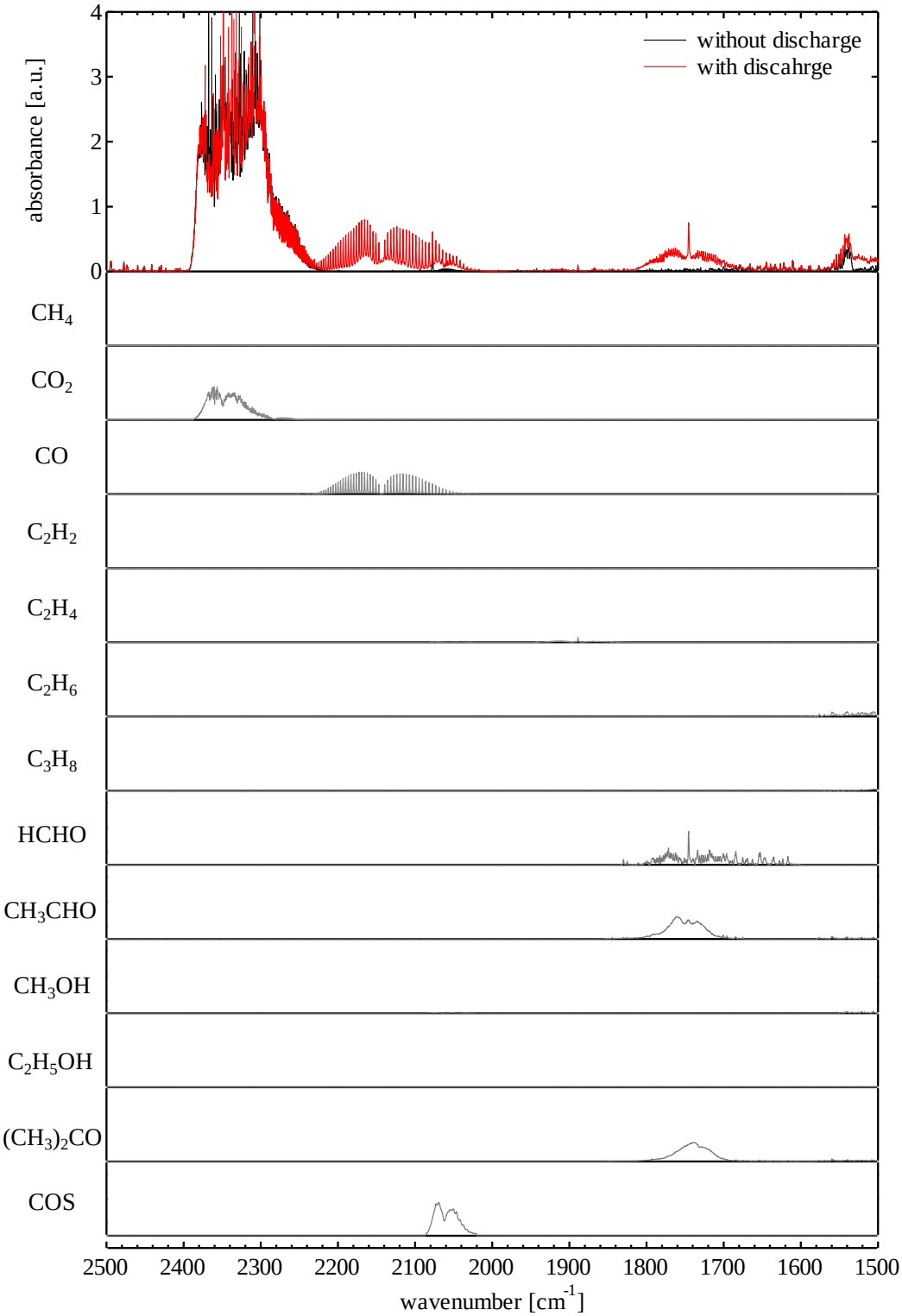
6.2.2　赤外吸収分光分析による生成物の特定

図 6.7 は，放電前および放電中に採取したガスの吸光度スペクトルを示す。また，各図には，放電後のガスに存在する物質を特定するためにリファレンスとして用いたメタン(CH_4)，二酸化炭素(CO_2)，一酸化炭素(CO)，アセチレン(C_2H_2)，エチレン(C_2H_4)，エタン(C_2H_6)，プロパン(C_3H_8)，ホルムアルデヒド(HCHO)，アセトアルデヒド(CH_3CHO)，メタノール(CH_3OH)，エタノール(C_2H_5OH)，アセトン($(CH_3)_2CO$)および硫化カルボニル(COS)の標準スペクトルも併せて示す。



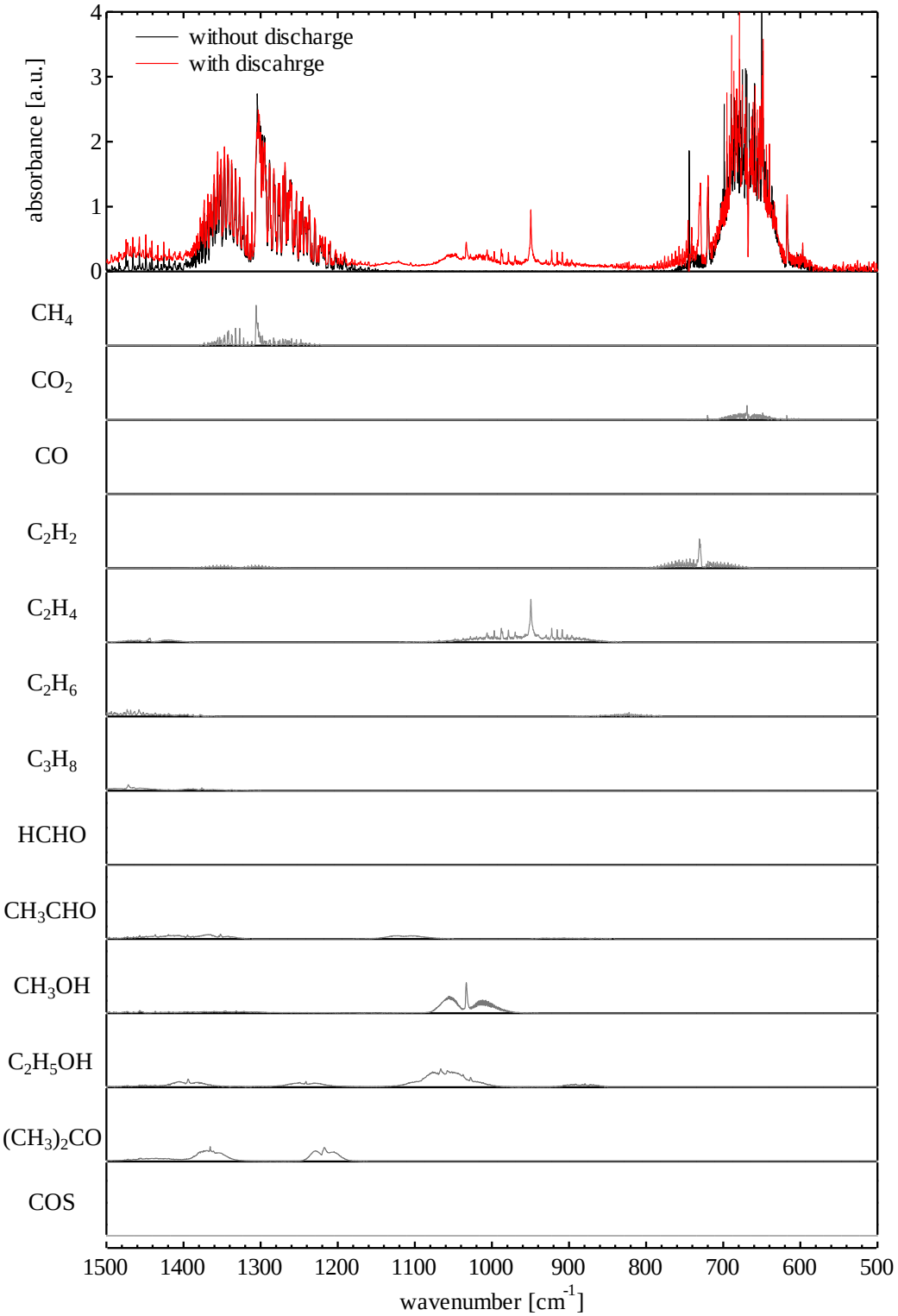
(a) 3500 ~ 2500 cm^{-1}

図 6.7　PB-DBD を用いた模擬バイオガスのワンパス処理における放電前および放電中に採取したオフガスの吸光度スペクトルおよび各物質の標準スペクトル



(b) 2500 ~ 1500 cm^{-1}

図 6.7　PB-DBD を用いた模擬バイオガスのワンパス処理における放電前および放電中に採取したオフガスの吸光度スペクトルおよび各物質の標準スペクトル



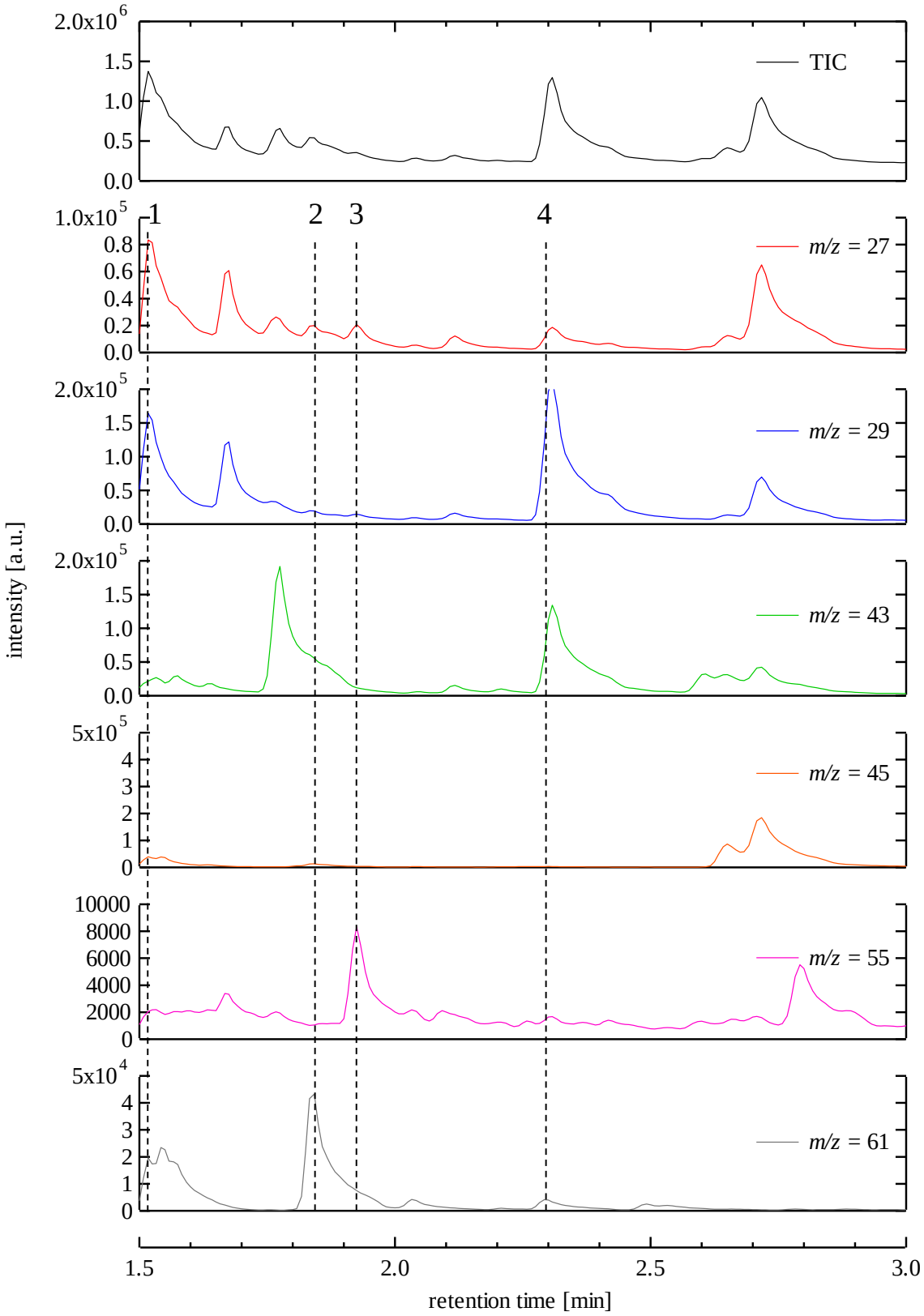
(c) 1500 ~ 500 cm^{-1}

図 6.7　PB-DBD を用いた模擬バイオガスのワンパス処理における放電前および放電中に採取したオフガスの吸光度スペクトルおよび各物質の標準スペクトル

図 6.7 における放電前のガスの吸光度スペクトル(黒色)には，CH_4 (Deg str: 3019 cm^{-1}, Deg deform: 1306 cm^{-1})および CO_2 (Anti str: 2349 cm^{-1}, Bend: 667 cm^{-1})の吸収ピークが確認できるが，H_2S の吸収ピークは確認できない。これは，放電前のガス中の H_2S 濃度が CH_4 および CO_2 よりも 2 桁低く，また S-H 結合の赤外吸収が弱いためだと考えられる。放電中のオフガスの吸光度スペクトル(赤色)において，CO (2050 ~ 2220 cm^{-1}), C_2H_2 (CH str: 3289 cm^{-1}, CH bend: 730 cm^{-1}), C_2H_4 (CH_2 s-str: 2989 cm^{-1}, CH_2 wag: 949 cm^{-1}), C_2H_6 (CH_3 d-str: 2985 cm^{-1}, CH_3 s-str: 2896 cm^{-1}, CH_3 d-deform: 1469 cm^{-1}, CH_3 s-deform: 1379 cm^{-1}, CH_3 rock: 822 cm^{-1}), C_3H_8 (CH_3 d-str: 2977 cm^{-1}, CH_3 s-str: 2962 cm^{-1}, CH_2 s-str: 2887 cm^{-1}, CH_3 d-deform: 1476 cm^{-1}, CH_2 scis: 1462 cm^{-1}, CH_3 s-deform: 1392 cm^{-1}), HCHO (CH_3 s-str: 2783cm^{-1}, CO str: 1746 cm^{-1}), CH_3CHO (CH_3 d-str: 3005 cm^{-1}, CH_3 s-str: 2917 cm^{-1}, CH str: 2822 cm^{-1}, CO str: 1743 cm^{-1}, CH_3 d-deform: 1441 cm^{-1}, CH bend: 1400 cm^{-1}, CH_3 s-deform: 1352 cm^{-1}, CC str: 1113 cm^{-1}, CH_3 rock: 919 cm^{-1}), CH_3OH (CH_3 d-str: 3000 cm^{-1}, CH_3 s-str: 2844 cm^{-1}, CH_3 d-deform: 1477 cm^{-1}, CH_3 s-deform: 1455 cm^{-1}, CH_3 rock: 1060 cm^{-1}, C-O str: 1030 cm^{-1}), C_2H_5OH, $(CH_3)_2CO$(CH_3 d-str: 3019 cm^{-1}, CH_3 s-str: 2937 cm^{-1}, CO str：1731 cm^{-1}, CH_3 d-deform: 1435 cm^{-1}, CH_3 s-deform: 1364 cm^{-1}, CC str: 1215 cm^{-1}, CH_3 rock: 1066 cm^{-1})および COS(CO str: 2062 cm^{-1})の吸収ピークが確認でき，これらの物質が模擬バイオガス分解時の生成物であることがわかる。

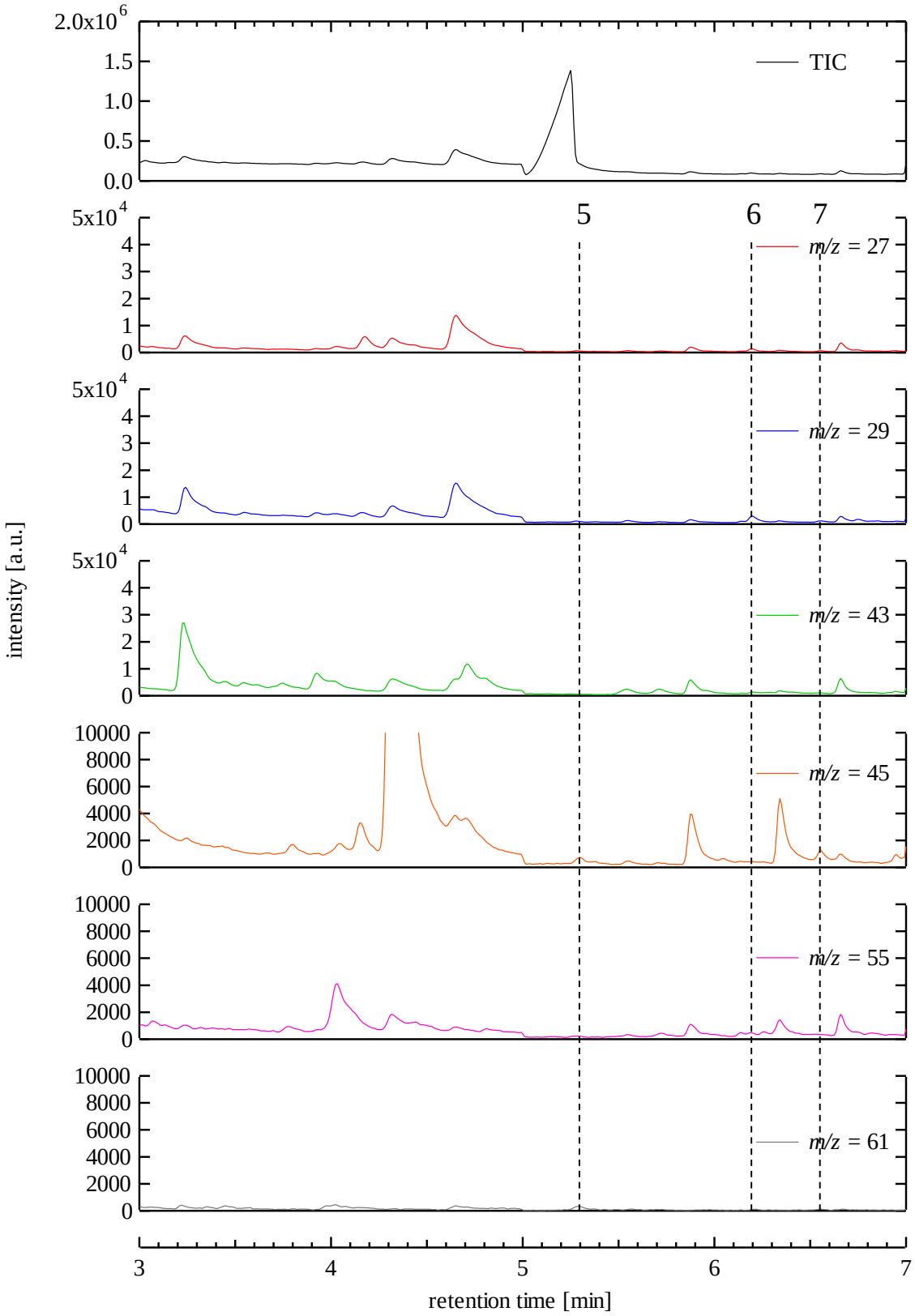
6.2.3　ガスクロマトグラフィー質量分析による生成物の特定

図 6.8 は，GCMS-QP2010Plus を用いて放電中に採取したオフガスの全イオンクロマトグラム(TIC)および各質量電荷比(m/z = 27, 29, 43, 45, 55, 61)のマスクロマトグラム(MC)を示す。また，図 6.9 は，図 6.8 に示す各ピークのマススペクトルをそれぞれのリファレンススペクトル[25]と併せて示す。なお，図 6.8 において，図 6.5 に示すピークと共通するものについては除かれており，それらのマススペクトルは，図 6.6 の各マススペクトルに対応している。



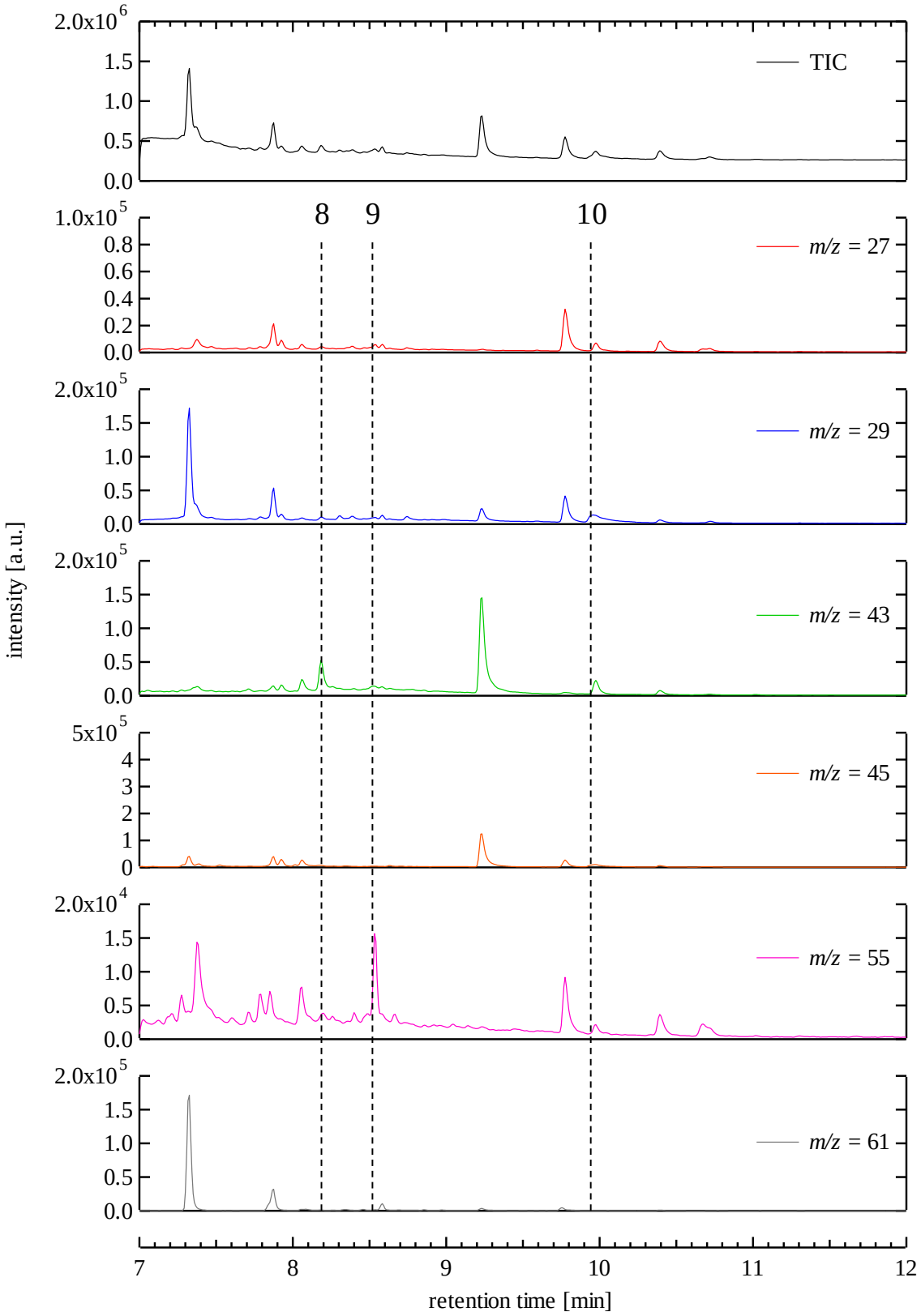
(a) 保持時間 1.5 ~ 3.0 min

図 6.8　放電中に採取したオフガスの TIC および各 *m/z* の MC(GCMS-QP2010Plus)



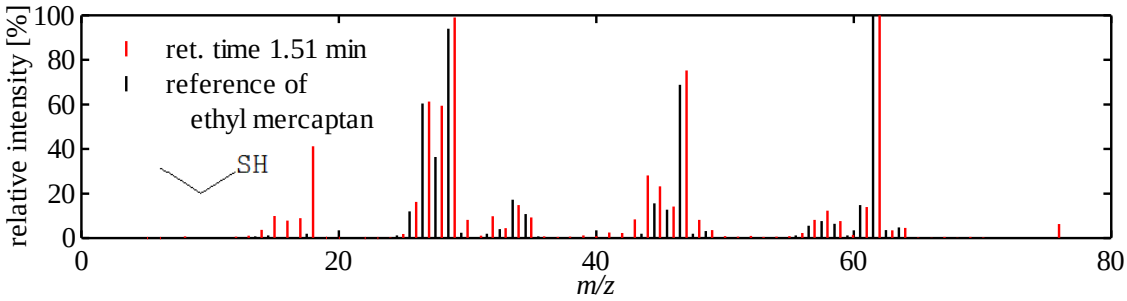
(b) 保持時間 3.0 ~ 7.0 min

図 6.8　放電中に採取したオフガスの TIC および各 *m/z* の MC(GCMS-QP2010Plus)

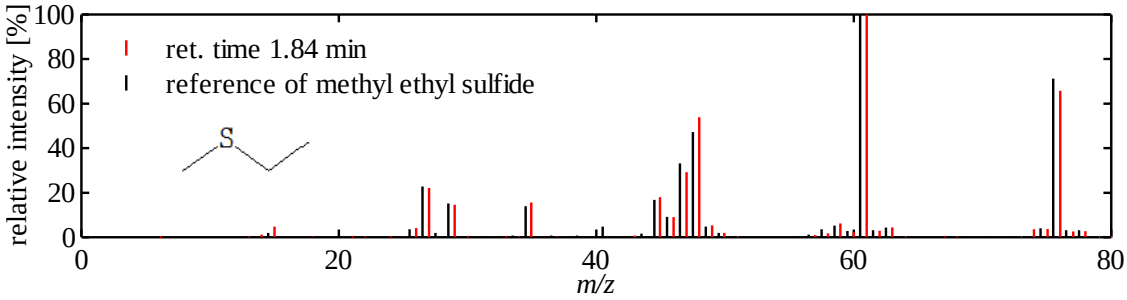


(c) 保持時間 7.0 ~ 12.0 min

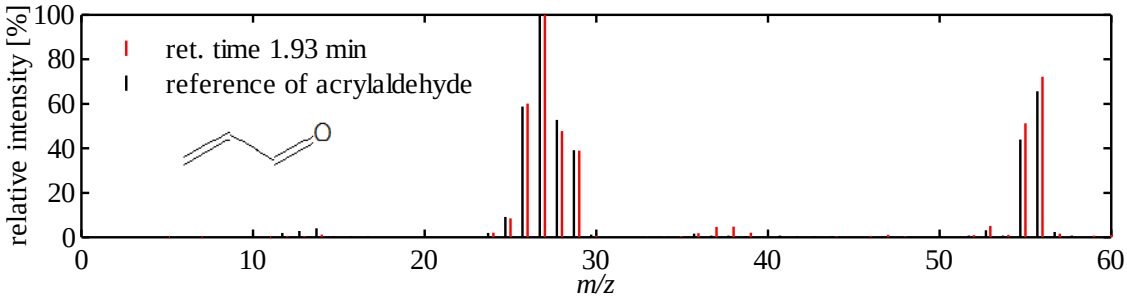
図 6.8　放電中に採取したオフガスの TIC および各 *m/z* の MC(GCMS-QP2010Plus)



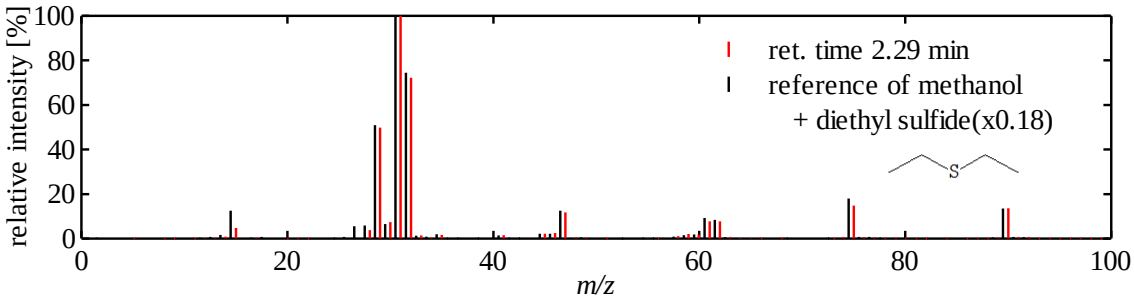
(a) ピーク 1



(b) ピーク 2

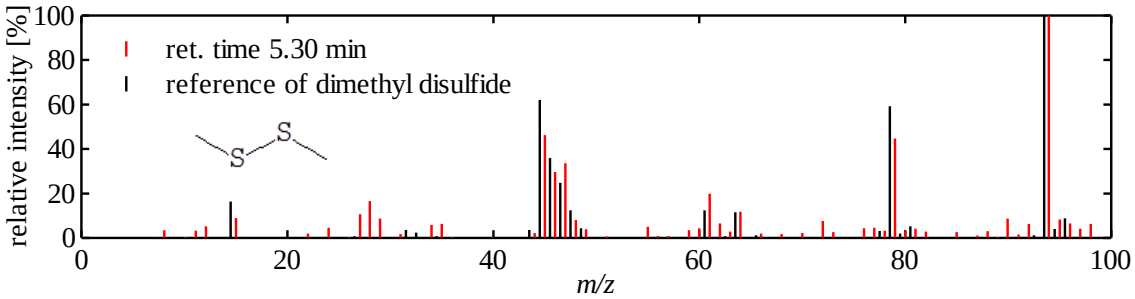


(c) ピーク 3

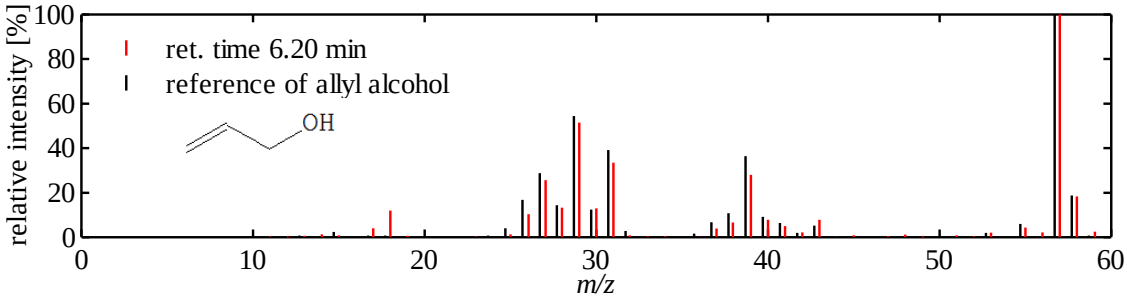


(d) ピーク 4

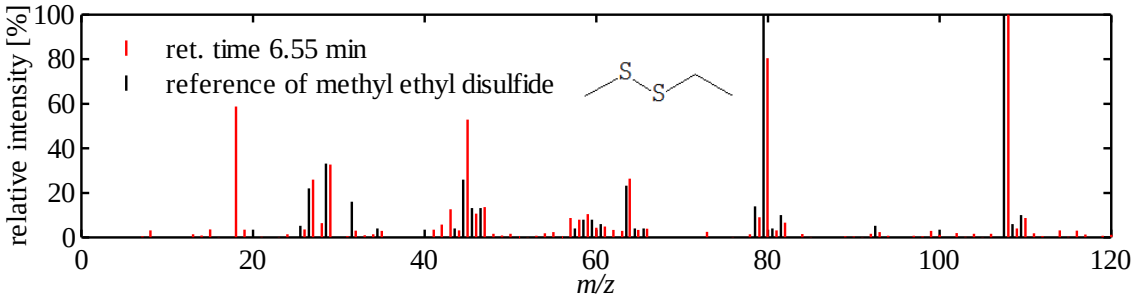
図 6.9　ピーク 1 ~ 10(図 6.8 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



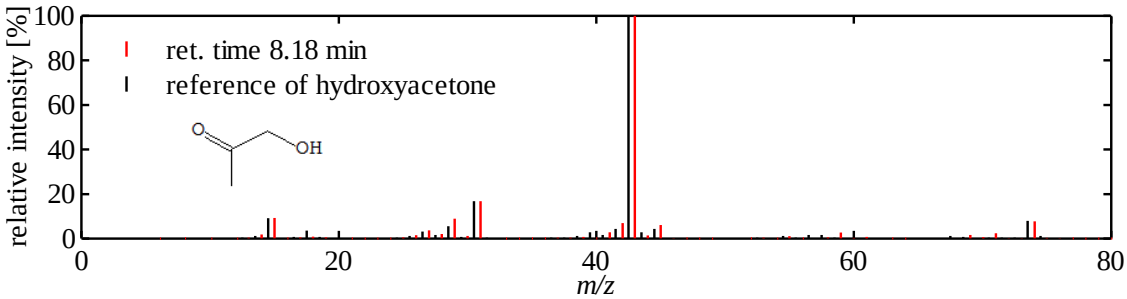
(e) ピーク 5



(f) ピーク 6

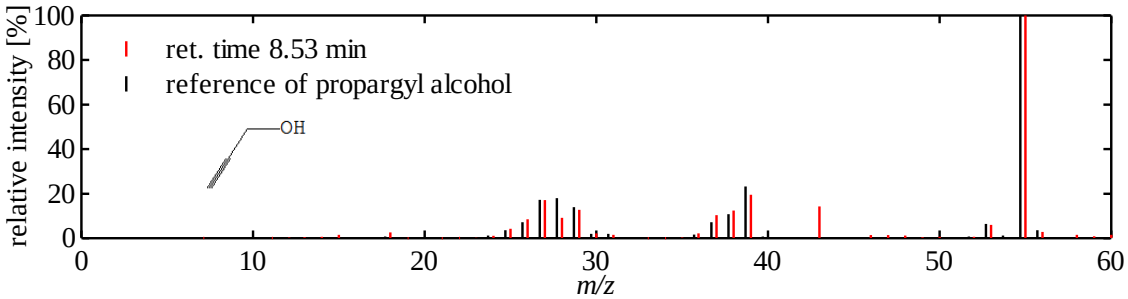


(g) ピーク 7

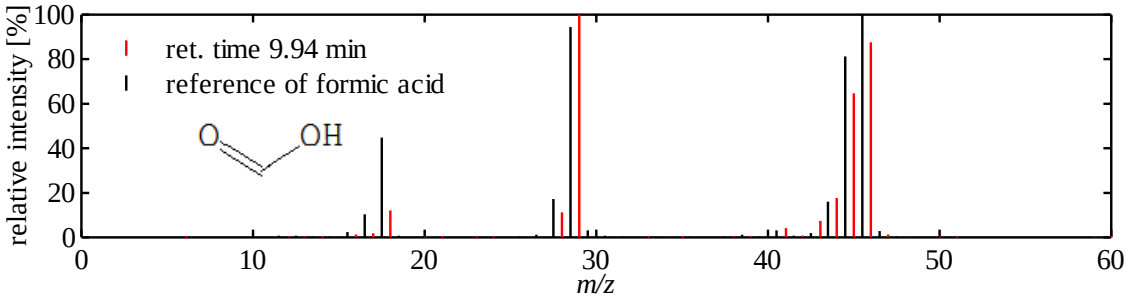


(h) ピーク 8

図 6.9　ピーク 1 ~ 10(図 6.8 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



(i) ピーク 9



(j) ピーク 10

図 6.9　ピーク 1 ~ 10(図 6.8 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]

図 6.9 において，各マススペクトルがそれぞれのリファレンススペクトルと類似していることから，以下に示す物質が生成されることがわかった。

硫黄化合物(計 5 種)：エチルメルカプタン(C_2H_6S)，メチルエチルスルフィド(C_3H_8S)，ジエチルスルフィド($C_4H_{10}S$)，ジメチルジスルフィド($C_2H_6S_2$)，メチルエチルジスルフィド($C_3H_8S_2$)

アルデヒド類(計 1 種)：アクリルアルデヒド(C_3H_4O)

アルコール類(計 2 種)：アリルアルコール(C_3H_6O)，プロパルギルアルコール(C_3H_4O)

カルボン酸類(計 1 種)：ギ酸(CH_2O_2)

その他(計 1 種)：ヒドロキシアセトン($C_3H_6O_2$)

また，図 6.5 中のピークと共通する物質として，以下に示す物質も生成されることがわかった。

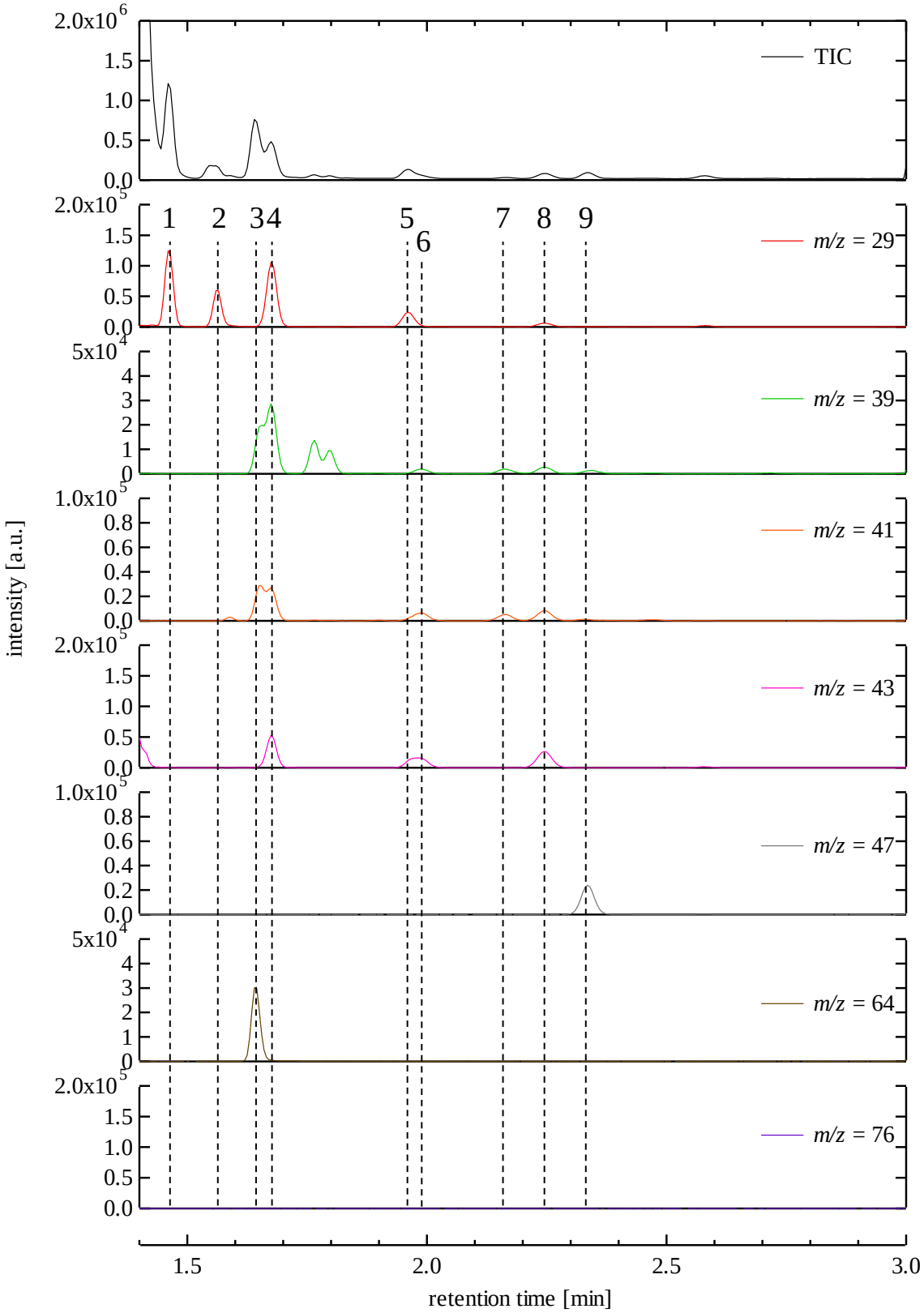
アルデヒド類(計 2 種)：プロピオンアルデヒド(C_3H_6O)，ブチルアルデヒド(C_4H_8O)

アルコール類(計 9 種)：メタノール(CH_4O)，エタノール(C_2H_6O)，1-プロパノール(C_3H_8O)，2-プロパノール(C_3H_8O)，1-ブタノール($C_4H_{10}O$)，2-ブタノール($C_4H_{10}O$)，2-メチル-1-プロパノール($C_4H_{10}O$)，2-ペンタノール($C_5H_{12}O$)，3-メチル-2-ブタノール($C_5H_{12}O$)

カルボン酸類(計 6 種)：酢酸($C_2H_4O_2$)，プロピオン酸($C_3H_6O_2$)，ブタン酸($C_4H_8O_2$)，イソブタン酸($C_4H_8O_2$)，2-メチル-ブタン酸($C_5H_{10}O_2$)，3-メチル-ブタン酸($C_5H_{10}O_2$)

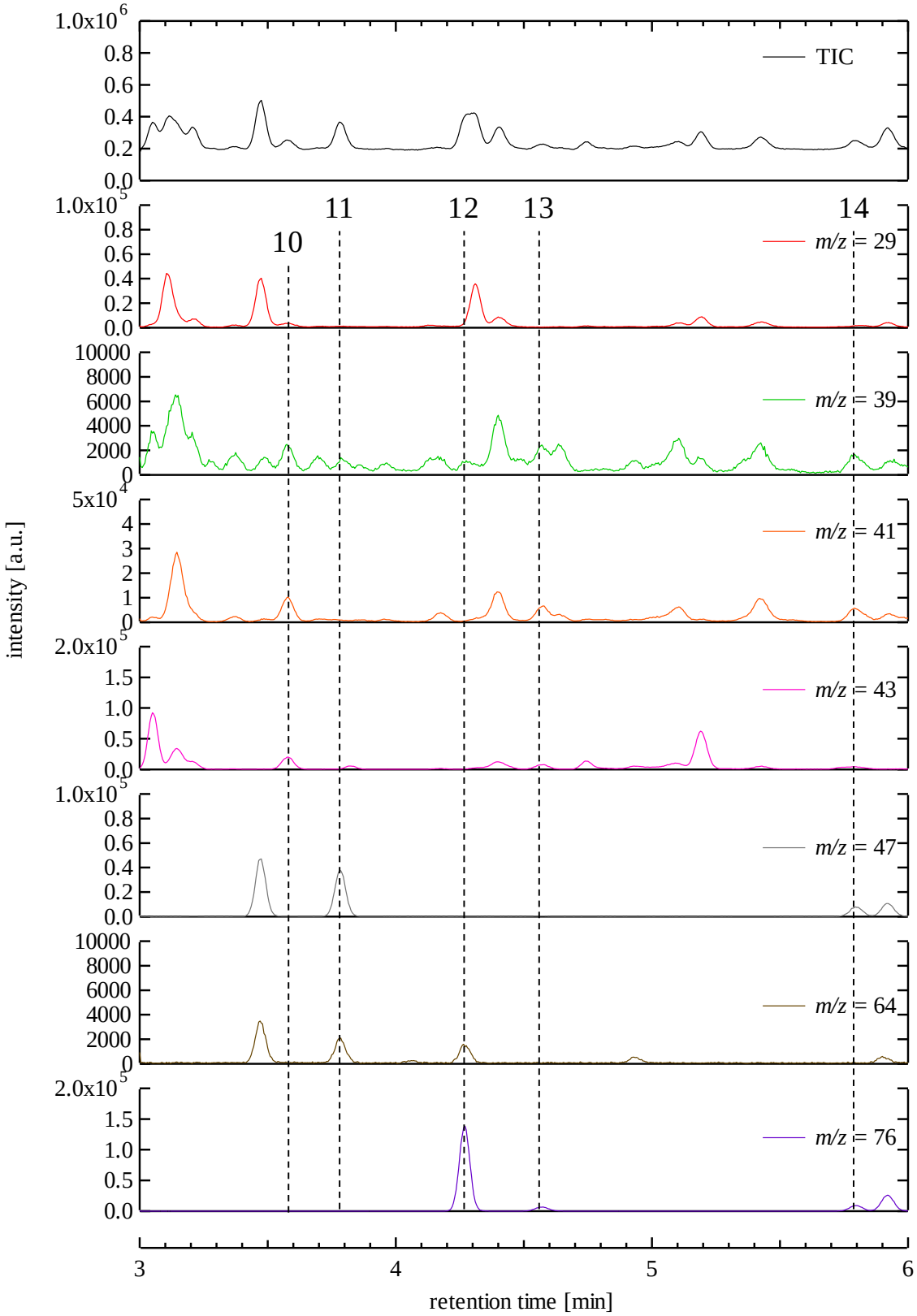
ケトン類(計 7 種)：アセトン(C_3H_6O)，2-ブタノン(C_4H_8O)，2-ペンタノン($C_5H_{10}O$)，3-ペンタノン($C_5H_{10}O$)，3-メチル-2-ブタノン($C_5H_{10}O$)，2-メチル-3-ペンタノン($C_6H_{12}O$)，3-メチル-2-ペンタノン($C_6H_{12}O$)

図 6.10 は，GCMS-QP2010SE を用いて放電中に採取したオフガスを分析したときの全イオンクロマトグラム(TIC)および各質量電荷比(m/z = 29, 34, 39, 41, 43, 47, 64, 76)のマスクロマトグラム(MC)を示す。また，図 6.11 は，図 6.10 に示す各ピークにおいて，新たに生成を確認できた物質のマススペクトルをそれぞれのリファレンススペクトル[25]と併せて示す。



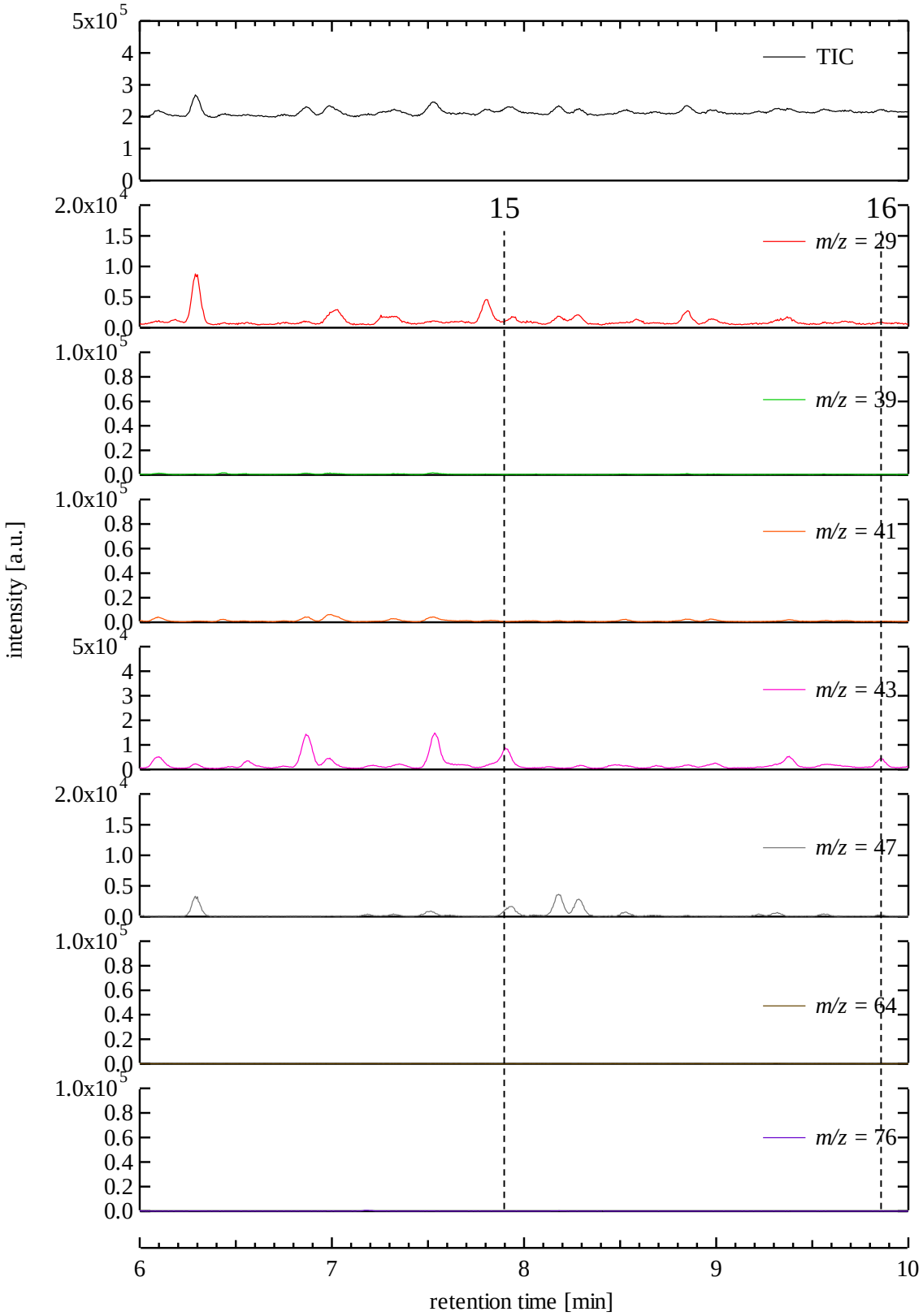
(a) 保持時間 1.4 ~ 3.0 min

図 6.10　放電後の TIC および各 *m/z* の MC(GCMS-QP2010SE)



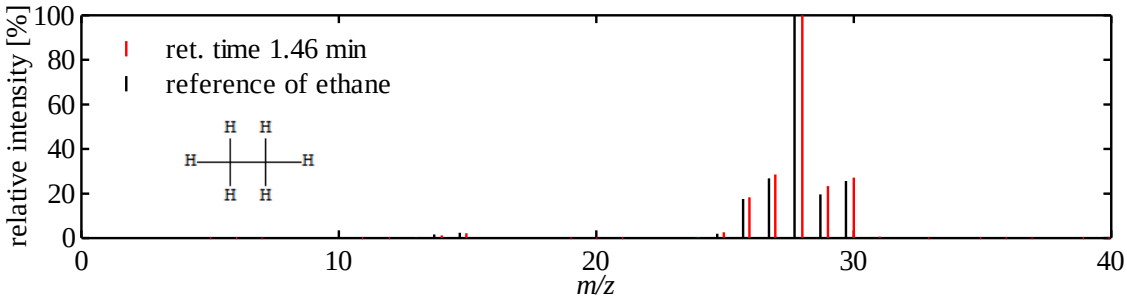
(b) 保持時間 3.0 ~ 6.0 min

図 6.10　放電後の TIC および各 *m/z* の MC(GCMS-QP2010SE)

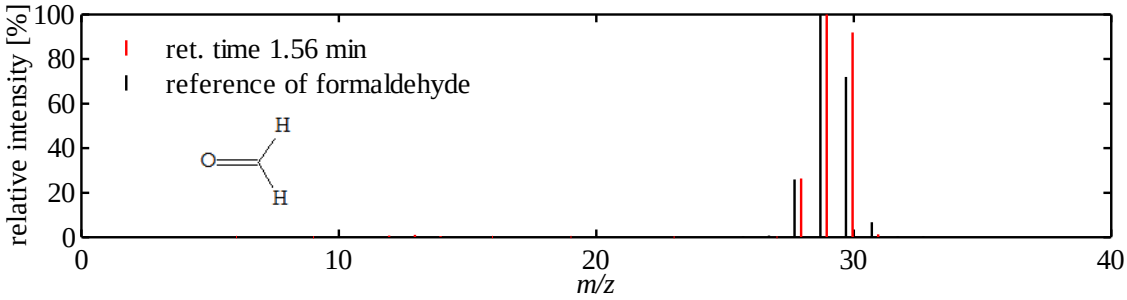


(c) 保持時間 6.0 ~ 10.0 min

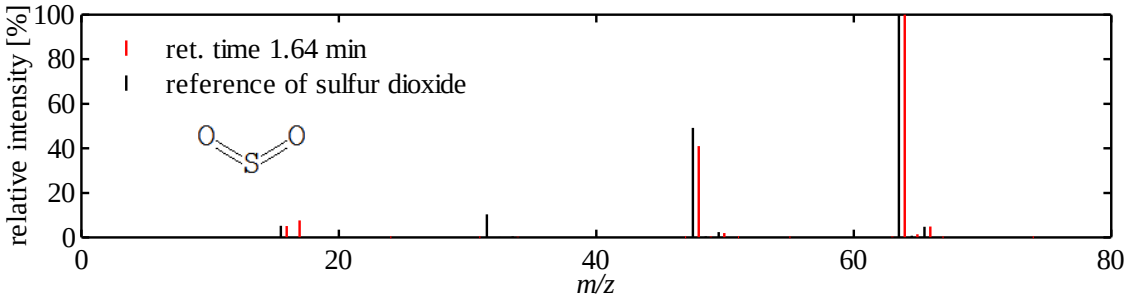
図 6.10　放電後の TIC および各 *m/z* の MC(GCMS-QP2010SE)



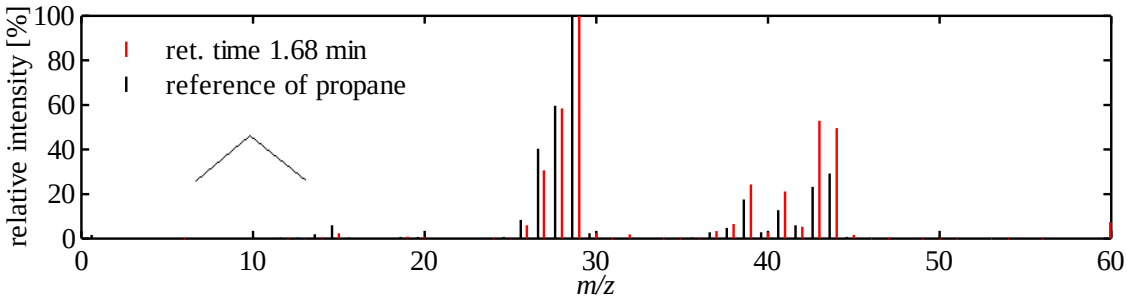
(a) ピーク 1



(b) ピーク 2

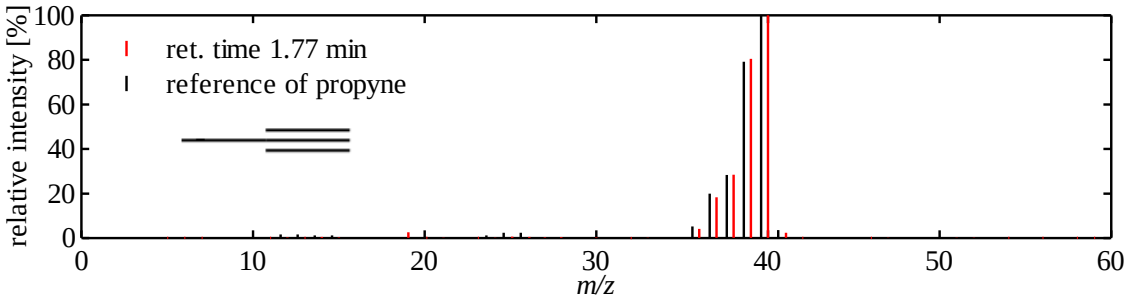


(c) ピーク 3

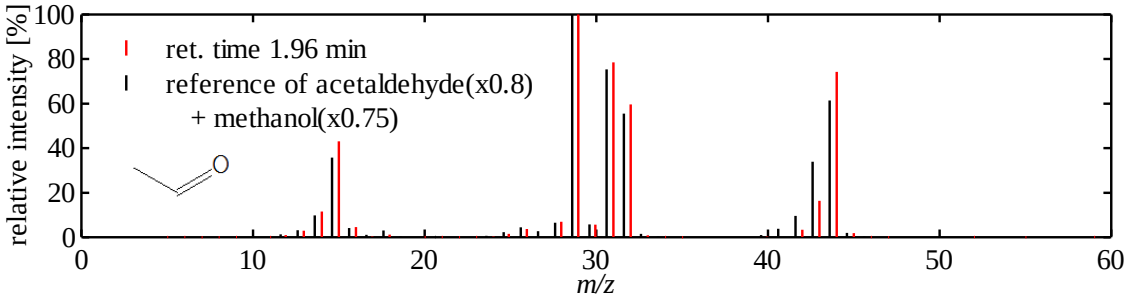


(d) ピーク 4

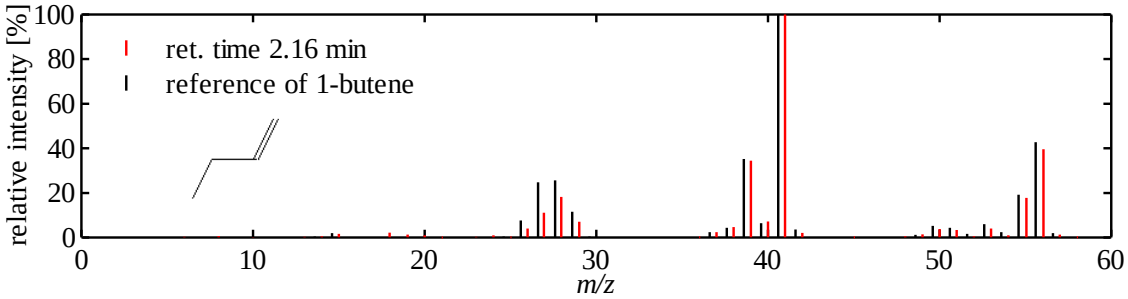
図 6.11　ピーク 1 ~ 16(図 6.10 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



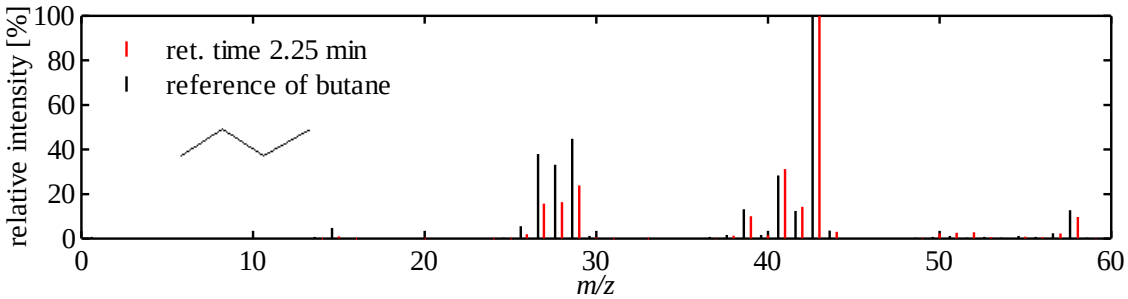
(e) ピーク 5



(f) ピーク 6

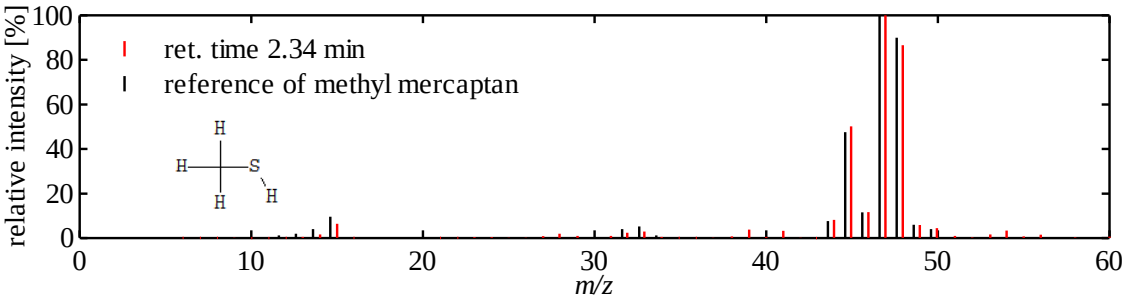


(g) ピーク 7

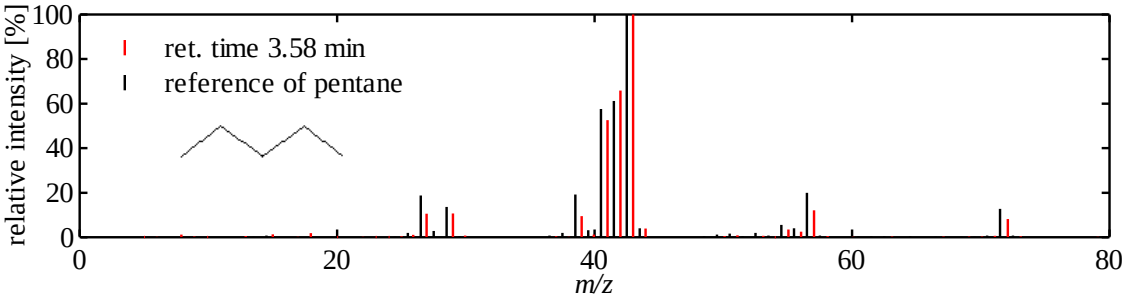


(h) ピーク 8

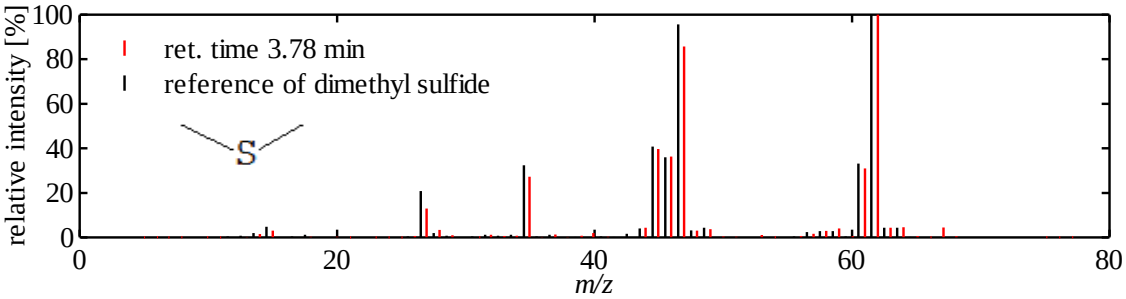
図 6.11　ピーク 1 ~ 16(図 6.10 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



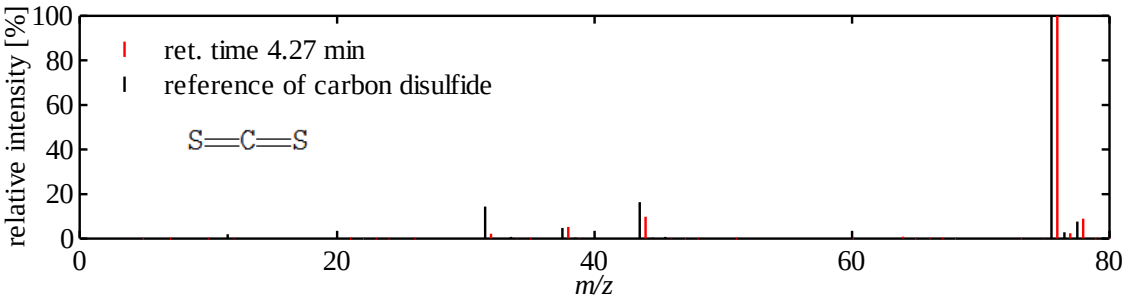
(i) ピーク 9



(j) ピーク 10

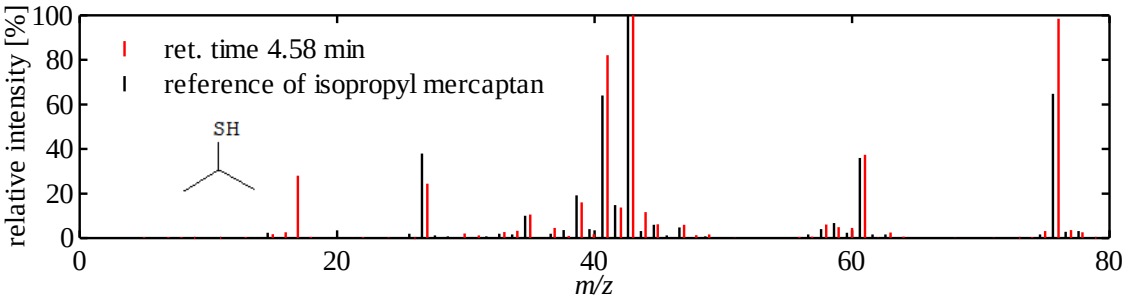


(k) ピーク 11

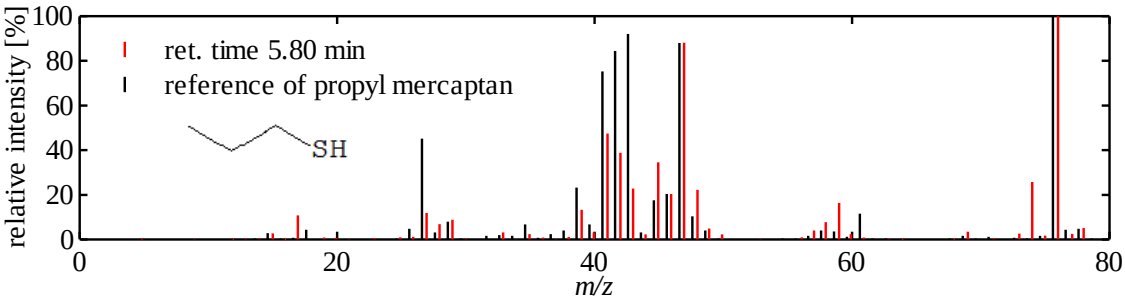


(l) ピーク 12

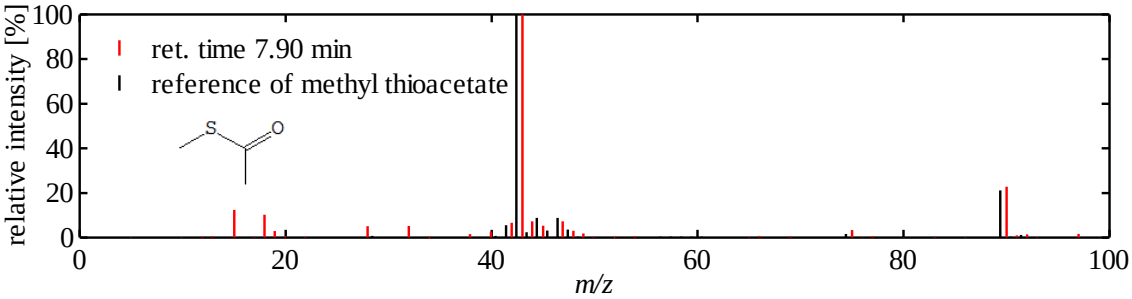
図 6.11　ピーク 1 ~ 16(図 6.10 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



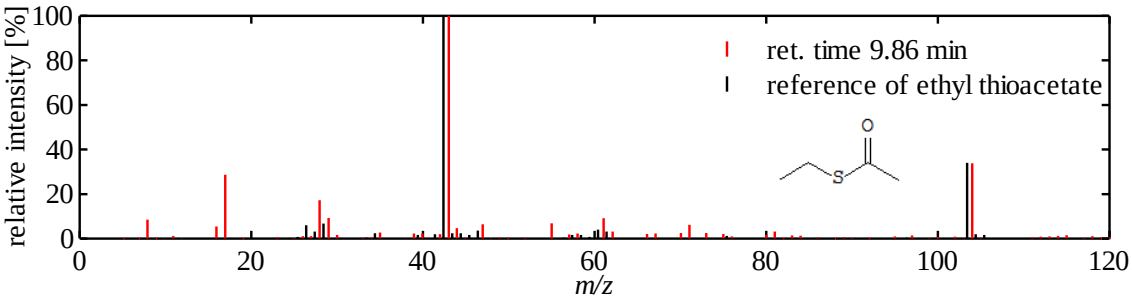
(m) ピーク 13



(n) ピーク 14



(o) ピーク 15



(p) ピーク 16

図 6.11　ピーク 1 ~ 16(図 6.10 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]

図 6.11 において，各マススペクトルがそれぞれのリファレンススペクトルと類似していることから，以下に示す物質が生成されることがわかった。

炭化水素類(計 6 種)：エタン(C_2H_6)，プロピン(C_3H_4)，プロパン(C_3H_8)，1-ブテン(C_4H_8)，ブタン(C_4H_{10})，ペンタン(C_5H_{12})

硫黄化合物(計 8 種)：メチルメルカプタン(CH_4S)，プロピルメルカプタン(C_3H_8S)，イソプロピルメルカプタン(C_3H_8S)，ジメチルスルフィド(C_2H_6S)，チオ酢酸メチル(C_3H_6OS)，チオ酢酸エチル(C_4H_8OS)，二酸化硫黄(SO_2)，二硫化炭素(CS_2)

アルデヒド類(計 2 種)：ホルムアルデヒド(CH_2O)，アセトアルデヒド(C_2H_4O)

また，GCMS-2010Plus により検出された生成物と共通するものとして以下に示す物質の生成も確認できた。

硫黄化合物(計 2 種)：エチルメルカプタン(C_2H_6S)，メチルエチルスルフィド(C_3H_8S)

アルデヒド類(計 2 種)：プロピオンアルデヒド(C_3H_6O)，ブチルアルデヒド(C_4H_8O)

アルコール類(計 6 種)：メタノール(CH_4O)，エタノール(C_2H_6O)，1-プロパノール(C_3H_8O)，2-プロパノール(C_3H_8O)，1-ブタノール($C_4H_{10}O$)，　2-メチル-1-プロパノール($C_4H_{10}O$)

カルボン酸類(計 1 種)：酢酸($C_2H_4O_2$)

ケトン類(計 4 種)：アセトン(C_3H_6O)，2-ブタノン(C_4H_8O)，2-ペンタノン($C_5H_{10}O$)，3-ペンタノン($C_5H_{10}O$)

6.2.4　分解率および生成物の濃度

表 6.4 は，放電後の模擬バイオガスおよび生成物の濃度を示す。なお，模擬バイオガスの濃度とともに記されている( )内の数字は分解率を示す。分解率は，硫化水素が最も高く，次いでメタン，二酸化炭素となることがわかる。また，生成物の濃度は，硫化水素の有無に関わらず，水素が最も高く，次いで一酸化炭素，炭化水素(C_mH_n)，他の有機化合物であることがわかる。

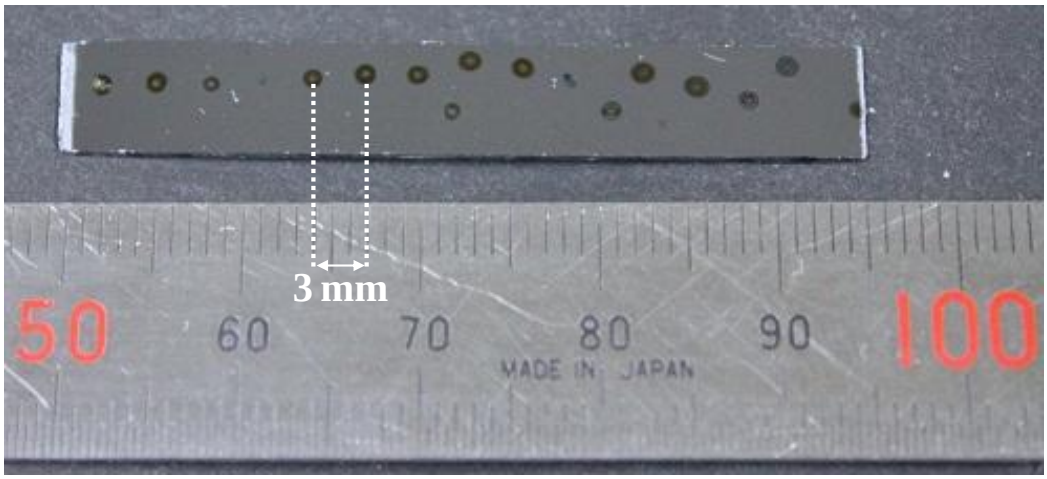
表 6.4　模擬バイオガスおよび生成物の濃度

molecule	concentration [%]	
	with H_2S	without H_2S
CH_4	53.0 (11.7)	52.5 (12.5)
CO_2	35.6 (11.0)	36.2 (9.4)
H_2S	0.048 (76.0)	－
H_2	6.00	6.08
CO	3.36	4.20
C_2H_2	0.41	0.46
C_2H_4	0.47	0.35
C_2H_6	0.91	1.34
C_3H_8	0.23	0.24
HCHO	0.219	0.156
CH_3CHO	0.092	0.090
CH_3OH	0.035	0.053
C_2H_5OH	0.051	0.063
$(CH_3)_2CO$	0.069	0.068

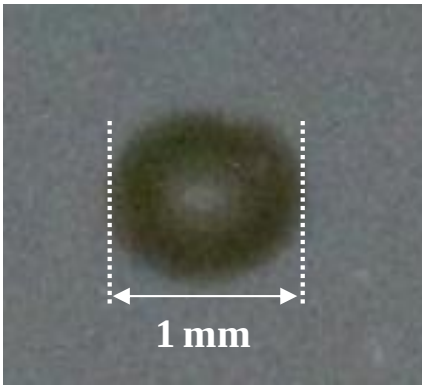
( ): decomposition rate

6.2.5　堆積物の分析

図 6.12 は，模擬バイオガス分解時の放電 15 分後のシリコンウェハの堆積写真を示す。直径 1 mm 程度の堆積物が点在しており，堆積物間の距離は 3 mm と TiO_2 ボールの直径に等しいことがわかる。また，堆積物は同心円状に形成されており，中心部には堆積が見られないことから，中心部が TiO_2 ボールとウェハとの接触点であり，その近傍に堆積することがわかる。



(a) シリコンウェハ全体



(b) 拡大写真

図 6.12　シリコンウェハ上の堆積物

図 6.13 は，シリコンウェハ上の堆積物の透過スペクトルを示す。CH_3 基(2870 cm^{-1}), CH_2 基(2850 cm^{-1}), CH_2OH 基(1305 および 1045 cm^{-1})および SOOR 基(1130 cm^{-1})の吸収が現れており，H_2S に含まれる S 原子の一部は，電極や充填材に堆積することがわかった

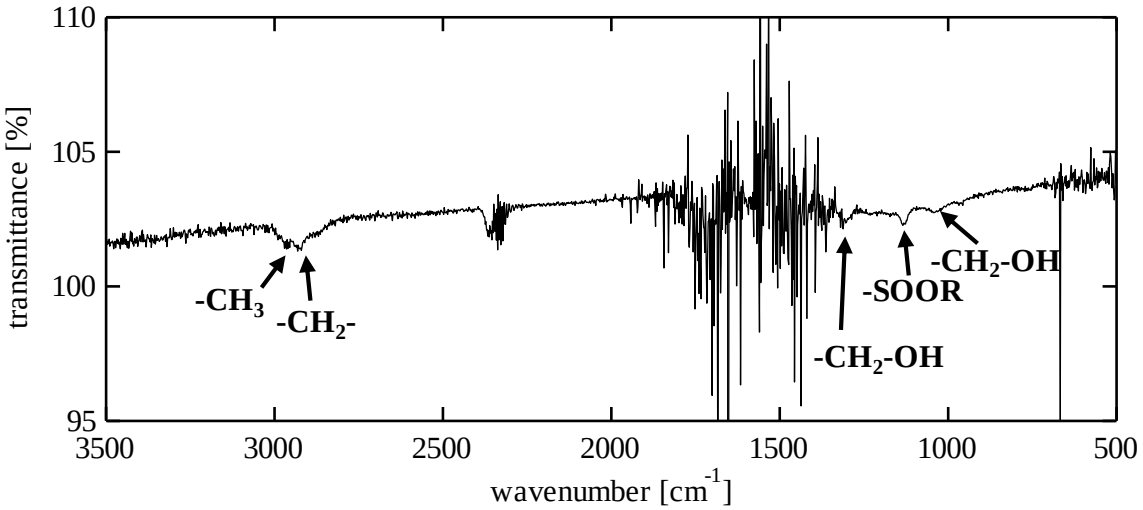


図 6.13　堆積物の透過スペクトル

6.3　先行研究との比較

表 6.5 は，DBD および PB-DBD を用いて模擬バイオガスを分解したときの模擬バイオガスの分解率および分解効率，水素濃度，水素生成比および水素生成効率を先行研究の結果[10-12]と併せて示す。なお，水素生成比は，分解されたメタンに含まれる水素原子が水素(分子)に転換される割合を示しており，(6.1)式で表される。

$$\mathrm{H_2\ generation\text{-}rate} = \frac{[\mathrm{H_2}]}{\left([\mathrm{CH_4}]_\mathrm{i} - [\mathrm{CH_4}]_\mathrm{o}\right)\times 2}\times 100[\%] \quad \cdots\cdots (6.1)$$

ここで，$[CH_4]_i$ は放電前のガスに含まれるメタンの濃度，$[H_2]$および$[CH_4]_o$ は放電中のガスに含まれる水素およびメタンの濃度をそれぞれ示す。

本研究の DBD を用いたバイオガス分解におけるメタンと二酸化炭素の分解率および水素生成効率は，Zhang らおよび Zhou らの値よりも低いことがわかる。本研究で用いた DBD リアクタは線対円筒構造であり，電界集中効果を利用し，線電極付近でバイオガスの分解を目指したものであるのに対し，Zhang らおよび Zhou らの DBD リアクタは，同心二重円筒構造であり，短ギャップ間に高電圧を印加し，分解を行っている。したがって，バイオガスの分解による水素生成には，短ギャップかつ高電界下で発生させた放電を用いることが効果的だと考えられる。

本研究の PB-DBD を用いたバイオガス分解における水素生成効率は，Zhang らおよび Zhou らの中間程度の値となることがわかる。また，このときのメタンおよび二酸化炭素の分解率は，Zhang らおよび Zhou らよりも低いことがわかる。これは，バイオガスの単位体積当たりへの注入エネルギーが低いためであり，メタンおよび二酸化炭素の分解効率では，ほぼ同程度の値となることがわかる。なお，Sekine らの LEP を用いたときの結果では，硫化水素の分解効率は本研究の PB-DBD を用いたときのものと同程度であり，メタンと二酸化炭素の分解効率は 10 倍以上であるが，バイオガスの放電改質による水素生成において最も重要である水素の濃度が測定されていないため，バイオガスの分解による水素生成において，パルス放電の利用が効果的であるかに関しては評価できない。また，本研究の PB-DBD を用いたバイオ

ガス分解では，メタンと二酸化炭素の分解効率および水素生成効率は，硫化水素の有無に関わらず同程度の値となることがわかる。したがって，硫化水素はバイオガスの放電改質による水素生成にほとんど影響を与えないことがわかる。これは，硫化水素の濃度がメタンの 1/300 倍であり，プラズマの内部状態やリアクタ内で起こる反応などに与える影響が極めて小さいためだと考えられる。

表 6.5 模擬バイオガスの分解率および分解効率，水素濃度，水素生成比および水素生成効率

		present work			Zhang *et al.*[10]	Zhou *et al.*[11]	Sekine *et al.*[12]	
		DBD	PB-DBD					
			with H_2S	without H_2S			LEP	DBD
decomposition rate[%]	CH_4	12.7	11.7	12.5	63	30	63	—
	CO_2	12.8	11.0	9.4	36	22	43	—
	H_2S	—	76.0	—	—	—	88	49
decomposition efficiency [g/kWh]	CH_4	4.86	7.76	8.30	8.8	7.6	122	—
	CO_2	7.27	13.4	11.6	9.2	10.2	153	—
	H_2S	—	3.57	—	—	—	0.576	0.436
H_2 concentration [%]		6.70	6.00	6.08	38	13	—	—
H_2 generation-rate [%]		35.6	41.8	40.7	50	36	—	—
H_2 generation-efficiency [g/kWh]		0.43	0.86	0.85	1.11	0.70	—	—

6.4　パックトベッド放電を用いた循環処理によるバイオガス処理

6.4.1　実験条件

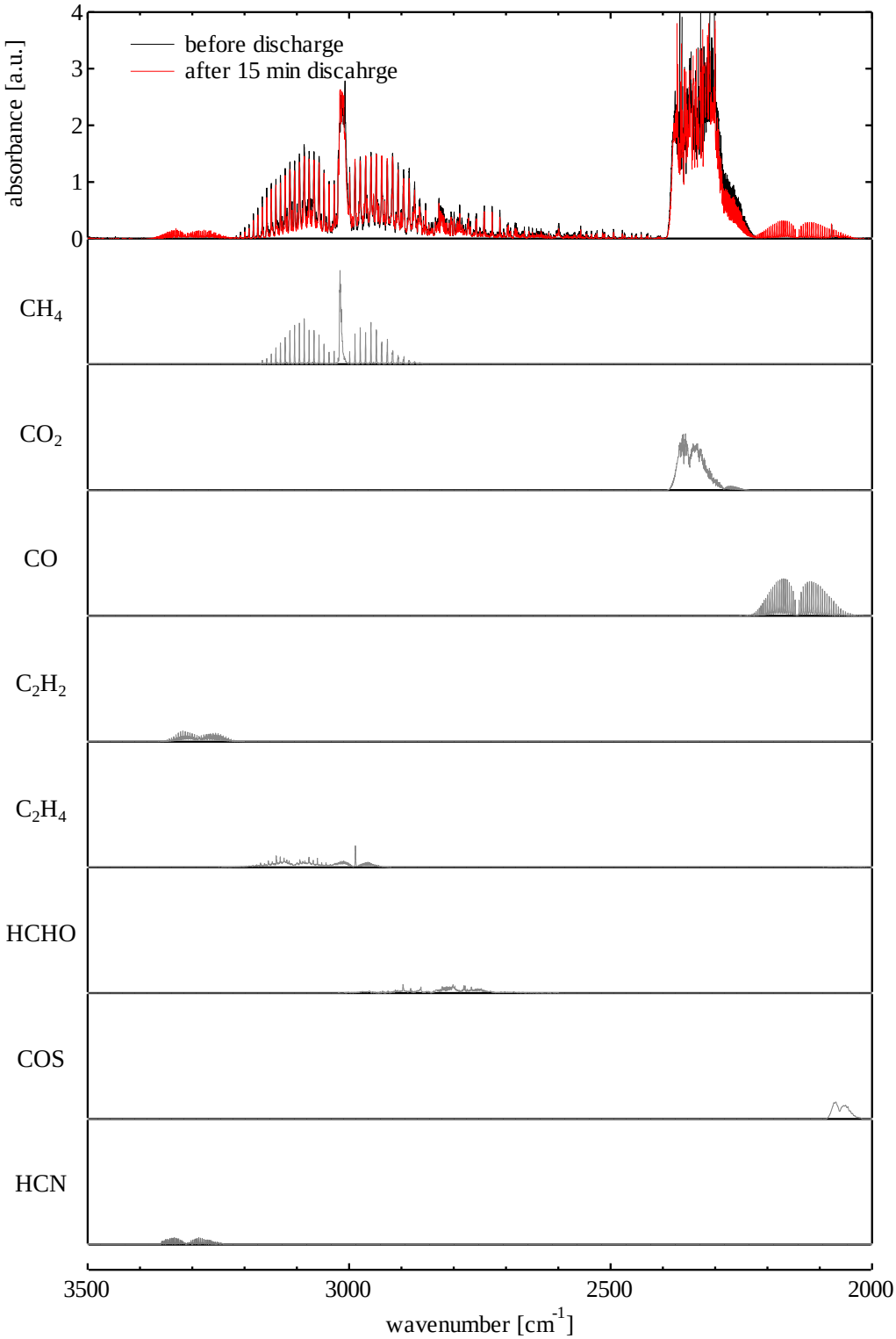
表 6.6 は実験条件を示す。電極構成は棒対円筒電極であり，棒電極とガラス管内壁の間にϕ 3 mm の TiO_2 ボールを充填した。CH_4 : CO_2 : N_2 = 30 : 20 : 50 %の混合ガスに 0.15 %の H_2S を添加した模擬バイオガスあるいは CO_2 : N_2 = 20 : 80 %の混合ガスに 0.15 %の H_2S を添加した CO_2-N_2-H_2S 混合ガスをガスホルダに大気圧となるように封入し，2.0 L/min の流量でリアクタ内に導入させた。この状態で，図 6.1 に示す交流高電圧(約 8 $kV_{p\text{-}p}$, 17 kHz)を両電極に印加し，パックトベッド放電を 15 分間発生させた。

表 6.6　実験条件

電極構成	棒対円筒電極
充填材料	TiO_2 ボール(ϕ3mm)
印加電圧	8 $kV_{p\text{-}p}$, 17 kHz
放電電力	35 W
ガス組成	CH_4 : CO_2 : N_2 = 30 : 20 : 50 % + H_2S(0.15 %) CO_2 : N_2 = 20 : 80 % + H_2S (0.15 %)
ガス循環流量	2.0 L/min
放電時間	15 min
サンプリング時間	3, 6, 10, 15 min

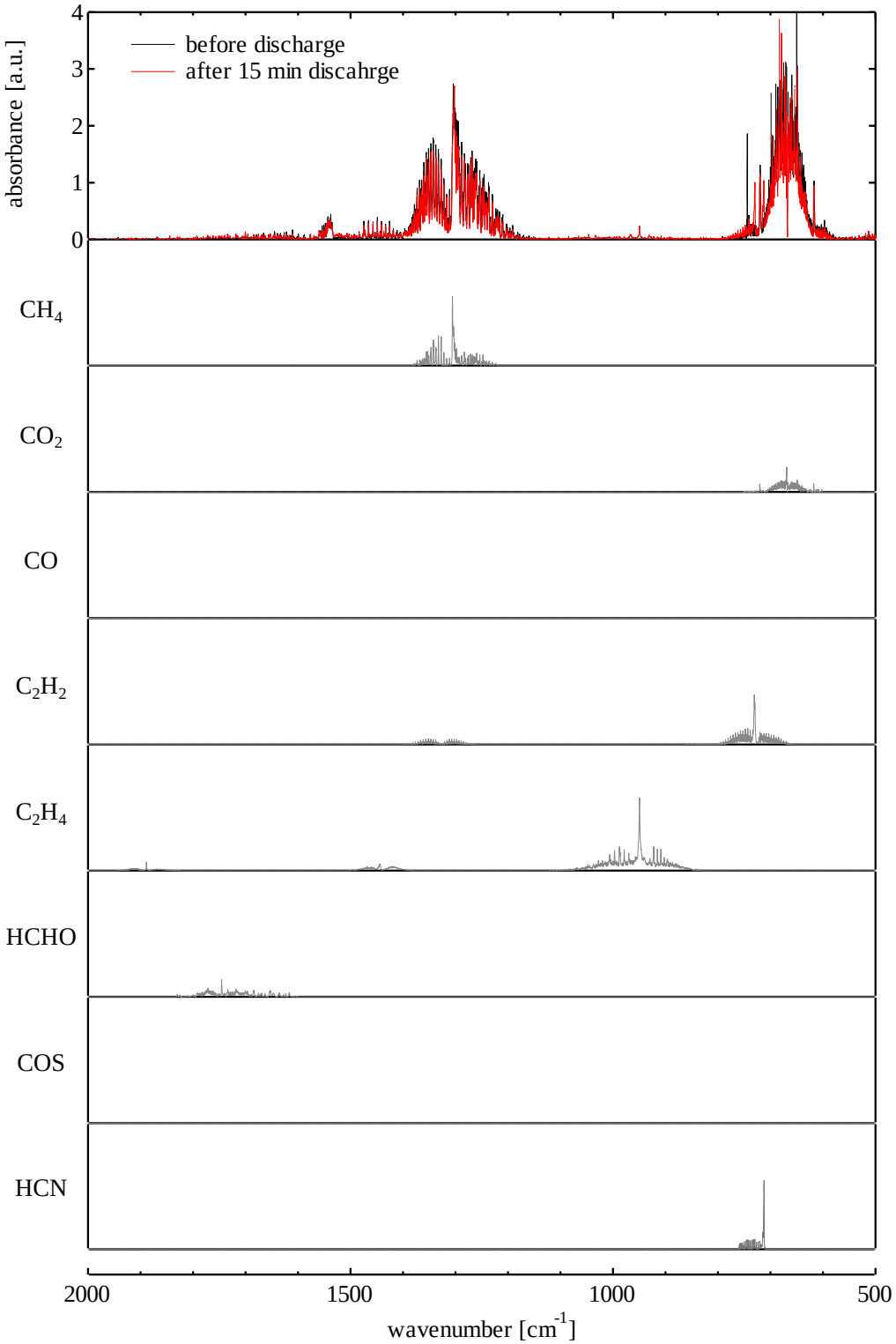
6.4.2　赤外吸収分光分析による生成物の特定

図 6.14 は，模擬バイオガスの循環処理における放電前および放電 15 分後のガスの吸光度スペクトルを示す。また，各図には，放電後のガスに存在する物質を特定するためにリファレンスとして用いたメタン(CH_4)，二酸化炭素(CO_2)，一酸化炭素(CO)，アセチレン(C_2H_2)，エチレン(C_2H_4)，ホルムアルデヒド(HCHO)，硫化カルボニル(COS)およびシアン化水素(HCN)の標準スペクトルも併せて示す。



(a) 3500 ~ 2000 cm^{-1}

図 6.14　模擬バイオガスの循環処理における放電前および放電 15 分後のガス吸光度スペクトルおよび各物質の標準スペクトル



(b) 2000 ~ 500 cm^{-1}

図 6.14　模擬バイオガスの循環処理における放電前および放電 15 分後のガス吸光度スペクトルおよび各物質の標準スペクトル

図 6.14 における放電前のガスの吸光度スペクトル(黒色)には，CH_4 (Deg str: 3019 cm^{-1}, Deg deform: 1306 cm^{-1})および CO_2 (Anti str: 2349 cm^{-1}, Bend: 667 cm^{-1})の吸収ピークが確認でき，H_2S の吸収ピークは前述した理由（**6.2.2** 項）により確認できない。また，放電後のガスの吸光度スペクトル(赤色)において，CO (2050 ~ 2220 cm^{-1}), C_2H_2 (CH str: 3289 cm^{-1}, CH bend: 730 cm^{-1}), C_2H_4 (CH_2 s-str: 2989 cm^{-1}, CH_2 wag: 949 cm^{-1}), HCHO (CH_3 s-str: 2783cm^{-1}, CO str: 1746 cm^{-1}), COS(CO str: 2062 cm^{-1})および HCN(Bend: 712 cm^{-1})の吸収ピークが確認でき，これらの物質が模擬バイオガス分解時の生成物であることがわかる。

図 6.15 は，CO_2-N_2-H_2S 混合ガスの循環処理における放電前および放電 15 分後のガスの吸光度スペクトルを示す。また，放電後のガスに存在する物質を特定するためにリファレンスとして用いた二酸化炭素(CO_2), 一酸化炭素(CO)および二酸化硫黄(SO_2)の標準スペクトルも併せて示す。放電前のガスの吸光度スペクトル(黒色)に CO_2 (Anti str: 2349 cm^{-1}, Bend: 667 cm^{-1})の吸収ピークが確認できる。また，H_2S の吸収ピークは前述した理由（**6.2.2** 項）により確認できず，N_2 は赤外不活性であるため，吸光度スペクトルに吸収ピークは現れない。放電 15 分後のガスの吸光度スペクトル(赤色)において CO (2050 ~ 2220 cm^{-1})および SO_2(Anti str: 1362 cm^{-1})の吸収ピークが確認でき，これらの物質が生成されることがわかる。

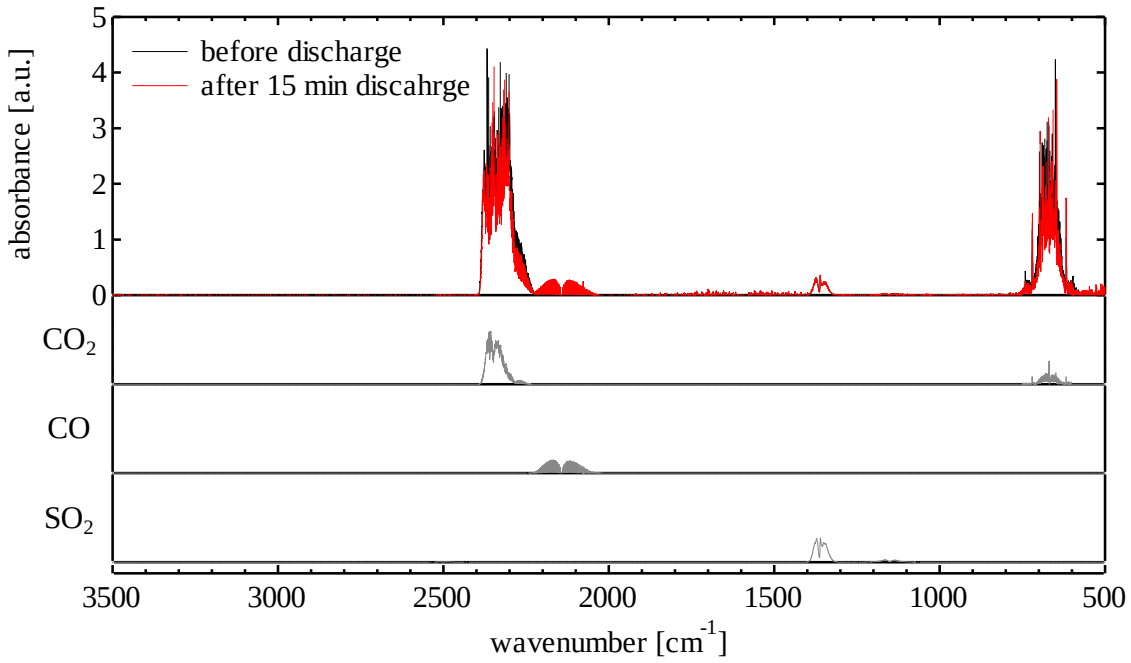
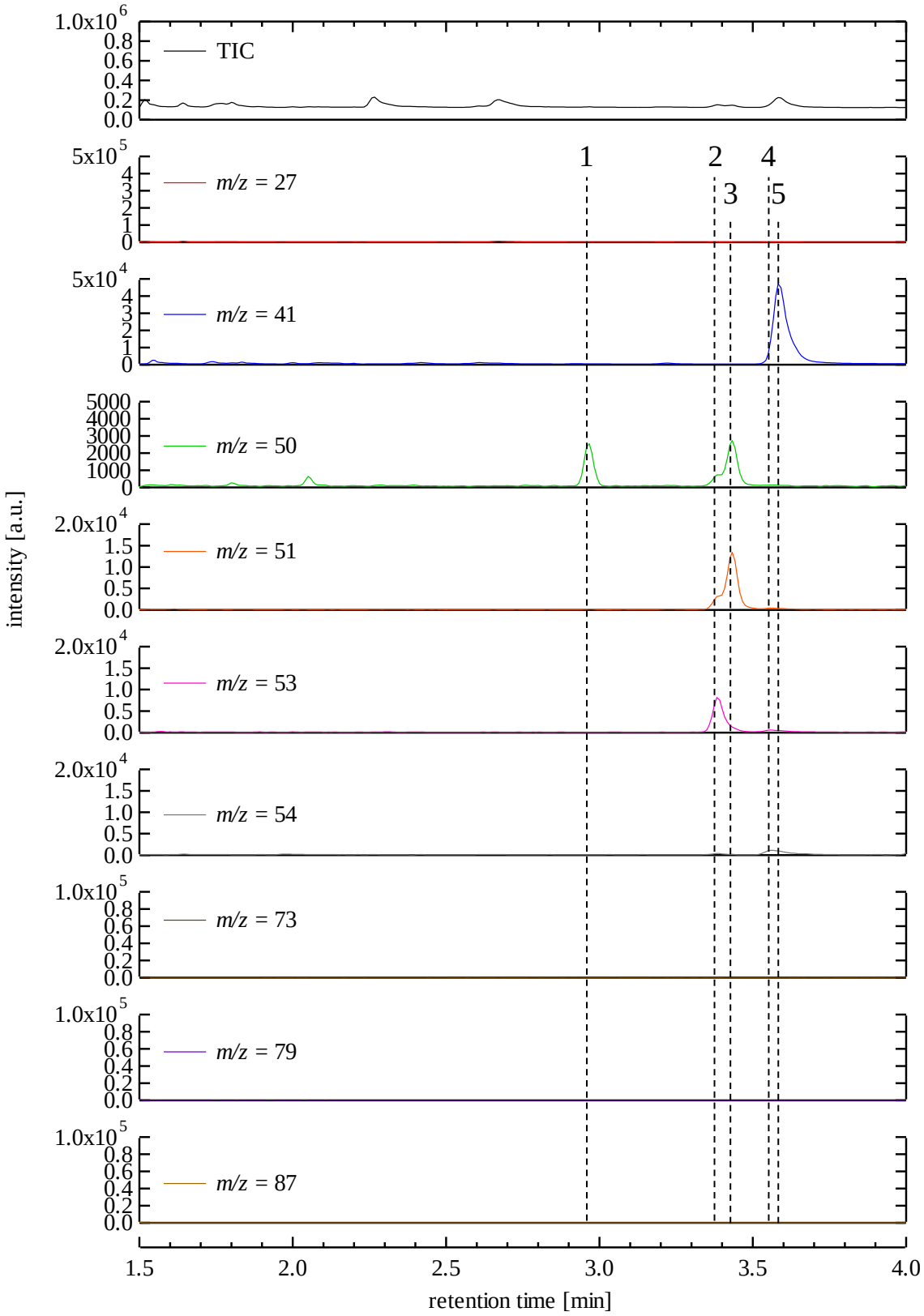


図 6.15　CO_2-N_2-H_2S 混合ガスの循環処理における放電前および放電 15 分後のガス吸光度スペクトルおよび各物質の標準スペクトル

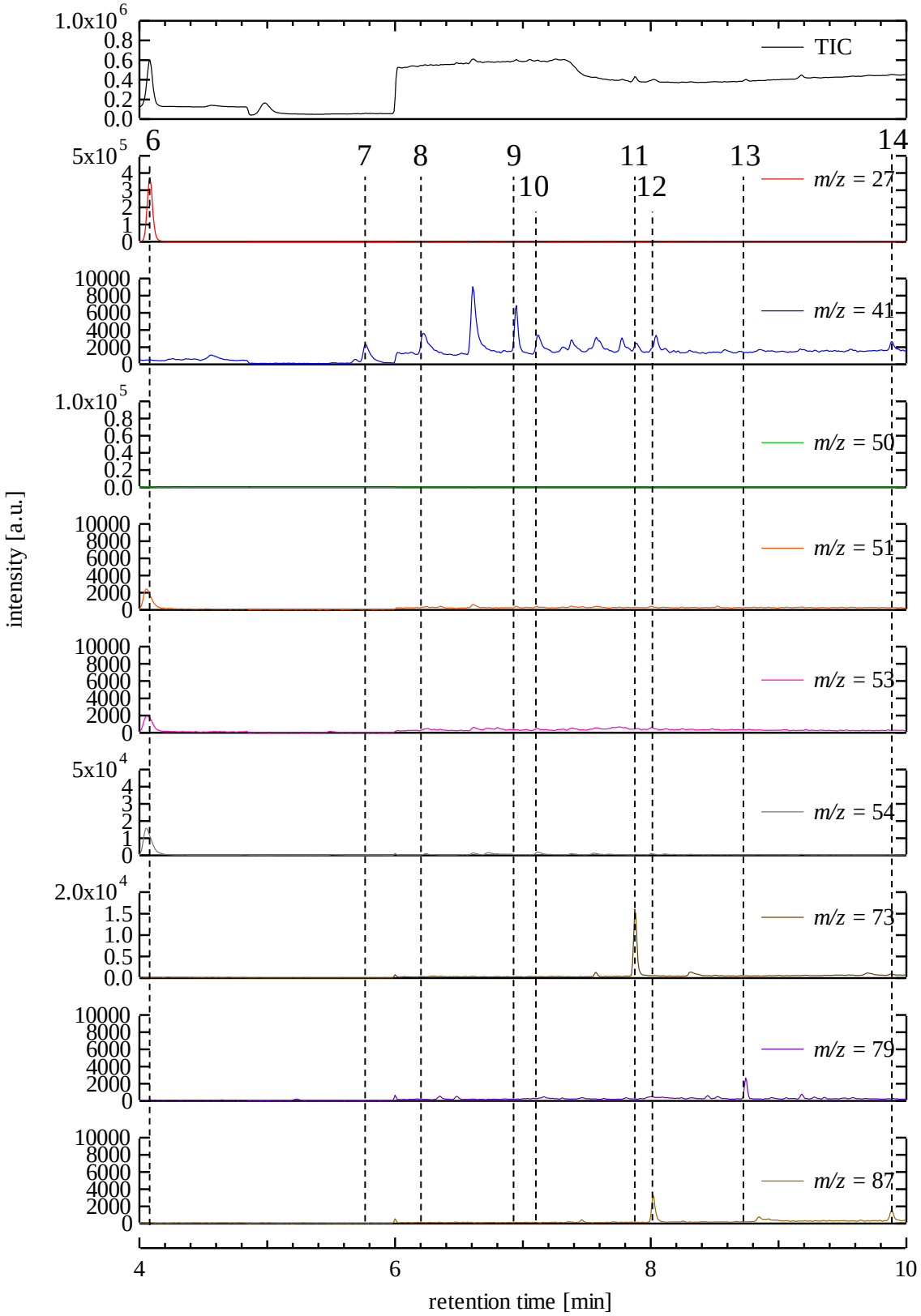
6.4.3　ガスクロマトグラフィー質量分析による生成物の特定

図 6.16 は，模擬バイオガスの循環処理における放電 15 分後のガスを GCMS-QP2010Plus を用いて分析したときの全イオンクロマトグラム(TIC)および各質量電荷比(*m/z* = 27, 41, 50, 51, 53, 54, 73, 79, 87)のマスクロマトグラム(MC)を示す。また，図 6.17 は，図 6.16 の各ピークにおいて，新たに生成を確認できた物質のマススペクトルをそれぞれのリファレンススペクトル[25]と併せて示す。なお，図 6.16 において，図 6.5 あるいは図 6.8 に示すピークと共通するものについては除かれており，それらのマススペクトルは，図 6.6 あるいは図 6.9 の各マススペクトルにそれぞれ対応する。



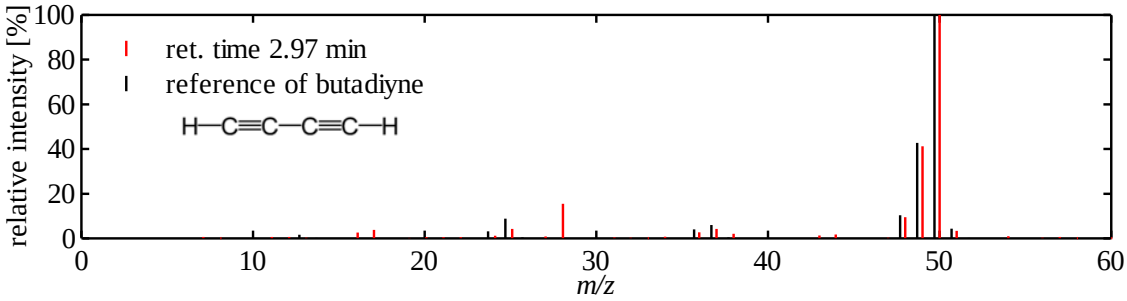
(a) 保持時間 1.5 ~ 4.0 min

図 6.16　放電 15 分後のガスの TIC および各 *m/z* の MC

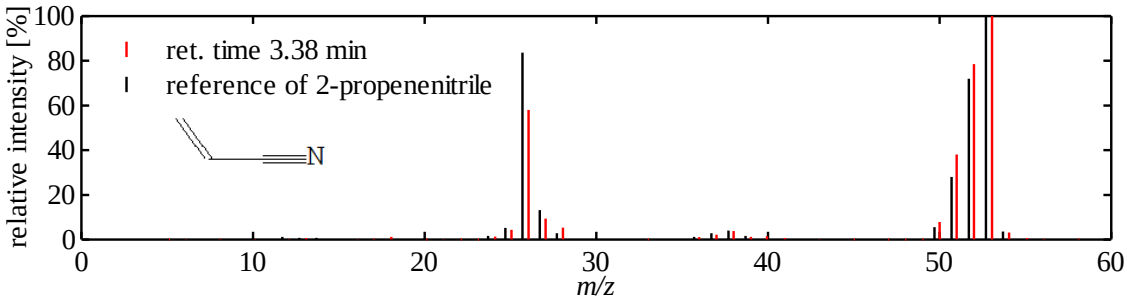


(b) 保持時間 4.0 ~ 10.0 min

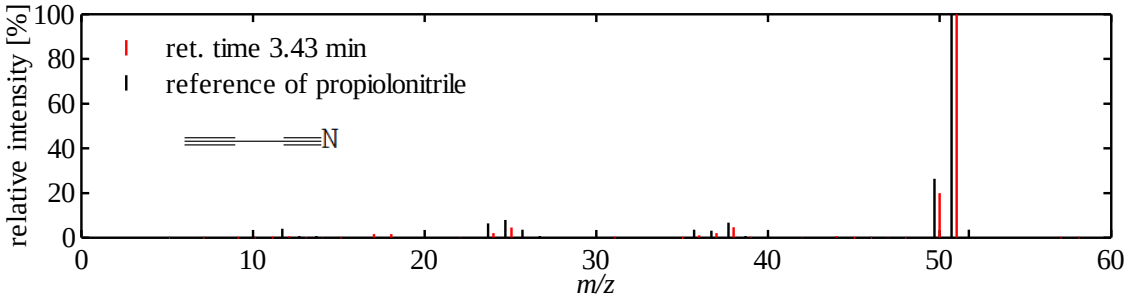
図 6.16　放電 15 分後のガスの TIC および各 *m/z* の MC



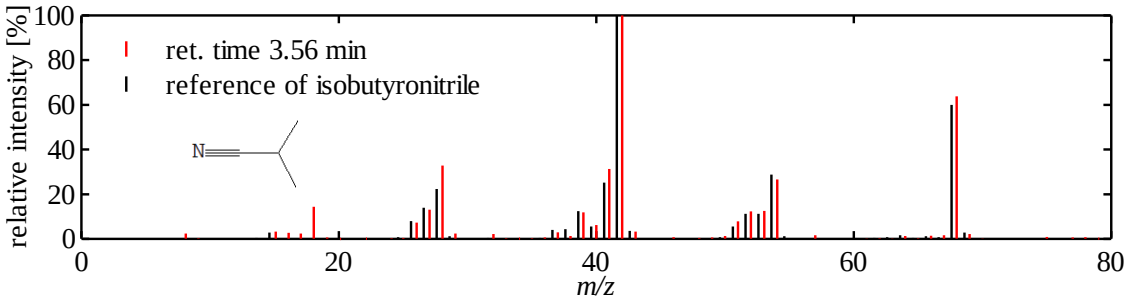
(a) ピーク 1



(b) ピーク 2

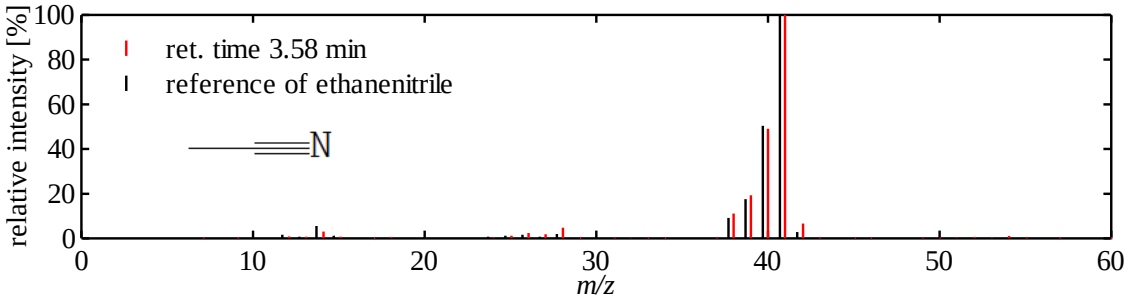


(c) ピーク 3

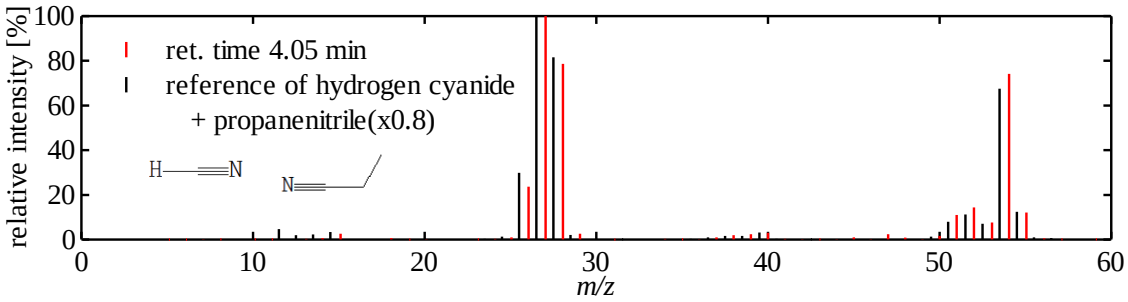


(d) ピーク 4

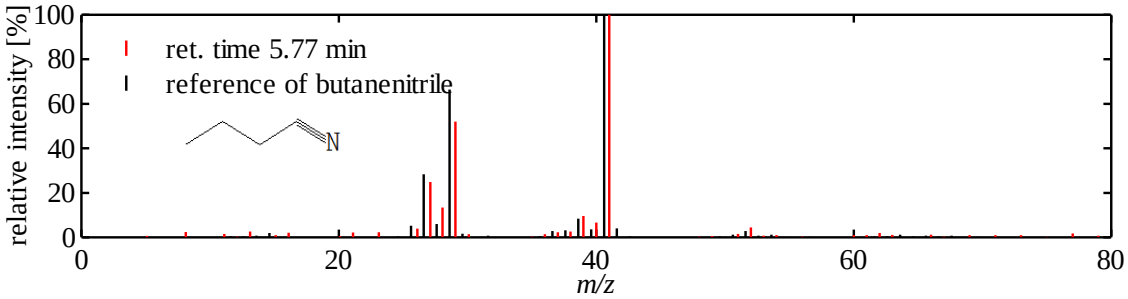
図 6.17　ピーク 1 ~ 14(図 6.16 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



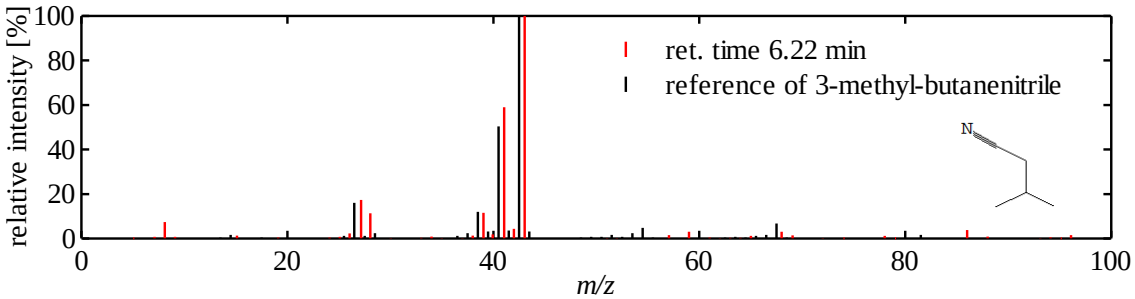
(e) ピーク 5



(f) ピーク 6

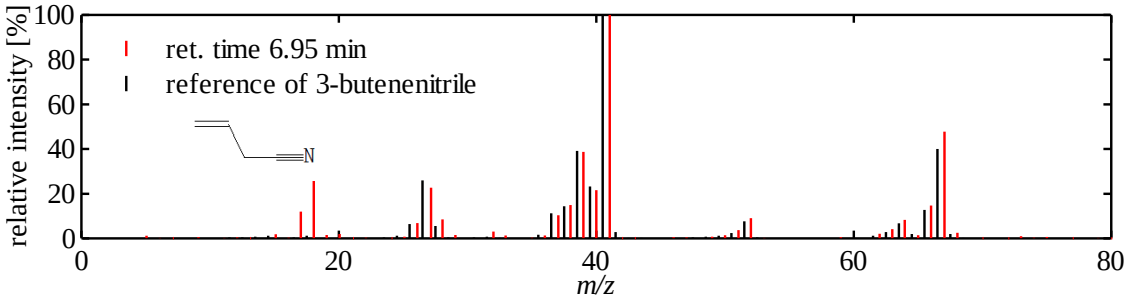


(g) ピーク 7

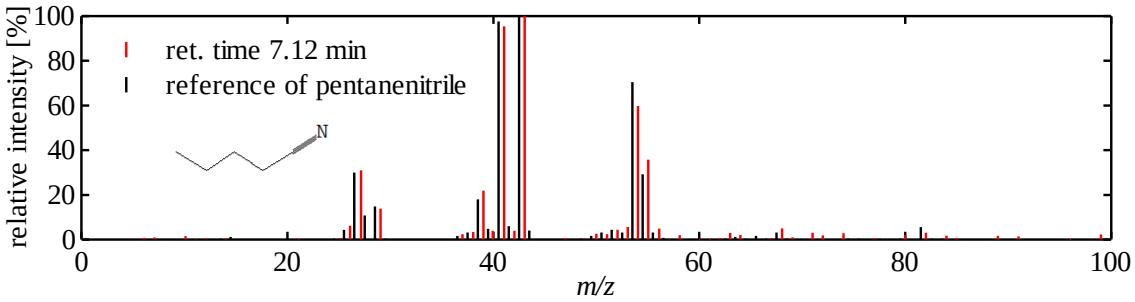


(h) ピーク 8

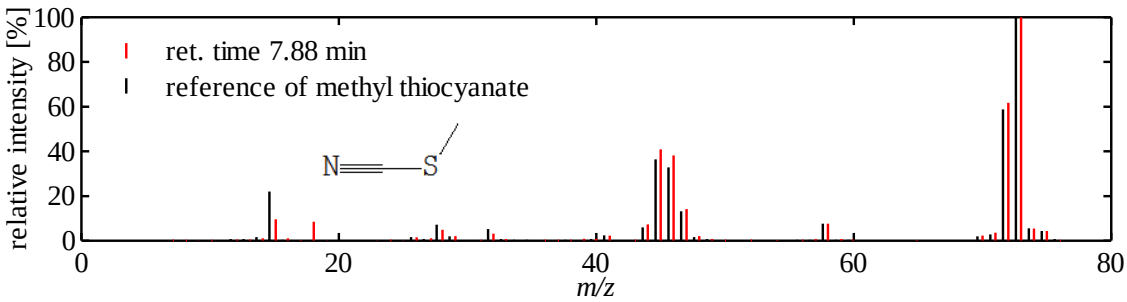
図 6.17　ピーク 1 ~ 14(図 6.16 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



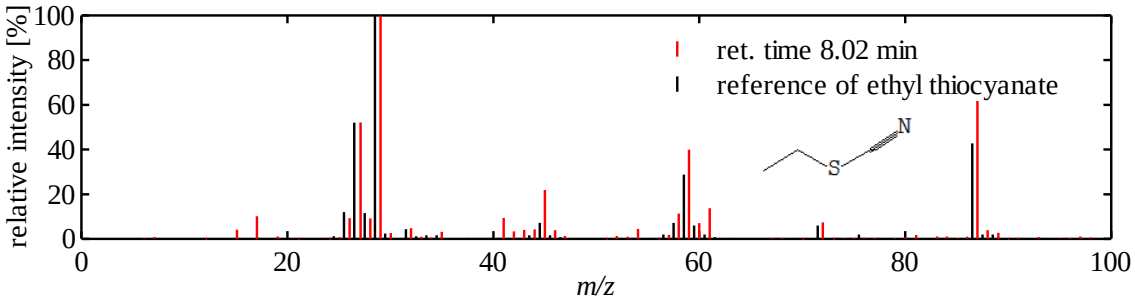
(i) ピーク 9



(j) ピーク 10

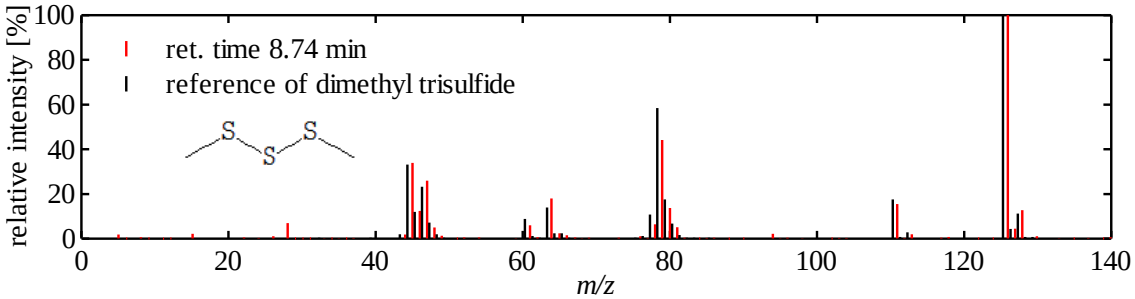


(k) ピーク 11

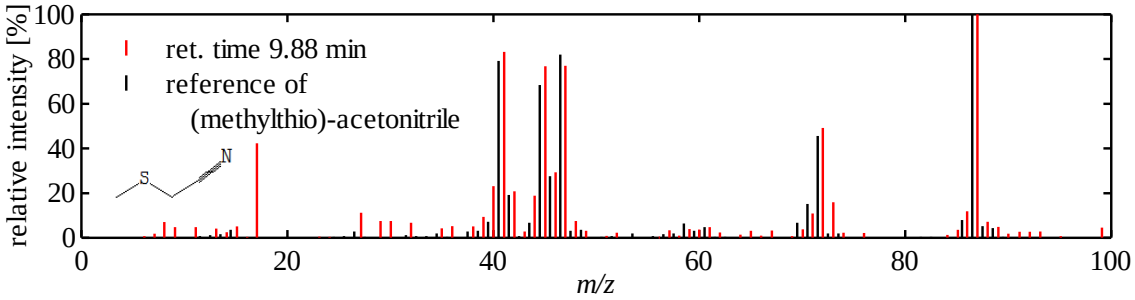


(l) ピーク 12

図 6.17　ピーク 1 ~ 14(図 6.16 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]



(i) ピーク 13



(j) ピーク 14

図 6.17　ピーク 1 ~ 14(図 6.16 中)のマススペクトルおよびリファレンススペクトル[25]

図 6.17 において，各マススペクトルがそれぞれのリファレンススペクトルと類似していることから，以下に示す物質が生成されることがわかった。

硫黄化合物(計 4 種)：ジメチルトリスルフィド($C_2H_6S_3$)，チオシアン酸メチル(C_2H_3NS)，チオシアン酸エチル(C_3H_6NS)，メチルチオアセトニトリル(C_3H_5NS)

炭化水素類(計 1 種)：ブタジエン(C_4H_2)

その他(計 10 種)：シアン化水素(HCN)，エタンニトリル(C_2H_3N)，プロピオロニトリル(C_3HN)，2-プロペンニトリル(C_3H_3N)，プロパンニトリル(C_3H_5N)，3-ブテンニトリル(C_4H_5N)，ブタンニトリル(C_4H_7N)，イソブチロニトリル(C_4H_7N)，ペンタンニトリル(C_5H_9N)，3-メチルブタンニトリル(C_5H_9N)

また，図 6.17 に示す各ピークから以下に示す物質も生成されることがわかった。

硫黄化合物(計 1 種)：メチルエチルスルフィド(C_3H_8S)

アルデヒド類(計 3 種)：アクリルアルデヒド(C_3H_4O)，プロピオンアルデヒド(C_3H_6O)，ブチルアルデヒド(C_4H_8O)

アルコール類(計 4 種)：メタノール(CH_4O)，エタノール(C_2H_6O)，1-プロパノール(C_3H_8O)，2-プロパノール(C_3H_8O)

ケトン類(計 2 種)：アセトン(C_3H_6O)，メチルエチルケトン(C_4H_8O)

その他(計 1 種)：ヒドロキシアセトン($C_3H_6O_2$)

同様に, 模擬バイオガスの循環処理における放電 15 分後のガスを GCMS-QP2010SE を用いて分析した結果，**6.2.3** 項に示す生成物および GCMS-QP2010Plus によって検出された生成物と共通するものとして，以下に示す物質が生成されることがわかった。

硫黄化合物(計 9 種)：メチルメルカプタン(CH_4S)，エチルメルカプタン(C_2H_6S)，プロピルメルカプタン(C_3H_8S)，イソプロピルメルカプタン(C_3H_8S)，ジメチルスルフィド(C_2H_6S)，メチルエチルスルフィド(C_3H_8S)，ジエチルスルフィド($C_4H_{10}S$)，ジメチルジスルフィド($C_2H_6S_2$)，二硫化炭素(CS_2)

炭化水素類(計 2 種)：エタン(C_2H_6)，プロピン(C_3H_4)

アルコール類(計 2 種)：メタノール(CH_4O)，エタノール(C_2H_6O)

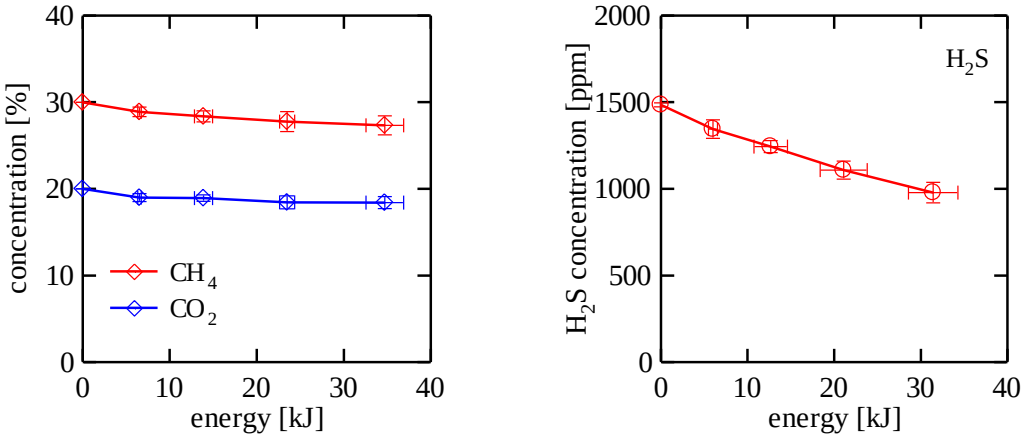
アルデヒド類(計 1 種)：アセトアルデヒド(C_2H_4O)

その他(計 3 種)：シアン化水素(HCN)，エタンニトリル(C_2H_3N)，プロパンニトリル(C_3H_5N)

なお，CO_2-N_2-H_2S 混合ガスの循環処理における放電 15 分後のガスを GCMS-QP2010Plus および GCMS-QP2010SE を用いて分析した結果，FTIR においても検出された二酸化硫黄(SO_2)のみが検出された。

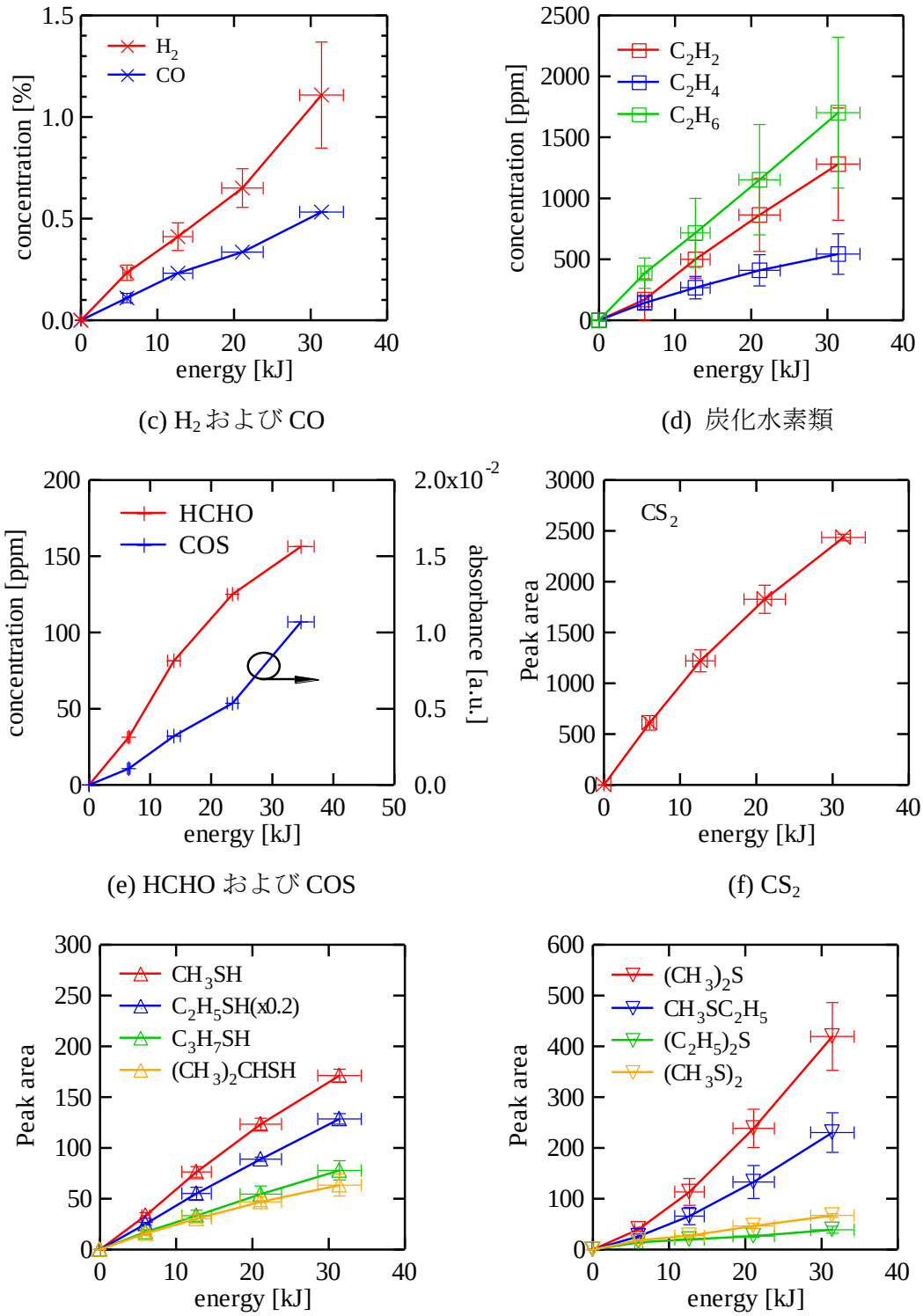
6.4.4　模擬バイオガスおよび生成物の濃度

図 6.18 は，模擬バイオガスを循環処理したときの模擬バイオガスおよび生成物の濃度，吸光度およびピーク面積値を示す。COS の吸光度には，波数 2050 cm^{-1} における吸光度を用いた。また，CS_2，メルカプタン類およびスルフィド類のピーク面積値の算出には，GCMS-QP2010SE を用いて分析して得られたクロマトグラムを用いており，*m/z* ＝ 47(CH_3SH)，61($CH_3SC_2H_5$)，62(C_2H_5SH, $(CH_3)_2S$)，75($(C_2H_5)_2S$)，76(CS_2, C_3H_7SH, $(CH_3)_2CHSH$)および 94($(CH_3S)_2$)の各マスクロマトグラムをそれぞれ用いた。CH_4, CO_2 および H_2S の濃度は，注入エネルギーの増加に対し，単調に減少する傾向が見られる。また，生成物の濃度は，注入エネルギーの増加とともに単調に増加する傾向が見られ，スルフィド類の生成量は二次関数的に増加することがわかる。注入エネルギーが 32 kJ のときの水素生成効率は 1.02 g/kWh であり，ワンパス処理よりも高い値が得られた。



(a) CH_4 および CO_2　　(b) H_2S

図 6.18　模擬バイオガスおよび生成物の濃度，吸光度およびピーク面積値変化



(c) H_2 および CO

(d) 炭化水素類

(e) HCHO および COS

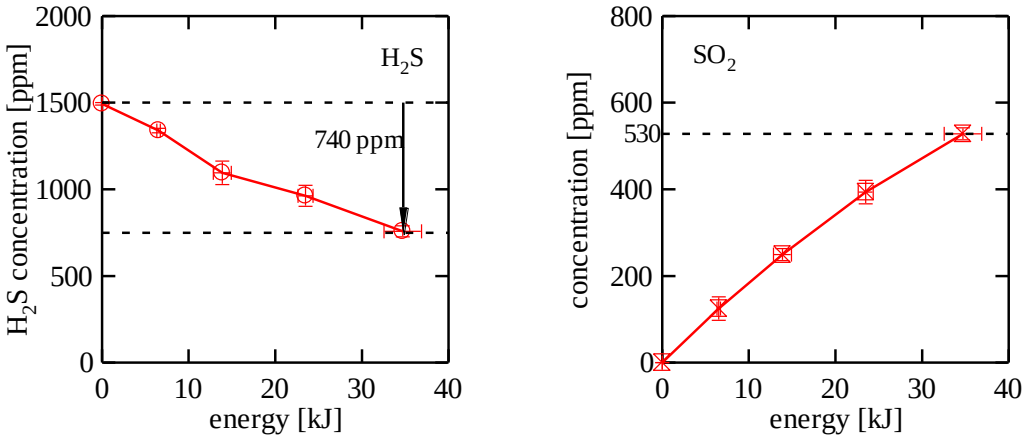
(f) CS_2

(g) メルカプタン類

(h) スルフィド類

図 6.18　模擬バイオガスおよび生成物の濃度，吸光度およびピーク面積値変化

図 6.19 は，CO_2-N_2-H_2S 混合ガスを分解したときの H_2S および SO_2 の濃度を示す。H_2S の濃度は, 注入エネルギーの増加に対し, 単調に減少しており, 注入エネルギーが 35 kJ において, 約 740 ppm の H_2S が分解されることがわかる。また，SO_2 の濃度は，注入エネルギーの増加とともに単調に増加しており，注入エネルギーが 35 kJ において約 530 ppm となることから，H_2S に含まれる S 原子の約 70%が SO_2 に転化されることがわかる。



(a) H_2S　　(b) SO_2

図 6.19　濃度変化(CO_2-N_2-H_2S 混合ガス)

6.4.5　脱硫特性

図 6.20 は，注入エネルギーに対する H_2S の濃度変化を示す。また，図中の破線は，分解初期の傾向を疑似一次反応と仮定したときの H_2S の濃度変化をそれぞれ示す。模擬バイオガス中の H_2S の濃度は，指数関数的に減少しない，すなわち疑似一次反応に沿わないことがわかる。また，破線よりも高濃度側に位置することから，H_2S の分解が遅くなることがわかる。一方，CO_2-N_2-H_2S 混合ガス中の H_2S の濃度は，疑似一次反応に沿って減少しており，模擬バイオガス中に比べて減少しやすいことがわかる。

放電プラズマ中では，高エネルギー電子が CH_4 に衝突することにより生成される CH_3 ラジカルがメルカプタン類およびスルフィド類の生成の起点になると考えられる。

$$CH_4 + e(fast) \rightarrow CH_3\cdot + H\cdot + e(slow) \quad \cdots\cdots (6.2)$$

また，図 6.18(h)に示すようにスルフィド類の生成量が二次関数的に増加することから，相当量の CH_3 ラジカルが生成されており，これと同時に(6.2)式に示す反応によって生成される H ラジカルが H_2S の分解によって生じるフラグメントやメルカプタン類と反応し，H_2S を再合成すると考えられる。

$$H\cdot + HS\cdot \rightarrow H_2S \quad \cdots\cdots (6.3)$$

$$H\cdot + R\text{-}SH \rightarrow H_2S + R\cdot \quad \cdots\cdots (6.4)$$

したがって， (6.3)式および(6.4)式に示す反応により，模擬バイオガス中の H_2S の濃度の減少が抑制されるため，見かけ上，分解が遅くなると考えられる。

CO_2-N_2-H_2S 混合ガス中では，H_2S の再合成反応に係る H ラジカルは，(6.5)式に示す H_2S の分解によってのみ生成されると考えられる。

$$H_2S + e(fast) \rightarrow HS\cdot + H\cdot + e(slow) \quad \cdots\cdots (6.5)$$

加えて，ガス中の H_2S 濃度は極めて低いため，(6.3)式に示す反応による H_2S の再合成はほとんどないと考えられる

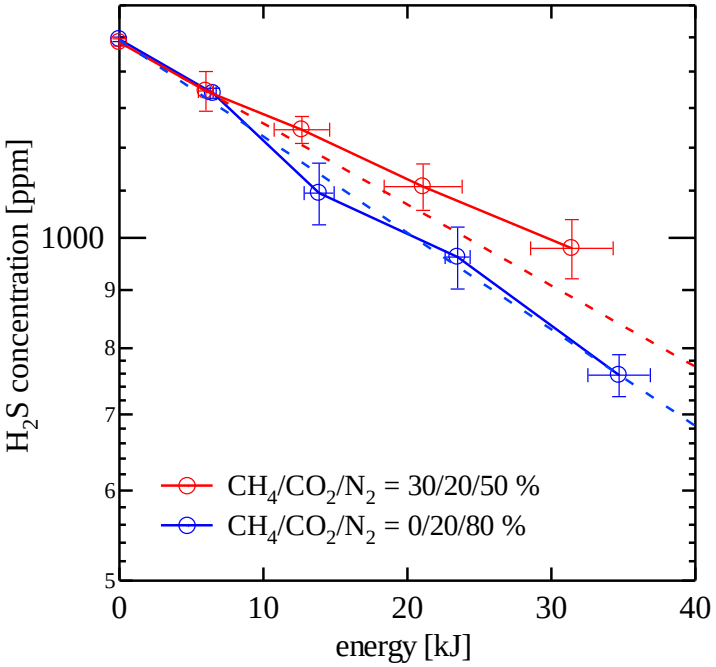


図 6.20　模擬バイオガスおよび CO_2-N_2-H_2S 混合ガス中の H_2S 濃度

第 7 章　結論

本論文では，誘電体バリア放電(DBD)およびパックトベッド放電(PB-DBD)を用いて模擬バイオガスを分解するとともに，生成物を詳細に分析し，硫化水素が模擬バイオガスの放電改質に与える影響を調査した。以下に本研究で得られた成果をまとめる。

(1) DBD を用いた模擬バイオガス分解時の生成物として, CO, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, HCHO, CH_3CHO, CH_3OH, C_2H_5OH および$(CH_3)_2CO$ が赤外吸収分光分析により特定され, アルデヒド類(計 3 種)，アルコール類(計 15 種)，カルボン酸類(計 12 種)，ケトン類(計 14 種)などがガスクロマトグラフィー質量分析により特定された。

(2) PB-DBD を用いた模擬バイオガスのワンパス処理時の生成物として，CO, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, HCHO, CH_3CHO, CH_3OH, C_2H_5OH および$(CH_3)_2CO$ が赤外吸収分光分析により特定され，炭化水素類(計 6 種)，硫黄化合物(計 13 種)，アルデヒド類(計 5 種)，アルコール類(計 11 種)，カルボン酸類(計 7 種)，ケトン類(計 7 種)などがガスクロマトグラフィー質量分析により特定された。

(3) PB-DBD を用いた模擬バイオガスの循環処理時の生成物として，CO, C_2H_2, C_2H_4, HCHO および COS が赤外吸収分光分析により特定され，炭化水素類(計 3 種)，硫黄化合物(計 13 種)，アルデヒド類(計 4 種)，アルコール類(計 4 種)，ケトン類(計 2 種)などがガスクロマトグラフィー質量分析により特定された。

(4) 放電形態や処理方法の違いに関わらず，生成物の濃度は H_2，CO，炭化水素(C_xH_y)の順に高いことがわかった。また，ガスクロマトグラフィー質量分析でのみ検出された物質は，本研究で用いた FTIR およびガスセルでは検出限界以下の微量の生成物であると考えられる。

(5) 模擬バイオガスの分解に PB-DBD を用いたときの水素生成効率は，DBD を用いたときのものよりも高い値が得られた。また，H_2S の有無にかかわらず同程度の値であることから，H_2S の有無は模擬バイオガスの放電改質による水素生成にほとんど影響を与えないと考えられる。

(6) PB-DBD を用いた模擬バイオガスの分解によって生じる堆積物中には，CH_3 基，CH_2 基，CH_2OH 基および SOOR 基が存在しており，H_2S に含まれる S 原子の一部は，電極や充填材に堆積することがわかった。

(7) PB-DBD を用いた模擬バイオガスの循環処理では，H_2S の再合成反応によって，見かけ上，分解が抑制されると考えられる。

参考文献

[1] BP Global: “BP Statistical Review of World Energy” (2013)

[2] 環境省 :「気候変動に関する国際連合枠組条約の京都議定書」 (1997)

[3] Intergovernmental Panel on Climate Change: “Climate Change 2013: The Physical Science Basis” (2013)

[4] 文部科学省 科学技術政策研究所 科学技術動向研究センター 編:「図解 水素エネルギー最前線」，工業調査会 (2003)

[5] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術開発機構 北海道支部 :「北の大地 自然エネルギーとの共存」 (2006)

[6] 独立行政法人土木研究所 寒地土木研究所 水素地域利用ユニット:「バイオマス起源生成物の地域有効利用技術の開発 -バイオガスの水素・燃料電池利用に受けた研究-」 (2008)

[7] H. J. Alves, C. B. Junior, R. R. Niklevicz, E. P. Frigo, M. S. Frigo and C. H. Coimbra-Araujo: “Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol.38, pp.5215-5225 (2013)

[8] 山澤 新吾 :「バイオマスエネルギー」，朝倉書店 (1982)

[9] 別海町役場 :「別海町バイオマス利活用計画等策定報告書 -第 V 章-」 (2006)

[10] Y. Zhang, Y. Li, Y. Wang, C. Liu and B. Eliasson: “Plasma methane conversion in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharges”, Fuel Processing Technology, Vol.83, pp.101-109 (2003)

[11] L. M. Zhou, B. Xue, U. Kogelschatz and B. Eliasson: “Nonequilibrium Plasma Reforming of Greenhouse Gases to Synthesis Gas”, Energy & Fuels, Vol.12, No.6, pp.1191-1199 (1998)

[12] Y. Sekine, J. Yamadera, M. Matsukata and E. Kikuchi: “Simultaneous dry reforming and desulfurization of biomethane with non-equilibrium electric discharge at ambient temperature”, Chemical Engineering Science, Vol.65, pp.487-491 (2010)

[13] K. Momma and F. Izumi: “An integrated three-dimensional visualization system VESTA using wxWidgets”, Commission on Crystallographic Computing, International Union of Crystallography Newsletter, No.7, pp.106-119 (2006)

[14] David R. Lide: “CRC Handbook of Chemistry and Physics 78th Edition”, CRC Press (1997)

[15] 化学大辞典編集委員会 編：「化学大辞典 縮刷版」，共立出版 (1963)

[16] 坂本三郎，田頭博昭：「新高電圧工学」，朝倉書店 (1974)

[17] 菅井秀郎：「プラズマエレクトロニクス」，オーム社 (2000)

[18] U. Kogelschatz: “Dielectric-barrier Discharges: Their Histroy, Discharge Physics, and Industrial Applications”, Plasma Chem. Plasma Process., 23, 1 (2003)

[19] 行村建：「放電プラズマ工学」，オーム社 (2008)

[20] 八木重典：「バリア放電」，朝倉書店 (2012)

[21] 田中誠之，大場琢磨，戸田昭三：「実例を中心とした赤外吸収スペクトル法」，廣川書店 (1964)

[22] 卯西昭信, 山口晴司, 伊佐公男:「新版 有機化合物の構造とスペクトル」, 三共出版 (1994)

[23] 田隅三生：「FT-IR の基礎と実際」，東京化学同人 (1986)

[24] 堀口博：「赤外吸光図説総覧」，三共出版 (1973)

[25] NIST Chemistry WebBook: “NIST Standard Reference Database Number 69”，(2005)

[26] 黒田六郎，杉谷嘉則，渋川雅美：「分析化学（改訂版）」，裳華房 (2008)

[27] 内山一美, 小森享一:「分析化学実技シリーズ 機器分析編 7 ガスクロマトグラフィー」，共立出版 (2012)

[28] 立松晃，宮崎浩，鈴木真言：「医学と薬学のためのマススペクトロメトリー」，講談社 (1975)

[29] 松田久：「マススペクトロメトリー」，朝倉書店 (1983)

[30] 土屋利一：「GC-MS とその応用」，講談社 (1974)

[31] J. H. Gross 著，平岡賢三，中村健道，内藤康秀，佐藤浩昭 訳：「マススペクトロメトリー」，シュプリンガー・ジャパン (2007)

謝辞

本論文の執筆にあたり，多大な御指導，御助言を賜わりました室蘭工業大学佐藤孝紀教授に心から感謝致します。また，本論文作成にあたり，多くの御助言を頂きました室蘭工業大学理事伊藤秀範先生，室蘭工業大学川口秀樹准教授ならびに渡邊浩太准教授に心から御礼申し上げます。

更に，常日頃熱心に討論，協力して頂きました平成 23 年度修了生である酒井誠二氏，伊東靖弘氏，塩田晴基氏をはじめとする気体エレクトロニクス研究室の OB の皆様，博士前期課程 2 年の三田隆義氏，寺下裕作氏，村上昌也氏，吉田有輝氏，博士前期課程 1 年の川口悟氏，川浪迅人氏ならびに工学部 4 年生諸氏に厚く御礼申し上げます。

最後に，博士課程に進学する機会を与えてくださり，暖かく見守りそして辛抱強く支援して下さった両親に対して，深い感謝の意を表します。

研究成果

1. 論文

(1) **“Hydrogen Generation and Desulfurization by Plasma Reforming of Biogas”**

Kazuhiro Takahashi, Kohki Satoh and Hidenori Itoh

IEEJ Trans. FM, Vol.134, No.1, pp.60-64 (2014)

(2) 「赤外吸収分光法による気相中の酢酸濃度測定と酢酸のコロナ放電分解」

高橋 一弘，佐藤 孝紀，伊藤 秀範

電気学会論文誌 A, Vol.132, No.6, pp.460-461 (2012)

2. 国際会議

(1) **“Decomposition of an artificial biogas by a dielectric barrier discharge”**

Kazuhiro Takahashi, Kohki Satoh and Hidenori Itoh

Abstracts of the 13th International Workshop on Advanced Plasma Processing and Diagnostics, p.36, 22nd July, 2011, Daejeon Convention Center, Korea

(2) **“Hydrogen production by Plasma Reforming”**

Kazuhiro Takahashi, Kohki Satoh and Hidenori Itoh

Abstracts of Joint Seminar on Environmental Science and Disaster Mitigation Research 2012, pp.23-24, 10th March, 2012, Muroran Institute of Technology, Muroran, Japan

(3) **“Hydrogen Generation by Plasma Reforming of Biogas”**

Kazuhiro Takahashi, Kohki Satoh and Hidenori Itoh

Proceedings of the 19th International Conference on Gas Discharges and Their Applications, pp.646-649, 7th September, 2012, Best Western Olympic Stadium Hotel Beijing, Beijing, China

(4) **“Desulfurization characteristics of an artificial biogas by a packed-bed discharge”**

Kazuhiro Takahashi, Kohki Satoh and Hidenori Itoh

Abstracts of Joint Seminar on Environmental Science and Disaster Mitigation Research 2013, pp.19-20, 8th March, 2013, Muroran Institute of Technology, Muroran, Japan

(5) "Desulfurization and Reforming of an Artificial Biogas by a Packed-Bed Dielectric Barrier Discharge"

Kohki Satoh, Kazuhiro Takahashi and Hidenori Itoh

Abstracts of the 19th International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil, p.30, 17th November, 2013, Town & Country Resort, San Diego, California, USA

(6) "Product identification of UCG gas"

Kazuhiro Takahashi, Kohki Satoh, Hidenori Itoh and Ken-ichi Itakura

Abstracts of Joint Seminar on Environmental Science and Disaster Mitigation Research 2014, pp.21-22, 7th March, 2014, Muroran Institute of Technology, Muroran, Japan

(7) "Stimulation of germination by the exposure of plasma jet"

Saori Deguchi, Kazuhiro Takahashi, Kohki Satoh and Hidenori Itoh

Abstracts of Joint Seminar on Environmental Science and Disaster Mitigation Research 2014, pp.27-28, 7th March, 2014, Muroran Institute of Technology, Muroran, Japan

(8) "A novel deodorization method using packed-bed dielectric barrier discharge"

Yuta Asai, Tatsuki Kusaka, Kazuhiro Takahashi, Kohki Satoh and Hidenori Itoh

Abstracts of Joint Seminar on Environmental Science and Disaster Mitigation Research 2014, pp.29-30, 7th March, 2014, Muroran Institute of Technology, Muroran, Japan

3. 研究会

(1) 「パックトベッド放電によるバイオガスの改質」

高橋 一弘，佐藤 孝紀，伊藤 秀範

電気学会プラズマ・パルスパワー・放電合同研究会資料，PST-13-65, PPT-13-50, ED-13-55, pp.35-39

2013 年 5 月 17 日，まちなかキャンパス長岡

4. 口頭発表

(1) 「放電プラズマによるバイオガス改質と水素生成」

高橋 一弘，佐藤 孝紀，伊藤 秀範

平成 23 年 電気学会 基礎・材料・共通部門大会講演論文集，P-34, p.62

2011 年 9 月 21 日，東京工業大学 岡山キャンパス

(2) 「弱電離気体プラズマの解析(XCIX) 誘電体バリア放電によるバイオガス分解特性」

高橋 一弘，佐藤 孝紀，伊藤 秀範

平成 23 年度 電気・情報関係学会北海道支部連合大会講演論文集, 71

2011 年 10 月 22 日，公立はこだて未来大学

(3) 「弱電離気体プラズマの解析(CV) バイオガスの放電改質による水素生成」

高橋 一弘，佐藤 孝紀，伊藤 秀範

平成 24 年 電気学会全国大会講演論文集, 1-053, pp.64-65

2012 年 3 月 21 日，広島工業大学 五日市キャンパス

(4) 「弱電離気体プラズマの解析(CXI) パックトベッド放電中のバイオガス分解特性」

高橋 一弘，佐藤 孝紀，伊藤 秀範

平成 24 年度 電気・情報関係学会北海道支部連合大会講演論文集, 81

2012 年 10 月 20 日，北海道大学

(5) 「弱電離気体プラズマの解析(CXII) パックトベッド放電によるバイオガスの脱硫」

高橋 一弘，佐藤 孝紀，伊藤 秀範

平成 25 年 電気学会全国大会講演論文集, 1-032, p.46

2013 年 3 月 20 日，名古屋大学 東山キャンパス

(6) 「大気圧アルゴンプラズマジェットの発光分光分析」

高橋 一弘，佐藤 孝紀，伊藤 秀範

平成 25 年 電気学会 基礎・材料・共通部門大会講演論文集，13-E-a1-3, p.413

2013 年 9 月 13 日，横浜国立大学

(7)　「弱電離気体プラズマの解析(CXV) アルゴンプラズマジェット照射による溶存イオンの検出」

高橋 一弘，佐藤 孝紀，伊藤 秀範

平成 25 年度 電気・情報関係学会北海道支部連合大会講演論文集, 66

2013 年 10 月 19 日，室蘭工業大学

(8)　「弱電離気体プラズマの解析(CXVII) プラズマジェット照射水中のイオン濃度測定」

高橋 一弘，佐藤 孝紀，伊藤 秀範

平成 26 年 電気学会全国大会講演論文集, 1-034, p.42

2014 年 3 月 19 日，愛媛大学　城北キャンパス