

グロー放電によるNO₂分子の解離過程に関する検討

正員	伊藤秀範	(室蘭工大)
正員	長谷川和久	(東芝)
正員	佐藤孝紀	(室蘭工大)
正員	鈴木好夫	(室蘭工大)
正員	中尾好隆	(室蘭工大)
正員	田頭博昭	(北海道大)

Process of Decomposing NO₂ by Glow Discharge

Hidenori Itoh, Member, (Muroran Institute of Technology), Kazuhisa Hasegawa, Member, (Toshiba Corporation),
Kohki Satoh, Member, Yoshio Suzuku, Member, Yoshitaka Nakao, Member, (Muroran Institute of Technology),
Hiroaki Tagashira, Member (Hokkaido University)

The gases such as NO_x, SO_x and CO_x from a diesel engine, power plant, factory and so on contaminate the atmosphere. It is very important subject required to eliminate these pollutants from the point of view of suppressing the air pollution. The electro-chemical treatment such as a glow discharge has a great potential to decompose these pollutants. In consequence, we have investigated about the reduction of nitrogen dioxide (NO₂) component by using DC glow discharge.

The spatial and time variations of selected emission spectra such as N₂ and NO in NO₂ DC glow discharge have been obtained by using a computer-aided single photon counting system. Moreover, time variation of the total pressure in NO₂ glow discharge is also measured. In this article, some results of these measurements are applied to investigate the process of decomposing molecules of NO₂.

キーワード：NO_x, グロー放電, 解離, 分光法, 発光プロファイル

1. まえがき

最近, 大気汚染が地球規模で大きな問題となっている。化石燃料などの燃焼によって生ずる炭素酸化物 (CO_x), 硫黄酸化物 (SO_x) ならびに窒素酸化物 (NO_x) による汚染も問題視されている。近年, 放電を利用してこれら大気汚染物質を分解し, 無害化する試みが行われるようになった¹⁾。Higashiらは, ディーゼルエンジンの排気ガス中のNO_x, SO_xおよびすすを同時に除去する装置を開発して, 70%以上のNO_xとSO_x, ならびに100%のすすを除去することに成功している²⁾。また三好らは, グロー放電を用いてNO₂を効率よく分解することができたと報告している³⁾。最近同じグループが, NO₂と空気との混合ガス中の

混合率に対する電離係数, 電子付着係数ならびに絶縁耐力の測定値を加えて, 同様の結果を発表した⁴⁾。しかし, 電子衝突による反応も含めて余りにも基礎データが不足しているために, NO₂が放電空間内でどのような過程で分解していくかについては十分に理解されていない。吉田らは, 計算機シミュレーションによってグロー放電中におけるNO₂の分解過程の定量的な解析を行ったが⁵⁾, 衝突過程に関するデータがほとんど存在していないことから実験結果との対応はいまのところ十分とれていないとはいえない。

この論文の目的は, NO₂低気圧グロー放電中における気圧の精密測定と分光診断から, グロー放電によるNO₂分子の解離過程を考察することである。

2. 実験装置および実験方法

図1に、実験装置の構成を示す。この装置の特長は、放電をさせたまま電極系全体を外部から動かし、放電空間からの発光を位置分解できることにある。内径21cm、長さ40cm、厚さ3mmのステンレス製の円筒チェンバを横置きにして、内部にロゴウスキー型平行平板電極(直径10cm、真ちゅう製)が、チェンバ中心軸に対して垂直に設置されている。チェンバの外に取り付けられたシンクロナスマータは、一定の速度で電極系全体を動かし、チェンバ内壁面に取り付けられた電極に平行な幅0.03mmのスリットを通して、発光が検出され、位置分解される。位置分解能は、シンクロナスマータの回転速度で決定されるが、本研究では4rpmに設定し、25μmとした。この発光は、石英レンズで集光され、分光器(リツエー応用光学製、MC-30N)へ入射、分光される。分光器からの出力は、計数用フォトマル(浜松ホトニクス製、R585)で光パルスに変換され、計数装置(日本原子力事業製、E-502, E-511A, E-521A, E-541, E-544A, E-591)でカウントされる。光出力のS/N改善のために、フォトマル全体は-30℃に冷却されている。得られた測定データは、GP-IBバスを通じてパーソナルコンピュータへ転送される。また、デジタルマルチメータもGP-IBバスでコンピュータに接続されており、放電電流、放電電圧、気圧、熱電対によるチェンバ内温度データも、パソコンに転送される。

実験は、ターボ分子ポンプとロータリーポンプを組み合わせた排気系で、10⁻⁶Torr (1Torr=133Pa)まで真空引きし

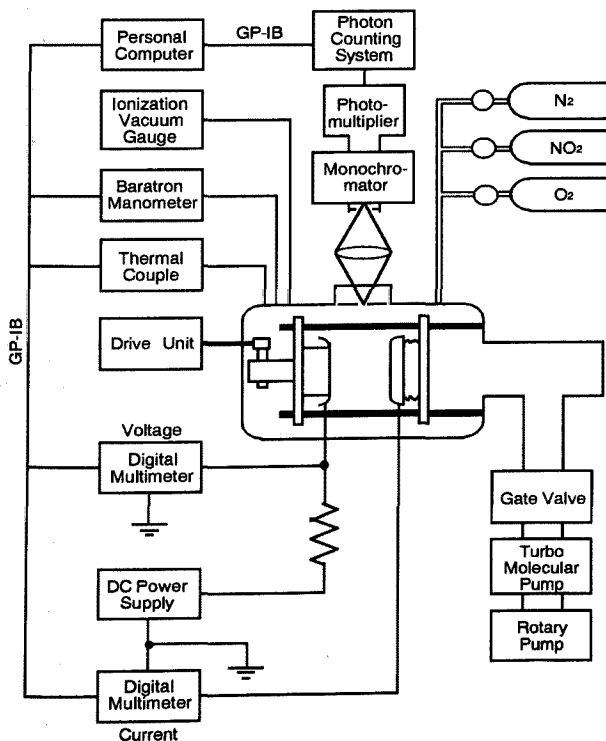


図1 実験装置

Fig.1 Experimental apparatus

たチェンバにガスを封入した後、電極間に電圧を印加してグロー放電を発生させて行う。電圧は、低リップル、高精度な高圧直流電源(高砂制作所、HV1.0-5)に、直列に20kΩの安定化抵抗を接続して供給した。気圧の測定には、バロトロン圧力計(MKS製、310CA)を使用した。この圧力計は、10, 1, 0.1Torrの3つのフルスケールに対して、0.008%以上の精度を持ち、センサは45℃の温度で制御されていて、圧力の精密測定に適している。なお実験で使用したNO₂ガスは純度99.9%の液化ガス(住友精化)であり、N₂ガスは純度99.9995%の純ガス(日本酸素)である。

3. 実験結果と考察

本研究で対象とするNO₂グロー放電は、気圧 p を0.5~4Torr、ギャップ長 d を1cm一定として発生させたものである。そこで、まず pd を0.3~6Torr·cmとして破壊電圧 V_s を測定した。その結果、測定範囲内でバッシュェンの法則が成り立つこと、 $pd=0.49$ Torr·cmのとき V_s は最小値を持ち、その値が497Vであることが分かった。したがって、測定を行った pd の範囲では、 V_s は pd に対して正特性を示すことになる。また、観測対象のグロー放電は、正規グロー、あるいは異常グローといわれる放電形態を示した。

以下に、気圧測定と分光診断の結果について詳述する。

(3-1) 気圧測定

図2は、チェンバ内にNO₂とN₂をそれぞれ1Torr封入し、放電電流をパラメータとして気圧の時間変化を示したものである。この図から気圧の変化がほとんど見られないN₂に対して、電流値にかかわらず、NO₂の場合には、気圧が封入した気圧の約1.5倍まで上昇して飽和することが分かる。

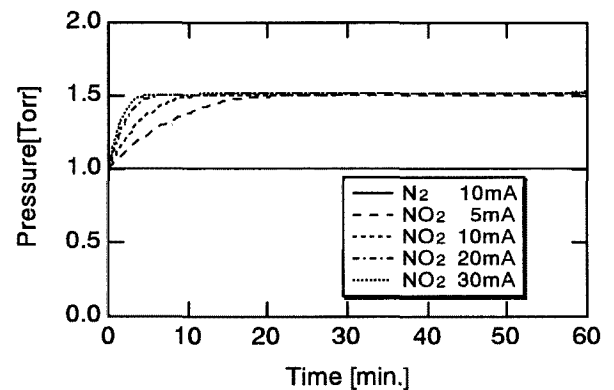


図2 放電電流をパラメータとした気圧の時間変化

Fig.2 Time variation of total gas pressure as a parameter of discharge current

次に、放電電流を20mA一定とし、封入した気圧をパラメータとして、NO₂の封入圧に対する気圧変化を図3に示す。図2と同様に、封入圧にかかわらず、NO₂は、気圧が約1.5倍まで上昇して飽和しているのが分かる。

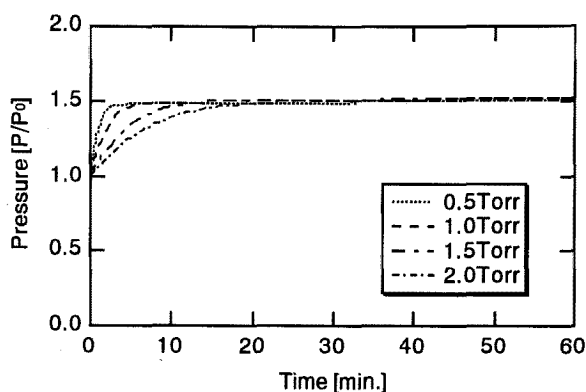


図3 封入気圧をパラメータとした気圧の時間変化
Fig.3 Time variation of total gas pressure as a parameter of initial pressure

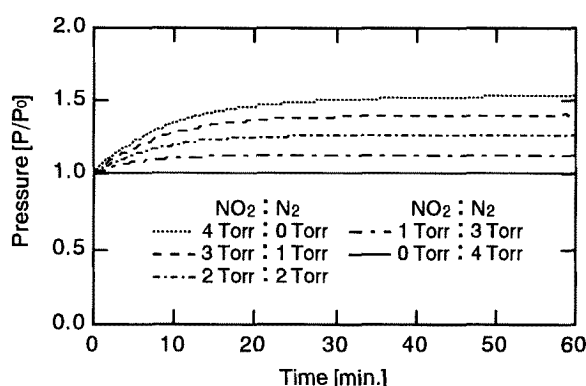
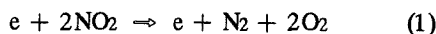


図4 N₂とNO₂の混合ガスの気圧の時間変化
Fig.4 Time variation of total gas pressure in NO₂ and N₂ mixtures

図4に、合計圧力が4TorrのN₂とNO₂の混合ガスの封入圧に対する気圧変化を示す。これらは、いずれの場合も放電電流を20mA一定とした結果であるが、図2や図3と同じ変化を示している。すなわち、いずれの場合も封入圧のNO₂の分圧分が、約1.5倍まで上昇して飽和している。ここでは省略するが、N₂をO₂におきかえても、本研究で行った測定条件ではO₂による気圧上昇がわずかにN₂によるものより小さく観測されたが、結果にほとんど違いがなかった。伊藤らは、O₂によるNO₂の解離がN₂やArによるものよりも小さいことを示した⁶⁾。本研究の観測条件が、全圧200Torrとする彼らのものとは大きく異なるために、バッファガスによる相違をはっきりと捕らえることができなかったものと考えられる。

図2～図4の測定の間、チェンバ内の温度に著しい変化はみられず、しかもN₂はこの気圧変化に対して影響を与えていない。したがって、これらの気圧の変化は、NO₂分子の解離によるものと考えられる。放電空間では、複雑な解離過程が考えられるが、気圧が封入圧の1.5倍まで増加して飽和することから判断すると、NO₂分子は、最終的に次のような解離過程で分解すると考えられる⁴⁾。



最終的に(1)式の反応が、空間内で起きていると仮定して、気圧変化を見直してみる。図2から放電電流が20mAより大きくなると、飽和するまでの時間がほとんど変わらなくなっていることが分かる。これは、効率よくNO₂を解離するには、電流値に最適値が存在することを示しており、この場合、最適値が20mA近傍にあることを意味する。最適値が存在する理由については、放電空間内で各種衝突過程が複雑に絡み合っているため、簡単に説明できないが、それぞれの衝突過程でしきい値が存在することから、定性的に理解できる。すなわち、電流の増加に対応して、しきい値以上の電子密度分布あるいは反応粒子の密度分布が増加するとは限らないからである。また、図3は封入圧が高くなるほど飽和するまでの時間が長いことを示している。これは、NO₂分子数の増加によるものと理解できる。

次に気圧の時間変化と放電電流との対応を考える。図5は、気圧が飽和してすぐに放電を停止した例で、図6は飽和してかなりの時間を経過して停止した例である。いずれの場合とも、4TorrのNO₂を封入し、ほぼ30mAで放電を開始したものである。これらの図から、気圧の上昇とともに電流値が増加すること、気圧が飽和して十分に時間を経過して放電停止すると気圧はほとんど変化しないのに対して、飽和直後に停止すると気圧が減少することが分かる。後述するが、気圧が飽和した時点でも放電空間内では各種化学反応が進行していて、チェンバ内には、いわゆるラジカルな原子あるいは分子が存在していると考えられる。放電停止後、それらが緩やかに安定な分子へと反応が進むものと解釈すると図5と図6の違いを説明することができる。

これまで議論してきた気圧の時間変化を、放電空間ならびにチェンバの容積から考察する。前述のように、吉田らはグロー放電によるNO₂の分解過程を計算機シミュレーションで解析している⁵⁾。彼らの解析条件は、本研究と必ずしも一致していないし、ほとんど未知であるNO_x分解反

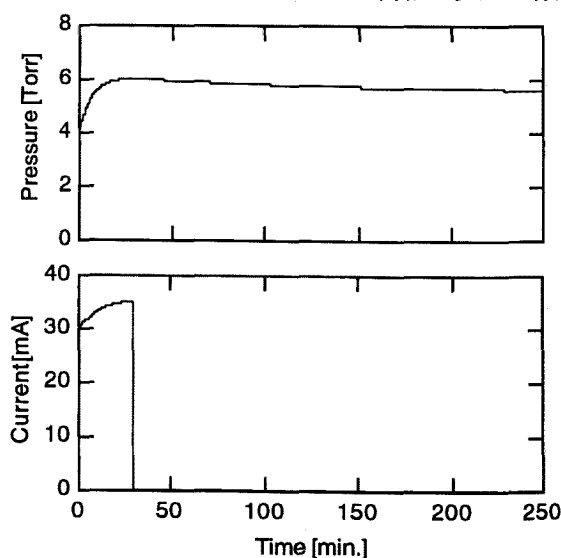


図5 放電電流と気圧の時間変化(1)
Fig.5 Time variation of total gas pressure and discharge current in NO₂ (1)

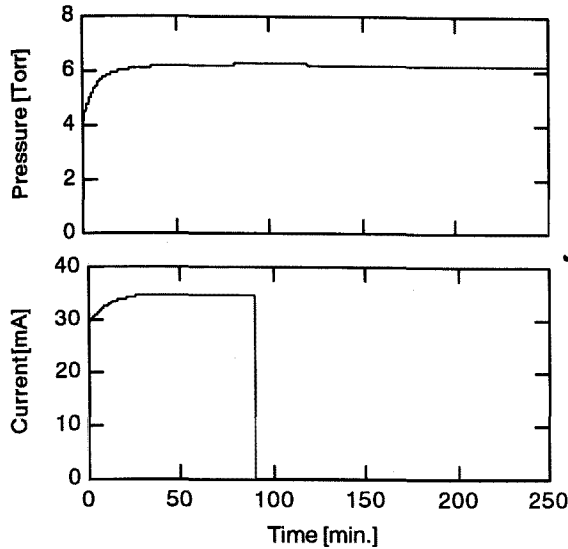


図6 放電電流と気圧の時間変化 (2)
Fig.6 Time variation of total gas pressure and discharge current in NO₂ (2)

応速度定数を推定して計算しているが、彼らの結果と本研究で得られた結果と定性的に一致していることが多い。例えば、グロー放電によってNO₂は最終的にN₂とO₂にほぼ分解され、初期圧力の1.5倍になること、初期値として与える電子数密度の増加、これは放電電流を大きくすることに対応するが、これによって分解が促進されること、封入圧を増加すると分解に要する時間が長くなるなどの点で一致している。しかし、彼らの結果によれば、1Torrのとき、約1秒で最終的にN₂とO₂にほぼ分解するとしている。それに対して本研究では、1Torrのとき、気圧が飽和するまでの時間は10, 20, 30mAで、図3からそれぞれ約1200, 360, 300秒であり、彼らの結果より2~3桁長いことがわかる。後述するが、気圧の飽和は必ずしも実質的な反応の終了を意味しているわけではないから、さらにその違いは大きい。彼らの指摘にもあるように、この違いの原因は、放電空間が局部的であることによると考えられる。本装置では、放電空間はチェンバ容積の約200分の1であるので、1Torrのとき、本研究では最低に見積もっても200秒の時間がかかることになる。さらに本装置では、ガスの攪拌もしていないので生成中性分子や原子の拡散に要する時間も加わるので、反応時間においても彼らの結果と大きく違わないと推論できる。

(3・2) 分光診断

3・2・1 NO₂の発光スペクトル チェンバにNO₂を0.5Torr封入して、放電電流が5mAのグロー放電を発生させて、20分経過した時の負グロー近傍における発光スペクトルを図7に示す。この図は、放電空間からN₂やN₂⁺の他にNOの励起種からの発光が検出されていることを示している。また、ここでは省略したが、波長777.2nmのO原子からの発光も非常に微弱ではあるが観測された。このこと

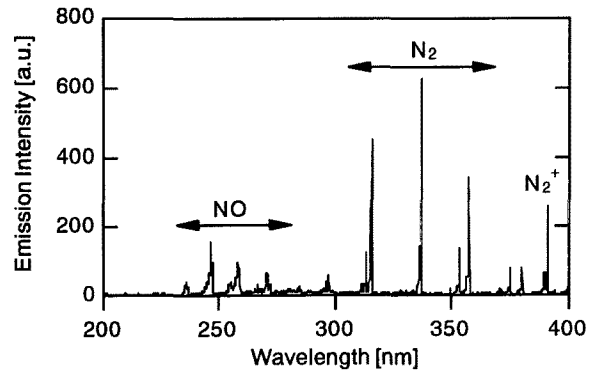


図7 NO₂の発光スペクトル
Fig.7 Emission spectra in NO₂

は、放電空間中に少なくともN₂, NO, およびOが存在していることを意味する。O₂のスペクトルは、微弱すぎて同時に生成されるN₂のスペクトルに埋もれて確認できなかったが、O₂の存在は十分に予想できる。

3・2・2 発光位置プロファイル 次に、図7と同じ条件で発生させたグロー放電から検出されるN₂とNOの発光スペクトルの位置プロファイルを図8に示す。N₂とNOのモニタには、それぞれ2nd positive band (0,0) (337.1nm, 2pと略記)とNO_γ band (0,2) (247.9nm, NO_γと略記)を用いた。この図は、放電開始後1分, 15分, 60分に2pとNO_γの発光プロファイルを測定した結果を示している。この図は、それぞれのスペクトルの最大値で規格化を行いスムージングして表しているが、2pの発光強度はNO_γのそれ

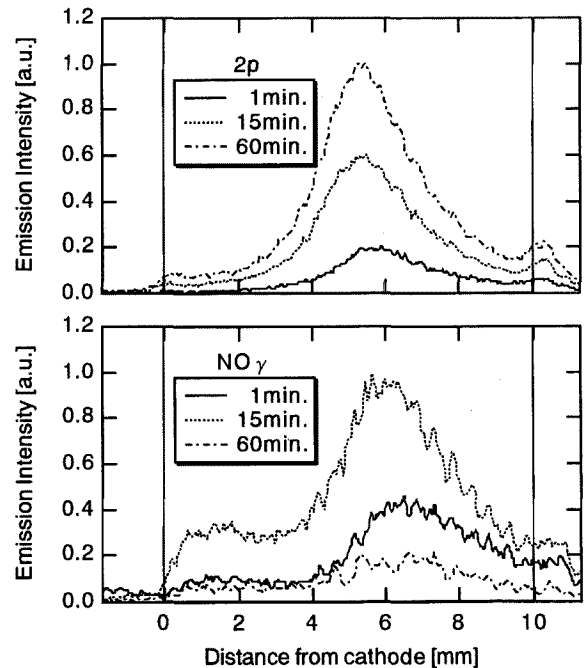


図8 発光プロファイルの時間変化
Fig.8 Emission intensity profiles for N₂ (C→B) and NO_γ in NO₂

より1桁大きい。この図から、2pの発光のピークがNO_γの発光のピークより陰極側に位置しているのが分かる。ここでは示していないが、N₂の1st negative band (0,0) (391.4nm)の発光のピークは、2pよりもさらに陰極側に位置する。このことは、励起衝突のしきい値の違いから説明される¹⁾。また、この図から、2pの発光プロファイルは時間の経過とともに大きくなっているのに対し、NO_γの発光プロファイルは15分後に最も大きな値を示し、60分後に大幅に減少しているのが分かる。なお、図8で見られる電極外の発光は、電極近傍の発光が電極を覆っていることを意味する。

3・2・3 発光の経時変化 図8の結果をより明確にするために、2pとNO_γの発光がそれぞれ最も強い位置で、両者の発光の経時変化を気圧変化とともに測定した結果を図9に示す。ただし、放電開始して実験条件を整えるのに時間が必要であるため、開始2分後を横軸の原点とした。また、発光検出のバックグラウンドは、ほとんど無視しう

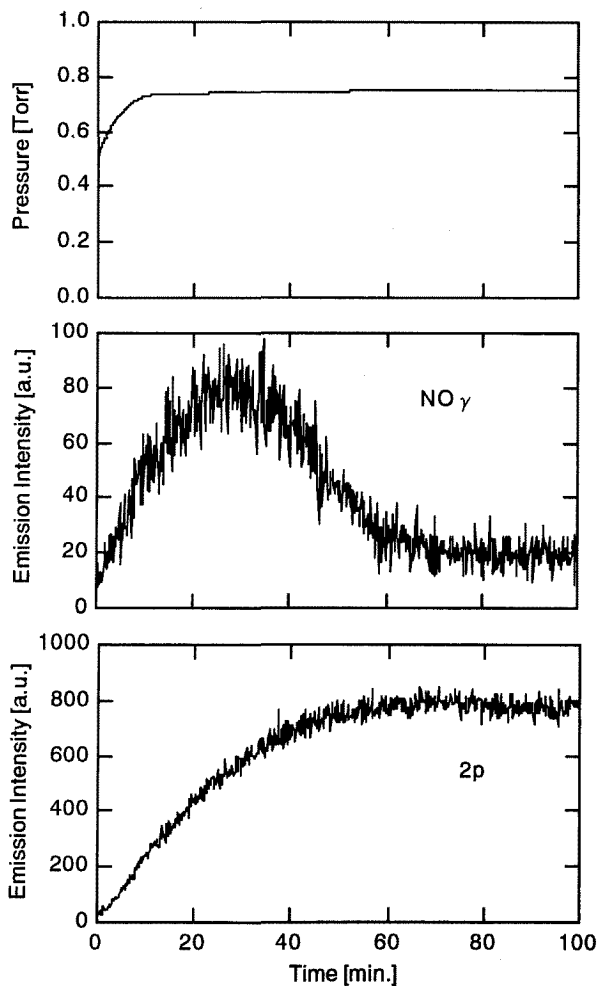


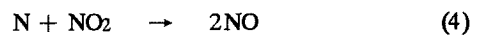
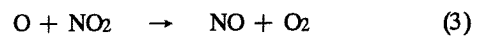
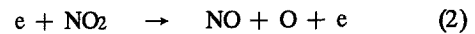
図9 気圧と発光の時間変化

Fig.9 Time variation of total gas pressure and emission intensity for N₂ (C→B) and NO_γ in NO₂

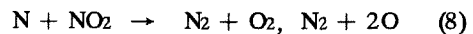
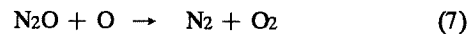
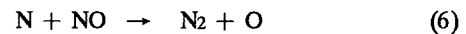
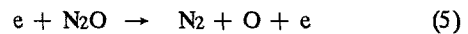
る。測定は図7と同じ条件で行った。この図から次のことが分かる。

- (i) 放電開始から約12分まで、2pとNO_γの発光の強さが気圧とともに増加している。
- (ii) 約12分で気圧は飽和を始めるのに対して、約30分まで2p、NO_γとも発光は増加し続ける。
- (iii) 30分から60分の間では、NO_γの発光は減少しているが、2pの発光は増加し続けている。
- (iv) 両者の発光は、60分でほぼ飽和する。

これらの結果から、NO₂分子の解離過程について以下に考察する。(i)、(ii)は、放電開始とともにN₂とNO分子が生成され、気圧が上昇していることを示している。NOは、



などの反応によって生成されることが考えられる^{[5][6][9]}。一方、次のような反応でN₂が生成される^{[5][6][9]}。



N₂Oは、中間生成物であり、主にNO分子間の反応やNO₂とNとの反応によって生成可能である^{[5][10]}。また、N原子はN₂あるいはNO分子と電子衝突による解離等によって生成される。気圧の上昇が停止してもなおNOとN₂の生成が続くが、各種反応で生成される分子数と消滅する分子数が、この場合放電開始後12分でバランスすることを意味する。

(iii)より、30分経過してNOの発光が減少するのは、解離の進行によってNO₂分子数が減少し、(2)、(3)、(4)式などによるNOの生成反応の減少、あるいは(6)式の反応によるNO分子の減少などによるものと理解できる。NO分子の減少のあともN₂分子が緩やかに増加する結果は、これらの推測を支持するものである。(iv)は、(1)式で表されるように、60分でNO₂がN₂とO₂に解離されきることを意味する。したがって、図6で示したように、この段階で放電を停止しても気圧の変化が見られないことも理解できる。また、60分以降でもNO_γが有限値を保っているが、これはO₂が存在する中でのN₂グロー放電であるので、A状態のN₂励起分子とO₂分子が反応してNO分子が生成しているためであると思われる¹⁾。

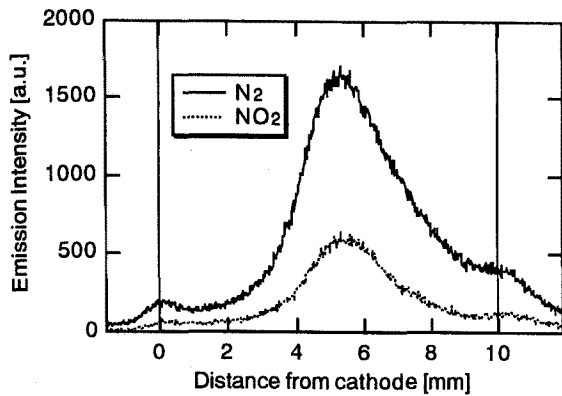


図10 N₂とNO₂における2pの発光プロファイルの比較

Fig.10 Comparison of emission intensity profile for N₂ (C→B) in NO₂ and it in N₂

3・2・4 NO₂中の2pの発光位置プロファイル 次にNO₂中の2pの発光プロファイルから、NO₂分子の解離によるN₂の生成量を見積もる。NO₂を0.5Torr封入して、10mA一定として放電させて、気圧と発光の強さともに飽和状態となった、放電開始60分後の2pの位置プロファイルを図10に示す。この結果と比較するために、純粋N₂ガスをチェンバ内に適当な気圧まで封入して、10mA一定として放電させてNO₂グローから検出される2pのプロファイルと相似形になるように気圧を変化させて得たプロファイルも同じ図に示した。プロファイルを相似形にした理由は、グロー放電の陰極降下部の厚みを同じにして比較するためである。両者のプロファイルのピークのカウンタ数と気圧を比較すると以下ようになった。

N ₂	...	1709 カウント	...	0.6510 Torr
NO ₂	...	638 カウント	...	0.7511 Torr

この結果より、放電開始60分後のNO₂グロー放電中には

$$638 \div 1709 \times 0.6510 = 0.2430$$

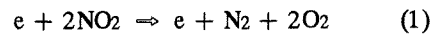
すなわち、0.2430TorrのN₂が存在していると推定できる。このことは、封入したNO₂の32.4%がN₂に解離していることを意味し、完全解離の場合の33.3%にほぼ一致する。したがって、発光プロファイルが平衡状態に達した時点で、NO₂の解離過程が終了することが分かった。

4. おわりに

本研究では、NO₂低気圧グロー放電の気圧変化の精密測定、発光スペクトルの測定、各種スペクトルの位置プロファイル測定から、グロー放電によるNO₂の解離過程の検討を行った。以下に本研究で得られた成果の内容を要約する。

(1) NO₂の気圧は放電開始後封入圧の約1.5倍まで上昇

し、飽和することが分かった。このことは、放電電流、封入圧を変化させても同じ結果を示した。また、N₂を混合させてもNO₂分圧が、1.5倍に増加して飽和した。これによって、NO₂は結果的に次式に示される過程で解離されることが理解できた。



また、気圧が飽和して十分に時間が経過した場合には、放電を停止してもその後の気圧の変化がないが、飽和直後では停止後に気圧の減少が見られることが分かった。気圧飽和後もラジカルな状態の分子、原子が存在して、これらによって反応が持続していることを示した。

(2) NO₂の発光スペクトルの測定結果より、放電空間中にN₂、NOおよびO原子が存在することが確認できた。

(3) 2pとNO_γの発光の経時変化より、一連のグロー放電空間内で起きている各種反応を推測し、経時変化との対応から考察した。

(4) NO₂中の2pの発光プロファイルから、NO₂分子の解離によるN₂の生成量を推測し、発光プロファイルが平衡状態に達した時点で、NO₂の解離過程が終了していることを示した。

最後に、本研究に対して貴重な御討論をいただいた千葉工業大学生田信皓教授および北海道大学下妻光夫助教授に心から感謝します。また本研究を遂行するにあたり、ご協力をいただいたNTT松田哲久氏、東芝福田政明氏、本学小山田肇氏に感謝します。

(平成7年5月26日受付、同7年10月11日再受付)

文 献

- [1] 例えば小路通陽,小林卓也,江原由泰,岸田治夫,伊藤泰郎:「放電重量法によるNO_xの分解」,電気学会放電研資,ED-92-25(平4),大久保利一,小野元文,金沢誠司,野本幸治,足立宜良,J.S.Chang:「ノズル付きパイプ放電極系におけるNO_xの除去特性」,同上,ED-92-26(平4)
- [2] M.Higashi, S.Uchida, N.Suzuki and K.Fujii: "Soot elimination and NO_x and SO_x reduction in diesel-engine exhaust by a combination of discharge plasma and oil dynamics", *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **20**,1-12(1992-1), 東學,内田智至,鈴木長利,藤井寛一:「放電プラズマによるディーゼル排気ガス中のすすおよびNO_x同時処理」,電学論A,**111**,467-473(平3-5)
- [3] 三好功,佐藤頼光,酒井洋輔,田頭博昭:「NO_x,SO_xの電気的特性に関する研究(6)-NO₂/He,N₂,O₂混合ガス放電中のNO₂の分解」,平3電気学会全大,No.203
- [4] T.Okumura, S.Matsuda, Y.Satoh, Y.Sakai and H.Tagashira: "Decomposition of NO₂ in a glow discharge and electron impact ionization and attachment coefficients in NO₂/air mixtures", *J.Phys. D: Appl. Phys.*, **27**, 801-806(1994)

[5]吉田公策,田頭博昭:「プラズマによるNO₂処理過程のシミュレーション」,日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会第19回研究会資料17-23(1993):「放電によるNO_x処理のシミュレーション(1)-NO₂の分解過程-」,平4電気関係学会道支連No.59

[6]伊藤泰郎,江原由泰,堺孝夫,宮田慶生:「放電によるNO_xの生成と分解」,放電研究,131,41-45 (1991)

[7]長谷川和久,松村俊明,佐藤孝紀,伊藤秀範,中尾好隆,田頭博昭:「低気圧グロー放電の分光特性」,電気学会放電研究資料ED-91-77 (平3)

[8]電気学会技術報告(II部)第340号:「酸素・窒素プラズマ反応とその応用」(1990)

[9]長哲郎,佐藤伸,幸田清一郎,吉田忠雄,高橋甫,冨永博夫: NO_xの化学,共立出版(昭53)

伊藤 秀範 (正員) 昭和26年10月26日生。50年北海道大学工学部電気工学科卒業。55年同大学大学院工学研究科博士後期課程電気工学専攻修了。同年徳島大学工業短期大学部勤務。59年室蘭工業大学勤務,現在に至る。平成5年オーム技術賞。工学博士。応用物理学会(プラズマエレクトロニクス分科会),日本物理学会,放電研究グループ会員。



長谷川 和久 (正員) 昭和43年5月2日生。平成3年室蘭工業大学電気工学科卒業。平成5年同大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻修了。同年(株)東芝勤務,現在に至る。



佐藤 孝紀 (正員) 昭和38年12月17日生。63年室蘭工業大学大学院工学研究科修士課程電気工学専攻修了。平成3年北海道大学大学院工学研究科博士後期課程電気工学専攻修了。同年室蘭工業大学勤務,現在に至る。工学博士。応用物理学会会員。



鈴木 好夫 (正員) 昭和21年10月9日生。45年北海道教育大学札幌卒業。同年室蘭工業大学勤務,現在に至る。工学博士。日本産業技術教育学会,教育システム情報学会会員。



中尾 好隆 (正員) 昭和12年7月25日生。37年北海道大学工学部電気工学科卒業。38年同大学工業教員養成所勤務。43年室蘭工業大学勤務,現在に至る。工学博士。照明学会,放電研究グループ会員。



田頭 博昭 (正員) 昭和8年1月13日生。33年北海道大学工学部電気工学科卒業。36年同大学大学院博士課程中退。同年北海道大学工学部勤務,現在に至る。平成3年照明学会論文賞。Ph.D (英国リバプール大学)。工学博士。照明学会,日本物理学会,応用物理学会(プラズマエレクトロニクス分科会),プラズマ核融合学会,溶接学会,放電研究グループ会員。

