T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	大気圧非平衡プラズマ化学反応場の構造解明と高効率物質変換への応用
Title(English)	
著者(和文)	野崎智洋
Author(English)	TOMOHIRO NOZAKI
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:乙第3644号, 授与年月日:2003年2月28日, 学位の種別:論文博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:乙第3644号, Conferred date:2003/2/28, Degree Type:Thesis doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

平成１４年度 学位論文

大気圧非平衡プラズマ化学反応場の構造解明と高効率物質変換への応用

東京工業大学　大学院　理工学研究科
機械制御システム専攻

野　崎　智　洋

目　　次

図表目次 1

第１章 緒　　論 6

１．１　背　　景 6

１．２　プラズマの発生と応用 7

1.2.1　平衡（熱）プラズマと非平衡（低温）プラズマ 7

1.2.2　プロセスプラズマとその応用 9

１．３　大気圧非平衡プラズマの化学的利用 10

1.3.1　パッシェンの法則 10

1.3.2　大気圧非平衡プラズマの発生原理 14

1.3.3　エネルギー有効利用を背景としたプラズマ燃料改質 18

1.3.4　大気圧グロー放電の形成と表面処理 19

１．４　本研究の目的 22

１．５　論文の構成 23

参考文献 26

第２章 熱構造の解明 29

２．１　緒　　論 29

２．２　発光分光分析による CH ラジカルの回転温度計測 30

2.2.1　CH ラジカルの電子状態と発光スペクトル 30

2.2.2　ボルツマン・プロット法 34

2.2.3　波数，線強度，回転項の算出 35

２．３　実験装置及び実験方法 39

2.3.1　高周波高電圧発生装置 39

2.3.3　光学系 43

２．４　実験結果及び考察 44

2.4.1　CH($A^2\Delta$)の分子衝突緩和 44

2.4.2　回転温度に及ぼす諸因子の影響 46

2.4.3　プラズマ空間構造とガス温度の非定常特性 49

2.4.4　大気圧非平衡プラズマの熱構造 54
2.4.5　正味ガス温度上昇分布 56

２．５　結　　論 58

参考文献 60

第３章 エネルギー分配機構の解明 62

３．１　緒　　論 62

３．２　実験装置及び実験方法 63
3.2.1　水冷電極型平行平板リアクタ 63
3.2.2　プラズマ反応場のエネルギー分配 65
3.2.3　実験条件 66

３．３　投入エネルギーの反応，熱への分配 67
3.3.1　誘電体バリア放電の電気特性 －定常放電モデル－ 67
3.3.2　プラズマの空間構造と電極伝熱量 71
3.3.3　反応場の平均温度上昇と局所温度上昇 74
3.3.4　メタン分解反応のエネルギー効率とラジカル生成効率 76

３．４　結　　論 78

参考文献 79

第４章 ストリーマ進展過程の解析 80

４．１　緒　　論 80

４．２　メタンプラズマの解析モデル及び解析手法 80
4.2.1　基礎方程式と境界条件，初期条件 82
4.2.2　スウォームパラメータの算出 85
4.2.3　メタンプラズマの素反応セット 91
4.2.4　ストリーマの形成と解析条件 95

４．３　解析結果と考察 97
4.3.1　ストリーマの基本特性 97
4.3.2　ストリーマによるメタン活性化のダイナミクス 105
4.3.3　ラジカル生成効率とエネルギー効率 111
4.3.4　メタン活性化効率向上に関する指針 114

４．４　結　　論 117

参考文献 118

第５章 誘電体バリア放電によるメタンの水蒸気改質 120

５．１　緒　　論 120

５．２　実験装置および実験方法 121
5.2.1　同心円筒型リアクタ 121
5.2.2　触媒充填型リアクタ 122
5.2.3　ガス分析系 123

５．３　実験結果及び考察 124
5.3.1　メタン・水蒸気混合系プラズマの電気特性　－同心円筒型リアクター ... 124
5.3.2　メタン分解特性と反応選択性 127
5.3.3　触媒充填型リアクタによるメタン転換率，水素選択性の改善 132
5.3.4　メタン水蒸気改質のエネルギー効率の向上 133
5.3.5　平衡論からみた誘電体バリア放電と触媒の相乗効果 136
5.3.6　触媒と比較したプラズマ燃料改質の効率 144

５．４　結　　論 147

参考文献 149

第６章 大気圧グロー放電によるカーボンナノチューブの合成 150

６．１　緒　　論 150

６．２　実験装置及び実験方法 151
6.2.1　平行平板型触媒 CVD リアクタの構成 151
6.2.2　合成条件と炭素系薄膜の分析・評価方法 153

６．３　実験結果と考察 153
6.3.1　大気圧グロー放電の形成条件 153
6.3.2　初期成長過程と成長メカニズム 158
6.3.3　グラファイト結晶構造に及ぼす諸因子の影響 160
6.3.4　他の触媒 CVD 法との比較 162
6.3.5　パルス APG による配向ナノチューブの合成 163

６．４　結　　論 168

参考文献 169

第７章 結　　論 170

７．１　研究成果の総括 170

７．２　今後の課題 174

謝　　辞 176

付　　録 176

付　　録 177

A. 論文の審査 177
A-1　論文の構成に関して 177
A-2　触媒充填型リアクタの電気・反応特性 178
A-3　触媒充填型リアクタ内部の温度分布 180
A-4　振動励起メタンの反応性 184
A-5　平衡論的に見た非平衡プラズマ化学反応場の特異性 188
A-6　大気圧グロー放電の形成 191
A-7　その他 193

B.各種気体の絶縁破壊電界強度 196

C.Flux-Collected Transport による連続の式の差分化 199

D.Disk 法によるポアソン方程式の差分化 204

E.ガス分析とガスクロマトグラフの仕様 207

F.触媒の調整 208

研究業績 209

G　研究の概要 209

H　本論文の研究業績 212
H-1　印刷論文 212
H-2　雑誌掲載論文 212
H-3　国際会議 212
H-4　学会発表（国内） 213

I 本論文以外の研究業績 215
I-1　印刷論文 215
I-2　国際会議 215
I-3　学会発表（国内） 215

図表目次

● 図一覧

FIG. １-１　気体圧力とプラズマの非平衡性（水銀アーク） 8
FIG. １-２　電流（電離度）とプラズマの非平衡性（アルゴンアーク） 8
FIG. １-３　種々のプロセスプラズマと電子エネルギー，電子数密度の関係 9
FIG. １-４　パッシェンカーブ(1-11) 12
FIG. １-５　プロセスプラズマとパッシェンの法則(1-13) 13
FIG. １-６　平行平板型バリア放電リアクタとストリーマ 15
FIG. １-７　誘電体バリア放電の電圧・電流波形 15
FIG. １-８　誘電体バリア放電で用いられる様々なリアクタ 16
FIG. １-９　大気圧非平衡プラズマの圧力依存性(1-29) 17
FIG. １-１０　大気圧グロー放電の電圧・電流波形 20
FIG. １-１１　大気圧グロー放電の写真 20
FIG. １-１２　本論文の構成 25

FIG. ２-１　２原子分子の亜鈴モデル 30
FIG. ２-２　CH ラジカルのバンドスペクトル 33
FIG. ２-３　ボルツマンプロット 35
FIG. ２-４　高周波高電圧発生装置 40
FIG. ２-５　高電圧発生回路の効率 41
FIG. ２-６　実験装置全体図 42
FIG. ２-７　分光計測システムの構成 43
FIG. ２-８　誘電体バリア放電における回転温度 T_R と初期ガス温度 T_0 の関係 46
FIG. ２-９　消費電力に対する回転温度の上昇（誘電体バリア放電） 47
FIG. ２-１０　ガス流速に対する回転温度の上昇 48
FIG. ２-１１　誘電体バリア放電における電圧－電流波形と発光分布 49
FIG. ２-１２　パルス電圧を印加した場合の誘電体バリア放電の様子 50
FIG. ２-１３　大気圧グロー放電における電圧－電流波形と発光分布 51
FIG. ２-１４　パルス電圧印加時の大気圧グロー放電の様子 51
FIG. ２-１５　ストリーマの温度分布（模式図） 53
FIG. ２-１６　誘電体バリア放電の電極間温度分布（ΔT_{PLASMA}） 55
FIG. ２-１７　大気圧グロー放電の電極間温度分布（ΔT_{PLASMA}） 56
FIG. ２-１８　誘電体バリア放電の電極間温度分布（$\Delta T_{PLASMA}+\Delta T_{AVE}$） 57
FIG. ２-１９　大気圧グロー放電の電極間温度分布（$\Delta T_{PLASMA}+\Delta T_{AVE}$） 57

FIG. ３-１　計測システム 63
FIG. ３-２　水冷プローブ型電極とアクリル製ダクトの詳細 64
FIG. ３-３　エネルギーバランス（１） 66
FIG. ３-４　誘電体バリア放電の電圧･電流波形 68
FIG. ３-５　リサージュ図形（電圧・電荷波形） 69
FIG. ３-６　定常放電モデルに（EQ.3-6）基づくメタン DBD の電気特性 70
FIG. ３-７　誘電バリア放電と大気圧グロー放電の様子 72
FIG. ３-８　３つの混合ガスに対する電圧ー電流波形 72
FIG. ３-９　誘電体バリア放電と大気圧グロー放電におけるエネルギー分配（電力 50W） 73
FIG. ３-１０　エネルギー分配にガス組成が及ぼす影響（50W・5M/S） 74
FIG. ３-１１　ガス流続に対する平均ガス温度と回転温度 75
FIG. ３-１２　リアクタ出口におけるバルク温度 76
FIG. ３-１３　C_2 生成物の体積分率（50W・5M/S） 77

FIG. ４-１　解析スキーム 81
FIG. ４-２　計算領域 82
FIG. ４-３　境界条件と初期条件 84
FIG. ４-４　メタンの断面積セット 86
FIG. ４-５　電離係数（$\alpha_{CH3+} + \alpha_{CH4+}$）の ELENDIF 計算値と実験値 88
FIG. ４-６　電子のドリフト速度の ELENDIF 計算結果と実験値 88
FIG. ４-７　解離係数の ELENDIF 計算結果とフィッティング曲線 89
FIG. ４-８　振動励起係数の ELENDIF 計算結果とフィッティング曲線 89
FIG. ４-９　電子の縦拡散係数(4-25) 90
FIG. ４-１０　電子エネルギー，運動量の緩和時間とエネルギー損失係数 91
FIG. ４-１１　振動エネルギーの遷移 93
FIG. ４-１２　陽極向けストリーマ（ADS：左）と陰極向けストリーマ（CDS：右） 95
FIG. ４-１３　ストリーマの進展過程：E/N = 200 TD，$N_P = 10^3$ CC^{-1} 98
FIG. ４-１４　ストリーマ先端における正味空間電荷密度と換算電界強度分布 99
FIG. ４-１５　ストリーマの進展速度と電子ドリフト速度 100
FIG. ４-１６　放電電流 100
FIG. ４-１７　換算電界強度分布と電離速度の関係 101
FIG. ４-１８　ストリーマの進展過程：E/N = 200 TD，$N_P = 10^7$ CC^{-1} 102
FIG. ４-１９　ストリーマ進展速度と電子ドリフト速度 103
FIG. ４-２０　放電電流 103
FIG. ４-２１　ストリーマの進展過程：E/N = 300 TD，$N_P = 10^3$ CC^{-1} 104
FIG. ４-２２　ストリーマ先端部における活性種生成速度 105
FIG. ４-２３　活性種の時間変化：E/N = 200 TD，$N_P = 10^3$ CC^{-1} 106

FIG. ４-２４　メタンプラズマにおける電子エネルギー分配（ELENDIF） 107
FIG. ４-２５　メタンプラズマにおける平均電子エネルギー（ELENDIF） 108
FIG. ４-２６　メタン分解の反応スキーム 108
FIG. ４-２７　ラジカル，中間性生物，最終生成物濃度の時間変化 110
FIG. ４-２８　ラジカル生成に対するエネルギー分配 112
FIG. ４-２９　E/N：200TD，$N_P=10^3$，10^5，$10^7 cc^{-1}$ におけるエネルギー分配 113
FIG. ４-３０　E/N：300TD，$N_P=10^3$，10^5，$10^7 cc^{-1}$ におけるエネルギー分配 113
FIG. ４-３１　大気圧非平衡プラズマ反応場のエネルギーフロー 116

FIG. ５-１　同心円筒型リアクタ 122
FIG. ５-２　高圧・接地電極の温度上昇 122
FIG. ５-３　触媒充填型リアクタ 123
FIG. ５-４　メタン・水蒸気混合ガス雰囲気における電子のドリフト速度 125
FIG. ５-５　メタン・水蒸気系における換算電界強度・平均電子密度の関係 126
FIG. ５-６　比投入エネルギーに対するメタン転換率 －本研究成果－ 128
FIG. ５-７　比投入エネルギーに対するメタン転換率 －その他の研究－ 129
FIG. ５-８　水素及び重合物（C_2, C_3）の反応選択性 130
FIG. ５-９　CO, CO_2 の反応選択性 131
FIG. ５-１０　CH_3OH, C_2H_5OH の反応選択性 131
FIG. ５-１１　DBD と触媒の組合わせによるメタン転換率の向上 134
FIG. ５-１２　無触媒(DBD+SiO_2) - 600℃で得られたリサージュ図形 134
FIG. ５-１３　炭素成分に関する反応選択性 135
FIG. ５-１４　水素の選択性 136
FIG. ５-１５　メタン転換率　Ⓐ：触媒充填リアクタの特性，Ⓑ：DBD のみ 137
FIG. ５-１６　均一発熱を伴う充填層内部の伝熱と回転温度計測 138
FIG. ５-１７　触媒充填層温度に対する回転温度 138
FIG. ５-１８　複合リアクタの反応温度依存性 141
FIG. ５-１９　水素選択性の温度依存性 142
FIG. ５-２０　反応選択率の温度依存性 142
FIG. ５-２１　プラズマ／触媒複合反応系の反応機構 143
FIG. ５-２２　改質器のエネルギー・フロー 145

FIG. ６-１　カーボンナノチューブ合成用リアクタ 152
FIG. ６-２　DC-GLOW プラズマの電圧-電流特性 154
FIG. ６-３　電力とリサージュの変化 155
FIG. ６-４　周波数 VS 維持電圧（DBD） 156
FIG. ６-５　周波数 VS E/N（DBD） 156
FIG. ６-６　周波数 VS 維持電圧（APG） 157

FIG. ６-７　周波数 VS E/N（APG） 157
FIG. ６-８　臨界周波数と換算電界強度の関係（D=1MM の場合） 157
FIG. ６-９　基板表面の状態とナノチューブ成長初期の様子（5MIN） 158
FIG. ６-１０　カーボンナノチューブ（40-50NM，10^9-10^{10}CM^{-2}） 158
FIG. ６-１１　多層カーボンナノチューブの成長モデル 159
FIG. ６-１２　FE-TEM：円錐壁構造 160
FIG. ６-１３　FE-TEM：同心円壁構造 160
FIG. ６-１４　触媒微粒子の凝集 160
FIG. ６-１５　NI-TUBE の詳細 160
FIG. ６-１６　種々の合成条件で得られたラマンスペクトル 161
FIG. ６-１７　誘電体バリア放電（ストリーマ形式の放電）で得られた炭素物質 162
FIG. ６-１８　パルス APG の V-I 波形 164
FIG. ６-１９　パルス APG によるナノチューブの配向成長 167

● 表一覧

TABLE 1-1 最小火花電圧[1-11] 12
TABLE 1-2 大気圧空気中で形成されるストリーマの諸元 15
TABLE 1-3 大気圧グロープラズマの形成と諸元（HE, AR, N_2O, CO_2, AIR） 21

TABLE 2-1 CH ラジカルの RYDBERG 状態[2-6] 30
TABLE 2-2 回転定数[2-6] 31
TABLE 2-3 HONL-LONDON FACTOR（CASE B）[2-10] 36
TABLE 2-4 CH ($^2\Delta$-$^2\Pi$)(0, 0) : R-BRANCH の回転項と波数[2-11] 38
TABLE 2-5 オシロスコープ，プローブの仕様 39
TABLE 2-6 記号及び仕様 41
TABLE 2-7 CH($A^2\Delta$)分子定数 45
TABLE 2-8 CH($A^2\Delta$)-CH_4, -HE の衝突数 45
TABLE 2-9 電力投入条件と気体温度変化時定数の関係 54

TABLE 3-1 流路の仕様 64
TABLE 3-2 エネルギーバランス（２） 66
TABLE 3-3 実験条件 67
TABLE 3-4 実験条件 71

TABLE 4-1 非弾性衝突と励起電圧及び反応係数 87
TABLE 4-2 電子の拡散係数と正イオンの拡散係数及び移動度 87
TABLE 4-3 GAS PHASE REACTIONS IN METHANE PLASMA 94
TABLE 4-4 計算条件 96
TABLE 4-5 ラジカル生成のエネルギー分配と反応選択性に及ぼす影響 114

TABLE 5-1 ガスクロマトグラフの仕様及び分析条件（APPENDIX E） 124
TABLE 5-2 実験条件 126
TABLE 5-3 実験条件（２）（APPENDIX F 参照） 132
TABLE 5-4 水蒸気改質の各種効率 146

TABLE 6-1 合成条件 152
TABLE 6-2 分析機器一覧 153
TABLE 6-3 大気圧グロー放電の形成条件 154
TABLE 6-4 ラマンスペクトルから見積もった D-/G-バンド強度比（文献調査） 163
TABLE 6-5 パルス APG における合成実験条件 164

第１章　緒　　論

１．１　背　　景

地球環境問題に対する関心の高まりとともに，有害物質の分解や燃料改質をはじめとする，エネルギー・環境分野へのプラズマの化学的利用が急速に展開しており，これに適した各種プラズマの発生法や新しい反応プロセスの創成，その応用に関する研究が行われている[(1-1)-(1-4)]。とりわけ大気圧非平衡プラズマは，常温常圧で反応活性な場をシンプルな装置で形成できるうえ，減圧や高温化に伴う反応器材料が受ける制約がほとんどないなど数多くの優れた特徴を有していることから，エネルギー・環境分野へ適用する上で最も適したプラズマ発生法の一つとして大きな注目を集めている。大気圧非平衡プラズマの利点は，このような実用面での優位性だけではない。通常化学反応の活性化エネルギー供給するのは熱であるが，この熱エネルギーよりはるかに高いエネルギーを有する高エネルギー電子が活性種生成を担っているため，単純な熱化学的手法では生起できない化学反応を引き起こすことが可能となる。例えば，メタンからメタノールを直接合成できれば，プロセスのエネルギー効率を大幅に向上できることが期待されるが[(1-5,6)]，この反応は熱化学的に引き起こすことが極めて困難な反応である。我々は，大気圧非平衡プラズマに立ち上がり立下りの急峻なパルス電圧を印加することで，反応場に効率よくエネルギーを注入できるプロセスを開発し，大気圧・100℃でメタン／水蒸気から直接メタノールを合成することに成功した[(1-7)]。反応選択性，エネルギー効率の面で課題が残るものの，化学・熱平衡に依存しない物質変換の手法として，大気圧非平衡プラズマの優位性を見出すことに成功した。また，高エネルギー電子によるラジカル生成と３体衝突過程が重要なオゾン合成やエキシマの生成，そしてプラズマディスプレイパネルへの展開など，大気圧低温プロセスだからこそ実現できる新規プロセシングの創出が期待されている。

このように大気圧非平衡プラズマプロセシングは，従来の熱化学的手法にはない数々の魅力を有する反面，反応選択性やエネルギー効率の低さが問題となり，実用段階へ発展させるために解決しなければならない課題が多く取り残されているのも現実である。とりわけ，プロセスの高付加価値化が困難なエネルギー問題へ適用する場合，高価な電

力をエネルギー源として用いることが大きな制約となり，反応制御性やエネルギー効率の面で経済的に見合わないことが多い。第１章では，産業で広く利用されているプロセスプラズマの特徴とその応用について述べ，大気圧非平衡プラズマをエネルギー・環境問題を背景とした物質変換プロセスに適用することの意義を明らかにすると同時に問題点を指摘し，研究課題を明確化したうえで本研究の目的，関連した既往の研究との関連性及び本論文の構成を述べる。

１．２　プラズマの発生と応用

1.2.1　平衡（熱）プラズマと非平衡（低温）プラズマ

プロセシングに用いられるプラズマは，平衡（熱）プラズマと非平衡（低温）プラズマに大別できる。Fig.1-1 は気体圧力に対するプラズマの電子温度，ガス温度の関係を示したものである[1-8]。一般に，100Torr 以上の高圧下では粒子間の衝突頻度が高いため，電気エネルギーが荷電粒子を介在して中性粒子の熱エネルギーに変換される流れができている。その結果，電子温度とガス温度がともに等しく数万度を超える平衡（熱）プラズマが形成される。このような場合，プラズマの反応性だけでなく高温そのものがプロセスに利用される。熱プラズマはエネルギー密度が高く，金属精錬，気相物質合成，資源分離，回収，溶融・溶接，加工をはじめとする大量物質処理に適している。

これに対し，気体圧力を 100Torr 以下に減圧すれば，粒子間のエネルギー交換が十分行われないため，電子温度は数万度に達してもガス温度はほぼ常温に留まった非平衡（低温）プラズマが形成される。反応場の温度をほぼ常温に保ったまま高エネルギー電子によって原料ガスを活性化するため，高温を嫌う材料を取り扱うことができる。とりわけ，半導体産業を中心とした薄膜合成や微細加工を中心に幅広く産業界で利用されている。ガス温度の上昇に伴うエネルギー消費を回避して，高エネルギー電子の衝突によって効率的に原料分子を解離し，本来高温でなければ発生し得ない反応活性種を供給できるため，平衡プラズマよりはるかに少ない消費エネルギーで反応プロセスを構築することが可能になる。その一方，減圧に伴い装置が複雑になる，バッチプロセスになる，マス・プロセシングに不向きであるなどの欠点がある。

プラズマの非平衡性は，気体圧力に加え電離度（電子密度／中性分子密度）にも依存する。Fig.1-2 は大気圧（760Torr）で形成されるアルゴンプラズマに対して，電流とプラズマ温度の関係をプロットしたものである[1-8]。大気圧でも放電電流が充分に低い場合，すなわち電離度が低い弱電離プラズマになる場合には，荷電粒子を介在した粒子間のエネルギー授受が充分に行われず，プラズマの熱化が進行しないため，電子温度がガス温度を遥かに上回る非平衡プラズマが形成される。

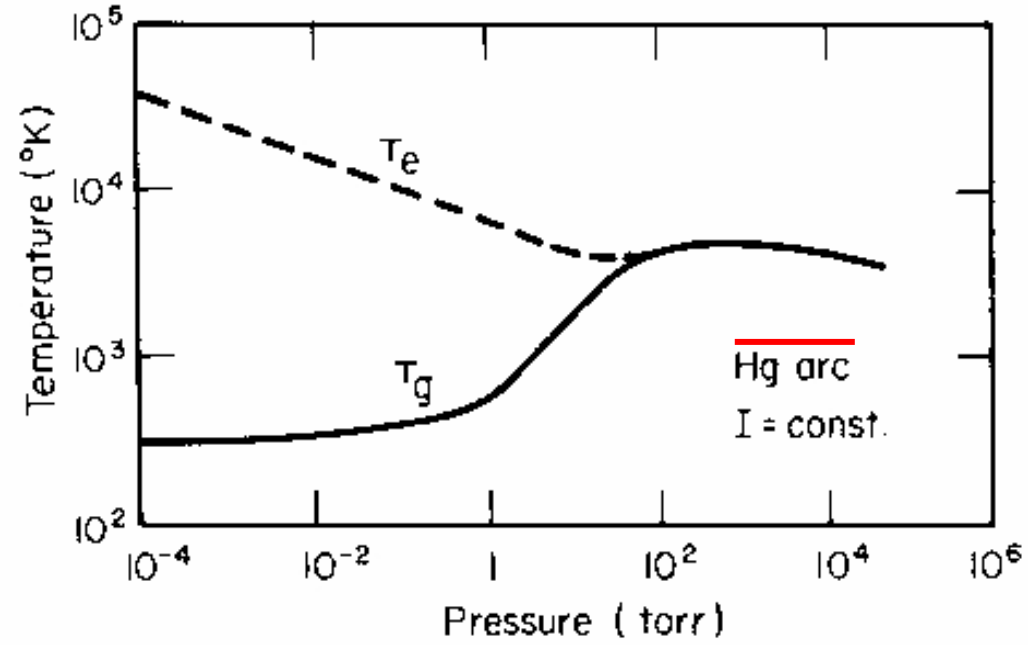


Fig. 1-1　気体圧力とプラズマの非平衡性（水銀アーク）

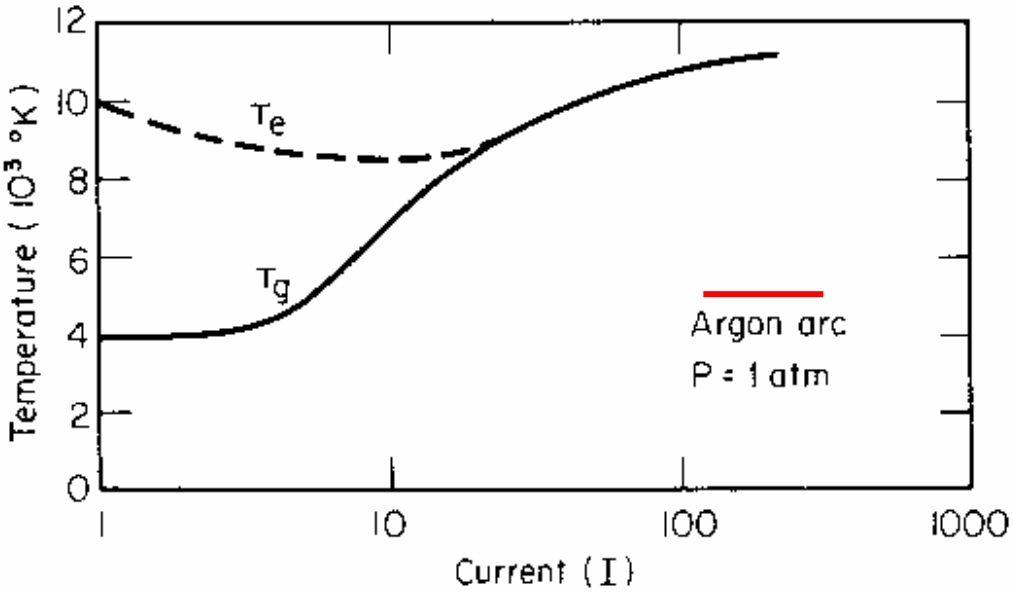


Fig. 1-2　電流（電離度）とプラズマの非平衡性（アルゴンアーク）

1.2.2　プロセスプラズマとその応用

Fig.1-3 は種々のプロセスプラズマを電子温度－電子密度の座標上にプロットしたものである[1-9]。産業で用いられるプロセスプラズマの多くは電子エネルギーが 1-20 eV，電子数密度が 10^{12}-10^{25} m^{-3} の範囲に分類される。

平衡プラズマはプラズマ密度が高く，廃棄物処理など大量の物質処理に適している。電子エネルギーは比較的低いものの高温そのものがプロセスに重要な役割を果たす。通常の熱化学的な反応では達成できない数万度を超える高温が得られることから，平衡プラズマ特有の反応活性種が化学反応に関与するようになるが，プロセスの適用範囲は熱平衡組成や物質融点などの制約を受ける。電極近傍のシース領域は別として，局所熱平衡を仮定できればプラズマの状態を温度や粒子密度などの比較的少数のパラメータで記述することができため，平衡プラズマではプラズマ温度と粒子密度を求めることがプラズマ計測の主要な目的となる。

これに対し非平衡プラズマは，減圧下で形成されるためプラズマ密度は低くなるが，高エネルギー電子（1-10eV）によってほとんどの原料ガスを分解することができる。電子衝突によって発生した電子，イオン，ラジカルは，気相よりむしろリアクタ壁面や基板上で様々な化学反応引き起こすことから，薄膜合成，エッチング，表面改質などへ利用される。その結果，非平衡プラズマの特性は電子温度，ガス温度に加え，電子エネルギー分布関数（EEDF），リアクタ形状や容量など多くの諸量に左右されるため，非平衡プラズマの取扱いは各論的になることが多い。プロセスの再現性を確保してこれを能動的に制御するためには，目的にかなったプラズマ診断技術の開発が不可欠となる。

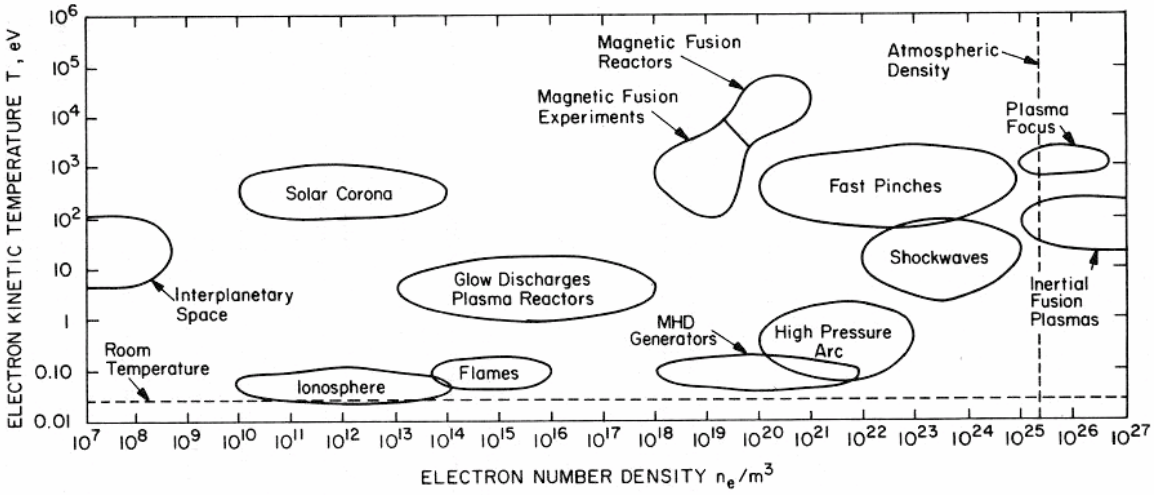


Fig. 1-3　種々のプロセスプラズマと電子エネルギー，電子数密度の関係

１．３　大気圧非平衡プラズマの化学的利用

大気圧非平衡プラズマの歴史は古く，1857 年に Siemens が誘電体バリア放電の原型となるジーメンス型オゾナイザーを化学反応プロセスに適用したことに端を発する[1-10]。その後 1860 年代には，上水道処理用の大規模なオゾン発生設備としてドイツで実用に供された。比較的歴史が浅いと考えられている大気圧グロー放電も，1933 年 von Engel が冷陰極 DC 放電を使って生成できることを報告している[1-9]。しかしながら，応用展開を目指した更なる基礎研究が行われることはなかった。

近年，地球環境問題に対する関心の高まりとともに，有害物質の分解や燃料改質をはじめとする，エネルギー・環境分野へのプラズマの化学的利用が急速に展開しており，これに適した各種プラズマの発生法や新しい反応プロセスの創生，その応用に関する研究が行われている。その中でも大気圧非平衡プラズマは，常温常圧で反応活性な場をシンプルな装置で形成できるうえ，減圧や高温化に伴う反応器材料が受ける制約がほとんどないなど数多くの優れた特徴を有していることから，エネルギー・環境分野へ適用する上で最も適した反応性プラズマの一つとして大きな注目を集めている。大気圧非平衡プラズマを用いれば，少ない消費エネルギーで反応性粒子を生成し，単純な熱化学的手法では生起できない化学反応を引き起こすことが可能となり，従来の熱化学的手法から脱却したユニークな反応プロセスを創出できる可能性がある。一方，反応制御性やエネルギー効率は決して高いものではなく，高価な電力を用いることが欠点となり，経済的に見合わないことが多い。大気圧非平衡プラズマを所望の反応プロセスに適用することを目的として，基礎研究から応用展開に至る幅広い研究が行われている。

1.3.1　パッシェンの法則

第 1 電離係数α（Eq.1-1）と持続放電の条件（Eq.1-2）から，放電開始電圧（V_s）は pd（気体圧力×電極間距離）だけの関数として表される。これをパッシェンの法則（あるいは相似則）と呼び，タウンゼントの火花放電理論からパッシェン曲線を与える Eq.1-3 が導出される。

$$\frac{\alpha}{p} = A\exp\left(-\frac{B}{E/p}\right) \qquad \text{Eq 1-1}$$

$$\gamma\left[\exp(\alpha d) - 1\right] = 1 \qquad \text{Eq 1-2}$$

$$V_s = \frac{B(pd)}{C + \ln(pd)} \qquad \text{Eq 1-3}$$

Eq.1-1 の係数 A は実効的な電離電圧[eV]を，Eq.1-3 の C は陰極の二次電子放出係数（γ）に依存する係数を表している。Eq.1-3 の 1 次導関数から，放電開始電圧は pd に対して極小値を持つことは明らかで，大気圧でパッシェン・ミニマムを与える電極間距離は原子ガスで約 30 μm，分子ガスで約 10 μm となる[1-11]。パッシェン曲線の例を Fig.1-4 に，パッシェン・ミニマムにおける諸量を Table1-1 に示す。

Eq.1-1 の係数 B は，$(pd)_{min}$ に対応する換算電界強度$(E/p)_{min}$ を与える（Eq.1-4）。この関係を Eq.1-1 に代入すれば，圧力に対する電離係数の極大値が得られ，さらに Eq.1-5 から放電電流も極大値を取ることが導かれる。この$(E/p)_{min}$ を Stoletov's point と呼び，電離効率が最も高くなる換算電界強度に相当している。Stoletov's point は気体の種類には依存するが，陰極材料には依存しない。

$$(pd)_{min} = \frac{e}{A}\ln(1+\frac{1}{\gamma}), \qquad (\frac{E}{p})_{min} = B, \qquad V_{min} = e\frac{B}{A}\ln(1+\frac{1}{\gamma}) \qquad \text{Eq 1-4}$$

$$J_e = J_{e0}\exp(\alpha d) = J_{e0}\exp(pAe^{-1}d) \qquad \text{Eq 1-5}$$

電離コスト（eV）：
$$\frac{(E/p)_{min}}{(\alpha/p)_{min}} = (\frac{E}{\alpha})_{min} \qquad \text{Eq 1-6}$$

pd はまた，電子の平均自由行程λ_eを使って以下のように表される。

$$pd \propto \frac{d}{\lambda_e} \qquad \text{Eq 1-7}$$

$(pd)_{min}$ の左側では電極間距離が電子の平均自由行程と同程度になるため，電子は気体を電離するに充分なエネルギーを享受できず放電開始電圧は著しく増加する。一方，$(pd)_{min}$ の右側では，電子が複数の衝突によってエネルギーを失うため放電開始電圧は上昇する。いずれの場合でも，pd が Stoletov's point（すなわち$(E/p)_{min}$）から外れるにしたがって電離効率は低下するため，放電開始電圧は上昇していく。タウンゼントの火花放電理論は pd が小さい領域で成立しやすいが，$p = 10^{-2} \sim 2400$Torr, $d = 5\times10^{-4} \sim 20$cm, ガス温度 = -15 ~ 860℃，不平等電界，という広範囲において成立することが証明されている[1-12]。pd が 200Torr･cm を超えるようになるとタウンゼントの火花放電理論は適用できなくなる。パッシェン・ミニマムの物理的特性を列挙すると以下のようになる。

・放電開始電圧が極小になる。

・d=const のもと，p に対して放電電流が極大になる。

・電離コスト（１回の電離に要する実効的なエネルギー）が極小になる。

Table 1-1　最小火花電圧[1-11]

気　体	陰極材料	パッシェン・ミニマム（760 Torr）		
		V_{min} (V)	pd (Torr･cm)	d_{min} (μm)
He	Fe	150	2.5	32.9
Ne	〃	244	3	39.5
Ar	〃	265	1.5	19.7
N_2	〃	275	0.75	9.9
O_2	〃	450	0.7	9.2
Air	〃	330	0.57	7.5
H_2	Pt	295	1.25	16.4
CO_2	?	420	0.5	6.6
Hg	W	425	0.8	10.5
Hg	Fe	520	2	26.3
Hg	Hg	330	?	/
Na	Fe?	335	0.04	0.53

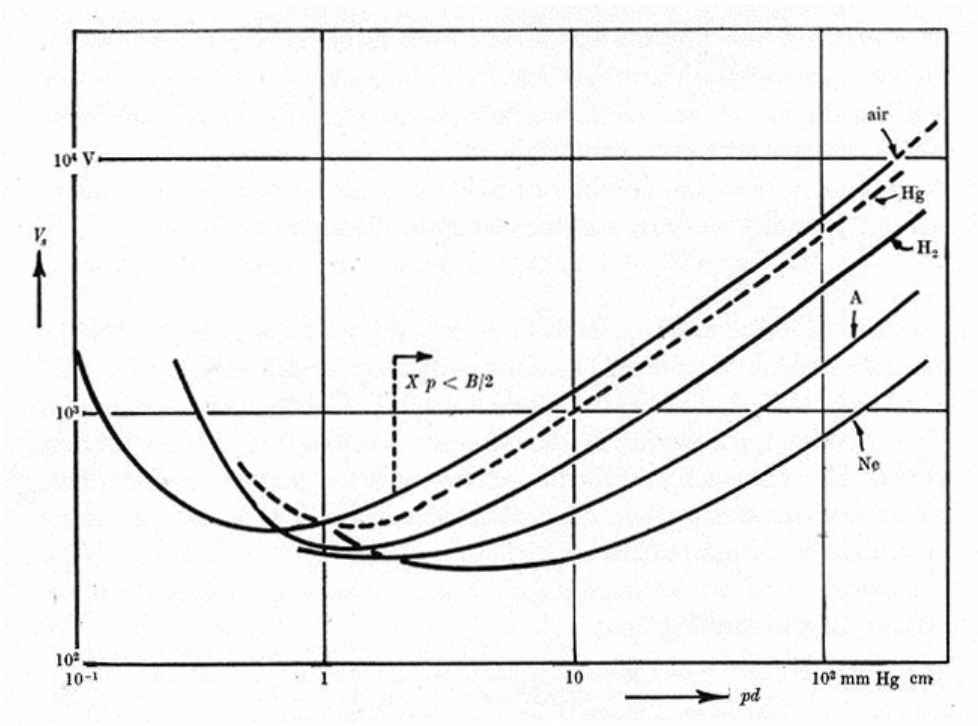


Fig. 1-4　パッシェンカーブ[1-11]†

† 3体衝突にスケーリング則は成立するとは限らないため，希ガスに対してパッシェンの法則は必ずしも成立しない。火花電圧を V_s=f(pd,fd)と表し，パッシェンの法則を高周波数まで拡張することができる。

Fig.1-5 は p-d 座標上に種々のプロセスプラズマを表示した結果である[1-13]。多くの場合，pd が 1~10 Torr· cm の範囲に集中しており，最も電離効率が高いパッシェン・ミニマム付近でプラズマを動作させていることがわかる。動作領域がパッシェン・ミニマムから外れるにしたがってプラズマの生成は難しくなっていくが，大気圧非平衡プラズマは pd = 10~100 Torr･cm であることが多く，原料気体の電離や 2 次電子の供給を促進するなど，プラズマを生成・維持するためには種々の工夫が必要となる。

三菱電機の葛本らは，ギャップ長 50μm-100μm の極短ギャップオゾナイザーを考案し，200g/m^3 の高濃度で 100g/kWh のオゾンを発生することに成功した[1-14,15,16]。極短ギャップによって換算電界強度を増大させれば，電子衝突によるオゾンの再分解を抑制でき，また冷却効果も高まることにより，飛躍的にオゾン発生効率を高めることができる。一方，パッシェンの法則から，1 気圧 100μm なら pd≒10Torr･cm となり，極短ギャップリアクタは本質的に電離効率が高いパッシェン・ミニマムでオゾンを発生させていることがわかる。すなわち，大気圧プラズマリアクタの極短ギャップ化は，プロセスの高効率化をはかる上で最も理にかなった手法であるといえる。しかし，大気圧でパッシェン・ミニマムを与えるギャップ長は，分子ガスで約 10 μm，原子ガスで約 30 μm であることから，反応器製作やマス・プロセシングの問題を考えれば，さらなる極短ギャップ化による高効率化は限界に近い。

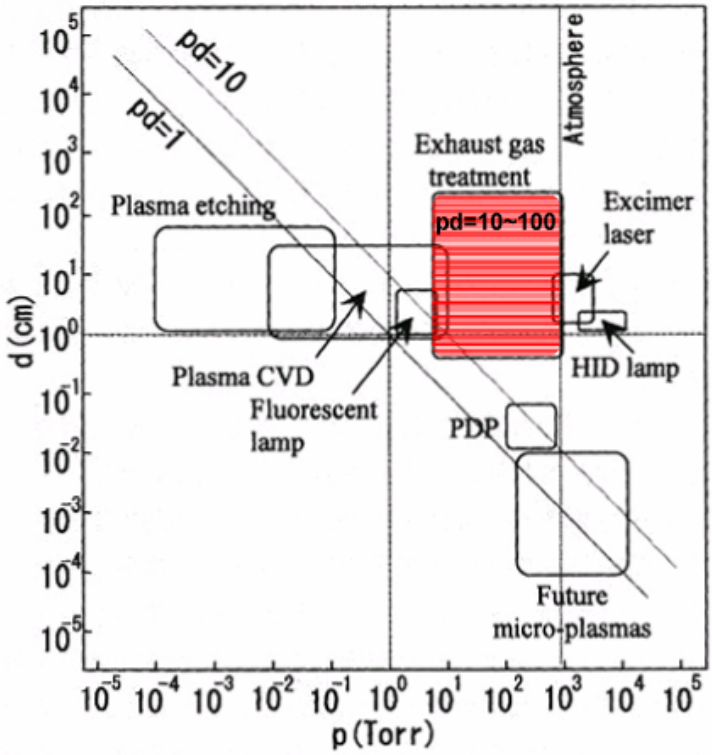


Fig. 1-5　プロセスプラズマとパッシェンの法則[1-13]

1.3.2　大気圧非平衡プラズマの発生原理

大気圧で電子温度だけが高い非平衡プラズマを形成する方法は，コロナ放電方式，パルス電圧方式，バリア放電方式の３つに大別できる。

(1)　コロナ放電方式

著しい不平等電界を形成するコロナ電極系を用いれば，大気圧でもアークに移行することなく電極近傍で非平衡プラズマを形成できる。pd（気体圧力×電極間距離）が大きい場合にはストリーマコロナが形成され，電極の広い範囲を効果的に電離して多量のガスを処理することができる。電気集塵設備と放電電極系が似ていることから，大規模な $DeNO_X$，$DeSO_X$ 用プラントが試験運用された[1-17]。コロナ放電方式では必ずしも電極間に誘電体を必要としないため構造が簡単であるが，誘電体を挿入したりパルス電圧方式を組み合わせることで，より高い電圧を印加して効率の良いプロセスを構築できる。

(2)　パルス電圧方式

極短時間にパルス電圧を印加して，発生したスパークチャネルの熱化が著しく進展する前に印加電圧を取り去りアークへ進展することを防ぐ。一般に，大気圧では 10ns~1μs 以内に約 10kV の電圧を印加することで非平衡プラズマを形成できる。イオンの反応速度は中性粒子より 1 桁以上速いものの，それ自体がラジカルを生成することは皆無で，むしろイオン電流による電力消費や発熱の要因となる。スパークが発生してからアークに進展するまでに時間遅れがあるため，極短パルス化によって直流電圧印加時の破壊電圧以上の過電圧を印加することができ，より効果的に電子を加速することができる。欠点としてパルス形成回路の効率が低く，プロセス全体でみたエネルギー効率が低くなることである。近年はエネルギー回生型パルス電源が開発されている[1-18,19]。

(3)　誘電体バリア放電方式

一対の電極間に誘電体などの絶縁物を挿入して交流電圧を印加すれば，電極間にストリーマと呼ばれる過渡的な微細放電柱がランダムに形成される。最も簡単な例として，平行平板型リアクタで形成された大気圧非平衡プラズマの写真と電圧・電流波形を Fig.1-6，Fig.1-7 に示す。写真はいずれも下側が誘電体電極，上側が金属電極になる。誘電体バリア放電では,ストリーマと呼ばれる直径約 100 μm の微細放電が複数観察され，これに対応したスパイク状のナノ・セコンド電流パルスが電圧の半周期に複数観察される。ストリーマはまた，誘電体表面で沿面放電へと進展するためガラス板に沿って強い発光が確認できる。それぞれのストリーマが非平衡プラズマ源に対応し，電極間に目的のガスを供給することで，様々な化学反応を生起することができる。したがって，誘電体バリア放電はオゾン生成をはじめ，燃料改質，エキシマランプ，ガス浄化，殺菌[1-20]など気相反応を中心に利用される。プロセス全体の電気的・化学的特性は，ストリーマ

の性質によって大略決定される。オゾン生成に関連して基礎研究の歴史は古く，ストリーマの基本的性質は実験的[(1-21)-(1-25)]，理論的[(1-21),(1-26)-(1-29)]に詳細に検討されている（Table1-2）。

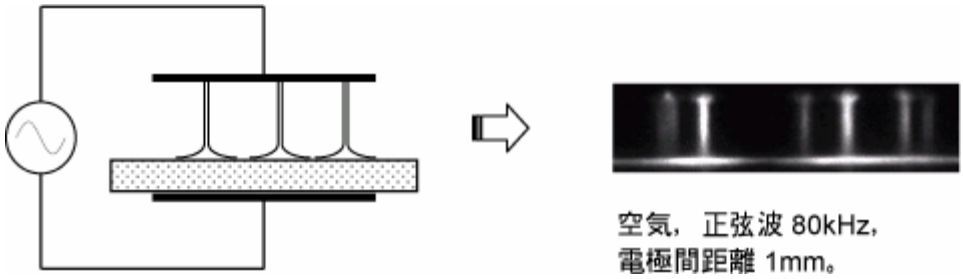


Fig. 1-6　平行平板型バリア放電リアクタとストリーマ

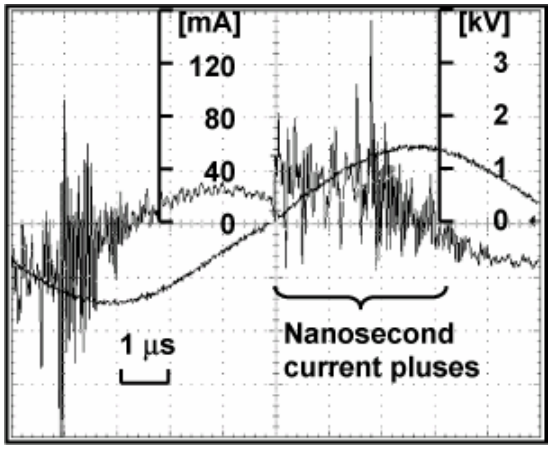
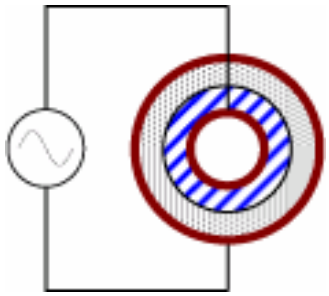


Fig. 1-7　誘電体バリア放電の電圧・電流波形

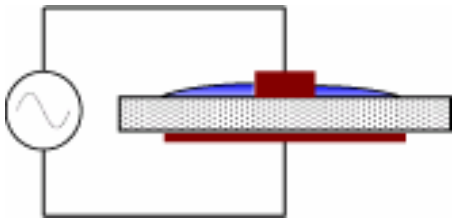
Table 1-2　大気圧空気中で形成されるストリーマの諸元

緒　元	単　位	低密度
持続時間	ns	1 - 10
直　　径	μm	~ 100
電流ピーク	A	0.1
電流密度	Am^{-2}	10^{6} - 10^{7}
全電荷	C	10^{-10} - 10^{-9}
電子数密度	m^{-3}	10^{20} - 10^{21}
電子温度	eV	1 - 10
ガス温度	-	~Room Temp.

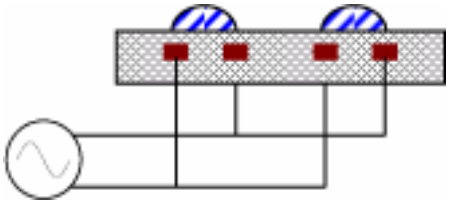
誘電体バリア放電は，電極配置によって様々なリアクタを構成できる。プラズマディスプレイパネルやエキシマ光源に用いる場合には電極埋め込み型が多用され[1-29]，触媒や吸着剤を組み合わせる場合にはペレット充填型リアクタが用いられる[1-29,30]。一般に商用周波数から 30kHz までの正弦波高電圧が用いられるが，ストリーマは ns オーダーで発生と消滅を繰り返すため外部回路とほとんど結合していない。よって，ラボスケールでリアクタの最適化を図れば，スケールアップするのは比較的容易である。



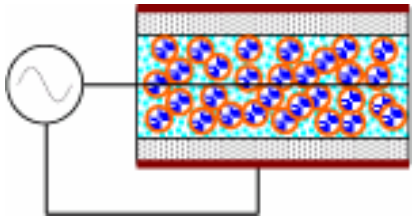
■同軸円筒型



■沿面放電型



■電極埋め込み型



■ペレット充填型

Fig. 1-8　誘電体バリア放電で用いられる様々なリアクタ

Fig.1-9 は大気圧非平衡プラズマに主眼をおいて種々のプロセスプラズマを電力密度－動作圧力の座標に表したものである[1-29]。圧力の増加とともに CVD などの表面反応から気相反応へ利用形態が推移している。一方，電力密度は動作圧力に対して大きく変化しておらず，例えばバリア放電で 10 W･cm^{-3} である。近年では，極端ギャップバリア放電や DC ホローカソード放電を用いた高効率オゾナイザーが考案され，これに伴い電力密度が 1-3 桁も増大している。一方，ストリーマ単体を見れば電力密度は 10^6 Wcm^{-3} にも達しており[1-31]，大気圧プラズマは極めてエネルギー密度が高い反応性プラズマの一種であることがわかる。一方，大気圧で高密度プラズマが形成されるため，粒子間衝突によるストリーマの熱化が進行しやすく，反応制御の向上だけでなくストリーマの熱化を如何に抑制できるかが，プロセスの高効率化において重要なポイントであることを示唆している。

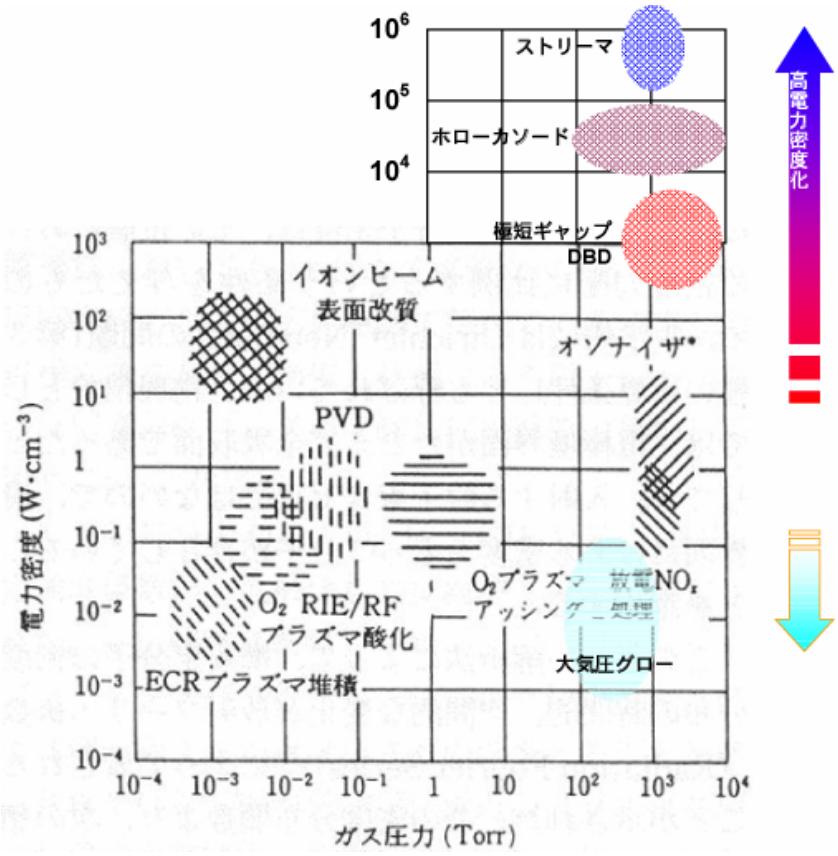


Fig. 1-9　大気圧非平衡プラズマの圧力依存性[1-29]

1.3.3　エネルギー有効利用を背景としたプラズマ燃料改質

● **熱プラズマを利用した燃料改質**

プラズマを使った燃料改質として，古くから高温熱プラズマを用いたアセチレン合成が知られている[1-19]。

$$2CH_4\ (+\ plasma) \Rightarrow C_2H_2 + 3H_2 \qquad \Delta H=302,\ \Delta G=260\ kJ/mol \qquad Eq\ 1\text{-}8$$

ドイツの Hüls 社が開発したアークプロセスが最も有名で，アセチレン 1kg を生成するのに要する理論最小エネルギーSER（Specific Energy Requirement）は，CH_4 原料で 6.45 kWh/kg，プロパンなら 4.48kWh/kg であるのに対し，9.8kWh/kg（軽質炭化水素原料）を達成している。プラズマの反応性より高温そのものを利用して原料を分解し，約 3500 K からプラズマをクウェンチすることによって高収率でアセチレンを合成することができる。近年では，拡大する水素エネルギー需要や CO_2 排出抑制を背景として，熱プラズマによる炭化水素から固体炭素と水素の併産技術が注目を集めている。

$$CH_4\ (+\ plasma) \Rightarrow C + 2H_2 \qquad \Delta H=75,\ \Delta G=50.6\ kJ/mol \qquad Eq\ 1\text{-}9$$

この反応は比較的低温で進行し，約 700℃で平衡転換率 95%に達する。高温で処理するため高品位のカーボンブラックが得られ，化学製品として市場を流通している間炭素のリザーバーとして作用し，正味の CO_2 排出速度を低下させる。ノルウェーの Kvaerner 社は CB&H プロセスを開発し，CO_2 固定化に要するエネルギーコストを考慮に入れた経済的な試算をし，副生するカーボンブラックの市場が確保できれば水蒸気改質法による水素製造に競合できると試算した[1-32,33]。現在，カーボンブラック 1250 kg/h，水素生産量 5000 Nm^3/h のコマーシャルプラントがカナダのモントリオールで運転されている。

数千度を超える高温反応場では，通常のクラッキングでは生じない C_n，HC_n（n=1~5）などのラジカルが反応に関与するため，プラズマ特有の反応制御が可能になるが，生成ガス組成は熱平衡によってほぼ決定される。CB&H プロセスでは，副生するアセチレンが水素分離プロセスで問題を引き起こすが，アセチレンの生成量は平衡転換率により決定されるため，プラズマプロセスだけでこれを改善することは容易ではない。また，生成物を高い収率で取り出すためにはプラズマのクウェンチングが重要で，プラズマプロセスの最適化だけでなく，顕熱回収を主体とした熱管理（電極の冷却損失も含めて）がエネルギーコストを大きく左右する。装置のコンパクト化や反応速度の増大といった技術的利点は別として，従来の熱化学的手法を凌駕する利点を見出すこと容易ではない。

● **非平衡プラズマによる燃料改質**

これに対し，エネルギー有効利用，脱触媒化，プロセスの低温化などを主な目的として，大気圧非平衡プラズマによるメタンの改質プロセスが注目を集めている[1-34,35]。とりわけ，水素エネルギー利用技術基盤の拡大とともに増大する水素需要への解決策として，メタンからメタノールの直接合成[1-7],[1-36,37]や部分酸化による含酸素化合物の合成[1-38,39,40]，そして水蒸気あるいは二酸化炭素によるリフォーミング[1-40,41]，水素と固体炭素の併産[1-42,43,44]は，最も実用化が望まれる技術である。

非平衡プラズマを用いることの最大の利点は，改質反応が熱平衡，化学平衡に左右されないことである。高エネルギー電子によって原料を活性化するため，高温に伴うエネルギー消費を抑制できるうえ熱化学的には生起できない反応を引き起こすことも可能となる。例えば，メタンからメタノールを直接合成できれば，プロセスのエネルギー効率を大幅に向上できることが期待されるが，この反応はエクセルギー率が 100%に匹敵するエネルギー源を要するため，熱化学的に引き起こすことが極めて困難である[1-5]。

$$CH_4 + H_2O_{(liq)} \Rightarrow CH_3OH_{(liq)} + H_2 \quad \Delta H=123,\ \Delta G=121\ kJ/mol \qquad \text{Eq 1-10}$$

1985 年，Univ. Manitoba（カナダ）の Gesser らは 150atm・500℃かつ無触媒で，熱化学的にメタンからメタノールを高収率で直接合成できると発表した[1-45,46]。高質のエネルギー源として力学エネルギーを利用できることが示唆され，世界中で追試がなされたが再現性に乏しく現在ではほとんど研究されていない。一方我々は，大気圧非平衡プラズマに立ち上がり立ち下がりの急峻なパルス電圧を印加することで，反応場に効率よくエネルギーを注入できるプロセスを開発し，1atm・100℃で，メタノール選択率 33.6%，収率 0.8%を再現性よく達成することに成功した[1-7,36,37]。これにより，触媒や従来の熱プラズマでは引き起こせないプロセスを実証し，大気圧プラズマの優位性を明らかにした。

1.3.4 大気圧グロー放電の形成と表面処理

誘電体バリア放電はストリーマの集合体であるが，大気圧雰囲気でも空間均一性が極めて高い大気圧グローを形成することができる。その歴史は古く，1933 年 von Engel は空気，水素を金属電極間に供給し，大気圧で空間均一なグロー放電を形成した[1-9]。しかしグロー状態は極めて不安定で，安定なグロー放電を維持するために陰極を冷却しなければならなかった。それから約半世紀，岡崎幸子[1-47]-[1-51]，F Massines et al[1-52]-[1-54]，J R Roth et al[1-55]-[1-57]によって大気圧グロー放電の基礎と応用に関する研究が行われた。大気圧グロー放電の写真と電圧・電流波形を Fig.1-10，Fig.1-11 に示す。図は $He:CH_4=98:2$ で得られた大気圧グロー放電の様子で，半径方向に均一な発光が確認できる。これに伴い，電圧の半周期に単一の電流パルスが形成される。

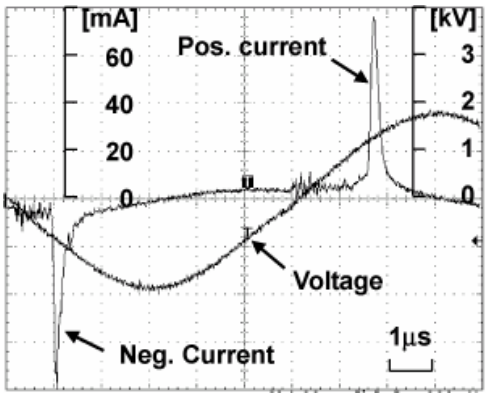


Fig. 1-10　大気圧グロー放電の電圧・電流波形

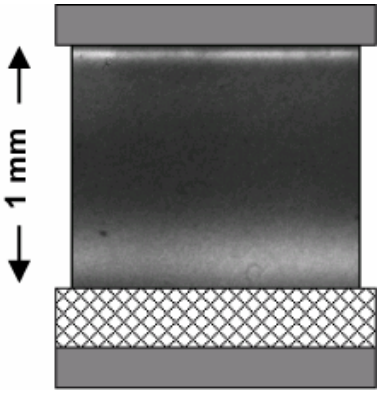


Fig. 1-11　大気圧グロー放電の写真

大気圧グロー放電が形成されるメカニズムには依然不明な点が多いが，重要な素過程の一つとして，希ガスの準安定励起種によるペニング電離がある。同様なメカニズムによる大気圧グロー放電の形成は，Ar-NO 系や Ne-N_2 系でも確認されている[1-58]。He は準安定状態が最も高い希ガスで（~20eV），ほとんどのガスを電離することができる。準安定準位が比較的低い Ar，Xe ベースではグロー放電は形成されにくいが，鯉沼らはプラズマ密度が高い RF 電源（13.56 MHz）を用い，かつ比誘電率の大きい絶縁物を挿入すれば，Ar ベースでも大気圧グローが形成されることを報告し，フラーレンなどの合成を行っている[1-59,60]。これに対し，窒素，酸素など分子気体でも大気圧グローを形成できることは早くから提案されてきた[1-47]。近年では，安価な N_2 ベースの APG が実用的な面から注目されている[1-53,54]。原子ガスを用いる場合と同様，窒素の準安定励起種の生成とペニング電離・励起が主要な素過程と考えられるが，放電安定性は低く不純物の混入により空間均一性が著しく損なわれる欠点がある。

分子ガスを用いる場合には RF 電源を用いることが多く，ペニング電離に替わってイオンのトラッピングが主要なメカニズムになる。イオンの補足が始まる臨界周波数は次式で表される。

$$\nu_0 = \frac{eV_{rms}}{\pi m \nu_c d^2} \qquad \text{Eq 1-11}$$

ここで，ν_0：臨界周波数，m：イオンの質量，ν_c：衝突周波数，d：電極間距離，V_{rms}：印加電圧の実効値である。ストリーマは ns オーダーで発生と消滅を繰返すため，外部回路とほとんど結合してない。よって，ラボスケールでリアクタの最適化を行えば容易にスケールアップできる反面，外部パラメータによる制御性が低いことを意味している。これに対して，大気圧グロー放電は外部回路と容量結合している。臨界周波数に達して

電極間にイオンが残留し始めると，絶縁破壊強度は原子ガスで 2-3 kV/cm，分子ガスで 8-9 kV/cm まで低下する。大気圧グロー放電の諸量は Table1-3 に示す通りで，空気中の絶縁破壊強度は約 35kV/cm を考慮すれば上述のメカニズムを裏付けている。ここで述べた大気圧グロー放電以外にも，定方らによって YSZ 固体電解質を用いた大気圧直流グロー放電が考案されている。この方法は負イオン発生源として大きな注目を集めており，実用に向けた研究開発が行われている(1-61)-(1-63)。大気圧グロー放電は空間均一性が高いという付加価値から，ガス処理よりも表面改質，コーティングへ適用されることが多い。減圧することなく大気圧で CVD を構築できることの工業的なメリットは計り知れず，基礎研究だけでなく表面アッシングなどの応用が検討されている。

Table 1-3　大気圧グロープラズマの形成と諸元（He, Ar, N_2O, CO_2, Air）

緒　元	単　位	プラズマ強度		
		低密度	臨界周波数	高密度
周波数	kHz	0.5	5.	40
電圧（実効値）	kV	1.5	7.	18
電極間距離	cm	0.20	0.4	2.8
電界強度	kV/cm	2.0	8.5 (air)	12
圧　力	Torr	750.	760.	775
電　力	W	10.	200.	2000
電力密度	W/cm^2	4.	100.	600
プラズマ体積	liters	0.030	0.20	2.8
電子数密度	m^{-3}	?.	$\sim.10^{16}$	?
電子エネルギー	eV	1.(?)	4.	20(?)
イオンエネルギー	eV	0.025	0.025	?

１．４　本研究の目的

地球環境問題に対する関心の高まりとともに，有害物質の分解や燃料改質をはじめとするエネルギー・環境分野へのプラズマの化学的利用が急速に展開しており，これに適した各種プラズマの発生法や新しい反応プロセスの創成，その応用に関する研究が行われている。とりわけ大気圧非平衡プラズマは，常温常圧で反応高活性な場をシンプルな装置で形成できるうえ，減圧や高温に伴う反応器材料が受ける制約を回避できることから，エネルギー・環境分野へ適用する上で最も適したプラズマの一つとして注目されている。一般にプラズマ化学反応では，高エネルギー電子による気体分子の活性化が無差別に生じるため反応選択性が低くなることや、高価な電力をエネルギー源として用いることが欠点となり，プロセスの高付加価値化が得られ難いエネルギー問題に適用する場合，従来の熱化学的手法と比較して必ずしも優位なプロセスになるとは限らない。しかしながら，大気圧非平衡プラズマはガス温度を上昇させることなく高エネルギー電子によって分子を活性化できるため，反応場へのエネルギー入力効率が高く，また圧力・温度とほぼ無関係に原料分子を活性化できることから，材料（反応器，触媒）の限界や熱力学的平衡の制約を回避した反応プロセスを構築することが可能となり，熱化学的手法から脱却した革新的反応プロセスを確立できるポテンシャルを有している。

本研究では，大気圧非平衡プラズマとして最も一般的なストリーマ形式の誘電体バリア放電と，近年考案された空間均一性が極めて高い大気圧グロー放電に着目し，大気圧非平衡プラズマ化学反応場における投入エネルギーの化学反応，熱へのエネルギー分配機構を実験的，理論的に詳細に検討しそのメカニズムを解明することで，高効率物質変換プロセス構築への指針を明示している。そして，エネルギー有効利用を背景とした大気圧非平衡プラズマの応用として，誘電体バリア放電によるメタンの水蒸気改質，及び大気圧グロー放電によるカーボンナノチューブ合成プロセスを開発し，熱化学的手法に対する大気圧非平衡プラズマの優位性と更なる高効率化に向けた課題を明らかにしている。

１．５　論文の構成

本論文は７章から構成される。その概要を Fig.1-12 と合わせて以下に示す。

第１章「緒論」では，産業で広く利用されているプロセスプラズマの特徴とその応用について述べ，大気圧非平衡プラズマをエネルギー・環境問題を背景とした物質変換プロセスに適用することの意義を明らかにすると同時に問題点を指摘し，研究課題を明確化したうえで本研究の目的，関連した従来の研究との関連性と本論文の構成を述べる。

第２章「熱構造の解明」では，大気圧非平衡プラズマとして最も広く利用されているストリーマ形式の誘電体バリア放電と，近年新たに考案された大気圧グロー放電の２つのプラズマを用いて天然ガスの主成分であるメタンの分解反応を行い，CH ラジカルの回転温度に基づいたガス温度計測法を確立すると同時に，大気圧非平衡プラズマ反応場のガス温度上昇及びガス温度空間分布からプラズマの熱構造を特定している。これにより，代表的な２つの大気圧非平衡プラズマを熱構造の観点から明確に区別し，大気圧非平衡プラズマ化学反応の高効率化において大きな課題となっている非平衡プラズマ反応場の熱化，すなわちエネルギー損失低減の重要性を指摘している。

第３章「エネルギー分配機構の解明」では，巨視的な観点から，非平衡プラズマ反応場に投入した電気エネルギーがメタンの分解反応に有効利用される割合と熱エネルギーに変換される割合，そして熱エネルギーが反応場でどのように伝達されているのか，また，大気圧非平衡プラズマ反応場の平均的な気体温度はどの程度まで上昇しているのかといった，伝熱を含めた投入エネルギーの分配割合を明らかにしている。また発光分光法に基づいたガス温度計測結果から，実際に化学反応が生じている非平衡プラズマ反応場のガス温度を関連付けてエネルギー輸送機構を考察し，大気圧非平衡プラズマ反応場におけるエネルギー分配メカニズムを総括的に検討している。

第４章「ストリーマ進展過程の解析」では，微視的な視点から，ストリーマ進展中のラジカル生成過程を数値解析することによりメタンと電子の非弾性衝突過程を詳細に解析し，ラジカル生成素過程も含めた電気エネルギーの反応，熱へのエネルギー分配のメカニズムを明らかにしている。さらに，非弾性衝突によるメタン活性化のエネルギー効率，反応選択性，生成物収率を支配する諸因子を抽出し，これを実プロセスへ適用する際に有効となる高効率化の指針を明示している。

第５章「誘電体バリア放電によるメタンの水蒸気改質」では，誘電体バリア放電の電気特性とメタン水蒸気改質反応特性の関連を明らかにした後，プロセスの大幅な改善を目指した触媒とのハイブリッド反応器を提案し，メタン転換率と水素の選択性を格段に

向上できることを明示した上で，低エネルギー電子により生成された振動励起メタンと触媒との相互作用がプロセスの改善に不可欠であることを指摘する。そして，メタンの水蒸気改質における非平衡プラズマ反応と触媒反応の明確な差別化をはかり，大気圧非平衡プラズマの優位性と今後の課題を抽出している。

第 6 章「大気圧グロー放電によるカーボンナノチューブの合成」では，大気圧非平衡プラズマプロセスのより高度な反応制御に重点をおき，触媒 CVD 法によってカーボンナノチューブの合成制御が可能であることを実証するとともに，大気圧グロー放電中の負グローで形成される種々のラジカルと触媒との相互作用がカーボンナノチューブの合成に不可欠であることを明らかにしている。ストリーマ形式の誘電体バリア放電とは異なり，大気圧グロー放電は表面プロセスに適していることを明らかにした上で，カーボンナノチューブの性質に関して既往の研究成果と比較・検討し，大気圧非平衡プロセスの優位性を考察している。

第 7 章「結論」では，本論文の各章の結論を総括している。

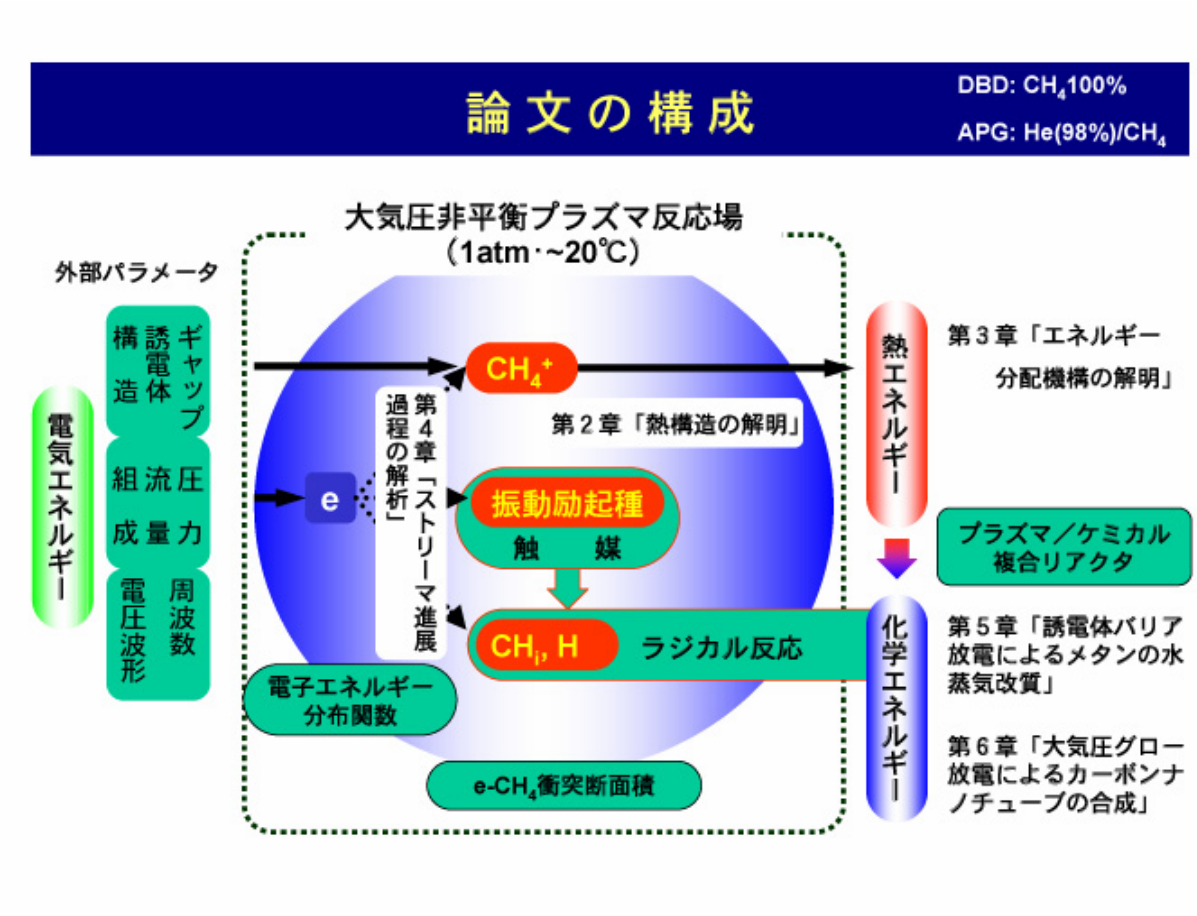


Fig. 1-12　本論文の構成

参考文献

1-1. K Okazaki and T Nozaki: Pure and Applied Chemistry, **74**(3) (2002) 447-452.

1-2. K Okazaki and T Watanabe: Annual Review of Heat Transfer (ed. C L Tien), Chap.2, Begell House Inc., (1999) 25-100.

1-3. U Kogelschatz, B Eliasson and W Egli: J. de Physique IV, **7**(4) (1997) 47-66.

1-4. 水野彰: J. Plasma & Fusion Res., **70**(4) (1994) 342-349.

1-5. 吉田邦夫：エクセルギー工学 理論と実際，共立出版 (2000) 103-112.

1-6. 町田 智，秋山 友宏，八木 順一郎: 化学工学論文集, **24** (1998) 462-470.

1-7. 岡崎健，野崎智洋，上満陽太郎，安田真一，土方邦夫: 日本機械学会論文集 B 編, **61**(592) (1995) 4471-4476.

1-8. R F Baddour and R S Timmins: *The Application of Plasmas to Chemical Processing*, The M.I.T. Press (1967) Chap **1**, 1-12.

1-9. J Reece Roth: *Industrial Plasma Engineering Vol.1: Principles*, Institute of Physics Publishing (1995).

1-10. Ulrich Kogelschatz, Plasma Sources Sci. Technol. **11** (2002) A1-A6.

1-11. Von Engel: *Ionized Gases*, Oxford press (1955).

1-12. 本多侃士：気体放電現象，東京電機大学出版局，第 19 版 (1987).

1-13. 橘邦英，プラズマ・核融合学会誌 **76**(5) (2000) 435-436.

1-14. M Kuzumoto, Y Tabata and S Yagi: Proc 12th world congress of IOA, **2** (1995) 51.

1-15. 葛本 昌樹，田畑 要一郎，吉沢 憲治，八木 重典: 電学論 A, **116** (1996) 121-127.

1-16. J Kitayama and M Kuzumoto: J. Phys. D: Appl. Phys., **30** (1997) 2453-2461.

1-17. J S Chang, P C Looy, K Nagai, T Yoshioka, S Aoki, and A Maezawa, IEEE Trans. Ind. Appl., **32**(1) (1996) 131-137.

1-18. 電気学会 静電気ハンドブック

1-19. 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会:プラズマ材料科学ハンドブック, オーム社，第 1 版 (1992).

1-20. U Kogelschatz, B Eliasson, and W Egli, Pure Appl. Chem. **71**(10) (1999) 1819-1828.

1-21. B Eliasson, M Hirth and U Kogelschatz: J. Phys. D: Appl. Phys. **20** (1987) 1421-1427.

1-22. Z Falkenstein and J J Coogan: J. Phys. D: Appl. Phys., **30** (1997) 817-825.

1-23. Z Falkenstein: J. Appl. Phys., **81**(9) (1997) 5975-5979.

1-24. 田中 正明，八木 重典，田畑 則一: 電学論 A, **98**(2) (1978) 57-62.

1-25. C Heuser and G Pietsch: Proc. 6th Int. Conf. Gas Discharges and their Applications, IEE Conf. Publ. **189** (1980) 98-101.

1-26. D Braun, U Kuchler and G Pietsch: J. Phys. D: Appl. Phys. **24** (1991) 564-572.

1-27. D Braun, V Gibalov and G Pietsch: Plasma Sources Sci. & Tech. **1** (1992) 166-174.

1-28. V Gibalov and D Pietsch: Plasma Sources Sci. & Tech., **1** (2000) 166-174.

1-29. 山部長兵衛ら：電気学会技術報告：第 679 号，電気学会 (1998).

1-30. A Mizuno, Y Yamazaki, S Obata, E Suzuki and K Okazaki: IEEE Trans. on IAS, **29**(3) (1993) 262-267.
1-31. K. Yasuoka, Y. Endo and S. Ishii, The 8th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Pühajärve ESTONIA, July 21 - 25, **L4.2** (2002) 217-221.
1-32. B Gaudernack and S Lynum, Int J. Hydrogen Energy **23**(12) (1998) 1087-1093.
1-33. S Lynum, R Hildrum, J Hughdal, K Hox, and P E Ege, Hydrogen-Electochemistry and Energies, Trondheim-Norway, 16-18 June (1999).
1-34. S Kado, Y Sekine, and K Fujimoto, Chem Comm (1999) 2485-2486.
1-35. A Zhu, W Gong, X Zhang and B Zhang, Science in china **43**(2) (2000) 208.
1-36. K Okazaki, T Nozaki: Thermal Science and Eng., **7**(6) (1999) 109-114.
1-37. K Okazaki, T Kishida, K Ogawa, T Nozaki: Energy Conversion and Management, **43** (2002) 1459-1468.
1-38. J Huang, M V Badani, S L Suib, J B Harrison and M Kablauoi: J Phys Chem., **98** (1994) 206-210.
1-39. S Tanabe, K Egashira, K Okitsu and H Matsumoto, Chemistry Letters, (1999) 871-872.
1-40. D W Larkin, T A Caldwell, L L Lobban and Richard G Mallinson, Energy & Fuel **12** (1998) 740-744.
1-41. L M Zhou, B Xue, U Kogelschatz and B Eliasson, Energy & Fuel **12** (1998) 1191-1199.
1-42. L Fulcheri and Y Schwob: Int. J. Hydrogen Energy, **20**(3) (1995) 197-202.
1-43. Z Yu, K Zhou, W Cao, D Zeng, M Chen, G Zhou, X Zhang and Y Zhang, J. Natural Gas Chemistry, **6**(3) (1997) 175-187.
1-44. M Deminsky, V Jivotvo, B Potapkin and V Rusanov, Proc. of 15th Int. Symp. on plasma chemistry, **2** Orleans (2001) 697-699.
1-45. H D Gesser and N R Hunter, Chem. reviews, **85**(4) (1985) 235-244.
1-46. P S Yarlagadda, L A Morton, N R Hunter, and H D Gesser, Am. Chem. Soc., **27**(2) (1988) 252-256.
1-47. S Okazaki, M Kogoma, M Uehara and Y Kimura: J. Phys. D: Appl. Phys., **26** (1993) 889-892.
1-48. M Kogoma and S Okazaki: J. Phys. D: Appl. Phys., **27** (1994) 1985-1987.
1-49. S Kanazawa, M Kogoma, T Moriwaki and S Okazaki, J. Phys. D: Appl. Phys., **21** (1998) 838-840.
1-50. T Mori, K Tanaka, T Inomata A Takeda and M Kogoma, Thin Solid Films, **316** (1998) 89-92.
1-51. Y Babukutty, R Prat, K Endo, M Kogoma S Okazaki and M Kodama, Langmuir, **15** (1999) 7055-7062.
1-52. F Massines and G Gouda, J. Pyhs. D: Appl. Phys., **31** (1998) 3411-3420.
1-53. F Massines, A Rabehi, P Decomps, R B Gadri, P Segur and C Mayoux: Appl. Phys., **83**(6) (1998) 2950-2957.

1-54. N Gherardi, G Gouda, E Gat, A Ricard and F Massiness, Plasma Sources Sci. & Tech., **9** (2000) 340-346.
1-55. R J Rocee, US Patent 5, 669, 583 (1997).
1-56. R J Rocee, US Patent 5, 938, 854 (1999).
1-57. R J Rocee, M D Sherman, and P S Wilkinson, AIAA 98-0328 (1998).
1-58. D Trunec, A Brablec and J Buchta: J. Phys. D: Appl. Phys., **34** (2001) 1697-1699.
1-59. K Inomata, N Aoki and H Koinuma: Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) L197-L199.
1-60. M Koide, T Horiuchi, T Inushima, B J Lee, M Tobayama and H Koinuma: Thin Solid Films, **316** (1998) 65-67.
1-61. Y Torimoto, S Yao, A Harano and M Sadakata: J. Chem. Eng. Jpn., **30**(1) (1997) 159-162.
1-62. Y Torimoto, A Harano, T Suda and M Sadakata: Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Letters, **36**(2B) (1997) L238-L240.
1-63. Y Torimoto, K Shimada, M Nishioka and M Sadakata: J Chem Eng Jpn. **33**(3) (2000) 557-560.

第２章　熱構造の解明

２．１　緒　　論

大気圧非平衡プラズマは過渡的なパルス放電を形成することで高い非平衡状態を形成・維持している。しかし大気圧では粒子同士の衝突頻度が高いため，投入した電気エネルギーは粒子間衝突を経て容易に熱エネルギーへ変換される。したがって，原料転換率の向上や反応選択性を改善するだけでなく，プラズマの熱化を如何に抑制するかがプロセス高効率化のキーポイントとなる。このような問題は，100 年にも渡るオゾン合成にかかわる研究で提唱され続けたが，詳細に検討した例はほとんど見当たらない。巨視的な観点から，ストリーマ群による電極間の均一発熱を仮定し，定常熱伝導方程式を解くことで，時間・空間的に平均化されたガス温度上昇を見積もることが多い。この場合，電極間隙が小さいほど，電力密度を小さくするほどガス温度上昇を抑制できるという自明の結論しか導かれず，積極的に電力消費を低減し気体温度上昇を抑制するための策を提案するものではない。しかし，実験的に得られる諸量を用いて簡単に気体温度を算出できるため，特に化学反応解析では多用されている[(2-1)-(2-4)]。

一方 Kogelshatz らは，空気中で形成されるストリーマ１本当たりの消費電力を計算によって求め，微細空気柱の熱容量からストリーマ形成時の瞬時温度上昇を高くても 10℃以下と見積もった[(2-1)]。その後，Braun et al によってより詳細な計算が行われ，同様の手法によってストリーマの瞬時ガス温度上昇を見積もると，比誘電率によって 10 ~ 200 ℃まで温度上昇していることが示唆された[(2-5)]。Kogelshatz と Braun らの見解の相違は，ストリーマの誘電体上での広がりを考慮しているか否かによる。

第２章「熱構造の解明」では，大気圧非平衡プラズマとして最も広く利用されているストリーマ形式の誘電体バリア放電と，近年新たに考案された大気圧グロー放電の２つのプラズマを用いて天然ガスの主成分であるメタンの分解反応を行い，CH($A^2\Delta$: 431.5nm)ラジカルの回転温度に基づいたガス温度計測法を確立し，実際に化学反応が生じているプラズマ反応場のガス温度を実測する。そして，大気圧非平衡プラズマ反応場のガス温度上昇及びガス温度空間分布からプラズマの熱構造を特定することを目的とする。これにより，代表的な２つの大気圧非平衡プラズマを熱構造の観点から明確に区別し，大気圧非平衡プラズマ反応場の熱化のメカニズムを考察する。

２．２　発光分光分析による CH ラジカルの回転温度計測

2.2.1　CH ラジカルの電子状態と発光スペクトル

CH ラジカルの電子状態は，主量子数（n = 1, 2, 3 …．）と方位量子数（l = s, p, d, f, …．）を用いて Table2-1 のように表される[2-6]。表の最上段（$X^2\Pi$）が基底状態にある CH ラジカルの電子状態を表している。主な CH の発光スペクトルとして $C^2\Sigma^+-X^2\Pi$(314.3nm)，$B^2\Sigma-X^2\Pi$（388.9nm），$A^2\Delta-X^2\Pi$（431.5nm）が観察されているが，誘電体バリア放電，大気圧グロー放電とも $A^2\Delta-X^2\Pi$（431.5nm）を主体とする発光であった。

２原子分子の回転状態を記述する古典的なモデルとして亜鈴モデルがある。今，質量 m_1, m_2 の２個の質点が質量を持たない長さ $r_1 + r_2$ の棒で結合された２原子分子を考える。

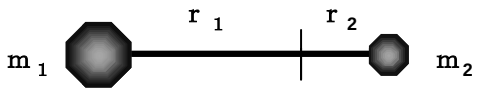


Fig. ２-１　２原子分子の亜鈴モデル

Table ２-１　CH ラジカルの Rydberg 状態[2-6]

電子配置	電子状態
$1s\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 2p\pi$	$X^2\Pi$
$1s\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 3s\sigma$	$^2\Sigma^+$
$1s\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\sigma\ 2p\pi\ 3s\sigma$	$E^2\Pi,\ ^2\Pi,\ ^4\Pi$
$1s\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 3p\sigma$	$F^2\Sigma$
……$3p\pi$	$^2\Pi$
$1s\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\sigma\ 2p\pi\ 3p\sigma$	$^2\Pi,\ ^2\Pi,\ ^4\Pi$
……$3p\pi$	$^2\Sigma^+,\ ^2\Sigma^-,\ ^2\Delta,\ \cdots$
$1s\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ 3d\sigma$	$^2\Sigma^+$
……$3d\pi$	$G\ \ ^2\Pi$
……$3d\delta$	$^2\Delta$
$1s\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\sigma^2\ ns\sigma$	$^2\Sigma^+$
……$np\sigma$	$^2\Sigma^+$
……$np\pi$	$^2\Pi$
……$nd\sigma$	$^2\Sigma^+$
……$nd\pi$	$^2\Pi$
……$nd\delta$	$^2\Delta$
$1s\sigma^2\ 2s\sigma^2\ 2p\sigma\ 2p\pi\ ns\sigma$	$^2\Pi,\ ^2\Pi,\ ^4\Pi$

古典力学ではこの剛体の回転エネルギーは次式で与えられる。

$$E_r = \frac{1}{2} I\omega^2 \qquad \text{Eq 2-1}$$

I は回転軸まわりの慣性モーメントで，ωは角速度である。回転軸から各質点までの距離をそれぞれ r_1，r_2 とすれば慣性モーメント I は，

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r^2, \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \qquad \text{Eq 2-2}$$

ここで，μは換算質量である。古典モデルでは，回転エネルギーは連続な値を取ることになるが，量子力学知見によれば回転量子数を J として，回転エネルギーは以下の通り量子化される。その詳細はシュレディンガー方程式を解くことによって得られる[2-7]。

$$E_r = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 \mu r^2} = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 I} \qquad \text{Eq 2-3}$$

ここで，J = 0, 1, 2, ⋯, n。B を回転定数とすれば単位を cm^{-1} として，

$$E_r = BJ(J+1), \quad B = \frac{h}{8\pi^2 cI} \qquad \text{Eq 2-4}$$

回転定数は分子に固有な定数である。また，同一の分子でも，励起状態によって異なる値を持つ。CH，OH 等の水素化物は慣性モーメントが小さくなるため回転定数が大きくなり，よって回転スペクトルを分離して測定しやすいものの，並進温度と平衡に達するには数 10 回の分子衝突が必要になる。一方，N_2，C_2 などの分子は回転定数が小さく，スペクトルを分解するためには高分解能の分光器が必要となるが，1-2 回の分子間衝突で回転温度と並進温度は容易に熱平衡に達する。一例として，CH，N_2 などの回転定数を以下に示す。

Table 2-2　回転定数[2-6]

Unit: (cm^{-1})	CH		OH	C_2	N_2
$^2\Pi$（基底状態）	0.0 eV	14.457	18.871	1.6326	1.932
$^2\Delta$	2.0 eV	14.912	—	—	—
$^2\Sigma$	2.2 eV	12.887	—	—	—
$^2\Sigma^+$	2.7 eV	14.629	17.355	—	—

今，励起状態にある回転状態を J'，基底状態にある回転状態を J"とすれば，電子の遷移に伴うエネルギー差は，

$$\Delta E_r = B'J'(J'+1) - B''J''(J''+1) \qquad [cm^{-1}] \qquad \text{Eq 2-5}$$

で表される。一方，回転状態の遷移には選択則があり，Δ ΔJ = J' - J" = 0，±１の遷移しか許容されていない。この選択則より，回転状態の遷移には３種の遷移が許されることになるが，それぞれの遷移は以下のように区別して取り扱う。

$$\begin{aligned} &\text{Q-branch} && \Delta J = J' - J'' = 0 \\ &\text{R-branch} && \Delta J = J' - J'' = 1 \\ &\text{P-branch} && \Delta J = J' - J'' = -1 \end{aligned} \qquad \text{Eq 2-6}$$

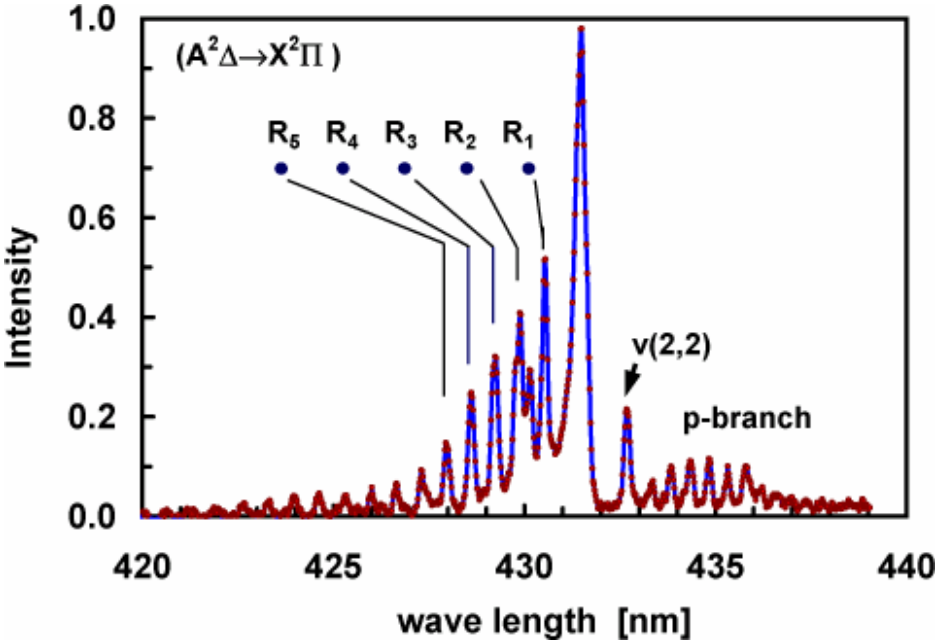
下準位の回転量子数を J"=J とし，選択則から J'を消去することで，各 branch のスペクトルを与える以下の式が導かれる。

$$\begin{aligned} &\text{Q-branch} && (B'-B'')J^2-(B'-B'')J && J = 0, 1, 2, 3, \ldots, n \\ &\text{R-branch} && (B'-B'')J^2+(3B'-B'')J+2B' && J = 0, 1, 2, 3, \ldots, n \\ &\text{P-branch} && (B'-B'')J^2-(B'+B'')J && J = 1, 2, 3, 4, \ldots, n \end{aligned} \qquad \text{Eq 2-7}$$

上記の３式は，各遷移に伴うエネルギー変化に相当するが，それは直ちに回転スペクトルの波数の差となって観察される。したがって，純回転スペクトルであれば，第一近似として B'-B"≒0 が成立し，ただ１本の Q-branch を中心として，R-，P-branch が等間隔 2B cm^{-1}，かつ左右対称となる単純なスペクトル群として観察されることになる。実際には，B'≠B"であること，回転子の振動に関する補正を行うこと，さらに各回転準位間の遷移確率が異なることにより，必ずしも対称な回転スペクトルが得られるわけではない。一例として，実際に測定された CH の $A^2\Delta-X^2\Pi$（431.5 nm）遷移に伴う回転スペクトルを Fig.2-2(a)に示す。CH｛$A^2\Delta-X^2\Pi$:431.5nm｝の回転スペクトルでは，R-branch の遷移確率が高いため，R-branch の発光強度は強くなるのに対し，P-branch の強度は弱い。また，各線スペクトルは，ローレンツ分布に従う有限の幅を持つが，CH の場合，回転定数（B'，B"）が比較的大きい値であるために，各々R-branch の重なりが少なく，十分な精度を持って回転スペクトルを解析することが可能である。

Fig.2-2(a)は実験で得られた CH のバンドスペクトル{$A^2\Delta-X^2\Pi$:431.5nm}の例である。同図(b)は回転温度 423K（150℃），振動温度 5000K を仮定し，計算によって再現した CH バンドスペクトルである。各スペクトルの広がりはガウス分布と仮定し，標準偏差は 0.02nm とした。v(0,0)~v(2,2)は３つの異なる振動スペクトル成分を表しており，３つの総和を T(3)として表示している。v(0,0)と v(1,1)の発光強度分布はほぼ相似であるため，これらは互いに重畳しても発光強度比には大きな影響を及ぼさない。また，v(2,2)の R

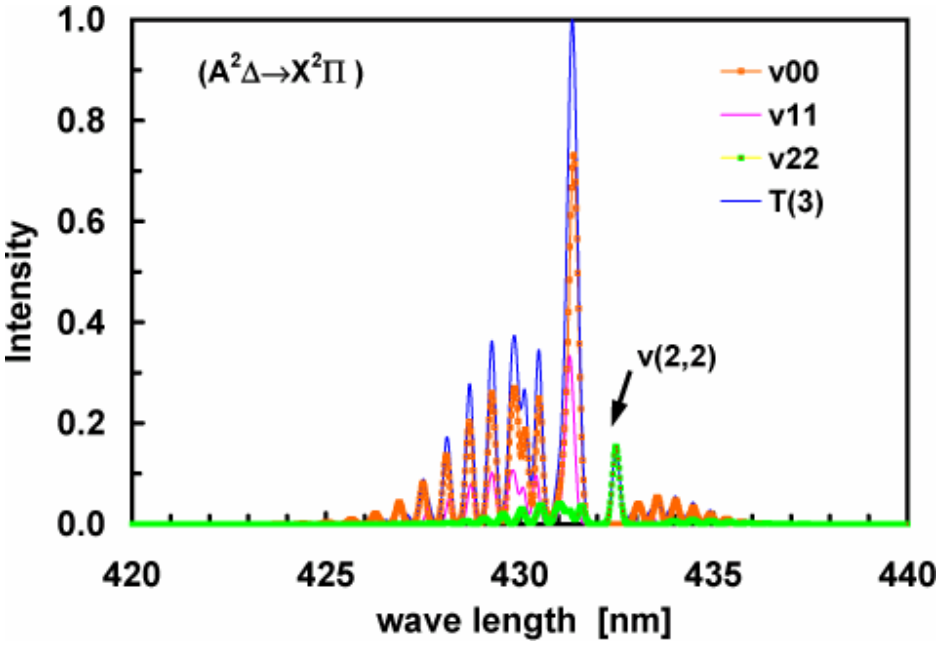
ブランチ強度は無視できるほど小さいが，ユニークなバンドヘッド（432.52nm）を与えるため，v(0,0)+v(1,1)と v(2,2)のバンドヘッドの強度比から振動温度を大略見積もることができる。R_1 が２つのスペクトルに分離している点，v(2,2)のバンドヘッドが正しく再現されている。ただし，測定スペクトルでは Q-ブランチがオーバーラップしているため，R_1 の発光強度に若干の差が生じている。実験で得られたスペクトルから回転温度を算出する際には，バックグランド処理やピーク強度の読み取りに注意しなければならない。



Gas: CH_4
Frequency: 80 kHz
Exposure: 1000 ms

Arcton
Spectra-pro 500
500mm-1800g/mm
Andor iStar

(a)　実験結果



T_{rot}: 423 K
T_{vib}: 5000 K
T_{ele}: 23217.5 K
σ: 0.02 nm

(b)　計算結果

Fig. 2-2　CH ラジカルのバンドスペクトル

2.2.2　ボルツマン・プロット法

回転量子数 J（= 0, 1, 2, 3, … , n）に相当する 1 本の線スペクトルの発光強度は，単位時間当たりに放出されるエネルギーによって定義されている。

$$I_{em}^{nm} = N_n hc\nu_{nm} A_{nm} \qquad \text{Eq 2-8}$$

$$N_n \propto g_n e^{-\frac{E_n hc}{kT_r}} \qquad \text{Eq 2-9}$$

N_n は初期状態の分子数，すなわち，$A^2\Delta$状態に励起された CH($A^2\Delta$)の数密度，$hc\nu_{nm}$ は放射される光量子のエネルギー，A_{nm} は自発光に対するアインシュタインの A 係数，g_n は統計銃率（$2J_n+1$）を表す。この関係を各回転スペクトルに適用し，かつ CH($A^2\Delta$)の数密度がある回転エネルギーに相当する平衡値，すなわちボルツマン分布に従うとすれば，各々の発光強度は線強度 S_J を用いて以下の式で表される。

$$A_{nm} \propto \upsilon_{nm}^3 \left|R^{nm}\right|^2 \propto \upsilon_{nm}^3 S_J$$ より，

$$I_{em} \propto \upsilon_{nm}^4 S_J e^{-\frac{Er}{kTr}} \qquad \text{Eq 2-10}$$

ここで，S_J は線強度，νは波数，E_r は回転エネルギー，k はボルツマン定数，T_r は回転温度である。もし，励起状態にある CH ラジカルが，周囲の分子と複数回衝突を繰り返すことで，熱的に充分緩和されれば，回転スペクトルの各項は Eq.2-8 で表される発光強度分布を示すことになる。よって任意定数を C として両辺の自然対数を取れば，

$$\ln(I_{em}) = C + \ln(\upsilon_{nm}^4 S_J) - \frac{E_r ch}{kT_r} \qquad \text{Eq 2-11}$$

なる関係が得られ，測定された発光強度と回転温度の逆数には直線関係が成り立つ（Fig.2-3）。これをボルツマン・プロットと呼び，熱平衡が成り立てばボルツマン・プロットは直線となる。しかしながら，実験結果から描いたボルツマン・プロットが直線から大きく外れない場合でも，熱平衡が成り立つための必要条件とはならない。Eq.2-11 からボルツマン・プロットを描く際，波数（ν），線強度（S_J），及び回転エネルギー（E_r）は，第一近似として回転定数から算出することもできるが，実際の値とはかなり異なる場合がある。そこで，精度よく回転温度を推定するために必要となる，波数（ν），線強度（S_J），及び回転エネルギー（E_r）を文献調査により求めた。

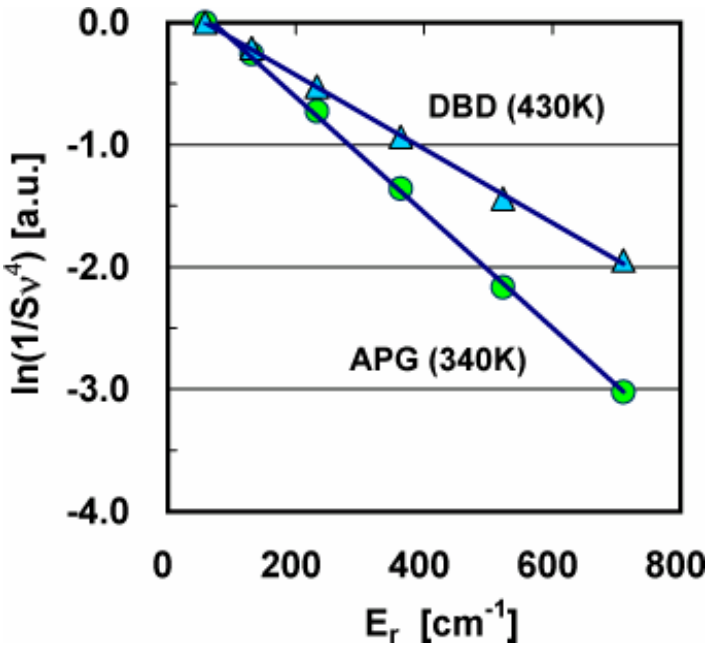


Fig. 2-3　ボルツマンプロット

2.2.3　波数，線強度，回転項の算出

● **線強度**

一般に，電子の結合状態や，電子スピンに伴うスペクトルの分離に起因して，回転スペクトルの微細構造は極めて複雑となる。CH｛$A^2\Delta - X^2\Pi$:431.5nm｝の場合，少なくとも 0.005nm 以上の高分解の分光器で回転スペクトルを分離すれば，１本に見える R-branch も，実は４本の主スペクトルと２本の副スペクトルから構成されていることが観察される。これらの微細構造について詳細に検討した報告は多々見られるが[2-8,9]，線強度については Mulliken らによって報告された結果が最も広く引用されている[2-9]。本研究では，Mulliken らによって提案され，その後 Jevons によって一覧にまとめられた，以下の式を用いて R-branch の線強度を算出した[2-10]。

Mulliken らは，電子の結合状態によるスペクトルは分離して評価しているが，電子スピンによるスペクトルは分離不可能として，主スペクトル２本，副スペクトル１本の，計３本の独立したスペクトルとして近似的に線強度を算出した。本研究では，分光器の分解能が約 0.2nm であるため，回転の微細構造を分離することはできず，６本の線スペクトルが重複した１本の線スペクトルとして観察される。したがって，以下の Mulliken の式を用いて３本の線強度を算出し，その和を各 R-branch の線強度として用いた。

$$R_{1L} = \frac{(K_U+1)(K_U+\Lambda_U)(K_U+\Lambda_U-1)}{2K_U(2K_U+1)} \qquad \text{Eq 2-12}$$

$$R_{2L} = \frac{(K_U-1)(K_U+\Lambda_U)(K_U+\Lambda_U-1)}{2K_U(2K_U-1)} \qquad \text{Eq 2-13}$$

$$S_{UL} \approx 2R_{1L} + 2R_{2L} \qquad \text{Eq 2-14}$$

Table 2-3 Honl-London factor（Case b） [2-10]

$\Lambda' = \Lambda'' + 1$ e.g. $^2\Pi \Leftrightarrow {}^2\Sigma$, $^2\Delta \Leftrightarrow {}^2\Pi$			$\Lambda' = \Lambda'' - 1$; e.g. $^2\Sigma \Leftrightarrow {}^2\Pi$, $^2\Pi \Leftrightarrow {}^2\Delta$			I
J'-K' And J"-K"	K'-K" And J'-J"	Branch	J'-K' And J"-K"	K'-K" And J'-J"	Branch	
+1/2 +1/2	-1 -1	P_1	+1/2 +1/2	+1 +1	R_1	$\frac{(K+1)(K-\Lambda)(K-\Lambda+1)}{K(2K+1)}$
-1/2 -1/2	-1 -1	P_2	-1/2 -1/2	+1 +1	R_2	$\frac{(K-1)(K-\Lambda)(K-\Lambda+1)}{K(2K-1)}$
+1/2 -1/2	-1 0	$^PQ_{12}$	-1/2 +1/2	+1 0	$^RQ_{21}$	$\frac{(K-\Lambda)(K-\Lambda+1)}{K(4K^2-1)}$
-1/2 +1/2	0 -1	$^QP_{21}$	+1/2 -1/2	0 +1	$^QR_{12}$	$\frac{(K+\Lambda)(K-\Lambda+1)}{K(K+1)(2K+1)}$
+1/2 +1/2	0 0	Q_1	+1/2 +1/2	0 0	Q_1	$\frac{(2K+3)(K+\Lambda)(K-\Lambda+1)}{(K+1)(2K+1)}$
-1/2 -1/2	0 0	Q_2	-1/2 -1/2	0 0	Q_2	$\frac{(2K-1)(K+\Lambda)(K-\Lambda+1)}{K(2K+1)}$
+1/2 -1/2	0 +1	$^QR_{12}$	-1/2 +1/2	0 -1	$^QP_{21}$	$\frac{(K+\Lambda)(K-\Lambda+1)}{K(K+1)(2K+1)}$
-1/2 +1/2	+1 0	$^RQ_{21}$	+1/2 -1/2	-1 0	$^PQ_{12}$	$\frac{(K+\Lambda)(K+\Lambda-1)}{K(4K^2-1)}$
+1/2 +1/2	+1. +1	R_1	+1/2 +1/2	-1. -1	P_1	$\frac{(K+1)(K+\Lambda)(K+\Lambda-1)}{2K(2K+1)}$
+1/2 -1/2	+1 +1	R_2	-1/2 -1/2	-1 -1	P_2	$\frac{(K-1)(K+\Lambda)(K+\Lambda-1)}{2K(2K-1)}$

● **波数と回転項**

回転スペクトルの波数は，バンドヘッドをν_0 = 431.5nm とすれば，

$$\nu = \nu_0 + \Delta E_r = \nu_0 + (Er' - Er'') \qquad \text{Eq 2-15}$$

で表され，遷移に伴う回転エネルギーの差が，波数の差として観察される。したがって，回転エネルギーを精度よく求めることができれば，回転スペクトルの構造を考察できる。一般に，回転エネルギーは回転定数 B と，回転子の振動を補正する係数 D から容易に算出することができる。

$$E_r = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \qquad \text{Eq 2-16}$$

回転定数をはじめとする分子定数は Herzberg によってまとめられているが[2-6]，先にも述べた通り，回転スペクトルは複雑な微細構造であることから，近似的に Eq2-16 から求めた回転エネルギーでは不充分なことが多く，回転エネルギーから求めたスペクトルの波数と観測値に大きな差が生じる。そこで，電子の結合状態，電子スピンの影響を考慮し，詳細に検討された結果として Fagerholm の論文から結果を引用した[2-11]。Fagerholm は CH($A^2\Delta$)の微細構造を詳細に考察し，電子の結合状態と電子スピンに関する補正を行い，回転スペクトルの波数，回転エネルギーを各回転量子数ごとに測定した。

Table ２-４　CH ($^2\Delta$-$^2\Pi$)(0, 0)：R-branch の回転項と波数[2-11]

回転量子数 J	上準位回転項 E_r' cm^{-1}	下準位回転項 E_r'' cm^{-1}	波数 ν cm^{-1}
1	14.58	14.20	23228.4
2	58.30	56.76	23260.5
3	131.10	127.64	23292.4
4	232.90	226.76	23324.5
5	363.55	353.97	23357.1
6	522.89	509.15	23390.1
7	710.72	692.07	23423.4
8	926.78	902.52	23457.0
9	1170.82	1140.24	23490.74
10	1442.48	1404.94	23524.84
11	1741.44	1696.29	23559.25
12	2067.33	2013.94	23593.9
13	2419.66	2357.49	23628.4
14	2798.09	2726.54	23662.9
15	3202.05	3120.65	23697.2
16	3631.05	3539.36	23731.4
17	4084.74	3982.15	23765.5
18	4561.95	4448.53	23799.1
19	5062.67	4937.93	23832.4
20	5586.08	5449.83	23865.4
21	6131.41	5983.63	23887.3
22	6698.28	6538.62	23928.17
23	7285.68	7114.53	23958.39
24	7892.99	7710.35	23987.88
25	8519.44	8325.68	24016.24

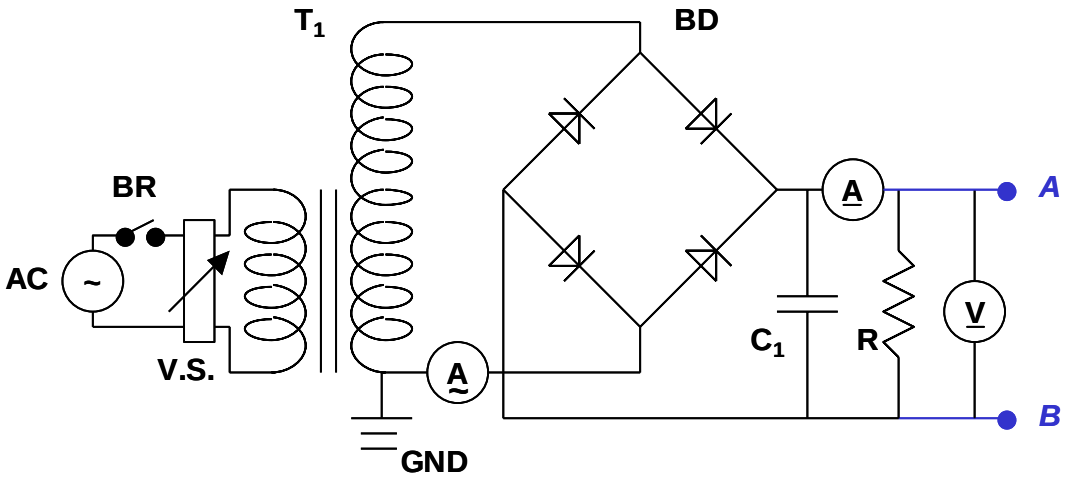
２．３　実験装置及び実験方法

2.3.1　高周波高電圧発生装置

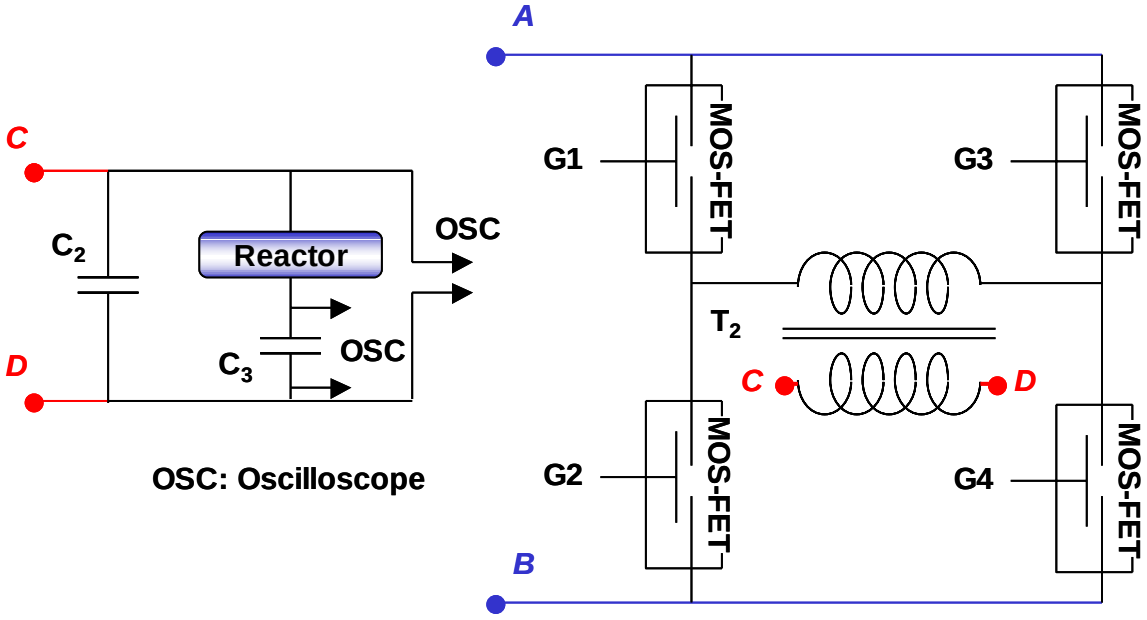
高周波高圧電源の概要を Fig.2-4 に示す。電源は, 直流電源, インバータ回路, MOS-FET ドライバ, フェライト変圧器, インピーダンス整合用コンデンサ（C_2）から構成される。図中の記号とスペックの関係は Table2-6 に示す通りである。インバータ回路を用いれば, 機械的にスイッチングを行う R.S.G.（Rotary Spark Gap）方式より小型でノイズが少ない回路を構成できる。また，インバータから見た負荷（フェライト変圧器）が誘導性であるため回路効率が高いなどの利点がある。電源周波数はパルス周波数によって 50Hz ~ 200kHz の範囲で可変であるが, 実際の出力周波数はフェライト変圧器とリアクタのインピーダンスに依存するため，リアクタと並列に C_2（160 pF）を挿入してインピーダンスの整合をはかり周波数を制御する。Fig.2-4 は電圧波形として正弦波を出力する場合の構成を示しているが，パルス電圧方式にする場合にはシングルブリッジに変更し，C_2 の替わりに 100 kΩの抵抗をリアクタ並列に挿入してマッチングを取る。パルス周波数はパルスジェネレータの周波数によって任意に制御できるが，パルス幅が回路インピーダンスにより固定される。本研究で用いた回路の特性では，パルス電圧の半値幅は約 2 μs で一定となる。リアクタと直列に挿入したコンデンサ C_3（0.033 μF）は放電電荷を測定するもので，１周期当たりの放電エネルギーを求める際に利用される。計測に用いたオシロスコープなどの仕様は Table2-5 に示す通りである。

Table ２-５　オシロスコープ，プローブの仕様

Digitizing oscilloscope	Tektronix TDS 644A	Frequency band width: 500 MHz (analog) 2 [Gsamples/s] (digital)
Voltage probe	SONY/Tektronix P6015A	Frequency band width: DC~75 MHz Attenuation ratio:　1000:1
Voltage probe	SONY/Tektronix P6239A	Frequency band width: DC~500 MHz Attenuation ratio:　10:1
Current Probe	SONY/Tektronix P6021	Frequency band width: 120 Hz~ 60 MHz Attenuation ratio: 10:1
MOS-FET	HITACHI 2SK1527	Maximum voltage: 500 V Maximum current:　250 μA Delay for turn on / off: 60/420 ns



(A)　直流電源部



(B)　フルブリッジ回路とリアクタの結合

Fig. 2-4　高周波高電圧発生装置

Table 2-6　記号及び仕様

Symbol	Elemental device	Specification
AC	AC power source	200 V - 50 Hz
BR	Breaker	100 V - 5 A
V.S.	Volt-Slider	130 V - 5 A
T_1	Transformer	Primary 100V - 5 A Secondary 200 V - 5 A
BD	Bridge Diode	200 V - 10 A
C_1	Capacitor	160 pF - 40 kV
C_2	Capacitor	DC350 V - 3300 μF, 60 Hz - 8.8 A
C_3	Capacitor	0.033 μF - 8 kV
R	Reflecting Resister	100 kΩ - 200 V - 0.4 mW

Fig.2-5 は高電圧回路の効率を測定した結果である。Fig.2-4(A)に示した直流電圧の出力（A－B 端子）を横軸に，バリア放電リアクタの出力を縦軸にとっている。高電圧回路の効率は，リアクタの種類とはほぼ無関係に約 60%であった。市販の電源を利用すれば，回路効率 85%まで改善できると思われる。

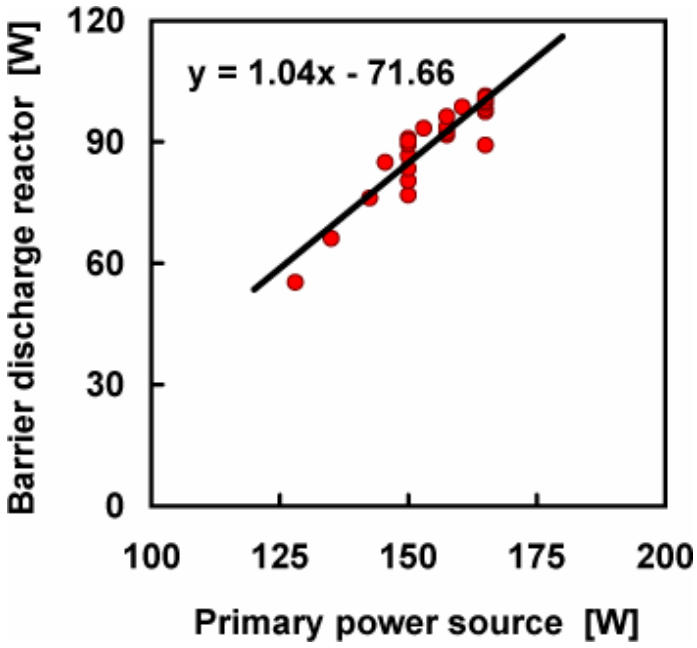


Fig. 2-5　高電圧発生回路の効率

2.3.2　大気圧非平衡プラズマ発生装置

Fig.2-6 に実験装置の概略を示す。大気圧非平衡プラズマは，水冷プローブを一対の電極とする平行平板型リアクタを用いて形成した。これにより，反応場の過度な温度上昇を抑制すると同時に電極温度を一定に保っている。両電極ともに銅製であるが，下側接地電極は厚さ 0.5mm のパイレックスガラスで覆っている。接触熱抵抗を低減するため，ガラスと銅電極は導電性ペーストで接着した。流れ方向の気体温度差の影響を最小限に抑えるため，電極厚さは 2mm で設定した。供給ガスは，放電電極部において充分発達した層流となるようアクリル製のダクトを設け，その出口に電極を設置した。ダクト間隙はシリコンシートをはさむことで電極間隔と同じになるよう調整した。原料ガスは，ボンベ，流量系，ヘッダーを介してアクリル製ダクトに供給される。最大ガス流速として 10m/s を想定して，ダクトの仕様を決定した。詳細は，第 3 章 Fig.3-2，Table3-1 を参照されたい。ダクトを含めた電極系は x-y-z 移動台の上に固定されており，z 方向に 100μm ずつ移動させることで 1mm の電極間を合計 10 点に分割して発光を取り込んだ。誘電体バリア放電を形成する場合には高純度 CH_4（99.99%）を供給し，大気圧グロー放電の場合には $He:CH_4$ = 98:2 の混合ガスを供給した。

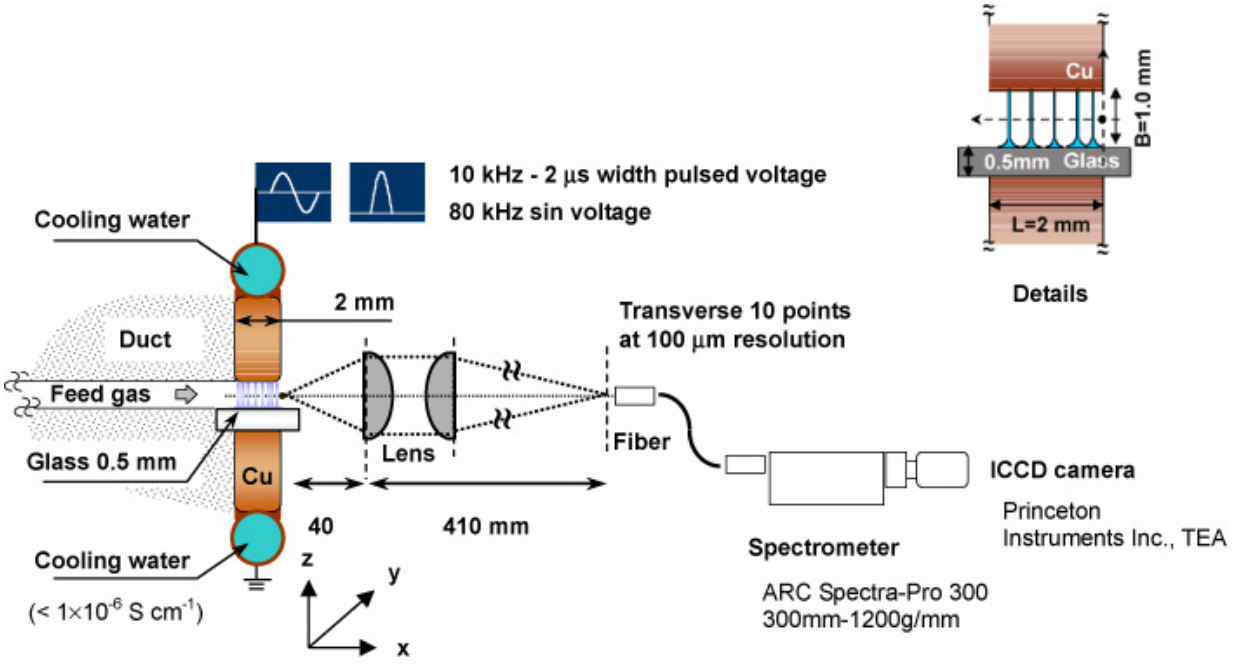
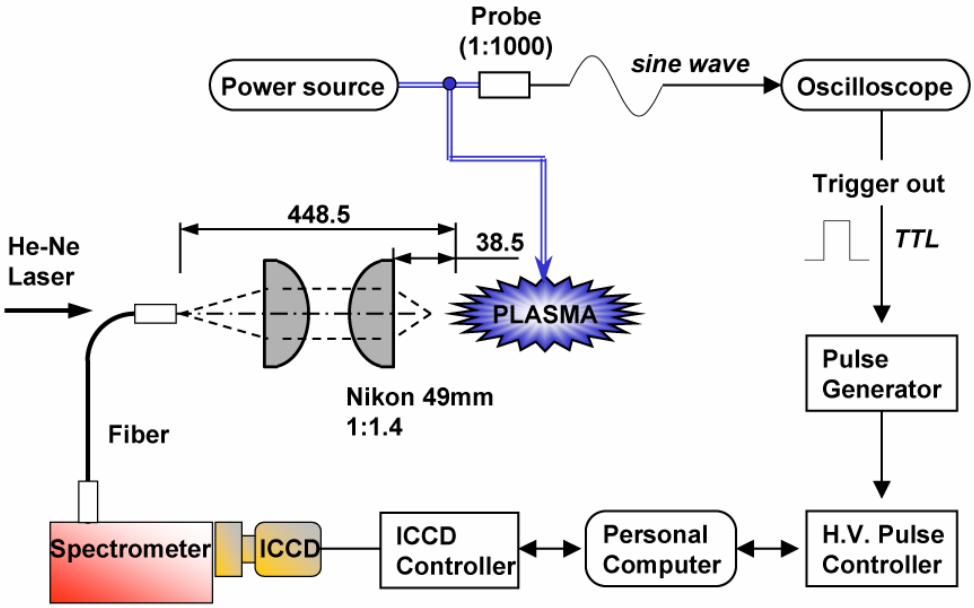


Fig. 2-6　実験装置全体図

2.3.3　光学系

光学系の構成を Fig.2-7 に示す。印加電圧信号をメイントリガとしてオシロスコープを駆動すると同時に，オシロスコープから出力される TTL レベルのトリガ信号を高電圧パルスコントローラに入力する。これにより，印加電圧を基準信号として全ての計測機器のタイミングをコントロールできる。ICCD を制御するゲート信号の width と delay は，高電圧パルスコントローラ（H.V. Pulse Controller）で行う。

プラズマからの発光は集光レンズ，光ファイバを経由して分光器に取り込み，ICCD カメラによってデジタルデータを収集する。リアクタはトラバース装置上に固定されており，光学系は 100μm の平行領域から発光を取り込めるように設計されている。充分な空間分解能を達成するために，光ファイバー端から逆に He-Ne（633 nm）レーザーを照射し，リアクタと光学系までの距離，光軸などの位置を設定する。ICCD カメラに取りこまれたデータはパーソナルコンピュータに入力され，必要に応じて画像処理などが施される。プラズマのイメージを計測する場合にはファイバと分光器を取り除き，集光レンズを介して直接 ICCD でデータを収集する。



ICCD：Princeton instrument Inc. TEA. lenz-coupling.
分光器：Arcton Spectra-pro 300, 300mm-1200g/mm.

Fig. 2-7　分光計測システムの構成

２．４　実験結果及び考察

2.4.1　CH($A^2\Delta$)の分子衝突緩和

実験を通して，ボルツマン・プロットは良い直線性を示し，再現性よく回転温度を導出することができた。一方，CH($A^2\Delta$)を含めたラジカルの発光は最も非平衡性が高いストリーマ先端の高電界部から発せられている可能性が高く，このことが計測結果に多大な影響を及ぼす危険性がある。

P-, R-ブランチの回転スペクトル間のエネルギー差は, 概ね回転定数の２倍に比例している（Eq.2-7）。Eq.2-4 によれば，質量が軽い水素化物の回転定数は大きくなるため，回転スペクトルの分離は良くなるが，分子衝突による回転エネルギーは緩和しにくくなる。通常，回転温度が並進温度（ガス温度）と平衡するまでに，20-50 回の衝突が要求される。これに対し，C_2，N_2 などの重い分子は回転定数が小さくスペクトルの分離は難しい反面，数回の分子衝突によって容易に並進温度と平衡に達する。一般に，H_2 を除く２原子分子は，10 回程度の分子衝突で熱平衡に達することが多い。しかしながら，実際の計測では例外も多く，例えば C_2 スワンバンドから得た回転温度はガス温度に関わらず 2000-3000 K の高温を算出することが多く[2-12,13], しかもガス温度の変化に対する感度がほとんどない。一方, H_2 は分子定数の小ささから最も熱平衡に達しにくいはずであるが, 実際の計測では良い近似でガス温度を与えることが多い[2-14,15]。OH[2-16], CH[2-17]はガス温度計測に適しているとされるが，回転エネルギーの緩和過程と結果の妥当性について定量的な評価が必要である。

CH($A^2\Delta$)の自然発光寿命は約 500ns で，ストリーマの発光寿命より遥かに長い[2-18]。しかし, 大気圧では分子の衝突周波数が高いことから, 数 ns オーダーでクウェンチされる。Nokes と Donovan は，CH_4-CH($A^2\Delta$)間の衝突によるクウェンチング定数を以下のように与えた[2-18]。

$$CH_4 + CH(A^2\Delta) \rightarrow CH_4 + CH(X^2\Pi) \quad k=(2.0\pm0.1)\times10^{-11} \quad cm^3\ molecule^{-1}\ s^{-1} \qquad \text{Eq 2-17}$$

Eq.2-17 を用いれば，760Torr・400-700K・CH_4 雰囲気における，CH($A^2\Delta$)の実効的な発光寿命は 2.7 - 4.8 ns となり，衝突周波数を考慮すれば，その間に 36-47 回の分子衝突が可能となる。CH($A^2\Delta$)の回転エネルギーが緩和するまでの実効的な分子間衝突回数を厳密に求めることは困難であるが，Widom は分子を球対称こま分子と見なした古典的な取扱いから，回転エネルギーが並進エネルギーと平衡に達するまでに要する分子衝突回数，すなわち衝突数 Z_{eff} を導出した[2-19]。

$$Z_{eff} = \frac{3}{8}\frac{(1+b)^2}{b} \qquad \text{ただし，} \quad b = \frac{I}{\mu_m a^2} \qquad \text{Eq 2-18}$$

ここで，I：CH($A^2\Delta$)の慣性モーメント（Eq.2-4 参照），μ_m：CH($A^2\Delta$)と CH_4 の換算質量，a：分子半径の和である。$\mu_m a^2$ は CH-CH_4 衝突によるエネルギー伝達断面積に比例していることから，無次元パラメータ b は，CH($A^2\Delta$)の回転エネルギーと分子間衝突によるエネルギー損失の比を表している。回転エネルギーは b=1 になる時に最も緩和しやすく，Z_{eff}=1.5 を与える。b が 1 から外れるにしたがって衝突数は増加する。CH($A^2\Delta$)-CH_4 系の場合，Eq.2-18 に Table2-7 の値を代入すれば Z_{eff} は約 25 回となり，クウェンチングを考慮した CH($A^2\Delta$)の発光寿命内に，Z_{eff} の 1.5 倍の分子衝突が行われていることがわかる。よって CH($A^2\Delta$)は並進温度と充分平衡に達した状態で発光していると仮定できる。大気圧グロー放電の場合，He 雰囲気で衝突数を算出した結果を Table2-8 に示す。He 雰囲気のクウェンチング係数は与えられていないものの，多くの場合 10^{-10}~10^{-12} [cm^3 $molecule^{-1}$ s^{-1}]の範囲にあることから，低く見積もっても発光寿命の間に Z_{eff} 以上の分子衝突が可能である。

Table ２-７　CH($A^2\Delta$)分子定数

CH($A^2\Delta$)半径 [m^2]	CH_4 半径 [m^2]	He 半径 [m^2]	慣性ﾓｰﾒﾝﾄ I_{CH} [kgm^2]	換算質量 $\mu_{CH\text{-}CH4}$ [kg]
1.1026×10^{-10}	2.1×10^{-10}	1.5×10^{-10}	1.88×10^{-47}	1.2×10^{-26}

Table ２-８　CH($A^2\Delta$)-CH_4, -He の衝突数

	CH_4		He	
b	0.0157		0.0546	
衝突数 Z_{eff}	25 回		8 回	
	発光寿命	衝突回数	発光寿命	衝突回数
127℃	2.7 ns	36 回	0.55 ns	11 回
427℃	4.8 ns	47 回	0.95 ns	15 回

2.4.2　回転温度に及ぼす諸因子の影響

回転温度と並進温度（ガス温度）の関係は古くから研究されてきた。減圧下の予混合火炎を対象に計測した CH($A^2\Delta$:431.5nm)の回転温度は，断熱火炎温度と良く一致する[2-20,21]。また，ガス温度分布が既知の水素 DC グロー放電の陽光柱に適用した場合でも，水素の回転温度から高い精度でガス温度を計測できる事が示された[2-14,15]。一方，大気圧非平衡プラズマでは，分子間衝突による CH($A^2\Delta$)の緩和に加え（前述 2.4.1），回転温度の非定常性，空間不均一性の問題がある。これは，回転温度が指数関数で表されるため，発光強度の単純な足し合わせで平均値としての回転温度を表現できないためである。回転温度計測には常にこのような問題が付きまとうが，計測結果の再現性と信頼性は，合理的な校正データを如何に検証できるかによる。

Fig.2-8 は誘電体バリア放電を対象に，回転温度とリアクタ入口温度（T_0）の関係を表した結果である[2-22]。電極間距離：0.5mm，CH_4 平均流速：1.0m/s，印加電圧：AC-80kHz とし，供給ガス温度と電極温度を同一かつ一定に保持するため，実験装置を高温槽に設置して計測した。各ポイントは計 5 回の測定値を平均した結果である。計測値にばらつきはあるものの，回転温度はリアクタ入口ガス温度に対して充分な感度を有しつつ直線的に上昇している。また，投入電力を増加させれば回転温度も増加する。回転温度はリアクタ入口温度より 100-150 K 高くなっているものの，周囲ガス温度に対して充分な感度を有していることが確認できた。

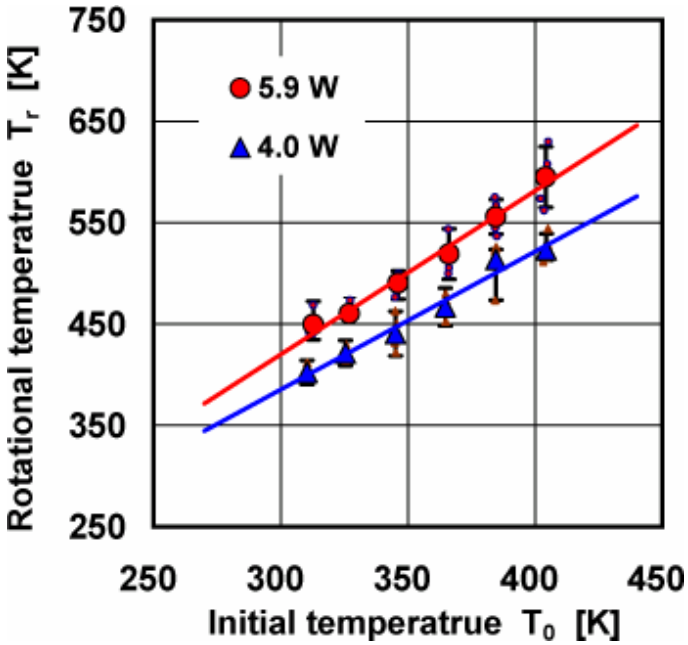


Fig. 2-8　誘電体バリア放電における回転温度 T_r と初期ガス温度 T_0 の関係

Fig.2-9 は消費電力に対する回転温度を測定した結果である[2-23]。一般に，大気圧非平衡プラズマ反応場の回転温度（気体温度）は以下の関係で表される[2-22,23]。

$$T_r - T_0 \approx T_g - T_0 = \Delta T_{ave} + \Delta T_{plasma} \qquad \text{Eq 2-19}$$

T_r：回転温度，T_0：リアクタ入口ガス温度，ΔT_{ave}：反応場の時間平均的な温度上昇，ΔT_{plasma}：プラズマの形成に伴う局所的な温度上昇，である。ΔT_{ave} とΔT_{plasma} を分離して計測する手法については，第３章で詳細に述べる。

消費電力が増えるほど電極間の平均温度（ΔT_{ave}）は増加していくが，プラズマの形成に伴う局所温度上昇（ΔT_{plasma}）は一定である。誘電体バリア放電では，ストリーマ自体は外部回路と結合しておらず，電力を増加させれば通常ストリーマの本数が増えていくだけである。すなわち，ΔT_{ave}は電力の増加と電極の冷却条件によって直線的に変化しているが，ストリーマ個々の性質が変化しなければΔT_{plasma} は変化しない。Fig.2-9 にはこの様子が良く現れている。消費電力がゼロの場合ΔT_{plasma}は約 100K となり，原点を通らない。消費電力はストリーマの本数と発生頻度に比例しているので，電力をゼロに近づけても，発光部の回転温度（ガス温度）は有限の値を有するためである。電力がゼロの時の$\Delta T_{plasma}|_{0W}$ ≈100K は，ストリーマの形成に伴う局所的な温度上昇に相当すると考えられる。時間・空間的な平均量として求めたΔT_{ave}は，原点を通る直線で表される。

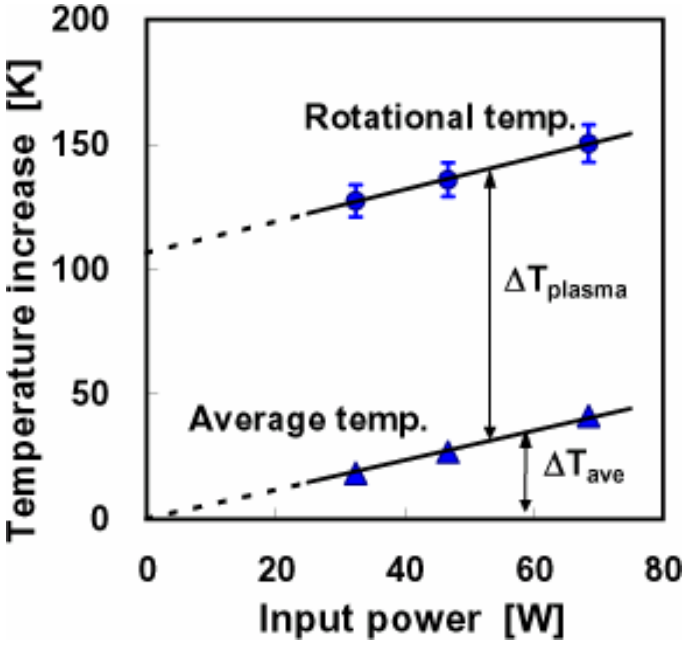
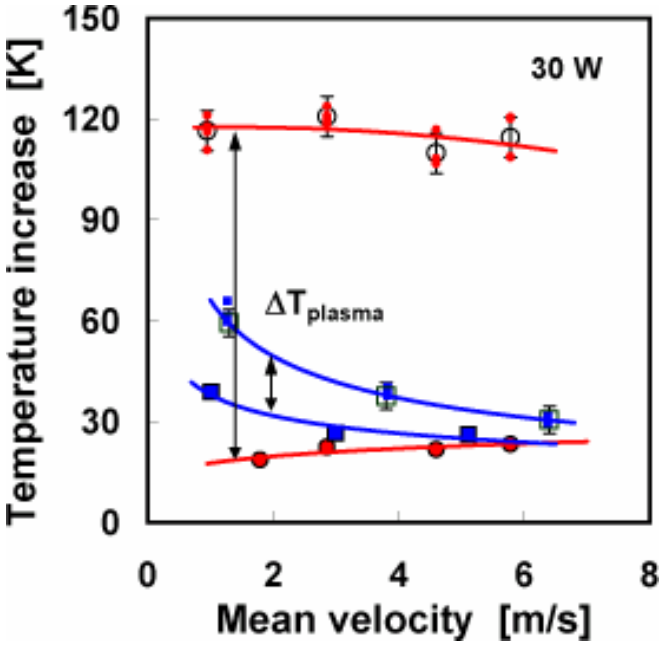


Fig. 2-9　消費電力に対する回転温度の上昇（誘電体バリア放電）

同様な観点から消費電力を一定に保ち，平均ガス流速を変化させて誘電体バリア放電と大気圧グロー放電の回転温度を計測した。この結果を Fig2-10 に示す。誘電体バリア放電では，ΔT_{plasma} ≈100 K となっており，ストリーマの形成に起因した局的な温度上昇が観察される。一方，大気圧グロー放電は空間均一性が高いため，ΔT_{plasma} は 30K しか上昇していない。また，誘電体バリア放電よりガス流速の影響を受けやすいが，これは ΔT_{ave} が流れ場の影響を受けているためで，大気圧グロー放電の形成に伴う過渡的な温度上昇 ΔT_{plasma} はガス流速の影響をほとんど受けていない。以上，Fig.2-8~Fig.2-10 より，回転温度は充分な精度でガス温度を反映していることがわかる。



誘電体バリア放電（CH_4）

○：T_r-T_0= ΔT_{ave}+ ΔT_{plasma}，　●：ΔT_{ave}

大気圧グロー放電（He:CH_4 = 98:2）

□：　〃，　■：　〃

Fig. ２-１０　ガス流速に対する回転温度の上昇

2.4.3　プラズマ空間構造とガス温度の非定常特性

● **誘電体バリア放電について**

Fig.2-6 に示した実験系に純メタンを供給し，誘電体バリア放電を形成した。Fig.2-11 は ICCD カメラの露光時間 1.2ms でストリーマを撮影した結果である。１周期に２回の放電期間があるため，2 × 80kHz × 1.2ms ≈ 190 回の放電イベントが撮影されている。直径約 100 μm のストリーマが電極間に形成されるに伴い，電流波形にはスパイク状の放電電流パルスが重畳されている。写真から，ストリーマの発光領域は４つの領域に大別できる。Braun et al によれば，金属電極の極近傍に観察される発光の強いスポットは，金属電極が陰極に相当する場合に形成されたカソードグローと考えられる(2-5)。さらに，大部分を占めるストリーマ本体，誘電体電極近傍の暗部，そして誘電体に沿って形成される沿面放電である。Kogelschatz らが透明電極を通してストリーマの数密度を計測した結果 40-50 本 cm^{-2} と報告されている(2-1,24)。Fig.2-11 に示した写真では奥行き 2 mm×幅 1mm の領域で 5 本のストリーマが観察されていることから，奥行き方向の重なりは無視できる。

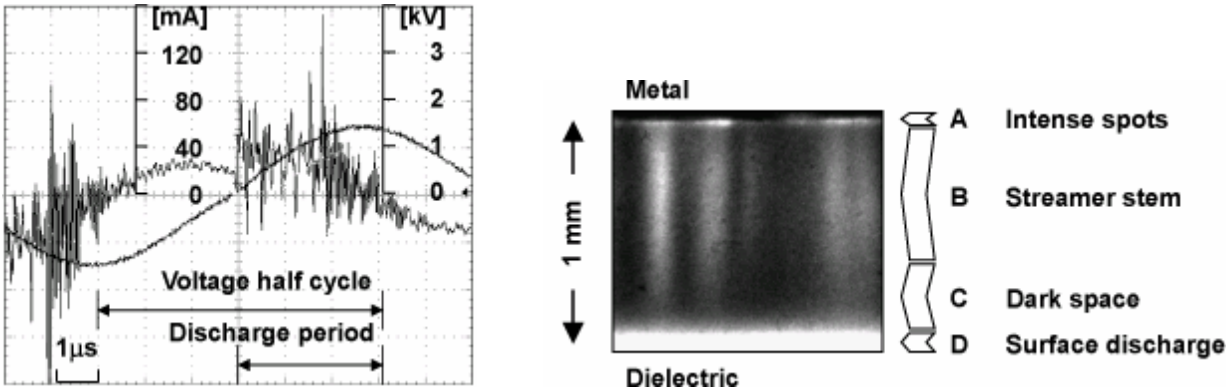
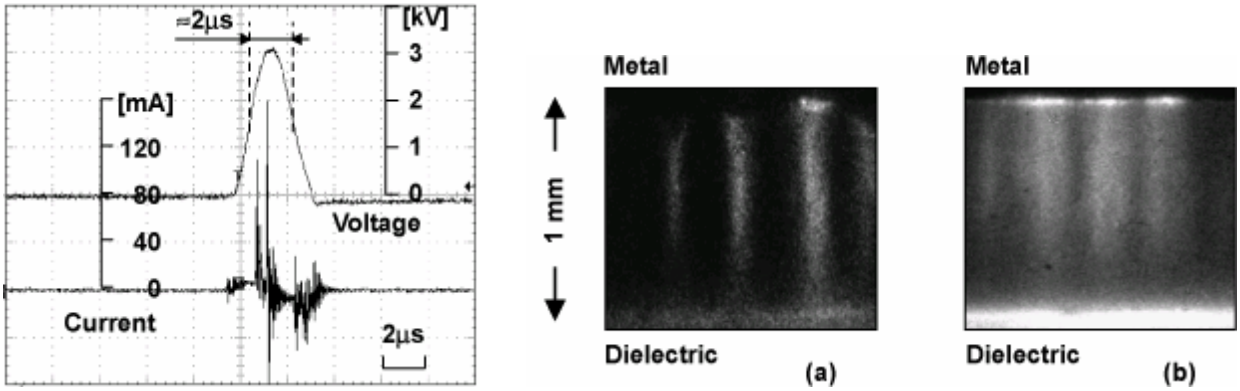


Fig. ２-１１　誘電体バリア放電における電圧－電流波形と発光分布

Fig.2-12 はパルス電圧－電流波形とパルス電圧の極性を変化させた時のストリーマの概観を示す。パルス周波数 10kHz と ICCD カメラの露光時間 10ms から，10kHz × 10ms = 100 回の放電イベントを撮影している。ストリーマの形成に伴うナノ・セコンド電流パルスが電圧の立ち上がり立ち下がりに形成されている。パルス電圧の立ち上がり時間は Fig.2-11 に示した正弦波電圧の場合とほとんど変化していないため，ストリーマ中の電子をさらに加速させるには至っておらず，その特性も大きく変化していない。しかし，

正電圧パルスの場合には，金属電極が常に陽極となるため，金属電極表面にカソードスポットが形成されていない。これに起因して，ストリーマの発光も全体に渡り微弱である。一方，負電圧パルスの場合には金属電極が常に陰極になるため，明らかにカソードスポットが形成されており，電離が激しく生じていることがわかる。



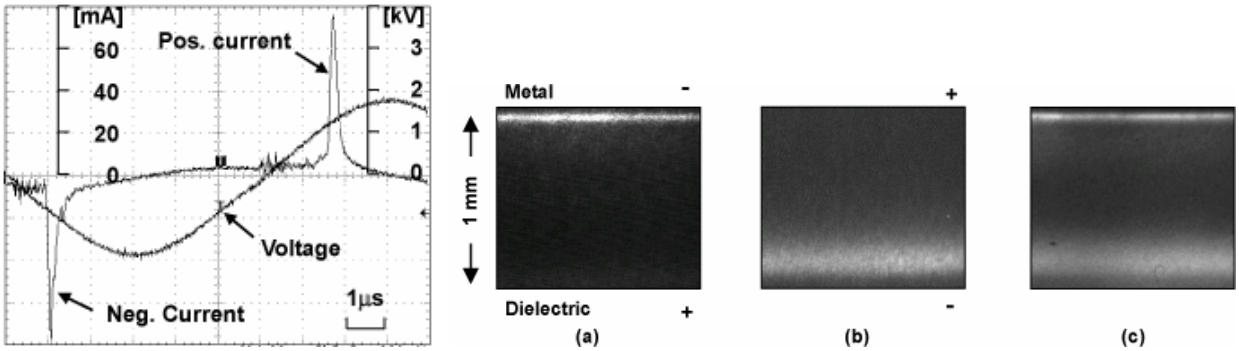
(a) 正電圧パルス　　(b)負電圧パルス

Fig. 2-12　パルス電圧を印加した場合の誘電体バリア放電の様子

● 大気圧グロー放電について

Fig.2-13 は大気圧グロー放電を形成した場合の電圧－電流波形と発光分布を示す。原料ガス組成は CH_4:He=2:98 である。ストリーマ形式の誘電体バリア放電とは異なり，大気圧グロー放電では単一の電流パルスが正弦波の半周期に出現し，発光も半径方向に広がっている。正弦波の波高値をさらに上昇させると第二，第三の電流パルスが出現し，場合によってはストリーマも観察されるようになる。よって，大気圧グロー放電は気体の絶縁破壊電圧に近い領域が好ましく，できるだけ過電圧を制限しなければならない。

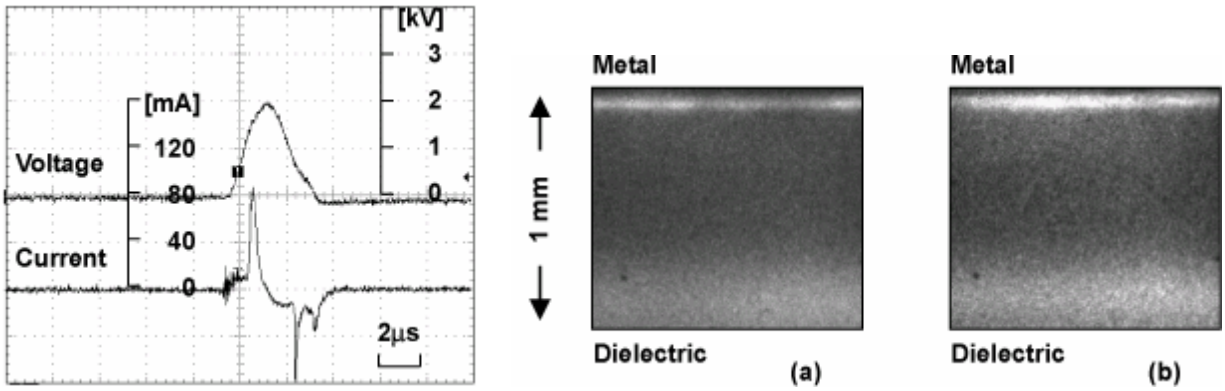
同図写真(a)は，ICCD カメラのゲートを負電流パルスに同期させ，1μs の露光時間で 100 回積算して測定した。同様に，(b)は正電流パルスに同期させた結果，(c)は露光時間 1.2ms で撮影した結果で，(c)の映像はちょうど(a)と(b)を加えた結果に相当する。金属電極の近傍では，厚さ約 50μm で発光強度が強い負グローが形成されている。負グローは誘電体電極が陰極になった時にも形成されるが，その厚さは約 250μm と厚くなっている。負グローの厚みを変化させる要因として，金属陰極から放出される２次電子の量と，帯電電荷量の影響が最も大きいと考えられる。減圧下で形成されるグロー放電と同様，電極中央付近で陽光柱も形成されているが[2-25,26,27]，相対的に負グローの発光が強すぎるため Fig.2-13 からは確認しにくい。



(a)負電流パルス　(b)正電流パルス　(c)正＋負パルス

Fig. ２-１３　大気圧グロー放電における電圧－電流波形と発光分布

Fig.2-14 はパルス電圧を印加した場合に形成される大気圧グロー放電の電流波形及び発光分布である。正弦波を用いた場合とほぼ同程度のパルス幅を有する，第一番目の比較的大きい電流パルスが電圧の立ち上がりに形成され，続いて若干弱めの電流パルスが立ち下がりに形成されている。したがって，パルス電圧は単極性であっても，発光写真には両電極近傍に負グローが形成される。負パルス電圧を印加した場合でも，同様の結果が得られる。



(a)負電流パルス　(b)正電流パルス

Fig. ２-１４　パルス電圧印加時の大気圧グロー放電の様子

● **プラズマ空間構造とガス温度の非定常特性**

大気圧非平衡プラズマは，印加電圧の半周期ごとに電離と消滅を繰返すため，電極間の気体温度も周期的に変動している。そこで，電極間の気体温度を以下の式で近似する。

$$\Delta T \approx T_r - T_0 = \Delta T_{ave} + \Delta T_{plasma} \qquad \text{Eq 2-20}$$

ΔT_{ave} は電極間の時間・空間平均量としての温度上昇分で，ΔT_{plasma} はプラズマの形成に伴う局所的な温度上昇を代表している。金属－誘電体電極間に形成されたストリーマの温度分布の模式図を Fig.2-15 に示す。図では電極の中心に座標を取り，ストリーマを 1 次元の円柱と仮定している。

温度 T_0 でリアクタに流入したガスは，リアクタ内部では時間・空間的な平均量として $T_0+\Delta T_{ave}$ に達する。ただし，温度境界層は充分発達していると仮定する。ΔT_{ave} は消費電力，ガス流速，電極の冷却条件などプラズマ以外の様々な要因に左右される。このとき，熱伝導による水冷電極への伝熱を考えれば，ストリーマの温度変化の時定数は以下の式で表される。

$$\tau_c \approx \frac{(0.5B)^2}{2\alpha} \approx 5.3 \quad [\mathrm{ms}] \qquad \text{Eq 2-21}$$

ここで，α：メタンの温度拡散係数（23.5 mm^2s^{-1} at 300 K），B：電極間距離（1mm）である。ガスの熱伝導率は誘電体より 1 桁以上小さいことから，上式を導出するにあたり誘電体の熱抵抗は考慮していない。一方，ガスの滞留時間 τ_r は以下の式で表される。

$$\tau_r = \frac{L}{u} \approx 2.0 \quad [\mathrm{ms}] \qquad \text{Eq 2-22}$$

$\tau_c < \tau_r$ より，ΔT_{ave} は水冷電極への伝熱よりむしろ滞留時間によって決定される。ここで，パルス電圧の間隔 τ_{pulse} は滞留時間と同じオーダーであるため，パルス電圧を用いる場合には ΔT_{ave} の影響を最小限に抑え，ΔT_{plasma} だけの影響を抽出することができる。さらに，写真よりストリーマの直径を R = 100μm と仮定すれば，拡散によるストリーマ半径方向の温度変化の時定数は以下の式で表される。

$$\tau_{st} \approx 0.564\frac{R^2}{\alpha} \approx 60.0 \quad [\mu\mathrm{s}] \qquad \text{Eq 2-23}$$

誘電体にチャージアップした電荷によって同じ場所に続けてストリーマが形成される確率は低い。また，パルス電圧の繰返し時間より短い時間でストリーマの温度は減衰していくことから，パルス電圧を用いて測定された回転温度は ΔT_{plasma} だけの影響を反映

しており，パルス電圧を用いる場合には以下の関係が成立する。

$$T_r - T_0 \approx \Delta T_{plasma} \qquad \text{Eq 2-24}$$

大気圧グロー放電の場合にも，同様にτ_cとτ_rを導出できる。ここで，CH_4:He=2:98 の混合ガスの温度拡散係数は，α =177.8 mm^2s^{-1}（at 300 K）である。 一方，負グローから水冷陰極への伝熱による温度低下の時定数を推定するためにτ_{ng}を導入する。

$$\tau_{ng} \approx \frac{(N)^2}{2\alpha} \approx 7.0 \quad [\mu s] \qquad \text{Eq 2-25}$$

ここで，N は金属陰極近傍に形成された負グローの厚さで，Fig.2-13~Fig.2-14 に示した写真から N ≈ 50 μm と仮定した。誘電体バリア放電の場合と同様にパルスデューティーが 2%以下と低いため，T_r-T_0 ≈ ΔT_{plasma}と仮定できる。一方，電圧パルスの立上がりと立ち下がりに単一電流パルスが形成されているが，この間隔は電圧半値幅（≈ 2μs）にほぼ等しく温度拡散時間より短いため，電流パルスの極性の影響は分離して評価できない。

温度拡散の時定数より高い頻度でプラズマによる加熱が生じる場合，ΔT_{ave}の影響を無視することはできず，回転温度は電極間の正味のガス温度（$T_0 + \Delta T_{ave} + \Delta T_{plasma}$）を与える。我々は周波数 80kHz の正弦波電圧を用いて同様な実験を行い，より実用的な観点から，電極間の正味ガス温度上昇についても考察した。電力投入条件による温度拡散時定数の関係を Table2-9 に示す。

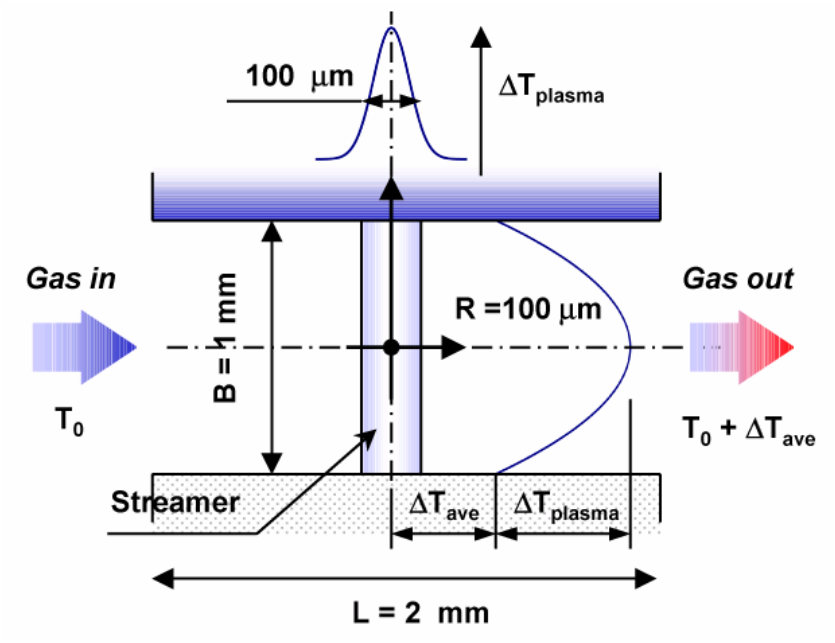


Fig. 2-15　ストリーマの温度分布（模式図）

Table 2-9　電力投入条件と気体温度変化時定数の関係

Discharge type			APG	DBD
Discharge interval	sine 80 kHz	τ_{sin}	6.2 μs	
	pulse 10 kHz	τ_{pulse}	100 μs	
Current pulse duration		τ_I	500 ns	1-10 ns
Heat diffusion	Negative glow	τ_{ng}	7 μs	---
	Streamer	τ_{st}	---	60 μs
Residence time (L=2 mm, u=1 ms^{-1})		τ_r	2.0 ms	
Heat conduction to wall (B=1 mm)		τ_c	0.7 ms	5.3 ms

2.4.4　大気圧非平衡プラズマの熱構造

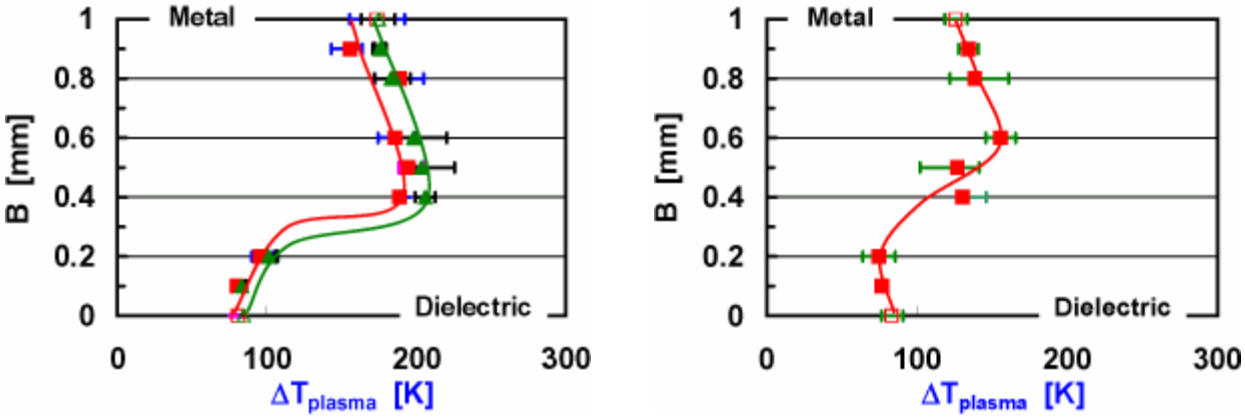
Fig.2-16 は，正パルス電圧，負パルス電圧を印加して誘電体バリア放電を形成した時の電極間温度分布（ΔT_{plasma}）を示している。縦軸で B=0 mm は誘電体電極表面，B=1mm は金属電極表面に相当している。各ポイントのデータは，５回の測定値の算術平均値である。

消費電力を増加させても回転温度はほとんど変化していない。一般に，電力を増加させればストリーマの本数が増えるだけで，ストリーマ自身の特性はほとんど変化しないことが知られている(2-1)。ΔT_{plasma} が消費電力とはほぼ無関係であることは，Fig.2-9 にも示した通りである。よってパルス電圧を用いた本実験では，$T_r - T_0 \approx \Delta T_{plasma}$ の仮定が充分な精度で成立していることがわかる。Fig.2-11 に示した発光分布と比較して，(1)ストリーマの温度は電極間でほぼ一様に 200 K 増加している，(2)誘電体表面の暗部では温度が急激に低下している，(3)パルス電圧の極性の影響はほとんどない。(4)金属電極上のスポットでは特別な温度上昇はない，などの知見が得られた。ストリーマ内部の電力密度が概ね一定であれば,温度上昇が一様であることはそれほど不思議ではない(2-5)。むしろ，暗部の形成とそれに伴う急激な温度低下の関係についてさらに詳細に考察する。

誘電体の近傍でストリーマの発光に暗部が形成されることはあまり報告されていない。Heuser と Pietsch は様々な電極配置でストリーマのストリーク写真を撮影した(2-28)。彼らが撮影したイメージでは，誘電体電極が陰極になる場合に限って，誘電体表面近傍で暗部が形成されている。Tanaka et al(2-29)や Gherardi et al(2-30)も誘電体陰極近傍でストリーマの暗部を確認しているが，論文中で暗部が形成されるメカニズムについては言及していない。Braun et al と Gibalov et al が行った数値解析によれば(2-31,32)，(1) 暗部の発光は avalanche-to-streamer transition 直後の 1-2ns でしかないこと，(2) フィラメントの導電

性はかなり高くなる反面電界強度は低く充分な衝突電離・励起が生じていない，などが暗部が形成される主要因であると言及している。すなわち，暗部では充分な電力消費があるにも関わらず発光時間が限られた時間であるため，正確に温度を計測できていないと考えられる。彼らはストリーマの２次元シミュレーションを行い，沿面放電の形成と消滅も考察しているが，沿面放電部分の発光は強いが電力密度は低いため，ガスの温度が充分増加しないと考えられる。一方，金属電極近傍のスポットの形成に起因した温度上昇は確認できなかった。Pietsch et al の計算結果では，10μm 以上の空間分解能で金属電極近傍の発光を取り込むことができれば，著しい温度上昇が確認できるはずである。

一般に，ストリーマの形成と消滅に至る一連のプロセスは４つのステージに分けられる。(1)タウンゼント放電：複数回の電子なだれによって陰極近傍近傍に正イオンが蓄積されていく。放電電流は微量である。(2)ストリーマの進展：正イオンによる電界のひずみが外部電界と同程度になるとストリーマが進展をはじめる。陰極からの２次電子放出の影響は小さい。(3)負グロー形成：２次電子放出と正イオンシースの影響が大きくなり，陰極近傍で発光の強い領域が形成される。 (4)減衰期：誘電体に蓄積した電荷が形成する逆電界によってストリーマは消滅していく。この中で，最も発光が強い「(2)ストリーマ形成時」では，十分な精度でガス温度を計測できるが，他の３つの場合には発光が弱く測定誤差が大きくなりやすい。

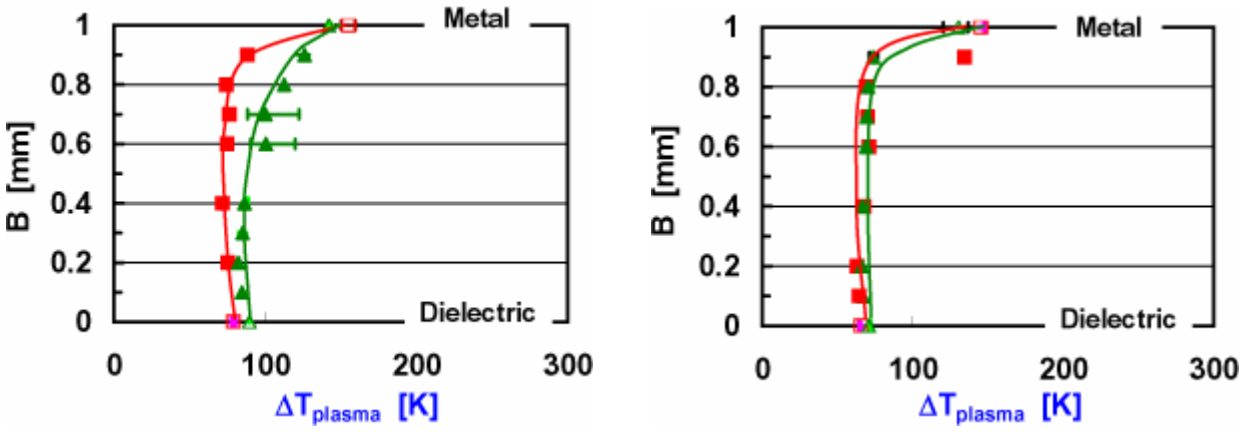


(a) 正パルス（▲21W，■14W）　　(b) 負パルス（■16W）

Fig. ２-１６　誘電体バリア放電の電極間温度分布（ΔT_{plasma}）

Fig.2-17 は正，負パルス電圧を印加して大気圧グロー放電を形成した場合の電極間温度上昇を示している。大気圧グローは半径方向に均一で，電流密度がストリーマより 3 桁小さいことから[(2-#)]温度上昇は全体的にマイルドである。負グローの発光が強すぎるため陽光柱を判別しにくくなっているが，一様に約 80K 温度が上昇しているのは，主と

して陽光柱の形成に起因している。一方，金属電極近傍では負グローの形成に伴って150K 近く温度が急上昇している。負グローでは正イオンの集積に伴う急激な電位勾配が形成されると同時に 2 次電子放出によって電力密度が著しく増大していることがわかる。一方，誘電体近傍に負グローが形成される場合，電流密度は同じレベルであるが厚くなるため電力密度はそれほど高くならず，負グローの形成にともなう温度上昇を確認できない。



(a) 正パルス（▲8W，■4W）　　(b) 負パルス（▲8W，■4W）

Fig. 2-17　大気圧グロー放電の電極間温度分布（ΔT_{plasma}）

2.4.5　正味ガス温度上昇分布

ΔT_{plasma} の電極間分布から，大気圧非平衡プラズマの熱構造を明らかにした。より実用的な観点から，電極間の正味ガス温度上昇も計測した。この実験は，プラズマの温度拡散の時定数より高い頻度で加熱するため，周波数 80kHz の正弦波を用いて行った。詳細は，Table2-9「投入電力条件」を参照されたい。

Fig.2-18 は誘電体バリア放電の電極間温度分布を示している。パルス電圧方式の場合と異なり，消費電力の増大と共に電極間の温度は上昇していく。とりわけ，冷却効果が小さい電極の中心部分では著しく温度が上昇する。ストリーマ個々の消費電力特性はほとんど変化しないことから，これはΔT_{plasma} にΔT_{ave} の影響が重畳されたためである。また，暗部の形成に起因して誘電体近傍では急激な温度低下が確認される（Fig.2-11，Fig.2-12 参照）。電力をゼロに漸近させても，ガス温度は水冷電極の壁温度（ほぼ室温）より 100K 以上高い温度を示している。これは，個々のストリーマでの消費電力は電極条件が決まれば常に一定になり，外部回路で計測した電力と共にゼロに漸近しないため

である。この関係は Fig.2-9 にも示した結果と極めてよい一致を示す。

大気圧グロー放電の場合，Fig.2-17 と同様に金属電極近傍の負グローで最も顕著にガス温度が上昇している。また，誘電体電極近傍の負グローに起因したガス温度上昇も確認できる様になる。電力を増大させれば負グローでのみ顕著にガス温度が上昇していく。

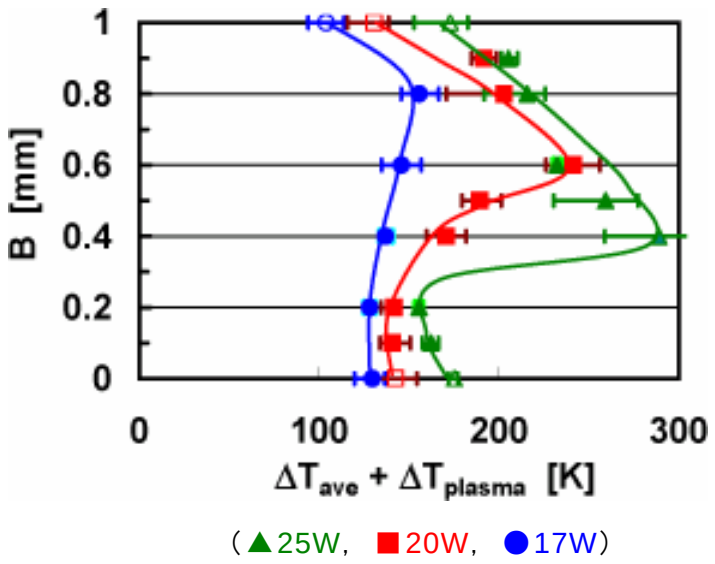


Fig. 2-18　誘電体バリア放電の電極間温度分布（$\Delta T_{plasma}+\Delta T_{ave}$）

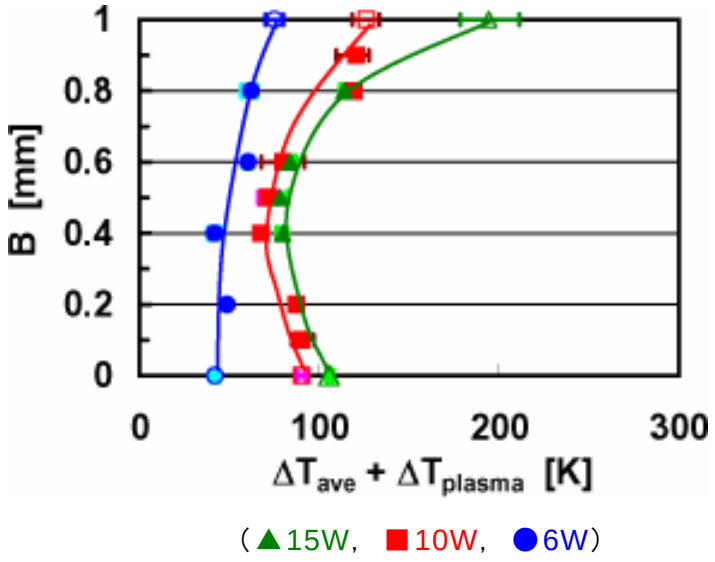


Fig. 2-19　大気圧グロー放電の電極間温度分布（$\Delta T_{plasma}+\Delta T_{ave}$）

２．５　結　　論

第２章「熱構造の解明」では，大気圧非平衡プラズマとして最も広く利用されているストリーマ形式の誘電体バリア放電と，近年新たに考案された大気圧グロー放電を対象に天然ガスの主成分であるメタンの分解反応を行い，CH($A^2\Delta$: 431.5nm)の回転温度計測システムを確立した。発光分布，電圧･電流特性に加え，熱構造の観点から２つの代表的な大気圧非平衡プラズマを明確に区別することに成功した。

第２章で得られた主な知見を以下に示す。

① CH($A^2\Delta - X^2\Pi$: v(0,0) 431.5nm)のバンドスペクトルから回転温度を計測するシステムを構築した。CH($A^2\Delta$)は熱的に充分緩和した状態で発光しており，非平衡プラズマ反応場のガス温度を代表していることを検証した。また，リアクタ入口ガス温度の変化に対して充分な感度（$\Delta T_{rot}/\Delta T_0 > 1$）を有している。

誘電体バリア放電について：

② ストリーマの温度は電極間でほぼ一様に上昇する。しかし，誘電体近傍には暗部が形成されるため，発光分光法ではこれを明らかにすることができなかった。暗部の発光はストリーマ形成初期に限られるが，電力消費は発光とは無関係に生じている可能性が高い。すなわち，ストリーマの温度は電極間でほぼ一様に上昇しているはずである。

③ 平均温度（ΔT_{ave}）は消費電力と共に単調に上昇するが，ストリーマの形成に伴う過渡的な気体温度上昇（ΔT_{plasma}）は，消費電力とほぼ無関係に約 100℃一定となった。全消費電力はストリーマの本数と発生頻度に依存しているが，ΔT_{plasma} は個々のストリーマの性質によってほぼ決定されるため，全消費電力とは無関係である。

④ 高周波数（80kHz）で CW モードに近い状態で運転すると，冷却効果の低い電極中心部のガス温度が 300℃まで上昇した。CW モードでは，冷却条件によって平均温度（ΔT_{ave}）が著しく上昇するためである。一方，電極面温度から推定されるΔT_{plasma}は約 100℃で一定となった。これは，結論③と良い一致を示す。

大気圧グロー放電について：

⑤ 大気圧グロー放電は減圧下のグロー放電と同様，負グロー，ファラデー暗部，陽光柱に類似した発光分布を呈する。

⑥ （金属）陰極近傍にはプラズマ密度の高い負グローが形成され，内部のガス温度は100℃まで上昇した。（誘電体）陰極近傍にも負グローは形成されるが，２次電子の供給が抑制されるため厚みは厚く（すなわち電力密度が低い），顕著な温度上昇は確認できなかった。

⑦ CW モードで運転した場合，金属電極近傍の平均温度（ΔT_{ave}）の上昇が顕著となる。ストリーマとは異なり，両電極近傍のガス温度が上昇しやすく，金属陰極近傍では200℃まで上昇した。

参考文献

2-1. Kogelschatz U, Eliasson B and Egli W, J. de Physique IV, **7**(4) (1997) 47-66.

2-2. M Kuzumoto, Y Tabata and S Yagi, Proc 12th world congress of IOA, **2** (1995) 51.

2-3. 葛本 昌樹, 田畑 要一郎, 吉沢 憲治, 八木 重典: 電学論 A, **116** (1996) 121-127.

2-4. J Kitayama and M Kuzumoto, J. Phys. D: Appl. Phys., **30** (1997) 2453-2461.

2-5. Braun D, Gibalov V and Pietsch D, Plasma Sources Sci. Tech **1** (1992) 166-174.

2-6. Herzberg G: *I Spectra of Diatomic Molecules 2ns Edition* (D Van Nostrand Co), (1950).

2-7. L.Pwuling and E.B.Wilson Jr.: *Introduction to Quantum Mechanics*, McGraw-Hill New York, (1935) ;桂井富之助 他訳, 量子力学序論, 白水社.

2-8. E.Moore and H.P.Broida, J.Res.NBS-A, Phys. and Chem., **63A**(1) (1959) 19-53 ,

2-9. Mulliken R S, Phys. Rev. **30** (1927) 785-811.

2-10. Jevons W: *Report on Band Spectra of Diatomic Molecules (The Physical Society)*, (1932).

2-11. Fagerholm E, ARKIV Matematic Astronomi och Fysik **27**(19) (1940) 1-18.

2-12. S Pellerin, K Musiol, O Motret, B Pokrzywka and J Chapelle, J. Phys. D: Appl. Phys., **29** (1996) 2850-2865.

2-13. Motret, S Pellerin, M Nikravech, V Massereau and J M Pouvesle, Plasma chem. & plasma Processing, **17**(4) (1997) 393-407.

2-14. N A Goyette, B W Jameson, W L Anderson and E J Lawler, J. Phys. D: Appl. Phys., **29** (1996) 1197-1201.

2-15. N A Gayyate, J R Peck, Y Matsuda, L W Anderson, and J E Lawelr, J. Phys. D: Appl. Phys. **31** (1998) 1556-1564.

2-16. Motret, C Hibert, S Pellerin and J M Pouvesle, J. Phys. D: Appl. Phys. **33** (2000) 1493-1498.

2-17. X Duten, A Rousseau, A Gicquel, P Leprince, Proc. 14th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Prague, **2** (1999) 645-650.

2-18. Nokes C J and Donovan R J, Chem. Phys. **90** (1984) 167-174.

2-19. Widom B, J. Chem. Phys. **32** (1960) 913-923.

2-20. Broida H P, J. Chem. Phys. **21**(2) (1953) 340-347.

2-21. Gaydon A G and Wolfhard H G, Proc. Roy. Soc. A. **199** (1949) 89-104.

2-22. Nozaki T, Unno Y, Miyazaki Y, and Okazaki K, J. Phys. D: Appl. Phys. **34** (2001) 2504-2511.

2-23. T Nozaki, Y Miyazaki, Y Unno and K Okazaki, J. Phys. D: Appl. Phys. **34** (2001) 3383-3390.

2-24. U Kogelschatz, APP Spring Meeting Bad Honnef 2001, Physikzentrum Bad Honnef, Feb 18-21 2001, I1.

2-25. Massines F, Gouda G, J. Pyhs. D: Appl. Phys. **31** (1998) 3411-3420.

2-26. Massines F, Rabehi A, Decomps P, Gadri R B, Segur P, and Mayoux C, J. Appl. Phys. **83**(6) (1998) 2950-2957.
2-27. Massines F, Gherardi N, Sommer F, 2001 Plasmas & Polymers, **5**(3-4), 151-172.
2-28. Heuser C and Pietsch G, 6th Int. Conf. on Gas Discharges and Their Applications (Edinburgh) **189** (1980) 98-101
2-29. Tanaka M, Yagi S, and Tabata N, Trans. IEE Japan **A-98** (1978) 57-62.
2-30. N Gherardi, G Gouda, E Gat, A Ricard and F Massiness: Plasma Sources Sci. & Tech. **9** (2000) 340-346.
2-31. Braun D, Kuchler U and Pietsch G, J. Phys. D: Appl. Phys. **24** (1991) 564-572.
2-32. Gibalov I V, Pietsch J G, J. Phys. D: Appl. Phys. **33** (2000) 2618-2636.

第３章　エネルギー分配機構の解明

３．１　緒　　論

大気圧非平衡プラズマは，電極間に誘電体を挿入することで過渡的な放電を形成し，スパークがアークへと進展する前にプラズマへの電気エネルギーの注入を抑制することで過度な熱化を抑制し，電子温度だけが高い非平衡状態を形成している。しかし，大気圧では粒子間の衝突頻度が高く，投入した電気エネルギーが熱エネルギーへ変換されやすい系となっている。したがって，プロセスの高効率化のためには原料ガスの転換率を向上したり，反応選択性を改善することはもちろん，プラズマの熱化を如何に抑制できるかが高効率化の重要なポイントとなる。しかし，電気・化学的な特性は詳細に調べられているが，投入した電気エネルギーが化学反応に有効に利用される割合や熱に変換されて行く過程には依然不明な点が多い。

第３章「エネルギー分配機構の解明」では，巨視的な観点から，非平衡プラズマ反応場に投入した電気エネルギーがメタンの分解反応に有効利用される割合と熱エネルギーに変換される割合，そして熱エネルギーが反応場でどのように伝達されているのか，また，大気圧非平衡プラズマ反応場の平均的な気体温度はどの程度まで上昇しているのかといった，伝熱を含めた投入エネルギーの分配割合を明らかにした。また発光分光法に基づいたガス温度計測結果から，実際に化学反応が生じている非平衡プラズマ反応場のガス温度を関連付けてエネルギー輸送機構を考察し，大気圧非平衡プラズマ反応場におけるエネルギー分配機構を総括的に検討した。

３．２　実験装置及び実験方法

3.2.1　水冷電極型平行平板リアクタ

第３章の実験で用いた代表的なリアクタの構成を Fig.3-1 に示す。大気圧非平衡プラズマは，水冷プローブを一対の電極とする平行平板型リアクタを用いて形成した。水冷プローブの入口と出口には熱電対を挿入しており，冷却水の温度上昇から電極への伝熱量を計測した。冷却水はイオン交換膜を経由して系内で循環されており，放電ノイズ等の影響を受けることなく熱電対で精度よく水温を計測できた。下側の接地電極は厚さ 0.5 mm のパイレックスガラスで覆っているが，接触熱抵抗を低減するためガラスと銅電極は導電性ペーストで接着している。プラズマが形成される電極面積は 80mm×10mm で，電極間距離は 0.5mm である。原料ガスは，放電電極部において充分発達した層流となるよう，Fig.3-2 に示すアクリル製のダクトを設け，その出口にリアクタを設置した。原料ガスは，ボンベ，流量計，ヘッダーを介してアクリル製ダクトに供給される。ダクトの詳細を Fig.3-2 及び Table3-1 に示す。誘電体バリア放電を形成する場合には高純度 CH_4（99.99%）を供給し，大気圧グロー放電の場合には $He:CH_4=98:2$ の混合ガスを供給した。また，原料ガスの熱物性値が伝熱に及ぼす影響を調べるため，$He:CH_4=50:50$ の混合ガスも試験に供した。原料に含まれるメタンはリアクタを通過することで分解され，エタンを主成分として，エチレン，アセチレン，水素が生成される。反応ガスはリアクタ下流に設けたサンプリング・ポートから一部をサンプリングし，ガスクロマトグラフ（FID）で C_2 生成物を定量した。これにより，メタンの分解反応による吸熱エンタルピーを算出できる。また，プラズマの温度を計測するため，第２章と同じ方法で $CH(A^2\Delta)$回転温度を計測した。ただし，空間分布は調べていない。

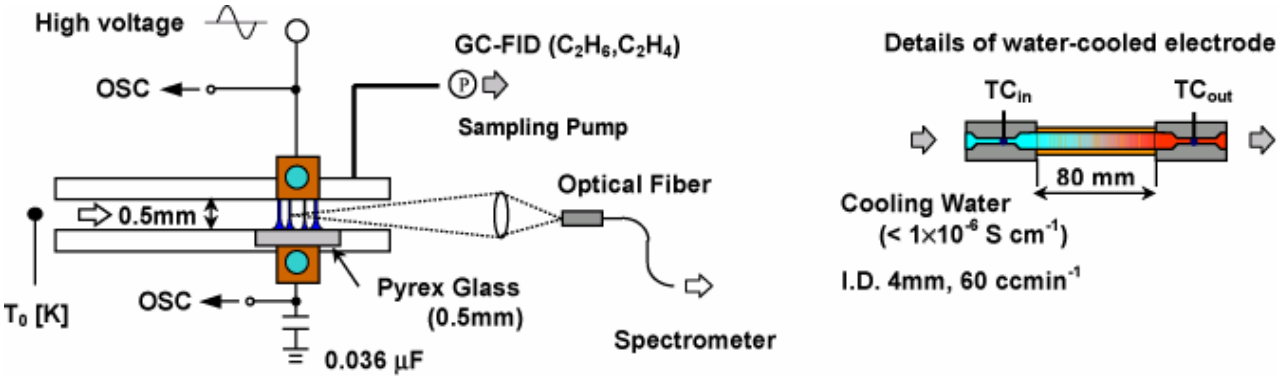


Fig. ３-１　計測システム

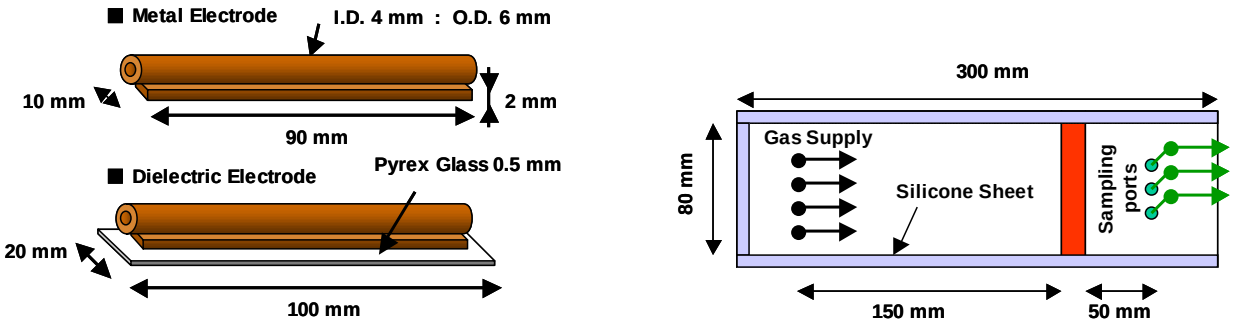


Fig. 3-2　水冷プローブ型電極とアクリル製ダクトの詳細

Table 3-1　流路の仕様

流路断面積	A = 80×0.5 = 40 mm^2
水力直径	d = 4A/S = 0.993 mm
メタン動粘性係数(20 ℃)	ν_{CH4}= 17.2×10^{-6} m^2/s
ヘリウム動粘性係数(20 ℃)	ν_{He}= 124.3×10^{-6} m^2/s
ガス平均流速	U= ~10 m/s
最大レイノルズ数	Re =Ud /ν_{CH4}= 577.3
最大速度助走区間	L = 0.065 Re_d =37.3 mm

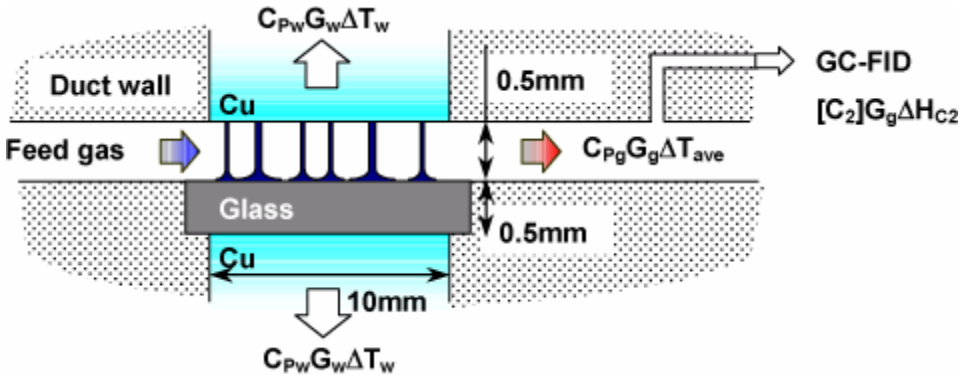
最も簡単な例として，平行平板型反応器で形成された誘電体バリア放電の写真と電圧・電流波形を Fig.3-7(c)，Fig.3-8(c)に示す。写真はいずれも下側が誘電体電極，上側が金属電極に相当する。DBD では，ストリーマと呼ばれる直径約 100 μm の微細放電が複数観察され，これに対応したスパイク状の電流パルスが印加電圧の半周期に観察される。またストリーマは誘電体表面で沿面放電へと進展するため，ガラス板に沿って強い発光が確認できる。それぞれのストリーマが非平衡プラズマ源に対応し，電極間に目的のガスを供給することで，様々な化学反応を生起することができる。プロセス全体の電気的・化学的特性は，ストリーマの性質によって大略決定される。オゾン生成に関連して基礎研究の歴史は古く，ストリーマの基本的性質は実験的[(3-1)-(3-5)]，理論的[(3-1),(3-6)-(3-9)]に詳細に検討されている。減圧下で形成される非平衡プラズマとは異なり，大気圧下では粒子間の衝突頻度が極めて高いため，プラズマに注入した電気エネルギーは種々の衝突過程を経て熱エネルギーへと変換されやすい。その究極の状態が熱プラズマであり，発

生したスパークがアークへと進展すればプラズマ温度は数万度に達する。しかし，電極間に挿入した誘電体が放電電流を抑制すると同時にストリーマを空間に広く分散させるため，スパークがアークまで進展することはなく，かわってストリーマが 1-10ns のオーダーで時・空間的にランダムに発生と消滅を繰返す。すなわち大気圧非平衡プラズマでは，プラズマの熱化が著しく進行する前に電気エネルギーの注入を断つことで非平衡状態を形成している。したがって，原料気体の電離や励起を促進したり，反応選択性を向上させることはもちろん，プラズマの熱化を抑制することがプロセスの高効率化において重要な課題である。

3.2.2　プラズマ反応場のエネルギー分配

大気圧非平衡プラズマの電力に対する反応・熱へのエネルギー分配と伝熱のメカニズムは，以下の示すエネルギーバランスに基づいて解析した[3-10]。まず，プラズマ反応場へ注入した電力は，リサージュ図形を描く方法で求めた。詳細は，3.3.1 項を参照されたい。これに対し，水冷電極へ伝達された熱エネルギーは冷却水の温度上昇から算出する。メタンの分解反応に伴う吸熱エンタルピーは，ガスクロマトグラフで定量した C_2 化合物の質量分率と反応熱から算出する。実験中，メタンの重合によって電極表面にタール状物質の堆積が認められたが，水素と炭素について物質収支を計算すれば誤差範囲(電力の5%以下)の差しか生じなかったため生成量は微量と判断し，エネルギーバランスの計算には考慮していない。また，輻射（可視光）に変換されたエネルギーも考慮していない。0.5mm 離れた平行平板間（80mm×10mm）の形態係数は 0.9 であることから，エネルギーバランスに及ぼす輻射の寄与は充分小さいと仮定できる。測定誤差を最小限に抑えるため，水冷プローブを断熱材で覆っているが，周囲への熱損失を 100%抑制することはできず，主たる測定誤差の要因となった。Fig.3-3，Table3-2 によれば，ガス流速がゼロの場合に，「消費電力」≈「両電極への伝熱量」と仮定できることから，u=0m/s の条件で計測誤差を見積もった。反応場の時間・空間的なガス温度上昇は，Table3-2 に示した諸元と Eq.3-1 から算出した。また，弱電離気体であるため，プラズマの形成による気体の物性値の変化は無視した。

$$\Delta T_{ave} = \frac{(1) - \{(2) + (3) + (4) + (8)\}}{C_{Pg} G_g} \qquad \text{Eq 3-1}$$



記号）C_P：比熱[$Jkg^{-1}\cdot K^{-1}$]，G：質量流量[$kg\cdot s^{-1}$]，ΔT：温度上昇[K]，$[C_2]$：C_2 生成物の質量分率[$kg\cdot kg^{-1}$], ΔH_{C2}：C2 生成物の反応熱[$J\cdot kg^{-1}$]。下付き g と w は気体と冷却水を表す。

Fig. 3-3　エネルギーバランス（1）

Table 3-2　エネルギーバランス（2）

1	Input power	Lissajous figure
2	Heat transfer to metallic	$C_{Pw}G_w\Delta T_w$
3	Heat transfer to dielectric	$C_{Pw}G_w\Delta T_w$
4	Endothermic enthalpy for C_2H_4, C_2H_6	$[C_2]G_g\Delta H_{C2}$
5	Increase in sensible heat	$C_{Pg}G_g\Delta T_{ave}$
6	Radiation loss	Negligible
7	Polymer deposition	Negligible
8	Heat loss to the ambient	Determined when u = 0

3.2.3　実験条件

実験は 3 種類のガスを用いて行い，気体平均流速を 1~6m/s まで変化させて行った。実験条件の詳細を Table3-3 に示す。

Table 3-3　実験条件

Pressure	760	Torr	
Electrode Length	80	mm	
Electrode Depth	10	mm	
Gap Length	0.5	mm	
Frequency	130	kHz	
Applied Power	50	W	
Gas Velocity	0~6	m/s	
Feed Gas	CH_4 =100		DBD
	He : CH_4 = 50 : 50		DBD+APG
	He : CH_4 = 98 : 2		APG

３．３　投入エネルギーの反応，熱への分配

3.3.1　誘電体バリア放電の電気特性 ー定常放電モデルー

Fig.3-4 は誘電体バリア放電における代表的な電圧-電流波形である。ストリーマの形成に伴ってスパイク状のナノ・セコンド電流パルスが印加電圧の半周期に複数形成されている。それぞれのストリーマが微小プラズマ源になっており，その内部で電子衝突による活性種生成や引き続くラジカル反応が生じている。有益な化学反応ばかりでなく，イオン電流による電力損失やガス温度上昇なども全てストリーマ内部で生じている現象である。一般に，反応特性は個々のストリーマによって大略決定されることことから，オゾン生成に関連して基礎研究の歴史は古い。ところが，ストリーマは数 ns のオーダーで時間・空間的にランダムに生成と消滅を繰り返しているため，一般的な計測においてストリーマ単体としての物理量を実験的に求めることは困難なことが多い。そこで，通常は誘電体バリア放電はストリーマの集合体として時間・空間的な平均量によって種々の諸量を取り扱う。このような場合，電圧・電流波形に代わって Fig.3-5 に示すような電圧・電荷波形を描く。Fig.3-5 をリサージュ図形と呼び，横軸が印加電圧，縦軸が放電電荷に対応しており，周波数とは無関係に 1 周期当たりの放電特性によって固有の形状を示す。誘電体バリア放電では，放電区間と非放電区間が明確に区別されるため，図に示すような平行四辺形となることが多い。周波数が高くなり，イオンの残留効果が出始めるとリサージュ図形は楕円形に近づいていく[3-11,12]。

浮遊容量の影響がなければ，非放電区間の勾配 s1 はリアクタの静電容量を，放電区間の勾配 s2 は誘電体の静電容量を反映する[3-13]。

$$\left.\frac{dQ}{dV}\right|_{s1} = \frac{C_{gap}C_{die}}{C_{gap}+C_{die}} \qquad \text{Eq 3-2}$$

$$\left.\frac{dQ}{dV}\right|_{s2} = C_{gap} \qquad \text{Eq 3-3}$$

ここで，C_{gap}：空隙の静電容量，C_{die}：誘電体の静電容量である。縦軸 Q = 0 における印加電圧を放電維持電圧と呼び，印加電圧に対して空隙が負担する電圧に相当する。さらに電極間距離とその時の気体密度[cc^{-1}]から換算電界強度を求めることができる。

$$E/N = \frac{V_{eff}}{d \times N} \times 10^{-17} \qquad [Td] \qquad 1\ Td = 10^{-17}\ Vcm^2 \qquad \text{Eq 3-4}$$

プラズマが純粋な抵抗とみなすことができれば，V_{eff}/V_{max} はリアクタの力率に等しくなる。また，リサージュの面積を１周期に渡って積分すれば，１周期当たりの放電エネルギーを求めることができる。

$$P = f\oint VdQ = -f\oint QdV \qquad [W] \qquad f:\ 周波数 \qquad \text{Eq 3-5}$$

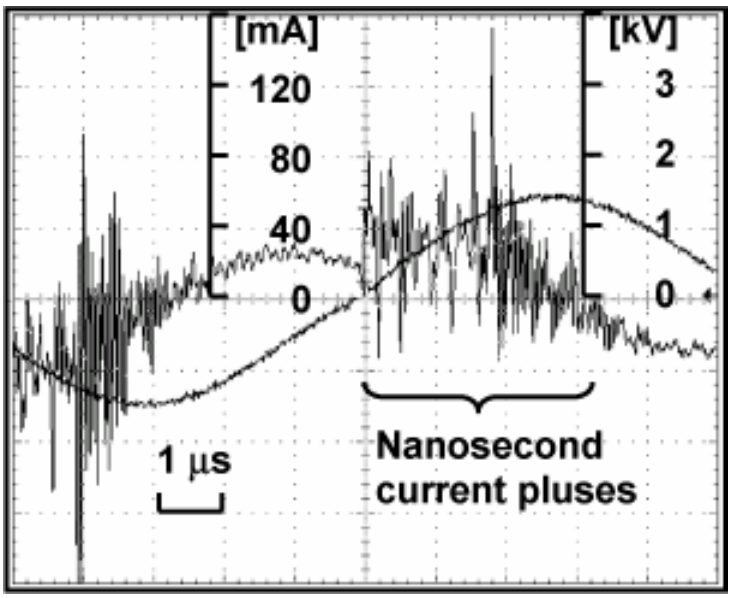


Fig. 3-4　誘電体バリア放電の電圧･電流波形

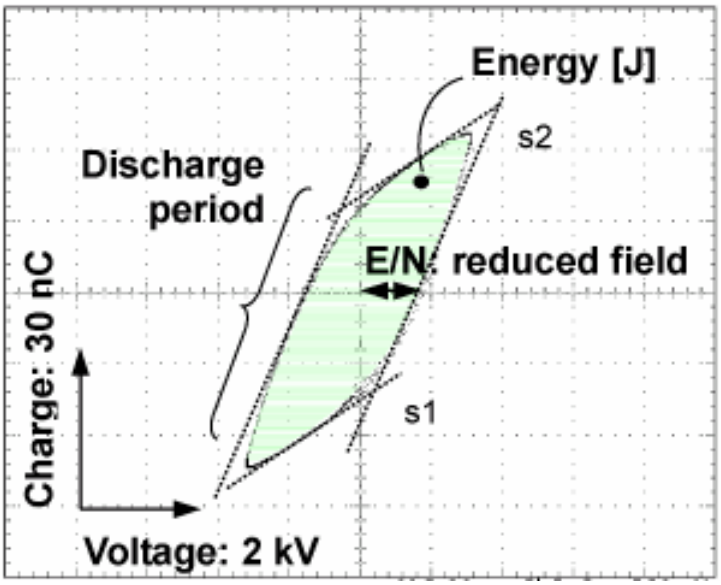


Fig. ３-５　リサージュ図形（電圧・電荷波形）

リサージュ図形から求めた換算電界強度と放電電力を以下の式に代入すれば，時間・空間平均量として電子密度を求めることができる。

$$\overline{N_e} = \frac{\kappa}{eN\overline{V_e}} \frac{\overline{W}}{\overline{(E/N)}Sd} \qquad \textbf{Eq ３-６}$$

κ：全電流に対する電子電流の比 [-]
S：電極面積 [cm^2]
d：電極間距離 [cm]
e：電気素量 [c]
E/N：Eq3-4 で求めた換算電界強度 [Td (=10^{-17} Vcm^2)]
V_e：電子のドリフト速度 [cm/s]
N：気体分子数密度 [cm^{-3}]

ストリーマ形式の放電では，電極間の電子衝突電離によって電子・イオン対が生成されるため，k=0.5 とするのが一般である[3-14,15]。メタン中の電子ドリフト速度は，例えば Davies et al を参照されたい[3-16]。Eq.3-6 を定常放電モデルと呼び，換算電界強度や電子数密度などを実験的に得られる諸量として見積もることができる。

Eq.3-6 を用い, Table3-4 に示した条件においてメタン DBD の電気特性を調べた結果を Fig.3-6 に示す。図を横切る３本の破線はそれぞれ，0.2W，2.4W，32W の等電力線であ

る。周波数を高くするほど換算電界強度はメタンの絶縁破壊電界強度（83Td）に漸近していくと共に，電子数密度が急激に増大する。電極間にイオンがトラップされるためには数 100kHz に相当する周波数が必要になるが，誘電体が存在する場合にはイオンの消滅が遅れるため，比較的低い周波数でもイオンの残留効果が現れると考えられる。

定常放電モデルからみた誘電体バリア放電の電気特性は著しい負特性を示しており，周波数の影響を最も受けやすいことが分かる。高周波数では高電界強度を保つことが困難であるものの，投入電力を非線形に増大し，原料ガスの転換率を上げることが可能である。その一方，電力損失に起因したリアクタの温度上昇が顕著になるため，適切な冷却措置が取られねばならない。これに対し，1kHz 以下の周波数では電子密度を高めることは困難であるものの，より高い電界強度を維持することが可能である。ただし，50Hz まで周波数を低下させても電界強度の増加には寄与せず，単に電子密度が低下するだけである。より高い電界強度を保つためには低周波数が好ましいが，電子密度は低下し原料の転換率を高めることが難しい。

通常のオゾナイザは pd 積が 50~150cm･Torr の範囲にあるため，電極間距離が換算電界強度に及ぼす影響は小さいことがパッシェンカーブから推測される（Fig.1-4 参照）。

$$\frac{dV_{eff}}{d(d)} \approx const \qquad \text{Eq 3-7}$$

しかし，ガス温度の変化を考慮すれば，分子数密度の変化が Eq.3-4 に反映されるため，比較的広い範囲で換算電界強度が変化することになる。

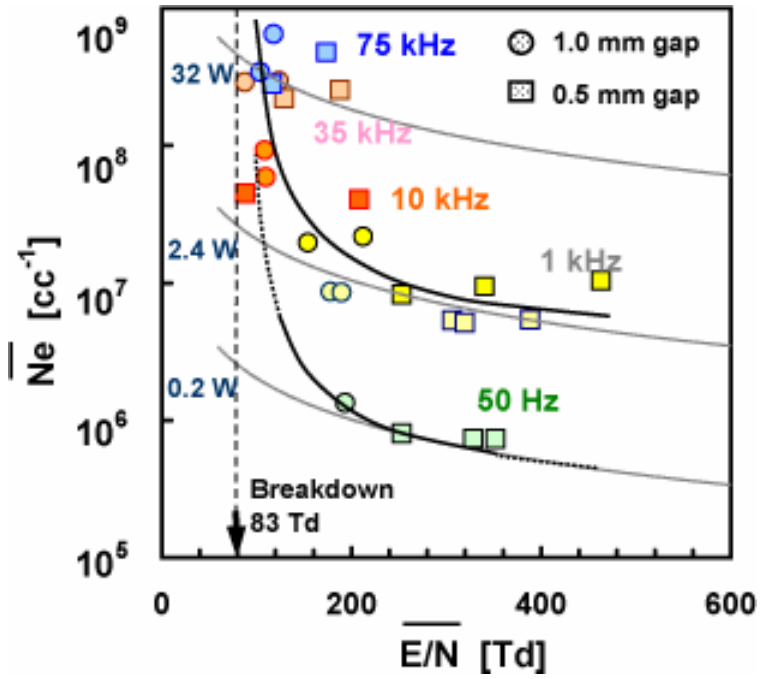


Fig. 3-6　定常放電モデルに（Eq.3-6）基づくメタン DBD の電気特性

Table 3-4　実験条件

周　波　数	Hz	50，1k，30k，75k
温　　度	℃	100 ~ 400
気　　体		CH_4
気体流量	sccm*	10 ~ 300
電極間距離	mm	0.5，1.0
消費電力	W	0.1 ~ 55

*Standard cc/min（25℃・1atm）

3.3.2　プラズマの空間構造と電極伝熱量

Fig.3-7 は 3 種類の異なる混合ガス中で形成した，誘電体バリア放電と大気圧グロー放電の様子で，Fig.3-8 は各イメージに相当する電圧－電流波形である。印加電圧は周波数 80kHz の正弦波で，ICCD カメラの露光時間は 80ms である。Fig.3-7(c)はメタンのみを処理した時の結果で，主として CH ラジカルの発光（$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$ (431.5 nm)）から成り立っている。その他，CH:$B^2\Sigma \rightarrow X^2\Pi$ (388.9 nm)や CH:$C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ (314.3nm)も観察されたが，極めて微弱であった。一方，同図(b)，(c)は He の 7 つの線スペクトル（728.1, 706.5, 667.8, 656.0, 587.6, 501.6, and 388.9 nm）も含まれている。

大気圧グロー放電を形成するリアクタの構成は DBD と同じである。しかし，原料ガスを多量のヘリウムで希釈し，10kHz 以上の高周波励起電圧を印加すれば，Fig.3-7(a)に示すように，減圧下のグロー放電に構造が似た大気圧グロー放電が形成される。また電流波形も複数のナノ・セコンドパルスから単一の電流パルスへと変化する（Fig.3-8(a)）。発光は半径方向に局在化していないが，発光強度は電極の近傍でのみ強い。ヘリウム混合比が 50%の場合，印加電圧の波高値は 3kV から 2kV まで低下する。これは準安定 He のペニング電離が生じていることを表しているが，電流波形を見れば DBD と APG が重畳された状態を示している（Fig.3-8(b)）。これに対し，発光分布はストリーマのごとく半径方向に局在化しており極めて DBD 的である（Fig.3-7(b)）。このように，DBD からストリーマの遷移は，He 濃度に対して緩慢に生じる。また，電源周波数に対しても DBD と APG を区別する閾値は明確でない[3-17,18]。このようにプラズマ構造は大きく異なっているが，誘電体の挿入により過渡的な連続パルス放電を形成し非平衡状態を維持する点で DBD と APG は本質的に同じ放電形式といえる。

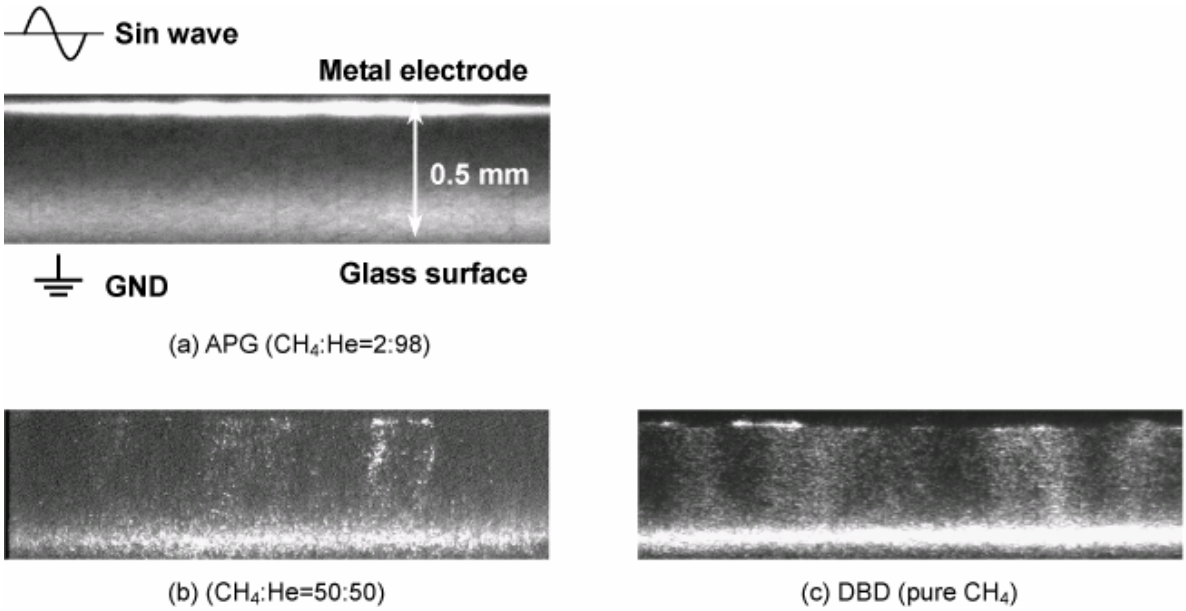


Fig. ３-７　誘電バリア放電と大気圧グロー放電の様子

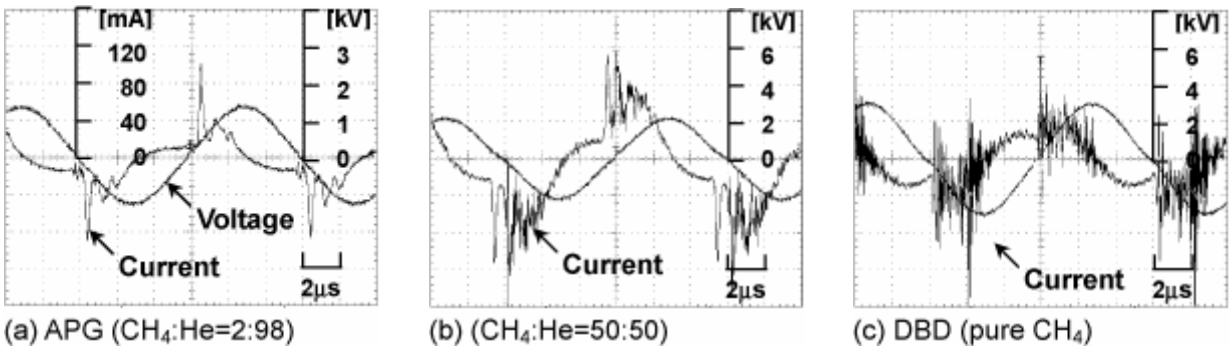
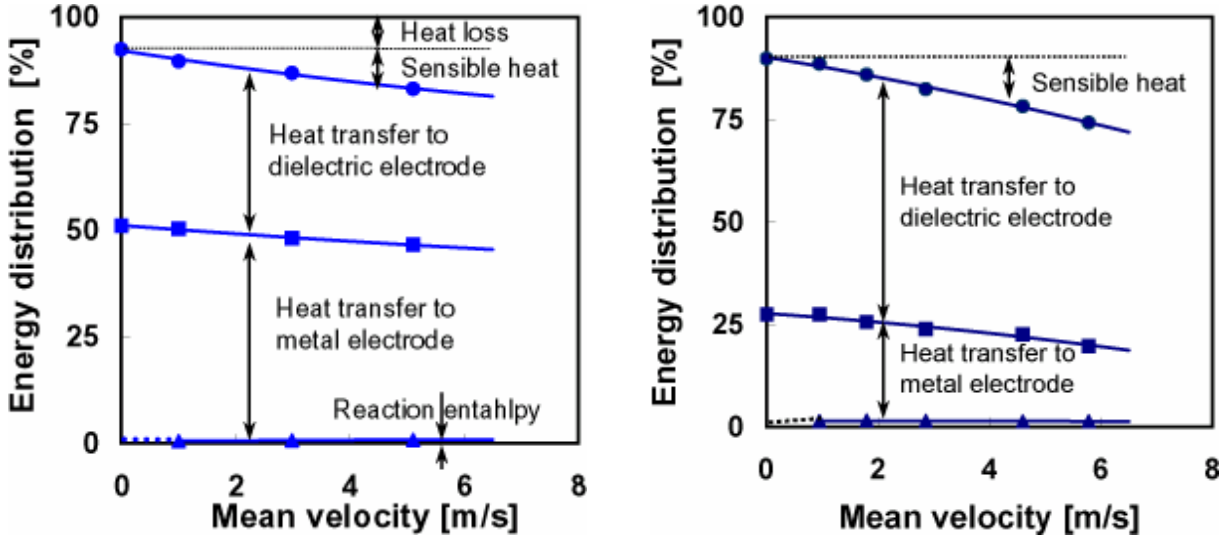


Fig. ３-８　３つの混合ガスに対する電圧－電流波形

Fig.3-9 にガス平均流速に対する消費エネルギーの分配を示す。ガス流速がゼロの場合，消費電力と電極伝熱量の差は測定誤差に相当しており，プラズマの形式に関わらず消費電力の 6-9%に相当する。メタン分解反応による吸熱エンタルピーは消費電力の約 1%で，いずれの場合も極めて効率が低いことがわかる。電極への全伝熱量は，消費電力の約 80%で，気体流速と共に減少していく。これは流量の増加と共に気体の顕熱として持ち去られるエンタルピーが増加するためである。一見，大きな違いは無いように思われるが，電極伝熱量には顕著な差が現れている。この点を，He:CH_4=50:50 の混合比の場合も含めて考察した。

ガス流速が 5m/s の場合につき，ガス組成がエネルギー分配に及ぼす影響を Fig.3-10 に示す。Fig.3-10 はプラズマ構造だけでなく，気体の熱物性値（熱伝導率，比熱，密度）がエネルギー分配に及ぼす影響も示している。いずれの場合でも，消費電力の 80%以上が熱エネルギーとして電極から除去されている。誘電バリア放電の場合，ストリーマが誘電体上で沿面放電へと進展するため，60%が誘電体電極へ伝達され，約 20%が金属電極へ伝達されている。CH_4/He 比を 50%まで低減した場合，電流波形はバリア放電とグロー放電が混在した特性を示したが，伝熱特性はむしろバリア放電と同じとなった。これは，Fig3-7(b)に示した発光分布とよい相関がある。また，He が 50%混合することで混合ガスの熱伝導率は純メタンより 2.5 倍も増大するが，電極伝熱量に顕著な差は生じなかった。これは，ガス流速の影響が及びにくい壁面表面（誘電体電極）で，沿面放電により選択的に熱が放出されたためである。このことから，気体の物性値が電極伝熱量に及ぼす影響は小さいことがわかる。

これとは逆に，大気圧グロー放電では金属電極近傍で強烈な負グローが形成されるため，金属電極への伝熱量が誘電体電極のそれを上回った。誘電体電極の近傍でも負グローは形成されるが，顕著な温度上昇を生じないことは Fig.2-17，Fig.2-19 でも示した通りである。いずれの場合でも，電極近傍で多量の熱が放出されるため，ガス流速が電極伝熱量に及ぼす影響は小さい。消費電力の約 80%が熱として電極から除去されるため，供給ガスのエンタルピー増加は投入電力に対して約 10%となる。



(a) APG（CH_4:He=2:98）　　(b) DBD（pure CH_4）

Fig. 3-9　誘電体バリア放電と大気圧グロー放電におけるエネルギー分配（電力 50W）

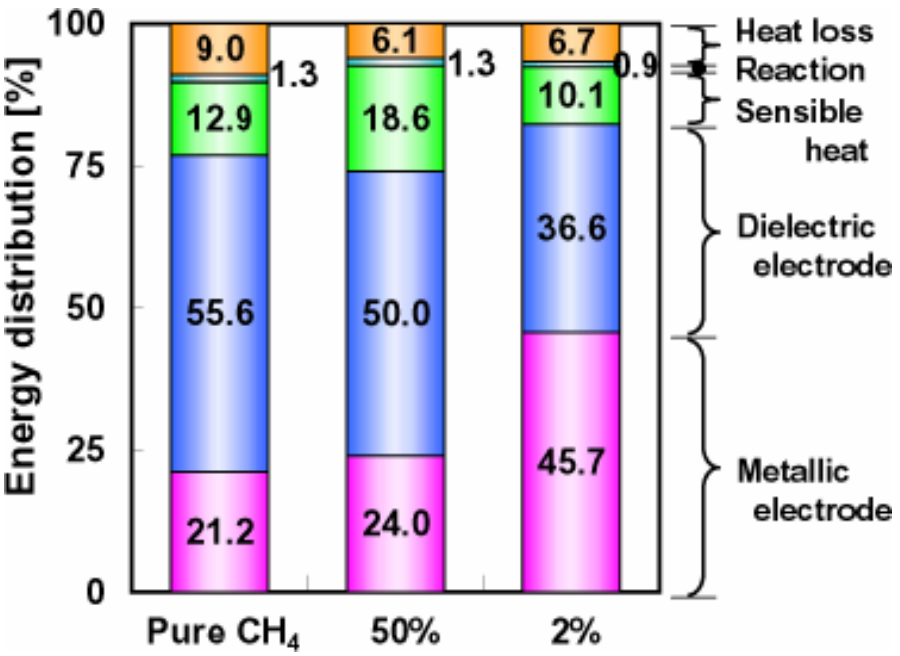
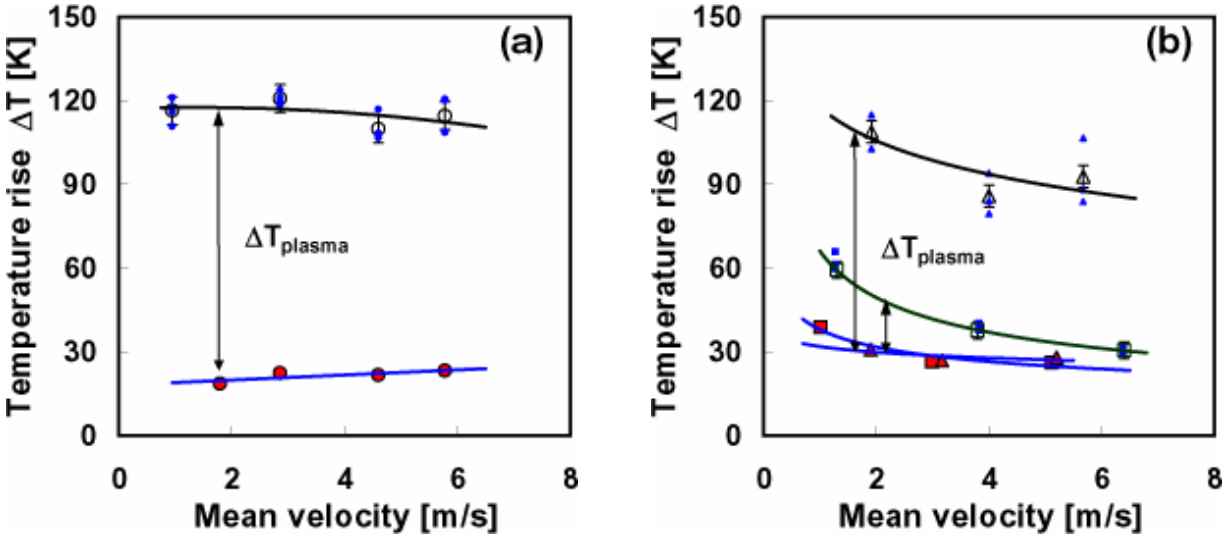


Fig. 3-10　エネルギー分配にガス組成が及ぼす影響（50W・5m/s）

3.3.3　反応場の平均温度上昇と局所温度上昇

ガス流速に対する平均温度上昇と局所（回転）温度上昇を Fig.3-11 に示す。平均温度は Table3-2 に示した関係と Eq.3-1 から見積もった結果で，時間・空間的平均量として与えられる。回転温度は既に 2 章で述べたのと同じ方法で計測した。ただし，回転温度の空間分布までは計測しておらず，こちらも時間・空間的平均量として計測した。ΔT_{ave}，ΔT_{plasma} に関する詳細は第 2 章 2.4.3 を参照されたい。

Fig.3-10 から，ガス組成によらず消費電力の約 10%しかガスの温度上昇に分配されないため，平均温度上昇は 20-40K しか上昇しない。一方，回転温度はプラズマの種類によって特徴的な変化を示す。誘電体バリア放電の場合，ストリーマの形成に伴って平均温度よりさらに 100K 以上の局所温度上昇が観察された。この値は，Fig.2-9 に示した電力の影響や（i.e. $\Delta T_{plasma|0[W]}$ ≈100K: Fig.2-9），Fig.2-18 に示した電極面上の温度（i.e. $\Delta T_{plasma|wall}$ ≈100K: Fig.2-18）と極めてよい一致を示している。大気圧グロー放電の場合には負グローが形成されるものの，空間的に均一なプラズマが形成されるため，回転温度は平均温度より僅かに高い値を示すのみである。CH_4:He=50:50 混合ガスの場合，回転温度はガス流速の影響を受けているが，プラズマの温度上昇（ΔT_{plasma}）は平均流速より 100K 近く上昇しており，この点からもプラズマ特性は DBD と結論付けられる。



(a) DBD（pure CH_4）
CH_4・100%：●平均温度，○回転温度

(b) DBD and APG（CH_4/He mixture）
CH_4・50%：▲平均温度，△回転温度，
CH_4・ 2%：■平均温度，□回転温度。

Fig. 3-11　ガス流続に対する平均ガス温度と回転温度

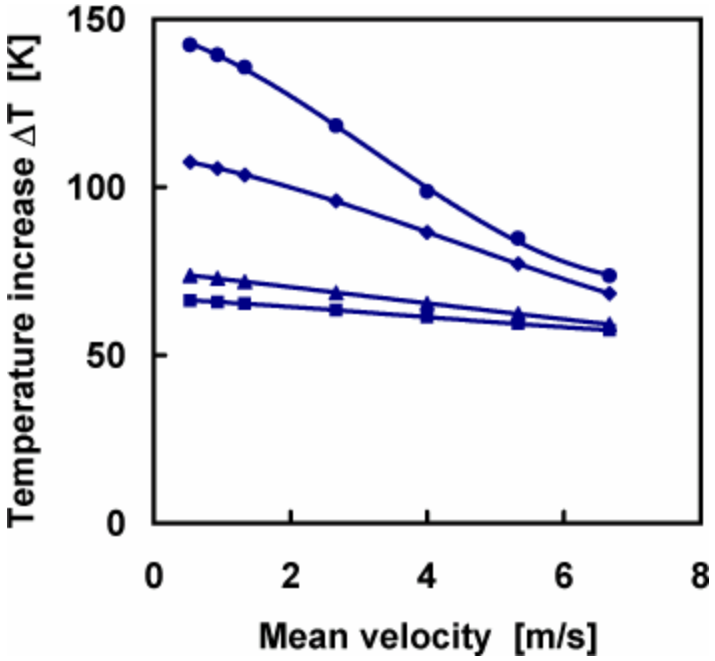
● エネルギー方程式による時・空間平均ガス温度の推算

一般に，大気圧非平衡プラズマ反応場のガス温度は，プラズマによる均一発熱を仮定して熱伝導方程式から見積もられる。これに対し我々は，Eq.3-8 に示すエネルギー方程式を用いて平均ガス温度を算出した。

$$\rho C_p u \frac{\partial T}{\partial x} = \lambda\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\right) + G \qquad \text{Eq 3-8}$$

ここで，x：流れ方向の座標，y：流れに垂直な座標，λ：気体の熱伝導率，ρ：密度，C_p：比熱，u：流速，T：温度，G：プラズマの電力密度，である。我々の実験では電極幅が 10mm と短く，温度境界層は充分発達していないため対流項を考慮できるエネルギー方程式を用いて気体温度を計算した。x 方向の境界条件について，リアクタ入口では一定温度を与え，リアクタ出口では温度勾配を一定とした。y 方向については，水冷プローブ内の熱伝達係数を 600 $W/m^2/K$ として境界条件を与えた。気体の熱伝導率は誘電体の熱伝導率より充分小さいため，誘電体層（0.5mm ガラス）の熱抵抗は考慮していない。Fig.3-12 は，CH_4/He 混合比を変化させた時の，リアクタ出口のバルク温度（解析結果）である。これまでの結果から明らかなように，DBD，APG ともに電極近傍で発熱が生じるため，ガス温度は上昇しにくい。また，気体流速や熱伝導率の影響も実験ではほ

とんど見られなかった。このことから，均一発熱を仮定してエネルギー方程式から導いたバルク温度は，実際の平均温度を反映しておらず，かなり高い値を算出することがわかる。一方，気体流速が速くなると，回転温度から測定したプラズマ反応場の気体温度より相当低い温度を示しており，ΔT_{ave}，ΔT_{plasam} のいずれの見地からも，プラズマの空間構造を考慮していないエネルギー方程式（熱伝導方程式）は，正しい温度を算出することはできない。



電力 50W：●CH_4，◆CH_4:50%，▲CH_4:10%，■CH_4:2%

Fig. ３-１２　リアクタ出口におけるバルク温度

3.3.4　メタン分解反応のエネルギー効率とラジカル生成効率

メタンの分解反応によって得られた吸熱エンタルピーからエネルギー効率を算出した。プラズマの種類によらず，エネルギー効率は約 1%で，電気エネルギーの大部分は熱エネルギーに変換された。このことは，消費電力の 1%以上が電子衝突によるラジカル生成に消費されていることを意味している。Fig.3-13 にエタンとエチレンの生成濃度を示す。大気圧グロー放電では 2%しかメタンが含まれていないにも関わらず，分解効率に大差は生じなかった。これは電子の非弾性衝突だけでなく，高い励起エネルギー（20eV）を有する準安定 He がメタンを電離，又は解離するためで，相対的なメタン活性化効率は DBD より 17 倍高い。準安定種の励起寿命は比較的長いことに加え，電子-

分子より分子-分子間の衝突頻度が約１桁高いことにも一因がある。

いずれの場合でも，電子（準安定 He）の衝突によるメタンの解離と，引き続くメチルラジカルのカップリングによりエタンが生成されていると考えられる(Eq.3-10, Eq.3-11)。投入電力量を増加させれば，エタンからプロパン，そしてブタンへと逐次的に重合物が生成される。簡単のため反応生成物をエタン（30g/mol）のみと仮定すれば，理論収率として Eq.3-9 から 1654（= 3600×30/65.3）g/kWh が得られる。

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_6 + H_2 \qquad \Delta H = 65.3\ \mathrm{kJ/mol} \qquad \text{Eq 3-9}$$

$$CH_4 + e\ (\text{or } He^*) \rightarrow CH_3 + H + e \qquad \Delta H = 438.6\ \mathrm{kJ/mol} \qquad \text{Eq 3-10}$$

$$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6 \qquad \Delta H = -375.9\ \mathrm{kJ/mol} \qquad \text{Eq 3-11}$$

$$H + H \rightarrow H_2 \qquad \Delta H = -435.9\ \mathrm{kJ/mol} \qquad \text{Eq 3-12}$$

しかし，ラジカルのカップリングによる発熱（Eq.3-11，Eq.3-12）はメタン解離反応に有効利用できないため，ここでは Eq.3-10 で表されたメタン解離反応に対して理論収率を定義するのが妥当である[3-19]。この場合，理論収率は 123（= 3600×30/438.6/2）g/kWh となり，我々の実験で得られた実効的なメタン分解反応のエネルギー効率は約 18%となる。これは，電子衝突によるラジカル生成効率を定義することに他ならず，反応選択性にもよるが電力の 80%以上がメタンを活性化する段階で有効利用できていないことになる。

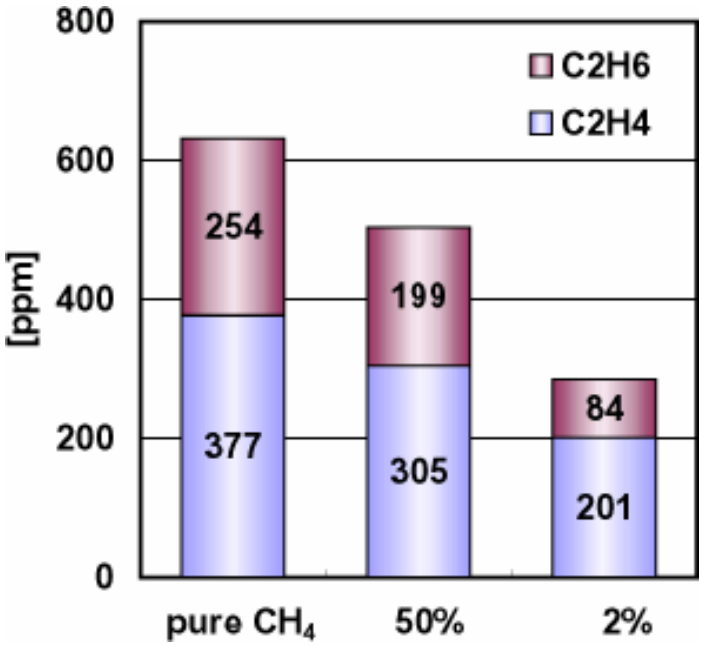


Fig. 3-13　C_2 生成物の体積分率（50W・5m/s）

３．４　結　　論

第３章「エネルギー分配機構の解明」では，巨視的な観点から，非平衡プラズマ反応場に投入した電気エネルギーがメタンの分解反応に有効利用される割合と熱エネルギーに変換される割合について，伝熱を含めた投入エネルギーの分配割合を明らかにした。また $CH(A^2\Delta)$の発光分光に基づいて回転温度≒気体温度を計測し，実際に化学反応が生じている非平衡プラズマ反応場のガス温度を関連付けてエネルギー輸送機構を考察し，大気圧非平衡プラズマ反応場におけるエネルギー分配メカニズムを総括的に明らかにした。第３章で得られた主な知見を以下に示す

3-1.　メタン分解反応の主な反応生成物はエタンとエチレンで，反応吸熱量から算出したエネルギー効率は，誘電体バリア放電，大気圧グロー放電ともに約 1%である。しかし，非弾性衝突によるラジカル生成反応を基準に考えれば，実質的なエネルギー利用率は 20%に相当しており，ラジカル生成効率は決して低いものではない。

3-2.　誘電体バリア放電では，投入電力の約 80%が電極への伝熱量として，冷却水により除去された。とりわけ，ストリーマが沿面放電へと進展する誘電体電極では，電力の 60%が熱として伝達されている。プラズマによる温度上昇を抑制したい場合には，誘電体電極の冷却措置を充分に講じなければならない。

3-3.　大気圧グロー放電も同様に，電力の 80%が電極への伝熱量となった。しかし，伝熱量を支配するのは金属陰極近傍に形成される負グローである。よって，誘電体バリア放電とは逆に，金属電極への伝熱量が最も多くなった。

3-4.　電力の 80%が冷却水を通じて除去されるため，時間・空間平均量としての気体温度上昇はΔT_{ave}=20-40K となった。また，電極近傍で発熱が生じるため，気体流速が電極伝熱量へ及ぼす影響は極めて小さい。

3-5.　メタン分解反応のエネルギー効率，電極伝熱量はプラズマ構造に大きく左右されるが，ガス流速，気体の物性値がエネルギー分配に及ぼす影響は極めて小さい。

3-6.　均一発熱を仮定してエネルギー方程式から見積もった平均ガス温度は，ストリーマや負グローの温度とは無関係に，平均ガス温度ΔT_{ave} よりかなり高い温度を算出する。一方，ΔT_{plasma} を基準にすれば，プラズマ反応場の温度を過小評価する。

参考文献

3-1. B Eliasson, M Hirth and U Kogelschatz, J. Phys. D: Appl. Phys. **20** (1987) 1421-1427.

3-2. Z Falkenstein and J J Coogan, J. Phys. D: Appl. Phys., **30** (1997) 817-825.

3-3. Z Falkenstein, J. Appl. Phys., **81**(9) (1997) 5975-5979.

3-4. 田中 正明，八木 重典，田畑 則一，電学論 A, **98**(2) (1978) 57-62.

3-5. C Heuser and G Pietsch, Proc. 6th Int. Conf. Gas Discharges and their Applications, IEE Conf. Publ. **189** (1980) 98-101.

3-6. D Braun, U Kuchler and G Pietsch, J. Phys. D: Appl. Phys. **24** (1991) 564-572.

3-7. D Braun, V Gibalov and G Pietsch, Plasma Sources Sci. & Tech. **1** (1992) 166-174.

3-8. V Gibalov and D Pietsch, Plasma Sources Sci. & Tech., **1** (2000) 166-174.

3-9. 山部長兵衛ら：電気学会技術報告：第 679 号，電気学会 (1998).

3-10. T Nozaki, Y Miyazaki, Y Unno and K Okazaki, J. Phys. D: Appl. Phys., **34** (2001) 3383-3390.

3-11. 田中，八木，田畑，電学論 A **104**(4) (1984) 217-222.

3-12. 田中，八木，田畑，電気学会放電研究会, ED-84-50 (1984).

3-13. 葛本 昌樹，田畑 要一郎，吉沢 憲治，八木 重典: 電学論 A, **116** (1996) 121-127.

3-14. M Kuzumoto, Y Tabata and S Yagi: Proc 12th world congress of IOA, **2** (1995) 51.

3-15. J Kitayama and M Kuzumoto: J. Phys. D: Appl. Phys., **30** (1997) 2453-2461.

3-16. D K Davies, L E Kline and W E Bies, J Appl Phys **65** (1989) 3311-3323.

3-17. Massines F, Rabehi A, Decomps P, Gadri R B, Segur P, and Mayoux C, 1998 J. Appl. Phys., **83**(6), 2950-2957.

3-18. Kogoma M and Okazaki S, 1994 J. Phys. D: Appl. Phys., **27,** 1985-1987.

3-19. Eliasson B, Hirth M, and Kogelschatz U 1987 J. Phys. D: Appl. Phys., **20,** 1421-1427.

第４章　ストリーマ進展過程の解析

４．１　緒　　論

第３章までは，巨視的な観点からメタン活性化効率について議論した。メタン分解反応のエネルギー効率は約 1%であるものの，ラジカル生成効率から見たメタンの活性化効率は約 20%にも達し，原理的には１桁以上のエネルギー効率の向上が実現できることが示唆された。しかしながら，ラジカル生成効率は量論式を使って便宜的に定義したものに他ならず，実質的な原料転換を向上させるための指針を与えるものではない。非弾性衝突によるラジカル生成素過程を解明することはもちろん，エネルギー損失の主たる要因を突き止め，高効率化の指針を明示しなければならない。

第４章「ラジカル生成過程の解析」では，微視的な視点から，大気圧非平衡プラズマ反応場におけるラジカル生成過程を数値解析することによりメタンと電子の非弾性衝突過程を詳細に解析し，ラジカル生成素過程も含めた電気エネルギーの反応，熱へのエネルギー分配のメカニズムを明らかにした。さらに，非弾性衝突によるメタン活性化のエネルギー効率，反応選択性，生成物収率を支配する諸因子を抽出し，これを実プロセスへ適用する際に有効となる高効率化の指針を明示した。

４．２　メタンプラズマの解析モデル及び解析手法

メタン雰囲気で形成・進展するストリーマと種々のラジカル反応を数値的に解析した。一連の解析スキームを Fig.4-1 に示す。Fig.4-1 は時間軸（横軸）上に各反応プロセスが生じるタイムスケールごとに時間軸上に記述したものである。解析は，(1)メタンと電子の非弾性衝突を主体としたストリーマの形成・進展過程を解析する部分と，(2)ストリーマ消滅後の中性ラジカル素反応，の２つのフェーズから成り立っている。ストリーマは数 ns のオーダーで形成から消滅までの一連の過程が終了する。電離をはじめとする非弾性衝突過程は衝突断面積セットに依存しており，メタンの場合，解離，励起を含めて合

計 10 の素過程から成り立っている[4-1]。電離による電子の増殖とメタンの解離によるラジカル生成はストリーマの形成に伴う数 ns 間で行われる。

ラジカル反応セットは，橘らによる素反応セットをベースに若干の修正を加え本モデルに適用した[4-2]。本モデルではイオン反応の寄与は小さく，実質的な反応への寄与はゼロである。また，メタンと電子の衝突によって多量の振動励起メタンが生成されるが，橘らのモデルには振動励起メタンが含まれていないため，これを付け加えた[4-3]。実質的なメタン分解反応には寄与しないものの，主たるエネルギー損失過程として無視できない重要な素過程となっている。

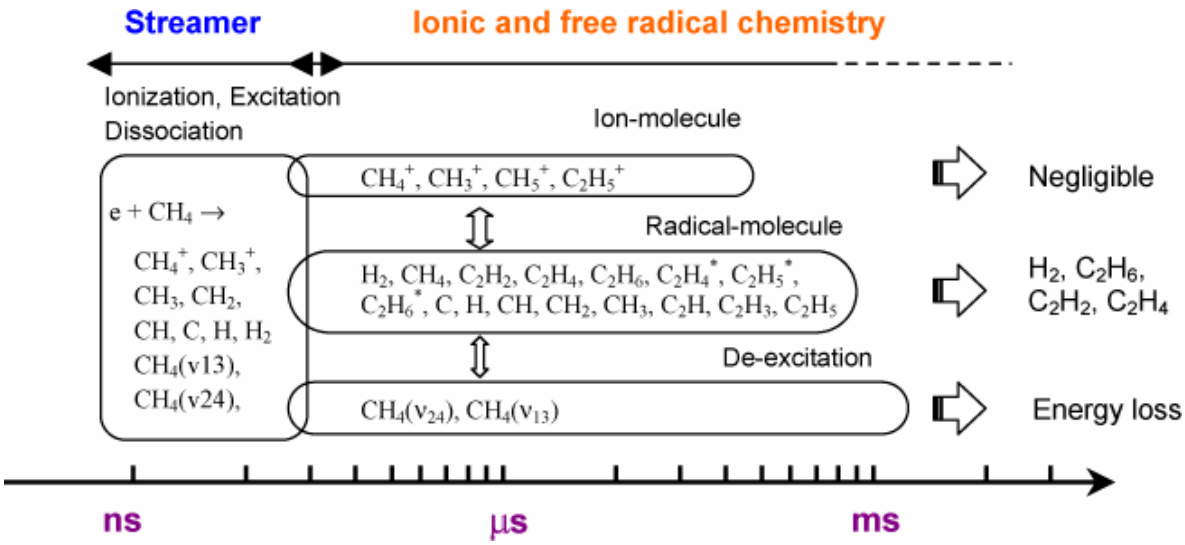


Fig. 4-1　解析スキーム

計算を行うに当たって設けた主な仮定は以下の通りである。

(1) メタン雰囲気で形成されるストリーマを解析の対象とし，ストリーマは直径 100μm の 1 次元円柱と仮定する。
(2) 電離係数，電子のドリフト速度などのスウォームは，局所電界強度で決定される値に瞬時に達する（局所電界近似）。
(3) ストリーマの進展時間は 10ns 以下であるため，実質的なイオン電流はゼロである。
(4) ストリーマは誘電体表面でさらに沿面放電へと進展していくが，解析では沿面放電を考慮しない。
(5) メタン分解反応は電界強度の高いストリーマ先端で発生するため，メタン分解反応による生成物（C_2H_6，C_2H_4，C_2H_2，H_2）と電子との非弾性衝突は考慮しない。
(6) イオン密度は陰極面上でゼロとする。

4.2.1　基礎方程式と境界条件，初期条件

Fig.4-2 に計算領域の概略図を，Eq.4-1~Eq.4-2 に基礎方程式を示す。

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(N_i W_i) + \frac{\partial}{\partial x}\left(D_i \frac{\partial N_i}{\partial x}\right) + S_i \qquad \text{Eq 4-1}$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{e(N_+ - N_e)}{\varepsilon} \qquad \text{Eq 4-2}$$

ここで，N_i：i 番目の化学種の数密度[m^{-3}]，W_i：電子のドリフト速度[m/s]，D_i：拡散係数[m^2/s]，S_i：生成項[$m^{-3}s^{-1}$]，E：電界強度[V/m]，e：電気素量[C]，である。下付きの+，e は正イオンと電子を表している。生成項 S_i は電子との非弾性衝突及びラジカル反応速度により決定される。方程式は各化学種に対する連続の式と電界を決定するためのポアソンの方程式を連立して解かなければならない。このようなモデルは連続体モデルあるいは流体モデルと呼ばれており，方程式は閉じておらず生成項を求めるための補助方程式が必要となる。

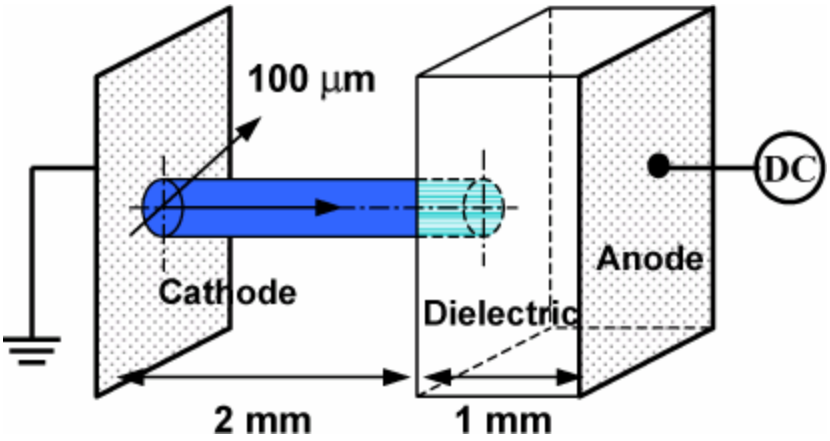


Fig. 4-2　計算領域

ストリーマの先端部では電界強度が 1000Td 近くに増大しており最も反応活性な場となる。各化学種の濃度が急激に変化すると同時に 10^8 cm/s という速度で高電界領域が移動するため，非定常対流項を差分するに当たって注意を要する。このような特殊な差分化を行うには種々の方法が考えられるが，我々はストリーマの数値解析で最も実績のある Flux Corrected Transport 法（FCT 法）を適用した。FCT 法は，Boris と Book によって

考案された差分化法で[4-4)-(4-7)]，その後 Morrow[4-8,9,10]，Braun[4-11,12,13]，Dahli[4-14,15,16]らによってストリーマの解析に適用され，解の精度や安定性が詳細に検討された。原理的には predictor-corrector method と同じで, 一般的な 3 点陽解法による差分と, anti-diffusion flux の導入による過剰なピークの除去から構成されている。FCT 法による差分化の詳細は Appendix C を参照されたい。我々が適用した FCT 法は陽解をベースとしているため，タイムステップは Courant-Friedricks-Lewy (CFL) 条件と Neuman 条件による制約を受ける。

$$\delta t \le \frac{\delta x}{|W_e|} \qquad \textbf{CFL condition} \qquad \textbf{Eq 4-3}$$

$$\delta t \le \frac{\delta x^2}{2D_e} \qquad \textbf{Neuman condition} \qquad \textbf{Eq 4-4}$$

ここで$|W_e|$は，ある時間，位置における電子ドリフト速度の最大値である。$|W_e| >> D_e/\delta x$ であることから，実質的に CFL 条件でタイプステップが決定される。一様な 500 メッシュの空間メッシュ上で，数 10ps のタイムステップとなる。

ストリーマは 1 次元の円柱とみなしているが，有限の直径を持っているため電界分布に影響を及ぼす。よって，ポアソンの式は疑 1 次元的に差分化する必要があり，本解析ではディスク法を適用した[4-17]。この方法によれば，近似した 1 次元の円柱を複数の円盤の集合体とみなし，ある 1 点の電界強度を残りの円盤によって形成される電界分布の和として近似している。境界面上では，電荷イメージにより電界強度を与えている。この方法は A. J. Davies らによって提案されたもので，ポアソンの方程式を 3 次元で解かなくても良い近似で解を与えることが提案され，現在でも広く用いられる手法である。ディスク法の詳細は，Appendix D を参照されたい。

初期条件として最も重要になるのは電子の初期分布で，一般に Eq.4-8 で表される。右辺第 2 項は微小なプラズマスポットを模擬したもので，t=0 でセットされた微小プラズマスポットを核としてストリーマを進展させる。微小プラズマスポットの電子分布や電子数密度は，微細な電子なだれが理論的には無限回生じることで電極間にイオンが蓄積され，残留イオンによる電界の歪が外部電界強度に匹敵するようになると，突然ストリーマが進展する。これを avalanche-to-streamer 遷移とよび，巨視的な知見からイオン密度が $\ln(\alpha d)\sim10^8 cc^{-1}$ に達するとストリーマが進展すると言われている[4-18]。ここで，αd は Meek 数である。空間電荷を形成するまでの時間をタウンゼントフェーズと呼び，ストリーマの形成過程と厳密に区別して取り扱う。放電現象を詳細に解析するためにはタウンゼントフェーズの物理を理解しなければならないが，一般に電流密度は極めて低くこの間に生じる化学反応は無視できるほど小さいことから，反応解析では微小なプラズマスポットで置き換えられることが多い。

陰極からの二次電子放出は正イオンによるものだけを考慮した。二次電子放出係数は $\gamma_{ion} = 0.1$ と仮定したが，ストリーマ進展過程の陰極へのフラックスは無視できるほど小

さいことから，正イオンによる２次電子放出効果の影響はほとんどない。境界条件と初期条件は以下の通りで，Fig.4-3 に図示している。

$$\phi|_{x=0} = 0 \qquad \Gamma_e|_{x=0} = \gamma_+\Gamma_+|_{x=0}, \quad n_+ = 0 \qquad \text{Metallic cathode} \qquad \text{Eq 4-5}$$

$$\phi|_{x=d_1+d_2+d_3} = V \quad \Gamma_e|_{x=d} = n_e v_e, \quad \Gamma_+|_{x=d} = n_+ v_+ \qquad \text{Dielectric anode} \qquad \text{Eq 4-6}$$

$$E|_{x=d_1^+} - \varepsilon_r E_{x=d_1^-}\Big| = \frac{\sigma|_{x=d_1}}{\varepsilon_0} \qquad \text{Eq 4-7}$$

$$N_e^0 = N_p + N_G \exp\left[-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma}\right] \qquad \text{Eq 4-8}$$

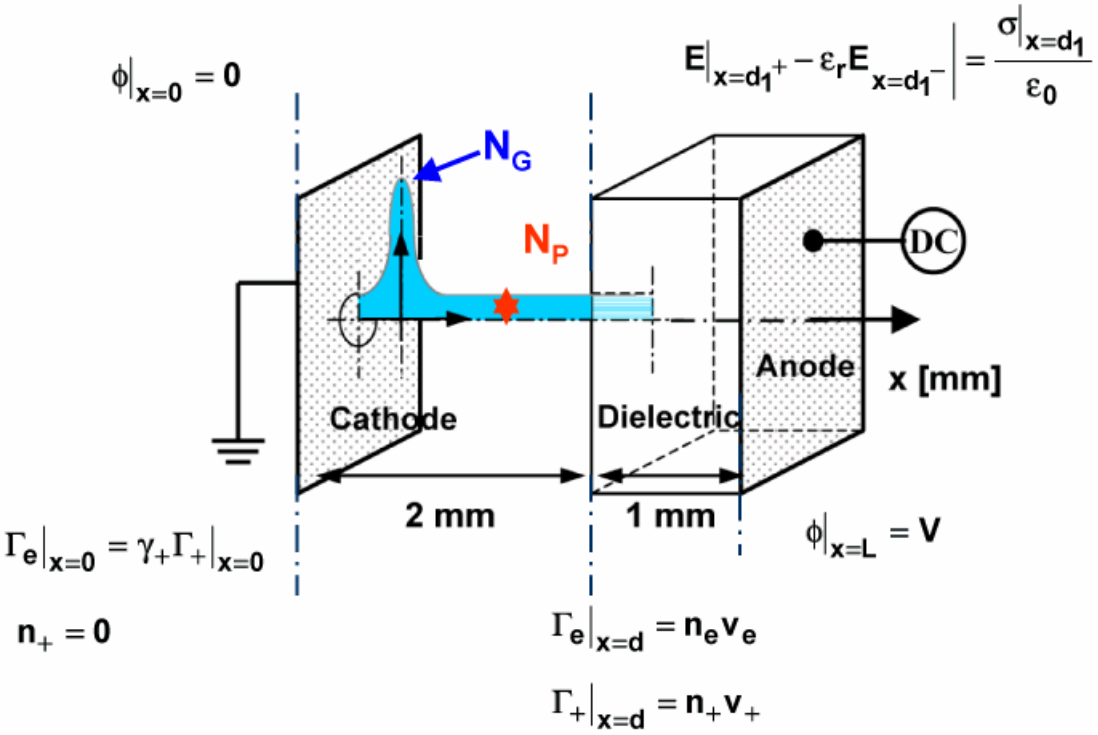


Fig. 4-3　境界条件と初期条件

4.2.2　スウォームパラメータの算出

メタンの衝突断面積

ストリーマ先端部の電界強度は約 1000Td にも達することが知られている。これは，メタンの絶縁破壊電界強度（~ 83Td）の約 10 倍にも達する値であり，ストリーマ先端部では効率的にラジカルが生成されていることが容易に予想できる。この様な高電界領域では電子が分子との衝突によって失うエネルギーより電界から受け取るエネルギーが大きく極めて非平衡性の高い状態が形成される。よって厳密には電子のエネルギー式を連立して解くか，粒子モデルを適用するのが理想である。

ELENDIF はボルツマン方程式を二項展開によって解く数値プログラムで[4-19,20,21]，電子ー電子衝突，電子ーイオン衝突，非弾性衝突，超弾性衝突，拡散などを衝突項に組み込むことができる。その結果，電子エネルギー分布関数の時間変化に加え，電子のドリフト速度, 反応速度, 電離係数, エネルギー伝達時間などのスウォームを与えてくれる。一般に，二項近似による解法は計算の負荷が小さく，簡単なプログラムで結果を与えてくれる利点がある一方，電界強度が高くなり過ぎると計算結果の信頼性が低くなり，通常モンテカルロ法などの粒子モデルを適用しなければならない[4-1,24]。また，計算結果の妥当性はプログラムに組み込む衝突断面積にも依存するため，計算結果の妥当性は慎重に検討されねばならない。

解析に用いたメタンの衝突断面積データは，Davieset al によってまとめられた断面積セットを用いた[4-1,22]。大森らも同様の断面積セットを提案しているが[4-24]，Davies らのデータを用いるメリットとして，(1)広範囲の換算電界強度（50Td<E/N<1000Td）に渡って断面積データ，電子のドリフト速度，電離係数，拡散係数の実験データも合わせて与えている。(2)メタンの全解離断面積を 4 つの解離反応に分離して与えている。(3) 2 つの解離付着断面積を与えている，が挙げられる。ただし，解離付着断面積は他の断面積より 5 桁小さいこと，負イオンが関与した素反応がないことの理由により本解析では考慮していない。メタンの断面積を Fig.4-4 に示す。それぞれの断面積が急激に立ち上がるエネルギーが活性化エネルギーの閾値に相当する。活性化電圧を Table4-1 に示す。

スウォームと反応定数

ELENDIF を使って計算した全電離係数とドリフト速度を実験値と共に Fig.4-5, Fig.4-6 に示す。一般に，電界強度が 500Td 以下の場合には，二項近似によるボルツマン方程式の解は実験値とよい一致を示すが，500Td 以上の高電界領域では計算値より次第にずれはじめ，ストリーマ先端部のような領域ではドリフト速度，電離係数を過大に評価している[4-1,24]。したがって，電子のドリフト速度は Davies et al の実験データ（E/N≤1000Td）

及び Eq.4-9（E/N>1000Td）から与えた。２つの電離係数と４つの解離反応定数は，全電離係数を与える Eq.4-10 に基づいてそれぞれフィッティングパラメータ A_i，B_i を求め，これを Eq.4-11 に代入することで反応定数を求めた。

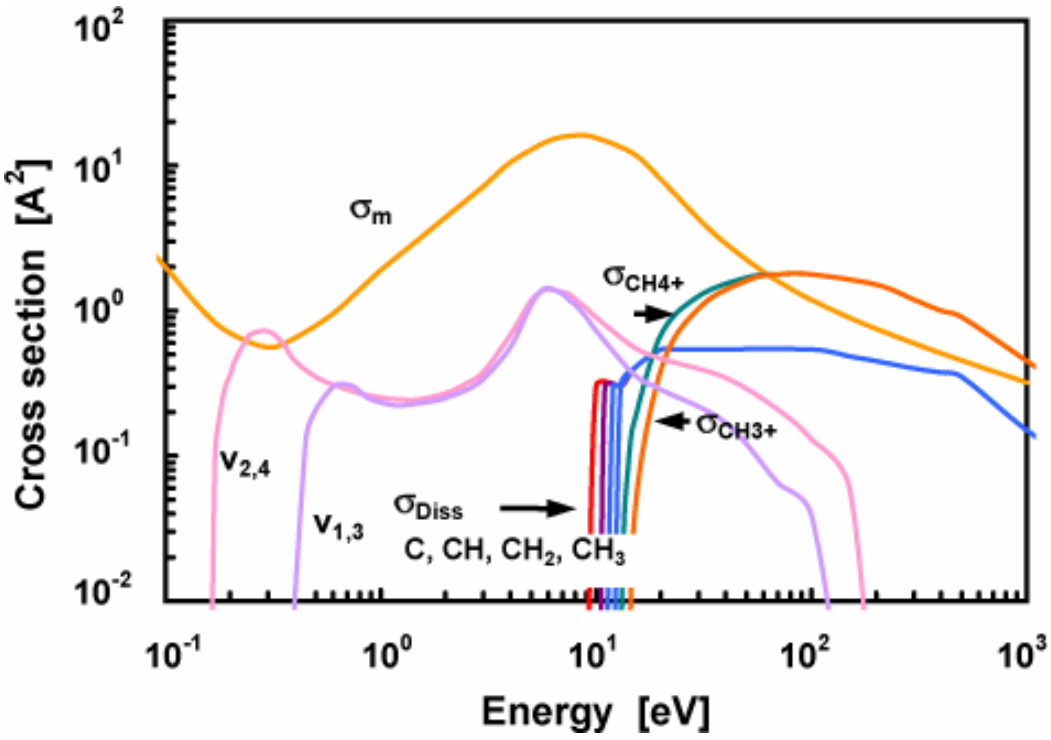


Fig. 4-4　メタンの断面積セット

$$W = 82803 \times (E/N)^{0.9642}$$ [cms^{-1}]　1000 Td < E/N　Eq 4-9

$$\frac{\alpha}{N} = A \times \exp\left(\frac{-B}{E/N}\right) = 251 \times \exp\left(\frac{-624}{E/N}\right)$$ [×10^{-18} cm^2]　80 Td < E/N　Eq 4-10

$$\frac{k_i}{N} = A_i \times \exp\left(\frac{-B_i}{E/N}\right)$$ [×10^{-18} cm^2]　0 Td < E/N　Eq 4-11

$$\frac{k_{vib}}{N} = A_{vib} \times \exp\left(-B_{biv} \times \frac{E}{N}\right)$$ [×10^{-18} cm^2]　0 Td < E/N　Eq 4-12

ここで，E/N：換算電界強度[Td]，α：タウンゼントの第一電離係数[cm^2]，A：実効的な電離電圧[eV]，B：Stoletov's point [Td]である。フィッティングパラメータの導出にはELENDIF から算出した 500Td までの信頼性の高い値を適用した。4 つの解離反応定数をFig.4-7 に示す。電離係数と同じ関数形（Eq.4-11）であるが，活性化電圧が比較的低い解離反応定数の場合には，1000Td を超えても $10^2[10^{-18}cm^2]$に漸近しており，電離係数の様に発散することはなかった（Fig.4-5 参照）。２つの振動励起反応定数は，Eq.4-12 を用いて同様の手法によりフィッティングパラメータを求めた。結果を Fig.4-8 に示す。反応定数を与えるフィッティングパラメータ，相当する反応式，及び閾値電圧をまとめてTable4-1 に示す。電子の縦拡散係数には中山[(4-25)]を（Fig.4-9），正イオンの移動度，拡散係数は Gogolides et al[(4-26)]の値を用いた（Table4-2）。

Table 4-1　非弾性衝突と励起電圧及び反応係数

Reaction (CH_4 + e)	ε_I [eV]	k	A	B	Process
→ $CH_4(\nu_{24})$ + e	0.162	$k_{V24\text{-}T}$	1504.4	-2.676E-3	Bending
→ $CH_4(\nu_{13})$ + e	0.361	$k_{V13\text{-}T}$	1445.1	-2.957E-3	Stretching
→ CH_3 +H + e	9.0	k_{Dis9}	131.2	-180.6	Dissociation
→ CH_2 +H_2 + e	10.0	k_{Dis10}	133.6	-250.2	Dissociation
→ CH + H_2 + H + e	11.0	k_{Dis11}	138.6	-327.0	Dissociation
→ C + 2H_2 + e	12.0	k_{Dis12}	146.2	-407.5	Dissociation
→ CH_4^+ + e + e	12.6	α_{CH4+}	171.4	-582.6	Ionization
→ CH_3^+ + H + e + e	14.3	α_{CH3+}	112.2	-699.5	Ionization

Table 4-2　電子の拡散係数と正イオンの拡散係数及び移動度

Mobility	0.228	[$m^2V^{-1}s^{-1}$Torr]	(4-26)
Diffusion Coefficient	9.804×10^{-3}	[m^2s^{-1}Torr]	(4-26)

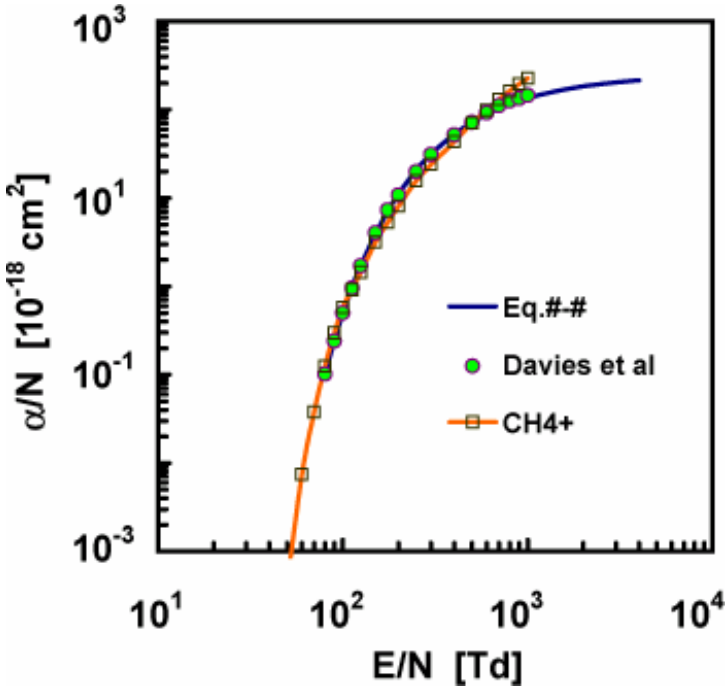


Fig. 4-5　電離係数（$\alpha_{CH3+} + \alpha_{CH4+}$）の ELENDIF 計算値と実験値

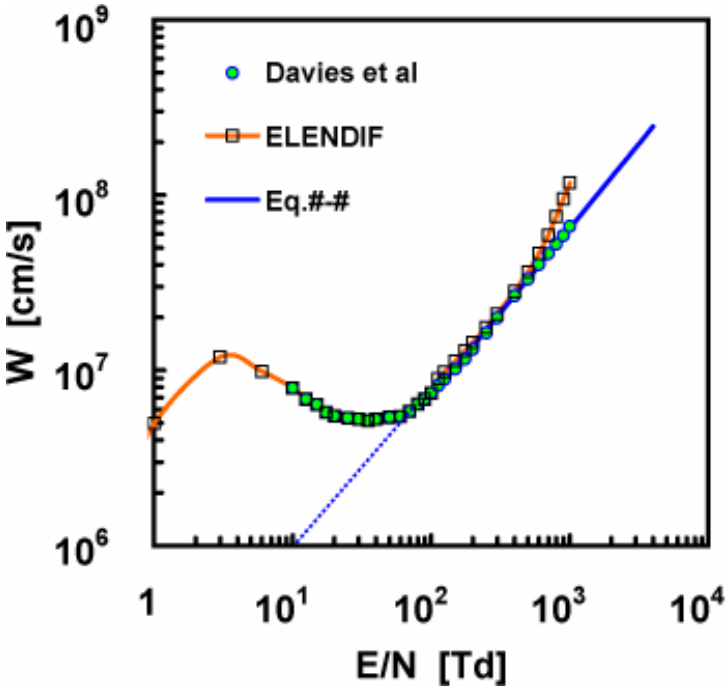


Fig. 4-6　電子のドリフト速度の ELENDIF 計算結果と実験値

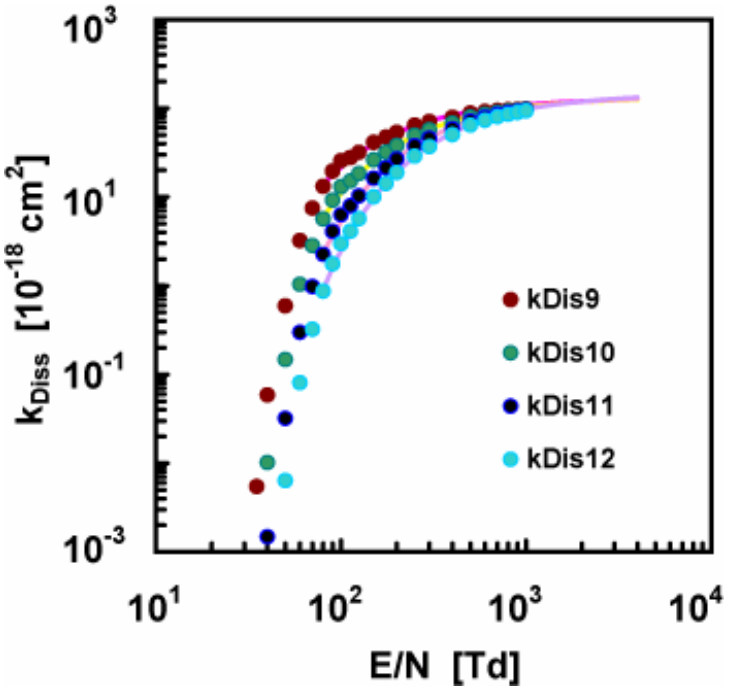


Fig. 4-7　解離係数の ELENDIF 計算結果とフィッティング曲線

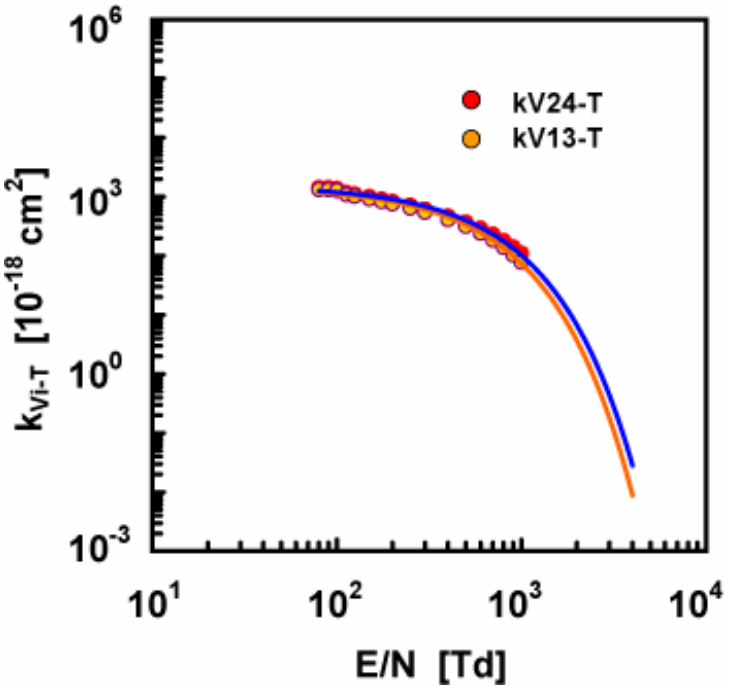


Fig. 4-8　振動励起係数の ELENDIF 計算結果とフィッティング曲線

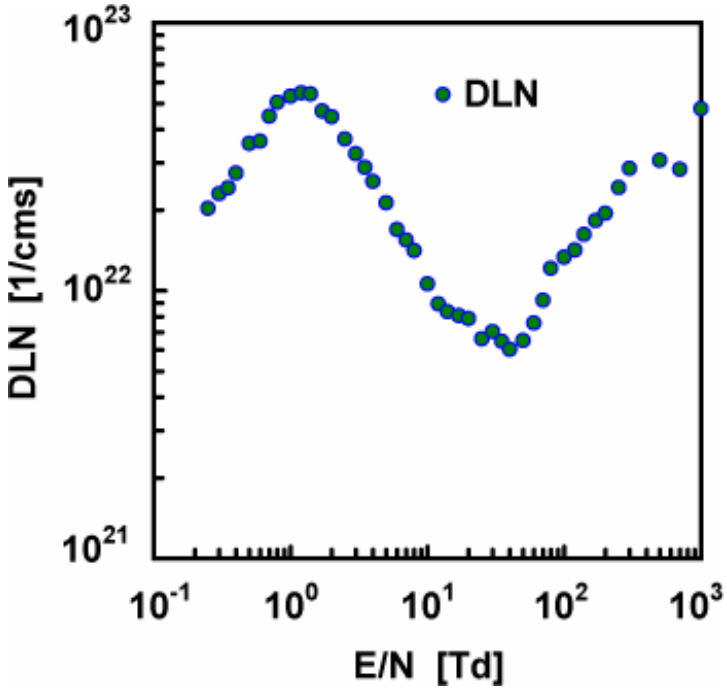


Fig. 4-9　電子の縦拡散係数[4-25]

● 局所電界近似の妥当性

解析のベースとなる流体モデルは基礎方程式が閉じておらず，電離周波数や移動度などのスウォームパラメータを与えるための補助的な方程式が必要となる。この時，DC電界を仮定して，電子が電界から得るエネルギーと衝突によって失うエネルギーが瞬時に釣合うと仮定することを，局所電界近似（LFA：Loacl Field Approximation）という。電子の運動量とエネルギー緩和が充分早ければよい近似を与えるため，流体モデルはよく用いられているが，そうでないならば解の信頼性は低くなる。ここでは，電子のエネルギー方程式を独立して解析し，LFA の妥当性を検証する。

電子のエネルギー方程式から，エネルギー損失係数δが算出されれば，電子の平均自由行程とドリフト速度から，電子エネルギーが緩和するまでの時間を計算することができる。

$$\tau_e = \frac{\tau_m}{\delta} \qquad [s^{-1}] \qquad \text{Eq 4-13}$$

$$\tau_m = \frac{v_d}{\lambda} \qquad [s^{-1}] \qquad \text{Eq 4-14}$$

ここで，τ_e：エネルギー緩和時間，τ_m：運動量緩和時間，v_d：電子のドリフト速度，δ：

エネルギー損失係数，λ：電子の平均自由行程。ELENDIF の解析結果から，τ_e，τ_m，δ：を導出した結果を Fig.4-10 に示す。500Td を超える部分に関しては誤差が含まれる可能性があるため破線で結果を示す。

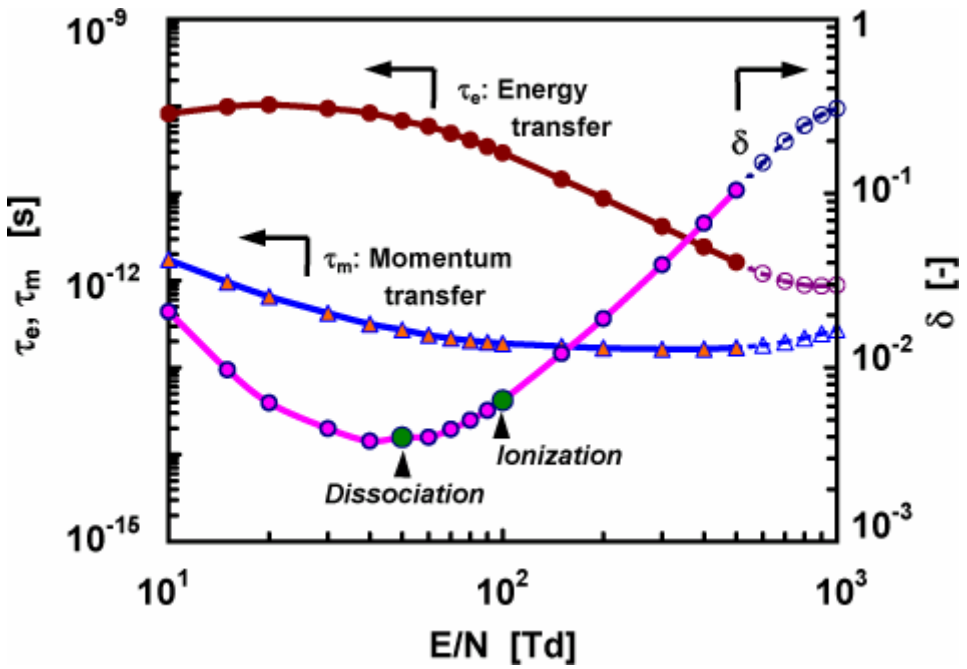


Fig. 4-10　電子エネルギー，運動量の緩和時間とエネルギー損失係数

運動量緩和時間は換算電界強度に対してほとんど変化しないが，エネルギー緩和時間は約 50Td から減少し始める。これは，非弾性衝突による電子のエネルギー損失が顕著に増加するためである。エネルギー損失係数を見ればさらに分かりやすく，メタンの解離が始まる約 50Td から損失が増加しはじめ，電離が生じる 100Td から急激に増加していく。通常，ボルツマン方程式やモンテカルロ法などによって電子エネルギーの緩和過程を解析した結果によれば，大気圧では電子のエネルギー分布は 1-10ps 程度で緩和する[4-11,27]。我々の解析条件においても，500Td 以上の高電界でも 2ps 以内にエネルギーが緩和している。電子エネルギーの緩和は運動量の緩和時間，すなわち衝突周波数の逆数より 4-10 倍長い時間を要するが，局所電界近似は妥当な仮定であることがわかる。

4.2.3　メタンプラズマの素反応セット

イオン反応を含む素反応セットには，橘らが提案する素反応セットを適用した[4-2]。気相反応に着目するならば，主な生成物であるエタン，エチレン，アセチレンはラジカル

反応によって生成され，イオン反応の寄与はほとんどない[4-28]。よって，簡略化のため Gogolides et al の反応スキームをベースに CH_4^+，CH_3^+，CH_5^+，$C_2H_5^+$のイオン種だけを考慮した[4-26]。また，ストリーマ先端部分では水素はほとんど存在していないことから，H_2^+と H_3^+の寄与も省略した。これに対し，橘らの反応スキームには考慮されていないラジカル反応として，次の２つの素反応を付け加えた。

$$CH_3 + H \rightarrow CH_4 \qquad \text{Eq 4-15}$$

$$H + H + M \rightarrow H_2 + M \qquad M = CH_4 \qquad \text{Eq 4-16}$$

Eq.4-16 は水素原子の消滅機構が含まれていないため付け加えた。Eq.4-15 は GRI-Mech 反応セットでは比較的大きな反応速度定数を与えることが知られているため，主要なラジカル消滅機構として付け加えた[4-29]。橘らの素反応セットには電子衝突によって生成される振動励起メタンの消滅過程も含まれていないため，我々の解析ではこれを付け加えた。以下，振動励起メタンの取扱いについて説明する。

- **振動励起メタンの生成と反応性**

メタンは９つの振動励起状態を取り得るが，実際に観察される振動励起状態は４つである。これら４つのモードを完全に分離して計測することは難しく，通常２つの伸び振動（ν_1，ν_3）と２つの曲げ（ν_2，ν_4）をそれぞれ一つの振動励起状態として表す。この様子を Fig.4-11 に示す。一般に，分子衝突による振動準位間のエネルギー交換（$\nu_1 \Leftrightarrow \nu_3$，$\nu_2 \Leftrightarrow \nu_4$，（$\nu_1, \nu_3$）⇔（$\nu_2, \nu_4$））は 1 - 0.1 $\mu s^{-1}Torr^{-1}$ のオーダーであるのに対し，ν_2，ν_4 のクウェンチンは 10^{-3} $\mu s^{-1}Torr^{-1}$ と遅く，脱励起の律速過程となる[†]。振動励起メタン同士の衝突によって，より高いエネルギーレベルの活性種が生成されることも考えられるが，

- 振動励起メタン同士の衝突による励起反応はほとんど見当たらない。
- 大気圧では基底状態のメタンと衝突する確立が高く脱励起されやすい。
- メタンの最大振動励起レベルは 0.37eV でさらに高い振動励起レベルがない。
- メタンは電子励起状態に至ると直ちに解離する。

などを考慮すれば，ν_2, ν_4 状態のメタンは平衡組成に達することあっても，反転分布を生じるような振動励起種特有の反応や，振動励起種同士の衝突による解離反応の促進などはほとんど期待できないと考えるのが妥当である。希ガスを混入させれば，CH_4 > He > Ne ~ Ar の順番で $CH_4(\nu_2, \nu_4)$のクウェンチング速度は速くなるのみである。本モデルでは，振動励起メタンとラジカルの反応，励起メタンと電子の衝突も考慮しておらず，よって，振動励起メタンを生成する非弾性衝突は主たるエネルギー損失過程となる。

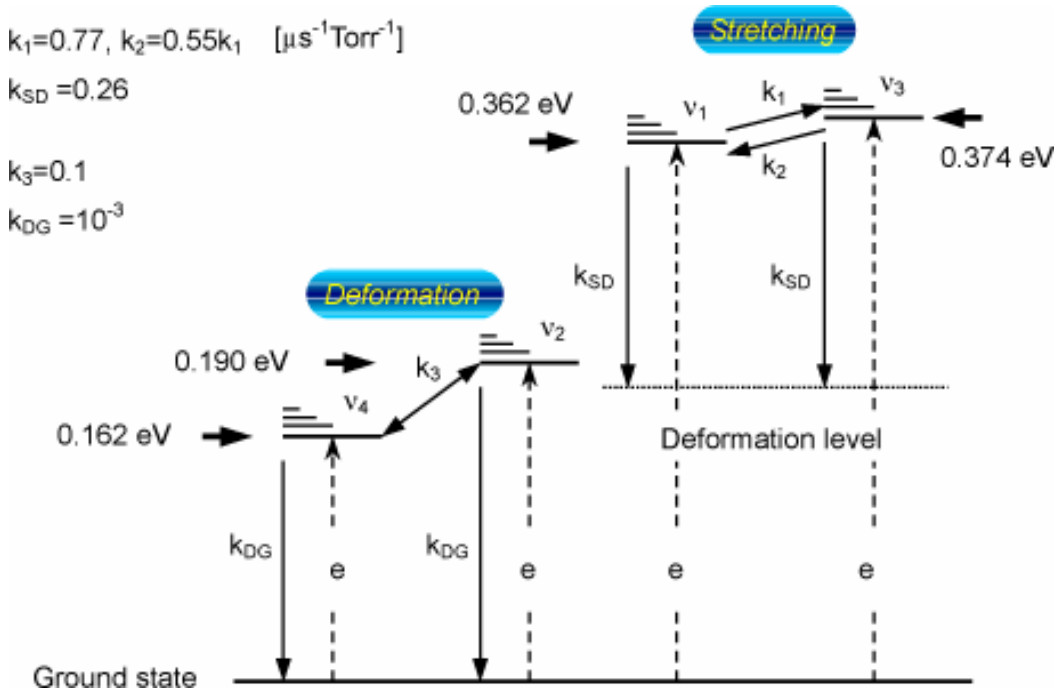
[†]A A Kosterev, A L Malinovsky, and E A Ryabov, **199**(3,4) (1992) 349-354.

電子との非弾性衝突による $CH_4(\nu_1, \nu_3)$と $CH_4(\nu_2, \nu_4)$の生成速度はほぼ等しいこと，また，vibration-to-vibration の反応速度が $CH_4(\nu_2, \nu_4)$脱励起より 2 桁以上早いことを考慮すれば，

$$\mathbf{CH_4(\nu_1, \nu_3) = CH_4(\nu_2, \nu_4) \approx 2CH_4(\nu_2, \nu_4)}$$

と仮定しても差し支えないが，本モデルでは特に $CH_4(\nu_1, \nu_3)$と $CH_4(\nu_2, \nu_4)$を区別することなく独立したラジカルとして反応スキームに加えた。$CH_4(\nu_1, \nu_3)$を $CH_4(\nu_{13})$, $CH_4(\nu_2, \nu_4)$を $CH_4(\nu_{24})$とまとめて表し，振動励起メタンのクウェンチングを以下の式で表す。本解析で用いた素反応セットを Table4-3 に示す。振動励起メタンの反応性に関する詳細は，Appendix A-4 を参照されたい。

$$\mathbf{CH_4(\nu_{24}) + CH_4 \rightarrow 2CH_4 \qquad k_{13}=k_{24} \quad [1/Torr/s]} \qquad \textbf{Eq 4-17}$$



Stretching：ν_1=0.362 eV（2915.6cm^{-1}），ν_3=0.374 eV（3018.9cm^{-1}）
Deformation：ν_2=0.190 eV（1533.6cm^{-1}），ν_4=0.162 eV（1305.9cm^{-1}）

Fig. 4-11　振動エネルギーの遷移

Table 4-3 Gas phase reactions in methane plasma

No.	Reaction	Forward	Unit
1	$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$	3.20E-18	[cm^3/s]
2	$CH_4 + CH_3 \rightarrow CH_3 + CH_4$	5.00E-23	[cm^3/s]
3	$CH_4 + CH_2 \rightarrow C_2H_6^*$	1.66E-11	[cm^3/s]
4	$C_2H_6^* \rightarrow CH_3 + CH_3$	1.00E+09	[1/s]
5	$C_2H_6^* \rightarrow C_2H_4 + H_2$	1.00E+07	[1/s]
6	$C_2H_6^* + M \rightarrow C_2H_6 + M$	1.00E-10	[cm^3/s]
7	$CH_4 + CH \rightarrow C_2H_5^*$	1.00E-10	[cm^3/s]
8	$C_2H_5^* \rightarrow C_2H_4 + H$	1.00E+09	[1/s]
9	$C_2H_5^* + M \rightarrow C_2H_5$	1.00E-10	[cm^3/s]
10	$CH_4 + C \rightarrow C_2H_4^*$	1.00E-11	[cm^3/s]
11	$C_2H_4^* \rightarrow C_2H_2 + H_2$	1.00E+09	[1/s]
12	$CH_3 + H \rightarrow CH_2 + H_2$	1.20E-20	[cm^3/s]
13	$CH_3 + CH_2 \rightarrow C_2H_4 + H$	3.31E-11	[cm^3/s]
14	$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	5.25E-11	[cm^3/s]
15	$C_2H_6 + H \rightarrow C_2H_5 + H_2$	3.27E-17	[cm^3/s]
16	$C_2H_6 + CH_3 \rightarrow C_2H_5 + CH_4$	1.98E-25	[cm^3/s]
17	$C_2H_5 + H \rightarrow CH_3 + CH_3$	6.17E-11	[cm^3/s]
18	$C_2H_5 + H \rightarrow C_2H_4 + H_2$	3.09E-12	[cm^3/s]
19	$C_2H_4 + H \rightarrow C_2H_3 + H_2$	3.11E-20	[cm^3/s]
20	$C_2H_3 + H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	1.66E-11	[cm^3/s]
21	$C_2H_2 + H \rightarrow C_2H + H_2$	4.73E-16	[cm^3/s]
22	$CH_3^+ + CH_4 \rightarrow C_2H_5^+ + H_2$	3.20E-18	[cm^3/s]
23	$CH_3^+ + CH_4 \rightarrow CH_4^+ + CH_3$	1.20E-09	[cm^3/s]
24	$CH_4^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + CH_3$	1.36E-10	[cm^3/s]
25	CH4+ + H2 → CH5+ + H	1.50E-09	[cm^3/s]
26	CH3 + CH3 → C2H6	4.36E-11	[cm^3/s]
27	CH3 + H → CH4	2.04E-10	[cm^3/s]
28	2H + M → H2 + M	9.03E-33	[cm^6/s]
29	$CH4(\nu_{24}) + CH4 \rightarrow 2CH4$	$k_{V24\text{-}T}$=8183exp(T/148) *1	[$s^{-1}Torr^{-1}$]
30	$CH4(\nu_{13}) + CH4 \rightarrow 2CH4$	$k_{V24\text{-}T} = k_{V13\text{-}T}$	[$s^{-1}Torr^{-1}$]

M: The third body refers to methane

Temperature: 300 [K]

*[1] Temperature in [K]

4.2.4　ストリーマの形成と解析条件

ストリーマには，陰極から陽極へ向かって進展していく陽極向けストリーマ（ADS：Anode-directed Streamer）と，陽極から陰極へと進展する陰極向けストリーマ（CDS：Cathode-directed Streamer）の２種類がある。Fig.4-12 は ADS と CDS が進展するメカニズムを定性的に説明した図である[4-18]。

ストリーマが進展するためには，ストリーマ先端部の高電界領域の形成と電子の衝突電離とは別に光電離などの２次的な電子供給源が必要と考えられている。ところが，ADS は電界による電子の加速とストリーマの進展する方向が一致するため，ストリーマの先端は負に帯電しており（Fig.4-12：左），電子の衝突電離が駆動力となってストリーマが進展することができる。光電離による２次電離作用も重要な役割を果たすが，予備電離の有無に関わらず解析できるため計算の実績が最も多く，また計算結果の再現性，信頼性ともに高いことが報告されている[4-14,15,16]。一方，CDS は電子と逆方向に加速されるため，ストリーマ先端は正に帯電しており電子不足の状態となる（Fig.4-12：右）。よって，光電離などの２次電子供給機構がなければストリーマは電極間を橋絡するまで成長することはできない。CDS を解析する場合には，補助的な予備電離機構をモデルに組み込むか，針（陽極）-平板（陰極）などの不平等電界ギャップを対象にするのが必須で，さもなければ数値的に進展させることができない[4-31,32,33]。

オゾン合成に関連して，酸素，窒素，空気中の吸収係数や光電離係数は数多く研究されており，光電離に関するモデルが多数報告されているが[4-10,16,33]，炭化水素系雰囲気での光電離作用に関する報告は極めて少ない。よって，本解析では，ADS だけを解析の対象としている。そして，光電離を模擬するための簡略化モデルとして，バックグランドに一様なプラズマを与えストリーマの進展に及ぼす影響を解析した[4-14,15,16]。

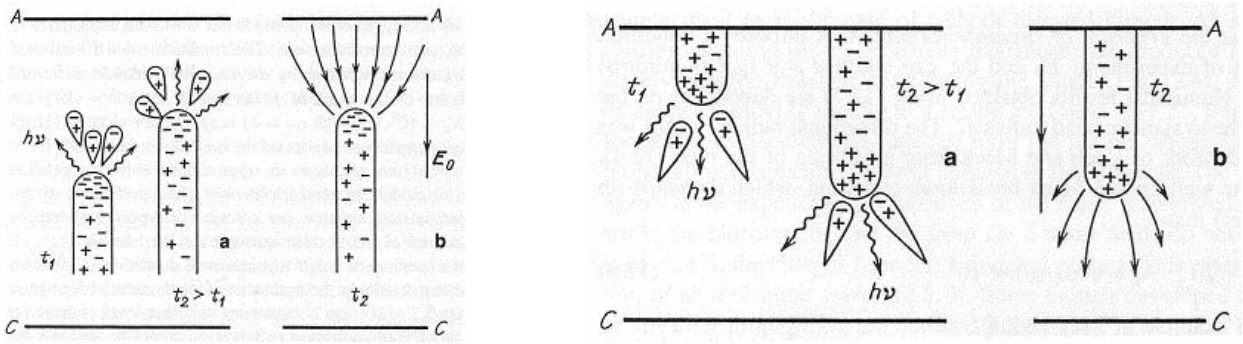


Fig. 4-12　陽極向けストリーマ（ADS：左）と陰極向けストリーマ（CDS：右）

解析条件を Table4-4 に示す。主な解析条件は，予備電離（光電離）を模擬したN_p[cc^{-1}]と電界強度 E/N[Td]で，電極配置，ガス組成は一定とした。熱分解によるラジカル生成の寄与を排除し，非弾性衝突によるラジカル生成だけを明確に解析するため，反応温度は 300K で一定とした。予備電離としては光電離が主過程と考えられているが，高周波数で駆動される場合には残留イオンも予備電離機構の範疇に含められる

Table 4-4　計算条件

Pressure	[Torr]	760.
Temperature	[K]	300.
Discharge Gap	[mm]	2.0
Mesh		500.
Dielectric Thickness	[mm]	1.0
Dielectric Constant		5.
Voltage V_{amp}	***[kV]***	***11.5, 17.2***
Reduced field	***E/N [Td]***	***200, 300***
Frequency *f*		DC
x_0 in Eq.4-8	[mm]	0.05
σ	[mm]	0.01
N_G	[cc^{-1}]	10^8
N_p	***[cc^{-1}]***	***10^3, 10^5, 10^7***
γ_{ion}		0.1

４．３　解析結果と考察

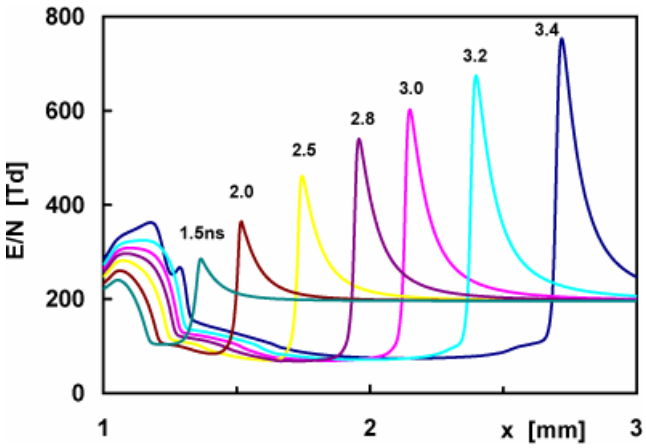
4.3.1　ストリーマの基本特性

- **空間電荷密度と換算電界強度の関係，及びストリーマ進展に及ぼす影響**
  E/N = 200 Td，$N_p = 10^3$ cc^{-1} の場合

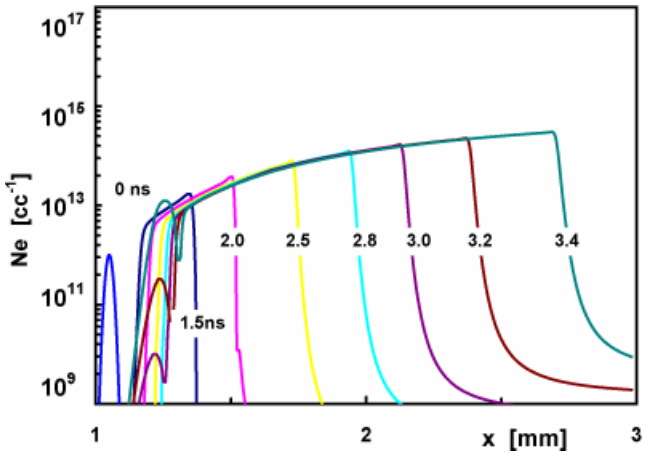
ストリーマの基本電気特性として，換算電界強度（E/N），電子数密度（Ne），正イオン数密度（N_{CH4}^+）の時間変化を Fig.4-13 に示す。陰極前に置かれた微小プラズマスポットは，自らが形成する空間電荷によって局所的な高電界領域を形成し，陽極へ進展しながら電離を繰り返す。

ストリーマの先端では電子とイオンが等量生成されるため，荷電粒子密度の時間変化はほとんど同じである。ただし，ストリーマの先端部分ではイオンと電子密度の不均衡から局所的な高電界領域が形成され，これがストリーマを進展させる駆動力となっている。t = 3.0ns における荷電粒子密度と電界強度分布の詳細を Fig.4-14 に示す。電離によって電子とイオンは等量生成されるものの，移動度の大きい電子は陽極に向かってより大きく加速されるため空間電荷に不均衡が生じる。電界の不均衡が生じるタイムスケールは電子のドリフト速度によってほぼ決定される。そして正味の空間電荷密度が最大値を形成する領域から約 20μm 先に進んだところに局所的な高電界域を形成する。この最大値から陽極側では電界はなだらかに減衰し，外部パラメータである電界強度（200Td）に漸近していく。ストリーマの先端の電界強度が最も高く，電離・進展を繰り返すことによって約 800Td まで増大する。ストリーマの自己増殖作用により，絶縁破壊電界強度（83Td）を 1 桁も上回る局所高電界領域が形成される。Fig.4-13 に示した計算条件では，ストリーマは約 3.6ns で電極間を短絡して消滅する。

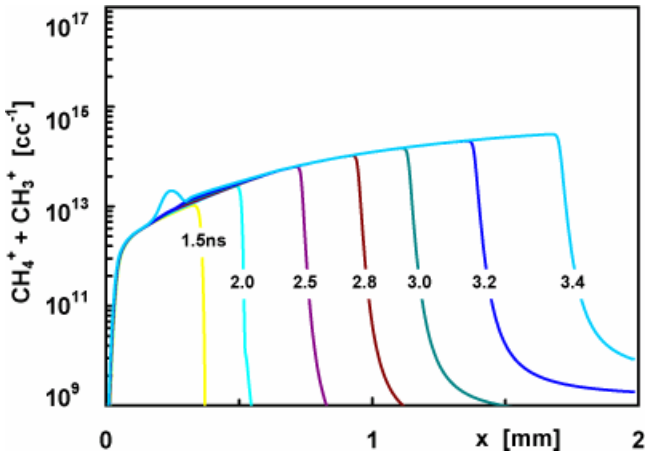
移動度の大きい電子は陽極に向かって加速されるため，電子－正イオン密度分布は厳密には一致しておらず，とりわけ陰極前面では Fig.4-13 に示すような，厚さ 100μm に渡って電子が欠乏した領域が形成される。一方，正イオンはほとんど静止したままであるから，陰極面に比較的大きな電界領域を形成するようになる。二次電子放出によって陰極から多量の電子が供給されれば，空間電荷が中和され高電界領域は緩和されるが，当計算モデルでは光量子による二次電子放出を考慮していないため，二次電子放出の効果はほとんど現れていない。二次電子放出係数を意図的に 1 まで近づけても，イオンフラックスがゼロに等しいため，二次電子の効果はほとんど得られなかった。



換算電界強度の時間変化



電子数密度の時間変化



正イオン密度の時間変化

Fig. 4-13　ストリーマの進展過程：E/N = 200 Td，$N_p = 10^3$ cc^{-1}

x=0mm：陰極（金属電極），x=2mm：陽極（誘電体電極）

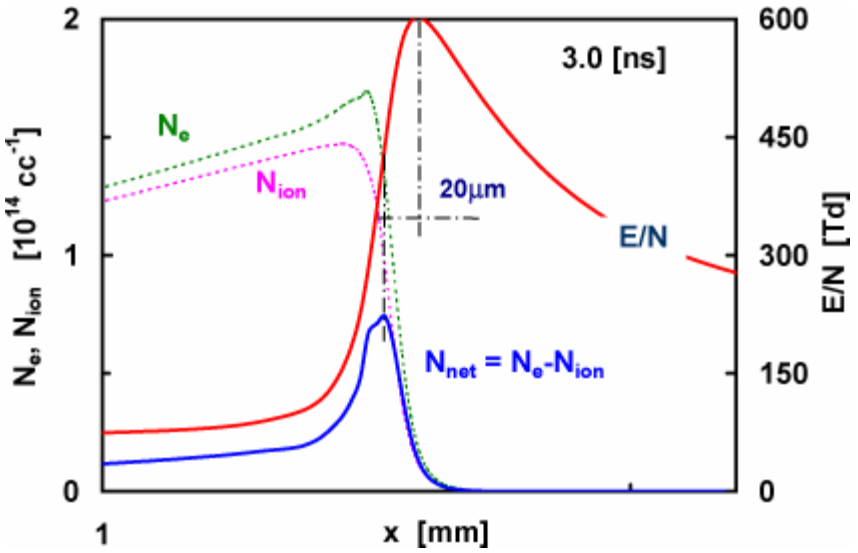


Fig. 4-14　ストリーマ先端における正味空間電荷密度と換算電界強度分布

Fig.4-15 は初期プラズマ密度 N_p を変化させた場合のストリーマの進展速度と電子のドリフト速度を示している。ストリーマの進展速度は，ストリーマ先端の最高電界強度が陽極へ進んでいく速度として定義しており，その最高電界強度を与える位置でのドリフト速度と比較した。

また，放電電流は次式から計算した。Fig.4-16 に放電電流の時間変化を示す。

$$I(t) = \frac{\pi r^2 e}{d}\int_{gap}\left(N_+ v_+ - N_e v_e\right)dx \qquad [A] \qquad \text{Eq 4-18}$$

r はストリーマ直径，d は電極間距離（ギャップ）である。Eq.4-18 ではイオン電流も考慮してはいるものの，数 ns の時間では実質的なイオン電流はゼロである。

ストリーマは高電界領域で電離を繰り返すことで陽極へ進展していくため，電子のドリフト速度より 1 桁以上早い速度で進展する。ドリフト速度はストリーマ先端の分極の速度には多大な影響を及ぼすが，その結果形成される電界強度とその位置における電離周波数とは直接関係を持たない。また，予備電離は 10^3～10^7 cc^{-1} の範囲でストリーマの進展速度にほとんど影響を及ぼしてない。これは，電離速度が最大値をとる位置が，最大電界強度を与える位置より後方にずれているためである。したがって，ストリーマ先端より前方の電子密度の影響はほとんど受けない。

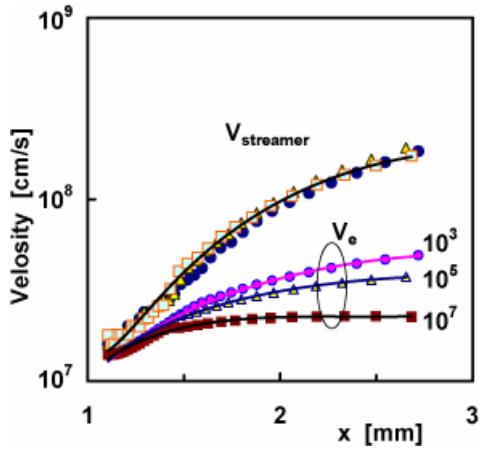


Fig. 4-15　ストリーマの進展速度と電子ドリフト速度

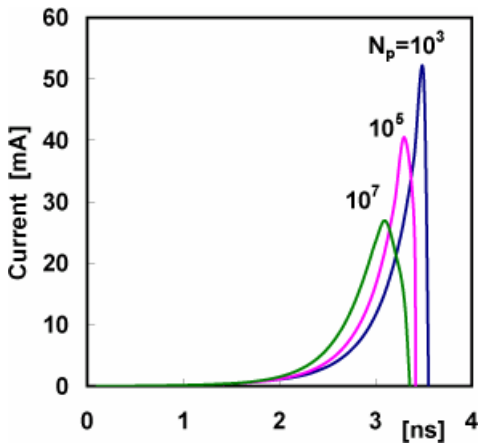
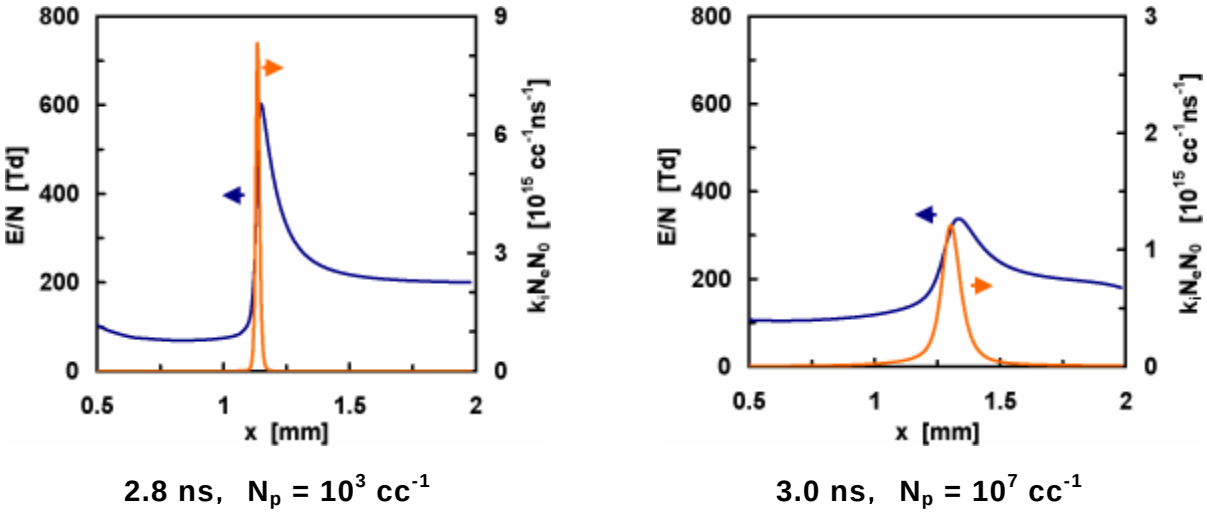


Fig. 4-16　放電電流

Fig.4-17 は換算電界強度分布と以下の式で与えられる電離速度の関係を示している。

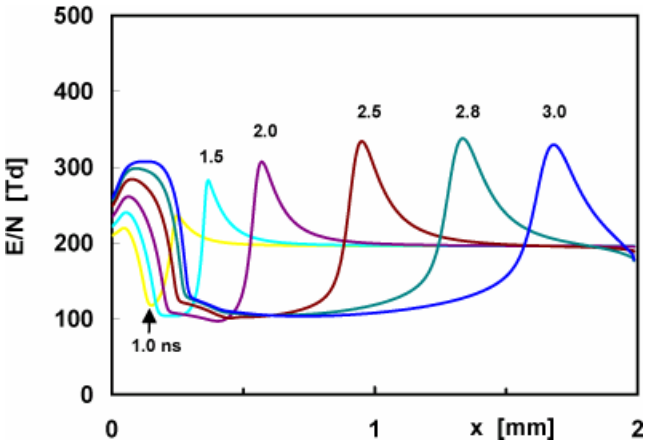
$$\frac{d[CH_i^+]}{dt} = k_i N_e [CH_4] \qquad \text{Eq 4-19}$$

ここで，ki：電離反応定数[mol/cc･s]，N_e：電子数密度[cc^{-1}]，[CH_4]：メタン濃度[cc^{-1}]，[CH_4^+]：全正イオン数密度[cc^{-1}]である。予備電離が $N_p = 10^3$ の場合，電界強度が立ち上がる極めて細い領域でのみ電離が生じていることがわかる。その結果，この位置における分極効果が大きくなり，その前方に 600Td に達する高電界領域を誘起する。電界強度ピークの前縁に予備電離が生じていなければ，空間電荷の歪は極めて細い領域に限られる。一方，予備電離がある場合，比較的広い範囲で電離が生じ分極の効果を弱めるため，最大電界強度は 600Td から 400Td 以下まで低下する。一般に，予備電離によってストリーマの進展は加速されるが，同時に電界強度の低下に伴って減速されるため，見かけのストリーマ成長速度は極端に変化していないと考えられる。光電離に代表される予備電離は，特に CDS において主要なストリーマ進展機構であるが，その進展速度に及ぼす影響は小さい。予備電離によってストリーマ先端部の電界強度は低下するため，放電電流も減少する。予備電離が及ぼす影響について，200 Td･10^7 cc^{-1} の換算電界強度，電子密度，正イオン密度の時間変化を Fig.4-18 に示す。

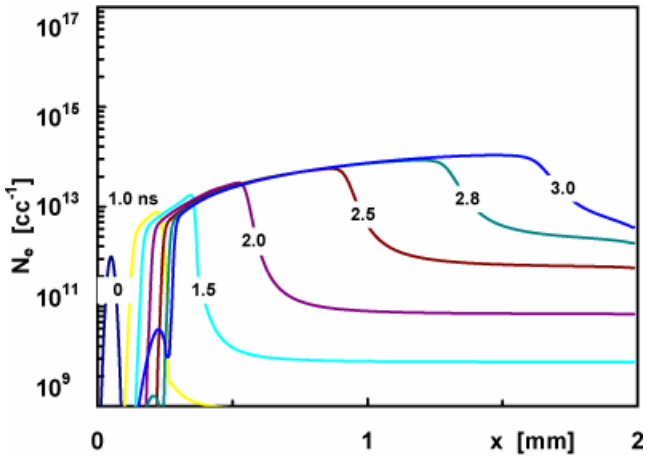


2.8 ns, $N_p = 10^3$ cc^{-1}　　3.0 ns, $N_p = 10^7$ cc^{-1}

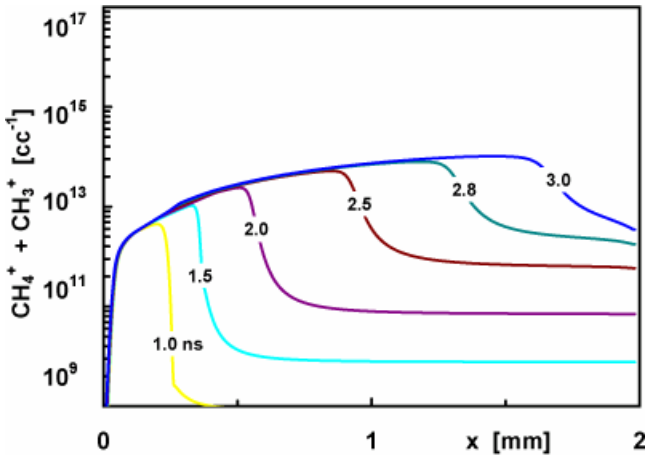
Fig. 4-17　換算電界強度分布と電離速度の関係



換算電界強度の時間変化



電子密度の時間変化



正イオン密度の時間変化

Fig. 4-18　ストリーマの進展過程：E/N = 200 Td，$N_p = 10^7$ cc^{-1}

x=0mm：陰極（金属電極），x=2mm：陽極（誘電体電極）

● **換算電界強度がストリーマ進展に及ぼす影響**
E/N = 300 Td，$N_p = 10^3$ cc^{-1} の場合

活性種を効率的に生成すると同時に原料ガスの転換率を高めるためには，電子エネルギーと電離度（電子密度）をできるだけ高めることが好ましい。通常，印加電圧を高めるかギャップを短くすることで電界強度を高めることを試みられるが，外部電圧に比例して電界強度が増加するわけではないため，実験的に高電界強度を実現することは必ずしも容易ではない（Fig.3-6）。ここでは，解析条件として電界強度を 200Td から 300Td まで増大させ，電界強度がストリーマの進展に及ぼす影響を考察した。計算結果を Fig.4-21 に示す。

電界強度を高めることによってストリーマの進展速度は３倍以上に加速されるが，予備電離の影響も同時に増強されるため，ストリーマ先端の最大換算電界強度は 600Td までしか増大していない。また，陰極前にはストリーマ先端部を超える高電界領域が形成される。陰極近傍にはほとんど電子は残留していないものの，残留電子によって 1.0ns 後には僅かに電離している。２次電子放出の影響が大きい場合には陰極前面における２次的な電離の影響が無視できないことがわかる。

Fig.4-19 は放電電流とストリーマの進展速度を示す。電界強度を 1.5 倍高めることでストリーマの進展速度は概ね１桁加速されるが，予備電離の影響はやはり小さい。電子数密度及び電子数密度は顕著に増大していないものの，両者の積である放電電流（Fig.4-20）はピーク値で約４倍増大している。

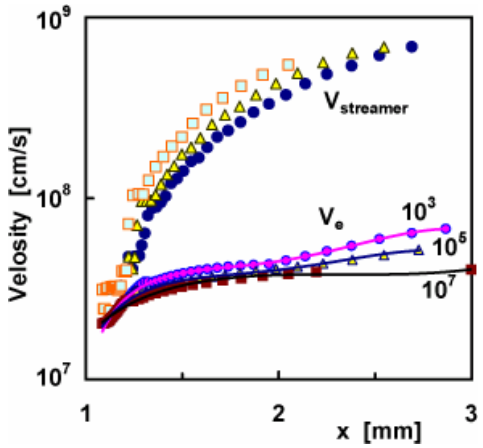


Fig. ４-１９　ストリーマ進展速度と電子ドリフト速度

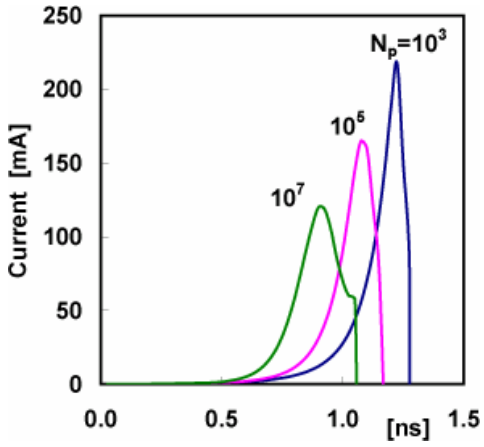
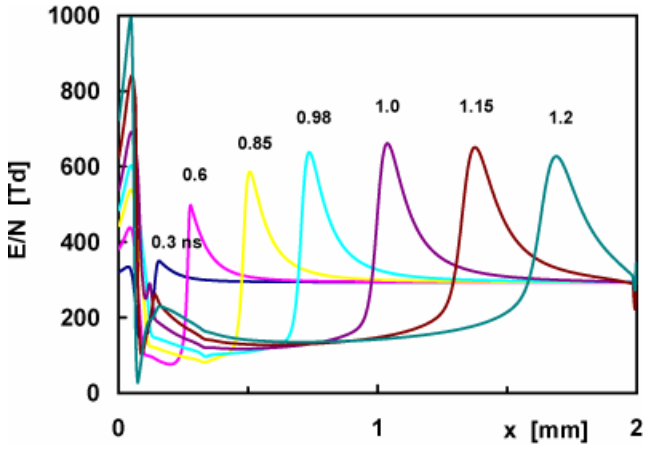
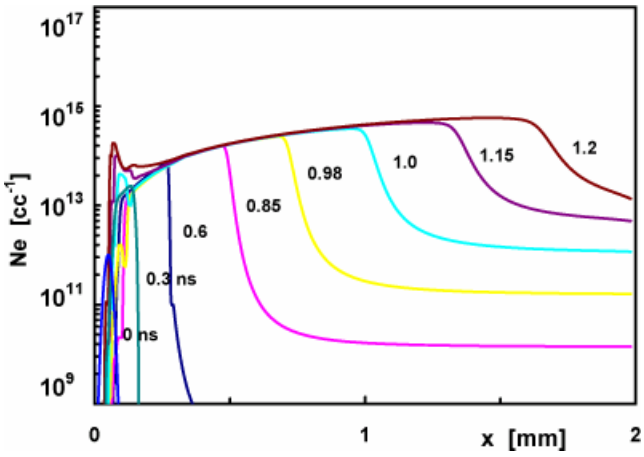


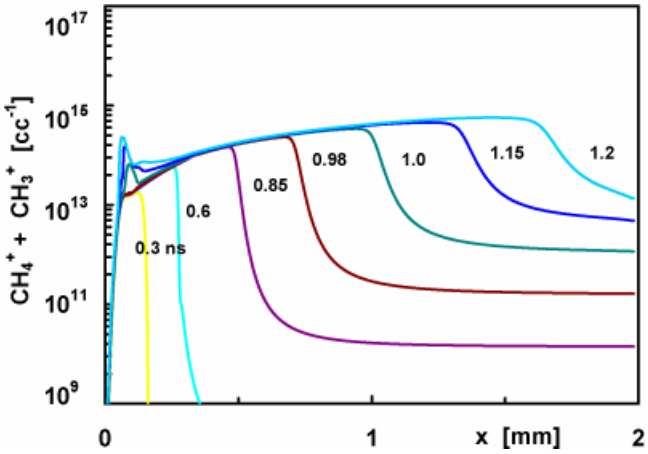
Fig. ４-２０　放電電流



換算電界強度の時間変化



電子数密度の時間変化



正イオン数密度の時間変化

Fig. 4-21　ストリーマの進展過程：E/N = 300 Td，$N_p = 10^3$ cc^{-1}

x=0mm：陰極（金属電極），x=2mm：陽極（誘電体電極）

4.3.2　ストリーマによるメタン活性化のダイナミクス

● **ラジカル生成過程**

メタン･電子の非弾性衝突による活性種生成から，最終生成物である C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, H_2 に至るまでの反応特性を考察する。Fig.4-23 は 200 Td-10^{-3} cc^{-1} における電子，CH_3, CH_{4_v24} の時間変化である。これまでに示してきたように，これら活性種もストリーマの先端で最も多量に生成されるが，ストリーマが通過した後の電界強度が比較的低い領域でも生成している。励起反応速度は大きく，同じ電界強度で比較すれば，$[CH_{4_v24}] > [CH_3] > [CH_4^+]$の順で生成量が多い。Fig.4-22 はこの様子を示したもので，3.0ns 後のストリーマ先端付近の換算電界強度，電子数密度に加え，CH_4^+，CH_3，CH_{4_v24} の生成速度をプロットしたものである。

反応活性が最も高いのは，電界強度と電子数密度が共に高くなる部分で，これは電子数密度が最大値を示す部分とほぼ一致する。これは，電界強度の 1 次導関数が最大値を示す部分ともほぼ一致しており，最大換算電界強度を示す位置より数 10μm 内側に入り込んだところである。メタンの電離（12.6, 14.3eV）はこの位置で最も高い生成速度を示すが，その前後で急激に低下していく。ストリーマ body の電子数密度は 10^{14} cc^{-1} にも達するが，電界強度がメタンの絶縁破壊電界強度（82Td）以下まで低下するため，電離はほとんど生じなくなる。CH_3 も同様にストリーマ先端部で最も生成速度が速くなるが，励起電圧（9eV）が若干低めであるためストリーマ body でも生成される。一方，励起電圧が最も低い振動励起メタンはストリーマ全体を通して最も多量に生成される。

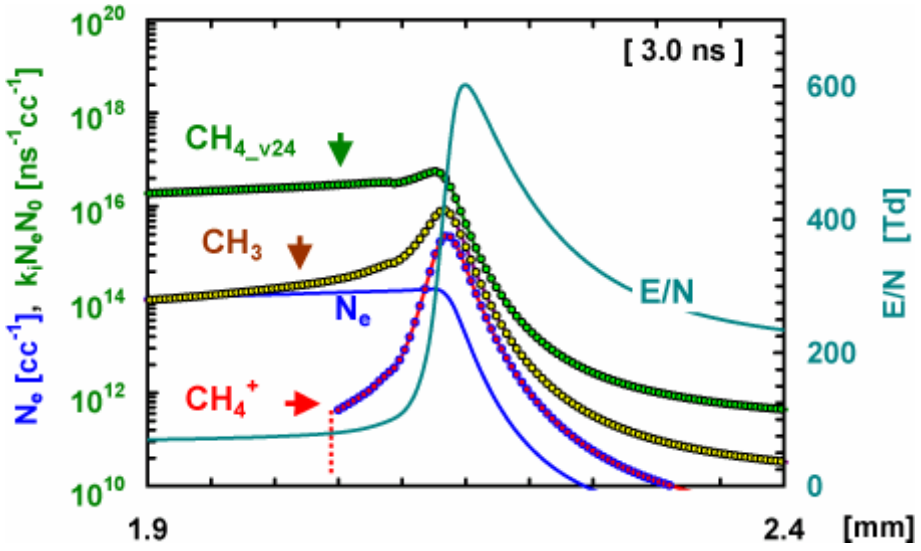
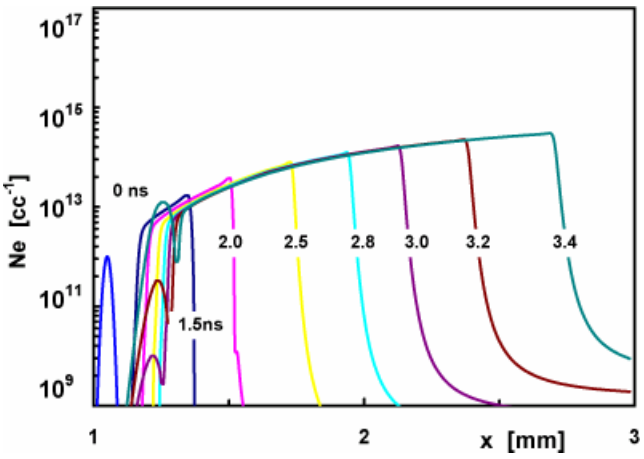
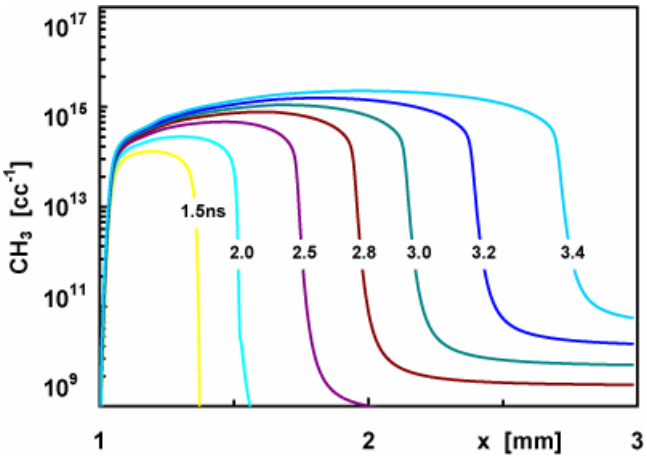


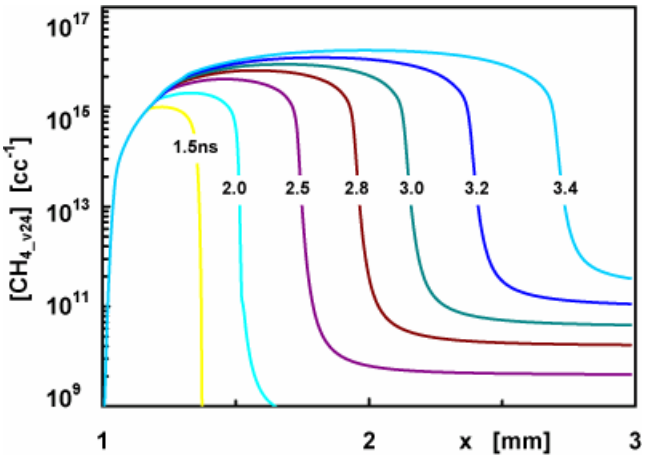
Fig. 4-22　ストリーマ先端部における活性種生成速度



電子数密度の時間変化



ラジカル（CH_3）



振動励起メタン（CH_{4_v24}）

Fig. 4-23　活性種の時間変化：E/N = 200 Td，$N_p = 10^3$ cc^{-1}

x=0mm：陰極（金属電極），x=2mm：陽極（誘電体電極）

Fig.4-24 は ELENDIF で計算した，ラジカル生成のエネルギー分配である。”Vibration” は Table4-1 に示した２つの振動素過程，”Dissociation” は４の解離素過程，”Ionization” は２つの電離素過程の和を代表して示している。また，Fig.4-25 は，その時の換算電界強度に対する電子の平均エネルギーである。

Fig.4-22 より，ラジカル生成速度が最大となる 500Td 付近では，電子の平均エネルギーは約 10eV に達しており，Fig.4-24 からメタン分解反応に電力の 65%，電離に 32%のエネルギーが分配される。ストリーマ先端における振動励起損失はわずか 3%である。ところが，ストリーマ body の電界強度は 70Td まで低下するため，振動損失が電力の 85%を消費するようになり，解離反応に 14%の電気エネルギーが分配される。メタンの絶縁破壊電界強度 83Td を下回っているため，電離へのエネルギー分配は 1%以下である。ストリーマ先端におけるラジカル生成効率は最も高くなる。一方，ストリーマ body では振動励起衝突が主要な反応となり，電離はおろか解離反応もほとんど生じていない。１回の振動励起衝突で電子が失うエネルギーは僅か 0.1-0.3eV であるものの，解離衝突より反応速度が１桁も大きいため，ストリーマのフィラメント部では相当量の電力損失が生じていることが分かる。印加電圧をストリーマの寿命（~10ns）まで極短パルス化すればイオン電流は抑制できるが，振動励起損失はコントロールできないため，本質的にエネルギー損失を低減することは困難である。

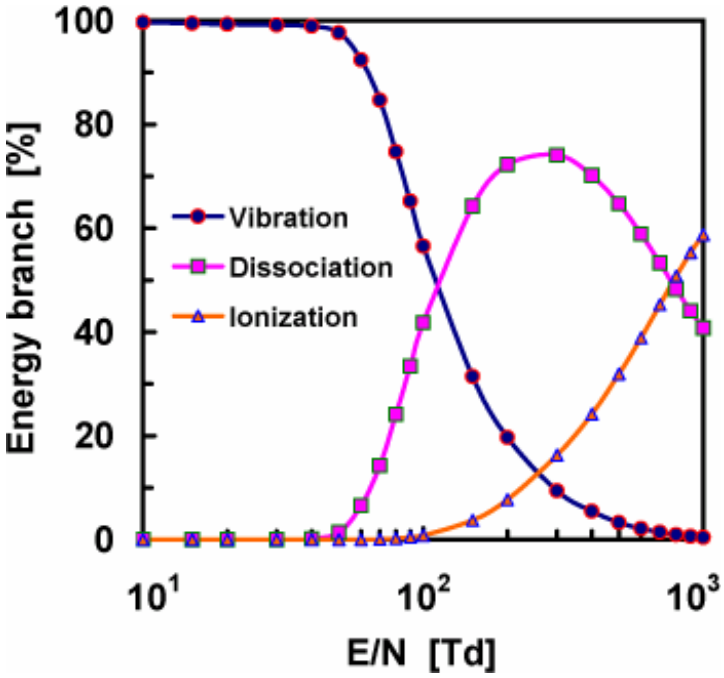


Fig. ４-２４　メタンプラズマにおける電子エネルギー分配（ELENDIF）

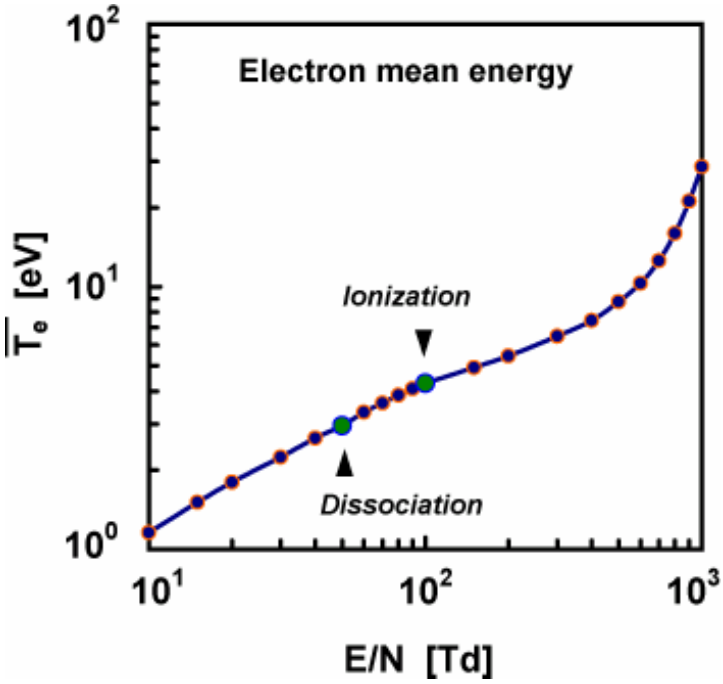


Fig. ４-２５　メタンプラズマにおける平均電子エネルギー（ELENDIF）

● C_2 化合物（最終生成物）生成過程

本モデルで採用した反応スキームの概略を Fig.4-26 に示す。また，各化学種の数密度を空間積分し，時間のみの関数としてその変化量を Fig.4-27 に示す。

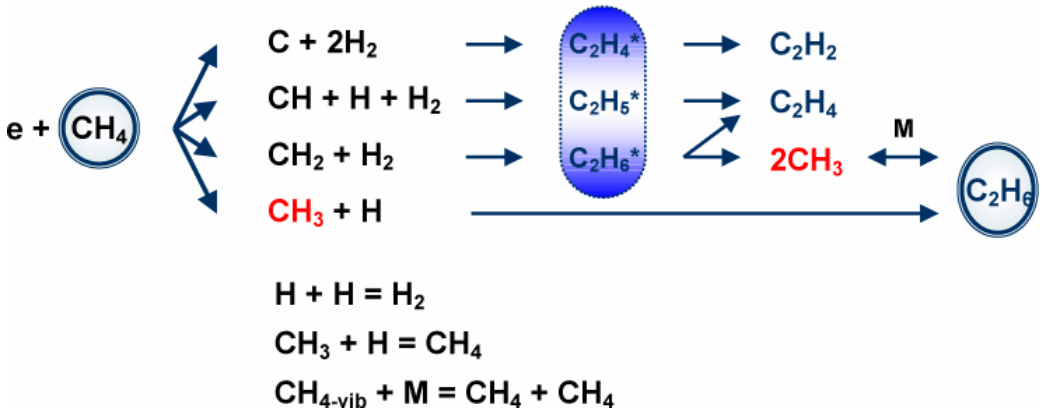


Fig. ４-２６　メタン分解の反応スキーム

メタンの解離によって生じたラジカルのうち, C, CH, CH_2 はそれぞれ反応中間物 $C_2H_2^*$，$C_2H_4^*$，$C_2H_6^*$ を経由して C_2H_2，C_2H_4，C_2H_6 を生成する。$C_2H_6^*$ の一部は C_2H_4 に寄与するが，大気圧では大部分の $C_2H_6^*$ が第 3 体衝突を経て C_2H_6 を生成する。

$$CH_4 + CH_2 \rightarrow C_2H_6^* \rightarrow C_2H_4 + H_2$$

$$\rightarrow C_2H_6^* + M \rightarrow C_2H_6 + M$$

$$CH_4 + CH \rightarrow C_2H_5^* \rightarrow C_2H_4 + H$$

$$CH_4 + C \rightarrow C_2H_4^* \rightarrow C_2H_2 + H_2$$

これら一連の反応速度は極めて速く，C，CH，CH_2 はほとんど連鎖反応を起こすことなく，ストリーマの消滅と共に（~10ns）C_2 化合物を生成して消滅する。同様に，H は主としてカップリングして H_2 を生成し 100ns 以内に消滅する。

$$H + H \rightarrow H_2$$

$$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2$$

$$CH_3 + H \rightarrow CH_4$$

CH_3 はカップリングによって C_2H_6 を生成する一方，CH_4 と反応して比較的長い時間存在する。

$$CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6$$

$$CH_4 + CH_3 \rightarrow CH_3 + CH_4$$

ほとんど全てのラジカル反応は，ストリーマの形成から約 100ns 後に終了する。最も多量に生成される振動励起メタンは，0.1~0.3 eV の励起エネルギーを有するが，比較的安定であるため気相でラジカル反応にはほとんど寄与せず，第 3 体衝突をへて基底状態へ脱励起される。振動励起メタンの寿命が最も長く 1μs まで存在するが，その後急激に濃度が低下し活性種は存在しなくなる。反応速度（励起電圧）の違いにより，Ne[cc^{-1}]の電子に対してほぼ等量の正イオン（CH_4^+, CH_3^+），10 Ne のラジカル種（C, CH, CH_2, CH_3），100 Ne の振動励起メタン（CH_{4_v13}，CH_{4_v24}）が生成される。

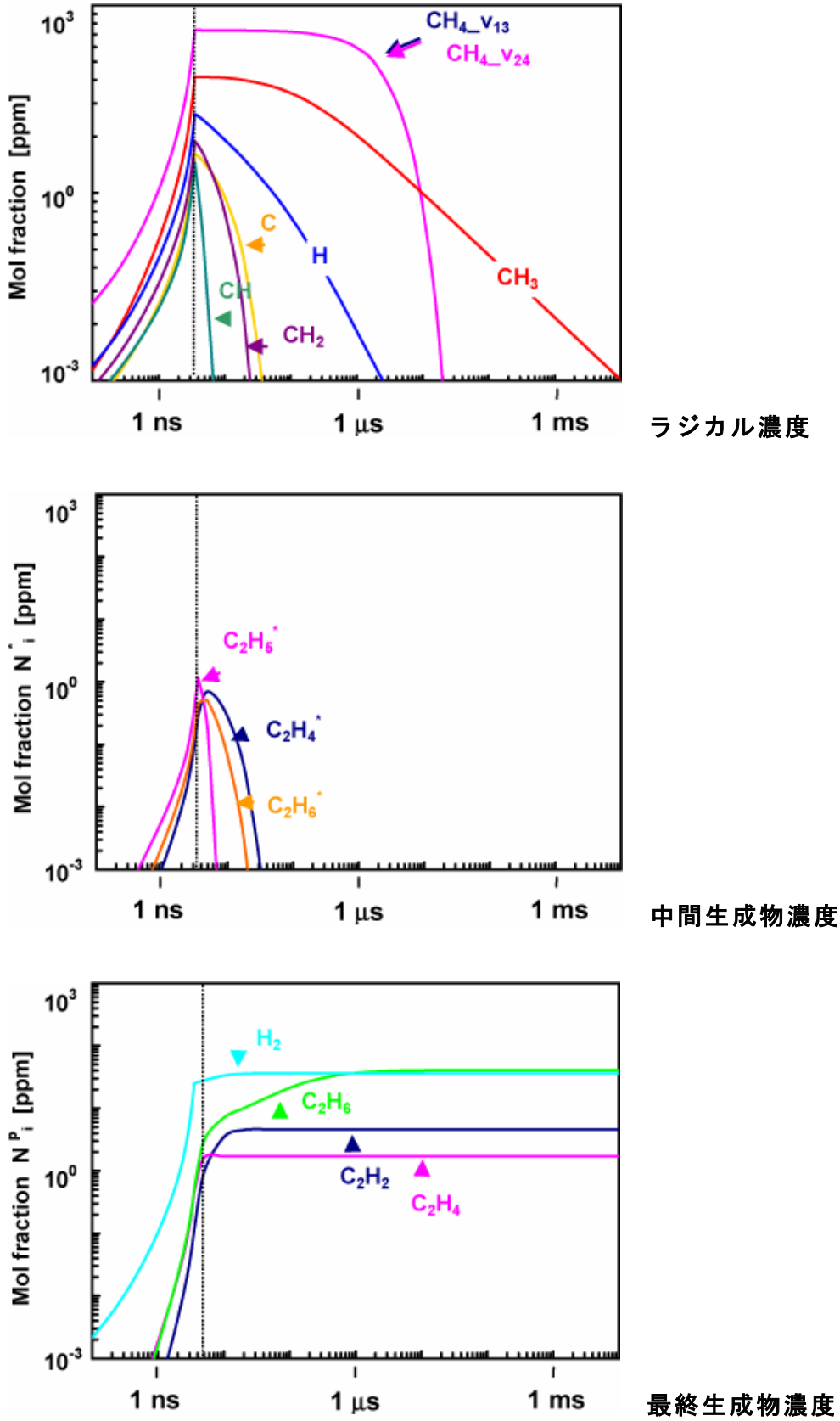


Fig. 4-27　ラジカル，中間性生物，最終生成物濃度の時間変化

4.3.3　ラジカル生成効率とエネルギー効率

1 個の電子が 1 回の衝突で失うエネルギーを定義し，ストリーマが消滅するまでの時間に i 番目のラジカルを生成するために要するエネルギーを Eq.4-20 式から算出した。

$$w_i = \int_{gap}\int_0^{\tau} \varepsilon_i k_i N_e N_{CH_4} dt dV \qquad \text{Eq 4-20}$$

τ：ストリーマが消滅するまでの時間，ε_i：i 種活性化閾値電圧（Table4-1），k_i：非弾性衝突反応定数，N_e：電子数密度，N_{CH4}：メタン数密度である。非弾性衝突によって電子が失う全エネルギーは，以下の式から計算できる。

$$W = \sum_{i=R1}^{R8} w_i \quad [J] \qquad \text{Eq 4-21}$$

メタンの平均 C-H 結合解離エネルギーは 410.5 kJ/mol = 4.26 eV であるのに対し[4-34]，解離反応の活性化閾値電圧はε = 9-12eV である（Table4-1）。電子の非弾性衝突によって基底状態から他のポテンシャル曲線に励起される場合，核の振動より極めて短い時間に励起が行われるため，励起の前後で核の位置や速度は変化しないと考える（フランク-コンドンの原理）。このような場合，分子を純熱的に励起するエネルギーより，もっと大きな活性化エネルギーが消費される。これは分子を電離させる場合にも同じで，非弾性衝突によって分子を電離するのに必要なエネルギーは，相当する電離エネルギーと等しくならない。

これに対し，消費エネルギーは電流と電圧の積として求めることも可能である。

$$W' = \pi r^2 e \int_{gap}\int_0^{\tau} \left(N_p v_p - N_e v_e - N_n v_n\right) \cdot E dx dt \quad [J] \qquad \text{Eq 4-22}$$

我々が取り扱った基礎方程式では電子のエネルギー式を連立して解いていないため，Eq.4-21 と Eq.4-22 から求めた消費エネルギーは厳密には一致しない。しかしながら，ストリーマが形成される数 ns の時間ではイオン電流の効果が現れないこと，300K では熱エネルギーによる活性種生成の寄与がないことから，最大でも 10%以下の誤差範囲で両者はよい一致を示した。よって，ラジカル生成効率及びメタン分解反応のエネルギー効率は，Eq.4-21 をベースに Eq.4-23，Eq.4-24 から算出した。

$$\eta_i = \frac{w_i}{W} \qquad \text{Eq 4-23}$$

$$\eta_{C2} = \frac{\sum \Delta H_{C_2H_i} \times [C_2H_i]}{W} \quad i = 2, 4, 6 \qquad \text{Eq 4-24}$$

200Td-10^3cc^{-1}における，電子の非弾性衝突によるラジカル生成効率を Fig.4-28 に示す。１回の衝突で振動励起メタンを生成する励起電圧は 0.1~0.3eV 程度であるが，大きな衝突断面積により最も多量に生成されるため，消費エネルギー全体に占める割合は 37%に達する。振動励起メタンは第３体と衝突し，励起エネルギーの全てを余剰エネルギーとして放出するため，主な電力損失過程となる。これに対し，メタンを解離させるエネルギーは 50%に達し，投入電力の 50%がラジカル生成に有効利用されている。ストリーマ先端だけに着目すれば，解離反応：65%，電離：32%，振動励起：3%となることを考えれば，ストリーマ body における電力損失が無視できないことがわかる。

予備電離のプラズマ密度を副変数として，ラジカル生成効率を Fig.4-29，Fig.4-30 に示す。電界強度を高めれば，振動励起メタンへのエネルギー分配は低下し，替わってラジカル生成へのエネルギー分配割合が約 75%まで増大する。これは，電子のエネルギー分布が高エネルギー側にシフトするためで，電界強度を高めることは，活性化効率を向上させる上で最も有効な手段であることがわかる。一方，予備電離の影響は極めて小さく，活性種へのエネルギー分配に及ぼす影響はほとんどない。

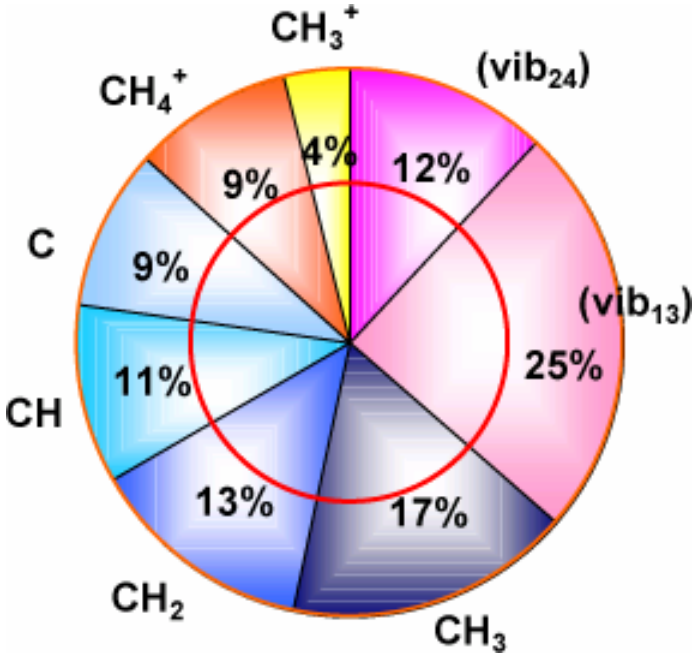


Fig. ４-２８　ラジカル生成に対するエネルギー分配

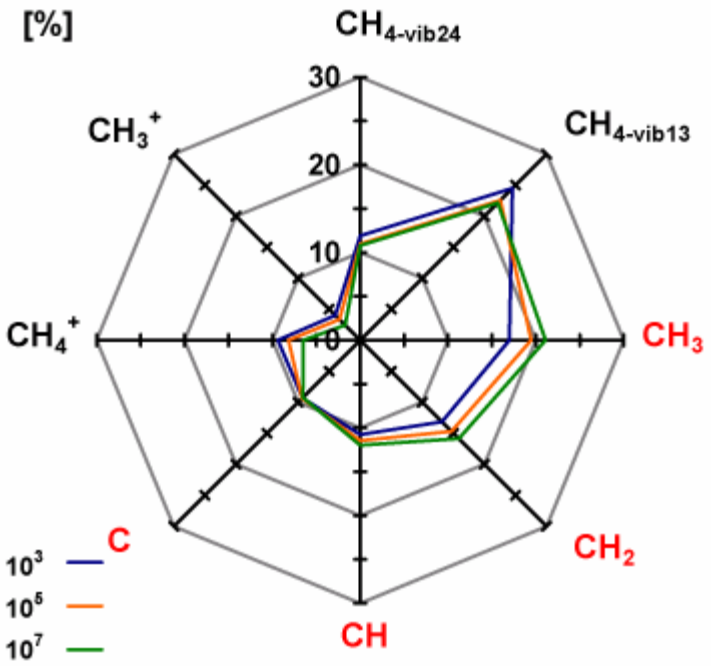


Fig. 4-29　E/N：200Td，$N_p=10^3$，10^5，$10^7 cc^{-1}$におけるエネルギー分配

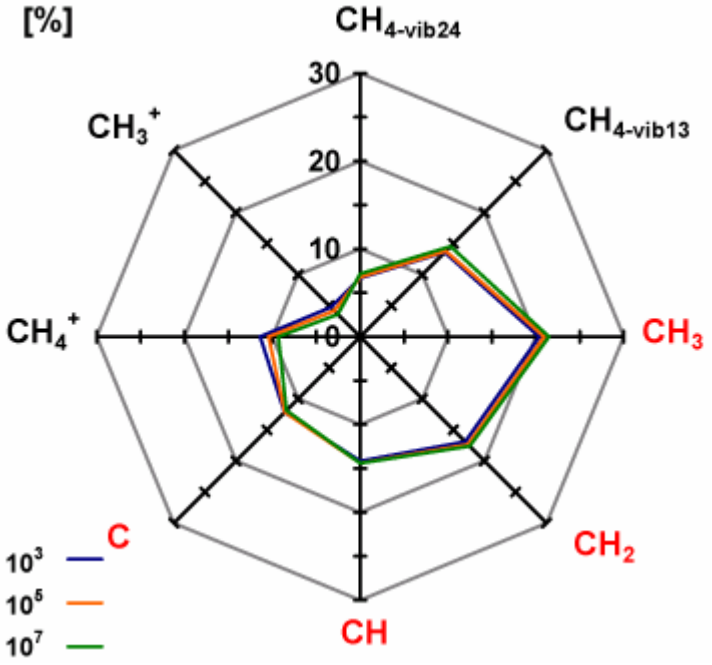


Fig. 4-30　E/N：300Td，$N_p=10^3$，10^5，$10^7 cc^{-1}$におけるエネルギー分配

標準生成熱を用いて，メタン分解反応の吸熱エネルギー算出し，反応のエネルギー効率を算出した。また，最終生成物である C_2H_6，C_2H_4，C_2H_2，H_2 の反応選択性を Table4-5 に示す。Table4-5 には，ストリーマの寿命，Eq.4-21，Eq.4-22 から求めた全消費エネルギーも合わせて示す。ラジカル生成過程では，予備電離の影響は小さいものの電界強度によって，電力損失を低減し，メタンの解離を促進できることを示した。しかしながら，最終的なエネルギー効率に差はほとんど現れず，計算条件を通して約 8.5%となった。また，反応選択性に及ぼす影響もほとんどない。

Table 4-5　ラジカル生成のエネルギー分配と反応選択性に及ぼす影響

		200 Td			300Td		
予備電離密度　[cc^{-1}]		10^3	10^5	10^7	10^3	10^5	10^7
ストリーマ寿命　[ns]		3.50	3.30	3.10	1.23	1.08	0.876
消費エネルギー [J]	Eq(4-21)	0.146	0.135	0.115	0.348	0.301	0.263
	Eq(4-22)	0.152	0.136	0.124	0.341	0.312	0.284
ラジカル生成効率 [%]	CH_{4_vib24}	11.9	11.0	10.8	6.7	6.8	7.2
	CH_{4_vib13}	24.5	22.6	22.1	13.6	13.8	14.5
	CH_3	17.0	19.5	21.1	20.4	20.9	21.5
	CH_2	13.2	14.7	15.9	16.9	17.3	17.6
	CH	10.8	11.5	12.0	14.2	14.4	14.4
	C	9.3	9.4	9.2	12.2	12.1	11.9
	CH_4^+	9.4	8.2	6.5	11.4	10.4	9.3
	CH_3^+	4.0	3.3	2.4	4.7	4.2	3.6
エネルギー効率 [%]	C_2 化合物	8.3	8.3	8.5	8.1	8.2	8.3
選択率 [%]	C_2H_6	48.7	46.4	47.9	34.4	34.9	36.3
	C_2H_4	2.0	2.1	2.2	2.6	2.6	2.6
	C_2H_2	5.5	5.7	5.2	7.0	6.9	6.7
	H_2	43.7	45.7	44.7	55.9	55.5	54.4

4.3.4　メタン活性化効率向上に関する指針

巨視的なエネルギー分配特性，及び数値解析による微視的なラジカル生成機構に基づき，大気圧非平衡プラズマ反応場におけるメタン活性化機構を検討した。巨視的な考察から，メタンを解離して CH_3，CH_2，CH，C，H などのラジカルを生成する段階で消費

電力の約 20%を有効利用できているにも関わらず，中間性生物（$C_2H_6^*$，$C_2H_4^*$，$C_2H_2^*$）を経て安定な最終生成物（C_2H_6，C_2H_4，C_2H_2，H_2）に至る段階で電子から得たエネルギーの大部分を余剰エネルギーとして捨て去らねばならず，最終的なエネルギー効率は僅か 1%となる。この余剰エネルギーは低温度レベルの熱エネルギーに変換され，主として電極部分からリアクタ外へ除去される。数値解析による結果では，電界強度を 200Td から 300Td へ高めることによって，ストリーマの消費エネルギーを３倍以上に増大させることができ，またラジカル生成効率も 50%から 75%へと向上できることが明らかとなった。しかしなら，電子エネルギーは幅広く分布しているため，電界強度を 300Td まで高めても反応選択性に及ぼす影響は小さく，最終的な生成物を対象にして求めたエネルギー効率にはほとんど影響を及ぼさない。理論的に得られるエネルギー効率の上限は約 8.5%で，主たる損失は振動励起メタンの生成に依存する。これらは直接メタンを解離させるには至らない活性種であるが，衝突断面積が大きいためイオンより３桁以上の高濃度で生成されることから投入電力の 50%を消費しており，主たるエネルギー損失過程となっている。最終生成物の反応選択性はメタン-電子の衝突断面積によって大略決定され，プラズマ特性にはほとんど左右されない。減圧することなく電子エネルギー分布を格段に向上させることができなければ，プラズマだけでプロセスの高効率化を図ることは困難である。

Fig.4-31 に，大気圧非平衡プラズマ反応場のエネルギーフローを示す。DBD ではイオン反応は活性種生成にほとんど寄与しないため，イオンが電界から得たエネルギーは直接損失になる（Ⅱ）。非定常放電では電極間隙で電子とイオンがほぼ等量生成されるため（κ=0.5），通常イオンと電子は消費エネルギーの約半分を消費する。イオンはラジカル生成にほとんど寄与せず電力損失の原因となる。また振動・回転励起などのようにラジカル生成に寄与しない電子衝突素過程（Ⅳ）もエネルギー損失の主たる要因と考えられる。我々が行った数値解析では，この過程で消費エネルギーの約 50%が損失になる。供給した電気エネルギーが一旦熱に変換されれば，本来電気エネルギーが有する高いエクセルギーを大幅に損失する[4-35]。冷却条件にもよるが，電力損失に起因した反応場の温度上昇は高く見積もっても 800 K 程度であるため，この段階で電気エクセルギーの約 50%を失っており，熱分解を促進して電力損失分を化学反応に回生できたとしても，総合的な物質変換効率を向上させることは本質的に難しい。また，生成物の選択性は，原料ガスの非弾性衝突断面積によってほぼ決定される。

高エネルギー電子を生成する方法として，葛本らが考案した極短ギャップリアクタが１つの可能性として挙げられる。彼らは，ギャップ長 50μm-100 μm の極短ギャップオゾナイザーを考案し，換算電界強度を飛躍的に増大させることで 200g/m^3 の高濃度で 100g/kWh のオゾンを発生することに成功した[1-36,37,38]。しかし，大気圧でパッシェン・ミニマムを与えるギャップ長は，分子ガスで約 10 μm，原子ガスで約 30 μm であることから，反応器製作やマス・プロセシングの問題を考えれば，さらなる極短ギャップ化による高効率化は限界に近い。一方，立上り立下りが急峻なパルス電圧を印加する方法は，イオン電流に起因した電力損失を抑制する上で効果的であるため，総合的なエネルギー

効率を高めるために有効な手段となりうる[4-39,40,41]。ところが，我々の行った解析結果では，ストリーマの形成時間と同程度までパルス幅を極短化したとしても，振動励起損失を低減することはできない。

これに対し，近年，プラズマに光触媒，触媒，吸着剤などを組合わせた，プラズマ／ケミカル複合プロセスが様々な分野で注目されている[4-42)-(4-49]。これは，プラズマ化学反応の欠点である反応選択性などを改善できるだけでなく，反応率を増大させる効果ももっている。大気圧非平衡プラズマは圧力，温度とはほぼ無関係に活性種を生成できる特徴を有するが，プラズマ単体では反応制御性が極めて低く，また反応に寄与しない振動励起種などの生成に起因して，原料転換率やエネルギー効率を改善することは極めて困難であることが示唆された。そこで，我々は大気圧非平衡プラズマと触媒のハイブリッドにより効率的にメタンを活性化できる反応系を探索し，これをメタンの水蒸気改質及びカーボンナノチューブの合成に適用した。

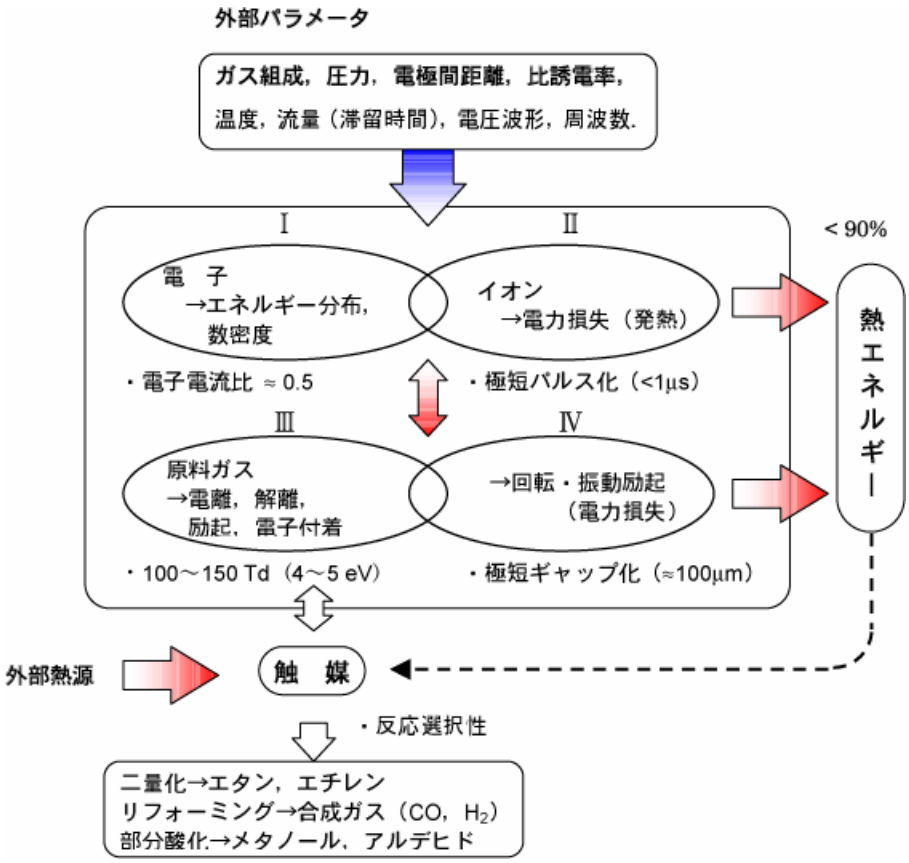


Fig. 4-31　大気圧非平衡プラズマ反応場のエネルギーフロー

４．４　結　　論

第４章「ストリーマ進展過程の解析」では，ADS（Anode-directed streamer）を対象にラジカル生成素過程を数値解析し，微視的な視点から，ラジカル生成素過程も含めた電気エネルギーの反応，熱へのエネルギー分配機構を明らかにした。さらに，非弾性衝突によるメタン活性化のエネルギー効率，反応選択性，生成物収率を支配する諸因子を抽出し，これを実プロセスへ適用する際に有効となる高効率化の指針を明示した。

第４章で得られた主な知見を以下に示す。

4-1.　ストリーマは，自身の端部に形成される電荷分離が駆動力となり進展する。電荷分極の速さはその電界における電子のドリフト速度により決定されるが，その結果生じる電界分布とその位置における電離速度とは無関係であり，ストリーマは電子のドリフト速度より１桁速く進展する。

4-2.　ストリーマの先端では，電子の衝突電離による”自己増殖作用”に起因して，メタンの絶縁破壊電界強度（83Td）を 10 倍上回る 1000Td に相当する高電界領域が形成される。しかしながら，進展中のストリーマは外部回路とほとんど結合しておらず，外部パラメータによってこの高電界領域を制御することは困難である。

4-3.　イオン損失を無視した，理論的に得られるメタン分解反応のエネルギー効率の上限は，消費電力に対して約 8%である。

4-4.　N_e[cc^{-1}]電子に対して，N_e の正イオン（CH_3^+，CH_4^+），$10N_e$ のラジカル（H，C，CH，CH_2，CH_3），$100N_e$ の振動励起メタン（CH_{4_v13}，CH_{4_v24}）が生成される。

4-5.　ストリーマ先端の高電界域（~1000Td）におけるエネルギー分配は，電離:32%，解離:65%，振動励起:3%となり，ラジカル生成効率は高い。ところが，ストリーマ body の低電界域（<100Td）では，電離:1%，解離:14%，振動励起:85%となる。結果として，ストリーマ寿命の範囲で平均化すれば，電離:13%，解離:50%，振動励起:37%となり，振動励起メタンの生成により大部分のエネルギーロスが生じている。ストリーマの寿命と同じオーダー（1-10ns）の極短パルス電圧を印加できたとしても，エネルギー効率を改善することは本質的に無理である。

4-6.　ストリーマの電気的特性（進展速度，消費エネルギーなど）は，換算電界強度（200Td, 300Td）及び予備電離密度（10^3, 10^5, 10^7 cc^{-1}）に対してそれぞれ 10 倍，2 倍まで増大する。しかし，これらがメタン分解反応の化学的特性（エネルギー効率，反応選択性）に及ぼす影響は極めて小さい。

参考文献

4-1. D K Davies, L E Kline and W E Bies, J Appl Phys. **65** (1989) 3311-3323.

4-2. K. Tachibana, M. Nishida, H. Harima and Y. Urano, J. Phys. D: Appl. Phys. **17** (1984) 1727-1742.

4-3. M Y Perrin and G Jolicard, Chem. Phys. Lett. **127**(2) (1986) 118-124.

4-4. J P Boris and D L Book, J Comp. Phys. **11** (1973) 38-69.

4-5. J P Boris and D L Book, and K Hain, J Comp. Phys. **18** (1975) 248-283.

4-6. J P Boris and D L Book, J Comp. Phys. **20** (1976) 397-431.

4-7. J P Boris and D L Book: *Methods in Computational Physics*, (John Killeen, Ed) Academic press, New York (1976) 85-130.

4-8. R Morrow and L E Cram, J Comp. Phys. **57** (1985) 129-136.

4-9. R. Morrow, J. Comp. Phys. **43** (1981) 1-15.

4-10. R Morrow and T R Blackburn, K Durbhakula and S Dhali, IEEE Trans. on Plasma Sci. **27**(1) (1999) 26-27.

4-11. D Braun, U Kuchler and G Pietsch, J. Phys. D: Appl. Phys. **24** (1991) 564-572.

4-12. D Braun, V Gibalov and G Pietsch, Plasma Sources Sci. & Tech. **1** (1992) 166-174.

4-13. V Gibalov and D Pietsch, Plasma Sources Sci. & Tech., **1** (2000) 166-174.

4-14. S K Dhali and P F Williams, J Appl Phys **62** (1987) 4691-4707.

4-15. J Li and S K Dhali, J Appl Phys **82** (1997) 4205-4210.

4-16. K Durbhakula and S Dhali, IEEE Trans. on Plasma Sci. **27**(1) (1999) 24-25.

4-17. J. Davies, C. J. Evans and F. Llewellyn Jones, Proc. R. Soc. London Ser. A **281** (1964) 164-183.

4-18. Yuri P Raizer: Gas Dischrrge Physics, Springer 1991.

4-19. W. L. Morgan and B M Penetrante, J. Comp. Phys. Communications. **58** (1990) 127-147.

4-20. B M Penetrante , J N Bardsley and M C Hsiao, Jpn. J. Appl. Phys. **36**(7B) (1997) 5007-5017.

4-21. B M Penetrante, M C Hsiao, J N Bardsley B T Merritt, G E Vogtlin, A Kuthi C P Burkhart and J R Bayless: Plasma Sources Sci. & Tech., **6**(3) (1997) 251-259.

4-22. W. L. Morgan, Advances in Atomic, Molecular and Optical Phys., **43** (2000) 79-109.

4-23. W. L. Morgan, Plasma Chemistry and Plasma Processing **12**(4) (1992) 477-493

4-24. Y Ohmori, K Kitamori, M Shimozuma, and H Tagashira, J. Phys. D; Appl. Phys., **19** (1986) 437-455.

4-25. Y. Nakayama, 電気学会放電研究会資料 ED-84-28.

4-26. E Gogolides, C Buteau, A Rhallabi and G Turban, J Phys D: Appl Phys **27** (1994) 818-825.

4-27. B Eliasson, W Egli, U Kogelschatz, Pure & Appl. Chem. **66**(6) (1994) 1275-1286.

4-28. 野村興雄:プラズマ化学, 日本工業新聞社 (1984).

4-29. E Gogolides, C Buteau, A Rhallabi and G Turban, J Phys D: Appl Phys **27** (1994) 818-825.
4-30. W. Tsang and R. F. Hampson, J. Phys. Chem. Ref. Data **15**(3) (1986) 1087-1279.
4-31. P A Vitello, B M Penetrante and J N Bardsley, Phys Rev E **49**(6) (1994) 5574-5598.
4-32. A A Kulikovski, Phys Rev E **57**(6) (1998) 706-7074
4-33. A A Kulikovski, J Phys D: Appl. Phys **33** (2000) 1514-1524.
4-34. 日本化学会:化学便覧 -基礎編-, 丸善, 改 4 版 (1993).
4-35. 吉田邦夫:エクセルギー工学 -理論と実際-, 共立出版 (2000) 103-112.
4-36. M Kuzumoto, Y Tabata and S Yagi: Proc 12th world congress of IOA, **2** (1995) 51.
4-37. 葛本 昌樹, 田畑 要一郎, 吉沢 憲治, 八木 重典: 電学論 A, **116** (1996) 121-127.
4-38. J Kitayama and M Kuzumoto: J. Phys. D: Appl. Phys., **30** (1997) 2453-2461.
4-39. K Okazaki and T Nozaki: Pure and Applied Chemistry, **74**(3) (2002) 447-452.
4-40. J Salge H Karner, M Labrenz K Scheibe and P Braumann: Proc. Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications, IEE Conf. Publ. **189** (1980) 94-97.
4-41. K Ishimaru, K Okazaki: Microscale Thermophysical Engineering, **1**(2) (1997)159-169.
4-42. T Yamamoto et al, IEEE Trans. on Ind. Appl. **32**(1) (1996) 100-105.
4-43. B M Penetrante, R M Brusasco, B T Merritt, W J Pitz, and G E Vogtlin, M C Kung, H H Kung, C Z Wan, and K E Voss, Proc. of SAE meeting (1998) 57-66.
4-44. A Mizuno, Y Kisanuki, M Noguchi, S H Lee, Y K Hong, S Y Shin, J H Kang, IEEE Ind Appl **35**(6) (1999) 1284-1288.
4-45. T Yamamoto, C L Yang, M Beltran, and Z Kravets, IEEE Trans. on Ind. Appl. **36**(3) (2000) 923-927.
4-46. 山本俊昭, 応用物理第 **69**(3) (2000) 284-289.
4-47. A Ogata et al, IEEE Trans. on Ind. Appl. **37**(4) (2001) 959-964.
4-48. Y H Song et al, J Electrostatics, **55** (2002) 189-201.
4-49. 中根, 静電気学会誌, **25**(2) (2001) 84-90.

第５章　誘電体バリア放電による
メタンの水蒸気改質

５．１　緒　　論

従来から化石燃料の改質は C_1 ケミストリーの代表である合成ガス製造と，FT 合成（フィッシャー・トロプシュ合成）による液体燃料製造から構成されている[5-1]。合成ガス製造プロセスは，反応に必要な熱エネルギー供給方法によって水蒸気改質，部分酸化，自己熱改質に大別できるが，いずれの手法を用いても 800℃以上の高温反応場を維持したり，大きな吸熱量を賄うために原料の一部を燃焼させることを前提としている。原料が持つ化学エネルギーを一旦熱エネルギーに変換するためエネルギー多消費となるばかりでなく，大きなエクセルギー損失も伴うことから，一連の燃料改質反応の中で最も改善の余地があるプロセスとして認識されている[5-2]。しかしながら，化石燃料を水素と一酸化炭素に変換すれば，ほとんど全ての２次燃料や化学製品を合成できること，合成ガスにとって変わるプロセスが未だ考案されていないことにより，現在でも化学工業プロセスの主要技術として位置付けられている。

近年では，燃料電池をはじめとする水素利用機器へ水素を供給するための水素製造プロセスとして益々その重要性が増しており，一層の高効率化と同時に CO_2 排出量の抑制に向けた様々な改良が要求されている。その一方で，起動静止性の向上やコンパクト化など，従来には求められなかった性能が要求されており，反応器材料や触媒の劣化など材料の限界や，平衡転換率などの熱力学的制約を打開できるブレークスルーが探求されている。このような中，化学平衡の制約を回避することで燃料改質の高効率化に成功した例として，三菱重工業（株）が開発したメンブレンリアクタがある[5-3]。これは，パラジウム系合金による水素分離膜と自己熱改質器を１つの反応器に結合したもので，発生した水素を反応場から引き抜くことによって化学平衡をずらし，高い収率かつ高純度(6N)で水素を製造するプロセスである。メンブレンリアクタは，改質器と分離器を組み合わせたマルチ・パス反応器の一種と考えられるが，化学平衡の制約を回避し，500℃でメタン転換率 90%以上を達成した点に意義がある。今後の課題として，リアクターの

起動性向上や膜・触媒の耐久性改善などが挙げられる。

近年，大気圧プラズマリアクタに吸着剤や触媒を組合わせた，プラズマ／触媒，ケミカル複合プロセスが高効率化における有効な手段として大きな注目を集めている。プラズマ複合プロセスは，CCl_4 の分解[5-4]，NO_X の分解[5-5)-(5-8]，VOC の分解[5-9,10]，を中心とした環境問題に広く適用されており，近年ではプラズマ／吸着剤，プラズマ／音場[5-11]などを組合わせた複合反応系が考案されており，各分野で高い成績を残している。一方，プラズマ複合プロセスを燃料改質に適用した例は極めて少なく，その基本特性はいまだ明らかとなっていない。しかしながら，プラズマプロセスだけで燃料改質を行うことは本質的に難しい課題であり，大気圧プラズマリアクタに触媒を効果的に組合わせることができれば，プラズマでは達成できなかった高い反応選択性を付加できる可能性がある。また，触媒化学の観点から，触媒法では達成できない低温でプロセスを構築し，触媒被毒，寿命，コストなどの問題を回避できる可能性もある。

第５章「誘電体バリア放電によるメタンの水蒸気改質」では，誘電体バリア放電とリフォーミング触媒を組合わせたハイブリッドシステムを開発し，反応選択性やエネルギー効率向上を目指したプロセスを開発した。まず，大気圧非平衡プラズマだけを用いてメタン改質反応の基礎特性を明らかにした後，スチームリフォーミングで代表的な Ni 触媒を組み込んだペレット充填型反応器を適用し，メタン転換率と水素の選択性を格段に向上できることを明示した上で，低エネルギー電子により生成された振動励起メタンと触媒との相互作用がプロセスの改善に不可欠であることを指摘する。そして，メタンの水蒸気改質における非平衡プラズマ反応と触媒反応の明確な差別化をはかり，平衡論的な観点からプラズマ・触媒ハイブリッドリアクタの優位性を明らかにした後，今後の課題を抽出している。

５．２　実験装置および実験方法

5.2.1　同心円筒型リアクタ

Fig.5-1 に同心円筒型リアクタを示す。内径 16.5mm の石英ガラス管に高電圧電極として亜鈴状の円筒電極（ステンレス製）を挿入し，放電間隙（0.5mm，1mm）を形成できるようにしてある。より平等電界に近い条件を作り出すための反応器で，メタン・水蒸気雰囲気で形成される誘電体バリア放電の電気特性，及びプラズマだけの基本反応特性を調べる目的で用いた。実験条件は Table5-2 に示す通りで，周波数，電極間距離，S/C（Steam/Carbon）比などを変化させている。水蒸気の凝縮を防ぐため，リアクタを含めたガス供給系は 120℃に設定した恒温槽に設置している。また，常温の蒸留水をマイクロフィーダーによって供給し，これを恒温槽内で気化させて水蒸気を供給している。石英ガラス管は，同じくステンレス製の円筒電極に挿入してあり，これを接地電極とした。

実験では，外側接地電極の温度を熱電対で測定し反応場の温度とした。Fig.5-2 は赤外線カメラを用いて内側高電圧と外側設置電極の温度を計測した結果である。測定面にはアセチレンブラックを塗布してあり，輻射率を 1 と仮定した。投入電力にもよるが，リアクタの温度は最大で 400℃まで上昇する。プラズマ自身の発熱により両電極の温度は均一に上昇していることがわかる。

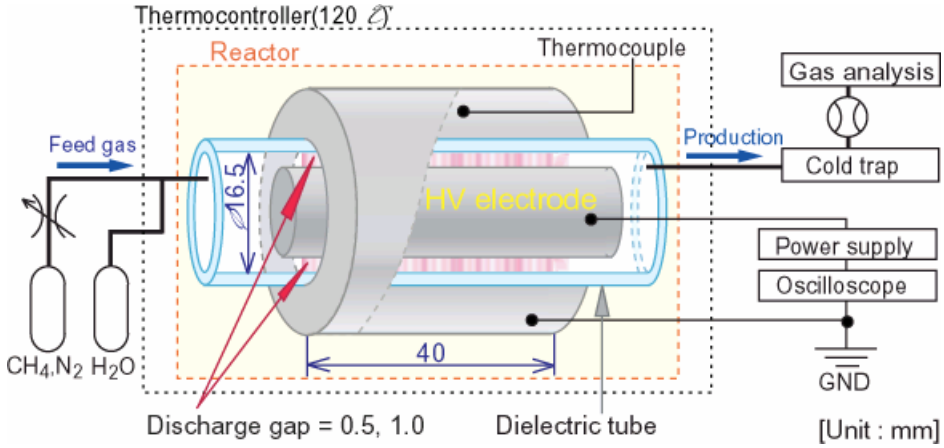


Fig. 5-1　同心円筒型リアクタ

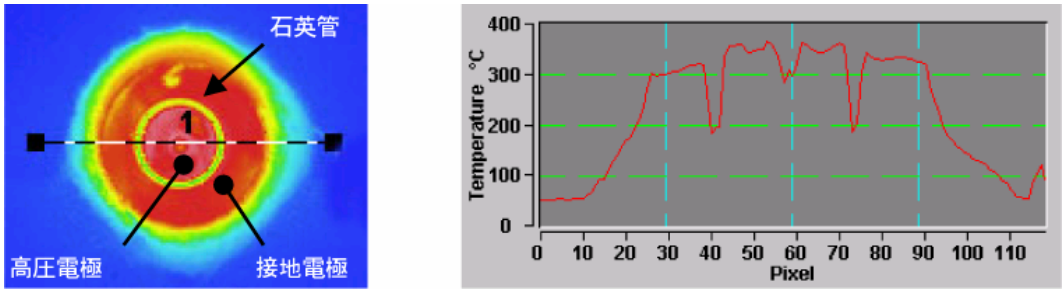


Fig. 5-2　高圧・接地電極の温度上昇

5.2.2　触媒充填型リアクタ

Fig.5-3 に触媒充填型リアクタの構成をしめす。内径 6mm の石英ガラス管に直径 1mm のステンレスワイヤを張り，空隙に触媒ペレットを充填した。ペレットは直径約 1mm のシリカゲルで，3wt%の Ni を担持している。ペレットの充填率は約 20%で，80%が空

隙となる。外側の接地電極に電気ヒータを設けてあり外熱を加えられる構造になっている。プラズマのみによる反応場の温度上昇は概ね 250℃であるが，外熱を加えることで700℃まで加熱できる。リアクタの温度は，外側接地電極に取り付けた熱電対によって等温制御したが，これとは別に触媒充填層内部の温度を CH 回転温度から計測した。詳細は Appendix A-3 を参照されたい。

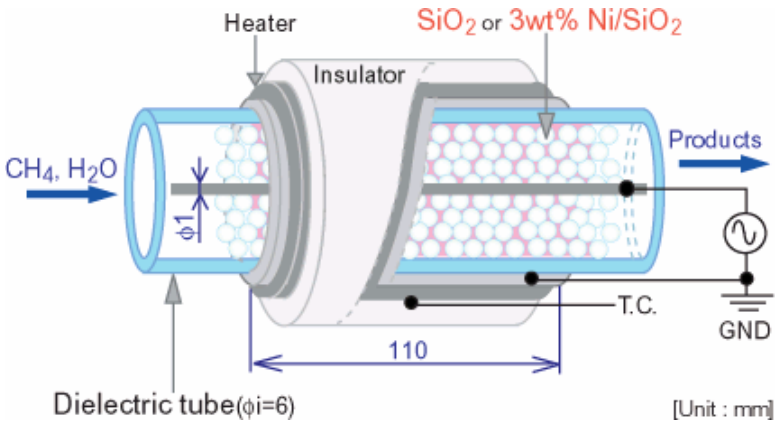


Fig. 5-3　触媒充填型リアクタ

5.2.3　ガス分析系

原料はメタンと水蒸気の混合ガスで，ガス分析のトレーサーとしてメタンに対して10%の N_2 を原料メタンに混合している（N_2/CH_4 = 0.1）。以下の改質反応を考える場合，量論 S/C（Steam/Carbon）比は 2 で，原料ガス組成は，$H_2O:CH_4:N_2$ = 2:1:0.1 となる。

$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2 \qquad \text{Eq 5-1}$$

反応生成物は H_2，CO，CO_2 などの無機ガスに加えて，C_2H_6，C_3H_6 などの重合物である。一部は CH_3OH，C_2H_5OH といったアルコール類へ転換されるため，コールドトラップで捕集したのち分析に供した。炭素について物質収支を取る際，アルコール類は誤差範囲内の微量しか生成されなかった。分析で対象としたガス成分は以下に示す通りで，原料ガスの転換率，反応選択性は以下の式から算出した。

無 機 ガ ス：CO, CO_2, H_2, [N_2], [H_2O]

原料メタン：[CH_4]

アルコール：CH_3OH, C_2H_5OH

重　合　物：C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_3H_8, C_4H_{10},　*[ ]内は原料ガス

メタン転換率　$$\frac{[CH_4]_{before} - \varepsilon \times [CH_4]_{after}}{[CH_4]_{before}} \times 100$$　**Eq　5-2**

εはトレーサとして添加した窒素の濃度変化から得られる補正係数である。反応の前後で mol 数が全く変化しなければε=1 となる。反応ガスはコールドトラップを介して，ドライベースで分析に供しているため，Eq.5-1 から mol 数が大きく増加しε>1 となる。

補正係数　$$\varepsilon = \frac{[N_2]_{before}}{[N_2]_{after}}$$　**Eq　5-3**

反応選択率　$$\frac{n \times [C_nH_m]}{[CH_4]_{before} - \varepsilon \times [CH_4]_{after}} \times 100$$　**Eq　5-4**

Table 5-1　ガスクロマトグラフの仕様及び分析条件（Appendix E）

	SHIMADZU　GC-8A		
Detector	TCD†	FID‡	
Colmun	SHINCARBON-T	G-Column(G-950)	PORAPAK-Q + Methanizer(MT221)
Carrier gas	Ar	N_2	
Gas analized	H_2, N_2, CH_4	CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, CH_3OH, C_2H_5OH	CO, CH_4, CO_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8

†Flame Ionization Detector, ‡Thermal Conductivity Detector

5．3　実験結果及び考察

5.3.1　メタン・水蒸気混合系プラズマの電気特性　ー同心円筒型リアクターー

第 3 章 3.3.1 で示した定常放電モデルに基づき，誘電体バリア放電の電気特性を考察した。水蒸気／メタン混合ガス中の電子のドリフト速度は，林の衝突断面積を用いて

ELENDIF により計算した[5-12]。第 4 章 4.2.2 で詳細に検討したように，500Td 以下であれば 2 項近似による Boltzmann 方程式の解は実験結果から大きくずれることはない。Fig.5-4 は，メタン 100%，メタン 33.3%（S/C=2），メタン 0%（水蒸気 100%）雰囲気におけるドリフト速度の計算結果である。H_2O，OH などは電子付着によってプラズマの電気特性を極端に変化させるが，ドリフト速度にはそのような変化はなかった。同じ換算電界強度で比較すれば水蒸気を添加するほど電子のドリフト速度は増大する。しかし実際の放電現象では，印加電圧が一定のまま水蒸気を添加すれば放電維持電圧が低下するため，放電は弱められる。

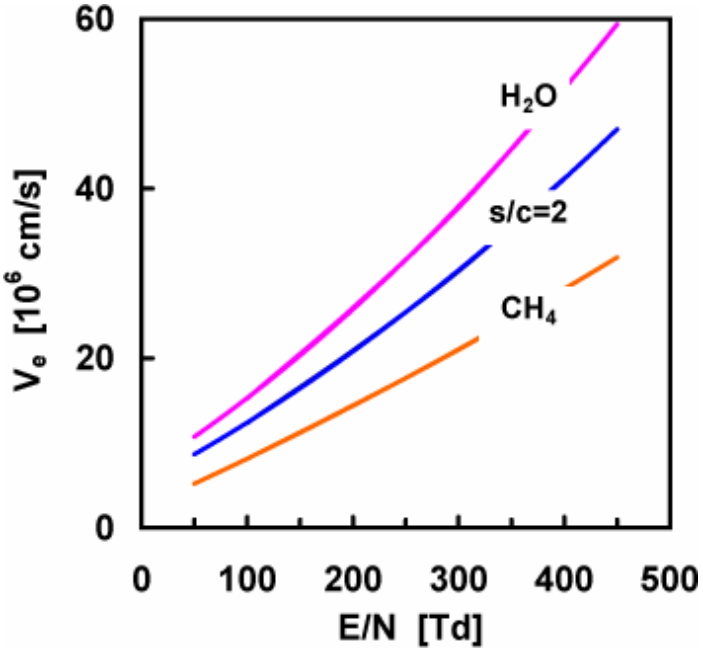


Fig. 5-4　メタン・水蒸気混合ガス雰囲気における電子のドリフト速度

Table5-2 に示した外部パラメータの範囲で電気特性を調べた結果を Fig.5-5 に示す。Fig.3-6 と同様，グラフを横切る 2 本の曲線は等電力線を表している。メタンプラズマほど顕著ではないものの，電気特性はやはり負特性を示しており，電界強度と電子数密度を共に高く保つことは容易でない。また，周波数を 75kHz まで高めて残留イオンの影響が出始めると，放電維持電界強度は次第に低下していく。水蒸気の絶縁破壊電界強度は不明であるが，広範囲な S/C 比（=2~10）において電気特性に顕著な差が見られないことから，Fig.5-5 においても，電界強度は概ねメタンの絶縁破壊電界強度に漸近していくと考えられる。

ストリーマの数値解析では，最も反応活性が高いのはストリーマ先端の高電界が形成される部分で，外部電界とは無関係に換算電界強度は 1000Td にまで達する。この高電界領域はストリーマ自身の電離作用によって増幅されるため，外部から能動的に制御す

ることはできないものの，メタンの絶縁破壊電界強度（80Td）より 10 倍大きな電界強度が形成される。このような特徴は定常放電モデルによる電気特性にもよく反映されており（Fig.3-6，Fig.5-5），周波数が充分低ければ電極間にはメタンの絶縁破壊電界の５倍に相当する高電界を形成することができる。数値解析で設定した予備電離は，通常光電離を模擬するものであるが，高周波におけるイオンの残留効果をも反映していると考えれば，周波数と共にストリーマ先端部の電界強度は減少していく様子が微視的，巨視的視点からよく一致している。

Table ５-２　実験条件

周　波　数	Hz	1k，11k，75k
温　　度	℃	165 ~ 300
H_2O/CH_4 比		2, 3.5, 6, 10
気 体 流 量	sccm*	10 ~ 300
電極間距離	mm	0.5，1.0
消 費 電 力	W	0.1 ~ 90

*Standard cc/min（25℃・1atm）

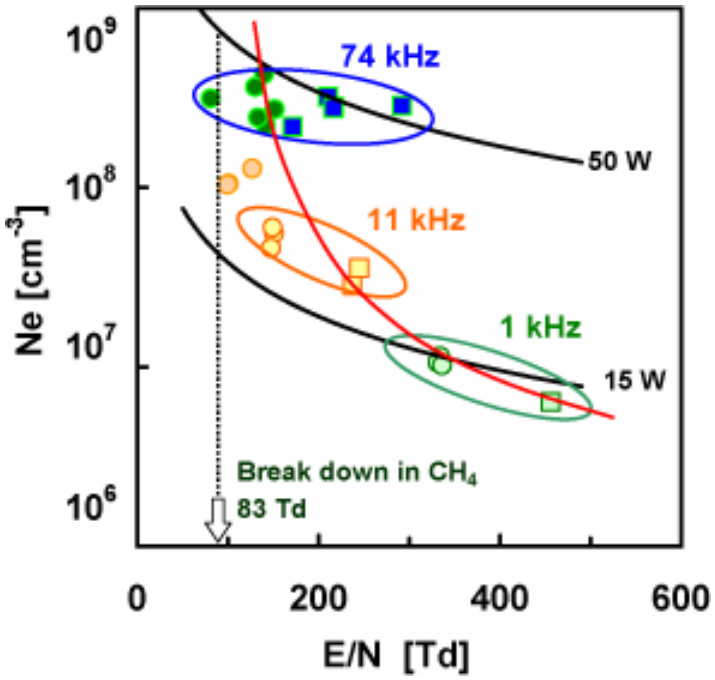


Fig. ５-５　メタン・水蒸気系における換算電界強度・平均電子密度の関係

5.3.2　メタン分解特性と反応選択性

反応温度 300℃，周波数 74kHz，S/C=3，電極間距離 1mm を基準条件として，外部パラメータを変化させた場合（Table5-2 参照）の原料メタンの転換率を Fig.5-6 に示す。実験に供した反応器は，Fig.5-1 に示した同心円筒型リアクタで，DBD だけの反応特性を調べた。横軸は比投入エネルギー（１分子当たりの消費エネルギー）で，1kg の原料メタンをベースに考えた場合，1eV/molecule は 16.4kWh の電力量に相当する（Eq.5-5）。メタンの低位発熱量を基準にすれば，発熱量当たりの投入電力量に換算することもできる（Eq.5-6）。比投入エネルギーを用いることの利点は，様々な実験条件で得られた結果を１つのグラフ上で統一的に評価できる点にある。投入エネルギーを eV で表すことで，メタンの解離電圧（9~10 eV）や電離電圧（13.9~14.7eV）などと直感的に比較することはできるが，消費エネルギーを eV に換算しただけであるから物理的意味はほとんども持たない。これは，C-H 結合解離エネルギー（410.5kJ/mol= 4.26eV/molecule）や解離断面積の閾値電圧（9-12eV）から，メタン転換率が急激に増大する傾向が見られないことからも自明である。

Fig.5-6 によれば，メタン転換率は比投入エネルギーに対して単調に増加していくのみで，自身の低位発熱量にほぼ匹敵する 10eV/molecule の電力を投入しても，転換率は 25% までしか到達しない。Fig.5-5 に示した電気特性では，周波数によって平均電子数密度（≈電離度）は約２桁増大しているにも関わらず，メタン転換率は増大する傾向が見られない。すなわち，見かけの電子数密度が増大しているのはラジカル生成にはほとんど寄与しない残留イオンによるもので，実質的なメタン転換率の向上は期待できないことが予想される。その他，S/C 比，反応温度，電極間距離についても，電気特性と同様にメタン転換率へ及ぼす影響は小さい。

$$1\frac{\mathrm{eV}}{\mathrm{molecule}} = \frac{1.602\times10^{19}[\mathrm{J}]}{\frac{1}{6.02\times10^{23}}[\mathrm{mol}]} = 96.44\times10^{3}[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}] = 16.4[\frac{\mathrm{kWh}}{\mathrm{kg}_{-\mathrm{CH}_4}}] \qquad \text{Eq 5-5}$$

ただし，$1\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}} = \frac{\frac{10^{-3}}{3600}\mathrm{kWh}}{16\times10^{-3}\mathrm{kg}_{-\mathrm{CH}_4}} = 0.1736\times10^{-3}[\frac{\mathrm{kWh}}{\mathrm{kg}_{-\mathrm{CH}_4}}]$

$$1\frac{\mathrm{eV}}{\mathrm{molecule}} = 96.44\times10^{3}[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{mol}}] = 0.108[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{J}_{-\mathrm{CH}_4}}] \qquad \text{Eq 5-6}$$

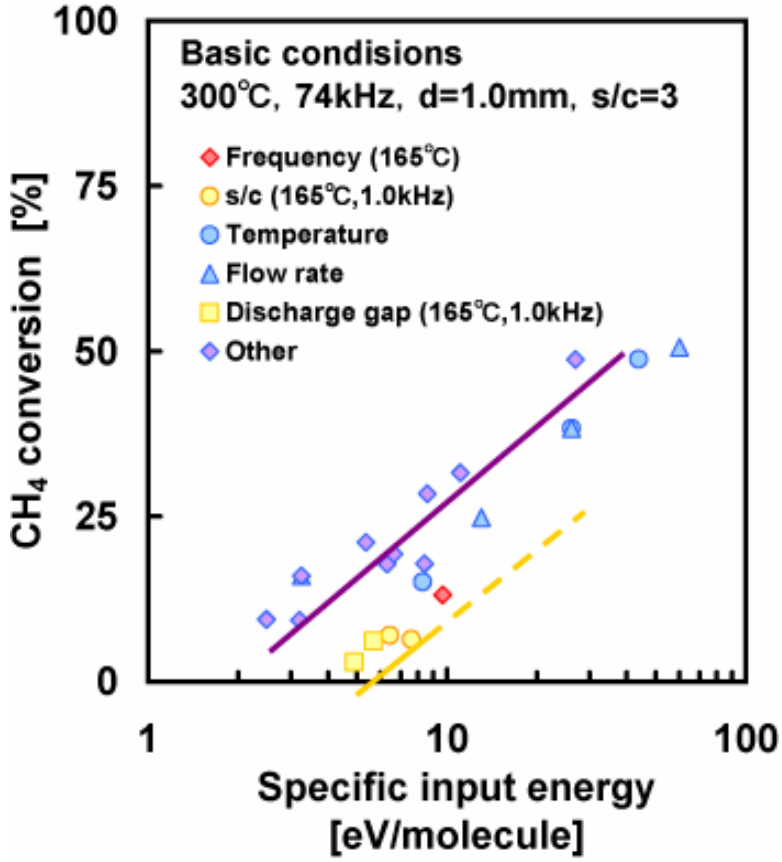


Fig. 5-6　比投入エネルギーに対するメタン転換率　－本研究成果－

Fig.5-7 は種々のメタン改質プロセスで得られた，比投入エネルギーに対するメタン転換率をプロットした結果である。DBD-1，DBD-2 は誘電体バリア放電によるメタンのドライリフォーミング(5-13)，メタン・水蒸気からメタノールの直接合成(5-14)，MW-1，MW-2 はマイクロ波プラズマによるメタン（+酸素）の部分酸化反応(5-15,16,17)，SP-1，SP-2 はスパーク放電によるメタンからアセチレンの合成(5-18,19)に関する研究結果である。マイクロ波プラズマを用いる場合には反応温度が 1000℃に相当まで上昇するため，熱分解の影響も加わり全体的に高い転換率を示している。また，酸素が存在する場合には OH などが関与したラジカル連鎖反応が期待できるため，メタンをほぼ 100%転換させることが可能である。しかしメタン活性化効率，すなわち曲線の傾きに大きな変化は表れておらず，いずれのプラズマリアクタを用いてもメタン転換率は比投入エネルギーに対して単調に増加するだけである。このことは，Table5-2 示した外部パラメータとしてのリアクタ構成（形状・容量），ガス組成・圧力・流量などが，プラズマ粒子（電子，イオン，活性種）の密度やエネルギー分布に及ぼす影響が小さく，外部パラメータが多い反面，反応制御性は極めて低いことを示している。

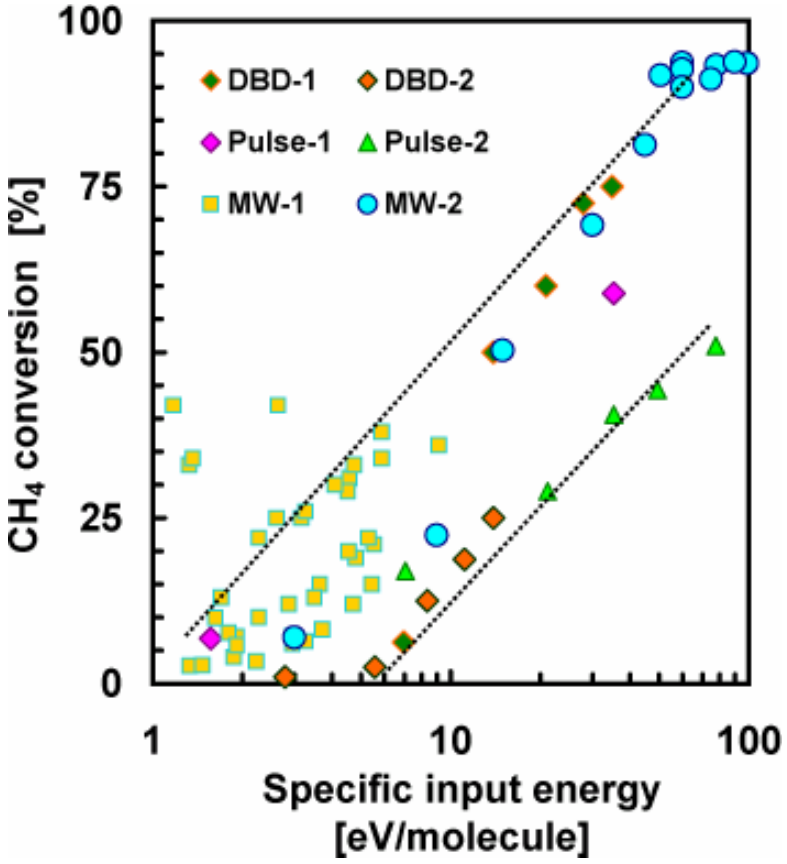


Fig. 5-7　比投入エネルギーに対するメタン転換率　－その他の研究－

Fig.5-8~Fig.5-10 は反応選択性を比投入エネルギーに対してプロットした結果である。ここで考えられる改質反応は，Eq.5-7，Eq.5-8 の２つ反応で，低温のため水性シフト反応（Eq.5-9）はほとんど生じていないと考えられる。

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2 \qquad \text{Eq 5-7}$$

$$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2 \qquad \text{Eq 5-8}$$

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 \qquad \text{Eq 5-9}$$

主な生成物はエタン（C_2H_6），プロパン（C_3H_8）などの重合物と CO，CO_2，H_2 である。メタン転換率と同様，周波数などの外部パラメータが反応選択性に及ぼす影響は極めて小さい。マイクロ波プラズマの場合には，CW モードとパルス変調モードで反応選択性を制御できることが報告されている。これはパルスデューティーによって反応場の温度上昇をコントロールできるためで，例えば Magureanu and Heintze によれば[5-20]，ガス温度が上昇しやすい CW モードでメタンを処理するとエタンとアセチレンが主生成物となり煤も発生するが，パルス変調モード（1kHz，パルス幅 30-60μs）ではアセチレンの選択性が著しく増大すると報告している。

比投入エネルギーを増加させるに従い，重合物に替わって主に CO が生成されるようになる。同時に多量の水素が生成されるため，これが重合反応を抑制していると考えられる。量論式から H_2 は CO の 3 倍多く生成されるため，反応が進行するほど生成ガスは水素リッチとなる。H_2 の生成量と共に Eq.5-7，Eq.5-8 などのリフォーミング反応ではなく，H_2 と H_2O の反応が顕著になり，10eV/molecule 以上の比投入エネルギーでは正味の水素生成量はゼロになる（Eq.5-10）。Eq.5-7，Eq.5-8 によれば，反応したメタンに対して 3~4 倍の水素が生成されることになるが，実際には C_2, C_3 系の重合物が生成されるため，$\Delta H_2/\Delta CH_4$ 比は最大でも 2.5 倍で飽和した。メタンと水蒸気の反応により，微量ではあるがメタノール，エタノールも生成される。メタノールの生成量は比投入エネルギーと共に単調に減少していく。

$$H_2 + H_2O = H_2O + H_2 \qquad \text{Eq 5-10}$$

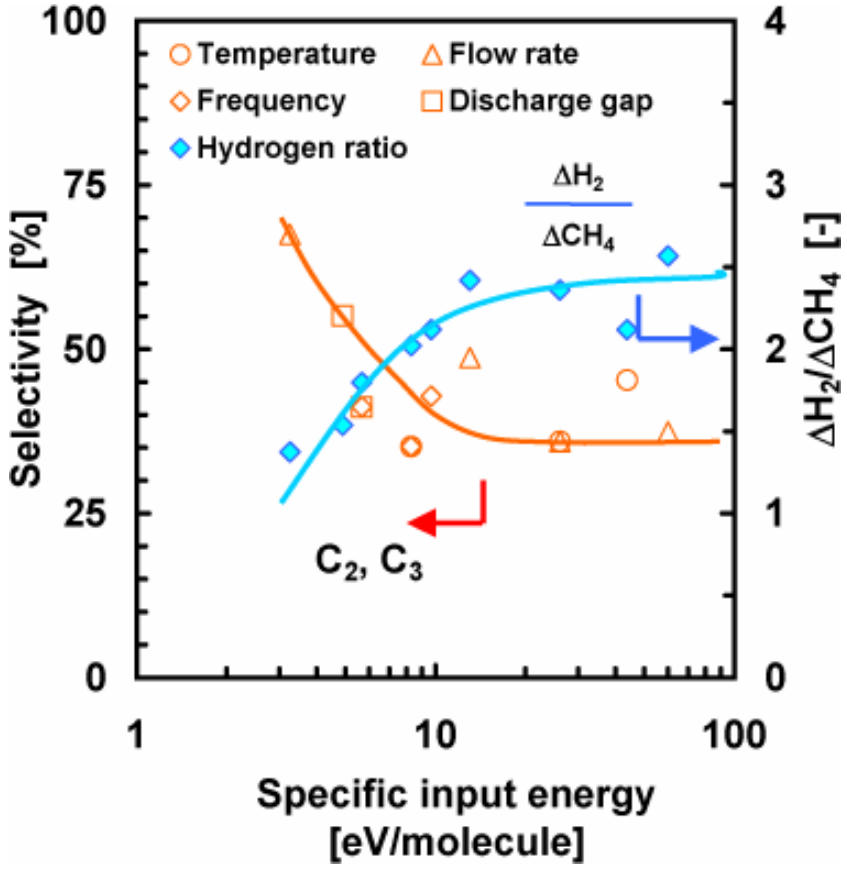


Fig. 5-8　水素及び重合物（C_2, C_3）の反応選択性

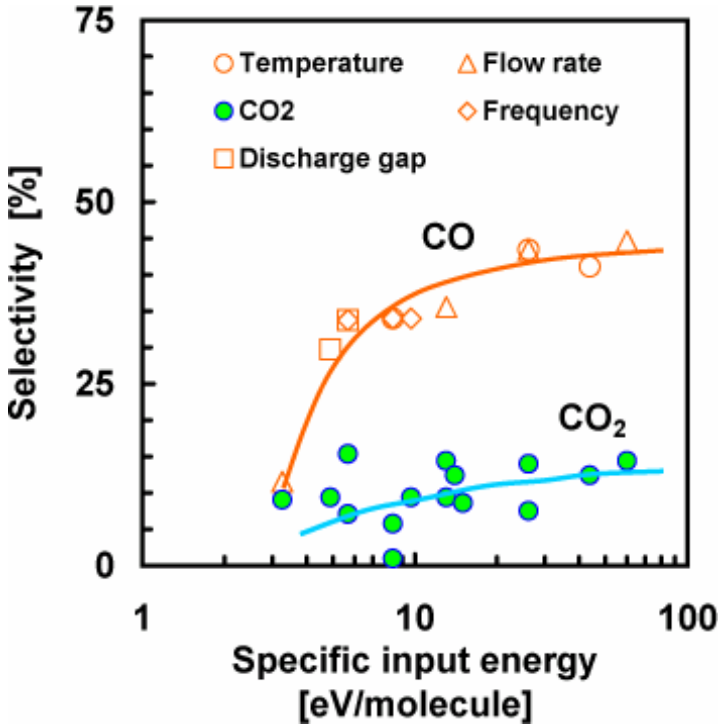


Fig. ５-９　CO, CO_2 の反応選択性

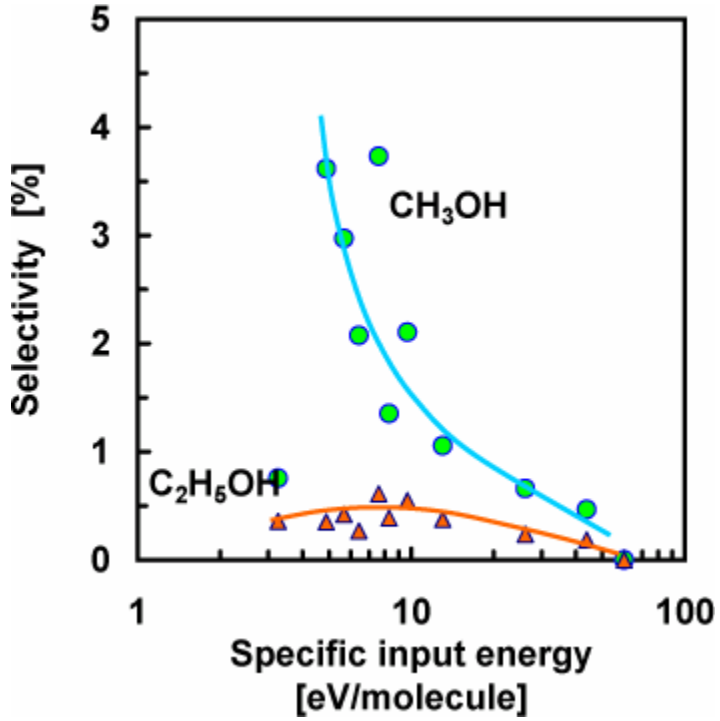


Fig. ５-１０　CH_3OH, C_2H_5OH の反応選択性

5.3.3　触媒充填型リアクタによるメタン転換率，水素選択性の改善

これまでの結果より，大気圧非平衡プラズマだけでは原料転換率，反応選択性を改善することが極めて困難であることが明らかとなった。１つの解決策として，熱プラズマやマイクロ波プラズマのように高温の熱エネルギーを組合わせ，ラジカル連鎖反応などの効果を取り入れることも考えられるが，電気エネルギーを一旦熱エネルギーに変換すれば，この段階で電気エクセルギーの約 50%（1073 K）を失っており，熱分解を促進して電力損失分を化学反応に回生できたとしても，総合的な物質変換効率を向上させることは本質的に難しい。したがって，電力損失をできるだけ抑制し，電子衝突によって効率よく原料を活性化できなければ，プロセスの優位性を見出すことは難しい。

このような観点から，大気圧非平衡プラズマに一般に用いられる触媒を組合わせた反応システムを考案し，メタンの水蒸気改質に適用した。通常の触媒反応とは異なり，エネルギー的に励起された活性種と触媒の相互作用によって，反応温度の低温化，ターンオーバー数の増加，反応選択性などの改善が期待される。例えば，第４章「ストリーマ進展過程の解析」では，多量に生成される振動励起メタンを介して，少なくとも 50%の電力損失が生じることが明らかとなった。振動励起メタンの反応性は極めて低いものの，振動励起エネルギー自体は決して低いものではなく，0.1eV≒1200K に相当する励起エネルギーを有している。よって，Pt や Ni に解離吸着する場合には，基底状態にあるメタンと比較して解離吸着速度が 1600 倍速くなることが報告されている[5-21,22]。ここでは，一般に用いられるリフォーミング用触媒を使って実験を行った。実験に供したリアクタは Fig.5-3 に示した触媒充填型リアクタである。大気圧非平衡プラズマと触媒のハイブリッドによる効果を確かめるため，Table5-3 に示した４つの実験条件でスチームリフォーミングを行った。DBD だけでリアクタ温度は最大 200℃まで上昇するが，触媒活性の点から反応温度としては低すぎるため，外熱によってさらに 700℃まで昇温した。実験に供した触媒は Ni を平均粒径 1mm の SiO_2 に 3wt%担持したもので充填率は約 20%である。

Table ５-３　実験条件（２）（Appendix F 参照）

<table>
<tr><th colspan="2">無　触　媒</th><th colspan="2">触　媒　有</th></tr>
<tr><td>DBD のみ</td><td>DBD+SiO_2</td><td>DBD+Ni/SiO_2</td><td>Ni/SiO_2</td></tr>
<tr><td rowspan="3">詳細は以下の図を参照 Fig.5-6, 5-8, 5-9, 5-10.</td><td colspan="3">反応温度：200，400，600，700℃</td></tr>
<tr><td colspan="3">比表面積 200m^2/g，充填率 20%，１次粒径 1mm</td></tr>
<tr><td>－</td><td colspan="2">3wt%Ni/SiO_2, Incipient-wetness 法</td></tr>
</table>

5.3.4　メタン水蒸気改質のエネルギー効率の向上

● 触媒充填型リアクタの電気特性

外部パラメータとしてのリアクタ構造，印加電圧波形は，放電開始電圧などの運転条件には大きな影響を及ぼすが，ストリーマの進展速度，先端部の電界強度などを能動的に制御するに至らなければ，電気特性，（気相）反応性を制御することは容易ではない。定常放電モデルを適用することの妥当性は別として，同心円筒型リアクタと比較した触媒充填型の電気特性には大差なかった。詳細は Appendix A-2 を参照されたい。

● メタン転換率

触媒充填型リアクタの有効性を検討するために，Table5-3 に示した 4 つの条件で実験を行い，メタン転換率，反応選択性を考察した。Fig.5-11 はメタン転換率を示す。実験で用いた触媒は 400℃まで全く活性を示さず, 600℃まで昇温することで約 23%のメタンが反応した。DBD だけの場合には，これまで述べてきたように反応温度の影響はほとんど無く，200℃～400℃においてメタン転換率は約 25%である。これに対し，誘電体バリア放電に Ni 触媒を組合わせると,反応温度の上昇と共に転換率は顕著に増大していき，600℃で 75%に達した。これは，誘電体バリア放電と Ni 触媒をそれぞれ独立して反応させた時の 3 倍に相当しており，両者の相乗効果により反応効率が改善されている。Ni を担持していない SiO_2 ペレットを充填した場合には, 温度の上昇と共にメタン転換率が低下した。この場合には放電特性に顕著な差が生じ，例えば 600℃において Fig.5-12 に示すような楕円形のリサージュ図形が得られた。バリア放電では印加電圧の半周期に放電区間と非放電区間が明確に分離されるため, リサージュ図形は通常 Fig.3-5 に示すような平行四辺形となる。すなわち，リサージュ図形が楕円になるということは，電極間が半周期を通して常に導電性を帯びていることを意味している。三菱電機の葛本らは 100kHz の高周波バリア放電リアクタ（CO_2:CO:N_2:He=8:4:40:48, d=5cm）で楕円形のリサージュを観察しており[5-23,24]，電極間のイオントラップがその原因と考えている。我々の場合，ペレット表面に帯電した荷電粒子が空間電荷として作用し，電極間に導電性を与えているためと考える。イオン電流はラジカル生成に寄与しないことから，消費電力は著しく増加しても原料転換率は増加せず，温度と共にメタン転換率が低下していく。CW-CO_2 レーザーの大電力化を目標に開発された高周波 DBD の場合でも, イオントラップが始まると消費電力は飛躍的に増大するが，レーザー出力はほぼ一定である。

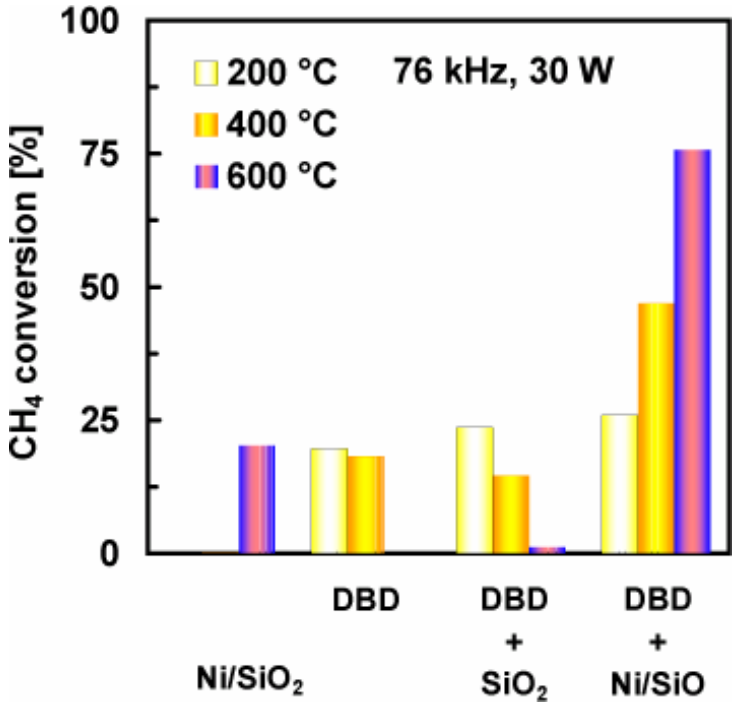


Fig. ５-１１　DBD と触媒の組合わせによるメタン転換率の向上

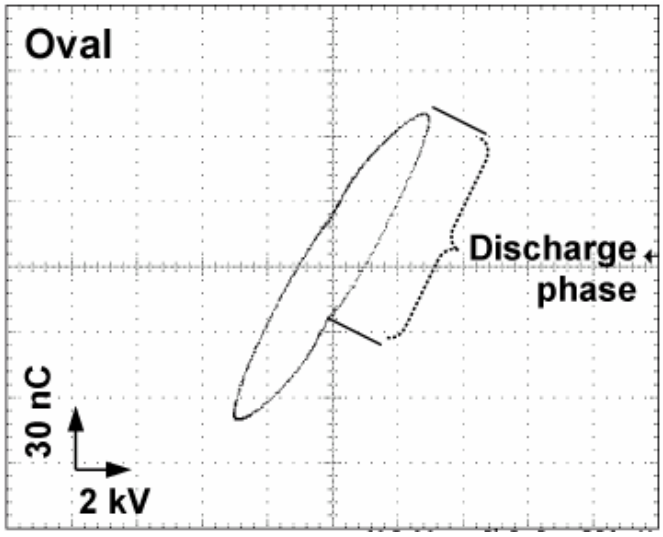


Fig. ５-１２　無触媒(DBD+SiO_2) - 600℃で得られたリサージュ図形

● **反応選択性**

Fig.5-13 は H_2 以外の生成物，すなわち炭素成分について反応選択性を示した結果である。プラズマと触媒のハイブリッド効果を明確にするために，触媒単体では反応活性を示さない 400℃で実験を行った。

無触媒の場合（DBD 及び DBD+SiO_2）の主生成物は C_2H_6 と CO である。SiO_2 のみを充填すればメタン転換率は大きく減少するが，反応選択性にはほとんど影響を及ぼさない。メタンの酸化反応が CO で停止するのは，反応温度が低いためにシフト反応が生じないことと，酸化剤としての H_2O の活性化もプラズマのみでは不十分であることを意味している。一方，触媒を組合わせた場合には，C_2 以上の重合物はほとんど生成されず，替わって CO_2 が主生成物となった。Ni 触媒のみでは 400℃で反応活性を全く示さないにもかかわらず，プラズマが共存することによって触媒としての機能が出現し，メタン転換率と共に反応選択性にも大きな影響を及ぼすようになる。

反応転換率を実質 2 ~ 3 倍増加させる，”量としての寄与”をもたらしていることは，ラジカル連鎖反応や電子なだれのように，化学反応を劇的に増殖させる何らかの効果があることを示唆させる。プラズマに暴露されることによって触媒自身の反応性が変化していることも考えられるが，同じ触媒を繰り返し使用しても触媒単体としての反応温度依存性，反応選択性に経時変化が見られないことから，触媒そのものはほとんど変化しておらず，プラズマと触媒の相互作用が反応性を向上させる上で不可欠であると考える。

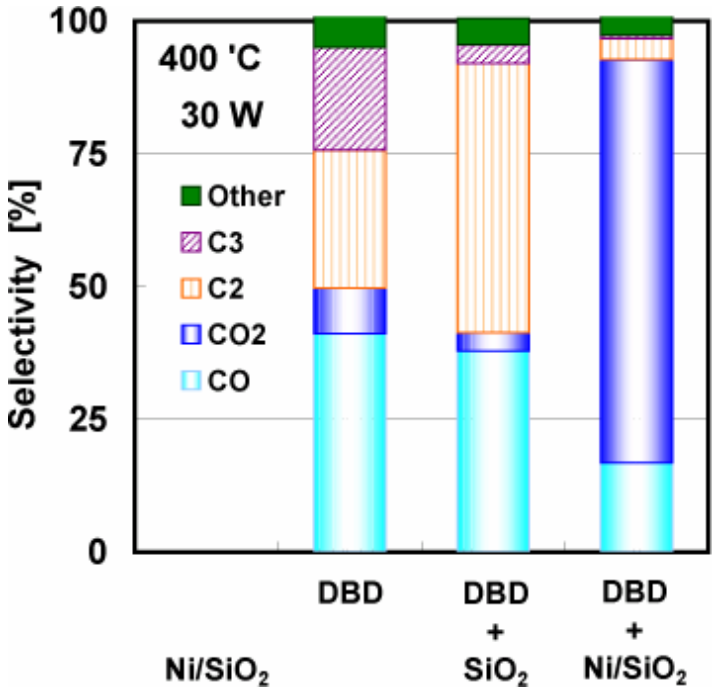


Fig. ５-１３　炭素成分に関する反応選択性

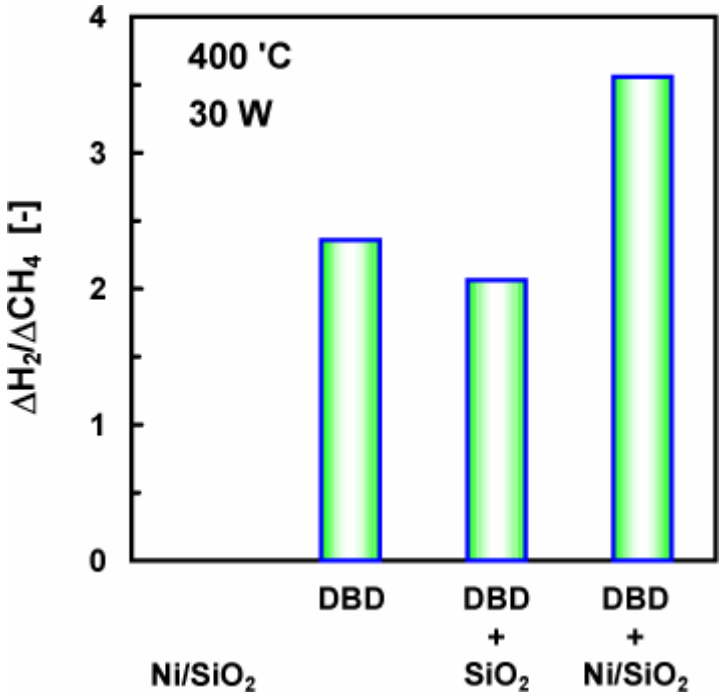
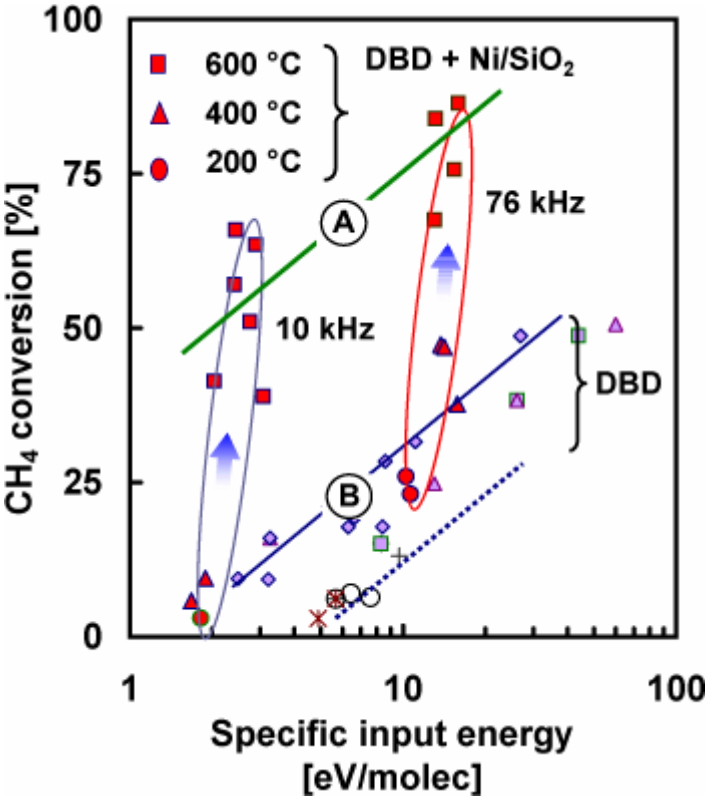


Fig. ５-１４　水素の選択性

5.3.5　平衡論からみた誘電体バリア放電と触媒の相乗効果

Fig.5-15 は，様々な反応条件を統一的に整理するために，比投入エネルギーに対するメタン転換率を示す。実験条件は図右に示すとおりである。DBD と触媒を組み合わせることで絶大な効果が得られることは既に説明した通りで，SiO_2 だけを充填した実験は行っていない。

同じ比投入エネルギーでみた場合，周波数とは無関係にメタン転換率が大幅に増加する。ただし，200℃では触媒を組合わせた場合でも反応性の向上は見られない。一方，600℃ではメタン転換率が著しく増大しており，触媒の温度依存性が顕著に表れている。周波数 76kHz では，メタン転換率は約 2 倍増強されるのに対して，10kHz では 8 倍以上増大される。共に 600℃の結果を結んだ直線Ⓐは，DBD だけの結果による直線Ⓑが上部にシフトしたことに相当する。最終的に到達するメタン転換率は別として，周波数が低いほど消費電力が少なくてすむうえ，大きな相乗効果が期待できる。Fig.5-6，Fig.5-7 に示した結果もそうであるが，比投入エネルギーに対するメタン転換率の変化はほとんど同じであることから，触媒反応の影響が強く現れてもプラズマの電気特性はほとんど変化していないことが分かる。



周 波 数：10kHz, 76kHz.

H_2O/CH_4：2.

滞留時間：~ 1 s

全 流 量：10~25 sccm*.

消費電力：20-30 W.

*Standard cc/min
(25°C･1atm)

Fig. ５-１５　メタン転換率　Ⓐ：触媒充填リアクタの特性，Ⓑ：DBD のみ

● 触媒充填層の温度分布（Appendix A-3）

プラズマ／触媒複合系で相乗効果を最大に引き出すためには，触媒充填層の温度を少なくとも 400℃までは上昇させる必要がある。一方，第２章「熱構造の解明」で得られた知見によれば，プラズマの形成に伴うガス温度は充填層よりさらに高くなっている可能性がある。そこで，外側 GND 電極の温度として設定した充填層の温度と，回転温度を比較し，触媒充填層とガス温度関係をとリフォーミング反応へ及ぼす影響を考察した。温度計測の詳細及び妥当性については，Appndix A-3 も参照されたい。

Fig.5-16 は充填層のモデル図を表しており，Fig.5-17 は充填層温度に対する回転温度を計測した結果である。触媒反応の影響を調べるため，回転温度の計測は(1) DBD + SiO_2，(2) DBD + 3wtNi/SiO_2，に対して行った。第２章でも明らかなように，プラズマ反応場のガス温度（すなわち回転温度）は充填層の温度より 100℃以上高くなっている。しかし，いかに気相の温度が高くとも，触媒の温度が 200℃では充分な相乗効果を引き出すことはできないことになる。充填層温度 600℃の場合，気体密度が低くストリーマが拡散した状態となるためガス温度が上昇しにくい。よって，充填層温度≒ガス温度と近似できる。投入エネルギーに対する吸熱量は高く見積もっても 20%であることから（Table5-4），

反応場は全体として発熱系となる。したがって，触媒が共存してリフォーミング反応（吸熱）が促進されても，回転温度に大差は現れなかった。

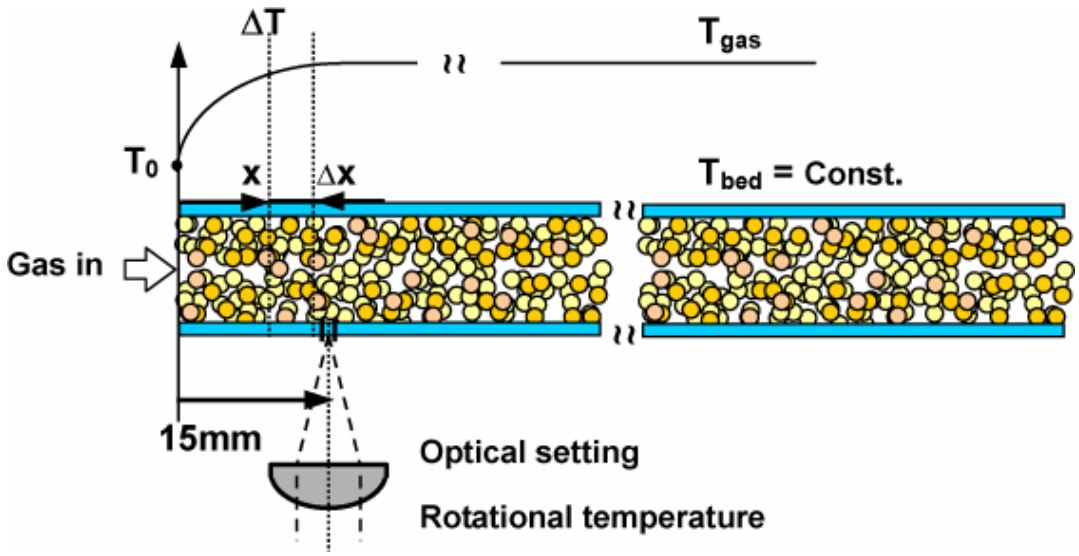


Fig. ５-１６　均一発熱を伴う充填層内部の伝熱と回転温度計測

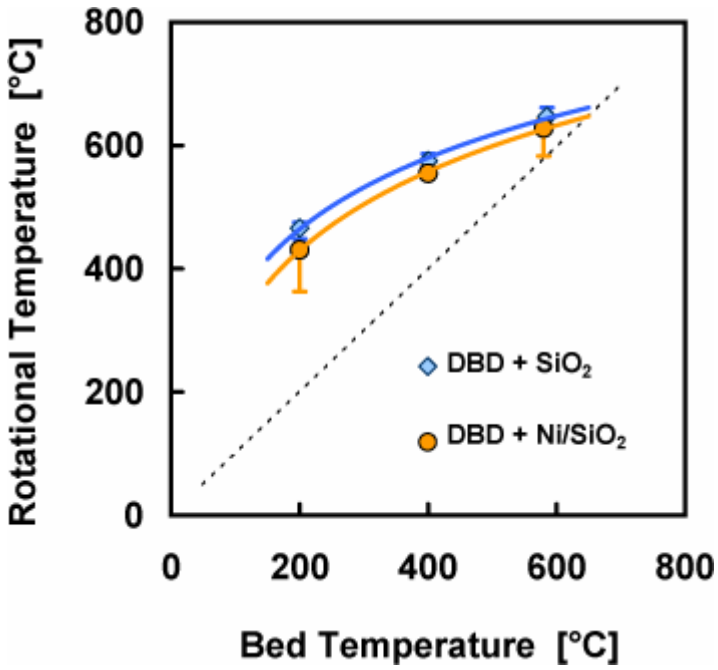


Fig. ５-１７　触媒充填層温度に対する回転温度

● 触媒充填型リアクタの放電形態と活性種の拡散時間

実際のリアクタでペレットの充填率 20%を考慮すれば，気相で生成された活性種が空隙を拡散し触媒表面にたどり着くまでの特性時間τ[s]は以下のようになる。

$$\beta = \frac{nv}{V} = 0.2 \qquad \text{Eq 5-11}$$

$$L = \frac{V}{ns} = 0.834[\mathrm{mm}] \qquad \text{Eq 5-12}$$

活性種として最も寿命が長い振動励起メタンの寿命τ_v[s]と比較すれば，

$$\tau = \frac{L^2}{D} \approx 32 \quad [\mathrm{ms}] \quad > \quad \tau_v = \frac{1}{k} \approx 1.5 \quad [\mu\mathrm{s}] \qquad (300\mathrm{K}) \qquad \text{Eq 5-13}$$

ここで，β：充填率 [-]，v，s：ペレット 1 個の体積及び表面積（ϕ=1mm）[cc]，n：ペレット数密度[cm^{-1}]，V：ガラス管の体積（ϕ=6mm）[cc/cm] ，L：充填層の代表長さ，D：メタンの拡散係数（0.217 cm^2/s at 300K），τ_v：クウェンチングの時定数（Table4-3 参照），τ：空隙を拡散する時定数[s]。

気相で生成された活性種の寿命は拡散時関より 4 桁短いことから，触媒表面までたどり着く前に気相で失活している恐れがある。それにも関わらずメタン転換率が大幅に増大したのは，触媒ないしはペレットの表面に沿ってプラズマが形成されるためである[5-25]。触媒充填型リアクタではペレット間の空隙をボイドと見立て，かつては”ボイド放電”または”部分放電”の一種として区別されていた。しかし，気体の絶縁破壊がペレット表面（２つの異なる誘電物の境界）で生じやすいことから，最近は沿面放電の一形式と考えられている。プラズマがペレットの表面に沿うように進展することから，プラズマと固体壁の相互作用を積極的に利用できるメリットがある。触媒充填型リアクタの電気特性，反応特性に関する補足説明として，Appendix A-2 も参照されたい。

● 平衡論的な考察 －転換率－（Appendix A-3, A-5）

これまでに述べてきたように，誘電体バリア放電と触媒を組合わせることでリフォーミング反応の大幅な改善が可能になったわけであるが，その一方で，最低でも 400℃の反応温度が必要となり，大気圧非平衡プラズマの特徴であった常温・常圧プロセスを利用できないことになる。そこで，触媒充填型リアクタで得られた結果の位置付けと，プラズマと触媒の相乗効果を最大限に引き出すにはいかなる温度範囲が適切かを明らかにするために，平衡論的な考察を行った。

原料メタンの平衡転換率をベースに（$CH_4 + 2H_2O = CO_2 + 4H_2$），反応温度の観点から

反応性を比較した。圧力は全て１気圧である。Fig.5-18 に示した破線は平衡転換率を示しており，(1)DBD のみ，(2)触媒のみ，(3)DBD と触媒，の３つを比較している。DBD のみの場合，高エネルギー電子によってメタンを活性化できるため，200℃という低温でもリフォーミング反応を生起できる。ただし，電子と気体分子の非弾性衝突過程は温度とほとんど無関係であるため，温度に対する依存性は全く見られない。ここで問題となるのは，400℃以上の高温場であっても DBD だけでは転換率を向上させることはできないことである。500℃以上の反応温度では，むしろ平衡転換率を遥かに下回る転換率しか達成できない。さらに反応温度を高めれば，非弾性衝突反応に熱分解が加わった”相加効果”は期待できるが，電気エネルギーを熱エネルギーに変換することを前提にしたこのようなプロセスは，エネルギー的にも経済的にも成立しない。

触媒のみを用いた場合，600℃では平衡転換率の半分しか反応に寄与していないが，700℃ではほぼ平衡転換率（80%）に達する。反応温度に対する依存性が極めて大きく，反応場の温度制御がプロセス制御や生成ガスの品質に及ぼす影響が大きい。工業プロセスではさらに高い転換率と水素の純度が要求されるため，少なくとも 800℃は必要であろう。触媒金属のシンタリングやカーボン析出の問題があるものの，充分な反応温度を確保して熱エネルギーを供給することができれば，触媒反応は極めて信頼性がある手法である。

DBD と触媒を組合わせた場合，メタンの転換率は反応温度に大きく依存していることから，触媒反応の影響が大きく反映されていることが容易に想像できる。反応温度とは無関係に高エネルギー電子がメタンを活性化させると同時に触媒との相互作用により，メタンの転換率は平衡転換率を大きく上回っている。しかしながら，反応温度が上昇するにつれ平衡転換率に漸近していき，プラズマと触媒の相乗効果はほとんど期待できなくなる。転換率の温度依存性から，プラズマが共存すれば見かけの活性化温度が低下し，触媒のみの結果が低温側へシフトすると考えられる。これは，基底状態のメタンではなくプラズマによって生成された活性種がさらに触媒上でリフォーミングに寄与しているため，実質的な触媒の活性化温度が低下しているためである。反応に関与しているとすれば，比較的寿命が長い振動励起メタンと CH_3 等のラジカルあるが，CH_3 自体は非弾性衝突によって生成されるわけであるから，反応選択性には多大な影響を及ぼしたとしても転換率への直接的な寄与は少ない。これに対し，振動励起種は本来メタン分解反応には関与しないものの，最も多量に生成される活性種であるから（N_{vib}~$100N_e$），これが触媒上でリフォーミングに寄与すれば，転換率を大幅に向上できることを説明できる。

$$\mathbf{CH_4 + e \rightarrow CH_{4_vib} + e} \qquad \mathbf{0.162 \sim 0.361\ eV}$$

$$\mathbf{CH_{4_vib} + Ni \rightarrow CH_3 + H + Ni}$$

プラズマで形成される活性種として，振動励起メタンは励起レベルが低く，また反応性も低いことから，反応活性種として認識されることは極めてまれである。しかし，例

えば Pt や Ni 上で解離吸着する場合には解離速度が最大で３桁増大することが報告されている[5-21,22]。このような反応が実際に生じているならば，投入電力を増大させることなく転換率を大幅に増加することが可能になる。解析結果から，振動励起に消費されていた 50%の電気エネルギーをメタンの解離に寄与させると同時に，メタンの解離に不足する 8eV 以上のエネルギーを低温度熱エネルギーから回生することも可能となる。励起レベルは低いものの生成量が膨大であることから，最大でも電子数密度の２桁以上のメタン転換率が達成できる可能性がある（Fig.4-23, Fig.4-27）。

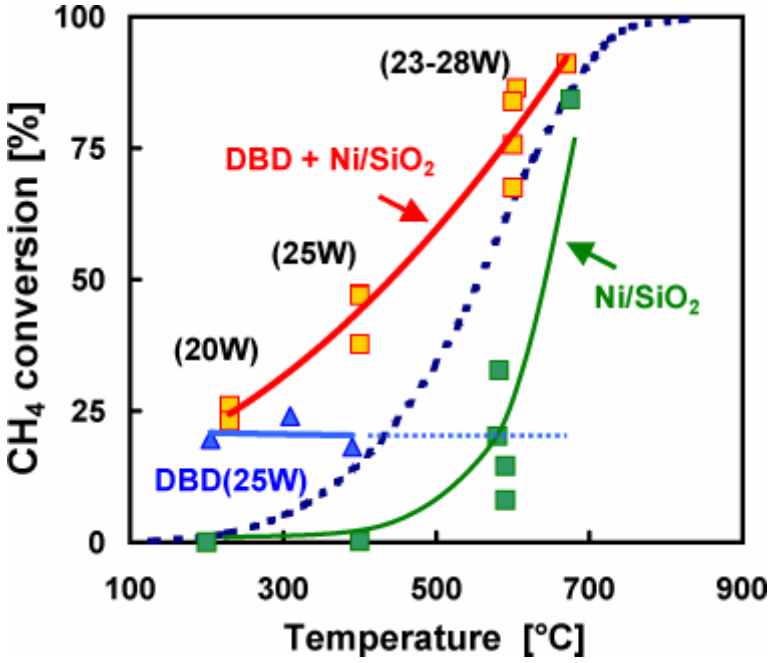


Fig. ５-１８　複合リアクタの反応温度依存性

● 水素選択性

Fig.5-19 は水素選択率の温度依存性である。例えば触媒反応を 600℃で行った場合，メタン転換率は平衡値を大きく下回るが，プラズマが共存すれば水素の濃度を平衡組成にするだけの能力を有していることがわかる。これは，CO，CO_2 についても同様で，600℃以上における反応選択性は完全に平衡値に支配されている。プラズマ・触媒の反応機構の詳細は不明であるが，Fig.5-18 によれば，触媒だけの反応曲線（Ni/SiO_2）が触媒充填リアクタの反応特性（DBD+ Ni/SiO_2）へと，低温側にシフトしていると見て取れる。すなわち，プラズマによって完全にメタンを解離させることができなくても，振動励起などの活性種があれば，実質的な反応温度を低下させる働きがある。通常，振動励起メタンは反応活性が低く，プラズマプロセスで主たるエネルギー損失の原因となるが，プラ

ズマ／触媒複合反応系では，充分活性の高い反応種として種々のプロセスに利用できることを示している。

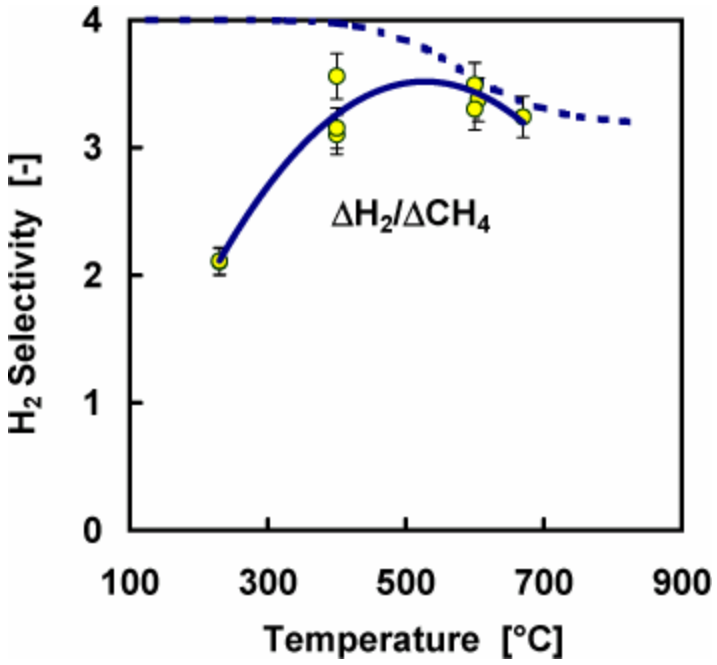


Fig. ５-１９　水素選択性の温度依存性

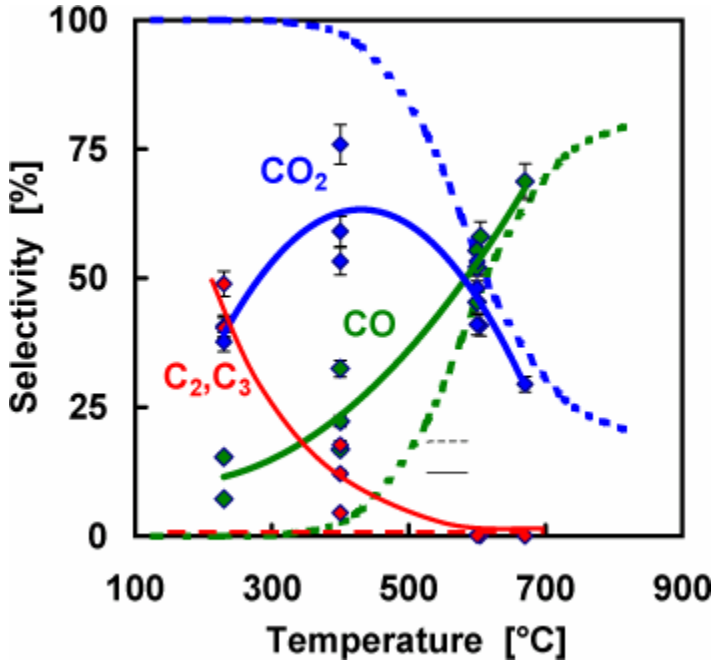


Fig. ５-２０　反応選択率の温度依存性

● **反応機構**

振動励起メタンの触媒反応機構の詳細は明らかとなっていないが，これまでに得られた実験事実からその概要を考察した。Fig.5-21 は一般的な触媒反応機構を図示したものである。触媒の表面状態，気体分子の物理・化学吸着状態の詳細はともかく，触媒反応は大別して３つの段階に分けることができる。すなわち，a. 原料分子の吸着，b. 分子の解離，結合組替え，マイグレーションなど一連の化学反応，c. 生成物の脱離，である。触媒の温度は吸着・反応・脱離過程それぞれにおいて多大な影響を及ぼす。一連の反応過程が全て同じ温度で最適活性化されるのが，最も理想的な触媒反応なのかもしれない。

メタンが振動励起されることによって，触媒金属上へ吸着する確率が格段に高まっていることが考えられる。すなわち，振動励起メタンの触媒金属上への付着係数（Sticking Coefficient）が１に近づくことによって，低温でも第一段階の吸着過程が活性化される。基底状態のメタンであれば，吸着することなく触媒金属と弾性衝突するだけである。付着係数の概念は触媒化学ではターンオーバー数と呼ばれるが，物理的な意味はほぼ同じと考えられる。その結果，低温でも平衡転換率を超えるメタンがリフォーミング反応に寄与するが，第二，第三段階になれば触媒が化学反応を律速するため，振動励起メタンはおろかプラズマそのものが触媒反応に関与できなくなる。第二，第三段階は触媒反応が律速するわけであるから，十分な反応温度がなければ吸着（振動励起）メタンはさらに分解して合成ガスを生成し，表面から脱離するには至らない。その結果，反応選択性は触媒の性質を大きく反映する結果となる。これらの仮定を裏付けるためには，プラズマ中の振動励起メタンの同定と，吸着化学種の分析が不可欠である，これは今後の大きな課題の一つである。

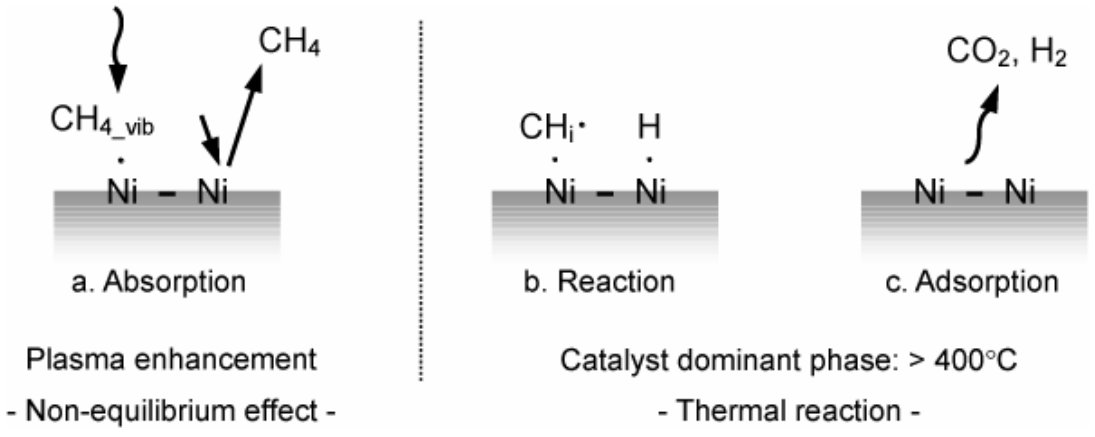


Fig. ５-２１　プラズマ／触媒複合反応系の反応機構

5.3.6　触媒と比較したプラズマ燃料改質の効率

● **消費電力とはどこで計測した値か**

ここでいう消費電力とは，Fig.2-4(B)左に図示した反応器における消費電力を示しており，リサージュ図形を描く方法から求めた。Fig.2-4(A)の A-B 端子間で計測した直流電源の消費電力と，リアクタの消費電力の関係を Fig.2-5 に示す。これは，高電圧電源の回路効率に相当しており，本高電圧回路の効率は約 60%である。

● **触媒法と比較したプラズマプロセスの効率**

改質反応プロセスの効率（Initial，Running）を同じ基準で評価し，その優劣を判定するのは極めて難しい課題である。ここでは，文献調査の結果も交えて燃料改質プロセスのエネルギー効率を検討し，プラズマプロセスの位置付けを明らかにするに留める。触媒，プラズマプロセスの優位性を議論するためには，エネルギー効率だけの議論ではなく，以下に示す様々な要因を考慮しなければならない。

1. 電力コスト（夜間電力・自然エネルギー）
2. 原料性状とそのコスト（カロリー，供給変動）
3. 有価物の副生，又は回収（プロセスの経済性改善）
4. プロセスの低温度化
5. 硫黄分（触媒毒），タールなどを含む原材料の前処理
6. 小型・軽量・分散化
7. 起動・停止

● **触媒プロセスの効率**

メタンのスチームリフォーミングを「$CH_4+2H_2O=CO_2+4H_2$」と限定し，エネルギー効率を計算する。反応は全て 298K を基準としており，H_2O は液体と仮定している。簡単のため Fig.5-22 を基準にして(1-a)の定義を適用すれば，メタン転換率 100%の場合で 128%のエネルギー効率（カロリー・アップ）が達成できる。実際には，熱源として一部燃焼させるメタン及び補機の動力も考慮した(1-b)式が多用される。この場合にはエネルギー効率が 100%を超えることはなく，最も効率が高い触媒プロセスでは，メタン転換率約 100%，正味エネルギー効率ϕ~90%が達成されている。全くエネルギー損失がない理想的な場合，すなわちϕ=100%を仮定すれば，補助動力（熱源として消費されるメタンの発熱量）は原料メタンの 28%である。参考までに，ϕ=95%なら補助動力 35%，ϕ=90%な

ら補助動力 42%となり，エネルギー効率が比較的高いとされる触媒法においても，原料メタンの約半分は単なる熱源として燃焼・消費されていることになる。

Fig. ５-２２　改質器のエネルギー・フロー

$$\frac{\text{合成ガスの発熱量}}{\text{原料メタンの発熱量}} \times 100 \qquad \textbf{(1-a)}$$

又は

$$\frac{\text{合成ガスの発熱量}}{\text{原料メタンの発熱量} + \text{補助動力}} \times 100 \qquad \textbf{(1-b)}$$

ただし，$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + H_2O_{liq}$　$\Delta H=253$,　$\Delta G=131$　kJ/mol

$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O_{liq}$　$\Delta H=890$,　$\Delta G=818$　kJ/mol

$CO + 0.5O_2 = CO_2$　$\Delta H=283$,　$\Delta G=257$　kJ/mol

$H_2 + 0.5O_2 = H_2O_{liq}$　$\Delta H=286$,　$\Delta G=237$　kJ/mol

● プラズマプロセスの効率

同様な観点から，(1-a)，(1-b)式を使って本研究で得られた結果からエネルギー効率を計算した。結果を Table 5-4 に示す。(1-a)式の計算には C_2, C_3 化合物の発熱量をカウントしていないため，水素収率が低い場合には吸熱系であるにもかかわらず効率が 100%より低くなる。(1-b)式の補助動力としてプラズマの消費電力を代入して計算すれば，DBD／Ni/SiO_2 複合系で，かつ周波数 10kHz，反応温度が 600℃の時，最高効率 69%が得られた。周波数が 76kHz の場合には過度に電力を投入しており，効率は 20%まで低下する。(1-a)式，(1-b)式をベースに効率を評価すれば，プラズマプロセスは触媒法と比較して必ずしも劣るものではないことがわかる。ただし発電効率まで考慮すれば，触媒法より低く評価されることは避けられない。エネルギー効率だけの議論だけではなく，プラズマプロセスだからこそ可能となる付加価値が見出すことができれば，実用的な観点から触媒より優位な改質プロセスを開発することは充分可能である。

プラズマ燃料改質で効率を定義する場合, (1-a)式, (1-b)式に加え, (2)式も多用される。(3)式は吸熱系にしか適用できず一般的ではないが，この結果も Table 5-4 に示す。

$$\frac{\text{全投入エネルギー（消　費電力）}}{\text{生成された水素の質量}} \quad [\mathrm{MJ/kg_{_H2}}] \tag{2}$$

$$\frac{\text{反応吸熱量}}{\text{全投入エネルギー（消　費電力）}} \times 100 \tag{3}$$

スパーク放電を用いたメタンの部分酸化反応では，原料に対する消費電力は 25MJ/$kg_{_CH4}$ で，水素製造コストは 267 MJ/kg_{-H2}（H_2 選択率：38%，CO 選択率：65%）である。GlidArc を用いて水蒸気改質を行った場合の最高効率は 97 MJ/kg_{-H2}（1.4kW，S/C：2-4，CH_4 転換率：44%，エネルギー効率：33%）と報告されている。アークプラズマをドライリフォーミングに適用する場合，一般に 234 MJ/kg_{-H2}（エネルギー効率：27%）である。原料ガスを 900℃まで余熱してコロナ放電処理すれば，水素製造コストを 34 MJ/kg_{-H2} まで低減できるが，原料の余熱に 340 MJ/kg_{-H2} のエネルギー消費を伴っている。水素製造に関して言えば最高効率は 100-200 MJ kg_{-H2} であり，本研究でもこれに匹敵する 130 MJ/kg_{-H2} が達成されている。プラズマプロセスの効率を評価する場合(3)式も多用されるが，例えば DBD だけの効率を計算すればエネルギー効率は 1%にも満たず，「プラズマプロセス＝エネルギー多消費」を連想させる大きな原因になっている。

Table 5-4　水蒸気改質の各種効率

Condition		Power (W)	Conv. (%) CH_4	Select. (%) H_2	Select. (%) CO	Efficiency (%) (1-a)	Efficiency (%) (1-b)	Efficiency MJ/kg_{-H2} (2)	Efficiency (%) (3)
1. DBD/Ni/SiO_2 (400°C)	10 kHz	3.29	10	51	2	97	61	1330	2.0
	76 kHz	25.2	47	89	17	110	23	1004	3.3
2. DBD/Ni/SiO_2 (600°C)	10 kHz	4.40	64	88	40	116	69	136	26.5
	76 kHz	28.7	87	84	58	123	22	691	5.3
3. Ni/SiO_2 (600°C)		---	33	94	21	109	---	---	---
4. DBD (600°C)	10 kHz	15.3	13	53	34	97	21	5974†	0.5
	76 kHz	67.2	49	53	41	91	5	8080†	0.4

† Reaction enthalpy (endothermic) regarding C_2 and C_3 formation is not considered.

５．４　結　　論

第５章「誘電体バリア放電によるメタンの水蒸気改質」では，誘電体バリア放電とリフォーミング触媒を組合わせたプラズマ／ケミカル複合リアクタを開発し，反応選択性及びエネルギー効率を格段に向上させることに成功した。そして，メタンの水蒸気改質における非平衡プラズマ反応と触媒反応の明確な差別化をはかり，平衡論的な観点からプラズマ・触媒ハイブリッドリアクタの優位性を明らかにした。

第５章で得られた主な知見を以下に示す。

誘電体バリア放電のみのリフォーミング特性

5-1.　メタン転換率は比投入エネルギーと共に増加していくが，生成物の選択性は10eV/molecule（≈ CH_4 の低位発熱量）で一定になる。誘電体バリア放電だけの場合，C_2，C_3 系重合物の選択率が 50%を超えるため（炭素ベース），水素の選択率は量論ベースで 65%までしか到達しない。

5-2.　反応温度(165-300℃)，水蒸気濃度（2<S/C<10），周波数(1kHz-75kHz)，電極間距離(0.5，1.0mm)がメタン転換率，反応選択性に及ぼす影響はほとんどない。メタン転換率は電力と共に単調に増加し，選択性はメタンの衝突断面積によりほぼ決定される。

プラズマ／ケミカル複合リアクタのリフォーミング特性

5-3.　Ni 触媒が活性を示さない 400℃でも，プラズマが共存することでメタン転換率は50%に達した。プラズマのみの場合，CH_4 転換率は 18%であるから，メタン転換効率が 2.8 倍増強された。また，C_2，C_3 系重合物はほとんど生成されず，替わって CO_2 が生成される。これに伴い，水素の選択性は 80%を超える（量論ベース）。

5-4.　触媒だけでは平衡転換率に達しない反応温度（~600℃）でも，プラズマが共存すれば平衡転換率を超えるメタンが反応する。この時の生成物濃度は，平衡組成になっている。

5-5.　プラズマ／触媒複合リアクタでは，メタンの振動励起種が触媒上で有効に分解している可能性が高い。メタン転換率，反応選択性の温度依存性を調べた結果から，基底状態のメタンではなく，振動励起メタンの触媒金属上への付着係数が大幅に増大することで，触媒の実質的な活性温度が低下していることが示唆される。

今後の課題

5-6. メタンだけではなく，水蒸気（H_2O）の振動励起や電子付着特性が触媒上の解離吸着反応に及ぼす影響を明らかにし，原料の S/C（Steam/Carbon）比を低減させる指針を明示する。

5-7. プラズマ／ケミカル複合リアクタに適した触媒の探索。プラズマによる触媒の経時変化，劣化の評価。

5-8. 触媒充填率，接触速度，反応温度の最適化を図り，エネルギー・コストを低減させる指針を探求する。

参考文献

5-1. 触媒学会編:C1 ケミストリー，講談社サイエンティフィク，第 1 版 (1984).

5-2. 吉田邦夫:エクセルギー工学 理論と実際，共立出版 (2000) 103-112.

5-3. 白崎ら，第 35 回化学工学会秋季大会講演要旨 X201 (2002) CD-ROM.

5-4. T Yamamoto et al, IEEE Trans. on Ind. Appl. **32**(1) (1996) 100-105.

5-5. B M Penetrante, R M Brusasco, B T Merritt, W J Pitz, and G E Vogtlin, M C Kung, H H Kung, C Z Wan, and K E Voss, Proc. of SAE meeting (1998) 57-66.

5-6. A Mizuno, Y Kisanuki, M Noguchi, S H Lee, Y K Hong, S Y Shin, J H Kang, IEEE Ind Appl **35**(6) (1999) 1284-1288.

5-7. T Yamamoto, C L Yang, M Beltran, and Z Kravets, IEEE Trans. on Ind. Appl. **36**(3) (2000) 923-927.

5-8. 山本俊昭，応用物理第 **69**(3) (2000) 284-289.

5-9. A Ogata et al, IEEE Trans. on Ind. Appl. **37**(4) (2001) 959-964.

5-10. Y H Song et al, J Electrostatics, **55** (2002) 189-201.

5-11. 中根，静電気学会誌, **25**(2) (2001) 84-90.

5-12. M Hayashi: *Swarm studies and inelastic electron-molecule collisions*, Ed. L C Pitchford et al, Springer-Verlag, (1985) 167-187.

5-13. L M Zhou, B Xue, U Kogelschatz and B Eliasson, Energy & Fuel, **12** (1998) 1191-1199.

5-14. T. Kishida, N. Yamada, T. Nozaki, and K. Okazaki, Thermal Science & Eng., **7**(3) (1999) 1-9.

5-15. N Kopytko and Barronet F Can, J. Chem. **76** (1998) 1875.

5-16. K Onoe, A Fijie T Yamaguchi and Y Hatano, Fuel **76**(3) (1977) 281-282.

5-17. T L Hsieh, J W Lee, Y C Chen, B M Chang, C H Chang: Plasma Chemistry and Plasma Processing **18**(2) (1998) 215.

5-18. S Kado, Y Sekine and K Fujimoto: Chem Comm, (1999), 2485-2486.

5-19. A Zhu, W Gong, X Zhang and B Zhang: Science in china **43**(2), (2000) 208.

5-20. M Magureanu and M Heintze, 16th ESCAMPIG and 5th ICRP joint conf. 14-18 July 2002 Grenoble-France (2002) 323-324.

5-21. L B F Juurlink, P R McCabe, R R Smith, CL DiCologero, and A L Utz, Phys. Rev. Lett. **83**(4) (1999) 868-871.

5-22. J Higgins, A Conjusteau, G Scoles, and S L Bernasek, J. Chem. Phys. **114**(12) (2001) 5277-5283.

5-23. 田中，八木，田畑，電学論 A **104**(4) (1984) 217-222.

5-24. 田中，八木，田畑，電気学会放電研究会, ED-84-50 (1984).

5-25. A Mizuno, Y Yamazaki, S Obata, E Suzuki and K Okazaki: IEEE Trans. on IAS, **29**(3) (1993) 262-267.

第６章　大気圧グロー放電によるカーボンナノチューブの合成

６．１　緒　　論

コロナ放電は古くからポリマーの表面処理に用いられてきたが，大気圧グロー放電を用いればポリエチレン，フッ化炭素などの高分子重合膜や，ポリシリコン，酸化チタンなどの無機膜の堆積，および紛体のコーティングを大気圧で行うことができる[6-1,2,3]。石丸らは大気圧で優れた段差被覆性を示す常圧 TEOS-O_3 系熱 CVD[6-4]にバリア放電オゾナイザーを組合せたリモートプラズマ CVD を開発し，アスペクト比≈1.6 のトレンチに平坦な SiO_2 膜を堆積（0.18 μm/min）させることに成功したが[6-5,6]，基板を直接 DBD に曝露させることは膜性状を著しく劣化させるため[6-7]，表面処理への応用は限られる。

一般に圧力が高い条件で重合しやすい物質を処理すれば気相で微粒子が生成され易いが，APG では気相で粒子を生成することなく，例えば高分子膜を堆積することができる[6-8]。電離の盛んな負グローが電極近傍に限られているため，表面極近傍でのみ重合反応が生じている可能性が高い。また粒子間の衝突頻度が高く，「イオン温度」≈「中性粒子温度」となっていることから，イオンダメージのない膜を高速で堆積することもできる。大気圧グロー放電を用いれば，コロナ放電や従来の低圧プラズマとは異なるメカニズムで化学反応を制御できる可能性があり，大気圧プロセスだからこそ可能となる新規プロセシングの創出が期待できる。近年，経済的に優位なプロセスとして安価な N_2 ベースの APG を用いたプロセシングが開発されているが，N_2 ベースで安定な APG を形成するためには高純度窒素を用いることが必須で，例えば不純物として水素なら 2500 ppm，酸素では 500 ppm までしか許容されない[6-9]。窒素以外のプロセスガスを混入できないためアプリケーションが限定されること，また表面処理によって生じた不純物が放電の安定性を著しく低下させるため，現在は安定性向上のための基礎研究と表面改質への応用拡大が研究開発の中心となっている。このような背景から，表面改質だけでなく薄膜の堆積やコーティング技術への応用展開が可能な He ベースの APG に着目し，これをカーボンナノチューブの合成へ適用した。高価なヘリウムを用いるものの，高い準安定励起

種（≈20 eV）を利用して，殆どの原料を効率よく活性化できることは第２章にも示した通りである。

第６章「大気圧グロー放電によるカーボンナノチューブの合成」では，大気圧非平衡プラズマプロセスのより高度な反応制御に重点をおき，触媒 CVD 法によってカーボンナノチューブの合成制御が可能であることを実証するとともに，大気圧グロー放電中の負グローで形成される種々のラジカルと触媒との相互作用がカーボンナノチューブの合成に不可欠であることを明らかにした。ストリーマ形式の誘電体バリア放電とは異なり，大気圧グロー放電は表面プロセスに適していることを明らかにした上で，カーボンナノチューブのグラファイト結晶構造に関して既往の研究成果と比較・検討し，大気圧非平衡プロセスの優位性を考察している。

６．２　実験装置及び実験方法

6.2.1　平行平板型触媒 CVD リアクタの構成

● リアクタの構成

Fig6-1 にカーボンナノチューブの合成に用いたリアクタを示す。上部の高電圧電極は厚さ 500μm のアルミナ板で覆っており，下側の接地電極から 3mm 離れて固定されている。Ni をコーティングした石英基板は接地電極に固定した。APG のみによる電極の温度上昇は 50℃であるため，別途電気ヒータを埋め込み外部から最高で 750℃まで昇温できるようにしている。印加電圧は 125kHz の正弦波電圧で，第２章 2.3.1 で説明した高電圧回路を用いて発生させた。周波数はリアクタのインピーダンスとマッチングを取り，125kHz と決定した。Ni 薄膜により基板は導電性となるため，高電圧電極に誘電体を挿入しなければならない。誘電体はアークへの遷移を抑制するバラスト・インピーダンスとして作用するほか，高周波数ではブロッキングコンデンサの役割も果たす。よって，接地電極に基板を設置する本方式では，原理的にバイアス効果は期待できない。一方，Fig.2-13，Fig.2-14 に示すように Ni 基板表面に反応高活性な負グローが形成される。Fig.6-1 に示した電極系は真空チャンバーに設置してあり，一旦 10^{-3}Torr まで減圧してから所望の原料ガス（$He/H_2/CH_4$）をフローメータを介して供給した。

ナノチューブ合成用基板

実験に供した基板は, CNT の合成に必要な触媒金属として厚さ 20nm の Ni 薄膜をコーティングした石英基板である。Ni をナノスケールに微粒化し，かつ触媒としての活性を高めるための前処理として基板を 600℃まで昇温し，水素還元してからナノチューブの

合成に供した。通常，触媒金属はスパタリングによってコーティングすることが多いが，我々は湿式鍍金法により Ni 薄膜をコーティングした。その理由として，(1) 鏡面状で薄膜が得られる。より安定した大気圧グロー放電を形成するためにはできるだけ均一なコーティングが好ましい。フィラメント状の放電が重畳されると CNT は合成されない。(2) 薄膜の厚さが一定である。触媒金属の微粒化と粒径は，薄膜の厚さと前処理温度に大きく依存するため，一様な直径，数密度のナノチューブを合成するためには，薄膜厚さを一定にする必要がある。(3)減圧下の非平衡プラズマの場合，セルフ・バイアスなどを利用したイオン衝撃によってナノスケールの触媒金属微粒子を生成し，引き続き CNT の合成を行う 2 段法が多用される。しかし，大気圧グローではイオンはほとんど加速されずイオン衝撃を利用できない。よって，通常の Ni 板（厚さ 1mm）を用いた場合には触媒機能が出現せず，CNT は合成されなかった。

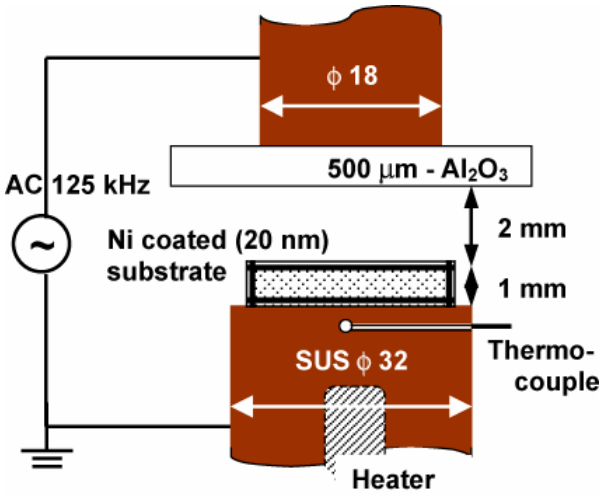


Fig. 6-1　カーボンナノチューブ合成用リアクタ

Table 6-1　合成条件

Growth temperature　[°C]	400, 500, 600 ~ 750
Growth time　[min]	5 ~ 30
H_2/CH_4 ratio　[-]	0, 5, 10
Flow rate of gas mixture　[$sccmin^{-1}$]	APG: $He:H_2:CH_4$= 900:100:0~20 DBD: $He:H_2:CH_4$= 150:150:15
Pressure　[Torr]	760
Power (current peak)	~4 Wcm^{-2} (~15 $mAcm^{-2}$)

6.2.2　合成条件と炭素系薄膜の分析・評価方法

炭素膜の分析は，ラマン分光器，FE-SEM，FE-TEM を用いて行った。機器の詳細は Table6-2 に示すとおりである。

Table ６-２　分析機器一覧

Raman spectroscopy	JASCO NRS-1000, Green laser 532 nm
HRTEM	JEOL JEM-3010, 加速電圧: 300kV, 分解能: 0.17nm, 最小プローブ径: 1nm.
FE-SEM	HITACHI S-4700, 加速電圧: 30kV, ２次電子像: 1.5nm, 反射電子像: 3nm.

６．３　実験結果と考察

6.3.1　大気圧グロー放電の形成条件

大気圧グロー放電を形成するメカニズムは種々検討されているが，原子気体から分子気体に至る広い範囲で avalanche-to-glow, or glow-to-streamer transition 機構を説明できる統一的な解釈はいまだ整理されていない。大気圧グロー放電を形成するうえで重要とされる因子を列挙すると Table6-3 のようである。

a-1:ペニング電離や，a-2:イオントラップ（Eq.6-1）は典型的なグロー形成条件で，気体の種類や電源周波数によって，比較的再現性よく大気圧グロー放電をコントロールできる。電源電圧に高調波成分が含まれる場合，リアクタとのマッチングが取れていない場合には，たとえグロー放電的であっても複数のナノ・セコンド電流パルスが誘発されやすくなる。一方，ガス種と周波数の組合せだけでは，分子ガスを用いる大気圧グロー放電を能動的に制御することは容易ではなく，現在も種々の要因が探求されている。

Fig.6-2 に DC-glow プラズマの電圧-電流特性を示す[6-10]。電圧を徐々に上昇させると，$(pd)_{min}<(pd)$ならば，正抵抗特性を示すコロナ放電（D-E 点）を経て，負抵抗特性を持つ大気圧非平衡プラズマが形成される（E-F 点）。この時，外部電圧がプラズマの維持電圧をわずかでも上回ると大電流が流れ，極短時間で破壊の状態に至る。定常放電の場合は別として，ns~μs オーダーで形成と消滅を繰返す大気圧非平衡プラズマの場合には，増殖中の放電電流を能動的に制限しにくく，この不安定性がグロー状態をストリーマへ遷

移させると考えられている（b-1）。Fig.6-2 に関連して，E-F 点の電流増殖時にストリーマに遷移させないための最大許容電流は，Meek 数<10~20 に依存する（b-2）。a-1~a-3 は外部パラメータとして比較的容易にコントロールできるが, b-1~b-2 は現象の半定量的な説明に用いられているに過ぎず，実際にどの程度の寄与があるのか，また具体的にコントロールする手段も提示されていない。

Table ６-３　大気圧グロー放電の形成条件

	原　　因	結　　果
a-1	ガ ス 種	ペニング電離。累積電離。
a-2	高周波数	イオントラップ。予備電離。
a-3	電　　源	外部回路のマッチング・ミスによる不安定周波数の回避。
b-1	V-I 負特性	過渡的な異常グローに起因した不安定現象。
b-2	Meek 数	αd< 18~20。α：電離係数，d：電極間距離。

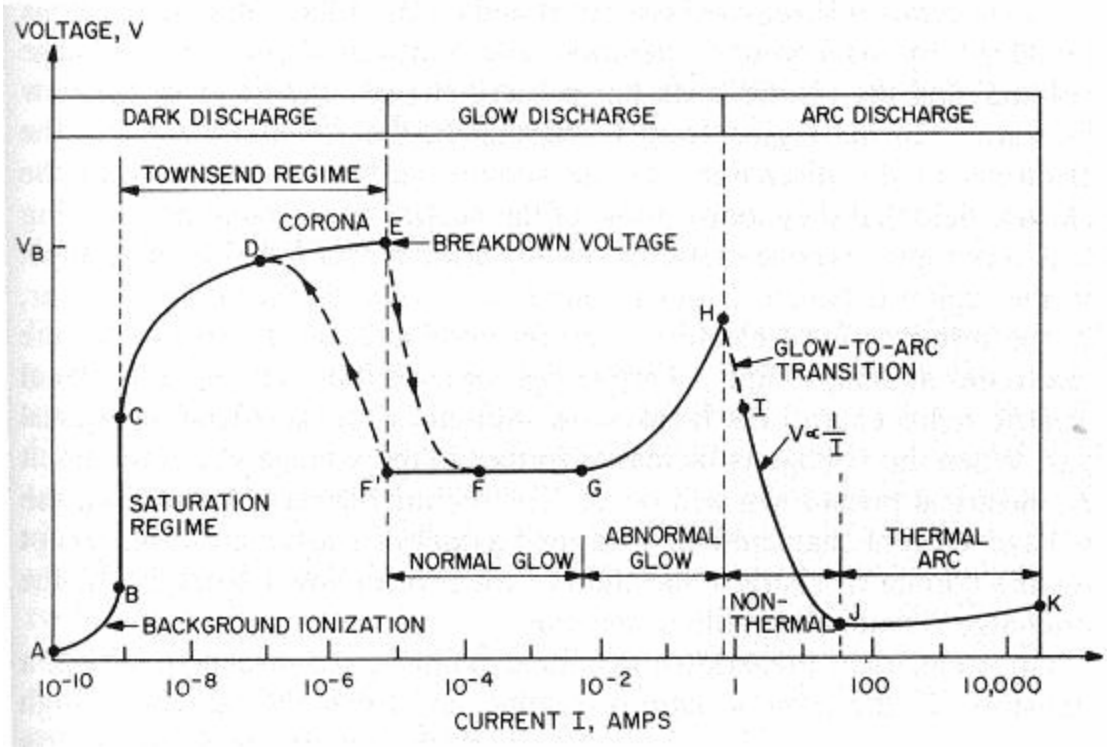
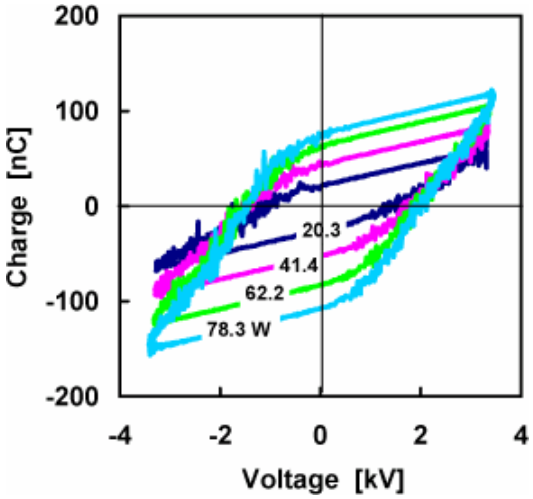


Fig. ６-２　DC-glow プラズマの電圧-電流特性

このような中，我々は最も安定に APG を形成する方法として，He ベース大気圧グロー放電を形成した。He は準安定状態が最も高く（~20eV），ペニング電離によってほとんどのガスを電離できるため，カーボンナノチューブの合成に必要な炭化水素原料や水素を混入することができる。同様なメカニズムによる大気圧グロー放電の形成は，Ar-NO 系や Ne-N_2 系でも確認されているが[6-11]，ガスの組合わせや電源周波数の選択範囲に制限がある。He 濃度や周波数に対して DBD と APG を区別する明確な閾値は存在せず，APG と DBD が混在した状態を経て徐々に遷移する。ガス組成の影響は第 3 章（例えば Fig.3-7, Fig.3-8, Fig.3-10, Fig.3-11）で検討してあるので，本章では周波数の影響について考察する。Fig.6-3~Fig.6-5 に，DBD に対するリサージュ図形，放電維持電圧，換算電界強度を示す。同様に，Fig.6-6~Fig.6-7 は APG に対する結果である。放電開始直後は，投入電力の上昇に伴い放電維持電圧も上昇する。例えば，電力が 20W から 41W まで放電維持電圧は増加するが，41W を超えると放電維持電圧はほぼ一定となり変化がないことがわかる。実験をとおして放電維持電圧が一定になったことを確認し諸量を計測した。

Fig6-4，Fig6-5 は周波数に対する放電維持電圧と換算限界強度の変化である。電極間距離が長く，周波数が 10kHz を超えると放電維持電圧は低下する。電極間にイオンがトラップされるためには少なくとも 100kHz 以上の高周波が必要となるが，誘電体が介在すれば帯電した荷電粒子が実質的なトラッピング効果をもたらしていると考えられる。電極間距離を半分にすることで，より高い換算電界強度を維持できる。

Fig.6-6 は APG（He:CH_4=98:2）に対する結果である。大きな特徴は，電極間距離を変化させても維持電圧がほとんど変化していない点である。RF プラズマを対象に維持電圧と pd 積の関係を調べた研究から，ペニング効果が期待できる He，Ne の場合の放電維持電圧は pd 積に依存せず，ペニング効果がない Ar，Xe では pd 積の増加と共に維持電圧は増加する[6-12]。ペニング電離がある場合には，電子衝突電離の寄与が小さいことを示しているが，このような場合でも相似則（パッシェンの法則）は成立することが実験的に検証されている。僅かな不純物はペニング効果を促進させるが，多量に混入させると維持電圧は上昇する。



Pressure: 760Torr
Gap: 0.5 mm, 1.0mm
Freq.: 50, 500, 3k, 30k, 50k, 130k [Hz]
Feed gas: CH_4
Eledtrode temperature: 25°C

Fig. 6-3　電力とリサージュの変化

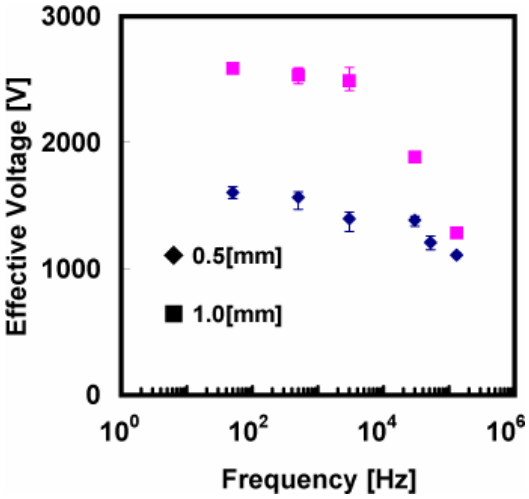


Fig. 6-4　周波数 vs 維持電圧（DBD）

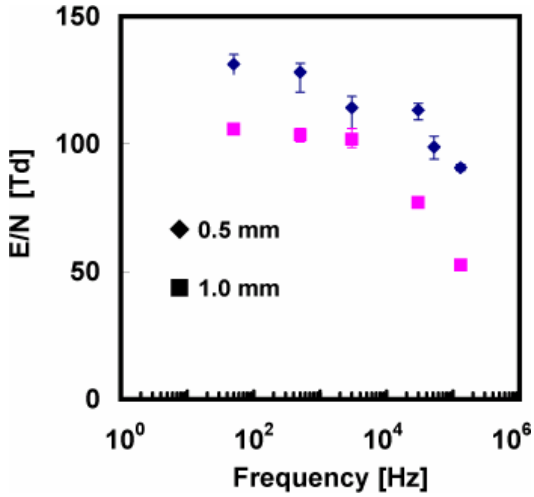


Fig. 6-5　周波数 vs E/N（DBD）

大気圧グロー放電は，減圧下のグロー放電と非常に良く似た陰極グロー，負グロー，ファラデー暗部，陽光柱に相当する部分有しており[6-13,14]，とりわけ負グローの形成が顕著である。このような場合，電圧を負担するのは負グローであり，電極間距離を大きくしても，陽光柱にあたる電圧の低い部分の長さが大きくなるだけで，放電維持電圧はほとんど上昇していないという可能性も考えられる。維持電圧は一定であるため，電極間距離を半分にすれば換算電界強度は約 2 倍大きくなる。間隙が短いほど周波数の影響を受けやすく，低周波数では放電状態が不安定であった。

臨界周波数とイオン種

Fig.6-8 は d=1mm におけるイオン補足の臨界周波数と電界強度の関係を図示した結果である。He 中の各種イオンの移動度と衝突断面積から衝突周波数を Eq.6-1 に代入し，イオントラップが始まる臨界周波数を計算した。

$$\nu_0 = \frac{eE_{eff}}{\pi m \nu_c} \qquad \text{ただし，} \quad \nu_c = \mu E N_0 < \sigma_m > \ [s^{-1}] \qquad \text{Eq 6-1}$$

ν_0：臨界周波数，m：イオン質量，ν_c：イオン衝突周波数，E_{eff}：維持電界強度，μ：正イオンの移動度，$<\sigma_m>$：全運動量移行断面積，N_0：中性粒子密度。質量が小さい分子ほど臨界周波数が高くなる傾向がある。He-CH_4 混合系なら，ペニング電離によって最も多量に生成されるのは CH_3^+であり，20Td なら約 100kHz で電極間に補足され始め，Ⓐで示した計測結果（Fig.6-6: 130kHz）とよい一致を示す。He のみの場合最も多量に生成されるのは He_2^+で，臨界周波数は著しく増加する。ガス組成はペニング電離の強度に加え，臨界周波数をも練成して変化させるため，これらの影響を分離・評価するのは容易でない。

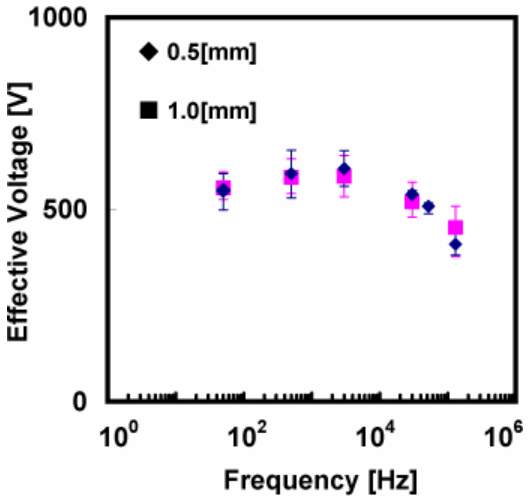


Fig. ６-６　周波数 vs 維持電圧（APG）

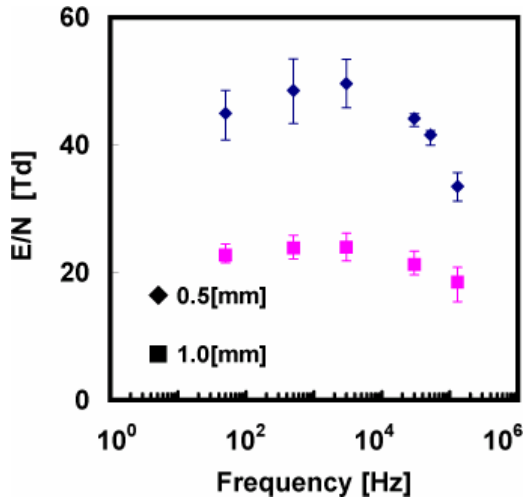


Fig. ６-７　周波数 vs E/N（APG）

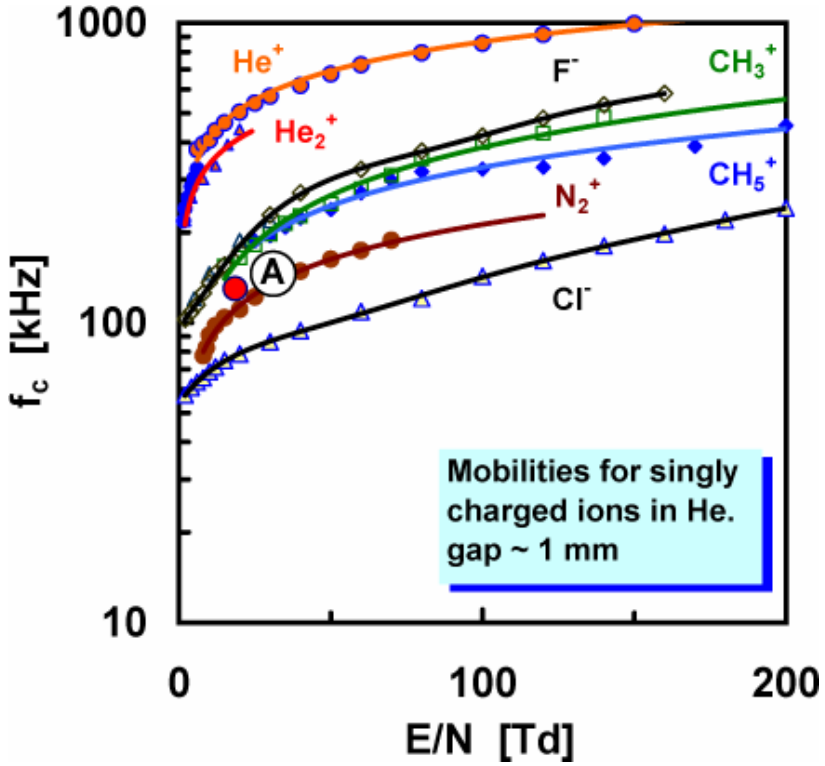


Fig. ６-８　臨界周波数と換算電界強度の関係（d=1mm の場合）

6.3.2　初期成長過程と成長メカニズム

Fig.6-9 はナノチューブ成長初期（5min 後）の基板表面の状態を SEM で観察したものである。基板表面はフラットであるが，Ni 微粒子の直径は 20-70nm で幅広く分布している。ナノチューブは Ni 粒子とほぼ同じ外直径を有しており，先端に触媒微粒子を保持したまま基板から垂直に成長をはじめている。Baker et al は 1972 年，電子顕微鏡内でナノチューブを合成することで成長過程を直接観察しており，Catalyst-cap-growth として知られる成長モデルを提案した。Fig6-11 は Baker の成長モデルを模式的に表しており，各過程を要約すると以下のようである。

- **a**　基板の前処理に相当する段階で，触媒金属のナノ粒子が形成される。我々は，基板温度 600℃，水素雰囲気で 30 分熱処理した。
- **b**　Ni 微粒子上で CH_4 が分解し Ni と C の合金を形成する。この際，多量の反応熱を放出する。
- **c**　カーボンは Ni 微粒子の内部へ奥深く拡散していく。C が溶解するにつれ Ni-C 合金の融点は低下し溶融する。
- **d**　合金中の炭素が飽和すると，多層ナノチューブとして後方へ炭素を析出する。

Fig.6-9 中の白い粒子が飽和した Ni-C 合金と考えられ，本実験ではここまでに約 5min 要した。カーボンが飽和するまでに数分を要するが，その後ナノチューブが成長するだけであるから基板表面は急速にナノチューブで覆われるようになる。30min 後には Fig.6-10 に示す状態となる。ナノチューブの直径は 40-50nm，数密度は 10^9-10^{10}cm^{-2} である。

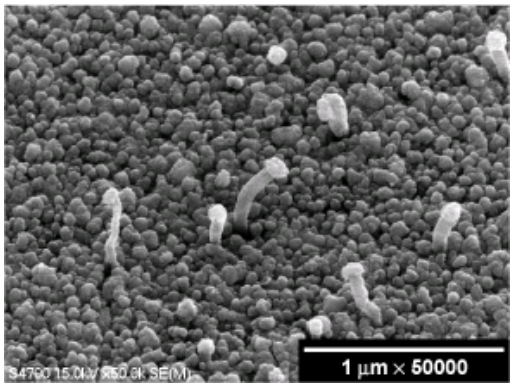


Fig. ６-９　基板表面の状態とナノチューブ成長初期の様子（5min）

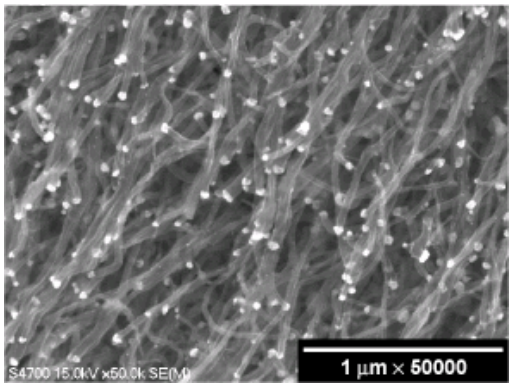


Fig. ６-１０　カーボンナノチューブ（40-50nm，10^9-10^{10}cm^{-2}）

基板温度：600℃，合成時間：30 分，H_2/CH_4 比：10，電力：10W，

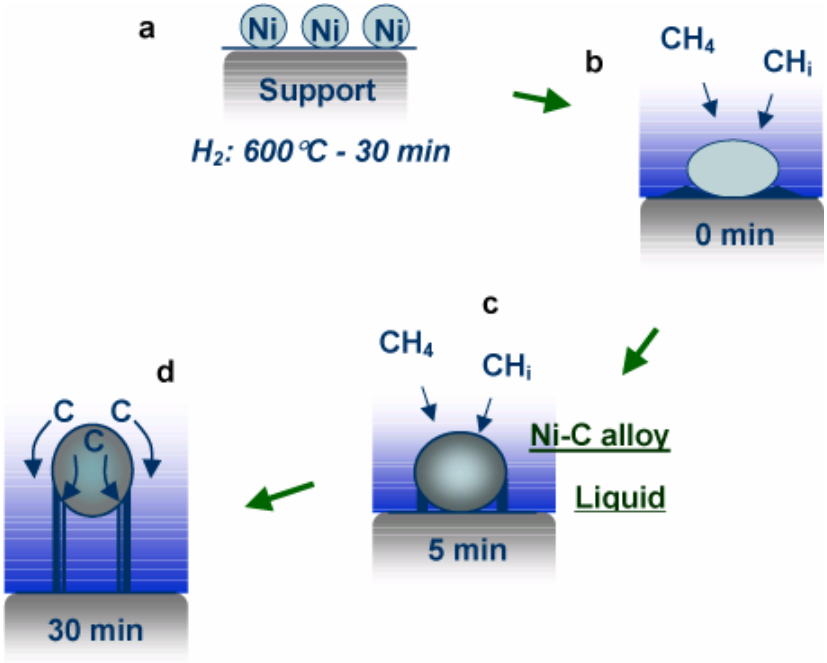


Fig. ６-１１　多層カーボンナノチューブの成長モデル†

Fig.6-12~Fig.6-15 は, FE-TEM でナノチューブの壁構造を観察した結果である。Fig.6-12, Fig.6-13 より，合成されたものはチューブ構造をもつ多層カーボンナノチューブであることが確認できた。いずれの場合も管壁は数十層に重なり合っているが，層間隔は約 0.34nm で，グラファイトの面間距離 0.3354nm とよく一致している。Fig.6-12 のグラファイト壁は中心軸に対してある角度を持った円錐形をしているのに対し，Fig.6-13 は同心円筒状に成長していることが確認できる。このような壁構造の違いは，減圧下のプラズマ CVD や熱 CVD でも確認されており，成長メカニズムは Endo et al(6-15)，Terrones et al(6-16)によって詳しく論じられている。

壁構造は触媒微粒子の性状に大きく左右される。例えば Fig.6-14 のようにナノ粒子が不定形に凝集するとナノチューブではなく，中空ナノファイバーが成長しやすい。チューブが歪曲しながら成長する一因とも考えられる。Fig.6-15 はチューブ先端の Ni 粒子との結合部分を観察したものである。成長メカニズムでも述べたが，Ni-C 合金は成長の過程で一旦溶融していることが多く，文献調査の結果，多くは Fig.6-15（右）の様な流線形になりやすい。しかし，我々が観察した多くの合金微粒子はむしろ Fig.6-15（左）のようにさらに細かい微粒子が凝集しており，複雑な形状を呈している。Fig.6-15（左）の Ni-C 合金は充分に溶融しておらず，微粒子の一部は剥離しチューブの中に取り残されている。

† Baker R T K, Barber M A, Harris P S, Feates F S, and Waite R J (1972) J. Catal. 26 51–62.

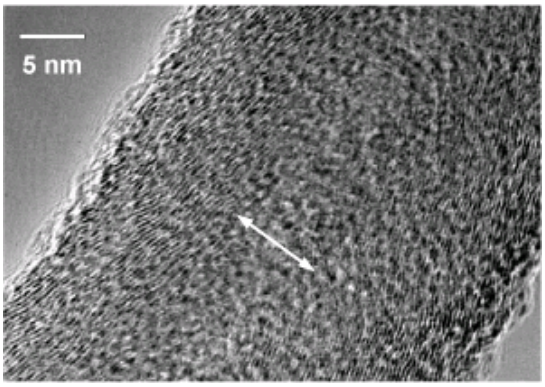


Fig. ６-１２　FE-TEM：円錐壁構造

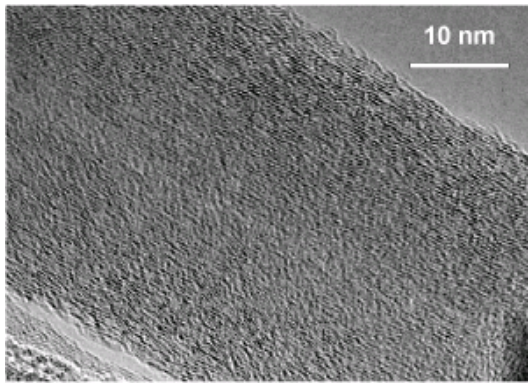


Fig. ６-１３　FE-TEM：同心円壁構造

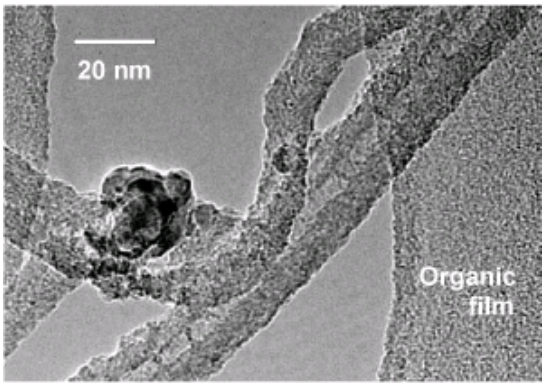


Fig. ６-１４　触媒微粒子の凝集

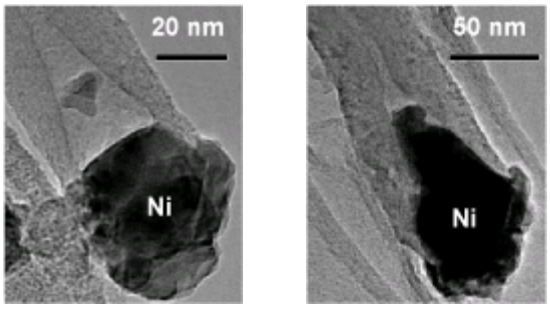


Fig. ６-１５　Ni-Tube の詳細

6.3.3　グラファイト結晶構造に及ぼす諸因子の影響

H_2/CH_4 比，合成温度，放電形態（グロー／ストリーマ）がナノチューブの性状に及ぼす影響を調べ，結果をラマンスペクトルから考察した。Fig.6-16 に代表的な測定結果を示す。グラファイト層の C-C 伸縮振動に起因したピークが 1586cm^{-1}（G バンド）観察されていることから，グラファイト構造を持つことがわかる。これに対し，グラファイトの構造欠陥に起因した D バンド（1350cm^{-1}）も同様に観察されている。D バンドはアモルファス状の不定形炭素の影響も反映する。

基板温度が 600℃，H_2/CH_4=10 の場合，G バンドが得られたが（A1），H_2/CH_4 比を低減させるにしたがって徐々に強度は低下した（A1⇒A3）。水素は触媒上に析出したアモル

ファス状の無定形炭素を水素化して取除き，触媒金属の活性を維持する上で不可欠である。一般的なダイヤモンド合成とは異なり，H 原子が直接炭素質を除去するわけではない。600℃程度の熱 CVD でも触媒活性を維持するために水素リッチで合成される。一方，基板温度が 500℃以下では水素リッチでも合成物はほとんど得られなかった（B）。Ni は 400℃でもメタンを分解する活性を有しているが，本実験条件ではメタン濃度が僅か 1%であることから，反応速度の問題で 500℃でも生成物が得られなかったと考えられる。

He の濃度を 50%まで下げ，ストリーマ状の放電形式でナノチューブの合成を行った（C）。グラファイトに起因する G バンドピークは確認できるが，スペクトルは全体に乱れており，第 3 のピークが現れている。また，Fig.6-17 に示した SEM 画像によれば，ファイバー状の物質は生成されておらず，不定形の粒子状物質が基板表面をランダムに覆っている。ストリーマ形式の場合には，基板表面よりバルクで活性種が生成されるため，気相で生じた粒状物質が基盤に堆積している恐れがある。また，ストリーマ寿命の 1-10ns では，バルクで発生した活性種が基板に到達する前に失活するため，反応効率は著しく劣化する。

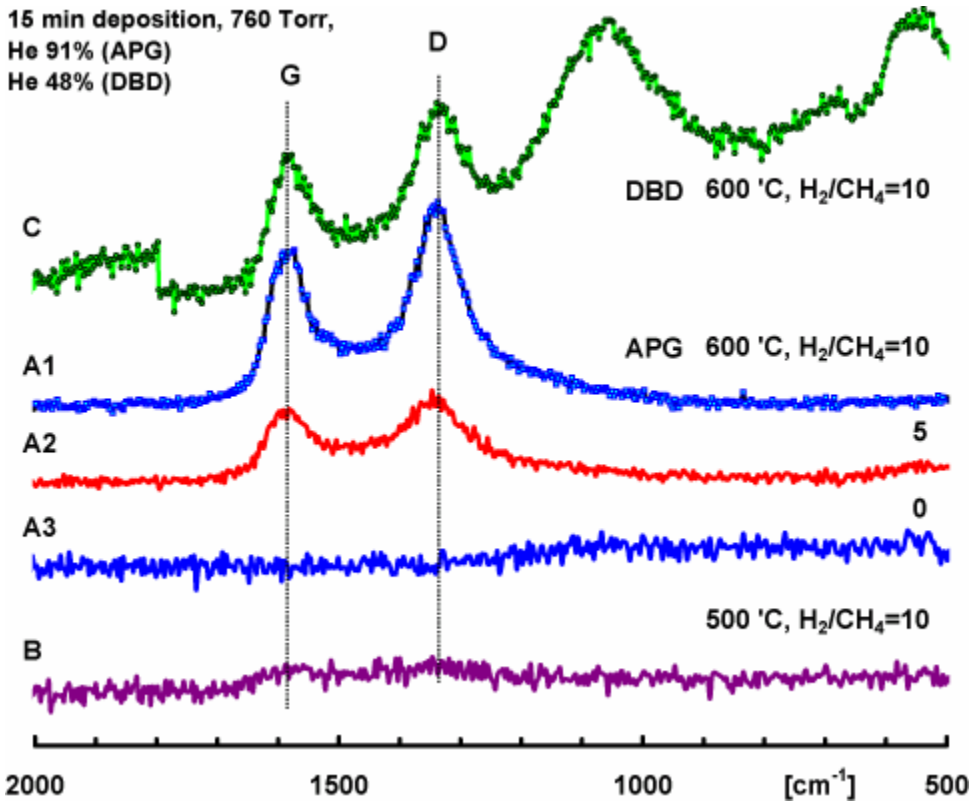
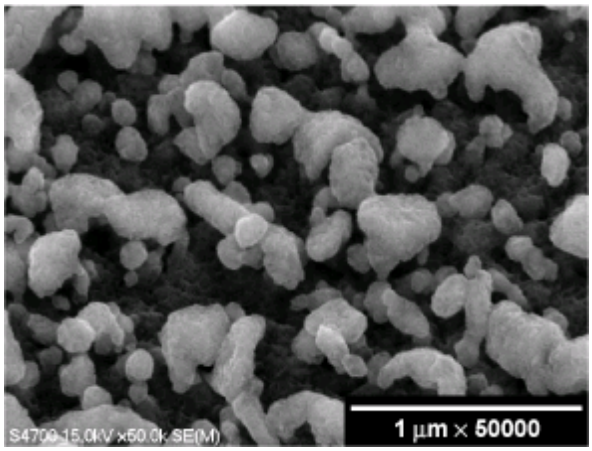


Fig. ６-１６　種々の合成条件で得られたラマンスペクトル



$He:H_2:CH_4$ = 150:150:15
4 W/cm^2
600 °C
30 min
760 Torr

Fig. 6-17　誘電体バリア放電（ストリーマ形式の放電）で得られた炭素物質

6.3.4　他の触媒 CVD 法との比較

ラマンスペクトルの D バンドと G バンドの強度比に着目して, カーボンナノチューブの性状を調べた。Table 6-4 は，他の文献から調査したスペクトルの相対強度も記している。比較調査の対象としたのは，一般的な熱 CVD 法によるものと，マイクロ波プラズマを用いた CVD 法によるもので，原料ガスはメタン，触媒金属は Ni を使用しているものを中心に文献調査を行った。

Otsuka et al[6-17], Choi et al[6-18]は水素リッチな条件下で, かつ比較的低い温度（~500℃）で触媒法により CNT 合成を行った。D-/G-強度比は 1.2~1.4 の範囲にあり，温度にほとんど依存していない。合成温度を上昇させれば結晶性は高まるが，同時に不定形炭素の生成量も増加することもあり, 合成温度と共に D-/G-比は著しく大きくなる[6-19,20]ことがある。不定形炭素は CNT とは別に生成されるため，D-バンドの増加は必ずしも CNT の構造欠陥に由来しているとは限らない。合成温度を 900℃以上の高温にすれば，不定形炭素及び CNT 格子欠陥のグラファイト化が進行するため，D-/G-強度比は極めて小さい値を示す[6-19,21]。一方，SEM 写真からナノチューブの直径や数密度には合成法の違いが見られた。一般に減圧プラズマを用いるほうが配向成長に適しており，数密度も高い傾向がある。しかし，触媒活性の点から合成温度には大差は見られず，少なくとも 500℃は必要である。合成温度が上昇するにつれ，グラファイト構造を示す G バンドの強度比は大きくなるが，同時に構造欠陥を意味する D バンドの強度も大きくなるため，スペクトル強度比から見た性状の差は現れていない。

Table 6-4　ラマンスペクトルから見積もった D-/G-バンド強度比（文献調査）

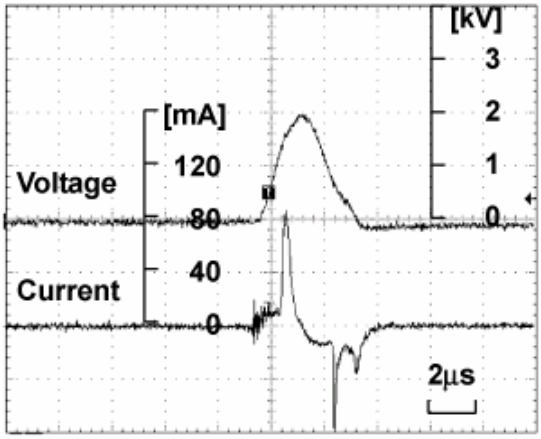
Ref.	Temperature ['C]	pressure [Torr]	Feed gas C_nH_m	Feed gas H_2/C_nH_m	Catalyst	D/G ratio	Source
This work	600	760	CH_4	10	20 nm-Ni film	**1.3**	APG
	〃	〃	〃	5	〃	**1.2**	〃
	〃	〃	〃	0	〃	**D-, G-: ND**	〃
	500	〃	〃	10	〃	**D-, G-: ND**	〃
	600	〃	〃	10	〃	**1.0**	DBD
[9]	500	〃	CH_4	0	5%Ni/SiO_2	**1.3**	Thermal
[10]	500	760	C_2H_2	rich	10-40 nm Ni film	**0.8**	Thermal
	600	〃	〃	〃	〃	**0.7**	〃
	700	〃	〃	〃	〃	**1.2**	〃
	800	〃	〃	〃	〃	**0.6**	〃
	900	〃	〃	〃	〃	**D-: ND**	〃
[11]	800-900	760	C_2H_2	0	100 nm-Co/Ni	**1.4**	Thermal
[12]	520	10	CH_4	2.3	70 nm-Ni film	**1.2 ~ 1.4**	Microwave
[13]	600	10	CH_4	4	70 nm-Ni film	**1.1**	Microwave
	650	〃	〃	〃	〃	**1.6**	〃
	700	〃	〃	〃	〃	**2.3**	〃
[14]	720	15	CH_4	40	Fe-oxide particle	**0.7**	Microwave
[15]	1050	100	CH_4	9	non-catalytic	**0.2**	DC glow

ND:Not Detect

6.3.5　パルス APG による配向ナノチューブの合成

CNT 合成基板は導電性であるから，Fig.6-1 に示すような電極配置を取らざるを得ず，プラズマ CVD で一般的に見られるバイアス効果を期待することはできない。プラズマ CVD によるナノチューブ合成においてバイアスが及ぼす一般的な効果として，(1)イオン衝撃による触媒微粒子形成，(2)基板の加熱，(3)イオン反応，(4)DC 電界成分による配向成長，などが挙げられる。(4)配向成長はナノチューブの合成に特有の現象で，触媒微粒子が電界による外力を受けることを利用して，基板から垂直に成長した配向ナノチューブを合成することができる。大気圧では「イオン温度」≈「ガス温度」と考えられるため，(1)，(2)の効果はほとんど期待できないが，バイアス効果による(4)配向成長は気体圧力に関わらず DC 的な電界を与えることが可能となる。よって，正弦波のような極性の変化する交番電圧を印加するのではなく，単極性のパルス電圧を印加してナノチューブの配向合成の可能性を検討した。

Fig.6-18 は正パルス電圧と電流波形の例である。パルスの立ち上がりに単極性の電流パルスが 1 本観察されており，大気圧グロー放電が形成されている。パルス立下りにも電流が観察されているが，電流量はわずかである。上側の誘電体電極に正パルス電圧を印加しているため，誘電体電極（高電圧側）が陽極，金属電極（接地側）が陰極となる。よって，Ni 基板表面に反応活性が高い負グローが形成される条件でパルス電圧の影響を観察した。基本的な実験条件は Table 6-1 と同じであるが，基板温度，パルス周波数を Table 6-5 に示すように変化させた。



周波数：10kHz
パルス電圧半値幅：2μs
パルスデューティー：2%
He：CH_4=98：2
誘電体電極（高電圧）: 陽極
金属電極（接地）: 陰極

Fig. 6-18　パルス APG の V-I 波形

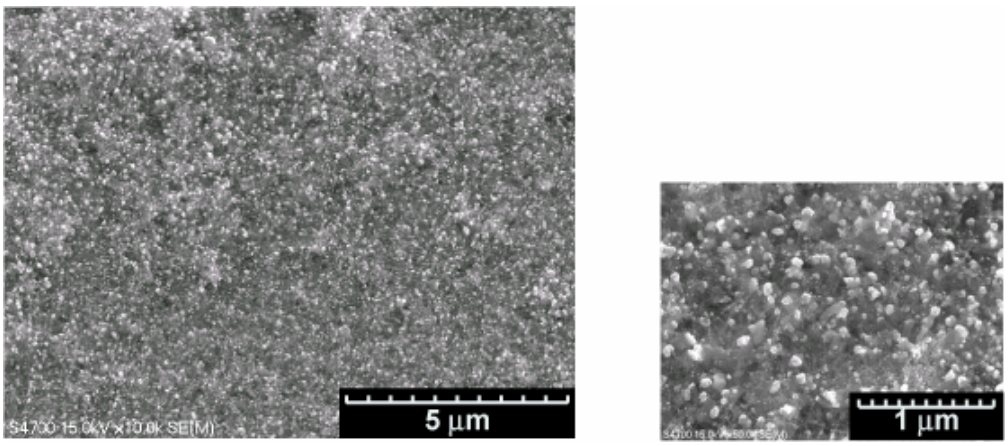
Table 6-5　パルス APG における合成実験条件

パルス周波数	10kHz	130kHz
パルスデューティー	2%	20%
合成時間	60 min	30 min
電力	5 W/cm_2	5 W/cm_2
基板温度	600℃ ～ 750℃	
ガス組成	He:H_2:CH_4 = 900:100:10	

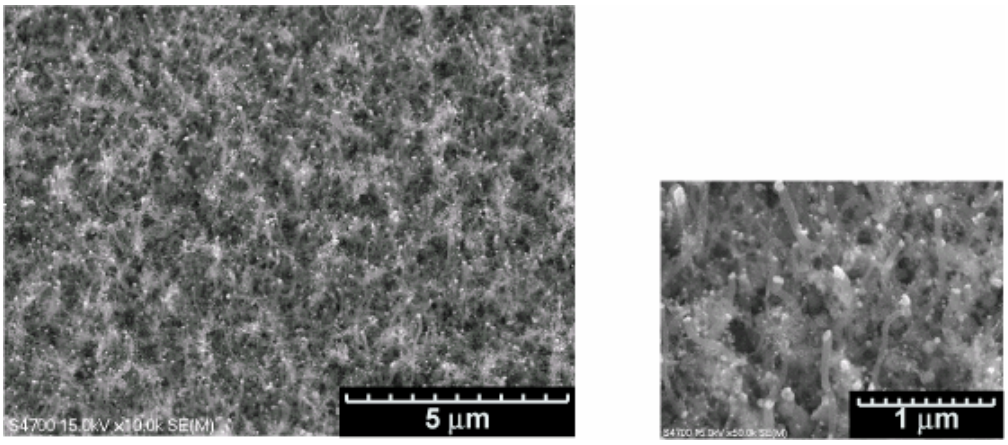
Fig.6-19(a)~(c)は，パルス周波数 130 k Hz で合成を行った場合の SEM 画像である。基板の前処理は全て同じ条件とし，水素雰囲気 600℃で 30 分熱処理した。Fig.6-19(a)では，微粒化した Ni の存在は確認できるが，ナノチューブはほとんど生成されていない。また，ラマンスペクトルにも顕著な G バンドは確認できなかった。基板温度を 680℃まで上昇させれば（Fig.6-19(b)），ナノチューブの合成されるものの，不定形炭素も多く析出

しており，ナノチューブの生成量は決して多くない。これに対し，基板温度を 750℃まで上昇させることによって，Fig.6-19(c)に見られる直径，数密度がほぼ一定のカーボンナノチューブを合成することに成功した。50000 倍に拡大した写真から，若干歪曲して成長しているものも確認できるが，基板の広い範囲に渡って配向したナノチューブが合成された。直径は正弦波電圧を印加して合成したものより太くなっているが，これは Ni 微粒子がより多く凝集しているためである。このような，直径や数密度，配向性に顕著な違いは確認できるが，ラマンスペクトルに顕著な変化は生じなかったことから，構造欠陥は同程度存在すると思われる。

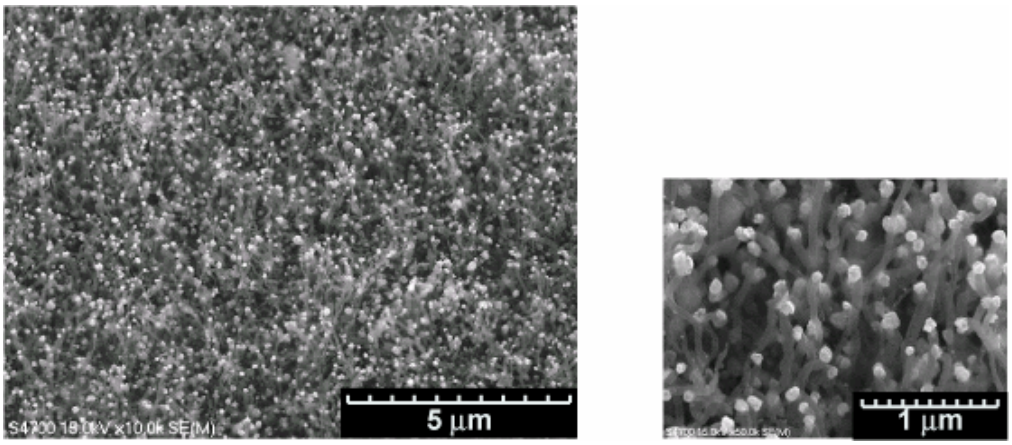
Fig.6-19(d)は基板温度 750℃, パルスデューティー2%で合成を行った結果である。SEM 像は Fig.6-19(b)と酷似しており，非配向ナノチューブが僅かに合成されただけである。Fig6-19(b)は反応速度，Fig6-19(d)は投入エネルギーの違いとみなすことができるが，いずれの場合でも，さらに合成時間を延長しても配向成長したナノチューブは得られなかった。触媒活性の点から考えれば少なくとも 400℃でメタンは Ni 触媒上で分解するが，プラズマによるラジカル供給がなければ充分な反応が進行しないことを示している。同じ合成温度，電力で比較しても，正弦波とパルス電圧（デューティー比）でラジカル供給方法が変化すれば，ナノチューブの合成過程は大きな影響を受ける。所望のカーボンナノチューブを得るためには，充分な反応温度を維持したままプラズマによって適切な方法でラジカルを供給しなければならない。このことは，プラズマによってナノチューブ成長の反応制御できることを意味している。高電圧回路の都合上，パルスデューティーを幅広く変化させることは不可能であったが，より高いパルスデューティーで合成を行えば，直径や数密度までコントロールできる可能性がある。水蒸気改質と同様に，プラズマと触媒の相乗効果が得られるが，より高い反応制御性が期待できる。



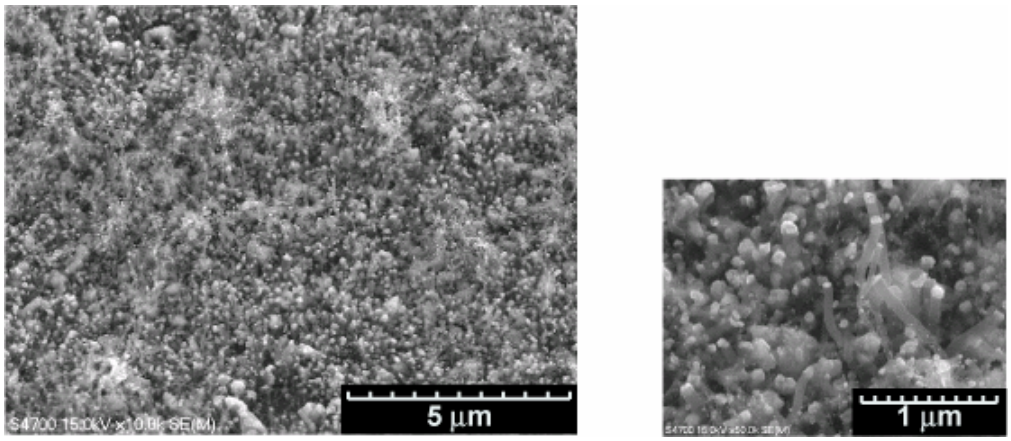
(a) Pulse duty : 20%, 600℃



(b) Pulse duty : 20%, 680℃



(c) Pulse duty : 20%, 750℃



(d) Pulse duty : 2%, 750℃

Fig. ６-１９　パルス APG によるナノチューブの配向成長

６．４　結　　論

第６章「大気圧グロー放電によるカーボンナノチューブの合成」では，水素・高付加価値炭素素材の併産プロセスの開発と，大気圧非平衡プラズマプロセスのより高度な反応制御に重点をおき，触媒 CVD 法によってカーボンナノチューブの合成制御が可能であることを実証することに成功した。ストリーマ形式の誘電体バリア放電ではカーボンナノチューブの合成に至らず，大気圧グロー放電中の負グローで形成される種々のラジカルと触媒との相互作用がカーボンナノチューブの合成に不可欠であることを明らかにした。

第６章で得られた主な知見を以下に示す。

6-1.　He（$He:H_2:CH_4=100:10:1$）ベースの大気圧グロー放電を用い，触媒 CVD 法（Ni 触媒）により，メタン原料から多層カーボンナノチューブ（MWNT）を合成することに成功した。

6-2.　大気圧グロー放電で形成される負グローの形成が不可欠で，ストリーマ形式の誘電体バリア放電では，カーボンナノチューブは合成できなかった。

6-3.　MWNT を合成するためには，基板温度 600℃以上，H_2/CH_4 が 10 以上でなければならない。反応温度，水素濃度は共に触媒微粒子（Ni）の反応活性を維持するために必要な条件である。

6-4.　750℃の高温で Ni 触媒だけによる熱 CVD を試みたが，カーボン系の物質は何も合成されなかった。この条件で合成できなかったことの原因として，メタン濃度が希薄であることが上げられる（１%以下）。しかし，プラズマが共存すれば 600℃でも MWNT が合成される。

6-5.　パルス電圧印加の大気圧グロー放電によって，基板に配向した MWNT を合成することができる。

6-6.　MWNT の品質（直径，長さ，数密度，均一性）は触媒微粒子の状態にかなり依存する。我々が観察した SEM，TEM 像では Ni ナノ微粒子が凝集しており，これが MWNT の品質を著しく劣化させている。

6-7.　ラマンスペクトルから，他の触媒 CVD 法（MW プラズマ，熱 CVD）と比較して，同程度の結晶性を持つ MWNT が合成された。

参考文献

6-1. T Mori, K Tanaka, T Inomata A Takeda and M Kogoma, Thin Solid Films, **316** (1998) 89-92.

6-2. Y Babukutty, R Prat, K Endo, M Kogoma S Okazaki and M Kodama: Langmuir, **15** (1999) 7055-7062.

6-3. F Massines and G Gouda, J. Pyhs. D: Appl. Phys., **31** (1998) 3411-3420.

6-4. M. Matsuura, Y. Hayashida, H. Kotani and H. Abe, Jpn J Appl. Phys., **30**(7) (1991) 1530-1538.

6-5. K. Ishimaru and K. Okazaki, Thermal Science & Eng., **7**(5) (1999) 11-20.

6-6. 石丸 和博, 岡崎 健: 日本機械学会論文集 B 編, **65**(639) (1999) 3814-3820.

6-7. Y. P. Zhang, H. Y. Du, Y. Li, B. Eliasson, F. Hei, and C. J. Liu, 223rd ACS National Meeting, Orlando USA, No.166, 178 (2002)

6-8. T Yokoyama, M Kogoma, S Kanazawa, T Moriwaki and S Okazaki, J. Phys. D: Appl. Phys., **23** (1990) 374-377.

6-9. S F Miralai, E Monette, R Bartnikas, G Czeremuszkin, M Latreche, M R Wertheimer, Plasmas & Polymers, **5**(2) (2000) 63-77.

6-10. Yuri P Raizer: Gas Dischrrge Physics, Springer 1991.

6-11. D Trunec, A Brablec and J Buchta, J. Phys. D: Appl. Phys., **34** (2001) 1697-1699.

6-12. 佐々木典彦, RF 放電の絶縁破壊特性と基礎特性, 電気学会放電研究会資料, ED-01-124.

6-13. Massines F, Gouda G, J. Pyhs. D: Appl. Phys., **31** (1998) 3411-3420.

6-14. Nozaki T, Unno Y, Miyazaki Y, and Okazaki K, J. Phys. D: Appl. Phys., **34** (2001) 2504-2511.

6-15. M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, Y. Fukai, K. Oshida, M. Terrones, T. Yanagisawa, S. Higaki, and M. S. Dresselhaus, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 1267-1269.

6-16. H. Terrones, T. Hayashi, M. Munoz-Navia, M Terrones, Y. A. Kim, N. Grobert, R. Kamalakaran, J. Dorantes-Davila, R. Escudero, M. S. Dresselhous, and M. Endo, Chem. Phys. Lett. **343** 241-250 (2001).

6-17. K. Otsuka, S. Kobayashi, and S. Takenaka, Appl. Catal. A: General **210** (2001) 3711-379.

6-18. Y. C. Choi, D. J. Bae, Y. H. Lee, B. S. Lee, I. T. Han, W. B. Choi, N. S. Lee, and J. M. Kim, Snthetic metals **108** 159-163 (2000).

6-19. G. S. Choi, Y. S. Cho, S. Y. Hong, J. B. Park, K. H. Son, and D. J. Kim, J. of Appl. Phys. **91**(6) 3847-3854 (2002).

6-20. C. J. Lee, D. W. Kim, T. J. Lee, Y. C. Choi, Y. S. Park, Y. H. Lee, W. B. Choi, N. S. Lee, G.-S. Park, and J. M. Kim, Chem. Phys. Lett. **312**, 461-468 (1999).

6-21. N. Obraztsov, I. Pavlovsky, A. P. Volkov, Elena D. Obraztsova, A. L. Chuvilin, and V. L. Kuznetsov, J. Vac. Sci. Technol. B **18**(2) 1059-1063 (2000).

第７章　結　　論

７．１　研究成果の総括

大気圧非平衡プラズマ反応場の構造解明と高効率物資変換プロセスの構築を目的として研究を行った。まず，プラズマ化学反応場の構造解明を目的として，(1) 発光分光法によるプラズマ診断法の開発とプラズマ反応場の熱構造の解明，(2)巨視的な視点から投入エネルギーの反応・熱へのエネルギー分配の解明，(3)微視的な視点からプラズマ化学反応場の数値解析を行い反応機構の解明を行った。ここで得られた知見を基に，プラズマ／ケミカル複合システムを考案し，これを(4)メタンの水蒸気改質，(5)カーボンナノチューブの合成に適用し，プラズマあるいは触媒単体の反応システムより格段にプロセス効率を増強できる条件を明らかにした。以下に各章の結論を示す。

「第２章 熱構造の解明」では，大気圧非平衡プラズマとして最も広く利用されているストリーマ形式の誘電体バリア放電と，近年新たに考案された大気圧グロー放電の２つのプラズマを用いて天然ガスの主成分であるメタンの分解反応を行い，CH の回転温度（v(0,0): $^2\Delta - ^2\Pi$（431.5nm））に基づいたガス温度計測法を確立した。CH の回転温度は，リアクタ入口ガス温度，電力，ガス流量などに対して充分な感度と精度があることを確認した後，大気圧非平衡プラズマ反応場のガス温度上昇及びガス温度空間分布からプラズマの熱構造を特定した。その結果，ストリーマでは電極間でほぼ均一に熱化が進行しているのに対し，大気圧グローでは電極近傍の負グローで著しい熱化が進行していることを明らかにした。

「第３章 エネルギー分配機構の解明」では，巨視的な観点から，非平衡プラズマ反応場に投入した電気エネルギーの反応・熱へのエネルギー分配を明らかにした。メタン分解反応のエネルギー効率は約 1%であった。一方，投入電力の約 80%が電極への伝熱量として冷却水により除去された。その結果，平均ガス温度はわずか 10-30K しか上昇しないが，CH($A^2\Delta$)の回転温度から測定したプラズマの局所温度上昇は，誘電体バリア放電で 120℃，大気圧グロー放電で 70℃まで上昇している。電力の 99%が熱エネルギーに変換されているものの，メタン分解反応の吸熱エンタルピーからラジカル生成効率を推定すると，電力の約 20%が非弾性衝突によるラジカル生成過程で有効利用できていることが示唆された。

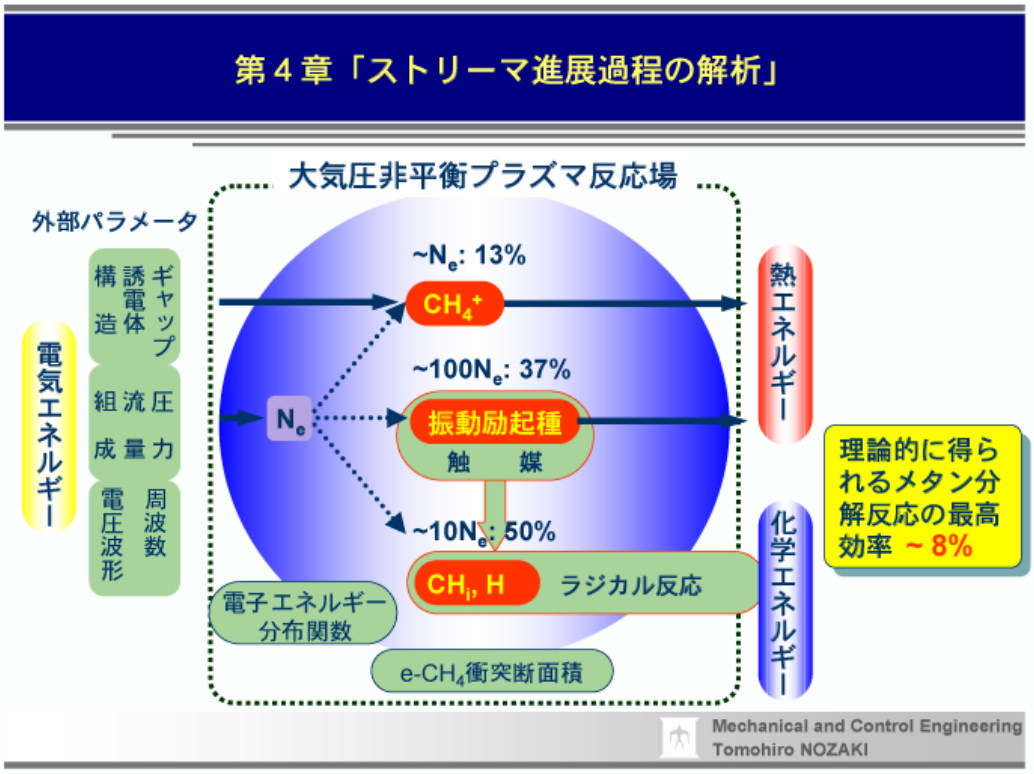
「第４章 ストリーマ進展過程の解析」では，微視的な視点から，大気圧非平衡プラズマ反応場におけるラジカル生成過程を数値的に解析することによりメタンと電子の

非弾性衝突過程を解析し，ラジカル生成素過程も含めた電気エネルギーの反応，熱へのエネルギー分配のメカニズムを明らかにした。その結果，理論的に得られるメタン分解反応のエネルギー効率の上限は約 8%であった(ただし,イオン損失は考慮していない)。ストリーマの先端部では電子の衝突電離による自己増殖作用により，メタンの絶縁破壊電界強度（83Td）を遥かに上回る高電界領域が形成される（~1000Td)。解析条件として電界強度を 200Td から 300Td へ増大させると，ストリーマの消費エネルギーは約 2 倍，進展速度は約 10 倍増大し電気特性は大きく変化したが,ラジカルへのエネルギー分配，反応選択性，エネルギー効率はほとんど変化しなかった。振動励起メタンを生成するのに要するエネルギーは,全投入電力の約 40%を消費し,主な電力損失過程となっている。一方，ラジカル生成（H，C，CH，CH_2，CH_3）には 50%，イオン生成（電離）には約 10%の電気エネルギーが分配された。プロセスの改善には反応選択性をコントロールするためのブレークスルーを見出すと同時に，主要なエネルギー損失となっている振動励起エネルギーを有効利用しなければならない。

第 5 章「誘電体バリア放電によるメタンの水蒸気改質」では，誘電体バリア放電の電気特性とメタン水蒸気改質反応特性の関連を明らかにした後，プロセスの大幅な改善を目指したプラズマ／ケミカル複合リアクタを開発し，メタン転換率と水素の選択性を格段に向上できることを実証した。プラズマだけでは化学反応に関与しなかった振動励起メタンが，Ni 触媒上で効果的に分解することによって，触媒の実質的な活性温度を低下させる。その結果メタンの転換率は 3 倍（75%）にまで増大した。また，C_2，C_3 系重合物が生成されなくなり，主生成物は H_2 と CO_2 となった。触媒だけでは平衡転換率に達しない反応温度（400℃）場合でも，プラズマが共存すれば平衡転換率を超えるメタンが反応し，さらに生成物濃度はその温度における平衡組成になることが分かった。低エネルギー電子（0.1-1eV）の非弾性衝突過程と，引き続く低エネルギーレベルの活性種（振動励起メタン）の重要性が明らかとなった。

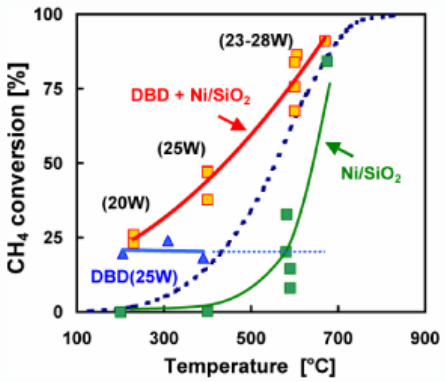
第 6 章「大気圧グロー放電によるカーボンナノチューブの合成」では，大気圧非平衡プラズマプロセスのより高度な反応制御に重点をおき，触媒 CVD 法によってカーボンナノチューブの合成制御を行った。その結果，Ni 触媒により $He:H_2:CH_4=100:10:1$ 原料から多層カーボンナノチューブ（MWNT）を合成することに成功した。MWNT を合成するためには負グローの形成が不可欠で，ストリーマ形式のバリア放電を適用した場合には MWNT は合成されなかった。ラマンスペクトルによる分析結果から，他の触媒 CVD 法（MW プラズマ，熱 CVD）と比較して，同程度の結晶性を持つ MWNT が合成されたが，MWNT の品質（直径，長さ，数密度，均一性）は触媒微粒子の状態にかなり依存しており，Ni ナノ微粒子の凝集をいかに防止できるかが，MWNT の品質を大きく左右する。MWNT を合成するための必要最低条件として，基板温度 600℃以上，H_2/CH_4 が 10 以上が明らかとなった。750℃の高温で Ni 触媒だけによる熱 CVD を試みたが，カーボン系の物質は何も合成されず，プラズマが共存することで 600℃でも MWNT が合成される。第 5 章と同様，プラズマ／ケミカル複合プロセスによってカーボンナノチューブの合成が可能となることを実証した。

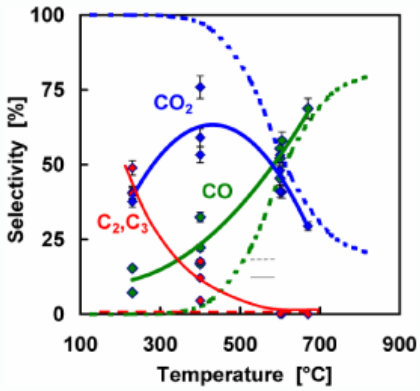
第２章「熱構造の解明」
第３章「エネルギー分配機構の解明」
DBD: Dielectric Barrier Discharge
25%
Metallic electrode
CH4
55%
Dielectric
第２章 「熱構造の解明」
ストリーマの温度は一様に200℃
第３章 「エネルギー分配機構の解明」
電力の75%が電極への伝熱。
APG: Atmospheric Pressure Glow-discharge
エネルギー効率: ~1%
45%
Metallic electrode
He/
CH4
35%
Dielectric
第２章 ：負グローのみで150℃
第３章 ：80%が電極への伝熱。
Mechanical and Control Engineering
Tomohiro NOZAKI


第４章「ストリーマ進展過程の解析」
大気圧非平衡プラズマ反応場
外部パラメータ
電気エネルギー
誘電体構造
ギャップ
流量
圧力
周波数
電圧波形
~Ne: 13%
CH4+
~100Ne: 37%
Ne
振動励起種
触媒
~10Ne: 50%
CHi, H
ラジカル反応
電子エネルギー分布関数
e-CH4衝突断面積
熱エネルギー
化学エネルギー
理論的に得られるメタン分解反応の最高効率 ~ 8%
Mechanical and Control Engineering
Tomohiro NOZAKI

第５章「誘電体バリア放電によるメタンの水蒸気改質」

ϕ1mm-3wt% Ni/SiO_2(void:80%)　　H_2O/CH_4 = 2 , 200°C ~ 700°C



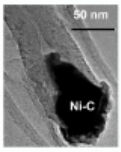


◆ 触媒の活性温度を低下。
◆ 平衡転換率 を超えるメタンが分解する。

◆生成物選択性は平衡組成。
◆エネルギー効率 ~18%。

Mechanical and Control Engineering
Tomohiro NOZAKI

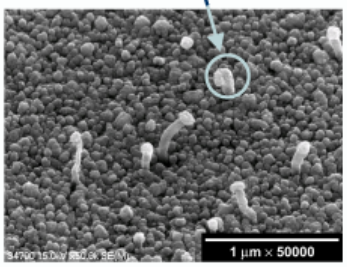
第６章「大気圧グロー放電によるカーボンナノチューブの合成」

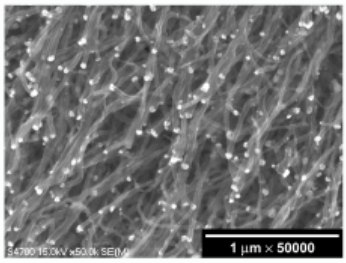


Ni-Carbon alloy

Density : 10^9 - 10^{10} cm^{-2}

Diameter : 40 - 50 nm





5 min　　30 min

◆負グローと触媒の共存によりMWNTが合成。
◆ストリーマ形式のバリア放電では合成不可能。
◆ > 600℃，H_2/CH_4 > 10。

Mechanical and Control Engineering
Tomohiro NOZAKI

７．２　今後の課題

プラズマ燃料改質に関して，触媒化学がその実績から圧倒的に有利であり，エネルギーコストの面からもこれらに取って代わる技術を開発することは容易ではない。例えば，メタン・水蒸気からメタノールを直接合成する反応は，熱化学的に実現できないにも関わらず，プラズマによって初めて実現可能になることのメリットは大きい。しかしながら，反応選択性とエネルギー効率が極めて低いために従来の間接合成に取って代わることは難しい。

一般に，吸熱反応系ではプラズマは活性種を生成するだけでなく，反応熱の供給源にもなるため，いかに効率よくラジカルを生成しようとも，原理的にエネルギー効率の上限が規定されてしまう。その結果，発電効率まで考慮したオーバーオールなエネルギー変換効率は高くないことが多い。これに対し，発熱反応系は熱力学的には自発的に反応が進行する系であり（$\Delta G<0$），原理的にプラズマはラジカルを供給するだけでよい。例えば，Albin CZERNICHOWSKI は非定常アーク放電（Griding Arc：非平衡プラズマの一種）を使って，メタン／酸素を主体とする原料系から合成ガスを製造するプロセスを開発し，エネルギーコストを２桁以上向上させることに成功している。反応選択性を格段に向上できるプロセスを見出すことができれば，低温，コンパクト，シンプル，反応高活性，高エネルギー密度，といった大気圧非平衡プラズマが本来有する特徴を発揮した高効率プロセスを構築することが可能となる。このような背景から，プラズマ燃料改質に着目した基礎・応用に関する研究を行い，プラズマ／ケミカル複合プロセスを開発し，その有用性を明らかにした。今後，プラズマ燃料改質の更なる高度化を図る上での問題点と課題を列挙して，本論文を終わりとする。

7-1.　イオンはラジカル生成反応にはほとんど寄与しないが，それ自体は反応高活性で中性ラジカルより数桁早く反応する。イオン種の寄与も含めて，プラズマと触媒の表面反応機構を解明する。空間電荷としてプラズマ構造を大きく左右するイオンを触媒反応で操作できれば，化学反応だけでなくプラズマの構造制御も可能となる。

7-2.　非弾性衝突による分子の活性化は，核の振動運動より極めて早い時間に生じるため，分子の場合には，電離・解離させるのに要するエネルギーは熱解離エネルギーより大きくなる。メタンの C-H 結合解離エネルギーは 4.26eV であるのに対し，電子衝突による活性化閾値電圧は 9eV である。非弾性衝突時に分子に与えられる過大な余剰エネルギーの抑制，又は有効利用しなければならない。

7-3.　一般的な触媒反応系では全く利用できない触媒が，プラズマ／ケミカル複合系では高い活性を示す可能性がある。

7-4. 振動励起メタンなど，0.1-1eV の低エネルギー電子が関与したプラズマケミストリーの解明と，低エネルギーレベルの活性種を同定するプラズマ診断技術の開発。7-2 と関連して，低エネルギー電子を利用したフランク-コンドン励起の余剰励起エネルギーを最小にする手法を開発する（Appendix A-4）。

7-5. アークやスパーク系放電，CW-RF プラズマに触媒を組合わせると，触媒が短時間で著しく劣化する。一方，バリア放電系では比較的マイルドな放電が形成されるため，触媒が長時間使用に耐えうる。電子温度／ガス温度などに基づいた，非平衡度の定義を明確にする。

謝　　辞

プラズマ化学反応に関わる研究に従事し，ここに学位論文をまとめることができたことは，東京工業大学理工学研究科・岡崎健 教授の適切なご指導があってのことと謹んで感謝の意を表します。

電気電子工学専攻・石井彰三 教授，化学工学専攻・鈴木正昭 教授，原子炉工学研究所・赤塚洋 助教授，機械制御システム専攻・伏信一慶 助教授には，本論分を草するにあたり貴重なご教授を頂きました。深く感謝いたします。

多田茂 助手，古田基 技官，田嶋麗子 秘書，そしてエネルギー事象学講座の皆様には大変お世話になりました。とりわけ，共同研究者として実験装置の立上げから共に研究を行ってきた，岸田拓也 氏（東京ガス），宮崎悠 氏（NTT ﾌｧｼﾘﾃｨｰｽﾞ），海野靖子 氏（富士ﾌｨﾙﾑ），角茂 氏（学振 PD），武藤奈帆子 氏（M2），木村義人 氏（M1），服部旭倫 氏（B4）には心より感謝いたします。

岐阜大学工学部機械工学科・熊田雅弥 教授，花村克悟 助教授，炭素循環エネルギー研究センター・平井秀一郎 教授，末包哲也 助教授，津島将司 助手，University of Minnesota, Mechanical Engineering・Professor Joachim Heberlein，原子炉工学研究所・渡辺隆行 助教授，機械物理工学専攻・大竹尚登 助教授，応用化学専攻・関口秀俊 助教授，原子炉工学研究所・加藤之貴 助教授には公私にわたり有益なご助言を賜りましたこと心よりお礼申し上げます。

豊橋技術科学大学エコロジー工学系・水野彰 教授には長年にわたり浅学非才な私にご指導いただきましたこと深くお礼申し上げます。慶應義塾大学・小川邦康 講師，岐阜高専・石丸和博 助教授，舞鶴高専・奥村幸彦 助教授，ABB・安田真一 氏，石川島播磨重工業㈱・旧電力事業部の皆様には暖かい配慮と激励を賜りましたことに深く感謝いたします。

最後に，長年にわたり研究に専念することを許し，励ましてくれた妻夕美子に心より感謝します。

付　　録

A. 論文の審査

論文の審査を通して指摘された問題点の修正，追加事項は全て論文に反映されている。議論の対象となった課題は，本論文を構成する上で重要な部分であるため，それぞれの課題をテーマ別にまとめた。

A-1　論文の構成に関して

１．第６章「大気圧グロー放電によるカーボンナノチューブの合成」はエネルギー有効利用を背景としたプラズマ燃料改質とは方向性が異なるアプリケーションであり，論文の構成に疑問が残る。

エネルギー・環境問題の観点から，「CO_2を発生させない水素製造」として APG によるカーボンナノチューブの合成を行った。すなわち，１．付加価値の高いカーボン素材を副製し，２．CO_2 排出低減の効果も同時に狙う，ことでプラズマ燃料改質のエネルギー効率の低さをカバーし，エネルギー・環境問題へも適用できる高付加価値燃料改質法を開発することである。

大気圧グロー放電を形成するために多量の He を使用することは本プロセスの欠点ではあるが，「薄膜合成」=「エネルギー多消費」とは限らないことを強調したい。近年では，半導体製造や微細加工などの高付加価値プロセスであっても，エネルギー効率を無視したプロセスは成り立たない。それほどエネルギー・環境問題に関連して技術に対する要求が高まっているのである。ここで重要なことは，エネルギー多消費の原因になっているのは，有毒プロセスガス（F，Cl，S など）を処理するための付帯設備などであって，プラズマプロセスそのものとは限らないことである。

第６章「大気圧グロー放電によるカーボンナノチューブの合成」は，以下の観点から必ずしも方向性が異なるテーマ設定ではなく，本本文を構成する上で不可欠である。

(a). ストリーマ形式のバリア放電との位置付けを明らかにしながら，大気圧プラズマのキャラクタリゼーションを行うことを目的としている。

(b). プロセスガスとして炭化水素をベースとしており，DBD，APG 共にプラズマ／触媒の相互作用によるプロセスの高度化とその現象解明を目的としている。

(c). 一般的な減圧下の CVD プロセスに取って代わることのメリット（プロセスの簡素化，省エネルギー化）は計り知れず，エネルギー・環境問題への貢献は充分期待できる。

A-2　触媒充填型リアクタの電気・反応特性

１. 同心円筒型リアクタと触媒充填型リアクタでは形状が全く異なるが，プラズマの電気特性はどの程度異なるか

ストリーマ放電は制御性が低いため，電気特性に大きな変化は表れにくい。外部パラメータとしてのリアクタ構造，印加電圧波形は，放電開始電圧などの運転条件には大きな影響を及ぼすが，ストリーマの進展速度，先端部の電界強度などを能動的に制御するに至らなければ，電気特性，（気相）反応性を制御することは容易ではない。通常，ストリーマが電極間を短絡して消滅するまでの約 10ns の間, それぞれのストリーマは外部回路とほとんど結合しておらず，外部パラメータによって能動的に制御することが極めて困難な状態にある。Fig. A-1 は同心円筒型リアクタと触媒充填型リアクタの電気特性を比較した結果である。定常放電モデルを適用することの妥当性は別として，電気特性に大きな変化は見られない。このように，ストリーマ放電の反応制御性は低いが，ラボスケールでリアクタの最適化を行えば容易にスケールアップできる利点がある。

２. 触媒充填型リアクタの放電形態について

ペレット間の空隙をボイドと見立て，かつては”ボイド放電”または”部分放電”の一種として区別されていた。しかし，気体の絶縁破壊がペレット表面（２つの異なる誘電物の境界）で生じやすいことから, 最近は沿面放電の一形式と考えられることが多い。プラズマがペレットの表面に沿うように進展することから，プラズマと固体壁の相互作用を積極的に利用できるメリットがある。一般に，充填層の熱通過率は低く反応場の温度が上昇しやすいことからオゾン生成には向かない。

３. ペレット粒径の影響

現在の実験では充填率 20%である。粒子径を小さくして充填率を上げることは可能であるが，ペレット接触点における不均一電界が形成されにくくなるため放電が生じにくくなる。また，充填が均一でなければ絶縁破壊が均一に発生しない。本研究では 100 μm の粒子を充填して実験を行ったが良好な結果が得られなかった。

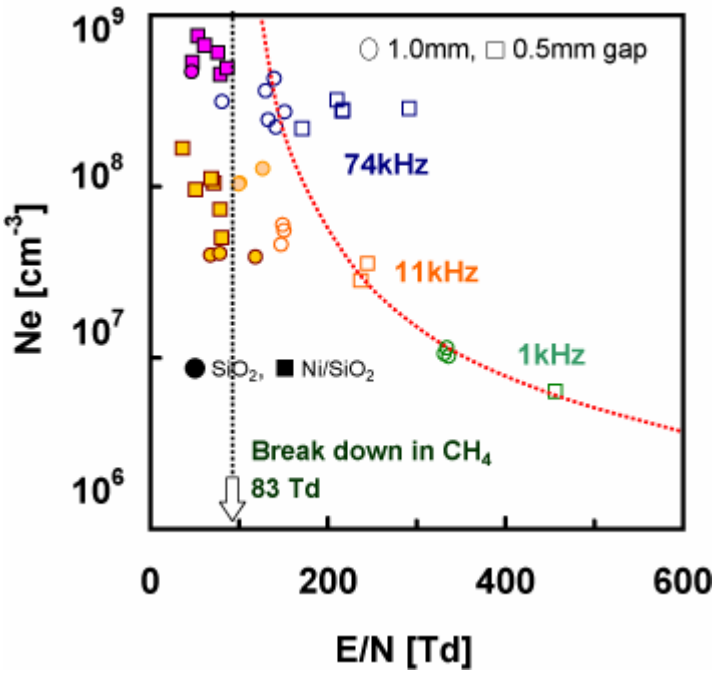
４. コーキング

S/C（H_2O/CH_4 比）が 2 以上あればコーキングはほとんど観察されず，反応（改質）特性も維持できた。コーキングを防止するため，通常 S/C は 3~4 で設定されるが，プラズ

マ/触媒複合系では，若干少なめの S/C でもコーキングしにくい特性がある。メタンと同様に振動励起 H_2O が触媒上で解離吸着を促進している可能性がある。また，反応場の温度が低いこともコーキングが生じにくい 1 つの要因である。S/C の低減は直接リフォーマの高効率化につながるため，プラズマ／触媒複合系の大きな利点の一つである。

５．触媒の劣化

触媒劣化試験は行っていないため断定はできないが，現在までに半年間同じ触媒を用いて実験を行っているが活性劣化は見られない。ただし，Ni 触媒は 600℃で水素還元してから試験に供している。この場合も，低温度での反応が触媒劣化を防止していると考えられる。誘電体を挿入しないスパークやアークと触媒を組み合わせる場合には，触媒金属の凝集や焼結が生じやすく，相乗効果を引き出すことは容易ではない。



○，□：同心円筒型リアクタ，

●，■：触媒充填型リアクタ

Fig. A- 1　触媒充填型リアクタの電気特性（定常放電モデル）

A-3　触媒充填型リアクタ内部の温度分布

同心円筒型リアクタ（Fig.5-1），触媒充填型リアクタ（Fig.5-3）いずれの場合も，外側GND 電極の温度を計測し，これを反応場の温度とした。温度計測に関しては追実験を行った結果を中心に考察する。

ペレット充填層の熱伝達係数を以下の式から導出し，均一発熱をともなう充填層内部の温度分布を計算した[1]。

$$\Delta Q = h_{loc}(aS\Delta x)(T_{bed} - T_{gas}) \qquad \text{Eq. A- 1}$$

$$\Delta T = \frac{dQ + GS\Delta x}{wC_{pb}} \qquad \text{Eq. A- 2}$$

ΔQ：充填層からガスへの伝熱量 [W]，h_{loc}：局所熱伝達係数 [W/m^{2}K]，a：充填層体積あたりの全粒子面積 [m^{-1}]，S：充填層の断面積 [m^2]，T_{bed}：充填層（物）の温度 [K]，T_{gas}：気体のバルク温度 [K]，ΔT：Δx 間におけるガス温度上昇 [K]，G：単位体積あたりのプラズマによる発熱量 [W/m^3]，w：質量流量 [kg/s]，C_{pb}：バルク温度で評価した C_p

$$j_H = 0.91Re^{-0.51}\psi \qquad (Re<50) \qquad \text{Eq. A- 3}$$

$$j_H = \frac{h_{loc}}{C_{pb}u_0}\left(\frac{C_p\mu}{k}\right)_f^{\frac{2}{3}} \qquad \text{Eq. A- 4}$$

$$Re = \frac{G_0}{a\mu_f\psi} \qquad T_f = \frac{1}{2}(T_{wall} + T_{gas}) \qquad u_0 = \frac{w}{S} = \rho u \qquad \text{Eq. A- 5}$$

j_H：コルバーンの J 因子 [-]，Re：レイノルズ数 [-]，ψ：充填物の形状件数（球の場合１） [-]，C_p：気体の比熱 [J/kgK]，k：気体の熱伝導率 [W/mK]，μ：気体の粘度 [kg/ms]，添え字 $_f$：膜温度で評価した物性値，u_0：質量流速 [kg/m^{2}s]

[1] R Byron Biurd, Warren E Stewart, Edwi N Lightfoot, *Transport phenomena*, (1960) WILEY International Edition.

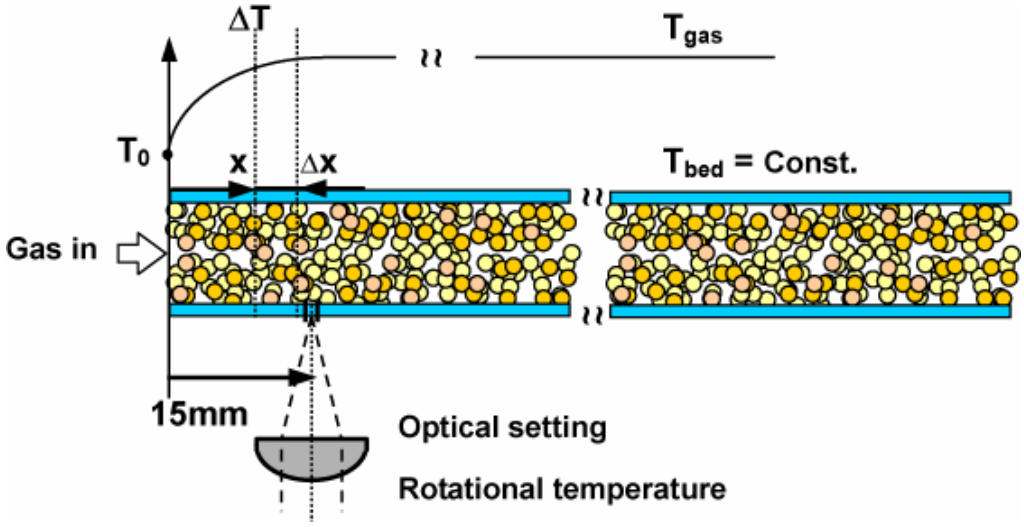
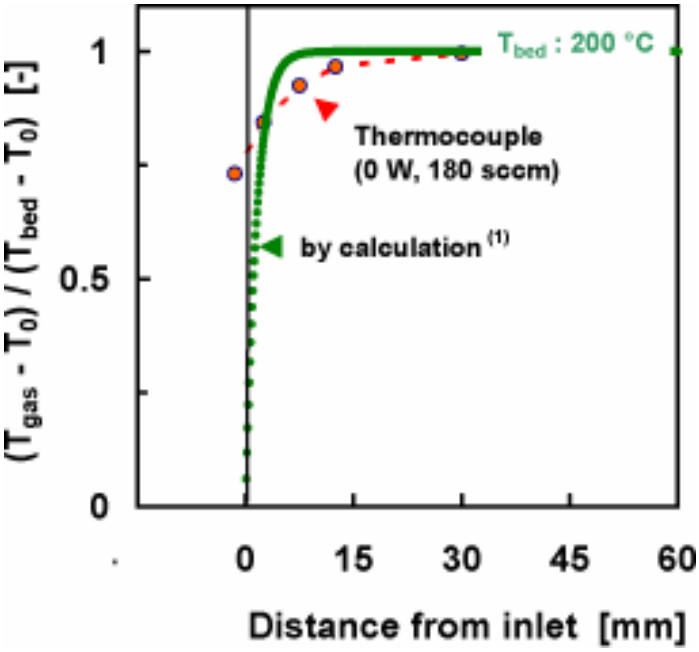


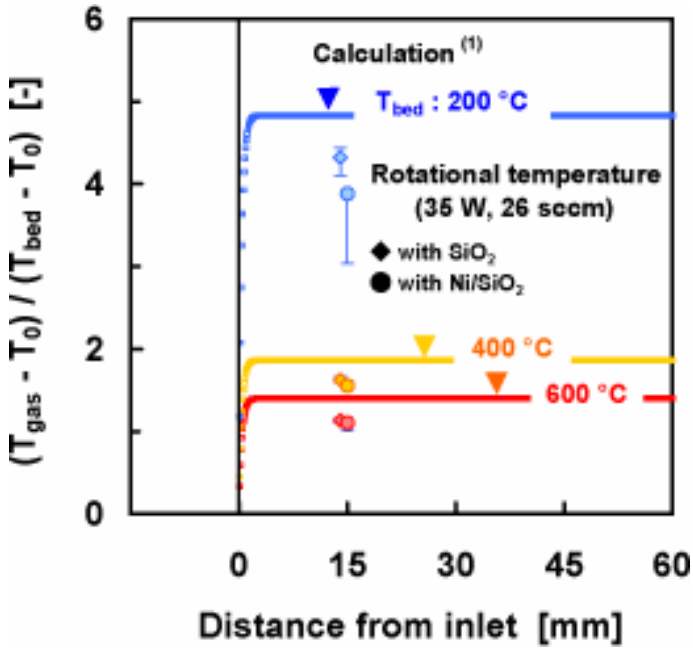
Fig. A- 2　均一発熱を伴う充填層内部の伝熱と回転温度計測

T_{bed} = 200℃で一定として，熱電対で計測した充填層中心部の温度分布と，プラズマなし（G=0）の条件で解析したガス温度を Fig.A-3(a)に示す。縦軸は初期ガス温度 T_0 と充填層温度 T_{bed} で無次元化している。発熱（プラズマ）がなければ，充填層の温度 T_{bed} とガス温度 T_{gas} は等しくなっており，共にリアクタ入口から 10mm で一定に達している。計算で求めた温度分布は，熱電対で計測した充填層の温度よりシャープになっているが，これは充填層の熱伝導による温度低下を考慮していないためである。これを踏まえ，T_{bed} を 200℃，400℃，600℃と変化させた場合の回転温度を，リアクタ入口から 15mm の位置で計測した。Fig.A-3(b)は，(1) 解析結果，(2) 回転温度（無触媒：SiO_2），(3) 回転温度（触媒：3wtNi/SiO_2）の３つの結果を比較している。

充填層の温度が T_{bed}=200℃でも，回転温度（すなわちガス温度）は約 400℃まで上昇している。計算で求めたガス温度は，回転温度より約 20%高い温度を算出しているが，共にオーダーはよい一致を示している。解析結果が高い温度を算出するのは，充填層の熱伝導による伝熱を考慮していないためである。ガス温度が 400℃に達しても，触媒（充填層）の温度が 200℃ではプラズマ／触媒の相互作用を引き出すことは不可能である。充填層温度が 400℃，600℃の場合も同様に，回転温度は解析結果より 20%低い値を示したが，両者はよい一致を示した。この場合にはプラズマ／触媒の相互作用を期待できるわけであるが，Table 5-4 に示すように，消費電力に対する反応吸熱量で定義したエネルギー効率は最大でも 25%であることから，系は全体として発熱となる。よって，リフォーミング反応（吸熱反応）が進行した場合でも回転温度が顕著に低下することはなかった。触媒の有無による回転温度（ガス回転）にはほとんど差は生じない。ただし，触媒の存在によってメタン分解反応が促進されるため，CH 発光強度は極端に弱くなった。充填層の温度分布 T_{bed} を一定と仮定しているため，回転温度より約 20%高い値を算出しているが，比較的よい値を算出している。



（a）G=0：プラズマなし



（b）G≒0　プラズマあり

Fig. A- 3　触媒充填型リアクタ内部の温度分布

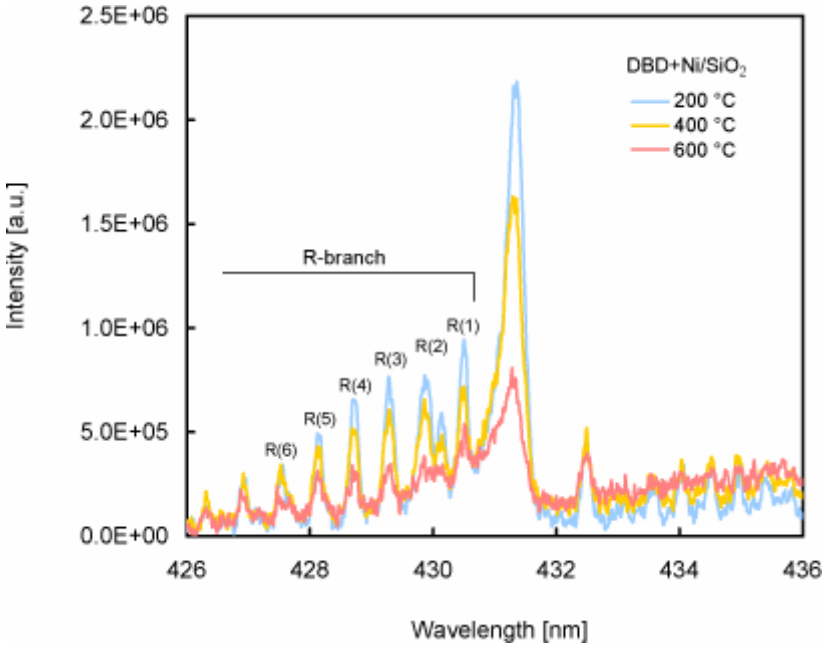


Fig. A- 4　CH 発光スペクトル強度の温度依存性

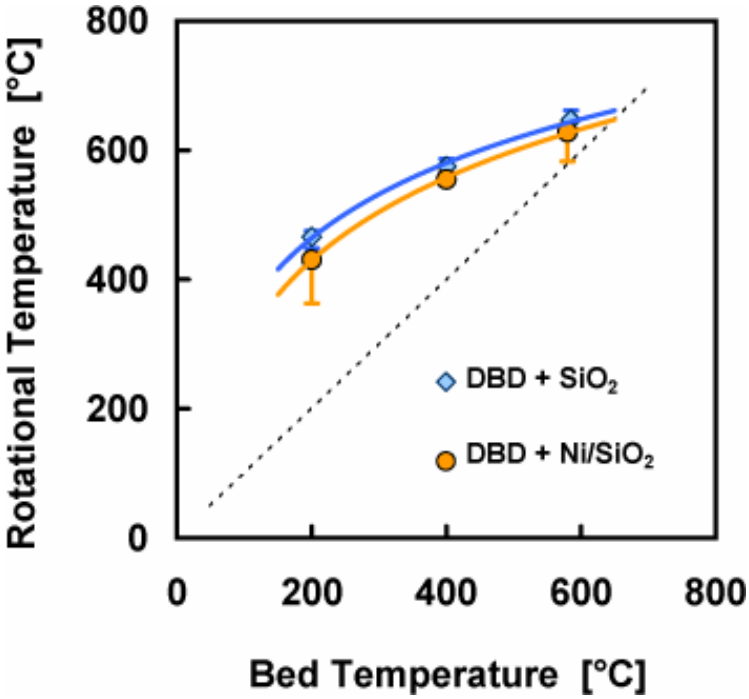
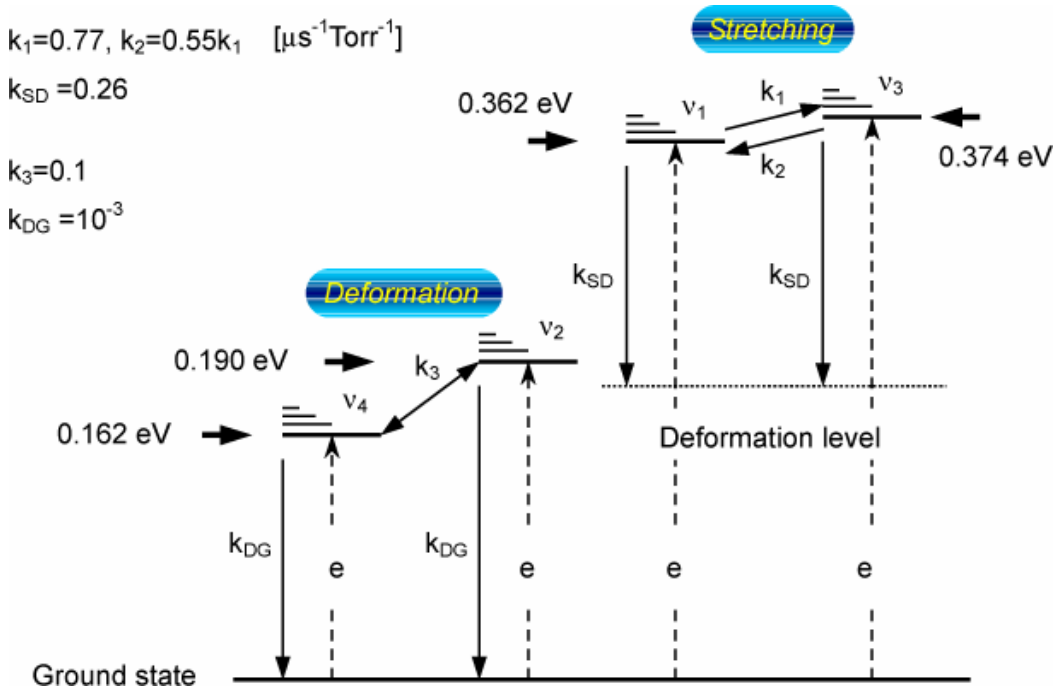


Fig. A- 5　CH 回転温度と重点層温度の関係

A-4　振動励起メタンの反応性

１．電子温度が低く振動励起種が多量に生成される。この時，振動励起種同士の衝突とその反応は無視していいのか。

実際に観察されるメタンの振動励起状態は４つある。これら４つのモードを完全に分解することは難しく，通常２つの Stretching mode（ν_1，ν_3）と２つの Deformation mode（ν_2，ν_4）をまとめて表す。一般に，分子衝突による vibration-to-vibration（$\nu_1 \Leftrightarrow \nu_3$，$\nu_2 \Leftrightarrow \nu_4$（$\nu_1$，$\nu_3$）→（$\nu_2$，$\nu_4$））のエネルギー交換は 1 - 0.1 $\mu s^{-1}Torr^{-1}$ のオーダーであるのに対し，ν_2，ν_4 のクウェンチンは 0.001 $\mu s^{-1}Torr^{-1}$ と遅く，脱励起の律速過程となる。よって，ν_2, ν_4 状態のメタンは平衡組成に達することあっても，反転分布を生じるような振動励起種特有の反応には関与しないと考えられる。この様子を Fig.A-6 に示す。



Stretching：ν_1=0.362 eV（2915.6cm^{-1}），ν_3=0.374 eV（3018.9cm^{-1}）

Deformation：ν_2=0.190 eV（1533.6cm^{-1}），ν_4=0.162 eV（1305.9cm^{-1}）

Fig. A- 6　Viblation energy transfer in CH_4

振動励起メタンと分子の反応は大部分が脱励起過程で，主な反応は以下の通りである。

■ Stretcing mode から Deformation mode への遷移[1]

$$CH_4(\nu_3) + CH_4 \underset{\leftarrow k_1}{\overset{k_2 \rightarrow}{}} CH_4(\nu_1) + CH_4 \qquad k_1 = 0.77\ \mu s^{-1}Torr^{-1},\ \ k_2 = 0.55\ k_1$$

$$CH_4(\nu_3) + CH_4 \ \ k_3 \rightarrow \ CH_4(\nu_2, \nu_4) + CH_4$$

$$CH_4(\nu_1) + CH_4 \ \ k_4 \rightarrow \ CH_4(\nu_2, \nu_4) + CH_4 \qquad k_3 = k_4 = k_{SD} = 0.26\ \mu s^{-1}Torr^{-1}$$

■ Deformation mode のクウェンチ（300 K）[2]

$$CH_4(\nu_2) + CH_4 \ \ k_5 \rightarrow \ CH_4 + CH_4 + h\nu_2$$

$$CH_4(\nu_4) + CH_4 \ \ k_6 \rightarrow \ CH_4 + CH_4 + h\nu_4 \qquad k_5 = k_6 = k_{DG} = 0.855\times10^{-3}\ \mu s^{-1}Torr^{-1}$$

■ Deformation mode 間の遷移[3]

$$CH_4(\nu_4) + CH_4 \underset{\leftarrow k_8}{\overset{k_7 \rightarrow}{}} CH_4(\nu_2) + CH_4 \qquad k_7 = k_8 = 0.2 \sim 1\ \mu s^{-1}Torr^{-1}$$

振動励起メタン同士の衝突による励起反応は報告されていないため，Eq.A-6 の反応を仮定し，振動励起メタンのバランスを考える。$CH_4(\nu_2, \nu_4) \equiv N_D$，$CH_4(\nu_1, \nu_3) \equiv N_S$ と表せば，

■ Deformation mode 間の衝突による振動励起

$$N_D + N_D \rightarrow N_S + N \qquad k_x = \text{unknown} \qquad \text{Eq. A- 6}$$

■ 電子衝突による $CH_4(\nu_2, \nu_4)$，$CH_4(\nu_1, \nu_3)$への励起

$$N + N_e \rightarrow N_D + N_e$$

$$N + N_e \rightarrow N_S + N_e \qquad k_{eS} = k_{eD} = k_e \qquad \text{Eq. A- 7}$$

$$\frac{dN_D}{dt} = k_e N N_e + k_{SD} N_S N - k_{DG} N_D N - k_x N_D^2 \qquad \text{Eq. A- 8}$$

$$\frac{dN_S}{dt} = k_e N N_e - k_{SD} N_S N + k_x N_D^2 \qquad \text{Eq. A- 9}$$

---

[1] A A Kosterev, A L Malinovsky, and E A Ryabov, **199**(3,4) (1992) 349-354.
[2] M Y Perrin and G Jolicard, Chem. Phys. Lett., **127**(2) (1986) 118-124
[3] Y V Chalapatirao and B V Mallu, Chem. Phys., **74** (1983) 43-49.

N_D，N_S が共に平衡値（定常状態）に達したとすれば，

$$N_D = \frac{2k_e}{k_{DG}} N_e \qquad N_S = \frac{k_e}{k_{SD}} N_e \left(1 + 4k_x \frac{N_e}{N} \frac{k_e}{k_{DG}^2} \right) \qquad \textbf{Eq. A- 10}$$

$$\therefore \quad \frac{N_S}{N_D} = \frac{k_{DG}}{2k_{SD}} \left(1 + 4k_x \frac{N_e}{N} \frac{k_e}{k_{DG}^2} \right) \qquad \textbf{Eq. A- 11}$$

第 4 章「ストリーマ進展過程の解析」で得られた解析結果から，電離度（N_e/N）：10^{-5}，N_D/N_e：10^2 を代入して，

$$\frac{k_e}{k_{DG}} = \frac{N_D}{2N_e} \approx 50 \qquad \frac{N_e}{N} \approx 10^{-5} \qquad \frac{k_{DG}}{k_{SD}} \approx 4 \times 10^{-3} \qquad \textbf{Eq. A- 12}$$

$$\therefore \quad \frac{N_S}{N_D} \approx 2 \times 10^{-3} \left(1 + 2k_x \right) \qquad \textbf{Eq. A- 13}$$

が得られる。k_x=0 ならば，Stretching mode の振動励起種は Deformation mode のそれより約 3 桁濃度が低くなる。Eq.A-6 が生じるためには少なくとも 1 回の分子衝突が必要になるが，20℃-1atm-CH_4 雰囲気では衝突周波数が 2.55×10^{10} s^{-1} となり，$k_x \approx 33$ $\mu s^{-1} Torr^{-1}$ が導かれる。この場合でも $N_S/N_D = 0.1$ にしか達しない。さらに，

- Eq.A-6 の反応は報告されていない。
- 大気圧では基底状態のメタンと衝突する確立が高く脱励起されやすい。
- メタンの振動レベルは最大でも 0.37eV で，さらに高い振動励起レベルがない。
- メタンは電子励起状態に至ると直ちに解離する。

といった事実を考慮すれば，振動励起種同士の衝突による解離反応の促進などはほとんど期待できないと考えるのが妥当である。希ガスを混入させれば，CH_4 > He > Ne ~ Ar の順番で $CH_4(\nu_2, \nu_4)$のクウェンチング速度（k_{24}）は遅くなるだけである。

２．メタンの解離反応について，(1) 熱的な解離，(1) 電子衝突による直接解離，(3) 振動励起種を介した解離，を比較して違いを明確にせよ。

３つの励起過程をメタンのポテンシャル曲線と解離曲線に基づいて説明する。

(1). 熱的にメタンを解離させ場合，無触媒なら 800℃の熱源を要し，4.26eV の C-H 結合解離エネルギーを与えなければならない。メタンは基底状態のポテンシャル曲線に沿って解離する。

(2). 電子の非弾性衝突による場合，メタンは 9~12eV のエネルギーを電子から受け取り解離曲線へと遷移する。励起されたメタンは速やかに解離するが，結合解離エネルギーとの差：4.7eV ~ 7.7eV の余剰エネルギーは結局エネルギー損失となる。この反応に関与できる電子は，9eV 以上のエネルギーを持つごく一部の電子だけである。

(3). 0.1 eV ~ 0.3 eV の低エネルギー電子により，多量の振動励起メタンが生成される。触媒が共存すれば，400~600℃の低温度熱エネルギーを吸熱し，余剰エネルギーを消費することなく効率よく解離する。触媒の実質的な活性化温度を低下させる。

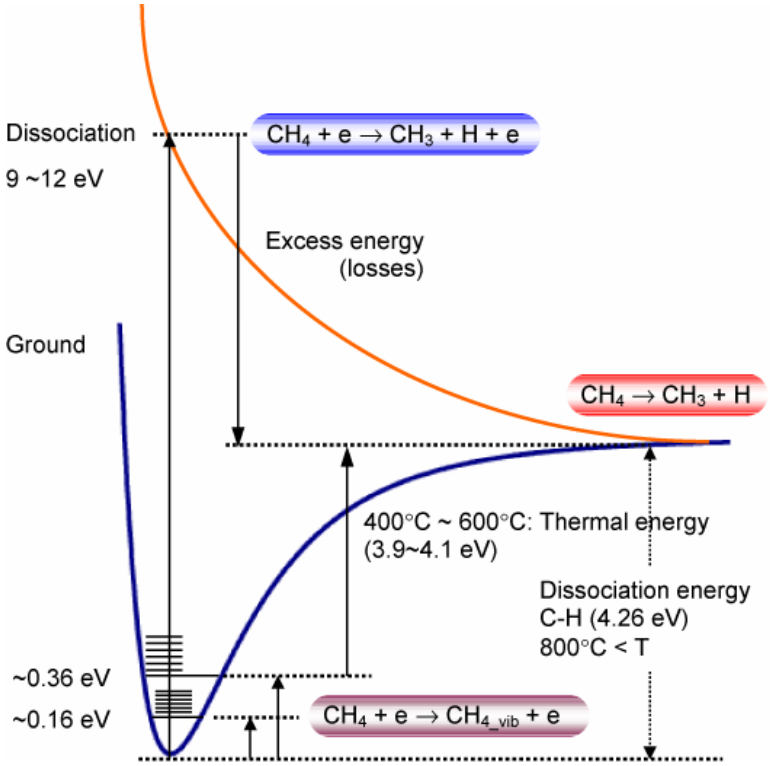


Fig. A- 7　振動励起メタンの生成とプラズマ／触媒複合系におけるメタン分解反応

A-5　平衡論的に見た非平衡プラズマ化学反応場の特異性

1．H_2選択性の図（Fig.5-8）について：電力を増加させると反応場の温度は上昇していき，結果としてその温度における平衡値に達している可能性はあるか。プラズマ反応だけで平衡値に達するのであれば，触媒を組み合わせることの本質的な意味はどこにあるのか。

比投入エネルギーに対する電極温度の関係を Fig.A-9 に示す。Fig.A-8 は，Fig.5-8 と同じ結果である。Fig.A-9 によれば，電極温度（すなわち反応温度）は比投入エネルギーに対して，必ずしも規則的に上昇しておらず，反応温度と反応選択性に特別な相関はない。熱平衡が支配的ならば，まず C_2，C_3 系化合物は生成されない。また，消費電力（すなわち反応温度）の上昇とともに平衡組成は変化するはずである。このことから，Fig.5-8 に示した結果は熱平衡に左右されているわけではない。Fig.5-8 において水素収率が一定になるのは，C_2，C_3 系化合物と水素の生成速度が一定になるためであるが，それは熱平衡とは無関係である。

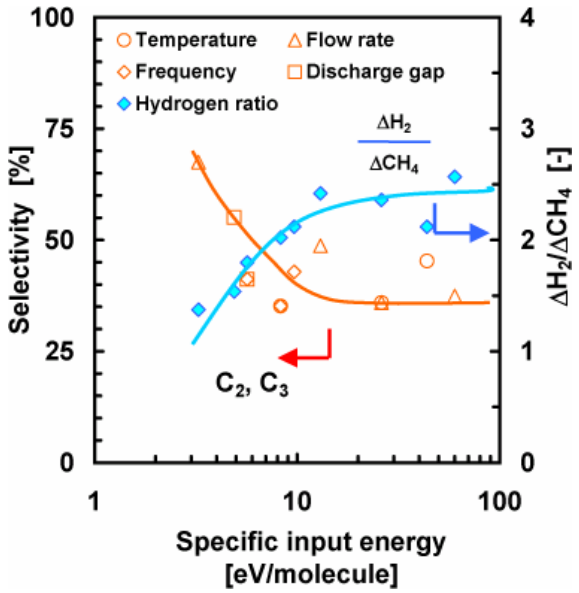


Fig. A- 8　水素及び重合物（C_2, C_3）の反応選択性

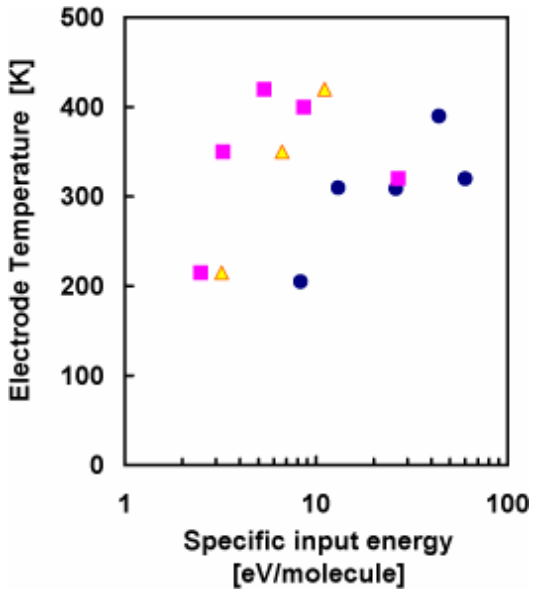


Fig. A- 9　比投入エネルギーと温度上昇

２．触媒とプラズマを組み合わせた系で，触媒の活性化エネルギーを求めることができれば，プラズマ／触媒複合反応系の合理的な説明ができるのではないか。

触媒とプラズマの相乗効果を定量的に評価する上で，活性化エネルギーを求める手法は有効な手段の一つと考えられる。ただし，プラズマが共存する場合には，ガス温度や圧力だけでなく，ガス流量，原料転換率，など様々なパラメータに依存して見かけの活性化エネルギーが変化し，考察が各論的にならざるを得ない可能性がある。また，アレニウスプロットが直線にならない可能性もあり，活性化エネルギーに基づいて合理的な評価できるか否かについては今後の検討課題である。

３．プラズマが存在しても，最終的な平衡値は温度で決まるのではないか（特に発熱系では平衡組成になりやすい）

反応系に熱エネルギーを加える場合，組成が熱平衡に達すればそれ以上熱エネルギーを投入できなくなるため，化学反応は停止する。一方プラズマを用いる場合，発熱・吸熱に関わらず，化学反応が生じない低い温度でも，プラズマによって系にエネルギーを投入しつづければラジカル生成⇒反応性生物という流れを維持できるため，反応温度・圧力で決まる熱平衡・化学平衡とは独立に化学反応を引起すことができる。

４．反応選択性が触媒（平衡値）に依存しているのは何故か。偶然か必然か。

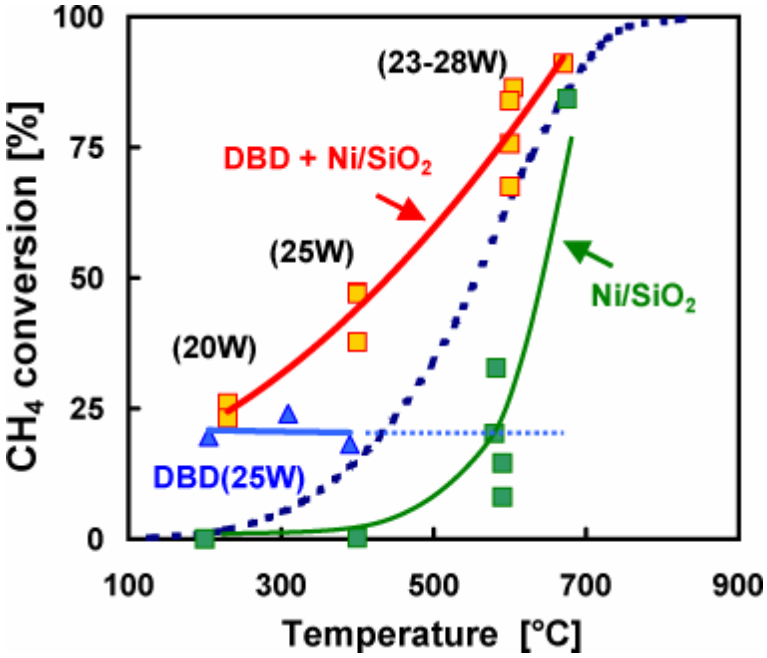
Fig.5-15 に示した結果から，明らかにプラズマと触媒の相乗効果が確認できる。このように，実質的な反応量の増加が達成されるためには，今まで化学反応には寄与していなかった振動励起メタンと触媒の相互作用が重要な反応量の増大に寄与していることが推察される。さらに，数値解析の結果によれば，振動励起メタンが最も多量に生成されることが明らかにされている。すなわち，

$$\underbrace{e + CH_4 \rightarrow CH_{4_vib} + e}_{\mathrm{I}} \quad \Rightarrow \quad \underbrace{CH_{4_vib} + Ni \rightarrow CH_i + H_i}_{\mathrm{II}}$$

という一連の反応によりメタンが分解しているはずである。触媒が存在しなければ CH_{4_vib} は第３体と衝突し，分解することなく基底状態に戻る。プラズマは第Ｉ段階で重要な役割を果たしメタンの転換率を大幅に増加させるが，第２段階における Ni 上の分解過程では，触媒反応が優勢になると考えられる。よって，メタンの転換率は平衡値を超える場合でも生成物組成は平衡組成に近づいていく。

５．触媒だけで平衡値に達していないが，例えば滞留時間（接触時間）などの影響はどう解釈すればよいか。

滞留時間の影響は検討していないが，例えば Fig.5-18 において，600℃で滞留時間を長く設定すれば，プラズマの有無に関わらずメタン転換率は上昇する。すなわち，緑の曲線（触媒のみ）と赤の曲線（プラズマ／触媒複合）はともに高転換率側へシフトする。ただし，メタン転換率が高くなるほど，電子と H_2，CO，CO_2 の衝突頻度が高くなるため，メタン分解効率は低下する可能性がある。



リアクタの反応温度依存性

A-6　大気圧グロー放電の形成

１．大気圧グロー放電とストリーマ放電を明確に区別する周波数，ヘリウムの濃度は存在するか。

ヘリウムの濃度はペニング電離を，周波数はイオン補足（または予備電離）に影響を及ぼし，グロー状態を形成・維持する上で最も重要なパラメータして知られている。いずれも実効的な放電維持電圧を低くする作用があり，電子衝突による直接電離を抑制する効果がある。過電圧を低くすることもグロー状態を維持する上で重要な条件である。しかし，He 濃度や周波数に対して，ストリーマ形式とグロー形式の放電を明確に区別する臨界値は現在のところ報告されていない。

Fig.A-10 は，He 中で種々のイオンが補足される臨界周波数をあらわしている。質量が軽いイオンほど臨界周波数が高くなる傾向があり，He^+，He_2^+の臨界周波数が最も高い。ヘリウム 100%のプラズマでは He_2^+が主イオンとなるが，例えば微量の窒素を混入させれば N_2^+が支配的となり，プラズマ中の素過程だけでなく放電維持電圧，臨界周波数なども連成して変化する。周波数とガス組成の影響を実験的に独立に抽出しプロセスの最適条件を見出すことは必ずしも容易ではない。

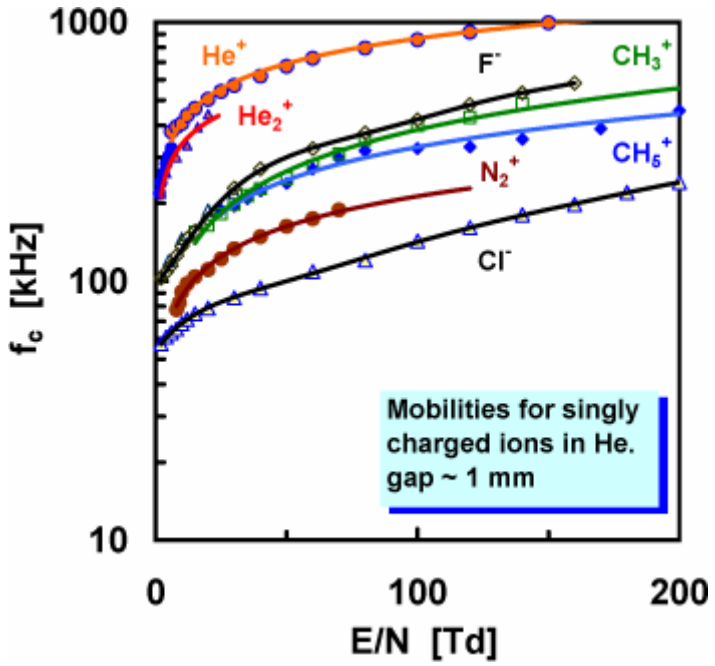


Fig. A- 10　臨界周波数と換算電界強度の関係（d=1mm の場合）

２．He/F 含有分子，He/Cl 含有分子など，He と一般的な２原子分子との混合気体に対して，2 章-4 章で得られた結果をどの程度まで適用できるか。2 章-4 章で導かれた結論の一般性を論ぜよ。

ハロゲン系の原子を考えた時，プラズマに最も大きな影響を及ぼす性状として，電子付着性が挙げられる。

Table A- 1　電子親和力

原子の種類	F	Cl	Br	I	O	O_2
電子親和力 eV	3.94	3.70	3.54	3.22	3.80	~1.0

F，Cl などのハロゲン原子がどの程度生成されるかは不明であるが，大気圧では電子付着が生じやすく比較的多量の負イオンが生成されやすい。その結果プラズマの電離作用が抑制されるため，(1) 放電維持電圧を上昇させる，(2) He に混入できるプロセスガスの許容濃度を低下させる，(3) グローの安定性を低下させる，といった問題が考えられる。しかし，ストリーマの直径，負グローの形成（厚さ）といったプラズマの空間構造に大きな変化をもたらさないならば，ガス温度上昇やエネルギー伝達機構にも大きな変化は生じないと考えられ，本研究で得られた成果を充分適用することができる。一方，プラズマの反応性を考えた場合，F や Cl による電極やチャンバーの損傷が激しい場合には，これらが２次的にプラズマの形成に影響を及ぼす可能性がある。また，表面の堆積レート，エッチングレートなどは基板温度の影響も強く受けるため，プラズマ構造が大きく変化しない場合でも反応性は詳細に検討しなければならない。

３．流れがプラズマプロセスに及ぼす影響

流れの影響を考慮するか否かは，ラジカルの寿命による。例えば，準安定ヘリウムのように比較的寿命が長い活性種が関与する場合には（~0.1ms），流れ場も同時に解く必要がある。しかし，第４章「ストリーマの進展過程の解析」に関しては，流れ場の影響は考慮しなくとも，解析結果の本質を損なうものではない。

４．カーボンナノチューブを大面積で堆積させる時，流れの影響は出てこないか。

減圧下のプラズマとは異なり，大気圧雰囲気では対流の影響により，原料の供給方法によっても異なってくるはずである。現在，原料の供給は自然対流によっているが，本研究結果に関して言えば，流れの影響はほとんど確認できなかった。

A-7　その他

１. DBD の場合，ストリーマは時・空間的に変化しているが，回転温度をガス温度と見なしてよいのか。

以下の 2 点を検証しなければならない。

1-1. CH の発光寿命の間に分子間衝突による回転エネルギーの充分な緩和が行われているか。

$CH(A^2\Delta)-CH_4$, $CH(A^2\Delta)-He$ 間の衝突による回転エネルギーの緩和と有効衝突回数を比較すると，Table 2-8 となる。$CH(A^2\Delta)$は発光寿命の間に充分な分子衝突を行っていることから，熱的に緩和した状態で発光していると仮定できる。

1-2. 異なる回転温度の発光を積算して取り込んでいる場合，Boltzmann プロットが直線になっても回転温度＝ガス温度の仮定は成立するか。

回転温度と発光強度は指数関数で表されるため，未知の温度分布を持つ発光領域の温度を正確に見積もることは容易ではない。そこで，回転温度が以下の関係で表されることを前提として，初期温度，消費電力などの諸量が回転温度に及ぼす影響を検討した。

$$T_r - T_0 \approx T_g - T_0 = \Delta T_{ave} + \Delta T_{plasma}$$

ここで，Tr : 回転温度，T_0 : リアクタ入口ガス温度，ΔT_{ave} : 反応場の平均的な温度上昇，ΔT_{plasma} : プラズマの形成に伴う過渡的な温度上昇である。Fig.2-8 は入口ガス温度に対して回転温度をプロットした結果である。回転温度はガス温度に対して充分な感度を有していることがわかる。また，Fig2-9 の結果から，消費電力は平均温度を上昇させるが（ΔT_{ave}），ストリーマ自身の温度上昇（ΔT_{plasma}）にはほとんど無関係であることがわかる。よって，計測された回転温度は測定誤差（ばらつき）の範囲でガス温度を反映していると言える。

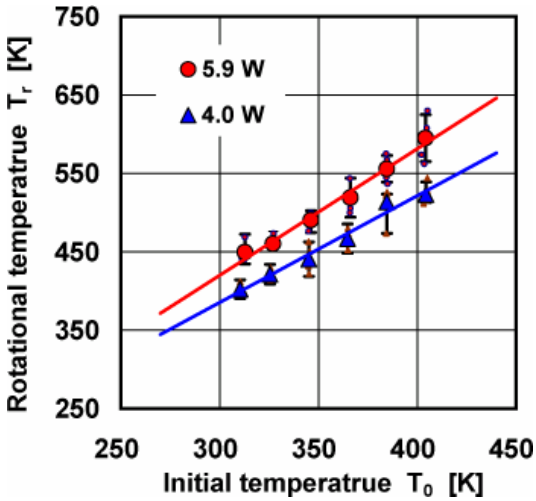


Fig.2-8　誘電体バリア放電における回転温度と初期ガス温度の関係

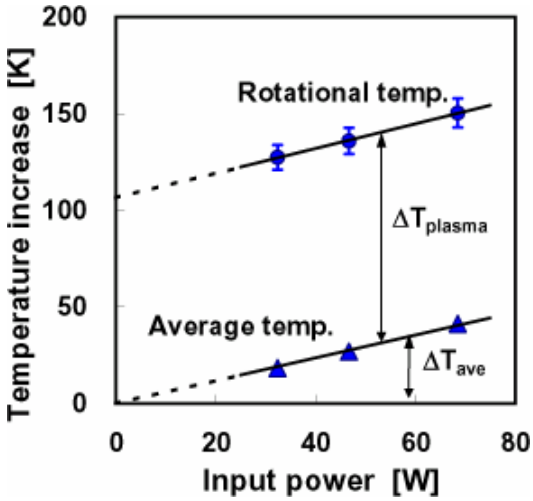


Fig.2-9　消費電力に対する回転温度の上昇（誘電体バリア放電）

３. CNT 合成の必須条件の一つとして基板温度 600℃を上げているが，これは微粒化に寄与しているのか，あるいは気相反応とも密接に関連しているのか。基板温度によってはアイランドができていないか。

基板温度は，(1) Ni（触媒）の活性化，(2) Ni の微粒化，を決定すると考えられる。反応速度の問題もあるが，通常 400℃あれば Ni はメタンを分解することができる。それにも関わらず，600℃以上の温度でなければ固体炭素は全く析出しなかった。これは初期に薄膜状の Ni が微粒化するプロセスが基板温度の影響を強く受けるためである。予め Ni を微粒化した基板を用意することができれば，反応温度をさらに低下できる可能性はある。熱処理によって Ni 層の厚みは必ずしも一様とは限らないが，明らかに Ni がある部分，ない部分という状況は観察されなかった。アイランド=Ni クラスタと解釈するならば，現時点では未確認である。

２. 数値解析の結果で，ラジカル濃度分布に”うねり”が見られるが，数値的安定性の問題との関係について

ストリーマの数値解析で解の安定性が問題となるのは，一般にストリーマ先端の濃度勾配が大きくなる部分である。人工粘性の設定が正しくない場合には，この部分で解（ラジカル密度，電界分布など）が振動しやすく，場合によっては解が発散することが報告されている。そういった意味で，Streamer body で生じたうねりは本質的に数値的安定性とは別の問題であると考えられる。このようなうねりが生じる原因は定かではないが，

この部分における換算電界強度がラジカル生成反応の閾値電界強度（Fig.4-7）と近い値になる場合に振動しやすい。反応量が少ないため致命的なエラーを誘発するものではないが，反応定数（電子エネルギー分布）の取扱いには細心の注意を払わなければならないことを示唆している。反応速度を計算する際ラジカル濃度を微分していることもうねりを増幅させている一因かもしれない。

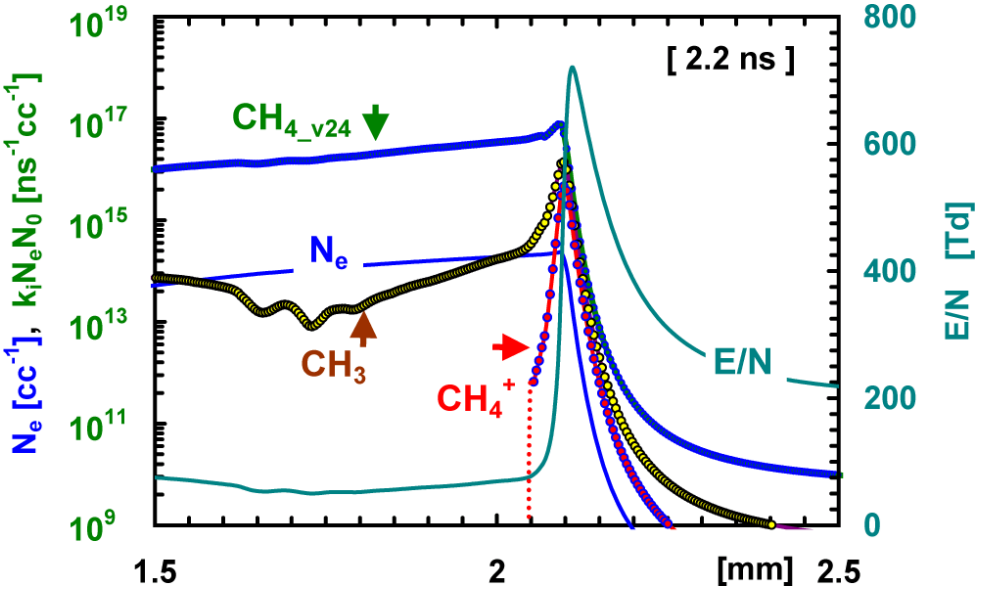


Fig. A- 11　ストリーマ先端部における化成種生成速度

B. 各種気体の絶縁破壊電界強度

様々な気体の 760Torr・0℃における絶縁破壊電界強度を Fig.B-1 に示す[B-1]。図は同心円筒電極のコロナ放電開始電圧から，平等電界における放電開始電圧を外そうして求めたものである。破壊電界強度の単位は kV/cm である。

Fig.B-2 は絶縁破壊電界強度と電子平均自由行程の逆数の関係を表している。気体の種類によって複数の直線グループに分かれるが，電極間距離を一定と仮定すれば，破壊電圧は自由行程の逆数に比例する様子がわかる（Eq.1-7）。

参考文献

B-1. W M Thornton, Phil Mag **28** (1939) 666-678.

B-2. 電気学会: 電離気体論 改 18 版，オーム社，171-172.

Gas.	Maximum corona starting gradient Gm_0.	Gas kinetic mean free path.	Reciprocal of electron M.F.P.
		cm.	
Air	35·5	$6{\cdot}03 \times 10^{-6}$	$2{\cdot}93 \times 10^{4}$
H_2.....	15·5	11·20	1·58
He	4·0	18·0	0·98
Ne	4·5	12·1	1·46
A	7·2	6·36	2·78
Kr	9·5	4·86	3·64
O_2	29·1	6·43	2·74
N_2	38·0	5·95	2·96
Cl_2	85·0	2·75	6·41
CO	45·5	5·91	2·98
CO_2.....	26·2	3·94	4·48
NH_3	56·7	4·18	4·24
N_2O	55·3	3·94	4·48
H_2S	52·1	3·76	4·69
SO_2	67·2	2·74	6·45
CS_2	64·2	1·93	9·17
CH_4	22·3	4·83	3·66
C_2H_6	26·2	2·89	5·64
C_3H_8	37·2	2·14	8·26
C_4H_{10}	47·7	1·71	10·35
C_5H_{12}	63·1	1·39	12·73
C_6H_{14}	72·0	1·20	14·72
C_2H_2	75·2	3·51	5·03
C_2H_4	21·3	3·37	5·24
C_3H_6	87·2	2·27	7·79
C_6H_6	86·7	1·45	12·20
CH_2Cl_2	126·0	1·87	8·63
$CHCl_3$.....	162·0	1·62	10·92
CCl_4	204·0	1·37	12·90
CH_3Cl.....	45·6	2·59	6·82
C_2H_5Cl	109·0	1·74	10·16
C_3H_7Cl	160·9	1·64	10·75
C_4H_9Cl	200·0	1·53	12·05
$C_5H_{11}Cl$	264·0	1·25	14·1
CH_3Br	97·0	2·89	6·12
C_2H_5Br	98·0	1·93	9·2
C_3H_7Br.....	155·0	1·73	10·2
CH_3I	75·0	2·60	6·81
C_2H_5I	101·8	1·66	10·65
CH_3OH	62·5	2·90	6·09
C_2H_5OH.....	97·0	2·10	8·41
$(C_2H_5)_2O$	15·3	1·47	12·02
$(CH_3)_2CO$	5·4	1·56	11·33
$C_2H_4Cl_2$	240·0	—	—

Fig. B- 1　（コロナ）放電開始電界強度 [kV/cm] [B-1) (B-2)]

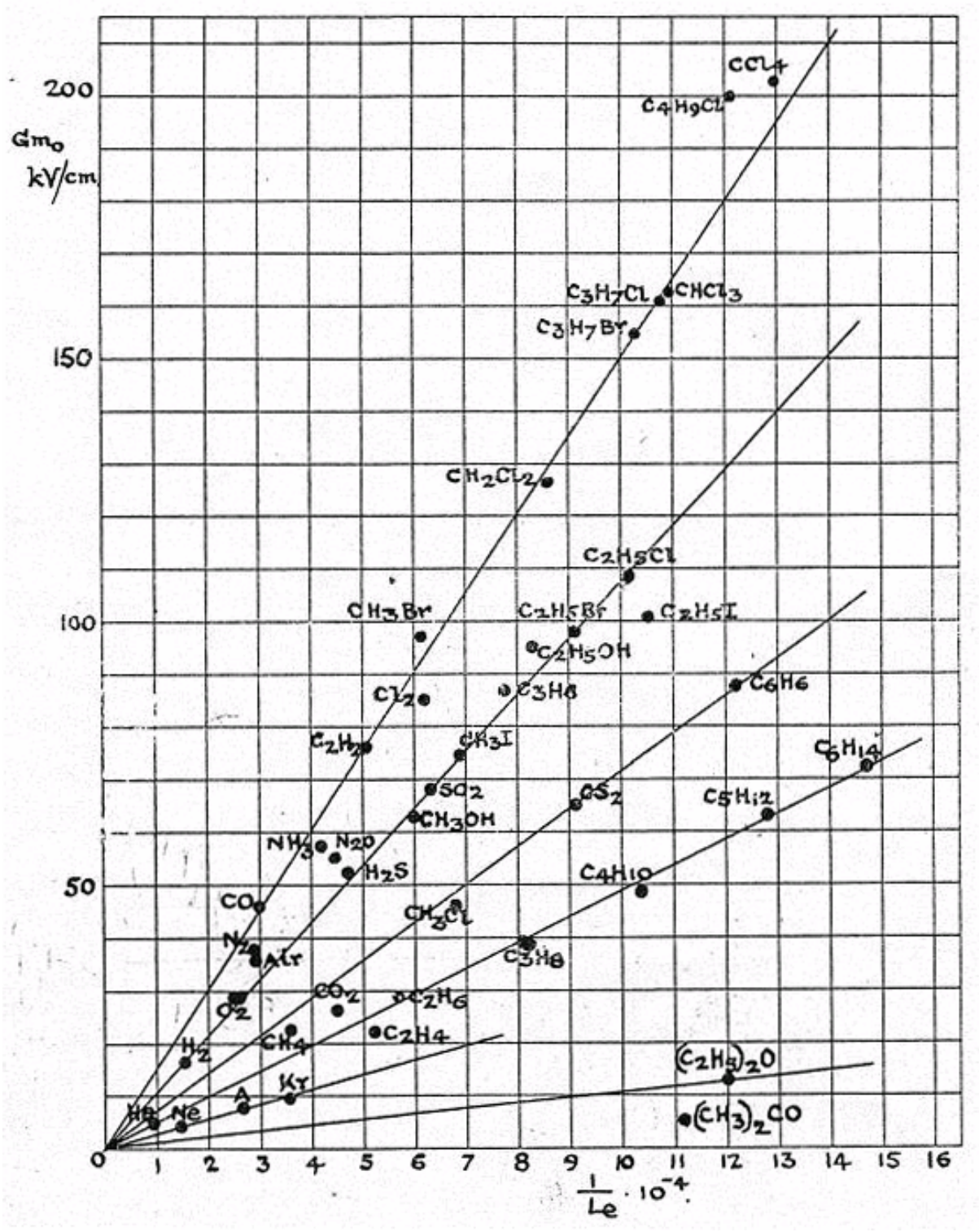


Fig. B- 2　（コロナ）放電開始電界強度と電子平均自由行程の関係[(B-1) (B-2)]

C. Flux-Collected Transport による連続の式の差分化

1 次元の連続の式は Eq.C-1 で表される。ストリーマ先端のように著しい濃度勾配が生じる場合，また移動速度が非常に大きくなる場合の非定常対流項の取扱いは容易ではなく，数値的に発散させないで効率よく差分化しなければならない。我々はストリーマの解析で最も実績のある FCT 法（Flux-Collected Transport）を適用した。

FCT は通常の 3 点陽解法をベースとしているが，濃度勾配の大きな部分で解が振動することを防止するため，人工粘性を加えて差分化を行う。ただし，このままでは解が過度になまされてしまうため，Anti-diffusion flux を加えて解を補正する。Table C-1 は FCT を開発した Boris and Book らの論文から引用した結果で[(C-1)- (C-4)]，Eq.C-1 の N_i として矩形関数を対象にベンチマークテストを行い，種々の差分法の精度を比較した結果である。Artificial damping と Anti-diffusion は CFL 条件から導かれる係数ε_iを用いて，それぞれ表の様に表される。FCT 法はその後 Morrow，Pietch，Dahli らによってストリーマの解析に適用され，解の精度や安定性が詳細に検討された。FCT 法による差分化の詳細は以下に示す通りである[(C-5)]。FCT に関する一般的な解説として(C-6)も参照されたい。

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(N_i W_i) + \frac{\partial}{\partial x}\left(D_i \frac{\partial N_i}{\partial x}\right) + S \qquad \textbf{Eq. C- 1}$$

$$\varepsilon_i = W_{ei}\frac{\delta t}{\delta x_i} \qquad \textbf{c.f.} \quad \delta t \le \frac{\delta x}{|W_e|} \ : \textbf{CFL 条件} \qquad \textbf{Eq. C- 2}$$

Table C- 1　矩形関数を対象に行った絶対誤差の比較[(C-3)]

Algorithm	Absolute Error	Artificial damping	Anti-diffusion
1. Optimal Fourier FCT (implicit)	0.022	**0.050**	**0.050**
2. Reversal FCT (LPT)	0.033	$\frac{1}{6}(1+\frac{1}{2}\varepsilon^2)$	$\frac{1}{6}(1+\frac{1}{2}\varepsilon^2)$
3. Shasta (implicit FCT)	0.034	$\frac{1}{6}(1-\varepsilon^2)$	$\frac{1}{6}(1-\varepsilon^2)$
4. Donor cell (implicit FCT)	0.034	$\frac{1}{6}-\frac{\varepsilon}{2}+\frac{\varepsilon^2}{3}$	$\frac{1}{6}(1-\varepsilon^2)$
5. Shasta phoenical (LPT)	0.042	$\frac{1}{6}(1-\varepsilon^2)$	$\frac{1}{6}(1-\varepsilon^2)$
6. Shasta (implicit FCT)	0.049	**0.125**	**0.125**

7. Shasta (phoenical FCT)	0.052	**0.125**	**0.125**
8. Shasta (explicit FCT)	0.057	**0.125**	**0.125**
9. Donor cell (explicit FCT)	0.064	**0**	$\frac{\varepsilon}{2}(1-\varepsilon)$
10. Shasta (implicit ZRD)	0.066	$\frac{1}{4}(1-\varepsilon^2)$	$\frac{1}{4}(1-\varepsilon^2)$
11. Donor cell (explicit ZRD)	0.066	$\frac{1}{4}(1-\varepsilon^2)$	$\frac{1}{4}(1-\varepsilon^2)$
12. Lax-Wendroff (diffused)	0.119	**0.010**	**0**
13. Leapfrog (diffused)	0.122	**0.010**	**0**
14. Lax-Wendroff (diffused)	0.175	**0**	**0**
15. Leapfrog (simple)	0.245	**0**	**0**
16. Donor cell (simple)	0.260	**0**	**0**

連続の式（Eq. C-1）を差分化するにあたり，Fig.C-1 に示すようなメッシュを考える。メッシュ長については以下の関係式が成り立っているとする。

$$\delta x_i = \frac{1}{2}\left(\delta x_{i+1/2} - \delta x_{i-1/2}\right) \qquad \textbf{Eq. C- 3}$$

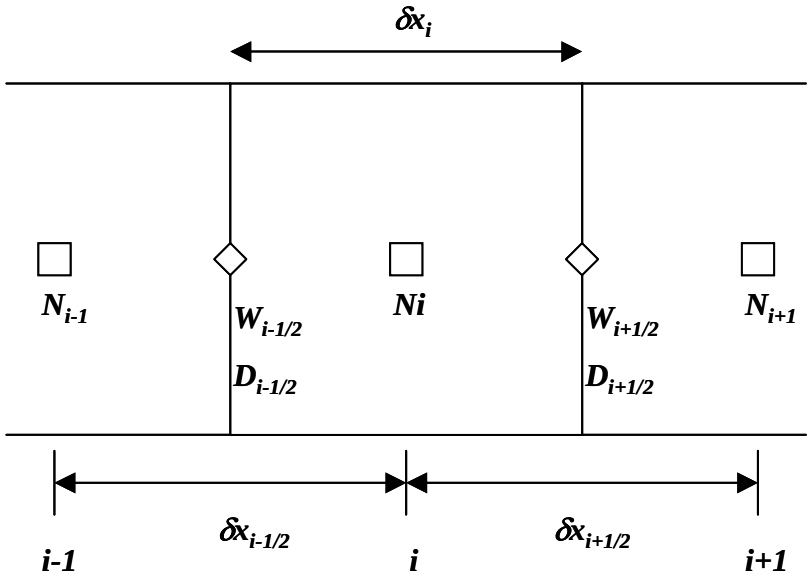


Fig. C- 1　計算格子

時間 n+1 における粒子 i の数密度 $\tilde{N}_i^{n+1}$ を以下の式で表す.

$$\tilde{N}_i^{n+1} = a_i N_{i-1}^n + b_i N_i^n + c_i N_{i+1}^n \qquad \textbf{Eq. C- 4}$$

このとき係数 a，b，c が以下の式を満たせば，上式において質量が保存される.

$$a_{i+1} N_i^n + b_i N_i^n + c_{i-1} N_i^n = N_i^n \qquad \textbf{Eq. C- 5}$$

そこで係数 a，b，c を以下のように決めると $\tilde{N}_i^{n+1}$ は以下のように表せる。

$$a_i = \frac{\delta x_{i-1/2}}{\delta x_i}\left(\nu_{i-1/2} + \frac{1}{2}\xi_{i-1/2}\right)$$

$$b_i = \frac{\delta x_{i+1/2}}{\delta x_i}\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\xi_{i+1/2} - \nu_{i+1/2}\right) + \frac{\delta x_{i-1/2}}{\delta x_i}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2}\xi_{i-1/2} - \nu_{i-1/2}\right)$$

$$c_i = \frac{\delta x_{i+1/2}}{\delta x_i}\left(\nu_{i+1/2} - \frac{1}{2}\xi_{i+1/2}\right) \qquad \textbf{Eq. C- 6}$$

$$\tilde{N}_i^{n+1} = N_i^n - \frac{1}{2}\left[\frac{\delta x_{i+1/2}}{\delta x_i}\xi_{i+1/2}\left(N_{i+1}^n + N_i^n\right) - \frac{\delta x_{i-1/2}}{\delta x_i}\xi_{i-1/2}\left(N_i^n + N_{i-1}^n\right)\right]$$

$$+\left[\frac{\delta x_{i+1/2}}{\delta x_i}\nu_{i+1/2}\left(N_{i+1}^n + N_i^n\right) - \frac{\delta x_{i-1/2}}{\delta x_i}\nu_{i-1/2}\left(N_i^n + N_{i-1}^n\right)\right] \qquad \textbf{Eq. C- 7}$$

ただし $\xi_{i+1/2} = W_{i+1/2}\dfrac{\delta t}{\delta x_{i+1/2}}$， $\eta_{i+1/2} = D_{i+1/2}\dfrac{\delta t}{\delta x_{i+1/2}^{\ 2}}$， $\nu_{i+1/2} = \dfrac{1}{6} + \dfrac{1}{3}\xi_{i+1/2}^{\ 2} + \eta_{i+1/2}$ **Eq. C- 8**

すべての i について Eq.C-8 が成り立つとすると $\tilde{N}_i^{n+1}$ は常に正となるが，このままでは数値的な拡散誤差が大きくなってしまう。そこで，Antidiffusive Flux を導入し拡散誤差を小さくする処理を行う。

$$\nu_{i+1/2} >> \frac{1}{2}\left|\xi_{i+1/2}\right| \qquad \textbf{Eq. C- 9}$$

Antidiffusive Flux は以下の式で与えられる。

$$\phi_{i+1/2} = \mu_{i+1/2}\frac{\delta x_{i+1/2}}{\delta x_i}\left[\tilde{N}_{i+1}^{n+1} - \tilde{N}_i^{n+1} + \frac{1}{6}\left\{-\frac{\delta x_{i+3/2}}{\delta x_{i+1}}\left(N_{i+2}^n - N_{i+1}^n\right) + \frac{\delta x_{i+1/2}}{\delta x_{i+1}}\left(N_{i+1}^n - N_i^n\right)\right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{\delta x_{i+1/2}}{\delta x_i}\left(N_{i+1}^n - N_i^n\right) - \frac{\delta x_{i-1/2}}{\delta x_i}\left(N_i^n - N_{i-1}^n\right)\right\}\right] \qquad \textbf{Eq. C- 10}$$

$$\mu_{i+1/2} = \frac{1}{6}\left(1 - \xi_{i+1/2}{}^2\right) \qquad \textbf{Eq. C- 11}$$

次に高次の差分による脈動を抑えるために，Antidiffusive Flux を特定の方法で制限し，Limited Antidiffusive Flux を求める。この制限方法は，Boris and Book によるものと Zalesak(B-7)による方法がある。本モデルにおいては前者の制限方法を使用した。Boris and Book による制限方法においては，Limited Antidiffusive Flux は以下の式で与えられる。

$$\tilde{\phi}_{i+1/2} = S \cdot \max\left\{0, \min\left[S \cdot \left(\tilde{N}_{i+2}^n - \tilde{N}_{i+1}^n\right), \left|\phi_{i+1/2}\right|, S \cdot \left(\tilde{N}_i^n - \tilde{N}_{i-1}^n\right)\right]\right\} \qquad \textbf{Eq.C- 1}$$

$$|S| = 1 \qquad S = \mathrm{sign}\left(N_{i+1}^n - N_i^n\right) \qquad \textbf{Eq.C- 2}$$

求められた Limited Antidiffusive Flux を用いて最終的な粒子数密度は以下の式で与えられる。

$$N_i^{n+1} = \tilde{N}_{i-1}^n - \tilde{\phi}_{i+1/2} + \tilde{\phi}_{i-1/2} \qquad \textbf{Eq.C- 3}$$

生成項 S_{Ni} は非弾性衝突による活性種生成と引き続く中性粒子の反応を考慮して，例えば以下の形式で与える。

$$S = \frac{\partial[A]}{\partial t} = \left(-k_3 \cdots\right)[A]^2 + \left(-k_1[B]\cdots\right)[A] + \left(k_2[B][D]\cdots\right) + \left(k_{e1}[AB][e]\cdots\right) \qquad \textbf{Eq.C- 4}$$

ここで，[A], [B], [C], [D]：化学種濃度，k：反応速度定数。一連の計算は，Fig.C-2 に示すフローチャートに従って行った。

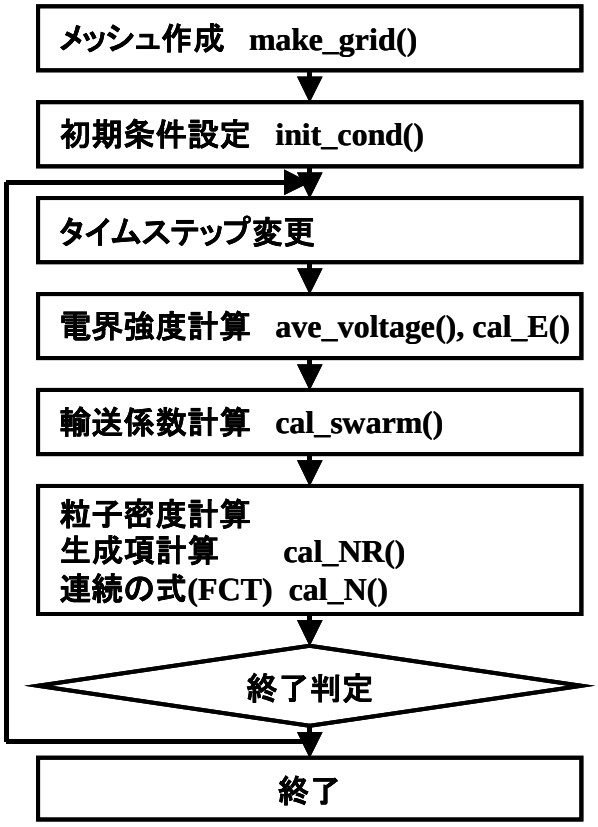


Fig. C- 2　計算のフローチャート

参考文献

C-1. J P Boris and D L Book, J Comp. Phys. **11** (1973) 38-69

C-2. J P Boris and D L Book, and K Hain, J Comp. Phys. **18** (1975) 248-283

C-3. J P Boris and D L Book, J Comp. Phys. **20** (1976) 397-431

C-4. J P Boris and D L Book: Methods in Computational Physics (John Killeen, Ed) Academic press, New York (1976) 85-130.

C-5. R. Morrow and L.E. Cram, J.Compute.Phys. **57** (1985) 129-136.

C-6. C Pizrikidis: *Introduction to Theoretical and Computational Fluid Dynamics*, Oxford press OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1997.

C-7. S.T. Zalesak, J.Compute.Phys. **31** (1979) 335-362.

D. Disk 法によるポアソン方程式の差分化

Fig.D-1 のように放電を長さ d，半径 r の円柱を考え，空間電荷は円柱内のどの断面積内においても均一に分布すると仮定する。基準点から距離が *x* における電荷数密度は以下の式で与えられる。

$$\rho(x) = e\left(N_+(x) - N_-(x) - N_e(x)\right) \qquad \textbf{Eq D- 1}$$

円柱を x 軸に垂直ないくつかの円板に分割すると，基準点から距離が *x* である点 P における *x'*離れた点 Q 上にある厚さ *dx'*の円板内に存在する空間電荷による電界強度は以下の式で表される

$$E_{P,+} = \frac{\rho(x)}{2\varepsilon}\left(1 - x'\left(x'^2 + r^2\right)^{-1/2}\right)dx' \quad (x' > 0) \qquad \textbf{Eq D- 2}$$

$$E_{P,-} = -\frac{\rho(x)}{2\varepsilon}\left(1 + x'\left(x'^2 + r^2\right)^{-1/2}\right)dx' \quad (x' < 0) \qquad \textbf{Eq D- 3}$$

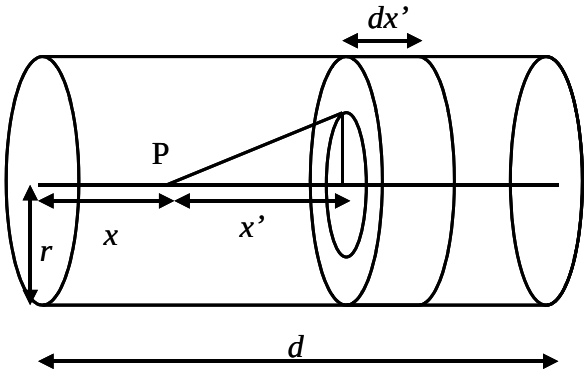


Fig.D- 1　1 次元円柱[D-1]

よって，点 P における円柱内すべての電荷による電界強度は，これを積分した次式の形で与えられる

$$E_p = \frac{1}{2\varepsilon}\left\{\int_{-x}^{0}\rho(x+x')\left[-1 - x'\left(x'^2 + r^2\right)^{-1/2}\right]dx' + \int_{0}^{d-x}\rho(x+x')\left[1 - x'\left(x'^2 + r^2\right)^{-1/2}\right]dx'\right\} \qquad \textbf{Eq D- 4}$$

Eq.D-1~Eq.D-3 の導出[D-2]

Fig.D-2 のように，電荷線密度λ[C/m^3]の円盤状電荷を考え，点 P 上の電界の強さを求める。微小体積 dV(dl×da×dx')に，点電荷λ dV を考えると，点 P の電界の強さ dE の大きさは以下のように表せる。

$$dE = \frac{\lambda dV}{4\pi\varepsilon_0 (a^2 + x'^2)} \qquad [V/m] \qquad \textbf{Eq D- 5}$$

電荷分布の対称性から，垂直成分 dEsinθは打ち消されるので，dEcosθのみを考慮すればよいので，

$$dE\cos\theta = \frac{\lambda dV}{4\pi\varepsilon_0 (a^2 + x'^2)} \frac{x'}{(a^2 + x'^2)^{1/2}} = \frac{\lambda x'(dl \cdot da \cdot dx')}{4\pi\varepsilon_0 (a^2 + x'^2)^{3/2}} \qquad [V/m] \qquad \textbf{Eq D- 6}$$

全円板の電荷による電界の強さ E の大きさは

$$E = \int_0^r \int_{2\pi a} \frac{\lambda x' \cdot dx'}{4\pi\varepsilon_0 (a^2 + x'^2)^{3/2}} dl \cdot da = \int_0^r \frac{\lambda x' \cdot dx'}{4\pi\varepsilon_0 (a^2 + x'^2)^{3/2}} da \cdot 2\pi a$$

$$= \frac{\lambda x'}{2\varepsilon_0} \int_0^r \frac{dx'}{(a^2 + x'^2)^{3/2}} a \cdot da \qquad \textbf{Eq D- 7}$$

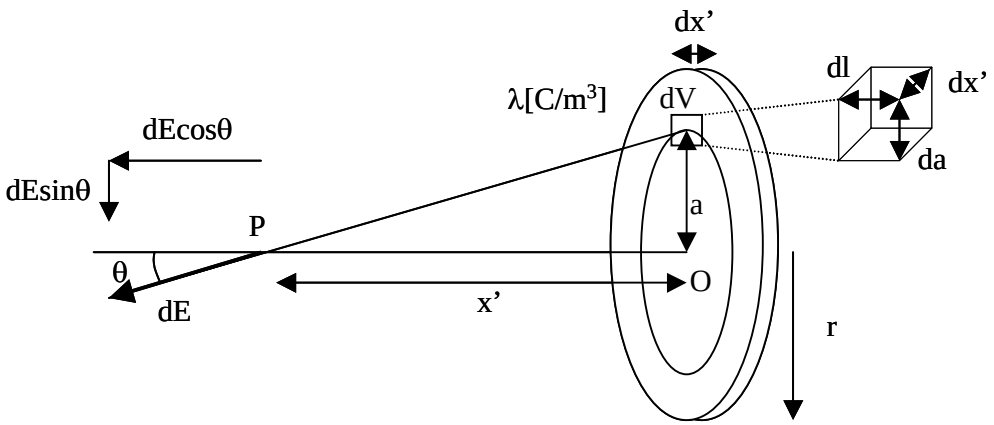


Fig.D- 2　半径 r の円盤が P に形成する電界[D-2]

ここで $y = a^2+x'^2$ とすれば,

$$\frac{dy}{da} = 2a\ ,\quad a:0 \to r\ ,\quad y:x'^2 \to x'^2+r^2 \qquad \textbf{Eq D- 8}$$

$dy = 2a\,da$, $a:0\to r$, $y: x'^2 \ \to\ r^2 + x'^2$ の極限を取れば,

$$E = \frac{\lambda x'}{2\varepsilon_0}\int_{x'^2}^{r^2+x'^2} y^{-3/2}dx'\cdot\frac{dy}{2} = \frac{\lambda x'}{2\varepsilon_0}dx'\left[-y^{-1/2}\right]_{x'^2}^{r^2+x'^2} = \frac{\lambda x'}{2\varepsilon_0}dx'\left\{\pm x'^{-1} - (r^2+x'^2)^{-1/2}\right\}$$

$$= -\frac{\lambda}{2\varepsilon_0}dx'\left\{\mp 1 + x'(r^2+x'^2)^{-1/2}\right\} \qquad \textbf{Eq D- 9}$$

参考文献

D-1. A.J. Davies, C. J. Evans and F. Llewellyn Jones, Proc. R. Soc. London Ser. A **281** (1964) 164-183.

D-2. 川村雅恭: 電磁気学 改 21 版, 昭晃堂 p.25.

E. ガス分析とガスクロマトグラフの仕様

Table E-1　ガス分析とガスクロマトグラフの使用

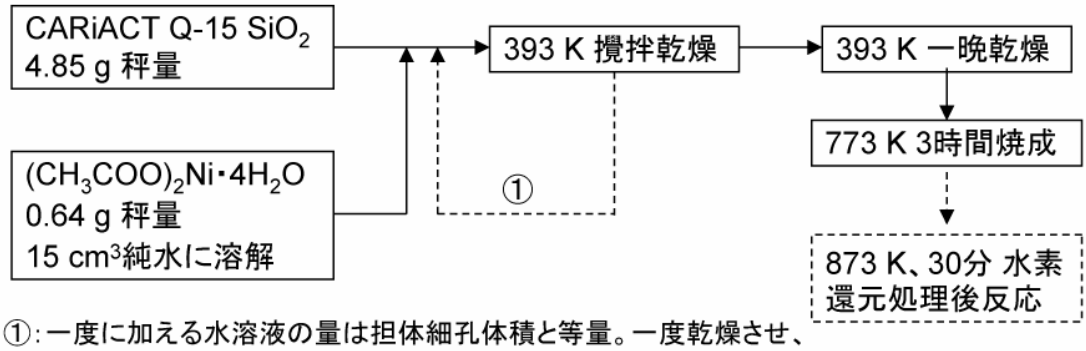
Gas chromatograph	SHIMADZU　GC-8A							
Detector	TCD (Thermal conductivity detector)		FID (Flame ionization detector)					
Column	SHINCARBON-T Φ2 mm x 4 m Shinwa Kako		G-Column(G-950) Φ1.2 mm x 40 m GL Sciences				PORAPAK-Q + Methanizer(MT221) Φ3 mm x 2 m　Reactor temp. 400 °C Shinwa Kako　GL Sciences	
Carrier gas	Ar		N_2					
Gas pressure	Primary Carrier gas (26 °C)	6 kg/cm^2 4.28 kg/cm^2 1.25 kg/cm^2	Primary Carrier gas Hydrogen Air	600 kPa 50 kPa (26 °C) 50 kPa 50 kPa			Carrier gas Hydrogen H_2 (Methanizer)	120 kPa (26 °C) 10 kPa 30 ml/min
Column temperature	Initial 70 °C		Initial 50 °C + 8 °C /min (8 min later)		Initial 80 °C + 5 °C/min (final 120 °C)		Initial 50 °C + 10 °C/min (4 min later)	
Injection temperature	120 °C		120 °C					
Range, Current	60 mA		10^3					
Analyzed production	H_2 N_2 CH_4	1.53 2.92 6.99 min (Retention time)	CH_4 C_2H_4 C_2H_6 C_3H_6 C_3H_8	4.02 5.14 5.67 11.19 11.67 min	CH_3OH C_2H_5OH	6.33 9.79 min	CO CH_4 CO_2 C_2H_4 C_2H_6 C_3H_6 C_3H_8	1.08 1.28 2.62 4.81 6.64 12.89 13.40 min

F. 触媒調整法

3wt% Ni/SiO_2 触媒調製方法 (Incipient Wetness Method)

担体 : CARiACT Q-15（Fuji Silysia製多孔質球形シリカ系触媒担体）
Average Pore Diameter : 15 nm
Pore Volume : 1.0 cm^3/g
Surface Area : 200 m^2/g
Particle Size : 10-20 mesh (0.85-1.70 mm)

Ni 前駆体 : 酢酸ニッケル四水和物 [$(CH_3COO)_2Ni \cdot 4H_2O$]



①: 一度に加える水溶液の量は担体細孔体積と等量。一度乾燥させ、水溶液がなくなるまで、含浸、乾燥を繰り返す。

研究業績

G　研究の概要

論文発表会開催

日　　時：　平成１４年１１月２６日（火）１０：００～１２：００
会　　場：　大岡山キャンパス・本館工学部会議室（２階２７号室）
司会教官：　岡崎　健　教授

論文発表者

本 籍 地：　埼玉県
現 住 所：　埼玉県志木市本町５丁目２－１２－３０１
氏　　名：　野崎（ノザキ）　智洋（トモヒロ）
生年月日：　昭和４５年　７月　８日
性　　別：　男

略歴及び研究論文の概要

略　歴

平成 1 年 3 月　香川県立高松工芸高等学校 機械科 卒業
平成 3 年 3 月　高松工業高等専門学校 機械工学科 卒業
平成 5 年 3 月　豊橋技術科学大学 工学部 エネルギー工学課程 卒業
平成 7 年 3 月　豊橋技術科学大学 工学研究科 エネルギー工学専攻 修了
平成 7 年 4 月~平成 8 年 3 月　石川島播磨重工業株式会社 電力事業部燃焼技術部
平成 8 年 4 月~平成 11 年 3 月　岐阜大学 工学部機械工学科 助手
平成 11 年 3 月~現在　東京工業大学大学院 理工学研究科機械制御システム専攻 助手

研究論文の概要

論文題目「大気圧非平衡プラズマ化学反応場の構造解明と高効率物質変換への応用」

地球環境問題に対する関心の高まりとともに，有害物質の分解や燃料改質をはじめとするエネルギー・環境分野へのプラズマの化学的利用が急速に展開しており，これに適した各種プラズマの発生法や新しい反応プロセスの創成，その応用に関する研究が行われている。とりわけ大気圧非平衡プラズマは，常温常圧で反応高活性な場をシンプルな装置で形成できるうえ，減圧や高温に伴う反応器材料が受ける制約を回避できることから，エネルギー・環境分野へ適用する上で最も適したプラズマの一つとして注目されている。一般にプラズマ化学反応では，高エネルギー電子による気体分子の活性化が無差

別に生じるため反応選択性が低くなることや、高価な電力をエネルギー源として用いることが欠点となり，プロセスの高付加価値化が得られ難いエネルギー問題に適用する場合，従来の熱化学的手法と比較して必ずしも優位なプロセスになるとは限らない。しかしながら，大気圧非平衡プラズマはガス温度を上昇させることなく高エネルギー電子によって分子を活性化できるため，反応場へのエネルギー入力効率が高く，また圧力・温度とほぼ無関係に原料分子を活性化できることから，材料（反応器，触媒）の限界や熱力学的平衡の制約を回避した反応プロセスを構築することが可能となり，熱化学的手法から脱却した革新的反応プロセスを確立できるポテンシャルを有している。

本研究では，大気圧非平衡プラズマとして最も一般的なストリーマ形式の誘電体バリア放電と，近年考案された空間均一性が極めて高い大気圧グロー放電に着目し，大気圧非平衡プラズマ化学反応場における投入エネルギーの化学反応，熱へのエネルギー分配機構を実験的，理論的に詳細に検討しそのメカニズムを解明することで，高効率物質変換プロセス構築への指針を明示している。そして，エネルギー有効利用を背景とした大気圧非平衡プラズマの応用として，誘電体バリア放電によるメタンの水蒸気改質，及び大気圧グロー放電によるカーボンナノチューブ合成プロセスを開発し，熱化学的手法に対する大気圧非平衡プラズマの優位性と更なる高効率化に向けた課題を明らかにしている。

本論文は７章から構成される。その概要は以下の通りである。

第１章「緒論」では，産業で広く利用されているプロセスプラズマの特徴とその応用について述べ，大気圧非平衡プラズマをエネルギー・環境問題を背景とした物質変換プロセスに適用することの意義を明らかにすると同時に問題点を指摘し，研究課題を明確化したうえで本研究の目的，関連した従来の研究との関連性と本論文の構成を述べる。

第２章「熱構造の解明」では，大気圧非平衡プラズマとして最も広く利用されているストリーマ形式の誘電体バリア放電と，近年新たに考案された大気圧グロー放電の２つのプラズマを用いて天然ガスの主成分であるメタンの分解反応を行い，CH ラジカルの回転温度に基づいたガス温度計測法を確立すると同時に，大気圧非平衡プラズマ反応場のガス温度上昇及びガス温度空間分布からプラズマの熱構造を特定している。これにより，代表的な２つの大気圧非平衡プラズマを熱構造の観点から明確に区別し，大気圧非平衡プラズマ化学反応の高効率化において大きな課題となっている非平衡プラズマ反応場の熱化，すなわちエネルギー損失低減の重要性を指摘している。

第３章「エネルギー分配機構の解明」では，巨視的な観点から，非平衡プラズマ反応場に投入した電気エネルギーがメタンの分解反応に有効利用される割合と熱エネルギーに変換される割合，そして熱エネルギーが反応場でどのように伝達されているのか，また，大気圧非平衡プラズマ反応場の平均的な気体温度はどの程度まで上昇しているのかといった，伝熱を含めた投入エネルギーの分配割合を明らかにしている。また発光分光法に基づいたガス温度計測結果から，実際に化学反応が生じている非平衡プラズマ反応場のガス温度を関連付けてエネルギー輸送機構を考察し，大気圧非平衡プラズマ反応場におけるエネルギー分配メカニズムを総括的に検討している。

第４章「ストリーマ進展過程の解析」では，微視的な視点から，ストリーマ進展中のラジカル生成過程を数値解析することによりメタンと電子の非弾性衝突過程を詳細に解析し，ラジカル生成素過程も含めた電気エネルギーの反応，熱へのエネルギー分配のメカニズムを明らかにしている。さらに，非弾性衝突によるメタン活性化のエネルギー効率，反応選択性，生成物収率を支配する諸因子を抽出し，これを実プロセスへ適用する際に有効となる高効率化の指針を明示している。

第５章「誘電体バリア放電によるメタンの水蒸気改質」では，誘電体バリア放電の電気特性とメタン水蒸気改質反応特性の関連を明らかにした後，プロセスの大幅な改善を目指した触媒とのハイブリッド反応器を提案し，メタン転換率と水素の選択性を格段に向上できることを明示した上で，低エネルギー電子により生成された振動励起メタンと触媒との相互作用がプロセスの改善に不可欠であることを指摘する。そして，メタンの水蒸気改質における非平衡プラズマ反応と触媒反応の明確な差別化をはかり，大気圧非平衡プラズマの優位性と今後の課題を抽出している。

第６章「大気圧グロー放電によるカーボンナノチューブの合成」では，大気圧非平衡プラズマプロセスのより高度な反応制御に重点をおき，触媒 CVD 法によってカーボンナノチューブの合成制御が可能であることを実証するとともに，大気圧グロー放電中の負グローで形成される種々のラジカルと触媒との相互作用がカーボンナノチューブの合成に不可欠であることを明らかにしている。ストリーマ形式の誘電体バリア放電とは異なり，大気圧グロー放電は表面プロセスに適していることを明らかにした上で，カーボンナノチューブの性質に関して既往の研究成果と比較・検討し，大気圧非平衡プロセスの優位性を考察している。

第７章「結論」では，本論文の各章の結論を総括している。

H　本論文の研究業績

H-1　印刷論文

[1] K Okazaki, S Hirai, **T Nozaki**, K Ogawa, K Hijikata, Plasma Chemical Reactions at Atmospheric Pressure for High Efficiency Use of Hydrocarbon Fuels, *Energy*, Vol.22, No.2/3, pp369-374, **1997**.

[2] 岸田卓也，山田展英，**野崎智洋**，岡崎健，極細管パルスバリア放電によるメタン・水からのメタノール直接合成, *Thermal Science and Engineering*, Vol.7, No.3, pp1-9, **1999**.

[3] K Okazaki, **T Nozaki**, Atmospheric Pressure Non-equilibrium Plasma Chemistry by Nanosecond High Voltage Pulses, *Thermal Science and Engineering*, Vol.7, No.6, pp109-114, **1999.**

[4] **T Nozaki**, Y Unno, Y Miyazaki, K Okazaki, Optical diagnostics for determining gas temperature in microdischarges generated in methane-fed DBD, *Journal of Physics D; Applied Physics*, Vol.34, No.16, pp2504-2511, **2001**.

[5] **T Nozaki**, Y Miyazaki, Y Unno, K Okazaki, Energy Distribution and Heat Transfer Mechanisms in Atmospheric Pressure Non-equilibrium Plasmas, *Journal of Physics D; Applied Physics*, Vol.34, No.23, pp3383-3390, **2001**.

[6] K Okazaki and **T Nozaki**, Ultrashort Pulsed Barrier Discharge and Applications, *Pure and Applied Chemistry*, Vol.74, No.3, pp447-452, **2002.**

[7] K Okazaki, T Kishida, K Ogawa, **T Nozaki**, Direct Conversion from Methane to Methanol for High Efficiency Energy System with Exergy Regeneration, *Energy Conversion and Management*, Vol.43, pp1459-1468, **2002**.

[8] **T Nozaki**, Y Unno, K Okazaki, Thermal Structure of Atmospheric Pressure Non-equilibrium Plasmas, *Plasma Sources Science and Technology*, Vol.11, pp431-438, **2002**.

[9] **T Nozaki**, Y Kimura, K Okazaki, Carbon Nanotubes Deposition in Glow Barrier Discharge Enhanced Catalytic CVD, *Journal of Physics D; Applied Physics*, Vol.35, No21, pp2279-2784, **2002**.

H-2　雑誌掲載論文

[1] **野崎智洋**，岡崎健，大気圧非平衡プラズマの創成と高効率物質変換への応用，**高温学会誌**, Vol.28, No.3, pp113-121, **2002**.

H-3　国際会議

[1] K Okazaki, S Hirai, **T Nozaki**, K Ogawa, K Hijikata, Plasma Chemical Reactions at Atmospheric Pressure for High Efficiency Use of Hydrocarbon Fuels, ECOS'99, **1997**.

[2] K Okazaki, **T Nozaki**, Y Uemitsu, K Hijikata, Direct Conversion from Methane to Methanol by a Pulsed Silent Discharge Plasma, 12th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-12), Aug., Minneapolis, pp581-586, **1995**.

[3] K Okazaki, T Kishida, K Ogawa, **T Nozaki**, Direct Conversion from Methane to Methanol for High Efficiency Energy System with Exergy Regeneration, Proceedings of ECOS'99 (Efficiency, Costs, Optimization, Simulation and Environmental Aspects of Energy Systems), pp300-305, **1999**.

[4] **T Nozaki**, Y Miyazaki, Y Unno, K Okazaki, Energy Distribution and Heat Transfer in Atmospheric Pressure Non-equilibrium Plasma, 15th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-15), Orleans, France, July 9-13, Vol.4, pp1591-1596, **2001**.

[5] **T Nozaki**, Y Unno, Y Miyazaki, K Okazaki, A Clear Distinction of Plasma Structure between APG and DBD, 15th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-15), Orleans, France, July 9-13, Vol.1 pp77-83, **2001**.

[6] K Okazaki and **T Nozaki**, Ultrashort Pulsed Barrier Discharges and Applications, 15th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-15), Orleans, France, July 9-13, Vol.1 pp73-76, **2001**.

[7] **T Nozaki**, Y Kimura and K Okazaki, Carbon Nanotubes and Hydrogen Co-production from Methane using Atmospheric Pressure Non-equilibrium plasmas, 16th ESCAMPIG and 5th ICRP Joint Conference, Grenoble France, July 14-18, Vol.1, pp 37-38, **Selected paper**, **2002**.

[8] **T Nozaki**, Y Kimura, and K Okazaki, Controlled growth of aligned carbon nanotube using pulsed glow barrier discharge, 55th Gaseous Electronics Conference, Minneapolis USA, October 15-18, **2002**.

[9] **T Nozaki**, N Muto, S Kado, and K Okazaki, Energy regeneration from vibrationally excited methane in catalyst enhanced barrier discharges, 55th Gaseous Electronics Conference, Minneapolis USA, October 15-18, **2002**.

H-4 学会発表（国内）

[1] 岡崎健，**野崎智洋**，上満陽太郎，土方邦夫，大気圧下非平衡プラズマによるメタンからメタノールの直接合成，日本機械学会熱工学講演会論文集, pp184-186, **1994**.

[2] 岡崎健，**野崎智洋**，上満陽太郎，安田真一，土方邦夫，プラズマ化学反応によるメタンからメタノールの直接合成における放電特性の影響，第 32 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol.2**,** pp559-560, **1995**.

[3] 岡崎健，**野崎智洋**，上満陽太郎，土方邦夫，非平衡プラズマ化学反応によるメタンからメタノールの直接合成と諸因子の影響，化学工学会第 28 回秋季大会講演要旨集，p461, **1995**.

[4] **野崎智洋**，岡崎健，熊田雅弥，大気圧下非平衡プラズマの伝熱機構に関する基礎的研究，第 36 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol.1, 435-436, **1999**.

[5] **野崎智洋**，宮崎悠，海野靖子，岡崎健，大気圧下非平衡プラズマ化学反応場の伝熱と投入エネルギー分配，第 37 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol.2, pp577-578, **2000**.

[6] 岸田拓也，杉山しのぶ，野崎智洋，岡崎健，非平衡プラズマ化学反応シミュレーション(メタノール直接合成の場合)，第 37 回日本伝熱シンポジウム講演論文集，Vol.2, pp583-584, **2000**.

[7] 野崎智洋，宮崎悠，海野靖子，岡崎健，非平衡プラズマ化学反応場のエネルギー伝達,第 38 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol.1, pp111-112, **2001**.

[8] 野崎智洋，海野靖子，宮崎悠，岡崎健,分光分析による大気圧非平衡プラズマの熱構造解析，第 38 回日本伝熱シンポジウム講演論文集， Vol.1, pp13-114, **2001**.

[9] 野崎智洋，宮崎悠，海野靖子，岡崎健，大気圧非平衡プラズマによるラジカル生成と反応･熱へのエネルギー分配割合，化学工学会第 34 回秋季大会研究発表講演要旨集, p623, **2001**.

[10] 野崎智洋，宮崎悠，海野靖子，岡崎健，ストリーマ形成過程のシミュレーション ーラジカル生成効率についてー，第 39 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol.2, pp373-374, **2002**.

[11] 野崎智洋，木村義人，岡崎健，大気圧グロー放電による炭素系薄膜合成，第 39 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol.1, pp93-94, **2002**.

[12] 野崎智洋，武藤奈帆子，岡崎健，大気圧プラズマリアクタのメタンリフォーミング特性，第 39 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol.1, pp297-928, **2002**.

[13] 野崎智洋，宮崎悠，岡崎健，ストリーマ形成によるメタン活性化効率と諸因子の影響，化学工学会第 35 回秋季大会研究発表講演要旨集, D105 (CD-ROM), **2002**.

[14] 野崎智洋，木村義人，岡崎健，大気圧低温プラズマ CVD による配向カーボンナノチューブの生成，化学工学会第 35 回秋季大会研究発表講演要旨集, D107 (CD-ROM), **2002**.

[15] 野崎智洋，武藤奈帆子，岡崎健，高速電子と低温熱源の相乗効果を利用した高効率メタン活性化とリフォーミングへの応用, 化学工学会第 35 回秋季大会研究発表講演要旨集, X216 (CD-ROM), **2002**.

I 本論文以外の研究業績

I-1 印刷論文

[1] 岡崎健，**野崎智洋**，上満陽太郎，安田真一，土方邦夫，大気圧非平衡プラズマ化学反応によるメタンからメタノールの直接合成と諸因子の影響，日本機械学会論文集Ｂ編，Vol.61, No.592, pp4471-4476, **1995**.

[2] **T Nozaki**, S Takano, T Kiga, K Omata, N Kimura, Analysis of the flame formed during oxidation of pulverized coal by an O_2-CO_2 mixture, *Energy*, Vol.22, No.2/3, pp199-205, **1997**.

[3] **T Nozaki**, M Kumada, Control Against Frost Growth by Electric Field, *Thermal Science and Engineering*, Vol.6, No.1, pp85-90, **1998**.

[4] **野崎智洋**，岡崎健，熊田雅弥，大気圧非平衡プラズマ場における伝熱とパルス電圧印加によるジュール損失の抑制，日本機械学会論文集Ｂ編，Vol.68, No.673, pp2593-2600, **2002**.

I-2 国際会議

[1] **T Nozaki**, S Takano, T Kiga, K Omata, N Kimura, Analysis of the flame formed during oxidation of pulverized coal by an O_2-CO_2 mixture, ECOS'99, **1997**.

[2] **T Nozaki**, M Kumada, Control Against Frost Growth by Electric Field, Oji seminar, **1998**.

[3] **T Nozaki**, K Okazaki, M Kumada, Study on Heat and Mass Transfer Phenomena in the Surface Discharge Plasma, 14th International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC-14), Prague, Czech Republic, 2-6 Aug, Vol.1, pp67-72, **1999**.

I-3 学会発表（国内）

[1] 岡崎健，森寺弘充，**野崎智洋**，プラズマ化学反応によるコークス炉ガスの軽質化，化学工学会第 26 回秋季大会講演要旨集, p126, **1993**.

[2] 岡崎健，森寺弘充，**野崎智洋**，極短パルス無声放電による重質タール成分の軽質化，第 31 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, **2,** 694-696, **1994**.

[3] **野崎智洋**，遠藤義彦，宮前宏茂，３次元燃焼シミュレーションを用いた微粉炭バーナー性能評価ツールの開発, Japanese Flame Research Committee (JFRC) 平成７年度年次大会講演要旨集, **1995**.

[4] **野崎智洋**，岡本賢一郎，熊田雅弥，高周波高電界付与による着霜制御，第 34 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, **2** 391-392, **1997**.

[5] **野崎智洋**，川野茂，岡崎健，熊田雅弥，固体表面近傍の熱・物質移動現象におよぼす大気圧下非平衡プラズマの影響，第 35 回日本伝熱シンポジウム講演論文集，**2**，643-644, **1998**.

memo