

小特集 大気圧非熱プラズマを活用した環境保全技術の新展開

2. プラズマにおける環境改善反応過程の基礎

柘久保文嘉

首都大学東京大学院理工学研究科

(原稿受付：2013年1月29日)

大気圧非平衡プラズマが有する反応性を利用した大気環境改善技術が研究・実用化されている。本章では、プラズマによる窒素酸化物の除去を例として、大気圧非平衡プラズマ中でのラジカル生成過程、ラジカルを起点とした気相での反応過程、触媒を併用した技術について紹介する。

Keywords:

atmospheric pressure plasma, nonthermal plasma, pollution control, reaction pathway

2.1 はじめに

ボイラやエンジンなどの燃焼過程において窒素酸化物(NO_x)は常に排出される。排出された NO_x の95%以上は NO であるが、これはゆっくりと大気中で酸化されて NO_2 に変換される。 NO_2 は水蒸気との反応によって HNO_3 に変換され、酸性雨の原因となる。また、 NO_2 は420 nm以下の波長の光によって NO と $\text{O}(^3\text{P})$ に分解され、さらに、 $\text{O}(^3\text{P})$ は O_2 と反応して O_3 に至る。 O_3 は NO を再度酸化するために、定常での O_3 濃度は各反応のバランスで決定される。揮発性有機溶剤(Volatile Organic Compounds: VOC)は塗装、洗浄、印刷などの産業から主に排出される。VOCが大気中に排出されると、様々なVOC由来のラジカルが生成される。この中で、ヒドロペルオキシラジカル(HO_2)やアルキルペルオキシラジカル(RO_2)は NO の NO_2 への酸化を促進し、結果として O_3 濃度を高める。反応過程でアルデヒドやペルオキシシアシルナイトレート(Peroxyacyl nitrates: PAN)が生成される。 O_3 、アルデヒド、PANは光化学オキシダントである。これら光化学スモッグに関連する反応の全体像を図1に示す[1]。このように大気環境を悪化させる NO_x やVOCの排出は大気汚染防止法により規制されている。また、地球温暖化対策推進法によって、 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 、 SF_6 、指定されたハイドロフルオロカーボンやパーフルオロカーボンの排出が規制されている。

非平衡プラズマの反応性を利用した有害ガス除去は、放電プラズマ内での電子衝突反応によるラジカル生成を起点として、所望の反応を得るための技術である。リアクタ内で起こる反応は原理的には図1の反応と同様であるが、大気中よりも対象となる NO_x やVOCの濃度、あるいはラジカルの濃度が高いことから反応の進行は速い。反応経路はリアクタ内のガス組成や温度、生成されるラジカルの種類や量によって決定される。

本章では、大気圧非平衡プラズマによる窒素酸化物の除

去過程を例として、ストリーマを伴う大気圧非平衡プラズマの生成、プラズマ内でのラジカル生成とその制御の可能性、ラジカルを起点とした気相での反応過程、および、プラズマと触媒反応の融合について紹介する。

2.2 主な大気圧非平衡プラズマの生成法

代表的な大気圧非平衡プラズマの生成法として、図2に示すようなパルスコロナ放電リアクタ、誘電体バリア放電リアクタ、パックドベッド放電リアクタなどがあり、一般に、大気圧下ではストリーマを伴った放電が形成される。パルスコロナ放電では電極間にパルス電圧を印加することで、不平等電界側の電極からストリーマが成長して空間を満たす。通常はストリーマが成長しやすい正極性コロナが用いられる。誘電体バリア放電では、平行平板電極、同軸

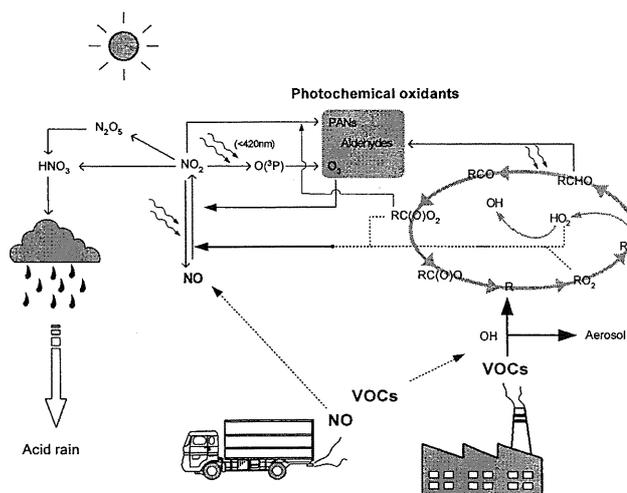


図1 大気中の光化学スモッグ生成における反応の全体像 (R: アルキルラジカル, RO: アルコキシラジカル, RCO: アシルラジカル, RO₂: ペロキシアルキルラジカル, RC(O)O₂: アシルペロキシラジカル). 図は文献[1]からの引用。

円筒電極などの少なくとも一方の電極を誘電体で覆い、電極間に交流電圧またはパルス電圧を印加することでストリーマを伴った放電を発生する。放電電流の運ぶ電荷が誘電体上に蓄積することで放電ギャップに加わる電圧が減少し、自ら放電を停止するので、安定した大気圧非平衡プラズマの生成が可能である。パックドベッド放電は、高誘電率材料のペレットを電極間に充填することでペレット間のギャップに高電界を形成し、ここにストリーマを生成する。誘電体バリア放電と同様に、ペレット上に電荷が蓄積すると局所的な放電が停止する。

図2 (b)のタイプの誘電体バリア放電リアクタ内でのス

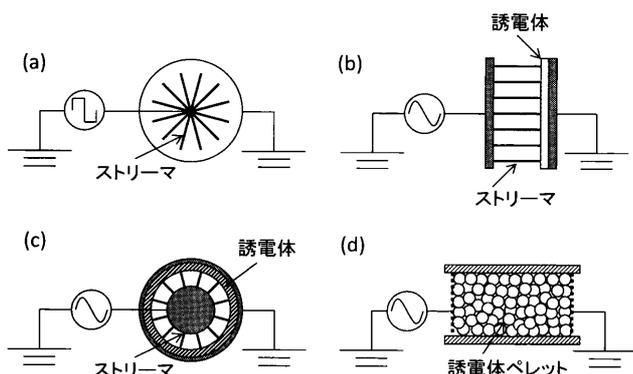


図2 代表的な大気圧非平衡プラズマ生成のリアクタ。(a)同軸型パルスコロナ放電、(b)平板形誘電体バリア放電、(c)同軸型誘電体バリア放電、(d)パックドベッド放電。

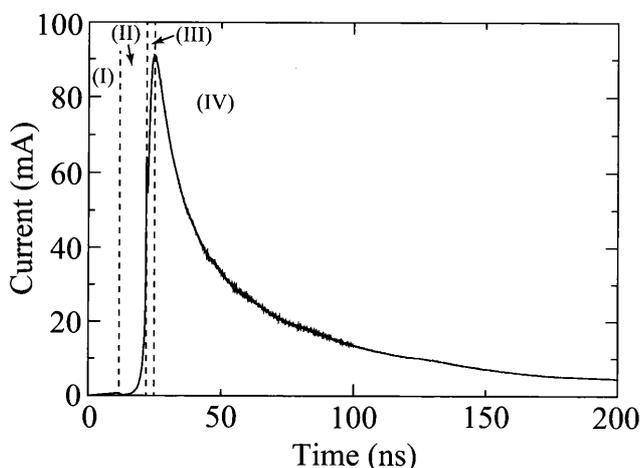


図3 平行平板形誘電体バリア放電のシミュレーション結果より得た放電電流。ガスは大気圧、423 KのN₂/O₂(15%)とした。

トリーマの進展過程を数値シミュレーションによって解析した結果を図3から図5に示す。ギャップは1.7 mm, 誘電体の厚みは2 mm, 比誘電率は9とし、423 KのN₂/O₂(15%)中で5 kVの電圧を印加したときの放電を想定している[2]。図3は放電電流であり、図中の(I), (II), (III), (IV)は図4の(a), (b), (c), (d)にそれぞれ対応する。まず、陽極へ向かって荷電粒子密度が種電子から電離増殖し(図4(a)), これが後述のMeekの条件を満足すると、陰極へ向かってストリーマが進展する(図4(b))。ストリーマの先端部(ストリーマヘッド)は1000 Tdにも達する高電界となっており、ここで電離が起こることで急速に荷電粒子密度が増加する。ストリーマが電極間を橋絡した後にストリーマ内部の電界は再分配されて均一に近づくが、わずかに電離増殖を続ける(図4(c))ため、電流も引き続き増加する。その後、誘電体上の電荷蓄積がギャップ電圧の低下をもたらし、電流、電荷密度ともに低下する(図4(d))。図5はストリーマ進展に伴うラジカル生成量を示したものである。ストリーマが電極間を橋絡した後の電界強度はストリーマヘッド部よりもかなり小さいが、長時間にわたってラジカル生成が行われるため、ラジカル生成量自体は橋絡後が支配的である。パックドベッド放電でも、ペレット間の空隙で起こる現象はこれと同様と考えられる。正極性ストリーマコロナ放電におけるストリーマ進展の原理も誘電体バリア放電の場合と同様であり、やはり、強電界のストリーマヘッドを伴うストリーマ進展時よりも、ギャップ間を橋絡した後のほうがラジカル生成量は

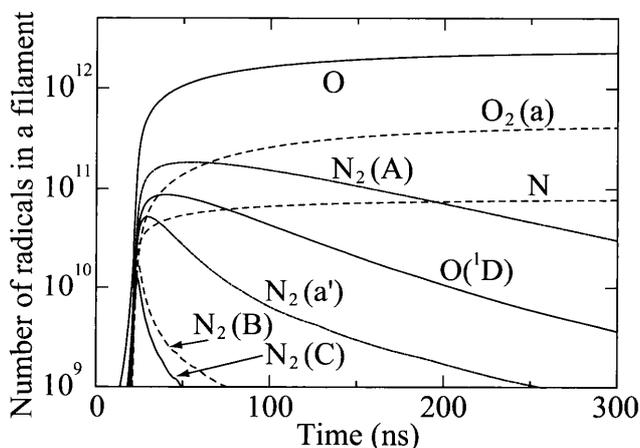


図5 平行平板形誘電体バリア放電のシミュレーション結果より得たラジカル量の時間進展。条件は図3と同じである。

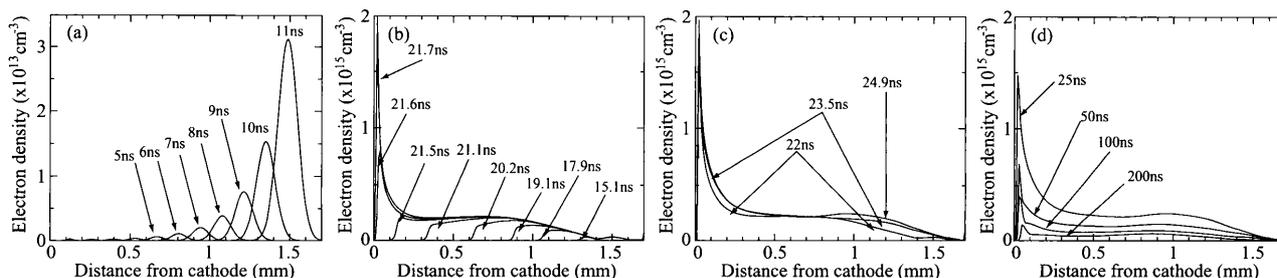


図4 平行平板形誘電体バリア放電のシミュレーション結果より得た電子密度の進展の様子。条件は図3と同じであり、(a), (b), (c), (d)は図3に記載された(I), (II), (III), (IV)に相当する。

きいことが示されている [3].

非平衡プラズマ中において、ラジカル生成の一次反応は電子衝突による。したがって、電界強度はラジカルの生成効率を与える重要なパラメータとなる。図6はボルツマン方程式により計算した電子衝突反応の特性を表す。放電開始に必要な電界強度が必要であることは当然であるが、衝突反応によるエネルギーの消費割合は換算電界の大きさに依存し、例えば、 N_2 を解離したい場合はより高いE/N域の利用が効率的であることがわかる。

放電中の電界を制御する、即ち、電子エネルギーを制御することは容易ではないが、いくつかの方法が可能である。パルスコロナ放電では、立ち上がり時間がきわめて急峻なナノ秒パルス電圧の印加により電子エネルギーを高めることができる [4]。これは、急峻なパルス電圧の印加によって絶縁破壊電圧よりも高い電圧で放電開始させることにより、放電路内の電界を高めるものである。誘電体バリア放電では、ギャップ長によって電界を制御することができる。ストリーマ理論による絶縁破壊はMeekの条件として与えられるが、平等電界下では次式で表される。

$$ad = \ln \frac{4\pi\epsilon_0 E_0}{ea^2} \approx 20 \quad (1)$$

ここで、 a は電離係数、 d は電極間距離、 ϵ_0 は真空の誘電率、 e は電荷素量、 E_0 は外部からの印加電界を示す。 d が短いときは a が大きくなってはならない、即ち、電界が高くなければ放電開始に至らず、結果として高い電界下で

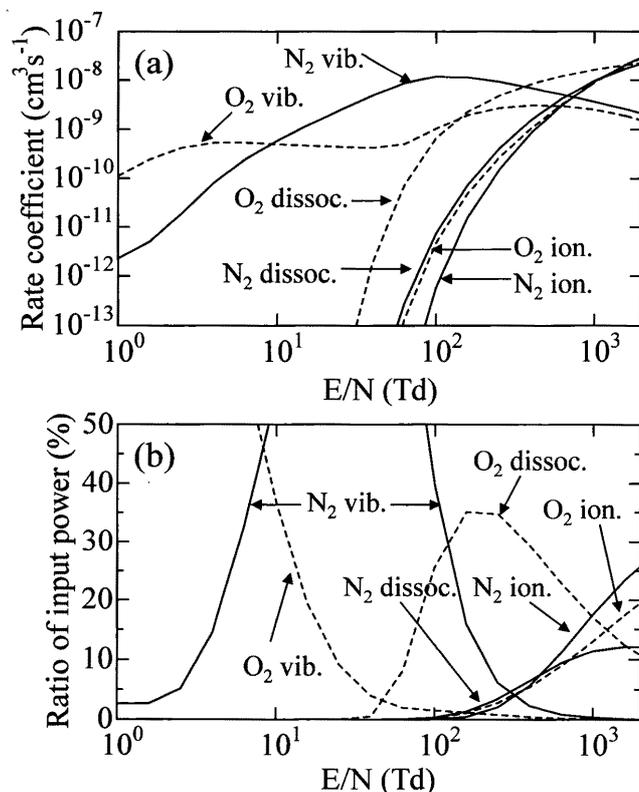


図6 ボルツマン方程式より計算した乾燥空気中 (N_2/O_2 (21%)) での電子衝突反応の特性: (a) 電子衝突レート係数, (b) 各衝突のエネルギー消費割合。

の放電が可能となる。バックドベッド放電についても同様のことがいえると考えられる。誘電体バリア放電における誘電体材料やバックドベッド放電におけるペレットの誘電率も放電の状態を大きく変える。誘電率が大きいときは、ギャップを橋絡した後のストリーマの減衰が遅く、結果として投入電力は大きくなる。

2.3 窒素酸化物の反応過程

大気中で起こる反応過程については大気化学の分野でデータが蓄積されている。また、NISTのデータベースから多くの反応素過程に関する情報が得られる [5]。空気中の大気圧非平衡プラズマ内でのNO_xに関連する主要な反応経路を図7に示す。ある程度の酸素や水蒸気が含まれる場合、OやO₃、OHやHO₂による酸化反応が支配的となるためにNO_xは酸化されるのみである。よって高次に酸化されたNO_xの処理を合わせて検討する必要がある。一方、酸素や水蒸気を含まない窒素中ではNO_xはN₂とO₂へ還元される。即ち、合理的に窒素中の放電となるように設計しなければならない。いずれにしても、NO_xを最終的にどのように分解したいかビジョンを描くことが必要である。

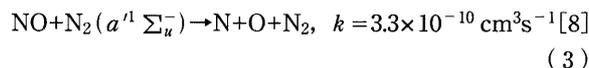
2.3.1 プラズマによるNO_x処理における還元反応

大久保等は、燃焼ガスからのNO_xを吸着材で十分に吸着した後、ここに窒素を導入してプラズマを発生させることで、吸着材からのNO_xの脱離とNO_xの還元を窒素プラズマによって同時に行うシステムを開発した [6]。吸着材の利用により、その後のガスを選択することができるので反応系の制御性が高く、NO_x以外の他の有害ガスへの適用性も高い。

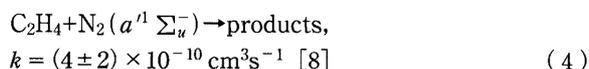
窒素雰囲気中でのNOの還元反応はNラジカルによるものと考えられてきた。



これに対し、Fresnet等は、N₂/NO中、および、N₂/NO/C₂H₄中での空間的に均一なパルス放電におけるアフタグローでのNOの減衰過程をレーザー誘起蛍光法で計測し、その結果を0次元レート方程式による反応モデルと比較することでNOの分解過程を検討した [8]。その結果として、(2)式の反応のみではN₂/NO中でのNO減衰に定量的な一致が得られず、N₂の準安定種であるN₂($a^1 \Sigma_u^-$)による反応を提案し、その反応速度も示している。



また、N₂/NO/C₂H₄中、NOの分解はC₂H₄の添加によって抑制されることが実験的に確認されているが、NラジカルとC₂H₄の反応速度はあまり大きくないために、N₂($a^1 \Sigma_u^-$)の反応の考慮なしにはこの特性が再現できない。なお、N₂($a^1 \Sigma_u^-$)とC₂H₄の反応速度も推定されている。



このように、大気圧下では各種粒子の数密度が大きい

め、準安定種のみならず、励起種の反応が重要と考えられる。

2.3.2 プラズマによる NOx 処理における酸化反応

図7からもわかるように、乾燥空気中のプラズマ内で NO を処理すると、NO は NO₂ へと酸化される。この過程を細かくみると、NO は O や O₃ によって NO₂ へ酸化される一方、O によって NO₂ が NO へと還元されるので、投入電力を増加しても NO から NO₂ への酸化は飽和傾向がみられる。O₃ 濃度が比較的高いときは、NO₂ の一部は NO₃ へ酸化され、さらに NO₂ と NO₃ の反応による N₂O₅ の生成も確認される。図8は大気圧の N₂/O₂ (15%) 中で NO を酸化処理した際の NO と NO₂ に関する反応レートのシミュレーション結果である[2]。なお、ガス温度は 423 K、ガス滞留時間は 190 ms としている。プラズマ中での電子衝突解離によって生成された O ラジカルは、主として以下の反応によって消費されるが、その 6 割から 7 割は O₃ 生成に費やされる。

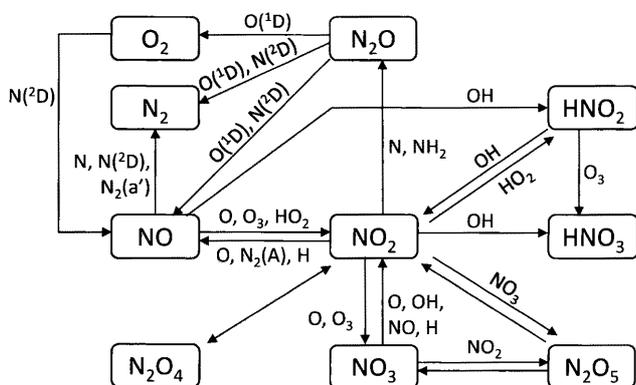
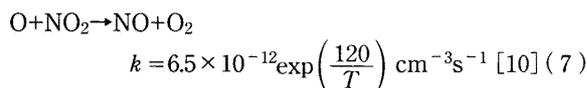
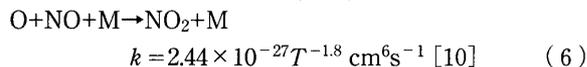
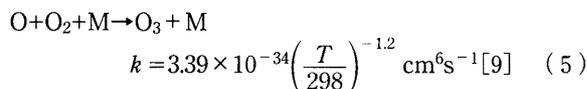


図7 空気中の大気圧非平衡プラズマ内での NOx の反応経路。

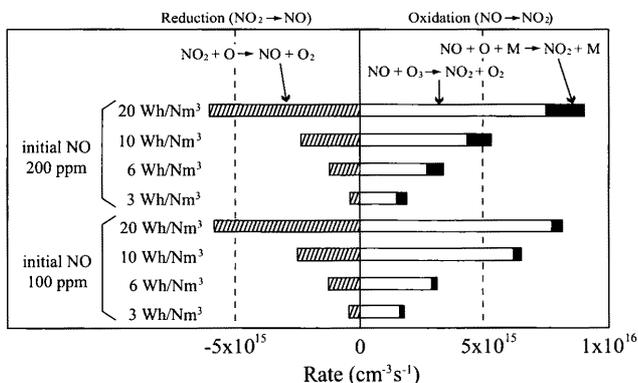


図8 プラズマ内で NO を酸化処理した際の NO と NO₂ に関する反応レートのシミュレーション結果。ガスは大気圧、423 K の N₂/O₂(15%)/NO、リアクタ内でのガスの滞留時間は 190 ms とした。

したがって、NO の支配的な酸化過程は O₃ による。ここで興味深いのは、(7)式による還元反応の割合がきわめて高いことである。即ち、効率的に NO を酸化するためにはこの寄与を抑制しなければならない。このような観点からいいうならば、放電リアクタ内で O₃ を生成するのではなく、オゾンイザ等で別途生成した O₃ をリアクタへ注入する方が効率的である。なお、水蒸気がガス中に含まれる場合は OH や HO₂ の反応が加わり、HNO₂ や HNO₃ の生成が増える。水蒸気を含む放電中の反応過程は、例えば文献[11]で議論されている。

ディーゼルエンジン等の排気ガスでは、微量ではあるが炭化水素ガスが含まれる。炭化水素が含まれる場合、プラズマ内での NOx に関する反応は劇的に変化する。図9は炭化水素としてプロピレン (C₃H₆) を想定し、プラズマ中で生成された O ラジカルと C₃H₆ の反応を起点とした反応経路を示したものである。C₃H₆ と O ラジカルの間には 4 種類の主な反応がある。この中で、C₂H₅CHO とメチルオキシレンは OH 等のラジカルとは反応するが雰囲気ガスとの反応性は低い。一方、C₂H₅ は直ちに O₂ と反応して C₂H₅O₂ となり、これが NO と反応することで NO₂ と C₂H₅O を生成する。C₂H₅O は更に NO や NO₂ と反応する。HCO は O₂ と反応して HO₂ を生成して NOx 酸化に寄与する。CH₂CHO は NO を酸化する。また、CH₃ は直ぐに O₂ と反応して CH₃O₂ となり、これが NO と反応することで NO₂ と CH₃O を生成する。CH₃O はさらに NO や NO₂ と反応する。副生成物としてアルデヒドも生成される。このように、一つの反応を起点として連鎖的にラジカルが生成されて多段階で NO 酸化反応が起こる。図1で示した光化学反応では、HO₂ や RO₂ が光化学オキシダントの生成に寄与したが、プラズマ内ではこれらラジカルの反応を積極的に利用している。図10は C₃H₆ を考慮した際のプラズマ中での主要な反応レートを、C₃H₆ 濃度をパラメータとして比較したものである[12]。O ラジカルが C₃H₆ との反応にも消費されるために O₃ 生成量が減少し、O₃ による NO の酸化も抑制される。一方、炭化水素を介した NO の酸化反応や結合反応が増えるために、NO は効率的に酸化、または他物質へと転換される。水蒸気がある場合、即ち、OH が C₃H₆ と反応する場

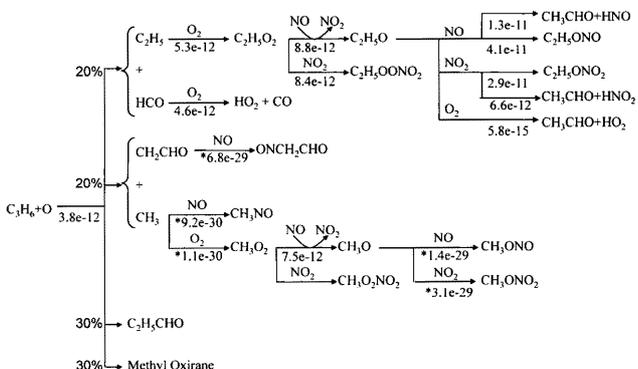


図9 プロピレンと O ラジカルの反応を起点とした NO 酸化反応の経路。図中の数字は 293 K での反応レート係数 (cm³s⁻¹) を示す (*の付いているものは 3 体衝突の反応レート係数 (cm⁶s⁻¹))。

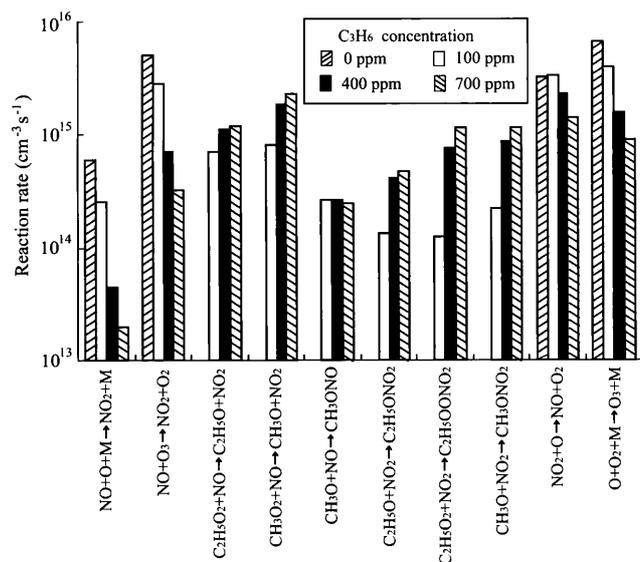


図10 C₃H₆を含むプラズマ内でNOを酸化処理した際の主要な反応レートのシミュレーション結果。ガスは大気圧、573 KのN₂/O₂(15%)/NO(200 ppm)/C₃H₆であり、リアクタ内でのガスの滞留時間は140 ms、放電エネルギーを6 Wh/Nm³とした。

合の反応経路は図11に示すとおりであり、途中でラジカルが連鎖的に形成される[13]。

2.3.3 プラズマによるNO_xの酸化反応後の処理

プラズマを用いてNO_xを酸化した後、さらに何らかの処理によって無害化しなければならない。この処理方法としてはいくつかの可能性がある。

一つの方法は、NH₃を添加してHNO₃と反応させることで、硝酸アンモニウムの粒子として回収する方法である[14]。粒子は電気集じん装置によって回収することができる。

液体としての水を利用する方法も有効である。図2に示したような同軸円筒型パルスコロナ放電の外部電極の内面に水膜を形成し、NO₂やHNO₃を液中に溶解させることで気相から取り除く[15]。硝酸や亜硝酸が液中に溶け込むために溶液は酸性となるので、アルカリ溶液で中和する等で無害化が可能である。

プラズマと触媒反応を併用した技術はNO_x除去に限らず、有害ガスの除害・改質に関して有望な手法である[1]。酸素リッチな条件でのNO_xの還元分解は、選択接触還元法(Selective Catalytic Reduction, SCR)によって行われる。これは、還元剤を用いて触媒反応によってNO_xをN₂に還元する手法であり、還元剤としてはNH₃や尿素、あるいは炭化水素を用いる。NH₃を用いたNH₃-SCRでは触媒としてV₂O₅-WO₃/TiO₂がしばしば用いられる[16, 17]。200℃以上の温度域では、NO、NO₂のいずれもV₂O₅-WO₃/TiO₂上で還元される。例えば、NOの還元反応は



である。200℃以下では(8)式の反応は起こりにくくなるが、NO₂は

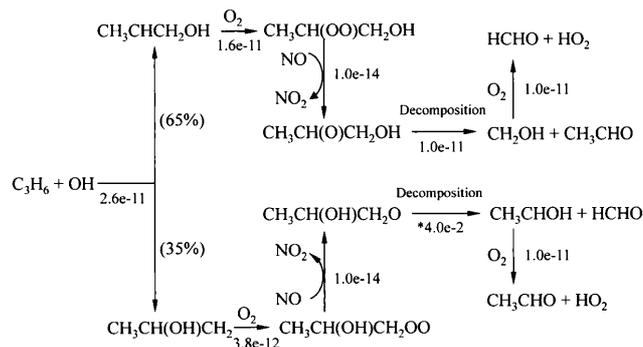
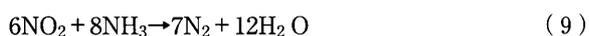


図11 プロピレンとOHラジカルの反応を起点としたNO酸化反応の経路。図中の数字は293 Kでの反応レート係数(cm³s⁻¹)を示す(*の付いているものは自然分解の反応レート係数(s⁻¹))。

によって還元される。即ち、NO₂では低温域まで還元が可能である。プラズマはNOの酸化を得意とするので、プラズマ処理した後のNO_xを触媒リアクタ内に導入することは合理的であり、プラズマでNO_x酸化をアシストすることにより、触媒反応のウィンドウを広げることができる。

還元剤に炭化水素を用いるHC-SCRでは、触媒としてγ-Al₂O₃が利用されることが多い。HC-SCRの触媒反応ではおよそ400℃以上の領域でNOの還元が起こる。NH₃-SCRの場合と同様に、NO₂の方がより低温域でも還元されるので、プラズマによってNOをNO₂へ変換することは有意義である[17, 18]。NO_xと炭化水素を含む燃焼ガスをプラズマ処理した後にHC-SCRで処理したとき、200℃位からNO_x還元の効果が出始めている。プラズマ処理した際の副生成物としてアルデヒドが生成されるが、HC-SCR後ではこれらは観測されておらず、アルデヒドが触媒表面での還元剤として有効に寄与している可能性が示唆されている[19]。より活性度の高い金属を担持した触媒、例えば、Pd/Al₂O₃を用いた場合、200℃を超えた辺りから炭化水素が触媒上で燃焼されるために還元剤として働かず、NO_xを還元分解することはできない。燃焼ガス中には一定量の炭化水素が含まれ、また、燃料の一部を炭化水素として注入することも可能であるため、炭化水素を還元剤としたHC-SCRの方が技術としては魅力的である。しかし、NH₃-SCRと比べて高温が必要であり、また、除去率も優れないことから、実用化に至っているのはNH₃-SCRである。なお、プラズマと触媒を融合したシステムについては、NO_xやVOCへの適用を含め、文献[1]が詳しい。

2.4 まとめ

本章では、放電プラズマによる窒素酸化物の除去過程を例として、代表的な大気圧非平衡プラズマとプラズマ内でのラジカル生成に関する考察、ラジカルを起点とした気相での反応過程、および、プラズマと触媒の併用について記した。プラズマ内で起きる反応過程はガス組成によってほぼ決まってしまうといっても過言ではない。したがって、所望の反応過程が得られない場合は、吸着剤を用いて対象物質を一旦集めた後にガスを置換して効率的に処理を行う、反応を加速または経路をコントロールできるガスを添

加するといった工夫が必要である。また、プラズマ単体ではなく、プラズマを別のもので適切に組み合わせることも必要である。特に、プラズマと触媒の組み合わせは効果的であり、触媒の種類（反応性や吸着特性）、触媒とプラズマの配置法、ガス組成の選択などによって様々な展開が可能である。また、液相反応との融合も有望である。

参考文献

- [1] H.-H. Kim *et al.*, *Trends in Catalysis Research* (Editor: Lawrence P. Bevy, 2006 Nova Science Publishers, Inc.) pp. 1-50.
- [2] F. Tochikubo *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 076507 (2009).
- [3] A. Komuro *et al.*, *J. Phys. D* **45**, 265201 (2012).
- [4] D. Wang *et al.*, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **38**, 2746 (2010).
- [5] NIST Chemical Kinetics Database, <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>
- [6] M. Okubo *et al.*, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **41**, 891 (2005).
- [7] R. Atkinson *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21**, 1125 (1992).
- [8] F. Fresnet *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 4118 (2000).
- [9] H. Hippler *et al.*, *J. Chem. Phys.* **93**, 6560 (1990).
- [10] R. Atkinson *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 881 (1989).
- [11] I. A. Soloshenko *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **18**, 045019 (2009).
- [12] F. Tochikubo, *Thin Solid Films* **518**, 957 (2009).
- [13] R. Dorai and M. J. Kuxhner, *J. Appl. Phys.* **88**, 3739 (2000).
- [14] K. Kawamura *et al.*, *Environ. Sci. Technol.* **14**, 288 (1980).
- [15] A. Mizuno *et al.*, *IEEE Trans. Ind. Appl.* **31**, 1463 (1995).
- [16] S. Bröer, Th. Hammer, *Appl. Catal. B* **28**, 101 (2000).
- [17] H. Miessner *et al.*, *Catal. Today* **75**, 325 (2002).
- [18] H. Miessner *et al.*, *Appl. Catal. B* **36**, 53 (2002).
- [19] B. M. Penetrante *et al.*, *Pure Appl. Chem.* **71**, 1829 (1999).