窒素直流グロー放電中におけるベンゼン分解特性

正員 佐藤孝紀 (室蘭工業大学)

学生員 林 押忍 (室蘭工業大学)

非会員 工藤伸宏 (西松建設株式会社)

正員 伊藤秀範 (室蘭工業大学)

正員 田頭博昭 (室蘭工業大学)

正員 下妻光夫 (北海道大学)

Decomposition Characteristics of Benzene in DC Glow Discharge in Nitrogen

Kohki Satoh, Member, Shinobu Hayashi, Student Member (Muroran Institute of Technology), Nobuhiro Kudoh, Non-member (Nishimatsu Construction Co., Ltd), Hidenori Itoh, Member, Hiroaki Tagashira, Member (Muroran Institute of Technology), Mitsuo Shimozuma, Member (Hokkaido University)

Decomposition process of benzene in a low pressure DC glow discharge in pure benzene and nitrogen-benzene mixture is investigated by emission spectroscopy, gas detection tube and infrared absorption spectroscopy. In the pure benzene discharge, the emission spectra of benzene are seen at the beginning, and they decrease, then the emission spectra of CH(431.42nm), C₂(468.02nm, 516.52nm), H_α(656.28nm) and H_β(486.13nm), which are regarded as the fragments of benzene, are observed, so that it is judged that benzene is decomposed by electron impact in the DC glow discharge.

In the nitrogen-benzene mixture discharge, the emission spectra of CN(787.27, 918.95nm, etc.) are observed with those of the fragments of benzene and those of nitrogen excited molecules and ions. The emission intensity of CH reaches its maximum first, then the emission intensity of H_α and CN reach their maxima. Therefore, it is likely that benzene is decomposed into CH and other by-product first, then H and CN is created. It is found that the temporal variation of the emission intensity ratio of the first negative (0,0) band to the second positive (0,0) band of nitrogen ions and excited molecules, which infers electron mean energy, qualitatively agrees well with that of the decomposition rate of benzene.

キーワード：分解特性，ベンゼン，直流グロー放電，窒素ガス，発光分光診断，赤外吸収スペクトル

Keywords: decomposition characteristics, benzene, DC glow discharge, nitrogen, emission spectroscopy, infrared absorption spectroscopy

1. はじめに

近年，自動車，工場等の排ガス中に含まれている NO_x，SO_x，VOC などの有害大気汚染物質の生態系への影響が問題となっている。特にベンゼンは，発癌性が高いこと，ベンゼン暴露と白血病には強い因果関係があること⁽¹⁾，等が指摘されている有害物質であり，これを効果的に分解・除去する方法の早急な開発が望まれている。また，ベンゼンの発生源となる事業者に対し，地域を特定した自主管理体制の促進の指針も本年改正されている⁽²⁾。

ベンゼンを放電プラズマを用いて分解する研究は最近い

くつか見られるが，ベンゼンの分解過程を提案しているのは，著者らの知る限りでは，McCorkle⁽³⁾らの報告のみである。この報告では，希ガス (Ar, Ne および He) 中に微量のベンゼンを混合したガス中で直流グロー放電を発生させてベンゼンの分解を行うとともに，主な分解過程として以下の4つを挙げている。

図1 実験装置

Fig. 1. Experimental apparatus.

ここで、XYZはVOC分子、 e は電子、RGは希ガス原子であり、 $*$ 、 m およびHRは、励起状態、準安定励起状態およびHigh Rydberg状態をそれぞれ示している。特に、McCorkleらの実験条件では、(4)式に示したHigh Rydberg状態のベンゼン分子への解離性電子付着が主な分解過程であると述べている。また、Morris⁽⁴⁾はイオンドリフトチューブを用いた実験から、窒素イオンがベンゼンの分解に寄与する可能性を述べている。しかし、いずれの報告においても、ベンゼン分解過程を詳細に解明するための調査は行なわれていない。放電プラズマによるベンゼン分解の効率を向上させる上で、分解過程を解明し、分解に寄与する種を明らかにすることは重要であると考えられる。

本研究では、McCorkleらおよびMorrisの報告を基に、放電中に存在する窒素イオンおよび窒素準安定励起分子によるベンゼン分解を期待し、窒素をバッファガスとする直流グロー放電中でベンゼン分解を行い、その過程を発光分光法を用いたモニタリング、ガス検知管によるベンゼン濃度測定およびベンゼンの放電分解時に電極等に堆積する薄膜の赤外吸収特性の測定により調査し、分解過程を明らかにすることを目的とする。本研究では自動車や工場の排ガスに含まれるベンゼンの放電分解処理を目指しており、空気の主成分である窒素ガス中での放電分解の調査で得られる結果は、この基礎的データになり得ると考えられる。また、Yasuiら⁽⁵⁾は、パルス放電プラズマによるダイオキシン分解実験の結果から、ダイオキシン分解の主要なプロセスは、ベンゼン環の分解および2つのベンゼン環を結合しているC-O結合の解離であると報告しており、ベンゼン分解特性を解明しようとする本研究は、ダイオキシン分解特性解明の一部とも位置付けられると考えられる。

2. 実験装置の構成、実験方法および条件

図1に本研究で用いた実験装置の構成を示す。放電チェンバーは内径 $\phi 155$ mm、高さ300mm、電極は直径 $\phi 60$ mm、厚さ10mmの平行平板であり、いずれもステンレス製であ

る。放電チェンバーと下部電極は接地されており、直流電源(KEPKO社製BOP 1000M, $V_{\max} = \pm 1000$ V, $I_{\max} = \pm 40$ mA)を用いて上部電極にマイナスの電圧を印加した。真空ポンプには、ロータリーポンプ(アルカテル社製M2005I, 実効排気速度80 ℓ /min)と油拡散ポンプ(Varian社製, 排気速度300 ℓ /min)を使用し、真空度および気圧測定にはバロロンマンメータ(日本エム・ケー・エス社製622A11TAE, ~ 10 Torr)を用いた。使用した窒素ガスおよびベンゼンの純度は、それぞれ99.999%(北海道エア・ウォーター社製)および99%(関東化学社製)である。

実験では、放電チェンバー内を十分に真空にした後にベンゼンあるいは窒素-ベンゼン混合ガスを封入し、平行平板電極間に直流グロー放電を発生させ、その発光をフォトニックマルチチャンネルアナライザ(浜松ホトニクス社製PMA-11, 測定範囲200~950nm, 波長分解能2nm)を用いて波長分解するとともに、その変化を1秒間隔で測定した。本研究では、平行平板電極のほぼ真横にある光学窓(波長 $\lambda > 206$ nmにおいて透過率 $T > 90\%$)を通った発光をPMA-11の検出部で直接測定しており、放電空間全体の発光分光診断である。

ベンゼン分解中の放電電流は一定値に保ち、放電電圧とチェンバー内の気圧は15秒間隔で測定した。また、下部電極上にシリコンウェハをおき、ウェハ上に堆積した薄膜の赤外吸収スペクトルをフーリエ変換型赤外分光光度計(パーキン・エルマー社製Spectrum2000, 測定範囲 ~ 15600 cm $^{-1}$, 分解能4.00cm $^{-1}$)で測定した。

3. 実験結果および考察

〈3・1〉ベンゼン100%における分解特性 本研究では、最初にベンゼン100%、圧力67Pa、電極間隔10mmおよび放電電流5mA一定の条件で放電を発生させ、発光およびガス圧の時間変化を調査した。放電は径方向に対してほぼ一様に広がり、軸方向に対しては電極中央よりわずかに下部電極側に負グローと考えられる発光の強い部分が観測された。また、放電開始から360秒までは安定なグロー放電が維持されたが、それ以降では断続的に火花放電が発生する状態となった。

図2は発光スペクトルの時間変化を示す。放電開始直後は260~280nm付近にベンゼンからの発光のみが観測されるが、360秒後ではベンゼンからの発光は観測されず、ベンゼンの分解生成物と考えられるCH(431.42nm, $A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$), C_2 (468.02および516.52nm), H_α (656.28nm)および H_β (486.13nm)の発光が見られる。このことから、ベンゼンは直流グロー放電中で電子衝突により分解されることがわかる。また、文献(6)の図3に示したように放電開始とともに放電チェンバー内の気圧が低下すること、およびベンゼンを放電チェンバーに封入し、放電を発生させずに長時間放置しても気圧は減少しないことから、ベンゼンの放電分解生成物の多くは、直ちに電極や放電容器内壁に付着あるいは堆積するものと考えられる。

図2 ベンゼン 100%中グロー放電の発光スペクトル

Fig. 2. Emission spectra in the DC glow discharge in pure benzene.

図3 窒素-ベンゼン混合ガス中グロー放電の発光スペクトルの時間変化

Fig. 3. The temporal variations of emission spectra in the DC glow discharge in nitrogen-benzene mixture.

〈3・2〉 窒素ガス中でのベンゼン分解特性 本研究では、窒素-ベンゼン混合割合、混合ガス圧、放電電流を変化させて分解特性を調査した。ここでは、混合ガス圧を 133Pa、放電電流を 5mA、電極間隔を 10mm 一定、窒素:ベンゼン = 90%:10%として放電を発生させた結果について示す。

ベンゼン 100%の場合と同様に、径方向に対してはほぼ一様に広がった放電が発生し、軸方向に対しては、負グローと考えられる発光の強い部分が電極中央よりわずかに上部電極側に観測された。また、この条件では 1800 秒まで測定を行ったが、その間安定なグロー放電が継続して維持された。

図3はこのときの発光スペクトルの時間変化を示す。時間の経過にしたがって窒素の発光が徐々に増加するとともに、図3(b)においてベンゼンの分解生成物である H_{α} および C_2 の発光、および分解生成物と窒素の反応により生成されると考えられる CN(787.27nm, 918.95nm など) の発光が現れ

ていることがわかる。また、図3(a)では窒素の強い発光のためにベンゼン 100%の放電で観測された CH(431.42nm) の発光のピークはわからないが、431.42nm 付近を拡大すると発光のピークが確認でき、窒素-ベンゼン混合ガス中でもベンゼンの分解生成物として CH が生成されていることがわかる。

図4は、同条件でベンゼンの分解を行ったときの放電チャンバー内の気圧、印加電圧、ベンゼンの分解生成物である CH および H_{α} 、副生成物と考えられる CN(918.95nm) の発光、窒素イオン 1st negative (0,0) band (391.44nm, 以後 1N00 と記す。) および窒素励起分子 2nd positive (0,0) band (337.13nm, 以後 2P00 と記す。) の発光、およびガス検知管によるベンゼン濃度測定から算出したベンゼン分解率の時間変化を示す。ベンゼン分解率は放電開始とともに上昇し、200 秒程度ではほぼ 100%に到達していることがわかる。また、この間、放電チャンバー内の圧力が低下し

図4 窒素(90%)ーベンゼン(10%)混合ガス中グロー放電内の圧力、発光(CH:431.42nm, H_{α} :656.28nm, CN:918.95nm, $N_2^+(1N00)$:391.44nm, $N_2(2P00)$:337.13nm)およびベンゼン分解率の時間変化

Fig.4. The temporal variations of gas pressure, emission intensity and decomposition rate of benzene in the glow discharge in nitrogen(90%)-benzene(10%) mixture.

続けていることから、ベンゼン分解生成物の多くは、分解後直ちに電極や放電容器内壁に堆積しているものと考えられる。

分解生成物等の発光に注目すると、最初にCHの発光がピークに達し、その後 H_{α} とCNの発光がほぼ同じ時刻でピークに到達している。このことから、ベンゼンの分解生成物としてはじめにCHが生成され、その後CNやHが生成されていると考えられる。バッファガスである窒素からの発光に注目すると、放電開始時から増加しはじめ、ベンゼン分解が終了する時刻付近から一定値になり、その後は殆ど変化していないことがわかる。これらの結果より、気圧や発光の時間変化をモニタリングすることによりベンゼン分解の終了を知ることができると考えられる。

図5は、同じ放電条件において下部電極上においたシリコンウェハ上に堆積した薄膜の赤外吸収スペクトルを示す。

図5 堆積物の赤外吸収スペクトル

Fig.5. Infrared absorption spectra of thin film deposited on silicon wafers on the lower electrode.

放電開始50秒後にはCHの結合が観測され、そのスペクトルは190秒まで増加して、それ以降では殆ど増加していない。これに対し、CNおよびNH結合の吸収スペクトルは190秒後から現れはじめ、その後増加し続けていることがわかる。

これらの結果に基づいて、窒素直流グロー放電中でのベンゼン分解特性について、図4に示した分解過程の時間変化を、i) 放電開始～CHのピーク、ii) CHのピーク～CNおよび H_{α} のピーク、iii) CNおよび H_{α} のピーク以降の時間に分けて考察する。

i) 放電開始～CHのピークまでの時間

この時間では、ベンゼン分子はMcCorklらが報告している(1)式の過程で、電子衝突によりCHとその他の生成物に分解されていると考えられる。電子とベンゼン分子の衝突断面積、特に解離断面積については、現段階においても必ずしも十分には解明されていないが、total衝突断面積は、Mozejkら⁽⁷⁾やGulletら⁽⁸⁾によって報告されている。ベンゼンのtotal衝突断面積は、全エネルギーの範囲で窒素ガスのtotal衝突断面積⁽⁹⁾よりも大きく、0.5～5eV付近を除くと10倍以上の値である。このため、ベンゼンの混合割合が10%程度であっても、電子がベンゼン分子と衝突する確率は高いと考えられる。

窒素ガス直流グロー放電の発光と電子平均エネルギーについて、西嶋らは1N00と2P00の比1N00/2P00や1st positive band(8,4)(1P84と記す)と2P00の比1P84/2P00によって評価され、平均エネルギーが増加す

るとき 1N00/2P00 は増大し、1P84/2P00 は減少すると述べている⁽¹⁰⁾。図4の窒素の1N00と2P00の比1N00/2P00を見ると、ベンゼン分解率とほぼ同じプロファイルで上昇しており、電子の平均エネルギーが上昇していると考えられる。また、ここでは示していないが1P84/2P00の値は、0～200秒付近まで減少し、その後一定となるプロファイルとなっている。したがって、電子の運動エネルギーが非弾性衝突を通してベンゼンへ移行して分解に使われ、その結果、ベンゼン濃度の減少に伴い電子の平均エネルギーが上昇していることが考えられる。しかし、0～200秒付近において、印加電圧は低下せずに気圧が10%程度低下し、換算電界が上昇しており、これによる電子の平均エネルギーの増加も考えられるため、更なる調査が必要である。

次に生成物CNおよびNHについて注目すると、これらは、ベンゼンおよびその分解生成物と、窒素励起分子(N_2^*)や窒素イオン(N_2^+)等の相互作用によって生成されると考えられる。この時間では、図4においてCNの発光がわずかに観測されているが、図5において50秒および90秒の時の赤外吸収スペクトルには、CNおよびNH結合の吸収スペクトルは全く見られない。したがって、今回の放電分解では、 N_2^* および N_2^+ などのベンゼン分解への寄与は小さいと考えられる。

これらの点から、この時間では、(1)式の分解過程が多く起きているものと考えられる。

ii) CHのピーク～CNおよび H_α のピークの時間

この時間では、残存しているわずかなベンゼンが分解されるとともに、i)の時間で生成されたCH等と、電子、 N_2^* あるいは N_2^+ との衝突により、H、CNおよびNHが生成されていると考えられる。ここでの発光比1N00/2P00の値は収束値にほぼ等しく、電子の平均エネルギーはi)の時間よりも増加しており、 N_2^* および N_2^+ の生成量が増加してベンゼン分子やその分解生成物と相互作用できる可能性が高くなっていると考えられる。

iii) CNおよび H_α のピーク以降の時間

ガス検知管による分解率測定ではほぼ100%の分解率に達しているとともに、気圧、1N00および2P00の発光の値にもほとんど変化はみられない。図5において400秒以降の結果でCNおよびNH結合の吸収スペクトルが増加していることから、気相中のCNおよびNH(発光分光法では観測されていない)が、電極等に堆積することにより気相中から減少していることがわかる。

図4で示したように、今回の分解実験では、H原子からの発光(H_α)のピークはCHの発光のピークよりも遅れて現れていることがわかる。電子衝突によりCHが生成されるのと同時にH原子もベンゼンから解離すると考えるならば、CHと同様に放電開始と同時に H_α の発光が現れると考えられる。したがって、今回の実験条件では、ベンゼンが電子衝突で分解される際に、C-Hの結合は切れないままベンゼン環が分解されていると考えられる。Yasuiら⁽⁵⁾はダイオキシンの分解過程において、ベンゼン環から塩素が

図6 ベンゼン混合率と分解エネルギー

Fig. 6. Input energy to decompose benzene as a function of the partial pressure of benzene.

解離するプロセスよりも、ベンゼン環の分解およびベンゼン環をつなぐC-O結合の解離が主な分解プロセスであると述べている。今回得られた結果は、ベンゼン環に結合している原子の解離よりもベンゼン環の分解が先に起きるという点で、Yasuiら⁽⁵⁾の結果と一致している。また、長時間の放電分解の結果において、一度分解されたベンゼンが、分解生成物から再生成されないことが確認されている。

〈3・3〉圧力特性 図6は、窒素-ベンゼン混合ガス圧を67, 133, 200および267Paに設定し、ベンゼン混合割合を変化させたときのベンゼン分解終了までに注入されたエネルギーを示す。ここでは、放電チェンバー内の気圧の減少が止まり、ほぼ一定となる時間でベンゼン分解が終了したものと判断し、それまでに注入されたエネルギーを示している。

ベンゼン分圧の上昇に伴って、注入エネルギーは一定値に収束する傾向を示し、60Pa以上では 1.4×10^7 (J/mol)程度の値になっている。この結果からは、効率良くベンゼンを分解するためには、混合割合をある程度高くする必要があると考えられる。しかし、放電開始時のベンゼン濃度およびベンゼン分解終了点決定の精度を考慮すると、低分圧における特性解明には、さらに詳細な調査が必要であると考えられる。

4. おわりに

本研究では、ベンゼン100%および窒素-ベンゼン混合ガス中で直流グロー放電を発生させ、ベンゼン分解特性を調査した。得られた成果を以下に示す。

- (1) ベンゼン100%中の直流グロー放電の結果より、ベンゼンは電子衝突により分解され、分解生成物の多くは電極等に堆積すると考えられる。
- (2) 窒素-ベンゼン混合ガス中での直流グロー放電の結果より、ベンゼンはCHと他の生成物に分解され、そ

の後, H, CN などが生成されると考えられる。また, 分解生成物の多くは電極や放電容器壁に堆積する。

(3) 今回の実験で, ベンゼン分解に対する電子衝突の寄与が示唆されたが, 窒素励起分子あるいは窒素イオンの寄与は明確ではなかった。

(4) ベンゼン分解率と電子の平均エネルギーの変化には強い相関が見られた。

(5) ベンゼン分解過程において, H 原子の解離よりもベンゼン環の分解が起こりやすいと考えられる。また, 分解生成物からベンゼンが再合成されることはない。

なお, 本研究は日本学術振興会科学研究費補助金の補助を得て行なわれたものである。

(平成 13 年 7 月 30 日受付, 同 13 年 12 月 25 日再受付)

文 献

- (1) "環境ホルモン汚染対策一測定・評価から企業対応まで", エヌ・ティー・エス, 1999 年
- (2) "事業者による有害大気汚染物質の自主管理促進のための指針", 環境省, 平成 13 年 6 月改正
- (3) Dennis L McCorkle, Weixing Ding, Cheng-Yu Ma and Lal A Pinnaduwa, "Dissociation of benzene and methylene chloride based on enhanced dissociative electron attachment to highly excited molecules", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.32, 1999, pp.46-54.
- (4) Robert A. Morris, "Reactivity of Air Plasma Ions with Aromatic Hydrocarbons", Bulletin of The American Physical Society, Vol.43, No.5, 1998, pp.1412-1413
- (5) H.Yasui, T.Imai, K.Amemori and M.Yamamoto, "Decomposition of Dioxins by Pulsed Corona Discharge", Proceedings of the XIII International Conference on Gas Discharges and their Applications, Vol.2, 2000, pp.692-695
- (6) 工藤伸宏, 佐藤孝紀, 伊藤秀範, 田頭博昭, 下妻光夫, "放電プラズマを用いたベンゼンの分解", 電気学会 基礎・材料・共通部門大会 講演論文集, 2000 年, pp.235-240
- (7) Pawel Mozejko, Grzegorz Kasperski, Czeslaw Szmytkowski, Grzegorz P. Karwasz, Roberto S. Brusa, Antonio Zecca, "Absolute total cross section measurements for electron scattering on benzene molecules", Chemical Physics Letters, Vol.257, 1996, pp.309-313
- (8) R. J. Gulley, S. L. Lunt, J-P Ziesel and D. Field, "Very low energy electron scattering from benzene and deuterated benzenes", J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., Vol.31, 1998, pp.2735-2751
- (9) Y. Ohmori, K. Kitamori, Y. Sakai and H. Tagashira, "Boltzmann equation analysis of electron swarm behaviour in nitrogen", J. Phys. D: Appl. Phys., Vol.21, 1988, pp.724-729
- (10) 西嶋喜代人, 常安暢, "N₂ ガスの収縮した直流グロー放電の陰極近傍での放電発光の分光学的研究", 電気学会論文誌 A, 111 巻 3 号, 1991 年, pp.221-227

佐藤 孝 紀 (正員) 1963 年 12 月 17 日生。1986 年室蘭工業大学工学部電気工学科卒業。1991 年北海道大学大学院工学研究科博士後期課程電気工学専攻修了。同年室蘭工業大学助手, 1994 年 4 月同講師, 1996 年 3 月同助教授。現在に至る。この間, 1996 年 3 月~1997 年 5 月オーストラリア・マッコーリー大学レーザ応用研究所客員研究員。工学博士。気体放電の基礎過程に関する研究に従事。応用物理学会, 放電学会会員。

林 押 忍 (学生員) 1978 年 4 月 17 日生。2001 年室蘭工業大学工学部電気電子工学科卒業。同年同大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻入学。現在に至る。

工藤 伸 宏 (非会員) 1976 年 5 月 3 日生。1999 年室蘭工業大学工学部電気電子工学科卒業。2001 年同大学大学院工学研究科博士前期課程電気電子工学専攻修了。同年西松建設株式会社勤務。現在に至る。

伊藤 秀 範 (正員) 1951 年 10 月 26 日生。1975 年北海道大学工学部電気工学科卒業。1980 年同大学大学院工学研究科博士後期課程電気工学専攻修了。同年徳島大学工業短期大学部助手, 1983 年 4 月同講師。1984 年 4 月室蘭工業大学助教授, 1996 年 4 月同教授, 2002 年 2 月同副学長。現在に至る。この間, 1988 年 6 月~1989 年 12 月オーストラリア・ニューイングランド大学物理学科客員研究員。1993 年オーム技術賞受賞。工学博士。プラズマエレクトロニクスに関する研究に従事。応用物理学会, 日本物理学会, 放電学会会員。

田頭 博 昭 (正員) 1933 年 1 月 13 日生。1958 年北海道大学工学部電気工学科卒業。1961 年同大学大学院工学研究科博士課程中退。同年北海道大学講師, 1962 年 4 月同助教授, 1973 年同教授。1996 年 4 月北海道工業大学教授。1998 年 2 月室蘭工業大学学長。現在に至る。この間, 1964 年 9 月~1967 年 5 月連合王国リバプール大学留学。1997 年電気学会業績賞受賞。Ph.D.(リバプール大学), 工学博士。応用物理学会, プラズマ核融合学会, 溶接学会, 照明学会, 電気設備学会, 放電学会会員。

下妻 光 夫 (正員) 1942 年 8 月 4 日生。1967 年北海道大学工業教員養成所電気工学科卒業。同年苫小牧工業高等専門学校助手。1971 年北海道大学工学部助手。1984 年北海道大学医療技術短期大学部助手, 1987 年同助教授, 1997 年同教授。現在に至る。この間, 1993 年~1994 年国際協力事業団の技術協力専門家としてアルゼンチン共和国国立原子力研究所に派遣。工学博士。プラズマエレクトロニクス, 放射線物理計測の研究に従事。応用物理学会, 日本医学物理学会, 放電学会会員。