浮遊多電極放電による C_2H_4 の分解

正員 長澤 武 正員 西田 靖 正員 宮崎忠臣
(宇都宮大学) (宇都宮大学) (前橋工科大)

Decomposition of C_2H_4 by the floating multipole discharge

Takeshi Nagasawa, Yasushi Nishida, Tadaomi Miyazaki
(Utsunomiya University), (Utsunomiya University), (Maebashi Institute of Technology)

Wide spark discharge is necessary in order to dissociate ethylene (C_2H_4) gas in atmospheric pressure using the electron in the plasma. Then, it is possible that proposed floating multi-pole discharge drastically expanded the discharge region. This new electrical discharge method is very effective in order to decompose C_2H_4 gas.

キーワード：エチレン、浮遊多電極、グロー放電、火花放電

1. まえがき

生鮮農作物の鮮度を長期間保持することが可能になることは、農作物の遠隔輸送を可能にするため食品の偏在をなくし、地方分散を図るなど重要である。また、食品の種類を問わず安定供給ができるなど農家や消費者にとって重要な要素である。そのために長期保存用貯蔵庫の開発は大変重要である。なお、オゾンや負イオン^(1,2)、あるいは、負イオンとオゾンの混合を用いた殺菌効果⁽³⁾の報告がなされている。しかし、オゾンには果実を変質させてしまうなどの欠点があるとされている⁽⁴⁾。長期間鮮度を保持するために重要なことは、殺菌作用とともに農作物が呼吸する際に放出する有機ガスを可及的速やかに処理することである。

本研究の特徴は温度や湿度を一定に保つとともに、農作物から生成される熟成作用のあるエチレンガス C_2H_4 を中心とする有機ガスを放電を用いて炭素と水素、あるいは水に解離し、無害化する点である。同時に、放電による滅菌効果が期待される。

プラズマの生成方法にはいろいろある^(5,7)が、本研究の必要条件としては、(1) 大気中でエチレンガスを分解するために効果的な放電を維持できること。(2) 空気の温度が上昇しないこと。(3) 放電用の電極が破壊されないこと等がある。これらの条件を満たすための新しい放電方式として、電極間に多数の浮遊電極を設置して、浮遊電極間誘導電圧による陰極放電を励起させる方式がある⁽⁸⁾。この方式を用いると、放電路が特定の電極間に固定されずに多数路に増加し、放電によるエチレンガスの分解に効果的と考えられる。すなわち、エチレンを含んだガス流は多数の浮遊電極間をくぐり抜けていく構造（濾過器のような構造）のために、多数の電極が放電したとき、放電部に流入

したガスは流出するまでに、いずれかの放電している電極に接触して（後に示す図 5(c) のように）放電の影響を受ける確率が大きくなる。一般に大気圧中での放電には高電圧が必要となり、アーク放電になりやすい。アーク放電が起きると温度の上昇が起き、生鮮物の保存に悪影響を及ぼし、好ましくない。また、電極の熔壊等が生じ、保守上問題が多い。このアーク放電を防ぐために、電源部にインダクションコイルなどを用いて連続放電を防ぐようにしている。このような放電方式を用いると、温度の上昇や湿度の低下が極力防げる。

この論文は2つの放電方法によるエチレンガスの分解：①グロー放電によるエチレンの分解、②浮遊多電極放電を用いた火花放電によるエチレンの分解について以下のような構成で報告する。第2章：プラズマの効果を調べるためにプラズマ密度の高いグロー放電を用いてエチレンガスの分解を行ない、その効果について述べる。第3章：大気圧における広範囲の火花放電用として考案された浮遊電極を用いた実験を行い、その効果について述べる。第4章：実用の保蔵庫に浮遊電極放電装置を設置して、その効果を確認する実験を行った結果について述べる。第5章：討論。第6章：結論。

2. グロー放電を用いたエチレンガスの分解

先ずグロー放電を用いてエチレンガスを分解したので、その結果をまとめておく。結果的にはグロー放電はプラズマ密度が高いので、 C_2H_4 の分解には適しているが、大気圧状態での使用ができない欠点がある。

< 2・1 > 実験装置、及び実験方法

図1に実験装置の概略を示す。実験装置は直径 7.6 cm、長さ 32 cm のステンレス製の円筒形チェンバー内に 77 本と 80 本のビス（直径 2 mm、長さ 20 mm）を付けた 2 つの電極を対向させて挿入する。ビスの間隔は 2.2 mm である。チェンバー内をいったん真空ポンプで 10^{-3} Torr まで排気した後、大気中の空気とエチレングスをニードルバルブを用いて圧力の調整を行い、それぞれ必要な量を注入する。放電用印可電圧はトランスやインダクションコイルを用いて調整する。なお、グロー放電状態に保つためにはインダクションコイルをトランスに置き換えて放電を実施した。

図1 実験装置の概略

Fig. 1 Schematic drawing of the experimental apparatus.

グロー放電によるプラズマ密度および電子温度は平面プローブからの信号を X-Y レコーダを用いて解析することによって求める。放電実施前後のガスをチェンバーから取り出し、ガスクロマトグラフィを用いて質量分析を行い、ガス成分量の同定を行う。

< 2・2 > 実験結果

図2はチェンバー内に大気中の空気を導入した場合の放電状態の例を示す。

(a) $V_s=242$ V, $P=4$ Torr (b) 254 V, 10 Torr (c) 403 V, 50 Torr

図2 いくつかの条件での放電の例

V_s は放電開始電圧。P は圧力

Fig. 2 Examples of discharges in several conditions.

V_s is the starting discharge voltage. P is a gas pressure.

電圧 V_s は各圧力における放電開始電圧（実効値）を示す。図が示すように圧力を大きくしていくと、放電開始電圧は高くなり、放電状態の均一性が悪くなる。(a) では両電極板の周りでプラズマが生成され（白く光っている部分）、チェンバー内全領域に拡散しているが、(c) では電極の一部にのみ生成されていることが見てとれる。なお、ビスのある電極間はイオンシースが形成されるために暗くなっている。

図3に圧力を一定 ($P=5$ Torr) にした場合の放電電圧（実効値） V_d と電子密度 n_e 、および電子温度 T_e の関係を示す。

図3 放電電圧 V_d に対する電子密度 n_e と電子温度 T_e

P は 5 Torr

Fig. 3 Electron density n_e and electron temperature T_e vs. the discharge voltage V_d . $P=5$ Torr.

電子密度は放電電圧とともに増加し、 $V_d=320$ V では、 $n_e=2.5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ の高密度のプラズマが生成される。電子温度 T_e は $V_d < 275$ V では $T_e \approx 1$ eV であるが、 $V_d > 300$ V では、 $T_e \approx 4$ eV に上昇する。ただし、プローブの位置は電極から 1 cm 離れた点であり、電極から離れるとともに電子密度は減少する。また、電極近傍ではシースになるために密度は激減する。なお、この場合の電極は、図1に示すように、浮遊電極ではない。

大気中の空気にエチレングスを混入し、圧力 $P=5$ Torr 一定で濃度が約 4% の混合気体を作る。このガスを真空チェンバー内に注入した場合の放電前後のガスクロマトグラフィの質量分析結果を図4(1)に示す。ただし、放電時間は 10 秒間としている。

図中のスペクトル線に示している数値は各分子量を示している。横軸は分子量、縦軸はスペクトル強度 β （窒素の分子量 $M=28$ を 100 % とする）を示している。(a) は放電前の混合気体を構成している各成分比を示している。分子量 $M=28$ (エチレン) の前の $M=27$ は C_2H_3 、 $M=26$ は C_2H_2 、 $M=25$ は C_2H を示す。これらは質量分析の際に電子をエチレンに衝突させるために H が 1 つずつ分解されてきた有機化合

物である。(b)は放電電圧 $V_d=240$ V でグロー放電した場合を示す。図が示すように、分子量 $M=25, 26, 27$ が顕著に減少する。しかし、 $M=44$ (CO_2) が幾分増加する。(c)は放電電圧が $V_d=260$ V の場合で、分子量 $M=17$ (NH_3) が増加している。さらに放電電圧を増加し $V_d=320$ V では(d)が示すように、 $M=14$ (N), 28 (N_2 , C_2H_4 , CO), 32 (O_2) 以外のほとんどの分子が消滅してしまう。

図4(1) 分子量 M の関数としての質量スペクトルグラフ
ここで、 β は N_2 ($M=28$) に規格化されたスペクトル強度。ガス圧は一定 ($P=5$ Torr)。

Fig. 4 (1) Mass Spectral graph as a function of molecular weight M . Here, β is the spectral intensity and is normalized to the nitrogen gas N_2 ($M=28$). The gas pressure is constant ($P=5$ Torr).

図4(1)の分子量 $M=28$ 近傍のみを拡大したガスクロマトグラフィの分析結果を図4(2)に示す。(a)は放電前、(b), (c), (d)は放電した場合を示す。(b)は $V_d=240$ の場合であり、図から明らかなように、一酸化炭素 CO が減少し、エチレン C_2H_4 ガスは80-90%減少している。また、(c)では一酸化炭素 CO が増加し、エチレン C_2H_4 ガスはほとんど消滅していることが分かる。(d)では CO がさらに増加することを示している。

圧力5 Torr, 電極間2mmに設定した場合の放電ではグロー放電となり、放電電圧は比較的lowに設定することができる。また、プラズマ密度は高密度であり、エチレン C_2H_4 は電子によって容易に解離されると考えられる。

(a)図には放電前にもかかわらず、 CO が存在しているが、これは測定用の気体が部屋の空気とエチレンの混合気体であるために、空気がタバコ等によって汚れていたものと考えられる。

図4(2) 分子量 $M=28$ 近傍の拡大図。

Fig. 4(2) Expand view around $M=28$.

3. 浮遊多電極放電を用いたエチレンガスの分解

<3・1> 実験装置、及び実験方法

図5(a)は実験装置の概略を示す。装置の容器の内側は横80 mm、縦60 mm、高さ30 mm (0.144 l) である。容器内には厚さ10 mmの絶縁基板に多数の浮遊電極のビス(直径3 mm, 長さ25 mm)が1.5 mm間隔で固定された放電部が挿入されている。図(b)は放電部の電極を示す。AとBのビスには電源が接続されているが、他の多くのビスは電気的には浮遊状態にある。図(c)は浮遊多極放電部に流入したガスが流出するまでのガス流をモデル的に示したものである。放電は大気圧で火花放電を行う。放電電圧はトランスとインダクションコイルで調整される。放電電圧は

$V_d=900\text{ V}$ を主に使用した。

図5 浮遊多電極の実験装置の概要

- (a) 放電装置と電源回路。 (b) 電極の概要図
(c) 電極間を通り抜けるガス流のモデル

Fig. 5 Schematics of the experimental apparatus with floating multiple electrodes.

- (a) Discharge device and power supply circuit.
(b) Schematic view of electrodes.
(c) Model of the gas flow which passes through electrodes.

< 3・2 > 実験結果

図6は大気圧で、各放電電圧に対する浮遊多電極放電の放電状態を示す。放電電圧とともに浮遊多電極部分の放電領域が拡張されていくことが分かる。

図7(1)は容器中にエチレンガスと大気中の空気(エチレン 4%)の混合気体を満たし、浮遊多電極を用いて火花放電を行った場合の放電時間に対するガスクロマトグラフィーの分析結果の例を示したものであり、分子量 $M=28$ の

図6 各々の放電電圧に対する浮遊多電極放電写真
圧力は大気圧 ($P=760\text{ Torr}$)

Fig.6 Photographic view of floating multiple electrodes in discharge at different discharge voltages.
Pressure is the atmospheric pressure ($P=760\text{ Torr}$).

図7(1) 分子量28近傍の質量スペクトルグラフ

ここで、 β は N_2 ($M=28$)に規格化されたスペクトル強度。圧力は大気圧。放電電圧は $V_d=900\text{ V}$ 。

Fig. 7(1) The mass spectrograph around $M=28$ molecular weight. Here, β is the spectral intensity and is normalized to the nitrogen gas N_2 ($M=28$).
Pressure is the atmospheric. Discharge voltage is $V_d=900\text{ V}$.

近傍についての拡張したものである。なお、放電電圧は $V_d=845\text{ V}$ とした。図中の(a)は放電しない場合の様子を示す。(b)は放電時間が $t=10\text{ sec}$ の場合であり、 CO がわずかに

に発生している。(c)は放電時間が $t=30$ sec の場合を示す。 C_2H_4 が減少し、CO が増加している。(d)は放電時間 $t=60$ sec の場合であり、さらに C_2H_4 が減少し、CO が増加している様子が示されている。図 7(2) は N_2 を 100 とした場合の C_2H_4 や CO の時間的な変化の様子を示す。 C_2H_4 が時間的に顕著に減少していくが、CO の時間的な増加は大きくなく飽和状態を示していると言える。

ここで、 C_2H_4 の時間的な変化を (1) 式で示すと、

$$\gamma \propto e^{-\alpha t}, \quad (1)$$

$\alpha=0.0057$ となり、この容器中に 0.00576 l 入っている C_2H_4 は約 3 分で $1/e$ に減少することが分かる。

図 7(2) 各 C_2H_4 , N_2 , CO についての強度 β の時間的な変化
Fig. 7(2) The time variation of the intensity β of each C_2H_4 , N_2 , and CO.

この方式では多数の浮遊電極を電極間に設置し、これらの電極間の放電によって、放電路の拡張ができ、放電効果を上昇させることができたと考えられる。

一般に、大気中での放電ではコロナ放電に成り易く、コロナ放電では大量の電流が流れるために電極が高温になり、現在の目的である生鮮物の保存用に使用することは適さない。(実際、トランスだけを用いて、2本のビス間で放電をした場合、約 5 秒間、放電電圧 900 V で放電すると、ビスの先端が熔壊してしまう。) しかし、トランスと電極の間にインダクションコイルを用いた放電では連続放電にならず、火花放電であるために温度の上昇はほとんどないことが確認でき、本来の目的にかなう。また、この放電時間 (60 秒) では電極の機械的破損は見られなかった。

ここで、印可電圧と放電電流の特性を図 8 に示す。図(a)は放電用電極に印加される電圧波形を示す。図(b)は放電

電圧 $V_d=680$ V の場合の放電電流波形 ($I_d=3$ mA) を示す。電流波形の周波数が $f=51$ Hz (印加電圧の周波数と同じ) の電流の他にノイズ状の信号が示されているが、多極の放電の影響と考えられる。

図 8(1) 放電用電極への印加電圧波形。 $V=100$ V。
(2) 放電電流波形。 $I_d=3$ mA, $V_d=680$ V。

Fig. 8(1) Waveform of applied voltage to the electrode. $V=100$ V.
(2) Discharge current waveform. $I_d=3$ mA, $V_d=680$ V.

4. 保蔵庫に浮遊多電極放電装置を設置した場合のエチレンガスの分解

<4・1> 実験装置、及び実験方法

大気圧である大容積の保蔵庫 V_1 (縦 1.8 m, 横 1.8 m, 高さ 2.2 m) に小さい容積 V_2 の浮遊多電極装置 (8 cm, 縦 6 cm, 高さ 3 cm) を設置する。容積比は $V_1 : V_2 = 49500 : 1$ である。この保蔵庫の空気中にエチレンガス 5 リットルを注入して、濃度が 0.078 % の混合気体にして、10 分間ファンを回してエチレンガスの分布の均一化を図る。次に、大気圧で、放電電圧 $V_d=898$ V で火花放電を行い、エチレンガスの時間的な変化の様子を調べる。

<4・2> 実験結果

図 9(1) は大気圧で火花放電をした場合のガスクロマトグラフィ質量分析装置の分析結果を示すものであり、分子量 $M=28$ 近傍について拡大したものである。なお、 N_2 を 100% とした場合のそれぞれの割合を示した。(a) は放電前の様子を示す。 N_2 に対する C_2H_4 の割合は $N_2 : C_2H_4 = 100 : 0.3934$ である。なお、 N_2 が多いために CO の分解能が十分でなく、分布は明確に示されない。(b) は放電を 10 分間行った場合の様子を示す。 C_2H_4 が明らかに減少している。この場合、 $N_2 : C_2H_4 = 100 : 0.1471$ である。(c) は放電時間が 20 分の場合を示す。この場合、 $N_2 : C_2H_4 = 100 : 0.1266$ と減少した。(d) は放電時間が 40 分である。この場合、 $N_2 : C_2H_4 = 100 : 0.1210$ である。(c) と (d) でも、各々 C_2H_4 は僅かずつ減少していることが分かる。エチレンの時間的減少の様子を図 9(2) に示す。エチレンは放電開始後 10 分で大きく減少し、37.4% まで減衰してしまう。その後はゆるやかな減少を示し、40 分で 30.76% に減衰する。

ここで、エチレンが (2) 式のような時間に関して指数関数的に減衰すると仮定すると、

$$\beta \propto e^{-\alpha t}, \quad (2)$$

$\alpha=0.098$ ($0<t<10$), $\alpha=0.0006$ ($10<t<40$) となる。従って、放電を開始してから 10.2 分で $1/e$ に減衰することになる。

図 9(1) 分子量 28 についての解析結果。
ここで、 β は N_2 ($M=28$) に規格化されたスペクトル強度。圧力は大気圧 ($P=760$ Torr)。
放電電圧は $V_d=845$ V。

Fig. 9(1) The analyzed result around $M=28$ molecular weight.
Here, the spectral intensity is normalized at $M=28$ (N_2). Pressure is the atmospheric pressure. ($P=760$ Torr). Discharge voltage is $V_d=845$ V.

5. 討 論

気中放電を効果的に行うことによって、エチレングス等の有機ガスの分解を行い、生鮮農作物にとって有害なガスを無害化することが確認できた。空間的に可能な限り広い範囲で安定な放電路を形成させると、放電路中の混合気体はプラズマ化される。混合気体は、窒素：酸素：エチレンが主であるが、ここでは定量化するために、その混合比を、実験 2 では 1:0.25:0.025 であり、実験 3 では 1:0.25:0.0039

図 9(2) C_2H_4 について時間的な関数としての強度 β
Fig. 9(2) Intensity β as a function time for C_2H_4 .

の割合に定めた。化合物であるエチレン C_2H_4 は放電によって加速された高エネルギーの電子にたたかれて水素と炭素に解離されると考えられる。また、一酸化炭素の増加は放電時間を調節することで防ぐことが可能であり、エチレンを効果的に分解することができる。

図 7(1),(2) や図 9(1),(2) で示した大気中での火花放電では、図 4(1),(2) に示したグロー放電に比べて、極端にプラズマ密度が減少するために、エチレンの解離効率が減少する。従って、完全に解離するためには多くの放電時間を要する。さらに、図 9(1),(2) に示す結果は、容積の大きい実機に適用した例であるので、一層長い放電時間を要した。

6. むすび

グロー放電や火花放電によって生成されたプラズマを用いてエチレングス等の有機物質を分解することができた。この結果から、生鮮農作物等より生成される有機物も分解できることが明らかになった。従って、大気圧中でも、大型保蔵庫に浮遊多電極プラズマ発生装置を設置することによって、大量の生鮮物を長期間保存することが可能となる。

本研究を実施するに当たり、試料の分析や実験に協力及び有意義な助言をしていただきました、宇都宮大学工学部：大木昌一教授、及び農学部：志賀 徹教授には厚くお礼申し上げます。

(平成 11 年 5 月 12 日受付, 平成 11 年 7 月 30 日再受付)

文 献

- (1) 谷村泰宏、冷凍、71, No. 822, pp. 55-61 (1996).

- (2) 谷村泰宏他、防菌防黴, 25, No.11, pp. 625-631 (1997).
- (3) 内藤茂三、防菌防黴, 22, No.11, pp. 685-692 (1997).
- (4) H. Mitsuda, et al., Proc. Japan Acad., 66(B), No.4, pp. 68-72 (1990).
- (5) 水野 彰、静電気学会誌、19, pp. 289-295 (1995).
- (6) J. S. Chang, P. A. Lawless and T. Yamamoto, IEEE Trans. Plasma Sci., 19, pp. 1152-1166 (1991)
- (7) 長澤 武、電気学会論文誌A、119-A, No. 1, pp. 136-137 (1999).
- (8) 長澤 武、電気学会論文誌A、119-A, No. 8/9, pp. 1158-1159 (1999).

長澤 武 (正員) 1947年4月9日生まれ。1971年

3月足利工業大学電気科卒業。1977年3月宇都宮大学大学院工学研究科修士課程修了。1971年4月足利工業大学物理助手。1977年4月月足利工業大学数学助手。1992年4月宇都宮大学電気電子工学科助教授、現在に至る。工学博士。プラズマ工学の研究に従事。日本物理学会、プラズマ・核融合学会会員、電気学会会員。

西田 靖 (正員) 1939年4月24日生まれ。1968

年4月東北大学博士課程電子工学専攻終了。1984年宇都宮大学教授。宇都宮大学評議員、宇都宮大学地域共同研究センター長、電気学会栃木支所長を歴任。主として、非線形プラズマ物理学、プラズマ利用高エネルギー加速器の研究に従事。現在、宇都宮大学大学院教授、宇都宮大学評議員、米国物理学会フェロー、電子科技大学(中国、成都市)名誉教授、プラズマ核融合学会監事、工学博士。

宮崎忠臣 (正員) 1942年10月1日生まれ。1966年

3月千葉工業大学工学部第一部電子工学科卒業。1966年6月宇都宮大学工学部電気工学科助手。1993年7月同助教授。1994年4月前橋市立工業短期大学教授。1997年4月前橋工科大学工学部教授、現在に至る。工学博士。雷放電現象に関する研究に従事。日本大気電気学会会員、情報処理学会会員、電気学会会員。