



Title	プラズマを用いたガス転換プロセスにおける振動励起状態分子の効果に関する研究 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	山崎, 方弘
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14878号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85320
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Masahiro_Yamazaki_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 山崎 方弘

学位論文題名

プラズマを用いたガス転換プロセスにおける振動励起状態分子の効果に関する研究
(Studies on effect of vibrationally excited molecules in plasma-assisted gas reforming processes)

本研究ではプラズマガスリフォーミング分野で特に注目されている、プラズマ気相中における CO_2 の分解と、プラズマ気相反応と表面反応を組み合わせた NH_3 の合成に関して、プラズマによって生成される CO_2 分子および N_2 分子の振動励起状態の効果を一層明らかにした。また、振動励起状態が効率的に生成されるために、従来のプラズマより電子温度が一桁低い超低電子温度プラズマが有効であることを示した。

第1章では、現在の熱化学反応を利用したガスリフォーミングプロセスが抱える問題点について言及するとともに、プラズマガスリフォーミングプロセスがその解決策として期待されていることを述べた。また、プラズマガスリフォーミングによる気相中の CO_2 分解プロセスにおける CO_2 分子の振動励起状態を経た分解や、プラズマ気相反応と触媒反応を利用した NH_3 合成プロセスにおける N_2 分子の振動励起状態の解離吸着を経た NH_3 合成が立証されていないことを述べた。

第2章では本研究で使用したヘリコン波放電装置を示すとともに、プラズマ診断の原理と測定方法について述べた。まず、発光分光測定において、プラズマ発光スペクトルからプラズマ生成ガスや原料ガスの電子励起状態の密度を絶対値で得る手法について述べた。また、レーザートムソン散乱測定とラングミュアプローブ測定から、プラズマの電子温度と電子密度を絶対値で求められることを述べた。さらに、レーザー吸収分光測定から、原料ガスの分解と励起を引き起こす準安定状態密度や、化学反応に影響するガス温度を測定できることを述べた。最後に、質量分析測定から、原料ガス密度の絶対値やその振動温度を求める方法について記述した。これらの測定法に基づいて、プラズマ中に存在する原料ガスの振動励起状態および電子励起状態やそれらの生成に寄与する電子や準安定状態粒子の密度や温度を網羅的に測定した。

第3章では CO_2 の気相分解に用いた再結合 H_2 および He プラズマの電子温度と電子密度を求めるための衝突輻射モデルについて述べ、絶対値較正された発光分光測定で得られたプラズマ発光スペクトルに基づいて算出された電子温度と電子密度を示した。また、プラズマ発光色の空間分布に基づき、 He プラズマにおける電子温度の空間分布について推測した。さらに、気相反応で重要な He 準安定状態密度やガス温度をレーザー吸収分光法により測定した結果を示した。再結合 H_2 プラズマと再結合 He プラズマとでは、温度と電子密度の半径方向分布が異なる。再結合 H_2 プラズマは低電子温度の再結合状態のみからなるのに対し、再結合 He プラズマは中心軸上の比較的高電子温度の電離進行状態と中心軸から半径方向に離れた再結合状態から構成されているが、両者の体積比を考慮すると全体として低電子温度のプラズマであると推測できる。

第4章では、低電子温度の再結合 H_2 および He プラズマにおける CO_2 分圧の時間変化を示し、様々なプラズマ生成条件における CO_2 分解率を算出した。分解率は高周波電力や CO_2 流量などの装置条件に対して様々な値を取った。また、化学反応速度論に基づいて、 CO_2 分解効率を表す分解速度係数を分圧時間変化から評価する方法について述べた。さらに、分解速度係数を第3章で測定

した電子温度の関数として整理し、低電子温度のプラズマにおいて高い分解効率が得られることを示した。最後に、低電子温度プラズマにおいては CO_2 の振動励起状態を経た分解が生じたことを立証し、低電子温度において分解速度係数が増加する理由について考察した。 CO_2 分子は電子による段階的な振動励起を経て分解に至っていると推測された。高電子温度のプラズマと低電子温度のプラズマを比較すると、後者の方が CO_2 分子の振動励起速度係数は小さい。しかし、振動励起状態から電子励起状態への励起と電子励起状態の自然放出遷移からなる一連の過程による振動励起準位の低下が抑制されるため、振動励起状態を経た分解にとって有利であると推測した。

第 5 章では、 NH_3 合成に利用した再結合 He プラズマおよび電離進行 Ar/He プラズマにおけるレーザートムソン散乱測定とラングミュアプローブ測定で得られた電子温度と電子密度の結果を示した。また、第 3 章と同様に、プラズマ発光色の空間分布に基づいて、電子温度と電子密度の空間分布について推測した。さらに、発光分光測定と閾値質量分析で求められた原料ガスである N_2 分子の振動励起状態や電子励起状態の密度と振動温度を示した。一方で、もう 1 つの原料ガスである H_2 分子についても振動温度を求めたが、 N_2 分子よりも振動温度は低かった。最後に、第 4 章と同様な反応速度論に基づいて、 N_2 振動励起状態や電子励起状態の生成速度係数が、低電子温度の再結合 He プラズマにおいて大きいことを示した。これらの実験結果に基づき、低電子温度の再結合 He プラズマにおいて大きい生成速度係数が得られる理由、および、 H_2 振動温度が N_2 振動温度に比べて低い理由について考察した。第 4 章と同様に、低電子温度プラズマにおいては、 N_2 振動励起状態から電子励起状態への励起と電子励起状態の自然放出遷移を経た振動脱励起が抑制されるため、振動温度が高くなったと推測した。一方で、 H_2 分子は振動励起状態と分子解離を伴う反発型ポテンシャルを持つ電子励起状態のエネルギー差が小さく、低電子温度であっても電子状態励起を経た分子解離が無視できず振動温度が上がらなかつたと推測した。

第 6 章では、真空容器中における原料ガス分解率の空間分布を測定した。また、気相における原料ガスの分解生成物である N および H ラジカルや NH_3 の密度を測定した。さらに、原料ガスの振動温度や N ラジカル密度に対して、原料ガスから NH_3 への転換率を評価した。加えて、ステンレス表面温度が一般的な NH_3 合成プロセスと比べて低いことを示した。最後に、本研究における NH_3 合成プロセスについて考察した。原料ガスの分解生成物が気相でほとんど見られないにも関わらず、原料ガスの分解率が高いことから、原料ガスはステンレス表面に解離吸着し、N および H として表面上に存在すると考察した。また、表面上における、N および H ラジカルから NH_3 への転換過程や N_2 および H_2 分子への再結合過程によって、原料ガス分解率の空間分布が生じていると推測した。 N_2 から NH_3 への転換率は、N よりも N_2 振動温度とよい相関を示すことから、分子解離を引き起こす高電子温度プラズマよりも、分子振動温度を高めることで解離吸着を促進できる低電子温度プラズマが有利であると結論した。

第 7 章は本論文の結論であり、本研究の成果をまとめるとともに、今後の課題および展望について述べた。