

## 論 文

## 非平衡プラズマによるNO分解特性

-分解量の直接計測とガラスビーズの充填による影響-

後藤直彦<sup>\*1</sup>, 工藤聡<sup>\*</sup>, 大山聖一<sup>\*</sup>, 本山英器<sup>\*</sup>

(2000年2月17日受付; 2000年7月31日受理)

## NO Decomposition Properties in Non-Thermal Discharge Plasma

-Measurement of Decomposition and Effect of Packed Beads-

Naohiko GOTO, <sup>\*1</sup> Satoshi KUDOU, <sup>\*</sup> Seichi OHYAMA <sup>\*</sup> and Hideki MOTOYAMA <sup>\*</sup>

(Received February 17, 2000; Accepted July 31, 2000)

NO decomposition in non-thermal discharge plasma has been determined by measuring the O<sub>2</sub> concentration, because O<sub>2</sub> was generated through NO decomposition by applying a discharge to NO/N<sub>2</sub> flowing gas. The generation of O<sub>2</sub> was much more copious than that of other products. Therefore, almost all of the NO removed was by means of NO decomposition. Since the total amount of O<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> generation was approximately one-half the amount of NO removed, the amount of O was balanced between the inlet and outlet of the reactor. The mass balance of O showed that NO<sub>x</sub> compounds other than NO<sub>2</sub> were produced in negligible amounts after the discharge in NO/N<sub>2</sub> flowing gas. Furthermore, the packed bead effect has been estimated from experimental and calculated results on NO decomposition. Glass beads in the reactor caused a decrease in the NO decomposition rate at room temperature, because the recombination rate of N was increased at the surface of the balls. However, the NO decomposition rate increased at 500°C with the change of rate coefficients.

## 1. はじめに

NO<sub>x</sub> や VOC などの環境汚染物質を放電により除去する研究は多く行われている<sup>1)</sup>. その中でもNOに対する検討が多く, 一般に, 放電電力を増加させるとNOが減少することが知られており, 放電によるNO除去は原理的には十分可能であると考えられている. しかし, 実際にNOがどのような反応過程によって何に転化されているか明確には示されていないため, 最適化や効率の向上方法などを示せないのが現状である. この原因には, 大気圧放電中の計測技術が不十分であるだけでなく, 2次生成物をすべて計測していないことにもよる. NO除去において考えられる2次生成物のNO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は測定可能である. しかし, これらNO<sub>x</sub>を計測しただけでは, もっとも単純なN<sub>2</sub>中NOの放電分解においてすら, NOの転化量と他のNO<sub>x</sub>の生成量が評価できるだけであり, 真のNOの分解量は確定できない. なぜならば, もっとも重要なNO分解により生成される物質はNO<sub>x</sub>ではなくN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>だからである. しかし, N<sub>2</sub>は雰囲気中のほとんどの構成ガスであるので, 放電により生成された量を計測するのは高精

度の測定器が必要である. O<sub>2</sub>についても計測された例は見当たらない. また, 触媒と放電を掛け合わせた検討も多く行われるようになったが, 反応管内の充填物が及ぼすNO分解特性の影響も明確になっていない.

そこで, 我々は, N<sub>2</sub>雰囲気中NOでの放電処理を行い, O<sub>2</sub>発生量を計測することにより, NOが放電で分解されていることを示す. また, NO, NO<sub>2</sub>も計測し, これらから得られるO原子の量を確認することにより, 他の2次生成物が無いことも示す. さらに, 簡単なレート方程式を解くことにより, ガラスビーズを反応管に充填した時のNO分解特性を評価する.

## 2. 実験方法

## 2.1 実験装置

反応管の概念図を図1に示す. 内径12mmのガラス製反応管内には, 直径約2mmのガラスビーズを充填し, その中心に直径3mmの棒状高電圧電極を設置し, 反応管の外側にはアース電極としてアルミ箔を35mmの幅で巻いた. 電極間には, ギャップスイッチを用いた電源で高電圧パルスを供給する. 反応管の内部電極に立ち上がり約20nsの正の高電圧を印加する. 電圧は高電圧プローブ(ソニーテクトロニクス社P6015), 電流は電流プローブ(ピアソン社カレントトランスフォーマーモデル110)で測定した. 電力は, これらの電圧電流波形の積から求めた. 本実

キーワード: NO<sub>x</sub>分解, 非平衡プラズマ, パックドベッド

<sup>\*</sup>(財)電力中央研究所 (201-8511 狛江市岩戸北 2-11-1)

Central Research Institute of Electric Power Industry,  
2-11-1 Iwadokita, Komae 201-8511, Japan

<sup>1</sup>naogoto@criepi.denken.or.jp

験では、電源を 200pps, 印加電圧約 20kV に設定して行なったが、電力は変化した。特に、流量を変えると電力が大きく変化する。例えば、0.8L/min から 0.3L/min に変えた場合に 4.0W から 3.1W に減少したが、0.1L/min から 0.3L/min に変えた場合に 2.9W から 4.0W に増加した。流量の変化によって放電が多少変化したと考えられるが、同じ流量であっても、異なる放電電力になる場合があり、詳細は不明である。

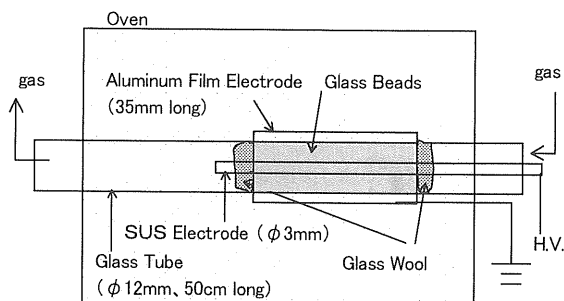


図1. 実験装置の簡易断面図

Fig.1 Schematic view of experimental setup.

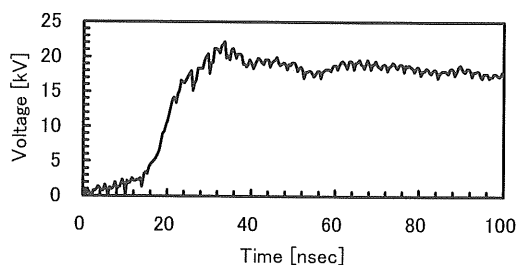


図2. 電圧波形

Fig.2 Waveform of voltage.

温度依存を測定するため、室温とオープン内を 500°C にした場合について実験を行なった。500°C で実験する場合は、反応管の両端はオープン内に入れていないことと、室温のガスを反応管に流すため、反応管内部の温度およびガス温度は 500°C より低いと考えられる。

ガスは  $N_2$  ボンベと NO(1880ppm)/ $N_2$  ボンベにより供給し、フローメーターで調節することにより、入口濃度と流量を変化させている。

$O_2$  はヒューレットパッカード社のガスクロマトグラフ (M-200) により計測し、 $NO_x$  は、ガスクロと島津製作所の  $NO_x$  計 (NOA-305A) により計測した。また、 $N_2O$  はほとんど検知されなかった。また、水分が 100ppm 程度またはそれ以下含まれていることが確認できたが、実験結果と水分との関連は見出されなかったため、本論文では検討していない。

## 2.2 $O_2$ 濃度

$O_2$  は、放電していない場合でも計測される。発生源は、反応管内や配管中に吸着しているものが脱離することが考えられる。 $O_2$  濃度はガスを流すことにより、数時間の間減少しほぼ一定値で安定する。本論文における実験時間は半日程度であり、その

間は一定値を示しているため、実験中は  $O_2$  がほぼ一定値安定してどこからか放出し続けていると考えられる。この安定となった時の濃度を、流量を変化させて計測した結果を図 3 に示す。図 3 の横軸を流量の逆数で表すことにより、 $O_2$  濃度はほぼ線形に表される。図に示した実線は次式で示される。

$$n_{(O_2)} = \frac{20}{L} + 10 \quad (1)$$

ここで  $n_{(O_2)}$  は  $O_2$  の濃度 [ppm]、 $L$  は流量 [L/min] である。本測定値は、放電していない時の出口側の濃度であり、放電中のバックグラウンド  $O_2$  濃度ではない。なぜならば、 $O_2$  の脱離は、反応管から測定器までの間で発生することや、放電により反応管中に吸着していた  $O_2$  が脱離することも考えられ、これらの影響により実際の反応管中の濃度より多いことが考えられる。しかし、実際のバックグラウンド  $O_2$  濃度を測定するのは困難であるため、本式で求めた濃度を入口濃度と考え、放電時の出口濃度の測定値との差を、放電により発生した  $O_2$  発生量とする。

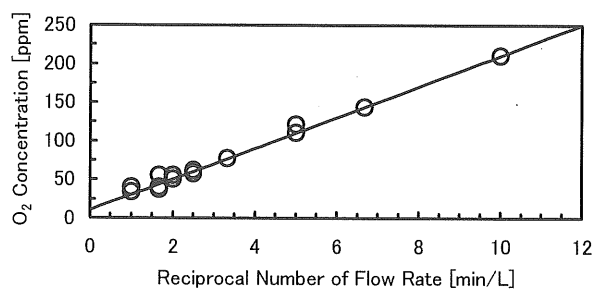


図3. NO(1880ppm)/ $N_2$  の流量の逆数に対する  $O_2$  濃度計測値 (無放電時)

Fig.3  $O_2$  concentration versus reciprocal number of flow rate in NO(1880ppm)/ $N_2$  in the absence of discharge.

## 3. 実験結果

### 3.1 成分測定結果

図 4, 5 に、0 原子の含有量を基準とした目盛で測定した成分の量を示す。つまり、左の軸の NO 濃度に対して、右の軸の  $O_2$ ,  $NO_2$  濃度は半分のスケールで図示した。このように図示することにより、0 原子濃度のマスバランスが確認できる。

図 4, 5 とも放電により転化された NO 濃度から得られる 0 濃度と、放電後発生した  $O_2$ ,  $NO_2$  の濃度から得られる 0 濃度の合計が、NO 入口濃度、流量、放電電力を変化させてもほぼ一致している。これより、入口で与えられる NO の 0 原子は  $O_2$ , NO,  $NO_2$  のいずれかになっており、その他の 0 を含む生成物は存在しないことを示している。つまり、本 NO 分解では、 $N_2O$  は計測によりほとんど発生していないことを確認したが、0 のマスバランスが  $O_2$ , NO,  $NO_2$  だけで一致していることより、 $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$  等の NO,  $NO_2$  以外の  $NO_x$  がほとんど発生していないことも確認できた。

成分の温度依存を比べると、室温で  $NO_2$  の発生量が若干多いが、どちらも転化された NO のほとんどが  $O_2$  になっていることより、放電により転化された NO はほとんどが分解されていることが明らかにできた。 $N_2$  希釈の NO ガス中では、放電により NO が分

解されることがかつてから言われている。しかし、NO<sub>x</sub> のみを計測した場合に、NO の転化量や、他のNO<sub>x</sub> の発生量については評価できるが、NO が何に転化しており、そのうちどれだけが実際に分解されていて、他のNO<sub>x</sub> には転化していないかどうかは評価できなかった。しかし、本結果のように、O<sub>2</sub> の量を計測し、O 原子のマスバランスを確認することにより、測定していない成分への転化がないことや、NO が実際に分解されている量を評価することが可能となった。また、室温と500℃で同様に、O<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub> 以外にはほとんど転化していない結果が得られていることも確認できた。

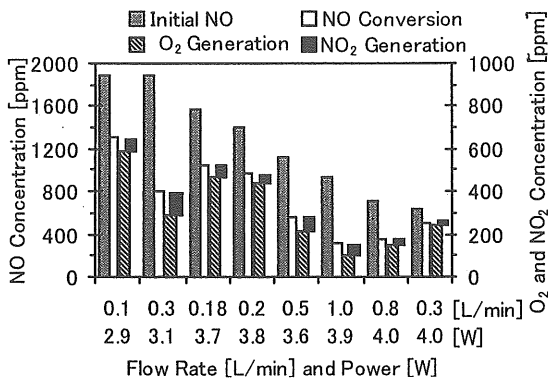


図4 NO<sub>x</sub> とO<sub>2</sub>の室温での濃度測定  
Fig.4 Concentration of NO<sub>x</sub> and O<sub>2</sub> at room temperature.

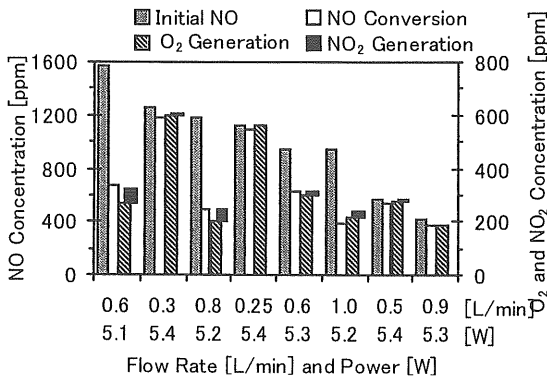


図5 NO<sub>x</sub> とO<sub>2</sub>の500℃での濃度測定  
Fig.5 Concentration of NO<sub>x</sub> and O<sub>2</sub> at 500°C.

3.2 スケーリング則

図4、5と同じ実験条件におけるNO転化率、NO分解率とNO<sub>2</sub>発生率を図6に示す。NOの減った割合をNO転化率、O<sub>2</sub>に転化した割合をNO分解率、NO<sub>2</sub>に転化した割合をNO<sub>2</sub>発生率とした。図6の横軸は、電力を流量とNO初期濃度で割った値であり、我々は、作用エネルギー密度と称している。

$$\text{(作用エネルギー密度)} = \frac{\text{(入力電力)}}{\text{(流量)} \times \text{(NO初期濃度)}} \quad (2)$$

この値を用いると、流量、初期NO濃度によらずNO転化率が一つの曲線上に表されることを、反応管内に何も充填していない場合において、既に示した<sup>2)</sup>。また、それをスケーリング則と

呼んだ。今回の実験結果についても、流量を0.1~1.0L/min、初期NO濃度を約400~約1900ppmまで変化させても、一定温度では、ほぼ一つの曲線で表される特性を示している。よって、スケーリング則に従っていると言える。

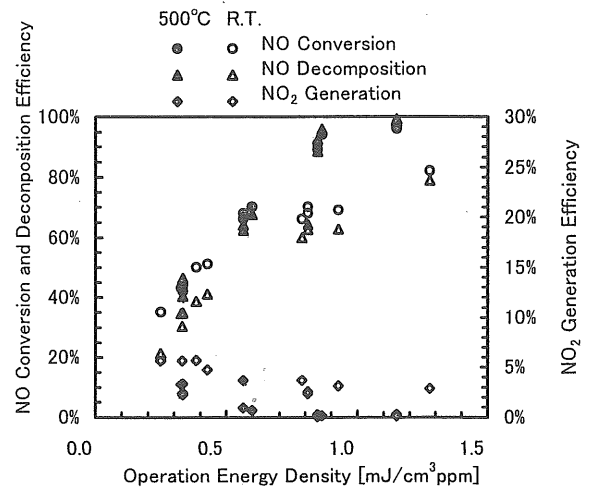


図6. NO転化率、NO分解率とNO<sub>2</sub>発生率  
Fig.6 Experimental results of NO conversion, NO decomposition and NO<sub>2</sub> generation efficiencies.

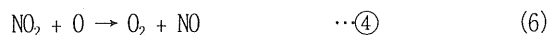
図6より得られる特性を以下に列挙する。

- NO転化率は、作用エネルギー密度が0.5mJ/cm<sup>3</sup>ppm程度以下で温度依存は見られないが、作用エネルギー密度が大きくなると、500℃で大きい。
  - NO分解率は、作用エネルギー密度によらず常に500℃で大きい。
  - NO<sub>2</sub>発生率は、作用エネルギー密度が小さいときに大きい。温度に対しては作用エネルギー密度によらず500℃で小さい。
- NO<sub>2</sub>発生率にばらつきが見られるのは、測定値が小さいため誤差を多く含んでいるからである。しかし、傾向として、作用エネルギーが小さいとNO<sub>2</sub>発生率が多いことと、室温で発生が多いことが確認できた。今回の条件では、NO<sub>2</sub>の発生以外にNOの分解であるため、NO<sub>2</sub>発生率の特性の逆が、そのままNO分解特性となる。すなわち、作用エネルギーを多くした場合と高温の場合にNO転化に対するNO分解率が良くなる結果が得られた。

4. 計算方法

4.1 反応過程

実験結果の特性を簡単な計算により再現するための反応過程を示す。すでに文献<sup>2)</sup>で我々は、以下の反応過程についてレート方程式を計算した。



これらの反応が NO/N<sub>2</sub> ガス中の放電における主要な反応過程であると考え、放電により反応①が生じ、N が生成されることからNO分解反応が進行する。反応②によりNOが分解されるが、同時に③④の反応により、NO<sub>2</sub>とNOの生成・消滅が繰り返され、分解処理が妨げられる。反応⑤は、放電により生成されたNが反応管または壁に接触し消滅、あるいは、他の反応等による消滅を考慮するために導入した。実際のNの消滅過程には、3対衝突の反応も考えられるが、ここでは反応⑤で表される2対衝突のみを与えた。3対衝突を考慮した場合については考察で述べる。計算では、Nの量を初期値として与える。一般に、放電電力によりNO処理量が決定されることを考えると、反応①のN生成量だけが放電電力に直接関係した反応であるため、放電電力がN生成量に直接関係付けられると考えた。②~⑤の4つの反応過程は、Nの生成後に進行するため、N濃度を初期値として与えて、これら4つの反応過程が平衡状態になるまで計算し、その時の各成分の値を結果として示す。

#### 4.2 計算条件

反応係数は、温度の関数として得られている文献<sup>3,5)</sup>から引用し、次の関数を用いた。

$$k_2 = 8.2 \times 10^{-11} \exp(-410/T) \quad (8)$$

$$k_3 = 3.0 \times 10^{-33} \exp(941/T) \quad (9)$$

$$k_4 = 6.5 \times 10^{-12} \exp(120/T) \quad (10)$$

それぞれの添え字は反応式の番号 (①, ②等) に対応する。

充填物の有無を比較するために、文献<sup>2)</sup>の実験結果を用いる。このときの反応管の構造を図7に示す。このときに用いた電源は本論文で用いた電源と異なり、最大電圧11~14kV、繰り返し250~2000ppsのパルスを印加している。さらに、セラミックス管に金属線を巻いたものを放電管内の電極としている。電極構造がかなり異なるが、この実験結果がスケールリング則に従うことが確認できているので、充填物の有無を比較することが可能であると考えられる。

先に示したように、本実験結果のNO転化率は、スケールリング則に従う。作用エネルギー密度は、実質的に作用するN濃度のNO初期濃度に対する割合を意味する。(2)式の分母で示した流量とNO初期濃度の積は、反応管内へ単位時間当りに流入するNO量を意味し、分子の入力電力は単位時間のN生成量に比例すると考える。よって、入力電力に比例して発生したNとNOの量の比となる。すなわち計算においては次式で示される。

$$(\text{作用エネルギー密度}) = \frac{1}{\eta} \frac{eE}{2} n / (\text{NO初期濃度}) \quad (11)$$

ここで、 $\eta$ は放電によりNが生成する効率、 $E$ はN<sub>2</sub>の解離エネルギー、 $n$ はNの初期濃度(この式での単位はppmではなく、cm<sup>3</sup>とすると実験値と比較しやすい)である。この(11)式は(2)式を実験結果から換算するための式であり、両式は同等である。

以上より、計算上未知となるパラメータは、 $k_5$ と $\eta$ である。ただし、何も充填していない場合については、文献<sup>2)</sup>で $k_5$

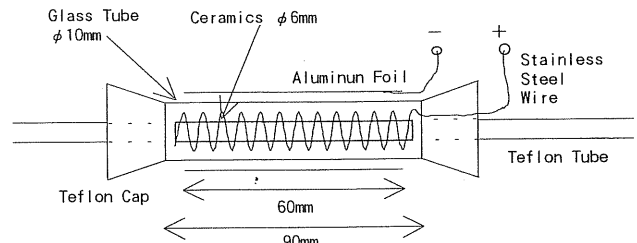


図7 充填物の無い場合の反応管構造

Fig.7 Schematic view of reactor without glass beads.

表1 実験結果を再現するための計算条件

Table 1 Condition for calculation to fix experimental results.

Case	1	2	3
Glass Beads	without		with
Temperature	300K		773K
$k_2$ [cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]	2.1 × 10 <sup>-11</sup>		4.8 × 10 <sup>-11</sup>
$k_3$ [cm <sup>6</sup> s <sup>-1</sup> ]	6.9 × 10 <sup>-32</sup>		1.0 × 10 <sup>-32</sup>
$k_4$ [cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]	9.7 × 10 <sup>-12</sup>		7.6 × 10 <sup>-12</sup>
$k_5$ [cm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> ]	3 × 10 <sup>-12</sup>		$k_5^0$
$\eta$	2.6%		$\eta^0$

と $\eta$ をそれぞれ $3 \times 10^{-12}$ cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>と2.6%として実験結果と計算値が一致しているのを、この結果を示す。ガラスビーズを充填した場合の $k_5$ と $\eta$ は、300Kと773Kで同じ値とする。これらの係数は、充填物の有無の影響が大きく、温度依存は小さいことにより同じ値とすることができる。これらの値は、実験結果に合うような数値をフィッティングする。計算条件を表1にまとめる。

#### 5. 計算結果

図8は、実験結果のNO転化率にフィッティングしたときの計算結果を示す。このときの $k_5^0$ と $\eta^0$ はそれぞれ $1.1 \times 10^{-11}$ cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup>と4.6%であった。図9には、図8で示した結果をNO分解率とNO<sub>2</sub>発生率で示した。NO分解率とは、発生したO<sub>2</sub>濃度から求めている。充填物の無いケース1では、O<sub>2</sub>濃度を計測していなかったため比較ができないので、図9では計算結果も表示していない。室温でのNO<sub>2</sub>発生率が、計算結果で若干大きいのが、傾向が似ていることより、これらの結果も、実験結果を再現する計算が得られたと考えている。

#### 6. 考察

##### 6.1 反応過程と係数

図8の計算結果を求める時に、500℃およびNO転化率がほぼ100%となる条件では、反応が平衡状態に達するまでに他の場合と比べて比較的長く反応時間を必要とする。この原因は、NOとNO<sub>2</sub>が少なくなると、Oの消滅過程が非常に遅くなるためである。用いた反応過程②~⑤は主な反応過程であり、すべての反応過程を考慮しているのではない。すなわち、これら以外の反応に

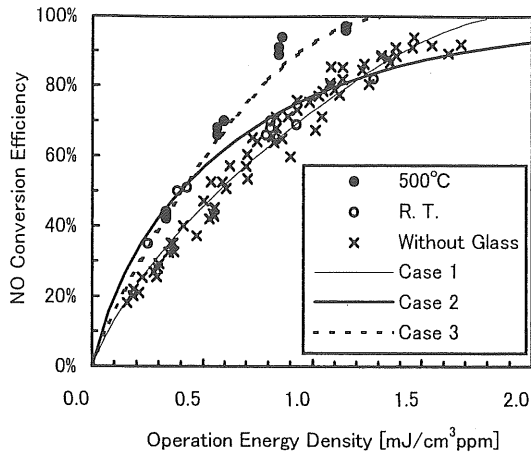


図8 表1を用いた計算結果

Fig.8 Calculated results under condition of Table 1.

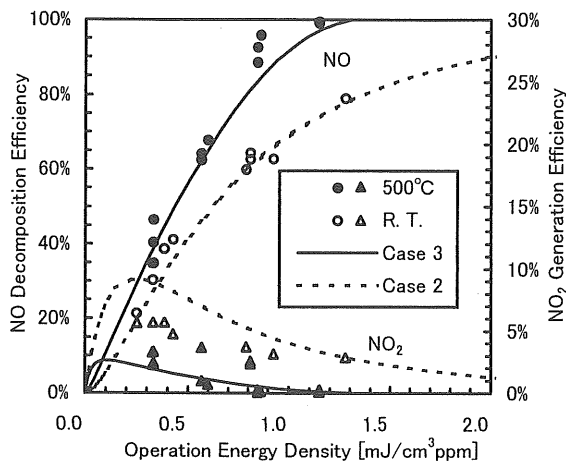


図9 NO分解率とNO<sub>2</sub>発生率の計算結果

Fig.9 Calculated results of NO decomposition efficiency and NO<sub>2</sub> generation efficiency.

より0が消滅されることが実際には考えられ、特に転化率がよい場合には、本論文で考慮した反応以外の反応過程が主に進行することが考えられる。しかし、本条件下でNO転化率、NO分解率、NO<sub>2</sub>発生率を評価する場合には、実験結果を良く再現しているので、本計算のモデルで十分であると言える。

また、 $k_3$ の値を式(7)で与えているが、文献6)では、

$$k'_3 = 15.5 \times 10^{-33} \exp(584/T) \quad (12)$$

としている。この文献6)では、 $k_3$ の値を修正した結果としているので、 $k'_3$ の値がより正しいと考えられる。この式を用いて計算した場合、 $k_3$ の値を用いた場合とNO転化率はほとんど変化無いが、NO<sub>2</sub>がさらに多く生成される結果が得られる。この原因については、NO<sub>2</sub>がさらに他のNO<sub>x</sub>などに転化される反応を考慮していないことが考えられる。今回の条件では、NO<sub>2</sub>の発生量そのものが少ないことや、他の物質がほとんど生成されていない結果が得られているため、結果的に $k_3$ の値を用いることにより実験結果と合わせることができたとも考えられる。O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O

等の混合を考慮する場合には、この反応係数については再度検討する必要がある。

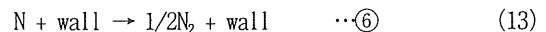
## 6.2 効率

何も充填していない場合より、全体的に効率が良い結果( $\eta$ が2.6%から4.6%)となっているが、これは、先に述べたように、使用した電源が異なり、最大印加電圧を約20kVで行なったため、前回の11~14kVでの結果より、効率が良くなったことも考えられる。また、充填物の有無により効率が変化したこと等が考えられる。さらに、文献7)では、ガラスビーズを充填すると、放電パターンが変わり効率が向上することが報告されているが、原因を明確にする手法が無いので、本論文では詳細な議論はできない。

## 6.3 NOの再結合

図8におけるNO転化率において、100%近くになると、温度が室温の場合での充填物の有無を比較すると、充填しているときに、作用エネルギーに対する増加の割合が小さい。ガラスビーズを充填すると転化率が100%になりにくい特性が示されている。充填物の有無による違いから $k_5$ が異なるためである。充填物により、その表面でNの再結合が生じることにより、NOすべてを転化する効率を悪くしていると考えられる。以下でNの再結合について考察する。

Nの消滅過程のほとんどは、壁によって消滅すると考えられる。文献8)では、反応式を



で表わし、反応係数は、以下のように示されている。

$$k_6 = \bar{w}_N \gamma_N A / V_N \quad (14)$$

ここで、 $\bar{w}_N$ はNの速度として $\sqrt{8RT/\pi M}$ ( $R$ :気体定数、 $T$ :温度、 $M$ :質量)で求められる。 $\gamma_N$ は壁での再結合係数、 $A$ は有効な表面積、 $V$ は有効体積である。文献では、流れる粒子が1方向にある壁に衝突し再結合する割合を示しているため、速度空間における1方向への寄与として係数1/4が用いられているが、ガラスビーズを充填した場合には、粒子は全方向の流れに対してガラスビーズ表面に達すると考えられるため、係数は1とした。

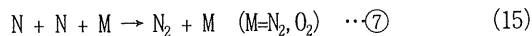
充填物が無い場合の構造(図7)では、有効放電長は60mm、内径10mmのパイレックス管の内側と直径6mmの金属線の間で放電し、アース電極に用いた金属線の直径が1mm、長さ33cmとすると、有効放電体積は、2.76cm<sup>3</sup>、有効面積は40.5cm<sup>2</sup>である。ガラスビーズを充填している場合(図1)のガラスビーズの体積と表面積および反応管の体積と面積から有効放電体積は1.41cm<sup>3</sup>、有効面積は85.5cm<sup>2</sup>であった。以上より、 $k_6$ の比を求めると、ガラスビーズを充填した場合は充填物の無い場合の約4倍になる。すなわち、表面を介した反応が4倍多くなると考えられる。計算に用いた $k_5$ の値も充填物の有無により約4倍異なる値で実験結果と一致しているため、Nの再結合は、ガラスを充填し、表面積が増加したことによると考えられる。

表2  $k_6$  の評価のために計算条件  
Table 2 Condition for calculation to estimate  $k_6$ .

Temperature	300K
$k_2$ [ $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ]	$2.1 \times 10^{-11}$
$k_3$ [ $\text{cm}^6\text{s}^{-1}$ ]	$6.9 \times 10^{-32}$
$k_4$ [ $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ]	$9.7 \times 10^{-12}$
$k_5$ [ $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ]	0
$k_6$ [ $\text{s}^{-1}$ ]	$k_6^{300}$
$k_7$ [ $\text{cm}^6\text{s}^{-1}$ ]	$1.2 \times 10^{-13}$
$\gamma$	4.6%

文献8) では,  $\gamma_N$  は 0.00035 を用いているが, これはステンレス表面での値である. 本実験では, ガラス表面が主であるので, この値は正しくないが, 他に用いるべき値が無いので, 本値から計算すると  $k_6$  は 300K と 773K でそれぞれ約  $1400\text{s}^{-1}$ ,  $2300\text{s}^{-1}$  である.

反応⑥を用いた時の計算を行うために, 反応⑤の係数は文献値を使用する. 文献9) で与えられている反応式は



であり, 係数は

$$k_7 = 8.27 \times 10^{-34} \exp(500/T) \quad (16)$$

が示されている. 300K, 773K での値は  $1.2 \times 10^{-13} \text{cm}^6\text{s}^{-1}$  と  $4.3 \times 10^{-14} \text{cm}^6\text{s}^{-1}$  である.

ガラスビーズを充填した 300K の場合について,  $k_6^{300}$  をパラメーターとして計算した. 計算に用いた値を表 2 にまとめ, 実験条件に合わせて計算した結果を図 10 に示す.  $k_6^{300}$  が小さいと N の再結合の影響が無い高効率な転化率の結果となる. 実験結果と同程度の転化率にするには,  $k_6^{300}$  を理論より求めた  $1400\text{s}^{-1}$  より 2 桁以上大きい  $2.3 \times 10^5\text{s}^{-1}$  程度にしなければならない. しかし, 実験結果にもスケーリング則にも合わない結果になる. 反応⑥を用いると, 実験結果で示されるような, 作用エネルギー密度だけで NO 転化率が決まる特性は得られない. よって, 反応⑥のような壁表面に付着したものの同士の反応が主ではなく, 反応⑤のように, N と N の 2 体衝突での反応が,

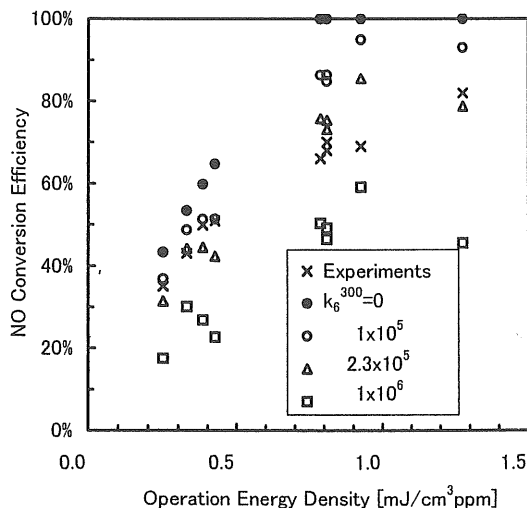


図 10  $k_6^{300}$  の変化による NO 転化率

Fig. 10 NO conversion efficiency for a function of  $k_6^{300}$ .

本実験結果を再現できると言える. これは, 放電体積に対してガラス表面が広いので, N の濃度に比例してガラス表面に N が付着し, これとガラス表面に近づいた N が再結合すると考える. これにより, ガラス表面を介して, N の 2 対衝突によって再結合すると仮定すれば計算結果と実験結果の一致が説明できる. しかし, この仮定を明らかにするためには, 表面積の違う条件での放電実験を行う必要があり, 今後の課題である.

#### 6.4 温度

図 8 における温度依存を比較すると, ガラスビーズの有る場合では, 500°C で効率が良い結果が得られている. また, 図 9 に示すように 500°C では  $\text{NO}_2$  の発生が少なく, NO 分解率が良い. これは, 反応係数が温度で異なり, 温度を上昇すると NO 分解②の反応係数は大きく, NO 分解を妨げる反応③④の反応係数が小さいことによる. このため, 反応⑤の N の再結合が少なくなることも関係し, 高温で効率が良くなったと言える.

#### 7. まとめ

$\text{O}_2$  濃度を計測することにより, NO の分解率の評価が可能となり, NO の転化のほとんどが分解によることを確認した. また, O のマスバランスを確認することにより,  $\text{NO}_2$  以外の  $\text{NO}_x$  が本実験条件ではほとんど生成されていないことも示すことができた. しかし, 本結論は, 数百 ppm 程度の  $\text{O}_2$  発生量を測定したことにより明らかになったが, 初期の  $\text{O}_2$  濃度が数%存在する場合で同様の考察を行うには,  $\text{O}_2$  濃度をかなり高精度で測定しなければならない.

ガラスビーズを充填すると, NO 分解率が悪くなる結果が得られたが, この要因はガラスビーズ表面での N の再結合であると計算結果より考察した. また, 温度を上げることにより効率が上昇しガラス表面での再結合の影響が少なくなることも示した.

計算モデルは, O の消滅や反応係数について十分でないところもあるが, 本論文における実験結果をよく表すことができた.

#### 参考文献

- 1) 例えば, 静電気学会講演論文集 '99, 静電気学会 (1999)
- 2) 後藤直彦, 工藤 聡, 本山英器: 電気学会論文誌 A, **118-A** (1998) 888
- 3) M.A.A. Clyne and I.S. McDermid: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **71** (1975) 2189
- 4) D.L. Baulch, D.D. Drysdale, D.G. Horne and A.C. Lloyd: *Evaluated kinetic data for high temperature reactions*, Vol. 4, Butterworths, London, (1972)
- 5) W. Tsang and J.T. Herron: J. Phys. Chem. Ref. Data, **20** (1991) 609
- 6) D.A. Whytock, J.V. Michael and W.A. Payne: Chem. Phys. Lett. **42** (1976) 466
- 7) 野村李和, 服部浩二, 江原由泰, 岸田治夫, 伊藤泰郎: 電気学会論文誌 A, **120-A** (2000) 186
- 8) T.A. Cleland and D.W. Hess: J. Electrochem. Soc., **136** (1989) 3103
- 9) I.A. Kossyi, A.Y. Kostinsky, A.A. Matveyev and V.P. Silakov: Plasma Source Sci. Technol., **1** (1992) 207