

博士学位論文

チタン電極を用いた大気圧プラズマによる
ベンゼン分解の研究

A Study on Benzene Decomposition by
Atmospheric Pressure Plasma with
Titanium Electrode

平成 27 年 1 月

岩村泰明

概要

現代の種々の産業において、様々な化学物質が大量に使用されており、かつ必要不可欠になっている。その中で、揮発性有機化合物(VOC: Volatile Organic Compounds)が、工業や水産業の幅広い分野で大量に使用されている。これらの多くは有害であり、排出が厳しく規制されているため、処理方法として、これまで、燃焼法、吸着法、生物法、触媒法などの提案がなされ、実用化がなされてきた。しかし、これらの方法は低濃度の VOC 分解には不向きである問題がある。これらの方法に替わる処理方法として、大気圧プラズマを用いた方法が提案されている。プラズマ法は、低濃度の VOC を高速かつ高効率で分解できる利点がある。近年では、より効果的な分解処理方法として、触媒を併用した方法も提案されている。しかし、触媒ビーズを充填する方法では流入ガスの圧力損失が大きい欠点があり、触媒塗布型では膜の剥離が生じる等の欠点がある。

本研究では、対象とする被処理ガスをベンゼンとし、プラズマ処理におけるエネルギー効率を高めるため、触媒を併用する新しい方法を考案した。内部電極の材料として、従来のステンレスや銅ではなく、チタンを選択した。チタンの酸化物には光触媒効果があることが知られており、大気圧プラズマによる放電では、空気中の窒素分子等に起因する紫外光の発光があることから、光触媒効果によりベンゼン分解のエネルギー効率の向上が期待できる。本研究では、熱酸化膜を有するチタン電極を用いた大気圧プラズマ装置により、外部光源なしで、圧力損失が少なく、高い耐久性を実現し、光触媒効果を併用して高効率な VOC 分解を目指した。

本論文の構成は、以下の通りである。

第 1 章では、研究背景とこれまでのプラズマ法の研究および、触媒を併用した研究を紹介し、本研究の位置づけと目的について述べる。

第 2 章では、プラズマと光触媒効果に関する原理を述べる

第 3 章では、金属チタンの熱酸化処理によりチタン酸化膜を形成しその構造と、光触媒効果の評価について述べる。

第 4 章では、チタン電極を用いた大気圧プラズマによるベンゼン分解率の違いについて述べる。

第 5 章では、光触媒効果を増加するためにチタン電極表面の加工を施し、ベンゼン分解率に与える影響について述べる。

第 6 章では、本研究で得られた結論について述べる。

目次

第 1 章 序論	1
1.1 揮発性有機化合物(VOC)について	1
1.2 揮発性有機化合物(VOC)の処理	2
1.2.1 燃焼法	2
1.2.2 吸着法	3
1.2.3 生物法	3
1.2.4 触媒法	3
1.2.5 プラズマ法	3
1.3 非熱平衡大気圧プラズマを用いた VOC の処理	4
1.3.1 プラズマリアクター	4
1.3.1.1 コロナ放電	4
1.3.1.2 沿面放電	5
1.3.1.3 バリア放電	5
1.3.2 触媒を併用した VOC のプラズマ処理	7
1.3.2.1 パックドベッドリアクター	7
1.3.2.2 触媒塗布型リアクター	7
1.4 本研究の目的	9
1.4.1 本研究の経緯	9
1.4.2 本研究の目的	9
1.4.3 本研究の流れ	9
第 2 章 原理	11
2.1 放電プラズマ	11
2.1.1 各種放電の形態	11
2.2 大気圧プラズマによるベンゼン分解過程	15
2.3 光触媒効果	16
2.3.1 光触媒効果の原理	16
2.3.2 酸化チタンの性質	17
第 3 章 チタンの熱酸化膜の形成と光触媒効果	18
3.1 緒言	18
3.2 実験装置および実験方法	19
3.2.1 酸化膜の成長	19
3.2.2 メチレンブルーの分解	19

3.3	実験結果および考察	22
3.3.1	酸化膜の成長及び結晶構造	22
3.3.2	メチレンブルーの分解	25
3.3.3	チタン板表面の反射スペクトル	28
3.4	まとめ	30
第4章	大気圧プラズマによるベンゼン分解のチタン電極の酸化処理 温度依存性	31
4.1	緒言	31
4.2	実験方法	32
4.2.1	チタン電極の酸化処理	32
4.2.2	プラズマリアクター	32
4.3	実験結果および考察	35
4.3.1	ステンレス電極と酸化未処理チタン電極の比較	35
4.3.2	酸化処理したチタン電極との比較	37
4.4	まとめ	39
第5章	大気圧プラズマによるベンゼン分解の電極表面形状依存性	40
5.1	緒言	40
5.2	実験方法	41
5.2.1	電極の加工	41
5.2.2	チタン電極の酸化処理	41
5.2.3	プラズマリアクター	41
5.3	実験結果と考察	42
5.3.1	表面構造の違いによるベンゼン分解率の比較	42
5.3.2	表面構造の違いによる放電状態の比較	47
5.4	まとめ	49
第6章	結論	50
	参考文献	52
	研究発表	59
	謝辞	61

第 1 章 序論

1.1 揮発性有機化合物(VOC)について

現代の種々の産業において、様々な化学物質が大量に使用されており、かつ必要不可欠になっている。その中で、揮発性有機化合物(VOC: Volatile Organic Compounds)が、工業や水産業等の幅広い分野で大量に使用されている。例えば、合成ゴムなどの合成原料としてベンゼンやスチレン、自動車産業や半導体産業の洗浄剤としてアセトンやイソプロピルアルコールなど、印刷業や塗装業の溶剤としてトルエンやキシレン類など、クリーニングのドライ洗浄にパークロロエチレンや石油系の溶剤、養殖魚の寄生虫駆除の薬品としてホルムアルデヒドが利用されており、大気中や海中に放出されている。VOC は、直接吸引すれば人体に対し、慢性的な健康被害を引き起こす原因となる可能性がある。大気中に放出された VOC は太陽からの紫外光により化学反応を引き起こし、浮遊粒子状物質などの二次生成粒子となり大気汚染の原因物質となるとの報告がなされている[1-1]。多くの VOC は生態系に悪影響を与える危険物質であり、現行法としては平成 16 年改正の大気汚染防止法により、規制を義務付ける対策がなされている。さらに、平成 18 年施行の改正された大気汚染防止法により、多くの VOC は厳しく排出規制されることになった。

1.2 揮発性有機化合物(VOC)の処理

VOC を処理する方法として、これまで様々な方法が提案され、実用化がなされてきた。企業が導入するにあたっては、低コストで効率的であることが求められている。

1.2.1 燃焼法

燃焼法は直接燃焼法と触媒燃焼法の2つに分類される。直接燃焼法は、VOCの発火点を越える $900\text{K}\sim 1200\text{K}$ に保たれた燃焼室において、VOCを直接燃焼する方法である[1-2]。この方法は、様々なVOCに適応できると考えられており、分解効率が比較的高いことが特徴である。直接燃焼法は廃熱によるエネルギー損失が問題となるが、廃熱を利用して燃焼するVOCの予備加熱に利用する方法として蓄熱燃焼装置が提案されている[1-2]。図1-1に蓄熱燃焼装置の概要を示す。

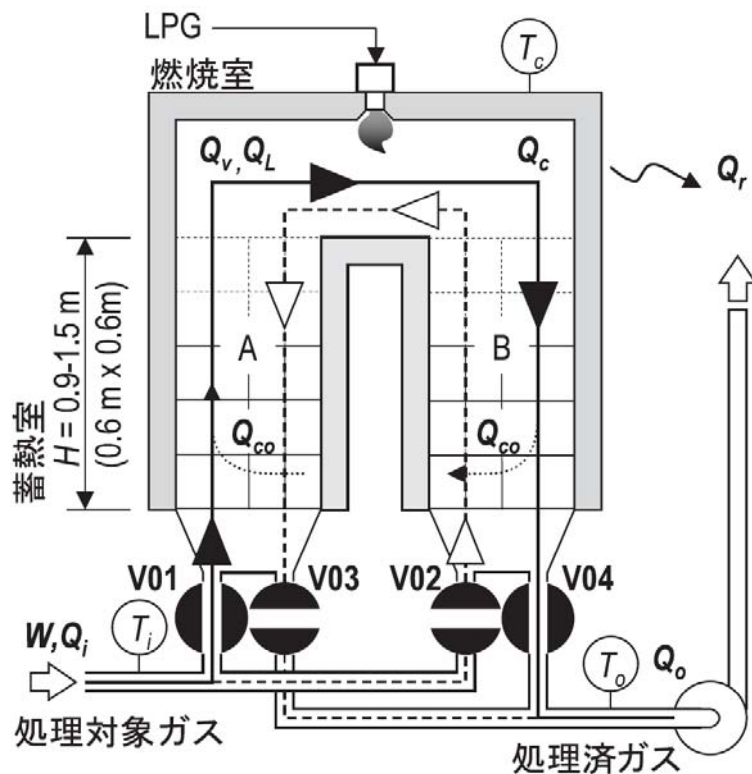


図 1-1 蓄熱燃焼装置の概要

装置の安全性と省エネルギーの観点から、燃焼温度の低温化が必要であるが、その解決法として触媒燃焼法が提案されている。触媒燃焼法によるVOCの燃焼温度は、 $450\text{K}\sim 700\text{K}$ と直接燃焼法より低い温度でVOCを分解することができる[1-2、1-3]。しかし、硫化物や塩化物のVOCに対しては触媒活性を低下させるので、処理できるVOCの種類が制限される問題がある。燃焼法では高い

分解効率を得られるが、低濃度の VOC を燃焼するためには補助燃料を併用する必要があるため、コストが増加し、CO₂ 排出が増化する問題がある。

1.2.2 吸着法

吸着法は、VOC を合成樹脂や活性炭等の固形吸着材に吸着させて回収する方法である。吸着法は VOC を分解処理する方法ではなく、吸着材に VOC がこれ以上吸着できない状態に至る前に、真空中で加熱し VOC を回収するものである。回収された VOC は濃縮されて液化した後、再利用される。吸着法は直接燃焼法と比較して、CO₂ の排出は少ないが、初期投資の費用が高いことと設置スペースや VOC の脱着のエネルギーが必要になるため、回収コストが見合わない問題がある[1-4]。

また、廃棄物系木質バイオマスを利用した吸着法が提案されている[1-5]。この方法は、製材や建材に不向きな低質材のチップと樹皮を利用したペレットを炭化させて製造した活性炭を利用する方法である。この方法は廃材利用により極めて安価にできる利点がある。しかし、吸収する時間が長く、吸収率も低く実用的ではない。

1.2.3 生物法

生物法は、微生物や酵素を用いた処理法である。この方法はカビや酵母等を培養、増殖して、その微生物によって分解させる方法である。VOC 分解菌として、脱ハロゲン化嫌気性菌や硫酸還元菌の存在が知られている[1-6]。これらの菌による VOC の分解は、土壌改良や建材に含まれる有機溶剤の分解に限られる。これは、微生物による VOC 分解は、100 時間～200 時間と、極めて長い時間がかかるためである。したがって、工場等で排出される VOC を分解するには不向きである。

1.2.4 触媒法

触媒法は、触媒活性を利用する分解処理法である。例えば、MnO₂ や V₂O₅ の熱活性や TiO₂ の紫外光の照射による活性があり、一部が実用化されている[1-7]。触媒反応による VOC の分解には時間がかかること、VOC によっては光触媒効果によって別の汚染物質が発生する二次放散が起きる可能性があることや光源を必要とするなどの問題がある。

1.2.5 プラズマ法

プラズマ法は、放電によって発生したラジカル種やオゾンによって、VOC を酸化させて分解する方法である。非平衡大気圧プラズマでは、被処理ガスが常温で分解できること、低濃度の VOC を高効率、かつ、短時間で分解することができる利点がある。よって、本研究では大気圧プラズマ法を採用することにした。1.3 節にプラズマ法による VOC の処理方法について説明する。

1.3 非熱平衡大気圧プラズマを用いた VOC の処理

2-5 で述べたように、大気圧プラズマを用いた VOC の処理の利点は、低濃度の被処理ガスを短時間で処理でき、分解効率が優れていることである。大気圧プラズマを用いた VOC の処理装置について以下に述べる。

1.3.1 プラズマリアクター

VOC の分解に用いられるプラズマの発生装置は、様々な方法が研究されている。プラズマを発生させるための電極の構造や電極材料に様々な方法がある。電極の構造では、平行平板電極[1-8、1-9]、針電極[1-10、1-11]、ロッド型電極[1-12]、ボルト型電極[1-13、1-14]、ワイヤーイン電極[1-8、1-15、1-16、1-17]、コイル型電極[1-18、1-19]などがある。

1.3.1.1 コロナ放電

(1) 針電極

針型電極は、針状の金属の先端からプラズマを発生させる構造をしている。針は単独で用いることは少なく、図 1-2 に針電極の概要を示す。図に示すように剣山のように密集させた構造や櫛状に並べた構造を用いることが多いが[1-10、1-20、1-21]、単独で用いる場合は、同様のリアクター複数を同時に使用する[1-16]。

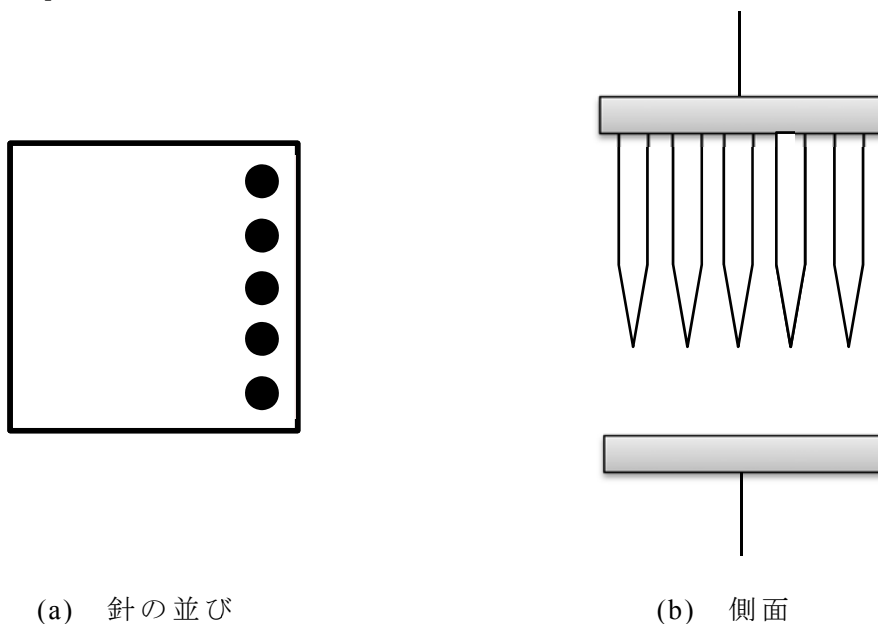


図 1-2 針電極の概要

(2) ワイヤーイン電極

ワイヤーイン電極は、ステンレス管の中心にステンレス製のワイヤーを設置した構造である[1-22、1-23]。ワイヤーイン電極の概要を図 1-3 に示す。

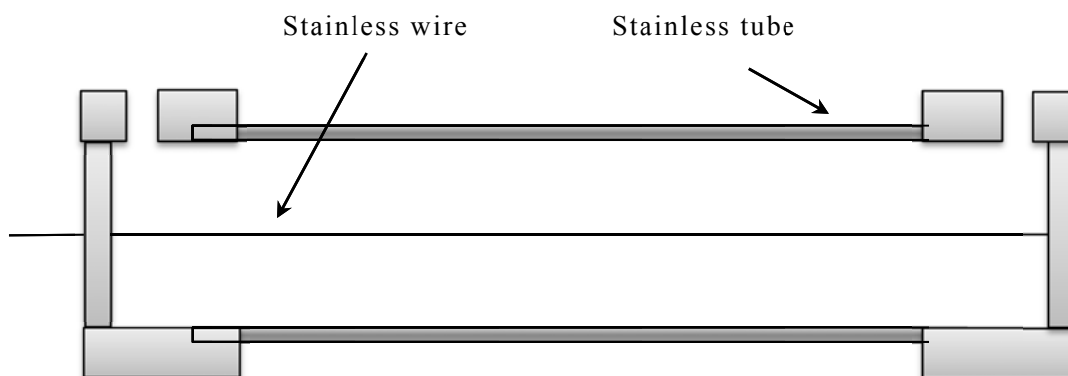


図 1-3 ワイヤーイン電極の概要

1.3.1.2 浴面放電

(1) コイル型電極

コイル型電極は、石英ガラスの円筒管の内部に直径 0.5~2.0mm 程度の細さのステンレスまたはタングステン製のワイヤーをコイル状にして設置して内部電極とする。一方、円筒管の外側にはステンレスの薄板を巻き付けるか銀ペーストを塗布して外部電極とする[1-13、1-18、1-24]。コイル形電極の概要を図 1-4 に示す。放電はコイル周辺で起こるが、余分な消費エネルギーがあるためややエネルギー損失がある欠点がある。[1-25]

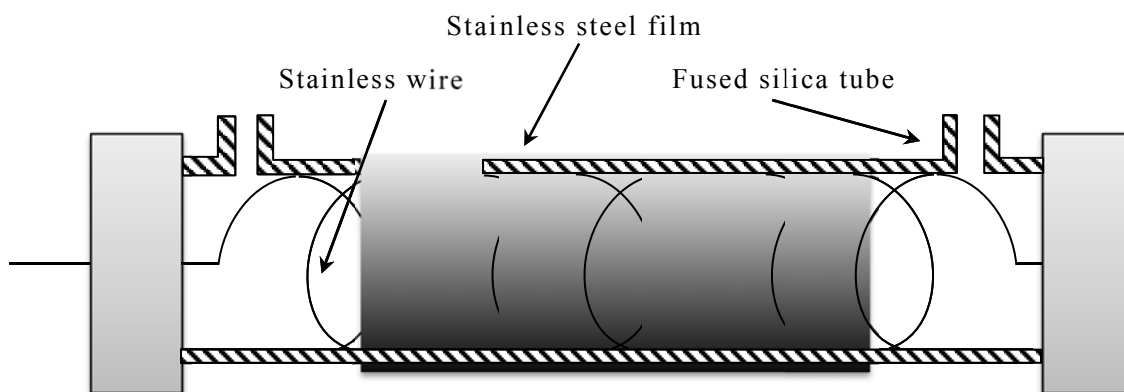


図 1-4 コイル型電極の概要

1.3.1.3 バリア放電

(1) 平行平板電極

平行平板電極は、金属板を平行に向い合せた構造をしている。図 1-5 に平行平板電極の概要を示す。平行平板電極では電極の片方または両側に誘電体を挿入して、電極を保護する[1-26、1-27]。また、中央に誘電体を挿入する構造もある[1-27]。Cal らの研究によれば、電極間幅の違いによってベンゼンの分解効率

に違いがみられ、電極間幅が狭い方が分解効率が良いと報告されている[1-26]。

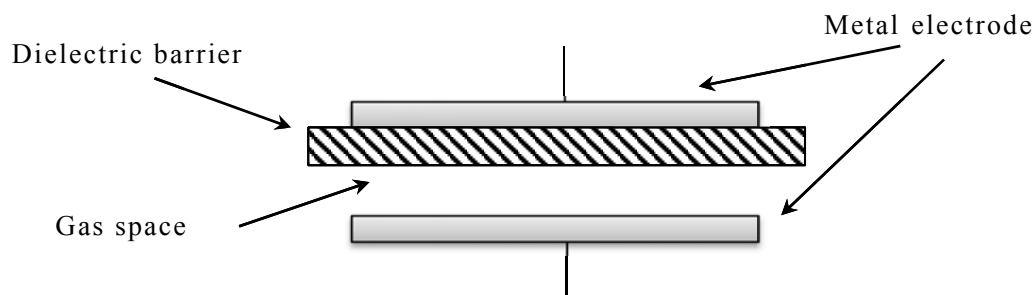


図 1-5 平行平板電極の概要

(2) ロッド型電極

ロッド型電極は、石英管の内部にステンレスや銅製の金属棒を入れ、石英管外部にステンレス薄板を巻き付け外部電極とした構造である。図 1-6 にロッド型電極の概要を示す。近年では、ロッド型の応用として、電極表面を切削してボルト山の加工を施したボルト型電極の研究が報告されている[1-12、1-28]。

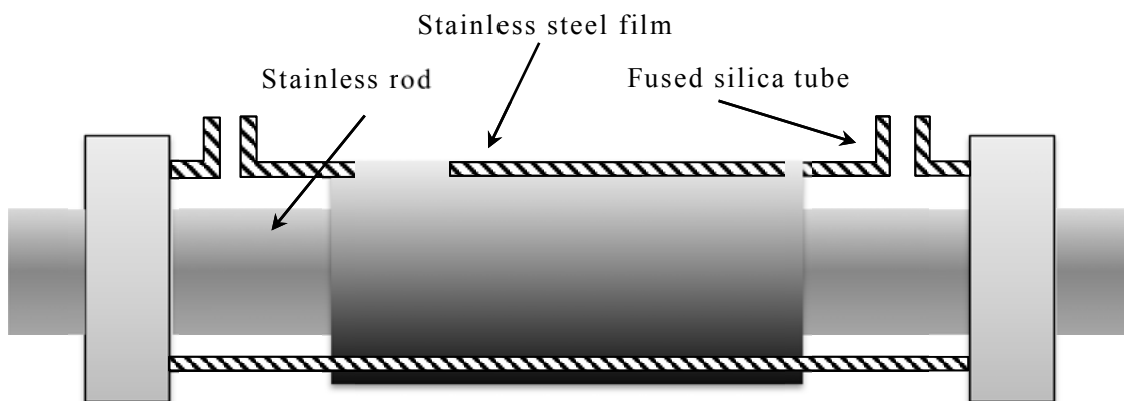


図 1-6 ロッド型電極の概要

本研究では、ロッド型電極による装置を用いた。以上のように、様々な電極構造の例を提示したが、電極構造によって発生するプラズマの種類に変化がみられる。プラズマの種類と原理について第 2 章で説明する。

1.3.2 触媒を併用した VOC のプラズマ処理

近年、VOC をより効率よく分解するための方法として、触媒を併用する方法が研究されている。触媒材料としては、 MnO_2 [1-29]、 Al_2O_3 [1-30]、 TiO_2 [1-12、1-16、1-29]、 BaTiO_3 [1-31]などが利用されている。その中でも、 TiO_2 は光触媒効果があることが知られており、VOC の分解効率向上に寄与することが多数報告されている。触媒の導入方法として、パッキドベッド型リアクターと触媒塗布型リアクターが提案されている。以下にその構造について説明する。

1.3.2.1 パッキドベッドリアクター

パッキドベッド型リアクターは、リアクターの放電領域に微小な BaTiO_3 のペレット[1-8、1-20]や石英ガラスの上に TiO_2 を焼成した誘電体のビーズを封入する方法である。図 1-7 に構造の例を示す。この方法の導入には、触媒材料の体積を多くするために、平行平板電極[1-8、1-32]やコイル型電極[1-19]で用いられることが多い。しかし、放電領域に多数のビーズを設置する方法は、被処理ガスが触媒と接触する面積が大きくなる利点があるが、ビーズが空間を占有し被処理ガスの流路断面積を減少させて、圧力損失が生じる欠点がある。

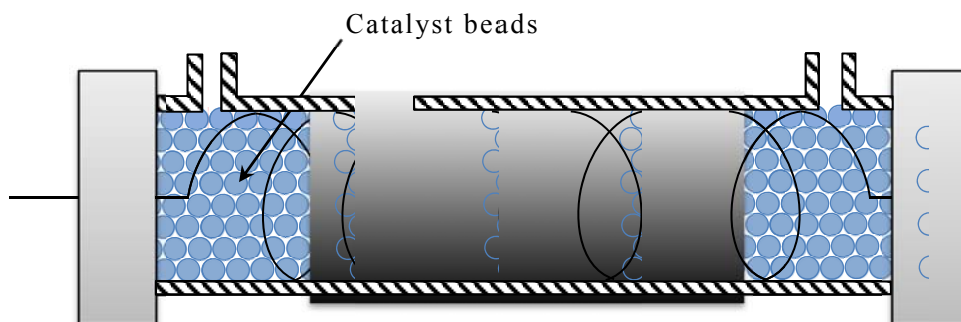


図 1-7 パッキドベッドリアクターの構造の例

1.3.2.2 触媒塗布型リアクター

触媒塗布型リアクターは、電極の構造の違いにより触媒塗布平板型リアクターと触媒塗布円筒型リアクターに分類される。触媒は誘電体表面に塗布される[1-12、1-29]。例えば片本らは、無水エタノールとチタニウムテトライソプロポキシドの混合液を小型のはけで塗布し、電気炉で焼成する方法を提案している[1-12]。触媒塗布型リアクターでは、ガス流路が確保されるため、被処理ガスの圧力損失がない利点がある。しかし、先ず無機塩の原料に比べて金属アルコキシドは、やや高価であること、次に有機膜から無機膜にするため、体積収縮が大きいこと、亀裂や剝離が起きる欠点がある[1-33、1-34]。

触媒塗布型リアクターでは、 TiO_2 の焼成温度が問題になってくる。 TiO_2 は、

焼成温度によって結晶構造が変化する性質がある。500℃～700℃ではアナターゼ型の結晶が、700℃以上ではルチル型の結晶ができるが、500℃未満では、結晶が見られないと報告している[1-12]。一般に酸化チタンの光触媒効果について、アナターゼ型が効率の良い光触媒効果を有するとされている[1-35]。例えば片本らによると、TiO₂をゾル・ゲル法において500℃で焼成すると、アナターゼ型の結晶の量が最大になり光触媒効果が最大になる報告している[1-12]。Kangらも、500℃で焼成すると、アナターゼ型の酸化チタン薄膜をガラスビーズ上に堆積でき、254nmの紫外光照射で光触媒効果があると報告している[1-36]。一方、片本らは400℃で焼成すると結晶が測定されず、700℃以上で焼成するとルチル型の結晶構造が形成され、ルチル型はアナターゼ型に比べて光触媒効果は小さくなると報告している[1-12]。したがって、ゾル・ゲル法では焼成温度500℃が最適とされている。

1.4 本研究の目的

1.4.1 本研究の経緯

当研究室では、塗料等の溶剤として使用されるトルエンを被処理ガスとして、大気圧プラズマを用いた分解処理を行ってきた[1-37]。処理されたガスをフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)で測定した結果、トルエンの分解によってベンゼンが副生成物として排出されることが分かった。これは、トルエンに含まれるベンゼン環が構造的に安定しているために分解されずに排出されたと考えられる。また、ベンゼン自体も VOC の 1 つである。そこで、本研究では被処理ガスにベンゼンを選択し、大気圧プラズマによる分解処理を行った。また大気圧プラズマ装置として、バリア放電を用いた。バリア放電は誘電体の存在によって、大気圧以上の圧力でも放電が安定して得られ、また、バリア放電では、局所的な放電に移行しないため、放電空間における均一性が保たれる利点があるからである。

1.4.2 本研究の目的

1.3.2 で述べた通り、プラズマと触媒を併用し、VOC 分解のエネルギー効率を向上させる研究は多数報告されているが、パッキドベッドリアクターでの被処理ガスの流入における圧力損失や、触媒塗布型リアクターでの触媒薄膜の剝離などの欠点があった。本研究では、従来の触媒を併用したプラズマリアクターとは異なる、新しい方法による触媒を併用したプラズマリアクターを考案した。被処理ガスに暴露される内部電極の材料にチタンを選択し、そのチタン電極を酸化処理して、チタン電極表面に酸化膜を形成した。電極材料にチタンを用いる利点は、第一にプラズマによって生成する酸素ラジカルやオゾンに対して、従来より用いられているステンレスや銅に比べてチタンは耐腐食性があること、第二にチタンを酸化処理して表面にできた酸化膜に光触媒効果が期待できることである。大気圧プラズマの放電によって、空気中の窒素分子等が励起されることに起因する 380nm 以下の紫外光の発光があるので[1-10]、チタン電極表面の酸化膜による光触媒効果によって、ベンゼン分解のエネルギー効率が改善されると期待できる。

そこで、本研究では熱酸化膜を有するチタン電極を用いた大気圧プラズマ装置により、外部光源なしで、圧力損失が少なく、高い耐久性を実現し、光触媒効果を併用して高効率な VOC 分解を目指した。

1.4.3 本研究の流れ

本研究では、以下のように実験を行った。

(1) チタン電極の酸化処理条件

チタン電極の光触媒効果が最大になる酸化処理条件を求めるための予備実験を行った。チタン板を酸化処理時間と酸化処理温度を変化させて酸化処理し、表面の酸化膜の構造について調べた。次にメチレンブルー水溶液の分解実験を行い、光触媒効果の大きさについて検討した。

(2) チタン電極を用いたベンゼンの分解実験

従来のステンレス電極と酸化未処理のチタン電極を用いたベンゼンの分解実験を行い、ベンゼンの分解率を検討した。次に、チタン電極を酸化処理してベンゼンの分解実験を行い、ベンゼンの分解率を検討した。

(3) 表面加工したチタン電極を用いたベンゼンの分解実験

チタン電極の表面をサンドブラストによる研磨やボルト形状に加工して、ベンゼンの分解率を検討した。

以下、第2章では、プラズマ発生の原理、光触媒効果の原理を説明し、ベンゼン分解のメカニズムについて説明する。第3章では、酸化膜の結晶構造を調べ、メチレンブルー分解の予備実験からチタン電極の酸化処理条件について検討した。第4章では、チタン電極を用いた大気圧プラズマによるベンゼン分解について、比較検討した。第5章では、チタン電極表面の構造の違いによるベンゼン分解について、比較検討した。第6章では、第3章から第5章までの結果をまとめ、チタン電極を用いた大気圧プラズマによるベンゼン分解について、本提案処理法の有効性を示し、今後の課題と展望について述べる。

第 2 章 原理

第 1 章で述べた通り、大気圧プラズマを用いた VOC の分解処理は、低濃度の VOC を短時間で処理できる利点があり、様々な研究がなされている。プラズマの発生方法は、電極の構造によって、その種類が分類される。光触媒効果を併用した VOC の分解においては、 TiO_2 の表面に発生した正孔により、VOC が酸化されて一分解される。本章では、大気プラズマの発生のメカニズムとその種類について、光触媒効果について、及び VOC の分解プロセスについて説明する。

2.1 放電プラズマ

気体は通常、電気を通さない抵抗の大きい絶縁体の媒質であるが、雷のように局所的に高電圧が印加されると、空気が絶縁破壊し、放電が起きる。絶縁破壊に至る過程は J.S.Townsend によって説明され、タウンゼント理論と呼ばれる [2-1]。平行に向かい合った二つの電極間には、僅かに電子が存在する。これを偶存電子という。電極に高電圧を印加すると、偶存電子は電界によって加速されて、空気の分子と衝突して電離を引き起こす。このとき電離した電子も電界によって加速し、他の分子に衝突して電離を引き起こす。このような連鎖反応によって電荷密度が高くなり、絶縁破壊に至る。この衝突電離を α 作用という。当初は、同時に生成した正イオンが気体に衝突して電離を引き起こす β 作用も考えられたが、正イオンは電離を引き起こすほどのエネルギーを有していないため、 β 作用は無視される。 α 作用によって発生した正イオンは、陰極に衝突する。これにより、陰極表面から二次電子が放出される。この作用を γ 作用という。 γ 作用により、連鎖的に電子が供給されて、放電が維持される。このような放電を持続放電という。

放電はその形態によって、コロナ放電、グロー放電、アーク放電、沿面放電、バリア放電などに分類される。[2-1、2-2]。

2.1.1 各種放電の形態

(1) コロナ放電

コロナ放電は電極付近に電界が集中しているときに発生する放電である。図 2-1 にコロナ放電の様子と電位分布を示す。針電極の先端に高い電界が発生し、その部分から放電が発生する。この放電を部分放電といい、針先端周辺の発光部をコロナという。コロナの状態は極性や電圧で変化する。針電極を正にした場合を正コロナ、または陽極コロナといい、負にした場合を負コロナ、または

陰極コロナという。負コロナの場合は正イオンの γ 作用によって、針電極から電子を供給できることから、膜状に発光したグローコロナ、または膜状コロナといわれる放電が起こる。ここで、 γ 作用とは正イオンの衝撃による陰極からの二次電子放出のことをいう。正コロナの場合、さらに高電圧にすると、針電極の先端から無数のストリーマと呼ばれる輝線が発生する。この放電は数 kHz で点滅を繰り返し陰極へ達する。コロナ放電は気体中にイオンを多く発生させることができるので、電気集塵機、空気清浄機や半導体の静電気除電装置などに応用されている。図 2-1 の針対平板電極のような簡単な構造の電極でもプラズマを発生できる利点があるが、不安定でアーク放電に移行しやすい欠点がある[2-3]。

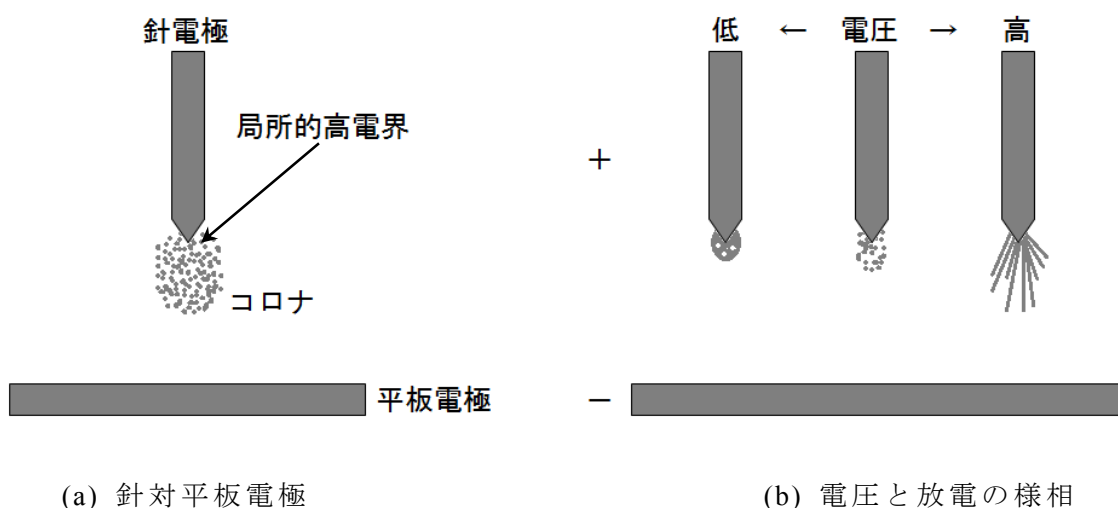


図 2-1 コロナ放電[2-2]

(2) グロー放電

グロー放電は低圧の気体中で発生する持続的な拡散した放電である。図 2-3 にグロー放電の様子と電位分布を示す。 γ 作用による正イオンの陰極への衝突の際に発生する二次電子放出と、電極空間を移動する電子による気体分子の電離によって、電極間空間への荷電粒子の供給がされる。放電の構造は気体の種類、圧力、放電管の形状によって変化する。グロー放電の多くは発行部分に分かれている。図 2-2 に示す通り、正規グローの放電部分の電位との関係は、陰極シースと呼ばれるところでは電位変化が大きく、イオンはこの部分で加速されて陰極に衝突し、多くの電子を放出させる。陰極シースで加速された放出された電子は負グローと呼ばれるところで拡散されて陽光柱を形成する。グロー放電は、電流が増加するとアーク放電に移行する。アーク放電はネオン管や小型レーザなどに応用されている。グロー放電は、数 torr の低圧の気体中で発生させるため、大気圧下で使用できない欠点がある[2-1、2-4]。

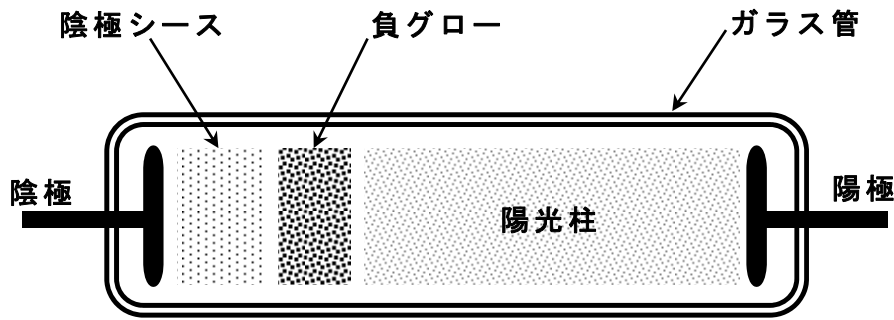


図 2-2 グロー放電[2-2]

(3) アーク放電

グロー放電に大きな電流を流すと、以上グローを経てアーク放電に移行する。図 2-3 にアーク放電の様子と電位分布を示す。アーク放電では、陰極に高温の輝点が発生し、熱電子が放出される。アーク放電は放電加工機やアーク溶接機などで応用されている。しかし、アーク放電の過大電流によって放電管が破損する危険性がある[2-5]。

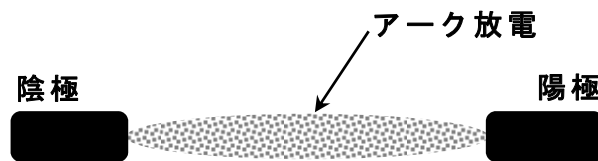


図 2-3 アーク放電[2-2]

(4) 沿面放電

沿面放電は誘電体の境界面に沿って生じる放電である。大気圧下で沿面放電が進展する様子を図 2-4 に示す。電極と絶縁体の接点で部分放電が起こり、そこから放射状に沿面ストリーマが伸びる。ストリーマの先端部は電界が集中して電子なだれが起き、気体分子を電離しながら進展していく。ストリーマは先端を枝分かれさせながら、数を増やしていく。

沿面放電はもともと高電圧機器の電気絶縁のような実用上の問題から研究がされてきたが、近年はプラズマ源やラジカル源として利用されている。ただし、第 1 章で述べたコイル型電極を用いた沿面放電を含めて、放電に伴う余分な電力消費があり、エネルギー効率が低くなる欠点がある[2-6]。

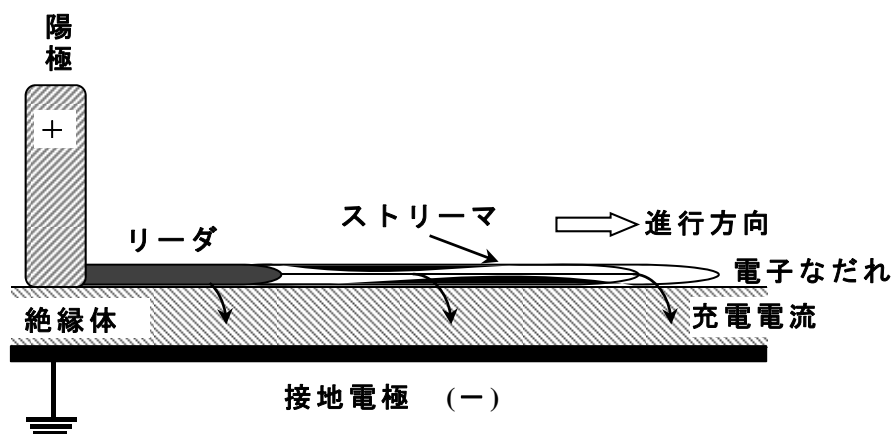


図 2-4 沿面放電[2-2]

(5) バリア放電

バリア放電は電極間に誘電体を介在させ、交流電圧を印加して、電極間ギャップに発生する放電である。図 2-5 にバリア放電の様子を示す[2-2]。バリア放電はコロナ放電やアーク放電と異なり、放電時にほとんど音が生じないので無声放電とも呼ばれる。バリア放電は、図 2-5 のように電極に放電が生じても誘電体の存在により電極に電荷が流れ込むことがなく、誘電体上に電荷が蓄積されるため逆電界が発生して放電が停止するため、アーク放電には移行しない。よって、バリア放電では、グロー放電のような持続的な放電を維持する。グロー放電では低い圧力でなければ発生しないが、バリア放電は誘電体の存在によって、大気圧以上の圧力でも放電を安定して得ることができる。バリア放電とその他の放電を比較すると、局所的な放電に移行しないため、放電空間における均一的な安定性が保たれる利点がある。本研究ではこれらの理由から、バリア放電装置を用い。

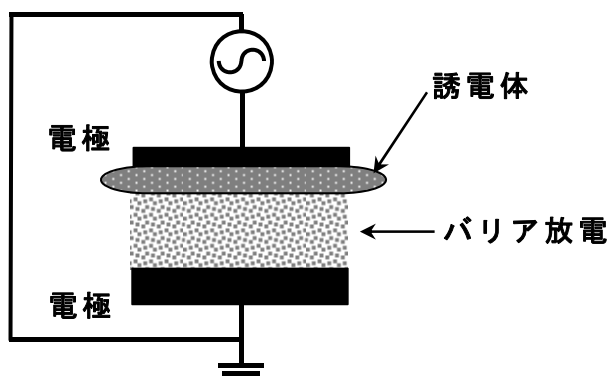
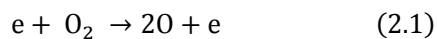


図 2-5 バリア放電[2-2]

2.2 大気圧プラズマによるベンゼン分解過程

図 2-7 に大気圧プラズマによるベンゼン分解モデルを示す。プラズマリアクターに流入した空気とベンゼンの混合ガスは、プラズマ領域で加速された電子のエネルギーを受け取る。このとき、酸素は電子によって以下のような反応により、酸素ラジカルを生成すると考えられる[2-7]。



一方、ベンゼンは電子のエネルギーを受け取り、原子間の結合が切断された状態になる。切断された炭化水素は、酸素ラジカルやオゾンと衝突し酸化されて、二酸化炭素と水が生成される。ただし、副生成物としてギ酸やアセチレン[2-8]、ホルムアルデヒド[2-9]などの副生成物も僅かに発生する。

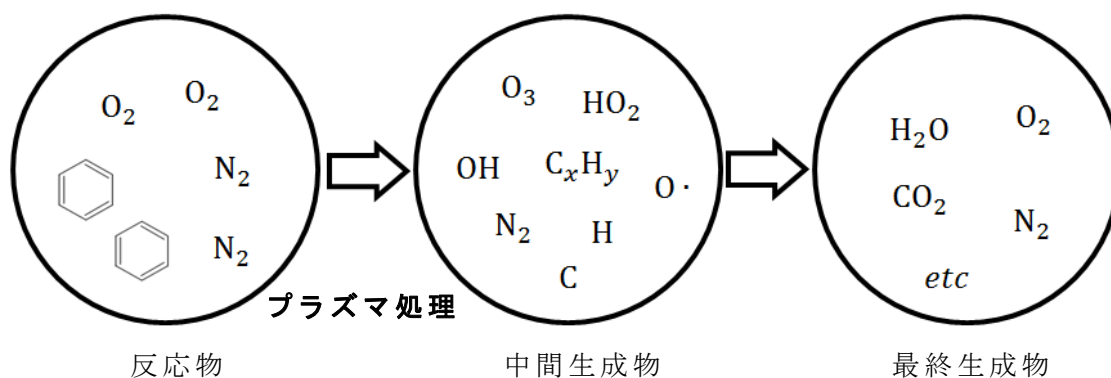


図 2-7 大気圧プラズマによるベンゼン分解モデル

2.3 光触媒効果

2.3.1 光触媒効果の原理

1972年にホンダ-フジシマ効果が発見されて以来[2-10]、酸化チタンを用いた有機物の分解について数多くの研究がなされている[2-11、2-12、2-13]。図 2-6 に光触媒反応による VOC の反応機構として提案されているモデルを示す[2-8]。TiO₂ のバンドギャップエネルギーは、アナターゼ型で 3.2eV、ルチル型で 3.0eV であるが、TiO₂ の表面にこのバンドギャップエネルギーより大きいエネルギーを持った光子(波長 380nm 以下)が入射されると正孔が生成される。この正孔による酸化反応で生成した VOC のラジカル R \cdot は、酸素分子や酸素ラジカルと結合し、CO₂を放出して VOC は分解される。電子と正孔が再結合することがあり、この場合は化学反応が起こらない[2-8]。

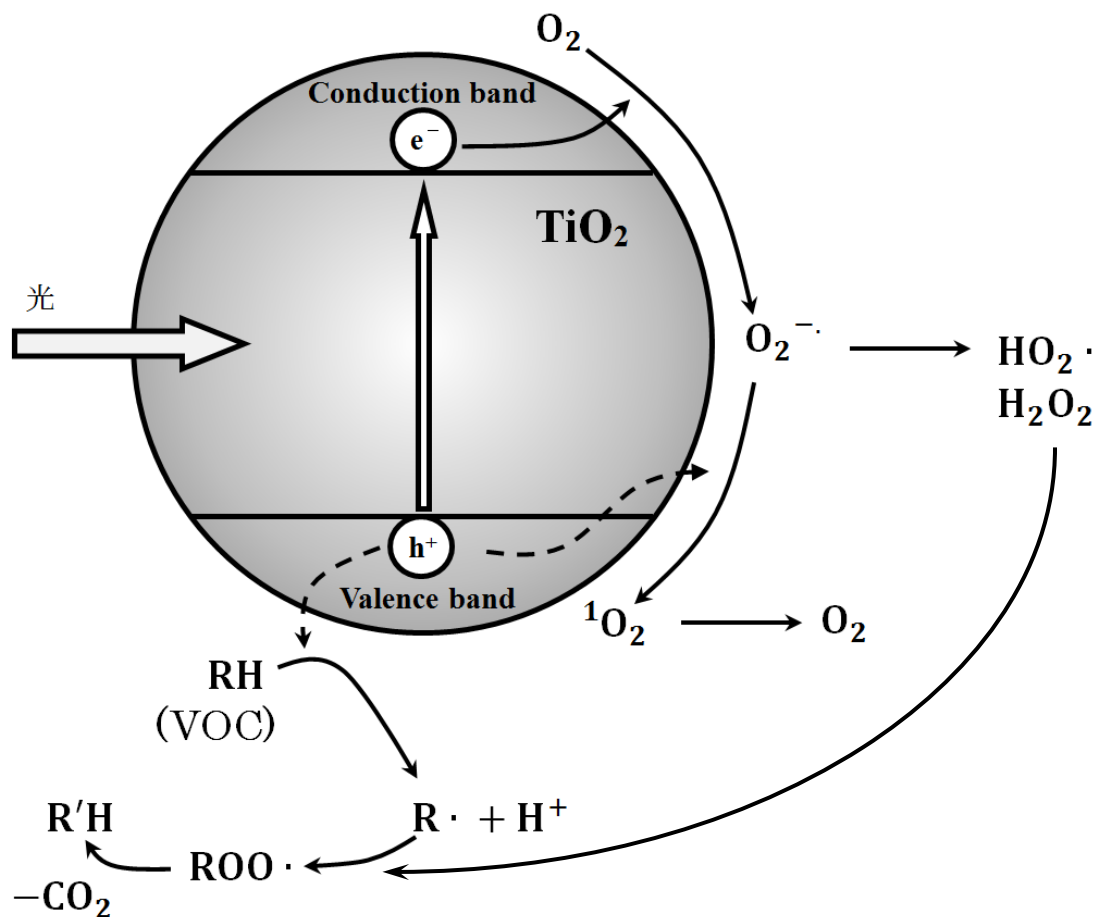


図 2-6 光触媒反応による VOC 分解の反応モデル[2-6]

2.3.2 酸化チタンの性質

現在、光触媒として利用されているものは、ほとんどが酸化チタンである。酸化チタンが用いられる第1の理由は、非常に安定した物質であり、自己分解することがほとんどないことである。第2に酸化チタンの酸化還元電位が約3Vであり、有機物のほとんどを分解することができる。第3に酸化チタンは安全な物質であるとされるため、水や有機溶媒にほとんど溶けない。微粒子の酸化チタンの吸引による塵肺の症例が報告されているにとどまる。廃棄しても、土壌の成分の1つであるため、環境に負荷を与えない。第4にクラーク数が全元素の中で10位であり、チタンを含む鉱石は豊富に存在する。したがって、他の金属酸化物と比較しても、安価な材料といえる[2-8]。

第 3 章 チタンの熱酸化膜の形成と光触媒効果

3.1. 緒言

第 1 章で述べた通り、チタン酸化物による光触媒効果を併用した VOC の分解について、数多くの研究がなされている。触媒材料として TiO_2 の導入方法に、パッドベッドリアクターと触媒塗布型リアクターの 2 種類が提案されている。パッドベッドリアクターは、微小な石英ガラスビーズの表面に触媒を塗布して焼成する方法であり、触媒塗布型リアクターは、ゾル・ゲル法により TiO_2 薄膜を焼成する方法である。

本研究では焼成により形成された TiO_2 薄膜ではなく、金属チタンを酸化させる方法を採用した。金属チタンの酸化による酸化膜の性質はほとんど解明されていないため[3-1]、最適な酸化処理温度を調査する必要がある。

本章では、酸化処理によって形成された熱酸化膜の特性について検討した。まず、種々の酸化処理温度と酸化処理時間において、チタン板表面に酸化膜を形成した。次に、SEM (scanning electron microscope) でチタン板表面を観察し、同時に EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) 測定を行った。また、酸化膜を XRD (X-ray diffraction) で調べ、結晶構造の評価を行った。さらに、光触媒効果を確認するため、メチレンブルーの分解実験を行った[3-2]。メチレンブルーは、光触媒効果の酸化作用によって不可逆的に分解され、水溶液の色は、青から透明に変化することから、光吸収測定により濃度が推定でき、分解率を求めることができる。

3.2. 実験装置および実験方法

3.2.1 酸化膜の成長

2×2cm と 0.8×0.8cm のチタン板をアセトン、メタノール、純水でそれぞれ 5 分間洗浄した。400℃から 700℃の範囲で 10 時間及び 20 時間、管状炉を用いて大気中及び酸素中で酸化処理した。

3.2.2 メチレンブルーの分解

$3.3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ の濃度にしたメチレンブルー水溶液を 30mL 石英ビーカーに入れ、湾曲させた酸化処理したチタン板を 2 枚入れ、紫外光を下から照射した。実験装置の様子を図 3-1 に示す。紫外光源として、波長 312nm と 365nm にピークがある UV 放電管(UVP 製 34-0039-01, 15 W, 302 nm)を有するトランスイルミネーター(UVP 製 Transilluminator NTM-15)を用いて、紫外光を 120 分照射した。実験で用いた紫外光の強度スペクトルを図 3-2 に示す。次に、分光光度計でメチレンブルーの吸光度を調べた。図 3-3 に、この実験で用いたメチレンブルーの吸光度スペクトルの例を示す。吸光度が最大となる波長 665nm における、紫外光照射前と照射後のメチレンブルーの吸光度を分光光度計で測定した。

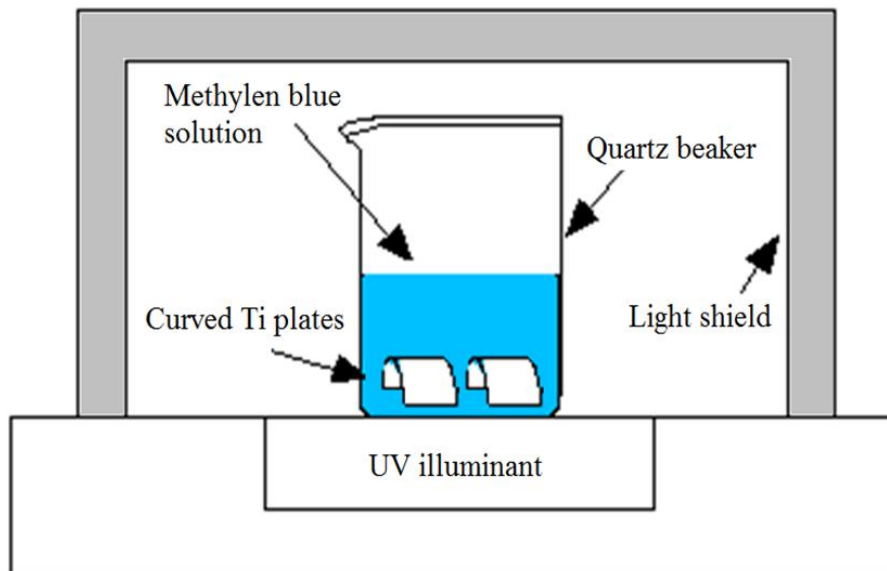


図 3-1 メチレンブルー分解実験の概要

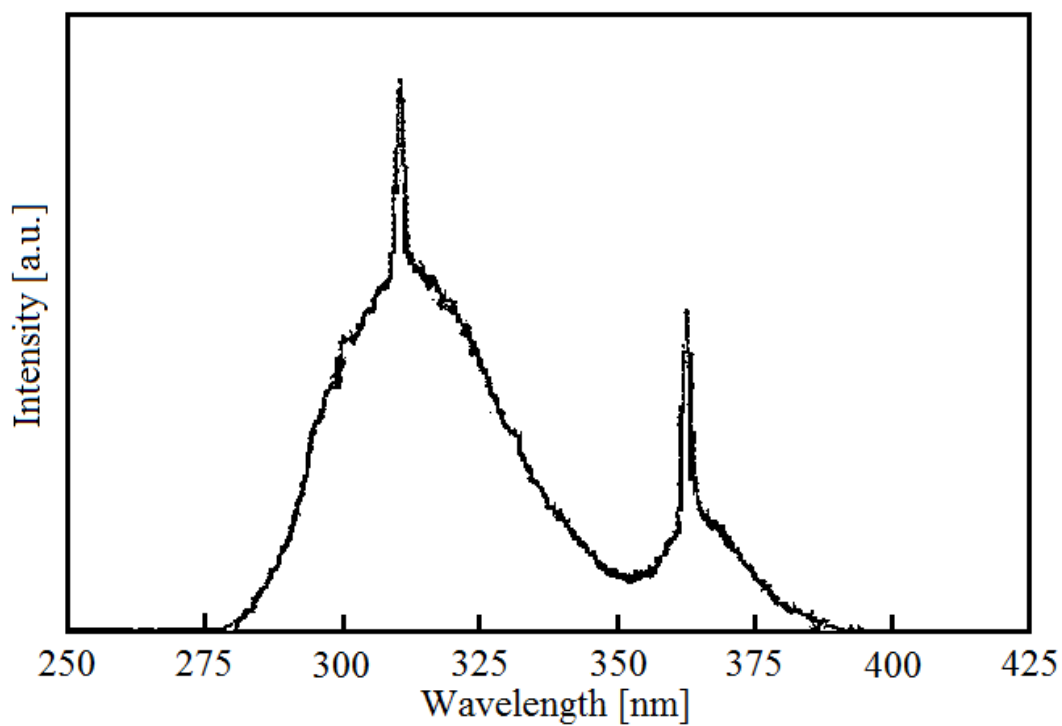


図 3-2 メチレンブルーの分解実験に用いた紫外光の強度スペクトル

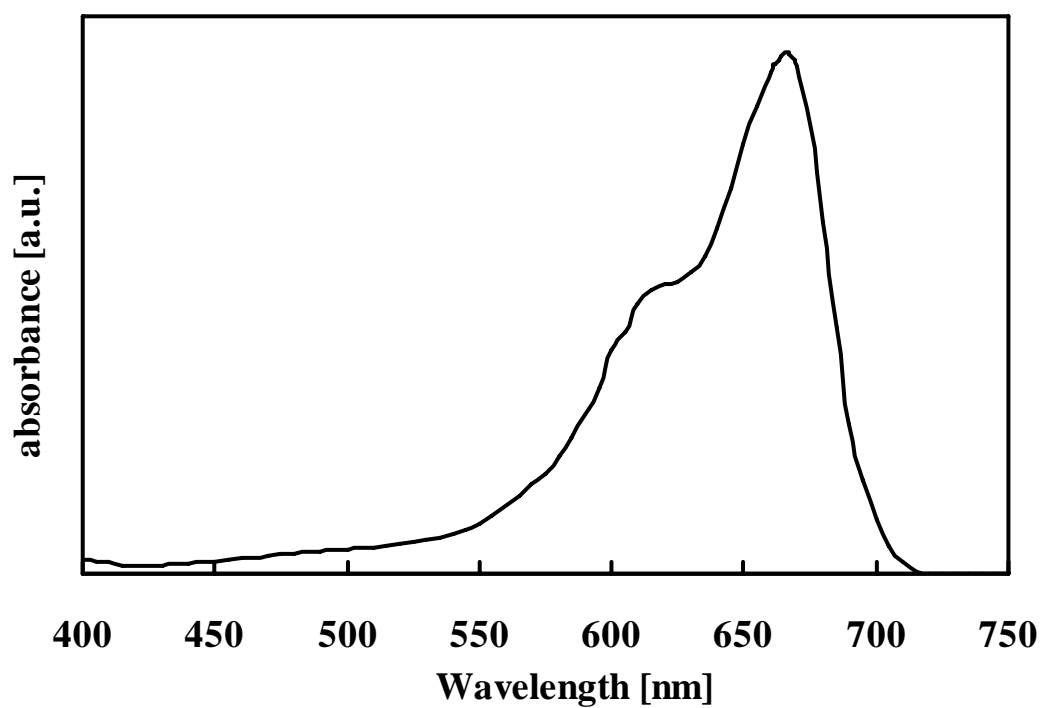


図 3-3 メチレンブルー水溶液の光吸収スペクトル

溶液の濃度は、ランベルト・ベールの法則より、吸光度から推定できる。光路長 l [cm] の光学用セルに水溶液を入れて、ある特定波長 λ の光の強度を $I_0(\lambda)$ としてセルに垂直に照射する。セルを通過した光は溶液に吸収され、強度が $I(\lambda)$ になったとする。入射光は平行光線であったとする。図 3-4 にそのモデルを示す。

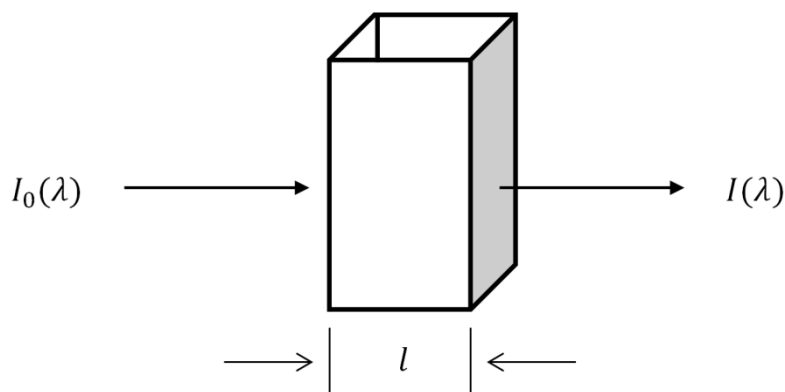


図 3-4 光学用セルへの入射光と透過光

このとき、 $I_0(\lambda)$ と $I(\lambda)$ の関係は次式の通りになる。

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l} \quad \dots\dots (3.1)$$

ここで、 ε はモル吸光定数 (単位: $\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$) といい、物質に固有な定数であり、 C は溶液の濃度 (単位: mol/L) である。式 (3.1) をランベルト・ベールの式という。この式の対数をとると、

$$A = \log_{10}(I_0(\lambda)/I(\lambda)) = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad \dots\dots (3.2)$$

この式の A は吸光度といい、無次元数である。 ε と l は定数であるから、吸光度は溶液の濃度に比例する [3-3]。

したがって、メチレンブルーの分解率を紫外光照射前後のメチレンブルーの吸光度により次式に定義した。

$$\text{分解率 [\%]} = \frac{\text{紫外光照射前の吸光度} - \text{紫外光照射後の吸光度}}{\text{紫外光照射前の吸光度}} \times 100 \quad \dots\dots (3.3)$$

3.3. 実験結果および考察

3.3.1. 酸化膜の成長及び結晶構造

図 3-5 に 450°C から 650°C の範囲で 10 時間、大気中で酸化処理したチタン板と酸化未処理のチタン板表面からの XRD パターンを示す。未処理及び 450°C で酸化処理した場合、金属チタンによるピークのみが見られ、酸化チタンの結晶によるピークは見られない。ここで、金属チタンによるピーク強度は、450°C の方が小さくなっていった。これは、450°C の酸化膜処理により、XRD では観測されない程度の微小なアナターゼ型の酸化膜が成長し、チタン板表面付近の金属チタンの割合が減少したためと考えられる。550°C で酸化処理したチタン板表面では、27° 付近にルチル型結晶によるピークが僅かに認められ、結晶が成長し始めることがわかった。650°C で酸化処理した場合、27° 付近に大きいピークが観測され、ルチル型の結晶が形成されたと考えられる。

次に、図 3-6 に 450°C から 650°C の範囲で 10 時間、酸素中で酸化処理したチタン板と酸化未処理のチタン板表面からの XRD パターンを示す。450°C で酸化処理した場合、大気中と同様、金属チタンによるピークのみが見られ、酸化チタンの結晶によるピークは見られず、アモルファスの酸化膜が成長したと考えられる。550°C で酸化処理したチタン板表面では、大気中で酸化処理した場合と異なり、ルチル型のピークが見られる。このことから 550°C 以上では、ルチル型の酸化膜が成長すると考えられる。

450°C から 650°C の範囲で 10 時間、大気中で酸化処理したチタン板表面について EDS 分析を行った。酸素とチタンの EDS 信号強度比から求めたチタンに対する酸素のモル比 O/Ti の酸化温度依存性を表 1 に示す。650°C で O/Ti がおよそ 2 となっていることから、チタン板表面のチタン原子は十分に酸化されて、TiO₂ になっていると考えられる。650°C で酸化処理したチタン板の断面の SEM 像を図 3-7 に、EDS による Ti の元素マップを図 3-8 に示す。図 3-8 より酸化膜の膜厚は 140nm 程度と推定される[3-4]。また、酸化処理温度の増加とともに O/Ti 比が増加した。これは、温度上昇に伴って酸化膜の膜厚が厚くなったためと考えられる。SEM、EDS では膜厚が薄いため直接確認できない。550°C 以下で酸化処理したチタン酸化膜の表面は光によって干渉色を呈しており、過去の報告から推定すると 450°C で 25~30nm、550°C で 70nm と考えられる[3-1]。

表 1. チタン板表面の EDS 信号強度比

Oxidation temperature[°C]	450	550	650	Native oxide layer
O/Ti	0.76	1.16	2.04	0.08

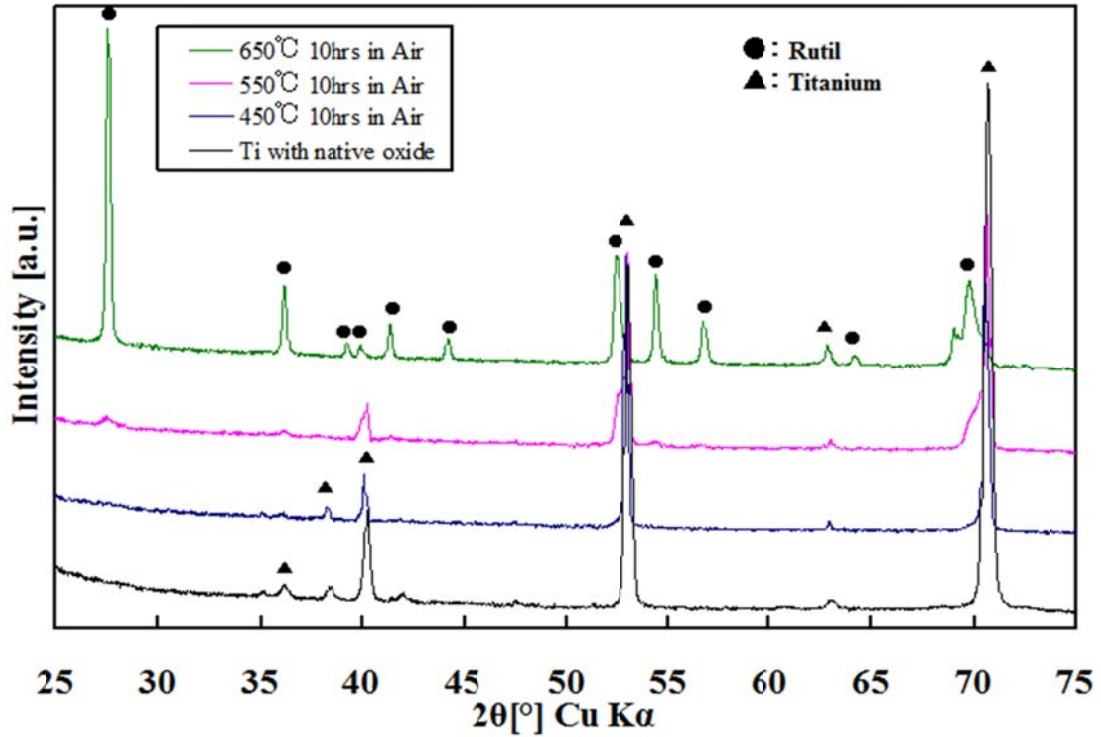


図 3-5 650°C、550°C、450°Cで10時間、大気中で酸化処理したチタン板表面の XRD パターン

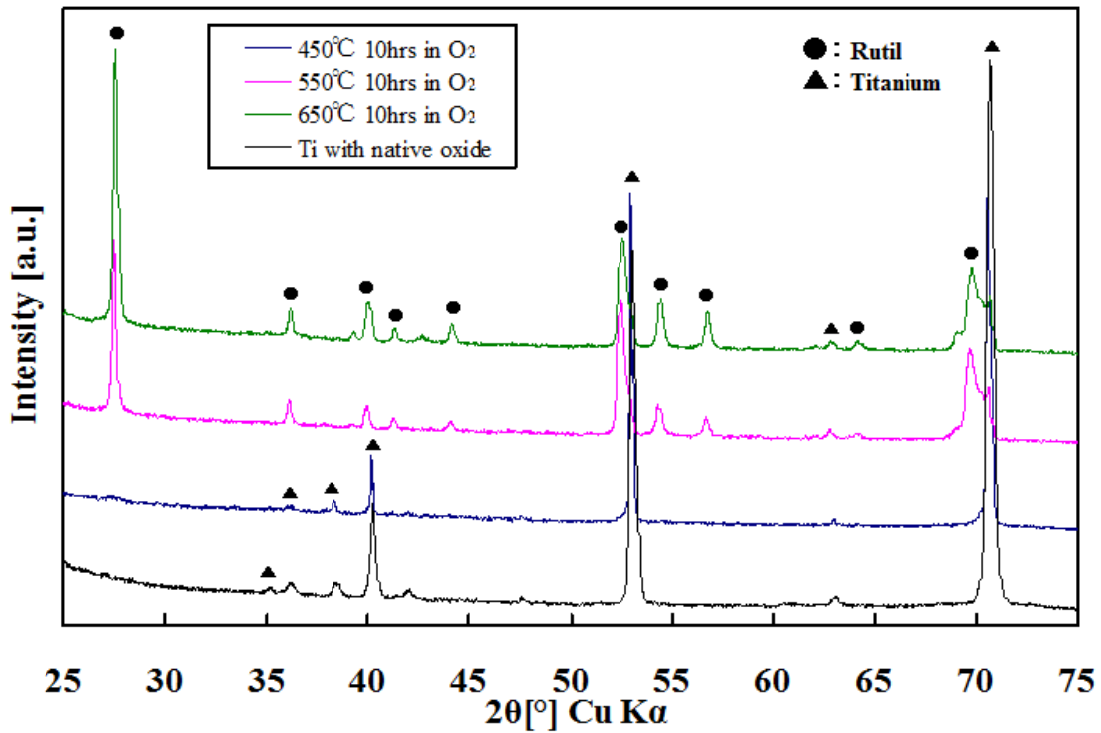


図 3-6 650°C、550°C、450°Cで10時間、酸素中で酸化処理したチタン板表面の XRD パターン

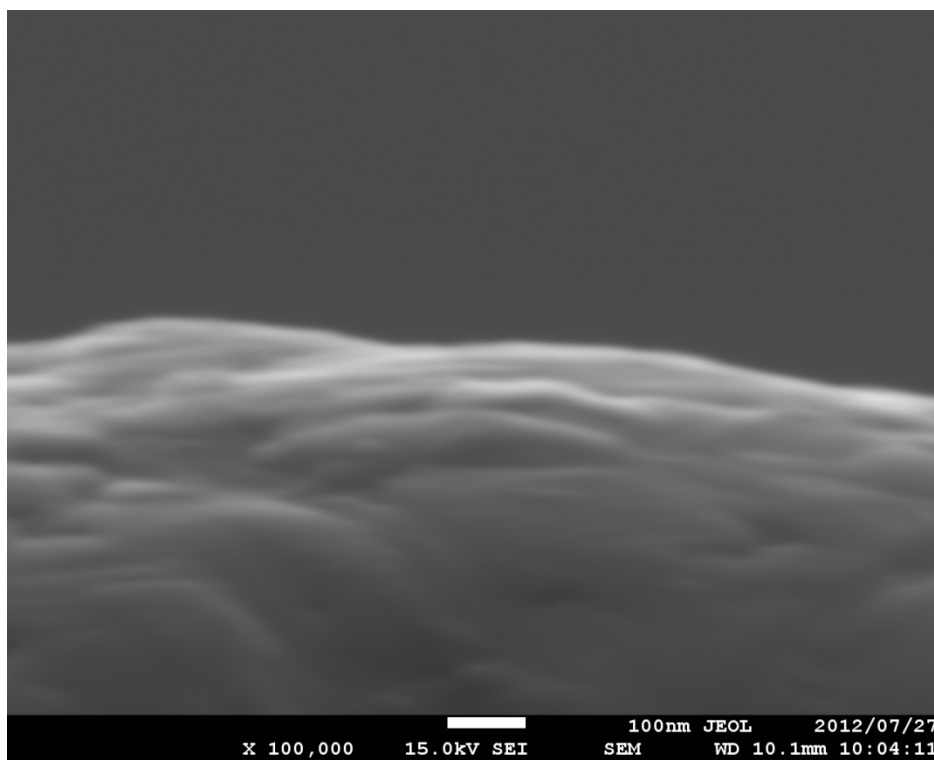


図 3-7 650°C、10 時間、大気中で酸化処理したチタン板断面の SEM 像

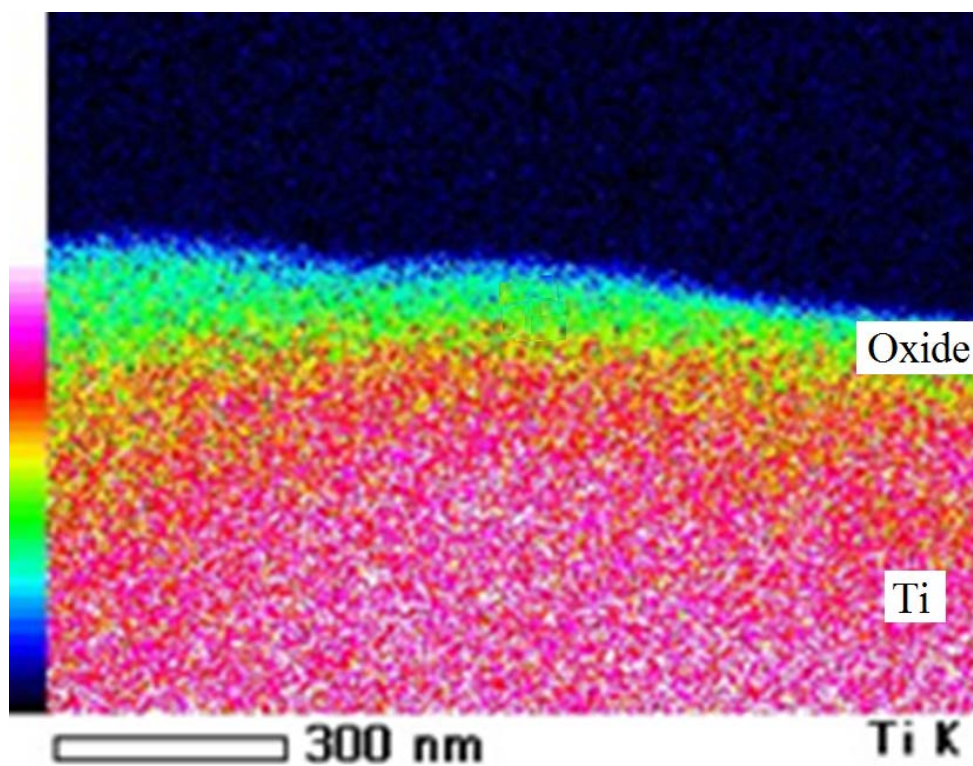


図 3-8 650°C、10 時間、大気中で酸化処理したチタン板断面の EDS による Ti の元素マップ

3.3.2 メチレンブルーの分解

次に、酸化処理したチタン板の光触媒効果を評価するため、メチレンブルーの分解実験を行った。図 3-9 に 400℃から 700℃の範囲で 10 時間及び 20 時間、大気中で酸化処理したチタン板を用いて、紫外光を 120 分照射したときのメチレンブルーの分解率を示す。主にチタン板表面の酸化チタンの光触媒効果により生成されたヒドロキシラジカルによって、メチレンブルーが分解すると考えられる[3-5]。図 3-9 より、400℃から 700℃の範囲では 450℃のときに光触媒効果が最大になることを見出した[3-6]。450℃、10 時間で酸化処理した場合、メチレンブルーの分解率が最大になった。3.3.1 で述べた通り、450℃で酸化処理したチタン板表面にアモルファスの酸化膜が成長し、550℃以上ではルチル型の酸化膜が成長したと考えると、紫外光領域ではアモルファスの方がルチル型に比べて光触媒効果が大きいことになる。

一般に酸化チタンの光触媒効果について、アナターゼ型が最も効率の良い光触媒効果を有するとされている[3-7]。例えば片本らによると、TiO₂をゾル・ゲル法で 500℃で焼成すると、アナターゼ型の結晶の量が最大になり光触媒効果が最大になる報告している[3-8]。Kang らも、500℃で焼成すると、アナターゼ型の酸化チタン薄膜をガラスビーズ上に堆積でき、254nm の紫外光照射で光触媒効果があると報告している[3-9]。一方、片本らは 400℃で焼成すると結晶が測定されず、700℃以上で焼成するとルチル型の結晶構造が形成され、ルチル型はアナターゼ型に比べて光触媒効果は小さくなると報告している[3-8]。アモルファスについての研究はアナターゼ型に比べて少ないが、Ohtani らはアモルファスのみでは 300nm 未満の紫外光照射による光触媒効果が無視できるとの報告があり[3-10]、Kanna らはアモルファスに僅かに結晶が混入した状態では 366nm の紫外光照射で光触媒効果が発現すると報告している[3-11]。このことから、チタン板表面にできた酸化膜は、XRD では測定できない微細なアナターゼ型の結晶が成長していた可能性もあり、今後、より詳細な膜構造の解明が必要である。

次に、図 3-10 に図 3-9 で最も光触媒効果が大きかった酸化処理条件であった 450℃、10 時間、大気中で酸化処理したチタン板を用いた場合のメチレンブルー分解率の紫外光照射時間依存性を示す。図 3-10 より、紫外光がない状態では、メチレンブルーはほとんど分解してないことが分かる。僅かに分解率が上昇している理由は、チタン板表面の酸化膜にメチレンブルーが吸着されたためと考えられる。チタン板を入れずに紫外光を照射した場合と、チタン板を入れて紫外光照射した場合を比較すると、チタン板を入れた方が僅かにメチレンブルー分解率は高い。これは、僅かではあるが、チタン表面に存在するチタン酸化膜の光触媒効果により反応が促進されたと考えられる。450℃で酸化処理したチタ

ン板を用いてメチレンブルーを分解すると、光触媒効果によってメチレンブルーの分解速度が約 2 倍になる結果が得られた。

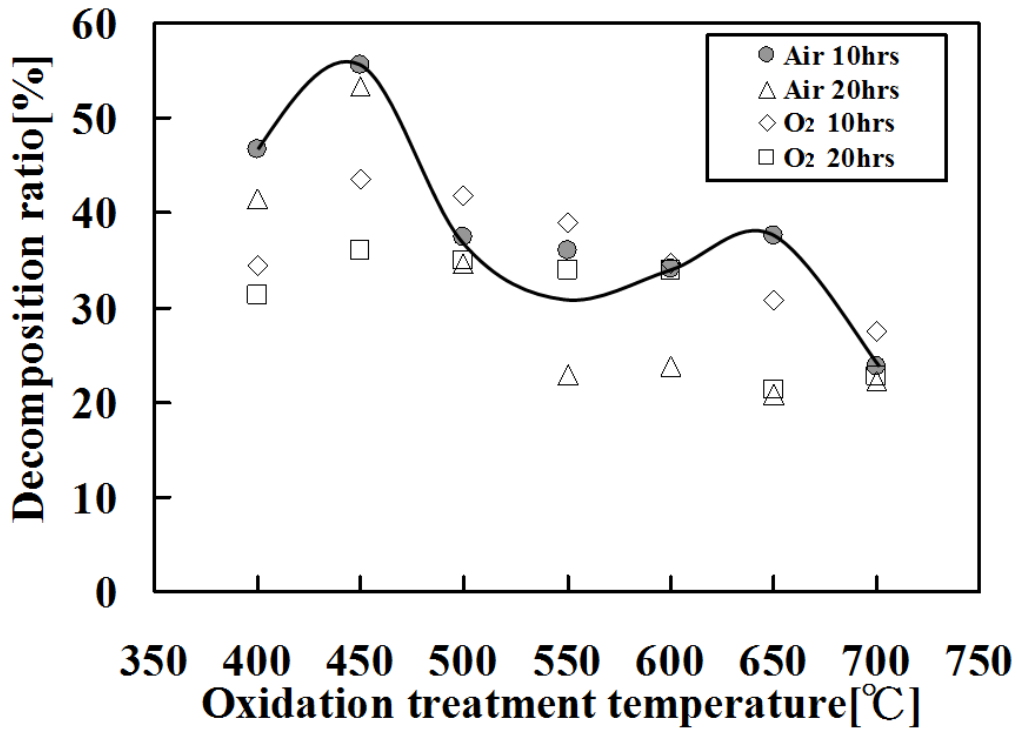


図 3-9 紫外光照射時間 120 分におけるメチレンブルー分解率の酸化処理温度依存性

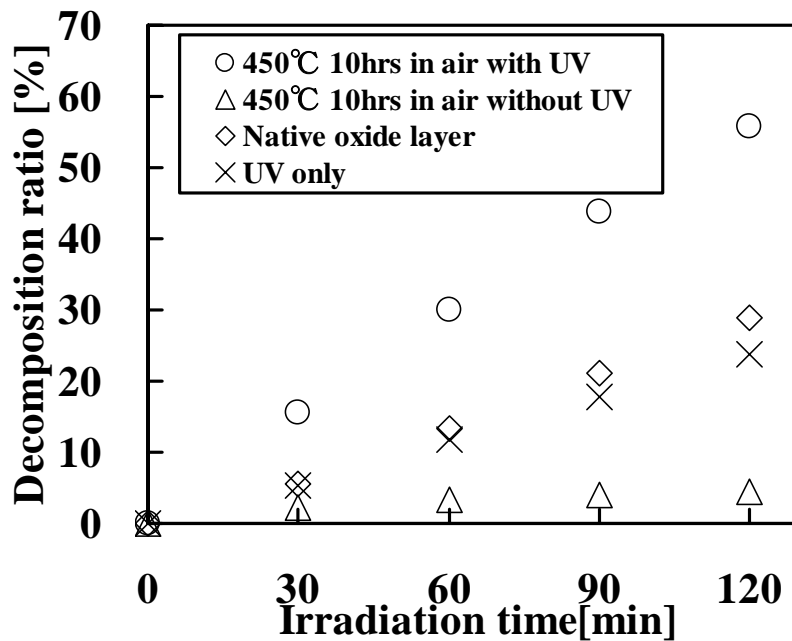


図 3-10 メチレンブルー分解率の紫外光照射時間時間依存性

3.3.3 チタン板表面の反射スペクトル

図 3-9 の 450°C に注目すると酸化処理時間が 20 時間より 10 時間の方が光触媒効果は大きいことがわかる。原因として、紫外光の吸収率に違いがあると考え、チタン板表面の反射スペクトルを測定した。図 3-11 に 450°C、10 時間及び 20 時間、大気中で酸化処理したチタン板表面の反射スペクトルを示す。図の 312nm と 365nm の破線は、照射した紫外光の強度のピークを示している。10 時間酸化処理した場合の方が、紫外領域の反射率が低かった。このことから、メチレンブルーの分解率が、450°C、10 時間で酸化処理した方が 20 時間酸化処理した場合より光触媒効果が大きくなるのは、紫外光の吸収が多いためと考えられる。

次に、メチレンブルーの分解率が極大になる 450°C と 650°C 及びその中間の 550°C で反射率と比較した。図 3-12 に大気中で 450°C から 650°C の範囲で 10 時間、酸化処理したチタン板と酸化未処理のチタン板表面の反射スペクトルを示す。図 3-11 と同様に紫外光の強度のピークを示している。450°C で酸化処理したチタン板の反射率が最も低かった。450°C の場合、紫外領域での吸収が大きく、光触媒効果も大きくなったと考えられる。また、550°C と 650°C の場合では、紫外光の反射率が同程度であるが、650°C の方がメチレンブルーの分解率が高い理由は、図 3-5 で示すように、より多くのルチル型の結晶が存在するためと考えられる。

空気中でプラズマ放電すると、窒素分子等に起因する 315nm から 380nm の紫外光が発生する[3-11]。したがって、プラズマ中で発生する紫外光の吸収が大きくなる条件でチタン電極を酸化処理すれば、プラズマ処理における光触媒効果が大きくなると考えられる。

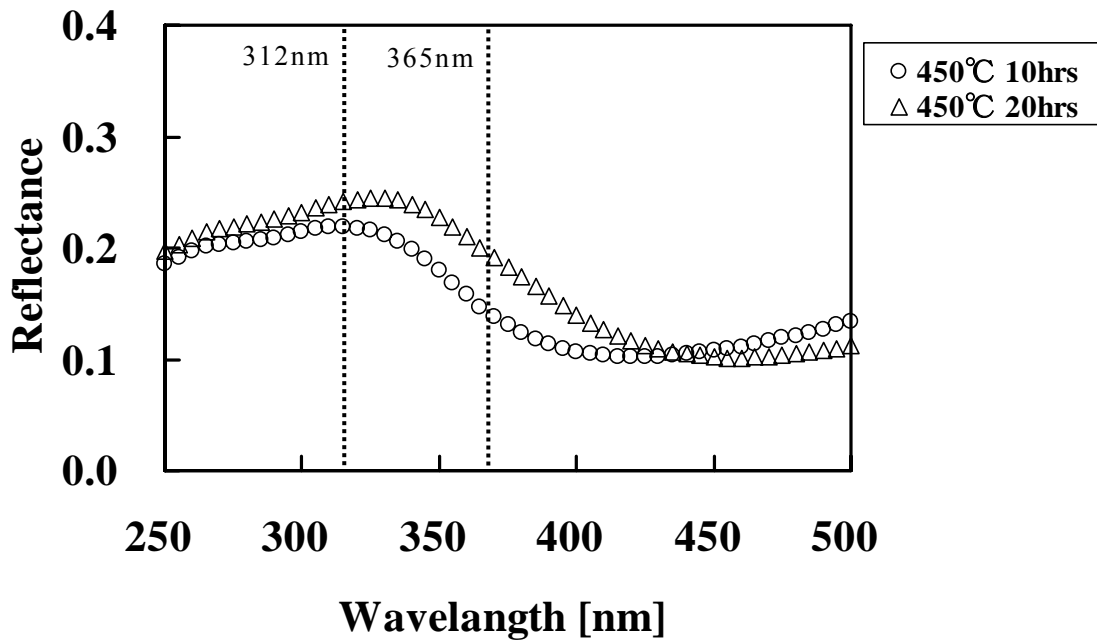


図 3-11 450°C、大気中で酸化処理したチタン板表面の反射スペクトル

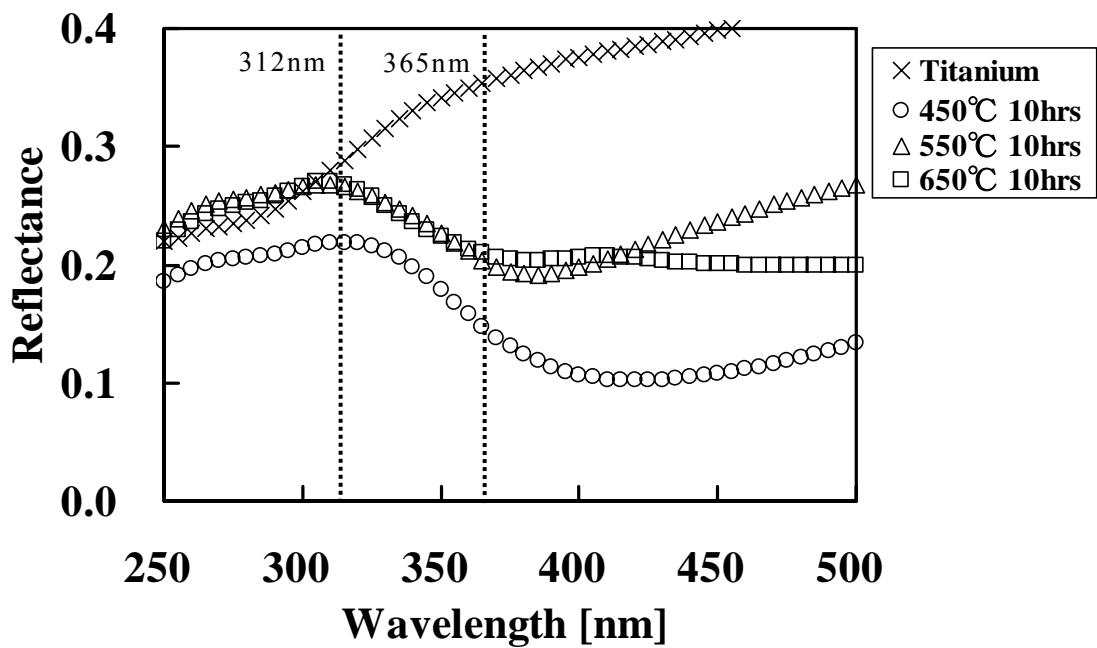


図 3-12 大気中で 10 時間酸化処理したチタン板表面の反射スペクトル

3.4 まとめ

第3章では、様々な条件でチタン板表面に形成した酸化膜の結晶構造を調べ、チタン電極の酸化処理条件を求めるための予備実験を行った。酸化処理条件を変えて酸化処理したチタン板を用いてメチレンブルーの分解実験を行った。450℃、10時間、大気中で酸化処理した場合、光触媒効果が最大になることが分かった。これまでゾル・ゲル法による酸化チタンの焼成において、酸化処理温度500℃でアナターゼ型の結晶構造が形成されると報告があるが、チタン板の熱酸化膜では、アナターゼ型の結晶が認められなかった。これは、酸化膜が薄くXRDの検出限界以下のため酸化チタンの結晶が検出されなかった可能性がある。450℃と650℃での光の吸収量とメチレンブルーの分解率と比較すると、メチレンブルーの分解率は光の吸収量の比より大きい。これは、チタン酸化膜に存在する微細な結晶の光触媒効果とも考えられる。膜の結晶構造についても、より詳細な解析が必要である。

これらの結果より、第4章で論ずる大気圧プラズマを用いたベンゼン分解の実験で用いるチタン電極の酸化処理条件は450℃、10時間、大気中で酸化処理するとよいと考えられた。

第 4 章 大気圧プラズマによるベンゼン分解のチタン 電極の酸化処理温度依存性

4.1 緒言

第 1 章で述べた通り、被処理ガスに暴露される内部電極の材料はステンレスや銅が一般的であるが、本研究では、内部電極の材料にチタンを選択した。その理由は、チタンは耐腐食性があり、酸化処理したときにチタン表面に形成された酸化物には光触媒効果が期待できるからである。さらに、熱酸化膜は極めて安定であり、剥離することがない利点がある。光触媒効果を併用した大気圧プラズマによる VOC の分解については、パッキドベッドリアクター[4-1、4-2]や触媒塗布型リアクター[4-3、4-4]などを用いた方法が報告されているが、電極材料にチタンを選択した研究は本研究以外では報告されていない[4-5]。そこで、大きな光触媒効果を得るため、第 3 章においてメチレンブルーの分解実験を行い、酸化処理の最適化を行った。その結果、450℃、10 時間、大気中で酸化処理したときに、光触媒効果が最大になることを発見した。

本章では、まず、従来のステンレス電極と酸化処理していないチタン電極を用いて、大気圧プラズマによるベンゼン分解率の違いを比較する。次に、種々の温度で酸化処理したチタン電極を用いて、ベンゼン分解率を調べ、メチレンブルーの分解実験の結果との相関を考察する。

4.2 実験方法

4.2.1 チタン電極の酸化処理

チタン電極をアセトン、メタノール、純水でそれぞれ5分間洗浄した。酸化処理温度を450℃から650℃に変化させ、大気中で10時間、管状炉を用いて酸化処理した。

4.2.2 プラズマリアクター

図4-1に本実験で用いた実験装置の概要を図4-2(a)に放電管の断面を(b)に放電管断面図を示す。内径21.2mmの石英管に、外形19.0mmの片閉じのチタン管を用いて同軸構造とした。チタン管の内部に熱電対を設置して放電管温度を測定し、ロッド型ヒーターを設置して加熱し、放電管温度を制御した。石英管外部にアルミニウム箔を巻きつけ、その上に幅11.2cmのステンレス薄板を巻きつけて外部電極とした。石英管の内径とほぼ同じ直径のアルミニウム円板の四方を切断し、十分に被処理ガスが通過するようにしたものを取り付けて、電極の先端に取り付け、内部電極が偏芯しないようにして、放電が均一に起こるようにした。マスフローコントローラーを用いて流量を制御した乾燥空気とベンゼンの混合気体を放電管に導入した。10℃に保った液体ベンゼン中に乾燥空気を総流量1000mL/min、ベンゼン濃度約1000ppmになるようにバブリングさせてベンゼン蒸気を生成させて調整した。外部電極と内部電極間に組み込み型高圧電源ユニット(ロジエ電子製 LHV13AC-X2)で周波数約12kHz、(電圧約13kVp-p)の交流高電圧を印加し放電させた。高圧電源の入力電圧を可変単巻変圧器(東京理工舎製 61-3687 TYPE RSA-5 CAP)で80V~95Vの範囲で調整し、高電圧を変化させて、放電電力を調整し、デジタルパワーメーター(横河電機製 WT210)で測定した。ただし、電圧を変化させると周波数も僅かに変化した。放電管温度を100℃~300℃にして、被処理ガスをシリンジで抽出してガスクロマトグラフィー(GC)(島津製作所製 GC-14B)に導入し、ベンゼン濃度を測定した。未処理ガス及び処理済ガスのベンゼンのGC信号強度から分解率を式(4.1)として算出した。

$$\text{分解率}[\%] = \frac{\text{処理前信号強度} - \text{処理後信号強度}}{\text{処理前信号強度}} \times 100 \dots\dots (4.1)$$

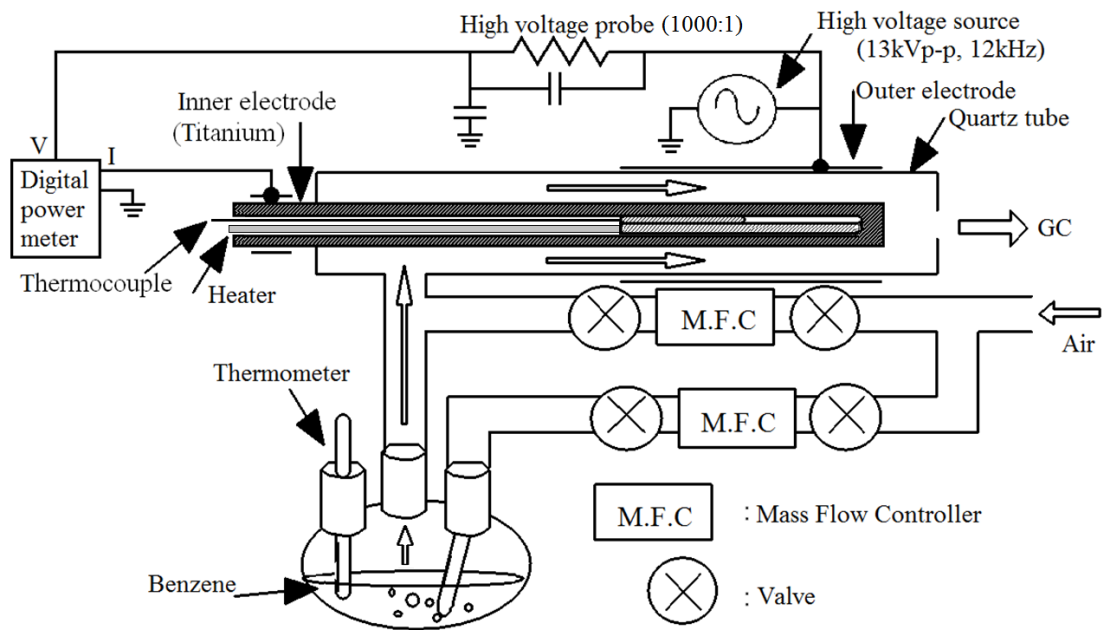
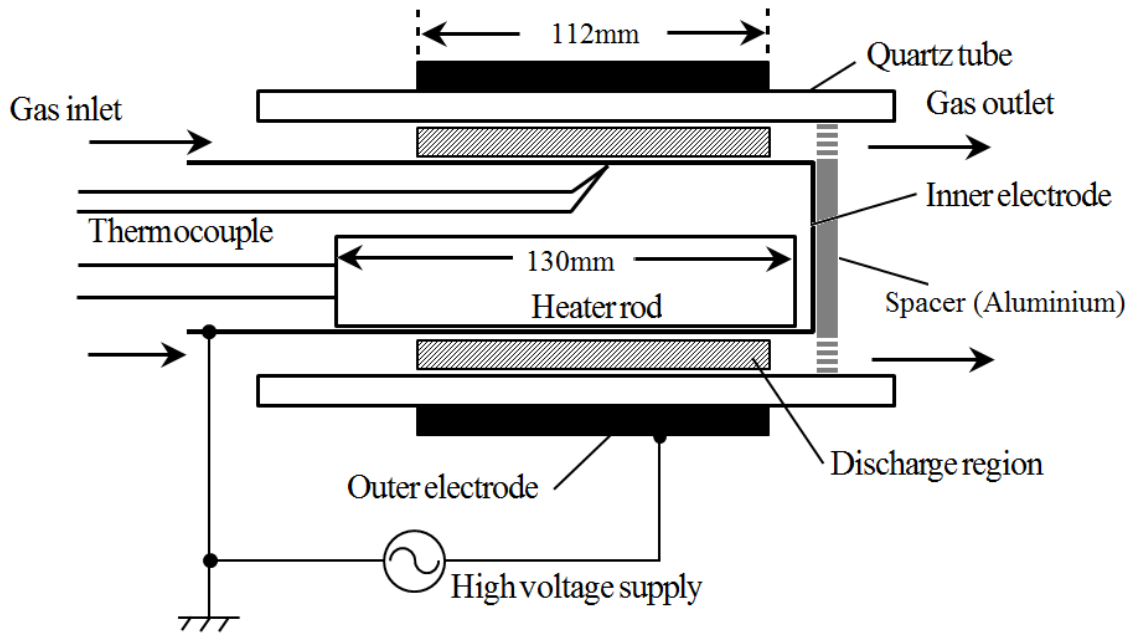
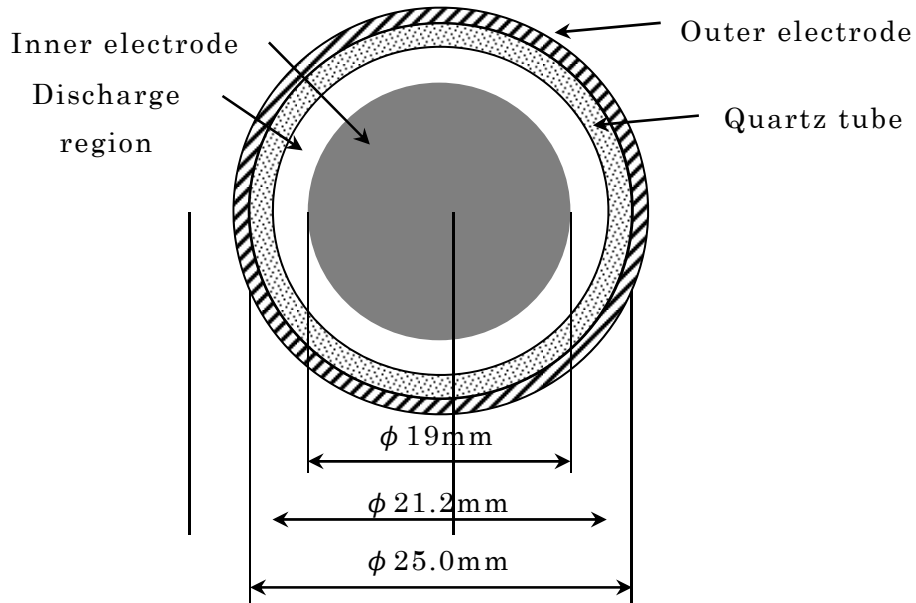


图 4-1 实验装置概略图



(a) プラズマリアクター概要



(b) 放電管断面図

図 4-2 プラズマリアクター

4.3 実験結果および考察

4.3.1 ステンレス電極と酸化未処理チタン電極の比較

図 4-3 に放電電力 30W、図 4-4 に放電電力 20W におけるステンレス電極と酸化未処理チタン電極を用いたベンゼン分解の電極温度依存性をそれぞれ示す。図 4-3、図 4-4 から、チタン電極を用いた方のベンゼン分解率が高くなっていることがわかる。酸化処理していないチタン電極の表面には大気中の酸素と反応し、薄い自然酸化膜が成長していると考えられる。この酸化膜にプラズマ放電によって発生した紫外光が照射されて[4-6]、活性化した光触媒効果によってベンゼンの分解率が向上したと考えられる。被処理ガスにベンゼンを選択しプラズマ処理した報告として Cel らの報告[4-7]によると、平行平板型リアクターを用いて 90%の分解率を得るのに 3000J/L のエネルギー密度が必要であると報告されている。今回使用したプラズマリアクターのプラズマ領域の容積と被処理ガスの流量から計算すると、放電電力 30W はエネルギー密度 1800J/L に、放電電力 20W はエネルギー密度 1200J/L に相当する。したがって、図 4-3 で示す通り、今回使用したプラズマリアクターでは、より低いエネルギーでベンゼンを分解することができた。また、放電管温度は、プラズマ放電のエネルギー自身によって上昇するが、設定温度に到達しない場合は、ヒーターを用いて補助的に加熱した。放電電力 20W で 200°C の場合、ヒーターが被処理ガスに与えたエネルギーは、周囲温度約 20°C で約 70J/L であり、プラズマエネルギー密度より十分小さい値であった。本実験では、低温における状態にも対応するため放電管がむき出しの状態であったが、保温構造とすればさらに高温の条件でも、ヒーターは不要になると考えられる。

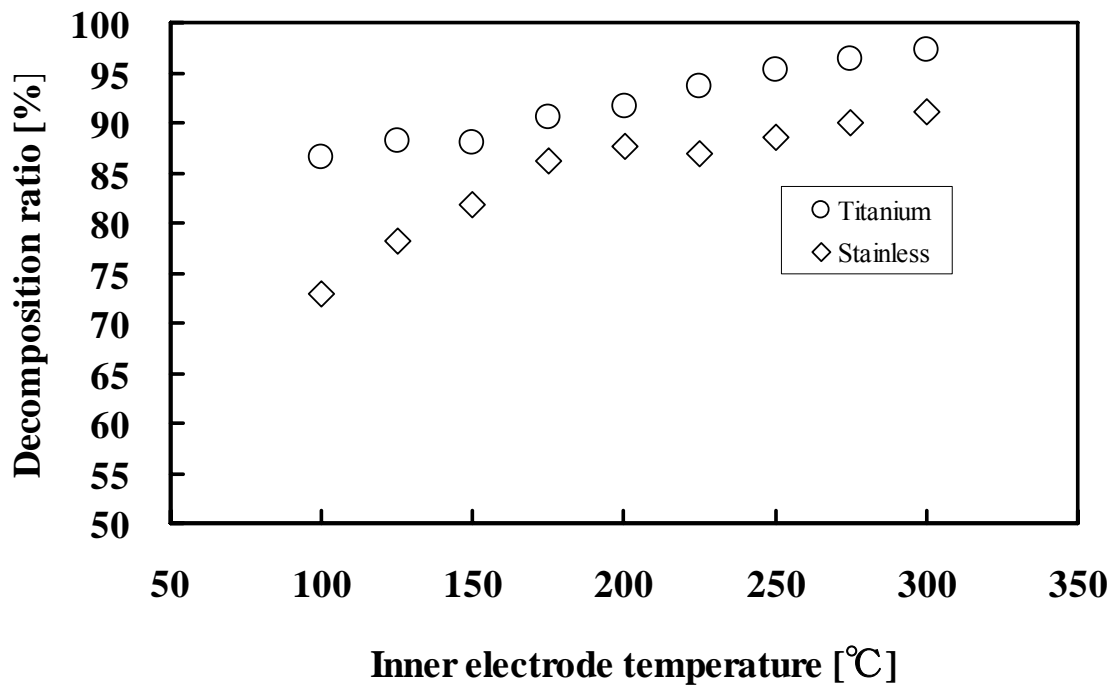


図 4-3 ステンレス電極と酸化未処理チタン電極を用いたベンゼン分解の電極温度依存性 (放電電力 30W)

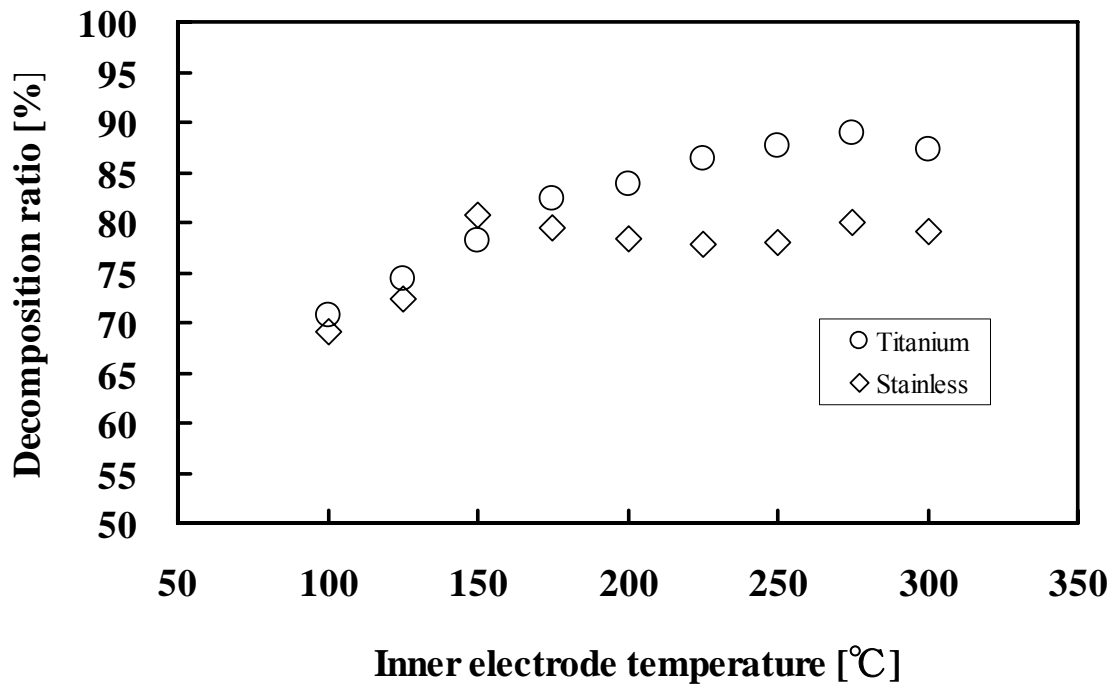


図 4-4 ステンレス電極と酸化未処理チタン電極を用いたベンゼン分解の電極温度依存性 (放電電力 20W)

4.3.2 酸化処理したチタン電極との比較

図 4-5 に、大気中で酸化処理温度 450℃から 650℃に変化させて、10 時間、大気中で酸化処理したチタン電極と酸化未処理のチタン電極を用いた場合の、放電電力 20W におけるベンゼン分解率の電極温度依存性を示す。酸化未処理の電極と酸化処理後の電極を比較すると、酸化処理することによりベンゼン分解率が向上していることがわかる。これは、チタン板表面の酸化膜の厚さが増加し光触媒効果が増したため、ベンゼンの分解率が向上したものと考えられる。酸化処理温度が 450℃、650℃、550℃の順に分解率が高いことがわかる。

ここで、第 3 章で述べたメチレンブルーの分解実験の酸化処理温度依存性と図 4-5 の結果との相関を調べるため、放電管温度 200℃、放電電力 20W 及び 15W におけるベンゼン分解率と、メチレンブルーの分解率の酸化処理温度依存性を同時に図 4-6 に示す。第 3 章のメチレンブルーの分解実験の結果と比較すると、ベンゼンの分解率とメチレンブルーの分解率の酸化処理温度依存性に相関関係が認められる。したがって、450℃で酸化処理したチタン電極を使用したときにベンゼン分解率が最大になる理由は、チタン電極表面の酸化膜による光触媒効果が、他の温度で熱処理したときと比較して 450℃で酸化処理した場合に最大になるためと考えられる。

一方、放電電力 15W でベンゼン分解した後のリアクター内部にタールの付着が見られた。したがって、本装置では 20W 以上でベンゼン分解することが望ましいと考える。

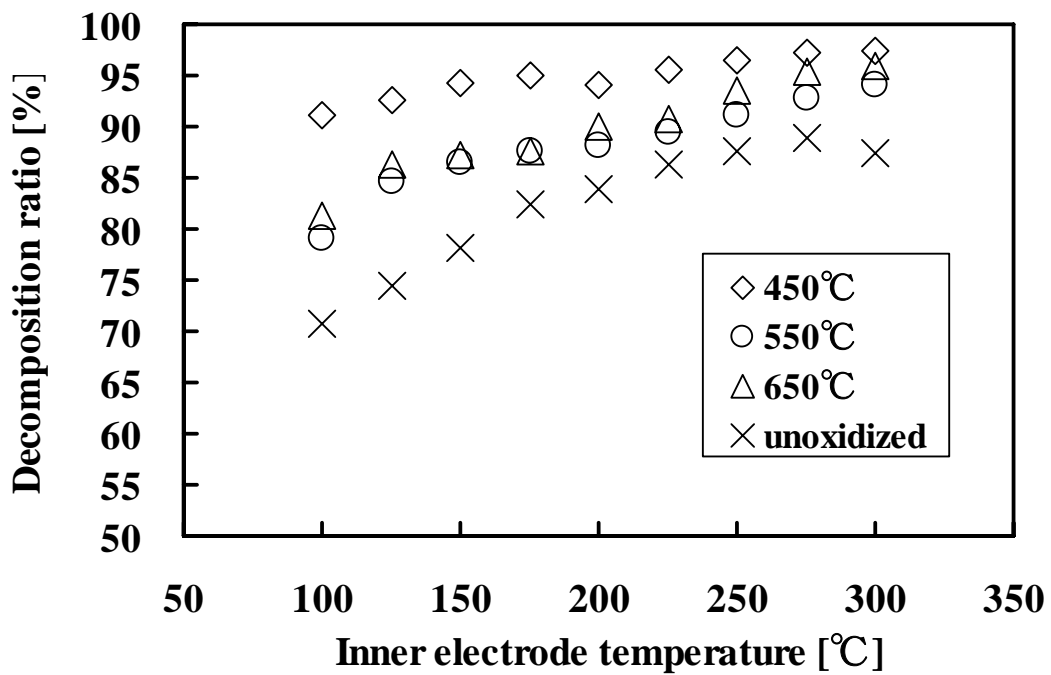


図 4-5 酸化処理温度を変化させて酸化処理したチタン電極を用いたベンゼン分解の電極温度依存性 (放電電力 20W)

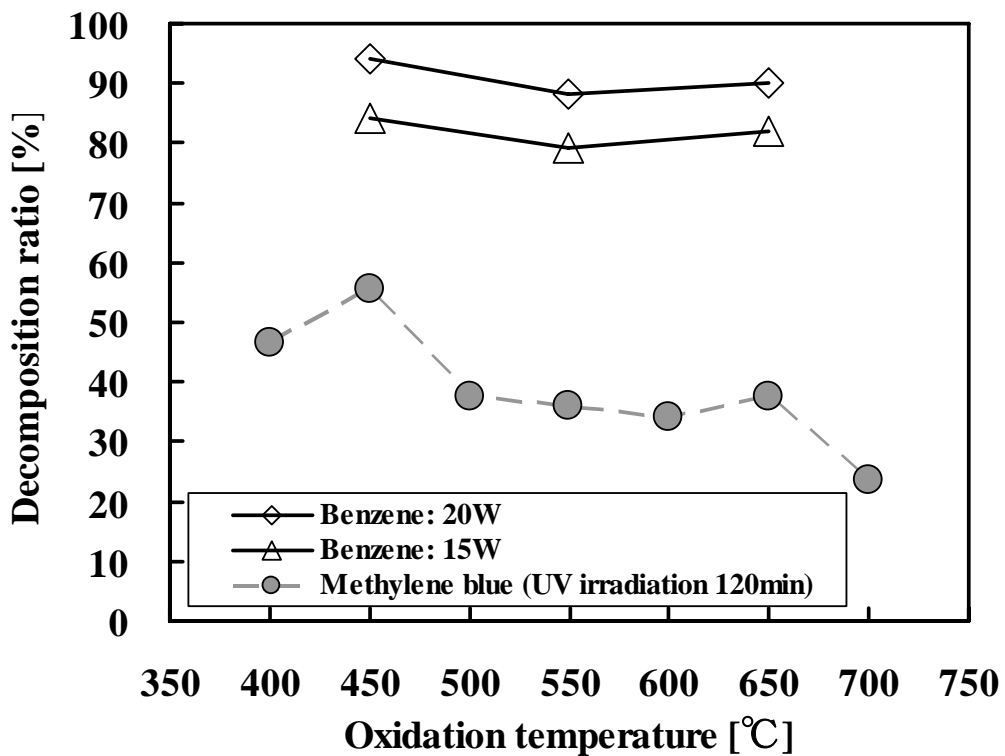


図 4-6 ベンゼン分解率及び紫外光 120 分照射のメチレンブルーの分解率の酸化処理温度依存性

4.4 まとめ

第4章では、バリア放電によるプラズマ処理によってベンゼン分解を行った。まず、ステンレス電極と未処理チタン電極によるベンゼン分解率を比較したところ、未処理チタン電極の方がベンゼン分解率が高くなった。これは、チタン電極表面の自然酸化膜による光触媒効果の影響であると考えられる。

次に、チタン電極を450℃、550℃、650℃で10時間、大気中で酸化処理して、放電電力15W及び20Wにしてベンゼン分解率を比較したところ、450℃で酸化処理したチタン電極を用いたときのベンゼン分解率が最も高くなり、650℃、550℃の順で分解率が低くなった。この結果は第3章で行った、酸化処理したチタン板を用いたメチレンブルーの分解実験の結果と比較すると、酸化処理したチタン電極を用いたベンゼン分解の結果と相関関係があることが分かった。これは、450℃で酸化処理したとき、チタン電極表面に成長した酸化膜がプラズマ放電によって発生した紫外光の吸収が大きいため、光触媒効果がより大きくなったためと考えられる。

なお、放電電力15Wでは、プラズマ処理後のリアクター内部にタールの付着が見られることから、本装置では20W以上でプラズマ処理することが望ましいと考える。

第 5 章 大気圧プラズマによるベンゼン分解の電極表面形状

依存性

5.1 緒言

第 3 章及び第 4 章で明らかにした通り、チタン電極を酸化処理して表面に形成された酸化膜の光触媒効果によってベンゼンの分解率は高くなることが分かった。このことから、チタン電極表面に加工を施し、表面積を増やせば光触媒効果がさらに大きくなり、ベンゼン分解率の向上が期待できると考えた。本章では、光触媒効果を大きくするため、サンドブラスト加工または切削加工を施して電極の表面積を増やし、ベンゼンの分解率を調べた。また、本研究で用いたバリア放電の研究は、第 1 章で述べた通り、ロッド型電極[5-1]やボルト型電極[5-2、5-3]などのプラズマリアクターが報告されている。特に、放電電力が小さいときでは、ロッド型電極では放電が疎らになるため、VOC が分解されずに排出される割合が増加し、分解率が低下する。ボルト型電極では、ボルトの先端部分に電場が集中し、発生した放電ストリーマが密になり未処理の VOC が減少し、エネルギー効率がよい最適な構造であるとの報告がなされている[5-4、5-5]。したがって、本章ではチタン電極表面の構造がベンゼン分解率に与える影響について調べた。

5.2 実験方法

5.2.1 電極の加工

(1) サンドブラスト加工

第 4 章で用いたチタン電極の方閉じの方から半分の表面に、粗さ#80 の粒子によるサンドブラスト加工した。本研究では、#80 型電極と呼ぶことにする。

(2) 切削加工

図 5-1 にボルト型電極の第 4 章で用いたチタン電極のより厚みのあるチタン電極を深さ 1mm、1mm ピッチに加工した。

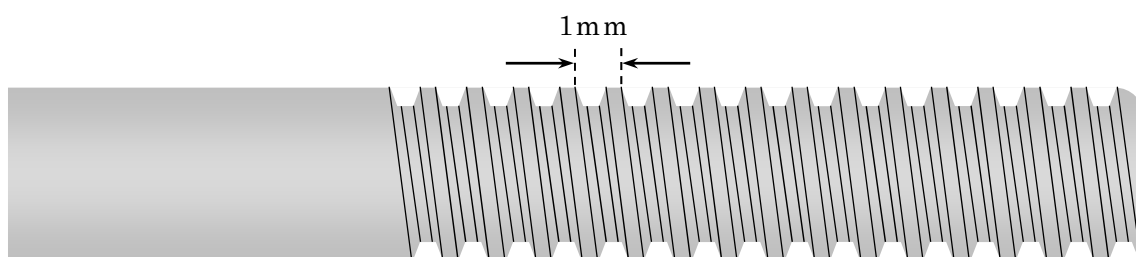


図 5-1 ボルト型電極の概要

5.2.2 チタン電極の酸化処理

チタン電極をアセトン、メタノール、純水でそれぞれ 5 分間洗浄した。酸化処理温度を 450℃、大気中で 10 時間、管状炉を用いて酸化処理した。

5.2.3 プラズマリアクター

第 4 章の 4.2.2 で用いたプラズマリアクターを使用した。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 表面構造の違いによるベンゼン分解率の比較

図 5-2 にロッド型電極、図 5-3 に#80 型電極、図 5-4 にボルト型電極を用いた場合の種々の放電電力に対するベンゼン分解率の内部電極温度依存性を示す。図 5-2、図 5-3 よりロッド型電極及び、#80 型電極では、放電電力が 15W 以下のときに内部電極温度の上昇に伴うベンゼン分解率にバラつきが見られるが、図 5-4 よりボルト型電極では、放電電力が 15W のときの内部電極温度の上昇に伴うベンゼン分解率は、ロッド型電極と#80 型電極よりも高く、バラつきも小さくなった。図 5-5 に放電電力 20W のときの各種電極を用いたベンゼン分解率の内部電極温度依存性を示す。図 5-5 より、ボルト型電極を用いたときのベンゼン分解率が高くなることが分かった。一方、ロッド型電極と#80 型電極を比較すると、ベンゼン分解率に差はあまり見られなかった。これは、ロッド型電極に比べて#80 型電極の方が表面積が大きい、熱酸化膜の形成に違いがあるためと考えられる。そこで、粗さ#80 のサンドペーパーで表面を粗研磨して溝ができたチタン板を酸化処理して表面を EDS で測定した。粗研磨処理後、650℃、20 時間、大気中で酸化処理したチタン板表面の SEM 像を図 5-6 に、EDS による O の元素マップを図 5-7 に示す。サンドペーパーで削られた部分の EDS から、溝があるところは十分に酸化されていないことが分かる。同様にサンドブラストによって加工された電極表面には酸化膜が形成されにくいため、光触媒効果が大きくならなかったと考えられる。ボルト型電極がロッド型電極と#80 型電極に比べてベンゼン分解率が高い理由は、電極の表面構造によって放電の状態が異なるためと考えられる。そこで、電極構造によって放電の状態に違いがあるか観測した。

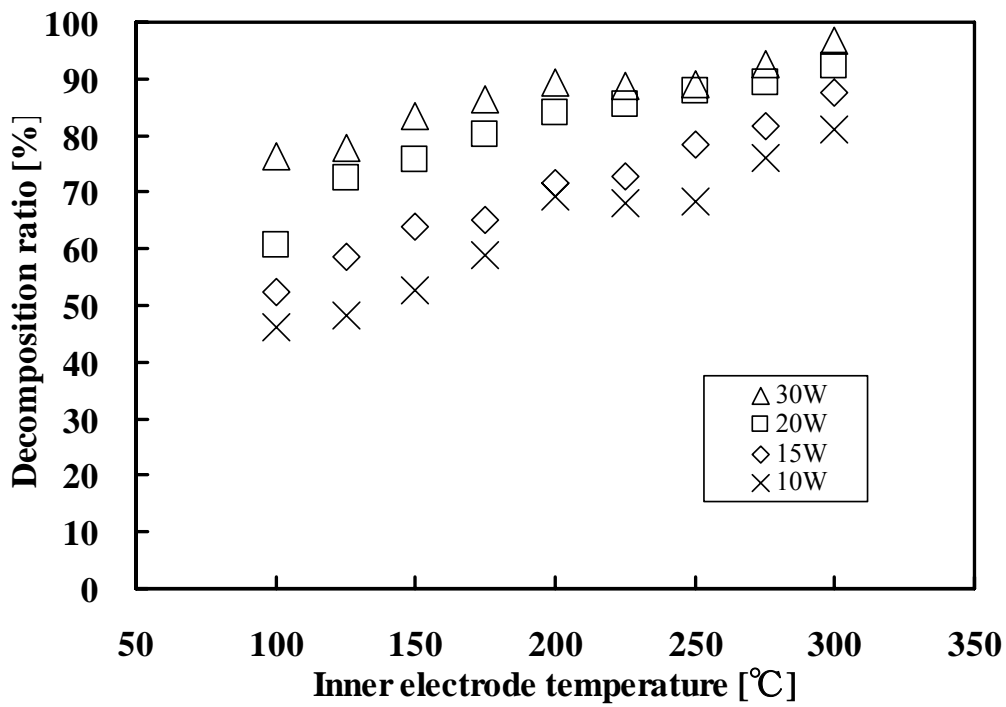


図 5-2 ロッド型電極を用いたベンゼン分解率の内部電極温度依存性

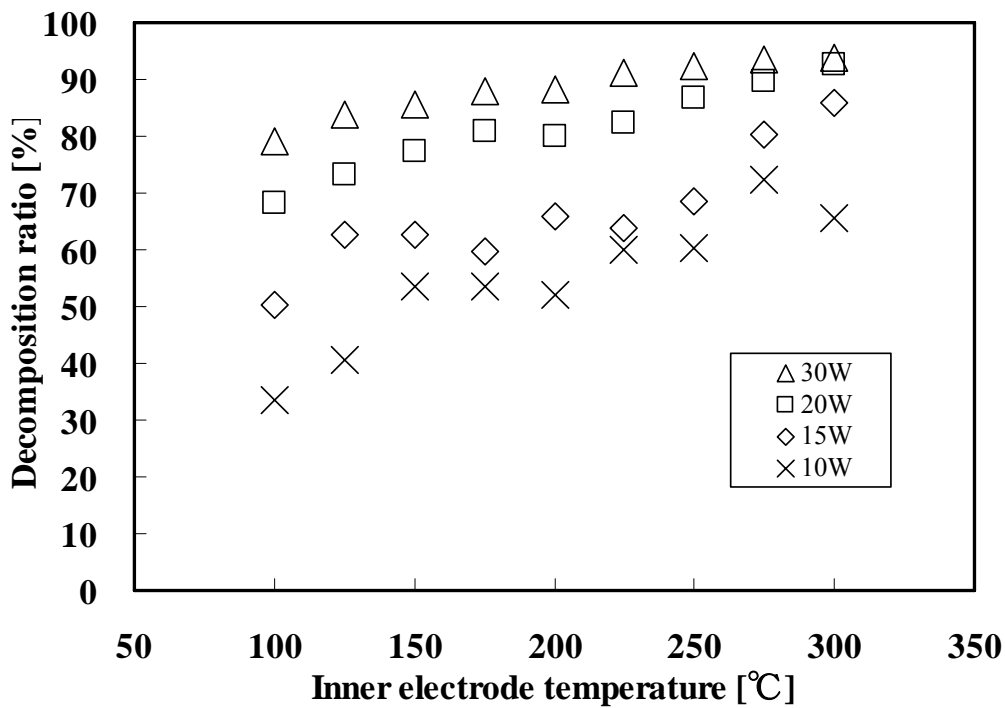


図 5-3 #80 型電極を用いたベンゼン分解率の内部電極温度依存性

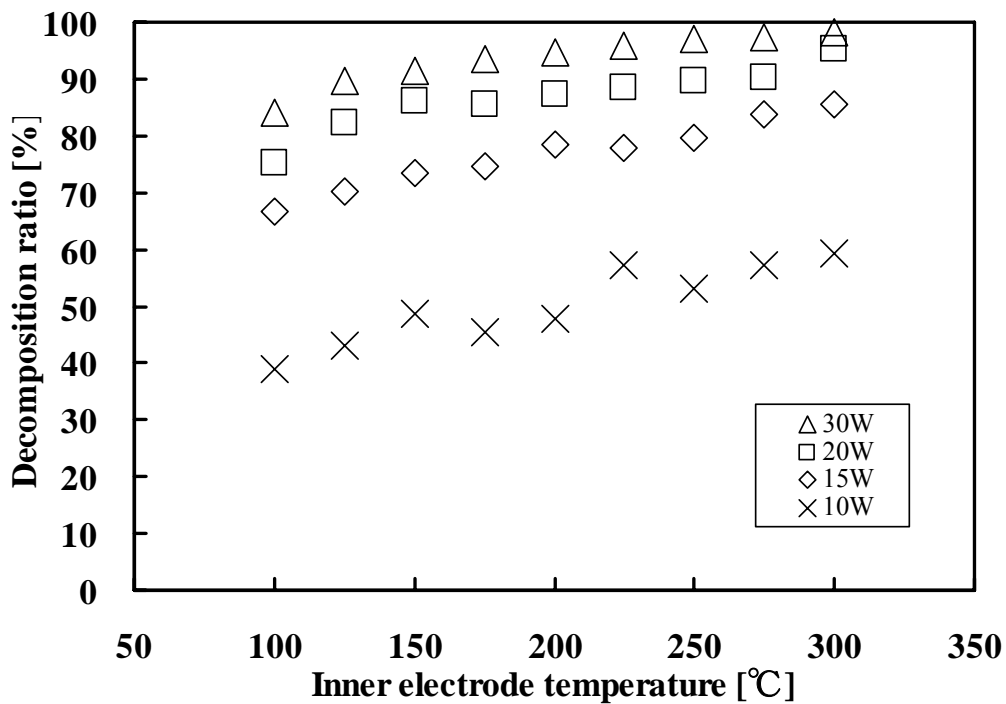


図 5-4 ボルト型電極を用いたベンゼン分解率の内部電極温度依存性

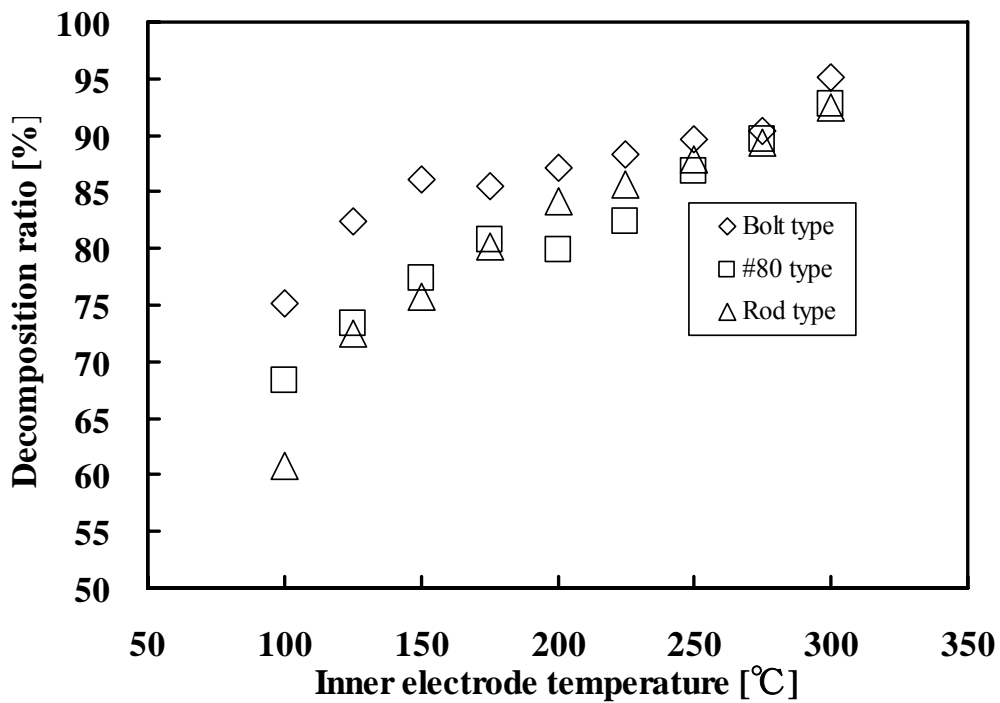


図 5-5 各種電極を用いたベンゼン分解率の内部電極温度依存性(放電電力 20W)

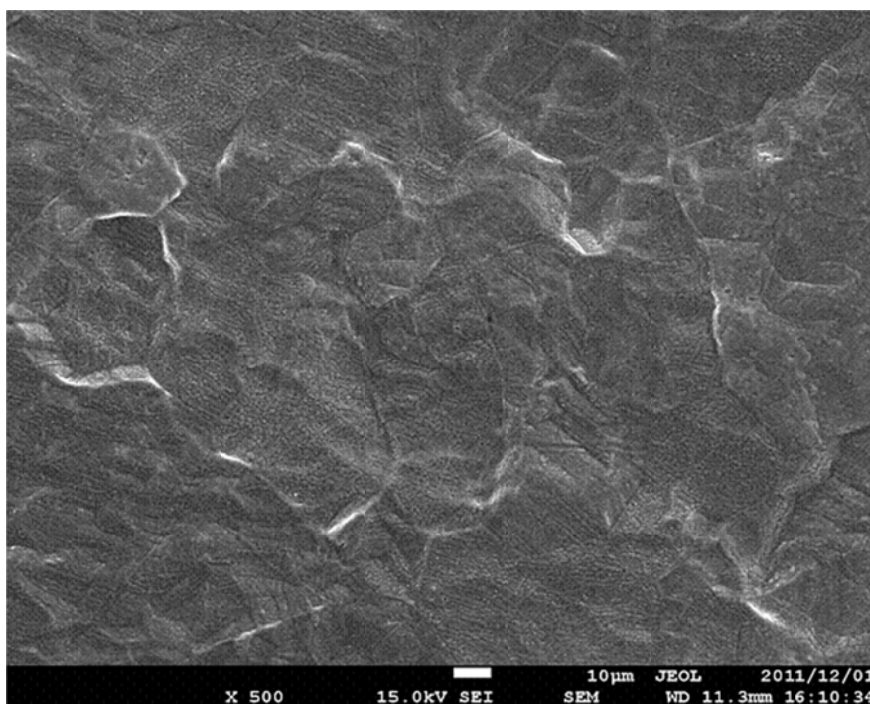


図 5-6 650°C、20 時間、大気中で酸化処理した未研磨チタン板表面の SEM 像

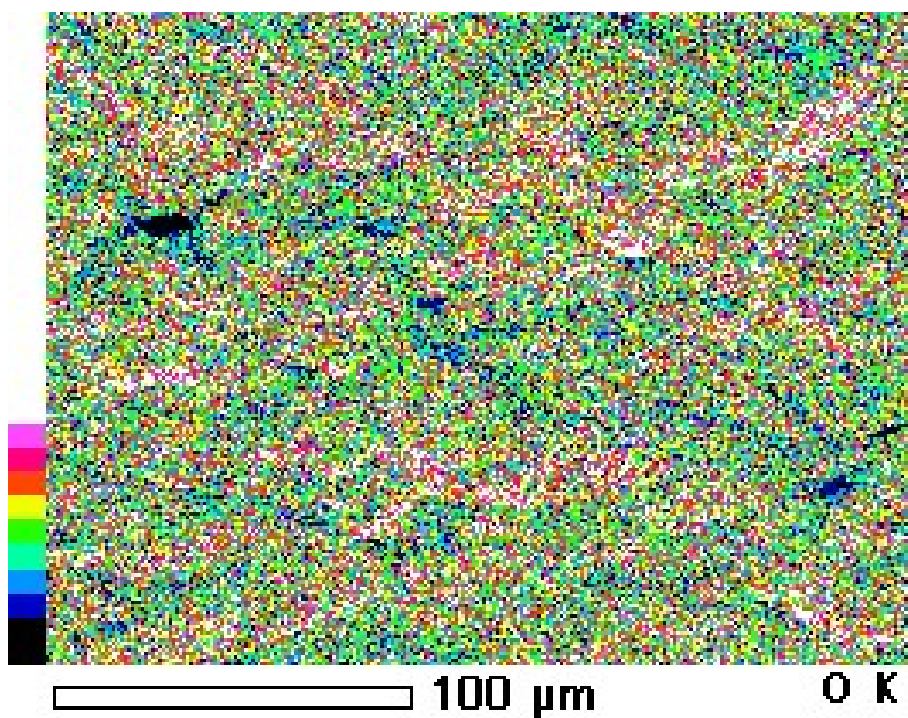


図 5-7 650°C、20 時間、大気中で酸化処理した未研磨チタン板表面の EDS による O の元素マップ

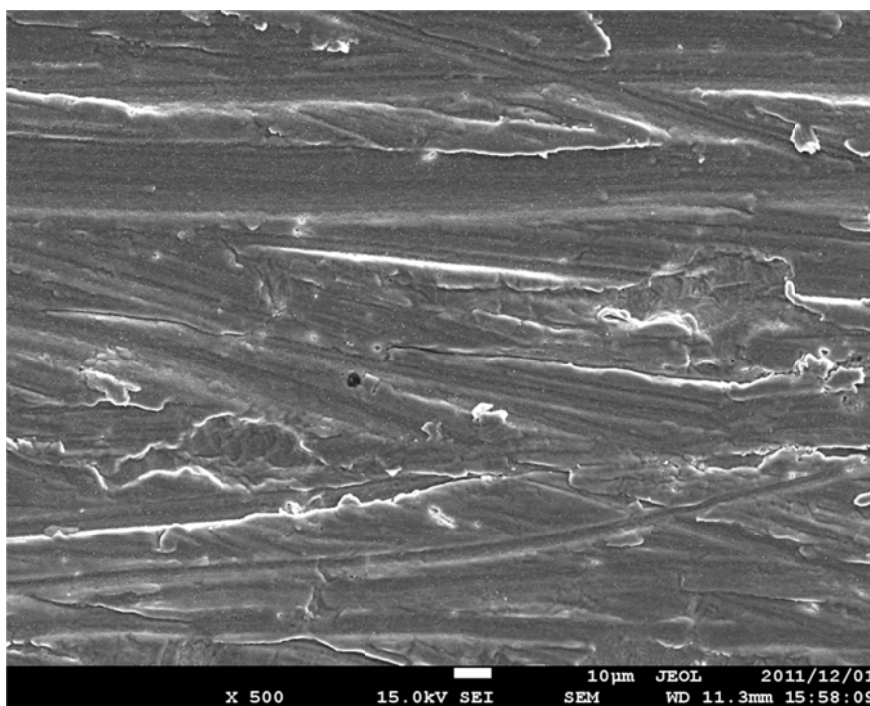


図 5-8 #80 型のサンドペーパーで表面を研磨後 650℃、20 時間、大気中で酸化処理したチタン板表面の SEM 像

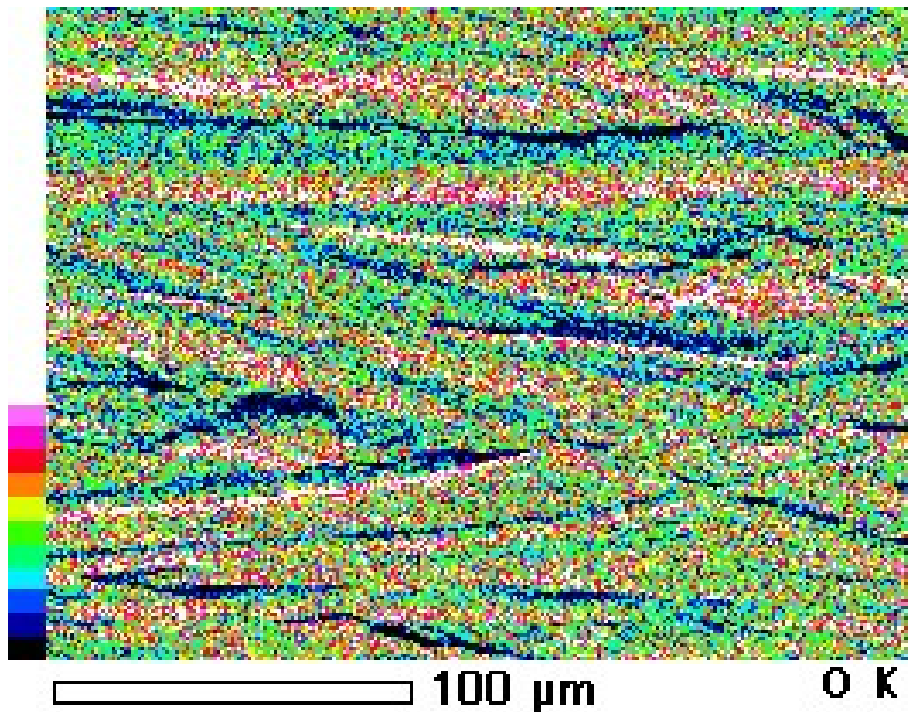


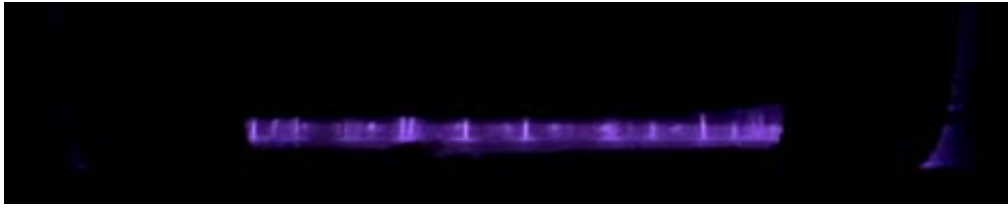
図 5-9 #80 型のサンドペーパーで表面を研磨後 650℃、20 時間、大気中で酸化処理したチタン板表面の EDS による O の元素マップ

5.3.2 表面構造の違いによる放電状態の比較

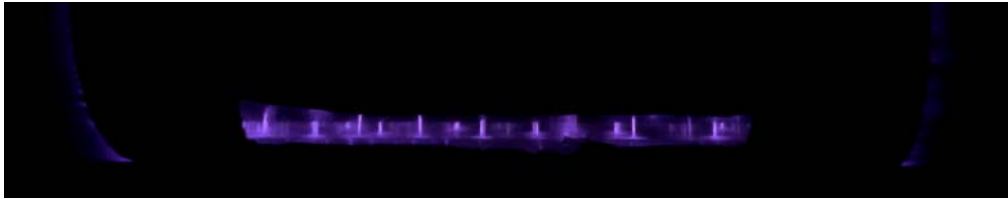
放電の状態を観測するために図 5-10 のように外部電極の一部に窓を開けて、放電が見られる状態にして撮影した。放電電力 15W における各種電極の放電状態を図 5-11 に、放電電力 20W における各種電極の放電状態を図 5-12 に示す。図より、ボルト型電極の放電状態は表面の山の部分から均一に放電しており、放電電力 15W と 20W で比較すると、ロッド型電極と#80 型電極よりも放電ストリーマが密になっていることが分かる。ロッド型電極と#80 電極の放電ストリーマは疎になっていることが分かる。ロッド型電極と#80 電極を用いたときのベンゼン分解率が、ボルト型電極より低い理由は、放電ストリーマが疎になっているため、プラズマ処理されずに通過したベンゼンの割合が高くなったからであると考えられる。



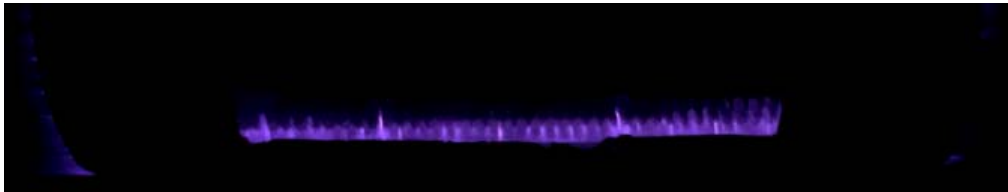
図 5-10 窓を開けた外部電極



(a) ロッド型



(b) #80 型



(c) ボルト型

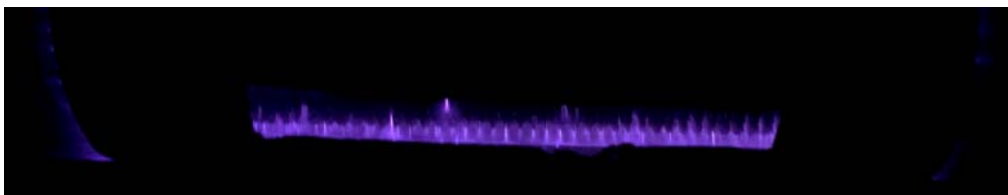
図 5-11 放電電力 15W における各種電極の放電状態



(a) ロッド型



(b) #80 型



(c) ボルト型

図 5-12 放電電力 20W における各種電極の放電状態

5.4 まとめ

チタン電極の表面積を増やす加工を施し、光触媒効果のベンゼン分解率に与える影響を調べた。ボルト型電極を用いたときベンゼン分解率が最大になることが分かった。これは、ボルト型電極の場合、放電ストリーマが密になり未処理のベンゼンの割合が減少し、ベンゼン分解率の上昇に寄与したと考えられる。一方、#80型電極を用いた場合では、ベンゼンの分解率にロード型電極との差は見られなかった。表面を加工することにより熱酸化膜が形成されにくくなり、光触媒効果が得られにくいためと考えられる。

第 6 章 結論

本研究では、熱酸化膜を有するチタン電極を用いた大気圧プラズマ装置により、外部光源なしで、圧力損失が少なく、高い耐久性を実現し、光触媒効果を併用して高効率な VOC 分解を目指した。本研究で得られた知見をまとめる。

第 3 章では、様々な条件でチタン板表面に形成した酸化膜の結晶構造を調べ、チタン電極の酸化処理条件を求めるための予備実験を行った。まず、10 時間、大気中で酸化処理したチタン板表面に形成された結晶構造は、XRD 解析より 550°C 以下では結晶が観測されなかったが、550°C～700°C でルチル型の結晶が観測された。次に、メチレンブルーの分解実験より、450°C、10 時間、大気中で酸化処理した場合、光触媒効果が最大になることが分かった。

第 4 章では、バリア放電によるプラズマ処理によってベンゼン分解を行った。まず、ステンレス電極と未処理チタン電極によるベンゼン分解率を比較したところ、未処理チタン電極の方がベンゼン分解率は高くなった。これは、チタン電極表面の自然酸化膜による光触媒効果の影響であると考えられる。

次に、チタン電極を 450°C、550°C、650°C で 10 時間、大気中で酸化処理して、放電電力 15W 及び 20W にしてベンゼン分解率を比較したところ、450°C で酸化処理したチタン電極を用いたときのベンゼン分解率が最も高くなり、650°C、550°C の順で分解率が低くなった。この結果は第 3 章で行った、酸化処理したチタン板を用いたメチレンブルーの分解実験の結果と比較すると、酸化処理したチタン電極を用いたベンゼン分解の結果と相関関係があることが分かった。したがって、450°C、10 時間、大気中で酸化処理したチタン電極を用いるとベンゼン分解における光触媒効果の影響が最大になることが分かった。これは、450°C で酸化処理したとき、チタン電極表面に成長した酸化膜がプラズマ放電によって発生した紫外光の吸収が大きいため、光触媒効果がより大きくなったためと考えられる。

第 5 章では、チタン電極の表面積を増やす加工を施し、光触媒効果のベンゼン分解率に与える影響を調べた。ボルト型電極を用いたときベンゼン分解率が最大になることが分かった。これは、ボルト型電極の場合、放電ストリーマが密になり未処理のベンゼンの割合が減少し、ベンゼン分解率の上昇に寄与したと考えられる。一方、ロッド型電極と #80 型電極を用いた場合では、ベンゼンの分解率に差は見られなかった。表面を加工することにより熱酸化膜が形成されにくくなり、光触媒効果が得られにくいためと考えられる。

以上より、内部電極に酸化処理したチタンを用いることにより、ベンゼン分解のエネルギー効率が改善されることを明らかにした。しかし、最も高い光触

媒効果が得られた 450℃、10 時間、大気中で形成した酸化膜の結晶構造の詳細については解明できていない。今後、金属チタンの薄い酸化膜の構造とその光触媒効果のメカニズムについては解明されるべきであると考える。

参考文献

第 1 章

- [1-1] 石丸泰、小川進 「改正大気汚染防止法 (VOC 規制) と揮発性有機化合物 (VOC) の排出抑制について」 DNT コーティング技報、No.5, pp. 25-32 (2005)
- [1-2] 飯島伸介、中山勝也、窪田光宏、松田仁樹 「トルエン分解におけるパイロットスケール蓄熱燃焼装置の高効率化に及ぼす蓄熱・放熱条件の検討」 廃棄物資源循環学会論文誌、Vol.20, No4, pp. 252-261 (2009)
- [1-3] 望月一宏、平林大介、小島義弘、鈴木憲司 「活性酸素を含有するナノ細孔アルミノシリケートの評価」 日本金属学会誌、第 71 巻、第 1 号、pp. 103-107 (2007)
- [1-4] 武田有志、森川潔、阪口文雄、高野善一、佐藤俊彦 「分離型 VOC 吸着装置用センシングモジュールの開発」 東京都立産業技術研究センター研究報告、第 3 号、pp. 22-25 (2008)
- [1-5] 萩原利哉、瓦田研介、井上潤、杉森博和、白石稔、渡辺昭 「廃棄物系木質バイオマスを原料とした活性炭の試作実験」 東京都立産業技術研究センター研究報告、第 5 号、pp. 44-47 (2010)
- [1-6] 森川豊、福田徳生、福田聡史、酒井昌夫、高須恭夫、近藤徹弥、林直宏 「VOC 分解酵素の活用技術の開発 ～ホルムアルデヒド分解菌の取得と性質～」 愛知県工業技術センター研究報告、No. 37, pp. 29-32 (2001)
- [1-7] 平川力、米良信昭、佐野泰三、根岸信彰、竹内浩士 「光触媒による化学剤の分解」 YAKUGAKU ZASSHI, Vol. 129, No. 1, pp. 71-92 (2009)
- [1-8] Yamamoto, T., Ramanathan, K., Lawless, P. A., Ensor, D. S., Newsome, J. R., Plaks, N., Ramsey, G. H. Hiaki Yamamoto, Kumar Ramanathan, Phil A. Lawless., Ensor, D. S., Newsome, J. R., Plaks, N., Ramsey, G. H. "Control of volatile organic compounds by an ac energized ferroelectric pellet reactor and a pulsed corona reactor" IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 28, No.3, pp. 528-534 (1992)
- [1-9] 所山太二、吉岡芳夫 「誘電体バリア放電においてギャップ長、誘電体温度が放電モードに与える影響」 電気学会論文誌 A、Vol. 126, No.9, pp. 878-885 (2006)
- [1-10] 佐藤孝紀、吉澤宣幸、伊藤秀範、田頭博昭、下妻光夫 「コロナ放電プラズマによる排ガス中ベンゼンの分解」 室蘭工業大学紀要、No.53, pp. 15-21 (2003)

- [1-11] Chavadej, S., Kiatubolpaiboon, W., Rangsunvigit, P., Sreethawong, T. "A combined multistage corona discharge and catalytic system for gaseous benzene removal" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 263, No. 1, pp. 128-136 (2007)
- [1-12] 片本晃徳、小越澄雄、春山修身 「無声放電と TiO₂ 光触媒併用による NO_x 除去とその TiO₂ 光触媒焼結温度依存性」 *静電気学会誌*、Vol. 28, No. 1, pp. 30-34 (2004)
- [1-13] Oda, T. "Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air" *Journal of Electrostatics*, Vol. 57, No. 3 pp. 293-311 (2003)
- [1-14] Oda, T., Yamaji, K. "Dilute trichloroethylene decomposition in air by using non-thermal plasma-catalyst effect" *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, Vol. 69, No. 1, pp. 93-99 (2003)
- [1-15] Korzekwa, R. A., Grothaus, M. G., Hutcherson, R. K., Roush, R. A., Brown, R. "Destruction of hazardous air pollutants using a fast rise time pulsed corona reactor" *Review of scientific instruments*, Vol. 69, No. 4, pp. 1886-1892 (1998)
- [1-16] Chen, C., Bai, H., Chang, S. M., Chang, C., Den, W. "Preparation of N-doped TiO₂ photocatalyst by atmospheric pressure plasma process for VOCs decomposition under UV and visible light sources" *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 9, No. 3, pp. 365-375 (2007)
- [1-17] 飯島伸介、遠藤有紀、西井智広、窪田光宏、松田仁樹 「揮発性有機溶剤の非平衡プラズマ分解に及ぼす共存ガスの影響」 *廃棄物資源循環学会論文誌*、Vol. 22, No. 5, PP. 314-321 (2011)
- [1-18] Kim, H. H., Tsubota, S., Daté, M., Ogata, A., Futamura, S. "Catalyst regeneration and activity enhancement of Au/TiO₂ by atmospheric pressure nonthermal plasma" *Applied Catalysis A: General*, Vol. 329, pp. 93-98 (2007)
- [1-19] Kim, H. H., Oh, S. M., Ogata, A., Futamura, S. "Decomposition of gas-phase benzene using plasma-driven catalyst (PDC) reactor packed with Ag/TiO₂ catalyst" *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 56, No. 3, pp. 213-220 (2005)
- [1-20] Futamura, S., Zhang, A. H., Yamamoto, T. "The dependence of nonthermal plasma behavior of VOCs on their chemical structures" *Journal of Electrostatics*, Vol. 42, No. 1, pp. 51-62 (1997)
- [1-21] Ono, R., Oda, T. "Ozone production by primary and secondary streamers in pulsed positive corona discharge" *Journal of Advanced Oxidation*

- Technologies, Vol. 8, No. 2, pp. 167-171 (2005)
- [1-22] Kang, M., Kim, B. J., Cho, S. M., Chung, C. H., Kim, B. W., Han, G. Y., Yoon, K. J. "Decomposition of toluene using an atmospheric pressure plasma/TiO₂ catalytic system" *Journal of molecular catalysis A: chemical*, Vol. 180, No. 1, pp. 125-132 (2002)
- [1-23] Chen, X., Rozak, J., Lin, J. C., Suib, S. L., Hayashi, Y., Matsumoto, H. "Oxidative decomposition of chlorinated hydrocarbons by glow discharge in PACT (plasma and catalyst integrated technologies) reactors" *Applied Catalysis A*, Vol. 219, No. 1, pp. 25-31 (2001)
- [1-24] Kobayashi, A., Jiang, W. "Preparation of Plasma Sprayed Titania / Hydroxyapatite Photocatalytic Coatings with Nanostructured Powder" *Transactions of the JWRI*, Vol. 34, No. 1, pp. 49-53 (2005)
- [1-25] 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会 「大気圧プラズマ：基礎と応用」 オーム社 (2009)
- [1-26] Cal, M. P., Schluep, M. "Destruction of benzene with non - thermal plasma in dielectric barrier discharge reactors" *Environmental progress*, Vol. 20, No. 3, pp. 151-156 (2001)
- [1-27] Kogelschatz, U. "Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications" *Plasma chemistry and plasma processing*, Vol. 23, No. 1, pp. 1-46 (2003)
- [1-28] Oda, T., Yamaji, K., Takahashi, T. "Decomposition of dilute trichloroethylene by nonthermal plasma processing-gas flow rate, catalyst, and ozone effect" *IEEE Transactions on* Vol. 40 No. 2 pp. 430-436 (2004)
- [1-29] Futamura, S., Einaga, H., Kabashima, H., Hwan, L. Y. "Synergistic effect of silent discharge plasma and catalysts on benzene decomposition" *Catalysis Today*, Vol.89, No. 1, pp. 89-95 (2004)
- [1-30] Ogata, A., Einaga, H., Kabashima, H., Futamura, S., Kushiyama, S., Kim, H. H. "Effective combination of nonthermal plasma and catalysts for decomposition of benzene in air" *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol.46, No. 1, pp. 87-95 (2003)
- [1-31] FUTAMURA, S., ZHANG, A., EINAGA, H. "Roles of Catalysts in Nonthermal Plasma Chemical Processing of Hazardous Air Pollutants" *Division of Petroleum Chemistry* Vol. 45 No. 3 pp. 411-414 (2000)
- [1-32] Harling, A. M., Wallis, A. E., Whitehead, J. C. "The Effect of Temperature on the Removal of DCM using Non - Thermal, Atmospheric - Pressure Plasma - Assisted Catalysis" *Plasma Processes and Polymers*, Vol. 4, No.4, pp.

463-470 (2007)

- [1-33] 橋本和仁, 藤嶋昭編集 「酸化チタン光触媒の研究動向 : 1991-1997」 シーエムシー出版 (2005)
- [1-34] 作花済夫監修 「ゾル-ゲル法応用の展開」 シーエムシー出版 (2000)
- [1-35] 金賢夏, 朴正旭, 崔琴纂, 呉性旻, 尾形敦, ニタ村森 「酸化チタン触媒を用いるプラズマ駆動触媒反応によるベンゼン分解の最適化」 静電気学会誌、Vol. 29, No. 1, pp. 32-37 (2005)
- [1-36] Kang, M., Kim, B. J., Cho, S. M., Chung, C. H., Kim, B. W., Han, G. Y., Yoon, K. J. “Decomposition of toluene using an atmospheric pressure plasma/TiO₂ catalytic system” Journal of molecular catalysis A: chemical, Vol. 180, No. 1, pp. 125-132 (2002)
- [1-37] 齋藤洋司, 五十嵐哲治, 大久保祐 「大気圧バリア放電によるトルエン分解と副生成物に及ぼす酸素・水蒸気濃度および電極温度の影響」 材料の科学と工学、Vol.44, No. 3, pp. 102-105 (2007)

第 2 章

- [2-1] 八木重典編著 「バリア放電」 朝倉書店 (2012)
- [2-2] 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会 「大気圧プラズマ : 基礎と応用」 オーム社 (2009)
- [2-3] 佐藤孝紀, 吉澤宣幸, 伊藤秀範, 田頭博昭, 下妻光夫 「コロナ放電プラズマによる排ガス中ベンゼンの分解」 室蘭工業大学紀要、No.53, pp. 15-21 (2003)
- [2-4] 放電ハンドブック出版委員会編 「放電ハンドブック 上巻」 電気学会 (1998)
- [2-5] 大熊栄作 電気磁気 [改訂] 東京電機出版局 (1974)
- [2-6] 小田哲治 大気圧非熱平衡プラズマによる大気環境改善技術の開発 平成 12 年度～平成 15 年度科学研究費補助金(基盤研究(A)(2))研究成果報告書、pp. 13-28 2004
- [2-7] Eliasson, B., Hirth, M., Kogelschatz, U. “Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges” Journal of Physics D, Vol. 20, No. 11, pp. 1421-1437 (1986)
- [2-8] 日本化学会編 ; 藤嶋昭責任編集 “光触媒” 丸善 (2005)
- [2-9] 岩村泰明 「大気圧プラズマを用いたベンゼン分解における副生成物の解明」 平成 20 年度成蹊大学工学部卒業論文 (2008)
- [2-10] Fujishima, A., Honda, K “TiO₂ photoelectrochemistry and photo-

catalysis” Nature, Vol. 238, pp. 37-38 (1972)

- [2-11] 平川力、米良信昭、佐野泰三、根岸信彰、竹内浩士 “光触媒による化学剤の分解” YAKUGAKU ZASSHI, Vol. 129, No. 1, pp. 71-92 (2009)
- [2-12] 森康明、伏脇裕一、節田節子、後藤純雄、小野寺祐夫、松下秀鶴 「酸化チタン光触媒空気清浄機による室内空気中の揮発性有機化合物の除去効果」 Indoor Environment: Journal of Society of Indoor Environment, Vol. 3, No. 1, pp. 13-21 (2000)
- [2-13] 米澤彩子、高橋克幸、颯田尚哉、高木浩一 「水中プラズマを用いたジクロロメタンの分解特性」 静電気学会誌、Vol. 35 No. 1, pp. 31-37 (2011)

第 3 章

- [3-1] 福塚敏夫 「チタン表面に生成した大気酸化処理皮膜の有用性」 チタニウム・ジルコニウム、Vol. 28 No.2 pp. 75-82 (1980)
- [3-2] 渡辺紀子 「各種酸化チタン光触媒のメチレンブルー分解性におよぼす光源の影響」 関東学院大学人間環境学会紀要 Vol.10 pp. 63-76 (2008)
- [3-3] 日本分光学会編 「可視・紫外分光法」 講談社 (2009)
- [3-4] Y. Iwamura and Y. Saito “Enhanced decomposition of benzene by non-thermal atmospheric pressure plasma with oxidized titanium electrode”, IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering, Vol.10, No.1 (2015)
- [3-5] Hussain Al-Ekabi, Nick Serpone “Kinetics studies in heterogeneous photocatalysis. I. Photocatalytic degradation of chlorinated phenols in aerated aqueous solutions over titania supported on a glass matrix” The journal of physical chemistry, Vol. 92, pp. 5726–5731 (1988)
- [3-6] 岩村泰明、渡邊良祐、齋藤洋司 「大気圧プラズマを用いたベンゼン分解のチタン電極酸化処理温度依存性」 材料の科学と工学 vol. 51, No.6, pp. 238-242 (2014.12)
- [3-7] 金賢夏、朴正旭、崔琴纂、呉性旻、尾形敦、二タ村森 「酸化チタン触媒を用いるプラズマ駆動触媒反応によるベンゼン分解の最適化」 静電気学会誌、Vol. 29, No. 1, pp. 32-37 (2005)
- [3-8] 片本晃徳、小越澄雄、春山修身 「無声放電と TiO₂ 光触媒併用による NO_x 除去とその TiO₂ 光触媒焼結温度依存性」 静電気学会誌、Vol. 28, No. 1 pp. 30-34 (2004)
- [3-9] Kang, M., Kim, B. J., Cho, S. M., Chung, C. H., Kim, B. W., Han, G. Y., Yoon, K. J. “Decomposition of toluene using an atmospheric pressure plasma/TiO₂ catalytic system” Journal of molecular catalysis A: chemical Vol.

- 180, No. 1, pp. 125-132 (2002)
- [3-10] Ohtani, B., Ogawa, Y., Nishimoto, S. I. "Photocatalytic activity of amorphous-anatase mixture of titanium (IV) oxide particles suspended in aqueous solutions" *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 101, No. 19, pp. 3746-3752 (1997)
- [3-11] Kanna, M., Wongnawa, S. "Mixed amorphous and nanocrystalline TiO₂ powders prepared by sol-gel method Characterization and photocatalytic study" *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 110, No. 19, pp. 166-175 (2008)
- [3-12] 佐藤孝紀、吉澤宣幸、伊藤秀範、田頭博昭、下妻光夫 「コロナ放電プラズマによる排ガス中ベンゼンの分解」 *室蘭工業大学紀要*、No.53, pp. 15-21 (2003)

第 4 章

- [4-1] Futamura, S., Zhang, A. H., Yamamoto, T. "The dependence of nonthermal plasma behavior of VOCs on their chemical structures" *Journal of Electrostatics*, Vol. 42, No. 1, pp. 51-62 (1997)
- [4-2] Yamamoto, T., Ramanathan, K., Lawless, P. A., Ensor, D. S., Newsome, J. R., Plaks, N., Ramsey, G. H. Hiaki Yamamoto, Kumar Ramanathan, Phil A. Lawless., Ensor, D. S., Newsome, J. R., Plaks, N., Ramsey, G. H. "Control of volatile organic compounds by an ac energized ferroelectric pellet reactor and a pulsed corona reactor." *IEEE Transactions on Industry Applications*, Vol. 28, No.3, pp. 528-534 (1992)
- [4-3] Futamura, S., Einaga, H., Kabashima, H., Hwan, L. Y. "Synergistic effect of silent discharge plasma and catalysts on benzene decomposition" *Catalysis Today*, Vol.89, No. 1, pp. 89-95 (2004)
- [4-4] 片本晃徳、小越澄雄、春山修身 「無声放電と TiO₂ 光触媒併用による NO_x 除去とその TiO₂ 光触媒焼結温度依存性」 *静電気学会誌*、Vol. 28 No. 1 pp. 30-34 (2004)
- [4-5] 岩村泰明、渡邊良祐、齋藤洋司 「大気圧プラズマを用いたベンゼン分解のチタン電極酸化処理温度依存性」 *材料の科学と工学*、vol. 51, No.6, pp.26-30 (2014)
- [4-6] 佐藤孝紀、吉澤宣幸、伊藤秀範、田頭博昭、下妻光夫 「コロナ放電プラズマによる排ガス中ベンゼンの分解」 *室蘭工業大学紀要*、No.53 pp. 15-21 (2003)
- [4-7] Cal, M. P., Schluep, M. "Destruction of benzene with non - thermal plasma in

dielectric barrier discharge reactors” Environmental progress, Vol. 20, No. 3 pp. 151-156 (2001)

第 5 章

- [5-1] 片本晃徳、小越澄雄、春山修身 「無声放電と TiO₂ 光触媒併用による NO_x 除去とその TiO₂ 光触媒焼結温度依存性」 静電気学会誌、Vol. 28 No. 1 pp. 30-34 (2004)
- [5-2] Oda, T “Non-thermal plasma processing for environmental protection: decomposition of dilute VOCs in air” Journal of Electrostatics, Vol. 57, No. 3 pp. 293-311 (2003)
- [5-3] Oda, T., Yamaji, K. “Dilute trichloroethylene decomposition in air by using non-thermal plasma-catalyst effect” Journal of Advanced Oxidation Technologies, Vol. 69, No. 1, pp. 93-99 (2003)
- [5-4] 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会 「大気圧プラズマ：基礎と応用」 オーム社 (2009)
- [5-5] Oda, T., Yamaji, K., Takahashi, T. “Decomposition of dilute trichloroethylene by nonthermal plasma processing-gas flow rate, catalyst, and ozone effect” IEEE Transactions on, Vol. 40, No. 2, pp. 430-436 (2004)

研究発表

査読付き原著論文 2件

1. 岩村泰明、渡邊良祐、齋藤洋司
「大気圧プラズマを用いたベンゼン分解のチタン電極酸化処理温度依存性」
材料の科学と工学 vol. 51, No.6, pp. 238-242 (2014.12)
2. Y. Iwamura and Y. Saito
“Enhanced decomposition of benzene by non-thermal atmospheric pressure plasma with oxidized titanium electrode”
IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials vol.10, No.1, pp. 17-21
(2015.1)

国際会議プロシーディング 1件

1. Y. Iwamura, T. Iwamura, Y. Saito
“A Study on Improved Benzene Decomposition by Atmospheric Pressure Non-thermal Plasma with Titanium Electrodes”
Proc. Int. Conf. on Elec. Eng. 2012, pp. 1540-1543 (Kanazawa) (2012.7.11)

口頭発表 9件

1. 岩村泰明，大久保祐，齋藤洋司
「大気圧プラズマを用いたベンゼン分解における副生成物の解明」
日本材料科学会平成20年度学術講演大会予稿集、pp.45-46 (2008.6.6)
2. 岩村泰明，大久保祐，齋藤洋司
「大気圧プラズマを用いたベンゼン分解における副生成物の解明」
第56回応用物理学関係連合講演会予稿集、1p-T-17、p.221 (2009.4.1)
3. 岩村泰明，根本昂，大久保祐，齋藤洋司
「大気圧プラズマを用いたベンゼン分解の電極材料依存性」
日本材料科学会平成21年度学術講演大会予稿集、pp.49-50 (2009.6.5)

4. 澁谷克則、佐藤正基、岩村泰明、津田欣範、須崎三徳、齋藤洋司
「ガラス基板清浄化のための平行平板型大気圧プラズマ処理装置の検討」
日本材料科学会平成 21 年度学術講演大会予稿集、pp.51-52 (2009.6.5)
5. 澁谷克則、佐藤正基、岩村泰明、津田欣範、須崎三徳、齋藤洋司
「ガラス基板清浄化のための平行平板型大気圧プラズマ処理装置の検討」
第 70 回応用物理学会学術講演会予稿集、10p-N-2、p.181 (2009.9.10)
6. 岩村俊明、岩村泰明、長田真人、齋藤洋司
「大気圧プラズマを用いたベンゼン分解の電極材料依存性」
日本材料科学会平成 22 年度学術講演大会予稿集、pp.37-38 (2010.6.4)
7. 岩村泰明、岩村俊明、齋藤洋司
「チタン電極を用いた非熱平衡大気圧プラズマによるベンゼン分解率向上
の検討」
第 59 回応用物理学関係連合講演会予稿集、16p-B8-20 (2012.3.16)
8. 岩村泰明、岩村俊明、岩田雅人、小橋匠、齋藤洋司
「チタン電極を用いた非熱平衡大気圧プラズマによるベンゼン分解率向上
の検討」
日本材料科学会平成 24 年度学術講演大会予稿集、pp.51-52 (2012.6.1)
9. 岩村泰明、佐藤寛丈、渡邊良祐、齋藤洋司
「非熱平衡大気圧プラズマによるベンゼン分解のチタン電極表面の酸化処
理温度依存性」
日本材料科学会平成26年度学術講演大会予稿集、pp.48-49 (2014.6.6)

謝辞

成蹊大学理工学部システムデザインが学科の齋藤洋司教授には、指導教員として直接指導を賜り大変感謝しております。情弱な小生に最後までお付き合いいただき、ありがとうございました。

同理工学部物質生命理工学科の里川重夫教授には、論文の執筆に当たり、触媒に関する多数の助言を賜りました。また、同研究室の XRD 測定にご協力いただきありがとうございました。

同理工学部システムデザイン学科の瓜生芳久教授には、論文の執筆に当たり、構成について多数の助言を賜り、ありがとうございました。

同理工学部システムデザイン学科の酒井孝教授には、SEM、EDS 測定にご協力いただきありがとうございました。また SEM、EDS に関する助言を賜り感謝しております。

同理工学部システムデザイン学科の三浦正志准教授には、薄膜の結晶に関する助言を賜り、ありがとうございました。

同理工学部物質生命理工学科の鈴木誠一准教授には、様々な実験器具を貸していただき、また、実験手順の助言を賜りました。大変感謝しております。

本研究の実験に当たり、電子デバイス研究室の渡邊良祐助教には、多数の助言を頂きました。また、論文執筆のために助言を賜りました。ありがとうございました。

本研究の一部は、文部科学省私立大学研究基盤形成支援事業の補助を受けて行いました。関係各位に感謝します。

博士前期課程まで、実験に関する助言を賜りました元電子デバイス研究室の門馬正助手に感謝いたします。

実験方法などを指導して下さった大久保祐さんに感謝いたします。本研究のパートナーとして、根本昂君、長田真人君、八木秀徳君、岩田雅人君、小橋匠君、須藤遼也君、佐藤寛丈君、白江史堯君には、実験に協力頂き感謝します。

最後に、本研究の一端を担ってくれた実弟の俊明に感謝する。