

## 論 文

# 微量のアルコールが存在する火花放電下での OHラジカルの生成とその減衰

小野亮<sup>\*,1</sup>, 小田哲治<sup>\*,2</sup>

(2001年7月23日受付, 2001年10月22日受理)

## Generation and Extinction Processes of OH Radical in a Pulsed Spark Discharge with Dilute Alcohol

Ryo ONO<sup>\*,1</sup> and Tetsuji ODA<sup>\*,2</sup>

(Received July 23, 2001; Accepted October 22, 2001)

Generation and extinction processes of OH radical are studied in an atmospheric-pressure pulsed spark discharge with dilute methanol or ethanol. OH is produced from those alcohol and reacts with those alcohol. OH is an important intermediate to study the reaction mechanism of those alcohol. OH is measured by laser-induced fluorescence (LIF) with a KrF laser. In oxygen-nitrogen mixture, OH production from methanol increases proportionally with oxygen concentration, while OH is not formed from ethanol in the same mixture of oxygen and nitrogen. When water vapor is contained in the ambient gas, OH is yielded from methanol and ethanol even if oxygen does not exist. The thermal dissociation of the alcohol that is one of major pathways yielding OH is not observed under our discharge. The reaction rate of OH with methanol is estimated. It becomes much less than referred reaction rate.

### 1. はじめに

メタノールやエタノールは優れた燃料として注目されており、気相反応に関する数多くの研究がなされてきた。これらの研究ではアルコールの酸化反応に重点が置かれ、いくつかの反応モデルをもとに詳細な解析が行われてきた<sup>1–4)</sup>。メタノールやエタノールは高温下で熱解離し、OHラジカルを発生する。このOHラジカルは非常に強い酸化力をもち、様々な有機物と活性に反応する。そのためOHはこれらのアルコールと再び反応し、新たな生成物を生じる。このようにOHはアルコールから生成され、再びアルコールと反応する。OHラジカルはH, O, HO<sub>2</sub>などと並んで、アルコール反応の中間種として重要である。

これまでのアルコール酸化反応に関する研究は、主に高温反応器、衝撃波管、火炎などを用いて行われてきた。一方近年では、放電下におけるアルコールの反応も注目されている。大気圧バリア放電でメタノールを合成する研究では、その合成反応プロセスの解析が進められている<sup>5, 6)</sup>。これとは

逆に、放電でメタノールを分解する研究も行われている<sup>7)</sup>。RF放電CVDによるダイヤモンド薄膜の合成では、合成に必要なCH<sub>3</sub>やHを得るためにメタノールを雰囲気ガスに混入し、その効果を調べている<sup>8, 9)</sup>。また大気圧放電による、メタノール<sup>10)</sup>やホルムアルデヒド<sup>11)</sup>などの揮発性有機物(VOC)の分解除去も研究されており、これらの有機物の放電下での振る舞いも研究の対象となっている。このような背景のもと、放電下でのアルコールや様々な有機物の反応解析は、その重要性を高めている。

本研究では大気圧放電下でのアルコールとOHの関係に注目し、微量のメタノールあるいはエタノールを含む大気圧パルス火花放電下での、OHの生成とその減衰の様子を観測した。OHはレーザ誘起蛍光法(LIF)で測定し、OHがアルコールから生成され、再びアルコールと反応する様子を観測した。これらの結果をもとに、パルス火花放電下でのアルコールの反応過程を調べた。また、従来のアルコール酸化反応モデル<sup>3, 4)</sup>だけでは説明できない現象がいくつか観測されたので、これについても報告する。

### 2. 実験装置

実験装置を図1に示す。ロータリー・スパーク・ギャップを用いて、コンデンサに充電した17kVの高電圧を針-針電極

キーワード: OHラジカル、パルス火花放電、LIF、メタノール、エタノール

\*東京大学工学部電気工学科 (113-8656 東京都文京区本郷7-3-1)  
Department of Electrical Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656, Japan  
<sup>1</sup>ryo@streamer.t.u-tokyo.ac.jp

<sup>2</sup>oda@streamer.t.u-tokyo.ac.jp

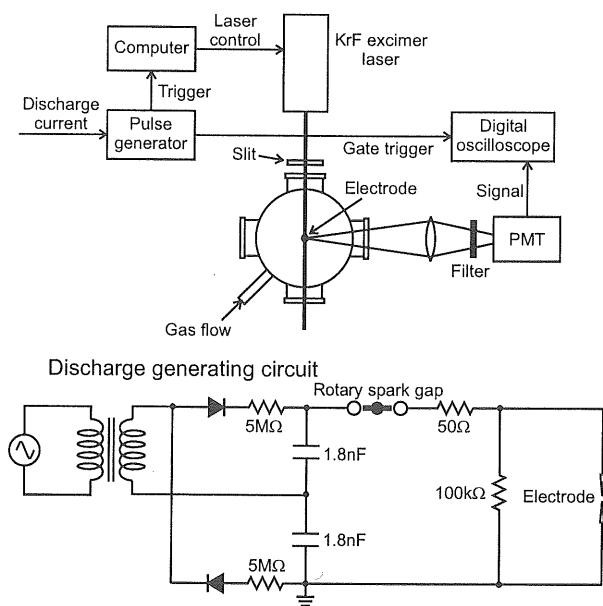


図1 実験装置と放電発生回路

Fig.1 Experimental setup and discharge operating circuit.

間に印加する。電極間隔は4mmである。電流波形は300ns幅で、ピークが120Aである。放電は容積2.8Lの実験容器内で発生させ、実験中はメタノール、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oの混合ガスを流速2L/minで実験容器内に流す。混合ガスの組成比はN<sub>2</sub>ガス、O<sub>2</sub>(20%)/N<sub>2</sub>ガス、およびメタノール希釈ガスの流量比で調整する。実験容器内圧力は大気圧とする。H<sub>2</sub>O濃度はバブリングしたガスと乾燥ガスの流量比で調整する。このときメタノール希釈ガスをバブリングするとメタノールが水に溶けてしまうので、N<sub>2</sub>、およびO<sub>2</sub>(20%)/N<sub>2</sub>ガスのみをバブリングする。メタノール希釈ガスは、あらかじめ30Lの耐圧タンクに生成したものを使用する。生成方法は、まず最初に耐圧タンクを0.1Torrまで減圧し、マイクロシリジで所定の量のメタノールをタンク内に注入して気化させる。その後実験に応じてN<sub>2</sub>あるいはO<sub>2</sub>(20%)/N<sub>2</sub>を4-5気圧まで充填し、所定の濃度のメタノール希釈ガスを得る。エタノールについてもメタノールと同様に実験する。

OHの励起には波長可変KrFエキシマレーザを使用し、A<sup>2</sup>Σ(v'=3) ← X<sup>2</sup>Π(v''=0)バンドのP<sub>2</sub>(8)を励起する。その後OHが放射するA<sup>2</sup>Σ(v'=3) → X<sup>2</sup>Π(v''=2)バンドの蛍光を、フィルタを通して光電子増倍管(PMT)で観測する。このKrFレーザによるOH-LIFは励起準位で前期解離が起こり、高気圧下の測定で問題になるクエンチングの影響を極めて小さくできる<sup>12)</sup>。特に大気圧のように圧力の高い雰囲気に適した手法である。レーザは放電パルスから3μs～1ms遅らせて照射する。この遅れ時間は調整できるので、OH密度の放電後の時間変化を観測できる。

表1 反応(1)-(6)の反応定数<sup>3)</sup>

Table 1 Reaction rates of reaction (1)-(6).

Reaction	Reaction rate [cm <sup>3</sup> /s]
(1) <sup>†</sup>	$k_{\infty} = 3.16 \times 10^{-8} \exp(-46200/T)$ $k_0 = 8.13 \times 10^{-4} T^{-7.35} \exp(-48100/T)$ $F_c = (1 - 0.414) \exp(-T/279)$ +
(2) <sup>†</sup>	$0.414 \exp(-T/5459)$ $k_{\infty} = 4.47 \times 10^{-8} T^{-0.08} \exp(-49800/T)$ $k_0 = 6.45 \times 10^{-8} T^{-6.33} \exp(-51900/T)$ $F_c = (1 - 0.773) \exp(-T/693)$ +
(3)	$0.773 \exp(-T/5333)$ $k = 6.44 \times 10^{-19} T^{2.50} \exp(-1550/T)$
(4)	$k = 3.40 \times 10^{-11} \exp(-22600/T)$
(5)	$k = 1.18 \times 10^{-17} T^{1.80} \exp(300/T)$
(6)	$k = 1.66 \times 10^{-18} T^{2.10} \exp(-250/T)$

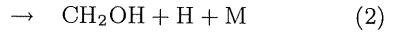
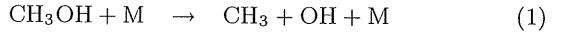
<sup>†</sup> Troeの式<sup>4)</sup>で表した反応定数

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 メタノールによるOHの生成

メタノールのOH基はいくつかの反応で解離し、OHを生じる。ここではO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>雰囲気中で、メタノールからOHが生成される過程について考察する。

メタノールは次の熱解離反応でOHを生じる<sup>3)</sup>。



反応(1)(2)を含めて、本論文に現れる反応の反応定数を表1に示す。反応(1)が熱解離反応全体の75-90%程度を占めるので<sup>3)</sup>、メタノールが熱解離すればOHが観測されるはずである。例えば0.5%のメタノールが熱解離すれば、1000ppmオーダーのOHが観測されるはずである。しかしパルス火花放電下では、N<sub>2</sub>にメタノールを0.5%加えた雰囲気でもOHはほとんど観測されなかった。筆者らが文献<sup>13)</sup>で求めたOHの絶対密度から推定すると、このときの放電で生成されたOHは1ppm以下であった。この実験結果より、メタノールの熱解離反応とそれに伴うOHの生成は、パルス火花放電下では検出されなかった。

上記のN<sub>2</sub>雰囲気ガスにO<sub>2</sub>が加わると、メタノールからOHが生成された。図2にCH<sub>3</sub>OH/O<sub>2</sub>(20%)/N<sub>2</sub>中で観測した、測定準位のOH密度[OH]<sub>p</sub>の放電後の時間変化を示す。メタノール濃度が増すとOHが増加しており、メタノールからOHが生成されていることが分かる。図2の破線は、メタノールの代わりにH<sub>2</sub>O(3.0%)を加えたときの結果である。H<sub>2</sub>Oよりもメタノールのほうが、1分子あたりのOHの生成量が多いことが分かる。図2でメタノールが0%でもOHが観測されているが、これは乾燥ガスに微量に含まれる水分、あるいは真鍮電極に付着した微量の水分やメタノールによる影響と考えられる。

図2で[OH]<sub>p</sub>は放電後数10μsの間増加して、その後減少している。これは破線で示した、H<sub>2</sub>Oから生成されたOH

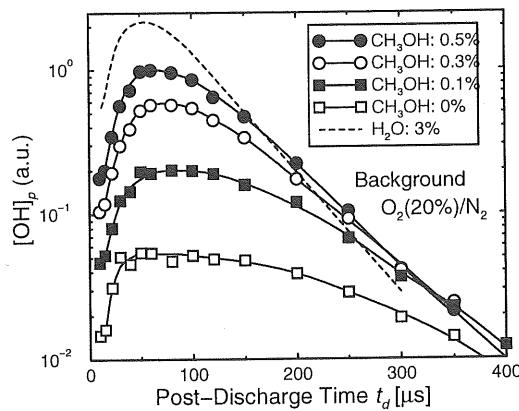


図 2 OH の測定準位密度  $[OH]_p$  の放電後の時間変化  
Fig.2 Time evolution of OH density in the probed state  $[OH]_p$  after discharge.

と同様の挙動である。この放電後の  $[OH]_p$  の増加の原因として、次の 3 つの可能性が考えられる<sup>13)</sup>。

- 1) 励起準位に生成された OH の、測定準位への緩和
- 2) 放電後数  $10\mu s$  の間続く、OH の生成反応
- 3) 測定領域への OH の流入

またその後の  $[OH]_p$  の減少は、

- 1) 測定領域からの OH の拡散
- 2) OH の再結合反応、あるいは他分子種との化学反応による OH の消滅

などに起因すると考えられる。

このように  $CH_3OH/O_2/N_2$  雰囲気での OH 生成量は、 $O_2$  およびメタノール濃度に強く影響される。ここで OH 生成量と、 $O_2$  およびメタノール濃度の関係を調べる。図 3 はメタノール 0.5% を含む雰囲気で、 $O_2$  濃度と OH 生成量をプロットした結果である。ただし OH 生成量  $[OH]_Y$  は、 $[OH]_p$  の放電後の最大値で定義する。OH 生成量は酸素濃度  $[O_2]$  が過剰になると飽和しているが、 $[O_2]$  が小さいところでは  $[O_2]$  に比例している。すなわち

$$[OH]_Y \propto [O_2]$$

が成立する。一方  $O_2(20\%)/N_2$  雰囲気での  $[OH]_Y$  とメタノール濃度の関係を、図 4 に黒丸で示す。この結果は、両者が比例関係にあることを示している。すなわち

$$[OH]_Y \propto [CH_3OH]$$

が成立する。このように OH 生成量は、酸素およびメタノール濃度に比例している。これは OH が、 $O_2$  もしくはその放電生成物とメタノールの反応で生成されていることを示し

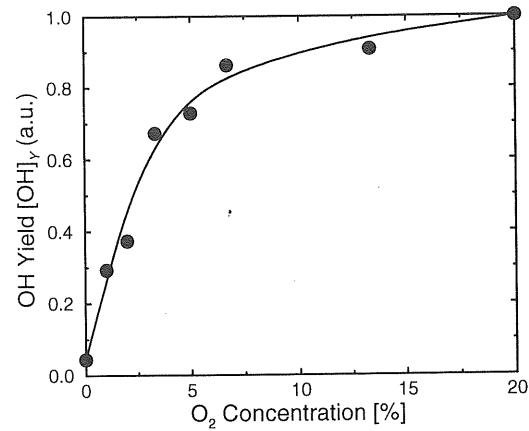


図 3  $CH_3OH(0.5\%)/O_2/N_2$  雰囲気で測定した、OH 生成量の  $O_2$  濃度依存性  
Fig.3 OH yield  $[OH]_Y$  versus  $O_2$  concentration in  $CH_3OH(0.5\%)/O_2/N_2$  mixture.

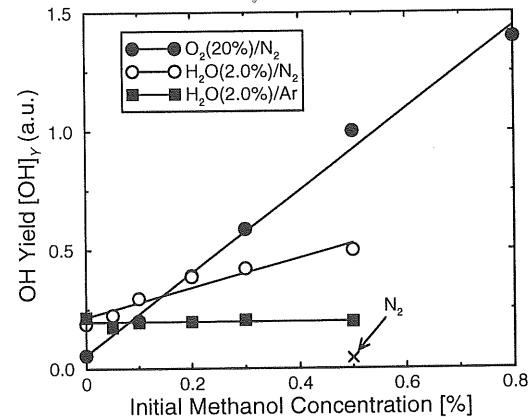
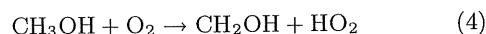


図 4 様々なガス雰囲気でのメタノール濃度と OH 生成量の関係  
Fig.4 Plots of OH yield as a function of methanol concentration in various gas mixture.

ている。考えられる反応として、メタノールと O ラジカルの反応がある<sup>3)</sup>。



この他にも、メタノールと豊富に含まれる  $O_2$  の反応



で生成された  $HO_2$  が、OH を生じた可能性もある。例えば  $HO_2$  は H や O と反応して OH を生じる。

以上の結果をもとに、メタノールが  $O_2/N_2$  雰囲気で反応を起こすには、どのような条件が必要であるかを考察する。メタノールは (1)(2) の熱解離、(3)(4) の O や  $O_2$  との反応の他に、H, OH, HCO,  $HO_2$ ,  $CH_3$ ,  $CH_3O$  などと反応する<sup>3, 4)</sup>。しかし本実験の  $CH_3OH/O_2/N_2$  雰囲気では、これらはメタノールが反応して初めて生成される副生成物である。したがってメタノールは、(1)-(4) いずれかの反応が引

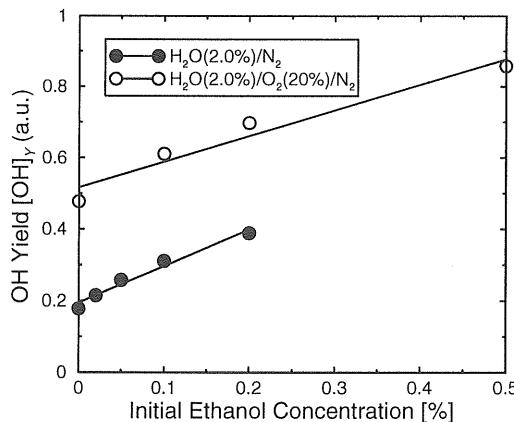


図 5 OH 生成量とエタノール濃度の関係  
Fig.5 OH yield versus ethanol concentration.

金となり反応を開始する。前述したように、パルス火花放電下では(1)(2)の熱解離反応は検出されなかったので、メタノールは(3)(4)いずれかの反応をきっかけに、反応を開始すると考えられる。このように、O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 雰囲気のパルス火花放電下でメタノールが反応するには、酸素が必要である。

一方雰囲気ガスにH<sub>2</sub>Oが加わると、O<sub>2</sub>が存在しなくともメタノールからOHが生成された。H<sub>2</sub>O(2.0%)/N<sub>2</sub> 雰囲気でメタノール濃度を変えたときのOH生成量の変化を、図4に白丸で示す。メタノール0%でのOH、すなわちH<sub>2</sub>Oから生じたOHを除けば、[OH]<sub>Y</sub>はメタノール濃度に比例して増加している。ところが図4に示したH<sub>2</sub>O(2.0%)/ArおよびN<sub>2</sub>雰囲気では、メタノールからOHは生成されていない。これらの結果は、H<sub>2</sub>OとN<sub>2</sub>が共存する場合に限り、メタノールからOHが生成されることを示している。これまでのメタノール酸化反応モデル<sup>3,4)</sup>からは、このH<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>でのOH生成プロセスは特定できない。これらのモデルでは考慮されていない反応が、パルス火花放電下では生じていることを示している。

### 3.2 エタノールによるOHの生成

エタノールもメタノールと同様に、熱解離反応、あるいはOラジカルとの反応でOHを生じる<sup>2,4)</sup>。しかしパルス火花放電下では、このどちらの反応も検出されなかった。メタノールと異なり、エタノールはO<sub>2</sub>を含むO<sub>2</sub>(20%)/N<sub>2</sub>雰囲気でもOHを生じなかった。このようにエタノールとメタノールでは、O<sub>2</sub>を含む環境でOHの生成に相違がみられた。一方H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>雰囲気では、メタノールと同様にOHが生成された。図5にH<sub>2</sub>O(2.0%)/N<sub>2</sub>雰囲気でのエタノールとOH生成量の関係を黒丸で示す。エタノールからOHが生成されていることが分かる。これにO<sub>2</sub>(20%)を加えたときの結果も図5に示す(白丸)。O<sub>2</sub>を加えても直線の傾きは変化していない。メタノールでみられたOやO<sub>2</sub>との反応によるOH生成プロセスは、エタノールでは無視できるほ

表2 様々なガス雰囲気での、メタノールとエタノールによるOH生成効率

Table 2 The efficiency of OH yield by methanol and ethanol in various gas mixtures.

	O <sub>2</sub> (20%)/N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O(2.0%)/N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O(2.0%)/Ar
Methanol	1.0	0.36	BDL	BDL
Ethanol	BDL	0.60	BDL	BDL

BDL: below detection limit

ど小さいことが分かる。

以上測定した、メタノールとエタノールによるOHの生成効率を、様々なガス雰囲気について表2にまとめる。ここでOH生成効率は、図4および図5の直線の傾きを規格化して定義する。メタノール、エタノールとともにN<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O/Ar雰囲気ではOHを生じていない。しかし両者とも、H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub>雰囲気ではOHを生じている。またメタノールは、O<sub>2</sub>が存在すると多くのOHを生じている。以上より、OHの生成について次のようにまとめられる。

- 1) メタノールはOあるいはO<sub>2</sub>との反応でOHを生じる。一方エタノールでは、このようなOHの生成反応は見られない。
- 2) H<sub>2</sub>OとN<sub>2</sub>が共に存在する場合、メタノールおよびエタノールからOHが生成される。このときH<sub>2</sub>OかN<sub>2</sub>どちらかが欠けると、OHは生成されなくなる。
- 3) 热解離反応によるOHの生成は、メタノール、エタノールともに無視できるほど少ない。

### 3.3 メタノールとOHの反応

メタノールはOHを生成する一方、次式のようにOHと反応する<sup>3)</sup>。

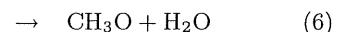


図6にH<sub>2</sub>O(2.0%)/N<sub>2</sub>雰囲気でメタノール濃度を変えたときの、[OH]<sub>p</sub>の時間変化を示す。メタノール濃度が増えるとOHの減衰が速くなっている。火花放電下でもメタノールとOHが反応していることが分かる。この[OH]<sub>p</sub>の減衰速度とメタノール濃度の関係を、様々なガス雰囲気について図7にプロットする。ここでメタノール濃度が放電後も初期濃度と等しいと仮定し、図7の直線の傾きからメタノールとOHの反応定数kを求める。この計算ではプラズマの温度および密度が必要である。ここではプラズマ温度を、LIFで測定したOHの回転温度と等しいと仮定する。またプラズマは熱膨張過程にあり<sup>13)</sup>、プラズマ密度が室温およびプラズマ温度における熱平衡密度の間にあると仮定する。

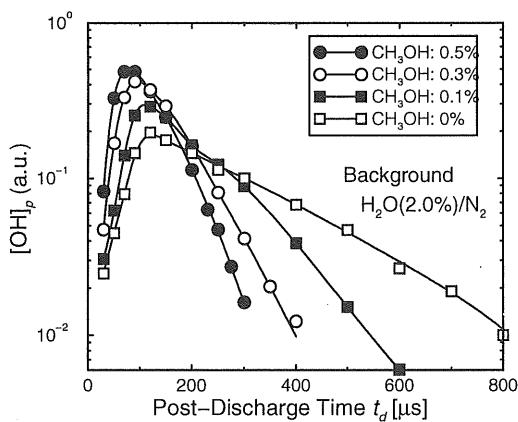


図 6  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}(2.0\%)/\text{N}_2$  中で測定した、 $[\text{OH}]_p$  の放電後の時間変化

Fig.6 Time evolution of  $[\text{OH}]_p$  for various methanol concentration in  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}(2.0\%)/\text{N}_2$ .

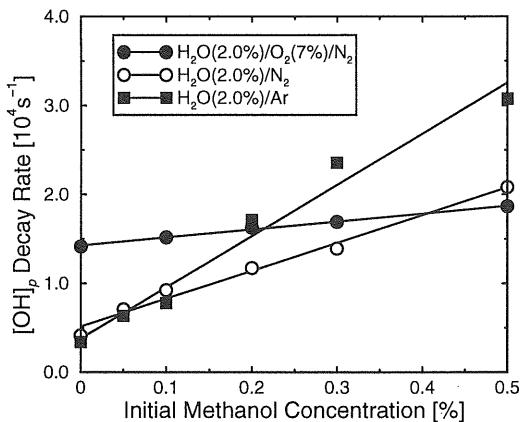


図 7 メタノール濃度と OH の減衰速度の関係  
Fig.7 OH decay rate at various methanol concentration.

$\text{OH}$  の回転温度  $T_r$  を、 $\text{H}_2\text{O}(3.0\%)/\text{N}_2$  雰囲気中で測定した結果を図 8 に示す。回転温度は  $O_{12}(6)$ ,  $P_2(8)$ ,  $Q_1(11)$  の 3 つの遷移を LIF で測定し、これらのボルツマンプロットの傾きから計算した。回転温度の測定は、図 8 の  $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$  雰囲気よりも、メタノールや酸素も含んだ環境で行うのが望ましい。しかしこれらが含まれると散乱光や酸素の LIF 信号が増え、特に  $O_{12}(6)$  などの微弱な信号の測定が困難であった。ここでは図 8 の結果を、すべての実験でのプラズマ温度に等しいと仮定する。図 8 より、 $\text{OH}$  の減衰速度を測定した時間領域  $t_d > 200\mu\text{s}$  では、 $T_r < 1000\text{K}$  である。この温度範囲で計算した、メタノールと  $\text{OH}$  の反応定数を表 3 に示す。プラズマ密度の推定値に幅があるので、表 3 で求めた  $k$  にも幅がある。

反応 (5)(6) は、メタノールと  $\text{OH}$  の反応が雰囲気ガス組成に依存しないことを示している。しかし表 3 に示した  $k$  は、ガス組成によって異なっている。また得られた  $k$  は、文献値よりもかなり小さな値となっている。文献<sup>3)</sup>によると、

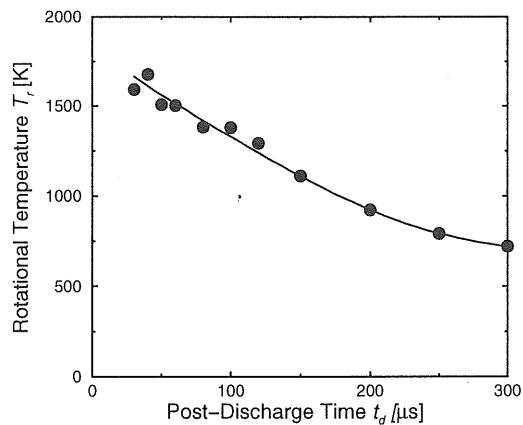


図 8 OH の回転温度の時間変化

Fig.8 Time evolution of the rotational temperature of OH.

表 3 メタノールと OH の反応定数  $k$

Table 3 Rate constant  $k$  of methanol with OH.

Ambient gas	$k$ [ $10^{-13}\text{cm}^3/\text{s}$ ]
$\text{H}_2\text{O}(2.0\%)/\text{O}_2(7\%)/\text{N}_2$	0.36-1.2
$\text{H}_2\text{O}(2.0\%)/\text{N}_2$	1.3-4.3
$\text{H}_2\text{O}(2.0\%)/\text{Ar}$	2.3-7.8

反応 (5) と (6) の反応定数の和は、 $1000\text{K}$  で  $6.6 \times 10^{-12}\text{cm}^3/\text{s}$ ,  $300\text{K}$  で  $1.0 \times 10^{-12}\text{cm}^3/\text{s}$  である。実験で得られた  $k$  は、これらの引用値よりも数倍から数 10 倍小さい値となっている。このように測定した  $k$  が引用値よりも小さい原因として、大量のアルコールが放電で分解されて、 $\text{OH}$  とアルコールの反応を観測している  $t_d = 200\mu\text{s}$  あたりでは、プラズマ中のアルコール濃度が初期濃度よりも大幅に小さくなっていることが考えられる。このときのアルコール減少量がガス組成に依存しているとすると、ガス組成による  $k$  の違いも説明できる。

#### 4. まとめ

微量のメタノール、エタノールを含む大気圧パルス火花放電下で、 $\text{OH}$  の生成および減衰を LIF により測定した。その結果本実験の範囲では、(1) メタノールおよびエタノールは熱解離反応しない、(2) メタノールによる  $\text{OH}$  生成量は  $\text{O}_2$  濃度に比例して増えるが、エタノールは 20% の  $\text{O}_2$  共存下でも  $\text{OH}$  を生じない、(3)  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{N}_2$  が共に存在すると、メタノールおよびエタノールから  $\text{OH}$  が生成される、の 3 点が明らかになった。

$\text{OH}$  とアルコールの反応についても考察し、反応定数を求めた。その結果、求めた反応定数は引用値の数倍から数 10 倍程度小さい値となった。また雰囲気ガスによっても反応定数が大きく異なる。

## 参考文献

- 1) C. K. Westbrook and F. L. Dryer: Combust. Sci. Tech., **20** (1979) 125
- 2) T. S. Norton and F. L. Dryer: Int. J. Chem. Kinet., **24** (1992) 319
- 3) T. J. Held and F. L. Dryer: Int. J. Chem. Kinet., **30** (1998) 805
- 4) N. M. Marinov: Int. J. Chem. Kinet., **31** (1999) 183
- 5) B. Eliasson, U. Kogelschatz, B. Xue, and L. Zhou: Ind. Eng. Chem. Res., **37** (1998) 3350
- 6) M. Okumoto, Z. Su, S. Katsura, and A. Mizuno: IEEE Trans. Ind. Applicat., **35** (1999) 1205
- 7) S. Tanabe, H. Matsuguma, K. Okitsu, and H. Matsumoto: Chem. Lett., **2000** (2000) 1116
- 8) Y. Matsui and M. Sahara: Jpn. J. Appl. Phys., **28** (1989) 1023
- 9) S. Kim, D. P. Billesbach, and R. Dillon: J. Vac. Sci. Technol. A, **15** (1997) 2247
- 10) M. C. Hsiao, B. T. Merritt, B. M. Penetrante, G. E. Vogtlin, and P. H. Wallman: J. Appl. Phys., **78** (1995) 3451
- 11) D. G. Storch and M. J. Kushner: J. Appl. Phys., **73** (1993) 51
- 12) E. W. Rothe and P. Andresen: Appl. Opt., **36** (1997) 3971
- 13) R. Ono and T. Oda: IEEE Trans. Ind. Applicat., **37** (2001) 709