

## A-2 オゾン層破壊物質及び代替物質の排出抑制システムに関する研究

### (3) フロン類の低温プラズマ法による分解技術システムに関する研究

独立行政法人産業技術総合研究所

環境管理研究部門 二タ村 森、尾形 敦

水野光一

平成 11～13 年度合計予算額 15,319 千円

(うち、平成 13 年度予算額 4,586 千円)

#### [要旨]

低濃度フロン類(FCs:200-1000ppm)に対しては、強誘電体充填型反応器 (FPR)、無声放電型反応器 (SDR)、パルスコロナ型反応器 (PCR) により、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  (HFC-32)、 $\text{CHF}_3$  (HFC-23)、 $\text{CF}_4$  (PFC-14) の分解実験を実施し、プラズマ発生法が FCs の相対反応性に与える影響、バックグラウンドガス組成や  $\text{H}_2\text{O}$  が FCs の分解反応性と副生成物分布に与える影響などについて検討した。上記いずれの反応器を用いても  $\text{H}_2\text{O}$  は分解率に対して負の効果を示した。FPR や SDR の場合と異なり PCR を用いた場合には、FCs の反応性が塩素系 VOC に比べて相対的に低くなる傾向が認められた。FPR を用いたときには、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$  を窒素に混合することによりフッ素系炭化水素の分解率は低下したが、SDR を用いたときには、酸素共存系で高い分解率が得られた。系中に発生した活性酸素種により FCs の酸化分解が促進されたものと考えられる。分解生成物の HF 等は  $\text{CaCO}_3$  吸収管により完全に除去されることがわかった。

一方、高濃度 FCs に対しては、分解の容易さは  $\text{CHClF}_2$  (HCFC-22) >  $\text{CHF}_3$  (HFC-23) >  $\text{CClF}_3$  (CFC-13)、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (CFC-12) >  $\text{CF}_4$  (PFC-14) の順になること、共存物質の効果については希薄濃度の場合とは異なり、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$  等により、反応効率が向上することを見出した。同時に、プラズマ発生方式に関しては、周波数 24kHz の電源を用いた沿面放電型反応器 (SPR) が他の周波数の電源を用いた同反応器や FPR よりも分解能力の高いことが明らかになった。さらに、触媒効果を期待して反応器に  $\text{TiO}_2$  を導入したところ、効率が向上することが明らかになった。これらの効率向上の要因としては、分解された FC のフラグメントが  $\text{CF}_4$  等の他の安定な FC を再生する前に、 $\text{TiO}_2$ 、共存物質及びそこから生じる酸素種や水素種と反応するため、反応効率が向上すると考えられた。

[キーワード] バリア放電、沿面放電、パルス放電、パケットベッド方式放電、フルオロカーボン類

#### 1. はじめに

ハロゲンを含む有害大気汚染物質に対して、従来技術 (燃焼、触媒燃焼、吸着) よりも分解・除去能力が高く、またそれらの技術で課題となっている高温での温度コントロール、ハロゲンによる除去性能低下、定期的な吸着剤の交換等に影響を受けない低温プラズマ技術が注目されている。特に、これらの技術は常温・常圧で操作でき、従来型の高温プラズマに比べ省エネルギー

ギーかつ小型化が容易である利点を持っている。

## 2. 研究目標

フロン類で低温プラズマ分解が試みられているのは一部であり、HCFCを含めた多くのフルオロカーボン(FCs)に対しての情報、並びに分解で生じた最終生成物及び副生成物については、ほとんど解明されていない。しかし、環境改善技術として確立するには、これらを明らかにするとともに、問題点を解決するための条件を見出すことが重要である。本研究では、低温プラズマ法における問題点の抽出とその解決法について検討を行う。対象とする反応系を(1)窒素雰囲気下での希薄濃度フルオロカーボンのプラズマ分解と(2)閉鎖系を想定したアルゴン雰囲気下での高濃度フルオロカーボンのプラズマ処理に大別し、いずれの系も始めに既存技術における分解効率、生成物分布等の検討を行い、次にその中で最も有望と思われる技術を選び、本方式の最適操作条件を解明する。これを踏まえた上で本技術の実用化の可能性を総合的に評価を行う。

## 3. 窒素雰囲気下における低濃度フルオロカーボンの分解

### (1) 研究目的

FCsの低温プラズマ分解の適用可能性を検証することを目的とし、強誘電体充填型、無声放電型、パルスコロナ型といった各反応器の分解特性、FCsの化学構造が分解特性に与える影響、反応基質濃度、バックグラウンドガス、ガス流速、共存水の影響について精査した。

### (2) 研究方法

本研究課題では、チタン酸バリウム( $\text{BaTiO}_3$ , 誘電率: 5,000, 粒径 1 mm) を充填した強誘電体充填型反応器 (FPR)、電極間距離 1 mm で、銅製の内部電極とアルミホイルの外部電極からなる無声放電型反応器 (SDR)、有効反応長さ 90 cm、電極間距離 11 mm の反応管 10 本を並列に配置したサイラトロン方式パルスコロナ型反応器 (PCR)を用いて  $\text{CH}_2\text{F}_2$ (HFC-32)、 $\text{CHF}_3$ (HFC-23)、 $\text{CF}_4$ (PFC-14)の低温プラズマ分解を実施した。反応ガスの組成、フッ素系炭化水素初濃度、ガス流速は複数のマスフローコントローラとガス混合器により調整した。反応ガスは蒸留水の入った洗浄瓶を通過させることにより加湿し、露点計により水分濃度を測定した。反応ガスは、炭酸カルシウムペレットのカラムの下流でサンプリングし、分析に供した。生成物の同定は GC-MS、定量は GC によりそれぞれ行った。

### (3) 結果・考察

#### ①プラズマ反応器の影響

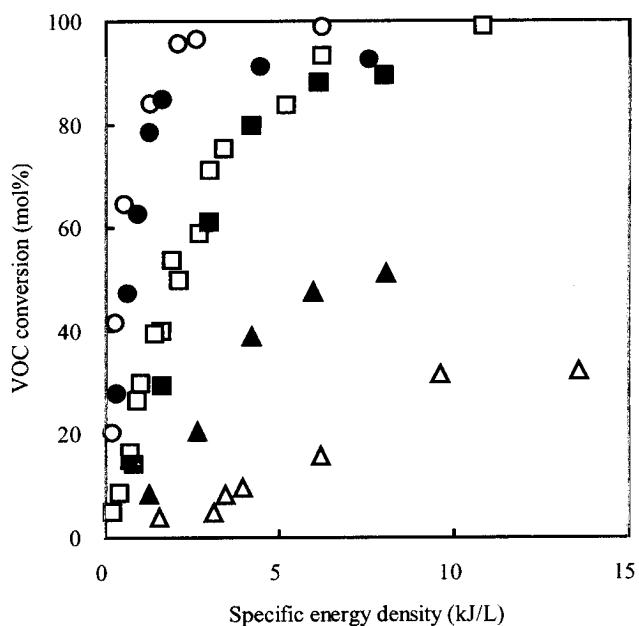
初めに種々の反応器を用いて、低温プラズマ下における初濃度 1000 ppm のトリクロロエチレン ( $\text{C}_2\text{HCl}_3$ : TCE)、臭化メチル、 $\text{CF}_4$ の反応性を投入電力密度の関数として比較・検討した。その結果、FPR、SDR いずれの反応器を用いても  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  が高効率分解できるのに対して、 $\text{CF}_4$  の場合は SDR で 50 % 弱、FPR で 30 % 弱の最大分解率が得られるにとどまった (図 1) <sup>1)</sup>。 $\text{C}_2\text{HCl}_3$  の場合と同様、 $\text{CF}_4$  の分解反応でも初濃度の影響が顕著に現れ、200ppm の  $\text{CF}_4$  を 1,000ppm のときと同条件下で分解した際には分解率が 14 % 程度高くなった。

次に PCR で  $C_2HCl_3$  と  $CF_4$  を分解した際の反応性を検討した。その結果、FPR や SDR に比べて PCR を用いた際には、 $C_2HCl_3$  に対する  $CF_4$  の相対反応性が極端に低くなるのが明らかになった。 $C_2HCl_3$  の分解では系中に生成した塩素ラジカルによる誘発分解によりオレフィン構造を有する  $C_2HCl_3$  の分解が促進されるが、 $CF_4$  では化学的な分解加速効果が期待できない。この分解物質の構造に依存する反応機構の差が PCR の性能に影響を与えているものと現在考えている。

$CF_4$  由来の生成物としては  $CO$ 、 $CO_2$  のみが得られ、空気中の反応においても  $COF_2$  の生成は確認できなかった。また、ヘキサフルオロエタン ( $CF_3CF_3$ ) やテトラフルオロエチレン ( $CF_2=CF_2$ ) のように炭素ラジカルの再結合で生成する化合物も確認できなかった。

## ②フッ素系炭化水素の相対反応性

FPR を用いて  $CH_2F_2$ 、 $CHF_3$ 、 $CF_4$  の乾燥窒素中における分解反応を検討したところ、同等の投入電力密度で  $CH_2F_2$  の分解反応性が最も高く、ほぼ同等の反応性を示した  $CHF_3$  と  $CF_4$  に対して 4 倍ほど大きな相対反応性を示した (図 2) <sup>2)</sup>。C-H 結合の方が C-F 結合より容易に分解するため、1 分子あたりの水素原子が多い  $CH_2F_2$  が最も高い反応性を示したものと考えられる。



○ FPR, TCE    □ FPR, CH3Br    △ FPR, CF4  
● SDR, TCE    ■ SDR, CH3Br    ▲ SDR, CF4

図 1 TCE、臭化メチル、PFC-14 の相対反応性に及ぼす反応器の影響

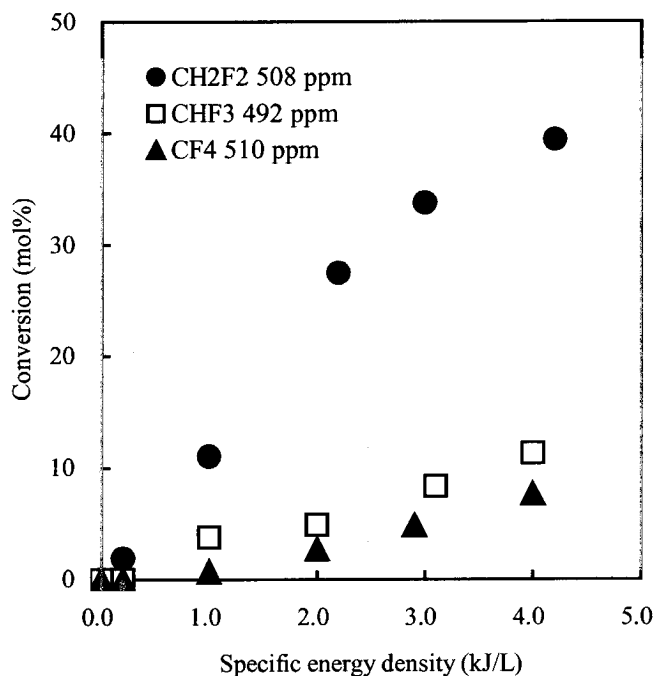


図 2 窒素中における HFCs の反応性  
反応器：FPR、ガス流速 300 mL/min

### ③ガス滞留時間の影響

乾燥窒素中で行った  $\text{CH}_2\text{F}_2$  の反応では、同じ投入電力密度の条件下で、ガス滞留時間が長いほど  $\text{CH}_2\text{F}_2$  分解率が低くなる傾向が認められた<sup>2)</sup>。FPR による分解例を図 3 に示す。これは、 $\text{C}_2\text{HCl}_3$  やジクロロメタンの分解反応では観測されなかった傾向である<sup>2)</sup>。ガス滞留時間が長い反応条件下では、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  の分解で生成したジフルオロメチルラジカルと HF 等との再結合反応により  $\text{CH}_2\text{F}_2$  が再生されているものと考えられる。

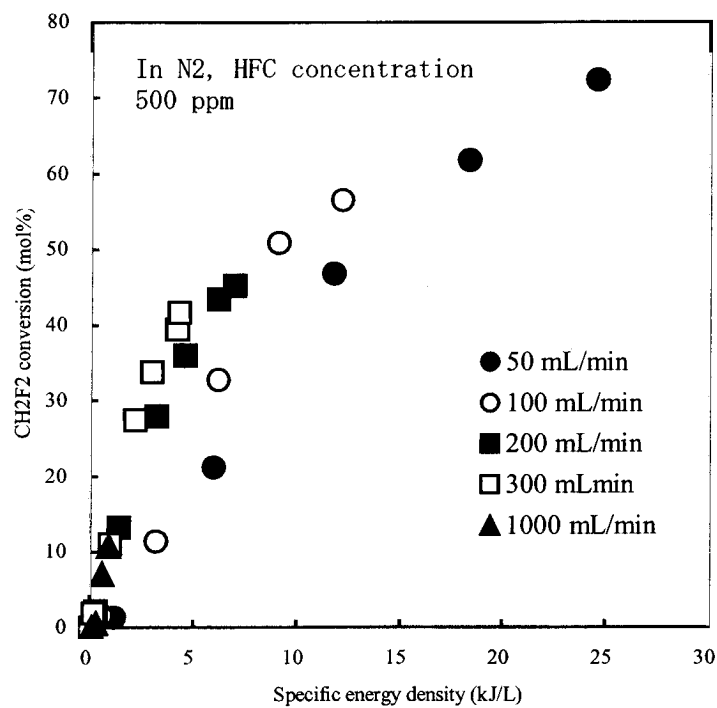


図 3 HFC-32 の窒素中における分解に及ぼすガス流速の影響

#### ④バックグラウンドガスの影響

$\text{CH}_2\text{F}_2$  の分解反応に及ぼすバックグラウンドガスの影響について検討したところ、乾燥窒素に対して10%の酸素を共存させると分解率が半分程度に減少した(図4)。また、2.2%の共存水存在下では、酸素と同程度の分解率抑制効果が認められた。酸素と水の分解率抑制効果については、両者が励起電子をクエンチすることが原因であると考えられる。水素の添加効果については、水素濃度が500 ppm、5000 ppmと増加するに従い、分解率が低下した。フッ素系炭化水素の分解ではフッ素ラジカルやフッ素分子が誘発的な分解を促進することが知られている。共存水素が存在すると、フッ素ラジカルやフッ素分子が水素分子や水素原子と反応して消失するため分子誘発分解が抑えられ、見かけ上、分解率が低下するものと考えられる。

SDRによる $\text{CH}_2\text{F}_2$ の分解に及ぼす共存酸素の影響を図5に示す。SEDの低い領域では酸素による促進効果が認められるが、 $\text{SED} = 5 \text{ kJ/L}$ 程度になると、窒素中と同程度の分解率が得られた<sup>3)</sup>。

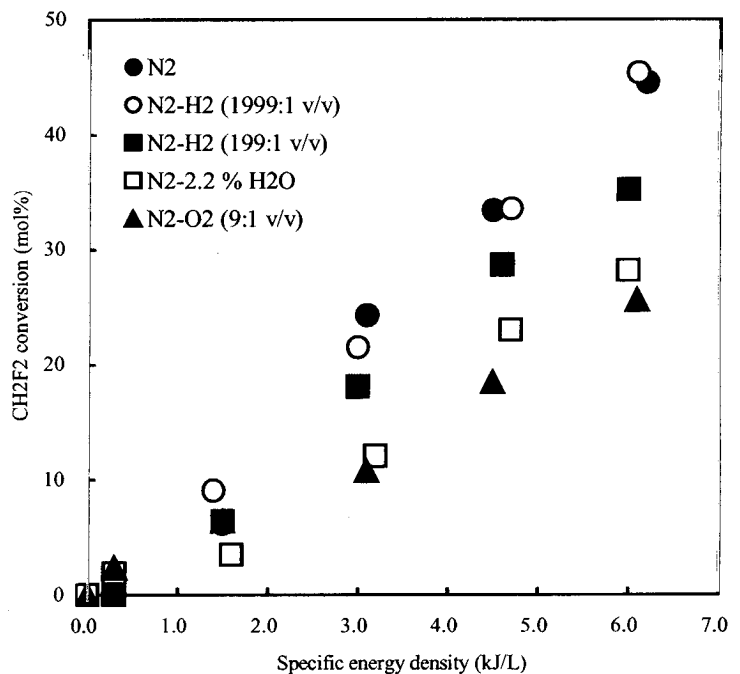


図4 FPRによるHFC-32の分解に及ぼすバックグラウンドガスの影響

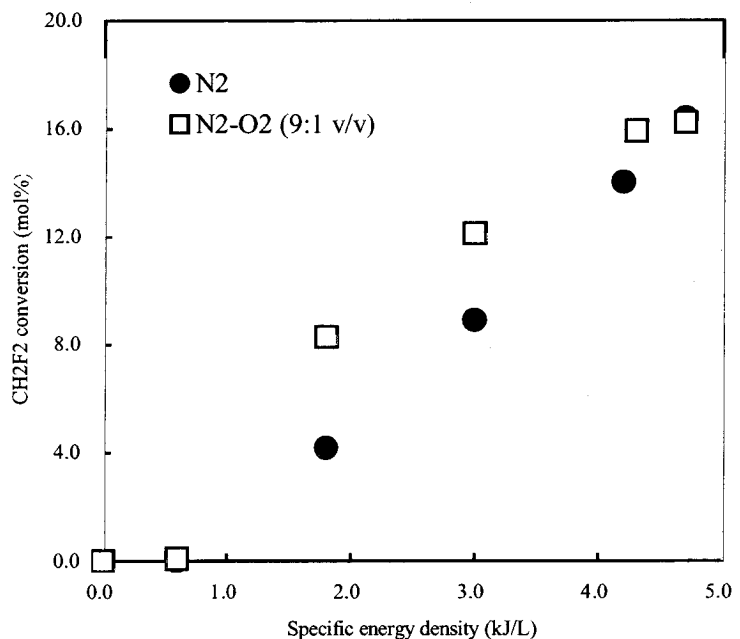


図5 SDRによるHFC-32の分解に及ぼす共存酸素の影響

⑤酸素の予備活性化とガス混合の効果

SDR と FPR の反応器特性の大きな違いは酸素存在下で生成するオゾン濃度であり、SDR を用いると、FPR に比して数千倍のオゾンが得られることがわかっている。そこで、酸素あるいは空気をあらかじめ SDR で反応させて、窒素で希釈した  $\text{CH}_2\text{F}_2$  とガラスビーズを詰めたカラム内で反応させたところ、酸素を予備活性化した場合は、空気を予備活性化した場合に比べ、 $\text{SED} = 8.4 \text{ kJ/L}$  において 9 倍ほど高い転化率が得られた (図 6)。空のカラムに酸素活性化ガスと窒素希釈  $\text{CH}_2\text{F}_2$  を通した場合は空気活性化の場合よりわずかに  $\text{CH}_2\text{F}_2$  転化率が高くなるにとどまった。

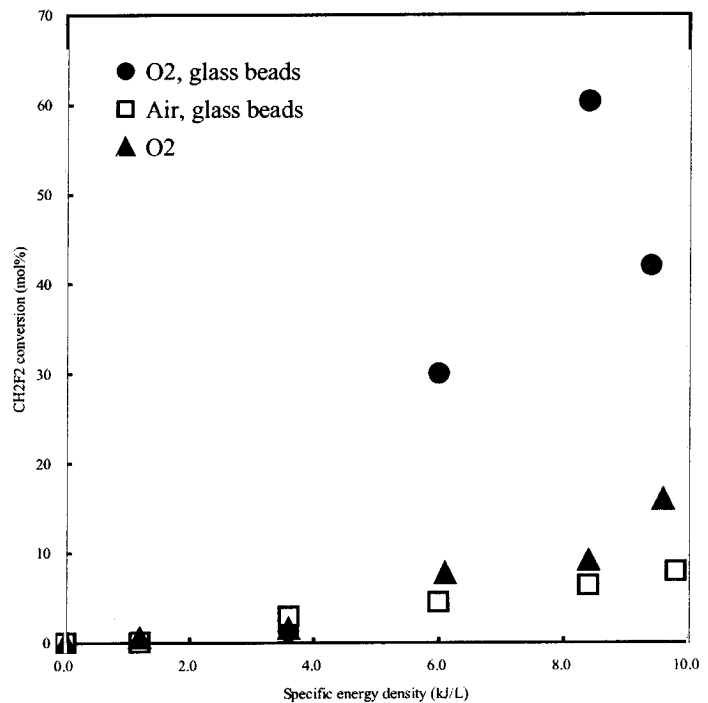
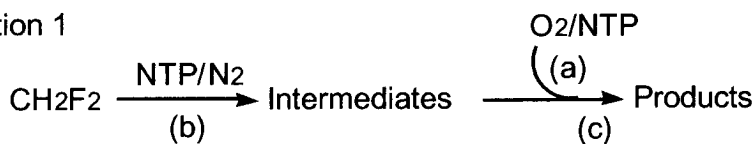


図 6 気相酸素の予備活性化とガス混合の効果

⑥分解反応機構

$\text{CH}_2\text{F}_2$  の分解機構に関する知見を得る目的で、図 7 のように配置した二台の SDR により、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  と気相酸素の予備活性化ならびに混合ガスのプラズマ分解を行った。反応モード 1-3 は図 7 に示すとおりである。反応 1 では独立に  $\text{CH}_2\text{F}_2$  と気相酸素を低温プラズマにより予備活性化した後、単純混合を行った。反応 2 では酸素と低温プラズマにより予備活性化した HFC-32 を混合した後、低温プラズマ分解を行った。反応 3 では、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  と低温プラズマにより予備活性化した酸素を混合してさらに低温プラズマ分解を行った。

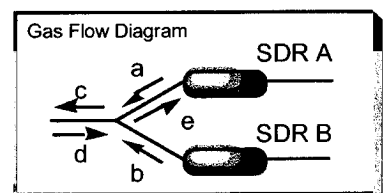
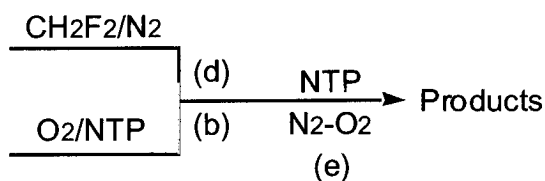
Reaction 1



Reaction 2



Reaction 3



For reactions 1 (b), 2(b), and 3(b), SED was set at 8.4 kJ/L.

For reactions 1 (a), 2 (e), and 3 (e), SED was varied.

図 7 酸素と HFC-32 の予備活性化が HFC-32 の分解率に及ぼす効果

各反応モードにおける  $\text{CH}_2\text{F}_2$  分解率を SED の関数として図 8 に示す。反応 3 (e) のプロセスに低温プラズマを照射しない条件下 (SED = 0.0 kJ/L) で  $\text{CH}_2\text{F}_2$  と活性酸素との反応性を評価すると、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  転化率 5% で低くなっている。SED = 0.0–6.0 kJ/L において  $\text{CH}_2\text{F}_2$  転化率は 16% 程度と安定しており、この SED 領域における  $\text{CH}_2\text{F}_2$  自身のプラズマ分解の寄与が低いことを考慮すると、活性酸素だけで  $\text{CH}_2\text{F}_2$  の分解を促進することは難しいものと考えられる。得られた実験事実より、活性酸素

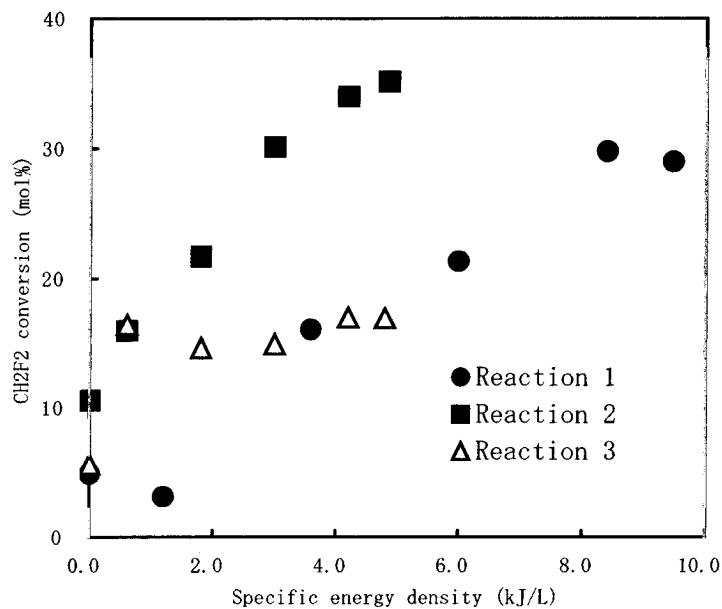


図 8 HFC-32 と酸素の予備活性化が HFC-32 分解率に及ぼす影響

の寿命も短いことが示唆される。反応 1 では低温プラズマにより  $\text{CH}_2\text{F}_2$  と酸素の双方を予備活性化して混合した系の結果となっているが、酸素の予備活性化における SED を上げるほど  $\text{CH}_2\text{F}_2$  の分解率が高くなる傾向が認められる。これは相対的に系中の活性酸素種濃度が増加したことに基づくものと考えられるが、反応 3 に比べて分解率の増分は高くない。この実験結果からも、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  の酸化分解を促進する活性酸素種の寿命が短いことが示唆される。反応 2 では低温プラズマにより予備活性化された  $\text{CH}_2\text{F}_2$  と酸素とのプラズマ分解反応について検討したが、SED = 0.0 kJ/L で 10% の  $\text{CH}_2\text{F}_2$  転化率が得られた。窒素中における  $\text{CH}_2\text{F}_2$  プラズマ照射で一部 C-H 結合の開裂等が起こり、生成した中間体が酸素分子と反応して分解が促進されるものと考えられるが、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  と活性酸素種との反応より分解促進効果が大きくなっている。SED の増加に連れて分解率も増加する傾向が認められた。反応 2 と 3 の比較から、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  の分解効率を上げるには、酸素の活性化よりも  $\text{CH}_2\text{F}_2$  の活性化の方が有効であることがわかる。

上記の結果から、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  の分解では活性酸素による分解促進効果が認められるものの、その効率は必ずしも高くない。 $\text{MnO}_2$  などのオゾン分解触媒などを添加して、系中の活性酸素濃度を増大させる試みが必要になるものと考えられる。ベンゼン<sup>4)</sup> や  $\text{C}_2\text{HCl}_3$ <sup>1)</sup> の場合に比べて  $\text{CH}_2\text{F}_2$  の分解促進効果が小さいこと、これら被分解物質の化学構造の相違と活性酸素種との反応性の差、活性酸素種の寿命などから、 $\text{CH}_2\text{F}_2$  の酸化分解を促進する活性酸素種は一重項酸素原子であると現在考えている。

#### (4) まとめ

トリクロロエチレンなどの塩素系 VOC や臭化メチルなどの臭素系 VOC の低温プラズマ分解に比べ、フロン類の分解では、反応効率に及ぼす反応器の影響が大きく発現することが明らかになった。窒素中の反応では FPR と SDR がほぼ同等の性能を示したのに対し、PCR を用いた場合には極端に分解効率が低くなった。SED 一定の条件下ではガス滞留時間が短いほど高いフロン分解率が得られた。フロン類の低温プラズマ分解では反応中間体等の再結合反応の寄与が無視できないものと考えられる。

気相酸素存在下では、SDR が最も高い性能を示した。FPR や PCR では、酸素存在下においてもオゾンの生成効率が低いものに対して、SDR では多量のオゾンが生成する。オゾン自身はフロンとの反応性が低いものの、その分解で生じる酸素原子がフロン類、特に HFC と反応することにより、分解効率が增大することがわかった。

本研究により、今後排出量が増加する HFC 類は SDR により酸素存在下で高効率分解できることが明らかとなった。CF<sub>4</sub> の分解ではガス滞留時間の影響が大きく発現するが、200 ppm の CF<sub>4</sub> の最大分解率としては、SDR により 64 % という値が得られた。

以上の知見より、希薄濃度フロン類の低温プラズマ分解では、無声放電型反応器(SDR)の使用が推奨される。触媒等の併用により系中の酸素原子濃度を上げることができれば、本法による分解効率はさらに向上するものと期待される。

### 4. アルゴン雰囲気下における高濃度フルオロカーボンの分解

#### (1) 研究目的

既に、低温プラズマ法では沿面放電やパルス放電を用いた CFC-113(C<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>F<sub>3</sub>)の分解が試みられており、希薄濃度の条件で高い分解性能を示すことが報告されている<sup>5-7)</sup>。しかし、生成物の同定及び有害生成物除去など、未解決な問題点が残されている。本研究では始めに希薄濃度フルオロカーボン (CFC、HCFC、HFC、PFC) の分解特性、特に分解生成物の発生挙動について検討を行った。次に、強誘電体充填型反応器と沿面放電型反応器の操作条件による性能比較、最後に高濃度フルオロカーボンに対する分解特性について検討を行った。

#### (2) 実験方法

##### ①プラズマ反応器

##### ア 強誘電体充填型反応器(FPR)

反応器は、内径 30mm、長さ 50mm のステンレスチューブと外径 10mm のステンレスチューブを電極とした同軸円筒型のものに直径 2mm の球状の BaTiO<sub>3</sub> (富士チタン工業社製：10,000) を充填したものをを用いた。

##### イ 沿面放電型反応器(SPR)

反応器は、チューブ外側に巻き付けた銅箔を外部電極にし、内部電極としてチューブ内壁に 0.4mm のステンレスワイヤーをコイル状に密着した構造を持っている。誘電体として、内径 9.0-9.7mm (外径 12.7-13.4mm) の Pyrex、石英、アルミナ製チューブを用いた。これを挟み込む 2 つの電極間に交流高電圧を印加することにより、内壁表面に沿面放電を生じさせた。



内部に充填する固体材料には、吸着の影響を避けるために、充填には細孔を持たない直径 2mm の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  ビーズとその固体表面に酸点の生成を期待して硫酸処理を施した  $\text{S-Al}_2\text{O}_3$  を用いた。

## ②反応条件

反応ガスは、希薄濃度ではアルゴン(Ar)バランスの 200ppm FCs ( $\text{CClF}_3$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ : CFC,  $\text{CHClF}_2$ : HCFC,  $\text{CHF}_3$ : HFC,  $\text{CF}_4$ : PFC) を、高濃度では Ar バランスの 1%FCs を流速  $100\text{cm}^3/\text{min}$  でリアクタへ導入し、両極に 50Hz あるいは 24kHz の高電圧交流を印加した。

水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )、酸素( $\text{O}_2$ )及び水素( $\text{H}_2$ )を導入する場合、それぞれ 0.5%、1.0-20.0%及び 1.0-2.0% になるよう設定した。

## ③分析系

### ア 希薄濃度 FCs 分解におけるガス分析法

反応生成物は FCs の分析に好適な長光路セル(光路長 2.4m)を備えた赤外分光光度計(FT-IR, BioRad 製 FTS-135)に直接ガスを導入することにより分析を行った。

### イ 高濃度 FCs 分解におけるガス分析法

高濃度では(吸光係数が大きく) FT-IR による FCs の分析が難しいため、気相反応生成物は TCD と FID を備えた 2 台の GC により分析を行った。ただし、高濃度で生成することが予想される  $\text{HCl}$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{COF}_2$ 、 $\text{SiF}_4$  を除去する目的で、反応器の後段に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液を通した後、GC のサンプリングを行った。したがって、 $\text{CO}_2$  の定量はできないので反応活性の指標として FC の除去率(転化率)を示した。

### ロ プラズマパワー

反応器に印加したパワーは一次側の消費電力(入力電力)をデジタルパワーメーター(横河電機製 WT110)により測定した。投入電力密度(SED:kJ/L)はこの一次側の消費電力とガス流速から算出した。

## (3) 結果と考察

### ①各種条件における FCs に対する分解性能及び分解生成物分布

#### ア 分解率に与えるバックグラウンドガスの影響

$\text{C}_2\text{ClF}_5$ (CFC)を用い、Ar、 $\text{O}_2 + \text{Ar}$ 、 $\text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ 、あるいは  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$  をバックグラウンドガスにした時の反応特性について検討を行った。図 9(a-d)にそれぞれの条件における  $\text{C}_2\text{ClF}_5$  の分解率を示す。これから明らかなように、分解率は  $\text{Ar} > \text{H}_2\text{O} + \text{Ar} > \text{O}_2 + \text{Ar} > \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$  の順に小さくなることが明らかになった。ベンゼンのプラズマ分解反応では、 $\text{O}_2$  が共存する方が分解活性は高く、活性酸素種の関与が認められた<sup>5)</sup>が、 $\text{C}_2\text{ClF}_5$  の場合にこの効果は現れず、逆に  $\text{O}_2$  や  $\text{H}_2\text{O}$  の共存により活性低下がみられた。反応は、小田らによって報告されているように<sup>6)</sup>、主に CFC への電子衝突あるいは活性化したイオン(Ar)による分解が進行するものと考えられる。

#### イ FT-IR による分解生成物の検出

図 10(a,b)及び(c-f)に反応前及び種々の条件における生成ガスの IR スペクトルを示す。いずれの場合も  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{COF}_2$ 、 $\text{SiF}_4$  が観測され、特に Ar と  $\text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$  気流下ではそれぞれ  $\text{CF}_4$  と  $\text{HCl}$  の生成が顕著であった。

HFの発生はH<sub>2</sub>Oの存在の有無に関わらず観測されており、リアクタ内の残留H<sub>2</sub>Oがこれに関与していると思われる。COF<sub>2</sub>に関してはO<sub>2</sub>共存下でCF<sub>4</sub>のような含フッ素化合物をプラズマ分解した場合に生成することが報告されている<sup>9)</sup>。しかし、本実験ではO<sub>2</sub>が共存しなくても発生しており、炭化水素のプラズマ分解で生じるCO<sup>10)</sup>と同じように、充填したBaTiO<sub>3</sub>の格子酸素との反応によって生じている可能性がある。SiF<sub>4</sub>の生成に関しては、リアクタの材質であるステンレス(SUS)が1%程度のケイ素(Si)を含んでいるため、これらとの反応により生成したものと考えられた。この系にガラス(SiO<sub>2</sub>)ビーズを混合してプラズマ反応を行うと、SiF<sub>4</sub>の生成量は図10(g)に示すように増加した。CF<sub>4</sub>は分解で生じたC<sub>2</sub>ClF<sub>5</sub>のフラグメントの再結合によって生成すると考えられ、Ar単独系では分解フラグメントの反応相手(O<sub>2</sub>など)が少ないため、CF<sub>4</sub>の生成が促進するものと理解できる。HClに関しては、H<sub>2</sub>Oの存在する場合に発生量が多く、先に述べたHF生成機構とは異なり、主にClとH<sub>2</sub>Oの分解で生じたHとの反応が示唆された。

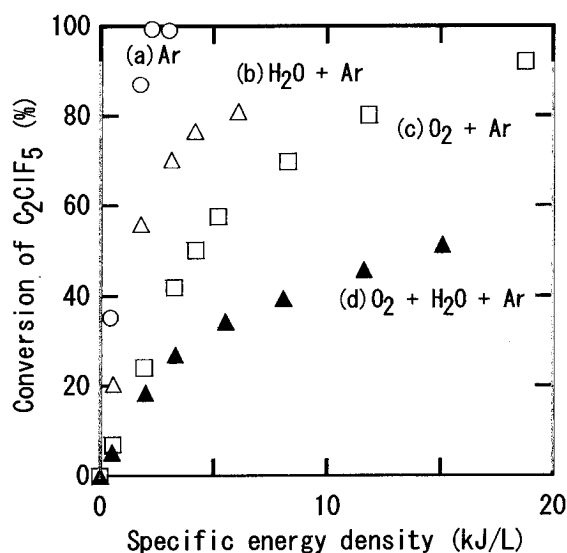


図9 C<sub>2</sub>ClF<sub>5</sub>のプラズマ分解に対する共存物質の影響  
SEDに対する : (a) none, (b) H<sub>2</sub>O, (c) O<sub>2</sub>, (d) O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O

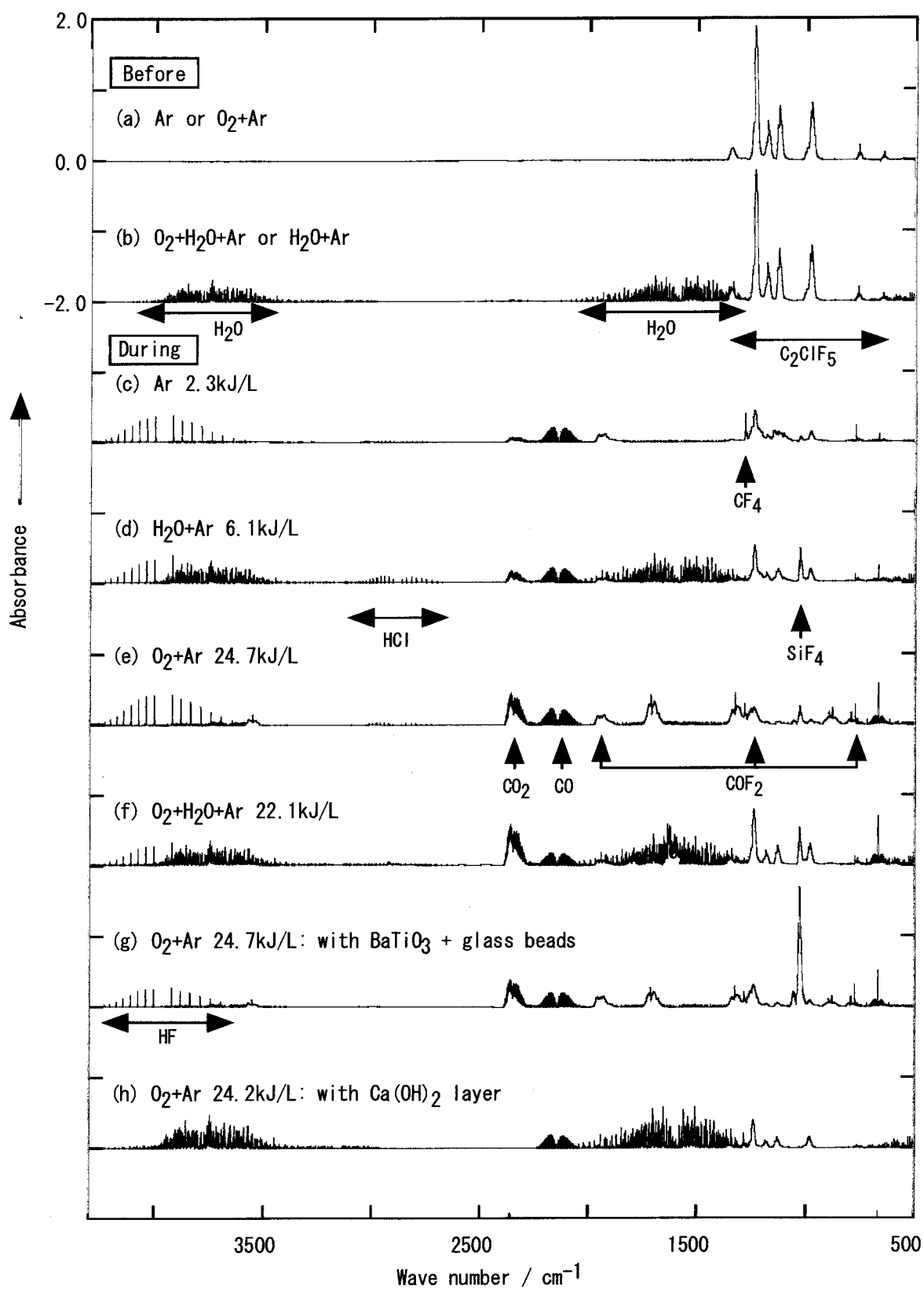
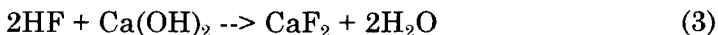
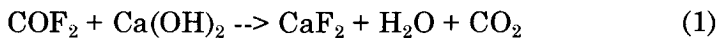


図 10 反応前および反応中の各種条件での気相 IR スペクトル

ウ 有害生成物の  $\text{Ca(OH)}_2$  による中和

フッ素を含む二次生成物をアルカリで中和する目的で、リアクタの後段で分解ガスを  $\text{Ca(OH)}_2$  層に通じたところ、図 10(h)に示すように  $\text{COF}_2$ 、 $\text{SiF}_4$  及び  $\text{HF}$  は完全に除去された。また、 $\text{Ca(OH)}_2$  層を通過させた反応ガスでは  $\text{H}_2\text{O}$  濃度の増加がみられることから、中和反応は以下に示すような反応式により、無害化されたと考えられた。



これに加え、 $\text{Ca(OH)}_2$  の存在下において  $\text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$  系では  $\text{HCl}$  も除去可能なことが明らかになった。

②各種 FCs の分解反応

ア 含フッ素有機化合物類の分解挙動

CFC よりもさらに分解が難しいとされる HCFC、HFC 及び PFC を対象に、分解時のバックグラウンドガス（共存ガス）あるいはプラズマ電源（周波数）が分解率及び反応生成物に与える影響について検討を行った。

図 11 に  $\text{SED}3.0\text{kJ/L}$  における Ar 中での FCs ( $\text{C}_2\text{ClF}_5$ ,  $\text{CClF}_3$ ,  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ) の分解率を示す。分解の容易さは、 $\text{C}_2\text{ClF}_5$  (CFC) >  $\text{CHClF}_2$  (HCFC)  $\cong$   $\text{CClF}_3$  (CFC) >  $\text{CHF}_3$  (HFC) >  $\text{CF}_4$  (PFC) の順であった。

玉田らは触媒による PFC 分解で、その容易さが  $\text{CHF}_3 > \text{CF}_4 > \text{C}_2\text{F}_6 > \text{C}_3\text{F}_8 > \text{C}_4\text{F}_8$  の順であることから、反応に際し

C-F 間の結合エネルギーよりも C-F 結合の数に影響を受けると報告している<sup>11)</sup>。低温プラズマ法でも、C1( $\text{CClF}_3$ ,  $\text{CHClF}_2$ ,  $\text{CHF}_3$ ,  $\text{CF}_4$ ) の FCs については触媒法と同様の傾向が見られた。しかし、C1 と C2( $\text{C}_2\text{ClF}_5$ ) を比較すると後者の方が分解は容易であり、プラズマ分解では必ずしも C-F 結合の数と分解の容易さを関連づけることはできない。むしろ、本反応系では分解率と FCs の結合エネルギーの差(C-F > C-H > C-Cl)に相関がみられることから、FCs への直接的な電子衝突あるいは活性化したイオン(Ar)による最も弱い結合の解離を主な契機として反応が進行するものと考えられた。

また、同じ CFC でも  $\text{C}_2\text{ClF}_5$  と  $\text{CClF}_3$  の分解率に差異が認められる。これは電子あるいは励起された分子・原子の衝突で反応が起きると考えると、衝突を受ける側の分子の大きさも分解の容易さに影響を与える可能性が考えられる。すなわち、分子径が大きいほど分解が容易になるものと思われる。

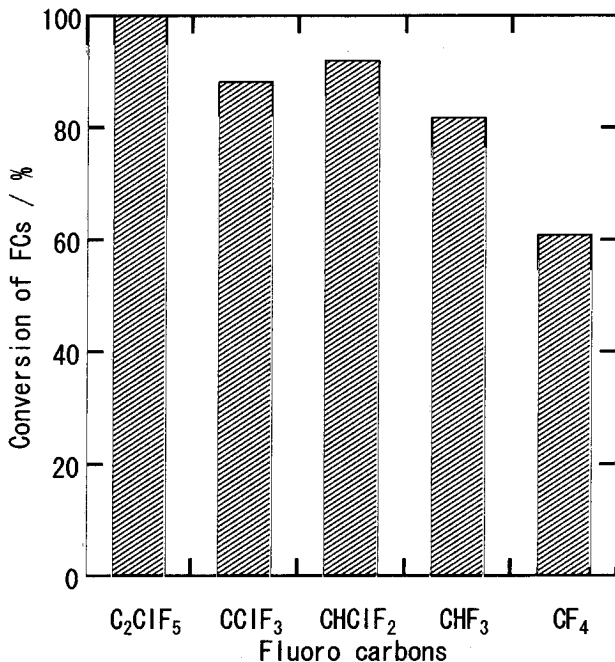


図 11 希薄濃度の各種フルオロカーボン類の分解の容易さ

イ 共存成分が分解性能に与える影響

Ar 中の FCs 分解後にリアクタ内部で炭素等の析出が観測された。これを抑え、最終的に CO<sub>x</sub> 及び HF にまで分解することを目指し、バックグラウンドガス中に酸素源あるいは水素源となりうる H<sub>2</sub>O (0.5%)、O<sub>2</sub> (20.0%)、H<sub>2</sub> (1.0%) を添加し、分解反応を試みた。CF<sub>4</sub> 分解の結果を図 12 に示す。この図同様、いずれの FCs でも共存物質により分解率は低下した。また、CClF<sub>3</sub> に対し濃度の異なる O<sub>2</sub> あるいは H<sub>2</sub> をバックグラウンドガス中に共存させたときの分解率の変化を図 13 に示す。これら共存ガスの濃度が高いほど抑制効果の大きいことがわかる。これまでに、ベンゼンのプラズマ分解反応では、O<sub>2</sub> が共存する方が分解率は高く、活性酸素種の関与が認められている<sup>5)</sup>。しかし、O<sub>2</sub> 存在下での FCs の分解では、多量の O<sub>3</sub> が生成するほど酸素種が活性化されているにもかかわらず、反応性の向上はみられなかった。

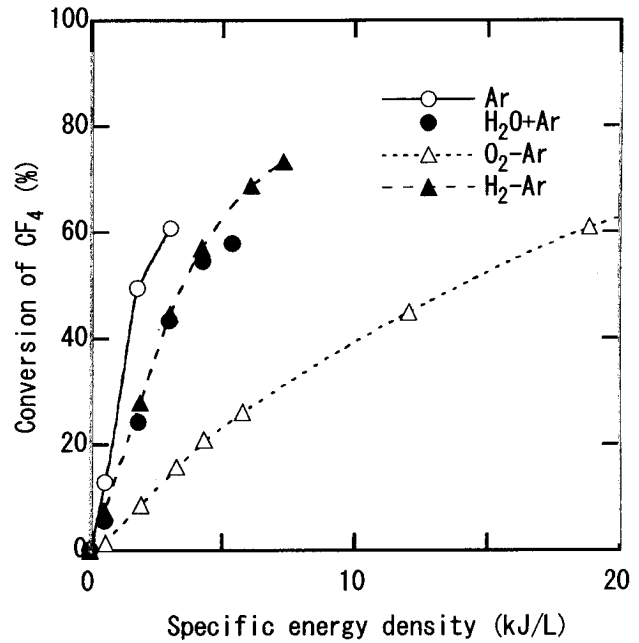


図 12 種々のバックグラウンド条件下での CF<sub>4</sub> の分解挙動

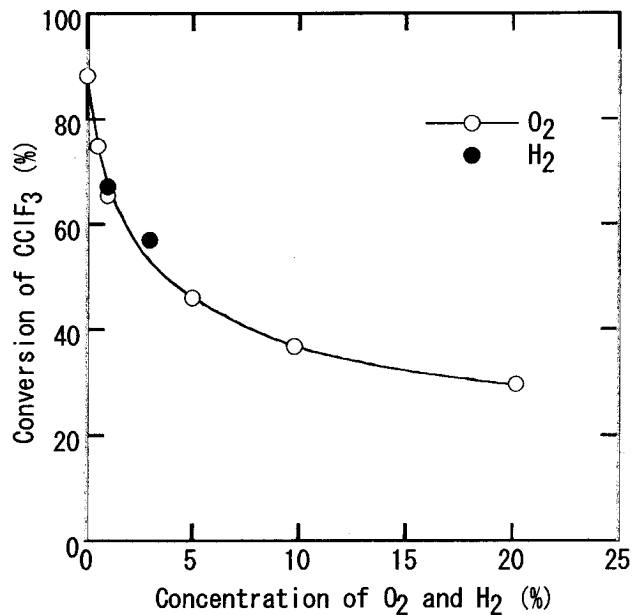


図 13 CClF<sub>3</sub> の分解に与えるにおける添加物の濃度に対する影響

### ウ 分解生成物の検出

反応中の気相生成物を FT-IR により測定した。いずれの場合も主な生成物として CO、CO<sub>2</sub>、HF、COF<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub> が、Cl を含む FCs の分解では HCl が、H<sub>2</sub> 共存下では CH<sub>4</sub> が検出された。図 14 に CHF<sub>3</sub>(A) と CHClF<sub>2</sub>(B) を H<sub>2</sub>O+Ar 雰囲気中で分解させた時の COF<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub>、CF<sub>4</sub>、HCl、HF の発生挙動を示す。他の条件でもほぼ同程度の副生成物が検出された。

CO 発生はいずれの FCs 及び条件でも観測されたが、O<sub>2</sub> が存在する場合はこれに加え明らかな CO<sub>2</sub> 量の増加がみられた。リアクタ内部に析出した炭素等、あるいは析出前の分解フラグメントの酸化が、O<sub>2</sub> の共存により進行すると考えられる。

HF(HCl)、SiF<sub>4</sub> は H<sub>2</sub>O が共存する条件で多量に発生したが(図 14)、分解率が低いときには検出されず、分解率の高いところで観測され始めることがわかった。

さらに、CClF<sub>3</sub> 及び CHF<sub>3</sub> の分解に際し微量の CF<sub>4</sub>( $<1\text{ppm}$ )が検出されたが、CHClF<sub>2</sub> の分解ではほとんど生成しなかった(図 14)。これは分子内の F の数が他の FCs よりも少ないため、確率的に再結合による生成が抑えられたものと考えられる。

一方、H<sub>2</sub> の共存する系では CO<sub>x</sub> 生成が抑制されるのに対し CH<sub>4</sub> が発生した。図 15 に H<sub>2</sub> あるいは O<sub>2</sub> 共存下での CClF<sub>3</sub> 分解で生じた CO<sub>x</sub> と CH<sub>4</sub> の関係を示す。O<sub>2</sub> の代わりに H<sub>2</sub> が共存することで、FCs の分解フラグメントあるいは析出炭素等と過剰の H との反応により CH<sub>4</sub> が生じたものと考えられる。一部の FCs は C まで分解されて BaTiO<sub>3</sub> や反応器の内壁等に析出している可能性を指摘できる。共存物質のない場合にはこの現象は顕著であるが、O<sub>2</sub> あるいは H<sub>2</sub> の共存によりこれらは抑制できることがわかった。

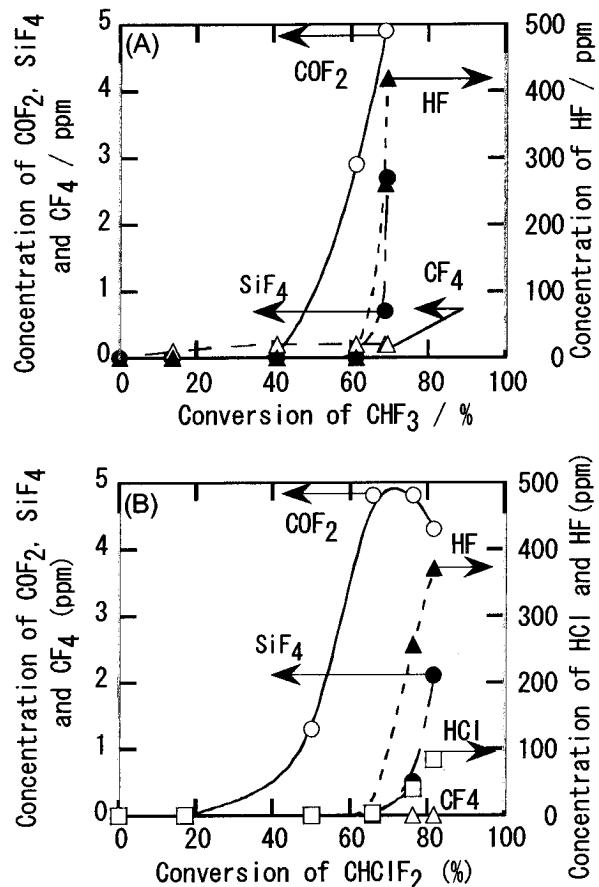


図 14 H<sub>2</sub>O+Ar 雰囲気下での (A) CHF<sub>3</sub> 及び (B) CHClF<sub>2</sub> の分解副生成物

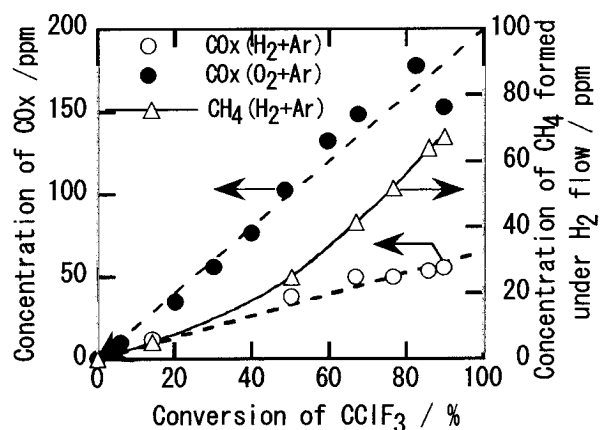


図 15 CClF<sub>3</sub> 分解における CO<sub>x</sub> と CH<sub>4</sub> の生成挙動

### エ 電源周波数の影響

同様なプラズマシステムで  $\text{CCl}_4$  を分解した場合、同じリアクタであれば、電源周波数の高い電源（18kHz）は低いもの（50Hz）より高い分解率が得られることが知られている<sup>12)</sup>。そこで、50Hz 及び 24kHz の周波数を持つネオントランスを電源に用い、 $\text{CF}_4$  の分解反応における電源周波数が反応に与える影響を検討した。

図 16 より、いずれの条件でも同じ投入電力密度の場合（3.0kJ/L）、周波数の低い方が高い分解率を示すことがわかる。しかし、50Hz のシステムではそれぞれの条件でリアクタに投入可能なパワーが限られ、これを越えるといずれも放電状態が不安定になるとともに分解活性は低下した。各種条件における投入可能な最大パワーとその時の  $\text{CF}_4$  分解率を表 1 に示す。Ar 及び  $\text{H}_2\text{O}+\text{Ar}$  系では周波数の高い電源の方が印加しなければならないパワーは大きくなるものの、高い分解率を達成するのに有効であることが確認された。

### オ 強誘電体充填型反応器と沿面放電式反応器の性能比較

同じ放電方式でも利用できる条件や分解性能に大きな違いがある。そこで、異なる放電方式についても性能比較を行った。図 17 に最も分解が難しい  $\text{CF}_4$  を対象に強誘電体充填型反応器(FPR)と沿面放電型反応器(SPR)を用いた場合の分解率をそれぞれ示す。この結果、SPR では 50Hz の電源を用いたもので FPR より低い分解性能であったが、24kHz では SED で比べても FPR よりも性能が高く、さらに印加、投入可能な電圧、パワーの範囲も広く、達成可能な分解率も高いことが明らかになった。

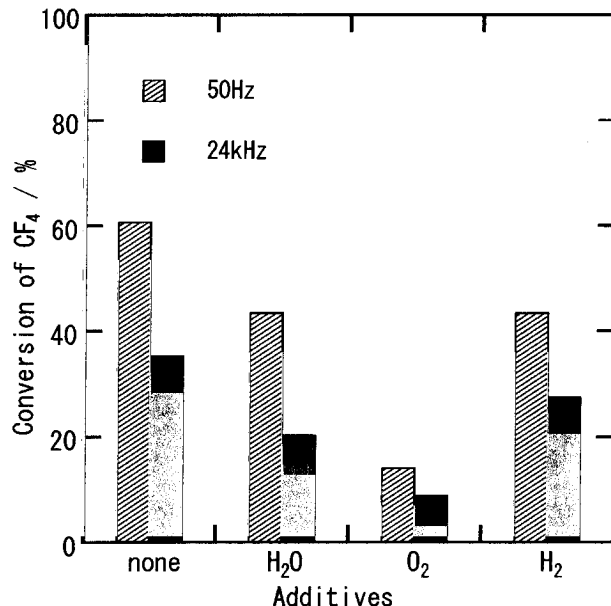


図 16 SED3.0kJ/Lにおける $\text{CF}_4$ の分解に対する電源周波数及び添加物の影響

表 1 各種バックグラウンドガス中における $\text{CF}_4$ の最大分解率に与える電源周波数（50Hz、24kHz）の影響

Additives	50Hz		24kHz	
	P / W	Conv. / %	P / W	Conv. / %
none	5.0	60.7	20.9	78.2
$\text{H}_2\text{O}$	8.9	57.8	20.5	68.1
$\text{O}_2$	41.9	70.0	22.7	40.2
$\text{H}_2$	13.2	69.7	18.0	67.0

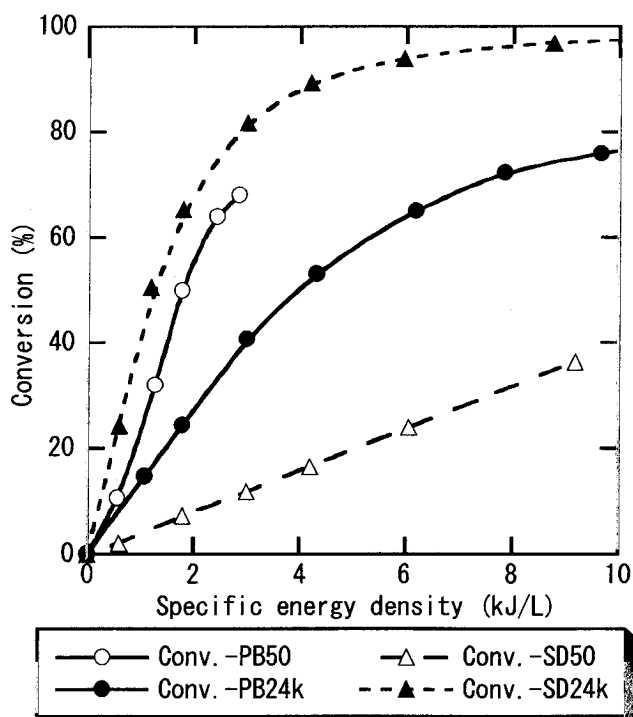


図 17 異なる電源及びFPRとSPR反応器を用いた場合の分解効率

③高濃度フルオロカーボンのプラズマ分解反応における触媒の複合効果と各種共存物質の影響

最後に、高濃度の FC 類を対象に低温プラズマ分解反応を試みるとともに、反応器内に触媒あるいは固体材料を配することによる分解性能への影響と FC 類の分解を促進させるための共存物質の効果について検討を行った。反応器には先に示したように分解性能に優れた、SPR (沿面放電型) を採用した。

ア 沿面放電による高濃度  $\text{CClF}_3$  除去反応の基本特性

3 種類の異なる誘電体チューブを用いた

SPR における  $\text{CClF}_3$  除去挙動を比較した。図 18 に反応器にかける SED を変えたときの  $\text{CClF}_3$  の転化率を示す。その結果、Pyrex 製反応器が石英やアルミナ製反応器よりも若干低い除去性能を示したが、いずれも SED が増加するに伴い、転化率が頭打ちになることがわかった。沿面放電では VOC の分解で反応器の内壁にコーキングが生じ、これにより強い放電状態を維持できないことが報告されている<sup>13)</sup>。そこで、アルミナ製反応器を用いて、一定の SED に長時間 (5 時間以上) 保ったまま転化率の経時変化を追跡した。しかし、除去率は低下せず、コーキングが主たる原因ではないことが明らかになった。

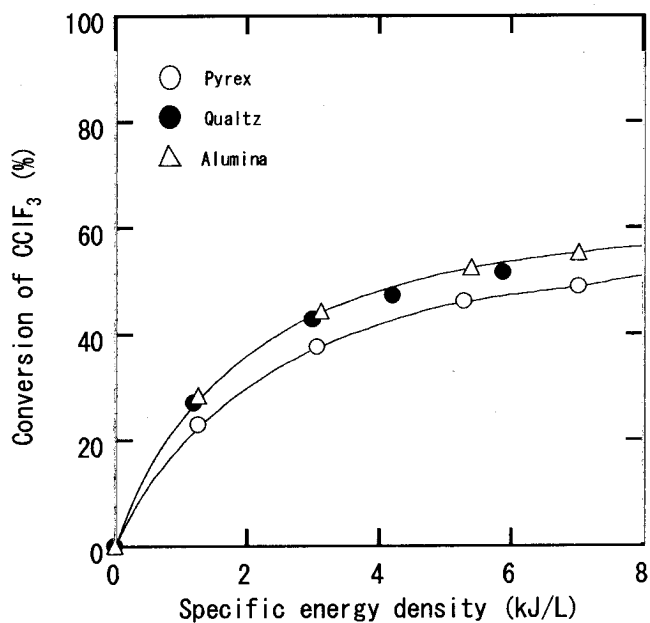


図 18 異なる誘電体を用いた SPR 反応器による  $\text{CClF}_3$  のプラズマ除去反応への影響：  
(a) Pyrex, (b) Quartz, (c) Alumina

次に、滞留時間と転化率について検討を行った。アルミナ製反応器を用いて、流速一定で外部電極の長さ (5、10、15cm) を変えた実験を行ったが、同じ SED であれば転化率に大きな違いはなかった。一方、本実験条件では、電場のない場合反応ガスの流れが層流 (レイノルズ数  $< 2,000$ ) であり、反応管中央部で反応が進行していないことが予想された。そこで、直径 7.0mm の Pyrex 棒を反応器内 (内径 9.0mm) に挿入し、反応器中心部にガスが通らない条件で反応を行わせたところ、転化率は Pyrex 棒の有無に依らず一定の値を示した。このことは、プラズマの発生により、ガスの攪拌が生じている可能性も指摘できる。しかし、いずれにせよ FC の反応量は SED で決まることが明らかになった。



### イ 触媒の複合化効果

反応管内の攪拌効果と触媒効果を期待して、Pyrex 製反応器に、直径 2mm の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  ビーズを充填したものについて検討を行った。また、フロン分解触媒では酸点を持つ酸化物が有効であることが知られている<sup>14)</sup>。そこで、硫酸処理をビーズに施した  $\text{S-Al}_2\text{O}_3$  についてもその効果を検討した。

その結果、図 19 に示すように  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{S-Al}_2\text{O}_3$  では、空筒のものと同様の反応挙動はほとんど変わらず、器壁、攪拌効果や酸点の存在が反応に与える影響は小さいことが明らかになった。これに対し、 $\text{TiO}_2$  では転化率の向上が観測された。これまでも光触媒として知られている  $\text{TiO}_2$  をプラズマと複合させたときに VOC の除去効率が向上することが報告されている<sup>15)</sup>。そこで、光触媒作用の有無を調べるため、反応管を石英製のものに変え、反応中 ( $\text{CClF}_3 + \text{Ar}$ ) の発光スペクトルを測定した。しかし、長い波長領域に Ar の発光が観測されるものの、短い波長領域では発光を確認できなかった。反応器の温度もパワー停止直後に外部電極部分を直接測定したが、 $65^\circ\text{C}$  程度であった。

$\text{TiO}_2$  を導入した場合に起こる転化率の向上は、光触媒作用や熱の作用によるものではなく、励起 Ar あるいは高速電子が  $\text{TiO}_2$  表面を活性化することにより、触媒作用を発現した可能性が強い。そこで、各反応器に Ar を十分に流通させ、プラズマを印加し気相に脱離してくる気体を質量分析計により観測した。その結果、 $\text{TiO}_2$  を用いた反応器の方が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いたものよりも多量の酸素 ( $m/e=32$ ) の放出が観測された。すなわち、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の効果の違いは、酸化物として  $\text{TiO}_2$  の格子酸素が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも活性化しやすいことに起因していると思われる。

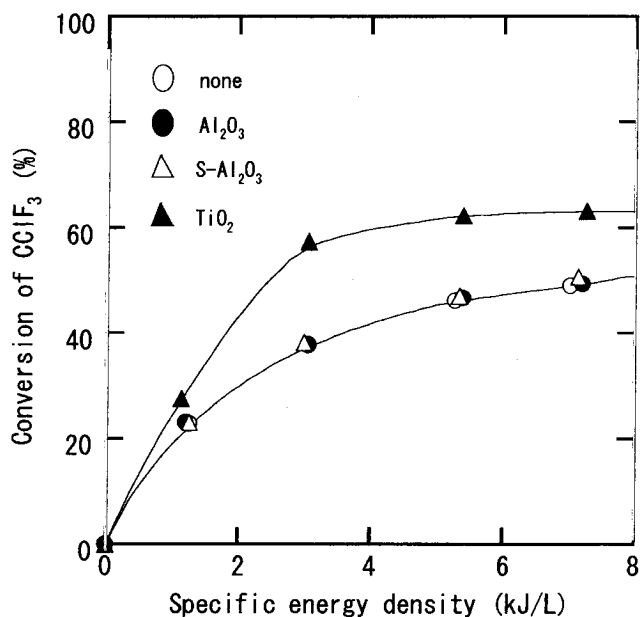


図 19 SPR反応器と各種触媒の複合効果：  
(a) none, (b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (c)  $\text{S-Al}_2\text{O}_3$ , (d)  $\text{TiO}_2$

### ウ 共存物質の影響

さらに分解を促進させる目的で、共存物質として 0.5% $H_2O$ 、1.0% $O_2$ 、2.0% $H_2$  を添加し、アルミナ製反応器を用い除去性能に与える影響を検討した。図 20 に示すように共存物質の存在により  $CClF_3$  の転化率が向上することが明らかになった。ただし、いずれの場合も共存物質の濃度を高めると転化率が低下する傾向がみられ、過剰な共存物質の存在は反応を阻害した。

次に各種反応条件における生成物の分析を行った。本実験条件 (GC 分析) では、生成物の定性を完全に行うことは難しいので、検出可能な主な生成物 ( $CF_4$  と  $CCl_2F_2$ ) の発生挙動を追跡した。その結果、共存物質の無い場合には多量の  $CF_4$  と  $CCl_2F_2$  が検出された。すなわち、これらを分解するには  $CClF_3$  と同等か、あるいはさらに大きなエネルギーが必要であるため、図 18 の様に  $CClF_3$  転化率が頭打ちになったものと思われる。

これまでに、 $H_2O$ 、 $O_2$ 、 $H_2$  を加えることは、希薄濃度 FC では除去率の低下を招き、共存物質の活性化によって生じた化学種による CFC の分解促進効果はほとんどないことが分かっている。しかし、高濃度 FC の場合には適量存在する方がむしろ除去率が向上するのに加え、副生成物の発生も抑制できる。低濃度条件で共存物質の存在が負の効果を示すのは、添加量が FC に対し過剰であることが原因と考えられる。これに対し、高濃度 FC では希薄濃度の時に比べ、分解した  $CClF_3$  のフラグメントが再結合しやすいため、共存物質がこれらの反応を抑制している可能性を指摘できる。

### エ 各種フルオロカーボン類の分解の容易さ

高濃度の  $CF_4$ 、 $CClF_3$ 、 $CCl_2F_2$ 、 $CHF_3$ 、 $CHClF_2$  に対し、アルミナ製反応器を用いて、同じ SED における反応の容易さを比較した。図 21 に示すように共存物質の無い場合の難易度は、 $CF_4$  (難) <  $CClF_3 = CCl_2F_2$  <  $CHF_3 = CHClF_2$  (易) であった。また、転化率 (SED の大き

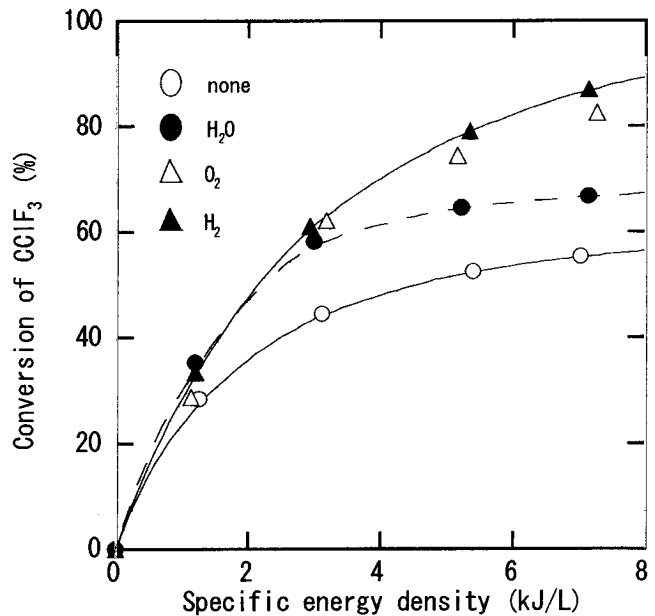


図 20 添加物による  $CClF_3$  除去性能への影響 : (a) none, (b)  $H_2O$ , (c)  $O_2$ , (d)  $H_2$

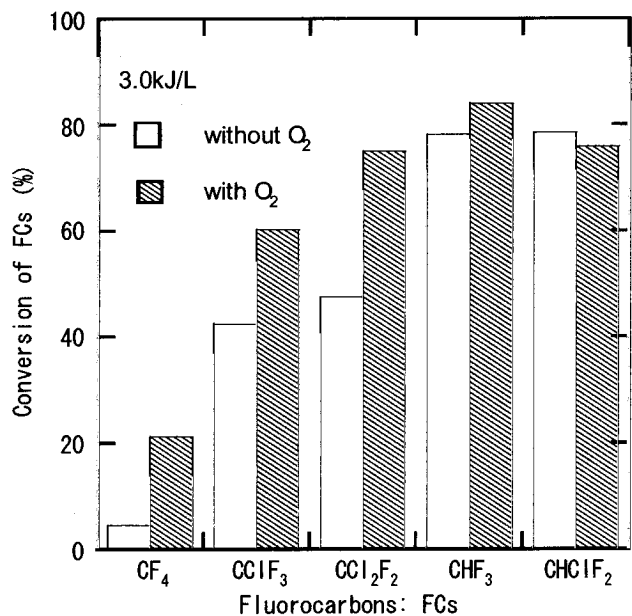


図 21 各種フルオロカーボンの除去率に与える酸素の添加効果 : (a)  $CF_4$ , (b)  $CClF_3$ , (c)  $CCl_2F_2$ , (d)  $CHF_3$ , (e)  $CHClF_2$

さ)によって異なるが、 $\text{CClF}_3$ の分解では転化率の40-55%が $\text{CCl}_2\text{F}_2$ と $\text{CF}_4$ に、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ では20-33%が $\text{CClF}_3$ に、 $\text{CHF}_3$ では10-14%が $\text{CF}_4$ に、 $\text{CHClF}_2$ では5-9%が $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$ に変換されていることが明らかになった。これらの結果も再結合によるFCの再生が除去率を低下させていることを示唆している。

一方、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$ では $\text{CClF}_3$ を対象とした場合と同様に酸素を加えることにより効率が向上したが、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{CHClF}_2$ ではほとんど影響はみられなかった。共存物質の効果は、副生するFCの量が少ないほど小さく、再結合が起こりやすい系で大きいと考えられた。

#### (5) まとめ

Ar 雰囲気下で種々の希薄濃度 FCs 及びバックグラウンドガス下でプラズマ分解を行った結果、同じ SED での FCs 分解の容易さは、 $\text{C}_2\text{ClF}_5$  (CFC) >  $\text{CHClF}_2$  (HCFC)  $\geq$   $\text{CClF}_3$  (CFC) >  $\text{CHF}_3$  (HFC) >  $\text{CF}_4$  (PFC)の順になること、共存物質の影響については分解効率が  $\text{Ar} > \text{H}_2\text{O} + \text{Ar} > \text{O}_2 + \text{Ar} > \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$ の順になることが明らかになった。また、分解生成物として  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{COF}_2$ 、 $\text{SiF}_4$ が生成すること、並びに、リアクタの後段に  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を置くことで  $\text{HF}$ 、 $\text{COF}_2$ 、 $\text{SiF}_4$ の排出が抑えられることを明らかにした。

一方、高濃度 FCs に対しては、分解の容易さは  $\text{CHClF}_2$  (HCFC) >  $\text{CHF}_3$  (HFC) >  $\text{CClF}_3$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$  (CFC) >  $\text{CF}_4$  (PFC)の順になること、共存物質の効果については希薄濃度の場合とは異なり、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 等により、反応効率が向上することを見出した。さらに、触媒効果を期待して反応器に  $\text{TiO}_2$ を導入した場合に効率が向上することが明らかになった。これらの現象は、分解されたFCのフラグメントが $\text{CF}_4$ 等の他の安定なFCを再生する前に、 $\text{TiO}_2$ 、共存物質及びそこから生じる酸素種や水素種と反応するため、反応効率が向上すると考えられた。

### 5. 本研究により得られた成果

種々の反応条件、プラズマ反応器を用いてフルオロカーボン類の分解反応を試みてきた。その結果、分解の反応効率に及ぼす反応器及びバックグラウンドガスの影響が大きく発現することが明らかになった。窒素中の反応では FPR と SDR がほぼ同等の性能を示したのに対し、PCR を用いた場合には極端に分解効率が低くなった。気相酸素存在下では、SDR が最も高い性能を示した。FPR や PCR では、酸素存在下においてもオゾンの生成効率が低いのに対して、SDR では多量のオゾンが生成する。オゾン自身はフロンとの反応性が低いものの、その分解で生じる酸素原子がフルオロカーボン類、特に HFC と反応することにより、分解効率が增大することがわかった。アルゴン雰囲気下では、FPR よりも SPR の方が電力効率は高かった。さらにフロン類が希薄濃度条件では酸素、水蒸気、水素の添加により分解効率の低下が観測されたが、高濃度条件ではいずれの共存物質によっても分解効率が向上すること、また、触媒との組み合わせにより分解効率を上げられることを明らかにした。以上の知見より、希薄濃度フルオロカーボン類の低温プラズマ分解では無声放電型反応器の使用が、また高濃度フルオロカーボン類では沿面放電型反応器の使用が推奨される。

競合技術の動向については、本研究テーマの開始後も、CFC に対してはマイクロ波プラズマ装置が、PFC に対しては触媒分解装置が民間企業により市販される等、新たな研究開発が行われている。また、ダイオキシン対策の強化に伴い、燃焼排ガスがよりクリーンな新型混焼

炉（焼却法）の設置も進行しつつあり、さらに家電リサイクル法の施行に伴い、回収と分解の社会システムも整備されてきている。この様な急激な技術開発や社会情勢の変化に伴い、CFC処理のコストパフォーマンス、装置の規模等を総合的に判断すると、研究開発当初に想定していた本研究技術の適応範囲もかなり制約されるものになってきた。したがって、本技術は競合技術の適用範囲と重複しない、室内環境に拡散した希薄濃度 FCs、あるいはスクラバー施設が整備されている半導体工場等の HFC、PFC などのオンサイト処理施設としての開発が、望ましい方向と考えられる。

## 6. 引用文献

- 1)S. Futamura, H. Einaga, and A. Zhang, Proc., 34th IEEE-IAS Annual Meeting, Phoenix, pp. 1105-1110, 1999
- 2)S. Futamura, H. Einaga, H. Kabashima, and T. Ibusuki: 3rd International Symposium on Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control, Jeju., pp. 84-87, 2001
- 3)S. Futamura and H. Kabashima: International Workshop on Purification Technologies for Atmospheric Environment, Tsukuba, pp. 110-113, 2002
- 4)H. Einaga, S. Futamura, and T. Ibusuki, 35th IEEE-IAS Annual Meeting, Rome, pp. 858-863, 2000
- 5)尾形ら, 静電気学講演論文集'99, pp.181-184
- 6)小田ら, 静電気学会講演論文集'90, pp.1-4
- 7)T. Yamamoto et.al., IEEE Trans. IAS, 28, 528-534, 1992
- 8)高橋ら, 静電気学講演論文集'93, pp.371-374
- 9)B. Pateyron et al., Proceedings of 12th International Symposium of Plasma Chemistry (ISPC-12), pp.1001-1008, 1995
- 10)尾形ら, 静電気学講演論文集'96, pp.177-180
- 11)玉田ら, 環境研究, No.115, 4-7, 1999
- 12)T. Yamamoto et al., IEEE Trans. IAS., 32, 100-105, 1996
- 13)山隈ら, 静電気学会講演論文集 92, 103-106
- 14)S. Imamura et al., Ind. Eng. Chem. Res., 29, 1758-1760, 1990
- 15)李ら, 静電気学会講演論文集 99, 179-180

[国際共同研究等の状況]

なし

[研究成果の発表状況]

(1) 誌上発表 (学術誌・書籍)

- ① 二村 森、張 愛華、永長久寛：静電気学会誌、24(1)、220-221 (2000)、「ハロゲン系有害大気汚染物質の分解反応に及ぼすプラズマ発生法の影響」
- ② S. Futamura, H. Einaga, and A. Zhang: IEEE Transactions on Industry Applications, 37(4), 978-985 (2001), "Comparison of Reactor Performance in the Nonthermal Plasma Chemical Processing of Hazardous Air Pollutants"
- ③ K.Mizuno and A. Ogata: Proceedings of Plasma Science Symposium 2001/ The 18th Symposium on Plasma Processing(PSS-2001/SPP-18), pp.519-520, 2001, "Plasma Technologies for Atmospheric Environmental Protection"
- ④ A. Gal, A. Ogata, A. Obuchi, K. Mizuno, Proceedings of XXV ICPIG International Conference on Phenomena in Ionized Gases, vol.4, pp.107-108, 2001, "The role of an Electrically Excited N<sub>2</sub> During Nonthermal Plasma Treatment of Dichloromethane and Some Other Homogenate VOC Compounds Diluted in Gaseous Nitrogen"
- ⑤ A. Ogata, K. Mizuno, S. Kushiyama, and T. Yamamoto, Proceedings of 13th International Conference on High-Power Particle Beams (BEAMS2000), pp.938-941, 2001, "Nonthermal Plasma Chemical Processing Assisted by Catalysis and Adsorption"
- ⑥ S. Futamura, H. Einaga, A. Zhang: and H. Kabashima, Cat. Today, 72, 259-265 (2002), "Involvement of Catalyst Materials in Nonthermal Plasma Chemical Processing of Hazardous Air Pollutants"

(2) 口頭発表

- ① S. Futamura, A. Zhang, and H. Einaga: 14th International Symposium on Plasma Chemistry, Prague, Czeck Republic, 1999 "Nonthermal Plasma Chemical Behavior of Hazardous Air Pollutants"
- ② 二村 森、張 愛華：第23回静電気学会全国大会 (1999)  
「HAPs 分解反応に及ぼすプラズマ発生法の影響」
- ③ 二村 森：材料技術研究会・表面改質研究会第41回研究会 (1999)  
「低温プラズマによる大気汚染物質の分解」
- ④ S. Futamura, H. Einaga, and A. Zhang: 34th IEEE-IAS Annual Meeting, Phoenix, USA, 1999 "Comparison of Reactor Performance in the Nonthermal Plasma Chemical Processing of Hazardous Air Pollutants"
- ⑤ 尾形 敦、佐藤良成、水野光一、櫛山 暁、山本俊昭：第23回静電気学会全国大会(1999)  
「パケットベッドリアクタを用いたフロン-115の低温プラズマ分解」
- ⑥ S. Futamura, H. Einaga, and A. Zhang: AIChE Spring National Meeting, Atlanta, USA, 2000 "Comparison of Reactor Performance in the Nonthermal Plasma Chemical Processing"

of Halogenated VOCs”

⑦ A. Ogata, K. Mizuno, S. Kushiyama, and T. Yamamoto: 13th International Conference on High-Power Particle Beams (BEAMS2000), Nagaoka, Japan, 2000

“Nonthermal Plasma Chemical Processing Assisted by Catalysis and Adsorption”

⑧ K. Mizuno: 13th International Conference on High-Power Particle Beams (BEAMS2000), Nagaoka, Japan, 2000

“Plasma Destruction of Fluorocarbons”

⑨ 尾形 敦, 田中 猛, 水野光一, 手塚 還: 第 24 回静電気学会全国大会 (2000)

「含フッ素有機化合物の低温プラズマ分解」

⑩ 水野光一, 尾形 敦: シンポジウム 2001/第 18 回プラズマプロセッシング研究会,

「大気環境汚染物質除去技術」 京都, 2001

⑪ A. Gal, A. Ogata, A. Obuchi, K. Mizuno, XXV ICPIG International Conference on Phenomena in Ionized Gases, 2001, “The role of an Electrically Excited N<sub>2</sub> During Nonthermal Plasma Treatment of Dichloromethane and Some Other Homogeneous VOC Compounds Diluted in Gaseous Nitrogen”

⑫ S. Futamura, H. Einaga, H. Kabashima, and T. Ibusuki: 3rd International Symposium on Non-Thermal Plasma Technology for Pollution Control, Jeju, Republic of Korea, 2001

“Roles of Active Oxygen Species in Nonthermal Plasma Chemical Decomposition of Fluorinated Hydrocarbons”

⑬ S. Futamura and H. Kabashima: International Workshop on Purification Technologies for Atmospheric Environment, Tsukuba, 2002 “Nonthermal Plasma Chemical Processing of Hydrofluorocarbons”

### (3) 出願特許

①尾形 敦, 櫛山 暁, 水野光一: 資源環境技術総合研究所; 「フロン或いはフッ素化合物のプラズマ分解装置及び分解方法」, 特許第 3271005 号, 平成 11 年 8 月 19 日出願

### (4) 受賞等

①尾形 敦: 静電気学会 野口賞「非平衡プラズマを用いた有害大気汚染物質の処理技術」, 2001 年 9 月 11 日

### (5) 一般への公表・報道等

なし

### (6) その他成果の普及、政策的な寄与・貢献について

なし