

低ガス圧 N₂-H₂ プラズマにおける NH₃ の生成に対する 窒素原子および振動励起状態窒素分子の寄与

Contributions of atomic nitrogen and vibrational excited states of molecular nitrogen

to production of NH₃ in low-pressure N₂-H₂ plasma

北大工¹, [○](M2)細山 真ノ介¹, 佐々木 浩一¹

Hokkaido Univ.¹, [○](M2) S. Hosoyama¹, K. Sasaki¹

E-mail: hosoyama.shinnosuke.f5@elms.hokudai.ac.jp

【はじめに】

分子の振動状態を励起すると、触媒表面への化学吸着確率が増加することが報告されており、この化学吸着確率の促進は、プラズマの生成によって触媒表面での反応速度が向上する「プラズマ触媒」のメカニズムである可能性がある。今回は、低ガス圧 N₂-H₂ プラズマにおける NH₃ 密度および N₂ の転換率に関する実験結果を示し、NH₃ の生成反応における振動励起状態窒素分子の寄与について議論する。

【実験方法】

フォトンファクトリーにおける XAFS 測定用ビームラインの限られたスペースに設置できるように設計された小型プラズマチャンバーに、市販の ECR プラズマ源を上部から挿入した。プラズマ源は、同軸スリースタブチューナーと同軸ケーブルを介して 2.45 GHz のマイクロ波電源に接続した。チャンバー内を排気した後、マスフローコントローラを用いて N₂ と H₂ を導入した。プラズマチャンバーは、直径 0.5 mm のオリフィスを介して四重極質量分析計 (QMS) を備えた別のチャンバーに接続した。QMS における電子ビームのエネルギーは可変であり、QMS におけるイオン化反応によって生成される特定の質量電荷比をもつイオンの電流を電子エネルギーの関数として測定した。また、電子ビームのエネルギー 70 eV における質量スペクトルを様々なプラズマ条件において測定した。

【実験結果及び考察】

図 1 は、N⁺ の電流と QMS における電子ビームのエネルギーとの関係で、プラズマの生成の有無の場合を比較している。放電前のプラズマチャンバー内の全圧は 1.0 Pa、プラズマを生成するためのマイクロ波電力は 70 W で、N₂ と H₂ の混合比は 1:1 である。QMS における N⁺ の生成過程には N の直接電離および N₂ の解離性電離の二つがあり、それぞれの閾値エネルギーは 14.5 eV および 24.3 eV である。図 1 の閾値イオン化特性において N の直接電離による電流は検出限界を下回っており、このことから、N 密度は N₂ 密度の 0.1% 未満であると評価できる。図 2 は、0.5 Pa の N₂ プラズマに H₂ を添加した時の NH₃⁺ の電流から評価した NH₃

密度および N₂ の転換率を示している。マイクロ波電力は 70 W である。純 N₂ プラズマにおける N₂ 密度の減少 (転換率) は検出限界以下であったが、H₂ を添加することにより N₂ 密度の減少がみられ、NH₃ に転換されていることがわかる。N₂ と H₂ の分圧が共に 0.5 Pa の時の N₂ の転換率は約 14% であり、これは図 1 から評価される N 密度の上限値よりも桁違いに大きい。したがって、N が真空容器壁に吸着し、触媒反応によって NH₃ が生成されたとは考えられない。一方、H₂ の分圧が 0.5 Pa の時、閾値イオン化法によって評価した N₂ の振動温度は約 1500 K であり、振動励起状態の密度は N 密度よりもはるかに高い。以上のことから、NH₃ の生成反応における振動励起状態 N₂ の寄与が示唆される。

本研究は JST CREST (JPMJCR19R3) のサポートを受けている。

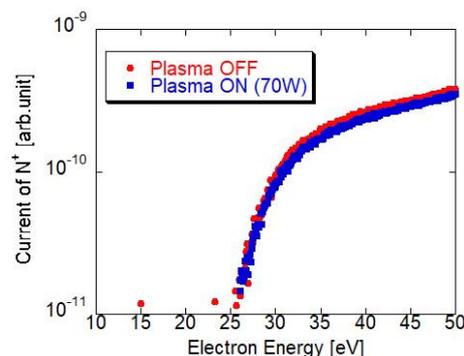


Figure 1. Threshold ionization curves at $m/e=14$ in the presence and absence of plasma.

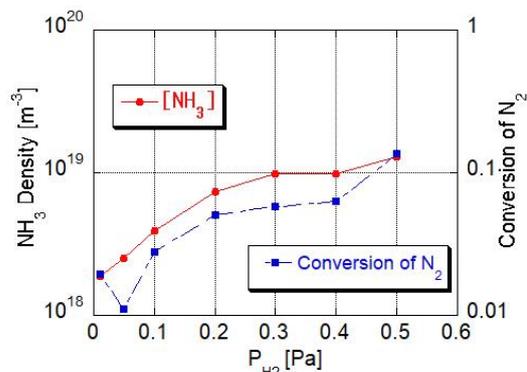


Figure 2. Density of NH₃ and conversion of N₂ as a function of H₂ partial pressure.