

低電子温度窒素／水素プラズマを用いたアンモニア合成における振動励起状態窒素分子の寄与

Contribution of molecular nitrogen at vibrational excited states to synthesis of ammonia using nitrogen/hydrogen mixture plasma with low electron temperature

北大工¹, [○]山崎 方弘¹, 佐々木 浩一¹

Hokkaido Univ.¹, [○]Masahiro Yamazaki¹, Koichi Sasaki¹

E-mail: myamazaki@athena.qe.eng.hokudai.ac.jp

研究背景と目的

非平衡プラズマにおいて生成される振動励起状態 N_2 が触媒表面における解離吸着を促進し、 NH_3 への転換率が改善すると考えられている。しかし、プラズマ中には N ラジカルや準安定電子励起状態である $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ など混在するため、電子状態が基底状態にある振動励起状態 N_2 が NH_3 の合成に寄与することを示す確固たる証拠は少ない。本研究では、ヘリコン波放電装置[1]を用いて電子温度が比較的低い(1 eV 程度)高密度プラズマを生成することで振動励起状態 N_2 を選択的に生成できる環境を実現し、 NH_3 の合成特性を調べた。また、振動励起状態 N_2 および N ラジカルの密度を測定し、振動励起状態 N_2 密度と N_2 転換率との相関を明らかにした。

実験方法

内径 16 mm の石英管に巻かれたヘリカルアンテナに高周波電力(13.56 MHz)を印加し、石英管内に高密度の純 He プラズマを生成した。プラズマは 550 G の直線磁場により円柱状となり、アンテナから下流のステンレス製真空容器へと拡散する。アンテナから約 30 cm の位置に直径 16 mm の穴をあけた隔壁を設置し、下流側に原料ガス(N_2 , H_2)を各 10 ccm で導入した。この領域のプラズマ中心部における電子温度および電子密度をレーザートムソン散乱法で測定すると、それぞれ 1.6 eV および $5.5 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$ であった。中心部より外側の電子温度はそれより低く、 N_2 の振動励起が選択的に生じるプラズマとなっている。直径 0.5 mm のサンプリングオリフィスを介して真空容器内のガスを四重極質量分析計に導入し、閾値イオン化法により振動励起状態 N_2 密度および N ラジカル密度を測定した。

実験結果

図 1 は質量分析計で測定された $m/e=14$ の閾値イオン化プロファイルである(赤の曲線)。 $m/e=14$

の信号には N の直接電離および N_2 の解離性電離が寄与し、それらの閾値エネルギーはそれぞれ 14.5 eV および 24.3 eV である。図 1 の閾値イオン化特性にはこれらのイオン化過程の寄与(緑および青の曲線)がみられ、この結果から、 N ラジカル密度は N_2 密度に対して 3.5%程度と見積もられた。これに対し、別途測定した N_2 転換率は 52%であり、 N 密度と比較して非常に高い。一方で、 $N_2(X, v \geq 1)$ の振動励起状態は窒素分子密度の約 49%を占めていた。また、誘導結合窒素プラズマにおける $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ 密度は N_2 密度の 0.1%未満であるという報告がなされている[2]。以上のことから、振動励起状態 N_2 の真空容器壁面への解離吸着を経た NH_3 の合成が示唆される。

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

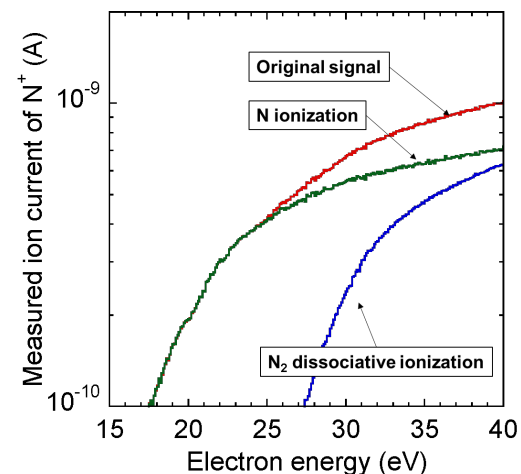


図 1 Threshold ionization profile at $m/e=14$.

参考文献

- [1] M. Aramaki, K. Kato, M. Goto, S. Muto, S. Morita and K. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **43**(3), 1164 (2004).
- [2] Y. Horikawa, K. Kurihara, and K. Sasaki, Jpn. J. Appl. Phys. **49**, 026101 (2010)