（ 様式D－２ ）
（ 別　　紙 ）

令和　6年度　海外派遣研究員研究報告書

令和６年１０月１８日

日本大学理事長　　殿
日本大学学長　　殿

所　　属　　生産工学部（生産工学研究所）
資格・氏名　　教授　荒巻　光利
■本報告書の内容を公表することは了承しております。
（公表可の場合，チェック■すること）

令和　6年度海外派遣研究員（　短期Ａ　）の研究実績を，下記のとおり報告いたします。

記

1　区　　分　　短期Ａ
2　研究課題

精密レーザー分光技術の新たな展開に関する研究

3　派遣期間　　西暦 2024 年　6 月　9 日　～　2024 年　8 月　2 日
4　派　遣　先　　ドイツ　ボーフム
5　研究目的

産業活動やエネルギー消費に伴い大量に排出される CO_2 は、地球温暖化の主な原因の１つとされている。そのため、CO_2 を効率的に分解し、再利用可能な化合物に変換する技術が渇望されている。従来、プラズマ中の分子解離ではフランクーコンドンの原理に基づく励起からの解離が重要な過程と考えられてきたが、近年、振動励起状態のカスケード的な励起を通じた解離の重要性が注目されている。この励起過程では、分子の振動励起状態間のエネルギーのやりとりが重要な役割を担っている。そこで本研究では、プラズマによる CO_2 分子解離に係わる振動励起状態の分布測定を目的としている。量子カスケードレーザーを用いた吸収分光法により、高周波マイクロジェットプラズマ中の CO_2 の振動励起状態分布を観測する。

６　研　究　概　要

本研究は、温室効果ガスである二酸化炭素（CO_2）の効率的な分解技術に関連して、CO_2の振動励起状態分布を分光的に観測することを目的としている。CO_2 は、産業活動やエネルギー消費に伴い大量に排出され、地球温暖化の主要な原因の一つとされている。このため、CO_2 を大気から除去し、再利用可能な化合物に変換するための技術が世界中で強く求められている。

図 1 に CO_2 の電子エネルギーおよび振動エネルギーの準位図を示す。CO_2 の基底状態（$^1\Sigma^+$）から垂直に伸びる矢印は、フランクーコンドンの原理に基づいて、電子衝突により CO_2 の原子間ポテンシャルの構造が変化し、$CO(^1\Sigma^+)$と$O(^1S)$へと解離する励起過程を表している。従来、プラズマ中では、このフランクーコンドンの原理に基づく励起が分子の主要な解離過程と考えられてきた。この解離過程は加熱による解離と比較するとエネルギー効率が良いと考えられるが、11eV 以上のエネルギーを持つ電子が必要なことに加えて、解離にともなう原子加熱（フランクーコンドン加熱）に 2eV 以上のエネルギーが消費されてしまう。近年、よりエネルギー効率の良い解離の可能性があるとして、CO_2 のカスケード的な振動励起状態遷移を伴う過程が注目されている。図 1 に複数の連続した短い矢印で示されている過程がそれである。この過程では振動励起状態間でエネルギーがやり取りされ、トータルでは 5.5eV 程度のエネルギーで CO_2 の解離が可能となる。この過程を積極的に利用することで、CO_2 の効率的な解離が可能となると期待されており、振動励起状態間のエネルギー移動のダイナミクスや断面積等の解明が求められている。

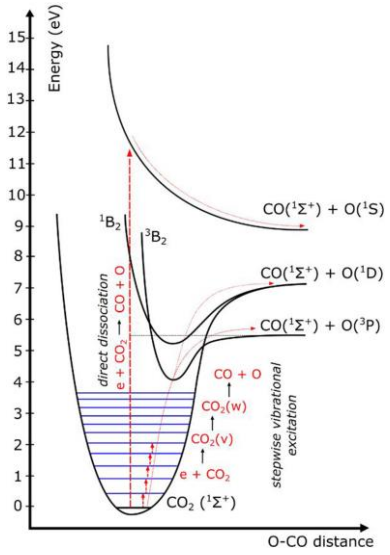


図 1 CO_2 の電子エネルギーおよび振動エネルギーの準位図。[1]

本研究では、高周波電力で生成したマイクロプラズマジェット（MPJ）中における CO_2 の振動励起状態の準位密度分布を測定した。滞在先の研究室では、主にナノ秒の時間スケールにおける過渡的な振動励起状態の変化の測定が行われてきたが、今回の実験では定常的に生成したプラズマ中での CO_2 の励起状態を測定する。この定常状態での測定により、連続放電プラズマ中における CO_2 の分解プロセスのメカニズムをより深く理解することが期待できる。

７　研究結果・成果

本研究では、吸収分光法により CO_2 の振動励起に対応するスペクトルを観測し、各励起状態の状態密度の放電条件に対する依存性を調べた。図 2 に本研究で用いた光源部分を示す。光源には CO_2 の複数の振動モードによる吸収線をカバーする 4μm 帯の量子カ

スケードレーザー（QCL、ALPES LASERS 社製 HHL-788）を用いる。出力はビームスプリッタ（BS）によって分割され、一部はファブリーペロー共振器（FPI）を通して赤外線ディテクタ（VIGO System 社製 PVI-3TE：PVI1）で検出される。もう一方は、シングルモードファイバ（SMF）に導入して図 3 に示す放電装置へと導き、プラズマ中の CO_2 の吸収分光に用いる。本測定では、複数の吸収線をカバーする範囲で QCL の波長を掃引して励起準位の密度分布を得る。FPI の出力は掃引波長の校正信号として用いる。図 3 に本実験で用いた放電装置と吸収分光測定系を示す。放電電極はステンレス容器内に設置されている。放電電極間にガス流を導入し、RF 電力を印加することでマイクロプラズマジェット（MPJ）を生成している。光源から SMF で輸送したレーザー光を放電電極間に導入することで CO_2 に吸収させ、透過光強度を赤外線ディテクタ（PVI2）で測定している。プラズマを生成した場合と生成していない場合の透過光強度から吸収率を求め、各振動励起状態密度を評価する。

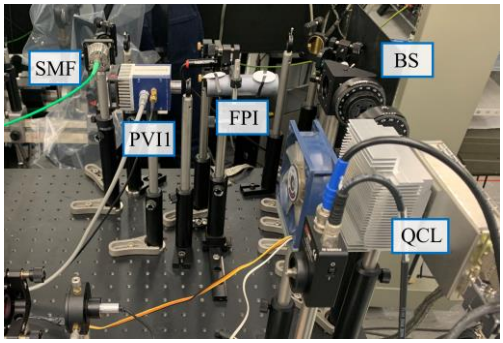


図 2 量子カスケードレーザー

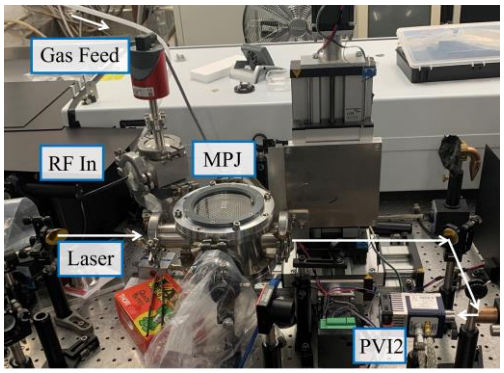


図 3 放電装置と吸収分光測定系

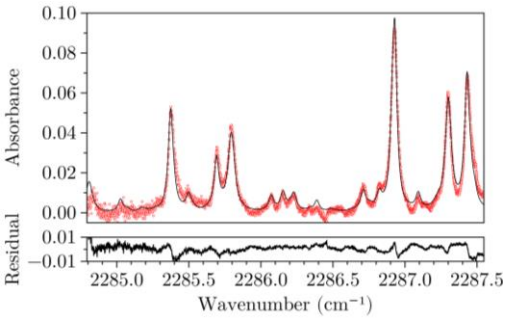


図 4　CO_2 の吸収スペクトル（赤点）と理論によるカーブフィット（黒線）。

図 4 に本研究で観測した吸収スペクトルの例を示す。QCL の波長は 4376.4 nm から 4372.5 nm（2285.0 cm^{-1} から 2287.5 cm^{-1}）の範囲で掃引している。この測定では、雰囲気ガスは CO_2 1%、He 99%、総ガス流量は 160SCCM とした。ガス圧 100 mbar から 800 mbar、CO_2 の比率が 0.5 %から 1.5 %の範囲で同様の測定を行った。プラズマに注入される高周波電力を一定に保つため、雰囲気ガスを変更する際にも放電極間の電圧を 846 ±10 V となるよう制御した。赤点は測定データで黒線が理論によるカーブフィットの結果である。これにより、プラズマ中の CO_2 の回転温度、対称ストレッチモード、ベンディングモード温度はいずれも室温に近い 300 K から 400 K 程度、非対称ストレッチモードの温度が 700 K から 1400 K 程度であり、解離度は 10 %から 20 %程度の範囲にあることが明らかとなった。これにより放電条件とこれらの温度および解離度の関係を詳細に調べることで、CO_2 のプラズマ分解におけるエネルギー伝達メカニズムの詳細な理解を深めるとともに、より効率的な CO_2 分解技術の開発に寄与する可能性を示した。

今回の滞在中、7 月 24 日から 26 日の 3 日間の会期で、ルール大学・Czarnetzki 研究室と共同研究の実績がある日本人研究者と協力して日独ワークショップを開催した。図 5 はワークショップ会場の様子である。日本側からはプラズマ農業、プラズマアッシング、光渦分光等、プラズマの応用から新たな分光技術の開発まで、広い範囲のテーマに関する報告があり、ドイツ側からは Czarnetzki 研究室で行われてきた研究のレビュー講演や大気圧プラズマの分光計測に関する報告があった。ワークショップでは、今後の研究の方向性等について活発に議論が行われた。



図５　日独ワークショップの様子

コロナ禍により対面による国際共同研究が困難な時期が続いたが、今回の海外派遣は国際共同研究を活性化する良い機会となった。

参考文献

[1] Bogaerts, Annemie and Centi, Gabriele. “Plasma Technology for CO_2 Conversion: A Personal Perspective on Prospects and Gaps”. Frontiers in Energy Research 8 (2020). doi:10.3389/fenrg.2020.00111.

以　　上