

報告番号	甲 第 11483 号
------	-------------

## 主 論 文 の 要 旨

**論文題目**    **Fundamental processes and applications of chemical reaction induced by plasma at gas-liquid interface**  
(気液界面プラズマによる化学反応の基礎的プロセスおよび応用)

**氏 名**    林 祐衣

## 論 文 内 容 の 要 旨

プラズマプロセスは集積回路 (LSI) の製造をはじめとした超微細加工や薄膜堆積の手法としてエレクトロニクス産業を中心に今や産業に欠かせない技術となっている。これらのプロセスは非平衡性・非線形性・大容量プラズマが形成できる低圧雰囲気において処理を行う。しかしながら近年ではプラズマの生成技術が飛躍的に向上し、大気圧においても非平衡性を有するプラズマの形成が可能となった。大気圧非平衡プラズマは熱を伴わないプラズマであることから水に対してプラズマを照射することが可能であり、水を溶媒として使用することの多い環境分野や医療・バイオ分野、食品分野へのプラズマプロセスの利用が今後、期待されている。最近の研究では気液界面における大気圧非平衡プラズマがこれらの分野において有用であることが示唆されているものの、その詳細な化学反応機構や輸送機構は不明瞭な部分が未だに多い。しかし、これらを実際に化学反応プロセスとして利用するためには基礎的な反応プロセスや物質の輸送機構を理解することは必要不可欠である。

本研究では気液界面プラズマの基礎的な反応プロセスの理解と高効率な化学反応プロセスとしての利用を目的とし、気液界面プラズマを照射した際に水溶液へ与える影響および活性種や反応生成物の輸送機構を調査した。また、それらの結果を踏まえ、高効率な気液界面プラズマの連続プロセスの開発を行った。さらに本研究ではファインバブル水中および高圧雰囲気下において気液界面放電を行うことで特異なプラズマ反応場の形成を試み、それらの有用性と今後の応用について検討した。

本論文は全6章で構成される。

第1章ではプラズマプロセスの基礎およびその研究の変遷を述べると共に、水溶液を用いたプラズマプロセスの研究における本研究の位置づけを明らかにし、本論文の構成を示した。

第2章では気液界面プラズマ照射時の水溶液中における化学反応および輸送機構の理解を目的とし、気液界面プラズマが水溶液へ及ぼす影響について調べた。気相に設置した金属電極から水溶液表面に対してプラズマを照射した場合、気相中において反応活性種や高エネルギーを有した分子・原子が生成し、それらが水溶液へと作用する。本研究においても気液界面プラズマ照射時には電極/気液界面間において活性種や励起種の生成がみられ、特に気液界面近傍の気相では水分子由来の反応活性種が多く観測された。生成した水分子由来の活性種は印加したパルス電圧の極性によって異なり、イオン照射（正パルス放電）では H $\alpha$  や O 原子，電子照射（負パルス放電）では OH ラジカルが多く生成した。一方、プラズマ照射中の水溶液内部では印加電圧の極性を問わず、プラズマを照射位置の気液界面近傍において酸化活性種が作用し、酸化反応が誘発された。化学的手法を用いて反応器内におけるプラズマ照射時の水溶液中の酸化活性種および溶液 pH の空間分布を観察すると、イオン照射による水溶液への直接的な影響はプラズマが照射された水溶液表面から深さ 2 mm に及んだ。電子照射の場合、気液界面近傍に生成する OH ラジカルが水溶液表面において作用し、水溶液表面から深さ 1 mm のみに影響を与えた。またイオン照射・電子照射共にプラズマによるイオン流や熱によって反応後の水溶液は反応器上層のみを対流し、水溶液深さ 10 mm までは高効率に酸化反応が進行したが、それ以上の深さにある溶液は反応せず上層との濃度勾配による拡散のみが進行した。ゆえに水溶液の深さと対流を制御することによって効率の良い気液界面プラズマのプロセスを実現が可能であることが示唆された。

第3章では第2章の結果を参考にして気液二相流を利用した2つの新規プラズマプロセスを開発した。気液二相スラグ流を用いたプロセスでは一定間隔の気泡を水溶液と共にガラス管に流し、その気泡内部においてプラズマを形成することで対流の制御された気液界面プラズマの連続プロセスを実現した。本プロセスではガラス管内に溶液を1回通過させるだけで通常の気液界面プラズマを60分照射した場合と同等の分解率で水溶液に含まれる有機物を酸化分解することができた。さらに水溶液深さが制御されたプロセスとして、ガラスキャピラリー外表面を流下している水溶液界面に対して浴面放電を行ったプラズマと水溶液の接触面積が大きな連続プロセスを開発した。本プロセスのキャピラリー外表面に形成される水膜はプラズマが直接水溶液に作用する深さ（2 mm）よりも薄いことから、プロセスを通過した全ての水溶液に対してプラズマ照射による作用を与えることができる。本プロセスを用いたときの酸化分解効率も気液二相スラグ流を用いたプラズマプロセスと同等の効率が得られたことから、水溶液の深さもしくは対流を制御することによって高効率な気液界面プラズマの連続プロセスが実現可能であることがわかった。

水溶液中の気泡内におけるプラズマ照射は気液界面プラズマによる活性種生成の効率を向上させ、高効率な化学反応プロセスとして利用できることが知られている。しかしながら水中において気泡を制御することは難しく、一般的に気泡内に安定してプラズマを形成することは困難である。第4章では水溶液中における気泡上昇速度が非常に遅いファインバブルを利用することで高効率かつ安定したプラズマ形成が可能であると考え、ファインバブル水中におけるプラズマの特性および活性種生成における優位性について調べた。ファインバブル水中におけるプラズマは水中プラズマと比べ、低電圧で安定したプラズマの形成が可能であった。またファインバブル水中プラズマは非常に電子密度が高く、水分子の解離によって生じる活性種 (Ha, HB, O 原子など) を非常に多く生成することがわかった。純水に対してファインバブル水中放電を行った場合、水中プラズマと比べて多くの過酸化水素を生成した。ファインバブル水中プラズマによって生成される過酸化水素は水中の溶存酸素に由来したことから酸素ファインバブル水中プラズマを利用することで多量の過酸化水素の生成を行うことができた。さらに塩化ナトリウム水溶液中においてファインバブル水中放電を行うことによって次亜塩素酸が生成された。本手法によって生成された次亜塩素酸は電気分解などに代表される電子の授受によって生成された次亜塩素酸ではなく、ファインバブル水中プラズマに含まれる高密度な酸素原子によって生成されたものであり、従来法よりも高効率で次亜塩素酸を得られることがわかった。これらの結果からファインバブルの水中への導入は水中における安定なプラズマ形成を促すと共に高効率な活性種生成プロセスを可能とすることがわかった。

第5章では高圧雰囲気において気液界面プラズマを形成し、その特性を調べ、材料合成への応用利用を検討した。高圧雰囲気では気相の平均自由行程が短いことから電子密度の高い気液界面プラズマが形成された。大気圧アルゴン雰囲気下における気液界面プラズマと比較すると、高圧アルゴン雰囲気における気液界面プラズマはアルゴンの励起温度が低く、水素の励起温度が高かった。これらの性質は高圧雰囲気下における気液界面プラズマに特有の性質であることから、特異なプラズマ反応場として材料合成への応用利用を検討した。本研究ではこれらを用いて水に親和性の高いカーボンナノ粒子のワンステップ合成を行った。高圧アルゴン雰囲気下における気液界面プラズマをアミノ酸水溶液に対して照射することでアミノ酸からグラフェン層をもつカーボンナノ粒子を合成した。合成された粒子の表面はアミノ酸由来のカルボキシル基によって修飾されていたことから水分散性を示した。これらの材料は圧力が 1.5 MPa 以上の高圧アルゴン雰囲気下における気液界面プラズマによってのみ合成が可能であった。また合成時の圧力や原料物質であるアミノ酸の種類を変化させることで粒子径や窒素含有量を制御できることが示唆された。一般的に水分散カーボンナノ粒子を合成するためにはカーボンナノ粒子を合成した後、化学的手法または物理的手法によって表面修飾の工程が必要となるが、本手法を用いることでこれらの粒子のワンステップ合成が可能となった。

第6章では本研究を総括して結論を述べると共に、気液界面プラズマプロセスおよびそ

の利用について今後の展望を示した。気液界面プラズマを利用した応用研究は近年、急速に進展しており、気液界面プラズマによって誘発される化学反応の基礎的プロセスおよびその高効率化の重要性は今後、増すと考えられる。本論文では気液界面プラズマによる化学反応プロセスの構築において、プラズマが直接的に水溶液へ作用する領域と水溶液の対流が重要な要素になることを述べ、それらを制御することによって気液界面プラズマによる化学反応プロセスの高効率化が可能であることを示した。さらにファインバブル水中や高圧雰囲気における放電など特異な条件において気液界面プラズマを形成することで従来にはない反応場を作り出すことができたことから、これらを利用した気液界面プラズマの多方面への応用が今後も期待される。