

報告番号	甲 第 13308 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Study on low-temperature atmospheric pressure plasma towards elucidation of gas decomposition process**
(ガス分解過程の解明へ向けた大気圧低温プラズマの研究)

氏 名 佐藤 陽介

論 文 内 容 の 要 旨

近年、大気圧下で主に放電により生成される、大気圧低温プラズマの様々な産業分野への応用が期待されている。従来からプラズマが応用されてきた集積回路の微細加工、オゾン生成、光源、着火促進などに加えて、医療や水処理などへの適用が期待される。大気圧低温プラズマの特徴は、圧力装置を必要としないことと、プラズマ中の電子のエネルギー（数万度程度）が高く反応性が高い一方でガスの温度が低い（室温程度）ことである。このような特徴から、電源と電極だけで装置を構成可能であり、従来のプラズマ装置に比べてコンパクト、ポータブル、安価なシステムの構築が可能である。プラズマ生成装置が持ち運び可能なものとなることで、これまでプラズマ装置には入れることができなかった様々な対象へとプラズマを作用させることができる。例えば、低圧化では蒸発してしまう液体や、移動させることができない構造物などに対しても、プラズマ装置を近づけることで、プラズマ処理を行うことができる。また、非平衡性を利用し、高温では死滅、火傷してしまう細胞や皮膚のプラズマ処理、溶融や変性を回避した表面処理などが可能となる。大気圧低温プラズマを適切に応用するため、実験による効果の実証とともに、詳細な現象の解明が重要である。

大気圧低温プラズマの化学反応を利用した応用技術のひとつとして、臭気ガスや難分解性物質の分解プロセスが挙げられる。プラズマ中の電子や OH ラジカルなどにより、塩素やオゾンでは分解できない難分解性物質の処理が可能である。しかし、プラズマによる分解の効果はある程度確認されているものの、その反応メカニズムについては未解明な点が

多い。装置の効率向上や、副生成物対策などの安全性担保のためには、より詳細な現象メカニズムの解明が重要である。そのため、最終的な生成物だけでなく、反応過程における中間生成物の計測や理解が重要である。一方で、プラズマ中で発生している複雑な化学反応が、現象解明を難しくする。そのため、ガス分解過程の解明には、比較的シンプルな化学反応で構成される希ガスプラズマを用いた解析が有効だと考える。

本研究では、大気圧希ガスプラズマに関する基礎現象の解明およびプラズマによるブタノールガスの分解過程の解明へ向けた実験および数値シミュレーションによる解析を行った。まず、解明されていないことが多い、大気圧下における基礎現象である希ガス中ストリーマー放電および誘電体バリア放電に関して、プラズマの生成過程の解明を行った。アルゴンストリーマー放電におけるストリーマー放電のサイズ、進展速度、電子密度の関係を明らかにするとともに、誘電体バリア放電ヘリウムプラズマの初期形成過程が三段階から構成されることを明らかにした。さらに、炭素数が4のアルコール類であるブタノールに対してアルゴンプラズマを作用させた場合の反応生成物の質量分析により、熱分解とは異なる反応経路でブタノールが分解されていることを明らかにした。

以下に本論文の各章の概要を示す。

第1章 序論

本章では、大気圧低温プラズマの基本的な特徴およびプラズマの生成方法としての放電技術の発展、大気圧低温プラズマ応用時の課題について述べた。また、重要な基礎現象であるストリーマー放電と誘電体バリア放電に関する理解の現状について述べた。

第2章 実験手法

本章では、本研究で用いた実験手法の原理および計測結果の例について述べた。本研究では、発光分光分析法、ストリーク撮影、およびイオン付着型質量分析法 (IAMS) の3手法を用いた。発光分光分析法およびストリーク撮影はプラズマの発光からのプラズマ状態の解析に用いた。イオン付着型質量分析法は、プラズマによるガス分解における反応生成物の解析に用いた。この手法では、電子ではなく Li^+ などの金属イオンをイオン化に用いることで、イオン化の際のフラグメンテーション (開裂) 分子の発生を抑えることができるため、ガス分解過程の分析に適した手法である。

第3章 プラズマの数値シミュレーション

本章では、本論文で用いたプラズマの数値計算手法について述べた。本研究では大気圧低温プラズマの解析への適用例が豊富な連続体モデルを用いた。連続体モデルの支配方程式として質量、運動量、エネルギーの各保存式および電位に関するポアソン方程式について述べた。また、数値計算法およびアルゴンプラズマの化学反応モデルについて述べた。

第4章 大気圧ストリーマー放電に関する研究

本章では、大気圧ストリーマー放電現象に関する実験および数値シミュレーションによる解析結果について述べた。実験による解析から、アルゴンガス中における針対板電極ストリーマー放電は、電極間の距離が大きくなるにつれ、逸れや分岐の頻度が増えることが確認された。二次元軸対象数値シミュレーションによる解析から、ストリーマーヘッドのサイズと進展速度の関係が得られ、この結果は空気中について報告されている傾向と定性的な一致を得た。また、印加電圧の極性により放電モードが変化し、負電圧印加時にはストリーマーヘッドの形状が拡散的になることを明らかにした。

第5章 同軸型誘電体バリア放電に関する研究

本章では、同軸型誘電体バリア放電の放電モードおよび初期のプラズマ形成過程について述べた。実験による可視化により、アルゴンを用いた場合に、放電はフィラメント状となることが確認された。この放電は三次元的な構造をもつことが示唆された。また、数値シミュレーションによる解析から、同軸型誘電体バリア放電におけるヘリウムプラズマは、大きく三段階の過程を経て形成されることを明らかにした。装置内のプラズマは、初期のほぼ均一なタウンゼント・グロー型から、電離波面が軸方向へと進展するストリーマー型、そして電離波面が誘電体表面近傍を進展する沿面放電型へと移行する。その結果、電極間および電極上の誘電体表面近傍に高い電子密度をもつプラズマ分布となった。装置内のプラズマ分布の均一性の向上には、初期のタウンゼント・グロー放電の均一性を高めることが重要だと考えられ、印加電圧の上昇は効果がある。また、誘電体管の内径がプラズマ分布に対して最も大きな影響をもつことを明らかにした。

第6章 同軸型誘電体バリア放電プラズマによるガス分解

本章では、ブタノールを対象ガスとし、アルゴンプラズマによる分解過程の解明について述べた。60 Hz、15 kV 電圧の印加によるブタノールおよびブタノール水和物の1パス分解効率は、IAMSのスペクトル強度の比較から、それぞれ約4.6%および約15%と算出された。ブタノール水和物からの水分子の脱離がブタノールの生成とカウントされることにより、ブタノールの分解効率が過小評価されている可能性がある。プラズマ中の電子衝突による一次反応が支配的だと仮定した場合に、ブタノールの分解には大きく4つの反応経路の存在が示唆された。この4つの反応経路は、過去の研究で報告されているブタノールの熱分解反応とは異なっていることから、プラズマ中の化学種により分解されたことを示している。分解の結果生成される反応生成物は、熱分解において報告されている生成物と比べ、水素分子の数が異なるものであった。ブタノールについての基礎的なデータが不足していることから、公開されているメタノール、エタノール、およびプロパノールの電子衝突イオン化断面積およびボルツマン方程式ソルバーを用い、アルゴン・アルコール類混合ガスにおける電子衝突反応レートの算出を行った。その結果、どのアルコール類に対して

も、 CH_nO^+ ($n=0\sim 4$) が生成されていることが示唆された。IAMS におけるスペクトルにはこのイオンは検出されなかったことから、二次的な反応に寄与している可能性が示唆された。

第7章 結論

本章では、本論文を総括し、今後の課題と展望について述べた。本論文では、大気圧低温プラズマによるガス分解過程の解明へ向け、アルゴンやヘリウムなどの希ガスプラズマの基礎特性および希ガスプラズマによるブタノールの分解過程について解明した。その結果、大気圧アルゴンストリーマー放電プラズマにおける進展速度、電子密度、ストリーマーヘッドのサイズの間関係について知見を得た。また、同軸型誘電体バリア放電ヘリウムプラズマの初期生成過程が大きく三段階で形成されることを明らかにした。最後に、アルゴンプラズマによるブタノールの分解では、熱分解とは異なる反応経路で分解が起こる可能性を確認し、分解仮説モデルを構築した。今後、希ガスプラズマに水蒸気や酸素などを添加し同様の解析を行なうことで、分解において支配的な化学種の特定およびガス分解技術の実現が期待される。