

論文内容の要旨

論文題目 Barrier Discharge Plasma Generated in Supercritical Fluids

(超臨界流体中におけるバリア放電プラズマに関する研究)

氏名 筈居 高明

【1. 緒言】

超臨界流体とは、物質固有の臨界点以上の温度・圧力状態にある物質状態である。この超臨界流体は、高密度、高拡散性、高溶解度を有することから、抽出、廃棄物処理、ナノ物質・構造作製など、多岐の渡る分野において、その応用研究・実用化が進められてきた。この優れた溶媒特性は超臨界流体中のミクロな流体構造、分子クラスタリングに根ざしており、さらに臨界点付近においては、分子間力と熱運動の拮抗により、ピコ秒のタイムスケールで分子同士が集合・離散を繰り返すことで、密度揺らぎが生じ、反応速度や反応選択率の向上といった反応の特異性が現れることが知られている。

この超臨界流体中で発生させたプラズマには、超臨界流体との特性を併せ持つ新規反応場の創成と、さらには新規反応プロセスの実現が期待され、近年、超臨界流体中においてプラズマ反応場の発生とその物質合成への応用が行われてきている。しかしながら、プラズマ反応場の、分子クラスタリング、密度揺らぎといったミクロな流体構造との共存は実験的に証明されておらず、その反応への寄与に関する議論も皆無であった。

以上を背景とし、超臨界流体の分子クラスタリング、さらには臨界点付近の密度揺らぎを兼ね備えた、新規プラズマ反応場の創製を本研究の目的とした。プラズマ反応場の形成に際し、両者の存在には、温度上昇の抑制が重要であり、本研究では高圧力雰囲気においても低温プラズマの発生を容易とする“バリア放電”を発生させることで、超臨界流体中において低温プラズマ反応場を形成し、この反応場中における両者の存在を実証すると共に、その物質合成への応用を行った。実験は、典型的超臨界流体媒質である超臨界 CO₂ (臨界点: 304.2 K, 7.38 MPa) を主に用いて行った。

【2. 超臨界流体中におけるバリア放電の発生とその放電特性】

バリア放電とは、少なくとも一方を誘電体バリアで覆った電極を使用する放電手法である。ナノ秒オーダーのストリーマと呼ばれる柱状のパルス放電を繰り返し発生させることで、大気圧付近の圧力状態においても、温度上昇の抑制された非平衡低温プラズマの発生を可能とすることが、バリア放電の特徴である。

一般に、高圧力雰囲気での放電プラズマの発生には、高電界が必要とされる。本研究では、超臨界流体（大気圧と比較し 10^2 - 10^3 倍の高密度状態）中におけるバリア放電の発生に際し、“マイクロプラズマ”技術を利用し、電極間距離を $100\ \mu\text{m}$ 以下にまで微小化すると共に、電極に針を使用することで、電場を増強させ、超臨界 CO_2 、 N_2 、 Ar 、 Xe 中におけるバリア放電の1時間以上の安定発生を可能とした。電極間距離を $100\ \mu\text{m}$ 程度に設定したバリア放電の放電開始電圧の、高圧～超臨界 CO_2 中における圧力依存性を Figure 1 に示す。放電開始電圧は、圧力の上昇に伴い単調増加を示す。

本研究で発生させたバリア放電プラズマの諸特性を Table 1 に示す。電流・電圧履歴測定より、超臨界 CO_2 中において発生させたバリア放電の場合、維持時間約 $2\ \text{ns}$ 程度のストリーマが、一周期あたり数回から数十回の頻度で繰り返し発生していることを明らかとした。このストリーマ中では、電離度は、 8×10^{-4} 程度と、大気圧バリア放電中ストリーマ（電離度： 10^{-4} ~ 10^{-3} ）に近い値であるが、放電発生雰囲気密度の上昇に起因し、 $5 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ 以上の高電荷密度プラズマが形成されていることを示した。

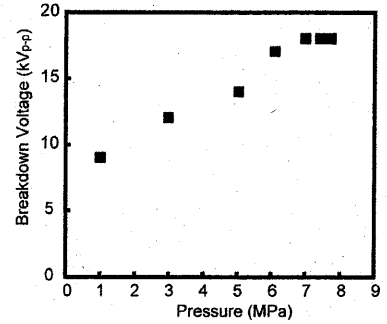


Figure 1. CO_2 中におけるバリア放電プラズマの放電開始電圧の圧力依存性

Table 1. 超臨界 CO_2 バリア放電プラズマの諸特性

プラズマ発生時間	2 ns
プラズマ半径	< $100\ \mu\text{m}$
発生頻度	$10 \sim 10^2/\text{cycle}$
ピーク電流	0.1-1 mA
電流密度	$1.3 \sim 13\ \text{A}/\text{cm}^2$
電荷密度	$> 5 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$
電離度	$> 8 \times 10^{-4}$

【3. 超臨界流体プラズマ反応場におけるマイクロな流体構造】

超臨界流体の優れた溶媒特性や臨界点近傍での特異性は、分子クラスタリング、密度揺らぎといったマイクロな流体構造に起因する。本研究では、Table 1 に示したバリア放電プラズマを用いて、超臨界流体中に形成されたプラズマ反応場中における、マイクロな流体構造に関してラマン散乱分光法を用いて調べた。

Figure 2 に本研究で使用した顕微ラマン散乱分光測定装置とバリア放電発生に使用した電極の概略図を示す。励起光として、 $532\ \text{nm}$ の Nd:YAG の cw レーザーを用い、対物レンズによりプラズマ反応場に集光した。

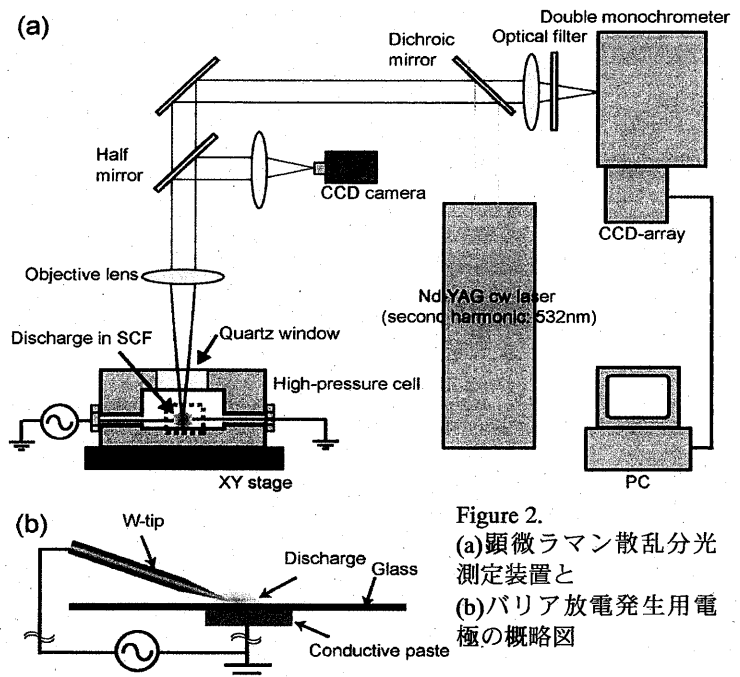


Figure 2. (a) 顕微ラマン散乱分光測定装置と (b) バリア放電発生用電極の概略図

Figure 3 に 304.2 K での、高圧～超臨界 CO₂ から取得したラマンスペクトルとプラズマ反応場から取得したラマンスペクトル、それぞれの (a)ピーク位置、(b)幅(FWHM)の圧力依存性の結果を示す。

CO₂ のラマンスペクトルは、分子間のネットワーク構造の発達、つまりはクラスタリングの

発達に由来し、密度増加に伴い、低波数側にシフトすることが知られている。プラズマ反応場は、容器(内容積: 3 cm³)に対して十分に小さく、開空間に配置していると見なせるため、温度上昇に伴う密度低下が起こるとすれば、ピークは高波数側にシフトするはずである。

しかしながら、バリア放電プラズマ発生による高波数シフトは 0.037 g/cm³ の密度低下に対応する 0.1 cm⁻¹ 以下であり (Figure 3 (a))、本プラズマ反応場中においても、純粋な CO₂ の場合とほぼ同様のラマンピークの挙動を確認した。この結果から、バリア放電プラズマ発生による温度上昇が 0.1 K 以下に抑えられたプラズマ反応場の形成を可能としたことを示し、プラズマ反応場中の分子クラスタリングの存在を明らかにした。

一方、臨界点近傍の密度揺らぎに関しては、密度揺らぎ R_D の増大に伴い、CO₂ のラマンスペクトルが特異的な広がりを持つことが知られおり、本研究では、この広がりを Schweizer-Chandler theoretical model (SC model)を用いて評価した。

Figure 3 (b)より、プラズマ反応場中においても、CO₂ のラマンスペクトルが臨界圧力近傍で、特異的に増大している様子が見て取れる。この広がりから、均一分子分布に起因する広がり、装置関数を取り除き評価したところ、バリア放電プラズマ反応場中の密度揺らぎは、純粋な CO₂ の場合と比較して、抑制されているものの、25%程度維持されていることが明らかとなり、プラズマ反応場中における”密度揺らぎ”の存在を実証した。

【4. 超臨界 CO₂ バリア放電プラズマを用いたカーボン物質堆積】

本プラズマ反応場の物質合成への応用研究として、CO₂ を原料としたカーボン物質合成を行った。臨界点付近の超臨界 CO₂ 雰囲気においてプラズマ発生後、堆積基板となる W 電極表面、及び断面を SEM (scanning electron microscopy)により観察した。その結果、DC 放電や高周波放電を用いた場合に顕著であった基板となる電極の損傷を伴わない、低温プラズマ反応場によるカーボン薄膜の高速堆積 (堆積速度: 300 nm/min) が確認された(Figure 4)。

このカーボン堆積物は印加電圧周波数により、制御が可能であることを見出している。Figure 5 に、各印加電圧周波数でのカーボン系堆積物の構成を示す。1 kHz の場合、ほぼ 100 %がアモルファスカーボンで占められており、周波数を 3 kHz に上昇させると、結晶性のカーボン物質の割合が増大し、carbon nanotube (CNT)等のカーボンナノ構造物質の占める割合が 20 %程度となる。Figure 6 に臨界点付近におけるプラズマ反応場によ

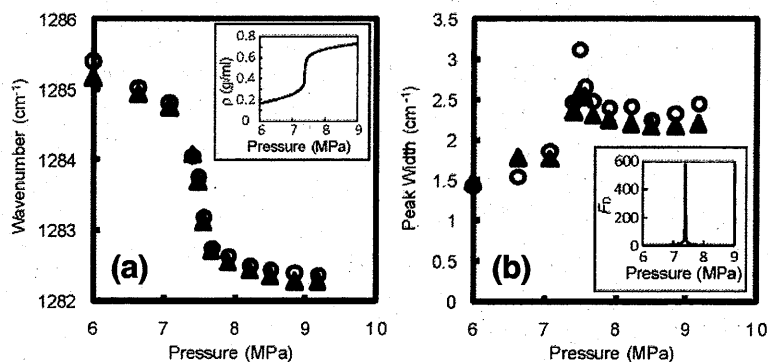


Figure 3. 高圧～超臨界 CO₂ のラマンスペクトルの(a)ピーク位置、(b)幅(FWHM)の圧力依存性 (プラズマ発生時 (▲), 非発生時 (○))

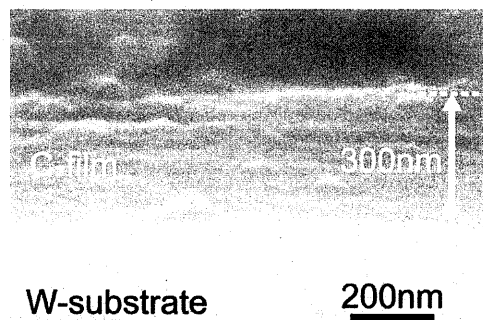


Figure 4. プラズマ反応場を用いて 1 分間堆積させたカーボン薄膜の断面 SEM 像

り得られた (a) CNT, (b) carbon nanohorn, carbon nanobarrel 等、カーボンナノ構造物質の TEM (transmission electron microscopy) 像を示す。更に周波数を上昇させると、アモルファスカーボンの比率が再び上昇する。

また、臨界点付近の条件と比較し、密度揺らぎが 1/10 以下の、臨界点を離れた条件 (313-363 K, 8-12 MPa) で発生させたプラズマ反応場を用いた場合、カーボンナノ構造物質の堆積は確認されず、グラファイト、アモルファスカーボンがその大半を占めており、臨界点近傍がカーボンナノ構造物質合成に優位な条件であることを明らかとした。このことから、熱伝導度の極大に起因した急冷効果の増大や励起種のクラスタリング状態の変化といった、密度揺らぎの増大に伴う臨界点近傍の超臨界流体の特性が、カーボンナノ構造物質合成の促進に寄与したことを示唆し、超臨界流体のミクロな流体構造の共存したプラズマ反応場の特異性を提示した。

【5. 総括】

超臨界流体中で発生させた放電プラズマ反応場には、超臨界流体の分子クラスタリングと臨界点付近における密度揺らぎの共存による新規反応場の創出が予測され、関心が寄せられてきた。本研究では、超臨界流体中におけるバリア放電プラズマの、低温・高電荷密度性を示すと共に、これにより形成されたプラズマ反応場中における、超臨界流体の分子クラスタリング、密度揺らぎの存在を実証した。さらに、CO₂ を原料としたカーボン物質合成を通じ、本プラズマ反応場の特異性を提示した。

これらの成果は、超臨界流体中における非平衡プラズマ反応場に共通する、分子クラスタリングと密度揺らぎを兼ね備えた“超臨界流体プラズマ反応場”の実現可能性を示したものであり、今後、超臨界流体プラズマを用いた、エレクトロニクス・環境・エネルギー等、様々な分野における新規反応プロセスの創成やその反応機構の解明に大きく寄与することが期待される。

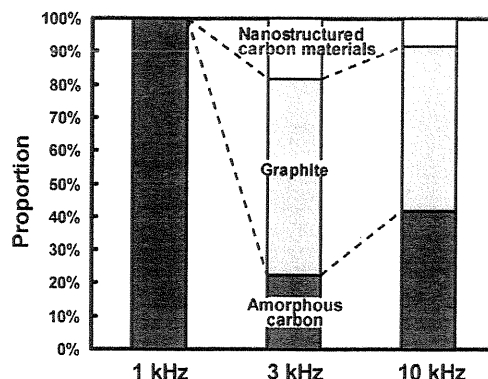


Figure 5. 各周波数でのカーボン系堆積物の構成.

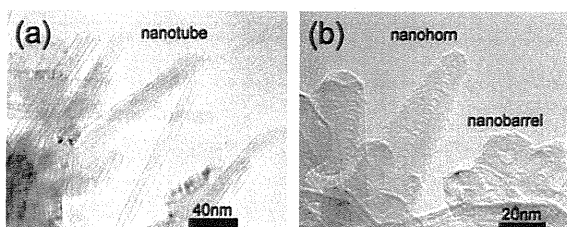


Figure 6. プラズマ反応場により得られた (a) CNT, (b) carbon nanohorn, carbon nanobarrel の TEM 像