

論文審査の結果の要旨

氏名 筈居 高明

本論文は、超臨界流体中におけるバリア放電プラズマに関するものである。超臨界流体は、“分子クラスタリング”に起因した、高溶解度を始めとする優れた溶媒特性を有し、さらに臨界点付近においては、分子間力と熱運動の拮抗が分子クラスタリングを促進するため、“密度揺らぎ”が生じ、熱伝導度の極大といった物理量の劇的な変化が起こることがその特徴である。この超臨界流体は、抽出、廃棄物処理、ナノ物質・構造作製などの多岐に渡る分野で、研究が精力的に進められている。さらにまた、近年、超臨界流体とプラズマ反応場の共存による新規反応プロセス創成への期待から、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た。しかしながら、このプラズマ反応場の研究において、“分子クラスタリング”と“密度揺らぎ”の存在は実証されてはおらず、その反応への寄与に関する議論も皆無であった。プラズマ反応場中における両者の存在には、プラズマによる熱運動上昇の抑制が肝要である。以上を背景として、本研究では、“分子クラスタリング”と“密度揺らぎ”を兼ね備えたプラズマ反応場の創成を目的とし、バリア放電プラズマの発生により、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ものである。本論文は 5 章から構成される。

第 1 章では、序論として、超臨界流体の一般的性質とその応用、既往の超臨界流体中におけるプラズマに関する研究をまとめ、本研究で発生させる、超臨界流体中における低温プラズマ反応場への、“分子クラスタリング”と“密度揺らぎ”を兼ね備えた新規反応場としての期待を述べて、研究の目的を明示している。

第 2 章では、超臨界流体中におけるバリア放電プラズマの発生とその放電プラズマ特性の診断について述べている。まず、バリア放電の超臨界 CO_2 中における一時間以上の安定発生を可能とし、本プラズマ反応場が、2 ns 程度の発生時間を持つストリーマ放電により生じた高電荷密度 ($> 5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) のプラズマが一周期あたり数回から数十回の頻度で発生することで形成されることを、電流-電圧履歴測定から確認している。

第 3 章では、ラマン散乱分光法を用い、超臨界流体において発生させたプラズマ反応場中での“分子クラスタリング”、および、臨界点付近における“密度揺らぎ”について調べている。 CO_2 のラマンスペクトルから、超臨界 CO_2 中において温度上昇が 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”の存在を明らかにするとともに、臨界点付近においては、プラズマ非発生時と比較し、25 %程度の“密度揺らぎ”が、プラズマ反応場中においても存在していることを実証している。

第 4 章では、このプラズマ反応場の応用研究として、超臨界 CO_2 中におけるカーボン物質合成について述べている。超臨界流体の高密度、プラズマの高反応性に起因した、超臨界 CO_2 を原料とする低温、且つ、高速カーボン膜堆積 (300 nm/min) が達成されて

いる。また、臨界点から比較的離れた (323-363 K, 8-12 MPa) 条件と比較し、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見出しており、熱伝導度の極大に起因した急冷効果の増大といった、臨界点近傍の特性の、カーボンナノ構造物質合成の促進に対する寄与を示唆している。

第 5 章では本研究の総括を述べている。

以上、本論文は、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として、主として典型的な超臨界流体媒質である超臨界 CO₂ 中において、低温プラズマ反応場の発生、分光測定、電流-電圧履歴測定によるプラズマ診断、さらに、カーボン物質合成への応用を行ったものである。その結果、このプラズマ反応場中での”分子クラスタリング”と”密度揺らぎ”の存在などが明らかにされた。これらの成果は、超臨界 CO₂ バリア放電プラズマに限ることなく、超臨界流体中におけるバリア放電プラズマ、さらには、非平衡プラズマ一般においても、”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”が実現することを示すものであり、超臨界流体プラズマ反応場を用いた物質合成という材料科学分野の今後の発展に大きく寄与するものと判断される。

なお、本論文は、寺嶋和夫、伊藤剛仁、片平研、久保裕丈、清水禎樹、佐々木毅、越崎直人との共同研究であるが、論文提出者が主体となって実験を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

従って、本論文は博士（科学）の学位を授与できると認める。