



|              |                                                                                                                                                       |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title        | プラズマ-液相界面現象を含むプラズマ誘起反応場に関する研究                                                                                                                         |
| Author(s)    | 近藤, 崇博                                                                                                                                                |
| Citation     | 大阪大学, 2015, 博士論文                                                                                                                                      |
| Version Type |                                                                                                                                                       |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/52144">https://hdl.handle.net/11094/52144</a>                                                                   |
| rights       |                                                                                                                                                       |
| Note         | やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。 |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏 名 ( 近 藤 崇 博 )

## 論文題名

プラズマ-液相界面現象を含むプラズマ誘起反応場に関する研究

## 論文内容の要旨

本論文はプラズマ誘起反応プロセスの向上を見据え、プラズマ制御手法の開発およびプラズマ誘起液相反応場の診断による基礎的研究を通じ、プラズマ誘起反応プロセスの更なる高度化に結び付けることを目的とした研究の報告をするものである。第1章では研究背景としてプラズマ誘起反応プロセスの高度化について言及した。プラズマ誘起反応場は、様々な因子の絡む複雑な現象により形成される。そのため本反応場を用いた高度な応用を成すためには、反応素過程の詳細な研究からシナジー効果等に至る理解が必要であり、その情報を基にしてプラズマパラメータの制御をする必要がある。このことから、本研究ではプラズマ制御手法の開発(第2章)、及び、近年注目を集めるプラズマ-液相相互作用により誘起される反応場(プラズマ誘起液相反応場)を対象とした基礎現象の研究(第3～5章)に取り組んだ。

第2章では、プラズマ制御手法の開発について述べた。開発した制御手法は、低圧下におけるプラズマを視野に入れ、回転磁場(Rotating magnetic field: RMF)をプラズマに印加することにより電子エネルギーと電子密度を制御するというものである。RMF周波数・生成電力を操作することで、ラジカル生成に関わる高エネルギー電子の割合と密度を、独立に制御することが可能であった。本手法はプラズマへの電極の接触なしに実施できるため、直接プラズマを乱すことがなく、様々な応用を見据えたプラズマ源に適用が可能である。

第3～5章では、プラズマ誘起液相反応を対象に、プラズマ-液相界面から液相バルク内反応における素過程等に関する研究成果を報告した。プラズマ-液相反応は、これまで産業上広く適用されてきたプラズマ-固相反応と比較し、より複雑な系となるため、反応素過程の詳細な理解がより重要となってくる。

第3章では色素を対象とし、プラズマ誘起液相反応場における色素脱色反応に関する研究結果を述べた。本実験ではプラズマによる色素脱色速度について、先行研究と異なる結果が見られるなど、プラズマ誘起液相プロセスの複雑性を改めて示すと共に、色素の脱色反応にはOHラジカルが大きな影響を及ぼすという結果が得られた。

第4章ではOHラジカル等の生成に寄与する液面へ照射される高エネルギー粒子について、PIC-MCC (Particle in cell-Monte Carlo collision)法による、電位構造や陰極へ照射される高エネルギーイオン・中性粒子エネルギー分布のシミュレーションから考察を行った。その結果、中性粒子のエネルギーフラックスはイオンのものよりも高いという結果が得られ、更に、陰極近傍におけるシース内では、およそ $10^8$  V/mもの強い電場が形成される結果となった。イオンや電場に比べ、そのプロセスなどへの影響があまり議論をされていない中性粒子であるが、衝突性シースが形成されているような放電形態によっては、議論の対象とする必要があることを示した。また、大気圧下では背景ガスの加熱が起こることから、理論計算を用いたイオン・中性粒子照射エネルギー分布を求める際、シースにおける温度勾配を考慮する必要があることを、Davisらのモデルの改良版の作成とともに明示した。

第5章では世界に先駆けてプラズマ-液相界面構造の診断に取り組み、電場およびプラズマ生成ラジカル・イオンが与える影響を和周波発生(sum-frequency generation: SFG)分光を用いて明らかにした。電場が界面水分子に与える影響の調査からは、比較的弱い電場で水分子群の配向構造の制御が可能であることを示す結果が得られた。また、ラジカル・イオンを供給した表面水分子構造についての診断からは、気相-水界面特有の構造の一つであるfree OH構造がラジカル・イオン供給時、見られなくなり供給を止めると再び現れるという傾向が得られた。このことから気相中から活性種が界面に供給される際に、大きくfree OH構造を乱すことが明らかとなった。このような表界面水分子構造の変化はOHラジカル等の生成や溶液表面における化学反応、更には液相中における反応場の形成等と密接に関連すると考えられ、本実験で得られた知見はプラズマ誘起液相反応を制御していく上で重要なファクターとなるであろう。

本論文では新たなプラズマ制御手法の開発に加え、表界面への高エネルギー粒子に関する考察を行い、更に世界に先駆けて、プラズマ-液相界面構造の変化を実験的に明らかにすることで、プラズマ-液相界面構造までを含めたプラズマ誘起プロセス制御への足掛かりを構築した。

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

|             |     |     |       |
|-------------|-----|-----|-------|
| 氏 名 (近藤 崇博) |     |     |       |
| 論文審査担当者     | (職) | 氏 名 |       |
|             | 主 査 | 准教授 | 伊藤 剛仁 |
|             | 副 査 | 教授  | 荒木 秀樹 |
|             | 副 査 | 教授  | 節原 裕一 |
|             | 副 査 | 教授  | 中谷 亮一 |

**論文審査の結果の要旨**

本論文は、様々な因子の絡む複雑な現象により形成されるプラズマ誘起反応制御の高度化を目的として、プラズマ制御手法の開発、およびプラズマ-液相相互作用により誘起される反応場に関する基礎的研究に取り組んだものであり、以下の知見を得ている。

- (1) 回転磁場を用いたプラズマ制御手法について、回転磁場の周波数・生成電力を操作することで、ラジカル生成に関わる高エネルギー電子の割合と電子密度を、独立に制御できることを明らかにしている。
- (2) プラズマと液相が接触する反応プロセスであるプラズマ誘起液相反応のうち、色素の脱色反応に取り組み、プラズマ誘起液相反応プロセスの複雑性を改めて示すものとして、先行研究とは異なる pH 依存性を示すと共に、色素の脱色反応には OH ラジカルが大きな役割を持つという結果を示している。
- (3) OH ラジカル等の生成に寄与する液面へ照射される高エネルギー粒子や界面近傍での電界・温度分布を明らかにするため、Particle in cell-Monte Carlo collision 法に取り組んでいる。大気圧 He および Ar 直流プラズマの陰極に照射される中性粒子のエネルギーフラックスは、イオンによるものよりも大きいといった結果を示し、更に、陰極近傍においては、 $10^8$  V/m もの強い電場が形成されることを示している。また、大気圧プラズマにおいては、プラズマ生成電圧の増加に伴い、雰囲気温度上昇が生じることを示している。
- (4) 大気圧プラズマのように、温度加熱を伴うプラズマにおいて、陰極に照射するイオン及び中性粒子のエネルギーを理論的に求める際には、温度分布を考慮する必要があることを、従来までの温度均一モデルの改良によって得られた新たな温度変化モデルの提示とともに明示している。
- (5) プラズマ-液相界面構造の理解のため、和周波分光測定に取り組み、比較的弱い電場で水分子群の配向構造の制御が可能であることを示している。また、プラズマ生成活性種が、水表面における構造を大きく乱すことを明らかにしている。

以上のように、本論文はプラズマ誘起反応プロセス制御の高度化を目的に、プラズマ制御手法の開発を導き、更に、プラズマ誘起液相反応場に関して、その界面現象を中心に、その制御の向上につながる知見を得ている。従って、本論文は、学術的知見のみならず、プラズマ材料プロセスの向上に寄与する材料学的知見を多く含んでおり、材料工学の進展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。