

研 究 主 論 文 抄 録

論文題目 超臨界流体中での放電現象の解明とその応用  
( The elucidation of electric discharge phenomena in supercritical fluids and its application )

熊本大学大学院自然科学研究科 情報電気電子工学 専攻 機能創成エネルギー 講座  
( 主任指導 秋山 秀典 教授 )

論文提出者 喜屋武 毅  
( by Tsuyoshi Kiyam )

主論文要旨

純物質の熱力学的平衡状態は温度と圧力または密度と圧力のような2つの状態量で完全に定まり、液相と気相の比容積の差がゼロになる臨界点以上の温度・圧力の領域にある流体を超臨界流体と呼ぶ。その超臨界流体状態の物性および分子論的な観点から詳細な研究がなされており、マクロ的には気体並みの高拡散性を保ちつつ、液体並みの高密度、高溶解度を兼ね備えており、熱伝導度の極大に起因した急冷効果や局所的な高密度効果などの特性を持つ。また、ミクロ的には流体分子の分子間相互作用と運動エネルギーの平衡に伴うクラスタリング現象が知られている。特に、反応工学の側面では、超臨界の水と二酸化炭素は環境負荷の少ない反応プロセスの構築の可能性を有しており、その輸送物性の優位性から有価物の抽出・分離溶媒、微粒子製造などの材料形態制御溶媒、反応溶媒など活発に研究が展開されている。

一方、電気エネルギーによる放電プラズマは応答性の良さや高濃度ラジカル等の様々な活性種が生成することが知られており、超臨界流体のもつ特異な性質と放電プラズマの高い化学活性力を組み合わせることで、従来の化学反応プロセスとは異なる斬新な反応場を形成できる可能性がある。そのような超臨界流体と放電プラズマの融合は大きな可能性を有しているが、放電および反応工学の両側面から、超臨界条件を含む高圧中での放電プラズマ挙動や放電プラズマ過程を利用した反応機構などの基礎研究は発展途上であり、超臨界流体を含む高圧・高密度状態での放電基礎特性および放電プラズマによるアシスト反応については多くの研究課題が残された状況である。

本論文では超臨界二酸化炭素中での放電特性の調査および亜臨界水中でのパルス放電プラズマの化学反応に関する有効性について検討した。特に、二酸化炭素の放電特性実験では、超臨界二酸化炭素中での絶縁破壊特性および極性効果について詳細に調べた。

本論文の第1章では、これまでの関連する研究および超臨界流体中での誘電・放電・プラズマ特性の外観を述べる。併せて、本研究に関する研究意義とその研究成果を概観する。

本論文の第2章では、二酸化炭素のガス・液体・超臨界状態での破壊電圧特性および不平等電極に対する極性効果等を直流放電により詳細に調べた。その結果、超臨界領域におけるコロナ開始電圧における針先端の電界強度は約450 MV/mである。つまり、コロナ放電が電子の電界放出によって引き起こされることを示唆しており、陰極先端から放出されたエネルギーによる瞬間的な熱源はその状態における絶縁破壊メカニズムに影響を与える。また、二酸化炭素の液体中における絶縁破壊メカニズムは臨界圧力を境にして二通りの破壊機構に分けら、(a)：気泡的絶縁破壊であり、(b)：非気泡的絶縁破壊である。

本論文の第3章では、超臨界流体中でのパルス放電の破壊電圧特性・非熱平衡プラズマの生成・制御および破壊統計特性について述べる。特に、超臨界流体のような高加圧下での絶縁破壊の統計特性を検証することは重要であり、信頼できる絶縁設計のため、破壊確率として統計処理されたワイブル分布の形状パラメータと電極系の破壊電界強度に対するスケーリング則を併せて検討した。

本論文の第4章では、超臨界流体中でのパルス放電による化学反応を体系的に検討した。放電応用を化学反応の見地から眺めると、反応空間で電子温度とイオン・中性分子温度が非平衡になる非平衡プラズマ方式と平衡になる熱プラズマ方式に大別できる。熱プラズマ方式は、放電で高温プラズマを作り、反応空間で主に熱により化学反応を誘発するために、化学反応に有効な素過程の選択則の欠如および初期反応による生成物が高温の放電空間に晒されて副次反応を受ける欠点がある。これに対し、非平衡プラズマ方式は電子を選択的に加速して流体分子に衝突させ、高密度の活性種を生成して化学反応を誘発する方法で、効率性の高い放電化学反応を期待できる。反応実験の所段階として、熱プラズマ方式による反応実験を超臨界二酸化炭素中でのトコフェロール、亜臨界水でフェノールについて、それぞれ反応実験を行った。それぞれ一定の有効性が示され、特に、放電プラズマによるフェノール反応実験において、亜臨界水中プラズマ放電によるフェノール転化および反応について、実験条件を3パターン、(a) 亜臨界水酸化(0.1 M, 523 K, 11 MPa, 0 times), (b) 水中プラズマ放電分解(0.1 M, 301 K, 0.1 MPa, 10000 times), (c) 亜臨界水中プラズマ放電反応(0.1 M, 523 K, 20 MPa, 1000 times)でのフェノール転化効率を検証した。その結果、(a), (b)のフェノール転化率4 %前後に対して、(c)の亜臨界水中プラズマ放電反応のフェノール転化率は13.33%と3倍以上になり、溶媒中での放電プラズマ処理の有効性を示した。また、亜臨界水中放電プラズマ処理による生成物分析から、フェノールの重合化による多量体が検出されるなど、亜臨界水中でのパルス放電の一定の有効性が示された。最後に、本論文の第5章でまとめとする。