

京都大学	博士（工学）	氏名	向 笠 忍
論文題目	液中プラズマの基礎的研究		
（論文内容の要旨） 本論文は、液体中に浸漬した電極にマイクロ波や高周波を印加することによって生成される液中プラズマについて、実験的および理論的手法によりその基礎的な特性を明らかにし、特にプラズマとそれを内包する気泡との関係を考察した研究成果をまとめたものであり、7章から構成されている。 第1章は序論であり、液体中および液面上に生成される低温プラズマに関する研究の背景と液中プラズマについての研究の経緯ならびに本研究の目的と意義について述べている。 第2章では 2.45GHz のマイクロ波によってドデカン中に生成されるプラズマについて、プラズマの発生とそれを内包する気泡の挙動を 4000fps の高速度カメラによって観察した結果を報告している。電極先端部で発生するプラズマが気泡内で成長したのち減衰することを示し、10kPa の圧力の場合には同じ気泡内でプラズマの発生と減衰が数回繰り返されることを示している。観測される発光強度の空間分布は、成長時には圧力に依存せずに指数関数型で記述されるのに対して、減衰時には 0.1kPa では一様分布であるが 10kPa の場合にはガウス分布型となることを明らかにしている。その原因について考察し、電極から放出される電子の拡散係数が圧力に反比例するので、圧力が高くなるにつれて電子の拡散係数が大幅に減少するためであることを示した。さらに、気泡内のプラズマによる発熱を考慮して気泡の挙動に関する数値解析を行った結果、発熱量がプラズマの体積にほぼ比例すること、プラズマの成長に比べて発熱の増大には一定の時間遅れがあること、気泡内温度が数千Kに達すること、0.1kPa の場合には気泡内の気体の割合は水素とドデカンが同程度であるのに対して、10kPa の場合にはドデカンが数%まで減少すること等を明らかにしている。 第3章では、27.12MHz の高周波を印加して水中の電極先端部にプラズマを発生させ、プラズマ発光の多点分光測定によって、プラズマの温度とラジカル種の空間分布を求め、その圧力依存性を考察している。電子温度を $H\alpha$ と $H\beta$ の発光強度比から、OH ラジカルの回転温度を発光スペクトルのピーク強度比から求め、さらに電極の自己バイアス電圧を測定している。圧力の増加に伴って、電子温度は約 4800K から 3300K に減少し、回転温度は約 1500K から 3700K に増加するとともに、電子温度分布が変化した。50kPa 以下では電子温度が最大となる領域が $H\alpha$ の最大発光強度と同じ位置であり、垂直方向の温度変化が大きいものに対して、50kPa 以上では下端で最大温度となり、温度勾配も弱くなった。自己バイアス電圧も 50kPa を境に圧力の増加に伴って負から正に変化した。これらの結果を考察し、電極面からの電子供給が二次電子放出から熱電子放出に変化することを明らかにしている。さらに圧力の増加に伴う気泡挙動の変化を高速度カメラによって観測し、50～60kPa を境にして気泡の発生が規則的な状態から不規則な状態に変化し、気泡によって電極先端部全体が覆われた状態から部分的に覆われた状態に変化することを示している。			

第4章では、高周波水中プラズマの高速度カメラによる撮影と生成された気体の成分分析を行い、水温と印加電力の大きさの違いから気泡発生様式を「非周期型」、「一周型」、「二周期型」、「多周期型」の4つに分類できることを示している。さらに水温の上昇速度から消費されたエネルギーを評価した結果、印加電力の約90%が水温上昇に消費されていることを明らかにした。次に、高周波水中プラズマによって生成される気体をガスクロマトグラフ法により分析した結果、生成される気体は水素と酸素の混合気体であり、水素に対する酸素の割合は約5%になることを示した。さらに圧力の増加に伴って水素の生成速度が減少することを明らかにしている。

第5章では、液中プラズマを内包する気泡の挙動を模擬するため、電極離脱まで内部での発熱を伴う気泡について、気泡内外での化学反応と熱伝導、拡散、気泡表面での蒸発と凝縮、溶解を考慮した数値シミュレーションを行った結果を報告している。電極からの気泡の離脱時間の逆数 f と離脱時の気泡径 d の間には $f d^{0.6} = 126 \text{ mm}^{0.6} \text{ s}^{-1}$ の関係が成り立ち、印加電力の増大とともに気泡内温度は増加した。気泡が電極を離脱するまでは発熱が継続し、拡散係数が小さい H_2 と OH は多くは気液界面近傍へと移動し、 H_2 はそこに滞留するのに対して、 OH は水に溶解して水中で O_2 と H_2O_2 に変化した。電極離脱直後には気泡内の O_2 は一旦ほとんど消滅し、生成物はほぼ H_2 のみとなった後、液体中に溶解していた O_2 が気泡内に流入することが示された。1s後での酸素に対する水素比は約6%で実験結果とほぼ一致した。水素の生成速度は、圧力の増加によって減少する傾向を示し実験結果と定性的に一致したが、その大きさは実験結果の約35%と過小評価された。その理由として、数値解析においては球対称性が仮定されていること、気泡内外の対流が考慮されていないこと、高速電子との相互作用を取り入れていないことが挙げられている。これらの解析結果は、気泡の数値シミュレーションによって、気泡とプラズマの生成と内部状態の定性的な予測が可能であることを示している。

第6章では、超音波による気泡の圧縮効果とマイクロ波の吸収によるプラズマの加熱効果の両者を組み合わせて、より高いエネルギー場を形成しようとする目的から、ドデカン中の気泡に超音波を照射したときの気泡の挙動をCCDカメラとストロボスコープを用いて観測した結果を報告している。気泡が収縮したときに変形が生じることが観測され、その挙動を記述するために、気泡の断熱圧縮運動と変形に関する数値解析を行っている。気泡変形を調和関数によって記述し、初期気泡径と音圧振幅によって気泡の安定性に関する領域図を描くことができることを示すとともに、実験で観測された気泡の変形は次数が4であると推定している。

第7章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、マイクロ波や高周波を用いて生成される液中プラズマについて、実験的および理論的手法によりその基礎的な特性を明らかにし、特にプラズマとそれを内包する気泡との関係を考察した研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. マイクロ波照射による液中プラズマの生成機構を、高速度カメラを用いた撮影により解析し、プラズマ発光強度の時間変化から、液中プラズマの生成と同時にプラズマを内包する気泡が生成されることを示した。さらに、気泡成長の数値解析を行なって実験結果と比較し、気泡内の発熱量がプラズマ体積にほぼ比例することを明らかにした。
2. 高周波により生成された液中プラズマの局所的な発光分光測定により、電子温度および OH ラジカルの回転温度の空間分布を求め、圧力の増加に伴って、OH の発光強度が電極より上方に移動するとともに、電子温度が減少し、回転温度が増加することを示した。これらの結果から、圧力増加に伴う二次電子放出から熱電子放出への放電形態変化を推定し、自己バイアス電圧の測定および高速度カメラによる気泡挙動観察により確かめた。
3. 高周波を印加した電極の先端部で生成される液中プラズマについて、それを内包する気泡の挙動を高速度カメラによって観察し、気泡発生様式の供給電力と初期水温に対する依存性を明らかにした。さらに、供給電力と水温上昇および水の蒸発とのエネルギーバランスを考察し、初期水温の上昇とともに蒸発の役割が増大することを示した。
4. 液中プラズマを内包する気泡の挙動を数値シミュレーションによって解析し、気泡の電極離脱時間と離脱時の気泡径の関係を明らかにするとともに、離脱直後には気泡内の気体は H_2 のみであり、その後液体中に溶解していた O_2 が気化することを示した。
5. 超音波によって生成される気泡について、球形気泡の膨張圧縮ならびに非対称変形の数値シミュレーションを行い、高速ストロボ撮影による観測結果と比較考察した。

以上のように、本論文は液中プラズマの生成機構とそれを内包する気泡の挙動について、実験的手法と数値シミュレーションによってその基礎特性を明らかにするとともに、化学反応速度の向上に向けた物理現象の理解を大いに進展させるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成22年12月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。