

氏 名	陳 強
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記号番号	博理工甲第 728 号
学位授与年月日	平成 21 年 3 月 24 日
学位授与の条件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Diagnostics and application of atmospheric pressure plasma using a liquid electrode (液体を対向電極とした大気圧プラズマ生成と診断およびその応用)
論文審査委員	委員長 教授 白井 肇 委員 教授 小林 信一 委員 教授 平塚 信之 委員 准教授 酒井 政道 委員 准教授 前山 光明

論文の内容の要旨

This thesis describes a general diagnostics and some applications of atmospheric pressure plasmas using a liquid electrode. Electrolyte solutions (NaCl, HCl, and NaOH etc.) were used as one electrode of the discharge, while another electrode is a tungsten carbide tube from which Ar gas was supplied. We investigated the characteristics of this discharge, such as gas temperature, electron temperature, electron density, the emission of solution's components. The emission lines of solution components were identified by the optical emission spectra of the discharge. This characteristic favors for detecting toxic heavy metals like Pb, Cu, etc. dissolved in the polluted water. When we used the solution mixed with ethanol and placed crystalline silicon in the solution, some carbon nanostructures were fabricated. Therefore, the simplicity and convenience of the plasma-solution system are very useful in fabrication of novel materials and in detection of polluted water. Also this kind of discharge can be used in detection of biochemicals and removal of toxic organisms in polluted water.

We found that the plasma exposure was accompanied by an acidification of the solution electrode; and it was ascribed to the dissolution of nitrogen-related compounds, which originate from the oxidation nitrogen in air.

We also characterized the electrical properties of the plasma-solution system. A DC bias is found on the tungsten carbide electrode no matter the rf power is supplied to the solution or to the tungsten carbide electrode, which is interpreted by the difference of the plasma areas near the electrodes.

In the extent work, we explored a larger-area uniform discharge and a bullet-like plasma jet.

論文の審査結果の要旨

CHEN QIANG 君の学位論文審査会は、平成 20 年 9 月 29 日(月)11 時より研究発表会を開催し、約 40 分間研究成果の発表を行った後、30 分審査員からの質疑応答を行った。審査の結果博士論文の作成に関して全審査員から承諾を頂いた。その後平成 20 年 12 月 26 日(金)16 時より本論文に関する最終試験を行った。以下論文概要を記す。尚口頭発表および質疑応答はすべて英語で行われた。

第 1 章では、本研究の背景および目的を述べている。従来のプラズマプロセスに関する研究は、低圧環境で固体金属電極間に直流または高周波プラズマを生成し、薄膜堆積、エッチングおよび表面改質等の基礎・応用研究が主体であった。また最近では、大気圧を含めた高圧環境で且つ液体を対向電極に用いたプラズマ生成が検討され、環境負荷物質の除去、改質、バクテリアの除去、ナノ構造の合成等に應用されている。しかしプラズマと液体(溶液)界面反応の物理化学的理解は、まだ十分に研究が行われていない。そこで本研究では、純水および電解質溶液を対向電極とした大気圧空気またはアルゴンプラズマを生成し、プラズマ診断を通してプラズマ-液体界面の理解について考察した。第 1 章では、これらの背景について述べている

第 2 章では、実験の詳細について説明している。通常高圧領域のプラズマ生成は、Pd 積(パッシュェンの法則)から d (プラズマの特性長)の減少にともない、放電開始電圧が低下する。そのため内径数 $100 \mu\text{m}$ の筒状タングステン電極、対向電極として純水、強・弱電解質、塩の溶液を選択し、筒状電極中心からアルゴンガスを供給し、RF 高周波電力を整合回路を通して印加することで電極先端に大気圧プラズマ生成を行った。溶液の種類、濃度および溶液内に設置した基板への直流印加電圧を変数としてプラズマ発光、電流-電圧特性、液体クロマトグラフ、pH、温度、溶液の伝導率の計測を行った。

第 3 章~第 6 章では、結果について述べている。溶液の pH とプラズマ変数(電子密度、電子温度、自己バイアス)の関連について議論している。pH 調整した水道水の発光分光を行い、含有する金属(K、Ca、Mg 等)の発光が $\text{pH} < 2.5$ 、 $\text{pH}: 10 \sim 12$ の領域で顕著に増大する傾向を見出した。特に溶液に少量のエタノール(EtOH)を添加することで、ppm レベルの極微量領域においても金属に起因した発光が観測されることを見出した。この EtOH 添加による発光強度の増大、放電開始電圧の低減効果をペンニング効果で説明している。以上の結果は、極微量分析技術への展開が期待されることを述べている。この EtOH 添加効果を利用して、プラズマ発光強度、自己バイアスおよび電子密度の溶液 pH 依存を検討し、溶液 pH、電子密度、自己バイアス、発光強度間に相互関係が存在することを見出した。しかし pH の変動とともに伝導率の変化も影響することから、溶液 pH と伝導率のどちらがプラズマ生成に強く関与するかを検討している。その結果プラズマ状態は、主に溶液の伝導率で決定されていること、pH 変化は主に大気中の N_2 のプラズマ分解により溶液中の NO_3^- 濃度が pH の減少(酸化)に関与していることを見出した。またこの効果が電解質溶液より純水で顕著であることを示した。

更に各種溶液伝導率とプラズマ状態との関連を発光分光計測により、電子密度、励起・回転温度を調査した。その結果純水を除いて回転温度は溶液濃度に対して一定であり、励起温度と電子密度が溶液の伝導率に依存し、プラズマ状態を決定していることを述べている。

さらに同じ溶液導電率でもプラズマ発光が溶液の構成イオンの種類に依存することを指摘している。その

背景には、同じ溶液電気伝導率でも構成イオンの電気泳動および化学ポテンシャルの相違に起因することを指摘している。これらの知見をより詳細に検討するため、溶液内に設置した対向電極に直流電圧を印加することで、同一溶液濃度を有する各種溶液からの Na (589nm)、OH(307nm) の発光強度に対する変化を考察している。また異なる濃度の NaOH、HCl 溶液を対向電極として Na、Cl 発光強度のプラズマ照射時間に対する変化を調べ、Na、OH 発光強度の時間依存から各種溶液内の電気泳動に基づいた発光に対して物理化学的見地から検討している。更に以上の結果を統一的に説明するためのプラズマ-溶液界面に対するモデルを提案している。即ち溶液内に設置した銅電極へ正の直流バイアス印加状態では、溶液表面に OH⁻ が、一方負バイアス印加では Na⁺ が電気泳動により表面に輸送され、その結果としてプラズマ-溶液界面に新たな電気2重層(空間電荷層)が形成され、構成元素の発光過程を支配しているモデルを提案している。

第7章では、本論文の総括が述べられている。特にプラズマ照射による溶液酸化、EtOH 添加によるペニング効果、プラズマ状態に及ぼす溶液の伝導率の影響についてプラズマパラメータ(電子密度、励起・回転温度、自己バイアス)への影響を考察した。後半では、構成イオンの電気泳動による空間電荷層の形成に基づいたプラズマ-溶液界面反応モデルを提案した。

当該研究の誌上発表は、国際学術誌に3編ある。その他国際会議や国内の学会発表で関連内容が報告されている。当審査委員会は、本成果を博士(工学)の学位に値する十分な研究内容を持つものと判断する至り、「合格」と判定した。