

# 超臨界流体中での放電現象 の解明とその応用

2011年3月

熊本大学大学院 自然科学研究科

喜屋武 毅

## 本論文の構成と内容

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の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れ、(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、亜臨界水中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 回), (b) 水中プラズマ放電分解(0.1 M, 301 K, 0.1 MPa, 10000 回), (c) 亜臨界水中プラズマ放電反応(0.1 M, 523 K, 20 MPa, 1000 回)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% 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。

# 目 次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 超臨界状態	3
1.2.1 二酸化炭素・水・ヘリウムの熱力学的性質	3
臨界点	
誘電率	
水のイオン積	
1.3 超臨界流体中の放電研究	5
1.3.1 高密度流体中におけるパッシェンの法則の成立限界	7
1.3.2 高密度流体中のプラズマ状態	7
1.4 研究の目的と論文構成	8
第2章 超臨界二酸化炭素中での直流放電	15
2.1 負極性直流電圧前駆現象と破壊電圧特性	15
2.1.1 超臨界二酸化炭素	15
2.1.2 実験装置および実験方法	16
2.1.3 破壊前駆現象	18
2.1.4 破壊電圧の密度依存性と温度依存性	19
破壊電圧の密度依存性	
破壊電圧の温度依存性	
2.1.5 考察およびまとめ	20
ガス相の前駆破壊現象	
液相および超臨界相での破壊機構	
2.2 直流破壊電圧の極性効果と電極形状の影響	32
2.2.1 実験装置と実験方法	32
2.2.2 コロナ開始電圧と破壊特性	33
ガス相の破壊電圧特性	
液相の破壊電圧特性	
超臨界相の破壊電圧特性	
2.2.3 破壊電圧に対する電極形状の影響	35
2.2.4 考察およびまとめ	36
第3章 超臨界二酸化炭素中でのパルス放電	44
3.1 超臨界二酸化炭素中の不平等電界でのパルス放電現象	44

3.1.1	実験装置および実験方法	45
3.1.2	超臨界二酸化炭素中のパルス放電特性	46
	パルス基電圧特性	
	パルス成形の遅延時間	
	注入エネルギーの圧力依存性	
3.1.3	超臨界二酸化炭素中でのスチールカメラによる放電観測	47
3.1.4	考察およびまとめ	48
3.2	超臨界二酸化炭素中の準平等電界でのパルス放電現象	57
3.2.1	実験装置と実験方法	57
3.2.2	累積的な破壊確率の定量法	58
3.2.3	超臨界二酸化炭素中の統計的破壊特性	59
	破壊電圧のワイブル・プロット	
	50%破壊電圧の密度依存性	
	ワイブル形状変数の密度依存性	
3.2.4	考察およびまとめ	60
	ワイブル形状変数とサイズ効果の特性変数との関連性	
	形状変数に対する流体特性の効果	
<b>第4章 超臨界流体中でのパルス放電による反応実験</b>		<b>69</b>
4.1	超臨界二酸化炭素中でのパルス放電プラズマによる反応実験	69
4.1.1	実験装置および実験方法	69
	分析方法	
4.1.2	実験結果	70
4.1.3	考察およびまとめ	71
4.2	亜臨界水中でのパルス放電プラズマによる反応実験	77
4.2.1	実験装置および方法	77
	分析方法	
	放電回数との関連性	
4.2.2	実験結果	78
4.2.3	考察およびまとめ	79
	亜臨界水中のフェノール転化に対する反応経路の考察	
<b>第5章 総括</b>		<b>87</b>
<b>参考文献</b>		<b>91</b>

### 略語の定義

BDV	破壊電圧
PVD	破壊前駆
COV	コロナ開始電圧
SCF	超臨界流体
CO <sub>2</sub>	二酸化炭素
SCCO <sub>2</sub>	超臨界二酸化炭素

### 単位系

MKS 単位系		SI 単位系		SI 接頭辞	
時間 (秒)	s	時間 (秒)	s	10 <sup>6</sup> (メガ)	M
長さ (メートル)	m	長さ (メートル)	m	10 <sup>-6</sup> (マイクロ)	μ
質量 (キログラム)	kg	質量 (キログラム)	kg	10 <sup>-9</sup> (ナノ)	n
圧力 (パスカル)	Pa	電流 (アンペア)	A		
		温度 (ケルビン)	K		
		物質質量 (モル)	mol		

## 第 1 章 序論

### 1.1 はじめに

純物質の熱力学的な平衡状態は 2 つの状態量で完全に定まる。いま、圧力  $P$  と温度  $T$  で状態を概念的に示すと、ヘリウム以外は図 1.1 (a) のようになる。低温度・高圧力といった凝集力が支配的な領域は固体であり、温度上昇に伴って拡散力が高くなると液体へと移行する。さらに圧力が減少もしくは温度が上昇することにより、拡散力が支配的になると気体へと移行する。3 つの相の境界点である 3 重点を出発点として、昇華曲線、融解曲線、蒸気圧曲線の 3 本の曲線が伸びている。蒸気圧曲線に沿って圧力もしくは温度を上昇させると、液相と気相の比容積の差が次第に小さくなり、c 点において等しくなる。この点を臨界点、このときの温度と圧力をそれぞれ臨界温度、臨界圧力といい、臨界点以上の流体を超臨界流体と呼ぶ。熱力学的な平衡状態にある超臨界流体では、液体と気体の明確な区別がなく、いわゆる界面が消失して蒸発潜熱は存在しない。

図 1.2 に、二酸化炭素の蒸気圧曲線に沿って温度を上昇させた場合の状態変化を観測した写真を示した。ガス-液相の不安定な状態は、明らかに温度上昇とともに、界面が消失していく様子がわかり、最終的には、平衡状態である超臨界状態に移行した。

一方、ヘリウムは通常物質と異なり絶対零度まで固体になりえず液体状態を保つ特性があり、2 つの安定な同位体 (He I と He II) の混合状態で存在する。温度と圧力を低下させると、図 1.1 (b) のように 2.17 K, 5 kPa において常流動 (液体) ヘリウムである He I から粘性のない超流動ヘリウム He II に転移する。この液体状態の相違は He II がボーズ粒子であることによる量子力学的性質のマクロ性が発現することに起因し、その超流動性は粘性の消失を意味し、他の物質と比較にならないほどの高い熱伝導性を示すことになる。ヘリウムの気体、He I, He II が共存する点を  $\lambda$  点という。また、加圧 He I と He II の境界を  $\lambda$  線という。温度と圧力を上昇した時の蒸気圧曲線の存在と超臨界状態への移行は、他の純物質の場合と同じである。また、固体は 2.6 MPa 程度以上の高い気圧で出現し、気体、液体、固体の境界点である 3 重点は存在しない。

超臨界流体は、溶質を溶解するという液体的な挙動と優れた拡散性である気体的な挙動の両方の特性を保有する。特に臨界点近傍では、流体の物性値が複雑に変化することが知られており、有機溶媒の代替物、環境負荷の少ない流体として、これらを工業的に利用する研究開発が 1950 年代から進められている。中でも超臨界水と超臨界二酸化炭素は、抽出・分離溶媒・食品加工・微粒子製造などの材料形態の制御溶媒、反応溶媒、有害物質の除去などの面から研究が展開されている [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]。

一方、原子流体であるヘリウムは、沸点が低いことから超電導応用の寒剤ならびに

電気絶縁媒体として活用されてきた。放電プラズマ物理の観点からすると、ヘリウムは電子親和力が小さく、高密度状態下で他の液体中では存在しない電子バブル[8]を形成して低い移動度の負イオンのように振舞う興味深い性質を有する。工学的には、超電導発電機の界磁コイルにおいて、遠心力で液体ヘリウムが超臨界状態になるので、超臨界ヘリウムの放電・絶縁特性の研究が必要になる[9, 10]。

その極低温領域とは対照的に高温・高圧・高密度液や超臨界流体のような特異な雰囲気流体における放電の研究は、まだまだ発展途上の域である。特に超臨界流体の輸送物性の特異性を考慮すれば、超臨界相は液相に比較して物質移動速度を、気相に比較して熱移動速度を促進しうるということが推察でき、拡散過程が律速となるような異相系反応や大きな反応熱を伴う系の温度制御などにも極めて有効である。このような超臨界流体を反応場として積極的に利用する研究は近年活発に行われ、高温下におけるラジカル反応とイオン反応などの反応経路の制御、拡散過程の高速化や溶媒効果などによる反応速度の促進など、従来の気相・液相に比べて極めて高いポテンシャルを有する。

放電プラズマの研究はその歴史が古く、18世紀半ばに、フランクリン (B. Franklin, 1706 - 1790) により「雷の原因が電気であることが証明されたときであろう」とされている [11, 12]。現代では、大気圧・低気圧ガス相や液相での放電研究は、放電工学、プラズマ工学として体系化されている。近年、その放電プラズマの応用研究は多岐にわたり、液-ガス相、またはその界面でのハイブリッド放電なども研究されている [13, 14, 15, 16]。これらの背景にある重要なポイントは放電プラズマによる活性種の高活性と選択性である。また、放電プラズマの雰囲気流体も重要な要素になる。近年、反応工学と放電工学の融合による反応場としての雰囲気流体に超臨界流体が挙げられる。超臨界流体と放電プラズマの融合は、大きな可能性を秘めている。一般に超臨界流体などの高圧下で放電プラズマを形成するには、電子の平均自由行程の観点から、(i) 微小空間に電界をかける、(ii) 高電界による高エネルギー電子を生成するなどが考えられる。ところで、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、反応空間で気体の電離、励起、解離、加熱を起こし、主に熱で化学反応を駆動する。このために、化学反応に有効な素過程を選択的に行えず、また、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の駆動物質にする方法で、イオンと中性分子の加熱を抑制できれば、効率の高い放電化学反応を期待できる。



以上のことより、超臨界流体と放電プラズマを融合した化学反応場には、分子の振動励起状態が緩和して気体温度が上昇する前に印加電圧を消滅させることが可能な放電技術として、高電圧パルスパワー工学 [17, 18] が重要になる。

## 1.2 超臨界状態

超臨界状態にある物質は、マクロ的には、気体並みの高拡散性を有し、液体並みの高溶解性および高密度性を兼ね備えている。また、ミクロ的には、各分子による熱運動とその分子間力の拮抗に基づき、ピコ秒のタイムスケールで集合・離散を繰り返すため、それに伴う局所的な密度増加（分子クラスタリング）と密度勾配（密度揺らぎ）が起こる。この分子クラスタリングや密度揺らぎの現象は、放電プラズマの雰囲気流体としては、非常に興味深く、初期電子の出現位置や電子の平均自由行程に影響し、ひいては放電特性に影響されることを暗示する。ここでは、放電現象に関連深い熱力学的な状態と臨界点、誘電率、水のイオン積について述べる。

### 1.2.1 二酸化炭素、水、ヘリウムの熱力学的性質

熱力学の分野では、図 1.1 (a), (b) に示したように状態を圧力  $P$ 、温度  $T$ 、で表現する場合が多い。ところで、流体に電界を印加したときの放電現象は電子エネルギーに依存し、電子エネルギーは電界  $E$  と流体の密度  $\rho$  の逆数の積に比例する。したがって、放電現象の理解には、状態量の 1 つに密度を採用しておくが便利である。図 1.3 は、 $T$  を変数とした二酸化炭素、ヘリウム、水の  $P$ - $\rho$  状態線図である。

これらの状態線図を放電物理の観点から眺めると、臨界温度付近での圧力変化に対する密度の変化率は極めて大きく、放電現象がわずかの圧力変化によって急に変わることが予想される。温度が高くなると、圧力に対する密度変化が緩やかになり、気体中の放電と超臨界流体中の放電現象の遷移が不明瞭になることを暗示している。

表 1 は、二酸化炭素、ヘリウム、水の物性値であり、参考のために窒素と空気の物性値も示した。なお、上述したようにヘリウムには 3 重点はなく表では  $\lambda$  点の状態量を 3 重点の欄に括弧をつけて示した。これら物質の臨界点近傍における拡散係数、粘性係数、熱伝達係数、比熱などの熱力学的物性値は多くの文献に示されている[1, 19]。以下では放電現象に関係深い物性値について述べる。

**臨界点** 大気圧状態で沸点が 273 K より低い液体は、工業製品を冷却するのに利用されることから、寒剤と呼ばれる。ヘリウムと二酸化炭素は寒剤の一種である。とくに、ヘリウムの臨界点は、 $T_c = 5.20$  K、 $P_c = 0.22$  MPa、であり、低温超電導現象の研究と応

用には不可欠の寒剤である。二酸化炭素は、寒剤の一種ではあるが、比較的扱いやすい臨界点、 $T_c = 304.13 \text{ K}$ 、 $P_c = 7.37 \text{ MPa}$ 、にあり、常温に近い臨界温度であることから、食品加工や生きた植物からの有価物抽出に強力な手法になる。水は水素結合による高い分子間力をもつため、化学的に極めて安定な物質である。そのために、水の臨界点は、 $P_c = 22.06 \text{ MPa}$ 、 $T_c = 647.10 \text{ K}$  と極めて過酷な環境にあり、超臨界プラズマ反応実験には、高温・高压に耐える試験セルと特殊な絶縁ブッシングが必要になる。表 2 に代表的な物質の臨界定数を示す。

**誘電率** 高電界下の液体中に気泡が発生すると、気泡中の電界は液体中の比誘電率  $\epsilon_s$  倍程度になる。本来、気体の破壊電界は液体のそれに比べてはるかに低いので、比誘電率の大きい液体の破壊電圧は、気泡の影響を受けやすい。また、気泡破壊を議論するときには、蒸発潜熱の値も考慮しなければならない。

表 1 によると、大気圧におけるヘリウムの蒸発潜熱は水の 1/100 以下であり、僅かの熱侵入によって気泡が発生する。しかし、比誘電率が気体に近い値であるので、気泡の発生による火花電圧への影響は液体と気体の破壊電界の差によるところが大きい。超臨界における熱侵入は流体の密度低下をもたらす、これが絶縁破壊のトリガーになると推定される。

超臨界二酸化炭素の比誘電率は、温度の低下ならびに圧力の上昇とともに上昇し、温度 313 ~ 353 K、圧力 7 ~ 30 MPa で、比誘電率は 1.1 ~ 1.6 の範囲にある [20]。圧力一定の下での温度変化による比誘電率の変化は、10 MPa 付近で大きく、臨界圧力や 30 MPa 程度の高い圧力においては比較的小さい。この比誘電率の温度依存性が絶縁破壊電圧のばらつきに影響する可能性がある。

水の比誘電率は室温 (298 K) で 78.4 と高いが、図 1.4 に示すように温度上昇とともに低下し、臨界点に近づくとその低下率が極めて大きくなる。超臨界水の比誘電率は 2 ~ 30 程度の値を有し、この値はヘキサン (誘電率:1.8 程度) などの無極性溶媒から、メタノール (誘電率:32.6) などの極性溶媒に匹敵する。すなわち、超臨界水は常温常圧の水には溶解しない有機物質を溶解することが可能になる。つまり、圧力、温度の変化により誘電率が極端に変化し、極性から無極性溶媒に対応することが可能なる。超臨界近傍では、弱酸性溶媒なみの比誘電率で従来の有機溶媒に匹敵する溶媒効果をもたらす。

**水のイオン積** イオン積は、 $K_w = [H^+][OH^-]$  で定義され、常温常圧下の濃度は共に  $1 \times 10^{-7} \text{ mol/l}$  となり、 $K_w$  の値は  $1 \times 10^{-14} (\text{mol/l})^2$  となる。高温高压下では、イオン積の値が大幅に増大し、圧力 34.5 MPa の条件下では、573 K 付近にイオン積の極大値が存在し、その値は  $K_w = 10^{-11} (\text{mol/l})^2$  程度である。この時、水素イオン濃度は  $3 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$  となり、

常温常圧における値と比較して約 30 倍の増加が見られ、このことが超臨界水に酸触媒の効果があることを示す。すなわち、 $H^+$ イオンや  $OH^-$ イオンの高いモル濃度により、高温高压で高いイオン反動的要素を有する。

### 1.3 超臨界流体中の放電研究

近年、超臨界流体中における放電プラズマの研究が注目されているが、超臨界流体中での放電現象の研究の歴史は古く、1950年に D.R Young は、二酸化炭素の臨界温度以上である 306.15 K、密度  $0.1 \sim 700 \text{ kg/m}^3$  (圧力範囲：0.1～9 MPa) 範囲で、球対球電極を用いて直流絶縁破壊電圧と破壊前駆現象を詳細に調べている [21]。図 1.5 は、超臨界温度の 306.15 K における絶縁破壊電圧の密度依存性である。この図より、絶縁破壊電圧は密度とともに連続に変化し、密度に対する絶縁破壊電圧の変化率が、 $CO_2$  のガス状態の上限である  $\rho = 150 \text{ kg/m}^3$  (5.7 MPa) あたりで急に変わっていることが分かる。本研究の 3 章で述べるパルス絶縁破壊特性も同様な結果を示していた。

1969年に P.K Watson and A. H. Sharbaugh は窒素の臨界温度以上にある常温および圧力 0.1～20 MPa の範囲で、平等電極を用いて直流絶縁破壊電圧を測定し、その破壊機構はカソード電極条件に依存し、カソード電極からの電界放出であると述べている [22]。

1972年に R.J. Meats [23]、1979年に I. Ishii and T. Noguchi [24] らは、それぞれ、ヘリウム中の超臨界領域で平等電極を用いて、直流ならびにインパルス電圧における絶縁破壊電圧の密度依存性を調べている。いずれの場合も、 $\rho < 15 \text{ kg/m}^3$  の気体状態では、絶縁破壊電圧は密度とともに上昇し、一度飽和を示した後、臨界点の密度以上である  $\rho > 70 \text{ kg/m}^3$  において再び上昇した。測定値のばらつきは、 $CO_2$  の場合と同様に、高密度領域で大きいことを示した。

また、1986年に S. Nakayama and D. Ito は、超臨界ヘリウム中に電極長 1 mm の針対平板により直流絶縁破壊電圧の特性を調べている [25]。この中で超臨界ヘリウムを密度によって、次のように分類している。臨界圧以上の状態では定圧比熱は一定圧力下である温度において極大値になり、その値は臨界圧から離れるほど小さくなる。この極大値をとる状態を擬似臨界点 (pseudo-critical point) と呼び、擬似臨界点より低い密度領域を擬似気体 (pseudo-gas)、高い密度領域を擬似液体 (pseudo-liquid) と呼んでいる。また、正と負極性の絶縁破壊電圧の特性で、全密度領域にわたって負極性の方が正極性より低いとした。また、彼らは、超電導機器絶縁の観点から絶縁破壊電圧の低い負極性の特性が有用であるとして、負極性の絶縁破壊電圧を詳細に調べている。それによると、1) 擬似気体領域では、絶縁破壊電圧は密度とともに上昇し、擬似臨界点を超えると急に絶縁

破壊電圧が低下する, 2) 擬似液体領域では, 絶縁破壊電圧が密度にほぼ無関係になる, 3) 絶縁破壊電圧のピーク点は圧力を変えても擬似臨界点付近に現れる, 4) 飽和液体においてはコロナ光とともに気泡の発生がある。これらの事実から, S. Nakayama and D. Ito は, 擬似臨界点を境にして破壊機構が変わると考えている。また, 擬似液体と液体中における絶縁破壊電圧がほぼ等しく密度依存性が少ないことから, これらの媒質中では気泡破壊機構でないと推定している。いずれも, 興味深いデータであるが, 超臨界流体中での破壊機構に関しては, まだ不明瞭な部分が多く残されている。

近年の研究動向として, 超臨界流体と放電プラズマの融合の応用は, 放電化学, 材料工学の分野で大きな可能性があると期待され, 盛んに研究されている。

2002年に T. Ito and K. Terashima は, 超臨界二酸化炭素中での微小電極長 (1 $\mu\text{m}$ , 2 $\mu\text{m}$ ) による研究において, 絶縁破壊電圧が臨界点近傍においてタウンゼント理論から導かれるパッシェン曲線から大きくはずれ, 超臨界近傍で電圧低下が起こるといった報告がされた [26]。また, それに関連した大阪大学のシミュレーションでの研究等が行われている。それらの研究では電極ギャップ間隔および破壊電圧領域がそれぞれ, 数 $\mu\text{m}$ 、1kV程度というマイクロプラズマに限定されている。

E.H. Lock, et al. は, 電極長 84  $\mu\text{m}$ , 中心導体直径 80  $\mu\text{m}$  の同軸円筒電極系に, パルス電圧 (パルス幅: 100  $\mu\text{m}$ ) を印加して破壊特性を調べ, 従来の Paschen 曲線から推定される破壊電圧の約 1/3 になることを指摘し, これが臨界点付近の媒質の不均質性よると推定している [27]。さらに, T. Ito et al. は, 沿面微小電極長の放電特性を調べ, 超臨界点付近で破壊電圧の極小値が現れる特異な現象を見出し, これが超臨界炭酸ガス中に存在するクラスタよると推定している [28]。また, A. Kawashima et al. の超臨界二酸化炭素中での高周波電源による放電研究 [29], T. Ito et al. による超臨界流体中でのナノ材料合成による研究 [30], M. Sawada et al. による超臨界水および超臨界キセノン中でのマイクロ放電の研究 [31], T. Tomai et al. による超臨界窒素および超臨界二酸化炭素中でのバリア放電による材料合成 [32], 超臨界二酸化炭素中でのバリア放電によるナノ炭素材料合成 [33], 超臨界アルゴン中での高周波電源を用いたバリア放電による炭素薄膜の合成 [34], その他に, K. Saitow らによる超臨界二酸化炭素中でのレーザーアブレーションによるナノ材料生成 [35, 36] など, 様々な媒質を超臨界状態にして材料合成や反応実験などの多くの研究がなされている。しかしながら, それらの殆どは微小空間での放電プラズマ生成であり, 実用的な超臨界流体と放電プラズマを融合した新しい反応場の形成には至っていないのが現状である。

### 1.3.1 高密度流体中におけるパッシェンの法則の成立限界

タウンゼント放電でパッシェンの法則を導くとき、シューマンの条件式と電離係数の実験式を使用する。また、ストリーマ理論では、電子なだれの成長に伴う電子の熱拡散を考慮した電子なだれ先端の空間電荷電界の式と電離係数の式を考慮する。これらの場合、背景には媒質が理想気体であることを仮定している。したがって、パッシェンの法則の成立限界の議論は、これらの前提条件以外の要素が、放電形成にどのように寄与するかの観点から行われる。 $V_b = f(pd)$ の関係式に着目して、不平等電界を形成する電極間や沿面放電に絶縁破壊電圧と  $pd$  積の関係を論じた文献もあるが、上記の理由で本研究では検討対象外とする [26, 27]。

### 1.3.2 高密度流体中のプラズマ状態

放電現象は、媒質条件、電極条件、印加電圧条件によって複雑に影響される。たとえば、電極形状は、空間電荷効果に関係し、印加電圧の継続時間は、放電チャンネル中の素過程の緩和に影響を与える。電離や電子励起は電子衝突後  $10^{-6}$  s 以下の短時間で生じるが、振動励起の緩和には  $10^{-4}$  s 程度かかる。振動励起の緩和は、放電チャンネルの加熱をもたらす。したがって、直流電圧の場合は、これらの緩和時間の差は問題にならないが、幅が数百 ns 程度のパルスパワー電圧では、放電路の加熱を避けて電離や電子励起を選択的に起こすことが可能になる。このために非平衡プラズマを効率的に生成する目的で高速のパルス電源が使用される。

放電プラズマによる材料合成や化学反応に関して、効率よく合成・反応等を行うには、大別して、「大電流誘起による物質変換」、「ラジカル等の活性種による物質変換」が考えられる。例えば、超臨界流体中でのアーク放電による反応では、超臨界流体の特異な熱・誘電特性（液相に比較して物質移動速度を、気相に比較して熱移動速度を促進し、また水の場合には、比誘電率が超臨界状態に近づくに従い、劇的に変化する）の下における化学反応と放電プラズマが融合した現象の応用としての魅力から、環境負荷の低減（触媒が不要な化学反応）、反応効率の上昇、新物質の創生などの先導的で新しい産業に繋がる可能性を有している。また、「ラジカル等の活性種による物質変換」を超臨界流体中で誘起するには、プラズマ空間を加熱することなく豊富なラジカルを形成するには、高加圧液体・超臨界流体中でアークを伴わない放電の発生が不可欠で、極短パルス放電の応用が考えられる。すなわち、アークに移行する前に印加電圧を消滅させる高繰り返しパルス放電方式で非熱プラズマの生成・制御を行い、高繰り返しパルス放電による大容量放電プラズマの生成に加えて、高圧下での非熱プラズマの生成・制御が可能になるかもしれない。

超臨界流体中で非平衡プラズマを形成したい場合には、分子の振動励起状態が緩和して気体温度が上昇する前に印加電圧を消滅させるパルス・ストリーマ状放電やパルス・コロナ放電を利用することになる。

#### 1.4 研究の目的と論文構成

新たな放電研究の領域として、超臨界流体と放電プラズマの融合が注目されている。その背景は、超臨界流体における輸送物性の特異性により、物質移動速度や熱移動速度を促進性、反応経路の制御、拡散過程の高速化や溶媒効果などの極めて高いポテンシャルと放電プラズマの高い活性力を組み合わせることである。そのためには、超臨界流および放電プラズマの優位性を保持しながら、融合する必要がある。1950年代の既存研究では、高圧領域、超臨界領域での放電特性等に研究が注がれていた。2000年代に入ってから、超臨界流体と放電プラズマの融合に大きな注目が集まっている。表 1.3 は、超臨界流体中での放電に関する既存研究と本研究の位置づけ等を分かりやすくまとめた研究マップである。それぞれ使用電源、電極形・長、放電形態で分けられ、赤文字で示している部分が新たに研究された超臨界流体中での放電研究である。これまでとの大きな違いは、「微小空間での電界印加：(マイクロ放電)」から「微小時間での電圧印加：(体積放電)」へ放電領域の拡大化とナノ秒領域の印加電圧による超臨界流体と放電プラズマの効率的な融合を目指したものである。より具体的には、超臨界流体中の放電特性、電極の極性効果、電極の形状効果を調査し、反応器の設計に対する絶縁耐性、サイズ効果、体積放電に対するパルス放電の現象観測などを調査した。併せて、超臨界流体中でのパルスアーク放電(熱平衡プラズマ)による反応実験を実施した。超臨界流体中での放電プラズマの反応に対する一定の有効性を示した。

本研究では、2章で二酸化炭素のガス相・液相・超臨界相での負極性直流放電による絶縁破壊特性および破壊前駆現象の観測から破壊機構、電極の極性効果、電極の形状効果について述べる。3章では、二酸化炭素中でのパルス放電により、放電特性、スチール写真による体積放電の現象観測、パルス放電による破壊統計特性、サイズ効果について述べる。4章では、超臨界二酸化炭素中および亜臨界水でのパルスアーク放電(熱平衡プラズマ)による反応実験について述べる。5章で本研究の研究結果を総括する。

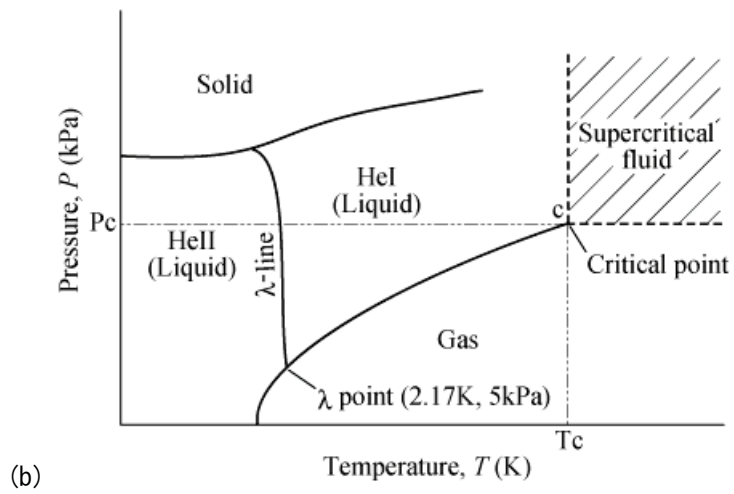
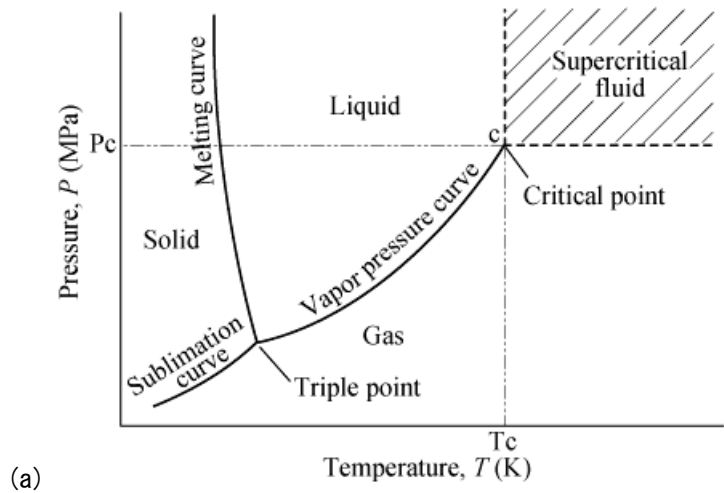
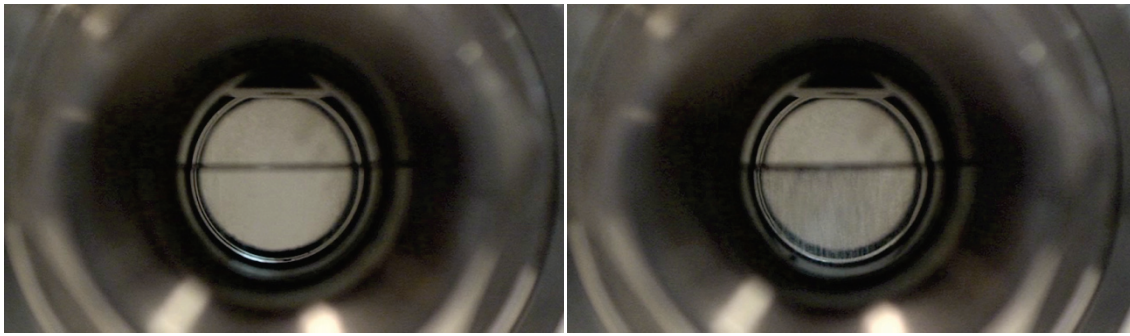
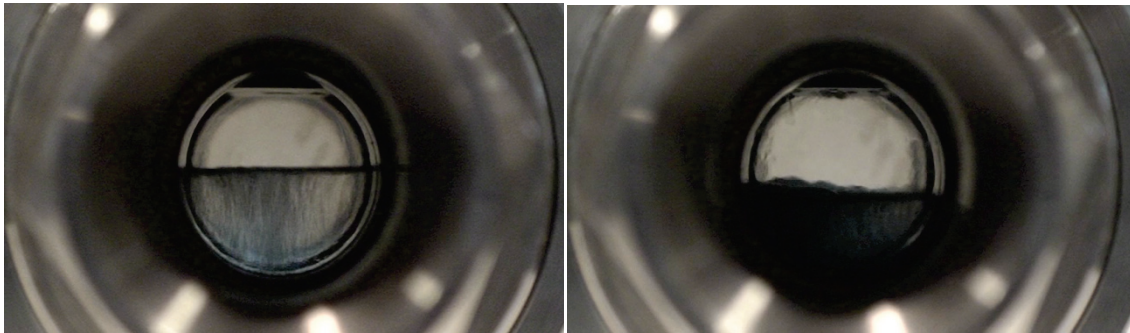


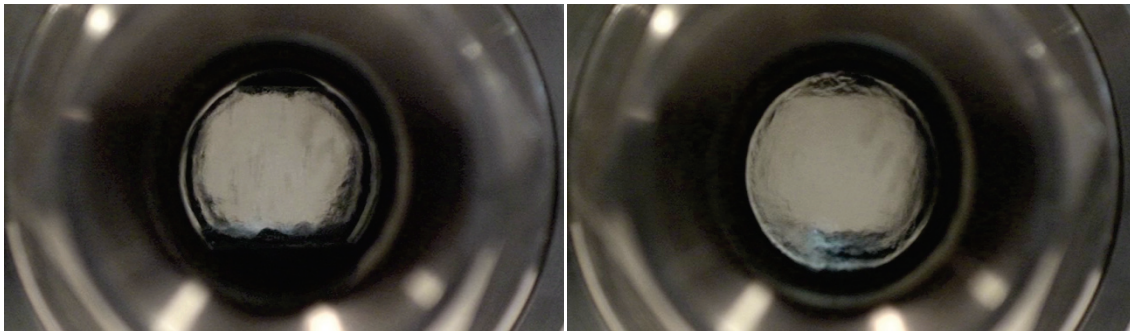
図 1.1 温度-圧力線図 (a) ヘリウム以外の純物質, (b) ヘリウム



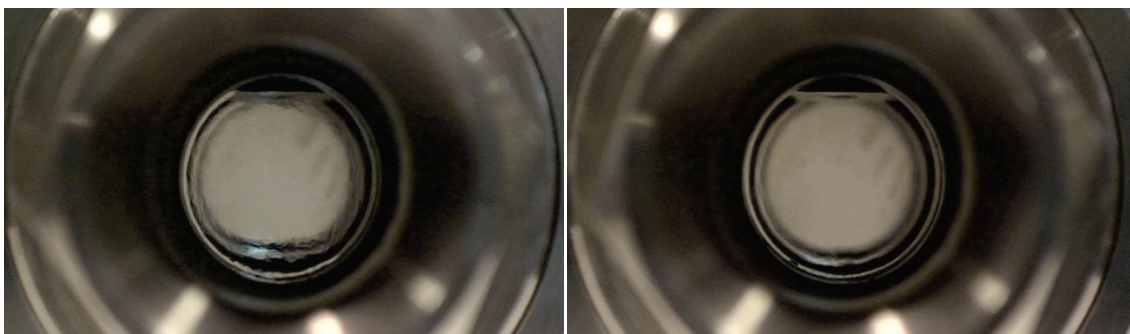
① 2つの状態（上部：ガス相，下部：液相） ② 温度上昇



③ さらに温度上昇 ④ 液相の沸騰が始まる



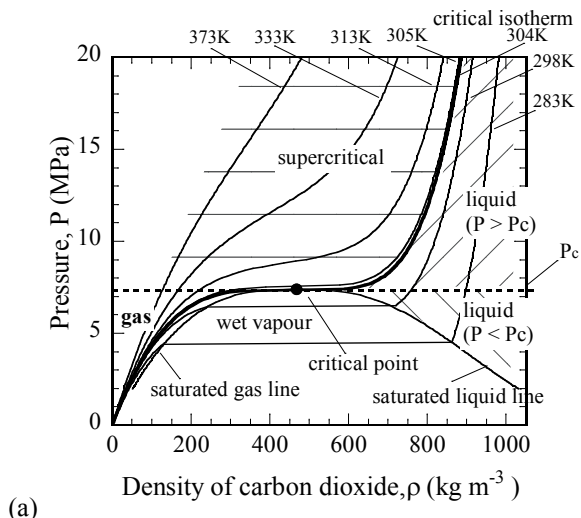
⑤ 界面消失が始まる ⑥ 亜臨界付近



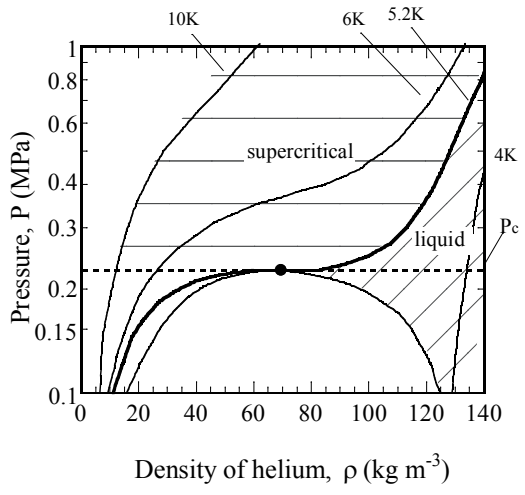
⑦ 臨界点近傍 ⑧ 熱力学的平衡状態（超臨界相）

図 1.2 2つの熱力学的不安定状態（ガス相，液相）から熱力学的平衡状態（超臨界相）までの二酸化炭素の相転移上の様相

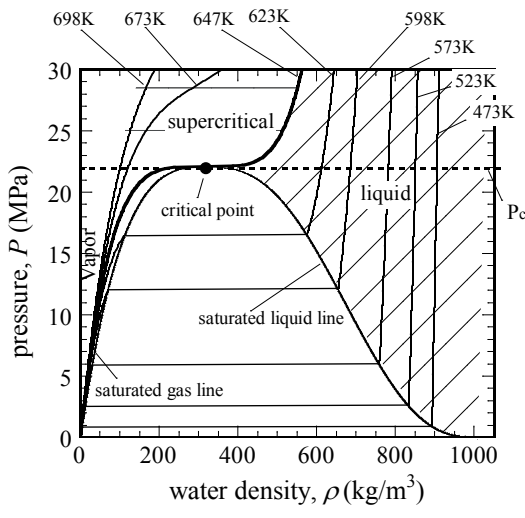




(a)



(b)



(c)

図 1.3 物質の圧力-密度-温度 (P-ρ-T) 曲線 (a) 二酸化炭素 (b) ヘリウム (c) 水

表 1.1 ヘリウム, 二酸化炭素, 水, 窒素, 空気の熱力学的物性値

物質	分子量	臨界点		三重点		沸点(大気圧: 0.1013MPa)				比誘電率( $\epsilon_s$ )
		温度 (K)	圧力 (MPa)	温度 (K)	圧力 (kPa)	温度 (K)	液密度 <sub>3</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	蒸気密度 (kg/m <sup>3</sup> )	潜熱 (kJ/kg)	
<sup>4</sup> He	4.003	5.2	0.227	-2.177	-5.04	4.224	124.98	16.89	20.42	1.0469 at 4.24 K
CO <sub>2</sub>	44.01	304.13	7.377	216.55	517	194.65	-	-	571.3	1.338 at 313K*
H <sub>2</sub> O	18.015	647.1	22.064	273.16	0.611	373.15	958.12	0.598	2256.9	88 at 273 K
N <sub>2</sub>	28.013	126.2	3.4	63.148	12.53	77.347	808.61	4.612	198.64	1.431 at 77.3 K
Air	28.96	132.52	3.766	-	-	78.801	825.02	4.51	205.07	1.00059 at 273 K

He の()の値は,  $\lambda$ 点における値である。\*313K, 10MPa(超臨界二酸化炭素)での値である。

表 1.2 代表的な物質の臨界定数

	$T_c$ [K]	$P_c$ [MPa]		$T_c$ [K]	$P_c$ [MPa]
Helium	5.19	0.23	Water	647.3	22.12
Neon	44.4	2.76	Ethanol	513.9	6.14
Argon	150.75	4.87	Methanol	512.6	8.09
Krypton	209.45	5.50	n-Hexane	507.5	3.01
Xenon	289.7	4.86	Acetone	508.1	4.70
Radon	377.65	6.28	Acetonitrile	545.5	4.83
Nitrogen	126.2	3.39	Ammonia	405.55	11.35
Carbon dioxide	304.15	7.38	Benzene	562.2	4.89
Oxygen	154.6	5.04	Toluene	591.8	4.10
Hydrogen	33.0	1.29	Phenol	649.2	6.05
Ethane	305.4	4.88	Aniline	699.0	5.24
Methane	190.4	4.60	Benzoic acid	752.0	4.5

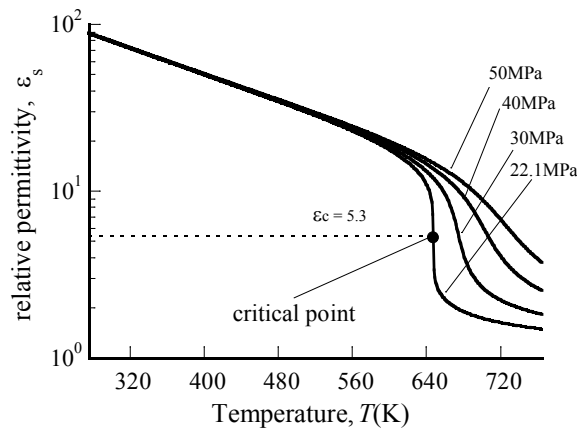


図 1.4 水の誘電率の温度依存性

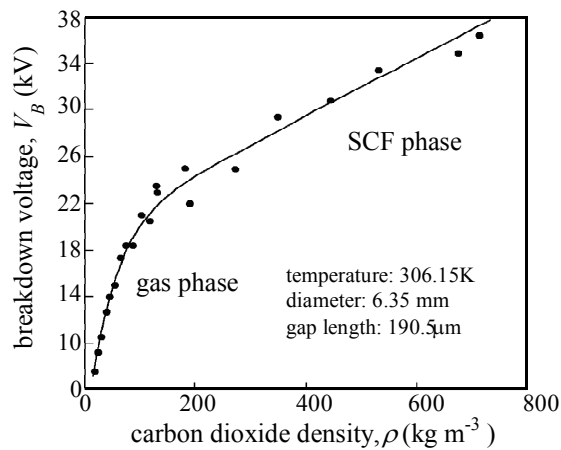


図 1.5 球対球電極における二酸化炭素の密度に対する破壊電圧特性 [21]

表 1.3 超臨界二酸化炭素中の放電に対する研究マップ（電源，放電形態，電極形・長）

電源	電極形・長		放電形態		
	平等	不平等	アーク	ストリーマコロナ	(バリア)
直流電源	D.R. Young (> 200 mm) Ito et al. (1 ~ 10 mm)	Kiyan et al. (100 - 250mm)	○	×	×
高周波電源	A. Kawashima (> 1 mm) Y. Suga (> 1 mm)		○	△	○
パルス電源	Kiyan et al. (200 mm)	Kiyan et al. (1 - 10 mm)	○	○	○
		E.H. Lock (> 100 mm)			

## 第2章 超臨界二酸化炭素中での直流放電

2章1節では、超臨界二酸化炭素 (SCCO<sub>2</sub>) を備えたプラズマ・リアクターを開発する第一歩として、大気圧ガス状態から超臨界状態まで加圧された二酸化炭素中の針対平板電極による負極性直流放電の破壊前駆現象 (PBD 現象) および破壊電圧特性 (BDV 特性) について述べる。また、2章2節では、プラズマ・リアクターを設計するために要求される CO<sub>2</sub> 中の不平等電界を形成する電極系による直流電圧による BDV に対する極性効果および電極形状の効果について述べる。

### 2.1 負極性直流電圧前駆現象と破壊電圧特性

近年、SCF [1] は、その物性および分子論的な観点から多くの研究がされており、特に SCF 中の特異な物性である低粘性、高拡散性による優れた輸送物性、および溶媒和効果による高溶解性と大きな反応速度を有する。また、わずかな圧力、温度で密度を連続的に大幅に変化させることができるため、溶解力や諸物性の制御性に優れている。このことから、SCF を有機溶媒の代替物としての反応プロセス [2, 3], 有価物の抽出 [4, 5], 食品加工 [6, 7], 有害物質の除去 [8, 9] 等として積極的に利用する研究は近年活発に行われつつあり、従来の気相、液相反応に加えて、SCF を利用した反応の新しい分野が開拓されつつある。

例えば、SCCO<sub>2</sub> の特徴としては、不燃性、無毒、低コスト、さらに、比較的扱いやすい臨界温度 304.1 K および臨界圧 7.38 MPa で魅力的な流体である。しかしながら、CO<sub>2</sub> など低臨界温度を有する SCF においては反応を促進するために触媒等が不可欠であるなど、反応場としての化学活性力は小さいのが現状である。

一方、電気エネルギーによる放電研究では、大気中や液中において放電プラズマを発生させると、様々な活性種が生成されることから、SCF のもつ高い反応性と放電プラズマの高い活性力を組み合わせることで、従来の放電プラズマ・プロセスとは全く異なる新しい物理・化学現象を伴うプラズマの生成および新しい反応場を形成する可能性がある。そこで、SCF を備えたプラズマ・リアクターを開発する第一歩として、高電圧直流電源による CO<sub>2</sub> (ガス相、液相、超臨界相) の PBD 現象および BDV 特性について、不平等電界を形成する電極系として針対平板の対向電極を用いて詳細に調査した。

#### 2.1.1 超臨界二酸化炭素

序論でも述べたように、すべての媒質の熱力学的状態は、温度  $T$  および圧力  $P$  , あるいは密度  $\rho$  および圧力  $P$  のような 2 つの状態変数の組み合わせによって表現できる。

一方で、ガス、液体および SCF 中の電離現象は、与えられた電界下での電子の平均自由行程によって決定される電子エネルギーに支配される。さらに、電子の平均自由行程は密度に逆比例することから放電現象を取り扱う場合、媒質の状態を明記する変数として分子密度  $\rho$  を用いて示すことが望ましい。図 2.1 は  $\text{CO}_2$  の熱力学的状態に対して温度を変数として、圧力  $P$  と分子密度  $\rho$  の関数として示した図である。臨界点は  $T_c = 304.1 \text{ K}$  および  $P_c = 7.38 \text{ MPa}$  である。

$\text{CO}_2$  の状態は、ガス相、液相、超臨界相の 3 つの状態に分類される。後述の議論のため、液体状態を臨界圧力  $P_c$  を境にして 2 つの液体状態に分割し、臨界圧力より高い圧力領域を“高加圧の液体領域”，臨界圧力より低い圧力領域を“低下圧の液体領域”と定義した。後述するように、放電実験は、温度を一定に保って圧力を変化させて行った。実験温度は、臨界温度  $T_c$  を挟んで、基本的には 298, 305, 313 K を選び、圧力は 14 MPa から 0.1 MPa の間で変化させた。図 2.1 に実験条件の状態変化を太実線で示しており、それぞれの所望温度 298, 305, 313 K に対する媒質状態は圧力の上昇に伴い、 $A-A_1-A_2-A_3$ ,  $B-B_1-B_2$ ,  $C-C_1-C_2$  と変化することとなる。

一般に、臨界点以上の温度と圧力の状態を超臨界状態と呼んでいるが、臨界圧以上で臨界温度の曲線を臨界線、それより右側の状態を擬似ガス (Pseudo gas), 左側の状態を擬似液体 (Pseudo liquid) と呼ぶ場合もある。温度を設定して加圧することを考えると、臨界温度  $T_c$  以下では  $\text{CO}_2$  は、ガス状態—飽和ガス状態—飽和液体状態—低加圧液体状態—臨界圧力—高加圧液体状態の順に変化し、臨界温度  $T_c$  では、ガス状態—臨界点—超臨界状態と液体状態の境界の順で変化する。さらに、臨界温度  $T_c$  以上では、ガス状態—臨界圧力—超臨界状態に順で変化する。

### 2.1.2 実験装置および実験方法

図 2.2 (a), (b) に実験装置の全体図と電極系を示す。一般に、平等電界ギャップでは放電開始と同時に全路破壊に至るため、PBD 現象を研究するのに便利な針対平板電極を用いた。また、表 2.1 に各実験における電極条件をまとめた。

SCCO<sub>2</sub> の破壊電圧はガスの破壊電圧に比べて高いために、破壊が起きたときに電極間に注入されるエネルギーが大きくなり、融点の低い電極では針先端が腐食されやすい。負極性の高電圧が印加される針電極には金属中で高融点 (融点: 3695 K) を有するタングステン鋼を針先端の材料とし、平板電極にはステンレス鋼 (SUS304) を用いた。試験セル内へ一定電極間隔で電極を配置すること、およびマイクロ単位で電極間隔を設定する必要性から、電極間隔を高精度で設定可能な電極治具を製作した。図 2.3 に本実験で

使用した電極治具を示す。電極治具の構造は、高電圧側と接地側を支えるセラミックス支柱とマイクロメーターヘッド (SFN-02, シグマ光機, 日本) とステンレス鋼 (SUS304) 治具で構成され、先端電極を取り換えられる構造にした。電極間隔を保持する支柱は、高圧・高温の超臨界状態に対する耐性を有する材料で構成することが重要であり、線膨張係数が無視できる程度におさまるセラミックス材が電極支柱として最適である。

針電極の先端局率半径は約 30 ~ 40  $\mu\text{m}$  の双曲面状とし、電極間隔は 200  $\mu\text{m}$  とした。理論計算による電界分布は針電極の先端曲率半径を 35  $\mu\text{m}$  とし、(1) 式を用いて計算され、電極間軸上の電界分布は図 2 (b) のようになる。

$$E = \frac{2V_{app}}{(r + 2x)\ln(4d/r)} \quad (1)$$

図 2.4 に本実験で使用された試験セル (超臨界プラズマ生成装置: AKICO, JAPAN) の写真を示す。表 2.1 に示すように、試験セルは、ステンレス製 (SUS316L) で内径: 105 mm, 長さ: 100 mm, 内容積: 900 ml のほぼ円筒形構造であり、両側面に高電圧導入部と接地導入部の対向電極が配置され、前面及び背面側の中央に観測窓 (サファイアガラス: 厚さ: 40 mm) が配置されている。最大圧力 30 MPa, 連続使用の最高温度 423 K まで使用可能な設計になっている。

試験セルへ試験媒質を注入するとき、試験ガスで置換後に試験媒質を効率よく試験セルに注入するために、高圧ポンプのヘッドを 268 K まで冷却することにより、サイホン式 CO<sub>2</sub> コンテナから液体 CO<sub>2</sub> 状態で試験セルに注入される。試験セルの内部の温度および圧力は、試験セルに配置されたニードル弁および電熱棒により制御され、試験セルの耐圧設計を超えた高圧力を排出するための排圧弁が配置されている。図 2.3 (a), (b), (c) に本実験で使用した電極治具およびその実装写真を示す。また、図 2.4 および表 2.2 に本実験で用いた試験セルの写真と、その試験セルの設計仕様をそれぞれ示す。

一般に、加圧された流体の絶縁耐性は非常に高く、試験セル外部での絶縁破壊を防ぎ、高電圧を内部媒質に印加するためには、高電圧を導入するための電気絶縁ブッシング構造が重要になる。ブッシングの誘電体材料として、高温・高圧の超臨界状態に晒される試験セル内部ではセラミックスを用いて、試験セルの高電圧導入部では、熱可塑性樹脂として最高級クラスの耐熱性および耐薬品性を有する高機能性樹脂であるポリエーテル・エーテル・ケトン (polyether ether ketone: PEEK) 樹脂で試験セルの絶縁耐性を確保した。また、電極棒と PEEK 樹脂との気密性を保持するために、2ヶ所で2重のOリン

グ構造とした。PEEK 樹脂の表面には、深さ 5 mm、幅 5 mm のひだを設けて沿面距離を長くするように工夫した。

使用した高電圧直流電源 (HAR-50R0.6, 松定プレジジョン社, 日本) の定格電圧は 50 kV, 定格電流は 0.6 mA, 定格電力は 30W である。電圧極性は正極・負極性の変換モジュールで変更可能で、電圧を内部モードおよび外部モードの選択により出力できる。外部モードで制御する場合には、電圧信号 0~10V DC, 入力インピーダンス 1 M $\Omega$  以上により電圧を制御できる。定格電流は 0.6 mA と小さいが、予備実験による PBD 現象の電流は小さいことから絶縁破壊までの現象の研究に支障はない。高電圧直流電源は外部モードにより、接続されたファンクション・ジェネレータ (SG-4115, 岩通計測, 日本) で一定上昇率の印加電圧として制御し、制動抵抗 2 M $\Omega$  を介して電極間に印加される。電極両端の電圧は、高電圧プローブ (EP100K, Pulse Electronic Ltd., JAPAN) を用いて検知した。抵抗分圧型プローブである EP100K は分圧比 1:5000, 入力抵抗 1500 M $\Omega$ , 入力容量 10 pF, 立ち上がり 10 ns, 計測可能な周波数帯域 ~90 MHz, 直流電圧 ~100 kV, パルス電圧 ~120 kV 程度まで計測可能である。校正ケーブルと減衰器を介してオシロスコープ (54825A, Agilent, USA) へ入力する。また、針電極先端の発光と印加電圧を同時観測し、発光開始時の印加電圧をコロナ開始電圧 (COV) とした。

PBD 現象の観測および破壊電圧測定の一連の実験は、液体 CO<sub>2</sub> 状態で試験セルに 15 MPa 以上まで注入して試験セル周囲の温度を所望の値にセットし、電極系と試験セル全体の温度が安定な状態になるように 24 時間放置した。試験セル内圧力を微調整しながら減圧し、所望の圧力と温度において COV と破壊電圧の測定を行った。先に述べたように、それぞれの実験条件は太線によって図 2.1 に表示している。

ガス相、液相、超臨界相における BDV 特性の実験は、負極性の直流電圧を一定増加率 2.5kV/s で針電極に印加することにより測定された。絶縁破壊で乱される試験セル内の媒質状態が定常状態に戻るまでの時間として 120 秒を休止時間とした。各相における PBD 現象の観測実験では、負極性の直流電圧を一定増加率 100 kV/ $\mu$ s で針電極に印加することにより、微弱なコロナ発光を光電子増倍管 (PMT: No.722, 愛宕物産, 日本) により検知した。PMT 信号および印加電圧はオシロスコープで同時に記録された。

### 2.1.3 破壊前駆現象

CO<sub>2</sub> のガス相、液相、超臨界相におけるギャップ内の発光信号  $I_{ph}$  と印加電圧  $V_{app}$  を同時記録したオシログラムが図 3 である。これらのデータは発光信号  $I_{ph}$  と印加電圧  $V_{app}$  と COV から全路破壊電圧までを 1 枚のオシログラムに記録するために、80  $\mu$ m の短ギ



ギャップおよび高速な電圧印加率により、追加実験として行われた。

微弱なコロナ軌跡は臨界電圧  $V_c$  で上昇し、印加電圧  $V_B$  においてギャップ内で全路絶縁破壊が生じると、**図 2.5** で確認されるように印加電圧が急峻に落ち込み、PMT 信号の飽和状態になる。ここで、それぞれ  $V_c$  と  $V_B$  は COV および破壊電圧として定義した。PMT の感度を上げているために、オシログラムのトレースは熱雑音が重畳されている。

本実験条件における PBD 現象の観測結果より、ガス相では、コロナ放電は不安定であり、**図 2.5 (a)** で示されるように、微弱なコロナ光は全路破壊の直前に確認される。**図 2.5 (b), (c)** で示されるように、液相および超臨界相では全路破壊に先立ってコロナ光が連続して検知された。コロナ開始電圧  $V_c$  は、液相および超臨界相において殆ど同じ電圧値で約 24 kV であり媒質密度に依存していない。

#### 2.1.4 破壊電圧の密度依存性と温度依存性

**破壊電圧の密度依存性** 先に述べたように、実験温度は、常温、臨界点近傍、臨界点以上の3点を選択した。媒質の状態は  $\text{CO}_2$  密度の増加とともに、**図 2.1** の中で示されるように 298 K の常温では、ガス相から低加圧液相、高加圧液相と変化する：A-A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>-A<sub>3</sub>-A<sub>4</sub>、305 K の臨界点近傍では、ガス相から超臨界相へと変化する：B-B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>、313 K の臨界点以上の温度では、ガス相から超臨界相へと変化する：C-C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>。**図 2.6** にそれぞれの温度条件における測定された4~5点の平均破壊電圧値とその標準偏差を密度の関数として、白丸とエラーバーで示している。 $\text{CO}_2$  密度は超臨界領域まで拡張された状態方程式を用いて計算された理論値である[10]。測定値に対する回帰曲線は、後の議論のための**図 2.6** の中の破線によって示した。各温度に対して測定された破壊電圧値は、密度の増加とともに増加し、その傾斜は**図 2.6** の中の黒丸により示される A<sub>1</sub>、B<sub>1</sub> および C<sub>1</sub> の点において不連続に変化していた。

常温 298 K でのガス相での BDV 特性は、低密度ガス領域でわずかに上方凸の上昇曲線で、高密度ガス領域でわずかに下方凸な上昇曲線と認められる。A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub> 間の領域は、 $\text{CO}_2$  の不安定なガス-ミスト状態であり、安定した状態を定義できない。液相の平均傾斜はガス相の平均傾斜と類似である。臨界点近傍 305 K および臨界点以上の温度 313 K では、ガス相中の BDV 特性は常温 298 K の BDV 特性に極めて似ている。不連続点 B<sub>1</sub> および C<sub>1</sub> は、**図 2.1** からわかるように臨界点近傍および臨界圧以上であり、その温度曲線の変局点付近に対応していた。また、測定された平均破壊電圧値は、媒質の高密度領域で広くばらついていた。

**破壊電圧の温度依存性** 図 2.1 で示されるように、与えられた密度のもとでの媒質状態は温度とともに変化する。このことは、密度が一定に保たれたとしても CO<sub>2</sub> 分子内の詳細な衝突プロセスが温度によって影響されることを意味する。破壊機構での衝突プロセスの変化に対する効果に注目することは面白い。巨視的な観点からこの効果を検討するために、破壊電圧の温度依存性と密度に対する破壊電圧の増加率の温度依存性を調査しました。図 2.6 の BDV 特性から密度を変数として、温度の関数としてまとめると図 2.7 を得ることができる。実験した温度範囲において、 $\rho = 10 \sim 200, 720, 780 \sim 800 \text{ kgm}^{-3}$  の密度に対する CO<sub>2</sub> 状態の変化は、それぞれ、ガス相、低加圧液相—高加圧液相—超臨界相、高加圧液相—超臨界相に対応する。780 ~ 800 kgm<sup>-3</sup> の高密度領域は値が広くばらついていることから、平均破壊電圧値および、そのばらつきを白抜き○とエラーバーで示した。

図 2.7 は、温度の上昇とともに液相から超臨界相へ変化する CO<sub>2</sub> 状態において、密度  $\rho = 720 \text{ kgm}^{-3}$  でのみ、破壊電圧の著しい低下を示した。図 2.8 は密度  $\rho = 50, 760 \text{ kgm}^{-3}$  における密度と破壊電圧の傾斜割合の関係を示した。明白に、液相および超臨界相の密度に対する破壊電圧割合は温度とともに減少するが、ガス相においては、ほとんど温度に依存しない。特に注目すべき点は、液相から超臨界相へ変化する温度領域での変化率が大きいことである。

### 2.1.5 考察およびまとめ

**ガス相の前駆破壊現象** ガス的な BDV 特性の限界を示す不連続点 A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub> は必ずしもガス相中にあるわけではなく、図 2.1 で示されるように、等温の状態曲線の変局点付近に位置する。このことは、電子の平均自由行程が圧力のわずかな増加によって急激に減少し始める時、ガス的な放電の振る舞いが喪失される可能性を意味する。

2.1 章 3 節で述べたように、コロナ開始および破壊電圧はガス状態中でほとんど一致する。大気圧付近のガス中における放電開始電圧は、次式のストリーマ放電開始条件により(2) 式で与えられる[11]。

$$\int \bar{\alpha} dx = K \quad (2)$$

ここで、 $\bar{\alpha}$  はタウンゼント (Townsend) 実効第 1 電離係数、 $K$  は電離指数でパシエン (Paschen) 曲線へ平等電界の計算値を符合させることで経験的に決定される。常温での CO<sub>2</sub> ガスの  $\bar{\alpha}$  は以下の(3) 式を用いて計算できる：

$$\bar{\alpha} = 176.5 P \exp\left[-\frac{2.587}{E/P}\right] \quad \left(0.2 \leq \frac{E}{P} \leq 0.28\right) \quad (3a)$$

$$\bar{\alpha} = 50.3 P \exp\left[-\frac{1.515}{E/P}\right] \quad \left(0.28 \leq \frac{E}{P} \leq 100\right) \quad (3b)$$


ここで、 $P$  は kPa 単位のガス圧力、 $E$  は kV 単位の電界強度である [12, 13]。さらに、(3) 式は等価な平均自由行程を与える等価なガス密度を用いて、異なる温度の  $\text{CO}_2$  ガスに適用することができる。与えられたガス温度および圧力におけるガス密度の定量値は、 $\text{CO}_2$  ガスを理想気体と仮定して評価された。すなわち、等価な圧力  $P_e$  を(4) 式の導入により、(3) 式を補正した。

$$P_e = \frac{293}{T} P \quad (4)$$

実計算では、圧力を補正した上で(3) 式に(1) 式を適用して  $\bar{\alpha}$  を計算する。ここで、電離領域を針電極先端から平板まで満たされていることを仮定して、(2) 式に適用することで得られ、電離係数  $K$  は電圧  $V$  と圧力  $P$  の関数であり、(3b) の場合を計算すると以下のようになる：

$$K = \int_0^d \bar{\alpha}(x) dx = C_1 V \exp\left(\frac{C_2}{V}\right) \left\{ \exp\left(\frac{C_3 d}{V}\right) - 1 \right\} \quad (5a)$$

$$C_1 = \frac{50.3}{1.515 \ln(4d/r)}, \quad C_2 = -\frac{1.515 P r \ln(4d/r)}{2}, \quad C_3 = -1.151 P \ln\left(\frac{4d}{r}\right) \quad (5b)$$

常温および圧力  $P_e$  におけるガス状  $\text{CO}_2$  は、圧力  $P$  および温度  $T$  での  $\text{CO}_2$  と同じ媒質密度を与える。ここでは、電離指数  $K$  を 20 として計算された COV は、 2.6 で太い緑線により示した。ストリーマ理論により見積られた値は、 $\text{CO}_2$  密度  $\rho = 10 \sim 30 \text{ kg/m}^3$  の範囲内で実験値とよく一致して、密度増加に伴い推定値と実験値のずれが確認された。しかしながら、破壊電圧の実験値および推定値の両曲線が、 $\text{CO}_2$  密度  $\rho = 10 \sim 230 \text{ kg/m}^3$  の領域において、上凸曲線を示すことは注目される。

ストリーマ理論によると、与えられた電極間の放電開始電圧は電子の衝突電離係数、電子の拡散係数ならびに平均自由行程により決まる。これらの輸送係数はガスの成分、ガス分子間の相互作用にも関係している。すなわち、推定値と実験値の不一致の原因として、1) 実験条件は、(3) 式に対する  $E/P$  の実効領域の外にある。2) 実在気体に対する状態方程式は、理想気体のそれから逸脱する。3) 高密度  $\text{CO}_2$  中ではクラスタが形成

されやすく、電子の第1電離係数が分子クラスターの存在に影響されることなどが考えられる [1, 14]。

**液相および超臨界相での破壊機構** 2.1章3節の図2.5から分かるように、コロナ放電は液相および超臨界相中の絶縁破壊に先行して起こり、COVは媒質の状態や密度にほぼ無関係になっている。そのCOVによる針電極先端の電界強度は、電子放出を始めるのに十分な約450 MV/mである。これは、コロナ放電が負極性針電極からの電界放出が引き金となって起きることを示唆する。すなわち、針電極まわりの電界をE、カソード電極からの放出電流密度をIとすると、カソード電極から放出される電子は瞬時の大電力密度  $W=EI$  に伴いCO<sub>2</sub>分子と衝突する。様々な弾性・非弾性衝突により、並進、回転、振動等のエネルギーはCO<sub>2</sub>分子の電子励起および電離エネルギーとして供給される。

図2.1から分かるように、圧力一定のもとでの温度上昇は媒質状態が図2.1において右側から左側へ水平に移動することを意味する。媒質の状態が放電エネルギー注入による温度上昇でその起点に依存することに注目すると、低加圧液相での事象は、媒質状態が液体状態からガス状態へ移行し、高加圧液相での事象は、媒質状態が液体状態から超臨界状態に移行することになる。すなわち、ガス状の泡生成は低加圧液相だけで生じる現象の可能性はある。

上記の議論および放電プロセスの観点からすると、液相および超臨界相の破壊機構が以下のように示唆される：液相および超臨界相での媒質状態は、放電による電離は電極カソードから電子放出で始まり、低加圧液相では、電子放出によりガス状の泡生成がトリガーとなり、絶縁耐力が液体より低いことから泡の中の部分放電は全路破壊を導く。また、高加圧液相や超臨界相中での放電による電離は、温度上昇は低密度領域を生成して、ストリーマ状放電は泡形成なしで発展する可能性がある。

本実験条件による破壊機構の違いは、図2.8で示されるCO<sub>2</sub>密度  $\rho = 760 \text{ kg/m}^3$  における密度に対する破壊電圧の傾斜変化と図2.7の  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\rho = 720 \text{ kg/m}^3$  の著しい落ち込みにそれぞれ帰着するかもしれない。提案された破壊機構の例証として、液相領域のBDV特性は低加圧液相と高加圧液相の境界付近で不連続に変化すべきであり、これを確認するために、境界付近で測定されたBDV特性は、図2.6(a)の拡大として図2.9に示した。期待されたように、明らかな不連続がその境界点A<sub>3</sub>に確認された。

負極性直流前駆現象とBDV特性は以下のように要約することができる：

- 1) 本実験条件による負極性直流コロナ放電はガス相において不安定であり、液相および超臨界相においては明確なコロナ放電が確認された。

- 2) ストリーマ理論により推定された COV 値は, ガス相の低密度領域  $0.1\sim 30\text{ kg/m}^3$  で測定された破壊電圧の実験値によい精度で一致, その差は密度増加に伴い増加した。
- 3) 密度に対する BDV 特性は媒質の状態で異なる振る舞いを示す: BDV 特性の傾斜はガス相で最大であり, 液相および超臨界相では温度上昇とともに減少する。また, 破壊電圧値は, 超臨界相および液相の高密度領域で広く分散する傾向が確認された。
- 4) 液相の破壊機構は 2 つのカテゴリーに分類することができる: 臨界圧  $P_c$  より高压領域では非泡トリガー破壊機構; 臨界圧  $P_c$  より低压領域では泡トリガー破壊機構。
- 5) 超臨界相の破壊機構は高加压液相の破壊機構に類似している。
- 6) 破壊電圧の密度および温度依存性は, 破壊機構と関係がある。

本実験条件では, 先行実験における東京大学の研究グループにより報告された臨界点近傍における破壊電圧の急激な減少は観測されなかった [15]。彼らによると, 臨界点近傍での破壊電圧の落ち込みは, SCF 中のマイクロギャップによるマイクロプラズマ固有の現象らしい。

レーザー等による PBD 現象の観測等, 加压された液相および超臨界相での破壊機構に関するより詳細な研究は, 新たな発展を期待できる。直流放電による極性効果および電極系の影響に関して次節で述べる。

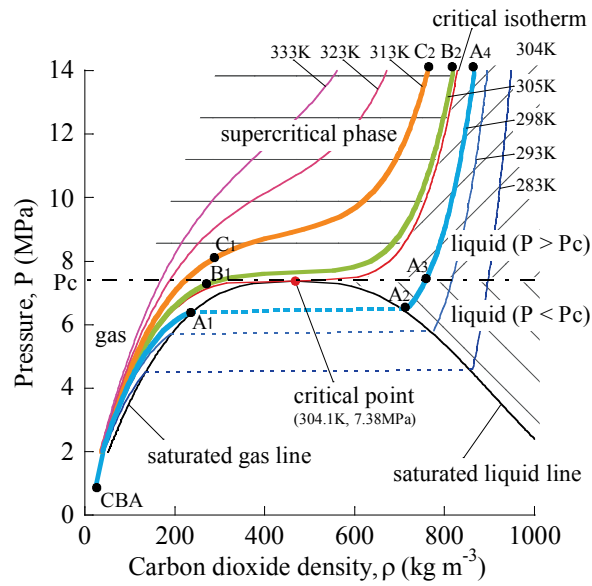


図 2.1 二酸化炭素の (P-ρ-T) 曲線中の実験条件 (温度 : 313, 305, 298 K)

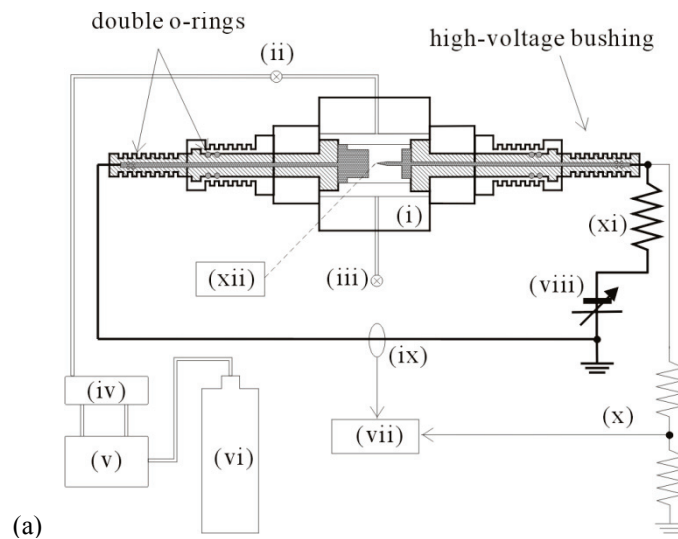


図 2.2 (a) 実験装置の概略図 : (i) 試験セル, (ii) CO<sub>2</sub> 注入口, (iii) CO<sub>2</sub> 排出口, (iv) シリンジポンプ, (v) 冷却装置, (vi) CO<sub>2</sub> ボンベ, (vii) デジタルオシロスコープ, (viii) 高電圧直流電源, (ix) 電流計測器 (CT), (x) 高電圧プローブ, (xi) 制動抵抗 (2MΩ), (xii) 光電子増倍管

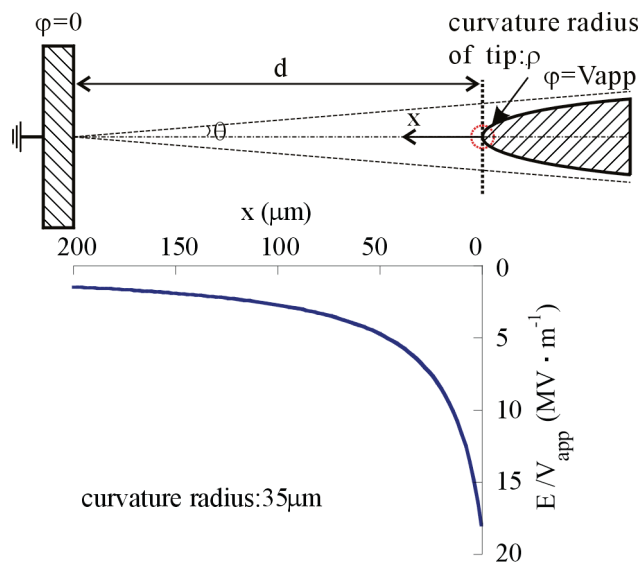


図 2.2 (b) 針先端の曲率半径  $35 \mu\text{m}$ . である針対平板電極間の軸上電界分布

表 2.1 各実験における電極条件

	電極間隔( $\mu\text{m}$ )	針曲率半径( $\mu\text{m}$ )
負極性直流電圧によるコロナ観測	80	20
負極性直流電圧による絶縁破壊	200	35
正極性直流電圧による絶縁破壊	100	100
正・負極性直流電圧による破壊特性	250	80

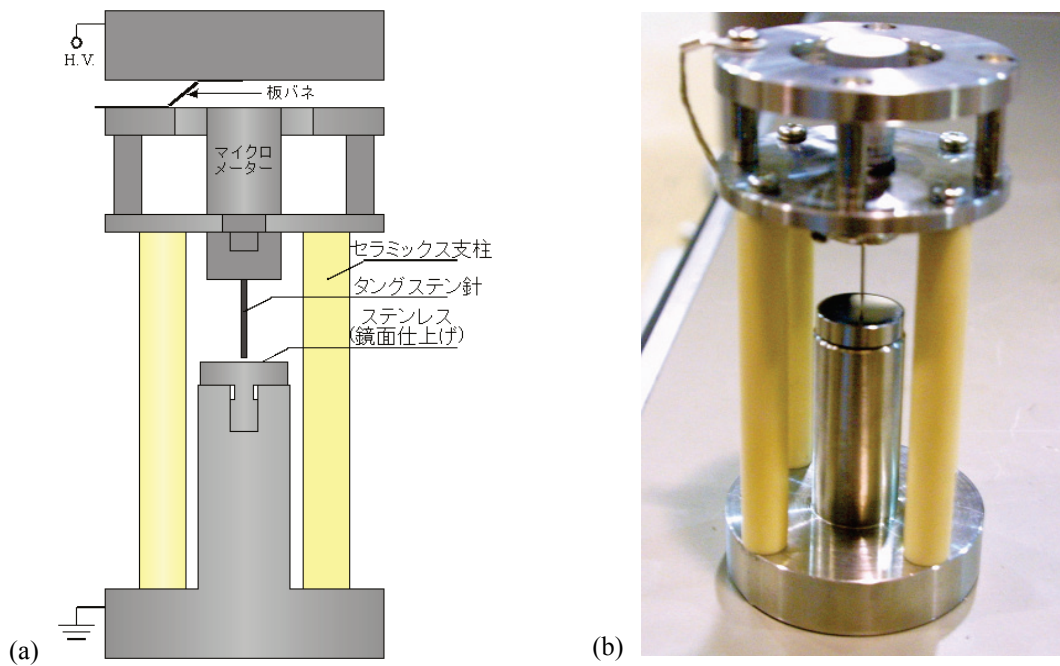
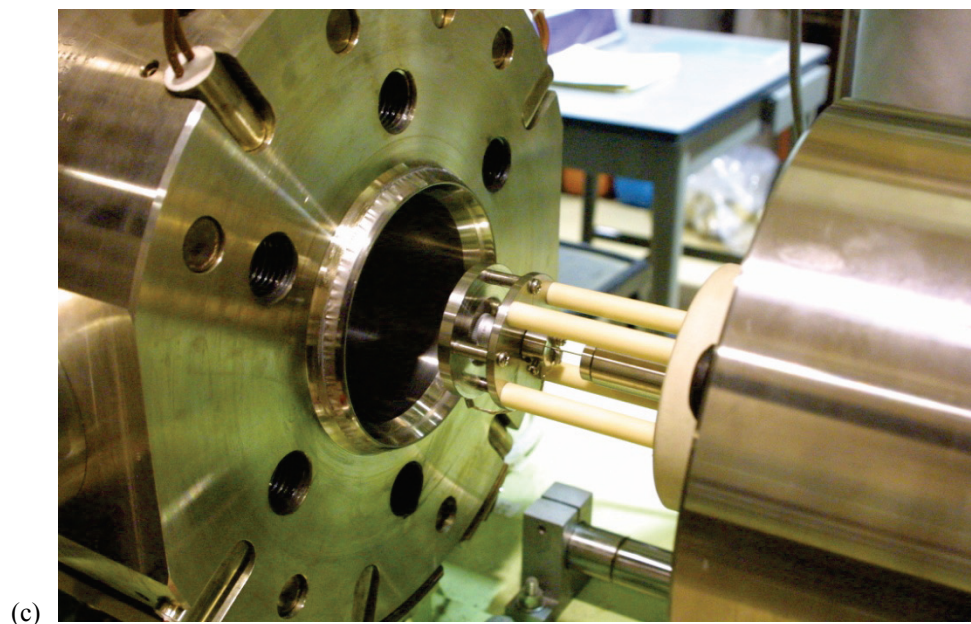


図 2.3 (a) 電極冶具の概念図, (b) 電極冶具の実写真



(c) 電極冶具を試験セルへ設置した様子  
 図 2.3 (c) 電極冶具を試験セルへ設置した様子



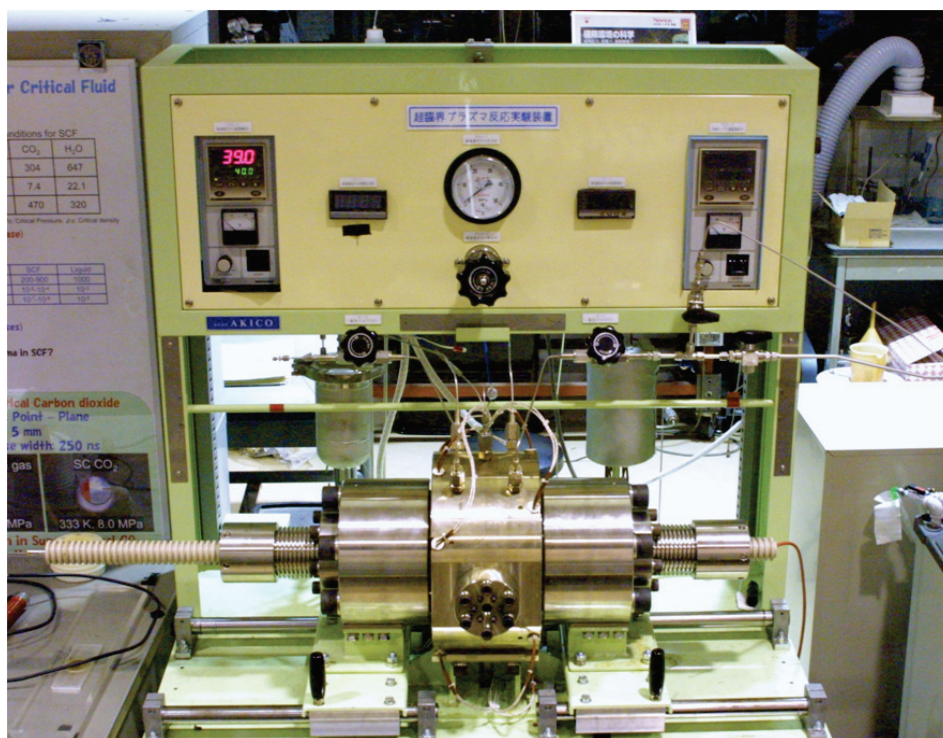


図 2.4 試験セルの全体写真

表 2.2 試験セルの設計仕様

高温高圧反応容器	900 mL
設計圧力	30 MPa
設計温度	423 K
材質	SUS-316
セル内寸法	内径φ105×長さ100 mm
セル構造	円筒横型(両端蓋板付)
可視窓ガラス	サファイアガラス(φ15)対面2ヶ所
内部絶縁	セラミック絶縁材
ヒーター温度制御	P・I・Dサイリスタ制御
セル内温度表示	デジタル温度計 1台
ブルドン式圧力計	SUS-316 φ100 1台
外部ブッシング	PEEK樹脂

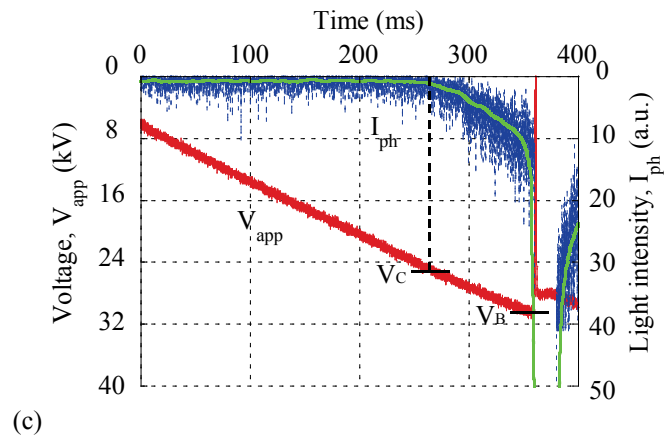
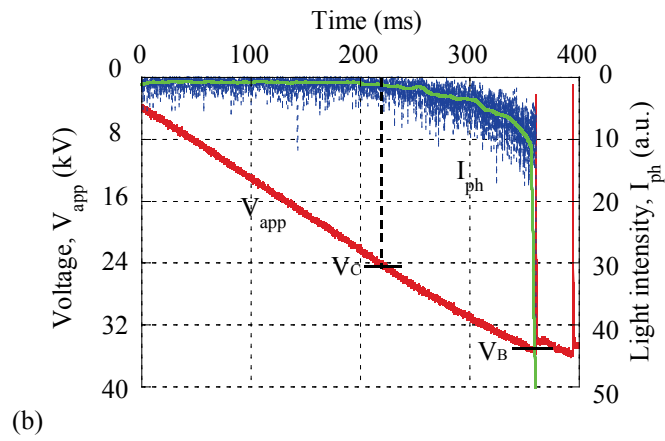
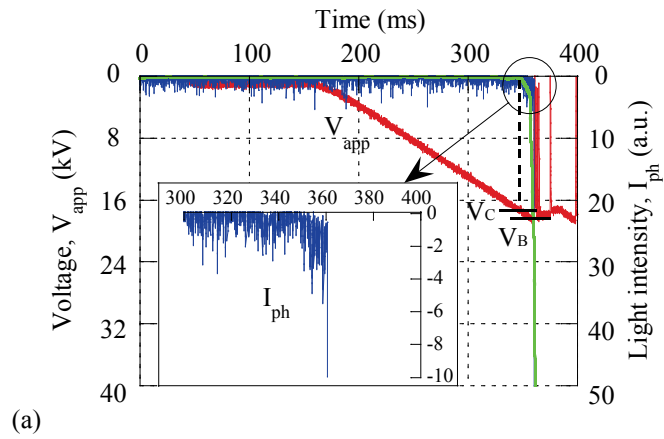


図 2.5 (a), (b), (c) CO<sub>2</sub> のガス相・液相・超臨界相中における負極性の印加電圧  $V_{app}$ , 放電発光  $I_{ph}$ , のオシログラム : (a) ガス相, (b) 液相, (c) 超臨界相

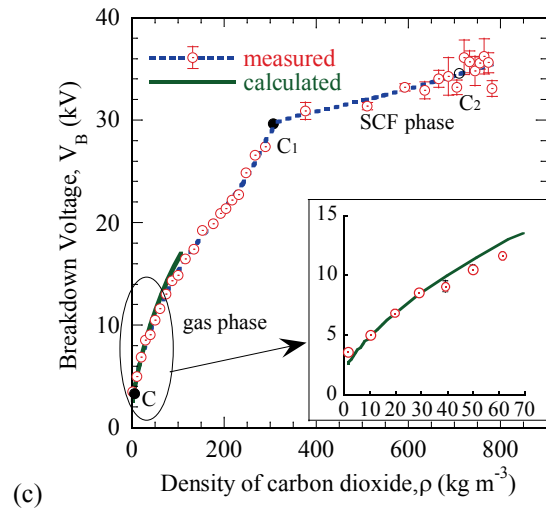
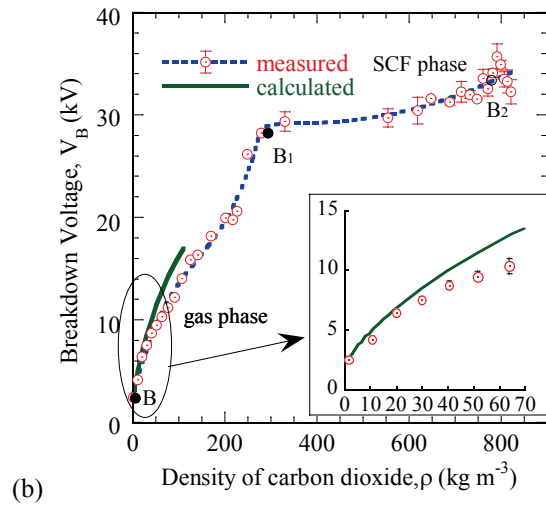
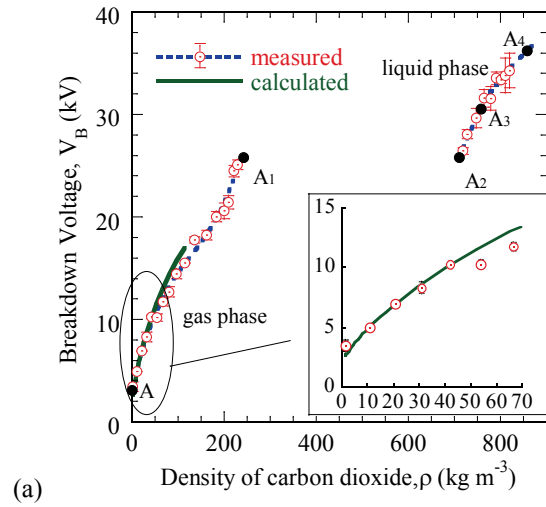


図 2.6 (a), (b), (c) 一定温度 (a) 298, (b) 305, (c) 313 K における負極性直流電圧の破壊電圧特性

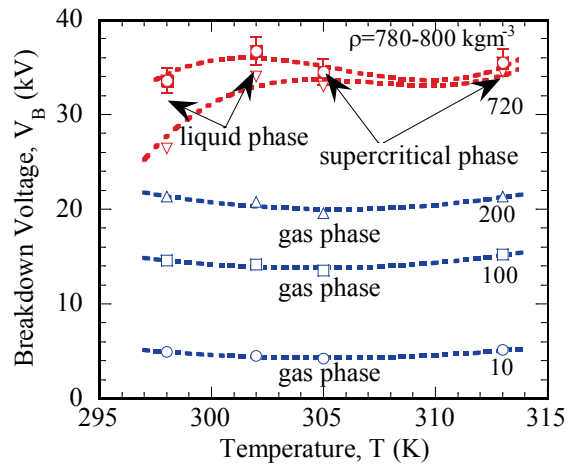


図 2.7 各密度における破壊電圧値の温度依存性

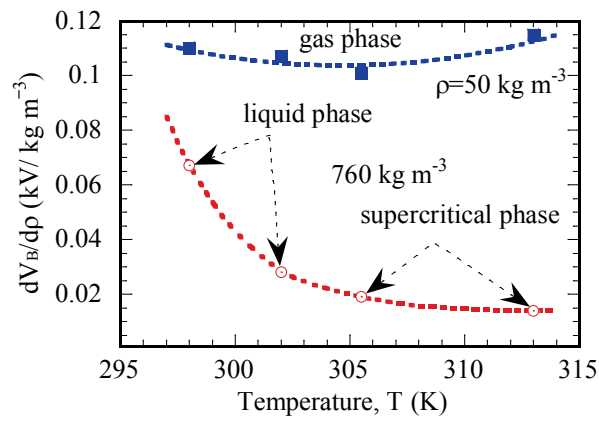


図 2.8 媒質の状態における（密度  $\rho = 50, 760 \text{ kg m}^{-3}$ ）での破壊電圧値割合の温度依存性

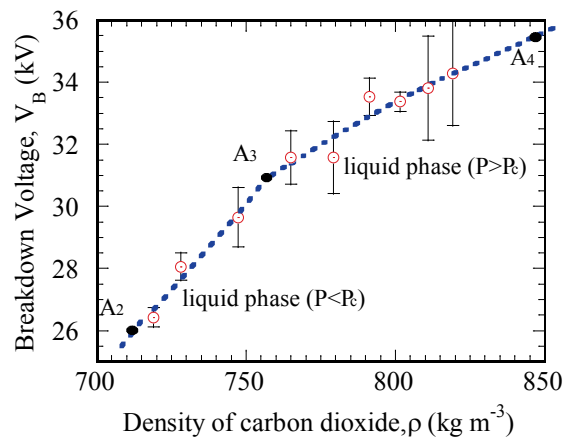


図 2.9 CO<sub>2</sub> 密度に対する破壊電圧特性 (図 4 (a) の A<sub>2</sub> - A<sub>4</sub> 間の拡大図)

## 2.2 直流破壊電圧の極性効果と電極形状の影響

SCCO<sub>2</sub>は、そのユニークな特異性と高い可能性により、常温での新規な材料合成や化学反応プロセス等で、放電工学、化学工学、熱工学と医療等の広範囲にわたる分野で魅力的な流体として注目されている。著者らも SCF と放電プラズマの融合した反応プロセスに注目して、SCF を備えたプラズマ・リアクターを開発する前段として、高電圧直流電源による二酸化炭素（ガス相、液相、超臨界相）の BDV 特性および PBD 現象について、前節に詳細に述べた。一般に、放電の破壊現象は媒質流体の状態、電極形状・構造および電極極性に依存する。BDV 特性に関連する上記のような因子の効果を調査することは、後述するように、SCF のような高压下での非熱平衡プラズマの生成にも重要な要素になる。先行研究として、CO<sub>2</sub> ガス中での極性効果の研究報告がされている [16, 17]。SCF 中の極性効果に関して、面白いデータは超臨界ヘリウムについて報告されている [18]。SCCO<sub>2</sub> 中での極性効果については、本報告が初めてである。

本節では、超臨界プラズマ・リアクターを設計するために要求される不平等電界を形成する電極形状において、SCCO<sub>2</sub> 中の針電極に対する極性効果と形状効果について、直流電圧を印加することにより詳細に調査した。

### 2.2.1 実験装置と実験方法

実験装置の概略図は図 2.10 (a) に示される。電極間隔  $d$  が狭い場合、アーク放電電流により針先端の浸食を無視することができないので、電流振幅制限回路を回路に追加した。放電実験の試験セルは、前節で述べた装置と同じで、内径 105 mm、長さ 100 mm のほぼ円筒形のステンレス製で、最大圧力 30 MPa、連続使用の最高温度 423 K まで使用可能な設計になっている。電極構造は針対平板の対向電極とし、針先端の曲率半径  $r$  および電極間隔  $d$  は、電極幾何学の効果を調査するために、80 ~ 300  $\mu\text{m}$  および 50 ~ 170  $\mu\text{m}$  の範囲でそれぞれ調節される。先端半径は、図 2.10 (b) で描かれる針先端を含んでいる円の半径から決定された。実験条件に対する CO<sub>2</sub> の媒質状態の設定は、前節の実験方法と同じ手法により行われた。すなわち、試験セル内のガスを CO<sub>2</sub> で置換し、24 時間かけて所望の試験圧力および温度条件に設定した。

一連の BDV 測定は、図 2.11 の太線に沿って示される温度条件 313 K、298 K および圧力範囲 12 ~ 0.1 MPa 内で圧力を変更することにより行われた。臨界温度以上の 313 K では、媒質状態は減圧することにより、超臨界相からガス相へ連続的に変化する。臨界温度以下の 298 K では、媒質状態は減圧することにより、液相から不安定な液相・ガス相の混合状態を介してガス相へ不連続的に変化する。針先端の浸食の影響を最小化するために、正・負極性の BDV は、それぞれ与えられた温度および圧力条件下で交互に 5

回測定された。BDV および COV の測定法は、基本的に前節と同じ手法で行われた。電極間への高電圧印加は、高電圧直流電圧 (HAR-50R0.6, 松定プレシジョン社, 日本) をファンクション・ジェネレータ (SG-4115, 岩通計測, 日本) で制御することにより、一定の増加率 2.5 kV/s で針電極に印加された。

## 2.2.2 コロナ開始電圧と破壊特性

図 2.12 は、ガス状態 ( $T:313\text{ K}$ ,  $P:5.7\text{ MPa}$ ) と超臨界状態 ( $T:313\text{ K}$ ,  $P:8.7\text{ MPa}$ ) における正・負極性の直流電圧によるコロナ光強度  $I_{ph}$  および印加電圧  $V_{app}$  を同時に測定したオシログラムである。前節の実験結果と同様に、負極性の直流電圧印加による  $\text{SCCO}_2$  中でコロナ光は、図 2.12 (a) で示されるような負極性針先端で明白に観測された。図 2.12 (c) で示される負極性の直流電圧印加による高圧ガス中でのコロナ光は稀な結果である。これらと対照的に正極性の直流電圧印加による  $\text{SCCO}_2$  およびガス中では、図 2.12 (b) (d) からわかるように、明瞭なコロナ光は認められなかった。

コロナ開始に対する初期電子の効果を検討するために、試験セルの中央部に配置された対向観測窓越しに重水素放電管による紫外線照射の追加実験を行ったが、明瞭な  $I_{ph}$  のオシログラム変化は確認できなかった。

図 2.13 (a) (b) は、正および負極性の直流電圧に対する BDV および負極性 COV を密度に対する BDV 特性としてまとめたものである。実験条件は、温度  $T=313\text{ K}$  で、媒質状態が超臨界相からガス相へ連続的に変化し、その電極間距離および針曲率半径は、それぞれ、 $d = 250\text{ }\mu\text{m}$ ,  $r = 80\text{ }\mu\text{m}$  である。また、温度  $T = 298\text{ K}$  では、媒質状態が液相からガス相へ不連続に変化し、電極間距離および針曲率半径は、 $d = 250\text{ }\mu\text{m}$ ,  $r = 120\text{ }\mu\text{m}$  である。下記に、正および負極性 BDV 特性の実験結果をまとめると以下のようになる。

**ガス相の BDV 特性** 媒質密度に対する負極性 BDV は正極性 BDV より低い値を示し、BDV の傾斜は媒質密度と印加電圧の極性に伴い変化した：負極性 BDV について、密度に対する BDV の増加率は、低密度領域で僅かに減少し高密度領域で増加した。また、温度  $298\text{ K}$  で、負極性 BDV は  $A_1$  の飽和曲線の近傍で著しく増加した。正極性 BDV について、密度に対する BDV の増加率は、温度  $298\text{ K}$  では負極性 BDV のそれと同様であったが、温度  $313\text{ K}$  では凸面に曲線上に増加した。また、温度  $313\text{ K}$  の  $B_1$  近傍では、であるで、正極性 BDV は飽和傾向を示した。

**液相の BDV 特性** 正および負極性 BDV は密度の増加とともに増加し、負極性 BDV の傾斜は正極性 BDV の傾斜より大きい。温度  $298\text{ K}$  で  $A_1$  点から  $A_2$  点へ相変化する領

域において、負極性 BDV は 20%の増加が確認され、一方、正極性 BDV は僅かに減少した。また、液相の高密度領域では BDV 値は広く分散する傾向が確認された。

**超臨界相の BDV 特性** 前節でも述べたように、超臨界状態では負極性コロナ放電が全路破壊に先行し、負極性 BDV は密度増加に伴い増加する。しかしながら、正極性の平均 BDV は密度に対する依存性があまり認められず、図 2.13 (a) で示されるようにある密度  $\rho_{cp}$  で交差した。さらに、正極性の平均 BDV は負極性 COV 付近に確認されたことは注目されるべきである。また、超臨界相の高密度領域でも BDV 値は広く分散する傾向が確認され、その分散度合いは、正極性 BDV が負極性 BDV よりも大きい。

本実験結果では、CO<sub>2</sub> ガス相での明瞭なコロナは確認されなかったが、正極性 BDV は負極性 BDV より高い結果となった。なぜ、正極性 BDV が負極性 BDV より高い結果になった理由は不明瞭である。ストリーマ理論 [11, 19] によれば、全路破壊がコロナ開始と同時に起こる場合、BDV の極性効果は発生しないと考えられる。

Okabe らは、大規模な同軸円筒状電極システム (外径 : 70 mm, 内径 : 170 mm) で標準インパルス電圧を用いて、0.1 ~ 2 MPa の範囲で CO<sub>2</sub> ガス中の極性効果を調査した。その実験によれば、圧力領域 0.4 ~ 1.0 MPa において、正極性 BDV が負極性 BDV より高い値を示した。しかしながら、BDV はガス圧力の増加とともに飽和傾向にあり、ガス圧力 2 MPa 近傍で、正極性 BDV と負極性 BDV は殆ど等価で、約 7%正極性 BDV が高いことを報告した。岡部らは、ガス特性によるものではなく、電極表面条件によってこれが引き起こされると指摘しました [16]。

本研究では、コロナ放電が正極性で生じるかもしれないが、光量が弱すぎて厚いサファイアから成る観測窓では検知できない可能性が考えられる。さらに、正コロナが出現していれば、正極性 BDV はコロナ安定化作用により高くなるであろう。実際に、超臨界領域では、負コロナの出現でコロナ安定化作用により負極性 BDV が正極性 BDV より高い結果を示した。

超臨界領域での密度依存性に対する BDV 特性として、負極性 BDV とは対照的に正極性 BDV では密度依存性があまり認められなかった。負極性 BDV の強い密度依存性は、カソードからの電子注入による低密度領域の形成およびその周りの高密度領域の状態が全路破壊を抑制し、低密度領域でコロナ放電を引き起こす。その結果、そのコロナ安定化作用により負極性破壊電圧の強い密度依存性が生じると考えられる。このことは、mm オーダーの電極間隔で、ある一定の電界強度 (コロナオンセット電圧を有する) により、SCF のような高圧下での安定的なコロナ放電を生成する方法になるかもしれない。他方で、正極性 BDV 特性の希薄な密度依存性は正極性ストリーマの生成に基づくかも



しれない。

一般に正極性ストリーマは負極性ストリーマに比較して、進展速度が速く、短いスパイク状の発光信号を示す。この信号は非常に短いインパルスで、**図 2.12 (b)** の熱雑音によって遮蔽されて信号捕捉が出来ていない可能性がある。

序論での述べたように、Ishii らは超臨界ヘリウムでの極性効果を調査している。その実験によれば、正極性 BDV ではコロナ放電は絶縁破壊に先行して起こっており、密度上昇と共に緩やかに破壊電圧は上昇する。他方では、負極性 BDV は密度につれて徐々に増加し、密度領域  $\rho < 30 \text{ kgm}^{-3}$  では正極性 BDV より低く、高密度地域の  $30 < \rho < 83 \text{ kgm}^{-3}$  において、負極性 BDV はコロナ安定化により著しく増加し、正極性 BDV より高い値を示していた。超臨界ヘリウムに見られる現象と同様の現象が超臨界二酸化炭素でも起こっていると考えられる。

### 2.2.3 破壊電圧に対する電極形状の影響

一定温度 313 K における正極性および負極性 BDV 特性に対するギャップ間隔  $d$  および針先端曲率半径  $r$  の影響を調べた。負極性および正極性 BDV 特性に関しては、**図 2.13 (a), (b)** と同じであるが、両極性の交差点  $\rho_{cp}$  は**図 2.14** で示されるように曲率半径  $r$  の増加に伴い、線形的に増加した。**図 2.15** は両極性 BDV を媒質密度  $\rho = 100, 200, 400, 600 \text{ kgm}^{-3}$  について針先端曲率 80, 125, 150  $\mu\text{m}$  を変数にまとめたものである。

ガス相である  $\rho = 100, 200 \text{ kgm}^{-3}$  について、負極性および正極性 BDV は曲率半径の増加に伴い、線形に増加した。一方、超臨界相にある  $\rho = 400, 600 \text{ kgm}^{-3}$  では、曲率半径の増加に伴い、増加して飽和傾向になった。これらの傾向は電極の極性に依存しない。

**図 2.16** は両極性 BDV に対する電極間隔  $d$  の影響をまとめたもので、両極性 BDV は電極間隔  $d$  の増加につれて増加した。すでに述べたように、負極性 BDV は  $\rho = 100, 200 \text{ kgm}^{-3}$  のガス相においては全範囲で低い値にあった。しかし、正極性 BDV と比較して、超臨界相にある  $\rho = 400, 600 \text{ kgm}^{-3}$  では、負極性 BDV は高密度に従い、その増加率が大きい。

SCF を溶媒として用いるプラズマ・リアクターでは、コロナ放電による豊富な活性種供給に対しては、その電圧範囲が広いことは望ましい。上記の結果より、電源として DC 電圧を使用する場合には、以下の点が推薦できる。

- 広い電圧範囲以内で安定したコロナを生成し、BDV のばらつきの少ない負極性放電が推薦され、小さな曲率半径を有する針電極および COV を備えた高電界強度で、熱プラズマに転移しない、ある一定の広い電極間隔を有する電極系が有効である。

安定したコロナを供給電圧範囲が図 2.12 (a) に示されるような SCCO<sub>2</sub> 中の密度増加に伴い、増加する傾向が見られるので、より高い密度が相応しい。適切な電極間隔の決定および化学反応に有効な豊富な活性種の評価およびパルス放電によるストリーマ状放電のような体積放電については次節以降で述べる。

#### 2.2.4 考察およびまとめ

図 2.13 (a), (b) での 298 K の飽和近傍の負極性 BDV および 313 K の亜臨界近傍の急激な増加は、電気歪みによって説明できるかもしれない。つまり、高電圧が飽和および亜臨界近傍の非平等電極間に加えられる時、最も高い電界領域でのガス状態の CO<sub>2</sub> 分子は電気歪みによって凝縮されるかもしれない。すなわち、電界が不均一の場合、常に極性原子は、高電界強度の領域へ引かれる。密度が圧力に比例する理想気体として CO<sub>2</sub> ガスを扱えば、蒸気をその飽和圧力  $P_s$  まで圧縮するために必要な電界強度を以下の式を用いて計算することが可能である [20] :

$$kT \cdot \ln\left(\frac{P_s}{P_0}\right) = f(\varepsilon_0 \alpha_i) \cdot (E_s^2 - E_0^2) \quad (1)$$

ここで  $k$ ,  $f(\varepsilon_0 \alpha_i)$ ,  $P_s$  and  $P_0$  はそれぞれ Boltzmann's constant, CO<sub>2</sub> 分子の極性化によって決定される定数, 飽和圧力および周囲圧力である。 $E_s$  と  $E_0$  は、針電極先端の媒質を  $P_s$  まで圧縮するために必要な電界強度と電極間の軸上での電界強度である。CO<sub>2</sub> 分子は全体としては無極性分子であるが、電極間に印加される高電界による電子崩壊により、CO<sub>2</sub> 分子はイオン化され状態になることで CO<sub>2</sub> は極性化されると考えられる。多原子気体における誘電体の比誘電率  $\varepsilon_{r0}$  と 1mol 当たりの分極率を表した Clausius-Mossotti の関係式は(2) 式で表せる :

$$\frac{\varepsilon_{r0} - 1}{\varepsilon_{r0} + 2} = \frac{N}{3\varepsilon_0} (\alpha_e + \alpha_a) = \frac{N_0 g}{3\varepsilon_0 M} \alpha_e \quad (2)$$

ここで、それぞれの定数は、 $\varepsilon_0$  : 比誘電率,  $\alpha$  : 分極率,  $N$  : 単位体積中の分子数,  $N_0$  : アボガドロ数,  $M$  : 分子量,  $\alpha_e$  : 原子分極率,  $g$  : 質量密度である。この関係式 (1) より、多原子気体である CO<sub>2</sub> 分子の定数  $f(\varepsilon_0 \alpha_i)$  を計算して(1) 式に代入すると、多原子気体中における電界強度と圧力変化の関係式は以下のようになる :

$$kT \cdot \ln\left(\frac{P_{max}}{P_0}\right) = \frac{N_0(\varepsilon_{r0} + 2)^2}{18M} \varepsilon_0 (\alpha_e + \alpha_a) (E_{max}^2 - E_0^2) \quad (3)$$

ガス状ミストが形成されれば、BDV はミスト効果 [21, 22] で上昇され、ガスとガス状ミストの混合状態における密度で再び上昇する。以上の過程が起こると飽和状態下における気体の破壊電圧は液体や亜臨界内で示される破壊電圧に近い値まで上昇する可能性が考えられる。一方で、正極性での不安定なコロナの存在はミスト効果に僅かながら影響すると推測できる。

直流電源と針対平板の対向電極を用いて、二酸化炭素の相状態を気相・液相および超臨界相まで変化させた時の直流放電の極性効果、電極間隔および針電極曲率半径の影響を調べた。その実験結果は以下のように要約することができる：

- 1) ガス相で負極性 BDV は正極性 BDV より低く、飽和および亜臨界近傍の高密度領域において、電気歪み効果によって BDV が影響されたように考えられる。
- 2) ガス相で正極性 BDV は広くばらつきを示し、その密度に対する正極性 BDV の最低値は負極性 BDV に近い値を示した。また、正極性 COV は検知できなかったが、全路破壊の前にコロナ放電が出現すると考えている。
- 3) ガス相から液相、あるいはガス相から亜臨界相での相転移点近傍で、密度に対する BDV 特性は負・正極性の両極性で不連続を示した。
- 4) SCCO<sub>2</sub> では、密度に対する BDV 特性の傾斜 (グラフ上の傾き) は正極性 BDV のそれより大きい。密度に対する両極性の BDV 特性曲線は、ある密度  $\rho_{cp}$  において交差し、その交差点は針電極の曲率半径の増加に伴い、線形に増加した。

直流放電によるプラズマ・リアクターには、高密度な SCCO<sub>2</sub> 中の負極性 DC 放電は正極性より相応しい。さらに、負極性コロナ放電を安定的に維持し、豊富な活性種を反応空間へ供給するには、より鋭い針電極を備え、熱プラズマへ移行しない電極間隔が要求される。適切な電極間隔に関しては、さらに研究が必要である。

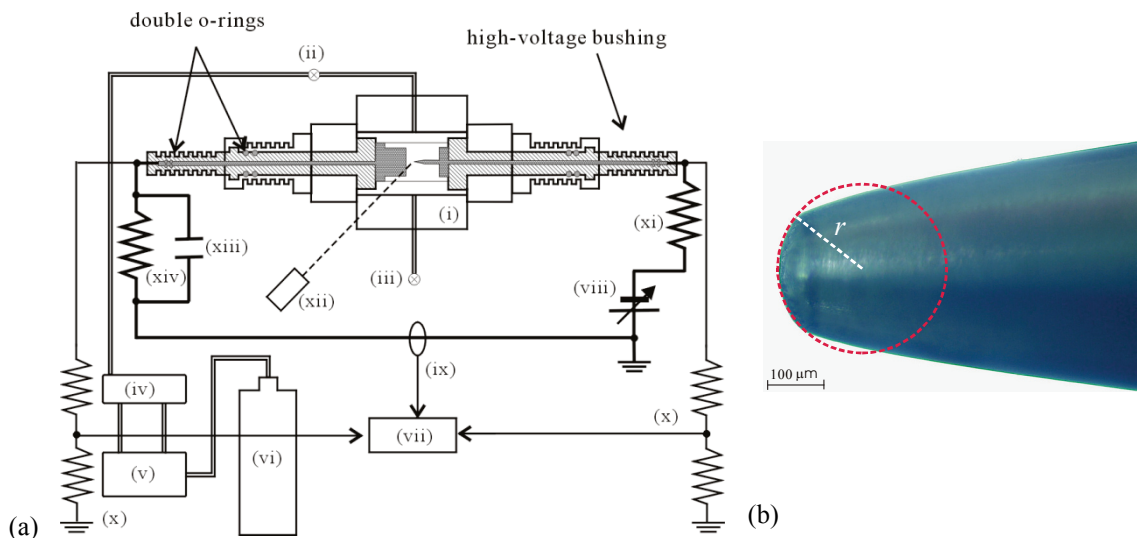


図 2.10 (a) 実験装置の概略図：(i) 試験セル，(ii) CO<sub>2</sub> 注入口，(iii) CO<sub>2</sub> 排出口，(iv) シリンジポンプ，(v) 冷却装置，(vi) CO<sub>2</sub> ポンプ，(vii) デジタルオシロスコープ，(viii) 高電圧直流電源，(ix) 電流計測器 (CT)，(x) 高電圧プローブ，(xi) 制動抵抗 (2MΩ)，(xii) 光電子増倍管，(xiii) 電極保護回路，図 2.10 (b)：針電極の実写真

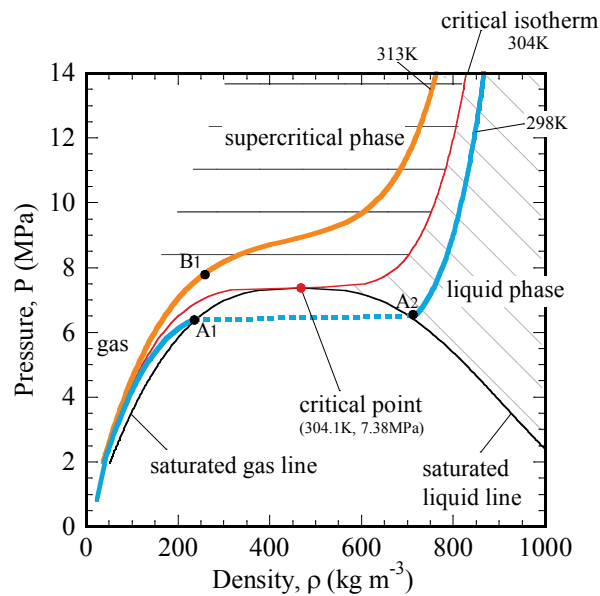
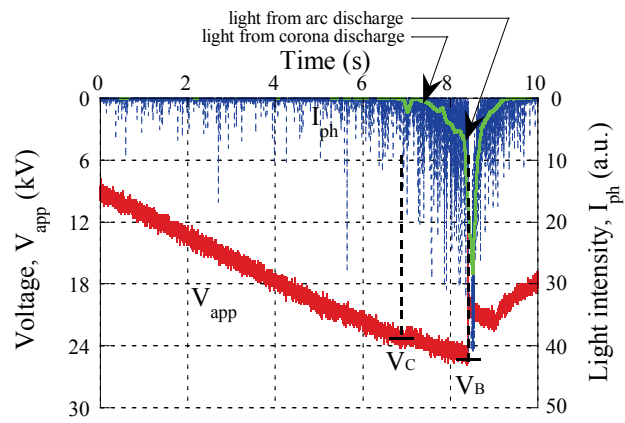
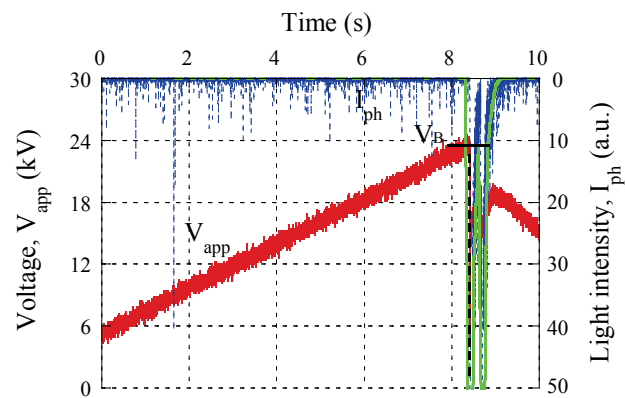


図 2.11 二酸化炭素の (P-ρ-T) 曲線中の実験条件 (温度：313, 298 K)



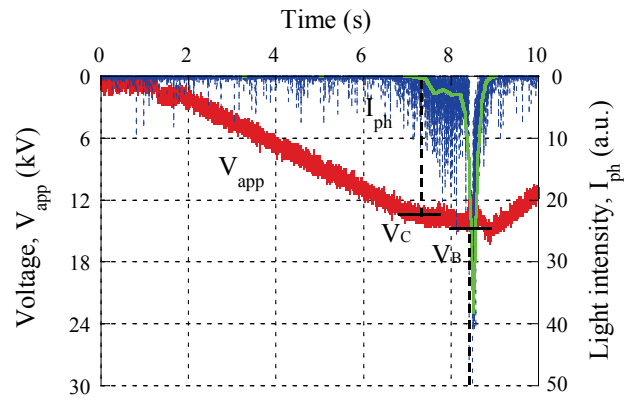
(a)

図 2.12 (a) SCCO<sub>2</sub> 中における負極性の印加電圧  $V_{app}$ , 放電発光  $I_{ph}$ , のオシログラム  
( $T: 313\text{ K}$ ,  $P: 9.4\text{ MPa}$ ,  $d: 250\ \mu\text{m}$ ,  $r: 80\ \mu\text{m}$ )



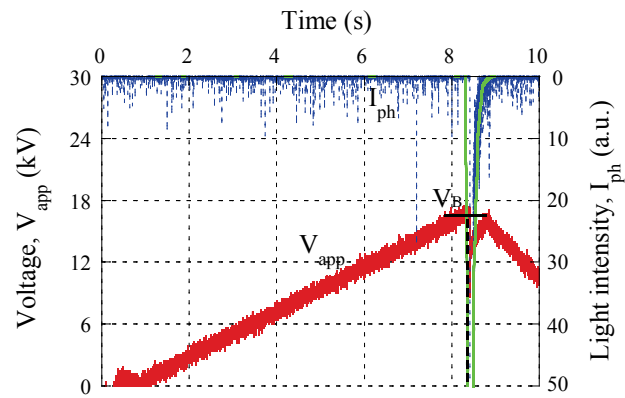
(b)

図 2.12 (b) SCCO<sub>2</sub> 中における正極性の印加電圧  $V_{app}$ , 放電発光  $I_{ph}$ , のオシログラム  
( $T: 313\text{ K}$ ,  $P: 8.7\text{ MPa}$ ,  $d: 250\ \mu\text{m}$ ,  $r: 80\ \mu\text{m}$ )



(c)

図 2.12 (c) SCCO<sub>2</sub> 中における負極性の印加電圧  $V_{app}$ , 放電発光  $I_{ph}$ , のオシログラム  
( $T:313\text{ K}$ ,  $P:6.4\text{ MPa}$ ,  $d: 250\ \mu\text{m}$ ,  $r: 80\ \mu\text{m}$ )



(d)

図 2.12 (d) SCCO<sub>2</sub> 中における正極性の印加電圧  $V_{app}$ , 放電発光  $I_{ph}$ , のオシログラム  
( $T:313\text{ K}$ ,  $P:5.7\text{ MPa}$ ,  $d: 250\ \mu\text{m}$ ,  $r: 80\ \mu\text{m}$ )

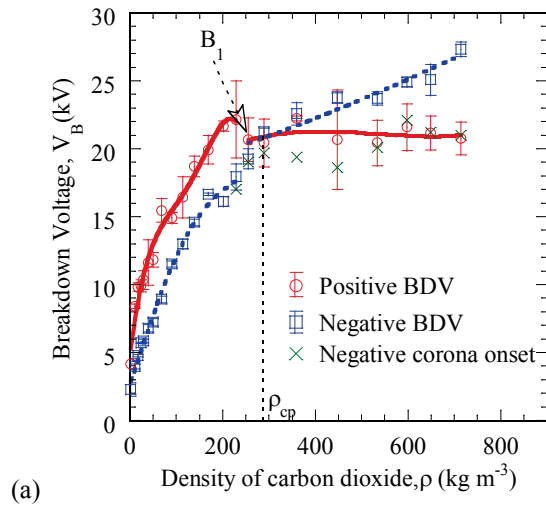


図 2.13 (a) 超臨界相—ガス相における正・負極性の破壊電圧特性 : ( $T: 313 \text{ K}$ ,  $d: 250 \mu\text{m}$ ,  $r: 80 \mu\text{m}$ )

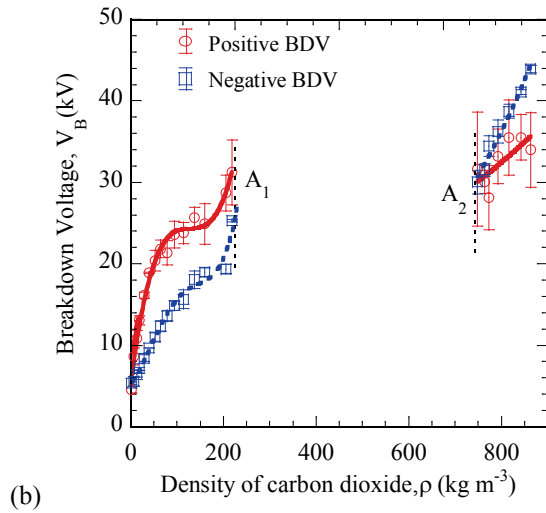


図 2.13 (b) 液相—ガス相における正・負極性の破壊電圧特性 : ( $T: 298 \text{ K}$ ,  $d: 250 \mu\text{m}$ ,  $r: 120 \mu\text{m}$ )

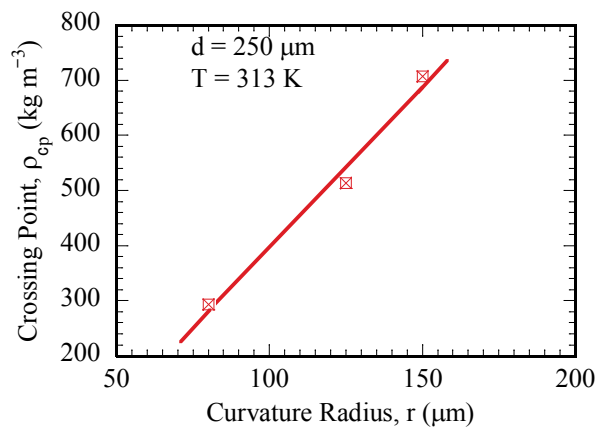
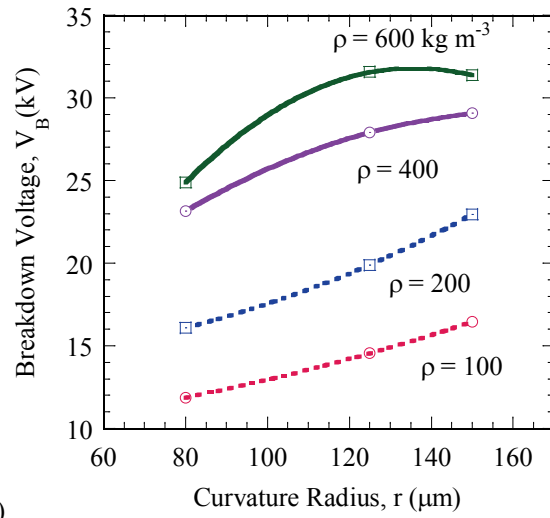
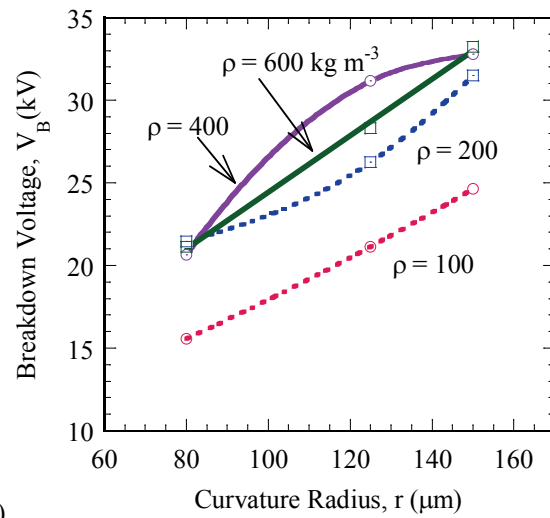


図 2.14 交差点  $C_p$  に対する針曲率半径の密度依存性 : ( $T: 313 \text{ K}$ ,  $d: 250 \mu\text{m}$ ).



(a)

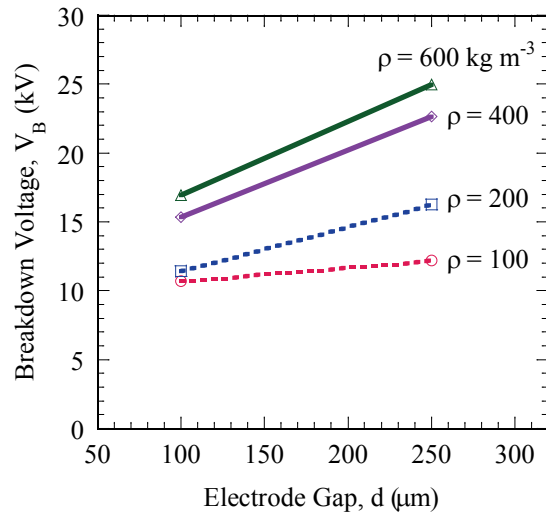
図 2.15 (a) 負極性の破壊電圧に対する針電極曲率の二酸化炭素密度依存性 : ( $T: 313 \text{ K}, d: 250 \mu\text{m}$ )



(b)

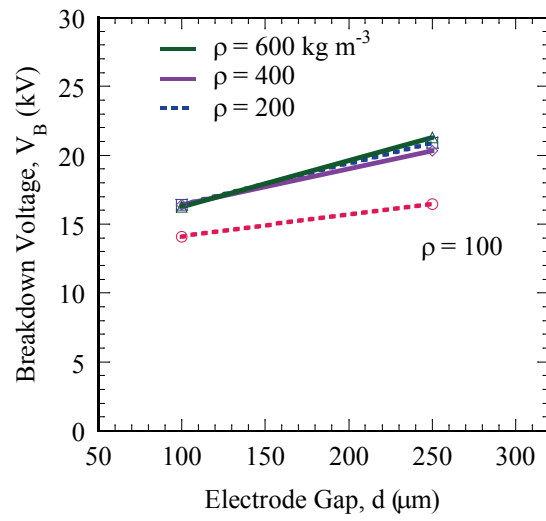
図 2.15 (b) 正極性の破壊電圧に対する針電極曲率の二酸化炭素密度依存性 : ( $T: 313 \text{ K}, d: 250 \mu\text{m}$ )





(a)

図 2.16 (a) 負極性の破壊電圧に対する電極間隔の二酸化炭素密度依存性 : ( $d$ : 250  $\mu\text{m}$ ,  $r$ : 80  $\mu\text{m}$ )



(b)

図 2.16 (b) 正極性の破壊電圧に対する電極間隔の二酸化炭素密度依存性 : ( $d$ : 100  $\mu\text{m}$ ,  $r$ : 100  $\mu\text{m}$ )

### 第3章 超臨界二酸化炭素中でのパルス放電

3章1節では、超臨界二酸化炭素中での針対平板電極 (10 mm) を用いたパルス放電では2種類の放電形態：パルス・ストリーマ状コロナ放電とパルス・アーク放電の生成に成功した。その破壊特性と媒質密度の特異な関係性を見出した。3章2節では、準平等電界を形成する球電極間 (200  $\mu\text{m}$ ) における実験で、ワイブル分布を適用して、統計的破壊特性を二酸化炭素のガス相から液相・超臨界相にわたる広い範囲で統計的破壊特性を詳細に調査した。

#### 3.1 超臨界二酸化炭素中の不平等電界でのパルス放電

SCFは、食品加工、医薬品等の有価物抽出等で使用される有機溶媒の代用溶媒とみなされ、さらに、環境負荷の少ない良性的な化学反応プロセス等で大きな優位性が注目されている [1, 2]。また、SCFは、拡散係数、密度、熱伝導率および物質移動速度のようなユニークな特性を温度または圧力の制御により、連続的に調節することが可能である。特に、化学反応分野で、反応経路の制御を備えた反応速度を増強する有害な材料、触媒分解の防止などに有効性を有する。一方、大気圧下の水中放電プラズマは、水生有害な生物の処理や環境上の汚染物質、建築構造物のリサイクルなどに活発に利用されている [3-6]。これまでに述べてきたように、SCF中の放電プラズマは、それらが様々な活発な化学的な効果を有し、材料工学・反応工学への新しい地平線を示すものとして、非常に面白い特別なものかもしれない。

本節の目的は、パルス放電プラズマの特性と同様にプラズマ生成に対する特異な溶媒としての  $\text{SCCO}_2$  の潜在的な可能性を調査することである。大容量なパルス放電プラズマは二酸化炭素の各相の条件下、ガス相：333 K, 0.1 MPa, 高压ガス相：333 K, 4.0 MPa, 超臨界相：333 K, 8.0 MPa でそれぞれ成功裏に生成されたアーク放電 (熱プラズマ) の典型的なスチール写真を図 3.1 に示した [7]。放電プラズマの発光は、その化学的活性力を直接的に示すだろう。 $\text{SCCO}_2$ での発光は、ガス相の放電光に比較して、はるかに明るいことはその可能性を表していると考えられる。

序章で述べたように、東京大学の寺嶋らの  $\text{SCCO}_2$ でのマイクロメートル・スケール放電プラズマの生成が報告されている [8]。その研究によれば、臨界点近傍での  $\text{SCCO}_2$ 中での破壊電圧は、パッシェン則から見積もられる破壊電圧値より約 1/3 以下になると報告され、その現象の機構は不明瞭なままである。しかしながら、誘電体にエッチングされた薄膜電極 (1  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ ) による沿面放電にパッシェン則を適応して、議論されている点は疑問の残る文献である。

### 3.1.1 実験装置および実験方法

SCCO<sub>2</sub> 中でのパルス放電実験は、前節と同じ試験セル（図 2.1）を用いて行われた。電極配置は針対平板構造とし、その電極間隔は 10 mm 一定とした。試験セルへの CO<sub>2</sub> の注入はシリンジ・ポンプ (THAR SE100X, ISCO 社, 米国) を用い、シリンジ・ポンプのシリンダーを 265 K 程度まで冷却することで、液化 CO<sub>2</sub> の高密度状態で効率よく試験セル内へ注入できる。

パルス発生装置として、図 3.3 (a), (b) に示す Blumlein-type Pulse Forming Network (B-PFN) とパルス変圧器 (PT) を使用した。B-PFN の LC 梯子は 7 段で、セラミックコンデンサの容量を 1.7 nF, 1 巻きの閉線インダクタンス値は 0.2  $\mu$ m とした。B-PFN の特性インピーダンスおよびパルス幅は、理論的にそれぞれ 10  $\Omega$ , 260 ns と見積もられる。B-PFN のギャップスイッチとして自作トリガトロンスイッチを使用した。図 3.3 (c) にそのトリガトロンを制御する高電圧発生装置を示す。パルス大電流発生装置で、よく利用されるトリガトロンスイッチは、トリガー電極を含めた 3 点ギャップで構成され、トリガー電圧の極性により始動時間に大きな違いがある。すなわち、始動時間の速い高速モードと始動時間が遅い低速モードがあり、トリガー電極と対向する主電極が、互いに逆極性となる配置において、過電圧が両電極間にかかることより、高速モードで主放電にいたる。

B-PFN への充電は直流電源 (MODEL PS/EW 40R15, GLASSMAN, USA) を用い、PT を介して 3 倍昇圧して試験セル内に配置された針対平板電極の針電極へ印加された。電圧は、前章と同様に、高電圧プローブ (EP100K, Pulse Electronic Ltd., JAPAN) で検知され、電流は変流器 (CT, Pearson, USA) 検知と行われ、その信号をデジタル・オシロスコープ (54825A, Agilent, USA) で記録した。放電のスチール写真撮影は、デジタル一眼レフカメラ (D30, Canon, JAPAN) を観測窓の前面に設置し、シャッター速度 3 秒、絞り F22, ISO 感度 100 一定とした。

一連の放電実験は所望の一定温度 305, 373, 310 K で、試験セルの圧力を高圧 20 MPa から大気圧 0.1 MPa まで減圧しながら行われた。前節でも述べたように、媒質の状態変化は、温度を変数とした密度と圧力の熱力学的な状態曲線である図 3.2 で示される。本実験は、一定温度 304, 310, 373 K 上で行われ、超臨界相からガス相へ圧力を減圧・制御することにより連続的に変えることができる。2 種類の放電形態、パルス・アーク放電とパルス・ストリーマ状コロナ放電は、充電電圧とパルス幅を制御することにより生成され、その放電の積分写真を一眼レフカメラで撮影した。それぞれの実験条件を表 3.2 にまとめる。

### 3.1.2 超臨界二酸化炭素中のパルス放電特性

**パルス破壊電圧特性（電極間隔:10 mm）** 図 3.4 (a), (b) は CO<sub>2</sub> の一定温度 305 K での圧力値 0.1, 5, 7.5, 10, 15, 20 MPa に対する電圧波形および電流波形をまとめたものである。充電電圧 17.5 kV 一定とし、パルストランスの 3 倍昇圧による印加電圧は、0.1 MPa の大気圧ガス状態を除いて、約 90 kV に達していた。大気圧ガス圧 0.1 MPa では、負荷インピーダンス符合の関係もあるが、設計電圧値によりパルスが形成される前に、より低い電圧でストリーマが接地電極に達したと考えられる。このことから、破壊電圧値は圧力の上昇に伴い、上昇することが予想されるが、印加電圧は各圧力に対して飽和傾向にあった。試験セルの絶縁耐力の観点から、印加電圧 90 kV は、最大値に近い値である。加圧状態の負荷インピーダンスにもよるが、絶縁破壊電圧に至ると、電極間が短絡状態で急激なインピーダンス低下と同時に、最大値で 900 A 近くの電流値が計測された。

図 3.6 に一定温度 305 K および 373 K における各圧力 (0.5 MPa 間隔) に対する絶縁破壊電圧をプロットした。破壊電圧値は 2 MPa まで急激に上昇して、温度 305 K においては 4.5~7 MPa 付近でやや低下し、一方、温度 373 K においては、5.5~10 MPa 付近でやや低下して、その後一定の電圧値で飽和傾向を示した。SCCO<sub>2</sub> の熱力学的状態の特異性は超臨界相の臨界点近傍において、多く観測されているが、前節の直流破壊電圧特性においても、臨界圧に至る前での破壊電圧特性の変更は確認されており、高压ガス相（亜臨界相）での CO<sub>2</sub> 分子クラスターや密度揺らぎ等の媒質の影響が考えられる。

**パルス成形の遅延時間** 興味ある現象として、媒質に対する印加電圧のパルス幅の圧力依存性が確認された。一般に、高速パルス電圧が電極間に印加されるとき、3 つのパルス成形に対する時間遅れがある。それらは統計遅れと形成時間を含んでおり、静的な破壊電圧を超過した瞬時電圧が電極間に印加されることから、統計遅れは初期電子による創始を表し、形成時間は、電子崩壊に至る臨界電圧までの時間と電極間が短絡され、アークが完成されるまでの時間を含む。本実験では、それらを明確に分離することは難しいため、ここでは、パルス成形における遅延時間  $t_d$  を瞬時破壊電圧の半値幅で定義された。CO<sub>2</sub> の各圧力に対する破壊の遅延時間に注目すると、図 3.6 (a), (b) のようになる。温度 305 K でのガス相での遅延時間は、4 MPa 付近まで圧力に伴い直線的に増加し、4.5 MPa で急激に減少し、さらに圧力増加に伴い増加傾向にあった。実線は、CO<sub>2</sub> の各圧力に対する密度変化を示しており、4.5 MPa からの遅延時間の変更とある関連性が確認された。類似な傾向が温度 373 K の場合にも確認された。

また、図 3.7 (a), (b) は、図 3.6 (a), (b) を CO<sub>2</sub> の密度に対する遅延時間としてまとめたものである。媒質状態がガス相にある場合には、破壊に対する遅延時間が温度 305 K お

よび 373 K の両方で密度増加に伴い、直線的に増加した。これとは対照的に、温度 305 K の媒質状態が超臨界相にある場合には、遅延時間は殆ど一定でした。また、温度 373 K の場合には、媒質状態が超臨界相にある場合にも密度増加に伴い、直線的に増加した。与えられた温度一定もとで、密度  $\rho$  に対する圧力の増加率  $dP/d\rho$  の特性と密度  $\rho$  に対する  $dt_d/d\rho$  の特性が同様な振る舞いを有することは、図 3.7 (a) および(b)の検討と図 3.2 から明らかである。他の温度に設定した追加実験でも同様な特性が確認された。このことは、電子の平均自由行程に関する  $\text{CO}_2$  密度に加えて、 $\text{SCCO}_2$  中の破壊機構が  $\text{CO}_2$  圧力にも密接に関連があることを示唆している。

**注入エネルギーの圧力依存性** 図 3.8 は温度 305, 373 K における単パルスあたりの注入エネルギーと圧力依存性を示した。注入エネルギーは電圧および電流の積を時間積分して求めた。両温度条件とも圧力増加に伴い、4 ~ 5 MPa 付近まで直線的に低下するが、その後、温度 305 K では 4.5 MPa で急激に 2.4 J まで増加し、さらに低下するが超臨界領域では殆ど一定になった。温度 373 K では 5.5 MPa で同様に増加し、そこから圧力増加に伴い、直線的に低下することが確認された。これは、図 3.6, 3.7 で示した圧力および密度と絶縁破壊の遅延時間と関連性があり、絶縁破壊の遅延時間が長いときには、注入エネルギー低下し、対照的に絶縁破壊の遅延時間が短いときは、注入エネルギーが増加する結果が確認された。以上のことより、注入エネルギーは出力電圧には依存せず、絶縁破壊の遅延時間に依存していると考えられる。

### 3.1.3 超臨界二酸化炭素中でのスチールカメラによる放電観測

超臨界状態まで加圧された  $\text{CO}_2$  でのスチールカメラによる放電観測のため、追加実験として、電極間隔は 10 mm で、充電電圧およびパルス発生装置の設計パルス幅等を変更して行われた。図 3.9 は充電電圧 15 kV, 一定温度 323 K, 圧力値 (a) 0.1, (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8, (f) 10 MPa の範囲で撮影されたアーク放電の写真である。カメラの設定はシャッター速度 3 秒, 絞り F22, ISO 感度 100 とした。

放電光は、圧力の上昇に伴い次第に輝度が上昇していることが分かる。アーク放電の径に注目すると、大気圧ガス相から高压ガス相の (a) 0.1, (b) 2, (c) 4 MPa では、あまり変化が確認されなかったが、その後、圧力の増加に伴い、次第にアーク放電の体積が増大していることが確認された。

また、図 3.10 (a), (b) は、充電電圧 13 kV, 一定温度 310 K, 圧力値 (a) 8.5 および(b) 9.5 MPa で撮影したストリーマ状コロナ放電のスチール写真である。臨界点以上の圧力では、圧力の上昇に伴い、放電チャンネルの数が増加し、さらに発光が強くなっているこ

とが確認された。本実験ではストリーマ状コロナ放電の発光が微弱であるために、肉眼でストリーマを確認することが困難であることが予想され、カメラの設定は露光時間 3 秒，絞り F22，ISO 感度は 200 一定とし，微弱な発光を検知するために，1 枚に 4 ショットの積分写真とした。圧力条件ではアーク放電に転移することがあり，圧力値 3.5, 4, 7.5, 8.5 および 9.5 MPa のみストリーマ状コロナ放電の撮影が成功した。

図 3.11 (a), (b) は，典型的な放電波形である圧力値 8.5 および 9.5 MPa の電圧および電流波形を示した。電圧波形は測定された圧力値に対して殆ど変化がなく，パルス幅は 195 ns，出力電圧は 69 kV 一定でした。電流波形は圧力の上昇に伴い増加しているように見えるがノイズが重畳されていると考えられる。アーク放電の場合に比較して，1 桁以上低い，数 10 アンペア程度の電流が検知された。本実験においてストリーマ状コロナ放電の発光が観測された圧力領域は，3.1.2 で述べた遅延時間が比較的長い結果である圧力値にほぼ一致していたが，アーク放電に転移した圧力値でも放電条件を整えば，ストリーマ状コロナ放電を生成可能であると考えられる。パルスの遅延時間と媒質状態との関連性など興味深い検討課題が多くある。

#### 3.1.4 考察およびまとめ

測定された破壊電圧と遅延時間の特性について説明するために，パルス電圧下での破壊機構に関して，例えば，放電のレーザー可視化法，ストリークカメラ，イメージングコンバーターカメラあるいは ICCD カメラ等による詳細な観測が要求される。本実験のパルス放電により得られた結果は，MIT グループの先行研究 [9] と 2 節で述べた直流破壊電圧によって定性的に議論できる。

序章でも述べたように，Young [9] は準平等電極に対する直流電圧を用いて，カソード材料の変更により低圧ガスから超臨界状態まで CO<sub>2</sub> 中のパシエンの法則の適用限界を調査した。彼は，パシエンの法則からの逸脱に対する可能な要因として，分子と空間電荷の影響であることを指摘した。また，高密度ガス相では媒質の振る舞いは理想気体が外れ，分子間の衝突は，分子振動の励起によるエネルギー損失を増加させる。高圧液相および超臨界相の領域では，空間電荷は電離係数に対して重要になり，カソード電極での電界増強は正イオンのカソード電極への衝突による 2 次電子放出 ( $\gamma$ -プロセス) および電界放出の確率を増加させる。さらに 2 章で述べたように，ガス相の低密度領域において，直流絶縁破壊による実験値は，ストリーマ理論で見積もられる推定値とよく一致したことを示した。しかしながら，高圧液相および超臨界相の領域において，媒質密度に対する破壊電圧の増加率は飽和傾向を示し，その原因はある一定以上の電界強度に

よる電界放出であると推定された。

上記の3つの報告は、電界放出が高圧液相および超臨界相の領域における、初期電子開始機構として重要であると仮定している。電子放出の流束は、Malter 効果や酸化層のようなカソード電極の表面条件に依存するかもしれないが、媒質の依存性は低い。この現象は、電界放出に対する電界強度が媒質状態に殆ど独立しており、形成時間の遅れに比較して、放出時間は非常に小さいと考えられるので、図 3.5 や図 3.7 で示されるような超臨界領域でのパルス放電の飽和傾向や密度に対する遅延時間の飽和特性などの説明を支援できると思われる。しかしながら、図 3.7 で示されたような明白な遅延時間の不連続性に対する研究は、今後の面白い調査対象になる。

超臨界二酸化炭素中の不平等電界でのパルス放電現象は以下のように要約できる：

- 1) 本実験条件における各圧力に対するパルス放電特性は、正極性の直流電圧特性に類似しているが、不連続点が現れるときの圧力値は直流電圧より低い。
- 2) ガス相においてパルス破壊電圧は媒質の圧力上昇に伴い、高くなるが臨界点付近で若干低下する。
- 3) 印加電圧の遅延時間が認められ、圧力を上昇すると絶縁破壊の遅延時間は増加するが、臨界点近傍（亜臨界相）において不連続点が存在し、急激な減少と増加・飽和傾向が確認された。
- 4) パルス放電プラズマ（アーク放電とストリーマ状コロナ放電）が一眼レフカメラで観測され、放電チャンネル径と放電輝度は圧力に依存することが確認された。
- 5) 注入エネルギーと遅延時間には関連性があり、絶縁破壊の遅延時間が長いときには、注入エネルギー低下し、対照的に絶縁破壊の遅延時間が短いときは、注入エネルギーが増加する結果が確認された。

SCCO<sub>2</sub> の準平等電界でのパルス放電現象と統計的破壊特性に関して次節で述べる。

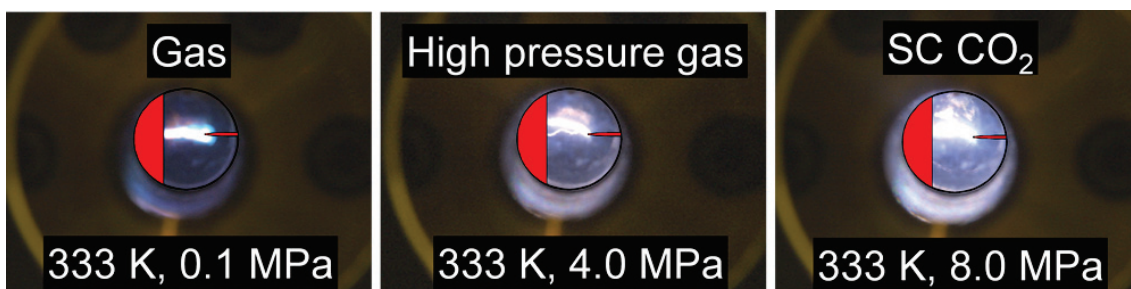


図 3.1 一定温度 313 K における二酸化炭素中の (a) ガス相, (b) 高加圧ガス相, (c) 超臨界相でのアーク放電の発光等の圧力依存性

表 3.1 実験条件

Discharge type	Arc discharge		Streamer-like corona discharge
Charging voltage	17.5 kV		13 kV
Temperature	305 K	373 K	310 K
Pressure	From 0.1 to 20 MPa		From 0.1 to 10 MPa
Electrodes gap	10 mm		
Pulse width	260 ns		195 ns

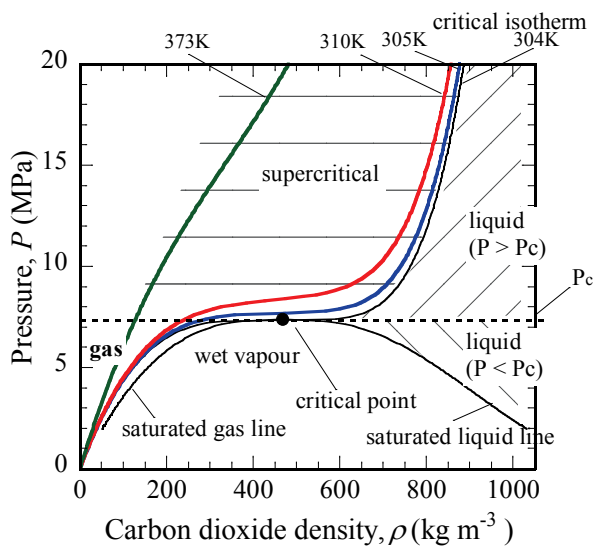


図 3.2 二酸化炭素の (P- $\rho$ -T) 曲線中の実験条件 (温度 : 373, 310, 304 K)



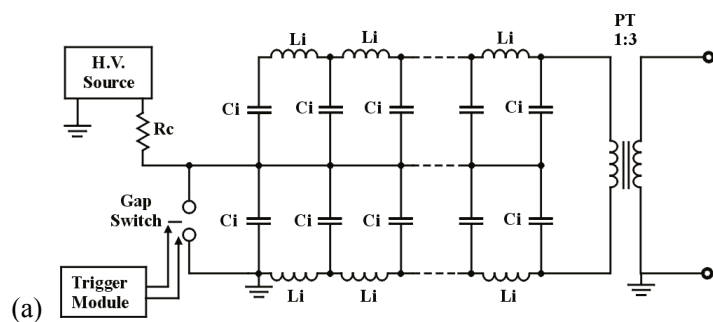


図 3.3 (a) ブルームライン型パルス形成回路と昇圧トランスを備えたパルス発生回路  
( $C=1.7\text{ nF}$ ,  $L=0.2\text{ }\mu\text{m}$ )

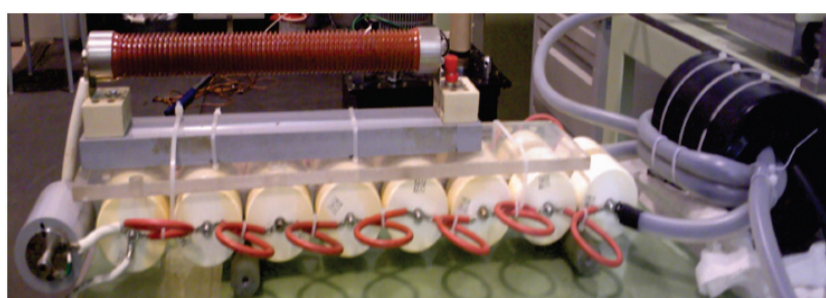


図 3.3 (b) ブルームライン型パルス形成回路と昇圧トランス (写真)

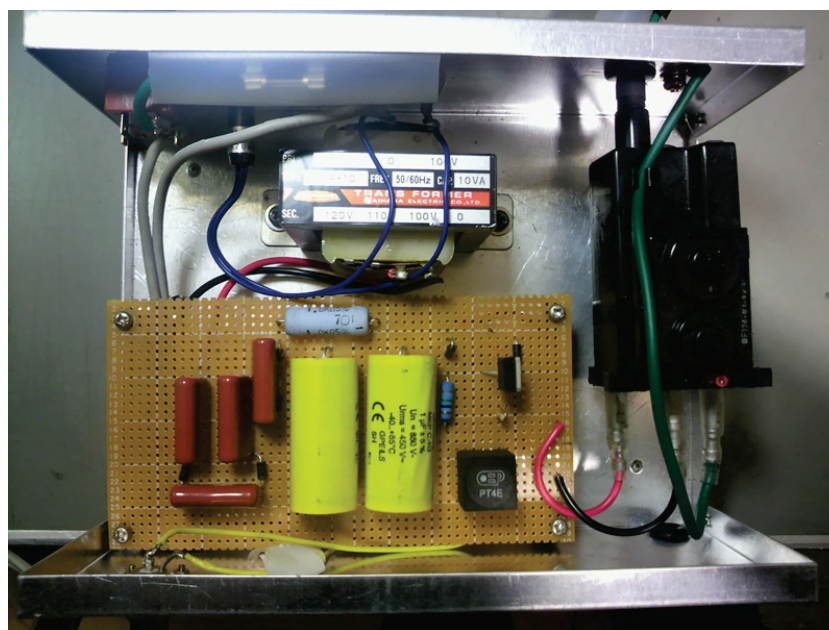
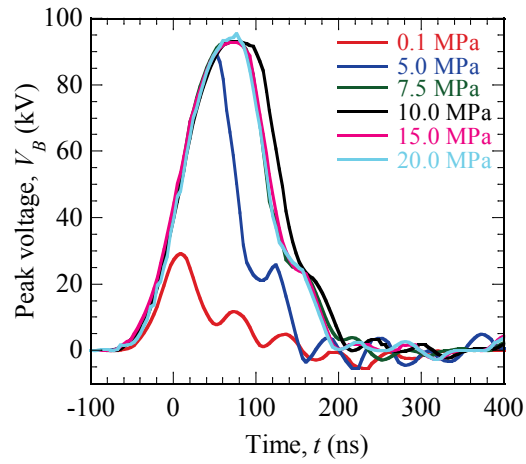
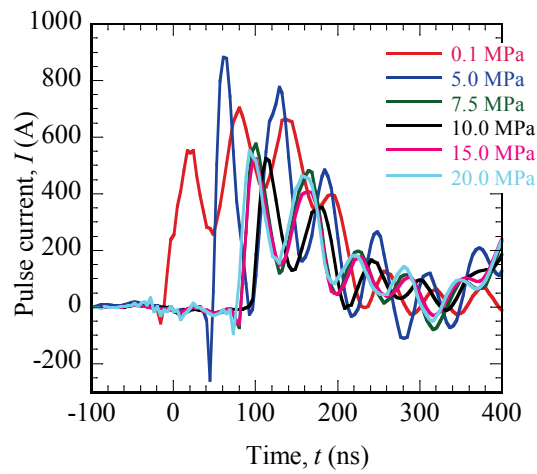


図 3.3 (c) トリガトロンスイッチの高電圧発生装置の写真



(a)

図 3.4 (a) 一定温度 305 K における二酸化炭素の各圧力 (0.1, 5, 7.5, 10, 15, 20 MPa) に対する典型的な電圧波形 (B-PFN 充電電圧 : 17.5 kV)



(b)

図 3.4 (b) 一定温度 305 K における二酸化炭素の各圧力 (0.1, 5, 7.5, 10, 15, 20 MPa) に対する典型的な電流波形 (B-PFN 充電電圧 : 17.5 kV)

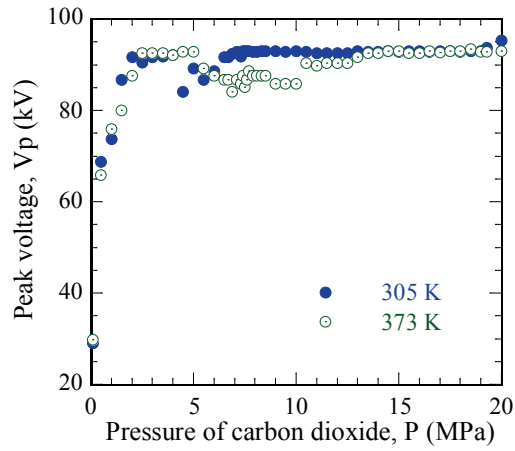


図 3.5 一定温度 305, 373 K における二酸化炭素の各圧力に対するピーク電圧

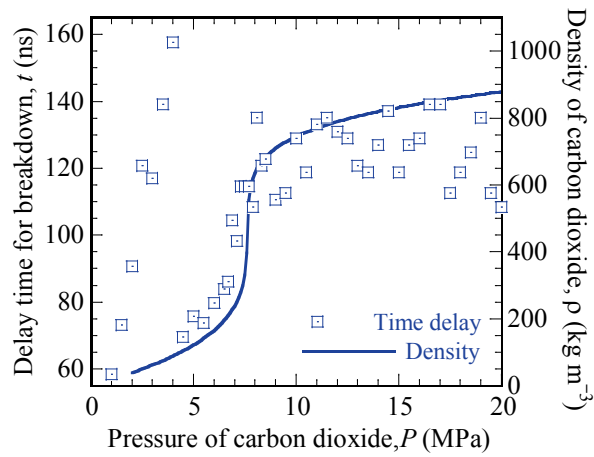


図 3.6(a) 一定温度 305 K における二酸化炭素の各圧力に対する密度と遅延時間

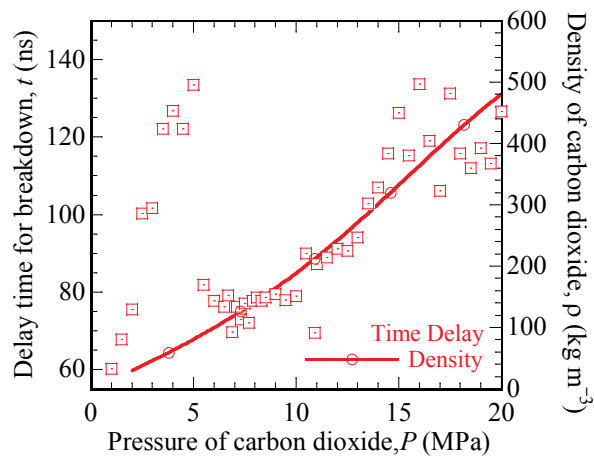


図 3.6(b) 一定温度 373 K における二酸化炭素の各圧力に対する密度と遅延時間

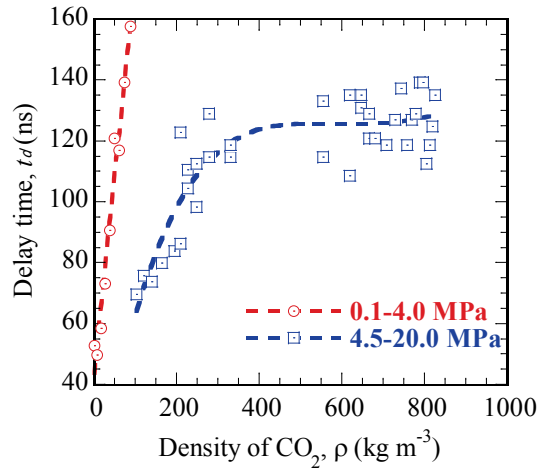


図 3.7(a) 一定温度 305 K における二酸化炭素の密度と絶縁破壊への遅延時間の関係

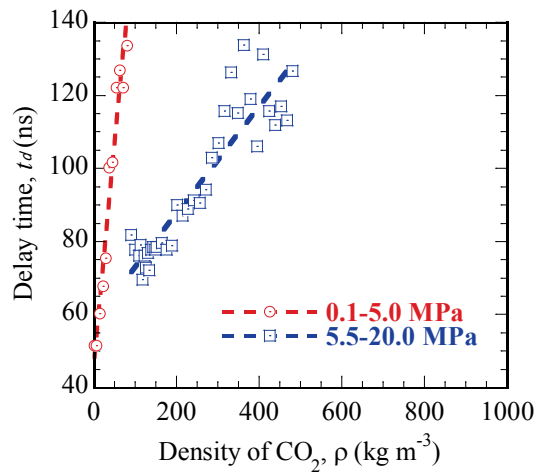


図 3.7(b) 一定温度 373 K における二酸化炭素の密度と絶縁破壊への遅延時間の関係

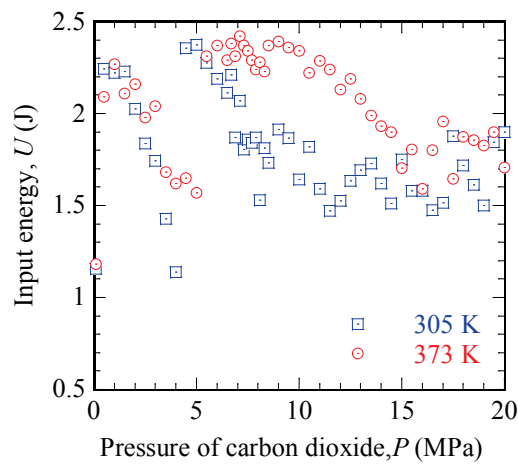


図 3.8 一定温度 305, 373 K における二酸化炭素の各圧力に対する注入エネルギーの関係

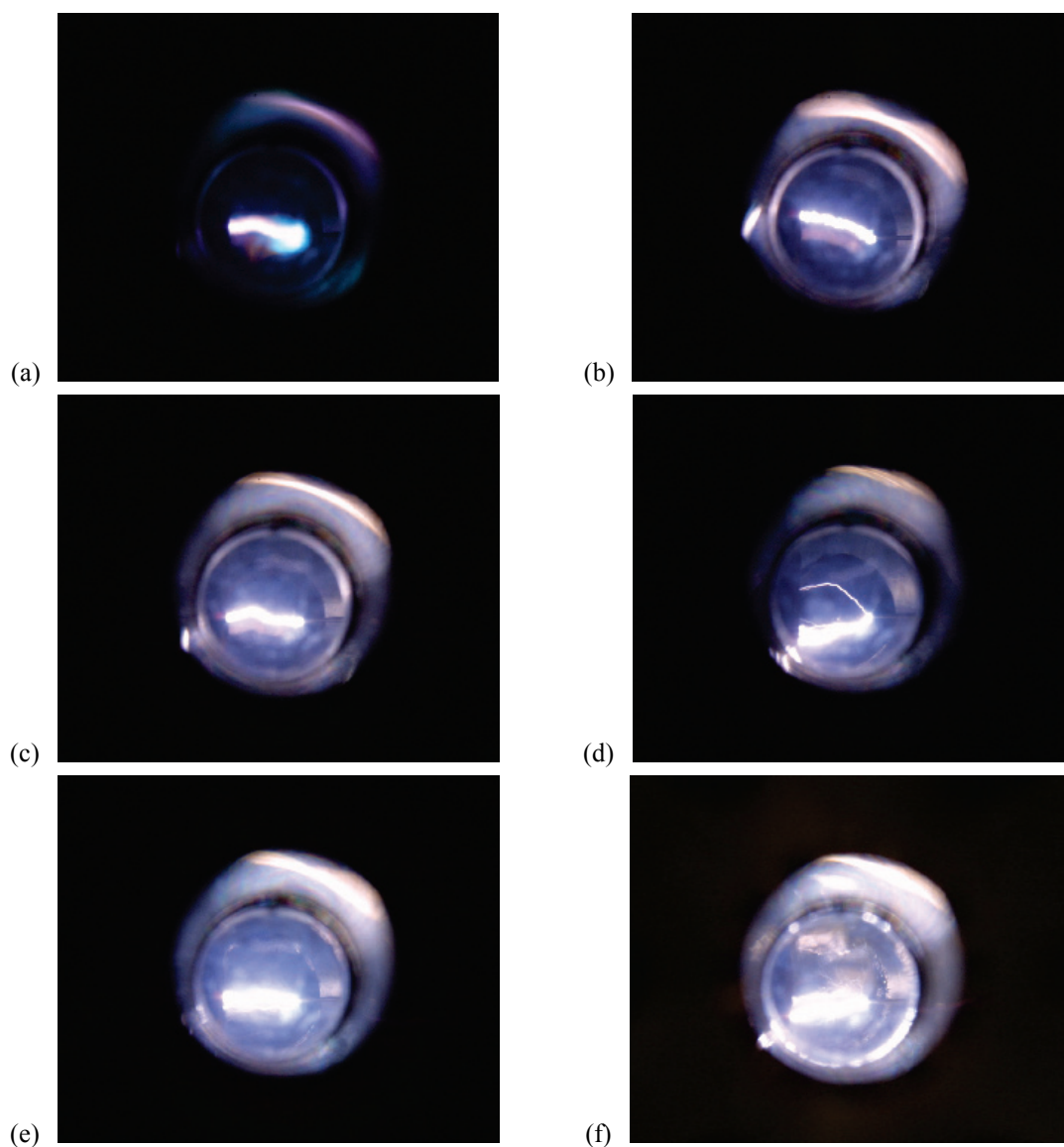


図 3.9 一定温度 310 K における二酸化炭素の各圧力 (a) 0.1, (b) 2, (c) 4, (d) 6, (e) 8, (f) 10 MPa に対するアーク放電の発光写真

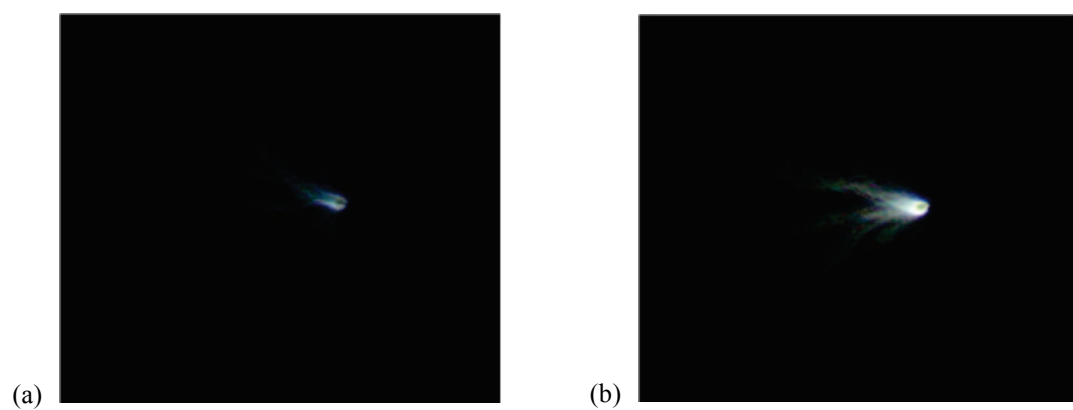


図 3.10 一定温度 310 K における二酸化炭素の各圧力 (a) 8.5, (b) 9.5 MPa に対するストリーマ状コロナ放電の積分写真

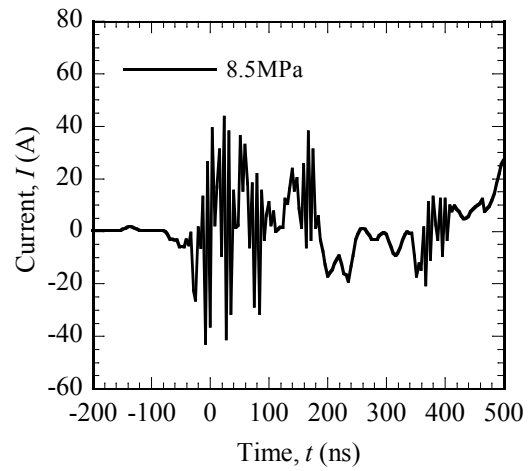
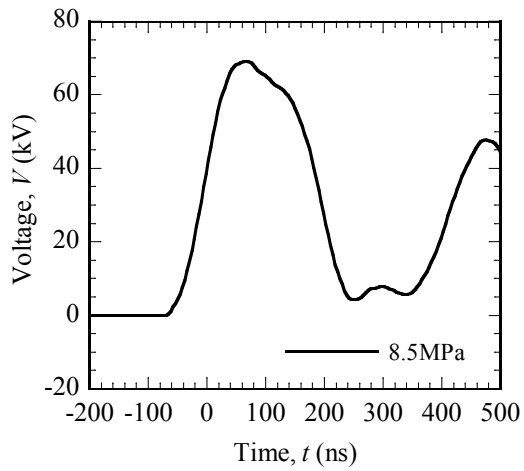


図 3.11(a) 一定温度 310 K, 圧力 8.5 MPa における二酸化炭素中のストリーマ状コロナ放電の典型的な電圧波形と電流波形 (B-PFN 充電電圧 : 13 kV)

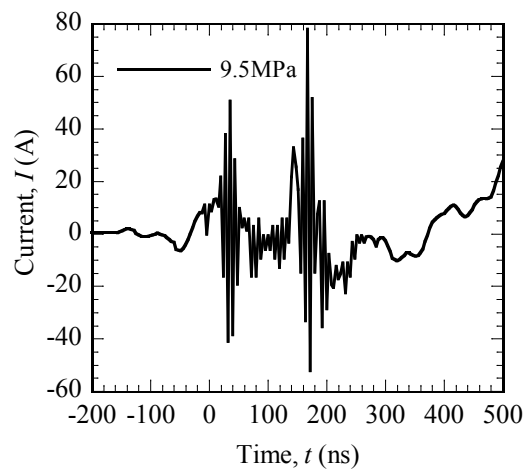
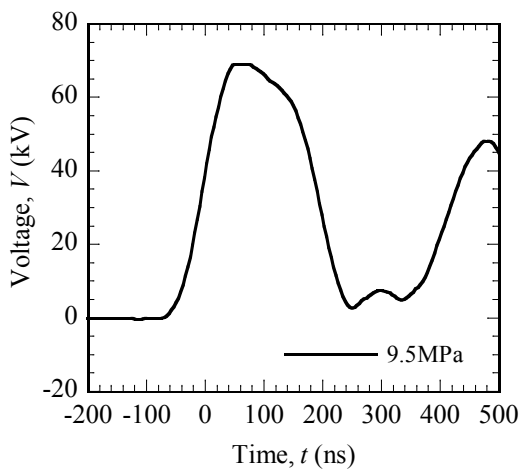


図 3.11(b) 一定温度 310 K, 圧力 9.5 MPa における二酸化炭素中のストリーマ状コロナ放電の典型的な電圧波形と電流波形 (B-PFN 充電電圧 : 13 kV)

## 3.2 超臨界二酸化炭素中の準平等電界でのパルス放電現象

SCF 中の電氣的な絶縁破壊特性は、SCF を備えたプラズマ・リアクターの誘電性の信頼性に対する重要な懸念の 1 つである。これまでの SCCO<sub>2</sub> 中の絶縁破壊に関する実験データは、実験室レベルでの小規模な実験装置による何らかの制限のある実験条件のもとで得られた。化学反応装置の絶縁耐圧を保証する設計を行うために、得られた実験データと実用的な装置に対する設計データとの変換係数を与えるサイズ効果則が必要である。しかしながら、SCF 中でのサイズ効果則に関する研究は殆どなされていない。

本研究では、準平等電極に対するパルス破壊電圧が所要の温度で、CO<sub>2</sub> の媒質状態をガス相から超臨界相まで広範囲に変化させ測定された。また、ワイブル統計分析は測定された破壊電圧に適用された。さらに、ワイブル形状変数  $m$  と等価な効果定数を与える破壊電圧に対する面積効果は、3 種類球電極で検討された。

### 3.2.1 実験装置と実験方法

これまで述べてきたように、与えられた電界での電子の平均自由行程と関係する放電現象を理解するため、媒質の熱力学的状態をその分子密度を用いて記述することは有用である。図 3.12 は温度を変数として CO<sub>2</sub> の密度と圧力の関係を示す。臨界点は  $T_c = 304.1$  K,  $P_c = 7.38$  MPa であり、一連の破壊電圧測定は一定温度 313 K で圧力を図 3.12 の太線上の 4 点に変更することにより行われた。試験された流体状態は、一定温度 313 K で超臨界相からガス相まで連続的に変更可能である。

図 3.13 (a) で示される試験セルは、これまでの研究で用いられた装置と同じで、セラミック材および PEEK 樹脂で試験セルの絶縁耐性を維持している。図 3.13 (b) は試験セル内へ配置された電極形状を示し、電極直径  $D = 20, 5$  mm に対して (i) 球電極を用い、電極直径  $D = 1$  mm に対して電極先端が球形である (ii) コーン状電極を用いた。電極間隔  $d$  は  $13.5 \sim 145$   $\mu\text{m}$  にあり、球体表面は鏡面仕上げとした。後述するように、電極の歪領域の評価のため、各電極間隔に対して数値的計算された。各絶縁破壊の火花は電極表面の浸食に結びつくので、与えられた媒質条件のもとで絶縁破壊の回数は 15 回以内に制限され、新たな電極が各実験の所望の条件で使用された。

図 3.14 で示される PT を備えた B-PFN をパルス発生装置として用いられ、B-PFN の回路定数はそれぞれ  $C = 2.0$  nF,  $L = 0.2$   $\mu\text{m}$  とし、8 段の LC 梯子からなる。PT を介した B-PFN の特性インピーダンスおよびパルス幅は、理論的にそれぞれ  $180$   $\Omega$ ,  $320$  ns と見積もられる。パルス出力電圧はコンデンサーの充電電圧を制御することにより、目標値に調節できる。図 5 に整合抵抗負荷による B-PFN の典型的な電圧波形を示した。本実験での負荷に対する PT を介した B-PFN の波高値および印加電圧の増加率は、それぞれ

約 70 kV, 0.5 kV/ns でした。本実験での絶縁破壊はすべて電圧の立ち上がりで起こったので、破壊現象に対する印加電圧は0.5 kV/nsで増加するランプ電圧であるとみなせる。破壊電圧は、破壊発生点での瞬時電圧として定義した。

### 3.2.2 累積的な破壊確率の定量法

最弱リンク理論と関連するワイブル分布は、放電現象の統計・分析処理にしばしば用いられる [10-16]。測定された破壊電圧からのワイブル係数を評価するのに必要な各破壊電圧の累積的な破壊確率を評価する方法がいくつかあり、得られたサンプルに対してランク近似法を適用し、ワイブル確立紙による図式解法からワイブル特性変数および破壊確率を推定する。数値推定による解析法として、最尤法 (MLM : Maximum Likelihood Method) , 瞬間 (MOM : Moments) , 最小二乗法 (LSM : Least Squares Method)などの数値解析によるワイブル特性変数の評価法がある [17, 18]。ランク近似法として、比較的少ない測定データの場合は、評価された係数誤差が小さくなることからメジアンランク近似が広く推奨される [13, 15]。

本研究では、得られたデータに対してランク近似法を適用して、破壊確率を評価し、得られたデータがワイブル分布に従うことの評価およびワイブル特性変数を決定した。

破壊電圧がワイブル分布に従う場合、電圧  $V$  に対する破壊確率は  $P(V)$  を用いて以下のように与えられる：

$$P(V, V_0, m) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{V}{V_0} \right)^m \right] \quad (1)$$

ここで  $m$  は形状変数、 $V_0$  は尺度変数で  $P(V)=1$  の破壊電圧値になる。また、(1) 式は以下の対数関数に対する線形式に書き換えられる：

$$\ln \ln(1 - P(V_0))^{-1} = m \ln(V) - m \ln(V_0) \quad (2)$$

ここで、ワイブル形状変数はワイブル分布プロットの傾斜から決定できる。さらに、適切な累積破壊確率に対する破壊電圧値はワイブル確率紙により推定できる。

定式 (2) に基づいた実験データのワイブル・プロットを実行する場合、実験データの累積的な絶縁破壊確率割合は序列法によって評価される。

以下のように昇順で並べた破壊電圧を  $N$  個の測定されたデータとする：

$$V_1 \leq V_2 \leq \dots V_i \leq \dots V_N \quad (3)$$

ここで、絶縁破壊がすべて生じた時のように完全なデータを取り扱う場合には、 $i$  番目



の破壊電圧に対する絶縁破壊確率  $P(i, N)$  は定式(3)で表現されるようなメジアンランク近似が適用される：

$$P(i, N) = \frac{i - 0.3}{N + 0.4} \quad (4)$$

メジアンランクの正確な定式化は、関連する不完全ベータ関数  $B_x(a, b)$  を 0.5 に設定することによって計算することができ、さらに、 $x = F, a = i, b = n - i + 1$  とすることにより Newton-Raphson 技法を用いて評価された [19, 20]。

$$B_F(i, n - i + 1) = \frac{n!}{(i - 1)!(n - 1)!} \int_0^F t^{i-1} (1 - t)^{n-i} dt \quad (5)$$

メジアンランクの正確な定式が明らかでも、序列法に対する物理的な意味を考慮するのは難しい。序列法に関連する順序統計学によれば、確率密度関数はばらつきをもつことから、ランク法に含まれる要素“ばらつきの割合”に物理的解釈を求めるのは、序列法のある重要な要因を考慮することかもしれない。ここでは、累積破壊確率に対する一連の手順に従う。

### 3.2.3 超臨界二酸化炭素中の統計的破壊特性

**破壊電圧のワイブル・プロット** 前述したように電極浸食を制限するために、与えられた条件のもとで破壊電圧測定を 15 回以内に制限した。同じ実験条件に対するそれぞれの測定実験は、新たな電極を導入して繰り返され、得られた結果は蓄積データとして統合された。図 3.16 は、温度 313 K 一定で 4 つの密度条件 787, 580, 310 および 85 kgm<sup>-3</sup> における破壊確率を破壊電圧および電極直径を変数として、ワイブル確率紙にプロットされた結果を示す。プロットされたデータに対する太線は、最小二乗法により与えられた適切なラインである。ワイブル・プロットがほぼ直線を与えることは図 3.16 から明白である。このことは SCCO<sub>2</sub> 中の破壊電圧にワイブル分布を適用できることを示す。

**50%破壊電圧の密度依存性** 図 3.17 は一定温度 313 K、電極間隔 140 μm での CO<sub>2</sub> 密度に対する 50% 破壊電圧を示す。前章で述べたように、不平等電界での直流放電に対する 50% 破壊電圧は、ガス相の密度増加に対して増加し、破壊電圧の増加率は急に超臨界相で減少した。本実験では、600 kgm<sup>-3</sup> 以上の媒質密度に対して、破壊電圧が明らかに減少傾向にあることが分かった。この密度領域は疑似液体と呼ばれる位置に対応している。この明らかな破壊電圧の現象傾向に対する理由は不明瞭である。

**ワイブル形状変数の密度依存性** 測定された破壊電圧に対する見積もられた形状変数  $m$  は、図 3.18 で、 $\text{CO}_2$  の密度の関数として図示された。さらに、後で議論される面積効果を示す効果定数  $\kappa_e$  は、破線により示された。併せて、液相の破壊電圧特性から見積もられた形状変数  $m$  が開円点によりプロットされた。形状変数は媒質条件により異なり、臨界点近傍において局所的な最大値を示した。 $85 \text{ kgm}^{-3}$  のガス相での形状変数  $m$  は 3 つの電極直径に対して若干の不一致が確認された。これは、実験誤差もしくは電極浸食による影響かもしれない。 $P \gg P_c$  の領域である  $787 \text{ kgm}^{-3}$  の液相での形状変数  $m$  は疑似液体と呼ばれる高密度領域での超臨界相の形状変数  $m$  の値に近いことが確認された。また、 $787 \text{ kgm}^{-3}$  の超臨界相での形状変数  $m$  は、3 つの電極直径で殆ど一致した。さらに、密度に対する効果定数  $\kappa_e$  の変化は、形状変数  $m$  の振る舞いと同様な傾向を示した。表 3.1 に各密度に対するワイブル形状変数および面接効果より求められた効果定数をまとめる。

### 3.2.4 考察およびまとめ

**高加圧  $\text{CO}_2$  中の破壊開始領域および絶縁破壊機構** Jayatilaka らは、脆い材料の破壊確率のための一般的な表現を報告した。それらは、破壊確率がワイブル分布に従うことを示し、ワイブル係数と材料の傷サイズ分布の特性の関係を理論的に引き出した [21]。このことは電氣的な絶縁破壊において、もし弱点の特性と破壊機構の関連性がわかれば、破壊電圧のワイブル分布が、誘電性の弱点特性の関数として理論的に導かれることを示唆しているかもしれない。ちなみに、電氣的な破壊機構は、初期電子の生成機構、および媒質と電極表面の条件に依存する誘電性の短所の弱点特性によって影響される。例えば、空気および  $\text{SF}_6$  ガスでは、破壊電圧は、初期電子の生成および放電の成長に関係する弱点である、電極表面粗さおよび異物混入などに依存する [22]。液体では、電極表面上の異物および微小突出は、全路破壊を引き起こす泡の形成の原因になる。超臨界相および液相での絶縁破壊の可能性を図 3.19 中で示した。それら、電極表面上での微小突起  $P_1$ ,  $P_2$  からの電界放出、および液相での泡形成；異物による電界増強、崩壊およびストリーマの成長；超臨界状態での局所的な密度揺らぎ；液相での泡形成など、様々な要因が放電開始および成長に影響するかもしれない。すなわち、電氣的な破壊は多くの要因が引き金となり起こる。現時点では、破壊の弱点とワイブル分布の特性の関連性を理論的に見出すことは難しい。

**ワイブル形状変数とサイズ効果の特性変数との関連性** サイズ効果の表現として、面積効果、体積効果、電極長効果などがある。ワイブル分布関数により累積的な破壊確率

を表現することができ、その破壊原因が流体にある場合、その場合には、面積効果、体積効果、電極長効果のすべてが適用できる。一方、原因が電極表面でのみ存在する場合、面積効果のみが適用できる。

累積破壊確率  $P_x$  での破壊電圧が  $V_x$  となる場合、それぞれのサイズ効果定数  $\kappa_\varepsilon$  に対する  $V_x$  は以下のように表現できる：

$$\text{面積効果: } V_x = k_{xs} S^{-1/\kappa_\varepsilon} \quad (6)$$

$$\text{体積効果: } V_x = k_{xv} v^{-1/\kappa_\varepsilon} \quad (7)$$

$$\text{電極長効果: } V_x = k_{xd} d^{-1/\kappa_\varepsilon} \quad (8)$$

ここで、 $S$  と  $v$  はそれぞれ放電開始に対する活性部位が存在する歪面積、体積を表し、 $d$  は電極長を表す。 $k_{xi}$  ( $i = s, v, d$ ) はそれぞれの効果に対する定数である。サイズ効果定数  $\kappa_\varepsilon$  は累積破壊確率に対するワイブル分布の形状変数に等価である。

図 3.19 で示されたように、放電開始領域は電極表面および媒質中の両方に存在するように見える。面積効果に対する  $\kappa_\varepsilon$  の見積りは、導出された累積破壊確率からのワイブル形状変数  $m$  の信頼度に対する指標になる。その場合、サイズ効果に対する定数  $k_{xi}$  は  $k_{xi} = V_0 \{-\ln(1 - P_x)\}^{1/m}$  として与えられる。

歪面積の境界は、電極表面上の放電痕のステール写真から評価された。放電痕の集中が電極上の最大電界強度の 90% 以上の領域内にあり、その境界に囲まれた領域は歪面積として見積もられた。50% 破壊電界強度に対する面積効果として、CO<sub>2</sub> 密度条件 787, 580, 310 および 85 kgm<sup>-3</sup> に対する各歪面積との関係を図 3.20 に示した。その効果定数  $\kappa_\varepsilon$  は図 3.20 から評価され、図 3.18 の破線状のプロットで示した。前述したように、その効果定数の密度依存性はワイブル分布の形状変数と同様な傾向を示す。しかしながら、各密度に対する効果定数  $\kappa_\varepsilon$  の値は形状変数より小さくなった。そのずれの原因は以下のように考察される。

現在の実験装置には、破壊開始のための  $n$  重の弱点が考えられる。つまり、この場合にはワイブル分布の定式化は以下のように表現できると考えられる：

$$P(V, V_{0p}, m) = 1 - \exp\left(-\sum_{p=1}^n \left(\frac{V}{V_{0p}}\right)^{m_p}\right) \quad (9)$$

さらに、 $V_{0p}$  は弱点の種類に依存する。単一の弱点の場合のサイズ効果に対する定数  $k_{xi}$  は  $k_{xi} = V_0 \{-\ln(1 - P_x)\}^{1/m}$  は  $n$  重の弱点の考慮で変更される。つまり、本研究で

見積もられたワイブル形状変数  $m$  は (9) 式で与えられる  $m_p (p = 1 \sim n)$  で与えられる値になると考えられる。

**形状変数に対する流体特性の効果** 図 3.18 は、形状変数の強い密度依存性を示した。ワイブル分布の形状変数および物理的性質の関係に関して、明瞭な議論は殆どなされていない。前述したように、機械的な破壊に関して、Jayatilaka らは、 $m$  がより小さな値をとる材料については、大規模なクラックが存在する可能性があること示した [21]。さらに Kobayashi らは、材料を焼結させる表面状態の変更により絶縁破壊強度および機械的な破壊応力のワイブル分布を調査しており、電気的な破壊および機械的な破壊の両方に対する形状変数を確認したが、しかしながら、両方の場合に対する与えられた表面条件に対する形状変数の値は確認されていない [23]。また、Goshima らは、交流電圧に対する液体窒素中の絶縁破壊では、形状変数  $m$  の値が、電極表面の粗さで大きくなったと報告した [14]。これは Jayatilaka らによる報告と逆の結果になっている。

本研究では、形状変数に対する流体特性の効果は下記のように考慮される：序論で述べたように、CO<sub>2</sub> の定圧比熱および定積比熱は、臨界点近傍で極めて明瞭な局所的最大値を示す。このことは電子流束に関連した熱侵入により、そのエネルギーが流体の状態変化に消費される時、定圧比熱や定積比熱が大きいほど状態変化（弱点形成）に大きなエネルギーが必要になると考えられる。臨界点近傍のこの安定した特性は、臨界点近傍の  $m$  の大きな値になる結果を推論させる。この議論は、Jayatilaka らによって示された結果と一致する。

SCCO<sub>2</sub> 中の準平等電界の破壊電圧特性とサイズ効果に対するパルス破壊電圧の統計特性は、ワイブル分布の適用により検討された。結果は以下のように要約される：

- 1) SCCO<sub>2</sub> 中のパルス破壊電圧の分散はワイブル分布に従う。
- 2) ワイブル形状変数は、CO<sub>2</sub> 媒質の状態に依存し、臨界点近傍において局所的な最大値を示した。
- 3) 787 kgm<sup>-3</sup> における加圧液相での形状変数  $m$  は疑似液体と呼ばれる高密度領域での超臨界相の形状変数  $m$  の値に近いことが示された。
- 4) 面積効果の測定から評価された効果定数の密度依存性は、ワイブル分布により見積もられた形状変数の振る舞いと同一傾向を示した。しかしながら、その値は形状変数と比較して小さくなる結果で示された。
- 5) 一定温度 313 K での 50% 破壊電圧特性は 50 から 600 kgm<sup>-3</sup> までの密度領域で、密度増加とともに増加し、対照的に 600 kgm<sup>-3</sup> 以上の密度領域では、低下傾向を

示した。密度に対する破壊電圧の増加率は、ガス相から超臨界相に変化する領域（亜臨界領域）で変化した。

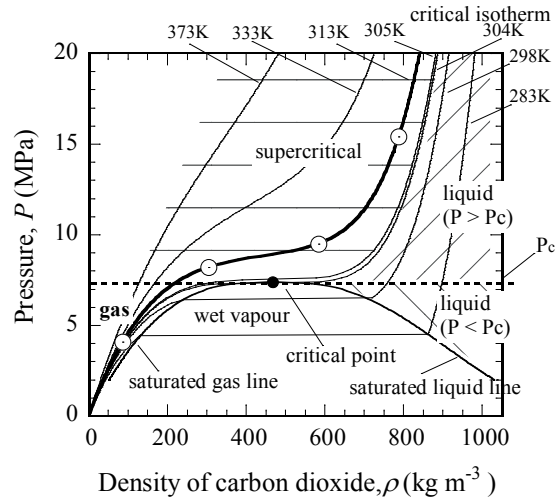
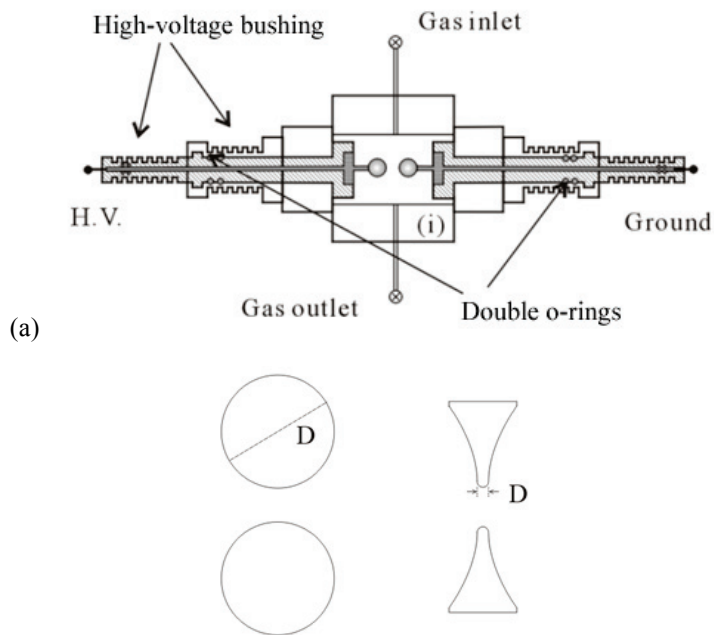


図 3.12 二酸化炭素の (P-ρ-T) 曲線中の実験条件 (温度 : 313 K, 787, 580, 310, 85 kgm<sup>-3</sup>)



(b) (i) 球電極  $D=20,5\text{mm}$ , (ii) コーン状電極 (先端は球状)  $D=1\text{mm}$

図 3.13 (a) 試験セルの概略図, (b) 電極形状

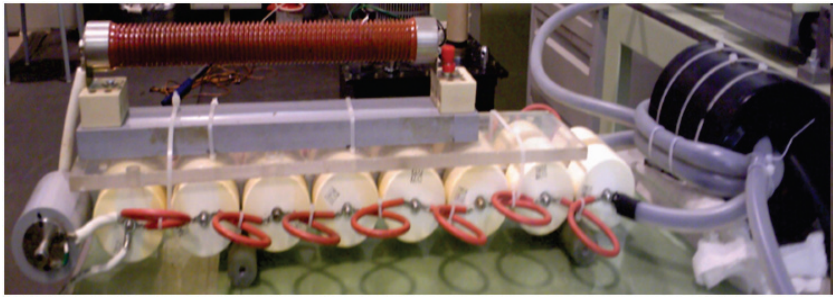
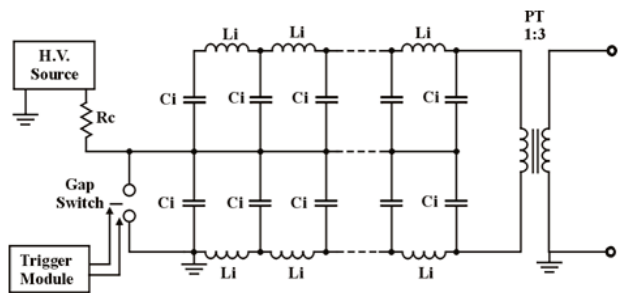


図 3.14 ブルームライン型パルス形成回路と昇圧トランスを備えたパルス発生回路

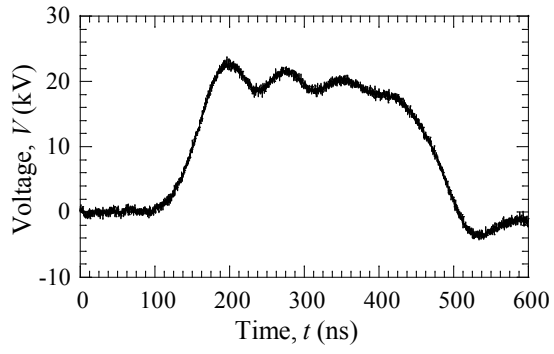
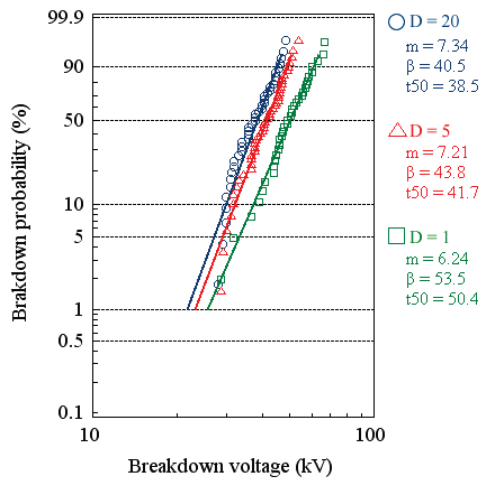
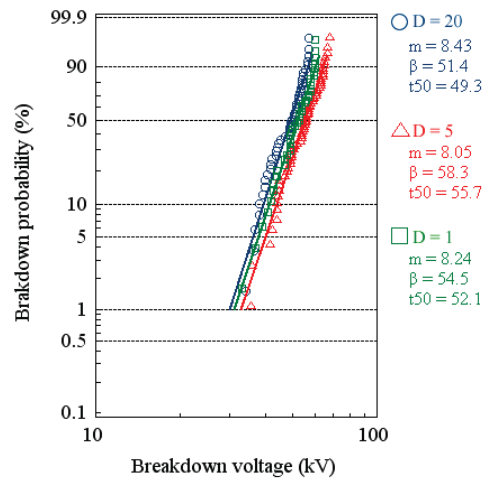


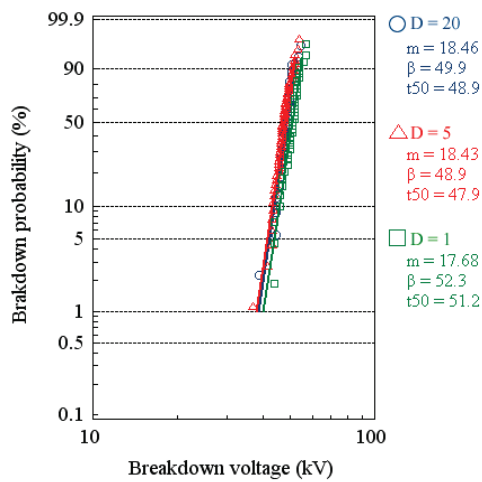
図 3.15 整合負荷に対する典型的なパルス電圧波形（昇圧トランスなし）



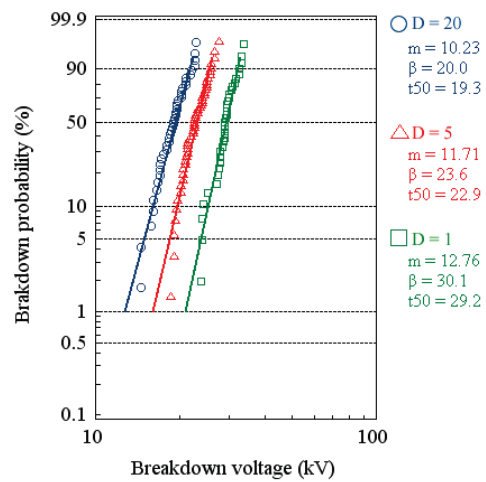
(a) CO<sub>2</sub> 密度: 787 kg m<sup>-3</sup>, d=140±5µm



(b) CO<sub>2</sub> 密度: 580 kg m<sup>-3</sup>, d=140±5µm



(c) CO<sub>2</sub> 密度: 310 kg m<sup>-3</sup>, d=140±5µm



(d) CO<sub>2</sub> 密度: 85 kg m<sup>-3</sup>, d=140±5µm

図 3.16 各密度の二酸化炭素におけるワイブル確率紙にプロットされた見積破壊統計



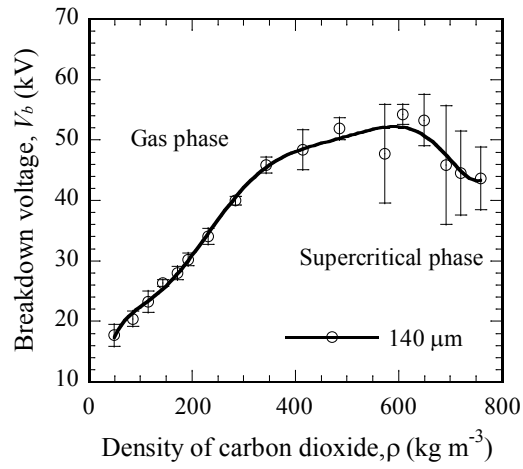


図 3.17 一定温度 313 K, 電極長 140  $\mu\text{m}$  での二酸化炭素の密度に対するパルス破壊電圧特性

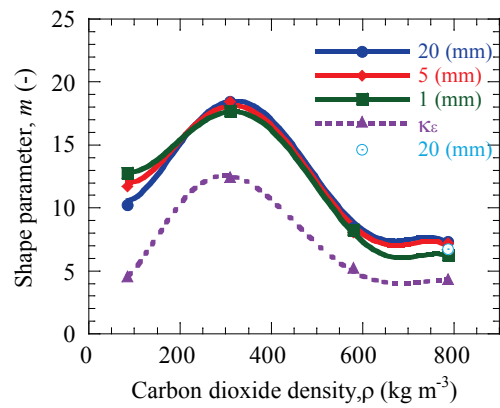


図 3.18 二酸化炭素の密度に対するワイブル分布の形状変数 ( $\kappa_\varepsilon$ : 見積られた効果定数)

表 3.2 各密度に対する形状変数と見積られた効果定数

density ( $\text{kg m}^{-3}$ )	m (20mm)	m (5mm)	m (1mm)	$\kappa_\varepsilon$ : effective constant
787 (SC)	7.34	7.21	6.24	4.32
580 (SC)	8.43	8.05	8.24	5.27
310 (SC)	18.46	18.43	17.68	12.46
85 (Gas)	10.23	11.71	12.76	4.55
787 (Liquid)	6.73	-	-	-

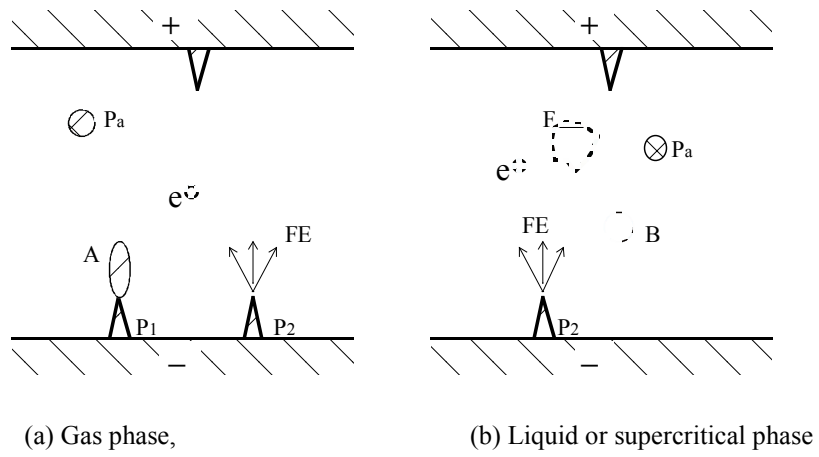


図 3.19 電極間の放電トリガーに寄与する弱点の概念図

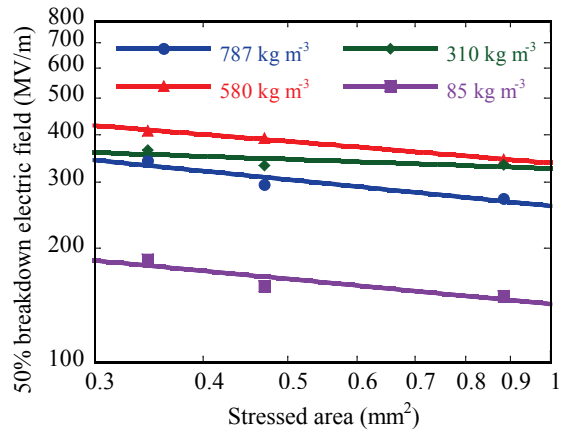


図 3.20 二酸化炭素の各密度における 50%破壊電界強度と各歪面積の関係

## 第4章 超臨界流体中でのパルス放電による反応実験

SCF がパルス放電プラズマと融合されると、増強された化学反応性を含む特異な特性が進展する。このことは SCCO<sub>2</sub> 中でのパルス放電プラズマの生成を調査する動機になる。4章1節では、トコフェロールに対する触媒を用いない反応実験において、トコフェロールの他の生成物への転換可能性およびトコフェロール異性体の有無について述べる。また、4章2節では、亜臨界水条件下でフェノール水溶液の反応実験を行い、亜臨界条件でのパルス放電処理が、他の処理法より変換効率で優位性を示し、その生成物および反応経路について述べる。

### 4.1 超臨界二酸化炭素中でのパルス放電プラズマによる反応実験

前述したように二酸化炭素は常温で超臨界状態になるため、高温処理に不向きな有機化合物の反応や有価物である香料、医薬品の成分抽出等に適切である。また、その利点を生かして食品加工技術にも多く利用される。超臨界的特徴を有し、無毒、不燃性、安価など極めて有用である。その優れた特性に放電プラズマの化学活性力を付加することにより、超臨界流体中における化学反応を促進することが期待できる。本研究では SCCO<sub>2</sub> 中のパルス放電の有効性を検討するために、実際に試験試料を投入してどのような反応が誘起されるかを調べた。

#### 4.1.1 実験装置および実験方法

超臨界流体中でパルス放電プラズマを生成することにより、どのような種類の反応が誘発されるかを検討するために、放電プラズマ反応実験の第一段階として常温で超臨界流体になる CO<sub>2</sub> を放電プラズマの雰囲気流体とし、試験試料に濃縮物であるトコフェロール (Tocopherol) を選定した。トコフェロールには、メチル基の位置および数により  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  の4種類が存在する。なかでも  $\alpha$ -トコフェロールはビタミン E の名称でよく知られ、大豆、小麦粉などに多く含まれている。4種類の中でも最も抗酸化作用に優れることより、サプリメントとして重宝されている。また、 $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ -トコフェロールから  $\alpha$ -トコフェロールへ変換するには、たいへん高価なパラジウム触媒などを必要とすることから、SCCO<sub>2</sub> での放電プラズマによる反応実験の試料として魅力的である [1]。

一般的に SCCO<sub>2</sub> で有価物の抽出原料として処理されるトコフェロール混合物は、多くの化合物 (主にトコフェロール、脂肪酸メチルエステル、ステロール・エステルおよびグリセリド) を含んでいることより、メタノールで希釈・添加して反応を検討することで、エステル交換反応も期待できる [2]。後述するように、グリセリドのエステル交

換反応は、化石燃料の代替燃料として注目されているバイオディーゼル燃料の製造における重要な触媒反応である。一般に、この反応は NaOH や KOH などの塩基触媒が必要とされている [3]。

本実験では、試験試料は、 $\beta$ - および  $\gamma$ -トコフェロールを主成分とする濃度 57% のトコフェロール 4 ml をメタノール 20 ml で溶解させ試験セル内へ投入された。試験セルは前章で述べた装置と同じでその内容量は 900 ml である。

一連の反応実験は一定温度 313 K で、媒質圧力は 15 MPa とした。CO<sub>2</sub> はインテリジェント・ポンプ (PU-2086 plus, JASCO International Co., Ltd.) を使用し、ポンプ導入部を冷却装置 (COOL ACE CA-1110, EYELA) で CO<sub>2</sub> を効率的に試験セルへ注入された。CO<sub>2</sub> の注入後 15 時間放置した。電極はカミソリ対平板電極構造を採用し、カミソリ電極へパルス電圧を 10000 回印加した。パルス発生装置は、3 章 1 節で述べた B-PFN+PT の組み合わせで、B-PFN の段数は 7 段、PT の昇圧比は 1 : 3 とした。B-PFN への充電電圧を 12 ~ 18 kV とし、PT を介して電極間に印加された。パルス放電処理後、試験セル内の反応物はヘキサンで回収した。

**分析方法** 試験試料は、質量選択検知器 (HP 5973) および GC-MS (Hewlett Packard-6890 series, Palo Alto, CA, USA) で分析された。カラムは、HP-5MS フェニル基を含むメチル・シロキサン毛細管 (MS HP-5 phenyl methyl siloxane capillary : 30 m  $\times$  0.25 mm i.d., 0.25  $\mu$ m of the film thickness) を使用した。GC-MS の設定条件は以下である : オープン温度を一定上昇率 5 K/ min で 353 から 488 K まで制御され、488 K で 2 min その後、548 K まで一定上昇率 5 K/ min でプログラムされた。インゼクター温度 : 573 K (射出ボリューム 1  $\mu$ L), 分離比率 50 : 1 キャリヤガス ; ヘリウム, 流量 24 ml/min, イオン化エネルギーは 70eV である。

#### 4.1.2 実験結果

放電プラズマ処理する前に、試験試料 (トコフェロールの濃縮物) の構成物を GC-MS を用いて、その試料の構成成分を分析した。その分析結果を図 4.1 に示し、特定されたその成分を表 4.1 に示した。21 の化合物が識別され、顕著にトコフェロールのエアロ・パーセンテージは、HPLC により決定された 57.05% を越えて、70.11% でした。その主な理由は、いくつかの化合物 (主としてグリセリド, ステロール・エステルおよびピグメント) が高い分子量を示した。それを現在の GC-MS 条件と同一視することができないかもしれない。さらに、決定できた化合物中で脂肪酸メチルエステル (C16:0, C18:2,

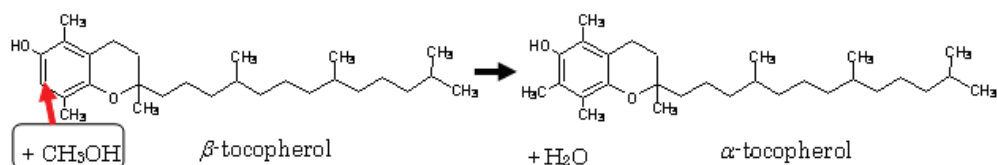
C18:1, C18:0, C22:0, C24:0 を含む FAME (Fatty Acid Methyl Ester), スクアレンおよびステロールは主な不純物, それぞれ 7.29%, 5.10% および 12.63% のエリア割合を示した。

図 4.2 および表 4.2 にパルス放電処理後の生成物の GC-MS による分析結果を示した。放電処理後の分析により 16 の化合物が識別されたが, いくつかのピーク (例えば 36.99, 39.89, 41.72, 51.97, 53.49 min の) は, それらのエリア・パーセンテージが 0.2% 未満で小さすぎたため, 組成分析に含まれなかった。トコフェロールのエリア・パーセンテージは 56.7% でした。さらに, 決定できた化合物中で, 脂肪酸メチルエステル (C16:0, C18:2, C18:1, C18:0, C24:0), スクアレンおよびステロールは主な不純物で, それぞれ 17.16%, 7.75% および 9.59% のエリア・パーセンテージを示した。さらに, 図 4.2 に新しいピークがあり, 放電処理前の図 4.1 と比較で 28.79 と 3.13 分にフェニル基を含むメチルエーテルおよびトリフェニルメチルアルコールが確認された。

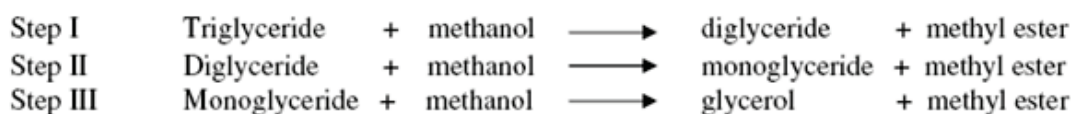
#### 4.1.3 考察およびまとめ

既存研究として, トコフェロールはメタノールおよび触媒の作用による複雑なシステムにおいて, 下記に示されるように, いくつかの反応実験が行われている:

- 1)  $\alpha$  転化: 他の Tocopherol から  $\alpha$ -Tocopherol へ転換する (例:  $\beta$ -Tocopherol [4])



- 2) FAME とグリセリンへのグリセリドのエステル交換反応 [5]



- 3) ステロールと FAME の中へのステロール・エステルの分解 [6]



これらの既存研究は, 反応促進の誘導剤として 1) 金属酸化膜, 2) 水酸化ナトリウム, またはナトリウムメトキシド, 3) 水酸化ナトリウム, またはナトリウムメトキシドを, それぞれ用いて行われた。本研究の目標の 1 つである触媒の代替物として, 放電プラズマの活性力を既存研究との差別化と優位性に掲げている。

本研究では、制限された分析のため完全な組成を得ることができなかった。しかしながら、様々な化合物中の相対比より放電処理後の組成変更に関して、以下のことが検討できる。比較的安定していたスクアレンは、既存研究に言及された可能な反応に関係しないので、スクアレンを比較指標として、トコフェロールに対する相対的な内容物を定義しました：

$$\text{相対含量 (-)} = \frac{\text{比較対象成分のエリア (\%)}}{\text{スクアレンのエリア (\%)}} \quad (1)$$

相対的な内容物および異性体比率の点から、放電処理の反応前後で2つのサンプルを比較した。2つの著しい傾向が表 4.3 に示された。

第1の傾向は、スクアレンと比較において FAME の相対的な内容物の増加が確認できたので、図 4.2 で示されたように FAME へのグリセリド分解の可能性が容認できるかもしれない。化学反応式によればグリセリドの完全な分解はグリセリンの生成を伴うので、本実験の分析結果で4~5 min にピークが現われるはずである。しかしながら、図 4.2 にグリセリンのピークを検知できなかった。先行実験の反応 2) によると、別の可能性が考えられる。反応 2) でステップ 1 は最も容易であり、ステップ 3 はモノグリセリドが最も安定した中間化合物であることから、最も難しい反応である。ステップ 3 は、産業技術であるトリグリセリドのエステル交換反応で反応速度を決定する手段と見なされる。従って、パルス放電処理が、実際にトリグリセリドのエステル交換反応を刺激できる場合、GC-MS での分析結果は反応がモノグリセリドを分解し、グリセリンをリリースする最終ステップなしでは、反応が完了していないことを意味する。さらに、FAME の異性体比率において明白な変更があり、C18:2 の内容物が C24:0 の減少で増加していた。現段階で、この変更についての説明はできない。恐らく、放電プラズマは、縫合されていない FAME へ縫合された FAME の転化に影響をおよぼすかもしれない。

第2の傾向は、トコフェロールの内容物の減少である。可能な理由はパルス放電処理(アーク放電)による分解が進行した結果、その生成物からトコフェロールより重い分子量をもつポリマーへ転移したかもしれない。例えば、トコフェロール・ダイマー等。その場合には、GC-MS で検知できない。さらに、トコフェロール異性体比率で明白な変更は認められなかった。つまり、SCCO<sub>2</sub> 中でのパルス放電処理では、反応 1) は起こらないと考えられる。

本研究では、限られた実験条件のもとで SCCO<sub>2</sub> 中でのパルス放電処理を行い、超臨界流体とパルス放電プラズマの可能性が確認された。結果は以下のように要約される：

- 1) 本実験条件における結果は、パルス放電処理で FAME の内容物が、他の化合物と比較して、6.1%から 16.1%まで増加した。
- 2) グリセリドから FAME へ分解する可能性を示唆する。
- 3) トコフェロール異性体の比率で変更は確認されなかった。言いかえれば、SCCO<sub>2</sub> 中でのパルス放電処理は、トコフェロールのアルファ転化を触媒しない。

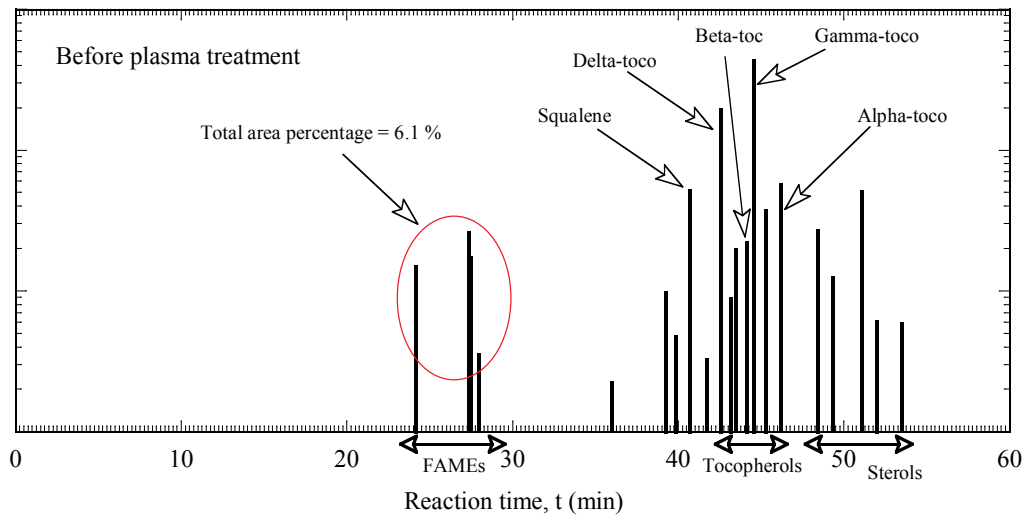


図 4.1 濃度 57%のトコフェロールの GC-MS 分析結果

表 4.1 濃度 57%のトコフェロールの成分特定

Peak No.	RT (min)	Area (%)	Compounds	Trivial name of FAMES
1	24.16	1.48	Hexadecanoic acid, methyl ester	Methyl palmate (C16:0)
2	27.37	2.56	9, 12-octadecadienoic acid, methyl ester	Methyl linoleate (C18:2)
3	27.48	1.71	9-octadecenoic acid, methyl ester	Methyl oleate (C18:1)
4	27.99	0.35	Octadecanoic acid, methyl ester	Methyl stearate (C18:0)
5	35.99	0.22	Docosanoic acid, methyl ester	Methyl behenate (C22:0)
6	39.24	0.97	Tetracosanoic acid, methyl ester	Methyl lignocerate (C24:0)
7	39.89	0.47	2,5-Dimethylhexane	
8	40.72	5.10	Squalene	
9	41.72	0.32	Heptacosane	
10	42.56	19.43	$\delta$ -tocopherol	
11	43.20	0.87	unidentified	
12	43.52	1.94	Cholesteryl bromide	
13	44.14	2.20	$\beta$ -tocopherol	
14	44.58	42.90	$\gamma$ -tocopherol	
15	45.32	3.76	$\gamma$ -sitosterol	
16	46.23	5.58	$\alpha$ -tocopherol	
17	48.42	2.65	Campesterol	
18	49.30	1.22	Stigmasterol	
19	51.08	5.00	$\beta$ -sitosterol	
20	51.97	0.66	$\beta$ -amyrin	
21	53.49	0.61	$\alpha$ -amyrin	



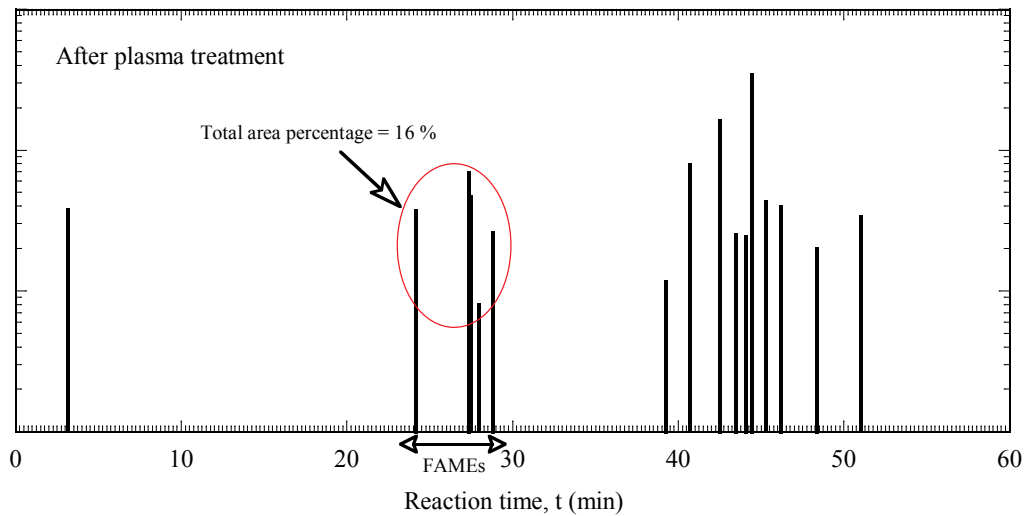


図 4.2 パルス放電処理後の生成物の GC-MS 分析結果

表 4.2 パルス放電処理後の生成物の成分特定

Peak No.	RT (min)	Area (%)	Compounds	Trivial name of FAMES
1	3.13	3.71	Phenyl methyl ether	/
2	24.16	3.69	Hexadecanoic acid, methyl ester	Methyl palmate (C16:0)
3	27.36	6.91	9, 12-octadecadienoic acid, methyl ester	Methyl linoleate (C18:2)
4	27.47	4.61	9-octadecenoic acid, methyl ester	Methyl oleate (C18:1)
5	27.98	0.79	Octadecanoic acid, methyl ester	Methyl stearate (C18:0)
6	28.79	2.59	Triphenylmethyl alcohol	/
7	39.23	1.16	Tetracosanoic acid, methyl ester	Methyl lignocerate (C24:0)
8	40.70	7.75	Squalene	
9	42.49	16.05	$\delta$ -tocopherol	
10	43.50	2.51	Cholesteryl bromide	
11	44.12	2.41	$\beta$ -tocopherol	
12	44.45	34.27	$\gamma$ -tocopherol	
13	45.27	4.26	$\gamma$ -sitosterol	
14	46.19	3.97	$\alpha$ -tocopherol	
15	48.38	1.98	Campesterol	
16	50.99	3.35	$\beta$ -sitosterol	

表 4.3 パルス放電処理前後における生成物の比較

Groups	Comparison parameter	Before treatment	After treatment
FAMES	Relative content against squalene	1.43	2.21
	Isomer ratio	20.9: 36.2:	21.5: 40.3:
	(C16:0:C18:2:C18:1:C18:0:C24:0)	24.2:5.0:13.7	26.9: 4.6: 6.8
Tocopherols	Relative content against squalene	13.75	7.32
	Isomer ratio	8.0:3.1:61.2:27.7	7.0:4.3:60.4:28.3
	( $\alpha$ : $\beta$ : $\gamma$ : $\delta$ )		
Sterols	Relative content against squalene	2.48	1.24
	Isomer ratio ( $\gamma$ -sitosterol:campesterol: $\beta$ -sitosterol)	33.0: 23.2: 43.8	44.4: 20.6: 34.9

## 4.2 亜臨界水中でのパルス放電プラズマによる反応実験

序章で述べたように、水は水素結合による高い分子間力をもつことより、化学的に極めて安定な物質である。そのため臨界点はそれぞれ、647.1 K, 22.1 MPa と高く、温度上昇に伴い臨界点近傍の比誘電率は2~30程度で劇的に変化する。この値は、無極性溶媒から極性溶媒のそれに匹敵する幅広い溶媒効果を有する。本研究では、パルス放電処理の雰囲気流体として水を選定し、不活性ガスであるアルゴンを用いて亜臨界状態まで加圧することで、亜臨界水中の繰り返しパルスアーク放電による反応実験を行った。

### 4.2.1 実験装置および実験方法

亜臨界水中の放電プラズマ反応実験には高温・高圧および亜臨界水による浸食に耐える特別な試験セルが必要になる。高電圧導入部の電気絶縁ブッシングである PEEK 樹脂の融解を防止するため、反応器両端には水循環による冷却ユニットを備えた試験セルを新たに設置した。図 4.3 に本実験で使用された試験セル（亜臨界水プラズマ生成装置：AKICO, JAPAN）の写真を示す。表 4.4 に試験セルの設計仕様をまとめた。試験セルはステンレス製 (SUS316L) で内径：105 mm, 長さ：90 mm, 反応部体積は約 900 ml である。設計温度および設計圧力は、それぞれ 30 MPa, 573 K である。両側面に PEEK 樹脂を備えた高電圧導入部と接地導入部の対向電極が配置され、その周りに冷却ユニットが配置された。パルス発生装置として、3 章 2 節で述べた B-PFN+PT の組み合わせを用い、立ち上がり 0.5 kV/ns のパルス電圧を電極間に印加することによりアーク放電を試験セル内で生成した。電極構造は針対平板の対向電極とし、その電極間距離を 1 mm に設定した。針電極の材料はタングステン鋼、平板電極の材料はステンレス鋼 (SUS304) とした。針電極の曲率半径は 40~100  $\mu\text{m}$  の範囲内にあった。試験試料は、分子構造にベンゼン環を有する典型的な試料として、芳香族化合物のフェノール（純度: 99% Wako Pure Chemical Ind., Ltd., JAPAN）が選定された。フェノール濃度は蒸留水で 0.1 M (フェノール：6.48ml, 蒸留水：750 ml) まで希釈され、アルゴンガスで試験セル内部および配管内の残留空気を置換後、送液ポンプを用いて試験セル内にフェノール水溶液 600 ml を投入した。フェノール水溶液投入後、試験セル内ガスをアルゴンガスで再置換を行い、内圧 10.0 MPa までアルゴンガスを圧入した。試験セル内の温度を調整して、所要の設定値 (523 K, 25 MPa) にした。放電プラズマ処理後、試験セルから上部のニードル弁を開放して試験セル内のガス成分を 100 ml ガスパックに回収した。また、試験セル内の液体成分は下部のニードル弁を開放することで、サンプル瓶に回収した。その後、試験セル内に 600 ml メタノールを送液ポンプで投入し、一定温度 363 K で高温処理を行っ

た後に、試験セル下部のニードル弁から在留試料を回収した。回収されたメタノール洗浄液は、減圧蒸留装置で十分にメタノール成分を揮発させ残留物を回収した。

一連の放電処理実験は、放電回数、温度、圧力を制御することにより行われた。序論でも示したように、**図 4.4** は H<sub>2</sub>O の熱力学的状態に対して温度を変数として、圧力 P と分子密度 ρ の関数として示した状態線図である。臨界点は T<sub>c</sub> = 647.1 K および P<sub>c</sub> = 22.1 MPa である。また、**図 4.5** は H<sub>2</sub>O の圧力を変数として、温度 T と分子密度 ρ の関数として示した状態線図であり、本実験の実験条件を白丸で示した。

**分析方法** 回収されたサンプルはそれぞれ、回収液については HPLC, TOC および MALDI-TOF/MS で、油状生成物については GC-MS, 黒色粉については XRF で分析され、気体サンプルについては GC-TCD にて分析された。回収したサンプルに対する分析条件を表 4.5 に示した。

#### 4.2.2 実験結果

**回収試料の分析結果** フェノール水溶液を投入した亜臨界水中でパルスアーク放電を～4000 回まで放電回数を変更することにより放電処理実験を行い、各放電回数における生成物について検討を行った。**図 4.6** に示す 4 サンプルはそれぞれ、a) 投入液、b) 回収液、c) 油状物質、d) 黒色粉であり、パルス放電処理後に試験セルより回収された。**図 4.6** には示していないが、e) ガスサンプルもパルス放電処理後回収された。

a) は投入液であるフェノール水溶液で、HPLC の分析でフェノールのピークを検知・確認している。b) の回収液は無色から何らかの生成物が期待されるが、HPLC による分析結果からフェノールのピーク以外に特筆すべきピークは確認できなかった。有色成分の特定は出来なかった。しかしながら、ヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類は確認されなかったことより、フェノールから水溶液成分への転化はないことが推定される。c) の油状物質については、**図 4.7(a), (b)** で示したように、放電回数 3500, 4000 回で確認され、油状物質の GC-MS の分析結果から、フェノールおよびフェノールの二量体である 4-Phenoxyphenol (P-配位体), 2-Phenoxyphenol (m-配位体) や 1, 4-Phenoxyphenoxyphenol (m-配位体) が検出された。放電回数増加によりフェノールの二量体、三量体は増加傾向を示し、限定的な条件付き放電回数によりフェノール重合反応が生起され、進行することが推測される。e) の黒色粉は XRF 分析で定性分析した結果、Fe (46.46%), Cr (13.25%), W (33.82%), Ni (5.22%), Mn (1.25%) と分析され、電極由来の生成物であることが確認された。e) のガスサンプルでは、GC-TCD 分析より水素および酸素が含まれていることが検出された。フェノールが完全酸化反応を起こした場合には、二酸化炭

素やエタンに酸化分解されることが知られているが、それらが検出されていないことから、フェノールの完全酸化反応過程の選択性は低いことが示された。

**放電回数との関係性** パルス放電処理の放電回数に対するフェノール水溶液の転化率および生成物の産出量は、HPLC 分析および TOC 分析から、(1), (2) 式を用いて算出された。

$$Yield = \frac{C_i}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$Conversion (\%) = \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

ここで、 $C_i$  は生成物のエリア濃度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、 $C_0$  は投入物のエリア濃度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、 $C$  は処理後のフェノールのエリア濃度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) を表す。図 4.8 はパルス放電処理に対する転化率を示す。フェノールの転化率は、常温から亜臨界状態 (523 K, 11 MPa) での熱処理で、約 4% で、パルス放電処理 1000 回 (523 K, 20 MPa) で約 13% となり、放電回数を増加すると徐々に転化率は増加され、パルス放電処理 4000 回 (523 K, 20 MPa) で約 17% に達した。

亜臨界水中のパルス放電処理によるフェノール転化および反応について、その有効性を検証するために、実験条件を 3 パターン、a) 亜臨界水酸化処理 (0.1 M, 523 K, 11 MPa, 0 times), b) 水中パルス放電処理 (0.1 M, 301 K, 0.1 MPa, 10,000 times), c) 亜臨界水中パルス放電処理 (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。図 4.9 に 3 つの方法の実験データを示した。その結果、(a), (b) のフェノール転化率は約 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約 13% と 3 倍以上に上昇した。

#### 4.2.3 考察およびまとめ

**亜臨界水中のフェノール転化に対する反応経路の考察** 非水和性の油状物質から確認された phenoxy 三量体は、m-配位体であることが確認された。このことは、有機化学の一般的な法則から生成するのは難しい反応である。この結果は、亜臨界水中でのパルス放電処理でのフェノールに対する反応経路は、先行研究である大気圧水中放電のフェノール処理や超臨界水中の酸化過程によるフェノール分解と異なることが示唆された [5, 6]。また、亜臨界水中のパルス放電処理を備えたフェノール転化に対する反応経路が、フェノール水溶液の分解についての先行研究に基づいて推定された [7, 8]。図 4.10

は、亜臨界水中におけるフェノール重合に対する可能な反応経路である。フェノール多量体への可能な経路は赤・青文字部分の 2 経路：1) 部分酸化反応 2) 完全酸化反応，があり，回収サンプルには二酸化炭素，有機酸，ジヒドロキシベンゼン類は含まれていないことから，赤文字部分 1)からの部分酸化による重合反応経路が提案された。注入エネルギーによる詳細な検討が必要となるが，フェノキシ基ラジカルの反応が優先的に進行した可能性がある。つまり，フェノールを試験試料とした重合反応においては，フェノキシ基ラジカルの濃度は重要な要因になるだろう。つまり，フェノキシ基ラジカル濃度を制御することで，得られる重合体の重合度を制御できる可能性がある。さらに，フェノールの多量体が検出されるなど，亜臨界水中でのパルス放電処理の有効性が示され，このことから，亜臨界水中のパルス放電処理はフェノールの転化率を促進することが認められた。

亜臨界水中のパルス放電処理でフェノール転化率やフェノール多量体の生成等で一定の有効性が示された。その実験結果をまとめると以下のようなになる：

- 1) フェノールの最も高い転化率は，亜臨界水中パルス放電処理で 523 K，20 MPa および 4 000 回の放電処理で示された約 17%でした。
- 2) フェノールの重合化 (phenoxy 二量体および三量体) はパルス放電を備えた高温実験における油状物質として得られた。
- 3) phenoxy 三量体は，m-配位体であることが確認された。これは，有機化学の一般的な原理からの新しい反応経路の可能性を有している。
- 4) フェノール多量体の反応経路は，回収試料の確認から，フェノキシ基ラジカルによる部分酸化反応が進行したと考えられる。

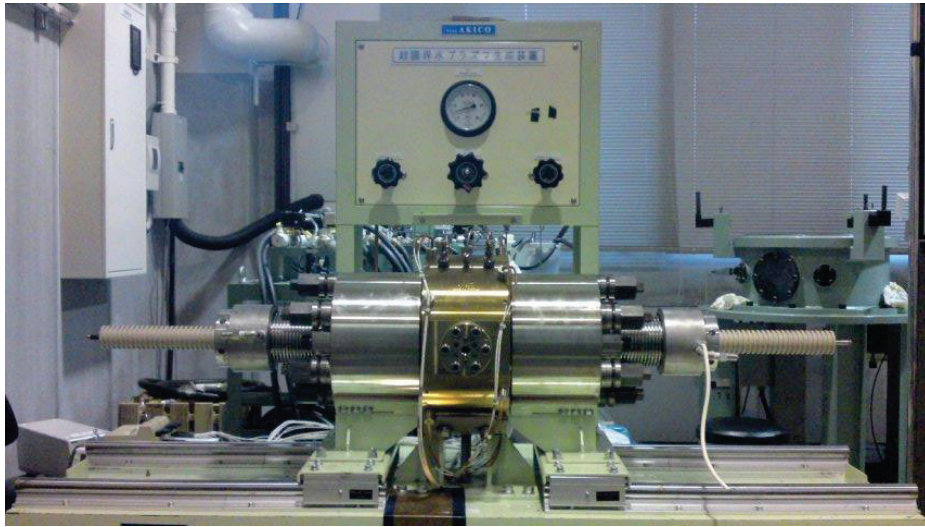


図 4.3 試験セルの全体写真（亜臨界水）

表 4.4 試験セルの設計仕様

高温高圧反応容器	900 mL
設計圧力	30 MPa
設計温度	573 K
材質	SUS-316
セル内寸法	内径 $\phi 105 \times$ 長さ 90 mm
セル構造	円筒横型（両端蓋板付）
可視窓ガラス	サファイアガラス（ $\phi 15$ ）対面 2ヶ所
内部絶縁	セラミック絶縁材
ヒーター温度制御	P・I・Dサイリスタ制御
セル内温度表示	デジタル温度計 1台
ブルドン式圧力計	SUS-316 $\phi 100$ 1台
外部ブッシング	PEEK樹脂

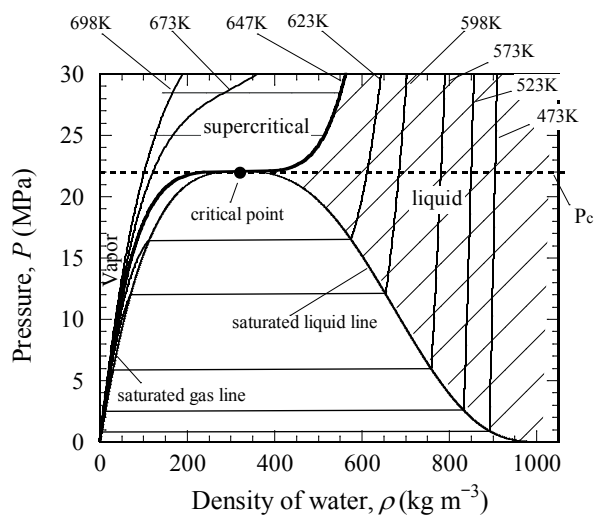


図 4.4 水の(P- $\rho$ -T) 曲線

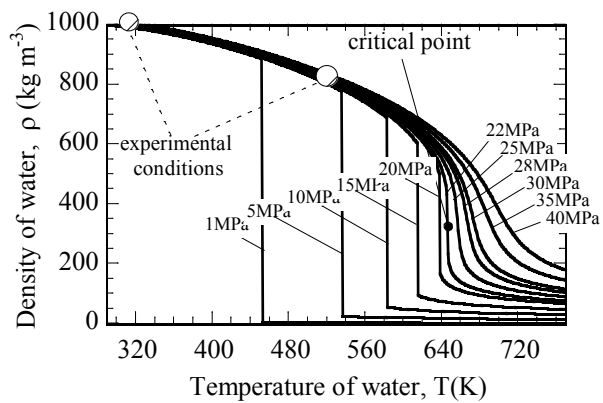


図 4.5 水の(P- $\rho$ -T) 曲線中の実験条件



表 4.5 生成物の分析方法

GC-MS	Column	HP-5 MS capillary column system
	Detector (MS)	HP model 6890 series GC system 5973 mass selective detector
	Temperature program	5 K / min. (318 to 543 K)
	Carrier gas	Helium (1.5 ml / min.)
HPLC	Column	Inertsil ODS-3
	Detector	UV-VIS (280 nm)
	Flow rate	1.0 ml / min.
	Mobile phase	CH <sub>3</sub> CN / H <sub>2</sub> O = 1 / 4
MALDI-TOF/MS	Acceleration voltage	+25 kV
	Nitrogen laser	337 nm (3 ns pulse width)
	Laser probe	Laser probe Rm-3700 Universal radiometer
	Matrix	2,5-Dihydroxybenzoic acid (DHB)
TOC	TOC - 5050A (Shimadzu corporation)	
GC-TCD	GC2800T	
	Column	SUS I. D. 3 Φ × 2 m
	Column packing	Unibeads C 60/80
	Temperature	200 °C
XRF	Current	3 uA
	Acceleration voltage	50 kV
	Detector	Si (Li) semi conductor detector
	Analyze	SEA - 2001 (Seiko Instruments Inc.)

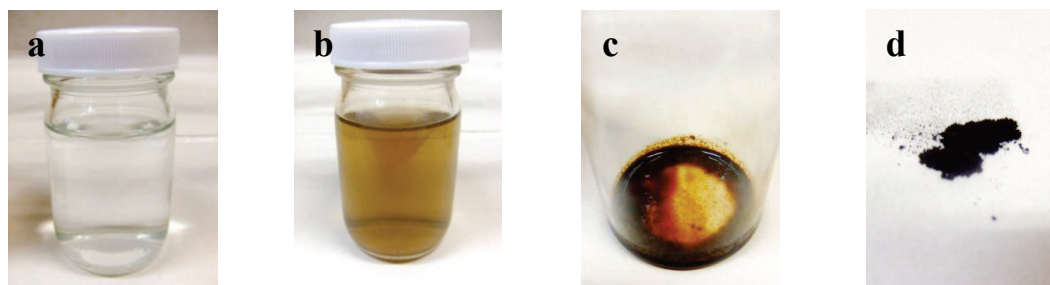


図 4.6 a) フェノール溶液, 生成物: b) 放電処理後のフェノール溶液 c) 油状生成物 d) 回収粉

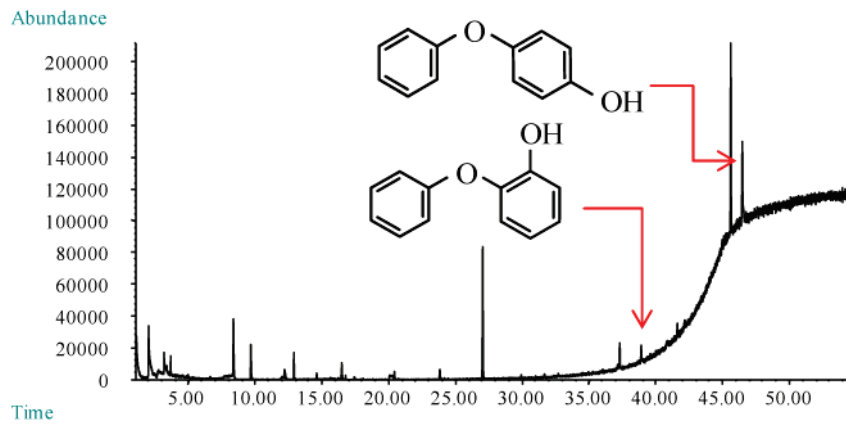


図 4.7(a) 3500 回のパルス放電処理後の油状生成物 : 4-Phenoxyphenol, 2-Phenoxyphenol

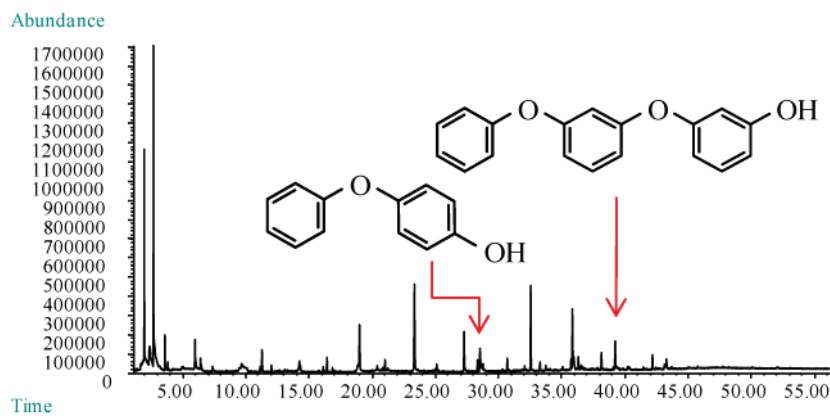


図 4.7(b) 4000 回のパルス放電処理後の油状生成物 : 4-Phenoxyphenol, 1, 4-Phenoxyphenoxyphenol

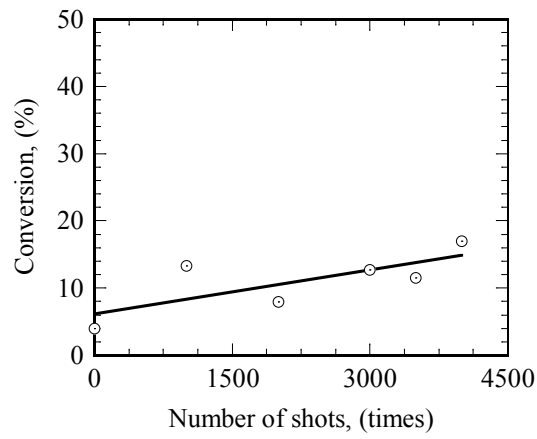


図 4.8 パルス放電処理回数と転化率の関係

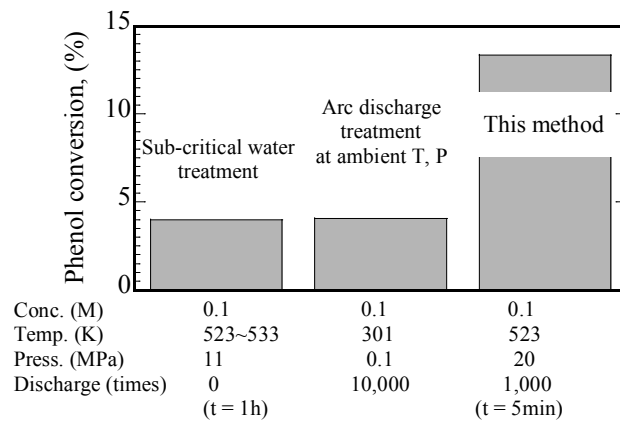


図 4.9 異なる3種の方法によるフェノール転化率の比較

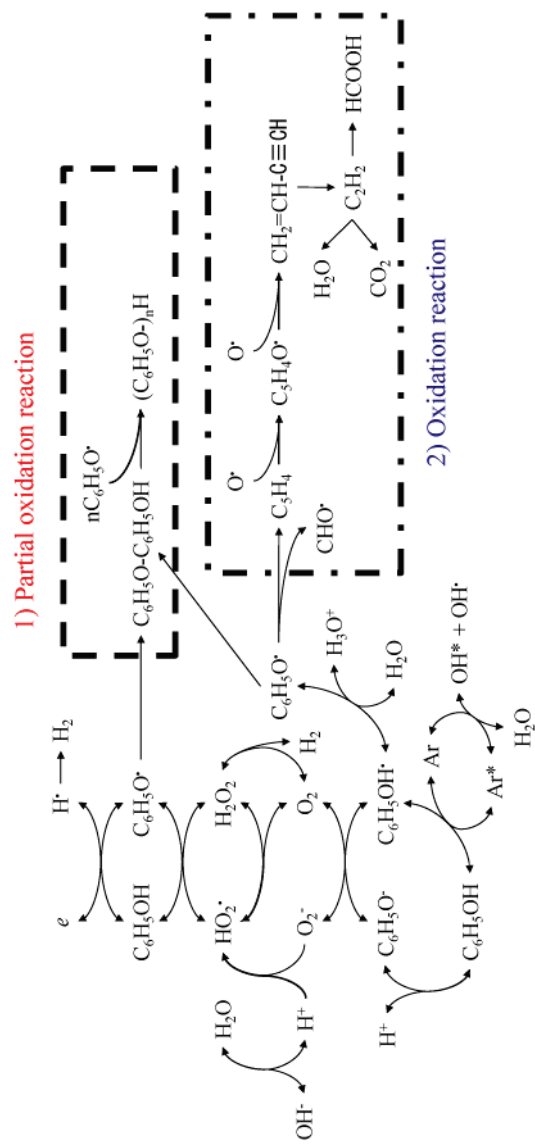


図 4.10 フェノール重合に対する可能な反応プロセス

## 第5章 総括

新たな放電研究の領域として、超臨界流体と放電プラズマの融合が注目されている。その背景は、超臨界流体における輸送物性の特異性により、物質移動速度や熱移動速度を促進性、反応経路の制御、拡散過程の高速化や溶媒効果などの極めて高いポテンシャルと放電プラズマの高い活性力を組み合わせることである。そのためには、超臨界流および放電プラズマの優位性を保持しながら、融合する必要がある。

本研究では、超臨界流体中の放電特性、電極の極性効果、電極の形状効果を調査し、反応器の設計に対する絶縁耐性、サイズ効果、体積放電に対するパルス放電の現象観測などを調査した。併せて、超臨界流体中でのパルス・アーク放電（熱平衡プラズマ）による反応実験を実施した。

第1章では、本研究の背景である超臨界流体について二酸化炭素、水、ヘリウムの熱力学的性質を述べ、放電プラズマについては、超臨界流体中での放電プラズマの先行研究を紹介し、特に、重要と考える高密度流体中のパッシェンの法則の成立限界、高密度流体中のプラズマ状態について述べた。

2章1節では、SCFを備えたプラズマ・リアクターを開発する第一歩として、高電圧直流電源によるCO<sub>2</sub>（ガス相、液相、超臨界相）のPBD現象およびBVD特性について、不平等電界を形成する針対平板の対向電極を用いて詳細に調査した。実験結果は以下のように要約できる：1) 負極性直流コロナ放電はガス相において不安定であり、液相および超臨界相においては明確なコロナ放電が確認された。2) ストリーマ理論により推定されたコロナ開始電圧、ガス相の低密度領域0.1~30 kgm<sup>-3</sup>で測定された破壊電圧の実験値により精度で一致した。3) 密度に対するBDV特性の傾斜はガス相で最大であり、液相および超臨界相では温度上昇とともに減少する。また、破壊電圧値は、超臨界相および液相の高密度領域で広く分散する傾向が確認された。4) 液相の破壊機構は臨界圧P<sub>c</sub>を境に区別され、高加圧液相では非泡トリガー破壊機構で、低加圧液相は泡トリガー破壊機構であることが提案された。また超臨界相の破壊機構は高加圧液相と類似で、破壊電圧の密度および温度依存性は、破壊機構と関係性が示唆された。

2章2節では、超臨界プラズマ・リアクターを設計するために要求される不平等電界を形成する電極形状において、SCCO<sub>2</sub>中の針電極に対する極性効果と電極形状効果について、直流電圧を印加することにより詳細に調査した。実験結果は以下のように要約できる：1) ガス相で負極性BDVは正極性BDVより低く、飽和および亜臨界近傍の高密

度領域において、電気歪み効果によってBDVが影響されたように考えられる。2) ガス相で正極性BDVは広くばらつき、密度に対する正極性BDVの最低値は負極性BDVに近い値を示した。3) ガス相から液相、あるいはガス相から亜臨界相での相転移点近傍で、密度に対するBDV特性は負・正極性の両極性で不連続を示した。4) SCCO<sub>2</sub>では、密度に対するBDV特性の傾斜は正極性BDVのそれより大きい。密度に対する両極性のBDV特性曲線は、ある密度 $\rho_{cp}$ において交差し、その交差点は針電極の曲率半径の増加に伴い線形に増加した。

3章1節では、超臨界二酸化炭素中での針対平板電極(10 mm)を用いたパルス放電では2種類の放電形態：パルス・ストリーマ状コロナ放電とパルス・アーク放電の生成に成功した。その破壊特性と媒質密度の特異な関係性を見出した。実験結果は以下のように要約できる：1) 印加電圧の遅延時間が認められ、圧力を上昇すると絶縁破壊の遅延時間は増加するが、臨界点近傍(亜臨界相)において不連続点が存在し、急激な減少と増加・飽和傾向が確認された。2) パルス放電プラズマ(アーク放電とストリーマ状コロナ放電)が一眼レフカメラで観測され、放電チャネル径と放電輝度は圧力に依存することが確認された。3) 注入エネルギーと遅延時間には関連性があり、絶縁破壊の遅延時間が長いときには、注入エネルギー低下し、対照的に絶縁破壊の遅延時間が短いときは、注入エネルギーが増加する結果が確認された。

3章2節では、準平等電界を形成する球電極間(200  $\mu\text{m}$ )における実験で、ワイブル分布を適用して、統計的破壊特性を二酸化炭素のガス相から液相・超臨界相にわたる広い範囲で統計的破壊特性を詳細に調査した。さらに、ワイブル形状変数 $m$ と等価な効果定数を与える破壊電圧に対する面積効果は、3種類球電極で検討された。実験結果は以下のように要約できる：1) SCCO<sub>2</sub>中のパルス破壊電圧の分散はワイブル分布に従い、ワイブル形状変数は、CO<sub>2</sub>媒質の状態に依存し、臨界点近傍において局所的な最大値を示した。2) 一定温度313 Kでの50%破壊電圧特性は50 から600  $\text{kgm}^{-3}$ までの密度領域で、密度増加とともに増加し、対照的に600  $\text{kgm}^{-3}$ 以上の密度領域では、低下傾向を示した。密度に対する破壊電圧の増加率は、ガス相から超臨界相に変化する領域(亜臨界領域)で変化した。3) 面積効果の測定から評価された効果定数の密度依存性は、ワイブル分布により見積られた形状変数の振る舞いと同一傾向を示した。しかしながら、その値は形状変数と比較して小さくなる結果で示された。

4章1節では、試験試料に濃度57%のトコフェロール混合物を選定し、SCCO<sub>2</sub>中のパルス放電処理で触媒を用いない反応実験を行った。トコフェロール混合物の他の生成物へ

の転換可能性およびトコフェロール異性体の有無について調査した。実験結果は以下のように要約できる：1) パルス放電処理で FAME の内容物が，他の化合物と比較して，6.1%から 16.1%まで増加した。2) グリセリドから FAME へ分解する可能性が示された。4 章 2 節では，亜臨界水条件下でフェノール水溶液のパルス放電反応実験を行い，亜臨界条件でのパルス放電処理の有効性や，その生成物および反応経路について調査した。実験結果は以下のように要約できる：1) フェノールの最も高い転化率は，亜臨界水中パルス放電処理で 523 K，20 MPa および 4000 回の放電処理で示された約 17%でした。2) フェノールの重合化 (phenoxy 二量体および三量体) はパルス放電を備えた高温実験における油状物質として得られた。3) phenoxy 三量体は，m-配位体であることが確認された。これは，有機化学の一般的な原理からの新しい反応経路の可能性を有している。4) フェノール多量体の反応経路は，回収試料の確認から，フェノキシラジカルによる部分酸化反応が進行したと考えられる。

超臨界領域を含んだ高圧・高密度下における放電プラズマの研究は，1950 年に D.R Young から始まり，近年において，東京大学の寺島らの超臨界二酸化炭素中の直流アーク放電や交流電源による誘電体バリア放電を始め，愛媛大学や東京農工大学の高周波アーク放電など活発に行われている。本研究でも直流電源やパルス電源を用いて，超臨界領域も含めた二酸化炭素中の破壊特性や超臨界二酸化炭素中および亜臨界水中において，パルス放電による反応実験等を行ってきた。それらの研究背景には，新規材料合成や新反応場の形成をめざしたものである。つまり，優れた特異性を有する超臨界流体と放電プラズマの融合によるシナジー効果を期待した研究である。しかし，本質的な融合を意味するものではない。超臨界流体の特異な性質である輸送物性や優れた溶媒能力を活かし，放電プラズマの反応活性力を融合するには，超臨界流体中での非熱平衡プラズマの制御は不可欠であり，その雰囲気流体の特徴を壊すことなく放電プラズマを融合する。高圧・高密度領域での放電プラズマの生成は，放電空間に投入された電界強度や媒質密度に依存し，指標となる電子エネルギーは投入された電界強度と媒質密度の逆数積に比例する。つまり，平均自由行程が短い放電空間では，十分な高電界および高エネルギー電子の生成は衝突電離係数を増大させる上で重要な要素となる。一方で，高圧・高密度領域での電離原子(分子)数の急激な増加は，その放電空間が瞬時に全路破壊へ移行することを意味する。それゆえ，一般に，高圧・高密度領域での放電プラズマの制御は困難である。上述のことから，高電界による媒質電離が始まり，電子なだれに移行する前に高電界を遮断する時空間の制御が可能になれば，超臨界流体と放電プラズマのシナジー効果が期待できる。つまり，急峻な立ち上がりをもつナノ秒パルス放電は超臨界流体を乱すことなく，放電による活性種(ラジカル)を十分に提供できる可能性があり，

まだまだ、多くの興味深い現象を含む研究領域であるに違いない。超臨界流体中での放電プラズマの反応に対する一定の有効性を示せたが、今後のより詳細な放電観測により、超臨界流体中での放電プラズマの真の融合が期待される。



## 参考文献

### 第1章 序論

- [1] 荒井康彦監修, 超臨界流体のすべて, テクノシステム, (2002).
- [2] Y. Arai, T. Sako, and Y. Takebayashij, “Supercritical Fluids. Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications” Berlin, Germany: Springer (2002).
- [3] K.M. Dooley, C.C. Koa, R.P. Gambrell, and F.C. Knopf, “The Use of Entrainers in the Supercritical Extraction of Soils Contaminated with Hazardous Organics”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26 (10), (1987) pp. 2058-2062.
- [4] G. Madras, C. Erkey, and A. Akgerman, “Supercritical Fluid Extraction of Organic Contaminants from Soil Combined with Adsorption onto Activated Carbon”, *Environ. Prog.*, Vol. 13 (1), (1994) pp.45-50.
- [5] B.C. Roy, M. Goto, and T. Hirose, “Extraction of Ginger Oil with Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Modeling”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 35, (1996) pp.607-612.
- [6] M.A. McHugh, V.J. Krukonic, “Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, 2nd ed.” Butterworth-Heinemann: Boston (1994).
- [7] G. Brunner, “Supercritical Fluids: Technology and Application to Food Processing”, *J. Food Eng.*, Vol. 67, (2005) pp.21-33.
- [8] J. Suehiro, K. Yamamoto and M. Hara, *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 24, (1991) pp.1360-1366.
- [9] 原 雅則, 低温工学, Vol. 24, (1989) pp.8-17.
- [10] M. Hara and J. Gerhold, *Cryogenics*, Vol. 38, (1998) pp.1053-1061.
- [11] 赤坂 正則, 村岡 克紀, 渡辺 征夫, 蛭原 健治, プラズマ工学の基礎, (1984).
- [12] 八坂 保能, 放電プラズマ工学, 森北出版株式会社, (2007).
- [13] P. Lukes, A.T. Appleton and B.R. Locke, “Hydrogen Peroxide and Ozone Formation in Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactors”, *IEEE Trans. On Industry Applications*, Vol.40 No.1, (2004) pp. 60 – 67.
- [14] D.R. Grymonpre, W.C. Finney, R.J. Clark and B.R. Locke, “Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactors for Organic Compound Degradation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 43, (2004) pp. 1975 – 1989.
- [15] P. Lukes and B.R. Locke, “Degradation of Substituted Phenols in a Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactor”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 44, (2005) pp. 2921 – 2930.
- [16] P. Lukes, M. Clupek, V. Babicky, V. Janda and P. Sunka, “Generation of ozone by pulsed

- corona discharge over water surface in hybrid gas–liquid electrical discharge reactor”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 38, (2005) pp.409 – 416.
- [17] 原 雅則, 秋山 秀典, 高電圧パルスパワー工学, 森北出版株式会社, (1991).
- [18] 京都ハイパワーテクノロジー研究会編, パルスパワー工学の基礎と応用, 近代科学社, (1992).
- [19] 低温工学協会編, 超伝導・低温工学ハンドブック, オーム社, (1993).
- [20] Y. Zhang, J. Yang and Y-X. Yu, *J. Chem., B*, Vol. 109, (2005) p.13375.
- [21] D.R Young, “Electric Breakdown in CO<sub>2</sub> from Low Pressure to Liquid State”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 21, (1950) pp. 222-231.
- [22] P.K Watson and A. H. Sharbaugh, “The Electric Strength of Nitrogen at Elevated Pressures and Small Gap Spacings”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 40, (1969) pp. 328-334.
- [23] R.J. Meats, “Pressurized-Helium Breakdown at Very Low Temperatures”, *Proc., IEE*, Vol. 119, (1972), pp. 760-765.
- [24] I. Ishii and T. Noguchi, “Dielectric breakdown of supercritical helium”, *Proc., IEE*, Vol. 126, (1979), pp. 532-536.
- [25] S. Nakayama and D. Ito, *Cryogenics*, 26, (1986), pp.12-18.
- [26] T. Ito and K. Terashima, “Generation of micrometer-scale discharge in supercritical fluid environment”, *Appl. Phys. Lett.*, Vol.80, No.16, (2002) pp. 2854-2856.
- [27] E.H. Lock, A.V. Saveliev and L.A. Kennedy, “Initiation of Pulsed Corona Discharge under Supercritical Conditions”, *IEEE Trans. on Plasma Science*, Vol.33, No.2 (2005) pp.850-853.
- [28] T. Ito, H. Fujiwara and K. Terashima, “Decrease of breakdown voltages for micrometer-scale gap electrodes for carbon dioxide near the critical point: Temperature and pressure dependencies”, *J. Appl. Phys.*, Vol.94, No.8, (2003) pp.5411-5413.
- [29] A. Kawashima, H. Toyota, S. Nomura, T. Takemori, S. Mukasa, T. Maehara and H. Yamashita, “27.12 MHz plasma generation in supercritical carbon dioxide”, *J. Appl. Phys.*, Vol.101, No.9 (2007).pp. 093303-1-093 303-4.
- [30] T. Ito, K. Katahira, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki and K. Terashima, “Carbon nanotube and nanopolyhedron syntheses by a discharge under a supercritical fluid environment”, *J. Mater. Chem.* Vol.14, (2004) pp. 1513-1515.
- [31] M. Sawada, T. Tomai, T. Ito, H. Fujiwara and K. Terashima, “Micrometer-scale discharge in high-pressure H<sub>2</sub>O and Xe environments including supercritical fluid”, *J. Appl. Phys.*

Vol.100, (2006) p. 123304.

- [32] T. Tomai, T. Ito and K. Terashima, “Generation of dielectric barrier discharge in high-pressure N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> environments up to supercritical conditions”, *Thin Solid Films*, Vol.506/507, (2005) pp. 409-413.
- [33] T. Tomai, K. Katahira, H. Kubo, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki and K. Terashima, “Carbon materials syntheses using dielectric barrier discharge microplasma in supercritical carbon dioxide environments”, *J. Supercritical Fluids*, Vol.41, (2007) pp. 404-411.
- [34] Y. Suga, T. Nakajima and T. Watanabe, “Generation of Dielectric Barrier Discharge Plasma in Supercritical Argon for Material Synthesis”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.49, (2010) p. 076002.
- [35] K. Saitow, “Silicon Nanoclusters Selectively Generated by Laser Ablation in Supercritical Fluid”, *J. Phys. Chem. B* Vol. 109, (2005) pp. 3731 – 3733.
- [36] K. Saitow, T. Yamamura, T. Minami, “Gold Nanospheres and Nanonecklaces Generated by Laser Ablation in Supercritical Fluid”, *J. Phys. Chem. C* Vol. 112, (2008) pp. 18340 – 18349.

## 第 2 章 超臨界二酸化炭素中での直流放電

- [1] Y. Arai, T. Sako, and Y. Takebayashij, “Supercritical Fluids. Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications” Berlin, Germany: Springer (2002).
- [2] K.M. Dooley, C.C. Koa, R.P. Gambrell, and F.C. Knopf, “The Use of Entrainers in the Supercritical Extraction of Soils Contaminated with Hazardous Organics”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26 (10), (1987) pp. 2058 – 2062.
- [3] G. Madras, C. Erkey, and A. Akgerman, “Supercritical Fluid Extraction of Organic Contaminants from Soil Combined with Adsorption onto Activated Carbon”, *Environ. Prog.*, Vol.13 (1), (1994) pp.45-50.
- [4] B.C. Roy, M. Goto, and T. Hirose, “Extraction of Ginger Oil with Supercritical Carbon Dioxide: Experiments and Modeling”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 35, (1996) pp.607-612.
- [5] M.A. McHugh, V.J. Krukoni, “Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, 2nd ed.” Butterworth-Heinemann: Boston (1994).
- [6] G. Brunner, “Supercritical Fluids: Technology and Application to Food Processing”, *J. Food Eng.*, Vol. 67, (2005) pp.21-33.
- [7] U. Topal, M. Sasaki, M. Goto, and K. Hayakawa, “Extraction of Lycopene from Tomato Skin with Supercritical Carbon Dioxide: Effect of Operating Conditions and Solubility Analysis”, *J. Agric. Food Chem.*, Vol. 54, (2006) pp.5604-5610.

- [8] M. Sahni, W.C. Finney and B.R Locke, "Degradation of Aqueous Phase Polychlorinated Biphenyls (PCB) Using Pulsed Corona Discharges", *J. Adv. Oxid. Technol.* Vol.8, No.1 (2005) pp.105-111.
- [9] A. Joshi, B.R. Locke, P. Arce, and W.C. Finney, "Formation of Hydroxyl Radicals, Hydrogen Peroxide and Aqueous Electrons by Pulsed Streamer Corona Discharge in Aqueous Solution", *Journal of Hazardous Waste*, Vol. 41 (1), (1995) pp.3-30.
- [10] R. Span and W. Wagner, "A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple Point Temperature to 1100K at Pressure up to 800MPa", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 25 (1996) pp.1509-1596.
- [11] A. Pedersen, "Calculation of Spark Breakdown Voltage or Corona Starting Voltage in Nonuniform Fields", *IEEE Trans. on PAS*, Vol.86 (1967) pp.200-206.
- [12] A. Rein, "Breakdown Mechanisms and Breakdown Criteria in Gases: Measurement of Discharge Parameters, A Literature Survey", *Electra*, No.32 (1974) pp.43-60.
- [13] N.H. Malik and A.H. Qureshi, "Breakdown Gradient in SF<sub>6</sub>-N<sub>2</sub>, SF<sub>6</sub>-Air and SF<sub>6</sub>-CO<sub>2</sub> Mixtures", *IEEE Trans. on EI*, Vol.EI-15, No.5 (1980) pp.413-418.
- [14] M.A. McHugh, V.J. Krukoni, "Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice, 2nd ed." Butterworth-Heinemann: Boston (1994).
- [15] T. Ito and K. Terashima, "Generation of Micrometer-scale Discharge in Supercritical Fluid Environment", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, (2002) pp.2854-2856.
- [16] S. Okabe, H. Goshima, A. Tanimura, S. Tsuru, Y. Yaegashi, E. Fujie, and H. Okuba, "Fundamental insulation characteristic of high-pressure CO<sub>2</sub> gas under actual equipment conditions," *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, Vol. 14, No. 1 (2007) pp. 83-90.
- [17] H. Goshima, H. Shinkai, and H. Fujinami, "Lightning impulse breakdown characteristics of high-pressure CO<sub>2</sub> compared with those of N<sub>2</sub> as alternative insulation gases to SF<sub>6</sub>," in *Proc. XIII Int. High Voltage Symp.*, Delft, The Netherlands, (2003).
- [18] I. Ishii and T. Noguchi, "Dielectric breakdown of supercritical helium," *Proc. Inst. Electr. Eng.*, Vol. 1266, (1979) pp. 532-536.
- [19] J. M. Meek and J. D. Craggs, *Electrical Breakdown of Gases*. Oxford, U.K.: Clarendon, (1953).
- [20] J. Gerhold, "High voltage problem at low temperature," in *Proc. 6th Int. Conf. Magnet Technol.*, Bratislava, Slovakia, Aug. 29-Sep. 2 (1977) pp. 982-991.
- [21] R. T. Harrold, "Physical aspects of vapor-mist dielectrics," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, Vol. IA-22, No. 1 (1986) pp. 63-69.
- [22] M. Yashima, H. Fujinami, and T. Takuma, "Breakdown characteristics of gases mixed with tetrachloroethylene mist under nearly uniform fields," *IEEE Trans. Electr. Insul.*, Vol. EI-25, No. 2 (1990) pp. 371-379.

### 第3章 超臨界二酸化炭素中でのパルス放電

- [1] Y. Arai, T. Sako, and Y. Takebayashij, “Supercritical Fluids. Molecular Interactions, Physical Properties, and New Applications” Berlin, Germany: Springer (2002).
- [2] K.M. Dooley, C.C. Koa, R.P. Gambrell, and F.C. Knopf, “The Use of Entrainers in the Supercritical Extraction of Soils Contaminated with Hazardous Organics”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 26 (10), (1987) pp. 2058-2062.
- [3] S. Masuda, S. Hosokawa, X. Tu and Z. Wang, “Novel plasma chemical technologies - PPCP and SPCP for control of gaseous pollutants and air toxics”, *J. Electrostatics*, Vol. 34, No. 4 (1995) pp.415-438.
- [4] R. Hackam and H. Akiyama, “Air pollution control by electrical discharges”, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol. 7, No. 5 (2000) pp.654-683.
- [5] T. Namihira, S. Tsukamoto, D. Wang, H. Hori, S. Katsuki, R. Hackam, H. Akiyama, M. Shimizu, and K. Yokoyama, “Influence of gas flow rate and reactor length on NO removal using pulsed power”, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, Vol. 29, (2001) pp.592-598.
- [6] T. Obo, S. Kunitomo and K. Suda, “Inactivation of Chlorine-Resistant Microorganisms by a Pulsed Discharge in water”, *IEEJ Trans. FM*, Vol. 124, No. 6 (2003) pp.471-476.
- [7] H. Akiyama et al., “Discharge plasma in supercritical fluid”, 2nd International Workshop on Microplasma, Hoboken, NJ, USA (2004).
- [8] T. Ito and K. Terashima, “Generation of micrometer-scale discharge in supercritical fluid environment”, *Appl. Phys. Lett.* Vol. 80, (2002) pp.2854-2856.
- [9] D.R. Young, “Electric Breakdown in CO<sub>2</sub> from Low Pressure to Liquid State”, *J. Appl. Phys.*, Vol.21, (1950) pp.222-231.
- [10] W. Weibull, "A Statistical distribution function of wide applicability", *J. Appl. Mech.*, Vol.18, (1951) pp. 293-297.
- [11] R.N. Mann, R. E. Schafer and N. D. Singpurwalla, “*Methods for Statistical Analysis of Reliability and Life Data*”, J. Wiley and Sons, New York, (1974).
- [12] W. B. Nelson, “*Statistical Methods for Accelerated Life Test Data - The Inverse Power Law Model*”, General Electric report, December (1970).
- [13] J. C. Fothergill, “Estimating the cumulative probability of failure data points to be plotted on Weibull and other probability paper”, *IEEE Trans. on El. Ins.*, Vol.25, (1990) pp. 489-492.
- [14] H. Goshima, N. Hayakawa, M. Hikita and H. Okubo, “Area and volume effects on breakdown strength in liquid nitrogen”, *IEEE Trans. on El. Ins.*, Vol.2, No.3 (1995) pp.376-384.

- [15] Standard IEC 56, Procedures for Goodness-of-fit Tests, Confidence Intervals and Lower Confidence Limits for Weibull Distributed Data.
- [16] C. Chauvet and C. Laurent, "Weibull Statistics in Short-term Dielectric Breakdown of Thin Polyethylene Films", IEEE Trans. on El. Ins., Vol.28 No.1, (1993) pp18-29.
- [17] R.N. Mann, R.E. Schafer, N.D. Singpurwalla, "Methods for Statistical Analysis of Reliability and Life Data", J. Wiley and Sons, New York, (1974).
- [18] W.B. Nelson, "Statistical Methods for Accelerated Life Test Data - The Inverse Power Law Model", General Electric report, December (1970).
- [19] J.C. Fothergill, "Estimating the Cumulative Probability of Failure Data Points to be Plotted on Weibull and other Probability Paper", IEEE Trans. on El. Ins., Vol. 25, (1990) pp. 489-492.
- [20] J.H.K. Kao, "A Summary of some New Techniques on Failure Analysis", Proc. 6th Nat. Symp. Reliab. Qual. Contr. in Electronics, (1960) pp. 190-201.
- [21] A.De S. Jayatilaka and K. Trustrum, "Statistical approach to brittle fracture", Journal of Materials Science, Vol.12, (1977) pp. 1426-1430.
- [22] T. Nitta, N. Yamada and Y. Fujiwara, "Area effect of electrical breakdown in compresses SF<sub>6</sub>", IEEE Trans. on Power Apparatus and System, Vol.93 No.2, (1974) pp. 623-629.
- [23] K. Kobayashi, S. Umebayashi, K. Kishi, N.J. Tighe and R.J. Fields, "Fracture strength and Weibull distribution of  $\beta$ -sialon", Yogyo-Kyokai-Shi, Vol.89, (1981) pp. 550-555.

#### 第4章 超臨界流体中でのパルス放電による反応実験

- [1] C. Ming, W. Caijuan, R. Qilong, Y. Yiwen and H. Mei, "Conversion of Non- $\alpha$ -Tocopherols to  $\alpha$ -Tocopherol in Fixed Bed Reactor", Chinese J. Chem. Eng., Vol. 12 (4), (2004) pp. 561-565.
- [2] T. Fang, M. Goto, X. Wang, X. Ding, J. Geng, M. Sasaki, T. Hirose, "Separation of natural tocopherols from soybean oil byproduct with supercritical carbon dioxide", J. Supercrit. Fluids, Vol. 40 (1), (2007) pp.51-58.
- [3] J.M. Marchetti, V.U. Miguel and A.F. Errazu, "Possible Method's for Biodiesel Production" Renewable and Sustainable Energy Reviews Vol. 11 (6), (2007) pp1300-1311
- [4] M. Breuninger, "Preparation of  $\alpha$ -tocopherol by catalytic methylation of other tocopherols", European Patent EP882722, (1998).
- [5] D. Swern, Bailey's Industrial oils and fats, John Wiley & Sons, New York, (1986).
- [6] Y. Zhao, G. Sheng, D.Wang, Pilot-Scale isolation of tocopherols and phytosterols from soybean sludge in a packed column using supercritical carbon dioxide, in Proc. 5th Int. Symp. on Supercrit. Fluids, Atlanta, Georgia, USA, April 8-12, (2000).

- [7] C. J. Martino, P. E. Savage, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 38, (1999) p.1775.
- [8] R. E. Maleczka, Jr., F. Shi, D. Holmes, M. R. Smith, III, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.125, (2003) p.7792.
- [9] R. Hayashi, K. Ohkuma, K. Tonokura, and Y. Oshima, "Contribution of ionic reaction to phenol oxidation mechanism in sub- and supercritical water", *J. Chem. Eng. Jpn.* Vol. 40, (2007) pp.556-564.
- [10] S. Tomizawa and M. Tezuka, "Kinetics and mechanism of the organic degradation in aqueous solution irradiated with gaseous plasma", *Journal of Plasma Chemistry and Plasma Process*, Vol. 27, (2005) pp.486-495.

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々にご指導、ご助言、ご協力を頂き本論分をまとめることができました。ここに感謝の意を表します。

本論文をまとめる機会を与えて下さり、常にご指導頂きました秋山秀典教授に心より感謝の意を表します。また、秋山秀典教授を中心としたパルスパワー研究室の皆様とグローバル COE 関係の皆様には、本研究の遂行とグローバル COE 業務の両立に際して、多大なるご配慮とご協力を頂きました。ここに感謝の意を表します。また、事務支援者である山内隆子氏、秋山真理子氏には、研究遂行のための事務処理等で大変お世話になりました。

本論文の審査委員でもある秋山秀典教授（主査）、中村有水教授、勝木淳教授、Hamid R. Hosseini 教授、佐久川貴志准教授には、本論文をまとめるにあたり大変貴重なご指導、ご助言を賜りました。ここに深く感謝致しますと共に心より御礼申し上げます。

パルスパワーの研究を始めた当初から、高電圧実験での議論や助言を頂きました浪平隆男准教授、王斗艶特任助教に感謝致します。また、超臨界流体と放電プラズマの融合の研究遂行において、化学反応工学の立場から助言頂きました後藤元信教授、佐々木満准教授、Bhupesh Chandra Roy 教授、Tao Fang 教授、Wahyudiono 博士に感謝致します。

本論文の成果の多くは、秋山研究室の卒業生である上村彰博氏、高出麻耶氏、福原英幸氏、宮地一総氏、後藤研究室の卒業生である白岳憲之介氏、森島孝臣氏、吉田暁弘氏、三樹将史氏、秋山研究室の在学生である博士後期課程1年の猪原武士氏、修士課程1年の亀田卓氏、学士課程4年の古里友宏氏、後藤研究室の在学生である博士後期課程1年の永淵功一氏、修士課程2年の渡辺弘氏らの実験の協力によりなされました。ここに感謝の意を表します。また同期に学位論文を修める秋山雅裕氏を始めとして、研究活動で苦楽を共にしてきた学生の皆様に感謝致します。

日頃の研究に対する研究者としての姿勢や論文執筆において、大変有意義な議論と助言を下さり、貴重な経験と豊富な知識をおしみなく注いで頂きました原雅則客員教授に心から深く感謝の意を表します。

最後に、本論文をまとめるにあたり常に暖かく励まし、気遣ってくれた家族に感謝します。とりわけ忙しい私を支えながら家庭を守り、心を癒してくれた妻恵美と一人息子の汰樹に心より感謝致します。

平成23年3月



## 本論文に関する研究業績

### 1. 学術論文

- [1]. 喜屋武 毅, 猪原 武士, 秋山 秀典, 原 雅則, “超臨界流体の誘電・放電・プラズマ特性”, プラズマ・核融合学会誌, 第 86 巻, 第 6 号, pp.317-323.
- [2]. T. Kiyam, M. Takade, T. Namihira, M. Hara, M. Sasaki, M. Goto and H. Akiyama, “Polarity Effect in DC Breakdown Voltage Characteristics of Pressurized Carbon Dioxide up to Supercritical Condition”, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol.36, No.3, pp.821-827.
- [3]. T. Kiyam, A. Uemura, B.C. Roy, T. Namihira, M. Hara, M. Sasaki, M. Goto and H. Akiyama, “Negative DC Prebreakdown Phenomena and Breakdown Voltage Characteristics of Pressurized Carbon Dioxide up to Supercritical Conditions”, IEEE Transactions on Plasma Science, Vol.35, No.3, pp.656-662.
- [4]. T. Kiyam, K. Miyaji, T. Ihara, M. Hara and H. Akiyama, “Pulsed Breakdown Voltage Characteristics of Pressurized Carbon Dioxide up to Supercritical Conditions”, Proceedings of IEEE International Pulsed Power Conference, pp.431-434.
- [5]. T. Kiyam, A. Uemura, K. Tanaka, C.H. Zhang, T. Namihira, T. Sakugawa, S. Katsuki, H. Akiyama, B.C. Roy, M. Sasaki and M. Goto, “Pulsed Discharge Plasmas in Supercritical Carbon Dioxide”, Proceedings of 15th IEEE International Pulsed Power Conference, pp.942-945.
- [6]. T. Kiyam, T. Namihira, T. Sakugawa, S. Katsuki and H. Akiyama, “Characteristics of Pulsed Discharge Plasmas in Supercritical Carbon Dioxide”, RESEARCH REPORT, NIFS-PROC Series, Vol.61, pp.76-79.
- [7]. T. Kiyam, M. Sasaki, T. Ihara, T. Namihira, M. Hara, M. Goto and H. Akiyama, “Pulsed Breakdown and Plasma-Aided Phenol Polymerization in Supercritical Carbon Dioxide and Sub-Critical Water”, Plasma Processes and Polymers, Vol.6, No.11, pp.778-785.
- [8]. M Goto, M Sasaki, T. Kiyam, T Fang, B.C. Roy, T Namihira, H Akiyama and M Hara, “Reaction in Plasma Generated in Supercritical Carbon Dioxide”, IOP Publishing, Journal of Physics, Conference Series 121, 082009

### 2. 著書

特になし

### 3. 資料

- [1]. M. Takade, T. Kiyam, K. Miyaji, T. Namihira, M. Hara and H. Akiyama, “Plasma Production in Pressurized Carbon Dioxide up to Supercritical Conditions”, Proceedings of the 14th International Congress on Plasma Physics September 8-12, (2008), Fukuoka,

Japan.

- [2]. T. Kiyam, A Uemura, B.C. Roy, T. Namihira, H. Akiyama, M. Sasaki, M. Goto and M. Hara, “Characteristics of Direct Current Electric Discharges in Supercritical Carbon Dioxide”, 8th International Symposium on Supercritical Fluids, November 5-8, (2006), Kyoto, Japan
- [3]. C. H. Zhang, T. Kiyam, T. Namihira, A. Uemura, S. Katsuki, H. Akiyama, T. Fang, M. Sasaki and M. Goto, “Generation of DC Corona Discharge in Supercritical CO<sub>2</sub> for Environment Protection Purpose”, Industry Applications Conference, Fourtieth IAS Annual Meeting, Vol. 3, (2005) pp.1845-1848.
- [4]. C. H. Zhang, T. Kiyam, T. Fang, T. Namihira, A. Uemura, S. Katsuki, H. Akiyama, M. Sasaki and M. Goto, “Experimental Study on Plasma Generated in Supercritical Carbon Dioxide” Fifth Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, China, September 12-16, (2005).
- [5]. M. Sasaki, T. Namihira, B.C. Roy, M. Goto, H. Akiyama, T. Kiyam, T. Sakugawa, S. Katsuki, “Generation of Discharge Plasmas in Supercritical CO<sub>2</sub> and Its Application to Organic Reaction”, Joint 20th AIRAPT - 43th EHPRG, International Conference on High Pressure Science and Technology, June 27-July 1, Karlsruhe, Germany (2005).
- [6]. M. Sasaki, T. Namihira, B.C. Roy, M. Goto, H. Akiyama, T. Heeren, T. Kiyam, S. Katsuki, “Generation of Large-Capacity Discharge Plasmas in Supercritical Carbon Dioxide and It's Application to Organic Reactions”, International Symposium on Supercritical Fluid, Orlando, Florida USA, May 1-4, (2005).
- [7]. H. Akiyama, M. Goto, T. Namihira, M. Sasaki, T. Heeren, B.C. Roy, T. Kiyam and K. Sunao, “Plasma Production in Supercritical Fluid”, 2nd International Workshop on Microplasmas, October 6-8, (2004), Stevens Institute of Technology Hoboken, NJ, USA.
- [8]. 喜屋武 毅, 宮地 一総, 猪原 武士, 原 雅則, 秋山 秀典, “臨界二酸化炭素中での破壊前駆現象と絶縁破壊特性”, 日本物理学会講演概要集, 第 64 卷 第 2 号 (2009) p.136.
- [9]. 高出 麻耶, 喜屋武 毅, 宮地 一総, 浪平 隆男, 原 雅則, 秋山 秀典, “加圧二酸化炭素から超臨界状態での直流絶縁破壊における極性効果”, 平成 20 年 電気学会全国大会, 福岡工業大学, (2008 年 3 月).
- [10]. 後藤 元信, 佐々木 満, 吉田 暁弘, 三樹 将史, 斉藤 崇, 喜屋武 毅, 浪平 隆男, 秋山 秀典, “超臨界流体中での放電プラズマを利用した反応場の創出”, 化学工学会 九州支部 沖縄大会, (2008 年 8 月).
- [11]. 吉田 暁弘, 三樹 将史, 喜屋武 毅, 高出 麻耶, 宮地 一総, 斉藤 崇, 秋山 秀典, 原 雅則, 佐々木 満, 後藤 元信, “高温高压水中でのパルス放電プラズマによる芳香族化合物の分子変換”, 第 45 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, (2008 年 7 月).

- [12]. 三樹 将史, 吉田 暁弘, 喜屋武 毅, 高出 麻耶, 宮地 一総, 斉藤 崇, 秋山 秀典, “亜臨界水中プラズマ放電を用いたフェノールの反応”, 第 45 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, (2008 年 7 月).
- [13]. 方 涛, 佐々木 満, 喜屋武 毅, 斉藤 崇, 森島 孝臣, 上村 彰博, 高出 麻耶, B.C. Roy, 浪平 隆男, 後藤 元信, 秋山 秀典, 原 雅則, “Preliminary Study on Generation and Application of Plasma in Supercritical Fluids”, 化学工学会, 第 72 年会, 京都, (2007 年 3 月).
- [14]. 上村 彰博, 喜屋武 毅, 高出 麻耶, B.C. Roy, 浪平 隆男, 秋山 秀典, 原 雅則, 佐々木 満, 後藤 元信, “超臨界二酸化炭素中における負極性 DC の絶縁破壊現象”, プラズマ・核融合学会 第 23 回年会, 茨城, (2006 年 11 月).
- [15]. 喜屋武 毅, 上村 彰博, 高出 麻耶, B.C. Roy, 森島 孝臣, 浪平 隆男, 秋山 秀典, 原 雅則, 佐々木 満, 後藤 元信, “超臨界流体中における放電プラズマの基礎特性”, 第 47 回高圧討論会, 熊本, (2006 年 11 月).
- [16]. 上村 彰博, 喜屋武 毅, B.C. Roy, 高出 麻耶, 浪平 隆男, 勝木 淳, 秋山 秀典, 原 雅則, 佐々木 満, 後藤 元信, “超臨界二酸化炭素中における絶縁破壊特性” 平成 18 年度 電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 熊本, (2006 年 7 月).
- [17]. 佐々木 満, 浪平 隆男, B.C. Roy, 喜屋武 毅, 方 涛, 後藤 元信, 秋山 秀典, 佐久川 貴志, 勝木 淳, “超臨界プラズマを用いた有機物の分子変換法の開発”, 化学工学会年会, 東京 (2006 年 3 月).
- [18]. 上村 彰博, 喜屋武 毅, B.C. Roy, 浪平 隆男, 勝木 淳, 秋山 秀典, 佐々木 満, 後藤 元信, “超臨界二酸化炭素中におけるパルス放電プラズマの諸特性”, 電気関係学会九州支部第 58 回連合大会 福岡工業大学 (2005 年 9 月).
- [19]. 喜屋武 毅, 浪平 隆男, 上村 彰博, C. Zhang, 佐久川 貴志, 勝木 淳, 秋山 秀典, B.C. Roy, 佐々木 満, 後藤 元信, “超臨界二酸化炭素中密度に対する絶縁破壊特性”, 電気学会 基礎・材料・共通部門大会 (2005 年 8 月).
- [20]. 喜屋武 毅, 浪平 隆男, 佐久川 貴志, 勝木 淳, 秋山 秀典, “超臨界二酸化炭素中におけるパルス放電の諸特性”, 核融合科学研究所共同研究 研究会 (2005 年 3 月).

#### 4. 特願

- [1]. “超臨界非平衡プラズマ生成装置及び発生方法”, 特願2010-75582, (発明者) 喜屋武 毅, 秋山 秀典, 佐久川 貴志, (出願人) 国立大学法人熊本大学
- [2]. “炭素材料の製造方法”, 特願2010-105701, (発明者) 佐々木 満, 喜屋武 毅, 渡辺 敏行, 須賀 陽介, (出願人) 国立大学法人熊本大学, 国立大学法人東京農工大学

