

水資源の高度利用に資する気液境界放電シミュレーション

Air-water-interface Discharge Simulations for Advanced Water Resource Utilization

村上 朝之*
Tomoyuki Murakami**Abstract**

Air-water-interface discharge formation is associated with a vapor layer on the electrode surface. Understanding the water vapor plasma is crucial for their potential applications in advanced water resource utilization. This paper examines numerically the discharge dynamics and reacting chemistry of the gas-phase H_2O plasmas using a time-dependent one-dimensional numerical simulation. The temporal- and spatial-evolutions of species concentrations activated by a pulsed dc voltage application (millisecond-scale duration) in a thin water vapor layer of three hundred μm are described. During a lower-density plasma is ignited, localized and shrunk in sub-microseconds, a broad range of neutral and ionic species are produced. In particular, ground-state atomic oxygen $\text{O}(^3\text{P})$, atomic hydrogen $\text{H}(1\text{s})$, ground-state molecular oxygen $\text{O}_2(\text{X})$, molecular hydrogen $\text{H}_2(\text{X})$, hydroxyl radical $\text{OH}(\text{X})$ and cluster ions, for example $\text{H}_{15}\text{O}_7^+$ and $\text{H}_{15}\text{O}_7^-$. After the pulse termination, all excited and charged species immediately disappear, whereas the densities of hydrogen peroxide H_2O_2 , hydroperoxyl HO_2 , ozone O_3 and molecular singlet delta oxygen metastable $\text{O}_2(\text{a}^1\text{D})$ are even enhanced for sub-second time-scale.

I. はじめに

今日、基本的な人間活動のみならず、あらゆる産業活動に際して、水資源を確保・有効利用し、将来に向けた高度利用を図ることは極めて重要であり、成長著しいアジア太平洋地域においても喫緊の課題のひとつである。本研究では、電気工学（放電工学）と水の関わりに注目する。人類が近代的な意味での電気を理解し始めた18世紀頃から、両者は深く関係してきており、19世紀には英国科学者マイケル・ファラデーらによって水の電気分解現象が理解され、電気化学の基礎が築かれている。水中に電極を浸し電位差を設けた場合に水素と酸素が生じる化学反応は、私たちもよく知るところである。

放電工学の分野では、電氣的に中性な原子や分子の一部が正あるいは負イオン（荷電粒子）へと高度に電離した状態をプラズマと呼ぶ。特に、室温環境にあるにも関わらず高い電子エネ

* 成蹊大学理工学部 Faculty of Science and Technology, Seikei University
E-mail: tomo-murakami@st.seikei.ac.jp

ルギーと粒子活性度を実現できる低温プラズマは、大気中のみならず液体中でも生成でき、その特異な物理的・化学的特性が注目されている。低温プラズマを用いた水中放電現象と有機的分子/組織との相互作用は注目に値する現象であり、これを応用することで水質の改善・排水の浄化や消毒・農作物の育成促進などに画期的な効果がみられている。ここでは、例えば、以下のような化学種が生成されていると考えられている。OH（ヒドロキシルラジカル）：活性酸素分子の一種。反応性・酸化力が強い。H₂O₂（過酸化水素）：活性酸素分子の一種。酸化還元剤、殺菌漂白剤として利用される。ところが、「膨大な種類の活性化学種が、どこで、どのように生じるのか」「微視的な粒子種の挙動と、巨視的な空気・水の相変化には、どのような関係があるのか」などの詳細は未だよく理解されていない。

本研究では、米国コネティカット州のウェスリアン大学 物理学部・英国北アイルランドのクイーンズ大学ベルファスト プラズマ物理学センターの実験研究に用いられる水中プラズマ放電装置を対象として、詳細な水蒸気プラズマのモデル化を行い、時間依存一次元数値計算シミュレーションを行う。特に、気相液相境界に位置するプラズマの非定常挙動および定常挙動、活性酸素種反応の詳細を明らかにすることを目的とする。

II. モデリング

1. 液中プラズマ放電実験装置

図1(a)にシミュレーション対象とする水中プラズマ放電装置概略図を示す(Schaper, 2011)。ガラス容器（底面60mm×40mm）に対し液面高さは50mm程度である。棒状の陰極電極（タングステン製ロッド・外径0.5mm・先端部0.5mm程度を残して石英で包む）を液中に挿入し、プレート状の接地電極（チタン製）をガラス容器底面に設置する。電極ロッドの先端(Tip)を15mm程度深さまで液に挿入する。電極ロッドに負のパルス直流電圧を印加する（最大500V程度、パルス幅10ms程度）。図1(b)に電極ロッド先端部分の概念図を示す。従来の実験的研究より、放電時には先端部が極めて薄い水蒸気の膜に覆われることが示されている(Schaper, 2011)。すなわち気体・液体の相遷移挙動としては比較的安定な膜沸騰状態にあると考えられる。本研究においては、この知見を拠り所として「電極-水蒸気-水」にわたるシミュレーションを行う。図1(c)は、高速度カメラにより撮影した放電構造のスナップショットを示す。同図からわかるように、放電は局所的に生成される可能性がある。

2. 支配方程式

図2に電極表面から水蒸気膜（気相）を経て周囲の水（液相）へと至る一次元空間モデルの概略図を示す。負電位にバイアスされた電極ロッド表面(0 mm)と水を隔てた仮想的な接地電極(1.3 mm)間を電氣的境界条件とする。また電極ロッド表面と水表面の間の水蒸気膜（幅300 μm）をプラズマ放電領域とする。流れを考慮しない液相の水および気相の水（水蒸気）は不純物を含まず圧力一定（0.1MPa）・温度一定（100℃）と仮定する。また両者の相変化を考慮しない。定式化には流体近似を用い、電子系ドリフト拡散モデルと詳細化学反応モデルを組み合わせる。電極間電位差および水蒸気プラズマ表面反応を境界条件として、下記の電子系の質量保存式、運動量保存式、エネルギー保存式、および重粒子系質量保存式をポアソン方程式と連立させて解く（状態方程式が成り立つと仮定）(Murakami, 2013a, 2013b, 2014)。

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} = \nabla \cdot [(\mu_e \cdot E)n_e + D_e \cdot \nabla n_e] + R_e$$

$$\frac{\partial (n_e u_e)}{\partial t} = -\nabla \cdot n_e u_e - \frac{1}{m_e} \nabla \cdot p_e + en_e E - n_e u_e \cdot \nabla \phi$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \nabla \cdot [(\mu_i \cdot E)n_i + D_i \cdot \nabla n_i] - E \cdot \Gamma_i + R_i$$

$$\rho \frac{\partial w_k}{\partial t} = -\rho(u \cdot \nabla)w_k + \nabla \cdot \rho w_k V_k + R_k$$

$$E = -\nabla \phi$$

$$\nabla \cdot (\epsilon_r \epsilon_0 E) = \rho_\phi$$

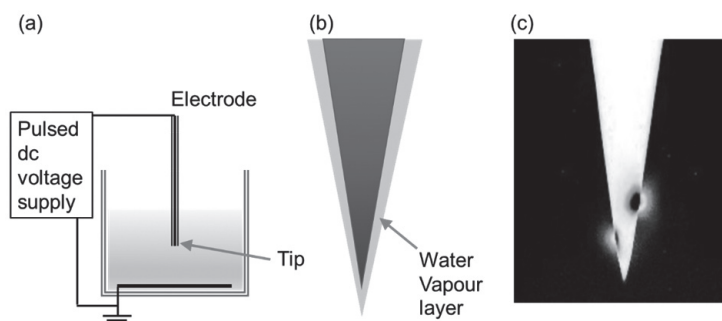


図1 (a) プラズマ放電装置概略図、(b) 電極先端部概略図、(c) 放電構造のスナップショット

表1 シミュレーションにおいて考慮に入れる粒子種

Species	Ground state	Excited state
Water	H ₂ O(X)	H ₂ O*, H ₂ Ovib(0,1,0), H ₂ Ovib(1,0,1), H ₂ Orot(1-3)
Hydrogen	H(1s), H ₂ (X)	H(2p), H(3s), H(4s), H ₂ vib(1-3), H ₂ rot(1-3)
Oxygen	O(3P), O ₂ (X), O ₃	O(3p 3P), O(3p 5P), O(3s 3S0), O(3s 5S0), O(1D), O(1S), O ₂ (a1D), O ₂ (b1S), O ₂ vib(1-4), O ₂ rot(1-4)
Hydro-Oxygen	OH(X), HO ₂ , H ₂ O ₂	OH(A)
	Primaries	Clusters
Positive ions	H ₂ O ⁺ , H ⁺ , H ₂ ⁺ , H ₃ ⁺ , O ⁺ , O ₂ ⁺ , OH ⁺	H ₃ O ⁺ , H ₂ O ₃ ⁺ , H ₄ O ₂ ⁺ , H ₅ O ₂ ⁺ , H ₆ O ₃ ⁺ , H ₇ O ₃ ⁺ , H ₉ O ₄ ⁺ , H ₁₁ O ₅ ⁺ , H ₁₃ O ₆ ⁺ , H ₁₅ O ₇ ⁺
Negative ions	H ⁻ , O ⁻ , O ₂ ⁻ , OH ⁻	H ₂ O ₂ ⁻ , H ₂ O ₃ ⁻ , H ₃ O ₂ ⁻ , H ₄ O ₄ ⁻ , H ₅ O ₃ ⁻ , H ₆ O ₅ ⁻ , H ₇ O ₄ ⁻ , H ₉ O ₅ ⁻ , H ₁₁ O ₆ ⁻ , H ₁₃ O ₇ ⁻ , H ₁₅ O ₈ ⁻
Electrons	Electrons	

3. プラズマ化学反応

表1にシミュレーションにおいて考慮に入れる粒子種を示す。H₂O分子（基底状態）に対し、1つの電子励起状態(*)、2つの振動励起状態(vib)、3つの回転励起状態(rot)を考慮する。水素原子H(1s)に対し3つの電子励起状態を、水素分子H₂(X)に対し各3つの振動・回転励起状態を考慮する。酸素原子O(3P)には6つの電子励起状態、酸素分子O₂(X)には2つの電子励起状態および各4つの振動・回転励起状態を考慮する。OH(X)分子に対しては1つの電子励起状態を考慮する。また、オゾンO₃分子、HO₂分子およびH₂O₂分子を考慮に入れる。また、クラスターイオンを含

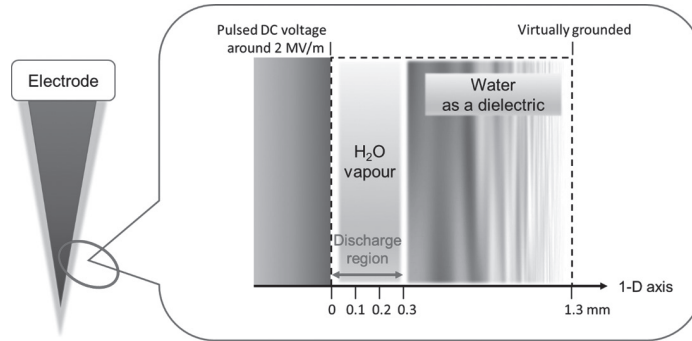


図2 計算領域

む多くの荷電粒子を考慮に入れる。これらについて800化学反応を連立させた常微分方程式を解くことにより、粒子密度を得る (Murakami, 2013a, 2013b, 2014)。

III. 結果と考察

1. 荷電粒子の時空間分布

図3に計算開始より $5\mu\text{s}$ 後に得られた電子エネルギー、電子密度、負イオンクラスター密度、正イオンクラスター密度の時間(縦軸範囲 $5\mu\text{s}$)空間(横軸範囲 0.3mm)分布を示す。

電子エネルギーは電圧印加開始($t=0\text{s}$)より急峻に 3.5eV 程度まで上昇する。約 $2\mu\text{s}$ 経過後、電子エネルギーは電極側(0mm)で 4eV 程度、水側(0.3mm)で 2.5eV 程度の分布を持つ。このとき電子密度が急峻に上昇し、放電開始(ブレイクダウン)に至る。これらのことから、水側での電離に費やされるエネルギー損失が一時的に大きくなったことがわかる。急激に上昇した電子密度に起因して、重粒子への電子衝突反応が頻繁になる。このため、電離が促進され正イオンが生成される。初期には H_2O^+ 、 OH^+ 、 H^+ 等のプライマリ(1次)イオンが生成されるものの速やかに H^+ (あるいは H_3O^+)、 OH^+ イオンをコアとして H_2O 分子が凝集する。これらは、クラスターイオンと呼ばれ、価数は1価に留まるものの質量が大きく移動度は比較的小さい特徴をもつ。一方、酸素を含む分子は電子親和力強く、電子付着が生じ、負イオンの状態をとりやすい。本計算においても特に OH^- をコアとして H_2O が6分子程度以上凝集した負クラスターイオンが多く生成された。また、これらの正クラスターイオンは負にバイアスされた電極側に、負クラスターイオンは正に帯電した水側に引き寄せられる傾向が示された。

荷電粒子密度の増減は急峻であり、電子および正負イオンの密度が著しく状況は、数 μs 間のみ維持される。このように放電が途切れる現象は、直流電圧を印加した場合の誘電体バリア放電によくみられる。本計算で媒質として対象とした不純物を含まない H_2O は、極めて電気伝導度が低い(pH7仮定に戻った理論限界値)。一方、その誘電率は80を仮定している。すなわち、直流電圧の印加とともに電気を通さない誘電体表面に電荷が蓄積し、放電を収縮させたと考えられる。

Contour maps (5 μs calculation): the most pronounced charged species

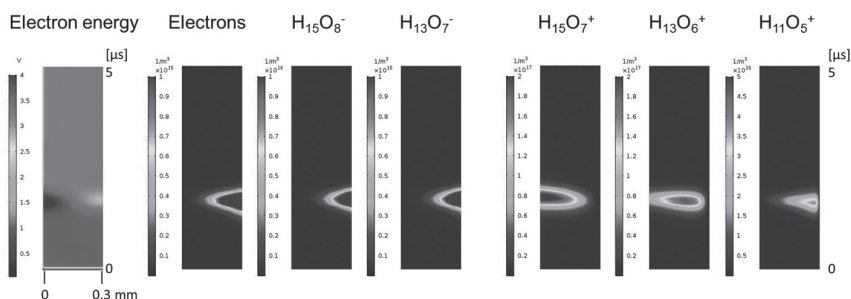


図3 電子エネルギー、電子密度、正負イオンクラスター密度の時空間分布

2. 中性粒子の挙動

図4に放電電極に印加した負電圧、放電領域中心において得られた電子エネルギー、電子および中性粒子密度の経時変化を示す。同図より水素分子 $\text{H}_2(\text{X})$ 、酸素分子 $\text{O}_2(\text{X})$ 、ヒドロキシラジカル $\text{OH}(\text{X})$ の密度は電子エネルギーとともに極めて速い段階 ($t = \text{数 ns}$ 程度) より上昇し始めることがわかる。これらのプライマリ粒子密度はブレイクダウン時 ($t = 1 \mu\text{s}$ 程度) にはほぼ定常に達しており、それらの密度は高く 10^{18} から 10^{20} m^{-3} 程度である。一方より複雑な構造を持つセカンダリ (2次) 粒子、 HO_2 、 H_2O_2 、 $\text{O}_2(\text{a1D})$ 、 O_3 はブレイクダウン現象とともにその密度が上昇する。特に H_2O_2 、 HO_2 の密度は高く、これらの上昇に伴い OH 密度は低下する (0.1ms以降は HO_2 も減少に転じる)。また、オゾン O_3 、一重項酸素 $\text{O}_2(\text{a1D})$ 密度は低い値にとどまることがわかる。

これらの中性粒子密度は、数 μs 間継続する放電の終了後、さらには1msの電圧印加終了後も比較的高く維持され続ける。この結果は、極めて短時間の放電であっても、これが化学反応の引き金となり、プライマリ粒子である $\text{H}_2(\text{X})$ 、 $\text{O}_2(\text{X})$ 分子のみならず、活性酸素種である H_2O_2 を大量に生成可能であることを示す。

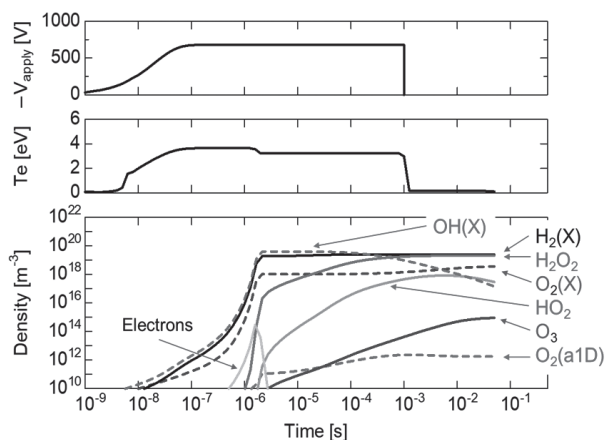


図4 電子エネルギー、電子密度、中性粒子密度の経時変化

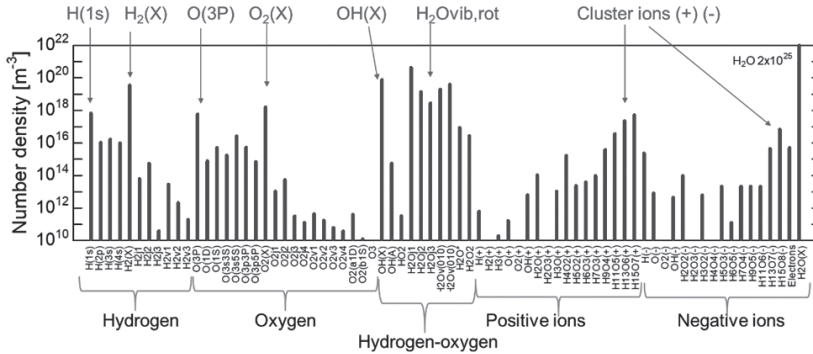


図5 ブレイクダウン時($t=2\mu\text{s}$)における粒子密度の分布

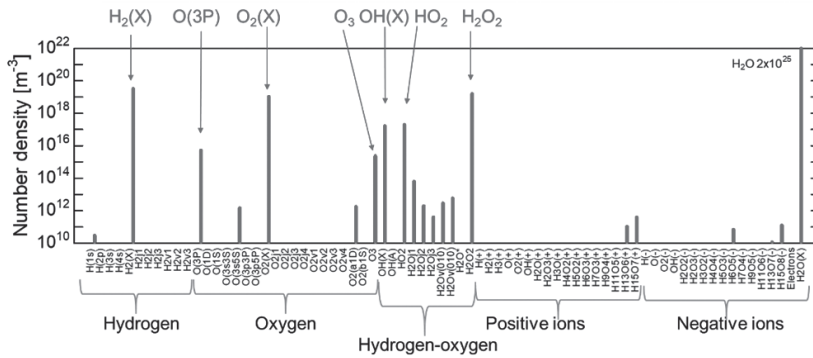


図6 準定常状態($t=0.1\text{s}$)における粒子密度の分布

3. ブレイクダウン時および準定常時の粒子密度分布

図5にブレイクダウン時($t=2\mu\text{s}$)の、図6に準定常状態($t=0.1\text{s}$)の粒子密度分布を示す。図5より、基底状態にある水素原子 $\text{H}(1\text{s})$ 、水素分子 $\text{H}_2(\text{X})$ 、酸素原子 $\text{O}(3\text{P})$ 、酸素分子 $\text{O}_2(\text{X})$ 、 $\text{OH}(\text{X})$ ラジカルとともに、水分子の振動励起状態および回転励起状態 $\text{H}_2\text{Ovib, rot}$ および正負クラスターイオン密度が高いことがわかる。

一方、図6からは、放電終了後長時間にわたり、 $\text{H}_2(\text{X})$ 、 $\text{O}(3\text{P})$ 、 $\text{O}_2(\text{X})$ 、 $\text{OH}(\text{X})$ に加えオゾン O_3 、超酸化水素 HO_2 、過酸化水素 H_2O_2 が多く生成されることがわかる。また、励起種およびイオン種の密度が極めて低い状態にあることがわかる。

IV. まとめ

本研究では、水資源の高度利用を念頭におき、気相(水蒸気)―液相(水)の境界領域における極めて詳細なプラズマ物理化学1次元時間依存数値シミュレーションを行い、以下の結論を得た。

- 放電ブレイクダウンは μs スケールの現象であり、ここでは基底状態にある水素原子 $\text{H}(1\text{s})$ 、水素分子 $\text{H}_2(\text{X})$ 、酸素原子 $\text{O}(3\text{P})$ 、酸素分子 $\text{O}_2(\text{X})$ 、およびヒドロキシルラジカル分子 OH

(X)、振動・回転励起水分子 $\text{H}_2\text{O}(\text{vib})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{rot})$ 、正負クラスターイオンが豊富に生成される。本モデルのように電気伝導性の低い水を媒質とした場合、これらのうち励起状態粒子および荷電粒子は極めて短寿命であり、放電終了後速やかに消失する。

- 上述のブレイクダウン現象に続く準定常状態は、ミリ秒程度以上維持される現象である。ここでは長寿命活性酸素種である過酸化水素分子 H_2O_2 が最も高密度に生成される。このことは、極めて短時間の放電（水媒体へのエネルギー投入）によっても高密度の活性種が生成可能であることを示す。

参考文献

- Schaper L. et al. 2011 “Vapour layer formation by electrical discharges through electrically conducting liquids—modelling and experiment” *Plasma Sources Sci. Technol.* (20) 034003
- Murakami, T. et al. 2013b “Chemical kinetics and reactive species in atmospheric pressure helium-oxygen plasmas with humid-air impurities” *Plasma Sources Sci. Technol.* (22) 015003
- 2013b “Interacting kinetics of neutral and ionic species in an atmospheric-pressure helium-oxygen plasma with humid air impurities” *Plasma Sources Sci. Technol.* (22) 045010
- 2014 “Afterglow chemistry of atmospheric-pressure helium-oxygen plasmas with humid air impurity” *Plasma Sources Sci. Technol.* (23) 025005