



解説

気液界面および液中プラズマシミュレーションの現状

Present Situation of Plasma Simulation in and in contact with Liquid

朽久保文嘉, 白藤 立¹⁾

TOCHIKUBO Fumiyoshi and SHIRAFUJI Tatsuru¹⁾

首都大学東京大学院理工学研究科, ¹⁾大阪市立大学大学院工学研究科

(原稿受付: 2015年4月6日)

近年の非平衡大気圧プラズマの多様な発生法の開発に伴い, 液体が介在するプラズマ応用の研究が急速に広がっている。これらは, プラズマ中に発生した荷電粒子やラジカルによって誘起された液中反応を利用するものである。したがって, プラズマの生成過程, 気液界面での相互作用を含む気液中での荷電粒子や中性化学種の輸送過程の統合的理解が必要である。本解説では, 液中の気泡内放電の進展, 液中のイオン輸送を考慮した気液界面プラズマ, 液中の化学反応を取り上げ, 気液界面プラズマのシミュレーションの現状を紹介する。まだ予測の域を出ないが, プラズマから液面へ入射する電子や正イオンと水分子の反応によって, プラズマ-液体界面の液体側の極薄層に pH や活性化学種の濃度が急激に変化する活性層が形成されること, これが液中反応をコントロールすることが示唆された。モデルの妥当性を高めるには, プラズマ-液体界面での素過程の理解と充実が必要である。

Keywords:

simulation, plasma-liquid interface, liquid-phase reaction, water, electrochemistry, electric double layer

1. はじめに

液中, あるいは液体と接する放電現象の研究は新しいものではなく, 高電圧・電力機器の分野では絶縁破壊の抑制という観点より古くから研究されている。例えば, 電気学会では, 絶縁油中や極低温液体中の絶縁破壊現象を中心に文献調査が行われ, 多くの技術報告書が発刊されている[1-4]。近年, 非平衡大気圧プラズマの多様な発生法の開発に伴い, 液体が介在するプラズマ応用の研究が材料, バイオ・医療, 環境の分野を中心に急速に広がってきた[5-7]。これらプラズマの生成法として, 液中の電極に高電圧を印加してストリーマ放電を発生させる方法, 液中の気泡内に放電を発生させる方法, 気中放電(コロナ放電や誘電体バリア放電, グロー放電など)の一方の電極を液体とする方法などがあるが, 何れも大気圧付近での気中放電がスタートとなる。また, この時にプラズマ中に発生した荷電粒子やラジカルの気液界面における相互作用が起点となって液中反応が誘起される。したがって, プラズマの生成過程, 気液界面での相互作用を含む気液中での荷電粒子や中性化学種の輸送過程の統合的理解が必要である。気中での放電進展については, 様々な形態の放電プラズマについて, ICCD 等による時空間分解計測が行われている。また, 液体近傍の気中 OH ラジカルの計測なども行われているが[8, 9], 液中については化学プローブ法[8]や電子スピン共鳴法[10]によって一部のラジカルが時空間平均で計測されたのみである。放電や反応の時空間進展を追跡する上で,

妥当なモデルに基づくシミュレーションは有用である。

プラズマのシミュレーションにおいて, 気液界面現象はポアソンの式, 荷電粒子や中性化学種の密度連続式における境界条件に相当する。この理解は十分ではないが, 最近, シミュレーションによって気液界面プラズマの描像を解明する試みが行われている。本解説では, 液中の気泡内放電の進展, 液中のイオン輸送を考慮した気液界面プラズマ, 液中の化学反応を取り上げ, 気液界面および液中プラズマのシミュレーションの現状について紹介する。

2. プラズマ-液体界面で想定される現象

プラズマと液体の界面で想定される現象を図1に示す。熱運動によって気液界面へ輸送された気中の中性粒子種

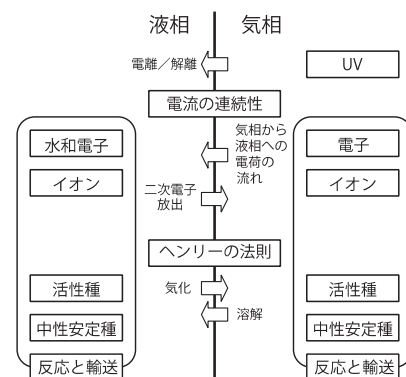


図1 プラズマ-液体界面で想定される現象。

は、ヘンリーの法則に従いながら液中に溶解する。また、液体は同時に気化して気相に放出される。気相中の電子やイオンは電流の連続性を保ちながら液相へと輸送される。また、荷電粒子は一般に反応性が高いので、気液界面において反応し、より安定なイオンとして液中に取り込まれるものと推測される。液相に取り込まれた荷電粒子や中性化学種は、反応しながら液中を輸送される。

表1はプラズマ中と液中の各種パラメータを比較したものである。電解質中では拡散係数や移動度が極めて小さいので、気相から輸送された荷電粒子や化学種は界面近傍で大きな密度を持つと推測される。これは、液中の反応が均一ではなく、気液界面が極めて活性な反応場となりうることを示唆する。電気的特性という観点からは、高濃度電解質中ではプラズマ中よりも導電率が桁違いに大きいために導体的に振る舞う一方、導電率の低下に伴って誘電体的に振る舞うことがわかる。液体の導電率は気中放電の進展において極めて重要なパラメータである。

3. 水中気泡内放電のシミュレーション

高電圧印加による液中放電では、多くの場合に気泡の発生を伴い、この気泡内で放電プラズマが生成される。よって、積極的に水中気泡内放電を利用する場合は気泡を水中に供給する。ここではBabaeva等によって行われた水中気泡内放電のシミュレーション[11]について紹介する。図2は計算対象となるモデルである。液中に浸された先端の曲率半径700 μmのロッド電極と平板電極の間に半径450 μm、または900 μmの気泡があり、ロッド電極に正極性電圧を印加することで気泡内のストリーマ放電を模擬する。気泡は1気圧のN₂/O₂/H₂O=55/15/30としている。ロッド電極先端が気泡内にある場合、および、気泡とわずかに離れている場合が想定されている。ストリーマ進展の時間スケールがナノ秒であるのに対し、電界やジュール加熱で気泡が成長する時間スケールはマイクロ秒であるため、この効果は考慮されていない。図2の下面を対称軸とした二次元モデルなので、フィラメント状ではなく、面状のストリーマが成長することに注意が必要である。

表1 プラズマ中と液中の各種パラメータの比較。

	プラズマ中	電解質中
媒質の密度	$2.45 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	$3.34 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$
プラズマ密度	$10^{12} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	$6.02 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (1 Mの電解質) $6.02 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ (純水)
拡散係数	$\sim 10^3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$
移動度	$\sim 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
ドリフト速度	$10^6 \sim 10^8 \text{ cm s}^{-1}$ (電子の場合、イオンは2-3桁落ちる)	$\sim 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ @10 V cm ⁻¹
導電率	0.01 S cm^{-1} (@ 10^{14} cm^{-3})	0.1 S cm^{-1} @1 M $5.48 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ (純水)

計算手法は通常の気体放電と同様であり、荷電粒子や中性粒子の密度連続式がポアソンの式と連立されている。電子温度を電子のエネルギー保存則より計算し、電子の輸送係数や反応レート係数を得ている。また、正ストリーマを対象としているため光電離が考慮されている。気体放電の粒子輸送は気泡内のみで計算され、液中での電荷の輸送は次の電流密度連続の式によって行われる。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j} = -\nabla \cdot \sigma \vec{E} \quad (1)$$

ここで、 ρ は電荷密度、 \vec{j} は電流密度、 σ は導電率、 \vec{E} は電界である。

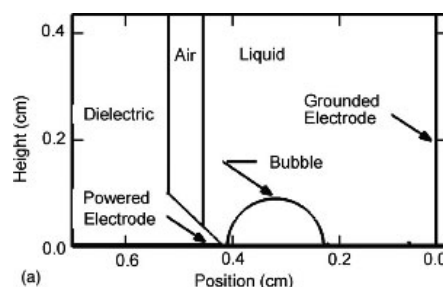


図2 水中気泡内放電のシミュレーションモデル。(文献[11]より引用)

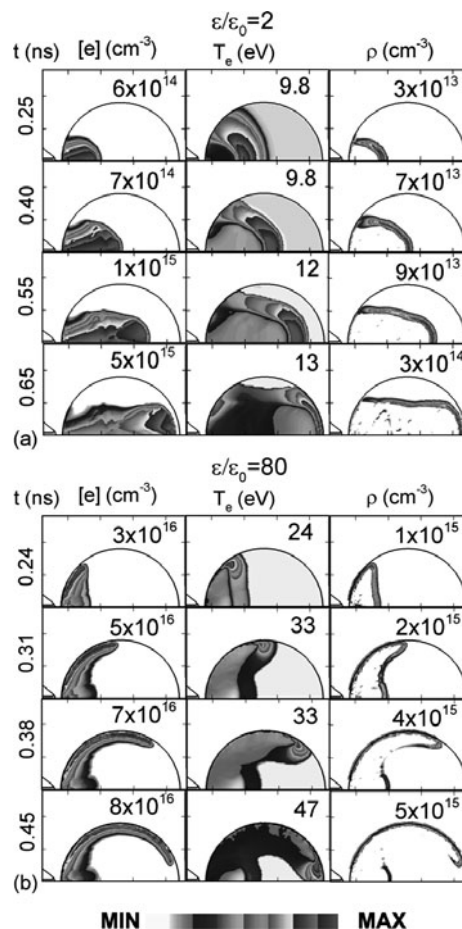


図3 液中の半径900 μmの気泡内を進展する正ストリーマの様子(電子密度、電子温度、正の空間電荷)。液体の比誘電率は2と80、導電率は $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ とされている。(文献[11]より引用)

図3は計算結果の一例であり、液体の比誘電率が2および80における、液中の半径900 μmの気泡内を進展するストリーマの様子を示したものである。計算は、気泡内のロッド電極近傍に置いたピーク密度 10^8 cm^{-3} の種電子を起点として開始している。液体の比誘電率が2である場合は気泡内を中心軸に沿ってストリーマが進展するのに対し、比誘電率が80の場合は気泡-液体界面に沿ってストリーマが進展している。気泡内のどこをストリーマが進展するかは電界強度によって決定される。即ち、気泡と液体の誘電率が大きく異なる場合は気泡-液体界面で電界が大きく屈折するために電界強度も大きくなり、この界面に沿ってストリーマが進展しやすくなる。

ストリーマの特性は液体の比誘電率のみならず、印加電圧、液体の導電率、気泡サイズなどにも依存する。例えば、高導電率の液体を用いた場合は液体の誘電率が低い場合でも気泡-液体界面に沿ってストリーマが進展しやすくなっている。これは、液中のイオン輸送によって気泡-液体界面に蓄積した電荷が電界分布を変えるためである。

最近、Tian等は気泡のガスをHe, Ar, またはN₂として同様の計算を行い、更に、気泡内の化学反応や発光についても計算している[12]。この時、水蒸気は気泡-液体界面から気泡中に拡散するモデルを採用しており、したがって水蒸気密度は気泡中心よりも気泡-液体界面近傍で高くなっている。いずれのガスの気泡においてもストリーマは気泡-液体界面に沿って進展しているが、Heを用いた場合に最も進展しやすくなっている。

以上に示したように、液中の気泡内放電については、ナノ秒オーダーのストリーマ進展過程においては気泡の変形等は考慮することなく、気泡中と液中のそれぞれでの荷電粒子の輸送を解き、これらをポアソンの式で連立することにより実現されている。

4. 液中のイオン輸送を考慮した気液界面プラズマのシミュレーション

電解質溶液中に2枚の金属電極を入れて直流電圧を印加すると電気分解が起こる。このとき、図4に示すように、溶液中の陽イオンは陰極側へ、陰イオンは陽極側へと動くことにより、電極前面に電気二重層と呼ばれる電荷層が形成される。これはちょうどデバイ遮蔽と同じであり、その厚みであるデバイ長 λ_D はデバイ-ヒュッケルの式から導出され、1価のイオンのみの場合は次式で表される。

$$\lambda_D = 0.304 M^{-1/2} \text{ nm} \quad (2)$$

ここで、 M はモル濃度[mol/L]である。即ち、その厚みはナノメートル程度であり、電解質のモル濃度に依存する。電気分解では、電気二重層形成に伴う電極前面での強電界によって電極と溶液中のイオン、または中性粒子の反応が起こる。したがって、電気二重層におけるイオン種やその密度は電極反応を決定する重要な要因である。電極反応による電流密度はButler-Volmerの式によって記述される。

細い金属ワイヤの陽極を用いた電気分解において電流を増加すると、ジュール加熱によって陽極周囲に薄い水蒸

気層が形成され、ここに放電プラズマが形成される。即ち、金属電極間に放電プラズマと電気分解が直列接続されたような状態となる。これはHickling等に見出され、Contact Glow-Discharge Electrolysis (CGDE)と呼ばれる[13]。CGDEではプラズマ-液体界面での荷電粒子と中性粒子の輸送や電気二重層形成の理解が重要である。

気体放電において、一方の電極に電解質溶液を用いる液体電極放電がある。図5はこの例であり、NaCl溶液を陰極として直流電圧印加により形成した大気圧直流グロー放電である[14]。このときのプラズマ-液体界面も基本的にはCDGEと同様と考えられる。

直流電圧駆動のみでなく、交流電圧駆動によるプラズマ-液体界面の構造や荷電粒子の輸送に関する理解も重要である。このとき、交流電圧の周期と電気二重層の形成時間の関係がプラズマ-液体界面の構造に影響すると示唆される。

前節では電流密度連続の式によって液中の電荷輸送が考慮されたが、ここでは液中の個別のイオン輸送を考慮したシミュレーションについて紹介する。

4.1 電気二重層形成のシミュレーション

Morrow等は濃度1 mMから1 MのNaCl溶液を電解質として、電極間距離1 μmの平行平板電極間に電圧を印加した際の電気二重層形成過程を、Na⁺とCl⁻に対するドリフトと拡散を考慮した密度連続式をポアソンの式と連立することにより、空間一次元で計算した[15]。計算のモデルと手法は放電プラズマと同じである。電極反応が起こらない低電圧印加の下、電気二重層形成を注視している。電極間距離は非現実的であるが、これはナノメートルスケールの電気二重層を計算するために細かなメッシュを必要とするためである。また、放電管が長くなれば陽光柱が伸びるのと同様に、バルク部の長さが変わるだけなので、電気二重層

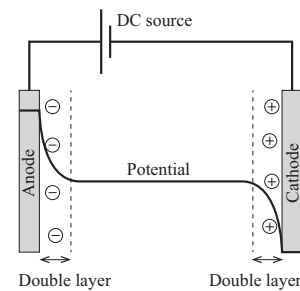


図4 電解質中の電極前面に生じる電気二重層と電位分布。

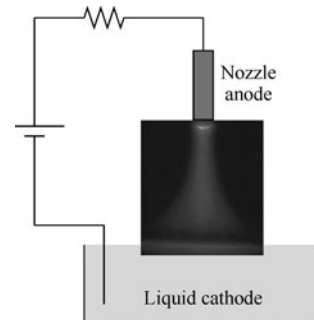


図5 液体陰極を用いた大気圧直流グロー放電の例。

の形成過程や構造には本質的に影響しない。

図6は0.01 M (イオン数密度は $6 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$)のNaCl溶液中、陽極近傍の Na^+ 密度と Cl^- 密度の経時変化を示したものであり、この場合は50 μs でほぼ定常に達している。陽極前で Cl^- 密度は $3 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ まで増加するのに対し、 Na^+ 密度は 10^{23} m^{-3} まで減少している。この電気二重層形成により、陽極前面の電界は 55 MVm^{-1} に達している。同様の計算は純水についても行われ、この場合のイオンは H^+ と OH^- となる[16]。このとき、電気二重層形成に伴う H^+ 密度と OH^- 密度のアンバランスは局所的なpHの違いを生む。このような観点からも、プラズマと溶液が接する場合を含め、電気二重層形成は液中の反応系に大きく影響することが示唆される。なお、電極前面でのイオン密度や電界強度、電気二重層の厚みや形成時間はイオン濃度に依存して変化する。

4.2 液体と接する誘電体バリア放電における電気二重層の形成

図7はShirafuji等による液体と接するアルゴン誘電体バリア放電のモデルである。誘電体(ガラス)、ガス(300 K, 大気圧のアルゴン)、液体を交流正弦波電圧が印加された平行平板電極で挟んだ構造となっている[17]。これは、連続多孔質誘電体を利用した三次元集積化マイクロソリューションプラズマの一部を模擬したものに相当する[18]。アルゴン中での誘電体バリア放電では、電子、 Ar^+ 、 Ar (3 P)が考慮され、局所電界近似の一次元流体モデルによって再現されている。液体としては移動度の影響を調べるために、水分子に似せたモデル分子XYを想定している。

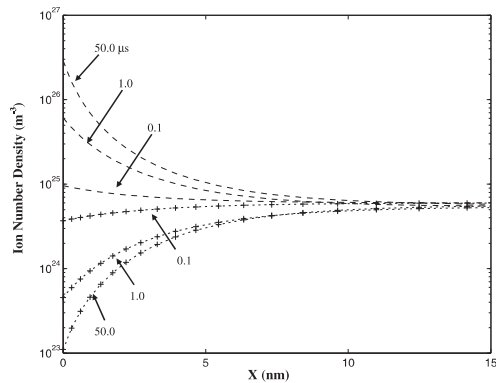
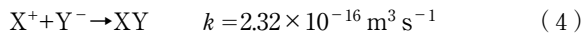
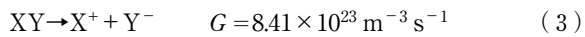


図6 0.01 MのNaCl溶液中、電極間距離1 mの平行平板電極間に100 mV印加したときの陽極近傍の Na^+ (+で表記)と Cl^- (破線で表記)の数密度の経時変化。(文献[15]より引用)

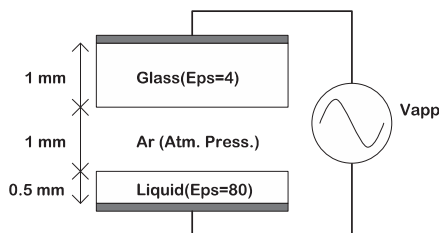


図7 液体と接するAr-DBDのモデル。(文献[17]より引用)

(3)式と(4)式の反応が平衡にしているとき、イオンの濃度は $6.02 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$ となる。イオンの移動度と拡散係数は表2に示す通りであり、 k_+ と k_- の値を変えることで人為的に移動度や拡散係数の違いを作る。液中のイオンの取り扱いは前節のMorrow等による手法と同じである。誘電体部を含めて全領域でポアソンの式を計算することで各部の電界を得ている。気液界面の境界条件として、電流の連続性を満たすために以下の反応が考慮されている。



図8は電圧電流波形の例である。これは、誘電体バリア放電型の大気圧グロー放電のものと同様であり、放電のオンオフが電荷蓄積による誘電体での電圧降下によってコントロールされている。また、液体での電圧降下(図8のLiquid top)より、液体も誘電体的な振る舞いをしてしている様子がわかる。

プラズマから液体への電子や正イオンの入射は気液界面から数100 nmの領域の液中に電荷の偏りを生じさせ、電気二重層様の領域が形成される。図9は気液界面での液中イオン濃度の時間変化である。プラズマから液面への電子入射に伴って液体界面での陰イオン濃度が増加し、それが液中で輸送されることにより濃度が減少している。プラズマから液面へ Ar^+ が入射した場合の陽イオンの挙動も同じ

表2 液中の陽イオン X^+ と陰イオン Y^- のパラメータ[17].

	$\mu \text{ (m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	$D \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)}$
X^+	$k_+ \times 5 \times 10^{-7}$	$k_+ \times 1 \times 10^{-8}$
Y^-	$k_- \times 5 \times 10^{-7}$	$k_- \times 1 \times 10^{-8}$
H_3O^+	3.62×10^{-7}	9.31×10^{-9}
OH^-	2.05×10^{-7}	8.27×10^{-9}

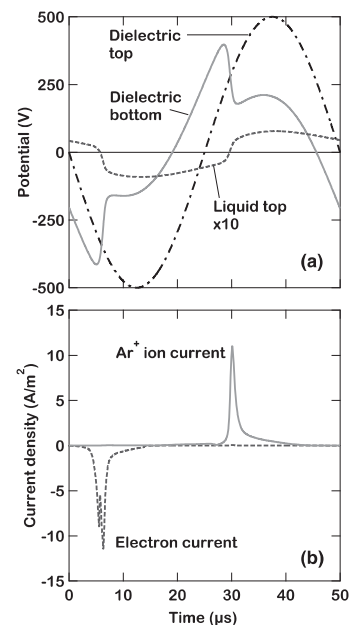


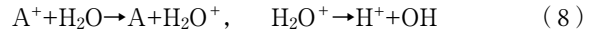
図8 印加電圧500 V, 周波数20 kHz, 液中イオンのパラメータ $k_+=k_-=1$ における(a)各部の電位と(b)プラズマから液面へ流れる電流密度。(文献[17]より引用)

である。移動度の小さな液中イオンは輸送に長い時間を要するために、界面近傍に蓄積されやすい。よって、液中イオンの移動度が異なる場合、図9 (b) (c)にみられるように遅いイオンが界面近傍に蓄積される。これは駆動周波数との関係にも依存するので、周波数が高い方がこのような現象が起こりやすい。よって、液中のイオン種や印加電圧の駆動周波数を適切に選ぶことで選択的にイオン種を気液界面近傍に蓄えて反応を促進させられることが示唆される。

4.3 液体電極を有する直流グロー放電

図5に示した液体電極を有する大気圧グロー放電は、横方向に均一と仮定できる領域のみを取り出せば空間一次元でモデル化される。図10はこのモデルであり、ガスは大気圧ヘリウム、液体はNaCl水溶液としている[19]。ガス中は電子、He⁺、He₂⁺、He(2¹S)、He(2³S)について密度連続の式による一次元流体モデルによって計算している。また、液中では、陽イオンとしてNa⁺とH⁺、陰イオンとして、Cl⁻、OH⁻、O⁻、O₂⁻、HO₂⁻、ClO⁻、Cl₂⁻、水和電子(e_{aq})の8種、中性粒子としてH、H₂、OH、H₂O₂、O₂、HO₂、Cl、HOCl、ClO、Cl₂の10種を考慮し、それぞれ密度連続の式により計算している。全領域をポアソンの式で計算することにより各部の電位や電界を得る。液体電極へはプラズ

マから電子、イオン、ラジカルが入射する。ここでは、電子、正イオンのみの入射を考慮し、電子が液面に入射した場合は液中で水和電子が生成されるとし、正イオンが入射した場合は液面での電荷交換衝突によってH₂O⁺が生成され、これが直ちにH⁺とOH⁻に分解されるものとした。



また、液体-金属電極間では、金属電極が陽極時は塩素ガス発生が、陰極時は水素ガス発生が起こるものとした。

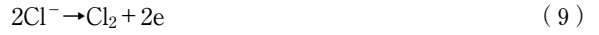


図11はNaCl溶液を陰極とし、全体に400Vの電圧を印加した際の電位分布の時間発展を示す。電圧印加により、ガス部では陰極降下領域や陽光柱といった構造を有する直流グロー放電が形成される。この場合、プラズマ密度は10¹²~10¹³ cm⁻³程度であり、大気圧He中での典型的な直流グロー放電の値となっている。液中では、金属電極や気液界面に接する極近傍を除き、電位は線形に変化する。液中の電界は電流連続性を満足するように決まるので、導電率の影響を強く受ける。NaCl溶液の濃度が60mMのときにプラズマ中と液中での導電率はほぼ等しくなり、6mMでは導電率が低いために液中の電圧降下が増加し、一方、600mMでの液中の電圧降下は小さな値となった。なお、電流密度は6mMで440 μA/cm²、60mMで1.68 A/cm²、600mMで2.33 A/cm²となった。

図12は600mMのNaCl溶液中における電位分布の時間発展を示す。金属電極前面の1nm程度の領域で急激な電位の変化は電気二重層形成によるものであり、図13(b)からわかるように、陽イオンと陰イオンのドリフトに起因する密度差が原因である。金属陰極では水素ガス発生に伴ってOH⁻が生成されるため、金属陰極から数μmの領域ではOH⁻の濃度が高くなり、局所的にアルカリ性となる。一方、気液界面近傍では電気二重層に相当する電位勾配は見られず、正負のイオンもほぼバランスしている。これは前節で示した誘電体バリア放電型における液中での気液界面近傍の現象との違いである。直流グロー放電の陰極降下領域から液面へイオンが注入され、それが電荷交換衝突を介

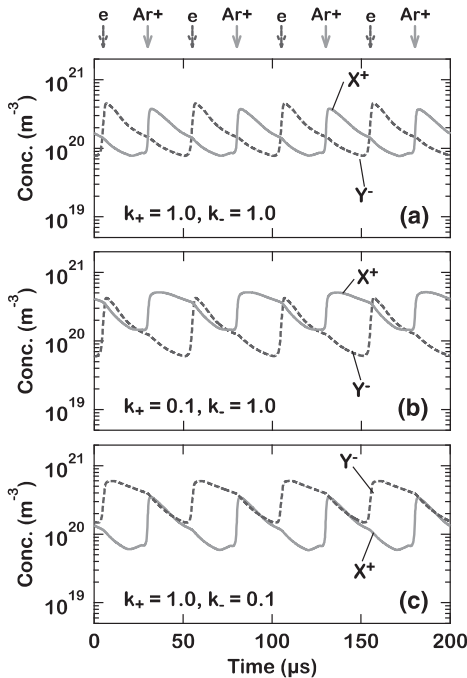


図9 気液界面での液中イオン濃度の時間変化。(a)イオンの輸送パラメータは同じ場合、(b)陰イオンが陽イオンより速い場合、(c)陽イオンが陰イオンより速い場合。(文献[17]より引用)

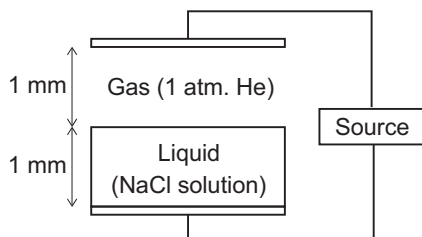


図10 液体電極を有する直流グロー放電のモデル。

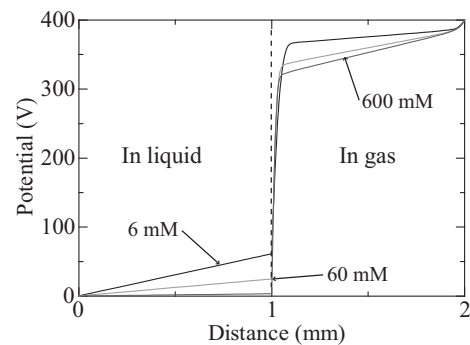


図11 NaCl溶液の濃度をパラメータとした直流液体陰極放電における電位分布。

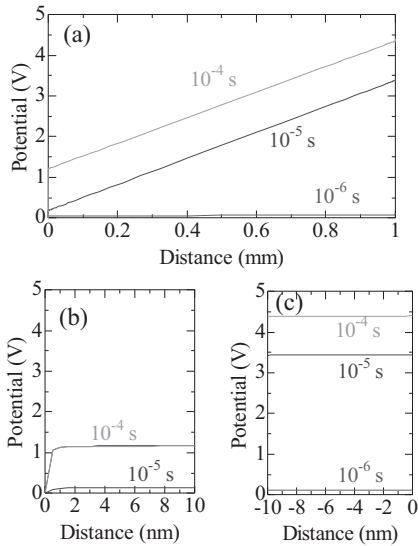


図12 600 mM の NaCl 溶液を陰極とした液体陰極放電における液中の電位分布。(a)全領域、(b)金属電極近傍、(c)気液界面近傍。

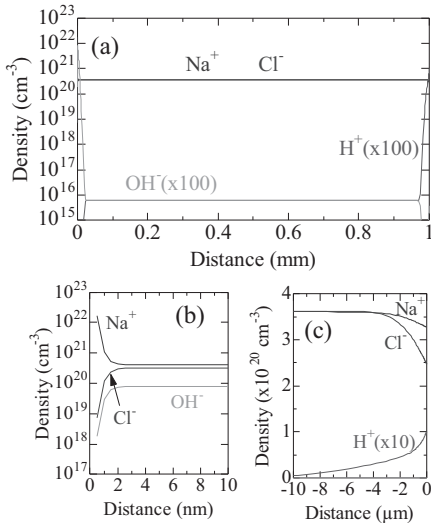


図13 600 mM の NaCl 溶液を陰極とした液体陰極放電における液中のイオン密度分布。(a)全領域、(b)金属電極近傍、(c)気液界面近傍。

して H^+ と OH^- を生成するために、気液界面近傍から数 μm の領域では H^+ の濃度が高まり、局所的に酸性になる。反応性の高い OH^- は気液界面から数 nm の領域にしか侵入できないが、その多くは H_2O_2 へと変換され、拡散や対流によって液体の広い領域へと輸送される。

印加電圧の極性が逆の場合も基本的な現象は同様であり、液中の金属電極前面では電気二重層が形成されるのに対し、気液界面近傍では電気二重層は形成されない。また、直流グロー放電から液面へ入射した電子が起点となって OH^- と H を生成し、界面近傍で液中反応がスタートする。

5. 液中化学反応のシミュレーション

液体へのプラズマ照射を医療、材料、環境などの分野へ応用する場合、直接的に知りたい最も重要な情報は液中の化学種とそれらの反応過程であり、これらを推定するために空間無次元、または一次元のモデルによる液中化学反応

のシミュレーションが行われている[20, 21]。無次元モデルは化学種が液中で一様に分布していると仮定の下でレート方程式を計算する。一方、一次元モデルは気液界面から深さ方向への拡散を考慮して反応拡散方程式を計算するので、気液界面から深さ方向への粒子輸送や反応の進展を含めて評価可能である。

気液界面での粒子輸送は、局所的な平衡を仮定し、ヘンリーの法則によって評価される。

$$C_{liq} = K_H RT_{gas} C_{gas} \quad (11)$$

ここで、 C_{liq} と C_{gas} は気液界面近傍における液中と気中の化学種の濃度 $[mol/m^3]$ 、 K_H はヘンリー定数 $[mol/(m^3Pa)]$ 、 R は気体定数で $8.3 m^3 \cdot Pa / (K \cdot mol)$ 、 T_{gas} はガス温度 $[K]$ である。あるいは、液面へ入射する気体分子のフラックスを熱運動論から評価して用いる[20]。

図14は Hamaguchi 等による無次元モデルの計算結果であり、電子電流が $1 mA \cdot cm^{-2}$ で pH が 7 の水面に入射する場合の液中の化学種密度の経時変化を示す。液中の N_2 と O_2 はヘンリーの法則によって気中から溶け込んだものである。この場合の主たる反応は



であり、溶存酸素が H_2O_2 の生成に大きく寄与する可能性を示唆している。

液中の深さ方向への拡散を考慮した一次元モデルによる同様の計算では、気液界面に溶けた OH^- は直ちに H_2O_2 へと変換され、 OH^- は気液界面から $1 \mu m$ 程度の領域にしか存在しないことを示している[20]。即ち、4章でも述べたように、液中、特に、気液界面での反応が液中の反応を大きく支配することが推測される。

なお、実際に空気中で放電した場合は少なからずの窒素酸化物、硝酸や亜硝酸が気中で生成され、これらが液中に溶け込むことで液中反応系がより複雑になる。また、液中での化学種の拡散係数は小さいために、拡散よりも対流の

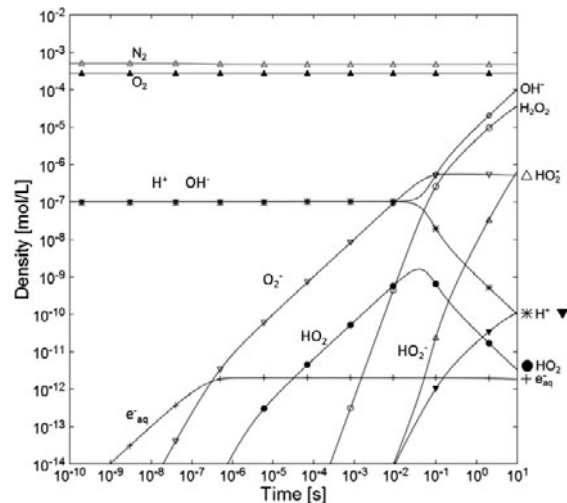


図14 電子電流が $1 mA/cm^2$ ので pH=7 の水に照射された際の水中の化学種密度の経時変化。(文献[20]からの引用)

方が影響する可能性も高く、今後はこのような検証も必要である。

6. まとめ

本解説では、液中の気泡内放電の進展、液中のイオン輸送を考慮した気液界面プラズマ、液中の化学反応を取り上げ、気液界面および液中プラズマのシミュレーションの現状についてまとめた。

液中の気泡内放電ではストリーマ放電が気泡-液体界面に沿って進展する様子が実験的に観測されている。シミュレーションでも同様の状態が再現され、これは気泡と液体の誘電率の違いによって気泡-液体界面で電界が強められるためであることが示されている。

液中のイオン輸送を考慮した気液界面プラズマのシミュレーションでは、プラズマから液面へ向かう荷電粒子のフラックスによって、気液界面近傍の液中イオン濃度がコントロールされる様子が示された。特に、交流電圧駆動の場合は、気液界面の液体側に電気二重層様の電荷層が形成されること、この電荷層の極性は液中の正負イオンの移動度の違いや印加電圧の周波数に依存することが示された。また、直流電圧駆動の場合は、プラズマからの荷電粒子入射によって電荷層が中和されるために気液界面の液体側に電気二重層は形成されない一方、電子と水分子の反応によってOH⁻が、正イオンと水分子の反応によってH⁺が形成されるために、界面近傍で局所的にpHが変化の様子が示された。気相から液面へ輸送される化学種、液面での反応によって生成される化学種も気液界面の液体側に高濃度の層を形成する。よって、プラズマに誘起される液中反応では、界面近傍領域の反応の重要性が強く示唆される。

現状において、これらの計算結果は予測の域を出ておらず、何らかの実験的な検証が必要である。また、モデルの精度を高めるには、液中におけるイオンや化学種の反応や輸送特性といった基礎データの充実、特に、プラズマから液面へ入射した電子やイオンがどのような挙動を示すかを正確に取り込むことが必要である。

謝辞

本報告の一部は、文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「プラズマとナノ界面の相互作用に関する学術基盤の創成」を受けて行われた。

参考文献

- [1] 液体中の伝導・破壊現象調査専門委員会：「液体中の伝導と破壊」電気学会技術報告 2-242 (1987).
- [2] 極低温液体中の高電界現象と計測法調査専門委員会：「極低温液体中の高電界現象と計測法」電気学会技術報告 588 (1996).
- [3] 液体の破壊前駆現象とそのシミュレーション調査専門委員会：「液体誘電体の諸現象とそのモデリングならびに応用技術」電気学会技術報告 884 (2002).
- [4] 液体中の放電現象に関する極限計測技術調査専門委員会：「液体誘電体の放電現象と応用に関する極限計測技術」電気学会技術報告 1125 (2008).
- [5] 秋山秀典 他：プラズマ・核融合学会誌 **84**, 664 (2008).
- [6] P. Bruggeman and C. Leys, *J. Phys. D* **42**, 053001 (2009).
- [7] 白藤 立 他：表面科学 **34**, 547 (2013).
- [8] S. Kanazawa *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **20**, 034010 (2011).
- [9] H. Ishigame *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 01AF03 (2015).
- [10] A. Tani *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 254103 (2012).
- [11] N.Yu. Babaeva and M.J. Kushner, *J. Phys. D* **42**, 132003 (2009).
- [12] W. Tian *et al.*, *J. Phys. D* **47**, 055202 (2014).
- [13] A. Hickling and M.D. Ingram, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 783 (1964).
- [14] N. Shirai *et al.*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **20**, 034013 (2011).
- [15] R. Morrow *et al.*, *J. Phys. D* **39**, 937 (2006).
- [16] R. Morrow and D.R. McKenzie, *Proc. R. Soc. A* **468**, 18 (2012).
- [17] T. Shirafuji *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 03DG04 (2014).
- [18] T. Shirafuji and Y. Himeno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 11NE03 (2013).
- [19] 朽久保文嘉 他：電気学会放電研究会資料ED-14-144 (2014).
- [20] S. Hamaguchi *et al.*, *JPS Conf. Proc.* **1**, 015055 (2014).
- [21] 竹内 希：電気学会論文誌 A **134**, 315 (2014).



とちくほふみよし
朽久保文嘉

首都大学東京大学院理工学研究科電気電子工学専攻教授。1992年慶應義塾大学大学院・博士（工学）。東京都立大学助手、講師、助教授、大学再編を経て2010年より現職。

非平衡大気圧プラズマの基礎と応用に関する研究をしており、最近放電プラズマと電気化学の融合による液中プロセスに取り組んでいます。今回、学生さんからもらった自撮り棒で写真を撮ってみました。娘たちと一緒に写っているので笑顔です。