

小特集 非平衡大気圧プラズマのシミュレーションの現状と展望

3. 非平衡大気圧プラズマとの相互作用シミュレーション

3. Simulation of Plasma-Surface Interaction in Non-Equilibrium Atmospheric Pressure Plasmas

3.2 プラズマと液体との相互作用

3.2 Interaction between Plasmas and Liquids

白藤 立¹⁾, 竹内 希²⁾

SHIRAFUJI Tatsuru¹⁾ and TAKEUCHI Nozomi²⁾

¹⁾大阪市立大学, ²⁾東京工業大学

(原稿受付: 2016年5月20日)

大気圧下で非平衡プラズマを利用できるようになり, プラズマと接する媒質が固体から液体にまで拡張されたことで, 従来の減圧非平衡プラズマの場合には想定すらされていなかった液体や生物までもがプラズマと接する対象として扱われるようになった. これにより, 固体と接触する場合には想定する必要のなかった事項を考慮する必要が発生する. 本節では, プラズマが液体と接した場合に重要な影響を及ぼすと予測される界面近傍の各種因子について紹介すると共に, その効果を考慮したモデルとシミュレーション結果を紹介する.

Keywords:

atmospheric pressure plasma, non-equilibrium plasmas, plasma-liquid interface, simulation

3.2.1 はじめに

減圧下で生成される非平衡プラズマの場合, プラズマと接する異種媒質として固体以外を想定することはほとんどなかった. これに対し, 大気圧非平衡プラズマの場合には, プラズマと接する媒質として, 減圧環境に持ち込むことのできない液体も想定範囲に入ることになる. 更に, 従来は減圧環境に曝すことのできない生物までもが非平衡プラズマプロセスの対象となり, プラズマ医療[1]やプラズマ農業[2]といった新領域が開拓されている. こうした新領域の発展のためには, 新領域に適したプラズマの生成, 診断, 並びに, 実測結果をシミュレーションによって再現できる適切なモデルの構築が必要となる.

固体と接する従来の非平衡プラズマについては, 長い年月をかけてそのシミュレーションモデルや物性データベースが構築・蓄積されてきた. 液体と接する非平衡プラズマについても, 近年になって関連の論文数が増えており, 解説記事[3], 技術報告[4], 特集論文[5]が刊行されている. しかし, 適用されているモデルが本当に適切であるかどうかについては, 朽久保等が指摘しているように[3], 十分に検討したとはまだ言えない段階である. 特に, 液体の場合には, 固体の場合と比較して, プラズマからの作用による媒質の変化が顕著であり, その時間スケールが気相と大きく異なる. また, 液体は, 蒸発が伴うことから, 固体より

もプラズマ側に与える作用が顕著になる.

本節では, 液体と接するプラズマをシミュレーションする際に, 固体と接する場合と大きく異なる点について概説するとともに, 最近のモデル化とシミュレーションの状況を紹介する.

3.2.2 プラズマから液体への作用

まず, プラズマから液体への作用について述べる. 朽久保等が指摘しているように[3], 気相と液相では化学種の輸送係数が大きく異なり, 気相の方が液相よりも大きい(動きが速い). したがって, 気相から液相に化学種が入る場合, フラックス連続の条件から, 入射した化学種は液相側の界面近傍の極めて薄い領域に局在する. この具体例については, 後述の竹内等の事例[6,7]を参考にされたい.

このようにプラズマからの作用が液面直下に局在すると, 液中の原料化学種にプラズマからの因子が作用して何かを生成するというプロセスの場合, 短い時間スケールで見ると, 液面直下の原料化学種が枯渇する可能性もある.

また, 反応性の粒子の場合, 液相の深部に到達するのは, 自身ではなく, 界面近傍での反応の生成物が支配的となる. そうした生成物の液中二次反応の時定数が極めて遅い場合には, プラズマとの接触を止めたあとにも, 何らかの効力を発揮する化学種が継続的に生成され続ける可能性が

¹⁾Osaka City University, ²⁾Tokyo Institute of Technology

authors' e-mail: sirafuji@elec.eng.osaka-cu.ac.jp, takeuchi@ee.titech.ac.jp

ある[8]。プラズマ処理水[9]やプラズマ活性化培地[10]の長時間の効能維持の起源はこうした液中反応によるものと推測される。

上記の中性粒子の場合と同様に、荷電粒子の密度についても深さ方向の局所性が現れる。電気化学的には、バルク液体に対する液面の電位によって、シーブと同様だが極めて薄いナノスケールの空間電荷層（電気二重層）が液面直下に形成される。しかし、プラズマと接する場合には、プラズマからの荷電粒子の注入が伴うため、単純な電位差だけでは決まらない空間電荷層、並びにそれに付随する局所電場が形成されることになる。近年、こうした現象を扱うために、気相と液相をリンクさせたシミュレーションの報告がなされるようになった[11, 12]。

こうした液体側界面の局所電場や局所電荷の形成の可能性は実験的にも示唆されている。プラズマと接する水面直下の水和電子を吸収分光によって始めて計測した Rumbach 等は、吸収ピーク波長が熱によるレッドシフトとは反対にブルーシフトすることを見出した。その起源として、彼等は、水和電子が存在する場所の電場によるシフトを挙げていた[13]。また、Winters 等は、液中での電荷中和の時定数が数 μs と長いこと、100 Hz 程度の低周波パルス放電の場合には放電休止期間中に中和が完了するが、10 kHz 程度の高周波パルスの場合には顕著な電荷蓄積が観測されることを報告している[14]。

Minagawa 等による分子動力学シミュレーションによると、こうした局所的な電場が存在すると、プラズマと接する水面上からスパッタされる水分子の数が変わることや、水分子の界面での配向が変わることが報告されている[15]。後者については、プラズマによる電場ではないが、電場によって界面の水分子の配向が変わることが和周波発生分光法によって計測されている[16]。

なお、ランダムなストリーマが形成される状況では、上述のような局所高濃度、局所高電場の領域が、液体の深さ方向だけではなく、液面の面内に分布することになる。Tian 等によると、そのような場合には、均一にプラズマが照射されている場合とは大きく異なる液相組成になる[17]。

また、Engemann 等のプラズマジェットを液面などに照射する場合には、プラズマ弾丸と称されているイオン化フロントが伝搬する[18, 19]。イオン化フロントには、荷電粒子の不均一分布による局所電場が伴っているため、プラズマ弾丸が液面に到着すると、その電場も液面に作用する。Norberg 等は、この現象を利用して、電極のない離れた箇所にプラズマジェットで局所電場を輸送する、という新たな概念を提案している[20]。

3.2.3 液体からプラズマへの作用

固体と接する従来のプラズマの場合、固体からプラズマに影響が及ぶ例として、エッチング生成物が気相の組成を変えてしまうというローディング効果が上げられる。液体と接するプラズマの場合には、これと似た状況が発生する。その主たる起源は液体の蒸発であるが、固体表面への

吸着に相当する凝縮とペアで想定する必要がある。例えば、 H_2O の蒸発と凝縮については、表面反応として捉えられ、次式のように表される。



$$k_f = (RT / (2\pi M))^{1/2}$$

$$k_b = k_f K_p$$

ここで、 k_f は Hertz-Knudsen の式であり、 R は気体定数、 T はガス温度、 M は水分子の質量、 K_p は気体の水と液体の水の標準生成平衡定数より求めた平衡定数である。圧力 1 atm、温度 300 K、初期水濃度 10 mol%、蒸発開始から 3 s 後の状態を図 1 に示す[21]。液温が 27°C の場合には凝縮が起こり、液温が 57°C の場合には蒸発が起こっており、水面の温度によって状況が異なる。また、ジェットが吹き付けられる場合には、その影響も重畳する。この液面上ガスの濃度勾配の違いによって、生成されるラジカルの密度が異なることになり、その具体的計算例が、後述のように、Kushner 等や Graves 等のグループによって報告されている[17, 22, 23]。

3.2.4 シミュレーションの事例

創傷治癒、滅菌、がん治療といったプラズマの医療応用においては、処理対象が血清などの薄い液体層に覆われていることが多い。また、難分解性有機物の分解を目的とした水処理技術においても、プラズマより生成された活性種が液相へと輸送される過程が重要となる。そこで、液体層上に形成したプラズマにより生成された中性粒子種、イオン、および光子と液体の相互作用を明らかにするためのシミュレーションがなされている[6, 7, 17, 22-24]。

ミシガン大学の Kushner 等のグループでは、プラズマの生物学的応用に向けて、数百 μm の薄い液体層上に形成したプラズマのシミュレーションを行っている[17, 22, 24]。

大気圧誘電体バリア放電と液体の相互作用についての計算モデルを図 2 に示す[24]。上部の高電圧電極は厚さ 0.12 mm の誘電体で覆われており、誘電体の 1.5 mm 下部に 200 μm の水の層がある。その下部には 2 mm の細胞を模擬

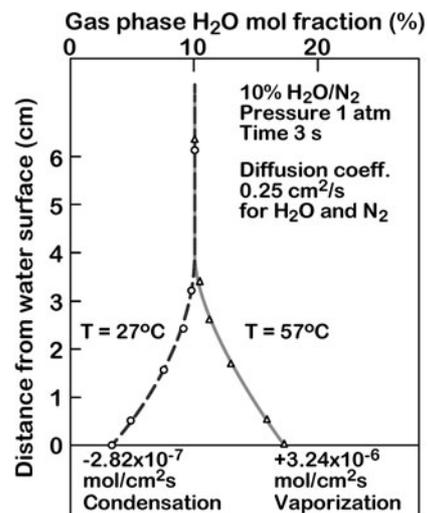


図 1 水面上の水蒸気密度の空間分布（文献[21]より引用）。

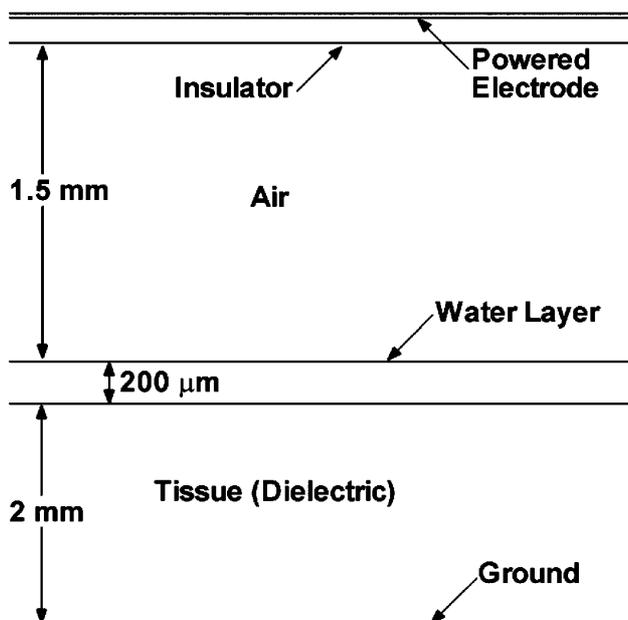


図2 水面上バリア放電の計算モデル (文献[24]より引用).

した層があり、細胞層の底部は接地されている。気相、液相ともに、ポアソン方程式、輸送方程式、エネルギー保存式、および放射輸送方程式を解いている。ここで、気相から液相への粒子輸送はヘンリーの法則に基づいて計算し、電子およびイオンは直接液相へと流入すると仮定している。

高電圧電極に−18 kV のパルス電圧を 10 ms 間隔で 3 回印加し、その後の経過を計算した。パルス電圧印加により誘電体と水表面の間でバリア放電が形成され、放電は誘電体および水表面で 1 mm 程度広がる。

水面に到達した正イオンは、水分子と電荷交換して H_2O^+ を生成し、さらに水分子との電荷交換により H_3O^+ と液相 OH ラジカル (OH_{aq}) が生成される。水面に到達した電子は溶媒和電子となり、水分子との付着性解離や、溶存酸素への付着が起こる。また、窒素の励起状態 $N_2(b')$ および $N_2(c')$ から VUV 光が発生する。VUV 光の光子の液相への浸透深さは約 30 μm であり、液相での水の光解離や光電離が起こる。

水の蒸発を考慮した場合としない場合の、気相 OH ラジカル分布の差異を図 3 に示す。水が蒸発して水面上が飽和蒸気圧となっている場合、OH ラジカルなどの活性酸素種 (ROS: reactive oxygen species) の密度が大幅に増加する。

液相で重要な ROS は、 OH_{aq} 、 H_2O_{2aq} および O_{3aq} である。 OH_{aq} は放電中に、光解離や、正イオン照射または光電離を起点とした電荷交換で生成される他、アフターグロー中に気相 OH ラジカルが液相へと溶け込むことによって生じる。 H_2O_{2aq} は OH_{aq} 同士の反応で生成される他、アフターグロー中に気相 H_2O_2 が溶け込んで生じる。気相および液相での OH ラジカルおよび H_2O_2 の密度分布を図 4 に示す。気相 OH ラジカルは液相への溶け込み、または H_2O_2 生成反応で減少するため、アフターグロー中に密度が大幅に低下するが、気相 H_2O_2 は放電を繰り返す毎に増加していく。 OH_{aq}

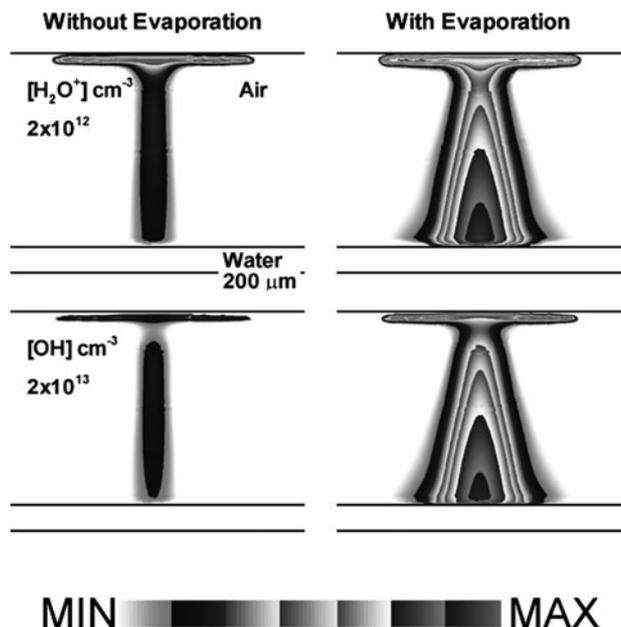


図3 水の蒸発の有無による H_2O^+ および OH ラジカル密度の差異 (文献[24]より引用).

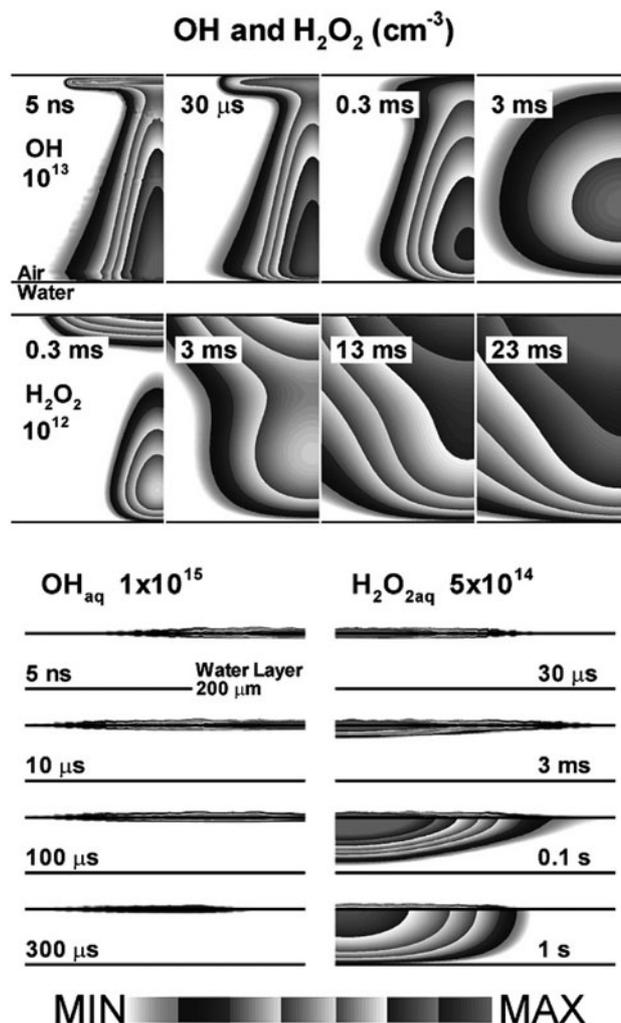


図4 気相および液相での OH ラジカルおよび H_2O_2 密度分布 (文献[24]より引用).

生成への寄与率は、光解離が39%、電荷交換によるものが27%であり、気相からの溶け込みはわずか3%であると述べられている。大部分のOH_{aq}は、200 μmの水の層を拡散して細胞層に到達する前にH₂O_{2aq}生成反応により消滅するため、細胞の処理に寄与するのはH₂O_{2aq}であると結論づけている。

大気圧プラズマジェットと液体の相互作用についての計算モデルを図5に示す[22]。直径1.6 mmの円筒形チューブの開放端から3.5 mm内部に、直径0.25 mmの電極がチューブと同軸で設置されている。チューブ開放端の下部7.5 mmには、厚さ200 μmの水の層があり、その下部には細胞を模擬した層がある。0.2%の酸素を含んだヘリウムガスがチューブを通して流量5 slmで流れており、チューブの外側は加湿した空気が4 slmで流れている。

パルス幅50 nsのパルス電圧の波高値を-10 kVから-20 kVまで変化させたときの、電子数密度の変化を図6に示す。電圧が-10 kVのときにはプラズマジェットが水面まで達しない。その一方で、-15 kVおよび-20 kVのときにはプラズマジェットが水に接触し、水の誘電体的性質のため、バリア放電と似た振る舞いが観測されている。プラズマと接触している水の内部では、電子の溶媒和や正イオンと水分子の電荷交換がpsからnsの短い時間スケールで起こり、また、プラズマにより発生したUV/VUV光による水の光解離も起こるため、界面近傍の液相には多くの電荷が存在する。

電圧-15 kVのときの、気相OHラジカルと、OH_{aq}およびH₂O_{2aq}の密度分布を図7に示す。気相OHラジカルは主に、水分子の電子衝突解離により生成される。プラズマが水と接している場合は、水の蒸発のため、液面近傍のOHラジカル密度はギャップ中間の100倍以上となる。気相のOHラジカルはH₂O₂やNOを生成する他、水に溶けてOH_{aq}

となる。また、電子衝突励起されたN₂ (*b'*Π_u)からのVUV光による水の解離で、OH_{aq}の10%が生成される。さらに、上述した電荷交換過程でのOH_{aq}生成も起こる。H₂O_{2aq}生成反応のため、OH_{aq}の寿命はおよそ0.25 msであり、細胞層に到達するのはH₂O_{2aq}である。

プラズマが水に接している-15 kV、-20 kVの場合には、光解離や電荷交換により、放電中にOH_{aq}が急速に増加する。その一方で、プラズマが水に接していない-10 kVの場合には、上記過程が起こらないため、気相OHラジカルの溶け込みなどによって、放電終了後にOH_{aq}が増加する。印加電圧が-20 kVおよび-15 kVのときのOH_{aq}密度の最大値がそれぞれ5.8 × 10¹⁴ cm⁻³および7.4 × 10¹³ cm⁻³なのに対して、プラズマが水に接していない-10 kVの場合には2.8 × 10¹² cm⁻³と非常に小さい。OH_{aq}生成においては、プラズマが水と接触することで起こる、光解離や電荷交換の過程が支配的であると言える。

カリフォルニア大学バークレー校のGraves等のグループでは、水の滅菌や細胞処理などを目的とし、水面上ストリーマ放電と液体の相互作用のシミュレーションを行っている[23]。計算モデルを図8に示す。針対水面の電極構造であるが、ストリーマ放電自体の計算は行っておらず、上述の水面上バリア放電の計算[24]で得られた気相粒子種密度を1/10にして用いている。支配方程式は、非圧縮ナビエーストークス方程式と、熱および質量輸送方程式である。反応速度定数や拡散係数は温度の関数として計算している。

ストリーマ放電の特徴として、水面に向かうイオン風の

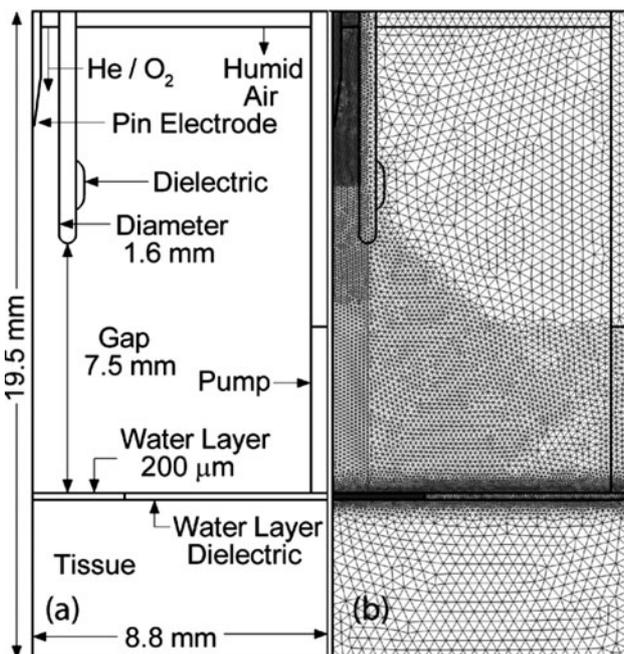


図5 水面上プラズマジェットの計算モデル (文献[22]より引用)。

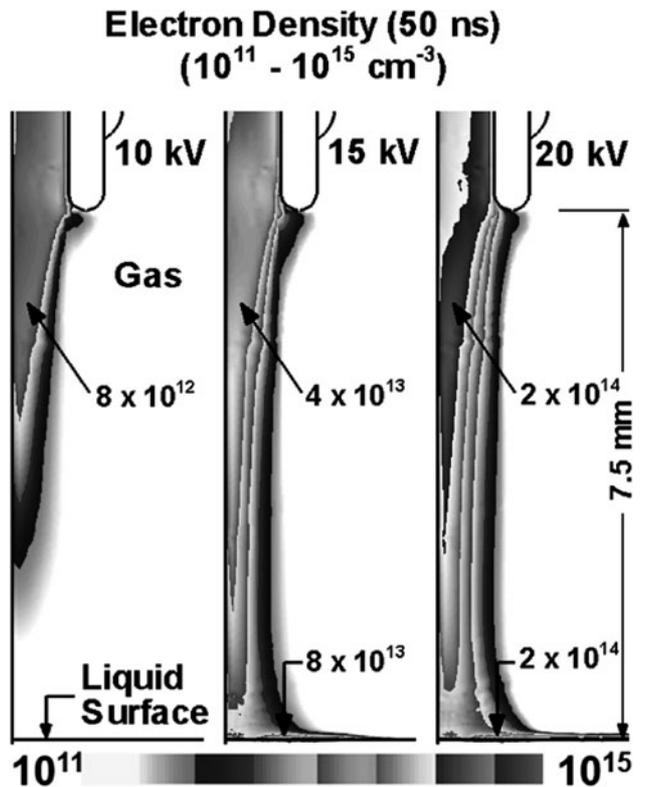


図6 異なる印加電圧値での電子数密度の変化 (文献[22]より引用)。

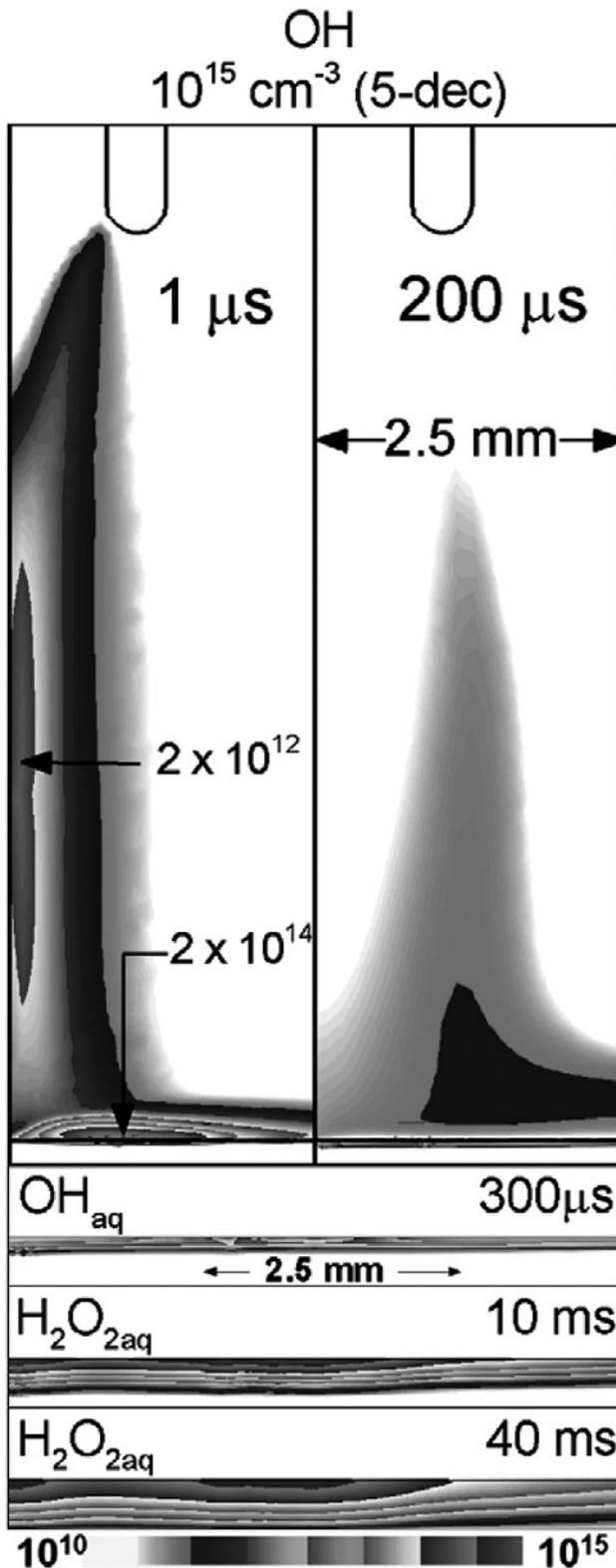


図7 印加電圧15 kVにおける気相OHラジカルとOH_{aq}およびH₂O_{2aq}の密度分布 (文献[22]より引用)。

発生が挙げられる。イオン風を模擬するために、針電極から流速 7.75 m/s の流れを発生させており、気液界面での剪断応力により、液相にも流れが発生している。気液界面では温度が連続であるとし、また、水の蒸発と潜熱も考慮している。

定常状態における温度分布を図9に示す。針電極出口で

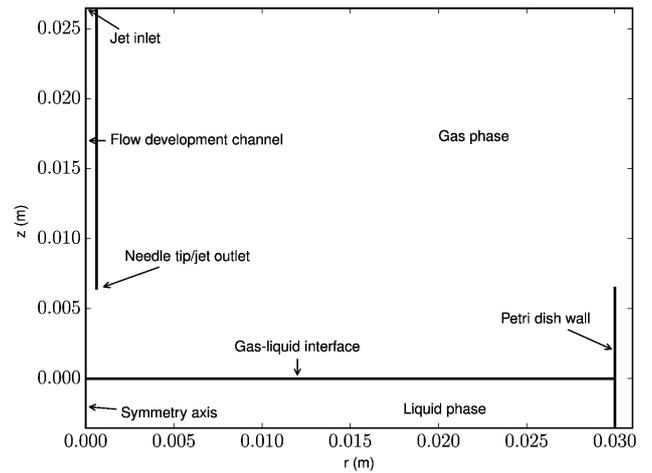


図8 水面上ストリーマ放電の計算モデル (文献[23]より引用)。

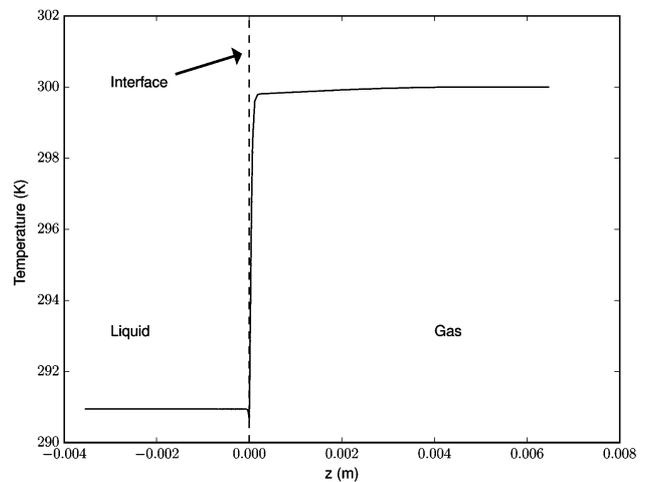


図9 気相および液相の温度分布 (文献[23]より引用)。

の気体温度は 300 K であるが、気液界面から 200 μm 程度の領域で 10 K 程度低下し、水温は 290 K となっている。これは、界面近傍の水蒸気がガス流により流されるため、常に水が蒸発し続け、熱が奪われるためである。この計算ではプラズマによる気体および液体の加熱を考慮していないが、考慮した場合でも気液界面近傍では急激な温度勾配が現れるとしている。反応速度定数は一般的に、温度に対してアレニウス型の関数であるため、温度変化による影響が大きい。気液界面での温度低下を無視した計算と比較したところ、H₂O₂などの長寿命の粒子密度に 2 倍程度の差が観測されたと報告している。

竹内等は、水面上パルスプラズマによる酢酸分解のシミュレーションを行っている [6, 7]。酢酸は難分解性有機物であり、OH_{aq} との反応により分解される。

計算モデルを図10に示す。処理液は TOC (全有機炭素) 濃度 10 mg/L の酢酸水溶液であり、深さは 3 mm である。放電ガスはプラズマによる処理液の蒸発を考慮し、3%の水蒸気を含むアルゴンとしている。針電極と液面のギャップ長は 1 mm であり、振幅 3 kV、パルス幅 200 ns、繰り返し周波数 1 kHz のパルス電圧を針電極に印加したときの、針電極と液面の間で形成されるパルスプラズマを計算した。処理液は導電率が十分高いと仮定して、

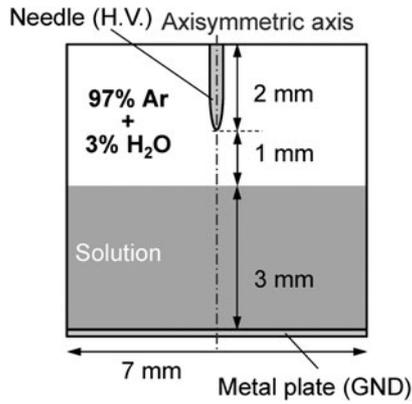


図10 水面上パルスプラズマの計算モデル (文献[6]より引用)。

金属電極と同様に扱っている。支配方程式は、ポアソン方程式、各種粒子(電子、イオン、中性粒子)の連続の式、および電子エネルギー輸送方程式である。光電離や光解離は考慮していない。気液界面を通した中性粒子の物質移動は、下記に示す2つの境界条件を各粒子に対して課して計算している。

$$D_{\text{gas}} \frac{\partial C_{\text{gas}}}{\partial z} \Big|_{z=0} = D_{\text{liq}} \frac{\partial C_{\text{liq}}}{\partial z} \Big|_{z=0}$$

$$C_{\text{liq}} = HRT_{\text{gas}} C_{\text{gas}}$$

ここで、 $z=0$ は気液界面を表し、 D_{gas} および D_{liq} はそれぞれ気相および液相の拡散係数である。また、 C_{gas} および C_{liq} はそれぞれ気相および液相の粒子密度、 H は各粒子のヘンリー定数、 R は気体定数、 T_{gas} は気相温度である。この2つの境界条件により、質量保存および気液界面における気液平衡状態を満たしている。また、気液界面での流速が1 cm/sとなるよう、気相および液相で仮想的な流れを計算し、流れの有無で計算結果を比較している。

計算コストの点から、1：パルスプラズマの計算(1パルス、1 ms 間)、2：気相が準定常状態に達するまでの計算(20パルス、20 ms 間)、3：液相の計算(数千パルス以上、数s以上)の3ステップに分けて計算を行っている。ステップ1では電子数密度および電子エネルギーと気相反応を計算している。ステップ2では、ステップ1で得られた水分子への電子衝突によるOHラジカルの生成速度およびAr*の生成速度を用いて、気相反応、気液界面を通しての物質移動、および液相反応を計算している。ステップ3では、ステップ2で得られた活性種の液相へのフラックスを用いて、液相反応を計算している。

針電極下部におけるOHラジカル、 H_2O_2 、および HO_2 ラジカルの液相へのフラックスを図11に示す。1周期間の時間変化を示している。OHラジカルに比べ、 H_2O_2 のフラックスのピークが遅い。これは、OHラジカル同士の反応で生成された H_2O_2 が拡散するまでに時間を要するためである。ここで示した活性種は、ヘンリー定数が比較的大きく溶けやすい粒子であること、また、OHラジカルは寿命が非常に短いことから、液相流れの有無でそれぞれのフラックスに大きな差異はない。その一方で、図12に示すよ

うに、 OH_{aq} の反応は液相流れに大きな影響を受ける。有機物分解反応である OH_{aq} と酢酸の反応に着目すると、流れがある場合の分解量は、流れがない場合のおよそ2.5倍に増加する。流れがない場合の液相での粒子の移動は、濃度勾配に比例した拡散のみとなるが、液相における拡散係数は非常に小さく、水面近傍での H_2O_2 および HO_2 ラジカル濃度が非常に高くなる。そのため、 H_2O_2 および HO_2 ラジカルとの反応による OH_{aq} の損失が大きい。液相流れを考慮すると、 H_2O_2 および HO_2 ラジカルが輸送されるために濃度が低くなり、酢酸分解に寄与する割合が増加する。よって、流速1 cm/s程度の非常に微弱な流れであっても、 OH_{aq}

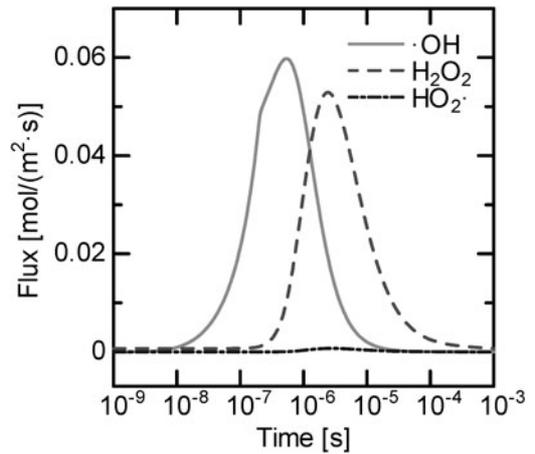


図11 OHラジカル、 H_2O_2 、および HO_2 ラジカルの液相へのフラックス (文献[6]より引用)。

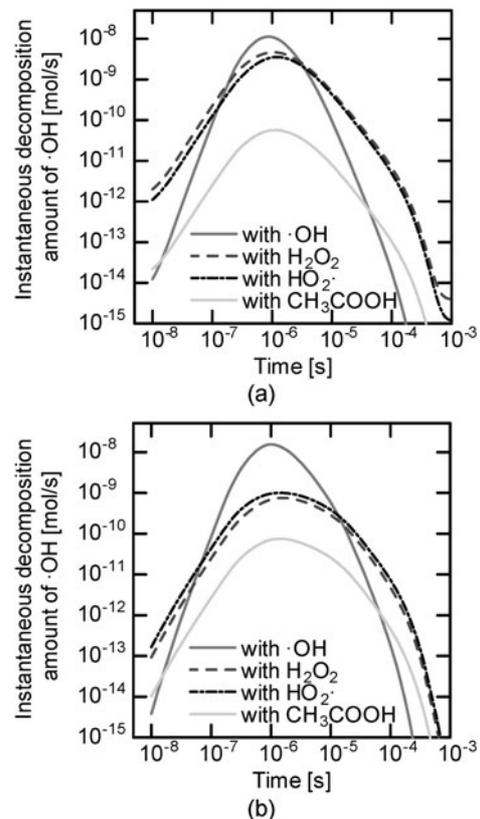


図12 OHラジカルの液相反応による減少量、(a)液相流れなし、(b)液相流れあり (文献[7]より引用)。

を中心とする液相での反応過程に与える影響が非常に大きいことを示している。

参考文献

- [1] 浜口智志：プラズマ・核融合学会誌 **87**, 696 (2011).
- [2] 高木浩一 他：プラズマ・核融合学会誌 **90**, 534 (2014).
- [3] 朽久保文嘉, 白藤 立：プラズマ・核融合学会誌 **91**, 307 (2015).
- [4] 液界面プラズマの実験・計算モデル標準化調査専門委員会編, 液界面プラズマの実験・計算モデル, 電気学会技術報告第1339号 (電気学会, 2015).
- [5] P. Lukes *et al.* eds., <http://iopscience.iop.org/0022-3727/focus/PlasmaandLiquids>
- [6] N. Takeuchi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **54**, 116201 (2015).
- [7] 竹内 希：2015年度第39回静電気学会全国大会講演論文集 24pB-1 (2015).
- [8] P. Lukes *et al.*, Plasma Sources Sci. Technol. **23**, 015019 (2014).
- [9] M. J. Traylor *et al.*, J. Phys. D **44**, 472001 (2011).
- [10] H. Tanaka *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **42**, 3760 (2014).
- [11] T. Shirafuji *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 03DG04 (2014).
- [12] A. D. Lindsay *et al.*, J. Phys. D **49**, 235204 (2016).
- [13] P. Rumbach *et al.*, Nature Commun. **6**, 7248 (2015).
- [14] C. Winters *et al.*, J. Phys. D **48**, 424002 (2015).
- [15] Y. Minagawa *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 010210 (2014).
- [16] T. Kondo and T. Ito, Appl. Phys. Lett. **104**, 101601 (2014).
- [17] W. Tian and M. J. Kushner, J. Phys. D **48**, 494002 (2015).
- [18] M. Teschke *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **33**, 310 (2005).
- [19] G. V. Naidis, Appl. Phys. Lett. **98**, 141501 (2011).
- [20] S. A. Norberg *et al.*, J. Phys. D **49**, 185201 (2016).
- [21] 結城昭正：博士論文 (東京大学, 1991) pp. 42-46.
- [22] S. A. Norberg *et al.*, J. Phys. D **47**, 475203 (2014).
- [23] A. Lindsay *et al.*, J. Phys. D **48**, 424007 (2015).
- [24] W. Tian and M. J. Kushner, J. Phys. D **47**, 165201 (2014).