

# パルス放電照射における水中活性種の0次元シミュレーション

## Zero-D simulation of reactive species in pulsed-discharge plasma exposed water

室蘭工大<sup>1</sup>, 学振特別研究員<sup>2</sup>, ストラスクライド大<sup>3</sup> ○高橋 一弘<sup>1</sup>, 川口 悟<sup>1,2</sup>,  
佐藤 孝紀<sup>1</sup>, 川口 秀樹<sup>1</sup>, Igor Timoshkin<sup>3</sup>, Martin Given<sup>3</sup>, Scott MacGregor<sup>3</sup>  
Muroran I. T.<sup>1</sup>, JSPS Research Fellow<sup>2</sup>, Univ. of Strathclyde<sup>3</sup>, ○K. Takahashi<sup>1</sup>, S. Kawaguchi<sup>1,2</sup>,  
K. Satoh<sup>1</sup>, H. Kawaguchi<sup>1</sup>, I. Timoshkin<sup>3</sup>, M. Given<sup>3</sup>, and S. MacGregor<sup>3</sup>  
E-mail: ktakahashi@mmm.muroran-it.ac.jp

### 1. はじめに

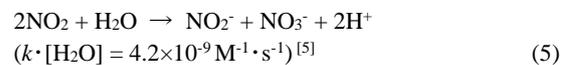
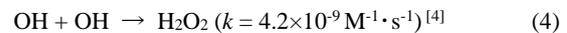
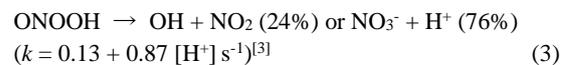
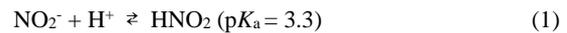
放電プラズマが照射された水には、 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{ONOOH}$ ,  $\text{NO}_2^-$ などのROS/RNS (Reactive Oxygen Species/Reactive Nitrogen Species, 活性酸素種/活性窒素種) が溶存しており、これらは殺菌や植物の成長促進に有用である<sup>[1]</sup>。しかし、それらに寄与するROS/RNSは用途により異なるため、ROS/RNSの生成を制御、すなわち、必要なROS/RNSの選択的な生成が望まれる。本研究では、水に放電プラズマを照射した際に生成される水中のROS/RNS生成過程の解明を目的とする。

著者らは、前報<sup>[2]</sup>にて $\text{N}_2$ ガス雰囲気下で水上パルス放電を発生させたときに生成される水中の $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ および $\text{ONOOH}$ の濃度を酸解離平衡および化学反応に基づくレート方程式を用いて計算し、計算値が実測値とおおむね一致することを報告した。ここでは、 $\text{ONOOH}$ の分解<sup>[3]</sup>後に生成される種の反応を考慮したモデルで各物質の濃度を計算した結果について報告する。

### 2. 計算方法および条件

放電照射に伴い $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ および $\text{NO}_3^-$ が生成されるものとし、単位時間当たりの生成量は、放電領域に比例するものとする。なお、イオンの溶解により、水の導電率が増加し、放電領域が減少するため、その変化を $\text{NO}_2^-$ と $\text{NO}_3^-$ の濃度の上昇率の変化から推定した。(1)式に示すように $\text{NO}_2^-$ は $\text{HNO}_2$ と酸解離平衡下にあり、(2)式に示すように、 $\text{HNO}_2$ は $\text{H}_2\text{O}_2$ と反応し、 $\text{ONOOH}$ を生成する。 $\text{ONOOH}$ は、(3)式に示すように、 $\text{OH}/\text{NO}_2^-$ あるいは $\text{NO}_3^-/\text{H}^+$ に分解される。 $\text{OH}$ および $\text{NO}_2^-$ については、(4)および(5)式に示す反応を経て、 $\text{H}_2\text{O}_2$ および $\text{NO}_2^-/\text{NO}_3^-$ に転化されるものとする。さらに、放電照射後のサンプリングから分析までにおいても、(1)-(5)式に示す反応を考慮した。なお、 $\text{NO}_2^-$ と $\text{HNO}_2$ の存在比の算出

には、水中のイオン濃度から算出したpHを用いた。また、生成物の濃度は水中で一様であるものとした。



ここで、 $k$ は反応速度定数、 $[\text{H}^+]$ および $[\text{H}_2\text{O}]$ はそれぞれ水素イオンおよび水のモル濃度(M)を示す。以上の反応に基づくレート方程式を4次のRunge-Kutta法を用いて解析し、水中の $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ONOOH}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{OH}$ および $\text{NO}_2$ の濃度を算出した。

### 3. 計算結果

Fig. 1は、 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$ および $\text{NO}_3^-$ の濃度の計算結果を実測値と併せて示す。計算結果は、おおむね実測値と一致することがわかる。また、前報<sup>[2]</sup>とほぼ同様の結果であり、(4)および(5)式による反応は、水中のROS/RNSの生成にほとんど影響しないことがわかる。なお、 $\text{ONOOH}$ ,  $\text{OH}$ および $\text{NO}_2$ の濃度の計算値はそれぞれ $10^{-6}$ ,  $10^{-9}$ および $10^{-8}$  Mのオーダーであった。

本研究の一部はJSPS 科研費 JP17J11124 の助成を受けて実施されたものである。

### 参考文献

- [1] 例えば S. Ikawa *et al.*: J. Phys. D. **49**, 425401 (2016).
- [2] 高橋 他: 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集, 07-179 (2017).
- [3] C. E. Anderson *et al.*: Plasma Chem. Plasma Process. **36**, 1393 (2016).
- [4] A. J. Elliot *et al.*: J. Chem Soc., Faraday Trans. **86**, 1539 (1990).
- [5] Y.-N. Lee and S. E. Schwartz: J. Phys. Chem. **85**, 840 (1981).

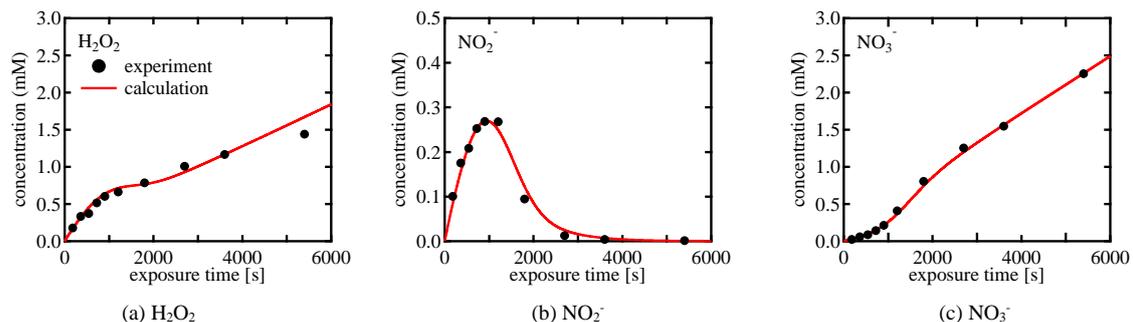


Fig. 1.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_2^-$  and  $\text{NO}_3^-$  concentration variations as functions of exposure time.