

気体放電シミュレーションからわかること、予測できること

What We Can Learn and Predict from Gas Discharge Simulations

○朽久保文嘉

東京都立大学 システムデザイン研究科 電子情報システム工学域

論文要旨

大気圧非平衡プラズマにおける放電現象の理解、化学反応過程の詳細な追跡などにおいて数値解析は有力な手法である。しかし、複雑な形態や反応を伴う、誘電体や液体など多様な物質と接する、など、解析対象に合わせて合理的にモデル化を行う必要がある。本稿では、ストリーマ放電、誘電体バリア放電、グロー放電電解を例とし、それぞれで想定される現象に基づくモデル化、及び、そのシミュレーション結果と予測される知見について述べる。

Numerical simulation is a powerful tool for understanding gas discharge phenomena at atmospheric pressure, however, it is necessary to model the plasma reasonably according to the characteristics of the analysis target. This paper describes modeling based on the phenomena in streamer discharge, dielectric barrier discharge, and glow discharge electrolysis as examples, as well as the simulation results and predicted findings for each.

キーワード：放電シミュレーション, 大気圧非平衡プラズマ, 気液界面プラズマ

1. はじめに

非平衡プラズマは電子温度が 10,000 度以上の高温であるのに対してイオン温度やガス温度は常温程度であるプラズマであり、気体放電によって容易に生成される。電子と分子と大きな質量比により、電子は周囲ガス分子との弾性衝突においても運動エネルギーの損失が小さく、故に電子温度のみが高くなる。しかし、大気圧下のように衝突頻度が高くなると、電子の運動エネルギーも十分に周囲ガス分子に移行されてアーク放電などの熱平衡プラズマへと転移しやすい。したがって、電流を制限する、誘電体（コンデンサ）を挿入して自発的に電圧を制御する、パルス電圧を印加する、短ギャップ化（電荷密度抑制、熱を逃がす）する、等によってジュール加熱を抑制することで大気圧非平衡プラズマが実現される。大気圧非平衡プラズマでは、高ガス密度に起因して急激に電離増殖が起こるためにプラズマ密度が高く（ $10^{11} \sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 程度）、電子衝突励起／解離を通じて高ラジカル密度の反応場が形成され、これが様々な技術へと応用される。また、粉体、液体、生体など多様な物質にプラズマ照射できることも特徴である。

表 1. 大気圧非平衡プラズマの分類

	放電タイプ	特徴
グロー状	直流／RF グロー放電	主に希ガス中、短ギャップ
	誘電体バリア放電（グロー／タウンゼント型）	He 等の希ガスを用いた誘電体バリア放電
	プラズマジェット	大気中の希ガス流に沿って ionization wave
フィラメント状	コロナ放電	不平等電界下で電流を制限
	ストリーマ放電	不平等電界下の高電圧パルスで放電を制御
	誘電体バリア放電	一部希ガスを除いた誘電体バリア放電の代表的形態、及び、その変形（沿面放電、パックドベッド放電）

表1に示すように、大気圧非平衡プラズマはストリーマを伴う（フィラメント状）放電、ストリーマを伴わない（グロー状）放電に大別される。いずれの形状となるかは局所的な電荷密度に強く依存するが、これは電離係数の特性の影響を受ける。例えば、Heではペニング効果も含めて低E/N域からなだらかに電離が進むのでグロー状になりやすのに対し、N₂では高E/N域で急峻に電離が進行するので局所的に高電荷密度を生じやすい。

ガス種や電極形状、電圧印加法等によって様々な形態となる大気圧非平衡プラズマであるが、特に近年のSGDsに向けた取り組みと関連し、その特性を理解した上で最適な条件下で利用する必要がある。大気圧非平衡プラズマの計測は分光学的な手法を中心として実現され、ラジカル密度に加えて電子密度や電界も計測できるようになってきた[1,2]。しかし、全ての物性値を同時に計測することは困難であり、また、放電現象の理解、化学反応過程の詳細な追跡などにおいて数値解析は有力な手法である。

気体放電のシミュレーションは、主として荷電粒子や中性粒子に対する密度連続式、ポアソン方程式を計算することによって行われ、初期状態からの成長過程が得られる[3]。一般にプラズマ密度が高い大気圧非平衡プラズマでは、空間的、時間的な変化が激しいので、この変化を再現できるだけの細かな空間格子や時間刻みが必要となり、しばしば膨大な計算量を要する。また、ガスと金属電極のみではなく、誘電体、液体、粉体、生体など他物質と接する場合、その物質中の現象や境界条件も適切に設定されなければならない。即ち、気体放電を含めた解析対象全体をどのようにモデル化するかが鍵である。本稿では、我々が扱ってきた大気圧非平衡プラズマのモデリングとシミュレーションを例として、気体放電シミュレーションからわかること、予測できることについて述べる。

2. 一次元でのストリーマ進展モデル

平行平板電極間の空気の絶縁破壊シミュレーションは1960年代半ばから開始されている。図1のようにストリーマ径を仮定し、荷電粒子の輸送に関しては一次元的に扱うが、電界に関してはストリーマ径を考慮したモデル化が行われた[4]。支配方程式は荷電粒子の密度連続式、ポアソンの式であり、光電離も考慮されている。

ストリーマ直径を200 μm、電極間距離を10 mm、印加電圧を40 kVの矩形波とした計算結果を図2に示す[5]。陽極近傍に配した初期電子を起点とし、ストリーマヘッドでの電離増倍により陰極向きストリーマが進展する様子が再現された。図3は印加電圧をパラメータとして、ストリーマヘッドの電

荷量と電界、ストリーマ進展速度の関係を示す。簡単なモデルではあるが、ストリーマの進展速度はストリーマヘッドでの電荷量に起因した電界に依存することがわかる。矩形波は印加電圧の立ち上がりが無窮大に相当するが、絶縁破壊電圧以上の電圧下でのストリーマ進展を可能とするナノ秒パルス放電の有効性を支持する。

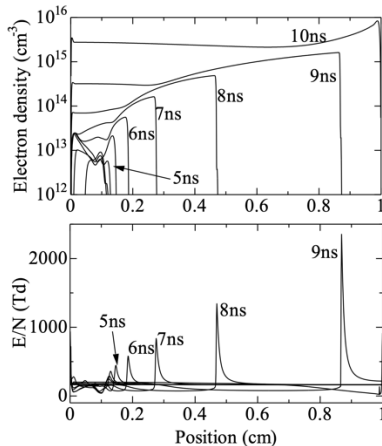


図2. 一次元モデルによる陰極向きストリーマ進展過程（電子密度，電界）

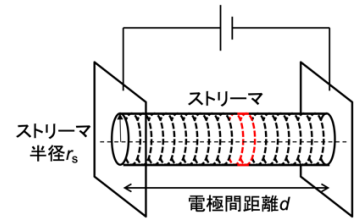


図1. 一次元ストリーマのモデル

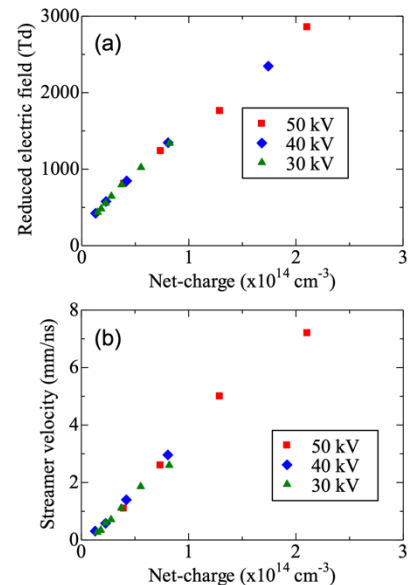


図3 ストリーマヘッドの電荷量と(a)電界、(b)ストリーマ進展速度の関係

3. 二次元での誘電体バリア放電の解析

誘電体バリア放電では多数のフィラメント状放電が形成され、個々のフィラメントに対応して持続時間が数 10 ns 程度のパルス電流が生じる。全てのフィラメントを計算することは現実的でないので、図 4 に示すように 1 本のフィラメントを軸対称二次元で計算した。また、フィラメント形成過程で生成されたラジカル量を投入エネルギーの関数として用い、ゼロ次元のレート方程式でミリ秒スケールまでの化学反応を追跡した[5]。

1 気圧、423 K の $N_2/O_2(15\%)$ を対象として 5 kV を印加した時、パルス電流のピークは 90 mA、半値幅は 20 ns となった。図 5 はフィラメント放電形成・消滅過程における電子密度の経時変化を示したものである。電子なだれの成長に伴って十分なイオン密度を形成すると陰極向きストリーマに転換する。陰極向きストリーマが陰極に到達した後は誘電体上の蓄積電荷の増加に伴ってギャップ電圧が低下して放電が消滅する。

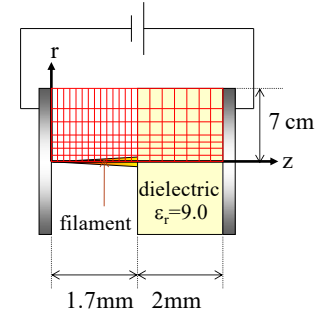


図 4. 誘電体バリア放電中のフィラメント状放電のモデル

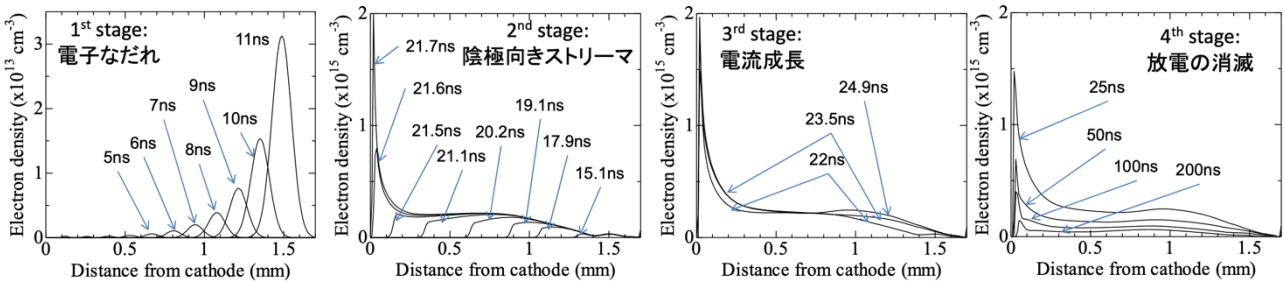


図 5. 誘電体バリア放電中のフィラメント形成・消滅過程における中心軸上の電子密度の経時変化

図 5 に示した過程でのラジカル生成量を計算し、初期ガス組成 $N_2/O_2(15\%)/NO(200ppm)$ 、放電エネルギー $10 Wh/Nm^3$ 、ガス滞留時間 10 ms の条件下でレート方程式を解いた結果を図 6 に示す。リアクタ中では O_3 生成と消失が釣り合っている。放電中の O 原子は酸化反応 ($NO \rightarrow NO_2$, $O_2 \rightarrow O_3$) と還元反応 ($NO_2 \rightarrow NO$) で消費され、 O_3 も NO の酸化に寄与する。従って、滞留時間を制御してリアクタ中の NO_2 濃度を下げれば NO の酸化効率を促進できる可能性が示唆された。

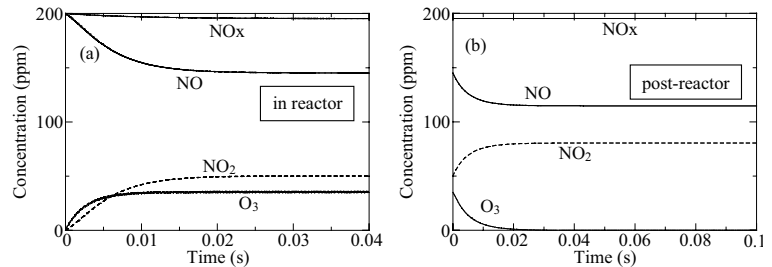


図 6. リアクタ中とリアクタ通過後の NO_x と O_3 の濃度変化 (ガス: $N_2/O_2(15\%)/NO(200ppm)$, 423K, エネルギー $10 Wh/Nm^3$, 滞留時間 10 ms)

4. 大気圧グロー放電電解 (大気圧グロー放電による液中反応の促進)

プラズマと液体が接する時、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粒子の輸送過程の統合的理解が必要である。ここでは、金属電極-液体間への直流電圧印加によって形成されるグロー放電を対象とする。これは、電気分解における一方の電極を金属から放電プラズマに置き換えたものに相当し、グロー放電電解として知られる[7]。図 7 に大気圧グロー放電電解のモデル例を示す。グロー状であるため、径方向は均一と仮定して一次元とした。グロー放電中、及び、液中では荷電粒子連続の式、

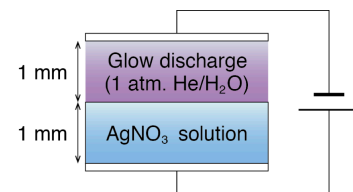


図 7. 一次元大気圧グロー放電電解のモデル

グロー状であるため、径方向は均一と仮定して一次元とした。グロー放電中、及び、液中では荷電粒子連続の式、

ポアソンの式を計算している。また、気液界面では電流の連続性、イオン種の変換、二次電子放出などが考慮されている。電解質である液体はプラズマと同様にみなされるので界面にはシーブ（電気二重層）が形成されるが、そのデバイ長は桁違いに小さい。また、液中粒子の拡散係数、移動度も気中に比べて桁違いに小さい。したがって、液中界面層での粒子濃度や電界変化は nm スケールで変化することを考慮したモデル化が必要である。ここでは、電解質を AgNO_3 水溶液、放電を大気圧 He グロー放電、それぞれの長さを 1 mm として 500 V の直流電圧を印加した際の気中、液中の様子を計算した。

図 8 は気中、液中を含む全域の電位分布、図 9 は気中の荷電粒子分布、図 10 は液中の粒子種分布を示す。電解質の導電率に依存するが、電圧の多くは気中に分配され、図 8 では金属電極側で陰極降下領域の形成が確認される。液面へは主に電子がグロー放電から入射し、気液界面で水和電子に変換され、液中反応が開始される。図 10(b) に示すように、気液界面で生成された水和電子(e_{aq})は直ちに Ag^+ を還元し、故に液中深くまで進入できない。また、還元されが Ag を起点として、界面から 1 μm 以下の領域で Ag ナノ粒子が生成されると推測される。

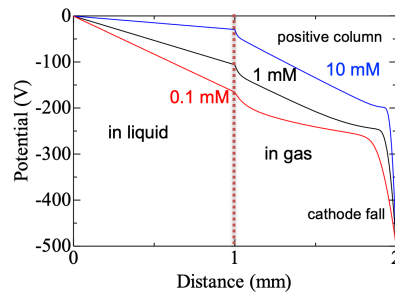


図 8. 電位分布

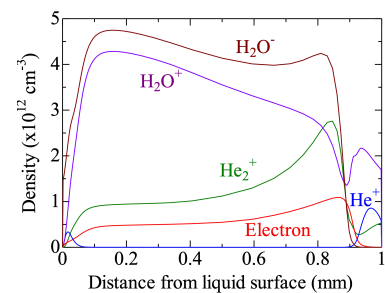


図 9. 気中の荷電粒子分布

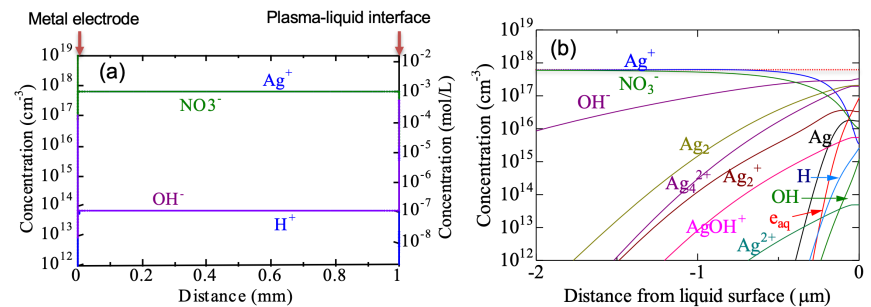


図 10. 液中の粒子種密度分布. (a) 主要なイオン, (b) 気液界面近傍の粒子種.

5. まとめ

本稿では、古典的な一次元のストリーマ進展モデル、二次元の誘電体バリア放電によるガス処理プロセス、大気圧グロー放電電解における気液界面現象、に関するモデリングとその結果について述べた。これらの結果は放電現象の理解に役立つことに加え、計測が困難な現象（例えば液中ラジカルの輸送や反応）に対しても合理的な考え方を提供する。一方、定量的にも実験結果と一致した計算結果を得るためには、より詳細で正確な反応速度等の基礎データの充実が必須である。

参考文献

- [1] R. Ono, *J. Phys. D* **49**, 083001 (2016)
- [2] Y. Inada, A. Komuro, R. Ono, A. Kumada, K. Hidaka and M. Maeyama, *J. Phys. D* **52**, 185204 (2019)
- [3] F. Tochikubo and A. Komuro, *Jpn. J. Appl. Phys.* **60**, 040501 (2021)
- [4] A. J. Davies, C. S. Davies, and C. J. Evans, *Proc. Inst. Electr. Eng.* **118**, 816 (1971)
- [5] 朽久保文嘉, 白井直機, 内田諭, 浪平隆男, 電気学会研究会資料 PPT-10-070, ED-10-068 (2010)
- [6] F. Tochikubo, S. Uchida, H. Yasui, and K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 076507 (2009)
- [7] A. Hickling and M. D. Ingram, *J. Electroanal. Chem.* **8**, 65 (1964)
- [8] F. Tochikubo, Y. Nakagawa, S. Uchida, 16th High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry Symposium (Beijing, China), 2017.