室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

パルス放電照射による液中生成種のレート方程式解析(2)

メタデータ	言語: jpn 出版者: 応用物理学会 公開日: 2019-10-29 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 髙橋, 一弘, 川口, 悟, 佐藤, 孝紀, 川口, 秀樹, TIMOSHKIN, Igor, GIVEN, Martin, MACGREGOR, Scott メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/00010033

パルス放電照射による液中生成種のレート方程式解析(2)

Rate-equation analysis of reactive species in pulsed-discharge plasma treated water (2)

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

1. はじめに

放電プラズマで処理された水には，H_2O_2，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[1]。しかし，それらに寄与する ROS/RNS は用途により異なり，プラズマ処理水の利用においては，ROS/RNS の生成を制御，すなわち，用途に応じて必要な ROS/RNS を選択的に生成する必要がある。本研究では，プラズマ処理水中の ROS/RNS 生成過程の解明を目的とする。

これまで著者らは，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 N_2 ガス雰囲気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 H_2O_2, NO_2^-, HNO_2 および NO_3^-の濃度を計算し，計算値が実測値とおおむね一致することを報告した[2]。しかし，H_2O_2 と HNO_2 の反応によって生成される ONOOH は，直ちに NO_3^-に転化されるものとしていた。ONOOH は，殺菌に寄与する種の前駆体であり[1]，その生成量の推定は重要である。ここでは，Anderson *et al.*の報告[3]に基づき，ONOOH の分解過程および速度定数を考慮したモデルで各物質の濃度を計算し，実測値と比較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H_2O_2，NO_2^-および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する。なお，放電照射に伴うイオンの溶解により，導電率が増加し，放電領域が減少するため，その変化をNO_2^-とNO_3^-の濃度の和から推定した。また，(1)式に示すように，NO_2^-はHNO_2と酸解離平衡下(pK_a = 3.3)にあり，HNO_2はH_2O_2と反応し，ONOOHを生成する((2)式)。ONOOHは，(3)式に示すように，OHおよびNO_2あるいはNO_3^-およびH^+に分解され，その速度定数は$0.13 + 0.87\cdot[H^+]$ s^{-1} (20°C)である[3]。ここで，$[H^+]$は水素イオン濃度[mol/L]を示す。OHおよびNO_2については，(4)および(5)式に示すように，H_2O_2, NO_2^-およびNO_3^-に直ちに転化されるものとした。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，NO_2^-とHNO_2の存在比の算出には，プラズマ処理水のpHの実測値を用いた。

$$NO_2^- + H^+ \rightleftarrows HNO_2 \quad (1)$$

$$HNO_2 + H_2O_2 + H^+ \rightarrow ONOOH + H_2O + H^+ \quad (2)$$

$$ONOOH \rightarrow OH + NO_2\ (24\%)\ \text{or}\ NO_3^- + H^+\ (76\%) \quad (3)$$

$$OH \rightarrow 0.5H_2O_2 \quad (4)$$

$$NO_2 + 0.5H_2O \rightarrow 0.5NO_2^- + 0.5NO_3^- + H^+ \quad (5)$$

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，H_2O_2, NO_2^-およびNO_3^-の濃度を算出した。

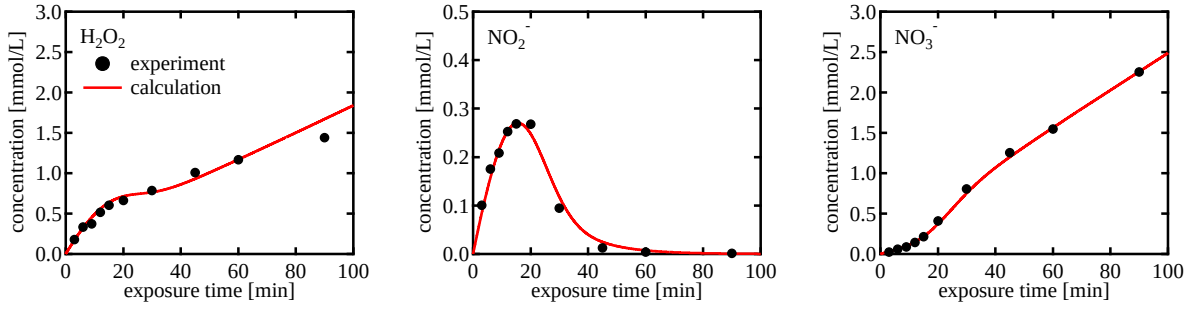
3. 計算結果

Fig. 1 は，H_2O_2, NO_2^-および 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，NO_2^-濃度の急激な減少や NO_3^-の濃度変化を再現できており，おおむね実測値と一致することがわかる。

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 64 回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集，07-140 (2017).
[3] C. E. Anderson *et al.*: Plasma Chem. Plasma Process. **36**, 1393 (2016).



(a) H_2O_2 (b) NO_2^- (c) NO_3^-

Fig. 1. H_2O_2, NO_2^- and NO_3^- concentration variations as functions of exposure time.