

窒素酸素混合放電のモデリング

電気電子応用研究室

魚返 悠貴

2025/02/17

目次

01 | 研究背景

02 | シミュレーション内容

03 | シミュレーション結果

04 | 考察

05 | まとめ

窒素酸素混合放電(N_2/O_2 放電)とは

- 窒素と酸素の混合ガスを放電させる現象
- これを放電させると、**一酸化窒素(NO)**と**オゾン(O_3)**を生成できる。
- NO は生体内の血管や組織の形成 [1]、 O_3 は水中にある有機物を分解する効果 [2] が期待されている。
- しかし、現段階では**どのような条件下で**効率的に生成できるのか分かっていない。

電界強度は？
温度は？

- ① 放電中でどのような反応のもとNOや O_3 が生成されているのか
- ② NOや O_3 の効率的な生成条件
をシミュレーション技術を用いて解明する。

支配方程式

- Excel VBAを用いて、粒子の輸送を考慮しない**0次元モデル**を作成した。

陽解法

反応式： $A + B \rightarrow C + D$ および $C + E \rightarrow F + G$ において

$$\frac{dn_C}{dt} = k_1 n_A n_B - k_2 n_C n_E$$
$$\frac{n_C^{i+1} - n_C^i}{\Delta t} = k_1 n_A^i n_B^i - k_2 n_C^i n_E^i$$

(左辺：密度増加量、右辺:生成量)

化学反応式

現実に応じたモデリングを実現させるため、

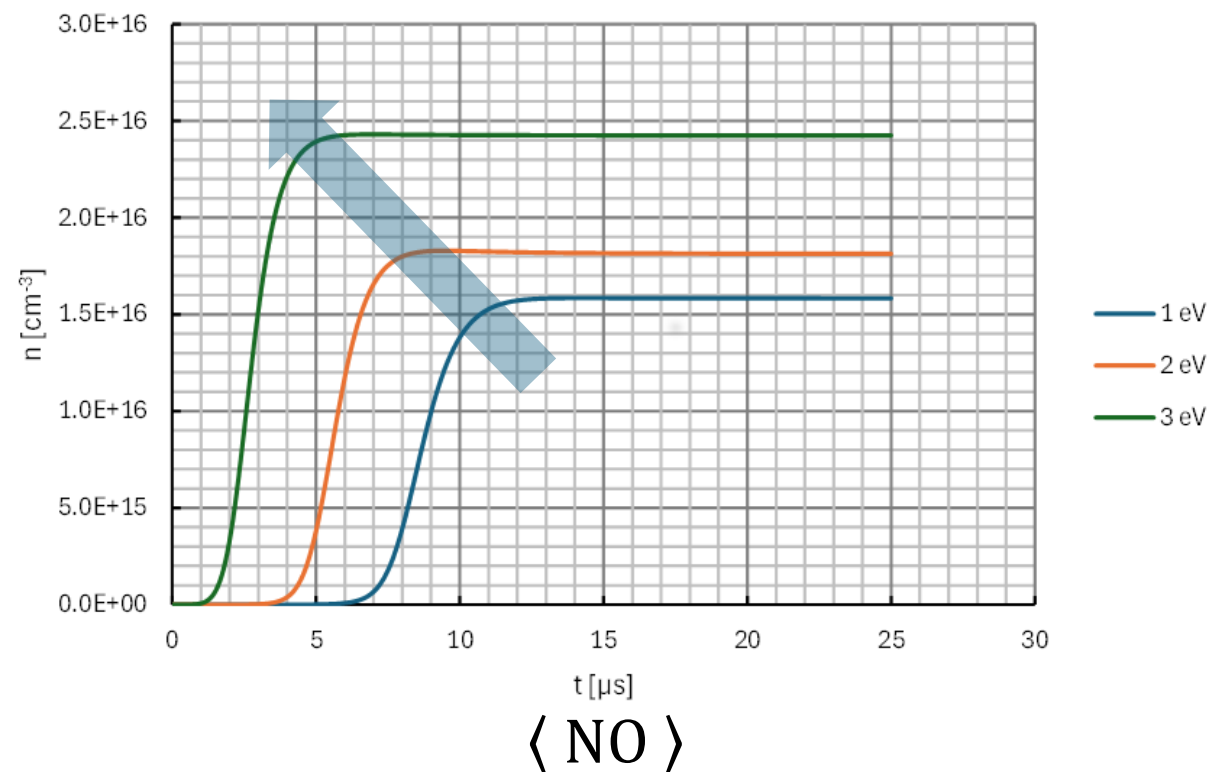
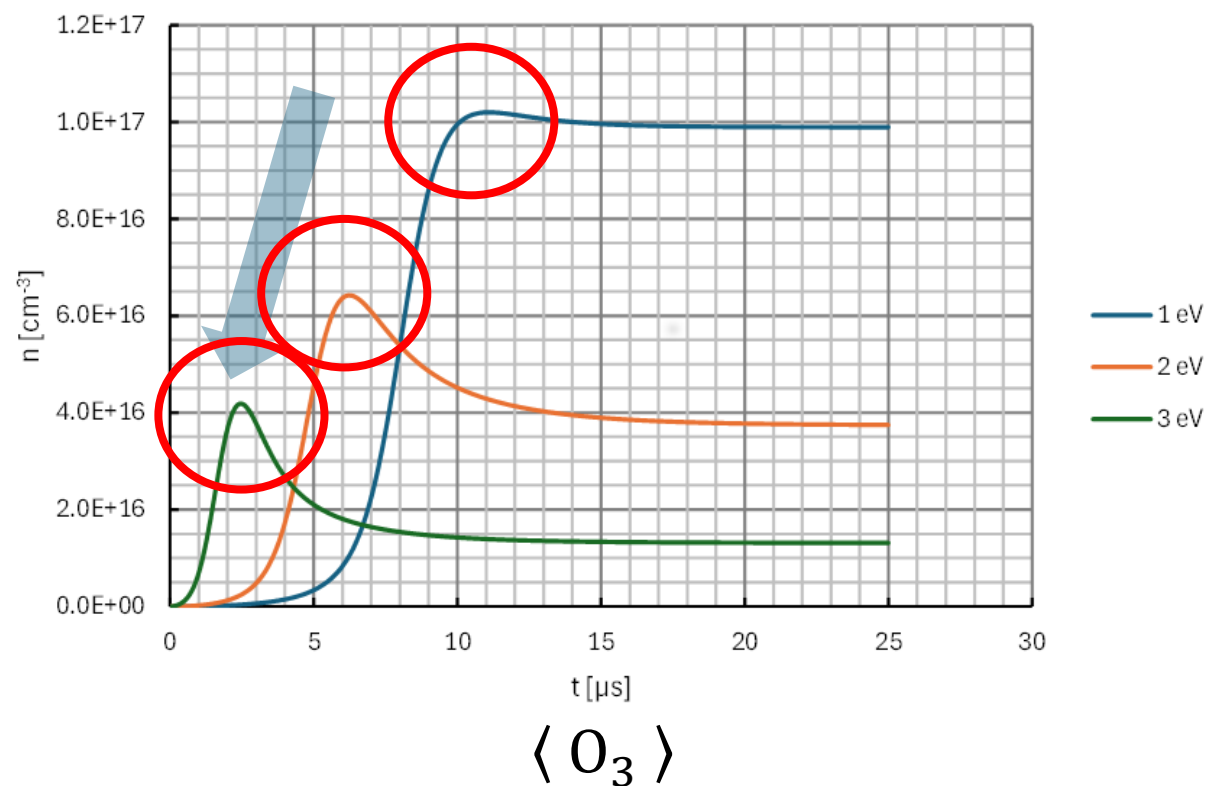
- 電子衝突反応は、電離、励起、解離、再結合、付着を考慮した。
- 気相中の反応は、励起分子・原子との衝突を考慮した計88本の反応式を採用した。

設定条件

- これらの条件を変化させて O_3 , NO の密度変化をシミュレーションする。

	ガス温度 [K]				
	300	400	500	700	2000
電子温度 [eV]	1,2,3				
換算電界[Td]	60, 120, 180, 1000				
電子密度の定常値[cm ⁻³]	5×10^{13} , 1×10^{14} , 1×10^{15}				
窒素密度(78 %)[cm ⁻³]	1.91×10^{19}	1.43×10^{19}	1.15×10^{19}	8.18×10^{18}	2.86×10^{18}
酸素密度(21 %)[cm ⁻³]	5.14×10^{18}	3.85×10^{18}	3.08×10^{18}	2.20×10^{18}	7.71×10^{18}

電子温度



➡ { O_3 が欲しいとき : 電子温度を低くする or パルス放電を行う
NO が欲しいとき : 電子温度を高くする

ピーク時刻で放電を停止

4. 考察

予想とは逆
の結果

7

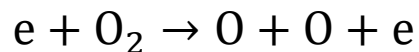
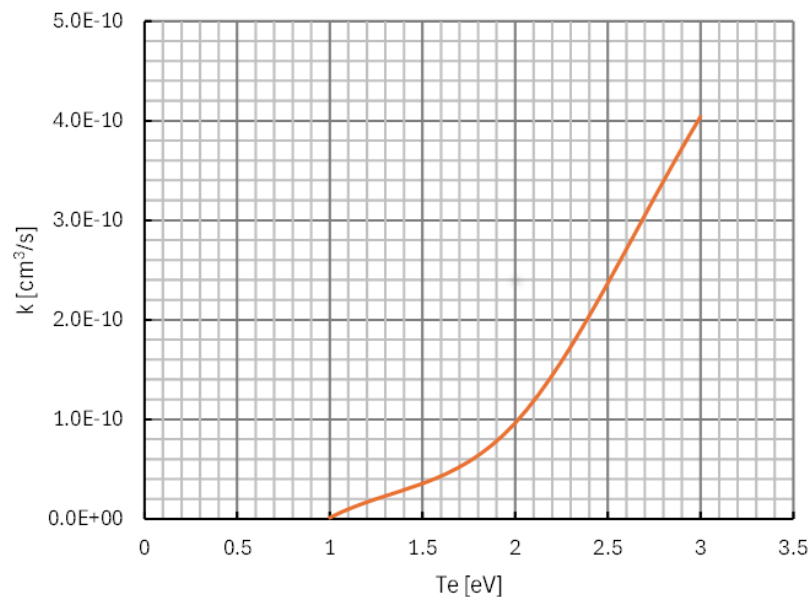
なぜ電子温度 T_e を高くすると、 O_3 は減少し、NO は増加したのか

【予想】 電子温度 T_e を高くすると、 O_3 は増加し、NO は減少する

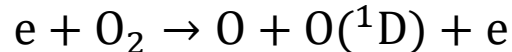
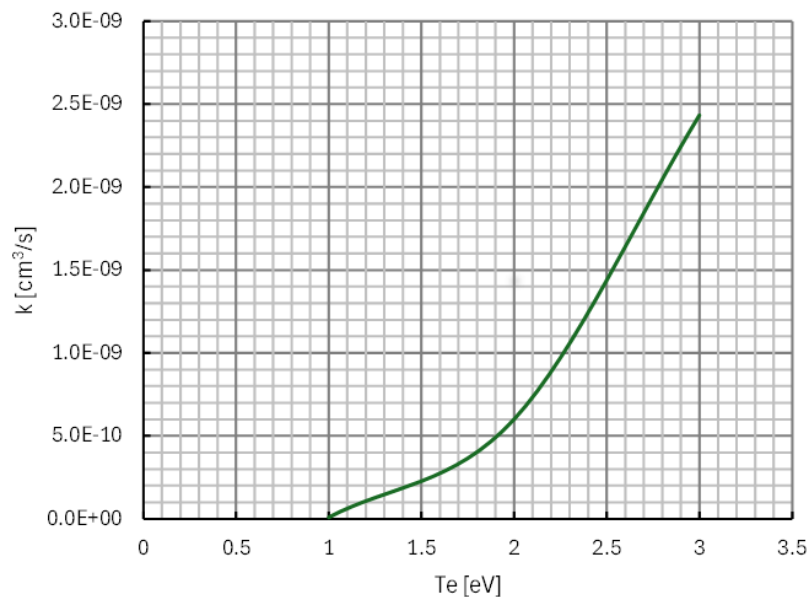
電子温度が高くなる
ほど解離レート
係数も大きくなる

酸素原子の生成量
が増える

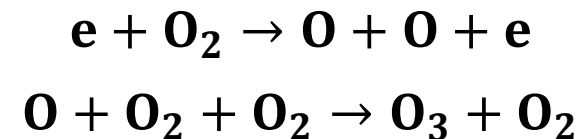
O_3 の生成反応が
促進される



$$k = 7.1 \times 10^{-9} \exp(-8.6/T_e)$$



$$k = 4.0 \times 10^{-8} \exp(-8.4/T_e)$$



予想とは逆
の結果

なぜ電子温度 T_e を高くすると、 O_3 は減少し、 NO は増加したのか

O_3 の生成反応
だけでは消費
しきれない

【要因①】 O_3 の消滅反応が促進される

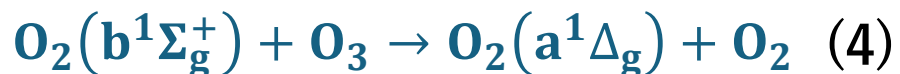
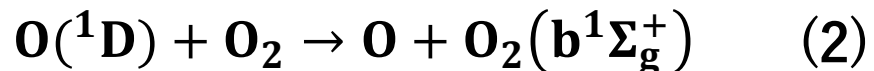
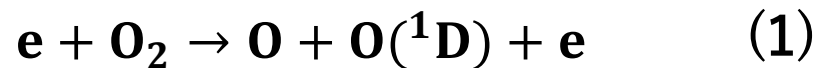
(1)式のレート係数は T_e が高くなるほど大きくなる。



(2)式により、 $O(^1D)$ が $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ に変化

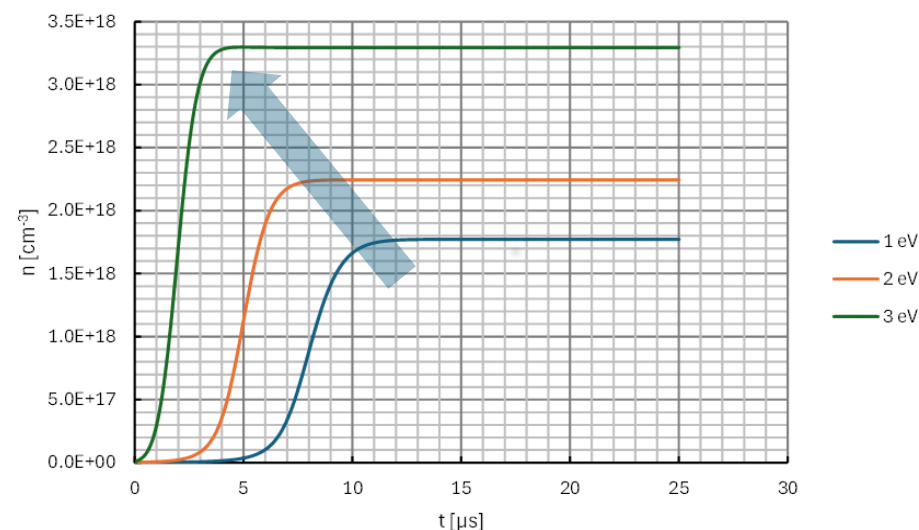
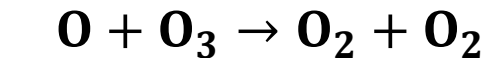


(3)・(4)式の O_3 の消滅反応が促進される。



【要因②】 O 原子の生成量増加

O 原子の生成量増加に伴い、
 O_3 の消滅反応と NO の生成反応が促進される。



図： O 原子の密度変化

まとめ

- O_3 の生成効率を上げるためには、
 - 電子温度、ガス温度、および定常電子密度を低くし、換算電界を高くすることが有効である。
 - また、ピーク時刻で放電を停止し、**パルス放電**を行うことも有効であることが分かった。
- NO の生成効率を上げるためには、
 - 電子温度、ガス温度、定常電子密度、換算電界の全てを高くすることが効果的である。

今後の課題

- 一部の条件下では、活性種の密度が空気の密度を超えてしまい、正確な測定ができなかったため、粒子の拡散などを考慮した1次元・2次元のシミュレーションを行う。

参考文献

- [1] Yoshihisa Ikeda, Ryo Fukushima, Kazuki Tange, Hideki Motomura, Taiju Saito, Masafumi Jinno, Free Radical Research, DOI:10.1080/10715762.2023.2185124 (2023)
- [2] <https://www.waterworks.metro.tokyo.lg.jp/suigen/topic/13.html>
- [3] I Stefanović, N K Bibinov, A A Deryugin, I P Vinogradov, A P Napartovich, K Wiesemann, Plasma Sources Sci. Technol. **10**, 406–416 (2001)
- [4] I A Kossyi, A Yu Kostinsky, A A Matveyev, V P Silakov, Plasma Sources Sci. Technol. **1**, 207-220 (1992)
- [5] J. Bacri, A. Medani, Physica 112C, 101-118 (1982)
- [6] C. Khamphan, P. Ségur, F. Massines, M. C. Bordage, N. Gherardi, Y. Cesses, Proc. 16th Int. Symp. on Plasma Chemistry, Taormina (2003)
- [7] D X Liu, P Bruggeman, F Iza, M Z Rong, M G Kong, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 025018 (2010)
- [8] LXcat, <http://www.lxcat.laplace.univ-tlse.fr> (2013) … BOLSIG+ 付属データ
- [9] Ann C. Gentile, Mark J. Kushner, J. Appl. Phys. **78** (3), 2074-2085 (1995)
- [10] D. Shane Stafford, Mark J. Kushner, J. Appl. Phys. **96** (5), 2451-2465 (2004)

ご清聴ありがとうございました。

化学反応式	レート係数 [cm^3/s], [$\text{cm}^6/\text{s} (*)$]
1 $\text{e} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2^+ + 2\text{e}$	$10^{-8.3-36.5/\theta}$
2 $\text{e} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{e}$	$10^{-8.4-14/\theta}$
3 $\text{e} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{a}'^1\Sigma_u^-) + \text{e}$	$10^{-8.8-16.7/\theta}$
4 $\text{e} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u) + \text{e}$	$10^{-8.2-21.1/\theta}$
5 $\text{e} + \text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) \rightarrow \text{N}_2^+ + 2\text{e}$	衝突断面積を使用
6 $\text{e} + \text{N}_2(\text{a}'^1\Sigma_u^-) \rightarrow \text{N}_2^+ + 2\text{e}$	衝突断面積を使用
7 $\text{e} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{e}$	2.0×10^{-11}
8 $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{N}_2(\text{a}'^1\Sigma_u^-) \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{e}$	1.5×10^{-11}
9 $\text{N}_2(\text{a}'^1\Sigma_u^-) + \text{N}_2(\text{a}'^1\Sigma_u^-) \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{e}$	1.0×10^{-11}
10 $\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{N}_2$	$5 \times 10^{-29} (*)$
11 $\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}$	$8.8 \times 10^{-11} \exp(-4.4/T_e)$
12 $\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(4.5) + \text{e}$ ($4.5 = \text{c}^1\Sigma_u^- + \text{C}^3\Delta_u + \text{A}^3\Sigma_u^+$)	衝突断面積を使用
13 $\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{e}$	$7.1 \times 10^{-9} \exp(-8.6/T_e)$
14 $\text{e} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}(^1\text{D}) + \text{e}$	$4.0 \times 10^{-8} \exp(-8.4/T_e)$

※放電中の電子衝突反応は、電離、励起、解離、再結合、付着を考慮

※「衝突断面積を使用」と記載しているものは、文献4～10から引用した衝突断面積データをもとに、マクスウェル分布を仮定してレート係数を算出している。

θ [Td] : 換算電界

T_e [eV] : 電子温度

T [K] : ガス温度

15 $e+O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e$	$9 \times 10^{-10} T_e^{2.0} \exp(-12.6/T_e)$
16 $e+O_2 \rightarrow O^+ + O + 2e$	$5.3 \times 10^{-10} T_e^{0.9} \exp(-20/T_e)$
17 $e+O_2+(O_2) \rightarrow O_2^- + (O_2)$	$2.26 \times 10^{-30} (T_g/300)^{-0.5} (*)$
18 $e+O_3 \rightarrow O+O_2+e$	5.88×10^{-9}
19 $e+NO \rightarrow N+O+e$	1.0×10^{-10}
20 $O^- + O \rightarrow O_2 + e$	$2.0 \times 10^{-10} (T/300)^{1/2}$
21 $O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e$	$5 \times 10^{-15} (T/300)^{1/2}$
22 $O^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + e$	$6.9 \times 10^{-10} (T/300)^{1/2}$
23 $O_2^- + O \rightarrow O^- + O_2$	$1.5 \times 10^{-10} (T/300)^{1/2}$
24 $O^- + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + e$	$3.01 \times 10^{-10} (T/300)^{1/2}$
25 $O^- + O_3 \rightarrow O_2^- + O_2$	$1.02 \times 10^{-11} (T/300)^{1/2}$
26 $O_2^- + O \rightarrow O_3 + e$	$1.5 \times 10^{-10} (T/300)^{1/2}$
27 $O_2(4.5) + M \rightarrow O_2 + M$	2.3×10^{-14}
28 $O + O + M \rightarrow O_2 + M$	$1.9 \times 10^{-30} T^{-1} \exp(-170/T) (*)$
29 $O + O + M \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + M$	$1.3 \times 10^{-30} T^{-1} \exp(-170/T) (*)$

θ [Td] : 換算電界

T_e [eV] : 電子温度

T [K] : ガス温度

30	$O+O+M \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + M$	$6 \times 10^{-31} T^{-1} \exp(-170/T) (*)$
31	$O+O+M \rightarrow O_2(4.5) + M$	$1.2 \times 10^{-34} (*)$
32	$O+O_2+O_2 \rightarrow O_3+O_2$	$8.6 \times 10^{-31} T^{-1.25} (*)$
33	$O+O_2+N_2 \rightarrow O_3+N_2$	$5.6 \times 10^{-29} T^{-2} (*)$
34	$O+O_3 \rightarrow O_2+O_2$	$9.5 \times 10^{-12} \exp(-2300/T)$
35	$O+O_3 \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + O_2$	$6.3 \times 10^{-12} \exp(-2300/T)$
36	$O+O_3 \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_2$	$3.2 \times 10^{-12} \exp(-2300/T)$
37	$O+NO+M \rightarrow NO_2+M$	$9.1 \times 10^{-28} T^{-1.6} (*)$
38	$O+NO_2 \rightarrow NO+O_2$	$3.26 \times 10^{-12} T^{0.18}$
39	$O+NO_2+M \rightarrow NO_3+M$	$8.1 \times 10^{-27} T^{-2} (*)$
40	$O+NO_3 \rightarrow NO_2+O_2$	1.7×10^{-11}
41	$O(^1D)+N_2O \rightarrow N_2+O_2$	4.4×10^{-11}
42	$O(^1D)+N_2O \rightarrow O+N_2O$	1.0×10^{-12}
43	$O(^1D)+NO \rightarrow O_2+N$	8.5×10^{-11}
44	$O(^1D)+O \rightarrow O+O$	7.5×10^{-11}

θ [Td] : 換算電界

T_e [eV] : 電子温度

T [K] : ガス温度

45	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+)$	$2.56 \times 10^{-11} \exp(67/T)$
46	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}_2$	$6.4 \times 10^{-12} \exp(67/T)$
47	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} + \text{N}_2$	$1.8 \times 10^{-11} \exp(107/T)$
48	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2(4.5) + \text{O}_2$	7.4×10^{-11}
49	$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$	1.3×10^{-16}
50	$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$	1.4×10^{-19}
51	$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	$2.2 \times 10^{-18} (T/300)^{0.8}$
52	$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}$	2.5×10^{-11}
53	$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{O}$	$5 \times 10^{-11} \exp(-2830/T)$
54	$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) \rightarrow \text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+) + \text{O}_2$	2.2×10^{-18}
55	$\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+) + \text{O} \rightarrow \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{O}$	8×10^{-14}
56	$\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+) + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$	$3.39 \times 10^{-11} \times (300/T)^{0.1} \times \exp(-4201/T)$
57	$\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2$	4×10^{-17}
58	$\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+) + \text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}_2$	2×10^{-15}
59	$\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{O}_2$	4×10^{-17}

θ [Td] : 換算電界

T_e [eV] : 電子温度

T [K] : ガス温度

60 $O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_3 \rightarrow O_2 + O_2 + O$	1.5×10^{-11}
61 $O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_3 \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + O_2 + O$	7×10^{-12}
62 $N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2 \rightarrow 2O + N_2$	2.54×10^{-12}
63 $N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2 \rightarrow N_2O + O$	4.6×10^{-15}
64 $N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	3.7×10^{-16}
65 $N_2(A^3\Sigma_u^+) + NO \rightarrow N_2 + NO$	2.8×10^{-11}
66 $N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2O \rightarrow N_2 + N_2 + O$	1.4×10^{-11}
67 $N_2(C^3\Pi_u) + O_2 \rightarrow 2O + N_2$	3.0×10^{-10}
68 $N_2(C^3\Pi_u) + N_2 \rightarrow N_2(a'^1\Sigma_u^-) + N_2$	1.0×10^{-11}
69 $N + NO \rightarrow N_2 + O$	3.1×10^{-11}
70 $N + NO_2 \rightarrow N_2O + O$	1.4×10^{-12}
71 $N + O_2 \rightarrow NO + O$	$1.1 \times 10^{-14} T \exp(-3150/T)$
72 $N + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow NO + O$	1.0×10^{-16}
73 $N + O_3 \rightarrow NO + O_2$	$5 \times 10^{-12} \exp(-650/T)$
74 $N + N + M \rightarrow N_2 + M$	$8.3 \times 10^{-34} \exp(500/T) (*)$
75 $N + O + M \rightarrow NO + M$	$1.8 \times 10^{-31} T^{-0.5} (*)$

θ [Td] : 換算電界

T_e [eV] : 電子温度

T [K] : ガス温度

76 $\text{N}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{M}$	$6.1 \times 10^{-3} T^{1.6} \exp(-113200/T)$
77 $\text{NO} + \text{M} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{M}$	$6.6 \times 10^{-4} T^{-1.5} \exp(-75500/T)$
78 $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$9 \times 10^{-13} \exp(-1200/T)$
79 $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	2×10^{-11}
80 $\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	$3.3 \times 10^{-39} \exp(526/T) (*)$
81 $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2$	$2.71 \times 10^{-11} T^{-0.23} \exp(-947/T)$
82 $\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{NO} + \text{M}$	$1.8 \times 10^{-8} \exp(-33000/T)$
83 $\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2$	$3.3 \times 10^{-12} \exp(-13540/T)$
84 $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{M}$	$5.3 \times 10^{-20} T^{-4.1} (*)$
85 $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1.2 \times 10^{-13} \exp(-2450/T)$
86 $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO} + \text{O}_2$	$2.3 \times 10^{-13} \exp(-1600/T)$
87 $\text{NO}_3 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$7.5 \times 10^{-12} \exp(-3000/T)$
88 $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3 + \text{M}$	$1.7 \times 10^8 T^{-4.4} \exp(-11080/T)$

θ [Td] : 換算電界

T_e [eV] : 電子温度

T [K] : ガス温度