

科学研究費助成事業(学術研究助成基金助成金)研究成果報告書

平成25年5月14日現在

機関番号:33302
研究種目:若手研究(B)
研究期間:2011~2012
課題番号:23760270
研究課題名(和文) 大気圧空気や酸素中で空間一様に発光するバリア放電を用いた
オゾン発生装置の効率向上
研究課題名(英文) Increase in Ozone Generation Efficiency by Homogeneous
Barrier Discharge in Air and Oxygen at Atmospheric Pressure
研究代表者
大澤 直樹 (OSAWA NAOKI)
金沢工業大学・工学部・講師
研究者番号:40454227

研究成果の概要(和文):強い酸化力を有し残留毒性の無いオゾンは,水処理や大気浄化などの 分野で使用される。本研究では,空間一様に発光するバリア放電を用いたオゾン発生装置のオ ゾン発生効率向上を目的に,原料ガスの種類,放電装置のギャップ長,誘電体温度,ならびに, 原料ガスの圧力がオゾン発生効率に及ぼす影響を調べた。実験の結果,本方式のオゾン発生装 置では,低ガス圧力化や短ギャップ化により換算電界を高くすることがオゾン発生効率の向上 に有効であることを明らかにできた。

研究成果の概要(英文): Ozone gas is widely used for wastewater treatment, air pollution control and so on, because it has strong oxidizability. In this research work, in order to increase the ozone generation efficiency of the homogeneous barrier discharge type ozone generator, the effect of the feeding gas species, the gap distance of barrier discharge device, cooling of grounded electrode side barrier plate and the gas pressure of feeding gas on ozone generation efficiency were investigated and discussed. As the results, it was found that the high reduced electric field conditions, which occurred at low gas pressure or short gap distance, are desirable for efficient ozone generation in this type of ozone generator.

交付決定額

(金額単位:円)

		(亚碩平匹・1))	
	直接経費	間接経費	合 計
交付決定額	2, 300, 000	690, 000	2, 990, 000

研究分野:工学

科研費の分科・細目:電気電子工学・電力工学・電力変換・電気機器 キーワード:オゾン発生器,オゾン発生効率,換算電界,誘電体バリア放電,均一バリア放電, 大気圧タウンゼント放電,純酸素,乾燥空気

1. 研究開始当初の背景

オゾンは自然界ではフッ素に次ぐ強い酸 化力を持っており,水処理や大気浄化などの 分野で使用されている。オゾン発生技術には, バリア放電法,紫外線照射法,水の電気分解 法などがあるが,オゾン発生効率の観点から バリア放電法が主流である。ここで,バリア 放電とは,平板電極の間に誘電体を挟んで交 流高電圧を印加した時に発生する放電であ る。電極間の誘電体が大電流の流れを阻止す るので,高温度のアーク放電にはならず細か いフィラメント状の複数のパルス放電 (Filamentary micro Discharge: FD)が繰り返し 発生する。空気中や酸素中でバリア放電を発 生させると,FD内で多くのエネルギーを得 た電子は、その中で酸素分子に衝突し、化学 的に活性な酸素ラジカルを生成する($O_2 + e \rightarrow 2O + e$)。また、生成された酸素ラジカルは 原料ガス中の酸素分子などとの三体反応($O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$,ここで、MはO,O₂,O₃ などである)によってオゾンとなる。従って、 空間一様なバリア放電を発生できれば、オゾ ンの生成に必要な酸素ラジカルを放電空間 全体に一様に発生できることから,オゾン発 生効率の向上が期待できる。

申請者は、ある種のアルミナを誘電体とし て使用することにより, 大気圧空気中や酸素 中で一様なバリア放電(Atmospheric Pressure Townsend Discharge: APTD と略す)を発生させ ることに成功し、それをオゾン生成に応用し た。その結果、従来のバリア放電では、原料 空気への注入エネルギーを多くするとオゾ ン濃度が高くなるが、注入エネルギーを多く し過ぎるとオゾン濃度は低下した。一方, APTD では, 注入エネルギーを多くしてもオ ゾン濃度が低下しなかった。また,従来のバ リア放電では、注入エネルギーを大きくする とオゾン発生効率が 50 g/kWh から 12 g/kWh 急激に低下したが、APTD では、注入エネル ギーを大きくしてもオゾン発生効率がほと んど低下しなかった。しかし、オゾン発生効 率が 20 g/kWh 前後と低い欠点がある。した がって, 注入エネルギーの量に対してオゾン 発生効率がフラットになる特性を活かしつ つ,発生効率を高くすることができれば低濃 度から高濃度まで高効率なオゾン発生装置 を開発できる。

一般に、オゾン発生効率の向上方法には、 高濃度酸素(純酸素)の使用、絶縁破壊電界の 最適化、高気圧・短ギャップ化、誘電体や電 極の冷却などがあるが、それらの手法を一様 なバリア放電を用いたオゾン発生装置に適 用した研究は全くされていない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、オゾン生成に APTD を用 いるとオゾン発生効率が低くなる原因の解 明とオゾン発生効率の改善方法の検討であ る。具体的には、以下の課題を設定する。 (1) オゾン発生効率低下の原因解明

発生効率の低下の原因として,①放電によって生成された窒素酸化物(NOx)によるオゾンの消滅,②酸素ラジカル発生量の減少,ならびに③電子衝突によるオゾンの破壊が考えられる。ここでは,NOxの発生しない純酸素を使ったときや、ギャップ長を変えて電子エネルギーを変えたときのオゾン濃度や発生効率を調べる。

(2) オゾン発生効率改善方法の検討

効率改善の方法として、①オゾンの熱分解 の抑制と②酸素原子の発生効率の改善が考 えられる。ここでは、バリア放電装置を水冷 したときや、ガス圧力を高くしたときのオゾ ン濃度や発生効率を調べる。

3. 研究の方法

(1) オゾン発生効率低下の原因解明

図1に実験システムを示す。オゾン発生器 に空気(実験室内空気・乾燥空気)や酸素(純度







99.5%)が供給され、オゾンを発生する仕組み になっている。ガス流量は、流量計と流量調 整器を用いて 2.0 L/min に固定した。オゾン濃 度はオゾナイザの下流に設けた紫外線吸収 式のオゾンモニタで測定した。実験では、可 変電圧・周波数の交流電源と高周波変圧器で 1.1kHz 以下の交流高電圧を発生させ、オゾン 発生器に印加した。印加電圧は高電圧プロー ブで、電流や電荷は抵抗(10 kΩ)や積分コンデ ンサ(0.1µF)の電圧降下から測定した。電力は Lissajous 図を用いて計算した。

実験で用いた誘電体材料はソーダガラス とアルミナである。ソーダガラスを使用する と、無数の FD で構成される典型的なバリア 放電モード(以後, FD モードと略す)となるの に対し, アルミナを使用すると空間一様な APTD モード(以後, APTD モードと略す)にな る。図2に誘電体材料にアルミナを使用した ときのオゾン発生器を示す。電極のサイズは 80 mm × 80 mm であり、その厚みは 0.01 mm である。また, 誘電体のサイズは 100 mm × 100 mm であり, その厚みは 1.0 mm である。 図 2(a)に示すように、バリア放電装置はアク リル樹脂製のフローガイドの中に設けられ ている。図 2(b)は A-B 断面図である。タング ステン製の薄膜電極はアルミナ板に内挿さ れている。実験では、ギャップ長を変えたオ ゾン発生器を多数作成しオゾン生成特性を 調査した。



図3 高気圧オゾン発生実験システム



図4 オゾン濃度と比注入エネルギー

(2) オゾン発生効率改善方法の検討

オゾン熱分解の影響を調べる実験では,図 2 に示したオゾン発生器の接地側電極を覆う 誘電体を水冷した。接地側電極を覆う誘電体 背面部とオゾン発生器下流部に貼付けた熱 電対を用いて誘電体とオゾンガスの温度を 測定した。実験に用いたガスは純酸素であり, 流量はマスフローコントローラを用いて 2.0 L/min に固定した。

ガス圧力の影響を調べる実験では、図3に 示す乾燥空気原料高気圧オゾン発生実験シ ステムを用いた。圧力容器下流に設けた弁の 開度調整によりガス圧力を0.1 MPaから0.2 MPaまで高くできる。実験に用いたガスは乾 燥空気であり、流量はマスフローコントロー ラを用いて4.0 L/minに固定した。

交流高電圧の印加方法,オゾン濃度ならび に電力の測定方法は前述3.(1)と同じである。

4. 研究成果

(1) オゾン発生効率低下の原因解明

NOx 発生や存在がオゾン発生効率に及ぼ す影響を調べるため, NOx の発生しない純酸 素を用いてオゾンを生成した。図4にオゾン 濃度と比注入エネルギーの関係を示す。ここ で,比注入エネルギー(J/L)とは単一ガス容積 に注入される電気エネルギーのことであり, 電力(W)をガス流量(L/s)で除して求めた。FD モードでは,比注入エネルギーを多くすると オゾン濃度は高くなり,最高濃度は 560 J/L







図6 ギャップ長の影響

のとき 9580 ppm であった。一方 APTD モー ドでは、比注入エネルギーを多くするとオゾ ン濃度は高くなり、780 J/L のとき 3100 ppm となった。

図5にオゾン発生効率と比注入エネルギー の関係を示す。FDモードでは、比注入エネ ルギーを多くすると、約250g/kWhであった オゾン発生効率は132g/kWh(560J/L)に急激 に低下した。一方APTDモードでは、比注入 エネルギーを多くすると、約25g/kWhであ ったオゾン発生効率は33g/kWh(780J/L)にわ ずかに上昇した。オゾン発生効率は、NOxの 発生しない純酸素を用いてもAPTDのほうが 低かったことから、APTDを用いるとオゾン 発生効率が低くなった原因は、NOxによるオ ゾンの消滅ではないことを明らかにできた。

タウンゼントの火花条件によると、衝突電 離係数αとギャップ長dの積がある値に到達 すると絶縁破壊が起きる。このことから、ギ ャップ長の短いオゾン発生器では、絶縁破壊 時の電離係数を高くできるので電子が電界 から得るエネルギーを高くできる。ここでは、 APTD オゾン発生器のギャップ長を短くした ときのオゾン発生効率を調べた。図6にオゾ ン発生効率と比注入エネルギーの関係を示 す。ギャップ長 1.3 mm のとき、比注入エネ



図8 接地側電極を覆う誘電体冷却の効果

ルギーを多くすると、オゾン発生効率は28 g/kWh から 38 g/kWh に上昇した。しかし、ギ ャップ長 1.1 mm のとき,比注入エネルギー を 230 J/L まで多くすると、オゾン発生効率 は 40 g/kWh から 42 g/kWh にわずかに向上す るが, 230 J/L を超えると 41g/kWh にわずか に低下した。ギャップ長 0.7 mm では,比注 入エネルギーを多くすると, 54 g/kWh から 50 g/kWh にわずかに低下した。また、ギャッ プ長 0.3 mm では、比注入エネルギーを多く するとオゾン発生効率は 54 g/kWh から 30 g/kWh に急激に低下した。以上のことから、 APTD を用いるとオゾン発生効率が低くなっ た原因は、電子が電界から得るエネルギーが 少なくなり、電子衝突による酸素ラジカルの 発生量が少なくなるためである。

(2) オゾン発生効率改善方法の検討

オゾン発生装置冷却によるオゾン熱分解 抑制の効果を明らかにするために,接地側電 極を覆う誘電体を水冷したときのオゾン発 生効率を調べた。図7は接地側電極背面部と オゾン発生器下流部で測定した誘電体表面 とオゾンガスの温度である。15 ℃ の冷却水 により,接地側電極を覆う誘電体背面の温度 を 30.5 ℃ から 22.8 ℃ に,オゾンガスの温度



を 21.3 °C から 19.4 °C に冷却できた。

図8は接地側電極を覆う誘電体を冷却した 時のオゾン発生効率と比注入エネルギーの 関係である。比注入エネルギーを 100 J/L か ら 515 J/L まで多くすると,オゾン発生効率 が 25 g/kWh から 30 g/kWh に上昇した。しか し,冷却の有無によるオゾン発生効率の違い は見られなかった。これは,本研究で用いた オゾン発生器では,水冷しなくても接地側電 極を覆う誘電体背面の温度とオゾンガスの 温度がそれぞれ 30.5 ℃と 21.3 ℃ であったこ とから,放電でできたオゾンが熱分解温度ま で加熱されなかったためである。

放電場のガス圧力上昇(ガス密度上昇)によるガス温度上昇抑制の効果を明らかにするために、乾燥空気原料高気圧オゾン発生実験システムを用いてオゾン発生効率を調べた。 図9はガス圧力を高くしたときのオゾン発生効率と比注入エネルギーの関係である。最もオゾン発生効率が高くなった条件は、0.1MPaのときであった。

図 10 にガス圧力と換算電界(E/n)の関係を 示す。ここで、換算電界(Td)とは、電子が電 界から得るエネルギーのことであり、絶縁破 壊電圧をギャップ長で除して求めた電界強 度と分子数密度から計算した。0.1MPaのガス 圧力のとき,換算電界(Td)が最も高くなった ことから,APTDを用いたオゾン発生器では, 放電場のガス密度上昇による放電場のガス 温度上昇抑制よりも,換算電界低下による酸 素ラジカルの発生量減少の方がオゾン発生 効率の低下に大きく影響を及ぼすことを明 らかにできた。以上のことから,APTDを用 いたオゾン発生器の効率改善には,放電場の 低圧化や短ギャップ化によって換算電界を 高くすることが有効であることがわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

- <u>Naoki Osawa</u>, Ami Takashi, Yoshio Yoshioka and Ryoichi Hanaoka, "Generation of high pressure homogeneous dielectric barrier discharge in air", Eur. Phys. J. Appl. Phys., Vol. 61, 24317, (2013) 査読あり DOI: 10.1051/epjap/2012120398
- (2) Yuuki Nakai, Ami Takashi, <u>Naoki Osawa</u>, Yoshio Yoshioka, Ryoichi Hanaoka, "Comparison of ozone generation characteristics by filamentary discharge mode and Townsend discharge mode of dielectric barrier discharge in oxygen", J. Chem. Chem. Eng., Vol. 5, pp. 1107-1111, (2011) 査読あり http://www.davidpublishing.com/show.html?3 037
- (3) <u>Naoki Osawa</u>, Hiroyasu Kaga, Yoshihiro Fukuda, Shohei Harada, Yoshio Yoshioka and Ryoichi Hanaoka, "Comparison of the ozone generation efficiency by two different discharge modes of dielectric barrier discharge", Eur. Phys. J. Appl. Phys., Vol. 55, 13801, (2011) 査読あり DOI: 10.1051/epjap/2010100439

〔学会発表〕(計12件)

- <u>Naoki Osawa</u>, Yoshio Yoshioka and Ryoichi Hanaoka, "Investigation of ozone yield of air fed ozonizer by high pressure homogeneous dielectric barrier discharge", XXXI Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases (ICPIG2013), 2013 年 7 月 15 日, Granada, Spain.
- (2) <u>Naoki Osawa</u>, Ami Takashi, Yoshio Yoshioka and Ryoichi Hanaoka, "Generation of high pressure homogeneous dielectric barrier discharge in air", 13th Int. Symp. on high pressure low temperature plasma chemistry (Hakone XIII), 2012 年 9 月 13 日, Kazimierz Dolny, Poland.
- (3) Ami Takashi, <u>Naoki Osawa</u>, Yoshio Yoshioka and Ryoichi Hanaoka, "Analysis of ozone yield of two ozonizers with different gap

spacing", 8th Int. Symp. on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy (ISNTP-8), 2012 年 6 月 27 日, Camaret-sur-mer, France.

- (4) Yuuki Nakai, Ami Takashi, <u>Naoki Osawa</u>, Yoshio Yoshioka, Ryoichi Hanaoka, "Comparison of Ozone Generation Characteristics by Filamentary Discharge Mode and Townsend Discharge Mode of Dielectric Barrier Discharge in Oxygen", 20th Int. Conf. on Plasma Chemistry (ISPC20), 2011 年 7 月 26 日, Philadelphia, USA.
- (5) Ami Takashi, Yuuki Nakai, <u>Naoki Osawa</u>, Yoshio Yoshioka and Ryoichi Hanaoka, "Investigation of Ozone Yield by Homogeneous Barrier Discharge", 2nd Int. Symp. on New Plasma and Electrical Discharge Applications and on Dielectric Materials (2nd ISNPEDADM), 2011 年 11 月 15 日 Noumea, New Caledonia.

```
6. 研究組織
```

```
(1)研究代表者
```

大澤 直樹 (OSAWA NAOKI)
金沢工業大学・工学部・電気電子工学科・
講師
研究者番号:40454227

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし