

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6月1日現在

機関番号：16101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760261

 研究課題名（和文） 半導体レーザを用いた誘電体バリア放電型オゾナイザ内部の
オゾン濃度分布計測

 研究課題名（英文） Measurement of Ozone Density Distribution in a Dielectric
Barrier Discharge Ozone Generator Using Semiconductor Laser

研究代表者

寺西 研二 (TERANISHI KENJI)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・准教授

研究者番号：80435403

研究成果の概要(和文):本研究では、可視光を放射する半導体レーザを用いた光吸収法により、オゾナイザ内部で直接オゾン濃度を測定できるシステムを構築し、本測定法によりオゾナイザ内部のオゾン密度空間分布が測定できることを実証した。これにより試料ガスがオゾナイザ入口から流入し、放電空間を通過して排出されるまでの間で、オゾンが生成される一連の過程を明らかにすることが可能となり、オゾン生成における諸問題の解決に加え、オゾン生成機構解明への寄与が期待できる。

研究成果の概要(英文): The present study developed an *in-situ* measurement of ozone density in a dielectric barrier discharge (DBD) ozonizer using laser absorption method. It was demonstrated that the spatial distribution of ozone density along the gas flow direction in the ozonizer can be obtained by the present measurement method. This study will offer the diagnosis of ozone generators that lapse into abnormal regimes in the DBD ozonizers and contribute to the elucidation of ozone-generation mechanism in the DBD plasma.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：誘電体バリア放電，オゾナイザ，濃度測定，レーザ光吸収法

1. 研究開始当初の背景

強い酸化力を有するオゾンは環境負荷の小さい酸化・殺菌剤として様々な分野で利用されている。産業用のオゾン生成には高濃度のオゾンを大流量で生成可能な誘電体バリア放電 (Dielectric barrier discharge: DBD) が古くから用いられている。しかし、放電プラズマ中のオゾン生成機構については十分解明されておらず、オゾン生成効率が低いという問題がある。熱化学式から求まるオゾンの最大生成効率は 1200 g/kWh であるのに対し、酸素分子の解離確率を考慮した計算機シミュレーションでは 360～400 g/kWh、実験値では最大 230 g/kWh であり、現時点で計算

によりオゾン生成を忠実に再現することは困難であるように思われる。また、空気を原料としたオゾン生成では、空気中に含まれる窒素により窒素酸化物が形成されるためその反応過程は複雑である。プラズマへの投入エネルギーが高くなるとオゾン濃度も増加するが、高いエネルギー密度領域ではオゾン濃度が減少し、最終的にはオゾン収率がゼロになる。このような高エネルギー密度領域では NO_x の生成が顕著となり、これがオゾンを分解するためと言われている。従って、窒素と酸素の混合ガスでは、酸素分圧が高い程 NO_x の生成レートは減少するため、オゾン生成効率は高くなるが、高純度酸素(100%)では

逆にオゾン生成効率が低下するという現象がある。この場合、試料酸素ガスに微量に存在する窒素がオゾン生成に好影響を与えていることになり、電極の表面状態が関与していると言われているが、その詳細については明らかになっていない。さらに、高純度酸素を原料としたオゾナイザでは、長時間の連続運転時において放電特性に変化が無いにも関わらずオゾン濃度が徐々に減少し、場合によってはほぼゼロとなる特異な現象が観測されている。これは「オゾンゼロ現象」と呼ばれ、リアクタ内部で放電により一旦生成されたオゾンが何らかの理由により電極表面付近で破壊されていると考えられており、現在その機構解明に向けた積極的な検討がなされている。

通常、実験によるオゾン生成特性の評価は、オゾナイザ下流に設置したオゾン濃度計（オゾンモニタ）の濃度値を用いて行われる。しかし、上述したオゾン生成の計算機シミュレーションでは、酸素プラズマ中で想定される各種化学反応を考慮して計算したオゾン生成効率である場合が多く、これはオゾナイザ内部で直接測定した実験値と比較する方が合理的である。また、オゾナイザ内部のオゾン濃度を直接測定し、その空間分布を知ることができれば、オゾナイザ入口で生成されたオゾンが出口に至るまでに、NO_x 等で破壊される様子やオゾンゼロ現象の回復過程などを詳細に観測できるものと考えられる。従って、申請者は、オゾン生成機構の解明には、オゾナイザ内部で直接オゾン濃度を測定する技術の確立することが重要であると考えた。

2. 研究の目的

本研究では、DBD 型オゾナイザのオゾン生成機構解明を目的として、可視光を放射する半導体レーザを用いた光吸収法により、オゾナイザ内部で直接オゾン濃度を測定できるシステムを構築する。これにより試料ガスがオゾナイザ入口から流入し、放電空間を通過して排出されるまでの間で、オゾンが生成される一連の過程を明らかにすることができる。その結果、オゾン生成に関する様々な問題の解決やこれまで十分に理解されていないオゾン生成機構の解明が期待できる。通常、オゾン濃度の測定には、オゾンが 200～300 nm の紫外光を強く吸収する性質を利用した紫外線吸収法が広く用いられる。しかし DBD 型オゾナイザの放電ギャップ長は数百 μm～数 mm と短いため、このような狭い空間を高分解能かつ安定した光出力で照射できる紫外線レーザは入手困難である。本申請では、申請者が以前に開発した可視光領域の光吸収法によるオゾン濃度測定法を発展させ、オゾナイザ内部の放電空間中で直接オ

ゾン濃度を測定できるシステムを構築する。これを用いて試料ガスの種類や実験条件等を変えながら、オゾナイザ内部のオゾン密度分布を測定する。得られたオゾン密度分布をレート方程式解析による計算結果と比較し、試料ガスが放電空間を通過する際にオゾンが形成される過程を実験と理論の両方の立場から検討する。更に、空気原料におけるオゾン生成機構についても調査を行う。空気原料ではオゾンと共に生成される窒素酸化物がオゾン分解を招くという報告があるため、本研究では 473 nm のレーザを導入し、オゾンと二酸化窒素 (NO₂) の同時計測も行う。

3. 研究の方法

本研究で試作したオゾン密度空間分布測定用オゾナイザの構造を図 1 に示す。放電部分の寸法は 30×45 mm である。誘電体電極には、厚さ 1 mm のアルミナ板を用いた。2 枚のアルミナ板の間には厚さ 1 mm のテフロン板をスペーサとして挿入することで放電空間を保持している。また、2 枚の誘電体電極の背後に金属電極を設け、その内部には冷却水を循環させた。この状態で金属電極間にネオンインバータトランスを用いて 29 kHz の正弦波交流高電圧を印加すると、放電空間で DBD が発生する。試料ガスには 99.9% の純酸素を用いた。オゾナイザに試料ガスを供給しながら、図中 y 方向からレーザ光を照射し、照射位置におけるオゾン密度 n_{O_3} を次式により決定した。

$$n_{O_3} = -\frac{1}{\sigma d} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad [1]$$

ここで、 I/I_0 はビームの光透過率であり、 σ はオゾンの 594nm における光吸収断面積、 d は光路長である。使用したレーザは 594nm の光を放射する半導体励起固体 (DPSS) レーザ (コボルト社製 Mambo 25mW) であり、ビーム光の検出には 2 位相ロックインアンプ (エヌエフ回路設計ブロック社製 LI5640) を用いた。同様の測定をレーザの照射位置を x 方向に変えながら測定することでオゾナイザ内部のオゾン密度空間分布測定を行った。

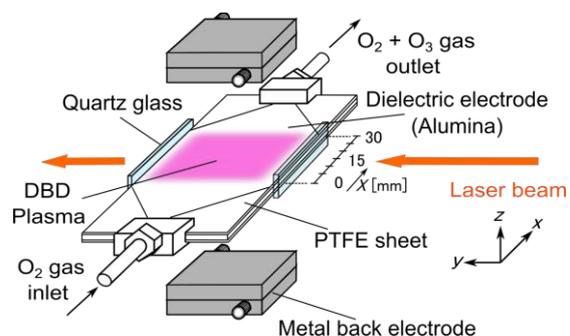


図 1 オゾン密度空間分布測定用オゾナイザ

また、オゾナイザ出口に紫外線吸収式のオゾンモニタを設置し、プラズマ空間から排出されたオゾン濃度も記録した。

4. 研究成果

(1) オゾンの光吸収断面積の決定

オゾンの光吸収断面積は複数の研究者により報告されているが、報告者によりその値は異なっている。そこでここでは、DPSS レーザとステンレス製吸収セルを用いて、594 nm におけるオゾンの光吸収断面積を調査した。図 2 はオゾナイザを用いて吸収セル内部にオゾン进行供給し、オゾン分子数密度を变化させながら光透過率を測定した結果である。オゾン密度を高くすると光透過率が減少し、オゾン分子による光吸収が観測された。また、実験結果を式[1]を用いて最小 2 乗法により近似を行い、594 nm におけるオゾンの光吸収断面積を決定した。その結果、 $\sigma = 4.64 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$ が得られた。この結果を他の研究者により報告された 594 nm におけるオゾンの光吸収断面積の値とともに表 1 に示した。本研究で得られた吸収断面積は Burkholder and Talukdar や Brion らの値に近いことが分かった。本研究では Burkholder and Talukdar

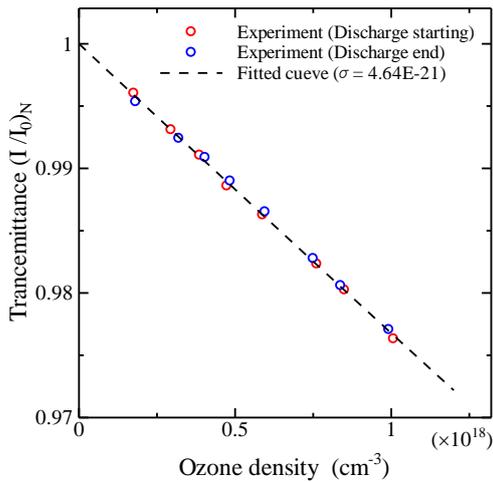


図 2 オゾン密度空間分布測定用オゾナイザ

表 1 594nm のオゾン光吸収断面積報告値

報告者	光吸収断面積 $\sigma \times 10^{-21} \text{ (cm}^2)$
Present work	4.64
Inn and Tanaka	4.11
Griggs	4.82
Burkholder and Talukdar	4.63
Brion et al.	4.65
Voigt	4.75
Bogmil et al.	4.75
Burrows	4.84

の光吸収断面積の値を用いることとした。

(2) オゾナイザ内部の光透過率時間変化

図 3 (a) は一定時間オゾナイザを駆動した状態でリアクタ内部にレーザ光を照射し、測定した光透過率の時間変化を示している。同図 (b) は同時に記録したリアクタ下流のオゾンモニタのオゾン濃度時間変化である。オゾナイザへの投入電力は 8.89 W であり、時刻 $t=20$ 秒においてオゾン生成を開始し、 $t=40$ 秒でオゾン生成を停止した。同図より、オゾナイザ駆動前に 1 であった光透過率が、オゾン生成開始時には 1 より減少し、オゾナイザを停止すると再び 1 に戻る結果が得られた。これはリアクタ内部のプラズマ中で発生したオゾンにより光吸収が生じた結果であると考えられる。同様の測定をオゾナイザの試料ガス入口付近 ($x=1 \text{ mm}$) から出口付近 ($x=30 \text{ mm}$) まで位置を変えて行ったところ、光透過率はオゾナイザのガス流方向に対して依存する結果が得られた。この時、オゾナイザ下流で測定したオゾン濃度は約 $72 \text{ g/m}^3 \text{ (N)}$ であり、 $x=1 \sim 30 \text{ mm}$ の位置で繰り返し測定した結果に違いは殆ど見られなかった。

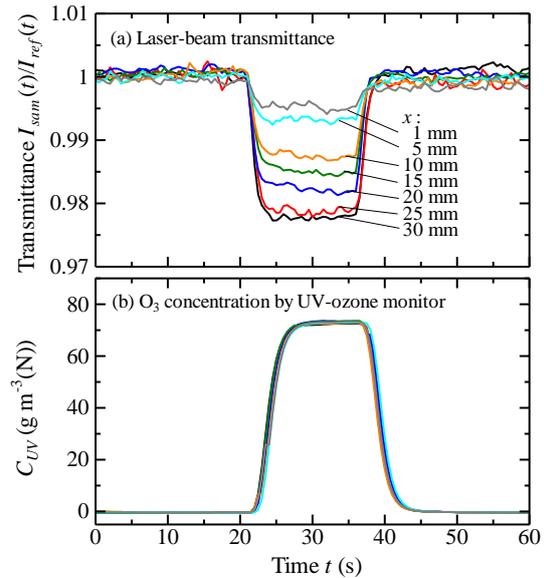


図 3 光透過率の時間変化

(3) オゾナイザ内部のオゾン密度空間分布

図 4 は図 3 より決定したオゾナイザ内部のオゾン密度空間分布である。同図 (a) ~ (c) は、それぞれオゾナイザのガス流量を 0.2, 0.5, 1.0 L/min と変化させた結果である。図中点線はオゾナイザ下流で測定したオゾンモニタの濃度をオゾン密度に換算した結果を表示している。同図よりオゾナイザ内部のオゾン密度はガス入口付近から徐々に増加し、出口付近で飽和していることがわかった。これはガス入口から供給された酸素ガスが、プラズマ空間を通過する間にオゾン分子に

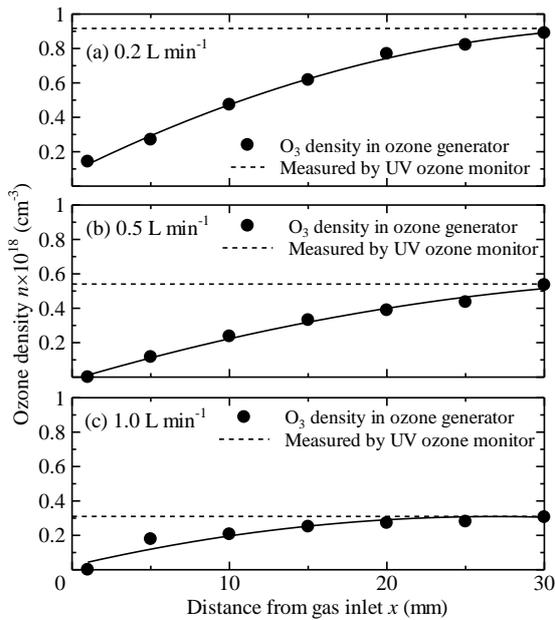


図4 オゾナイザ内部のオゾン密度空間分布

変換され、徐々にその密度が増加し飽和する過程を観測した結果であると考えられる。ガス流量を増加すると、オゾン密度分布も全体的に低くなる傾向を示した。

また、何れのガス流量においても、オゾナイザ出口付近 ($x=30$ mm) で得られたオゾン密度はオゾナイザ下流で測定したオゾン密度の値とほぼ一致していることが分かった。これはオゾナイザから排出されたオゾンが殆ど分解されることなく、その下流に設けたオゾン濃度計に導入されていることを示唆している。

これら一連の検討から、可視光を放射するDPSS レーザを用いてオゾナイザ内部のオゾン密度計測が可能であることを示し、オゾナイザ内部のオゾン密度空間分布を明らかにすることができた。今後は本計測技術を、前述したオゾン生成に関する諸問題の検討に適用し、問題解決とオゾン生成機構解明に向けた研究を行う予定である。

(4) その他の結果

図4などの実験で得られたオゾン密度の空間分布について、酸素プラズマ中で想定される59種類の化学反応式を考慮したレート方程式解析によるオゾン密度空間分布のシミュレーションを実施した。得られた計算結果は実験結果とかなり良い一致を示している。現在、複数の実験条件について計算を行っており、計算結果の妥当性について確認している段階である。また、二酸化窒素の計測についても着手しており、473 nmを放射するDPSS レーザ (コボルト社製 Blues 25 mW) を購入し、現在光学系の設計を行っている。

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)

- (1) Kenji Teranishi, Yoji Shimada, Naoyuki Shimomura and Haruo Itoh, Investigation of Ozone Concentration Measurement by Visible Photo Absorption Method, *Ozone Science and Engineering*, Vol. 35, pp. 229-239 (2013) 査読有
DOI: 10.1080/01919512.2013.780544
- (2) Kenji Teranishi, Hiroki Kumegawa, Hiroki Shimada, Naoyuki Shimomura and Haruo Itoh, Measurement of Ozone Density Distribution in a Dielectric Barrier Discharge Ozone Generator Using Laser Absorption Method, *Proceedings of the 21th European Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases*, P3.5.18 http://escampig2012.ist.utl.pt/Proceedings/files/Topic%205/escampig2012_submission_355.pdf (2012) 査読無
- (3) Kenji Teranishi, Naoyuki Shimomura and Haruo Itoh, Measurement of Ozone Concentration Based on Visible Photo Absorption Method, *Proceedings of 30th International Conference on Phenomena in Ionized Gases*, http://mpserver.pst.qub.ac.uk/sites/icpig2011/401_D16_Teranishi.pdf (2011) 査読無

[学会発表] (計4件)

- (1) 久米川 浩輝, 島田 大輝, 植村 和史, 寺西 研二, 下村 直行, 伊藤 晴雄, レーザ光吸収法を用いた誘電体バリア放電型オゾン発生器内部のオゾン密度空間分布計測, 平成 25 年電気学会全国大会, 2013 年 03 月 20 日~2013 年 03 月 22 日 (名古屋大学 愛知県)
- (2) 久米川 浩輝, 島田 大輝, 植村 和史, 寺西 研二, 下村 直行, 伊藤 晴雄, レーザ光吸収法を用いた誘電体バリア型オゾン発生器内部のオゾン密度分布計測, 電気関係学会四国支部連合大会, 2012 年 09 月 29 日~2012 年 09 月 29 日 (四国電力総合研修所 香川県)
- (3) 久米川 浩輝, 島田 大輝, 寺西 研二, 下村 直行, 伊藤 晴雄, レーザ光吸収法を用いた誘電体バリア放電型オゾン発生器内部のオゾン濃度分布計測, 第 21 回オゾン協会年次講演会, 2012 年 6 月 21 日~2012 年 6 月 22 日 (広島大学 広島県)
- (4) 島田 大輝, 久米川 浩輝, 寺西 研二,

下村 直行, 伊藤 晴雄, レーザ光吸収法
によるオゾン濃度測定－594nm における
オゾンの光吸収断面積の決定－, 平成 24
年電気学会全国大会, 2012 年 3 月 23 日
(広島工業大学 広島県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺西 研二 (TERANISHI KENJI)
徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス
研究部・准教授
研究者番号 : 80435403

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :