

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 24 日現在

機関番号：33302

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820111

研究課題名(和文)均一バリア放電を用いた空気原料オゾナイザにおけるNOxの発生抑制とオゾン収率向上

研究課題名(英文)Reduction of By-products Emission from Air-fed Ozone Generator by Homogeneous Barrier Discharge

研究代表者

大澤 直樹(Osawa, Naoki)

金沢工業大学・工学部・准教授

研究者番号：40454227

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：強い酸化力を有するオゾンは水処理や大気浄化などに使用されている。本研究の目的は、FTIRを用いたオゾンガス中の窒素酸化物(NOx)濃度の測定法の構築と、空間一様に発生するバリア放電(APTD)を用いたオゾン発生器において、放電装置のギャップ長や放電場のガス圧力などがオゾンや窒素酸化物の発生特性に及ぼす影響を調べることである。研究の結果、(1)換算電界の低減によりN<sub>2</sub>Oの発生率を低くできたがオゾン生成率も低下した。(2)APTDと従来のバリア放電の組合せにより、APTDモードよりもオゾン発生効率を向上できることと、従来のバリア放電モードよりもN<sub>2</sub>O発生率を減少できることを明らかにできた。

研究成果の概要(英文)：Ozone is a strong oxidizing agent and it can be applied to water treatment, air pollution control etc. In this work, in order to measure the NO<sub>x</sub> concentration in ozone gas generated by a homogeneous dielectric barrier discharge (APTD) in air, the method for quantitative analysis of NO<sub>x</sub> by an FTIR spectrometer with a long path gas cell (3 m) was developed, and the effects of gap length of the DBD device, gas pressure in the plasma zone and discharge modes were investigated. As the results, (1) a low reduced electric field condition, which occurred at long gap length or high gas pressure, is desirable for the reduction of N<sub>2</sub>O emission. However, it is not desirable for the efficient ozone generation. (2) The effect of 3 different discharge modes (conventional filamentary DBD, APTD and combined discharge of conventional filamentary DBD and APTD) were investigated, and the lowest N<sub>2</sub>O concentration at the same ozone concentration was achieved by the combined discharge mode.

研究分野：電気電子工学

キーワード：誘電体バリア放電 オゾン生成 乾燥空気原料 副生成物 窒素酸化物 FTIRによる副生成物分析 放電場ガス温度測定 換算電界

## 1. 研究開始当初の背景

### (1) 研究の学術的背景

自然界ではフッ素に次ぐ強い酸化力を有するオゾン<sup>1</sup>は、水処理や大気浄化などに使用されている。オゾンガスの発生法は、発生効率(単位電力量(kWh)あたりに発生できるオゾンの質量(g))の高いバリア放電法が主流である。バリア放電とは、電極の間に誘電体を挿入して、電極に交流高電圧を印加したとき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、高温の放電にはならず、フィラメント状の複数のパルス放電となる。このフィラメント放電柱内で高いエネルギー(約 10 eV)を得た電子は、その中で気体分子に衝突し、化学的に活性なラジカルを生成する。そのラジカルは放電柱の外部に拡散し、気体や物体と反応する。酸素原料のオゾン発生器では、主に、(1) $O_2+e \rightarrow O_2^+ + e$  (解離に必要なポテンシャルエネルギー: 6.1 eV と 8.4 eV) と (2) $O+O_2+M \rightarrow O_3+M$  ( $M: O, O_2, O_3$  など) の反応によりオゾンが生成される。一方、空気を原料にしてもオゾンが発生できるが、空気には窒素が含まれているので、オゾン以外にも酸性雨・地球温暖化の原因物質や人体に有害な窒素酸化物( $NO_x$ )が発生する。このため、既存の大容量空気原料オゾン発生器では、除湿装置や酸素濃縮装置を用いて、水分と窒素の分圧を減らした高濃度酸素をオゾンガスの原料として使用している。ここで、空気中での放電化学反応による  $NO_x$  の生成反応は、(1) $N_2+e \rightarrow 2N+e$  (解離に必要なポテンシャルエネルギー: 9.76 eV)、(2) $N+O_2 \rightarrow NO+O$ 、(3) $NO+O+M \rightarrow NO_2+M$ 、(3) $NO+O_3 \rightarrow NO_2+O_2$ 、(4) $N+NO_2 \rightarrow N_2O+O$ 、(5) $NO_2+O+M \rightarrow NO_3+M$ 、(6) $NO_2+NO_3+M \rightarrow N_2O_5+M$  などである。分子の解離に必要なポテンシャルエネルギーは、窒素分子よりも酸素分子の方が低いことから、バリア放電の電子エネルギーを低くできれば電子衝突による窒素分子の解離を少なくでき、その結果として  $NO_x$  の発生を抑制できる。これは、除湿装置や酸素濃縮装置を使わない環境にやさしい空気原料オゾン発生器を開発できる可能性があることを意味する。

申請者は 2009 年、ある種のアルミナをバリア放電装置の誘電体として使用することにより、大気圧空気中で一様なバリア放電 (APTD と略す) を発生させることに成功した。放電維持電圧を分析した結果、この APTD の電子エネルギーは、従来のフィラメント状バリア放電のものよりも低いことがわかった。そこで、オゾンガス中のオゾンを電気ヒータで加熱分解して作ったゼロオゾンガス中の  $NO_x$  を定電位電解式の  $NO_x$  計で測定する手法を構築し、その手法を用いてゼロオゾンガス中の  $NO_x$  濃度を測定した。その結果、APTD を空気原料オゾン発生器に適用するだけで、同一オゾン濃度における  $NO_x$  濃度を約 50% 削減できることがわかった。しかし、注入エネルギーの低い領域 (500 J/L 以下) では、オゾン発生効率は従来のバリア放電を用いた方が

高かった。したがって、 $NO_x$  を大幅に発生抑制できる特長を活かしつつ、オゾン発生効率を高くする方法が必要である。

オゾン発生効率の向上策には、高気圧化、短ギャップ化、誘電体や電極の冷却などがあるが、APTD を用いた空気原料オゾン発生器に対し、これらの向上法を適用したときの効果については、全く明らかになっていない。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、空気原料オゾン発生器において、オゾンガス中の  $NO_x$  濃度を定量的に分析する手法の構築と、オゾン発生効率と  $NO_x$  の発生抑制効果を高める方法の検討である。具体的には以下の課題を設定した。

### (1) 副生物の成分分析と定量分析

オゾンガスに含まれる  $NO_x$  は、 $N_2O$ 、 $NO_3$ 、 $N_2O_4$ 、 $N_2O_5$  などと構成されていると思われる。また、原料空気に水分が含まれると  $HNO_3$  も発生する。 $N_2O$  や  $HNO_3$  も地球温暖化や酸性雨の原因物質の一つであり、削減が必要である。これまでに構築した測定法では、 $NO$  と  $NO_2$  濃度しか測定できず、前述の副生物の発生特性を分析できなかった。ここでは、長光路ガスセルを備えたフーリエ変換赤外分光 (FTIR と略す) 装置を用いてオゾンガスに含まれる副生物を定量分析する手法の構築を行う。

### (2) オゾン生成効率と $NO_x$ の発生抑制効果の向上法の検討

APTD を適用して  $NO_x$  を大幅に発生抑制した空気原料オゾン発生器に既知のオゾン発生効率向上法を適用し、その効果を確認する。具体的には、ギャップ長やガス圧力がオゾン濃度や副生物の発生効率に及ぼす影響を調べ、 $NO_x$  などの副生物を発生抑制しつつオゾン発生効率をどこまで向上できるか明らかにする。

## 3. 研究の方法

### (1) 副生物の成分分析と定量分析

図 1 にオゾンガス中の  $NO_x$  分析システムを示す。オゾン発生器の誘電体材料はソーダガラス (比誘電率: 7.8) であり、ギャップ長は 1 mm である。原料ガスには乾燥空気 (流量: 2 L/min, 絶対湿度: 119.3 mg/m<sup>3</sup>) を用いた。流量はマスフローコントローラ (SEC-400mk3, Horiba) を用いて 2.0 L/min (25 °C, 1013 Pa) にした。オゾン濃度は紫外線吸収式のオゾンモニタ (EG-3000B/01, 荏原実業) で測定した。オゾンガス中の副生成物は長光路ガスセル (光路長: 3 m, Gemini Scientific Instruments) を備えた FTIR (IRAffinity-1, 島津製作所) で調べた。印加電圧と周波数を調整して、1500ppm のオゾンを発生させた。オゾン発生器の下流には電気ヒータを置き、ヒータへの投入電流を変えることでオゾンの熱分解率を任意の値に調整した。

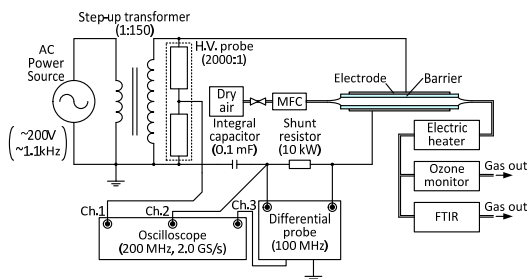


図1 オゾンガス中のNOx分析システム

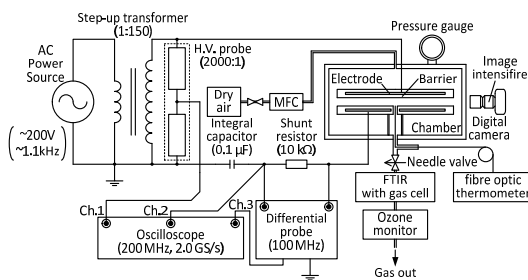


図2 実験システム

(2) オゾン生成効率とNOxの発生抑制効果の向上法の検討

図2にオゾン生成とNOx分析の実験システムを示す。このシステムは、交流高電圧電源、アクリル容器内に設置されたバリア放電装置ならびに様々な測定・分析装置で構成されている。原料には、乾燥空気(絶対湿度:119.3 mg/m<sup>3</sup>)を用いた。乾燥空気の流量はマスフローコントローラを用いて2.0 L/minにした。本システムで定量可能なオゾン濃度とN<sub>2</sub>O濃度の測定には、紫外線吸収式のオゾンモニタと光路長3 mのガスセルを備えたFTIRを用いた。

試験用変圧器によって昇圧された交流高電圧を容器内のバリア放電装置に印加した。最高電圧と周波数はそれぞれ20 kVpと600 Hzとした。印加電圧(V)と電流の測定には、オシロスコープ(TDS-2024B, Tektronix)、高電圧プローブ(EP-50K, 日新パルス電子)、ならびに、差動プローブ(700924, 横河電機)を用いた。電流の積分値(電荷: q)は積分コンデンサ(容量: 0.1 μF)の電圧降下から求めた。放電電力は V-q リサージュ法により求めた。放電写真は、暗視装置(C5100, 浜松ホトニクス)を備えたデジタル一眼レフカメラ(D800E, ニコン)で撮影した。

4. 研究成果

(1) 副生物の成分分析と定量分析

図3に空気原料オゾン発生器で作ったオゾンガスの吸光スペクトルを示す。オゾンガス中にはNO(1900 cm<sup>-1</sup>)とNO<sub>2</sub>(1620 cm<sup>-1</sup>)は検出されず、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(1720 cm<sup>-1</sup>)、N<sub>2</sub>O(2220 cm<sup>-1</sup>)ならびにHNO<sub>3</sub>(879 cm<sup>-1</sup>および1313 cm<sup>-1</sup>)が検出された。この結果は、これまでに構築したオゾンガスを加熱分解して作ったゼロオゾンガス中のNOxを測定する手法で測定した結果と異なった。そこで、オゾンを経電気ヒータで加

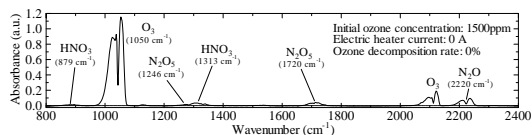


図3 オゾンガスのFTIR分析結果

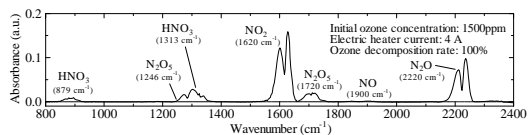


図4 オゾンガスを加熱分解したときのFTIR分析結果

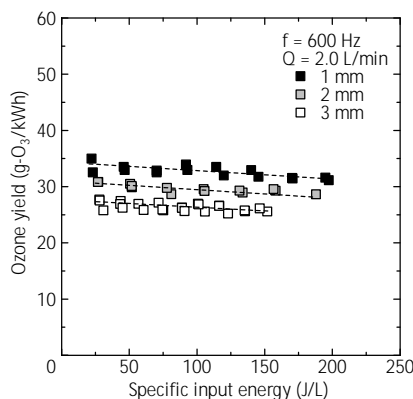


図5 オゾン発生効率(ギャップ長の影響)

熱分解したゼロオゾンガス中のNOxをFTIRで調べた。

図4にオゾンガスを加熱分解したゼロオゾンガスの吸光スペクトルを示す。電気ヒータによりオゾンを経100%加熱分解すると、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の吸光度は低下し、NO<sub>2</sub>とNOが発生することを確認した。これは、加熱によりオゾンガス中のN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>がNO<sub>2</sub>にNO<sub>2</sub>がNOに分解されたためである。一方、N<sub>2</sub>Oの吸光度は加熱の影響を受けなかった。

以上のことから、これまでに構築した手法と今回構築したガスセルを備えたFTIRを用いる手法において、オゾンガス中のNOx成分に違いが出た理由は、電気ヒータによってN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が加熱分解されたためである。

オゾンガス中のNOx濃度を定量評価するには、検量線を作成しておく必要がある。N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>やHNO<sub>3</sub>は標準ガスを準備できなかったため、検量線を作成できなかったが、N<sub>2</sub>Oは標準ガスを準備できたので、検量線を作成できた。以後の研究では、検量線を作成できたN<sub>2</sub>Oを副生成物として定量評価することにした。

(2) オゾン生成効率とNOxの発生抑制効果の向上法の検討

(a) ギャップ長の影響

図5と図6に、オゾン発生効率(g-O<sub>3</sub>/kWh)とN<sub>2</sub>Oの発生率(g-N<sub>2</sub>O/kWh)を示す。注入エネルギーを大きくすると、オゾン生成効率はわずかに低下したが、N<sub>2</sub>O発生率はわずかに上昇した。同一注入エネルギーにおいて、ギャップ長を大きくするとオゾン発生効率とN<sub>2</sub>O

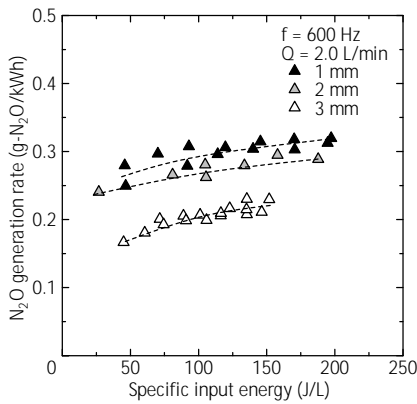


図 6 N<sub>2</sub>O 発生率(ギャップ長の影響)

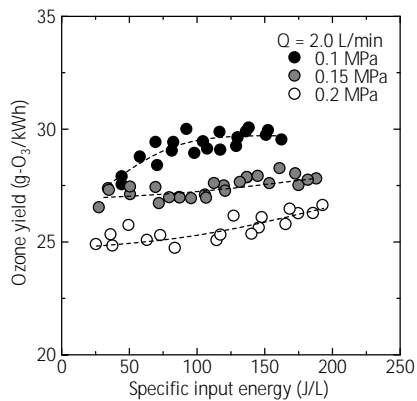


図 7 オゾン発生効率(ガス圧力の影響)

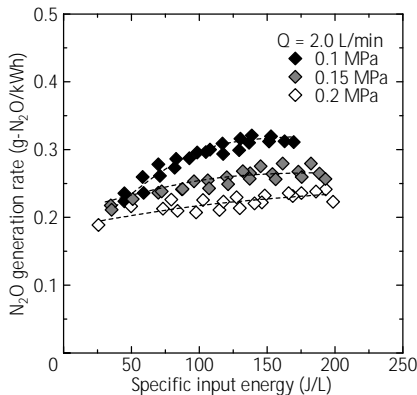
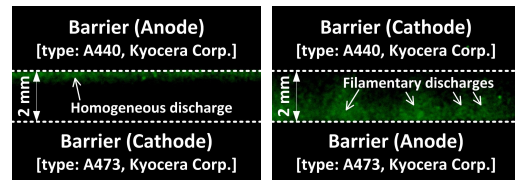


図 8 N<sub>2</sub>O 発生率(ガス圧力の影響)

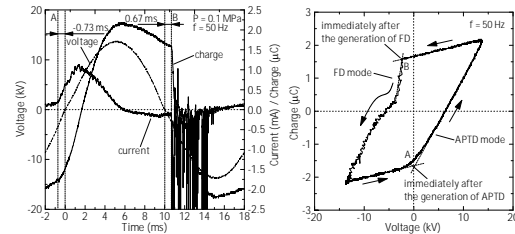
発生率が低下した。これは、ギャップ長が大きくなることによって換算電界が低下し、オゾンや N<sub>2</sub>O の原料である O ラジカル, N ラジカル, 励起窒素分子などの発生が抑制されたためである。

#### (b)ガス圧力の影響

図 7 と図 8 に、オゾン発生効率と N<sub>2</sub>O 発生率を示す。同一注入エネルギーにおいて、ガス圧力を高くするとオゾン発生効率と N<sub>2</sub>O 発生率が低下した。これは、ガス圧力が高くなることによって、分子数密度の上昇と、それによる換算電界の低下が起き、オゾンや N<sub>2</sub>O の原料である O ラジカル, N ラジカル, 励起窒素分子などの発生が抑制されたためであ



(a) APTD mode (b) FD mode  
図 9 放電写真



(a)電流・電圧・電荷 (b) Lissajous 図  
図 10 各種波形

る。

#### (c)放電モードの影響

先の実験から、ギャップ長を大きく・ガス圧力を高くして換算電界を下げると、N<sub>2</sub>O の発生量が減少することを確認できた。しかし、これらの手法ではオゾン発生効率を向上させることはできなかった。ここでは、一つのバリア放電装置で APTD と従来のフィラメント状バリア放電を交互に発生できる方法を構築し、それをオゾン生成に適用することでオゾン発生効率の向上と副生成物の発生抑制の両方を実現できるか実験により調べた。

図 9 に一つのバリア放電装置で APTD とフィラメント状のバリア放電(FD モードと略す)を発生させたときの放電写真を示す。図 9(a)に示すように、APTD を発生できるバリアが陰極となると、陽極側バリア近傍の空間が一樣に発光し APTD が発生することを確認した。一方、図 9(b)に示すように、APTD を発生できないバリアが陰極となると、フィラメント状の発光がギャップ間に多数発生することを確認した。

図 10(a)に印加電圧、電流、積分コンデンサの電圧降下から求めた電荷の時間変化を示す。APTD は電源電圧の極性が反転する 0.73 ms 前に発生したが、フィラメント状のバリア放電は電源電圧の極性が反転してから 0.67 ms 後に発生した。これは、APTD を発生できるバリアのほうが、バリア表面に蓄積される電荷が多く、壁電荷によって形成される電界が高くなったためと思われる。また、図 10(b)より、APTD 発生直後の電荷の変化は緩やかであったが(図内 A)、フィラメント状のバリア放電発生直後の電荷の変化は急であった(図内 B)。これは、APTD を発生できるバリアのほうが、壁電荷の脱離速度が遅いためと思われる。

図 11 に注入エネルギーを変えたときのオゾン生成効率を示す。50 J/L おいて FD モードを用いたときに最も高いオゾン生成効率を得られた。しかし、その効率は注入エネル

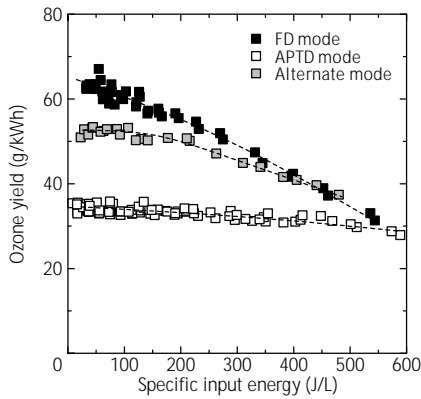


図 11 オゾン発生効率(放電モードの影響)

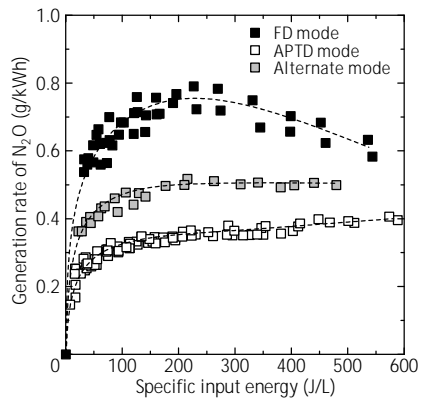


図 12 N<sub>2</sub>O 発生率 (放電モードの影響)

ギーを増やすと急激に低下した。APTD モードでは、50 J/L 以下の領域で最も高いオゾン生成効率を得られたが、その効率は、FD モードに比べて 1.8 倍低かった。しかし、オゾン生成効率は注入エネルギーを多くしても低下しなかった。APTD モードと FD モードを交互に発生できるデュアルモードの場合、50 J/L 付近で最も高いオゾン生成効率を得られた。しかし、その効率は FD モードに比べて 1.2 倍低かった。200 J/L までは、APTD のようにオゾン生成効率が低下しなかったが、注入エネルギー更に増やすと、オゾン生成効率は FD モードのように急激に低下した。

図 12 は N<sub>2</sub>O 発生率である。FD モードの場合、注入エネルギーを多くすると N<sub>2</sub>O 発生率が上昇し 200 J/L のときに最高値となった。しかし、注入エネルギーを更に多くすると N<sub>2</sub>O 発生率は低下した。APTD モードでは、50 J/L までは注入エネルギーを増やすと N<sub>2</sub>O 発生率は上昇した。しかし、50 J/L から 600 J/L の範囲では、発生率の上昇はわずかであった。APTD モードと FD モードを交互に発生できるデュアルモードの場合、N<sub>2</sub>O 生成率は APTD モードの場合よりも 1.3~1.4 倍高かった。しかし、傾向は APTD モードと類似していた。

図 13 に N<sub>2</sub>O 濃度とオゾン濃度の関係を示す。同一オゾン濃度において、N<sub>2</sub>O 濃度が最も低くなった条件は、デュアルモードを用いたときであった。

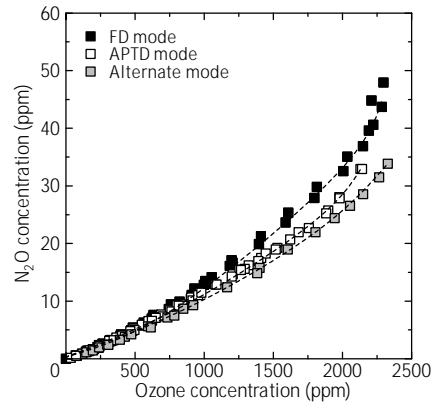


図 13 オゾン濃度と N<sub>2</sub>O 濃度

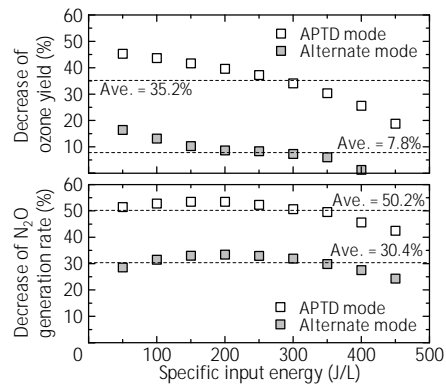


図 14 オゾン発生効率の低下分と N<sub>2</sub>O 発生率の低下分

オゾン発生効率の減少分と N<sub>2</sub>O 発生率の減少分を調べた。図 14 にその計算結果を示す。これらの値は、FD モードの値を基準にして求めた。オゾン生成効率減少分の平均値は、デュアルモードのとき 7.8%、APTD モードのとき 35.2%であった。一方、N<sub>2</sub>O 発生率低下分の平均値は、デュアルモードのとき 30.4%、APTD モードのとき 50.2%であった。

以上のことから、デュアルモードの適用により、APTD モードよりもオゾン発生効率の向上が可能なことと、FD モードよりも N<sub>2</sub>O 発生率の減少が可能なことを明らかにできた。

## 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 1 件)

N. Osawa, Y. Yoshioka, Progresses of Fundamental Research and Application of Atmospheric Pressure Townsend Discharge, J. Adv. Oxid. Technol., 査読有, Vol.17, No.2, pp.217-229, 2014

〔学会発表〕(計 9 件)

辻貴文, 大澤直樹, 他, 均一放電を用いた空気原料オゾンナイザにおけるオゾン・N<sub>2</sub>O 濃度のガス圧力依存性, 平成 27 年電気学会全国大会, 2015 年 3 月 24 日, 東京都

大学(東京都・世田谷区)

N. Osawa, Y. Yoshioka, Ozone generation performance by dielectric barrier discharge type air-fed ozone generator which combines homogeneous discharge and filamentary discharge, 14<sup>th</sup> Int. Symp. high press. low temp. plasma chem., September 23, 2014, Zinnowitz (Germany)

大澤直樹, 他, 大気圧乾燥空気におけるデュアルモードバリア放電の基本特性, 平成 26 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, 2014 年 8 月 21 日, 信州大学(長野県・長野市)

T. Tsuji, N. Osawa, et al., Decrease in dinitrogen monoxide (N<sub>2</sub>O) generation of air-fed ozone generator using Atmospheric Pressure Townsend Discharge, 41<sup>st</sup> IEEE Int. Conf. Plasma Sci., May 28, 2014, Washington D.C. (USA)

大澤直樹, 他, 空気原料オゾナイザにおけるオゾンガス中の NO<sub>x</sub> 濃度測定法の検討, 2014 年度静電気学会春期講演会, 2014 年 3 月 5 日, 東京工業大学(東京都・目黒区)

N. Osawa, Y. Yoshioka, Progresses of Fundamental Research and Application of Atmospheric Pressure Townsend Discharge, 19<sup>th</sup> Int. Conf. Adv. Oxid. Technol. for Treatment of Water, Air and Soil, November 18, 2013, San Diego (USA)

辻貴文, 大澤直樹, 他, NO<sub>x</sub> 濃度測定のためのオゾン熱分解装置におけるオゾン分解特性, 平成 25 年度電気関係学会北陸支部連合大会, 2013 年 9 月 22 日, 金沢大学(石川県・金沢市)

大澤直樹, 他, 空気原料オゾナイザで精製されたオゾンガス中の NO<sub>x</sub> 濃度測定法の検討, 電気学会平成 25 年基礎・材料・共通部門大会, 2013 年 9 月 12 日, 横浜国立大学(神奈川県・横浜市)

Y. Morimoto, N. Osawa, et al., Reduction of Generation of By-products by Homogeneous Barrier Discharge Type Air Fed Ozonizer, IEEE Pulsed Power & Plasma Science Conf., June 17, 2013, San Francisco (USA)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://kitnet10.kanazawa-it.ac.jp/researcherdb/researcher/RAHABI.html>

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・准教授

研究者番号: 40454227