

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：82723

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560352

研究課題名(和文) 大気圧酸素中誘電体バリア放電による高効率オゾン生成に関するシミュレーション

研究課題名(英文) Modeling of high efficient ozone generation using dielectric barrier discharge at atmospheric pressure oxygen

研究代表者

明石 治朗 (Akashi, Haruaki)

防衛大学校(総合教育学群、人文社会科学群、応用科学群、電気情報学群及びシステム工・応用科学群・准教授)

研究者番号：20531768

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円、(間接経費) 0円

研究成果の概要(和文)：これまで知られていなかったオゾンゼロ現象・回復現象の発生・回復メカニズムを計算機シミュレーションを用いて明らかにした。オゾンゼロ現象は、誘電体表面からの二次電子放出の低下が引金となりガス温度が上昇し、オゾン生成を低下させ、微量窒素・一酸化窒素ガスの導入によるオゾン生成の回復現象は、窒素・一酸化窒素から解離した窒素原子がオゾン生成の回復の主要因であることを明らかにした。また、詳細な放電進展過程をシミュレーションすることにより、誘電体近傍でのガス温度上昇を抑制した場合、従来とは異なる自己組織化されたプラズマが発生し、これらのプラズマによる高効率なオゾン生成が可能であることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Using computer simulation technique, Ozone-zero phenomena and Recovery phenomena have been clarified. Ozone-zero phenomena occur in three steps. 1. Intense sputtering of the dielectric surfaces decreases secondary electron emission 2. Decrease of secondary electron emission induces high gas (oxygen molecules) temperature region in the vicinity of the dielectrics. 3. Ozone generation decreases by the low gas density (=high temperature). Recovery process is induced by the nitrogen atoms which is dissociated from the nitrogen or nitrogen monoxide. Nitrogen atoms increases oxygen atoms by reacting with oxygen molecules. Increase of oxygen atoms compensates the decrease of oxygen molecules some degree. In the condition of uniform gas temperature, unique self-organized plasmas which could generate ozone efficiently, are formed.

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：大気圧放電 誘電体バリア放電 酸素 オゾン シミュレーション ストリーマ オゾンゼロ現象 窒素

### 1. 研究開始当初の背景

近年のオゾン応用の広がりにより、従来以上の高濃度、高効率オゾンが求められるようになってきている。生成装置が簡便な誘電体バリア放電を用いた純酸素を用いる研究が盛んにされている。しかし、長時間の装置の稼働でオゾン生成が急激に低下する現象（オゾンゼロ現象）が報告され、現在、様々な仮説が立てられ実験を行っているが、そのメカニズムの解明には至っていない。そこで、近年の目覚ましいコンピューターの発達と共に、放電プラズマ等の解析が著しく発展してきている計算機シミュレーションを用いて酸素中の大気圧誘電体バリア放電のシミュレーションを行うことによりこれらの原因を解明できるのではないかと考えた。これらの原因が解明できれば、より一層のオゾン生成の高効率化、高濃度化などへの足掛かりが得られるものと思われる。これまでもオゾン生成のシミュレーションが行われてきたが、ガス圧、電極間隔、誘電体厚等の定性的な最適化が0次元、または1次元モデルによって行われただけである。しかし、大気圧誘電体バリア放電では均一放電を生成することが困難であることが知られており、得られる放電形態はフィラメント状のストリーマ放電を主とする不均一放電であり、その放電プラズマ構造の詳細を明らかにするためには2次元空間以上での解析が必須であった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、大気圧誘電体バリア放電を用いて長時間オゾン生成を行うとオゾン生成量が急激に低下するという現象を2次元モデルの計算機シミュレーションによりその原因を明らかにすることである。具体的には1) オゾン生成法の一つである誘電体バリア放電によるオゾン生成のシミュレーション方法を開発すること、2) 誘電体バリア放電により生成される放電プラズマ構造の詳細を求めること、3) 異常減少の起こるメカニズムをマイクロな視点から解明すること、および、4) 異常減少の発生を抑制する方法を開発することである。これらを通じて誘電体バリア放電を用いたオゾン生成技術のより一層の高効率化の指針を提言することを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### ①2次元流体モデルの構築

本研究では図1に示す2次元モデルを用いて大気圧酸素中誘電体バリア放電のシミュレーションを行った。シミュレーションは流体モデルを基に数密度連続の式、エネルギー保存の式、ポアソンの式等を連立して行った。このシミュレーションではあらかじめ、プラズマ中に発生する各種分子、原子の反応係数を求めておく必要がある。これらの基礎データの最新情報を調査し、有用なものを既存のデータに反映させる。今回は酸素における電

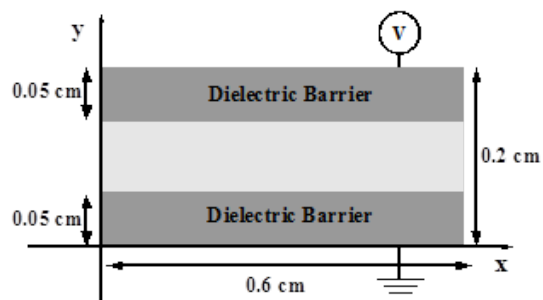


図1. 本研究で用いた2次元モデル

子衝突断面積、荷電粒子として  $O_2^+$ 、 $O^+$ 、 $O^-$ 、 $O_2^-$ 、 $O_3^-$ 、中性原子・分子として主に  $O$ 、 $O_2$ 、 $O_3$  と  $O_2(a)$ 、 $O_2(b)$  などの励起原子・分子などの相互反応を用いた。

#### ②大気圧酸素中誘電体バリア放電のシミュレーションの解析

上記シミュレーションコードを用い、大気圧酸素中誘電体バリア放電のシミュレーションを一般的なオゾン生成が行われる条件を適用して行い、放電プラズマ進展過程、構造などを理解する。

③オゾン生成の異常な低下がオゾンの長時間生成後に観られることから誘電体表面の状況を顕著に表す二次電子放出係数などを主な原因と考え、様々な条件においてシミュレーションを行い、オゾン生成の低下が起こる機構を解明する。

#### ④微量窒素、一酸化窒素添加によるオゾン生成の回復に関するシミュレーション

オゾン生成の低下が起こった後の大気圧酸素誘電体バリア放電の状態から微量の窒素及び一酸化窒素を添加し、オゾン生成に及ぼす影響およびオゾン生成の回復のメカニズムを解明する。

### 4. 研究成果

2次元流体モデルを用い、一般的な大気圧酸素中の誘電体バリア放電のシミュレーションを行った。図2にシミュレーションから得られた電流・電圧波形を示す。図中に示すように従来行われていた0次元、1次元モデルによるシミュレーションでは得られていなかった(1)~(3)の3つの特徴的なピークが得られた。(1)は放電電流波形で一番大きなピークである。このピークを詳細に調べてみるとここでは示していないが2つの鋭いピークとそれに続く平坦部で構成されていることが分かった。放電電圧はこの電流により大きく電圧降下するが印加電圧がまだ上昇途中であることから電圧降下後は再び電圧は上昇する。その後、電流波形において(2)、(3)と小さなピークが発生することが分かった。次にこれらの電流波形ピークが得られている時間の電子密度の空間分布を調べた。図3(a)~(c)にそれぞれ図2中に示す(1)~(3)に対

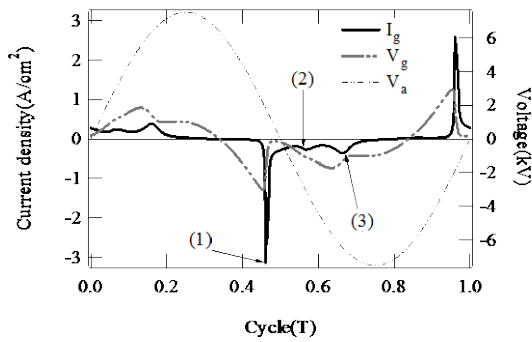


図2. 放電電流・電圧および印加電圧波形

応する時間の電子密度の空間分布を示す。この時、 $y=0.2\text{ cm}$  側の電極が陰極となっている。図3(a)を見てみると5本のストリーマが陰極に向かって発達しているのが分かる。その後、ストリーマが陰極に到着し、誘電体に沿って放電が広がる沿面放電へと転換していることが分かった。この沿面放電はそれぞれのストリーマより発生し、お互いの放電と衝突するまで進展する。先ほどの電流波形における平坦部は沿面放電の進展によるものであることが分かった。従来のシミュレーションからは見いだせなかったものである。次に示す図3(b)の○で囲った部分は今回新たに発見された小ストリーマである。これらのストリーマはちょうど図3(a)で見られるそれぞれのストリーマ間に発生することが分かった。このストリーマは沿面放電が衝突した場所において高電界が維持されているために発生するものである。しかし、これらのストリーマによる沿面放電は発生しなかった。

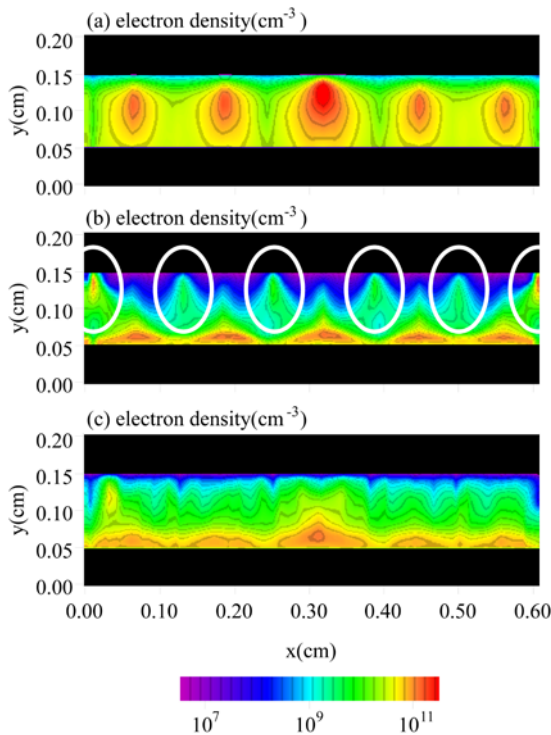


図3. 電子密度の空間分布

(a)~(b)は図2中の(1)~(3)の時間に対応)

図3(c)は図2中の(3)に対応するが、(1)でのストリーマと同様な位置での電子密度の上昇が見られることから2次ストリーマであることが分かる。既に放電電圧の上昇が見られないために未熟なままストリーマが消滅していることがわかる。大気圧酸素誘電体バリア放電中では、これら様々なストリーマが発生していることが分かり、興味深い放電現象であることが分かった。

次に大気圧酸素誘電体バリア放電の二次電子放出係数依存性の結果を示す。図4に図3中の(a)~(c)に対応する時間における低 $\gamma$ 時の電子密度の空間分布および一周期平均した電子密度の空間分布を示す。(各図中右上にある値はカラーバーの最大値を示す。)同様に図5に(a)~(d)に高 $\gamma$ 時の電子密度の空間分布を示す。図4、5の(a)~(c)を比較すると、1次ストリーマ、小ストリーマ及び2次ストリーマともに大きく変化することがわかった。 $\gamma$ が低くなると1次ストリーマのフィラメント状放電部の数が減少し、沿面放電部が大きく広がっていることがわかる。また、小ストリーマは陰極に到着し、2次ストリーマは沿面放電まで発生していることがわかる。電子密度も一桁大きくなっていることがわかった。

更に詳しく図4、5を見てみると高 $\gamma$ 時では5本の一次ストリーマが印加電極側(陰極)に向かって発達し、ほぼ同時に到着しているのがわかる。この時点で各ストリーマは印加電極側(陰極)に到着し沿面放電への移行が始まっていることがわかる。それに対し、低 $\gamma$ 時では、2本の1次ストリーマしか発生せず、しかも $x=0.25\text{ cm}$ 付近に発生しているストリーマは既に沿面放電に移行し、広く横方向へと進展していることがわかる。このように低 $\gamma$ 時に沿面放電がより広がりやすい理由として、沿面放電先端部にある正の空間電荷による強い電界は二次電子放出が少ないために、放出された電子だけでは空間電荷密度をなかなか小さく出来ないためと思われる。また、沿面放電が遠くまで進展すると、進展した部分での放電空間における電界が弱められる。その結果、新たな1次ストリーマの発生を阻害することになり、ストリーマの発生本数が少なくなると思われる。しかしながら、誘電体近傍での電子密度が高 $\gamma$ 時より高くなる。ストリーマの本数の減少は放電電流の減少となり、1次ストリーマ発生後の放電電圧の上昇へと繋がる。その結果、図4(b)、(c)において示すように高 $\gamma$ 時より高電子密度の小ストリーマおよび沿面放電を伴う2次ストリーマが発生する。図4(d)、図5(d)に示す1周期平均の電子密度の空間分布をみると、高 $\gamma$ 時では小ストリーマの発生の有無を確認できないが、低 $\gamma$ 時では $x=0.05$ 、 $0.4\text{ cm}$ の誘電体近傍にその痕跡が見て取れるようになる。これらのストリーマの発生が誘電体バリア放電の電流波形を複雑なものとしている原因と考えられる。図6に $\gamma$ と放電



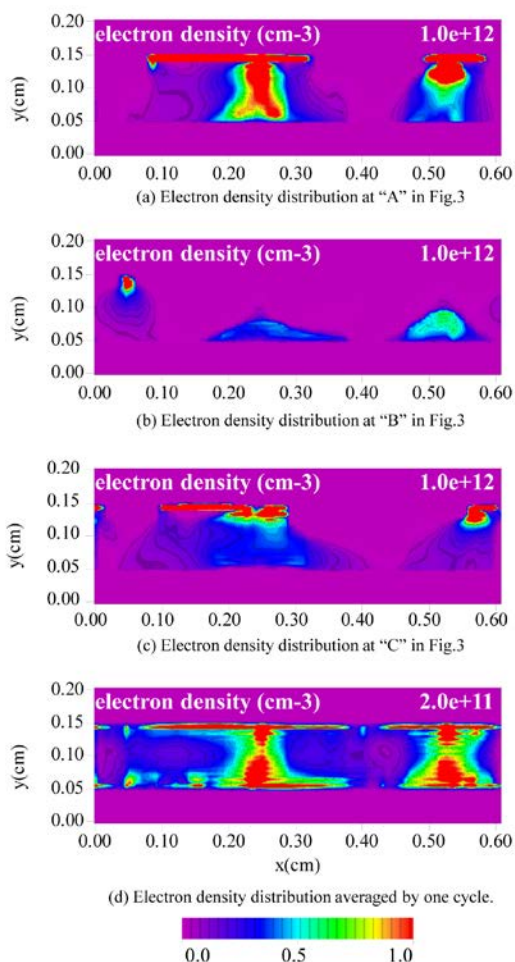


図4. 低 $\gamma$ 時における各時刻における電子密度の空間分布および一周期での平均電子密度の空間分布

空間における平均オゾン生成速度の依存性を示す。 $\gamma$ の値が減少すると急激にオゾン生成が減少することがわかる。しかし、極端に小さな $\gamma$ の値では逆に上昇傾向となり極小点を持つ曲線となる結果が得られた。これは、 $\gamma$ の減少と共に放電空間でのストリーマによるオゾン生成が減少し、誘電体近傍では酸素原子の生成が増加するがガス温度上昇が顕著となり、放電空間、誘電体近傍における両領域においてオゾン生成が減少するためである。その結果、急激にオゾン生成が減少する。さらに $\gamma$ の値を小さくすると1次ストリーマ部分での放電時間（1次ストリーマ+沿面放電の持続時間）が長くなる、ストリーマが太くなるなど、放電空間でのストリーマによるオゾン生成が増加することによりオゾン生成が増加すると思われる。このように二次電子放出係数の変化によりオゾン生成の増減が予想される。このことは長時間におけるオゾン生成時における電極の劣化に大きくかかわっていると思われる。オゾンゼロ現象発生時においては金属電極、誘電体表面の劣化が激しいことが知られていることから、二次電子放出係数の変化がこのオゾンゼロ現象の一因であることを示唆しているものと考えられる。

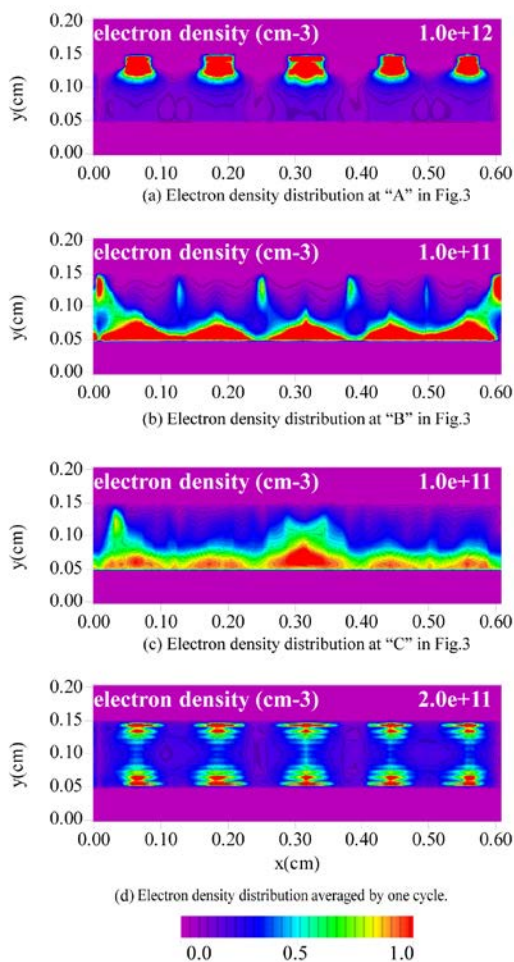


図5. 高 $\gamma$ 時における各時刻における電子密度の空間分布および一周期での平均電子密度の空間分布

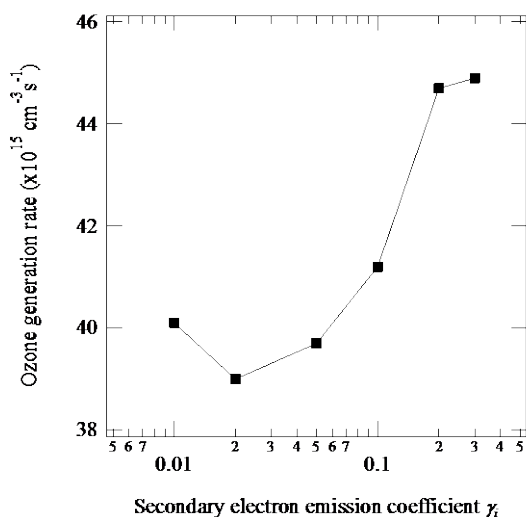


図6. 放電空間における平均オゾン生成速度の $\gamma$ 依存性

上記のオゾンゼロ現象発生後、微量窒素または一酸化窒素添加時に起こるオゾン生成の回復現象の結果について示す。シミュレーションの初期条件として、図3で得られた酸素分子、酸素原子密度を初期密度として最大

0.2%の混合比で窒素および一酸化窒素を導入する。また、導入されたガスはある一定の解離率で窒素原子および酸素原子として存在するとしている。図7に窒素を混合した結果を示す。解離度を0とした場合においては、オゾン密度は放電空間にある残存酸素原子により若干増加するが、 $10^{-5}$ とかなり低い解離度の場合にはオゾン密度は初期密度の2.6倍増加する結果となった。これは、解離された窒素原子と酸素分子との反応 ( $N+O_2 \rightarrow NO+O$ ) により酸素原子が増加することが原因となっている。また、図8に一酸化窒素を混合した場合を示す。解離度を0とすると窒素混合時には若干オゾン密度は上昇したが、本条件では一酸化窒素によるオゾン分解反応 ( $NO+O_3 \rightarrow O_2+NO_2$ ) によりオゾン密度は低下することがわかった。しかし、解離度を上昇させると窒素混合時と同様な反応によるオゾン密度の上昇がみられた。図9に窒素原子を横軸にそれぞれのガスを混合した場合のオゾン密度を示す。一酸化窒素を混合した場合、急激にオゾン密度が上昇することがわかる。これらの結果より窒素、一酸化窒素のどちらかを混合しても  $N+O_2 \rightarrow NO+O$  反応によりオゾンゼロ現象からの回復が起こることがわかる。しかし、一酸化窒素の解離エネルギーは窒素の解離それより低いことから、実際には一酸化窒素混合の方が解離度が高く混合の効果が窒素より大きいと予想される。

最後にガス温度を制御した場合のオゾン生成についての結果を図10に示す。図10に示すように、ガス温度を放電空間一定にコントロールした場合、これまで得られてきた電子密度分布とは異なる結果が得られた。本結果を詳細に見てみると、高電子密度領域が従来のストリーマおよび沿面放電によって形成されるのではなく、グロー状の放電機構によって形成されていることが分かった。グロー放電は従来から高効率にプラズマ形成をすることが知られているため、うまくガス温度を制御することで高効率オゾン生成が可能であることを示唆する結果が得られた。

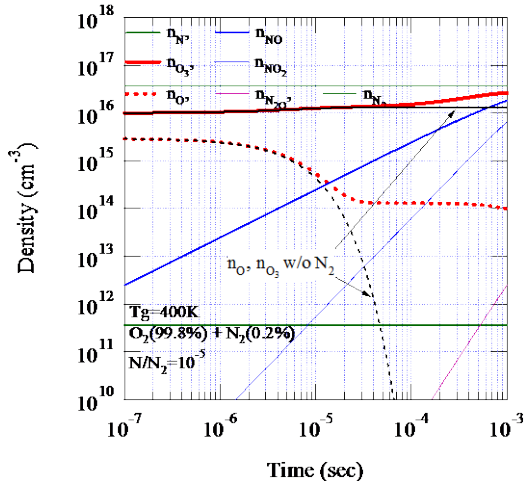


図7. 微量窒素を添加した場合の各種粒子密度の時間変化

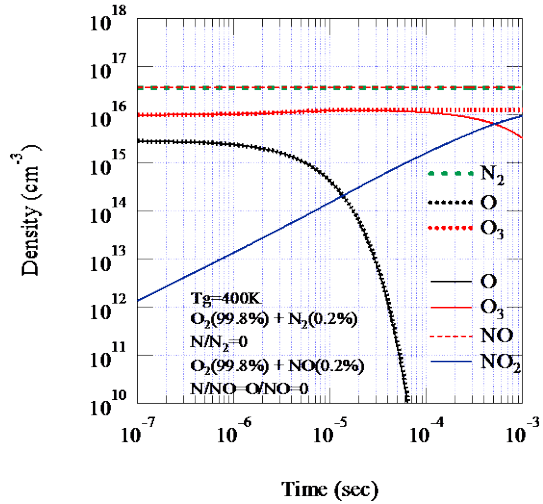


図8. 微量一酸化窒素を添加した場合の各種粒子密度の時間変化

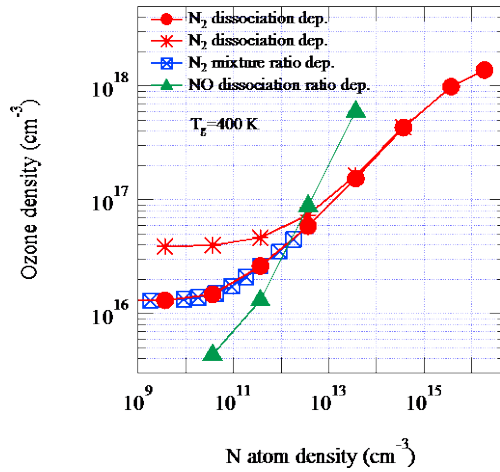


図9. 回復後のオゾン密度の窒素原子依存性

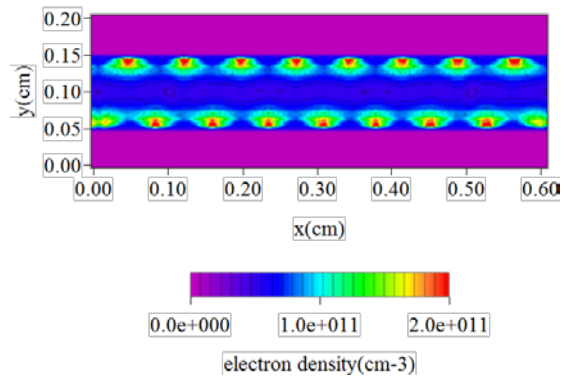


図10. ガス温度を制御した場合の電子密度の空間分布

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

1. **Haruaki Akashi**, Tomokazu Yoshinaga, Akinori Oda, "Recovery mechanisms of ozone zero phenomena by adding nitrogen and nitrogen monoxide in atmospheric pressure oxygen dielectric barrier discharges", to be published in IEEJ Trans. FM, Vol.134, No.7 (2014) (査読有)
2. **明石治朗**, 吉永智一, 小田昭紀 「二次電子放出係数が大気圧酸素誘電体バリア放電に与える影響について」、電気学会論文誌 A 134 巻 6 号(2014) 掲載予定 (査読有)
3. Tomokazu Yoshinaga, **Haruaki Akashi**, "Effects of Secondary Electron Emission Coefficients on Townsend's Second Ionization Coefficient in Argon Dielectric Barrier Discharges", to be published in IEEJ Trans. Electrical. and Electronic Eng., Vol.9, No.5 (2014) (査読有)
4. **明石治朗** 「電極材料の電子放出特性と放電プラズマ発光特性研究調査委員会レポート」照明学会誌 97 巻 B (2013) (査読無)
5. Go Takahashi and **Haruaki Akashi**, "Various Kinds of Streamers in Atmospheric Pressure Oxygen Dielectric Barrier Discharge", IEEE Trans. Plasma Sci., VOL.39, No.11, 2234 (2011) (査読有)

DOI: 10.1109/TPS.2011.2160564

[学会発表] (計 13 件)

1. **H. Akashi** and T. Yoshinaga, "Modeling of self-organized plasma in atmospheric pressure dielectric barrier discharges", The XXII Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases, Greifswald, Germany, 2014
2. T. Yoshinaga, **H. Akashi**, "Numerical simulations on secondary electron emission coefficients and Townsend's second ionization coefficients in argon DBDs", The XXII Europhysics Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases, Greifswald, Germany, 2014
3. Tomokazu Yoshinaga and **Haruaki Akashi**, "Effect of Secondary Electron Emission Coefficient on Townsend's Second Ionization Coefficient", 20<sup>th</sup> International Conference on Gas Discharges and thier Applications, Orleans, France, 2014
4. **明石治朗** 「オゾンゼロ現象の解析」、平成 26 年電気学会全国大会シンポジウム S3 : 放電基礎パラメータと放電応用技術の最前線 II (愛媛大学、2014 年 3 月)
5. **Haruaki Akashi** and Tomokazu Yoshinaga, "Modeling of recovery mechanism of ozone zero phenomena by adding small amount of nitrogen in atmospheric pressure oxygen dielectric barrier discharges", 66<sup>th</sup> Annual Gaseous Electronics Conference, Princeton NJ,

USA, 2013

6. **Haruaki Akashi**, Tomokazu Yoshinaga, "Mechanism of ozone generation recovery by adding Nitrogen(2) -Dependence of mixture ratio and dissociation rate-", 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会 (同志社大学、2013 年 9 月)
7. **明石治朗** 「誘電体バリア放電の二次電子放出係数特性」、平成 25 年度照明学会全国大会 (名古屋大学、2013 年 9 月)
8. **H. Akashi**, T. Yoshinaga, A. Oda, "Recovery mechanism of ozone generation by adding nitrogen in atmospheric pressure dielectric barrier discharges", XXXI International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Granada Spain, 2013
9. **H. Akashi**, T. Yoshinaga, A. Oda, "Effect of secondary electron emission on atmospheric pressure oxygen dielectric barrier discharges", XXI Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases, Viana do Castelo, Portugal, 2012
10. **明石治朗**, 吉永智一 「Ozone Depression からの微量窒素添加による Ozone 生成の回復メカニズムについて-ガス温度依存性について-」、平成 25 年電気学会全国大会 (名古屋大学、2013 年 3 月)
11. **明石治朗**, 吉永智一 「Ozone Depression 時の微量窒素添加による Ozone 生成の回復メカニズムについて-解離度依存性について-」、第 60 回春季応用物理学関係連合講演会 (神奈川工科大学、2013 年 3 月)
12. G. Takahashi, **H. Akashi**, A. Oda and T. Yoshinaga, "Ozone generation and streamers in atmospheric pressure oxygen dielectric barrier discharge", XXX International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Belfast, UK, 2011
13. **明石治朗**, 吉永智一 「大気圧酸素誘電体バリア放電の二次電子放出係数依存性」、電気学会放電研究会 (千葉工業大学、2011 年 10 月)

[図書] (計 1 件)

1. **明石治朗** 他 15 名、「電極材料の電子放出特性と放電プラズマ発光特性研究調査委員会報告書」、照明学会、2013

6. 研究組織

(1)研究代表者

明石 治朗 (AKASHI HARUAKI)

防衛大学校・応用科学群・准教授

研究者番号 : 20531768