

無声放電のバリアに用いた多孔質陽極酸化アルミナ の構造が NO_x 処理に及ぼす影響

川崎 敏之^{*1}, 山田 智士^{*}, 若松 翔平^{*}, 小石 貢司^{*}, 調 潤一^{*}

(2011年9月12日受付; 2011年10月27日受理)

Influence of Structure of the Anodic Porous Alumina Barrier on NO_x Treatment in a DBD Reactor

Toshiyuki KAWASAKI,^{*1} Satoshi YAMADA,^{*} Shohei WAKAMATSU,^{*}
Kouji KOISHI^{*} and Junichi SHIRABE^{*}

(Received September 12, 2011; Accepted October 27, 2011)

Porous ceramics in a DBD reactor are useful not only for catalyst support but also for particulate collection and gas adsorption. They also play an important role in the DBD characteristics and plasma chemical reactions. In this study, anodic porous alumina with many straight nanopores has been focused as the barrier of a DBD reactor. Its unique and controllable nanostructure is interesting in applying to the barrier, and also enables one to study the relationship between the DBD and nanostructures systematically. In this paper, the influence of the barrier structure on the NO_x treatment was studied using the anodic porous alumina barriers. The relationship was observed between the NO removal rate and discharge power which mainly depends on the change of relative dielectric constant ϵ_r with the barrier structure. The unique change of the discharge power in film thickness between 16 and 33 μm was obtained only using the pore-widening barrier. That had direct effects upon the NO removal rate. The NO₂ adsorption on the barrier was increased with increasing its thickness (\approx pore depth). However, it seemed that little NO₂ was adsorbed on it in the case of the pore-widening barrier with thickness below 16 μm .

1. はじめに

放電プラズマと様々な多孔質材料との併用に関する研究が行われている¹⁻³⁾. 特に多孔質セラミックスをバリアなどとして組み合わせた無声放電(DBD)は、有害ガス処理装置等への応用が期待され、今まで多くの研究報告がなされてきた⁴⁻⁸⁾. DBD反応器の中にある多孔質セラミックスは、放電プラズマの発生に必要である場合が多く、さらには触媒担体、粒子捕集、ガス吸着等としての役割も担っているため、放電特性やプラズマ化学反応に対して重要な影響を及ぼす⁹⁾. しかしながら、具体的にどのような影響を及ぼすのかは不明な点が多い. これらを明らかにすることは、DBD反応器の性能向上のための重要な研究課題である. そこで、本研究では上記課題を調べることを目的に、DBDのバリアとして多孔質陽極酸化アルミナに着目した.

キーワード: 大気圧非熱平衡プラズマ、無声放電、NO_x処理、ポーラス材料、陽極酸化アルミナ、

* 日本文理大学工学部機械電気工学科 (870-0397 大分県大分市一木 1727)

Department of Electrical and Electronic Engineering, Faculty of Engineering, Nippon Bunri University, 1727 Ichigi, Oita 870-0397, Japan

¹ kawasaki@nbu.ac.jp

多孔質陽極酸化アルミナは、アルミニウム(Al)を酸性电解液中で陽極酸化することによって、自己組織化ボトムアップ的に形成される^{10, 11)}. 多孔質陽極酸化アルミナの模式図を図1に示す. Al基板上に形成される陽極酸化アルミナ層は、孔径がナノオーダーで高アスペクト比を有する直行細孔が配列したハニカム構造となる.

多孔質陽極酸化アルミナに関しては多くの先行研究がある. 直行細孔の径、深さ、及び間隔は、陽極酸化電圧・時間、电解液種類・温度、および後処理により比較的自由にナノオーダーで制御可能である¹²⁻¹⁴⁾. また、その規則的に配列された直行細孔を利用したマイクロ・ナノテクノロジーに関する研究^{15, 16)}や触媒担体として利用する研究^{17, 18)}が行われている.

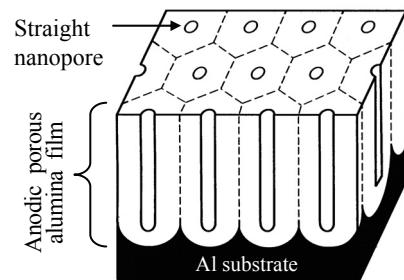


図1 多孔質陽極酸化アルミナの模式図

Fig. 1 Schematic diagram of anodic porous alumina.

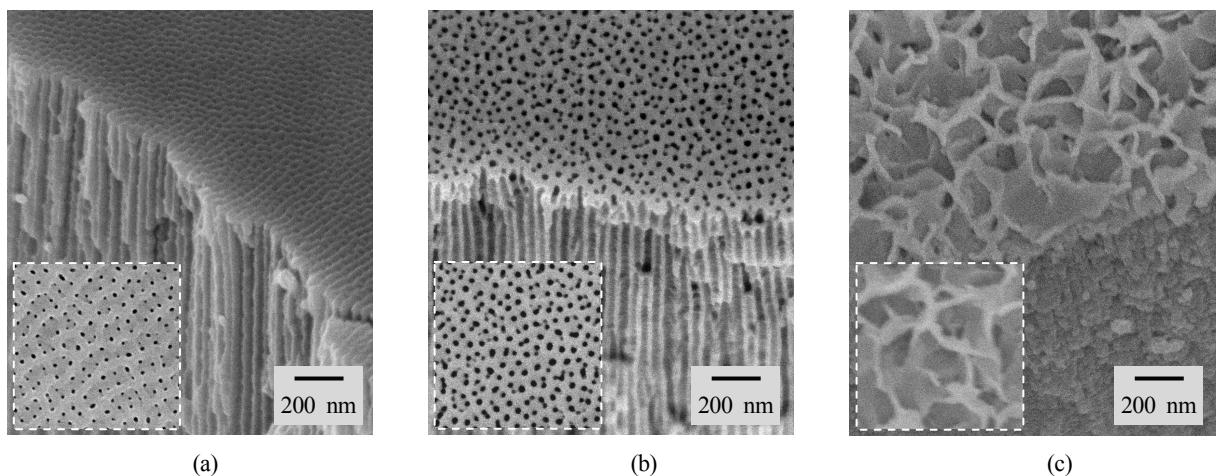


図2 作製した陽極酸化アルミナのSEM写真

Fig. 2 Typical SEM photographs of the anodic porous alumina (a) without aftertreatment (Average pore diameter : 11 nm), (b) with pore-widening treatment (Average pore diameter : 22 nm) and (c) with pore-sealing treatment.

一方、DBDと多孔質陽極酸化アルミナの併用に関する研究は極めて少ない¹⁹⁻²²。他の材料にない特徴的な構造とその制御性を有する多孔質陽極酸化アルミナをDBDのバリアとして使用することは、他の材料では困難な検討を可能にする。また、近年注目されているマイクロ・ナノ界面・空間でのプラズマ技術^{23,24}にも関連深い結果が得られると期待される。

本研究では今まで多孔質陽極酸化アルミナをバリアに用いたDBDに関する研究を進めてきた²⁵⁻²⁷。今回、バリアに用いた多孔質陽極酸化アルミナの構造（細孔の有無、膜厚（＝細孔深さ）、細孔径）を、陽極酸化条件や化学的後処理によりマイクロ・ナノオーダーで制御し、それがNOx処理に与える影響を調べた。

2. 実験装置および方法

2.1 バリアとしての陽極酸化アルミナ

純度99.99%のAl基盤（20 mm × 60 mm, 1.2 mm厚）を陽極酸化の材料として用いた。まず、Al基盤の陽極酸化面を、60%過塩素酸/エタノール混合溶媒（体積比1:4、初期温度0°C以下）中、定電流100 mA/cm²、3 minの条件で電解研磨した。その後、硫酸（濃度1.0 M、温度10°C）中に浸漬し、直流24 V一定で陽極酸化を0.2–5.0時間の範囲で行った。この条件下で膜厚（Sanko, EDY-1000により測定）は6–143 μmの範囲で変化し、陽極酸化時間に関係なく平均孔径約11 nmの細孔を有する多孔質陽極酸化アルミナが形成される。その表面、断面の代表的なSEM写真（Jeol, JSM-7400Fにより観察）を図2(a)に示す。陽極酸化後にポアーウィドニング処理（30 °Cの5 wt%リン酸に20 min浸漬することによる孔壁のエッティング）により孔径を拡大したものも用意した。この処理により平均孔径は約22 nmとなる。その表面、断面の代表的なSEM写真を図2(b)に示す。細孔の有無がNOx処理に与える影響を明確にするため、

表1 本研究で使用した陽極酸化アルミナの膜厚

Table 1 Film thickness of the anodic alumina barriers prepared in this study.

	Anodizing time [hour]	0.2	0.5	1.0	3.0	5.0
Film	Without aftertreatment (Pore φ 11 nm)	6	16	33	89	143
	Pore-widening (Pore φ 22 nm)	6	16	34	89	144
Thickness [μm]	Pore-sealing (Without pores)	6	16	34	87	144

封孔処理（沸騰蒸留水に30 min浸漬することによる孔内や表面への水和アルミニウム酸化物生成）により細孔を塞いだものも用意した。そのSEM写真の図2(c)に示す。この処理により、図2(a), (b)で観察された直行細孔が、表面だけでなく深部にわたって塞がれているのがわかる。今回、表1に示すように、各陽極酸化時間において後処理が異なる3種類、計15種類の構造が異なる陽極酸化アルミナを用意した。本論文中で膜厚を示す場合は、各陽極酸化時間の代表として後処理なしの膜厚を用いるものとする。LCRメーター(HP, 4261A)を用いて、陽極酸化アルミナの比誘電率 ϵ_r （測定周波数1 kHz）を調べた。

2.2 無声放電型プラズマ反応器

表1に示した15種類の陽極酸化アルミナをそれぞれ片方のバリアに用いたDBD反応器で実験を行った。図3にその反応器の模式図を示す。Al基盤とそれに形成された陽極酸化アルミナをそれぞれ高電圧側電極、バリアとした。もう一方のバリアには一般的なアルミナ（厚さ1 mm）を用いて、その片面に貼ったアルミニウムテープを接地電極とした。バリア間距離は1 mm一定、電極面積は10 mm × 20 mmである。信号発生器(Iwatsu, SG-4105)と増幅器(Trek, 20/20C)で

発生させた100 Hz正弦波交流高電圧によりDBDを発生させた。接地側に直列接続した100 nFのコンデンサを用いてオシロスコープ(Lecroy, LT374M)に描いたV-Qリサーチュ图形の面積から放電電力を求めた。

2.3 ガス供給と分析系

図4にガス供給と分析に関する概略図を示す。処理ガスNO(100 ppm)/O₂(20%)/N₂を流量1.0 L/min(フロート式流量計で調整)で反応器へ供給した。ガス濃度については、オゾン除去装置通過後、NO_x濃度計(Test, 350XL)によりNO, NO₂, O₂濃度、ガスクロマトグラフ(Shimadzu, GC-8A)によりN₂O濃度を測定した。オゾン除去装置はNO₂濃度測

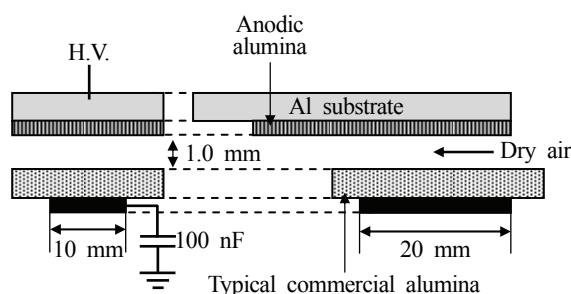


図3 陽極酸化アルミナをバリアにした無声放電型反応器
Fig. 3 DBD reactor using the anodic alumina barrier.

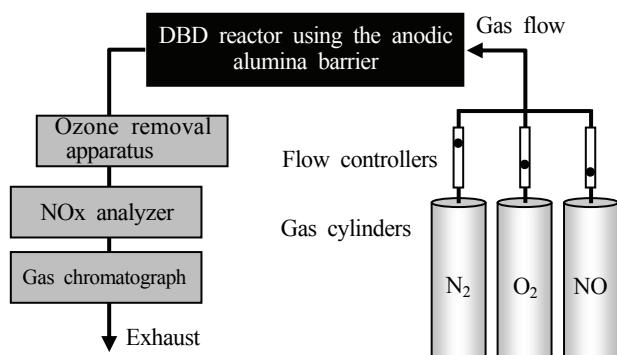


図4 ガス供給、分析系
Fig. 4 Gas supply and analysis system.

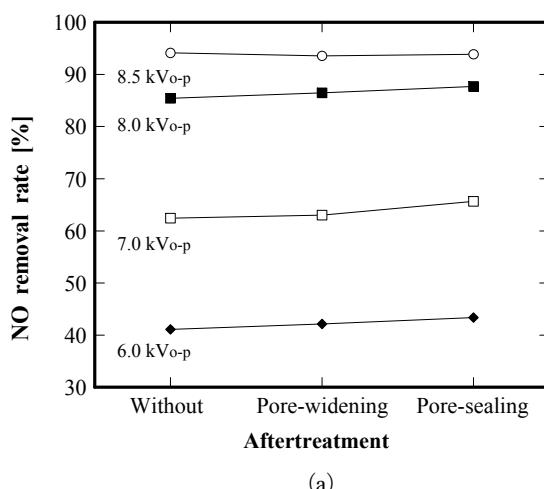


図5 後処理とNO除去率の関係

Fig. 5 Influence of the pore-widening and pore-sealing treatment on NO removal rate using the anodic alumina barriers with a thickness of (a) 16 μm and (b) 143 μm .

定値へのオゾンの干渉を回避するために取り付けた。

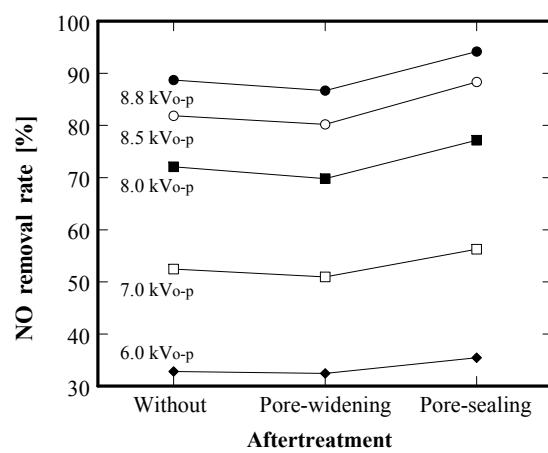
3. 実験結果および検討

3.1 NO除去と放電電力

図5(a), (b)にそれぞれ膜厚16 μm , 143 μm の陽極酸化アルミナをバリアに用いた場合の、後処理とNO除去率の関係を示す。図5(a)の場合、同印加電圧値において同様なNO除去率を示していることから、後処理の影響は小さいと思われる。一方、図5(b)の場合では後処理がNO除去率に影響を及ぼした。後処理なしのバリアに比べてポアーウィドニング処理したバリアではNO除去率は減少、封孔処理したバリアでは増加した。これは全ての印加電圧値において同様な傾向を示した。よって、図5(a), (b)に示される結果より、膜厚16–143 μm の間で後処理とNO除去率の関係は変化していることがわかる。

図6に膜厚16–143 μm の間における両者の関係を示す。印加電圧は8.0 kV_{0-p}の場合である。封孔処理したバリアを用いた場合のNO除去率が、後処理なしのバリアを用いた場合よりも高いという傾向は全ての膜厚において示された。一方、後処理なしとポアーウィドニング処理したバリアが示すNO除去率の高低関係が、膜厚16–33 μm の間で変化していることがわかる。このことから、ポアーウィドニング処理がNO除去率に与える影響は膜厚によって異なることがわかる。

ここで、NO除去率に影響を与える放電電力について調べた。図7(a), (b)にそれぞれ横軸を後処理、膜厚とした場合の放電電力を示す。図7(a)は図6に示された各NO除去率が得られた時の放電電力を示す。図7(b)には参考として、電解研磨のみ(陽極酸化なし)のものを使用した場合の放電電力を膜厚0 μm としてプロットした。図7(a)より、膜厚33 μm 以上の範囲における後処理と放電電力の関係は、NO除去率の



(b)

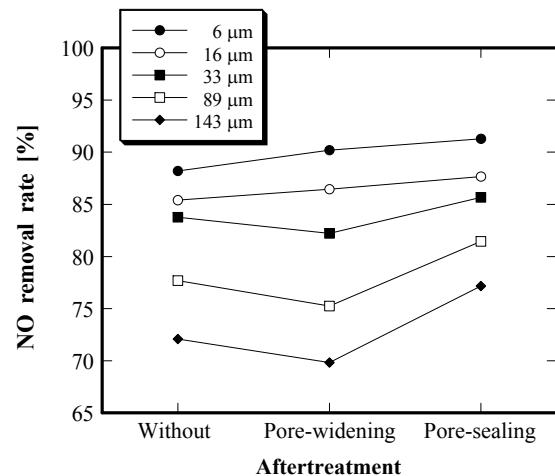


図 6 後処理・膜厚と NO 除去率の関係

Fig. 6 Influence of aftertreatments on the NO removal rate at a voltage of 8.0 kV_{0-p}.

場合と同様であることがわかる。さらに、膜厚 16–33 μm の間で後処理との関係が著しく変化する点においても同様である。これは、図 7(b)からわかるように、ポアーウィドニング処理したバリアが示す放電電力が、他と比べ膜厚 16–33 μm の間で特に著しく変化することに起因していると考えられる。その結果、膜厚 33 μm 以上では明確であった後処による放電電力の違いが、膜厚 16 μm 以下になると後処理に関係なく、ほぼ同程度の放電電力を示すようになる。このような放電電力の変化が、図 6 に示す NO 除去率特性と深い関係にあると考えられる。

一般的に無声放電等のように電極間に誘電体材料が挿入されている場合、その材料の ϵ_r や $\tan\delta$ のような電気的特性は放電電力に影響を与える。特に ϵ_r は先行研究でも多く取り上げられている²⁸⁾。そこで今回は、本実験で使用した陽極酸化アルミナ全ての ϵ_r について調べた。その結果を図 8 に示す。全ての膜厚において、 ϵ_r は封孔処理、後処なし、ポアーウィドニング処理の順で大きい。これは封孔処理で空気層が減り ϵ_r は増加、ポアーウィドニング処理では逆に空気層が増え ϵ_r は減少したと思われる。また膜厚の減少にともなって ϵ_r は全体的に減少し、特に膜厚 33 μm より薄くなると減少率は増加する傾向にあった。その中でも封孔処理したバリアの ϵ_r は他と比べ著しく減少した。その結果、膜厚 16 μm 以下になると後処による ϵ_r の差は小さくなり、図 7(b)に示したように放電電力への影響も小さくなつたと考えられる。しかしながら、図 7(b)に示した、ポアーウィドニング処理したバリアを用いた場合の膜厚 16–33 μm における放電電力の著しい変化を、 ϵ_r だけでは説明することは困難である。構造が放電の発生に直接的に関与している可能性もあるが現状では明らかでない。これに關しては別途詳細に調べる必要がある。

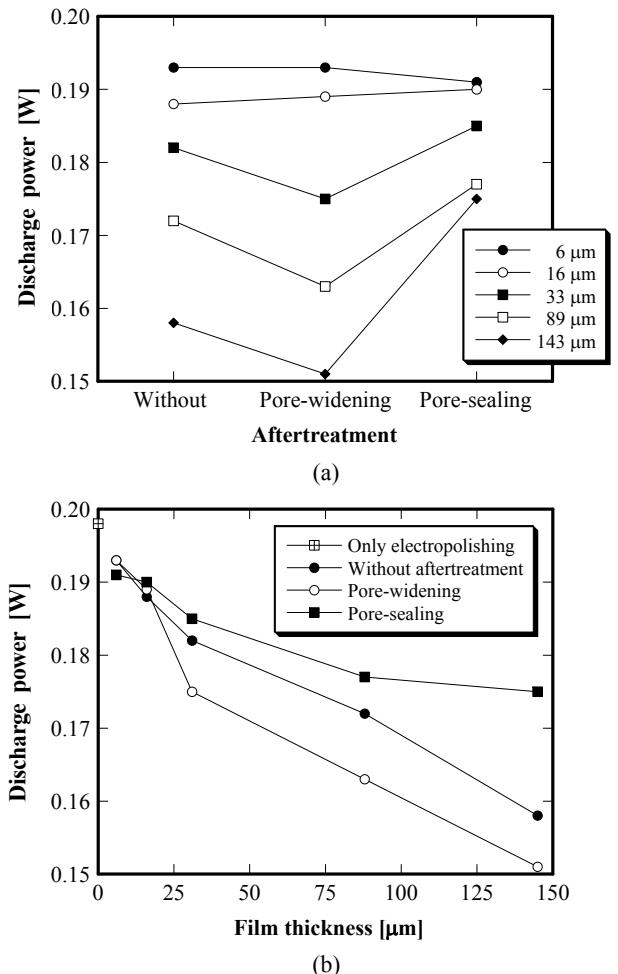


図 7 後処理・膜厚と放電電力の関係

Fig. 7 Discharge power characteristics versus (a) aftertreatment and (b) film thickness at a voltage of 8.0 kV_{0-p}.

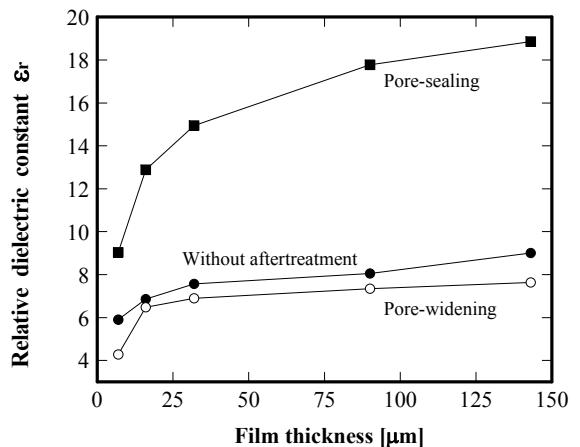
図 8 陽極酸化アルミナの比誘電率 ϵ_r

Fig. 8 ϵ_r of the anodic alumina barriers prepared in this study at a measuring frequency of 1.0 kHz.

3.2 NO₂のバリアへの吸着

予備実験より NO 濃度の減少は NO₂への酸化が支配的で、NO₂の一部はバリアに吸着することがわかっている。また今回の実験範囲では N₂O は検出されなかった。ここでは、バ

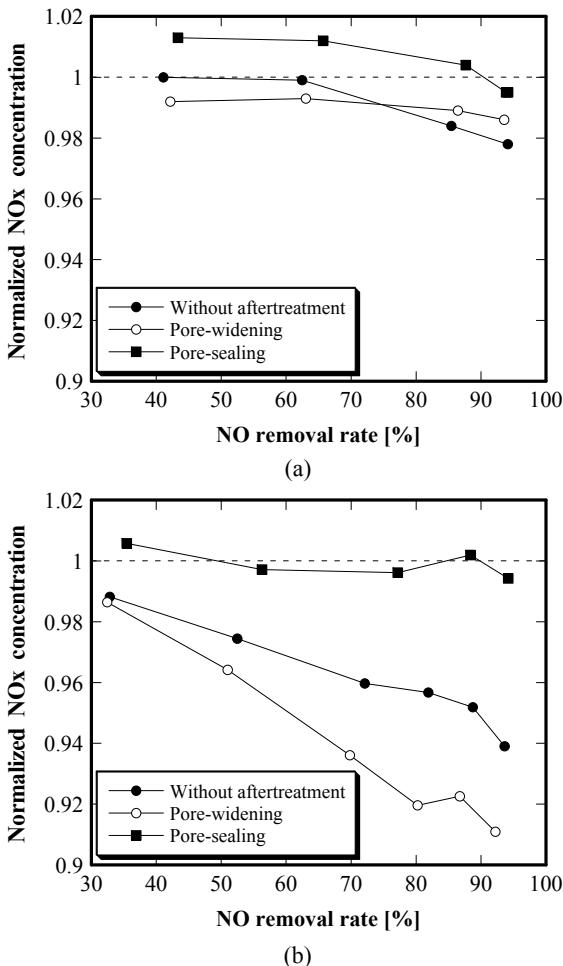
図9 後処理が NO₂吸着に及ぼす影響

Fig. 9 Relationship between the normalized NO_x concentration and the NO removal rate using the barriers with a thickness of (a) 16 μm and (b) 143 μm .

リアの構造と NO₂吸着との関係を調べた。

図9(a), (b)にそれぞれ膜厚 16 μm , 143 μm の陽極酸化アルミニナをバリアに用いた場合の、NO 除去率と正規化 NO_x (NO + NO₂) 濃度 (NO_x 初期濃度を 1 として正規化) の関係を示す。図中の波線は正規化 NO_x 濃度 1 を示し、それを超えれば NO_x 発生、下回れば NO₂ 吸着を意味する。図9(a)の場合、NO_x 濃度の増減があるものの、全てがほぼ波線に沿っていることから NO₂ の吸着は極めて少ないと考えられる。一方、図9(b)では後処理の影響が明確に示された。封孔処理したバリアは細孔が塞がれているため NO₂ の吸着はほとんど起こらない。一方、後処理なし、ポアーワイドニング処理のバリアには NO₂ が吸着し、それは孔径にも影響受けることがわかる。孔径による比表面積の変化が NO₂ 吸着に影響を与えていくと思われる。

図10 にポアーワイドニング処理したバリアの膜厚 (＝細孔深さ) が吸着に及ぼす影響を示す。陽極酸化アルミニナの影響を明確にするため、電解研磨のみ (陽極酸化なし) のものを使用した場合を膜厚 0 μm として示した。膜厚 0 μm では

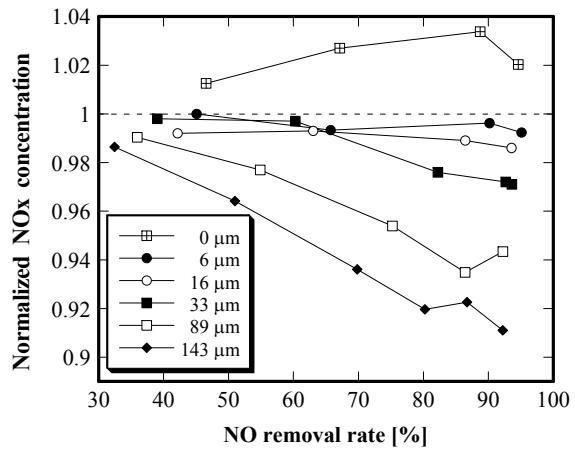
図10 膜厚が NO₂ 吸着に及ぼす影響

Fig. 10 Relationship between the normalized NO_x concentration and the NO removal rate using the pore-widening barriers.

NO_x は発生する傾向にあり、陽極酸化アルミニナによって発生を抑制できることがわかる。パックドベッド型反応器の電極を誘電体で覆うと NO_x の発生が抑制されるとの報告がある^{29, 30}。反応器構造は異なるが、これとの関連性については今後詳細な検討が必要である。膜厚が厚いほど吸着量は増加する傾向にあり、膜厚 143 μm まで吸着に関与していることがわかる。一方、今回の実験条件においては、膜厚 16 μm 以下のバリアへの NO₂ の吸着は極めて少ないことがわかる。これには吸着した NO_x のプラズマによる脱着³¹が関与している可能性もある。今後、比表面積と吸着量を調べるなどして詳細に検討する必要がある。このバリアが有する直行細孔構造と制御性を利用して、どの程度の深さまでプラズマが影響を及ぼしているのか、脱着等と関連させて調べることが可能と思われる。これはプラズマ内に設置する多孔質材料や触媒担体構造の最適化において非常に重要である。

4.まとめ

無声放電のバリアに用いる多孔質陽極酸化アルミニナの構造が NO_x 处理に与える影響を調べた結果、次のことが明らかとなった。

- (1) バリアの構造変化にともなう ϵ_r の変化が放電電力と NO 除去率と深い関係にあった。
- (2) 膜厚 16–33 μm のポアーワイドニング処理したバリアを用いた場合の放電電力は、他のバリアとは異なる特異な変化を示した。構造が放電発生に直接的に関与している可能性が示唆された。
- (3) 陽極酸化アルミニナによって NO_x の発生を抑制できた。
- (4) 封孔処理したバリアへの NO₂ 吸着は極めて少ない。
- (5) 膜厚 143 μm まで NO₂ 吸着に関与している。
- (6) 膜厚 16 μm 以下の多孔質陽極酸化アルミニナへの NO₂ の吸着は極めて少ない。

陽極酸化アルミナの直行細孔と制御性を利用した実験は、他の材料では困難な検討を可能にしプラズマ反応器の発展への貢献が期待できる。

参考文献

- 1) B.R. Locke, A. Ichihashi, H.H. Kim and A. Mizuno : Diesel engine exhaust treatment with a pulsed streamer corona reactor equipped with reticulated vitreous carbon electrodes. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **37** (2001) 715
- 2) T.V. Rakhimova, O.V. Braginsky, A.S. Kovalev, D.V. Lopaev, Y.A. Mankelevich, E.M. Malykhin, A.T. Rakhimov, A.N. Vasilieva, S.M. Zyryanov and M.R. Baklanov : Recombination of O and H atoms on the surface of nanoporous dielectrics. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **37** (2009) 1697
- 3) M. Okubo, T. Kuroki, S. Kawasaki, K. Yoshida and T. Yamamoto : Continuous regeneration of ceramic particulate filter in stationary diesel engine by nonthermal - plasma - induced ozone injection. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **45** (2009) 1568
- 4) S. Ibuka, Y. Liu, M. Okada, T. Nakamura, A. Kamal, T. Murakami, H. Sehata, K. Yasuoka and S. Ishii : Optical investigation of fast pulsed discharge on surface of ceramics for environmental applications. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 1122
- 5) K. Hensel, S. Katsura and A. Mizuno : DC microdischarges inside porous ceramics. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **33** (2005) 574
- 6) N. Harada, T. Moriya, T. Matsuyama, H. Yamamoto and S. Hosokawa : A novel design of electrodes system for gas treatment integrating ceramic filter and SPCP (surface corona discharge induced plasma chemical process) method. *J. Electrostat.*, **65** (2007) 37
- 7) M.S. Cha, Y.H. Song, J.O. Lee and S.J. Kim : NOx and soot reduction using dielectric barrier discharge and NH₃ selective catalytic reduction in diesel exhaust. *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, **1** (2007) 28
- 8) Y. Yamagata, K. Niho, T. Jono, Y. Kawagashira and K. Muraoka : Simultaneous decomposition of diesel particulate material and NOx using dielectric barrier discharge, *J. Adv. Oxid. Technol.*, **9** (2007) 134
- 9) 尾形 敦 : 有害大気汚染物質の処理技術- 固体表面がかかる低温プラズマ反応. 静電気学会誌, **24** (2000) 29
- 10) O. Jessensky, F. Muller and U. Gosele : Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998) 1173
- 11) 小野幸子 : アノード酸化により生成する多孔質皮膜の構造と成長機構—アルミニウムおよびマグネシウムについて. 表面科学, **19** (1998) 790
- 12) H. Masuda and K. Fukuda : Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, **268** (1995) 1466
- 13) H. Masuda, K. Yada and A. Osaka : Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) L1340
- 14) H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, A. Yokoo, T. Tamamura and H. Masuda : Fabrication of ideally ordered anodic porous alumina with 63 nm hole periodicity using sulfuric acid. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **19** (2001) 569
- 15) K. Nishio, K. Iwata and H. Masuda : Fabrication of nanoporous WO₃ membranes and their electrochromic properties. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6** (2003) H21
- 16) F. Matsumoto, K. Nishio and H. Masuda : Flow-through-type DNA array based on ideally ordered anodic porous alumina substrate. *Adv. Mater.*, **16** (2004) 2105
- 17) Y. Guo, M. Sakurai, H. Kameyama, I. Kamiya, A. Matsuyama and Y. Kudoh : The effect of SO₂ and H₂O on the SCR-C₃H₆ of NO over a transition metals supported mesh-type alumite catalyst. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **37** (2004) 895
- 18) L. Wang, V.D. Vien, K. Suzuki, M. Sakurai and H. Kameyama : Preparation of anodised aluminium catalysts by an electrolysis supporting method for voc catalytic combustion. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **38** (2005) 106
- 19) T. Mizushima, K. Matsumoto, J. Sugoh, H. Ohkita and N. Kakuta : Tubular membrane-like catalyst for reactor with dielectric-barrier-discharge plasma and its performance in ammonia synthesis. *Appl. Catal. A: General*, **265** (2004) 53
- 20) J.H. Cho, K.W. Lee, S.J. Park and J.G. Eden : Coplanar ac discharges between cylindrical electrodes with a nanoporous alumina dielectric: Modular dielectric barrier plasma devices. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **33** (2005) 378
- 21) S.J. Park, K.S. Kim and J.G. Eden : Nanoporous alumina as a dielectric for microcavity plasma devices: Multilayer Al/Al₂O₃ structures. *Appl. Phys. Lett.*, **86** (2005) 221501
- 22) Y. Iwasaki, J. Liu, J. Zhang, T. Kitajima, M. Sakurai and H. Kameyama : Hydrogen production from ethanol using a plasma reactor with an alumite catalyst electrode. *J. Chem. Eng. Jpn.*, **39** (2005) 216
- 23) 寺嶋和夫, 苛居高明, 金載浩 : マイクロ, ナノ領域でのプラズマの生成法. 静電気学会誌, **29** (2005) 150
- 24) K. Shimizu, M. Kanamori and M. Blajan : Application of atmospheric microplasma for indoor air treatment. *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, **4** (2010) 45
- 25) T. Kawasaki : Manufacturing of anodic porous alumina for barriers in a dielectric barrier discharge reactor, *J. Electrostat.*, **66** (2008) 395
- 26) T. Kawasaki, Y. Yusuke and T. Yamauchi : Multilayer dielectric barrier discharge using only anodic porous alumina as barriers in atmospheric-pressure air. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **36** (2008) 1324
- 27) T. Kawasaki : Basic characteristics of dielectric barrier discharge reactor using anodic porous alumina for NOx removal. *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **60** (2009) 174
- 28) A. Mizuno and H. Ito : Basic performance of an electrostatically augmented filter consisting of a packed ferroelectric pellet layer. *J. Electrostat.*, **25** (1990) 97
- 29) 尾形 敦, 宮前景子, 水野光一, 柳山 曜, 手塚 還 : ベンゼンのプラズマ分解反応に与えるリアクタの影響. 静電気学会誌, **24** (2000) 108
- 30) T. Yamamoto, M. Okubo, K. Hayakawa and K. Kitaura : Towards ideal NOx control technology using a plasma - chemical hybrid process. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **37** (2001) 1492
- 31) M. Okubo, G. Tanioka, T. Kuroki and T. Yamamoto : NO concentration using adsorption and nonthermal plasma desorption. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **38** (2002) 1196