

ナノ秒パルス放電方式オゾン発生における マルチワイヤ電極の特性

澁田 哲*, 王 斗艶**, 浪平 隆男***¹, 秋山 秀典*

(2012年9月13日受付; 2012年10月26日受理)

Influence of Multiple Wire Electrode by Nano-seconds Pulsed Discharges

Satoshi SHIBUTA,* Douyan WANG,** Takao NAMIHIRA,***¹ and Hidenori AKIYAMA*

(Received September 13, 2012; Accepted October 26, 2012)

At present, dielectric barrier discharge is the main method for ozone generation; however, as most of the energy is lost as heat, its low energy efficiency has been a problem. In recent years, our research group has demonstrated that the generation of ozone by non-thermal plasma produced using nano-second(ns) pulsed discharge using short pulses of 5 ns has extremely higher energy efficiency. A present problem, though, is that maximum ozone concentration using the nano-second pulsed discharge becomes saturated at approximately 40 g/m³. In this work, we investigated ozone generation characteristics by employing a multiple wires electrodes. Additionally, we also investigated the influence on the direction of the multiple wire electrodes discharge. Our results indicate that ozone concentration rose with increase in input energy density. Furthermore, it will be observed that multiple wire electrode have positive effects on impedance matching. However, maximum ozone concentration of multiple wire electrodes was lower than single wire electrode.

1. はじめに

オゾンは自然界でフッ素に次ぐ強い酸化力を持ち、その強力な酸化力によって優れた殺菌力や分解浄化能力、脱臭力、脱色力を持つ。現在、フランスにおいては国内だけで700カ所の浄水場でオゾンによる処理が行われている。また、近年では、水道水の塩素処理により発生するトリハロメタンが高い発ガン性をもつことが分かり、アメリカをはじめ世界各地で浄水処理にオゾンの利用が奨励され始めている。この他、養殖産業における飼育水の浄水や水槽の殺菌、食品工場における室内および器具の殺菌や洗浄、医療分野における、消毒や血液療法などに利用されており、近年では半導体分野にも

利用され始めている。

多くの分野において応用が期待されるオゾンではあるが、オゾンはそれ自身が持つ分解特性のため長期保存が難しく必要な量をその場で生成する必要がある。オゾン発生法としては紫外線照射法や放電法、電気分解法など様々な方法が考案されているが、現在の主なオゾン生成手法は放電法であり、その中でも誘電体バリア放電を用いたオゾンナイザが複数のメーカーより販売されている。しかし、運転維持コストがかさむため、爆発的な普及までには至っていない。

そこで、近年、誘電体を必要とせず、電子のみを加速できるパルス放電によるオゾン生成が注目を集めている。そのなかでも、ストリーマ放電のみで構成されるパルス放電(ナノ秒パルス放電)¹⁻⁴⁾を用いたオゾン生成は非常にエネルギー効率が高いということが報告されている。図1に、酸素を原料とした各種放電法によるオゾン生成特性を示す⁵⁻¹⁵⁾。図1においては、右上に位置するほど性能の優れたオゾンナイザといえることができ、ナノ秒パルス放電法は現在主流となっている極短ギャップを採用したバリア放電法に対して、オゾン生成濃度の面では及ばないものの、オゾン生成収率の面において優れた性能を有することが確認できる。

本論文では、これまでのナノ秒パルス放電法にて使用されてきたワイヤと円筒で構成される同軸円筒電極(シングルワイヤ電極)に替わり、複数ワイヤと円筒で構成される電極(マ

キーワード: パルス, オゾン, マルチワイヤ, ナノ秒, 放電

* 熊本大学大学院自然科学研究科 (860-8555 熊本市中央区黒髪2-39-1)

Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555, Japan

**熊本大学大学院先端機構 (860-8555 熊本市中央区黒髪2-39-1)

Priority organization for Innovation and Excellence, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555, Japan

***熊本大学バイオエレクトロニクス研究センター (860-8555 熊本県熊本市中央区黒髪2-39-1)

Bioelectrics Research Center, Kumamoto University, 2-39-1, Kurokami, Chuo-ku, Kumamoto 860-8555, Japan

1 namihira@cs.kumamoto-u.ac.jp

ルチワイヤ電極)を用いることで、そのオゾン生成特性がどのように変化するかを調査した。なお、複数ワイヤを用いた意図としては、ワイヤ電極近傍の放電エネルギー密度を分散させることである。また、円柱と複数ワイヤで構成される電極(外部マルチワイヤ電極)のオゾン生成特性も調査することで、電界の不平等方向の影響も考察した。

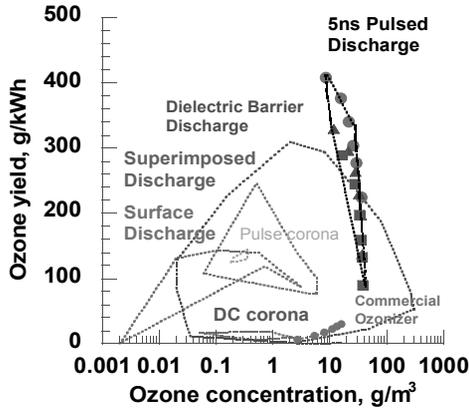


図1 各所放電法による酸素原料オゾン生成特性
Fig. 1 Characteristic map of ozonizer.

2. 実験方法

2.1 ナノ秒パルス電源によるオゾン生成

本実験では前報³⁾と同様の実験装置を使用した。ナノ秒パルス電源は 2 ns の立ち上がり及び立ち下り時間、及び、5 ns の時間幅を有する正極性パルスを発生でき、そのパルスを後述する各種放電電極のワイヤへ印加した。また、オゾン原料ガスとしては酸素を用い、ガスポンベよりマスフローメータ (SEC-E40, STEC, Japan) を介し、流量 1.0 L/min で放電電極へと流入させた。なお、放電処理後のオゾン化ガス濃度は紫外可視分光光度計 (V560, JASCO, Japan) による測定吸光度をランベルト・ベールの法則へ導入することで算出した。

2.2 放電電極

本実験で用いた各種放電電極は同軸型構造を採用しており、電極への高速パルス伝送を可能とするために、ナノ秒パルス電源と直結した。また、全ての電極において、その長さは 1,000 mm に固定しており、ナノ秒パルスが印加されるワイヤ電極は直径 0.1 mm のタングステンワイヤとした。

図 2(a)には、前報までに使用してきたシングルワイヤ電極の概略図を示す。1本のタングステンワイヤと真鍮製の外部円筒電極(内径 76 mm)にて構成され、電圧印加により形成される電界はワイヤ電極近傍へ集中することとなり、ストリーマヘッドはそこで形成され、外部電極へ向け進展することとなる。なお、ワイヤ電極への印加電圧は、40、50 及び 60 kV とした。

図 2(b)には、本研究で新しく使用した複数のワイヤ電極を有する電極(マルチワイヤ電極)の概略図を示す。8本のタングステンワイヤと真鍮製の外部円筒電極(内径 76 mm)にて構成され、電圧印加による形成される電界はシングルワイヤ電極と同様、ワイヤ電極近傍へ集中することとなり、ストリーマヘッドはそこで形成され、外部電極へ向け進展することとなる。なお、複数ワイヤ電極を用いることでワイヤ1本当たりの放電エネルギーを減少させることを目的とした。また、ワイヤ電極への印加電圧は、20、30 及び 40 kV とした。

図 2(c)には、本研究で新しく用いた真鍮製の円柱を内部電極とし、複数ワイヤを外部電極とする電極(外部マルチワイヤ電極)の概略図を示す。電圧印加による形成される電界はシングルワイヤ電極及びマルチワイヤ電極と同様、ワイヤ電極近傍へ集中することとなり、ストリーマヘッドはそこで形成され、内部電極へ向け進展することとなる。なお、放電空間へのガス密閉を目的として、外部マルチワイヤ電極の外側へアクリル製の円筒容器を設置した。また、ワイヤ電極への印加電圧は、40、50 及び 60 kV とした。

なお、参考として、図 3 に各種放電電極における軸方向から見た放電の様子を示す。本放電写真の撮影条件は印加電圧 40 kV、パルス繰り返し周波数 100 pps、撮影露光時間 1/30 s である。本図における(a)、(b)、(c)は図 2 と同様に、シングルワイヤ電極及びマルチワイヤ電極、外部マルチワイヤ電極を示す。図 3 より、全ての放電電極において、ワイヤ電極と対向電極間で放電が形成されていることが確認できる。

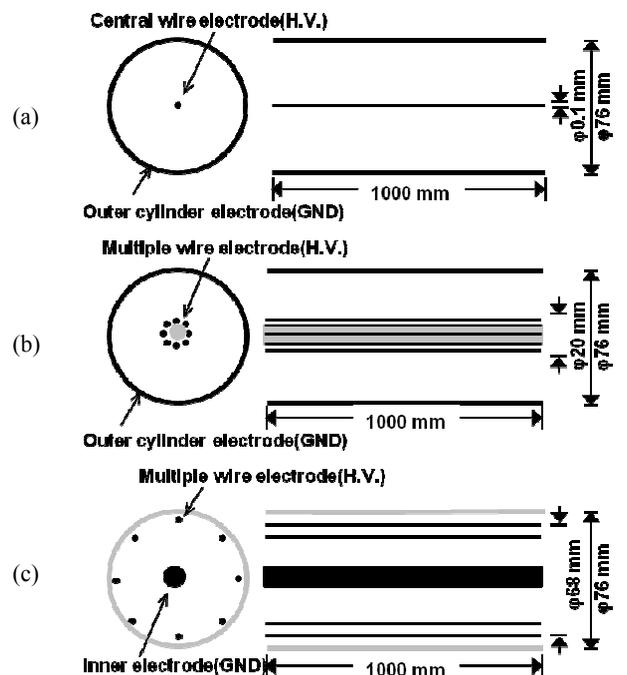


図2 放電リアクタ構造図
Fig. 2 Schematic configurations of three discharge electrodes.

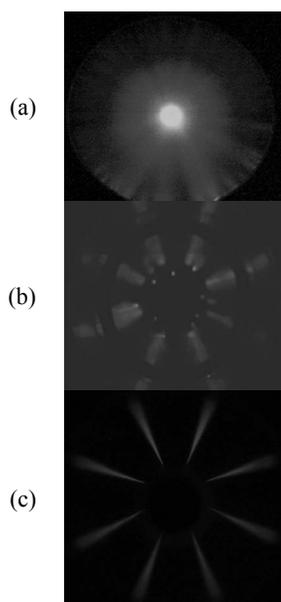


図3 各種電極における放電の様子
Fig. 3 Discharge appearances in three different electrodes.

2.3 注入エネルギー密度

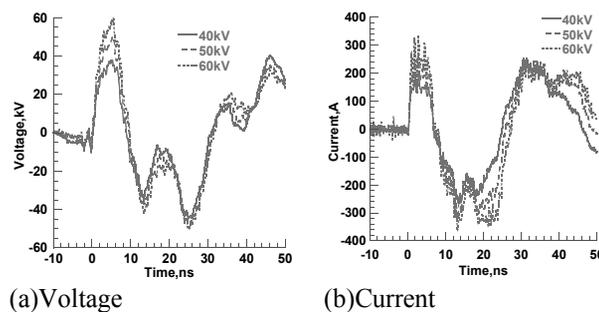
本研究ではオゾン生成特性の把握を目的として、原料ガスへの注入エネルギー密度を定義している。注入エネルギー密度 (J/L) は式 (1) にて算出され、 E_{total} , f , G はそれぞれ1パルスあたりの電極間への注入エネルギー (J/Pulse), パルス繰り返し周波数 (Pulses/sec), 原料ガス流量 (L/min) である。式 (1) より、原料ガスへの注入エネルギー密度は同一パルス放電条件において、パルス繰り返し周波数により制御できることとなる。

$$\text{Input energy density} = \frac{E_{total} * f * 60}{G} \quad (1)$$

3. 実験結果・考察

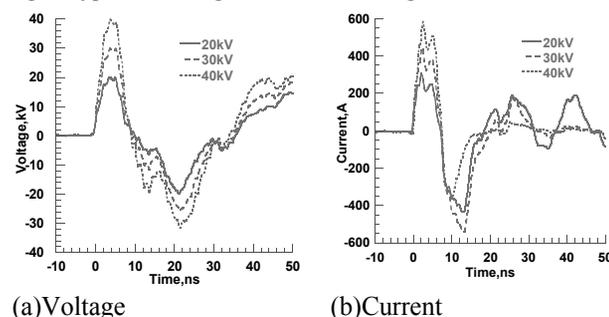
3.1 シングルワイヤ電極対マルチワイヤ電極

図4及び図5にシングルワイヤ電極とマルチワイヤ電極におけるナノ秒パルス放電時の典型的な電圧・電流波形を示す。図4(a)及び図5(a)において、ナノ秒パルス電源から2 nsの電圧の立ち上がり並びに立ち下り時間及び約5 nsの持続時間を有するパルス電圧がそれぞれの電極へ印加されていることが確認できる。また、ナノ秒パルス電源とナノ秒パルス放電の完全なインピーダンス整合が取れていないため、印加パルスは1パルスでは収束せず、数十 nsに及ぶリングングを有することとなった。図4(b)及び図5(b)において、印加パルス電圧の増加に伴い放電電流が増加している事が確認できる。また、マルチワイヤ電極における放電電流がシングルワイヤ電極における放電電流より大きいことが明らかである。これは、マルチワイヤ電極において、ワイヤと円筒電極間の距離が短



(a) Voltage (b) Current
図4 シングルワイヤ電極における典型的な放電波形

Fig. 4 Typical discharge waveforms in single-wire electrode.



(a) Voltage (b) Current
図5 マルチワイヤ電極における典型的な放電波形

Fig. 5 Typical discharge waveforms in multiple-wires electrode.

く、かつ、ワイヤ電極表面積がワイヤ本数とともに増加したためと考えられる。

図6にそれぞれの電極及び各印加電圧ピーク値における1パルス当りの電極間注入エネルギー波形を示す。この注入エネルギーは図4及び図5に示される電圧・電流積の積分である。ここで、ナノ秒パルス電源の定格半値幅である5 nsの持続時間を有する最初のパルス電圧を第一パルスと、その第一パルス放電時の電極間注入エネルギーを初期注入エネルギー (Initial input energy), 電圧リングング時を含む放電全体での注入エネルギーを総注入エネルギー (Total input energy = E_{total} (式1)) と定義する。図6より、当然ではあるが、印加電圧の増加とともに、初期及び総注入の両エネルギーとも増加していることが確認できる。また、40 kVの同印加電圧にて比較すると、マルチワイヤ電極の注入エネルギーはシングルワイヤ電極のものよりもかなり大きくなっていることが確認できる。ここで表1には印加電圧40 kV時のそれぞれの電極における初期及び総注入エネルギーの具体的な値と、総注入エネルギーを100%とした場合の初期注入エネルギーの割合を示す。表1より、40 kVの同印加電圧にて、マルチワイヤ電極のシングルワイヤ電極に対する注入エネルギーの増加率は、初期注入エネルギーにて8倍、総注入エネルギーにて3倍にまで至っており、特に初期注入エネルギー (第一パルス放電時) における増加率は著しい。これは、放電電流の所にて前述したが、マルチワイヤ電極では電極間距離が短く、かつ、ワイヤ電極表面積が大きいため、放電電流が流れやす

く、電極間インピーダンスが減少することによる。図 7 には、図 4 及び図 5 より算出される電極間インピーダンス(電圧/電流)を示すが、実際にマルチワイヤ電極の電極間インピーダンスは 50-100 Ω であり、シングルワイヤ電極の 20-300 Ω と比較して小さく、かつ、ナノ秒パルス電源の特性インピーダンス (50 Ω) との差が小さいことから確認できる。

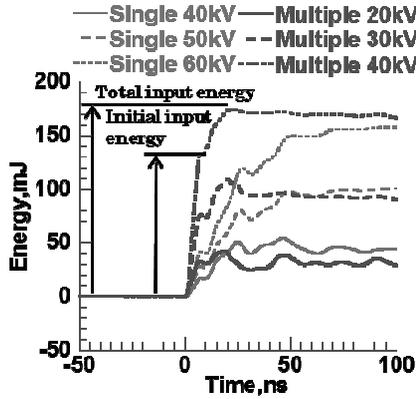


図 6 各電極における 1 パルス印加時の注入エネルギー
Fig. 6 Typical waveforms of input energy into discharge electrode during pulsed power application.

表 1 40 kV 電圧印加時の注入エネルギー

Table 1 Input energy into discharge electrode during 40 kV pulsed voltage application.

	Initial input energy	Total input energy
Single wire electrode	16 mJ	53 mJ
	31%	100 %
Multiple wire electrode	130mJ	176mJ
	74%	100%

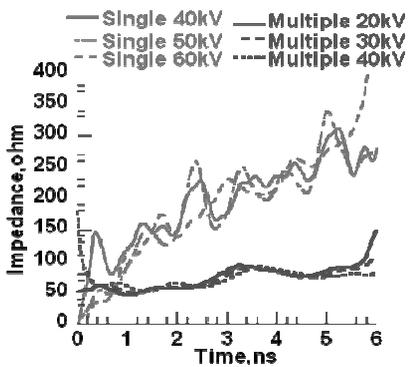


図 7 各電極における 1 パルス印加時の電極間インピーダンス
Fig. 7 Typical waveforms of electrode impedance during pulsed discharge.

図 8 にシングルワイヤ電極とマルチワイヤ電極における生成オゾン濃度の注入エネルギー密度依存性を示す。図 8

より、両電極において、注入エネルギー密度の増加とともに、まず生成オゾン濃度が増加し、その後、飽和へ転じていることが確認できる。シングルワイヤ電極においては、注入エネルギー密度 600 J/L 辺りから生成オゾン濃度は飽和し始め、37 g/m³ の最高濃度に達し、一方、マルチワイヤ電極においては、注入エネルギー密度 400 J/L 辺りから飽和し始め、32 g/m³ の最高濃度に達した。このオゾン濃度の飽和現象は、高エネルギー電子によるオゾン分解とオゾン化ガス加熱によるオゾン分解に起因するものと考えられる。まず、高エネルギー電子に起因するものについて、通常、オゾンは放電空間中へ生成された高エネルギー電子による酸素分子の酸素原子への解離 ($e + O_2 \rightarrow e + O + O$) とそれに伴う酸素原子と酸素分子の結合 ($O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$) により生成されるが、一方で、生成したオゾンに高エネルギー電子が衝突して、その解離を引き起こす ($e + O_3 \rightarrow e + O + O_2$) ため、オゾン濃度がある一定を超えるとオゾンの生成と分解が平衡する。また、オゾン化ガス加熱に起因するものについては、オゾンは熱分解することが良く知られているが、注入エネルギー密度、即ち、単位ガス量に対する注入エネルギー量の増加はガスを加熱することとも等価であり、ある一定の注入エネルギー密度を超えるとオゾン化ガスがオゾン分解温度まで達し、オゾンの生成と分解が平衡することとなる。今回の場合、シングルワイヤとマルチワイヤの両電極において、飽和オゾン濃度も飽和開始注入エネルギー密度も異なり、かつ、マルチワイヤ電極の飽和オゾン濃度及び飽和開始注入エネルギーともシングルワイヤ電極のものより小さかったことより、マルチワイヤ電極中にはナノ秒パルス放電によりオゾン分解を引き起こしやすい状態が形成されていると考えられる。しかしながら、前節で述べたように、マルチワイヤ電極はナノ秒パルス電源との整合を取りやすいという利点も併せて有している。

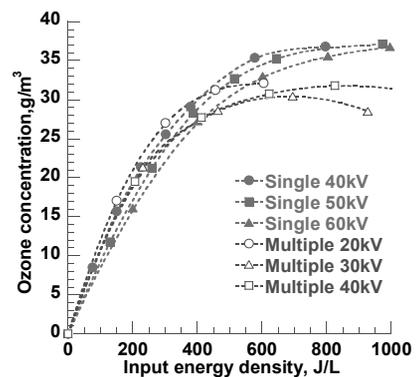


図 8 オゾン濃度の注入エネルギー密度依存性
Fig. 8 Dependences of ozone concentration on input energy density for using different discharge electrodes.

なお、それぞれの電極におけるオゾン生成濃度飽和前の 15 g/m^3 時のオゾン生成収率は、シングルワイヤ電極で 385 g/kWh 、マルチワイヤ電極で 410 g/kWh であった。また、オゾン生成収率 (g/kWh) は式 (2) にて算出した。

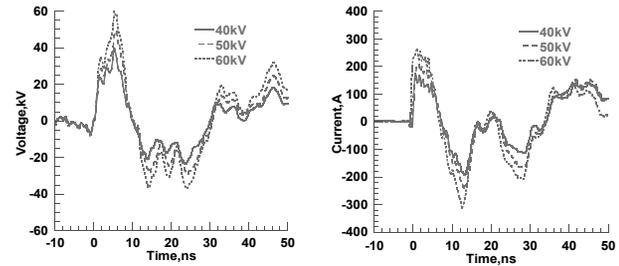
$$\text{Yield} = \frac{C * G * 60}{f * E_{\text{total}}} \quad (2)$$

C: オゾン濃度 (g/m^3), G: 原料ガス流量 (L/min), f: パルス繰り返し周波数 (pulses/sec), E_{total} : 1 パルスあたりの電極間への注入エネルギー (J/pulse)

3.2 シングルワイヤ電極対外部マルチワイヤ電極

図9に外部マルチワイヤ電極におけるナノ秒パルス放電の典型的な電圧・電流波形を示す。図9(a)において、ナノ秒パルス電源から 2 ns の電圧の立ち上がり並びに立ち下り時間及び約 5 ns の持続時間を有するパルス電圧がそれぞれの電極へ印加されていることが確認できる。また、ナノ秒パルス電源とナノ秒パルス放電の完全なインピーダンス整合が取れていないため、印加パルスは1パルスでは収束せず、数十 ns に及ぶリングングを有することとなった。図9(b)において、印加パルス電圧の増加に伴い放電電流が増加している事が確認できる。また、図4(b)と比較すると、外部マルチワイヤ電極における放電電流とシングルワイヤ電極における放電電流のピーク値との間に大きな違いが見られなかった。

図10にそれぞれの電極及び各印加電圧ピーク値における1パルス当りの電極間注入エネルギー波形を示す。この注入エネルギーは図4及び図9に示される電圧・電流積の積分である。図10より、印加電圧の増加とともに初期及び総注入の両エネルギーともに増加していることが確認できる。また、 40 kV の同印加電圧にて比較すると、外部マルチワイヤ電極の注入エネルギーはシングルワイヤ電極と比較して大きな違いは見られないことが確認できる。表2には印加電圧 40 kV 時のそれぞれの電極における初期及び総注入エネルギーの具体的な値と、総注入エネルギーを 100% とした場合の初期注入エネルギーの割合を示す。表2より、 40 kV の同印加電圧にて外部マルチワイヤ電極のシングルワイヤ電極に対する注入エネルギーの増加率は、初期注入エネルギー、総注入エネルギーともに 1.1 倍程度であり、初期注入エネルギーの割合においても大きな違いは見られないことが確認できる。また、図11に図4及び図9より算出される電極間インピーダンス (電圧/電流) を示す。外部マルチワイヤ電極の電極間インピーダンスは $20\text{-}300 \Omega$ であり、シングルワイヤ電極の $20\text{-}300 \Omega$ と比較して、電極間インピーダンスに大きな違いが見られないことが確認できる。



(a) Voltage

(b) Current

図9 外部マルチワイヤ電極における典型的な放電波形
Fig. 9 Typical discharge waveforms in multiple outer wire electrode.

図12にシングルワイヤ電極と外部マルチワイヤ電極における生成オゾン濃度の注入エネルギー密度依存性を示す。図8より、両電極において注入エネルギー密度の増加とともに、まず、生成オゾン濃度が増加し、その後、飽和へ転じていることが確認できる。シングルワイヤ電極、外部マルチワイヤ電極、それぞれの電極において、注入エネルギー密度 600 J/L 辺りから生成オゾン濃度は飽和し始め、それぞれ 37 g/m^3 、 21 g/m^3 にての最高濃度に達した。また、シングルワイヤ電極における最大オゾン濃度が 37 g/m^3 であることから、外部マルチワイヤ電極において、シングルワイヤ電極の場合より最大オゾン濃度の低下傾向が見られた。これは、両電極とも、オゾン生成濃度飽和開始注入エネルギー密度が 600 J/L 辺りと同じことより、オゾン化ガス加熱状態は同じであるが、オゾン飽和濃度が異なるのは放電空間中高速電子のエネルギー状態が異なるからであり、外部マルチワイヤ電極ではオゾン分解に寄与する $1\text{-}3 \text{ eV}$ 程度のエネルギーを有する高速電子密度が多いことが予想される。これはワイヤ電極表面の電界強度との相関が取れている。

なお、外部マルチワイヤ電極によるオゾン生成濃度飽和前の 15 g/m^3 時のオゾン生成収率は 117 g/kWh であった。

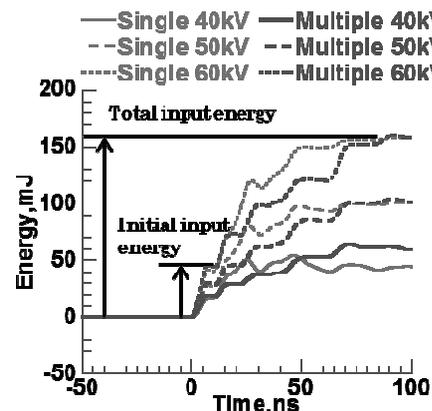


図10 各電極における1パルス印加時の注入エネルギー
Fig. 10 Typical waveforms of input energy into discharge electrode during pulsed power application.

表2 40 kV 電圧印加時の注入エネルギー

Table 2 Input energy into discharge electrode during 40 kV pulsed voltage application.

	Initial input energy	Total input energy
Single wire electrode	16 mJ	53 mJ
	30%	100 %
Multiple wire electrode	18mJ	62mJ
	29%	100%

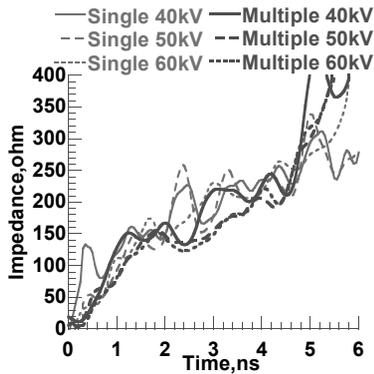


図 11 各電極における 1 パルス印加時の放電インピーダンス

Fig. 11 Typical waveforms of electrode impedance during pulsed discharge.

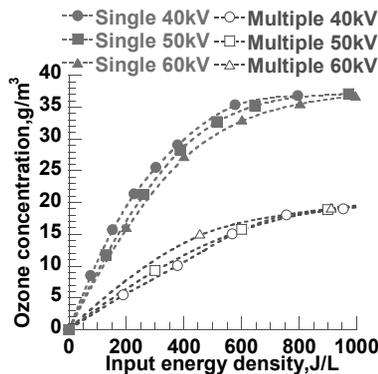


図 12 オゾン濃度の注入エネルギー密度依存性

Fig. 12 Dependences of ozone concentration on input energy density for using different discharge electrodes.

4. まとめ

本論文では、ナノ秒パルス放電にてこれまで用いられてきたワイヤ対円筒の同軸円筒電極と今回新しく提案した複数ワイヤ対円筒の同軸型電極のオゾン生成特性を比較した。その結果、複数ワイヤ電極はこれまでの同軸円筒電極に比べてオゾン生成能力は若干劣るものの、ナノ秒パルス電源とのインピーダンス整合に優れていることが明らかとなった。また、電界集中方向が異なる、即ち、これまでの同軸円筒電極のようにストリーマヘッド空間密度が密から疎へとなるような放

電と反対に疎から密へとなるような放電のオゾン生成特性を比較した。その結果、ストリーマヘッド空間密度が疎から密へとなるような放電では、ストリーマヘッド内の電界が緩和されオゾン生成へ不向きなことが確認された。

参考文献

- 1) D. Wang, T. Matsumoto, T. Namihira, H. Akiyama: Development of Higher Yield Ozonizer based on nano-seconds pulsed discharge. *J. AOTs*, **13** (2010) 71
- 2) T. Matsumoto, D. Wang, T. Namihira, H. Akiyama: Performances of 2 nano-seconds pulsed discharge plasma”, *Japanese Journal of Applied Physics. J. Appl. Phys. Jpn.*, **50**(2011) 08JF14
- 3) T. Namihira, D. Wang, T. Matsumoto, S. Okada, H. Akiyama: Introduction of nano-seconds pulsed discharge plasma and its applications. *IEEJ Trans. Fund. Mate.*, **129**(2009) 7
- 4) D. Wang, M. Jikuya, S. Yoshida, T. Namihira, S. Katsuki, H. Akiyama: Positive- and negative-pulsed streamer discharges generated by a 100-ns pulsed power in atmospheric air. *IEEE Trans. Plasma. Sci.*, **35**(2007)1098
- 5) G. J. Pietsch, V.I. Gibalov: Dielectric barrier discharge and ozone synthesis. *Pure & Appl. Chem.*, **70**(1998)1169
- 6) H. Ahn, N. Hayashi, S. Ihara, C. Yamabe: Ozone generation characteristics by Superimposed discharge in oxygen-fed ozonizer. *J. Appl. Phys.*, **42**(2003) 6578
- 7) T. Kimura, Y. Hattori, A. Oda: Ozone production efficiency of atmospheric dielectric barrier discharge of oxygen using time-modulated power supply. *JJAP*, **43**. (2004)7689
- 8) M. Simek, M. Clupek: Efficiency of ozone production by pulsed positive corona discharge in synthetic air. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **35** (2002)1171
- 9) K. Takaki, Y. Hatanaka, K. Arima, S. Mukaigawa, T. Fujikawara: Influence of electrode configuration on ozone synthesis and microdischarge property in dielectric barrier discharge reactor. *Vacuum*, **83**(2009)128
- 10) Z. Fang, Y. Qiu, Y. Sun, H. Wang, K. Edmund: Experimental study on discharge characteristics and ozone generation of dielectric barrier discharge in a cylinder-cylinder reactor and a wire-cylinder reactor. *J. Elec.*, **66**(2008)421
- 11) M. Takayama, K. Ebihara, H. Stryciewska, T. Ikegami, Y. Gyoutoku, K. Kubo, M. Tachibana: Ozone generation by dielectric barrier discharge for soil sterilization. *Thin Solid Films*, **506**(2006)396
- 12) S. Park, J. Moon, S. Lee, S. Shin: Effective ozone generation utilizing a meshed-plate electrode in a dielectric-barrier discharge type ozone generator. *J. Elec.*, **64**(2006)275
- 13) T. Matsumoto, D. Wang, T. Namihira, H. Akiyama: Energy efficiency improvement of nitric oxide treatment using nano-seconds pulsed discharge. *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **38**(2010)2639
- 14) T. Namihira, D. Wang, H. Akiyama: Propagation velocity of ns pulsed streamer discharge in atmospheric air. *1st EAPP*, **1**(2006)574
- 15) R. Ono, T. Oda: Formation and structure of primary and secondary streamers in positive pulsed corona discharge-effect of oxygen concentration and applied voltage. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **36**(2003)1952