

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4448097号  
(P4448097)

(45) 発行日 平成22年4月7日(2010.4.7)

(24) 登録日 平成22年1月29日(2010.1.29)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>H05H</b>	<b>1/24</b>	<b>(2006.01)</b>	H05H 1/24
<b>FO1N</b>	<b>3/08</b>	<b>(2006.01)</b>	FO1N 3/08 C
<b>BO1J</b>	<b>19/08</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 19/08 E

請求項の数 9 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2005-511519 (P2005-511519)	(73) 特許権者	000004064 日本碍子株式会社 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(86) (22) 出願日	平成16年7月7日(2004.7.7)	(73) 特許権者	000005326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(86) 国際出願番号	PCT/JP2004/009647	(74) 代理人	100088616 弁理士 渡邊 一平
(87) 国際公開番号	W02005/005798	(72) 発明者	官入 由紀夫 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
(87) 国際公開日	平成17年1月20日(2005.1.20)	(72) 発明者	藤岡 靖昌 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
審査請求日	平成19年3月1日(2007.3.1)		
(31) 優先権主張番号	特願2003-195165 (P2003-195165)		
(32) 優先日	平成15年7月10日(2003.7.10)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラズマ発生電極及びプラズマ反応器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

互いに対向する二以上の電極と、前記電極のそれぞれを所定間隔に隔てて保持する保持部材とを備えてなり、前記電極相互間に電圧を印加することによってプラズマを発生させることが可能なプラズマ発生電極であって、

互いに対向する前記電極のうちの少なくとも一方が、誘電体となる板状のセラミック体と、前記セラミック体の内部に配設された導電膜とを有するとともに、

前記保持部材が、対向する前記電極のそれぞれの反対側の端部(固定端部)を片持ち梁の状態に固定して、全体として前記電極のそれぞれを、互い違いに向きの異なった片持ち梁の状態に、前記所定間隔に隔てて保持してなるとともに、前記電極の前記固定端部とは反対側の自由端部と対向するそれぞれの表面に、前記自由端部が所定の隙間を持って挿入される、多数の第一の溝部を有してなるプラズマ発生電極。

【請求項2】

前記保持部材が、互いに相補的な形状の、前記第一の溝部を櫛歯とする一体的な第一の櫛形部材と、第二の溝部を櫛歯とする一体的な第二の櫛形部材とから構成され、前記第一の櫛形部材の前記第一の溝部に前記電極の前記自由端部が挿入されてなるとともに、前記第二の櫛形部材の前記第二の溝部に前記電極の前記固定端部が片持ち梁の状態に固定されてなる請求項1に記載のプラズマ発生電極。

【請求項3】

前記電極のそれぞれの前記固定端部が、前記第二の櫛形部材の前記第二の溝部に、接着

材によって片持ち梁の状態に固定されてなる請求項 2 に記載のプラズマ発生電極。

【請求項 4】

前記電極の前記固定端部と電気的な接続を行うための接続端子をさらに備えてなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプラズマ発生電極。

【請求項 5】

前記接続端子の主成分が、0 ~ 600 における熱膨張係数が  $7 \times 10^{-6}$  (1/K) 以下の金属である請求項 4 に記載のプラズマ発生電極。

【請求項 6】

前記接続端子が、溶接接合、ろう付け接合又は拡散接合によって、前記電極の前記固定端部に接合されたものである請求項 4 又は 5 に記載のプラズマ発生電極。

10

【請求項 7】

前記接続端子が、前記電極の前記固定端部に施された導電層メッキから形成されたものである請求項 4 に記載のプラズマ発生電極。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のプラズマ発生電極と、所定の成分を含むガスの流路を有するケース体とを備えてなり、前記ガスが前記ケース体の内部に導入されたときに、前記プラズマ発生電極によって発生させたプラズマにより前記ガスに含まれる前記所定の成分を反応させることが可能なプラズマ反応器。

【請求項 9】

前記ケース体の前記流路の、前記プラズマ発生電極より上流側に、隔壁によって区画された複数のセルを有するハニカム構造体をさらに備えてなる請求項 8 に記載のプラズマ反応器。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラズマ発生電極及びプラズマ反応器に関する。さらに詳しくは、熱応力が緩和されて、温度変化による電極の歪みや破損が有効に防止されたプラズマ発生電極及びプラズマ反応器に関する。

【背景技術】

【0002】

二枚の両端を固定された電極間に誘電体を配置し高電圧の交流、あるいは周期パルス電圧をかけることにより、無声放電が発生し、これによりできるプラズマ場では活性種、ラジカル、イオンが生成され、気体の反応、分解を促進することが知られており、これをエンジン排気ガスや各種の焼却炉排気ガスに含まれる有害成分の除去に利用されている。

30

【0003】

例えば、エンジン排気ガスや各種の焼却炉排気ガスを、プラズマ場内を通過させることによって、このエンジン排気ガスや各種の焼却炉排気ガス中に含まれる、例えば、 $\text{NO}_x$ 、カーボン微粒子、HC、CO等を処理する、プラズマ反応器等が開示されている（例えば、特開 2001-164925号公報参照）。

40

【発明の開示】

【0004】

しかしながら、エンジン排気ガス等の高温の排気ガスを処理する場合に、プラズマ反応器の内部に配置されたプラズマ発生電極が、熱応力によって変形や破損するという問題があった。また、対向する電極の材料が異なる場合には、それぞれの熱膨張量の違いにより応力が発生して、プラズマ発生電極が破損するという問題があった。

【0005】

本発明は、上述した問題に鑑みてなされたものであり、熱応力が緩和されたプラズマ発生電極及びプラズマ反応器を提供する。

【0006】

50

上述の目的を達成するため、本発明は、以下のプラズマ発生電極及びプラズマ反応器を提供するものである。

【0007】

[1] 互いに対向する二以上の電極と、前記電極のそれぞれを所定間隔に隔てて保持する保持部材とを備えてなり、前記電極相互間に電圧を印加することによってプラズマを発生させることが可能なプラズマ発生電極であって、互いに対向する前記電極のうち少なくとも一方が、誘電体となる板状のセラミック体と、前記セラミック体の内部に配設された導電膜とを有するとともに、前記保持部材が、対向する前記電極のそれぞれの反対側の端部（固定端部）を片持ち梁の状態に固定して、全体として前記電極のそれぞれを、互い違いに向きの異なった片持ち梁の状態に、前記所定間隔に隔てて保持してなるとともに、前記電極の前記固定端部とは反対側の自由端部と対向するそれぞれの表面に、前記自由端部が所定の隙間を持って挿入される、多数の第一の溝部を有してなるプラズマ発生電極。

10

【0009】

[2] 前記保持部材が、互いに相補的な形状の、前記第一の溝部を櫛歯とする一体的な第一の櫛形部材と、第二の溝部を櫛歯とする一体的な第二の櫛形部材とから構成され、前記第一の櫛形部材の前記第一の溝部に前記電極の前記自由端部が挿入されてなるとともに、前記第二の櫛形部材の前記第二の溝部に前記電極の前記固定端部が片持ち梁の状態に固定されてなる前記[1]に記載のプラズマ発生電極。

【0010】

[3] 前記電極のそれぞれの前記固定端部が、前記第二の櫛形部材の前記第二の溝部に、接着材によって片持ち梁の状態に固定されてなる前記[2]に記載のプラズマ発生電極。

20

【0011】

[4] 前記電極の前記固定端部と電気的な接続を行うための接続端子をさらに備えてなる前記[1]～[3]のいずれかに記載のプラズマ発生電極。

【0012】

[5] 前記接続端子の主成分が、0～600における熱膨張係数が $7 \times 10^{-6}$  (1/K)以下の金属である前記[4]に記載のプラズマ発生電極。

【0013】

[6] 前記接続端子が、溶接接合、ロウ付け接合又は拡散接合によって、前記電極の前記固定端部に接合されたものである前記[4]又は[5]に記載のプラズマ発生電極。

30

【0014】

[7] 前記接続端子が、前記電極の前記固定端部に施された導電層メッキから形成されたものである前記[4]に記載のプラズマ発生電極。

【0015】

[8] 前記[1]～[7]のいずれかに記載のプラズマ発生電極と、所定の成分を含むガスの流路となるケース体とを備えてなり、前記ガスが前記ケース体の内部に導入されたときに、前記プラズマ発生電極によって発生させたプラズマにより前記ガスに含まれる前記所定の成分を反応させることが可能なプラズマ反応器。

【0016】

[9] 前記ケース体の前記流路の、前記プラズマ発生電極が配置された位置より上流側に、隔壁によって区画された複数のセルを有するハニカム構造体をさらに備えてなる前記[8]に記載のプラズマ反応器。

40

【0017】

このように、保持部材が、全体として電極のそれぞれを、互い違いに向きの異なった片持ち梁の状態に、所定間隔に隔てて保持してなることから、例えば、自動車のエンジンから排出される高温の排気ガスによって、プラズマ発生電極が高温に加熱されたり、局部的に温度差が生じた場合であっても、その熱応力を緩和して、それぞれの電極の歪みや破損を有効に防止することが可能となる。さらに、プラズマ反応器は、このようなプラズマ発生電極を備えていることから、均一かつ安定なプラズマを発生させることが可能であると

50

ともに、耐熱性に優れたものとなる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】図1は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態の構成を示す模式図である。

【図2】図2は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態に用いられる電極の内部を模式的に示す模式図である。

【図3】図3は、プラズマ発生電極の他の例を示す模式図である。

【図4】図4は、本発明のプラズマ発生電極の他の実施の形態の構成を示す模式図である。

【図5】図5は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態を構成する保持部材と電極の端部とを拡大した拡大図である。

【図6】図6は、本発明のプラズマ発生電極の他の実施の形態の構成を示す模式図である。

【図7】図7は、本発明のプラズマ発生電極の他の実施の形態の構成を示す模式図である。

【図8】図8は、本発明のプラズマ発生電極の他の実施の形態の構成を示す模式図である。

【図9】図9は、本発明のプラズマ反応器の一の実施の形態における、ガスの流れ方向に垂直で、かつプラズマ発生電極を構成する電極の表面に垂直な平面で切断した断面図である。

【図10】図10は、本発明のプラズマ反応器の他の実施の形態の構成を示す模式図である。

【図11】図11は、本発明のプラズマ反応器の他の実施の形態における、ガスの流れ方向を含み、かつプラズマ発生電極を構成する電極の表面に垂直な平面で切断した断面図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、図面を参照して、本発明のプラズマ発生電極及びプラズマ反応器の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は、これに限定されて解釈されるものではなく、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて、種々の変更、修正、改良を加え得るものである。

【0020】

図1は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態の構成を示す模式図であり、図2は、一の実施の形態に用いられる電極の内部の構成を示す模式図である。図3及び図4は、本発明のプラズマ発生電極の他の実施の形態の構成を示す模式図であり、図5は、一の実施の形態のプラズマ発生電極を構成する保持部材と電極の端部とを拡大した拡大図である。

【0021】

図1に示すように一の実施の形態のプラズマ発生電極1は、互いに対向する二以上の電極2と、電極2のそれぞれを所定間隔に隔てて保持する保持部材3とを備えてなり、電極2相互間に電圧を印加することによってプラズマを発生させることが可能なプラズマ発生電極1であって、互いに対向する電極2のうち少なくとも一方が、図1及び図2に示すように、誘電体となる板状のセラミック体6と、セラミック体6の内部に配設された導電膜7とを有するとともに、保持部材3が、対向する電極2のそれぞれの反対側の端部5（固定端部5a）を片持ち梁の状態に固定して、全体として電極2のそれぞれを、互い違いい向きの異なった片持ち梁の状態に、所定間隔に隔てて保持してなるものである。なお、図1に示したプラズマ発生電極1においては、10枚の電極2が保持部材3によって保持されているが、プラズマ発生電極1を構成する電極2の数はこれに限定されることはない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 2 】

本実施の形態のプラズマ発生電極 1 は、電極 2 相互間に電圧を印加することによって、互いに対向する電極 2 間にプラズマを発生させることが可能であり、例えば、この対向する電極 2 間に、プラズマによって反応しうる成分を含むガスを通気することで、その成分を反応させることができる。

## 【 0 0 2 3 】

本実施の形態のプラズマ発生電極 1 は、保持部材 3 が、対向する電極 2 の固定端部 5 a を片持ち梁の状態に挟持して固定して、電極 2 のそれぞれを、互い違いに向きの異なった片持ち梁の状態に、所定間隔に隔てて保持してなることから、従来の、電極の両端部が固定された状態で保持されているプラズマ発生電極と比較して、熱応力が緩和されており、例えば、熱膨張等に伴うそれぞれの電極 2 の歪みや破損を有効に防止することができる。また、対向する電極 2 のそれぞれが、熱膨張率の異なる材料から形成されている場合であっても、それぞれの電極 2 において、その熱膨張が抑制されることがないために、歪みや破損を有効に防止することができる。

10

## 【 0 0 2 4 】

図 1 に示したプラズマ発生電極 1 は、全ての電極 2 が、誘電体となる板状のセラミック体 6 と、セラミック体 6 の内部に配設された導電膜 7 とを有しているが、本発明においては、少なくとも一方の電極 2 が、誘電体となる板状のセラミック体 6 と、セラミック体 6 の内部に配設された導電膜 7 とを有していればよい。このように本実施の形態のプラズマ発生電極 1 においては、その少なくとも一方の電極が、セラミック体 6 と導電膜 7 とを有した、所謂、バリア放電型の電極であることも特徴である。このバリア放電型の電極を用いていることから、互いに対向する電極相互間に均一なプラズマを発生させることができ、電極相互間に生じたプラズマ内に所定の成分を含むガスを通りさせて反応させるプラズマ反応器、例えば、空気等に含まれる酸素を反応させてオゾンを経製するオゾナイザや排気ガスを処理する排気ガス処理装置等として好適に用いることができる。なお、対向する電極の一方がバリア放電型の電極である場合には、他方の電極の構成については特に限定されることはなく、図示は省略するが、従来公知の電極、例えば、導電性を有する金属から形成された板状の電極等を用いることができる。

20

## 【 0 0 2 5 】

また、本実施の形態のプラズマ発生電極 1 は、保持部材 3 が、固定端部 5 a とは反対側の自由端部 5 b と対向するそれぞれの表面に、自由端部 5 b が所定の隙間を持って挿入される、多数の第一の溝部 4 を有してなるものである。

30

## 【 0 0 2 6 】

このように、保持部材 3 が第一の溝部 4 を有し、この第一の溝部 4 に、自由端部 5 b が所定の隙間を持って挿入される構成とすることによって、集中した放電が生じ易い自由端部 5 b の角（エッジ）を第一の溝部 4 によって覆い、電極 2 相互間に不均一なプラズマが発生することを有効に防止することができる。また、振動によって電極 2 の自由端部 5 b が揺れ動くことがあるが、第一の溝部 4 によって自由端部 5 b の振幅を制限することができるために、電極 2 の破損を有効に防止することができる。さらに、プラズマ発生電極 1 を構成する電極 2 は、少なくとも一方の電極 2（図 1 においては全部の電極 2）が、セラミック体 6 とその内部に配設された導電膜 7 とを有しているが、その自由端部 5 b の先端まで導電膜 7 が配設されていない場合があるために、自由端部 5 b の先端を第一の溝部 4 に挿入して、自由端部 5 b の先端以外の領域で放電を起こさせて、電極 2 相互間の全面に均等なプラズマを発生させることができる。

40

## 【 0 0 2 7 】

例えば、一般的なプラズマ発生電極として、図 3 に示すように、プラズマ発生電極 1 を構成する保持部材 3 が、自由端部 5 b と対向する表面が平面状に形成されてなり、それぞれの電極 2 の固定端部 5 a を単に挟持するものもある。

## 【 0 0 2 8 】

また、図 1 に示すように、本実施の形態のプラズマ発生電極 1 は、複数の保持部材 3 が

50

、それぞれ電極 2 の固定端部 5 a を挾持するように固定しているが、例えば、他の実施の形態として、図 6 に示すように、保持部材 4 3 が、互いに相補的な形状の、第一の溝部 4 4 を櫛歯とする一体的な第一の櫛形部材 4 7 と、第二の溝部 4 6 を櫛歯とする一体的な第二の櫛形部材 4 8 とから構成され、第一の櫛形部材 4 7 の第一の溝部 4 4 に電極 4 2 の自由端部 4 5 b が挿入されてなるとともに、第二の櫛形部材 4 8 の第二の溝部 4 6 に電極 4 2 の固定端部 4 5 a が片持ち梁の状態固定されてなるプラズマ発生電極 4 1 を挙げることができる。このように構成することによって電極 4 2 の固定が容易になる。なお、図 6 に示す電極 4 2 は、図 1 に示したプラズマ発生電極 1 を構成する電極 2 と同様のものを好適に用いることができる。

【 0 0 2 9 】

10

図 6 に示すプラズマ発生電極 4 1 においては、電極 4 2 のそれぞれの固定端部 4 5 a が、第二の櫛形部材 4 8 の第二の溝部 4 6 に、接着剤 4 9 によって片持ち梁の状態固定されてなることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

この接着剤 4 9 としては、例えば、有機溶剤又は水性溶剤に、アルミナやシリカの粉末を溶かした溶液又はスラリーを好適に用いることができる。このように構成された接着剤 4 9 を用いる際には、第二の櫛形部材 4 8 の第二の溝部 4 6 と、対向する電極 4 2 の固定端部 4 5 a との間に接着剤 4 9 を充填し、その後、一定の温度で乾燥して固めることが好ましい。

【 0 0 3 1 】

20

また、本実施の形態においては、図 1 に示すように、保持部材 3 が第一の溝部 4 を有する場合には、その略中央部分で二つに分離するように構成されていてもよい。このように構成することによって、保持部材 3 を構成する第一の溝部 4 を容易に形成することができるとともに、その第一の溝部 4 に、対応する電極 2 の自由端部 5 b を容易に挿入することができる。もちろん、図 4 に示すように、プラズマ発生電極 1 を構成する保持部材 3 が一つの部材から構成され、この保持部材 3 が、それぞれの電極 2 を互い違いに片持ち梁の状態保持してなるものであってもよい。

【 0 0 3 2 】

図 1 及び図 5 に示すように、保持部材 3 の固定端部 5 a を固定する部分の長さ L 1 は、2 ~ 40 mm であることが好ましい。固定する部分の長さ L 1 が 2 mm 未満であると、電極 2 の固定端部 5 a を固定して保持する際に、それぞれの電極 2 が平行になるように保持することが困難になることがある。また、固定する部分の長さ L 1 が 40 mm を超えると、放電に関与しない部分の長さが大きくなりすぎて、プラズマ発生電極 1 が大型化し、自動車等に設置する場合に大きさや質量等の面で許容される範囲を超えてしまうことがある。

30

【 0 0 3 3 】

また、電極 2 の自由端部 5 b の先端と、保持部材 3 の表面（保持部材 3 が第一の溝部 4 を有する場合には、第一の溝部 4 の、自由端部 5 b の先端と対向する表面）との間隔 a 1 は、電極 2 が熱膨張した際に、電極 2 の自由端部 5 b の先端と保持部材 3 の表面とが接触して互いの熱膨張が抑制されて不要な熱応力が生じることのないように、例えば、互いに対向する電極 2 のそれぞれの熱膨張係数（0 ~ 600）が T E 1, T E 2 であり、熱膨張係数が T E 1 の電極 2 の固定端部 5 a から自由端部 5 b までの長さが B である場合には、下記式（1）の関係を満足するように構成することが好ましい。

40

$$a b s ( T E 1 - T E 2 ) \times 6 0 0 \times B < a 1 \dots ( 1 )$$

【 0 0 3 4 】

また、保持部材 3 が第一の溝部 4 を有する場合には、第一の溝部 4 の深さ L 2 は、1 ~ 20 mm であることが好ましい。この第一の溝部 4 の深さ L 2 が 1 mm 未満であると、振動による電極 2 の衝突時に、第一の溝部 4 の側面に当たる面積が小さすぎ、磨耗損が過大となることがある。また、この第一の溝部 4 の深さ L 2 が 20 mm を超えると、放電空間の大きさに対する、電極 2 全体の大きさが大きくなりすぎ、搭載性、重量等の面で許容さ

50

れる範囲を超える恐れがあり、また、電極 2 の変形自由度が小さくなり拘束低減効果を十分に得られなくなることがある。

【 0 0 3 5 】

また、保持部材 3 が第一の溝部 4 を有する場合には、電極 2 の自由端部 5 b の側面と、第一の溝部 4 の自由端部 5 b の側面と対向する表面との間隔 a 2 が、0.02 ~ 0.6 mm であることが好ましく、0.02 ~ 0.1 mm であることがさらに好ましい。この間隔 a 2 が、0.2 mm 未満であると、電極 2 が熱膨張した際に、自由端部 5 b の側面が第一の溝部 4 によって拘束され、熱応力を緩和する効果を得ることができなくなる恐れがある。また、この隙間 a 2 が、0.6 mm を超えると、使用環境下での振動による電極 2 の振動振幅が過大になり、繰り返し疲労による電極 2 の劣化が増加することがある。また、電極 2 が振動により繰り返し第一の溝部 4 の内表面に衝突する際の衝突速度が過大になり、電極 2 の磨耗を生じることがある。

10

【 0 0 3 6 】

また、保持部材 3 が第一の溝部 4 を有する場合には、第一の溝部 4 は、その内部の応力集中を低減するために、第一の溝部 4 を構成する内表面の角に相当する部位 R 1 が、所定の曲率を有するように形成されていることが好ましい。この内表面の角に相当する部位 R 1 の曲率半径の大きさは特に限定されることはないが、例えば、曲率半径が 0.1 ~ 0.5 mm であることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

また、電極 2 の自由端部 5 b の先端は、熱膨張時に、挿入した第一の溝部 4 との干渉を避けるために、その角部 C 1 が面取りされていることが好ましい。角部 C 1 の面取りの大きさは特に限定されることはないが、一辺の長さが 0.1 ~ 0.5 mm であることが好ましい。また、この角部 C 1 が、曲率を有するように形成されていてもよい。

20

【 0 0 3 8 】

また、第一の溝部 4 の外周部分の形状は、振動による電極 2 の繰り返し衝突によるチップング防止のため、その角部 C 2 が面取りされていることが好ましい。角部 C 2 の面取りの大きさは特に限定されることはないが、一辺の長さが 0.1 ~ 1 mm であることが好ましい。また、この角部 C 2 が、曲率を有するように形成されていてもよい。

【 0 0 3 9 】

本実施の形態に用いられる保持部材 3 は、その主成分が、アルミナ、窒化珪素、サイアロン、コーゼライト、ムライトであることが好ましい。なお、本実施の形態において、主成分とは、成分の 60 質量%以上を占めるものをいう。このような保持部材 3 は、局所沿面放電の防止の観点から、電気絶縁性のあることが好ましく、また、熱応力による破損を避けるため、熱膨張係数は低いことが好ましい。

30

【 0 0 4 0 】

また、図 1 に示すように、本実施の形態のプラズマ発生電極 1 を構成する電極 2 に用いられる導電膜 7 は、導電性に優れた金属を主成分とすることが好ましく、例えば、導電膜 7 の主成分としては、タングステン、モリブデン、マンガン、クロム、チタン、ジルコニウム、ニッケル、鉄、銀、銅、白金、及びパラジウムからなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を好適例として挙げるができる。なお、本実施の形態において、主成分とは、成分の 60 質量%以上を占めるものをいう。なお、導電膜 7 が、上述した群のうち二種類以上の金属を主成分として含む場合には、それら金属の総和が、成分の 60 質量%以上を占めるものとする。

40

【 0 0 4 1 】

また、この導電膜 7 の厚さとしては、プラズマ発生電極 1 の小型化及び排気ガス等処理する場合に、電極 2 相互間を通過させる流体の抵抗を低減させる等の理由から、0.01 ~ 0.1 mm であることが好ましく、さらに、0.01 ~ 0.015 mm であることが好ましい。

【 0 0 4 2 】

上述した導電膜 7 は、テープ状のセラミック成形体に塗工されて配設されたものである

50

ことが好ましく、具体的な塗工の方法としては、例えば、スクリーン印刷、カレンダーロール、スプレー、静電塗装、ディップ、ナイフコート、化学蒸着、又は物理蒸着等を好適例として挙げることができる。このような方法によれば、塗工後の表面の平滑性に優れ、かつ厚さの薄い導電膜 7 を容易に形成することができる。

【 0 0 4 3 】

導電膜 7 をテープ状のセラミック成形体に塗工する際には、導電膜 7 の主成分として挙げた金属の粉末と、有機バインダと、テルピネオール等の溶剤とを混合して導体ペーストを形成し、上述した方法でテープ状のセラミック成形体に塗工することで形成することができる。また、テープ状のセラミック成形体との密着性及び焼結性を向上させるべく、必要に応じて上述した導体ペーストに添加剤を加えてもよい。

10

【 0 0 4 4 】

導電膜 7 の金属成分にセラミック体 6 と同じ成分を添加することにより、導電膜 7 とセラミック体 6 との密着性を良くすることが可能となる。また、金属成分に添加するセラミック体成分にガラス成分を加えることもできる。ガラス成分の添加により、導電膜 7 の焼結性を向上し、密着性に加え緻密性が向上する。金属成分以外のセラミック体 6 の成分及び / 又はガラス成分の総和は、30% 質量以下が好ましい。30% 質量% を超えると、抵抗値が下がり、導電膜 7 としての機能が得られないことがある。

【 0 0 4 5 】

また、電極 2 を構成する板状のセラミック体 6 は、上述したように誘電体としての機能を有するものであり、導電膜 7 が板状のセラミック体 6 の内部に配設された状態で用いられることにより、導電膜 7 単独で放電を行う場合と比較して、スパーク等の片寄った放電を減少させ、小さな放電を複数の箇所で見せさせることが可能となる。このような複数の小さな放電は、スパーク等の放電に比して流れる電流が少ないために、消費電力を削減することができる。さらに、誘電体が存在することにより、電極 2 相互間に流れる電流が制限されて、温度上昇を伴わない消費エネルギーの少ないノンサーマルプラズマを発生させることができる。

20

【 0 0 4 6 】

板状のセラミック体 6 は、誘電率の高い材料を主成分とすることが好ましく、例えば、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化珪素、コージェライト、ムライト、チタン - バリウム系酸化物、マグネシウム - カルシウム - チタン系酸化物、バリウム - チタン - 亜鉛系酸化物、窒化珪素、窒化アルミニウム等を好適に用いることができる。耐熱衝撃性に優れた材料を主成分とすることによって、プラズマ発生電極 1 を高温条件下においても運用することが可能となる。また、誘電率の高い材料を用いた場合、放電効率が高いために、電極 2 の大きさを小さくすることが可能となり、熱膨張が高いことによる熱応力の発生を減少させることができる。

30

【 0 0 4 7 】

また、板状のセラミック体 6 をテープ状のセラミック成形体で形成する場合のテープ状のセラミック成形体の厚さについては、特に限定されることはないが、0.1 ~ 3 mm であることが好ましい。テープ状のセラミック成形体の厚さが、0.1 mm 未満であると、電極 2 相互間の電気絶縁性を確保することができないことがある。また、テープ状のセラミック成形体の厚さが 3 mm を超えると、誘電体として必要とされる厚さを超えて省スペース化の妨げになることがある。

40

【 0 0 4 8 】

テープ状のセラミック成形体は、セラミック基板用のセラミックグリーンシートを好適に用いることができる。このセラミックグリーンシートは、グリーンシート製作用のスラリー又はペーストを、ドクターブレード法、カレンダー法、印刷法、リバースロールコート法等の従来公知の手法に従って、所定の厚さとなるように成形して形成することができる。このようにして形成されたセラミックグリーンシートは、切断、切削、打ち抜き、連通孔の形成等の加工を施したり、複数枚のグリーンシートを積層した状態で熱圧着等によって一体的な積層物として用いてもよい。

50



## 【0049】

上述したグリーンシート製作用のスラリー又はペーストは、所定のセラミック粉末に適当なバインダ、焼結助剤、可塑剤、分散剤、有機溶媒等を配合して調整したものを好適に用いることができ、例えば、このセラミック粉末としては、アルミナ、ムライト、コーゼライト、窒化珪素、窒化アルミニウム、セラミックガラス、ガラス等の粉末を好適例として挙げることができる。また、焼結助剤としては、アルミナの場合は、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム等を好適例として挙げることができる。なお、焼結助剤は、セラミック粉末100質量部に対して、3～10質量部加えることが好ましい。可塑剤、分散剤及び有機溶媒については、従来公知の方法に用いられている可塑剤、分散剤及び有機溶媒を好適に用いることができる。

10

## 【0050】

本実施の形態に用いられるセラミック体6は、押出成形で作製したセラミックシートを好適に用いることもできる。例えば、前述したセラミック粉末とメチルセルロース等の成形助剤や界面活性剤等を添加して調整した混練物を、所定の金型を通して押出された板状セラミック成形体を用いることもできる。

## 【0051】

また、板状のセラミック体6の気孔率が、0.1～35%であることが好ましく、さらに0.1～10%であることが好ましい。このように構成することによって、互いに対向する電極2相互間に効率よくプラズマを発生させることが可能となり、省エネルギー化を実現することができる。

20

## 【0052】

また、本実施の形態のプラズマ発生電極1は、図7に示すように、それぞれの電極2の固定端部5aと電気的な接続を行うための接続端子16をさらに備えたものであることが好ましい。このように構成することによって、放電を起こす空間に影響を与えることなく電気的な接続を確保することができる。また、この接続端子16の主成分は、0～600

における熱膨張係数が $7 \times 10^{-6}$  (1/K)以下の金属であることが好ましい。このように構成することによって、電気的な接続をより確実に行うことができる。この構造を設けないと、接触の不良や、導電性の不足により、熱発生等の電気ロスを招いたり、プラズマ発生が充分に行えない等の問題を生じることがある。接続端子16の材質としては、電極2を構成する誘電体の主成分の一つであるアルミナと熱膨張係数が近いことが好ましく、コパールやNi-鉄系低熱膨張合金を好適例として挙げることができる。

30

## 【0053】

また、この接続端子16は、溶接接合、ロウ付け接合又は拡散接合によって、対向する電極2のそれぞれの固定端部5aに接合されたものであることが好ましい。このように構成することによって、電気的な接合を確実に行うことができ、それが使用温度環境及び振動下において維持される強度特性を有する電気的な接合を実現できる。

## 【0054】

また、図7に示すプラズマ発生電極1は、それぞれの電極2の固定端部5aにそれぞれ接合された接続端子16は、同一方向側に接続された接続端子16に一度に通電を行うための集電部材17a, 17bがそれぞれ配設されており、それぞれの電極2への通電を容易に行うことができるように構成されている。これらの集電部材17はワイヤメッシュ等の導電材料、例えば、ステンレスを好適に用いることができる。また、導電性を維持するために、集電部材17に金メッキを施すことが好ましい。なお、一方の集電部材17aには電源18が電気的に接続され、他方の集電部材17bは接地されている。

40

## 【0055】

また、接続端子16は上述した構成のものに限られず、例えば、図8に示すように、接続端子16が、電極2の固定端部5aに施された導電層メッキから形成されたものであってもよい。導電層メッキから構成された接続端子16は、図7に示した接続端子16と同様の作用効果を得ることができる。また、図8に示すプラズマ発生電極1においても、固定端部5aにそれぞれ接合された接続端子16のうちの同一方向側に接続された接続端子

50

16に、一度に通電を行うための集電部材17a, 17bがそれぞれ配設されており、一方の集電部材17aには電源18が電氣的に接続され、他方の集電部材17bは接地されている。この集電部材17は、図7に示した集電部材17と同様のものを好適に用いることができる。

【0056】

以下、本実施の形態のプラズマ発生電極の製造方法について具体的に説明する。

【0057】

まず、上述したセラミック体となるセラミックグリーンシートを成形する。例えば、アルミナ、ムライト、セラミックガラス、ジルコニア、コーゼライト、窒化珪素、窒化アルミニウム、及びガラス群から選ばれる少なくとも一種の材料に、焼結助剤や、ブチラール系樹脂やセルロース系樹脂等のバインダ、DOPやDBP等の可塑剤、トルエンやブタジエン等の有機溶媒等を加え、アルミナ製ポット及びアルミナ玉石を用いて十分に混合してグリーンシート用のスラリーを作製する。また、これらの材料を、モノボールによりボールミル混合して作製してもよい。

【0058】

次に、得られたグリーンシート用のスラリーを、減圧下で攪拌して脱泡し、さらに所定の粘度となるように調整する。このように調整したグリーンシート用のスラリーをドクターブレード法等のテープ成形法によってテープ状に成形して未焼成セラミック体を形成する。

【0059】

一方、得られた未焼成セラミック体の一方の表面に配設する導電膜を形成するための導体ペーストを調整する。この導体ペーストは、例えば、銀粉末にバインダ及びテルピネオール等の溶剤を加え、トリロールミルを用いて十分に混練して調整することができる。

【0060】

このようにして調整した導体ペーストを、未焼成セラミック体の表面にスクリーン印刷等を用いて印刷して、所定の形状の導電膜を形成する。なお、導電膜をセラミック体で挟持した後に、外部から導電膜に電気を供給できるように、導電膜を未焼成セラミック体の外周部まで延設するように印刷して外部からの通電部分を確保しておく。

【0061】

次に、導電膜を印刷した未焼成セラミック体と、他の未焼成セラミック体とを、印刷した導電膜を覆うようにして積層する。未焼成セラミック体を積層する際には、温度100、圧力10MPaで押圧しながら積層することが好ましい。

【0062】

次に、導電膜を挟持した状態で積層した未焼成セラミック体を焼成して、誘電体となる板状のセラミック体と、このセラミック体の内部に配設された、導電膜とを有してなる電極を形成する。

【0063】

次に、得られた電極を保持するための保持部材を形成する。本実施の形態に用いられる保持部材は、最終焼成体としてのアルミナ含有率が90%以上となるような、アルミナ原料粉末と有機バインダの混合粉体を金型プレス成型後、バインダ仮焼、本焼成し、必要に応じて研削加工により最終寸法仕上げを行う工程により製造できるが、これに限られるものではなく、必要強度を有するものであればよい。必要強度としては、JIS R1601の四点曲げ強度で30MPa以上であることが好ましく、300MPa以上であることがさらに好ましい。30MPa未満では、保持部材の四方を固定するための固定マットの面圧による外力により、破損することがある。

【0064】

上述した方法で得られた誘電体を有する電極と対向電極となる電極とを、得られた保持部材で、互い違いに向きの異なった片持ち梁の状態を保持してプラズマ発生電極を製造する。この際、対向電極となる電極は、上述した方法によって得られた誘電体を有する電極を用いてもよく、また、従来公知の電極を用いてもよい。また、保持部材によって電極を

10

20

30

40

50

保持する場合には、この保持部材の第一の溝部に隣接する電極の自由端部を挿入した状態で各電極を保持する。

【0065】

次に、本発明のプラズマ反応器の一の実施の形態について説明する。図9は、本発明のプラズマ反応器の一の実施の形態における、ガスの流れ方向に垂直で、かつプラズマ発生電極を構成する電極の表面に垂直な平面で切断した断面図である。

【0066】

図9に示すように、本実施の形態のプラズマ反応器21は、図1に示したような本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態(プラズマ発生電極1)と、所定の成分を含むガスの流路を有するケース体22とを備えてなり、このガスがケース体22の内部に導入されたときに、プラズマ発生電極1によって発生させたプラズマによりガスに含まれる所定の成分を反応させることが可能なものである。本実施の形態のプラズマ反応器21は、排気ガス処理装置や、空気等に含まれる酸素を反応させてオゾンを経製するオゾナイザ等に好適に用いることができる。特に、本実施の形態のプラズマ反応器21は、本発明のプラズマ発生電極の一の実施の形態(プラズマ発生電極1)を備えてなることから、熱応力が緩和されており、エンジンや焼却炉等から排出される高温の排気ガスを処理する処理装置等に特に好適に用いることができる。

【0067】

本実施の形態のプラズマ反応器21を構成するケース体22の材料としては、特に制限はないが、例えば、優れた導電性を有するとともに、軽量かつ安価であり、熱膨張による変形の少ないフェライト系ステンレス等であることが好ましい。

【0068】

また、本実施の形態のプラズマ反応器21は、プラズマ発生電極1を構成するそれぞれの電極2を保持部材3が保持した状態で、各電極2の表面に垂直な方向に両端の電極2を押さえ付けて固定する押さえ部材27と、プラズマ発生電極1の、排気ガス等が実際に通過する面以外の四面(上下左右)を固定する4つの枠体23, 24, 25, 26とをさらに備えており、この押さえ部材27と4つの枠体23, 24, 25, 26とによってケース体22の内部に配置されている。

【0069】

押さえ部材27としては、アルミナ、窒化珪素、サイアロン、SiC、コーゼライト、ムライト等を好適に用いることができ、枠体23, 24, 25, 26としては、フェライト系ステンレス鋼、Ni-鉄系合金、コバルト、インコネル、インコロイ等の低熱膨張金属、又は、アルミナ、窒化珪素、サイアロン、SiC、コーゼライト、ムライト等を主成分とするセラミックを好適に用いることができる。

【0070】

また、枠体23, 24, 25, 26とケース体22との間には、枠体23, 24, 25, 26を固定するための固定マット28を介在させることが好ましい。固定マット28は、絶縁性で耐熱性を有するシリカ繊維等の緩衝剤を好適に用いることができる。また、この固定マット28は、0.1~1MPa程度の圧力で枠体23, 24, 25, 26を押圧していることが好ましい。なお、図9においては、10枚の電極2から構成されたプラズマ発生電極1を示しているが、電極2の枚数はこれに限定されることはない。

【0071】

また、プラズマ反応器21を構成するプラズマ発生電極1が、図7及び図8に示すような接続端子16及び集電部材17を備えてなる場合には、図10に示すように、プラズマ反応器21が、ケース体22の外部から集電部材17への電氣的な接続を行うための外部端子30を備えてなることが好ましい。この外部端子30は、外部端子30の外側を構成する絶縁部31と、外部端子30の内側を構成する導電部32と、プラズマ発生電極1の接続端子16に接続された集電部材17を押圧する押さえキャップ33と、導電部32の中心軸に設置された押さえキャップ33を固定するための板バネ34とから構成されている。このように構成された外部端子30は、各部の温度差や、材料の熱膨張係数の違いに

10

20

30

40

50

よる熱膨張差や、振動等によりケース体 2 2 とプラズマ発生電極 1 との相対的位置関係が変化する場合でも電氣的な接続を維持することができる。

【 0 0 7 2 】

外部端子 3 0 を構成する絶縁部 3 1 は電気絶縁性に優れたアルミナ、ジルコン、窒化珪素、S i C 等を用いて形成することができ、また、導電部 3 2 は導電性に優れたステンレス等を用いて形成することができる。押さえキャップ 3 3 及び板パネ 3 4 はステンレスを用いて形成することが好ましい。

【 0 0 7 3 】

また、図示は省略するが、本実施の形態のプラズマ反応器においては、プラズマ発生電極に電圧を印加するための電源をさらに備えていてもよい。この電源については、プラズマを有効に発生させることができるような電気を供給することができるものであれば従来公知の電源を用いることができる。

10

【 0 0 7 4 】

また、本実施の形態のプラズマ反応器においては、上述したように電源を備えた構成とせず、外部の電源から電気を供給するような構成としてもよい。

【 0 0 7 5 】

本実施の形態に用いられるプラズマ発生電極に供給する電流については、発生させるプラズマの強度によって適宜選択して決定することができる。例えば、プラズマ反応器を自動車の排気系中に設置する場合には、プラズマ発生電極に供給する電流が、電圧が 1 k V 以上の直流電流、ピーク電圧が 1 k V 以上かつ 1 秒あたりのパルス数が 1 0 0 以上 ( 1 0 0 H z 以上 ) であるパルス電流、ピーク電圧が 1 k V 以上かつ周波数が 1 0 0 以上 ( 1 0 0 H z 以上 ) である交流電流、又はこれらのいずれか二つを重畳してなる電流であることが好ましい。このように構成することによって、効率よくプラズマを発生させることができる。

20

【 0 0 7 6 】

また、図 1 1 に示すように、プラズマ反応器 2 1 が、ケース体 2 2 の流路の、プラズマ発生電極 1 が配置された位置より上流側に、隔壁によって区画された複数のセル 3 6 を有するハニカム構造体 3 5 を備えてなるものであってもよい。このように構成することによって、温度の高い排気ガス等を反応させる際に、ハニカム構造体 3 5 の内部を一旦通過させることにより、プラズマ発生電極 1 の急激な温度変化を防止することができる。また、ハニカム構造体 3 5 をフィルタとした場合には、排気ガス等に含まれる異物を除去し、プラズマ発生電極 1 の破損を防止することができる。ここで、図 1 1 は、本実施の形態のプラズマ反応器 2 1 における、ガスの流れ方向を含み、かつプラズマ発生電極 1 を構成する電極 2 の表面に垂直な平面で切断した断面図であり、図 1 1 に示す矢印 A はガスの流れ方向を示している。

30

【 0 0 7 7 】

このハニカム構造体 3 5 の主成分は、コーゼライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、サイアロン、及びジルコニアからなる群から選ばれる少なくとも一種のセラミック材料であることが好ましい。また、ハニカム構造体 3 5 は、セル密度が 1 5 ~ 1 8 6 セル / c m <sup>2</sup> であることが好ましく、4 0 ~ 7 0 セル / c m <sup>2</sup> であることがさらに好ましい。セル密度が 1 5 セル / c m <sup>2</sup> 未満であると異物除去の効果を得ることができないことがあり、1 8 6 セル / c m <sup>2</sup> を超えると目詰まりを生じることがある。また、気孔率が 5 ~ 3 6 % であることが好ましく、2 0 ~ 4 0 % であることがさらに好ましい。気孔率が 3 6 % を超えると、熱容量が不十分になり、ガス温度平準化の効果が不十分となることがある、また、気孔率が 5 % 未満であると、材料の剛性が高くなりすぎて熱応力に対する耐久性が不足することがある。また、リブ厚 ( 隔壁の厚さ ) は 5 0 ~ 4 0 0 μ m であることが好ましく、その主成分はコーゼライトであることが特に好ましい。

40

【 0 0 7 8 】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

50

## 【実施例 1】

## 【0079】

互いに対向する電極が、誘電体となる板状のセラミック体と、セラミック体の内部に配設された導電膜とを有するとともに、保持部材が、対向する電極のそれぞれの反対側の端部（固定端部）を片持ち梁の状態に固定して、全体として電極のそれぞれを、互い違いに向きの異なった片持ち梁の状態に、所定間隔に隔てて保持してなるプラズマ発生電極と、所定の成分を含むガスの流路を有するケース体とを備えてなるプラズマ反応器（実施例 1）を製造した。

## 【0080】

本実施例のプラズマ反応器を構成するプラズマ発生電極に、電圧が 3 ~ 7 kV、繰り返しパルス数が 200 ~ 2000 回 / 秒のパルス電源を用いてプラズマを発生させた状態で、プラズマ反応器を構成するケース体の内部に、一酸化窒素濃度が 200 ppm の試験ガスを、ガス温度を 10 分間隔で、室温から 600 に変化させ、空間速度（SV）が最大で 40 万（1 / hr）となるように、1 時間通気した。

10

## 【0081】

本実施例のプラズマ反応器を構成するプラズマ発生電極は、試験ガスを通気している間、温度変化に伴う熱膨張や収縮が盛んに生じていたが、各電極が片持ち梁の状態に保持されているために、熱応力が緩和されて破損等を生じることがなかった。また、本実施例のプラズマ反応器を通気させた試験ガスは、一酸化窒素濃度の約 85% が二酸化窒素へと酸化され、良好な結果を得ることができた。

20

## 【0082】


また、本実施例のプラズマ反応器に、ガス流量が  $1 \text{ Nm}^3 / \text{min}$  の条件で、プロパンガスバーナ燃焼ガス（ガス温度約 700）と冷却用空気（ガス温度約 20）とを 10 分間隔で切り替えながら通気した。このような加熱、冷却の繰り返しの温度変化に対しても、熱応力による電極の破損は発生せず、本実施例のプラズマ反応器が、高温のガスを連続的又は断続的に処理することが可能なものであることが確認できた。

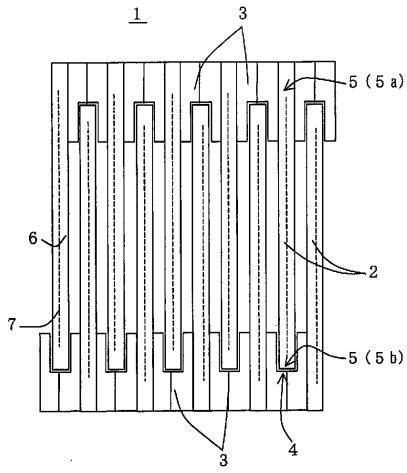
## 【産業上の利用可能性】


## 【0083】

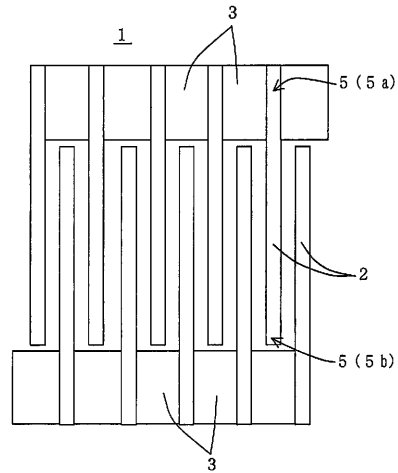
以上説明したように、本発明のプラズマ発生電極は、保持部材が、全体として電極のそれぞれを、互い違いに向きの異なった片持ち梁の状態に、所定間隔に隔てて保持してなることから、例えば、自動車のエンジンから排出される高温の排気ガスによって、局所的にプラズマ発生電極に温度差が生じた場合であっても、熱応力を緩和して、温度変化による電極の歪みや破損を有効に防止することができる。さらに、本発明のプラズマ反応器は、このようなプラズマ発生電極を備えていることから、均一かつ安定なプラズマを発生させることが可能であるとともに耐熱性に優れていることから、さまざまな種類のガスに対して使用することができる。


30

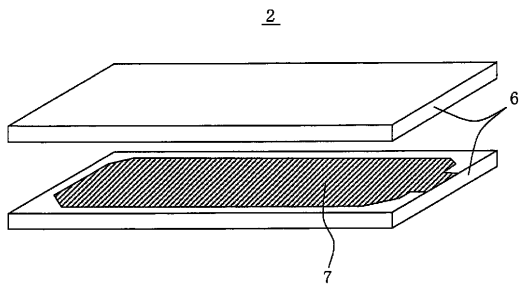
【 1】



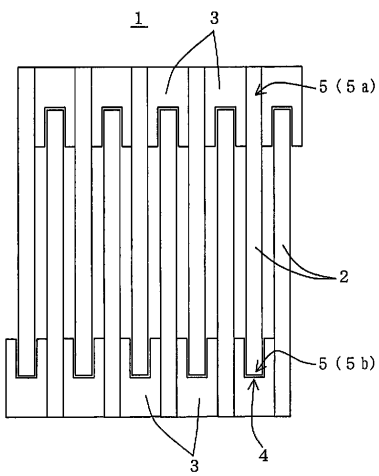
【 3】




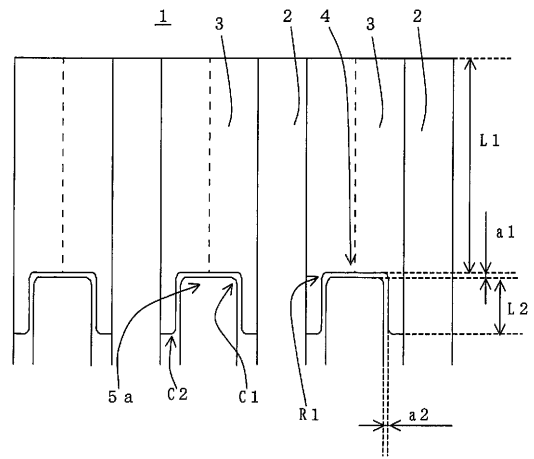
【 2】



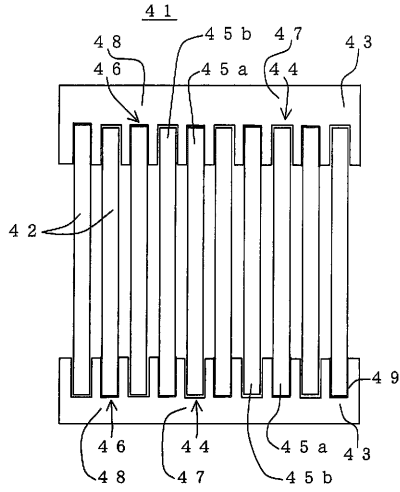
【 4】



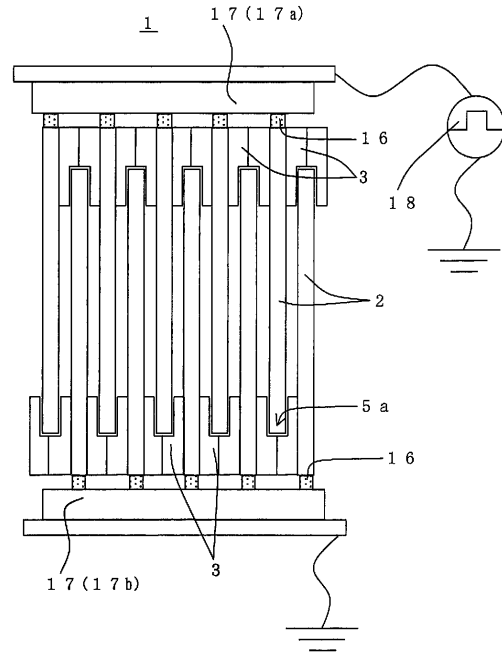
【 5】



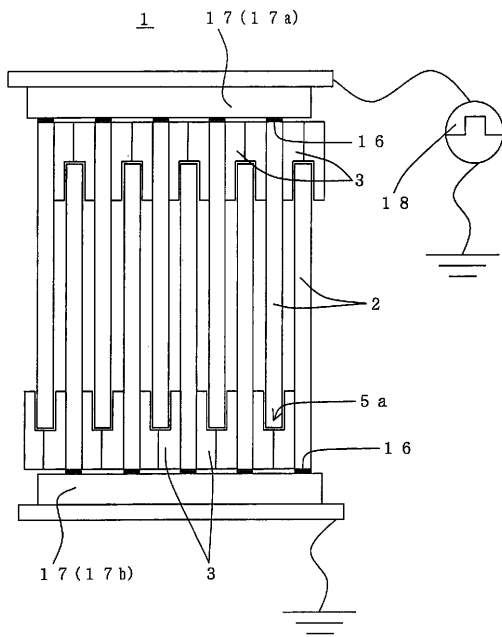
【図6】



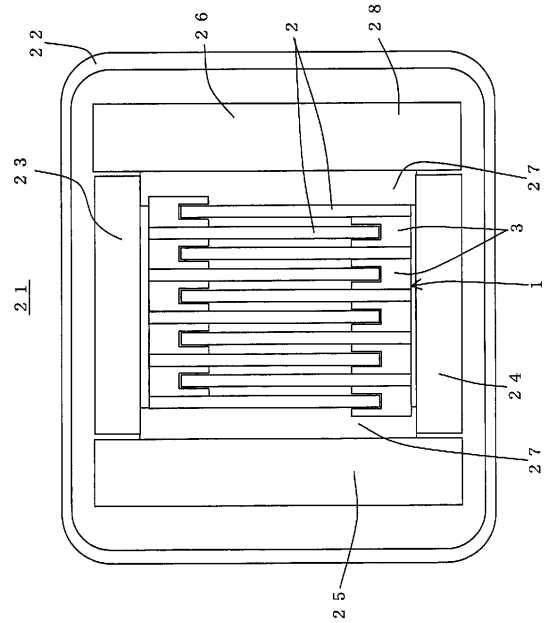
【図7】



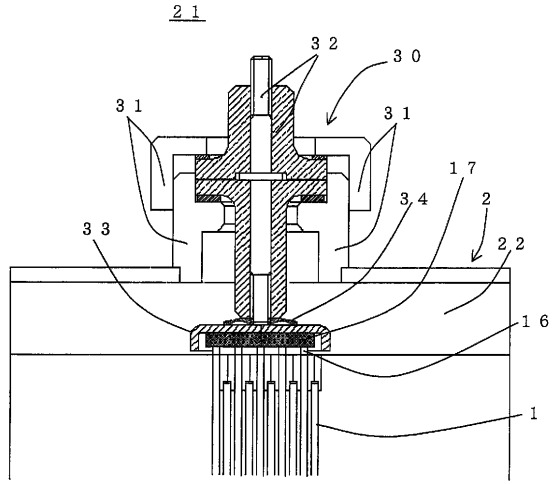
【図8】



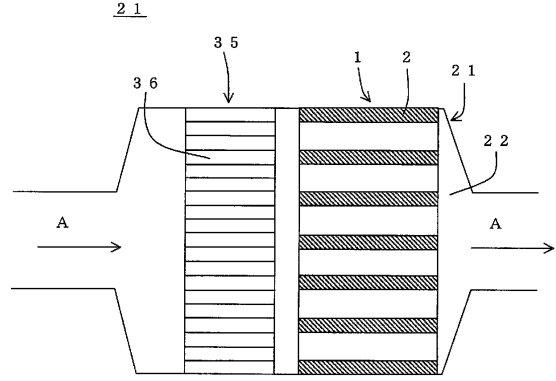
【図9】



【図10】



【図11】





---

フロントページの続き

- (72)発明者 榊田 昌明  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内
- (72)発明者 佐久間 健  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内

審査官 亀田 貴志

- (56)参考文献 特開2002-256851(JP,A)  
特開平01-163413(JP,A)  
特開2002-256853(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F01N 3/08  
F01N 3/02  
H05H 1/24  
B01J 19/08