

DIELEKTRYK CERAMICZNY DO ELEKTROPLAZMOWEJ SYNTEZY OZONU W WARUNKACH WYŁADOWAŃ POWIERZCHNIOWYCH

Sławomir Jodzis¹, Anna Ostapska^{1,2}, Paweł Bednarek²

Przedstawiono rezultaty prac nad otrzymywaniem podłoża ceramicznego przeznaczonego do wytwarzania ozonu w wyładowaniach elektrycznych zachodzących na powierzchni dielektryka. Uzyskane materiały pozwalają na realizowanie dobrze rozwiniętych wyładowań powierzchniowych. Powierzchnia zewnętrzna podłoża ceramicznego może być w łatwy sposób modyfikowana poprzez nanoszenie krzemionkowej warstwy aktywnej.

1. WSTĘP

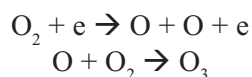
Do syntezy ozonu metodą elektroplazmową najczęściej wykorzystywane są wyładowania barierowe (tzw. ciche), zachodzące w gazie (tlenie lub powietrzu) przepływającym przez przestrzeń międzyelektrodową. Przestrzeń ta składa się z cienkiej warstwy gazu i warstwy dielektryka stałego stanowiącego barierę dielektryczną. Dielektryk (najczęściej metalizowane szkło) jest zwykle elementem konstrukcyjnym jednej z elektrod. Dzięki rozpraszaniu się ładunków elektrycznych na jego powierzchni wyładowanie obejmuje całą objętość szczeliny gazowej i posiada strukturę drobnych kanalików mikrowyładowczych, dość równomiernie rozłożonych w przestrzeni wyładowczej (Rys. 1). W kanalikach tych zachodzą kluczowe

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa,
e-mail: Anna.Ostapska@itme.edu.pl

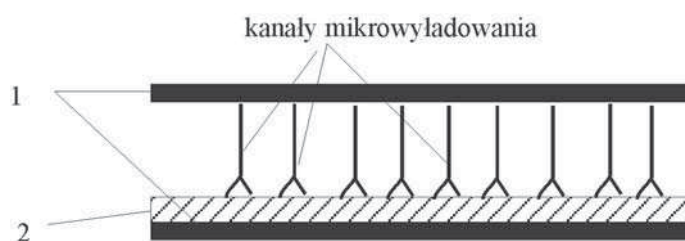
² Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa,
e-mail: jodzis@ch.pw.edu.pl

Dielektryk ceramiczny do elektroplazmowej syntezy ozonu...

dla syntezy ozonu reakcje chemiczne, czyli dysocjacja tlenu i następcze reakcje z udziałem tlenu atomowego (przedstawiono wyłącznie reakcje główne):



Dielektrykiem powszechnie stosowanym jest szkło borokrzemowe. Materiał taki posiada jednak szereg wad, m.in. podatność na pękanie. Kłopotliwa jest także jego obróbka, wymagająca odpowiedniej precyzji. Warstwa dielektryka powinna mieć stałą grubość, a w przypadku stosowania dielektryka o przekroju rurowym, istotne jest także zachowanie jednolitej średnicy wewnętrznej i zewnętrznej w każdym przekroju.



Rys. 1. Układ wyładowania barierowego: 1 – elektrody wyładowcze, 2 – dielektryk.

Fig. 1. Barrier discharge system: 1 – electrodes, 2 – dielectric.

Innym materiałem – na razie stosowanym raczej eksperymentalnie – jest ceramika, zwłaszcza glinowa [1-3]. Ten rodzaj materiału umożliwia łatwiejsze formowanie dielektryka w procesie na zimno. Ceramika zapewnia także lepsze przewodnictwo cieplne, istotne dla skutecznego odbioru ciepła ze szczeliny wyładowczej, oraz dużą wytrzymałość elektryczną i odporność chemiczną. Jednak w świetle najnowszych dążeń konstrukcyjnych przy budowie ozonatorów, szczególnie atrakcyjne wydaje się odstępianie od tradycyjnie stosowanego wyładowania barierowego na rzecz wyładowań wytwarzanych na powierzchni dielektryka. Dzięki temu ciepło wydzielające się podczas pracy ozonatora nie powinno ulegać tak znacznemu rozproszeniu, jak ma to miejsce w szczelinie typu barierowego, i mogłoby zostać skuteczniej odprowadzane z przestrzeni reakcyjnej. Wydaje się oczywiste, że ograniczenie rozpraszania energii cieplnej w głąb fazy gazowej powinno zaowocować możliwością utrzymania niższej temperatury w szczelinie. Należy zwrócić uwagę, że w warunkach wyładowania powierzchniowego przestrzeń reakcyjna może być prawie dowolnie ograniczana powierzchnią równoległą do płaszczyzny roboczej. Zmniejszanie odległości między tymi płaszczyznami powoduje wzrost prędkości liniowej gazu, sprzyjając lepszej wymianie ciepła w szczelinie. Jednak najistotniejszą zaletą

tego rozwiązania jest fakt, że nawet znaczna odchyłka od płaskorównoległości obu powierzchni nie wpływa na warunki zachodzenia wyładowań, co w układach typu barierowego zawsze wiąże się z zaburzeniem gęstości kanałów mikrowyładowań.

Znanym sposobem zwiększania sprawności energetycznej procesu syntezy ozonu, choć dotychczas nie wdrożonym na większą skalę, jest zastosowanie dodatkowego dielektryka umieszczonego w szczelinie wyładowczej. Eksperymentalnie stosowana jest krzemionka w postaci drobnych ziaren [4-6]. Jednak ziarnista postać wypełnienia stwarza potencjalne problemy eksploatacyjne wynikające z możliwości klinowania się ziaren w wąskiej szczelinie wyładowczej (1-2 mm). Znacznie korzystniejsze wydaje się zatem osadzenie krzemionki w postaci warstwy na powierzchni dielektryka.

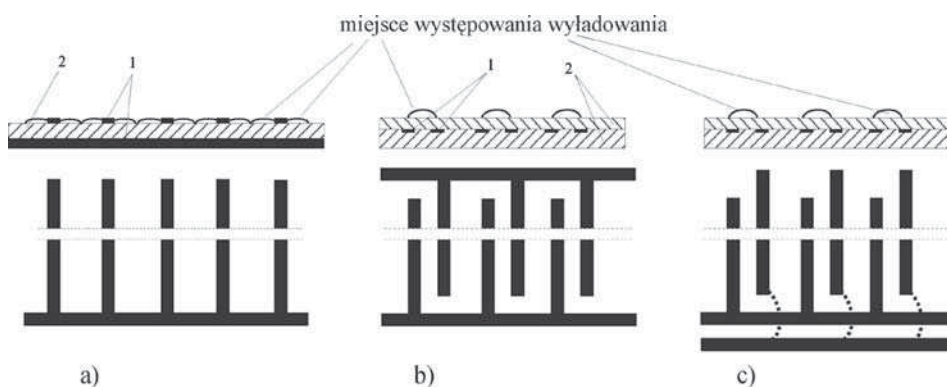
Celem badań było opracowanie metody wytwarzania ceramicznego materiału podłożowego do generowania ozonu w wyładowaniach na powierzchni drobnoporowatej, umożliwiającej w toku dalszych prac osadzanie aktywnej warstwy krzemionkowej. Materiał ten powinien charakteryzować się dużą odpornością na agresywne działanie ozonu, znaczną wytrzymałością elektryczną i stabilną przenikalnością elektryczną w funkcji temperatury oraz częstotliwości.

2. WYŁADOWANIA NA POWIERZCHNI DIELEKTRYKA

Wyładowania na powierzchni dielektryka są zazwyczaj niekorzystnym zjawiskiem ubocznym, powstającym pod wpływem działania dużej różnicy potencjałów elektrycznych. Jednak do elektropłazmowych zastosowań chemicznych wyładowania takie są wytwarzane celowo. Należy wyróżnić dwa typy wyładowań na powierzchni dielektryka: wyładowanie powierzchniowe wytwarzane w sąsiedztwie elektrod przylegających do wierzchniej warstwy dielektryka, oraz wyładowanie koplarnie, uzyskiwane na jego powierzchni w wyniku wzajemnego oddziaływania elektrod umieszczonych wewnątrz dielektryka (Rys. 2). W drugim przypadku elektrody mogą znajdować się na granicy warstw dielektryków o różnych właściwościach i grubościach lub w obrębie tego samego dielektryka. Rozwiązanie tego rodzaju może stanowić złożoną mikropaskową linię transmisyjną o parametrach zależnych od stałej dielektrycznej materiału, jego grubości oraz wymiarów elektrod. W prototypowych urządzeniach przeznaczonych do syntezy ozonu układy tego typu są zasilane prądem o średnich częstotliwościach (4-10 kHz) [3,7].

Osiągane stężenie ozonu rośnie ze wzrostem napięcia zasilającego i odległości międzyelektrodowej. W wyładowaniach powierzchniowych prowadzonych w tlenie uzyskuje się stężenia wyższe niż w wyładowaniu barierowym, a przy syntezie z powietrza – znacznie niższe, co wynika z powstawania większych ilości tlenków azotu [8]. W ozonatorze hybrydowym, w którym skojarzono działanie wyładowania barierowego i powierzchniowego [9], w syntetycznym powietrzu uzyskiwano trzykrotnie wyższe wydajności energetyczne

(120 gO₃/kWh) niż w samym wyładowaniu powierzchniowym i dwukrotnie wyższe niż w samym wyładowaniu barierowym. Wydajności te były jednak osiągane przy bardzo niskich stężeniach ozonu, poniżej 0,1% molowego (~ 2 g/Nm³).



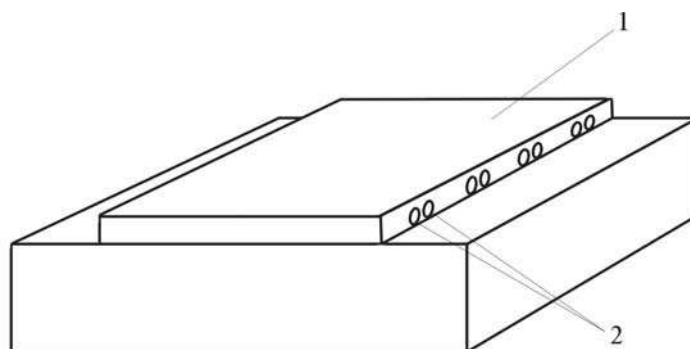
Rys. 2. Układy wyładowcze: a, b) wyładowanie powierzchniowe, c) wyładowanie koplarnarne; 1 – elektrody wyładowcze, 2 – dielektryk.

Fig. 2. Discharge systems: a, b) surface discharge, c) coplanar discharge; 1 – electrodes, 2 – dielectric.

3. PRACE DOŚWIADCZALNE

Prezentowane wyniki stanowią efekt końcowy szerzej zakrojonych prac rozpoznawczych, zmierzających do uproszczenia konstrukcji ozonatorów w taki sposób, aby przestrzeń reakcyjną (wyładowczą) uzyskiwać z pominięciem obróbki mechanicznej elektrod i elementów konstrukcyjnych utrzymujących je w stabilnym położeniu względem siebie. Podjęto próby formowania przestrzeni reakcyjnej w obrębie elementu ceramicznego o kontrolowanym gradiencie porowatości, którego wewnętrzna część była przeznaczona do pokrycia warstwą krzemionki aktywującej proces syntezy ozonu. W ramach tych działań prowadzono prace nad spiekaniem materiałów prasowanych ciśnieniowo, formowanych przy użyciu środków porotwórczych, spienianych oraz osadzanych na degradowalnym podłożu polimerowym (*polymeric sponge method*). Problemy z uzyskaniem tak zróżnicowanej porowatości w kształtce o niewielkiej grubości całkowitej, mniejszej niż 3-4 mm, i „zaklejenie się” porów w procesie impregnacji doprowadziły do skoncentrowania wysiłków na otrzymaniu kształtek o płaskich powierzchniach roboczych, formowanych z ceramicznych mas lejących. Metoda taka odznacza się dużą wiernością odwzorowywania kształtu podłoża. Założono, że wyładowanie będzie miało charakter wyłącznie powierzchniowy i będzie generowane na zewnętrznej powierzchni kształtki. Elektrody zostaną umieszczone pod powierzchnią dielektryka o jednorodnym składzie

chemicznym w części wyładowczej i podłożowej (Rys. 3). Ze względu na sposób odwadniania gęstwy ceramicznej (przy użyciu gładkiej powierzchni płyty gipsowej, służącej jednocześnie do formowania powierzchni roboczej), gęstość otrzymanego materiału może być nieznacznie większa bezpośrednio przy powierzchni chłonej. Warstwa ta może zostać zeszlifowana po wypaleniu materiału.



Rys. 3. Koncepcja budowy kształtki ceramicznej; 1 – dielektryk, 2 – kanały elektrod.

Fig. 3. Idea of the ceramic profile structure; 1– dielectric, 2 – electrodes channels.

3.1. Otrzymywanie i obróbka kształtek

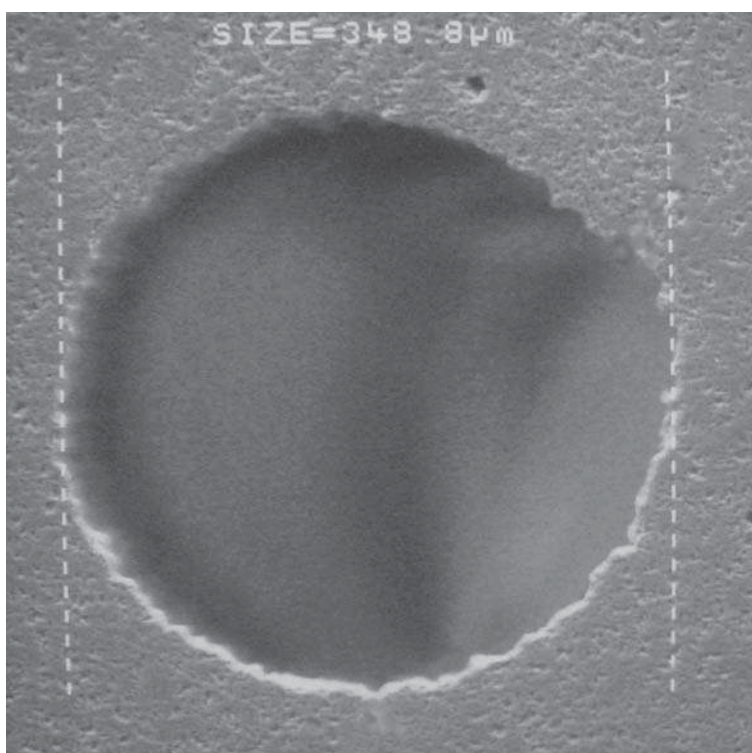
Skład stosowanych mas lejnych przedstawiono w Tab. 1. Uplynnacze rozpuszczano w wodzie, do której dodawano następnie spoiwo i tlenek glinu. Mieszaninę homogenizowano przez pół godziny. Przygotowane masy były wylewane do form gipsowych, w których wcześniej rozmieszczano elementy grafitowe przeznaczone do usunięcia w trakcie wypalania. Elementy te układano w stałych odstępach w taki sposób, aby uzyskać odseparowane od siebie pary elektrod (Rys. 3). Odwodnione i wstępnie wysuszone kształtki wypalano pod obciążeniem w różnych temperaturach, stosując łagodne warunki grzania (2°C/min poniżej 500°C, a następnie 3°C/min) i studzenia (5°C/min) w celu niedopuszczenia do powstawania w kształtce szoków

Tabela 1. Skład stosowanych mas lejnych.

Table 1. Casting slips content.

Masa lejna	Składniki w gramach na 100 g Al ₂ O ₃
A	Uplynnacze (cytrynian diamonu 0,073; kwas cytrynowy 0,055) Spoiwo Rokryl 73B (0,8) Woda (32) Tlenek glinu Martinsweerk 1,5 µm
B	Uplynnacze (cytrynian diamonu 0,072; kwas cytrynowy 0,056) Spoiwo Rokryl 73B (1,06)Woda (30) Tlenek glinu Mortoxide 1,5 µm

termicznych. Takie tempo ogrzewania było podyktowane koniecznością powolnego usunięcia grafitu i komponentów organicznych mas lejnych, a także uniknięcia powstawania naprężeń mechanicznych. W zakresie temperatury do 1000°C ubywało ponad 36% pierwotnej masy węgla (pomiar termogravimetryczny). Próbki były przetrzymywane w stałej temperaturze wypału przez godzinę. Optymalna okazała się temperatura 1650°C, w której uzyskiwano spieczony materiał o dużej twardości. Jednocześnie nie stwierdzano jeszcze zwężania średnicy otworów elektrodowych wskutek nadtopiania ostrych krawędzi zewnętrznych (Rys. 4).



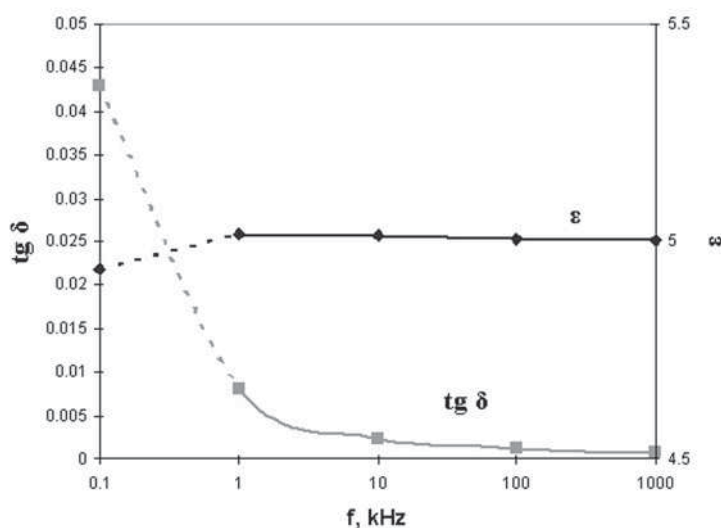
Rys. 4. Otwór wlotowy kanału elektrody; powiększenie 200 X.

Fig. 4. Electrode port; magnifying 200 X.

3.2. Charakterystyka otrzymanych kształtek

Kształtki wytwarzane według idei przedstawionej na Rys. 3 posiadają po 20-30 kanałów o średnicy 350 μm, usytuowanych w odstępach 0,85 mm (między środkami otworów) ~ 0,4 mm pod powierzchnią roboczą. W przypadku innych odległości między kanałami dochodziło do pęknięcia spieku lub pojawiania się przebiegów międzyelektrodowych w obrębie ścianek separujących kanały (przy odstępach mniejszych) bądź do trudności w uzyskaniu wyładowania (przy odstępach większych). W kanałach umieszczane były elektrody niklowe, tworzące pary w układzie wyładowczym według Rys. 2.b,c.

Pod względem właściwości elektrycznych uzyskane materiały wykazują stabilną przenikalność elektryczną i niską stratność (Rys. 5), predestynującą je do zastosowań w zakresie wysokich częstotliwości. Pomiary prowadzono precyzyjnym mostkiem RLC HP-4284A (Hewlett-Packard) z przystawką do badań dielektryków HP-16451B. Nieco niższa w stosunku do wartości literaturowej stała dielektryczna [10] wynika z obecności gazu w porach materiału. Porowatość została zachowana celowo i zostanie następnie zredukowana w procesie osadzania warstwy aktywnej. Obecność porów może w warunkach wysokiego napięcia przykładanego do elektrod powodować zachodzenie wyładowań niezupełnych. Mimo, że w ich wyniku w porach materiału może powstawać ozon, zjawisko to należy uznać za niekorzystne. Niekontrolowane wyładowania w obrębie dielektryka mogą doprowadzać do lokalnych przegrzań, powodujących nie tylko pęknięcie materiału, lecz także termiczny rozkład ozonu, a więc zjawisko następcze, zachodzące kosztem zużywanego energii.



Rys. 5. Przenikalność elektryczna i stratność w funkcji częstotliwości: materiał wg składu B, temperatura 25°C.

Fig. 5. Permittivity and dielectric loss vs. frequency: B-composition material, temperature 25°C.

Badania wysokonapięciowe prowadzone na spieczonym materiale podłożowym (bez powłoki aktywnej) w aparaturze do syntezy ozonu wykazały przydatność opracowanych dielektryków (materiału i jego formy użytkowej) do stosowania w powierzchniowych procesach wyładowczych. Przy zasilaniu napięciem przemiennym (sinus 5 kV_{pp}, 62 kHz) uzyskano stabilne wyładowanie na powierzchni roboczej kształtki (Rys. 6). Przy jednoczesnym zastosowaniu 9 par elektrod i śred-

niej powierzchniowej gęstości mocy $\sim 0,2 \text{ W/cm}^2$ stężenie ozonu wytwarzanego z czystego tlenu ($V = 4 \text{ Ndm}^3/\text{h}$) wynosiło od $2,1 \text{ g/Nm}^3$ (25°C) do $8,9 \text{ g/Nm}^3$ (-60°C). Przy dwukrotnie mniejszym natężeniu przepływu tlenu odpowiednim dla niewielkiej objętości reakcyjnej ($\sim 60 \text{ mm}^3$), uzyskiwane stężenie ozonu osiągało aż $38,2 \text{ g/Nm}^3$ (w temperaturze -60°C). Stężenia te są generalnie niższe od uzyskiwanych w ozonatorach typu barierowego [6], co jednak w znacznym stopniu wynika z prowadzenia doświadczeń przy niższej mocy, mniejszej powierzchniowej gęstości mocy i niższego napięcia zasilającego. Należy uwzględnić również fakt, że prezentowane w literaturze rezultaty osiągane w ozonatorach typu barierowego odnoszą się zwykle do układów wszechstronnie zoptymalizowanych, zarówno w sensie geometrii przestrzeni wyładowczej, jak też sposobu zasilania. W układach wyładowania powierzchniowego optymalizacja taka stanie się możliwa w miarę poznawania korelacji między parametrami elektrycznymi tego typu wyładowania a uzyskiwanym stężeniem ozonu. Ze względu na generowanie wyładowań przy użyciu elektrod zlokalizowanych wewnątrz dielektryka szczególnego znaczenia nabierają nie tylko właściwości samego dielektryka (surowego i zmodyfikowanego), lecz także reżim dopuszczalnych napięć zasilających, częstotliwość prądu, charakter zmian napięcia (szybkość narastania, czas trwania i kształt



Rys. 6. Wyładowania na powierzchni kształtki: powietrze, wymiary rzeczywiste $34 \times 22 \text{ mm}$; czas ekspozycji 1 s.

Fig. 6. Discharges on dielectric surface: air, real dimensions of discharges area $34 \times 22 \text{ mm}$; exposition time 1 s.

impulsów), natężenie pola elektrycznego [11], itp. W ramach doboru parametrów zasilania muszą być równocześnie uwzględniane wymagania stawiane przez dielektryk (np. wytrzymałość elektryczna) i przez zachodzący na jego powierzchni proces chemiczny (m.in. temperatura, skład fazy gazowej, stężenie produktu, powierzchniowa gęstość mocy, energia właściwa, itp.). Niektóre z tych czynników są od siebie zależne, jednak charakter tych relacji nie jest w pełni znany. Na obecnym etapie prac nie stwierdzono różnicy w stężeniach ozonu uzyskiwanych przy różnych konfiguracjach połączeń elektrod (Rys. 2b, c). Efekty tego typu mogą jednak wystąpić przy zasilaniu impulsowym.

Uzyskane dotychczas rezultaty stanowią dużą zachętę do kontynuowania prac poznawczych, zmierzających do zoptymalizowania parametrów wpływających na stężenie i wydajność energetyczną procesu syntezy ozonu. Wykorzystanie wysokonapięciowych wyładowań elektrycznych wytwarzanych na powierzchni dielektryka wydaje się szczególnie atrakcyjne, gdyż powierzchnia ta może stanowić ważny element pośredniczący w energetycznym stabilizowaniu cząsteczek ozonu. Najbardziej znaczące efekty są spodziewane jednak dopiero po osadzeniu krzemionkowej warstwy aktywnej. Prace w tym kierunku są kontynuowane.

4. PODSUMOWANIE

W wyniku przeprowadzonych prac uzyskano i wstępnie scharakteryzowano ceramiczny materiał podłożowy przeznaczony do badań nad syntezą ozonu w warunkach wyładowań elektrycznych wytwarzanych na powierzchni. Zastosowana ceramika glinowa i forma geometryczna kształtek potwierdziły możliwość uzyskiwania dobrze rozwiniętego wyładowywania na powierzchni ceramiki. Wykorzystanie metody wylewania masy lejnnej umożliwiło skuteczne jednoczesne kształtowanie gładkiej powierzchni wyładowczej oraz przestrzeni elektrodowych. Na etapie badań rozpoznawczych, zmierzających do przetestowania rozwiązań prototypowych, metoda ta stanowi tanią alternatywę w stosunku do metody wytłaczania przez ustnik czy stereolitografii [12-14]. Wydaje się, że zastosowany sposób formowania kanałów elektrodowych polegający na termicznym rozkładzie lub spalaniu materiału obcego podczas termicznej obróbki masy ceramicznej można by również wykorzystywać do wytwarzania przestrzeni o bardziej złożonych kształtach. Kształtki tego typu mogłyby stanowić korpus ceramicznych mikroreaktorów laboratoryjnych do innych procesów chemicznych, niekoniecznie elektroplazmowych.

Wyładowania wysokonapięciowe celowo wytwarzane na powierzchni dielektryka stanowią nową dziedzinę, która dopiero wkracza w fazę intensywnych badań. Należy sądzić, że wyładowania tego typu mogą znaleźć zastosowanie również przy badaniu i realizacji innych procesów elektroplazmowych.

Praca stanowi etap przygotowawczy w badaniach nad wyladowaniami powierzchniowymi zachodzącymi na powierzchni aktywowanej krzemionką, finansowanych w ramach projektu badawczego MNiSW N205 012 31/0628.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Masuda S., Akutsu K., Kuroda M.: Ceramic-based ozonizer using high frequency surface discharge. 8th Int. Symp. Plasma Chem., DVII-08, (1987), 816-821
- [2] Masuda S., Koizumi S., Inoue J., Araki H.: Production of ozone by surface and glow discharge at cryogenic temperatures. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 24, 5, (1988), 928
- [3] Korzec D., Finantu-Dinu E.G., Dinu G.L., Engemann J., Štefečka M., Kando M.: Comparison of coplanar and surface barrier discharges operated in oxygen-nitrogen gas mixtures. *Surf. & Coat. Techn.*, 174-175, (2003), 503-508
- [4] Schmidt-Szałowski K., Borucka A., Jodzis S.: Catalytic activity of silica in ozone formation in electrical discharges. *Plasma Chem. & Plasma Proc.*, 10, 3, (1990), 443-450
- [5] Schmidt-Szałowski K.: Catalytic properties of silica packings under ozone synthesis conditions. *Ozone Sci. & Eng.*, 18, (1996), 41-56
- [6] Jodzis S.: Effect of silica packing on ozone synthesis from oxygen-nitrogen mixtures. *Ozone Sci. & Eng.*, 25, (2003), 63-72
- [7] Murata T., Okita Y., Nogouchi M., Takase I.: Basic parameters of coplanar discharge ozonizer. 15th IOA World Congress, London (2001), 3, 39-54
- [8] Humpert C., Pietsch G.J.: Simulation of ozone synthesis in oxygen- and air-fed surface discharge arrangements. 15th IOA Ozone World Congress, London (2001), 3, 15-29
- [9] Li D., Yan K., Kanazawa S., Ohkubo T., Nomoto Y.: Ozone generation characteristics by a silent-surface hybrid type ozonizer. 13th IOA Ozone World Congress, Kyoto (1997), P-11-T, 201-204
- [10] Kozlov M.V., Sokolova M.V., Temnikov A.G., Timatkov V.V., Vereshchagin I.P.: Surface discharge characteristics for different types of applied voltage and different dielectric materials. Proc. 8th Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry, Pühajärve (Estonia), (2002), 1, 43-47
- [11] Haacke M., Humpert C., Pietsch G.J.: Influence of field strength and energy distribution of different barrier discharge arrangements on ozone generation. *Ozone Sci. & Eng.*, 24, (2002), 193-201
- [12] Stampfl J., Liu H-C., Nam S.W., Sakumoto K., Tsuru H., Kang S., Cooper A.G., Nickel A., Prinz F.B.: Rapid prototyping and manufacturing by gelcasting of metallic and ceramic slurries. *Mat. Sci. & Eng.*, A334, (2002), 187-192
- [13] Woesz A., Rumpfler M., Stampfl J., Varga F., Fratzi-Zelman N., Roschger P., Klaushofer K., Fratzi P.: Towards bone replacement materials from calcium phosphates via rapid prototyping and ceramic gelcasting. *Mat. Sci. & Eng.*, C25, (2005), 181-186

S. Jodzis, A. Ostapska, P. Bednarek

[14] Vican J., Gajdeczko B.F., Dryer F.L., Milius D.L., Aksay I.A., Yetter R.A., Development of microreactor as a thermal source for micromechanical systems power generation. *Proc. Combustion Institute*, 29, (2002), 909-916

Summary

CERAMIC DIELECTRIC FOR ELECTROPLASMA OZONE SYNTHESIS UNDER SURFACE DISCHARGE CONDITIONS

The main results of the investigations on ceramic base destined for the ozone synthesis proceeding in electric discharges on dielectric surface were presented. The ceramic materials obtained enables to realize developed on-surface discharges. The outer surface of the dielectric base could be easily modified by the active silica layer spread.