

## ■ 技術賞内容紹介 ■

## 高効率・高濃度オゾン発生器の開発

Development of High Efficiency and High Density Ozone Generator

葛本昌樹\*・田畑要一郎\*\*\*\*・和田昇\*\*

Masaki Kuzumoto Yoichiro Tabata Noboru Wada

太田幸治\*\*・塩野悟\*\*\*\*・八木重典\*\*\*

Koji Ohta Satoru Shiono Shigenori Yagi

## 1. 緒言

環境汚染が重大な社会問題になってからすでに久しい。再び美しい自然を取り戻すために、科学は自らの手で生活環境を元の状態に戻すことが求められている。これまで環境浄化の手段として多くの対策が提案、実施されてきている。その中でオゾンはこれからの環境問題の抜本的な解決に役立つ古くて新しい物質として大きな期待が寄せられている。その理由はフッ素に次ぐ強力な酸化力を持ちながら、自然分解して酸素に戻り残留毒性を生じないこと、また、電気さえあればオンサイトで自由に発生できる手軽さがあることなど、オゾン独自の優れた特性にある。

このように自然環境に優しいオゾンは飲料水の処理をはじめ、各種酸化処理、脱臭、殺菌、消毒、表面洗浄など広い分野で使用され始めている。しかし、オゾンの製造コストが高く、2次生成物に危険性を残すものの安価な塩素が未だに広く用いられることも事実である。さらなるオゾン利用拡大のためには、オゾン生成効率の改善、高濃度オゾンの発生、オゾン発生器の小型化が最も重要なファクタである<sup>1)</sup>。特にオゾン濃度はプロセス速度、すなわち生産性と直接関連するものであり、半導体製造、パルプ漂白、化学処理などの工業分野へのオゾンの適用には高濃度化は欠くことのできない開発要素となっている。

放電励起方式のオゾン発生技術開発に関する歴史は長く、その特性は比較的良く理解されている。特にオゾン生成の基礎過程となる酸素分子の解離による酸素

原子の生成過程、生成された酸素原子と酸素分子と第3体との衝突によるオゾン生成過程については、各反応の速度定数がほぼ定量化されている。しかし、オゾンの分解反応過程は十分理解できているとは言えない。オゾン自身が比較的不安定な物質であり、オゾン分解に関与する速度定数には未知なものが多い。特に、長時間のビーム実験を必要とするオゾンガス中での電子衝突断面積の測定値については、ほとんど報告がない状況である。このようなデータの不足と、これまで高濃度オゾンの利用分野が顕在化していなかったこともあり、発生するオゾン濃度の上限に関する考察、もしくは高濃度化のための研究は活発には行われてこなかった。また、放電ギャップ長やガス圧力などプラズマの特性を決定する主因子が変化したときに発生するオゾン濃度の上限の変化を説明できる理論モデルも存在しなかった。

筆者らは、生成したオゾンの電子衝突による分解効果に着目し、オゾンを分解する低エネルギー電子数を抑制するため高電界放電場を実現し、超高濃度のオゾンを発生する技術開発に着手した。高電界放電場の実現方法として、通常の標準放電ギャップ長1.0mmに対し、1/10程度の極短ギャップ(0.1mm)放電を採用することにした。これまで放電ギャップ長を短くすると換算電界強度が高くなりすぎ、オゾンの生成効率が低下することが知られていた<sup>2)</sup>。また、極短ギャップ放電空間を空間全域にわたって、精度良く構成することも容易ではないため、0.5mm以下の短ギャップ放電領域におけるオゾン発生の報告は極めて少ない。本論では、0.1mm級の極短ギャップ放電領域におけるオゾン発生特性について概説し、超高濃度オゾンが効率的に得られるメカニズムについて検討する。

\*三菱電機先端技術総合研究所環境システム技術部放電応用グループマネージャー

\*\* " " 放電応用グループ

\*\*\* " " 副所長

〒661-8661 尼崎市塚口本町8-1-1

\*\*\*\*三菱電機㈱電力・産業システム事業所産業・環境エンジニアリングセンター専任

〒652-8555 神戸市兵庫区和田岬町1-1-2

## 2. オゾン発生特性に与える放電ギャップ長の影響

### 2.1 換算電界強度E/N

プラズマの特性を決定する基本的パラメータとして換算電界強度E/N (E: 電界強度, N: ガス密度) が知られている. E/Nの物理的意味は, 平均自由行程内(衝突から衝突までの間)に電子が電界から受けるエネルギー量に対応し, 電子エネルギー分布や励起定数などを決定する基礎量である. E/Nの単位として一般にTd (1Td = 1 × 10<sup>-17</sup>Vcm<sup>2</sup>) が使われる. 電界強度Eは放電電圧V\*をギャップ長dで割ることによって得られる. また, 無声放電場において空間平均された放電維持電圧V\*はV-Qリサージュ図(V: 印加電圧, Q: 電荷量)のQ=0を横切る電圧値から直接得られる<sup>3),4)</sup>ため, 上記V\*, d, Nの値から容易にE/Nを評価することができる. 酸素ガス中でのV\*の計測値<sup>5)</sup>をNdの関数として図1に示す. また参考のため, ガス圧力1気圧, 温度300Kにおけるギャップ長dを横軸上に示した. V\*はガス密度とギャップ長の積(Nd)で一義的に決まり, 誘電体の材料や電

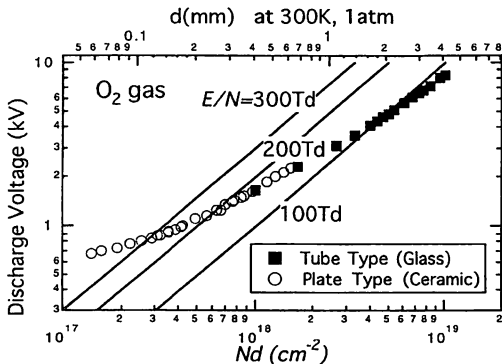


図1 Reduced electric field strength as a function of Nd.

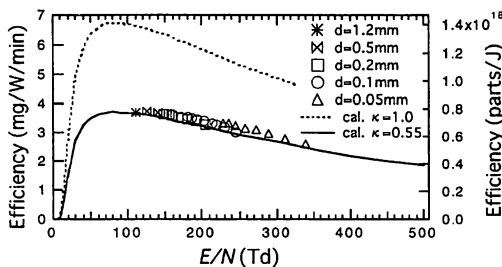
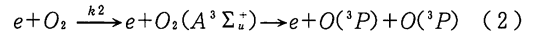
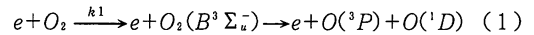


図2 Ozone generation efficiency as a function of E/N.

極構造には大きく依存しない. なお, 図中の直線の傾き(V\*/Nd)がE/Nを表すことになる. Ndの小さい領域ではNdの増大とともにE/Nは急激に減少し, やがて一定値に漸近する. したがって, 換算電界強度の高い空間を実現するにはNdの小さい領域で使用するようになる. しかし, 三体衝突によるオゾン生成の観点からガス密度を低くできないため, 放電ギャップ長を極めて小さく設定することにより, Nd値を下げ, 高E/N放電空間を実現した.

### 2.2 酸素原子生成効率

オゾン生成の第1ステップは放電プラズマ内で電子衝突により酸素分子を解離し, 酸素原子を発生するプロセスである. 式(1), (2)に示すように酸素分子と電子の衝突により酸素原子が生成される.



ここで, eは電子を示し, k1, k2はそれぞれの反応の速度定数を表す. 生成された酸素原子は三体衝突によりオゾンに変換される(O + O<sub>2</sub> + M → O<sub>3</sub> + M). ただし, Mは第三体物質を示し, 反応はしないがエネルギー吸収に関与する. 詳細の説明は省略するが, 単位エネルギーΔEあたりに生成できる酸素原子数n1は(1), (2)式の反応速度定数k1, k2および換算電界強度E/Nを用いて(3)式で与えられる<sup>6)</sup>.

$$\frac{n1}{\Delta E} = \kappa \frac{2(k1+k2)}{q_e v_{de}(E/N)} \quad (3)$$

ここで, κは放電エネルギーの中で電子が消費するエネルギーの割合, qeは素電荷(1.6 × 10<sup>-19</sup>C), vdeは電子のドリフト速度である. 酸素ガス中において, 換算電界強度E/Nとオゾン(酸素原子)生成効率の関係を(3)式から計算した結果を図2に波線で示す<sup>7)</sup>. ここで計算に必要な定数はBoltzmann方程式を解析することによって求めた. 図2の特性は電子衝突による酸素原子の発生効率を示すが, 酸素原子密度が十分低い場合には, 生成された酸素原子はすべてオゾンに変換されるため, 低オゾン濃度域におけるオゾン発生効率(最大オゾン発生効率)と解釈することもできる. 図中, 各記号は実験結果を示し, κ=0.55を仮定した実線と特性は良く一致する. 換算電界強度E/Nが50Tdから150Tdの広い範囲に渡って高いオゾン発生効率を得られる. 従来からオゾン発生に最適とされているギャップ長1.0mmの動作条件における換算電界強度は図1から100Td程度であり, 酸素原子発生には最

も効率の高い領域であることがわかる。既に指摘されているように、より短ギャップ領域で動作するとE/Nが高くなりすぎて、この酸素原子発生効率は低下する<sup>2)</sup>。これまで短ギャップ化の研究が進められなかったのは、この発生効率の低下に起因するところが大きい。ただし、前述のように、E/NはNdの積によって決定されるため、たとえ0.1mm程度の極短ギャップ領域で動作しても、高圧力ガス下で使用することにより、酸素原子発生効率（最大オゾン発生効率）を改善することは可能である。

2.3 ガス温度

オゾンの生成・分解反応はガス温度に敏感であり、ガス温度上昇によりオゾン濃度（発生量）は低下する。したがってガス温度を低く保つことは高効率オゾン発生において極めて重要な要素である。片側の電極（通常接地電極）だけを冷却するオゾナイザの放電場における放電ギャップ(x)方向のガス温度 $\theta(x)$ は、均一発熱を仮定し、境界条件 $\theta|(x=0)=T_w$ 、 $d\theta/dx|(x=d)=0$ のもと、熱伝導方程式を解くと、(4)式で与えられる。ただし、放電空間に導入されるガスの温度は冷却水温度 $T_w$ に等しいと仮定し、 $x=0$ は冷却側の電極面、 $x=d$ は非冷却側の電極面の位置を示す。

$$\theta(x) = (1 - \eta) \frac{W/S}{k} \left(x - \frac{x^2}{2d}\right) + T_w \quad (4)$$

ここで、 $W/S$ は放電電力面密度、 $d$ はギャップ長、 $k$ はガスの熱伝導率である。また、 $\eta$ はオゾン発生効率を示し、オゾン生成に寄与しなかったエネルギーがガス温度に変換されるとした。(4)式において $x=d$ とおいた最大ガス温度は、非冷却側電極の表面温度 $T$ と一致し、(5)式となる。

$$T = \theta(d) = (1 - \eta) \frac{W/S}{2k} d + T_w \quad (5)$$

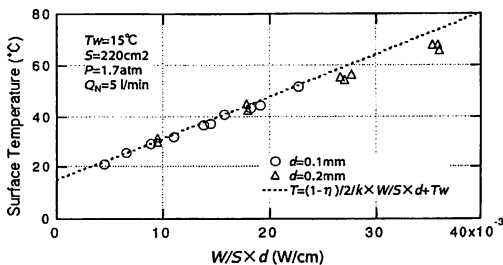


図3 Surface temperature measurement of the non-cooling electrode.

また、平均ガス温度 $T_{av}$ は次式で与えられる。

$$T_{av} = \frac{1}{d} \int_0^d \theta(x) dx = (1 - \eta) \frac{W/S}{3k} d + T_w \quad (6)$$

(5)、(6)式からもわかるように、ガス温度の定義により係数は変化するものの、ガス温度を決定する基本量は、 $(W/S) \times d$ である。従って、ガス温度上昇を低く抑えるためには、電力密度 $W/S$ を小さく（装置を大きく）設定するか、放電ギャップ長を短く設定するかの選択となる。短ギャップ放電の採用はガス冷却の観点からは極めて有効な方法であるといえる。

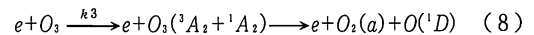
図3は、ギャップ長0.1mm、0.2mmにおける非冷却側電極の表面温度の実測値 $T$ を、 $(W/S) \times d$ の関数で整理した結果<sup>9)</sup>である。図より、非冷却側電極の表面温度は、ギャップ長によらず、 $W/S \times d$ の関数として、ほぼ一義的にまとめられる。図において、破線は(5)式による計算結果である。実験結果との良い一致が確認できる。なお、放電電力の約10%がオゾンの形で放電場から除去されるため、計算には $\eta=0.1$ を用いた。

なお、接地金属電極のみを冷却した場合について説明したが、高圧電極も同時に冷却することにより平均ガス温度は(7)式のようになり、片面冷却方式に比較して4倍冷却効果を改善でき、放電電力密度を増大できることから、さらなる発生器のコンパクト化が可能になる<sup>10)</sup>。

$$T_{av} = \frac{1}{d} \int_0^d \theta(x) dx = (1 - \eta) \frac{W/S}{12k} d + T_w \quad (7)$$

2.4 電子衝突によるオゾン分解機構

放電動起方式では、(1)、(2)式に示したように電子衝突によりオゾンの基となる酸素原子を生成するが、同時に生成されたオゾンを分解（解離）することが知られている。電子衝突による解離過程は次のように表せる。



前述のように、オゾンの電子衝突解離に関する断面積の測定は困難であり、報告例は極めて少ない。このため、式(8)の反応速度定数は現在も未定のままである。実験結果との整合から、 $k_3 = \alpha(k_1 + k_2)$ の形で酸素の解離速度定数との比で数多くの報告例があるが、その値は、Samoilovichら<sup>9)</sup>は $\alpha=5$ 、Elliassonら<sup>10)</sup>は $\alpha=8$ 、Devinは $\alpha=12$ 、八木ら<sup>12)</sup>は $\alpha=20$ 前

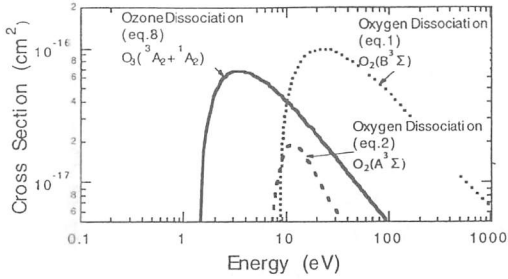


図4 Dissociation cross section for O<sub>3</sub> and O<sub>2</sub>.

後と報告者によって大きく異なっている。これは各報告者の実験条件，すなわち放電ギャップ長d，ガス密度Nの違いに起因すると思われる。Keto<sup>13)</sup>により報告されたオゾンの解離衝突断面積の計算結果を図4に示す。オゾンの解離しきい値は酸素の解離しきい値よりも低いことがわかる。従って，オゾン発生において，酸素の解離しきい値よりもエネルギーの低い電子は，オゾン生成に寄与しないだけでなく，生成したオゾンの分解にも働いていることが想像できる。特にオゾン濃度が高い領域では，低エネルギー電子の衝突によるオゾンの分解効果が顕著になると考えられる。

Boltzmann方程式から酸素ガス中でのオゾンの電子衝突解離速度を式(9)により算出した。

$$k_3 = \sqrt{\frac{2}{m}} \int \sqrt{\varepsilon} f_0(\varepsilon) Q(\varepsilon) d\varepsilon \quad (9)$$

ここで，mは電子の質量， $\varepsilon$ は電子エネルギー， $f_0(\varepsilon)$ は電子エネルギーの分布関数， $Q(\varepsilon)$ はオゾンの解離衝突断面積である。なお，微量のオゾン混入により電子エネルギー分布 $f_0(\varepsilon)$ は変化しないと仮定して酸素ガス中における $f_0(\varepsilon)$ を用いて計算を行った。その結果<sup>14)</sup>を図5に細線で示す。ただし，Ketoの報告した解離準位以外にもオゾンの電子衝突解離準

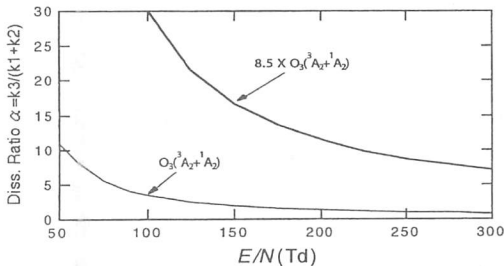


図5 Estimation for rate coefficient of ozone dissociation by electron impact.

位が存在するため，筆者らは実験結果との整合からKetoの報告値を8.5倍して算出した $\alpha$ 値(図5太線)を提案している。次項以降のオゾン発生特性の解析には図5の太線で示した電子衝突によるオゾンの分解(解離)効果を考慮している。換算電界強度 $E/N$ が高くなると，オゾンを分解する低エネルギー電子数が減少し，オゾンの解離速度は小さく抑えられる。このようにギャップ長やガス密度などの放電条件により $E/N$ が変化し，オゾンの解離率 $\alpha$ も変化することがわかる。これまで $\alpha$ の報告値が5-20の範囲で確定できなかったのは，実験条件すなわち，動作する $E/N$ の領域の違いに起因すると思われる。通常のオゾン発生器における換算電界強度は100Td程度であり，電子衝突により効率的に酸素原子は生成するものの，高オゾン濃度領域においては大量のオゾンを分解していたことが予想される。

### 3. 短ギャップオゾン発生器の特長

#### 3.1 構造

新型のオゾン発生器の構造図を図6に示す<sup>8,15)</sup>。セラミック円板( $\phi$  8インチ×1mm)の片面に導電性膜を形成し，誘電体高電圧電極とした。この高電圧電極と水冷した接地金属電極の間に，金属製の放射状スペーサを挟み込むことにより，極短ギャップの放電空間を構成する。図において，誘電体電極と接地電極の間で，スペーサのない部分が放電空間となり，ギャップ長は挿入するスペーサの厚みで決定できる。ここでは，ギャップ長(スペーサ厚み)を0.1mmとした。

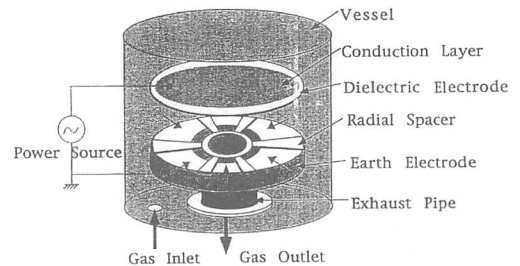


図6 Configuration of new ozone generator.

電極部は図示のように圧力容器に収納され，容器外部から原料ガスを供給する。原料ガスは放電空間を通過後，接地電極中央部に設けられたガス排出用の穴からオゾン化ガスとして容器外へ排出される。放電空間とガス通路を完全に一致できることがこの方式の大き

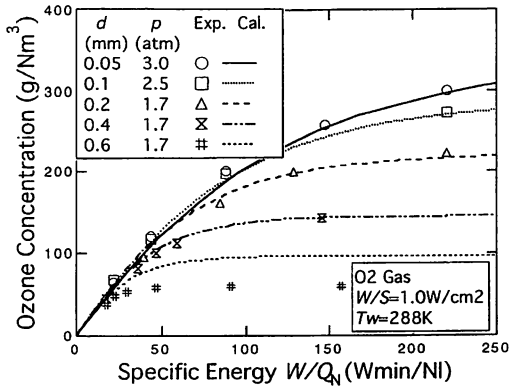


図7 Ozone generation characteristics for various discharge gap lengths at discharge power density of  $1\text{ W/cm}^2$ .

な特長である。また、この電極対で構成した放電空間を多段に重ねることで容易にオゾン発生量を増大することができ、各放電空間にガスを分岐するための特別なガス配管も全く必要ない。

### 3.2 ガス冷却効果

新型オゾン発生器のオゾン発生特性を図7に示す<sup>14)</sup>。実験条件は図示の通りで、図はギャップ長を0.05mmから0.6mmまで変化したときの、放電電力密度 $W/S=1.0\text{ W/cm}^2$ におけるオゾン発生特性を示したものである。横軸はオゾン発生基礎パラメータである放電エネルギー比： $W/Q_N$  ( $W$ ：放電電力、 $Q_N$ ：ガス流量、添字Nは標準状態を示す)<sup>16)</sup>で示した。 $W/Q_N$ はガス分子1個が受ける放電エネルギーを意味し、 $1\text{ W min/Nl}=1.4\times 10^{-2}\text{ eV/molecule}$ で換算できる。図中、各種線は計算結果を示す。ギャップ長が短くなるほど得られるオゾン濃度は高くなる。放電空間を短ギャップに構成することにより、空間のガスを効率的に冷却することができ、極めて高い放電電力密度 ( $1\text{ W/cm}^2$ ) で $300\text{ g/Nm}^3$ を超える超高濃度のオゾンを得ることが可能になった。

### 3.3 オゾン分解抑制効果

ガス温度を決定する基本パラメータである $(W/S)\times d$ を $0.02\text{ W/cm}$ で一定にしたときのオゾン発生特性を図8に示す<sup>7)</sup>。それぞれのギャップ長 $d$ 、放電電力密度 $W/S$ は図中に示す通りである。

式(6)から計算すると、図8の各特性は、すべて平均ガス温度312Kにおけるオゾン発生特性と解釈できる。ガス温度一定の条件で計測したオゾン発生特性であるにも拘わらず、その特性は、特に高濃度領域においてギャップ長に大きく依存する。すなわち、ガス

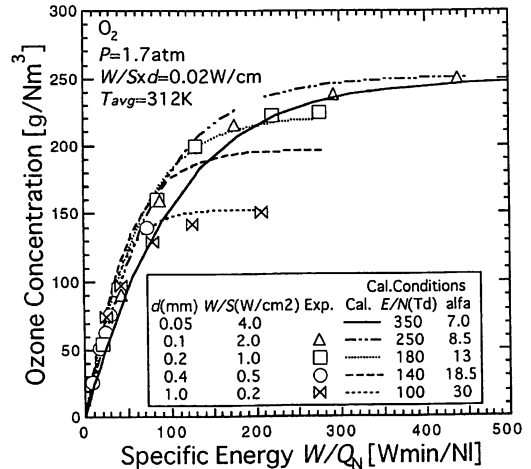


図8 Ozone generation characteristics for various discharge gap lengths at constant gas pressure and temperature.

温度が一定の条件でも、ギャップ長が短くなるほど高濃度のオゾンが得られている。注目すべきは、低オゾン濃度領域では、ギャップ長が短いほどオゾン発生効率が低いにも拘わらず、高濃度領域ではその傾向が逆転している点である。これは長ギャップ (1.0mm) 放電では $E/N$ が100Td前後で、図2に示すように、酸素原子発生効率がよく、従ってオゾン分解効果が無視できる低オゾン濃度領域ではオゾン発生効率が高い。しかし、オゾン濃度が増大すると図5に示すように電子衝突によるオゾンの分解効果が顕著になるため、得られる最大濃度は低くなる。この現象は図5の電子衝突によるオゾン分解効果を考慮して初めて説明できる。この効果を考慮して計算した結果を各種線で示しているが、実験結果との極めて良い一致が確認できる。

### 3.4 高圧力オゾンの発生

放電の主パラメータは前述のようにガス密度 $N$ とギャップ長 $d$ の積 ( $Nd$ 値) で決定されることが多い。プラズマの安定性にも同様の傾向がある。したがって極短ギャップを用いると、高圧力下でも安定なプラズマを実現しやすくなり、高圧力オゾンの直接発生が可能になる。被処理物質にオゾン注入する場合、注入量はオゾン密度に比例する。したがってリアクタをコンパクトに設計するためにはオゾン密度 (濃度、圧力) を増大することが必要になる。近年注目されている中濃度パルプのオゾン漂白では、既設設備を流用するためには、7気圧、 $240\text{ g/Nm}^3$ 程度の超高圧力・高濃度オゾンが必要とされている<sup>17)</sup>。

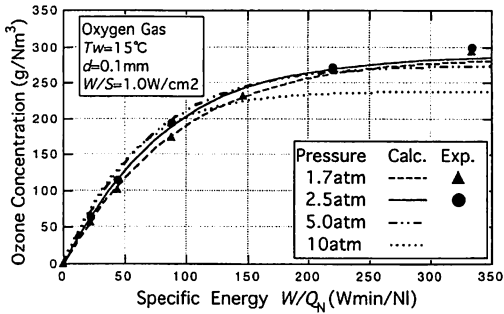


図9 Ozone generation characteristics for various gas pressure.

放電ギャップ長0.1mにおいて、ガス圧力を変化したときのオゾン発生特性を図9に示す<sup>12)</sup>。ギャップ長が小さいため、ガス圧力を10気圧まで上げて、E/Nの低下は小さく、200g/Nm<sup>3</sup>以上の高濃度オゾンが得られることが予想できる。既に、0.05mmの放電ギャップ長を用いて、パルプ漂白に要求される7気圧、240g/Nm<sup>3</sup>の超高圧力・高濃度オゾンの発生が実現されている<sup>18)</sup>。

#### 4. 結 言

オゾンの分解過程に着目し、生成したオゾンの分解を抑える新型のオゾン発生器のコンセプトおよび性能について概説した。従来の常識を超えた極短ギャップの放電空間でオゾンを生成することにより(1)コンパクトな発生器から、(2)高濃度のオゾンを(3)高圧力に発生することが可能になった。今後、高圧・高濃度のオゾン利用が期待される下水処理などの水環境分野やパルプ漂白、半導体製造などの工業分野への適用拡大が期待される。オゾンは“環境に優しい酸化剤”であり、多様なニーズに応えるポテンシャルを持つと思われる。今後その重要度はますます高くなって行くと考えられる。

本技術開発により、第13回技術賞を授与されたことを身に余る光栄と感謝します。今後、この技術を産業

において広く実用化することを責務と考えます。

#### 文 献

- 1) 電気学会誌 特集“応用の輪が広がるオゾン”, Vol. 114, No. 10, pp.635-659 (1994)
- 2) J. Drimal, V. I. Gibalov and V. G. Samoylovich : Czech. J. Phys. B 38, 643-8 (1988)
- 3) 田中正明, 八木重典, 田畑則一 : 電気学会放電研究会, ED-84-50 (1984)
- 4) S. Yagi and M. Kuzumoto : Aust. J. Phys. Vol. 48, 411 (1995)
- 5) M. Kuzumoto, J. Kitayama and Y. Tabata : 3rd International Conferences on Reactive Plasmas (ICRP), Nara, Japan (1997)
- 6) 葛本昌樹, 田畑要一郎, 広辻淳二 : 電気評論 3月号 p.49 (1996)
- 7) J. Kitayama and M. Kuzumoto : J. Phys. D30, 2453 (1997)
- 8) 葛本昌樹, 田畑要一郎, 吉沢憲治, 八木重典 : 電気学会論文誌A Vol. 116, No. 2 (1996)
- 9) V. G. Samoilovich, M. P. Popovich, Y. M. Emel'yanov and Y. V. Filippov, Russ. J. Phys. Chem. 40, 287-90 (1966)
- 10) B. Eliasson, M. Hirth and U. Kogelschatz : J. Phys. D : Appl. Phys. 20, 1421-37 (1987)
- 11) J. C. Devins : J. Electrochem. Soc. 103, 460-6 (1956)
- 12) S. Yagi and M. Tanaka : J. Phys. D : Appl. Phys. 12, 1509-20 (1979)
- 13) J. W. Keto : J. Chem. Phys., Vol. 74, No. 8, 15 (1981)
- 14) M. Kuzumoto, Y. Tabata and J. Kitayama : 13th World Congress of International Ozone Association, Oct., Kyoto (1997)
- 15) M. Kuzumoto, Y. Tabata and S. Yagi : 12th World Congress of International Ozone Association, May, France (1995)
- 16) 田畑則一, 田中正明, 八木重典 : 電気学会論文誌, B-13, 97, No. 2 (1977)
- 17) 葛本昌樹, 和田昇, 太田幸治 : 紙パルプ技術タイムス 5月号, p. 7 (1998)
- 18) 太田幸治, 和田昇, 葛本昌樹 : 第7回日本オゾン協会年次研究講演会11 p.37 (1998)
- 19) 太田幸治, 和田昇, 葛本昌樹 : 電気学会論文誌A Vol. 120, No. 6 p. 696 (2000)