

小特集

大気圧非平衡プラズマの環境工学への応用

3. オゾン生成

山部長兵衛
(佐賀大学理工学部)

Ozone Generation

YAMABE Chobei

Department of Electrical and Electronic Engineering, Saga University, Saga 840-0027, Japan

(Received 4 December 1997)

Abstract

Fundamental processes of oxygen and air in ozone generation are presented. The maximum efficiency of ozone generation is estimated using a silent discharge method in oxygen to be about 400 g/kWh, and its values are shown to depend on the values of $[O]/[O_2]$ and reduced electric field E/n . The influence of an excited ozone on ozone generation efficiency is also introduced.

Keywords:

ozone generation, silent discharge, micro-discharge, surface discharge, dissociation process, electron energy, oxidation

3.1 はじめに

近年、地球環境問題が世界的規模で話題になる中で、“オゾンホール”や“オゾン層破壊”といった成層圏の“オゾン”を対象とした言葉をよく耳にする。オゾン (O_3) はギリシャ語で“臭い”という意味を持ち、その名のとおり、独特の刺激臭をもち一般的には有毒ガスである。電気火花が生じるときに独特の刺激臭が発生することが1700年代末に明らかにされたが、当時、あまりその追求はされなかった。その後、水の電気分解の研究を行っていた Schönbein によって1839年に“オゾン”が発見され、さらに20年以上の年月を経てこの“オゾン”なる物質がO原子3個で構成された O_3 であることが Soret により1865年に明らかにされた。ほぼこれと時を同じくした1857年に、Siemens は放電によってもオゾンが発生することを見出し、このことが、近年の工業用大型オゾン発生器開発のスタートとなった。

オゾンは常温で無色の気体で、その分子量は48、密度

author's e-mail: yamabe@esp.ee.saga-u.ac.jp

が2.144 g/l (0℃, 1気圧)である。オゾンは15%以上の高濃度になると青みがかった色を呈する。また、オゾンは容易に第3原子を分離するため、自然界ではフッ素 (F_2) に次ぐ強い酸化力を持っている。この化学的に活性な性質を利用して、今日では殺菌、酸化、脱色、脱臭など多くの用途にオゾンが用いられている。このため、オゾン発生の高効率化、単位時間あたりの発生量で表した場合の大容量化およびオゾン発生器のコンパクト化などのための研究や技術革新が国内外において活発になされてきた。

オゾンの発生方法としては、(1)無声放電方式 (Fig. 1 参照)、(2)沿面放電方式、(3)紫外線照射方式、(4)水の電気分解による方式などがある。それらの一部について Table 1 に示す。しかしながら、大容量のオゾン生成には効率の面から、もっぱら無声放電を用いた従来型オゾン発生器 (電気工学の分野ではオゾナイザ: Ozonizer と呼ばれているので、ここではこの名称を用いる) が利

Table 1 Outline of different types of ozone generation methods.

method	UV		discharge		electrolysis
generator	low pressure Hg lamp		silent discharge tube		electrolytic cell
power source	50Hz	several W ~ several hundreds W	10~20kV 3~7kV	50Hz~2kHz 5~10kHz	~ V(DC)
reaction	$O_2 + h\nu (185nm) \rightarrow 2O$ $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$		$O_2 + e (>5eV) \rightarrow 2O$ $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$		$3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e$
materials	room air		dry air	dry O_2	ion exchange water
efficiency	550 kWh/kg		20 kWh/kg	10 kWh/kg	60 kWh/kg
concentration	0~20ppm		3%	6%	20%
yield	Several $\mu g/h \sim 1 g/h$		~30 kg/h	~60 kg/h	0.1~1 kg/h

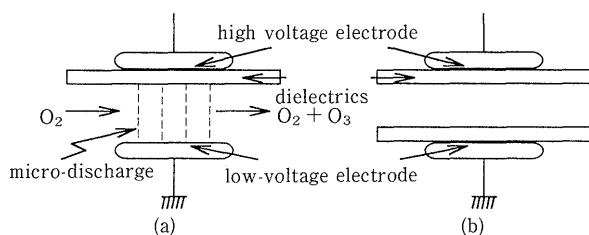


Fig. 1 Fundamental configurations of silent discharge type of ozonizer.

用されているのが実情である。ここでは、これらの方式によってオゾン生成を行う場合の原理および基礎的な特性について述べる[1-6]。

3.2 オゾン発生原理

[無声放電方式]

(1)オゾン発生の基礎（酸素中）

無声放電方式を利用した従来型オゾナイザの基本的な構造を Fig. 1(a) および (b) に示す。これは1対の平行電極の一方または両方の面に誘電体(主にガラス)層が設けられ、図中の矢印方向に乾燥空気または酸素などの原料ガスが大気圧近傍の圧力で供給される。この時、両電極間に交流高電圧が印加されると、放電による化学作用で原料ガスの一部がオゾンになり、オゾナイザ出口よりオゾン化ガスが出てくる。この間、短時間に発生と消滅を繰り返す多数の微細なパルス放電（micro discharge：微小放電）が観測される。この放電のことを総称して無声放電（silent discharge）またはオゾナイザ放電と呼んでいる。オゾンを発生させる場合、原料ガス中に水分が含まれていると、オゾン生成量の減少を招くため、露点温度を $-50^{\circ}C$ 以下に除湿する必要がある。また、オゾナイザへの供給電力の大部分が熱になり、電極部やガスの温度を上昇させ、生成オゾンが熱分解などで減少する恐れがある。このため、電極の十分な冷却なども効率的オゾン生成にとって重要となる。無声放電により生じ

Table 2 Typical values for a micro-discharge generated by a silent discharge in oxygen at 1atm.

radius (μm)	~100
pulse duration (ns)	~2
electric charge (C)	~ 10^{-10}
current density (A/cm^2)	~ 10^3
electron density (cm^{-3})	~ 10^{14}
energy density (J/cm^3)	~ 10^{-2}
reduced electric field ($V \cdot cm^{-1}$)	~ $(1 \sim 2) \times 10^{-15}$
mean electron energy (eV)	~5

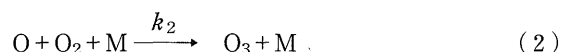
る微小放電柱の代表的なパラメータの値を Table 2 に示す。

つぎに、まず簡単な酸素ガス中でのオゾン形成の時間的、空間の様子について述べる。オゾン形成には主に次の2つの過程を経てなされる。

1) 微小放電柱に生じた電子による酸素分子の解離



2) 1) の後に生じる3体衝突反応



ここで、 $M=O$, O_2 または O_3 である。(1)式の反応は非常に速く、 O 原子形成の時間としてはほぼ微小放電柱を流れる電流パルスの幅 ($\tau_1 \approx 2$ ns) 程度と考えられる。電流のパルス幅 τ_1 は電離および付着が主な過程であると考えられ、次式で与えられる[7]。

$$\tau_1 = [8/n(d\bar{\rho}/dt)]^{1/2} \Big|_{j=j_{\max}} \quad (3)$$

ここで j および $j_{\max}$ はそれぞれ電流密度および最大電流密度を示す。また、

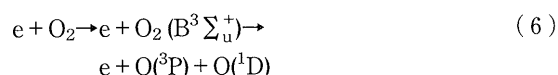
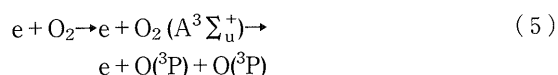
$$d\bar{\rho}/dt \approx d(\rho_1 - \rho_2)/dt = [d(\rho_1 - \rho_2)/d(E/n)] \cdot [d(E/n)/dt] \quad (4)$$

ここで、 ρ_1 , ρ_2 はそれぞれ電離および付着速度定数であり、 $\bar{\rho}$ は実効電離速度定数である。これらの速度定数は換算電界 E/n の関数である。 E は電界で、 n は粒子数

密度であり、1気圧では 2.4×10^{19} 個/cm³ である。 E/n の物理的意味は、電子が平均自由行程(衝突から衝突までの平均移動距離)の間に電界から得るエネルギーに関係する量を表している。

(a) 酸素分子の解離過程

酸素分子のポテンシャルエネルギーと原子間距離の関係を Fig. 2 に示す。図中の矢印は O_2 の基底準位から電子状励起準位へのフランク-コンドン領域を示す。酸素分子の解離に関するエネルギー準位は約 6 および 8.4 eV である。このときの反応過程は、



である。これら式(5)、(6)を一括したものが前述の式(1)である。上式の、 $O_2(A^3\Sigma_u^+)$ および $O_2(B^3\Sigma_u^+)$ は励起状態の O_2 分子を示している。酸素放電中では、励起酸素原子 $O(^1D)$ は 10 μ s 以内に衝突によってクエンチされる。 $O(^1D)$ の周囲に O_3 が存在する場合には、次式で示される O_3 分解反応がすばやく起こる。



つぎに、(2)式の反応による 1 bar ($=10^5$ Pa $\approx$ 1 気圧)、300 K での O_3 の形成時間 τ_2 は $1/(k_2 n^2) \approx 3 \mu$ s と考えられる。 k_2 は(2)式の反応に対する反応速度定数である。

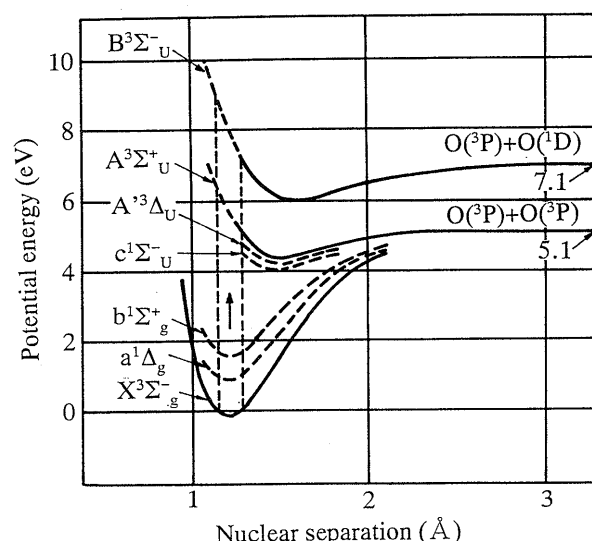


Fig. 2 Potential energy of oxygen molecule.

その後、生成オゾンが時間 τ_3 をかけて微小放電柱の周囲に拡散するものと考え、この τ_3 の評価としては、 $\tau_3 \approx \pi R^2/D \approx 1.6$ ms 程度と考えられる。ここで、 D は酸素中の O_3 の拡散係数 (≈ 0.2 cm²·s⁻¹) である。したがって、上記の関係より $\tau_1 \ll \tau_2 \ll \tau_3$ となっている。

1 気圧における原子および分子の平均自由行程は 100 nm ($=10^{-7}$ m) のオーダーであり、この値は、微小放電柱の直径 ($\approx 200 \mu$ m $= 2 \times 10^{-4}$ m) に比べ約 3 桁小さい。このことから、微小放電柱内では、一様連続性のものとして扱うことができる。また、ギャップ長 d (実用装置では約 1 mm) に比べ電極降下領域(電極直前の電界の大きくなっている領域で、1 気圧ではこの領域が 10 μ m $= 10^{-2}$ mm 以下である)は無視できる。

(b) 電子エネルギーの各反応への配分

さて、オゾン形成は、(1)式で示されるように、主に電子の関与した反応によるため、オゾナイザに注入されたエネルギーのうち、どれだけ効率よく電子にエネルギーが配分されたかが重要となる。いいかえると、電界が印加されているところをイオンが移動すれば、イオンも電界からエネルギーを得ることになり、オゾン生成効率の低下を招き好ましくない。印加電圧パルスがイオンの移動時間(電極の間隔が 1 mm の場合には約 2 μ s)よりも十分短いか、またはイオンの密度が非常に大きくイオン再結合がイオンの移動時間よりも十分に速く起こるような場合には、ほとんどの注入エネルギーは電子に配分される。酸素ガスの放電柱で、生成された電子が持つエネルギーが酸素分子の解離、電離、振動、回転および弾性衝突などの反応に配分される様子を計算した結果によると、換算電界 E/n が $100 \leq E/n \leq 300$ Td の広い範囲にわたって電子エネルギーの約 80 % が酸素分子の解離に使われる[8]。この様子を Fig. 3 に示す。ここで、1 Td (タウンゼント) $= 10^{-17}$ V·cm² である。

このように酸素ガス中では、電子の持つエネルギーのかなりの部分が酸素分子の解離に使われるのに対し、空気原料中では、ほぼガスの分圧に応じて電子エネルギーが酸素および窒素両ガスに分配される。このため、窒素分子の振動励起に多くのエネルギーが消費されることになり、このことがオゾン生成効率を減少させる原因の一つとなっている。

(c) オゾン生成効率の上限

電子衝突解離(1)式で生成した酸素原子は種々の反応で消滅するが、そのうちの一つはオゾン生成過程の主反応(2)式である。ここでは、(2)式が酸素原子消滅の唯一の反応であると仮定してオゾン生成効率の上限を考える。

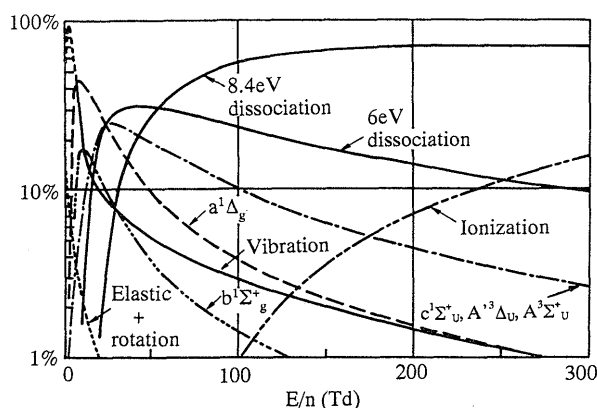


Fig. 3 Energy transfer of electron energy into various reaction as a function on E/n .

たとえば、1個の電子が1cm移動する間に生成される酸素原子の数 n_1 は電子衝突の解離速度定数 k_1 を用いて、 $n_1 = 2k_1n/V_d$ で表される。ここで、 n は酸素分子数密度、 V_d は電子の移動速度である。したがって1個の電子が電界 E のもとで1cm動く間に電界から得るエネルギー $\Delta W (=eE, e$ は電子の電荷)がわかれば、これらの比を求めることにより、単位エネルギーあたり、得られる酸素原子数 $n_1/\Delta W$ が求まる。すなわち、これはある換算電界 E/n のもとでの最大オゾン生成効率を表し、それらの最大値がオゾン生成効率の上限値となる。計算結果によれば、オゾン生成効率の上限は約400 g/kWh(または、2.5 kWh/kgO₃に相当)と推定される。これらの様子を微小放電柱の中における相対酸素原子密度 X_{10} ($=[O]/[O_2]$)をパラメータとしてFig. 4に示す[9]。酸素分子の電子衝突解離速度定数 k_1 の値は E/n の値により大きく変化するが、オゾン生成効率 ($n_1/\Delta W$) は $100 \leq E/n \leq 200$ Tdの範囲(この範囲は一般のオゾナイザの動作領域に相当する)ではあまり E/n の値に依存しない。計算によると、電子エネルギーのせいぜい30%がオゾン生成に利用されるのみで、残りの大部分は熱となる。このため、前述の冷却が必要となる。

これまででは、電子衝突解離により生成した酸素原子は、すべてオゾンに変換される理想的な場合について述べたが、実際には、酸素分子に戻る種々の反応によってオゾンへの変換が100%でなくなる。

オゾン形成過程には多種類の粒子と多くの反応が複雑に絡み合っているが、各反応の反応速度定数を用いることによって、その過程がかなり明らかになっている。酸素中では、電流パルスの幅は前述のごとく2~3 nsであ

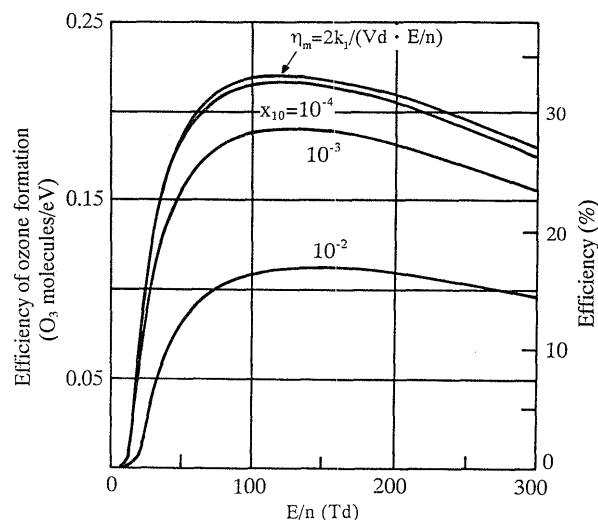


Fig. 4 Generation efficiency of ozone as a function of reduced electric field E/n for different ratio of $[O]/[O_2]$.

り、荷電粒子は比較的速く消滅する(たとえば、~100 nsで荷電粒子密度と $[O_2]$ の比が 10^{-7} 程度になる)。また、電子衝突による酸素分子の解離も非常に速く起こり電流パルスの終わるころには定常となる。一方、オゾンの形成はほぼ10 μ s後に終わり(このときの $[O_3]/[O_2]$ は、ほぼ 10^{-5} である)、振動励起状態の O_3^* (主に非対称伸縮モード)の存在は最終生成オゾン量を減少させる[8]。(1)式の反応によって生成される O_3 はほとんどは、初期の段階では振動励起状態の O_3^* であると考えられている。さらに、



の反応は、次式の反応



に比べて約1,600倍の大きさの反応速度定数の値をもつ。

酸素原子のオゾンへの変換効率 $[O_3]/[O]$ は O_2 の解離度 $X_{10} = [O]/[O_2]$ が大きくなるにつれて変換効率は著しく低下する。この低下に振動励起オゾン O_3^* が(5)式の反応により大きく影響している。すなわち、 O_3^* がある場合には、 $[O]/[O_2] > 10^{-4}$ の領域でオゾン形成効率(O_3 分子/eV)が著しく減少し、一方、 O_3^* のない場合には、 $[O]/[O_2] > 5 \times 10^{-3}$ で減少する。この様子をFig. 5に示す。なお、典型的な微小放電柱での O_2 分子の解離度 X_{10} の値としては 10^{-3} のオーダーと評価されている。酸素中における微小放電終了後の各種粒子の時間変化をFig. 6に示す。

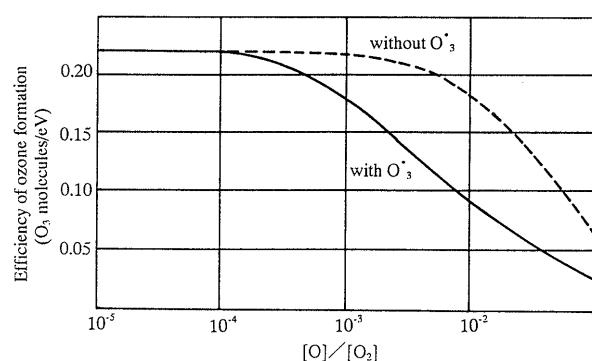


Fig. 5 Ozone generation efficiency as a function of relative concentration of atomic oxygen $[O]/[O_2]$ with and without excited ozones.

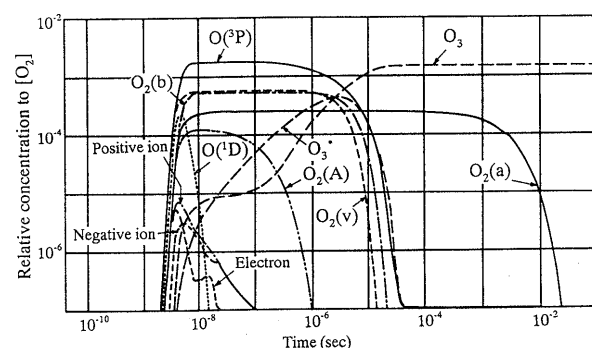


Fig. 6 Normalized concentration of each species with time.

(2) 空気原料によるオゾン生成

乾燥空气中で、ギャップ長 1 mm、誘電体の厚さ 3 mm（比誘電率 $\epsilon_s=5$ ）の場合、微小放電柱を流れる電荷量として約 1 nC が測定されている。一方、微小放電の横方向への拡がり電子の移動によるもので、電子の半径方向への拡がりの時間変化は、

$$\gamma(t) = \sqrt{2t \cdot D} \quad (10)$$

と表される。拡散係数 D は中性ガス密度に反比例するので、放電柱の半径の圧力依存性は

$$\gamma(p) = \gamma_0 / \sqrt{P/P_0} \quad (11)$$

と表すことができる。定数 γ_0 は 1 bar (= 10^5 Pa) での放電電流の測定値および計算値より求められる。空気原料オゾン発生器の場合、ギャップ長 d_1 および圧力 p を変化させたときの半径 $\gamma(p, d_1)$ は

$$\gamma(p, d_1) = 150 [\text{mm}] \times \left[\frac{\sqrt{d_1 [\text{mm}]} }{P [\text{bar}]} \right]^{1/2} \quad (12)$$

で表される[7]。

また近年、イメージコンバータカメラによる放電の進展に関する時間的および空間的観測結果を、微小放電柱の数値シミュレーションにより表すことが可能となった。シミュレーションの結果は陰極向きストリーマおよびストリーマとグロー領域の間に現れる暗部など観測結果をよく再現している。空気原料ガスの圧力を 1.2~2.6 bar の範囲で変化させたときの微小放電電流パルスの半値幅の計算値と測定値の関係、また、オゾン生成効率 (g/kWh) と換算電界 E/n (Td) の関係では測定値と計算値はほぼよい結果を得ている。ただし、 $p=1.2$ bar の場合である。計算では、 $[O]/([O_2]+[N_2]) \approx 5 \times 10^{-4}$ であって、このとき、ほぼ 90 % の O 原子が O_3 に変換される。

空気を原料としてオゾン生成する場合、得られる最大オゾン生成効率および最大濃度は純酸素の場合のほぼ半分である。電子衝突による窒素分子の励起および解離が微小放電柱で起こり、電子衝突による O_2 分子の解離のほかに次式で示す反応によりオゾン生成の可能性のある酸素原子が生成される。



ここで、 $N_2(A)$ および $N_2(B)$ はそれぞれ $N_2(A^3\Sigma_g^-)$ および $N_2(A^3\Pi_g)$ である。このようにして生成された酸素原子数は、酸素分子の電子衝突による直接解離によって生成される数にほぼ等しい。

オゾン発生器への入力エネルギーが大きい領域では、 NO_x がオゾンの生成を完全に止める ozoneless mode あるいは poisoned discharge と呼ばれる現象が現れる。この反応に対しては、酸素原子の触媒的再結合、



と、オゾンの触媒的破壊



という主に 2 つの過程が考えられる。 NO_x 濃度が 1,000 ppm 程度になると、上記の触媒的反応は、直接的過程による反応よりもかなり速く起こり、また、オゾン生成

反応(2)式よりも速く起こる。このため、たとえば、1,000 ppm の NO_x または NO_2 を空気または酸素の原料ガスに加えると完全にオゾンの生成は止まる。

(3)原料ガス中に含まれる水分のオゾン生成への影響

オゾン生成に悪影響を及ぼす要因の一つとして、原料ガス中の残留水分があげられる。この関与する反応としては、



などが考えられる。 OH 、 HO_2 は放電による解離反応で生じた O や、生成された O_3 を破壊すると同時に、 OH 、 HO_2 を生成する。また、池部等[9]の計算機シミュレーション結果によると、さらに



の反応により、オゾン生成を妨げる可能性を示唆している。残留水分が 10,1000, 5,000 ppm の場合の O および O_3 の時間的振る舞いを調べた結果、放電が終了するまでの間では、 O および O_3 の水分による影響はほとんど見られず、放電後オゾンが一定値に向かって増加する $1 \sim 10 \mu\text{s}$ の領域で残留水分の影響が現れる。

紙面の都合で、ここではオゾン生成の基礎過程を中心にした近年の動向を述べた。さらに、オゾン利用に関する最近の動向については文献[4]および[10]を参照されたい。

参考文献

- [1] 山部長兵衛：オゾンに関する講習会講演要旨；国際オゾン協会 ASPAC 支部, p.13 (1988).
- [2] 山部長兵衛：第11回オゾンに関する講習会講演要旨；日本オゾン協会, p.39 (1993).
- [3] 山部長兵衛：工業用水 **431**, 8 (1994).
- [4] 山部長兵衛：新版オゾン利用の新技术, p.23 (三ウ書房, 1993).
- [5] 山部長兵衛, 酒井英治：オゾンを活かす, “II. オゾンの発生技術” 電気学会論文誌D, **114**, 357 (1994).
- [6] 山部長兵衛：電気学会誌 **114**, 640 (1994).
- [7] B. Eliasson and U. Kogelschatz, IEEE Trans. Plasma Sci. **19**, 309 (1991).
- [8] U. Kogelschatz, *Advanced Ozone Generation, Technologies for Water Treatment*, ed. By S. Stuchi, Plenum Pub. Co., p.87 (1988).
- [9] 池部幸一郎, 中西邦雄, 荒井聡明：電気学会論文誌A **109**, 474 (1989).
- [10] *Proc. of 13th Ozone World Congress*, Vol. 1-3, Kyoto (1997).