

バリア放電による オゾン生成高濃度化に関する研究

2005年3月

佐賀大学大学院工学系研究科
エネルギー物質科学専攻

豊福 正治

本論文で引用した記号

- O:酸素原子
O₂:酸素分子
O₃:オゾン
e:電子
M:第3体
k₁:酸素分子電離反応速度定数
k₂:オゾン生成三体反応速度定数
k₃:酸素原子によるオゾン分解反応速度定数
k₄:電子によるオゾン分解反応速度定数
V_i:放電開始電圧
V_s:放電維持電圧
A:定数
I₀:紫外線入射光量
I_x:紫外線吸収光量
T_s:セルの空隙
 :オゾン吸収係数
DS:放電空間
AS:オゾナイザ全容積
V_d:印加電圧
C:オゾン濃度
g:ギャップ長
Q:ガス流量
E:電界
t:誘電体厚さ
p:圧力
P_{ac}:放電電力
Al₂O₃:アルミナ
MgO:酸化マグネシウム
TiO₂:二酸化チタン
SrTiO₃:チタン酸ストロンチウム
BaTiO₃:チタン酸バリウム
 :比誘電率
 ₀:真空の誘電率

Pr: オゾン生成量
Tg: 誘電体材質の温度
Id: 放電電流
 : オゾン生成効率
W: エネルギー -
n: オゾン発生器接続個数

目次

本論文で引用した記号

第1章 序論

1.1	オゾン利用の現状と課題	1
1.2	オゾン生成機構	6
1.3	放電法を用いたオゾン生成高効率化に関する最近の研究動向	9
1.4	バリア放電によるオゾン生成高濃度化に関する従来の研究	12
1.5	本論文の研究目的と論文の構成	15
1.6	本論文の意義と要約	16

第2章 オゾン濃度に及ぼす原料ガス流量の影響

2.1	はじめに	17
2.2	実験装置及び方法	17
2.3	放電電圧およびオゾン濃度の計測方法	19
2.3.1	放電電圧の計測	19
2.3.2	オゾン濃度の測定	19
2.4	実験結果および検討	21
2.4.1	放電開始電圧と放電維持電圧	21
2.4.2	オゾン生成に及ぼす原料ガス流量の影響	22
2.4.2.1	原料ガスの導入方法	22
2.4.2.2	原料ガス導入方法によるオゾン濃度の影響	23
2.4.3	酸素ガス流量によるオゾン生成	26
2.4.4	空気ガス流量によるオゾン生成	32
2.5	まとめ	34

第3章 オゾン生成に及ぼす誘電体材質の影響

3.1	はじめに	35
3.2	実験装置および方法	36
3.3	バリア放電オゾン発生器等価回路	37
3.4	誘電体とその比誘電率	38
3.4.1	比誘電率と放電開始電圧	37
3.5	オゾン濃度に及ぼす誘電体材質の影響	40
3.5.1	酸素ガス流量	40
3.5.2	オゾン生成量	42
3.5.3	オゾン生成効率	49
3.6	まとめ	53

第4章	オゾン生成に及ぼす放電空間多段化の影響	
4.1	はじめに	55
4.2	実験装置の接続方法	55
4.3	オゾン生成に及ぼすガラス誘電体バリア放電空間多段化の影響	59
4.3.1	オゾン濃度と印加電圧との関係	59
4.3.2	オゾン濃度と放電電力との関係	72
4.3.3	オゾン生成効率とオゾン濃度との関係	77
4.4	オゾン生成に及ぼす二酸化チタン誘電体バリア放電空間多段化の影響	82
4.4.1	オゾン濃度と印加電圧との関係	82
4.4.2	オゾン生成効率と放電電力との関係	94
4.4.3	オゾン生成効率とオゾン濃度との関係	99
4.5	まとめ	105
第5章	結論	108
	参考文献	113
	謝辞	119

第1章 序 論

1.1 オゾン利用の現状と課題

最近、オゾン発生器は、室内や車内の空気清浄、冷蔵庫内の脱臭、院内での殺菌などに広く普及している。これは、オゾンが強い酸化力を有するためである。オゾンはギリシャ語で臭いという意味の"ozein"からきたもので、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。歴史的には1785年 Van Marum により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発見され、その後、1801年 Cruikshank が水の電気分解の際に陽極で発生する気体が Marum によって示されたものと同じものであることに気付いた。1840年 Schonbein によって行われていた水の電気分解の研究で、その臭いが新しい物質であることを発見し、ギリシャ語の臭うからオゾンと命名した⁽¹⁾。

オゾンは酸素の同素体で大気中でも通常はごく微量ながら存在しており、無色の気体であるが、厚い層をなす場合や15%以上の高濃度になると青みがかかった色に変化する。オゾンは、酸素原子3個からなる分子で、表1.1に示すような物性値(分子量48、密度2.144g/m³(0℃、1atm))を有する。また、オゾンは容易に第3原子を分離するため、天然元素の中ではフッ素に次ぐ強い酸化力を持ち、その酸化力は塩素の7倍であると言われている。溶解度は酸素の約10倍(0.57g/L、気温20℃の時)で、殺菌力は空気中では塩素の約1.65倍、水中では約7倍である。そのため、オゾンは一般的に有害物質である。しかし、他の物質との反応により、酸素分子や原子に分解するため、二次汚染がなく、副生成物も毒性が低いなどの優れた性質をもつ化学物質でもある。この化学的に活発な性質を利用して殺菌、酸化、脱色、および脱臭など多くの分野にオゾンが用いられている⁽²⁾。

表1-1にオゾンの物性値を示す^(3~4)。

表1 - 1 オゾンの物性値

項目	物性値
分子数	48
融点	192.7
沸点	111.9
酸化力	フッ素について強い
気体密度	2.14 g / Nm ³
許容濃度	0.1 ppm
臭覚限度	0.02 ppm
半減期	乾燥空気中で16時間

オゾン処理技術が最初に工業的に利用されたのは飲料水の消毒である。その歴史は非常に古く、1892年にドイツですでに浄水消毒の実プラントが建設された。その後、オランダ、ロシア、フランスなどのヨーロッパ諸国で相次いで実プラントが建設された。しかし、第一次世界大戦中に安価な塩素の製造法が開発され、浄水場における消毒はそれにとって変わられることになった。約50年の停滞期を経て、1960年になりオゾン処理技術の利用拡大の時代が到来した。アメリカ環境保護庁が下水処理の高度処理計画を打ち出し、その中でオゾン処理も検討されることになった。これが一つの契機になったと思われるが、工業排水の脱色など消毒以外の水処理への利用への関心が向けられるようになった。我が国でも、1970年前後からオゾン発生装置及びオゾン処理技術の研究開発が一部で進められるようになった⁽⁵⁾。

わが国では浄水工程よりむしろし尿処理や工場排水処理で過半数の施設で多く利用されてきた。し尿処理や工場廃水処理では脱色と微量有機物の除去などの高度処理を目的として適用され、バクテリアの殺菌だけでなく、ウイルスの

滅菌も塩素処理よりも容易であることから、処理水の再利用には欠かせないプロセスになりつつある。

オゾン利用における処理機能の特性をまとめると次のようになる⁽⁶⁾。

- (1) 十分な反応をするためには一定以上のオゾン濃度が必要であるが、被酸化物と反応しやすい。
- (2) 必要なときに、必要な場所で 必要なだけ製造が可能である。
- (3) オゾンと被酸化物も濃度が高いほど、反応が早い。
- (4) 高分子の低分子化が得意である。従って、ウイルス処理も塩素に比べ高い性能を持っている。
- (5) 疎水性物質の親水化が可能である。
- (7) 反応生成物の多くは生物易分解性であり、生態系にやさしい物がほとんどである。
- (8) 殺菌・脱色・脱臭・透明度の改善性能が高い。
- (9) 反応後のオゾンは分解により、酸素分子や原子に解離する。

オゾンはさまざまな分野で利用され、活用されようとしている。オゾンの利用の大部分はオゾンの強力な酸化力、殺菌力によるが、加えてオゾンは分解生成物が無害な酸素で二次公害のおそれがない、すなわち最終的には分解して酸素に戻る。そのためその利用範囲が年々拡大している⁽⁷⁾。

オゾンの示す多くの優れた性質のもとには前述のように、オゾンの酸化力の強さにある。酸化とは本来ある物質が酸素と化合することであるが、広くは電子を奪う変化またはそれに伴う化学反応を言う。したがって一般に酸化剤とは他の分子などから電子を奪いやすい性質をもつ化学種であるということになる。電気化学的には酸化還元電位の系列で、正の大きな値を持つ酸化体ほど電子を奪う力が強いから酸化剤として強力であり、逆に負の大きな値をもつ還元体ほど還元剤として強力であるということになる。酸化とは相手から電子を奪うことであるという定義に従って酸化力を電圧で表すと表1 2のようになる^(6, 8)。

表 1 2 酸化電位(25 °C)

酸化剤	電位 / V
フッ素	2.87
オゾン	2.07
過酸化水素	1.78
過マンガン酸カリウム	1.67
次亜塩素酸	1.63
臭素酸	1.595
次亜塩素酸イオン	1.50
塩素	1.396
酸素	1.23
酸素水素ラジカル	2.81
酸素原子	2.42
過酸素水素ラジカル	1.7

これらの特長をいかして、様々な分野でオゾンの利用技術が拡大している⁽⁹⁾。
 現在考えられているオゾンの用途別の利用分野をまとめると、次のようになる
 (10~12)。

オゾンの利用分野

1. 殺菌力

上・下水中水道、災害時の飲料水、水族館・プール、食品機械、食品行程原料、厨房。 医療器具・医療施設、病室・手術室、老人施設、バイオクリンルーム、クーリングタワー・高架水槽。 ビール・製薬工場、水耕栽培、カット野菜、風呂、ミネラルウォーター。

2. 脱色力

染色工場・排水、自動販売機、パルプ漂白、し尿処理、小型浄化槽、食品脱色。

3. 脱臭力

病院、冷凍車・冷凍庫、レストラン、スポーツジム、厨房、車輻、浄水場、トイレ・台所、空気清浄機、冷蔵庫、サウナ。

4. 酸化力

半導体CVD、レジスト除去、樹脂・表面処理、シアン排水処理、脱硝プラント。

5. その他

害虫防除、治療。

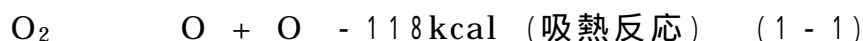
反応促進剤、オゾン分解触媒、オゾン反応装置、オゾンモニター、オゾン発生器。

今後の動向として、オゾンは環境問題の根本的な解決に役立つものと思われる。すなわち、オゾンはフッ素に次いで強い酸化力も持っているものの、最終的には酸素に変化するため環境への影響が極めて少ない酸化剤であり、オゾンは従来の酸化剤に変わって注目され、上下水道の処理、室内の脱臭等の幅広い分野で利用されている。特に、浄水処理において発癌性トリハロメタンを生じる塩素処理に変わるオゾン処理は本格的な実用化段階を迎えている。また、近年オゾンの高濃度化、高効率化が可能になってきていることから、下水関連、パルプ関連、及び半導体製造分野での基盤洗浄用のみならず、絶縁酸化膜(SiO_2)の製作、並びに医療等への応用も含めた新しい分野での応用が期待されている。

なお、今後の課題として、オゾンの更なる利用拡大の視点から、オゾン生成効率の改善・高効率化、高濃度化、およびオゾン発生器の小型化などが重要であると思われる。また、オゾンの普及と相俟って注意しなければならないのが、人体に対するオゾンの安全性の問題である。オゾンの取り扱いを誤れば人体の健康を害する毒物となりかねない、従って間違いの無い利用が望まれる。

1.2 オゾン生成機構

オゾンを生成するには、まず酸素分子 O_2 をその原子 O に分解する必要がある。 O_2 の解離エネルギーは 5.1eV で、分解された O は直ちに O_2 と結合して O_3 が生成される。熱化学式は以下の通りである。



したがって、



つまり、上式によれば O_3 1モルを生成するためには、 34kcal を必要とする。これを一般に使用されているオゾン生成効率(単位電力当りの O_3 生成量)で示すと約 $1,200\text{g/kWh}$ となる⁽³⁾⁽¹³⁾。

このような反応を実現させるオゾン生成法には、酸素を含む原料ガスへの電子線、放射線、光などの照射、放電法、及び化学的方法、ならびに電解法などがある。これらの中で、エネルギー効率が最も高いのは、放電による方法である。放電による方法には、沿面放電法⁽¹⁴⁾、バリア放電、ストリーマ放電など⁽¹⁵⁻¹⁶⁾が検討されている。その中で比較的簡単な構造で高効率なオゾン生成が実現できるバリア放電法が広く利用されている⁽¹⁸⁻²¹⁾。

図1.1に示すように、バリア放電の構造は、一对の平行平板電極の一方、または両方の面にガラスなどの誘電体バリアを挿入し、微小($1.5 \sim 2\text{mm}$)な放電空間から構成されている。原料ガスとして酸素ガスあるいは空気を大気圧下で流す。この時、両電極間に交流電圧を印加すると、放電による化学作用で原料ガスの一部がオゾンとなり、オゾン発生器出口よりオゾンガスが出てくる。この間、短時間(ほぼ ns のオーダー)で発生と消滅を繰り返す多数の微細なパルス放電が観測される。このときの放電音がアーク放電等に比べて小さいことから無声放

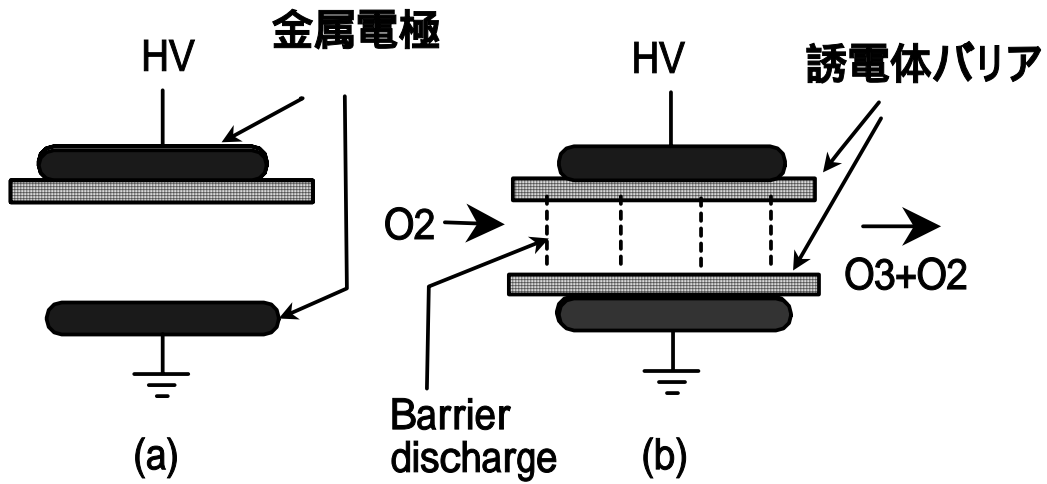
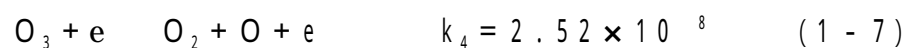
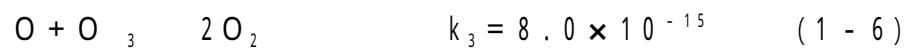
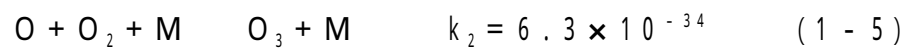
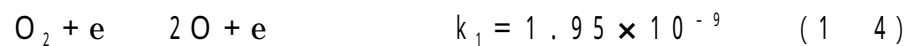


図1.1 バリア放電の基本構造

電、オゾナイザ放電あるいは誘電体バリアを介していることからバリア放電などと呼ばれている。本論文ではバリア放電と呼ぶこととする。

放電によるオゾンの生成機構はDevins(1956)によって、次のように提唱されている⁽²²⁾。



ここで、 O 、 O_2 、 O_3 は、それぞれ酸素原子、分子、オゾンを示す。 M は第3体を表す。 $k_1 \sim k_4$ は反応速度定数 (cm^3 / s) であり、 k_1 、 k_2 は電子温度(または電

子エネルギー分布)によって決まり、 k_3 、 k_4 は反応空間のガス温度により決まるものである。式(1 - 4)から式(1 - 5)は、オゾン生成過程を示す。まず、(1 - 4)式では、電子と酸素分子が衝突して酸素分子 O_2 が解離し、酸素原子 O を生ずる。式(1 - 5)より、生じた酸素原子 O は未解離の酸素分子と衝突して励起状態の O_3 分子となり、この形成した O_3 が第3体の M と反応してオゾンが生成される。一般に第3体の M は、原料ガスが酸素の場合は酸素分子や酸素原子である。

一方、式(1 - 6)、(1 - 7)式は、オゾンの消滅過程を示す。(1 - 6)式は酸素原子 O とオゾン O_3 が反応することで、オゾンが消滅し、酸素原子を形成する反応である。(1 - 7)式は、オゾンが電子と衝突して、酸素 O_2 と O を形成する反応である。

電子衝突によって O_2 が解離し、生じた O 原子が O_2 分子と結合してオゾン O_3 が生成する。発生する O 原子の量は放電電流に比例し、 O_3 濃度が低いときは、 O_3 の発生量も放電電流に比例する。滞留時間(放電部容積 / 流量)が大きくなり、オゾン濃度が高くなると、酸素原子や電子衝突によるオゾンの分解が大きくなり、ついには濃度の増加が起らなくなる放電平衡の状態に達する⁽¹⁶⁾。

以上のことから、オゾン濃度は、生成と消滅の競合により決定される。オゾンを高濃度化するためには、(1 - 4)、(1 - 5)式の生成反応を活発にさせるとともに、(1 - 6)、(1 - 7)式の分解を抑えることが重要である^(22~24)。

1.3 放電法を用いたオゾン生成高効率化に関する 最近の研究動向

オゾンは紫外線法、電解法、放電法などの種々の方法で生成することが出来る。しかし、一般にはバリア放電法や沿面放電法といった放電法によって生成されている。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。このことからオゾン生成の高濃度化、および高効率化が求められている。しかし、一般に放電プラズマを利用した単位電力量当りのオゾン生成量、すなわちオゾン生成効率は1.1節で述べた化学反応式からの理論値 $1,200\text{ g/kWh}$ に対して、放電プラズマによるオゾン発生装置の実用上のオゾン生成効率は酸素原料の場合で約 250 g/kWh 、空気の場合で約 100 g/kWh と言われている⁽²⁵⁾。ただし、最近ボルツマン方程式からの理論解析からバリア放電によるオゾン発生の最大オゾン生成効率は約 400 g/kWh であると推測されるようになってきた⁽²⁶⁾。しかし、いずれにしても放電によるオゾン生成効率は化学反応式による理論値よりも相当に低い。このため、オゾン生成の高効率化、高濃度化、およびオゾン発生器の小型化などが重要な課題となっている。そのためこれらに関する研究が国内外において活発に行われている。その中で、オゾン生成効率に関する研究がほとんどである。現在、実際に使用されているバリア放電型オゾナイザの大気圧における主要な放電パラメータの概略値は表1-3に示す⁽¹⁸⁾⁽²⁰⁾⁽²⁷⁾。

オゾン生成効率を向上させる取り組みとして、短ギャップ方式、共面構造電極型方式、放電重畳型方式(二重放電方式)、パルスパワー方式などが提案されている^{(19),(28)}。これらの方式の特徴を以下に述べる。

(1) 短ギャップ放電法

通常のバリア放電型オゾナイザにおいて、ギャップ長は $1\sim 3\text{ mm}$ 程度が適当であるとされていた。近年はギャップ長を $0.05\sim 0.2\text{ mm}$ の範囲まで短くした極短ギャップオゾナイザの研究開発が行われている。この方式は金属の放射状ス

ペーサを挟んで上部に誘電体板、下部に水冷した金属電極としたものである。ギャップはスペーサにて決定され、0.05mmの短ギャップを実現している。オゾン生成はギャップ長が0.1mmと0.05mmの場合は、それぞれのオゾン濃度は $305\text{g}/\text{Nm}^3$ と $240\text{g}/\text{Nm}^3$ の高濃度のオゾンの発生が確認されている⁽²⁹⁻³⁰⁾。文書中ではその圧力は7気圧と書かれている。このようにギャップ長を約1mm程度から、0.05mmオーダーにまで短くすることによってオゾン生成量の増加が顕著に示されている。

(2) 共面構造電極型放電法

共面構造型オゾナイザでは、電極がガラス基板上に幅 $120\mu\text{m}$ 、電極間隔 $80\mu\text{m}$ となるように、銀ペーストをスクリーン印刷し、この上にガラス薄膜で被覆した構造からなる。電極上に0.5mmの間隔をおいてガスのガイド板を設けている。この方式は極短ギャップ沿面放電を利用したシステムである。ここでの特性は、酸素流量をパラメータとした場合にオゾン濃度は飽和的に変化する。しかし、このシステムによりオゾン濃度は $300\text{g}/\text{Nm}^3$ を超える⁽³¹⁾。

(3) 放電重畳型放電法

放電を重畳させる方法も種々検討されている。沿面放電・バリア放電重畳方式は、三つの電極を有する放電管に商用周波数 50Hz の三相交流電圧を印加することにより、沿面放電と2つのバリア放電を、同一放電管内に重畳して発生させる方式としている。この方式では三種類の放電が同一放電管で各々 120° の位相差で重畳されるため、容易に放電休止時間の短縮が可能となる。オゾン発生特性は、三相電圧を加えて放電を重畳した方がバリア放電を単独に発生した場合に比べ約2~3倍、沿面放電を単独に発生した場合に比べ約2倍オゾン生成量が多い⁽³²⁻³³⁾。

また、二重放電式オゾナイザが開発されている。これは、対向した平行板金属電極の陰極側に溝を作り、溝の中にガラス円筒管を入れ、ガラス円筒管の中心にトリガ電極を配置した構造である。電圧を印加することによって陰極電極表面でトリガ放電が起こり、これに引き続いて平行板金属電極間で放電が発生する方式である。トリガ放電は主放電の予備的放電の役割を果たしている。この方

式によって得られたオゾン発生は注入エネルギーに比例しており、オゾン生成効率は非常に高く、最大では451g/kWhが得られている⁽³⁴⁾。

(4) パルスパワー放電法

パルスパワー放電によるオゾナイザは、円筒の中心にワイヤを配置した同軸円筒リアクタにパルスパワーを注入する。パルス幅が0.2μs程度で、電圧30kV、電流125Aである。このように放電エネルギー密度が高い条件でもパルス幅が100nsと狭いため、アークに至らず、6,000ppmにも達する高いオゾン濃度が得られている。パルスの繰返し数を増加すると、オゾン濃度は増加するが、パルスの繰返し数の増加につれてオゾン生成効率は減少の傾向となる⁽³⁵⁾。

(5) グロー放電法

グロー放電によるオゾナイザは、放電部とオゾン捕集部から構成されているが、この両方とも液体窒素で冷却されている⁽³⁶⁾。放電部分は誘電体を用いずグロー放電管内にメッシュ電極を対向させそれに酸素ガスを用いて、0.1~2.0 Torrの低気圧におけるグロー放電を交流電源により発生させている。最大オゾン発生量2g/h、最大オゾン生成効率550g/kWhを得ている。

表1 - 3 バリア放電による微小放電部のパラメータ(1気圧)

放電柱の半径	~ 100 (μm)
電流パルス幅	~ 2 (ns)
放電電荷量	~ 10 ⁻¹⁰ (C)
電流密度	~ 10 ³ (A/cm ²)
電子密度	~ 10 ¹⁴ (cm ⁻³)
エネルギー密度	~ 10 ⁻² (J/cm ³)
換算電界	~ (1 ~ 2) × 10 ⁻¹⁵ (V·cm ²)
平均電子エネルギー	~ 5 (eV)

1.4 バリア放電によるオゾン生成高濃度化に関する従来の研究

バリア放電によるオゾンの生成については、約 140 年前、W.V.Siemens によって初めて発表され⁽³⁷⁾、専ら化学者によって研究され発展し、電気の専門家からはほとんど顧みられなかった⁽³⁸⁾。近年、オゾンを大量に効率よく発生させる方式としてバリア放電が使われ高濃度化、高効率化に向けて研究が進められてきた。バリア放電方式は長い歴史があるにもかかわらず、装置の基本構造や発生特性はあまり大きくはかわっていない。

オゾナイザーシステムの基本的な構成はオゾン発生器本体、本体の冷却装置、バリア放電用高電圧電源、および原料ガスを発生器本体に送る送風機と除湿装置などから成っている⁽³⁹⁾。オゾン発生器本体は、図 1 - 1 に示したように誘電体を介した放電ギャップを持つ電極間に大気圧近辺で交流電圧を印加するとギャップでバリア放電が発生する。バリア放電方式では、オゾナイザは誘電体、電極、および放電ギャップから構成されているが、このうちバリア放電に密接に関係するのが誘電体である。オゾナイザでは効果的に放電電力を得ることが必要である。そのためには、誘電体の比誘電率が比較的大きく(5 ~ 10) 絶縁耐力が良く、誘電正接 ($\tan \delta$) が小さいことが要求される。また、放電に曝されることから耐部分放電性が良いこと、機械的、熱的にも強いことが要求される。誘電体としては一般に鉛ケイ酸ガラス、アルミナケイ酸ガラスなどのガラス類のほか、ほうろう、磁気、マイカ類なども使用されている。誘電体の厚みとしては、オゾナイザの使用電圧や誘電体の最大使用許容電圧などから決められるが、1 ~ 3 mm である。放電ギャップ長はオゾン収率からみて酸素中では狭いほど良いが、空気中では、放電ギャップ長に対してオゾン収率が上に凸の特性を示す。またこれを均一にすることが望ましいが製作の上からの制約を受ける。これらの点を考慮して、ギャップ長が 1 ~ 3 mm 程度にとられている。

高濃度のオゾンを発生させる方法としては、電極の冷却や酸素ガス中では放電ギャップ長を狭くすることが有効といわれている^(40 41)。また、この他にも原料ガス成分、温度上昇に対する冷却、印加電圧波形の形状や周波数を変化させ

る方法が考えられる⁽⁴²⁾。

バリア放電によるオゾン生成高濃度化の取り組みは、数多く行われているが、近年行われたものの代表的なものについて述べる。まず、短ギャップ化による高濃度化、印加電圧の周波数や形状による高濃度化、および冷却による高濃度化などの取り組みについて、以下に述べる。

(1) 短ギャップによるオゾン生成の高濃度化

バリア放電における電極構成は、大きく分けて平板電極構成と同軸円筒型の2通りがある。

まず、平板型電極構成の場合、0.1mm程度の極短ギャップ放電空間を精度よく構成できるオゾン発生器が開発されている。極短ギャップによるオゾン発生器の特長は、ガス冷却能力の飛躍的向上のみでなく、高電界強度をもつ放電空間が形成されることにより、オゾンの電子衝突解離が低く抑えられ、高濃度オゾンが得られる可能性があることも示唆している。前節1.3 (1)では接地側だけの片面冷却方式であったが、両面冷却方式でのオゾン発生特性は、片面方式に比べオゾン濃度が若干低下するものの、 280 g / Nm^3 の濃度のオゾンが生成効率 12.3 kWh / kg-O_3 で片面冷却方式とほぼ同等の発生特性で、放電電面積を $1/4$ に縮小することが可能となっている^(43 44)。

次に、同軸円筒型バリア放電方式では、長さ1m、直径8cmで電極構成は外側にガラスライニング接地電極、内側にステンレス製の高電圧電極を配置し、放電ギャップ間に酸素ガスを流しながら交流電圧を印加している。放電ギャップ長は最小で0.15mmである。同軸円筒電極構成でこれだけの短ギャップを実現できたのはガラスライニング電極を製作できたことによる。オゾン濃度は、両面冷却の場合で、ギャップ長1mmでは 150 g / Nm^3 、0.5mmでは 195 g / Nm^3 、0.3mmでは 225 g / Nm^3 と高濃度オゾン生成が実現している⁽⁴⁵⁾。

(2) 電源電圧の周波数や形状によるオゾン生成高濃度化

また、同じく同軸円筒型電極であるが、内側金属電極の形状をスクリータイプにすることによってバリア放電を活発にさせることができ、電源周波数10kHzにおいてガス流量 4.0 L / min 、および放電電力 13.6 W で、オゾン濃度 17.1

g / Nm^3 を $302 \text{g} / \text{kWh}$ という高効率で生成している⁽⁴⁶⁾。

また、電源電圧の形状を工夫した場合として電圧波形を時間変調することにより、オゾン生成効率が変調しない場合と比較して約20%も増加している。電極系は同軸円筒型でギャップ長は 0.2mm と短く、誘電体バリアはガラスを用いている⁽⁴⁷⁾。

(3) 冷却によるオゾン生成高濃度化

オゾン生成の高効率化を実現する方法の一つとして、冷却によりオゾン分解反応を抑制する方法が検討されている。電極系は平行平板電極でギャップ長は 1mm または 0.5mm 、 $500 \text{Hz} \sim 2 \text{kHz}$ の交流電圧で、最適条件として温度 170K にて最大オゾン濃度 $146 \text{g} / \text{Nm}^3$ と最大オゾン生成効率 $215 \text{g} / \text{kWh}$ が得られ、このように冷却により室温に比べて約2倍の濃度化と高効率化を実現している。

また、オゾン濃度は大きくなると、放電の状態に加えて、温度に大きな影響を受けるが短ギャップは、高電界の形成と冷却性能の向上の両方の点で高濃度オゾンの生成に有効な手段であるとしている⁽⁴⁸⁾。

以上、近年におけるバリア放電によるオゾン生成の高濃度化に関する取り組みの主なものについて述べた。要約すると放電ギャップの短縮化、印加電圧の形状または周波数の増加、および放電電極の工夫、オゾナイザ全体の冷却などからのオゾン高濃度化の検討である。

誘電体バリア材質に関する検討では、これまでオゾン発生のバリア材質依存性について⁽⁴⁹⁻⁵⁰⁾、また誘電体バリアの比誘電率によるオゾン生成についての報告はあるものの⁽⁵¹⁾、比誘電率を系統的に広い範囲で変化させた場合のオゾン生成高濃度化についての詳細な検討はほとんどなされていない。

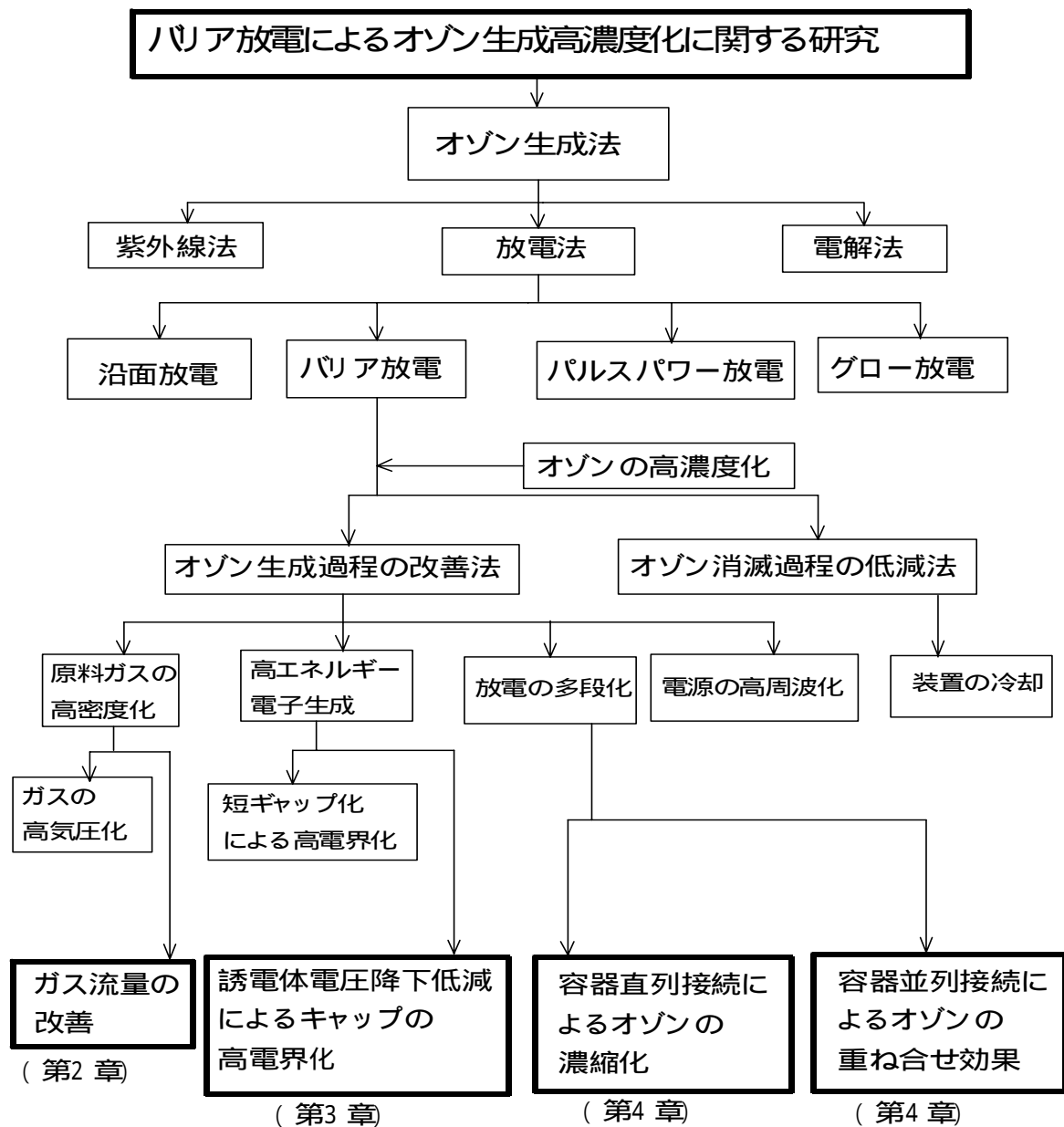
また、オゾン発生器の多段接続法によるオゾン生成特性についての報告例があるもののほとんど検討がなされていない⁽⁵²⁾。

1.5 本論文の研究目的と論文の構成

前節で述べたように、バリア放電によるオゾン生成の高濃度化、高効率化の観点から、誘電体の比誘電率を広範囲に変化させた研究例は少ない。一般的に、比誘電率を高くすると、誘電体の静電容量が高くなる。金属電極間に電圧を印加する際、誘電体の静電容量を高くすると、誘電体の電圧降下が低下する。金属電極間に印加した電圧と誘電体間で発生する電圧がほぼ等しくなり、より低い電圧で、放電を発生させることができる。また、比誘電率を増加すると、誘電体表面に帯電する電荷や蓄積するエネルギーが増加し、オゾン生成が促進される。即ち、誘電率を高くすると、オゾン生成の高効率・高濃度化が期待できる。また、放電空間の多段化に関する研究もほとんど行われていない。オゾン発生器を直列または並列接続することで、それぞれ、オゾンの濃縮化や重ね合わせ効果により、オゾンの高濃度化が期待される。

本論文の研究では、バリア放電によるオゾン生成において、オゾンの高濃度化、高効率化に対する誘電体材質の影響と放電空間の多段化による効果を実験的に検討することを目的とした。本論文の構成は、第1章：序論、第2章：オゾン濃度に及ぼす原料ガス流量の影響、第3章：オゾン生成に及ぼす誘電体材質の影響、第4章：オゾン生成に及ぼす放電空間多段化の影響、第5章：結論から成り立っている。

1.6 本論文の意義と要約



第2章 オゾン濃度に及ぼす原料ガス流量の影響

2.1 はじめに

前節で述べたように、オゾンの発生方法としては、(1)バリア放電方式、(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法などがある。しかしながら、オゾンを経済的規模で大量に発生させる方法としては生成効率の面から、もっぱらバリア放電法が用いられている^{(17)(52~53)}。バリア放電法によるオゾン制御パラメータには、主に誘電体材質、放電ギャップ長、ガス圧力、原料ガスおよび原料ガス流量、温度などがある⁽⁵⁴⁾。そこで、ここではオゾン制御の主要なパラメータである原料ガスの流量がオゾン生成に及ぼす影響について検討した。

2.2 実験装置及び方法

図2.2.1は実験装置図を示す。オゾン発生器(オゾナイザ)はアクリル製で、内径8cm、外径12cm、高さ2cmの円筒型で、図2.2.2に示す。このオゾン発生器をタイプAオゾン発生器と呼ぶ。バリア放電の電極構成は平行平板電極構成とし、上部電極を高電圧印加電極とし、下部電極を接地電極とした。高電圧側の上部電極は直径が4cmで、接地側の下部電極は5cmとした。誘電体の大きさは5cmとし高電圧側に配置した。ここで、上部電極を下部電極より小さくしたのは、下部電極から上部電極への回り込み放電(アーク放電)を避けるためである。尚、電極の材質は、ステンレス製とした。また、下部電極と接地間に電荷測定用のセラミックコンデンサ2.2 μ Fを接続した。電極間距離g(ギャップ長)は、0.5mmおよび1mmとした。原料ガスの導入方法は、図2.3.2の(a)と(b)に示す2通りで行った。原料ガスには、酸素ガスと乾燥空気を使用し、流量を0.2~1.0L/minの範囲で変化させた。印加周波数は60Hzの商用周波数である。電圧は、可変の単巻き変圧器(スライダック)と昇圧変圧器(1次側と2次側の巻き数比80)を用いて、電極間に印加した。オゾン濃度は、紫外線吸収法を用いたオゾン濃度計(荏原実業株式会社 EG-600)により測定し、測定後活性炭を介して、大気中に放出した。

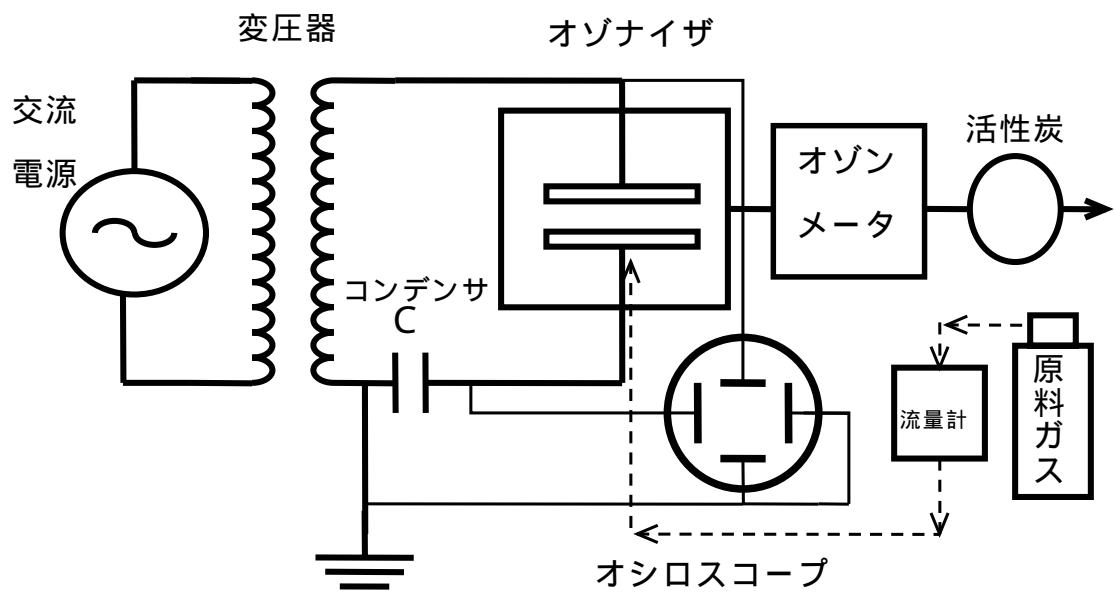


図 2.2.1 実験装置図

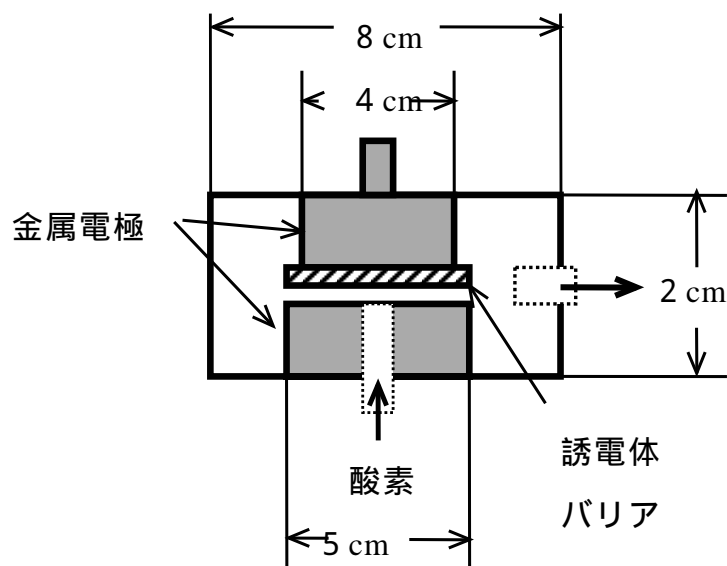


図 2.2.2 タイプAオゾン発生器

2.3 印加電圧およびオゾン濃度の計測方法

2.3.1 電圧の計測

放電開始電圧 V_i と放電維持電圧 V_s を計測した。計測には、デジタルオシロスコープ(HEWLETTPACKARD 54810)を用いた。高電圧部分の計測には1000:1のプロープ(テクトロニクス P6015A)を用いて求めた。 V_i および V_s の求め方は、次の通りである。なお、印加電圧 V_d の測定も同じく高電圧プロープを用いて計測した。

V_i の求め方は、先ず、印加電圧 V_d を約200V/秒の割合でゆっくり上昇させ、図2.2.1の実験回路の電流積分用コンデンサC両端の電圧波形上に、スパイク状の急峻なパルスが発生した瞬間の電圧から算定した。 V_s の求め方は、放電後に、ゆっくりと電圧を減少させ、コンデンサの電圧波形上のスパイク状の急峻なパルスが消えた時の電圧を V_s とした。なお、測定値は各5回の計測結果から算術平均したものである。

2.3.2 オゾン濃度の測定

オゾン濃度の主な測定方法として、ヨウ素滴定法、紫外線吸光光度法、インジゴカルミンによる吸光光度法などがある⁽⁵⁵⁾。

図2.2.3に、本研究で用いた紫外線吸収式オゾン濃度計の原理図を示す。計測器検出部内に試料ガスを供給し、オゾンによる紫外線の吸収量を検知して測定する方法である。光源には水銀ランプ(発光波長253.7nm)を使用し、センサ1で光源の紫外線入射光量 I_0 、センサ2で光路長 T の間に存在するオゾンに吸収される光量を I_x とすると、 $\log(I_0/I_x)$ が光の吸収度と呼ばれる。吸収度はランバートの法則により、試料層が一定であればその厚さ(T)に比例し、また、吸収度はベールの法則により濃度に比例する⁽⁵⁶⁾。

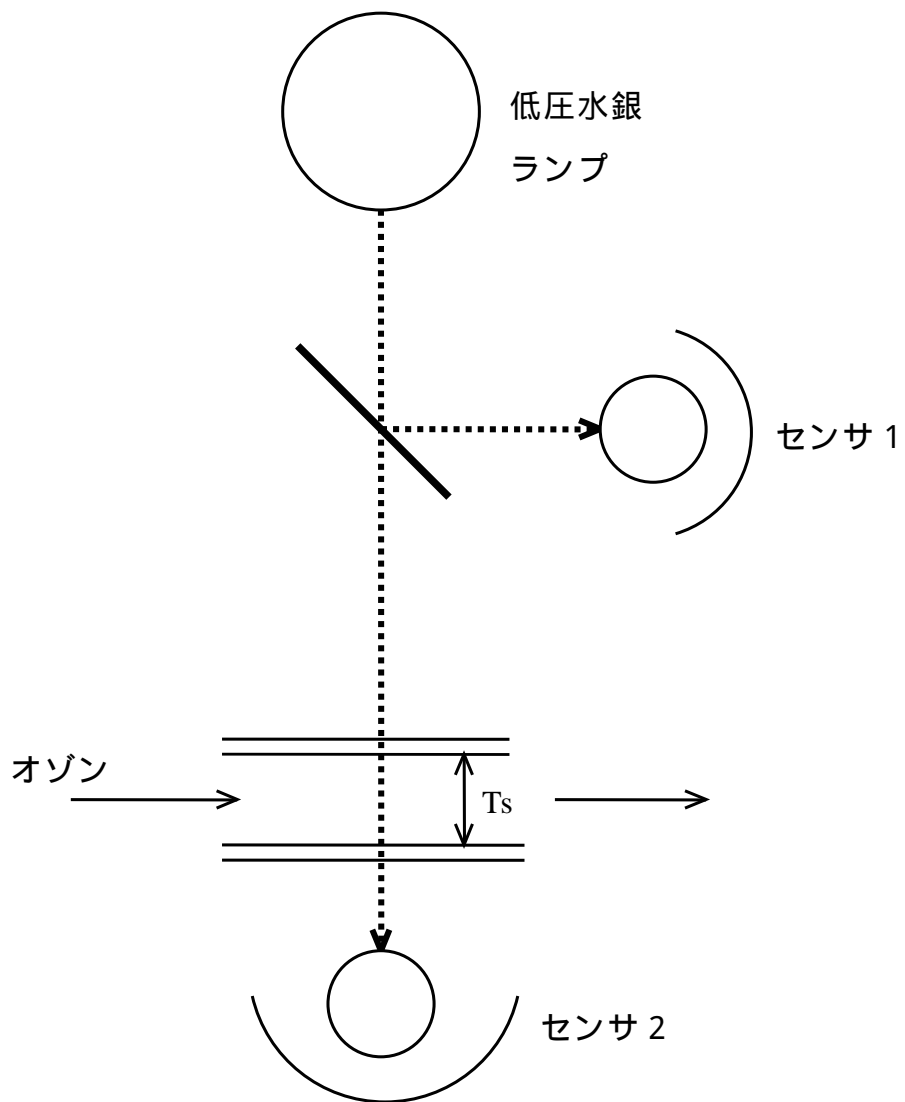


図 2.2.3 オゾン濃度測定の実験原理図

このため定量測定が容易で、次式よりオゾン濃度Cを求めることが出来る。

$$C = \frac{A}{T_s} \log \frac{I_0}{I_x} \quad (2 - 1)$$

ここで、Cはオゾン濃度、Aは定数、 μ はオゾンの吸収係数、 T_s はセルの空隙、 I_0 は紫外線入射光量、 I_x は紫外線吸収光量を示す。

2.4 実験結果および検討

2.4.1 放電開始電圧と放電維持電圧

図2.4.1に、ガラスの厚さ $t = 1$ mmの誘電体を用いた場合、放電開始電圧 V_i 及び放電維持電圧 V_s と酸素ガス流量との関係を示す。ここで、放電ギャップ長 g 、およびガス圧力はそれぞれ1mm、および 0.11MPa(1.1気圧)とした。このように、原料ガスの圧力を0.11MPa と1気圧よりやや高くしたのは、1気圧よりやや高くすることによってオゾナイザ本体への原料ガスの導入をスムーズにするためである。なお、これ以降の全ての実験において、ガス圧力は0.11MPaとした。

同図より、酸素ガス流量を0.2～1.0 L/min まで増加しても、放電開始電圧 V_i は、約3.2kV前後とほぼ一定となっている。一方、放電維持電圧 V_s も同様に、酸素ガス流量を0.2～1.0 L/min まで増加しても、約2.8kV程度になっている。つまり、放電開始電圧及び放電維持電圧は本実験条件の範囲では、酸素ガス流量にほとんど依存しないことが分かる。また、放電維持電圧が放電開始電圧より、0.4kV程度低くなっている。この傾向はよく知られているように、放電開始電圧が高く放電維持電圧がそれより低い、いわゆるヒシテリシス特性となっている。

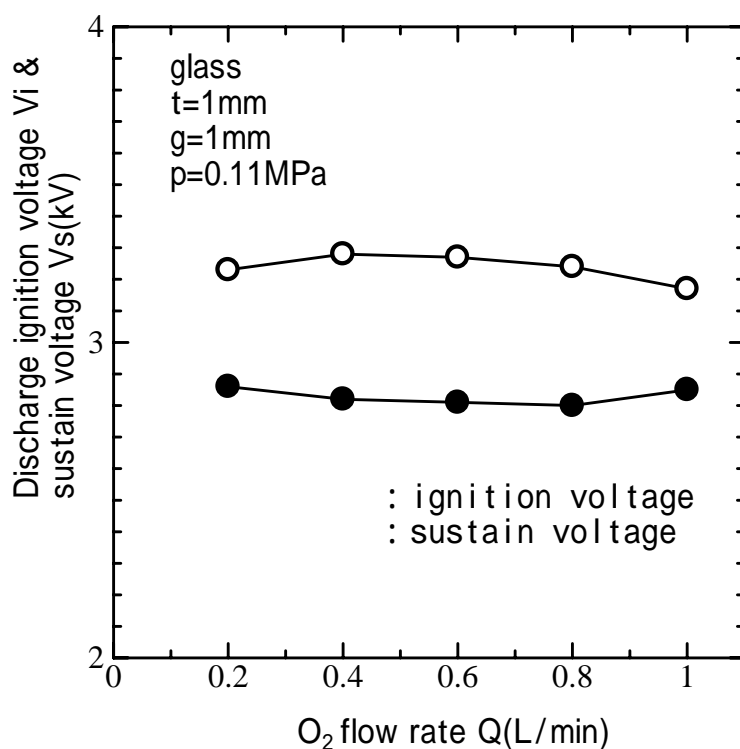


図2.4.1 放電開始電圧と放電維持電圧

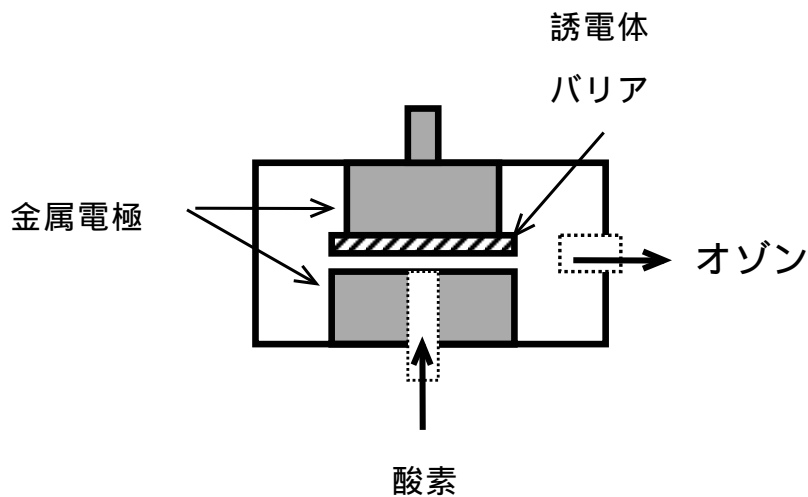
2.4.2 オゾン生成に及ぼす原料ガス流量の影響

2.4.2.1 原料ガスの導入方法

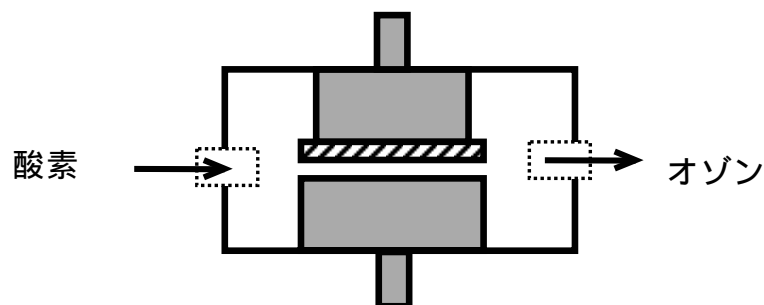
バリア放電方式オゾン発生器の電極構成は、同軸円筒電極方式と平行平板電極方式に大別される。同軸円筒電極方式の場合、放電空間(DS)とオゾナイザ全容積(AS)との比(DS/AS)がほぼ1であるので、放電空間内に、原料ガスを導入すると、万遍なく、放電空間内を一様にガスが流入する。一方、本研究で用いた平行平板電極構造の場合、DS/ASが小さい場合、原料ガスの導入方法により、放電空間内を原料ガスが一様に流れず、オゾン生成量が減少することが考えられる。ここでは、オゾンの高濃度化の観点から、放電空間へ供給する酸素または空気などの原料ガスの効率的な導入方法について検討を行った。

2.4.2.2 原料ガス導入法によるオゾン濃度の影響

図2.4.2 (a) (b)は、オゾン発生器への酸素ガス導入方法を示す。同図(a)の場合は、下部電極の中央から放電空間に直接原料ガス(酸素または空気)を導入する方法である。同図(b)は、オゾン発生器の横(側面)より原料ガスを供給する方法である。なお、ここで用いたオゾン発生器は、図2.2.2に示したタイプAのオゾン発生器と同じものであり、同図は側面図であるが上部から見ると電極と容器の外側が同軸型となっている。



(a) 下部電極中央よりギャップ間に供給



(b) 電極の横より供給

図2.4.2 原料ガス導入法

図2.4.3 に、ガラスの厚さ $t = 1\text{mm}$ 、圧力 0.11MPa 、ガス流量 $0.2\text{L}/\text{min}$ に固定した時、オゾン濃度と放電電圧との関係を示す。ここでは、オゾナイザへの酸素ガス導入を下部電極の中央から放電空間部に直接導入した場合と、放電空間の横より導入した場合を示す。同図より、印加電圧 V_d を増すと、オゾン濃度 C はほぼ直線的に増加する。このオゾン濃度 C の上昇傾向は、いずれの導入方法においてもほぼ同様の傾向である。しかし、下部から導入した場合の方がオゾン濃度 C は大きい。例えば、印加電圧 V_d が 4.5kV で下部から導入した場合、オゾン濃度 C は約 $2\text{g}/\text{Nm}^3$ であり、側面から導入した場合のオゾン濃度 C は、約 $1.3\text{g}/\text{Nm}^3$ と小さくなっている。このように、酸素ガスの導入法により差が出たのは、今回用いたオゾン発生器の条件によるものと思われる。即ち、放電空間(DS)とオゾナイザ全容積(AS)との比が約 $1/35$ で、オゾナイザ全容積が大きいいため、図2-4-2(b)のよ

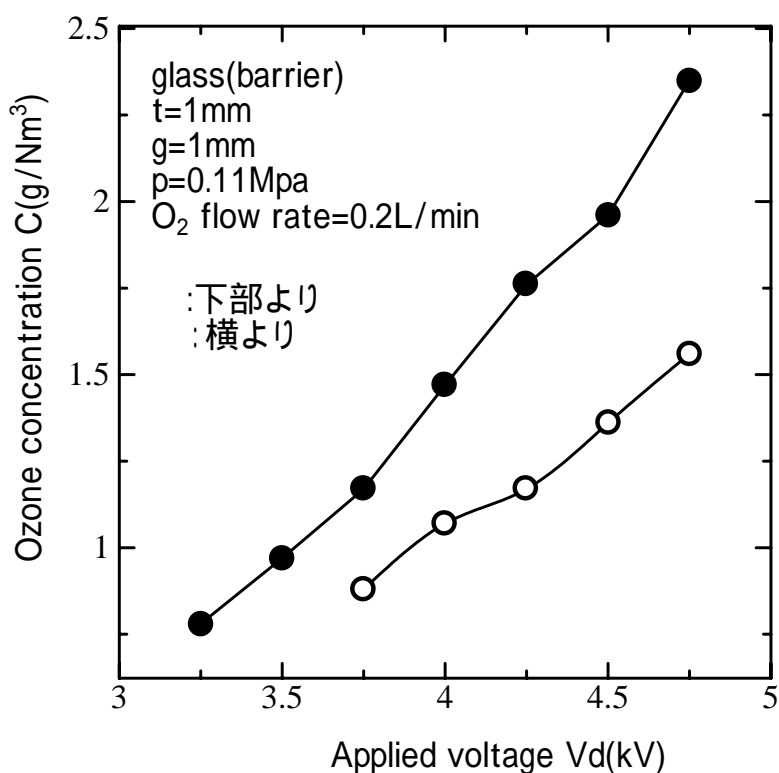


図2.4.3 酸素ガス導入法の相違によるオゾン濃度

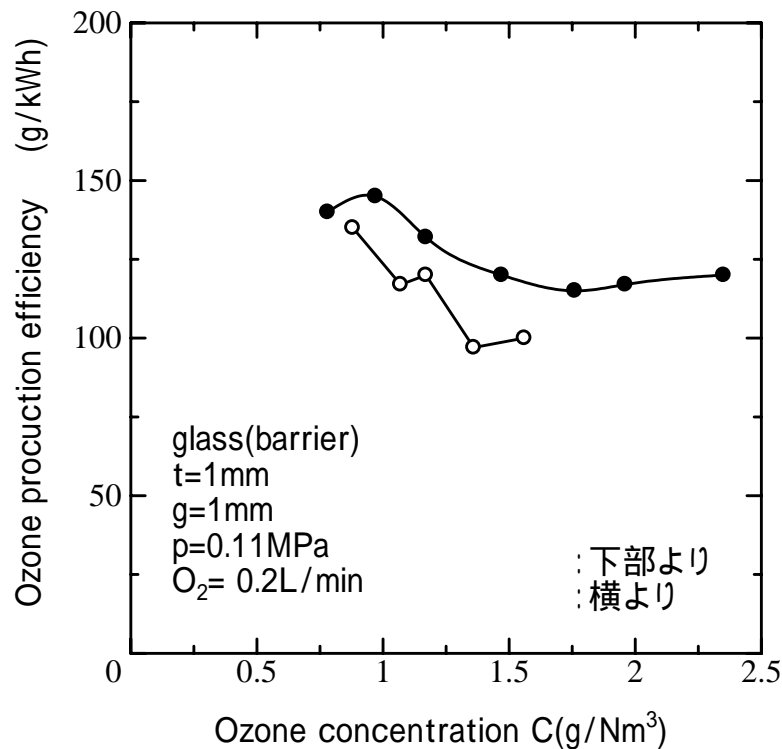


図2.4.4 酸素ガス導入法の相違によるオゾン生成効率

うに、オゾン発生器の側面よりガスを導入した場合は、電極周辺の方へ抜けて、放電空間部分に酸素ガスが一様に流入しないことが考えられる。この結果、原料ガスとなる酸素分子の放電空間中のガス密度が減少することになり、オゾン生成濃度が低下したものと考えられる。

以上のことから、原料酸素ガスは放電空間部分に直接供給した方が酸素分子から酸素原子への生成効率が良くなり、オゾン生成濃度が高くなるものと思われる。

図2.4.4は、図2.4.3の場合と同様な条件でのオゾン生成効率とオゾン濃度との関係を示したものである。同図より明らかなように、オゾン濃度に対するオゾン生成効率は、原料ガスを放電空間部分に直接導入した場合が高い。

以上の結果から、今後の結果については、酸素ガスは放電空間部分に直接に供給する電極下部供給方式を採用した。

2.4.3 酸素ガス流量によるオゾン生成

図2.4.5に、ガラス厚さ $t = 1\text{mm}$ 、圧力 $p = 0.11\text{MPa}$ 、印加電圧 $V_d = 6.5\text{kV}$ におけるオゾン濃度 C と酸素ガス流量 Q との関係を示す。ここでは、放電空間ギャップ長 $g = 0.5\text{mm}$ と 1mm との比較を行った。

同図より、酸素ガス流量 Q を $0.2 \sim 1.0\text{L/min}$ の範囲で増加させるとオゾン濃度 C は、指数関数的に減少する。酸素ガス流量が増加することにより、オゾン濃度が減少するのは酸素ガスの放電空間内での滞留時間(放電部容積/流量)が短くなるためと考えられる。即ち、滞留時間が短くなると、第1章の式(1-5)から分かるように、酸素原子と酸素分子との反応過程において反応時間が短くなる。その結果、オゾン生成量が減少し、濃度が減少したものと考えられる^(57~58)。

一方、ギャップ長 g が 0.5 と 1.0mm を比較すると、酸素ガス流量の増加に対するオゾン濃度 C の減少率はほぼ同様である。しかしながら、オゾン濃度 C の絶対値はギャップ長 g が小さい方が大きくなっている。

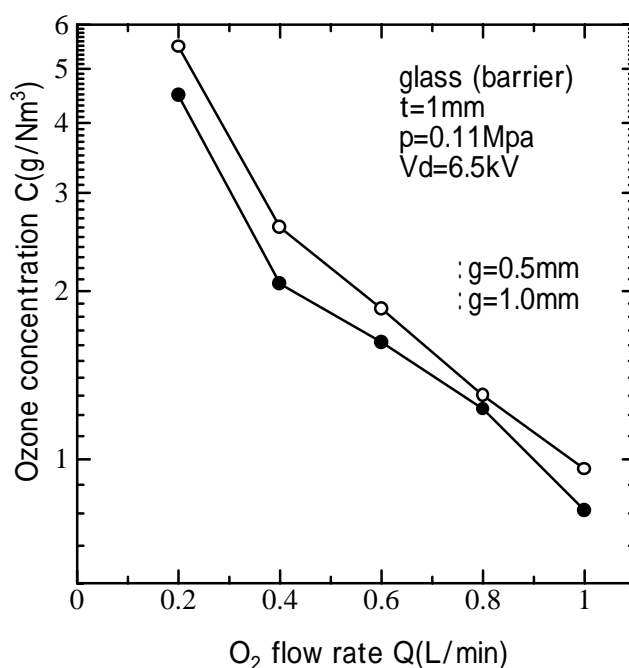


図 2.4.5 ガラスの $Q - C$ 特性(印加電圧一定)

ギャップ長が小さい時、オゾン濃度 C が大きくなるのは、ギャップ間の電界 E (V/d / g) が大きくなり、その結果、電子が電界から受けるエネルギーが大きくなり、オゾン濃度が大きくなるものと考えられる。

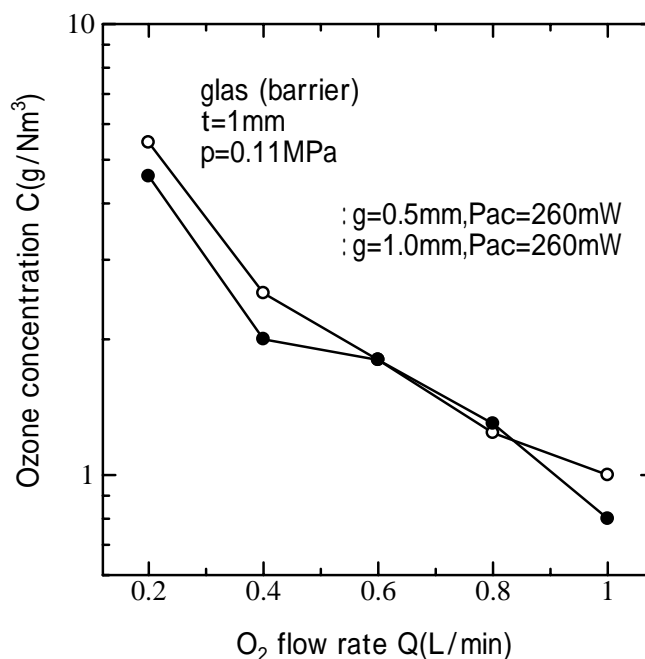


図 2.4.6 ガラスの場合の Q - C 特性 (放電電力一定)

図 2.4.6 に、ガラス厚さ $t = 1$ mm、圧力 $p = 0.11$ MPa、放電電力 $P_{ac} = 0.26$ W におけるオゾン濃度 C と酸素ガス流量 Q との関係を示す。なお、放電電力 P_{ac} は、図 2.2.1 の実験装置図に示すように、デジタルオシロスコープによりリサージュ図形を求め、このリサージュ図形の面積から計算により電力を求めた。ここでも、ギャップ長 $g = 0.5$ と 1 mm との比較を行った。酸素ガス流量 Q を $0.2 \sim 1.0$ L/min の範囲で変化させると、オゾン濃度 C は、ほぼ指数関数的に減少する。この理由は、図 2.4.5 の場合と同様に、酸素ガス流量が増加することにより、オゾン濃度が減少するのは酸素ガスの放電空間内での滞留時間 (放電部容積 / 流量) が短くなるためと考えられる。一方、ギャップ長 $g = 0.5$ mm と 1.0 mm との場合を比較すると、酸

素ガス流量に対するオゾン濃度 C の減少傾向もほぼ同様である。また、 0.4 L/min 以下の流量では、オゾン濃度 C はギャップ長が短くなると、高くなっている。一方、 0.6 L/min 以上ではほとんど一致している。このことは、高流量領域では、オゾン濃度は放電電力で決まり、低流量では、電子に供給されるエネルギーで決まることがわかった。

図 2.4.7 に、ガラスの厚さ $t = 1 \text{ mm}$ 、圧力 $p = 0.11 \text{ MPa}$ 、オゾン濃度 $C = 1 \text{ g/Nm}^3$ における印加電圧 V_d と酸素ガス流量 Q との関係を示す。

同図より、ギャップ長 $g = 0.5 \text{ mm}$ の場合、酸素ガス流量 $Q (\text{L/min})$ を $0.2 \sim 1.0 \text{ L/min}$ の範囲で増加すると、印加電圧 V_d はほぼ直線的に増加している。これは、図 2.4.5 で示したように、ガス流量を増加させたとき、酸素原子と酸素分子ガスとの反応時間が減少して、オゾン濃度が減少した。このことより、酸素ガスを増加させたとき、一定のオゾン濃度を得るためには、電子を加速させるために必要な電界即ち電極間に印加する電圧を高くする必要がある。

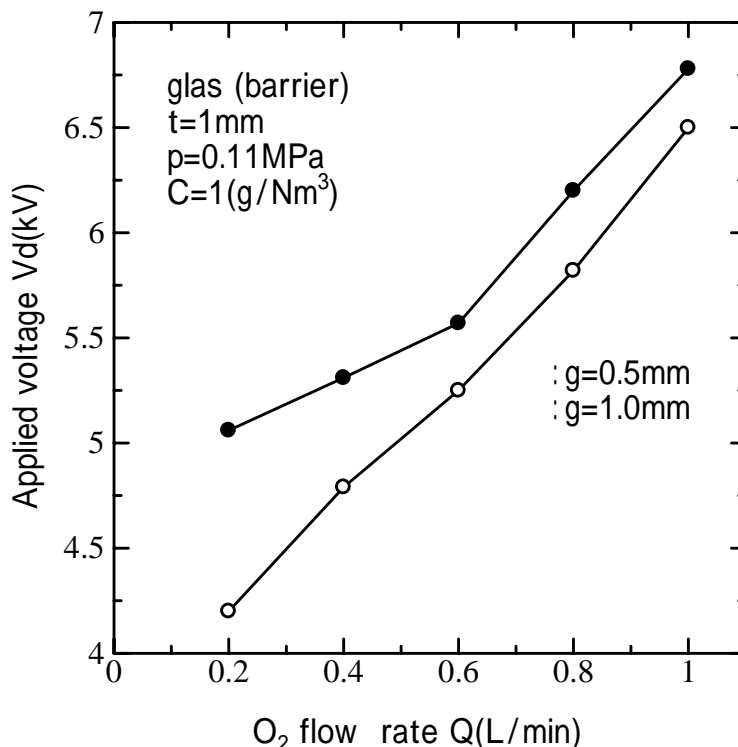


図 2.4.7 ガラスの $Q - V$ 特性 (オゾン濃度 $C = \text{一定}$)

そのため、図2.4.7のような印加電圧と酸素ガス流量との関係を示したものと考えられる。一方、ギャップ長 $g = 1\text{mm}$ の場合、 $g = 0.5\text{mm}$ に比べて、印加電圧の絶対値が高くなっている。これは、ギャップ長が増加すると、電界が弱くなるため、同じオゾン濃度を維持するためには印加電圧を高くする必要があるためと考えられる。また、ガス流量 Q に対する印加電圧の増加率が、 $0.6\text{L}/\text{min}$ を境に、大きくなっている。

図2.4.8に、ガラスの厚さ $t = 1\text{mm}$ 、圧力 $p = 0.11\text{MPa}$ 、オゾン濃度 $C = 1\text{g}/\text{Nm}^3$ における放電電力 P_{ac} と酸素ガス流量 Q との関係を示す。

同図より、酸素ガス流量 Q が $0.2 \sim 1.0\text{L}/\text{min}$ の範囲で増加すると、放電電力 P_{ac} はほぼ直線的に上昇する。この変化は、図2.4.7で述べた印加電圧と酸素ガス流量との関係から説明することができる。一方、放電電力に対するギャップ長の依存性はほとんどない。

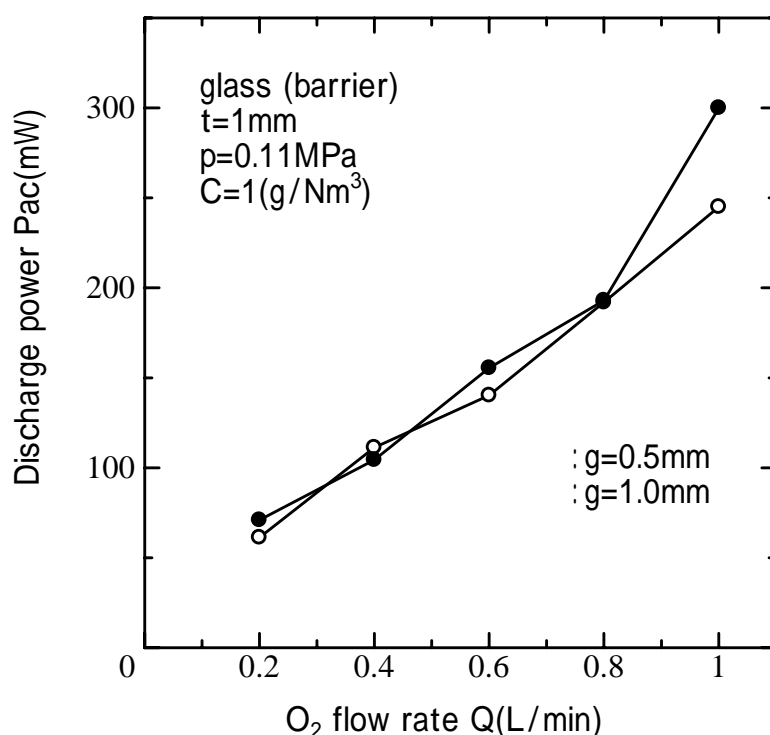


図2.4.8 ガラスの $Q - P_{ac}$ 特性 (オゾン濃度 $C = 一定$)

図2.4.9に、ガラス厚さ $t = 1\text{ mm}$ 、 $g = 1\text{ mm}$ 、圧力 $p = 0.11\text{ MPa}$ 、オゾン濃度 $C = 1\text{ g/Nm}^3$ におけるオゾン生成効率 η と酸素ガス流量 Q との関係を示す。

同図より、オゾン生成効率はガス流量に依存することなく、ほぼ一定となる。これは、酸素ガス Q の増加とともに放電電力 P_{ac} がほぼ比例して増加したためである。なお、ここでオゾン生成効率 $\{\text{g/kWh}\}$ は、ガス流量 $Q(\text{ml/min})$ 、オゾン濃度計での測定オゾン濃度 $C(\text{g/Nm}^3)$ 、放電電力 $P_{ac}(\text{W})$ を用いて、次に示す式(2-2)より求めた⁽⁵⁹⁾。

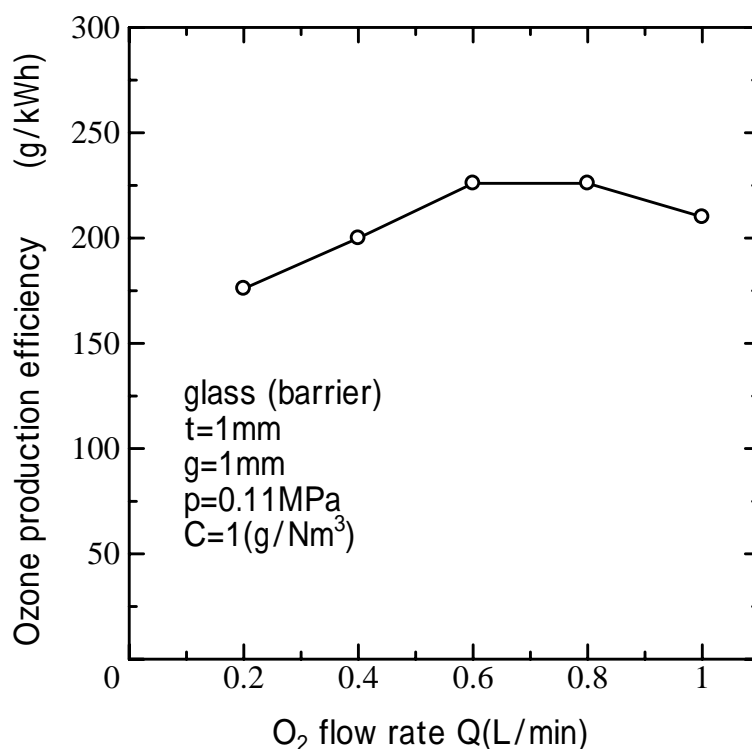


図2.4.9 ガラスの Q - 特性 (オゾン濃度 = 一定)

$$\eta = \frac{60 \times 10^{-3} \times Q \times C}{P_{ac}} \text{ (g / kWh)} \quad (2 - 2)$$

ここで、 P_{ac} = 放電電力 (kW)

Q = ガス流量 (ml / min)

C = 濃度計によるオゾン濃度 (g / Nm³)

である。

2.4.4. 空気ガス流量によるオゾン生成

一対の平行平板電極に数mmのギャップを設け、一方の電極に誘電体を挿入し、この電極間に交流電圧を印加すると放電による化学作用でオゾンが生成される。このときギャップ間に空気または酸素などの原料ガスを供給するとオゾン生成量が変化する。原料ガスが空気と酸素の場合では、空気は酸素の場合に比べ同じ放電電力でオゾン発生量が約1/2になることはよく知られている^(60 61)。

しかし、今後オゾン利用分野の拡大、更には一般家庭への普及を考慮すると、酸素を使わず空気を使うことも想定して、空気によるオゾン生成特性を把握しておく必要があると思われる。このような背景から、オゾン濃度に及ぼす原料ガス流量の影響について、酸素ガスと空気の場合について検討した。

図2.4.10に、原料ガスを酸素及び空気とした場合の放電電圧Vdに対するオゾン濃度C(g/Nm³)の関係を示す。厚さt = 1mmのガラスを誘電体バリアとし、ギャップ長g = 1mm、圧力0.11MPaとした。

同図より、印加電圧を増加させるとオゾン濃度Cは徐々に増加する。オゾン濃度Cの増加は酸素および空気の場合の両方とも増加するが、放電電圧に対するオゾン濃度Cの増加率は、酸素の方が増加率は大きく、オゾン濃度Cの絶対値も大きい。例えば、印加電圧を4.75kVに固定した場合、酸素のオゾン濃度は約2.4g/Nm³に対して空気の場合は約0.75(g/Nm³)と小さくなり、酸素の場合の約30%程度となっている。これは一般には約50%程度と言われているのに比較して小さい⁽⁶¹⁾。

酸素の場合と空気の場合により、このようにオゾン濃度が異なるのは酸素の場合に比べ、空気の酸素分圧が約1/5と小さいことによるものと思われる。

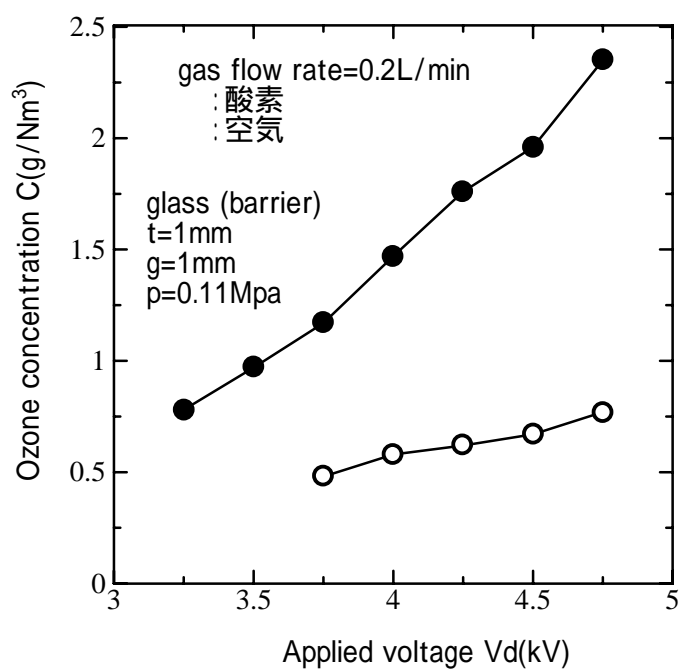


図 2.4.10 酸素と空気による印加電圧対オゾン濃度特性

2.5 まとめ

オゾン濃度に及ぼす原料ガスの影響について検討した結果を要約すると、次のようになる。

1. 原料ガスのオゾン発生器への導入について検討した結果、直接放電空間部分に供給する方がオゾン生成には効果的であることがわかった。
2. 印加電圧を一定にした場合、酸素ガス流量によるオゾン生成は、酸素ガス流量が増加すると減少した。また、放電ギャップ長は小さい方がオゾン濃度は大きくなった。
3. 放電電力を一定にした場合、酸素ガス流量の増加に伴いオゾン濃度は指数関数的に減少した。また、ギャップ長によるオゾン濃度は、ほぼ同様であるが、 0.4 L/min 以下の流量ではギャップ長が短くなると高くなった。
4. オゾン濃度を一定にした場合、酸素ガス流量による印加電圧は、酸素ガス流量の増加に伴い直線的に上昇した。なお、ギャップ長による比較ではギャップ長が大きい方が印加電圧は高くなった。
5. オゾン濃度を一定にした場合、酸素ガス流量による放電電力は、酸素ガス流量の増加に伴い直線的に上昇した。なお、ギャップ長による依存性はほとんどなかった。
6. オゾン濃度を一定にした場合の酸素ガス流量によるオゾン生成効率 η は 0.6 L/min までは上昇し、 0.6 L/min 以上ではほぼ一定である。
7. 原料ガスを酸素ガスと空気とで比較した場合、酸素ガスのオゾン濃度が空気より高くなった。例えば、印加電圧を 4.75 kV に固定した場合に酸素の場合は 2.4 g/Nm^3 に対して空気の場合は 0.75 g/Nm^3 と小さくなった。

第3章 オゾン生成に及ぼす誘電体材質の影響

3.1 はじめに

オゾンの生成には誘電体バリア放電が強力な生成源として知られている⁽⁶²⁾。オゾン生成の改善を図るためさまざまな方法による試みが検討されている⁽⁶³⁻⁶⁴⁾。特に、0.1mmの薄い放電ギャップ長により高電界を形成することにより、300g/Nm³の高いオゾンが生成された⁽⁶⁵⁾。ユニークなスクリュウタイプの電極構成を使用してオゾン生成効率が302g/kWhの高効率を達成している⁽⁶⁶⁾。オゾン生成におけるガス圧力、温度⁽⁶⁷⁾、流量⁽⁶⁸⁾の影響が調べられている。時間変調した電源を使用した場合は連続した波形の電源を用いた場合より20%もオゾン生成効率が増加している⁽⁶⁹⁾。このようにオゾン生成効率はオゾン容器への酸素ガス流量および温度、ガスの条件や圧力、電極材料および電極形状、ギャップ長などの電極構成などに依存する。誘電体バリア放電において村田らは、アルミナとガラスを用い放電表面の影響を調べている⁽⁷⁰⁾。この結果ガラス表面におけるオゾン生成効率はセラミック表面より高いことを示している。

バリア放電にはガラス、アルミナなど誘電率が10より小さい誘電体が広く利用されている。これらの低い誘電率材料を用いると、誘電体に加わる電圧降下が高くなるので、高濃度のオゾンを生成するためには、電極間に10kV以上の電圧が必要となる。一方、高い誘電率材料の場合は、低い印加電圧で、バリア放電を発生させることができる。この理由は、次の通りである。電極間に印加した電圧の一部は、誘電体とギャップ間に加わる。比誘電率が大きくなると、誘電体のインピーダンスが減少し、誘電体の電圧も減少する。従って、誘電率が高くなると、ギャップ間に加わる電圧が増加するので、低い電極間電圧で、バリア放電を発生させることができる。このように、誘電率がバリア放電即ち、オゾン生成に強く依存しているにもかかわらず、誘電体バリアの比誘電率によるオゾン生成についての報告例はあるものの⁽⁵¹⁾、バリア放電に与える比誘電率の影響に関する研究がほとんどなされていない。

この章では、広い範囲の比誘電率でのオゾン生成における誘電体材質の影響を系統的に調べ⁽⁷¹⁾、低い印加電圧で操作可能な小型オゾナイザの高濃度オゾン生成について^(72~73)、検討した結果について報告する。

3.2 実験装置及び方法

実験装置図は、第2章の図2.2.1と同様である。但し、ここで用いたオゾン発生器はタイプBで、図3.2.1に示す。

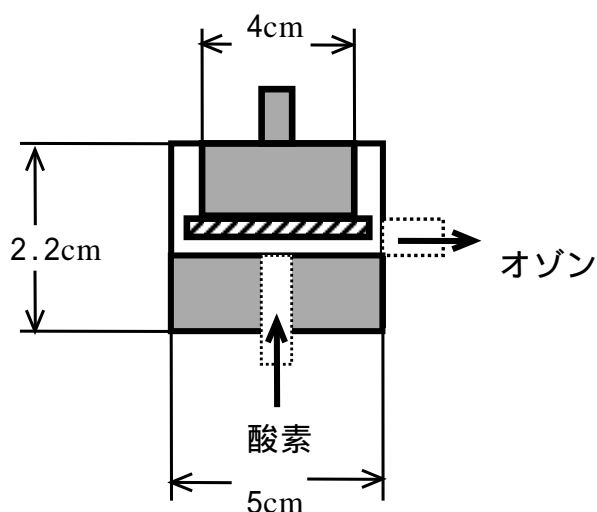


図3.2.1 タイプBオゾン発生器

60 Hzの商用周波数の電圧を、単巻き変圧器(スライダック)とネオンサイン用トランス(変圧比80倍)により、昇圧して、電極間に印加した。図3.2.1に示すように、電極構成は平行平板電極構成としてギャップの間隔 g は1 mmである。電極の大きさは上部電極が直径4 cmで厚さが1 cmとし、これに厚さ $t = 1$ mm、直径5 cmの誘電体バリアを貼りつけ、下部電極は接地電極で直径が5 cmとし、電極の中央に4 mmの穴を空け原料ガスを供給できるようになっている。ここで、上部電極の大きさを下部電極の大きさより小さくしたのは、電極間でのバリア放電からアーク放電への移

行電圧を抑えるためである。

オゾン発生器はアクリル製で内径が 5 cm で、外形が 6 cm で、内径の高さが 2.2 cm である。2.2 μ F のコンデンサを下部電極と接地間に接続し、その両端の電圧にスパイク状の波形が発生した際に、バリア放電を判定した。放電電力は、電極間電圧とコンデンサ両端の電圧とのリサージュ図形より面積を求め、算出した。ここで使用した誘電体は、6 種類を用いた。詳細については、次節で述べる。また、誘電体上の表面反応やオゾンの吸着などの特性が幾つかの誘電体材質で観測されている⁽⁷⁴⁾。放電開始電圧と放電維持電圧の測定は、第 2 章で用いた方法により行った。

3.3 バリア放電オゾン発生器等価回路

図 3.3.1 は、オゾン発生器回路の概要を示し、図 3.3.2 はオゾン発生器の等価回路を示す。

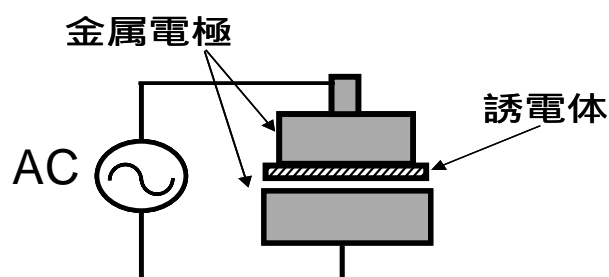


図 3.3.1 オゾン発生器回路

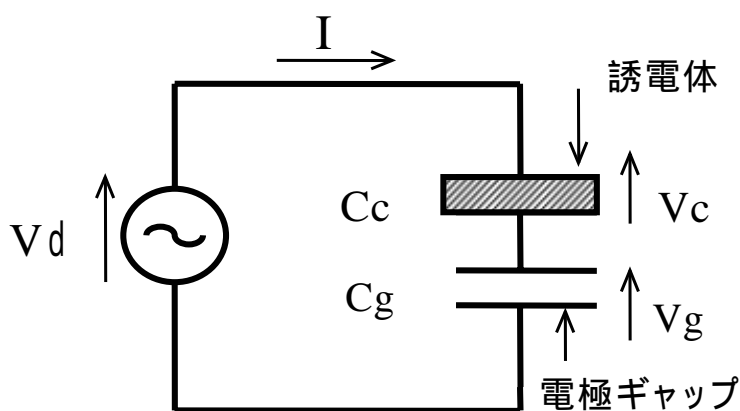


図 3.3.2 オゾン発生器等価回路

図3.3.2のオゾン発生器等価回路より、印加電圧 V_d 、誘電体の電圧 V_c 、および電極ギャップ間電圧 V_g の関係は次のように示すことができる。

$$V_d = V_c + V_g \quad (3 - 1)$$

$$V_c = \frac{I}{\omega C_c} \quad (3 - 2)$$

$$V_g = \frac{I}{\omega C_g} \quad (3 - 3)$$

また、誘電体および電極ギャップの静電容量、 C_c および C_g はそれぞれ次のようになる。

$$C_c = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d} \quad (3 - 4)$$

$$C_g = \frac{\varepsilon_0 S}{d} \quad (3 - 5)$$

なお、ここで S は誘電体および電極の面積 (m^2)

d は誘電体の厚さおよびギャップ長 (m)

ε_0 は真空中の誘電率である。

次に、式(3 - 1) ~ 式(3 - 5)より、次の関係が成り立つ。

$$\frac{V_c}{V_d} = \frac{1}{1 + \varepsilon} \quad (3 - 6)$$

$$\frac{V_g}{V_d} = \frac{\varepsilon}{1 + \varepsilon} \quad (3 - 7)$$

式(3 - 6)および式(3 - 7)より、比誘電率 ε が増加すると、誘電体の電圧 V_c が減少し、電極ギャップの電圧 V_g が増加する。

3.4 誘電体とその比誘電率

バリア放電の基本的な構成は、図1.1に示したように金属電極、ギャップおよび

誘電体バリアから成っている。このうち誘電体バリアは、バリア放電がアーク放電へ移行するのを抑制し、また特定の場所に放電が集中するのを防ぐ重要な働きをする⁽⁷⁵⁾。前節で述べたように、ここで使用した誘電体はガラスを始め、アルミナ (Al_2O_3)、酸化マグネシウム (MgO)、二酸化チタン (TiO_2)、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 及びチタン酸バリウム (BaTiO_3) である。それらの比誘電率は、それぞれ 7.5、8.5、30、86、332、及び 2900 である。

3.4.1 比誘電率と放電開始電圧

図 3.4.1 は比誘電率と放電開始電圧との関係を実験値と計算値とで示したものである。ここで、酸素ガス流量を $0.2\text{L}/\text{min}$ 一定とし、各誘電体の厚さ $t = 1\text{mm}$ 、ギャップ長 $g = 1\text{mm}$ 、とした。但し、放電開始電圧は、金属電極間に印加した電圧である。同図より、比誘電率が増加するにつれ、放電開始電圧 V_i は徐々に減少する。これは、比誘電率を増加すると、誘電体電圧が減少し、ギャップ間に加わる電圧が増加したためと考えられる。そこで、このことについて次に検討する。

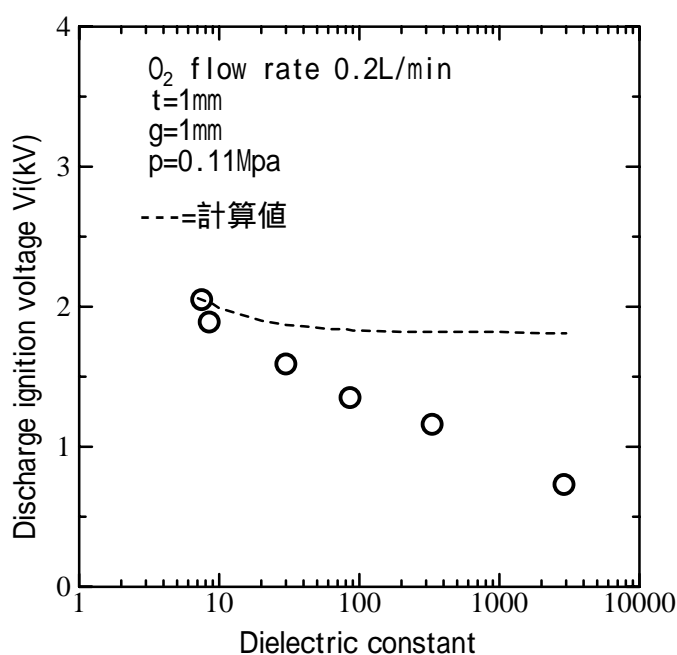


図 3.4.1 放電開始電圧と比誘電率との関係

図3.4.1の図中に点線で示した特性は、バリア放電開始電圧の理論値を示す。理論式および理論値の求め方は次に示す方法で行った。

- (1) ガラス($\epsilon = 7.5$)の場合の放電開始電圧を $V_i(\text{glass})$ として、ギャップ間電圧 $V_g(\text{glass})$ を計算する。ここで、 $V_i(\text{glass})$ は実験結果より、2.1kVである。

$$V_g(\text{glass}) = \frac{\epsilon_{\text{glass}}}{1 + \epsilon_{\text{glass}}} V_i(\text{glass}) = 1.85(\text{kV}) \quad (3 - 14)$$

- (2) 次に、他の誘電体の場合でもガラスと同じ V_g で放電すると仮定して $V_i(\epsilon)$ を評価すると

$$V_i(\epsilon) = \frac{1 + \epsilon}{\epsilon} V_g(\text{glass}) = 1.85 \frac{1 + \epsilon}{\epsilon} (\text{kV}) \quad (3 - 15)$$

となる。

図3.4.1より、バリア放電開始電圧の実験値は理論値よりも減少しているが、これは誘電体表面でのエネルギーの蓄積によるものと思われる。このことについては、次節の3.5.2で述べる。

3.5 オゾン濃度に及ぼす誘電体材質の影響

3.5.1 酸素ガス流量

図3.4.2は酸素ガス流量をパラメータとした場合の、印加電圧 V_d に対するオゾン濃度 C の特性を示す。ここで、誘電体材質はガラスの厚さ $t = 1\text{mm}$ を用いた。また、

酸素ガス圧力は大気圧よりやや高い 1.1 気圧 (0.11 MPa) とし、オゾン発生器へと導入している。また、ギャップ長 $g = 1\text{ mm}$ に固定した。

同図より、印加電圧 V_d が 2 kV より大きい領域では印加電圧が上昇するにつれオゾン濃度 C が増加する、一方 V_d が 2 kV より低い領域ではバリア放電が発生せずオゾンは生成されない。また、酸素ガス流量の減少に伴い、印加電圧の上昇に対するオゾン濃度 C の勾配が大きい。このことは酸素ガス流量が少ない方が高濃度のオゾンを生成することを示している^(57~58)。そのオゾンの生成には酸素原子と酸素分子との間の反応時間に強く関連している。酸素ガス流量の減少に伴い、酸素ガスの滞留時間が長くなる。高オゾン濃度を達成するためには酸素ガス流量を減少させることにより、反応時間を長くする必要がある。

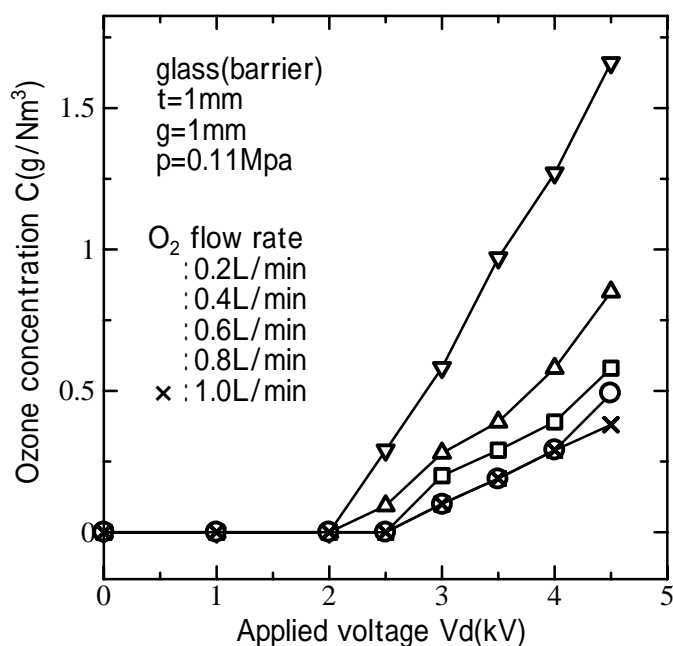


図 3.4.2 酸素ガス流量をパラメータとした場合の印加電圧に対するオゾン濃度の特性

3.5.2 オゾン生成量

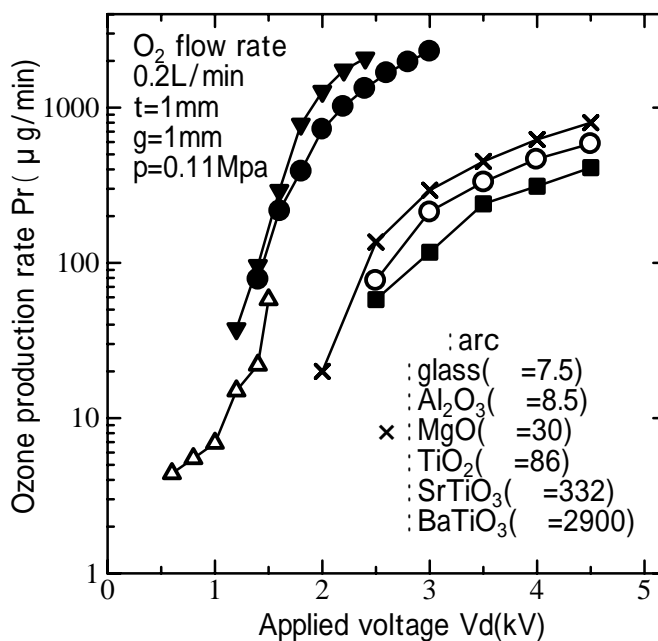


図3.4.3 各種誘電体材質における印加電圧に対する
オゾン生成量の特性

図3.4.3に、誘電体材質を変化させたときの印加電圧 V_d とオゾン生成量 P_r との関係を示す。ここで、誘電体材質の比誘電率の範囲は、7.5～2900とした。ここで、印加電圧 V_d は金属電極間に加えた電圧である。また、オゾン生成量 P_r は、オゾン濃度 C と酸素ガス流量 Q との積から算出した。酸素ガス流量は、0.2L/min一定とした。図中に挿入した矢印の始点以上の印加電圧(臨界電圧)では、下部電極から上部金属電極へのアーク放電が現れることを示す。臨界電圧より低い電圧では安定したバリア放電が得られた。ガラス、アルミナ(Al_2O_3)、酸化マグネシウム(MgO)、

二酸化チタン(TiO_2)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)およびチタン酸バリウム(BaTiO_3)におけるバリア放電からアーク放電への臨界電圧は、それぞれ、4.5、4.5、4.5、3、2.5および1.5 kVである。このように比誘電率が増加するにつれ、アーク放電への移行電圧が減少することがわかった。

また、図3.4.3に示すように比誘電率が増加するにつれ、オゾンが生成される印加電圧 V_d が減少することがわかる。ガラス、アルミナおよび酸化マグネシウムなどの低比誘電率の誘電体材質の場合、アーク放電臨界電圧は同じであり、バリア放電が維持され印加電圧領域もほぼ同じである。一方、二酸化チタン、チタン酸ストロンチウムおよびチタン酸バリウムなどの高比誘電率の誘電体材質の場合、バリア放電が安定に維持される印加電圧領域が比誘電率の低い誘電体材質の場合に比べて狭くなっている。これは、高い比誘電率をもつ誘電体表面に帯電した高電荷の存在により、放電を容易にさせたことに起因すると考えられる(76~77)。

一方、高い比誘電率の誘電体材質の場合、印加電圧 V_d の増加に伴い、オゾンの生成量がおおよそ指数関数的に増加している。それに対して、低い比誘電率の誘電体材質の場合、オゾン生成量は印加電圧にほぼ比例して増加している。高い比誘電率の誘電体材質の場合、低い印加電圧でオゾンが生成し、低い比誘電率の誘電体材質の場合、低いオゾン濃度であるが、バリア放電を維持する電圧の範囲が広がっていることがわかった。

図3.4.4は、図3.4.3のデータから、印加電圧をパラメータとして、比誘電率とオゾン生成量との関係を示したものである。印加電圧は、1.2、1.4、1.6、および2 kVの4点を用いた。

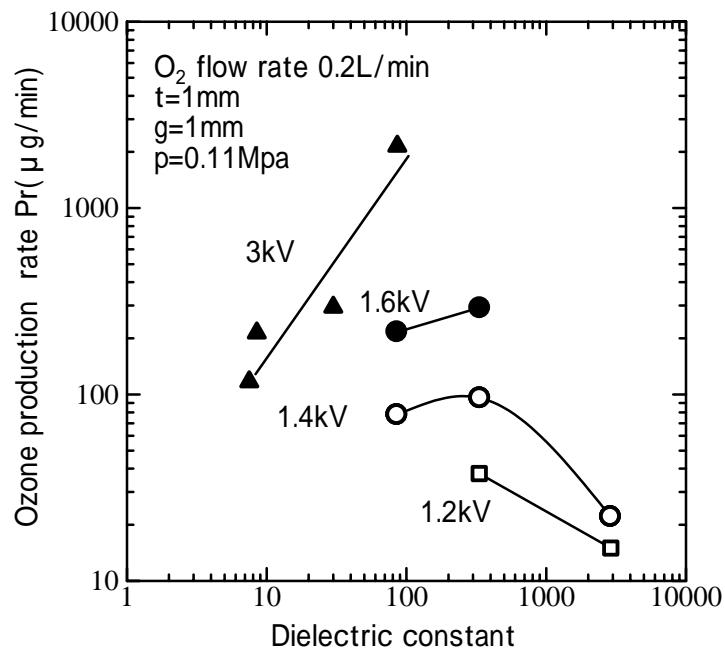
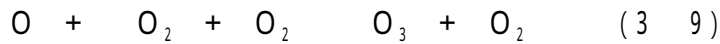
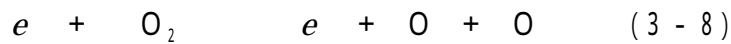


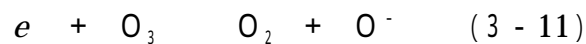
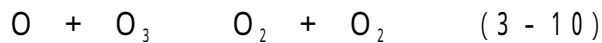
図 3.4.4 印加電圧をパラメータとした場合の誘電率に対するオゾン生成量

図3.4.3に示した様に、誘電体の材質によって、バリア放電の維持する電圧領域が変化するため、固定した印加電圧において、全ての誘電体でオゾンが得られたわけではない。比誘電率に対するオゾン生成量の変化は、印加電圧 V_d の値によって、大きく異なることが分かる。

1.6kVより高い印加電圧領域では、比誘電率が増加するとともに、オゾン生成量が増加している。一方、1.4kVより低い電圧では、チタン酸ストロンチウムで、高いオゾン生成量を得ることが分かった。この理由について、次のように考えることができる。酸素ガスによるバリア放電を用いたオゾン生成において、多くの反応が報告されている⁽⁷⁸⁾。その中で、実用的なオゾン生成の主な反応は、オゾンの生成と分解に関する反応過程である⁽⁷⁹⁾。すなわち、オゾン生成量はオゾンの生成と分解のバランスによって決まる。従って、次式のように、オゾンは酸素分子の酸素原子への解離を通して生成される。



ここで、 e は電子である。一方、オゾンの分解には、次式に示すように、オゾンの酸素分子と原子への解離と、オゾンと電子の解離性付着の2つのプロセスを考慮した。



(3 - 10)式の反応速度定数は約 $8 \times 10^{-12} \exp(-2060/T) \text{cm}^3/\text{s}$ ⁽⁸⁰⁾ である。ここで、 T はガス温度でその単位はKである。一方、(3 - 11)式の反応速度定数は、 $10^{-12} \sim 10^{-11} (\text{cm}^3/\text{s})$ ⁽⁸¹⁾ である。バリア放電中では、一般的に酸素原子密度が電子密度より高いので、(3 - 10)式の消滅過程が支配的であると考えられる。

一方、図3.4.1に示したように、放電開始電圧は、比誘電率の増加につれ、バリア放電開始電圧が減少する。このことは、誘電率が増加するにつれ誘電体上の電荷が高くなることによる。このことについては、次に述べる。

図3.4.5は、比誘電率の増加に対する電極間に蓄積されるエネルギー W およびバリア放電開始電圧 V_i (kV) を示す。ここで、電極間に蓄積されるエネルギー W は、次式の(3 - 12)より求めた。

$$W = \frac{1}{2} C_c V_c^2 (J) \quad (3 - 12)$$

ここで、 C_c は電極間の静電容量 (F/m^2) で、 V_c (kV) は誘電体バリアにおける電圧である。

同図より、比誘電率が増加するにつれ、電極間のエネルギー蓄積量が増加する。

一方、誘電体バリアとギャップとのバリア放電電圧は比誘電率の増加とともに減少する。これは前節でも述べたように、比誘電率が増加するにつれ誘電体上に蓄積される電荷が高くなることによるものと思われる。すなわち、同図より特に、比誘電率が100より大きくなると急激にエネルギーが増加する、エネルギーが増加すると誘電体バリア表面の蓄積電荷量が増加し、バリア放電開始電圧が低下する。

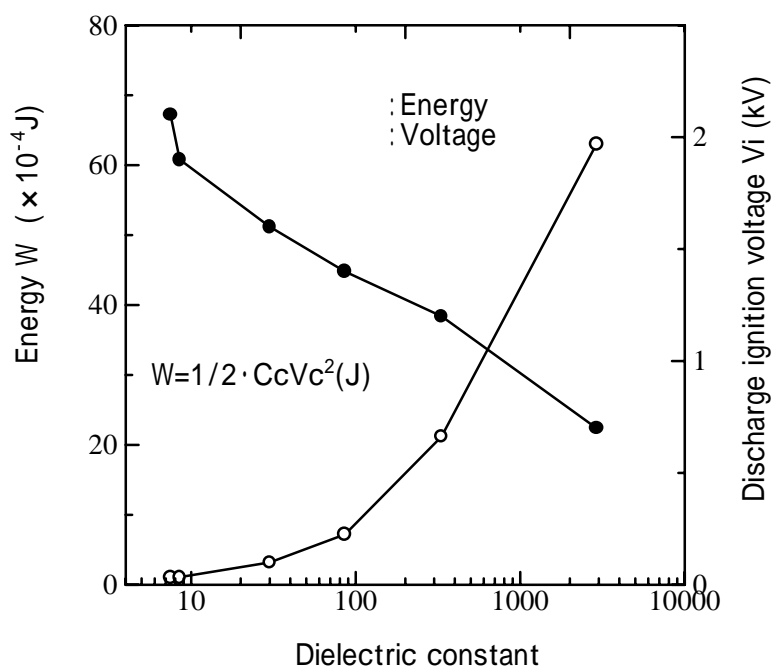


図3.4.5 比誘電率の増加に対する誘電体エネルギーおよびバリア放電開始電圧の関係

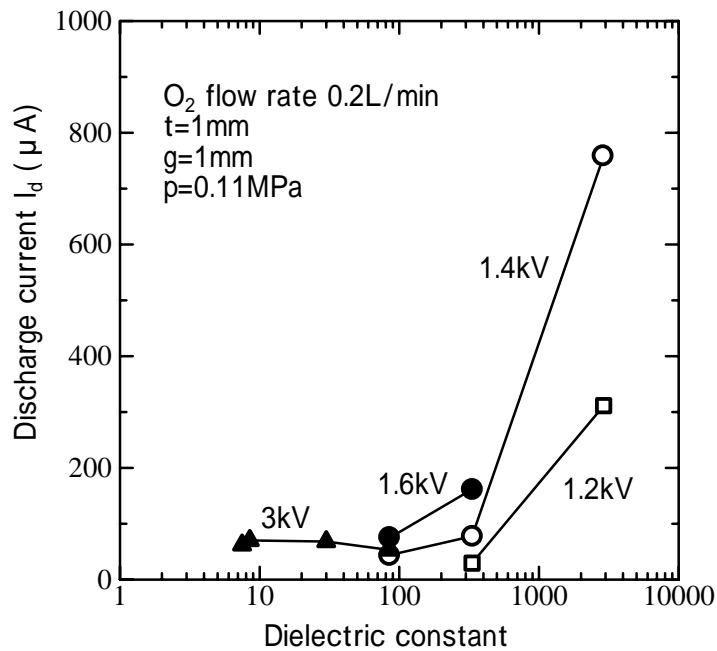


図3.4.6 印加電圧をパラメータとした場合における
比誘電率に対する放電電流特性

図3.4.6に、印加電圧 V_d をパラメータとした場合の比誘電率と放電電流との関係を示す。ここで、実験条件は、各誘電体の厚さ $t = 1\text{mm}$ 、ギャップ長 $g = 1\text{mm}$ 、酸素ガス流量 $0.2\text{L}/\text{min}$ 、ガス圧力 0.11MPa (1.1 気圧)である。同図より、比誘電率と放電電流の関係は、印加電圧に強く依存していることが分かる。印加電圧が 1.6kV 以上の場合(比誘電率は 332 以下である)、放電電流は比誘電率の増加に伴い、ほとんど一定か、あるいは徐々に増加している。一方、印加電圧が 1.4kV 以下の場合、 ≥ 332 で、の増加に伴い、放電電流が著しく増加している。放電電流が顕著に増加したことにより、ガス温度が上昇し、その結果、オゾンの分解が比誘電率を増加させるとともに、増加したものと考えられる。実際、チタン酸ストロンチウムおよびチタン酸バリウムのガス温度は、それぞれ約 $314 \sim 315\text{K}$ 及び $335 \sim 336\text{K}$ であった。一方、比誘電率が 332 より小さい誘電体材質の場合のガス温度 T_g は室温であった。このように比誘電率が 332 より大きい誘電体材質では、ガス温

度の増加により、オゾンが分解される。印加電圧が1.4kVより低い領域では、放電電流の増加によるオゾンの分解が、放電電流の増加によるオゾン生成より勝っている。従って、印加電圧Vが1.4kV以下の低い放電電圧で、各種の誘電体材質を使用した場合、チタン酸ストロンチウムのオゾン生成量が最も多くなったものと考えられる。一方、Vdが1.6kVより高いところでは、放電電流が低いことにより、ガス温度の上昇がないため、比誘電率の増加とともにオゾン生成量が増加した。

次に、図3.4.4において印加電圧 Vd = 1.4kVにおいてオゾン生成量 Pr が比誘電率 = 300以上では減少するが、これは次のように説明することができる。

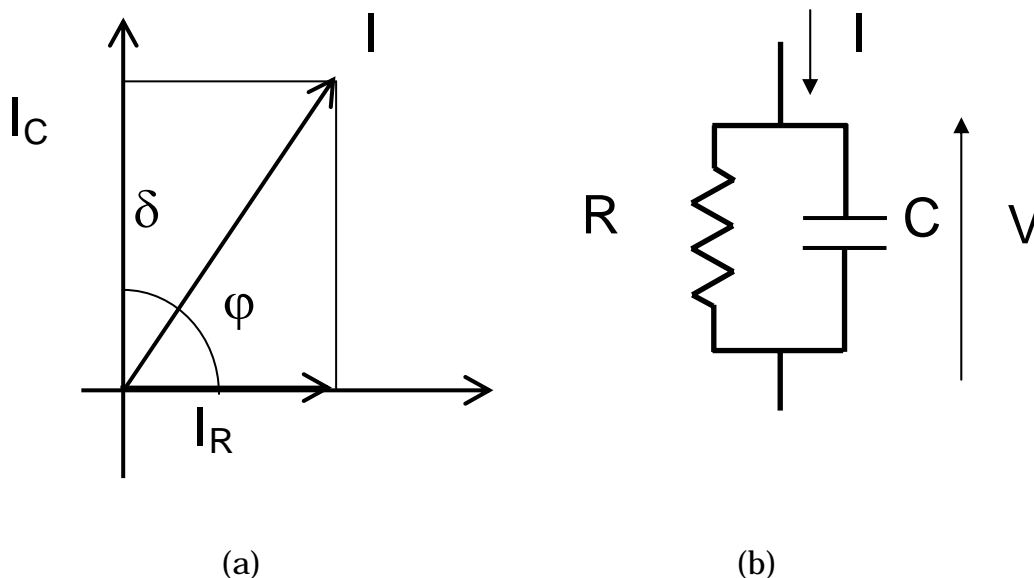


図 3.4.7 誘電体電力損失説明図

図3.4.7より、誘電体電力損失 P は次の式の通りである。

$$\begin{aligned}
 P &= VI \cos \phi \\
 &= \frac{I}{\omega C} I \cos \phi \\
 &= \frac{I^2}{\omega C} \sin \phi \cos \phi \propto \frac{I^2}{\epsilon} \quad (3 - 13)
 \end{aligned}$$

図3.4.6より、Vd=1.4kVでの放電電流対比誘電率との関係を考慮すると、先ず

比誘電率が332～2900までにはほぼ9倍の増加となっている。この9倍の増加に対して放電電流はほぼ8倍の増加となっている。この結果より、(3-13)式が電力損失を求めると、誘電体電力損失は約7倍の増加となる。この時、ガス温度は315Kから335Kへの増加を確認した。このように、誘電体電力損失が増加することにより、ガスの温度上昇を伴う。このような温度上昇に伴い、オゾンの分解が促進されオゾン生成量が減少するものと思われる。

3.5.3 オゾン生成効率

図3.4.7に、様々な誘電体材質におけるオゾン濃度Cと放電電力Pacとの関係を示す。実験条件は、図3.4.5の場合と同じである。チタン酸バリウム以外の誘電体では、オゾン濃度は放電電力にほぼ比例している。一方、チタン酸バリウムの場合、オゾン濃度は放電電力に対して緩やかに増加している。1Wの最大電力でさえ、 0.4 g / Nm^3 である。

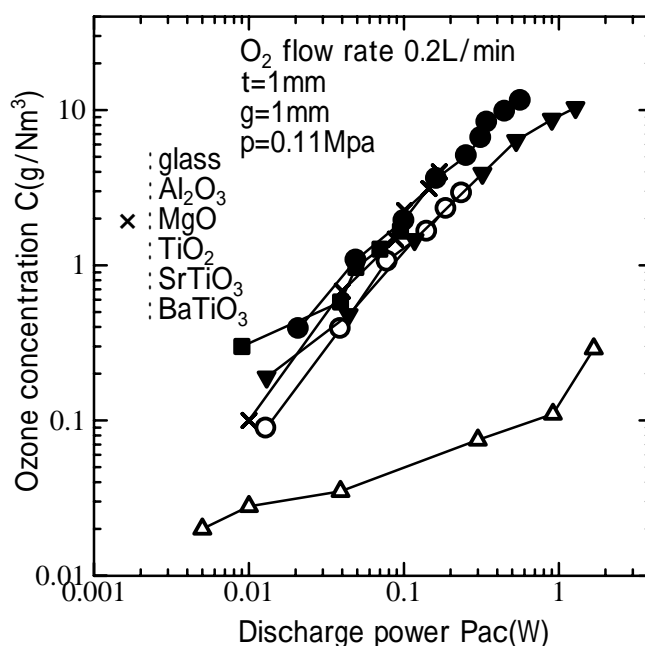


図3.4.7 様々な誘電体材質におけるオゾン濃度と放電電力との関係

これは次の様に考えることができる。図3.3.1で示したように、放電開始電圧は比誘電率の増加とともに減少していた。一定の放電電力では、放電電流 I_d は比誘電率とともに増加するので、ガス温度も増加すると考えられる。高い比誘電率の誘電体の場合、オゾンの分解はガス温度が高い時に促進されるので、その結果、オゾン濃度が減少する。従って、チタン酸バリウムの場合、オゾン濃度が放電電力とともに比例して増加しなかったものと考えられる。この説明は、上述したオゾン生成速度定数と比誘電率間の関係と首尾一貫している。

図3.4.8に、様々な誘電体材質におけるオゾン生成効率と放電電力との関係を示す。図3.4.3から予測できたように、チタン酸バリウムのオゾン生成効率が最も低くなっている。一方、二酸化チタンの場合、放電電力の広い範囲で高いオゾン生成効率を持ち、最大値で約300 g/kWhを実現している。最もオゾン生成量が高かったチタン酸ストロンチウムのオゾン生成効率は100~180 g/kWhである。酸化マグネシウムとアルミナでは、オゾン生成効率は放電電力とともに、増加している。ただし、それ以外の誘電体材質におけるオゾン生成効率は、放電電力とともに減少或いはほとんど一定の値を示している。

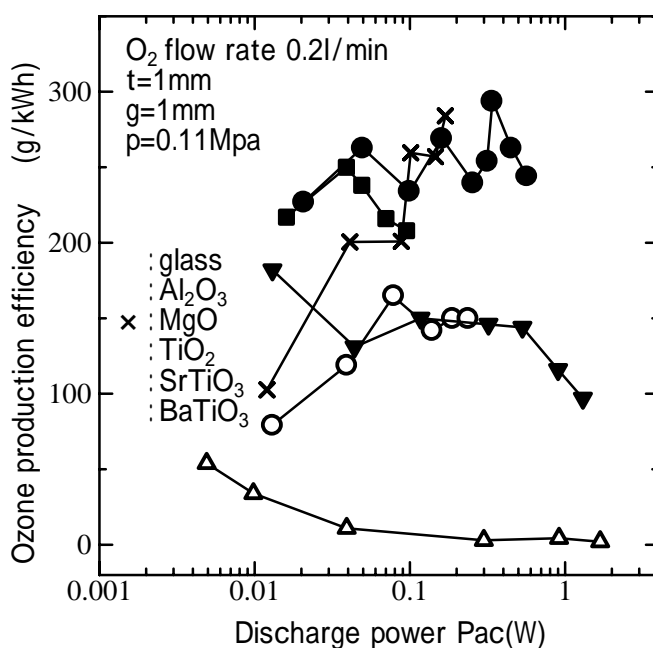


図3.4.8 様々な誘電体材質におけるオゾン生成効率と放電電力との関係

図3.4.9に、誘電体材質を変化させたときのオゾン生成効率と比誘電率との関係を示す。チタン酸ストロンチウムやチタン酸バリウムのような高比誘電率の誘電体材質の場合、オゾン生成効率はオゾン濃度の増加とともに減少している。一方、アルミナや酸化マグネシウムのような低い比誘電率の誘電体材質では、オゾン生成効率はオゾン濃度とともに増加している。また、二酸化チタンの場合の生成効率は、オゾン濃度に対して220～300g/kWhの範囲で概ね安定している。

図3.4.10に、オゾン濃度を変化させたときのオゾン生成効率と比誘電率との関係を示す。比誘電率86の二酸化チタンの生成効率が広いオゾン濃度の範囲で、最も高いことが分かる。また、比誘電率8.5のアルミナが最も低い生成効率となっている。これは、次の様に考えることができる。アルミナは触媒作用を有するので、アルミナ表面に吸着したオゾンが分解され、オゾン濃度が減少したことによるものと考えられる。

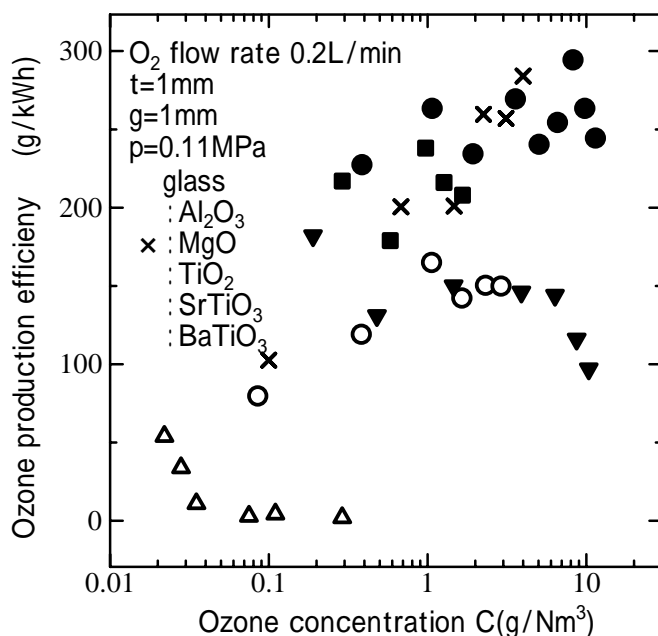


図3.4.9 様々な誘電体材質におけるオゾン生成効率とオゾン濃度との関係

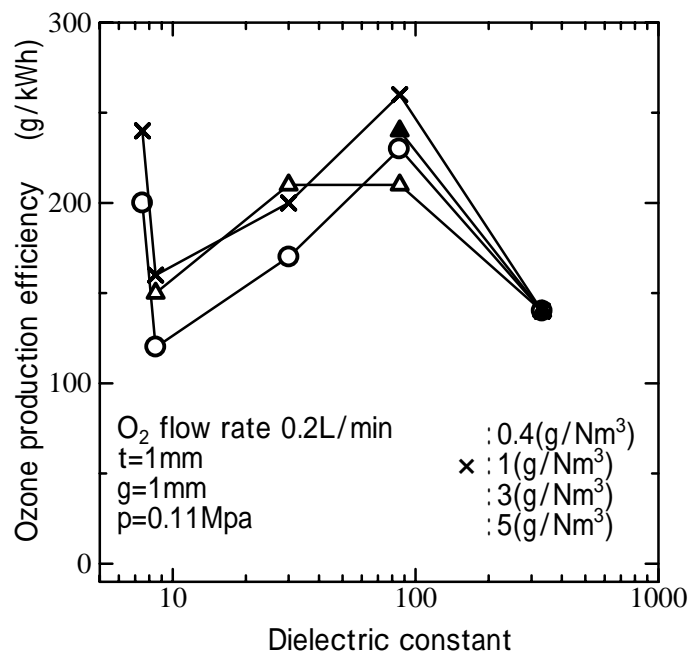


図3.4.10 様々なオゾン濃度におけるオゾン生成効率と比誘電率との関係

3.6 まとめ

オゾン生成に及ぼす誘電体材質の影響について検討した結果を要約すると、次の通りである。

1. 放電開始電圧と誘電体の比誘電率との関係は、比誘電率が増すにつれバリア放電開始電圧は減少した。
2. オゾン生成量に及ぼす誘電体材質の影響について、印加電圧とオゾン生成量との関係について検討した。その結果、高い比誘電率の場合、印加電圧の増加に伴い、オゾンの生成量はおおよそ指数関数的に増加した。これに対して、低い比誘電率の誘電体材質の場合オゾン生成量は、印加電圧にほぼ比例して増加する。

高い比誘電率の誘電体材質の場合は低い印加電圧でオゾンが生成した。低い比誘電率の誘電体の場合、印加電圧の大小に無関係に低いオゾン濃度であるが、放電を維持する電圧の範囲が広がっていることが分かった。

次に、比誘電率に対するオゾン生成量の変化は、印加電圧の値により、大きく異なることが分かった。1.6kVより高い印加電圧領域では、比誘電率が増加するとともに、オゾン生成量が増加した。一方、1.4kVより低い印加電圧では、チタン酸ストロンチウムで、高いオゾン生成量を得ることが分かった。

3. 印加電圧をパラメータとして、比誘電率と放電電流との関係について検討した。

この結果、比誘電率と放電電流の関係は、印加電圧に強く依存していることが分かった。印加電圧が1.6kV位以上の場合(比誘電率は332以下である)、放電電流は比誘電率の増加に対して、ほぼ一定であった。一方、印加電圧が1.4kV以下の場合、332で、の増加に伴い、放電電流は著しく増加した。放電電流が顕著に増加したことにより、ガス温度が上昇し、その結果、オゾンの分解が比誘電率を増加させるとともに増加したものと考えられる。

4. 誘電体材質をパラメータとした場合のオゾン濃度と放電電力との関係を求

めた。この結果、チタン酸バリウムを除く誘電体では、オゾン濃度は放電電力に比例した。

5. オゾン生成効率について検討した。その結果は、チタン酸バリウムのオゾン生成効率が最も低く、二酸化チタンの場合は、広い放電電力で高いオゾン生成効率を持ち、最大値で約300 g / kWhを実現した。オゾン濃度が最も高い値を示した、チタン酸ストロンチウムのオゾン生成効率は100 ~ 180 g / kWhであった。
6. 誘電体材質を変化させたときのオゾン生成効率とオゾン濃度との関係は、比誘電率により異なった。高い比誘電率の場合は、オゾン生成効率はオゾン濃度の増加とともに減少した。一方、アルミナのような低い比誘電率の誘電体材質では、オゾン生成効率はオゾン濃度の増加とともに増加した。
7. オゾン濃度を変化させた場合のオゾン生成効率と比誘電率との関係は、比誘電率86の二酸化チタンのオゾン生成効率が広いオゾン濃度の範囲で、最も高いことが分かった。

第4章 オゾン生成に及ぼす放電空間多段化の影響

4.1 はじめに

第3章では、高濃度オゾン生成に対する誘電体の影響を詳細に検討した。一方高濃度化の方法として、オゾン発生器の多段化が考えられる⁽⁵²⁾。これまで、同軸円筒型オゾン発生器を多数並列に接続することで、約100 kg/hrのオゾン生成量が実現されている。⁽⁷⁸⁾これは、それぞれのオゾン発生器で生成したオゾン濃度の重ね合わせ効果によるものと考えられる。この章では、オゾン発生器を多段接続することで、オゾンの濃縮やオゾン濃度の重ね合わせの効果により、オゾンの高濃度化が図れるかどうかを2種類の誘電体材質について検討を行った。

4.2 実験装置の接続方法

オゾン発生器の多段接続として、オゾン発生器の直列接続或いは並列接続の2種類の方法を用いた。直列接続により、オゾンの濃縮化を検討し、並列接続により、オゾン濃度の重ね合わせ効果を検討した。

図4.2.1～図4.2.4にそれぞれ、第2章で使用したオゾン発生器を直列接続及び並列接続した場合のオゾン発生器の接続方法を示す。図4.2.1および図4.2.2は、それぞれオゾン発生器を2個、および3個に直列接続した場合を示す。図4.2.3および図4.2.4は、オゾン発生器を2個、および3個に並列接続した場合を示す。なお、いずれの接続においても酸素ガスの導入、酸素ガスおよびオゾンの通過経路は矢印で示すとおりである。なお、電圧およびオゾン濃度等の計測を含む実験回路は、第2章で示した図2.2.1の通りである。また、実験の方法についても同様に第2章、2-2節を参照のこと。ここで、誘電体バリア材質として、ガラスと二酸化チタンの2種類を用いた。この2種類としたのは、前節のオゾン濃度をパラメータとし、比誘電率に対するオゾン生成効率との関係において、オゾン生成効率が高かったことによる。酸素ガス流量は0.2～1 L/minの範囲とし、ガスを下部金属電極の中央から放電空間部分に直接導入した。誘電体バリアおよび両金属電極の直径は第2章、第3章と同様で、また電極間距離も同様1 mmとした。

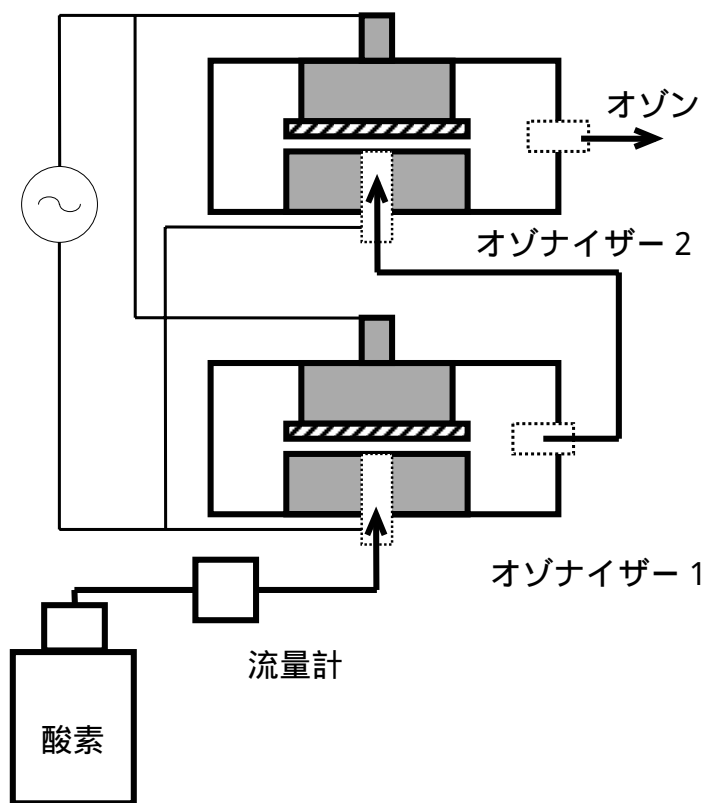


図 4 . 2 . 1 オゾン発生器 2 個直列接続

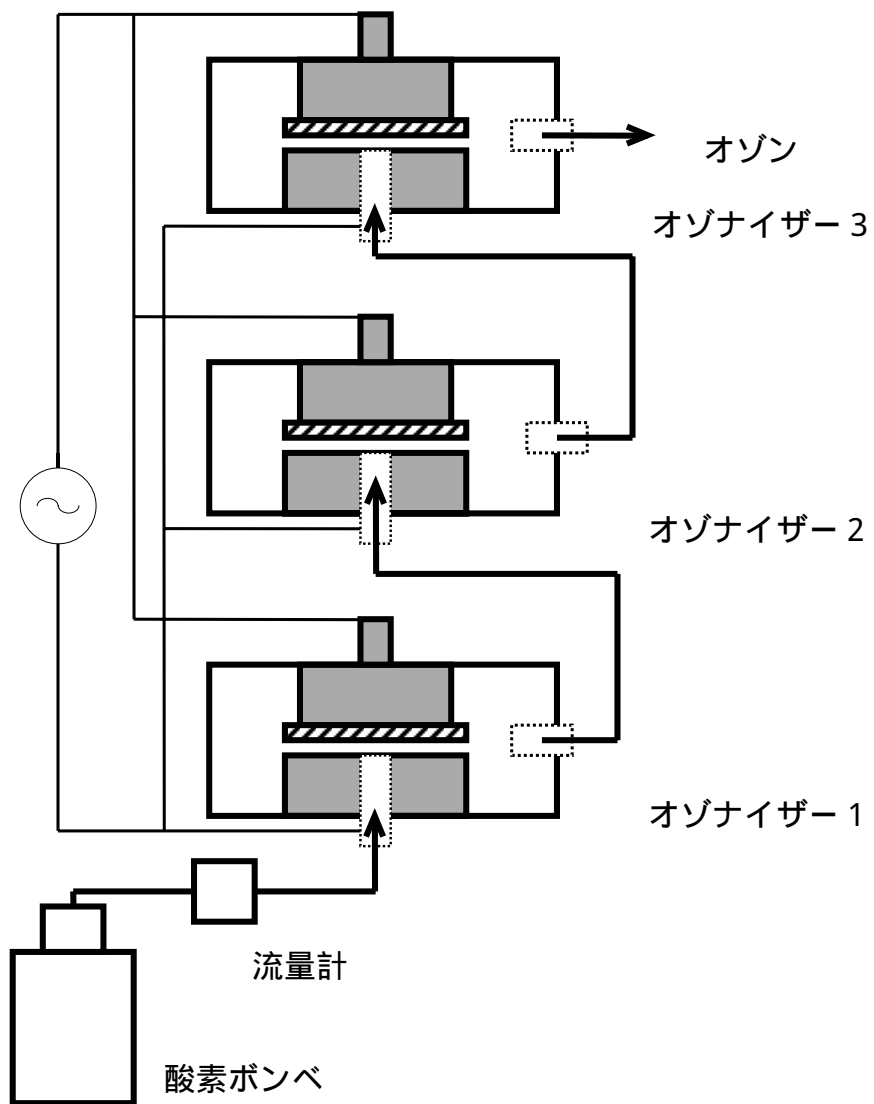


図 4 . 2 . 2 オゾン発生器 3 個直列接続

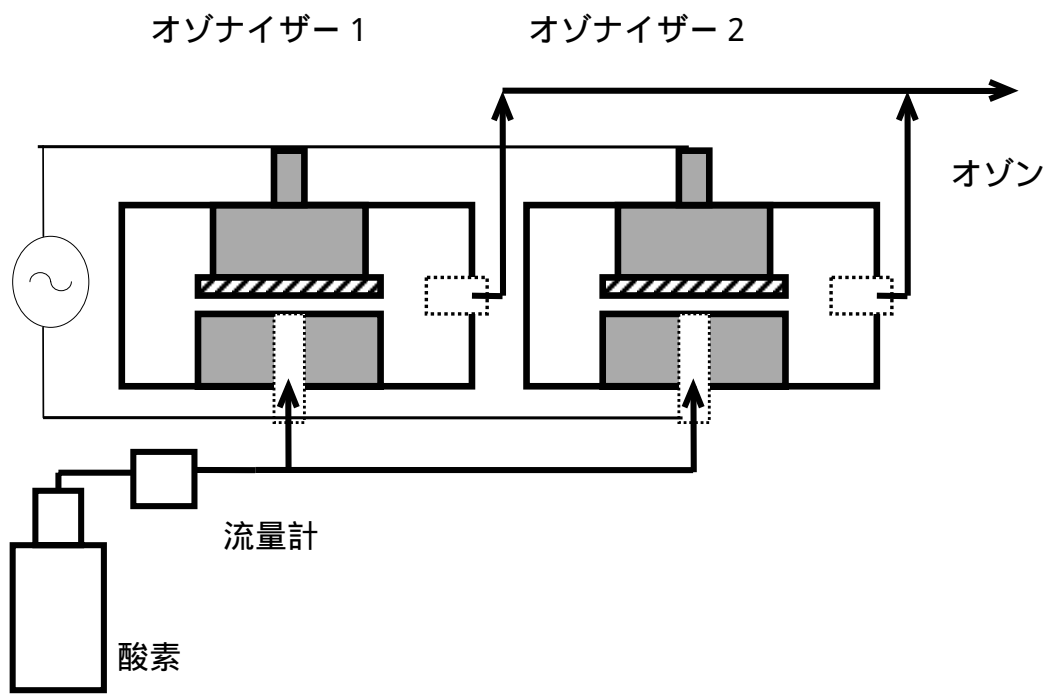


図 4 . 2 . 3 オゾン発生器 2 個並列接続

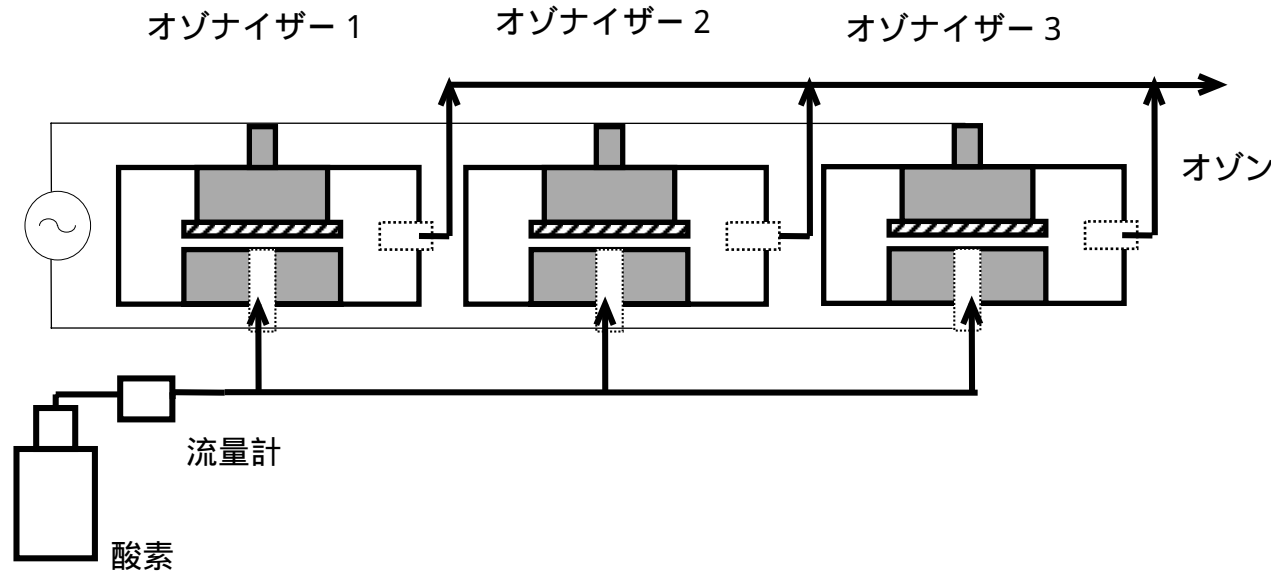


図 4 . 2 . 4 オゾン発生器 3 個並列接続

4.3 オゾン生成に及ぼすガラス誘電体バリア放電空間多段化の影響

4.3.1 オゾン濃度と印加電圧との関係

図4.3.1～図4.3.4は、ガラスを誘電体バリアとし、オゾン発生器の接続方式を直列とした場合のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。

図4.3.1は、オゾン発生器(オゾナイザ)1個で、ガラス誘電体バリアの厚さ $t = 1\text{mm}$ のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。 放電ギャップ長

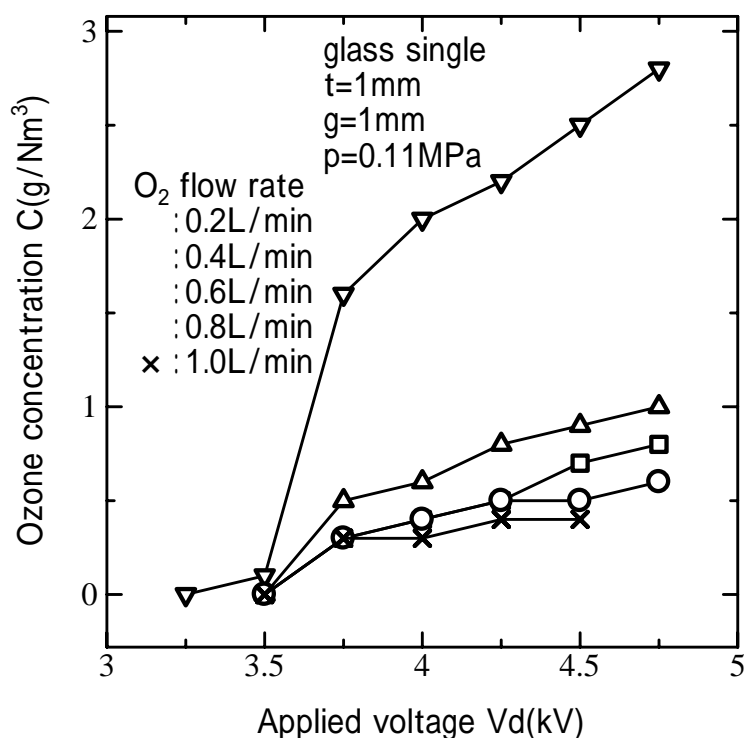


図4.3.1 ガラス誘電体バリアオゾン発生器1個におけるオゾン濃度と印加電圧

$g = 1 \text{ mm}$ 、ガス圧力 $p = 0.11 \text{ MPa}$ とした。酸素ガス流量 Q は $0.2 \text{ L} \sim 1.0 \text{ L/min}$ の範囲で変化させた。

同図 4.3.1 より、印加電圧 V_d の増加に対するオゾン濃度 C は V_d が 3 kV 以下ではバリア放電の発生がなくオゾンは生成されない。次に、 V_d を徐々に増加させると $3.25 \sim 3.5 \text{ kV}$ 付近よりオゾン濃度は徐々に増加する。この増加の傾向はほぼ直線で、その勾配は酸素ガス流量によって異なる。酸素ガス流量をパラメータとした場合の印加電圧の上昇に対するオゾン濃度は、酸素ガス流量が減少するにつれオゾン濃度の勾配が大きくなる。また、同様にオゾン濃度の絶対値も大きくなる。例えば、 $V_d = 4.5 \text{ kV}$ における流量 0.2 L/min の場合のオゾン濃度が 2.5 g/Nm^3 に対し、 0.4 L/min の場合のオゾン濃度が 0.9 g/Nm^3 となり、更に酸素ガス流量が増加するとオゾン濃度は減少する。なお、 $V_d = 4.75 \text{ kV}$ における酸素ガス流量 0.2 L/min におけるオゾン濃度は 2.8 g/Nm^3 であった。

図 4.3.2 は、ガラス誘電体バリアのオゾン発生器（オゾナイザ）を 2 個直列に接続した場合のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。なお、ガラスの厚さ、放電ギャップ長、ガス圧力および酸素ガス流量は、図 4.3.1 のオゾン発生器 1 個の場合と同様である。

同図より、印加電圧 V_d を増加させると V_d が 3 kV まではバリア放電は発生せずオゾンは生成されない。次に V_d を徐々に増加すると V_d が $3 \sim 3.5 \text{ kV}$ 付近よりオゾン濃度 C は徐々に増加する。この増加の傾向はオゾン発生器 1 個の場合と同様であるが、オゾン濃度の絶対値は異なりオゾン発生器 2 個の場合は、オゾン発生器 1 個の場合より全ての流量において、オゾン濃度が大きい。例えば、 4.75 kV における流量 0.2 L/min の時のオゾン濃度は 5.5 g/Nm^3 となり、オゾン発生器 1 個の場合の約 2 倍になる。この結果は、放電電力が異なることによるものと思われる。つまり、2 個の場合の方が放電電力が高くなっているものと思われる。このことについては、4.3.2 節で述べる。

図 4.3.3 は、ガラス誘電体バリアのオゾン発生器を 3 個直列に接続した場合のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。なお、ガラスの厚さ、放電ギャップ長、ガス圧力および酸素ガス流量は、図 4.3.2 のオゾン発生器 1 個の

場合と同様である。

同図より、印加電圧 V_d を増加させると V_d が 3 kV まではバリア放電は発生せずオゾンは生成されない。次に V_d を徐々に増加すると V_d が 3 kV 付近よりオゾン濃度 C は徐々に増加する。この増加の傾向はオゾン発生器 1 個の場合、あるいは 2 個直列接続の場合と同様であるが、オゾン濃度の絶対値は異なり、オゾン発生器 2 個直列接続の場合より、全ての流量において大きい。例えば、4.75 kV における流量 0.2 L/min の時のオゾン濃度は 7.8 g/Nm^3 となり、オゾン発生器 1 個の 2.8 g/Nm^3 の約 2.8 倍、オゾン発生器 2 個直列接続の 5.5 g/Nm^3 の約 1.4 倍となっている。また、オゾン濃度上昇の勾配も、オゾン発生器 1 個および 2 個接続の場合に比べて大きくなっている。

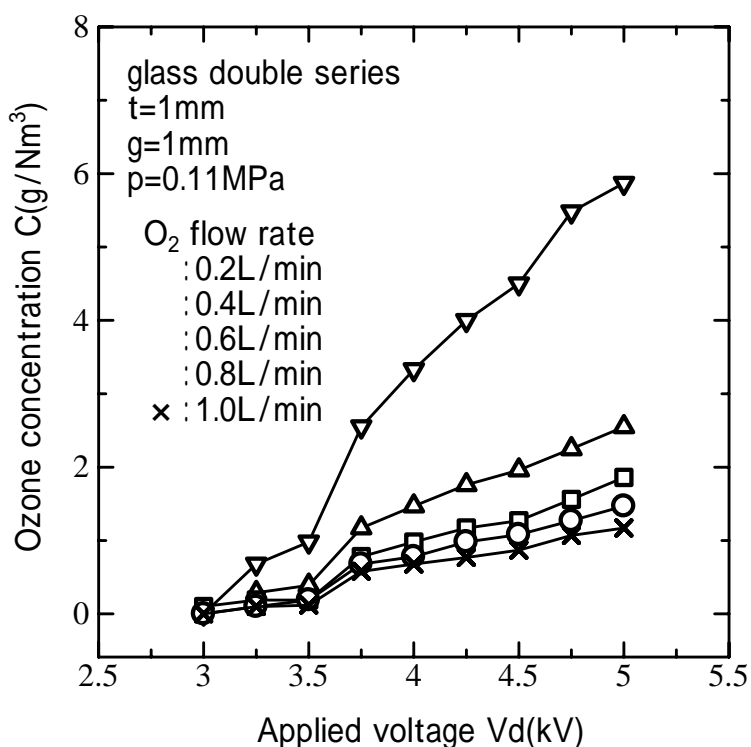


図 4.3.2 オゾン発生器を 2 個直列接続した時のオゾン濃度と印加電圧との関係

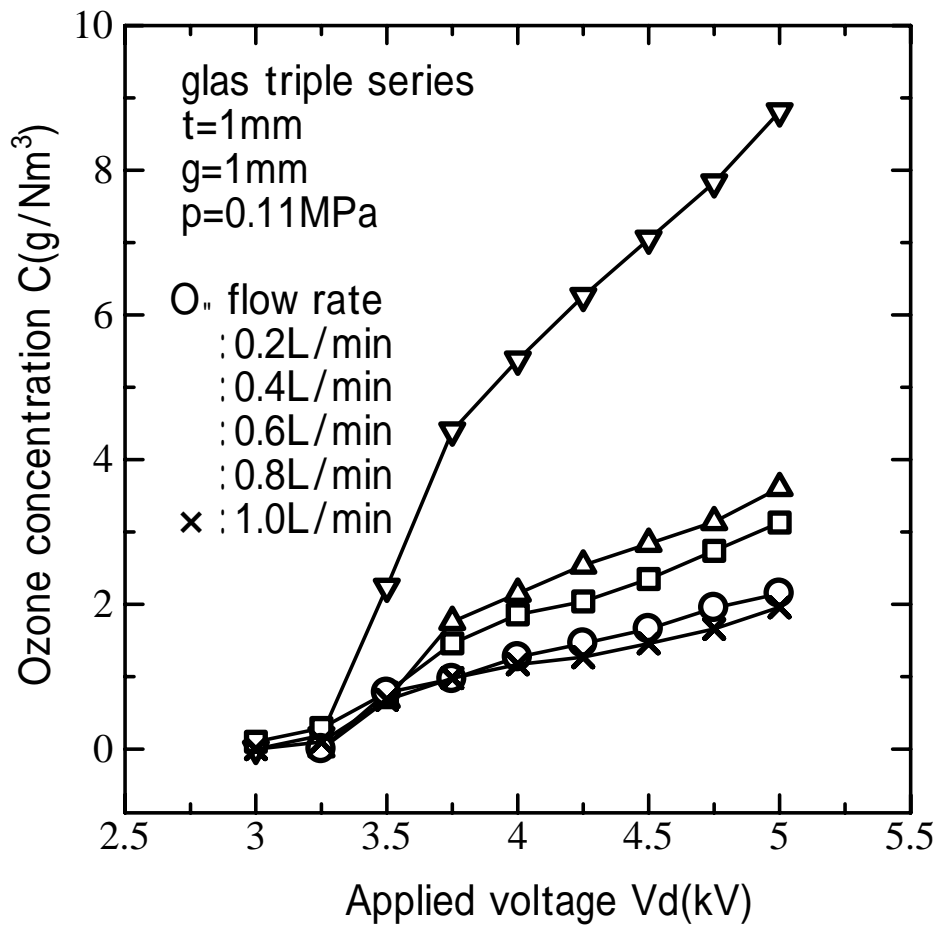


図 4 . 3 . 3 オゾン発生器を 3 個直列接続した時の
 オゾン濃度と印加電圧との関係

図4.3.4は、オゾン発生器を直列に接続し、多段数を変化させた時のオゾン濃度と印加電圧との関係を示したものである。なお、酸素ガス流量は0.2 L/minとした。また、オゾン発生器1個、2個直列、及び3個直列接続の場合のオゾン濃度と印加電圧の関係は、それぞれ図4.3.1、図4.3.2、および図4.3.3より求めた。

同図は、誘電体バリアにガラスの厚さ1mmを用い、オゾン発生器を直列接

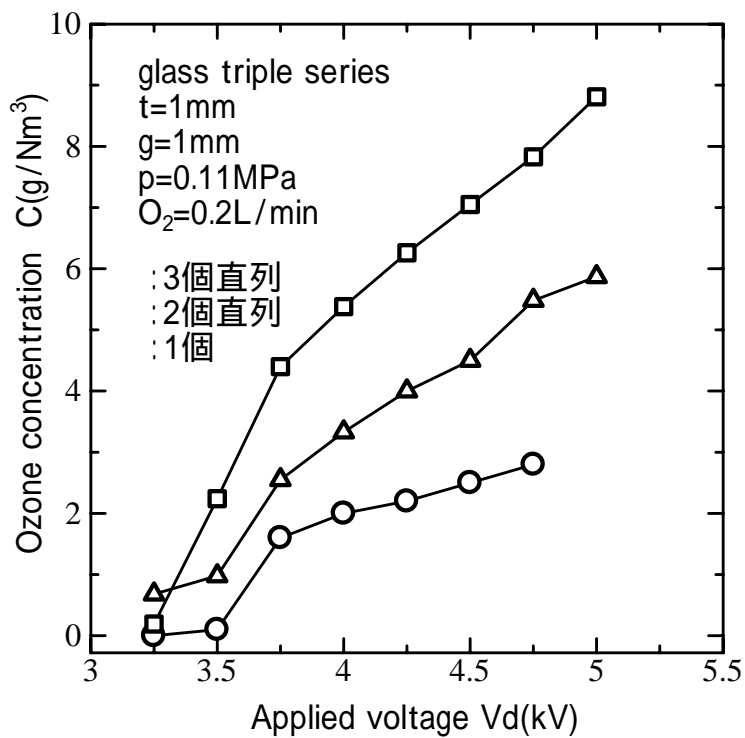


図4.3.4 オゾン発生器直列接続の多段数を変化させた時のオゾン濃度と印加電圧との関係

続し、多段数を変化させた場合のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。

まず、オゾン発生器を直列に2個接続した場合のオゾン濃度特性は、1個の場合に比べ大きい。例えば、1個の印加電圧4.75kV時のオゾン濃度約2.8g/Nm³に対し、2個直列接続の場合は5.5g/Nm³となり、1個の約2倍のオゾン濃度が得られた。また、オゾン発生器を3個直列に接続した場合のオゾン濃度は、印加電圧4.75kVと比較すると7.8g/Nm³で、単体の2.8g/Nm³の約2.8倍、2個直列接続5.5g/Nm³の約1.4倍のオゾン濃度が得られた。

以上のように、ガラス誘電体バリアオゾン発生器を直列接続とした時の多段数を変化させた場合のオゾン濃度と印加電圧との関係について検討した。この結果は、次のようになる。

オゾン発生器を直列に2個接続した場合のオゾン濃度特性は、酸素ガス流量0.2L/minで印加電圧4.75kVの時、1個の場合に比べ約2倍のオゾン濃度が得られる。直列に3個接続した場合は、同様の条件で、1個の場合の約2.8倍、2個の場合の約1.4倍のオゾン濃度が得られ、オゾンの濃縮化が図れた。

図4.3.5～図4.3.9 ガラス誘電体バリアオゾン発生器並列接続時のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。

図4.3.5は、オゾン発生器を2個並列接続した時のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。

同図より、印加電圧 V_d の増加に対するオゾン濃度 C は、 V_d が3kV以下ではバリア放電の発生がなく、オゾンは生成されない。 V_d が3kVになるとバリア放電が発生しオゾン濃度が徐々に増加する。この傾向は、酸素ガス流量を変化させた場合も同様であるが、オゾン濃度の増加勾配は流量により異なり、流量が小さい方が勾配が大きくなる。オゾン濃度の絶対値は酸素ガス流量が少ない方が大きい。このオゾン濃度の増加の傾向は V_d が3.5kV以上の範囲では、何れの酸素ガス流量の場合もほぼ直線的な増加傾向であるが、 V_d が3～3.5kVの低い範囲では増加の割合がやや異なり、高流量では増加が少なく、低流量の場合は直線的な増加傾向である。

図4.3.6に、オゾン発生器を3個並列に接続した際のオゾン濃度と印加

電圧との関係を示す。

同図より、印加電圧 V_d の増加に対するオゾン濃度特性は、図 4.3.5 の 2 個並列接続の場合とほぼ同様である。例えば、オゾン濃度の増加傾向および酸素ガス流量に対するオゾン濃度特性もほぼ同様である。

オゾン濃度の絶対値は各流量とも V_d が 3.75 V 以上では 3 個並列接続の場合がやや大きい。

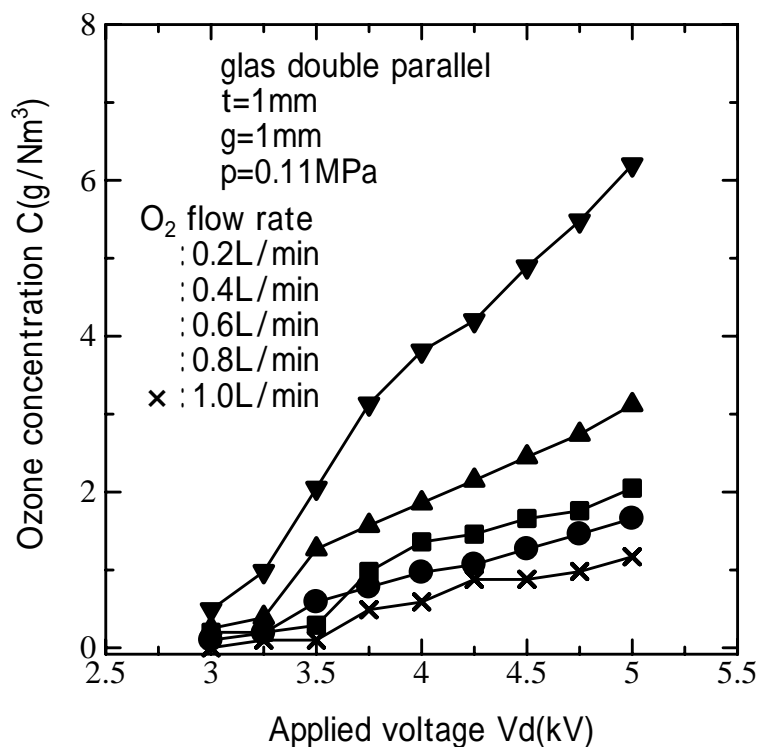


図 4.3.5 オゾン発生器を 2 個並列接続した時のオゾン濃度と印加電圧との関係

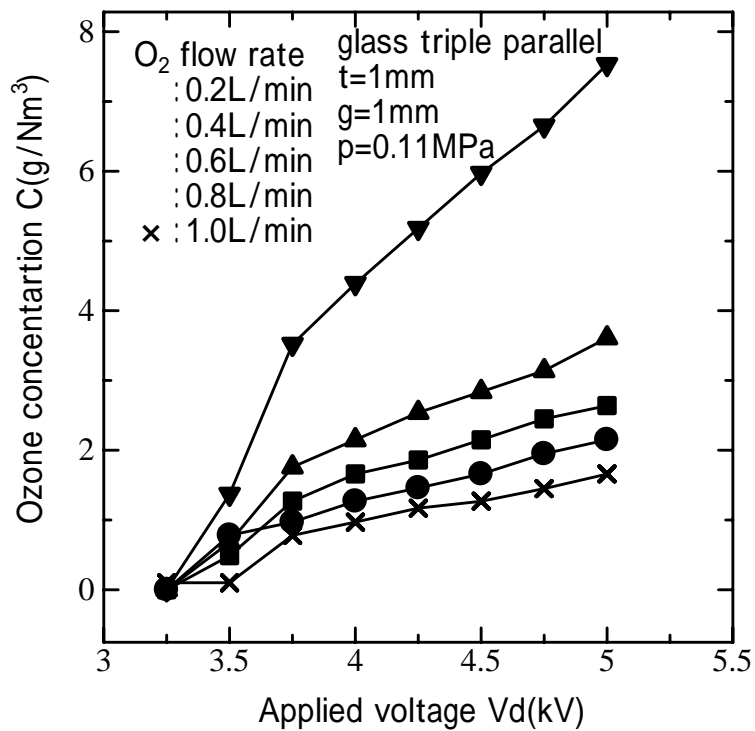


図 4 . 3 . 6 オゾン発生器を 3 個並列接続した時の
 オゾン濃度と印加電圧との関係

図4.3.7に、酸素ガス流量を 0.2 L/min とし、オゾン発生器並列接続の多段数を変化させた時のオゾン濃度と放電電圧との関係を示す。

同図より、2個並列に接続した場合のオゾン濃度は、 V_d が 4.75 kV の場合単体の場合の 2.8 g/Nm^3 に対して 5.5 g/Nm^3 と約2倍大きくなる。3個並列に接続した場合のオゾン濃度は V_d が 4.75 kV の時 6.7 g/Nm^3 で、1個の場合の約2.4倍、2個並列の約1.2倍となる。ここで、 V_d が 3.75 kV 以下では3個並列の方がオゾン濃度が低い。

以上のように、ガラス誘電体バリアオゾン発生器を並列接続とした時の多段数を変化させた場合のオゾン濃度と印加電圧との関係について検討した。この結果は、次のようになる。

オゾン発生器を並列に2個接続した場合のオゾン濃度特性は、酸素ガス流量 0.2 L/min で印加電圧 4.75 kV の時、1個の場合に比べ約2倍のオゾン濃度が得られる。並列に3個とした場合は、同様の条件で、1個の場合の約2倍、2個の場合の約1.2倍のオゾン濃度が得られ、オゾン濃度の重ね合せの効果が図れた。

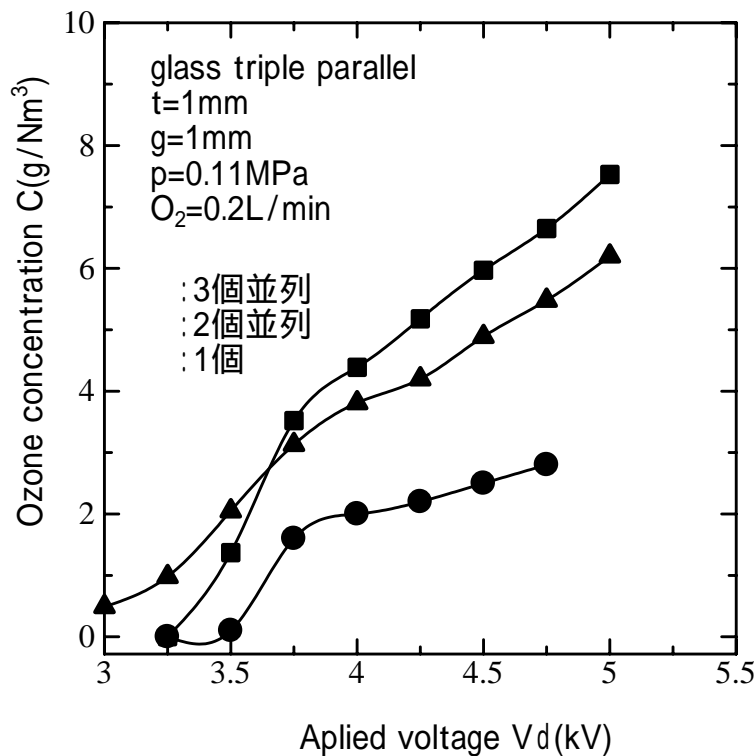


図 4 . 3 . 7 オゾン発生器並列接続の多段数を変化させた時のオゾン濃度と印加電圧との関係

図 4 . 3 . 8 は、オゾン発生器 2 個接続における方式を変えた場合のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。同図は、2 個接続の直列接続と並列接続について検討したものである。

同図より、印加電圧 V_d の増加に伴いオゾン濃度は両接続ともほぼ直線的に増加する。オゾン濃度の絶対値は、オゾン発生器を並列接続の方が直列接続の場合より若干高い。但し、 V_d が 4 . 2 5 k V 以上では、その差が小さい。

図 4 . 3 . 9 は、オゾン発生器 3 個接続における方式を変えた場合のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。

同図より、 V_d の増加に伴うオゾン濃度は直線的に上昇するが、 V_d が 3 . 7 5 k V を境に勾配が相違する、すなわち V_d が 3 . 7 5 k V までのオゾ

ン濃度の勾配は大きく、3.75 kV以上ではオゾン濃度の勾配はやや小さくなる。この傾向は両接続方式とも同様であるが、同一電圧に対するオゾン濃度の絶対値はすべての印加電圧の範囲において直列接続の方が大きい。

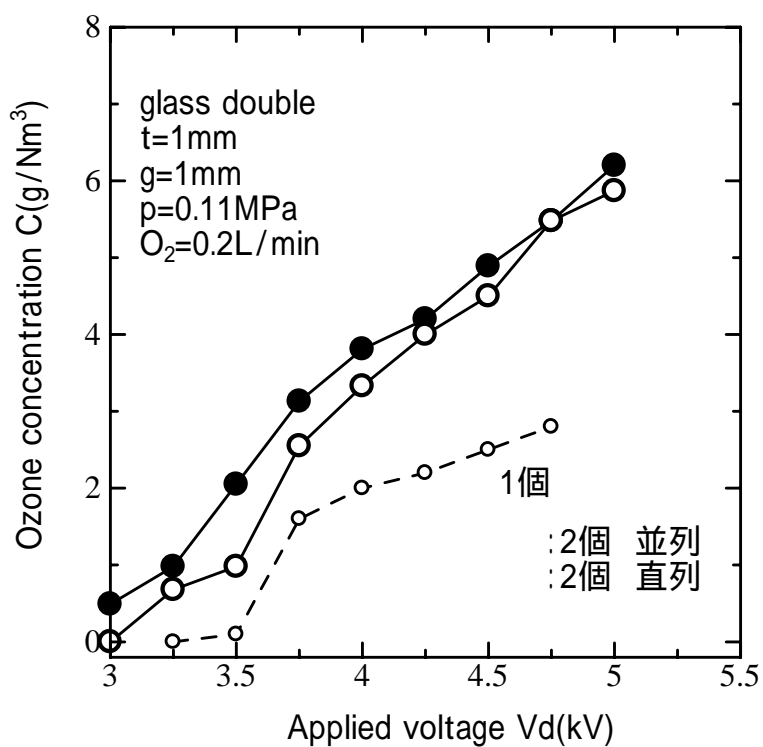


図 4 . 3 . 8 オゾン発生器 2 個の接続方式を変化させた時のオゾン濃度と印加電圧との関係

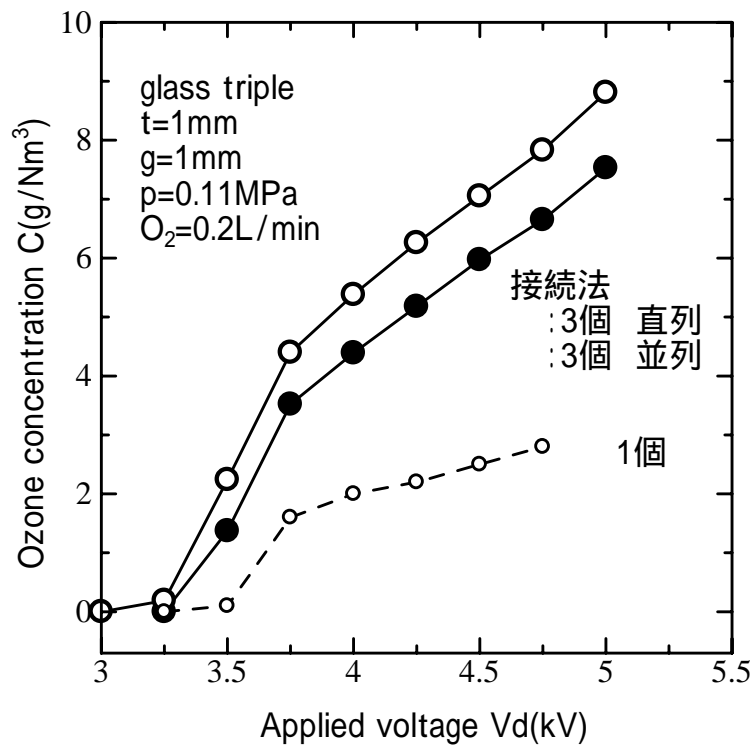


図 4 . 3 . 9 オゾン発生器 3 個の接続方式を変化させた時のオゾン濃度と放電電圧との関係

図4.3.10は、ガラス誘電体バリアを用い、オゾン発生器の接続方法を変えた場合のオゾン濃度とオゾン発生器接続回数との関係を示す。ここで、印加電圧 V_d は4.75 kV に固定した。また、酸素ガス流量は0.2 L/min 一定である。なお、この結果は、図4.3.4、および図4.3.7より求めたものである。

同図より、オゾン発生器回数 n を増加させるとオゾン濃度はほぼ直線的に上昇する。オゾン濃度上昇の割合は、オゾン発生器を直列に接続した場合の方が大きい。並列に3個を接続した場合のオゾン濃度は、1個の場合の2.8 g/Nm³ に対して約2.4倍の6.7 g/Nm³ に対して、直列に3個接続した場合は1個の場合の約2.8倍の7.8 g/Nm³ となり、直列接続の方がオゾン濃度は高く、直列に接続したことによるオゾンの濃縮化が図れたものと思われる。

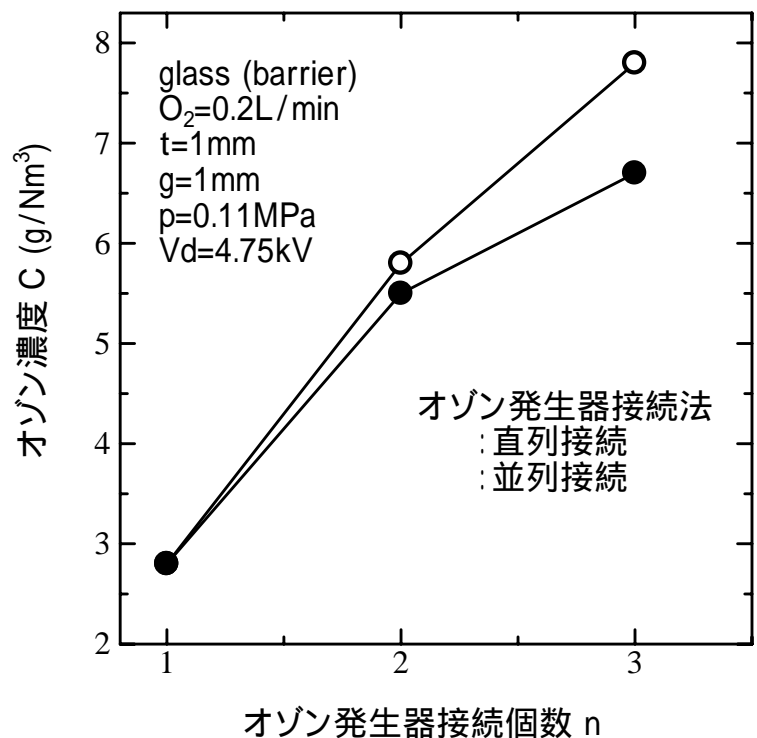


図4.3.10 ガラス誘電体バリアのオゾン発生器接続法を変えた場合のオゾン濃度とオゾン発生器接続回数との関係

4.3.2 オゾン濃度と放電電力との関係

図4.3.11～図4.3.14は、ガラスの誘電体バリアにおけるオゾン濃度と放電電力との関係を示す。

図4.3.11は、オゾン発生器直列接続の多段数を変化させた時のオゾン濃度と放電電力との関係を示す。

同図より、放電電力が増加するにつれオゾン濃度はほぼ直線的に上昇する。オゾン発生器1個では、放電電力約230mWオゾン濃度約3g/Nm³、2個接続では放電電力約310mWオゾン濃度約6g/Nm³、3個接続では放電電力約500mWオゾン濃度約9g/Nm³となり、オゾン濃度は放電電力に比例して増加する。但し、オゾン発生器1個の場合はオゾン濃度増加の勾配がやや小さく直線から少し外れている。

図4.3.12は、オゾン発生器並列接続の多段数を変化させた時のオゾン濃度と放電電力との関係を示す。

同図より、放電電力が増加するにつれオゾン濃度はほぼ直線的に増加する。但し、2個並列接続と3個並列接続では放電電力が増すにつれ差が生じ、3個接続の方が勾配が緩やかになり、同一電力に対するオゾン濃度が小さい。

図4.3.13は、オゾン発生器2個接続の方式を変化させた場合のオゾン濃度と放電電力との関係を示す。

同図より、放電電力が増加するにつれオゾン濃度は直線的に増加する。同図より明らかなように、2個接続の場合は直列接続と並列接続とはほぼ同じである。1個の場合は放電電力が大きくなるにつれオゾン濃度上昇の勾配が小さくなり、直線からやや外れる。

図4.3.14は、オゾン発生器3個接続の方式を変化させた場合のオゾン濃度と放電電力との関係を示す。

同図より、放電電力が増加するにつれオゾン濃度は直線的に増加する。3個接続の場合は並列と直列とで放電電力はほぼ同様であるが、オゾン濃度の絶対値は異なり、同一電力では直列接続の方がオゾン濃度は大きい。

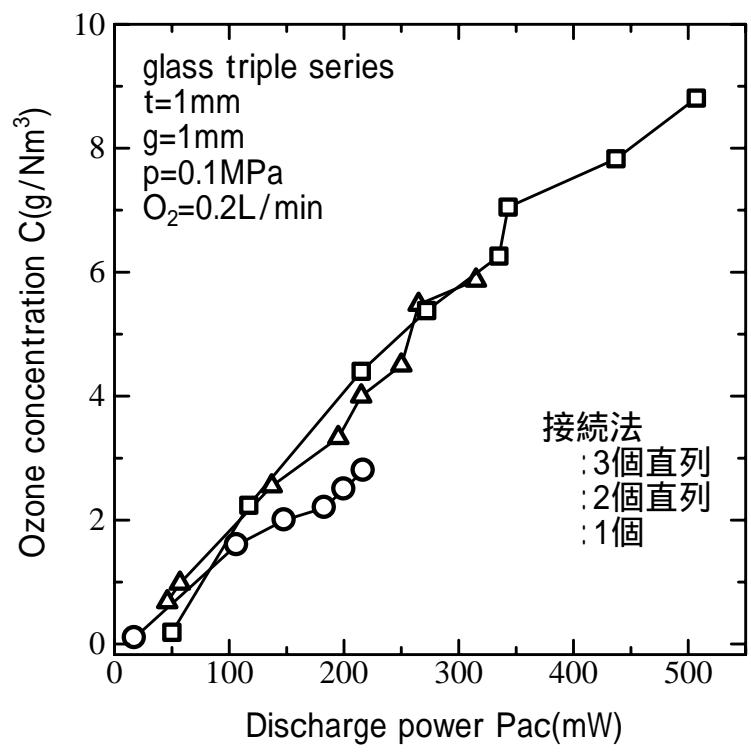


図 4 - 3 - 1 1 オゾン発生器を直列接続の多段数を変化させた時のオゾン濃度と放電電力の関係

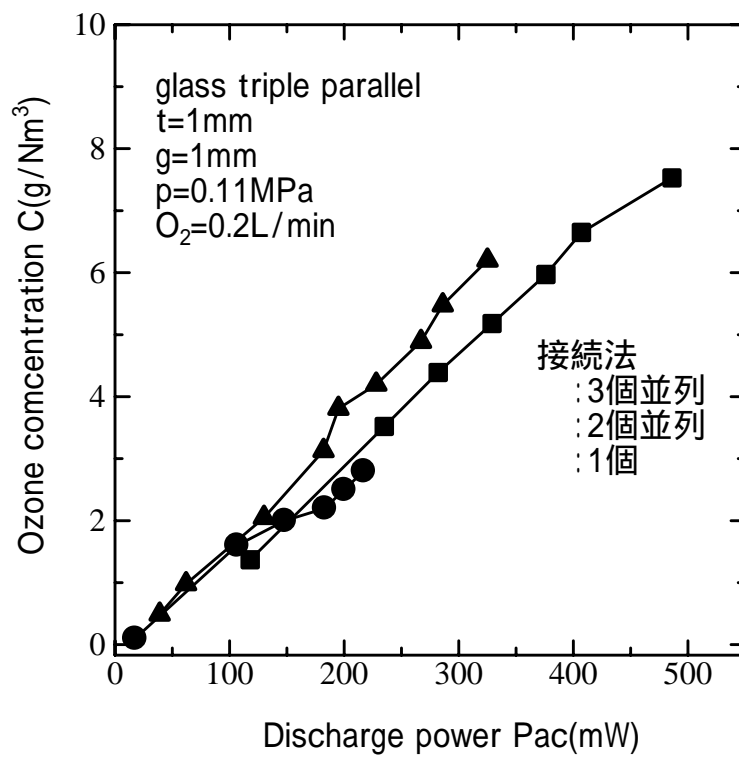


図 4 . 3 . 1 2 オゾン発生器並列接続の多段数を変化させた時のオゾン濃度と放電電力との関係

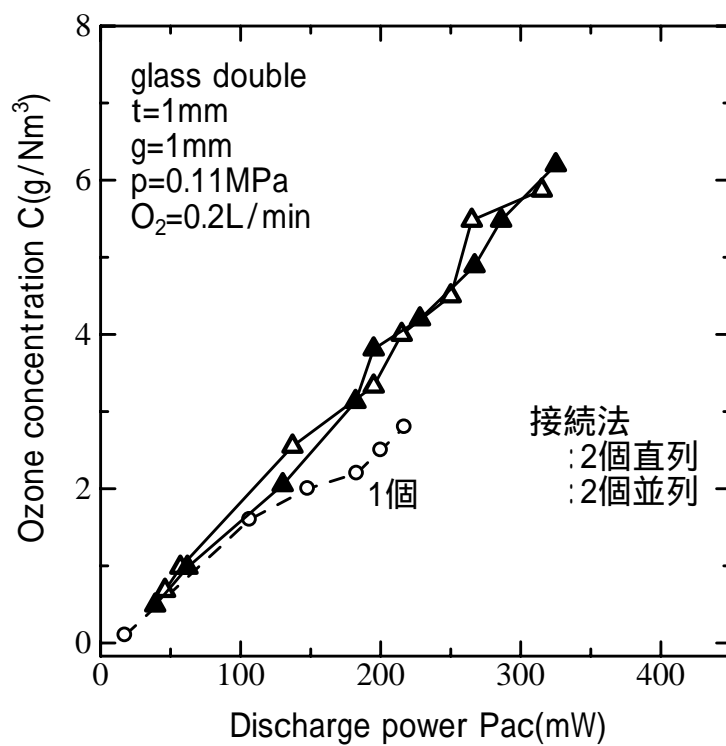


図 4 . 3 . 1 3 オゾン発生器 2 段接続の方式を変化させた時の
 オゾン濃度と放電電力との関係

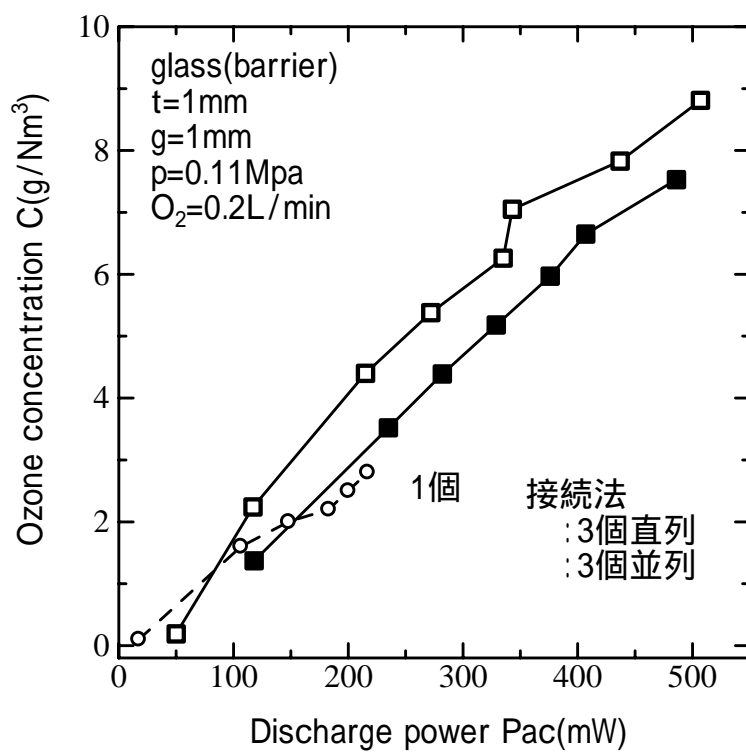


図 4 . 3 . 1 4 オゾン発生器 3 個接続の方式を変化させた時の
オゾン濃度と放電電力との関係

4.3.3 オゾン生成効率とオゾン濃度との関係

図4.3.15～4.3.18は、ガラス誘電体バリアを用いた場合のオゾン生成効率とオゾン濃度との関係を示す。

図4.3.15は、オゾン発生器直列接続の多段数を変化させた時のオゾン生成効率とオゾン濃度との関係を示す。

同図より、オゾン発生器1個の場合はオゾン濃度 3 g / Nm^3 で生成効率 150 g / kWh とオゾン濃度、およびオゾン生成効率ともにやや低い。2個接続、3個接続となるとオゾン濃度および生成効率は、それぞれオゾン濃度約 6 g / Nm^3 で生成効率 220 g / kWh 、および 9 g / Nm^3 で 210 g / kWh と大きくなる。なお、ここでオゾン生成効率が最も高かったのは、オゾン発生器2個を直列接続した場合に生成効率が約 250 g / kWh が得られこの時のオゾン濃度は約 5.5 g / Nm^3 であった。また、3個を直列に接続した場合もほぼ同程度のオゾン生成効率を得られた。即ち、オゾン生成効率が約 250 g / kWh で、この時のオゾン濃度は約 7 g / Nm^3 であった。

この結果、オゾン生成効率は2個の場合と3個の場合と同じであるが、オゾン濃度が高い3個直列の方がやや優れている。

図4.3.16は、オゾン発生器並列接続の多段数を変化させた時のオゾン生成効率とオゾン濃度との関係を示す。

同図より、2個接続で並列の場合はオゾン濃度の増加につれ、オゾン生成効率も緩やかに増加する。オゾン濃度 7.5 g / Nm^3 の時オゾン生成効率は 170 g / kWh である。3個接続の場合も同様にオゾン生成効率は増加し、オゾン濃度 6.2 g / Nm^3 でオゾン生成効率 220 g / kWh となり、並列接続の場合のオゾン生成効率は2個並列接続の場合が大きい。

図4.3.17は、オゾン発生器2個接続の方式を変化させた場合のオゾン生成効率とオゾン濃度との関係を示す。

同図より、オゾン発生器2個接続におけるオゾン濃度の増加に対するオゾン生成効率は、並列接続の場合と直列接続の場合とほぼ同様で、オゾン濃度が増加するにつれオゾン生成効率は緩やかに増加する。但し、1個の場合に比べオゾ

ン生成効率は高くなる。

図4.3.18は、オゾン発生器3個接続の方式を変化させた時のオゾン生成効率とオゾン濃度との関係を示す。

同図より、オゾン濃度の増加に対するオゾン生成効率は3個並列の場合は緩やかに増加し、3個直列接続の場合は緩やかな減少傾向である。

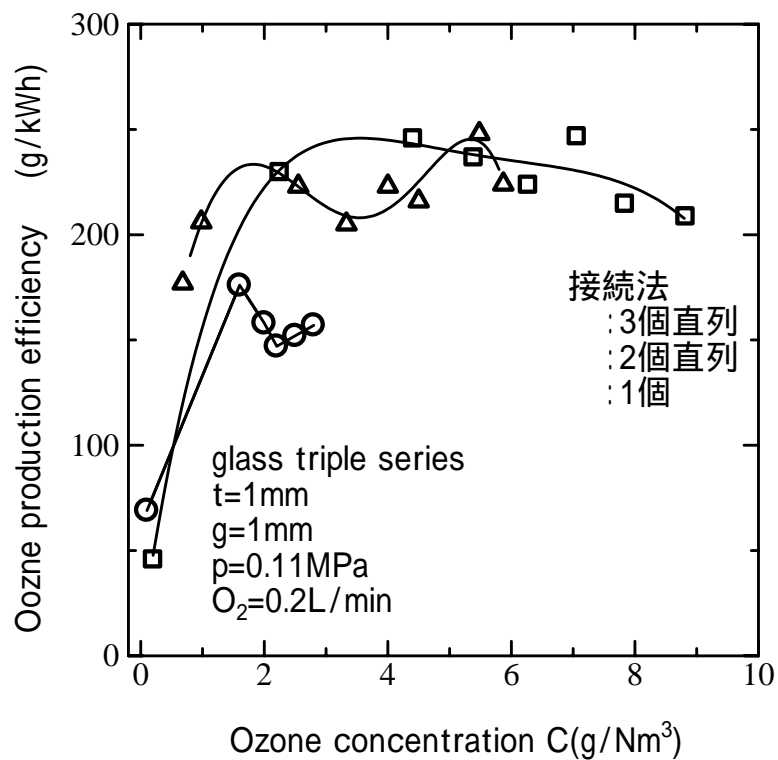


図4.3.15 オゾン発生器直列接続の多段数を変化させた時のオゾン生成効率とオゾン濃度との関係

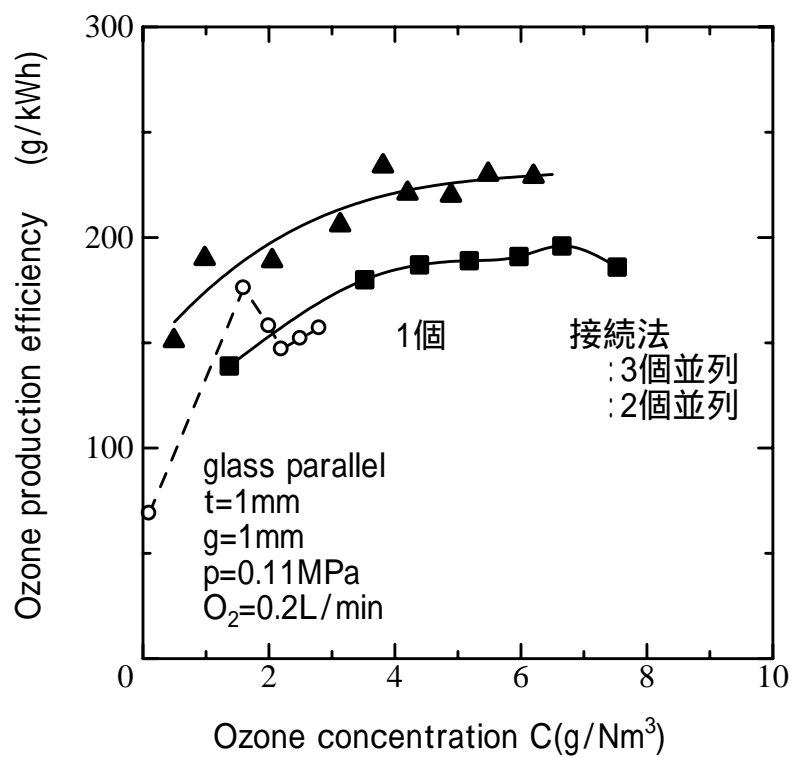


図 4 . 3 . 1 6 オゾン発生器並列接続の多段数を変化させた時のオゾン生成効率とオゾン濃度との関係

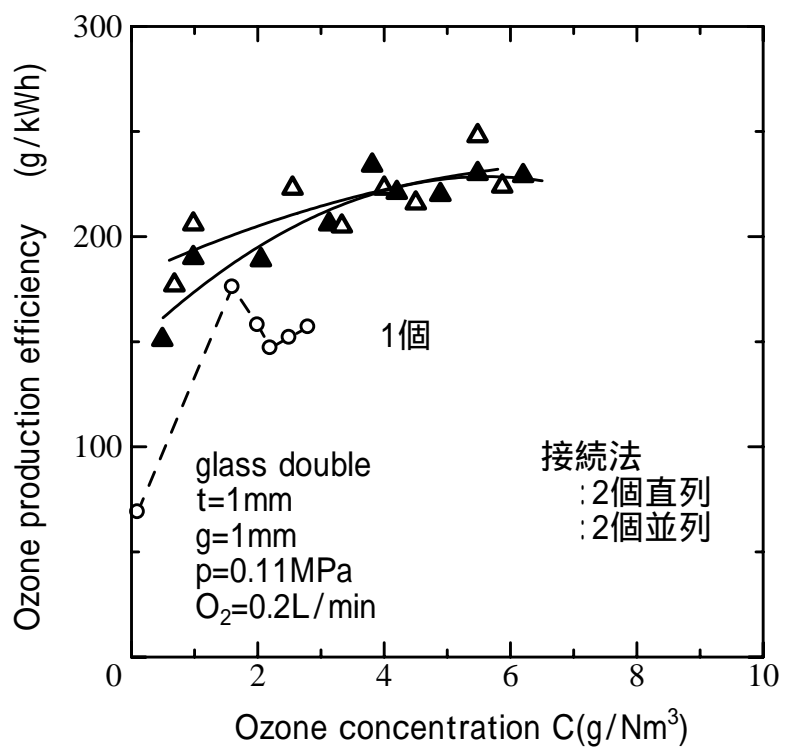


図 4 . 3 . 1 7 オゾン発生器 2 個接続の方式を変化させた時の
オゾン生成効率とオゾン濃度との関係

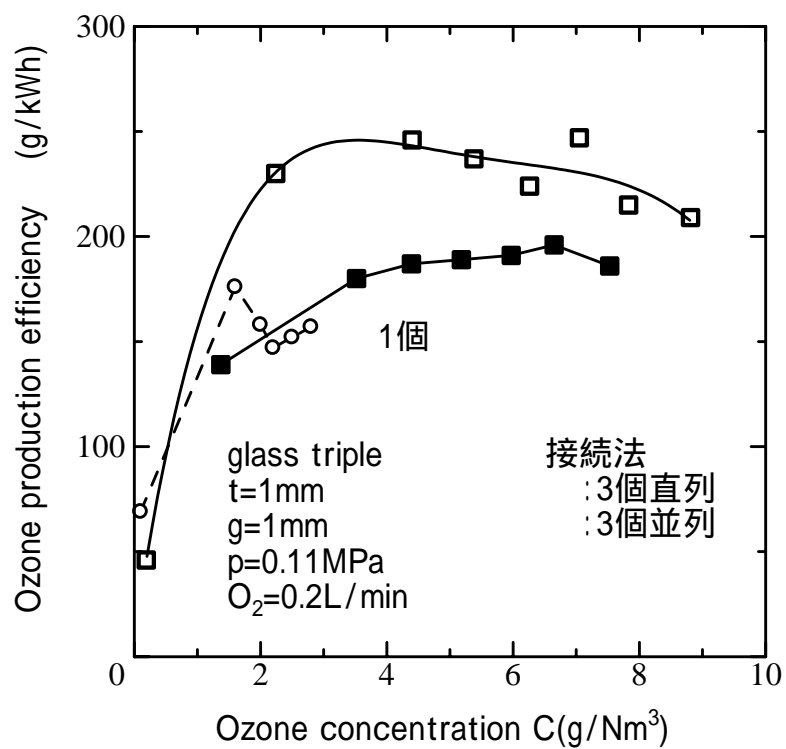


図 4 . 3 . 1 8 オゾン発生器 3 個接続の方式を変化させた時の
 オゾン生成効率とオゾ濃度との関係

4.4 オゾン生成に及ぼす二酸化チタン誘電体バリア 放電空間多段化の影響

4.4.1 オゾン濃度と印加電圧との関係

図4.4.1～図4.4.4は、二酸化チタン誘電体バリアを用い、直列接続方式のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。ここで、二酸化チタンの厚さ $t = 1 \text{ mm}$ 、ギャップ長 $g = 1 \text{ mm}$ 、ガス圧力 $p = 0.11 \text{ MPa}$ である。

図4.4.1は、二酸化チタン誘電体バリアでオゾン発生器1個のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。ここで、ガス流量を $0.2 \sim 1.0 \text{ L/min}$ の範囲で 0.2 L/min 毎に変化している。

同図より、印加電圧 V_d の増加に対するオゾン濃度 C は、 V_d が 2.2 kV 以上になるとバリア放電が発生し、オゾン濃度はほぼ直線的に増加する。また、酸素ガス流量をパラメータとした場合の印加電圧 V_d の増加に対するオゾン濃度もほぼ同様に増加するが、酸素ガス流量が小さい方がオゾン濃度は大きい。

図4.4.2は、二酸化チタン誘電体バリアを用い、オゾン発生器を2個直列に接続した時のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。

同図より、印加電圧 V_d の増加に対するオゾン濃度は V_d が $2.2 \sim 2.4 \text{ kV}$ 以上になると、オゾン濃度はほぼ直線的に増加する。この増加の傾向はオゾン発生器が1個の場合と同様であるが、オゾン濃度 C の絶対値は2個に接続した方が大きい。例えば、流量が 0.2 L/min 時の印加電圧 V_d が 3.6 kV におけるオゾン濃度は約 2.8 g/Nm^3 となり、1個の場合のオゾン濃度 1.7 g/Nm^3 に比べ約1.7倍となる。また、酸素ガス流量をパラメータとした場合の印加電圧 V_d の増加に対するオゾン濃度も同様であるが、酸素ガス流量が小さい方がオゾン濃度が大きい。

図4.4.3は、二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器を3個直列に接続した場合のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。

同図より、印加電圧 V_d の増加に対するオゾン濃度 C は、 V_d が 2.2 kV 以上になるとオゾン濃度はほぼ直線的に増加する。この増加の傾向は、オゾン発生器2個の場合と同様であるが、オゾン濃度の絶対値は3個接続の方が

やや大きい。例えば、酸素ガス流量が 0.2 L/min 時の印加電圧 V_d が 3.6 kV におけるオゾン濃度は約 3.2 g/Nm^3 となり、2 個の場合のオゾン濃度 2.8 g/Nm^3 に比べ、 1.15 倍となる。また、酸素ガス流量をパラメータとした場合の印加電圧 V_d の増加に対するオゾン濃度もほぼ同様であるが、酸素ガス流量が小さい方がオゾン濃度が大きい。

図 4.4.4 は、酸素ガス流量を 0.2 L/min とした時のオゾン発生器直列接続の段数を変化させた場合のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。

同図より、印加電圧 V_d の増加に対するオゾン濃度は、 V_d が 2.75 kV 以上では、オゾン濃度はオゾン発生器の 3 個直列、2 個直列、1 個の順に大きくなる。印加電圧 V_d が 2.6 kV 以下では 1 個と 3 個接続とはほぼ同様で、2 個接続の場合は小さくなり、 V_d が 2.6 kV 以下では、多段接続の効果が得られない。

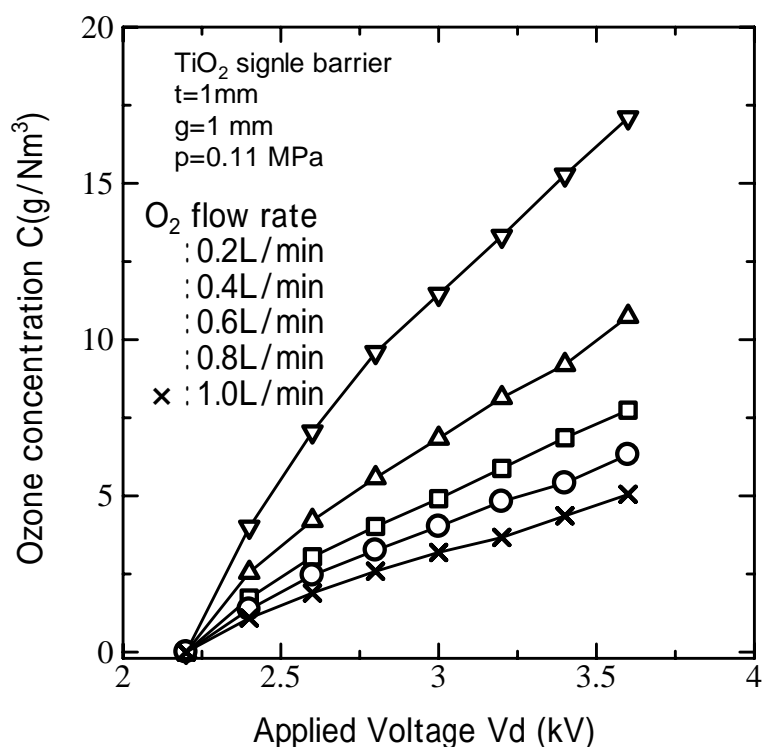


図 4.4.1 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器 1 個のオゾン濃度と印加電圧との関係

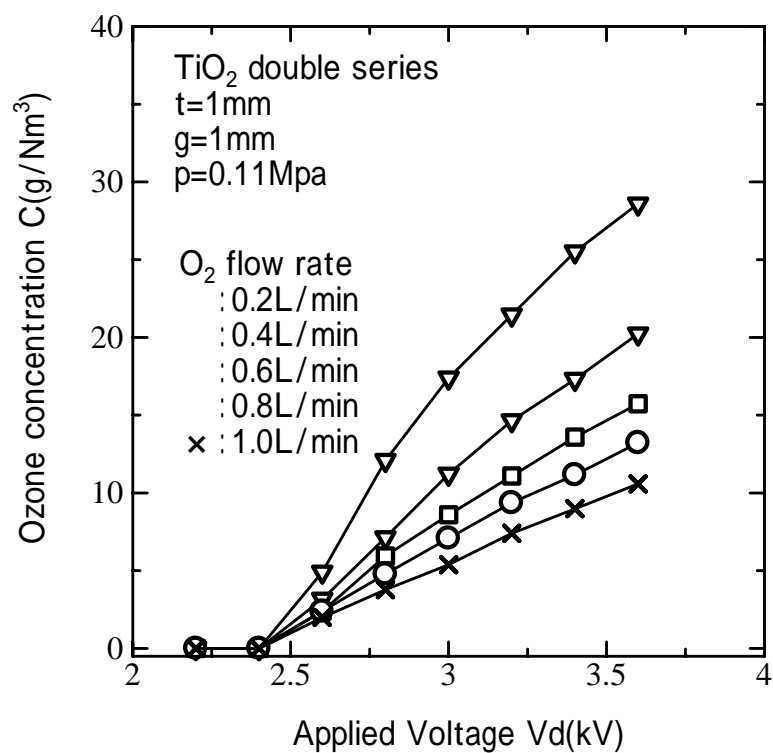


図 4 . 4 . 2 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器を 2 個直列に接続した時のオゾン濃度と印加電圧との関係

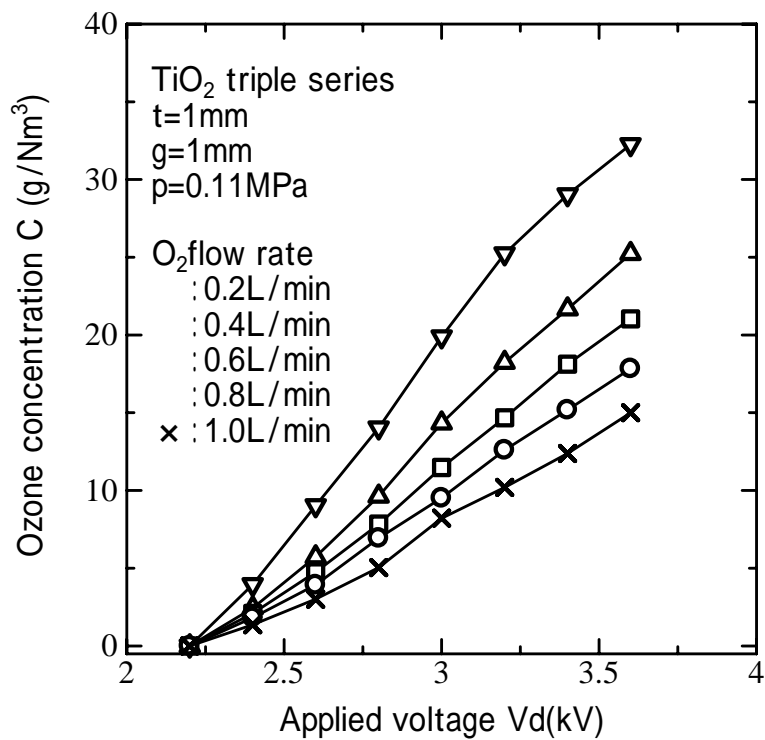


図 4 . 4 . 3 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器を 3 個直列に
 接続した時のオゾン濃度と印加電圧との関係

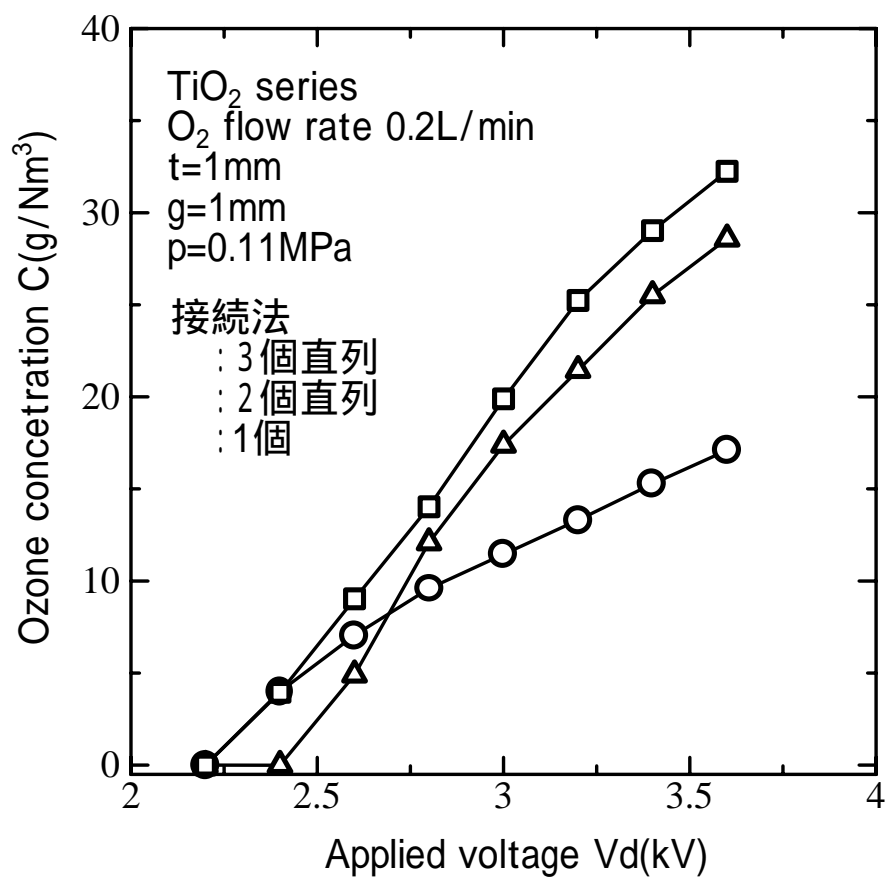


図 4 . 4 . 4 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器直列接続の多段数
 を変化した時のオゾン濃度と印加電圧との関係

図4.4.5～図4.4.7は、二酸化チタン誘電体バリアを用い、並列接続方式のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。

図4.4.5は、オゾン発生器を2個並列に接続した時のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。同図より、印加電圧 V_d の増加に対するオゾン濃度は、印加電圧 V_d が2.2～2.4kV以上になるとオゾン濃度はほぼ直線的に増加する。この増加の傾向は、酸素ガス流量を変えた場合も同様であるが、流量によりオゾン濃度増加の勾配は異なり、酸素ガス流量が小さい方がオゾン濃度は大きくなる。

図4.4.6は、オゾン発生器を3個並列に接続した時のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。同図より、印加電圧 V_d の増加に対するオゾン濃度は、印加電圧 V_d が2.2～2.4kV以上ではオゾン濃度はほぼ直線的に増加する。酸素ガス流量をパラメータとした場合、印加電圧 V_d の増加に対するオゾン濃度の増加傾向とオゾン濃度の絶対値とも2個並列に接続した場合とほぼ同様である。

図4.4.7は、酸素ガス流量を0.2L/minとして、オゾン発生器並列接続の多段数を変化させた時のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。同図より、印加電圧の増加に対するオゾン濃度は、オゾン濃度の増加傾向及びオゾン濃度の絶対値ともオゾン発生器2個及び3個の場合ともほぼ同様である。また、1個の場合に比べ、印加電圧が2.75kV以上では並列接続の方が大きい。なお、 V_d が3.6kVでのオゾン濃度は、並列接続の場合が1個の場合より、約2倍程大きい。

図4.4.8は、酸素ガス流量を0.2L/minとし、二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器の2個接続方式を変化させた時のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。同図より、印加電圧 V_d を増加させることによるオゾン濃度は、並列接続の場合と直列接続の場合ともオゾン濃度の増加傾向及びオゾン濃度の絶対値はほぼ同様である。

また、1個の場合に比べ、印加電圧 V_d が2.75kVを境に、2.75kV以上では2個接続の場合が大きく、2.75kV以下では1個の場合がオゾン濃度は大きい。

図4.4.9は、酸素ガス流量を0.2L/minとし、二酸化チタン誘電

体バリアオゾン発生器の 3 個接続方式を変化させた時のオゾン濃度と印加電圧との関係を示す。同図より、印加電圧 V_d を増加させることによるオゾン濃度は、並列接続の場合と直列接続の場合とも増加の傾向がほぼ同様で、オゾン濃度の絶対値は並列接続の方がやや大きい。また、1 個の場合と比べると V_d が 2.75 kV 以上では、3 個接続の方が大きい。なお、 V_d が 3.6 kV では 3 個接続の方が 1.8 倍程度大きい。

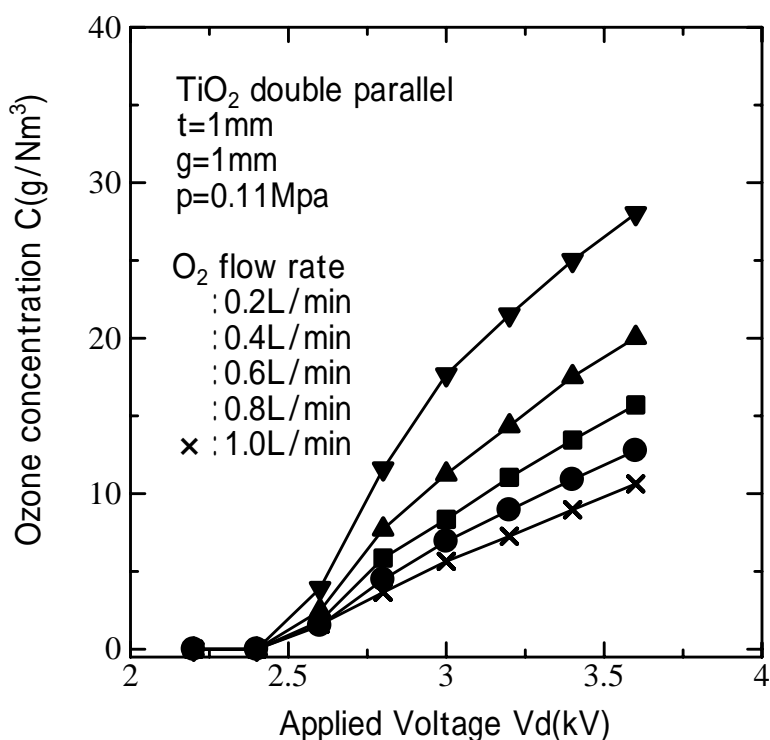


図 4 . 4 . 5 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器を 2 個並列に接続した時のオゾン濃度と印加電圧との関係

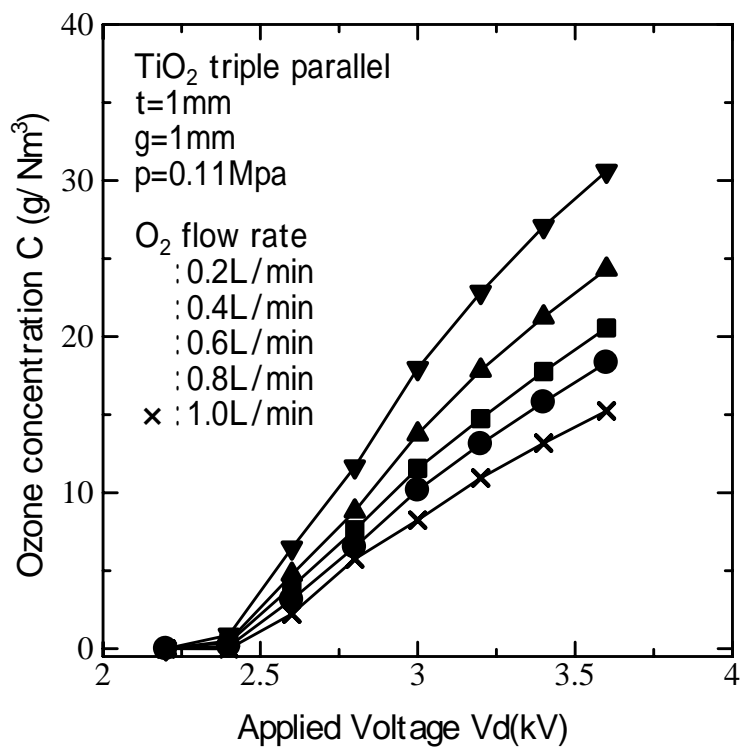


図 4 . 4 . 6 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器を 3 個並列に接続した時のオゾン濃度と印加電圧との関係

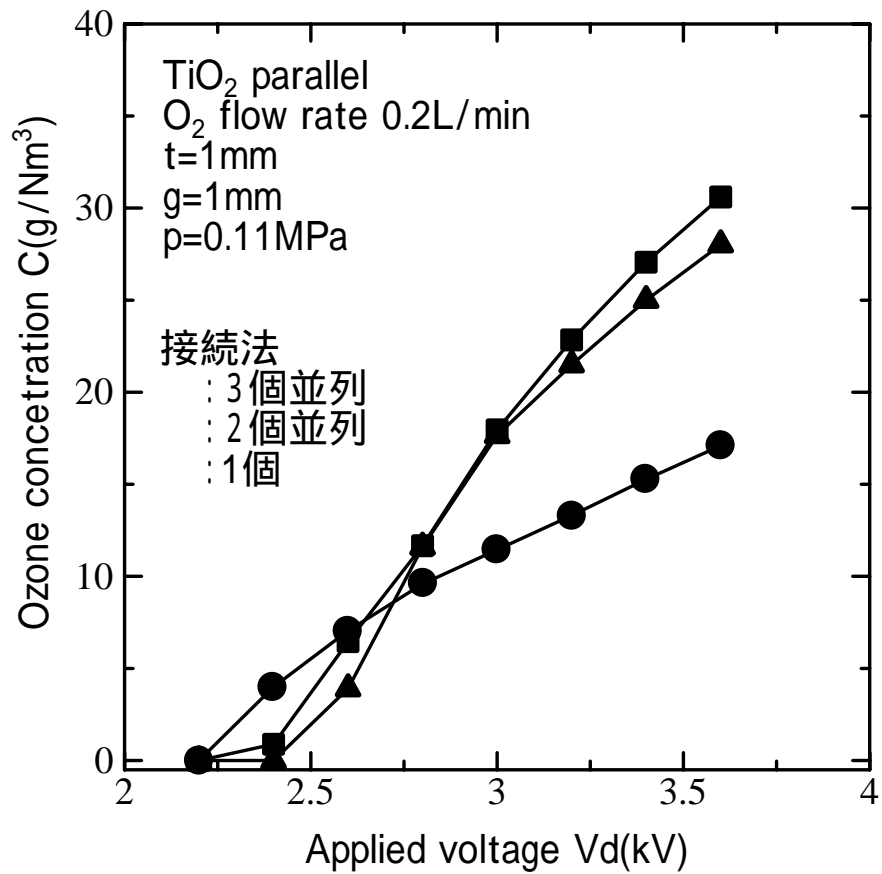


図 4 . 4 . 7 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器並列接続の多段数
 を変化させた時のオゾン濃度と印加電圧との関係

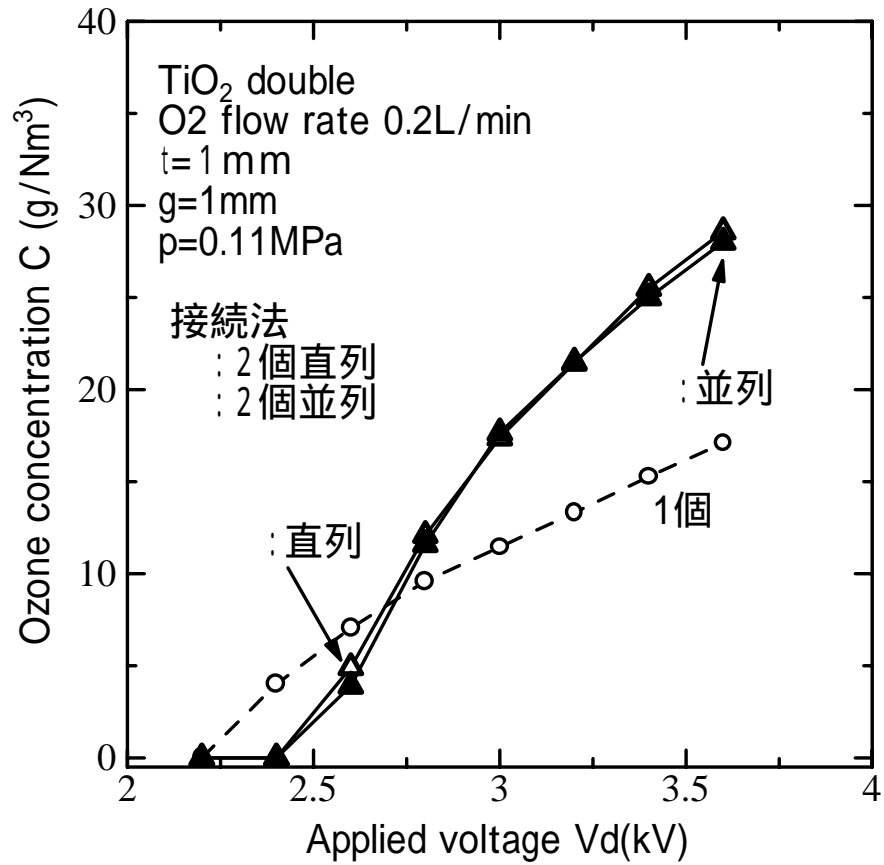


図 4 . 4 . 8 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器を 2 個接続した時のオゾン濃度と印加電圧との関係

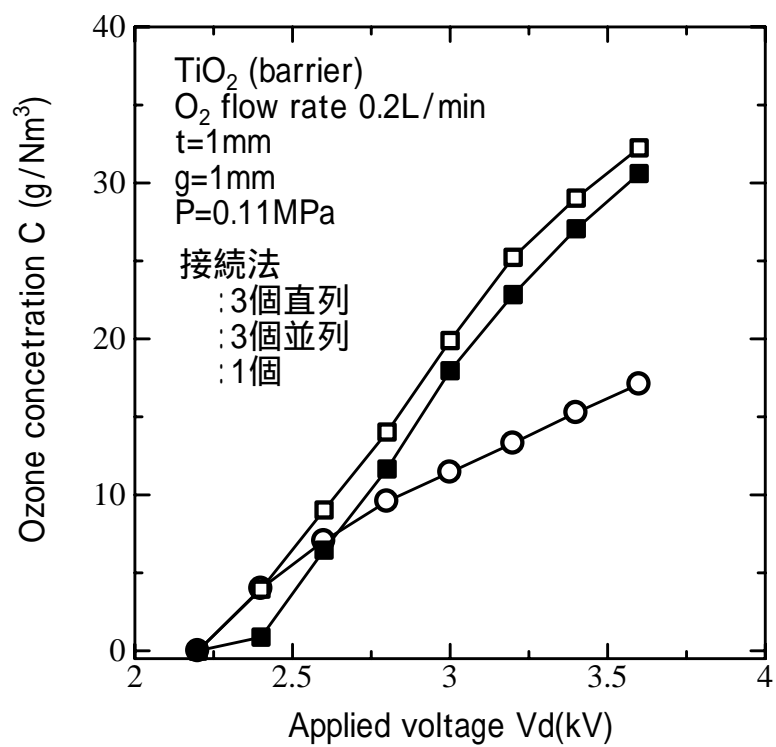


図 4 . 4 . 9 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器を 3 個接続の方式を変化させた時のオゾン濃度と印加電圧との関係

図4.4.10は、二酸化チタン誘電体バリアを用い、オゾン発生器の接続方法を変えた場合のオゾン濃度とオゾン発生器個数との関係を示す。ここで、印加電圧は3.6kVに固定した。また、酸素ガス流量は0.2L/min一定である。なお、この結果は、図4.4.4、および図4.4.7より求めたものである。

同図より、オゾン発生器個数 n を増加させるとオゾン濃度はほぼ直線的に上昇するが、オゾン発生器個数 2 個を境にオゾン濃度の勾配が異なり、オゾン発生器個数 1 個～2 個までは比較的急勾配で上昇し、2 個～3 個までは緩やかな上昇となる。この上昇勾配は、直列と並列接続とはほぼ同様であるが、オゾン濃度の絶対値は接続個数 2 個以上で直列接続の方が大きくなり、オゾンの濃縮化が図れたものと思われる。オゾン発生器 3 個直列に接続した場合のオゾン濃度は、1 個の場合の 17 g / Nm^3 と比較して約 1.9 倍の 32 g / 33 Nm^3 となる。3 個並列接続の場合は、1 個の場合に較べ約 1.8 倍の 31 g / Nm^3 となる。

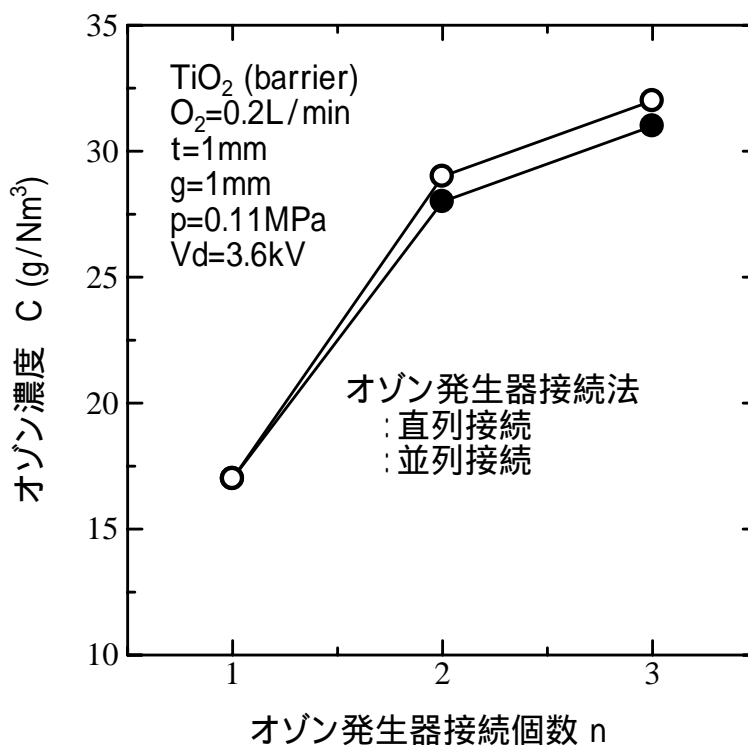


図4.4.10 二酸化チタン誘電体バリアのオゾン発生器接続法を変えた場合のオゾン濃度とオゾン発生器接続個数と関係

4.4.2 オゾン生成効率と放電電力との関係

図4.4.11～図4.4.14は、二酸化チタン誘電体バリアを用い、オゾン発生器接続方式を変化させた時のオゾン濃度と放電電力との関係を示す。

図4.4.11は、オゾン発生器直列接続の多段数を変化させた時のオゾン濃度と放電電力の関係を示す。同図より、放電電力が増加するにつれオゾン濃度はほぼ直線的に増加する。オゾン発生器1個では放電電力約2.5Wでオゾン濃度17g/Nm³、2個接続では放電電力4Wでオゾン濃度27g/Nm³、3個接続では放電電力5.2Wでオゾン濃度35g/Nm³となり、オゾン濃度は放電電力に比例して増加し、ほぼ1本の線になる。

図4.4.12は、オゾン発生器並列接続の多段数を変化させた時のオゾン濃度と放電電力の関係を示す。同図より、放電電力が増加するにつれオゾン濃度はほぼ直線的に増加する。オゾン発生器1個では放電電力2.3Wでオゾン濃度17g/Nm³、2個接続では放電電力3.5Wでオゾン濃度28g/Nm³、3個接続では放電電力5Wでオゾン濃度30g/Nm³となり、オゾン濃度は放電電力に比例して増加する。しかし、この並列接続の場合は直列接続の場合と異なり1本の線とはならず、少し幅を持つ帯状の特性となった。

図4.4.13は、オゾン発生器の2個接続の方式を変化させた時のオゾン濃度と放電電力との関係を示す。同図より、放電電力が増加するにつれオゾン濃度はほぼ直線的に増加する。2個接続の場合は並列接続と直列接続の場合はほぼ同様になる。但し、放電電力が1W以下では直列接続の方がオゾン濃度が高く、2.5W以上では並列接続の方がオゾン濃度が高い。

図4.4.14は、オゾン発生器の3個接続の方式を変化させた時のオゾン濃度と放電電力との関係を示す。同図より、放電電力が増加するにつれオゾン濃度はほぼ直線的に増加する。この増加の傾向は、接続方式による変化はないが、全ての放電電力の範囲において同一放電電力に対するオゾン濃度は直列接続の方が大きい。

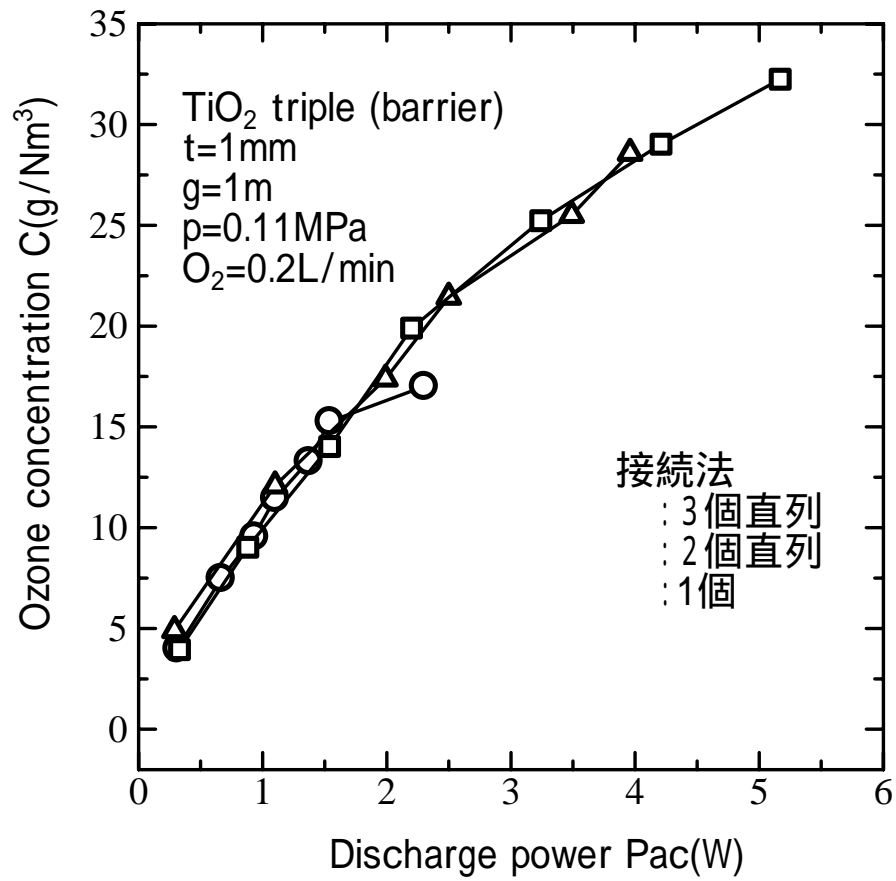


図 4.4.11 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器直列接続の多段数
 を変化させた時のオゾン濃度と放電電力との関係

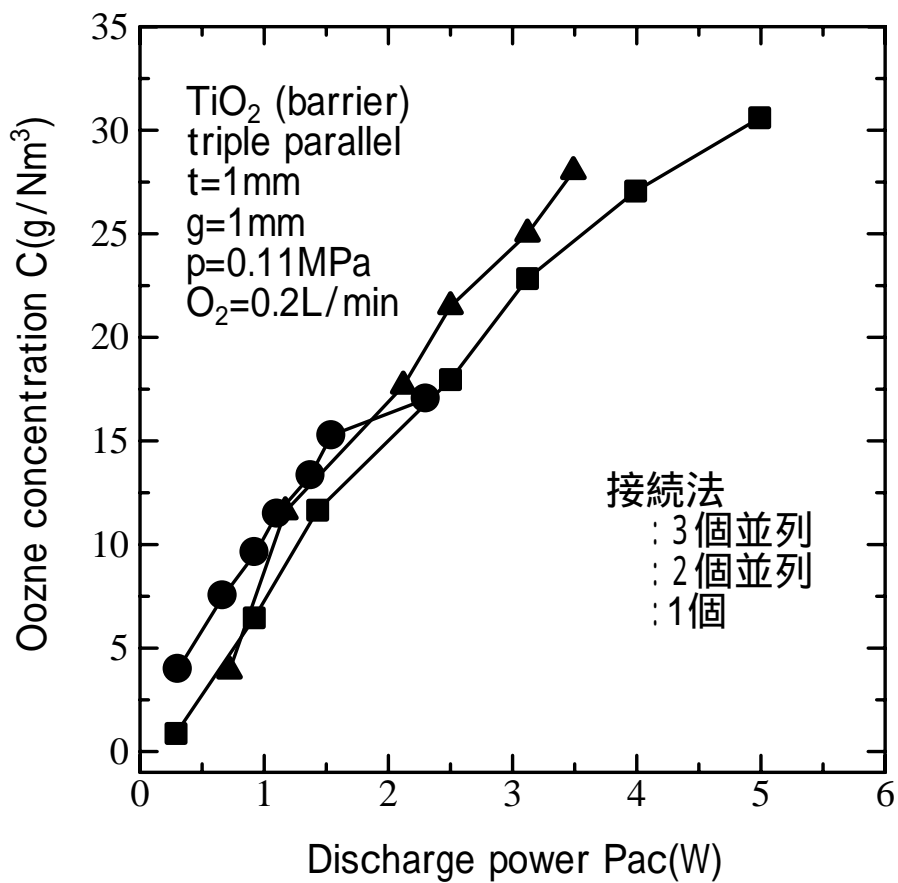


図 4 . 4 . 1 2 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器並列接続の多段数を
 変化させた時のオゾン濃度と放電電力との関係

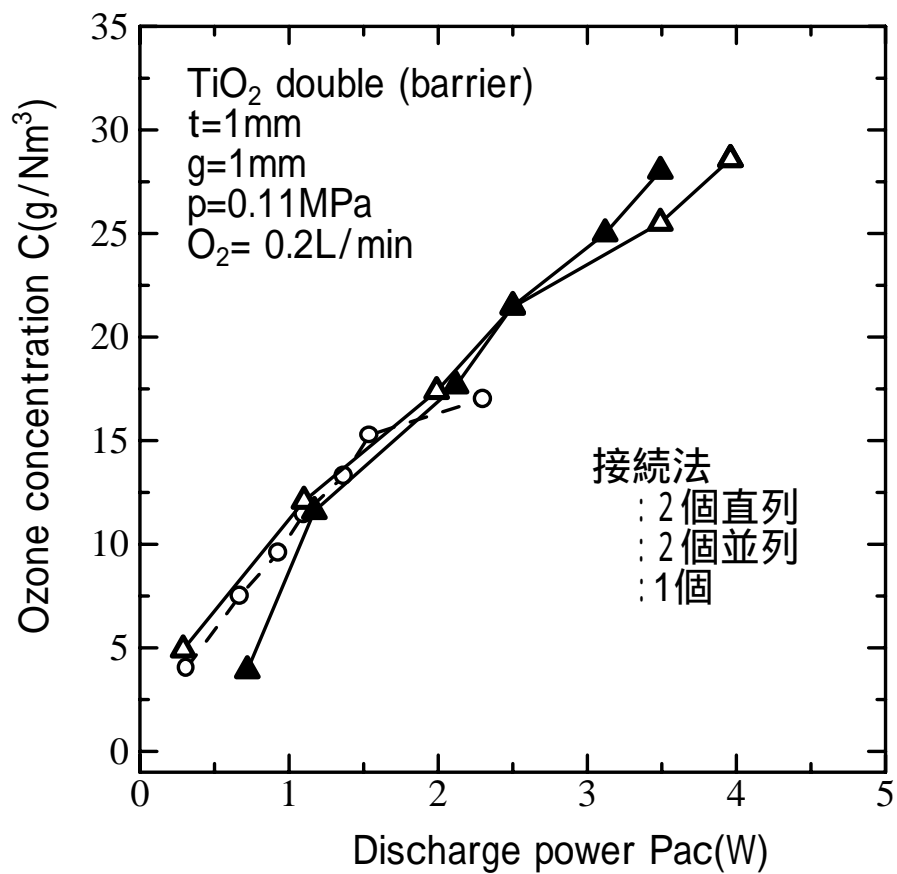


図 4 . 4 . 1 3 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器 2 個接続の方式
 を変化させた時のオゾン濃度と放電電力との関係

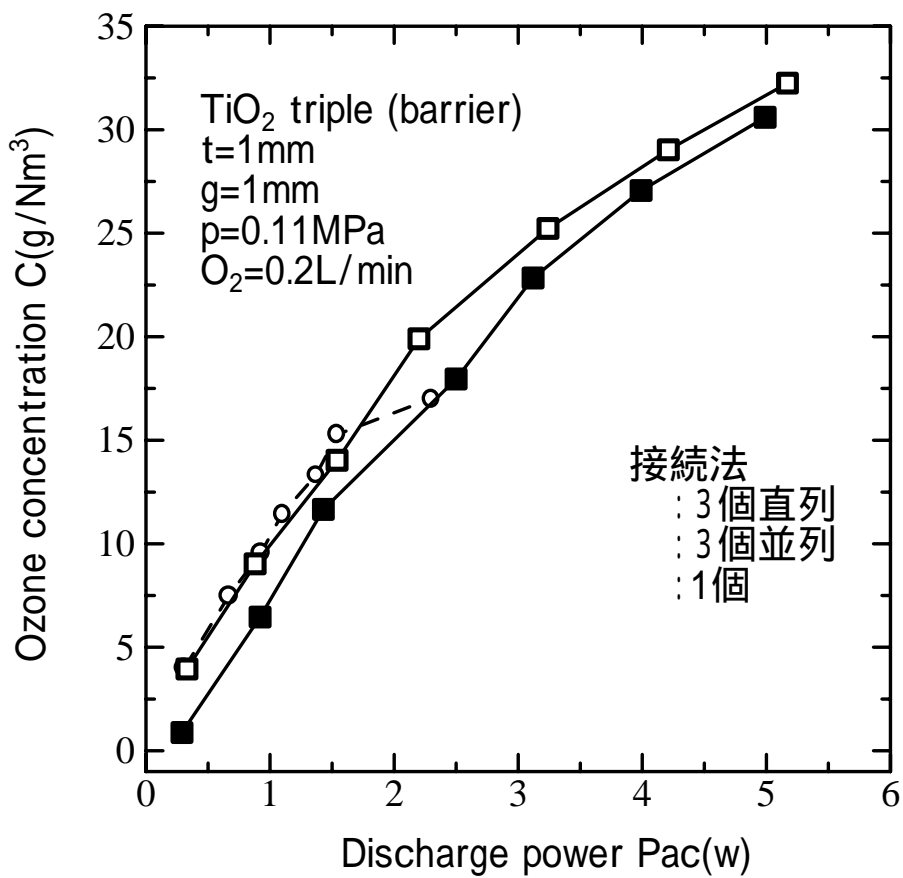


図 4 . 4 . 1 4 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器 3 個接続の方式を
 変化させた時のオゾン濃度と放電電力との関係

4.4.3 オゾン生成効率とオゾン濃度との関係

図4.4.15～図4.4.18は、二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器接続法によるオゾン生成効率とオゾン濃度との関係を示す。なお、酸素ガス流量は0.2 L/minに固定した。

図4.4.15は、オゾン発生器直列接続法の多段数を変化させた時のオゾン生成効率とオゾン濃度との関係を示す。なお、同図中にはガラス誘電体バリアのオゾン発生器3個直列に接続した場合の結果も示している。同図より、オゾン濃度の増加につれオゾン生成効率は徐々に減少する。この減少の傾向はオゾン発生器の多段数により若干異なる。オゾン発生器1個の場合と3個接続の場合はほぼ同様な減少傾向で1本の線になるが、2個接続の場合は10 g/Nm³以下ではオゾン生成効率が高くなる。

ここで、二酸化チタン誘電体バリアとガラス誘電体バリアとのオゾン生成効率とオゾン濃度との関係を3個直列にした場合で比較すると、二酸化チタンの場合オゾン濃度の増加につれオゾン生成効率は減少となるのに対して、ガラスの場合はオゾン濃度が低いもののオゾン生成効率は高い。この結果、二酸化チタンの場合オゾン濃度33 g/Nm³の時、オゾン生成効率は75 g/kWhで高濃度で低効率、ガラスの場合はオゾン濃度9 g/Nm³の時、オゾン生成効率は210 g/kWhで低濃度で高効率となる。

図4.4.16は、オゾン発生器並列接続の多段数を変化させた時のオゾン生成効率とオゾン濃度との関係を示す。なお、同図中にはガラス誘電体バリアのオゾン発生器2個並列に接続した場合の結果も示している。同図より、オゾン濃度10 g/Nm³以上では、オゾン濃度の増加につれオゾン生成効率は徐々に減少する。この減少の傾向は、オゾン発生器の各段数ともほぼ同様であるが、同一濃度に対するオゾン生成効率は2個接続の方がやや高い。また、オゾン濃度が10 g/Nm³以下では2個および3個では、オゾン濃度の増加につれオゾン生成効率も増加する。但し、オゾン発生器1個の場合は低濃度の時高いオゾン生成効率で、オゾン濃度の増加につれオゾン生成効率が減少する、良く知られている特性と同様な傾向となった。

ここで、二酸化チタン誘電体バリアとガラス誘電体バリアとのオゾン生成効

率とオゾン濃度との関係をオゾン発生器 2 個を並列にした場合で比較すると、二酸化チタンの場合オゾン濃度が 10 g / Nm^3 以上ではオゾン生成効率が緩やかに減少となるのに対して、ガラスの場合はオゾン濃度が低いもののオゾン生成効率は高い。この結果、二酸化チタンの場合オゾン濃度 26 g / Nm^3 の時、オゾン生成効率は 100 g / kWh で高濃度で低効率、ガラスの場合はオゾン濃度 7 g / Nm^3 の時、オゾン生成効率は 230 g / kWh で低濃度で高効率となる。

図 4.4.17 は、オゾン発生器 2 個接続の方式を変化させた時のオゾン生成効率とオゾン濃度との関係を示す。オゾン濃度の増加に対するオゾン生成効率は、オゾン濃度が約 10 g / Nm^3 を境に異なる。オゾン濃度が 10 g / Nm^3 以上では、オゾン生成効率は何れの場合も緩やかに減少し 1 本の線となっている。オゾン濃度が 10 g / Nm^3 以下では、直列接続の場合はオゾン濃度の増加に対してオゾン生成効率が減少するが、並列接続の場合はオゾン生成効率が增加する。

図 4.4.18、オゾン発生器 3 個接続の方式を変化させた時のオゾン生成効率とオゾン濃度との関係を示す。同図より、オゾン濃度の増加に対するオゾン生成効率は、オゾン発生器 1 個の場合と 3 個直列に接続した場合は徐々に減少する。並列接続の場合は、オゾン濃度が小さい範囲ではオゾン生成効率が増加し、その後徐々に減少する。

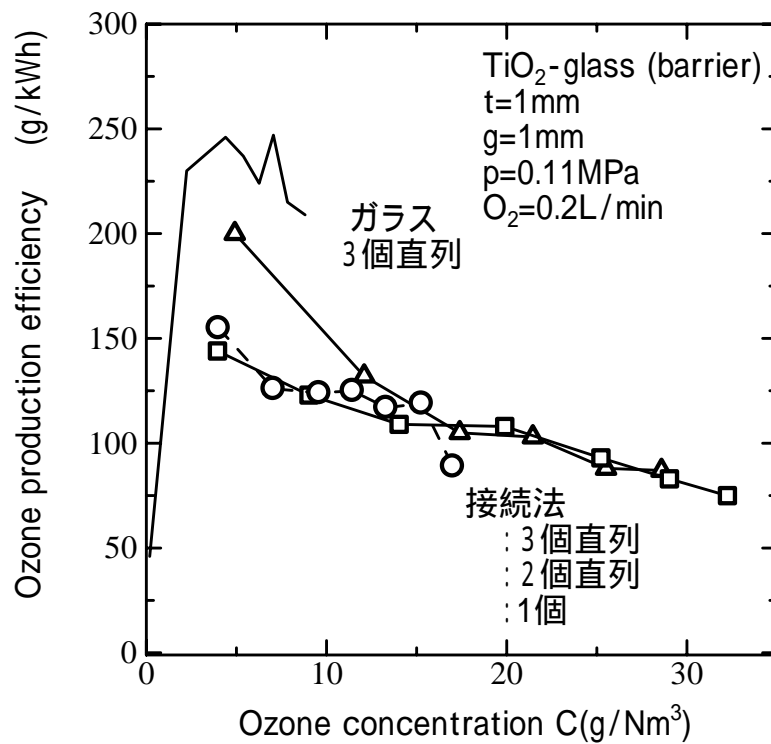


図 4 . 4 . 1 5 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器直列接続の段
 数を変化させた時のオゾン生成効率とオゾン濃度との関係

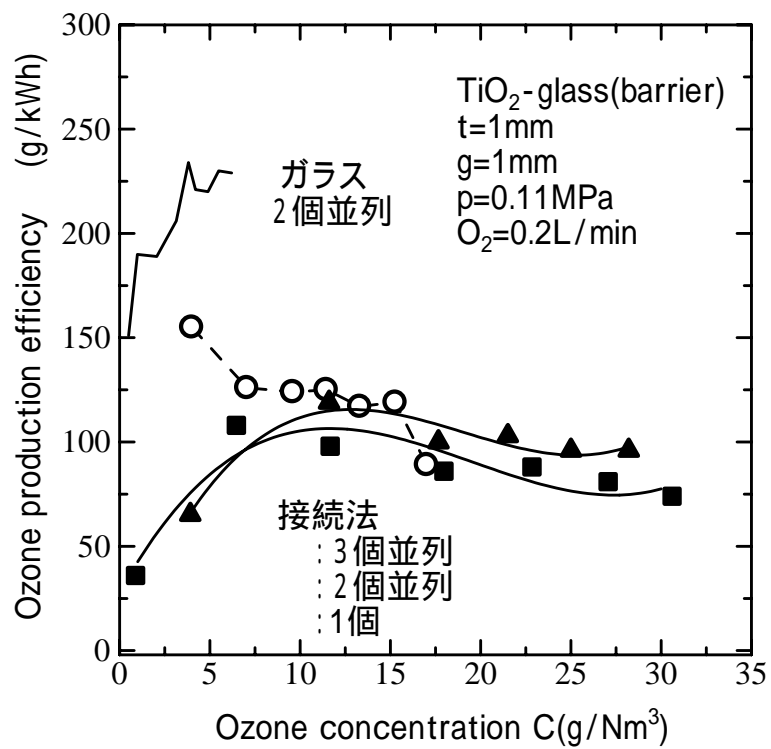


図 4 - 4 - 1 6 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器並列接続の段数を変化させた時のオゾン生成効率とオゾン濃度との関係

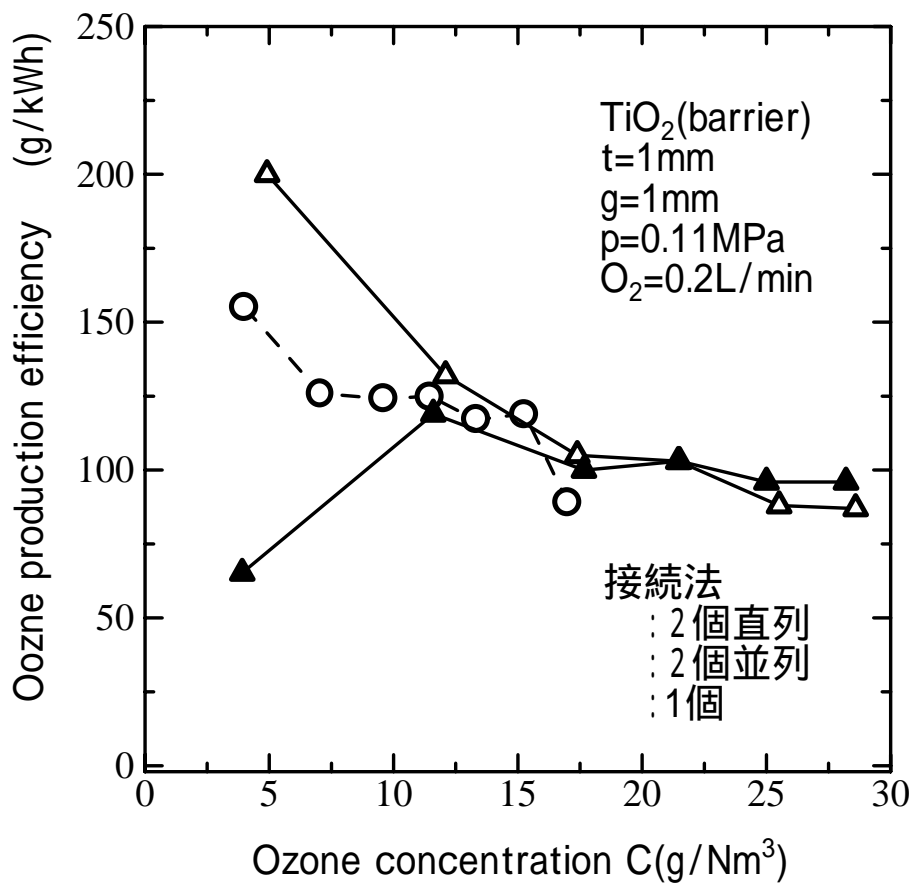


図 4 . 4 . 1 7 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器 2 個接続の方式を
 変化させた時のオゾン生成効率とオゾン濃度との関係

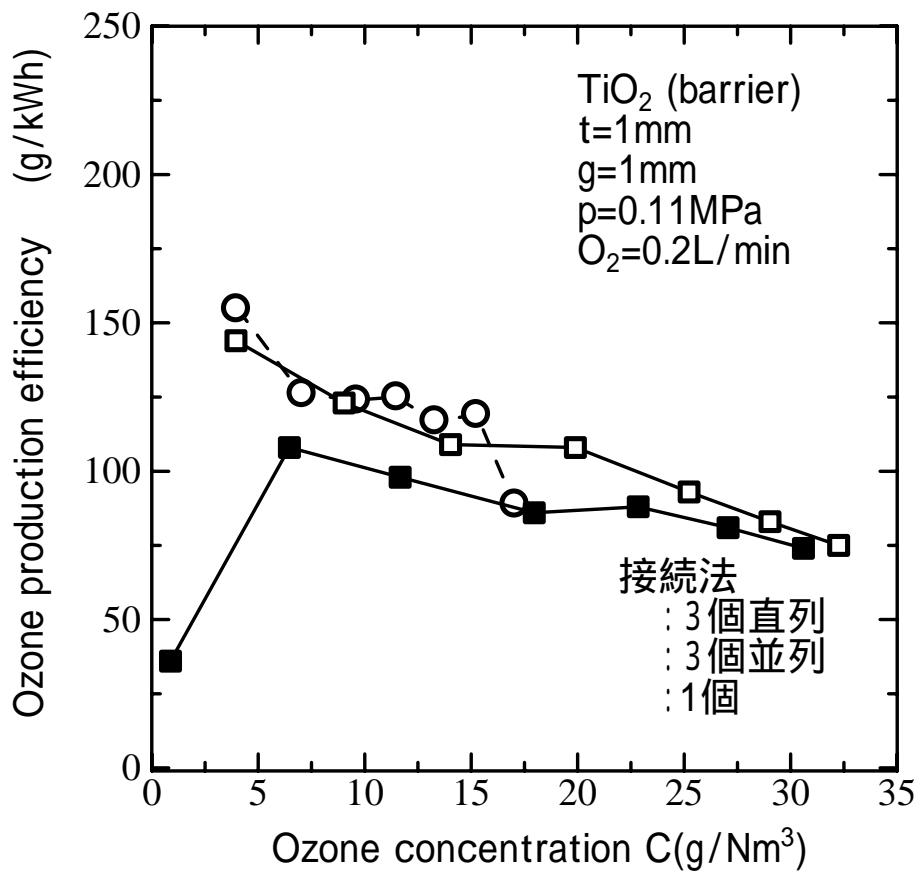


図 4 . 4 . 1 8 二酸化チタン誘電体バリアオゾン発生器 3 個接続の方式
 を変化させた時のオゾン生成効率とオゾン濃度との関係

4.5 まとめ

オゾン生成に及ぼす放電空間多段化の影響について、ガラスと二酸化チタンの2種類の誘電体バリアにより、オゾン濃度と印加電圧との関係、オゾン濃度と放電電力、およびオゾン生成効率とオゾン濃度との関係について検討した。その結果は、次のようになる。

・ガラスの場合

1. オゾン濃度と印加電圧との関係

オゾン濃度は、印加電圧の増加と共に、増加した。この傾向は、直列接続及び並列接続で同様な傾向を示した。一方、高濃度条件では、オゾン発生器の接続数を増加させると、オゾン濃度は増加することが分かった。この傾向も、直列接続、並列接続とも同じであったが、オゾン濃度の絶対値は直列接続の場合が大きい。

2. オゾン濃度と放電電力との関係

オゾン発生器を3個接続した場合、オゾン濃度は、放電電力の増加と共にほぼ直線的に増加した。ただし、1個の場合は上昇の勾配がやや低い値となった。この傾向は、直列接続と並列接続ではほぼ同じであった。2個並列に接続した場合は、3個並列の接続に比べて、同一放電電力に対するオゾン濃度は高くなった。また、3個接続では、直列の場合のオゾン濃度は、並列の場合に比べ大きくなった。

3. オゾン生成効率とオゾン濃度との関係

直列接続の場合、オゾン濃度が約 2 g / Nm^3 以下では、オゾン生成効率はオゾン濃度と共に増加した。一方、オゾン濃度が 2 g / Nm^3 以上では、オゾン生成効率はオゾン発生器2個および3個の場合もほぼ 200 g / kWh 以上で推移した。並列接続の場合、オゾン生成効率は、オゾン濃度の増加に対して徐々に増加した。オゾン生成効率が最も高くなったのは、オゾン発生器3個直列の場合でオゾン生成効率約 250 g / kWh で、この時のオゾン濃度は約 7 g / Nm^3 であった。

．二酸化チタンの場合

1．オゾン濃度と印加電圧との関係

直列接続の場合、オゾン濃度は印加電圧の増加と共に増加した。オゾン発生器の接続数を増加すると、オゾン濃度も増加した。3個接続の場合、3.6 kVでオゾン濃度32 g / Nm³となった。

並列接続で、オゾン濃度と印加電圧との関係は、オゾン発生器3個と2個の場合ほぼ等しく、1個の場合がやや低くなった。

オゾン発生器2個接続の場合は、直列および並列とも、オゾン濃度は放電電力と共に増加し、ほぼ等しく1本の線になった。

オゾン発生器3個接続の場合は、並列と直列接続とも、オゾン濃度は直線的に増加し、同一電圧では直列接続の方が並列接続に比べて、オゾン濃度が高くなった。

2．オゾン濃度と放電電力との関係

直列接続の場合は、接続数に関係なく、オゾン濃度は放電電力の増加とともにほぼ直線的に増加し、ほぼ1本の線となった。並列接続の場合も、オゾン濃度は放電電力の増加と共に直線的に増加したが、オゾン発生器2個の場合が他の接続数に比べて同一放電電力に対するオゾン濃度は高くなった。

オゾン発生器3個接続の場合は、直列接続の場合が、並列接続に比べて、オゾン濃度が高くなることがわかった。

3．オゾン生成効率とオゾン濃度との関係

直列接続の場合、オゾン生成効率は、オゾン濃度の増加につれ、ほぼ直線的に減少した。この減少の割合はオゾン発生器2個の場合が最も大きかった。

並列接続の場合、オゾン生成効率とオゾン濃度との関係は、オゾン濃度10 g / Nm³を境に変化した。10 g / Nm³以上では、オゾン生成効率は、オゾン濃度と共に減少した。

オゾン発生器2個接続の場合、直列接続および並列接続ともに、オゾン生成効率は、オゾン濃度約10 g / Nm³を境に変化した。オゾン濃度が10 g / Nm³以上では、オゾン生成効率は、オゾン濃度に対して緩やかに減少した。10 g / Nm³までは、並列の場合は増加し、オゾン発生器1個と2個直列接続の場合は減少した。

オゾン発生器 3 個直列接続と 1 個の場合では、オゾン生成効率は、オゾン濃度を増加するとほぼ直線的に減少した。一方、3 個並列接続の場合、オゾン生成効率はオゾン濃度約 5 g / Nm^3 以下では、オゾン濃度と共に増加し、その後、 5 g / Nm^3 以上ではほぼ直線的に減少した。

第5章 結論

バリア放電によるオゾン生成高濃度化に関して、オゾン濃度に及ぼす原料ガス流量の影響、オゾン生成に及ぼす誘電体材質の影響、並びにオゾン生成に及ぼす放電空間多段化の影響について検討した。

第2章では、オゾン濃度に及ぼす原料ガスの影響について検討した。結果を要約すると次のようになる。

1. 原料ガスのオゾナイザへの導入について検討した結果、オゾン発生器の側面から供給するより、直接放電空間部分に供給する方がオゾン生成には効果的であることがわかった。
2. 印加電圧を一定にした場合、酸素ガス流量によるオゾン生成は、酸素ガス流量が増加すると減少した。また、放電ギャップ長は小さい方がオゾン濃度は大きくなった。
3. 放電電力を一定にした場合、酸素ガス流量の増加に伴いオゾン濃度は指数関数的に減少した。また、ギャップ長によるオゾン濃度は、ほぼ同様であるが、 0.4 L/min 以下の流量ではギャップ長が短くなると高くなった。
4. オゾン濃度を一定にした場合、酸素ガス流量による印加電圧は、酸素ガス流量の増加に伴い直線的に上昇した。なお、ギャップ長による比較ではギャップ長が大きい方が印加電圧は高くなった。
5. オゾン濃度を一定にした場合の放電電力は、酸素ガス流量の増加に伴い直線的に上昇した。なお、ギャップ長による依存性はほとんどなかった。
6. オゾン濃度を一定にした場合の酸素ガス流量によるオゾン生成効率は 0.6 L/min 以下では上昇し、 0.6 L/min 以上ではほぼ一定である。
7. 原料ガスを酸素ガスと空気と比較した場合、酸素ガスのオゾン濃度が空気より高くなった。例えば、印加電圧を 4.75 kV に固定した場合に酸素の場合は 2.4 g/Nm^3 に対して空気の場合は 0.75 g/Nm^3 と小さくなった。

第3章では、オゾン生成に及ぼす誘電体材質の影響について検討した。結果を要約する

と、次のとおりである。

1. 放電開始電圧と誘電体の比誘電率との関係は、比誘電率が増すにつれ放電開始電圧は減少した。
2. オゾン生成量に及ぼす誘電体材質の影響について、印加電圧とオゾン生成量との関係について検討した。その結果、高比誘電率の場合、印加電圧の増加に伴い、オゾンの生成量はおおよそ指数関数的に増加した。これに対して、低比誘電率の誘電体材質の場合はオゾン生成量は印加電圧にほぼ比例して増加する。

高比誘電率の誘電体材質の場合は低い印加電圧でオゾンが生成した。低い比誘電率の誘電体の場合、印加電圧によらず低いオゾン濃度であるが、放電を維持する電圧の範囲が広がっていることが分かった。

次に、比誘電率に対するオゾン生成量の変化は、印加電圧の値により、大きく異なることが分かった。1.6 kVより高い印加電圧領域では、比誘電率が増加するとともに、オゾン生成量が増加した。一方、1.4 kVより低い印加電圧では、チタン酸ストロンチウムで、高いオゾン生成量を得ることが分かった。

3. 印加電圧をパラメータとして比誘電率と放電電流との関係について検討した。

この結果、比誘電率と放電電流の関係は、印加電圧に強く依存していることが分かった。印加電圧が1.6 kV位以上の場合(比誘電率は332以下である)、放電電流は比誘電率の増加に対して、ほぼ一定であった。一方、印加電圧が1.4 kV以下の場合、332で、の増加に伴い、放電電流は著しく増加した。放電電流が顕著に増加したことにより、ガス温度が上昇し、その結果、オゾンの分解が比誘電率を増加させるとともに増加したものと考えられる。

4. 誘電体材質をパラメータとした場合のオゾン濃度と放電電力との関係を求めた。この結果、チタン酸バリウムを除く誘電体バリアでは、オゾン濃度は放電電力に比例した。
5. オゾン生成効率について検討した結果は、チタン酸バリウムのオゾン生成効率が最も低く、二酸化チタンの場合は、広い放電電力で高い生成効率を持ち、最大値で約300 g / kWhを実現し、オゾン濃度が最も高い値を示した。チタン酸ストロンチウムの生成効率は100180 g / kWhであった。
6. 誘電体材質を変化させたときのオゾン生成効率とオゾン濃度との関係は、比誘電率により異なった。高比誘電率の場合は、オゾン生成効率はオゾン濃度の増加とともに減少し

た。

一方、アルミナのような低い比誘電率の誘電体材質では、オゾン生成効率はオゾン濃度の増加とともに増加した。

7. オゾン濃度を変化させた場合のオゾン生成効率と比誘電率との関係は、二酸化チタンの生成効率が広いオゾン濃度の範囲で、最も高いことがわかった。

第4章では、オゾン生成に及ぼす放電空間多段化の影響について、ガラスと二酸化チタンの2種類の誘電体バリアにより、オゾン濃度と印加電圧の関係、オゾン濃度と放電電力、およびオゾン生成効率とオゾン濃度との関係について検討した。結果は次のようになる。

. ガラスの場合

1. オゾン濃度と印加電圧との関係

オゾン濃度は、印加電圧の増加とともに、増加した。この傾向は、直列接続及び並列接続で同様な傾向を示した。一方、高濃度条件では、オゾン発生器の接続数を増加させると、オゾン濃度は増加することが分かった。この傾向も、直列接続、並列接続とも同じであった。

2. オゾン濃度と放電電力との関係

オゾン発生器を3個に接続した場合、オゾン濃度は、放電電力の増加とともに、ほぼ直線的に増加した。ただし、1個の場合はやや低い値となった。この傾向は、直列接続と並列接続ではほぼ同じであった。2個並列接続の場合、3個の接続に比べて、同一電力に対するオゾン濃度は高くなった。また、3個接続では、直列の場合のオゾン濃度は、並列の場合に比べ大きくなった。

3. オゾン生成効率とオゾン濃度との関係

直列接続の場合、オゾン濃度が約 2 g / Nm^3 以下では、生成効率は濃度と共に増加した。一方、オゾン濃度が 2 g / Nm^3 以上では、オゾン生成効率は2個および3個の場合もほぼ 200 g / kWh 以上で推移した。並列接続の場合、生成効率は、オゾン濃度の増加に対して徐々に増加した。オゾン生成効率が最も高くなったのは、オゾン発生器3個直列接続の場合でオゾン生成効率約 250 g / kWh で、この時のオゾン濃度は約 7 g / Nm^3 であった。

・二酸化チタンの場合

1. オゾン濃度と印加電圧との関係

直列接続の場合、オゾン濃度は印加電圧の増加と共に増加した。オゾン発生器の接続数を増加すると、濃度も増加した。3個接続の場合、3.6 kVで約32 g / Nm³となった。

並列接続で、オゾン濃度と印加電圧との関係は、3個と2個の場合ほぼ等しく、1個の場合がやや低くなった。

2個接続の場合、直列および並列とも、オゾン濃度は放電電力とともに増加し、ほぼ等しく1本の線になった。

3個接続の場合、並列と直列接続とも、オゾン濃度は直線的に増加し、同一電圧では直列の方が並列に比べて、オゾン濃度が高くなった。

2. オゾン濃度と放電電力との関係

直列接続の場合、接続数に寄らず、オゾン濃度は放電電力の増加とともにほぼ直線的に増加し、ほぼ1本の線となった。

並列接続の場合も、オゾン濃度は放電電力の増加と共に直線的に増加したが、2個の方が他の接続数に比べて同一電力に対するオゾン濃度は高くなった。

3個接続の場合、直列接続の方が、並列接続に比べて、オゾン濃度が高くなることがわかった。

3. オゾン生成効率とオゾン濃度との関係

直列接続の場合、オゾン生成効率は、オゾン濃度の増加につれ、ほぼ直線的に減少した。その減少の割合は2個の場合が最も大きくなった。

並列接続の場合、オゾン生成効率とオゾン濃度との関係は、オゾン濃度10 g / Nm³を境に変化した。10 g / Nm³以上では、オゾン生成効率は、オゾン濃度と共に減少した。

2個接続の場合、直列および並列とも、オゾン生成効率は、オゾン濃度約10 g / Nm³を境に変化した。濃度が10 g / Nm³以上では、オゾン生成効率は、オゾン濃度に対して緩やかに減少した。10 g / Nm³以下では、並列の場合は増加し、単体と直列の場合は減少した。

3個直列接続と単体の場合では、オゾン生成効率は、オゾン濃度を増加するとほぼ直線的に減少した。一方、3個並列接続の場合、オゾン生成効率は濃度約5 g / Nm³以下では、オゾン濃度の増加と共に増加し、その後、5 g / Nm³以上ではほぼ直線的に減少した。

今後の研究課題としては、本研究で取り組んだ、バリア放電によるオゾン生成高濃度化に関する検討の継続と発展を基本に進めたい。具体的には、オゾン生成高濃度化および生成高効率化のためのオゾン発生器の多段化および誘電体バリア材質の適正化などについて検討したい。新たな展開としては、バリア放電による環境汚染ガス処理などを考慮したい。

参考文献

- (1) C.F.Schonbein,Comptes Rendus Hebd. Seances Acad Sci., 10, 706 (1940)
- (2) 鈴木桃太郎他：電気学会オゾナイザ専門委員会編 オゾナイザハンドブック p.275 コロナ社 (S-35)
- (3) 電気学会技術報告 部 127号 p、3 (1982-2)
- (4) 久保亮午、長倉三郎、井口洋夫、広沢洋：岩波 理化学辞典第4版 p.180 (1995-9)
- (5) 中山茂樹、神力就子：電気学会論文誌 D Vol.114-D No.4 pp.362-369 (1994-4)
- (6) 宗宮 功：電気学会論文誌 D Vol.114-D No.4 pp.353-356 (1994-4)
- (7) 増田閃一：電気学会誌 Vol.114 No.10 pp.635-636 (1994)
- (8) 杉光英俊：電気学会誌 Vol.114 No.10 pp.637-639 (1994)
- (9) 新版 オゾン利用の新技术、サンヨー書房 (1993)
- (10) 中村 八寿雄 静電気学会誌 Vol.28 No.2 pp.114-119 (2004)
- (11) 石岡久道：佐賀大学学位論文 (2002)
- (12) 馬場誠二：佐賀大学学位論文 (2003)
- (13) 杉光英俊 オゾンの基礎と応用 p.103 (光琳) (H - 8年)
- (14) S.Masuda,K. Akutsu, M.Kuroda, Y.Awatsu, and Y.Shibuya IEEE Trans. IAS, Vol.24 pp.223-231(1988)
- (15) 前園一郎 電気学会論文誌 A Vol.113-A No.8 pp.556-571 (1993)
- (16) S.Ushiroda, N. Yamazaki, S. Kajita, T.Tamada and Y.Kondo, 11th Int. Conf On Gas Discharge and Their Application,

- Tokyo, 324 (1998)
- (17) 後田澄夫, 梶田省吾, 近藤芳孝 プラズマ・核融合学会誌
第74巻, 第10号, pp. 1133-1138 (1998)
- (18) 山部長兵衛 プラズマ・核融合学会誌, 第74巻, 第2号,
pp.134-139 (1998-2)
- (19) 大江一行 プラズマ・核融合学会誌、第74巻, 第10号,
p. 1118 (1998-10)
- (20) 山部長兵衛: 電気学会誌, 第114巻, 第10号, pp. 640-644
(1994-10)
- (21) 山部長兵衛、酒井英治: 電気学会論文誌 D, 第114巻, 第4号,
pp. 357-361 (1994-4)
- (22) J.C.Devins, J.Electrochem. Soc., 103, pp.460-466 (1956)
- (23) 杉光英俊 オゾンの基礎と応用 p. 96 (光琳) (H-8年)
- (24) 山部長兵衛 工業用水 431 (1994)
- (25) 大久保利一、野本幸治: 静電気学会誌 Vol.19, No.5
pp.369-374 (1995)
- (26) B.Eliason, M.Hirth and U.Kogelschatz: J.Phys. D: Appl Phys.
20 (1987) 1421
- (27) 山部長兵衛: 新版オゾン利用の新技术、第2章 オゾン発生機
構と装置 サンヨー書房 p.24(1993)
- (28) 伊藤泰郎: 静電気学会誌 Vol. 24, No. 3, pp. 120 - 124
(2000-3)
- (29) 葛本昌樹、田畑洋一郎、吉沢憲治、八木重典: 電気学会論
文誌 A-116、2 (1996) 121
- (30) 大田幸治、和田昇, 葛本昌樹: 電気学会論文誌 A Vol.120,
No.6, pp. 695-700
- (31) 村田隆昭、沖田祐二、山梨伊知郎、寺井清寿: 日本オゾン協会
年次研究講演集、P58, 日本オゾン協会 (1999)

- (32) 岸田治夫、石坂光識、田中穰、江原由泰、伊藤泰郎：電気学会論文誌 A、A-117、No.11 (1997) 1103
- (33) 岸田治夫、佐々木真徳、田村正史、江原由泰、伊藤泰郎：電気学会論文誌 A、A-117、No.6 (1997) 565
- (34) 吐合一徳、山部長兵衛：プラズマ・核融合学会誌、Vol.74 No.10 pp.1127-1132 (1998 - 10)
- (35) 秋山秀典, SAMARANAYAKE Janaki, 勝木淳：プラズマ・核融合学会誌 Vol. 74, No.10 pp. 1139 - 1143 (1998-10)
- (36) 増田閃一、荒木英雄、井上 淳、小泉 覚：静電気学会講演論文集 '86 (1986) 197
- (37) W.V.Siemens : Pogg. Ann. & Chemi.,102、66(1857)
- (38) 鈴木桃太郎：電気学会誌、Vol.94、No.6、521(昭和49)
- (39) 電気学会技術報告 部 127号 p.4 (1982)
- (40) 田畑則一、田中証明：静電気学会誌、Vol.7、No3 pp.150-150 (1976-3)
- (41) 八木重典、田畑則一：電気学会論文誌 B、Vol.96、No.11 pp.569-574 (1976-11)
- (42) 電気学会技術報告 部 第127号 p.7 (1982)
- (43) 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 - A, No.2 pp.121-127 (1996)
- (44) 太田幸治、和田 昇、葛本昌樹：電気学会論文誌 A Vol.120 - A, No.6 pp.695-700 (2000)
- (45) 石岡久道、虎口 信、石井秀明、山部長兵衛：電気学会論文誌 A 122-A, Vol.122-A, No.4 pp.378-383 (2002)
- (46) 野間善樹、後藤圭二、山形幸彦、蛭原健治：電気学会論文誌 A Vol.121-A, No.4, pp.366-371 (2001)
- (47) Kazuyuki Ohe, Kiyohito Kamiya and Takashi Kimura : IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE Vol.27, No.6,

pp.1582-1586, December (1999)

- (48) 末廣淳也、高橋賢裕、西祐也、丁衛東、今坂公宣、原雅則：
電気学会論文誌 A Vol.124 - A No.9 pp.791 - 796 (2004)
- (49) 松尾高博、林信哉、佐藤三郎、山部長兵衛、石岡久道、田中芳
郎：電気学会放電研究会資料 ED-00 - 110 pp.35-38(2000)
- (50) 川崎仁晴、須田義昭、藤田逸朗、廣田聡子、松本梨佐：電気学
会放電研究会資料 ED-02-116 pp.51-55(2002)
- (51) V.I.Gibalov,M.Wronski,V.G.Samaylavich,T.Opalinske : I N T .
S Y M P . O N H I G H P R E S S U R E L O W T E M P .
P L A S M A C H E M I S T - R Y K A Z I M I Z E R -
P O L A N D “ H A K O N E ” P r o c e e d i n g s , pp.151-156
(1989-9)
- (52) 岩永正雄、大島義人：第3回日本オゾン協会年次研究講演会講演集
pp.77-80 (1994-3)
- (53) 鈴木桃太郎：オゾナイザハンドブック p.245 コロナ社(1960)
- (54) 電気学会技術報告 部 第127号 p.7 (1982)
- (55) 杉光英俊：静電気学会誌 V o l .24, No.3 pp.128-133)(2000)
- (56) 田幸敏治、辻内順平、南茂夫：光学的測定ハンドブック、
p.506 朝倉書店 第6刷 (1990-7)
- (57) 豊福正治、大津康德、藤田寛治：電気学会プラズマ研究会資料
PST 02 133 pp.13 17 (2002)
- (58) 豊福正治、大津康德、藤田寛治：第20回プラズマプロセッシン
グ研究会(SPP 20) BI 3 pp.29 30 (2003)
- (59) 渡辺英聡、山竹厚、白井直樹、安岡康一、石井彰三：電気学会
プラズマ研究会資料 P S T - 0 2 - 1 3 4 p p . 1 9 - 2 4
(2 0 0 2)
- (60) 田畑則一、田中正明、八木重典：電気学会論文誌 B Vol.97
No.2, pp.48-52 (S52-1)

- (61) 田畑則一、田中正明、八木重典：電気学会論文誌 Vol.97, No.11
pp.665-670 (S52-11)
- (62) U.Kagelschatz : Proc. 16th Int. Conf. Phenomena Ionized Gases,
p240(1983).
- (63) B.Eliasson, M.Hirth and U.Kagelschatz : J.Phys.D, **20**(1987)1421.
- (64) U.Kagelschatz :*Process Technology for Water Treatment*, S.Stucki,
ed. New York, p.87 (1988).
- (65) M.Kuzumoto, Y.Tabata, K.Yoshizawa and S.Yagi : Trans. Inst.
Elect. Eng. Jpn., **116** (1996)121.
- (66) Y.Noma, K.Goto, Y.Yamagata and K.Ebihara : Trans. Inst. Elect.
Eng. Jpn., **121A**(2001)366.
- (67) J.C.Devins : Electrochem. Soc., **103**(1956)460.
- (68) S.Yagi and N.Tanaka : J.Phys.D, **12** (1979)1509.
- (69) K.Ohe, K.Kamiya and T.Kimura : IEEE Trans. Plasma Sci.,
PS-27(1999)1582.
- (70) B.Eliasson and U.Kagelschatz: *Electrical discharge in oxygen*, BBC
Brown, Boveri and Co., Ltd., Barden, Brown Boveri Research Rep.
KLR86-11C, 1986.
- (71) M.Toyofuku, Y.Ohtsu and H.Fujita: J. Journal of Applied Physics
Vol.43, No.7A, pp.4368-4372 (2004)
- (72) Y.Ohtsu M.Toyofuku and H.Fujita: Proc. of Third Asia-Pacific
International Symposium on the Basic and Application of Plasma
Technology pp.186-190 (2003)
- (73) M.Toyofuku, Y.Ohtsu and H.Fujita: Proc. of 7th Asia Pacific
Conference on Plasma Science and Technology Symposium on 17th
Plasma Science for Materials, 01P-47 p401(2004)
- (74) B . Dhandapain and S.T.Ohyaa: Appl. Catal. B11 (1997) 129
- (75) 電気学会放電ハンドブック出版委員会編：放電ハンドブック

p.264 (1974)

- (76) M.Toyofuku, Y.Ohtsu and H.Fujita: Proc.26th International Conferenc on Phenomena in Ionized Gases, pp.215-216 (2003)
- (77) 豊福正治、大津康徳、藤田寛治：第21回プラズマプロセッシング P2-2 pp.276-277 (2004)
- (78) B.Elasson and U.Kagelschatz: Electrical Discharge in Oxygen(Boveri and BBC, 1986)
- (79) N.Tabata: J.Plasma Fusion Res., **74** (1998)1119.
- (80) G.E.Caledonia, Chem.Rev., **75**(1975)333.
- (81) U.Kogelschatz, Plasma Chem. Plasma Process., **23**, (2003)1.

謝辞

本研究を進めるにあたり、佐賀大学工学部電気電子工学科教授 藤田寛治先生より、バリア放電によるオゾン生成高濃度化に関する、研究テーマを頂き嬉々として研究に専念することができました。研究は、未知体験の連続であり研究とは何か、また研究の進め方についてもいろいろと学ぶことができました。

本研究の遂行にあたり終始ご指導、ご鞭撻を賜り、この論文の精査をして頂きました佐賀大学工学部 電気電子工学科教授 藤田寛治先生に謹んで感謝の意を表し、心より御礼申し上げます。

佐賀大学工学部電気電子工学科助教授 大津康德先生には、入学時より研究の進め方、論文の作成にあたって懇切丁寧なご指導を頂きました、心より御礼申し上げます。

佐賀大学工学部電気電子工学科教授 山部長兵衛先生、ならびに同学部機能物質化学科教授 渡 孝則先生には、種々有益な御助言と御教示を賜りました。ここに心より御礼申し上げます。

名古屋工業大学名誉教授 大江一行先生には、本研究を進めるにあたり、度々議論に参加して頂き、適切な資料や有益な助言を頂きました。心より御礼申し上げます。

本学電気電子工学科助手 三沢達也博士には、研究に関する有益なご指導を頂きました。本学電気電子工学科専門職員 藤崎寿一氏には研究環境の整備にご尽力頂きました。心より御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり共に研究を進めてくれた本学大学院工学系研究科博士前期過程電気電子工学専攻 2年生 原口 進 君、同博士前期課程電気電子工学専攻 1年生 川口 健介 君、本学工学部電気電子工学科 4年生 石橋彰博 君並びに本学電気電子工学科藤田研究室の学生諸君に感謝の意を表します。

本研究の遂行にあたりご理解とご支援を頂いた福岡工業大学工学部 電気工学科の皆さんに心より感謝いたします。最後に、本研究の遂行にあたり終始応援してくれた妻 泰子と娘に感謝いたします。