オゾン生成に及ぼす電極表面の粗さの影響

正員 岸田 治夫 (武蔵工業大学)

学生員 本間 法義 (武蔵工業大学)

学生員 上久保 博司 (武蔵工業大学)

正員 江原 由泰 (武蔵工業大学)

正員 伊藤 泰郎 (武蔵工業大学)

Influence of Roughness of Electrode Surface on Ozone Generation

Haruo Kishida, Member, Noriyoshi Honma, Student Member, Hiroshi Kamikubo, Student Member,
Yoshiyasu Ehara, Member, Tairo Ito, Member (Musashi Institute of Technology)

In this paper the influence of roughness of electrode surface on the ozone generation by the silent discharge are described. The experiments are carried out to clarify the effect of electrode surface on the discharge current, ozone yield, ozone yield efficiency and the distribution of microdischarges. The ozonizer used consists of a parallel-plane electrode contacted with dielectric films. On the surface of electrodes, ditches are worked mechanically at an angle of 60 degrees like a mesh. The depth and pitch of the ditches are varied as parameters of the surface conditions. The results obtained are as follows. As the depth is deep and the pitch is small, both the discharge current and ozone yield decrease. But, ozone yield efficiency increases to the contrary. The reason why ozone yield efficiency is influenced by the electrode surface is that the discharge current depends on the electrode flat-area rate of ditched electrodes. When the electrode flat-area rate is small, the ozone yield efficiency increases. Under this surface condition, the discharge luminous quantity is small. However, a large number of microdischarge columns take place, as compared with the plane electrode. Therefore, the discharge space becomes uniform. As a result, this electrode surface condition is effective to improve the efficiency of ozonizers.

キーワード：オゾン，オゾナイザ，電極表面状態，微小放電，無声放電，放電発光分布

1. まえがき

オゾンは地球環境保全の見地から注目されていると同時に、酸化力の強い優れた性質を工業的に利用する用途が広がっている。近年、オゾン生成コストが廉価になってきたこと、殺菌、脱臭、脱色等に無公害処理が極めて強く要求されてきたこと、医療や半導体製造プロセス等の新たな分野への利用が展開されたこと、オゾン利用に関する規制が緩和されたこと等々の条件が重なり⁽¹⁾、オゾン発生装置の性能に関する研究開発は益々盛んになってきている。現在のオゾナイザのオゾン収率は、酸素を原料とした場合約220g/kWh、空気の場合は、約90g/kWhであり、理論値とされる1200g/kWhにはほど遠い数値である。この現状から、オゾン収率の向上には大きな期待が寄せられ、またその可能性も残されている。

最近では、小型オゾナイザの高信頼性と高収率化が要求され、放電状態に最も影響を及ぼすと考えられる電極表面

形状に着目した数多くの試みがなされてきた⁽²⁾⁽³⁾。しかし、電極表面形状、特に表面粗さとオゾン生成の関係については、未だ明らかにされていない。

本論文では、対向平板電極型オゾナイザを対象として、電極表面に多数の溝を作り、そのピッチと深さが放電状態、オゾン生成量およびオゾン収率に及ぼす影響について検討を行った。

2. 実験装置及び方法

<2.1> 電極構成及び実験システム 電極構成は図1に示すような黄銅製の円板対円板（厚さ10mm、直径40mm）である。上部、および下部電極は同一に溝加工したものを使用している。図1の断面図のように、電極表面に角度60°の溝を網目状に設け、表1に示すような溝の深さとピッチの異なる17種類の電極を作成した。溝の角度を60°としたのは、加工のし易さとピッチを最も短くした場合の突起先端の鋭度の均一性を考慮して決めた。ピッ

チは溝の深さが変わらない範囲で変化させた。表中、溝の深さ0およびピッチ∞の電極は全く溝のない鏡面仕上げ状態の電極である。また、溝付き電極においても、図1の電極表面拡大断面図で示される台形状突起頂上の面は鏡面仕上げとなっている。電極の表面には、誘電体フィルム（厚さ0.05mmのPET）を真空グリースにより密着して貼り合わせた。電極間隙を1mmとして、対向させた電極系を約0.3ℓのガラス製チャンバに入れた。電極間に商用周波数の交流高電圧を印加した。流通気体は乾燥空気（窒素80%+酸素20%）で、流量は1ℓ/minとした。放電電力および放電電流は、オシロスコープに印加電圧-放電電荷で示されるリサージュ図形を描かせることにより測定した。オゾンの生成量はオゾン化ガスをKI溶液にバブリングにより吸収させ、ヨウ素滴定法により測定した。

図1 電極構成

Fig.1. Electrode constitution.

表1 電極表面状態

Table 1. Electrode surface conditions.

		溝の深さ				
		0	0.08	0.15	0.40	0.65
溝の ピ ッ チ	∞					
	0.30		0.30	0.40	0.80	0.80
	0.80		0.80	0.80	1.50	1.50
	1.50		1.50	2.00	2.00	2.50
	3.00		3.00	3.00	4.00	4.00

(単位: mm)

<2.2> 微小放電光観測システム 表1に示した17種類の電極表面状態における微小放電の発光量（発光面積×発光強度）や発光分布とオゾン収率との関係を検討するため、微小放電光の観測を行った。ここで、発光面積は放電発光画像を2値化処理して画像の面積を決定し、その画素数を計数することにより求めた。

微小放電光観測システムを図2に示す。下部に溝加工した電極を設置した。上部電極には透明な導電性ガラスを用い、両電極間に交流高電圧を印加した。上部からガラス電

極を通してイメージインテンシファイアを付けたCCDカメラを用い、ビデオカセットレコーダ（VHS）に放電発光状態を録画した。実験終了後、コンピュータにて画像処理を施した。

図2 微小放電光観測システム

Fig.2. Observational system for microdischarge luminescence.

3. 実験結果および検討

<3.1> 溝の深さおよびピッチとオゾン収率

<3.1.1> 深さの影響 溝のピッチ0.80mm一定とした場合について述べる。図3に溝の深さと印加電圧に対する放電電流、オゾン生成量、およびオゾン収率の関係を3次元表示で示す。ここでは、ピッチを一定としているので、溝の深さを深くすることは、鏡面部分（電極面に平行で鏡面仕上げされた領域）が減少することになる。また、ピッチ0.80mm一定以外の場合も、0.80mm一定の場合と同じ傾向になる。

印加電圧が高くなるほど、また、溝の深さが浅くなるほど放電電流が増加し、オゾン生成量も増加する傾向が見られる。放電電流とオゾン生成量は、いずれの印加電圧の場合も鏡面電極のとき最大になっている。これは、無声放電が多数の微小放電柱の集合から成り立っているため、放電電流は電極面積に依存するためである。溝の深さが浅くなることは、電極表面の台形突起上部の鏡面面積が増加することを意味し、放電電流を増加させることになる。すなわち、オゾン生成量は溝の深さに依存していると見ることができる。

しかしながら、オゾン収率に対する溝の深さの依存性は、放電電流やオゾン生成量とは逆の変化をしている。この原因について、次のように考えられる。上で述べたように、印加電圧が高いほど、また、溝が浅いほどオゾン生成量は多くなる。したがって、オゾン濃度が増して、オゾン分解率が高くなるので、見かけ上オゾン収率が低下するものと考えられる。

(a) 放電電流

(a). Discharge current

(b) オゾン生成量

(b). Ozone yield

(c) オゾン収率

(c). Ozone yield efficiency

図3 深さと印加電圧に対する放電電流、オゾン生成量およびオゾン収率

Fig.3. Dependence of discharge current, ozone yield and ozone yield efficiency on the depth of ditches and applied voltage.

<3.1.2> ピッチの影響 溝の深さ0.65mm一定の場合について印加電圧とピッチに対するオゾン収率特性を図4に示す。また、溝の深さ0.65mm一定以外の場合も、傾向は図4とほぼ同じである。ここでは、溝の深さを一定にしているので溝のピッチを変化させることは、台形状突起上部の鏡面部面積を変化させることに相当する。すなわち、ピッチを小さくすれば、鏡面部分を減少させたことになる。

溝のピッチを変えることは、上で述べたように電極の鏡面部面積に関しては、溝の深さを変えることと同じ効果がある。したがって、図4のピッチの特性も、図3(c)の深さ特性に類似した傾向になる。すなわち、ピッチを小さくすると、電極表面の鏡面部面積が減少するため、放電電流が減少し、オゾン収率が良くなるものと考えられる。

図4 ピッチと印加電圧に対するオゾン収率

Fig.4. Dependence of ozone yield efficiency on the pitch and applied voltage.

<3.2> 鏡面率とオゾン収率

<3.2.1> 鏡面率とオゾン収率の関係 ここでは、鏡面率 κ を(1)式のように定義し、これを用いることにより、電極表面粗さのオゾン収率への影響を検討する。鏡面率は、溝加工電極の台形突起上部鏡面面積と溝なし電極の表面の面積との百分率として定義した。したがって、鏡面率は溝のピッチを大きく、深さを小さくすると大きくなる定数である。ここで、鏡面率 $\kappa=100\%$ は溝を付けていない鏡面仕上げ電極を示す。

$$\text{鏡面率}\kappa[\%] = \frac{\text{溝加工電極の鏡面部面積}[\text{mm}^2]}{\text{鏡面電極の表面積}[\text{mm}^2]} \times 100$$

..... (1)

図5に、鏡面率に対する放電電流、オゾン生成量、およびオゾン収率を示す。いずれも印加電圧は4kVの場合である。図中には17プロット示してある。これらのプロットは、表1に示した溝の深さやピッチの異なるすべての条件の測定結果を鏡面率で整理して示したものである。なお、グラフ中の直線は最小二乗法により求めたものである。

放電電流、オゾン生成量共に鏡面率が大きくなるにつれて、増加する傾向がある。一方、オゾン収率は、鏡面率が増加するにつれ減少する。このように鏡面率で整理すると、溝の深さやピッチによらず鏡面率にほぼ比例的に変化している。このことは、溝の深さの増加とピッチの減少はいずれも鏡面率の減少を示すことになるからである。図5より、鏡面部面積の増加に伴い、放電面積が大きくなり、放電電流とオゾン生成量は増加するが、オゾン収率は放電電流が大きいほど、低下することがわかる。

ここで、鏡面率を変化させたことによるオゾン収率に及ぼす効果を比較するために、鏡面率とオゾン収率比の関係

$$\text{収率比 } \delta = \frac{\text{溝加工電極使用時の収率 } \eta \text{ [g/kWh]}}{\text{鏡面電極使用時の収率 } \eta_0 \text{ [g/kWh]}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

を図6に示す。ここで、収率比 δ は(2)式のように定義

した。したがって、収率比が $\delta > 1$ であることは、鏡面電極（鏡面率：100%）を用いた場合のオゾン収率より溝加工することによってオゾン収率が向上したことを示している。いずれの鏡面率の電極条件においても収率比は1を上回っており、最大約40%の向上が見られる。

図6と同一条件における鏡面率と放電電流の関係を図7に示す。鏡面率の増加に伴い放電電流はわずかではあるが上昇している。通常、同一オゾン生成量を得るのに要する放電電流は等しいと考えられる。しかし、図7では鏡面率が大きくなるにつれ、放電電流は増加傾向を示している。すなわち、この放電電流の増加分はオゾン生成には寄与せず、オゾン分解に使われ、オゾン収率の減少の原因になっているものと考えられる。これはまさに、鏡面率のオゾン収率への影響は、放電空間内におけるオゾン分解の割合に依存することを示唆するものである。

図5 鏡面率に対する放電電流、オゾン生成量およびオゾン収率特性
Fig.5. Characteristics of discharge current, ozone yield and ozone yield efficiency on electrode flat-area rate.

図6 鏡面率とオゾン収率比
Fig.6. Electrode flat-area rate vs. ozone yield efficiency ratio.

図7 鏡面率と放電電流
Fig.7. Electrode flat-area rate vs. discharge current.

＜3.2.2＞ 鏡面率と放電発光量の関係 印加電圧を3.5 kV一定とした場合の鏡面率と放電発光量、微小放電柱の総発光面積および放電柱の数との関係を図8に示す。また、代表例として鏡面電極（鏡面率 $\kappa=100\%$ ）、溝加工電極（鏡面率 $\kappa=0.4\%$ ）について、微小放電柱の発光画像を図9に示す。

発光量は鏡面率の増加つまり、台形状突起の上部面積の増加に伴い、増加傾向がある。しかし、発光面積には鏡面率の顕著な依存性は見られないが、微小放電の放電柱の数（1画面は1/60秒であるのでほぼ1サイクル分相当）は鏡面率の増加に伴い減少する傾向がある。これは、鏡面率の小さい電極（ $\kappa=0.4\%$ 、 $\kappa=17.9\%$ ）を用いた放電空間において、1つの微小放電柱の発光量（酸素分子を解離させる十分なエネルギーを持っている）、体積（発光面積）は小さいが、多くの放電柱が発生することにより、鏡面電極（平板電極）を用いた放電空間より均一な放電空間を形成していることを示唆するものと考えられる。このこ

とは、図9の放電発光画像から確認することができる。すなわち、放電柱の数は鏡面電極（ $\kappa=100\%$ ）の場合より鏡面率が低い場合の方が増加していることがわかる。一般に、1つの微小放電が関与する誘電体表面は約 10 mm^2 程度⁽⁴⁾であるとされている。しかし、図9（b）においては約 $3\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ 中に、3から7本の放電柱が存在しており、（a）の場合より放電スポットの数は多い。

このことは、図10のモデル図に示すように、鏡面率が小さい方が電極表面の凹凸、つまり台形状突起のエッジが増加し、高電界となる点増加するので、微小放電が多数発生することを示している。図8（a）、（c）より、鏡面率が大きい場合には個々の放電の発光量は多いが、発生数は少ないことが分かる。すなわち、鏡面率が小さい場合より放電空間が均一ではないことを示している。このことが、図5（c）で鏡面率が大きくなると、オゾン収率が低下する原因であると考えられる。

図8 鏡面率に対する発光量、発光面積および放電柱の数

Fig.8. Electrode flat-area rate vs. luminous quantity, luminous area and number of microdischarge columns.

図9 微小放電の発光画像

Fig.9. Images of microdischarges.

○：台形状突起のエッジ

a). 鏡面電極

b). 溝加工電極

図10 鏡面電極と溝加工電極における放電状態モデル図

Fig. 10. Models of discharge space in plane electrode and ditched electrode.

4. まとめ

対向平板電極型オゾナイザの電極表面に設けた溝の深さとピッチを変化させて、オゾン生成特性を測定し、電極表面粗さが放電電流、オゾン生成量、オゾン収率および微小放電の分布に及ぼす影響について検討した結果、以下のことが明らかになった。

(1) 溝の深さとピッチをパラメータにして、電極表面粗さを変化させると、深さに関しては大きい方が、ピッチに関しては小さい方が放電電流、オゾン生成量は共に減少する傾向がある。

(2) 溝の深さとピッチはオゾン収率に関しては、深さが大きく、ピッチが小さい方が増加する傾向がある。

(3) オゾン収率が溝の深さおよびピッチによって変化する原因は、放電電流が鏡面率（誘電体と接する電極の面積）に依存することによる。

(4) 溝のピッチが小さく、深さが大きい場合は微小放電の発光量は少ないが、鏡面電極に比べて多数の微小放電柱が発生し、より均一な放電空間が形成される。

(平成7年9月21日受付、平成8年3月11日再受付)

文 献

- (1) 伊藤：クリーンテクノロジー；日本工業出版、(1994年2月号)
- (2) 電気学会技術報告（Ⅱ部）127号 (10)(1982)
- (3) S.Kanazawa, M.Kogoma, T.Moriwaki and S.Okazaki: ' Stable Glow Plasma at Atmospheric Pressure ' , J.Phys.D:Appl.Phys.,21,838-840(1988)
- (4) B.Eliasson, U.Kogelschatz: ' Modeling and Applications of Silent Discharge Plasmas ' , IEEE.Trans.Plasm.Science,19,2,309 (1991)

岸田 治夫

(正員) 1938年12月11生まれ。昭和43年3月武蔵工業大学大学院電気工学専攻修士課程修了。昭和38年武蔵工業大学勤務。昭和47年同講師。主として気体および液体誘電体中の放電現象に関する研究に従事。

本間 法義

(学生員) 1970年 7月24生まれ。平成7年3月武蔵工業大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程修了。同年日本放送協会入社。現在に至る。

上久保博司

(学生員) 1972年 7月11生まれ。平成7年3月武蔵工業大学工学部電気電子工学科卒業。同年武蔵工業大学大学院工学研究科電気工学専攻入学。現在に至る。

江原 由泰

(正員) 1956年 9月22生まれ。昭和54年3月群馬大学合成化学科卒業。同年三恵技研工業(株)入社。昭和59年武蔵工業大学に勤務。主として高分子絶縁材料の劣化に関する研究に従事。

伊藤 泰郎

(正員) 1935年 9月30生まれ。昭和35年3月武蔵工業大学電気工学科卒業。同年武蔵工業大学に勤務。昭和57年同教授。昭和55年4月より昭和56年4月までクラークソン工科大学研究員。昭和61年電気学会論文賞受賞。主として高分子絶縁材料の劣化、放電による気体間反応に関する研究に従事。工学博士。