

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20360128

研究課題名(和文) オゾン発生器におけるオゾン濃度異常減少メカニズムの解明と信頼性向上に関する研究

研究課題名(英文) Studies on ozone-zero phenomena in ozone generator and on its reliability progress

研究代表者

山部 長兵衛 (YAMABE CHOBEI)

佐賀大学・工学系研究科・客員研究員

研究者番号：30093082

研究成果の概要(和文)：

異なる3種類の電極系リアクタを用いてオゾン急激減少のメカニズム解明に関する基礎的な研究を行った。[I] 針対平板電極系リアクタおよび[II] 回転電極同軸円筒型リアクタを用いてオゾンゼロ現象が発現する過程を詳細に計測し、いずれの場合にも長時間運転後にオゾンゼロ現象が発現することを確認し、微量の窒素ガス添加がオゾンゼロ現象を回復することも確認した。これらの一連の実験結果よりオゾンゼロ現象に対しては電極表面での反応の重要性が明らかとなった。

[III] ニッケル、チタンおよびアンチモンの3種類の電極系オゾン発生器を用いて長時間運転時におけるオゾン発生特性について調べた。この発生器の構造は、エキスパンドメタル電極の両側を誘電体(セラミックス)装着電極によりサンドイッチ状に挟んだものである。この実験では、エキスパンドメタル電極材料の違いによるオゾン生成特性を調べた。オゾン発生器の発生能力は投入電力100Wで100g/hである。オゾン生成原料ガスは純度99.5%酸素ガスを用いた。[I-a] 酸素雰囲気中で水分吸着層を持たないニッケル電極を用いオゾン発生を継続し、電極表面の水分ならびに窒素密度が減少してオゾン濃度が低下した後、短時間(5-60秒)水分をオゾン発生器に供給したところオゾン濃度が向上するのを確認した。また、[I-b] 短時間(5-60秒)酸素ガスを窒素ガスに切り替え供給し、オゾン濃度が向上するのを確認した。[I-a]の場合と同様に、窒素ガス添加後のオゾン濃度の増加と増加後に減少していく時定数を測定した。その結果、時定数の値として12分(窒素添加時間5秒)から25分(添加60秒)に増加し、容易にオゾン濃度を高められオゾン生成効率が向上することが明らかとなった。[I-c] ニッケル、チタンおよびアンチモンをエキスパンドメタル電極用材料として用いた場合のエンタルピーの変化分およびオゾン濃度減少の時定数について調べた。数か月の観察データをもとにファント・ホッフの式を用いてエンタルピーの変化分 ΔH の計算を行った。その結果、ニッケル電極の場合は $\Delta H=11\sim 32$ [kJ/mol]であったのに対して、チタン電極の場合では $7\sim 13$ [kJ/mol]、アンチモン電極の場合では $4\sim 6.5$ [kJ/mol]と狭い範囲の値が得られた。このことからチタン電極やアンチモン電極の場合は、電極表面の状態がほとんど変化せず、ニッケル電極の場合には電極表面の状態が大きく変化していることが推察できる。

研究成果の概要(英文)：

[I. Needle-to-plate electrode system]: The needle-to-plate electrode system was used for the observation of the ozone-zero phenomena. Under the control of discharge in oxygen with the applied voltage of about 4.5 kV and the discharge current of about 1 μ A, it took more than two and half months to prepare the condition for the experiments. At the first stage the ozone generation characteristics were generally the same of the conventional characteristics and gradually the characteristics were unstable before the appearance of the ozone-zero phenomena. After through these processes, relatively stable ozone-zero phenomena established in oxygen gas. After the appearance of ozone-zero phenomena, the addition effect of nitrogen gas on the ozone generation was confirmed.

[II. Coaxial cylindrical type reactor with an inner rotating electrode]: Long time operation is very important for the industrial ozone production. The ozone concentration gradually decreased with time. One of the purposes of our experiments is to study what parameters (or reactions) decide this phenomena and how to control it. In this experiment, discharge was continued for eight hours each day and this operation was repeated about two months. The ozone concentration was kept near the same level during experiments with a new electrode. The same surface condition of electrode was observed for few days and after that, the ozone concentration decreased dramatically due to some change of metal surface condition. The fluctuation of the ozone concentration between 7-0 g/m³ was observed. These situations were observed few days and the ozone production stopped. After the zero ozone concentration was kept for about one hour, 10% nitrogen gas was added for 5 minutes. A few seconds after addition of nitrogen, the ozone concentration recovered again.

During rotation of electrode, the discharge area became more uniformly. Different ozone production mode was observed with same input power. It seemed due to the change of the adsorbed layer of the metal surface. The ozone concentration seemed to be influenced on the metal surface condition and didn't stabilize during decreasing nitrogen density on the electrode surface. Nitrogen consumption increased with increasing of rotation speed and it looked about two times more at 600 rpm compared with no rotation.

[III. Expanded mesh metal electrode type ozone generator (no ozone-zero phenomena observed here)]: We examined the method using an expanded metal electrode which was sandwiched between the di-electrodes sustained the electric discharge regardless of the fluctuation of supplied voltage and made the ozone generator more efficient.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,300,000	1,590,000	6,890,000
2009年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2010年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	9,200,000	2,760,000	11,960,000

研究分野：環境電気工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：オゾン発生，オゾンゼロ現象，オゾン，バリア放電

1. 研究開始当初の背景

水処理や大気浄化をはじめとした多くの分野でオゾンが利用されている。また、オゾン利用の歴史も非常に古い。このような経緯の中でオゾン発生技術に関する研究の大きな目的の一つはオゾン発生効率の向上である。これまでに各種タイプのオゾン発生器が提案され、オゾン発生効率をはじめとして発生濃度、単位時間当たりの発生量などオゾン生成特性の改善が試みられてきた。その中で、純酸素ガスを原料としたオゾン発生において、オゾン発生濃度が急激に減少するという問題が注目されている。本研究ではこのオゾン濃度急激減少の発生メカニズム解明に関する基礎的な実験を実施し、オゾン発生器の信頼性向上に資することとした。

2. 研究の目的

- (1) 純酸素ガスを原料とし、針-平板電極系および同軸円筒電極(バリア放電)を用いてオゾンゼロ現象の発現と、発現に至る過程について調べる。
- (2) オゾンゼロ現象の発現の確認後、生成オゾン濃度への窒素ガス添加効果を調べる。
- (3) 異なる電極材料を用いてオゾン生成を行い、電極材料の触媒効果および窒素ガスなどの添加効果を調べる。

3. 研究の方法

- (1) 針-平板電極系リアクタ: 本研究では、まず純酸素ガス(99.6%)中においてオゾンゼロ現象が発現する状態を設定した後、窒素

ガス添加時のオゾン生成の振舞いについて調べた。酸素ガスの流量は0.5 L/min一定であり、高電圧定電流源により電圧を印加した。オゾン発生器内で放電を行うことによりオゾンが生成され、生成したオゾンはオゾン濃度計（荏原実業 EG-2001）で濃度を計測した後、オゾン分解槽により分解されて大気中に排出される。針-平板電極系(Fig. 1)を用い放電電流は1 μ A（一定）のもとで実験を行った（針電極は市販の縫い針を使用し、銅電極の直径は約3mmで純度は99.8%である）。印加電圧は約4kVで、安定な放電状態が得られ、当初オゾン生成が確認されるギャップ間隔は1.94~2.06 mmであった。

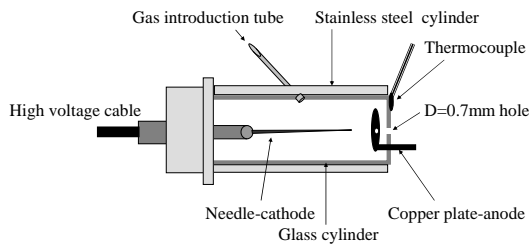


Fig. 1 針-平板電極系リアクタの構造

(2) 同軸回転電極型リアクタ：小型モータ駆動の内部電極が回転電極で回転数は約800rpmまで可変である。リアクタの外部はガラス管(直径 15 mm)でその外側に銅メッシュ(メッシュのサイズ約0.2 mm)が外部電極(長さ約110 mm)として設置されている。放電ギャップ長は約1.1 mmである(Fig. 2)。使用したガスは99.5%の純酸素である。生成オゾン濃度はUV紫外吸収法(EBARA JITSUGYO, Type EG-500)で測定した。

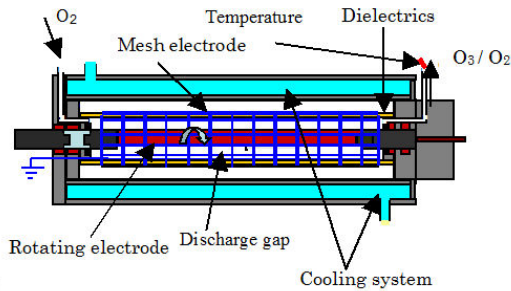


Fig. 2 同軸回転電極型リアクタの構造

(3) エキスパンドメタル電極型リアクタ：実験装置は100Wの電力を投入できるエキスパンドメタル（ニッケル、チタン、アンチモンの3種類の金属を使用）電極型オゾン発生器による放電電圧の変化できる電圧調整器を接続して実験を実施した。Fig. 3に放電リアクタの構造を示す。原料ガスは99.5%の酸素

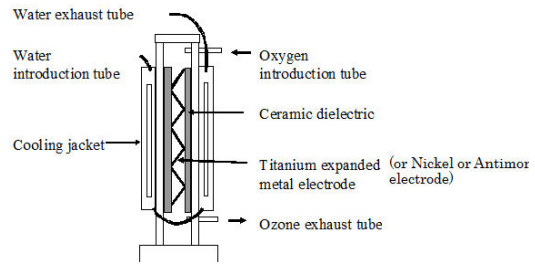


Fig. 3 エキスパンドメタル電極型リアクタ

ガスである。このオゾン発生器のオゾン発生能力は100g/hで投入電力は100Wである。冷却水温度（電極温度）を変化させてオゾン濃度を計測すると自然対数 \ln [オゾン濃度] 対絶対温度 T の逆数 $1/T$ の関係が直線になる。この結果、オゾン生成量は次の関係で示されるファンツ・ホッフの式に従うことが分かる。

$$\ln K = - \Delta H / (RT) + C$$

ここで、 K : 圧力平衡定数, H : エンタルピー [J/mol], R = 気体定数 [J/(mol-K)], T : 絶対温度 [K], C : 定数 である。

4. 研究成果

(1) 針-平板電極系リアクタ：純酸素ガス(99.6%)中において、ギャップ長1.94mm一定にして長時間の放電処理をほどこした後、オゾン濃度が約0.2 ppm以下の低濃度状態を長時間安定に維持できる（このような状態をここではオゾンゼロ現象の発現とした）ことを確認した。放電条件は4kV, 1 μ A（一定）である。放電開始後、オゾン生成が確認されるが、約1時間の間にオゾン濃度の増減が繰り返され、その後、ほぼオゾンゼロ（~0.2 ppm）の状態が現れる。この状態が定常に

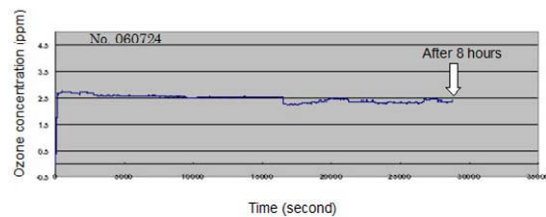


Fig. 4a オゾン発生濃度の時間変化(オゾン発生初期)。横軸：5000 sec/div.

得られるようになって初めて窒素ガスの添加効果などの測定が開始される（装置組み立てが終わり放電実験を開始し、この状態になるまでに約2ヶ月を要した。Fig. 4a-4b）。更に上記のようなオゾンゼロ状態が生じている状態で窒素ガス添加の効果（0~50 mL/min）について調べた(Fig. 5a-5b)。その結果、オゾン生成に対する窒素ガス添加の効

果が確認された。

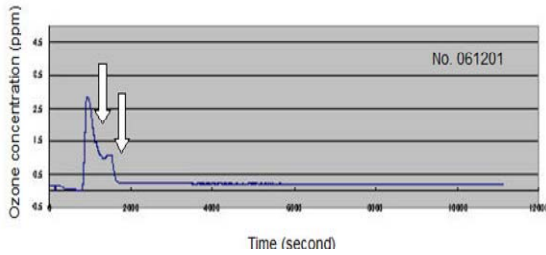


Fig. 4b 放電開始約 4 か月後のオゾン濃度の時間変化 (オゾンゼロ現象発現時の場合. 横軸: 2000 sec/div.) . 図中の矢印はオゾン濃度の急激な変化が生じた時点を示す.

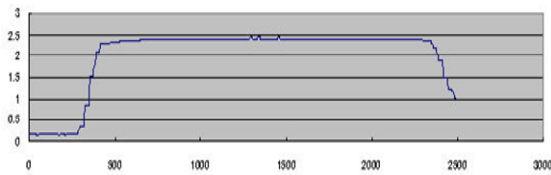


Fig. 5a オゾン濃度の時間的变化 (横軸: 500 sec/div, 縦軸: 0.5 ppm/div). オゾンゼロの状態から窒素ガス (20mL/min) 添加後, オゾン濃度が回復.

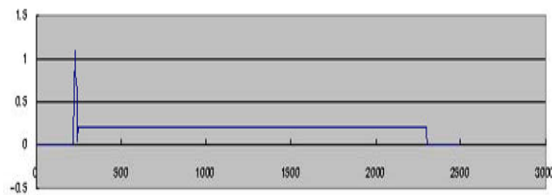


Fig. 5b オゾンゼロの状況下で窒素ガス (20mL/min) を添加. 縦軸: 窒素流量, 横軸: 500sec/div.

すなわち, 実験開始当初においてはオゾン生成濃度が最大値を示した後, 時間とともに緩やかに減少した。その後 (数日から2ヶ月の範囲), オゾン生成濃度の時間変化に不安定な変化が出現し, その後, オゾン濃度がゼロになるいわゆるオゾンゼロ現象が出現する。この現象が時間オーダーで継続するのを確認後, 窒素ガスを添加 (数%~10%) する。この時, 窒素添加後にオゾン濃度がゼロの状態からオゾン濃度が回復することを確認した。

(2) (1) で述べた装置とは別に, 同軸円筒回転電極型オゾン発生器も試作された。このリアクタを用いてオゾンゼロ現象の発現および窒素ガス添加の効果について調べられ, この場合にもオゾンゼロ現象が確認された。この実験装置の特徴は, 内部回転電極の材料に金 (放電による電極材料の腐食などの

防止を考慮のため) を用いたことと, 内部電極が回転することである。

回転電極系のオゾン発生器の場合には, 内部回転電極に金電極を用いた。回転数の範囲は 0~800 rpm である。この場合には, 電極が回転しているため電極表面全体に放電が生ずるようオゾンゼロ現象が生ずる時間が前者の針一平板電極系よりもかなり短かった。窒素の添加効果について詳細に調べられ, 窒素の添加効果が確認された (Fig. 6)。

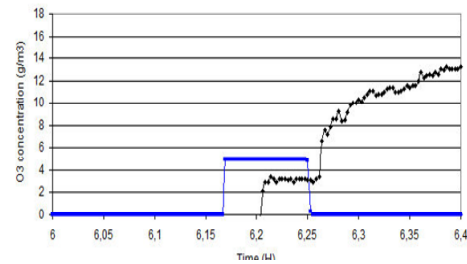


Fig. 6 オゾンゼロ現象発現下における窒素ガス添加 (図中青色) 効果. 窒素ガス添加後, オゾン濃度 (黒色) が回復しているのが分かる。横軸: 0.05 hour/div.

(3) **エキスパンドメタル電極の両側を誘電体 (セラミックス) で挟んだ電極系リアクタ:** 3 種類の異なる電極系のオゾン発生器を用いて長時間運転時にみられるオゾン濃度急激減少のメカニズム解明のための基礎的研究を実施した。

この実験では, エクスパンドメタル電極材としてニッケル, チタンおよびアンチモンを用いて材料の違いによるオゾン生成特性を調べた。オゾン発生器の発生能力は投入電力 100W で 100 g/h である。オゾン生成原料ガスは純度 99.5%酸素ガスを用いた。[I-a] 酸素雰囲気中で水分吸着層を持たないニッケル電極を用い, 水分のオゾン生成に果たす役割を確認したところ, 電極表面に吸着した水分がオゾン生成効率を向上させることが判明した。このため, オゾン発生を継続し, 電極表面の水分ならびに窒素密度が減少してオゾン濃度が低下した後, 短時間 (5-60 秒) 水分を供給したところオゾン濃度が向上することを確認した。例えば, 水分を 15 秒間添加した場合には, オゾン濃度が 82 g/Nm³ (添加前) から約 122 g/Nm³ (添加後) に向上することを確認した。[I-b] 短時間 (5-60 秒) 酸素ガスを窒素ガスに切り替え供給し, オゾン濃度が向上することを確認した。[I-a] の場合と同様に, 窒素ガス添加後のオゾン濃度の増加と増加後に減少していく時定数を測定した。その結果, 時定数の値として 12 分 (窒素添加時間 5 秒) から 25 分 (添加 60 秒) に増加し, 容易にオゾン濃度を高められオゾン

生成効率が向上することが明らかとなった。
[I-c] ニッケル，チタンおよびアンチモンを
エキスパンドメタル電極用材料として用い

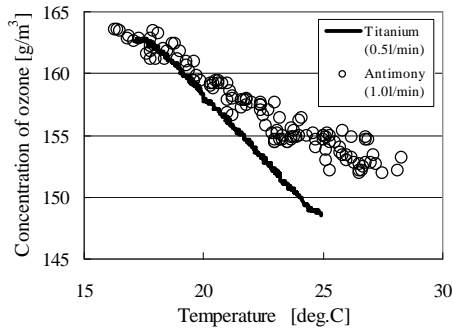


Fig. 7 電極材料を変えた場合のオゾン濃度とガス温度(リアクタ出口)の関係

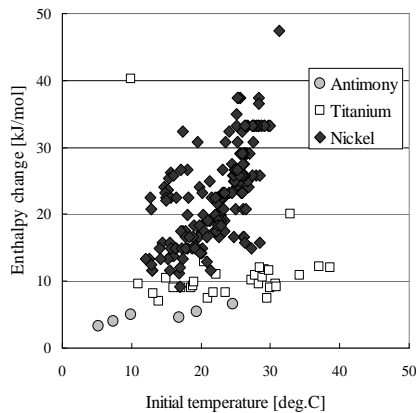


Fig. 8 電極材料を変化したときのエンタルピーの変化とガス温度の関係

た場合のオゾン濃度 (Fig. 7) エンタルピーの変化分 (Fig. 8) について調べた。数か月の観察データをもとにファント・ホッフの式を用いてエンタルピーの変化分 ΔH の評価を行った。

その結果、ニッケル電極の場合は 11~32 [kJ/mol] であったのに対して、チタン電極の場合では 7~13 [kJ/mol]、アンチモン電極の場合では 4~6.5 [kJ/mol] と狭い範囲の値が得られた。このことからチタン電極やアンチモン電極の場合、電極表面の状態がほとんど変化せず、ニッケル電極の場合には電極表面の状態が大きく変化していることが推察できる。

これらの事柄を通して、各種のリアクタを用いてオゾンゼロ現象が発現する過程を詳細に計測し、電極表面での反応の重要性および窒素ガスのオゾン濃度回復への添加効果を明らかにした。

まとめ

オゾン生成メカニズムを考えるうえで金属電極表面の吸着層がオゾン生成に重要な役

割を果たしている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Chobei Yamabe and Satoshi Ihara: “Ozone Production Characteristics Including Ozone-Zero Phenomena In Pure Oxygen”, 16th International Conf. on Electrical Engineering (ICEE 2010), (査読有), CD-ROM, Busan (Korea), (2010).
- ② Chobei Yamabe and Satoshi Ihara: “OZONE-ZERO PHENOMENA AND A NITROGEN ADDITION EFFECT ON AN OZONE GENERATION”, 12th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE XII), (査読無), Volume 2, Trencianske Teplice, Slovakia, Sept. 12-17), pp.296-300 (2010).
- ③ Chobei Yamabe, Sebastian Gnapowski and Satoshi Ihara: “Ozone-Zero Phenomena and a Nitrogen Addition Effect on Ozone Generation”, The 16th International Conf. on Advanced Oxidation Technologies for Treatment of Water, Air and Soil (AOTs - 16), (査読無), pp. 69-73, SanDiego (USA), Nov. 15-18 (2010).
- ④ Sebastian Gnapowski, Chobei Yamabe, Satoshi Ihara and Janusz Ozonok:” Improving the ozone generation using ozonizer with the rotating type electrode “, Electrical Review , (査読有), pp106-109, 2009.
- ⑤ Chobei Yamabe, Shou Nakazaki and Satoshi Ihara : “ Water treatment using a pulsed power technology”, 11th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry , (査読無) , Vol.2 , pp412-416, 2009.
- ⑥ Chobei Yamabe and Satoshi Ihara : “ Electrical Discharge Characteristics Using a Bubble in Water and Their Applications to the Water Treatment”, Journal of Advanced Oxidation Technologies, (査読有), Vol. 13, pp. 65-70 , (2009).
- ⑦ Chobei Yamabe and Satoshi Ihara : “Ozone Production Characteristics including Ozone-zero Phenomena in Pure Oxygen”, International Conference on Electrical Engineering 2009, (査読有

), CD-ROM (2009).

- ⑧ Chobei YAMABE, SEBASTIAN GNAPOWSKI and SATOSHI IHARA: “An Ozone-zero Phenomena in Pure Oxygen in Ozone Generation”, 19th Ozone World Congress, (査読有), (2009).
- ⑨ Chobei Yamabe, Shou Nakazaki and Satoshi Ihara: “Wasted water treatment using a pulsed discharge”, The 9th Japan-Korea Joint Workshop on Advanced Semiconductor Processes and Equipments, (査読無), pp. 338-345, (2008).

[学会発表] (計10件)

- ① 山部長兵衛, 猪原 哲: “電気工学国際会議 2010 (ICEE2010) 概要報告”, 電気学会パルスパワー・放電合同研究会, 2010年10月21-22日, 大分大学.
- ② 福田翔吾, 熊谷恒典, 猪原 哲, 山部長兵衛, 佐藤三郎, 丸尾 明, 仁戸田昌典, 仁戸田昌城: “オゾンを用いたグリーストラップの浄化効果と副生成物についての検討”, 第19回日本オゾン協会年次研究講演会, 講演番号24, pp. 91-94, 2010年6月18-19日, 京都大学 桂キャンパス.
- ③ 村井 昭, 山部長兵衛, 猪原 哲: “酸素原料オゾン発生器の実用化 (その2)”, 第19回日本オゾン協会年次研究講演会, 講演番号2, pp. 5-8, 2010年6月18-19日, 京都大学 桂キャンパス.
- ④ 村井 昭, 山部長兵衛, 猪原 哲: “省エネルギー触媒電極による同軸円筒型オゾン発生の実用化”, エネルギー・資源学会第26回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス, 2010年1月17日, 東京.
- ⑤ 山部長兵衛: “純酸素ガスを用いたオゾン生成におけるオゾンゼロ現象と窒素添加効果”, 電気学会プラズマ研究会, 2009年9月4日-5日, 大阪府立大 (中之島サテライト),
- ⑥ 山部長兵衛, 中東典久, 茅島光司, 猪原 哲, 関 根志, 陳 仕修: “純酸素原料を用いたオゾン生成時のオゾン濃度急激減少に関する基礎的研究”, 平成21年電気学会全国大会 講演論文集 (No. 1-110), 平成21年3月19日, 北海道大学 (2009).
- ⑦ Sebastian Gnapowski, Chobei Yamabe, Satoshi Ihara, “Demand Effect of Nitrogen During Long Time Operation in Pure Oxygen Using an Ozonizer with a Rotating Type Electrode”, 平成21年電気学会全国大会 講演論文集 (No. 1-111), 平成21年3月19日, 北海道大学.
- ⑧ 山部長兵衛: “最前線のオゾン技術”,

平成21年電気学会全国大会, (No. 1-S4-6) (シンポジウム), 平成21年3月18日, 北海道大学.

- ⑨ Akira Murai, Chobei Yamabe, Satoshi Ihara and Sebastian Gnapowski: “A Study of Dielectric Barrier Discharge for Ozone Production”, The 2009 Annual Meeting IEE Japan, pp. I-133-134, Hokkaido, Japan, 17-19 Mar 2009.
- ⑩ Sebastian Gnapowski, Chobei Yamabe and Satoshi Ihara: “Ozone Generation Characteristics of Ozonizer with the Rotating Type Electrode”, Proceedings of 18th Annual Conference on Ozone Science and Technology in Japan 2008, 平成20年5月27日, タワーホール船堀, 東京. (大阪市)

[図書] (計1件)

- ① 中山繁樹, 山部長兵衛他47名: “OHラジカル類の生成と応用技術”, pp. 85-93担当株式会社 エヌ・ティー・エス発行 (2008).

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: 同軸円筒型触媒電極によるオゾン発生方法と装置

発明者: 村井 昭, 山部長兵衛

権利者: 森 詳介

種類: 特許

番号: 特願 2009-265596

出願年月日: 平成21年11月20日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等 <http://www.saga-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山部長兵衛 (YAMABE CHOBEI)

佐賀大学・大学院工学系研究科・客員研究員

研究者番号: 30093082

(2) 研究分担者

猪原 哲 (IHARA SATOSHI)

佐賀大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号: 90260728

(3) 研究分担者

佐藤 三郎 (SATOH SABUROH)

佐賀大学・産学官連携推進機構・教授
研究者番号: 80264141