

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 8 月 6 日現在

機関番号：54101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560883

研究課題名(和文)新組成オゾン発生電極の研究

研究課題名(英文)The study of new composition glass electrode for ozone generation

研究代表者

宗内 篤夫 (Sounai, Atsuo)

鈴鹿工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：30455141

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：バリアー放電によるオゾン発生には、電極に誘電体層必要となるが、この誘電体としてこれまで鉛ガラスが使用されてきたが、RoHS規制により鉛ガラスの生産が中止となったため、これに替わる誘電体として、ホウケイ酸ガラスを用いオゾン発生の実験を行ったところK2Oを多く含むホウ珪酸ガラスが鉛ガラスとほぼ同等の発生量を示すことが確認できた。

次に、オゾン発生用の電源、発生効率を測定するためのオシロスコープを用いた結果、アルカリ土類を含む新組成のホウケイ酸ガラスが、従来から使用されている鉛ガラスやホウ珪酸ガラスの効率より優れたオゾン発生特性およびオゾン発生効率を示すガラス材料を探索することができた。

研究成果の概要(英文)：currently, barrier discharge is widely used for the ozone generation, and its reactor has the dielectric electrode such as lead glass, which was prohibited on rohs regulation, so new lead free glass was tried to develop and the composition glass of  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$  or  $\text{K}_2\text{O}$  was investigated and it was found that  $\text{K}_2\text{O}$  rich glass generated  $1.1\text{g}/\text{m}^3$  ozone, nearly equal to max ozone of lead glass.

further, new composition of borate silicate glass contained alkali earth element was developed and it showed excellent ozone generation performance and the higher generation rate than the current glass materials.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：電極触媒

## 1. 研究開始当初の背景

オゾンは非常に強い酸化力を有するため、殺菌、脱色、脱臭などの効果が大きく、水道水の殺菌・消毒や染色排水処理、近年では洗濯機の汚れ分解・脱臭機能にまで使用されている。

オゾンは高電圧下で無声放電(バリアー放電)を起こすことにより発生できる。これは電極間の空気中の酸素が分解され、さらに3体衝突を起こすことにより、オゾンが発生する[1]-[3]。バリアー放電には、電極面に誘電体が必要であり、これまで鉛ガラスが用いられてきたが、ヨーロッパを中心とする鉛フリーの活動(RoHS)により鉛ガラスが使用できなくなった。そのため鉛ガラスに替わる誘電体を用いた高効率発生電極の開発が必要となる。現在、ホウケイ酸ガラス系の材料が主に使用されているが、鉛ガラスに比べオゾン発生効率が劣ることが知られている。

## 2. 研究の目的

そこで、鉛ガラスに替わるガラス誘電体として、新規組成のアルカリ土類元素を添加したホウケイ酸系ガラスの適用したガラス電極を作成し、このオゾン発生特性および発生効率を測定した。新組成のガラスを用いて、優れたオゾン発生特性および効率を示すことを目的とする。

## 3. 研究の方法

### 3.1 ガラス粉末の作製

目的とするガラスの組成になるように粉末を混合し、成分を均一にするため、電気炉にて1200で溶融、その後急冷し、冷えて固まったものを粉砕し、電極形成用のガラス粉末とした。

### 3.2 ガラス電極の作製

ガラス粉末をステンレス板(SUS304)の上にならになるように敷き、電気にて1073-1373Kで焼結した。

図1は完成したガラス電極の写真であり、面積  $3 \times 4 \text{cm}^2$  厚み 0.68-0.85 mm(ガラス部分)である。

作製したガラス電極は以下のものである。

鉛ガラス PbO-20wt%の鉛ガラス)

市販品のBC管ガラス(日本電気硝子)

酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )-酸化ホウ素( $\text{B}_2\text{O}_3$ )

酸化ナトリウム( $\text{Na}_2\text{O}$ )-アルカリ土類

(Ca Sr)のホウケイ酸ガラス。

$\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{O} / \text{Ca-Sr} = 52/32/9/7$

mol パーセント

## 3.3 オゾンの発生実験及び測定

### 測定セルの構成

ガラスを焼き付けた電極のステンレス板側に下部ねじ(M4.SUS製)押し付け、電気接触を取った。先端を丸形状に加工した上部のねじをもう一方の電極として、ねじを回転することにより電極間距離を設定した。反応の空気は側面に設けた入口から導入し、また、オゾンを含んだ空気を排出する出口を設けた。

### 発生オゾンの測定

セルの側面の穴にチューブを差し込み、各々高圧ボンベから供給した窒素80%、酸素20%の混合ガス1L/minを流通させた。電極間に交流電圧(0-18kV(p-p)15kHz)を加え、発生したオゾンの量を紫外線の吸収を測定原理とする測定器(OZM-G21)により定量した。図2に使用した交流電源の15kV(p-p)における波形を示す。

## 4. 研究成果

## 4 結果および考察

### 4.1 異なるガラス電極によるオゾン発生量

現在標準的に使用されているガラスとして、BC管ガラス((日本電気硝子社製)およびこれまで標準的に使用されていた鉛ガラス(PbO 20wt%)を選び、これらと新たに製作したアルカリ土類(Ca/Sr)5mol%を添加したホウケイ酸ガラスの放電電極を用い

てオゾン発生試験を行った。

図3には、放電電圧とオゾン発生量の測定結果を示す。図に示すように、開発したアルカリ土類(Ca/Sr)を添加したホウケイ酸ガラスを用いたものが、オゾン発生開始電圧も低く、また、最大オゾン発生量も多いことが判明した。

表1には、測定に使用したガラス層の厚み、LCRメーターによる比誘電率、15kV(p-p)におけるオゾン発生量および15kVにおける入力電力を示す。ガラス厚み、比誘電率は、各ガラスで顕著な差はなく、また15kVに静定した電圧におけるオゾン発生量は開発したアルカリ土類(Ca/Sr)を添加したホウケイ酸ガラスが鉛ガラス電極の1.28倍、BC管ガラスの1.43倍のオゾン発生が測定された。

#### 4.2 オゾン発生効率の測定

オゾン発生の効率を求めるため、印加した電圧と放電電荷量からリサージュ図を測定した。図4にアルカリ土類(Ca/Sr)を添加したホウケイ酸ガラスの測定結果を示す。これらのグラフから求められる放電エネルギーは、図4から推定されるようにホウケイ酸ガラスは、高い放電エネルギーを示すことが判った。

表2には、このようにして得られた放電エネルギーと入力電力から計算した放電効率を示す。

鉛ガラス(25.9%) BC管ガラス(23.3%)に比べ、新組成のホウケイ酸ガラスが38.6%と良好な値を示した。

#### 4.3 ガラス表面状態の測定

今回測定したガラスの物性が顕著には異なるにも関わらず、オゾン発生特性に関しては大きな差を示したことからこの原因を検討するために、ガラス表面の状態が影響する可能性を推定した。そこで、ラマン分光測定を行った。比較試料として安定

した振動エネルギー準位を持つと考えられる石英ガラス( $\text{SiO}_2$  100%)を用いた。図5にその測定結果を示す。石英ガラスの歪構造である平面四員環( $490\text{cm}^{-1}$ )平面三四員環( $606\text{cm}^{-1}$ )に帰属されるピークが観察されるが、鉛ガラス、試験したホウケイ酸ガラスともに低波数側にシフトしておりより低いエネルギーの振動準位が形成されている。また、この傾向は、Si-Oに帰属されるピーク( $800\text{cm}^{-1}$ )がアルカリ土類添加ガラスでは( $770\text{cm}^{-1}$ )と大きくずれており、より低い振動準位が形成されている。これらが表面で反応ガスである酸素や放電で形成される酸素のラジカル、イオン等を吸着し、オゾン生成の表面反応に関与すれば、オゾンの発生に影響を及ぼすことが考えられる。

#### 4.4 まとめ

組成の異なるガラスを有するバリエーション放電用の電極を製作して、そのオゾン発生特性を測定した。

今回新しく製作したアルカリ土類添加のガラスは、従来から使用されている鉛ガラス、BC管ガラスよりオゾン発生量およびオゾン発生効率が優れることが判明した。またこの原因としてガラス表面の構造が関与していることが示唆された。



図1 完成した放電用ガラス電極

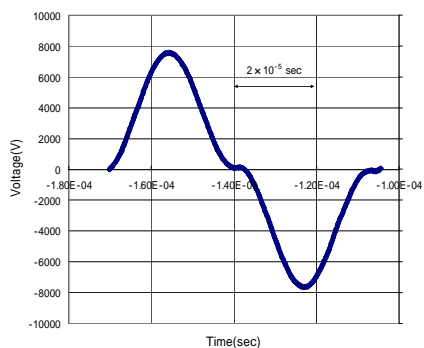


図2 交流電源の15kV (p-p) の波形

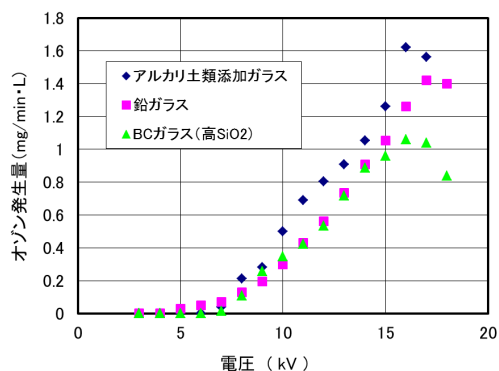


図3 放電電圧とオゾン発生量

表1 ガラス電極の放電 (物性比較)

	ガラス (mm)	比誘 電率	オゾン (ppm)	入力電 力 (W)
鉛ガラス	1.1	20	528	16.3
BC管	0.90	17	474	20.0
Ca-Sr (5%)	0.90	15	678	19.3

表2 試験したガラスの放電効率

	放電 電力 (W)	入力電力 (W)	放電効 率 (%)
鉛ガラス	4.22	16.3	25.9
BC管	4.65	20.0	23.3
Ca-Sr (5%)	7.46	19.3	38.6

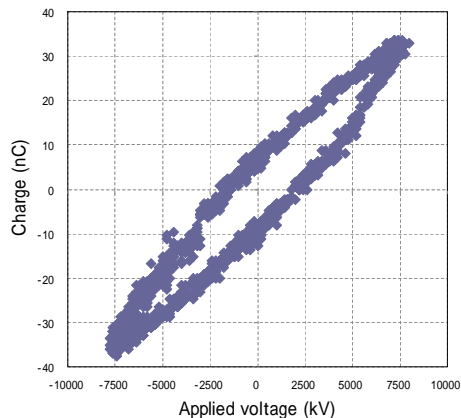


図4 (Ca/Sr) ガラスのリサージュ図

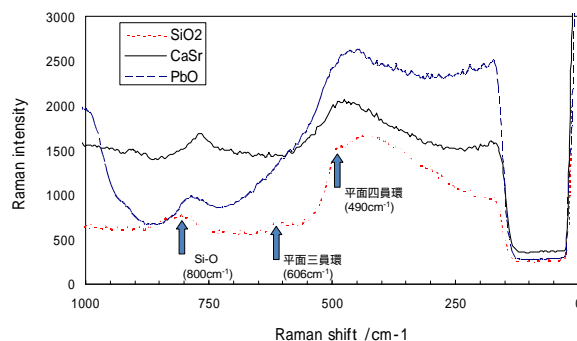


図5 ガラス表面のラマン分光測定

参考文献

[1] Youl-moon Sung, Tatsuya Sakoda. Optimum conditions for ozone formation in a micro dielectric barrier discharge. Surface & Coating Technology 197 148-153(2005)

[2] Jae-Seung Jung, Jae-Duk Moon. Corona discharge and ozone generation characteristics of a wire-plate discharge system with a glass-fiber layer. Journal of Electrostatics 66 335-341(2008)

[3] Jae-Duk Moon, Jae-Seung Jung. Effective corona discharge and ozone generation from a wire-plate discharge system with a slit dielectric barrier. Journal of Electrostatics 65 660-666(2007)

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)

研究者番号：

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

- 1) 宗内篤夫、前田光彦 バリヤー放電における非鉛ガラス電極材料の研究、第 20 回日本オゾン協会年次研究、P71 (2011)
- 2) 宗内篤夫、前田光彦 バリヤー放電における非鉛ガラス電極材料の研究、第 21 回日本オゾン協会年次研究講演会、P45 (2012)
- 3) 宗内篤夫、坂井亮介 バリヤー放電に及ぼす非鉛ガラス電極材料の研究、第 22 回日本オゾン協会年次研究講演会、P7 (2013)
- 4) 前田光彦、宗内篤夫、バリヤー放電におけるガラス電極の研究、電気化学会 第 79 回 (2012)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
(宗内 篤夫)

研究者番号：30455141

- (2) 研究分担者  
( )

- 研究者番号：  
(3) 連携研究者  
( )