

研究論文

オゾン発生器開発のための生成メカニズムの予備的検討

Preliminary Study of Ozone Composing Mechanism due to Development of Ozone Generator

村井 昭*・田原 徳夫**・中島 剛***

Akira Murai

Norio Tahara

Tsuyoshi Nakajima

(原稿受付日2003年12月15日, 受理日2004年8月4日)

Abstract

Ozone was composed from pure oxygen gas using a glow discharge made from negative voltage. After aging for several months, in a condition of the discharge, under supplied pure oxygen gas, a concentration of ozone decreased to zero. First, the concentration of ozone increased due to adding nitrogen gas into a mixing chamber which was located behind a portion of the glow discharge. Ozone had required a third material like nitrogen when an oxygen molecule and an oxygen atom collided and composed ozone. Second, the concentration of ozone increased due to adding heat-energy to an anode which was located in a portion of the discharge. Heating cycles controlled the density of nitrogen on the surface of an anode. Ozone had also required the third material at the surface of the anode.

The yield efficiency of composing ozone was improved by logically making the nitrogen concentration on the surface of the anode right and proper with the observed phenomena. A programmed computer simulation model consisted of an alternation of temperature, a fluctuation of the nitrogen's density which was related to the temperature, and a fluctuation of the ozone's concentration which was related to the nitrogen's density. The simulation showed the phenomenon correctly.

1. 研究の背景・研究の概要

関西地域では、既に上水道のオゾン処理が広く行われており、下水処理水に対する高度処理（オゾン処理等）の時代を迎えようとしている。このオゾン処理においてオゾンはエネルギー多消費型の原材料物質であり、1kgのオゾンを製造するために13kWhもの電力を要している。

このオゾン発生器の原理としては、空気または酸素ガス中での電気放電および紫外線ランプを用いたものが大部分を占める。電気放電を活用した方式では放電の制御方法が各種考案されてきたが、放電部分のメカニズムとオゾン生成のメカニズムについて個別に考慮して、検討・検証が十分なされて来たとはいえない¹⁻⁵⁾。

今回、放電による酸素原子の製造と第三物質としての窒素の効果によるオゾン生成を個別に発現させ、効率の良い酸素原子生成、オゾン収率の向上を目指した。この酸素原子生成のため放電部に供給するガスとしては純度保証99.5%の酸素ガスを使用した。

実験はオゾン収率の評価が容易となるように、安定した放電状態であるトリチェルパルスによる電子なだれ⁶⁻⁸⁾を針-平板電極間の放電部分において発生させ、酸素原子を生成させた。その後、ガス混合室において窒素添加によるオゾン生成過程をオゾン濃度の変化として確認した⁹⁾。

一方、銅表面への酸素原子や酸素分子の吸脱着現象はよく知られており¹⁰⁾、銅表面上でのオゾン分子の酸素分子への分解過程も計算されている¹¹⁾。また、走査型トンネル顕微鏡の出現により、銅表面の窒素原子の化学吸着についての発見があり¹²⁾、その原理解明・現象解析が進んでいる^{13), 14)}。これらの研究成果を受け、純酸素ガス中での電気放電においてオゾン生成反応は進まないが、電極表面に付着した窒素を第三物質としてオゾン生成反応が進行することを確認した。また、この電極表面の窒素濃度を適正化することによりオゾン収率が向上することを確認した。

2. 実験装置の構成

実験装置の概要を図1に示す。各構成機器の諸元は、図1の左から順次以下に記載するとおりである。

- 1) 酸素ガスボンベ
 - ・99.5% 酸素ガス
- 2) ガス流量制御装置

*関西電力(株)研究開発室電力技術研究所

環境技術研究センター主席研究員

E-mail: murai.akira@e3.kepco.co.jp

〒619-0237 京都府相楽郡精華町1-7 けいはんなプラザ

**信州大学工学部電気電子工学科教授

*** 〃 〃 物質工学科教授

〒380-8553 長野市若里4-17-1

第20回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンスにて発表

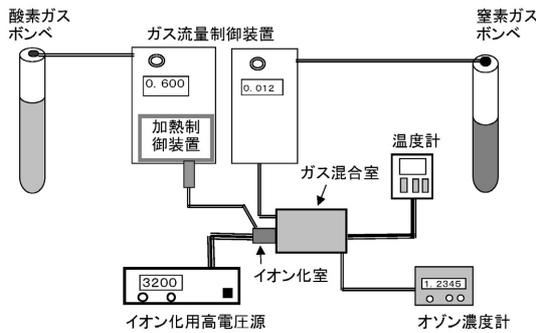


図1 実験装置概要図

- ・酸素用マスフロー 最大流量 2l/分
 - ・窒素用マスフロー 最大流量 0.05l/分
- 3) 加熱制御装置
- ・電気ヒータ, 熱電対 及び 一定温度制御装置
- 4) イオン化用高電圧源
- ・直流高電圧定電流源 最大電流 7μA
- 5) イオン化室
- ・針-平板電極内蔵型
 - ・射出ガスは, ガラス製容器により本体より電氣的に絶縁した。
 - ・電極配置等を図2に示す。

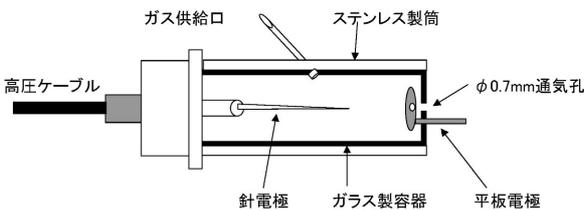


図2 イオン化室断面図

- 6) ガス混合室
- ・直径10cm 長さ11.4cm 容積895mlの円筒型SUS容器であり, 酸素ガス注入孔, 窒素ガス注入孔, オゾンガス排気管を配置した。
 - ・各配管の配置図を図3に示す。

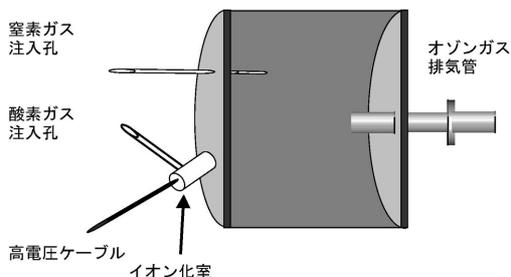


図3 ガス混合室断面図

- 7) 窒素ガスボンベ
- ・100% 窒素ガス

- 8) 温度計
- ・K型熱電対 及び 電圧計
- 9) オゾン濃度計
- ・荏原実業(株)製 EG2001R-NL
 - ・濃度範囲 0~10ppm, 0~100ppm の2レンジ

3. オゾン生成の原理

電気放電による酸素気体中の放電生成物としては, 図4に示すように, O_2^+ , $O_2(W)$, $O(^1D)$, O , $O_2(b^1\Sigma_g^+)$, O^- , $O_2(a^1\Delta_g)$, O_2^- が揚げられる. この内, オゾンの生成エネルギーに近い生成エネルギーを有する $O_2(a)$, $O_2(b)$, $O(^1D)$, O , O^- 等の粒子が主にオゾンの生成に関与すると考えられている¹⁵⁾. ここで(1)式に示すように, 酸素分子と酸素原子のエネルギーとオゾン分子のエネルギー差を調整する第三物質としての窒素分子の作用を考え, ガス混合室において窒素分子を添加することとした.

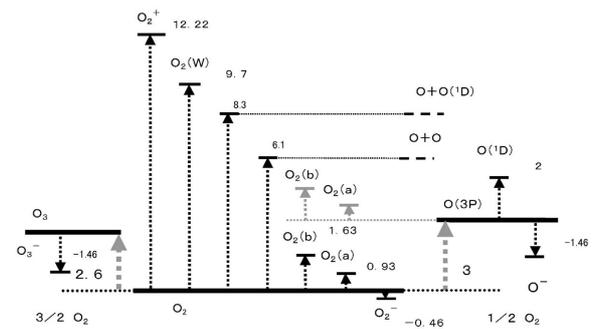
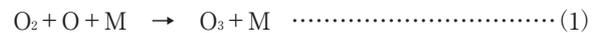


図4 O₂の放電生成物とその生成エネルギー (単位: eV)

4. 窒素添加によるオゾン生成

表1に示すように酸素ガスのコロナ開始電圧の傾きは窒素ガスに比べ小さい¹⁶⁾. また, 電子は電離域を出て陽極に向かう際, 酸素のような電子付着性をもつ負性気体中では気体分子に付着し負イオンとなり陽極に移動する. しかし, 窒素のような電子付着性のない気体中では負イオンが生成されないため, 電荷の流れはイオンではなく電子が大半を占めることになる. つまり, 電子親和力の差からは窒素を添加しなくても放電状態に変化がないと考えられる. よって, 純酸素ガス中の放電現象においては印加電圧を下げる

表1 酸素窒素オゾンの物理定数

原子・分子	酸素原子	酸素分子	窒素原子	窒素分子	オゾン
コロナ開始電位の傾き (kV/cm)	---	29.1	---	38.0	---
電離電圧 (eV)	13.61	12.07	14.53	15.57	12.80
解離電圧 (eV)	---	5.11	---	9.75	1.00
電子親和力 (eV)	1.46	0.44	0.05	-1.60	2.10

ことができ、オゾン収率を改善できる可能性があると考えられる。

4.1 ガス混合室での拡散状況

イオン化室から400ml/分の流量で注入されたガスの拡散状況を図5に示すように煙を用い計測した。この拡散状況から単純な拡散モデルを考え、ガスの混合室内の速度を計算した。これを図6に示す。この結果、注入されたガスは混合室内で急激に速度を低下させ、窒素ガスと接触する頃には1 m/s以下となっている。このため、ガス混合室での三体衝突は、注入ガスの速度に起因するのではなく、熱運動に起因するものと考えられる。

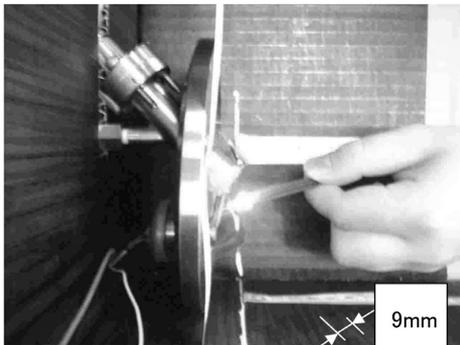


図5 ガス拡散状況の確認

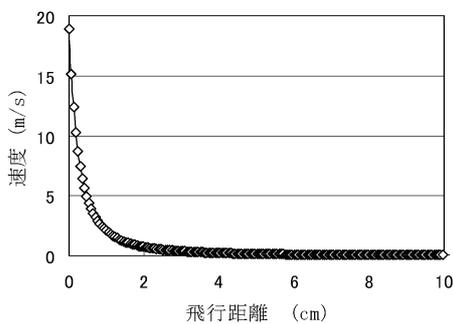


図6 注入ガスの速度変化

4.2 オゾン生成における窒素添加の効果

99.5%酸素中での放電によるオゾン生成状況を観測し、データロガーにより10秒間隔でコンピュータに記録した。直流高圧定電流源による放電電流1 μ AのON/OFFに対し、印加電圧は3,266~0 Vと図7に示すように変化した。

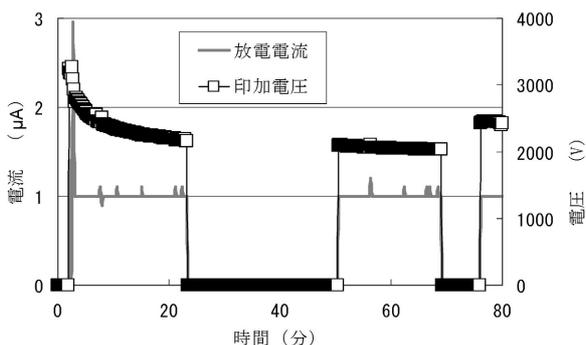


図7 99.5%酸素供給時の放電電流・印加電圧の変化

このときのオゾン濃度の変化を図8に示す。オゾン濃度の変化として、放電開始直後にオゾンが生成されその後0になった。これは実験開始前に放電部に付着した窒素によりオゾンが生成され、放電の継続により当該部分の窒素がなくなったためオゾンが生成されなくなったためと考えられる。

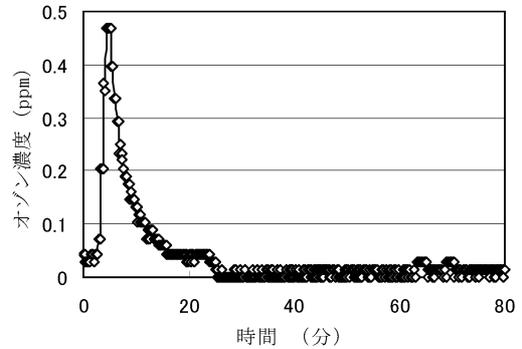


図8 99.5%酸素供給時オゾン濃度変化

酸素ガス中で放電を行い酸素原子を生成した後、当該酸素原子と酸素分子をガス混合室に射出し、窒素ガスと混合しオゾンを製造した。酸素ガス量400ml/分、窒素ガス添加量5ml/分とし、放電電流を0, 1, 2, 3, 4, 5 μ Aと変化させたときのオゾン濃度の変化を図9に示す。

このとき、オゾン濃度は電流変化に対して時定数をもって遅れているが、これはガス混合室の容積0.9lの影響である。

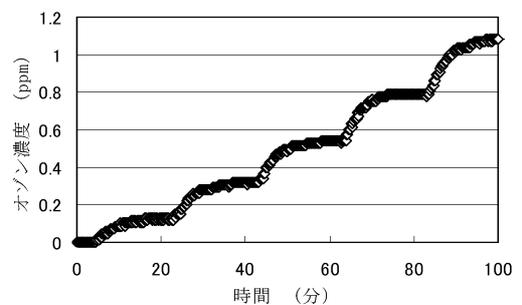


図9 オゾン濃度の変化

約20分ごとに1 μ Aずつ増加させた放電電流の変化の状態を図10に示す。

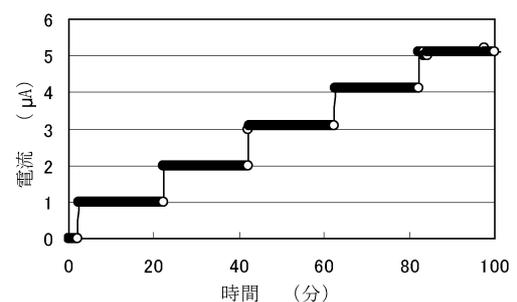


図10 放電電流の変化

放電電流を得るため、直流高電圧定電流源を使用しているが、一定電流を供給するため印加電圧は図11のように変化した。印加電圧が時間と共に低下するのは、針電極先端部分がジュール熱により加熱され、熱電子放出しやすくなったためと考えられる。

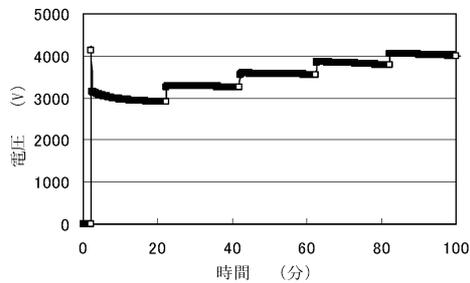


図11 印加電圧の変化

図12に窒素添加量を5, 10, 15, 20ml/分と変化させたときのオゾン収率の変化を示す。

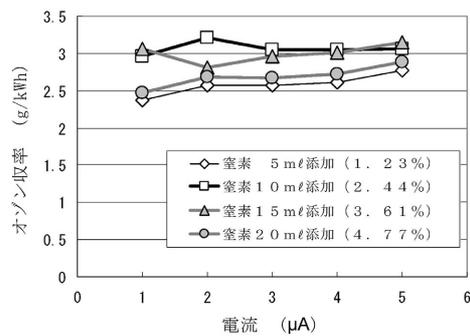


図12 窒素添加量によるオゾン収率の変化

窒素添加量1.23%, 4.77%においては、電力密度が増加すると収率が高くなる傾向が見られるが、窒素添加量2.44%, 3.61%においてその傾向はなかった。図13に文献値の最大収率を発生する窒素濃度時のオゾン収率値を1として無次元化し、今回の実験における平均値の最大収率を発生する窒素濃度時の値を1として比較を示す。

オゾン収率は窒素添加量2%付近で最大になったが、放電部に混合ガスを供給する場合(文献値^{17), 18})と今回の実験値ではその増加減少の程度に差があるように思われる。

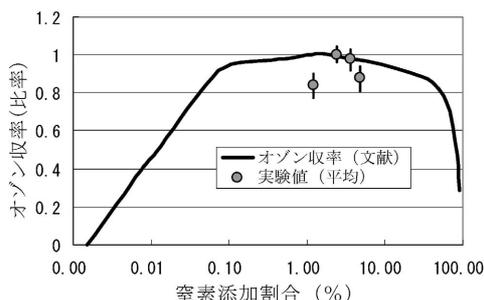


図13 窒素濃度に対する収率の変化

5. 電極表面でのオゾン生成

銅表面へのオゾンの原材料である酸素原子や酸素分子の吸脱着現象はよく知られており、銅表面上でのオゾン分子の酸素分子への分解過程も計算されている。また、走査型トンネル顕微鏡の出現により、銅表面の窒素原子の化学吸着についての発見があり、その原理解明・現象解析が進んでいることから銅表面上の窒素分子の吸着も予想される。

一方、純酸素ガス中での電気放電においてオゾン濃度の変化として、放電開始直後にオゾンが生成されその後0になるのは実験開始前に放電部に付着した窒素によりオゾンが生成され、放電の継続により当該部分の窒素がなくなったためオゾンが生成されなくなったためと考えられる。このことから銅表面でのオゾン生成反応を持続的に発現させる方法(言い換えれば銅電極表面の窒素濃度を増加させる方法)として電極加熱を検討し実験を行った。

5.1 電極加熱による効果

実験設備を図14に示すように変更し、電極表面に窒素を充填できるようにした。また、イオン化室の銅電極に近い部分の温度を記録するため、ガラス面のガス貯留室側に熱電対を貼り付けた。

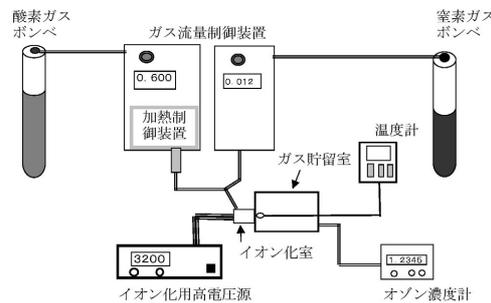


図14 実験設備の概要(改造後)

電極表面の窒素濃度を上昇させるため、1kWのドライヤーによりイオン化室を加熱した。加熱放熱を繰り返した時のオゾン濃度の変化を図15に示す。ここで5回目の加熱時においてオゾン濃度の上昇が見られないのは、電極表面の窒素濃度がオゾン生成するのに必要な濃度に達しなかったためと考えられる。

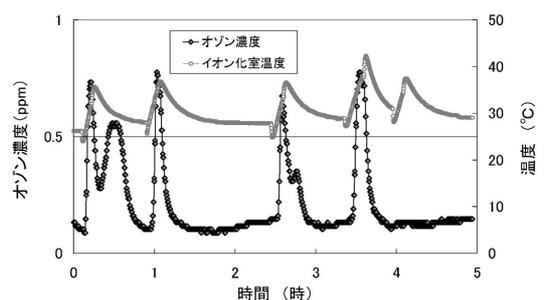


図15 加熱放熱によるオゾン濃度の変化

5.2 窒素暴露12時間

上記状態のイオン化室・ガス貯留室を対象に真空引き装置を用い20kPaの真空度を6時間保ち、その後窒素ガスを流し12時間放置した。次に純酸素ガスを400ml/分の流量に保ち流し、1 μ Aの電流で放電を行った。この時のオゾン濃度の変化を図16に示す。

オゾン濃度の変化としては、最初 1.48ppmまで上昇しその後急激に低下した。その後、イオン化室を加熱すると4.97ppmまで上昇した。加熱はオゾン濃度の変化を観測し、濃度が低下しだした時をもって冷風に切り替えた。その後、オゾン濃度が充分低下したことを観測した後、再度加熱冷却過程を繰り返した。2回目の加熱では少しだけオゾン濃度が上昇したが、3回目ではオゾン濃度の変化は見られなかった。

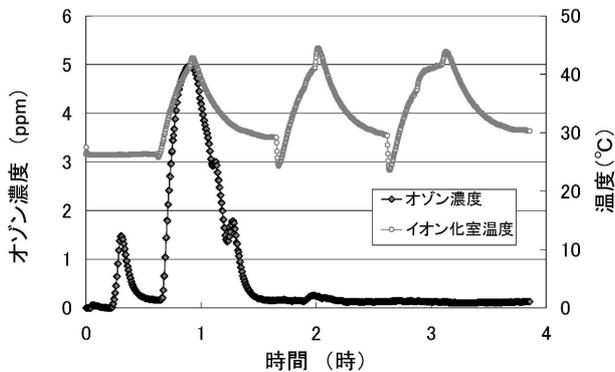


図16 オゾン濃度の変化（窒素暴露12時間）

5.3 窒素暴露24時間

5.2の実験後、窒素ガスを流し24時間放置した。次に5.2同様に純酸素ガスを流し、1 μ Aの電流で放電を行った。この時のオゾン濃度の変化を図17に示す。

オゾン濃度の変化としては、最初 1.86ppmまで上昇しその後急激に低下した。その後、イオン化室を加熱すると5.25ppmまで上昇しその状態が長く続いた。2回目の加熱ではほんの少しだけオゾン濃度が上昇したが、3回目ではオゾン濃度の変化は見られなかった。

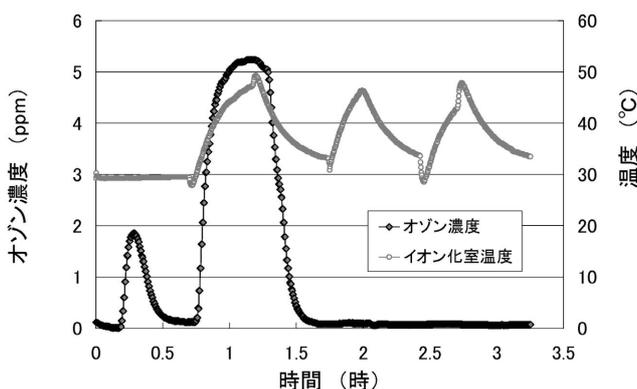


図17 オゾン濃度の変化（窒素暴露24時間）

5.4 窒素暴露72時間

5.3の実験後、窒素ガスを流し72時間放置した。次に5.2同様に純酸素ガスを流し、1 μ Aの電流で放電を行った。この時のオゾン濃度の変化を図18に示す。

オゾン濃度の変化としては、前2回同様、最初 3.90ppmまで上昇しその後急激に低下した。その後、イオン化室を加熱すると 2.73ppmまで上昇したが、冷却時に二瘤らくだ状態になり 3.59ppmまでオゾン濃度が上昇した。2回目の加熱では 0.78ppmまでオゾン濃度が上昇したが、3回目ではオゾン濃度の変化は見られなかった。

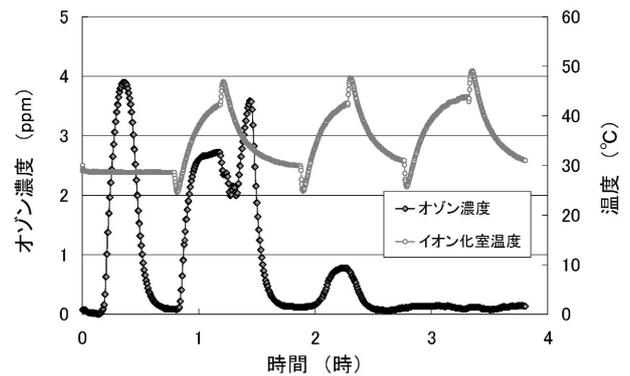


図18 オゾン濃度の変化（窒素暴露72時間）

6. オゾン濃度変化のシミュレーション

窒素暴露後の加熱冷却過程のオゾン濃度をシミュレーションすることとした。電極表面窒素濃度とオゾン発生濃度との関係は窒素濃度20%以下では閾値があり0となり、それ以上では60%を極大値として放物線を描くものと仮定した。図19に表面窒素濃度と発生オゾン濃度の関係図を示す。

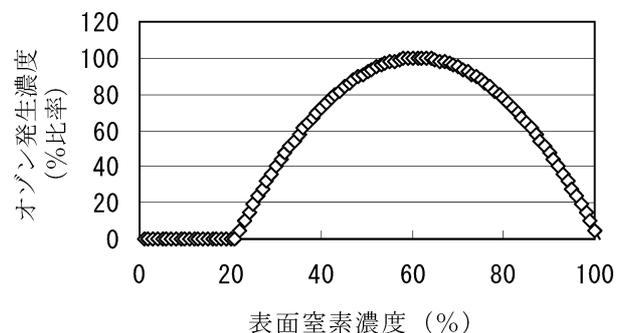


図19 表面窒素濃度とオゾン濃度の関係図

温度変化は単純化するため三角波状に30 $^{\circ}$ C～45 $^{\circ}$ Cの間で一定割合で変化するものとし、電極表面の窒素濃度を、温度上昇時は2%づつ、冷却時は4%づつ変化するものとした。

以上の内容を数式化する。時間的な温度変化 $T(t)$ は、

$$T(t) = \begin{cases} T_{\min} + \{t - \text{INT}(t/d) \times d\} & 2nd \leq t < (2n+1)d \\ T_{\max} - \{t - \text{INT}(t/d) \times d\} & (2n+1)d \leq t < (2n+2)d \end{cases}$$

$$d = T_{\max} - T_{\min} \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 T_{\max} ：最高温度、 T_{\min} ：最低温度、 d ：分割数、 n ：0, 1, 2, ..., $\text{INT}(\)$ ：()内の数値をその数値よりゼロに近い整数に丸める。

で与えられる。

一方、表面窒素濃度関数 $D(t)$ と温度との関係は、

$$D(t+1) - D(t) = \{T(t+1) - T(t)\} \times f\{T(t+1) - T(t)\} \dots (3)$$

ここで、関数 f および表面窒素濃度関数の初期値 D_0 は

$$\begin{aligned} f\{T(t+1) - T(t) > 0\} &= a & a, b: \text{正整数} \\ f\{T(t+1) - T(t) < 0\} &= -b \\ D(0) &= D_0 \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

で与えられる。表面窒素濃度関数の時間的变化 $D(t)$ は、

$$D(t) = \begin{cases} D_m + a\{t - \text{INT}(t/d) \times d\} & 2nd \leq t < (2n+1)d, m: \text{奇数} \\ D_m - b\{t - \text{INT}(t/d) \times d\} & (2n+1)d \leq t < (2n+2)d, m: \text{偶数} \dots (5) \end{cases}$$

ここで、 D_m は、

$$D_m = D_0 + \{a\text{INT}(m/2) - b\text{INT}(m/2 - 1/2)\} d \dots\dots (6)$$

これより、電極表面窒素濃度 $D_a(t)$ は、

$$D_a(t) = \begin{cases} D(t) & D(t) \geq 0 \\ 0 & D(t) < 0 \dots\dots\dots (7) \end{cases}$$

で与えられる。

オゾン濃度の変化 $C(t)$ は、窒素濃度により変化する関数 $Y(t)$ を用い、

$$Y(t) = -\{D_a(t) - 60\}^2 / 16 + 100 \dots\dots\dots (8)$$

$$C(t) = \begin{cases} Y(t) & Y(t) \geq 0 \\ 0 & Y(t) < 0 \dots\dots\dots (9) \end{cases}$$

で表される。

6.1 シミュレーション1 (窒素暴露12時間)

最初の表面窒素の濃度を25%としてシミュレーションしたものを図20に示す。この図において表面窒素濃度が負の部分には窒素濃度0として計算した。このグラフから最初の加熱によりオゾン濃度が上昇した後、急激に減少している様子、および2回目の加熱により少しオゾン生成が発生する様子が再現できている。

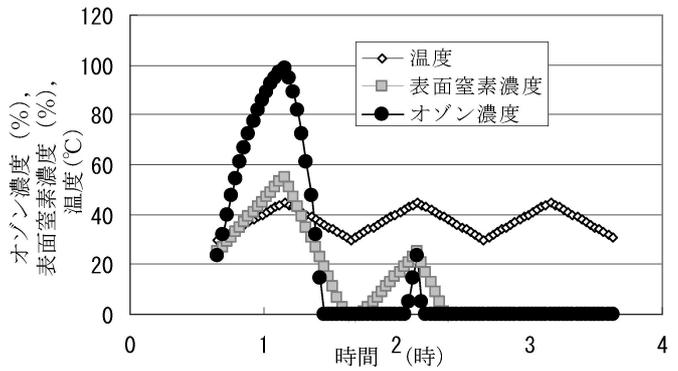


図20 シミュレーション1 (窒素暴露12時間)

6.2 シミュレーション2 (窒素暴露24時間)

最初の表面窒素の濃度を33%としてシミュレーションしたものを図21に示す。このグラフから最初の加熱によりオゾン濃度が上昇した後、少しの間高い濃度を保ちその後減少している様子、および2回目の加熱により少しオゾン生成が発生する様子が再現できている。

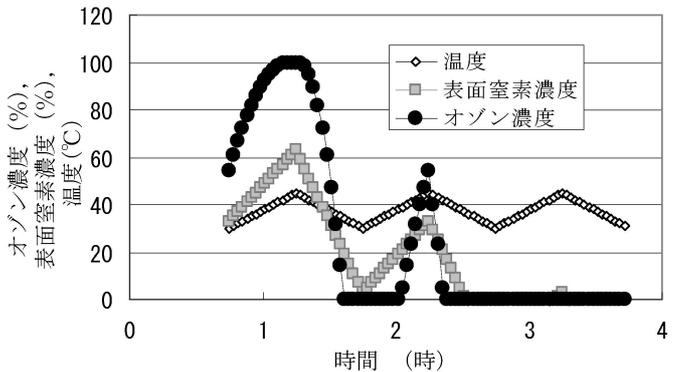


図21 シミュレーション2 (窒素暴露24時間)

6.3 シミュレーション3 (窒素暴露72時間)

最初の表面窒素の濃度を43%としてシミュレーションしたものを図22に示す。このグラフから最初の加熱によりオゾン濃度が上昇した後、少しの間高い濃度を保ちその後冷却時再度オゾン濃度が上昇し二瘤らくだ状になる様子、そして2回目の加熱によりオゾン生成が発生する様子が再現できている。

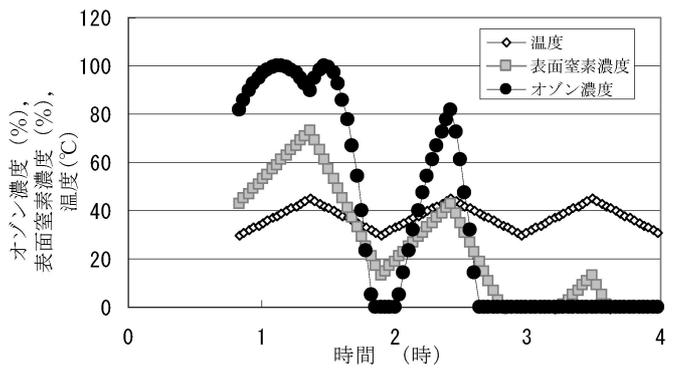


図22 シミュレーション3 (窒素暴露72時間)

7. まとめ

オゾン発生の最初の過程である電気放電において、安定した電子なだれ状態を維持しながら、酸素分子から酸素原子を生成した。

99.5%酸素ガス中での電気放電だけではオゾンが生成されないことを確認し、窒素の第三物質としての効果を、電気放電後の酸素ガスに窒素ガスを添加し混合するとオゾンが製造できることにより確認した。

電極表面に付着した窒素を第三物質として、オゾン生成反応が進行することを確認した。また、この電極表面の窒素濃度を適正化することによりオゾン収率が向上することを確認し、コンピュータ・シミュレーションによりそのメカニズムの解析を試みた。今後は、オゾンの発生効率の高い領域を詳しく調べると共に窒素添加量の最適化により一層の収率の向上を目指したい。また単に窒素だけがオゾン生成の触媒作用を持つわけではなく、より良い触媒電極材料の開発に努めたい。

また、これまでのオゾンは電気放電部でのみ生成されるべきであるという常識的な概念が覆され、多くの科学者がこの新しい分野の研究に参加されることを期待する。

参考文献

- 田畑, 八木; 無声放電式オゾンナイザのオゾン発生特性について, 電気学会論文誌B, Vol.96, NO.2, (1976), 43-50.
- 田畑, 田中, 八木; 無声放電式オゾンナイザの酸素原料オゾン発生特性, 電気学会論文誌B, Vol.97, NO.2, (1977), 100-106.
- 田畑, 八木, 田中; 酸素・窒素混合気体の無声放電によるオゾン生成, 電気学会論文誌B, Vol.98, NO.2, (1978), 123-130.
- C. Monge, R. Peyrous, and B. Held; Optimization of a Corona Wire-to-Cylinder Ozone Generator. Comparison with Economical Criteria. Part 1: Oxygen., Ozone Science & Engineering, Vol.19, (1997), 533-547.
- W. J. Masschelein; Ozone Generation: Use of Air, Oxygen or Air Simpsonized with Oxygen, Ozone Science & Engineering, Vol.20, (1998), 191-203.
- G. W. Trichel; The Mechanism of the Negative Point to Plane Corona Near Onset, Physical Review, Vol.54, (1938), 1078-1084.
- 増井典明他; 針対平板電極におけるコロナ放電のオゾン生成特性, 静電気学会誌, Vol.22, No.3, (1998), 98-101.
- 土手敏彦他; 電気・電子工学大百科事典, 第4巻, プラズマ, 放電, 高電圧, (1983), 149-160, 電気書院.
- 村井, 田原; 二段式オゾン発生方式の開発, 電気学会 産業応用部門大会講演論文集, (2003), II-477-480.
- Ye Xu, Manos Mavrikakis; The adsorption and dissociation of O₂ molecular precursors on Cu: the effect of steps, Surface Science, Vol.538, (2003), 219-232.
- 林, 中島; An AM1 Study of Decomposition of Ozone on a Cu(110) Surface, Ozone Science & Engineering, Vol.24, (2002), 39-47.
- F. M. Leibsle, et al; STM observation of Cu(100) - c(2×2)N surfaces: evidence for attraction interactions and incommensurate c(2×2) structure, Surface Science, Vol.317, (1994), 309-320.
- Y. Yoshimoto, S. Tsuneyuki; First-principles study of inter nitrogen interaction energy of Cu(100) - c(2×2)N surfaces, Surface Science, Vol.514, (2002), 200-205.
- T. E. Wofford, et al; Properly interpreting scanning tunneling microscopy images: the Cu(100) - c(2×2)N surfaces revisited, Surface Science, Vol.522, (2003), 47-54.
- 昭和54年度文部省科学研究費総合研究(B); オゾンナイザの高収率化とオゾン反応の環境化学的適用性に関する研究, 研究報告書, (1980), 47-64.
- 河野; 電離気体論, 電気学会, (1969), 171.
- R. Peyrous, C. Monge and B. Held; Optimization of a Corona Wire-to-Cylinder Ozonizer Critical Comparison With Other Authors Results Part 2: Air and N₂+O₂ Mixtures, Ozone Science & Engineering, Vol.19, (1997), 533-547.
- 伊藤泰郎; オゾンの特性と発生装置の開発動向, オゾンを利用した水質浄化技術の開発動向講習会テキスト, (1999), 15-16, (株)技術情報センター.

協賛行事ごあんない 平成17年度 電気学会基礎・材料・共通部門大会

開催期間: 平成17年 8月22日(月)~23日(火)

開催場所: 日本大学理工学部 (東京都千代田区神田駿河台)

問合せ先: 実行委員会 幹事 作田幸憲

〒274-8501 千葉県船橋市習志野台7-24-1 日本大学理工学部電子情報工学科

Tel: 047-469-5598 Fax: 047-467-9683 E-mail: denki05a@ecs.cst.nihon-u.ac.jp