

固体高分子電解質膜を用いたオゾン発生素子*

Element for Ozone Generation Using Solid Polymer Electrolytic Film*

池田 彰**, 堀江 学***, 森 愛実****, 盛田 亮祐*****
Akira IKEDA, Manabu HORIE, Aimi MORI, Ryosuke MORITA

概要

オゾンは強力な殺菌力と酸化力を有し、分解後は無害な酸素に帰ることから、上下水や産業排水の浄化、プール水や水族館用水の浄化などに幅広く用いられている。最近では、室内の気密性が進み、シックハウスの問題、悪臭、カビ発生などが多発し、オゾンがその対策の一つとして用いられている。しかし、このような比較的小さな空間で用いられる小型オゾン発生器は、沿面放電やコロナ放電（高電圧で高周波）などによるものが主であり、電波障害やNO_xの発生、高湿度下で短寿命といった問題がある。そこで、本研究室では、燃料電池技術を応用し、固体高分子電解質膜と触媒を用い、空気中に含まれる水蒸気を電気分解してオゾンを発生させるという新しいオゾン発生素子を開発している。このオゾン発生素子は小型でかつ薄型であり、従来の放電式小型オゾン発生器で問題となる電波障害がなく、安全で取扱が容易で、さらに高湿度下でも安定にオゾンを発生できる特長を有し、住環境分野や医療分野における殺菌、脱臭、防カビなどへの適用が期待される。

本報告では、本オゾン発生素子の原理および構成、オゾン発生の基本特性、素子の繰り返し稼働によるオゾン発生量の低下(寿命)などを紹介する。

1. はじめに

オゾンは強力な殺菌力と酸化力を持っており、分解後は無害な酸素に帰ることから、上下水等の水質浄化や下水処理場等の脱臭、食品殺菌など産業分野において幅広く用いられている^{1, 2)}。

オゾンは工業的には、空気または酸素を原料として、無声放電により発生するが、近年、水の電気分解によるオゾン発生技術が開発されている^{3~7)}。しかし、住環境分野に適用する小型オゾン発生器に関しては、安定にオゾンを発生できるものがほとんどない。最近、セラミック電極を用いた沿面放電による簡易な小型オゾン発生器が開発され、室内の空気浄化などに適用されている⁸⁾。

しかし、このような放電式小型オゾン発生器は、高電圧、高周波を用いるため放電ノイズの発生やNO_xの発生、また多湿下での電極付着物によるオゾン発生量の著しい低下などの問題がある。

そこで、本研究室ではこれらの問題を解決することを目的に、燃料電池技術を応用し、空気中に含まれる水蒸気を電気分解してオゾンを発生させるという新しいオゾン発生素子を開発している^{9~10)}。

本報告では、このオゾン発生素子の原理および構成、オゾン発生の基本特性、すなわちオゾン発生量に及ぼす印加電圧および湿度（水蒸気量）の影響、さらに素子の繰り返し稼働によるオゾン発生量の低下(寿命)などを検討した結果を報告する^{11~12)}。

* 原稿受理 平成 23 年 10 月 3 日

** 物質工学科

*** 平成 17 年物質工学専攻科学生

**** 平成 21 年物質工学科学生

***** 平成 22 年物質工学科学生

2. 実験装置および方法

2. 1 原理と構成

図 1 は、本オゾン発生素子の原理と構成を示したものである。本素子は、チタンエキスパンドメタル基材

に触媒層(PbO₂)の薄膜を電気メッキした陽極と、固体高分子電解質膜(パーフルオロスルホン酸系のイオン交換膜:SP膜)およびカーボンペーパー基材に薄膜の白金触媒層を塗布した陰極から成る。

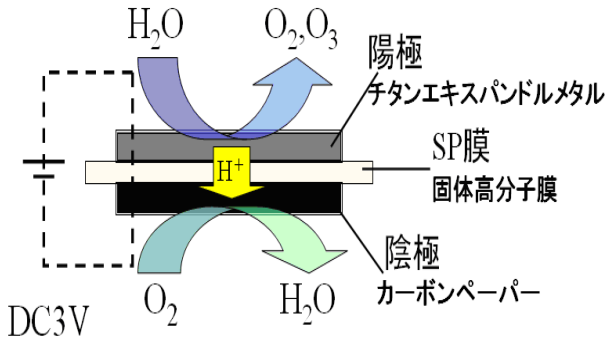
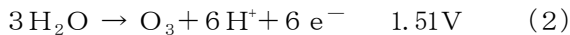
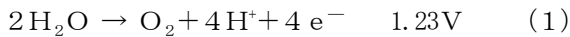
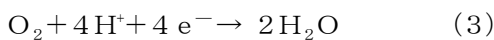


図1 素子の原理と構成



本素子に直流電圧を印加すると、陽極とSP膜の接合面において、式(1)および式(2)の反応により空気中の水分が電気分解されて酸素ガスおよびオゾンが生成される。

一方、水の電気分解で生成された水素イオンはSP膜を通して陰極側に移動し、式(3)により空気中の酸素と反応して水が生成される。



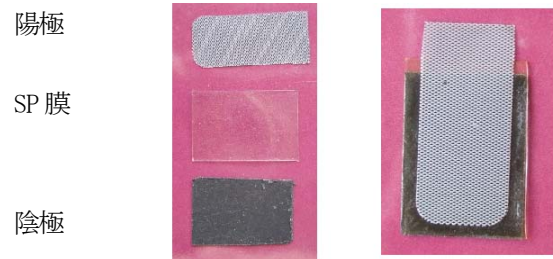
このように、本素子に直流電圧が印加されると、空気中に含まれる水蒸気が電気分解され、オゾンと酸素が生成される反応が生じる。

2.2 素子の製作

オゾン発生素子はホットプレス装置を用い、陽極、固体高分子電解質膜(SP膜)および陰極をホットプレスし、一体化接合して製作した。

次に、一体化したオゾン発生素子をケースで挟み込み、トルクドライバーを用い、4点をネジで締める押さえ構造とした。

このような押さえ構造により、陽極とSP膜の接合面および陰極とSP膜の接合面がしっかり固定され、オゾン発生量を長期にわたり安定に維持することができると考えられる。



ホットプレスで一体化

図2は、端子ケースを付けたオゾン発生素子の外観写真である。この大きさは約4.5cm×4.5cmで、厚みは約6mmである。



図2 端子ケース付オゾン発生素子の外観

2. 3 実験装置

図3は、実験装置の外観写真である。装置は、オゾン発生素子を収容する気密容器、素子に直流定電圧を印加する安定化電源、水が入った加湿器、気密容器に1L/分の加湿空気を送る送気ポンプから構成した。

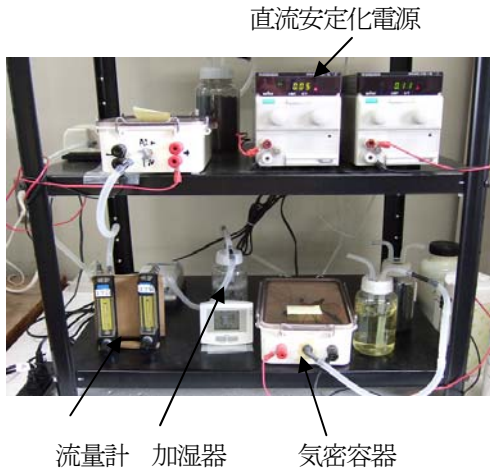
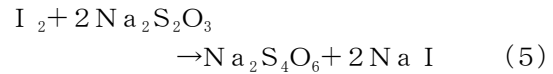
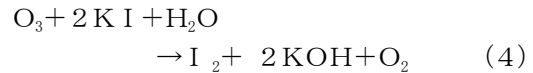


図3 実験装置の外観

まず、オゾン発生素子を気密容器に設置したのち、直流安定化電源と結線し、オゾン発生素子に直流(DC)3Vを印加した。加湿器に必要な純水が満たされているのを確認し、容器を密閉にしたのち空気流量を1L/分にセットし、素子が収容された容器に加湿空気を送気しながら、定常状態後(約30分後)にオゾン発生量を測定した。

2. 4 オゾン発生量の測定

オゾン発生量の測定は、JIS B7957に基づくKI法によった。すなわち、温度25°C、加湿した空気(相対湿度約80%)を1L/分の流量で送気し、定常状態後(約30分後)に2%ヨウ化カリウム水溶液(KI水溶液)200mLを入れた吸引管に20分間通気した。次に、この吸引液200mLをビーカーに移し、酢酸を加えてpHを3~4とし、スターラでかく攪拌しながら、1/100 mol/Lのチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定した。滴定は、溶液が淡黄色になると、デンプン溶液を加え、青色が消失する点を終点とした。この反応は(4)式および(5)式で表される。



反応式(4)および(5)に示したように、オゾン1molと2molのKIが反応し、ヨウ素(I_2)が1mol生成する。このヨウ素1molは2molのチオ硫酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)と反応する。従って、チオ硫酸ナトリウムの敵定量をCmLとすると、20分間にKI吸収液に吸収されたオゾン(O_3)のモル数は(6)式で算出される。

$$\begin{aligned} \text{O}_3 \text{モル数} &= (0.01\text{mol/L}) (C \times 10^{-3}) / 2 \\ &= 5C \times 10^{-6} \text{ mol} \end{aligned} \quad (6)$$

オゾン発生量(mg/hr)は、滴定量C mLを用い、(7)式より算出した。

$$\begin{aligned} \text{オゾン発生量} &= (5C \times 10^{-6}) (48 \times 10^3) (60/20) \\ &= 0.72C \text{ mg/hr} \end{aligned} \quad (7)$$

2. 5 実験方法

(1) 印加電圧の影響

オゾン発生素子を収容した容器に温度25°C、相対湿度約80%の加湿空気を1L/分で送気し、直流安定化電源により、1.5~5.0Vの範囲で電圧を変化させ、それぞれの電圧で約30分印加後にオゾン発生量をKI法により測定した。

(2) 湿度(水蒸気量)の影響

室温25°C、電圧3V一定として、送り込む空気を「シリカゲルで乾燥させた空気(相対湿度約25%)」、「室内の空気(約45%)」、「水を入れたボトルを通した加湿空気(相対湿度約80%)」の3種類に変化させて送気(1L/分)し、それぞれ約30分後にオゾン発生量をKI法により測定した。

また、加湿によるオゾン発生の増加効果を調べるために、20~90°Cに加熱した水溶液に流速1L/分で空気をばっ気し、生成した各温度の飽和蒸気を容器に送気し、定常状態を確認したのち、それぞれの温度(飽和蒸気下)でのオゾン発生量を測定した。なお、印加電圧は3V一定とした。

さらに、オゾンの自己分解に及ぼす温度の影響を調べ

るために、ポリプロピレン袋にオゾンガスを注入し、25℃、40℃、65℃、90℃に加温した恒温装置にこの袋をセットし、1時間ごとに恒温装置からこの袋を取り出し、検知管を用いてオゾン濃度を測定した。

2. 6 長期繰り返し連続稼働による寿命評価実験

温度 25℃、電圧 3V の条件下で、加湿した空気(相対湿度約 80%)を 1L/分で送気しながら長期の連続運転を行い、1～2週間ごとにKI法によりオゾン発生量を測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 陽極オゾン触媒層 (PbO₂) の構造解析

図4は、X線回折装置(理学電機、商品名:MiniFlex)を用い、陽極触媒層(PbO₂)の結晶構造を調べた結果である。X線回折装置の測定条件は、電圧 30kV、電流 15mA、操作速度 2° /min、Start Angle 70°、Stop Angle 10° である。

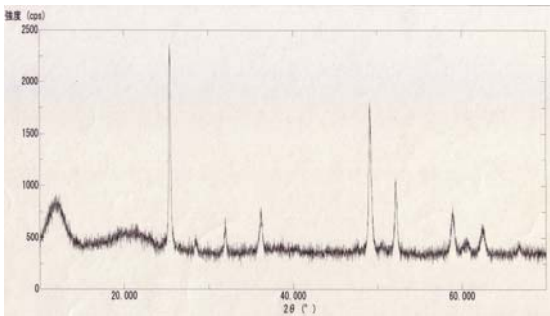


図4 X線回折による陽極オゾン触媒層(PbO₂)の構造解析

PbO₂にはα型と比較的安定なβ型の結晶構造⁵⁾があるが、図に示したように、2θが25°、50°近辺、60°近辺にピークが見られた。これはβ型PbO₂に特有のピーク値であり、陽極触媒層のPbO₂の結晶構造は安定なβ型であることがわかった。

3. 2 放電式小型オゾン発生器との性能比較

図5は、温度 25℃において、本素子と従来の沿面放電式小型オゾン発生器(市販品)でのオゾン発生量と湿度の関係を比較したものである。印加電圧は3V一定とした。縦軸は1W当たりのオゾン発生量(mg/h/W)、横

軸は相対湿度(%)である。

図5に示したように、沿面放電式では50%以下の低湿度でオゾン発生量が高く、オゾン発生効率が高いが、50%以上の多湿下ではオゾン発生量が著しく低下している。一方、本素子では50%以下の低湿度でオゾン発生効率は低いが、50%以上の多湿下で高い効率を維持した。このように本素子は湿度が比較的高い室内での使用に適している。

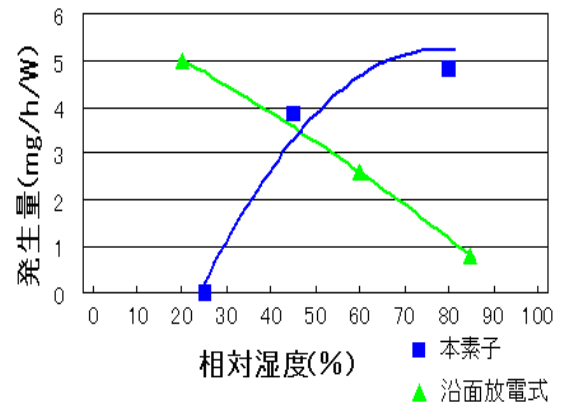


図5 沿面放電式と本素子の性能比較

3. 3 オゾン発生量に及ぼす印加電圧の影響

図6は、電圧を1.5V～5Vに変化させてオゾン発生量に及ぼす印加電圧の影響を調べた結果である。

横軸は素子に印加した直流電圧(V)で、縦軸の左側はオゾン発生量(mg/h)、縦軸の右側には素子に流れる電流値(A)を示した。

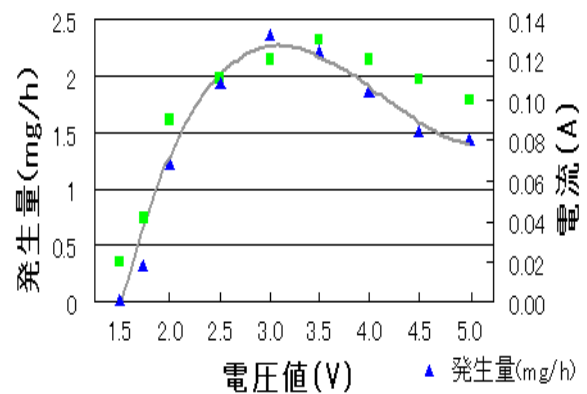


図6 オゾン発生量と印加電圧の影響

図6に示したように、電圧が約1.7Vでオゾンが発生し始め、3Vで最も高いオゾン発生量(約2.2mg/h)を示した。しかし、4V以上では3Vに比べてオゾン発生量が低下する傾向が見られた。ここで、印加電圧が3Vのとき、素子に流れる電流は約0.12Aであり、消費電力はわずかに0.36Wであった。

このように、本素子のオゾン発生量は電圧3V、消費電力約0.36Wで約2.2mg/hの高いオゾン発生量が得られた。

図6に示したように、オゾン発生量は4V以上では3Vに比べてオゾン発生量が低下する傾向が見られた。この原因を調べるために、オゾンの自己分解に及ぼす温度の影響について調べた。

ポリプロピレン袋にオゾンガスを注入したあと、25℃、40℃、65℃、および90℃に加熱した恒温装置にこの袋をセットした。1時間ごとに恒温装置からこの袋を取り出し、検知管によりオゾン濃度を測定した。図7はこれらの結果を示したものである。縦軸はオゾン濃度(ppm)、横軸は経過時間(h)である。

図7に示したように、オゾン濃度は40℃以上で著しく低下し、オゾンの自己分解が著しく促進されることがわかった。これらの結果から推察すると、印加電圧が4V以上でのオゾン発生量の低下は、素子の熱発生により陽極オゾン触媒層において温度上昇が生じ、生成したオゾンが自己分解することによることが一因と思われる。

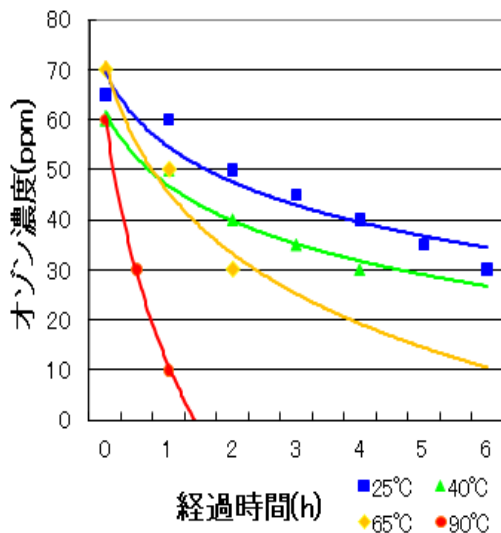


図7 オゾンの分解に及ぼす温度の影響

3. 3 オゾン発生量に及ぼす加湿の影響

図8は、20~90℃に加熱した水溶液に流速1L/分で空気をばっ気して各温度の飽和蒸気を生成させ、素子を收容した容器にこの飽和蒸気空気を送気し、各飽和蒸気下でのオゾン発生量を測定した結果である。

図8に示すように、オゾン発生量は温度上昇による水蒸気量の増加に伴って増加する傾向が認められ、温度60~70℃のオゾン発生量は、温度25℃の場合に比べ、約2.5倍(約5.0mg/h)に増加した。しかし、オゾン発生量は60~70℃の温度で飽和し、さらに高温ではオゾン発生量が低下する傾向が見られた。

この原因は、図7に示したように、オゾンは温度が高くなると自己分解が著しく促進されることによると考えられる。

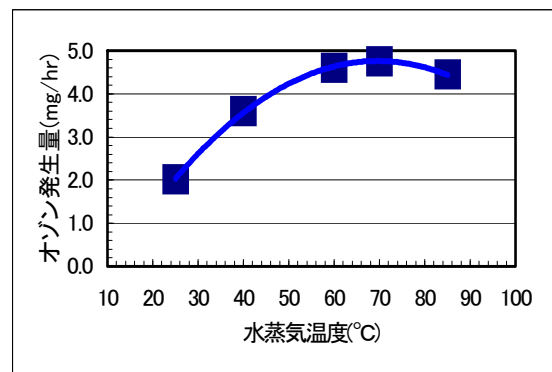


図8 オゾン発生量に及ぼす加湿の影響

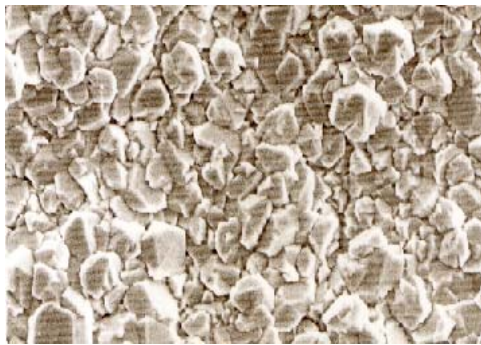
3. 4 長期繰り返し稼働による寿命評価

(1) 長期連続運転による結晶構造の変化

長期連続運転による素子のダメージを調べるために、稼働前の素子の陽極オゾン触媒(PbO₂)表面と約2000時間稼働後の陽極オゾン触媒表面(S/P膜に接する面)を走査電子顕微鏡(SEM)を用い、3000倍に拡大して調べた。

図9は、これらの結果を示したもので、(a)は稼働前、(b)は約2000時間連続稼働後のものである。

初期の陽極表面は積層状の綺麗な結晶構造が見られたが、約2000時間稼働後にはS/P膜に接する最表面が溶け出す現象が認められた。しかし、オゾン発生量は初期値に比べてほとんど低下が見られなかった。



(a) 稼動前



(b) 約 2000 時間連続稼動後

図9 オゾン触媒層 (PbO₂) のSEM写真 (×3000)

そこで、X線回折装置を用い、稼動前と約2000時間連続稼動後の陽極触媒層(PbO₂)のX線回折測定を行い、結晶構造を比較した。

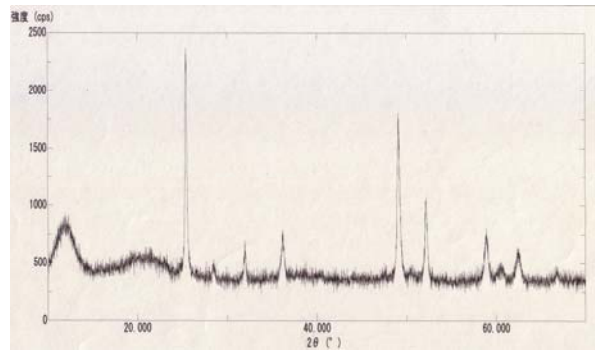
図10に示したように、約2000時間連続稼動後の陽極触媒層(PbO₂)のX線回折測定による結晶構造(b)は、稼動前の結晶構造(a)とほぼ同様であった。

このように、オゾン触媒(PbO₂)の結晶構造は、2000時間連続稼動後もほぼ変化がなく、オゾン発生量の低下がほとんどなかったものと考えられる。

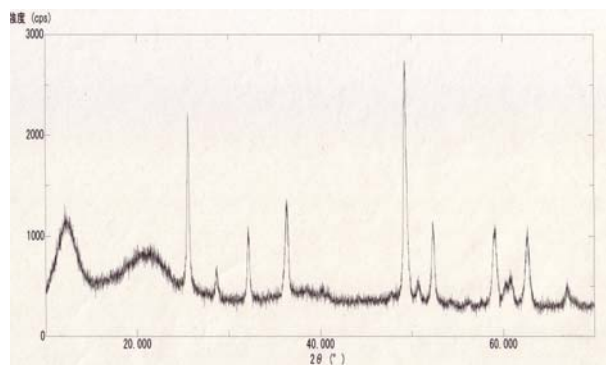
(2) 長期連続運転による寿命評価

図11は、長期連続稼動でのオゾン発生量の経時変化をしめしたものである。ばらつきが見られるが、約7000時間においても、初期値に比べ15%程度の低下にとどまった。

以上のように、本オゾン発生素子は約7000時間の稼動においてもほとんど低下が見られなかった。



(a) X線回折：稼動開始



(b) X線回折：連続2,000hr稼動後

図10 X線回折による陽極オゾン触媒層(PbO₂)の結晶構造の解析

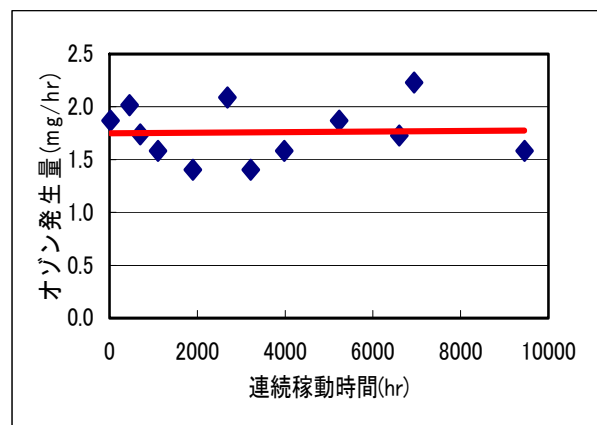


図11 長期連続運転でのオゾン発生量

4. まとめ

燃料電池技術を応用し、固体高分子電解質膜と触媒を用い、空気中の水蒸気を電気分解してオゾンを生産させるという新しいオゾン発生素子を開発した。

本報告では、このオゾン発生素子の原理および構成、オゾン発生の基本特性および素子の繰り返し稼動による素子の寿命評価などを調べた。その結果、以下の知見が得られた。

(1) 印加電圧を1.5V～5Vの範囲で変化させ、オゾン発生量に及ぼす電圧の影響を調べた結果、電圧が約1.7Vでオゾンが発生し始め、3Vで最も高いオゾン発生量(約2.2mg/h)を示した。しかし、4V以上では3Vに比べてオゾン発生量が低下する傾向が見られた。

これらの結果から、適正な印加電圧は3Vと考えられた。このとき、素子に流れる電流は約0.12Aであり、消費電力はわずかに0.36Wであった。

(2) 本素子と従来の沿面放電式小型オゾン発生器のオゾン発生量に及ぼす湿度の影響を比較した結果、沿面放電式では50%以下の低湿度でオゾン発生量が高く、オゾン発生効率が高いが、50%以上の多湿下ではオゾン発生量が著しく低下した。一方、本素子では50%以下の低湿度でオゾン発生効率は低いが、50%以上の多湿下で高い効率を維持し、本素子は湿度が比較的高い室内での使用に適している。

(3) オゾン発生量は水蒸気量の増加に伴って増加し、60°Cの飽和蒸気下でのオゾン発生量は25°Cの飽和蒸気下の場合に比べ、約2.5倍(約5.0 mg/h)に増加した。しかし、さらに高温ではオゾン発生量が低下する傾向が見られた。これは、高温によるオゾンの自己分解によるものと考えられる。

(4) 走査電子顕微鏡(SEM)により陽極オゾン触媒層 PbO_2 (SPE膜に接する面)の表面を調べた結果、約2000時間稼動後には稼動前に比べて、最表面が溶け出す現象が見られたが、オゾン発生量は初期値に比べてほとんど変化がなかった。約2000時間連続稼動後の陽極触媒層(PbO_2)のX線回折測定による結晶構造は、稼動前の結晶構造とほぼ同様であり、オゾン触媒(PbO_2)の結晶構造は2000時間連続稼動後も著しい変化がなく、オゾン発生量の低下はほとんどないものと思われる。

(5) 電圧3Vで、温度25°C、相対湿度約80%の加湿空気を1L/分で送気し、素子の連続運転を行った。2週間ごとにオゾン発生量を測定した結果、約7000時間の稼動においてもオゾン発生量は初期値に比べ約15%の低下にとどまっていることが確認された。

5. 参考文献

- 1) 宗宮功編著:「オゾン利用水処理技術」, 対策技術同好会, (1989)
- 2) 大田静行、清水博則編著:「オゾン利用の理論と実際」, リアライズ社, (1989)
- 3) P. C. Foller, C. W. Tobias. The anodic evolution of ozone. J. Electrochem. Soc., 129 (3), 506-515 (1982)
- 4) S. Stucki, G. Theis, R. Kotz, H. Devantay, H. J. Chrisren. In site production of ozone in water using a membral electrolyzer. J. Electrochem. Soc., 132 (2), 367-371 (1985)
- 5) 竹中啓恭. SPE 電解技術の特徴と応用. GS News, 46 (1), 1-7 (1987)
- 6) 河村淳一, 佐藤達治, 工藤寿士: イオン交換膜型水電解式オゾン発生機の開発. GS News. 49 (1), 59-65 (1990)
- 7) 水谷淳二. イオン交換膜の利用によるオゾンの製造. 91/4 金属臨時増刊号. 73-77 (1991)
- 8) 増田閃一: 新しいオゾン技術とバイオテクノロジー. 電気学会誌. 108, No.12, 1173-1176 (1988)
- 9) A. Ikeda et al.: Electrochemical device using solid polymer electrolytic film. United states Patent, 6, 599, 403B2 (2003)
- 10) 池田 彰, 福本久敏, 前田秀雄, 光田憲朗: 固体高分子膜を用いた電解式小型オゾン発生器. 第9回日本オゾン協会年次講演会講演集, 66-69 (2000)
- 11) 堀江 学, 池田 彰: 固体高分子膜を用いた電解式オゾン発生素子の開発, 第8回化学工学学生発表会講演要項集, P30 (2006年3月, 広島大会)
- 12) 堀江 学, 池田 彰: 固体高分子膜を用いたオゾン発生素子の開発, 第9回化学工学学生発表会講演要項集, P52 (2007年3月)