

論 文

電界集中型電極を用いた水中気泡放電の特性

倉橋正人*, 桂進司*, 水野彰*

(1996年7月10日受理)

Basic Study on Discharge inside Bubbles in Water

Masato KURAHASHI,* Shinji KATSURA* and Akira MIZUNO*

(Received July 10, 1996)

Sterilization, decolorization or deodorization of water using active oxygen species have been of interest because active oxygen species decomposed into oxygen molecules finally in environment. In this paper, studies have been made on generation of an electrical discharge in a bubble formed by electrolysis. Electrodes consisted of a positive stainless-steel needle (diameter: 0.5 mm) and a negative aluminum plate (diameter: 71 mm). To obtain an intense electric field, a needle electrode was surrounded with an insulating tube (inner diameter: 2 mm). The electrode system was put in a low pressure vessel ($p=150$ Torr) to initiate the discharge easily. When a dc voltage was applied, electrolysis took place and fine oxygen bubbles were formed from the positive needle electrode. Several minutes later the electrical discharge in an oxygen bubble began. The oxygen bubble expanded by heat of electrical discharge. When the bubble achieved larger than the insulating tube, the bubble was expelled from the tube. Electrolysis without discharge began again and the above process was repeated. As time of voltage application increased, the repetition frequency and duration of the discharge in the bubble increased, probably due to decrease in resistivity of water. Hydrogen peroxide was formed by the discharge in the bubble.

1. はじめに

従来殺菌には次亜塩素酸ナトリウムなどの塩素系殺菌剤が用いられてきた。しかし残留塩素などの問題から近年オゾン水などの酸化力を持つ水を応用することが試みられている。オゾンは酸素を原料としており、空気中に含まれている酸素を利用すると薬品の供給を行うことなしに生成可能である。他に酸化力を持つ水としては過酸化水素がある。酸化力を有する水を生成する代表的な方法を以下に示す。

(a) 陽極を Pt, β -PbO₂, Fe-PbO₂ などとして水の電気分解を行いオゾン水を生成する¹⁾.

(b) 減圧された酸素中で針対水面電極を構成し気中放電させ過酸化水素を生成する²⁻⁴⁾.

(c) 水中の静電気泡微細化現象を用いてオゾンガス

を高濃度で溶解させる⁵⁾.

(d) 水中に酸素ガスをノズルで封入し、静電気泡微細化現象を起こすとともに、この微小酸素気泡内部で放電させ過酸化水素を生成する⁶⁾.

(a)は、Pt, β -PbO₂, Fe-PbO₂ などの陽極反応で水の電気分解からオゾンを生成する方法である。(b)は水面から離して針電極を配置し水を接地することで針対水面電極を構成し、針電極を正極性として放電させる。電極間に酸素ガスで充填されれば放電により酸素と水蒸気がイオン化され陽イオンが水界面に並ぶ。また水中からは陰イオンが引き寄せられて、水界面に電気二重層が形成される。この電気二重層は薄いため高電界が形成されイオンは大きなエネルギーを電気二重層より与えられる。イオンは衝突励起を行い、ラジカルを生成し、最終的に過酸化水素が生成される²⁾。(c)は水に溶解しにくいオゾンガスを静電気泡微細化して溶解促進させる方法である。(d)は水中に設置した中空の針電極から酸素ガスを吹き出し、針電極近傍で酸素ガス気泡内部を放電させ活性酸素種を得るものである。このとき静電気泡微細化も起こるため水に溶けやすくなる。活性酸素種としては過酸化水素が検出されている。

キーワード：水中気泡放電、活性酸素種、電気分解、火花開始条件、過酸化水素

* 豊橋技術科学大学エコロジー工学系 (441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1)

Department of Ecological Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1, Hibarigaoka, Tenpaku-cho, Toyohashi, 441 Japan

著者らは水の電気分解で酸素気泡を生成し、酸素気泡中に放電させることにより活性酸素種を生成し水中へ溶解させることを試みた。本法では水の電気分解を利用することでガスの供給が省略でき、活性酸素の溶解が実現できる特徴がある。本研究ではこの酸化力を有する水の生成を目的として、この水中気泡放電の発生条件を調べた。その結果、針電極を絶縁性のガラスチューブで囲い、電流を集中させることで電界強度を高め、さらにこの電極系を減圧された容器に入れることで水中気泡放電の発生が容易に生じることが確認された。以下に水中気泡放電の様子と放電時における電圧電流特性を観察し、水中気泡放電の発生条件を検討したので報告する。

2. 実験装置および方法

2.1 電極

実験では図1に示す針対平板電極を用いた。針電極周囲の電界強度を高くするために針電極をガラスチューブの中に設置した。ガラスチューブは外径3mm、内径2mmである。針電極の先端からガラスチューブの出口までを3mmとした。この電極を電界集中型電極と呼ぶ。ガラスチューブ出口から平板電極までの距離をG[mm]とし、可変できるように作成した。針電極には直径0.51mmのステンレス製パイプを用いた。針電極を垂直に設置し、パイプの上部の穴はふさいである。平板電極は直径71mmのアルミニウム板である。この中に純水200ml(純水製造装置で製造された抵抗率294~416kΩ·cmの水)を満たした。放電が容易に開始するように、針対平板電極系を真空容器に入れ排気した。気圧は約0.2気圧とし水銀マノメータで測定した。

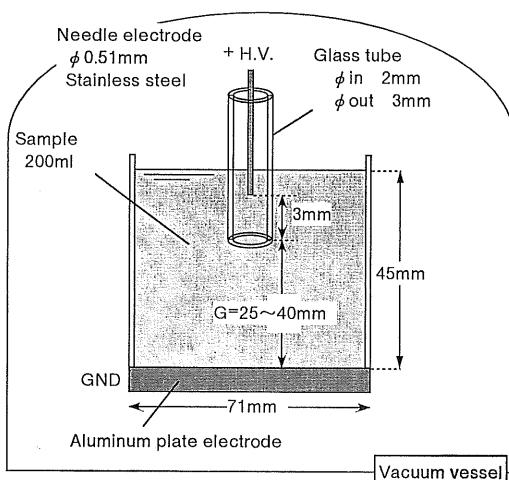


図1 電極

Fig. 1 Electrode system.

2.2 電源と測定装置

本研究で用いた実験回路を図2に示す。針電極を正極として実験を行った。負荷に流れる電流Iを測定するため負荷とアースの間に1Ωの金属皮膜抵抗器を入れ、その両端電圧を測定した。印加電圧Vは高電圧プローブ(Tektronix P6015)で測定した。平均入力電力Pinはネオントランス(内部抵抗25.5kΩ)1次側に設置したパワーメータ(YOKOGAWA 2534)により測定した。電圧-電流特性は2系統入力のアナログオシロスコープ(Tektronix 2225)を用いて、X-Yモードで観察し、写真により記録した。また経時変化はデジタルオシロスコープ(Tektronix TDS644A)用いて電圧、電流波形を測定した。

2.3 放電回数の測定

放電の様子を観察するために放電発光の明滅数を測定した。光電子増倍管で放電光を電気信号に変換した後、比較器に入力して光信号を2値化する。その信号をカウンタ(KENWOOD FG-273)に入力して10秒間当たりの明滅数を記録し評価した。

3. 実験結果

3.1 水中気泡放電の様子

$G=40\text{ mm}$, $P_{in}=42\text{ W}$ の条件で電圧を印加すると、針電極の先端において電気分解が生じ気泡が発生する。電圧印加開始から5分間の電圧-電流特性を図3(a)に示す。このときの撮影条件はASA100, 絞り16, 撮影時間5分であった。電圧印加開始直後は印加電圧5,000~6,000V, 電流2.5mA以下であるが、時間経過とともに4,000V 5mA, 3,000V 8mAと、電圧が低下し電流が増大する。このことは電気分解の進行に伴って水の抵抗値が減少していることを示している。電圧印加から5分後以降は図3(a)「定常的な電気分解」で示す電圧-電流値でほぼ定常状態となる。定常状態に達する前にも低頻度で放電が発生する。定常状態に達した後に放電が

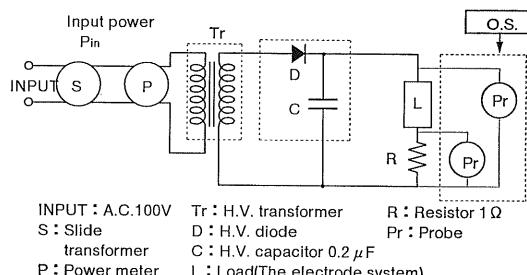


図2 電源

Fig. 2 Schematic representation of experimental circuit.

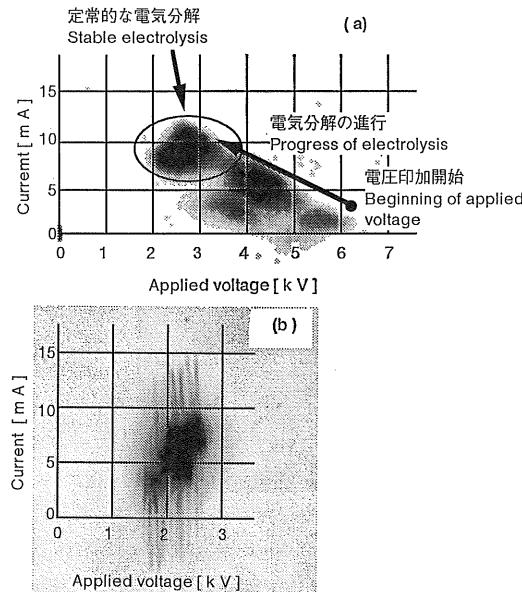


図 3 電圧-電流特性

- (a) 電気分解の進行 (露光時間 5 分).
- (b) 放電 (露光時間 1 秒).

Fig. 3 Characteristic of applied voltage-current.

- (a) Progress of electrolysis (exposure time=5 min).
- (b) Discharge (exposure time=1 s).

ランダムに開始し、放電はパルス状に発生し終了する。放電発生時の電圧-電流特性を1秒間記録したものを図3(b)に示す。このときの撮影条件はASA100、絞り16、撮影時間1秒であった。2,000 V, 5 mA付近を中心には波形が大きく振動している。この写真は撮影時間1秒であるために1秒間の平均像となっており非常に速い振動波形は観察されていない。

電気分解により生成した気泡はガラスチューブ内を浮上するものとガラスチューブ内を下方の出口に向かって下降し排出されるものに分類できる。電圧を印加して1分程度で放電が発生する。このときの放電の様子を図4(a)に、また模式図を(b)に示す。水中気泡放電が発生しているときの電圧、電流波形を図5(a)～(c)に示す。(a)～(c)はそれぞれ電圧印加開始から約2分30秒、8分30秒、17分20秒における放電しているときの波形である。放電が始まるときには必ず針電極先端に針電極径と同程度の直径の気泡が付着しており、この気泡が放電開始時に急速に膨張する。本研究で用いている電源の出力インピーダンスがこのとき数百 kΩ程度であるために、チューブ内の気泡形成による負荷電流の減少に伴い電源電圧が5 kV程度まで上昇する。図5(a)～(c)において放電前の電圧が約5 kVに達したところで放電が発生し、

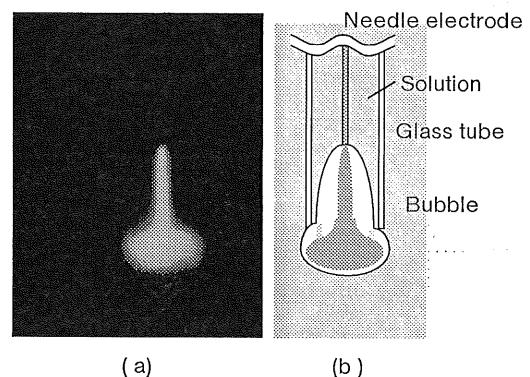


図 4 放電の様子

Fig. 4 Discharge in a bubble.

- (a) Photograph of discharge in a bubble.
- (b) Illustration.

放電の発光、電流波形の大きな振動と電圧値の降下が同時に観察される。図5(a)～(c)において電流波形が急に立上がりっているところで放電が開始している(図内矢印)。

膨張した気泡内では、電極先端、気泡内部、気泡と水の界面内にストリーマの伸長が認められる。このとき気泡はガラスチューブ内全体に膨張しているためガラスチューブ出口だけが気泡と水の界面になっている。ストリーマは気泡と水の界面において気泡の終端面に沿って放射状にひろがっている。この放射状にひろがっている部分は入力電力が大きい条件下において電圧印加開始から約10分間経過したときに最も鮮明に観察することができる。このときのストリーマの発光は紫色であった(図4)。また放電持続時間が短く瞬間的な放電のときは赤紫色であり気泡と水の界面ではストリーマのひろがりは観察されなかった(図6)。ストリーマが放射状にひろがっている箇所のすぐ鉛直下方では、気泡終端面では小さな気泡が崩れている様子が観察された。このとき、大電流が気泡内の放電を通して流れると電圧が降下する(図5(a))。

以上のように水中気泡放電が生じるが、電圧印加開始から約10分以内では放電は持続せず速やかに消滅する。そのときガラスチューブ内の気泡が全てガラスチューブ外へ排出され、水がガラスチューブ内に浸入する。そして再び電気分解が始まり上記のように放電を繰り返す。

電圧印加時間が約10分を超えると放電持続時間が長くなることが観察された。また同時に放電の頻度も増加した。図5(a)と(c)を比較すると電圧印加時間が経過するにつれて放電の間隔が短くなっている。また、比較的長時間(250 ms以上図5(b))連続的に放電する場合もあることが判明した。このときの放電電流波形は小さな

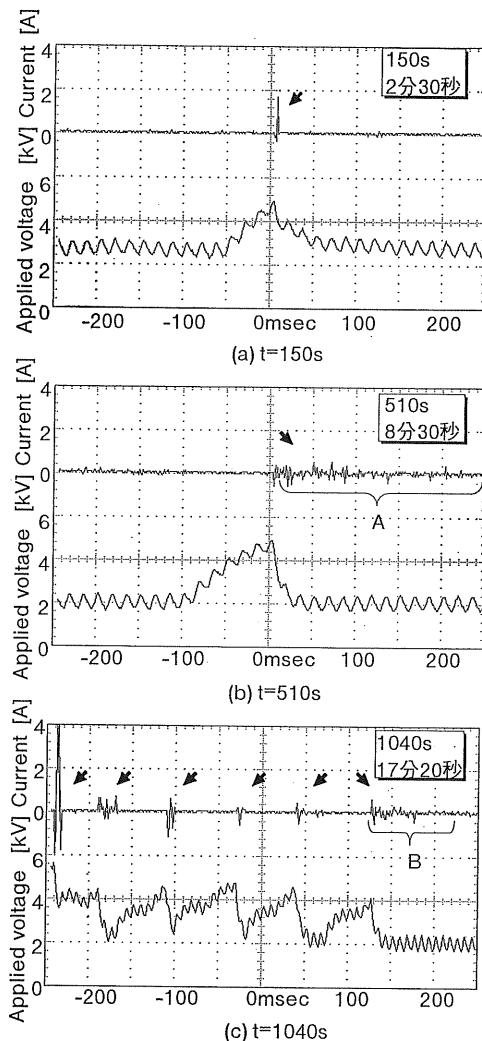


図 5 電圧・電流波形

Fig. 5 Waveforms of applied voltage and current.
 $G=40\text{ mm}$, $P_{in}=42\text{ W}$, $P=150\text{ Torr}$.

振動を持っており電圧は約2kV程度に下降していることが明らかになった(図5(b)の領域A、(c)の領域B)。

図7は電圧印加を開始してから15分間までの1秒間当たりの放電回数をギャップ長を変化させ測定した結果である。このときの入力電力は $P_{in}=42\text{ W}$ である。各ギャップ長において電圧印加開始から約1分間に非常に多い放電回数が観察されているが、これは電極系を減圧したときにガラスチューブ内に気泡が残り放電するためである。しかし、すぐに気泡は排出され通常の電気分解が始まる。 $G=25$ および 33 mm において電圧印加開始から3~5分間では、放電頻度は少ないが、電圧印加開始から5分後、放電頻度が増加し始めた。そして電圧印加開始から約8分経過後から放電回数は増加の傾きを変え

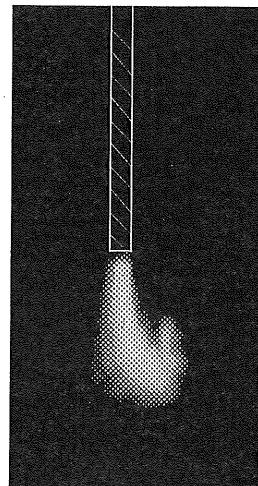


図 6 放電の瞬間

Fig. 6 Snapshot of discharge.

緩やかに増加していった。また、これらを観察していると時々大きな気泡がガラスチューブ内に保持されて強い放電が生じ、放電発光回数が大幅に増加している様子も観察できた。このときの放電の様子は、気泡内界面においてストリーマが放射状にひろがり非常に速く明滅していた。しかしこのような放電の持続時間は短かった。 $G=40\text{ mm}$ においても同様に、電圧印加開始から10分間は同様の放電頻度の増加が観察された。しかし、電圧印加開始より10分間経過後、急激に放電回数が減少している(図7矢印)。この測定装置では、放電の発光による明滅回数を検出するだけで放電持続時間は測定できない。このときの放電の様子を目視で観察した結果、10分

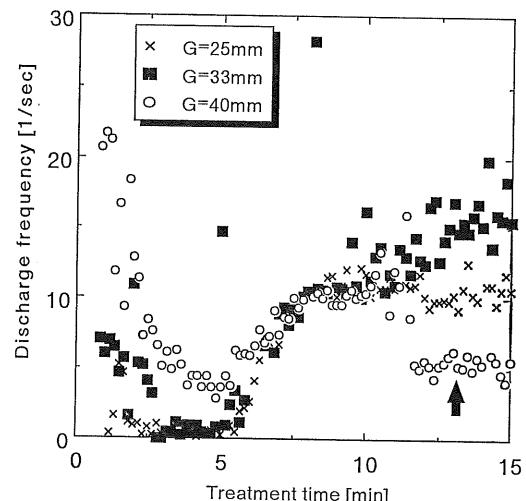


図 7 各ギャップ長による放電回数

Fig. 7 Discharge frequency at different gaps.

以前より放電持続時間が増加していることが明らかになった。つまり1回の放電持続時間が増加しているため放電回数が減少したと思われる。この10分以降の放電の様子は、気泡内の界面に沿ってストリーマが放射状に広がっている部分が明るく鮮明に観察された。

次に入力電力を $P_{in}=20\text{ W}$ としたとき ($G=40\text{ mm}$) の電圧-電流特性を図8に示す。この図は電圧印加開始から5分間の特性を撮影したものである。電圧印加開始から徐々に水の抵抗が低下していき、電源電圧値は定常的な電気分解の値に収束していくが、放電の頻度は入力電力42Wのときと比べて非常に少ない。放電時の波形は入力電力42Wのときと同様である。

図9(a)は、このときの1秒間当たりの放電回数を調べた結果である。図7と同様に始めに気泡が入ってしまう、電圧印加直後は放電回数が多く検出されている。その後、気泡が排出され通常の電気分解が進行する。電圧印加時間が増加するにつれて放電回数が増加した。しかし、図9(b) $P_{in}=42\text{ W}$ と比較すると放電回数は低い値であった。また電圧印加時間が10分を超えて放電持続時間は長くなかった。

3.2 水中気泡放電と気圧の関係

気圧の変化が放電回数に与える影響を図10に示す。

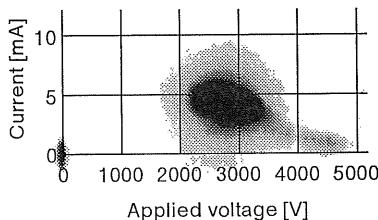


図8 $P_{in}=20\text{ W}$ 時の電圧-電流特性

Fig. 8 Characteristic of voltage-current at $P_{in}=20\text{ W}$.

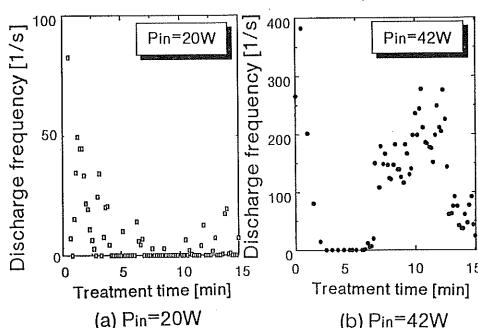


図9 各入力電力の放電回数

Fig. 9 Discharge frequency at different input power.

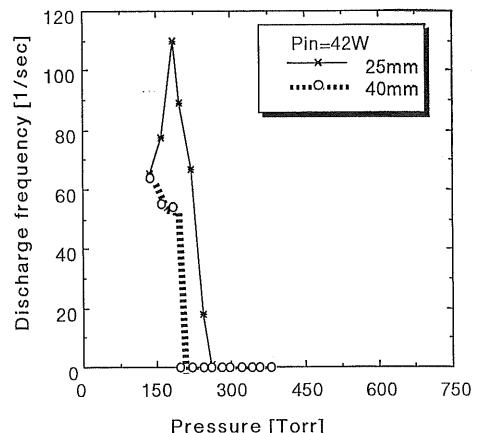


図10 気圧変化による放電回数特性

Fig. 10 Effect of pressure on discharge frequency.

$P_{in}=42\text{ W}$ において電圧印加開始から15分経過したところでは放電頻度も高く放電持続時間も長い。このような状態になった時点での気圧を約12mmHg/sの割合で増加させた。横軸は気圧を表しており縦軸は1秒間当たりの放電回数を表している。 $G=25\text{ mm}$ では気圧が約300Torr(40kPa)のときに、 $G=40\text{ mm}$ では気圧が230Torr(31kPa)になったときに急激に放電回数が減少し、それ以後放電は生じなかった。

3.3 活性酸素種の生成

実験度のサンプルにヨウ化カリウムを加えたところヨウ素が遊離して黄色を呈したことから何らかの活性酸素種が生成されたと認められた。 $G=40\text{ mm}$, $P_{in}=42\text{ W}$ において電圧印加開始から15分後の試料において最も高い呈色が観察された。したがって活性酸素濃度が最高いと考えられる。活性種の同定は今後の課題である。

4. 考察

4.1 放電持続時間と電気抵抗率の関係

電圧印加開始から10分程度経過すると放電頻度や放電持続時間が増加したため実験後の水の電気抵抗率を測定した。電圧印加時間15分では各実験条件において電圧印加前の1/2倍程度に低下した。この電極系における抵抗 R を求めるために図11のように円錐形の部分とガラスチューブ内の円柱部分に分け、

$$R = \int_0^G \rho \frac{dl}{\pi(m l + n)^2} + \rho \frac{L}{\pi r^2} \quad (1)$$

として計算した。第1項は円錐部分を表し、第2項は円柱部分を表している。 ρ は水の抵抗率、 l はガラスチューブ出口からの距離、 m, n はそれぞれ円錐の母線を表す1次関数の傾きと切片、平板電極からガラスチューブ

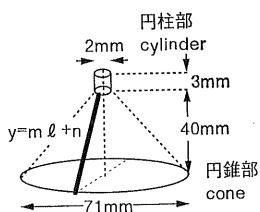


図 11 抵抗のモデル

Fig. 11 Model of water resistance.

表 1 抵抗特性

Table 1 Characteristics of resistance.

Experiment	Resistivity [kΩ·cm]	Cone [MΩ]	Cylinder [MΩ]
Before	4.16	1.49	3.79
After	2.08	0.75	1.99
<hr/>			
Applied voltage[V]	Current [mA]	Resistance [MΩ]	
2500	12.5	0.20	
3000	10.0	0.30	
5000	5.0	1.00	
6000	1.0	6.00	

出口までの距離 $G=40\text{ mm}$, ガラスチューブ半径 $r=1\text{ mm}$, 円柱部の高さ $L=3\text{ mm}$ である。実験前および実験後に測定した抵抗率を用いて式(1)により抵抗を計算した結果が表 1 である。また図 3(a)からそれぞれの電圧、電流から求めた抵抗を比較した。電圧印加開始点である 6,000 V では抵抗値は式(1)より求めた値とほぼ一致する。定常的な電気分解点や電気分解が進行している領域においては計算より求めた値と大きく異なる。放電頻度と放電持続時間の増加は水の電気抵抗の低下により電気分解が初期段階より活発になり気泡ができやすくなつたためと考えられる。水の抵抗率低下の原因として過酸化水素のイオン化や陽極溶け出しが考えられる。しかし目視による観察からは陽極に形状の変化は見られなかつたためほとんどの原因は過酸化水素だと考えられる。過酸化水素は水中でイオンに解離する性質があるため、これが電気抵抗の低下に寄与していると考えられる。

4.2 気泡内部における放電条件

電気分解で生成した気泡が膨張してガラスチューブ全体に拡大するまでの過程を考察する。ガラスチューブ内で電気分解により発生した小さな気泡は高電界中に存在しているため、(1)内部で電子なだれが始まり、(2)ジュール熱で気泡が定圧膨張し続け、(3)ガラスチューブ全体に膨張していくと考えられる。気泡は針電極に接して電気

分解により発生するが針先端部の電界は簡単のために平等電界 E_0 により近似する。この小さな気泡は完全球体なので気泡内部の電界 E_{in} は、

$$E_{in} = \frac{3\epsilon_m}{2\epsilon_m + \epsilon_b} E_0 \quad (2)$$

となる。ここで、 ϵ_m, ϵ_b はそれぞれ水の誘電率と酸素ガスの誘電率である。球体内部の電界は球体の半径に依存しない。水と酸素の比誘電率から考慮すると気泡内部電界は外部電界 E_0 の約 1.5 倍である。定常的な電気分解時の電極系印加電圧は約 3 kV であるため円柱内部の電界強度は約 7.2 kV/cm である。このとき気泡内部の電界強度は 10.8 kV/cm である。この場合の放電開始条件を以下の式で考察する。

$$\exp\{(\alpha - \eta) \cdot x\} = \exp(k) \quad (3)$$

ここで α, η はそれぞれ酸素の衝突電離係数と付着係数である。放電開始条件は $k=20$ であるとする。この微小酸素気泡内においては $(\alpha - \eta) = 45\text{ cm}^{-1}$ である。これが(3)に一致するためには距離 x が 0.44 cm 必要であるが微小な気泡であり直径は 0.44 cm より小さいため火花開始条件を満たさない。しかし気泡内では電子なだれが発生しており、これにより気泡内の温度が上昇し、気泡半径がガラスチューブ半径に一致するまで球体を保ちつつ膨張する。球体のまま膨張している間は内部電界は変化せずに電子なだれが持続する。しかし気泡がガラスチューブ内径と同程度まで膨張すると気泡は球体から楕円体へと変化する。楕円の半軸をそれぞれ a, b, c として、このときの内部電界の変化を計算した(図 12)。ここではガラスチューブ内全体に膨張しているため膨張する方向を長軸 a 、ガラスチューブ半径方向を $b=c=r$ (r はガラスチューブ内部の半径)とした。しかし気泡がガラスチューブ内全体に膨張しても気泡は直接ガラス壁面に接しておらず水膜が存在しているとした。さらに外部電界も気泡による影響を受けず平等電界 E_0 がかかっているとする。平等電界中の楕円誘電体内部の電界は以下のようである⁷⁾。ただし $a > b = c$ である。

$$E_{in} = \frac{E_0}{1 + \frac{ab^2}{2\epsilon_m} (\epsilon_b - \epsilon_m) \cdot \frac{1}{a^3 b^3} \left(-2e + \ln \frac{1+e}{1-e} \right)} \quad (4)$$

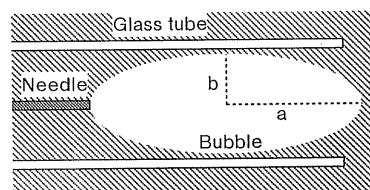


図 12 気泡内部電界のモデル

Fig. 12 Schematic of electric field in a bubble.

$$e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} \quad (5)$$

橢円誘電体内部の電界は平等である。長軸 a がガラスチューブ半径の 1~2 倍に変化したとして E/p を計算した。外部電界は円柱部に印加される電界強度と同程度と仮定した場合、気泡内部の電界は気泡が完全球体のときが最も強く外部電界 E_0 の約 1.5 倍であり膨張により長軸 a が増加すると内部電界強度は減少する。図 13 の実線は気泡が橢円体であるときの橢円の長さ $2a$ に対する内部電界を表している。破線は H.S.W. Massey^⑤ により調査された電離係数を式(1)に適用し、 $p=150$ Torr (20 kPa) として放電開始電界強度と橢円の長さと関係として表したものである。したがって破線より上部の領域はストリーマ放電に至ることを表している。 $2a=0.4$ cm 近傍において橢円体内部電界は電子なだれを引き起こす電界強度に達しているが、電子なだれの距離 x が 0.4 cm と不十分なためストリーマ放電開始条件まで達していない。しかし観察ではストリーマ放電まで移行している。この理由は気泡が橢円体ではなく気泡がガラスチューブ全体までひろがってガラスチューブ内部を絶縁し、印加電圧が上昇したためと考えられる。ストリーマが形成されているとき、目視観察により気泡はガラスチューブ出口から 0.1 cm ほど突出していることが判明しているので気泡の長軸方向の長さを 0.4 cm とし気泡は円柱形と仮定した。気泡には $V=4.4$ kV 程度が印加され (図 5(a)), $p=150$ Torr であるので $E=11$ kV/cm であり $E/p=73$ V/cmTorr となる。このとき ($\alpha-\eta$) =

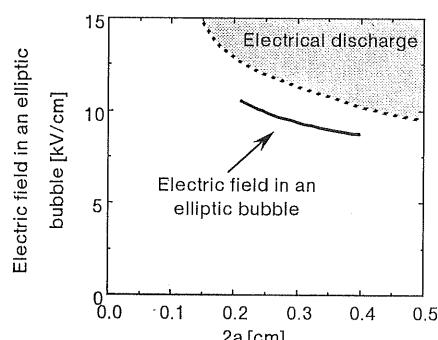


図 13 橢円内部の電界強度

Fig. 13 Electric field in an elliptic bubble ($p=150$ Torr).

50 cm⁻¹ であり式(1)を満たしているため放電開始条件を十分満足している。このことから気泡がガラスチューブ内全体に膨張して内部を絶縁し印加電圧の大部分が気泡に印加されると、ストリーマが形成されると考えられる。

5. ま と め

水中気泡内放電の観察ならびに開始条件の検討を行った。

(1) 電界集中型電極を用い、電極系を 150 Torr (20 kPa) に減圧することで電気分解で生成した酸素気泡内でストリーマ状の放電を起こすことが可能であることを示した。

(2) 直径 0.5 mm 程度の気泡が針電極先端部に形成され、これが急激に膨張し水中気泡放電が開始することが判明した。また放電開始とともに気泡が電極から排出され、新たな水中気泡放電が起こることが観察された。

(3) 水中気泡放電の発生とともに水の電気抵抗率が低下し、水中気泡放電発生頻度が増加するとともに放電持続時間が増加する様子が認められた。

(4) 水中気泡放電において活性酸素種の発生を期待することができる。また水の電気分解をしているため純粋な酸素を供給装置なしで供給でき利用できる。そして活性酸素種の強力な酸化力を用いて水の殺菌処理や浄化に有効利用することが考えられる。

参 考 文 献

- 1) J. Feng, D.C. Johnson, S.N. Louery and J. Carey : J. Electrochim. Soc., 141 (1994) 2708
- 2) A.R. Denaro and A. Hickling : J. Electrochim. Soc., 105 (1958) 265
- 3) Y. Kanzaki, N. Nishimura, J. Toba, M. Konuma and O. Matsumoto : 電気化学, 57 (1984) 126
- 4) H. Lew and I. Heiber : J. Chem. Phys., 58 (1973) 1246
- 5) 佐藤正之, 村井健二, 大嶋孝之 : 静電気学会講演論文集 '93, p. 225, 静電気学会 (1993)
- 6) J.S. Clements, M. Sato and R.H. Davis : IEEE Trans. Ind. Appl., IA-23 (1987) 224
- 7) J.A. Stratton : *Electromagnetic Theory*, p. 209, McGraw-Hill Book Company, New York (1941)
- 8) H.S.W. Massey : *Electronic and Ionic Impact Phenomena II*, p. 1019, Oxford at The Clarendon Press, London (1969)