

氏名（本籍）	田口 正樹（埼玉県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 191 号
学位授与の日付	平成 28 年 3 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	誘電体バリア放電型オゾン発生器におけるオゾンゼロ現象の研究
論文審査委員	(主査) 教授 伊藤 晴雄 (副査) 教授 山本 秀和 教授 脇田 和樹 教授 小田 昭紀 教授 佐藤 宣夫

学位論文の要旨

誘電体バリア放電型オゾン発生器におけるオゾンゼロ現象の研究

オゾンは 1785 年に M. Van Marum により発見され、フッ素に次ぐ高い酸化還元電位を有し、分解すると酸素に戻るため、環境への負荷が小さい優れた酸化剤である。このオゾンの強い酸化力を利用して、脱色、脱臭、消毒等を目的とした上下水や工業排水の水処理に用いられている。近年では、半導体製造プロセスに用いられると共に医療機器の殺菌・消毒、更に畜産・農業関連におけるウィルスの除去等、さまざまな分野でその利用が拡大している。

1857 年に誘電体バリア放電型オゾン発生器が Siemens により考案された。その後 1906 年にニース市（フランス）の浄水場でオゾンの利用が始まり、それ以降、ヨーロッパではオゾンによる浄水処理が盛んに導入され、現在ヨーロッパはもとより日本を含むアジアや北米地域において、主に上下水処理にオゾンが適用されている。主たるオゾンの生成法として、空気または酸素を原料ガスに用いた誘電体バリア放電型オゾン発生器によるものがある。これは一対の同軸円筒型電極のうち、一方をステンレス鋼電極とし、他方をステンレス鋼電極の表面に誘電体であるガラスをライニングした電極で構成されている。この方式は他のオゾン生成法と比較すると効率よくオゾンが生成されるが、それでも投入エネルギーの約 5% しかオゾン生成に利用されていないため、更なる効率向上を目指し、①原料ガスに酸素を適用、②放電ギャップ長の短ギャップ化、③オゾン発生電極の冷却等の検討が行われた。原料ガスに酸素を適用した場合、特に高純度の酸素を利用すると、オゾン発生器で発生するオゾン濃度が運転時間経過と共に低下して、発生オゾン濃度がほぼゼロになる場合が生じることが見出された。この現象は「オゾンゼロ現象」と呼ばれている。このオゾンゼロ現象は、発生したオゾンがオゾン発生器内の電極表面で分解していることが

高野らにより報告されたが、著者はこの現象のメカニズムを解明し、要因を排除もしくは抑制することにより、オゾン発生器の特性向上につながるものと考えている。

本論文では、オゾンゼロ現象の発生要因と考えられる電極表面でのオゾン分解反応のメカニズム解明のための実験的検討の結果を報告している。

これまで報告されたオゾンゼロ現象はステンレス鋼電極と誘電体電極からなるオゾン発生器で観測されたことが明らかになっていたので、著者はすべての電極表面を誘電体で覆った電極構造のオゾン発生器でオゾンゼロ現象が観測されるか検討した。その結果、ここでもオゾンゼロ現象が観測され、更に原料ガスである酸素に微量の窒素を添加すると、低下していたオゾン濃度が回復する特性も再現された。このオゾンゼロ現象と窒素添加による回復は、ステンレス鋼電極と誘電体電極からなるオゾン発生器においても観測されていたことから、一連の現象はオゾン発生器中の電極材料には依存しないと結論できた。

オゾンゼロ現象の発生要因を再検討するため、既報のオゾンゼロ現象の実験結果を整理して、オゾンゼロ現象が発生する実験パラメータについて調査を行った。その結果、放電電力密度 W/S (W/cm^2) (W : 放電電力、 S : 放電電極面積)が増加すると、オゾンゼロ現象発生時のオゾン濃度の低下割合が大きくなることを見出された。この検討結果を元に実験を行った。 W/S が $0.2 W/cm^2$ 以上で初期のオゾン濃度に対して、約 98%の低下が確認され、 W/S がオゾンゼロ現象を発生させる要因の 1 つであることがわかった。更にオゾンゼロ現象発生後も継続的運転を行うと、オゾン濃度の低下後に上昇する回復現象が観測されることも明らかになった。

オゾンゼロ現象だけでなくその後のオゾン濃度の回復も確認されたことから、改めて電極表面についてオージェ電子分光法を用いて分析した。オゾン発生器の運転時間経過と共に、酸素原子がステンレス鋼表面から深く入り込み、ステンレス鋼が酸化されていることを確認した。オゾン濃度が回復した表面では、クロムの相対濃度が 2 倍程度高くなる結果となり、オゾン濃度の回復にクロムが影響を与える可能性があることを示唆した結果であった。また、電極表面に付着した粉末を X 線回折で分析したところ、ステンレス鋼の主成分 Fe、Cr、Ni の酸化物で、検出した Fe の酸化物 Fe_3O_4 は高温雰囲気で生成される物質であり、電極表面温度が高温になっていることを示唆した結果となった。

ここまでの結果からオゾンゼロ現象は電極表面の温度上昇によって発生すると推測できる。そこで、一定温度に保った恒温槽に設置したステンレス鋼とパイレックスパイプ中にオゾンを流し、この時のオゾン濃度の時間に対する変化を調べた。オゾンは $120^\circ C$ を超えるとオゾンの熱分解が始まり、 $250^\circ C$ で分解率が 90% 以上となった。ステンレス鋼パイプのほうがパイレックスガラスパイプより高い分解率を示し、ステンレス鋼パイプ表面の酸化でオゾンが分解されたことが要因と考えられた。また、 $200^\circ C$ ではオゾン濃度の時間に対する濃度低下を確認し、オゾンゼロ現象のオゾン濃度低下と似たものであった。オゾンゼロ現象の発生要因は熱分解によるものと類推された。また、オゾン分解量が多くなるとステンレス鋼パイプの温度が上昇することも観測され、オゾン分解時の発熱でステンレス鋼が加熱されていることも確認された。

本論文は誘電体バリア放電型オゾン発生器に高純度酸素を用いた場合に生じるオゾンゼロ現象の要因の1つは、放電による電極表面の温度上昇によるものであり、オゾン分解時の発熱が更にオゾン分解を促進する方向に作用すると結論している。オゾン濃度低下は微量の窒素を原料ガスに添加することで回避できるが、この原因については今後検討しなければならない問題であると結んでいる。

審査結果の要旨

本論文は6章21節から構成され、工業的に利用されている誘電体バリア放電(DBD)型オゾン発生器のオゾン発生効率向上を目指すために、高純度酸素を原料としたときに生じる「オゾンゼロ現象」の電極表面におけるオゾン分解メカニズムの解明実験とそれらについての検討結果をまとめている。

第1章では、オゾンの性質と生成法を述べた後、ステンレス鋼と誘電体電極で構成されたDBD型オゾン発生器で観測されたオゾンゼロ現象の概要について説明している。この現象については、これまでにいくつかの研究報告があるが、それらについて再調査を行い、予想される発生要因等について述べ、本論文の背景と目的としてまとめている。

第2章では、これまでに報告されたオゾンゼロ現象の結果は、ステンレス鋼電極と誘電体電極を組み合わせたオゾン発生器による報告であったが、著者はすべての電極表面を誘電体で被覆した構造のオゾン発生器を用いた実験を行った。その結果、ここでも、オゾンゼロ現象が発生したことから、電極表面材料によらず、他の共通した要因によると推測されるに至った結果を述べている。

第3章では、オゾンゼロ現象で減少するオゾン濃度の低下量と低下速度により整理すると、オゾン濃度低下率はオゾン発生器の基本的な運転パラメータである放電電極単位面積当たりの放電電力 W/S (W/cm^2) に強く依存していることを見出した結果を述べている。

一方、金属と誘電体からなるオゾン発生器を運転していると内部の電極表面に茶色の粉末が付着していることはよく知られていたが、オゾンゼロ現象とこれに続くオゾン濃度の回復現象を観測しながら金属電極表面と茶色の粉末をオージェ電子分光法とX線回折により分析を行った。ステンレス鋼電極試料片をオージェ電子分光法により分析した結果は運転時間の経過と共に、酸素原子がステンレス鋼表面から内部に拡散していることを示し、また、オゾン濃度回復現象が開始した直後からは電極表面のCrの相対濃度が内部におけるそれよりも高くなる特異な結果も観測された。更に、X線回折法によるステンレス鋼電極と茶色の粉末の分析結果からステンレス鋼の主成分に由来する酸化物 Fe_3O_4 、 CrO 、 NiO が検出され、一定の温度で水冷しているにも関わらず電極表面は少なくとも $200^\circ C$ という当初の予想よりも遥かに高い温度に晒されていたことを示唆した結果について述べている。

第4章では、オゾンゼロ現象の発生要因が放電により電極表面が高温になったことによるオゾン分解反応ではないかと推定してオゾン熱分解の実験を行った。即ち一定温度で加温した恒温槽内に設置したステンレス鋼パイプとパイレックスガラスパイプにオゾンを流し、この間のオゾン分解率を測定した。オゾン濃度のステップ状上昇時のオゾン分解率の応答から、ステンレス鋼パイプの方がパイレックスガラスパイプより高いオゾン分解率を示し、更に前者ではオゾン分解率にピークが現れるのに、後者ではほぼ一定のオゾン分解率を示す時間特性を得た。更に、両パイプ中で180℃以上になると時間的に緩やかに増加するオゾン分解率特性が得られ、これらの応答の違いからオゾン分解の場所として、パイプ表面とパイプ中の気相とに分離できたことを述べている。

第5章では、更にオゾン熱分解の実験的検討を進め、ステンレス鋼パイプを用いたオゾン熱分解の繰り返し実験により、オゾン分解率の変化、即ちオゾン分解量に対するステンレス鋼パイプの温度上昇を観測し、オゾン分解に伴う発熱によりパイプとパイプ内のオゾンが更に高温となり、オゾン分解が促進されていることを示す結果について述べている。

第6章は、本論文の結論であり、第2章から第5章まで述べた内容を併せて検討した結果から、オゾンゼロ現象、すなわちオゾン濃度減少の主な要因は放電とオゾン分解による電極表面の温度上昇による熱分解であると述べ、併せて電極表面の酸化物生成モデルを提示している。

誘電体バリア放電型オゾン発生器は、工業的に大量にオゾンを生成できる優れた機器である。今後も様々な分野でオゾンが利用されていくことが考えられるが、その利用を促進のためには、更なるオゾン発生効率の向上が必要とされている。本論文は、これらに対する基礎データを提供していると判断できる。

よって、学位論文申請者の田口 正樹は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。