

千葉工業大学

博士学位論文

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

平成28年 3月

田口 正樹

要旨

M. Van Marum により 1785 年に発見されたオゾンは、自然界ではフッ素に次ぐ高い酸化還元電位を有し、分解して無害な酸素に戻る優れた酸化剤である。オゾンの生成法は 1857 年に W. Siemens の誘電体バリア放電によるオゾン発生管の考案により確立された。このオゾンの持つ強い酸化力を利用して、1906 年にフランスのニース市の浄水場で初めてオゾンによる殺菌、消毒が始まり、以後、オゾンは脱色、脱臭、消毒等を目的とした上下水や工業排水の水処理に盛んに使われると共に近年のオゾン利用は、半導体製造プロセス、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除去等、さまざまな分野に拡大している。

オゾンの代表的な生成法は、空気または酸素を原料とした誘電体バリア放電であり、多くの場合、ステンレス鋼やアルミニウムの金属と誘電体から成る電極で構成されたオゾン発生器が用いられる。この方法は他の紫外線や水電解法と比較すると効率が良いものの、投入エネルギーの約 5% しかオゾン生成に有効に利用されず、更なる効率向上を目指した研究が進められている。

しかし、原料ガスに高純度の酸素を利用すると、オゾン発生器で生成するオゾン濃度が運転時間経過と共に低下して、条件によってはほぼ $0 \text{ g/m}^3(\text{N})$ にな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、その原因は生成されたオゾンがオゾン発生器中で分解することによると報告されている。著者はこの現象のメカニズムを解明し、その要因を排除することにより、オゾン発生器の生成効率向上につながると考えて本研究を行った。

まず、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、更に原料ガスの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からの回復は、ステンレス鋼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。

そこでオゾンゼロ現象発生中のオゾン発生器内部の情報を入手するため、ステンレス鋼と誘電体電極を持つオゾン発生器で観測したオゾンゼロ現象の実験結果を整理したところ、

オゾン濃度低下率が放電電極単位面積あたりの放電電力密度 W/S [W/cm^2](W :放電電力、 S :放電電極面積)に強く依存していることを見出した。

一方、ステンレス鋼と誘電体電極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るが、オゾンゼロ現象とこれに続く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 線回折法により分析した。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入り込んでいることを示していた。また、オゾン濃度の回復現象が始まった直後から電極表面では Cr の占める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金属酸化物 Fe_3O_4 、 CrO 、 NiO が検出された。特に Fe_3O_4 は約 $400^\circ C$ 以上の高温雰囲気中で生成されることを考慮すると、約 $10^\circ C$ に冷却していたステンレス鋼電極の表面は放電発生時にはかなりの高温に晒されていたことを示唆した結果であった。

このような分析結果から電極の放電電力密度 W/S の増加は電極表面の温度上昇を招き、これによりオゾン濃度低下率が大きくなる、即ちオゾンの熱分解が予測された。そこで一定温度に保った恒温槽内に設置したステンレス鋼とパイレックスガラス製パイプ中にオゾンと酸素の混合ガスであるオゾン化ガスを流し、恒温槽の入口と出口におけるオゾン濃度からオゾン分解率を求め、この変化に注目した。ステンレス鋼パイプの場合、オゾンの分解は $120^\circ C$ を超えると始まり、 $250^\circ C$ で 90% 以上の分解率となった。更にオゾン濃度が低下した後も継続して測定を行うとオゾン濃度の回復特性が観測されるなど、オゾン発生器で観測されるオゾンゼロ現象ならびにそこからの回復現象とよく似た特性が観測された。特にオゾン濃度をステップ状に上昇した直後のオゾン分解率がピークを描き、その後減少する特徴はステンレス鋼パイプの温度変化と強い相関を示したことから、オゾンがステンレス鋼表面の酸化を伴う発熱の影響を受けていることが明らかとなった。同様の実験をパイレックスガラスパイプで行ったが、オゾン分解は $120^\circ C$ を超えると始まるものの、ステンレス鋼と異なり、ピークをもつオゾン分解率は観測されず低い値であった。しかし、 $180^\circ C$ 以上ではそれまでの温度では観測されなかった緩やかに上昇するオゾン分解率が観測され、この特徴は2つのパイプ材料に共通していることも明らかとなり、この緩やかなオゾン分解率の上昇はパイプ内の気相中においてもオゾン分解が始まる、という新たな知

見が得られた。これらの結果をステンレス鋼電極と金属酸化物粉末の分析結果と併せてオゾンの熱分解発生過程を述べ議論した。

以上、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観測されるオゾンゼロ現象の発生要因の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。

目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.1.1 オゾンの性質	1
1.1.2 オゾン生成方法	2
1.1.3 誘電体バリア放電によるオゾンの生成と分解	3
1.1.4 オゾンゼロ現象	7
1.2 本研究の目的	9
1.3 本論文の構成	11
参考文献	12
第2章 電極表面を誘電体で被覆したオゾン発生器における オゾンゼロ現象	15
2.1 まえがき	15
2.2 実験方法	15
2.3 実験結果と考察	18
2.3.1 オゾン発生特性	18
2.3.2 窒素添加によるオゾン濃度の回復特性	22
2.3.3 窒素添加率によるオゾン濃度の回復効果	23
2.4 まとめ	26
参考文献	27
第3章 オゾンゼロ現象発生時の電極表面状態	28
3.1 まえがき	28
3.2 オゾンゼロ現象の発生要因の検討	28
3.2.1 原料酸素の純度を変えた場合	29
3.2.2 純度 99.99%の酸素の場合	30
3.2.3 純度 99.99995%の酸素の場合	31
3.3 実験方法	33

3.4	実験結果と考察	36
3.4.1	放電電力密度によるオゾンゼロ現象発生の影響	36
3.4.2	オゾンゼロ現象発生時の金属電極表面分析	38
3.5	まとめ	51
	参考文献	52
第4章 オゾンゼロ現象とオゾンの熱分解特性		53
4.1	まえがき	53
4.2	実験方法	53
4.3	実験結果と考察	58
4.3.1	ステンレス鋼パイプを用いた場合のオゾン熱分解特性	58
4.3.2	ステンレス鋼パイプでのオゾン熱分解の特異現象	68
4.3.3	パイレックスガラスパイプを用いた場合のオゾン熱分解特性	72
4.3.4	パイプ材料の違いについての考察	75
4.4	まとめ	78
	参考文献	79
第5章 オゾン熱分解の繰り返し特性		81
5.1	まえがき	81
5.2	実験方法	81
5.3	実験結果と考察	84
5.3.1	熱処理温度における熱分解特性	84
5.3.2	オゾンの分解におけるステンレス鋼パイプの温度上昇	90
5.3.3	ゼロ点校正前後での熱分解率の変化について	93
5.4	表面でのオゾン分解モデル	96
5.5	まとめ	98
	参考文献	99

第6章 結論	101
6.1 総括	101
6.2 今後の検討課題	105
謝辞	107
学位論文を構成する論文、学会発表	108

第1章 序論

1.1 緒言

1.1.1 オゾンの性質

オゾン¹は3つの酸素原子で構成された酸素分子の同素体であり、分子量は47.998、1気圧、273.2 Kにおける密度は2.144 kg/m³の空気より重い気体である。自然界ではフッ素(2.89 V)に次ぐ高い酸化還元電位(2.07 V)を有し、分解後は無害な酸素に戻る優れた特長をもつ強力な酸化剤である。オゾンは可視光領域に強い光吸収帯(450~850 nm)⁽¹⁾を持ち、その濃度が200 g/m³(N)以上になると青色、オゾンブルーを呈する^{(2),(3)}。また、独特の生臭い臭気を有しており、オゾン濃度が0.1~0.5 ppm程度以上になると嗅覚によりオゾンの存在を知ることができる。オゾンの代表的な物性値を表1-1に示す。

表 1-1 オゾンの物性値⁽⁴⁾

項目	物性値	備考
分子量	47.998	
沸点	161.3 K	760 mmHg
融点	80.5 K	760 mmHg
気体密度	2.144 kg/m ³	273.2 K
液体密度	1.356 kg/m ³	161.3 K
酸化還元電位	2.07 V	298.2 K
標準生成エンタルピー(ΔH^θ) ⁽⁵⁾	142.7 kJ/mol = 1.48 eV/molec	
標準生成自由エネルギー(ΔG_f^θ) ⁽⁵⁾	163.2 kJ/mol = 1.69 eV/molec	
解離エネルギー	1.05 eV	
電離エネルギー	12.3 eV	

オゾン発生器の電極を液体窒素で冷却してオゾン生成を行った末廣ら⁽⁶⁾が述べたように、1気圧で161 K以下ではオゾンは液化し、更に80.5 K以下では凝固する。本論文の主たる議論となるオゾン分解に関連したオゾン解離の閾値は1.05 eV、電離の閾値は12.3 eVで

ある。オゾンの標準生成エンタルピー ΔH^0 は、標準状態(25°C、1atm)における成分元素である酸素分子と酸素原子からオゾンが生成されるときに発生する熱量を示すが、 $\Delta H^0 = 142.7 \text{ kJ/mol}$ 、オゾン分子 1 個あたり 1.48 eV/molec と正の値を取ることから、オゾン生成時は吸熱反応となる。また、オゾンの標準生成自由エネルギー ΔG_f^0 は標準状態における酸素分子からオゾンの生成反応の自由エネルギーの変化量であり、 $\Delta G_f^0 = 163.2 \text{ kJ/mol}$ 、オゾン分子 1 個あたり 1.69 eV/molec と正の値を取る。したかつて、酸素分子は自発的に反応して生成される可能性は低く、オゾンは外部からのエネルギー供給に伴い、酸素から生成されることを示している。

1.1.2 オゾンの生成方法

オゾンは自然界において微量ながら存在し、酸素原子 O と酸素分子 O₂ との再結合で生成される。また、オゾン層のオゾンは、太陽からの紫外線($\lambda = 100 \sim 200 \text{ nm}$)による大気中の酸素分子の解離により生じた酸素原子が、酸素分子と再結合することで生成される⁽⁷⁾。

工業的にオゾンを生成する方法は、気体放電、紫外線照射および電気分解等があり、それぞれの特徴と生成反応を表 1-2⁽⁸⁾に示す。

表 1-2 オゾン生成方法の概要⁽⁸⁾

方法	生成反応	発生器	電源	原料	発生効率
気体 放電	$e + O_2 \rightarrow e + O + O$ (1.1)	誘電体 バリア 放電	~20 kV ~数 kHz	乾燥 空気	~20kWh/kg ~10kWh/kg
	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (1.2) M : 第三体(O ₃ , O ₂ , O, 壁等)			乾燥 酸素	
紫外線 照射	$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$ (1.3) $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$ (1.4) M : 第三体(O ₃ , O ₂ , O, 壁等)	低圧水銀 ランプ	50Hz	周辺 空気	~550kWh/kg
電気 分解	$3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e$ (1.5) 高分子電解膜でオゾンと水素を 分離	水電解 セル	DC 数 V	イオン 交換水	~60kWh/kg

同表から明らかなように最も効率よいオゾン生成法は気体放電で、乾燥空気または酸素を原料にして誘電体バリア放電が用いられている。この方式による大型のオゾン発生器が国内外の上下水処理場やパルプ漂白施設等に導入されている。日本国内では原料ガスに乾燥空気を、海外では液体酸素を気化させた純度 99.85%程度の酸素や、空気から酸素を濃縮する装置で純度 90~95%の酸素を得る酸素 PSA(Pressure Swing Adsorption)システムを用いてオゾンが生成される。近年では、オゾン生成の更なる高効率化を目指したパルス放電方式によるオゾン発生方法について研究が進められている^{(9),(10)}。

一方、水の電気分解による方法では、電気分解で生成された酸素原子が結合してオゾンが生成され、このとき電子と水素イオンは高分子電界膜で分離され、それぞれ正極と負極に移動する。

1.1.3 誘電体バリア放電によるオゾンの生成と分解

誘電体バリア放電は、図 1-1⁽¹¹⁾に示すように対向する 1 対の放電電極の少なくとも一方にガラスやセラミックス等の誘電体で表面を覆った電極、または電極間に誘電体を挿入して電極間に交流高電圧を印加して、酸素もしくは空気を流すとストリーマ状の放電が発生しオゾンが生成される。

この誘電体バリア放電は、放電により誘電体表面に電荷が蓄積することで、電源から印加された電界とは逆方向の電界が放電空間内に形成され放電が停止すると説明されている。放電開始から停止まで数十 ns 程度であり、高温になるアーク放電まで進展しないことが特徴である。オゾンは 350℃の温度の雰囲気では約 3 s で 90%が、550℃では 0.5 s 程度でほぼ分解される⁽¹²⁾ことから、放電時に放電空間内の温度上昇を抑制できる誘電体バリア放電は、オゾンを生成するためには非常に有効な方法である。この誘電体バリア放電は放電時に発生する音が非常に小さいことから、無声放電(silent discharge)とも呼ばれている。

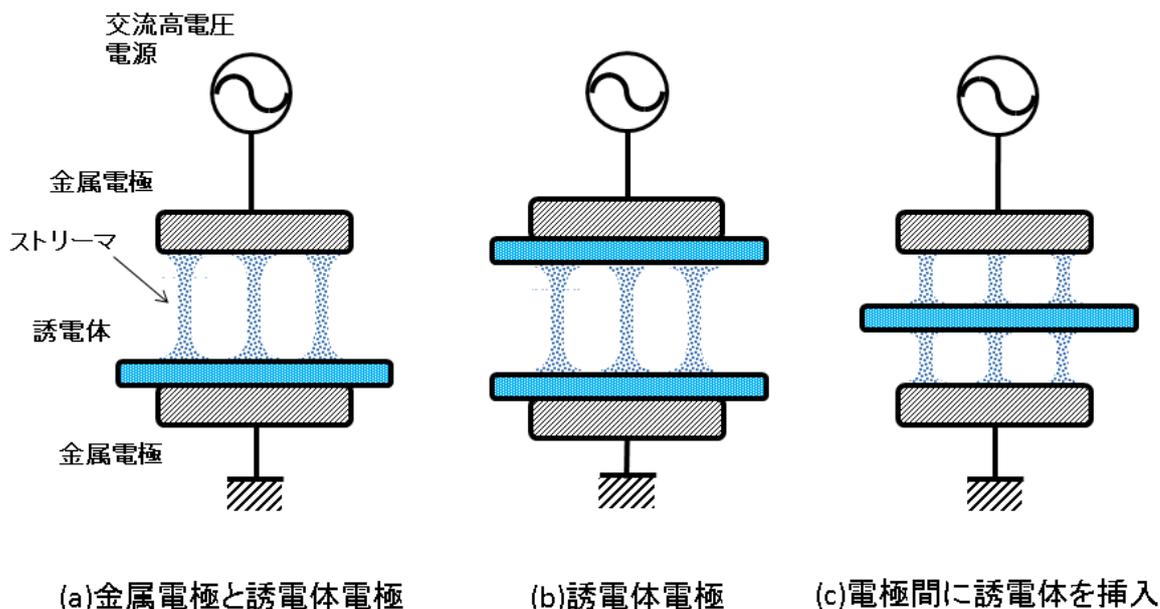


図 1-1 誘電体バリア放電の例⁽¹¹⁾

誘電体バリア放電によるオゾン生成は 表 1-2 中の(1.1)、(1.2)式の反応⁽¹³⁾によるが、これらを図 1-2 に示した酸素分子のポテンシャル曲線^{(14),(15)}より説明する。

放電で発生した電子は電界中で加速され酸素分子と衝突する。この衝突によりエネルギーを得た酸素分子は、フランク-コンドンの原理により核間距離を変えず基底状態の酸素分子 $O_2(X^3\Sigma_g^-)(v=0)$ より垂直に上昇し、同図中に示したエネルギー準位 6.1 eV および 8.4 eV 付近から反発ポテンシャル曲線に沿って核間距離を広げ、酸素原子 $O(^3P) + O(^3P)$ と $O(^3P) + O(^1D)$ に解離した後、酸素分子 $O_2(X^3\Sigma_g^-)$ 、 $O_2(a^1\Delta_g^-)$ や $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ と再結合してオゾンとなる。

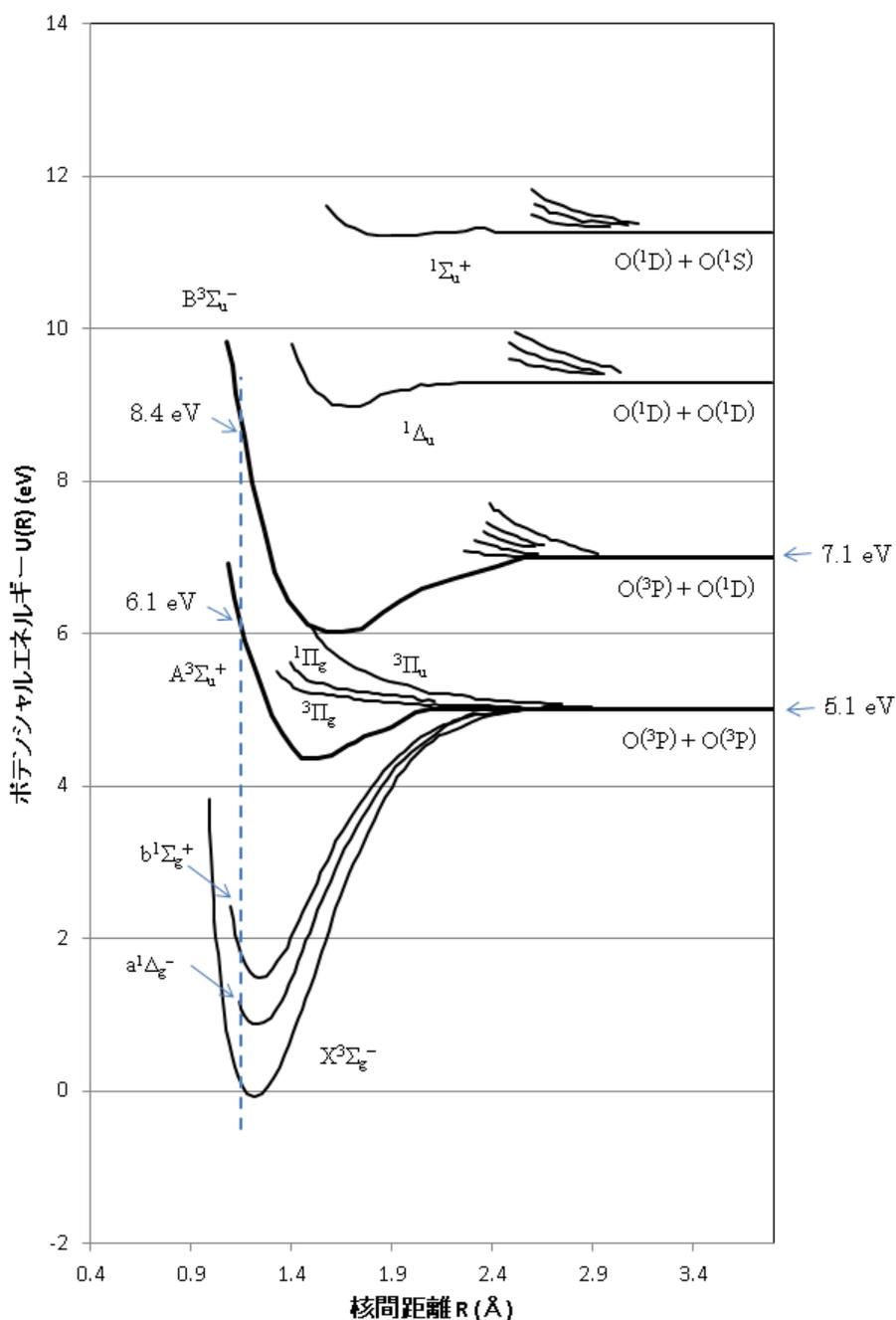


図 1-2 O₂ のポテンシャル曲線^{(14),(15)}

一方、生成されたオゾンが電子衝突で分解、すなわち解離する⁽¹⁶⁾。この電子衝突によるオゾンの分解反応の詳細については、不明確な点が残されている⁽¹⁷⁾が、理論計算によるオゾンの解離衝突断面積を図 1-3 に示した^{(18),(19)}。オゾンの解離の閾値 1.05 eV から立ち上り、断面積のピークは 3~4 eV にある。これは酸素原子の生成に重要な 5.1 eV 以上の電子エネルギー領域に近く、オゾン発生器中の電子エネルギー分布を選択的に 5 eV 以上に

することが出来ず、オゾン分解に寄与する 5 eV 以下の電子も発生するため、オゾン生成と共に分解も生じている⁽²⁰⁾。

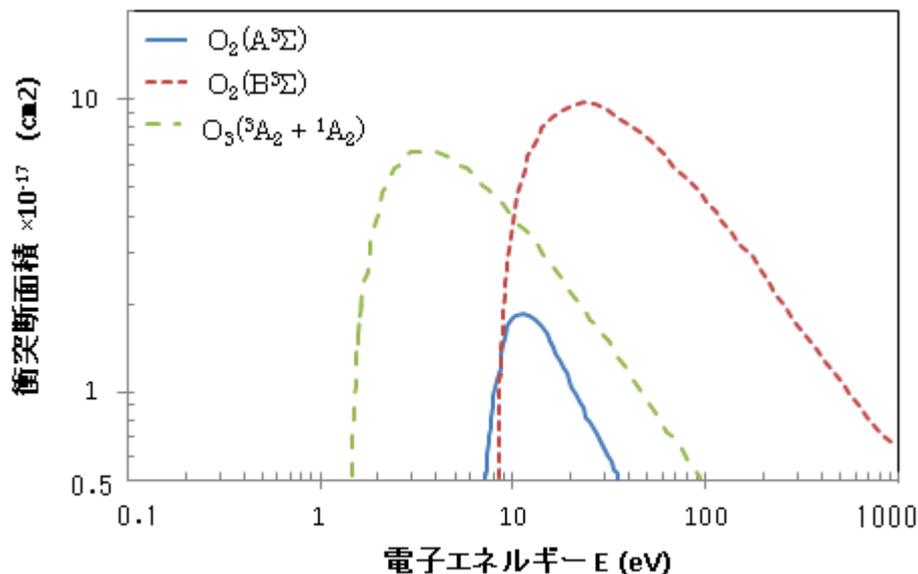


図 1-3 酸素、オゾンの解離衝突断面積の推定値⁽²⁰⁾

また、オゾン分解反応は電子衝突だけではなく、酸素原子、分子等との衝突によっても起こる⁽¹³⁾。代表的なオゾンの分解反応を(1.6)式から(1.10)式に示した。



ここで M は第三体 (O₃、O₂、O、壁等)である



このようにオゾン発生器中では、(1.1)式の反応で生成される酸素原子と酸素分子で、オゾンを生成すると共に(1.6)から(1.10)式によるオゾンの分解反応も共存している。

1.1.4 オゾンゼロ現象

誘電体バリア放電型オゾン発生器の高効率化、高濃度化を目指した研究が行われてきたが、これまでに

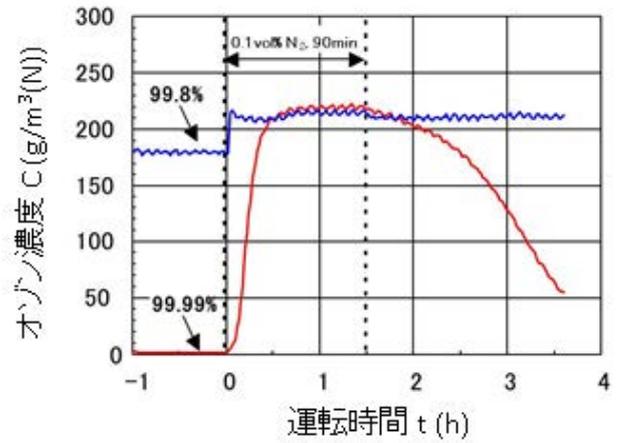
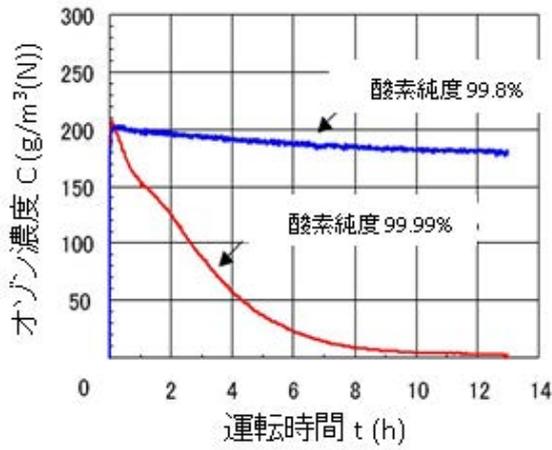
- ①使用する原料酸素の高純度化
- ②放電ギャップ長の短ギャップ化
- ③放電電極の冷却

等について検討され、実用機に導入されている。

しかし、原料ガスに純度の高い酸素を用いてステンレス鋼と誘電体電極を持つオゾン発生器を連続運転すると、発生するオゾン濃度が運転時間と共に低下する結果が 1990 年代から 2000 年にかけて報告された⁽²¹⁾⁻⁽²³⁾。特に高純度の酸素を用いた場合に生成オゾン濃度が 0 g/m^3 付近まで低下することが橋本ら⁽²¹⁾や高野ら⁽²⁴⁾によって報告された。高野らはこの現象を「オゾンゼロ現象」と名付けたので、本論文でもこれに従うことにする。このオゾンゼロ現象は、原料ガス中に微量の窒素を添加することにより、オゾン濃度が瞬時に回復し、連続的に窒素を添加すると安定したオゾン濃度を保つことができると報告されている^{(21),(22)}。このようなオゾンゼロ現象と窒素添加によるオゾン濃度の回復現象の報告例を図 1-4、1-5 に示した。

図 1-4 は高野ら⁽²⁴⁾の論文に引用された橋本ら⁽²¹⁾の結果である。同図(a)に示したように酸素純度が 99.99 %の場合、運転開始から約 12 h でオゾン濃度はほぼ 0 g/m^3 まで低下している。一方、酸素純度が 99.8%では同じ運転時間で比較すると 180 g/m^3 と初期値の 90% であり、純度の高い酸素ほどオゾン濃度の低下が顕著になる。また同図(b)に示したように、オゾン濃度が低下した時点で窒素添加を行うと、酸素純度が 99.99%の場合、初期のオゾン濃度 210 g/m^3 に対して 220 g/m^3 の 105%まで、また、酸素純度が 99.8%の場合も、初期オゾン濃度 205 g/m^3 に対して、窒素添加後は 215 g/m^3 の 105%までそれぞれオゾン濃度が回復する、と報告されている。

図 1-5 は、P. Uhlig ら⁽²²⁾が行った測定結果である。運転開始直後 170 g/m^3 であったオゾン濃度が 1000 h に亘って 150 g/m^3 までほぼ直線的に減少するオゾンゼロ現象を観測している。この間 350、510、650 および 700 h 経過した時点で、原料ガスに 3 vol%の窒素を添加するとオゾン濃度はいずれも初期値を上回る 175 g/m^3 と初期値の 103%まで回復した。しかし、窒素添加を中断するとオゾン濃度は再び低下し、 170 g/m^3 から 1000 h かけ



(a) オゾン濃度低下時の推移

(b) 窒素添加時のオゾン濃度の推移

図 1-4 原料酸素純度によるオゾンゼロ現象発生と窒素添加効果の例⁽²¹⁾

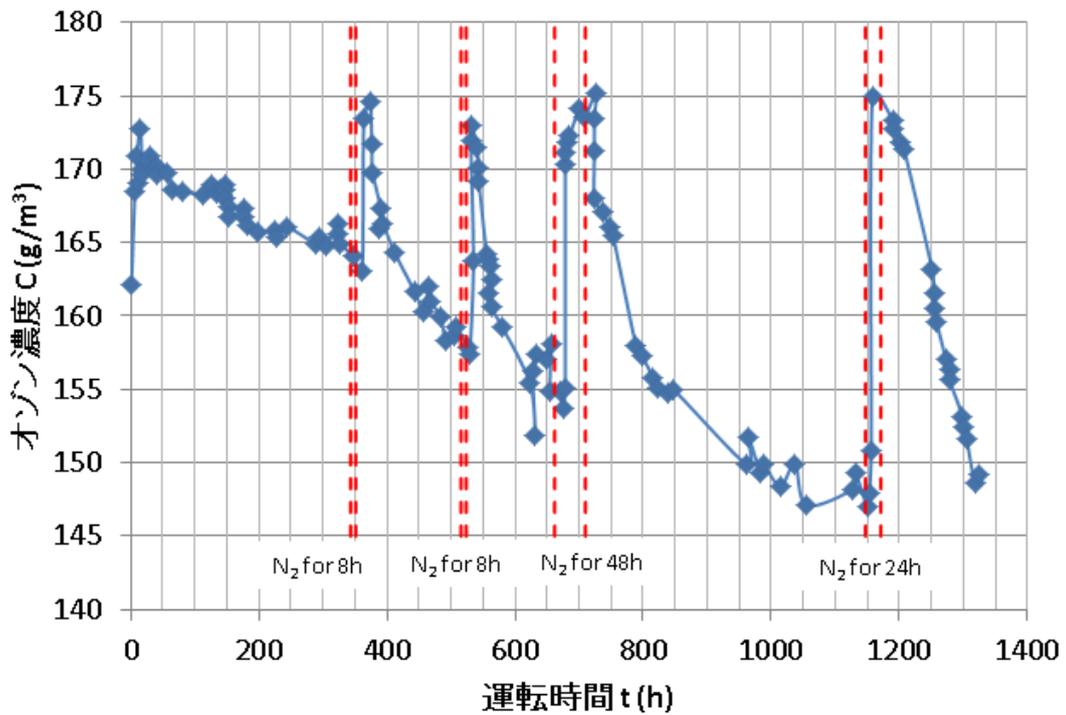


図 1-5 オゾン濃度低下時の窒素添加の効果⁽²²⁾

て 150 g/m^3 に減少する直線に漸近する特性を報告している。

このような2つの例で見たように、運転時間の経過と共にオゾン濃度が低下する現象とこの状態にあるオゾン発生器の原料ガスに窒素を添加することにより、低下していたオゾン濃度が回復する現象が確認できる。しかし、これらの一連の現象の発生メカニズムについては著者に知る限り報告されていない。

その理由の1つとしては、実用化されているオゾン発生器でオゾンゼロ現象が生じて、微量の窒素もしくは空気を原料酸素中に添加することにより、容易にオゾン濃度を回復できるため、現場での有効な対策として実施され、オゾン発生システムとして支障なく運用されてきたという背景があったと考えられる。しかし、前述したようにこのオゾン濃度低下現象の発生メカニズムを抑制する方法は、オゾン発生器の生成効率向上に寄与すると考えられる。

1.2 本研究の目的

本研究は、ステンレス鋼と誘電体から構成された電極を持つ誘電体バリア放電型オゾン発生器によるオゾン生成の高効率化、高濃度化を目指す一連の研究の一部にあたる。既に述べたように、高効率化を図る上で、原料酸素の純度を高めると、オゾン発生器内でオゾン濃度の低下、すなわちオゾンゼロ現象が生じ、その原因はオゾン発生器の放電電極でオゾンが分解されたことによると報告されている^{(24),(25)}。そこで、このオゾンゼロ現象を引き起こす電極表面でのオゾン分解に着目した検討を行い、その発生原因を解明することを本研究の目的とした。

これまでに報告されたオゾンゼロ現象を引き起こすオゾン発生器の電極は、ステンレス鋼と誘電体で構成されていたことから、両方の電極を誘電体で構成した場合にオゾンゼロ現象が発生するかを調査した。これを図 1-6 の 3.1) に記した。また、オゾンゼロ現象の発生要因のパラメータの1つとなる放電電力密度 $W/S (\text{W/cm}^2)$ について検討を行う共に、電極表面と電極表面に付着した金属電極表面の酸化物粉末の分析評価を行った。これを同図 3. 2) に記した。更にオゾンゼロ現象が熱によるオゾン分解反応であることを検証するため、電極材料に用いているステンレス鋼とパイレックスガラス製のパイプにオゾンと酸素の混合ガスであるオゾン化ガスを流し、この両端におけるオゾン濃度からオゾンの熱分

解率を測定する実験的検討を行った。これを同図 3. 3)に記した。このような検討項目をフローチャートで示したのが図 1-6 である。

1. 研究の背景

オゾンゼロ現象とは？

- ・ステンレス鋼電極と誘電体電極で構成されたオゾン発生器で生成されたオゾン濃度が運転時間と共に低下する。



オゾンゼロ現象の発生条件

- ・原料ガスの酸素純度が高いほど顕著に発生する。



これまでの調査で得られた結果

- ・オゾンは電極表面で分解される。
- ・空気、窒素の添加でオゾン濃度は回復する。

※：高野ら：純酸素原料におけるオゾンの発生量の異常減少，電学論A, Vol.125, No.6, pp.508-514(2005)



2. 本研究の目的

オゾンゼロ現象の発生要因とオゾン分解メカニズムを解明し、オゾン生成法の高効率化・高濃度化を目指す。



3. 本研究の検討項目

1) 電極構成の異なるオゾン発生器によるオゾンゼロ現象の検証

- ・全てのオゾン発生電極を誘電体で被覆した構造を持つオゾン発生器でオゾンゼロ現象が発生するか



2) オゾンゼロ現象の発生要因と金属電極表面の分析

- ①放電電力密度 W/S とオゾンゼロ現象の関係の調査
- ②金属電極表面および表面に付着した金属酸化物粉末の分析



3) オゾンゼロ現象と熱によるオゾンの分解の検討

- ①オゾンの熱分解の特性の検討
- ②オゾン熱分解の繰り返しとステンレス鋼パイプの発熱の検討



4. 本研究のまとめ

1) 電極構成の異なるオゾン発生器によるオゾンゼロ現象の検証

2) オゾンゼロ現象の発生要因と金属電極表面の分析

3) オゾンゼロ現象と熱によるオゾンの分解の検討

上記、3つの検討項目の結果からオゾンゼロ現象発生要因のまとめ

図 1-6 本研究の流れ

1.3 本論文の構成

本論文は、前節と図 1-6 で示した検討項目をまとめて 6 章で構成した。

第 1 章では、オゾンに関する基本的事項、オゾンの発生法、そして本研究の目的である「オゾンゼロ現象」のこれまでの報告について記述し、本研究の背景と目的について述べる。

第 2 章では、これまで報告されているオゾンゼロ現象の観測結果は、ステンレス鋼と誘電体電極からなるオゾン発生器により得られたのに対し、すべての電極を誘電体で被覆した電極を持つオゾン発生器で、オゾンゼロ現象が発生するか検証実験を行った結果⁽²⁶⁾⁻⁽²⁸⁾を述べる。

第 3 章では、ステンレス鋼と誘電体電極で構成された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発生要因となるパラメータの検討と、オゾンゼロ現象発生時のステンレス鋼電極表面とステンレス鋼の酸化物粉末をオージェ電子分光法および X 線回折法により分析調査した結果を述べる⁽²⁹⁾⁻⁽³³⁾。

第 4 章では、第 3 章から電極表面が数百°Cの高温になっていたと結論されたことから、オゾンの熱分解を検証する目的で恒温槽中で一定温度に加熱したステンレス鋼パイプとパイレックスガラスパイプ中にオゾンを通してパイプの両端でオゾン濃度を測定し、オゾン濃度の入出力の差からオゾン分解率を調べた結果について述べる⁽³⁴⁾⁻⁽³⁸⁾。

第 5 章では、オゾンに全く晒されていないステンレス鋼パイプを用い、オゾン分解率を前章と同じ方法により繰り返し実験を行い、オゾンに晒されていないステンレス鋼パイプとオゾンに晒されたステンレス鋼パイプでのオゾン分解特性とステンレス鋼パイプの温度上昇を測定し、オゾン分解時のエンタルピー変化に伴う発熱反応を考慮したステンレス鋼表面におけるオゾン分解モデルを提案する。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章までの結果を総合して考察し、オゾンゼロ現象を引き起こす要因となっているオゾン分解過程についてまとめ、残された問題と今後の課題を述べる。

参考文献

- (1) 杉光英俊：オゾンの基礎と応用，光琳，pp.6–8(1996)
- (2) 和田昇，中谷元，谷村泰宏，葛本昌樹，廣辻淳二：円筒多管式短ギャップ高濃度オゾン発生器，三菱電機技報，pp.429–432 (2007)
- (3) 長信朗：超高濃度オゾン発生器の開発，中部電力(株)技術開発ニュース，No.120，Vol.5，pp.11–12(2006)
- (4) オゾンハンドブック，特定非営利活動法人 日本オゾン協会，p50 (2004)
- (5) 日本化学会編：化学便覧 基礎編Ⅱ 改訂4版(1993)
- (6) 末廣純也，高橋賢裕，西裕也，丁衛東，今坂公宣，原雅則：無声放電式オゾナイザの極低温冷却による高効率化，電気学会論文誌 A，Vol.124，No.9，pp.791–796(2004)
- (7) 二宮洗三：気象と地球の環境科学，オーム社，pp.117–118(2000)
- (8) オゾンハンドブック，定非営利活動法人 日本オゾン協会，p145(2004)
- (9) 岡田翔，王斗艶，波平隆男，勝木淳，秋山秀典：酸素オゾナイザにおけるパルス幅の影響，電気学会論文誌 A，Vol.130，No.9，pp.825–830(2010)
- (10) 布川史章，田口正樹，鈴木進，伊藤晴雄：パルスパワーで駆動した誘電体バリア放電型オゾナイザのオゾン生成特性，電気学会論文誌 A，Vol.133，No.9，pp.471–477(2013)
- (11) 田中正明，学位論文：無声放電の基礎的特性とその応用に関する研究，p6，名古屋大学 (1985)
- (12) オゾン分解技術，三琇書房，p39(1990)
- (13) B. Eliasson, M. Hirth and U. Kogelschatz : "Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges", *J. Phys. Appl. D: Phys.*, 20, pp.1421–1437 (1987)
- (14) Paul H. Krupenie : "The spectrum of molecular oxygen", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol.1, No.2, pp.423–534(1972)
- (15) 堀井憲爾，堺孝夫他：放電ハンドブック 上巻 気体・プラズマ，電気学会放電ハンドブック出版委員会編，pp.353–356(1998)
- (16) B. Eliasson and U. Kogelschatz : "Basic data for modelling of electrical discharge in gases: Oxygen", Brown Boveri Forschungszentrum CH–5405 Baden, KLR 86–11C(1986)
- (17) 八木重典 編著：バリア放電，朝倉書店，p167(2012)

- (18) J. W. Keto : "Electron beam excited mixtures of O₂ and argon", *J. Chem. Phys.*, Vol.74, No.8, p15(1981)
- (19) 北山二郎, 江崎徳光, 小沢建樹 : 円筒多管式オゾン発生器の性能進歩, 三菱電機技報, Vol.73, No.4 (1999)
- (20) 八木重典 編著 : バリア放電, 朝倉書店, pp.39-41(2012)
- (21) 橋本孝一, 石岡久道 : 高純度酸素のオゾン発生特性, 電気学会放電研究会資料, ED-00-109, pp.29-33(2000)
- (22) P. Uhlig, M. Haacke and G. J. Pietsch : "On the impact of the feed gas quality on the efficiency of ozone generation", *Proceedings of the 14th ozone world Congress*, Dearborn, Michigan, USA. Vol.1, pp.145-159(1999)
- (23) 沖田裕二, 野村基, 村田隆昭 : ガス種による共面放電オゾンナイザの特性変化, 電気学会放電研究会資料, ED-00-108, pp.23-28(2000)
- (24) 高野哲美, 山城啓輔, 伊藤晴雄 : 純酸素原料におけるオゾンの発生量の異常減少, 電気学会論文誌 A, Vol.125, No.6, pp.508-514(2005)
- (25) Masaki Taguchi, Keisuke Yamashiro, Tetsumi Takano and Haruo Itoh : "Extreme decrease of ozone product using high pure oxygen", *Plasma Process. Polym.* 4, pp.719-727(2007)
- (26) 田口正樹 : 両面誘電体電極オゾン発生器におけるオゾンゼロ現象の発生, 電気学会論文誌 A, Vol.134, No.4, pp.279-284(2014)
- (27) 田口正樹, 松下博史 : 高純度酸素を用いたオゾン発生特性, 電気学会放電研究会資料 ED-03-153, pp.71-76(2003)
- (28) 田口正樹, 松下博史 : 高純度酸素を用いたオゾン発生特性, 第 14 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 山口県周南市, pp.5-8(2003)
- (29) M. Taguchi, Y. Ochiai, R. Kawagoe, Y. Kato, K. Teranishi, S. Suzuki and H. Itoh : "Investigation of ozone zero phenomenon using new electrode and surface analysis technique", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* Vol.55, 13805 (2011)
- (30) Masaki Taguchi, Yusuke Ochiai, Ryuzo Kawagoe, Yashhiro Kato, Kenji Teranishi, Susumu Suzuki and Haruo Itoh : "Investigation of ozone zero phenomenon using new electrode surface analysis technique", *Proc. 12th International Symposium on*

High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE XII), Trencianske Teplice, Slovakia, Vol.2, pp.291–295(2010)

- (31) 落合祐介, 寺西研二, 田口正樹, 加藤康弘, 鈴木進, 伊藤晴雄: 清浄な電極表面を持つオゾナイザのオゾン生成特性, 第 19 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 京都府京都市, pp.13–16(2010)
- (32) 川越龍蔵, 田口正樹, 加藤康弘, 伊藤晴雄: 同軸円筒型オゾナイザのオゾン生成特性, 第 19 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 京都府京都市, pp.19–22(2010)
- (33) 川越龍蔵, 鈴木進, 伊藤晴雄, 田口正樹: オゾナイザのオゾン発生特性と電極表面の解析, 平成 23 年電気学会全国大会講演論文集[1]基礎, p140(2011)
- (34) 田口正樹: オゾンの熱分解特性, 電気学会論文誌 A, Vol.134, No11, pp.585–590 (2014)
- (35) Masaki Taguchi and Haruo Itoh : ”Thermal decomposition of ozone and ozone zero phenomenon”, *Proc. 12th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE XIV)*, Zinnowitz, Germany, pp.290–294(2014)
- (36) 田口正樹, 加藤康弘, 伊藤晴雄: 温度上昇によるオゾン分解特性, 第 21 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 広島県東広島市, pp.69–72(2012)
- (37) 田口正樹, 加藤康弘, 伊藤晴雄: オゾンの熱分解特性, 平成 24 年電気学会全国大会講演論文集[1]基礎, p118(2012)
- (38) 田口正樹, 伊藤晴雄: オゾンの熱分解挙動について, 第 23 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.27–30(2014)

第 2 章 電極表面を誘電体で被覆したオゾン発生器における オゾンゼロ現象

2.1 まえがき

誘電体バリア放電型オゾン発生器に高純度酸素を供給して長時間運転を続けると、オゾン発生器の放電状態は変わらずオゾン発生器の生成するオゾン濃度が時間的に減少する。これがオゾンゼロ現象と呼ばれている現象である。高野ら⁽¹⁾は、このオゾンゼロ現象について検討し、その原因は電極表面でのオゾン分解反応であると報告した。すなわち、オゾン発生器の出口で測定したオゾン濃度の時間変化は、オゾン発生器中の原料酸素の滞在時間に較べてはるかに遅く、オゾンを含む酸素と電極表面が関わった現象と考えられたからである。これまでの高野ら⁽¹⁾の報告や著者らの実験⁽²⁾においては、ステンレス鋼と誘電体で構成した電極を持つオゾン発生器で評価している⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾ことが共通点であった。

今回は、すべての電極を誘電体で被覆した構成のオゾン発生器を用いて、すなわち電極構成材料が変わることによるオゾンゼロ現象の発生の有無について検討を行った。

2.2 実験方法

電極表面を誘電体で被覆したオゾン発生器を含めた実験装置の構成を図 2-1 に、オゾン発生器の電極断面図を図 2-2 にそれぞれ示した。オゾン発生器の駆動用電源はインバータで、ここで発生した周波数 3 kHz の電圧をトランスで昇圧して、オゾン発生器の高電圧電極に印加した。オゾン発生器の内側電極は高電圧電極であり、ステンレス鋼パイプの外側に SiO₂ と TiO₂ を主成分としたセラミックスを厚さ約 0.6 mm で焼成したセラミックス電極で、電極長は 600 mm、外径は 68.4 mm である。外側電極は接地電極であり、ステンレス鋼パイプの内側に厚さ 1.5 mm のフリントガラスをライニング(以下、ガラスライニング電極と記す)してあり、電極長は 1160 mm、内径は 69.1 mm である。両電極間の放電ギャップ長は 0.35 mm で、これを保つためにテフロンシート製スペーサを、セラミックス電極表面の円周方向に 90°毎に 4ヶ所、長手方向に 2ヶ所配置した。

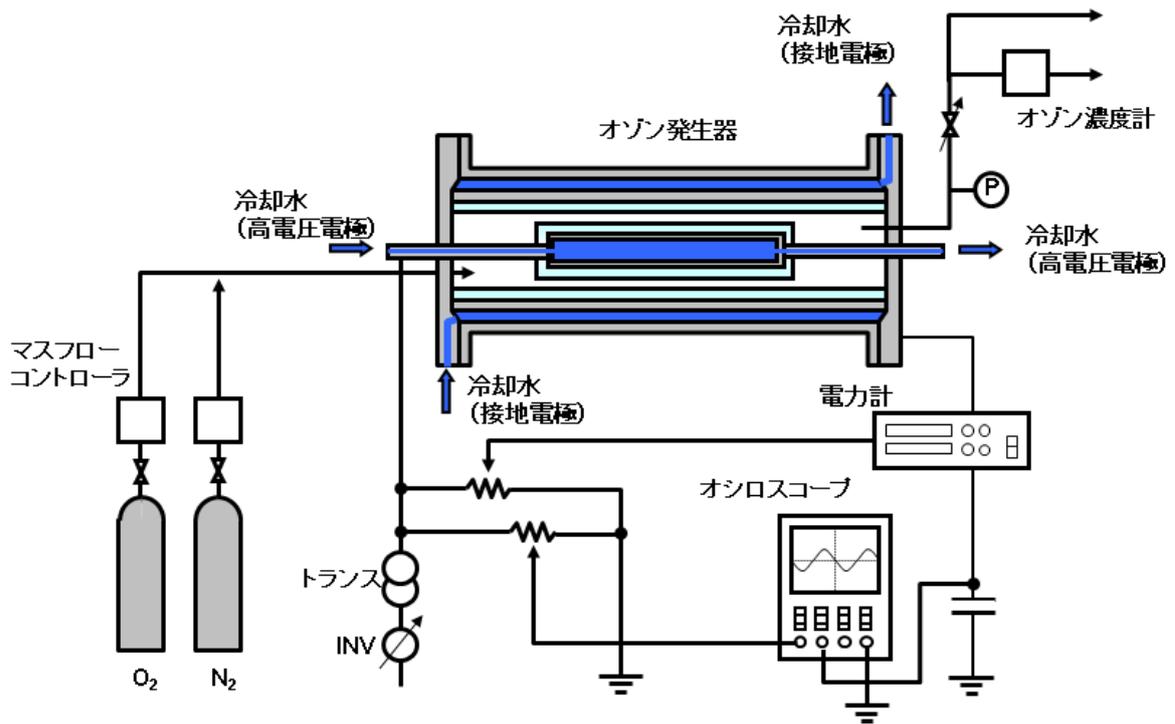


図 2-1 誘電体-誘電体電極構造を持つオゾン発生器の実験回路

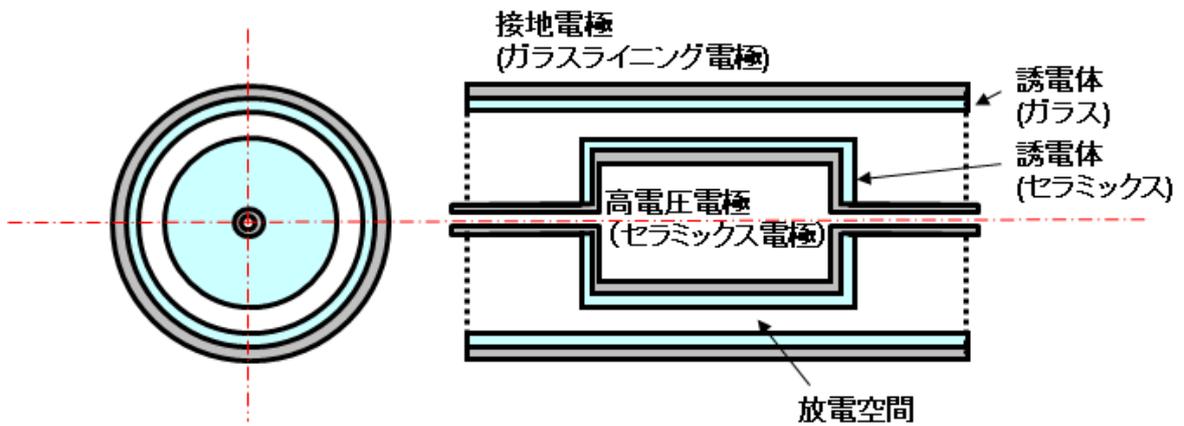


図 2-2 誘電体-誘電体電極構造のオゾン発生電極断面図

ガラスライニング電極、セラミックス電極は共にチラーにより設定温度 $10\pm 1^{\circ}\text{C}$ に保った水を両電極内に循環して冷却した。酸素と添加ガスの窒素の流量は、それぞれマスフローコントローラを用いてオゾン発生器に供給した。酸素流量は 2.75 l/min とした。オゾン発生器の出口にニードルバルブを設けて、オゾン発生器内のガス圧力を 0.08 MPaG に調整した。この PaG はゲージ圧の圧力表示であり、大気圧より 0.08 MPa 高いことを意味している。

オゾン発生器で生成したオゾンの濃度は紫外線吸光方式のオゾン濃度計(EG-500 : 荏原実業(株))により計測し、計測後のオゾンは MnO_2 と CuO を主成分とするオゾン分解触媒(カロライト)を用いて酸素に分解した後に大気中へ排出した。電極間印加電圧は、内側電極、すなわち昇圧トランスの 2 次側に接続した $1000 : 1$ の高電圧プローブ(P6015A : テクトロニクス)を通してパワーメータ(WT110 : 横河電機(株)、周波数帯域 : $\sim 50\text{ kHz}$)の電圧計測部を接続して測定した。放電電流はパワーメータの電流計測部をオゾン発生器の接地電極と大地との間に接続して測定した。放電維持電圧 V_z は、電極間印加電圧 V とオゾン発生器の接地電極と大地との間に放電電荷量測定用コンデンサ($6.8\text{ }\mu\text{F}$)を接続して測定した電圧 V_q を、オシロスコープ上で図 2-3 に示したりサジュー一図形を描かせ、 $V_q = 0\text{ kV}$ における V の幅から $2 V_z$ として読み取った。放電電力はパワーメータで測定し、放電電力の調整は交流電圧の周波数を変化させて行った。

オゾンゼロ現象を発生しやすくするために純度 99.99% の酸素を用いた。実験で用いたボンベ入り高純度酸素の分析結果を表 2-1 に示す。主な不純物としては CH_4 と Ar ($< 30\text{ ppm}$)と N_2 ($< 10\text{ ppm}$)であり、 H_2O は露点温度で -70°C 以下である。したがって、通常のオゾン発生器で用いる酸素純度 99.8% の液体酸素や Pressure Swing Adsorption 式酸素ガス発生装置(PSA : 圧力変動吸着法)で生成される酸素純度 95% の酸素よりも高い純度である。試験前にはオゾン発生器組立時に混入した空気を除去するため、排気ポンプを用いてオゾン発生器内のガスを排気した後に、高純度酸素を流すことを数回繰り返して装置内のガスの置換を行った。

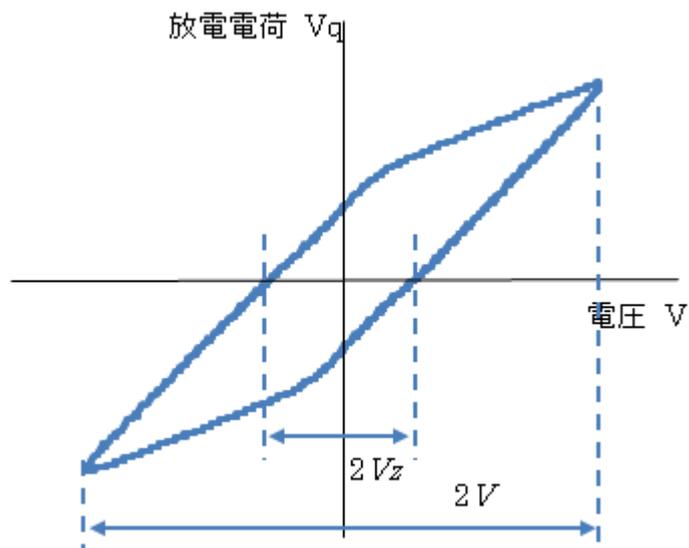


図 2-3 リサージュ図形上の印加電圧 V と放電維持電圧 V_z

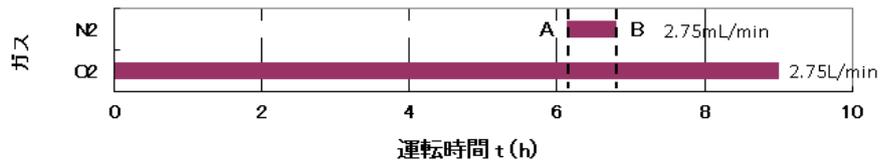
表 2-1 ボンベ入り高純度酸素の成分

成分	割合 (濃度)	備考
O ₂	99.99 %	
N ₂	< 10 ppm	
CH ₄	< 30 ppm	
Ar	< 30 ppm	
CO	< 1 ppm	
CO ₂	< 1 ppm	
N ₂ O	< 1 ppm	
Dew point	< -70°C	露点温度

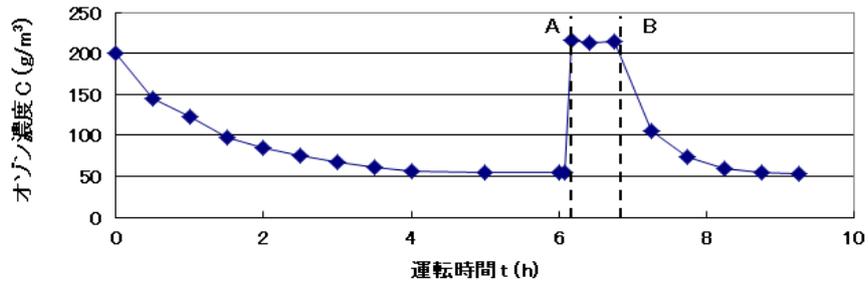
2.3 実験結果と考察

2.3.1 オゾン生成特性

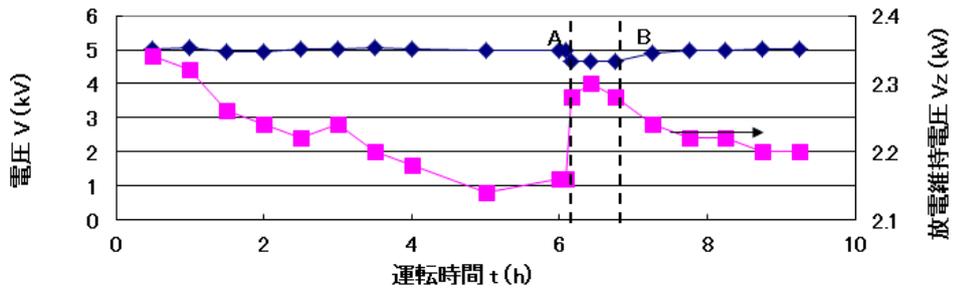
図 2-1 に示した実験装置および表 2-1 に示した高純度酸素を用いて、オゾン生成実験を行った。オゾン発生器の運転条件は、運転開始時に放電電力を 400 W に設定し、それ以後は一定に保った。得られた結果を図 2-4 に示す。同図(a)の帯状の表示は、酸素と添加ガスである窒素のオゾン発生器への供給状態を示す。同図(b)はオゾン発生器のオゾ



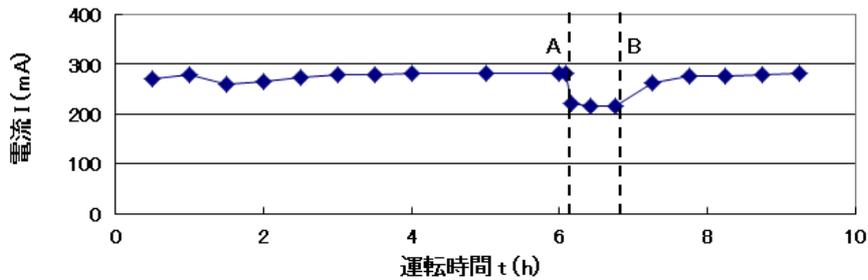
(a) 供給ガス



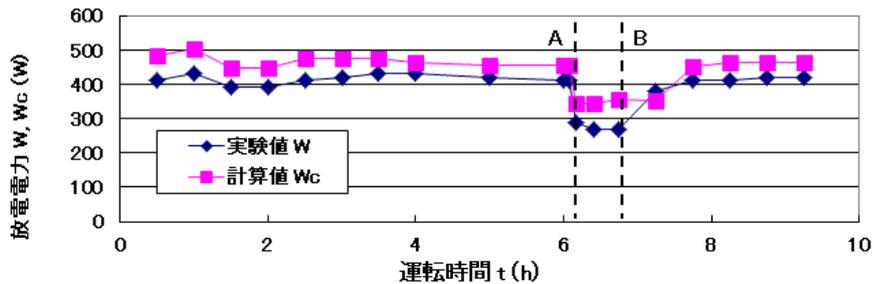
(b) オゾン濃度 C



(c) 放電電圧 V および放電維持電圧 V_z



(d) 放電電流 I



(e) 放電電力の実測値 W と計算値 W_c

図 2-4 オゾン発生器の長時間運転特性

ン濃度 C (g/m^3)である。オゾン濃度は本論文を通して、標準状態 0°C 、1気圧における値で表示した。同図(c)はオゾン発生器の電極間印加電圧 V (kV)及び放電維持電圧 V_z (kV)、同図(d)は放電電流 I (mA)である。同図(e)は放電電力の実測値 W (W)および、これから述べる(2.2)式による放電電力の計算値 W_c (W)であり、これらを同じ横軸上に示した。

同図(b)において運転開始直後のオゾン濃度は $200 \text{ g}/\text{m}^3$ であったが、約 30 min で $145 \text{ g}/\text{m}^3$ 、 2 h で $85 \text{ g}/\text{m}^3$ 、運転開始後 5 h においては $54 \text{ g}/\text{m}^3$ となり、オゾン濃度低下率は初期最大オゾン濃度 $200 \text{ g}/\text{m}^3$ に対して 73% となった。その後約 1 h は安定したオゾン濃度であった。

同図(c)はオゾン発生器の印加電圧 V と放電維持電圧 V_z である。放電維持電圧は、誘電体バリア放電では、(2.1)式に示したように放電開始電圧 V_s と放電消滅電圧 $V_e (< V_s)$ の平均値と定義されている。

$$V_z = \frac{V_s + V_e}{2} \quad \dots \quad (2.1)$$

運転開始からオゾン濃度 C の低下が続いた 6 h の間、印加電圧は約 5 kV で一定であったが、放電維持電圧 V_z は同図の右側の目盛で拡大して示したように、運転開始直後からオゾン濃度の低下と共に 2.34 kV から 2.14 kV まで約 9% 低下した。この放電維持電圧 V_z の 6 h に亘る変化は、オゾン濃度 C の変化とよく似た傾向を示し、両者の関係をまとめたのが図 2-5 である。オゾン濃度 C の増加に伴い、放電維持電圧 V_z も上昇する正の相関が見られた。田中ら⁽⁶⁾も、ステンレス鋼と誘電体の電極で構成されたオゾン発生器により、空気もしくは酸素を原料ガスとして実験したところ、同図と同じ傾向であることを示し、さらに原料ガスを空気にした場合は、酸素の場合よりも V_z は高くなったと報告している。

同図(d)は放電電流の記録である。運転開始後約 3 h 、 10% 以内の変動があったが、これを除けば安定した運転であった。

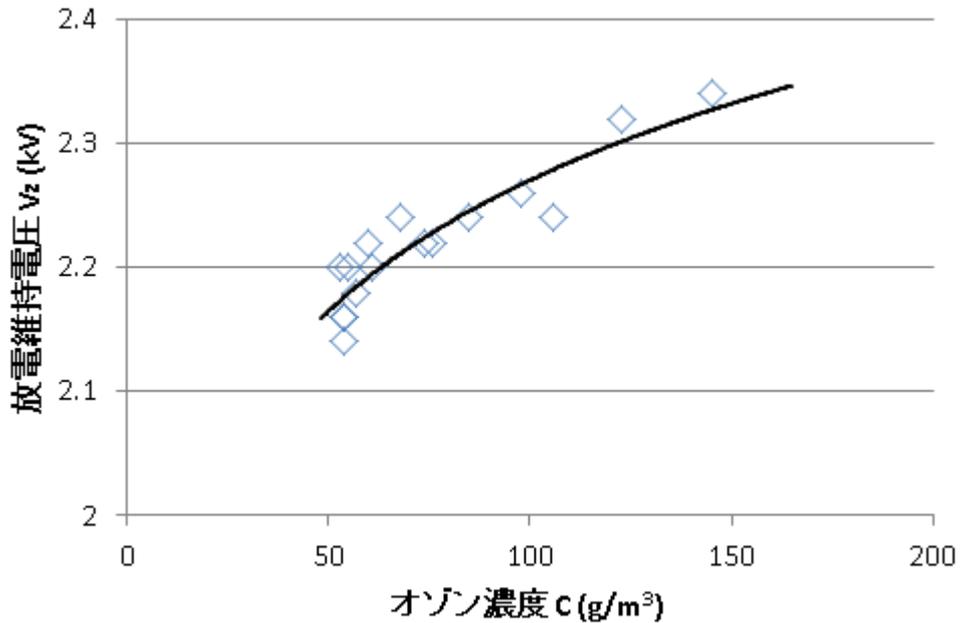


図 2-5 オゾン濃度 C と放電維持電圧 V_z の関係

同図(e) は放電電力の実測値 W の記録である。運転開始直後の放電電力は 410 W で、運転開始から 3 h は 10% を超えない変動で収まりほぼ安定していた。しかし、同図(b) と (c) で見られるように、オゾン濃度 C と放電維持電圧 V_z がよく似た変化を示したことから、放電電力を確認するために、(2.2) 式⁽⁷⁾により放電電力の計算値 W_c を求めて比較した。

$$W_c = 4 \times f \times V_z \times [C_g \times V_p - (C_a + C_g) \times V_z] \dots (2.2)$$

ここで、 C_g は誘電体静電容量、 C_a は放電空間静電容量、 f は電源周波数、 V_p はオゾン発生器に印加される電圧のピーク値で実験中は一定に保った。放電維持電圧 V_z は図 2-4(c) の値を用い、この V_z に依存して(2.2) 式の W_c が変化する。この計算結果を同図(e) に示した。放電電力の計算値 W_c の初期値は約 480 W と実測値 W の初期値 410 W より約 17% 大きいものの、以後時間に対して計算値は実測値と似た変化をしている。よって、同図(b) に示したように誘電体バリア放電は一定の放電電力で持続していた下でオゾン濃度が低下していたことになる。放電電力の計算値 W_c と実測値 W の差が生じた原因と

して、ガラスライニング電極端部の内径は、製造プロセスの影響で中心部内径より広くなる傾向があり、放電ギャップ長を広く設定していることが原因と考えられる。放電ギャップ長が約 $50\ \mu\text{m}$ 小さくなると放電空間静電容量が変化し、これにより放電電力の実測値と計算値は 10%以内で一致した。

これら(b)、(c)、(d)の結果から、オゾンゼロ現象は放電維持電圧 V_z のみが低下する特性を示したものの、一定の放電電力の下で発生していることが理解できた。既に指摘したように放電維持電圧の低下とオゾン濃度の減少する特性については、放電電極材料に依らず観測されたので、今後検討する必要がある。

2.3.2 窒素添加によるオゾン濃度の回復特性

ステンレス鋼と誘電体電極を持つオゾン発生器でオゾンゼロ現象が発生し、生成したオゾン濃度が低下した場合、窒素もしくは空気を原料酸素に添加することでオゾン濃度を回復することができる^{(1),(3),(5)}。本実験、すなわち、誘電体-誘電体電極を持つオゾン発生器においても同様な結果が観測されるか検証するため、原料酸素中に窒素を添加した実験を行った。この窒素添加の時間帯を図 2-4(a)中の横軸上の A-B で示した。窒素添加率は酸素流量 $2.75\ \text{l/min}$ の $0.1\ \text{vol}\%$ ($2.75\ \text{ml/min}$)とした。

窒素添加直後より同図(b)のオゾン濃度は急速に立ち上がり、窒素添加後約 $5\ \text{min}$ で運転開始時の $200\ \text{g/m}^3$ を超え、約 8%高い $216\ \text{g/m}^3$ まで到達した。窒素添加は約 $40\ \text{min}$ 続けたが、その間のオゾン濃度は $213\sim 216\ \text{g/m}^3$ の範囲で安定していた。その後、窒素添加を B で停止すると、再びオゾンゼロ現象によりオゾン濃度は減少し、窒素添加停止後約 $2\ \text{h}$ で最初の酸素のみの運転で得られたオゾン濃度 $54\ \text{g/m}^3$ とほぼ同じ $53\ \text{g/m}^3$ となった。これら一連の結果は、これまで報告されてきたステンレス鋼と誘電体電極を持つオゾン発生器で観測されたオゾンゼロ現象^{(1),(3),(4)}の特性と同じであった。

放電維持電圧に注目すると酸素に窒素を添加した A の時点で、同図(c)のように放電維持電圧は上昇に転じ、最大で $2.3\ \text{kV}$ まで到達し、それ以後窒素添加を停止した B から再びゆっくり低下した。この特性も田中ら⁽⁶⁾の窒素添加によりオゾン濃度と放電維持電圧は上昇する、という報告と一致した。印加電圧は電源を調整しない限り変化しないが、同図(c)のように A-B 間で低下した。この原因として今回用いたオゾン発生器の電源回路は、トランスのインダクタンス L とオゾン発生器の電極間静電容量 C との間で、

LC 共振回路を形成して動作するように設計されており、窒素添加時にオゾン発生器の電極間静電容量 C が変化したことで、共振点から外れ、印加電圧が低下したと考えられる。これに伴い、放電電流、放電電力も同時に低下したが、放電維持電圧は上昇しオゾン濃度も増加した。電源の印加電圧の低下に伴う放電電流と放電電力の低下には比例関係にあるが、放電維持電圧およびオゾン濃度は増加する傾向にある。窒素添加時にも印加電圧が変化しない状態で測定を行う必要があり、印加電圧と放電維持電圧の関係についても検討する必要がある。

運転開始直後のオゾン濃度は 5 h で 25% まで低下したが、窒素添加停止後では同じ濃度低下特性が約 2 h に短縮されて観測された。橋本ら⁽³⁾の報告にあるように、ステンレス鋼と誘電体電極で構成されたオゾン発生器を用いた結果から、オゾンゼロ現象の発生後に原料酸素への窒素添加でオゾン濃度が回復し、添加を止めるとオゾン濃度が再び低下する傾向は同じであった。しかし、窒素添加を止めた後の濃度低下は今回の結果より緩やかであったことから、この要因についても更に検討が必要である。

2.3.3 窒素添加率によるオゾン濃度の回復効果

原料ガスの酸素に窒素を添加することでオゾン濃度が急速に回復したが、今回の実験よりも純度の低い液体酸素(酸素純度：99.85%、露点温度： -76°C)を用いて、窒素添加率 ΔN_2 を変化させたときのオゾン濃度増加率 ΔC について検討を行った。その結果を図 2-6 に示す。実験条件は酸素のガス流量を 4.6 l/min とし、その他の条件は 2.3.1 に記述の条件と同じである。実験は窒素添加なしの条件でオゾン濃度を測定した後、窒素添加率を 0.05~2.0 vol% で変化させて、オゾン濃度を測定した。その後、窒素添加を停止すると 30~40 min 後、酸素のみの場合のオゾン濃度に戻った。これらを窒素添加なしの場合のオゾン濃度に対する窒素添加によるオゾン濃度増加率を求め、図 2-5 に示した。

同図から窒素添加率 ΔN_2 が 0.05 vol% のときにオゾン濃度増加率 $\Delta C = 0.13$ 、 ΔN_2 が 0.1~0.6 vol% では $\Delta C = 0.14$ とオゾン濃度増加率は最大となり、 ΔN_2 が 0.1~0.6 vol% に亘って平坦なオゾン濃度増加率 ΔC が得られた。高野ら⁽⁴⁾はオゾンゼロ現象発生時の窒素添加率が 0.05 vol% と 1.0 vol% の結果を示しており、窒素添加によりオゾン濃度は上昇したが、初期オゾン濃度以上の回復は観測されなかった点が異なっている。また、高野らは窒素添加により放電で生成された NO_x が電極表面に付着し、その効果が長

時間に亘って残留したことによりオゾン濃度が維持されたと述べている。

このような窒素添加によりオゾン濃度が向上する要因として、(2.3)と(2.4)式による O 原子生成反応^{(8),(9)}が促進され、その結果オゾン濃度が増加したと説明されている。



同様な実験は、岡崎ら⁽¹⁰⁾が SF₆ を添加して O 原子生成が促進されてオゾン濃度が上昇したと報告している。

一方、Peyrous ら⁽¹¹⁾は原料の酸素に 10%を超えた窒素添加率では、生成された O₃ と添加した N₂ により NO の生成率が増加し、NO は再び O₃ と反応して NO₂ と O₂ を生成するので、オゾン濃度は却って低下すると報告した。図 2-4 の窒素添加率 ΔN_2 は 0.1 vol%、図 2-6 の窒素添加率 ΔN_2 は 0.05 vol% から 2.0 vol% までの結果であり、Peyrous らの $\Delta N_2 = 10\%$ より小さい範囲にあり、オゾン濃度増加率 ΔC が正の値として観測されたと考えてよい。

また、図 2-6 において窒素添加率 ΔN_2 が 0.6 vol% を超えるとオゾン濃度が低下している。これは Peyrous らの報告にあるように窒素添加率 $\Delta N_2 = 10\%$ には足りないが、オゾン濃度増加率が減少し始めており Peyrous らの結果と同じ傾向を示した。すなわち、オゾンゼロ現象の間でも微量の窒素添加は、O 原子生成を促進させオゾン濃度の増加をもたらし、オゾンゼロ現象から回復する効果が観測されたが、著者以外の報告者ではオゾンゼロ現象が発生しない場合にも同じような窒素添加効果が観測されている。この要因の 1 つは、酸素に微量の酸素以外のガスを添加により O 原子生成を促進した効果によると考えられる。添加するガス種によりその効果は異なるものの、現在知られている中では N₂ の効果が最も大きいと考えられる。しかし、オゾンゼロ現象における窒素添加によるオゾン濃度回復は、オゾンゼロ現象が発生していないときよりも回復率が高いことから、O 原子の生成が改善されただけでなく、その他にもオゾン濃度を回復させる現象が生じたものと考えられる。この要因については今後検討が必要である。

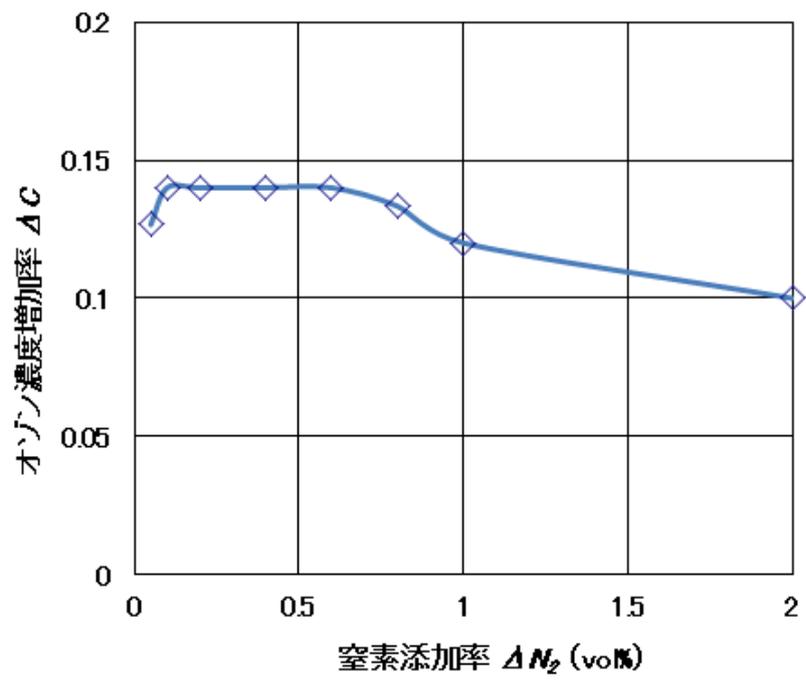


図 2-6 窒素添加率に対する発生オゾン濃度の変化

2.4 まとめ

放電電極表面を誘電体で覆った電極を持つオゾン発生器を用いて、高純度酸素を供給してオゾン生成特性を調べ、以下のことが明らかとなった。

- 1) オゾン発生器の電極を全て誘電体で被覆した場合においても、オゾンゼロ現象が観測された。
- 2) オゾンゼロ現象は原料ガスの酸素に窒素を添加することで、低下したオゾン濃度を回復できる。
- 3) 2) の結果を踏まえ、液体酸素を原料としたときの窒素添加効果を調べた。オゾン濃度増加率が最も高くなる窒素添加率は 0.1 ~ 0.6 vol% であり、この窒素添加率の範囲は、これまで報告⁽¹¹⁾と一致した。他の報告者におけるオゾンゼロ現象でない場合の結果と同じになったのは、添加ガスによる触媒的な効果で O 原子の生成が促進され、オゾン濃度が回復したと考えられるが、オゾンゼロ現象の場合と同じ理由によるものかについては、今後検討する必要がある。
- 4) 本章で得られたすべてのオゾンゼロ現象と窒素添加により回復に関する検証結果は、誘電体バリア放電型オゾン発生器の電極材料によるものではなく、共通する要因により生じる現象であることと結論できた。

参考文献

- (1) 高野哲美, 山城啓輔, 伊藤晴雄 : 純酸素原料におけるオゾンの発生量の異常現象, 電気学会論文誌 A, Vol.125, No.6, pp.508–514 (2005)
- (2) K. Murayama, N. Matsumura, M. Taguchi, Y. Kato, K. Teranishi, S. Suzuki and H. Itoh : “Experimental investigations of the ozone zero phenomenon”, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*47, 22814 (2009)
- (3) 橋本孝一, 石岡久道 : 高純度酸素のオゾン発生特性, 電気学会放電研究会資料 ED-00-109(2000)
- (4) P. Uhlig, M. Haacke and G. J. Pietsch : ”On the impact of the feed gas quality on the efficiency of ozone generation”, *Proceeding of the 14th Ozone World Congress*, Dearborn, Michigan, USA. Vol.1 pp.145–159(1999)
- (5) 沖田裕二, 野口基, 村田隆昭 : ガス種による共面放電オゾンナイザの特性変化, 電気学会放電研究会資料 ED-00-108(2000)
- (6) 田中正明, 田畑則一 : 無声放電の放電維持電圧の特性, 電気学会論文誌 A, Vol.105, No.9, pp.495–502 (昭和 60–9)
- (7) 電気学会オゾンナイザ専門委員会編 : オゾンナイザハンドブック, p213(昭和 35 年 初版)
- (8) 田畑則一, 田中正明, 八木重典 : 無声放電式オゾンナイザの酸素原料と比較した空気原料の場合のオゾン発生特性, 電気学会論文誌 A, Vol.97, No.11, pp.665–670(昭和 52–11)
- (9) 八木重典, 朝倉電気電子工学体系 2 バリア放電, 朝倉書店, p164(2012)
- (10) S. Okazaki, H. Sugimitsu, H. Niwa, M. Kogoma, T. Moriwaki and T. Inomata : ”Ozone formation the reaction of O₂-activated N₂ Molecules and a new type of ozone generator with fine wire electrode”, *Ozone Science & Engineering*, Vol.10, pp.137–151(1988)
- (11) R. Peyrous, C. Monge and B. Held : “Optimization of a corona wire-to-cylinder ozonizer critical comparison with other authors results part2: Air and N₂+O₂ mixtures”, *Ozone Science & Engineering*, Vol.20, pp.317–342(1998)

第3章 オゾンゼロ現象発生時の電極表面状態

3.1 まえがき

第2章では、同軸円筒電極の全ての電極表面を誘電体で覆った構造のオゾン発生器でもオゾンゼロ現象と窒素添加による回復現象が観測され、ステンレス鋼と誘電体電極で構成されたオゾン発生器で観測される現象と同じであった、と述べた。後者の場合について高野らは、オゾンゼロ現象はオゾン発生器の放電電極表面のオゾン分解反応によるものであると報告した⁽¹⁾。この点に注目して著者も同じ構造のオゾン発生器を用いて行った実験では、ステンレス鋼電極表面は運転前では金属光沢のある状態であったが、運転後は茶色の粉末が付着し、この付着した粉末を拭き取るとその表面は金属が酸化したような茶色に変わっていた。この茶色の粉末の成分やオゾン生成特性に与える影響については田中ら⁽²⁾の報告があり、このような粉末が電極表面に付着しても、オゾン生成の障害にはならないと述べている。しかし、オゾン濃度の時間的な低下については言及していない。そこで著者は高野らが報告したステンレス鋼電極表面におけるオゾンの分解反応について検討する目的で、オゾン濃度の低下特性を観測しながらステンレス鋼の表面と共に電極表面に付着した金属酸化物粉末を分析する方法により調査した。

3.2 オゾンゼロ現象の発生要因の検討

オゾンゼロ現象の実験を進める上で、様々なオゾン濃度の低下特性が得られている。そこでその要因検討のために、著者のグループが報告した3つの論文^{(3)~(5)}に記述された実験条件と結果について調査し、その結果をオゾン濃度低下率として(3.1)式により算出して整理した。

$$\text{オゾン濃度低下率} = \frac{(\text{初期オゾン濃度} - \text{低下後のオゾン濃度})}{\text{初期オゾン濃度}} \times 100 (\%) \quad (3.1)$$

3.2.1 原料酸素の純度を変えた場合

図 3-1 はステンレス鋼と誘電体電極を持つオゾン発生器を用い、原料ガスの酸素純度をパラメータとしたときのオゾンゼロ現象の観測結果である。純度 99.8%の酸素を用いた場合、運転初期の最大オゾン濃度は 205 g/m^3 に対して、12 h 後では 180 g/m^3 となり、オゾン濃度低下率は 12.2%であった。一方、酸素純度が 99.99%の場合、運転初期の最大オゾン濃度は 210 g/m^3 に対して、同じ 12 h 後では $1 \sim 2 \text{ g/m}^3$ となり、オゾン濃度低下率は 99.5%であった。このとき、両者の実験はオゾン発生電極の単位面積当たりの放電電力密度 W/S [$W(W)$: 放電電力、 $S(\text{cm}^2)$: 電極面積] は 0.3 W/cm^2 、単位ガス流量あたりの放電電力 W/Q [W : 放電電力(W)、 Q : 原料ガス流量(l/min)] は 142.6 Wmin/l で同じであった。

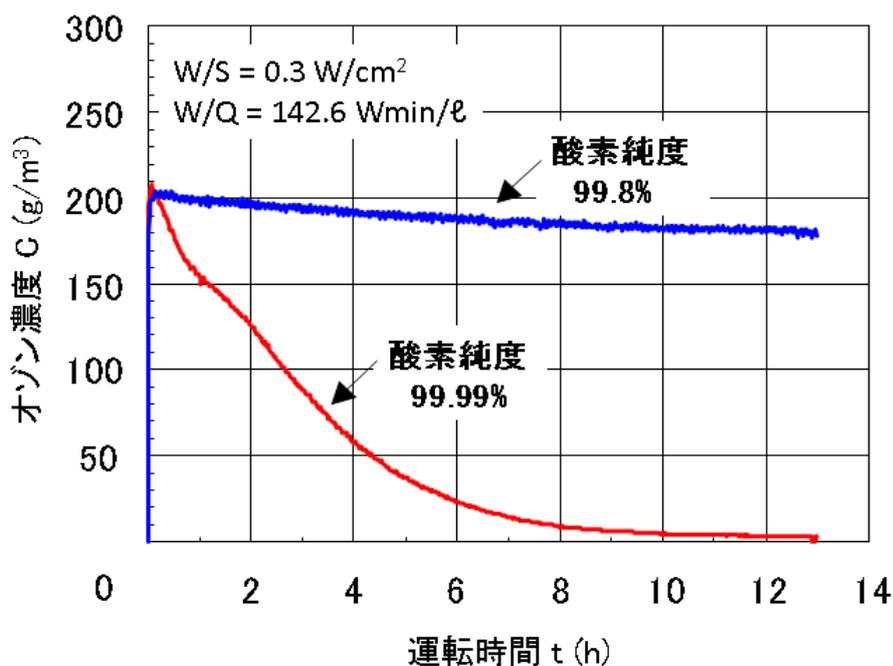


図 3-1 酸素の純度の違いによるオゾンゼロ現象⁽¹⁾

3.2.2 純度 99.99%の酸素の場合

図 3-2 は、第 2 章で述べたすべての電極表面を誘電体で被覆した電極を持つオゾン発生器で、純度 99.99%の酸素を用いた場合のオゾンゼロ現象の観測結果である。観測開始から 6 h 後に窒素添加した時のオゾン濃度の回復現象も示してある。運転開始時のオゾン濃度は 200 g/m^3 であったが、運転開始から約 5~6 h 後ではオゾン濃度は 54 g/m^3 と安定し、ここまでのオゾン濃度低下率は 73%であった。その後、原料酸素に窒素を 0.1 vol% 添加したことにより、オゾン濃度は急増し、初期値のオゾン濃度 200 g/m^3 よりも高い $213\sim 216 \text{ g/m}^3$ に達し、窒素添加を続けた約 40 min はこの濃度を維持した。窒素添加を停止すると、オゾン濃度は再び減少に転じ、約 2 h で 53 g/m^3 と、窒素添加前のオゾン濃度とほぼ同じ値となった。この実験での W/S は 0.2 W/cm^2 、 W/Q は 145.5 Wmin/l であった。

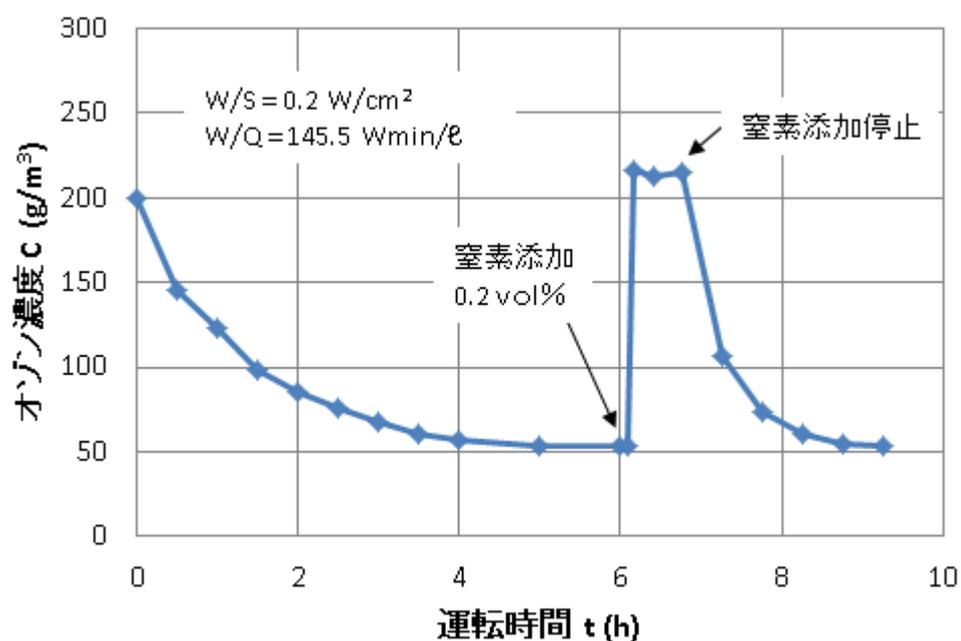


図 3-2 純度 99.99%の酸素でのオゾンゼロ現象と窒素添加の効果⁽⁴⁾

3.2.3 純度 99.99995%の酸素の場合

図 3-3 はステンレス鋼と誘電体電極を持つオゾン発生器を用いて、純度 99.99995%の酸素を供給した場合の結果である。初期オゾン濃度は 262 g/m^3 であったが、運転開始から約 40 h で 104 g/m^3 まで低下し、ここまでのオゾン濃度低下率は 60.3%であった。この実験では、オゾンゼロ現象が発生した後も連続運転を続けてオゾン濃度の変化を観測した。約 100 h 後でオゾン濃度は 220 g/m^3 まで回復し、更に緩やかな勾配で増加を続け、初期値 262 g/m^3 に近づく傾向を示し、216 h 後には運転開始時の初期値とほぼ同じ 260 g/m^3 に達した。その後、オゾン発生器の運転を停止したまま酸素を流し続けた。約 68 h 後に、再度オゾン発生器の運転を再開したところ、瞬時に運転停止直前のオゾン濃度 260 g/m^3 まで上昇し、385 h まで運転を継続したが、オゾン濃度は $230 \sim 260 \text{ g/m}^3$ の範囲でほぼ一定であった。この実験での W/S は 0.1 W/cm^2 、 W/Q は 200 Wmin/l であった。

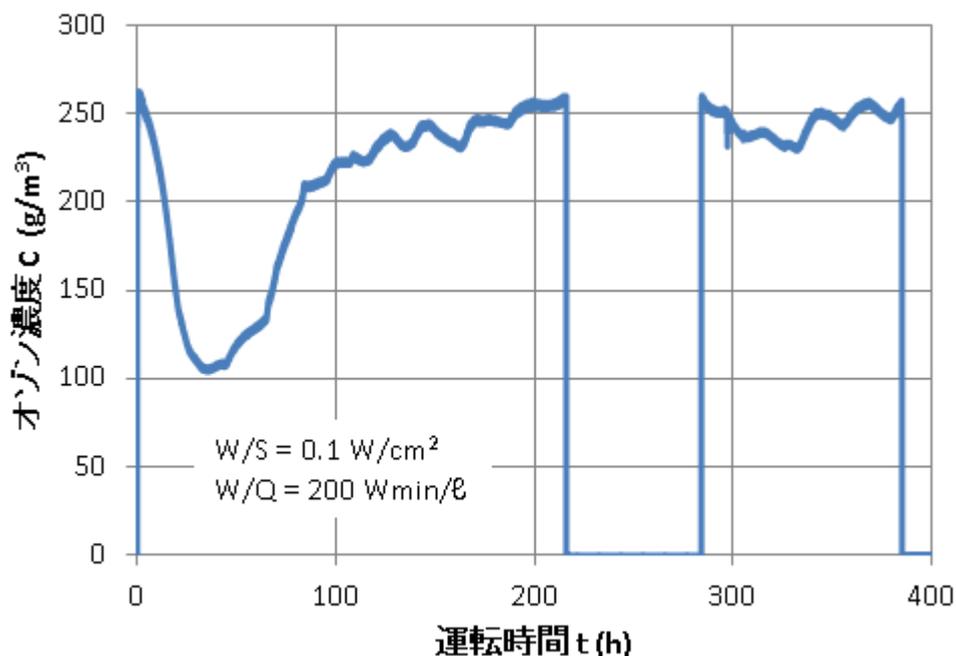


図 3-3 オゾンゼロ現象とその回復現象⁽⁵⁾

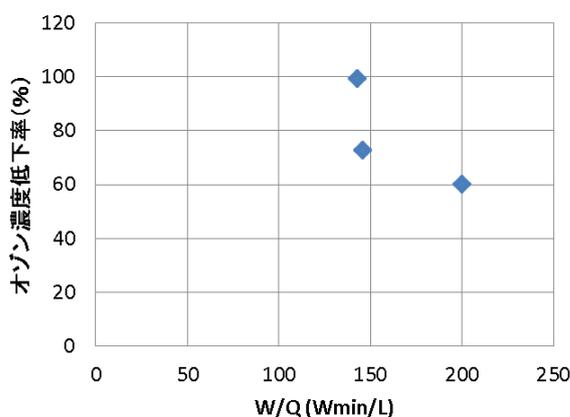
図 3-1~3 に示した実験条件とそこで得られた主な諸量を表 3-1 にまとめて示し、これらについて議論する。使用した酸素の純度は、工業的に用いられる液体酸素の純度 99.8% 以上であり、いずれの酸素純度を用いてもオゾン発生器の運転初期時で

は 200 g/m^3 以上のオゾン濃度を発生している。オゾンゼロ現象によって濃度が低下したときの最小オゾン濃度は、 $1\sim 2 \text{ g/m}^3$ から 180 g/m^3 とバラツキがあり、更にそこに至るまでの時間は、 6 h から 40 h と変動が見られた。

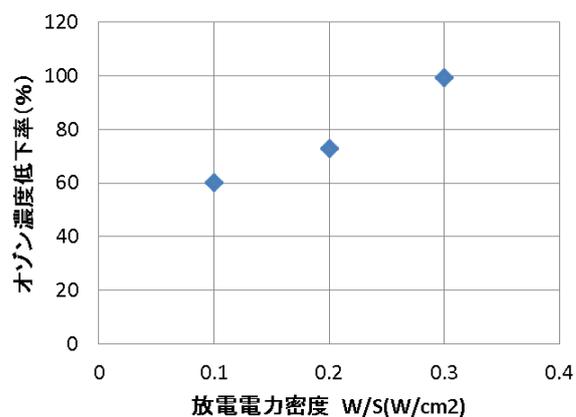
表 3-1 には、それぞれの実験における W/Q と W/S の値を示してあるが、これら 2 つのパラメータに対するオゾン濃度低下率を図 3-4 に示した。

表 3-1 図 3-1～3 の諸量

項目	図 3-1		図 3-2	図 3-3
原料酸素の純度(%)	99.8	99.99	99.99	99.99995
初期のオゾン濃度(g/m^3)	205	210	200	262
最小オゾン濃度(g/m^3)	180	1-2	54	104
オゾン濃度低下率(%)	12.2	99.5	73.0	60.3
濃度低下までの時間(h)	12	12	6	40
放電電力 W (W)	670	670	400	200
酸素流量 Q (ℓ/min)	4.7	4.7	2.75	1.0
放電面積 S (cm^2)	2177	2177	1952	2177
W/Q ($\text{W} \cdot \text{min}/\ell$)	142.6	142.6	145.5	200
W/S (W/cm^2)	0.3	0.3	0.2	0.1



(a) W/Q とオゾン濃度低下率



(b) W/S とオゾン濃度低下率

図 3-4 W/Q 、 W/S とオゾン濃度低下率の関係

同図(a)と(b)の結果から、2つのパラメータ W/Q 、 W/S とオゾン濃度低下率の関係から、放電電力密度 W/S の増加に伴いオゾン濃度低下率が増加していることを読み取ることができ、オゾンゼロ現象の発生要因が電極表面でのオゾン分解反応⁽⁵⁾であることを示唆している。そこで W/S が大きくなることで、放電による電極表面の加熱による温度上昇が電極表面にどのような影響を与えるか検討を行った。

3.3 実験方法

オゾン発生器を含めた実験装置の構成を図 3-5 に、用いた同軸円筒型オゾン発生器の電極断面図を図 3-6 に、また実験条件を表 3-2 にそれぞれ示した。今回用いたオゾン発生器の外側の接地電極はガラスライニング電極であり、電極長 1160 mm、内径 69.1 mm である。また、内側の高電圧電極はステンレス鋼製電極で電極長 1000 mm、外径 68.5 mm である。本実験では原料ガスとして純度が 99.99995%(大陽日酸：G1 grade)の酸素を用いた。使用したボンベ入り酸素のガス成分を表 3-3 に示す。原料ガス中の不純物は、窒素、アルゴン、一酸化炭素、二酸化炭素で、最大の窒素でも 0.2 ppm 未満である。露点温度は、 -80°C 未満とオゾン発生器に用いる原料ガスの露点として求められている -50°C 以下を十分に満たしている。オゾン発生器への原料酸素の供給配管は、高電圧部と接続する部分は他の制御機器等との絶縁を取るためテフロン配管を用い、その他はステンレス鋼配管を用いた。ステンレス鋼配管およびテフロン配管の直径は、共に外径 6 mm、内径 4 mm である。

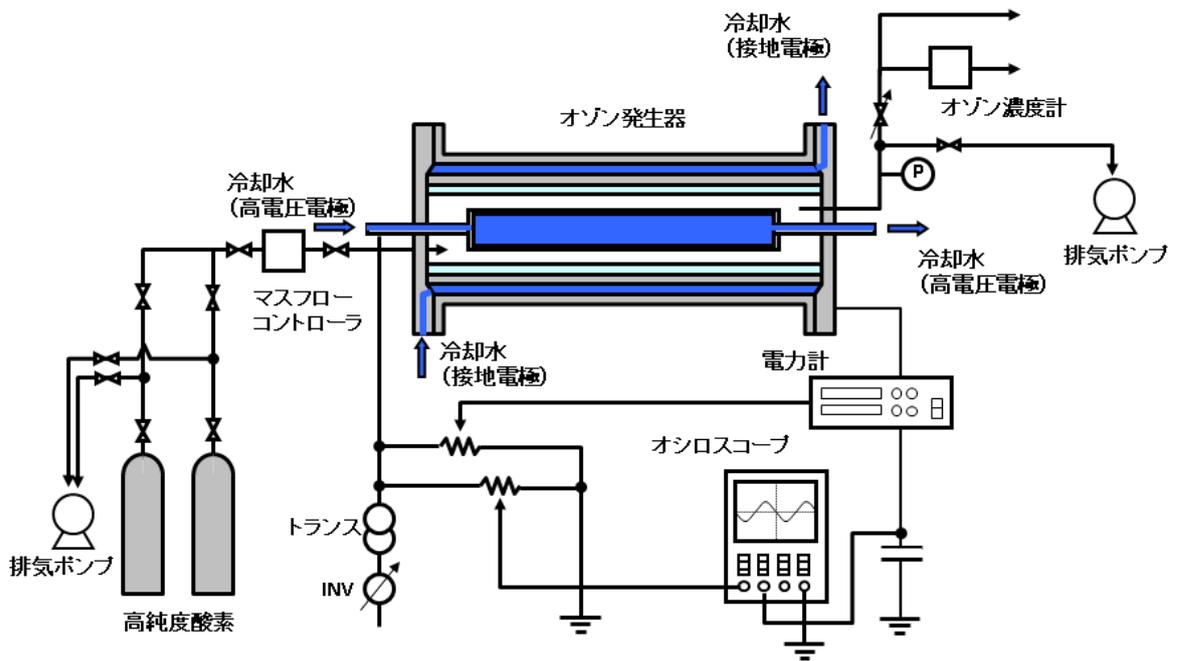


図 3-5 オゾン発生器の実験回路

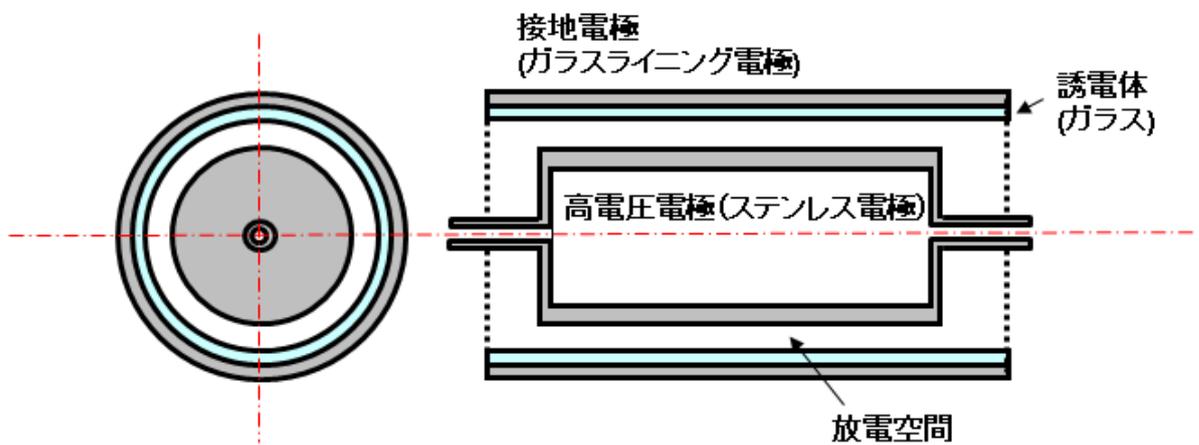


図 3-6 オゾン発生器電極の断面図

表 3-2 実験条件一覧

実験条件項目	条件 1	条件 2	条件 3
W/S (W/cm ²)	0.1	0.2	0.3
ガス流量 (ℓ/mm)	1	2.2	3.35
ガス圧力 (MPaG)	0.05		
放電ギャップ長 (mm)	0.3		
冷却水温 (°C)	10		
W/Q (Wmin/ℓ)	200		

表 3-3 ボンベ入り高純度酸素の成分分析結果

成分	成分割合 (濃度)	備考
O ₂	> 99.99995%	
N ₂	< 0.2 ppm	
Ar	< 0.05 ppm	
CO	< 0.02 ppm	
CO ₂	< 0.02 ppm	
H ₂ O	< -80°C	露点温度

オゾン発生器を組み立てた直後は、オゾン発生器および配管内に空気が入り込んでいるので、排気ポンプを用いてオゾン発生器および配管内の空気を排気した後に、原料酸素をオゾン発生器までのガス流路内に導入する操作を数回実施してガス置換したうえで実験を行った。

原料酸素はマスフローコントローラでガス流量を一定にしてオゾン発生器に供給し、オゾン発生器の電極間の誘電体バリア放電によりオゾンが生成される。生成されたオゾンは紫外線吸光式のオゾン濃度計で計測された後、銅-二酸化マンガンのオゾン分解触媒を備えたオゾン分解装置で酸素に分解した後に、大気中に放出される。オゾン発生器の運転中は、高電圧電極および接地電極は、チラーにより一定温度に調節した純水を両電極に循環させて冷却した。また、オゾン発生器のガス出入

口には、ガス温度測定用の熱電対(K型)を取付けてガス温度の測定を行った。

3.4 実験結果と考察

3.4.1 放電電力密度によるオゾンゼロ現象発生の影響

放電電力密度 W/S をパラメータとしてオゾン発生器を運転したときのオゾン濃度の時間変化の結果を図 3-7 に示す。 W/S が 0.1、0.2、0.3 W/cm^2 のすべての条件において、オゾン発生器の運転直後のオゾン濃度は 261~268 g/m^3 とほぼ同じであった。その後、オゾンゼロ現象が発生し、オゾン濃度低下率は運転開始後 35 h 後においてそれぞれ 60.3、97.8、98.5% であり、 W/S が 0.1、0.2、0.3 W/cm^2 と増加するのに伴って大きくなった。オゾン濃度が最小になるまでの時間は、 $W/S = 0.1 W/cm^2$ では 35 h に対し、 $W/S = 0.2 W/cm^2$ では 9 h、 $W/S = 0.3 W/cm^2$ では 8 h と短くなった。このような W/S の増加に伴いオゾン濃度の低下現象が速くなる理由として、 W/S が大きい、つまり放電電力密度が大きくなると、放電によりステンレス鋼電極の表面が加熱されると考えられる。その結果、酸素、オゾンの雰囲気中の放電に晒されたステンレス鋼電極表面の温度上昇とステンレス鋼表面の酸化によるオゾン分解の促進が進むと考えられる。

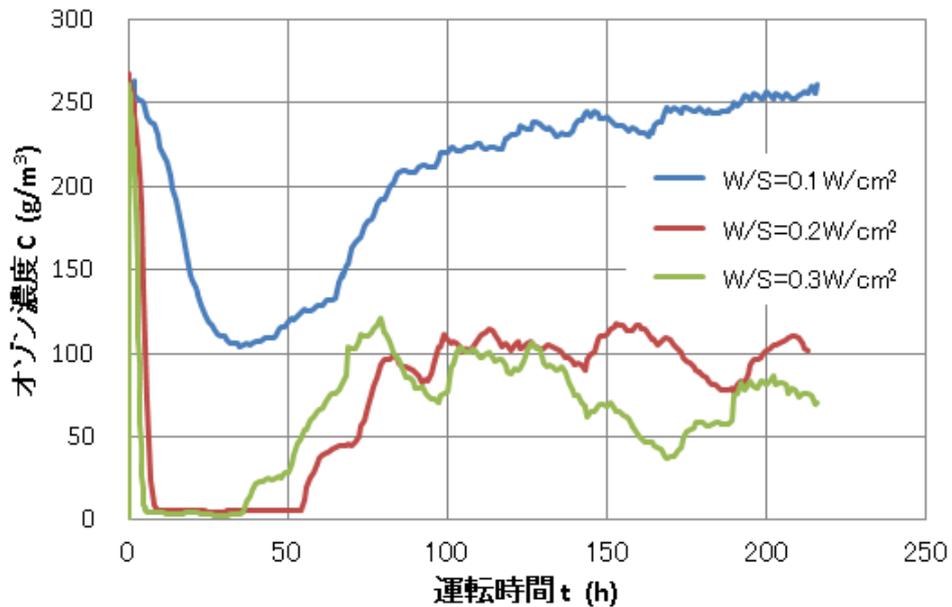


図 3-7 オゾンゼロ現象の放電電力密度 W/S による影響

表 3-4 放電電力密度 W/S の変化により得られた諸量とその比較

放電電力密度 W/S (W/cm^2)	0.1	0.2	0.3
開始直後のオゾン濃度 (g/m^3)	262	268	261
最小オゾン濃度 (g/m^3)	104	6	4
オゾン濃度低下率 (%)	60.3	97.8	98.5
オゾン濃度の最小値に達する までの時間 (h)	35	9	8

本実験では、オゾンゼロ現象によるオゾン濃度低下後においてオゾン濃度がどのように変化するか観測するため、これまでより長時間運転を行い測定した。その結果、 W/S が $0.1 W/cm^2$ ではオゾン濃度が低下して運転開始から約 35 h で最低濃度 $104 g/m^3$ に達した後、オゾン濃度は上昇に転じて運転開始から約 100 h でオゾン濃度の回復する速さが遅くなり、約 200 h で運転開始時のオゾン濃度まで回復した。一方、 W/S が 0.2 、 $0.3 W/cm^2$ では運転開始からそれぞれ 9 h、8 h で最低オゾン濃度 $6 g/m^3$ 、 $4g/m^3$ に到達した後、最低オゾン濃度付近でそれぞれ約 50 h と 20 h で安定した。しかし、その後オゾン濃度は上昇に転じ、運転開始から約 80 h でオゾン濃度の増加は止まり、長い時間に亘ってオゾン濃度は安定した変化を示し、運転開始から 200 h で運転初期のオゾン濃度の約 30~40% となった。回復後のオゾン濃度は W/S により異なるが、共通してオゾン濃度の回復現象が確認された。

このようにオゾン濃度が低下した後、ある時間を要して回復するのは、ステンレス鋼電極表面のオゾン分解因子が解消したためと考えられる。

3.4.2 オゾンゼロ現象発生時の金属電極表面分析

先の結果を踏まえると、オゾンゼロ現象が発生し、更にオゾン濃度が回復するまでの間のステンレス鋼電極の表面状態の情報を得ることが必要である。

そこで、図 3-8 に示したように、オゾンゼロ現象とそこからの回復現象を測定しながら、オゾン濃度の異なる各時点においてステンレス鋼電極表面を取り出し、オージェ電子分光法(AES 法)と X 線回折法による表面分析を行った。このための具体的なサンプリングポイントを表 3-5 に示すように決め、電極表面の分析を行った。

(1)オージェ電子分光(AES)法による表面分析

評価に用いたサンプル片は、幅 12.7×長さ 90×厚さ 0.03 mm のステンレス鋼(SUS304)である。サンプル片はステンレス鋼電極表面に貼り付けてオゾン発生器を運転し、所定のサンプル取り出し点(以下、サンプリングポイント)A~D でサンプル片を取り出して分析した。オゾン発生器の運転前後でのサンプル片の写真を図 3-9 に示す。サンプル片は、ステンレス鋼電極のオゾン出口側から約 50 mm のところに配置した放電ギャップスペーサに挟み込んで、ステンレス鋼電極表面に密着させた。ステンレス鋼電極およびサンプル片表面は、オゾン発生器の運転時間が長くなると、金属酸化物の粉末が付着して茶色に変色したが、このような結果は田中らの報告⁽⁵⁾と同じであった。

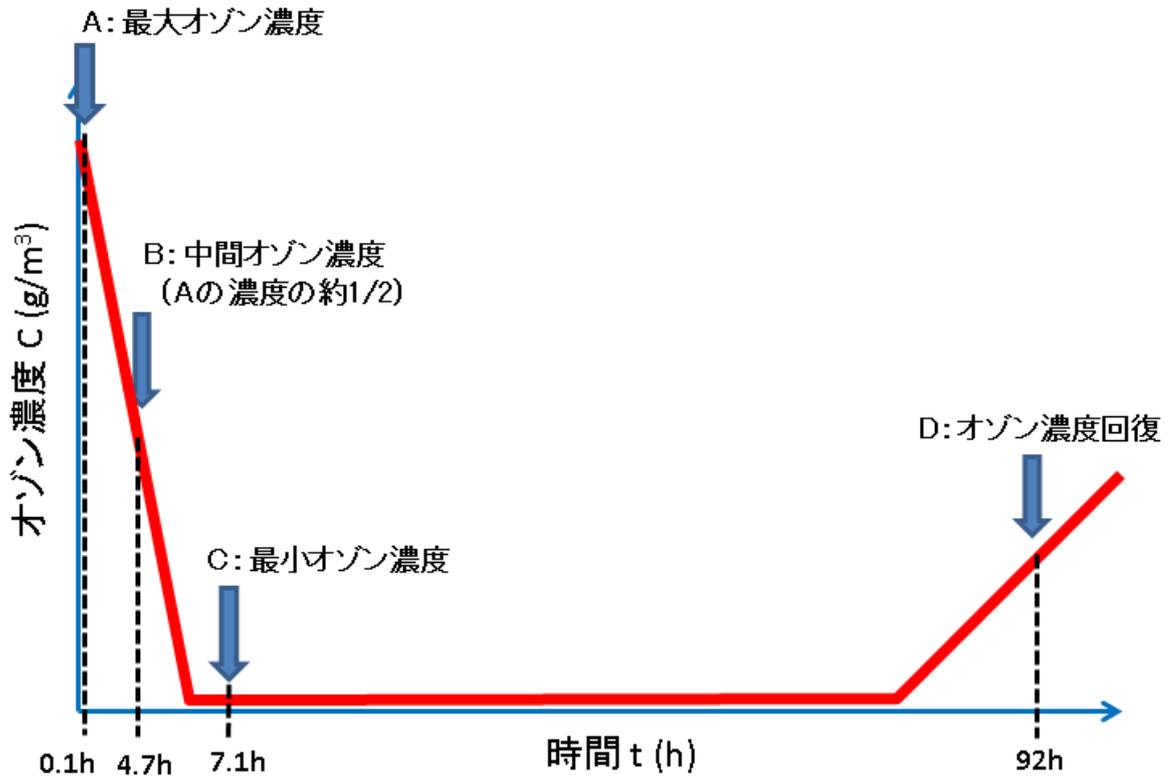


図 3-8 オゾンゼロ現象時のステンレス鋼サンプリングポイント

表 3-5 表面分析サンプル取出し条件

サンプリング ポイント	オゾン濃度	説 明
A	最大オゾン濃度	オゾン発生器の運転直後に到達する最大オゾン濃度のとき
B	中間オゾン濃度	オゾン発生器を運転し、オゾン濃度が半減したとき
C	最小オゾン濃度	オゾン濃度が最小値になったとき (オゾンゼロ現象発現時)
D	オゾン濃度回復	オゾン濃度が回復して、①のときの半分まで達したとき

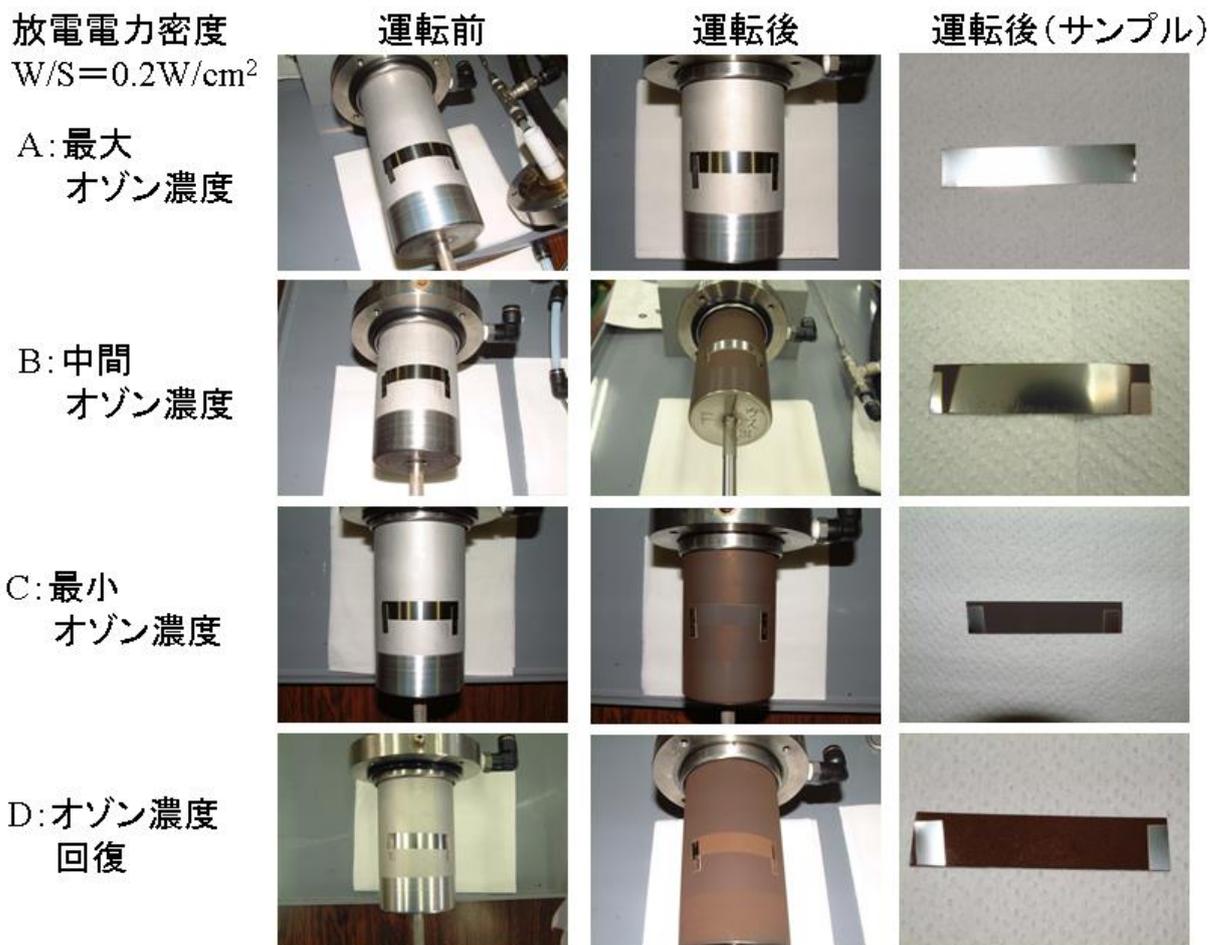
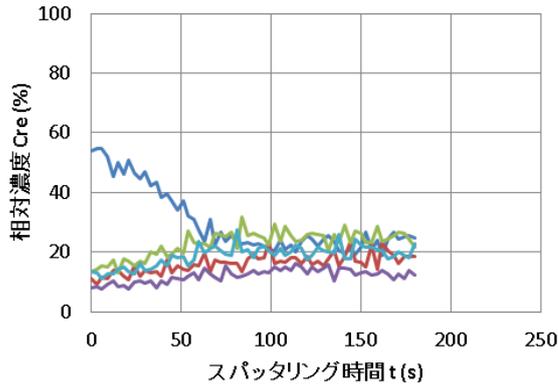


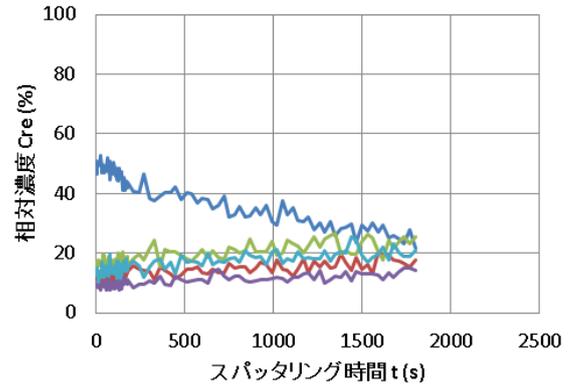
図 3-9 ステンレス鋼電極表面と表面分析用サンプルの写真

AES 法で分析する元素は、原料ガスの主成分である酸素(O)、窒素(N)とステンレス鋼の主成分である鉄(Fe)、クロム(Cr)、ニッケル(Ni)とし、各サンプリングポイントの分析結果を図 3-10 に示す。以下、本論文ではステンレス鋼の成分は単に元素記号のみで表示する。横軸はスパッタリング時間 t (s)、縦軸は 5 種類の元素の相対濃度 Cre (%) で表示した。スパッタリング時間はサンプルの表面からの深さを示す。このような測定は in-site 測定することが望ましいが、とりあえずオゾンゼロ現象を観測しながら、A~D の各サンプリングポイントで試料片を取り出して分析し、オゾンと放電に晒されていないブランクサンプル E と共に評価した。

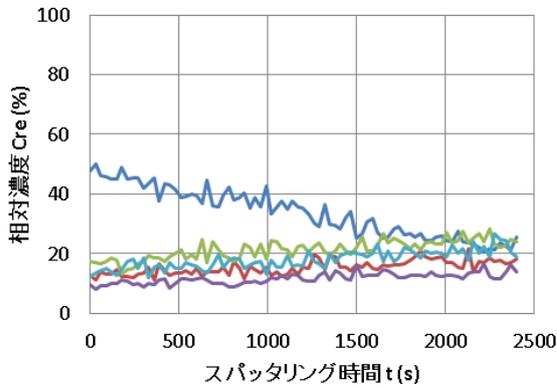
同図 A~C のサンプルにおいて、ステンレス鋼電極の主材料である Fe、Cr、Ni の相対濃度を比較すると、スパッタリング時間 $t = 0$ s ではそれぞれ約 12%、13~17%、8~9%であったが、スパッタリング時間の増加に伴い約 18%、21~25%、12~14%で安定する傾向が見られた。



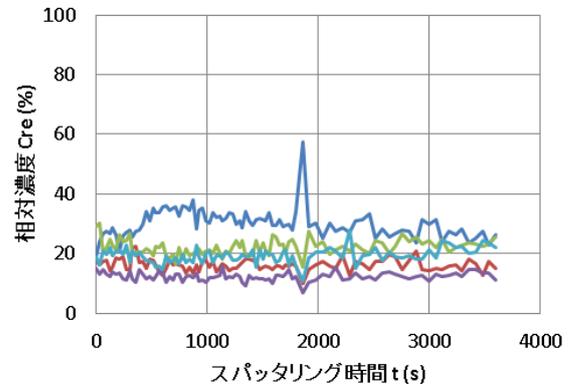
A : 最大オゾン濃度(0.1 h)



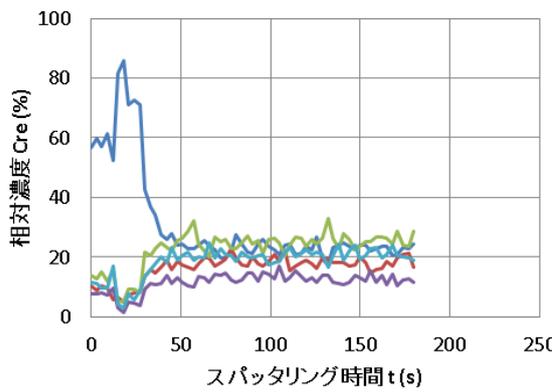
B : 中間オゾン濃度(4.7 h)



C : 最小オゾン濃度(7.1 h)



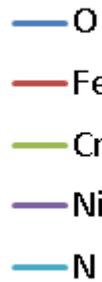
D: オゾン濃度回復(92 h)



E : ブランクサンプル

(オゾン暴露なし、放電暴露なし)

図 3-10 ステンレス鋼サンプルの AES 分析結果



同図 A はオゾン発生器の運転開始後 6 min におけるサンプルである。スパッタリング時間の増加に伴い、最表面であるスパッタリング時間 $t = 0$ s での O の相対濃度は 54%であったが、 $t = 51$ s では 37%と緩やかに減少する傾向が観測された。A のサンプルに最も条件に近いブランクサンプルでは、スパッタリング時間 $t = 0$ s で 56%とほぼ同じであったが、 $t = 18$ s で 86%まで増加した後、 $t = 51$ s で 24%まで低下する変化を観測した。短時間でも放電とオゾンに晒されるとステンレス鋼表面の酸素原子の相対濃度が変化することを確認した。

更に、オゾン発生器の運転を長時間行っている B、C のサンプルでは、運転時間が長くなるにつれて、ステンレス鋼表面から深さ方向における酸素の相対濃度の低下が緩やかになった。これは、高純度酸素雰囲気中でオゾン発生器を運転することで、放電によりステンレス鋼電極表面が加熱され、オゾンおよび酸素によりステンレス鋼内部に向かって酸化反応が進んだためと考えられる。また、オゾンゼロ現象が解消され、オゾン濃度が回復した D のサンプルでは、A~C までの結果と異なり、金属表面で O の相対濃度が約 19%と減少し、Cr の相対濃度が A~C の 13~17%と比較して 29%と 1.7~2.2 倍に増加していることが明らかとなった。

更に図 3-10 の各サンプルの最表面での O の相対濃度に注目して検討する。同図 A から D において、スパッタリング時間 $t = 0$ s における O の相対濃度は、運転時間の増加に伴い減少する傾向が観測された。同図 D では、O の相対濃度が他の元素の相対濃度とほぼ同じ値であることが特徴的である。一方、同図 E はブランクサンプルの結果であるが、O の相対濃度は約 60%と、同図 A の O の相対濃度に対して、数%減少した結果であり、オゾン発生初期からステンレス鋼表面の O の相対濃度が変化していることを確認した。これらの結果から、オゾン発生器の運転時間に対するステンレス鋼表面の O の相対濃度の変化をまとめて図 3-11 に示した。運転時間が長くなるに従いステンレス鋼表面の O の相対濃度は低くなり、ステンレス鋼の成分元素 Fe、Cr、Ni の占める割合が大きくなっている。これは、放電とオゾン分解による発熱でステンレス鋼表面が高温になり、ステンレス鋼成分元素の金属酸化物が生成されたことによるものと考えられる。

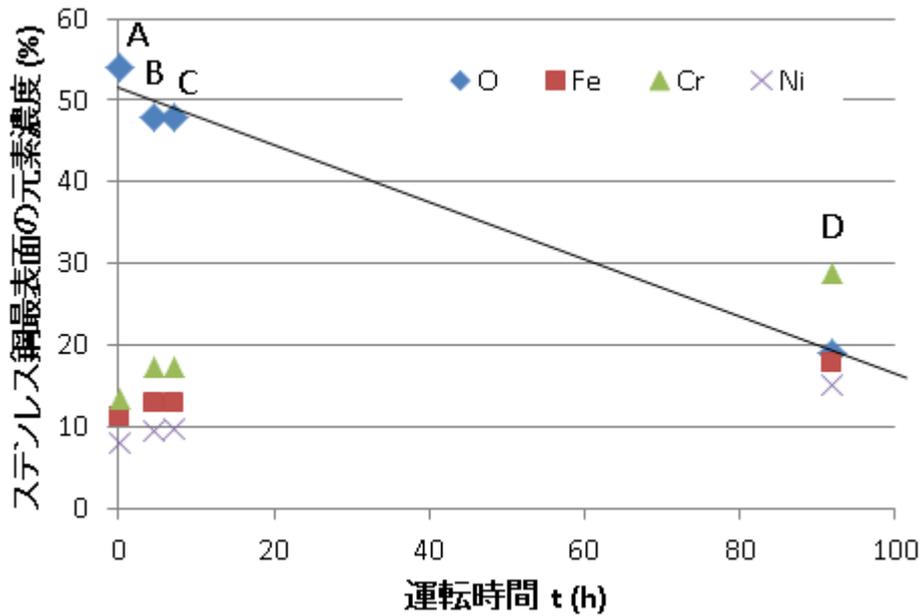


図 3-11 スパッタリング時間 $t = 0$ s における各元素の相対濃度

また、図 3-10 と図 3-11 から O の相対濃度に次いで Cr の相対濃度が高いことがわかる。Cr はほぼ安定した値でステンレス鋼の深さ方向に分布していることから、O と Cr の相対濃度が同じとなるときのスパッタリング時間を求めて、O のステンレス鋼表面から深さ方向に拡散した状態を確認した。この結果を図 3-12 に示す。同図から、オゾンゼロ現象でオゾン濃度が低下している A から C において、オゾン発生器の運転時間の増加に伴い、O と Cr の相対濃度が同じとなるときのスパッタリング時間が大きくなっている、すなわち O がステンレス鋼表面から深さ方向に入り込んでいることが確認できた。しかし、オゾン濃度が回復した D では、O と Cr の相対濃度が同じとなるときのスパッタリング時間が A とほぼ同じとなり、ステンレス鋼表面の元素の相対濃度に変化が生じたことが観測された。オゾン濃度の回復は、オゾン濃度低下を招くオゾン分解因子の解消と 3.4.1 で述べたが、これに相当するのはステンレス鋼表面の Cr の相対濃度が高くなる、すなわちステンレス鋼表面に Cr の酸化物が生成され、この酸化物がステンレス鋼表面を被覆することでステンレス鋼内部の Cr とオゾンの反応が滞る。その結果、オゾンによるステンレス鋼表面、特に Cr との酸化反応が減少し、それに伴いオゾン分解による発熱も抑制されることで、低下していたオゾン濃度が回復したと考えられる。

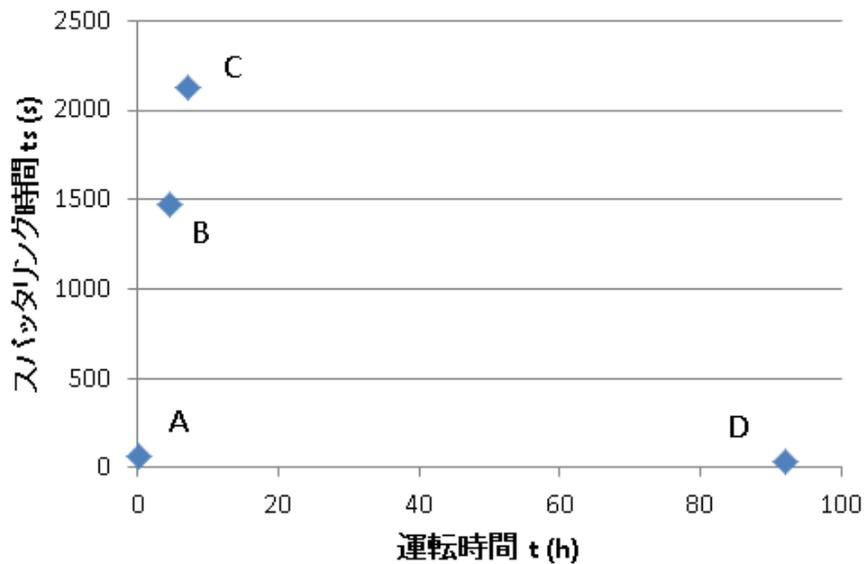


図 3-12 O と Cr の相対濃度が等しくなるスパッタリング時間

図 3-10 に示した A から D のスパッタリング時間に対する O の相対濃度の変化を図 3-13 に示す。同図中の A はスパッタリング時間が短いため、スパッタリング時間軸を拡大した図を同図中右上に示した。また、ブランクサンプル E における O の相対濃度のほぼ安定したときの値 23% を同図中に破線で示した。すべてのステンレス鋼サンプルの O の相対濃度は、この値に収束する傾向が見られることから、これより高い酸素濃度ではステンレス鋼表面はより酸化された状態であると考えられる。以上の結果をまとめると以下のようなになる。

1. オゾンゼロ現象が発生している間は、O がステンレス鋼電極表面から深さ方向に入り込んでいた。
2. オゾンゼロ現象からオゾン濃度が回復したときのステンレス鋼表面では、O の相対濃度が低下し、Cr の相対濃度が約 2 倍になっていた。この表面に占める Cr の相対濃度が高くなるとオゾン濃度の低下が小さくなる結果については次項(2)で述べる。

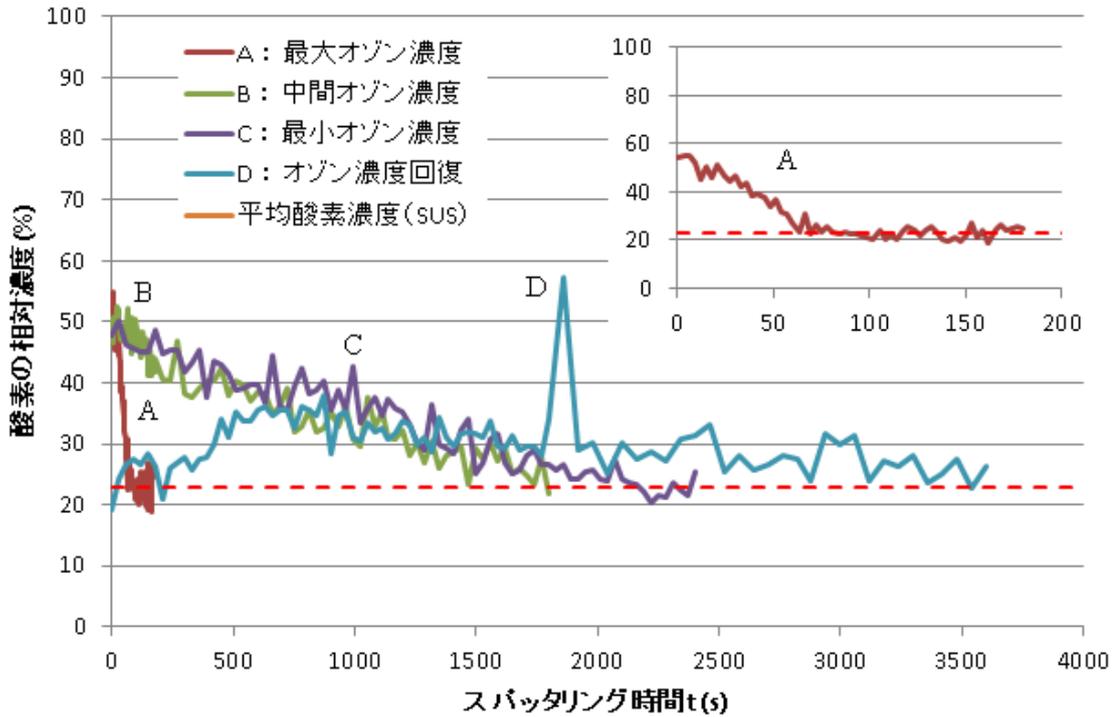


図 3-13 ステンレス鋼サンプルの相対酸素濃度

(2) ステンレス鋼表面における Cr 濃度の影響

AES 法による分析結果の図 3-10 の D および図 3-12 から、ステンレス鋼表面の O の相対濃度の低下と Cr の相対濃度の上昇が、オゾンゼロ現象が回避できる可能性を示唆している。ここではオゾン濃度の低下と回復特性とステンレス鋼表面における Cr の挙動について以下のような推論を提唱した。

まず、オゾン発生器が最大オゾン濃度を発生している運転初期では、ステンレス鋼電極の表面は不動態膜が存在している。しかし、運転開始直後から放電による発熱により不動態膜の破壊と剥離が始まる。このときは、まだオゾンは通常に生成されている。

オゾン発生器の運転時間を継続するとオゾン濃度は減少するが、放電によるステンレス鋼表面の初期の不動態膜の破壊と剥離も進み、ステンレス鋼の素地が露出し始める。ステンレス鋼の素地が現われるとその表面は不動態膜を再生し始める。Cr は O との親和性が高いので、酸化力の高いオゾンと反応して不動態膜を形成する。このときオゾンが消費されてオゾン濃度は低下する。電極表面は放電でも加熱され

ることから、Cr の酸化物だけでなくステンレス鋼の主成分である Fe、Ni も酸化され、ここでもオゾンが消費される。

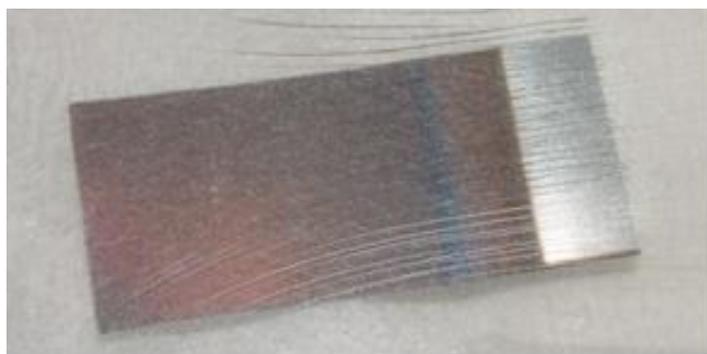
更に運転時間が継続するとオゾン濃度が低下した状態で安定するが、このときステンレス鋼表面が放電で露出し、放電で高温になった表面で酸化が生じる。ここでステンレス鋼表面に生成される不動態膜の破壊、剥離と生成が繰り返され、更に高温となったステンレス鋼表面で Cr 以外の金属原子も酸化される。これがステンレス鋼に由来する茶色の金属酸化物粉末であり、ステンレス鋼表面に積み重なる。同様にステンレス鋼電極には O が表面から深さ方向に入り込んだ、すなわち拡散した状態である。

その後、ステンレス鋼表面の酸化物の厚さが増加するとステンレス鋼表面での不動態膜の破壊、剥離が抑制され、オゾン分解に伴う Cr の酸化反応、すなわち不動態膜の生成が減少する。これによりステンレス鋼表面における放電による加熱が低減することでオゾン濃度が回復する。このとき、破壊、剥離した不動態膜がステンレス鋼表面に堆積した Cr 酸化物のために Cr の相対濃度が高くなったと考えられる。

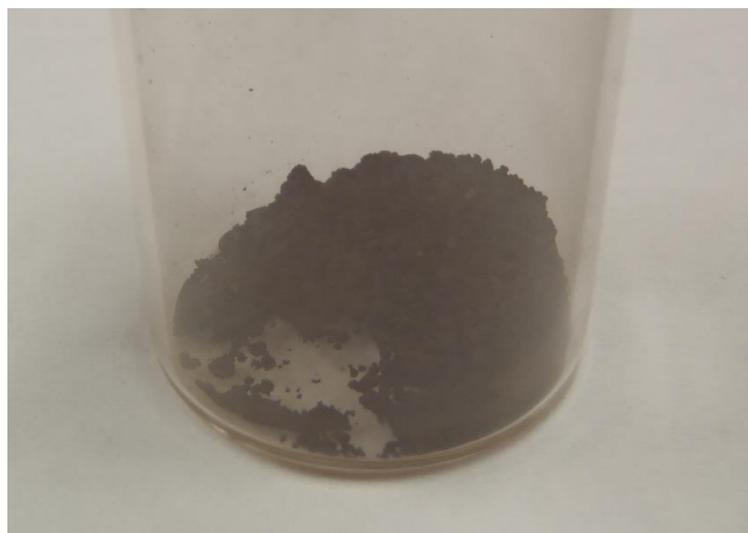
この一連の過程において、ステンレス鋼表面の不動態膜である Cr 酸化物の生成、破壊、剥離が繰り返されることにオゾンが消費され、オゾン分解が促進される要因の 1 つになっていると考えられる。このような推論、つまり温度上昇と Cr 酸化物の形成に伴うオゾンの分解について、更に検討する必要がある。

(3) X線回折による金属酸化物の分析

ステンレス鋼サンプル片に付着している粉末およびステンレス鋼表面の茶色く変色した部分の物質を同定するため、X線回折法による化合物の分析を行った。分析に用いたステンレス鋼サンプル片およびサンプル粉末の写真を図 3-14 に示す。



(a) ステンレス鋼サンプル片(幅 12.7×長さ 30×厚さ 0.03 mm)

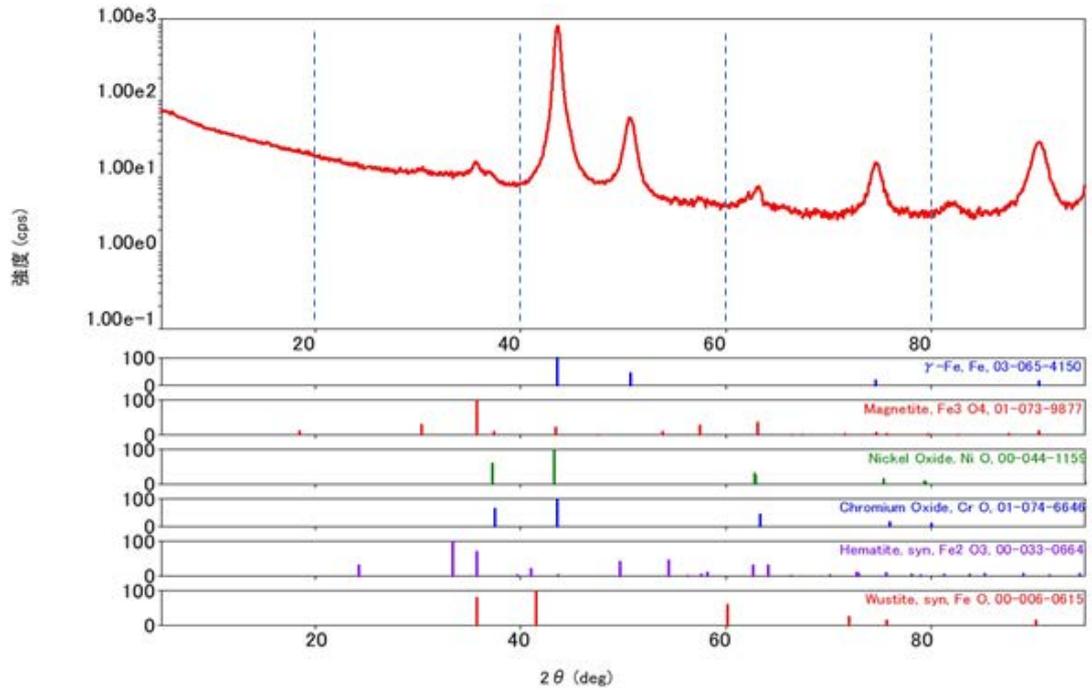


(b) ステンレス鋼電極表面に付着した酸化物粉末

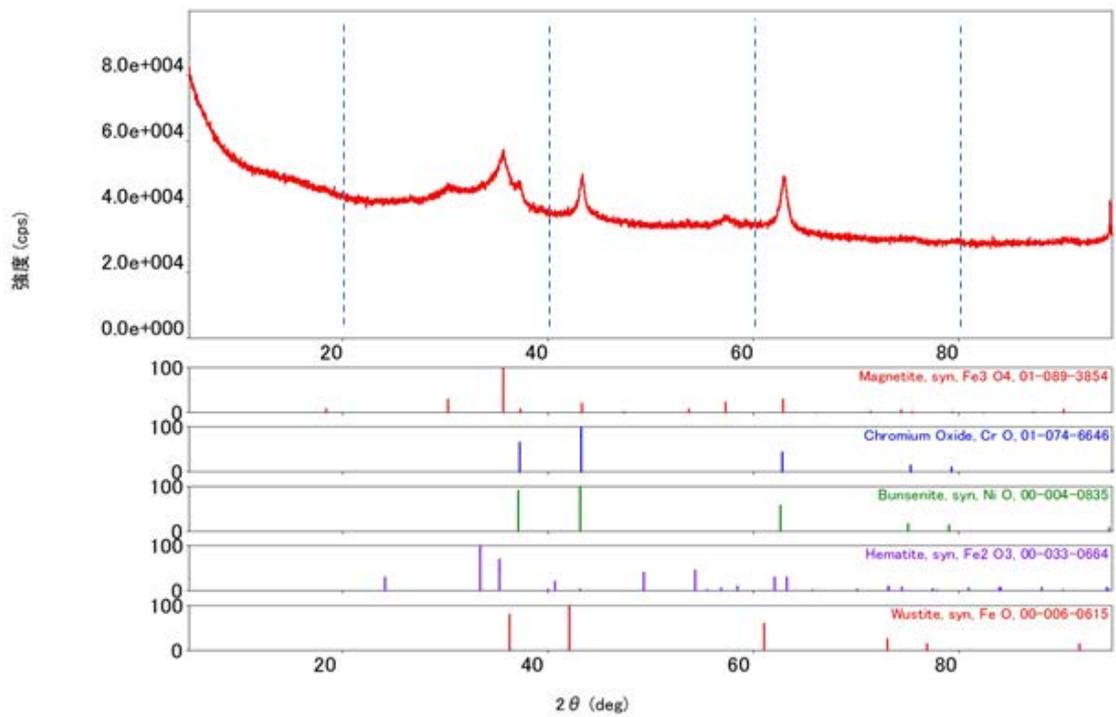
図 3-14 X線回折法の分析に用いたサンプル

X線回折分析結果を図 3-15 に示した。同図(a)はステンレス鋼表面、(b)はステンレス鋼表面に付着した金属酸化物粉末、それぞれの分析結果である。ステンレス鋼サンプル片とサンプル粉末では、X線回折のピークの強度は異なるが、共に Fe_3O_4 、 CrO 、 NiO の 3 種類の信号が検出された。これらの金属はステンレス鋼の主成分である Fe、Cr、Ni の酸化物であり、生成されたオゾンと酸素の存在する雰囲気で生成されたと考えられる。ここで特に注目したのは、鉄の酸化物 Fe_3O_4 (magnetite : 通称、黒さび)である。この物質は高温雰囲気中で生成されることが報告されており⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾、その温度については、鉄 Fe についての報告であるが約 400~1500℃と広く分布している。これを示す Fe-O 系平衡状態図を図 3-16 に示した。これは雀部⁽⁷⁾らが、L. S. Darken⁽¹⁰⁾らの報告をもとに酸素濃度と温度をパラメータとしてまとめた Fe の酸化物の成り得る形態を示し、図中に示された温度領域ではオゾンは酸素に分解されるので、鉄の酸化物状態を検討するうえでは問題ないと考えた。

X線回折の結果では、Fe の酸化物として Fe_3O_4 のみが検出されているが、同図中において、magnetite(Fe_3O_4)の記載された温度範囲を見ると 400~1500℃と高温度の雰囲気中で生成されることがわかる。この結果から、オゾン発生器中で発生するパルス性のストリーマ放電によりステンレス鋼電極表面が加熱され、局所的には瞬時に 400~1500℃と高温度に加熱されていることが推測された。



(a) ステンレス鋼サンプル片



(b) ステンレス鋼電極表面に付着した酸化物粉末

図 3-15 X線回折分析結果

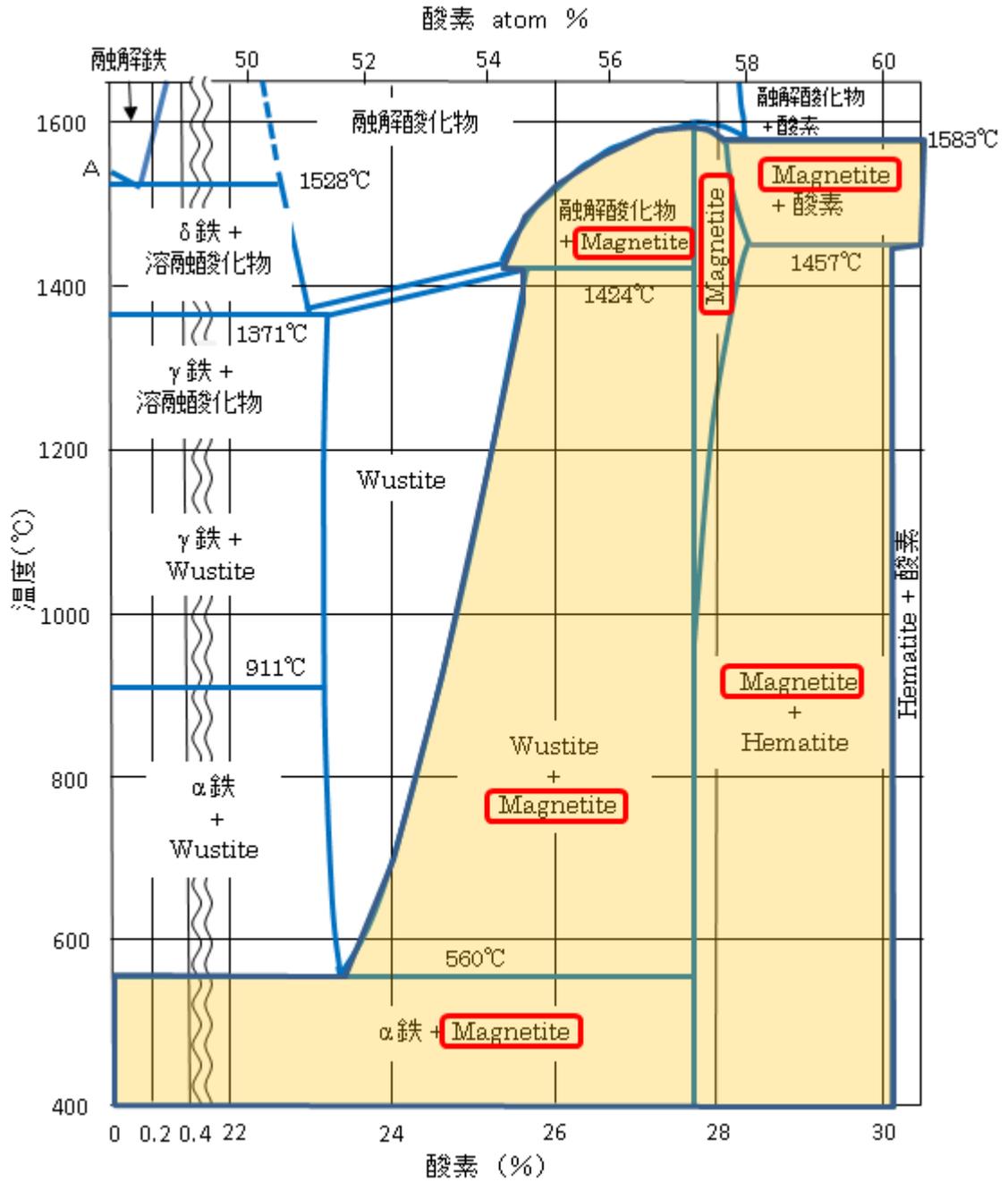


図 3-16 Fe の Fe-O 系平衡状態図(7),(10)

(着色部分が Fe_3O_4 の生成される領域)

3.5 まとめ

本実験結果から、以下のことが明らかとなった。

- 1) オゾンゼロ現象におけるオゾン濃度低下率は、放電電力密度 W/S に依存して顕著となる。
- 2) オゾンゼロ現象の発生後も連続運転を継続すると、オゾン濃度は回復した。 W/S が 0.1 W/cm^2 ではほぼ運転開始時のオゾン濃度まで回復したが、 W/S が 0.2 W/cm^2 以上ではオゾン濃度の回復は見られるものの、運転開始時の初期オゾン濃度よりは低い値であった。
- 3) オゾンゼロ現象を観測しながら AES 法によるステンレス鋼電極表面の試料片の表面分析を行ったところ、オゾンゼロ現象が進行中ではオゾン発生器内の原料ガスの O 原子がステンレス鋼表面から内部に入り込んでいた。
- 4) オゾンゼロ現象から回復した時点でのステンレス鋼表面の試料片の分析結果は、表面付近で Cr の占める割合が O の濃度より高くなり、オゾンゼロ現象の観測される間の状態と異なっていた。Cr の酸化物である不動態膜が破壊、剥離によりステンレス鋼表面に積層された効果によると考えられ、この酸化物層によりステンレス鋼表面の Cr とオゾンの反応が抑制されたことでオゾン濃度の低下が解消された。
- 5) したがって、オゾンゼロ現象が観測される間は、気相から O 原子がステンレス鋼電極内に拡散していること、オゾン濃度低下が停止した時にはステンレス鋼表面の O と Cr の濃度がほぼ同じになっていた。
- 6) ステンレス鋼電極の試料片を X 線回折法によっても分析した。その結果、ステンレス鋼表面に形成された酸化物粉末は、ステンレス鋼の主成分である Fe、Ni、および Cr の酸化物 Fe_3O_4 、 NiO および CrO であることが判明した。
- 7) このうち、 Fe_3O_4 は鉄と酸素による実験結果を参考にすると、 $400\sim 1500^\circ\text{C}$ 前後の高温雰囲気中で生成される酸化物であることが分かった。この結果から放電によるオゾン生成中は、電極内部を冷却しているにも関わらず表面は高温になっていたことが確認できた。
- 8) したがって、オゾンゼロ現象が生じる原因の 1 つに、電極表面の局所的な温度上昇によるオゾンの熱分解とステンレス鋼内への拡散が挙げられる。

参考文献

- (1) 高野哲美, 山城啓輔, 伊藤晴雄: 純酸素原料におけるオゾンの発生量の異常減少, 電気学会論文誌 A, Vol.125, No.6, pp.508–514(2005)
- (2) 田中正明, 小川周治, 和田昇, 吉安一, 八木重典: 酸素原料オゾナイザの電極表面の錆がオゾン発生に及ぼす影響, 電気学会論文誌 A, Vol.125, No.10, pp.817–822(2005)
- (3) 橋本孝一, 石岡久道: 高純度酸素のオゾン発生特性, 電気学会放電研究会資料, ED-00-109(2000)
- (4) 田口正樹, 松下博史: 高純度酸素のオゾン発生特性, 電気学会放電研究会資料, ED-03-153(2003)
- (5) M. Taguchi, K. Yamashiro, T. Takano and H. Itoh: "Extreme decrease of ozone product using high pure oxygen" *Plasma Process. Polym.*, Vol. 4, No.7–8, pp.719–727(2007)
- (6) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢洋編集: 岩波理化学辞典, 第4版(岩波書店), p499(酸化鉄)
- (7) 雀部高雄, 大倉明光, 江本房利, 吉越英之, 福永弘一: 鉄鉱石の還元について, 生産研究, 18巻, 6号, pp.142–148(1966.6)
- (8) 山崎和彦, 大川真一郎: ステンレス鋼の高温腐食, 日本大学文理学部自然科学研究所研究紀要, No.36, pp.143–149(2001)
- (9) J.D.LEE(浜口博, 菅野等訳): リー無機化学, 東京化学同人, p363
- (10) L. S. Darken, R. W. Gurry: "The system iron–oxygen II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases", *J. Amer. Chem. Soc.* 68, pp.798–816(1946)

第4章 オゾンゼロ現象とオゾンの熱分解特性

4.1 まえがき

本章では、オゾンゼロ現象⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾、すなわちオゾン濃度の時間的低下が電極表面とその近傍の放電空間が局所的に高温度になり、オゾンが熱分解されることを検証する。

著者は高温に晒されたオゾンの濃度低下について検討するため、オゾン恒温槽で加熱したステンレス鋼パイプにオゾンを含む酸素を流し、この中を通過する間のオゾン濃度の低下、すなわちオゾン分解率を測定し、オゾンゼロ現象との関連について考察した。

そこで、一般に知られているオゾン分解法には、活性炭法、触媒法、燃焼法、薬品洗浄法や熱分解法がある⁽¹⁰⁾中で、熱分解法⁽¹¹⁾は高温雰囲気中にオゾンを晒すことでオゾン分解できる点について注目した。すなわち、オゾンの熱分解をもたらす熱源が放電によるものであれば、オゾン発生器内で生じる現象と等価になると予想される。

4.2 実験方法

実験装置の構成を図4-1に示した。オゾンの熱分解特性を検証するために、一定の温度に保った恒温槽内に設置したステンレス鋼(SUS304)製とパイレックスガラス製のパイプに所定のオゾン濃度のガスを流し、恒温槽を通過する間のオゾン濃度の減少を測定した。このような一定温度に保った恒温槽内のパイプにガスを通過させ、オゾン分解率を調べる一連の操作を、本論文では「オゾンの熱処理」と呼ぶ。このため、まずオゾン発生器が発生するオゾン濃度を高く保ちながら、オゾンゼロ現象がなく、しかも窒素添加率に対して広い範囲で安定したオゾン濃度が得られる混合ガス条件として、液体酸素を気化した純度99.85%以上の酸素に、純度99.99995%以上の窒素を体積百分率で0.2%添加した混合ガスを原料ガスとして用いることが適当であることを予備実験により検証した。酸素と窒素のそれぞれのガス流量調整は、2台のマスフローコントローラ(MF₁、MF₂)で行った。

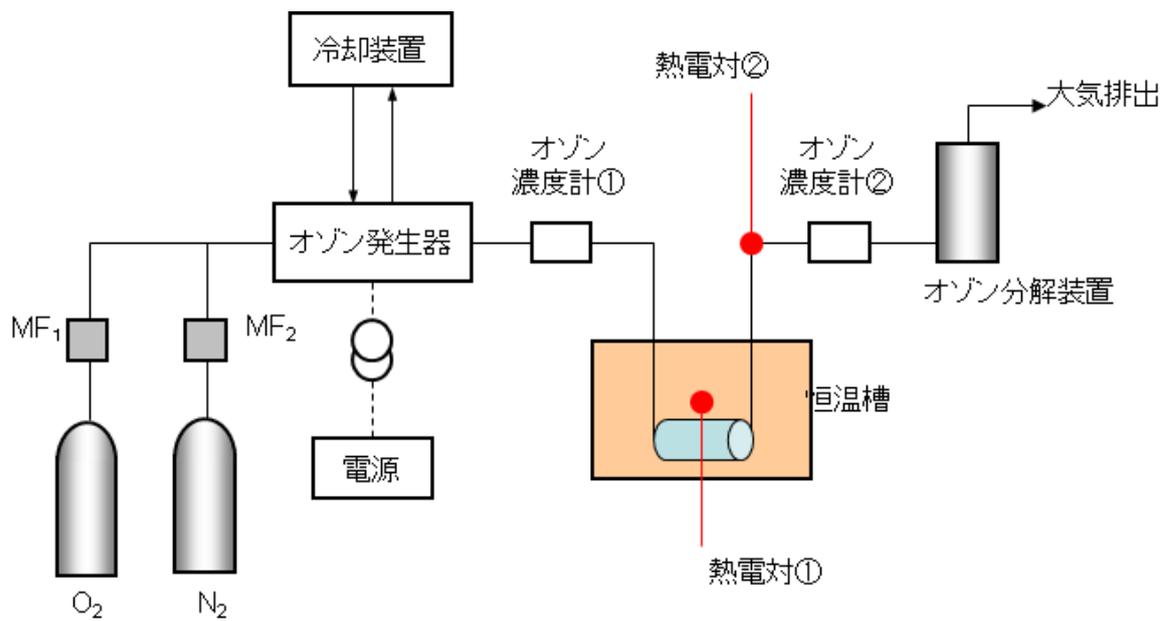


図 4-1 実験装置

用いたオゾン発生器の内側電極は高電圧電極であり、ステンレス鋼製で外径 54.1 mm、長さ 300 mm である。外側電極は接地電極であり、ステンレス鋼パイプの内側にホウ珪酸ガラスをライニングし、内径 54.9 mm、長さ 457 mm の円筒形である。高電圧電極の内側および接地電極の外側は、 $10 \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保ったイオン交換水を循環し冷却した。オゾン発生器のオゾン濃度は放電電力を変化させて行ったが、電極間印加電圧は一定に保ち、周波数を変化して調整した。オゾン発生器で発生したオゾンの濃度は、恒温槽入口で紫外線吸光方式のオゾン濃度計①により計測した。これを供給オゾン濃度 C_1 とした。その後、オゾン恒温槽内に配置した熱処理用パイプに導入し、パイプ内滞在時間中に恒温槽で熱処理を受けた後、恒温槽外に排出した。恒温槽出口のオゾンはオゾン濃度計②により計測し、これをオゾン濃度 C_2 とした。オゾン濃度計①、②で計測したオゾン濃度 C_1 、 C_2 から、オゾンの熱処理温度 T_p およびオゾンの熱処理時間、すなわち熱処理用パイプ内の滞在時間 Δt によるオゾンの熱分解率 C_{dec} を(4.1)式により算出した。

$$C_{dec}(t) = \frac{C_1(t - \Delta t) - C_2(t)}{C_1(t - \Delta t)} \times 100 \quad (\%) \quad \dots \quad (4.1)$$

ここで、 Δt は恒温槽内に設けたオゾンの熱処理用パイプ内滞在時間であり、恒温槽の入口と出口における遅れ時間である。 Δt は、0.25、0.5、1.0 および 1.5 s の 4 条件で行った。

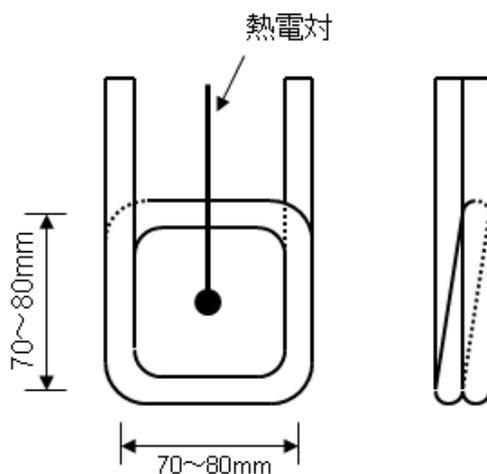
オゾン濃度計②で濃度を計測したオゾンは、オゾン分解触媒(カロライト：Cu-MnO₂系触媒)を通過して、オゾンを無害な酸素に戻して大気に排出した。

次に恒温槽内にステンレス鋼とパイレックスガラス製のパイプを設置して、所定の熱処理温度 T_p に設定した後、パイプ中にオゾンを流し込んだ。オゾンの恒温槽内での熱処理条件を表 4-1 に示す。通常のオゾン発生器の放電空間中のガス滞在時間は 1 s 以下であることから、恒温槽内のガス滞在時間はこの値に基づいて設定し、ガス流量は 1 l/min である。例外としてガス滞在時間 0.25 s のみ、酸素流量を 1 l/min から 2 l/min に変更した。恒温槽内の熱処理用パイプ形状は図 4-2 に示すように、ステンレス鋼製パイプを 1 辺が 70~80 mm の正方形に折り曲げ、全長は 660、600、900 mm にした。また、パイレックスガラスパイプは直径約 70 mm の円形に数回曲げ、全長は 660 mm である。ステンレス鋼とガラスのパイプは、個々の熱処理実験ごとに新品に取り換えて実験を行った。

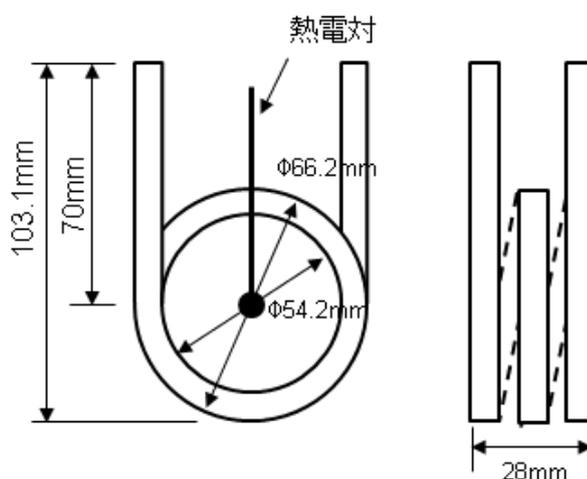
恒温槽内を一定に保った中に設置したステンレス鋼とパイレックスガラスのパイプの温度は、恒温槽内温度と同じと考えて図 4-2 に示した正方形または円形に曲げたパイプ形状の中心部に K 型熱電対①を配置して測定した。この温度を $T(^\circ\text{C})$ と表す。また、恒温槽から流出したオゾンのガス温度は高温のままオゾン濃度計②に行くことがないように確認するため、K 型熱電対②を図 4-1 に示した恒温槽出口より約 1 m の下流にあたる位置においてガス温度 t_1 を測定し、ほぼ室温となっていることを確認した。実験は恒温槽内の温度を目標値に設定した後、オゾン発生器から一定濃度のオゾンを供給し、オゾン濃度計①、②の値を測定、記録し、これらの値と共に(1)式からオゾン分解率を求めた。特に、オゾン濃度をステップ状に上昇した直後と直前におけるオゾン分解率に注目し、オゾンの分解がパイプ表面と気相のどちらで起こるかデータを整理し検討した。図 4-3 は恒温槽内に設置した熱処理用の(a)ステンレス鋼パイプおよび(b)パイレックスガラスパイプの写真である。

表 4-1 熱処理用パイプの概要

ガス滞在時間 $\Delta t(s)$	パイプ 材質	パイプ内径 (mm)	パイプ長 (mm)	ガス流量 (l/min)
0.25	SUS	4	660	2
0.5	SUS	4	660	1
1.0	SUS	6	600	1
1.5	SUS	6	900	1
0.25	パイレックス	4	660	2



(a) ステンレス鋼パイプ



(b) パイレックスガラスパイプ

図 4-2 熱処理用パイプの形状



(a) ステンレス鋼パイプ



(b) パイレックスガラスパイプ

図 4-3 恒温槽内の熱処理用パイプの設置状態

4.3 実験結果と考察

4.3.1 ステンレス鋼パイプを用いた場合のオゾン熱分解特性

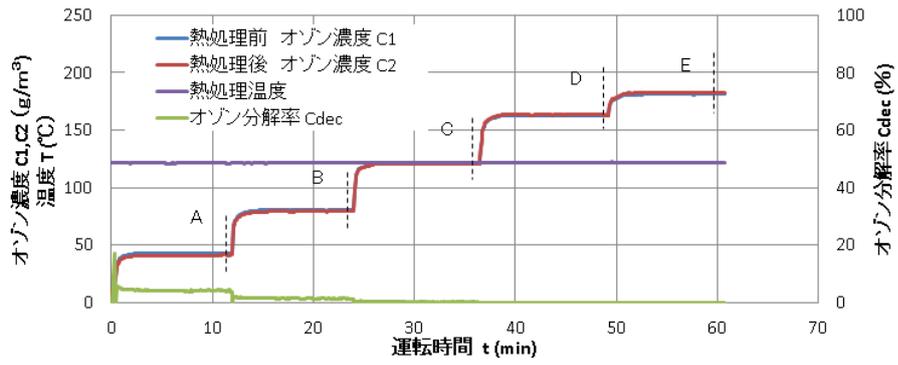
(1) ガス滞在時間 $\Delta t = 0.5 \text{ s}$ の場合

恒温槽内の熱処理用パイプ内のガス滞在時間が 0.5 s のときの実験結果を図 4-4 に示す。図 4-4(a)~(d)はパイプの熱処理温度を 120 、 160 、 180 および 200°C に設定したときの熱処理前後におけるオゾン濃度 C_1 と C_2 、恒温槽内の温度 T を示している。オゾン濃度は 0°C 、 1 気圧における密度で表示した。オゾン濃度 C_1 は同図に示したように 0 、 40 、 80 、 120 、 160 および 180 g/m^3 へとステップ状の濃度変化で導入し、オゾン濃度 C_2 が一定値になるまで測定した。しかし、同図(d)の 200°C においては各オゾン濃度 C_1 の条件で、それぞれ約 50 min の測定をしたが、オゾン濃度 C_2 の定常値は得られなかった。

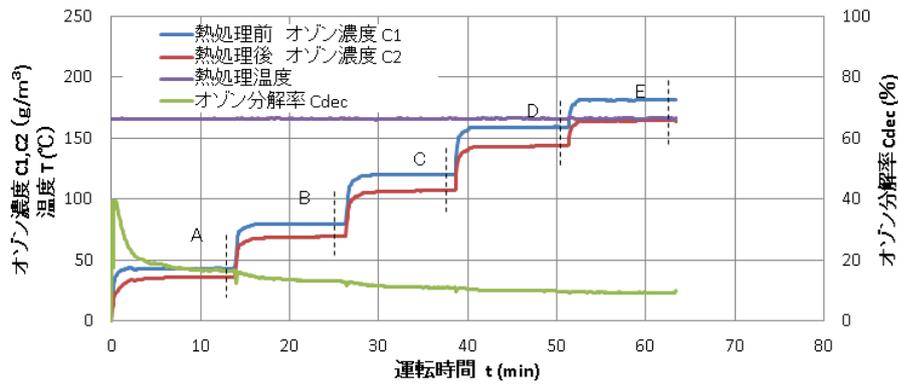
オゾンの熱処理試験結果について具体的に見ていく。同図(a)は熱処理温度が 120°C の場合であり、5通りの供給オゾン濃度 C_1 の下での熱処理前後でのオゾン濃度 C_1 、 C_2 の記録では、はじめてオゾンを導入した 40 g/m^3 の熱処理開始直後では、オゾン分解率がピークを持った後に急速に減衰し、このオゾン濃度における熱処理終了時の A の時刻で約 5% 、続く 80 g/m^3 の B の時刻では $1\sim 2\%$ の熱分解率が観測された。以後、供給オゾン濃度 C_1 を $120\sim 200 \text{ g/m}^3$ に増加させても、各オゾン濃度における熱処理終了時刻 C、D、E において 1% 未満と低い分解率で安定した。

同図(b)の熱処理温度 160°C では、各オゾン濃度 C_1 の熱処理終了時の時刻 A~E の条件において、 120°C の場合より高いオゾン分解率が観測された。オゾン濃度 C_1 がステップ状に高くなった直後のオゾン分解率は、オゾン濃度 C_1 が 40 g/m^3 ではピークを描いた後、急速に減少したが、それ以後の条件ではピークはみられず、熱処理終了直前の A、B、C、D、E におけるオゾン濃度 C_1 と C_2 の差は時間的に一定となり、ほぼ定常状態と判断できた。そこでの分解率は $15\sim 10\%$ で、オゾン濃度 C_1 の上昇に伴い低下した。

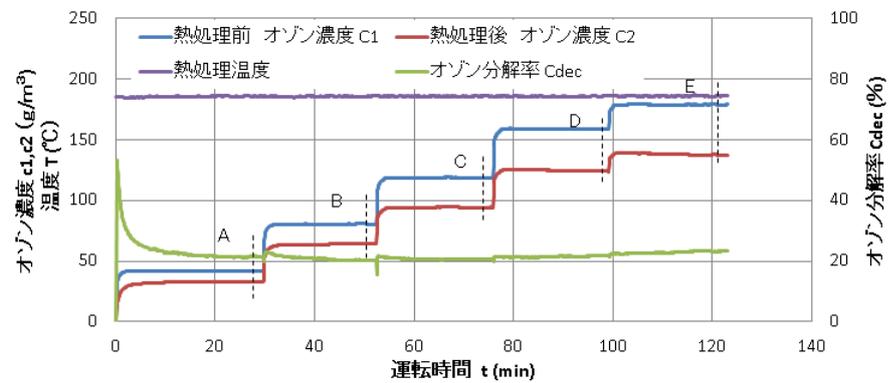
同図(c)の熱処理温度 180°C では、熱処理終了時刻 A~C においてオゾン分解率は 20% まで減少し、このような変化は同図(a)、(b)での結果と同じであった。しかし、D~E に亘るオゾン分解率は約 25% まで時間経過と共に増加し、 160°C までのオゾン分解率とは異なる変化であった。



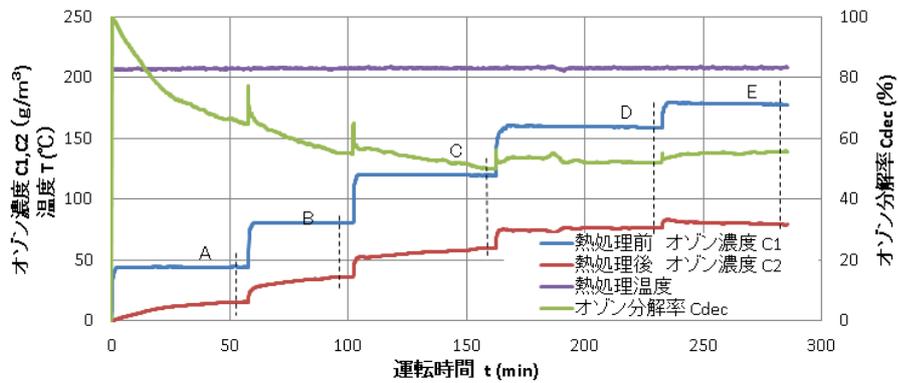
(a) 熱処理温度 120°C



(b) 熱処理温度 160°C



(c) 熱処理温度 180°C



(d) 熱処理温度 200°C

図 4-4 ガス滞在時間 $\Delta t = 0.5$ s のときのオゾンの熱分解特性

同図(d)の熱処理温度 200℃のときは、これまでより顕著なオゾン分解率の変化が現れ、特に同図(a)～(c)における時間より長い約 50 min、同じオゾン濃度 C_1 を流し続けたが、各供給オゾン濃度 C_1 の下でのオゾン分解率の定常値は得られず、同図(d)の C 付近でオゾン分解率は 50%付近まで減少した後、D では 52%、E では 55%に達しオゾン分解率は増加した。熱処理温度 160、180℃のときと比較して、オゾン濃度 C_1 を増加した直後からだけでなく、熱処理温度 180℃と 200℃では一定濃度のオゾン供給の下で長い時間に亘りオゾン分解率が増加し続けたのが特徴である。

同図(a)～(d)中に示したオゾン分解率曲線の共通点は、オゾン濃度 C_1 が 40 g/m³ からステップ状に 120 g/m³ まで増加するのに伴い、一定のオゾン濃度の下での A、B、C におけるオゾン分解率は、初めピークを描いた後、時間的に低下したことである。設定した 4 つの温度条件でステンレス鋼パイプが初めてオゾンと接触するのは、全て 40 g/m³ のオゾンの濃度であるが、測定の前にその都度交換した新品のステンレス鋼パイプの内面がオゾンと接触し、ステンレス鋼パイプ表面が酸化され、いわゆるパッシベーション⁽¹²⁾、あるいはエージングにオゾンが消費され、短時間だけオゾン分解率が高くなったと考えられる。これがオゾン分解率曲線のピークにあたる。これに続く 80、120、160、180 g/m³ の供給オゾン濃度 C_1 におけるそれぞれの熱処理の初期では、これ以前に既に酸化された表面に、更に高濃度のオゾンが接触して新たなオゾンによる酸化反応が加わり、ピークを取った後に時間的に減少するオゾン分解率が観測されたと考えられる。このときのオゾン分解率は、熱処理温度が高い程大きくなることも観測された。

(c)の中ほど C 付近から、また(d)においても C 付近から熱処理温度が高くなったことで、これまでとは全く反対の傾向、すなわち長い時間に亘ってオゾン分解率が増加する特性が現れた。これはステンレス鋼パイプ表面のオゾンによる酸化と共に恒温槽内の温度が高くなり、パイプ中の気相におけるオゾン分解が始まったのではないかと予想される。

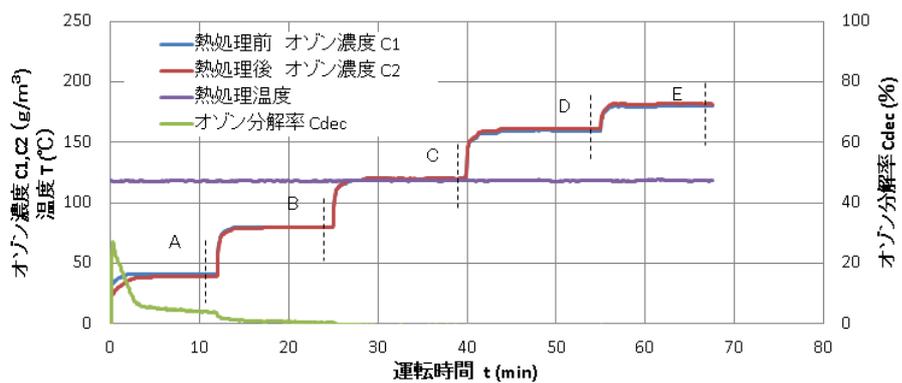
(2) ガス滞在時間 $\Delta t = 1.0 \text{ s}$ の場合

(1)と同様な熱処理実験を熱処理用パイプ内のガス滞在時間を 1.0 s にして行った実験結果を図 4-5 に示す。

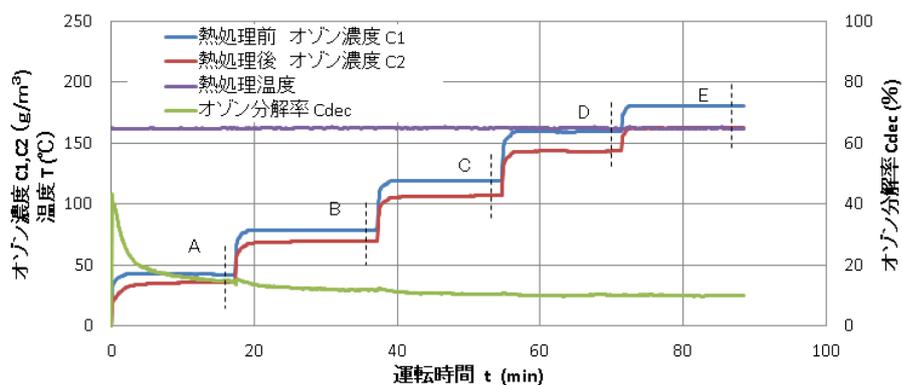
同図(a)の熱処理温度 120°C では、図 4-4(a)のときと同じように、供給オゾン濃度 C_I を 40 g/m^3 で導入し始めた直後に、図 4-5(a)に示したように約 30%のピークを持つオゾン分解率が観測された。しかし、オゾン分解率は急激に低下し、定常値と判断できる時刻 A では 4%まで減少した。その後、オゾン濃度 C_I を 80 g/m^3 に増加させたが、オゾン分解率は更に低下し、時刻 B ではほぼ 0 まで減少した。その後、供給オゾン濃度 C_I を 120、160、 180 g/m^3 と増加させたが、オゾン分解率は 0%であった。

同図(b)の熱処理温度 160°C でも、オゾン濃度 C_I を 40 g/m^3 で導入し始めた直後にピーク値で約 40%のオゾン分解率が観測され、同図(a)で観測されたオゾン分解率より約 10%高い分解率が観測された。その後、緩やかに低下し A におけるオゾン分解率は 15%と同図(a)の 120°C における値より高いものの、同条件の図 4-4(a)の A と比較すると、その差は見られなかった。以後、オゾン濃度 C_I を 120、160、 180 g/m^3 とステップ状に上昇させたが、オゾン分解率はオゾン濃度 C_I の上昇に伴い、10.6%からわずかに減少傾向が観測された。

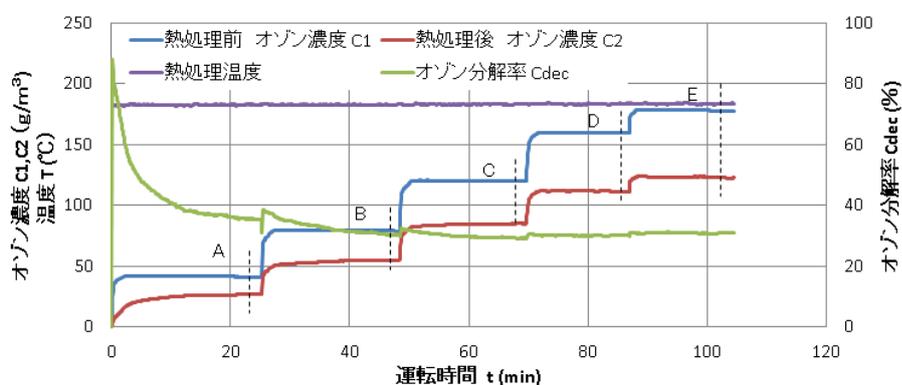
同図(c)、(d)はそれぞれ熱処理温度が 180 、 200°C の時の結果であるが、両者共に運転を開始した供給オゾン濃度 C_I が 40 g/m^3 のときに、同図(a)、(b)でも見られたオゾン分解率のピークが約 90%に達する結果が得られた。このピークを取った後、オゾン分解率は約 20 min 程度で安定したが、オゾン濃度 C_I をステップ状に高くすることにより、(c)では約 30%のオゾン分解率から、(d)では約 60%のオゾン分解率から増加する傾向となり、図 4-4 の(c)、(d)で観測したオゾン分解率と同じ結果となった。



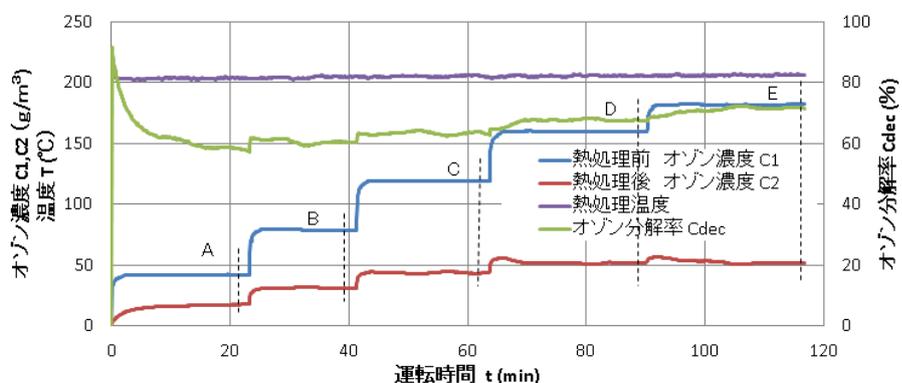
(a) 熱処理温度 120°C



(b) 熱処理温度 160°C



(c) 熱処理温度 180°C



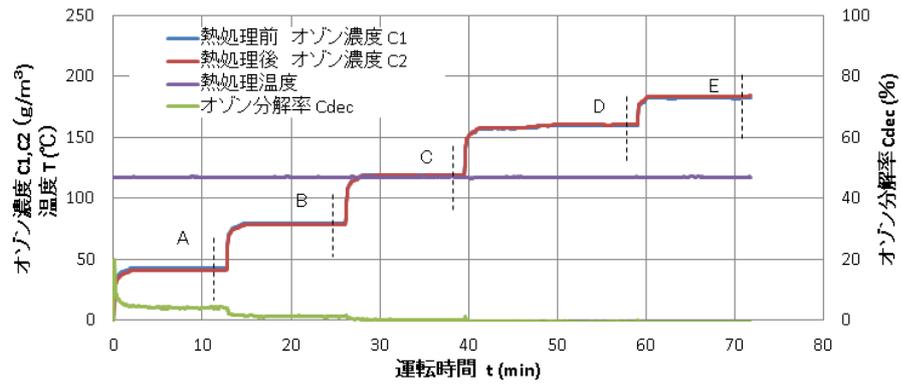
(d) 熱処理温度 200°C

図 4-5 ガス滞在時間 $\Delta t = 1.0$ s の時のオゾンの熱分解特性

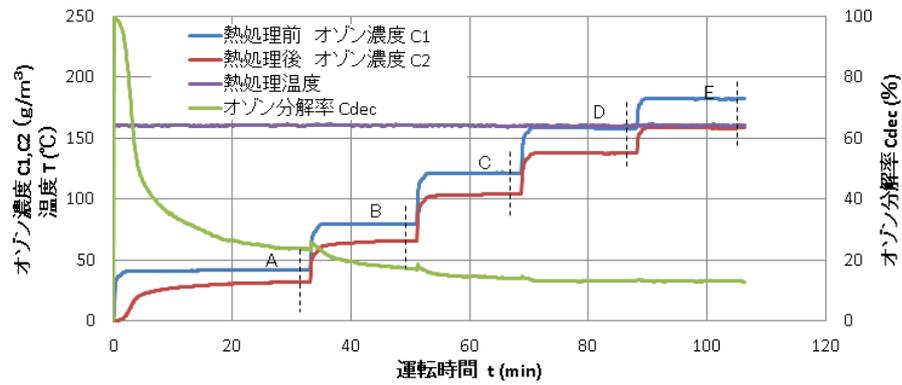
(3) ガス滞在時間 $\Delta t = 1.5 \text{ s}$ の場合

前項(1)と(2)と同じく、熱処理用パイプ内のガス滞在時間が 1.5 s のときの実験結果を図 4-6 に示す。

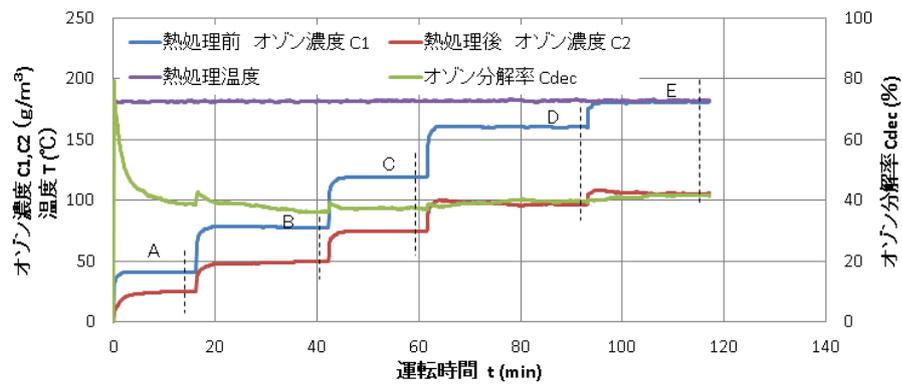
同図(a)~(d)を見ると、各熱処理温度条件で運転開始時の供給オゾン濃度 C_1 が 40 g/m^3 から 80 g/m^3 において、オゾン分解率曲線は緩やかに減少したが、(c)では C、(d)では B から反転して増加する曲線になった。安定したときのオゾン分解率は 120°C では $0\sim 4\%$ 、 160°C は $13\sim 24\%$ 、 180°C では約 40% 、 200°C では $68\sim 82\%$ と徐々に高くなり、図 4-4 と図 4-5 と同じ傾向になった。ここで、熱処理温度 160°C のときピーク値が極端に高い値を示した。このような特性は一定の温度の下での熱処理によって、ステンレス鋼パイプ表面がオゾンの酸化反応により酸化膜を形成し、運転時間の経過と共により安定化したことを示した結果と考えられる。野上ら⁽¹³⁾ は、ステンレス鋼表面を常温、常圧下でオゾンパッシベーション、すなわち表面の酸化膜が不動態を形成することで、それ以後のステンレス鋼表面でのオゾン分解を抑制できることを報告しているが、今回の結果もこのオゾンパッシベーションに相当していると考えられる。



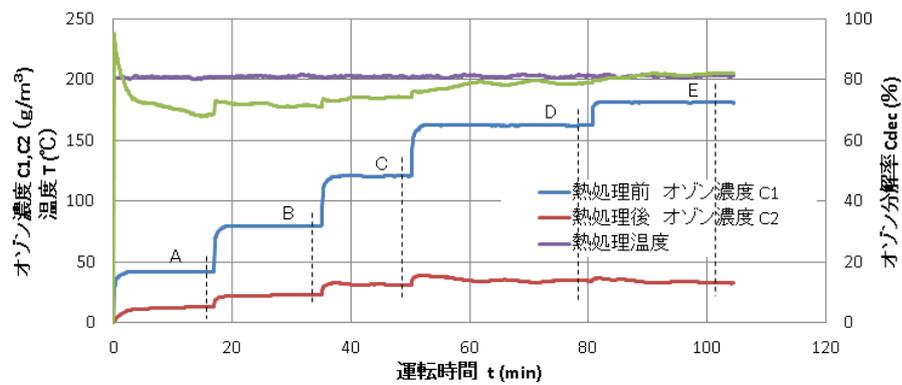
(a) 熱処理温度 120°C



(b) 熱処理温度 160°C



(c) 熱処理温度 180°C



(d) 熱処理温度 200°C

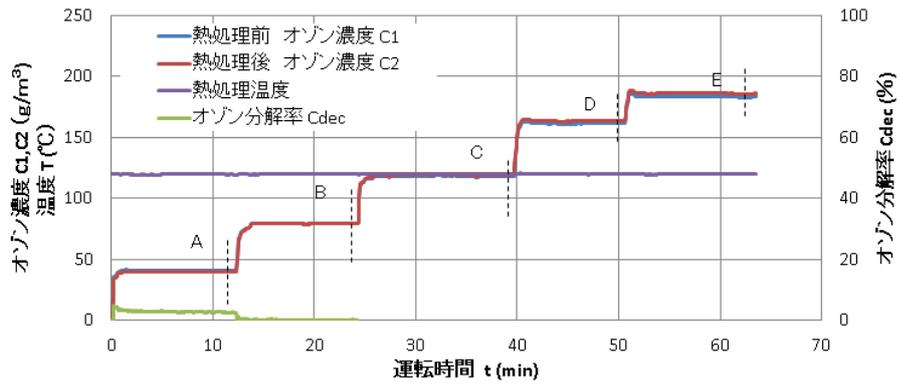
図 4-6 ガス滞在時間 $\Delta t = 1.5$ s の時のオゾンの熱分解特性

(4) ガス滞在時間 $\Delta t = 0.25$ s の場合

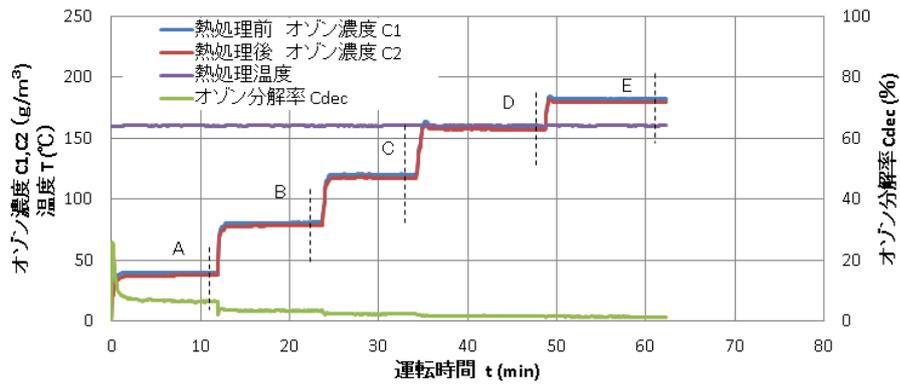
恒温槽内の熱処理用パイプ内のガス滞在時間が 0.25 s のときの実験結果を図 4-7 に示す。この実験は、(1)のガス滞在時間 $\Delta t = 0.5$ s で使用したステンレス鋼パイプを用いて行った。

同図(a)~(d)のオゾン分解率曲線は(1)~(3)で報告した結果と同様であったが、オゾン分解率はもっとも小さくなることが特徴であった。

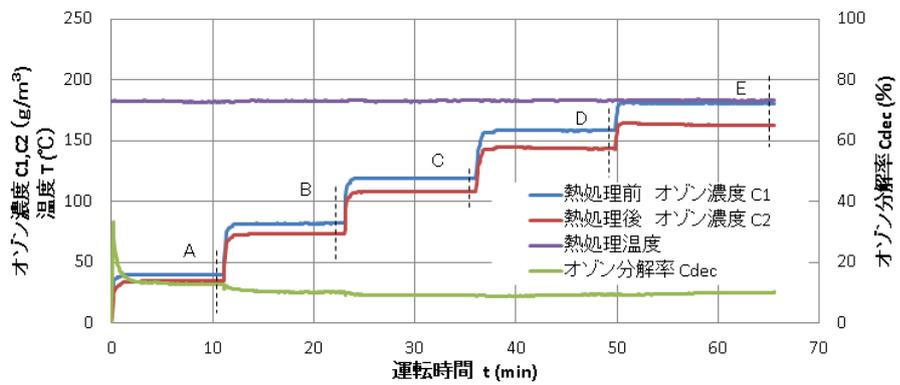
一方、同図(d)の熱処理温度 200°C のときは、供給オゾン濃度 C_1 が 40~120 g/m³ までは、これまで述べた(1)~(3)の結果と同様であったが、供給オゾン濃度 C_1 が 160、180 g/m³ のときに、オゾン分解率曲線が時間経過と共に緩やかに増加し、特に供給オゾン濃度 C_1 が 180 g/m³ では、オゾン分解率が時間的に安定するまでに約 60 min を要した。この結果については、本章の 4.3.2 で詳細を述べる。



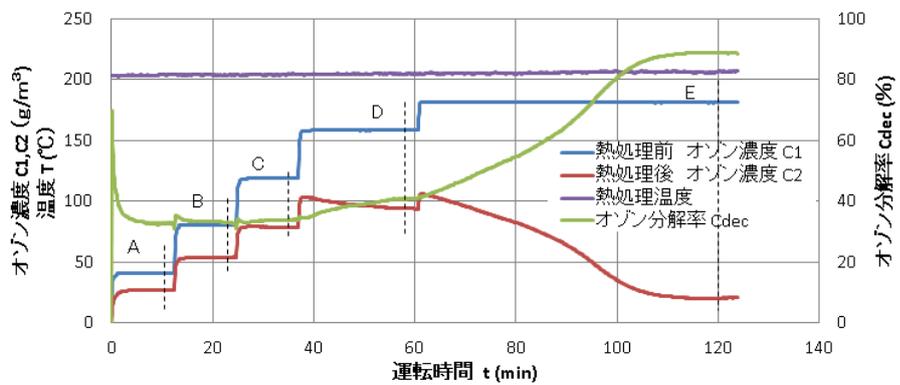
(a) 熱処理温度 120°C



(b) 熱処理温度 160°C



(c) 熱処理温度 180°C



(d) 熱処理温度 200°C

図 4-7 ガス滞在時間 $\Delta t = 0.25$ s の時のオゾンの熱分解特性

(5) ガス滞在時間で整理したオゾンの熱分解特性

図 4-8 は図 4-4~4-7 で得られた時刻 A~E における測定終了直前のオゾン分解率の平均値を棒グラフで、オゾン分解率の最大値と最小値をエラーバーで表示した結果である。200℃までは熱処理温度の上昇に伴いオゾン分解率は大きくなった。また、同じ熱処理温度では、ガス滞在時間が長いほどオゾン分解率は大きくなった。250℃まで加熱するとガス滞在時間 0.5 s のデータに欠落はあるが、オゾン分解率はおおよそ 90~100%に達し、高温雰囲気ほどオゾンの熱分解が促進されている(8),(11)。

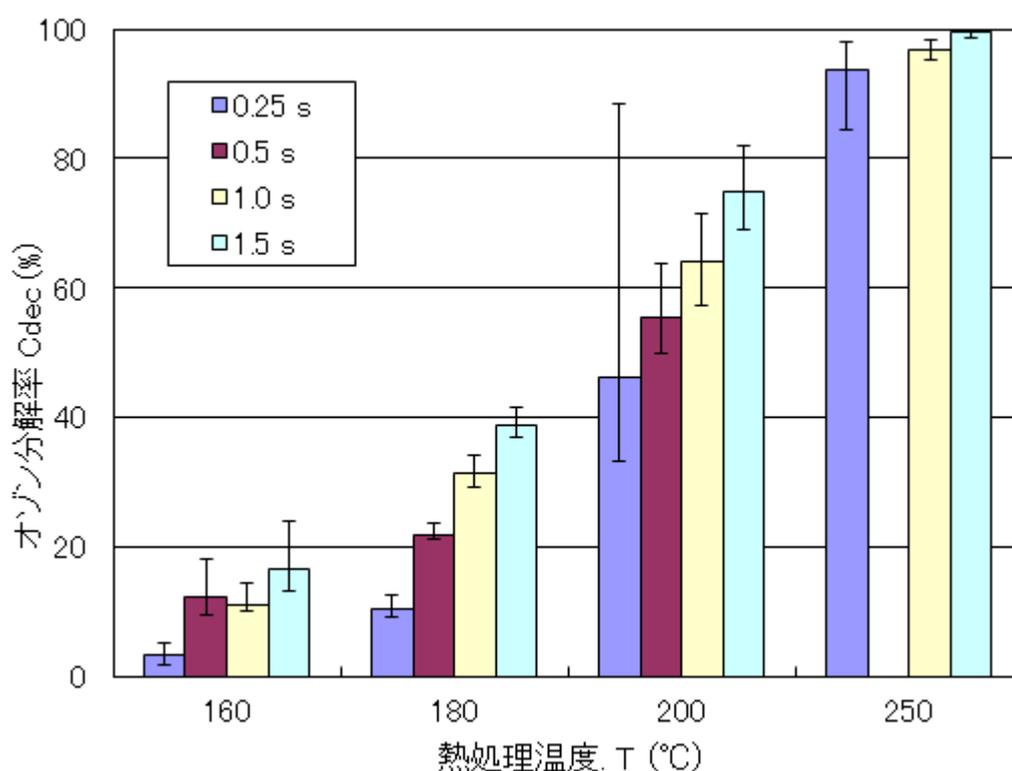


図 4-8 ガス滞在時間によるオゾン分解率

4.3.2 ステンレス鋼パイプでのオゾン熱分解の特異現象

(1) オゾンの熱分解における特異現象

図 4-4 から図 4-7 および図 4-8 で示したように、ステンレス鋼パイプの場合、オゾンと接触したステンレス鋼表面の酸化に伴うオゾン分解のため、熱分解実験開始直後のオゾン分解率がピークを描き、一時的に上昇することが明らかになった。その中で、図 4-7(d)の結果は他の実験結果と異なることに注目した。この図を再び図 4-9(b)に示し、併せて同図(a)にステンレス鋼パイプの温度 T_1 を示した。

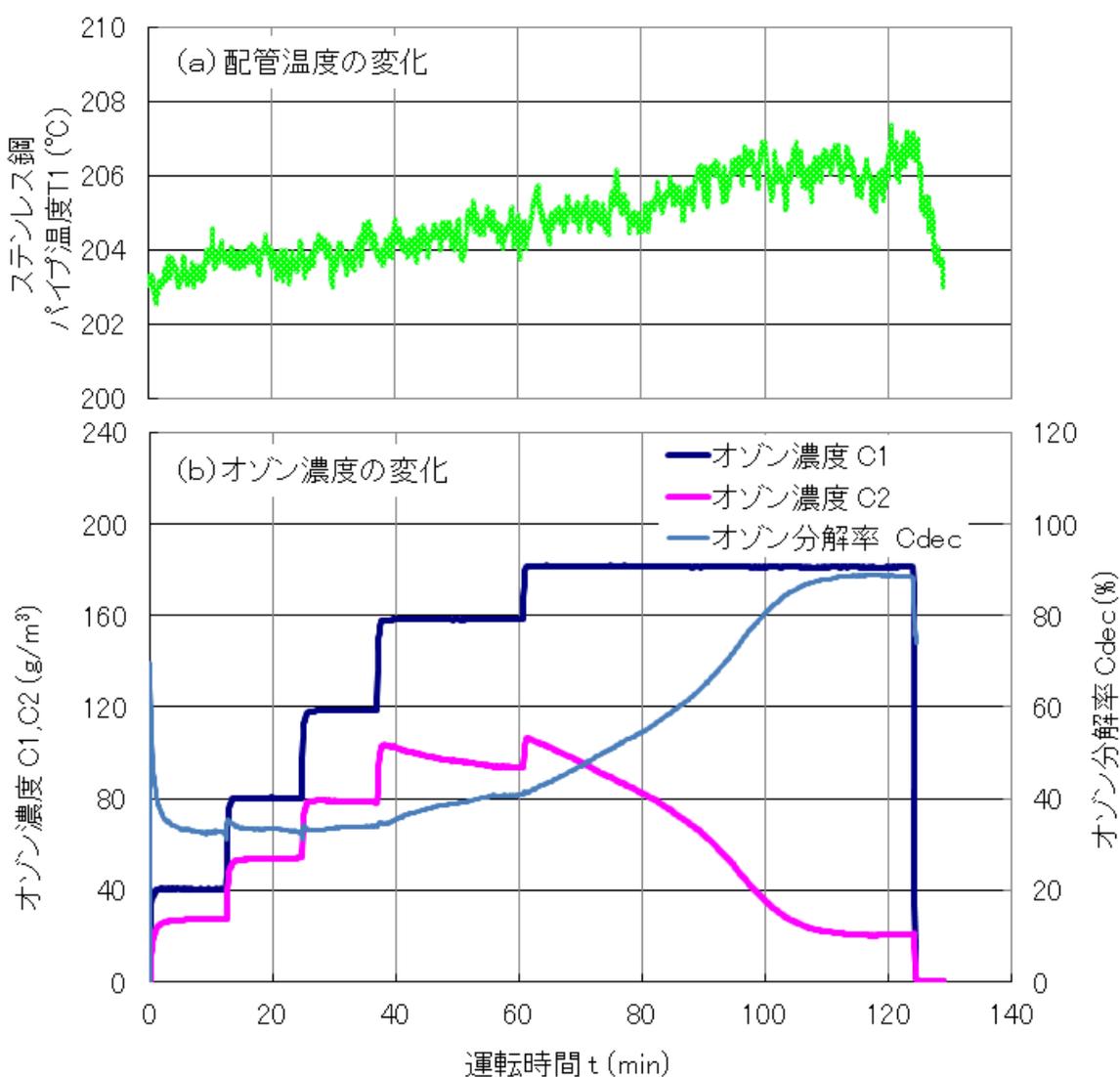


図 4-9 オゾン濃度の熱分解特異現象
(ガス滞在時間 $\Delta t = 0.25$ s、熱処理温度 200°C)

オゾン濃度 C_1 を 120 g/m^3 までステップ状に増加すると、オゾン濃度 C_2 もほぼステップ状に応答して、初めのオゾン濃度 $C_1 = 40 \text{ g/m}^3$ の場合だけオゾン分解率 C_{dec} にピークが見られたが、以後、増加したオゾン濃度の条件でほぼ平坦なオゾン分解率となった。しかし、オゾン濃度 C_1 が 160 g/m^3 になると、オゾン分解率 C_{dec} は時間経過と共に緩やかに上昇し、更にオゾン濃度 C_1 を 180 g/m^3 に増加させてそのまま観測を続けると、オゾン分解率 C_{dec} は上昇を続け約 60 min 後に 88% に達し安定した。

この間、ステンレス鋼パイプ温度 T_1 は、一定の傾きで 203°C から 207°C まで上昇した。運転を停止した 124 min 後には、オゾン濃度 C_1 、 C_2 は共に 0 g/m^3 になり、ステンレス鋼パイプ温度 T_1 は、運転停止から約 5 min 後の 129 min 後に運転開始時の 203°C まで戻っている。このようなパイプの温度上昇は、熱分解実験を行っている間続いたことから、オゾン分解時の発熱反応によるものである⁽¹⁴⁾と考えられる。この推測を一層強く支持する実験結果が図 4-10 である。

ここでは図 4-9 に示したオゾン熱処理実験を、引き続き同じオゾン熱処理温度 200°C 、ガス滞在時間を 0.25 s として繰返し実験を行い、再現性を確かめた。この繰返し実験の操作の過程を図 4-10 の上部に RUN1~5 で表示した。各 RUN 中の条件は次のとおりである。

- ・ RUN1 : 図 4-9 の結果である。
- ・ RUN2 : オゾン濃度 $C_1 = 180 \text{ g/m}^3$ を一定に保ち、RUN1 の $C_1 = 180 \text{ g/m}^3$ における C_2 の結果を再確認した。RUN1 と 2 は同じ特性になった。
- ・ RUN3 : RUN1 と同じオゾン濃度 C_1 で 2 回目の繰返し測定を RUN2 よりも長い時間に亘って観測した。 $C_1 = 180 \text{ g/m}^3$ の下で 300 min を過ぎて C_2 がピークに達したまでの経過は、RUN1 が観測された。しかし、これ以後も測定を続けると、 C_2 はピークを過ぎて減少し、約 10 g/m^3 まで低下した後、 400 min 付近から急激に増加し一旦ピークと続く小さい谷を取った後にゆるやかに増加を開始した。
- ・ RUN4 : RUN3 の $C_1 = 180 \text{ g/m}^3$ の状態を繰返し測定した。 C_2 は RUN3 との間に中断があったにも関わらず、谷とピークを取りながら RUN3 の特性に沿って変化した。

- ・RUN5: 一旦測定を中断した後、引き続き $C_1 = 180 \text{ g/m}^3$ の下で測定を続けると、 C_2 はここでも RUN4 の特性に沿った曲線に変化した。

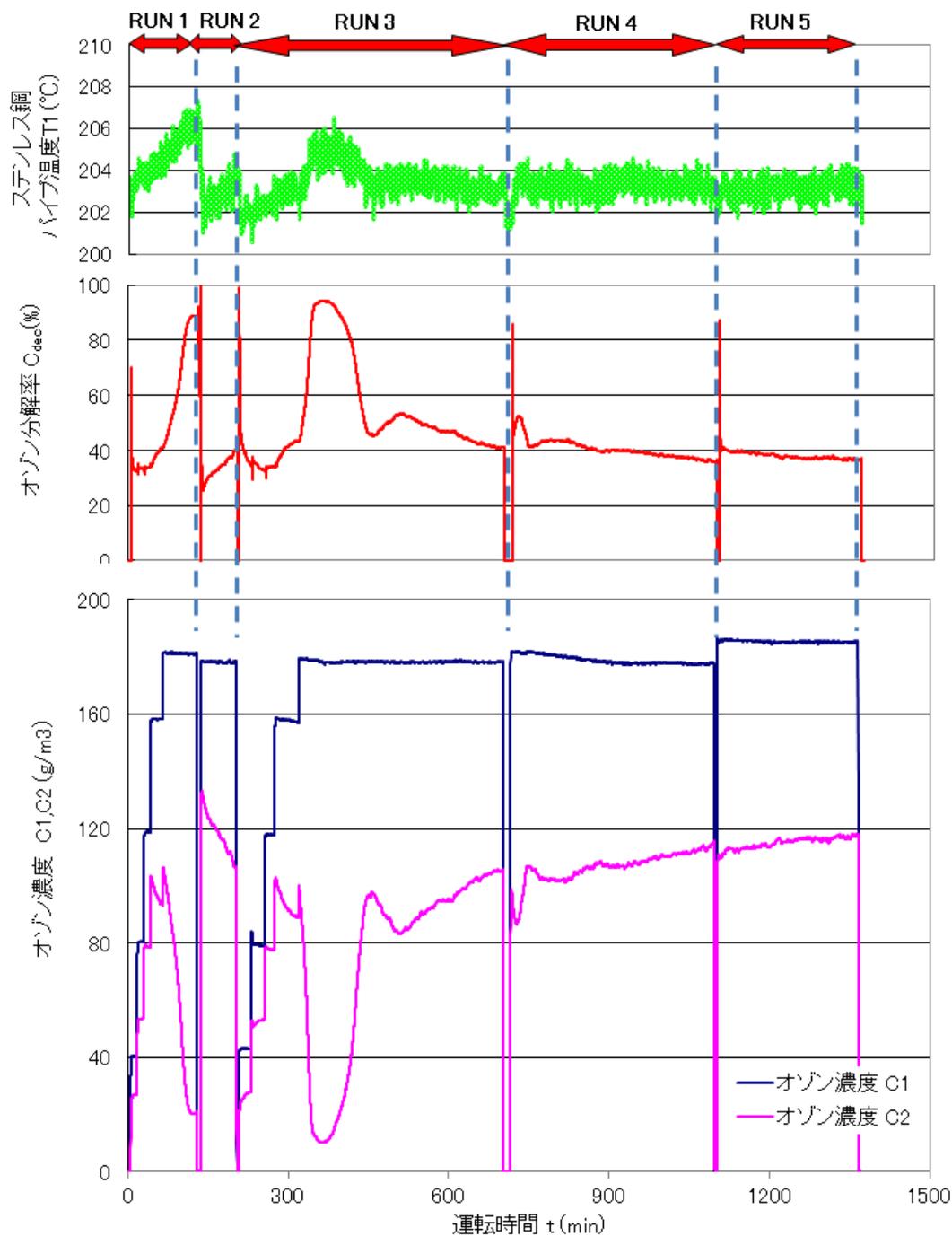


図 4-10 ステンレス鋼パイプ熱処理温度 200°Cにおけるパイプ温度、オゾン分解率およびオゾン濃度の変化

RUN3 の C_2 が谷を取る過程は RUN1 で観測された現象の再現と考えてよい。その後の C_2 が 100 g/m^3 付近まで急速に回復して谷を取った後、緩やかに回復する特性が RUN3 から RUN4、5 に亘って続き、この点も再現性のある結果が得られた。特に C_2 が 10 g/m^3 まで大幅に低下し谷を描いた際には RUN1 と 3 の中に、同図の最上部に示した緑色の恒温槽内のパイプ温度が上昇している。これはオゾン分解時に生じる発熱によるパイプの温度上昇と考えられる。更に 350 min 以降で、 C_2 が 100 g/m^3 まで回復した後は、緩やかに上昇したもののパイプ温度の変化はなかったので、ステンレス鋼内面の表面酸化は停止したものと予想される。 C_1 の 180 g/m^3 付近の濃いオゾン濃度の下で観測された C_2 の大幅な減少とその後の回復特性は、図 4-11 に示したように新品のステンレス鋼電極を用いたオゾン発生器のオゾン生成実験で観測されたオゾン濃度の低下特性とその後の回復特性、すなわちオゾンゼロ現象に似た特性として観測されたので、事項ではこの点について議論する。

(2) オゾンゼロ現象との比較

図 4-11 は第 3 章の 3.4 で既に述べた高純度酸素を用いた場合におけるオゾン発生電極の放電電力密度 (W/cm^2 、以下 W/S と記す) をパラメータとしたときのオゾンゼロ現象の結果である⁽⁴⁾。オゾンゼロ現象は、放電電力密度 W/S が大きくなるほど、短時間でオゾン濃度が低下すると共にオゾン濃度低下率も大きく、またそこからの回復は、オゾン濃度低下率が小さい場合に運転開始時と同じ濃度まで回復する。しかし、オゾン濃度低下率が大きい場合には、オゾン濃度の回復は運転開始時の約 30～40%程度にとどまっていた。

一方、図 4-10 で示した熱処理温度 200°C におけるオゾン濃度の低下とそこからの回復では、別の実験で観測されたオゾンゼロ現象とそこからの回復現象と時間領域の違いはあるが、両者のオゾン濃度の時間的变化はよく似た特性となる。詳細については今後検討をしなければならないが、この結果からオゾンゼロ現象の発生要因の 1 つとして、高温に晒されたことによるオゾンの熱分解が推測される。

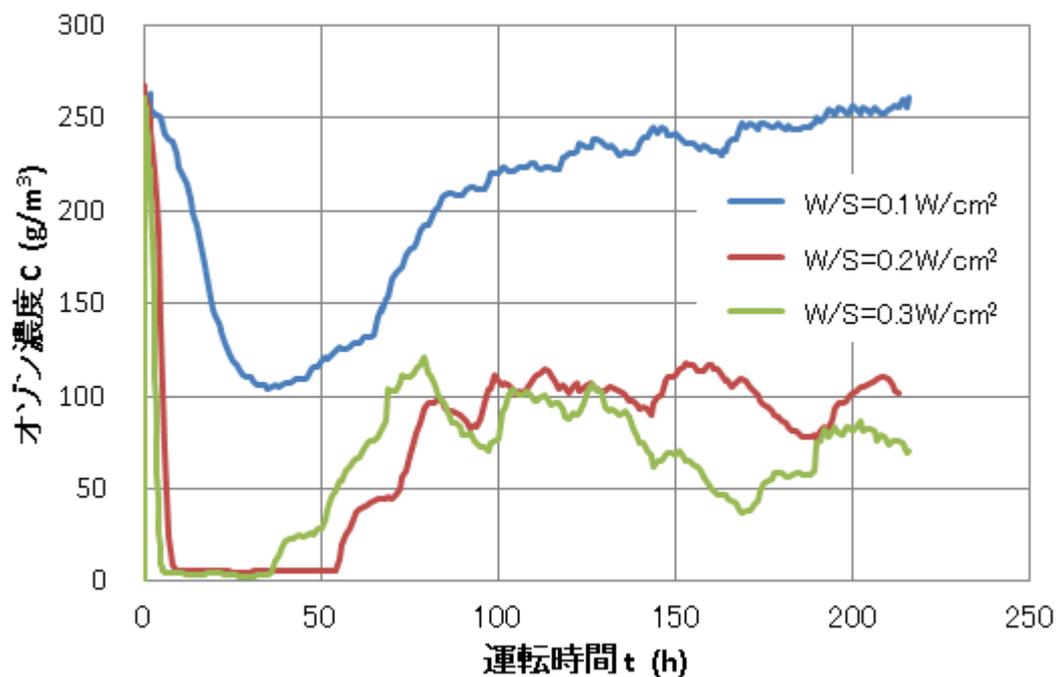
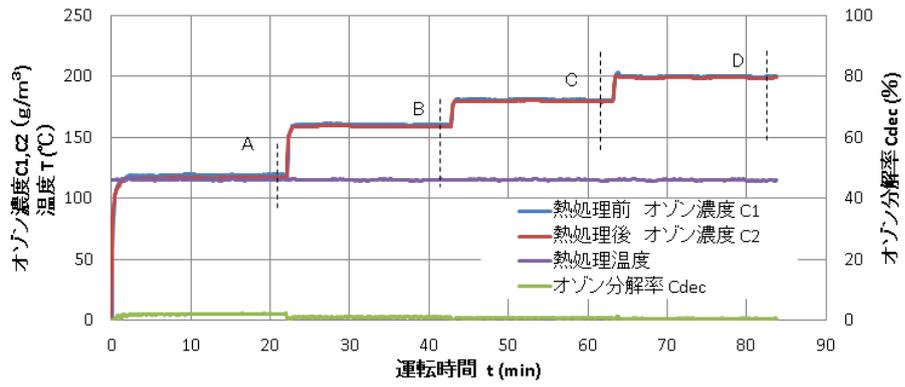


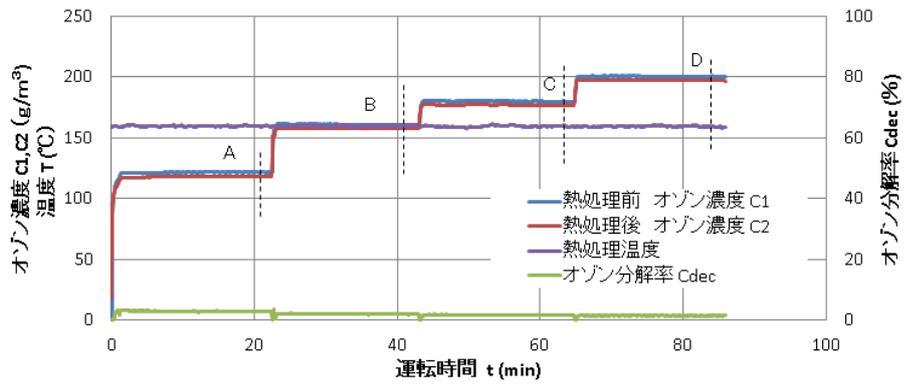
図 4-11 放電電力密度 W/S によるオゾンゼロ現象⁽⁴⁾

4.3.3 パイレックスガラスパイプを用いた場合のオゾン熱分解特性

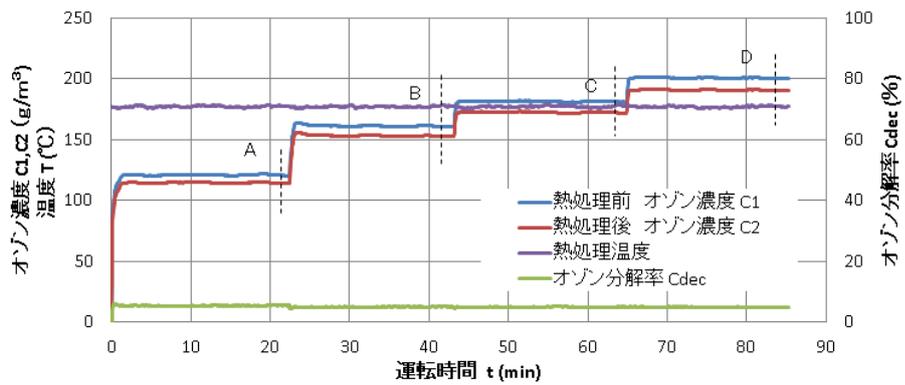
4.3.1 で述べた実験をパイプ材料としてパイレックスガラスに変えて同様の測定を行った。実験結果を図 4-12(a)~(d) に示した。ガス滞在時間 $\Delta t = 0.25$ s でステンレス鋼パイプの場合より短く、熱処理温度は 120°C から 200°C までで行った。ガス滞在時間を 0.25 s に設定したのは、既に述べたオゾンの熱分解の特異現象で生じた時間的な濃度低下が、ガラスの場合にも発生するか確認するためである。



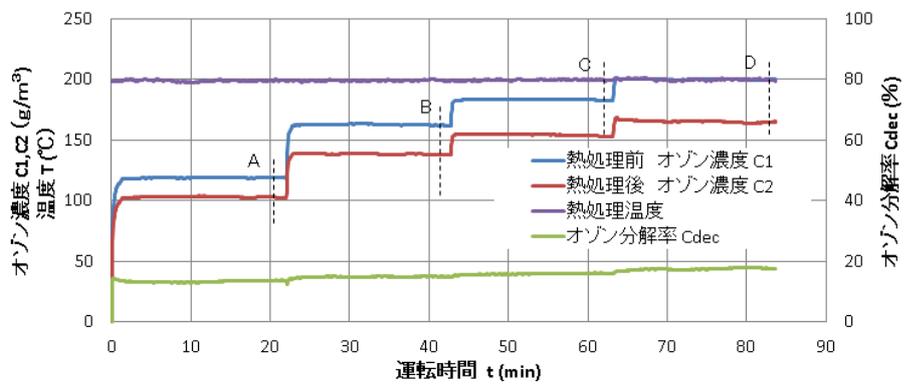
(a) 熱処理温度 120°C



(b) 熱処理温度 160°C



(c) 熱処理温度 180°C



(d) 熱処理温度 200°C

図 4-12 パイレックスガラスパイプのオゾン分解特性

(1) 熱処理温度 120°Cの結果

同図(a)は熱処理温度が 120°Cの結果である。オゾン濃度 C_1 のステップ状変化に対して C_2 の時間変化もステップ状であり、オゾン濃度 120 g/m³ で、時刻 A におけるオゾン分解率は約 2%、160 g/m³ 以上では 1%以下とステンレス鋼パイプの場合より小さかった。また、ステンレス鋼パイプで観測されたステップ状のオゾン濃度上昇時にピークを描いて次第に減少するオゾン分解率曲線は、以下(2)、(3)、(4)項で述べる高温においても全く観測されなかった。

(2) 熱処理温度 160°Cの結果

同図(b)の熱処理温度 160°Cでは、測定開始直後を除いたオゾン分解率はほぼ一定であり、オゾン濃度 C_1 を 120、160、180、200 g/m³ と増加すると、それぞれのオゾン濃度における測定終了時の A、B、C、D におけるオゾン分解率は、3~1%と次第に小さくなった。

(3) 熱処理温度 180°Cの結果

同図(c)の熱処理温度 180°Cにおいても、オゾン濃度 C_1 の増加に対してオゾン分解率は安定した値をとり、その値は 160°Cの場合より高く約 5%であった。そして、B以後のオゾン分解率は、(1)の 120°Cと(2)の 160°Cで観測された時間的減少はなく、ほぼ一定であった。

(4) 熱処理温度 200°Cの結果

同図(d)の熱処理温度 200°Cにおいては、一定のオゾン濃度 C_1 におけるオゾン分解率の時間変化が A の約 10 min 付近から D にかけて、初めて増加し 15~20%まで上昇した。このようなオゾン分解率が時間と共に増加する特性は、ステンレス鋼の場合では、図 4-4(c)、(d)、図 4-5(c)、(d)や図 4-6(c)、(d)でも観測されており、両者のパイプ材料においては熱処理温度で 180°C以上、オゾン濃度では 120 g/m³ であることが共通している。したがって、この条件、すなわち熱処理温度 180°C、オゾン濃度 120 g/m³ を境界として、オゾン分解率が時間的に減少する場合と増加する場合に分けることができる。すなわち、低熱処理温度と低オゾン濃度ではオゾンの分解率が減少し、一方、高熱処理温度、高オゾン濃度では、オゾン分解率が増加する変化を示し、それぞれパイプ内面とパイプ内気相中で生じたオゾン分解に区別できる。

4.3.4 パイプ材料の違いについての考察

ステンレス鋼パイプとパイレックスガラスパイプを用いた熱処理温度 T_{inc} によるオゾン分解率 C_{dec} の平均値を棒グラフで、最小値と最大値をエラーバーで図 4-13 に示した。同図で明らかなように 200℃まではステンレス鋼のオゾン分解率が大きくなった。しかし、250℃までの結果を見るとステンレス鋼では 250℃で 90%以上、パイレックスガラスでは 220℃で、ばらつきを含めると 60%以上のオゾン分解率となり、その差は小さくなる。一方、オゾン濃度のステップ状増加の直後からのオゾン分解率の時間的変化に注目すると、明らかにステンレス鋼パイプのほうが高くなった。

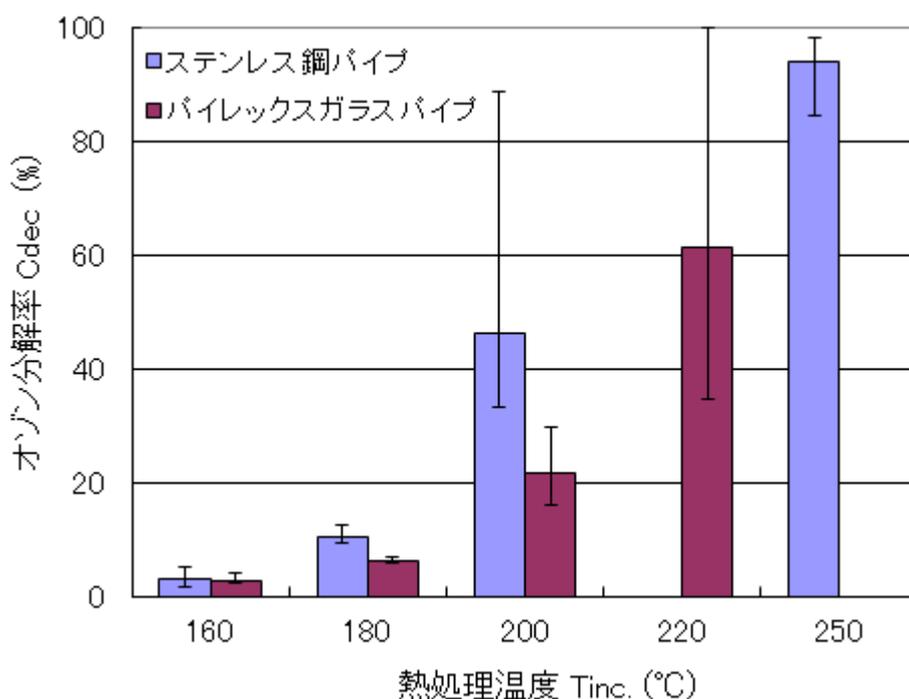


図 4-13 ステンレス鋼とパイレックスガラスの熱分解率の比較

図 4-14 にステンレス鋼パイプとパイレックスガラスパイプのオゾン分解率 C_{dec} の時間的変化の特長を図で示した。

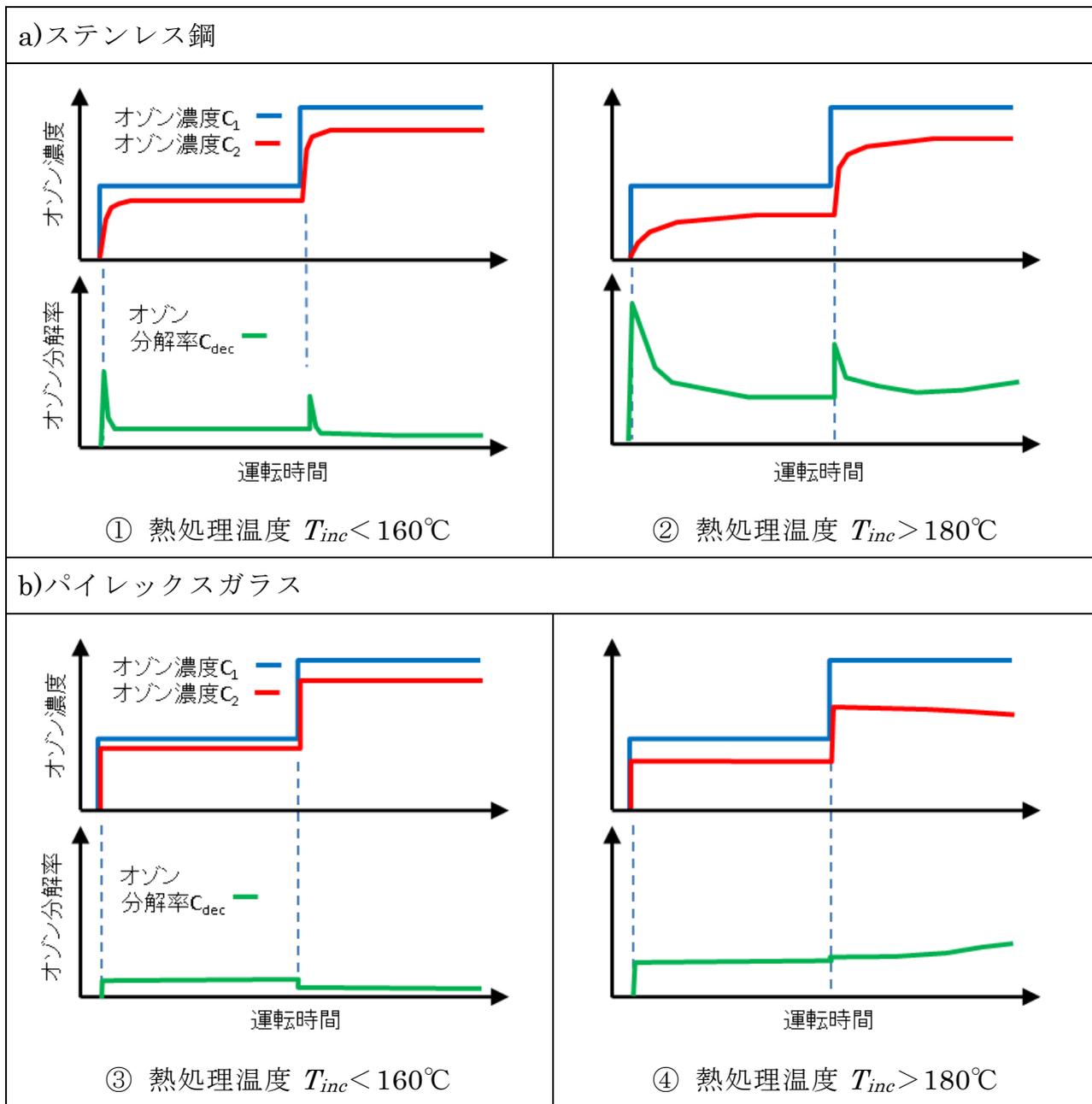


図 4-14 オゾン濃度 C_1 のステップ状増加に対する分解率 C_{dec} の応答

a) ステンレス鋼パイプ

① 熱処理温度 $T_{inc} < 160^{\circ}\text{C}$

ステップ状のオゾン濃度 C_1 の変化に対して、オゾン分解率 C_{dec} はスパイク状のピークを取った後、単調に減少する。オゾン濃度 C_1 のステップ状の変化の繰り返しで、このスパイク状のピークの高さは低くなり、以後時間的に単調に減少する。

②熱処理温度 $T_{inc} > 180^{\circ}\text{C}$

ステップ状のオゾン濃度 C_1 の変化に対して、オゾン分解率 C_{dec} はスパイク状のピークを取る傾向は前述の①と同じであったが、ピーク値は①の熱処理温度 $T_{inc} < 160^{\circ}\text{C}$ の時より高くなった。ピークを取った後緩やかに減少するが、その後は緩やかに増加する特性に変わる。

b) パイレックスガラスパイプ

①熱処理温度 $T_{inc} < 160^{\circ}\text{C}$

ステップ状のオゾン濃度 C_1 の変化に対するオゾン分解率 C_{dec} は、ステンレス鋼パイプの場合と異なり、ピークのないほぼ平坦な特性となった。また、オゾン濃度 C_1 の上昇に伴い、オゾン分解率 C_{dec} は低くなる。

②熱処理温度 $T_{inc} > 180^{\circ}\text{C}$

ステップ状のオゾン濃度 C_1 の変化に対するオゾン分解率 C_{dec} は、①の熱処理温度 $T_{inc} < 160^{\circ}\text{C}$ の時より高く、時間的にも安定した特性となった。オゾン濃度 C_1 の上昇に伴い、オゾン分解率 C_{dec} は時間的に緩やかに増加する特性に変化する。

このようなオゾン分解率曲線の違いから、ステンレス鋼パイプの場合、高温雰囲気下でオゾンと接触することで発熱を伴うオゾン分解と表面酸化が促進され、オゾン分解率が増加しピークを持つ特性が得られたと考えられる。また、熱処理中のパイレックスガラスパイプ中でもオゾンの熱分解が発生していることが、図 4-12 より確認できる。このような結果は、ステンレス鋼パイプ中では図 4-4(c)の 180°C から、パイレックスガラスパイプ中でも図 4-12(c)の 180°C から観測されている。これらはオゾンの気相中での分解により発生したことを示している。

4.4 まとめ

一定温度の下でオゾン濃度をステップ状に上昇してオゾンの熱分解特性を調べ、以下のことが明らかとなった。

- 1) 熱処理温度が 120°C以下であれば、ステンレス鋼およびパイレックスガラスのパイプ中ではオゾン分解は生じなかった。
- 2) 熱処理温度が 120°C以上になると、ガス滞在時間に関わらずステンレス鋼とパイレックスガラスでのオゾンの分解が観測された。オゾン分解率は 200°Cまでは増加し、前者が後者より高くなった。ステンレス鋼パイプを用いた場合、熱処理温度 250°Cでは導入したオゾンの 90%以上が分解できた。一方、パイレックスガラスでは 220°Cにおいて 60%以上のオゾンが分解できた。
- 3) ステンレス鋼パイプの場合、熱処理温度 $T_{sus} < 160^\circ\text{C}$ ではステップ状のオゾン濃度の変化により、オゾン分解率はピークを取った後に減少し、その後単調に減少した。熱処理温度 $T_{sus} > 180^\circ\text{C}$ では $T_{sus} < 160^\circ\text{C}$ の時より高いピークを取った後減少した。ステップ状のオゾン濃度上昇の繰り返しに対するオゾン分解率は、 $T_{sus} < 160^\circ\text{C}$ ではピークの高さは低くなり、その後単調減少した。 $T_{sus} > 180^\circ\text{C}$ でもピークの高さは低くなったが、その後緩やかに増加した。
- 4) パイレックスガラスパイプの場合、熱処理温度 $T_{sus} < 160^\circ\text{C}$ ではステップ状のオゾン濃度の変化に伴うオゾン分解率のピークは見られず、時間的にほぼ安定した特性が得られた。また、オゾン濃度の増加に伴い分解率は低下した。熱処理温度 $T_{sus} > 180^\circ\text{C}$ では $T_{sus} < 160^\circ\text{C}$ のときより高い分解率で時間的には安定した特性を示した。ステップ状のオゾン濃度の増加に伴い、 $T_{sus} < 160^\circ\text{C}$ ではオゾン分解率は低下し、 $T_{sus} > 180^\circ\text{C}$ では、時間的に緩やかに増加した。
- 5) 2つの材料のパイプ中で 180°Cを越えると、オゾン分解率が時間的にゆるやかに増加する共通した結果が得られた。これはオゾンの気相における熱分解と考えられる。

参考文献

- (1) 高野哲美, 山城啓輔, 伊藤晴雄 : 純酸素原料におけるオゾンの発生量の異常減少, 電気学会論文誌 A, Vol.125, No.6, pp.508–514(2005)
- (2) M. Taguchi, K. Yamashiro, T. Takano, H. Itoh : “Extreme decrease of ozone product using high pure oxygen”, *Plasma Process. Polym.* 4, No.7–8, pp.719–727(2007)
- (3) K. Murayama, N. Matsumura, M. Taguchi, Y. Katoh, K. Teranishi, S. Suzuki and H. Itoh : “Experimental investigations of ozone zero phenomenon”, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 47, 22814(2009)
- (4) M. Taguchi, Y. Ochiai, R. Kawagoe, Y. Kato, K. Teranishi, S. Suzuki and H. Itoh : “Investigation of ozone zero phenomenon using new electrode and surface analysis technique”, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 55, 13805(2011)
- (5) 田口正樹 : 両誘電体電極オゾン発生器におけるオゾンゼロ現象の発生, 電気学会論文誌 A, Vol.134, No.4, pp.279–284(2014)
- (6) P. Uhlig, M. Haacke and G. J. Pietsch : ”On the impact of the feed gas quality on the efficiency of ozone generation”, *Proceeding of the 14th Ozone World Congress*, Dearborn, Michigan, USA. Vol.1, pp.145–159(1999)
- (7) 橋本孝一, 石岡久道 : 高純度酸素のオゾン発生特性, 電気学会放電研究会資料, ED-00-109(2000)
- (8) 沖田裕二, 野口基, 村田隆昭 : ガス種による共面放電オゾンナイザの特性変化, 電気学会研究会資料, ED-00-108(2000)
- (9) 田口正樹, 松下博史 : 高純度酸素のオゾン発生特性, 電気学会放電研究会資料, ED-03-153(2003)
- (10) オゾンハンドブック, 特定非営利活動法人日本オゾン協会, pp.201–207(2004)
- (11) 沖田裕二, 飯島崇文, 牧瀬竜太郎, 村田隆昭 : 排オゾン処理の温度依存性, 第14回日本オゾン協会年次研究会講演集, 山口県周南市, pp.29–32(2004)
- (12) Kunihiro Koike, Goichi Inoue, Masanori Suzuki, Junji Saida and Ikuo Komatsu : ”Decomposition characteristics of concentrated ozone”, *J. Chem. Eng. Japan*, Vol.31, No.2, pp.195–200(1998)

- (13) 野上千俊, 相田敏広: 高濃度オゾンパッシベーション技術 0.01 μm レベルのパー
ティクル防止技術, クリーンテクノロジー, Vol.9, No.7, pp.54-56(1999)
- (14) オゾン分解技術, 三琇書房, p34(1990)

第5章 オゾン熱分解の繰り返し特性

5.1 まえがき

前章では、オゾンゼロ現象⁽¹⁾⁻⁽⁹⁾は放電によりオゾン発生器の電極表面が高温になり、オゾン分解が促進されるという推測の下で、著者が考案したオゾンの熱処理実験、すなわちステンレス鋼とパイレックスガラスのそれぞれのパイプを加熱した恒温槽に設けてオゾン化ガスを流し、パイプ中における各温度でオゾン分解率特性を検討し、ステンレス鋼パイプがパイレックスガラスパイプより高い分解率を示し、更にステンレス鋼パイプではオゾン濃度の変化に伴い、ピークを持つ分解率を示した。これらの結果から、ステンレス鋼パイプではオゾンによるパイプ内面のステンレス鋼表面の酸化と、これに伴う発熱がオゾン分解を促進すると考えられることを明らかにした^{(10),(11)}。

本章では、前章のオゾン熱処理実験においてオゾン分解率がピークを持つ特性、更にオゾン分解率の増加とパイプの温度上昇に強い相関が見られたことから、同じ熱処理条件でステンレス鋼パイプ内での繰り返しオゾンの熱分解を行ったときのオゾン分解率、すなわちオゾン分解量とステンレス鋼パイプの温度上昇の変化について実験を行い、オゾンの分解要因を検討した。

5.2 実験方法

用いた実験装置の構成をブロック図として図 5-1 に示した。この実験装置の基本構成は前章⁽¹⁰⁾に述べた装置と同じであるが、実験中でも原料ガスをオゾン濃度計①、②に流してオゾン濃度計のゼロ点校正を行えるように、図中の点線で示したバイパス回路①と②を追加した。バイパス回路①で原料ガスをオゾン濃度計①、②に供給してゼロ点校正し、その間、オゾン発生器で生成したオゾン化ガスは、バイパス回路②を経由して排出することでオゾン発生器の運転停止をすることなくオゾンを安定して発生させることができる。

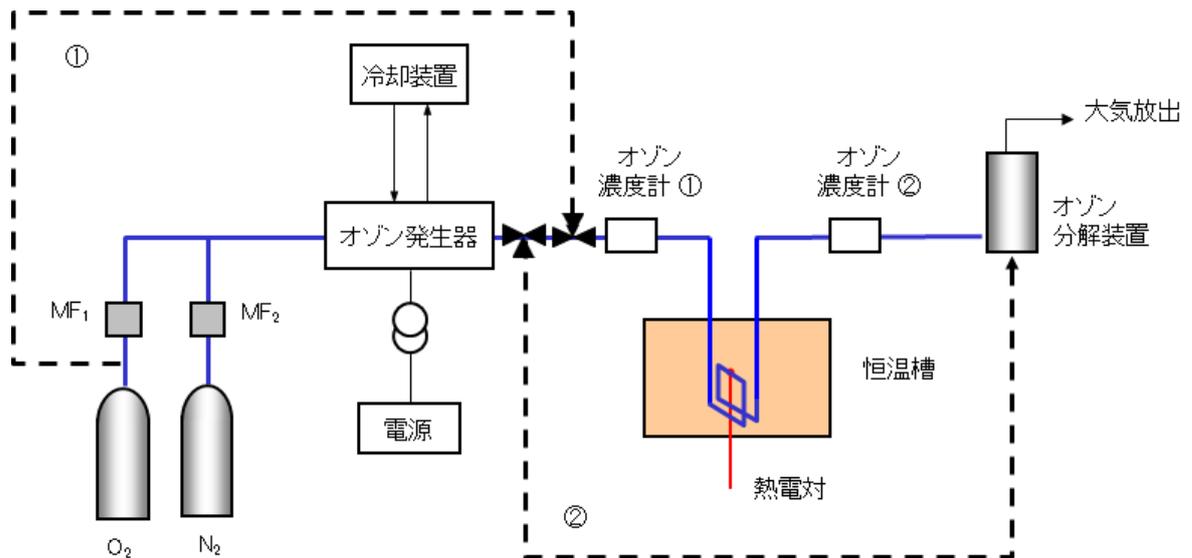
このような条件で高温雰囲気中でのオゾンの分解特性を検討するために、一定の温度に保った恒温槽内にステンレス鋼パイプを配置し、パイプ内にオゾン化ガスを流したときのステンレス鋼パイプの入口と出口におけるオゾン濃度を測定し、パイ

管内でのオゾン分解率の変化を測定した。用いたステンレス鋼パイプの形状を図 5-2 に示した。ステンレス鋼パイプは外径 6 mm 内径 4 mm で長さ 660 mm の SUS304 で、同図に示したように 1 辺を 70~80 mm の正方形に折り曲げ、パイプの両端がオゾン化ガスの供給と排出部に接続した。パイプ温度は、保護管外径 1.6 mm の K 型熱電対を用いて 2 ヶ所の測定を行った。1 つはステンレス鋼パイプ表面温度で、ステンレス鋼パイプの長さ 330 mm 付近に熱電対を同図中 A に示したようにステンレス鋼パイプに接触するように固定して測定した。もう 1 つは恒温槽内温度で、正方形の折り曲げたステンレス鋼パイプのほぼ中心となる位置に同図 B のように配置して測定した。

熱分解に用いるオゾン化ガスはオゾン発生器から供給した。安定したオゾン濃度を得るために、液体酸素を気化した純度 99.85% の酸素に純度 99.99995% 以上の窒素を体積百分率で 0.2% 添加した。2 種類のガス流量は各々のマスフローコントローラ(MF₁、MF₂)を用いて制御した。窒素添加率を 0.2% とした理由は著者が報告⁽⁵⁾したように、オゾン発生器に供給する原料ガスの酸素に添加する窒素の割合を変化しながら生成されるオゾン濃度と、そのオゾン濃度が安定して得られるか検討した結果に基づいている。

オゾン発生器の内側電極はステンレス鋼製の高電圧電極で外径 54.1 mm、長さ 300 mm である。外側電極は接地電極で、ステンレス鋼パイプ内側にホウ珪酸ガラスをライニングした構造で、内径 54.9 mm、長さ 457 mm である。高電圧電極および接地電極は、共に 10±0.1℃ に冷却した純水を循環させて一定温度に保った。

恒温槽内を一定の温度に保った中にステンレス鋼パイプを設置し、パイプ中にオゾン化ガスを流した。オゾン化ガスのオゾン濃度は、オゾン発生器の印加電圧は交流でピーク電圧を 7kV に保ち、その周波数を変化させて放電電力を調節した。オゾン化ガスのオゾン濃度は、2 台の紫外線吸光式のオゾン濃度計①、②で測定し、①で測定した恒温槽入口でのオゾン濃度を熱処理前オゾン濃度 C_1 、②の恒温槽出口でのオゾン濃度を熱処理後オゾン濃度 C_2 とした。オゾン濃度計①、②で測定したオゾン濃度 C_1 、 C_2 から、オゾン分解量 C_m とオゾン分解率 C_{dec} 、を(5.1)、(5.2)式により求めた。



- ①、②のガスラインは、オゾン濃度計①、②の校正時に使用
- ①ガスラインは、オゾン濃度計校正用酸素ガスの供給ライン
- ②ガスラインは、オゾン濃度計校正時のオゾンガス排出用ライン

図 5-1 実験装置の構成

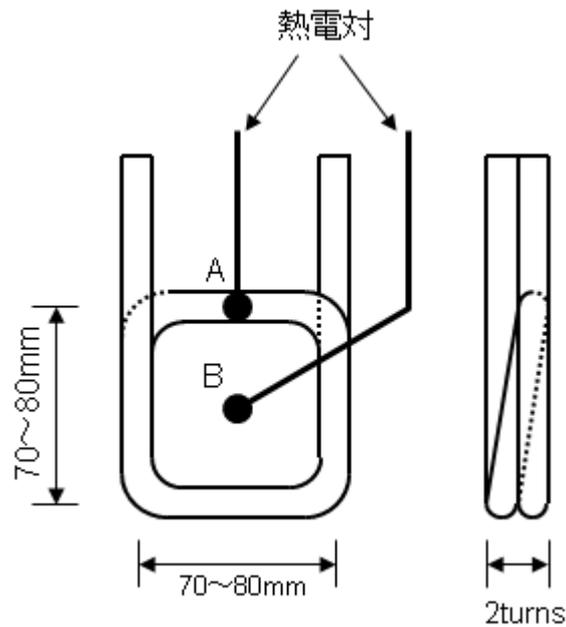


図 5-2 恒温槽内に設置したステンレス鋼パイプ形状

$$C_m(t) = C_1(t - \Delta t) - C_2(t) \quad (\text{g/m}^3) \quad \dots \dots (5.1)$$

$$C_{dec}(t) = \frac{C_1(t - \Delta t) - C_2(t)}{C_1(t - \Delta t)} \times 100 \quad (\%) \quad \dots \dots (5.2)$$

ここで、 Δt はオゾン化ガスのオゾン濃度計①と②の間のステンレス鋼パイプ内のガス滞在時間であり、今回の実験条件では $\Delta t = 1 \text{ s}$ である。熱処理したオゾン化ガスは、Cu、MnO₂ 系オゾン分解触媒を用いて、オゾンを無害な酸素に戻して大気中に排出した。オゾン濃度はすべて 0°C、1 気圧における密度(g/m³)で表示した。

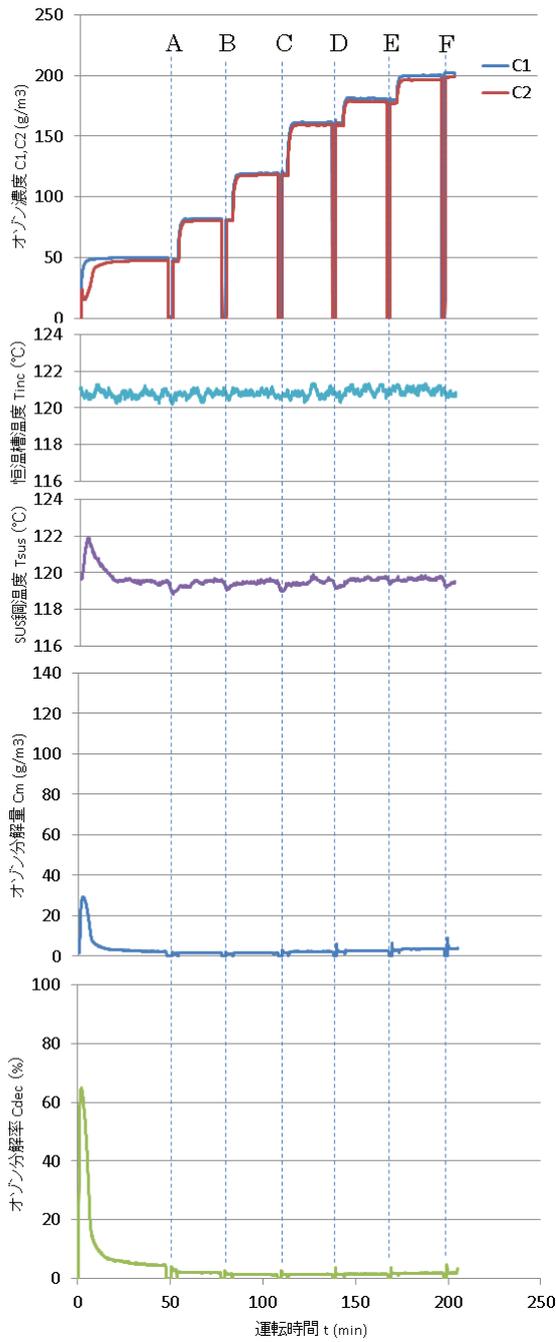
5.3 実験結果と考察

5.3.1 熱処理温度における熱分解特性

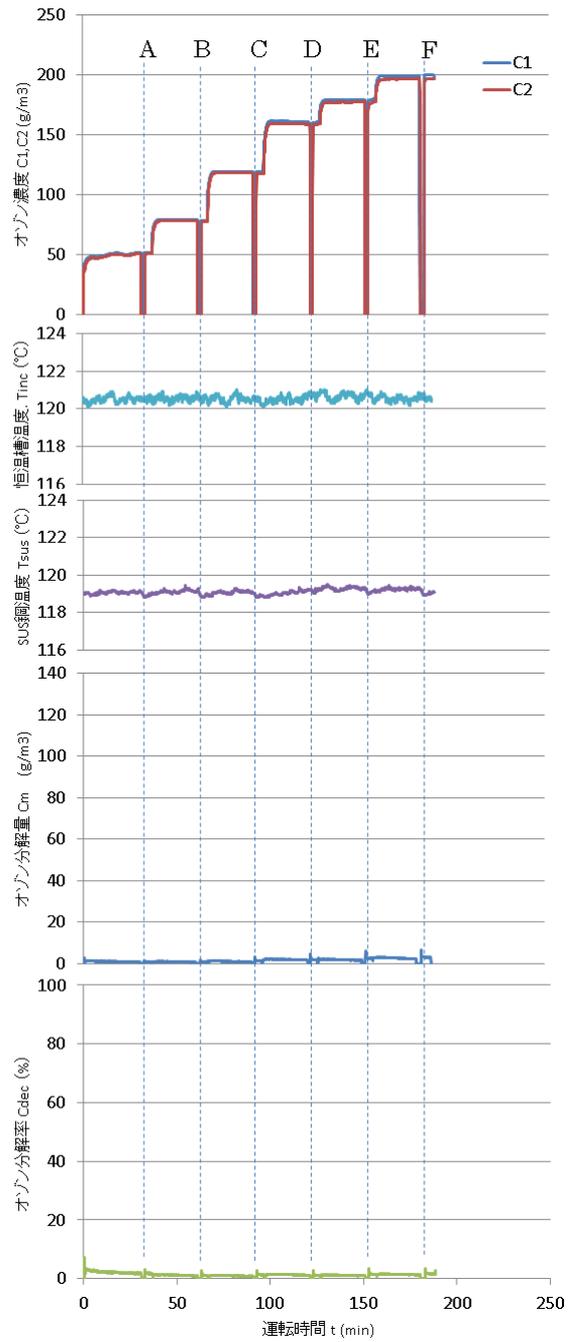
図 5-3~6 は熱処理温度 120、160、180 および 200°C における 1 回目と 5 回目のオゾン濃度 C_1 、 C_2 、恒温槽内部温度 T_{inc} 、ステンレス鋼パイプ温度 T_{sus} 、オゾン分解量 C_m およびオゾン分解率 C_{dec} の結果である。図 5-3~6(a) は各熱処理温度における 1 回目の結果であり、オゾン濃度 C_1 は 50、80、120、160、180、200 g/m³ とステップ状に増加させて 1 回の熱処理実験とした。この実験を同じパイプを用いて 5 回繰り返した。それぞれの熱処理温度において、オゾン濃度 C_1 が 50 g/m³ のとき、運転開始直後にオゾン分解率 C_{dec} がピークを描き、その後低下する現象が共通して観測された。しかし、オゾン濃度 C_1 が 80 g/m³ 以上になると、オゾン分解率 C_{dec} は一定のオゾン濃度 C_1 の下で時間的に増加する変化となり、この傾向は熱処理温度が高いほど顕著になった。一定のオゾン濃度 C_1 の下での測定終了時のオゾン分解率 C_{dec} は、図 5-3~6 (a) の横軸 A におけるオゾン濃度 C_1 と C_2 から、熱処理温度 120°C で 4.5%、160°C で 12.6%、180°C で 27%、200°C では 49% と上昇した。オゾン分解率は、オゾン分解率の時間的変化曲線がオゾン濃度を C_1 が 50 g/m³ に上昇した後に現れるピークを過ぎた後、低下する状態では主としてステンレス鋼パイプの表面で、また C_1 が 80 g/m³ 以上でゆるやかに増加する状態ではパイプ中で発生している結果は前章で述べた通りである。

図 5-3~6 (b)は、それぞれ図 5-3~6 (a)に続いて繰り返し測定した第 5 回目の測定結果である。1 回目と異なるのは、オゾン濃度 C_I が 50 g/m^3 のとき、オゾン分解率 C_{dec} に鋭いピークが現れなかったことである。

これは、オゾンに全く晒されていない新品のステンレス鋼パイプにオゾンを流した時に鋭いピークを持つオゾン分解率が得られたが、以後オゾン濃度 C_I を増加しながら、繰り返しの熱処理によりステンレス鋼表面の酸化膜が形成され、分解するオゾンが少なくなる、いわゆるオゾンによるステンレス鋼パイプ内面のパッシベーション⁽¹²⁾に相当している。

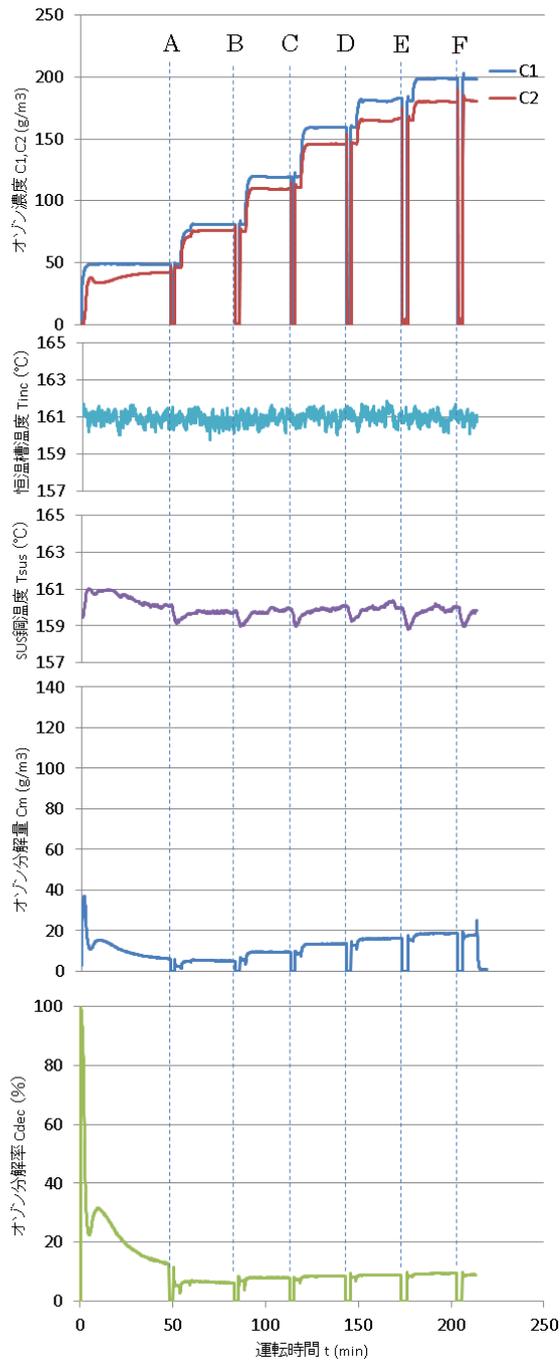


(a) 熱処理温度 120°C(1回目)

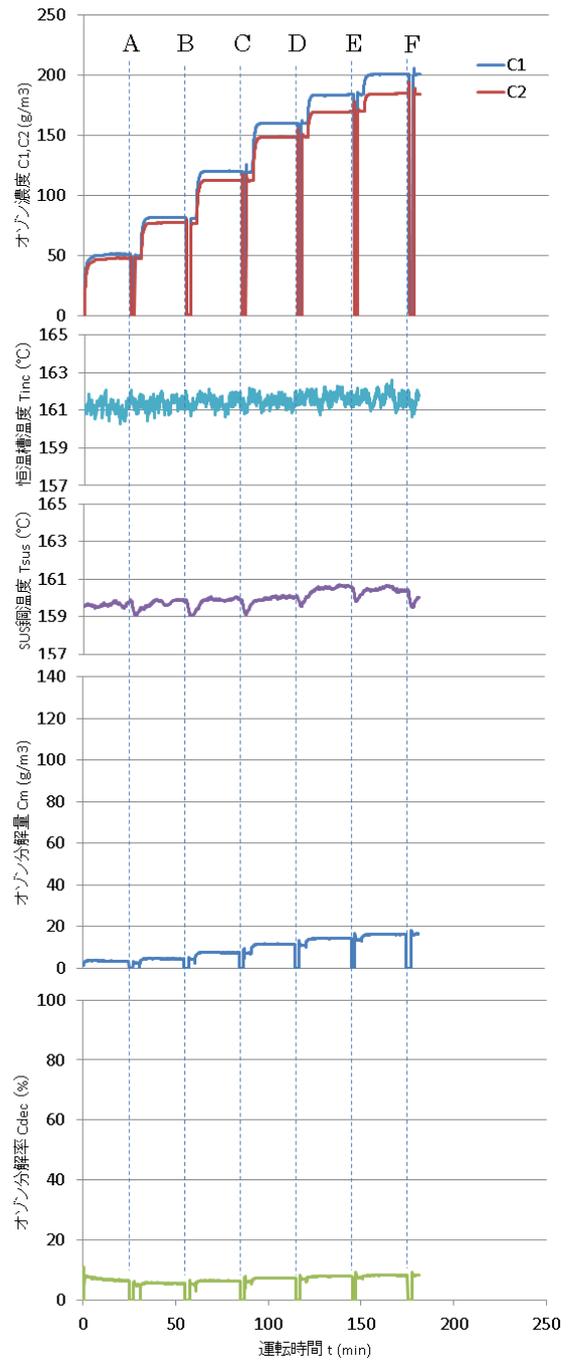


(b) 熱処理温度 120°C(5回目)

図 5-3 熱処理温度 120°Cにおけるオゾン濃度 C_1 、 C_2 、炉内温度 T_{inc} 、オゾン分解量 C_m およびオゾン分解率 C_{dec} の変化

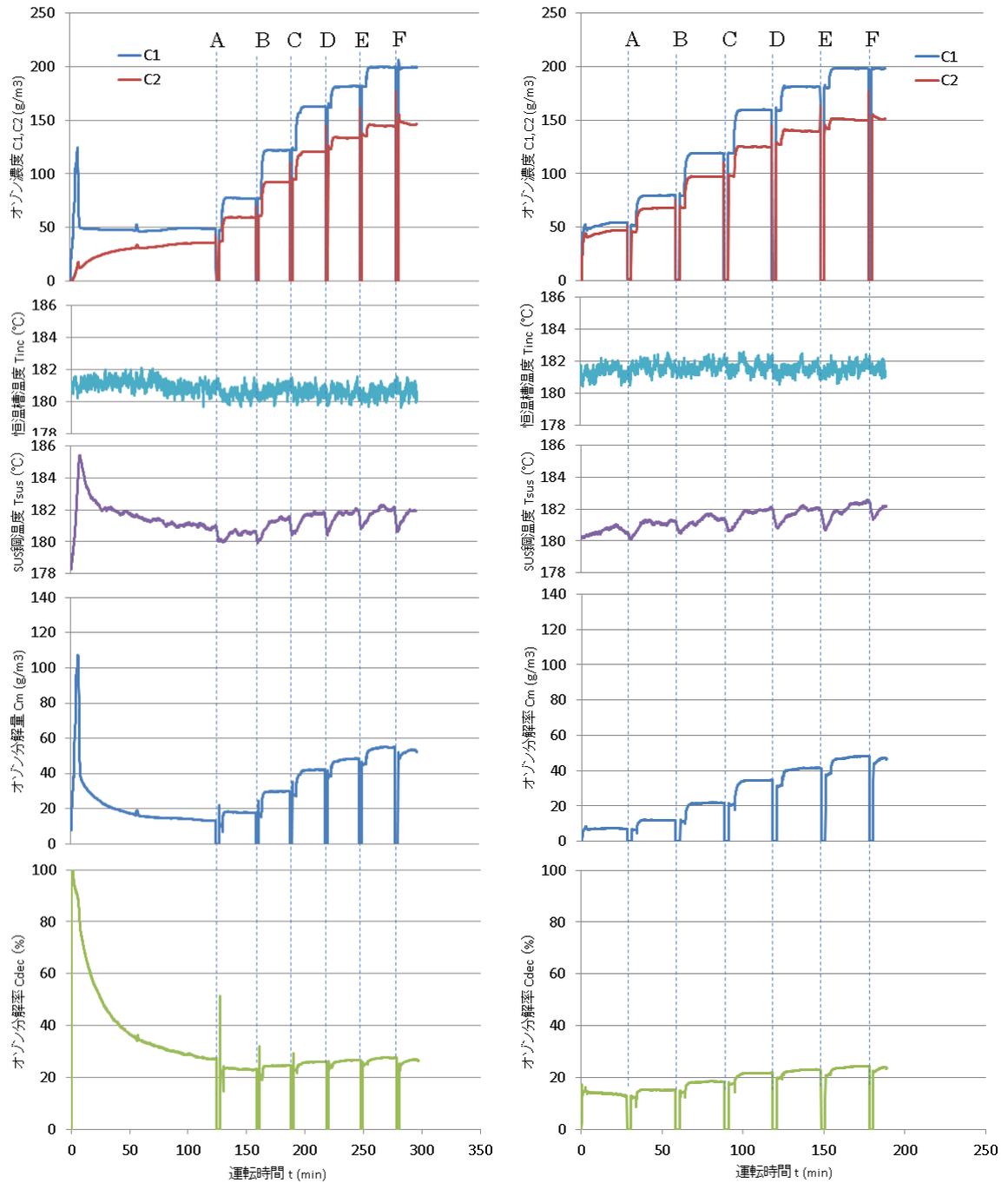


(a) 熱処理温度 160°C(1回目)



(b) 熱処理温度 160°C(5回目)

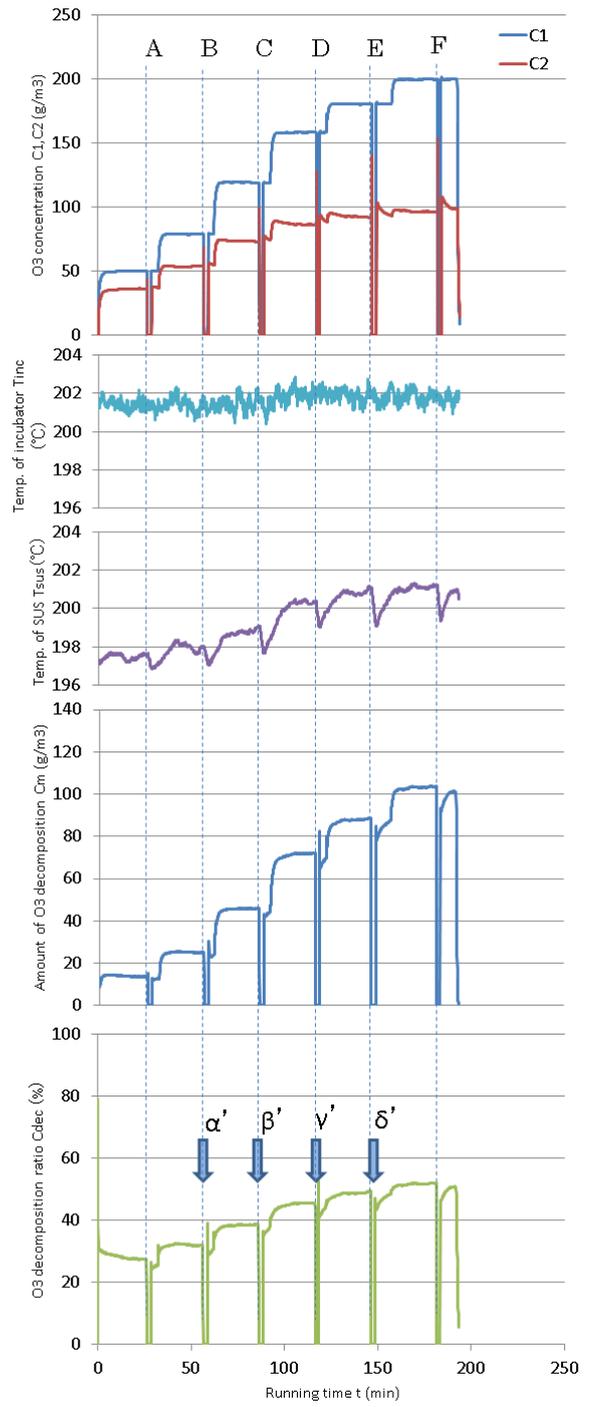
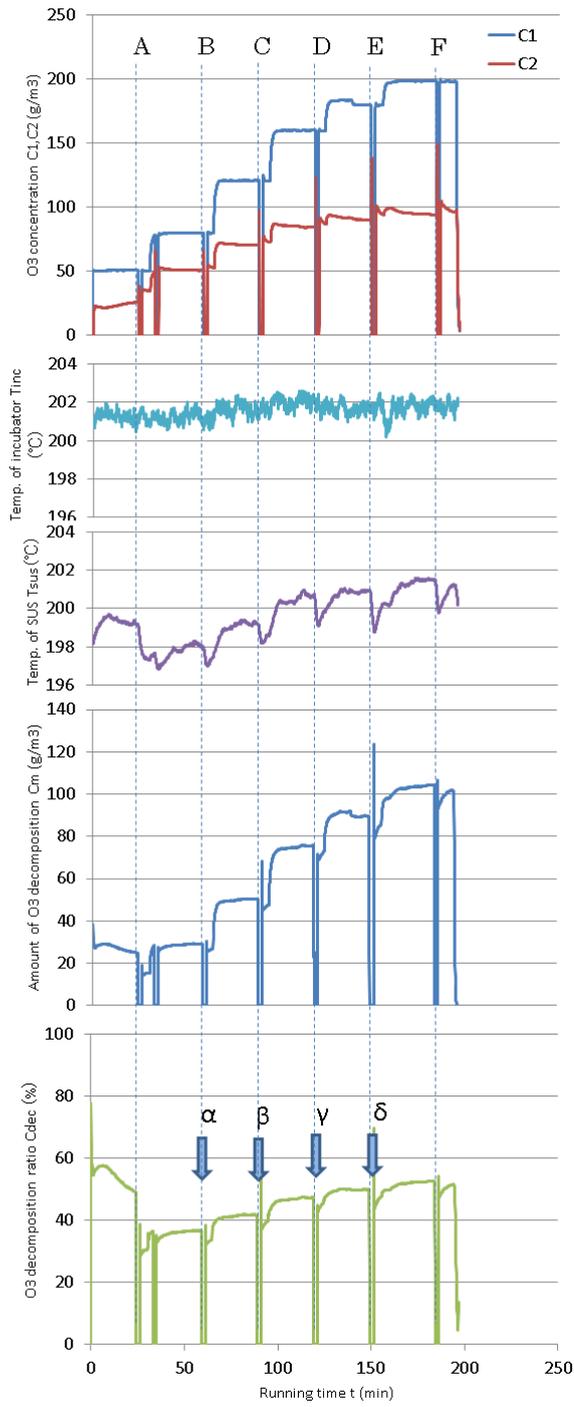
図 5-4 熱処理温度 160°Cにおけるオゾン濃度 C_1 、 C_2 、炉内温度 T_{inc} 、オゾン分解量 C_m およびオゾン分解率 C_{dec} の変化



(a) 熱処理温度 180°C (1回目)

(b) 熱処理温度 180°C (5回目)

図 5-5 熱処理温度 180°C におけるオゾン濃度 C_1 、 C_2 、炉内温度 T_{inc} 、オゾン分解量 C_m およびオゾン分解率 C_{dec} の変化



(a) 熱処理温度 200°C(1回目)

(b) 熱処理温度 200°C(5回目)

図 5-6 熱処理温度 200°Cにおけるオゾン濃度 C_1 、 C_2 、炉内温度 T_{inc} 、オゾン分解量 C_m およびオゾン分解率 C_{dec} の変化

5.3.2 オゾンの分解におけるステンレス鋼パイプの温度上昇

図 5-3~6 の結果から、ステンレス鋼パイプ温度 T_{sus} がオゾン分解率 C_{dec} 及びオゾン分解量 C_m の増加に伴い上昇することを観測した。恒温槽内温度 T_{inc} は熱処理温度にかかわらずほぼ一定であったが、パイプ温度の変化とオゾン分解量の変化がよく似た曲線となったことから、ステンレス鋼パイプ温度の上昇はオゾン分解に伴う発熱によってパイプが加熱されたためと考えられる。そこで、オゾン分解量 C_m とパイプ温度 T_{sus} に注目した。

まず 1 回目の測定時の図 5-3~5 (a)において、オゾン濃度 C_1 を 50g/m^3 に上昇した直後のオゾン分解量 C_m のピークを描いた後に低下する変化と、パイプ温度 T_{sus} の描く変化がよく似ており、両者に強い相関がある。すなわち、オゾン分解量 C_m とパイプ温度 T_{sus} の変化から、オゾン分解量が増加すると発熱量が増加してパイプ温度が高くなり、オゾン分解量が減少するとパイプ内での発熱が減少して、パイプ温度が低下することが確認でき、この一連のオゾン分解量の変化は、ステンレス鋼パイプ表面のオゾンによる酸化に伴う発熱とパイプ内気相中におけるオゾンの熱分解による発熱に依存することを示している。図 5-5(a)では、オゾン濃度 C_1 と C_2 の変化で決まるオゾン分解量 C_m 、オゾン分解率 C_{dec} 、パイプ温度 T_{sus} の順にピークを取る時間に遅れがあり、パイプ表面でのオゾン分解に伴う温度上昇が、ステンレス鋼パイプを介して熱電対で検出されるまでの時間遅れに相当する。これに対し、B から F にかけてオゾン分解率曲線が時間と共に増加するのは、分オーダの時間であり、このような曲線の応答からオゾン分解した場所を区別できる。

また、各熱処理温度におけるオゾン濃度 C_1 が 80g/m^3 以上における 1 回目と 5 回目の時間 B から F におけるオゾン分解量 C_m に対するステンレス鋼パイプ温度 T_{sus} はほぼ同じであることから、一度オゾンに晒されたパイプの温度上昇は、気相中でのオゾン分解による発熱によるものと考えられる。

一連の結果から、各オゾン濃度 C_1 の最終時刻におけるオゾン分解量 C_m とステンレス鋼パイプ温度 T_{sus} の関係を図 5-7 にまとめた。熱処理温度が 120°C 、 160°C ではオゾン分解量 C_m が数~ 20g/m^3 と少ないため、ステンレス鋼パイプの温度上昇も 1°C 程度であった。しかし、分解量 C_m が増加する 180°C 以上では C_m の増加に伴いステンレス鋼パイプの温度上昇も大きくなり、 200°C では約 4°C の温度上昇が観測さ

れた。このようなステンレス鋼パイプの温度上昇は、ステンレス鋼パイプ内でのオゾン分解に伴う発熱反応によるものである。その変化はオゾン分解量 C_m に対するステンレス鋼パイプ温度 T_{sus} の変化率を図 5-7 のプロットを直線で近似した傾きから求め、結果を表 5-1 に示した。熱処理温度によりバラツキが見られるが平均すると $0.047 \text{ } ^\circ\text{C/g/m}^3$ であった。ステンレス鋼パイプ温度 T_{sus} は、恒温槽温度を基準としてオゾン分解量 C_m に依存して上昇し、これに伴って一層オゾン分解量が増加する過程が理解できた。

オゾンの分解は、(5.3)、(5.4)式で表されるように酸素分子や酸素原子との衝突や、表面でも起こることが知られている^{(13),(14)}。



ここで ΔH はエンタルピー変化を示している。(5.3)式で生成された酸素原子は、(5.4)式のオゾン分解に寄与するが、その反応速度は酸素分子、原子のそれぞれの濃度や温度により変化する。大まかには (5.3)式の吸熱反応と(5.4)式の発熱反応が同時に生じ、(5.4)式の発熱反応が優位となりステンレス鋼パイプの温度上昇をもたらす。オゾン分解量の増加に伴うステンレス鋼パイプの温度上昇は、最大値で見積もってもオゾン分解量 C_m に依存したオゾン化ガスの温度上昇値であり、オゾン分解の発熱によるオゾン化ガスの温度上昇、更にオゾン化ガスからステンレス鋼パイプへの熱伝導による温度上昇、更にここから熱電対に伝達されて検出されるまでの過程を考慮すると、本実験条件と温度測定においては熱処理温度 200°C において最大で数 $^\circ\text{C}$ の上昇として検出されたことになる。

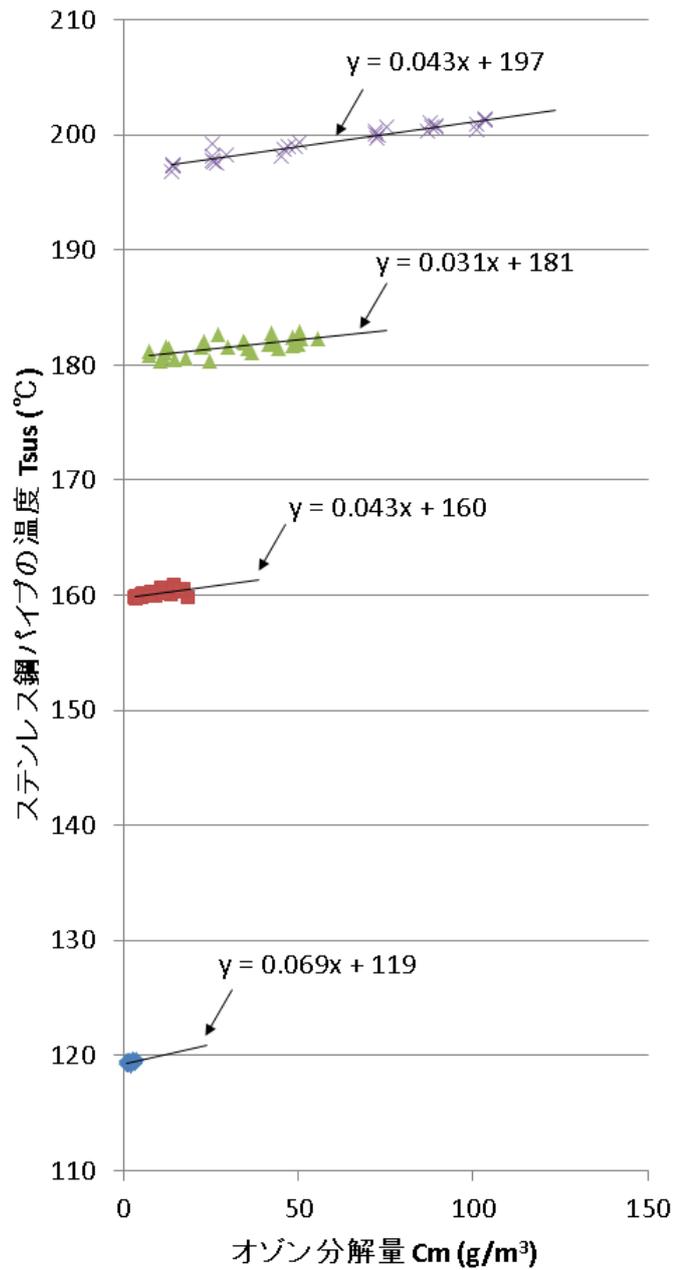


図 5-7 各熱処理温度におけるステンレス鋼パイプの温度上昇

表 5-1 各熱処理温度における温度上昇傾き

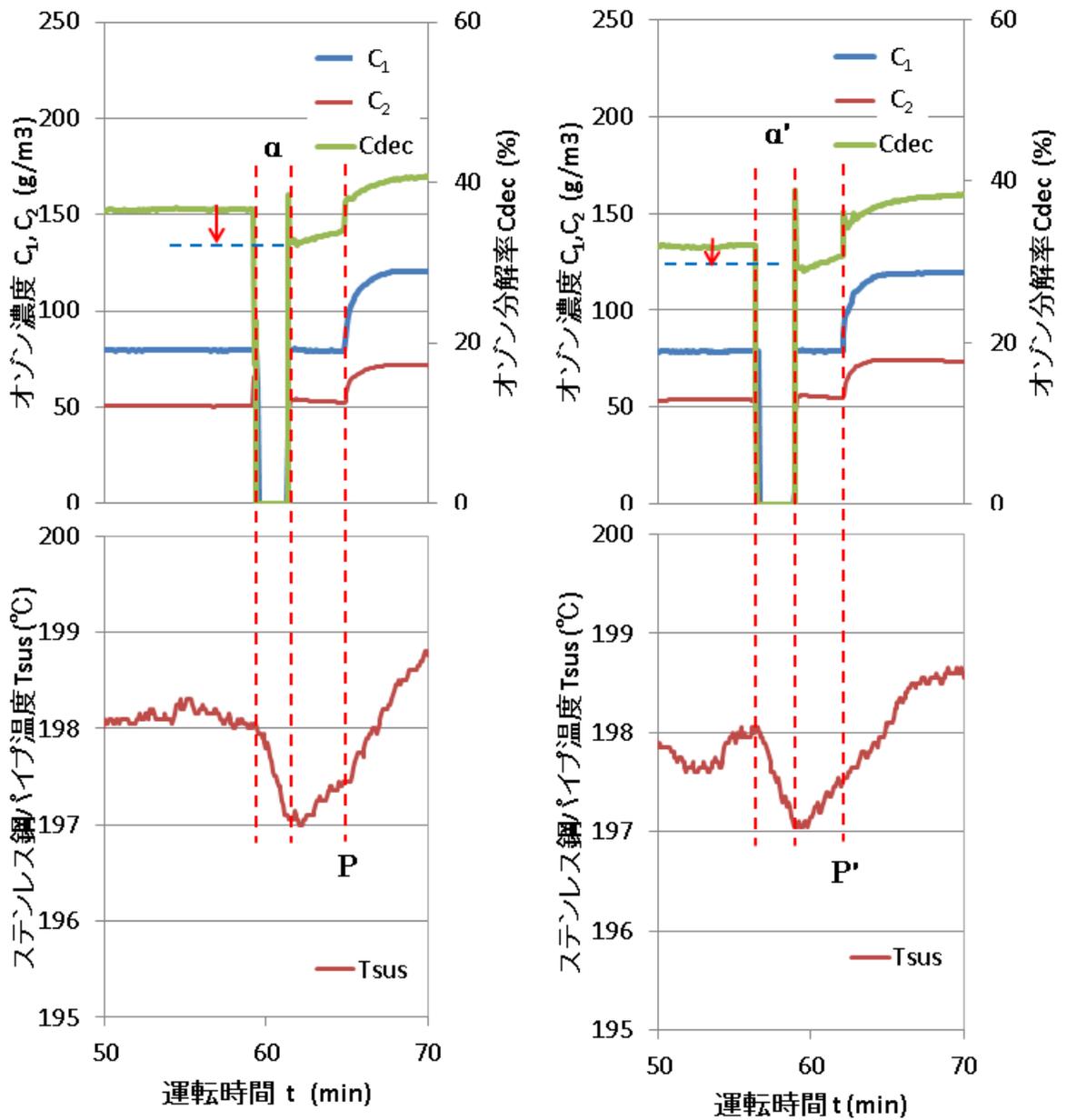
熱処理温度(°C)	120	160	180	200
傾き (°C/g/m ³)	0.069	0.043	0.031	0.043

5.3.3 ゼロ点校正前後での熱分解率の変化について

図 5-3~6 で示したオゾンの熱処理の繰り返し実験において、一定のオゾン濃度 C_1 で測定した後、オゾン濃度 C_1 を上昇する前にオゾン濃度計のゼロ点校正のために、図 5-1 に示した実験系のオゾン濃度計①、恒温槽内のステンレス鋼パイプとオゾン濃度計②の間に約 2 分間酸素を流した。このゼロ点校正の前後において、オゾン分解率 C_{dec} とステンレス鋼パイプ温度 T_{sus} に変化が見られた。図 5-6(a)、(b) の熱処理温度 200 °C における 1 回目と 5 回目の α と α' で示したオゾン濃度 C_1 が 80 g/m³ のときの結果を拡大して図 5-8 に示す。同様に図 5-6(a) の α 、 β 、 γ 、 δ および同図(b) の α' 、 β' 、 γ' 、 δ' におけるオゾン濃度計校正前後での分解率とその時のステンレス鋼パイプ温度が図 5-9 である。分解率の差は、校正前の分解率から校正後の分解率を引いた値である。図 5-8 からオゾン濃度計校正前のオゾン分解率 C_{dec} に対し、校正後の C_{dec} が低下している。これに伴い、同図の α および α' の両端におけるパイプ温度に違いが現われ、時刻 P および P' から始まるオゾン化ガスの供給で上昇する結果が得られた。この傾向はオゾン熱分解の繰り返し回数に関係なく生じており、図 5-9 に示したようにオゾン分解率 C_{dec} の差が大きくなるとその差も大きくなった。オゾン濃度計の校正後に再びオゾン化ガスを流すと、低下したオゾン分解率は再び上昇し、条件によってはゼロ点校正前のオゾン分解率まで回復することも確認できた。

図 5-8 と図 5-9 は熱処理温度 200°C の時の結果であるが、熱処理温度 160°C と 180°C のときも同様の傾向であり、ゼロ点校正前後の分解率の差は熱処理温度が低くなると小さくなった。

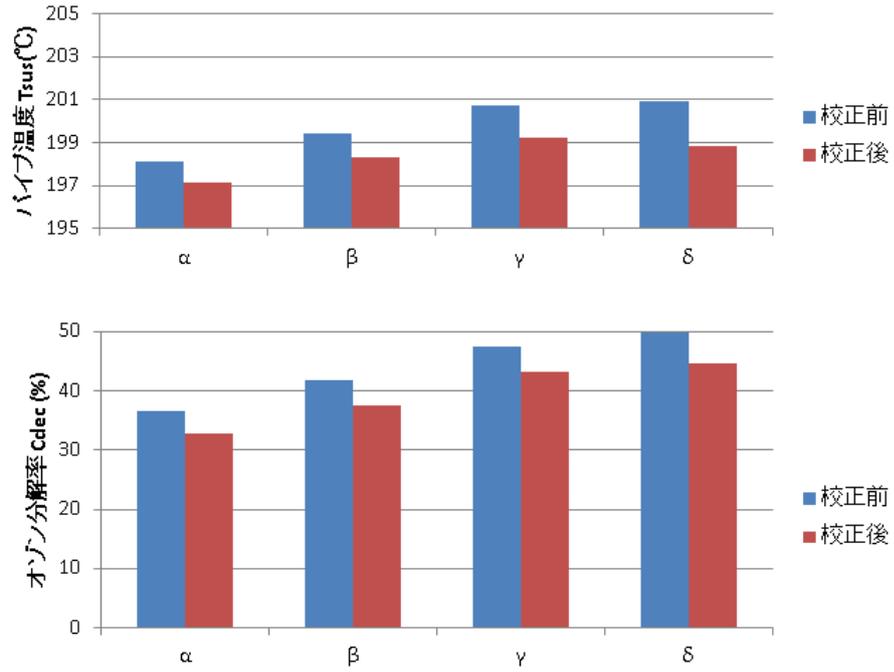
このようなステンレス鋼パイプ中の熱処理によるオゾン分解率の差は、パイプ中にオゾンが残留しオゾンと接触することで依然としてオゾンの分解が続き、ステンレス鋼パイプ中を酸素に置換するとオゾン分解率も数%近く減少すると共に、パイプ温度 T_{sus} も条件によって 0.5~2°C 程度低下する結果が図 5-3~6 と図 5-8 に記録されている。これもオゾン分解とそれに伴う発熱により観測された結果である。



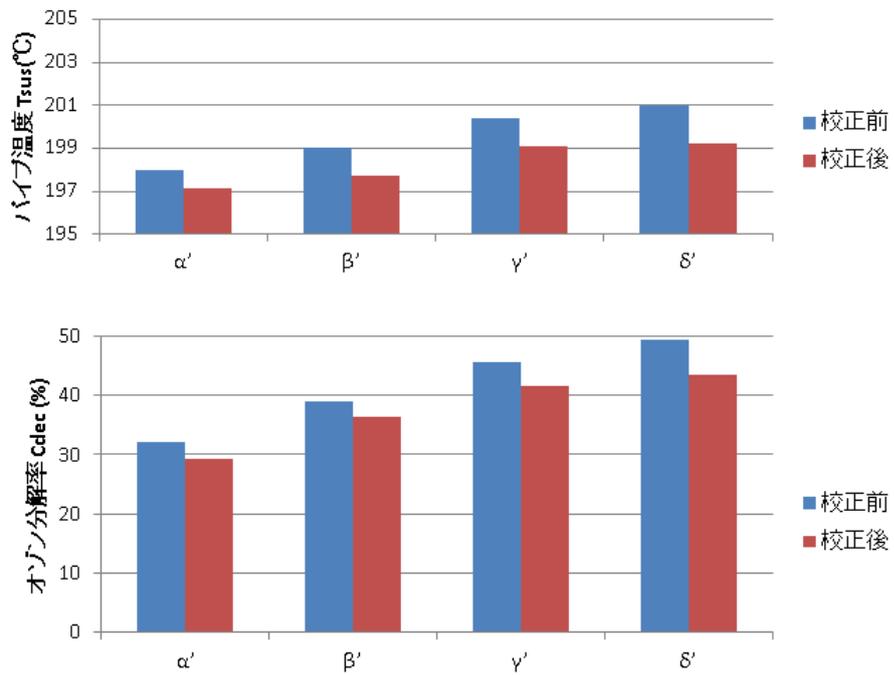
(a) 熱処理 1 回目

(b) 熱処理 5 回目

図 5-8 熱処理温度 200°Cにおけるオゾン濃度計のゼロ点校正前後のオゾン分解率の変化



(a) 熱処理温度 200°C(1回目)



(b) 熱処理温度 200°C(5回目)

図 5-9 ゼロ点校正前後のオゾン分解率 C_{dec} とステンレス鋼パイプ温度 T_{sus}

5.4 表面でのオゾン分解モデル

第 2 章ではオゾンゼロ現象の発生要因が電極表面材料に依存しないことを述べ、第 3 章ではオゾンゼロ現象が発生するオゾン発生器の電極表面が高温となっていることを電極表面に付着した金属酸化物の分析結果により推定した。また、第 4 章では、オゾンを高温雰囲気中に置くとオゾンゼロ現象と似たオゾン濃度の低下現象を観測され、更に前節でオゾンは高温雰囲気中のステンレス鋼表面と反応し分解が促進すると考えられる結果を述べた。これらの結果に基づきステンレス鋼表面におけるオゾン分解反応を検討し、そのモデルを図 5-10 に示した。

同図は、高温雰囲気中のステンレス鋼表面付近でオゾンの分解による発熱で不動態膜が膨張、収縮により破壊と剥離が発生し、再び不動態膜が形成される酸化反応によりオゾンが分解するモデルである。

同図①は高温雰囲気中にステンレス鋼とオゾンと酸素の混合ガス、すなわちオゾン化ガスがある状態である。ステンレス鋼表面には不動態膜として CrO が存在するが、気相中のオゾンがステンレス鋼表面で分解することで発熱し、不動態膜が加熱され、やがて冷却される。この繰り返しにより、同図②に示したようにステンレス鋼表面では不動態膜が破壊と剥離が進み、ステンレス鋼の素地が露出する。ステンレス鋼中の Cr は O との親和性が高いため、不動態膜の消失部分は新たな不動態膜がステンレス鋼素地の Cr の酸化で再生される⁽¹⁵⁾。同図③がこれにあたり、オゾンにより Cr が酸化されてステンレス鋼表面に不動態膜が再生される様子を示した。再生された不動態膜は、また同図①のように、オゾンの分解による発熱で加熱、冷却を繰り返し、オゾンを消費しながら不動態膜が再び破壊、剥離する。このようにオゾンとステンレス鋼表面が① ⇒ ② ⇒ ③ ⇒ ①の反応を繰り返し、オゾン濃度低下現象が生じる。この一連のプロセスにおいて、ステンレス鋼表面から剥離したクロム酸化物が堆積し、ステンレス鋼表面の Cr の相対濃度が増加する。また、ステンレス鋼は高温雰囲気での酸化が進むことから、ステンレス鋼中の Cr 以外の主成分の Fe と Ni も酸化され、これらの金属酸化物も不動態膜と同様に、剥離、堆積して酸化膜層を形成する。特にステンレス鋼中の第一主成分である鉄は、前述したように酸素とクロムの酸化が優先的に生じるため酸化に必要な酸素が不足し、かつ高温雰囲気中での酸化となるため、生成される酸化鉄は Fe_2O_3 ではなく Fe_3O_4 が多くを占

めることになる。ステンレス鋼電極表面に生成された茶色の粉末は、このような電極表面での反応の結果、生成されたと考えられる。

このように、高温雰囲気中のステンレス鋼表面でオゾンの分解反応に伴う発熱が生じることで、ステンレス鋼表面の状態を変化させてオゾンが減少することを説明できる。特に Cr を主とした一連の反応過程と考えると、図 5-10 に示したプロセスでは、第 3 章で分析したステンレス鋼電極表面の金属酸化物 Fe_3O_4 の生成や、ステンレス鋼表面から深さ方向への O が拡散していること、更にオゾンゼロ現象からのオゾン濃度回復時の電極表面における O の相対濃度の減少とクロムの相対濃度の増加を説明できる。

モデル検証のためには、ステンレス鋼表面の詳細な分析が必要であり、今後更に検討しなければならない。

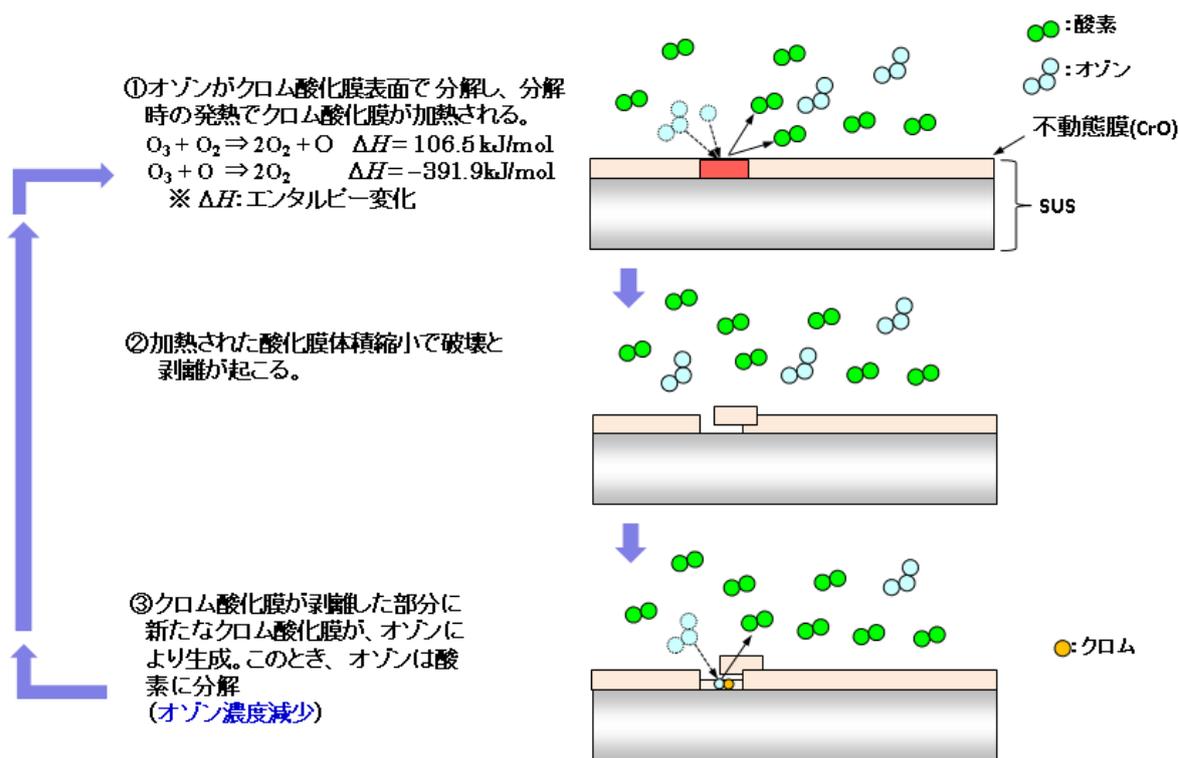


図 5-10 オゾン分解モデル 1

5.5 まとめ

ステンレス鋼パイプを用いたオゾン熱処理によるオゾン分解の繰返し実験において、以下のことが明らかになった。

- 1) 前章と同様に、オゾンに晒されていないステンレス鋼パイプに初めてオゾンを流す($C_1 = 50 \text{ g/m}^3$ の場合)と、オゾン分解率は鋭いピークを描いたのちに減少する特性が観測された。同様の実験をオゾン濃度 C_1 を上昇しながら 200 g/m^3 の操作を 5 回繰り返すと、オゾン分解率のピーク値は減少しながら、最後の 5 回目の繰返し実験ではピークは消え、ほぼ一定な値を示した。この結果から、最初のオゾンとの接触によりオゾンは新品のステンレス鋼表面の酸化に利用されたことでオゾン濃度が減少し、ステンレス鋼表面がオゾンで十分に酸化されると、それ以後のオゾン分解率の変化は小さくなった。いわゆるパッシベーション、またはエージングと呼ばれる現象を観測した。
- 2) ステンレス鋼パイプの温度上昇は、熱処理温度が高く、またオゾン分解量が増加するほど大きくなる。オゾン分解時の発熱により熱処理温度 200°C におけるオゾン分解量は約 100 g/m^3 に達し、パイプの温度上昇は約 5°C に達することを観測した。この温度上昇についてはステンレス鋼パイプ表面温度をより正確に測定する方法を含めて、改めて検討する必要がある。
- 3) オゾンの熱処理実験において、ステンレス鋼パイプ内に流す気体をオゾンから酸素に置換した後に再びオゾンを流すと、置換直後のオゾン分解率は置換前の分解率よりも低い値を取り、その後分解率は再び上昇して置換前の分解率に近づいた。5 回繰り返した熱分解実験の再現性は良かった。これらの結果は、ステンレス鋼パイプを用いたオゾンの熱処理中に、わずかでもオゾンが残っているとステンレス鋼表面でオゾン分解が起こり発熱し、オゾンの熱分解が進行することを示している。
- 4) オゾン分解に伴う発熱も加わって温度上昇したステンレス鋼表面は、オゾンに晒された時に形成された不動態膜も破壊、剥離する。これによりステンレス鋼の素地が露出し、オゾンとの接触で不動態膜の形成、破壊、剥離という表面変化を伴い、この間オゾンが消費される。

参考文献

- (1) 高野哲美, 山城啓輔, 伊藤晴雄 : 純酸素原料におけるオゾンの発生量の異常減少, 電気学会論文誌 A, Vol.125, No.6, pp.508–514(2005)
- (2) M. Taguchi, K. Yamashiro, T. Takano, H. Itoh : “Extreme decrease of ozone product using high pure oxygen”, *Plasma Process. Polym.* 4, No.7–8, pp.719–727(2007)
- (3) K. Murayama, N. Matsumura, M. Taguchi, Y. Katoh, K. Teranishi, S. Suzuki and H. Itoh : “Experimental investigations of ozone zero phenomenon“, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 47, 22814(2009)
- (4) M. Taguchi, Y. Ochiai, R. Kawagoe, Y. Kato, K. Teranishi, S. Suzuki and H. Itoh : “Investigation of ozone zero phenomenon using new electrode and surface analysis technique”, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*55, 13805(2011)
- (5) 田口正樹 : 両誘電体電極オゾン発生器におけるオゾンゼロ現象の発生, 電気学会論文誌 A, Vol.134, No.4, pp.279–284(2014)
- (6) P. Uhlig, M. Haacke and G. J. Pietsch : “On the impact of the feed gas quality on the efficiency of ozone generation”, *Proceeding of the 14th Ozone World Congress*, Dearborn, Michigan, USA. Vol.1 pp.145–159(1999)
- (7) 橋本孝一, 石岡久道 : 高純度酸素のオゾン発生特性, 電気学会放電研究会資料 ED-00-109(2000)
- (8) 沖田裕二, 野口基, 村田隆昭 : ガス種による共面放電オゾンナイザの特性変化, 電気学会研究会資料, ED-00-108(2000)
- (9) 田口正樹, 松下博史 : 高純度酸素のオゾン発生特性, 電気学会放電研究会資料, ED-03-153(2003)
- (10) 田口正樹 : オゾンの熱分解特性, 電気学会論文誌 A, Vol.134, No.11, pp.585–590(2014)
- (11) 田口正樹 : ステンレス鋼パイプ中におけるオゾンの熱分解, 電気学会論文誌 A, Vol.135, No.8, pp.496–497(2015)
- (12) Kunihiro Koike, Goichi Inoue, Masanori Suzuki, Junji Saida and Ikuo Komatsu : “Decomposition characteristics of concentrated ozone”, *J. Chem.*

Eng. Japan, Vol.31, No.2, pp.195–200(1998)

- (13) B. Eliasson and U. Kogelschatz : "Basic data for modelling of electrical discharge in gases: Oxygen", Brown Boveri Forschungszentrum CH-5405 Baden, KLR 86-11C(1986)
- (14) オゾン分解技術, 三琇書房, p27 (1990)
- (15) 菊池正夫 : ステンレス鋼の高温特性, Sanyo Technical Report, Vol.21, No.1(2014)

第 6 章 結論

6.1 総括

本研究では、工業的に利用されている誘電体バリア放電型オゾン発生器のオゾン発生効率向上を目指すために、高純度酸素を用い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のための実験的検討を行った。オゾン発生器内で生じるオゾン分解要因を抑制することが、オゾン発生効率の向上に寄与すると考えられるからである。これまでオゾンゼロ現象については、著者をはじめ、いくつかの研究報告があるが体系的にまとめられていなかった。そこで報告されたオゾンゼロ現象の再調査を行い、その発生要因等について改めて調査を行うところから始め、得られた結果に基づいて実装置による実験で、その成否の検証を行った。

第 2 章では、これまでに報告されたオゾンゼロ現象は、ステンレス鋼と誘電体電極を持つ誘電体バリア放電型オゾン発生器で得られた結果であった。そこで誘電体電極で構成されたオゾン発生器でもオゾンゼロ現象が発生するかを検証した。その結果、この場合もオゾン濃度低下現象を観測し、オゾン濃度が低下したときに原料酸素流量に対して、0.1 vol%の窒素を添加するとオゾン濃度が回復し、更に窒素添加を停止すると再びオゾン濃度が低下することを観測した。これらの結果はステンレス鋼と誘電体電極を持つオゾン発生器の結果と同じであり、オゾンゼロ現象と窒素添加によるオゾン濃度の回復は、オゾン発生器の電極材料に依らないことを明らかにした。また、実際に使用されているオゾン発生器における窒素添加率の最適値の検証を行い、窒素添加率が 0.1~0.6 vol%が最適値であると確認した。添加した微量の窒素によりオゾン生成に必要な酸素原子が生成されることで、オゾン濃度が増加することが要因の 1 つと考えられた。

第 3 章では、前章の結果に基づき、これまでに報告されたオゾンゼロ現象の発生する実験条件と結果を整理した。オゾンゼロ現象におけるオゾン濃度低下率を求め、オゾン発生器の基本的な運転パラメータである W/S と W/Q とオゾン濃度低下率を検討し、 W/S とオゾン濃度低下率に高い相関を示した。この検討結果に基づいて、ステンレス鋼と誘電体電極を持つオゾン発生器を用いて W/S を 0.1~0.3 W/cm² の

範囲でオゾンゼロ現象の濃度低下率の実験を行った。検討結果と同様に W/S の増加に伴いオゾン濃度低下率は増加し、 W/S が 0.2 W/cm^2 以上でオゾン濃度低下率が 95%以上となり、 W/S がオゾンゼロ現象発生要因の 1 つであることを明らかにした。更にオゾンゼロ現象後も連続運転を行ったところ、オゾン濃度が回復する現象を観測した。オゾン濃度の回復は、 W/S が 0.1 W/cm^2 でほぼ運転開始時のオゾン濃度まで、 W/S が 0.2 W/cm^2 以上では運転開始時の約 30~40%の回復であった。また、オゾン発生器の運転後にステンレス鋼電極表面に茶色の金属酸化物粉末が付着していたことから、オゾンゼロ現象におけるオゾン分解が電極表面での分解反応であるとした報告結果に基づき、オゾンゼロ現象と回復現象を観測しながら、金属酸化物粉末をオージェ電子分光法と X 線回折法による分析を行った。その結果、オゾン濃度低下時には O がステンレス鋼表面から深さ方向に拡散し、オゾン濃度回復時はステンレス鋼表面の O の相対濃度が低下し Cr の相対濃度が約 2 倍であることを観測した。また、表面に生成された金属酸化物粉末は、ステンレス鋼の主成分の Fe、Ni、Cr の酸化物で、特に Fe の酸化物 Fe_3O_4 は高温雰囲気中で生成されることから、放電時には電極表面が高温であると推測させる結果であった。これらの分析結果から、オゾンゼロ現象は放電で高温となった電極表面のオゾンの熱分解反応で、更に高温となったステンレス鋼表面における Cr の酸化にオゾンが消費されると考えられた。

第 4 章では、前章までの結果からオゾンゼロ現象はオゾンの熱分解反応であると推定して検討を行った。一定温度に加温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、オゾン分解率の測定を行った。熱処理温度が $120 \text{ }^\circ\text{C}$ を超えるとオゾン分解が始まり、熱処理温度が高くなると分解率も高くなり、ステンレス鋼のほうがパイレックスガラスよりも高い分解率であった。また、ステンレス鋼ではピークを持つ分解率から、オゾンがステンレス鋼表面の酸化で分解する反応と、ステンレス鋼、パイレックスガラスの両方で見られた緩やかに増加する分解率から加熱された空間でオゾンが分解する、2 つの反応で生じていることを明らかにした。更に、ガス滞在時間 $\Delta t = 0.25 \text{ s}$ 、熱処理温度 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ のとき、オゾンゼロ現象に似たオゾン濃度低下現象とステンレス鋼パイプの温度上昇を観測し、オゾンゼロ現象の発生が放電時に発生する電極表面の温度上昇による熱分解であることが示唆された。

第5章では、更にオゾンの熱分解の検討を進め、ステンレス鋼パイプを用いたオゾンの熱分解の繰り返し実験を行い、オゾン分解量に対するステンレス鋼パイプの温度変化とオゾンの熱分解中のステンレス鋼パイプ内を酸素で置換した前後におけるオゾン分解率の検討を行った。初めてオゾンに晒される1回目の熱処理実験では高いオゾン分解率であったが、2回目以後5回目まで安定した分解率となった。また、オゾン分解量の増加に伴い、ステンレス鋼パイプ温度が上昇した。この温度上昇はオゾン分解による発熱によるもので、パイプ内でオゾンが分解したことを示す結果である。パイプ内を酸素で置換した前後のオゾン分解率は、置換後のほうが置換前よりも低く、このときパイプ温度も下がった。低下したオゾン分解率は、オゾンを流し続けることで置換前の分解率に戻った。これらの結果から、高温に加熱されたステンレス鋼パイプ内でオゾンが分解し、更にオゾン分解による発熱でパイプが加熱され、より多くのオゾンが高温雰囲気中で分解されることが示す結果であった。

以上述べてきた結果から、オゾンゼロ現象は放電により加熱された電極表面でオゾンが分解し、それに伴う発熱でステンレス鋼表面が加熱され、高温雰囲気中でオゾンが分解されると共に、ステンレス鋼パイプの表面の不動態膜を破壊・剥離後に不動態膜の再生の反応にオゾンが消費されオゾン濃度が低下する現象である。これらの結果に基づきオゾン分解モデルを提案した。

以上の概要をまとめたものが図6-1である。

1. 研究の背景

オゾンゼロ現象とは？

・ステンレス鋼電極と誘電体電極で構成されたオゾン発生器で生成されたオゾン濃度が運転時間と共に低下する。



オゾンゼロ現象の発生条件

・原料ガスの酸素純度が高いほど顕著に発生する。



これまでの調査で得られた結果

・オゾンは電極表面で分解される。
・空気、窒素の添加でオゾン濃度は回復する。

※: 高野ら: 純酸素原料におけるオゾンの発生量の異常減少,
電学論A, Vol.125, No.6, pp.508-514(2005)

第1章

2. 本研究の目的

オゾンゼロ現象の発生要因とオゾン分解メカニズムを解明し、オゾン生成法の高効率化・高濃度化を目指す。



3. 本研究の検討項目

1) 電極構成の異なるオゾン発生器によるオゾンゼロ現象の検証

・全てのオゾン発生電極を誘電体で被覆した構造を持つオゾン発生器でオゾンゼロ現象が発生するか

⇒金属酸化粉末の有無に関係なくオゾンゼロ現象は発生する。
(電極材料に関係なく発生する現象である)

※ 両面誘電体電極オゾン発生器におけるオゾンゼロ現象の発生、電気学会論文誌A、Vol.134、No.4、pp.279-284(2014)

第2章



2) オゾンゼロ現象の発生要因と金属電極表面の分析

①放電電力密度 w/s とオゾンゼロ現象の関係の調査

⇒オゾン濃度低下は w/s の増加に依存する。

②金属電極表面および表面に付着した金属酸化物粉末の分析

⇒粉末はステンレス鋼の主成分Fe、Cr、Niの酸化物 Fe_3O_4 、 CrO 、 NiO であった。 Fe_3O_4 は、高温雰囲気で生成され、オゾンゼロ現象の生じる要因が電極表面の温度上昇によることを示唆。

※ Investigation of ozone zero phenomenon using new electrode and surface analysis technique, Eur. Phys. J. Appl., Vol.55, 13805(2011)

第3章



図 6-1 本研究の課題と得られた成果(次頁に続く)



3) オゾンゼロ現象と熱によるオゾンの分解の検討
①オゾンの熱分解の特性の検討
⇒オゾンは120°C以上で分解し、滞在時間が長いほど分解率は高くなる。ステンレス鋼とガラスを用いた結果から、オゾン分解は気相中での分解と壁面での酸化によることを確認した。

②オゾン熱分解の繰り返しとステンレス鋼パイプの発熱の検討
⇒オゾンと初めて接触したときに一時的に高い分解率を示す。オゾン分解量の増加に伴い、ステンレス鋼パイプの温度上昇を観測した。

※オゾンの熱分解特性、電気学会論文誌A, Vol.134, No.11, pp.585-590(2014)
ステンレス鋼パイプ中におけるオゾンの熱分解、電気学会論文誌A, Vol.135, No.8, pp.496-497(2015)
これらの結果に基づき、オゾンゼロ現象におけるオゾン分解モデルを提案した。

第4章
第5章

4. 本研究のまとめ

オゾンゼロ現象におけるオゾン分解は、放電による発熱と、オゾン分解に伴う発熱による電極表面とガス温度上昇で生じる分解反応である。

第6章

図 6-1 本研究の課題と得られた成果(前頁の続き)

6.2 今後の検討課題

本研究では、オゾンゼロ現象のオゾン分解メカニズムの検討を行った。オゾン分解は放電で発生する熱による影響で高温の電極表面と反応で生じ、このオゾン分解に伴う発熱が電極表面を更に加熱し、分解が生じることを示した。しかし、オゾンゼロ現象の生じる要因が完全に解明されたわけではなく、今後も以下に示すようなオゾンの分解および回復のメカニズムの検討を行う必要がある。

- 1) オゾンゼロ現象の解消方法の1つとして原料酸素への窒素添加があり、本論文でその効果を確認した。一方、オゾンゼロ現象後も連続運転することでオゾン濃度が運転初期値まで回復することも本論文で述べた。この結果は、窒素添加なしでもオゾンゼロ現象を回復させることが可能であることを示したもので、ステンレス鋼電極表面の分析から表面の酸化状態と関係あることが明らかになった。今後、電極表面とオゾン濃度の回復の関係についての検討が必要である。

- 3) オゾン発生器の電極は高電圧電極、接地電極共に冷却しているが、放電時に電極表面が瞬間的に高温となっていることが確認され、この温度上昇がオゾン分解を引き起こす要因の1つであることを述べた。放電時の電極表面温度の上昇を抑制するために、放電発生の方法や電極表面の冷却効果を向上させるための構造や材料等について検討が必要である。
- 4) オゾンゼロ現象は、放電による電極表面の加熱とオゾン分解による発熱で電極表面とガス温度が上昇することにより生じるオゾンの分解反応であると述べた。オゾン分解におけるガスやステンレス鋼の温度上昇を正確に測定するための方法を検討すると共に、3)による効果の検証を行う必要がある。
- 5) 窒素添加によるオゾン濃度の回復は、他の研究者により酸素原子の生成が促進されてオゾン濃度が回復すると説明されている。この説明がオゾンゼロ現象からの回復にも適用できるか今後検討する必要がある。
- 6) ステンレス鋼と誘電体電極を持つオゾン発生器において、オゾンゼロ現象からの回復現象では、ステンレス鋼表面のCrの相対濃度の上昇を確認した。一方、窒素添加によってもオゾン濃度は回復する。オゾン濃度回復の条件における電極表面の分析を行い、その要因を検証する必要がある。

最後に、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オゾン発生器である。今後も様々な分野でオゾンが利用されると考えられる。その利用を促進するためには、更なるオゾン発生効率の向上が必須である。様々な方法での検討が進められているが、このオゾンゼロ現象とそこからの回復現象の解明が、オゾン発生器の効率向上に寄与するところは大きいと考えられる。今後も引き続き研究を行い、オゾン発生器の効率改善に寄与していきたいと考えている。

謝辞

本研究を進めるにあたり、大学院博士後期課程在学中より終始懇切丁寧なご指導、ご鞭撻を賜りました伊藤晴雄教授に心から感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、大変有意義なご指導、ご助言を賜りました本学大学院工学研究科工学専攻 脇田和樹教授、山本秀和教授、小田昭紀教授、佐藤宣夫教授に深く感謝申し上げます。また本研究を進めるにあたり、終始暖かいご支援を頂いた本学大学院工学研究科工学専攻 鈴木 進教授に厚く御礼申し上げます。

本研究はメタウォーター株式会社で行われたもので、研究の機会を与えて頂きましたメタウォーター株式会社代表取締役社長 木田友康氏、同常務取締役 福島一郎氏に謝意を表します。

博士後期課程入学の機会を与えて頂き、更にさまざまな面でご指導を賜り、本論文作成の機会を与えて頂きましたメタウォーター株式会社取締役 西尾晃氏、同 R&D センター長 大戸時喜雄氏、同技術戦略部長 本山信行博士、同プラントエンジニアリング事業本部 同水道技術部担当部長 高橋龍太郎氏、同 R&D センター 新事業技術開発グループマネージャー 加藤康弘博士に厚く御礼申し上げます。

また、本研究の遂行にあたり筆者と共に、ご協力頂いたメタウォーター株式会社 R&D センター並びに千葉工業大学 伊藤晴雄研究室の諸兄に対して心から謝意を表します。

最後に博士後期課程在学中より、陰ながら支えてくれた家族に感謝します。

以上

学位論文を構成する論文、学術発表

1. 投稿論文

- (1) M. Taguchi, Y. Ochiai, R. Kawagoe, Y. Kato, K. Teranishi, S. Suzuki and H. Itoh : "Investigation of ozone zero phenomenon using new electrode and surface analysis technique", *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* Vol.55, 13805 (2011)
- (2) 田口正樹：両面誘電体電極オゾン発生器におけるオゾンゼロ現象の発生, 電気学会論文誌 A, Vol.134, No.4, pp.279–284(2014)
- (3) 田口正樹：オゾンの熱分解特性, 電気学会論文誌 A, Vol.134, No11, pp.585–590(2014)
- (4) 田口正樹：ステンレス鋼パイプ中におけるオゾンの熱分解, 電気学会論文誌 A, Vol.135, No.8, pp.496–497 (2015)

2. 国際会議

- (1) Masaki Taguchi, Tetsumi Takano and Haruo Itoh : "Decreased ozone concentration during ozone generation using 99.99% pure oxygen as the feed gas", *Proc. 10th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE X)*, pp.298–301, September 4–8, 2006, Saga, Japan
- (2) Murayama K, Matsumura N, Taguchi M, Kato Y, Teranishi K, Suzuki S. and Itoh H. : "Experimental investigation of ozone zero phenomenon", *Proc. 11th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE XI)*, Vol.1, pp.266–270, September 7–12, 2008, Oleron Island , France
- (3) Masaki Taguchi, Yusuke Ochiai, Ryuzo Kawagoe, Yasuhiro Kato, Kenji Teranishi, Susumu Suzuki and Haruo Itoh : "Investigation of ozone zero phenomenon using new electrode surface analysis technique" *Proc. 12th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE XII)*, Vol.2, pp.291–295, September 12–17, 2010, Trencianske Teplice, Slovakia
- (4) Masaki Taguchi, Yasuhiro Kato and Haruo Itoh : "Properties of ozone generation using high purity oxygen gas" *Proc. 12th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE XII)*, Vol.2, pp.316–320, September 12–17, 2010, Trencianske Teplice, Slovakia
- (5) Masaki Taguchi and Haruo Itoh : "Thermal decomposition of ozone and ozone zero phenomenon" *Proc. 12th International Symposium on High Pressure, Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE XIV)*, pp.290–294, September 21–26, 2014, Zinnowitz, Germany

3. 国内の学会発表

- (1) 岸本恭隆, 吉田公策, 田口正樹, 石岡久道: 棒対平板電極オゾナイザのオゾン発生特性, 第 11 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.50-53(2001)
- (2) 田口正樹, 吉田静安, 石岡久道, 松下博史: セラミックス電極を用いたオゾナイザ, 第 13 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.61-64(2003)
- (3) 田口正樹, 松下博史: 高純度酸素を用いたオゾン発生特性, 電気学会放電研究会資料 ED-03-153, pp.71-76(2003)
- (4) 田口正樹, 松下博史: 高純度酸素を用いたオゾン発生特性, 第 14 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.5-8(2004)
- (5) 村山和正, 田口正樹, 加藤康弘, 伊藤晴雄: オゾンゼロ現象の実験, 第 18 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.61-64(2008)
- (6) 田口正樹, 加藤康弘, 高橋龍太郎, 大戸時喜雄: オゾン発生特性における誘電体材料の影響, 第 18 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.181-184(2008)
- (7) 落合祐介, 倉賀野秀哉, 村山和正, 鈴木進, 伊藤晴雄, 寺西研二, 田口正樹, 加藤康弘: オゾナイザのオゾン生成特性, 平成 22 年電気学会全国大会講演論文集[1]基礎, p109(2010)
- (8) 村山和正, 落合祐介, 倉賀野秀哉, 鈴木進, 伊藤晴雄, 寺西研二, 田口正樹, 加藤康弘: オゾナイザにおけるオゾン濃度の時間的变化, 平成 22 年電気学会全国大会講演論文集[1]基礎, p111(2010)
- (9) 田口正樹, 加藤康弘, 川越龍蔵, 落合祐介, 伊藤晴雄: 高純度酸素を用いたオゾン発生装置の放電電力密度 W/S の影響, 第 19 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.9-12(2010)
- (10) 落合祐介, 寺西研二, 田口正樹, 加藤康弘, 鈴木進, 伊藤晴雄: 清浄な電極表面を持つオゾナイザのオゾン生成特性, 第 19 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.13-16(2010)
- (11) 伊藤晴雄, 田口正樹: オゾナイザ中の表面反応の重要性, 第 19 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.17-18(2010)

- (12) 川越龍蔵, 田口正樹, 加藤康弘, 伊藤晴雄: 同軸円筒型オゾナイザのオゾン生成特性, 第 19 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.19-22(2010)
- (13) 川越龍蔵, 鈴木進, 伊藤晴雄, 田口正樹: オゾナイザのオゾン発生特性と電極表面の解析, 平成 23 年電気学会全国大会講演論文集[1]基礎, pp.140(2011)
- (14) 田口正樹, 鶴田真聡, 川越龍蔵, 加藤康弘, 伊藤晴雄: 同軸円筒型オゾナイザ中のオゾン濃度のガス圧力依存性, 第 20 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.91-94(2011)
- (15) 川越龍蔵, 鶴田真聡, 田口正樹, 加藤康弘, 伊藤晴雄: 同軸円筒型オゾナイザにおけるステンレス鋼電極の表面解析, 第 20 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.99-101(2011)
- (16) 水野忠雄, 西村文武, 佐藤義雄, 小坂浩司, 山田春美, 中山繁樹, 花里善夫, 田口正樹, 田坂勝芳, 高原博文, 津野博: 溶存オゾン濃度測定方法の繰り返し性評価と相互比較, 第 20 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.107-110(2011)
- (17) 田口正樹, 加藤康弘, 伊藤晴雄: 温度上昇によるオゾン分解特性, 第 21 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.69-72(2012)
- (18) 田口正樹, 加藤康弘, 伊藤晴雄: オゾンの熱分解特性, 平成 24 年電気学会全国大会講演論文集[1]基礎, p118(2012)
- (19) 田口正樹, 伊藤晴雄: オゾンの熱分解挙動について, 第 23 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.27-30(2014)
- (20) 田口正樹, 加藤康弘: ステンレス鋼を用いたオゾンの熱分解特性, 第 24 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.17-20(2015)