



PCT

(10) 国際公開番号

WO 2006/126643 A1

(43) 国際公開日

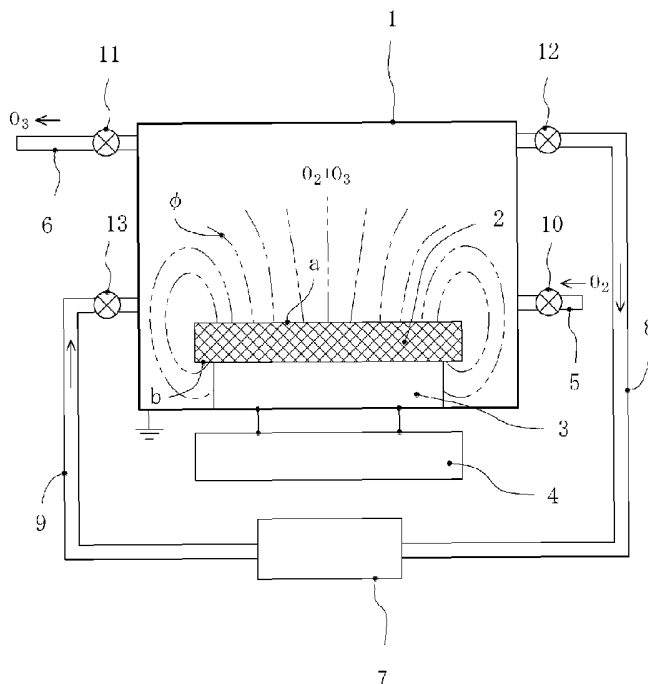
2006 年 11 月 30 日 (30.11.2006)

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 国際特許分類:
C01B 13/10 (2006.01)</p> <p>(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/310469</p> <p>(22) 国際出願日: 2006 年 5 月 25 日 (25.05.2006)</p> <p>(25) 国際出願の言語: 日本語</p> <p>(26) 国際公開の言語: 日本語</p> <p>(30) 優先権データ:
特願2005-151900 2005 年 5 月 25 日 (25.05.2005) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町 3 番地 1 Kyoto (JP). 学校法人同志社 (THE DOSHISHA) [JP/JP]; 〒6028580 京都府京都市上京区今出川通烏丸東入玄武町 6 0 1 Kyoto (JP).</p> <p>(71) 出願人 および</p> <p>(72) 発明者: 中西 義一 (NAKANISHI, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒5200821 滋賀県大津市湖城が丘 3 番 1 8 号 Shiga (JP).</p> | <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 伊藤 嘉昭 (ITO, Yoshiaki) [JP/JP]; 〒6110011 京都府宇治市五ヶ庄 京都大学化学研究所内 Kyoto (JP). 吉門 進三 (YOSHIKADO, Shinzo) [JP/JP]; 〒6100394 京都府京田辺市多々羅都谷 1-3 同志社大学内 Kyoto (JP).</p> <p>(74) 代理人: 特許業務法人みのり特許事務所 (MINORI PATENT PROFESSION CORPORATION); 〒6040835 京都府京都市中京区御池通高倉西入高宮町 2 0 0 番地 千代田生命京都御池ビル 8 階 Kyoto (JP).</p> <p>(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SJ, TY, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.</p> |
|---|---|

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF OZONE GENERATION USING HEMIMORPHIC CRYSTAL AND APPARATUS THEREFOR

(54) 発明の名称: 異極像結晶を用いたオゾン生成方法および装置



(57) Abstract: A method in which without the need to install any high-voltage power source and vacuum unit, ozone of high concentration can be generated in air through simple means; and an apparatus therefor. There is provided a method comprising repeating heating/cooling of hemimorphic crystals having the direction of polarization aligned in air to thereby generate an ozone gas of high concentration in the atmosphere around the crystals; and provided an apparatus therefor.

[続葉有]



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 高圧電源や真空装置を必要としないで、大気中で簡単に高濃度のオゾンを生成する方法及び装置であって、分極方向を揃えた異極像結晶体を、大気中において繰り返し加熱・冷却することにより、結晶体周辺の雰囲気中に高濃度のオゾンガスを生成させる方法及び装置である。

明 細 書

異極像結晶を用いたオゾン生成方法および装置

技術分野

- [0001] この発明は、異極像結晶を熱励起することによって結晶の回りに発生する高電界を利用して、大気中でオゾンを生成させる方法および装置に関するもので、特に常圧雰囲気中において高濃度のオゾンを発生させる方法および装置を提供するものである。

背景技術

- [0002] 本発明者等は、3～6Pa程度の真空ないし低気体圧雰囲気中に焦電結晶として知られているニオブ酸リチウム(LiNbO₃)単結晶などの異極像結晶体を配置し、これに周期的に温度変化を与えることによって、結晶表面で電荷の相殺に追従できないために表面に生じた電子を含む荷電粒子をターゲットあるいは異極像結晶に衝突させてX線を発生させる装置を発明し(特願2003-407985、2004-98371)、このX線をベリリウム窓などを通して酸素を含む気流中に照射してオゾンを発生させる装置を発明(特願2004-99069)した。
- [0003] さらにこの真空管体内に異極像結晶体とともに熱電子を発生する電子銃を併設し、これからの熱電子を結晶体の温度変化によって生じた高電界を利用してX線ターゲットへ指向衝突させ、ターゲットからの制動輻射による強力X線によってより効率的にオゾンを発生させる装置をも発明(特願2005-94742)した。

(特許文献1)特願2003-407985

(特許文献2)特願2004-98371

(特許文献3)特願2004-99069

(特許文献4)特願2005-94742

発明の開示

- [0004] この発明は、前記異極像結晶の熱励起による熱イオン効果や荷電粒子の挙動について研究を進めた結果、大気圧ないしそれ以上の高圧気体雰囲気中においても、異極像結晶周辺の大気を直接オゾン化し得る手段を開発したもので、高圧電源や真空

設備などを必要としないで大気中で簡単に高濃度のオゾンを生成できる方法及び装置を提供するものである。

- [0005] 上記課題を解決する第1の発明は、分極方向を揃えた異極像結晶を熱励起することによって、大気中において結晶の回りに高電界を発生させ、この高電界による大気中の酸素分子の解離・会合現象、結晶周辺における荷電粒子の粒子間衝突現象およびこの荷電粒子の結晶への衝突などによる軟X線放出と放電現象などの複合効果を利用して、大気中で高濃度のオゾンを発生させることを特徴とするオゾン生成方法である。
- [0006] さらに第2の発明は、前記大気中の荷電粒子や酸素分子の解離・会合などの複合作用を効果的に達成するための装置構成を提供するもので、常圧またはそれ以上の大気を封入した筐体内に、分極方向を一方向に揃えた異極像結晶体をその一方の極性側表面が直接大気に対向するように配置するとともに、この結晶体を周期的に加熱・冷却する熱励起手段を設けたことを特徴とするオゾン生成装置である。
- [0007] さらに本発明は、大気を封入した筐体内に複数個の異極像結晶体を併設し、各結晶体をその加熱・冷却サイクルの位相をずらせて各別に熱励起することを特徴とするオゾン生成のための方法および装置を提供する。
- [0008] 本発明に用いる異極像結晶体としては、タンタル酸リチウム(LiTaO_3)、ニオブ酸リチウム(LiNbO_3)などが有効であるが、他の焦電結晶体なども利用できる。
- [0009] 結晶体を熱励起する手段としては、ペルチエ効果素子が好ましくその発熱面または吸熱面が結晶体の裏側(大気と対向する面の反対側)に接するように配置し、このペルチエ素子への印加電流極性を周期的に切り換えることにより、結晶を一定時間サイクルで加熱・冷却できるようにするのが有効である。
- [0010] またこの加熱・冷却周期は、結晶の負の電気面を大気に対向するように配置した場合は、加熱期間が冷却期間より短くなるように設定するのがよい。例えば約30分間加熱し次いで約90分間で冷却するような熱励起サイクルが望ましい。
- [0011] 前記加熱・冷却の温度は、大気中の水蒸気が結露しない程度の低温から結晶体のキュリー点(キュリー温度)未満の間で加熱・冷却を繰り返すようにするのが有効である。

- [0012] 生成されるオゾンを経済的・商業的に利用するためには、本発明の異極像結晶を設置した筐体内へ導管などを介して酸素含有ガス(大気など)を連続的に導入し、一方、筐体から開閉弁付の導出管などを通して筐体内でオゾン化されたオゾン含有ガスを殺菌室など所望の個所へ誘導すればよい。
- [0013] この場合、筐体内ガスのオゾン化状態をモニターするためにオゾン濃度計測器を備え付けておき、その出力によって導出管の弁を制御して所望濃度のオゾンガスを送り出すようにするのが望ましい。
- [0014] 以上のように本発明によれば、異極像結晶を熱励起するだけで大気ガスを効率的にオゾン化できるので、真空装置や高電圧電源などの特別な設備を必要とすることなく、また重金属などのX線ターゲットも用いないで、簡便に高濃度のオゾンが生成できる。
- 即ち殺菌消毒・空気浄化など各種のオゾン利用目的に簡便に対応できるので、コンビニやレストランホテルなどの衛生設備としても、また産業界における金属や半導体の酸化処理等の工業的用途にも幅広く利用できる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本発明方法および装置の基本概念を示す実験例図面である。
- [図2]図1の実験例における大気中での結晶の温度変化と生成されるオゾン濃度との関係を示すグラフである。
- [図3]本発明の一つの実施例を示す図で、オゾンを連続的に生成供給する装置の例である。
- [図4]図3の実施例における各結晶の熱励起サイクルと結晶温度との関係を示すグラフである。

符号の説明

- [0016] 1. 筐体
2. 分極方向を揃えた異極像結晶
3. 結晶の加熱・冷却ステージ(熱励起手段)
4. 温度制御回路
5. 筐体へのガス導入管

6. 筐体からのガス導出管
7. オゾン濃度測定器
8. 9. ガス循環路
10. 11. 12. 13. 開閉弁
- A. B. C. D. E. 異極像結晶体
- A'B'C'D'E' 熱励起手段

発明を実施するための最良の形態

[0017] 以下本発明の実施例を図面に基いて説明する。

図1は本発明のオゾン発生方法及び装置の基本概念を示す実験例図で、1は大気を常圧状態で収容する筐体、2はタンタル酸リチウム(LiTaO₃)、ニオブ酸リチウム(LiNbO₃)などの異極像結晶体で、実験では直径75mm厚さ20mmの円柱状のブロック結晶を使用した。この結晶体は結晶成長させる段階でその分極方向が上面aが負の極性に揃うように作製した。3はこの結晶体の下面b(分極方向が正に帯電している面)に設置された加熱・冷却ステージで、ペルチエ素子などで構成される。4はこのペルチエ素子への電流制御回路で印加電圧の極性を切り換えることにより結晶体は加熱または冷却される。この加熱・冷却サイクル、加熱温度は制御回路4によって予め定めた条件にプログラム制御される。5は大気圧ガス(空気など)の供給管、6はオゾン化されたガスの取り出し管、7はオゾン濃度測定器で導管8、9を介して筐体1内と連通している。10、11、12、13はそれぞれの管路の開閉弁である。

[0018] 図の装置では、導管5から筐体内へ供給された空気は循環路8からオゾン測定器7を経て循環路9から再び筐体内へ還流するように構成されており、筐体内のオゾン濃度が所望の濃度になったことを検証した状態で弁11を開いて、ここから所望濃度のオゾンガスを滅菌室などオゾン処理を行う場所へ供給するようにした例である。

[0019] 図の装置を用いて、筐体内の大気雰囲気中にオゾンを生成させる操作について説明する。

分極方向を揃えた異極像結晶を、その負の電気面aを上側(大気側)に、正の面bを下側(加熱・冷却ステージ側)に向けて設置する。先ずペルチエ素子からなる加熱・冷却ステージ3の発熱面が、異極像結晶体の下面bになるように電流を印加し、結晶

体2を約200℃程度まで急速に加熱昇温する。次いでペルチエ素子への印加電流極性を切り換えて素子の吸熱面が結晶のb面に対向するようにし、結晶温度を強制的に常温付近まで低下させる。

[0020] この結晶の昇温・降温操作はペルチエ素子への電流制御回路4によって自動的に制御する。例えば最初約30分間結晶を加熱し次いで約90分の間に降温する操作を約2時間のサイクルで繰り返すように制御する。この加熱最高温度は結晶体のキュリー点付近を理想とするが、実用的には装置材料の耐熱温度以下(例えば250℃程度)に設定するのが効率的である。

[0021] 尚図において筐体1は、金属・強化プラスチック・FRPなど大気圧に耐える適当な部材で構成できるが、オゾンの吸着が少なくオゾンの強酸化性にも耐えうるものが望ましい。

[0022] 図2は、上記の操作による筐体1内で生成されたオゾンの濃度をオゾン濃度測定器7によって計測したデータで、縦軸は筐体内のオゾン濃度(ppb)、横軸は結晶体の加熱冷却時間(h)を示す。

[0023] 結晶体2を常温からカーブuに沿って約200℃まで加熱し、その後カーブdに沿って常温付近まで温度降下(自然冷却)させた場合、カーブの頂点p(200℃付近)では筐体内のオゾン濃度は6000ppbに達することが実証された。即ち約30分間結晶温度を上昇させる段階でオゾン生成が急速に進行し、その後約90分間に亘る温度下降段階では筐体内で生成するオゾン濃度は少なくなる。

[0024] 従って高濃度のオゾンを得たいときは、濃度計測値が6000ppbになったとき弁11を開いて出口管6からガスを取り出せばよく、それ以下でもよい場合は加熱開始後15分から60分程度まで出口弁11を開けておけばよいことになる。

[0025] 次に異極像結晶の温度変化に伴う高電界発生とこれによる大気圧下でのオゾン生成のメカニズムについて説明する。

分極方向を描えた異極像結晶をその負の電気面を上側(大気側)に、正の面を下側(加熱・冷却ステージ側)に設置した場合について、結晶の温度変化による高電界発生の原理とオゾン発生現象について説明する。

[0026] I、結晶温度が上昇過程(加熱工程)にあるとき

- [0027] 最初結晶温度を上昇させると、結晶の分極率が小さくなり負面の負の電荷密度が小さくなる。常温での平衡状態ではこの負面には負電荷と等量の正イオン(プロトン・ヒドロニウムイオン等)が吸着しており、温度上昇によって熱脱離速度は速くなるが分極率の低下速度の方が速いために、負面は結果的には前記正イオンによって正に帯電する。裏面の正の電気面側では、ステージ3の接地・非接地の如何に拘わらず、平均的には負に帯電する。
- [0028] これにより、結晶内では負面(上面a)から正の面(下面b)の方向に電気力線が生じ、結晶の外部では負面側から大気に向かって図1の電気力線 ϕ に示すように高電界が発生する。この電界は結晶温度の変化が大きい程(温度上昇勾配が大きい程)強い電界となる。
- [0029] 次にこの高電界によるオゾン発生メカニズムは次のようになる。
- (1)この強い電界によって結晶周辺の気体の一部が電離し、遊離した電子が結晶表面に衝突し、その静電エネルギー(運動エネルギーに転化)の大きさに応じた波長の連続X線および結晶元素の特性X線が発生する。本発明の場合、筐体内空間は大気圧であるので、前記電子の平均自由行程は短くなり(大気中の場合約70nm)、高電界であっても十分加速されない(運動エネルギーは小さい)ため、発生するX線の波長は非常に長くなりその大部分は軟X線となる。この軟X線は気体の圧力が高いため大気中でエネルギーは吸収され筐体外へ漏れることはなく、生体への危険性も少ない。
- [0030] (2)この軟X線が大気中の酸素分子に吸収されるので酸素分子が一部解離する。その結果大気中に励起状態の遊離酸素単原子が発生し、これが他の酸素イオンと会合してオゾンを生成する。一般に酸素の光子の吸収は紫外線波長で大きい、軟X線の光子はさらに大きいエネルギーを持っており、軟X線光子1個で複数の酸素分子を励起解離させるので、全体的にはこの軟X線によってオゾン生成効率が高まり、大気中で高濃度のオゾンを発生させることができる。
- [0031] (3)さらに、上記結晶による高電界によって結晶から熱解離したイオンや電子などの荷電粒子(熱イオン効果)が、結晶周辺のガス分子と衝突し放電が起こる。この放電によって結晶周辺で一種の大気圧プラズマ現象が生じ、大気中の酸素分子のオゾン

化が起こることも考えられる。この放電現象は気体圧が高く荷電粒子の平均自由行程が短いため結晶近辺でのみ発生するので、この付近で集中的にオゾン化が進行する。

[0032] 以上の理由により、結晶温度の上昇時には上記(1)(2)(3)の複合作用によって大気中でのオゾン化が効率的に進行する。

[0033] II、結晶温度が降下過程(冷却工程)にあるとき

結晶温度が降下する過程においても、オゾン化効率は若干低下するが同様にオゾン発生が進行する。

[0034] (4)温度降下時は結晶の分極率が大きくなり、負の電気面ではその負の電荷密度が高くなるので平均的にみて負に帯電する。裏側の正の面ではステージの接地の有無に関係なく平均的にみて正に帯電する。従って結晶内では正の面から負面の方向に電気力線(電界)が生じ、空間内では加熱・冷却ステージや筐体金属面の正電荷から結晶の負面に向かって電界が発生する。この電界によって前記同様大気中の気体分子の一部が電離し、この電子が筐体などに衝突してX線が発生する。しかし筐体内の圧力が高いためこの電子の飛翔行程は著しく制限され、一部のみが近辺の気体分子と衝突し、これから発生するX線によって気体分子が励起されオゾンを生成することになる。

[0035] 即ち温度上昇時と同様に、前記高電界によって大気中の酸素分子が解離され、発生した励起状態の酸素単原子が他の酸素イオンと会合しオゾンを生成することになる。

このように温度降下時においても若干のオゾン生成が進行するが、図2のグラフでも示されるようにその生成量は比較的少ない。

[0036] 以上、結晶の昇温・降温の両方の過程において、上記(1)から(4)の動作により大気中でオゾンを発生させることができるが、本発明者等の実験では、結晶温度の上昇時の方がオゾン発生量が格段に多くなることが実証された。

[0037] また、温度上昇時その温度勾配を大きくする程、即ち急激な温度変化を与える程オゾン生成効率が向上することも判明した。

[0038] 以上は、結晶の負の電気面を上側(大気側)に向けて配置した場合について説明

したが、結晶の分極方向を逆にして正の電気面を上側に向けて置いた場合は、温度上昇時と降下時で逆の現象が生じる。即ち温度降下段階でオゾン生成効率が良くなるが、温度降下の勾配はそれほど急峻にできないので、通常は負の電気面を上にして用いるのが効率的である。

- [0039] 一般に、オゾン生成量は気体圧が高い程多くなるが、衝突する荷電粒子の平均自由行程も小さくなるので、オゾン生成領域は圧力の増加に伴って狭くなる。従ってオゾンの使用目的に応じて適当な気体圧を選定すれば良く、また必要に応じて気体の攪拌機能などを付加して広域的にオゾン発生を促すようにしても良い。
- [0040] 図3は、前記による結晶の温度上昇時のオゾン発生効率に着目し、筐体内大気を連続的に効率よくオゾン化するようにした実施例である。
- [0041] 図中1は常圧大気を連続的に導入・導出するようにした筐体で、内部に5個の同一定格のタンタル酸リチウム (LiTaO_3) の異極像結晶体A B C D Eと、それぞれの熱励起手段A' B' C' D' E'を並べて設置し、各結晶体の加熱・冷却のタイミングを制御回路4によって時間差をもって制御するようにした実施例である。即ち熱励起の位相をずらせることにより、オゾン生成効率の高い状態を連続的に維持するようにした例である。
- [0042] 図4は、各結晶体A B C D Eの熱励起サイクルを示すグラフで、縦軸は結晶の温度、横軸は加熱・冷却の時間で、A" B" C" D" E"は各結晶体A B C D Eの加熱・冷却温度曲線を示す。
- [0043] 各結晶はグラフから判るように、約0.4時間で200℃まで加熱され約1.6時間で常温に戻るように制御され、それぞれ120/5分づつの時間差をもって加熱・冷却が繰り返される。これらの加熱・冷却制御は、制御回路4からの信号に基づいてペルチエ素子などの熱励起手段A' B' C' D' E'を介して各結晶ごとに位相をずらせて制御される。
- [0044] このようにすることにより、各結晶が順次オゾン化効率の良い温度上昇過程になるので、筐体内ではオゾン化が連続的に進行し、空気導入管5から導入された大気中の酸素は中断なく連続的にオゾン化され、出口管6から高濃度のオゾン化ガスとして取り出すことができる。

- [0045] 図の例では、5個の異極像結晶体を平面状に配置した例について説明したが、さらに多くの結晶体を平面的或いは立体的に配置してもよく、このようにすればより高濃度のオゾンガスを連続的に生成することができる。
- [0046] また熱励起手段としてペルチェ効果素子を利用することにより、加熱・冷却サイクルの周期や到達上昇温度を目的とするオゾン濃度や用途に応じて容易に且つ正確に調整することが可能となる。
- [0047] 尚図3の筐体1が金属製である場合は、発生したオゾンによって酸化・腐食するのを防止するとともに、これによるオゾンの消費を避けるために、点線fで示したように内側にフッ素樹脂コーティングをするか、適宜の酸化防止剤を使用するのが望ましい。
- [0048] 尚本発明実施例では、結晶の熱励起手段としてペルチェ素子による加熱・冷却装置を例示したが、ヒーター加熱・マイクロ波加熱やレーザー方式と各種冷媒機構とを組合わせても良く、また結晶自体に電気歪や機械的加圧を与えて分極を乱し電界を発生させる手段を併用することも可能である。
- [0049] 以上本発明は、予め分極方向を揃えた異極像結晶体を使用し、熱励起によって結晶内に発生する自発分極の変化に追従できない外部の電氣的平衡状態の乱れを誘起させ、これによって結晶内外に強電界を発生させることがオゾン発生メカニズムの基本概念であり、分極方向が不揃いの中和した結晶体では熱励起によってもオゾン生成に有効な高電界や荷電粒子の放電現象は得られない。
- [0050] また、結晶体に温度変化を付与することが重要であり、高い温度に維持しても一定温度であれば高電界は発生しないので、十分なオゾン生成効果は得られない。
- [0051] 分極方向の揃った結晶を得るには、結晶成長の段階でその成長過程を制御する方法や結晶を電氣的に処理して分極方向を揃える方法などが知られている。
- [0052] 以上のように本発明実施例では、結晶周辺の気体圧を常圧或いはそれ以上の高い圧力雰囲気中で、結晶の熱励起による電荷不均衡で解離した熱イオン(熱イオン効果)や遊離電子によって発生する軟X線や、高電界による酸素分子の解離・会合などの複合効果を利用してオゾンを生成するものであるが、結晶周辺の雰囲気が真空と違って常圧またはそれ以上の高圧雰囲気であるので、酸素濃度も高い状態にあり、また荷電粒子の平均自由行程も短くなるので結晶近辺での気体分子との衝突・

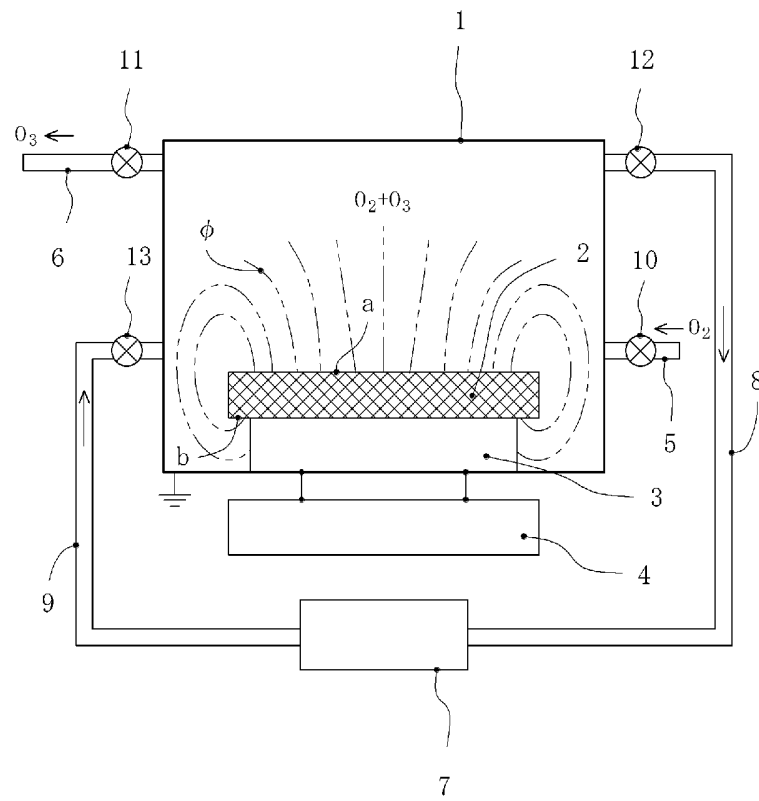
分子解離も起こり易くなり、分子間衝突による放電・プラズマ作用とも相俟って、酸素分子のオゾン化効率を高めることができたものである。さらに、当然ではあるが特別に酸素含有率の高いガスを発生部(筐体内)に導入することにより、より高濃度のオゾンガスが連続的に得られる。

[0053] 以上実施例は、比較的小型の簡易タイプのオゾン生成装置について例示したが、大型半導体プロセスや大型機器・大型部材の浄化など大量のオゾンを必要とする場合には、筐体を大型として結晶体の数を増やすことにより容易に対応できる。この場合真空雰囲気は全く必要でないので対応も簡単である。

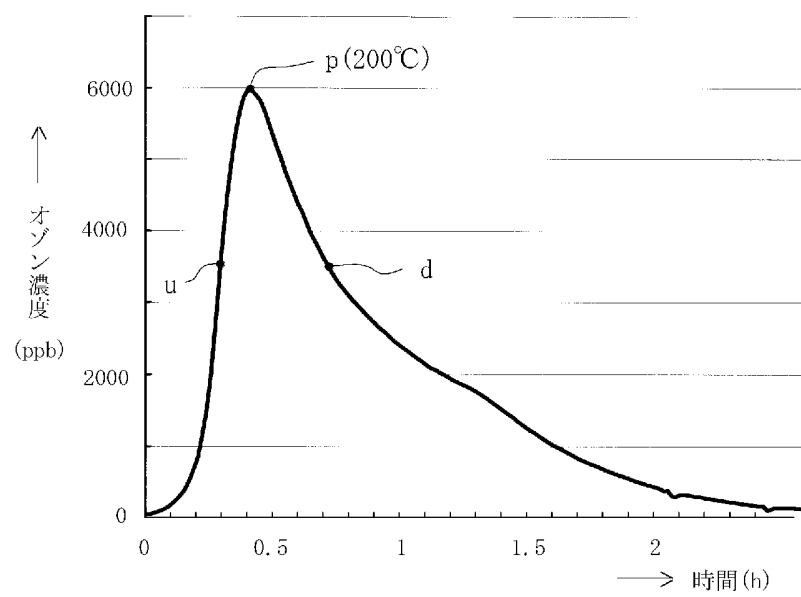
請求の範囲

- [1] 常圧以上の大気雰囲気中に、分極の向きを一方向に揃えた異極像結晶体を配置し、この異極像結晶体を周期的に加熱・冷却することにより当該結晶体付近の大気中に高電界を発生させ、この高電界によって発生する軟X線と、大気中の酸素分子の解離・再結合との複合作用によって筐体内の酸素分子をオゾン化することを特徴とする異極像結晶を用いたオゾン生成方法。
- [2] 結晶体の加熱・冷却温度を、常温から当該結晶体のキュリー温度未満の範囲に設定することを特徴とする請求項1に記載の異極像結晶を用いたオゾン生成方法。
- [3] 常圧以上の大気を封入した筐体内に、分極方向を一方向に揃えた異極像結晶体をその一方の極性側表面が直接大気に対向するように配置し、結晶体の他方側にこれを熱励起する手段を設け、この熱励起手段を介して前記結晶体の温度を周期的に昇降させることにより結晶体の周辺に高電界を発生させ、この高電界によって発生する軟X線と結晶周辺の荷電粒子の挙動を利用して筐体内の酸素分子をオゾン化することを特徴とする異極像結晶を用いたオゾン生成装置。
- [4] 異極像結晶体の一方の面にペルチエ効果素子を配置し、このペルチエ効果素子に印加する電流極性を周期的に切り替え制御する手段を併せ設け、これにより結晶体の温度を周期的に昇降させることを特徴とする請求項3に記載の異極像結晶を用いたオゾン生成装置。
- [5] 異極像結晶体を筐体内に複数個配置し、各結晶体をその温度昇降周期の位相をずらせて各別に熱励起することを特徴とする請求項3または4に記載の異極像結晶を用いたオゾン生成装置。
- [6] 筐体内へ酸素を含む気体(大気など)を連続的に導入する手段と、筐体内で生成されたオゾン含有気体を所望個所へ導出する手段と、筐体内のオゾン濃度を検出する手段と、このオゾン濃度検出手段の出力によって筐体からのオゾンガス導出量を制御する手段とを併せ設けたことを特徴とする請求項3～5の何れかに記載の異極像結晶を用いたオゾン生成装置。

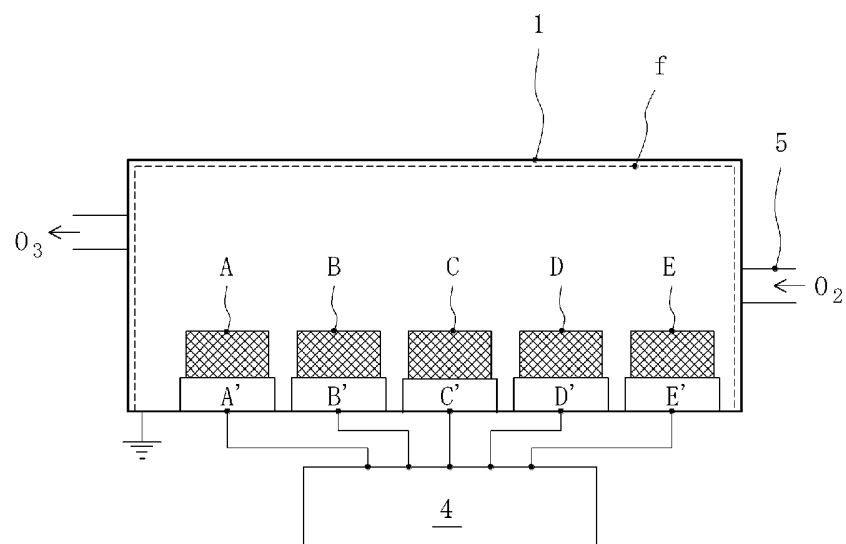
[図1]



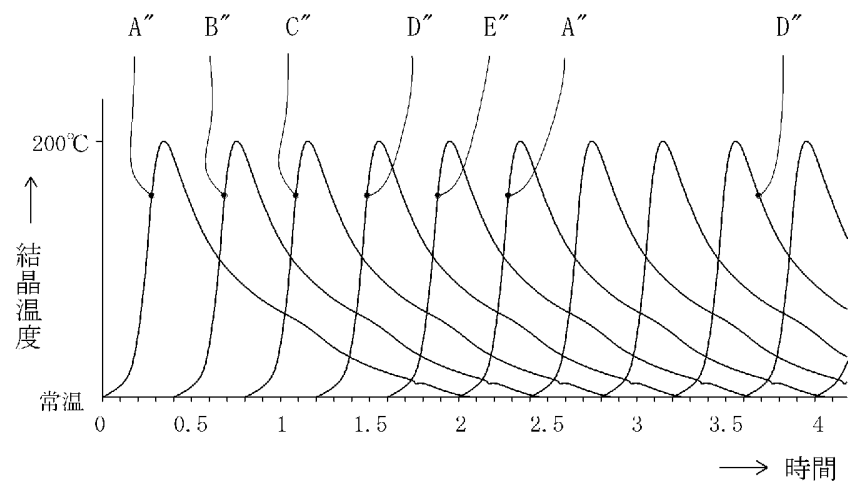
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B13/10 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B13/10, H05G2/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2005-281081 A (Kansai Technology Licensing Organization Co., Ltd.), 13 October, 2005 (13.10.05), Full descriptions & WO 2005/101923 A1	1-6
P, A	JP 2005-174556 A (Kansai Technology Licensing Organization Co., Ltd.), 30 June, 2005 (30.06.05), Full descriptions (Family: none)	1-6
A	Yoshikazu NAKANISHI, "Ikyokuzo Kessho LiNbO ₃ Aruiha LiTaO ₃ no Netsureiki ni yoru X-sen Hassei Kiko ni Tsuite", Jinko Kessho Toronkai Koen Yoshishu, 49th, 2004, pages 56 to 57	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2006 (07.06.06)

Date of mailing of the international search report
13 June, 2006 (13.06.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/310469

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Atsushi KONDO, "Bunkyo Shori o Hodokoshita LiNbO ₃ Tankessho no X-sen no Reiki", The Ceramic Society of Japan Nenkai Koen Yokoshu, 2005.03, page 167	1-6
A	US 3840748 A (Peter Fritz Braunlich), 08 October, 1974 (08.10.74), Full descriptions (Family: none)	1-6
A	JP 63-85004 A (Hiroshi KITAIDE), 15 April, 1988 (15.04.88), Page 1, lower right column, lines 12 to 15 (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B13/10(2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C01B13/10, H05G2/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)
JSTPlus (JDream2)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2005-281081 A (関西ティール・エル・オー株式会社) 2005. 10. 13, 明細書全体 & WO 2005/101923 A1	1-6
P, A	JP 2005-174556 A (関西ティール・エル・オー株式会社) 2005. 06. 30, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-6
A	中西義一, 異極像結晶 LiNbO ₃ あるいはLiTaO ₃ の熱励起による X 線発生機構について, 人工結晶討論会講演要旨集, 49th, 2004, p. 56-57	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 06. 2006

国際調査報告の発送日

13. 06. 2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

4 G

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	近藤淳, 分極処理をほどこした LiNbO_3 単結晶の X 線の励起, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, 2005. 03, p. 167	1-6
A	US 3840748 A (Peter Fritz Braunlich) 1974. 10. 08, 明細書全体 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 63-85004 A (北出弘) 1988. 04. 15, 第 1 頁右下欄第 1 2 ~ 1 5 行 (ファミリーなし)	1-6