(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4290169号
(P4290169)

(45)発行日　平成21年7月1日(2009.7.1)　(24)登録日　平成21年4月10日(2009.4.10)

| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
|---|---|---|---|---|---|
| C25B | 11/06 | (2006.01) | C25B | 11/06 | A |
| C25B | 1/30 | (2006.01) | C25B | 1/30 | |
| C02F | 1/46 | (2006.01) | C02F | 1/46 | Z |

請求項の数 2　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2006-45693(P2006-45693)
(22)出願日　平成18年2月22日(2006.2.22)
(65)公開番号　特開2007-16303(P2007-16303A)
(43)公開日　平成19年1月25日(2007.1.25)
審査請求日　平成19年8月10日(2007.8.10)
(31)優先権主張番号　特願2005-166786(P2005-166786)
(32)優先日　平成17年6月7日(2005.6.7)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000001889
三洋電機株式会社
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号
(74)代理人　100098361
弁理士　雨笠　敬
(72)発明者　金田　和博
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内
(72)発明者　池松　峰男
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内
(72)発明者　井関　正博
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電解用電極及びその電極を用いた過硫酸溶解水の生成方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
基体と、この基体の表面に形成された白金を含む導電性の中間層と、この中間層の表面にスパッタ法で形成された誘電体である表面層と、が層状に形成され、
前記誘電体は、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、又は酸化タングステンの何れかであり、
前記表面層の厚さは、４０ｎｍ以上１０００ｎｍ未満に形成されることを特徴とするオゾン生成用の電解用電極。
【請求項２】
硫酸イオンを含む水溶液を電解処理して過硫酸溶解水を生成する過硫酸溶解水の生成方法であって、
請求項１記載のオゾン生成用の電解用電極をアノードとして用いることを特徴とする過硫酸溶解水の生成方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、工業用又は民生用電解プロセスに使用される電解用電極及び当該電解用電極を用いた過硫酸溶解水の生成方法に関する。
【背景技術】
【０００２】

一般に、オゾンは非常に酸化力が強い物質であり、該オゾンが溶解した水、所謂オゾン水は上下水道や、食品等、又は、半導体デバイス製造プロセス等での洗浄処理への適用など幅広い洗浄殺菌処理での利用が期待されている。オゾン水を生成する方法としては、紫外線照射や放電により生成させたオゾンを水に溶解させる方法や、水の電気分解により水中でオゾンを生成させる方法などが知られている。

【０００３】

特許文献１には、紫外線ランプによりオゾンガスを生成するオゾン生成手段と水を貯水するタンクとを備え、生成したオゾンガスをタンク内の水に供給することでオゾン水を生成するオゾン水生成装置が開示されている。また、特許文献２には、水中にオゾンガスを効率よく溶解させるために、放電式のオゾンガス生成装置により生成したオゾンガスと水とをミキシングポンプにより所定の割合で混合するオゾン水生成装置が開示されている。

【０００４】

しかしながら、上記の如き紫外線ランプや放電式によりオゾンガスを発生させてこのオゾンガスを水中に溶解させてなるオゾン水生成方法では、オゾンガス生成装置やオゾンガスを水中に溶解させるための操作などが必要となり装置が複雑化しやすく、また生成したオゾンガスを水中に溶解させる方法であるため所望の濃度のオゾン水を高効率に生成することが困難であるという問題があった。

【０００５】

特許文献３には、上記のような問題を解決するための方法として、水の電気分解により水中でオゾンを生成させオゾン水を得る方法が開示されている。係る方法では、多孔質体又は網状体で形成された電極基材と白金族元素の酸化物等を含む電極触媒とを有して構成されるオゾン生成用電極と、このオゾン生成用電極を用いる。

【０００６】

他方、非常に強い酸化力を有する物質として過硫酸が知られている。この過硫酸は、半導体の洗浄や重合開始剤、酸化剤、漂白剤、写真処理剤、マンガンやクロムなどの試薬用酸化剤、分析試薬などにおいて広範に用いられる酸化剤である。一般に半導体の洗浄として硫酸を用いられるが、当該過硫酸は、硫酸よりも強い酸化力を有するため、硫酸よりも低い濃度で、且つ、少ない量にて効率的に洗浄を行うことが可能となる。

【０００７】

この過硫酸の製造方法としては、一般に電気化学的手法によるものが多く、例えば、過硫酸製造用電極として、白金リボンが使用される。しかしながら、当該白金リボンを用いた電解処理では、電解条件によって消耗量が大きくなり、不純物の混入による不都合や、電極交換を頻回に行わなければならないなどの不都合があった。

【０００８】

そこで、特許文献４に示される如く過硫酸の製造用電極として基体上に担持された導電性ダイアモンドを使用するものが開発されている。

【特許文献１】特開平１１－７７０６０号公報
【特許文献２】特開平１１－３３３４７５号公報
【特許文献３】特開２００２－８０９８６号公報
【特許文献４】特開２００１－１９２８７４号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

上述した如き水の電気分解によるオゾン水の生成方法では、白金族元素は標準的なアノード材料であり、有機物を含まない水系溶液中ではほとんど溶解しないという特徴があるが、オゾン生成用電極としてはオゾン生成効率が低く、高効率な電解法によるオゾン水生成を行うことは困難である。また、このような従来のオゾン生成用電極を用いた電解法によるオゾン水生成では、オゾン生成のために高電流密度での電気分解が必要であり、エネルギー消費量や電極寿命に問題がある。

【００１０】

また、上述した如き導電性ダイアモンドを使用した過硫酸の製造用電極では、電極自体の生産コストが高騰する問題があり、安価に、過硫酸を生成することが可能となる電極材料の開発が望まれていた。

【００１１】

そこで、本発明は従来の技術的課題を解決するために成されたものであり、低電流密度による水の電気分解によって、高効率にてオゾン水を生成することを可能とする電解用電極及び当該電極を用いた過硫酸溶解水生成方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明のオゾン生成用の電解用電極は、基体と、この基体の表面に形成され た白金を含む導電性の中間層と、この中間層の表面にスパッタ法で形成された誘電体である表面層と、が層状に形成され、前記誘電体は、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、又は酸化タングステンの何れかであり、前記表面層の厚さは、４０ｎｍ以上１０００ｎｍ未満に形成されることを特徴とする。

【００１９】

請求項２記載の発明の過硫酸溶解水の生成方法は、硫酸イオンを含む水溶液を電解処理して過硫酸溶解水を生成する過硫酸溶解水の生成方法であって、請求項１記載の電解用電極をアノードとして用いることを特徴とする。

【発明の効果】

【００２０】

本発明の電解用電極で電気分解を行うことで、低電流密度にて効率的にオゾンを生成することができる。

【００２８】

また本発明の過硫酸溶解水の生成方法によれば、硫酸イオンを含む水溶液を電解処理して過硫酸溶解水を生成する過硫酸溶解水の生成方法であって、本発明の電解用電極をアノードとして用いることにより、効率的に、過硫酸溶解水を生成することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００３０】

以下に、本発明の電解用電極の好適な実施の形態を図面を参照して説明する。図１は本発明の電解用電極１の平断面図である。

【００３１】

図１に示すように電解用電極１は、基体２と、当該基体２の表面に形成される中間層３と、当該中間層３の表面に形成される表面層４とから構成される。

【００３２】

本発明において基体２は、導電性材料として、例えば、白金（Ｐｔ）若しくは、タンタル（Ｔａ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ニオブ（Ｎｂ）などの金属やこれらの金属２種以上の合金、或いはシリコン（Ｓｉ）などにより構成される。特に、本実施例において用いられる基体２は、表面が格別に平坦であることが好ましいことから、表面が平坦に処理されたシリコンを用いる。

【００３３】

中間層３は、酸化し難い金属、例えば、白金、金（Ａｕ）、又は、導電性をもつ金属酸化物、例えば、酸化イリジウム、酸化パラジウム、又は、酸化ルテニウム、酸化物超伝導体など、若しくは、酸化しても導電性を有する金属として、白金族元素に含まれるルテニウム（Ｒｕ）、ロジウム（Ｒｈ）、パラジウム（Ｐｄ）、イリジウム（Ｉｒ）或いは、銀（Ａｇ）により構成される。尚、金属酸化物については、予め酸化物として中間層３が構成されたものに限定されるものではなく、電解することにより酸化されて金属酸化物とされたものについても含むものとする。本実施例では、中間層３は、白金により構成するものとする。尚、上記基体２を白金にて構成する場合には、基体２の表面も当然に白金にて構成されるため、当該中間層３を格別に構成する必要はない。ただし、係る基体２を白金にて構成した場合には、コストの高騰を招くことから、工業的には、当該基体２を低廉な

材料にて構成し、当該基体２の表面に貴金属等で構成される中間層３を形成することが好ましい。

【００３４】

また、表面層４は、前記中間層３を被覆するように当該中間層３と共に、誘電体により基体２の表面に層状に形成され、この表面層４は、所定厚み、本実施例では０より大きく２０００ｎｍ以下に構成される。尚、当該表面層４の厚みについては、詳細は後述するが、更に好ましくは、４０ｎｍ以上１０００ｎｍ未満の厚みとなるように形成されるものとする。

【００３５】

表面層４を構成する誘電体としては、酸化タンタル、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化タングステン、酸化ニオブなどが用いられる。

【００３６】

また、表面層４は、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）等のペロブスカイト型酸化物に代表されるような２種類以上の金属元素を含む酸化物や、酸化チタンと酸化タンタルのように結晶構造が異なる２種類以上の酸化物の混合体であってもよく、この場合にもこれらの酸化物の他に上記貴金属又は貴金属酸化物を含むものも用いることができる。

【００３７】

ここで酸化タンタルとは、結晶性のＴａＯ、$Ta_2O_5$や、このような酸化物に多少の酸素欠損が生じた$TaO_{1-X}$、$Ta_2O_{5-X}$、及び不定形（アモルファス状）の$TaO_X$等、タンタルと酸素が化合した物質全般を示すものである。また酸化アルミニウムとは$Al_2O_3$、$AlO_X$等、酸化チタンとは$TiO_2$、$Ti_2O_3$、ＴｉＯｘ等、酸化タングステンとは$WO_3$、ＷＯｘ等を示すものである。尚、上記表面層４を形成する誘電体としては、他に、$Na_2O$、ＮａＯｘ、ＭｇＯ、ＭｇＯｘ、$SiO_2$、ＳｉＯｘ、$K_2O$、ＫＯｘ、ＣａＯ、ＣａＯｘ、$Sc_2O_3$、ＳｃＯｘ、$V_2O_5$、ＶＯｘ、$CrO_2$、ＣｒＯｘ、$Mn_3O_4$、ＭｎＯｘ、$Fe_2O_3$、ＦｅＯｘ、ＣｏＯ、ＣｏＯｘ、ＮｉＯ、ＮｉＯｘ、ＣｕＯ、ＣｕＯｘ、ＺｎＯ、ＺｎＯｘ、ＧａＯ、ＧａＯｘ、$GeO_2$、ＧｅＯｘ、$Rb_2O_3$、ＲｂＯｘ、ＳｒＯ、ＳｒＯｘ、$Y_2O_3$、ＹＯｘ、$ZrO_2$、ＺｒＯｘ、$Nb_2O_5$、ＮｂＯｘ、$MoO_3$、ＭｏＯｘ、$In_2O_3$、ＩｎＯｘ、$SnO_2$、ＳｎＯｘ、$Sb_2O_5$、ＳｂＯｘ、$Cs_2O_5$、ＣｓＯｘ、ＢａＯ、ＢａＯｘ、$La_2O_3$、ＬａＯｘ、$CeO_2$、ＣｅＯｘ、$PrO_2$、ＰｒＯｘ、$Nd_2O_3$、ＮｄＯｘ、$Pm_2O_3$、ＰｍＯｘ、$Sm_2O_3$、ＳｍＯｘ、$Eu_2O_3$、ＥｕＯｘ、$Gd_2O_3$、ＧｄＯｘ、$Tb_2O_3$、ＴｂＯｘ、$Dy_2O_3$、ＤｙＯｘ、$Ho_2O_3$、ＨｏＯｘ、$Er_2O_3$、ＥｒＯｘ、$Tm_2O_3$、ＴｍＯｘ、$Yb_2O_3$、ＹｂＯｘ、$Lu_2O_3$、ＬｕＯｘ、$HfO_2$、ＨｆＯｘ、$PbO_2$、ＰｂＯｘ、$Bi_2O_3$、ＢｉＯｘ等が適用可能である。

【００３８】

次に、本発明の電解用電極の製造方法について図２のフローチャート図を参照して説明する。基体２としてシリコンを用いる。当該シリコンは、表面が非常に平坦なものを用いる。尚、本実施例では、基体２としてシリコンを用いるが、これ以外にも上述した如き導電性材料であって、好ましくは表面が平坦に処理されたものを用いてもよいものとする。

【００３９】

先ず初めに、ステップＳ１において前記シリコンの基体２を５％のフッ酸により前処理を行い、当該シリコン基体２の表面に形成された自然酸化膜の除去を行う。これにより、基体２の表面をより平坦な状態とする。その後、ステップＳ２において純水にて基体２の表面のリンスを行い、以降ステップＳ３及びステップＳ４において既存のスパッタ装置のチャンバー内に導入し、成膜を行う。

【００４０】

本実施例では、基体２への中間層３及び表面層４の形成は、ｒｆスパッタ法により実行する。本実施例では、中間層３は、白金により構成するため、最初のターゲットとして中間層構成材であるＰｔ（８０ｍｍφ）を用い、ｒｆパワーを１００Ｗ、Ａｒガス圧を０．９Ｐａ、基体２とターゲットとの間の距離を６０ｍｍとして、室温で２０分間成膜を実行する（ステップＳ３）。これにより、基体２の表面には、厚さ１００ｎｍ程度の中間層３

が形成される。

【００４１】

次に、中間層３が形成された基体２の表面に表面層４を形成する。本実施例では、表面層４は、タンタルにより構成するため、ターゲットを表面層構成材であるＴａに変更し、上記と同様の条件、即ち、ｒｆパワーを１００Ｗ、Ａｒガス圧を０．９Ｐａ、基体２とターゲットとの間の距離を６０ｍｍとして、室温で５～１８０分間成膜を実行する（ステップＳ４）。これにより、基体２の中間層３の表面には、厚さ７ｎｍ～１０００ｎｍ程度の表面層４が形成される。尚、これら中間層３及び表面層４の膜厚は、蛍光Ｘ線による評価により、Ｐｔ及びＴａの担持量を取得し、これに基づき厚さを換算することにより得たものである。

【００４２】

これにより、適切な厚さ、適切な量で、面内均一性高く、中間層３及び表面層４を形成することが可能となり、密着性の高い中間層３及び表面層４を形成することができるようになる。そのため、電解用電極１の耐久性を向上させることができる。

【００４３】

その後、当該中間層３及び表面層４が形成された基体２は、ステップＳ５においてマッフル炉において６００℃、大気雰囲気中にて３０分、熱焼成（アニール）が実行され、電解用電極１が得られる。これにより、中間層３の表面に形成された表面層４を構成する金属タンタルは、均一に酸化される。尚、当該熱焼成により金属タンタルが酸化され酸化タンタルとなるため、表面層４の厚さは、１４ｎｍ～２０００ｎｍ程度となる。また、本実施例では、スパッタ法による中間層３及び表面層４の形成後、当該熱焼成が行われ、電極１表面の酸化処理がなされるが、当該電極１を電解に使用した際に、電極表面の酸化が行われるため、当該熱焼成を実行しなくてもよいものとする。

【００４４】

上述した如く得られる電解用電極１は、表面層４は、すべて酸化されている。また、中間層３は、基体２のシリコンと、白金シリサイドを形成している。また、シリコンは、中間層３までで止まっており、表面層４の内部にまで拡散されていない。また、同様に、中間層３を構成する白金も表面層４内部にまでは到達していない。更にまた、表面層４は、中間層３の表面に非常に均一に分布しており、中間層３の表面全体に一様に層が形成される。これにより、電解用電極１の表面は、一様に表面層４にて覆われることから、基体２及び中間層３は、露出していない。そのため、表面層４には、隙間や亀裂などが形成されていないため、電解処理対象となる電解質が直接内部の中間層３や基体２にまで到達しない構成とされる。そのため、基体２が電解中に侵食されるような不都合を回避することができる。

【００４５】

尚、本実施例では、表面層４を誘電体のみで構成しているため、当該表面層４への貴金属又は貴金属酸化物の使用を削減することができ、コストの低廉化を図ることができる。

【００４６】

次に、上記実施例において製造された電解用電極１を用いた電解によるオゾン生成について図３を参照して説明する。図３は本実施例の電解用電極１を適用したオゾン水生成装置２０の概略説明図である。オゾン水生成装置２０は、処理槽２１と、上述した如きアノードとしての電解用電極１と、カソードとしての電極２２と、陽イオン交換膜２４と、電極１、２２に直流電流を印加する電源２５とから構成される。また、この処理槽２１内には、電解質溶液としての模擬水道水２３が貯溜される。

【００４７】

電解用電極１は、上述した如き製造方法により作製したものである。オゾン水生成装置２０に用いる電解用電極１は、表面層４の厚さが、約１４ｎｍ、約５６ｎｍ、約１７０ｎｍ、約７３０ｎｍ、約１８００ｎｍのものの合計５種類使用する。これにより、それぞれの電解用電極１をアノードとして用いた場合のオゾン生成量を測定することで、各電解用

電極１の評価を行う。

【００４８】

他方、カソードとしての電極２２には白金を用いる。これ以外にもシリコン基体２表面に白金を焼成した不溶性電極や白金－イリジウム系の電解用電極やカーボン電極などにより構成してもよいものとする。

【００４９】

陽イオン交換膜２４は、過酸化水素のような酸化剤に耐久性を有するフッ素樹脂系の膜により構成される。代表的な陽イオン交換膜として、デュポン社製の商品名Ｎａｆｉｏｎ１１５、１１７、３１５、３５０等のパーフルオロスルフォン酸系の膜があり、本実施例においても陽イオン交換膜２４として、Ｎａｆｉｏｎを使用するものとする。

【００５０】

また、本実施例において電解処理される電解質溶液は、水道水を模擬した水溶液であり、この模擬水道水２３の成分組成は、$Na^{+}$が５．７５ｐｐｍ、$Ca^{2+}$が１０．０２ｐｐｍ、$Mg^{2+}$が６．０８ｐｐｍ、$K^{+}$が０．９８ｐｐｍ、$Cl^{-}$が１７．７５ｐｐｍ、$SO_4^{2-}$が２４．５ｐｐｍ、$CO_3^{2-}$が１６．５ｐｐｍである。

【００５１】

以上の構成により、処理槽２１内に水温：１５℃の模擬水道水２３を陽イオン交換膜２４にて仕切られたアノード側及びカソード側にそれぞれ１５０ｍｌずつ、合計３００ｍｌ貯溜する。電解用電極１及び電極２２をそれぞれアノード側の模擬水道水及びカソード側の模擬水道水中に、陽イオン交換膜２４を挟んで浸漬させる。尚、本実施例における電解用電極１及び電極２２の面積は４０ｍｍ×２０ｍｍ（浸漬部３５ｍｍ×１５ｍｍ）、電極間距離は１０ｍｍとする。そして、電源２５により１００ｍＡ、電流密度２０ｍＡ／$cm^2$程度の定電流が電解用電極１及び電極２２に印加される。

【００５２】

尚、本実施例では電解用電極１によるオゾン生成量は、上記条件にて１分間電解後の模擬水道水２３中のオゾン濃度を比色法を用いて測定する。

【００５３】

次に、図４を用いて本実施例の電解用電極１における表面層４の厚さに対するオゾン生成量について説明する。図４は本実施例における上記５種類の電解用電極の上記同一条件下でのそれぞれの電解用電極１のオゾン生成量を示している。この図４における縦軸はオゾン生成量（ｍｇ／ｌ）であり、横軸は電解用電極１の表面層４の厚さ（ｎｍ）を示している。

【００５４】

この図４の実験結果によると、電解用電極１の表面層４の厚さが、約１８００ｎｍである場合には、オゾン生成量は０．０５ｍｇ／ｌ、約１４ｎｍである場合には、オゾン生成量は０．１２と微量であるが、４０ｎｍ以上１０００ｎｍ未満である場合に急激にオゾン生成量が増加した。実験結果では、表面層４の厚さが、約５６ｎｍでは０．２７５ｍｇ／ｌ、約１７０ｎｍでは０．２８ｍｇ／ｌ、約７３０ｎｍでは０．２５ｍｇ／ｌのオゾン生成量を示した。

【００５５】

一方、図５は上記電解用電極１の表面層４を構成する物質を酸化タンタル以外に、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化チタン及び酸化タングステンとした場合における実験結果について説明する。図５は上記５種類の物質それぞれについて、熱焼成（上記ステップＳ５）における温度に対するオゾンを対象とした電流効率を示した実験結果である。

【００５６】

尚、上記実験における各熱焼成温度は、３００℃、４００℃、５００℃、６００℃であり、いずれも表面層４の厚さは、５０ｎｍ前後である。各物質それぞれに対し４種類使用し、これにより、それぞれの電解用電極１をアノードとして用いた場合のオゾンを対象とした電流効率を測定することで、各電解用電極１の評価を行う。

【００５７】
また、カソードとしての電極２２には、上記図４における実験と同様に白金を用い、陽イオン交換膜２４は、Ｎａｆｉｏｎを用いる。電解処理される電解質溶液も、上記水溶液と同様の模擬水道水２３を用いる。
【００５８】
以上の構成により、処理槽２１内に水温＋１５℃の模擬水道水２３を陽イオン交換膜２４にて仕切られたアノード側及びカソード側にそれぞれ１５０ｍｌずつ、合計３００ｍｌ貯溜する。電解用電極１及び電極２２をそれぞれアノード側の模擬水道水及びカソード側の模擬水道水中に、陽イオン交換膜２４を挟んで浸漬させる。尚、本実施例における電解用電極１及び電極２２の面積は２．２５ｃｍ$^2$、電極間距離は１０ｍｍとする。そして、電源２５により５０ｍＡ、電流密度２２．２ｍＡ／ｃｍ$^2$程度の定電流が電解用電極１及び電極２２に印加される。上記条件にて１分間電解を行い、それぞれについて。
【００５９】
この図５の実験結果によると、電解用電極１の表面層４を酸化タンタルにて構成した場合には、焼成温度が３００℃のときのオゾンを対象とする電流効率は８．４％、４００℃のときの電流効率は９．６％、５００℃のときの電流効率は９．６％、６００℃のときの電流効率は１０．８％であった。電解用電極１の表面層４を酸化ニオブにて構成した場合には、焼成温度が３００℃のときのオゾンを対象とする電流効率は６．０％、５００℃のときの電流効率は６．０％、６００℃のときの電流効率は７．２％であった。電解用電極１の表面層４を酸化ジルコニウムにて構成した場合には、焼成温度が３００℃のときのオゾンを対象とする電流効率は７．８％、４００℃のときの電流効率は５．４％、５００℃のときの電流効率は６．６％、６００℃のときの電流効率は７．２％であった。電解用電極１の表面層４を酸化チタンにて構成した場合には、焼成温度が３００℃のときのオゾンを対象とする電流効率は６．０％、４００℃のときの電流効率は３．６％、５００℃のときの電流効率は６．０％、６００℃のときの電流効率は８．４％であった。電解用電極１の表面層４を酸化タングステンにて構成した場合には、焼成温度が３００℃のときのオゾンを対象とする電流効率は７．２％、４００℃のときの電流効率は１０．２％、５００℃のときの電流効率は９．６％、６００℃のときの電流効率は０．６％であった。
【００６０】
以上の実験結果より、電解用電極１の表面を構成する表面層４が金属ではない酸化タンタルや酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化タングステンなどにより構成された場合であっても、上述した如く電解質溶液の電気分解が可能であることが分かる。この理由としては、酸化タンタルや酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化タングステンなどにより構成される表面層４の厚さが上述した如く例えば４０ｎｍ程度と比較的薄いために、当該表面層４中の不純物準位を介して、或いは、Ｆｏｗｌｅｒ－Ｎｏｒｄｈｅｉｍトンネルにより電子が導電性材料にて構成される中間層３にまで移動したためと考えられる。
【００６１】
また、上述した如き図４に示される実験では、電解時における電極間の電圧は、約９０Ｖであった（表面層４の厚さが５６ｎｍの電極を使用）。これは、当該電解用電極１を白金シリサイドのみで構成した場合における電解時の電極間電圧が、約７５Ｖであるのに対し、著しく大きな値には至っていない。また、本発明の電解用電極１を使用した場合におけるオゾン生成効率は、白金シリサイドにより構成される電極を使用した場合に比して高い。
【００６２】
通常、金属電極を電解用電極として使用した場合、アノードにおける電極反応が、フェルミ準位直上の空の準位が電解質から電子を受け取ることにより生起する。これに対し、本発明における誘電体により構成される表面層４を形成した電解用電極１を使用した場合、フェルミ準位よりバンドギャップの半分程度高いエネルギーレベルにある伝導体の底付近の空の準位が電解質から電子を受け取ることにより生起する。

【００６３】
そのため、本発明における電解用電極１を使用した場合、白金シリサイド電極を使用した場合に比して、より高いエネルギーレベルでの電子の移動が起こって電極反応を生起するためにオゾンの生成効率が上昇するものと考えられる。
【００６４】
これにより、当該電解用電極１の誘電体により構成される表面層４を０より大きく２００ｎｍ以下に形成することで、低電流密度であっても高効率にてオゾンを生成させることが可能となる電極を得ることができる。また、特に、表面層４を４０ｎｍ以上１０００ｎｍ未満の厚さにて構成することにより、より一層、顕著に低電流密度であっても高効率にてオゾンを生成させることが可能となる。
【００６５】
また、本実施例では、中間層３及び表面層４を形成する基体２は、表面が平坦な材料にて構成することにより、基体２の表面に均一に中間層３及び表面層４を形成することができる。そのため、各層３又は４の厚さが、電極表面に対し均一に形成されることで電解用電極１の表面全体に対して一様な電気伝導を実現することができる。これにより、電極表面全体における電気伝導のバラツキを抑制することができ、オゾン生成効率の向上を図ることができる。
【００６６】
また、本実施例では、中間層３及び表面層４は、スパッタ法により基体２の表面に形成されていることから、より均一に基体２の表面に層を形成することができる。これによっても、そのため、基体２の表面の全体に厚さが均一な中間層３及び表面層４を構成することが可能となるため、電極表面全体に対して一様に電気伝導を行うことができるようになり、オゾン生成効率の向上を図ることができるようになる。また、係る場合は、基体２の表面を平坦とする処理が多少不十分な場合であっても、スパッタ法では、層を形成する面全体に対し、一様な厚さにて層を形成することが可能であるため、これによっても、電極表面全体に対して一様に電気伝導を行うことができるようになる。
【００６７】
尚、中間層３及び表面層４の形成方法としては、本実施例の如きスパッタ法に限られるものではなく、例えば、ＣＶＤ法、蒸着法、イオンプレーティング法、メッキ法などであっても良いものとする。
【００６８】
尚、実験に使用した表面層４の材料は、酸化タンタルや酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化タングステンなどを使用しているが、これ以外にも、酸化アルミニウムなどによっても、低電流密度において顕著に高いオゾン生成効率が見られる。
【００６９】
また、上述した如く本実施例では、シリコンにて構成される基体２に、少なくとも難酸化性の金属、又は、導電性を有する金属酸化物、若しくは、酸化しても導電性を有する金属のいずれかを含む中間層３を形成し、更に当該中間層３の表面に上述した如き表面層４を構成することで電解用電極１を形成しているが、基体２を中間層３と同様の材料、即ち、少なくとも難酸化性の金属、又は、導電性を有する金属酸化物、若しくは、酸化しても導電性を有する金属のいずれかを含む材料にて構成する場合には、格別に中間層３を形成しなくても同様にオゾンを効率的に生成することができる電極を構成することができる。ただし、本発明の如く基体２に上記材料にて構成される中間層３を被覆形成することにより、同様に効率的にオゾンを生成することができる電極１を低廉な生産コストにて実現することが可能となる。
【００７０】
次に、上記実施例において製造された電解用電極１を用いた電解による過硫酸（ペルオキソ二硫酸：$H_2S_2O_8$）の生成について図６を参照して説明する。図６は本実施例の電解用電極１を適用した過硫酸溶解水生成装置３０の概略説明図である。過硫酸溶解水生成装置３０は、処理槽３１と、上述した如きアノードとしての電解用電極１と、カソードと

しての電極３２と、陽イオン交換膜３４と、電極１、３２に直流電流を印加する電源３５とから構成される。また、この処理槽３１内には、陽イオン交換膜３４を挟んでアノード側には、硫酸イオンを含む電解質溶液として０．１Ｍの硫酸（電解質溶液３３）が貯溜される。

【００７１】

電解用電極１は、上述した如き製造方法により作製したものである。過硫酸溶解水生成装置３０に用いる電解用電極１は、表面層４に含まれる誘電体としての酸化物は、酸化タンタルが用いられるものとし、当該表面層４の膜の厚さは、０より大きく２０００ｎｍ以下、好ましくは、４０ｎｍ以上１０００ｎｍ未満の厚さにて構成する。尚、本実施例では、約５６ｎｍのものを使用する。

【００７２】

他方、カソードとしての電極３２には白金を用いる。これ以外にもシリコン基体２表面に白金を焼成した不溶性電極や白金－イリジウム系の電解用電極やカーボン電極などにより構成してもよいものとする。

【００７３】

陽イオン交換膜３４は、所定の酸化剤に耐久性を有するフッ素樹脂系の膜により構成される。代表的な陽イオン交換膜として、デュポン社製の商品名Ｎａｆｉｏｎ１１５、１１７、３１５、３５０等のパーフルオロスルフォン酸系の膜があり、本実施例においても陽イオン交換膜３４として、Ｎａｆｉｏｎを使用するものとする。

【００７４】

以上の構成により、処理槽３１内に０．１Ｍ硫酸（電解質溶液３３）を陽イオン交換膜３４にて仕切られたアノード側及びカソード側のそれぞれに貯溜し、電解用電極１及び電極３２をそれぞれアノード側の電解質溶液３３及びカソード側の電解質溶液３３中に、陽イオン交換膜３４を挟んで浸漬させる。その後、電源３５により、電極１、３２に直流電流を印加し、電解質溶液３３を電解する。

【００７５】

通常、電解用電極を用いて水の電気分解を行うと、アノード側では、酸素ガスが生成する（反応Ａ）。また、電解用電極の材料を選択することで酸素の他にも、オゾンや過酸化水素が生成する（反応Ｂ及び反応Ｃ）。以下、反応Ａ乃至Ｃを示す。

反応Ａ　$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$

反応Ｂ　$3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e^-$

反応Ｃ　$2H_2O \rightarrow H_2O_2 + 2H^+ + 2e^-$

【００７６】

本発明における電解用電極１をアノードとして硫酸イオンを含む電解質溶液３３の電気分解を行うと、アノード側では、過硫酸が生成される（反応Ｄ）。尚、電解質溶液３３に亜硫酸イオンが含まれている場合にも同様に過硫酸イオンが生成される（反応Ｅ）。以下、反応Ｄ及びＥを示す。

反応Ｄ　$2SO_4^{2-} \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2e^-$

反応Ｅ　$2HSO_4^- \rightarrow S_2O_8^{2-} + 2H^+ + 2e^-$

【００７７】

これは、通常の電解用電極は、電位窓が狭いため、理論電解電圧の低いアノード側の反応、特に、酸素生成反応が優先的に生起する。他方、本実施例における電解用電極１は、極端に電位窓が広く、酸素生成反応に対する活性過電圧が非常に高いことから酸素生成反応に優先して、目的の酸化反応、即ち、本実施例では、電解質溶液３３に含まれる硫酸イオンの酸化反応が進行する。これにより、硫酸イオンを含有する水溶液を電解処理することで過硫酸溶解水を得ることができる。

【００７８】

一方、図７は、定電位電解装置（ポテンシオスタット）を用いて、アノードを構成する電解用電極１の電位を時間と共に変化させることで、当該電解用電極１により電解質溶液３３を電解したときの電流－電位曲線（サイクリックボルタモグラム）である。尚、図８

は図７と対比するために示される過塩酸を含む電解質溶液を電解したときの電流－電位曲線である。

【００７９】

図７に示す硫酸イオンを含有する電解質溶液３３を電解した場合における電流－電位曲線によると、電位が３．５Ｖ付近に酸素の生成ピークが示されており、当該酸素の生成ピークに至るまでの２．５Ｖ付近に化学反応ピークが示されている。当該電解質溶液３３には、硫酸及び水以外の物質は含有されていないことから、硫酸イオンの酸化反応があったことがわかる。尚、図８に示される電流－電位曲線は、過塩酸を含む電解質溶液を電解したものであり、当該電流－電位曲線では、酸素の生成ピーク以外に化学反応ピークが示されていない。これら図７及び図８を対比することによっても、図７には、酸素生成ピーク以外に化学反応ピークが示されていることが明らかである。

【００８０】

従って、アノードを構成する電解用電極１の電位を当該化学反応ピークが示される２．５Ｖ付近に固定することにより、硫酸イオンを含む溶液、即ち、電解質溶液３３を電解処理することにより、高い電流効率で過硫酸を生成することができる。

【００８１】

このように、非常に強い酸化力を有する過硫酸を使用現場において、硫酸イオンを含む水溶液を電解処理することで、効率的に生成することが可能となることから、運搬や保管等を行うことによる危険性を回避することができる。そのため、硫酸等に比べて非常に酸化力の強い過硫酸を半導体の洗浄や重合開始剤、酸化剤、漂白剤、写真処理剤、マンガンやクロムなどの試薬用酸化剤、分析試薬などとして用いやすくなる。特に、半導体の洗浄において、当該過硫酸溶解水を使用する際には、従来に比して低い濃度、少量にて目的を達成することが可能となるため、洗浄に要した溶液の量を減少させることができ、排水処理の簡素化を図ることができるようになる。

【００８２】

また、本実施例における過硫酸の生成を実現することができる電解用電極１は、基体２を構成するシリコンと、中間層３を構成する白金と、表面層４を構成する酸化タンタルにより構成されるものであるため、従来の導電性ダイアモンドを使用した電極と比して、安価に製造することが可能となり、生産コストの低廉化を図ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【００８３】

【図１】本発明の電解用電極の概略断面図である。

【図２】本発明の電解用電極の製造方法のフローチャート図である。

【図３】本発明のオゾン水生成装置の概略説明図である。

【図４】図３のオゾン水生成装置における本発明の電極の表面層の厚さに対するオゾン生成量を示す図である。

【図５】各電解用電極の焼成温度に対するオゾンを対象とした電流効率を示す図である。

【図６】過硫酸溶解水生成装置の概略説明図である。

【図７】硫酸イオンを含む電解質溶液を電解した場合の電流－電位曲線である。

【図８】過塩酸を含む電解質溶液を電解した場合の電流－電位曲線である。

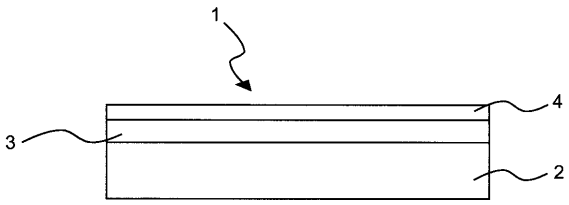
【符号の説明】

【００８４】

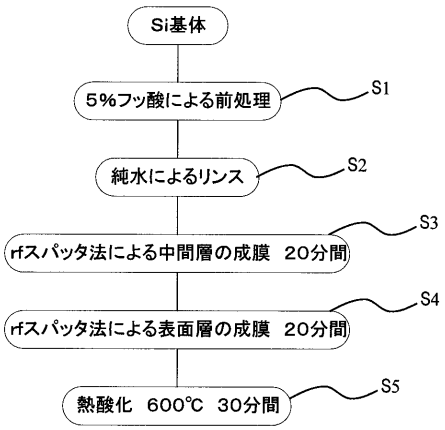
１　電解用電極
２　基体
３　中間層
４　表面層
２０　オゾン水生成装置
２１、３１　処理槽
２２、３２　電極
２３　模擬水道水

２４、３４　陽イオン交換膜
２５、３５　電源
３０　過硫酸溶解水生成装置
３３　電解質溶液

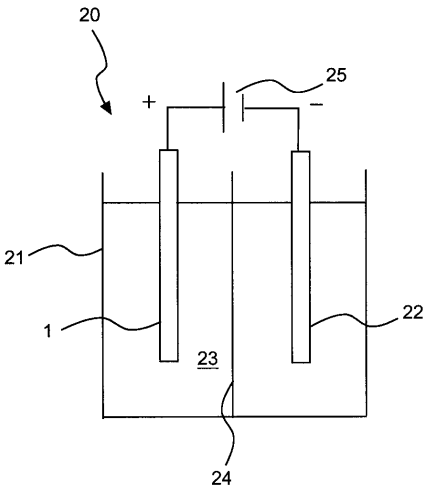
【図１】



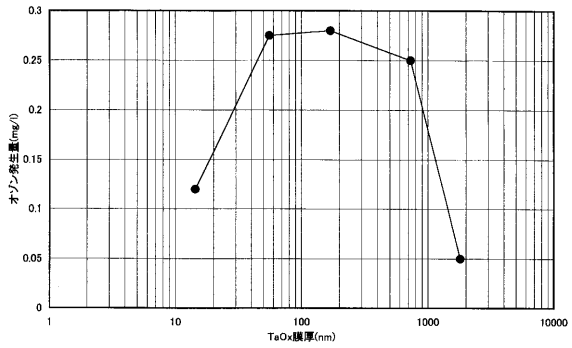

【図２】



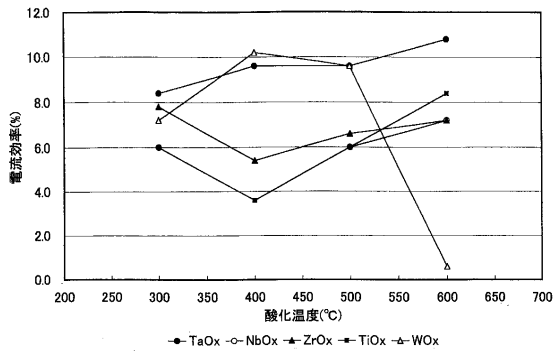

【図３】



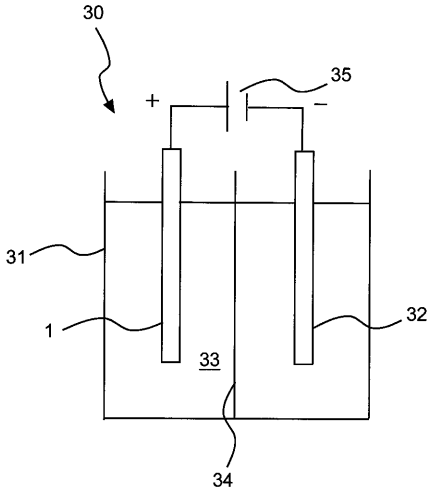
【図４】


オゾン発生量(mg/l)
TaOx膜厚(nm)

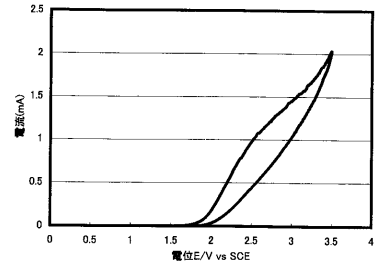
【図５】


電流効率(%)
酸化温度(℃)
TaOx NbOx ZrOx TiOx WOx

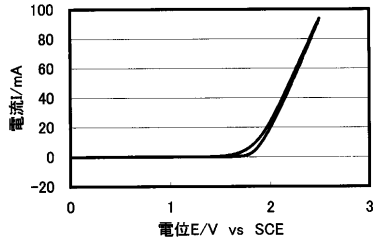
【図６】


30
35
+
−
31
1
32
33
34

【図７】


電流(mA)
電位E/V vs SCE

【図８】


電流I/mA
電位E/V vs SCE

フロントページの続き

(72)発明者　樂間　毅
大阪府守口市京阪本通２丁目５番５号　三洋電機株式会社内

審査官　市枝　信之

(56)参考文献　特開平０２－２４７３９２（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２４０９８７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ２５Ｂ　１／００－　９／０４，９／１０
１１／００－１１／１８，
１３／００－１５／０８
Ｃ２３Ｃ　１４／００－１４／５８，
Ｃ０２Ｆ　１／４６－　１／４８