(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年7月1日(01.07.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/131817 A1

(51) 国際特許分類:
C25B 1/24 (2021.01) *C25B 9/00* (2021.01)
C25B 11/04 (2021.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/046389

(22) 国際出願日： 2020年12月11日(11.12.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-238478 2019年12月27日(27.12.2019) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (**SHOWA DENKO K.K.**) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 Tokyo (JP).

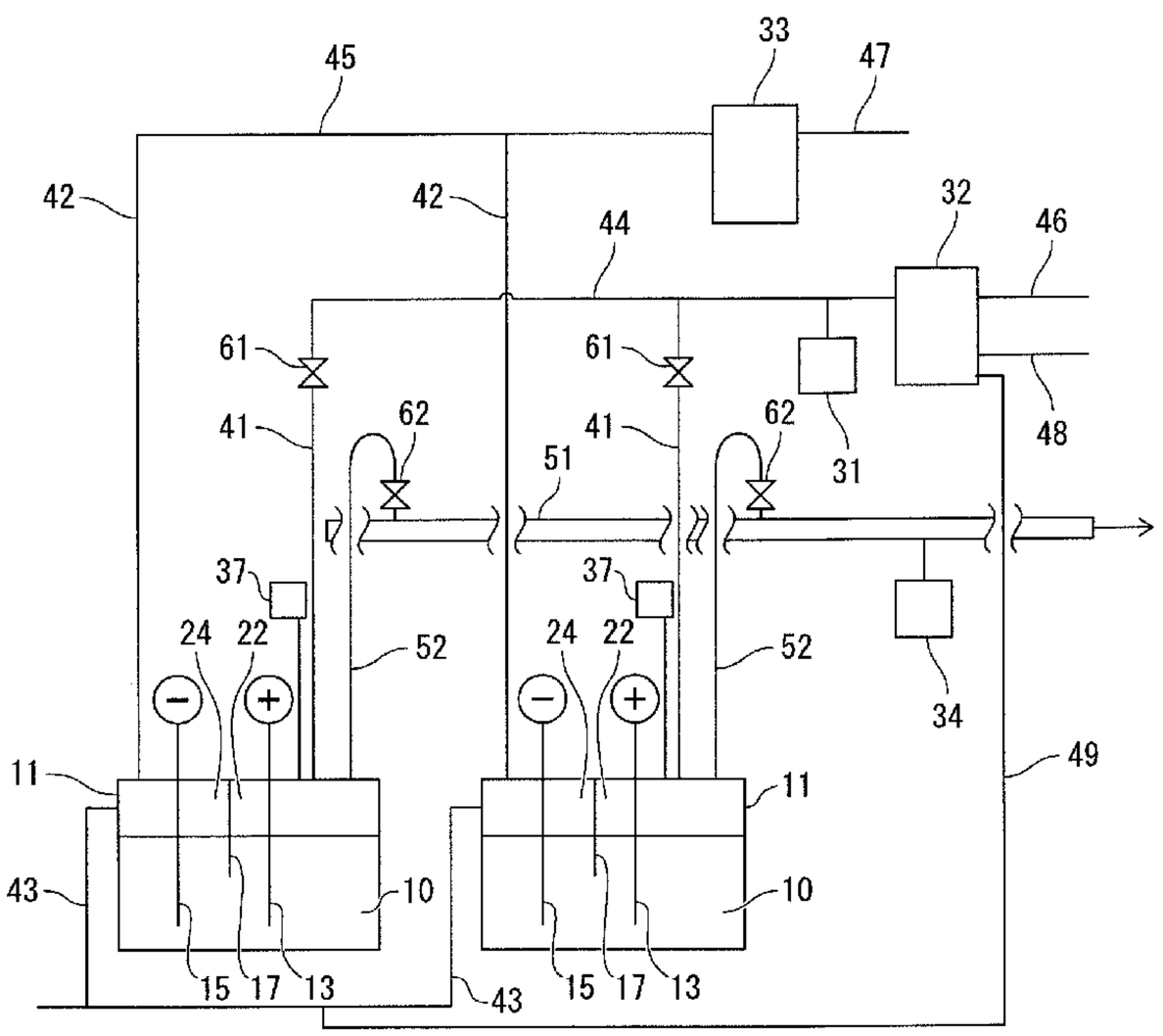
(72) 発明者: 三神 克己 (**MIKAMI Katsumi**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 福地 陽介(**FUKUCHI Yohsuke**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 小林 浩(**KOBAYASHI Hiroshi**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田中 秀▲てつ▼, 外 (**TANAKA Hidetetsu** et al.); 〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目３番１号 城山トラストタワー３２階 特許業務法人日栄国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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, AO, AT, AU, AZ,

(54) **Title:** FLUORINE GAS MANUFACTURING METHOD AND FLUORINE GAS MANUFACTURING DEVICE

(54) 発明の名称： フッ素ガスの製造方法及びフッ素ガス製造装置



(57) **Abstract:** Provided is a fluorine gas manufacturing method that can suppress blockage of piping and valves by mist. Fluorine gas is manufactured by a method that comprises: an electrolysis step in which electrolysis of an electrolyte is performed in the interior of an electrolytic cell; a sound intensity measurement step in which the intensity of sound produced near an anode in the interior of the electrolytic cell is measured; and an air feed step in which a fluid produced in the interior of the electrolytic cell during electrolysis of the electrolyte is fed from the interior of the electrolytic cell to

［続葉有］

WO 2021/131817 A1

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

an external section via a channel. In the air feed step, the channel through which the fluid flows is switched in accordance with the intensity of the sound measured in the sound intensity measurement step. If the intensity of the sound measured in the sound intensity measurement step is at or below a reference value set in advance, the fluid is fed into a first channel through which the fluid is fed from the interior of the electrolytic cell to a first external section, and if the intensity of the sound is above the reference value set in advance, the fluid is fed into a second channel through which the fluid is fed from the interior of the electrolytic cell to a second external section. The reference value set in advance is in the range 10–60 dB.

(57) 要約:ミストによる配管やバルブの閉塞を抑制することができるフッ素ガスの製造方法を提供する。電解槽内で電解液の電気分解を行う電解工程と、電気分解時に電解液の電気分解にともなって電解槽の内部の陽極の近傍で発生する音の強さを測定する音強さ測定工程と、電解液の電気分解時に電解槽の内部で生じた流体を電解槽の内部から外部へ流路を介して送る送気工程と、を備える方法によりフッ素ガスを製造する。送気工程においては、音強さ測定工程で測定された音の強さに応じて流体を流す流路を切り替え、音強さ測定工程で測定された音の強さが、予め設定された基準値以下である場合は、電解槽の内部から第１の外部へ流体を送る第１流路に流体を送り、予め設定された基準値よりも大きい場合は、電解槽の内部から第２の外部へ流体を送る第２流路に流体を送るようになっている。予め設定された基準値は１０ｄＢ以上６０ｄＢ以下である。

明　細　書

発明の名称 ： フッ素ガスの製造方法及びフッ素ガス製造装置

技術分野

[0001]　本発明はフッ素ガスの製造方法及びフッ素ガス製造装置に関する。

背景技術

[0002]　フッ素ガスは、フッ化水素及び金属フッ化物を含有する電解液を電気分解することによって合成（電解合成）することができる。電解液の電気分解によってフッ素ガスとともにミスト（例えば電解液のミスト）も発生するため、電解槽から送り出されたフッ素ガスにはミストが同伴する。フッ素ガスに同伴したミストは粉体となり、フッ素ガスの送気に使用される配管やバルブを閉塞させるおそれがある。そのため、フッ素ガスを製造する運転を中断又は停止せざるを得ない場合があり、電解法によるフッ素ガスの製造における連続運転の支障になっていた。

ミストによる配管やバルブの閉塞を抑制するために、特許文献１には、ミストを同伴するフッ素ガス又は当該ガスが通過する配管を、電解液の融点以上に加熱する技術が開示されている。また、特許文献２には、ミストを粗取りする空間であるガス拡散部と、ミストを吸着させるための充填材を収容する充填材収容部と、を有するガス生成装置が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許公報　第５５８４９０４号

特許文献2：日本国特許公報　第５９１９８２４号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　しかしながら、ミストによる配管やバルブの閉塞をより効果的に抑制することができる技術が望まれていた。

本発明は、ミストによる配管やバルブの閉塞を抑制することができるフッ

素ガスの製造方法及びフッ素ガス製造装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0005] 前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の［１］～［５］の通りである。

［１］ フッ化水素及び金属フッ化物を含有する電解液を電気分解してフッ素ガスを製造するフッ素ガスの製造方法であって、

電解槽内で前記電気分解を行う電解工程と、

前記電気分解時に前記電解液の電気分解にともなって前記電解槽の内部の陽極の近傍で発生する音の強さを測定する音強さ測定工程と、

前記電解液の電気分解時に前記電解槽の内部で生じた流体を前記電解槽の内部から外部へ流路を介して送る送気工程と、

を備え、

前記送気工程においては、前記音強さ測定工程で測定された前記音の強さに応じて前記流体を流す流路を切り替え、前記音強さ測定工程で測定された前記音の強さが、予め設定された基準値以下である場合は、前記電解槽の内部から第１の外部へ前記流体を送る第１流路に前記流体を送り、前記予め設定された基準値よりも大きい場合は、前記電解槽の内部から第２の外部へ前記流体を送る第２流路に前記流体を送るようになっており、

前記予め設定された基準値は１０ｄＢ以上６０ｄＢ以下の範囲内の数値であるフッ素ガスの製造方法。

[0006] ［２］ 前記金属フッ化物は、カリウム、セシウム、ルビジウム、及びリチウムから選ばれる少なくとも１種の金属のフッ化物である［１］に記載のフッ素ガスの製造方法。

［３］ 前記電気分解において使用する陽極が、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボン、グラファイト、及びグラッシーカーボンから選ばれる少なくとも１種の炭素材料で形成された炭素質電極である［１］又は［２］に記載のフッ素ガスの製造方法。

［４］ 前記電解槽は、前記電気分解において使用する陽極又は陰極で発生

した気泡が前記電解液中を鉛直方向に上昇し、前記電解液の液面に到達可能な構造を有する［１］～［３］のいずれか一項に記載のフッ素ガスの製造方法。

[0007] ［５］　フッ化水素及び金属フッ化物を含有する電解液を電気分解してフッ素ガスを製造するフッ素ガス製造装置であって、

前記電解液を収容し前記電気分解が行われる電解槽と、

前記電気分解時に前記電解液の電気分解にともなって前記電解槽の内部の陽極の近傍で発生する音の強さを測定する音強さ測定部と、

前記電解液の電気分解時に前記電解槽の内部で生じた流体を前記電解槽の内部から外部へ送る流路と、

を備え、

前記流路は、前記電解槽の内部から第１の外部へ前記流体を送る第１流路と、前記電解槽の内部から第２の外部へ前記流体を送る第２流路と、を有するとともに、前記音強さ測定部で測定された前記音の強さに応じて前記流体を流す流路を前記第１流路又は前記第２流路に切り替える流路切り替え部を有しており、

前記流路切り替え部は、前記音強さ測定部で測定された前記音の強さが、予め設定された基準値以下である場合は、前記電解槽の内部から前記第１流路に前記流体を送り、前記予め設定された基準値よりも大きい場合は、前記電解槽の内部から前記第２流路に前記流体を送るようになっており、

前記予め設定された基準値は１０ｄＢ以上６０ｄＢ以下の範囲内の数値であるフッ素ガス製造装置。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、フッ化水素及び金属フッ化物を含有する電解液を電気分解してフッ素ガスを製造する際に、ミストによる配管やバルブの閉塞を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一実施形態に係るフッ素ガス製造装置において平均粒子径測定

部として使用される光散乱検出器の一例を説明する模式図である。

[図2]本発明の一実施形態に係るフッ素ガス製造装置の一例を説明する概略図である。

[図3]図２のフッ素ガス製造装置においてミスト除去部として使用されるミスト除去装置の一例を説明する模式図である。

[図4]図２のフッ素ガス製造装置の第１変形例を説明する概略図である。

[図5]図２のフッ素ガス製造装置の第２変形例を説明する概略図である。

[図6]図２のフッ素ガス製造装置の第３変形例を説明する概略図である。

[図7]図２のフッ素ガス製造装置の第４変形例を説明する概略図である。

[図8]図２のフッ素ガス製造装置の第５変形例を説明する概略図である。

[図9]図２のフッ素ガス製造装置の第６変形例を説明する概略図である。

[図10]図２のフッ素ガス製造装置の第７変形例を説明する概略図である。

[図11]図２のフッ素ガス製造装置の第８変形例を説明する概略図である。

[図12]図２のフッ素ガス製造装置の第９変形例を説明する概略図である。

[図13]図２のフッ素ガス製造装置の第１０変形例を説明する概略図である。

[図14]参考例１において、陽極で発生した流体に含まれるミストの粒子径分布を示すグラフである。

[図15]参考例１において、ミストの平均粒子径と陽極で発生したミストの量との相関性を示すグラフである。

[図16]参考例１において、ミストの平均粒子径と電解槽の内部の陽極の近傍で発生した破裂音の強さとの関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の一実施形態について以下に説明する。なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

[0011] 本発明者らは、フッ素ガスの電解合成において配管やバルブの閉塞を引き起こすミストについて鋭意検討を行った。本発明における「ミスト」とは、

電解液の電気分解によって電解槽でフッ素ガスとともに発生する液体の微粒子や固体の微粒子のことである。具体的には、電解液の微粒子、電解液の微粒子が相変化した固体の微粒子、及び、電解槽を構成する部材（電解槽を形成する金属、電解槽用のパッキン、炭素電極など）とフッ素ガスが反応して生じた固体の微粒子のことである。

[0012] 本発明者らは、電解液の電気分解時に電解槽の内部で生じた流体に含まれるミストの平均粒子径を測定し、ミストの平均粒子径が経時的に変化していることを確認した。また、鋭意検討の結果、ミストの平均粒子径と電気分解時に電解液の電気分解にともなって電解槽の内部の陽極の近傍で発生する音の強さとに相関性があることを見出し、さらに、ミストの平均粒子径と流体を送る配管やバルブの閉塞の起こりやすさとの間に相関性があることを見出した。そして、上記音の強さに応じて、電解槽の内部で生じた流体を送るための流路を工夫することによって、配管やバルブの閉塞を抑制することができ、フッ素ガスを製造する運転の中断や停止の頻度を低減することができることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の一実施形態について、以下に説明する。

[0013] 本実施形態のフッ素ガスの製造方法は、フッ化水素及び金属フッ化物を含有する電解液を電気分解してフッ素ガスを製造するフッ素ガスの製造方法であって、電解槽内で電気分解を行う電解工程と、電気分解時に電解液の電気分解にともなって電解槽の内部の陽極の近傍で発生する音の強さを測定する音強さ測定工程と、電解液の電気分解時に電解槽の内部で生じた流体を電解槽の内部から外部へ流路を介して送る送気工程と、を備える。

[0014] 送気工程においては、音強さ測定工程で測定された音の強さに応じて、流体を流す流路を切り替えるようになっている。すなわち、音強さ測定工程で測定された音の強さが、予め設定された基準値以下である場合は、電解槽の内部から第１の外部へ流体を送る第１流路に流体を送り、予め設定された基準値よりも大きい場合は、電解槽の内部から第２の外部へ流体を送る第２流路に流体を送るようになっている。そして、予め設定された基準値は、１０

ｄＢ以上６０ｄＢ以下の範囲内の数値とされている。

[0015] また、本実施形態のフッ素ガス製造装置は、フッ化水素及び金属フッ化物を含有する電解液を電気分解してフッ素ガスを製造するフッ素ガス製造装置であって、電解液を収容し電気分解が行われる電解槽と、電気分解時に電解液の電気分解にともなって電解槽の内部の陽極の近傍で発生する音の強さを測定する音強さ測定部と、電解液の電気分解時に電解槽の内部で生じた流体を電解槽の内部から外部へ送る流路と、を備えている。

[0016] 上記流路は、電解槽の内部から第１の外部へ流体を送る第１流路と、電解槽の内部から第２の外部へ流体を送る第２流路と、を有している。また、この流路は、音強さ測定部で測定された音の強さに応じて、流体を流す流路を第１流路又は第２流路に切り替える流路切り替え部を有している。

流路切り替え部は、音強さ測定部で測定された音の強さが、予め設定された基準値以下である場合は、電解槽の内部から第１流路に流体を送り、予め設定された基準値よりも大きい場合は、電解槽の内部から第２流路に流体を送るようになっている。そして、予め設定された基準値は、１０ｄＢ以上６０ｄＢ以下の範囲内の数値とされている。

[0017] 本実施形態のフッ素ガスの製造方法及びフッ素ガス製造装置においては、上記音の強さに応じて、流体を流す流路を第１流路又は第２流路に切り替えるので、結果として、ミストの平均粒子径に応じて流路を第１流路又は第２流路に切り替えていることとなり、ミストによる流路の閉塞が生じにくい。そのため、本実施形態のフッ素ガスの製造方法及びフッ素ガス製造装置は、フッ化水素及び金属フッ化物を含有する電解液を電気分解してフッ素ガスを製造する際に、ミストによる配管やバルブの閉塞を抑制することができる。よって、フッ素ガスを製造する運転の中断や停止の頻度を低減することができ、連続運転を行うことが容易である。そのため、フッ素ガスを経済的に製造することができる。

[0018] なお、本実施形態のフッ素ガスの製造方法及びフッ素ガス製造装置において測定する音は、例えば破裂音であってもよく、この破裂音は、陽極で生成

したフッ素ガスと電解液中の水分とが反応して発生するものと考えられる。また、音の強さの測定は、電気分解中の常時行ってもよいし、一定の間隔を空けて定期的に行ってもよいし、不定期的に随時行ってもよい。さらに、第１流路と第２流路は別の流路であるが、第１の外部と第２の外部は別の箇所でもよいし、同一の箇所でもよい。

[0019] ここで、本実施形態のフッ素ガスの製造方法及びフッ素ガス製造装置の一例を示す。第１流路は、電解槽の内部から、流体からミストを除去するミスト除去部を経由して、流体からフッ素ガスを選別して取り出すフッ素ガス選別部へ流体を送る流路である。第２流路は、ミスト除去部を経由せずに電解槽の内部からフッ素ガス選別部へ流体を送る流路である。すなわち、上記音の強さが、予め設定された基準値以下である場合は、第１流路に備えられたミスト除去部に流体が送られ、予め設定された基準値よりも大きい場合は、流体はミスト除去部に送られないようになっている。本例においては、フッ素ガス選別部が第１の外部及び第２の外部に相当し、第１の外部と第２の外部が同一の箇所となっているが、第１の外部と第２の外部は別の箇所であってもよい。

[0020] そして、第２流路は、ミストによる第２流路の閉塞を抑制する閉塞抑制機構を有している。閉塞抑制機構は、ミストによる第２流路の閉塞を抑制することができるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、下記のようなものが挙げられる。すなわち、大径な配管、傾斜した配管、回転スクリュー、気流発生装置を例示することができ、これらは組み合わせて用いてもよい。

詳述すると、第２流路の少なくとも一部を、第１流路よりも大径な配管で構成することにより、ミストによる第２流路の閉塞を抑制することができる。また、第２流路の少なくとも一部を、水平方向に対して傾斜し、且つ、上流側から下流側に向かって下降する方向に延びる配管で構成することにより、ミストによる第２流路の閉塞を抑制することができる。

[0021] さらに、第２流路の内部に堆積したミストを上流側又は下流側に送る回転

スクリューを、第２流路の内部に設置することにより、ミストによる第２流路の閉塞を抑制することができる。さらに、第２流路内を流れる流体の流速を上昇させるための気流を流す気流発生装置を、第２流路に設けることにより、ミストによる第２流路の閉塞を抑制することができる。なお、第１流路に備えられたミスト除去部とは別のミスト除去部を、閉塞抑制機構として第２流路に設けてもよい。

[0022] 第１流路は、ミスト除去部によって流体からミストが除去されるためミストによる閉塞が生じにくく、第２流路は、閉塞抑制機構が設けられているためミストによる閉塞が生じにくい。そのため、本実施形態のフッ素ガスの製造方法及びフッ素ガス製造装置は、フッ化水素及び金属フッ化物を含有する電解液を電気分解してフッ素ガスを製造する際に、ミストによる配管やバルブの閉塞を抑制することができる。なお、ミスト除去部や閉塞抑制機構が備えられていなくても、流体を流す流路を別の流路（第１流路又は第２流路）に切り替えることのみによって、ミストによる配管やバルブの閉塞を抑制する効果は奏されるが、ミスト除去部や閉塞抑制機構が備えられている方が、上記効果が優れている。

[0023] 以下に、本実施形態のフッ素ガスの製造方法及びフッ素ガス製造装置について、さらに詳細に説明する。

〔電解槽〕

電解槽の態様に特に制限はなく、フッ化水素及び金属フッ化物を含有する電解液を電気分解してフッ素ガスを発生させることができるならば、どのような電解槽でも使用可能である。

通常、電解槽の内部は、隔壁等の仕切り部材によって、陽極が配された陽極室と陰極が配された陰極室とに区画されており、陽極で発生するフッ素ガスと陰極で発生する水素ガスが混合しないようになっている。

[0024] 陽極としては、例えば、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボン、グラファイト、グラッシーカーボン、不定形炭素などの炭素材料で形成された炭素質電極を用いることができる。また、陽極とし

ては、上記炭素材料の他に、例えば、ニッケル、モネル（商標）などの金属で形成された金属電極も用いることができる。陰極としては、例えば、鉄、銅、ニッケル、モネル（商標）などの金属で形成された金属電極を用いることができる。

[0025] 電解液はフッ化水素及び金属フッ化物を含有し、この金属フッ化物の種類は特に限定されるものではないが、カリウム、セシウム、ルビジウム、及びリチウムから選ばれる少なくとも１種の金属のフッ化物であることが好ましい。電解液にセシウム又はルビジウムが含有されていると、電解液の比重が大きくなるため、電気分解時のミストの発生量が抑制される。

[0026] 電解液としては、例えば、フッ化水素（ＨＦ）とフッ化カリウム（ＫＦ）の混合溶融塩を用いることができる。フッ化水素とフッ化カリウムの混合溶融塩中のフッ化水素とフッ化カリウムのモル比は、例えば、フッ化水素：フッ化カリウム＝１．５～２．５：１とすることができる。フッ化水素：フッ化カリウム＝２：１の場合のＫＦ・２ＨＦが代表的な電解液であり、この混合溶融塩の融点は約７２℃である。この電解液は腐食性を有するため、電解槽の内面など電解液の接する部位は、鉄、ニッケル、モネル（商標）などの金属で形成することが好ましい。

[0027] 電解液の電気分解時には、陽極と陰極に直流電流が印加され、フッ素ガスを含有する気体が陽極で発生し、水素ガスを含有する気体が陰極で発生する。また、電解液のフッ化水素に蒸気圧があるため、陽極及び陰極で発生する気体には、それぞれフッ化水素が同伴される。さらに、電解液の電気分解によるフッ素ガスの製造においては、電気分解によって発生する気体には、電解液のミストが含有される。よって、電解槽の気相部分は、電気分解によって発生する気体とフッ化水素と電解液のミストからなる。したがって、電解槽の内部から外部へ送り出されるものは、電気分解によって発生する気体とフッ化水素と電解液のミストからなり、本発明においては、これを「流体」と称する。

[0028] なお、電解の進行によって電解液中のフッ化水素が消費されるため、フッ

化水素を連続的又は断続的に電解槽に供給して補給するための配管を、電解槽に接続してもよい。フッ化水素の供給は、電解槽の陰極室側に供給してもよいし、陽極室側に供給してもよい。

電解液の電気分解時にミストが発生する主な理由は、以下のとおりである。電気分解時の電解液の温度は、例えば８０～１００℃に調整されている。ＫＦ・２ＨＦの融点は７１．７℃であるため、上記温度に調整されている場合には電解液は液体状態である。電解槽の両電極で発生する気体の気泡は、電解液中を上昇し、電解液の液面ではじける。このとき、電解液の一部が気相中に放出される。

[0029] 気相の温度は電解液の融点よりも低いため、この放出された電解液は、極微小な粉体のような状態に相変化する。この粉体は、フッ化カリウムとフッ化水素の混合物ＫＦ・ｎＨＦと考えられる。この粉体は、他に発生した気体の流れに乗ってミストとなり、電解槽で発生する流体を形成する。こうしたミストは、粘着性を有するなどの理由により、フィルターの設置等の通常の対策では効果的に除去することが難しい。

[0030] また、発生量としては少量であるが、陽極である炭素質電極と電気分解で発生したフッ素ガスとの反応によって、有機化合物の微粉末がミストとして発生する場合もある。詳述すると、炭素質電極への電流の給電部分は、接触抵抗が発生することが多く、ジュール熱によって電解液の温度よりも高い温度になる場合がある。そのため、炭素質電極を形成する炭素とフッ素ガスとが反応することによって、煤状の有機化合物ＣＦｘがミストとして発生する場合がある。

[0031] なお、電解槽は、電気分解において使用する陽極又は陰極で発生した気泡が電解液中を鉛直方向に上昇し、電解液の液面に到達可能な構造を有することが好ましい。気泡が電解液中を鉛直方向に上昇しにくく、鉛直方向に対して傾斜した方向に上昇する構造を有していると、複数の気泡が集合して大きな気泡が生成しやすくなる。その結果、大きな気泡が電解液の液面に到達してはじけることとなるため、ミストの発生量が多くなりやすい。気泡が電解

液中を鉛直方向に上昇すれば電解液の液面に到達可能な構造を有していると、小さな気泡が電解液の液面に到達してはじけることとなるため、ミストの発生量が少なくなりやすい。

[0032] 〔平均粒子径測定部〕

本実施形態のフッ素ガス製造装置は、流体に含まれるミストの平均粒子径を測定する平均粒子径測定部を備えていてもよいが、この平均粒子径測定部は、光散乱方式で平均粒子径を測定する光散乱検出器で構成されていてもよい。光散乱検出器は、フッ素ガス製造装置を連続運転しながら、流路を流れる流体中のミストの平均粒子径を測定することができるため、平均粒子径測定部として好ましい。

[0033] 光散乱検出器の一例を、図１を参照しながら説明する。図１の光散乱検出器は、本実施形態のフッ素ガス製造装置（例えば、後述する図２及び図４～１３のフッ素ガス製造装置）において平均粒子径測定部として使用可能な光散乱検出器である。すなわち、フッ化水素及び金属フッ化物を含有する電解液をフッ素ガス製造装置の電解槽の内部で電気分解してフッ素ガスを製造する際に、電解槽の内部で発生した流体に含まれるミストの平均粒子径を測定する光散乱検出器である。

光散乱検出器をフッ素ガス製造装置に接続し、流体を電解槽の内部から光散乱検出器に送ってミストの平均粒子径を測定してもよいし、光散乱検出器とフッ素ガス製造装置を接続せずに、電解槽の内部から流体を取り出し光散乱検出器に導入してミストの平均粒子径を測定してもよい。

[0034] 図１の光散乱検出器は、流体Ｆを収容する試料室１と、光散乱測定用光Ｌを試料室１中の流体Ｆに照射する光源２と、光散乱測定用光Ｌが流体Ｆ中のミストＭにより散乱して生じた散乱光Ｓを検知する散乱光検知部３と、試料室１に設置されて流体Ｆと接触し光散乱測定用光Ｌが透過する透明窓４Ａと、試料室１に設置されて流体Ｆと接触し散乱光Ｓが透過する透明窓４Ｂと、を備えている。透明窓４Ａ、４Ｂは、ダイヤモンド、フッ化カルシウム（CaF_2）、フッ化カリウム（ＫＦ）、フッ化銀（ＡｇＦ）、フッ化バリウム（

ＢａＦ$_2$）、及び臭化カリウム（ＫＢｒ）から選ばれる少なくとも１種で形成されている。

[0035] 光源２から発せられた光散乱測定用光Ｌ（例えばレーザー光）は、収束レンズ６及び試料室１の透明窓４Ａを透過して試料室１内に入り、試料室１に収容された流体Ｆに照射される。この時、流体Ｆ中にミストＭのような光を反射する物質が存在すると、光散乱測定用光Ｌが反射して散乱する。光散乱測定用光ＬがミストＭにより散乱して生じた散乱光Ｓの一部は、試料室１の透明窓４Ｂを透過して試料室１から外部に取り出され、集光レンズ７及び絞り８を介して散乱光検知部３に入る。この時、散乱光Ｓから得られる情報により、ミストＭの平均粒子径を知ることができる。なお、ここで得られる平均粒子径は、個数平均粒子径である。散乱光検知部３としては、例えば、ＰＡＬＡＳ社製のエアロゾルスペクトルロメーターｗｅｌａｓ（登録商標）ｄｉｇｉｔａｌ　２０００を用いることができる。

[0036] 透明窓４Ａ、４Ｂは流体Ｆに接触するが、流体Ｆには反応性の高いフッ素ガスが含有されているので、フッ素ガスに腐食されにくい材質で透明窓４Ａ、４Ｂを形成する必要がある。透明窓４Ａ、４Ｂを形成する材質としては、ダイヤモンド、フッ化カルシウム、フッ化カリウム、フッ化銀、フッ化バリウム、及び臭化カリウムから選ばれる少なくとも１種が挙げられる。透明窓４Ａ、４Ｂが上記の材質で形成されていれば、流体Ｆと接触することによる劣化を抑制することができる。

[0037] また、上記の材質からなる被膜を石英等のガラスの表面にコーティングしたものを、透明窓４Ａ、４Ｂとして使用することもできる。流体Ｆと接触する部分が上記の材質からなる被膜でコーティングされているので、流体Ｆと接触することによる劣化をコストを抑えつつ抑制することができる。透明窓４Ａ、４Ｂは、流体Ｆと接触する面を上記の材質で形成し、それ以外の部分を石英等の通常のガラスで形成した積層体でもよい。

光散乱検出器のうち透明窓４Ａ、４Ｂ以外の部分の材質は、フッ素ガスに対して耐食性を有する材質であれば特に限定されるものではないが、例えば

、銅－ニッケル合金であるモネル（商標）、ハステロイ（商標）、ステンレス鋼等の金属材料を使用することが好ましい。

[0038] 〔ミストの平均粒子径と電気分解時に電解液の電気分解にともなって電解槽の内部の陽極の近傍で発生する音の強さ〕

本発明者らは、電解液の電解によるフッ素ガスの製造の際に発生するミストの平均粒子径を、光散乱検出器を用いて測定した。その結果の一例を説明する。フッ素ガス製造装置の陽極を新しい陽極に交換したり、電解槽内に新しい電解液を充填したりした後に電解を開始し、電解開始直後から一定期間に陽極で発生する流体中のミストの平均粒子径を測定した。その結果、ミストの平均粒子径は０．５～２．０μｍであった。その後、電解を継続し十分な時間が経過すると電解が安定し始めるが、この安定電解時の流体中のミストの平均粒子径は、約０．２μｍであった。

[0039] このように、電解開始直後から安定電解時に至るまでの間に、比較的大きな粒子径のミストが発生する。電解開始直後の大きなミストを含有する流体が、配管やバルブ内を流れる場合に、ミストが配管やバルブの内面に吸着して配管やバルブの閉塞が起こりやすくなる。

これに対して、安定電解時には、発生するミストの粒子径は比較的小さい。このような小さいミストは、流体中で沈降や堆積などを起こしにくいので、配管やバルブを安定的に流れていくことができる。このため、安定電解時には、ミストと電極で発生したガスとからなる流体は、配管やバルブの閉塞を引き起こす可能性が比較的低い。なお、電解開始直後から安定電解時に至るまでの時間は、通常は２５時間以上２００時間以下である。また、電解開始直後から安定電解時に至るまでに、電解液１０００Ｌ当たり概ね４０ｋＡｈ以上の通電が必要である。

[0040] また、本発明者らは、ミストの平均粒子径と上記音の強さとの間には、密接な関係があることを見出した。通常、上記音の強さは、電解開始時に大きく、３０ｄＢよりも大きな値を示す。この時のミストの平均粒子径は、０．４μｍよりも大きい。その後、電解を継続するにつれて上記音の強さは低下

し、３０ｄＢ以下になると、ミストの平均粒子径は０．４μｍ以下になる。

[0041] このように、ミストの平均粒子径と上記音の強さとには相関性があるので、電気分解時にミストの平均粒子径の代わりに上記音の強さを測定し、その測定結果を流路の切り替えに利用することができる。すなわち、電気分解中の所定のタイミングで上記音の強さを測定すれば、その測定結果に応じて、上記所定のタイミングで電気分解により生じた流体を流す流路を適切に切り替えることができる。

[0042] 本発明者らは、こうした知見に基づき、上記音の強さに応じて流体を流す流路を切り替えることができる構造を有する上記フッ素ガスの製造方法及びフッ素ガス製造装置を発明した。本実施形態のフッ素ガス製造装置は第１流路と第２流路を有しており、流路切り替え部（例えば切り替えバルブ）を用いて、２つの流路の中から流体の搬送に使用する流路を選択するようになっていてもよい。

[0043] あるいは、本実施形態のフッ素ガス製造装置は、２つの流路と、電解槽の移動及び付け替えを行う移動付け替え機構とを有していて、２つの流路の中から流体の搬送に使用する流路を選択し、その流路の近傍に電解槽を移動させて接続することにより、流路を切り替えるようになっていてもよい。

上記のように第１流路と第２流路を有しているので、一方の流路を遮断してクリーニングしている間でも、他方の流路を開いてフッ素ガス製造装置を継続して運転することができる。

[0044] 本発明者らの検討では、電解開始直後から安定電解時に至るまでの間は、平均粒子径が比較的大きいミストが発生するので、この時には、閉塞抑制機構を有する第２流路に流体を送ってもよい。時間が経過し、安定電解時に至ると、平均粒子径が比較的小さいミストが発生するので、この時には、ミスト除去部を有する第１流路に流体を送るように流路を切り替えてもよい。

[0045] このような流路の切り替えは、測定された上記音の強さに応じて行うが、予め設定された基準値に基づいて流路の切り替えを行う。陽極で発生するミストの平均粒子径についての適切な基準値は、装置ごとに異なるが、例えば

、０．１μｍ以上１．０μｍ以下、好ましくは０．２μｍ以上０．８μｍ以下、さらに好ましくは０．４μｍである。

よって、ミストの平均粒子径と上記音の強さとの相関性から、上記音の強さについての適切な基準値は、１０ｄＢ以上６０ｄＢ以下、好ましくは２０ｄＢ以上４０ｄＢ以下、さらに好ましくは３０ｄＢとなる。上記音の強さが基準値よりも大きい場合には、第２流路に流体を送り、基準値以下である場合には、第１流路に流体を送ることができる。

[0046] 上記音の強さの測定方法は、特に限定されるものではないが、例えば、音センサー、集音マイク等の音検出装置で音を検出し電気信号に変換することにより測定することができる。また、音検出装置の設置箇所は特に限定されるものではなく、電解槽の内部でもよいし外部でもよいが、例えば、電解槽の天板（上蓋）の外側でもよい。一例を挙げると、電解槽の天板から５～２０ｃｍ上方の箇所に、音検出装置を設置してもよい。

なお、陰極で発生する流体（主成分は水素ガス）中には、例えば、単位体積（１リットル）当たり２０～５０μｇ（ミストの比重は１．０ｇ／ｍＬであると仮定して算出した）の粉体が含まれており、この粉体の平均粒子径は約０．１μｍで、±０．０５μｍの分布を持っている。

[0047] 陰極で発生する流体においては、発生する粉体の粒子径分布に、上記音の強さによる大きな差は認められなかった。陰極で発生する流体に含有されるミストは、陽極で発生する流体に含有されるミストよりも平均粒子径が小さいので、陽極で発生する流体に含有されるミストに比べると、配管やバルブの閉塞を生じさせにくい。よって、陰極で発生する流体に含有されるミストは、適当な除去方法を用いて流体から除去すればよい。

[0048] 本実施形態のフッ素ガス製造装置の一例を、図２を参照しながら詳細に説明する。図２のフッ素ガス製造装置は、電解槽を２基備えている例であるが、電解槽は１基であってもよいし、３基以上であってもよく、例えば１０～１５基であってもよい。

図２に示すフッ素ガス製造装置は、内部に電解液１０を収容し電気分解が

行われる電解槽１１、１１と、電解槽１１の内部に配されて電解液１０に浸漬される陽極１３と、電解槽１１の内部に配されて電解液１０に浸漬されるとともに陽極１３に対向して配された陰極１５と、を備えている。

[0049] 電解槽１１の内部は、電解槽１１の内部の天井面から鉛直方向下方に延び且つその下端が電解液１０に浸漬している隔壁１７によって、陽極室２２と陰極室２４に区画されている。そして、陽極室２２内に陽極１３が配され、陰極室２４内に陰極１５が配されている。ただし、電解液１０の液面上の空間は、隔壁１７によって陽極室２２内の空間と陰極室２４内の空間に分離されており、電解液１０のうち隔壁１７の下端よりも上方側の部分については隔壁１７によって分離されているが、電解液１０のうち隔壁１７の下端よりも下方側の部分については隔壁１７によって直接的には分離されておらず連続している。

[0050] また、図２に示すフッ素ガス製造装置は、電気分解時に電解液１０の電気分解にともなって電解槽１１の内部の陽極１３の近傍で発生する音の強さを測定する音強さ測定部３７と、電解液１０の電気分解時に電解槽１１の内部で発生した流体に含まれるミストの平均粒子径を測定する第１平均粒子径測定部３１と、流体からミストを除去する第１ミスト除去部３２と、流体からフッ素ガスを選別して取り出すフッ素ガス選別部（図示せず）と、流体を電解槽１１の内部からフッ素ガス選別部へ送る流路と、を備えている。

[0051] さらに、この流路は、第１ミスト除去部３２を経由して電解槽１１の内部からフッ素ガス選別部へ流体を送る第１流路と、第１ミスト除去部３２を経由せずに電解槽１１の内部からフッ素ガス選別部へ流体を送る第２流路と、を有している。また、この流路は、音強さ測定部３７で測定された音の強さに応じて、流体を流す流路を第１流路又は第２流路に切り替える流路切り替え部を有している。すなわち、電解槽１１から延びる流路の途中に流路切り替え部が設けられており、流路切り替え部によって流体を流す流路を変更できるようになっている。

[0052] この流路切り替え部は、音強さ測定部３７で測定された音の強さが、予め

設定された基準値以下である場合は、電解槽１１の内部から第１流路に流体を送り、予め設定された基準値よりも大きい場合は、電解槽１１の内部から第２流路に流体を送るようになっている。そして、第２流路は、第２流路のミストによる閉塞を抑制する閉塞抑制機構を有している。

[0053] すなわち、音の強さが基準値以下である場合は、電解槽１１とフッ素ガス選別部を連結し且つ第１ミスト除去部３２が設けられた第１流路に流体が送られ、音の強さが基準値よりも大きい場合は、電解槽１１とフッ素ガス選別部を連結し且つ閉塞抑制機構が設けられた第２流路に流体が送られるようになっている。

音強さ測定部３７としては、例えば、音センサーを用いることができる。

[0054] 第１ミスト除去部３２としては、例えば平均粒子径０．４μｍ以下のミストを流体から除去することができるミスト除去装置を用いる。ミスト除去装置の種類、すなわち、ミストを除去する方式については特に限定されるものではないが、ミストの平均粒子径が小さいので、例えば、電気集塵装置、ベンチュリースクラバー、フィルターをミスト除去装置として用いることができる。

[0055] 上記のミスト除去装置の中でも、図３に示すミスト除去装置を用いることが好ましい。図３に示すミスト除去装置は、液体のフッ化水素を循環液として用いるスクラバー式のミスト除去装置である。図３に示すミスト除去装置は、平均粒子径０．４μｍ以下のミストを流体から効率よく除去することができる。また、液体のフッ化水素を循環液として用いるが、フッ素ガス中のフッ化水素の濃度を下げるために循環液を冷却することが好ましいので、冷却温度の制御によってフッ素ガス中のフッ化水素の濃度を調整することができる。

[0056] 図２に示すフッ素ガス製造装置について、さらに詳細に説明する。電解槽１１の陽極室２２で発生する流体（以下、「陽極ガス」と記すこともある）を外部に送る第１配管４１が、電解槽１１と第４配管４４とを連通しており、２つの電解槽１１、１１から送り出された陽極ガスが第１配管４１によっ

て第４配管４４に送られて混合されるようになっている。なお、陽極ガスの主成分はフッ素ガスであり、副成分はミスト、フッ化水素、四フッ化炭素、酸素ガス、水である。

[0057] 第４配管４４は第１ミスト除去部３２に接続されており、陽極ガスが第４配管４４によって第１ミスト除去部３２に送られるので、陽極ガス中のミスト及びフッ化水素が第１ミスト除去部３２によって陽極ガスから除去されるようになっている。ミスト及びフッ化水素が除去された陽極ガスは、第１ミスト除去部３２に接続された第６配管４６によって、第１ミスト除去部３２から図示しないフッ素ガス選別部へ送り出されるようになっている。そして、フッ素ガス選別部によって、陽極ガスからフッ素ガスが選別されて取り出されるようになっている。

[0058] なお、第１ミスト除去部３２には第８配管４８が接続されており、循環液である液体のフッ化水素が第８配管４８によって第１ミスト除去部３２に供給されるようになっている。さらに、第１ミスト除去部３２には第９配管４９が接続されている。第９配管４９は第３配管４３を介して電解槽１１、１１に接続されており、第１ミスト除去部３２でミストの除去に使用されてミストを含有する循環液（液体のフッ化水素）が、第１ミスト除去部３２から電解槽１１、１１に戻されるようになっている。

[0059] 電解槽１１の陰極室２４についても陽極室２２と同様である。すなわち、電解槽１１の陰極室２４で発生する流体（以下、「陰極ガス」と記すこともある）を外部に送る第２配管４２が、電解槽１１と第５配管４５とを連通しており、２つの電解槽１１、１１から送り出された陰極ガスが第２配管４２によって第５配管４５に送られて混合されるようになっている。なお、陰極ガスの主成分は水素ガスであり、副成分はミスト、フッ化水素、水である。

[0060] 陰極ガスは、細かいミストと５～１０体積%のフッ化水素を含有するため、そのまま大気に排出することは好ましくない。そのため、第５配管４５は第２ミスト除去部３３に接続されており、陰極ガスが第５配管４５によって第２ミスト除去部３３に送られ、陰極ガス中のミスト及びフッ化水素が第２

ミスト除去部３３によって陰極ガスから除去されるようになっている。ミスト及びフッ化水素が除去された陰極ガスは、第２ミスト除去部３３に接続された第７配管４７によって、第２ミスト除去部３３から大気に排出されるようになっている。第２ミスト除去部３３の種類、すなわち、ミストを除去する方式については特に限定されるものではないが、アルカリ水溶液を循環液として用いるスクラバー式のミスト除去装置を用いることができる。

[0061] 第１配管４１、第２配管４２、第４配管４４、第５配管４５の管径や設置方向（配管が延びる方向を意味し、例えば鉛直方向、水平方向である）は特に限定されるものではないが、第１配管４１及び第２配管４２は、電解槽１１から鉛直方向に沿って延びるように設置し、第１配管４１及び第２配管４２を流れる流体の流速が標準状態で３０ｃｍ／ｓｅｃ以下になるような管径とすることが好ましい。そうすれば、流体に含有されるミストが自重で落下した場合でも、ミストが電解槽１１内に沈降するため、粉体による第１配管４１及び第２配管４２の内部の閉塞が生じにくい。

また、第４配管４４及び第５配管４５は、水平方向に沿って延びるように設置し、第４配管４４及び第５配管４５を流れる流体の流速が第１配管４１及び第２配管４２の場合の１倍～１０倍程度速くなるような管径とすることが好ましい。

[0062] さらに、陽極ガスを電解槽１１の外部に送るための第２バイパス配管５２が、第１配管４１とは別に設けられている。すなわち、第２バイパス配管５２が、電解槽１１と第１バイパス配管５１とを連通しており、２つの電解槽１１、１１から送り出された陽極ガスが第２バイパス配管５２によって第１バイパス配管５１に送られて混合されるようになっている。さらに、第１バイパス配管５１によって、陽極ガスが図示しないフッ素ガス選別部へ送り出されるようになっている。そして、フッ素ガス選別部によって、陽極ガスからフッ素ガスが選別されて取り出されるようになっている。なお、第１バイパス配管５１に接続されたフッ素ガス選別部と、第６配管４６に接続されたフッ素ガス選別部は、同一のものであってもよいし、異なるものであっても

よい。

[0063] 第２バイパス配管５２の管径や設置方向は特に限定されるものではないが、第２バイパス配管５２は電解槽１１から鉛直方向に沿って延びるように設置し、第２バイパス配管５２を流れる流体の流速が標準状態で３０ｃｍ／ｓｅｃ以下になるような管径とすることが好ましい。

[0064] また、第１バイパス配管５１は、水平方向に沿って延びるように設置する。そして、第１バイパス配管５１は、第４配管４４よりも大径な管径の配管とされていて、第１バイパス配管５１の管径は、粉体の堆積による第１バイパス配管５１の閉塞が生じにくいような大きさとなっている。第１バイパス配管５１が第４配管４４よりも大径な管径の配管であることにより、閉塞抑制機構が構成されている。

第１バイパス配管５１の管径は、第４配管４４の１．０倍超過３．２倍以下が好ましく、１．０５倍以上１．５倍以下がさらに好ましい。つまり、第１バイパス配管５１の流路断面積は、第４配管４４の１０倍以下が好ましい。

[0065] 以上の説明から分かるように、第１配管４１及び第４配管４４によって上記の第１流路が構成され、第１バイパス配管５１及び第２バイパス配管５２によって上記の第２流路が構成される。そして、第２流路を構成する第１バイパス配管５１に、閉塞抑制機構が設けられている。

[0066] 次に、流路切り替え部について説明する。第１配管４１には、それぞれ第１配管弁６１が設置されている。そして、第１配管弁６１を開状態又は閉状態に切り替えることにより、電解槽１１から第１ミスト除去部３２への陽極ガスの送気の可否を制御できるようになっている。また、第２バイパス配管５２には、それぞれバイパス弁６２が設置されている。そして、バイパス弁６２を開状態又は閉状態に切り替えることにより、電解槽１１から第１バイパス配管５１への陽極ガスの送気の可否を制御できるようになっている。

さらに、電解槽１１には音強さ測定部３７が設置されており、電気分解時に電解液１０の電気分解にともなって電解槽１１の内部の陽極１３の近傍で

発生する音の強さを測定することができるようになっている。

[0067] さらに、電解槽１１と第１ミスト除去部３２との間、詳述すると、第４配管４４の中間部であり且つ第１配管４１との連結部よりも下流側に、第１平均粒子径測定部３１が設置されている。そして、第１平均粒子径測定部３１により、第４配管４４を流れる陽極ガスに含有されるミストの平均粒子径が測定されるようになっている。また、ミストの平均粒子径を測定した後の陽極ガスに含有されるフッ素ガスと窒素ガスを分析することにより、フッ素ガスの製造における電流効率を測定することができる。

[0068] なお、第１バイパス配管５１の中間部で且つ第２バイパス配管５２との連結部よりも下流側にも、同様の第２平均粒子径測定部３４が設置されており、第２平均粒子径測定部３４により、第１バイパス配管５１を流れる陽極ガスに含有されるミストの平均粒子径が測定されるようになっている。ただし、図２に示すフッ素ガス製造装置は、第１平均粒子径測定部３１及び第２平均粒子径測定部３４を備えていなくてもよい。

[0069] 音強さ測定部３７によって、電気分解時に電解液１０の電気分解にともなって電解槽１１の内部の陽極１３の近傍で発生する音の強さを測定し、その測定結果が、予め設定された基準値よりも大きい場合は、バイパス弁６２を開状態として、陽極ガスを電解槽１１から第１バイパス配管５１へ送るとともに、第１配管弁６１を閉状態として、陽極ガスが第４配管４４及び第１ミスト除去部３２へ送られないようにする。すなわち、陽極ガスを第２流路に送る。

[0070] 一方、測定結果が、予め設定された基準値以下である場合は、第１配管弁６１を開状態として、陽極ガスを第４配管４４及び第１ミスト除去部３２へ送るとともに、バイパス弁６２を閉状態として、電解槽１１から第１バイパス配管５１へ陽極ガスが送られないようにする。すなわち、陽極ガスを第１流路に送る。

以上の説明から分かるように、第１配管弁６１及びバイパス弁６２によって上記の流路切り替え部が構成される。

[0071] 上記のようにして、上記音の強さに応じて流路を切り替えながらフッ素ガス製造装置の運転を行うことにより、ミストによる配管やバルブの閉塞を抑制しつつ円滑に連続運転を行うことができる。よって、図２に示すフッ素ガス製造装置によれば、フッ素ガスを経済的に製造することができる。

[0072] 例えば、ミスト除去部として、フィルターを設置した配管を複数用意して、適宜切り替えながら、フィルターを交換しながら、電解を実施しても構わない。

さらには、フィルターの交換を頻繁に行うべき期間と、フィルターの交換を頻繁に行う必要がない期間とを、上記音の強さの測定に基づいて判断するとよい。そして、上記判断に基づいて、流体を流す配管の切り替え頻度を適切に調整すれば、フッ素ガス製造装置の運転を効率良く継続して行うことができる。

[0073] 次に、図２に示すフッ素ガス製造装置の変形例について説明する。

〔第１変形例〕

第１変形例について、図４を参照しながら説明する。図２に示すフッ素ガス製造装置においては、第２バイパス配管５２は電解槽１１と第１バイパス配管５１を連結しているのに対して、図４に示す第１変形例のフッ素ガス製造装置においては、第２バイパス配管５２は第１配管４１と第１バイパス配管５１を連結している。第１変形例のフッ素ガス製造装置の構成は、上記の点以外は図２のフッ素ガス製造装置とほぼ同様であるので、同様の部分の説明は省略する。

[0074] 〔第２変形例〕

第２変形例について、図５を参照しながら説明する。図５に示す第２変形例のフッ素ガス製造装置は、電解槽１１を１基備えている例である。第１平均粒子径測定部３１は、第４配管４４ではなく第１配管４１に設けられており、且つ、第１配管弁６１の上流側に設けられている。また、第２バイパス配管５２は有しておらず、第１バイパス配管５１は、第２バイパス配管５２を介さずに電解槽１１に直接的に接続されている。

[0075] そして、第１バイパス配管５１は、第４配管４４に比べて大径であるので、閉塞抑制機構として機能する。さらに、例えば第１バイパス配管５１の下流側末端にミスト溜まり用の空間を設置することにより、閉塞抑制の効果をさらに増大させることができる。このミスト溜まり用の空間としては、例えば、第１バイパス配管５１の下流側末端部分を設置方向中央部分よりも大きな管径（設置方向中央部分の例えば４倍以上の管径）に形成してなる空間や、第１バイパス配管５１の下流側末端部分を容器のような形状に形成してなる空間が挙げられ、ミスト溜まり用の空間によって第１バイパス配管５１の閉塞を抑制することができる。これは、流路断面積が大きいことによる閉塞防止の効果と、ガス流動の線速度の低下によるミストの重力落下を利用した閉塞防止の効果を狙ったものである。

さらに、バイパス弁６２は、第１バイパス配管５１と図示しないフッ素ガス選別部とを接続する第３バイパス配管５３に設けられている。第２変形例のフッ素ガス製造装置の構成は、上記の点以外は図２のフッ素ガス製造装置とほぼ同様であるので、同様の部分の説明は省略する。

[0076] 〔第３変形例〕

第３変形例について、図６を参照しながら説明する。第３変形例のフッ素ガス製造装置においては、第１平均粒子径測定部３１が電解槽１１に設けられており、電解槽１１の内部の陽極ガスが第１平均粒子径測定部３１に直接的に導入されて、ミストの平均粒子径の測定が行われるようになっている。第３変形例のフッ素ガス製造装置は、第２平均粒子径測定部３４は有していない。第３変形例のフッ素ガス製造装置の構成は、上記の点以外は第２変形例のフッ素ガス製造装置とほぼ同様であるので、同様の部分の説明は省略する。

[0077] 〔第４変形例〕

第４変形例について、図７を参照しながら説明する。第４変形例のフッ素ガス製造装置は、図５に示す第２変形例に対して閉塞抑制機構が異なる例である。第２変形例のフッ素ガス製造装置においては、第１バイパス配管５１

は、水平方向に沿って延びるように設置されていたが、第４変形例のフッ素ガス製造装置においては、第１バイパス配管５１は、水平方向に対して傾斜し、且つ、上流側から下流側に向かって下降する方向に延びている。この傾斜により、粉体が第１バイパス配管５１の内部に堆積することが抑制される。この傾斜が大きいほど、粉体の堆積を抑制する作用が大きい。

第１バイパス配管５１の傾斜角度は、水平面からの俯角が９０度より小さい範囲で３０度以上が好ましく、４０度以上６０度以下がより好ましい。もし第１バイパス配管５１の閉塞が起こりそうなときには、傾斜した第１バイパス配管５１をハンマリングすれば、第１バイパス配管５１の内部の堆積物が移動しやすくなるので、閉塞を回避することができる。

第４変形例のフッ素ガス製造装置の構成は、上記の点以外は第２変形例のフッ素ガス製造装置とほぼ同様であるので、同様の部分の説明は省略する。

[0078] 〔第５変形例〕

第５変形例について、図８を参照しながら説明する。第５変形例のフッ素ガス製造装置は、図６に示す第３変形例に対して閉塞抑制機構が異なる例である。第３変形例のフッ素ガス製造装置においては、第１バイパス配管５１は、水平方向に沿って延びるように設置されていたが、第５変形例のフッ素ガス製造装置においては、第１バイパス配管５１は、水平方向に対して傾斜し、且つ、上流側から下流側に向かって下降する方向に延びている。この傾斜により、粉体が第１バイパス配管５１の内部に堆積することが抑制される。第１バイパス配管５１の好ましい傾斜角度は、上記第４変形例の場合と同様である。第５変形例のフッ素ガス製造装置の構成は、上記の点以外は第３変形例のフッ素ガス製造装置とほぼ同様であるので、同様の部分の説明は省略する。

[0079] 〔第６変形例〕

第６変形例について、図９を参照しながら説明する。第６変形例のフッ素ガス製造装置は、図５に示す第２変形例に対して電解槽１１の構造が異なる例である。電解槽１１は、１つの陽極１３と２つの陰極１５、１５とを有し

ており、且つ、１つの陽極１３を囲む筒状の隔壁１７によって１つの陽極室２２と１つの陰極室２４に区画されている。陽極室２２は、電解槽１１の上面よりも上方まで延びて形成されており、第１バイパス配管５１は電解槽１１の陽極室２２の上端部分に接続されている。第６変形例のフッ素ガス製造装置の構成は、上記の点以外は第２変形例のフッ素ガス製造装置とほぼ同様であるので、同様の部分の説明は省略する。

[0080] 〔第７変形例〕

第７変形例について、図１０を参照しながら説明する。第７変形例のフッ素ガス製造装置は、図９に示す第６変形例に対して第１バイパス配管５１の構造が異なる例である。すなわち、第７変形例のフッ素ガス製造装置においては、第１バイパス配管５１は、第４変形例及び第５変形例と同様に、水平方向に対して傾斜し、且つ、上流側から下流側に向かって下降する方向に延びている。第１バイパス配管５１の好ましい傾斜角度は、上記第４変形例の場合と同様である。第７変形例のフッ素ガス製造装置の構成は、上記の点以外は第６変形例のフッ素ガス製造装置とほぼ同様であるので、同様の部分の説明は省略する。

[0081] 〔第８変形例〕

第８変形例について、図１１を参照しながら説明する。第８変形例のフッ素ガス製造装置は、図５に示す第２変形例に対して閉塞抑制機構が異なる例である。第８変形例のフッ素ガス製造装置においては、閉塞抑制機構を構成する回転スクリュー７１が第１バイパス配管５１の内部に設置されている。この回転スクリュー７１は、その回転軸を第１バイパス配管５１の長手方向に対して平行にして設置されている。

そして、モーター７２によって回転スクリュー７１を回転させることにより、第１バイパス配管５１の内部に堆積したミストを上流側又は下流側に送ることができるようになっている。これにより、粉体が第１バイパス配管５１の内部に堆積することが抑制される。第８変形例のフッ素ガス製造装置の構成は、上記の点以外は第２変形例のフッ素ガス製造装置とほぼ同様である

ので、同様の部分の説明は省略する。

[0082] 〔第９変形例〕

第９変形例について、図１２を参照しながら説明する。第９変形例のフッ素ガス製造装置は、図５に示す第２変形例に対して閉塞抑制機構が異なる例である。第９変形例のフッ素ガス製造装置においては、閉塞抑制機構を構成する気流発生装置７３が第１バイパス配管５１に設置されている。気流発生装置７３が、第１バイパス配管５１の上流側から下流側に向かって気流（例えば窒素ガスの気流）を送り込み、第１バイパス配管５１内を流れる陽極ガスの流速を上昇させる。これにより、粉体が第１バイパス配管５１の内部に堆積することが抑制される。

[0083] このときの第１バイパス配管５１内を流れる陽極ガスの好ましい流速は、１ｍ／ｓｅｃ以上１０ｍ／ｓｅｃ以下である。流速を１０ｍ／ｓｅｃよりも大きくすることも可能であるが、その場合は第１バイパス配管５１内での配管抵抗による圧力損失が大きくなり、電解槽１１の陽極室２２内の圧力が高くなる。陽極室２２内の圧力と陰極室２４内の圧力はほぼ同程度であることが好ましいが、陽極室２２内の圧力と陰極室２４内の圧力との差が大きくなり過ぎると、陽極ガスが隔壁１７を超えて陰極室２４に流れ込み、フッ素ガスと水素ガスの反応が起こり、フッ素ガスの発生に支障をきたす場合がある。

第９変形例のフッ素ガス製造装置の構成は、上記の点以外は第２変形例のフッ素ガス製造装置とほぼ同様であるので、同様の部分の説明は省略する。

[0084] 〔第１０変形例〕

第１０変形例について、図１３を参照しながら説明する。第１０変形例のフッ素ガス製造装置においては、第１平均粒子径測定部３１が電解槽１１に設けられており、電解槽１１の内部の陽極ガスが第１平均粒子径測定部３１に直接的に導入されて、ミストの平均粒子径の測定が行われるようになっている。第１０変形例のフッ素ガス製造装置は、第２平均粒子径測定部３４は有していない。第１０変形例のフッ素ガス製造装置の構成は、上記の点以外

は図１２に示す第９変形例のフッ素ガス製造装置とほぼ同様であるので、同様の部分の説明は省略する。

実施例

[0085] 以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより具体的に説明する。

〔参考例１〕

電解液を電気分解して、フッ素ガスを製造した。電解液としては、フッ化水素４３４ｋｇとフッ化カリウム６３０ｋｇとの混合溶融塩（５６０Ｌ）を用いた。陽極としてＳＧＬカーボン社製のアモルファスカーボン電極（横３０ｃｍ、縦４５ｃｍ、厚さ７ｃｍ）を使用し、１６枚の陽極を電解槽に設置した。また、陰極としてモネル（商標）製のパンチングプレートを使用し、電解槽に設置した。１枚の陽極に２枚の陰極が対向しており、１枚の陽極のうち陰極に対向している部分の合計の面積は１７３６ｃｍ^{2}である。

[0086] 電解温度は８５～９５℃に制御した。まず、電解液温度を８５℃とし、電流密度０．０３６Ａ／ｃｍ^{2}で１０００Ａの直流電流を印加し、電解を開始した。この時の電解液中の水分濃度は１．０質量％であった。なお、水分濃度は、カールフィッシャー分析法によって測定したものである。

上記の条件での電解を開始し、電解開始直後から積算の通電量が１０ｋＡｈとなるまでの間は、陽極室内の陽極の近傍において小さな破裂音が観測された。この破裂音は、発生したフッ素ガスと電解液中の水分とが反応したために発生したものと考えられる。この破裂音の強さを測定したところ、平均値は５０ｄＢであり、最大値は７０ｄＢであった。

[0087] この状態において陽極で発生した流体を、電解槽の陽極室から外部に送り出されたところで採取して、流体に含有されるミストを分析した。その結果、陽極で発生した流体１Ｌあたり５．０～９．０ｍｇ（ミストの比重は１．０ｇ／ｍＬであると仮定して算出した。以下も同様である。）の粉体が含有されており、この粉体の平均粒子径は１．０～２．０μｍであった。この粉体を光学顕微鏡で観察したところ、球の内部をくり抜いたような形状をした粉体が主に観察された。また、この時のフッ素ガス生成の電流効率は０～１

５％であった。

[0088] さらに、積算の通電量で３０ｋＡｈとなるまで電気分解を継続すると、陽極室の内部で破裂音が発生する頻度が低減してきた。この破裂音の強さを測定したところ、平均値は２５ｄＢであり、最大値は３５ｄＢであった。この時の電解液中の水分濃度は０．７質量％であった。また、この状態において陽極で発生した流体を、電解槽の陽極室から外部に送り出されたところで採取して、流体に含有されるミストを分析した。その結果、陽極で発生した流体１Ｌあたり０．４～１．０ｍｇのミストが含有されており、このミストの平均粒子径は０．５～０．７μｍであった。さらに、この時のフッ素ガス生成の電流効率は１５～５５％であった。電解開始からここまでの電解の段階を、「段階（１）」とする。

[0089] さらに、段階（１）に引き続き電解液の電解を継続した。すると、フッ化水素が消費されて電解液のレベルが低下するので、フッ化水素タンクから電解槽にフッ化水素を適宜補給した。補給されるフッ化水素中の水分濃度は、５００質量ｐｐｍ以下である。

さらに、電解を継続して、積算の通電量が６０ｋＡｈを超えると、陽極で発生した流体に含有されるミストの平均粒子径が０．３６μｍ（すなわち０．４μｍ以下）となった。この時点では、破裂音の強さの測定値は、平均値が１５ｄＢ、最大値が３０ｄＢであった。また、この時の電解液中の水分濃度は０．２質量％（すなわち０．３質量％以下）であった。さらに、この時のフッ素ガス生成の電流効率は６５％であった。段階（１）の終了時点からここまでの電解の段階を、「段階（２）」とする。

[0090] さらに、電流を３５００Ａに増加し電流密度を０．１２６Ａ／ｃｍ^{2}に増加して、段階（２）に引き続き電解液の電解を継続した。この状態において陽極で発生した流体を、電解槽の陽極室から外部に送り出されたところで採取して、流体に含有されるミストを分析した。その結果、陽極で発生した流体１Ｌあたり０．０３～０．０６ｍｇの粉体が含有されており、この粉体の平均粒子径は約０．２μｍ（０．１５～０．２５μｍ）で、粒子径は約０．１

～０．５μｍの分布を持っていた。図１４に、この粉体の粒子径分布の測定結果を示す。さらに、この時のフッ素ガス生成の電流効率は９４％であった。この時点では、破裂音の強さの測定値は、平均値が２ｄＢ、最大値が５ｄＢであった。段階（２）の終了時点からここまでの電解の段階を、「安定段階」とする。

[0091] 上記のようにして行った参考例１の電気分解の内容を、表１にまとめて示す。表１には、電流、電解経過時間、通電量、電解液中の水分濃度、陽極で発生した流体（表１では「陽極ガス」と記してある）１Ｌ中に含有されるミストの質量、ミストの平均粒子径、電流効率とともに、陽極で発生した流体（フッ素ガス、酸素ガス、ミストを含有する）の量、陽極で発生したミストの量、破裂音の強さ、及び、陰極で生成した流体中の水分濃度（表１では「陰極ガス中の水分濃度」と記してある）も示してある。

[0092] また、ミストの平均粒子径と陽極で発生したミストの量との関係を示すグラフを、図１５に示す。図１５のグラフから、ミストの平均粒子径と陽極で発生するミストの量との間には相関性があることが分かる。ミストの発生量が多いほど配管やバルブの閉塞が起こりやすく、また、平均粒子径が０．４μｍよりも大きいミストが発生する場合は、ミストの発生量が増加し、さらには重力の作用によって沈着するので、図１５のグラフに示す関係が、ミストの平均粒子径と配管やバルブの閉塞の起こりやすさとの相関性を表していると言える。

[0093] さらに、ミストの平均粒子径と破裂音の強さとの関係を示すグラフを、図１６に示す。ミストの平均粒子径が大きいほど配管やバルブの閉塞が起こりやすいので、図１６のグラフに示す関係が、電気分解時に電解液の電気分解にともなって電解槽の内部の陽極の近傍で発生する破裂音の強さと配管やバルブの閉塞の起こりやすさとの相関性を表していると言える。

[0094]

[表1]

段階	電解			電解液中の水分濃度（質量%）	電流効率（%）	破裂音の強さ（dB）	陰極ガス中の水分濃度（体積%）
	電流（A）	経過時間（h）	通電量（kAh）				
段階（1）	1000	0～30	0～30	1.0	0～15	50～70	0.10
段階（1）	1000	30	30	0.7	15～55	25～35	0.07
段階（2）	1000	60	60	0.2	65	15～30	0.02
安定段階	3500	65	77.5	0.2未満	94	2～5	データなし

陽極ガス中のミスト	
量（mg／L）	平均粒子径（μm）
5.0～9.0	1.0～2.0
0.4～1.0	0.5～0.7
データなし	0.36
0.03～0.06	0.15～0.25

[0095] 〔実施例１〕

参考例１と同様の電解を、図２に示すフッ素ガス製造装置を用いて行った。段階（１）の電解においては、陽極で発生した流体を、第２バイパス配管、バイパス弁、第１バイパス配管を経由させて流通させた。段階（１）の電解が終了した後に一旦電解を停止して、フッ素ガス製造装置の内部の点検を行った。その結果、第１バイパス配管内にはミストが堆積していたものの、配管の径を太くしてあるため配管の閉塞は起こらなかった。

[0096] ミストの平均粒子径が０．４μｍ以下（陽極の近傍での破裂音の強さは基準値の３０ｄＢ以下である１５～３０ｄＢ）である段階（２）の電解となったため、陽極で発生した流体を、第１配管、第１配管弁、第４配管、第１ミスト除去部を経由させて流通させた。第１配管、第１配管弁、第４配管にミストの堆積や閉塞は起こらず、陽極で発生した流体は第１ミスト除去部に供給されたため、第１ミスト除去部においてミストは除去された。第１ミスト除去部は、液体のフッ化水素を噴霧してミスト等の微粒子を除去するスクラバー式の除去部であり、ミストの除去率は９８％以上であった。

[0097] 〔比較例１〕

段階（１）の電解において、陽極で発生した流体を、第１配管、第１配管弁、第４配管、第１ミスト除去部を経由させて流通させた点以外は、実施例１と同様に電解を行った。

段階（１）の電解中、電解槽の陽極側及び陰極側に取り付けた圧力計のうち陽極側の圧力計の計測値が徐々に高くなり、陰極側の圧力との差圧が９０ｍｍH_2Oになったため、電解を停止した。停止の理由は以下のとおりである。電解槽内の隔壁のうち電解液に浸漬した部分の鉛直方向長さ（浸漬深さ）が５ｃｍであったため、陽極側の圧力が陰極側の圧力よりも約１００ｍｍH_2O高くなると、陽極側の電解液の液面が隔壁の下端よりも低くなる。その結果、フッ素ガスが隔壁を乗り越えて陰極側の水素ガスと混合し、フッ素ガスと水素ガスの急激な反応を起こすようになるので、非常に危険である。

系内を窒素ガス等でパージした後に、第１配管、第１配管弁、第４配管の内部を点検したところ、第１配管は鉛直方向に延びる配管であるので閉塞は

なかった。第１配管弁に少量の粉の付着があり、第１配管弁の下流側の配管、すなわち第４配管への入口部分が粉で閉塞していた。第４配管にも粉の堆積はあったが、配管を閉塞させるほどの量ではなかった。

符号の説明

[0098] １・・・試料室

２・・・光源

３・・・散乱光検知部

４Ａ、４Ｂ・・・透明窓

１０・・・電解液

１１・・・電解槽

１３・・・陽極

１５・・・陰極

２２・・・陽極室

２４・・・陰極室

３１・・・第１平均粒子径測定部

３２・・・第１ミスト除去部

３３・・・第２ミスト除去部

３４・・・第２平均粒子径測定部

３７・・・音強さ測定部

４１・・・第１配管

４２・・・第２配管

４３・・・第３配管

４４・・・第４配管

４５・・・第５配管

４６・・・第６配管

４７・・・第７配管

４８・・・第８配管

４９・・・第９配管

５１・・・第１バイパス配管

５２・・・第２バイパス配管

６１・・・第１配管弁

６２・・・バイパス弁

Ｆ・・・流体

Ｌ・・・光散乱測定用光

Ｍ・・・ミスト

Ｓ・・・散乱光

請求の範囲

[請求項1] フッ化水素及び金属フッ化物を含有する電解液を電気分解してフッ素ガスを製造するフッ素ガスの製造方法であって、

電解槽内で前記電気分解を行う電解工程と、

前記電気分解時に前記電解液の電気分解にともなって前記電解槽の内部の陽極の近傍で発生する音の強さを測定する音強さ測定工程と、

前記電解液の電気分解時に前記電解槽の内部で生じた流体を前記電解槽の内部から外部へ流路を介して送る送気工程と、

を備え、

前記送気工程においては、前記音強さ測定工程で測定された前記音の強さに応じて前記流体を流す流路を切り替え、前記音強さ測定工程で測定された前記音の強さが、予め設定された基準値以下である場合は、前記電解槽の内部から第１の外部へ前記流体を送る第１流路に前記流体を送り、前記予め設定された基準値よりも大きい場合は、前記電解槽の内部から第２の外部へ前記流体を送る第２流路に前記流体を送るようになっており、

前記予め設定された基準値は１０ｄＢ以上６０ｄＢ以下の範囲内の数値であるフッ素ガスの製造方法。

[請求項2] 前記金属フッ化物は、カリウム、セシウム、ルビジウム、及びリチウムから選ばれる少なくとも１種の金属のフッ化物である請求項１に記載のフッ素ガスの製造方法。

[請求項3] 前記電気分解において使用する陽極が、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン、アモルファスカーボン、グラファイト、及びグラッシーカーボンから選ばれる少なくとも１種の炭素材料で形成された炭素質電極である請求項１又は請求項２に記載のフッ素ガスの製造方法。

[請求項4] 前記電解槽は、前記電気分解において使用する陽極又は陰極で発生した気泡が前記電解液中を鉛直方向に上昇し、前記電解液の液面に到

達可能な構造を有する請求項１～３のいずれか一項に記載のフッ素ガスの製造方法。

[請求項5] フッ化水素及び金属フッ化物を含有する電解液を電気分解してフッ素ガスを製造するフッ素ガス製造装置であって、

前記電解液を収容し前記電気分解が行われる電解槽と、

前記電気分解時に前記電解液の電気分解にともなって前記電解槽の内部の陽極の近傍で発生する音の強さを測定する音強さ測定部と、

前記電解液の電気分解時に前記電解槽の内部で生じた流体を前記電解槽の内部から外部へ送る流路と、

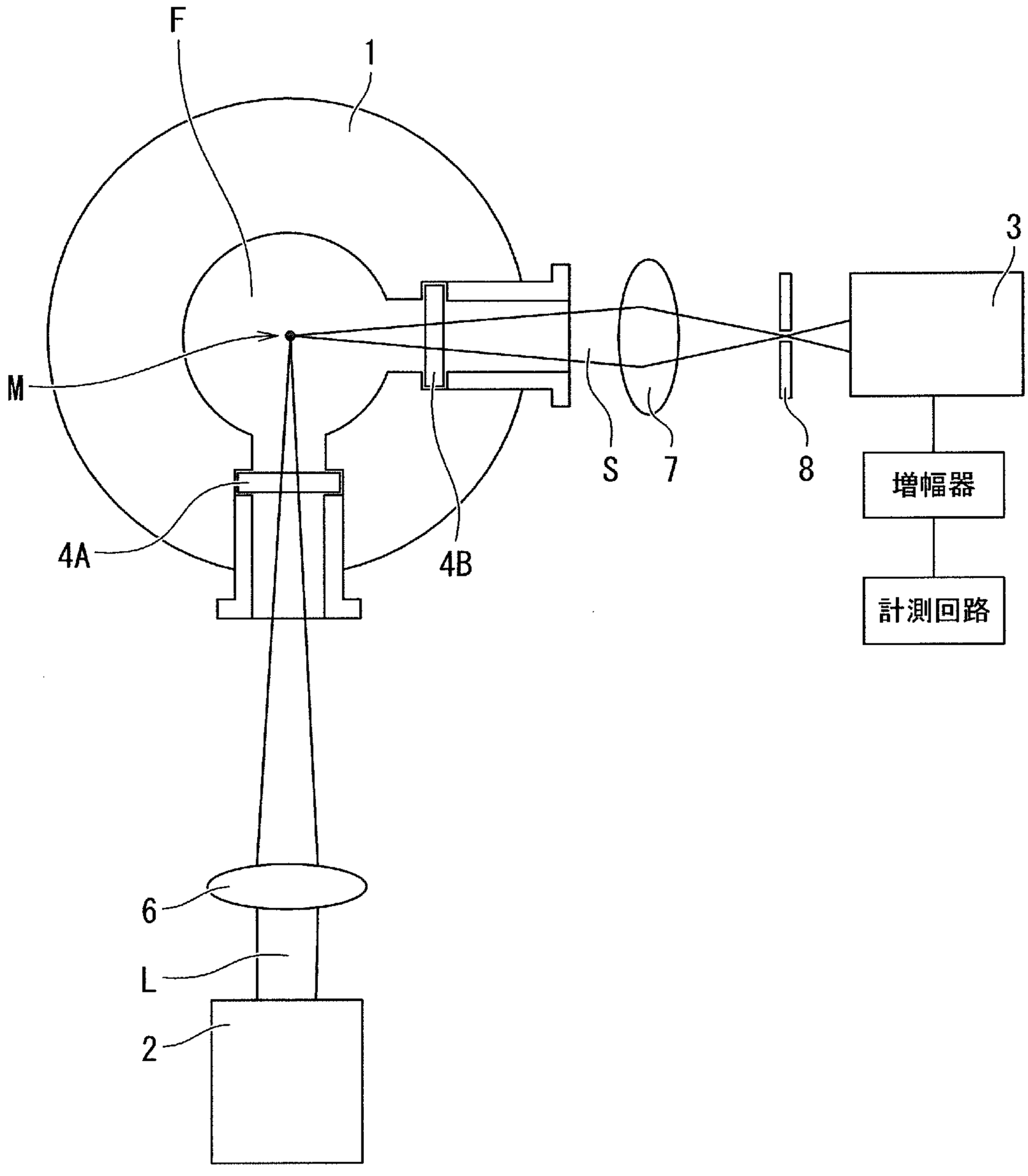
を備え、

前記流路は、前記電解槽の内部から第１の外部へ前記流体を送る第１流路と、前記電解槽の内部から第２の外部へ前記流体を送る第２流路と、を有するとともに、前記音強さ測定部で測定された前記音の強さに応じて前記流体を流す流路を前記第１流路又は前記第２流路に切り替える流路切り替え部を有しており、

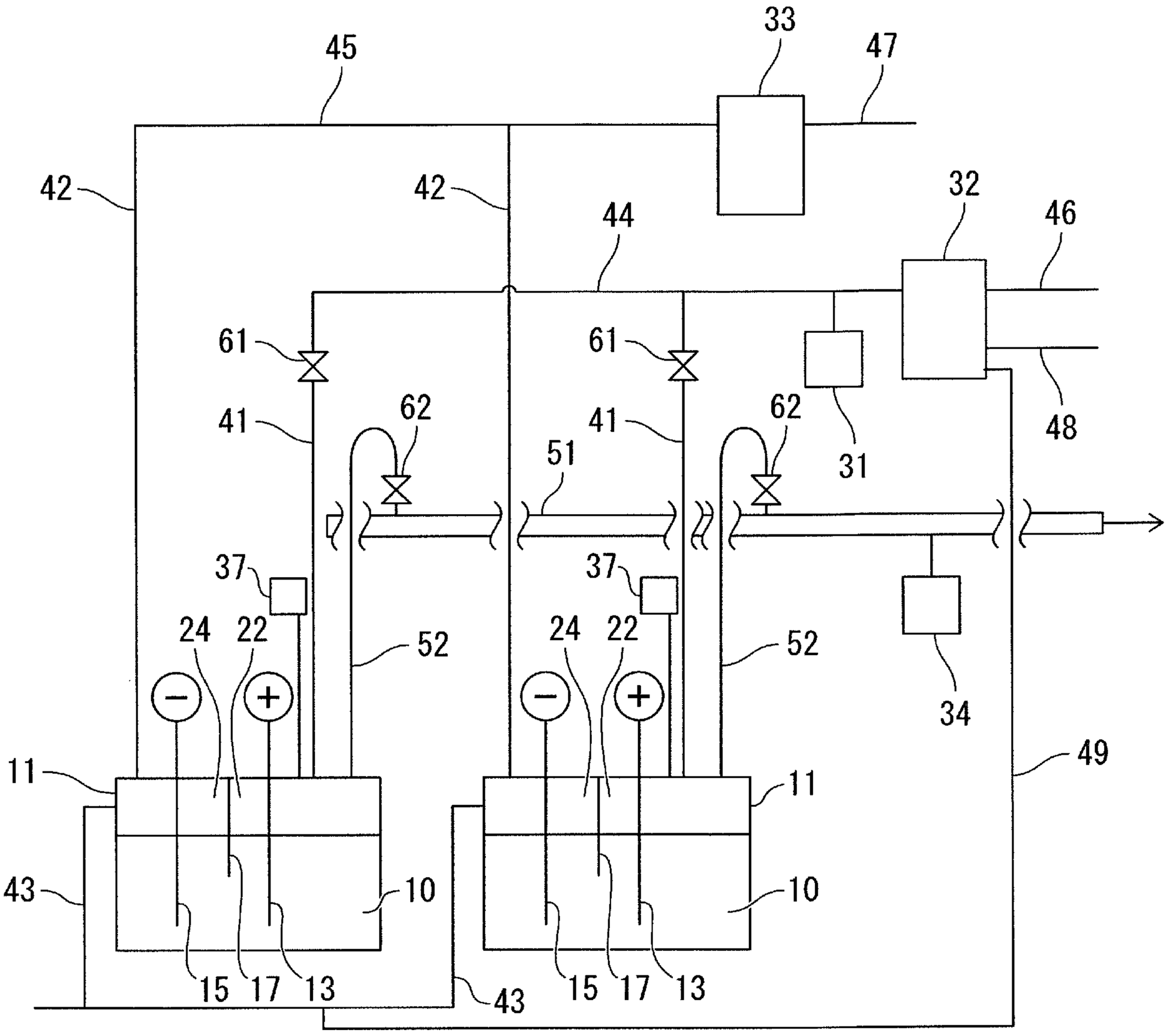
前記流路切り替え部は、前記音強さ測定部で測定された前記音の強さが、予め設定された基準値以下である場合は、前記電解槽の内部から前記第１流路に前記流体を送り、前記予め設定された基準値よりも大きい場合は、前記電解槽の内部から前記第２流路に前記流体を送るようになっており、

前記予め設定された基準値は１０ｄＢ以上６０ｄＢ以下の範囲内の数値であるフッ素ガス製造装置。

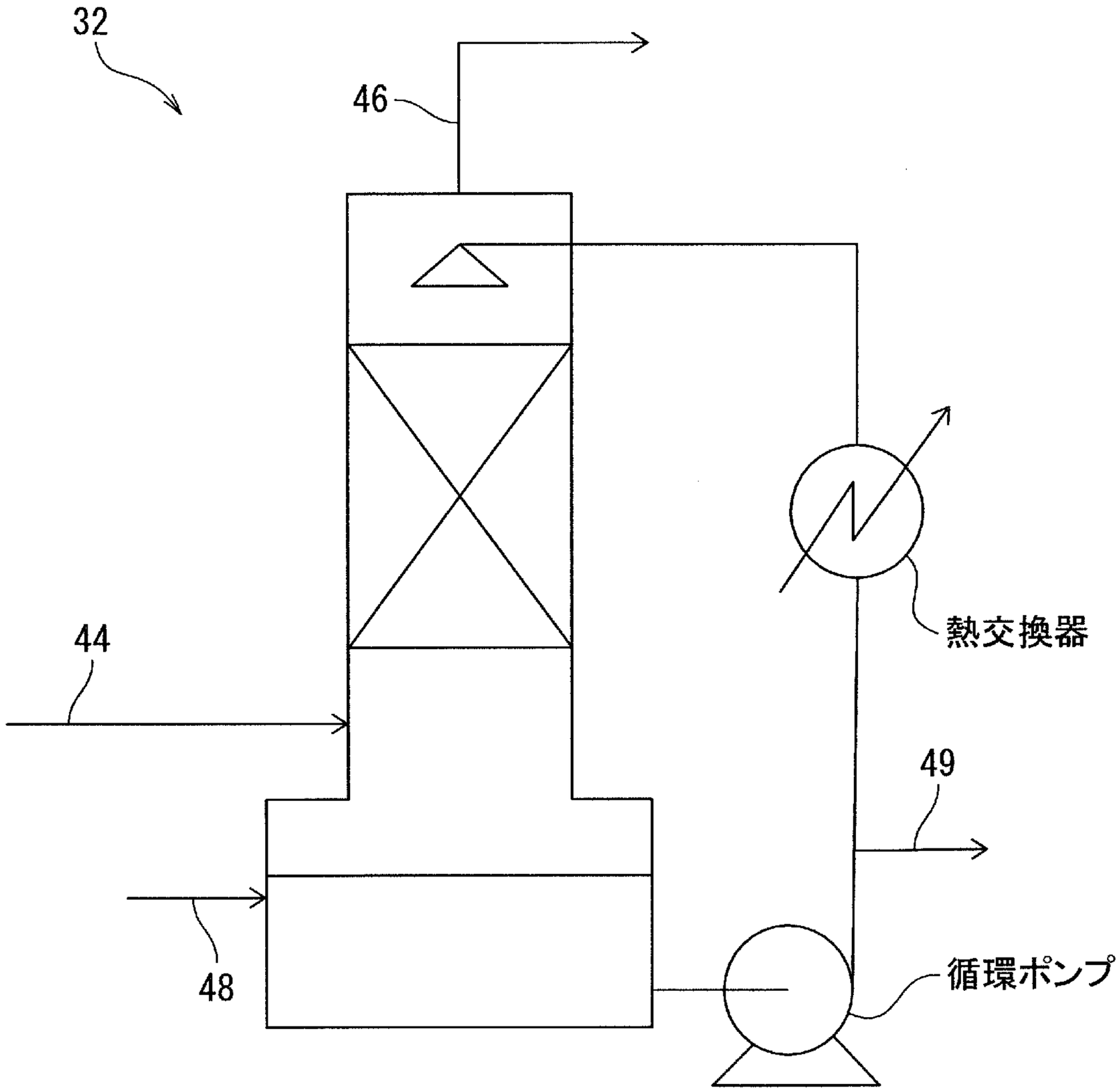
[図1]



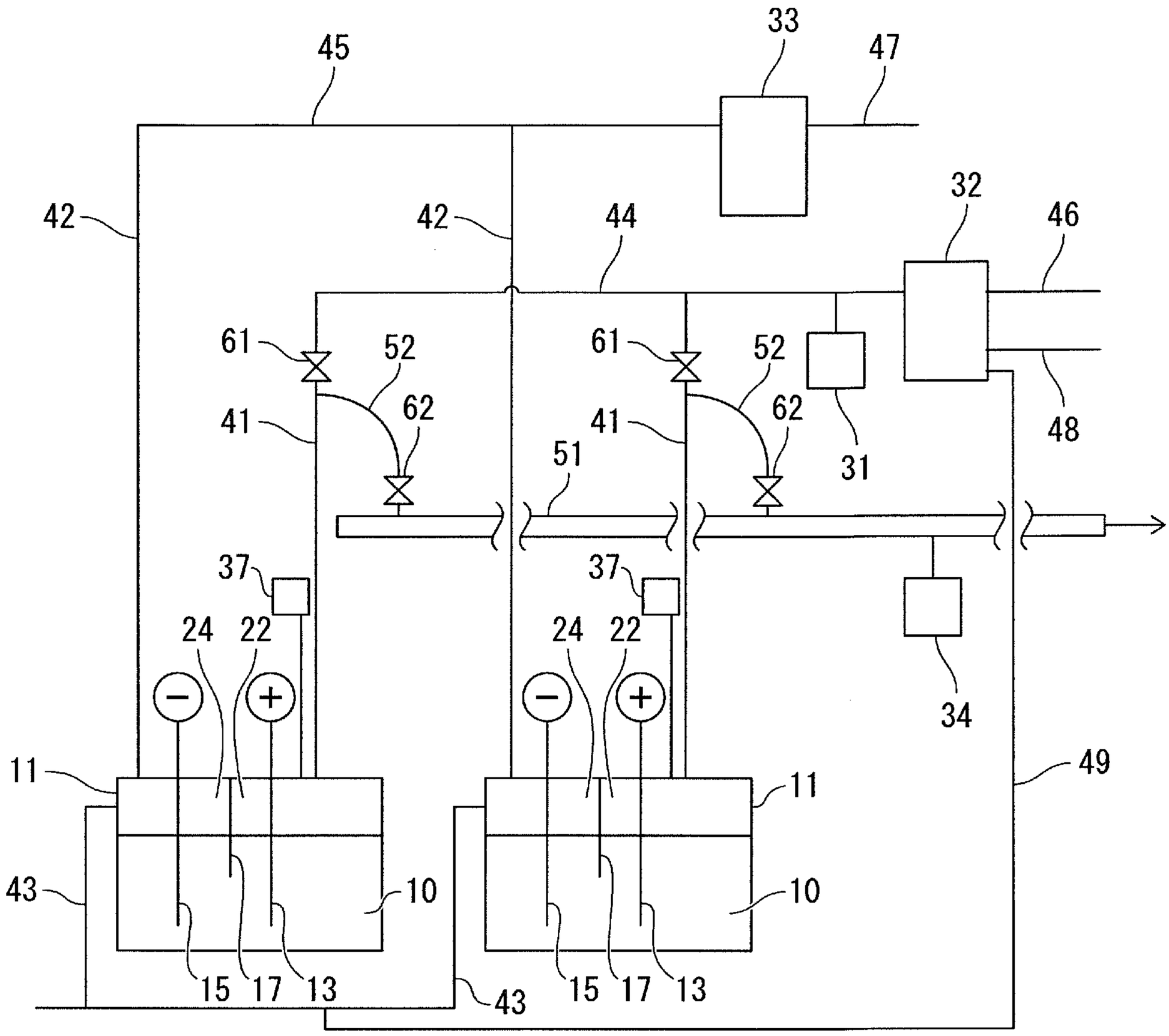
[図2]


33
47
45
42
42
44
32
46
61
61
62
62
41
41
51
48
31
37
37
24
22
24
22
52
52
34
49
11
11
43
10
10
15
17
13
15
17
13
43

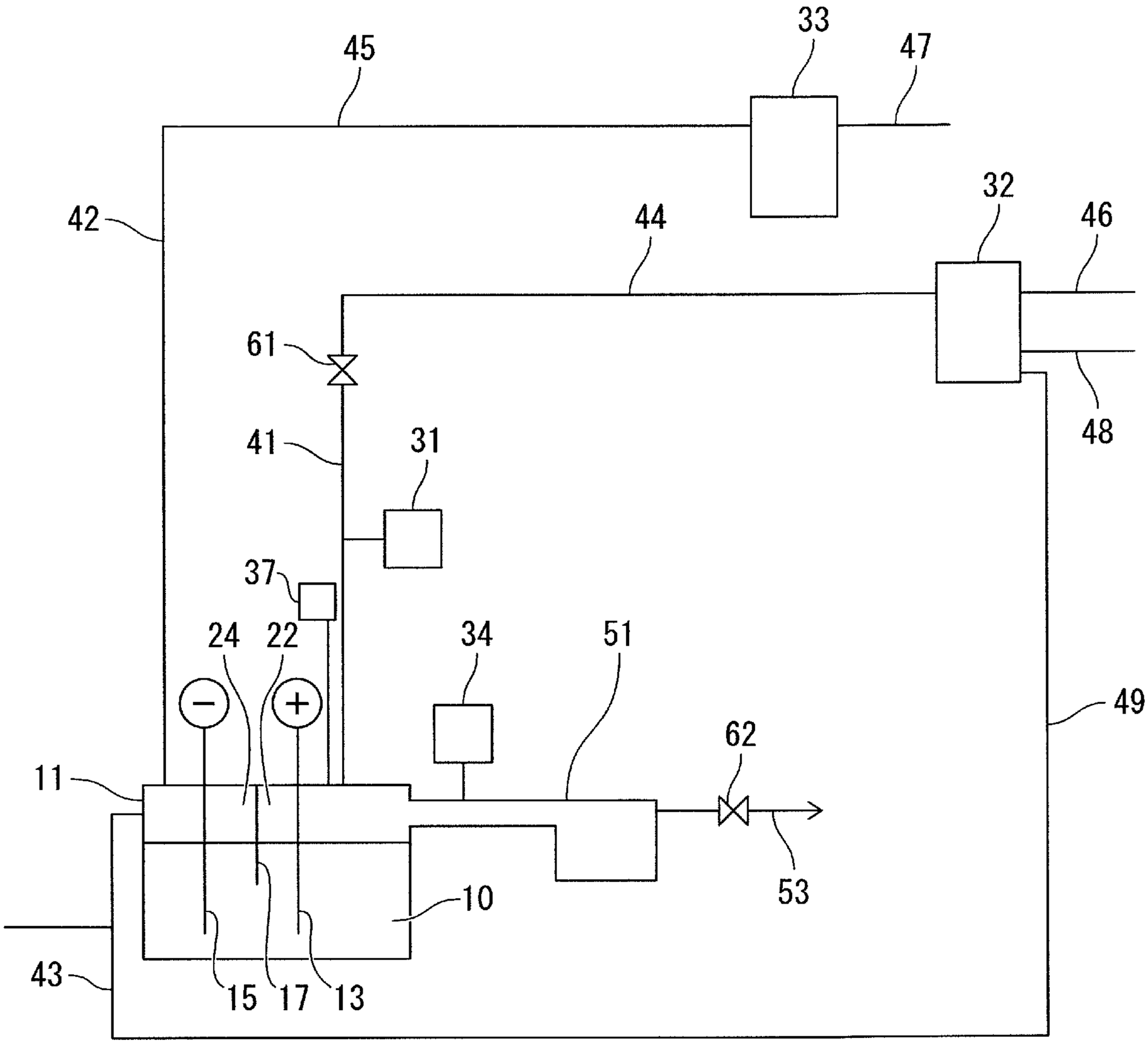
[図3]



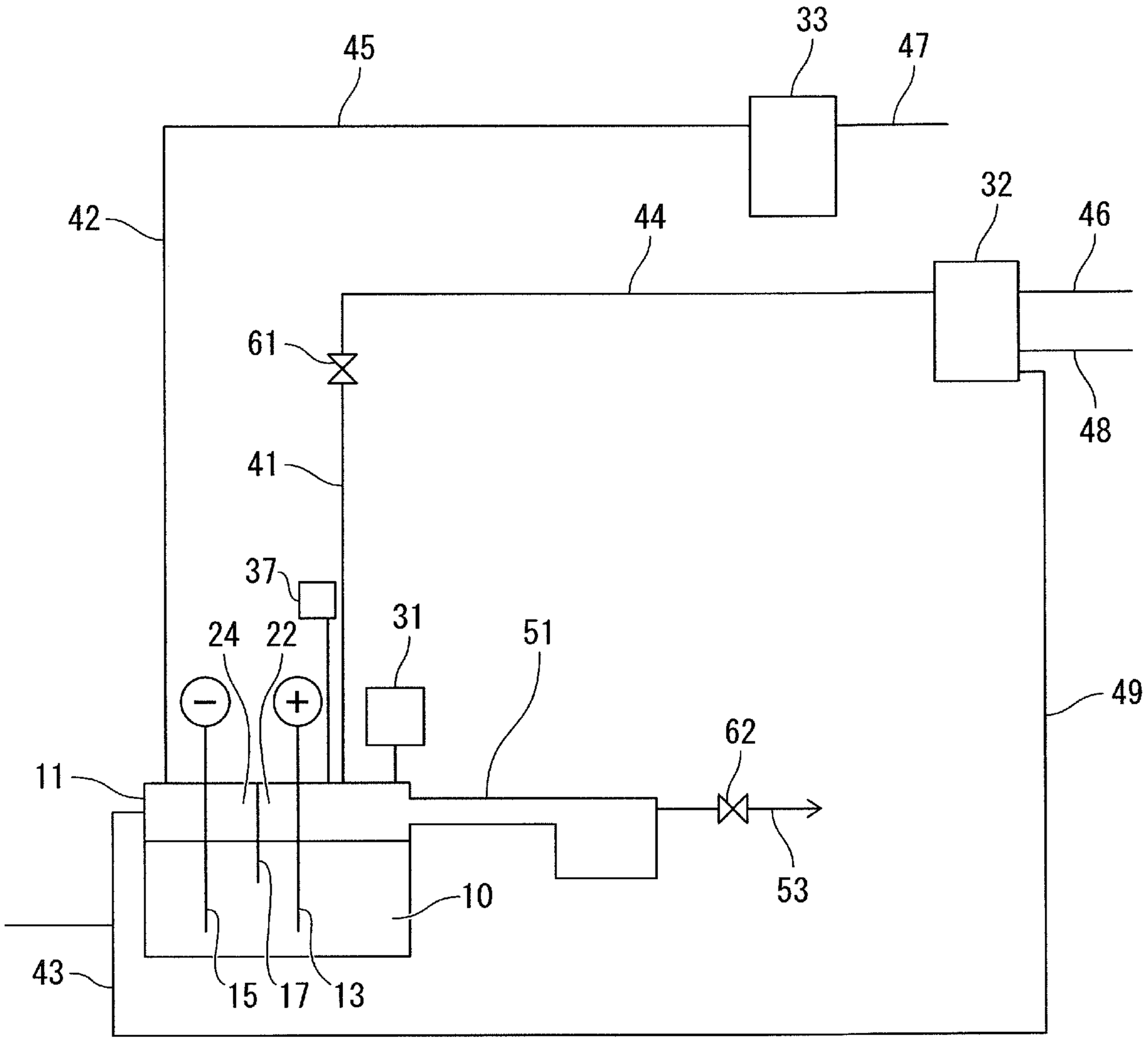
[図4]


45
33
47
42
42
44
32
46
61
52
62
41
61
52
62
41
51
31
48
37
37
24
22
24
22
34
49
11
11
43
10
10
15
17
13
43
15
17
13

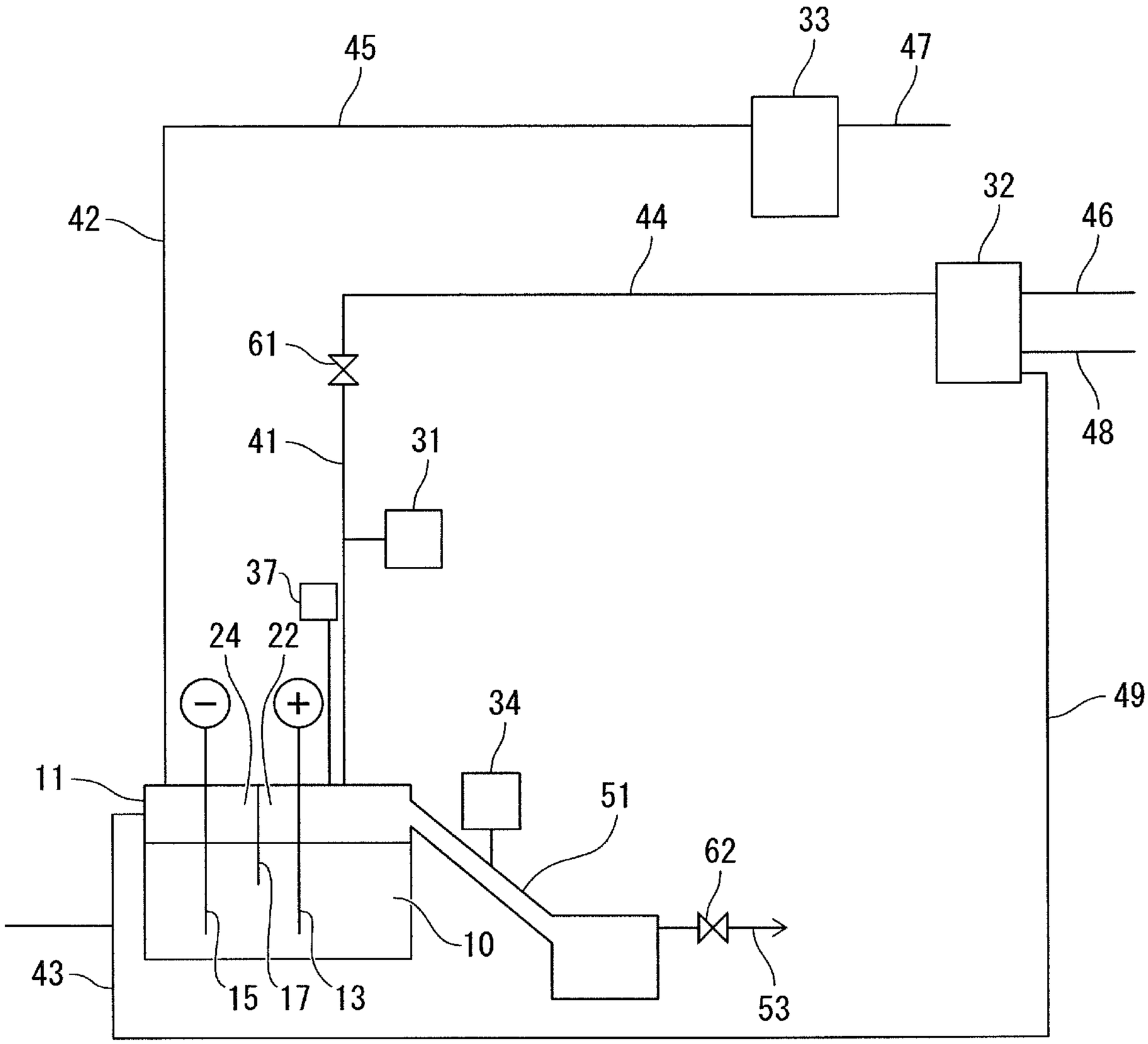
[図5]


45
33
47
42
44
32
46
61
41
31
48
37
24
22
34
51
49
62
11
10
53
43
15
17
13

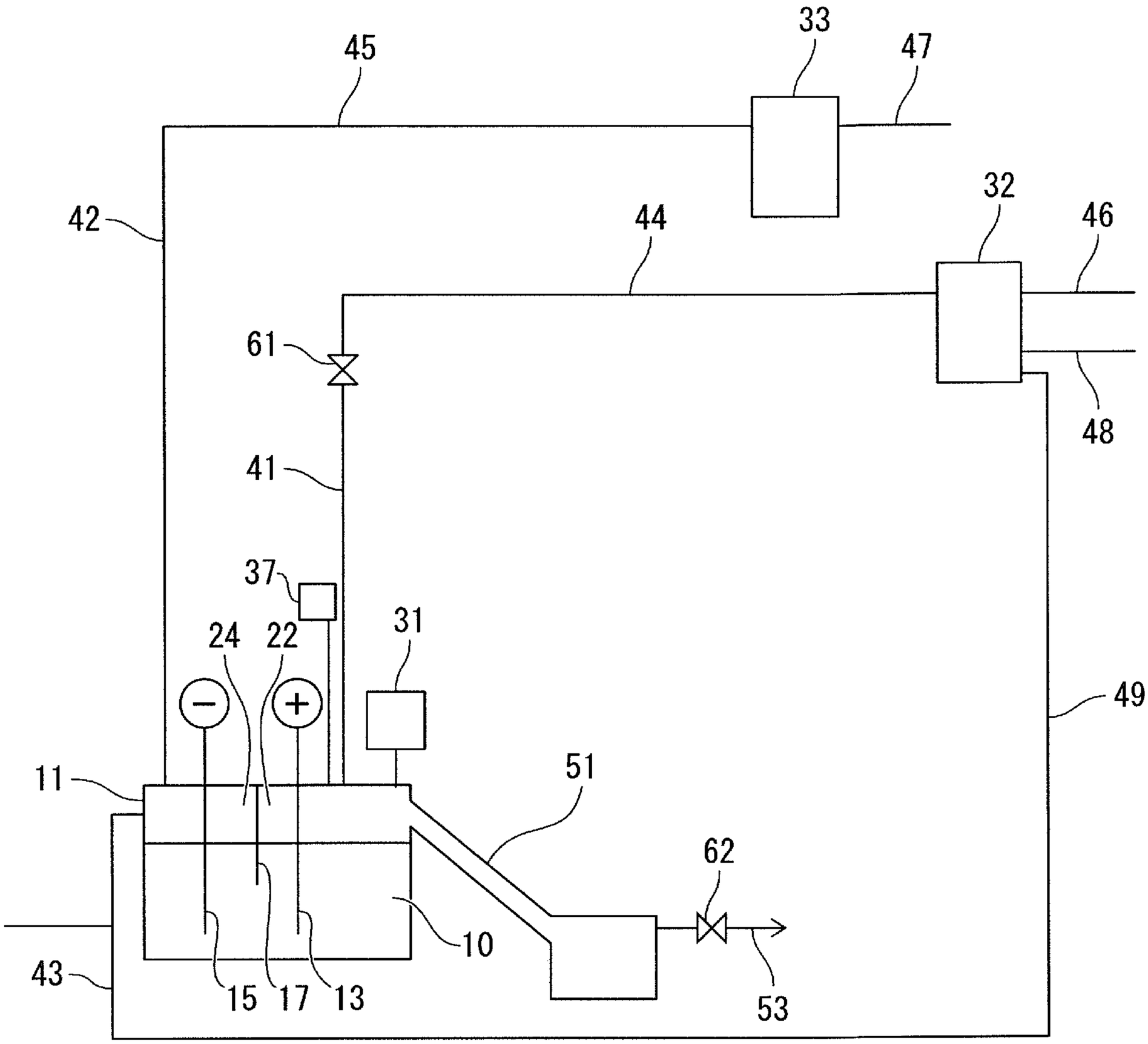
[図6]



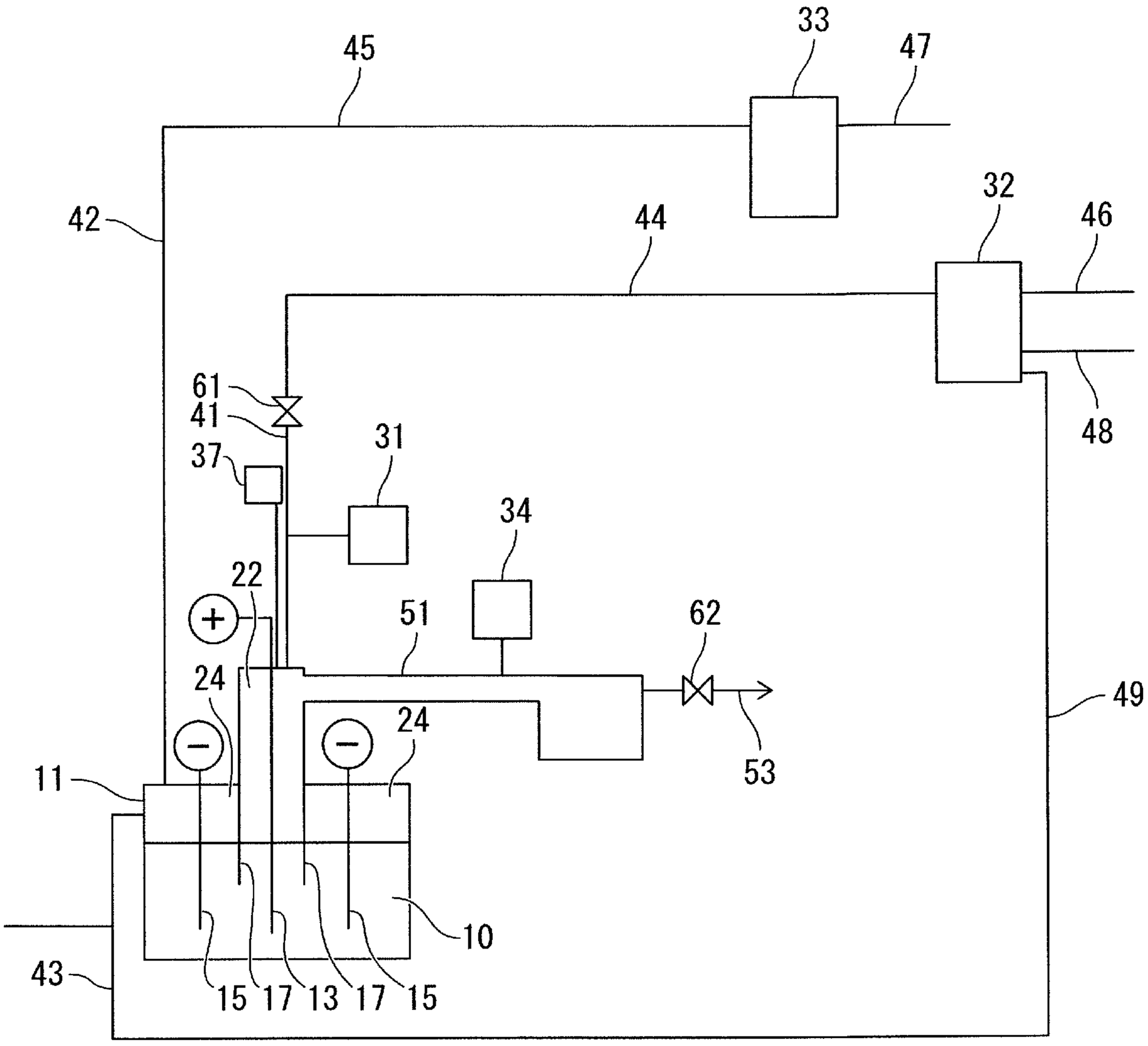
[図7]


45
33
47
42
44
32
46
61
48
41
31
37
24
22
34
49
11
51
62
10
43
15
17
13
53

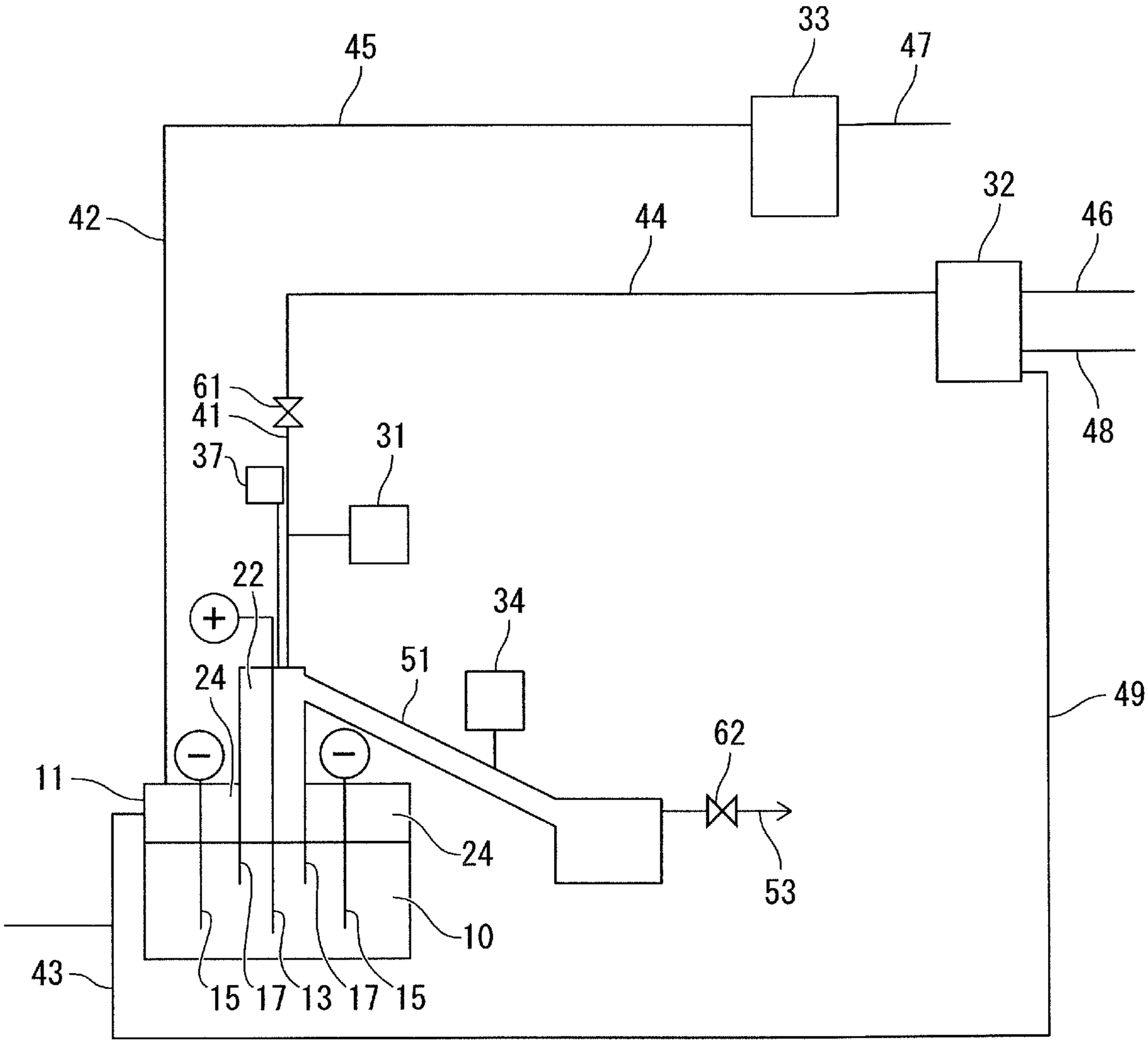
[図8]



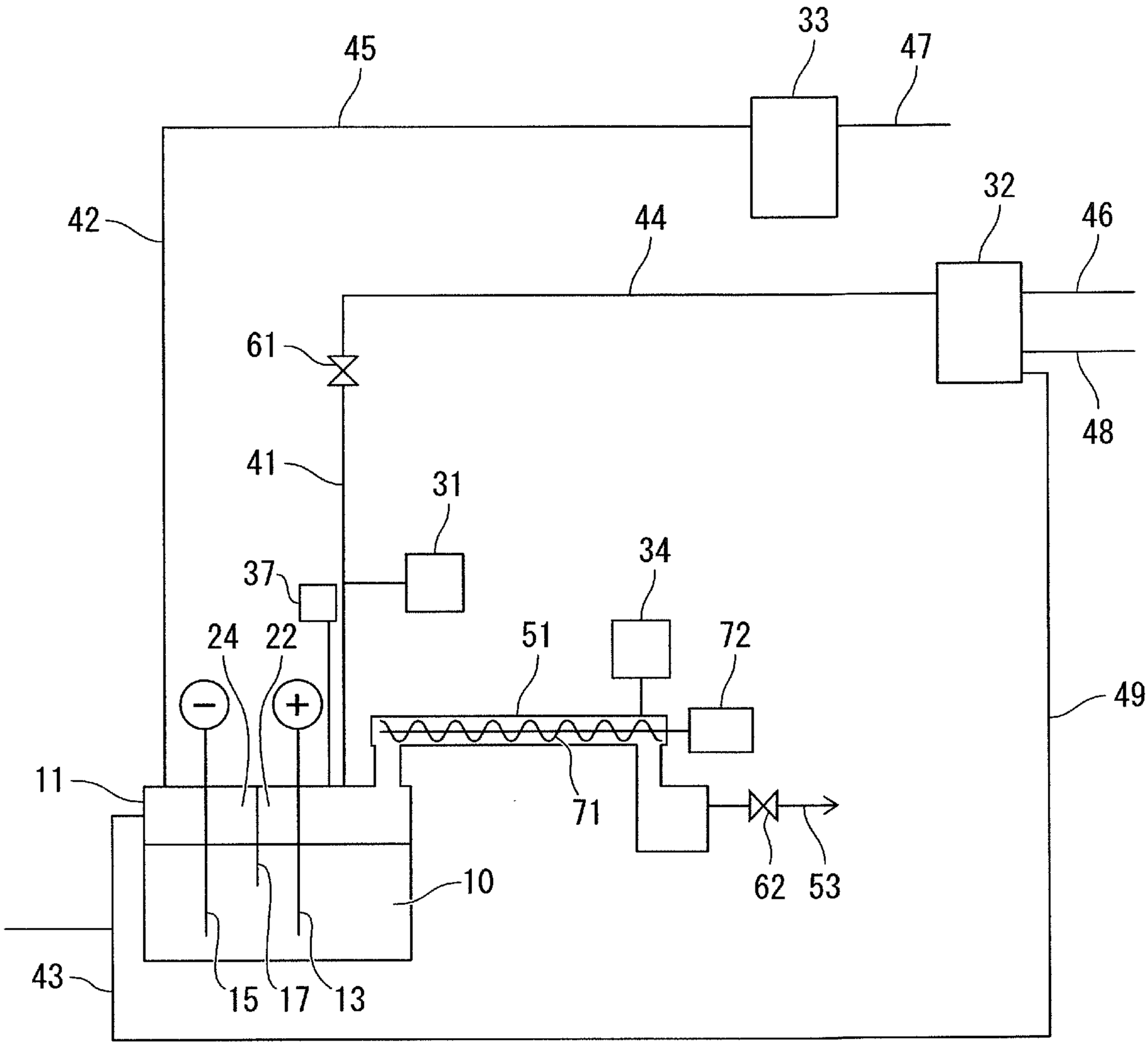
[図9]


33
45
47
42
44
32
46
61
41
31
37
48
34
22
51
62
24
49
24
53
11
10
43
15 17 13 17 15

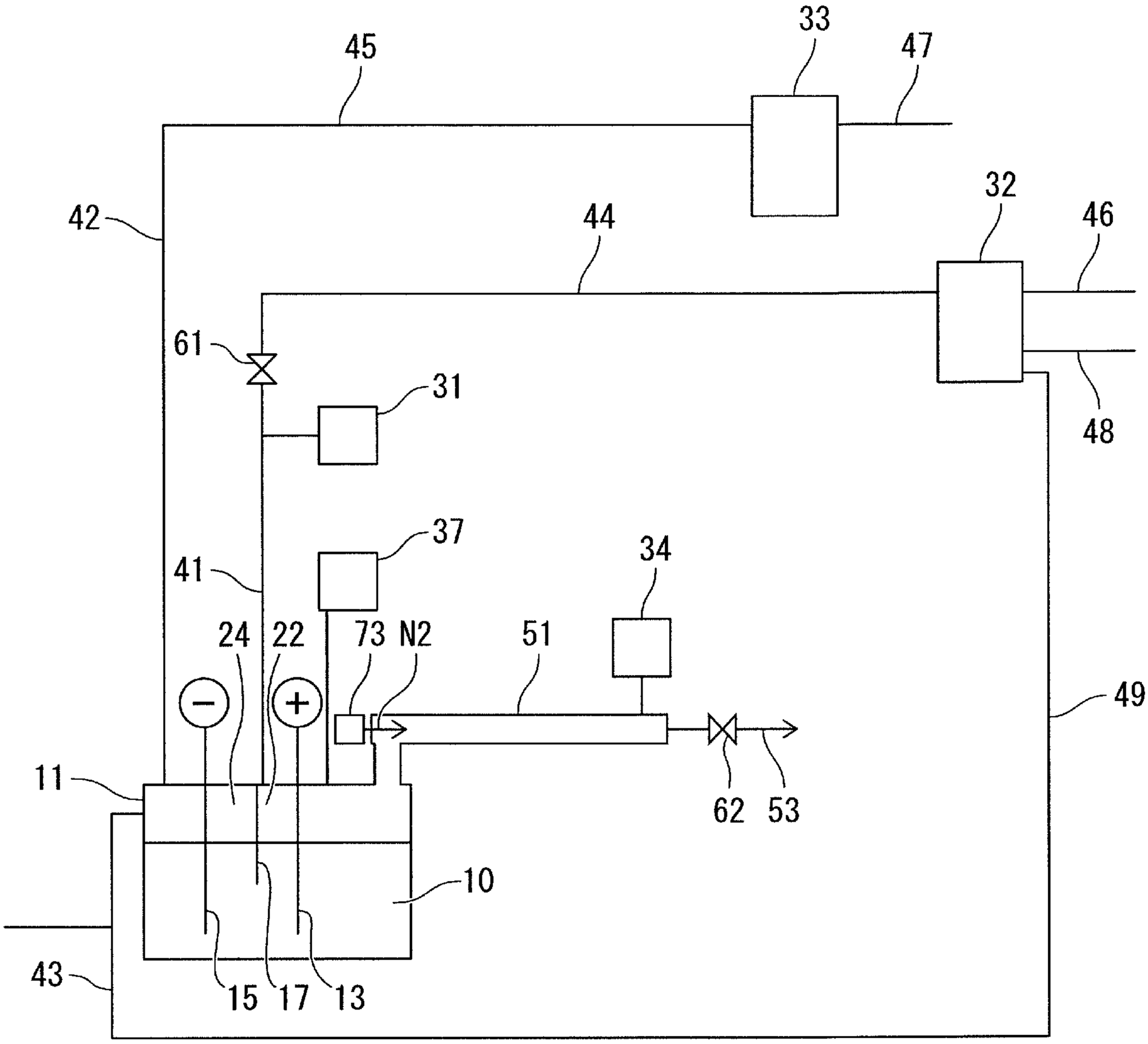
[図10]


45
33
47
42
44
32
46
61
41
31
37
48
22
34
51
24
49
62
11
24
53
10
43
15 17 13 17 15

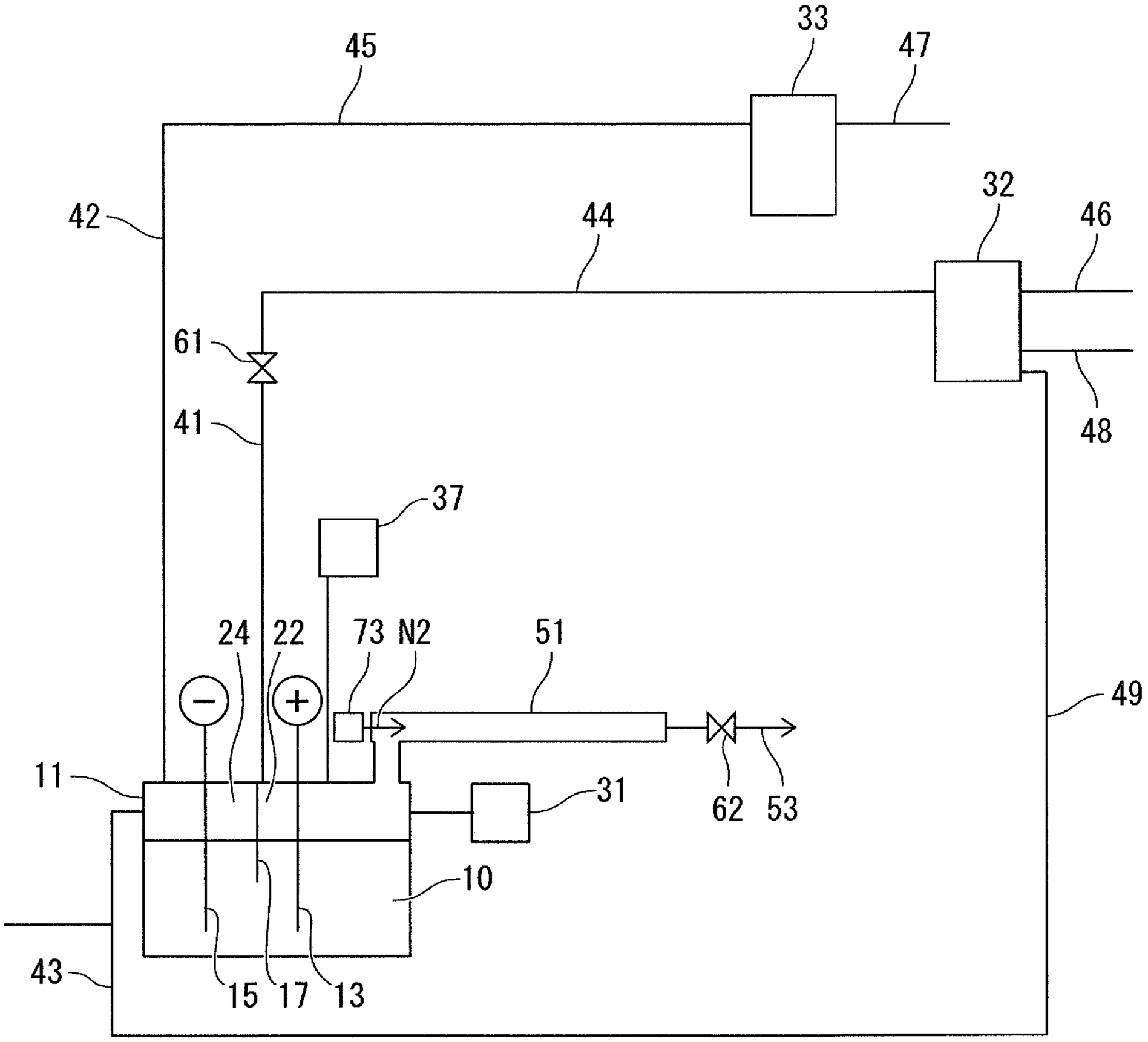
[図11]


33
45
47
42
44
32
46
61
48
41
31
37
34
24
22
51
72
49
11
71
62
53
10
43
15
17
13

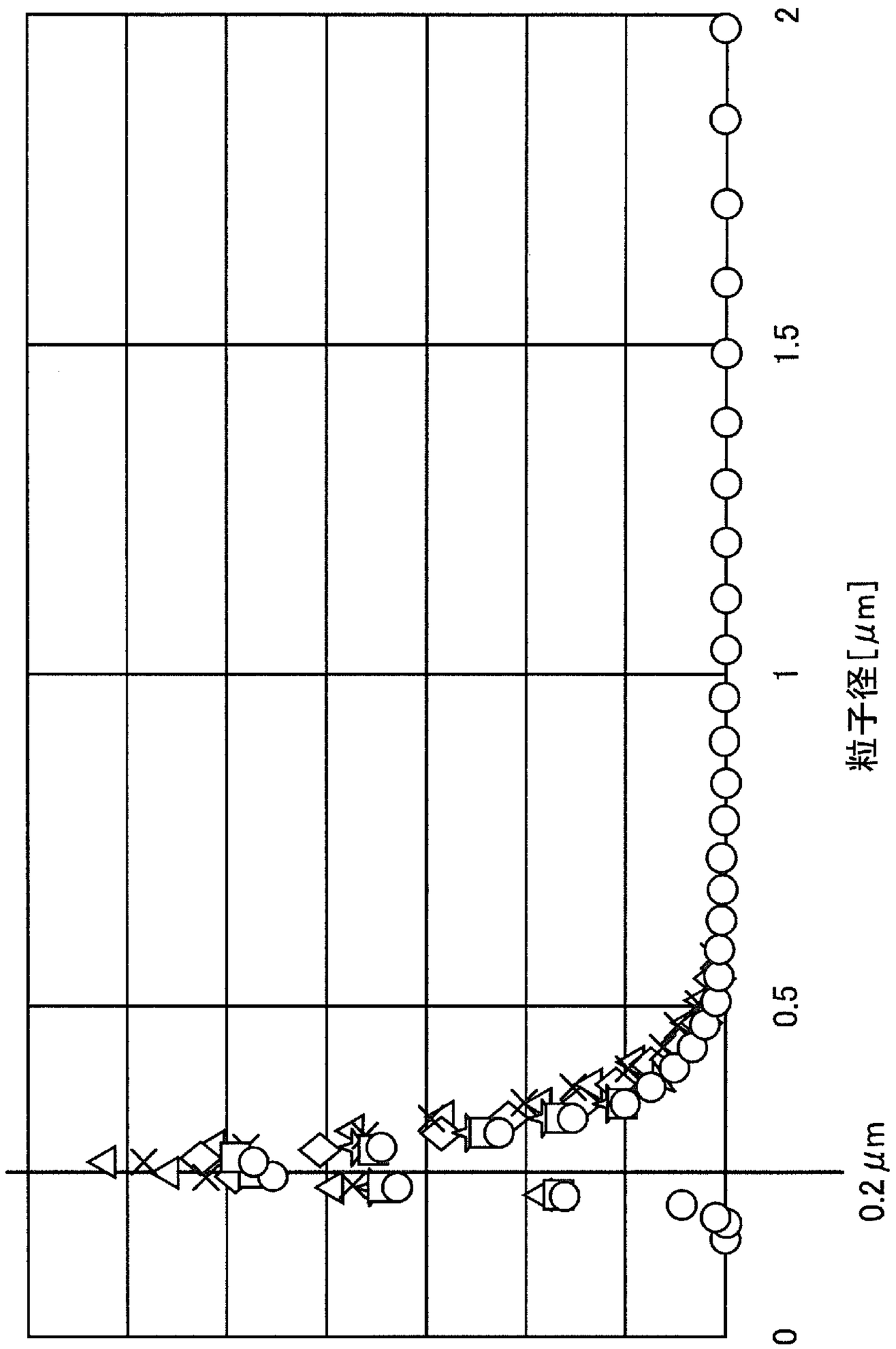
[図12]


45
33
47
42
44
32
46
61
31
48
37
41
34
24
22
73
N2
51
49
11
62
53
10
43
15
17
13

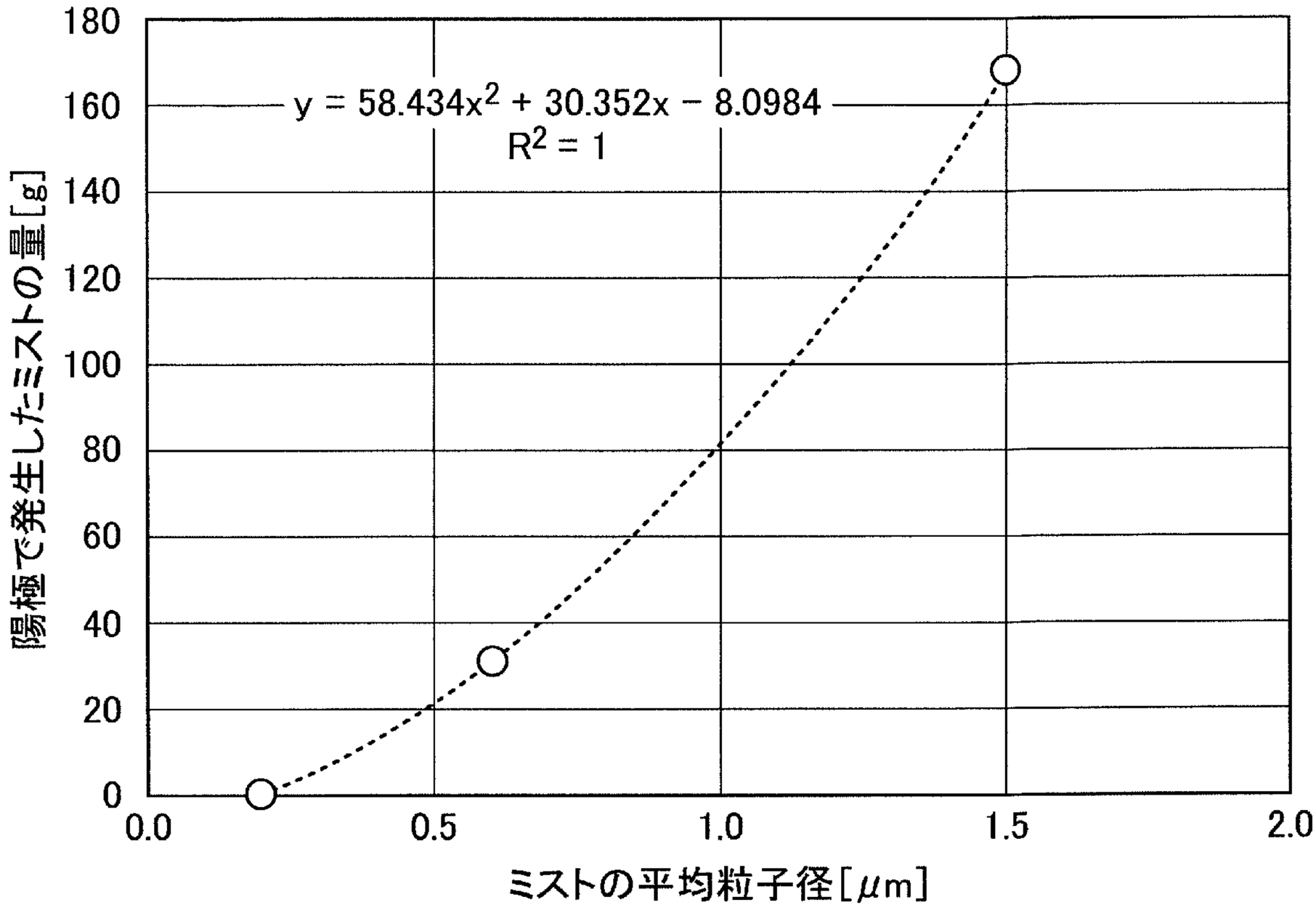
[図13]


45
33
47
42
44
32
46
61
41
48
37
24
22
73
N2
51
49
11
31
62
53
10
43
15
17
13

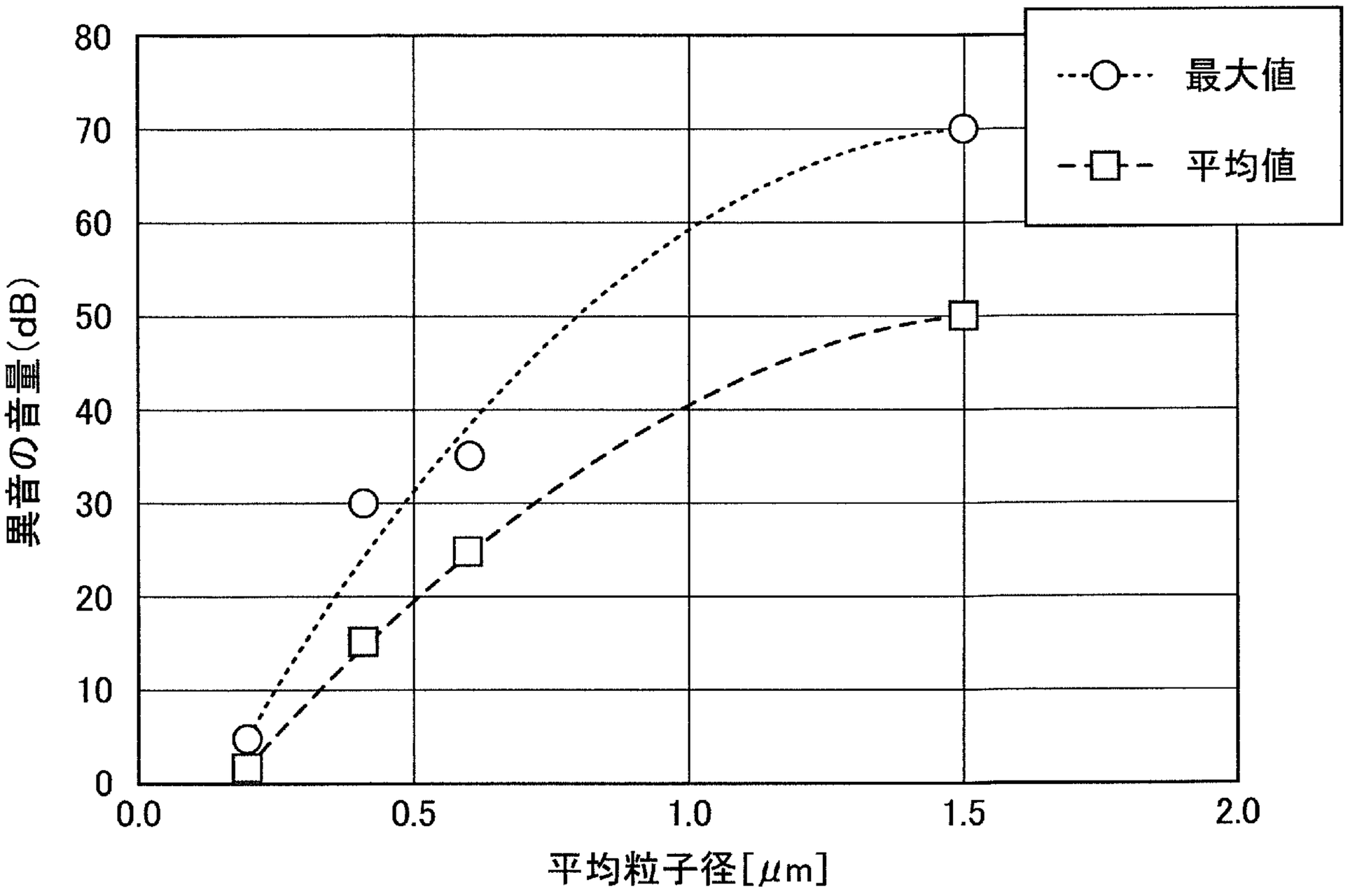
[図14]



[図15]


y = 58.434x2 + 30.352x − 8.0984
R2 = 1
陽極で発生したミストの量[g]
ミストの平均粒子径[μm]
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0

[図16]


最大値
平均値
騒音の音量(dB)
平均粒子径[μm]
0
10
20
30
40
50
60
70
80
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/046389

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C25B1/24(2021.01)i, C25B11/04(2021.01)i, C25B9/00(2021.01)i
FI: C25B1/24A, C25B11/12, C25B9/00Z, C25B9/00F

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)
Int.Cl. C25B1/24, C25B9/00, C25B11/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-225922 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 10 November 2011 (2011-11-10), paragraphs [0012]-[0066], fig. 1, 2	1-5
A	JP 2013-507629 A (SOLVAY FLUOR GMBH) 04 March 2013 (2013-03-04), paragraphs [0014], [0015], [0031]-[0036], [0047]-[0069], fig. 1-4	1-5
A	JP 02-263988 A (MITSUI TOATSU CHEM INC.) 26 October 1990 (1990-10-26), entire text, all drawings	1-5
A	JP 2011-038145 A (YOKOGAWA ELECTRIC CORPORATION) 24 February 2011 (2011-02-24), paragraph [0077]	3, 4
A	JP 5919824 B2 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 18 May 2016 (2016-05-18), fig. 1	4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 January 2021	16 February 2021
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/046389

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2020/085066 A1 (SHOWA DENKO KK) 30 April 2020 (2020-04-30), paragraphs [0044]-[0047], [0076], [0077]	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/046389

JP 2011-225922 A	10 November 2011	US 2013/0032471 A1 paragraphs [0016]-[0069], fig. 1, 2 WO 2011/129219 A1 EP 2559789 A1 CN 102859040 A KR 10-2013-0004363 A
JP 2013-507629 A	04 March 2013	US 2012/0228144 A1 paragraphs [0014], [0015], [0034]-[0039], [0054]-[0075], fig. 1-4 WO 2011/045338 A1 EP 2488448 A1 TW 201121889 A CN 102574682 A KR 10-2012-0098683 A
JP 02-263988 A	26 October 1990	(Family: none)
JP 2011-038145 A	24 February 2011	(Family: none)
JP 5919824 B2	18 May 2016	US 2015/0292092 A1 fig. 1 WO 2013/103041 A1 TW 201331420 A KR 10-2014-0114001 A
WO 2020/085066 A1	30 April 2020	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/046389

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C25B 1/24(2021.01)i; C25B 11/04(2021.01)i; C25B 9/00(2021.01)i
FI: C25B1/24 A; C25B11/12; C25B9/00 Z; C25B9/00 F

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（ＩＰＣ））

C25B1/24; C25B9/00; C25B11/04

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	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１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）

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	関連する請求項の番号
A	JP 2011-225922 A (セントラル硝子株式会社) 10.11.2011 (2011-11-10) 段落[0012]-[0066], 図1, 2	1-5
A	JP 2013-507629 A (ゾルファイ フルーオル ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 04.03.2013 (2013-03-04) 段落[0014], [0015], [0031]-[0036], [0047]-[0069], 図1-4	1-5
A	JP 02-263988 A (三井東圧化学株式会社) 26.10.1990 (1990-10-26) 全文全図	1-5
A	JP 2011-038145 A (横河電機株式会社) 24.02.2011 (2011-02-24) 段落[0077]	3, 4
A	JP 5919824 B2 (セントラル硝子株式会社) 18.05.2016 (2016-05-18) 図1	4
P, A	WO 2020/085066 A1 (昭和電工株式会社) 30.04.2020 (2020-04-30) 段落[0044]-[0047], [0076], [0077]	1-5

☐ 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、国際出願日以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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
28.01.2021	16.02.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
萩原　周治　4E 9835
電話番号 03-3581-1101 内線 3425

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/046389

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2011-225922 A	10.11.2011	US 2013/0032471 A1 [0016]-[0069], Figs. 1, 2 WO 2011/129219 A1 EP 2559789 A1 CN 102859040 A KR 10-2013-0004363 A	
JP 2013-507629 A	04.03.2013	US 2012/0228144 A1 [0014], [0015], [0034]-[0039], [0054]-[0075], Figs. 1-4 WO 2011/045338 A1 EP 2488448 A1 TW 201121889 A CN 102574682 A KR 10-2012-0098683 A	
JP 02-263988 A	26.10.1990	（ファミリーなし）	
JP 2011-038145 A	24.02.2011	（ファミリーなし）	
JP 5919824 B2	18.05.2016	US 2015/0292092 A1 FIG. 1 WO 2013/103041 A1 TW 201331420 A KR 10-2014-0114001 A	
WO 2020/085066 A1	30.04.2020	（ファミリーなし）	