

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4673696号
(P4673696)

(45) 発行日 平成23年4月20日 (2011. 4. 20)

(24) 登録日 平成23年1月28日 (2011. 1. 28)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 5 B 11/04 (2006. 01)	C 2 5 B 11/04 A
C 2 5 B 11/10 (2006. 01)	C 2 5 B 11/10 Z
C O 2 F 1/461 (2006. 01)	C O 2 F 1/46 1 O 1 Z
	C O 2 F 1/46 1 O 1 C

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2005-222974 (P2005-222974)	(73) 特許権者	390014579
(22) 出願日	平成17年8月1日 (2005. 8. 1)		ペルメレック電極株式会社
(65) 公開番号	特開2007-39720 (P2007-39720A)		神奈川県藤沢市遠藤 2 0 2 3 番 1 5
(43) 公開日	平成19年2月15日 (2007. 2. 15)	(74) 代理人	100060759
審査請求日	平成19年2月5日 (2007. 2. 5)		弁理士 竹沢 莊一
		(74) 代理人	100087893
			弁理士 中馬 典嗣
		(74) 代理人	100086726
			弁理士 森 浩之
		(72) 発明者	細沼 正志
			神奈川県藤沢市遠藤 2 0 2 3 番 1 5 ペル
			メレック電極株式会社内
		(72) 発明者	宇野 雅晴
			神奈川県藤沢市遠藤 2 0 2 3 番 1 5 ペル
			メレック電極株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ダイヤモンド電極及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

T i 又は T i 合金製である導電性基材、該導電性基材表面に形成された N b、T a の少なくとも一方を含む金属又は合金被覆層、及び該金属又は合金被覆層表面に形成した導電性ダイヤモンド層を含んで成ることを特徴とする導電性ダイヤモンド電極。

【請求項 2】

金属又は合金被覆層の N b、T a 含有比率が 20at. % 以上 100at. % 以下である請求項 1 記載の導電性ダイヤモンド電極。

【請求項 3】

金属又は合金被覆層の表面に、直径が 30～150nm の範囲の凹凸を形成した請求項 1 記載の導電性ダイヤモンド電極。

【請求項 4】

T i、Z r、M o、W、V、S n、A g、A l、N i、C u、S i、B、C、O から選ばれる少なくとも 1 つの元素を含む合金被覆層である請求項 1 記載の導電性ダイヤモンド電極。

【請求項 5】

T i 又は T i 合金製である導電性基材表面に、熔融塩めっき法、C V D 法、P V D 法及びろう接法から成る群から選択される少なくとも 1 種の方法により、N b、T a の少なくとも一方を含む金属又は合金被覆層を形成し、次いで該金属又は合金被覆層表面に導電性ダイヤモンド層を形成することを特徴とする導電性ダイヤモンド電極の製造方法。

10

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性ダイヤモンド電極及びその製造方法に関し、より詳細には廃水、飲料水の原水などに含まれる産業、人体、環境に悪影響を与える対象物質の電気分解が効率よく行え、また、オゾン、過硫酸、過炭酸などの合成用電解用陽極として、耐久性、経済性に優れたダイヤモンド電極に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電気分解プロセスは、クリーンな電気エネルギーを利用して、電極表面で化学反応を制御することにより、水溶液系であれば水素、酸素、オゾン、過酸化水素などを発生させることが可能であり、工業電解としては食塩電解、電解めっき、金属採取などで汎用されている基本技術である。最近では有機汚濁物を間接的に分解するか、該物質を電極に吸着し、直接的に電気分解することが可能であることから、廃水処理として利用されつつある。

また一方、電気分解における陽極での酸化反応では、水処理に有効な酸化剤（有効塩素、オゾンなど）が生成し、一部OHラジカルなどの活性種も発生することが知られており、それらを含む水は活性水、機能水、イオン水、殺菌水などの名称で汎用されている。最近では、呼称として電解水に統一されている。

【0003】

このように電解プロセスは活用されているが、電極材料によっては十分に対象となる反応が進行しないことが指摘されている。一般的に水溶液の電気分解での陽極酸化では、水が原料となる電解生成物が生成するが、水の放電に対して反応性の高い電極触媒では他の共存物質の酸化が容易には進行しないことが多い。

酸化を行う電解用電極（陽極）の電極物質には酸化鉛 PbO_2 、酸化錫 SnO_2 、白金Pt、DSA、カーボンなどがある。電極基体として使用しうる材料は、長寿命を確保し処理表面への汚染が起きないように耐食性を有することが必要である。通常、陽極給電体としてはTiなどの弁金属やその合金に限定され、電極触媒としても白金Pt、イリジウムIrなどの貴金属及びそれらの酸化物に限定されている。しかしながらこれらの高価な材料を用いても、電流を流すと電流密度、時間に応じて消耗し、溶液中に流出することが知られており、より耐食性の優れた電極が望まれている。

【0004】

黒鉛や非晶質カーボン材料は従来から電極材料として用いられているが、消耗性、特に陽分極では著しい消耗がある。ダイヤモンドは熱伝導性、光学的透過性、高温かつ酸化に対する耐久性に優れており、特にドーピングにより電気伝導性の制御も可能であることから、半導体デバイス、エネルギー変換素子として有望とされている。

最近になって電気化学用電極としてSwain [Journal of Electrochemical Society Vol.141, 3382-、(1994)] らはダイヤモンドの酸性電解液中での安定性を報告し、他のカーボン材料に比較してはるかに優れていることを示唆した。基礎的な電気化学特性に関しては電気化学会誌、p.521、Vol.72、No.7 (2004) に詳しい。

【0005】

米国特許第5399247号明細書ではダイヤモンドを陽極材料に用いて有機廃水が分解できることが示唆されている。特開2000-226682号公報では導電性ダイヤモンドを陽極と陰極として使用し、有機物を電気化学的に処理する方法を提案している。また特開2000-254650号公報では導電性ダイヤモンド電極を陽極とし、陰極として過酸化水素発生用ガス拡散陰極に使用し水処理を行う方法を提案している。最近になってダイヤモンド電極を電解水、オゾンガス合成に利用する技術が開示されている（特開平11-269685号公報）。

このような研究から、電極としてダイヤモンドを使用する電解プロセスでは、従来の電極を用いた場合より効率が向上することが期待できるのであるが、以下に示すように実用の観点からは改良が望まれていた。

ダイヤモンド層の形成方法としては熱フィラメントCVD、マイクロ波プラズマCVD

10

20

30

40

50

、プラズマアークジェット法、PVD法などが開発されている。ダイヤモンド層の一般的な製法であるCVD合成法では700℃以上程度の高温還元工程を経るため、基材の熱膨張係数がダイヤモンドのそれに近いことが必須である。

【0006】

ダイヤモンド電極の基材には、通常熱膨張係数の近いことから単結晶或多結晶の半導性Siが利用されるが、この材料は機械的強度が乏しく、寸法も限定されており大型化が困難である。工業電解に使用する電極の形状は複雑であるため、やはり加工が容易でかつ機械的強度が大きい金属基材を用いるのが好ましい。代替の電極基材としては、炭素、弁金属、Ta、Nb、Ni、Mo、W及びそれらの炭化物が知られている。

ダイヤモンドを電極として利用する場合、その基材の材料は陽極として貴の電位で安定であること、安定な不動態皮膜が形成されることが好ましい。特に酸性溶液中で陽極電位領域においては安定な金属として弁金属が利用でき、水素雰囲気中で水素化物を生成しにくいことも考慮して、NbやTa基材を用いることが検討されている。

しかしながらNbは、地金として高価であることは課題として残る。TaはNbに比較して熱膨張率がダイヤモンドとより近い（6倍）、ダイヤモンド層との接合性がより良好となり、安定性の向上が期待できるが、Nbより更に高価であるため実用に適さない。またNb、Taの比重はそれぞれ8.56、16.60であり、例えばTiの4.54に比較して非常に重く、大型の電極の実用化に際して障害となっていた。

【0007】

一方Tiは相対的にはるかに安価（Nbの1/10～1/20）であり、かつ比強度つまり強度/比重の値が高く、圧延等の展伸が比較的容易で切削等の加工技術も確立しており、ダイヤモンド基材としても検討され利用されているが、ダイヤモンドの合成は通常高温の水素還元雰囲気で行うため、直接Ti表面がそれに曝される場合、合成条件によっては水素化物が生成し、基材内部に侵入、吸蔵されることがあり、基材としての安定性を損なう。また、熱膨張率もダイヤモンドと大きく異なっている（9倍）。

密着性と基体の保護を目的としてカーバイドなどの中間層を基材表面に形成することは好ましい（特開平9-268395号公報）が、電解耐食性に関しては乏しい場合が多い。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

安定な陽極を提供するためには基体の耐久性を向上、維持することが必須となる。

貴金属を触媒とする工業電解用陽極であるDSEでは、Ti、Ti合金が基材として汎用されている。中間層の効果は酸性電解浴での貴金属酸化物電極（DSE）の基本的延命技術として古くから開示されている（特許第1296411号公報）。しかしながらダイヤモンド電極の場合、CVDダイヤモンド合成条件下では水素などのラジカルが発生するため、前記酸化物中間層は、大部分が還元されてしまいその技術を利用することは困難である。

一方、特許第2761751号公報では、酸素発生用陽極中間層として金属又は合金組成の薄膜層を耐食性の劣る基材上に形成させ、耐食性を向上させている。中間層技術はDSEにおいて開発されてきたものであり、ダイヤモンド触媒電極の合成プロセスにおける効果に対する有効性は、これまで報告開示されていない。

このような状況から、工業電解に利用できる耐久性かつ大型化の容易なダイヤモンド電極を開発する必要が生じていた。

【0009】

従って本発明は、基材と導電性ダイヤモンド層を含んで成る導電性ダイヤモンド電極の前記基材を保護して長期間安定して運転できる被覆層を有する導電性ダイヤモンド電極を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、Ti又はTi合金製である導電性基材、該導電性基材表面に形成されたNb、Taの少なくとも一方を含む金属又は合金被覆層、及び該金属又は合金被覆層表面に形

10

20

30

40

50

成した導電性ダイヤモンド層を含んで成ることを特徴とする導電性ダイヤモンド電極と、その製造方法である。

【0011】

以下本発明を詳細に説明する。

通常導電性ダイヤモンド電極は、導電性のSi基材を使用しているが、大型化が困難であった。特に陽極として使用する場合は、腐食性の溶液へ浸漬しかつ高電位により基材が不安定化し短寿命化することが知られている。一方Tiは安価であり、ダイヤモンド電極基材として利用あるいは検討されている。しかしダイヤモンド合成は通常高温の水素還元雰囲気で行うため、Tiとダイヤモンドとの熱膨張率の差が大きく、又合成条件によって水素化物が生成し吸蔵されることがあり、陽極として使用する段階で触媒離脱が発生しやすい。

10

NbやTaは高温の還元雰囲気で安定であり、ダイヤモンド電極の基材としての安定性向上が期待できるが、高価であるため実用に適さない。

【0012】

本発明では、高価なNbやTaの少なくとも一方を含む金属又は合金被覆層を、比較的安価なTi又はTi合金製である導電性基材と導電性ダイヤモンド層の間に形成する。NbやTaは安価な基材の安定性向上に寄与し、基材自体をNbやTaで構成する場合と比較して大幅なコストダウンが可能になる。

即ち、高い耐電解酸化能力を有しかつ耐食性に優れる単体であるNbやTaは、ダイヤモンド合成用基材や工業用電極材料として使用可能ではあるが、厚さや価格の観点から実際には工業用電極として利用できない。従って本発明では、NbやTaを少なくとも一部として有する薄い金属又は合金被覆層を導電性基材上に接合した複合基材に、触媒としてのダイヤモンド触媒層を形成することで、安定かつ経済性・比強度に優れたダイヤモンド電極を得ることとしている。更に重量の嵩むNbやTaの使用量を低減することにより電極の軽量化に寄与できる。

20

本発明の導電性ダイヤモンド電極は、食塩電解、廃水等の水処理、オゾン、過酸化水素、過硫酸、過炭酸などの電解製造用、前記電解水製造等の各種電解反応の陽極及び／又は陰極として使用できる。

【0013】

前記金属又は合金被覆層を被覆形成する導電性基材の材料としては、陽極材料として汎用されている純Tiや、Ti-0.1Pd、Ti-6Al-4V、Ti-5Taなどの市販Ti合金を使用する。

30

TiはTa、Nbと相互に固溶限を持つため、前記被覆層を形成した後、高温で拡散接合を進行させると、基材と被覆間により強固な接合界面を得ることが出来る。特にTi-Ta、Ti-Nb合金基材はすでにTa、Nbを含有しているため、前記被覆層との整合性が優れ、均一性が高い安定した接合界面となる。

【0014】

基材表面の清浄性は金属及び合金被覆層の形成工程で実質的に不可欠であるため、酸、薬品による化学洗浄、物理洗浄を前処理として行うことが好ましい。

40

前記導電性基材の形状としては、板のみならず、粒子、繊維、板、穴明き板などが可能であり、また、それらの表面に機械加工、プラスト加工などにより、0.001mm～1mmの凹凸を形成させ、有効電極面積を増大させることも好適である。

【0015】

金属又は合金被覆層に含まれる金属又は合金は、NbやTa又はこれらを含む合金とする。その理由は、後述のように通常ダイヤモンド合成条件が水素雰囲気であるため、水素吸蔵性のないこと、また、水素化物を生成しにくいこと、陽極として使用した際に、ダイヤモンド層に不可避免的に生じるクラックからの腐食性溶液の侵入に対して、安定な不働態化皮膜を形成すること、などの要求を満足することが好ましいからである。

NbやTaの金属又は合金被覆層内の含有比率は原子比率で20%（以下原子比率をat.

50

%と記述する。)以上100 at.%が好ましく、20 at.%未満では酸化腐蝕耐性、水素耐性が不足することがある。

NbやTa以外に前記金属又は合金被覆層に存在可能な金属としてはTi、Zr、Mo、W、V、Sn、Ag、Al、Ni、Cu、Si、B、C、Oがあり、これらの成分は機械的強度や耐食性やダイヤモンド膜形成の向上を目的として意図的に被覆層のTa及びNbに添加されるほか、ダイヤモンド膜形成の際の熱拡散によって、被覆層表面からは表面に接している化合物成分やダイヤモンド生成反応成分、基材側からはTi及びTi合金成分、更にはろう接の際のろう材成分等が被覆層のTa及びNbに合金化される。

【0016】

均一なNbやTaの金属又は合金被覆層を導電性基材に被覆する方法には、溶融めっき、PVD、CVD、ろう接、爆発圧着などがある。

10

導電性基材上に被覆する場合、金属又は合金被覆層の厚さは溶融めっき、PVD、CVDのように層の厚さを漸増させる方法では耐食性の観点から0.5μm以上で、製造時間や経済性の観点から50μm以下が好ましく、ろう接のように薄板や箔を接合させる方法ではハンドリングの容易性から25μm以上で、必ずしも被覆材としてではなく基材として使用可能な厚さとなる500μm以下が好ましい。

【0017】

溶融めっきとは、溶融金属中に基材を浸漬し、溶融金属を基材表面に付着させる手法であり、必要に応じて付着過程において電流を流す。例えばTaの場合、LiF-NaFの混合溶融塩中に K_2TaF_7 を溶解させ、800℃にて、直流電流を陰分極させることで所定の厚さのTa膜を基材に形成できることが知られている。

20

CVDは化学蒸着法と呼ばれ、半導体製造工程で汎用されている成膜技術である。低温で気化した金属塩と高温に加熱された固体との接触において、熱分解反応、水素還元反応、高温不均化反応等によって目的とする金属或いは金属化合物を析出させる方法である。例えば、無機塩の水素還元反応を利用した場合、Nbは水素による $NbCl_5$ から低次の Nb_3Cl_8 の生成とその高温不均化反応による分解を繰り返しながら析出される。一方、Taは $TaCl_5$ から水素によって直接還元される。

【0018】

PVDには、真空蒸着、スパッターリング、イオンプレーティングなどの手法があり、既存の市販装置を用いることができる。真空度、基板温度、ターゲットの組成、電力を制御し、目的の薄膜を得ることができる。

30

真空蒸着は減圧された空間の中で、蒸着すべき金属を加熱し基材表面に付着させる。通常 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ Paの範囲で制御する。

スパッターリングは、真空蒸着に比較して低温で高融点物質の膜が得られる、大面積にわたって均一な膜が成形できる、合金組成に対応できる、応答性が速く制御しやすい、などの特徴を有し普及が進んでいる。通常 $10^{-0} \sim 10^{-2}$ Pa程度の真空中で、Arなどの希ガスをグロー放電させ、生じたイオンを電場中で加速してターゲット金属に衝突させ、ターゲット金属原子を対象基材に付着させる。 $10^{-0} \sim 10^{-2}$ Paの範囲で制御する。直流スパッター、高周波スパッター、マグネトロンスパッターやプラズマを生成しないイオンビームスパッターなども知られている。

40

【0019】

イオンプレーティングとは、減圧したガス中の放電状態下でプラズマ化した金属イオンを電場で加速させ、負に分極した基材に蒸着させる方法である。スパッターリングより付き回り、均一性の点で品質良好な膜を得ることが可能である。

ろう接は基材と被覆材の間にろう材をインサート材として挟み込んだ後に、700~1000℃程度に加熱して、ろう材を溶かして接合させる方法である。Ti基材にTa、Nbやこれらの合金をろう接する場合には、還元雰囲気又は真空を用いるため、フラックスは必要ないが、前処理を徹底して両接合面の清浄化を十分に行っておかなければならない。ろう材としては、Ti-Ni-Cu、Ag-Al合金等が用いられる。比較的簡単な処理装置と材料で、しかも大量・確実に接合・被覆処理を行うことが出来る反面、ろう材は必ずし

50

も高耐食性ではないから、電極として用いる場合には電解液との接触に注意しなければならない。

【0020】

爆発圧着は爆薬の爆発力によって基材に金属又は合金の薄板を圧接させる方法である。基材と被覆材とを適当な間隙をあけて平行に設置し、被覆材の上部全面に緩衝材をはさんで爆薬を乗せ、端部から爆発のエネルギーで次々に基材に被覆材を一定の角度で衝突させて行くと、微量の液化した金属又は合金のジェットが発生し、それが接合面の汚染物質を吹き飛ばしながら接合が進行する。冷間が保たれるため基材と被覆材はともに結晶組織に変質はなく、ある程度冶金学的な整合性を持ち、しかも波頭が相互の組織に食い込んだ波状の界面が得られる特長がある。被覆材を厚くしなければならないという欠点がある。

10

これまで述べた方法を組み合わせて金属又は合金被覆層を被覆形成することも可能である。

【0021】

次いでこのように製造された金属又は合金被覆層を形成した基体の前記金属又は合金被覆層表面に導電性ダイヤモンド層を形成するが、前記基材は水素還元雰囲気が強いため、通常のCVD法によりダイヤモンドを直接析出することができる。

CVDダイヤモンドコーティングを行う場合、当該コーティングの前に、ダイヤモンド核発生密度向上のため、ダイヤモンド微粒子と超音波発振器を用いて、金属又は合金被覆層表面の傷付け処理及び種付け処理を行うことが望ましい。

また種付け処理の前に、前記金属又は合金被覆層及び触媒であるダイヤモンド層の間の機械的強度を向上させるために、金属又は合金被覆層の表面に、直径が30～150nmの範囲の凹凸を付与することもできる。この方法としては、通常の酸によるエッチング、ブラスト処理、真空熱処理などが適用できる。また、CVD前処理として、酸、薬品による化学、物理洗浄を行うことが好ましい。

20

【0022】

次に代表的な熱フィラメントCVD法による導電性ダイヤモンド層形成について説明する。

炭素源となるメタン CH_4 などの炭化水素ガス、或いはアルコールなどの有機物を、CVDチャンバー内に水素ガスと共に送り込み、還元雰囲気に保ちながら、フィラメントを熱し、炭素ラジカルが生成する温度1800～2400℃に加熱する。このときダイヤモンドが析出する温度(750～950℃)領域に金属又は合金被覆層を形成した導電性基材を設置する。水素に対する炭化水素ガス濃度は0.1～10vol%、圧力は20hPa～1013hPa(1気圧)である。

30

ダイヤモンドが良好な導電性を得るために、原子価の異なる元素を微量添加することは不可欠である。ホウ素BやリンPの好ましい含有率は1～100000ppmであり、更に好ましくは100～10000ppmである。原料化合物にはトリメチルボロン $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ を用いることができるが、毒性の少ない酸化ホウ素 B_2O_3 、5酸化2燐 P_2O_5 などの利用も好ましい。

【0023】

金属の最表面は、ダイヤモンド合成プロセスにより一部で炭化物の合成が進行することが知られている。炭化物は水溶液での酸素発生陽極としての使用時において安定でないため、その生成を極力少なくさせるようCVD条件を制御する必要がある。

40

【発明の効果】

【0024】

以上のように、本発明の導電性ダイヤモンド電極は、Ti又はTi合金製である導電性基材と導電性ダイヤモンド層の間に、Nb、Taの少なくとも一方を含む金属又は合金被覆層を有している。

この金属又は合金被覆層を形成することにより、比較的少量のNbやTaで基材の安定性向上に寄与し、基材自体をNbやTaで構成する場合と比較して大幅なコストダウンが可能にし、安定かつ経済性・比強度に優れかつ軽量のダイヤモンド電極が得られる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0025】

本発明の導電性ダイヤモンド電極の一例を添付図面に基づいて説明する。

図1に示すように、導電性ダイヤモンド電極1は、比較的肉厚の導電性基材2表面に、薄肉の金属又は合金被覆層3が被覆形成され、更にこの被覆層3表面に、多数の導電性ダイヤモンドの粒子4がCVD法等により被覆された導電性ダイヤモンド層から成っている。

前記導電性基材2は、純TiやTi合金製であり、Tiは安価で電極の大型化に適している。前記金属又は合金被覆層は、NbやTaやこれらの合金を有し、20 at.%以上をNb及び／又はTaで構成する。この被覆層3は通常基材2よりもかなり薄く、高価なNbやTaを使用してもコスト増は僅かであり、比重の高いNbやTaによる重量増も抑制できる。

10

【0026】

次いでこの金属又は合金被覆層3上にCVD法等により導電性ダイヤモンド層4を形成する。この場合に、高耐食性のNbやTaを含む前記被覆層3により前記導電性基材2が保護されているため、比較的過酷な条件下で導電性ダイヤモンド層形成を行っても基材2の劣化は殆ど生じることがない。

このようにして得られた導電性ダイヤモンド電極1は導電性基材2が金属又は合金被覆層3により保護されているため、陽極として使用される場合でも満足できる耐久性を有し、長期間安定した電解を可能にする。

【0027】

20

次に本発明に係る導電性ダイヤモンド電極の製造、及び導電性ダイヤモンド電極の性能評価に関する実施例及び比較例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0028】

[実施例1]

Ti板を、Feグリットでブラスト処理し、20%沸騰塩酸にて酸洗した後、純水洗浄して導電性基材とした。

CVD装置内に該基材を設置し、水素気流中で塩化タンタル $TaCl_5$ を300℃で気化し、1000℃に保持した前記Ti基材上にTa層を8 μm 付着させた。後処理として 10^{-3} Paの真空中で700℃に保持して脱水素処理を行った。

30

【0029】

前記基材を取り出し、ダイヤモンド微粒子からなる研磨材を用いて、基材表面の傷付け、種付け処理を行った後、再度CVD装置に装着した。水素気流中にて、炭素源としてメタン CH_4 、ボロンB源としてトリメチルボロン $(CH_3)_3B$ を添加した。フィラメントに電流を流し、炭素ラジカルが生成する温度2000~2300℃に昇温した。フィラメント直下にある基材の温度を測定したところ、800℃であった。

5時間CVD操作を継続した後、基材を取り出した。分光分析により、ダイヤモンド層が析出していることを確認した。層厚は3 μm 、Bドープ濃度は1300ppmであった。

このように作製した電極を面積1 cm^2 に切り出して陽極とし、対極をZr板、極間を1 cmとして、150g/l硫酸中、60℃、2 A/ cm^2 の条件で電解を行ったところ、安定したセル電圧を4000時間維持し、長期間の使用が可能であることが確認された。

40

【0030】

[実施例2]

実施例1に従い処理したTi基材を高周波スパッター装置に設置した。ターゲットをTa板とし、 10^{-6} PaのAr雰囲気下で90分間電力を供給し放電を継続させた。これにより基材上にTa層を10 μm 付着させた。

次いで実施例1と同様に導電性のダイヤモンド層を該基材に形成させた。

実施例1と同様の電解試験を実施したところ、4500時間安定したセル電圧を維持し、長期間の使用が可能であることが確認された。

【0031】

50

[実施例 3]

ターゲットをNb板としたこと以外は実施例2と同じ条件でスパッタリングを行い、Ti基材上にNb層を10 μ m付着させ、かつ実施例1と同様に導電性のダイヤモンド層を該基材に形成させた。

実施例1と同様の電解試験を実施したところ、3800時間安定したセル電圧を維持し、長期間の使用が可能であることが確認された。

【0032】

[実施例 4]

ターゲットをTa-Nb合金（原子比で1:1）板としたこと以外は実施例2と同じ条件でスパッタリングを行い、Ti基材上にTa-Nb合金層を10 μ m付着させ、かつ実施例1と同様に導電性のダイヤモンド層を該基材に形成させた。

実施例1と同様の電解試験を実施したところ、4000時間安定したセル電圧を維持し、長期間の使用が可能であることが確認された。

【0033】

[実施例 5]

Ti-5Ta板を、Feグリットでブラスト処理し、20%沸騰塩酸にて酸洗した後、純水洗浄して導電性基材とした。

この基材を使用し、実施例2と同じ条件で該基材上にTa層を10 μ m付着させ、かつ実施例1と同様に導電性のダイヤモンド層を該基材に形成させた。

実施例1と同様の電解試験を実施したところ、4800時間安定したセル電圧を維持し、長期間の使用が可能であることが確認された。

【0034】

[実施例 6]

Tiメッシュ（6mmLM $\times$ 3.6mmSW $\times$ 1.2mmST、厚さ1.0mm）を、Feグリットでブラスト処理し、20%沸騰塩酸にて酸洗した後、純水洗浄して導電性基材とした。

この導電性基材を、アーク放電法イオンプレーティング装置内に設置した。ターゲットをTa板とし、10⁻²Paの真空中で100分間電力を供給し放電を継続させた。これにより基材上にTa層を10 μ m付着させた。Taはメッシュの前面、断面、裏面ともほぼ均一に付着していることを確認した。更に実施例1と同様に導電性のダイヤモンド層を該基材に形成させた。

実施例1と同様の電解試験を実施したところ、5500時間安定したセル電圧を維持し、長期間の使用が可能であることが確認された。

【0035】

[実施例 7]

実施例1と同様にして前処理を行った厚さ2mmのTi板を基材とし、この基材上にろう材として厚さ25 μ mのTi-15Ni-15Cu箔を載せ、さらに被覆材として厚さ50 μ mのTa箔を載せた。前記被覆材のTa箔は前処理として常温の硝酸にて酸洗した後、純水洗浄を行った。

Mo板を用い5g/cm²の加重を掛けながら、10⁻³Paの真空中で960 $^{\circ}$ Cに加熱して、前記Ti基材上に50 μ mのTa被覆層を形成し、かつ実施例1と同様に導電性のダイヤモンド層を該基材に形成させた。

実施例1と同様の電解試験を実施したところ、5200時間安定したセル電圧を維持し、長期間の使用が可能であることが確認された。

【0036】

[比較例 1]

実施例1と同様の前処理を行ったTi基材上に直接、実施例1と同じ条件で10 μ m厚の導電性ダイヤモンド層を形成した。

実施例1と同様の電解試験を実施したところ、電解寿命は500時間であった。ダイヤモンド層の剥離が進行し、基材は腐食していた。

【0037】

[比較例 2]

実施例1と同じ条件で前処理したTi基材をCVD装置内に該基材を設置し、Ar気流中で5塩化ニオブ NbCl_5 ガスとメタン CH_4 ガスを導入し、850℃に保持した基材上にNb-C層を2 μm 付着させた。その後該基材を取り出し、X線回折を行ったところNbC、 Nb_2C が同定された。

ダイヤモンド微粒子からなる研磨材を用いて、表面の傷付け、種付け処理を行った後、再度CVD装置に装着した。水素気流中にて、炭素源としてメタン CH_4 、ボロンB源としてトリメチルボロン $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ を添加した。フィラメントに電流を流し同様にダイヤモンド層を10 μm 形成した。

実施例1と同様の電解試験を実施したところ800時間後に電圧が急激に増加した。分解し観察したところ、ダイヤモンド層の剥離が進行し、基材は腐食していた。

10

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明の導電性ダイヤモンド電極の一例を示す概略縦断面図。

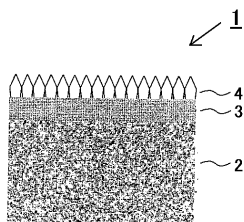
【符号の説明】

【0039】

- 1 導電性ダイヤモンド電極
- 2 導電性基材
- 3 金属又は合金被覆層
- 4 導電性ダイヤモンド粒子（導電性ダイヤモンド層）

20

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 柴田 友康
神奈川県藤沢市遠藤２０２３番１５ ペルメレック電極株式会社内
- (72)発明者 錦 善則
神奈川県藤沢市遠藤２０２３番１５ ペルメレック電極株式会社内
- (72)発明者 古田 常人
神奈川県藤沢市遠藤２０２３番１５ ペルメレック電極株式会社内

審査官 伊藤 寿美

- (56)参考文献 特表２００８－５１４４１２（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２６９６８６（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２６３９９９（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３３１００８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 5 B	1 / 0 0 - 9 / 0 4
C 2 5 B	1 1 / 0 0 - 1 1 / 1 8
C 2 5 B	1 3 / 0 0 - 1 5 / 0 8
C 2 5 D	1 7 / 1 0
C 2 5 D	2 1 / 1 8
C 0 2 F	1 / 4 6
C 2 3 C	2 4 / 0 0 - 3 0 / 0 0