

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 10 日 (10.11.2005)

PCT

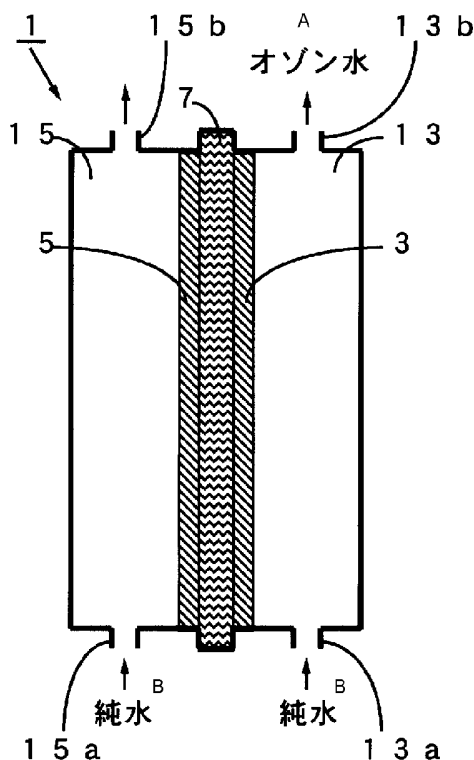
(10) 国際公開番号
WO 2005/106079 A1

- (51) 国際特許分類: C25B 11/12, (72) 発明者; および
C02F 1/46, C25B 1/13, 11/03 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 在原 一樹 (AR-IHARA, Kazuki) [JP/JP]; 〒4506101 愛知県名古屋市中村区名駅一丁目 1 番 4 号 東海旅客鉄道株式会社内 Aichi (JP). 藤嶋 昭 (FUJISHIMA, Akira) [JP/JP]; 〒4506101 愛知県名古屋市中村区名駅一丁目 1 番 4 号 東海旅客鉄道株式会社内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/008216
- (22) 国際出願日: 2005 年 4 月 28 日 (28.04.2005)
- (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2004-133930 2004 年 4 月 28 日 (28.04.2004) JP
特願2005-104334 2005 年 3 月 31 日 (31.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東海旅客鉄道株式会社 (CENTRAL JAPAN RAILWAY COMPANY) [JP/JP]; 〒4506101 愛知県名古屋市中村区名駅一丁目 1 番 4 号 Aichi (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, 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, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE, OZONE GENERATOR AND OZONE GENERATING METHOD

(54) 発明の名称: 電極、オゾン生成装置、及び、オゾン生成方法



(57) Abstract: An anode (3) and a cathode (5) are arranged with a solid polymer membrane (7) between them. A DC current is passed between the anode (3) and the cathode (5) while supplying pure water through the supply port (13a) of an anode chamber (13) provided with the anode (3) and the supply port (15a) of a cathode chamber (15) provided with the cathode (5). Consequently, ozone water is discharged from the take-out port (13b) of the anode chamber (13). In such an electrolytic cell (1), a self-standing conductive diamond plate formed by microwave plasma CVD, having a thickness of 0.8 mm and provided with holes having diameter of 1 mm and spaced by a center-to-center distance of 2 mm is used as the anode (3). Since the anode (3) is not separated even if a high voltage/large current is applied between the anode (3) and the cathode (5), ozone can be generated stably.

(57) 要約: 固体高分子膜 (7) を挟んで陽極 (3) と陰極 (5) とを配設し、陽極 (3) が設けられた陽極室 (13) の供給口 (13a)、及び、陰極 (5) が設けられた陰極室 (15) の供給口 (15a) から、それぞれ純水を供給しながら、陽極 (3) と陰極 (5) との間に直流電流を通電する。すると、陽極室 (13) の取出口 (13b) からオゾン水が排出される。このような電解セル (1) において、陽極 (3) として、マイクロ波プラズマCVD法で厚さ0.8 mmに形成された自立体型導電性ダイヤモンド板に、直径1 mmの孔を中心間距離が2 mmとなるように穿設したものを使用した。このため、陽極 (3) と陰極 (5) との間に高電圧・大電流を印加しても、陽極 (3) の剥離を起こすことなく安定してオゾンを生産することができる。

A... OZONE WATER
B... PURE WATER



NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

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。

明 細 書

電極、オゾン生成装置、及び、オゾン生成方法

技術分野

- [0001] 本発明は、電極、オゾン生成装置、及び、オゾン生成方法に関し、詳しくは、固体高分子膜を挟んで陰極と陽極とを配設し、水を電気分解してオゾンを生成するオゾン生成装置及びオゾン生成方法、並びに、そのオゾン生成装置及びオゾン生成方法に良好に適用可能な電極に関する。

背景技術

- [0002] オゾンは酸化力の非常に強い物質であり、その酸化力に由来する殺菌・脱色・脱臭作用が様々な分野で応用されている。オゾンを利用した殺菌方法、脱色方法等は、オゾン自身が容易に自然分解して酸素となるため、二次汚染の心配のない処理方法といえる。水に溶け込んだオゾンの酸化力は更に向上し、一般に殺菌等に用いられている。これらの目的のために、オゾンガス或いはオゾン水のより簡便かつ高効率な生成手法の開発が求められている。
- [0003] 気体状のオゾンを生成するための手法としては、紫外線ランプ法、無声放電法及び電気分解(電解)法が知られている(例えば、特許非文献1参照)。紫外線ランプ法は発生するオゾンの量が少なく、室内・車内の消臭等、少量の悪臭源を除くために用いられることが多い。無声放電法はオゾンガスを生成するための一般的な手法であるが、例えば原料として空気を用いた場合には同時に窒素酸化物も発生してしまう。これを防ぐためには、原料として酸素ガスを用いるか、空気中の酸素のみを濃縮するような付属装置を備える必要がある。また、金属電極の消耗による金属不純物のオゾンガス中への混入も問題となる。更に、水の電気分解によってもオゾンガスは得られる。この電解法によれば、水分を多少含むものの高純度かつ高濃度のオゾンガスを簡単に得ることができる。
- [0004] 一方、オゾン水を得るための手段としては、上記手段により得られたオゾンガスを水中に溶解させるか、電解法により直接生成する手段が知られている。無声放電法或いは電解法で発生させたオゾンガスを気液溶解塔に通じて水に溶解させることでオ

ゾン水を得ることができるが、これは装置の大型化・複雑化の原因となる。これに対し、固体高分子膜を多孔質状あるいは網状の陽極と陰極で挟むことで電解セルを構成し、これを用いて水道水や純水を電気分解する電解法によればオゾン水を直接生成することができ、装置の小型化も容易となる。

[0005] 電解法によりオゾンガス或いはオゾン水を生成する際のオゾン生成用電極の材料としては、触媒としての機能が優れている点から二酸化鉛や白金が一般的に用いられている。これらの材料を多孔質状或いは網目状に成型して陽極3として用い、適当な陰極5と共に固体高分子膜7を挟むことで、例えば図1に示すような電解セル1が構成される。この電解セル1の陽極室13側に純水或いは水道水を供給することでオゾンガスまたはオゾン水が得られる(例えば、特許文献1, 2参照)。

[0006] しかしながら、特許文献1または特許文献2のように二酸化鉛または白金を電極として用いた場合、オゾン生成のための電解に伴って電極が消耗・溶出していく問題が指摘されている。特に、二酸化鉛を電極として用いた場合はオゾン水中に微量でも鉛が混入する可能性があるため、電解で得られたオゾン水を直接使用することは好ましくない。そこで電解で得られたオゾンを気液分離器で分離してオゾンガスを得る、或いは、得られたオゾンガスを更にガス溶解塔に通じて水に溶解させることによりオゾン水を得る、などの方法が取られている。このため、オゾン生成装置が大型・複雑・高価になる傾向がある。更に、二酸化鉛はたやすく状態を変えてオゾン生成に対する能力を減じる傾向があるので、これを予防するために常に電圧をかけて陽分極しておく必要がある。このため、停電などの緊急時に備えて予備電源を搭載する必要がある、やはり装置が大型・複雑・高価となる。

[0007] 白金は比較的安定な電極材料として用いられているが、大電流・大電圧を印加する電解においては、徐々に消耗・溶出していくことが知られている。このため、定期的な取替えが必要となる。また、白金は希少な貴金属であり、価格が高いことも導入の際の障壁となる。

[0008] 最近ではこれらに代わる電極材料として、導電性を付与したダイヤモンド薄膜が提案されている。この導電性ダイヤモンド薄膜の主な特性としては、機械的強度に優れる、化学的に安定である、分子が吸着し難い、溶媒の酸化分解及び還元分解が起こ

り難く広い電位窓を示す、反応に選択性があるなど、他の電極材料には見られない特異的なものが挙げられる。そこで、網目状或いは多孔質状の基板上に熱フィラメント化学気相成長(CVD)法やマイクロ波プラズマCVD法により導電性のダイヤモンド薄膜を形成し、これを陽極として固体高分子膜を挟む形状の電解セルを構築することでオゾン生成に用いることが考えられている(例えば、特許文献3参照)。

非特許文献1:杉光 英俊 著「オゾンの基礎と応用」 光琳、1996年2月

特許文献1:特開平1-139785号公報

特許文献2:特開平1-312092号公報

特許文献3:特開平9-268395号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] ところが、上記基板上にダイヤモンド薄膜を形成して大電流を流しながら電解を行った場合、次のような理由でダイヤモンド薄膜が基板から剥離してしまうことがある。すなわち、CVD法により、例えば網状或いは多孔質状の複雑な基板上にダイヤモンド薄膜を均一に形成することは困難を極め、どうしても被覆されていない部分が生じてしまう。このため基板としては耐腐蝕性の高いニオブやタンタル、チタン等が用いられるわけであるが、電解に伴って基板の消耗・溶出が起こることは避け難い。この現象が更に進行した場合、基板からのダイヤモンド薄膜の剥離が生じるのである。ダイヤモンド自身は機械的強度が強く、化学的な耐性にも優れた特性を示すが、基板上に形成した導電性ダイヤモンド薄膜を長時間に渡って大電流或いは大電圧で使用した場合にはこのような問題が生じる。

[0010] そこで、本発明は、劣化や剥離等の心配がなく、高電圧・大電流を印加する電気分解等を安定して行うことが可能な電極、及び、その電極を利用したオゾン生成装置、オゾン生成方法の提供を目的としてなされた。

課題を解決するための手段

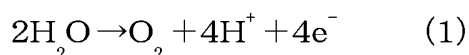
[0011] 上記目的を達するためになされた本発明の電極は、多孔質状または網状の構造を有する自立体型の導電性ダイヤモンド板からなることを特徴としている。このように構成された本発明の電極は、自立体型の導電性ダイヤモンド板によって構成されてい

るので、高電圧・大電流を印加する電気分解等を行っても剥離等の心配がなく、導電性ダイヤモンドの優れた特性を安定して維持することができる。また、本発明の電極は多孔質状または網状の構造を有しているので、固体高分子膜（いわゆるイオン交換膜）等の全面に密着させても、良好に電気分解等を行うことができる。

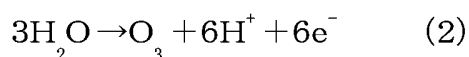
[0012] なお、上記導電性ダイヤモンド板は種々の方法で製造することができるが、上記導電性ダイヤモンド板がマイクロ波プラズマCVD法により製造されたものである場合、次のような更なる効果が生じる。すなわち、マイクロ波プラズマCVD法によって製造された導電性ダイヤモンド板は結晶性がよく、優れた機械的強度や化学的安定性を有する。従って、この場合、電極の耐久性が一層向上する。

[0013] また、多孔質状または網状の構造を得るための方法も種々考えられるが、自立体型の導電性ダイヤモンド板に、レーザ加工または放電加工による穿孔を施して多孔質状または網状に加工した場合、製造が容易になって製造コストを低減することができる。また、この場合、孔などの形状や配置を設計通りに構成するのが容易になり、電極の特性のバラツキを抑制すると共に歩留まりを向上させることができる。

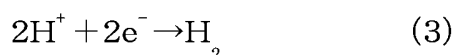
[0014] そして、この場合、上記導電性ダイヤモンド板の厚さが0.2～1.0mmであると、次のような更なる効果が生じる。この種の陽極を用いて作成した電解セルに電流を流すと、上記穿孔された孔の内壁面では水の酸化分解反応による酸素発生反応



或いはオゾン発生反応



が起きる。(1)及び(2)の反応過程で生成した水素イオンは、イオン透過性を有する固体高分子膜を透過し、陰極に達する。陰極では透過してきた水素イオンが電子を受け取る還元反応



が起き、生成した水素は陰極室内へと拡散していく。電解法によるオゾン発生過程ではこの一連のプロセスが起きている。しかしながら、(1)及び(2)の反応は、上記孔内の固体高分子膜、陽極壁面、電解液(水)の三相が接する界面で最も効率的に起こる。これは、この部分で反応が起きた場合に水素イオンの移動距離が最短となるため

である。逆に、上記三相界面から遠い位置、例えば固体高分子膜から1mm以上離れた位置では上記反応は殆ど起こらない。また、厚い導電性ダイヤモンド板を製造するには、成膜のための時間やコストもかかり、必要以上に厚い導電性ダイヤモンド板を陽極として採用するのは好ましくない。そこで、上記導電性ダイヤモンド板の厚さは1.0mm以下(より望ましくは0.8mm以下)とするのが望ましい。

[0015] 更に、上記(1)及び(2)の反応が起こると、三相界面でオゾンと酸素を含有する気泡が生成する。この気泡は電解に伴って成長していき、ある大きさ以上になると孔から抜けていく。孔内に留まる気泡は電極反応を阻害するため、電解を更に進めるにはより大きな電圧を必要とする。従って、小さい電力で効率的にオゾンを生成しようとするならば、発生した気泡を効率よく取り除ける電極構造であることが望ましい。気泡の抜け易さは陽極の厚さと密接に関連しており、この点からも、上記導電性ダイヤモンド板の厚さは1.0mm以下(より望ましくは0.8mm以下)とするのが望ましい。

[0016] 一方、上記導電性ダイヤモンド板があまり薄いと、十分な機械的強度が得られない。そこで、上記導電性ダイヤモンド板の厚さは、0.2mm以上(より望ましくは0.4mm以上)とするのが望ましい。従って、前述のように、上記導電性ダイヤモンド板の厚さを0.2～1.0mm(より望ましくは0.4～0.8mm)とした場合、オゾンの生成効率や機械的強度を損なうことなく電極の製造コストを低減することができる。

[0017] また、この場合、上記穿孔された孔の径が0.5～3.0mmであると、次のような更なる効果が生じる。上記気泡の抜け易さは孔の径とも密接に関連しており、上記径が0.5mm未満であると気泡が極めて抜け難くなる。一方、孔の径が例えば3.0mm以上とあまりにも大きいと、単位面積当りの上記三相界面が少なくなり、(1)及び(2)の反応が起きる場が相対的に少なくなってしまう。このため、上記孔の径は、0.5～3.0mm(より望ましくは1.0～2.0mm)とするのが望ましく、この場合、極めて効率的にオゾンを生成することが可能となる。

[0018] 更に、上記孔は複数穿孔されることが考えれるが、この場合、その孔と孔との外周同士の間隔が0.2～1.5mmであると、次のような更なる効果が生じる。上記三相界面を増やすという観点からは、孔の数は多い方が望ましいが、孔と孔との外周同士の間隔が例えば0.2mm未満とあまりにも狭いと、上記導電性ダイヤモンド板に十分な

強度が得られない。このため、上記間隔は0.2～1.5mm(より望ましくは0.4～0.8mm)とするのが望ましく、この場合、陽極の機械的強度を十分に確保しつつ効率的にオゾンを生成することが可能となる。

[0019] また、上記のように導電性ダイヤモンド板に穿孔を施す場合において、上記穿孔された孔の内壁がテーパを有してもよく、この場合、次のような更なる効果が生じる。このように孔の内壁がテーパを有すると、孔が固体高分子膜から外に向かって広がるように導電性ダイヤモンド板を配置すれば、上記気泡が一層抜け易くなる。従って、この場合、気泡を一層抜け易くしてオゾンの生成効率を高めることができるといった効果が生じる。

[0020] 次に、本発明のオゾン生成装置は、固体高分子膜を挟んで陰極と陽極とを配設してなり、水を電気分解してオゾンを生成するオゾン生成装置であって、上記陽極として、上記のいずれかに記載の電極を使用し、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成可能に構成されたことを特徴としている。

[0021] このため、本発明のオゾン生成装置では、電極に高電圧・大電流を印加しても安定してオゾンを生成することができ、高純度のオゾンを簡便に生成することができる。しかも、前述のように陽極の耐久性が優れているのでメンテナンスも軽減される。また、陽極を構成する物質が溶出しないので、純水を連続的に供給することで高純度のオゾン水を直接得ることができる。

[0022] また、この場合、上記陽極が上記固体高分子膜よりも小さく構成され、上記陽極の外周に、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成可能に構成されてもよく、その場合、次のような更なる効果が生じる。すなわち、この場合、陽極の周囲にも上記三相界面が形成されるため、(1)及び(2)の反応が起きる場が広がって一層効率的にオゾンを生成することができる。

[0023] また、本発明のオゾン生成装置は、固体高分子膜を挟んで陰極と陽極とを配設してなり、水を電気分解してオゾンを生成するオゾン生成装置であって、上記陽極として、上記固体高分子膜の表面に複数平行に配設された柱状の自立体型の導電性ダイヤモンドを使用し、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成可能に構成されたことを特徴とするものであってもよい。この場合、固

体高分子膜の表面に複数平行に配設された柱状の自立体型の導電性ダイヤモンドを陽極として使用することにより、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を良好に増やすことができる。従って、(1)及び(2)の反応が起きる場を多量に確保して、極めて効率的にオゾンを生成することができる。また、導電性ダイヤモンドの安定性等の優れた特徴も、上記各発明と同様に発揮される。

[0024] 更に、本発明のオゾン生成装置は、固体高分子膜を挟んで陰極と陽極とを配設してなり、水を電気分解してオゾンを生成するオゾン生成装置であって、上記陽極として、上記固体高分子膜の表面に複数配設された断片状の自立体型の導電性ダイヤモンドを使用し、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成可能に構成されたことを特徴とするものであってもよい。この場合も、固体高分子膜の表面に複数配設された断片状の自立体型の導電性ダイヤモンドを陽極として使用することにより、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を良好に増やすことができる。従って、(1)及び(2)の反応が起きる場を多量に確保して、極めて効率的にオゾンを生成することができる。また、導電性ダイヤモンドの安定性等の優れた特徴も、上記各発明と同様に発揮される。更に、断片状の導電性ダイヤモンドでよいので、他の装置を作成したときの導電性ダイヤモンドの廃材を利用するなど、製造コストも良好に低減することができる。

[0025] また、本発明のオゾン生成方法は、固体高分子膜を挟んで陰極と陽極とを配設し、水を電気分解してオゾンを生成するオゾン生成方法であって、上記陽極として、上記のいずれかに記載の電極を使用し、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成することを特徴としている。

[0026] このため、本発明のオゾン生成方法では、電極に高電圧・大電流を印加しても安定してオゾンを生成することができ、高純度のオゾンを簡便に生成することができる。しかも、前述のように陽極の耐久性が優れているので、その電極の交換頻度も軽減される。また、陽極を構成する物質が溶出しないので、純水を連続的に供給することで高純度のオゾン水を直接得ることができる。

[0027] また、この場合、上記陽極を上記固体高分子膜よりも小さく構成し、上記陽極の外周に、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成し

てもよく、その場合、次のような更なる効果が生じる。すなわち、この場合、陽極の周囲にも上記三相界面が形成されるため、(1)及び(2)の反応が起きる場が広がって一層効率的にオゾンを生成することができる。

[0028] また、本発明のオゾン生成方法は、固体高分子膜を挟んで陰極と陽極とを配設し、水を電気分解してオゾンを生成するオゾン生成方法であって、上記陽極として、上記固体高分子膜の表面に複数平行に配設された柱状の自立体型の導電性ダイヤモンドを使用し、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成することを特徴とするものであってもよい。この場合、固体高分子膜の表面に複数平行に配設された柱状の自立体型の導電性ダイヤモンドを陽極として使用することにより、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を良好に増やすことができる。従って、(1)及び(2)の反応が起きる場を多量に確保して、極めて効率的にオゾンを生成することができる。また、導電性ダイヤモンドの安定性等の優れた特徴も、上記各発明と同様に発揮される。

[0029] 更に、本発明のオゾン生成方法は、固体高分子膜を挟んで陰極と陽極とを配設し、水を電気分解してオゾンを生成するオゾン生成方法であって、上記陽極として、上記固体高分子膜の表面に複数配設された断片状の自立体型の導電性ダイヤモンドを使用し、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成することを特徴とするものであってもよい。この場合も、固体高分子膜の表面に複数配設された断片状の自立体型の導電性ダイヤモンドを陽極として使用することにより、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を良好に増やすことができる。従って、(1)及び(2)の反応が起きる場を多量に確保して、極めて効率的にオゾンを生成することができる。また、導電性ダイヤモンドの安定性等の優れた特徴も、上記各発明と同様に発揮される。更に、断片状の導電性ダイヤモンドでよいので、他の装置を作成したときの導電性ダイヤモンドの廃材を利用するなど、本発明の実施に必要とされる装置の製造コストも良好に低減することができる。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]従来例及び本実施の形態の電解セルの構成を表す模式図である。

[図2]本実施の形態の陽極の構成を表す模式図である。

[図3]上記陽極における反応が三相界面近傍で起こることを表す説明図である。

[図4]上記陽極の孔における気泡の成長を表す説明図である。

[図5]上記陽極の孔にテーパ加工を施した例を表す模式図である。

[図6]上記陽極の孔の形状を変化させた変形例を表す模式図である。

[図7]上記陽極の周囲を陽極室の外周部から離れた例を表す模式図である。

[図8]陽極として柱状のダイヤモンドを使用した変形例を表す模式図である。

[図9]陽極として断片状のダイヤモンドを使用した変形例を表す模式図である。

[図10]実験を行った陽極における孔の配置を表す模式図である。

符号の説明

[0031] 1…電解セル 3…陽極 3a…孔 5…陰極
7…固体高分子膜 13…陽極室 15…陰極室

発明を実施するための最良の形態

[0032] 次に、本発明の実施の形態を、図面と共に説明する。本実施の形態のオゾン生成装置としての電解セル1は、後述の陽極3の構成以外は上記従来例の電解セル1と同様に構成されている。すなわち、図1に示すように、固体高分子膜7(商品名「ナフイオン」:デュポン社製)を挟んで陽極3と陰極5とを配設し、その陽極3、陰極5は固体高分子膜7の互いに対向する面に密着して固定されている。陽極3の表面には陽極室13が、陰極5の表面には陰極室15が、それぞれ形成され、陽極室13、陰極室15は、それぞれ供給口13a、15aと取出口13b、15bとを有している。

[0033] ここで、陽極3は、図2に示すように、マイクロ波プラズマCVD法で厚さ0.8mmの矩形板状に形成された自立体型導電性ダイヤモンド板に、直径1mmの孔3aを中心間距離が2mm(すなわち、孔3aの外周同士の間隔は1mm)となるように穿設したものである。なお、孔3aの穿設はレーザ加工によって行った。また、陰極5としては、網状の白金電極を使用した。

[0034] このように構成された電解セル1では、陽極3と陰極5との間に直流電流を通電しながら各供給口13a、15aから純水(水道水でもよい)を供給すると、陽極室13の取出口13bからオゾン水が排出される。陽極室13及び陰極室15にそれぞれ3.0L/分の流量で純水を供給し、10Aにて直流電解を行ったところ、陽極室13の取出口13b

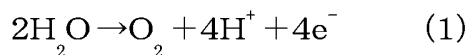
から2.8ppmのオゾンを含む水が得られた。1000時間の連続運転を行い、陽極3の変化を測定した。その結果、試験前と後とで、ラマンスペクトル、電子顕微鏡による表面観察像、電極の重量に変化は見られなかった。

[0035] このように、本実施の形態の電解セル1では、陽極3と陰極5との間に高電圧・大電流を印加しても、陽極3の導電性ダイヤモンドに剥離等を起こすことなく安定してオゾン生成することができ、高純度のオゾンを簡便に生成することができる。しかも、陽極3は上記のように耐久性が優れているため、装置のメンテナンスも軽減される。また、陽極3を構成する物質が溶出しないので、高純度のオゾン水を得ることができる。

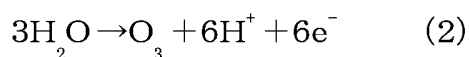
[0036] なお、本発明は上記実施の形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の形態で実施することができる。例えば、陰極5も陽極3と同様に、多孔質状の構造を有する自立体型の導電性ダイヤモンド板で構成してもよい。また、陽極3を構成する導電性ダイヤモンド板はマイクロ波プラズマCVD法以外の方法で製造してもよい。

[0037] 更に、孔3aは他の形状であってもよく、スリット状に構成したり、陽極3が網状になるように大きな孔3aを穿設してもよい。また、孔3aの穿設は放電加工によって行ってもよく、導電性ダイヤモンド板の製造過程において多孔質化してもよい。また更に、本発明の電極は、オゾン生成の用途に限らず、一般的な電気分解処理や電気浸透処理用の電極としても使用できることはいうまでもない。

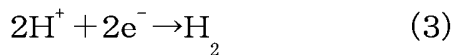
[0038] 但し、上記のような陽極3を用いてオゾン生成する場合、以下の理由により、陽極3の厚さは0.2～1.0mm(より望ましくは0.4～0.8mm)であることが望ましい。すなわち、電解セル1の陽極3と陰極5との間に直流電流を通電すると、孔3a内壁面では水の酸化分解反応による酸素発生反応



或いはオゾン発生反応



が起きる。(1)及び(2)の反応過程で生成した水素イオンは、イオン透過性を有する固体高分子膜7を透過し、陰極5に達する。陰極5では透過してきた水素イオンが電子を受け取る還元反応



が起き、生成した水素は陰極室15内へと拡散していく。しかしながら、(1)及び(2)の反応は、図3に示すように、孔3a内の固体高分子膜7、孔3aの内壁面、陽極室13内の電解液(水)の三相が接する界面で最も効率的に起こる。これは、この部分で反応が起きた場合に水素イオンの移動距離が最短となるためである。また、厚い導電性ダイヤモンド板を製造するには、成膜のための時間やコストもかかり、必要以上に厚い導電性ダイヤモンド板を陽極3として採用するのは好ましくない。そこで、陽極3の厚さは1.0mm以下(より望ましくは0.8mm以下)とするのが望ましい。

[0039] 更に、上記(1)及び(2)の反応が起こると、上記三相界面でオゾンと酸素を含有する気泡Bが生成する。この気泡Bは図4の(A)→(B)→(C)に順次示すように電解に伴って成長していき、ある大きさ以上になると気泡Bが自身の浮力により孔3aから抜けていく。孔3a内に留まる気泡Bは電極反応を阻害するため、電解を更に進めるにはより大きな電圧を必要とする。従って、小さい電力で効率的にオゾンを生成しようとするならば、発生した気泡Bを効率よく取り除ける電極構造であることが望ましい。気泡Bの抜け易さは陽極3の厚さと密接に関連しており、この点からも、陽極3の厚さは1.0mm以下(より望ましくは0.8mm以下)とするのが望ましい。一方、上記陽極3があまり薄いと、十分な機械的強度が得られない。そこで、陽極3の厚さは、0.2mm以上(より望ましくは0.4mm以上)とするのが望ましい。

[0040] また、気泡Bの抜け易さは孔3aの径とも密接に関連しており、上記径が0.5mm未満であると気泡Bが極めて抜け難くなる。一方、孔3aの径が例えば3.0mm以上とあまりにも大きいと、単位面積当りの上記三相界面が少なくなり、(1)及び(2)の反応が起きる場が相対的に少なくなってしまう。このため、孔3aの径(直径)は、0.5～3.0mm(より望ましくは1.0～2.0mm)とするのが望ましく、この場合、極めて効率的にオゾンを生成することが可能となる。

[0041] 更に、上記実施の形態のように孔3aを複数穿孔する場合、その孔3aと孔3aとの外周同士の間隔が0.2～1.5mmであるのが望ましい。上記三相界面を増やすという観点からは、孔3aの数は多い方が望ましいが、孔3aと孔3aとの外周同士の間隔が例えば0.2mm未満とあまりにも狭いと、陽極3に十分な強度が得られない。このため

、上記間隔は0.2～1.5mm(より望ましくは0.4～0.8mm)とするのが望ましく、この場合、陽極3の機械的強度を十分に確保しつつ効率的にオゾンを生成することが可能となる。

[0042] また、気泡Bを抜け易くするためには、図5に示す陽極53のように、孔53aの内壁面にテーパ加工を施し、孔53aが固体高分子膜7から外側に向かって広がるように配置(以下、すり鉢型配置といい、その逆を逆すり鉢型配置という)するのも有効である。

[0043] また、三相界面を増やすためには、図6(A)に一部を拡大して示す陽極63のように、孔63aの周囲を波状に構成したり、図6(B)に一部を拡大して示す陽極73のように、孔73aを星形に形成したりするのも有効である。

[0044] 更に、三相界面を増やすためには、図7(A)に示すように陽極3を固体高分子膜7よりも小さく構成し、陽極3の周囲を陽極室13の外周部13cから離すことでその陽極3の周囲に三相界面を形成するのも有効である。すなわち、通常は、図7(B)に示すように、外周部13cの内側に配設される固体高分子膜7と陽極3とが同じ大きさであったり、或いは陽極3の周囲がシーリング材でシーリングされ、実質的に図7(B)と同様の状態であったりするが、図7(A)のように陽極3の周囲に三相界面を形成することにより、オゾンの生成効率を良好に向上させることができる。

[0045] また更に、三相界面を増やすためには、図8に示すように、柱状(ここでは四角柱状)の自立型導電性ダイヤモンドからなる陽極83を固体高分子膜7の表面に多数平行に配設してもよく、図9に示すように、断片状(ここでは立方体状)の自立型導電性ダイヤモンドからなる陽極93を固体高分子膜7の表面に多数配設してもよい。これらの場合も、三相界面を増やしてオゾンの生成効率を向上させることができる。

[実験例]

続いて、上記各実施の形態の効果を検証するためになされた実験例について説明する。マイクロ波プラズマCVD法により合成した厚さ0.8mm、15mm×50mmの矩形状の自立体型ダイヤモンド板に、レーザー加工により孔を穿設することにより、以下のパラメーターを有するダイヤモンド電極を作成した。ここで、孔の配置としては例えば図10の(A)、(B)、(C)、(D)に示す4種類の形状を採用した。

[0046] この電極を陽極3として用い、図1に示したように固体高分子膜7(商品名「ナフィオ

ン」:デュポン社製)を挟んで陽極3と陰極5を配設した。なお、陰極5としては網状白金を使用した。

[0047] 次に、各供給口13a, 15aから水を供給しながら陽極3と陰極5の間に直流電流を通電したところ、単位時間当たりのオゾン生成量は以下ようになった。なお、陽極室13には3.2L/分の流量で水を供給し、10Aにて直流電解を行った。

[0048] [表1]

孔配置	孔径mm	孔個数	円周長計 cm	オゾン生成量mg/min
(A)	1.5	144	80.824	5~5.7
(B)	1.5	168	92.128	5.6~6.5
(C)	1.5	196	105.316	7~8
(D)	2.0	99	75.172	6.8~7.6

[0049] 表1に示すように、各孔の円周長の合計(円周長計)が長くなるにつれて、オゾン生成効率が向上していることが分かる。これは、前述の三相界面が増えているためと考えられる。また、(A)と(D)とを比較すると、円周長計は殆ど同じであるが、オゾン生成効率は(D)の方が格段に優れている。これは、孔径が大きい方が気泡が孔から抜け易いことに起因すると考えられる。

[0050] 次に、図10(B)と同様の孔配置を有する陽極3の周囲をシーリングして図7(B)と同様の状態にしたものと、シーリングせずに陽極3の周囲に1mm程度の隙間を設けたものとの比較結果を表2に示す。表2に示すように、陽極3の周囲を陽極室13の外周部13cから離すことで、その陽極3の周囲に三相界面が形成され、オゾンの生成効率が向上していることが分かる。

[0051] [表2]

通電電流値	シーリングなし	シーリングあり	生成比
0.5A	0.49mg/min	0.29mg/min	0.60
1A	1.16mg/min	0.89mg/min	0.77
1.5A	1.75mg/min	1.54mg/min	0.88

[0052] 更に、テーパ加工の効果を検証するため、次のような実験を行った。マイクロ波プラ

ズマCVD法により合成した厚さ0.4mm、15mm×50mmの矩形状の自立体型ダイヤモンド板に、レーザー加工により図10(B)と同様の配置で孔を穿設することにより、陽極3となるダイヤモンド電極を作成した。なお、各孔にはテーパ角 θ (図5参照)が3°～4°となるようテーパ加工を施して、すり鉢型配置したものと逆すり鉢型配置したものとで単位時間当たりのオゾンの生成量を比較した。結果を表3に示す。なお、実験では、陽極室13に1.6L/分の流量で水を供給した。

[0053] [表3]

通電電流値	すり鉢型配置	逆すり鉢型配置
5 A	1.84 mg/min	1.60 mg/min
10 A	5.75 mg/min	5.08 mg/min

[0054] 表3に示すように、すり鉢型配置では効率よく気泡を除去できるため、オゾンの生成効率が向上することが分かった。なお、上記実験において、電解セルにかかる電圧は、すり鉢型配置の方が逆すり鉢型配置よりも1V程度小さくなることが分かった。このことも、すり鉢型配置では、効率よく気泡を除去できることに起因するものと考えられる。

[0055] 以上のように、上記各実施の形態では極めて効率よくオゾンを生産することができ、三相界面を増やしたり孔をすり鉢型配置にすることで、オゾンの生成効率を一層向上させられることが検証された。

産業上の利用可能性

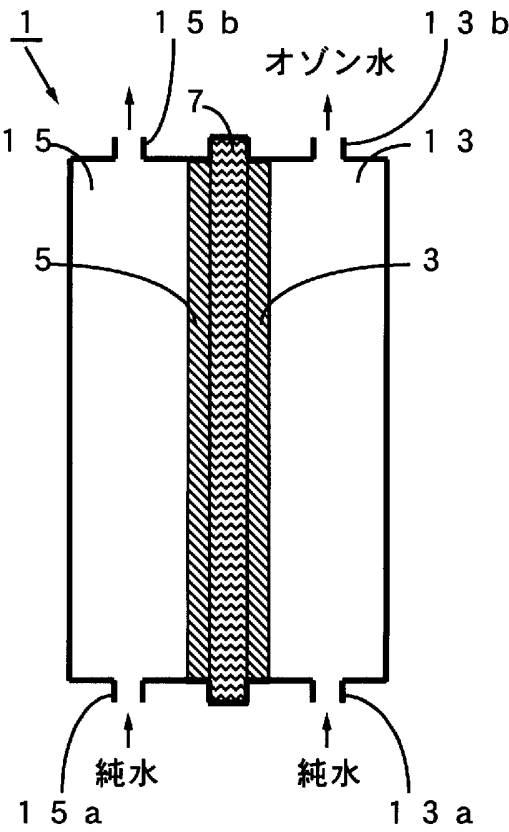
[0056] 本発明によれば、劣化や剥離等の心配がなく、高電圧・大電流を印加する電気分解等を安定して行うことが可能な電極を提供することができ、そのような電極を利用したオゾン生成装置、オゾン生成方法を提供することができると共に、それにより効率的に殺菌用のオゾンを生産することが可能となる。

請求の範囲

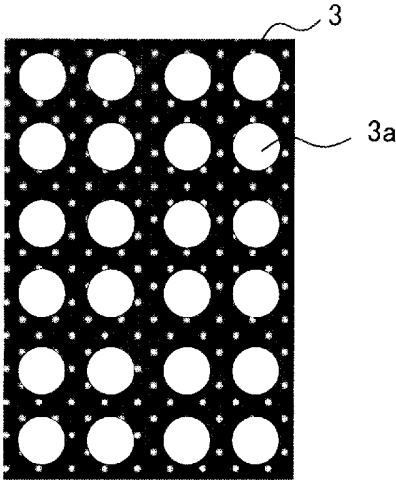
- [1] 多孔質状または網状の構造を有する自立体型の導電性ダイヤモンド板からなることを特徴とする電極。
- [2] 上記導電性ダイヤモンド板が、マイクロ波プラズマCVD法により製造されたことを特徴とする請求項1記載の電極。
- [3] 自立体型の導電性ダイヤモンド板に、レーザ加工または放電加工による穿孔を施してなることを特徴とする請求項1または2記載の電極。
- [4] 上記導電性ダイヤモンド板の厚さが0.2～1.0mmであることを特徴とする請求項3記載の電極。
- [5] 上記穿孔された孔の径が0.5～3.0mmであることを特徴とする請求項4記載の電極。
- [6] 上記孔が複数穿孔され、その孔と孔との外周同士の間隔が0.2～1.5mmであることを特徴とする請求項4または5記載の電極。
- [7] 上記穿孔された孔の内壁が、テーパを有することを特徴とする請求項3～6のいずれかに記載の電極。
- [8] 固体高分子膜を挟んで陰極と陽極とを配設してなり、水を電気分解してオゾンを生成するオゾン生成装置であって、
上記陽極として、請求項1～7のいずれかに記載の電極を使用し、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成可能に構成されたことを特徴とするオゾン生成装置。
- [9] 上記陽極が上記固体高分子膜よりも小さく構成され、上記陽極の外周に、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成可能に構成されたことを特徴とする請求項8記載のオゾン生成装置。
- [10] 固体高分子膜を挟んで陰極と陽極とを配設してなり、水を電気分解してオゾンを生成するオゾン生成装置であって、
上記陽極として、上記固体高分子膜の表面に複数平行に配設された柱状の自立体型の導電性ダイヤモンドを使用し、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成可能に構成されたことを特徴とするオゾン生成装置。

- [11] 固体高分子膜を挟んで陰極と陽極とを配設してなり、水を電気分解してオゾンを生成するオゾン生成装置であって、
- 上記陽極として、上記固体高分子膜の表面に複数配設された断片状の自立体型の導電性ダイヤモンドを使用し、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成可能に構成されたことを特徴とするオゾン生成装置。
- [12] 固体高分子膜を挟んで陰極と陽極とを配設し、水を電気分解してオゾンを生成するオゾン生成方法であって、
- 上記陽極として、請求項1～7のいずれかに記載の電極を使用し、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成することを特徴とするオゾン生成方法。
- [13] 上記陽極を上記固体高分子膜よりも小さく構成し、上記陽極の外周に、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成することを特徴とする請求項12記載のオゾン生成方法。
- [14] 固体高分子膜を挟んで陰極と陽極とを配設し、水を電気分解してオゾンを生成するオゾン生成方法であって、
- 上記陽極として、上記固体高分子膜の表面に複数平行に配設された柱状の自立体型の導電性ダイヤモンドを使用し、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成することを特徴とするオゾン生成方法。
- [15] 固体高分子膜を挟んで陰極と陽極とを配設し、水を電気分解してオゾンを生成するオゾン生成方法であって、
- 上記陽極として、上記固体高分子膜の表面に複数配設された断片状の自立体型の導電性ダイヤモンドを使用し、その陽極、上記固体高分子膜、及び水の三者が接触し合う三相界面を形成することを特徴とするオゾン生成方法。

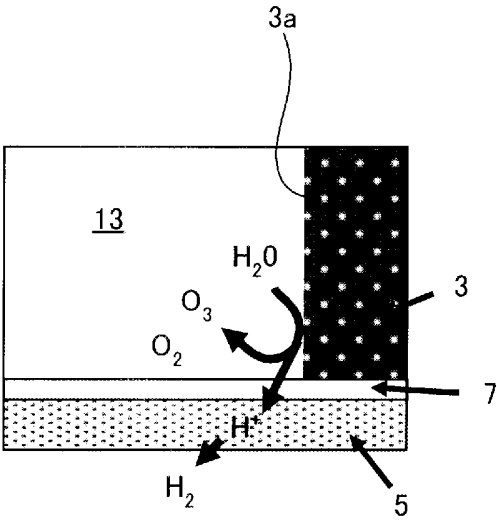
[図1]



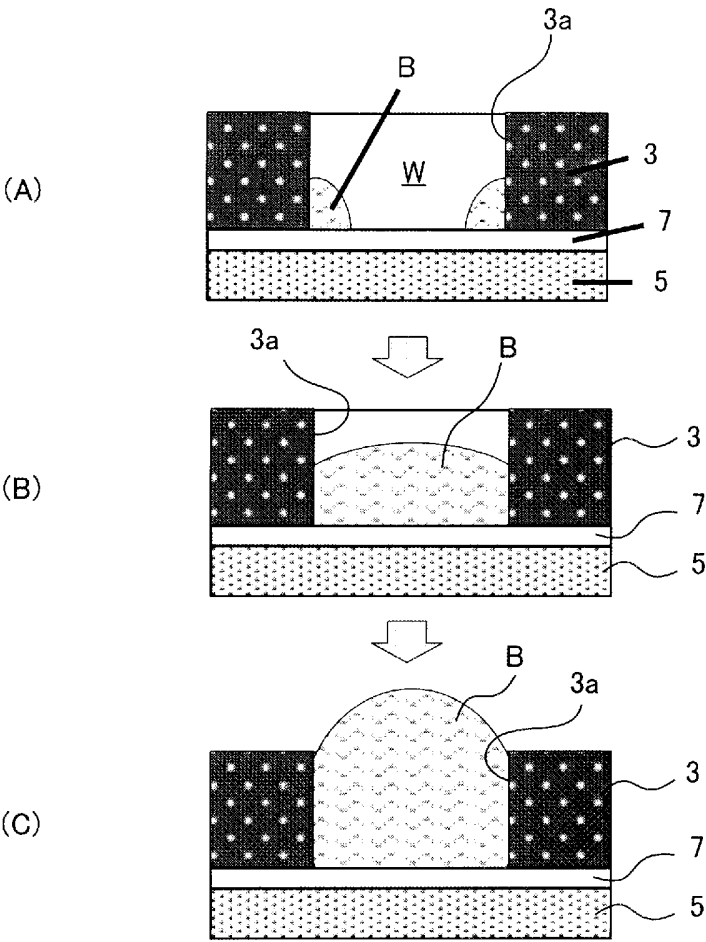
[図2]



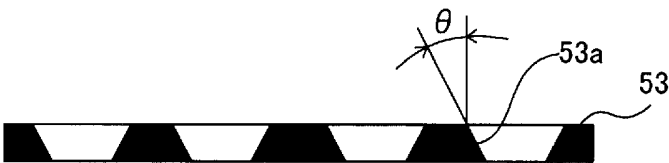
[図3]



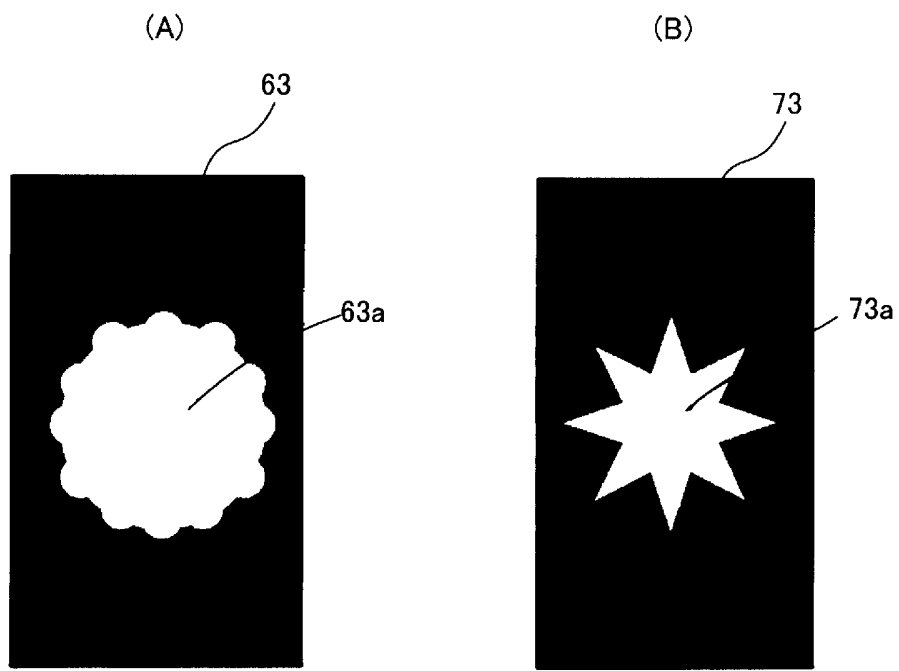
[図4]



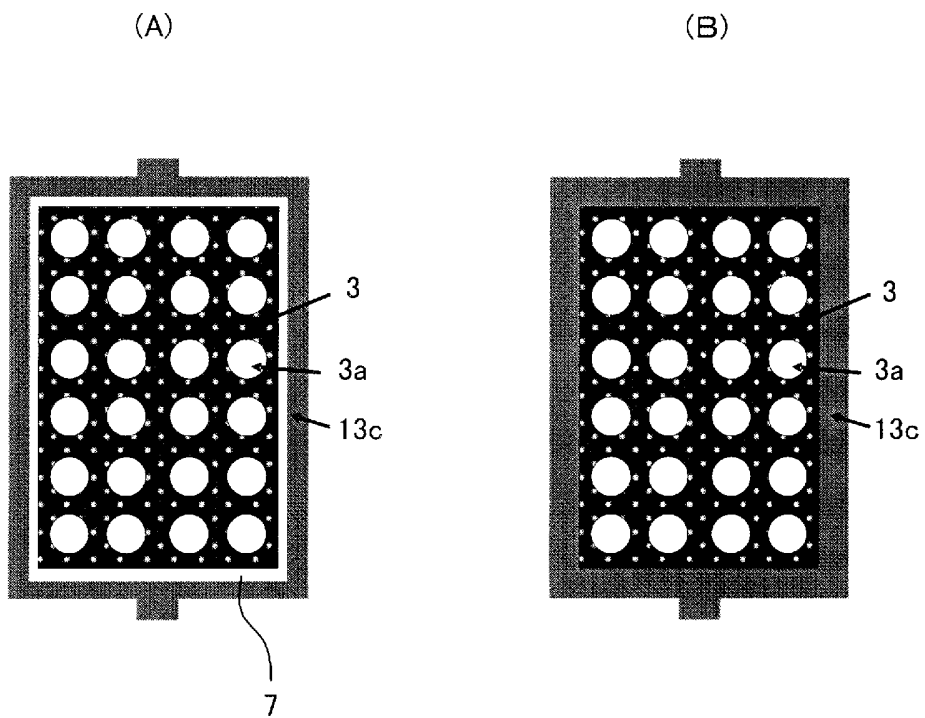
[図5]



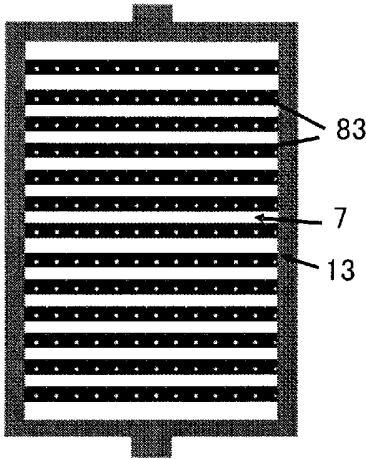
[図6]



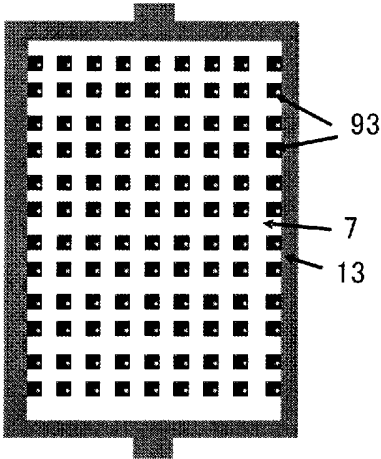
[図7]



[図8]

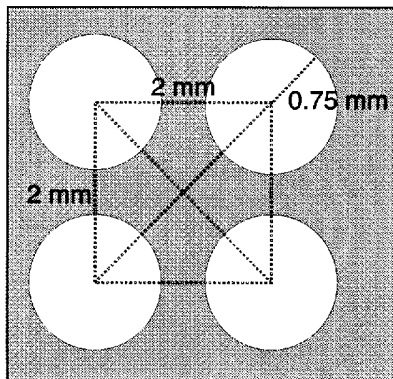


[図9]

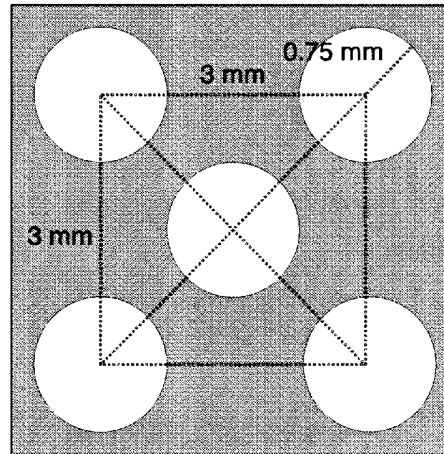


[図10]

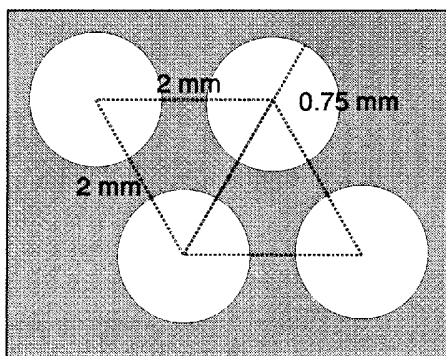
(A)



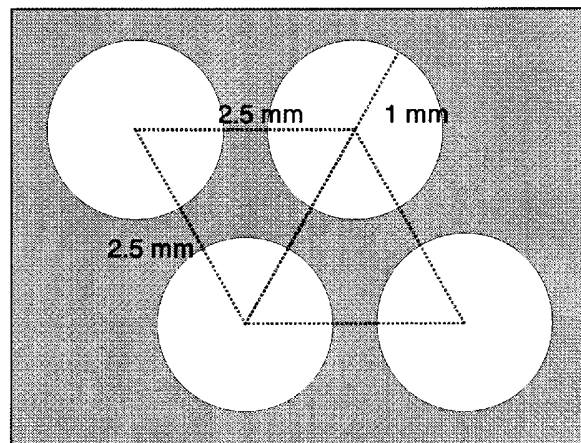
(B)



(C)



(D)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C25B11/12, C02F1/46, C25B1/13, 11/03		
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. ⁷ C25B1/00-9/04, C25B11/00-11/20, C01B13/10, C01B31/00-31/36		
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
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.
X <u>Y</u>	JP 2003-236545 A (Kurita Water Industries Ltd.), 26 August, 2003 (26.08.03), (Family: none)	1 <u>2-9, 12, 13</u>
Y	Akimitsu YADA, Taku SUMITOMO, Akio HIRAKI, Toshimichi ITO, "Plasma CVD-Ho ni yoru Kohinshitsu Diamond no Gosei", The Japan Society of Plasma Science and Nuclear Fusion Research, 2000, Vol.76, No.9, pages 833 to 841	2-9, 12, 13
Y	JP 2003-275889 A (Yaskawa Electric Corp.), 30 September, 2003 (30.09.03), (Family: none)	3-9, 12, 13
☒ 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 30 May, 2005 (30.05.05)		Date of mailing of the international search report 14 June, 2005 (14.06.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008216

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-316406 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 15 November, 1994 (15.11.94), (Family: none)	3-9, 12, 13,
Y	JP 9-268395 A (Permelec Electrode Ltd.), 14 October, 1997 (14.10.97), (Family: none)	8, 9, 12, 13
A	JP 2001-192874 A (Permelec Electrode Ltd.), 17 July, 2001 (17.07.01), (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C25B11/12, C02F1/46, C25B1/13, 11/03

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))

Int.Cl.⁷ C25B1/00-9/04, C25B11/00-11/20, C01B13/10, C01B31/00-31/36

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
X Y	JP 2003-236545 A (栗田工業株式会社) 2003.08.26 (ファミリーなし)	1 2-9, 12, 13
Y	八田章光, 住友卓, 平木昭夫, 伊藤利道, プラズマCVD法による高品質ダイヤモンドの合成, プラズマ・核融合学会誌, 社団法人プラズマ・核融合学会, 2000, 第76巻, 第9号, p. 833-841	2-9, 12, 13

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ 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

30.05.2005

国際調査報告の発送日

14.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

酒井 英夫

4E

3548

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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
Y	JP 2003-275889 A (株式会社安川電機) 2003. 09. 30 (ファミリーなし)	3-9, 12, 13
Y	JP 6-316406 A (住友電気工業株式会社) 1994. 11. 15 (ファミリーなし)	3-9, 12, 13
Y	JP 9-268395 A (ペルメレック電極株式会社) 1997. 10. 14 (ファミリーなし)	8, 9, 12, 13
A	JP 2001-192874 A (ペルメレック電極株式会社) 2001. 07. 17 (ファミリーなし)	1-15