

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5882878号
(P5882878)

(45) 発行日 平成28年3月9日 (2016.3.9)

(24) 登録日 平成28年2月12日 (2016.2.12)

(51) Int.Cl.

F I

C 2 5 B 11/10 (2006.01)

C 2 5 B 11/10 A

C 2 5 B 11/04 (2006.01)

C 2 5 B 11/04 A

C 2 5 B 1/13 (2006.01)

C 2 5 B 1/13

C O 2 F 1/46 (2006.01)

C O 2 F 1/46 Z

C 2 3 C 16/27 (2006.01)

C 2 3 C 16/27

請求項の数 5 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-246069 (P2012-246069)
 (22) 出願日 平成24年11月8日 (2012.11.8)
 (65) 公開番号 特開2014-95110 (P2014-95110A)
 (43) 公開日 平成26年5月22日 (2014.5.22)
 審査請求日 平成26年9月1日 (2014.9.1)

前置審査

(73) 特許権者 000001199
 株式会社神戸製鋼所
 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番
 4号
 (74) 代理人 100067828
 弁理士 小谷 悦司
 (74) 代理人 100115381
 弁理士 小谷 昌崇
 (74) 代理人 100162765
 弁理士 宇佐美 綾
 (72) 発明者 奈良井 哲
 神戸市西区高塚台1丁目5番5号 株式会
 社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ダイヤモンド電極及びダイヤモンド電極を用いたオゾン発生装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

チタンからなる電極基材と、前記電極基材の表面にボロンをドーピングして形成された導電性ダイヤモンド皮膜とからなり、

前記チタン電極基材と前記ダイヤモンド皮膜の間に中間層を有し、

前記中間層が、S i 層またはT i N 層であり、

前記中間層を形成する前のチタンの表面粗さが、R m a x で 5 ~ 5 0 μ m であり、かつ

前記ダイヤモンド皮膜と前記中間層の間に、平均 5 0 0 n m の微細な凹凸を有する、ダイヤモンド電極。

【請求項 2】

前記中間層を形成する前のチタンの表面粗さが、R m a x で 1 3 . 3 ~ 5 0 μ m である、請求項 1 に記載のダイヤモンド電極。

【請求項 3】

前記中間層がS i 層であり、その厚みが 1 0 ~ 5 0 0 0 n m である、請求項 1 に記載のダイヤモンド電極。

【請求項 4】

前記中間層がT i N 層であり、その厚みが 1 0 ~ 1 0 0 0 0 n m である、請求項 1 に記載のダイヤモンド電極。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のダイヤモンド電極を陽極として備える、オゾン発生装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ダイヤモンド電極及びその製造方法、並びにダイヤモンド電極を陽極として備えたオゾン発生装置に関するものである。

【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、及び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及び脱色方法等は、オゾン自身が容易に自然分解して酸素となるため、二次汚染のない安全な処理方法であり、近年注目されている。オゾンが水に溶け込んだオゾン水は酸化力が更に向上し、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。

10

【0003】

オゾン水を得るための手段としては、オゾンガスを生成し、このオゾンガスを水中に溶解させる手法や、オゾン水を直接生成する電解法が知られている。オゾンガスを水中に溶解させる手法は、無声放電法でオゾンガスを生成させ、気液溶解塔に通じて水に溶解させるため、装置構成が大型及び複雑になる。

20

【0004】

一方、電解法では、多孔質状或いは網状の陽極と陰極とで固体高分子膜を挟むことで電解セルを構成し、この電解セルに水道水や純水を流すことでオゾン水が得られるため、装置構成が小型になる。

【0005】

この電解法に用いられる電解セルの陽極として、例えば、特許文献 1 には、チタンなどの基材の片面にダイヤモンドの薄膜をダイヤモンド電極が開示されている。

【0006】

また、特許文献 2 には、電気化学的測定を行う際に使用するフローセルの作用電極として、ボロンをドーブした導電性ダイヤモンド電極を使用することが記載されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開平 9 - 268395 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 50924 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述したような先行技術をふまえ、これまでに、Ti 基材上にボロンをドーブしたダイヤモンド（ボロンドープダイヤモンド（BDD））を成膜して作製したボロンドープダイヤモンド電極を電気分解（例えば、オゾン生成などのため）に用いることが検討されていた。しかしながら、そのようなダイヤモンド電極では、ダイヤモンド結晶の隙間に存在するピンホール部で電気分解中に Ti が反応してダイヤモンド皮膜とチタン基材の間に Ti 化合物と思われる白色不純物が生成され、基材表面からダイヤモンド皮膜が剥がれるという問題があった。これは、Ti が電解電位により溶出して反応すると共に、Ti 基材の表面付近に存在する Ti - C 層が酸化されて、無定形（アモルファス）の組成比が一定しない Ti - C - O 系の化合物が電解に伴い生成されるため、ダイヤモンド皮膜が剥がれやすくなっていることが発明者らの研究により明らかとなってきた。

40

【0009】

本発明はこの課題を鑑みてなされたものであって、本発明の目的は、電解によるダイヤ

50

モンド（ＢＤＤ）皮膜の剥がれを防ぎ、高効率でオゾン水を生成することができる電解用電極、及びその電解用電極を用いたオゾン発生装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者らは、鋭意検討した結果、下記構成を有するダイヤモンド電極によって上記課題が解決することを見出し、かかる知見に基づいて更に検討を重ねることによって本発明を完成した。

【００１１】

本発明の一態様に係るダイヤモンド電極は、チタンからなる電極基材と、前記電極基材の表面にボロンをドーピングして形成された導電性ダイヤモンド皮膜とからなり、前記チタン電極基材と前記ダイヤモンド皮膜の間に中間層を有することを特徴とする。

10

【００１２】

このような構成によれば、Ｔｉ基材表面に中間層をコーティングする事によって、中間層がダイヤモンド皮膜の膜応力を緩和して剥がれが起きにくくなる。さらに、ダイヤモンド皮膜剥がれの原因となるＴｉの溶出や反応を抑えられるのでＴｉ－Ｃ－Ｏ系の化合物の電解反応を抑える事ができるので、オゾン発生能を非常に高める事ができる。

【００１３】

また、前記ダイヤモンド電極において、前記中間層が、Ｓｉ層またはＴｉＮ層である、ことが好ましい。

【００１４】

20

このようにＳｉ層またはＴｉＮ層を用いることにより、よりオゾン発生能が向上すると考えられる。

【００１５】

さらに、前記中間層がＳｉ層の場合は、その厚みが１０～５０００ｎｍであることが好ましく、また、前記中間層がＴｉＮ層の場合は、その厚みが１０～１００００ｎｍであることが好ましい。

【００１６】

また、前記ダイヤモンド電極において、前記中間層を形成する前のチタンの表面粗さが、 R_{max} で５～５０μｍであることが好ましい。このようにＴｉ基材の表面に凹凸が存在することにより、前記ダイヤモンド皮膜がＴｉ基材方面に食い込むことによって、物理的アンカー効果を増長して、中間層がより剥がれにくいダイヤモンド電極となる。

30

【００１７】

本発明の他の態様に係るダイヤモンド電極の製造方法は、チタンからなる電極基材と、前記電極基材の表面にボロンをドーピングして形成された導電性ダイヤモンド皮膜（以下、単にダイヤモンド皮膜とも称す）とからなり、前記チタン電極基材と前記ダイヤモンド皮膜の間に中間層を有する、ダイヤモンド電極の製造方法であって、前記ダイヤモンド皮膜表面にサンドブラストを施すことにより凹凸をつけることを特徴とする。

【００１８】

このような構成により、Ｔｉ基材の表面にも凹凸ができ、前記ダイヤモンド皮膜がＴｉ基材方面に食い込むことによって、物理的アンカー効果を増長して、中間層がより剥がれにくくなったダイヤモンド電極を製造することができるため、本発明の効果をより発揮し得るダイヤモンド電極を得ることができる。

40

【００１９】

さらに、前記製造方法において、前記ダイヤモンド皮膜を形成する前に、前記電極基材表面に存在する不純物を取り除くことがより好ましい。

【００２０】

通常、電極基材のＴｉ材料は機械加工により形状を整える事が多いが、機械加工時には、ＴｉはＣとの親和性が強い為、使用される有機系切削油と接触して物理的なエネルギーの助けを借りてＴｉＣ合成の化学反応を起こすという問題がある。これによって生じるＴｉＣ層は、上述したようなＴｉ－Ｃ－Ｏ系の化合物の電解による合成（ダイヤモンド皮

50

膜の剥がれの原因)を助長してしまう。よって、不純物であるTiC層を除くことにより、より確実にダイヤモンド皮膜の剥がれを抑制・予防することができる。

【0021】

また、前記不純物を取り除く手段がサンドブラストであることが好ましい。このように、有機系切削油を使用しない方法で不純物を取り除くことにより、上記効果をより確実に得ることができる。

【0022】

本発明の他の態様に係るオゾン発生装置は、前記ダイヤモンド電極を陽極として備えることを特徴とする。本発明のダイヤモンド電極を陽極として備えることにより、非常に効率よくオゾンを生成することができる発生装置を提供することができる。

10

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、非常に高効率でオゾンを生成するダイヤモンド電極及びオゾン発生装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】(A)は本発明の実施の形態によるオゾン発生装置の電極部の側面図であり、(B)は図1(A)の丸枠部分の断面図である。

【図2】図1に示す電極部を実際に試作したときの写真図である。

【図3】本発明の実施の形態による電極部の他の例を示した図である。

20

【図4】図4は、本発明の実施の形態による電極部と従来の電極部との効果の差を説明する図であり、(A)は本発明の実施の形態による電極部の拡大断面図であり、(B)従来の電極部の拡大断面図である。

【図5】図5に耐久性試験に用いた実験装置の電気系統図を示す。

【図6】図6に耐久性試験に用いた実験装置の耐久試験装置概念図を示す。

【図7】図7に、図5にあるシャント抵抗回路の概略図を示す。

【図8】図8は、実施例1の電極の耐久試験結果を示す写真である。

【図9】図9は、実施例2の電極の耐久試験結果を示す写真である。

【図10】図10は、比較例の電極の耐久試験結果を示す写真である。

【図11】図11は、実施例1の電極の耐久試験時(1回目)の軟水のオゾン濃度、電極電流および電極電圧を示すグラフである。

30

【図12】図12は、実施例1の電極の耐久試験時(4回目)の軟水のオゾン濃度、電極電流および電極電圧を示すグラフである。

【図13】図13は、実施例2の電極の耐久試験時(1回目)の軟水のオゾン濃度、電極電流および電極電圧を示すグラフである。

【図14】図14は、比較例の電極の耐久試験時(1回目)の軟水のオゾン濃度、電極電流および電極電圧を示すグラフである。

【図15】図15は、実施例1の電極のダイヤモンド皮膜と中間層の凹凸構図を観察した電界放出型走査電子顕微鏡写真である。

【図16】図16は、図15のaの部分拡大した電界放出型走査電子顕微鏡写真である。

40

【発明を実施するための形態】

【0025】

<ダイヤモンド電極>

以下、本実施形態によるダイヤモンド電極について説明する。

【0026】

本実施形態によるダイヤモンド電極1は、図1(B)の拡大断面図に示すように、チタンからなる電極基材13と、中間層12と、中間層12の表面にコーティングされたダイヤモンド皮膜11とにより構成されている。

【0027】

50

ダイヤモンド電極 1 の断面形状及びその長さには特段の制限は無いが、平面形状、円柱状、又は楕円状をダイヤモンド電極 1 の断面形状として用いることが好ましい。この場合、導電性ダイヤモンド膜の均一なコーティングが容易となる。

【 0 0 2 8 】

チタンからなる電極基材 1 3 は、純 T i、T i 合金等によって構成される。電極基材に用いる基材金属の具体例を列举すると、J I S H 4 6 0 0 に規定される 1 種から 4 種の純 T i や、T i - 6 A l - 4 V 等の T i 合金などが挙げられる。このような基材金属を電極基材として用いることにより、密着性に優れたダイヤモンド電極を製造することができる。尚、これらの合金や純金属の場合、不可避免の不純物の混入は許容される。例えば、純 N b として、N b : 9 9 . 9 質量 % 以上であって、不可避免の不純物として F e : 0 . 0 0 1 質量 %、T a : 0 . 0 6 質量 % を含有する N b を例示することができる。

10

【 0 0 2 9 】

また、ダイヤモンド電極を構成する基材の断面積は、 $0.7 \sim 78 \text{ mm}^2$ 程度であることが好ましく、さらに $3 \sim 7 \text{ mm}^2$ 程度であることがより好ましい。 0.7 mm^2 未満となると、ダイヤモンド皮膜の面積が小さくなり所定の電極面積を確保するためには電極長を長くする必要があるが有り、加工コストが高くなってしまう。 78 mm^2 を超えるとダイヤモンド皮膜の面積に比較して基材重量が大きくなり、材料コストが高くなるおそれがある。なお、ここで基材の断面積とは、基材を長手方向に対して直交方向に切断して得られる断面の面積のことを示す。

【 0 0 3 0 】

20

さらに、この T i 基材は、表面に凹凸があることが好ましく、具体的には、前記中間層を形成する前のチタン (T i 基材) の表面粗さが、R m a x で $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $10 \sim 20 \mu\text{m}$ である。このように、中間層を形成する前の T i 基材の表面に凹凸が存在することにより、ダイヤモンド皮膜が T i 基材方面にくい込むことによって、物理的アンカー効果を増長して、中間層がより剥がれにくいダイヤモンド電極となると考えられるからである。

【 0 0 3 1 】

次に、本実施形態における中間層 1 2 は、電解処理によるダイヤモンド皮膜の剥離を防ぐものであれば特に限定はされないが、化学的に安定であり、電気抵抗も低いという観点から、S i 層または T i N 層を中間層 1 2 とすることが好ましい。

30

【 0 0 3 2 】

これは以下の理由によると考えられる。

【 0 0 3 3 】

ダイヤモンド電極層は多結晶の結晶が密に集まり、ダイヤモンド電極層を形成するが、経済的な成膜速度でダイヤモンド電極層を形成する場合、例えば端部では結晶の成長速度が小さいために、結晶粒が十分に成長する事ができずに、結晶粒の隙間にピンホールを形成する課題がある。ピンホールを防止する目的で、端部まで結晶粒を大きくするためには、成長時間が長くなり生産コストが上昇する課題がある。

【 0 0 3 4 】

従って、多少のピンホールが存在しても、電気分解により下地の T i やその表面近傍に存在する T i C との反応を防止することが、超寿命で効率がよく経済的なダイヤモンド電極を形成するためには有効となる。

40

【 0 0 3 5 】

T i 基材は金属であるので、T i - T i の金属結合を断ち切るエネルギーを与えれば基材が溶出する。また T i - C も酸化されて容易に T i - C - O 系の不定形の化合物を形成する事を発明者は見いだした。従って、T i - T i の金属結合よりの強い結合を持つ T i N を中間層に用いれば、T i の溶出や T i C 不純物の反応を阻止することができる。ひいては、T i - C - O 系の不純物の成長を抑制でき、ダイヤモンド電極層と T i 基材の中間で T i - C - O 系の不純物の成長を抑制できるため、同不純物の成長により起こるダイヤモンド皮膜の剥離現象を抑制できる。

50

【 0 0 3 6 】

ただし、この中間層はTi基材から電流を受け、ダイヤモンド皮膜に電流を与えなければならないために、低い抵抗値を持つ必要が有る。TiNはTi-Ti結合より高い結合エネルギーをもち、かつ、低い電気抵抗値を持つために中間層として有効である。

【 0 0 3 7 】

また、Siは同じくSi-Siの金属結合で形成されているが電気分解により、SiO₂となり、Si-Si結合より強い結合をもつ中間層を形成して前記のTi-C-O系の不純物の成長を抑制できる。また、溶液に触れずに電気分解を起こさない中間層はSiの低い抵抗からTi基材から電流を受けて、ダイヤモンド皮膜に電流を与えられるので電極としての性能を阻害する事はない。

10

【 0 0 3 8 】

上述したように、従来の電極のダイヤモンド皮膜が剥がれるのは、ピンホール部を起点としてダイヤモンド皮膜と基材との間でTi-C-O系の化合物が合成されるためと考えられる。その化合物の合成を防止する事で、ダイヤモンド皮膜剥がれを防止する事ができると推察される。

【 0 0 3 9 】

すなわち、電解中に、ダイヤモンド皮膜の剥がれの原因となるTi-C-O系の化合物を合成する反応を阻止する安定な化合物を中間層とすることによって、ダイヤモンド皮膜剥がれ防止の効果があると考えられる。この中間層は、Tiよりも化学的に安定であり、ダイヤモンド皮膜/中間層/Ti基材の界面では電気抵抗が低いことが望ましい。かつ、中間層自体が電極反応の環境下で安定な不動態を形成する事がより好まれる。

20

【 0 0 4 0 】

この点、Si中間層およびTiN中間層は、Tiよりも化学的に安定であり、薄いSi膜およびTiN膜では電気抵抗は問題となるほど大きくはない。また、厚い中間層が必要な場合でもボロン等のドーピングによりその抵抗を下げる事ができる。

【 0 0 4 1 】

また、Si膜を用いる場合は、電極反応の環境(軟水中の陽極)では、酸化反応が進行して安定な絶縁体であるSiO₂を形成するため、Ti-C-O系の化合物の合成を阻止して、かつピンホール部からの溶液への電流を抑制して、効率的にダイヤモンド皮膜に電流を流す事ができる。

30

【 0 0 4 2 】

さらに、このような中間層を設けることによりチタン基材が水に触れる事がなくなる。そして、Si層およびTiN層はTi基材より化学結合が強いために、電気化学的な副反応を抑える事ができ、オゾン発生能も向上し、溶液のオゾン濃度も向上するという利点がある。

【 0 0 4 3 】

また、前記ダイヤモンド電極において、前記中間層が、薄いSi層または、不純物をドーブされた低抵抗Si層またはTiN層であることがより好ましい。

【 0 0 4 4 】

このように薄いSi層または、不純物をドーブされた低抵抗Si層またはTiN層は化学的に安定であり、電気抵抗も低いため、これらを用いることにより、電極反応の環境下で、中間層自体が安定な不動態を形成でき、電気化学的な副反応を抑制することができる。ひいては、よりオゾン発生能が向上すると考えられる。

40

【 0 0 4 5 】

本実施形態において、中間層12の厚みは10~10000nm程度であることが好ましく、100~2000nm程度であることがさらに好ましい。中間層の厚みが10nm未満となると中間層として十分な保護作用を示せなくなり、10000nmを超えると成膜時の膜応力が増大して割れない中間層を形成する事が難しくなるおそれがある。

【 0 0 4 6 】

さらに、前記中間層がSi層の場合、その厚みは10~5000nmであることが好ま

50

しい。また、前記中間層がTiN層の場合、その厚みは10～10000nmであることが好ましい。

【0047】

本実施形態におけるダイヤモンド皮膜11は、ダイヤモンド皮膜の合成の際にボロンを元素比で5000ppmドーピングして導電性を付与したものである。

【0048】

ダイヤモンド皮膜は、メタン及び水素の混合ガスを原料ガスとして、熱フィラメント化学気相蒸着法(CVD法)やマイクロ波プラズマCVD法等の方法により基材上にコーティングできる。このとき、原料ガス中にジボラン(B_2H_6)を添加することにより、ボロン(B)原子がダイヤモンド中に取り込まれ、ダイヤモンドはp形半導体特性を示す。特にボロン(B)原子が高濃度($10^{20} \sim 10^{22}/cm^3$)に取り込まれた場合には、ダイヤモンドは金属的な電気伝導特性を示し化学電極に適応可能である。

【0049】

なお、ドーピングの量は、ダイヤモンド皮膜の炭素量に対して、50～20,000ppmであることが好ましい。50ppmより少ないとオゾン発生を効率的に発生させることができず、20,000ppmより多いとドーピング効果が飽和してしまう。

【0050】

ダイヤモンド皮膜11の厚みは、0.5～6μm程度であることが好ましく、1～4μm程度であることがさらに好ましい。ダイヤモンド皮膜の厚みが0.5μm未満となると島状に成長するダイヤモンド結晶の間を埋めきれずに多くのピンホールを発生させる原因となり、6μmを超えるとダイヤモンド結晶の成長に長時間を要して、製造コストが増大するおそれがある。

【0051】

本実施形態のダイヤモンド電極は、電解によりオゾンを発生させる電解オゾン発生装置の陽極として用いることができるが、その他にも、例えば、海水を電解して次亜塩素酸を製造する際の電極としても有用である。

【0052】

<電極の製造方法>

本実施形態のダイヤモンド電極の製造方法としては、特に限定されず、公知の方法を適宜選択して使用することができる。

【0053】

具体的には、例えば、まず基材に中間層の原料を好ましくはサンドブラスト処理により基材表面の不純物を取り除きその後に、スパッタリング処理することによって中間層を設ける。次に、マイクロ波プラズマCVD法によって、ボロンをドーピングして形成された導電性ダイヤモンド皮膜を前記中間層上に形成することによって、本実施形態のダイヤモンド電極を得ることができる。

【0054】

このように、機械加工後に存在する切削油とTi基材が反応する事により生成するTiCを取り除き、ダイヤモンド皮膜に接触させない様にSi層またはTiN膜の中間層をスパッタリングにより成膜することにより、反応性の高いTiやTiCがダイヤモンド皮膜から隔絶されるため、ダイヤモンド皮膜の剥がれを誘発するTiC-O系化合物の生成を抑制でき、ひいては剥がれ特性を向上させることができる。

【0055】

また、中間層を設けた後のTi基材において、プラズマCVD法を用いてダイヤモンド皮膜を成膜した場合、高温で試料を合成するため、その線膨張係数の違いや、界面の密着力の大きさにより、ダイヤモンド皮膜が合成中に剥がれやすくなることも知られている。よって、本実施形態では、例えば、サンドブラスト処理などによって、中間層を設ける前のTi基材の表面に凹凸を設けることが好ましい。これにより、次に成膜される中間層の表面に凹凸を形成でき、追って成膜するダイヤモンド皮膜が中間層を介してTi基材に食い込み、物理的アンカー効果を増長して、安定にダイヤモンド皮膜化学電極を作成できる

10

20

30

40

50

と考えられる。特に、Si 中間層を設ける場合、ダイヤモンド皮膜の剥がれを確実に防ぐために、Ti 基材の表面に凹凸を設けておいた方が望ましい。

【0056】

またTi-C-O系の化合物は、特にTi基材中にTiC層があると容易にその合成が促進されてしまう。基材のTi材料は上述の通り、機械加工により形状が整えられることが多いが、機械加工時には、TiはCとの親和性が強いいため、使用される切削油と接触して物理的なエネルギーの助けを借りてTiC合成の化学反応を起こす事が知られている。

【0057】

よって、工業的に中間層自体が不完全な場合や、製造中に傷が着いた様な場合を想定し、あらかじめ、Ti基材表面からTiC層を取り除いておくことが好ましい。これにより、製品の劣化の程度を抑制できる。具体的には、中間層合成前に、サンドブラストなどの有機系の切削油を使用しない方法で基材表面の不純物層を取り除くことが好ましい。

【0058】

<オゾン発生装置>

以下、本実施形態のダイヤモンド電極の用途の一つであるオゾン発生装置について詳しく説明する。

【0059】

図1(A)は本実施形態によるオゾン発生装置の電極部10の一実施態様を示す側面図である。電極部10は、陽極(第1電極の一例)1、陰極2(第2電極の一例)、及びイオン透過膜3を備えている。本実施形態では、陽極1として、上述のダイヤモンド電極を使用する。

【0060】

一般に水中に一对の陽極及び陰極を入れ電圧を印加すると、陽極では酸素発生反応($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$)とオゾン発生反応($3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e^-$)とが並行して起こる。ここで e^- は電子を表す。発生したオゾンは水に溶解するが一部はガスとして発生する場合もある。またこれらの電極反応で発生した水素イオン(H^+)は水中を拡散して陰極に集められるか、イオン透過膜を通過して陰極に達し、 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ の反応により水素ガスとなる。従って、陽極と陰極とからは各々酸素ガス及び水素ガスの気泡が発生する場合がある。

【0061】

陽極として上述したような導電性ダイヤモンド膜を有するダイヤモンド電極を用いると、金属の陽極等と比較してオゾン発生効率が格段に向上することが知られており、オゾン発生用の電極として優れている。

【0062】

本実施の形態では、例えば、図1に示すように、ダイヤモンド皮膜が表面に形成された陽極1と、その陽極1に対向する陰極2とを備え、陰極2の周囲にイオン透過膜3を配置することができる。

【0063】

これにより、導電性ダイヤモンド膜の表面はイオン透過膜との線状の接触面以外は露出されるので、オゾン水発生に有効な表面積が拡大され、オゾン水の生成効率を大幅に向上させることができる。また、陰極2がイオン透過膜3で覆われているため、イオン透過膜3により電位を与えられて溶液に接するイオン透過膜3の表面積が大きくなり、イオン透過膜3の表面で有効に OH^- イオンを生成できる。その結果、水の攪拌効果により反応種が有効に拡散されるので高効率なオゾンの発生を行うことができる。

【0064】

本実施の形態において、イオン透過膜とは高分子電解質膜や固体高分子膜等と呼ばれるものと同様の機能を有するもので、上記水素イオンを透過でき、更に陰極と陽極との間で電氣的絶縁性を確保できるものである。具体的には、イオン透過膜としては、プロトン透過膜が含まれる。

【0065】

10

20

30

40

50

なお、陽極 1（ダイヤモンド電極）についての詳細はすでに上述している。

【0066】

陰極 2 は、例えばステンレスワイヤーにより構成されている。イオン透過膜 3 は、陰極 2 の表面を覆っている。この点が、図 1 の電極部 10 の特徴である。ここで、イオン透過膜 3 を中空状にし、この中に陰極 2 を入れても良い。また、イオン透過膜 3 は、陰極 2 の表面にコーティングされてもよい。また、イオン透過膜 3 を帯状にし、陰極 2 に対して螺旋状に巻き付けてもよい。そして、陽極 1 の表面には、表面がイオン透過膜 3 で覆われた陰極 2 を螺旋状に巻き付けられている。図 1 の例では、陰極 2 は一定の隙間を空けて陽極 1 に巻き付けられているが、これに限定されず、周囲の流速に合わせて隙間の幅を変更する事ができる。

10

【0067】

なお、イオン透過膜 3 としては、ナフィオン 117（登録商標）、ナフィオン 115（登録商標）、ナフィオン 325（登録商標）、又はセレミオン（登録商標）等を採用することができる。

【0068】

このように構成された電極部 10 に水流 4 を流す。すると、陽極 1 において、酸素発生反応及びオゾン発生反応が並行して起こり、オゾン水が発生する。また、このような実施態様の電極部を用いると、水流 4 を妨げることが少なく、よりスムーズにオゾン水を排出することができる。また、イオン透過膜 3 は柔軟であるので、陽極 1 に接触しない部分が生じるが、多少の隙間が空いていてもオゾン発生効率には影響を与えない。イオン透過膜 3 は陽極 1 に概ね接していれば良く、必ずしも全面が密着している必要はない。

20

【0069】

図 2 は、図 1 に示す電極部 10 を実際に試作したときの写真図である。図 2 の電極部 10 において、陽極 1 は、基材としてのチタン（Ti）棒と、基材に均一にコーティングされた導電性ダイヤモンド膜とにより構成されている。陽極 1 の表面には陰極 2 が螺旋状に巻かれている。図 2 の例では、陰極 2 は、ステンレスワイヤーからステンレスワイヤオン透過膜 3 に入れられている。パイプ状のイオン透過膜 3 としては、例えば、ナフィオン（登録商標）からなるパイプ状の部材を採用すればよい。

【0070】

図 1 に示す電極部 10 は、陽極 1 に陰極 2 を螺旋状に巻き付けて構成したが、本発明はこれに限定されず、図 3 のように構成してもよい。図 3 は、本発明の実施の形態による電極部 10 の他の例を示した図である。なお、図 3 は、電極部 10 を長手方向と直交する面で切ったときの断面図を示している。

30

【0071】

図 3 の例では、陰極 2 は、直線的なステンレスワイヤーにより構成され、パイプ状のイオン透過膜 3 に入れられている。そして、陰極 2 は、その長手方向が陽極 1 の長手方向と平行、かつ、イオン透過膜 3 が陽極 1 に接するように配置されている。図 3 の例では、陰極 2 は陽極 1 に対して一定の間隔を設けて 4 本配置されているが、本発明はこれに限定されず、1 本以上であればよい。また、図 3 の例では、水流 4 は例えば、電極部 10 の長手方向を向く。

40

【0072】

また、図 3 の電極部 10 はホルダ 5 により覆われている。ここで、ホルダ 5 は、長手方向が陽極 1 及び陰極 2 と平行な円筒状である。

【0073】

図 3 に示す電極部 10 を複数配置してオゾン発生装置を構成してもよい。この場合、各電極部 10 の長手方向が水流 4 の方向と平行になるように各電極部 10 を配置すればよい。なお、図 3 では、一部の陰極 2 はその表面を覆うイオン透過膜 3 が陽極 1 に接して図示されているが、残りの陰極 2 はその表面を覆うイオン透過膜 3 が陽極 1 から多少離れて図示されている。これは、上述した、“イオン透過膜 3 は陽極 1 に概ね接していれば良く、必ずしも全面が密着している必要はない”ことを再現するためである。

50

【 0 0 7 4 】

次に、本実施形態のオゾン発生装置の電極構成について具体的に説明する。一般的に、オゾンの発生には、導電性ダイヤモンド電極、イオン透過膜（電解質膜）、水の三相界面が重要とされている。これは、オゾンを発生させる電解反応を行う電極に対して、多くの水が供給して電解させる必要があるからである。

【 0 0 7 5 】

図 4 は、本発明の実施の形態による電極部 1 0 と従来の電極部との効果の差を説明する図であり、（ A ）は本発明の実施の形態による電極部 1 0 の拡大断面図であり、（ B ）従来の電極部の拡大断面図である。

【 0 0 7 6 】

本実施の形態では、陰極 2 を覆うイオン透過膜 3 が陽極 1 の円周に接するため、三相界面近傍の水の流れが促進され、イオン透過膜 3 と陽極 1 との重なりが最小となるので、陽極 1 の死手を最小限にすることができる。

【 0 0 7 7 】

また、イオン透過膜 3 内では、プロトン（ H^+ ）の伝導が支配的となる。一般的にプロトンの電導性は低い。しかしながら、本実施の形態では、イオン透過膜 3 の円周の中心に陰極 2 が配置されている。よって、イオン透過膜 3 の表面から広範囲に伝導するプロトンは、陰極 2 により集約して効率的に捕集される。但し、陰極 2 にプロトンが集約されるということは、副生成物として生成される水素が陰極 2 の近傍で集中して発生することを意味する。この場合、イオン透過膜 3 を吸引する等の手法を用いて陰極 2 の濡れ性を確保することで、副生成物である水素を選択的に捕集することができる。

【 0 0 7 8 】

また、帯状のイオン透過膜 3 を陰極 2 に対して螺旋状に巻く事により、不要な水素をイオン透過膜 3 の隙間から排出することもできる。

【 0 0 7 9 】

一般に、溶液中では、電極の近傍で形成される電気二重層において強い電界が発生するが、電気二重層から離れると急激に溶液中の電界は緩和される。したがって、溶液中ではイオン等の活性種は、電界による影響ではなく、物理的拡散に支配されて移動することになる。

【 0 0 8 0 】

本実施形態ではイオン透過膜 3 は陰極 2 に対して円周状に接しているため、陽極 1 で反応する OH^- 等の活性種は、イオン透過膜 3 の表面で生成される。そして、これらの活性種は、上記の三相界面の近傍に存在しているため、三相界面における反応に有効に寄与することができる。

【 実施例 】

【 0 0 8 1 】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 8 2 】

（ 実施例 1 ）

T i 基材としては $\phi 2\text{ mm} \times 80\text{ mm}$ の純チタン棒を用いた。純チタン棒にサンドブラスト処理を施し、中間層形成前にチタン表面に存在する T i C などの不純物を除去するとともに、中間層下地を凸凹にして中間層とその上層のダイヤモンド皮膜の物理的アンカー効果を高めて、密着性を向上させた。

【 0 0 8 3 】

なお、サンドブラスト処理後の T i 基材の表面粗さを日立製作所製 電界放出型走査電子顕微鏡 S U - 7 0 で観察したところ、図 1 5 に示すように R m a x で $13.3\text{ }\mu\text{ m}$ であり、平均的に $15\text{ }\mu\text{ m}$ （R m a x）である事を観察した。また、図 1 5 の a 部分（図 1 6 に拡大図を示す）に示すように R m a x では定義されていないが、ダイヤモンド皮膜と中間層の間にサンドブラストにより形成された、 100 nm から 1000 nm に渡りサイ

10

20

30

40

50

ズが変化する平均 500 nm 程度の微細な凹凸構造が観察された。この微細構造が中間層とダイヤモンド皮膜の密着性をさらに向上させている事がわかった。

【0084】

次に、中間層としては、低抵抗シリコンターゲットを用いて、島津製作所製スパッタリング装置（型番：HSM-542）を用いて、Si 中間層（厚み：50 nm）を成膜した。スパッタリング時のベースプレッシャーは 1×10^{-5} Torr 以下を確認してからスパッタリング処理を行った。スパッタリング前には試料代に 13.56 MHz の高周波を印可して、アルゴンガス存在下で試料のスパッタエッチを行い、試料表面を清浄にした。

【0085】

表面のスパッタリングを行った後に、安定して裏面をスパッタリングターゲットに向けられる事とスパッタエッチ時に全周のエッチングを行える様に、スプリング状のワイヤーの隙間に載置した試料（Ti 棒）を載置し、試料台から約 1 mm の隙間をあけて試料を載置した。スパッタエッチ条件は Ar 10 ccm をチャンバーに流し、手で排気バルブを制御してチャンバー圧力を 6 mTorr に保ち、印可した電力は 300 W であった。この時のプラズマの直径は概ね 125 mm であった。プロセス中の圧力は MKS 社製キャパシタンスマノメータにより確認した。

【0086】

スパッタリング処理は同じ試料台上に置かれたスプリング状ワイヤーに試料をセットして、表面のスパッタを行った後に試料を 180 度回転して裏面のスパッタ処理を行った。

【0087】

スパッタリングに用いたターゲットは $\phi 4$ インチの低抵抗シリコンを用いて、250 W（0.45 A）の直流放電を印可してスパッタリング処理を行った。MKS 社製キャパシタンスマノメータにより 6 mTorr のアルゴン雰囲気中でスパッタ処理を行った。この時の Ar 流量は 10 ccm であった。

【0088】

中間層形成後、アステックス社製 60 kW CVD 装置を用いてダイヤモンド皮膜を約 1 ミクロン成長させた。ボロンのドーピングには水素で希釈したジボランガスを用いた。Ti 電極基材は専用の治具の上に等間隔で配置し、マイクロ波プラズマ CVD 装置の真空容器の処理テーブル上に設置した。そしてこれらをプラズマが包み込むようにしてプラズマ CVD 法により前記網状基材に導電性ダイヤモンド膜を被覆して、導電性ダイヤモンド被覆電極を製作した。

【0089】

プラズマ CVD 処理に際して、真空容器内を真空排気した後、炭素源としてメタン（ CH_4 ）を水素（ H_2 ）で希釈した混合ガスに、ホウ素源として微量のジボランを添加した原料ガスを真空容器内に注入し、真空容器内のガス圧を $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ Pa に制御して成膜した。

【0090】

この際、プラズマ電力を調整して基材の処理温度を 900 ~ 1100 K に調整した。また処理時間を調整することで膜厚を調整した。

【0091】

導電性ダイヤモンド膜のホウ素原子密度を二次イオン質量分析で測定すると $8 \times 10^{20} \sim 2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、絶縁性基材に成膜したホウ素原子密度が同程度の導電性ダイヤモンド膜の電気抵抗が $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 程度であることから、この程度の導電性を有することが確認された。

【0092】

合成されたダイヤモンド化学電極にデュポン社製プロトン透過膜（Nfion117）を幅 2.5 mm に切り、スパイラル状にステンレス線（ $\phi 0.5 \text{ mm}$ ）外周に巻いた、電解膜 - 陰極構造体を、さらにダイヤモンド皮膜 / Si（50 nm） / Ti 構造を持つ上記ダイヤモンド電極に巻き付けた。このとき両端のダイヤモンド皮膜が十分についていない部分は熱収縮チューブで覆い、有効なダイヤモンド電極長を 60 mm として、その 60

10

20

30

40

50

mmのダイヤモンド皮膜有効電極に対して前記の電解膜 - 陰極構造体を20回巻き付けたものを電極とした。

【0093】

(実施例2)

Siの代わりに試料棒を回転しながらTiNをスパッタリング処理し、中間層としてTiN膜(1000nm)を設けたこと、またサンドブラスト処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にしてダイヤモンド電極を有する電極を製造した。なお、サンドブラスト処理を行わなかったTi基材の表面粗さはRmaxで0.4μmであった。

【0094】

(比較例)

中間層を設けなかったことと、サンドブラスト処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にしてダイヤモンド電極を有する電極を製造した。

【0095】

(評価)

上記実施例1～2および比較例で得られた電極を、図6に示す耐久試験装置で評価した。なお、試験装置の電気系統図については図5に、図5に示したシャント抵抗回路については図7にそれぞれの概略図を示す。

【0096】

図示されていない専用治具に実施例および比較例のダイヤモンド電極を固定して、3Lの軟水を満たした3Lビーカーの中に入れ、マグネティックスターラーにより軟水を拡散した。3Lビーカーは恒温槽中に保持され溶液温度は 25 ± 0.1 に保たれた。

【0097】

オゾン水はダイアフラムポンプにより呼び径φ1/4インチのテフロン(登録商標)チューブを通して吸引され、ダイアフラムポンプの入り口側に接続された荏原実業社製オゾン濃度計(型式:UV OZONE MONITOR model-500)を用いて、電解中も連続してオゾン濃度を測定した。計測を終わったオゾン水は3Lビーカーに戻され、随時循環させてオゾン濃度を測定した。

【0098】

なお、電解電流はKeithley社製電流発生装置(MODEL 237)により制御された電流をSorensen社製直流電源(DCS 600-1.7)に inputs して、電流制御を行い、電解電流を発生させた。

【0099】

電解耐久試験は、0mAから300mAまでは10mA/分の速度で電流を上昇させて、300mAに達した後は、300mAを保持して、合計3時間35分の定電流を電極に与え、試料電極に与えられる総電荷を等しくした。

【0100】

実験に用いた軟水は $130 \mu \cdot S \cdot cm$ の電導度であった。

【0101】

そして、データロガーを用いてオゾン濃度計の表示を記録して軟水のオゾン濃度を測定した。ダイヤモンド電極の残存率は、電荷以後のダイヤモンド電極表面を光学顕微鏡により観察して計測した。

【0102】

(結果及び考察)

図8～10に、実施例1、2および比較例の電極を用いて電解耐久試験を実施した後の電極表面の光学顕微鏡写真を示す。

【0103】

図8には、実施例1を電解耐久テスト1回経過させた後の電極写真を示す。(a)に電極外観、(b)に対抗電極を取り去った写真を示す。写真から観察される様に、実施例1の電極においては、ダイヤモンド皮膜の剥離は認められなかった、また、Tiの溶出のため生成したTi-C-O系の化合物がステンレス製の対抗電極の外周にあるイオン透過膜

10

20

30

40

50

(Nafion 117)とダイヤモンド皮膜の界面に観察された。このTi-C-O系の化合物はダイヤモンド電極端面に露出しているTi基材の溶出により形成されたと考えられる。

【0104】

図9には、実施例2を電解耐久テスト1回経過させた後の電極写真を示す。(a)に電極外観、(b)に対抗電極を取り去った写真を示す。実施例1同様に若干のTi-C-O系化合物が観察されるが、ダイヤモンド皮膜の剥離は観察されない。

【0105】

図10には、比較例を電解耐久テスト1回経過させた後の電極写真を示す。(a)に電極外観、(b)に対抗電極を取り去った写真を示す。図10から観察されるように、ダイヤモンド皮膜の剥がれがみられ、同様にTiの溶出により大量のTi-C-O系化合物が観察される。ダイヤモンド皮膜の剥離した部分と剥離していない部分を写真の面積比から推計したところ、37%であった、写真を撮影する角度や、円筒の電極表面を撮影した写真の面積を比較しているため、正確な面積比を測定することが困難であるが、30~40%の面積に渡りダイヤモンド皮膜が破壊していると観察する事ができる。

10

【0106】

さらに、図11~14に実施例1~2および比較例の耐久試験時の軟水のオゾン濃度、電極電流、電極電圧を示す。

【0107】

図11に実施例1の耐久試験1回目のオゾン濃度と電極電流、電極電圧を示す。ダイヤモンド皮膜のピンホール部に有るSiの反応が起こっていると考えられ、当初有効なオゾン発生が確認されず、0.25ppmのオゾン濃度を確認した。耐久試験を繰り返し4回目の耐久試験のときの実施例1の同グラフを図12に示す。耐久試験を繰り返す事によりピンホール部の露出したSiが反応して、不動態となったため電極電流を有効にオゾン発生に使用する事が可能となり、最高1.1ppmのオゾン濃度を確認できた。定常状態(0.3A)の電極電圧は12Vであった。なお、4回の耐久試験を実施した後もダイヤモンド皮膜の剥離は観察されなかった。

20

【0108】

図13に実施例2の耐久試験1回目のオゾン濃度と電極電流、電極電圧を示す。最高1.5ppmのオゾン濃度を確認でき、定常状態(0.3A)の電極電圧は10Vであった。

30

【0109】

図14に比較例の耐久試験1回目のオゾン濃度と電極電流、電極電圧を示す。最高1.0ppmのオゾン濃度を確認でき、定常状態(0.3A)の電極電圧は12.5Vであった。なお、比較例の電極においては、テスト後に剥がれが発生し、1回の耐久テストしかできなかった。

【0110】

以上の結果より、本発明のダイヤモンド電極によれば、長期間用いてもダイヤモンド皮膜が剥がれることなく、高効率でオゾンを生成できることがわかった。

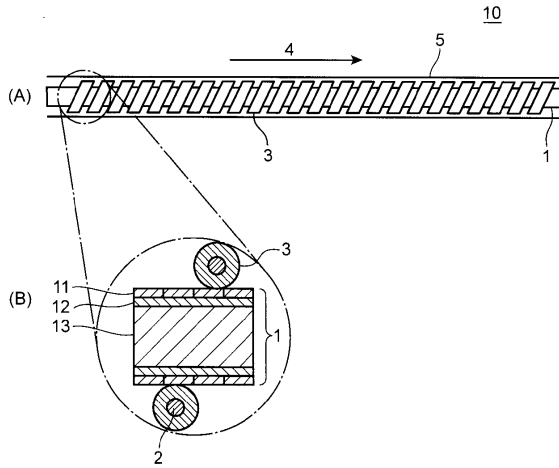
【符号の説明】

40

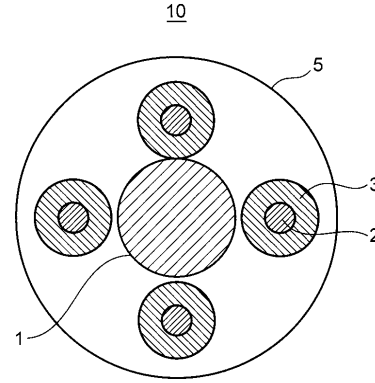
【0111】

- 1 ダイヤモンド電極(陽極)
- 2 陰極
- 3 イオン透過膜
- 5 ホルダ
- 10 電極部
- 11 ダイヤモンド皮膜(BDD膜)
- 12 中間層
- 13 電極基材

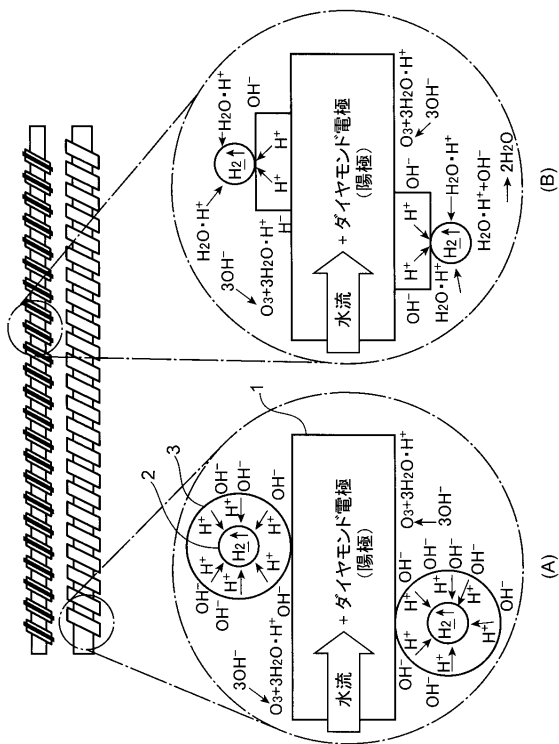
【図 1】



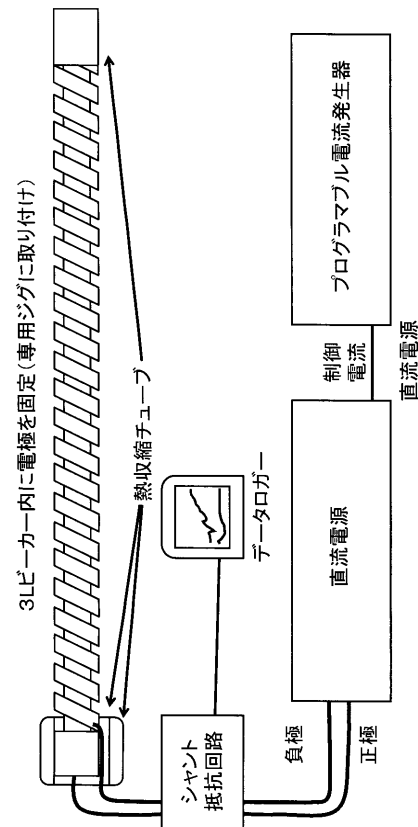
【図 3】



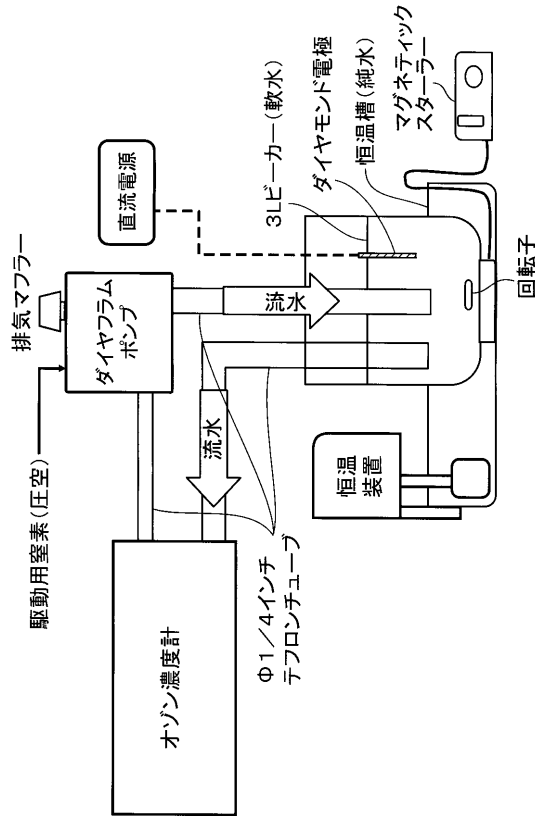
【図 4】



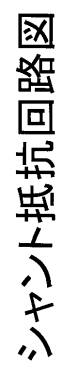
【図 5】



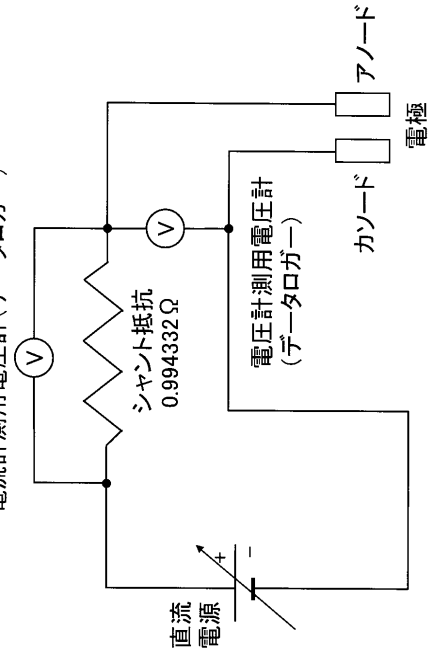
【 図 6 】



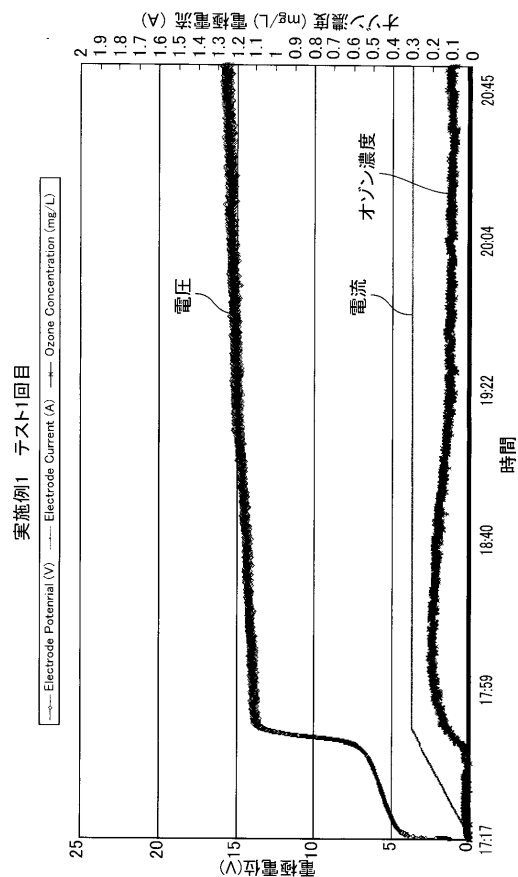
【 図 7 】



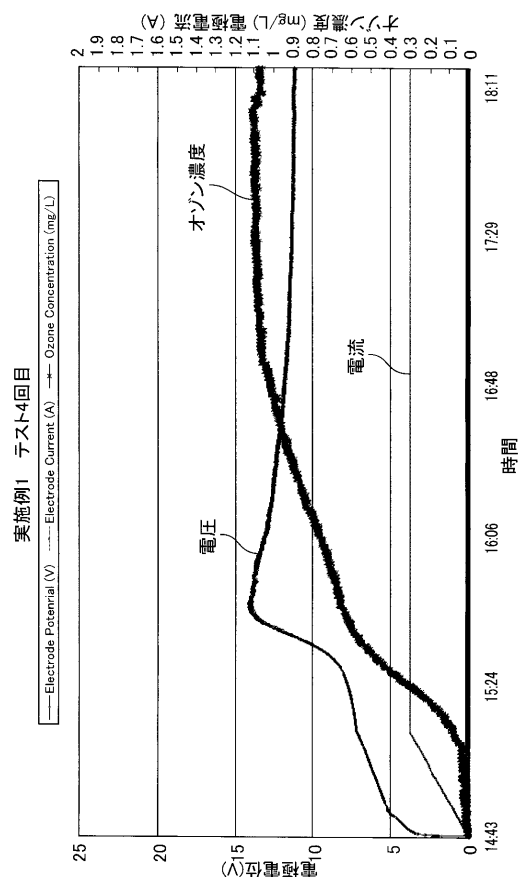
電流計測用電圧計(データーガー)



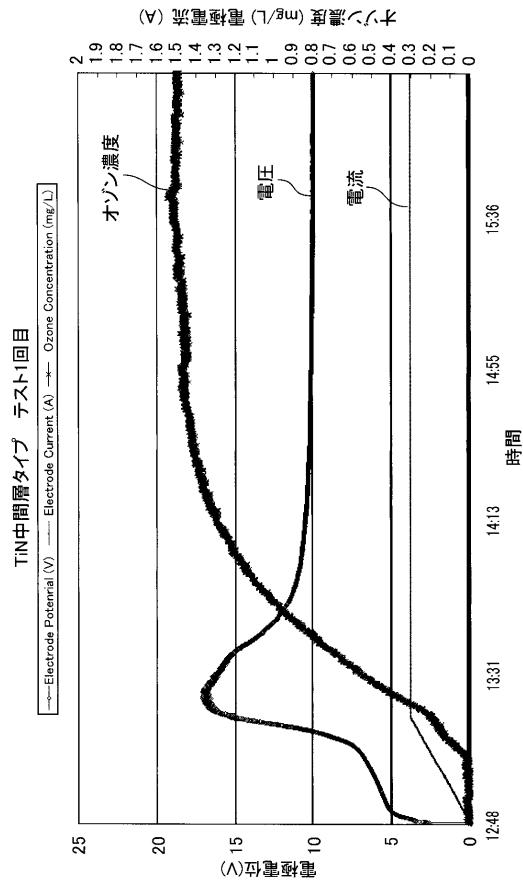
【 図 1 1 】



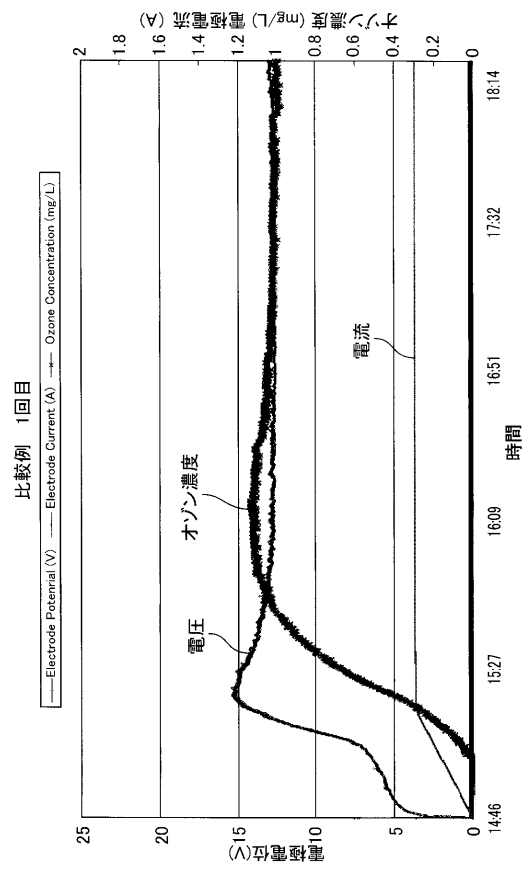
【 図 1 2 】



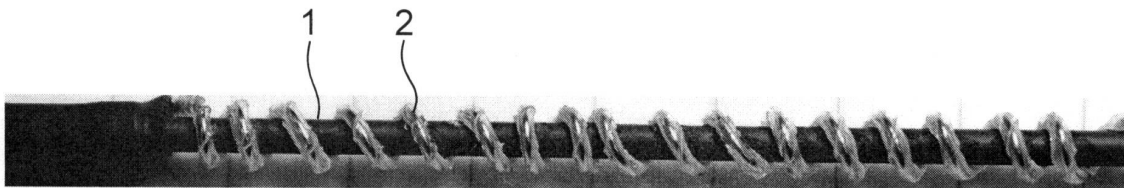
【図 13】



【図 14】



【図 2】



【図 8】



a 耐久テスト後外観



b 対抗電極を外した電極

【図 9】

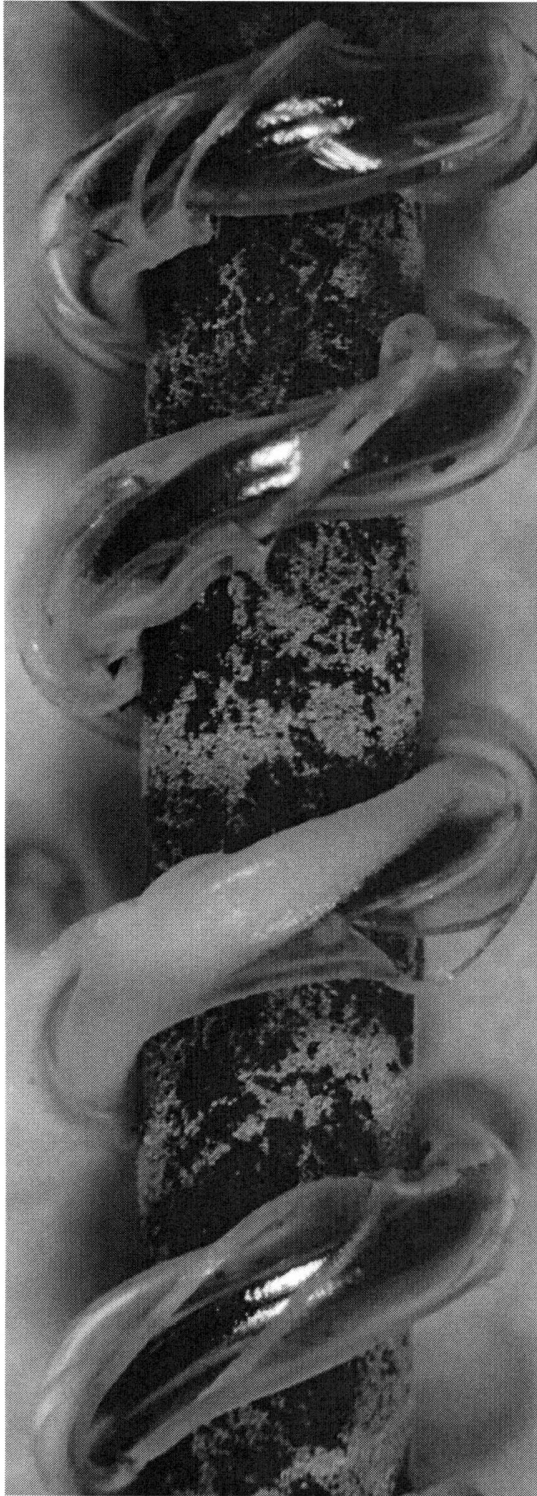


a 耐久テスト後外観



b 対抗電極を外した電極

【図 10】

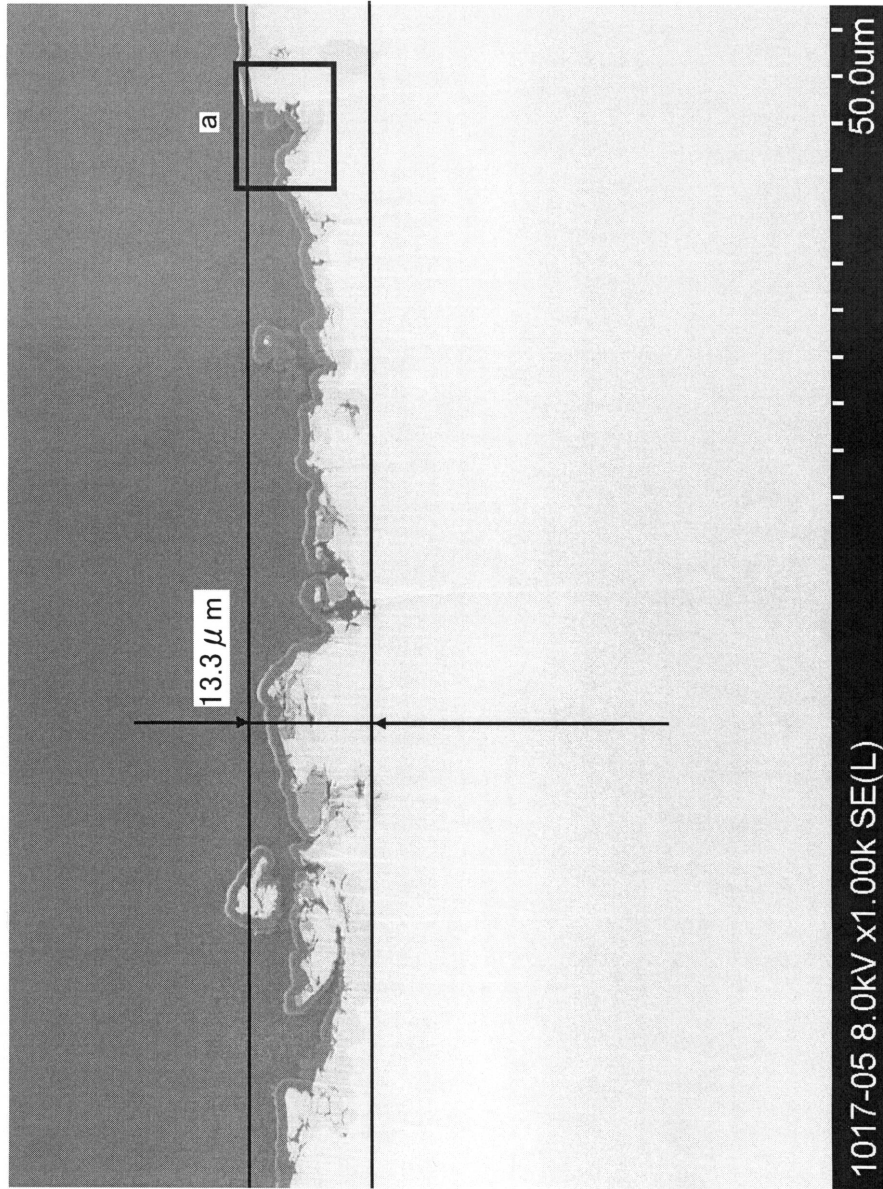


a 耐久テスト後外観

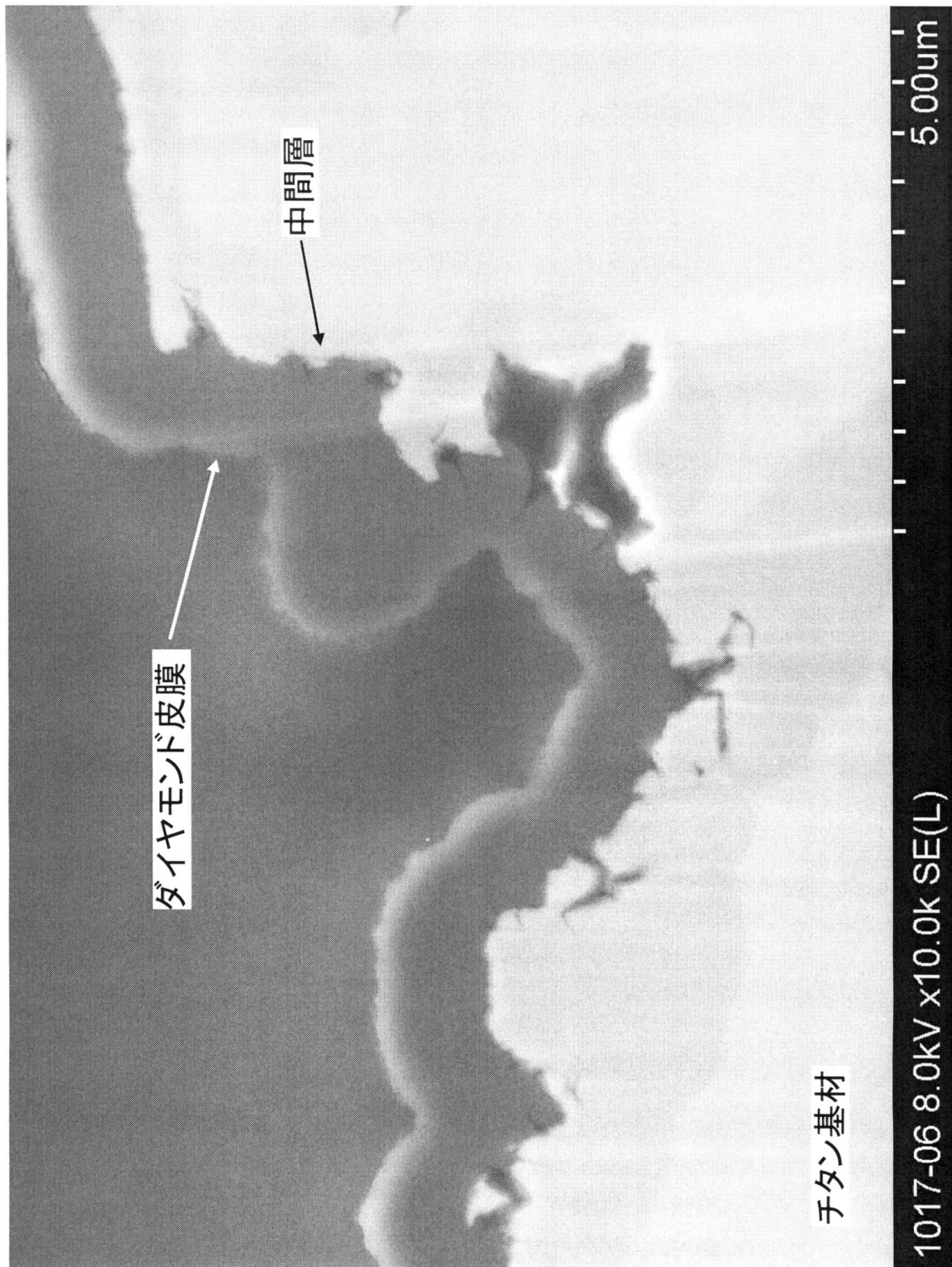


b 対抗電極を外した電極

【図 15】



【図 16】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 1 B	31/06	(2006.01)	C 0 1 B 31/06 A
G 0 1 N	27/30	(2006.01)	G 0 1 N 27/30 B

(72)発明者 横田 嘉宏
 神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

審査官 伊藤 寿美

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 3 2 0 6 1 4 (J P , A)
 特開平 0 9 - 2 6 8 3 9 5 (J P , A)
 特開昭 5 8 - 1 1 8 0 4 6 (J P , A)
 特開 2 0 1 2 - 1 4 4 7 7 8 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 2 4 0 0 7 4 (J P , A)
 特開 2 0 1 0 - 2 2 1 3 8 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 2 5 B 1 1 / 0 0 - 1 1 / 1 8
 G 0 1 N 2 7 / 3 0
 H 0 1 M 4 / 9 6
 C 0 2 F 1 / 4 6
 C 2 3 C 1 6 / 2 7
 C 0 1 B 3 1 / 0 6