

(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
2019年11月14日(14.11.2019)



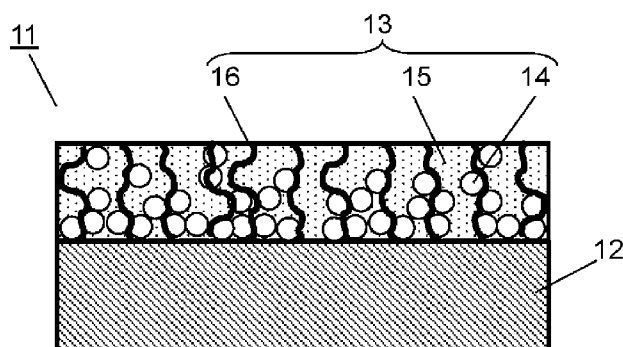
(10) 国際公開番号

WO 2019/215944 A1

- (51) 国際特許分類:
C25B 11/10 (2006.01) C25B 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/041577
- (22) 国際出願日: 2018年11月9日(09.11.2018)
- (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 2018-089000 2018年5月7日(07.05.2018) JP
特願 2018-132817 2018年7月13日(13.07.2018) JP
- (71) 出願人: パナソニック IP マネジメント株式会社(PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 笹部 茂 (SASABE Shigeru). 藤井 優子 (FUJII Yuko). 郡司 妃代江 (GUNJI Kiyoe). 古田 勤 (FURUTA Tsutomu). 福田 祐 (FUKUDA Hiroshi).
- (74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (KAMATA Kenji et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見2丁目1番61号 パナソニック IP マネジメント株式会社内 Osaka (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, 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, JO, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

(54) Title: ELECTRODE FOR ELECTROLYSIS USE, AND ELECTRIC DEVICE AND OZONE GENERATING DEVICE EACH PROVIDED WITH SAME

(54) 発明の名称: 電解用電極と、それを備える電気機器およびオゾン発生装置



(57) Abstract: An electrode for electrolysis use is provided with an electrode substrate (12) and a surface layer (13) formed on the surface of the electrode substrate (12). The surface layer (13) contains an electrically conductive noble metal (14) and a dielectric material (15). The electrode is so configured that the content ratio of the electrically conductive noble metal (14) on the surface side of the surface layer (13) becomes smaller than that on the electrode substrate (12) side of the surface layer (13). Due to these configurations, the electrically conductive noble metal (14) in an electrolysis reaction field can be dispersed in the surface layer (13). As a result, the generation of a gas upon electrolysis can be dispersed. As a result, it becomes possible to prevent the detachment of the surface layer (13) due to the generation of a gas or to reduce the amount of exposure of the electrically conductive noble metal (14) due to the aforementioned detachment, and therefore the generation of ozone can be maintained steadily.

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：電極基体（12）と、電極基体（12）表面に形成した表面層（13）を備える。表面層（13）は、導電性貴金属（14）と誘電体（15）を含有する。そして、導電性貴金属（14）の含有割合は、表面層（13）の電極基体（12）側よりも表面側の方が少なくなるように構成される。これにより、電解反応場の導電性貴金属（14）が表面層（13）内に分散する。そのため、電気分解によって、生成されるガスの発生を、分散させることができる。その結果、ガスの発生による表面層（13）の剥離や、剥離による導電性貴金属（14）の露出量を抑制して、オゾン生成を、安定した状態で維持できる。

明 細 書

発明の名称：

電解用電極と、それを備える電気機器およびオゾン発生装置

技術分野

[0001] 本発明は、水を電気分解し、オゾンなどの活性物質を生成する電解用電極と、それを備える電気機器およびオゾン発生装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、水の電気分解により、水中でオゾンが発生させ、オゾン水を生成する電解用電極を有する装置が提案されている（例えば、特許文献１参照）。

[0003] 図６は、特許文献１に記載の従来の電解用電極の厚さ方向の概略断面拡大図である。

[0004] 図６に示すように、従来の電解用電極１は、導電性基体２と、中間層３と、表面層４とから構成される。中間層３は、導電性基体２の一方の表面に、貴金属、貴金属を含む合金、もしくは貴金属酸化物から形成される。表面層４は、中間層３の表面に形成される。

[0005] 表面層４は、酸化物からなる誘電体材料により構成される。酸化物は、例えばタンタル、アルミニウム、チタン、タングステン、ニオブなどのアルコキシド化合物と溶剤との混合物を、熱分解して形成される。

[0006] 具体的には、表面層４は、中間層３の表面に、誘電体材料の塗布、常温乾燥、２２０℃乾燥、６００～７００℃の高温焼成のステップを、十数回繰り返すことにより形成される。これにより、表面層４は、所定の厚みを有する層状の構造で形成される。このとき、表面層４は、厚さ方向に、多数のクラックが生じる。そのため、十数層で形成される表面層４は、クラックを起点として、表面層４を貫通して中間層３まで到達する孔５が形成される。

[0007] 上記電解用電極１を有する装置は、電解用電極１をアノードとし、カソード電極を用いて、水を電気分解する。このとき、電解用電極１側では、水が、孔５を通過して中間層３に到達する。そして、孔５と接続する中間層３の表

面部分の僅かな面積上で、電極反応が起こる。これにより、孔5と接続する中間層3を構成する貴金属の電流密度が上昇し、さらに、表面層4の孔5周囲の誘電体材料の触媒作用により酸素が酸化される。その結果、オゾンが生成される。

[0008] つまり、従来の電解用電極1の構成では、貴金属からなる中間層3上に、タンタルなどの酸化物の誘電体からなる表面層4が、形成される。そのため、中間層3と表面層4との界面が、電気分解によるオゾン生成の反応場になると考えられる。中間層3を構成する貴金属は、導電性を有する。そのため、中間層3上に形成された表面層4を構成する誘電体により、中間層3の貴金属で、電気分解により発生する酸素過電圧が上昇する。これにより、中間層3と表面層4との界面で、オゾンが生成されると考えられる。

[0009] しかしながら、上記構成の電解用電極1の場合、界面で生成されたオゾンガス、あるいは、酸素ガスによって、中間層3と表面層4との界面において、剥離が発生しやすい。剥離により、電解液と接する、中間層3を構成する貴金属の露出面積が増える。その結果、酸素過電圧が減少し、オゾン生成が低下する。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2006-97122号公報

発明の概要

[0011] 本発明は、安定したオゾンの生成と、耐久性を向上できる電解用電極と、それを備える電気機器およびオゾン発生装置を提供する。

[0012] 本発明の電解用電極は、電極基体と、電極基体表面に形成した表面層を備える。表面層は、導電性貴金属と誘電体を含有し、導電性貴金属の含有割合が、表面層の電極基体側よりも表面側の方が少なくなるように構成される。

[0013] また、本発明の電気機器は、上記電解用電極を備える。

[0014] また、本発明のオゾン発生装置は、上記電解用電極を備える。

[0015] これらの構成によれば、安定したオゾンの生成と、耐久性を向上できる電

解用電極と、それを備える電気機器およびオゾン発生装置を実現できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、本発明の実施の形態1における電解用電極の厚さ方向の概略断面拡大図である。

[図2]図2は、同電解用電極を用いた電解装置の概略図である。

[図3]図3は、本発明の実施の形態2における電解用電極の厚さ方向の概略断面拡大図である。

[図4]図4は、本発明の実施の形態3における電解用電極の厚さ方向の概略断面拡大図である。

[図5]図5は、本発明の実施の形態4における電解用電極の厚さ方向の概略断面拡大図である。

[図6]図6は、従来の電解用電極の厚さ方向の概略断面拡大図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお、本実施の形態によって本発明が限定されるものではない。

[0018] (実施の形態1)

以下、本発明の実施の形態1の電解用電極11について、図1を参照しながら、説明する。

[0019] 図1は、実施の形態1における電解用電極11の厚さ方向の概略断面拡大図である。

[0020] 図1に示すように、実施の形態1の電解用電極11は、電極基体12と、電極基体12の一方の表面に形成される表面層13などを含む。表面層13は、導電性貴金属14、あるいは、その酸化物である導電性貴金属14と、誘電体15が、分散して含有される。このとき、表面層13は、導電性貴金属14の含有割合が、表面層13の下部（電極基体12側）よりも上部（電解用電極11の表面側）の方が少なくなるように、導電性貴金属14が含有される。一方、表面層13は、誘電体15の含有割合が、表面層13の下部よりも上部の方が多くなるように、誘電体15が含有される。以上のように

、表面層 1 3 は、下部から上部に亘って、異なる導電性貴金属 1 4 の含有割合および、異なる誘電体 1 5 の含有割合で形成される。なお、含有割合を変化させる具体的な方法としては、以下、実施の形態 2 で詳述する、例えば導電性貴金属 1 4 と誘電体 1 5 の含有割合を変えた塗布液を重ねて電極基体 1 2 に塗布焼成し、含有割合の異なる薄膜層を積層する方法がある。また、粒子径の異なる導電性貴金属 1 4 と誘電体 1 5 とを含有したペーストを印刷法などにより電極基体 1 2 に厚膜層で形成し、焼成する方法がある。上記方法によれば、印刷後の焼成時間内において、粒子径が大きい導電性貴金属 1 4 の粒子ほど沈降し易くなる。そのため、焼成後の厚膜層では粒子径が大きい導電性貴金属 1 4 が表面層 1 3 の下部に、粒子径が小さい導電性貴金属 1 4 が表面層 1 3 の上部に配置されて形成される。

[0021] ここで、電極基体 1 2 は、例えばチタン (T i)、ニオブ (N b)、タンタル (T a)、ステンレスなどの金属材料で構成される。それらの中でも、電源から表面層 1 3 を構成する導電性貴金属 1 4 への低電圧での導通、耐食性、機械的強度、加工性、価格などの観点から、チタンが、より適している。そこで、実施の形態 1 においては、電極基体 1 2 として、チタンを用いた例で説明する。

[0022] また、表面層 1 3 の導電性貴金属 1 4 は、例えば P t (白金)、A u (金)、I r (イリジウム)、R u (ルテニウム)などの貴金属材料で構成される。それらの中でも、導電性貴金属 1 4 間での導通の確保、電極基体 1 2 表面の酸化および孔食抑制などの観点から、P t が、より適している。

[0023] さらに、表面層 1 3 の誘電体 1 5 は、例えば T a、A l (アルミニウム)、S i (シリコン)などの酸化物材料で構成される。これらの酸化物材料は、導電性貴金属 1 4 と混合して、誘電体として緻密な層を形成しやすい。また、誘電体 1 5 の含有割合を調整することにより、オゾン生成に必要な酸素過電圧を、容易に調節できる。

[0024] また、表面層 1 3 には、例えば水などの電解液が流通する流通路 1 6 が形成される。これにより、流通路 1 6 を通じて、外部から表面層 1 3 内に電解

液が流入し、導電性貴金属 14 と接触する。その結果、導電性貴金属 14 により、電解液の電気分解が行われ、オゾンが生成される。

[0025] 以上のように、実施の形態 1 の電解用電極 11 は構成される。

[0026] つぎに、上記電解用電極 11 を備える電解装置 17 について、図 2 を参照しながら、説明する。

[0027] 図 2 は、上記電解用電極 11 を用いた一例を示す通流式の電解装置 17 を示す概略図である。

[0028] 図 2 に示すように、電解装置 17 は、筐体 20 と、電解用電極 11 と、対極 23 と、直流電源 22 などを含む。筐体 20 は、水の流入口 18 と、電気分解された水の流出口 19 を備える。電解用電極 11 は、筐体 20 の内部に取り付けられ、アノード極として機能する。対極 23 は、電解用電極 11 と対向して配置され、カソード極として機能する。直流電源 22 は、電解用電極 11 および対極 23 と通電可能に接続される。

[0029] 電解装置 17 において、実施の形態 1 の電解用電極 11 は、表面層 13 を形成した面が、対極 23 と、離間して対向するように配置される。これにより、電解用電極 11 と対極 23 との間に、水が流れる流路 20A が形成される。

[0030] つぎに、図 2 に示す電解装置 17 の動作とオゾン発生について、説明する。

[0031] まず、電解装置 17 の筐体 20 の一端に設けられた流入口 18 から、水が、所定の流量で供給される。供給された水は、電解用電極 11 および対極 23 と接触しながら、両極の間に形成された流路 20A を流れ、筐体 20 の流出口 19 から排出される。このとき、電解装置 17 内の電解用電極 11 と対極 23 との間の流路 20A が水で満たされると、直流電源 22 から、電解用電極 11 をアノード極、対極 23 をカソード極として、電圧もしくは電流が印加される。これにより、水が電気分解される。

[0032] 通常、水の電気分解により、アノード極である電解用電極 11 では酸素が発生し、カソード極である対極 23 では水素が発生する。

- [0033] 本実施の形態では、水と接触する電解用電極 11 の最表層に、表面層 13 を形成している。
- [0034] 表面層 13 は、図 1 に示すように、導電性貴金属 14 が、誘電体 15 中に分散した状態で存在している。そのため、電解液（例えば、水）は、流通路 16 を通じて表面層 13 内に流入する。流入した電解液は、誘電体 15 中に分散した導電性貴金属 14 に到達する。これにより、水の電気分解が生じる。
- [0035] ここで、導電性貴金属 14 として Pt を用いた場合、Pt は、酸素過電圧を有し、酸素が発生する電位が、他の金属に比べて、比較的高い。さらに、本実施の形態では、導電性貴金属 14 の周辺に誘電体 15 を分散させている。そのため、分散された誘電体が導電性貴金属間の導電性を阻害し、さらに酸素過電圧が高くなる。これらにより、水の電気分解において、オゾン発生電位以上の電位になると、オゾンや OH ラジカルなどの活性酸素種が生成される。
- [0036] また、表面層 13 の下部（電極基体 12 側）は、導電性貴金属 14 の含有割合が多くなるように形成される。そのため、電極基体 12 に印加された電流は、表面層 13 内に分散された導電性貴金属 14 へ、効率良く通電される。つまり、表面層 13 の下部は、誘電体 15 に対する導電性貴金属 14 の含有割合が多いので、酸素過電圧の上昇が小さくなる。さらに、表面層 13 は、上部になるほど導電性貴金属 14 の含有割合が少なく、誘電体 15 の含有割合が多くなる。そのため、酸素過電圧が上昇して、オゾン発生電位以上となる。これにより、表面層 13 の比較的上部に分散された導電性貴金属 14 と水とが反応し、オゾンが生成される。また、電極基体 12 と接する表面層 13 の下部は、導電性貴金属 14 の含有割合が多いので、酸素過電圧が小さい。そのため、酸素過電圧による、電極基体 12 の酸化や孔食が抑制される。
- [0037] つまり、本実施の形態の電解用電極 11 は、表面層 13 内に、電解反応の起点となる導電性貴金属 14 を分散させて、形成している。そのため、従来

技術の電解用電極のように、中間層の表面で、集中して電解反応が起きない。これにより、本実施の形態の電解用電極 1 1 は、電極基体 1 2 と表面層 1 3 との界面で、生成したオゾン、あるいは酸素ガスが、集中して発生しない。そのため、電極基体 1 2 と表面層 1 3 との界面の剥離が抑制される。これにより、導電性貴金属 1 4 の露出面積の増加が抑制される。その結果、酸素過電圧の減少や、オゾン生成の低下が、より確実に抑制される。

[0038] 以上のように、本実施の形態の電解用電極は、電極基体と、電極基体表面に形成される表面層を備える。表面層は、導電性貴金属と誘電体を含有する。そして、導電性貴金属の含有割合が、表面層の下部よりも上部の方が少なくなるように構成される。つまり、表面層は、導電性貴金属と誘電体の両方を含有し、さらに電解反応場となる導電性貴金属が、表面層内に分散して含有される。

[0039] これにより、電気分解によって生成するオゾンガス、あるいは酸素ガスの発生する箇所が、表面層内で分散する。そのため、各ガスの発生による剥離や、導電性貴金属の露出が抑制され、所定の酸素過電圧を維持できる。その結果、安定したオゾン生成を維持できる。

[0040] また、本実施の形態の電解用電極は、表面層の下部の導電性貴金属の含有割合を、上部の導電性貴金属の含有割合より多くする。これにより、表面層への導通を確保するとともに、電極基体の酸化と孔食を抑制できる。さらに、表面層の上部は、導電性貴金属の含有割合が下部より少ないので、表面層内の導電性貴金属を反応場として、効率的にオゾン生成を維持できる酸素過電圧を高めることができる。

[0041] (実施の形態 2)

以下、本発明の実施の形態 2 の電解用電極 2 1 について、図 3 を参照しながら、説明する。

[0042] 図 3 は、実施の形態 2 における電解用電極 2 1 の厚さ方向の概略断面拡大図である。

[0043] 実施の形態 2 の電解用電極 2 1 は、表面層 1 3 を多層構造で構成する点で

、実施の形態 1 と異なる。なお、実施の形態 2 の電解用電極 2 1 は、多層構造以外、基本的に、構成や構成材料は、実施の形態 1 と同じであるので、同じ符号を付けて説明を省略する。

[0044] 以下では、電解用電極 2 1 において、特に、4 層の多層構造で形成される表面層 1 3 を例に、表面層 1 3 の製造方法について説明する。

[0045] 具体的には、電解用電極 2 1 の表面層 1 3 は、特に、ゾルゲル法により、多層構造が形成される。そこで、ゾルゲル法による表面層 1 3 の製造方法について、図 3 を参照しながら説明する。さらに、表面層 1 3 の導電性貴金属 1 4 として Pt を用い、誘電体 1 5 の材料として Ta の酸化物を適用した場合を例に、説明する。

[0046] まず、電極基体 1 2 であるチタン板（例えば、0.5 mm 厚）を、シュウ酸などの酸水溶液に浸漬し、70～90℃に加熱して、エッチング処理する。このとき、エッチング処理後のチタン板の表面粗さ Ra が、 $Ra = 2.0 \sim 3.0 \mu m$ になるようにエッチング処理する。これにより、電極基体 1 2 と表面層 1 3 との密着性を確保できる。エッチング処理後、チタン板を、純水で超音波洗浄し、乾燥処理する。

[0047] つぎに、表面層 1 3 を形成する塗布液を作製する。具体的には、Pt の原料としてヘキサクロロ白金酸 6 水和物、誘電体 1 5 の原料として Ta 酸化物およびタンタルペンタエトキシドを用い、プロパノールなどの有機溶媒に所定量を混合溶解し、塗布液を作製する。このとき、実施の形態 2 の表面層 1 3 は、下部側（電極基体 1 2 側）から 1 層目は $Pt : Ta = 9 : 1$ 、2 層目は $Pt : Ta = 7 : 3$ 、3 層目は $Pt : Ta = 5 : 5$ 、4 層目は $Pt : Ta = 3 : 7$ のモル比で、塗布液を作製した。また、Ta と Pt の全体の塗布液濃度を、 $0.1 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ で調製した。なお、上記塗布液濃度は、電極基体 1 2 のチタン板に、均一に塗布する上で望ましい濃度である。

[0048] つぎに、上記のように調製した表面層 1 3 の 1 層目の塗布液を、電極基体 1 2 に塗布する。なお、塗布作業は、タンタルペンタエトキシドなどの反応性の高いアルコキシドに対しては、湿度調整した空間、例えばグローブボッ

クス内で行うことが好ましい。これにより、多層構造の表面層 1 3 の各層を安定して形成できる。このとき、塗布液は、例えばヘラ、刷毛、ローラー、スプレー塗装、ディップなどにより、電極基体 1 2 に塗布される。なお、電極基体 1 2 への塗布は、上記以外に、例えばスピncer、ロールコーターなどの機械的設備を用いて、塗布してもよい。

[0049] 電極基体 1 2 に 1 層目の塗布液を塗布した後、150～250℃で乾燥し、500～600℃で焼成する。このとき、乾燥時間および焼成時間は、それぞれ10分以上とすることが望ましい。これにより、有機溶媒の除去とアルコキシドとの縮合重合反応によるゲル化を、より確実に促進できる。

[0050] 1 層目の塗布焼成が終わった後、2 層目から 4 層目の塗布焼成を実施する。このとき、2 層目から 4 層目の表面層 1 3 についても、1 層目と同様の条件で塗布焼成を行う。

[0051] 上記製造方法で作製した電解用電極 2 1 は、電極基体 1 2 の上に 4 層から成る表面層 1 3 を有する。このとき、表面層 1 3 の下部側から 1 層目の Pt の含有割合は 90%、2 層目は 70%、3 層目は 50%、4 層目は 30% となるように形成される。つまり、表面層 1 3 は、上層になるほど Pt の含有割合が少なくなる多層構造で形成される。

[0052] 以上により、多層構造の表面層 1 3 が形成される。

[0053] つぎに、図 3 に示す電解用電極 2 1 におけるオゾン生成の作用について、説明する。

[0054] 図 3 に示すように、表面層 1 3 の 1 層目は、導電性貴金属 1 4 である Pt の含有割合が 90% と多いので、導電性が高い。そのため、表面層 1 3 の 1 層目は、電極基体 1 2 に与えられた通電（電圧あるいは電流）を、上層の 2 層目～4 層目に分散された Pt へ、効率良く導通できる。また、表面層 1 3 の 1 層目は、Pt の含有割合が 90% と多いため、酸素過電圧の上昇が小さい。

[0055] そして、表面層 1 3 の 2 層目は 70%、3 層目は 50%、4 層目は 30% と、上部になるほど Pt の含有割合が少なく、Ta 酸化物である誘電体 1 5

の含有割合が多くなる。そのため、表面層 13 の上部になるほど、酸素過電圧が上昇し、オゾン発生電位 (2.1 V) 以上となる。これにより、表面層 13 の、比較的上部に分散された Pt で、水が電気分解され、オゾンが生成される。

[0056] さらに、電極基体 12 と接する表面層 13 の 1 層目は、Pt の含有割合が 90% と多いため、電極基体 12 の酸化や孔食が抑制される。これにより、電極基体 12 と表面層 13 との剥離などが、効果的に抑制される。

[0057] 以上のように、実施の形態 2 の電解用電極 21 は、表面層 13 が、導電性貴金属 14 と誘電体 15 との含有割合が異なる複数の層で形成される。そのため、表面層 13 の厚み方向において、誘電体 15 と、導電性貴金属 14 との含有割合を、各層を作製する製造ステップで容易に調整できる。これにより、実施の形態 1 と同様の効果を得ることができる。

[0058] なお、実施の形態 2 では、表面層 13 を 4 層構造とした構成を例に説明したが、これに限られない。例えば、所定の酸素過電圧が得られれば、表面層 13 を、2 層または 3 層構造としてもよい。さらに、表面層 13 を 5 層以上の多層構造としてもよい。通常、表面層 13 を多層にするほど、形成される流通路 16 の経路が複雑化するため、酸素過電圧の、さらなる上昇が可能となる。これにより、オゾン生成量の増加と、安定した生成量を維持できる。

[0059] また、実施の形態 2 では、誘電体 15 と、導電性貴金属 14 である Pt の含有割合を、上記割合とした例で説明したが、これに限られない。例えば、各層の Pt の含有割合は、1 層目の Pt の含有割合未満であれば、含有割合は任意でよい。このとき、表面層 13 の 1 層目は、電極基体 12 の孔食あるいは酸化抑制の面から、Pt の含有割合は、90%~95% が望ましい。なお、電極基体 12 の孔食あるいは酸化抑制が可能であれば、1 層目の Pt の含有割合は、特に限定されず、90% 未満であってもよい。

[0060] また、実施の形態 2 では、導電性貴金属 14 として Pt を例に説明したが、これに限られない。例えば、上記 Au、Ir、Ru などを用いてもよい。しかしながら、水の電気分解などにおいては、耐食性、あるいは表面層 13

形成時のオゾン生成に必要な酸素過電圧の確保の観点から、酸素過電圧の高いPtあるいはAuが、特に、好ましい。さらに、誘電体15の材料についても、上記Ta酸化物以外に、例えばAl、Siの酸化物を用いてもよい。

[0061] また、実施の形態2では、表面層13の製造方法として、ゾルゲル法による積層化を例に説明したが、これに限られない。例えば、スクリーン印刷、スパッタリング、CVDによる製法を採用して、多層構造の表面層13を形成してもよい。

[0062] (実施の形態3)

以下、本発明の実施の形態3の電解用電極31について、図4を参照しながら、説明する。

[0063] 図4は、実施の形態3における電解用電極31の厚さ方向の概略断面拡大図である。

[0064] 実施の形態3の電解用電極31は、実施の形態2と同様に多層構造で形成されるが、表面層33の構成材料が、実施の形態1とは異なる。

[0065] 図4に示すように、実施の形態3の電解用電極31は、電極基体12が、Ti基体で構成される。電極基体12の一方の表面に、表面層33が形成される。

[0066] 表面層33は、導電性貴金属34のPtと、Ti基体の酸化物35である酸化チタン(IV)とを含有して構成される。具体的には、表面層33は、層状に形成された酸化チタン(IV)内に、所定の含有割合で導電性貴金属34のPtが粒子状に分散して存在するように形成される。なお、Ptの含有割合は、塗布回数(焼成回数)の塗布液濃度で調整される。このとき、表面層33には、粒子状のPt粒子間の隙間やクラックなどにより、電解液が流通する流通路36が形成される。これにより、表面層33の流通路36を介して、外部から表面層33内に電解液が流入する。流入した電解液は、粒子状のPtが触媒的に活性部となり、電気分解される。

[0067] なお、電極基体12および導電性貴金属34には、実施の形態1と同様の材料を用いることができる。

- [0068] 以上のように、実施の形態3の電解用電極31は構成される。
- [0069] つぎに、電解用電極31の製造方法について、特に、ゾルゲル法による製造方法について、図4を参照しながら説明する。
- [0070] まず、電極基体12であるチタン板（例えば、0.5mm厚）を、シュウ酸などの酸水溶液に浸漬し、70～90℃に加熱して、エッチング処理する。このとき、エッチング処理後のチタン板の表面粗さRaが、 $Ra = 2.0 \sim 3.0 \mu m$ になるようにエッチング処理する。エッチング処理後、チタン板を、純水で超音波洗浄し、乾燥処理する。
- [0071] つぎに、電極基体12上に表面層33を形成する。具体的には、表面層33の導電性貴金属14の原料として、ヘキサクロロ白金酸六水和物を用いる。そして、プロパノールなどの有機溶媒に、所定量のヘキサクロロ白金酸六水和物を混合溶解し、塗布液を作製する。このとき、塗布液のPt濃度が、例えば1～20g/Lになるように調製する。なお、Pt濃度は、5～10g/Lが、より好ましい。つまり、電極基体12の酸化、腐食の抑制の観点からは5g/L以上が好ましく、オゾンを生成する過電圧を確保する上では10g/L以下がよい。ため、上記範囲がより好ましい。
- [0072] つぎに、上記調製した塗布液を、電極基体12に塗布する。このとき、塗布作業は、例えばグローブボックス内で行うことが望ましい。これにより、表面層33を安定して形成できる。また、塗布液は、例えばヘラ、刷毛、ローラー、スプレー塗装、ディップなどにより、電極基体12に塗布される。なお、電極基体12への塗布は、上記以外に、例えばスピンコーター、ロールコーターなどの機械的設備を用いて、塗布してもよい。
- [0073] 電極基体12に1回目の塗布液を塗布した後、150～250℃で乾燥し、450～550℃で焼成する。なお、実施の形態1との焼成温度の違いは、塗布液を構成する材料の違いによるものである。このとき、乾燥時間および焼成時間は、それぞれ10分以上が望ましい。これにより、有機溶媒の除去と電極基体12表面のチタンの酸化を、より確実に促進できる。
- [0074] 1回目の塗布焼成が終わった後、2回目から4回目の塗布焼成を実施する

。このとき、2回目から4回目についても、1回目と同様の条件で塗布焼成を行う。

[0075] なお、上記では、4回の塗布焼成で表面層を形成する方法を例に説明したが、これに限られない。通常、塗布焼成の回数は、1～10回が適切な回数である。しかしながら、実施の形態3の電解用電極31の場合、電極基体12の腐食抑制と、オゾン生成の観点から、特に、4回の塗布焼成回数が望ましい。つまり、5回以上の塗布焼成では、酸化チタンに比べてPt量が多くなる。これにより、過電圧が小さくなり、オゾン生成量が小さくなるため、上記焼成回数が望ましい。

[0076] 以上の形成方法により、電解用電極31の表面層33が形成される。

[0077] このとき、電解用電極31の表面層33は、焼成によって、電極基体12の表面に酸化成長する。これにより、電極基体12の表面に、層状の酸化チタン(IV)からなる表面層33が形成される。このとき、層状に形成された酸化チタン(IV)35内には、導電性貴金属34であるPtが粒子状に分散して存在している。

[0078] また、表面層33は、Pt濃度を5～20g/Lに調製した上記塗布液の、4回の塗布焼成回数で形成される。そのため、従来技術の表面層のように、Ptを主体とする層が形成されない。つまり、電解用電極31は、上記塗布焼成により、表面層33でのTiの酸化成長が促進され、表面層33は、酸化チタン(IV)を主体とする層で形成される。このとき、酸化チタン(IV)の内部に、導電性貴金属34であるPtが粒子状に分散して存在する構造が形成される。

[0079] そして、電解用電極31は、実施の形態1と同様に、図2に示す電解装置17に装着して、水の電気分解などに用いられる。

[0080] つまり、実施の形態3の電解用電極31の表面層33は、図4に示すように、酸化物35である酸化チタン(IV)中に、導電性貴金属34であるPtが分散して存在する。そのため、電解液は、Pt粒子間などの隙間やクラックなどで形成される流通路36を介して、表面層33内に流入する。流入

した電解液は、酸化チタン（ⅠⅤ）中に分散したPtに到達し、粒子状のPtが触媒的に活性部となり、水が電気分解される。

[0081] ここで、導電性貴金属34としてPtを用いた場合、Ptは、酸素過電圧を有し、酸素が発生する電位が、他の金属に比べて、比較的高い。さらに、本実施の形態では、Ptの周辺に、酸化チタン（ⅠⅤ）が形成される。このとき、酸化チタン（ⅠⅤ）が誘電体として作用するため、さらに酸素過電圧は高くなる。これらにより、水の電気分解において、オゾン発生電位以上の電位になると、オゾンなどの活性酸素種が、効率よく生成される。

[0082] また、電極基体12の表面には、酸化チタン（ⅠⅤ）を主体とする層が形成されている。一方、表面層33は、電極基体12と同じ元素で形成されている。そのため、電極基体12と表面層33とは、高い密着性で結合される。さらに、電極基体12の表面に接するPtは、耐食性に優れた材料である。そのため、電極基体12の酸化や孔食を、効果的に抑制できる。

[0083] なお、実施の形態3では、表面層33を、Ptの白金酸溶液を塗布液として、電極基体12の表面に繰り返し塗布焼成して形成する例で説明したが、これに限られない。例えば、Tiのアルコキシドと白金酸を混合した混合溶液を塗布液として、電極基体12の表面に繰り返し塗布焼成して、表面層33を形成してもよい。この方法によれば、表面層33の酸化チタン（ⅠⅤ）の層厚の制御が、さらに容易になる。そのため、より安定して、オゾン生成できる電解用電極31を作製できる。

[0084] また、実施の形態3では、表面層33の形成方法として、上記以外に、スクリーン印刷、スパッタリング、CVDによる製法も採用できる。

[0085] （実施の形態4）

以下、本発明の実施の形態4の電解用電極41について、図5を参照しながら、説明する。

[0086] 図5は、実施の形態4における電解用電極41の厚さ方向の概略断面拡大図である。

[0087] 実施の形態4の電解用電極41は、表面層33の表面に、さらに誘電体4

3を設ける点で、実施の形態3とは異なる。

[0088] 図5に示すように、電解用電極41は、電極基体12と、電極基体12の一方の表面に形成される表面層33と、表面層33の表面に形成される誘電体43を含む。なお、電極基体12および表面層33は、実施の形態3と同一の形態である。

[0089] つぎに、実施の形態4の電解用電極41の製造方法について、説明する。

[0090] なお、電極基体12の前処理および表面層33の形成方法については、実施の形態3と同様の方法で製造されるので、説明は省略する。

[0091] つまり、実施の形態3の表面層33を形成後、表面層33の表面に、誘電体43を形成する。

[0092] そこで、はじめに、誘電体43としてタンタル酸化物を形成する場合について、説明する。

[0093] まず、タンタル酸化物の塗布液を作製する。原料としては、タンタルペンタエトキシドを、プロパノールなどの有機溶媒に混合溶解する。このとき、タンタルペンタエトキシドではなくTa元素として0.15mol/Lの濃度の塗布液を、調整する。ここで、一般的に、塗布液の濃度は、例えば0.05～2.0mol/Lが適用可能な濃度範囲である。しかしながら、電極表面へ均一に塗布する上では、塗布液の濃度は、0.1～0.2mol/Lが、より望ましい。

[0094] なお、上記では、タンタルペンタエトキシドを用いた塗布液を例に説明したが、例えば白金酸を混合して塗布液としてもよい。つまり、白金酸を混合して誘電体43を形成した場合、誘電体43の層が、緻密な構造体となる。そのため、より酸素過電圧を高めやすくなる。これにより、安定したオゾン生成を維持できる。

[0095] つぎに、上記のように調整した塗布液を、表面層33の表面に塗布する。このとき、塗布作業は、タンタルペンタエトキシドなどの反応性の高いアルコキシドに対しては、湿度調整した空間、例えばグローブボックス内で行うことが望ましい。これにより、誘電体43を安定して形成できる。また、塗

布液は、実施の形態3の表面層33と同様に、例えばヘラ、刷毛、ローラー、スプレー塗装、ディップなどにより、表面層33に塗布される。なお、表面層33への塗布は、上記以外に、例えばスピコーター、ロールコーターなどの機械的設備を用いて、塗布してもよい。

[0096] 表面層33に1回目の塗布液を塗布した後、150～250℃で乾燥し、550～650℃で焼成する。なお、実施の形態1との焼成温度の違いは、塗布液を構成する材料の違いによるものである。このとき、乾燥時間および焼成時間は、それぞれ10分以上が望ましい。これにより、有機溶媒の除去とアルコキシドとの縮合重合反応によるゲル化を、より確実に促進できる。

[0097] 1回目の塗布焼成が終わった後、2回目から25回目の塗布焼成を実施する。このとき、2回目から25回目についても、1回目と同様の条件で塗布焼成を行う。

[0098] なお、上記では、25回の塗布焼成で誘電体を形成する方法を例に説明したが、これに限られない。通常、塗布焼成の回数は、20～30回が適切な回数である。しかしながら、オゾン生成の観点と製造プロセスコストの観点から、特に、25回の塗布焼成回数が望ましい。

[0099] 以上の形成方法により、電解用電極41の誘電体43が形成される。

[0100] つぎに、図5に示す電解用電極41のオゾン生成の作用について、説明する。

[0101] 図5に示すように、電解液は、誘電体43を構成するタンタル酸化物と表面層33において、焼成と冷却の繰り返しにより形成された流通路46を通じて流入する。流入した電解液は、表面層33の酸化チタン(IV)中に分散したPtに到達し、粒子状のPtが触媒的に活性部となり、水が電気分解される。ここで、表面層33のPtの周辺には、酸化チタン(IV)が形成され、酸化チタン(IV)の上に誘電体43を構成するタンタル酸化物が形成される。

[0102] 以上のように、実施の形態4の電解用電極41は、表面層33の表面に誘電体43を構成するタンタル酸化物からなる層を形成する。これにより、タ

ンタル酸化物の誘電作用により、実施の形態3に比べて、さらに酸素過電圧を高くできる。その結果、オゾンとともに、ヒドロキシラジカルなどの活性酸素種が、さらに生成される。

[0103] なお、実施の形態4では、誘電体43として、タンタル酸化物を例に説明したが、例えばAl、Si、Tiの酸化物で誘電体43を形成してもよい。Siの酸化物で構成した場合、アルカリ環境下での、電解用電極の耐久性が、さらに向上する。また、Tiの酸化物を適用した場合、表面層33の酸化チタン(IV)との密着性を確保できるとともに、電解用電極の耐久性も向上する。

[0104] また、実施の形態4では、誘電体43を、ゾルゲル法で形成する方法を例に説明したが、例えばスクリーン印刷、スパッタリング、CVDによる製法を採用してもよい。

[0105] なお、上記各実施の形態で説明した電解用電極を有する電解装置を、各種電気機器やオゾン発生装置に組み込んでもよい。これにより、電解用電極を有する電解装置が生成するオゾンにより、各種電気機器やオゾン発生装置において、水や食品の除菌、臭気成分の分解による室内の脱臭、風呂水の浄化、浴槽の汚染防止などが実現できる。

産業上の利用可能性

[0106] 本発明の電解用電極は、安定したオゾンの生成や耐久性を向上させるとともに、生産性に優れる。そのため、オゾンによる水や食品の除菌、臭気成分の分解による室内の脱臭、風呂水の浄化、浴槽の汚染防止などの機能を有する電解装置を備える電気機器やオゾン発生装置などに適用できる。

符号の説明

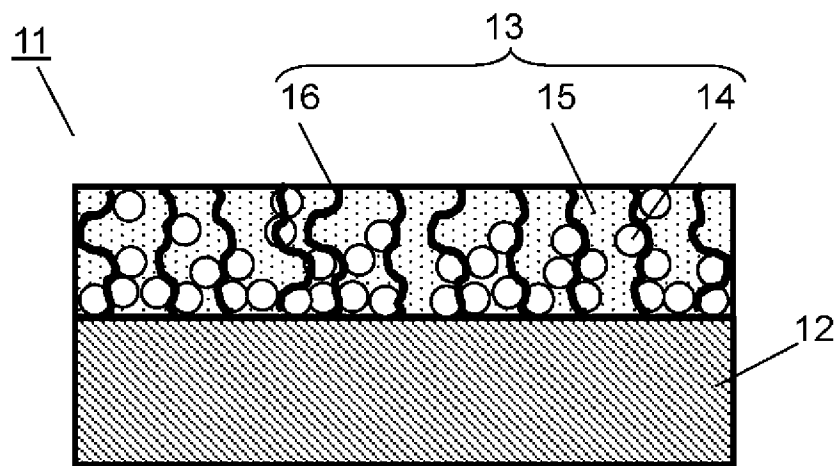
[0107] 1, 11, 21, 31, 41 電解用電極
2 導電性基体
3 中間層
5 孔
4, 13, 33 表面層

- 1 2 電極基体
- 1 4, 3 4 導電性貴金属
- 1 5, 4 3 誘電体
- 1 6, 3 6, 4 6 流通路
- 1 7 電解装置
- 1 8 流入口
- 1 9 流出口
- 2 0 筐体
- 2 0 A 流路
- 2 2 直流電源
- 2 3 対極
- 3 5 酸化物

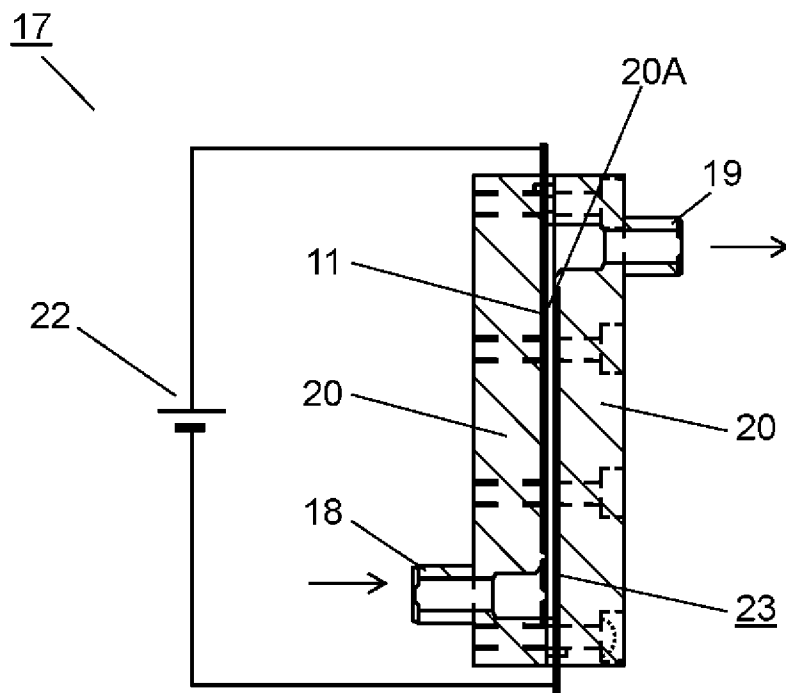
請求の範囲

- [請求項1] 電極基体と、
前記電極基体表面に形成される表面層と、を備え、
前記表面層は、導電性貴金属と誘電体を含有し、
前記導電性貴金属の含有割合は、前記表面層の前記電極基体側よりも表面側の方が少ない電解用電極。
- [請求項2] 前記表面層は、前記導電性貴金属と、前記誘電体を含有した複数の層で構成される請求項1に記載の電解用電極。
- [請求項3] 前記表面層は、前記電極基体の酸化物と、前記導電性貴金属を含有する請求項1に記載の電解用電極。
- [請求項4] 前記表面層は、前記電極基体がTi、前記電極基体の酸化物が酸化チタン(IV)で構成される請求項3に記載の電解用電極。
- [請求項5] 前記導電性貴金属は、Pt、Au、Ir、Ruのうち、少なくともいずれか1つの元素を含む請求項1に記載の電解用電極。
- [請求項6] 前記誘電体は、Ta、Al、Siの酸化物のうち、少なくともいずれか1つを含む請求項1に記載の電解用電極。
- [請求項7] 前記電極基体は、Tiで構成される請求項1に記載の電解用電極。
- [請求項8] 請求項1に記載の電解用電極を備える電気機器。
- [請求項9] 請求項1に記載の電解用電極を備えるオゾン発生装置。

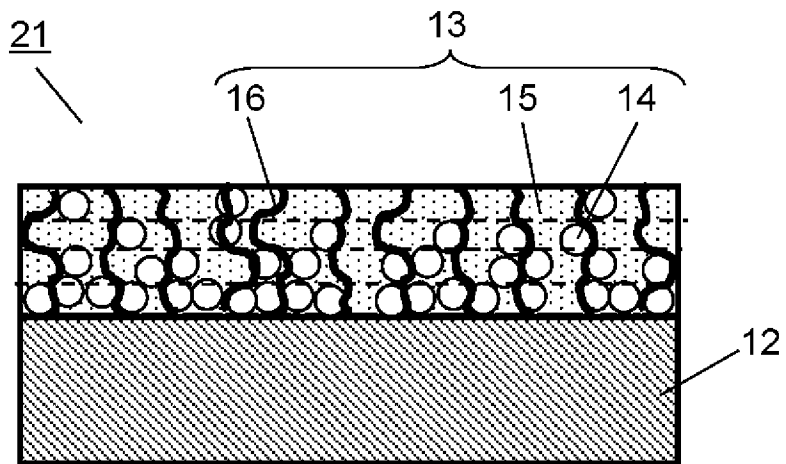
[図1]



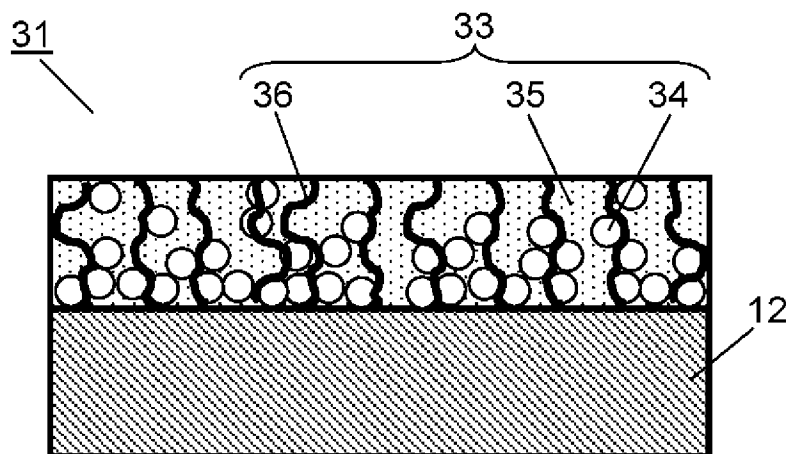
[図2]



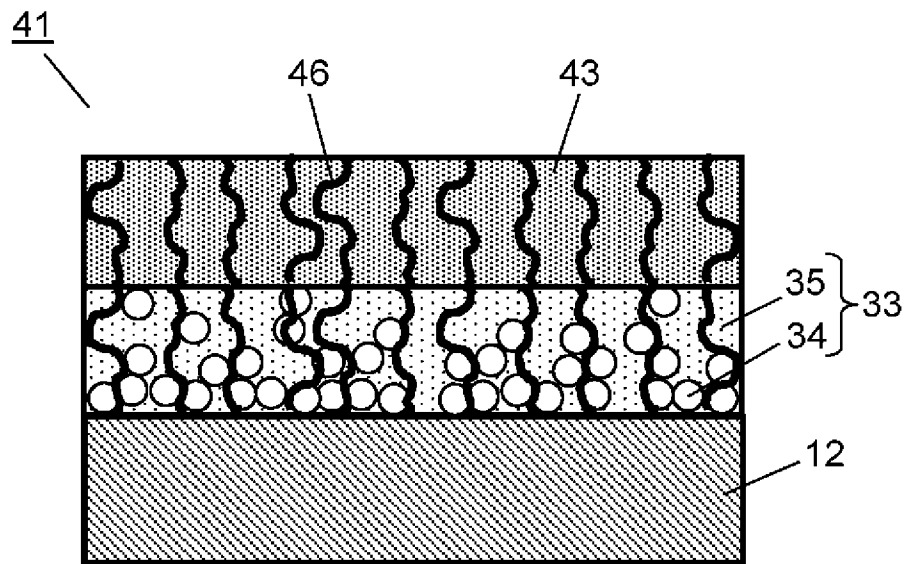
[図3]



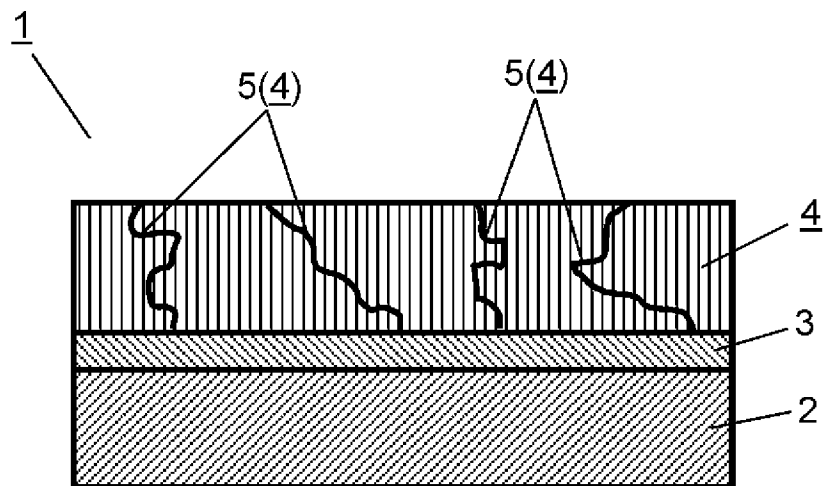
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/041577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C25B11/10 (2006.01) i, C25B9/00 (2006.01) i

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. C25B11/10, C25B9/00

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 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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	JP 2017-172001 A (ISHIFUKU METAL IND.) 28 September 2017, claim 1, paragraphs [0016], [0025]-[0029], [0032], [0034]-[0038] (Family: none)	1-9
A	JP 2010-7144 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 14 January 2010, entire text (Family: none)	1-9
A	JP 2006-97122 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 13 April 2006, entire text & US 2006/0042937 A1, entire text & CN 1749436 A	1-9

☐ 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
04.02.2019

Date of mailing of the international search report
12.02.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C25B11/10(2006.01)i, C25B9/00(2006.01)i

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. C25B11/10, C25B9/00

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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
X	JP 2017-172001 A (石福金属興業株式会社) 2017.09.28, 請求項1、【0016】、【0025】-【0029】、【0032】、【0034】-【0038】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-7144 A (三洋電機株式会社) 2010.01.14, 全文 (ファミリーなし)	1-9

☒ 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

04.02.2019

国際調査報告の発送日

12.02.2019

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)

関口 貴夫

4E

6110

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 請求項の番号
A	JP 2006-97122 A (三洋電機株式会社) 2006. 04. 13, 全文 & US 2006/0042937 A1 全文 & CN 1749436 A	1-9