

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7330490号
(P7330490)

(45)発行日 令和5年8月22日(2023.8.22)

(24)登録日 令和5年8月14日(2023.8.14)

(51)国際特許分類

F I

C 2 5 B	11/089 (2021.01)	C 2 5 B	11/089
C 2 5 B	11/052 (2021.01)	C 2 5 B	11/052
C 2 5 B	1/13 (2006.01)	C 2 5 B	1/13

請求項の数 1 (全12頁)

(21)出願番号	特願2019-99826(P2019-99826)
(22)出願日	令和1年5月28日(2019.5.28)
(65)公開番号	特開2020-193371(P2020-193371)
	A)
(43)公開日	令和2年12月3日(2020.12.3)
審査請求日	令和4年3月15日(2022.3.15)

(73)特許権者	000198709 石福金属興業株式会社 東京都千代田区内神田3丁目20番7号
(74)代理人	100166039 弁理士 富田 欽
(72)発明者	石井 智紘 埼玉県草加市青柳2丁目12番30号 石福金属興業株式会社 草加工場内 添田 博史
(72)発明者	埼玉県草加市青柳2丁目12番30号 石福金属興業株式会社 草加工場内 松本 聰
(72)発明者	埼玉県草加市青柳2丁目12番30号 石福金属興業株式会社 草加工場内 萩原 周治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 オゾン生成用電極

(57)【特許請求の範囲】**【請求項1】**

金属よりなる電極基体と、
前記電極基体表面上の中間層と、
前記中間層上の触媒層からなるオゾン生成用電極であって、
前記触媒層は、スズの酸化物と、ニッケル、コバルト、セリウム、及び鉄の中から選択される1種又は2種以上の活性元素と、前記活性元素と金属間化合物を形成しうる融点が420以下の中間層と、
前記活性元素と金属間化合物を形成しうる融点が420以下の安定化元素を含み、
前記安定化元素が、亜鉛であり、
前記触媒層が、導電性を高めるためのドーパントを含み、
前記ドーパントが、アンチモンであることを特徴とするオゾン生成用電極。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、工業用又は民生用電解プロセスに使用されるオゾン生成用電極に関する。

【背景技術】**【0002】**

電気分解によって、余分な試薬を使わずに水中に酸化力の高い殺菌成分を発生させる技術の検討は古くから行われてきた。比較的簡単な方法として食塩を加えた希薄食塩水を電解して陽極に塩素を発生させ、この塩素と水の反応により生成する次亜塩素酸の殺菌性を

利用する処理がある。この方法は簡便であり広く使われているが、より殺菌性を高めるためにオゾンを用いた水処理への要望も増してきている。オゾンは酸化力の非常に強い物質であり、オゾンが溶解したオゾン水は、食品加工や医療現場における殺菌、臭気性の有機物あるいは細菌等を含む上下水道や排水の水処理・殺菌、半導体デバイス製造プロセスにおける洗浄等の現場で利用していくことが期待されている。このオゾン水は、水の電気分解の陽極反応によって、水分子をオゾンへ直接変換させて製造することが一般に行われている。

【0003】

電気分解の陽極反応によって水分子をオゾンへ直接変換させるための陽極材料として、比較的高い導電性を有しながら、通常の酸素発生用電極より高い酸素過電圧を有する電極触媒材料が求められている。そのような電極の一つとして、白金電極が古くからオゾン発生用電極として用いられてきたが、十分なオゾン発生効率が得られないばかりか、高価であり経済性の問題もある。近年、ホウ素をドープしたダイヤモンド電極が安定であり、優れたオゾン発生効率を示す特徴を有することが知られてきている。しかしながら、現状では極めて高価であり、また形状の自由度がないために用途が限られるという問題点が残されている。

10

【0004】

白金電極やダイヤモンド電極よりも安価でありながら、オゾン発生が可能な導電性と高い酸素過電圧を有する電極材料として酸化スズや酸化鉛が知られている。

【0005】

従来技術として、特許文献1には、電極表面の酸化スズ層に酸化アンチモン、白金族金属酸化物を含有させる電解用電極が開示されている。具体的には、耐食性金属基材上に酸化スズと酸化アンチモン、及び白金族金属酸化物を含む電極物質被膜からなる電極とする。

20

【0006】

特許文献2には、金属基体の表面に耐食中間層と、耐食中間層の表面に触媒層とを有する電解用電極において、触媒層が、酸化鉛層と、その表面に酸化スズ及び酸化アンチモンを含有する積層構造からなる電解用電極が開示されている。

【0007】

特許文献3には、水の殺菌のためのオゾン発生器であって、水から電解オゾンを発生させるための陽極材料として、アンチモンとニッケルを添加した酸化スズ材料を用いたオゾン発生器が開示されている。

30

【0008】

特許文献4には、基材基体と、基体の表面に被覆層（触媒層）を有する電解用電極において、被覆層がスズ、アンチモン、ニッケルを含む電極が開示されている。

【0009】

特許文献5には、Ti基材上に中間層（アンチモン・スズを含み、さらに、マンガン、コバルトおよびルテニウムのうちの1つ以上の元素がドープされている）を備え、その上に界面活性層（ニッケルとアンチモンとスズを含む）を備えたオゾン生成用電極の製造方法が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【文献】特開2006-322056号公報

特開2012-251196号公報

特表2010-528175号公報

U.S.2004/0226829

CN108707919(A)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

50

上記特許文献 1 に開示の電解用電極では、酸化スズ層に白金族金属酸化物、酸化アンチモンを加えることによって電極全体の電気抵抗を小さくし、電解電圧を下降させると共に、大電流を流せるようにする事によって、電力使用量の低減を図る機能が開示されているが、陽極電流に対するオゾン生成効率を高めるための対策が開示されていない。

特許文献 2 に開示の電解用電極では、酸化鉛層と、その表面に酸化スズ及び酸化アンチモンを含有する積層構造からなる触媒層とすることで、酸化鉛の消耗を抑制して電極の耐久性を向上させる機能が開示されているが、陽極電流に対するオゾン生成効率を高めるための作用については開示されていない。

特許文献 4 に開示のアンチモンとニッケルを添加した酸化スズ電極では、ニッケル添加によってオゾン生成効率が高まることが開示されているが、オゾン生成効率を高めるための作用については開示されていない。 10

【 0 0 1 2 】

酸化スズを触媒層に含む電極は、上記文献に記載されたような改良がなされているが、オゾン発生効率がまだ十分に高いとは言えず、さらなる改善が求められている。

【 0 0 1 3 】

本発明の目的は、オゾン発生効率のさらに改善された電解用電極を提供することである。
【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

本発明者らは上記課題の課題を解決すべく銳意研究した結果、スズ酸化物を触媒層に含む電解用電極において、ニッケル等の活性元素（オゾン発生効率を増強する）の効果をさらに高めるためには、活性元素を触媒層中へ微細にかつ均一に分散化させることが必要であり、そのためには、活性元素と金属間化合物を形成しうる融点が 420 以下の安定化元素を触媒層に添加することが効果的であることを見出した。その結果、活性元素を触媒層中へ微細にかつ均一に分散化させることができるとなり、従来よりも高い効率でオゾンを電解生成することが可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。 20

【 0 0 1 5 】

具体的には、活性元素としてニッケル、コバルト、セリウム、及び鉄を使用し、さらに安定化元素としてビスマス、亜鉛、及びインジウム等の融点が 420 以下と比較的低く、かつ活性元素と金属間化合物を形成しうる金属種を加えることで、触媒層の形成過程において、活性元素に対して低融点金属が溶け込み、 $Ni - Bi$ 、 $Ni - Bi_3$ 、 $Ni_2 - Zn_{11}$ 、 $Ni - Zn_3$ 、 $Ni_5 - Zn_{21}$ 、 $Ni - In$ 、 $Ni_2 - In_3$ 、 $Fe_3 - Zn_10$ 、 $Fe_5 - Zn_{21}$ 、 $Fe - Zn_7$ 、 $Ce - In_2$ 、 $Ce - In_3$ 、 $Ce_2 - In$ 、 $Ce_3 - In$ 、 $Ce_3 - In_5$ 、 $Ce - Bi$ 、 $Ce - Bi_2$ 、 $Ce_3 - Bi$ 、 $Ce_4 - Bi_3$ 、 $Co - Zn$ 、 $Co - Zn_9$ 、 $Co - Zn_{13}$ 、 $Co_5 - Zn_{21}$ 等の金属間化合物の形成を促進する。その結果、活性元素が化合物として安定化するとともに活性元素が触媒層全体に均一に分散され、従来よりもオゾン生成効率を高める機能を十分に発揮させることができる電解用電極を完成するに至った。 30

【 0 0 1 6 】

すなわち、本発明は、金属よりなる電極基体と、前記電極基体表面上の中間層と、前記中間層上の触媒層からなるオゾン生成用電極であって、前記触媒層は、スズの酸化物と、ニッケル、コバルト、セリウム、及び鉄の中から選択される 1 種又は 2 種以上の活性元素と、前記活性元素と金属間化合物を形成しうる融点が 420 以下の安定化元素を含む、ことを特徴とするオゾン生成用電極である。 40

【 0 0 1 7 】

前記構成において、前記安定化元素が、ビスマス、亜鉛、及びインジウムの中から選択される少なくとも 1 種を含んでもよい。

【 0 0 1 8 】

前記構成において触媒層が、導電性を高めるためのドーパントを含んでもよい。

【 0 0 1 9 】

前記構成において、前記ドーパントが、アンチモンであってもよい。

【 0 0 2 0 】

また、本発明は、金属よりなる電極基体と、前記電極基体表面上の中間層と、前記中間層表面上の外層とからなる電解用電極において、前記外層が、金属換算で、

- (a) 酸化スズ 6.0 ~ 9.7 mol % と、
- (b) 酸化アンチモン 1 ~ 10 mol % と、
- (c) 元素群 A としてニッケル、コバルト、セリウム、鉄の少なくとも一種の元素を 0.5 ~ 5 mol % と、
- (d) 元素群 B としてビスマス、亜鉛、インジウムの少なくとも一種の元素を 0.5 ~ 5 mol % 、

とかなることを特徴とするオゾン生成用電極であってもよい。また、前記電極基体が、
チタンまたはチタン合金であってもよい。

10

【発明の効果】**【 0 0 2 1 】**

本発明によれば、オゾンを高い効率で発生させる電解用電極を提供することができる。

【発明を実施するための形態】**【 0 0 2 2 】**

以下、本発明のオゾン生成用電極について説明する。

【 0 0 2 3 】**[1] オゾン生成用電極**

本発明のオゾン生成用電極は、金属よりなる電極基体と、電極基体表面上の中間層と、
前記中間層上の触媒層からなるオゾン生成用電極であって、前記触媒層は、スズの酸化物
と、ニッケル、コバルト、セリウム、及び鉄の中から選択される 1 種又は 2 種以上の活性
元素と、前記活性元素と金属間化合物を形成しうる融点が 420 以下の安定化元素を含
むことを特徴とする。

20

【 0 0 2 4 】**< 電極基体 >**

本発明の電極において、使用される環境によっては強酸性や酸化性雰囲気に曝されることもあるので、電極基体の材質としては、チタン、ジルコニア、ニオブ、鉄、タンタル、
バナジウム及びこれらの金属を主成分とする合金からなる金属等、その表面に不動態層
を形成して防食性を高める金属が好ましく挙げられ、これらの中でも特にチタン又はチタ
ン合金が好ましく挙げられる。チタン合金としては、チタンを主体とする耐食性のある導
電性の合金が使用され、例えば Ti - Ta - Nb、Ti - Pd、Ti - Zr、Ti - W、
Ti - Al 等の組合せからなる、通常電極材料として使用されている Ti 基合金が挙げら
れる。これらの電極材料は板状、有孔板状、棒状、網板状等の所望形状に加工して電極基
体として用いることができる。

30

【 0 0 2 5 】

上記の如き電極基体には、予め前処理をするのが望ましい。電極基体の前処理方法とし
ては、研削材を吹き付けて機械的に粗面化するプラスト処理方法や、シュウ酸など酸溶液
の流動浴又は静止浴に浸漬させて、電極基体の表面を溶解させる化学的エッチング法など
がある。

40

【 0 0 2 6 】**< 中間層 >**

本発明に用いる中間層としては、中間層に貴金属を含むものを用いることができる。例
えば、貴金属又はその合金からなる耐食中間層、又は貴金属酸化物等を挙げることができる。
貴金属としては、イリジウム、ルテニウム、ロジウム、金、銀、パラジウム、白金が
挙げられる。貴金属としては、白金、イリジウム、ロジウムが好ましい。これらの中でも
特に白金が好ましい。合金としては、前記貴金属を二種類以上混合したものが挙げられる
。貴金属酸化物としては酸化イリジウム、酸化ルテニウム、酸化パラジウムなどが挙げられ
、その他耐食性材料として公知のタンタル、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化チタン等
が挙げられる。

50

【0027】

中間層の製造方法について説明する。

【0028】

本発明のオゾン生成用電極の製造方法において、中間層を形成する方法としては、気相中におけるスパッタ法、イオンプレーティング法等の方法のほか、液相中におけるめっき法によてもよく、塗布液を用いて塗布・乾燥・焼成する熱分解法によっても良い。特に、貴金属からなる中間層の製造方法としては電気めっき法が好ましい。

【0029】

一例として、白金からなる中間層の製造方法について説明する。粗面化した金属基体の表面に白金被覆層を形成するには通常電気めっき法により行うことができる。この電気めっき法に使用しうるめっき浴の組成としては、たとえば H_2PtCl_6 、 $(NH_4)_2PtCl_6$ 、 K_2PtCl_6 、 $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ 等の白金化合物を、硫酸溶液($pH 1 \sim 3$)又はアンモニア水溶液に、白金換算で $2 \sim 20 g/L$ 、特に $5 \sim 10 g/L$ の濃度になるように溶解し、さらに必要に応じて浴の安定化のために硫酸ナトリウム(酸性浴の場合)、亜硫酸ナトリウム、硫酸ナトリウム(アルカリ性浴の場合)等を少量添加した酸性又はアルカリ性のめっき浴が挙げられる。

10

【0030】

かかる組成のめっき浴を用いての白金電気めっき工程では、所謂ストライクめっき等の高速めっき法を用い約 $30 \sim 60$ の範囲内の比較的低温で行うのが望ましい。この電気めっきにより、物理的密着強度の優れた白金被覆層を形成せしめることができる。その際の白金被覆層の見掛け密度は $8 \sim 19 g/cm^3$ 、好ましくは $12 \sim 18 g/cm^3$ の範囲内にあるのが適当である。該白金被覆層の見掛け密度が $8 g/cm^3$ より小さいと白金の結合強度が低下して剥離しやすくなり、反対に $19 g/cm^3$ を越えると後述する熱分解で得られる触媒層の安定な担持が困難となる。該白金被覆層の見掛け密度のコントロールは、例えば金属基体の前処理条件、白金めっき浴の浴組成及び/又はめっき条件(電流密度や電流波形等)を経験的に調節することによって行うことができる。

20

【0031】

このようにして、基体上に設けられた見掛け密度が $8 \sim 19 g/cm^3$ の範囲内にある多孔性白金被覆層からなる中間層を得ることができる。

【0032】

30

多孔性白金被覆層を設ける代わりに、分散被覆された白金を設けることもできる。分散被覆された白金の形成にあたっては、上述と同じ浴組成のめっき浴を用いる。所謂ストライクめっき等の高速めっき法を用い約 $30 \sim 60$ の範囲内の比較的低温で行うのが望ましい。

【0033】

その際の白金の分散状態のコントロールは、例えばメツキ条件(電流密度や電流波形等)を経験的に調整することによって行なうことができる。かくして、チタン基体上にその基体表面が部分的に露出する程度に分散被覆された白金を析出せしめる。その分散被覆の状態は、 5000 倍の電子顕微鏡で観察すると、白金がチタン基体表面上に、点状、線状、網目状に分散していることがわかる。白金の析出量としては、一般 $0.01 \sim 2 mg/cm^2$ 、好ましくは $0.02 \sim 0.5 mg/cm^2$ とすることができる。

40

【0034】

白金の分散被覆の程度は、被覆率で表わして、 $10 \sim 80\%$ の範囲内とするのが適当である。本明細書において白金の「被覆率」は、白金を分散被覆したチタンを基体表面を例えば $40,000$ 倍の電子顕微鏡写真にとり、その写真よりチタン基体表面 $1 \mu m^2$ 当りの白金の被覆面積を測定し下記式により算出される値をいう。

$$\text{被覆率} (\%) = (\text{写真平面での白金被覆面積}) / (\text{写真平面でのチタン基体表面積}) \times 100$$

【0035】

このようにして、基体上に設けられた $10 \sim 80\%$ の被覆率で分散被覆された白金から

50

なる中間層を得ることができる。

【 0 0 3 6 】

<触媒層>

本発明の触媒層は、少なくともスズの酸化物と、ニッケル、コバルト、セリウム、及び鉄の中から選択される1種又は2種以上の活性元素と、前記活性元素と金属間化合物を形成しうる融点が420℃以下の安定化元素からなることを特徴としている。さらに、導電性を高めるためのドーパントを含んでいてもよい。触媒層の厚さは、特に限定されるものではないが、0.05μm～100μmであることが好ましく、0.1μm～10μmであることがより好ましい。

【 0 0 3 7 】

(1) スズの酸化物

スズ酸化物は、酸化物としては比較的高い導電性を有しながら、通常の酸素発生電極より高い酸素過電圧を有する電極触媒材料であるので、水分子の陽極反応過程において、オゾン分子の吸着中間体と酸素分子の吸着中間体が競争的に電極触媒表面に形成される。しかしながら、スズ酸化物を単独で触媒層として使用するだけでは、酸素分子の吸着中間体の形成から酸素発生する反応が極めて優勢となる。したがって、スズ酸化物にオゾン分子形成を促進させる活性元素を含有させた触媒層とすることで、オゾン発生効率を十分に高めることが有効となる。

【 0 0 3 8 】

(2) 活性元素

本発明の活性元素は、スズ酸化物のオゾン生成活性を高めるための、いわば助触媒的作用を有する。メカニズムは明らかでないが、活性元素が、近接するスズ酸化物の電子密度に影響を及ぼすことでスズ酸化物に特定の反応選択性が付与されること（リガンド効果）、あるいは活性元素自身が前述したオゾン分子の吸着中間体を形成しやすい活性サイトとして作用することにより、オゾン生成活性が高められていると考えられる。オゾン生成活性を高めることに寄与する元素としては、ニッケル、コバルト、セリウム、及び鉄の中から選択される1種もしくは2種以上であることが好ましい。

【 0 0 3 9 】

(3) 安定化元素

本発明の安定化元素は、前述の活性元素のオゾン生成活性をさらに高める作用を有する。活性元素は触媒層形成時に凝集することによって活性増強効果が偏在してしまいオゾン生成の活性サイトとして有効に作用しなくなる問題が生じうる。そこで、活性元素を触媒層中へ微細分散させるとともに、酸化物や水酸化物への変化を防止する効果が期待できる安定化元素を導入することで、これらの問題が解消されて、従来よりも高い効率でオゾンを電解生成することが可能となる。活性元素と相乗作用を示す安定化元素としては、融点が420℃以下と比較的低く、かつ活性元素と金属間化合物を形成しうる金属種であることが好ましい。触媒層形成時に、安定化元素が活性元素に拡散して部分的にでも金属間化合物を形成することで、活性元素は触媒層形成時に凝集することによって活性増強効果が偏在することによるオゾン生成活性の低下を抑制する効果を発揮する。活性元素へ十分に拡散するには、バルク状態の融点が420℃以下である必要がある。融点が420℃超だと、触媒層形成時に活性元素相に十分に拡散しない恐れがある。具体的に、上記のような効果を発揮する安定化元素としては、ビスマス（融点：271℃）、亜鉛（融点：419℃）、及びインジウム（融点：157℃）から選択される1種又は2種以上が例示できるが、安定化元素は、前記効果を発揮するものであれば上記例示に限定されるものではない。

【 0 0 4 0 】

(4) 導電性を高めるためのドーパント

本発明の触媒層は、導電性を高めるためのドーパントを含ませることによって、電極全体の電気抵抗を小さくし、電解電圧を下降させると共に、大電流を流せるようにする事によって、電力使用量の低減を図りつつ、オゾン発生効率を高まることも可能である。具体的に、導電性を高めることに寄与する元素としては、アンチモン、ストロンチウムの中か

10

20

30

40

50

ら選択される 1 種もしくは 2 種以上が例示できるが、ドーパントは、スズ酸化物の導電性に関わるキャリヤ濃度や移動度を高めるためのものであれば上記例示に限定されるものではない。

【 0 0 4 1 】

(5) 触媒層の組成

本発明の触媒層は、上記の通り、少なくともスズの酸化物と、ニッケル、コバルト、セリウム、及び鉄の中から選択される 1 種又は 2 種以上の活性元素と、前記活性元素と金属間化合物を形成しうる融点が 420 以下の安定化元素からなる。さらに、導電性を高めるためのドーパントを含んでいてもよい。

【 0 0 4 2 】

触媒層において、スズの酸化物の含有量は、50 ~ 99 mol % が好ましく、80 ~ 97.5 mol % がより好ましい。スズの酸化物の割合が 50 mol % 未満であると、水分子の陽極反応過程において、吸着中間体をオゾン分子へと形成させるための電極表面積が十分でなくなり、オゾン発生効率が著しく低下する恐れがある。一方、99 mol % を超えると、活性元素と安定化元素の相乗作用によるオゾン生成活性の増強効果が十分に発揮されなくなる。

活性元素の含有量は、0.1 ~ 20 mol % が好ましく、0.5 ~ 5 mol % がより好ましい。活性元素の割合が 0.1 mol % 未満であると、オゾン生成活性を十分に高めることができなくなり、オゾン発生効率が著しく低下する。一方、20 mol % を超えると、活性元素の凝集が進みすぎて微細分散化と化合状態の安定化が困難となり、場合によつては水溶液中に活性元素が溶出していく恐れが生じる。

安定化元素の含有量は、0.2 ~ 20 mol % が好ましく、0.5 ~ 5 mol % がより好ましい。安定化元素の割合が 0.2 mol % 未満であると、活性元素に対して十分に拡散しきらずに、活性元素の微細分散化と化合状態の安定化が困難になる。一方、20 mol % を超えると、未反応の安定化元素の増加によって実効的な電極表面積を低下させたり、場合によつては水溶液中に安定化元素が溶出したりする恐れが生じる。

ドーパントの含有量は、0.5 ~ 20 mol % が好ましく、1 ~ 10 mol % がより好ましい。ドーパントの割合が 0.5 mol % 未満、あるいは 20 mol % を超えると、導電性に関わるキャリヤ濃度や移動度の調整に適した濃度範囲を逸脱してしまって、電極全体の電気抵抗を下げる効果が十分に発揮されなくなる。

ただし、これら含有モル比率は、スズの酸化物、活性元素、安定化元素、及びドーパントの総量に対する比率とする。

【 0 0 4 3 】

(6) 触媒層の製造方法

本発明のオゾン生成用電極の製造方法において、触媒層を形成する方法としては、気相中におけるスパッタ法、イオンプレーティング法等の方法のほか、液相中におけるめっき法によつてもよく、塗布液を用いて成膜後、熱分解法によつても良い。特に、熱分解法と電気めっき法が好ましい。

【 0 0 4 4 】

熱分解法によつて触媒層を形成する工程としては、スズの化合物、活性元素としてニッケル、コバルト、セリウム、及び鉄の中から選択される 1 種又は 2 種以上の化合物、安定化元素としてビスマス、亜鉛、及びインジウムの中から選択される少なくとも 1 種を含む化合物をアルコール溶媒に溶解させて塗布液を作製し、前記中間層表面に該塗布液を塗布、乾燥、熱分解し、スズの酸化物、活性元素、及び安定化元素を含有する触媒層を形成する工程を有する方法が挙げられる。また、塗布液には、触媒層の導電性を高めるための添加剤を加えてよく、例えば、アンチモン、ストロンチウム、等を含有する化合物が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

該化合物の形態として、塩化物、酸化物、フッ化物、臭化物、金属アルコキシド、有機金属化合物、酢酸塩、炭酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、及び硫酸塩等が挙げられ

10

20

30

40

50

るが、塗布液の保存安定性、環境負荷およびコストの観点から、好ましくは塩化物が挙げられる。

【0046】

塗布工程は、スプレー塗布法、噴霧法、刷毛塗り法、カーテンフローコート法、ドクタープレード法、ディップ法により塗布し、塗布膜を得ることができる。乾燥工程は、常温における風乾でもよいが、50～150の加熱下で10分程度行うのが好ましく挙げられる。熱分解工程は、200～650の温度で、5分から300分の焼成時間で行うのが好ましいが、400～650の温度で、10～60分で行うのが好ましく挙げられる。この塗布・乾燥・焼成を複数回繰り返して、触媒層を積層させてもよい。

【0047】

電気めっき法によって触媒層を形成する工程としては、スズの化合物、活性元素としてニッケル、コバルト、セリウム、及び鉄の中から選択される1種又は2種以上の化合物、安定化元素としてビスマス、亜鉛、及びインジウムの中から選択される少なくとも1種を含む化合物を溶解させためっき浴を作製し、めっき浴中に設けられた対極と金属基体との間に電位を加えることにより、前記中間層表面にスズの酸化物、活性元素、及び安定化元素を含有する触媒層を電気めっきによって形成する工程を有する方法が挙げられる。また、めっき浴には、触媒層の導電性を高めるための添加剤を加えてよく、例えば、アンチモン、ストロンチウム等を含有する化合物が挙げられる。

【0048】

該化合物の形態として、塩化物、酢酸塩、炭酸塩、硝酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩、及び硫酸塩等が挙げられるが、金属酸化物のめっき効率の観点から、好ましくは硝酸塩が挙げられる。

【0049】

電気めっき工程中の電流密度は、0.001～1A/cm²が好ましく、0.01～0.1A/cm²程度がより好ましく、直流のほかパルス電流とすることもできる。めっき浴の温度は、10～70が好ましく、30～60がより好ましい。高温になるほどめっき速度は速くなり、低温になるほどめっき膜が平滑化する傾向がある。めっき時間は、1～180分程度が好ましく、10～120分程度がより好ましい。使用される対極材料としては、白金、カーボン、酸化イリジウム等の棒状・板状・網状の電極が例示できるが、これらの中でも特に白金が好ましく挙げられる。

【0050】

[2] オゾン生成用電極の用途

本発明のオゾン生成用電極の用途としては、水電解により生成したオゾンの強力な酸化作用を利用する用途が主に挙げられる。金属電極基体と、該金属基体表面上の中間層と、該中間層上にスズの酸化物と、活性元素と、安定化元素からなる触媒層を有する電極を用いることで、スズの酸化物に活性元素のみを付与した触媒層を有する電極を用いる場合よりも、オゾン発生効率を大きく向上して、高濃度のオゾンを含有したオゾン水を簡便に製造することが可能となる。製造したオゾン水は、強力な酸化作用によって殺菌、消臭、廃棄汚水の浄化、半導体材料の洗浄等に利用することができる。さらに、発生したオゾンは短時間で無害化するので、薬剤を投入する方法と比較して低環境負荷の処理とすることができる。

【実施例】

【0051】

本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0052】

[実施例1]

金属基体としてチタン板、中間層として白金、触媒層としてスズ酸化物、活性元素であるニッケル、安定化元素であるインジウム、ドーパントとしてアンチモンからなる電極を製造した。

10

20

30

40

50

(1) 金属基体の調製

チタンを基体として、JIS 1種チタン板素材 (t 0.5 mm × 100 mm × 100 mm) をアセトンに浸漬させ10分間超音波洗浄して脱脂した後、20 の8重量% 弗化水素酸水溶液中で2分間処理し、次いで、120 の60重量% 硫酸水溶液中で3分間処理した。次いでチタン基体を硫酸水溶液から取りだし、窒素雰囲気中で冷水を噴霧し急冷した。更に20 の0.3重量% 弗化水素酸水溶液中に2分間浸漬した後水洗した。

【0053】

(2) 中間層の調製

前記チタン基体上に、ジニトロジアンミン白金を硫酸溶液に溶解して白金含有量5 g/L、pH 2、50 に調整した状態の白金めっき浴中で、30 mA/cm²で約6分間のめっきを行って、電着量が1.7 mg/cm²の多孔性白金被覆層（厚み0.5 μm程度）をチタン基体上に形成した。

10

【0054】

(3) 触媒層の調製

触媒層形成用塗布液として、エタノールに塩化スズ(IV)五水和物288 g/L、塩化ニッケル(II)六水和物2.1 g/L、塩化インジウム(III)四水和物4.9 g/L、塩化アンチモン(II)12.3 g/Lを溶解した溶液を作製した。

前記白金被覆層を形成したチタン基体上に、前記触媒層形成用塗布液を刷毛にて塗布後、60 10分乾燥し、さらに550 の大気中で10分間焼成した。この塗布・乾燥・焼成を10回繰り返すことで、実施例1の電極を作製した。

20

【0055】

[実施例2]

金属基体としてチタン板、中間層として白金、触媒層としてスズ酸化物、活性元素である鉄、安定化元素である亜鉛、ドーパントとしてアンチモンからなる電極を製造した。

(1) 金属基体の調製

実施例1と同様にして、チタン基体を得た。

【0056】

(2) 中間層の調製

実施例1と同様にして、チタン基体上に白金被覆層を形成した。

【0057】

30

(3) 触媒層の調製

塩化ニッケル(II)六水和物の代わりに塩化鉄(III)六水和物2.4 g/L、塩化インジウム(III)四水和物の代わりに塩化亜鉛(II)1.2 g/Lとして、塩化アンチモン(II)を2.5 g/L添加した以外は実施例1と同様にして、実施例2の電極を作製した。

【0058】

[実施例3]

金属基体としてチタン板、中間層として白金、触媒層としてスズ酸化物、活性元素であるセリウム、安定化元素であるビスマス、ドーパントとしてアンチモンからなる電極を製造した。

40

(1) 金属基体の調製

実施例1と同様にして、チタン基体を得た。

【0059】

(2) 中間層の調製

実施例1と同様にして、チタン基体上に白金被覆層を形成した。

【0060】

(3) 触媒層の調製

塩化ニッケル(II)六水和物の代わりに塩化セリウム(III)七水和物3.3 g/L、塩化インジウム(III)四水和物の代わりに塩化ビスマス(II)2.8 g/Lとした以外は実施例1と同様にして、実施例3の電極を作製した。

50

【0061】

[実施例4]

金属基体としてチタン板、中間層として白金、触媒層としてスズ酸化物、活性元素であるコバルト、安定化元素である亜鉛、ドーパントとしてアンチモンからなる電極を製造した。

(1) 金属基体の調製

実施例1と同様にして、チタン基体を得た。

【0062】

(2) 中間層の調製

実施例1と同様にして、チタン基体上に白金被覆層を形成した。

10

【0063】

(3) 触媒層の調製

塩化ニッケル(II)六水和物の代わりに塩化コバルト(II)六水和物2.1g/L、塩化インジウム(III)四水和物の代わりに塩化亜鉛(II)1.2g/Lとして、塩化アンチモン(III)を2.5g/L添加した以外は実施例1と同様にして、実施例4の電極を作製した。

【0064】

[比較例1]

塩化ニッケル(II)六水和物、塩化インジウム(III)四水和物、塩化アンチモン(III)を使用しない以外は実施例1と同様にして電極を製造した。

20

【0065】

[比較例2]

塩化ニッケル(II)六水和物、塩化インジウム(III)四水和物を使用しない以外は実施例1と同様にして電極を製造した。

【0066】

[比較例3]

塩化インジウム(III)四水和物を使用しない以外は実施例1と同様にして電極を製造した。

【0067】

[電極分析と電極性能評価の方法]

30

<電極分析方法>

成分分析は、主に蛍光X線分析装置を用いて元素含有量の評価を行った。必要に応じて、電極の触媒層を削り取った試験片の誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP分析)も行って、定量分析した。補足評価として、エネルギー分散型X線分光装置(EDX)、X線光電子分光装置(XPS)、及びX線源としてCuK α を用いたX線回折分析装置(XRD)による評価を行い、元素の分布と化合状態を評価した。また、電極構造の観察は、走査型電子顕微鏡(SEM)により行った。

【0068】

<電極性能評価方法>

作製した電極(電解面積8cm²)を陽極として電解装置(セル)に設置した。電解装置は、処理槽と、陽極(アノード)と、陰極(カソード)、これら電極に直流電流を印加する電源とから構成される。そして、これら電極間に位置して、処理槽内の陽極の存する一方の領域と陰極の存する他方の領域とに区画する陽イオン交換膜(隔膜:デュポン社製Nafion(商品名))が設けられる。また、この処理槽内には、電解液(電解質溶液)として0.5M H₂SO₄が貯溜される。陽極領域の電解液量は150mL、陰極領域の電解液量は150mLとした。そして、電源により1600mA、電流密度約200mA/cm²の定電流にて13.5秒電解した。また、溶液の温度は常温とした。得られた陽極水のオゾン量をヨウ素法により求め、オゾン発生効率を求めた。

40

【0069】

実施例4～7、及び比較例1～3で作製した電極の諸元および電極性能を評価した結果

50

を表1に示す。

【0070】

【表1】

	基材	中間層	触媒層組成 (モル%)	オゾン発生効率 (%)
実施例1	Ti	Pt	92Sn1Ni1In6Sb	13.4%
実施例2	Ti	Pt	92Sn1Fe1Zn6Sb	12.6%
実施例3	Ti	Pt	92Sn1Ce1Bi6Sb	11.5%
実施例4	Ti	Pt	92Sn1Co1Zn6Sb	12.0%
比較例1	Ti	Pt	100Sn	9.8%
比較例2	Ti	Pt	94Sn6Sb	10.0%
比較例3	Ti	Pt	93Sn1Ni6Sb	8.6%

【0071】

【評価結果に対する考察】

表1に示されるように、実施例1～4では、オゾン発生効率が全て11.5%以上であり、オゾン発生用として良好な電極であると評価できる。一方、比較例1～3では、安定化元素が添加されていないため、活性元素の微細分散化と化合状態安定化の作用が十分に発揮されず、良好なオゾン発生効率を示さなかった。

このように、本発明の電極を用いることで、オゾン発生効率を大きく向上させることが可能であることが確認された。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献
- 米国特許出願公開第2010/0065420(US, A1)
特開2012-188706(JP, A)
 - 特開2012-251195(JP, A)
 - 特開2012-251196(JP, A)
 - 特表昭55-500179(JP, A)
 - 特開昭62-260086(JP, A)
 - 特開2002-080986(JP, A)
 - 中国特許出願公開第108707919(CN, A)
 - 特表2010-528175(JP, A)
 - 米国特許出願公開第2004/0226829(US, A1)
 - 特開2006-322056(JP, A)
 - 特開2010-095764(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- C 25 B 1 / 00 - 15 / 08