

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5544181号
(P5544181)

(45) 発行日 平成26年7月9日(2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月16日(2014.5.16)

(51) Int. Cl. F I
C 2 5 B 1/13 (2006.01) C 2 5 B 1/00 F
C 2 5 B 1/28 (2006.01) C 2 5 B 1/28

請求項の数 4 (全 11 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-19157 (P2010-19157) (22) 出願日 平成22年1月29日 (2010.1.29) (65) 公開番号 特開2011-157580 (P2011-157580A) (43) 公開日 平成23年8月18日 (2011.8.18) 審査請求日 平成24年2月22日 (2012.2.22)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 506158197 公立大学法人 滋賀県立大学 滋賀県彦根市八坂町2500 (73) 特許権者 000005821 パナソニック株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地 (73) 特許権者 390014579 ペルメレック電極株式会社 神奈川県藤沢市遠藤2023番15 (74) 代理人 100098707 弁理士 近藤 利英子 (74) 代理人 100079614 弁理士 鈴木 敏弘 (74) 代理人 100135987 弁理士 菅野 重慶</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 オゾン微細気泡の電解合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性ダイヤモンド陽極が設置された電解セルに、電解質を含有する水溶液を供給して電気分解を行って、オゾン微細気泡が溶解した電解水を製造する方法において、前記電解質が、炭酸イオン、重炭酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、塩化物イオン、過塩素酸イオン、水酸イオン、ナトリウムイオン及びカリウムイオンから成る群から選択される少なくとも1種であり、前記電解質を含有する水溶液として、その濃度範囲が0.1mM~1000mMの水溶液を使用して、電流密度を0.01A/cm²~0.5A/cm²として電気分解を行うことにより、平均粒径が10nm~500nmのオゾン微細気泡を、前記電気分解によって生成したオゾンガスの水和した溶解分濃度と、5倍希釈方法による濃度との差から算出した値で0.02mM以上含有する電解水を製造することを特徴とする方法。

【請求項2】

前記電解質を含有する水溶液として、その濃度範囲を10mM~1000mMの水溶液を使用した請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記電解質を含有する水溶液のpHをアルカリ性に調整した請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記陽極室でのオゾン微細気泡を含有する電解水の合成と同時に、前記陰極室で水素微

細気泡を含有する電解水を合成する請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、オゾン微細気泡を溶解した電解水の電解合成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

[オゾン水]

オゾンガスを溶解したオゾン水は、米国FDA（食品医薬品局）では食品添加物リストに登録され、食品貯蔵、製造工程での殺菌剤として認可（2001年）が得られている。既に食品工場内の殺菌、食品そのものの殺菌に多くの実績がある。最近では、皮膚科、眼科、歯科などの医療現場においても、これまでの殺菌水と同等以上に効果を発揮しつつ、生体への負荷を軽減できることが注目されている。殺菌消毒剤としては、塩素系殺菌剤が価格面と効果の点で汎用されているが、塩素系殺菌剤の多量使用により弊害が発生し、例えば大量に食材を取り扱う工場、小売店では100ppmを越える次亜塩素酸ナトリウムによる洗浄を行っており、これが食材の味を損なうのみならず危険性（THMの増加）を付与していることが問題視されている。また、長期にわたる次亜塩素酸塩の使用によりこの薬剤に対する耐性菌が生じており、殺菌効果に疑念が生じている。

10

【0003】

これを解決することを主目的として、電気分解により生成される電解水が、農業、食品、医療等の分野において有用であるかが鋭意検討され、日本を中心に代替利用が進んでいる。電解水の優れた殺菌・消毒作用に着目し、医療現場や家庭での利用、例えば患部、切開部、留置カテーテルの経皮開口部等の殺菌、消毒、あるいはキッチン用品、ベビー用品、家具等の家庭用品、トイレ、浴槽等の住居まわりの殺菌、消毒に使用することが検討されている。このような電解水は、溶解によりイオンが生じる溶質、例えば塩化ナトリウム等を添加し、また必要に応じpH調整のための酸を添加した水（被電解水）を、電気分解することによって得られる。

20

【0004】

酸性水のメリットは、次の通りである。

- (1) THMは酸性では生成しにくいため安全性が優れている。
- (2) 耐性菌が発生しにくく、オンサイトで管理が行いやすい。
- (3) アルカリ性電解水との併用処理ができる
- (4) 水道水のような感覚で利用でき、手指に匂いが残らない
- (5) 直前での使用で十分（殺菌時間が短い）である。

30

【0005】

一方、オゾン水のメリットは、次の通りである。

(1) オゾン（OHラジカル）殺菌効果は細胞壁の酸化破壊であり無差別性のため耐性菌が存在しない。

(2) 酸素に分解されるため有害な二次生成物がない

(3) 残留性がない

40

残留性がないことはメリットでもあり、デメリットでもある。オゾンガスを溶液中に安定に保つことができれば、その応用、効果の拡大が期待できる。

【0006】

[オゾン水の製法]

オゾン水は従来から放電型のオゾンガス発生器を用いて製造することが一般的であり、数ppmのオゾン水を容易に製造でき、浄水処理、食品洗浄分野で利用されている。しかしながら、以下の理由により使用分野に制限であった。

(1) オゾンをいったんガスとして発生させ、その後、水に溶解させる2つの工程を必要とすること。

(2) 後述する電解法に比較して濃度が低いため高圧下で水中に注入し、溶解させ、製

50

造する必要がある。

(3) 発生電源が高電圧・高周波のため、小型化しにくい。

(4) 放電によるオゾン水生成装置では、オゾンガス発生能力が安定するまで時間(数分間の待機時間)を要し、瞬時に一定濃度のオゾン水を調製することが困難である。

【0007】

電解法は、放電法に比較して電力原単位は劣るが、高濃度のオゾンガス及び水が容易に得られる特徴により、電子部品洗浄などの特殊分野で汎用されている。原理的に直流低圧電源を用いるため、瞬時応答性、安全性に優れており、小型のオゾンガス、オゾン水発生器としての利用が期待されている。

【0008】

オゾンガスを効率よく発生させるには、適切な触媒と電解質を選択することが不可欠である。電極材料として、白金などの貴金属、 PbO_2 -二酸化鉛、 SnO_2 -二酸化鉛、フルオロカーボンを含浸させたグラッシ-カーボン、ダイヤモンドが知られている。電解質としては、硫酸、リン酸、フッ素基含有などの水溶液が利用されてきたが、取り扱いが不便であり広まってはいない。固体高分子電解質を隔膜として用い、純水を原料とする水電解セルは、その点で管理がやすく、汎用されている(非特許文献1)。従来からの触媒である二酸化鉛では、12重量%以上の高濃度なオゾンガスが得られる。

【0009】

特許文献1では、導電性ダイヤモンドが機能水(オゾン含む)用電極として有用であることが開示されている。直接合成方式と呼ばれるシステムでは、電極近傍の溶液に十分な流速を与えることで、ガス化する前にオゾン水として取り出すようにしている(特許文献2)。特許文献3では、オゾン溶解する電解水の噴霧装置、特に得られた電解水を霧状に噴霧する小型スプレー装置が考案されている。

【0010】

[ナノバブル・マイクロバブル]

近年、ナノバブル、マイクロバブルと呼ばれる微細気泡に関する基礎的研究や実用化の検討が行われている。最近の展開については、微細気泡の最新技術NTS(2006)に記載されている。水と空気を急速に混ぜて発生させた直径数~数十ミクロンの気泡は、水中に安定に浮遊し、長期間に亘ってガス成分を保存することができる。これらの気泡は次第にガス成分が溶液に溶け込むに従い、ナノサイズにまで減少していくが、気泡の収縮過程が進行するに従い、内部は高圧、高温化する。最終的に気泡が消滅する際には周囲の水分子を圧壊し、ラジカルを生成することも報告されている。

【0011】

当初、酸素などのガスを主体とするナノ、マイクロバブルの効果は報告され、その後マイクロバブル化したオゾン含有気泡は洗浄効果があることは知られている。以下に関連する技術、特許を説明する。

【0012】

特許文献4には、気泡の直径が50~500nmであって、前記気泡内に酸素を含有する酸素ナノバブルが含まれる水溶液からなることを特徴とする酸素ナノバブル水についての開示がある。

【0013】

特許文献5には、気泡の直径が50~500nmであって、前記気泡内にオゾン含有するオゾンナノバブルが含まれる水溶液からなることを特徴とするオゾン水について開示がある。

【0014】

特許文献6では、水中にオゾンが直径200nm以下のオゾンナノバブルとして存在し、前記オゾンの溶解濃度が、0.1~5mg/Lである長期持続型オゾン水について報告され、オゾンナノバブルとして長期に安定化させるためには、水溶液中に含まれるナトリウム等の電解質イオンが必要であることが開示されている。これは、オゾンナノバブルの周囲に特定の電解質イオンが存在することで、電解質イオン濃度の上昇によりガスに対す

10

20

30

40

50

る水の溶解度が低下する現象（ソルティングアウト現象）により気泡内部のガスの溶解を抑制する。

【0015】

特許文献7では、液体中にマイクロバブルを発生させるためのマイクロバブル発生装置として、多孔質性を有する導電性材料で形成され、両極間に電圧が印加されることにより液体を電気分解する2つの電極を備えたマイクロバブル発生装置が、開示されているが、オゾンガスについては記載がなく、電極材料も限定されている。

【0016】

製法に関しても多くの報告が見られる。特許文献8では、マイクロバブルを含む液体を貯留槽に供給し、この供給されたマイクロバブルを含む液体に対し超音波振動を印加することにより、前記液体中のマイクロバブルを圧壊し、前記液体中にナノバブルを生成する方法が開示されている。この他にも、水中放電、超音波による発生、特殊な硝子膜フィルターを用いる方法がある。巡回流式発生器では、オゾン発生装置のガスを循環水と混合させ、マイクロバブルを製造する。マイクロバブル発生装置では高圧水を流し、オリフィスを介してガスを真空圧下で吸収する。バブルジェット(登録商標)、微細液滴噴霧などの方式も開発されている。

10

【0017】

応用技術に関しては、特許文献9では、ナノバブル及びマイクロバブルにより汚濁水を浄化するナノバブル利用汚濁水浄化方法が、特許文献10では除菌可能な水耕栽培装置および水耕栽培方法、特許文献11では冷却塔における冷却水にオゾンマイクロナノバブルを含有させる冷却水改質方法が開示されている。その他、船舶運航抵抗の低減、ウィルスの不活性化、食品分野、農業分野、養殖畜産における水質浄化、医療分野においては造影剤、治療(ドラッグデリバリー)などが検討されている。

20

【0018】

製造方法に関しては改良すべき点があった。即ち、オゾン、酸素ガスを水に溶解させる方式では、大きい気泡のまま、溶解せずに放出される割合が大きく、オゾンガスについてはこれを除外する装置を付加する必要が生じ、不都合である。したがって、オゾンナノバブルとして簡便に合成できる方法の開発は有意義である。

【0019】

上記のように、水電解では水素、酸素のナノ気泡、マイクロ気泡の存在は報告されているが、電解によりオゾンナノ気泡、マイクロ気泡が合成できるかについては知られていない。また、適切な電極材料について、これまでに報告されていない。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0020】

【特許文献1】特開平9-268395号公報

【特許文献2】特開平8-134677号公報

【特許文献3】特開2006-346203号公報

【特許文献4】特開2005-246294号公報

【特許文献5】特開2005-246293号公報

40

【特許文献6】特開2007-275089号公報

【特許文献7】特開2007-38149号公報

【特許文献8】特開2006-280183号公報

【特許文献9】特開2007-10572号公報

【特許文献10】特開2008-206448号公報

【特許文献11】特開2007-326031号公報

【非特許文献】

【0021】

【非特許文献1】J. Electrochem. Soc., 132, 367(1985)

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0022】

微細気泡を合成する方法は上述のように各種報告があるが、電気分解によりオゾン微細気泡を合成できることが確認されてはいなかった。ダイヤモンド電極はオゾンガス発生に適しているが、微細気泡を多量に合成できるかについてはこれまで報告がなく、該方法で合成したオゾン水を長期に亘って保存すること、また微細気泡を用いた応用など提案されたことはなかった。

【0023】

本発明は、水溶液を電気分解し、水溶液にオゾン微細気泡を多量に合成できる電解製造方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0024】

本発明は、導電性ダイヤモンド陽極が設置された電解セルに、電解質を含有する水溶液を供給して電気分解を行って、オゾン微細気泡（ナノバブルと称することもある）が溶解した電解水を製造する方法において、電流密度を $0.01 \text{ A/cm}^2 \sim 0.5 \text{ A/cm}^2$ として電気分解を行うことにより、平均粒径が $10 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ のオゾン微細気泡を 0.02 mM 以上含有する電解水を製造する方法であり、原料である電解液について、炭酸イオン、重炭酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、塩化物イオン、過塩素酸イオン、水酸イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンのうち、少なくとも1つ以上の電解質を含有し、それらの濃度範囲が $0.1 \sim 1000 \text{ mM}$ であることが好ましい。

20

【0025】

更には、陽極室におけるオゾン微細気泡を溶解した電解水の合成と同時に、陰極室で水素微細気泡を含有する電解水を合成することも可能である。

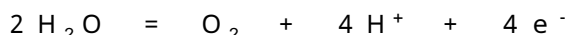
【0026】

以下本発明方法に使用する各要素に関し説明する、

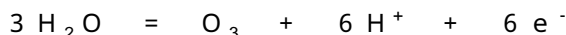
【0027】

[電極反応]

電解セルでの陽極反応は、



の酸素発生が進行するが、触媒、電解条件によって、



のオゾンが生成し、これを溶解したオゾン水が合成できる。

30

【0028】

[電流密度]

一般的に電流密度が大きいほど、オゾンの電流効率が增加するが、発熱による分解も促進される。

【0029】

本発明者らは、生成するオゾン微細気泡への電流密度の影響を鋭意検討し、電流密度が $0.01 \text{ A/cm}^2 \sim 0.5 \text{ A/cm}^2$ 内にあると、平均粒径が $10 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ のオゾン微細気泡を 0.02 mM 以上含有する電解水を製造できることを見出した。電流密度が、前記範囲より小さくても大きくてもオゾン微細気泡の生成効率が極端に低下する。

40

【0030】

更に電流密度が下限値より小さいと、電流効率が小さくなり、 C_{NB} も 1 ppm 以下となり、実用に適さない。上限値より大きいと、温度の増大があり、電流効率の低下、電極原単位の増加を招き、また、電極が短寿命となるため、実用的でない。

【0031】

[他の電解条件]

電解は常圧で行っても良いが、更に高濃度のオゾン微細気泡を得るために、高圧下で電解を行うことが好ましい。

【0032】

50

温度は低いほど電極におけるオゾンの電流効率が増加し、また、溶解度も増加するが、セル電圧の増加要因でもあるため、溶液の温度は5 ~ 60 が好ましい。

【0033】

[陽極材料]

陽極基材としてはチタン、ニオブなどの弁金属、その合金、シリコンに限定される。ダイヤモンドは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、電極材料として有望とされている。ダイヤモンド電極は水の分解反応に対しては不活性であり、酸化反応では酸素以外にオゾン、過酸化水素の生成が報告されている。触媒は陽極の一部に存在すればよく、前記基材の一部が露出していても支障ない。

【0034】

導電性ダイヤモンド電極を製造するために代表的な熱フィラメントCVD法について説明する。炭素源となるメタン CH_4 など炭化水素ガス、或いはアルコールなどの有機物を用い、CVDチャンパー内に水素ガスと共に送り込み、還元雰囲気を保ちながら、フィラメントを熱し、炭素ラジカルが生成する温度1800 ~ 2400 に加熱にする。このときダイヤモンドが析出する温度(750 ~ 950)領域に電極基材を設置する。水素に対する炭化水素ガス濃度は0.1 ~ 10 vol%、圧力は20 hPa ~ 1013 hPa (1気圧)である。

【0035】

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 ~ 100000 ppmであり、更に好ましくは100 ~ 10000 ppmである。原料化合物にはトリメチルボロン(CH_3)₃Bを用いるが、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。電極基材の形状としては、板のみならず、粒子、繊維、板、穴明き板、棒などが可能である。

【0036】

電解によりオゾン微細気泡を製造するためには、電解により生じた過飽和なオゾン成分を素早く電極表面から除去することが好ましい。検討の結果、表面の凹凸粗さが小さいほど、平滑であるほど、微細な気泡が合成できることを確認できた。電極表面の粗さとして、1 ~ 100ミクロンの範囲であることが好ましい。

【0037】

[陰極材料]

陰極反応は主に水素発生であり、水素に対して脆化しない電極触媒を使用することが好ましく、白金族金属、ニッケル、ステンレス、チタン、ジルコニウム、金、銀、カーボン、ダイヤモンドなどが好ましい。陰極基材としてはステンレス、ジルコニウム、カーボン、ニッケル、チタンなどに限定される。本発明方法に使用する装置では、いずれもオゾンや過酸化物が溶解した水と接触する配置となるため、酸化耐性に優れたものが好ましい。

【0038】

[膜材料]

電極反応で生成した活性な物質を安定に保つために中性隔膜やイオン交換膜が利用可能である。膜はフッ素樹脂系、炭化水素樹脂系のいずれでも良いが、オゾンや過酸化物耐食性の面で前者が好ましい。イオン交換膜は、陽極、陰極で生成した物質が反対の電極で消費されるのを防止するとともに、液の電導度の低い場合でも電解を速やかに進行させる機能を有するため、伝導性の乏しい純水などを原料として利用する場合には必須となる。材質としては、フッ素樹脂系、ポリイミド樹脂系が好ましい。

【0039】

[電解セル]

陽極、陰極及び電解質溶液からなる1室セルや、更に隔膜を含む2室セルを、電解セルとして使用でき、図1には2室セルを示した。電極間距離は0.1 mm ~ 50 mmが好ましく、0.1 mmから2 mm程度がより好適である。これより近いと接触により短絡が発生しやすく、これより遠いとセル電圧の増加を招く。各室には、電解液の供給口と排出口、

10

20

30

40

50

生成ガスの排出口が設けられている。製造された電解水は、セル室内に保存することも可能であるが、別途の容器に保存することが好ましい。タンク材質は電解水により侵されない材料を選択する。特に問題がなければPE樹脂などでよい。隔膜により陽極室と陰極室が区画された2室セルでは、陽極室よりオゾン微細気泡を含有する電解水を、陰極室より水素微細気泡を含有する電解水を同時に合成することができ、用途によっては優れた電解装置と云える。

【0040】

[原料水]

溶解によりイオンが生じる溶質、例えば塩化ナトリウム等を添加し、また必要に応じpH調整のための酸を添加した水(原料水)を、電気分解することによってオゾン微細気泡を溶解した電解水が得られる。

10

【0041】

前記原料水は、炭酸イオン、重炭酸イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、塩化物イオン、水酸イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、のうち、少なくとも1つ以上の電解質を含有し、それらの濃度範囲が0.1~1000mMであることが好ましい。これらのイオンは気泡の合一を抑制する効果が知られており、微細気泡の合成濃度の程度に含まれていることが好ましい。この範囲より小さいと、抑制効果が期待できず、また、これより大きい範囲は、単に無駄な添加物となり、合成した溶液の実用性が劣ることになる。

【0042】

水道水、井戸水なども利用可能な原料水である。しかしながら伝導度が小さく、セル電圧に占める抵抗損失が無視できないため、上記の電解質を添加することが好ましい。また、水道水、井戸水、海水などの金属イオンを多く含む処理対象では、陰極表面に水酸化物或いは、炭酸化合物が沈殿し反応が阻害される恐れがある。また陽極表面にはシリカなどの酸化物が析出する。これを防ぐために、逆電流を適当な時間(1分から1時間)ごとに与えることにより、陰極では酸性化し、陽極ではアルカリ化するため、発生ガス及び供給水の流動により加速され、析出物の脱離反応が容易に進行する。

20

【0043】

濃度が上記より大きい場合、ナノバブル濃度の増加が期待できるが、生成した電解水を実用する場合に、希釈、あるいは、加えた電解質の除去などの工程が必要となり、かえって不便となる。

30

【0044】

[生成電解水]

従来から報告されているように、気泡の合一を抑制する電解質として、カチオンとしてカリウム、ナトリウム、リチウムイオンが、アニオンとして、水酸イオン、塩化物イオン、硝酸イオン、臭化物イオン、硫酸イオンなどが知られている。これらの電解質を選択し、合成される電解水中に残存することにより長寿命のナノ、マイクロバブル(オゾン微細気泡)が合成できる。微細気泡はこれらの気泡の合一を抑制する電解質の選択をしない場合でも合成できる。但し、塩化物イオンなどの電解により容易に酸化し、次亜塩素酸などを生成するイオンは、オゾン生成効率の低下を招くため、避けることが好ましい。一方で、微細気泡であるオゾン成分と次亜塩素酸を共存させた溶液を合成する場合には、塩化物イオンを低濃度溶解した原料水を用いることが可能である。これらの塩は電解により過酸化物が生成し、殺菌効果の残留性を担う機能も有している。

40

【0045】

合成した電解液は保存でき、用途に応じて利用可能である。微細気泡は溶液中で帯電しゼータ電位がpH依存性を有するため、pHを制御してオゾン殺菌力を制御することも可能である。即ち、対象とする物質、生物が正に帯電している場合、微細気泡を負に帯電させ、対象が負に帯電している場合、微細気泡を正に帯電させる。

【0046】

[電解水中のナノ・マイクロバブルの定量]

陽極室から取り出される電解液にヨウ化カリウムを入れ、チオ硫酸ナトリウムによる酸化

50

還元滴定を行い、溶解するオゾンの濃度および電流効率を算出する。このときのオゾン濃度を C_1 (mM) とする。また、採取した電解液を純水で5倍希釈した後、同様の測定方法にて濃度および電流効率を算出する。後者の濃度を C_5 (mM) とすると、ナノバブルの濃度 C_{NB} は下式にて見積もりが可能である。

【0047】

$$\frac{C_5}{5} - C_1 = C_{NB}$$

【0048】

オゾン濃度はKI法で測定した。UV法、インジゴ法などでも定量できる。本発明方法におけるオゾン微細気泡の濃度 C_{NB} は0.02 mM (1 ppm) 以上とする。これ以下の濃度では、実用的な効果が期待できない。

【発明の効果】

【0049】

本発明方法は、殺菌、消毒、脱色などの分野において、電解水装置の利用の拡大に寄与することが期待される。オゾン発生とナノバブル発生を1つの工程によって行うことで、装置の小型化、軽量化、低価格化が達成でき、実用化に大いに貢献できる。

【図面の簡単な説明】

【0050】

【図1】本発明方法に使用できる2室セルを示す概略縦断面図。

【発明を実施するための形態】

【0051】

以下、本発明を添付図面及び実施例に基づいてより詳細に説明する。

【0052】

図1は、本発明方法に使用できる2室セルを示す概略縦断面図である。

2室セル1は、パーフルオロスルホン酸系の陽イオン交換膜2により、陽極室3と陰極室4と区画されている。陽イオン交換膜2の陽極室3側には、弁金属製等の板状基体上に不純物をドーブさせた導電性ダイヤモンド層を被覆したダイヤモンド陽極5が間隔を空けて設置され、前記陽イオン交換膜2の陰極室側には間隔を空けて、板状陰極6が設置されている。

【0053】

陽極室3の下部及び上部には側方に向けて、それぞれ原料陽極水供給口7及び合成されたオゾン微細気泡溶解水取出口8が形成され、かつ陰極室4の下部及び上部には側方に向けて、それぞれ原料陰極水供給口9及び合成された水素ガス取出口10が形成されている。

【0054】

このセル1の陽極室3及び陰極室4に、原料陽極水供給口7及び原料陰極水供給口9から、電解質を溶解した原料水を供給しながら、電流密度が $0.01 \text{ A/cm}^2 \sim 0.5 \text{ A/cm}^2$ となるように通電する。これにより陽極室では、平均粒径が $10 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ のオゾン微細気泡が 0.02 mM 以上の濃度で合成され、同時に陰極室では、通常の水電解により水素ガスが発生する。得られたオゾン微細気泡を溶解する電解水は、オゾン微細気泡溶解水取出口8から取出され、所定用途に使用される。

【0055】

[実施例及び比較例]

【0056】

[実施例1]

陽極として、表面に導電性ダイヤモンド触媒(ホウ素ドーブ濃度 1300 ppm)層を形成したニオブ製の板状電極 ($5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) を用いた。隔膜としてイオン交換膜(デュポン製 Nafion 117、厚さ 0.2 mm) (Nafionは、デュポン社の登録商標である。)を用い、陰極として、白金 0.2 ミクロン をめっきにより形成させた板状電極 ($5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$) を用い、陽極室、陰極室の2室を有する電解セルを構築した。電解セルの各室には気体、液体の流路を設けた。NaOHでpH12に調整した 0.5 M の硝

10

20

30

40

50

酸ナトリウム水溶液を原料として、陽極室、陰極室の下部から毎分 35 mL にて供給した。電流密度を 0.1 A/cm^2 とし、温度を出口にて 25 に制御した。オゾンガスの水和した溶解分濃度 C_1 は 0.25 mM であり 5 倍希釈方法での濃度 C_5 が 1.8 mM であった。この差からナノバブルとしてのオゾン水濃度は 1.55 mM であった。ナノバブルに関する電流効率は 21% であった。

【0057】

[実施例 2]

電流密度を 0.4 A/cm^2 としたこと以外実施例 1 と同様に電解を行ったところ、オゾンガス溶解分濃度 C_1 は 0.2 mM であり、5 倍希釈方法での濃度 C_5 が 1.9 mM であり、この差からナノバブルとしてのオゾン水濃度は 1.7 mM であった。ナノバブルに関する電流効率は 5.5% であった。

10

【0058】

[実施例 3]

電流密度を 0.08 A/cm^2 としたこと以外実施例 1 と同様に電解を行ったところ、5 倍希釈方法での濃度 C_5 が 0.8 mM であり、ナノバブルに関する電流効率は 1.4% であった。

【0059】

[実施例 4]

電流密度を 0.01 A/cm^2 としたこと以外実施例 1 と同様に電解を行ったところ、5 倍希釈方法での濃度 C_5 が 0.02 mM であり、ナノバブルに関する電流効率は 2.7% であった。

20

【0060】

[比較例 1]

電流密度を 0.005 A/cm^2 としたこと以外実施例 1 と同様に電解を行ったところ、5 倍希釈方法での濃度 C_5 は測定限界以下であった。

【0061】

[比較例 2]

電流密度を 0.55 A/cm^2 としたこと以外実施例 1 と同様に電解を行ったところ、5 倍希釈方法での濃度 C_5 は 0.01 mM であった。

【0062】

[実施例 5]

NaOH で pH 12 に調製した 0.5 M の過塩素酸ナトリウムを用いたこと以外は実施例 1 と同様な電解を行ったところ、オゾンガス溶解分濃度 C_1 は 0.1 mM であり、5 倍希釈方法での濃度 C_5 が 0.3 mM であり、この差からナノバブルとしてのオゾン水濃度は 0.2 mM であった。ナノバブルに関する電流効率は 3.5% であった。

30

【0063】

また、陰極室からは、水素水が得られ、水素のナノバブルとして、水素ガス溶解濃度 1 mM 、5 倍希釈方法での濃度 3 mM が得られた。

【0064】

「実施例 6」

陽極として導電性ダイヤモンド触媒（ホウ素ドーブ濃度 1300 ppm ）を形成したシリコン製の板状電極（ $3.5 \text{ cm} \times 3.5 \text{ cm}$ ）を用いた。 0.01 M の炭酸ナトリウムを用い実施例 1 と同様な測定を行ったところ、電流密度 0.1 A/cm^2 で溶存オゾン濃度 C_1 は 0.3 mM であり、5 倍希釈方法での濃度 C_5 が 0.9 mM であり、ナノバブルに関する電流効率は 8% であった。

40

【0065】

[比較例 3]

陽極として、白金板を用いたこと以外は実施例 1 と同様のセルを組み立て試験したところ、オゾンガスの水和した溶解分濃度 C_1 は 0.01 mM であり、5 倍希釈方法での濃度 C_5 は計測できない程度の量であった。これより微細気泡の存在は確認できないほど少ない

50

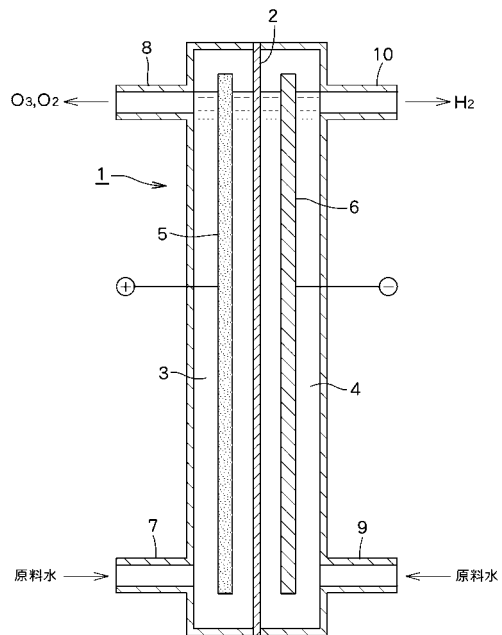
と推察された。

【符号の説明】

【 0 0 6 6 】

- 1 2室セル
- 2 陽イオン交換膜
- 3 陽極室
- 4 陰極室
- 5 ダイヤモンド陽極
- 6 板状陰極

【 図 1 】



フロントページの続き

(74)代理人 100161377

弁理士 岡田 薫

(72)発明者 菊地 憲次

滋賀県彦根市八坂町2500 公立大学法人滋賀県立大学内

(72)発明者 奥 健夫

滋賀県彦根市八坂町2500 公立大学法人滋賀県立大学内

審査官 越本 秀幸

(56)参考文献 特開2009-052105(JP,A)

特開2007-075674(JP,A)

特開2004-060011(JP,A)

特開2008-192630(JP,A)

青山敬 他, HBF₄水溶液およびH₂SO₄水溶液中におけるダイヤモンド電極上でのオゾン発生, ソ
ーダ工業技術討論会講演要旨集, 日本, 2002年11月28日, Vol.26th, Page.9-12

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25B 1/13

C25B 1/28

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)