

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05588

研究課題名(和文)革新的水電解システムによる超高濃度オゾン水生成技術の開発

研究課題名(英文) Production of ultra-high concentration ozone water using innovative water electrolysis technology

研究代表者

岡田 文雄 (Okada, Fumio)

工学院大学・先進工学部・教授

研究者番号：10345093

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、タンク内に溜めた水を繰り返し水電解装置に供給し、水を何度も繰電解する「リサイクル水電解法」を考案し、装置の試作とオゾン水生成実験を行った。その結果、タンクからオゾン水を抜き出さない「バッチ式」の運転により 159 mg/L、0.1 L の流量でタンク内のオゾン水を抜き出す「連続式」の運転により 112 mg/L の超高濃度オゾン水の生成に成功した。また、水素水の生成についてもリサイクル水電解法を応用し、「バッチ式」の運転により 2.4 mg/L、また、0.6 L/min の流量で水素水をタンクから抜き出す「連続式」の運転により 1.7 mg/L の過飽和水素水の生成にも成功した。

研究成果の概要(英文)：We developed a "recycled water electrolysis system" in which water stored in a tank was repeatedly supplied to a water electrolysis cell and electrolyzed to produce highly concentrated ozone water. Manufacture of the apparatus and ozone water production experiments were carried out in this study. As a result, the concentrations of ozone water reached as high as 159 mg/L in the batch operation and 112 mg/L in the extraction operation at a formation rate of and 0.1 L/min. Also, the system was applied for the generation of concentrated and super-saturated hydrogen water. The supersaturated hydrogen water had dissolved H₂ concentration of 1.7 mg/L and was withdrawn from the tank at a flow rate of 0.6 L/min. The dissolved H₂ concentration increased to 2.4 mg/L in batch operation.

研究分野：電気化学

キーワード：オゾン水 水素水 水電解 リサイクル 超高濃度 気液ミキサー

1. 研究開始当初の背景

オゾン水は、フッ素に次ぐ強力な酸化力を有する・OHラジカルを生成し、また、有害な副生成物を発生せず、さらに使用後の O_3 は酸素と水に戻るため、環境に負荷を与えない殺菌・洗浄剤として様々な分野での利用が期待されている。特に、小型で安価な水電解法でオゾン水を生成する研究が盛んである。しかし、水電解法によるオゾン水生成では、本研究室が報告した 70 mg/L の濃度が最高であり、フォトリスグラフィのエッチング工程やプラスチックへのメッキ前処理工程等で利用可能な 150 mg/L を上回る超高濃度オゾン水の生成は実現されていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、革新的な水電解技術を開発することにより、半導体製造プロセスやメッキ工程における酸やアルカリ洗浄液を代替できる 150 mg/L 以上の超高濃度オゾン水の生成技術を確認することを目的とした。また、半導体基板や部品の洗浄に用いられる水素水を 1 mg/L 以上の濃度で生成することを目指した。

3. 研究の方法

(1) 水電解装置の改良

これまでに開発した新型水電解セルに対して ①高圧水電解、②電極面積の増加・大型化、③酸素富化水の供給、④B-ドーパダイヤモンドメッシュ電極の利用、という4つの新技術を加えた革新的な水電解システムを開発することにより、半導体製造プロセスにおける酸やアルカリ洗浄液を代替できる 150 mg/L 以上の超高濃度オゾン水の生成技術を確認することを目指した。

(2) リサイクル水電解プロセスの開発

しかし、上記の改良手段では 150 mg/L のオゾン水生成を達成できなかったため、新しい水電解プロセスを考案して高濃度化を図った。このプロセスは、タンク内に溜めた水を繰り返し水電解装置に供給し、オゾン水を何度も電解する「リサイクル水電解法」である。

4. 研究成果

(1) 水電解装置の改良

①高圧水電解

電極面積が $2 \times 4 \text{ cm}^2$ の小型水電解セルを用い、ポンプでアノード水を加圧供給してオゾン水の製造を行った実験結果を図1に示す。

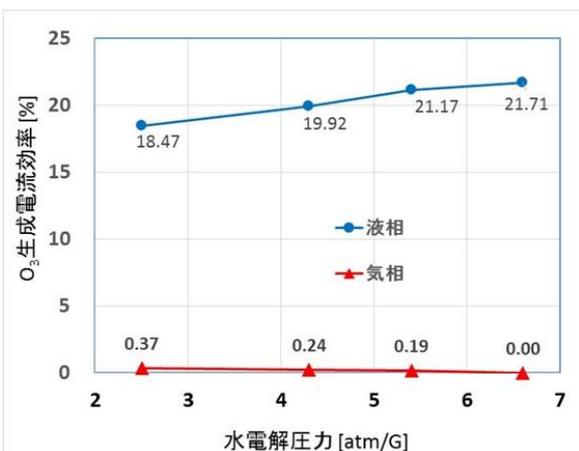


図1 水電解圧力と O_3 生成電流効率の関係

この実験ではアノード水流量を 0.6 L/min 、電流を 4 A (0.5 A/cm^2) に固定し、アノード水の圧力のみを $2.5 \sim 6.6 \text{ atm/G}$ の範囲で変化させてオゾン水を製造した。その結果、アノード水の圧力の上昇と共に気相 O_3 生成の電流効率が低下し、 6.6 atm/G においては水電解セル出口部での $O_2 + O_3$ ガス (気泡) の発生量がゼロになった。即ち、新型水電解セルを加圧運転することにより、水電解セル内で発生した全ての O_2 と O_3 をアノード水中に溶解させることができた。このことから、気相オゾンが発生することなく安全にオゾン水を生成することがわかった[1]。しかし、高濃度化はできなかった。

②電極面積の増加・大型化

従来の水電解装置の電極面積は 8 cm^2 であった。そこで、電極面積を 18 cm^2 、 24 cm^2 、 50 cm^2 、とした大型水電解装置を試作してオゾン発生量を増加させることにより、オゾン水の高濃度化を図った。しかし、電極面積の増加に伴って、流体の偏流及び反応場である三相界面にガス溜まりが生じ、高濃度化にはつながらなかった。

③酸素富化水の供給

酸素富化水を供給することにより O_3 生成電流効率が数%向上したが、大幅な高濃度化はできなかった。

④B-ドーパダイヤモンドメッシュ電極の利用

タングステンメッシュに $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ のB-ドーパダイヤモンド (BDD) 薄膜を成膜した電極を用いて水電解を行った。その結果、図2に示すとおりアノード水中に O_3 と H_2O_2 の両方が溶解した促進酸化水を生成できることが明らかになった。このように、 30 mg/L の O_3 と 5 mg/L 以上の H_2O_2 を同時に生成したのは世界で初めてである。しかし、 H_2O_2 により O_3 が分解されてしまうため、高濃度オゾン水の生成はできなかった。

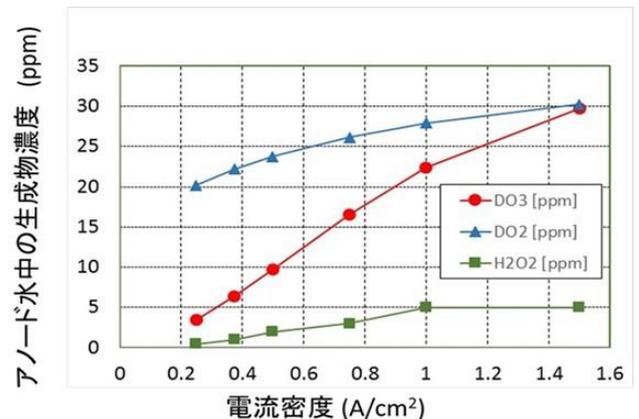


図2 BDD電極を用いて生成したアノード水中の溶存物質の濃度

(2) リサイクル水電解法

①超高濃度オゾン水の生成

この研究では、(1)の②項で試作した電極面積が 18 cm^2 の水電解セルを用いて、超高濃度オゾン水を生成する方法を種々検討した結果、タンクに溜めた水を水電解セルに繰り返し供給して電解し、オゾン濃度を徐々に高めていく「リサイクル水電解法」が適していることを見出した。これまでに、アノード水タンクに溜めた 2 L の純水を $1 \sim 1.5 \text{ L/min}$ の流速でリサイクルし、繰り返して水電することにより、高濃度のオゾン水が生成できることを確認した。

この装置のフローを図3に示す。オゾン水の温度が上昇すると水中へのオゾンの溶解度が低下するため、本装置ではオゾン水を冷却している。

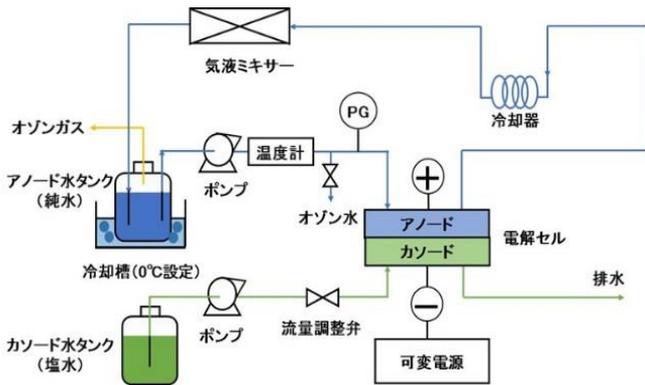


図3 リサイクル式オゾン水生成装置のフロー

この装置を用いて生成したオゾン水の濃度の経時変化を図4に示す。この図から、運転開始から6-10分後にオゾン水の濃度が最大となり、バッチ式運転で140 mg/L、0.1 L/minでの連続抜き出し式運転で90 mg/Lの超高濃度オゾン水を生成できたことがわかる。10分以上運転するとオゾン水の温度上昇のため、濃度が低下する現象が見られるものの、水電解法によってこのように高濃度なオゾン水の生成に成功したことは、世界で初めてである。

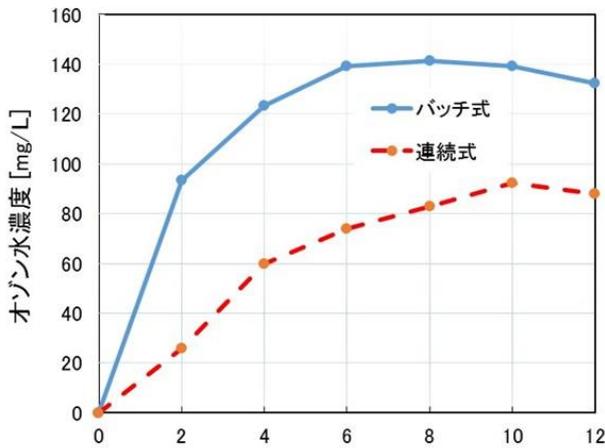


図4 リサイクル水電解時のオゾン水濃度の経時変化

しかし、平成28年度はフォトリソグラフィーのエッチング工程等で要求される 150 mg/L 以上の濃度のオゾン水を生成することができなかった。そこで、このリサイクル水電解装置におけるオゾンの物質収支を解き、オゾン水濃度の経時変化を予測するシミュレーターを開発して、オゾン水の更なる高濃度化に必要な装置の要件と運転条件を検討した。このシミュレーターは、

- (a) 水電解セルで生成するオゾン
 - (b) 気液平衡によりタンクから放出されるオゾンガス
 - (c) 水中での自己分解で消失するオゾン
 - (d) オゾン水として抜き出されるオゾン
- という4つのオゾンの生成・消滅のプロセスを数理モデル化して、タンク内のオゾン水濃度の経時変化を予測するダイナミック・シミュレーターであり、図7の2

種類のオゾン水生成方法（バッチ式と連続式）について、オゾン水濃度の経時変化を精度良く再現することができた。

これを用いて、150 mg/L以上のオゾン水を得るための条件を算出した結果、次の3点の改良が必要であることがわかった。

- (a) リサイクル流量を4 L/min以上にできる大型ポンプの使用
- (b) 電流値を40 A以上にできる大型直流電源と大型水電解セルの使用
- (c) オゾン水の温度を10℃程度に冷却するための大容量チラーの導入

これまでに、 $5 \times 10 \text{ cm}^2$ の大型水電解セルのオゾン生成特性を評価したが、10 L/minのアノード水流量下で24%を上回るオゾン生成電流効率が得られており、オゾン水の超高濃度化を達成できる目途が立った。また、①～③の条件を満たす大型水電解システムの試運転をしたところ、バッチ式運転で159 mg/L、0.1 L/minの連続抜き出し式運転で112 mg/Lのオゾン水を生成することができた。バッチ式運転で生成した超高濃度オゾン水の写真を図5に示す。この図から、オゾンの赤色領域での光吸収によりタンク内のオゾン水と気相オゾンが青く見えており、超高濃度オゾン水でのみ見られる「オゾンプール」になっていることがわかる。



図5 アノード水タンク中の超高濃度オゾン水（159 mg/L）
（オゾン水及び気相のオゾンがオゾンプールを呈している）

なお、アノード水を繰り返し電解すると、電極から溶出するPtや塩水由来の Cl^- 等の不純物がオゾン水中に蓄積し、オゾン水の電気伝導度が3桁増加するとともに、pHが3程度まで低下する。また、 Cl^- の酸化により ClO_2 が徐々に生成することがわかってきた。このように不純物がコンタミしてpHが低下したオゾン水は、半導体洗浄プロセスには適さない可能性がある。そこで、本研究室ではオゾン水の高濃度化と同時に不純物の混入を防止できる装置の開発にも取り組んでおり、これまでに不純物の混入が無い状態で80 mg/Lのオゾン水を生成することに成功している。

② 超高濃度水素水の生成

1 mg/L 程度の高濃度水素水と超音波を併用して半導体基板を洗浄すると、基板に付着させたアルミナ微粒子を95%以上除去できると報告されている [2]。一方、水電解法でオゾン水を生成する際、オゾン生成極の反対側（陰極）では、水素が発生する。そこで、本研究室では2015年度から水電解時に生成する水素をカソード水中に溶かして水素水を生成する研究も始めた。

水素水を生成する場合には、陰極側に塩水ではなく純水または水道水を供給する。塩水を用いないので陽極のPt触媒電極が酸化されてオゾンの生成効率は低下するものの、水素の生成効率には影響は無い。また、オゾンを全く生成しない（安全な）条件で水素水を得たい場合には、アノードにIrO₂電極を使えば良いことも把握した。気液ミキサーと電極面積が3 x 6 cm²の小型水電解セルを併用して水素水の生成を試みた結果、流量を0.6 L/min とした場合、溶存水素濃度が1.7 mg/Lという過飽和水素水を生成できることが明らかになった。

高濃度水素水生成の例として、0.6 L/minの流量で生成した水素水の濃度を図6に示す。この図から、リサイクル水電解法により飽和濃度以上の水素水を生成できたことがわかる。

なお、本装置を用いて陰極に高流量で水道水を供給すると、カソード水のpHがほとんど上昇せずpH=7.5~8程度の中性的水素水が得られる。従って、硬度の低い日本の水道水であれば、電解によって生成するCaCO₃ や Mg(OH)₂等の物質を水素水中に完全溶解させることができるので、これらの物質が陰極上へ電析することはない。その結果、本装置では添加物を含まず、かつ、イオン交換や活性炭処理をしていない水道水を直接電解して水素水を生成する運転を長時間にわたって継続することができる。

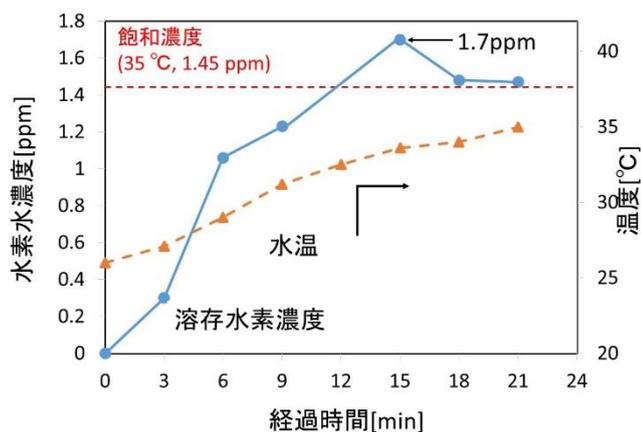


図6 リサイクル水電解時の水素水濃度の経時変化

③ 気液ミキサーの開発

従来、攪拌機等を用いずに無動力で気体を液体に溶解するためには、小さな穴やスリットが設置されたミキサー缶体中に気液混合流体を高速で流すことにより、気体を微泡化して乱流下で微泡と液体を混合する、という方法がとられていた。しかし、無動力で気体をマイクロバブルやナノバブルまでに分散させることは難しく、微泡化には限界がある。また、乱流攪拌をするため

には、ミキサー缶体の流路を狭くして気液の流速を上げることが必要である。その結果、ミキサー部での流体の圧力損失が大きくなるとともに気液の滞留時間が短くなり、大流量の気液の処理が難しい、という本質的な問題があった。

一方、本研究室では、オゾンや水素を高濃度に水中へ溶解させる研究を行っており、高性能な気液ミキサーを必要としていた。既存の気液ミキサーではこれを実現することが不可能であったため、独自に高性能の気液ミキサーの研究開発を始めた。4年間にわたって様々な構造の気液ミキサーを試作して評価したが、既存ミキサーを超える性能は得られなかった。悩み苦しんだ末に、従来の「気体を微泡化して乱流攪拌する」という方式を止め、発想を180°転換して「ミキサー内に気体溜まりを形成し、その中に微滴化した液体を低流速で流す」という図7の溶解方式の斬新なミキサーを考案した。その結果、圧力損失が非常に小さく、かつ、ガス溶解性能が既往の製品と比べて格段に高いという画期的な気液ミキサーを開発することができた。

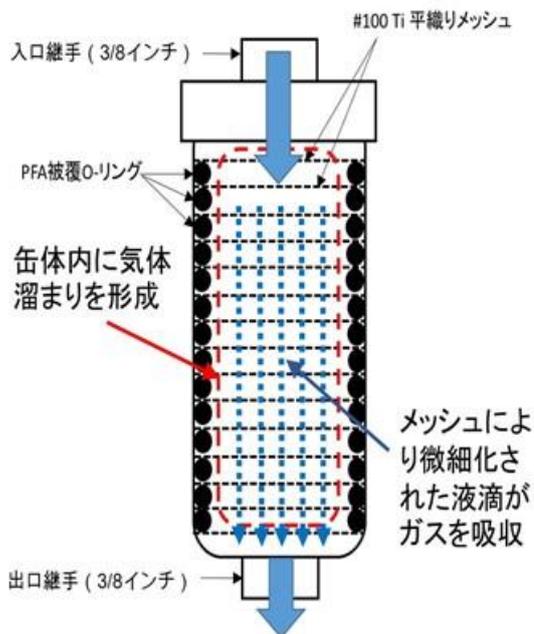


図7 新規気液ミキサーの断面構造と気液混合のイメージ

図8と図9に本ミキサーと米国ケニックス社の技術に基づいて製造販売されている代表的な気液ミキサーの性能比較結果を示す。この実験では、120 mL/min の酸素ガスを水道水中へ溶解し、溶存酸素濃度とミキサー部での圧力損失を計測した。これらの図から、溶存酸素濃度及び圧力損失の両面で本ミキサーは既存製品の代表とされる米国ケニックス社のミキサーを大きく上回っており、画期的な性能を有することが明らかとなった。

本ミキサーの試作品と実験データを技術展示会（イノベーションジャパン2017、東京）に出展したところ、企業から、水族館の水槽中の海水のオゾン処理、超純水システムで使用するガス類の溶解、プールの水のオゾン殺菌、野菜や果物の洗浄、など様々な分野で利用したいとの声が寄せられ、本技術に関する期待と要望が大きくなった。

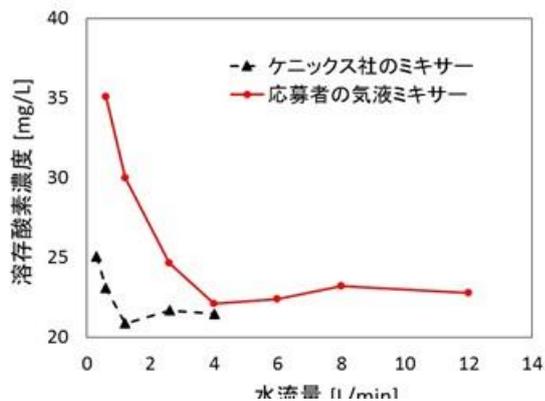


図8 本ミキサーの水流量と溶存酸素濃度との関係

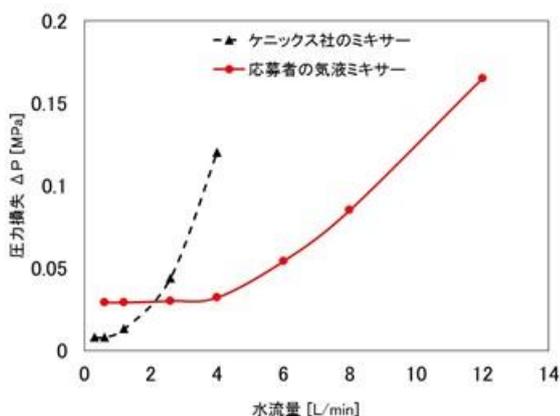


図9 本ミキサーの水流量と圧力損失との関係

<引用文献>

[1] F. Okada, T. Kato, K. Nagashima, D. Nozawa, and K. Naya; “Electrochemical Ozone Water Production with External Gas-Liquid Mixer”, *J. Chem. Eng. Jpn.* **51**(1), 6-15 (2018).

[2] 塚本和巳, IDMA Japan NEWS **43**, 7 (2001).

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

[1] F. Okada, T. Kato, K. Nagashima, D. Nozawa, and K. Naya; “Electrochemical Ozone Water Production with External Gas-Liquid Mixer”, *J. Chem. Eng. Jpn.* **51**(1), 6-15 (2018). 査読有

[学会発表] なし

[図書]なし

[産業財産権] (計6件)

○ 出願状況 (計6件)

名称：水電解装置、機能水の製造方法

発明者：岡田 文雄

権利者：工学院大学

種類：特許

番号：特開 2018-076575

出願年月日：2016年11月11日

国内外の別：国内

名称：水電解用触媒電極、水電解装置、水電解用触媒電極の製造方法

発明者：岡田 文雄

権利者：工学院大学

種類：特許

番号：特開 2018-076576

出願年月日：2016年11月11日

国内外の別：国内

名称：水電解装置、水素水の製造方法

発明者：岡田 文雄

権利者：工学院大学

種類：特許

番号：特開 2018-076577

出願年月日：2016年11月11日

国内外の別：国内

名称：水電解装置、水素水の製造方法

発明者：岡田 文雄

権利者：工学院大学

種類：特許

番号：特開 2018-076578

出願年月日：2016年11月11日

国内外の別：国内

名称：水電解装置、機能水の製造方法

発明者：岡田 文雄

権利者：工学院大学

種類：特許

番号：特開 2018-076579

出願年月日：2016年11月11日

国内外の別：国内

名称：気液混合装置

発明者：岡田 文雄

権利者：工学院大学

種類：特許

番号：特願 2017-165651

出願年月日：2017年8月30日

国内外の別：国内

○ 取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

https://www.youtube.com/watch?v=hQ_KYWnn5vs

<https://www.kogakuin.ac.jp/faculty/department/ae/ce/ecce/1303.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

岡田 文雄 (OKADA, Fumio)

工学院大学・先進工学部 教授

研究者番号：10345093

(2)研究分担者 なし

(3)連携研究者 なし

(4)研究協力者 なし