

— Note —

アルカリ性電解水中の水素ナノバブルの挙動

竹ノ内敏一*, 佐藤 運海^a, 西尾 康明^b

*新光電気工業株式会社 (〒 383-0014 長野市北尾張部36)

^a信州大学教育学部 (〒 380-8544 長野市西長野6-口)^b高橋金属株式会社 (〒 526-0105 滋賀県長浜市細江町 864-4)

Behavior of Hydrogen Nanobubbles Generated in Alkaline Electrolyzed Water

Toshikazu TAKENOUCHI,* Unkai SATO,^a and Yasuaki NISHIO^b

* Shinko Electric Industries Co., Ltd. (36 Kitaowaribe, Nagano-shi, 381-0103, Japan)

^a Faculty of Education, Shinsyu University (6 Nishi-nagano, Nagano-shi, 380-8544, Japan)^b Takahashi Metal Industries Co., Ltd. (864-4 Hosoe-cho, Nagahama-city, Shiga 526-0105, Japan)

Received June 26, 2008 ; Accepted May 8, 2009

The size, size distribution, and stability of hydrogen nanobubbles generated in the catholyte of a potassium carbonate solution, *i.e.*, alkaline electrolyzed water, were determined using a dynamic light scattering method. Results show the following: 1) Hydrogen nanobubbles existed stably for 24 h in the closed system. The average size of the nanobubbles 5 h after their generation was 160 nm. It was 184 nm after 24 h. Some of them combined to form 5~10 μm diameter bubbles. 2) In an open system, hydrogen nanobubbles were present even after 24 h; the Ostwald ripening phenomenon was observed. That is, although some nanobubbles dissolved and vanished into the solution by ripening, others grew to over a micrometer. Therefore, their distribution range widened during ripening.

Key Words : Alkaline Electrolyzed Water, Dynamic Light Scattering Method, Hydrogen Nanobubbles, Ostwald Ripening

1 緒言

Kikuchiらは、希薄な電解質水溶液を電気分解して得られるカソード水（アルカリ性電解水）中における溶存水素について、飽和濃度以上では分子状に溶解している溶存水素とコロイド状の微小水素気泡が共存することを明らかにした¹⁾。さらに、微小水素気泡はナノサイズの気泡（水素ナノバブル）であり、水素ナノバブルの濃度は溶存するイオン種の濃度、種類およびイオン強度に依存することを明らかにした²⁾。陰極界面で生成する水素気泡の大きさやその挙動については多くの報告があり、電解条件によるが、おおよそ1~6時間で微小水素気泡は消滅すると言われている³⁾。そのため、アルカリ性電解水は生成後ただちに使用するのが好ましいと考えられている。

近年、水素ナノバブルへの関心が高まり、今後、様々な分野への応用が期待されている。著者らは、水素ナノバブルを含むアルカリ性電解水の工業用途への応用を検討している。工業用途の電解装置では、装置が大型である等の理由で、アルカリ性電解水は必ずしも *in situ* で使用できるとは限らない。そこで、本研究では、既報^{1,2)}とは異なる工業用途の電解装置を用い、この場合においてもアルカリ性電解水中に水素ナノバブルが存在するのか、さらに、その水素ナノバブルが5時間、24時間経過後においても安定に存在するのか、動的な光散乱法を用いて水素ナノバブルの挙動を調べたので、その

結果を報告する。

2 実験

2.1 試薬、試料および装置

電解質には炭酸カリウム（和光純薬工業、試薬特級）を使用し、電解時は0.01 wt%水溶液として使用した。純水は、抵抗率16 M Ω cm以上のものを使用した。アルカリ性電解水生成のための装置は電解水生成機（高橋金属、Espax）を使用した。同装置には、連続生成タイプの円筒型電解槽が用いられている。隔膜には中性のメンブランフィルター（ジーエス・ユアサ、ユミクロン）が使用されている。陽極には円筒形チタンに白金皮膜（田中貴金属、めっき厚1 μm ）を施したものを、陰極には円筒形ステンレス製が用いられている。電極面積は陽極、陰極それぞれ922 cm²、1063 cm²である。隔膜と電極間の距離は10 mmである。電解槽の構造をFig. 1に示す。電解条件は、電圧60 V、電流15 A、流量3 dm³ min⁻¹、電流密度2 A dm⁻²、流速2.7 cm sec⁻¹である。水溶液のpH、酸化還元電位、および溶存水素濃度の測定には、それぞれpH計（堀場製作所、F-22）、ORP計（東興科学研究所、TRX-90）、および溶存水素計（東亜ディーケーケー、DH-35A）を使用した。水素気泡の粒径・粒度分布測定には動的な光散乱光度計（大塚電子、FDLS-3000）を使用した。本装置の光源は波長523 nmの半導体励起固体レーザー、検出器は冷

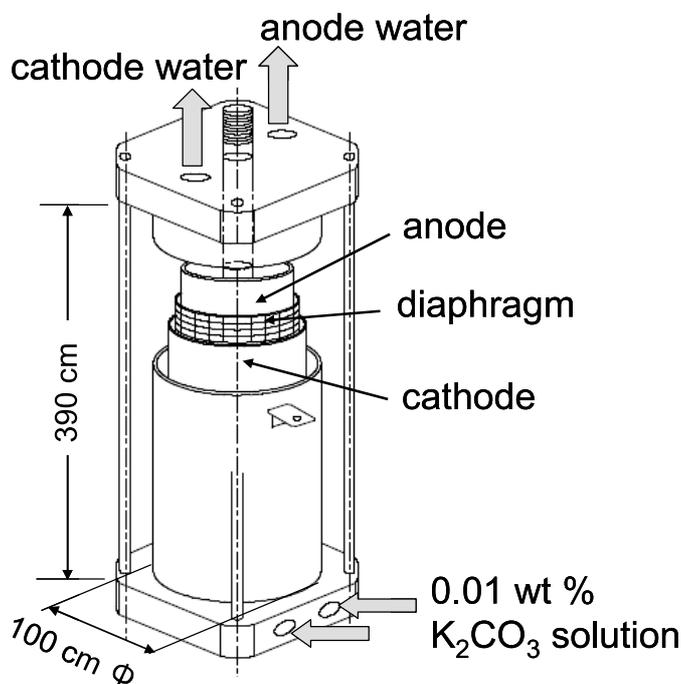


Fig. 1 Schematic diagram of electrolytic apparatus.

却型光電子増倍管である。測定は、試料セル温度25℃、測定角度90°で行った。

2.2 水素ナノバブルの測定

レイリーによる光散乱の理論では、光散乱強度は波長の4乗に反比例するため、ナノメートルオーダーの粒子径を測定するには波長の短いレーザー光が用いられる⁴⁾。本研究では、光源に523 nmのレーザー光を用いた。波長が従来の780 nmに比べて短波長になり、検出感度は50~100倍向上するとされる。そのため、水素ナノバブルの挙動がより明らかになると考えられる。動的な光散乱測定は、アルカリ性電解水生成後5時間および24時間経過後に行なった。アルカリ性電解水は、活栓付きフラスコにヘッドスペースの無い状態で遮光して室温にて保存したもの（閉鎖系）と、活栓をしないで開放状態で室内に保存したもの（開放系）を試料として用いた。なお、5時間後のみ閉鎖系の試料で測定を行なった。

3 結果と考察

3.1 アルカリ性電解水の特性

炭酸カリウムのアルカリ性電解水の特性を Table 1 に示す。アルカリ性電解水の酸化還元電位は、電気分解を行っていない水溶液に比べて著しく低く、溶存水素濃度は高い値を示した。ネルンストの式によれば、pHと水素発生電位は、 $E_H = -RT/2F \ln P_{H_2} - 0.059 \text{ pH}$ である。25℃、1気圧では、 $E_H = -0.059 \text{ pH}$ の関係にあり、測定結果は関係式をほぼ満たしている。また、アルカリ性電解水の酸化還元電位の経時変化を Fig. 2 に示す。生成後4時間まではほとんど変化が見られないが、5~6時間後に急激に上昇することがわかる。この原因は、溶存水素濃度が減少することによるものである。

3.2 アルカリ性電解水中の水素ナノバブルの挙動

アルカリ性電解水が生成してから5時間後、閉鎖系での水素ナノバブルの粒度分布を Fig. 3 の A に示す。平均粒径は160 nmで、このときの溶存水素濃度は1.20 mg dm⁻³であっ

Table 1 Characteristics of alkaline electrolyzed water and 0.01 wt % K₂CO₃ aqueous solution.

	Alkaline electrolyzed water	0.01wt % K ₂ CO ₃ aqueous solution
pH	11.90	10.50
Redox potential / mV vs. SHE	-690 *	370
Dissolved hydrogen / mg dm ⁻³	1.20 *	0.00

* Measured in 10 min after electrolysis

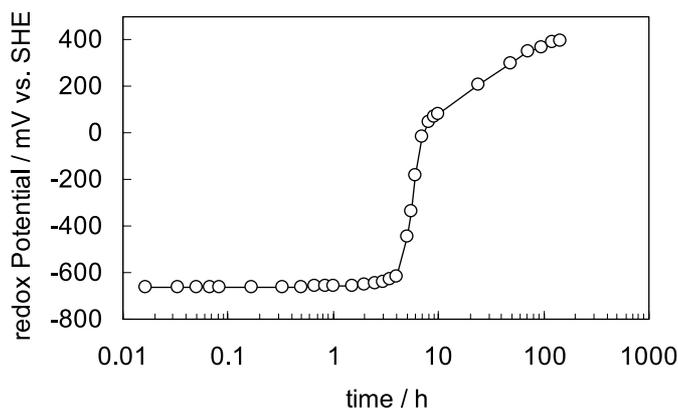


Fig. 2 Change in redox potential with elapsed time after electrolysis of 0.01 wt % K₂CO₃ alkaline electrolyzed water.

た。Bは閉鎖系における24時間後の分布で、平均粒径は184 nm、溶存水素濃度は0.98 mg dm⁻³であった。同時に、5~10 μmの大きさのマイクロバブルも生成しており、これは、水素ナノバブルの一部が結合してマイクロメートルサイズの気泡を生成した結果であると考えられる。閉鎖系においては、ナノバブルはわずかにその大きさを増し、溶存水素濃度はわずかに減少したものの、24時間経過後においても安定して存在していることがわかる。Cは開放系における24時間後の分布を示す。3つのピークが見られ、それぞれの平均粒径は13、128および1349 nmであった。この現象はオストワルドライピングの結果と考えられる。すなわち、水素ナノバブルは、開放系では熟成によってサイズが縮小して水溶液に溶解して消滅するものと、膨張して拡大する分布に向かう粒子径変化が観察され、同時に、その分布が拡大する現象が観察された。なお、このときの溶存水素濃度は0.20 mg dm⁻³であった。アルカリ性電解水中では、飽和濃度以上では溶存水素とコロイド状微小水素気泡が共存する¹⁾。電解で生成した水素気泡は、電解条件によるが、1~6時間で消滅すると考えられている³⁾。しかし、24時間経過後においても、アルカリ性電解水中には水素ナノバブルが存在することが明らかになった。

以前著者らは、貯留式電解装置を用いて、アルカリ性電解水中に存在する水素気泡の大きさとその粒度分布を動的な光散乱法により測定した⁵⁾。その結果、マイクロメートル・ナノメートルサイズの水素気泡が観測された。しかし、1時間ほどで水素気泡は観測されなくなった。この現象は、水素ナノバブルの消滅にあると考えられる。水素ナノバブルの安定性は、

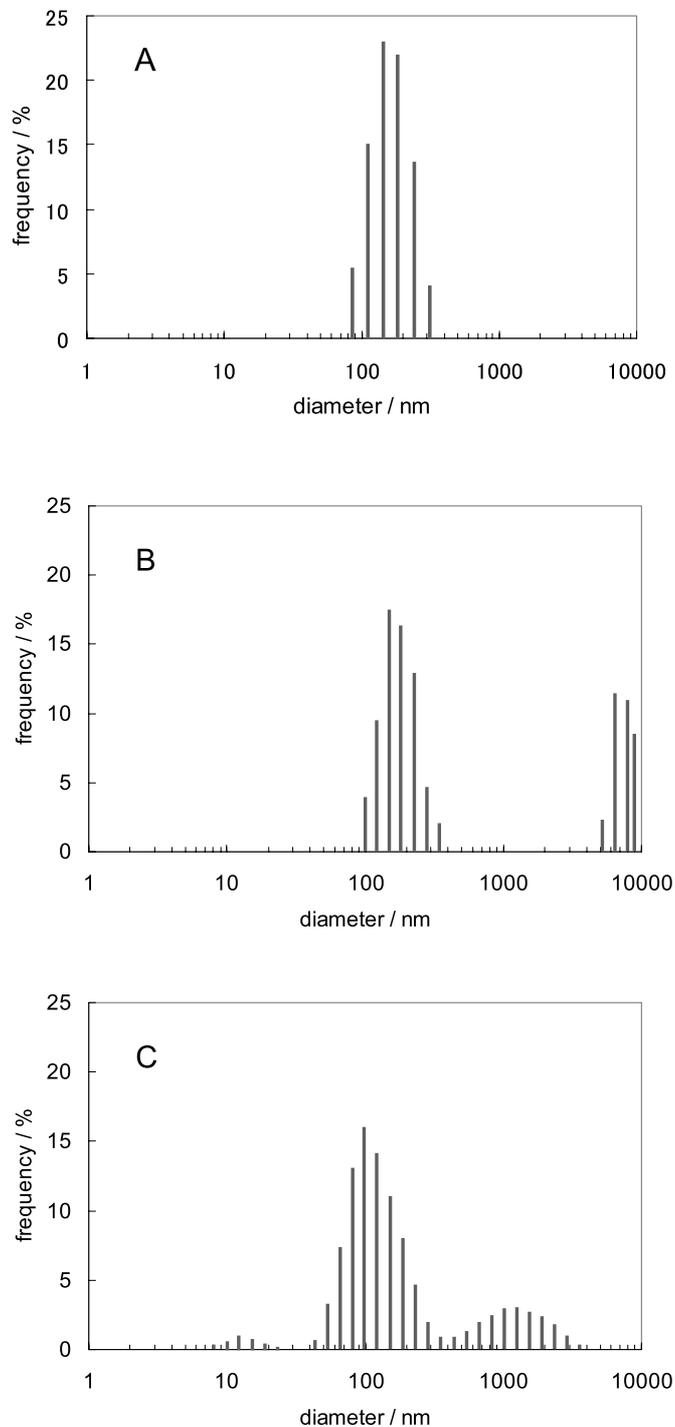


Fig. 3 Distribution of hydrogen bubble sizes in the alkaline electrolyzed water.

Measured after electrolysis, A: 5 hours, closed system, average size (ave.) 160 nm, B: 24 hours, closed system, ave. 184 nm, C: 24 hours, open system, ave. 13, 128 and 1349 nm.

電解条件や電解質の種類によって異なることが報告されている²⁾. そのため, アルカリ性電解水中の水素ナノバブルを安定に存在させるための電解条件の最適化が課題である.

4 結論

動的光散乱法を用いて, 炭酸カリウム水溶液を電気分解して得られるアルカリ性電解水中の水素ナノバブルの挙動を調べた. その結果, 以下のことが明らかになった.

- 1) 水素ナノバブルは, 閉鎖系では24時間安定に存在する. 平均粒径は, 生成後5時間では160 nm, 24時間では184 nmに成長するとともにナノバブルが結合して5 - 10 μm の気泡が生じた.
- 2) 開放系では, 水素ナノバブルは24時間後も存在し, 気泡の分布は, 熟成によって縮小して水溶液中に溶解し消滅するものと膨張して拡大するものとに分かれ, 同時に, その分布が拡大する方向に向かうオストワルドラップニング現象が観察された.

謝 辞

本研究を行なうにあたり, 水素ナノバブルの粒径・粒度分布の測定には, 大塚電子(株)笹一志氏, 橋本光明氏のご協力を頂きました. ここに感謝の意を表します.

文 献

- 1) K. Kikuchi, H. Takeda, B. Rabolt, T. Okaya, Z. Ogumi, Y. Saihara, and H. Noguchi, *J. Electroanalytical Chemistry*, **506**, 22, (2001).
- 2) K. Kikuchi, Y. Tanaka, Y. Saihara, M. Maeda, M. Kawamura, and Z. Ogumi, *J. Colloidal and Interface Science*, **298**, 914, (2006).
- 3) K. Kikuchi, *Mizu no Tokusei to Atarashi Riyo Gijutsu*, N.T.S., Tokyo, p.24 (2004) [in Japanese].
- 4) Y. Mori, H. An, K. Endo, K. Uchiyama, K. Sugiyama, H. Tsuchiya, and S. Ide, *J. Japan Society for Precision Engineering*, **54**, 2132, (1988) [in Japanese].
- 5) T. Takenouchi and S. Wakabayashi, *J. Applied Electrochemistry*, **36**, 1127, (2006).