

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5996720号  
(P5996720)

(45) 発行日 平成28年9月21日(2016.9.21)

(24) 登録日 平成28年9月2日(2016.9.2)

(51) Int.Cl.

F25D 23/00 (2006.01)

F 1

F 25 D 23/00 302 Z

請求項の数 1 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2015-102214 (P2015-102214)  
 (22) 出願日 平成27年5月19日 (2015.5.19)  
 (62) 分割の表示 特願2012-154186 (P2012-154186)  
 の分割  
 原出願日 平成24年7月10日 (2012.7.10)  
 (65) 公開番号 特開2015-145783 (P2015-145783A)  
 (43) 公開日 平成27年8月13日 (2015.8.13)  
 審査請求日 平成27年5月19日 (2015.5.19)

(73) 特許権者 399048917  
 日立アプライアンス株式会社  
 東京都港区西新橋二丁目15番12号  
 (74) 代理人 110000279  
 特許業務法人 ウィルフォート国際特許事務所  
 (72) 発明者 佐藤 寿江  
 栃木県栃木市大平町富田800番地 日立アプライアンス株式会社内  
 (72) 発明者 船山 敦子  
 栃木県栃木市大平町富田800番地 日立アプライアンス株式会社内  
 審査官 鈴木 充

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】冷蔵庫

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

食品を収容する貯蔵室を備える冷蔵庫において、  
 前記貯蔵室は、前後方向に移動可能な食品トレイを有しており、  
 前記貯蔵室内の二酸化炭素を増加させるための二酸化炭素増加装置を設け、  
 前記二酸化炭素増加装置は、前記貯蔵室に貯蔵された食品から発生する食品ガスを分解することで二酸化炭素を発生させるものであり、  
 前記二酸化炭素増加装置は、酸化タンゲステンの可視光応答型の光触媒層と、前記光触媒層に可視光を放出する光源と、前記光源からの光が食品に直接当たるのを抑制する不透明な支持部材と、を備えた、  
 冷蔵庫。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、冷蔵庫および食品保存方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

光触媒の酸化還元作用を利用する冷蔵庫は従来より知られている。第1の従来技術では、冷蔵庫の側面に光触媒装置を取り付ける(特許文献1)。第1の従来技術の光触媒装置は、二酸化チタンの薄膜からなる光触媒を担持し、光触媒反応表面を有する基体と、触媒

を照明可能に配置され、所定の可視光を放射する発光ダイオード素子（以下、LED）とを具備する。LEDは、青、緑、赤等の可視光（400 nm～800 nmの波長の光）と紫外線（360～400 nmの波長の光）とを主に放射する。第2の従来技術では、光触媒膜の主成分として、粒径10 nm以下の白金等の金属超微粒子が担持されたルチル形を含む酸化チタン微粒子を用いる（特許文献2）。その主成分とバインダー成分を基体上に設けて、光触媒膜を形成する。第2の従来技術では、その光触媒膜に対して、LEDから波長360～410 nmの光を照射する。第3の従来技術では、光触媒を備えるハニカム型のフィルタを用いて冷蔵庫内を脱臭する（特許文献3）。第3の従来技術では、可視光に反応する光触媒と酸化触媒との両方を光触媒として使用することで、メチルメルカプタンと二硫化ジメチルとの分解を促進している。第4の従来技術では、貯蔵室の温度が所定の温度域になると、LEDから紫外線を照射させる（特許文献4）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平9-941号公報

【特許文献2】特開2003-290664号公報

【特許文献3】特開2006-17358号公報

【特許文献4】特開2007-3021号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

光触媒反応では、臭気成分ガスと雑菌とを二酸化炭素および水に分解する。従来技術では、臭気成分ガスと雑菌を分解しただけで満足しており、分解生成物である二酸化炭素の有効利用について全く考慮していない。

【0005】

そこで、本発明の目的は、密閉構造を有する貯蔵室内の二酸化炭素を増加させて、食品の保存に利用できるようにした冷蔵庫および食品保存方法を提供することにある。本発明のさらなる目的は、密閉構造の貯蔵室内で光触媒反応を生じせしめることで、貯蔵室内の二酸化炭素濃度を高くし、その二酸化炭素によって貯蔵室内の食品の鮮度低下を抑制できるようにした冷蔵庫および食品保存方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決すべく、本発明に係る冷蔵庫は、食品を収容する貯蔵室を備える冷蔵庫において、貯蔵室は密閉構造を有しており、貯蔵室内の二酸化炭素を増加させるための二酸化炭素増加装置を設けている。

【0007】

二酸化炭素増加装置は、貯蔵室に貯蔵された食品から発生する食品ガスを分解することで二酸化炭素を発生させるように構成されてもよい。

【0008】

二酸化炭素増加装置は、光源と、この光源から入射する光線のエネルギーを利用することで食品ガスから二酸化炭素を生成させる光触媒と、を備えててもよい。

【0009】

光源から出力される光線が貯蔵室内の食品に照射されるのを抑制するための遮光部材を備えてよい。

【0010】

貯蔵室の圧力を減圧するための減圧装置を備えてよい。

【0011】

減圧装置により貯蔵室の圧力を所定圧まで低下させてから、二酸化炭素増加装置を作動させてよい。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

## 【0012】

- 【図1】本発明の実施形態に係る冷蔵庫の断面図である。
- 【図2】第1実施例に係る減圧貯蔵室の断面図である。
- 【図3】減圧貯蔵室の組立斜視図である。
- 【図4】減圧貯蔵室にLEDカバーを取り付ける前の状態を示す側面図である。
- 【図5】減圧貯蔵室にLEDカバーを取り付ける様子を示す側面図である。
- 【図6】減圧貯蔵室にLEDカバーを取り付け終わった様子を示す側面図である。
- 【図7】減圧貯蔵室にLEDカバーを取り付ける状態を示す拡大図である。
- 【図8】減圧貯蔵室にLEDカバーを取り付けた状態を示す拡大図である。
- 【図9】LEDカバーを取り付けた状態の減圧貯蔵室の上面図である。 10
- 【図10】LEDカバーにLED基板を取り付ける前の状態を示す拡大側面図。
- 【図11】LEDカバー内にLED基板を挿入した状態を示す拡大側面図。
- 【図12】LEDカバーにLED基板を取り付けた状態を示す拡大側面図。
- 【図13】LED基板取付け前のLEDカバーを裏側から見た斜視図。
- 【図14】LED基板が挿入されたLEDカバーを裏側から見た斜視図。
- 【図15】LED基板が取り付けられたLEDカバーを裏側から見た斜視図。
- 【図16】光触媒の形成されたガラス基板の周囲に取り付けられるパッキンの斜視図と断面図。
- 【図17】ガラス基板を取り付ける前のパッキンの様子を示す拡大断面図。
- 【図18】ガラス基板が取り付けられたときのパッキンの様子を示す拡大断面図。 20
- 【図19】ガラス基板の上にLEDカバーを取り付けたときのパッキンの様子を示す拡大断面図。
- 【図20】減圧貯蔵室の圧力の制御と光源の制御を示す処理のフローチャート。
- 【図21】光触媒反応により減圧貯蔵室内の二酸化炭素が増加し、食品の鮮度低下が抑制される様子を示す説明図。
- 【図22】減圧貯蔵室にアボガドを収容したときの、二酸化炭素およびエチレンガスの濃度変化が光触媒反応の有無で異なることを確認した実験のグラフ。
- 【図23】減圧貯蔵室に肉または魚を収容したときの、二酸化炭素および臭気成分ガスの濃度変化が光触媒反応の有無で異なることを確認した実験のグラフ。
- 【図24】減圧貯蔵室に収容されたホウレン草のビタミンC残存量の変化が光触媒反応の有無で異なることを確認した実験のグラフ。 30
- 【図25】減圧貯蔵室に収容されたブロッコリーのビタミンC残存量の変化が光触媒反応の有無で異なることを確認した実験のグラフ。
- 【図26】減圧貯蔵室に収容されたマグロの切り身のK値の変化が光触媒反応の有無で異なることを確認した実験のグラフ。
- 【図27】減圧貯蔵室に収容された牛肉の赤色度の変化が光触媒反応の有無で異なることを確認した実験のグラフ。
- 【図28】第2実施例に係る減圧貯蔵室の断面図である。
- 【図29】第3実施例に係る冷蔵庫の断面図である。
- 【図30】第4実施例に係り、二酸化炭素を増加させるための装置の構成を示す。 40
- 【図31】二酸化炭素増加装置をクーラーボックス等の密閉容器に入れて使用する様子を示す。
- 【図32】第4実施例に係り、密閉容器内に取り付けられた二酸化炭素増加装置に、密閉容器の外部に設けた太陽光発電装置から給電する構成を示す断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

以下、図面に基づいて、本発明の実施の形態を説明する。本実施形態では、以下に詳述するように、密閉された貯蔵室に食品を保存し、その食品を利用して貯蔵室の二酸化炭素を増加し、二酸化炭素により食品の鮮度低下を抑制する。

## 【0014】 50

二酸化炭素を増加させる方法の一例として、光触媒反応を利用できる。光触媒反応では、空気中の酸素、水素、水分を分解することで、反応性の大変高いラジカルを生成し、そのラジカルによって臭気成分ガスを分解したり雑菌を除去したりする。密閉された貯蔵室では食品の水分はラジカルの原料となり、食品の水分に由来するラジカルが臭気成分ガスの分解および除菌除去を行う。食品からの水分はラジカルの原料となるだけでなく、密閉された貯蔵室に閉じ込められて高湿環境を生成する。従って、食品が乾燥して風味が損なわれるのを抑制することができる。

【0015】

さらに、光触媒反応による酸化還元反応は、臭気成分ガスおよび雑菌を最終的に二酸化炭素と水に分解する。分解生成物である二酸化炭素および水は、密閉された貯蔵室内に閉じ込められる。一方の分解生成物である水分は、ラジカルの原料として再利用されると共に、高湿環境の維持にも役立つ。他方の分解生成物である二酸化炭素は、肉および魚の酵素反応を抑制したり、野菜の呼吸作用を低下させて劣化を防止したり、微生物の繁殖を抑制したりする。

10

【0016】

密閉された貯蔵室に食品を保存して光触媒反応を行うことで、食品からの臭気成分ガスおよび水分をラジカルの原料として利用でき、さらに、光触媒反応による分解生成物である二酸化炭素を食品の鮮度保持等に積極的に利用することができる。このように、密閉された貯蔵室の中で、光触媒反応による一次的な効果（臭気成分ガスの分解と除菌）と、光触媒反応の生成物である二酸化炭素による二次的な効果とを発生させて、食品の鮮度が低下するのを抑制することができる。

20

【0017】

そのため、本実施形態では、食品の収納時に密閉される貯蔵室24を備えた冷蔵庫において、冷蔵庫内の密閉された貯蔵室24の内部の部材または貯蔵室24を構成する他の部材に、紫外光または可視光応答型の光触媒71を設ける。さらに、光触媒71に可視光または紫外光を照射するための光源を、貯蔵室24または貯蔵室24の外部の部材20に設ける。

【0018】

貯蔵室24を大気圧よりも低い状態に保持すれば、貯蔵室24内の二酸化炭素濃度を通常の大気の二酸化炭素濃度よりも高めることができる。これにより、二酸化炭素による二次的効果を発揮させることができる。

30

【実施例1】

【0019】

以下、本発明の一実施形態の冷蔵庫について図を用いて説明する。図1は、本実施形態の冷蔵庫の中央縦断面図である。図2は、冷蔵室2の最下段空間部分の断面図である。図3は、減圧貯蔵室24の斜視図である。

【0020】

冷蔵庫は、箱状の冷蔵庫本体1と、冷蔵庫本体1の開口部に開閉可能に取り付けられる複数の扉6～9とを備える。冷蔵庫本体1は、鋼板製の外箱11と、樹脂製の内箱12と、外箱11と内箱12の間に設けられるウレタン発泡断熱材13及び真空断熱材（図示せず）とを備えて構成される。冷蔵庫本体1には、上から冷蔵室2、冷凍室3、4、野菜室5の順に、複数の貯蔵室が設けられる。換言すれば、最上段に冷蔵室2が、最下段に野菜室5が、それぞれ区画して配置されており、冷蔵室2と野菜室5との間には、これらの両室と断熱的に仕切られた冷凍室3、4が配設されている。冷蔵室2及び野菜室5は冷蔵温度帯の貯蔵室（例えば、5程度）である。冷凍室3、4は、0以下の冷凍温度帯（例えば、約-20～-18の温度帯）の貯蔵室である。これらの貯蔵室2～5は、仕切り壁33、34、35により区画されている。

40

【0021】

冷蔵庫本体1の前面には、貯蔵室2～5の前面開口部を閉塞する扉6～9が設けられている。冷蔵室扉6は冷蔵室2の前面開口部を閉塞する扉、冷凍室扉7は冷凍室3の前面開

50

口部を閉塞する扉、冷凍室扉 8 は冷凍室 4 の前面開口部を閉塞する扉、野菜室扉 9 は野菜室 5 の前面開口部を閉塞する扉である。冷蔵室扉 6 は、観音開き式の両開きの扉として構成される。冷凍室扉 7、冷凍室扉 8、野菜室扉 9 は、引き出し式の扉として構成され、引き出し扉とともに貯蔵室内の容器が引き出されるようになっている。

【 0 0 2 2 】

冷蔵庫本体 1 には、冷凍サイクルが設置されている。この冷凍サイクルは、圧縮機 1 4、凝縮器（図示せず）、キャピラリチューブ（図示せず）及び蒸発器 1 5、そして再び圧縮機 1 4 の順に接続することで構成されている。圧縮機 1 4 及び凝縮器は、冷蔵庫本体 1 の背面下部に設けられた機械室に設置されている。蒸発器 1 5 は、冷凍室 3、4 の後方に設けられた冷却器室に設置されている。蒸発器 1 5 の上方には、送風ファン 1 6 が設置されている。

10

【 0 0 2 3 】

蒸発器 1 5 によって冷却された冷気は、送風ファン 1 6 によって冷蔵室 2、冷凍室 3、4 及び野菜室 5 の各貯蔵室へと送られる。具体的には、送風ファン 1 6 によって送られる冷気は、開閉可能なダンパー装置（不図示）を介して、その一部が冷蔵温度帯の貯蔵室（冷蔵室 2 及び野菜室 5 ）へと送られる。冷気の他の一部は、冷凍温度帯の貯蔵室（冷凍室 3、4 ）へと送られる。

【 0 0 2 4 】

送風ファン 1 6 によって冷蔵室 2、冷凍室 3、4 及び野菜室 5 の各貯蔵室へと送られる冷気は、各貯蔵室 2～5 を冷却した後、冷気戻り通路を通って冷却器室に戻される。このように、本実施形態の冷蔵庫は冷気の循環構造を有しており、各貯蔵室 2～5 を適切な温度に維持する。

20

【 0 0 2 5 】

冷蔵室 2 内には、透明な樹脂板で構成される複数段の棚 1 7～2 0 が取り外し可能に設置されている。最下段の棚 2 0 は、内箱 1 2 の背面及び両側面に接するように設置され、その下方空間である最下段空間 2 1 を上方空間と区画している。また、左右の冷蔵室扉 6 の内側には複数段の扉ポケット 2 5～2 7 が設置されている。これら扉ポケット 2 5～2 7 は、冷蔵室扉 6 が閉じられた状態で冷蔵室 2 内に突出するように設けられている。冷蔵室 2 の背面には、送風ファン 1 6 から供給された冷気を通す通路を形成する背面パネル 3 0 が設けられている。

30

【 0 0 2 6 】

最下段空間 2 1 には、向かって左から順に、冷凍室 3 の製氷皿に製氷水を供給するための製氷水タンク（不図示）、デザートなどの食品を収納するための収納ケース（不図示）、および、室内を減圧して食品の鮮度保持及び長期保存するための減圧貯蔵室 2 4 が設置されている。減圧貯蔵室 2 4 は、冷蔵室 2 の横幅より狭い横幅を有し、冷蔵室 2 の側面に隣接して配置されている。

【 0 0 2 7 】

図示せぬ製氷水タンク及び収納ケースは、向かって左側の冷蔵室扉 6 の後方に配置されている。これによって、ユーザは左側の冷蔵室扉 6 を開くのみで、製氷水タンク及び収納ケースを引き出すことができる。減圧貯蔵室 2 4 は、向かって右側の冷蔵室扉 6 の後方に配置されている。これによって、ユーザは右側の冷蔵室扉 6 を開くのみで、減圧貯蔵室 2 4 の食品トレイ 6 0 を引き出すことができる。

40

【 0 0 2 8 】

なお、製氷水タンク及び収納ケースは、左側の冷蔵室扉 6 の最下段の扉ポケット 2 7 の後方に位置する。減圧貯蔵室 2 4 は、右側の冷蔵室扉 6 の最下段の扉ポケット 2 7 の後方に位置する。蒸発器 1 5 によって冷却されて冷蔵室 2 へ送られた冷気は、減圧貯蔵室 2 4 の周囲を通ることで、減圧貯蔵室 2 4 の内部を間接冷却するようになっている。なお、製氷水タンク、収納ケース、減圧貯蔵室 2 4 の配置はこれに限定されず、例えば、収納ケースを省略して減圧貯蔵室 2 4 の幅を広げて大型化する構成や、製氷水タンクを異なる場所に配置する構成であってもよい。

50

## 【0029】

製氷水タンクの後方には、製氷水ポンプ（不図示）が設置されている。収納ケースの後方で且つ減圧貯蔵室24の後部側方の空間には、減圧貯蔵室24を減圧するための減圧装置の例である負圧ポンプ29が配置されている。図3に示すように、負圧ポンプ29は、減圧貯蔵室24の側面に設けられたポンプ接続部に導管29Aを介して接続される。導管29Aの途中には、圧力センサ28が設けられている。

## 【0030】

コントローラ90は、減圧貯蔵室24の動作を制御する。コントローラ90は、冷蔵庫全体を制御するコントローラの一部として構成してもよい。コントローラ90は、圧力センサ28で検出される減圧貯蔵室24内の圧力値に基づいて、負圧ポンプ29の作動を制御する。

10

## 【0031】

コントローラ90には、冷蔵室2のドア6の開閉状態を検出するためのドアスイッチ91と、減圧貯蔵室24のドア50（図3参照）の開閉状態を検出するためのドアスイッチ92と、減圧貯蔵室24内の食品ガスの濃度を検出する食品ガスセンサ93とが接続されている。後述のように、コントローラ90は、冷蔵室2のドア6および減圧貯蔵室24のドア50（図3参照）がそれぞれ閉扉しており、さらに、減圧貯蔵室24の圧力が所定値まで低下し、さらに、減圧貯蔵室24内の食品ガスの濃度が所定値以上になったことを確認してから、光源80に制御信号を出力して点灯させる。

## 【0032】

20

図2および図3に示すように、減圧貯蔵室24は、食品出し入れ用開口部を有する箱状の減圧貯蔵室本体40と、減圧貯蔵室本体40の食品出し入れ用開口部を開閉する減圧貯蔵室ドア50と、食品を収納して減圧貯蔵室ドア50に出し入れする食品トレイ60とを備えて構成されている。ユーザは、減圧貯蔵室ドア50のハンドル51を操作することでき、食品出し入れ用開口部を開口させて食品トレイ60を引き出し、食品トレイ60に食品を出し入れすることができる。詳しくは、ユーザが減圧貯蔵室ドア50を手前に引くことにより、減圧貯蔵室ドア50の一部に設けられた圧力解除バルブが動作して減圧貯蔵室24の減圧状態が解除され、大気圧の状態となる。これにより、ユーザは、簡単に減圧貯蔵室ドア50を開けて、食品トレイ60に食品を出し入れすることができる。

## 【0033】

30

食品トレイ60は、減圧貯蔵室本体40の底部43に接して前後に移動可能に設けられている。食品トレイ60は、減圧貯蔵室ドア50の背面側に取り付けられており、減圧貯蔵室ドア50の移動に伴って前後に移動する。ユーザが食品トレイ60に食品を載せて減圧貯蔵室ドア50を閉じると、減圧貯蔵室24の内部が密閉状態となる。ドア50が閉じるとドアスイッチ91がオンされて負圧ポンプ29が駆動され、減圧貯蔵室24が大気圧よりも低い状態に減圧される。これにより減圧貯蔵室24内の酸素濃度が低下して、食品中の栄養成分の劣化を防止することができる。なお、減圧貯蔵室ドア50を閉じてから冷蔵室2のドア6を閉じることが一般的であることから、減圧貯蔵室24のドアスイッチ92を省略する構成であってもよい。すなわち、冷蔵室2のドアスイッチ91によって、減圧貯蔵室24の開閉状態を間接的に判断する構成であってもよい。

40

## 【0034】

さらに、本実施例では、減圧貯蔵室24に保存している食品から発生する臭気成分ガスおよびエチレンガスなどが、後述する光触媒反応によって、二酸化炭素に変化する。従って、減圧による上記効果に加えて、減圧貯蔵室24内のガス成分の変化による鮮度保持効果が期待できる。また、密閉状態の減圧貯蔵室24が減圧されると、減圧貯蔵室24の中に収納された食品からわずかに水分が蒸発する。この蒸発した水分により、減圧貯蔵室24の中は高湿状態（例えば湿度100%近く）になる。さらに、食品から蒸発した水分は、ラジカルの原料としても利用される。

## 【0035】

減圧貯蔵室24の上部には、透明な窓部の一例としてのガラス部材70がシール部材7

50

2を介して取り付けられている。つまり、減圧貯蔵室本体40の天井部42には、例えば矩形状の開口部が形成されており、その開口部に矩形状のガラス部材70がシール部材72を介して取り付けられる。シール部材72は、ガラス部材70の周縁と開口部との間の隙間を埋めて、減圧貯蔵室24の密閉性を保持している。減圧時に減圧貯蔵室本体40は撓むが、その場合でも、ガラス部材70の周囲に隙間は生じない。

#### 【0036】

図2に示すように、ガラス部材70の両面のうち減圧貯蔵室24の内部に位置する内側面には、光触媒層71が形成されている。図2では、理解のために光触媒層71の厚さを誇張して示している。

#### 【0037】

減圧貯蔵室24の外側には、ガラス部材70の上方に位置して、光源80が設けられている。光源80とガラス部材70とは、できるだけ近づけて配置するのが望ましい。ガラス部材70を通過して光触媒層71に到達する光の量を大きくできるためである。光源80とガラス部材70の距離が遠くなるほど、光源80の出力を増加する必要がある。紫外線のように波長の短い光は減衰しやすいため、光源80とガラス部材70（正確にはガラス部材70に形成された光触媒層71）の距離は短い方が好ましい。

#### 【0038】

ところで、光源80を冷蔵庫本体1に取り付ける方法は、種々考えられる。そのうち第1の方法としては、例えば図2に示すように、最下段の棚20の下面に光源80を設置する方法が考えられる。最下段の棚20の下面是、減圧貯蔵室本体40の天井部42と近いため、そこに光源80を設ければ光触媒層71に吸収される光の量を大きくできる。

#### 【0039】

光源80を冷蔵庫本体1に取り付ける第2の方法は、例えば図3に示すように、光源80を減圧貯蔵室本体40の天井部42に着脱可能な光源ユニットとして構成する。光源ユニット（光源80）は、ガラス部材70の上側に位置して、天井部42に着脱可能に取り付けられる。

#### 【0040】

第1の方法または第2の方法のいずれの方法を採用してもよい。第2の方法では、光触媒層71を有するガラス部材70と光源80とを減圧貯蔵室24に一体的に設けることができる。本実施例では、図2に第1の方法に従う光源80を示し、図3～図19では第2の方法に従う光源80を示す。なお、後述する実施例のように、光触媒層71を有するガラス部材70と光源80を、減圧貯蔵室24の底部に配置してもよい。

#### 【0041】

図2に示す第1の方法では、光源80は、例えば、LED（Light Emitting Diode）基板82と、LED基板82の下面側に設けられる一つまたは複数のLED83とから構成することができる。LED83を有するLED基板82は、棚20の下面に着脱可能に取り付けることができる。

#### 【0042】

図3に示す第2の方法では、光源80は、LED83が下面に設けられるLED基板82（図13参照）と、LED基板82を減圧貯蔵室本体40の天井部42に取り付けるためのLEDカバー81とから構成することができる。LEDカバー81は、LED基板82を保護する機能も備える。

#### 【0043】

ここで、光源80が放射する光の波長について検討する。光は、例えば、紫外線（100nm～400nm）、可視光線（400nm～800nm）、赤外線（800nm～4μm）のように分けることができる。

#### 【0044】

紫外光に強く反応する紫外光応答型の触媒から光触媒層71を構成する場合、光源80も紫外線を放出するLEDから構成する。紫外線を用いる場合、ユーザが光源80を直視するのを防止するための部材を設ける必要がある。冷蔵室2のドアスイッチ91またはハ

10

20

30

40

50

ンドル 5 1 の操作を検出するスイッチ 9 2 と連動させて、光源 8 0 のオンオフを制御することもできる。しかし、万が一に備えて、紫外線がユーザに直視されるのを防止するための直視防止用部材を設けるのが好ましい。これに対し、可視光線に強く反応する可視光応答型の触媒から光触媒層 7 1 を構成し、可視光を放出する L E D から光源 8 0 を構成する場合、上記の直視防止用部材は不要となる。従って、可視光応答型の光触媒層 7 1 と可視光を出力する光源 8 0 を用いる方が、簡素な構成となる。さらに、可視光線で光触媒反応を起こす場合、冷蔵庫本体 1 内の空間、または減圧貯蔵室 2 4 内の空間に上記部材を設ける必要がなく、それら空間の容量を減少させることもない。

#### 【 0 0 4 5 】

ところで、紫外線は可視光線よりも高いエネルギーを有する。比較的波長の長い 3 5 0 nm の紫外線でも、3 4 3 k j / m o l のエネルギーを持つ。減圧貯蔵室 2 4 を構成する樹脂を形成する炭素間結合 C - C は、3 5 3 k j / m o l である。従って、紫外線が樹脂に照射されると化学反応が起り、ポリマー鎖が切断されたり、切断された部分と別の場所の炭素とがくっついて架橋してしまったりして、樹脂が劣化する可能性がある。特に、減圧貯蔵室 2 4 は減圧に耐えうる密閉構造が必要となるため、紫外線によって樹脂が劣化するのは好ましくない。

#### 【 0 0 4 6 】

そこで、本実施例では、可視光応答型の光触媒層 7 1 と可視光を放射する光源 8 0 とを用いて光触媒反応を得る。可視光の波長範囲のうち、比較的エネルギーの強い 4 7 0 nm 付近の波長の可視光を一例として使用する。寿命および発光効率の点で L E D は有利な特徴を備えるため、本実施例では光源 8 0 を L E D から構成する。これに限らず、他の種類の発光素子を用いてもよい。

#### 【 0 0 4 7 】

可視光応答型の光触媒としては、例えば、酸化チタンを可視光領域まで反応するよう加工したものなどが知られている。これに限らず、酸化タンゲステンを用いてもよい。酸化タンゲステンは可視光のみに反応し、紫外線とは反応しないため、光触媒として酸化タンゲステンを用いれば、比較的高い反応効率が得られる。酸化タンゲステンは、酸化チタンのように加工を施す必要が無いので、その取り扱いが容易であり、ガラス部材 7 0 に形成する場合のコストを少なくできる。この点でも、光触媒として酸化タンゲステンを用いる方が有利である。

#### 【 0 0 4 8 】

酸化タンゲステンから光触媒層 7 1 を形成すると上記の利点を得ることができる。しかしそれにも関わらず、酸化チタンまたは同等物、あるいは可視光に反応する他の物質から、光触媒層 7 1 を形成してもよい。また、紫外光を用いて光触媒反応を得る場合の不利な点を許容できるのであれば、紫外光を用いる構成を採用してもよい。

#### 【 0 0 4 9 】

光触媒層 7 1 を形成する基板（担体）は、光触媒を担持することができ、かつ、光触媒反応を引き起こすための光線に対して透明であることが望ましい。従って、可視光に対して透明なガラスまたは樹脂から基板を構成するのが好ましい。

#### 【 0 0 5 0 】

しかし、樹脂は有機物であるため、直接光触媒を塗布すると樹脂の劣化を招く。樹脂から基板を形成する場合は、プライマー処理が必要となる。これに対し、ガラスは無機物であるため、直接塗布しても劣化しない。従って、基板の製造工程数、材料コスト等の面から、光触媒層 7 1 を担持する基板は、ガラスから形成するのが好ましい。しかし、樹脂板の表面にプライマー処理を施して透明な保護層を形成し、保護層の上に光触媒層 7 1 を形成する構成でもよい。

#### 【 0 0 5 1 】

ところで、光触媒層 7 1 の厚み寸法が大きいほど光触媒反応の効果を高めることができるが、厚み寸法が大きくなりすぎると透明性が低下する。従って、光触媒層 7 1 を透過する光量が減少する。これにより、可視光線を減圧貯蔵室 2 4 内の照明として使用した場合

10

20

30

40

50

、光量不足で減圧貯蔵室24の視認性が低くなる。また光触媒層71が厚くなりすぎると、光触媒層71が割れるおそれもある。そこで、本実施例では、透過光量があまり低下せず、かつ、物理的破壊の可能性が低下するように、光触媒層71の厚みを設定する。

【0052】

上述の通り、光源80からガラス部材70を透過して光触媒層71に到達する可視光は、減圧貯蔵室24内を照らす照明手段として利用することもできる。しかし、減圧貯蔵室24内の食品（食材）に直接光を当てると、光酸化反応によって食品の栄養成分が酸化したり、食品の退色を招いたりするおそれがある。また、野菜に関しては、その波長によつても異なるが強い光を照射すると光合成反応が促進されて、減圧貯蔵室24内の二酸化炭素を消費してしまう可能性がある。

10

【0053】

そこで、図2に示すように、本実施例では、食品とガラス部材70との間には、光源80からの光線に対して不透明な遮光板41を設ける。ガラス部材70および光触媒層71を透過した光は、遮光板41によって遮られ、直接食品に照射されない。第1の方法の場合も第2の方法の場合も、減圧貯蔵室24内に遮光板41を設けることができる。図2中に点線で示すように、遮光板41と天井部42との間の隙間を介して、減圧貯蔵室24内のガス（二酸化炭素、臭気成分ガス、エチレンガス）および水分等が流通する。なお、必ずしも遮光板41を必要とするものではなく、食品に可視光線が直接的に照射されないように光源80の位置を特定して、栄養成分の酸化が適切に抑制できる構成であればよい。

【0054】

20

図3～図19を用いて、光触媒層71を有するガラス部材70と光源80とをユニット化する場合の構成例を説明する。図3の斜視図に示すように、減圧貯蔵室本体40の天井部42には、光触媒層71を有するガラス部材70と、光源ユニット80とが着脱可能に取り付けられる。

【0055】

図4は、ガラス部材70をシール部材72を介して天井部42の開口部に取り付けた後で、光源ユニット80を装着しようとする状態を示す。図5は、光源ユニット80をガラス部材70の上側に取り付ける途中の状態を示す。図6は、光源ユニット80をガラス部材70の上側に取り付け終わった状態を示す。図7は、図5の一部を拡大した図である。同様に、図8は、図6の一部を拡大した図である。図9は、光源ユニット80の取り付けられた天井部42を上から見た図である。

30

【0056】

図10～図15は、光源ユニット80を組み立てる様子を示す。まず図10は、LEDカバー81の下面に形成された取付空間85に、LED83を有するLED基板82を取り付ける前の状態を示す。図11は、LED基板82をLEDカバー81内の取付空間85に挿入した状態を示す。図12は、LED基板82をLEDカバー81内の取付空間85に取付終わった状態を示す。

【0057】

図13は、図10に示す状態をLEDカバー81の下側から見た斜視図である。図14は、図11に示す状態をLEDカバー81の下側から見た斜視図である。図15は、図12に示す状態をLEDカバー81の下側から見た斜視図である。

40

【0058】

図15に示すように、LEDカバー81の下面側には、取付空間85の下側に位置して、複数の（例えば2つの）支持部84が幅方向に離間して形成されている。それら支持部84により、LED基板82は支持されている。取付空間85の幅寸法は、LED基板82の幅寸法WLに合わせて設定されているため、LED基板82を取付空間85に取り付けた時点ではLED基板82は幅方向に位置決めされる。また、図12等に示すように、支持部84は傾斜して設けられているため、LED基板82を取付空間85の奥まで挿入することで、LED基板82は長手方向でも位置決めされる。

【0059】

50

さらに、LED基板82は、下側から複数の支持部84で支持されるため、LEDカバー81から自然に外れて落下したりすることもない。支持部84は、LED83に干渉しない位置に設けられている。

#### 【0060】

なお、LED83を位置決め用ストップとして利用する構成も可能である。例えば、LED基板82の幅寸法WLを取付空間85の幅寸法よりも小さくした場合において、各LED83が最寄りの支持部84に接触することで、LED基板82の幅方向の位置決めを行うことができる。このように、LED83に、発光機能だけでなく、位置決め用ストップ機能も持たせることで、LED基板82を取付空間85よりも小さく形成した場合でも、専用のストップを形成せずにLED基板82を位置決めすることができる。

10

#### 【0061】

図16は、シール部材72の構成を示す。図16(a)はシール部材72の斜視図、図16(b)はシール部材の断面図である。シール部材72の外周面には、シールリップ部72Aと、シールリップ部72Aの上下に形成される補助リップ部72Bとが設けられている。シールリップ部72Aは、減圧貯蔵室24内を気液密にシールするための部材であり、補助リップ部72Bは塵埃がシールリップ部72Aに向けて侵入するのを防止するための部材である。

#### 【0062】

図17は、減圧貯蔵室本体40の天井部42にシール部材72を置いた状態を示す。図18は、シール部材72の上面側にガラス部材70を置いた状態を示す。図19は、さらにガラス部材70の上に光源ユニット80を置いた状態を示す。図18および図19に示すように、光触媒層71は、ガラス部材70の下面側(内側面)の全体に形成する必要はなく、減圧貯蔵室24内に露出する領域にのみ形成すればよい。

20

#### 【0063】

図20を参照して、減圧貯蔵室24での光触媒作用を説明する。光源80のLED83から所定波長(例えば470nm近辺)の光を含む可視光線が出力されると、その可視光はガラス部材70を透過して光触媒層71に入射する。可視光が光触媒層71に入射すると、電子とホールとが生成される。ホールはプラスの電荷を帯びているため、水分(H<sub>2</sub>O)から電子を奪い、OHラジカルおよび水素ラジカルを生成する。また、光触媒層71に生じた電子は酸素分子に乗り移って酸素ラジカルを生成する。減圧貯蔵室24内の食品からわずかに蒸発する水分は、光触媒層71に接触してラジカルの原料となる。

30

#### 【0064】

ラジカルは、食品からのガス(例えばエチレンガス、メチルメルカプタン、二硫化ジメチル)と減圧貯蔵室24内に浮遊する微小な有機物(例えば雑菌)を、二酸化炭素と水に分解する。一例として、野菜から発生するエチレンガスの分解反応を下記化学式(1)に示す。

#### 【0065】



#### 【0066】

化学式(1)からわかるように、野菜から発生したエチレンガスは、空気中の酸素と反応して二酸化炭素と水を生成する。減圧貯蔵室24内の野菜は生きており、空気中の酸素と二酸化炭素の濃度比に応じて呼吸している。減圧貯蔵室24内の二酸化炭素濃度が高くなると、野菜の気孔が閉じて呼吸活動が抑制されるため、野菜の劣化が抑制される。従って、味および栄養の低下を比較的長期にわたって防止することができる。

40

#### 【0067】

減圧貯蔵室24で保存される肉および魚は、既に死滅しているので、野菜の鮮度保持メカニズムとは異なる。しかし、肉および魚から発生する臭気成分ガスおよび有機系のガスも、光触媒反応により二酸化炭素と水に分解される。

#### 【0068】

光触媒反応によって生じた二酸化炭素は水に容易に溶解する。従って、光触媒反応の生

50

成物である二酸化炭素は、食品表面の水分に溶解して炭酸となる。炭酸は、食品表面の pH 値を変化させる。食品表面の pH 値が変化すると、食品表面に存在していた微生物の至適 pH と不一致となる。従って、微生物の繁殖が抑制される。

【 0 0 6 9 】

また、食品中の酵素反応にも至適 pH があるため、食品の pH 値が変化することで、酵素反応を抑制することができる。肉および魚の鮮度は、酵素反応の進行に応じて低下していく。従って、食品の pH 値を変化させて酵素反応を抑制することで、肉および魚の鮮度を比較的長く保持することができる。

【 0 0 7 0 】

さらに、光触媒は減圧貯蔵室 24 内の臭気成分ガスを分解するので、減圧貯蔵室 24 の脱臭を行うことができる。さらに、減圧貯蔵室 24 内に水分が存在すると、光触媒の働きによってラジカルが生成する。従って、ラジカルの作用によって減圧貯蔵室 24 内を除菌することができる。

10

【 0 0 7 1 】

このように、減圧貯蔵室 24 内の二酸化炭素が増加すると、肉および魚の鮮度低下を抑制でき、野菜の品質劣化も抑制できる。しかし、二酸化炭素だけでは、食品の酸化を抑制することはできない。肉および魚の場合、酸化反応が生じると、脂肪酸が劣化したり、ビタミン類などが劣化したりする。

【 0 0 7 2 】

これに対し、本実施例の貯蔵室 24 は、単に二酸化炭素濃度が高いだけではなく、大気圧よりも低い状態に保持される減圧貯蔵室である。つまり、減圧貯蔵室 24 内の酸素濃度の割合は通常の大気のそれよりも低く、逆に、減圧貯蔵室 24 内の二酸化炭素濃度の割合は、通常の大気のそれよりも高い。

20

【 0 0 7 3 】

通常の大気の成分は、酸素 21%、二酸化炭素 0.4% である。窒素およびその他の微小成分は割愛する。もしも減圧貯蔵室 24 の圧力を通常の大気圧よりも 20% 低下させると、大気圧での組成に比較して、酸素 16%、二酸化炭素 0.032% となる。光触媒反応により、減圧貯蔵室 24 内には二酸化炭素が発生するため、例えば、減圧貯蔵室 24 の二酸化炭素濃度は 0.13% 程度の値に上昇する。これらの具体的な数値は、本実施例の作用効果を理解するための一例に過ぎず、本発明はそれらの数値に限定されない。

30

【 0 0 7 4 】

このように本実施例の減圧貯蔵室 24 では、減圧による酸素濃度の低下と、光触媒反応による分解生成物である二酸化炭素の増加とが発生している。減圧による酸素濃度の相対的な低下は、酸化反応を抑制し、肉および魚の鮮度を比較的長く保持できる。さらに、上述の通り、二酸化炭素の増加は、肉および魚の酵素反応を抑制したり、微生物の繁殖を抑制したり、野菜の呼吸を抑えて劣化を防止したりする。

【 0 0 7 5 】

さらに、本実施例の減圧貯蔵室 24 は、減圧状態で食品を保存するため、通常の大気圧状態の場合よりもラジカルの寿命を延ばして、エチレンガス等の食品ガスの分解反応、菌および有機物の分解反応の効率を改善できると考えられる。通常の場合、光触媒層 71 で発生するラジカルおよびイオンは、空気中の分子などと反応して直ちに消滅する。しかし、減圧状態では減圧貯蔵室 24 内の分子が減少し、反応速度が遅くなる。従って、ラジカルおよびイオンの寿命が延びると考えられる。

40

【 0 0 7 6 】

図 21 を用いて、減圧貯蔵室 24 の制御方法の例を説明する。図 21 に示す処理はコントローラ 90 によって実行される。図 21 に示す処理は、コンピュータプログラムとして実現してもよいし、ハードウェア回路として実現してもよい。

【 0 0 7 7 】

コントローラ 90 は、減圧貯蔵室 24 のドア 50 の開閉状態を検出するドアスイッチ 92 からの信号に基づいて、ドア 50 が閉じているか判定する (S10)。減圧貯蔵室 24

50

のドア 5 0 が閉じている場合 ( S 1 0 : Y E S ) 、コントローラ 9 0 は、冷蔵室 2 のドア 6 の開閉状態を検出するドアスイッチ 9 1 からの信号に基づいて、ドア 6 が閉じているか判定する ( S 1 1 ) 。なお、減圧貯蔵室 2 4 のドアスイッチ 9 2 を省略して、冷蔵室 2 のドアスイッチ 9 6 で減圧貯蔵室 2 4 のドア 5 0 の開閉を間接的に判定する構成の場合、 S 1 0 は省略する。

【 0 0 7 8 】

冷蔵室 2 のドア 6 が閉じていることを確認した場合 ( S 1 1 : Y E S ) 、コントローラ 9 0 は、負圧ポンプ 2 9 に制御信号を出力して駆動し ( S 1 2 ) 、減圧貯蔵室 2 4 内の空気を排出させる。ドア 6 またはドア 5 0 のいずれか一方でも閉じていない場合 ( S 1 0 : N O 、または、 S 1 1 : N O ) 、ステップ S 1 0 に戻る。

10

【 0 0 7 9 】

コントローラ 9 0 は、圧力センサ 2 8 からの検出信号を監視しており、減圧貯蔵室 2 4 の圧力 P 1 が予め設定された所定圧 P t h 以下になったか判定する ( S 1 3 ) 。コントローラ 9 0 は、減圧貯蔵室 2 4 の圧力 P 1 が所定圧 P t h 以下になるまで負圧ポンプ 2 9 を作動させる ( S 1 3 : N O ) 。減圧貯蔵室 2 4 の圧力 P 1 が所定圧 P t h 以下になると ( S 1 3 : Y E S ) 、コントローラ 9 0 は負圧ポンプ 2 9 を停止させる ( S 1 4 ) 。

【 0 0 8 0 】

減圧貯蔵室 2 4 が減圧された後で、コントローラ 9 0 は、食品ガスセンサ 9 3 からの検出信号に基づいて、減圧貯蔵室 2 4 の食品ガスの濃度 G C 1 が予め設定された所定のガス濃度 G C T h 以上になった判定する ( S 1 5 ) 。

20

【 0 0 8 1 】

ここで、ガス濃度の閾値 G C T h は、例えば、エチレンガス用の閾値、メチルメルカプタン用の閾値、二硫化ジメチル用の閾値などのように、食品ガスの種類毎に用意することができる。そして、複数種類の食品ガスのうちいずれか一つのガス濃度が閾値に達した場合 ( S 1 5 : Y E S ) 、コントローラ 9 0 は、光源 8 0 を点灯させる ( S 1 6 ) 。これにより、上述した通り、減圧環境下において光触媒反応が行われて食品ガスは二酸化炭素と水に分解される。そして、対象の食品ガスの濃度が全て閾値を下回った場合 ( S 1 5 : N O ) 、コントローラ 9 0 は、光源 8 0 を消灯させる ( S 1 7 ) 。

【 0 0 8 2 】

なお、ステップ S 1 5 を省略し、その代わりに一定時間だけ光源 8 0 を点灯させる構成としてもよい。この場合、図 2 1 のフローチャートからステップ S 1 5 およびステップ S 1 7 が取り除かれ、ステップ S 1 4 から直ちにステップ S 1 6 に移る。そして、ステップ S 1 6 の内容が「光触媒用光源を点灯」から「所定時間だけ光触媒用光源を点灯」に変化する。この改善されたステップには符号 S 1 6 A を与えることができる。

30

【 0 0 8 3 】

または、光源 8 0 は減圧貯蔵室 2 4 の照明装置としても利用できるため、冷蔵室 2 の扉 6 が開いている間は、光源 8 0 を点灯しておく構成でもよい。さらに、光源 8 0 から照射する光の強さ、および / または、光の波長を状況に応じて切り替える構成でもよい。例えば、光源 8 0 を、減圧貯蔵室 2 4 の照明装置として利用する場合は、複数の L E D 8 3 のうちの一部の L E D 8 3 のみを点灯し、光触媒反応を促進するための装置として使用する場合は、全ての L E D 8 3 を点灯させてもよい。または、異なる波長の光を出力可能な L E D 8 3 を光源 8 0 に搭載し、照明装置として利用する場合の波長と、光触媒反応を促進する場合の波長とを違える構成としてもよい。さらには、光源 8 0 を照明装置として用いる場合は、L E D 8 3 の点灯数を少なくすると共に波長も長くし、光源 8 0 を光触媒反応の促進装置として使用する場合は、L E D 8 3 の点灯数を増加すると共に波長を短くする、等のように光の強度と波長の組合せを冷蔵庫の状況に応じて違える構成でもよい。

40

【 0 0 8 4 】

図 2 2 と図 2 3 を用いて光触媒作用に伴う二酸化炭素の増加について説明する。図 2 2 は、野菜の劣化を促すエチレンガスを多く発生させるアボカドを密閉空間に収容した場合の、二酸化炭素濃度の時間変化およびエチレンガスの濃度の時間変化を示す。

50

## 【0085】

特性線G10は、光触媒を使用した場合の二酸化炭素濃度の時間変化を示す。特性線G11は、光触媒を使用しない場合の二酸化炭素濃度の時間変化を示す。特性線G12は、光触媒を使用した場合のエチレン濃度の時間変化を示す。特性線G13は、光触媒を使用しない場合の時間変化を示す。

## 【0086】

アボカドを収容してから徐々にエチレンガスの濃度が上昇していくが、光触媒を使用しない場合、エチレンガス濃度はやがて略一定値を保つ(G13)。光触媒を使用しない場合、二酸化炭素の濃度もほぼ一定している(G11)。これに対し、光触媒を使用する場合、エチレンガスは光触媒層71により二酸化炭素と水に分解されるため、エチレンガスの濃度は時間の経過につれて低下する(G12)。エチレンガスの分解生成物である二酸化炭素は、時間の経過につれて増大する(G10)。

10

## 【0087】

従って、野菜から発生したエチレンガスは光触媒によって分解されて二酸化炭素が生成していることがわかる。密閉空間では二酸化炭素が外部に漏出しにくいため、密閉空間の二酸化炭素濃度は高まっていく。二酸化炭素は野菜の呼吸を抑制するため、野菜の鮮度低下を抑制することができる。なお、野菜は光が当たると光合成を行う特徴がある。野菜は、630nm付近の赤色光に反応して光合成する。本実施例のLED83は、470nm付近の波長の光を主に出力するため、野菜の光合成を抑制できる。

## 【0088】

20

図23は、肉または魚を密閉空間内に保存した場合の、二酸化炭素濃度の時間変化と臭気成分ガス濃度の時間変化を示す。

## 【0089】

特性線G14は、光触媒を使用しない場合の二酸化炭素の濃度の時間変化を示す。特性線G15は、光触媒を使用した場合の二酸化炭素濃度の時間変化を示す。特性線G16は、光触媒を使用しない場合の臭気成分ガスの濃度の時間変化を示す。特性線G17は、光触媒を使用する場合の臭気成分ガスの時間変化を示す。

## 【0090】

光触媒を使用しない場合、肉または魚から発生する臭気成分ガスを分解することができないため、臭気ガス成分の濃度は次第に上昇する(G16)。光触媒を使用しない場合、光触媒反応の結果物としての二酸化炭素も発生せず、二酸化炭素の濃度もほぼ一定である(G14)。これに対し、光触媒を使用した場合、臭気成分ガスは光触媒により二酸化炭素と水に分解されるため、その濃度は時間経過につれて低下する(G17)。光触媒反応により二酸化炭素が発生するため、二酸化炭素の濃度は時間の経過につれて増大する(G15)。

30

## 【0091】

図23に示すように、肉、魚を保存した状態で光触媒を作用させると、臭気成分ガスが分解されると共に、二酸化炭素が増大し、その二酸化炭素によって酵素反応が抑制されたり、微生物の繁殖が抑制される。従って、肉および魚の鮮度が低下するのを抑制することができる。

40

## 【0092】

図24～図26を用いて、野菜、肉、魚を保存したときの、二酸化炭素による鮮度保持効果について説明する。図24～図26は、密閉空間内にホウレン草とブロッコリーとアボカドを3日間保存した場合のビタミンC残存量を、光触媒の有無で比較した場合のグラフである。図24は、ホウレン草とアボカドを密閉空間に収容した場合である。図25は、ブロッコリーとアボカドを密閉空間に収容した場合である。アボカドはエチレンガスを発生しやすい食品のため、エチレンガス発生用として用いた。

## 【0093】

図24は、光触媒を用いた場合のホウレン草のビタミンC残存量G22と、光触媒を使用しない場合のホウレン草のビタミンC残存量G21を比較した結果を示す。光触媒を作

50

用させたときのホウレン草のビタミンC残存量G20の方が、光触媒を使用しない場合のビタミンC残存量G23よりも大きいことが分かる。

【0094】

図25は、光触媒を使用した場合のブロッコリーのビタミンC残存量G22と、光触媒を使用しない場合のブロッコリーのビタミンC残存量G23を比較した結果を示す。光触媒を使用した場合のビタミンC残存量G22の方が、光触媒を使用しない場合のビタミンC残存量よりも大きいことが分かる。以上の実験結果から、二酸化炭素を増加させると、野菜の鮮度低下を抑制できることが確認された。

【0095】

図26および図27を用いて、動物性食品（肉、魚）の鮮度変化を説明する。図26は、密閉空間にマグロを3日間保存した場合を示す。光触媒を使用した場合のマグロのK値G24は、光触媒を使用しない場合のK値G25よりも低くなっている。これにより、二酸化炭素の増加により、マグロの鮮度低下が抑制されていることが分かる。

10

【0096】

図27は、密閉空間に牛肉を3日間保存した場合の赤色度の変化を示す。光触媒を使用した場合の赤色度G26は、光触媒を使用しない場合の赤色度G27よりも変化が少なく、肉の変色が抑制されていることが分かる。

【0097】

このように構成される本実施例では、密閉空間の減圧貯蔵室24内の二酸化炭素濃度を高くすることができる。従って、野菜の呼吸を抑制して劣化を防止し、微生物の繁殖を抑制し、肉または魚のような食品の酵素反応を低下させることができる。従って、二酸化炭素濃度を増加させない場合に比べて、食品の鮮度を保持する効果が高い。

20

【0098】

本実施例では、密閉された減圧貯蔵室24内で光触媒反応を引き起こすため、光触媒反応の生成物である二酸化炭素を減圧貯蔵室24内に閉じ込めて、二酸化炭素の濃度を効果的に高めることができる。従って、二酸化炭素による上記の鮮度保持作用を効率的に得ることができる。

【0099】

本実施例では、減圧貯蔵室24に保存された食品からわずかに蒸発する水分をラジカルの原料として使用し、そのラジカルによって臭気成分ガスおよび雑菌などを二酸化炭素と水に分解する。分解生成物である二酸化炭素および水は、密閉された貯蔵室内に閉じ込められる。水分は、ラジカルの原料として再利用されると共に、減圧貯蔵室24の湿度を高くして保持する。二酸化炭素は、上記の鮮度保持作用を実現する。

30

【0100】

本実施例では、密閉された減圧貯蔵室24に食品を保存して光触媒反応を行うことで、臭気成分ガスおよび水分をラジカルの原料として利用し、さらに、光触媒反応による分解生成物である二酸化炭素を食品の鮮度保持等に利用する。このように、ほぼ閉じた環境の中で、光触媒反応による臭気成分ガスの分解および除菌という光触媒作用と、二酸化炭素による作用とを結合させて、食品の鮮度低下を抑制できる。

【0101】

40

さらに、本実施例では、密閉された減圧貯蔵室24を大気圧よりも低い状態にして二酸化炭素を増加させるため、減圧貯蔵室24内の二酸化炭素の濃度を効率的に高めることができる。また、貯蔵室24内を減圧するため、二酸化炭素が貯蔵室24の外部に漏出するのを抑制できる。貯蔵室24の外部の方が気圧が高いためである。さらに、貯蔵室24内の空気分子を少なくできるため、ラジカルの寿命を長くすることができ、ラジカルが臭気成分ガスおよび雑菌等を分解する可能性を高めることができる。

【実施例2】

【0102】

図28を用いて第2実施例を説明する。本実施例を含む以下の各実施例は、第1実施例の変形例に相当するため、第1実施例との相違を中心に説明する。本実施例では、光触媒

50

を行うための機構を減圧貯蔵室 24 の底面側に配置する。

【0103】

図28に示す減圧貯蔵室24は、減圧貯蔵室本体40の底部43の中央部に、光触媒層71を有するガラス部材70がシール部材72を介して設けられている。光触媒層71の上側には、隙間を介して食品トレイ60が設けられている。食品トレイ60と光触媒層71の間の隙間を介して、食品トレイ60内の食品に由来する臭気成分ガス等が侵入して光触媒層71で分解される。光触媒反応の分解生成物である二酸化炭素および水分は、前記隙間を介して食品トレイ60の内部に侵入し、食品の酵素反応および呼吸作用を抑制したり、微生物の繁殖を抑制したりする。

【0104】

食品トレイ60が透明な材料から形成されている場合、光源80からの光が食品トレイ60内の食品に照射されて、食品が光酸化反応などで劣化する可能性がある。この場合、食品トレイ60の底部にアルミニウムまたはステンレス等から形成される金属板41を設置してもよい。この金属板41は、第1実施例で述べた遮光板としての機能を有するだけでなく、食品の熱を奪って冷却する効果も発揮する。

【0105】

このように構成される本実施例も第1実施例と同様の効果を奏する。さらに本実施例では、光触媒層71および光源80を減圧貯蔵室24の底部43に設けるため、冷却を促進するための放熱板41を、光源80からの光が食品に照射されるのを阻止する遮光板としても利用できる。一つの金属板41に複数の機能を持たせることができるために、製造コストの増加を抑制しつつ、減圧貯蔵室24の性能を高めることができる。

【実施例3】

【0106】

図29を参照して第3実施例を説明する。図29は本実施例の冷蔵庫の断面図であり、野菜室5の例えれば天井部には、光触媒層71を有するガラス部材70と光源80とが配置されている。一般的に野菜室5は減圧貯蔵室24に比べて気密性が低いが、所定の気密性を得られるのであれば、光触媒反応により二酸化炭素濃度を増加させて、野菜の呼吸を抑制できるであろう。野菜室5の全体またはその一部を気密に形成し、その気密な空間で光触媒反応を起こす構成としてもよい。

【実施例4】

【0107】

図30および図31を用いて第4実施例を説明する。本実施例では、光触媒反応を発生するための装置を減圧貯蔵室24のような密閉空間とは切り離して構成する。

【0108】

図30(a)に示すように、光触媒反応を発生させるための光触媒反応発生装置200は、例えれば、内面に光触媒層212が形成された光触媒部210と、光触媒部210の内部に配置される光源部220と、光源部220に給電するための電源部230とを備えて構成することができる。

【0109】

図30(b)は、光触媒部210の断面図である。光触媒部210は、例えれば不透明な樹脂材料または金属材料から円筒状、三角筒状、四角筒状、五角筒状、六角筒状等のように形成される支持部材211と、支持部材211の内面の全体または所定の領域に形成される光触媒層212とを備える。支持部材211が不透明なのは、その内部で発生する光が食品に直接照射される可能性を低減するためである。従って、支持部材211の両端側の開口部にも、光の漏洩を抑制するためのメッシュ部材などを設けてもよい。

【0110】

光源部220は、支持部材211の内部に配置されるLED基板221と、LED基板221に少なくとも1つ以上設けられるLED222とを備える。本実施例では、細長い板状のLED基板221の長手方向の中心線に沿って、複数のLED222を所定間隔離間させて配置する。

10

20

30

40

50

## 【0111】

LED222は、LED基板221の上面および下面の両方向を照らせるように配置される。第1の方法として、例えば、LED基板221の厚み方向の中心にLED222を埋め込み、一つのLED222から上下面に向けて光を照射する構成としてもよい。第2の方法として、LED基板221の上面と下面とにそれぞれ別々にLED222を設ける構成でもよい。第1の構成は第2の方法に比べて製造コストが低い。

## 【0112】

電源部230は、例えば、乾電池、バッテリ、家庭等の電灯線などから構成され、電線231を介して光源部220に接続されている。スイッチ232をオンすることで、電源部230から光源部220のLED222に給電される。なお、タイマを設けて、スイッチ232をオンした後所定時間が経過した場合は、スイッチ232をオフにする構成としてもよい。

10

## 【0113】

図31は、光触媒反応発生装置200の使用例を示す模式図である。例えば、クーラーボックス等の開閉可能な密閉容器300内に、食品と光触媒反応発生装置200を収容し、蓋301を閉める。これにより、密閉容器300内の二酸化炭素濃度が上昇し、第1実施例と同様の効果を奏する。

## 【0114】

さらに本実施例では、密閉容器300と光触媒反応発生装置200とを別々に形成するため、クーラーボックス、ランチボックスなどの或る程度の密閉性を有する容器に光触媒反応発生装置200を収容することで、食品の鮮度低下を抑制できる。また、或る密閉容器300で使用した光触媒反応発生装置200を他の密閉容器300に使用することもでき、使い勝手がよい。なお、密閉容器300は完全な気密性を有する必要はない。容器の内外で気体（食品ガス、二酸化炭素など）が自由に流通しない程度の気密性を備えていればよい。気密性の高い容器ほど二酸化炭素濃度を効率よく高めて、食品の鮮度低下を抑制することができる。

20

## 【0115】

なお、光触媒部210の構成は筒状に限らない。食品からのガス等が光触媒層212に到達でき、光触媒層212で発生した二酸化炭素が食品に向けて流通できる構造であればよい。例えば、ハニカム形状、開口部を有する球体状、のように構成してもよい。

30

## 【実施例5】

## 【0116】

図32を用いて第5実施例を説明する。本実施例の光触媒反応発生装置200は、電源部230を太陽光発電装置として構成する。太陽光発電装置として構成される電源部230は、例えば、密閉容器300の蓋301の外面に設けられる。蓋301を貫通して設けられる電線231を介して、電源部230と光源部210とは接続される。電線231はOリング等のシール部材（不図示）を介して蓋301に取り付けられる。電源部230にはスイッチ232を設けてもよいし、タイマを設けてもよい。また、電源部230は補助電源として、乾電池、バッテリなどを備えてよい。

## 【0117】

40

密閉容器300には、手動式の吸引ポンプ310を設けてもよい。吸引ポンプ310は、Oリング等のシール部材（不図示）を介して密閉容器300の本体または蓋301に取り付けられる。ユーザは、密閉容器300内に食品を保存した後で蓋301を閉め、吸引ポンプ310を手動で操作する。これにより、密閉容器300内の空気が吸引されて大気中に排出される。光源部210は、吸引ポンプ310で密閉容器300内を減圧する前から点灯してもよいし、または減圧した後で点灯してもよい。なお、吸引ポンプ310を電源部230からの給電で作動する電池式吸引ポンプとして構成してもよい。

## 【0118】

このように構成される本実施例も第4実施例と同様の効果を奏する。さらに本実施例では、電源部230を太陽光発電装置として構成するため、山、海、砂漠などのような場所

50

でも、食品の鮮度低下を抑制することができ、使い勝手がよい。第4実施例に示す例においても手動または電動式の吸引ポンプを設けてもよい。電動式ポンプを設ける場合、電線232により、電源部230と吸引ポンプ310とが電気的に接続される。電線232は、密閉容器300内に設けてもよいし、密閉容器300の表面に設けてもよいし、密閉容器300の壁部の内部に設けてもよい。

#### 【0119】

なお、本発明は、上述した実施の形態に限定されない。当業者であれば、本発明の範囲内で、種々の追加や変更等を行うことができる。

#### 【0120】

例えば、第4実施例または第5実施例で示した構成は、以下のように表現することもできる。構成要素に添える符号は理解のための例示であって、以下の発明の構成を図示した構成に限定するためのものではない。

#### 【0121】

表現1.

食品を収容する容器内で光触媒反応を発生させるための光触媒反応発生装置(200)であって、

光触媒層(212)を有する光触媒部(210)と、  
前記光触媒層に光を照射するための光源部(220)と、  
前記光源部に電力を供給するための電源部(230)と、  
を備える光触媒反応発生装置。

表現2.

前記光触媒部と前記光源部と前記電源部とは一体化に、かつ、前記容器内に出し入れ可能に構成されている、表現1に記載の光触媒反応発生装置。

表現3.

前記光触媒部および前記光源部は前記容器の内部に設けられており、前記電源部は太陽光で発電する太陽光発電装置として構成されて前記容器の外部に設けられている、表現1に記載の光触媒反応発生装置。

表現4.

前記容器には、容器内部の空気を吸い出して排出するための吸引装置(310)が設けられている、表現1～3のいずれかに記載の光触媒反応発生装置。

#### 【符号の説明】

#### 【0122】

1：冷蔵庫本体、2：冷蔵室、3，4：冷凍室、5：野菜室、6～9：扉、24：減圧貯蔵室、28：圧力センサ、29：ポンプ、40：減圧貯蔵室本体、41：遮光板、42：減圧貯蔵室の天井部、43：減圧貯蔵室の底部、60：食品トレイ、70：ガラス部材、71：光触媒層、72：シール部材、80：光源、81：LEDカバー、82：LED基板、83：LED、90：コントローラ、91：冷蔵室のドアスイッチ、92：減圧貯蔵室のドアスイッチ、93：食品ガスセンサ、200：光触媒反応発生装置、210：光触媒部、211：支持部、212：光触媒層、220：光源部、221：LED基板、222：LED、230：電源部、231，232：電線、232：スイッチ、300：容器、301：蓋、310：吸引ポンプ

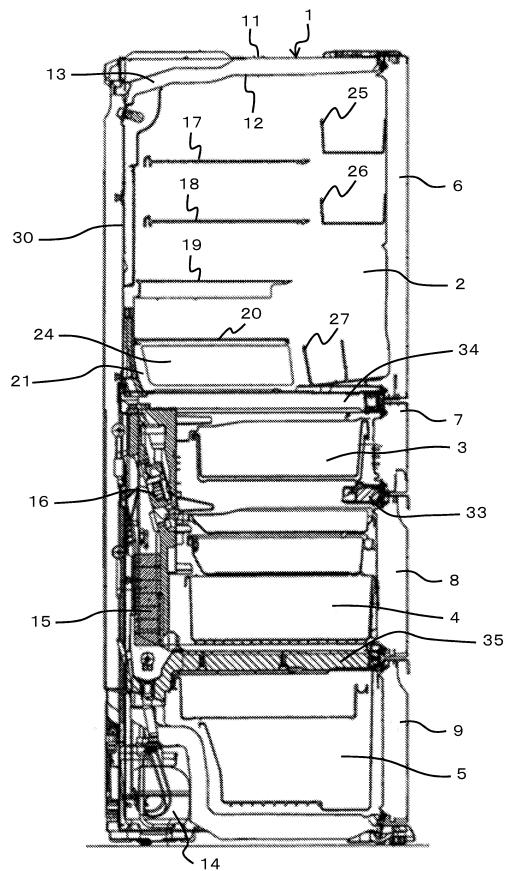
10

20

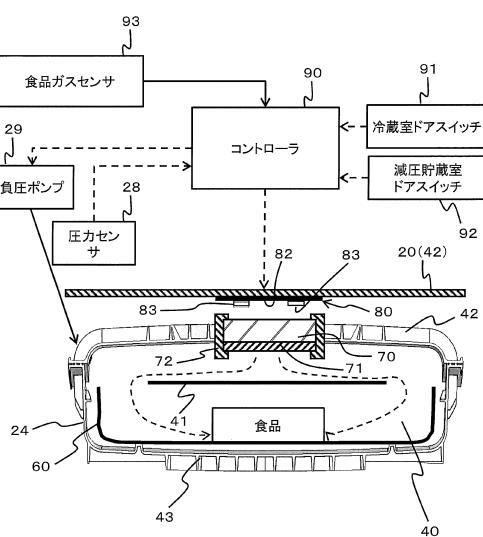
30

40

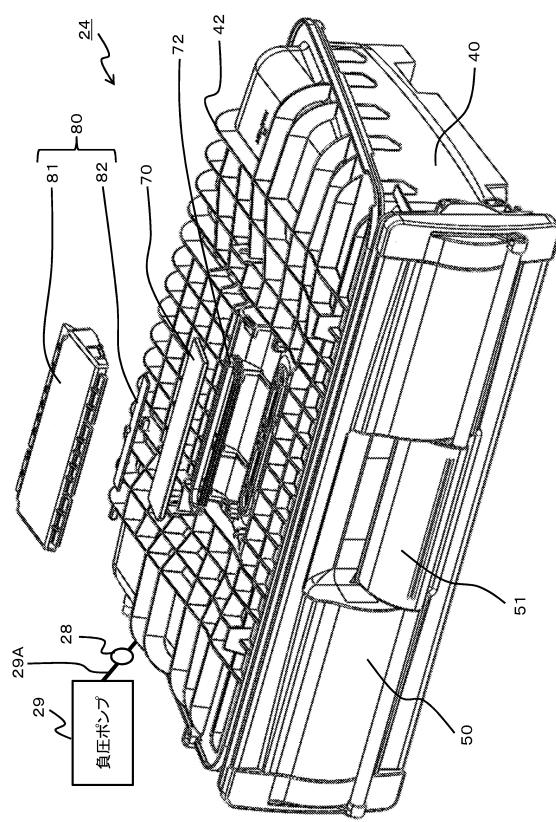
【 义 1 】



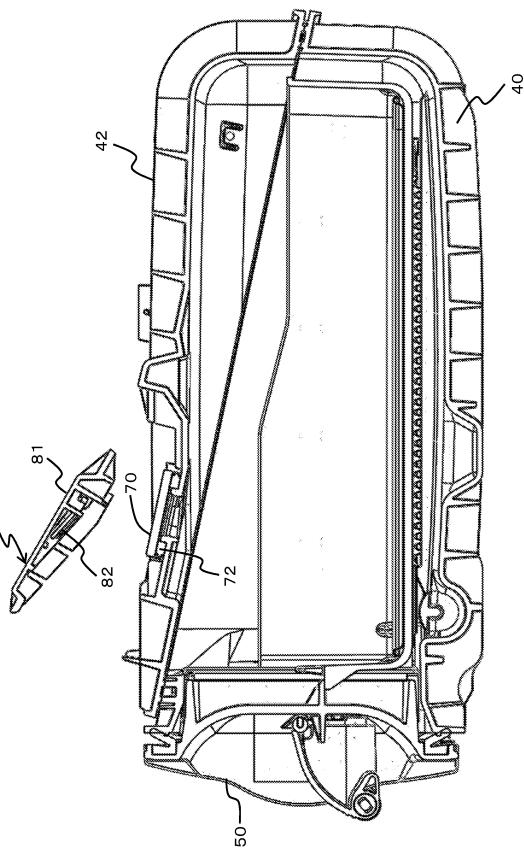
【 図 2 】



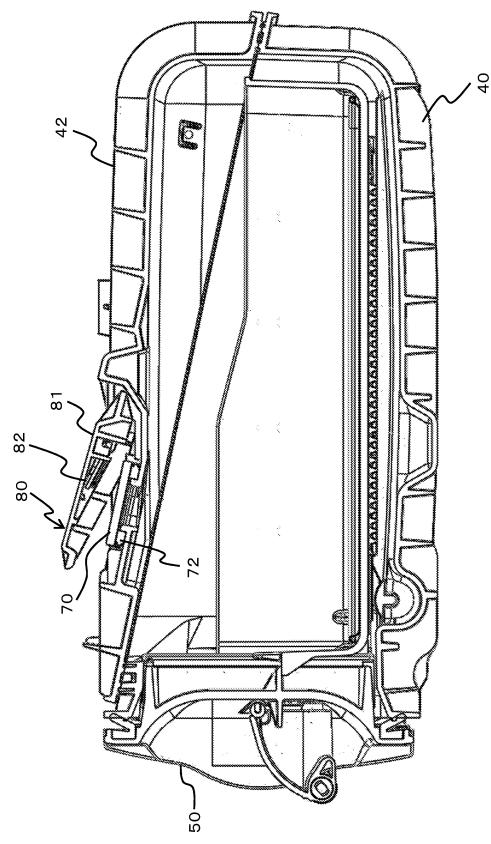
【 3 】



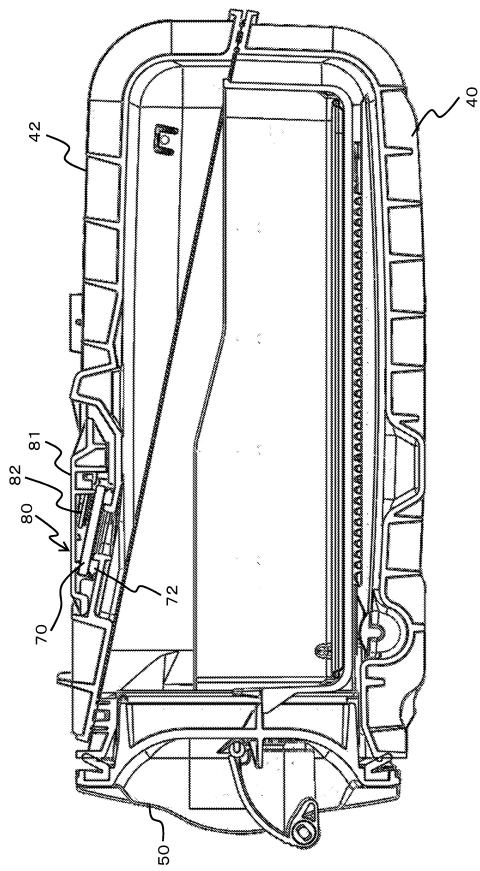
【 图 4 】



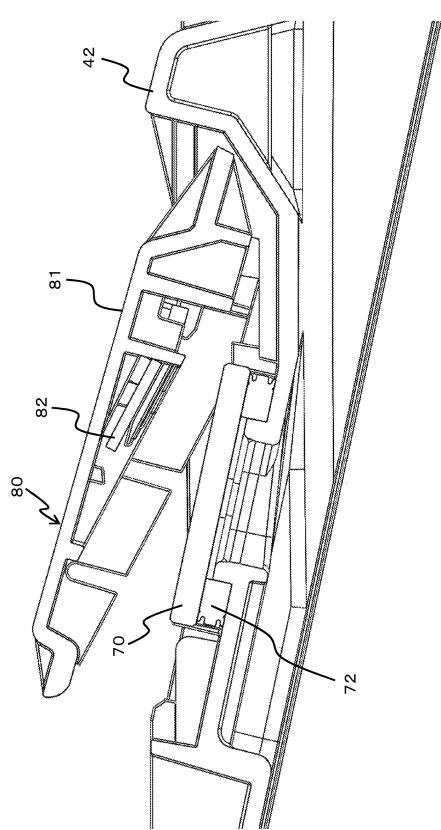
【図5】



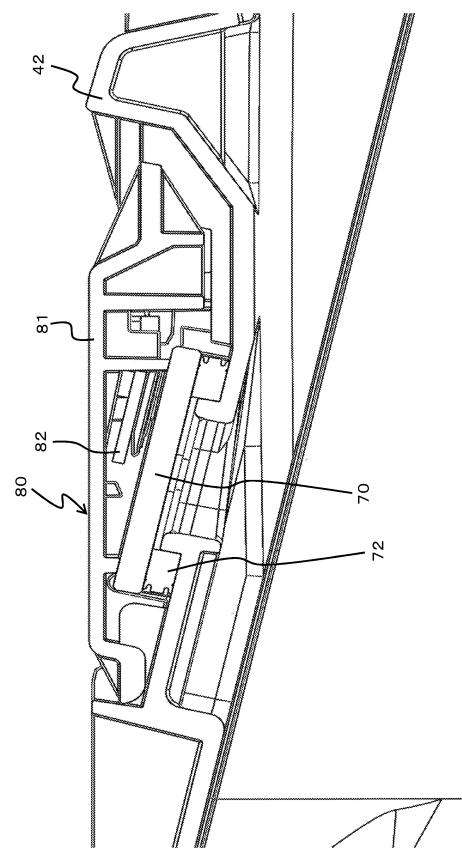
【図6】



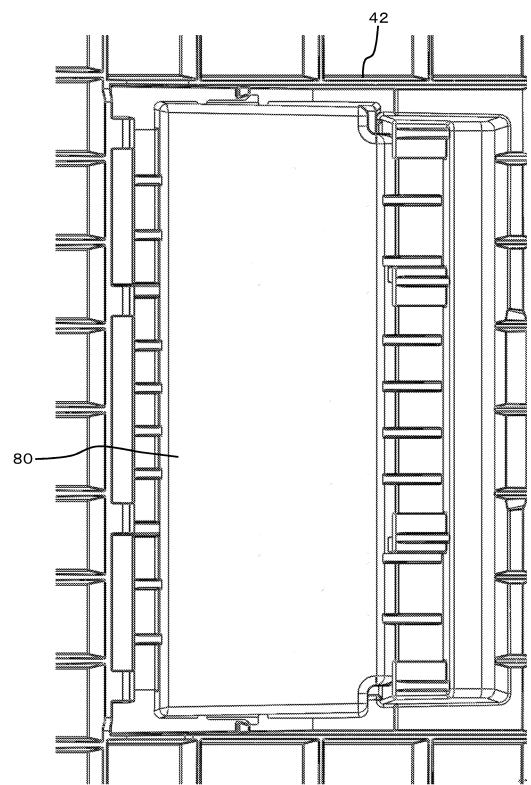
【図7】



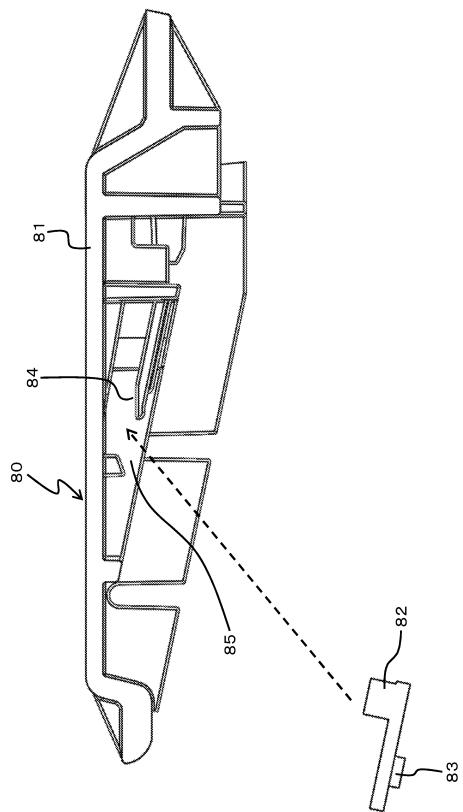
【図8】



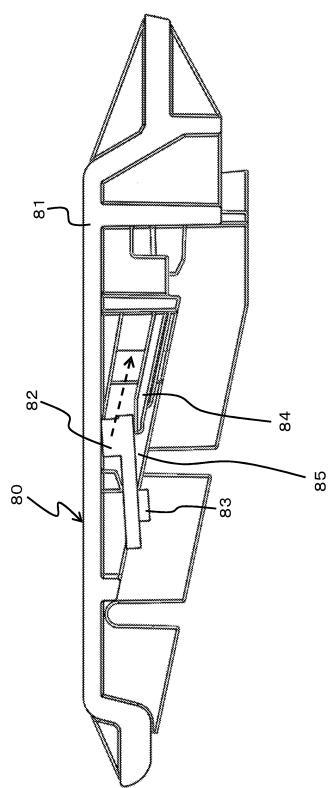
【図9】



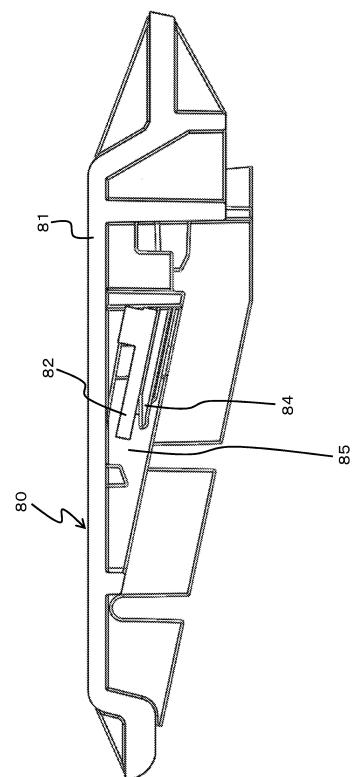
【図10】



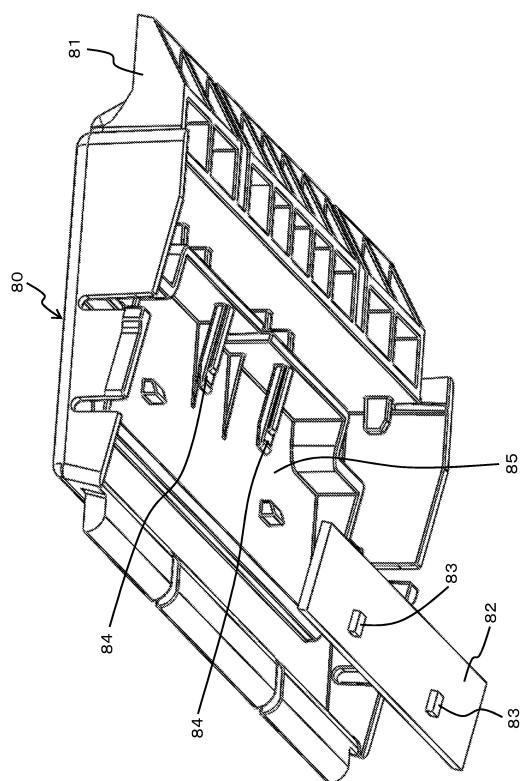
【図11】



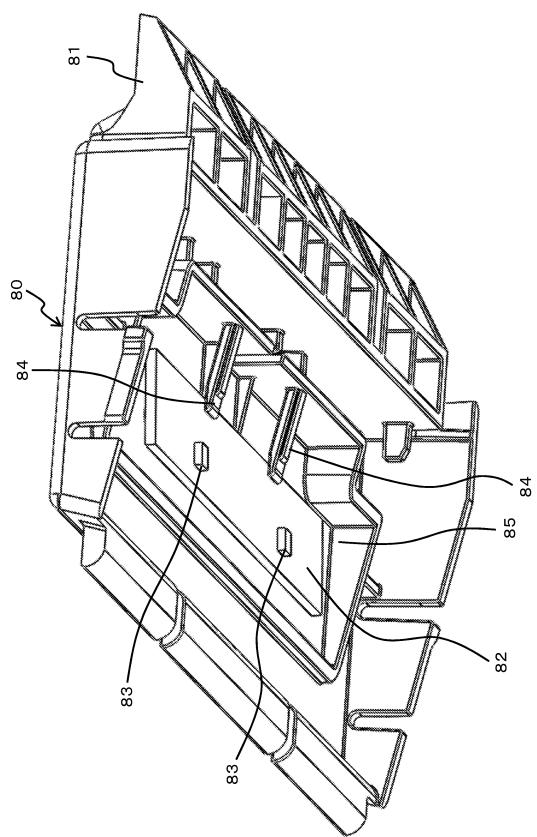
【図12】



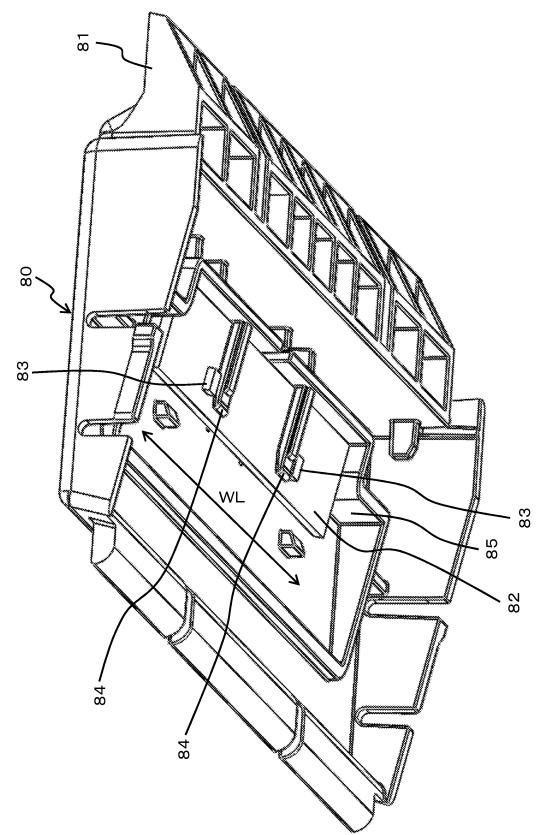
【図13】



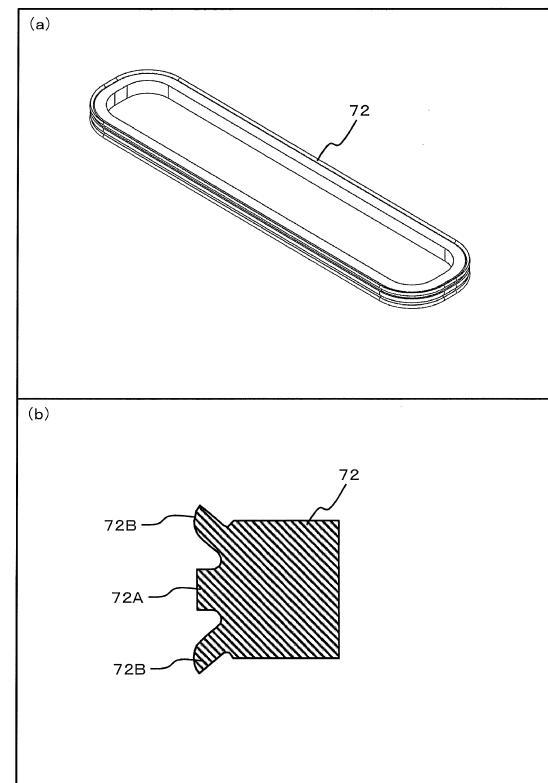
【図14】



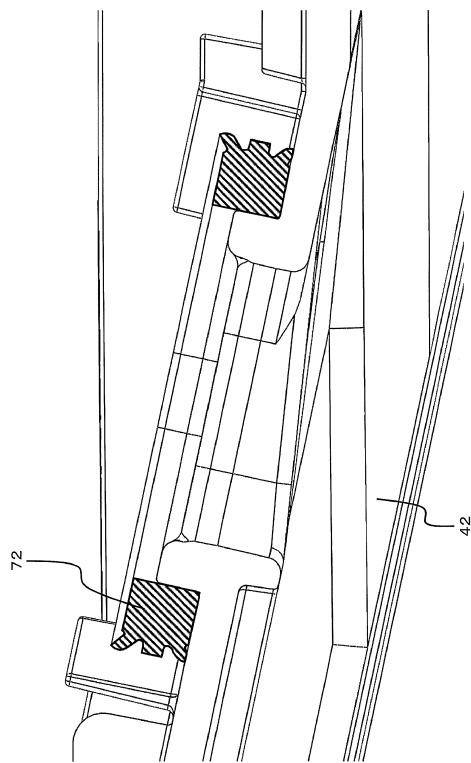
【図15】



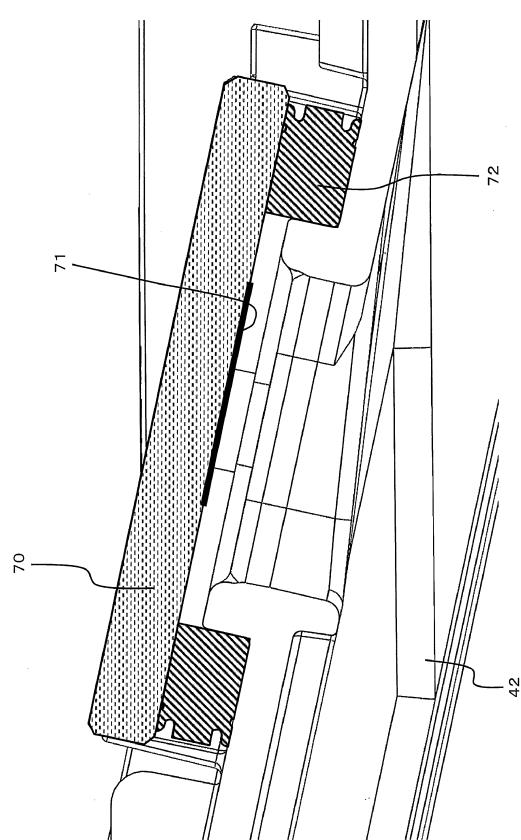
【図16】



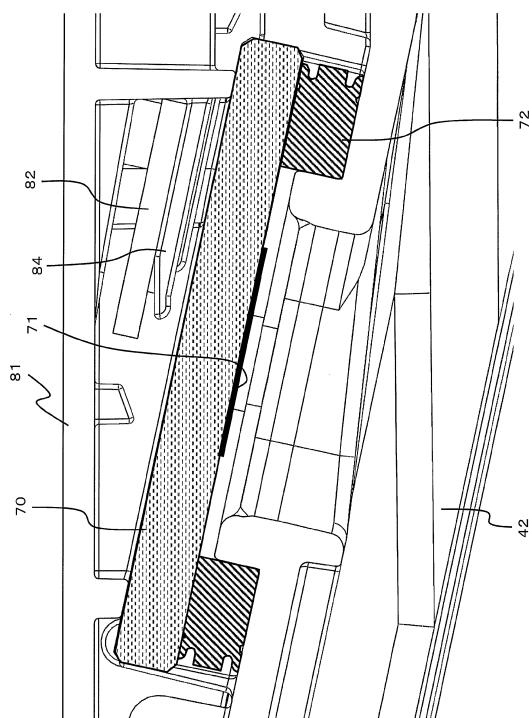
【図17】



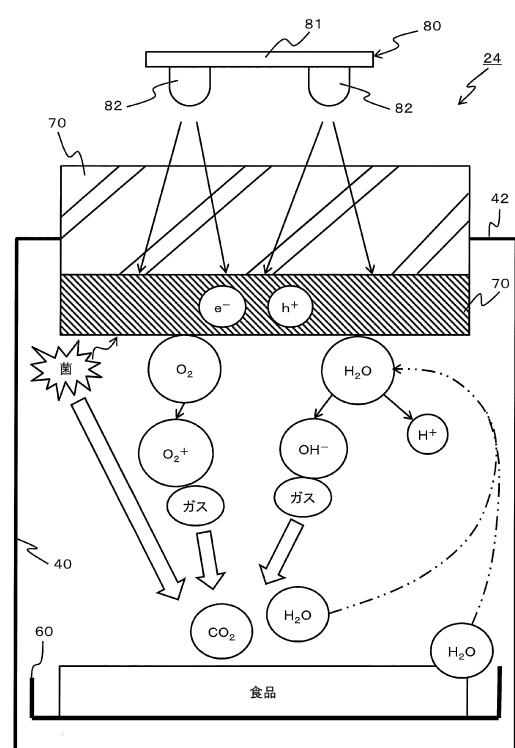
【図18】



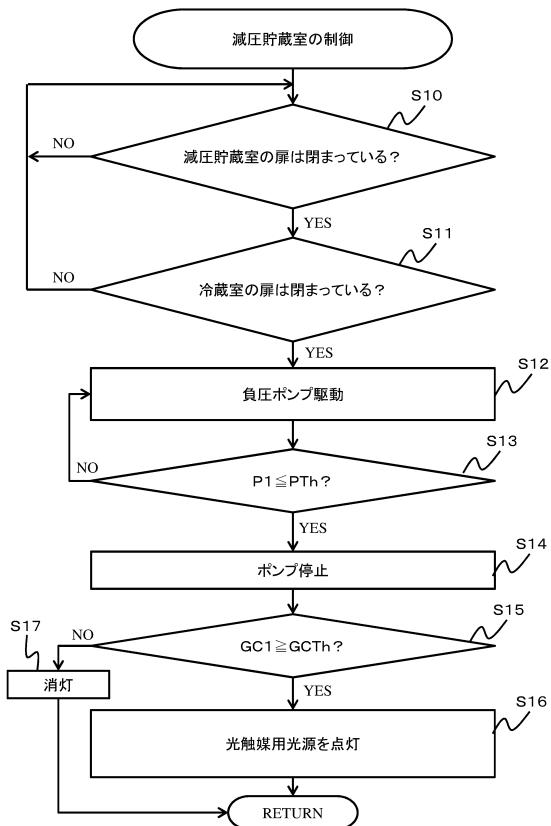
【図19】



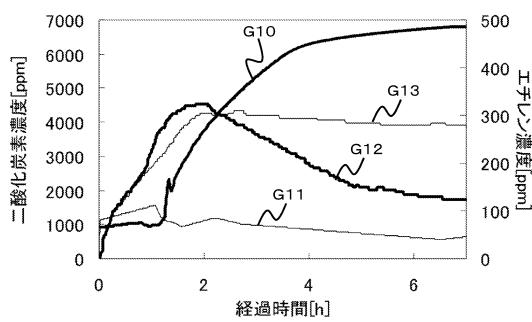
【図20】



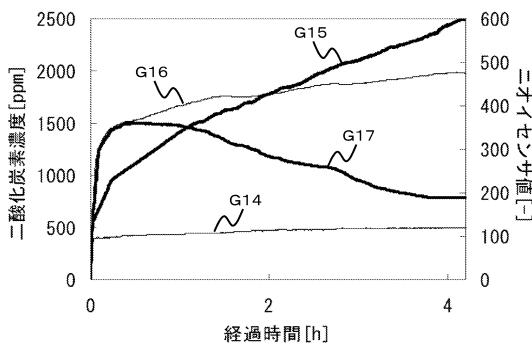
【図21】



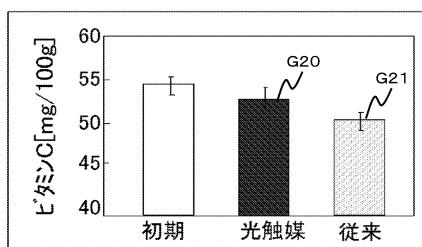
【図22】



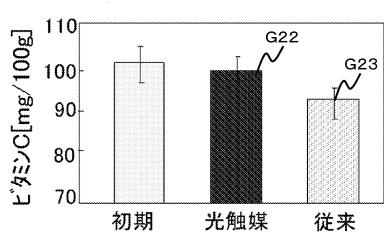
【図23】



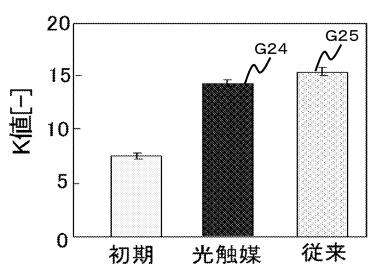
【図24】



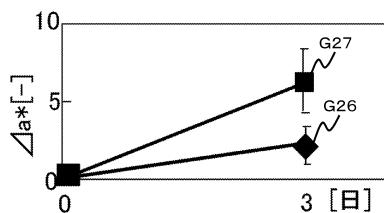
【図25】



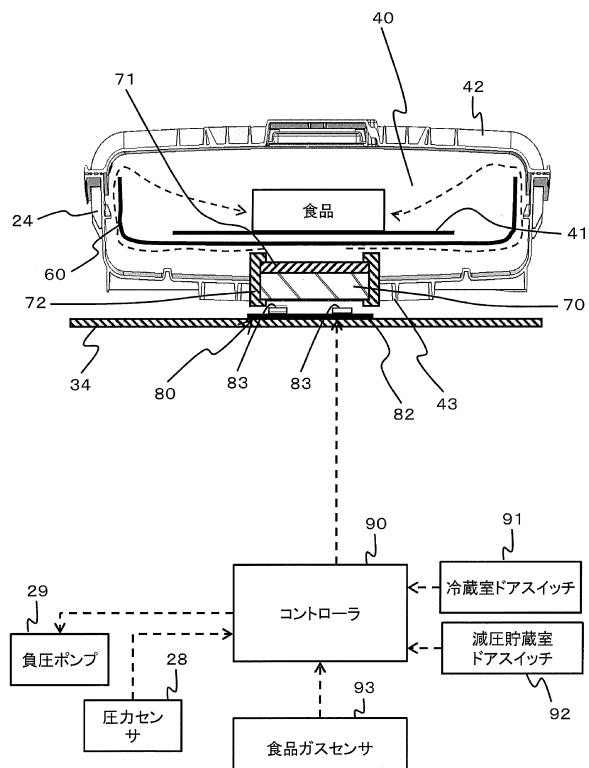
【図26】



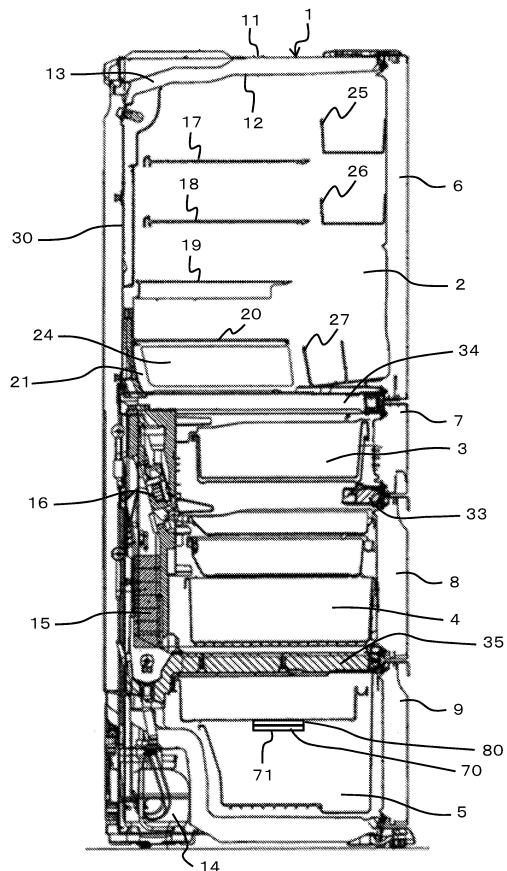
【図27】



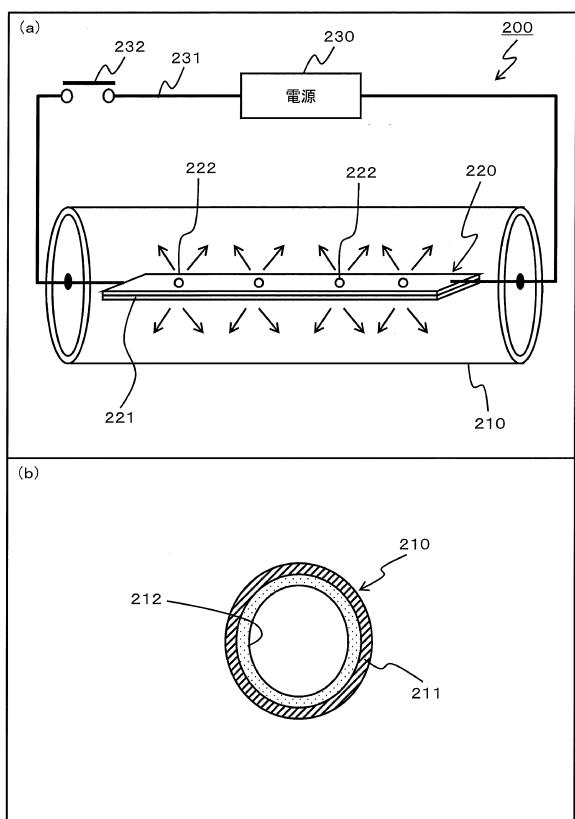
【図28】



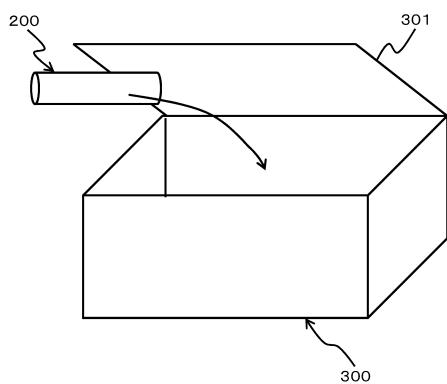
【 図 2 9 】



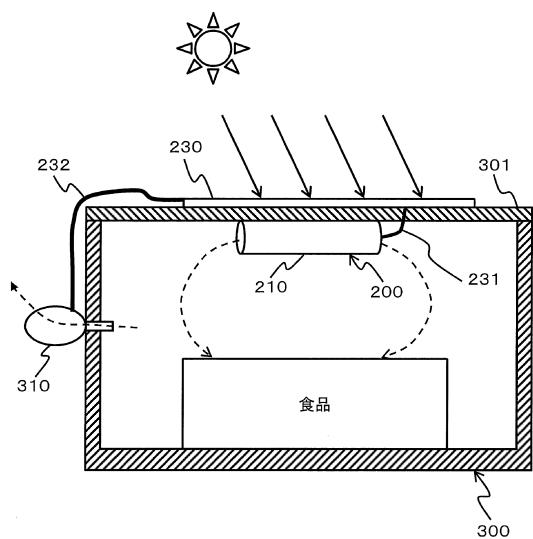
【図30】



【 囮 3 1 】



【図32】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2010-121834(JP,A)  
特開平07-174455(JP,A)  
特開2001-343176(JP,A)  
特開2004-150763(JP,A)  
特開平01-252244(JP,A)  
特開2007-98293(JP,A)  
特開2011-101876(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F 25 D 23 / 00  
A 01 F 25 / 00  
A 23 B 7 / 148