

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6326397号
(P6326397)

(45) 発行日 平成30年5月16日(2018.5.16)

(24) 登録日 平成30年4月20日(2018.4.20)

(51) Int. Cl.	F 1	
C 2 5 B 9/00 (2006.01)	C 2 5 B	9/00 A
C O 1 B 3/02 (2006.01)	C O 1 B	3/02 H
B O 1 J 23/755 (2006.01)	B O 1 J	23/755 M
B O 1 J 23/86 (2006.01)	B O 1 J	23/86 M
C 2 5 B 11/03 (2006.01)	C 2 5 B	11/03

請求項の数 7 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-227191 (P2015-227191)	(73) 特許権者	515171695 株式会社健明 東京都足立区足立4丁目13-9 BVビル5F
(22) 出願日	平成27年11月20日(2015.11.20)	(73) 特許権者	517047455 株式会社エコ東日本 福島県郡山市安積1丁目43番地
(65) 公開番号	特開2017-95746 (P2017-95746A)	(74) 代理人	100163533 弁理士 金山 義信
(43) 公開日	平成29年6月1日(2017.6.1)	(72) 発明者	鈴木 健治 埼玉県三郷市新和4-404
審査請求日	平成29年1月24日(2017.1.24)	審査官	関口 貴夫
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素生成装置および給湯システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水を電気分解して水素を供給可能な水素生成装置であって、
水素を排出可能な密閉容器で形成され、当該密閉容器のなかで水素極と酸素極とが電解質膜の両側を挟むように設けられた、水を電気分解する電極部と、
前記電極部における前記水素極と前記酸素極との間に直流電圧を印加する電源部とを備え、

前記水素極における水素極触媒層または前記酸素極における酸素極触媒層として用いられる水電気分解用電極材料において、

Ru、Rh、Pd、Os、IrおよびPtの白金族元素を含有しない水電気分解用電極材料であって、

前記水電気分解用電極材料は、FeまたはNiを主成分とする成形体であって、3d遷移金属に属する複数の異なる遷移金属であるNiおよびFe、NiおよびCu、または、FeおよびCuを少なくとも含有する成形体からなり、

前記成形体は、前記金属材料の各々の粉体を含む混合物からなり、かつ、前記水および前記水が電気分解されて発生する水素ガスまたは酸素ガスが前記成形体を透過可能なように前記成形体に分散した空隙を有する

ことを特徴とする水素生成装置。

【請求項2】

前記複数の異なる遷移金属は、3d遷移元素に属するFe、Ni、Mn、CrまたはT

i のいずれかを少なくとも含み、

さらに、前記成形体には、当該含まれる遷移金属以外の前記金属材料として、当該含まれる遷移金属よりも高い電気伝導率であるCu、Zn、AlまたはMgのいずれかを含むことを特徴とする請求項1に記載の水素生成装置。

【請求項3】

前記成形体における前記金属材料の組成比は、前記成形体の質量を100質量%とした場合に、Mgを1～3質量%またはZnを2～3質量%またはAlを5～6質量%を少なくとも含み、100質量%から当該含まれる金属の質量%を差し引いた質量%を総計とするNi、FeおよびCrを含む

ことを特徴とする請求項2に記載の水素生成装置。

10

【請求項4】

前記成形体の空隙率は、前記成形体の容積に対し、20%ないし40%の範囲であることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか一項に記載の水素生成装置。

【請求項5】

前記水電気分解電極材料において、前記水素極触媒層または前記酸素極触媒層には、さらに、酸化チタン材料を含む

ことを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか一項に記載の水素生成装置。

【請求項6】

前記電極部は、前記水素極または前記酸素極に紫外線を照射する紫外線照射手段をさらに有する

ことを特徴とする請求項5に記載の水素生成装置。

20

【請求項7】

請求項1ないし請求項6のいずれか一項に記載の前記水素生成装置と、水または湯を給湯配管に供給可能な給湯装置と、前記水素生成装置から水素ガスを排出するための排出ポンプとを備え、前記排出ポンプにより、前記給湯装置から供給される水または湯に前記水素生成装置から排出される水素ガスを混合して前記給湯配管に戻すことを特徴とする給湯システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、水素生成装置および給湯システムに関する。

【背景技術】

【0002】

水素を生成する水素生成装置を利用して、水素を水に混合させて、微細気泡状態で溶存させた水素水を飲料用に使用し、また、入浴用の湯等に用いている。

【0003】

なお、水素水を使用する浴室装置において、水素を供給して浴湯を水素水とする水素水入浴機構（浴室の外に設けた水素ガスボンベと、浴槽内に配置した放気部と、水素ガスボンベと放気部とを接続する供給管と、供給管（水素供給路）に介設した遮断弁機構で構成されるガス供給部）又は水素を含有する水素水浴湯を供給する水素水入浴機構を備え、所定の排出換気機構を設けると共に、浴室内水素センサを設け、前記浴室内水素センサの検知値に基づいて、水素水入浴機構における、水素供給路又は浴湯供給路を遮断する遮断弁機構を設けてなることなどが知られている（例えば、特許文献1を参照）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-5973号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0005】

従来の給湯設備では、水素ガスタンクを備えているタイプであり、水素の補給に手間がかかる。また、保管される水素ガスタンクの保守点検のコストもかかるため、一般家庭向きではない。

【0006】

一方、水素生成装置が低コストで製造可能で、給湯設備に設置可能であれば、家庭で手軽に、水素水を利用することができる。以上のような水素生成装置および給湯システムが望まれている。

【0007】

そこで、本発明が解決しようとする課題は、設置及び保守に適した簡易な構造で、かつ、低コストで製造可能な水素生成装置および給湯システムを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために、本発明に係る水素生成装置は、水を電気分解して水素を供給可能な水素生成装置である。当該水素生成装置は、水素を排出可能な密閉容器で形成され、当該密閉容器のなかで水素極と酸素極とが電解質膜の両側を挟むように設けられた、水を電気分解する電極部と、前記電極部における前記水素極と前記酸素極との間に直流電圧を印加する電源部とを備えている。前記水素極における水素極触媒層または前記酸素極における酸素極触媒層として用いられる水電気分解用電極材料において、Ru、Rh、Pd、Os、IrおよびPtの白金族元素を含有しない水電気分解用電極材料であって、前記水電気分解用電極材料は、FeまたはNiを主成分とする成形体であって、金属材料としてFeまたはNiと3d遷移金属に属する複数の異なる遷移金属とを少なくとも含有する成形体からなり、前記成形体は、前記金属材料の各々の粉体を含む混合物からなり、かつ、前記水および前記水が電気分解されて発生する水素ガスまたは酸素ガスが前記成形体を透過可能なように前記成形体に分散した空隙を有することを主な特徴とする。

【0009】

また、本発明に係る水素生成装置において、前記複数の異なる遷移金属は、3d遷移元素に属するFe、Ni、Mn、CrまたはTiのいずれかを少なくとも含み、さらに、前記成形体には、当該含まれる遷移金属以外の前記金属材料として、当該含まれる遷移金属よりも高い電気伝導率であるCu、Zn、AlまたはMgのいずれかを含有することを主な特徴とする。

【0010】

さらに、本発明に係る水素生成装置において、前記複数の異なる遷移金属は、NiおよびFe、NiおよびCu、または、FeおよびCuを少なくとも含むことを主な特徴とする。

【0011】

さらにまた、本発明に係る水素生成装置において、前記成形体における前記金属材料の組成比は、前記成形体の質量を100質量%とした場合に、Mgを1～3質量%またはZnを2～3質量%またはAlを5～6質量%を少なくとも含み、100質量%から当該含まれる金属の質量%を差し引いた質量%を総計とするNi、FeおよびCrを含むことを主な特徴とする。

【0012】

その上、また、本発明に係る水素生成装置において、前記成形体の空隙率は、前記成形体の容積に対し、20%ないし40%の範囲であることを主な特徴とする。

【0013】

その上、さらに、前記水電気分解電極材料において、前記水素極触媒層または前記酸素極触媒層には、さらに、酸化チタン材料を含むことを主な特徴とする。

【0014】

その上、さらにまた、前記水電気分解電極材料において、前記電極部は、前記水素極または前記酸素極に紫外線を照射する紫外線照射手段をさらに有することを主な特徴とする

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

また、上記課題を解決するために、本発明に係る給湯システムは、上記のいずれかに記載の前記水素生成装置と、水または湯を給湯配管に供給可能な給湯装置と、前記水素生成装置から水素ガスを排出するための排出ポンプとを備え、前記排出ポンプにより、前記給湯装置から供給される水または湯に前記水素生成装置から排出される水素ガスを混合して前記給湯配管に戻すことを主な特徴とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

本発明に係る水素生成装置および給湯システムによれば、設置及び保守に適した簡易な構造で、かつ、低コストで製造可能である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 7 】

【 図 1 】 本発明に係る第 1 の実施形態の水素生成装置の構成の一例を示すブロック図

【 図 2 】 図 1 の水素生成装置に用いられる電極部の構造の一例を示す図

【 図 3 】 図 1 の水素生成装置に用いられる電極部の他の構造の一例を示す図

【 図 4 】 図 3 の電極部に用いられる水素極ユニットの構造の一例を示す図

【 図 5 】 試作した水電気分解用電極材料を示す図

【 図 6 】 試作した水電気分解用電極材料の概要を示す一覧表

【 図 7 】 図 1 の水素生成装置に用いられる電極部のさらに他の構造の一例を示す図

【 図 8 】 給湯システムの実施例を示す図

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 8 】

以下、本発明に係る水素生成装置の実施形態について、図面を参照して具体的に説明する。ここで、互いに同一または類似の部分には共通の符号を付して、重複説明は省略する。ここで説明する下記の実施形態は、給湯設備に併設される水素生成装置の一例をとりあげて説明する。

【 0 0 1 9 】

[第 1 の実施形態]

図 1 は、第 1 の実施形態の水素生成装置 1 の構成の一例を示すブロック図である。

本実施形態の水素生成装置 1 は、水を電気分解して、水素および酸素を生成する。水素生成装置 1 は、給湯装置の水・湯供給用の配管ルートに水素を供給可能である。このために、水素生成装置 1 は、図 1 に示すように、電極部 2 と、蒸留水タンク 1 1 と、気液分離器 1 2 と、乾燥フィルタ 1 3 と、電源部 3 と、制御部 4 と、表示部 5 とを備える。

【 0 0 2 0 】

電極部 2 は、後述するように（図 2 等）、主に水電気分解用電極材料からなる水素極 2 2 および酸素極 2 3、PEM 膜 2 4 から構成される。電極部 2 は、少なくとも水の供給口と水素ガスおよび酸素ガスを排出させる排出口とが設けられる密閉容器を有するように形成される。

【 0 0 2 1 】

電極部 2 は、生成された水素を排出可能な密閉容器で形成され、当該密閉容器のなかで水素極 2 2 と酸素極 2 3 とが電解質膜（PEM 膜 2 4）の両側を挟むように設けられている。密閉容器は、例えば非導電性材料で形成される。もしくは、主に金属材料で形成されていても、非導電性のシートで容器内部側が覆われている等である。

【 0 0 2 2 】

電極部 2 は、供給または補給された水を電気分解して、水素と酸素を生成する。電極部 2 は、例えば単一のセルユニット構成の場合、電極間印加電圧 1.6 V 以上で水を電気分解することが可能である。

【 0 0 2 3 】

電源部 3 は、図 2 に示すように、電極部 2 における水素極 2 2 と酸素極 2 3 との間に直

10

20

30

40

50

流電圧を印加して、直流の電気を供給する。また、電源部 3 は、その他にも、図 1 に示す制御部 4、表示部 5、センサ・計器類などに対して、必要な電圧レベルの電気を供給する。例えば、電源部 3 は、外部から引き込まれる商用電源（例えば AC 100V）等に接続されて、商用電源から水素生成装置 1 の必要な直流レベルの電気に変換する。

【0024】

蒸留水タンク 11 は、電気分解するための水を電極部 2 へ補給するために、蒸留水を貯蔵する。蒸留水タンク 11 は、蒸留水を電極部 2 に供給可能なように接続されている。また、蒸留水タンク 11 には、気液分離器 12 および電極部 2 から循環して戻される水を、受け入れ可能なように流路が設けられている。

【0025】

気液分離器 12 は、電極部 2 から排出される水素ガスを含む水から、水と水素ガスを分離する。気液分離器 12 は、水と水素ガスを分離後に、水を蒸留水タンク 11 に戻し、水素ガスを乾燥フィルタ 13 へ排出する。

【0026】

乾燥フィルタ 13 は、気液分離器 12 から排出された水分を含む水素ガスを通し、水素ガスを通させる間のフィルタにより水分を除去して乾燥させる。乾燥フィルタ 13 は、水素生成装置 1 の水素排出口を介して、乾燥させた水素ガスを排出する。例えば、乾燥フィルタ 13 において、薬剤が塗布されたフィルタが使用され、その色の変色によりフィルタ交換の時期を知ることができる。これにより、保守交換のタイミングを視覚によって容易に認識することができる。

【0027】

水素量計 114 は、水素排出口に設けられる。水素量計 114 は、水素排出口を通る水素ガスの流量を測定する。水素量計 114 は、測定データを制御部 4 に送出する。例えば、制御部 4 は、この測定データに基づいて、水素ガスの生成量として換算する。

【0028】

液面センサ 111 は、蒸留水タンク 11 に貯蔵される蒸留水の液面を測定する。これにより、蒸留水の残量を検知することができる。液面センサ 111 は、測定データを制御部 4 に送出する。

【0029】

電極電流検知センサ 112 は、電極部 2 を流れる電流を測定する。電極電流検知センサ 112 は、測定データを制御部 4 に送出する。

【0030】

水素圧力センサ 113 は、乾燥フィルタ 13 の排出口に設けられ、乾燥フィルタ 13 から排出される水素ガスの圧力を測定する。水素圧力センサ 113 は、測定データを制御部 4 に送出する。

【0031】

制御部 4 は、逐次、各種センサから測定される測定データを収集し、収集した測定データに基づいて、各状態（水素ガス量・蒸留水残量・電極電流等）を監視する。例えば、制御部 4 は、電極電流検知センサ 112 で過電流を検出した場合に、電源部 3 からの電気の供給を停止させる保護機能などが設けられている。制御部 4 は、メモリ、CPUなどを有し、監視・保護・制御機能が組み込まれたプログラムにより、監視・保護・制御の動作処理が実行される。

【0032】

表示部 5 は、電源部 3 の電源 ON / OFF 状態や警告（過電流のアラームなど）状態、上述したような各種測定データ等を表示可能なように、ランプ表示、計器表示、液晶データ表示などにより表示する。

【0033】

本実施形態の水素生成装置 1 は、上述したように、非常に簡易な部品で、構成可能である。また、これらの部品は、交換部品の寿命が長いため、水素生成装置 1 として、修理・交換・点検などの保守を容易に行うことができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

なお、利用者が行う通常のメンテナンスとしては、水素生成装置 1 に蒸留水を補充することであり、複雑な操作や作業を必要としない。

【 0 0 3 5 】

また、本実施形態の水素生成装置 1 は、水の電気分解により水素を生成するため、純度の高い水素を生成することができる。さらに、装置を起動すると同時に、水素を生成することができる。

【 0 0 3 6 】

また、水素生成装置 1 の本体側に、液面センサ 1 1 1、電極電流検知センサ 1 1 2、水素圧力センサ 1 1 3、水素量計 1 1 4 を備えることができるため、水素ガスの圧上昇・貯蔵された水の水位低下などを検出等する。制御部 4 は、これらの異常等の検出を監視し、装置保護等のために電源部 3 の電圧印加を停止させて、水素生成を自動停止させることができる。これにより、安全性に優れた装置として、一般家庭に適用することができる。

【 0 0 3 7 】

[第 2 の実施形態]

第 2 の実施形態の水素生成装置 1 として、電極部 2 の構成例を示す。ここで、図 2 には、図 1 の水素生成装置 1 に用いられる電極部 2 の構造の一例（電極部 2 A）を示し、図 3 には、同じく電極部 2 の他の構造の一例（電極部 2 B）を示す。

【 0 0 3 8 】

図 2 に示す電極部 2 A は、固体高分子膜型水電気分解電極の一例である。電極部 2 A は、図 2 に示すように、水素極 2 2、酸素極 2 3 および P E M 膜 2 4 を容器中に含む密閉容器である。この密閉容器には、水素収容部 2 5、水収容部 2 6、水素排出接続部 3 1、酸素排出接続部 3 3、水排出部 3 2 および水供給接続部 3 4 が設けられている。すなわち、容器中の内外から水の供給、および、水・水素ガス・酸素ガスを排出可能な構造とされる。

【 0 0 3 9 】

密閉容器は、水素極 2 2 側と酸素極 2 3 側とで区画されている。当該密閉容器において、水素極 2 2 側の区画内における水素収容部 2 5 の上部（重力方向に対して上側を基準）に水素排出接続部 3 1 が設けられ、酸素極 2 3 側の区画内における水収容部 2 6 の上部に酸素排出接続部 3 3 が設けられている。これにより、生成した水素ガスおよび酸素ガスが、電極部 2 A から排出されやすいようにされている。

【 0 0 4 0 】

酸素極 2 3 は、白金族元素（R u、R h、P d、O s、I r、P t）を含有しない酸素極触媒層を有する水電気分解用電極材料からなる陽極である。酸素極 2 3 側では、例えば外部の排出口と接続される酸素排出接続部 3 3、および、酸素極 2 3 で生成された酸素および水供給接続部 3 4 から供給された水を収容する水収容部 2 6 を介して、酸素（O₂）が排出される。

【 0 0 4 1 】

酸素極 2 3 における P E M 膜 2 4 側の近傍では、水供給接続部 3 4 から供給されて水収容部 2 6 に蓄積されている水（H₂O）が電気分解し、水素イオン（H⁺）および電子（e⁻）と、酸素（O₂）とが生成する。この生成された水素イオンは、P E M 膜 2 4 を通って水素極 2 2 へ移動し、生成された電子は、酸素極 2 3 に接続される電極接続端子 3 5 および電源部 3 を通って、水素極 2 2 へ移動する。すなわち、 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$ の反応により、水（H₂O）が電気分解される。なお、生成された酸素は、例えば酸素排出接続部 3 3 から外部へと排出される。

【 0 0 4 2 】

P E M（P r o t o n E x c h a n g e M e m b r a n e）膜 2 4 は、水素極 2 2 と酸素極 2 3 とに挟まれる構造で設けられる。P E M 膜 2 4 は、水が電気分解されてできる水素イオン（H⁺）を、酸素極 2 3 側から水素極 2 2 側へ透過させることができる電解膜である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 3 】

水素極 2 2 は、白金族元素を含有しない水素極触媒層を有する水電気分解用電極材料からなる陰極である。水素極 2 2 側では、例えば外部の水素供給先と接続される水素排出接続部 3 1、および、水素を水素供給先へ排出する水素収容部 2 5 を介して、水素 (H_2) が排出される。

【 0 0 4 4 】

水素極 2 2 において、生成された水素イオン (H^+) と電子 (e^-) とが、 $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ の反応によって、水素が生成される。この際に、酸素極 2 3 側で生成された水素イオンは PEM 膜 2 4 の膜内を通り、また、酸素極 2 3 から移動する電子は、水素極 2 2 に接続される電極接続端子 3 5 および電源部 3 を通って、水素極 2 2 へと移動する。

10

【 0 0 4 5 】

次に、図 3 に、図 1 の水素生成装置 1 に用いられる電極部 2 B (電極部 2 の他の実施形態) の構造の一例を示す。また、図 4 に、図 3 の電極部 2 B に用いられる水素極ユニット 2 2 b の構造の一例を示す。

【 0 0 4 6 】

水素極ユニット 2 2 b は、図 4 に示すように、水電気分解用電極材料 (水素極 2 2) と密閉板 2 2 2 とから構成される。また、図 3 に示す酸素極ユニット 2 3 b についても、図 4 に示す水素極ユニット 2 2 b の構造と同様な構造であり、水電気分解用電極材料 (酸素極 2 3) と密閉板 2 3 2 から構成される。

【 0 0 4 7 】

密閉板 2 2 2 は、図 4 に示すように、水素極 2 2 と平板の平面が互いに対向するように隣接して配置され、密閉板 2 3 2 は、酸素極 2 3 と平板の平面が互いに対向するように隣接して配置される。また、水素極 2 2 および酸素極 2 3 からガスが発生するため、密閉板 2 2 2 および 2 3 2 は、図 3 に示す密閉容器において水素極 2 2 および酸素極 2 3 を外側から挟むように固定する。密閉板 2 2 2 および 2 3 2 は、例えばステンレスの焼結体などの周知の金属材料からなる。

20

【 0 0 4 8 】

密閉板 2 2 2 には、発生したガスまたは水を通過させるように、平板上に分散された複数の微細孔 2 2 3 が設けられている。微細孔 2 2 3 は、密閉板 2 2 2 の平板状の一端の面から他端の面へ貫通するように設けられている。水素極 2 2 で生成された水素ガスは、密閉板 2 2 2 の複数の微細孔 2 2 3 を通り、水素収容部 2 5 へ排出可能とされる。なお、密閉板 2 3 2 も同様な構成である。

30

【 0 0 4 9 】

例えば、図 1 に示す水素生成装置 1 では、電極部 2 B (2) の密閉容器外で水素排出接続部 3 1 が気液分離器 1 2 に接続されている。これにより、水素極 2 2 により生成された水素を、密閉容器から気液分離器 1 2 へ送出することができる。

【 0 0 5 0 】

以上のように、本実施形態の水素生成装置 1 によれば、水素ガスを微細な気泡として水・湯供給用の給湯配管ルートに供給することにより、給水・給湯パイプなどの給湯配管・浴槽の汚れ成分の凹凸部分まで、微細な気泡が入り込むことができるため、これらのパイプ内の殺菌・洗浄効果がある。

40

【 0 0 5 1 】

また、均質な微細な気泡であるため、水・湯供給用の給湯配管ルートに供給した場合に、水流が乱流ではなく、層流として流路を流れるため、給湯口からもきめ細やかな水素ガスの気泡を含む水・湯が供給可能となる。これにより、美肌効果・洗浄効果などが期待できる。

【 0 0 5 2 】

< 成形体の製造例 >

次に、水電気分解用電極材料 (水素極 2 2 及び酸素極 2 3) について説明する。図 5 に、水素極 2 2 及び酸素極 2 3 の構造の一例を示す。

50

【 0 0 5 3 】

従来から、水電気分解用電極材料の触媒作用について、遷移金属、貴金属に関連付けられた研究・開発が行われている。特に、本発明では、白金族元素以外の異なる遷移金属またはそれらと他の金属の組み合わせで、高活性の触媒作用を有する水電気分解用電極材料を提供できるものである。

【 0 0 5 4 】

水電気分解用電極材料は、白金族元素 (R u 、 R h 、 P d 、 O s 、 I r 、 P t) を含有しない金属材料からなる。水電気分解用電極材料は、 F e または N i を主成分とする成形体であって、金属材料として F e または N i と 3 d 遷移金属に属する複数の異なる遷移金属を少なくとも含有する成形体からなる。この成形体は、これら金属材料の各々の粉体を
10 含む混合物からなり、かつ、電極部 2 に使用される水、水素ガス、酸素ガスが成形体を透過可能なように成形体に分散した空隙を有するように、当該各々の粉体が混合されて形成されたものである。

【 0 0 5 5 】

好ましくは、複数の異なる遷移金属は、 3 d 遷移元素に属する F e 、 N i 、 M n 、 C r または T i のいずれかを少なくとも含むものである。さらに、成形体には、当該含まれる遷移金属以外の金属材料として、当該含まれる遷移金属よりも高い電気伝導率である C u 、 Z n 、 A l または M g のいずれかを含有するものである。

【 0 0 5 6 】

そこで、実施例として、白金族元素以外の異なる遷移金属またはそれらと他の金属の組
20 み合わせで、高活性の触媒作用を示す材料 (水素極触媒層または酸素極触媒層として用いられる材料) の一例について示し、説明する。例えば、以降で説明するような製造条件によりいくつかの異なる成形体を製造した実施例を示す。なお、図 5 に示す水素極 2 2 及び酸素極 2 3 の外観は、試作した水電気分解用電極材料 (試作した成形体) である。

【 0 0 5 7 】

< 水電気分解用電極材料 >

本実施形態の水電気分解用電極材料 (水素極 2 2 及び酸素極 2 3) の実施例では、例えば、以下の異なる複数の遷移金属を含有する成形体が用いられる。

【 0 0 5 8 】

また、材料コスト的には、複数の異なる遷移金属として、 F e および N i 、 F e および C u 、または、 N i および C u を含むものが好ましい。例えば、図 5 に示す実施例は、異なる遷移金属のなかで、 3 d 遷移金属として F e を多く含有し、他の 3 d 遷移金属として、 F e より質量比で少量の C u と、 F e と同量程度または少量の N i とを含有する成形体である。すなわち、より好ましくは、材料コスト的な観点から、 3 d 遷移金属のなかでは F e を主成分とする成形体である。

【 0 0 5 9 】

これらの遷移金属またはそれらと他の金属の粉体は、全体的に均一になるように混合される。そして、当該混合された粉体は、加圧および焼結されて、成形体として形成される。このように製造した成形体には、水素ガス、酸素ガス、および、水や溶液などが成形体の厚み方向を透過可能なように、成形体の表面に多数の孔を有し、かつ、成形体の内部に
40 多くの空隙が設けられる構造 (多孔構造とも称す) となっている。

【 0 0 6 0 】

例えば、粉体のある形状の型に充填して圧力をかけると、圧力の上昇とともに粉体間の空隙は減少する。このように、圧力の大きさによって、成形体の空隙率を調整することができる。このため、所望の空隙率の範囲にあるように成形体を製造するには、加圧する圧力を制御する。

【 0 0 6 1 】

なお、加圧後における焼結時の焼結温度・時間などによっても、空隙率が少し変化するため、最終的に製造される成形体は、これらの条件も加味した調整・制御により、所望の空隙率の範囲にあるように製造される。

10

20

30

40

50

【0062】

この成形体に設けられる空隙は、複数の異なる遷移金属または他の金属の表面に囲われた空間である。また、表面上では、成形体の空隙に連なる複数の孔が形成されている。成形体が含有する複数の遷移金属として、3d遷移金属が好ましい。

【0063】

例えば、図5に示す実施例の成形体では、複数の異なる3d遷移金属は、例えばNiを主に多く、CuおよびFeなどを少量含有する。具体的には、図5に示す成形体では、これらの質量比Fe:Ni:Cu=1:48:4である粒子数に対応する割合の金属に囲われた空隙が設けられる。なお、例えばFe-48Ni-4Cuと表記する成形体では、Fe、Ni、Cuの組成比は、質量比で1:48:4であることを示すものとする。

10

【0064】

また、例えば、複数の異なる3d遷移金属は、例えばFeを主成分とし、Niを同量または少量含有し、Cuなどを少量含有する。具体的には、図5に示す成形体では、これらの質量比Fe:Ni:Cu=48:48:4である粒子数に対応する割合の金属に囲われた空隙が設けられる。なお、例えば48Fe-48Ni-4Cuと表記する成形体では、Fe、Ni、Cuの組成比は、質量比で48:48:4であることを示すものとする。

【0065】

以上のような成形体に設けられた空隙の効果について説明する。例えば、図3に示す水素極ユニット22b及び酸素極ユニット23bに用いられる水電気分解用電極材料において、前述したような粉体に囲われた空隙を透過する水素イオンは、これらの空隙を通過する際に、(式1)および(式2)の右側の反応が促進するような触媒作用を有する。

20

(酸素極) $H_2O \rightarrow 1/2 \cdot O_2 + 2H^+ + 2e^- \dots$ (式1)

【0066】

すなわち、水電気分解用電極材料(酸素極23)における空隙の表面、PEM膜24との境界付近の表面において、水を電気分解させる反応を促進させる触媒作用を働かせている。従来は、水電気分解用電極材料として、カーボンブラック担体上に白金触媒を担持したものが用いられていたが、その代わりに、本水電気分解用電極材料を用いることができる。

【0067】

そして、(式1)により生成した水素イオン(H^+)は、電解膜であるPEM膜24を透過し、水素極22に到達する。

30

(水素極) $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \dots$ (式2)

【0068】

ここで、水電気分解用電極材料(水素極22)における空隙の表面において、水素イオン(H^+)と電子(e^-)とが結合して水素となる反応を促進させる触媒作用を働かせている。

【0069】

すなわち、水素極ユニット22bの水素極22に到達した水素イオン(H^+)は、PEM膜24と水電気分解用電極材料とが接する境界近傍において、電源部3などに接続された電極接続端子35から供給される電子(e^-)との反応により、(式2)に示すように、水素が生成される。

40

【0070】

<成形体の製造例>

例えば、以下に説明するような製造条件によりいくつかの異なる成形体を製造した例を示す。前述した図5は、試作した成形体の外観を示すものである。また、図6は、試作した成形体(水電気分解用電極材料(水素極22及び酸素極23))の概要を示す一覧表である。

【0071】

図5に示す成形体は、電極部2A及び2Bなどに用いるための水素極22及び酸素極23である。図5に示す水素極22及び酸素極23には、盤状の表面に多数の孔が空いてい

50

る。この孔の多くは、成形体の内部の空隙の多くが連なるものである。また、成形体の内部の空隙は、電極部 2 A 及び 2 B などに使用される水、水素、酸素、水素イオンがこの成形体を透過可能なように形成されている。例えば、図 5 に示す水素極 2 2 及び酸素極 2 3 に水滴を垂らして、表面が水滴で浸った状態で表面を手で擦ると、水滴が成形体の内部に吸収されていく。

【 0 0 7 2 】

本実施形態の例として、電極部 2 A 及び 2 B の水素極 2 2 及び酸素極 2 3 に用いるために、図 6 に示す試作 No 1 1、No 1 2、No 1 3、No 1 4 の成形体（水電気分解用電極材料）を試作した。試作 No 1 1 ~ No 1 4 の製造条件として、それぞれの材料、焼結温度、焼結時間、焼結時の圧力、その他条件は、以下に示すとおりである。

10

【 0 0 7 3 】

< 成形体の材料 >

試作 No 1 1、No 1 2 の金属材料は、4 8 F e - 4 8 N i - 4 C u である。すなわち、その金属材料は、F e（鉄）、N i（ニッケル）、C u（銅）の金属を、質量比で略 4 8 : 4 8 : 4 の組成比として含むものである。また、試作 No 1 3、No 1 4 の金属材料は、F e - 4 8 N i - 4 C u である。すなわち、その金属材料は、F e（鉄）、N i（ニッケル）、C u（銅）の金属を、質量比で略 1 : 4 8 : 4 の組成比として含むものである。

【 0 0 7 4 】

< 粉体の形状 >

好ましくは、成形体製造のために混合される粉体は、球状または針状、もしくは、少なくとも一の種類の金属材料が球状および他の種類の金属材料が針状に加工されている。さらに、好ましくは、成形体に含まれる金属のうちで、少なくとも最も融点の低い金属が球状であり、最も高い融点である他の金属が針状の粉体である。

20

【 0 0 7 5 】

針状の粉体を用いると、混合された粉体を加圧成形する際に、完成される成形体に透過性のよい空隙を形成し易い点にある。また、最も融点の低い金属が球状の粉体であると、他の金属に接合する際の表面積が大きくとれるためである。

【 0 0 7 6 】

各々の遷移金属や金属、または、当該遷移金属などを含む合金を粉砕機により、所定の平均粒子径以下になるように粉砕し、粉体とする。粉体の平均粒子径（例えば長手形状の長手部分の長さ又は球形の外径など）は、2 0 0（ μm ）以下とする。例えば、粉砕された粉体は、例えば処理工程においては、気孔径が 2 0 0（ μm ）程度以下を通過させるメッシュに通されて、ふるいにかけるなどされる。平均粒子径が 2 0 0（ μm ）を上回ると、製造される成形体の反りやクラックなどによって強度を保つことが困難となるためである。

30

【 0 0 7 7 】

好ましくは、平均粒子径は 1 0 ~ 2 0 0（ μm ）である。粉体の多くの平均粒子径が 1 0（ μm ）を下回ると、加圧時や焼結時において、空隙（気孔）が閉塞しやすくなり、製造された成形体における酸素・水素などの透過率が低下するためである。なお、粉砕機などの処理により、粉体のごく一部に平均粒子径が 1 0（ μm ）を下回る場合もあるが、ごく少量含まれる場合には実用上問題ない。

40

【 0 0 7 8 】

< 成形時の圧力 >

各遷移金属または金属の粉体を混合機などで均一に分散するように混合し、混合した粉体を成形するための型に入れて、所定の圧力で加圧する。加圧時の圧力は、5 ~ 8（ t/cm^2 ）程度、換言すれば、およそ 5 0 0 ~ 8 0 0（ Mpa ）程度である。

【 0 0 7 9 】

目安として、加圧時の圧力が 5 0 0（ Mpa ）を下回ると、空隙がやや大きすぎて（空隙率が高くなりすぎて）、製造された成形体にヒビや反りなどが入りやすくなり、成形体

50

の強度が低下する。また、加圧時の圧力が800 (Mpa)を上回ると、製造された成形体の空隙がやや小さくなりすぎる(空隙率が低くなりすぎる)ためである。

【0080】

一方、成形体に設けられる空隙(気孔ともいう)は、水素が透過する水素極22や、酸素が透過する酸素極23の透過率に影響を及ぼすため、前述の範囲にあり、かつ、なるべく空隙率が高い方が好ましい。

【0081】

<焼結条件>

次に、混合された粉体を型枠に入れて加圧成形後に、成形体を焼結する。例えば、Fe(鉄)、Ni(ニッケル)、Cu(銅)の組成比が質量比で略1:48:4である金属を含む成形体(Fe-48Ni-4Cu)および、質量比で略48:48:4である金属を含む成形体(48Fe-48Ni-4Cu)を焼結する際の焼結条件は、以下のとおりである。

【0082】

(1) 焼結温度1100~1400

目安として、焼結温度が1100を下回ると、成形体に含まれるCuの融点1084を、特に、成形体の内部側ではほぼ下回る。この場合には、高い電気伝導率のCuが融解しないため、他の遷移金属の粉体に密に接合し難い。一方、焼結温度が1400を超えると、特に、成形体に多く含まれるNiの融点1455を超えた場合に、加圧成形された状態である程度の空隙が設けられているため、この温度加熱によってNiの融解が始まるため、形成された空隙が極端に変形し、また、気孔を塞ぐなどの問題が生じる。また、所望の空隙率を調整し難くなる。

【0083】

(2) 焼結時間4~6時間程度

設定された焼結温度にて、十分な加熱時間を設けて、圧力常圧(大気圧)程度で、成形体を焼結する。なお、焼結時間4~6時間は、経験的なものに基づくデータである。また、焼結時には、金属が酸化しないように、雰囲気中には不活性ガスを用いている。

【0084】

(3) 焼結後は、自然冷却とする。また、冷却ファン、または、水冷冷却により冷却してもよいが、時間的に急速に冷却する必要はない。急速に冷却すると、成形体にヒビ、反りなどが生じやすくなるためである。

【0085】

<製造方法>

以下、本実施形態の水電気分解用電極材料の製造方法の一例について説明する。

基本の工程として、白金族元素以外の複数の異なる遷移金属またはそれらと他の金属の粉体を全体的に均一になるように混合し、当該混合した粉体を加圧および焼結して、成形体(水電気分解用電極材料)を製造する工程を含む製造方法である。例えば、水電気分解用電極材料の製造方法は、以下のような工程を含んでいる。

【0086】

(粉砕工程)

はじめに、第一の工程は、遷移金属またはそれらと他の金属ごとに、粉体として200μm以下に粉砕して加工する粉砕工程である。

好ましくは、粉砕工程には、粉体を球状または針状、もしくは、少なくとも一の種類金属材料が球状および他の種類の金属材料が針状に加工する形状加工工程をさらに含む。

【0087】

(混合工程)

次に、第二の工程は、粉砕工程後に、異なる遷移金属を含む粉体を均一に分散するように混合する混合工程である。

【0088】

(加圧工程)

10

20

30

40

50

次に、第三の工程は、混合工程後に、均一に分散された粉体を型枠に入れて、略500～800 MPaの圧力で加圧して成形体を形成させる加圧工程である。

(焼結工程)

次に、第四の工程は、加圧工程後に、高温で成形体を焼結する焼結工程である。好ましくは、焼結工程の設定した焼結温度において、焼結時間4～6時間程度である。

【0089】

好ましくは、焼結工程において、焼結温度は、金属材料のうちの最も電気伝導率の高い金属の融点よりも高く、当該最も電気伝導率の高い金属以外の金属の融点よりも低い範囲にある。

【0090】

以上のような焼結温度とする理由は、焼結工程において加熱を始めると、表面拡散によって粉体同士が接合し、加熱温度が当該含まれる金属のうちの最も高い電気伝導率の金属の融点を超えることにより、成形体の粉体内部においても内部拡散が起こり、粉体が互いに接合する。これにより、焼結された成形体には、高い電気伝導率の金属が他の粉体に対して密に接合する。

【0091】

例えば、48Fe-48Ni-4Cu、または、Fe-48Ni-4Cuからなる成形体の金属材料として、3d遷移元素に属するFe、Niを含み、さらに、金属材料として、当該含まれる3d遷移金属Fe、Niよりも高い電気伝導率であるCuを含む実施例の場合について説明する。なお、Cuは、3d遷移金属でもある。

【0092】

例えば、大気圧1気圧では、Cuの融点は1084、Feの融点は1536、Niの融点は1455である(理科年表、平成27年第88冊を参照)。また、ここでいう高い電気伝導率とは、例えば電気抵抗率の値(0基準とする)で比較した場合、Fe: $8.9(10^{-8} \text{ m})$ 、Ni: $6.2(10^{-8} \text{ m})$ などの3d遷移金属に比べて、Al: $2.50(10^{-8} \text{ m})$ 、Cu: $1.55(10^{-8} \text{ m})$ 、Mg: $3.94(10^{-8} \text{ m})$ などの低い電気抵抗特性を有する金属である(理科年表、平成27年第88冊を参照)。

【0093】

この場合には、Fe、NiおよびCuの粉体を含む成形体の焼結工程において(1気圧とした場合)、焼結温度は、金属材料のうちの最も電気伝導率の高い金属Cuの融点1084よりも高く、当該最も電気伝導率の高い金属以外の金属の融点(Niの融点1455)よりも低い範囲とする。すなわち、焼結温度は、例えば1100～1400の範囲とする。

【0094】

本実施形態の実施例として、図6に示すように、水素極22及び酸素極23に用いる試作No11、No12、No13、No14の成形体を前述したような製造方法により試作した。図6は、これらの試作した成形体の概要を示す一覧表である。特に、試作した成形体の外形・密度などの特性を示す。

【0095】

図6では、水素極22及び酸素極23として用いる成形体の試作No(試作種類)ごとに、電極の材料、略円盤状の平均外形、平均厚さ、密度、相対密度、焼結温度を示す。なお、試作No11～No14の製造条件として、それぞれの焼結温度、焼結時間、焼結時の圧力などの焼結条件、その他条件については、前述したとおりであり、ここでは、主に試作No11、No12、No13、No14の試作条件の相違点について説明する。

【0096】

<成形体の材料>

試作No11、No12の金属材料は、48Fe-48Ni-4Cuであり、試作No13、No14の金属材料は、Fe-48Ni-4Cuである。ここで、48Fe-48Ni-4Cuの表記は、金属材料として含まれる、Fe(鉄)、Ni(ニッケル)、Cu

10

20

30

40

50

(銅)の組成比が質量比で48:48:4であり、Fe-48Ni-4Cuの表記は、金属材料として含まれる、Fe(鉄)、Ni(ニッケル)、Cu(銅)の組成比が質量比で1:48:4であることを示すものである。本材料は、各金属が入手容易であり、材料コスト的にも低コストである。

【0097】

<成形体の密度>

焼結後、図6に示すように、試作No11~No14の各々について、成形体の平均外形、平均厚さを測定した。また、平均外形および平均厚さから成形体の体積を計算し、さらに試作Noごとの質量を測定して、測定した質量を計算した体積で割り算し、各々の密度を算出した。

10

【0098】

<成形体の相対密度>

図6に示す成形体の相対密度は、以下のように算出したものである。

公知の技術では、粒子の最密充填の粒子径を組み合わせれば(粒子間の隙間にさらに小さい粒子を埋めていき粒子を配合調整)、理論的な空隙率を4%程度までに充填できることが知られている。そこで、このような最密充填(粒子を96%充填)とされる金属プレートを100%相対密度として、成形体の相対密度を算出する。

【0099】

例えば、基準とするFe-48Ni-4Cu、および、48Fe-48Ni-4Cuの相対密度100%における密度を、以下のデータ等(理科年表、平成27年第88冊を参照)を用いて、算出した。

20

Feの密度: $7.874 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、20

Niの密度: $8.902 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、25

Cuの密度: $8.96 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、20

ここで、Fe、Ni、Cuの組成比が質量比で1:48:4であると、例えばこれらの比率で金属の質量及び体積を単純加算した場合、53(g)当たりの体積は $5.9654 \text{ (cm}^3\text{)}$ となるため、 $53 \text{ (g)} / 5.9654 \text{ (cm}^3\text{)} = 8.885 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ である。

【0100】

また、Fe、Ni、Cuの組成比が質量比で48:48:4であると、例えばこれらの比率で金属の質量及び体積を単純加算した場合、100(g)当たりの体積は $11.934 \text{ (cm}^3\text{)}$ となるため、 $100 \text{ (g)} / 11.934 \text{ (cm}^3\text{)} = 8.379 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ である。

30

【0101】

したがって、Fe、Ni、Cuの粉体を粒子として最密充填とされる金属プレートである場合、

・48Fe-48Ni-4Cuの密度 1では、

$$1 = 8.379 \text{ (g/cm}^3\text{)} \times 0.96 = 8.04 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

・Fe-48Ni-4Cuの密度 2では、

$$2 = 8.885 \text{ (g/cm}^3\text{)} \times 0.96 = 8.53 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

40

として算出する。以上の密度 1 = $8.04 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、2 = $8.53 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ を相対密度100%とする比較基準として用い、図6の相対密度を算出した。

【0102】

以上により、図6に示すように、試作No11~No14の各々の相対密度は、相対密度100%とする密度 1 = 8.04 又は 2 = $8.53 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ を基準として、略69%、79%、75%、82%と算出された。

【0103】

<成形体の空隙率を算出>

前述した最密充填とされる金属プレートを100%相対密度とし、さらに、このときの相対的な空隙率を0%とする基準として用い、成形体の空隙率を(式3)のように定義す

50

る。

$$\text{空隙率} = 100 - \text{相対密度}(\%) \quad \dots (\text{式}3)$$

【0104】

図6に示す相対密度の結果に基づき、試作No11～No14についての(式3)による空隙率を算出すると、

(試作No11)相対密度69%、空隙率31%

(試作No12)相対密度79%、空隙率21%

(試作No13)相対密度75%、空隙率25%

(試作No14)相対密度82%、空隙率18%

以上のような結果となる。なお、この他にも、空隙率の算出に関して、水または油(接触角の小さな液体)を成形体への含浸量を測定して算出する等の方法であってもよい。

10

【0105】

<試作条件における焼結温度の相違点>

・焼結温度 温度Hi = 1100～1300 (中心温度1200 程度)

温度Lo = 1000～1200 (中心温度1100 程度)

【0106】

材料48Fe-48Ni-4Cuにおいて、試作No11の焼結温度は、上記温度Hiであり、Cuの融点1084よりも十分高い中心温度1200の範囲にある。一方、試作No12の焼結温度は、上記温度Loであり、Cuの融点1084に近い中心温度1100程度にある。また、材料Fe-48Ni-4Cuにおいて、試作No13、No14の焼結温度は、上記温度Loである。

20

【0107】

したがって、Cuの融点1084よりも十分高い1200の範囲では、Cu固体の粉体から液体の状態に遷移する。すなわち、試作No11の焼結温度である焼結工程において、Cuは他の遷移金属より融点が低く、かつ、焼結温度1100～1300であれば、高導電率(高い電気伝導率)のCuが溶けて、高融点(一方の金属より高い融点)のNiおよびFeの粉体に密に結合した状態となる。

【0108】

他方、試作No12、13、14の焼結温度は、中心温度が1100であるため、特に成形体の内部側の多くの部分は、Cuの融点1084よりも低い焼結温度の1000～1084の範囲にあると考えられ、焼結工程において、加圧成形時のCu固体の粉体のままであるため、NiおよびFeの粉体に十分密に結合したような状態となっていないと考えられる。

30

【0109】

図6を参照すると、試作No11における焼結温度は、温度Loより高い温度Hiで焼結された成形体である。前述したように、高い温度Hi(焼結温度1100～1300：中心温度1200 程度)であれば、高い電気伝導率のCuの粉体が溶けて、高融点(一方の遷移金属より高い融点)のNiおよびFeの粉体に密に結合したような状態となる。

【0110】

一方、温度Lo(焼結温度1000～1200：中心温度1100 程度)では、特に、成形体の内部側において、焼結温度がCuの融点1084を下回る。この場合には、Cuが融解しないため、他の遷移金属の粉体に密に接合し難い。水の電気分解実験によれば、試作No11～No14のいずれにおいても、水素ガス発生を確認することはできたものの、試作No11と試作No12～No14とを比較した場合、試作No11の水電気分解用電極材料の方が、水の電気分解の効率がよい結果と推測したが、本実験では、水素ガス発生量の大きな相違は観測できなかった。

40

【0111】

なお、図6におけるサンプル数は多いものではないが、成形体の空隙率と水電気分解用電極材料における水の電気分解の効率については、ある程度の空隙率の範囲(20～40

50

%)にあるほうが、水電気分解における水素生成の効率がよくなる傾向が考えられる。

【0112】

好ましくは、成形体の空隙率は、成形体の容積に対し(または前述した最密充填とされる金属プレートを100%相対密度に対し)、20~40%の範囲である。この理由としては、空隙率が20%を下回ると、水素ガス、酸素ガスなどの生成物の透過率が低くなり、また、空隙の表面積の割合も低くなるためである。一方、空隙率が40%を上回ると、成形体の構造的な面において、成形体の強度が弱くなり、十分な強度を保ち難くなるためである。

【0113】

図6に示す試作材料について、白金族元素以外の遷移金属を含有する水電気分解用電極材料(陽極触媒)として、電子を放出して水素イオンとなる反応を促進させる触媒作用を確認できた。また、白金族元素以外の遷移金属を含有する水電気分解用電極材料(陰極触媒)として、水素ガスを生成させる触媒作用を確認することができた。

10

【0114】

また、上記実施例の他にも、成形体における金属材料として、成形体の質量を100質量%とした場合に、Mgを1~3質量%またはZnを2~3質量%またはAlを5~6質量%を少なくとも含み、100質量%から当該含まれる金属の質量%を差し引いた質量%を総計とするNi、FeおよびCrを含むものがよい。

他例1) Ni, Fe, Cr, Mg: Mgを1~3質量%を含む

他例2) Ni, Fe, Cr, Zn: Znを2~3質量%を含む

他例3) Ni, Fe, Cr, Al: Alを5~6質量%を含む

3d遷移金属と、以上のような金属の組み合わせなども、水電気分解用電極材料として有望であることがわかった。

20

【0115】

また、粉体に用いる金属材料として、単体の金属だけでなく、2種以上の金属の合金、例えばNiとFeの合金を粉砕して、粉体として用いてもよい。また、所定の粒子径以下の粉末を用いてもよい。

【0116】

水電気分解用電極材には、白金族元素を使用しない材料を用いるため、水素生成装置の製造コストを低減することができる。また、希少資源でない金属を用いることができるため、資源問題の課題を解決することができる。

30

【0117】

以上説明したように、白金族元素を使用せずに、触媒作用を有する水電気分解用電極材料に関する技術を示すものである。また、本実施形態の一例のように、白金族元素を使用せずに、触媒作用を有する水電気分解用電極材料、その製造方法および水素生成装置を提供することができる。

【0118】

[第3の実施形態]

第3の実施形態の水素生成装置1として、電極部2のさらに他の構成例を示す。ここで、図7には、図1の水素生成装置1に用いられる電極部2のさらに他の構造の一例(電極部2C)を示す。

40

【0119】

図7に示す電極部2Cは、水素極ユニット22c及び酸素極ユニット23cを用いる場合の構成である。図7に示す電極部2Cは、図3に示す電極部2Bと比較して、水電気分解用電極材料について、さらに、第2の水素極触媒層220及び第2の酸素極触媒層230として酸化チタン電極を用い、また、紫外線で照射する紫外線照射手段28を設けた点が相違するものである。

【0120】

電極部2Cは、図7に示すように、水素極ユニット22c、酸素極ユニット23cおよびPEM膜24を容器中に含む密閉容器である。この密閉容器には、水素収容部25、水

50

収容部 26、水素排出接続部 31、酸素排出接続部 33、水排出部 32 および水供給接続部 34 が設けられている。すなわち、容器中の内外から水の供給、および、水・水素ガス・酸素ガスを排出可能な構造とされる。

【0121】

電極部 2C は、生成された水素を取り出し可能な密閉容器で形成され、当該密閉容器のなかで水素極ユニット 22c と酸素極ユニット 23c とが PEM 膜 24 の両側を挟むように設けられている。なお、図 7 の例では、水素極 22 と酸素極 23 とが、直接、PEM 膜 24 を両側から挟むように設けられた構成である。

【0122】

さらに、水素極ユニット 22c は、水素極 22 および第 2 の水素極触媒層 220 から構成されている。第 2 の水素極触媒層 220 は、水素収容部 25 の空間側から水素極 22 の平板側を覆うように密接して重ねられている。

10

【0123】

また、酸素極ユニット 23c は、酸素極 23 および第 2 の酸素極触媒層 230 から構成されている。第 2 の酸素極触媒層 230 は、水収容部 26 の空間側から酸素極 23 の平板側を覆うように密接して重ねられている。

【0124】

紫外線照射手段 28 は、電極部 2C の密閉容器内において、水素収容部 25 の空間に、第 2 の水素極触媒層 220 の平板面を照射可能なように配置される。同様に、紫外線照射手段 28 は、水収容部 26 の空間に、第 2 の酸素極触媒層 230 の平板面を照射可能なように配置される。紫外線照射手段 28 は、電源部 3 に備えられる照射用電源 30 に接続されており、この照射用電源 30 から照射用の電力が供給される。

20

【0125】

紫外線照射手段 28 は、例えば紫外線を発光する発光源、第 2 の水素極触媒層 220 及び第 2 の酸素極触媒層 230 の電極の近傍に設けられた紫外線導光路、発光源から出射された紫外線を紫外線導光路に導く導光線等で構成される。発光源としては、UV-LED (紫外線 LED) を好適に使用することができる。紫外線導光路としては、例えば紫外線が透過可能な樹脂製やガラス製の棒状体やチューブ等も使用することができる。

【0126】

第 2 の水素極触媒層 220 及び第 2 の酸素極触媒層 230 に用いる酸化チタン電極は、例えば、Ti (チタン)、TiO₂ (酸化チタン)、Ni (ニッケル)、Fe (鉄)、Cr (クロム)、Pt (白金)、Co (コバルト)、Rh (ロジウム) の粉末を用いて粉末冶金により形成することもできるし、ステンレス棒で形成した電極芯材の周りに、Ti と TiO₂ とを粉末冶金により形成することもできる。粉末冶金で行った焼結後の各金属の質量比は、TiO₂ の比率が全体の 3 ~ 5 質量% であることが好ましい。これにより、後述する各種 TiO₂ に基づく効果が十分発揮される。また、Pt、Rh 等の白金族元素や Co を含むことにより、水の分解を促進させることができるのでより好ましい。

30

【0127】

また、Ti と TiO₂ の比率を粉末冶金により形成された部分で見た場合、Ti 濃度が 5 ~ 7 質量%、TiO₂ 濃度が 3 ~ 5 質量% となるように含有させることが好ましい。このように酸化チタン電極である第 2 の水素極触媒層 220 及び第 2 の酸素極触媒層 230 の表面をポーラスな焼結金属層で形成することにより、電極表面積を大きくでき、電気分解する水との接触面積を増大できる。また、電極表面に存在する酸化チタン量を多くできる。これにより、水の電気分解効率及び水の光分解効率を向上できる。

40

【0128】

また、第 2 の水素極触媒層 220 及び第 2 の酸素極触媒層 230 を照射する紫外線照射手段 28 を設けた電極部 2C の態様では、第 2 の水素極触媒層 220 に SrTiO₃ (チタン酸ストロンチウム) を含ませ、第 2 の酸素極触媒層 230 に WO₃ (酸化タングステン) が含ませることが好ましい。

【0129】

50

水素を発生させる第2の水素極触媒層220にチタン酸ストロンチウムを含ませて、例えば紫外線照射手段28によって400～800nmの紫外線を照射することにより、第2の水素極触媒層220からの水素発生を促進させることができる。また、酸素を発生させる第2の酸素極触媒層230に酸化タングステンを含ませて、紫外線照射手段28によって紫外線を照射する。これにより、第2の酸素極触媒層230からの酸素発生を促進させることができる。

【0130】

この場合も、酸化チタン電極の表面をポーラスな焼結金属層で形成することにより、電極表面積を大きくでき、電極表面に存在するチタン酸ストロンチウム量や酸化タングステン量を多くできる。なお、電極部2Cで生成する水の酸素量が少ない方が好ましい場合には、第2の酸素極触媒層230に酸化タングステンを含ませる必要はない。

10

【0131】

次に、第3の実施形態の水素生成装置1における電極部2Cを用いた場合について、水から水素を生成する過程を説明する。

水素生成装置1(図1に相当)の電源スイッチ(図示せず)を押して電源をONにすると、水素極ユニット22c及び酸素極ユニット23cに電源部3から電圧が印加されるとともに、図7に示す紫外線照射手段28に対して照射用電源30から照射用電力が供給される。これにより、紫外線照射手段28は、第2の水素極触媒層220及び第2の酸素極触媒層230に紫外線を照射する。

【0132】

20

これにより、図7に示す電極部2Cにおいて、水の電気分解により、陽極の酸素極ユニット23cからは酸素が発生し、陰極の水素極ユニット22cからは水素が発生する。さらに、第2の水素極触媒層220及び第2の酸素極触媒層230に紫外線を照射することにより、水の光分解により酸素と水素が発生する(本多-藤嶋効果)とともにマイナスイオンが発生する。

【0133】

以上のように、本実施形態の水素生成装置1において、酸化チタン電極に紫外線を照射することにより、水の電気分解に加えて水の光分解により酸素と水素を発生させることができる。また、酸化チタン電極に紫外線を照射することにより、電極表面の親水性が大きくなるので、発生した水素や酸素が電極から離れ易くなる。

30

【0134】

また、酸化チタン電極に紫外線を照射すると電極表面の親水性の増加と、有機物の分解効果により電極の自浄作用が生じるので、電極の汚れを防止することができる。

【0135】

これらの特徴により、本実施形態の水素生成装置1では、電気分解のみの場合に比べて水素発生効率を高くすることができる。したがって、高い発生効率で水素を発生させることができるので、装置のコンパクト化を図ることができる。

【0136】

なお、電極部2Cにおいて、第2の水素極触媒層220及び第2の酸素極触媒層230に用いる酸化チタン電極は、Ti(チタン)、TiO₂(酸化チタン)、Ni(ニッケル)、Fe(鉄)、Cr(クロム)、Pt(白金)、Co(コバルト)、Rh(ロジウム)の粉末を用いて粉末冶金により形成し、焼結後のTiO₂の比率が全体の3～5質量%であることが好ましい。これにより、更に高い発生効率で水素を発生させることができる。

40

【0137】

以上のように、本実施形態の水素生成装置1によれば、第2の実施形態の効果に加えて、水素ガスの親水性がよくなる。親水性がよいと、水素ガスが湯によく拡散しやすい。例えば、風呂の排水口に泡が密集しなくなる、水素ガスがより拡散しやすい等の効果である。

【0138】

これにより、親水性の高い水素ガスを水・湯供給用の給湯配管ルートに供給することに

50

より、給水・給湯パイプなどの給湯配管・浴槽の表面にある沈殿物・その他付着物に対して、殺菌・洗浄効果に優れる。また、親水性のよい水素ガスを含む水・湯を使用することにより、美肌効果などが期待できる。

【0139】

[第4の実施形態]

【0140】

図8は、給湯システムの実施例である。図8に示す給湯システムは、前述したいずれかの実施形態の水素生成装置1と給湯装置7とを有する給湯設備10を主に備えている。また、給湯設備10は、給湯配管などの配管設備を介して、浴槽設備8に給水・給湯可能なように接続されている。

10

【0141】

なお、本実施形態の給湯システムでは、給湯システムを適用する設備例として浴槽設備8の一例について説明するが、給湯設備10において、給湯配管設備を介して、流し台・台所設備等に給水・給湯可能なように接続されてもよい。以下、図8を参照しながら給湯システムの構成について説明する。

【0142】

水素排出用開閉弁15は、水素排出用配管の配管経路上に設けられ、水素生成装置1から排出される水素ガスの供給または停止を行うための開閉可能な弁である。

【0143】

また、水素排出用開閉弁15において、水素ガスの供給を停止するために、弁を閉じた場合、浴槽設備8には給湯装置7から通常の給湯供給が行われる。

20

【0144】

排出ポンプ16は、水素生成装置1から排出された水素ガスを、給湯配管設備に設けられる混合部72へ送出するためのポンプである。排出ポンプ16は、水素排出用配管を介して、水素生成装置1に接続されている。排出ポンプ16により、水素生成装置1により生成された水素を吸引して、水素生成装置1から効率的に水素を排出することができる。排出ポンプ16は、水素排出用配管を介して、吸引した水素を混合部72へ送出する。

【0145】

給湯ポンプ71は、給湯配管を介して、給湯装置7から排出された給湯（給水も含む）を浴槽設備8へ送出するためのポンプである。

30

【0146】

循環ポンプ81は、浴槽の湯を温める場合に、浴槽設備8に備えられた浴槽の湯を給湯装置7へ送出するためのポンプである。

【0147】

混合部72は、給湯ポンプ71から接続される給湯配管を介して供給される給湯（または給水）と、排出ポンプ16から接続される水素排出用配管を介して供給される水素とを混合する。混合部72は、給湯配管を介して、水素ガスが混合された給湯を浴槽設備8へ排出する。

【0148】

好ましくは、混合部72は、例えばマイクロバブル（微細な泡）を発生する構造を有してもよい。混合部72は、例えばマイクロバブルパネルを有する。マイクロバブルパネルには、マイクロオーダの泡を発生させるための板状に対して分散された複数の微細孔が設けられている。微細孔は、マイクロバブルパネルの板状の一端の面から他端の面へ貫通するように設けられている。マイクロバブルパネルは、例えばステンレスの焼結体などの周知の金属材料である。

40

【0149】

混合部72に流入される水素ガスは、マイクロバブルパネルの複数の微細孔を通り、混合部72から排出可能とされる。好ましくは、マイクロバブルパネルにおける微細孔は、10～50 μ m孔径に形成される。浴槽に水素を供給する用途としては、10 μ mを下回る孔径の場合には微細すぎる泡になりやすく、50 μ mを超える孔径の場合にはマイクロ

50

オーダの水素ガスの泡としてはやや後述するような効果が弱まりやすいためである。

【0150】

また、マイクロバブルパネルは、混合部72の内部において、水素ガス流入口から排出される水素ガスが1または複数のマイクロバブルパネルの面に対して、勢いよく吹きつけるように配置される。マイクロバブルパネルの形状は、例えば平板状でもよく、また半球形状等であってもよい。これにより、例えば、排出ポンプ16からの吐圧により水素ガスが勢いよく排出され、マイクロバブルパネルの上記形状面に吹きつけられて、混合部72の内部において孔径10～50μmに応じたマイクロバブル状の水素ガスを含む水を生成することができる。

【0151】

以上のように、本実施形態の給湯システムによれば、水素ガスを微細な気泡として水・湯供給用の給湯配管ルートに供給することにより、給水・給湯パイプなどの給湯配管・浴槽の汚れ成分の凹凸部分まで、微細な気泡が入り込むことができるため、これらのパイプ内の殺菌・洗浄効果がある。

【0152】

また、均質な微細な気泡であるため、水・湯供給用の給湯配管ルートに供給した場合に、水流が乱流ではなく、層流として流路を流れるため、給湯口からもきめ細やかな水素ガスの気泡を含む水・湯が供給可能となる。これにより、美肌効果・洗浄効果などが期待できる。

【0153】

なお、言うまでもなく、前述した第3の実施形態の水素生成装置1による親水性のよい水素ガスという効果を組み合わせれば、更なる相乗効果が期待できる。

【0154】

以上により、浴槽設備8に備えられた浴槽には、水素ガスを含む湯が送出される。これにより、例えばこの浴槽を利用する利用者の健康増進や美容などの効果などが期待される。

【0155】

また、浴槽内の垢や汚れに対して洗浄効果や、雑菌の繁殖を抑える効果を奏する。また、浴槽設備8までの配管内の汚れに対して洗浄効果や、給湯配管内の雑菌の繁殖なども抑えることができる。

【0156】

また、例えば、給湯設備10は、屋内の給湯コントロールパネル(図示しない)から容易に制御可能とされる。これにより、給湯コントロールパネルから水素ガスを含む水・湯などを制御可能であり、家庭内でも手軽に水素を含む水や湯などを手軽に利用することができる。

【0157】

また、例えば、実施形態の給湯システムにおける水素生成装置1は、給湯装置が設置されているスペースに余裕のある盤内には併設可能であり、または、家屋の敷地内のスペースに設置した場合にも省スペース化が可能である。

【0158】

以上のように、本実施形態の給湯システムでは、水素生成装置1の低コスト化・省スペース化を実現できるため、家庭での利用普及に大いに期待できるものである。

【0159】

[他の実施形態]

以上、本発明の実施形態を説明したが、この実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。また、例えば、この実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。例えば、白金を用いる電極触媒を使用する際に、その白金使用量を少量とするために、本発明に係る水電気分解用電極材料を用いるなどである。この実施形態やその変形には、発明の範囲や要旨に含まれると同様に、特許請求

10

20

30

40

50

の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。

【符号の説明】

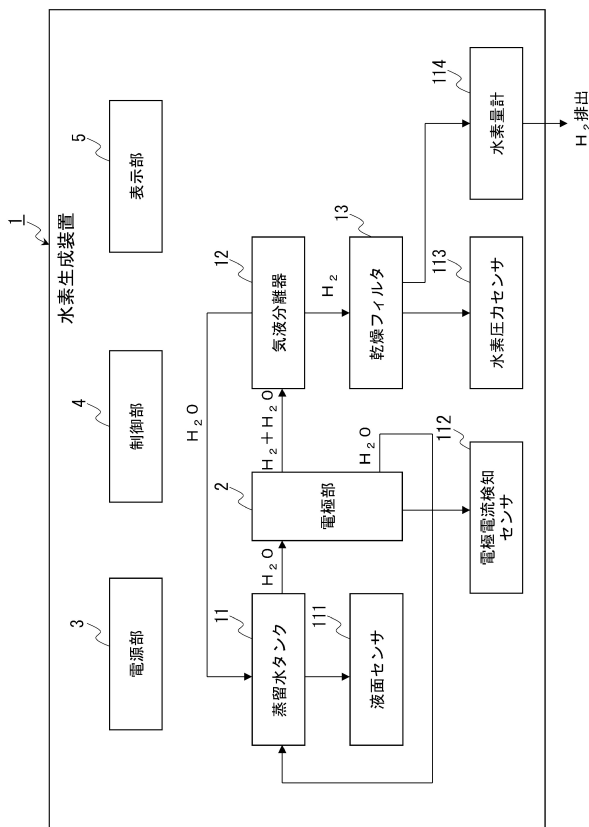
【0160】

- 1 ... 水素生成装置、
- 3 ... 電源部
- 5 ... 表示部
- 8 ... 浴槽設備
- 11 ... 蒸留水タンク
- 13 ... 乾燥フィルタ
- 16 ... 排出ポンプ
- 22b、22c ... 水素極ユニット
- 23b、23c ... 酸素極ユニット
- 25 ... 水素収容部
- 28 ... 紫外線照射手段
- 31 ... 水素排出接続部
- 33 ... 酸素排出接続部
- 35 ... 電極接続端子
- 72 ... 混合部
- 111 ... 液面センサ
- 113 ... 水素圧力センサ
- 220 ... 第2の水素極触媒層
- 223、233 ... 微細孔
- 2、2A、2B、2C ... 電極部、
- 4 ... 制御部
- 7 ... 給湯装置
- 10 ... 給湯設備
- 12 ... 気液分離器
- 15 ... 水素排出用開閉弁
- 22 ... 水素極
- 23 ... 酸素極
- 24 ... PEM膜
- 26 ... 水収容部
- 30 ... 照射用電源
- 32 ... 水排出部
- 34 ... 水供給接続部
- 71 ... 給湯ポンプ
- 81 ... 循環ポンプ
- 112 ... 電極電流検知センサ
- 114 ... 水素量計
- 222、232 ... 密閉板
- 230 ... 第2の酸素極触媒層

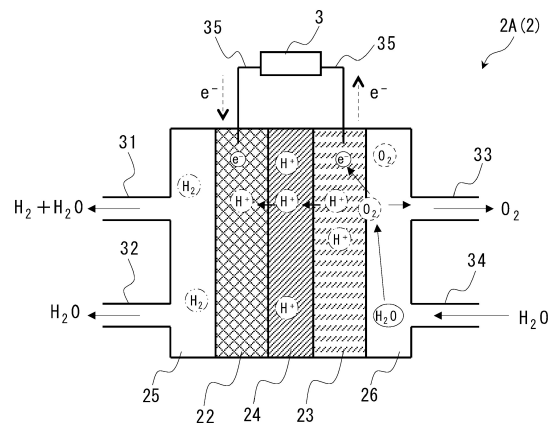
10

20

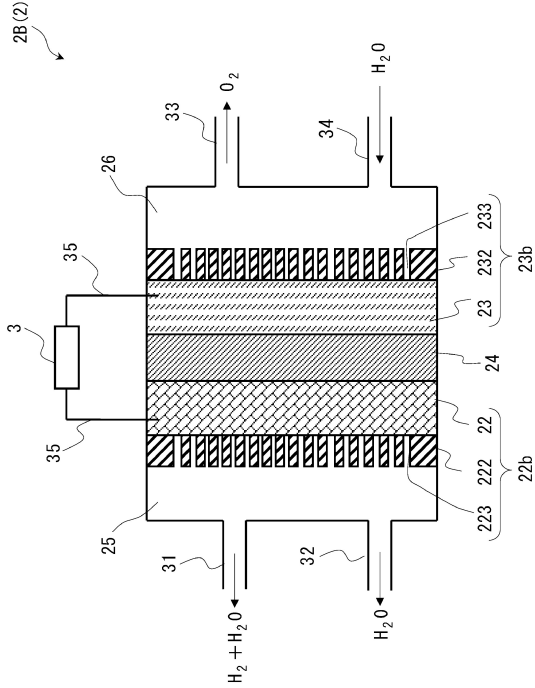
【図1】



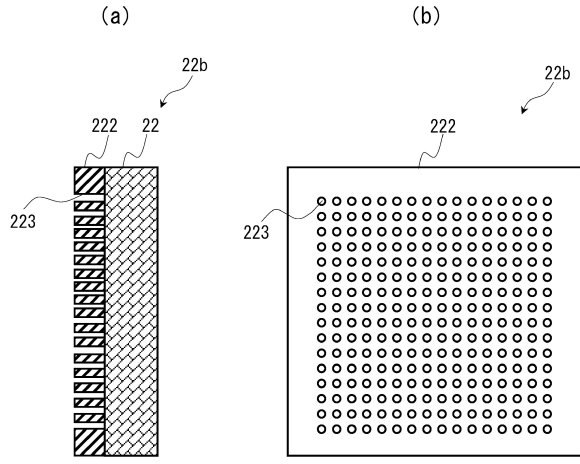
【図2】



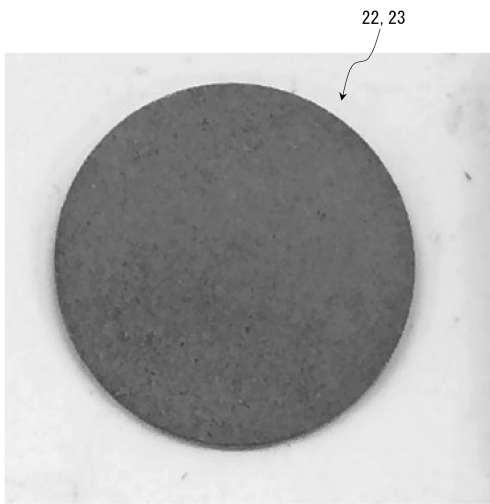
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】

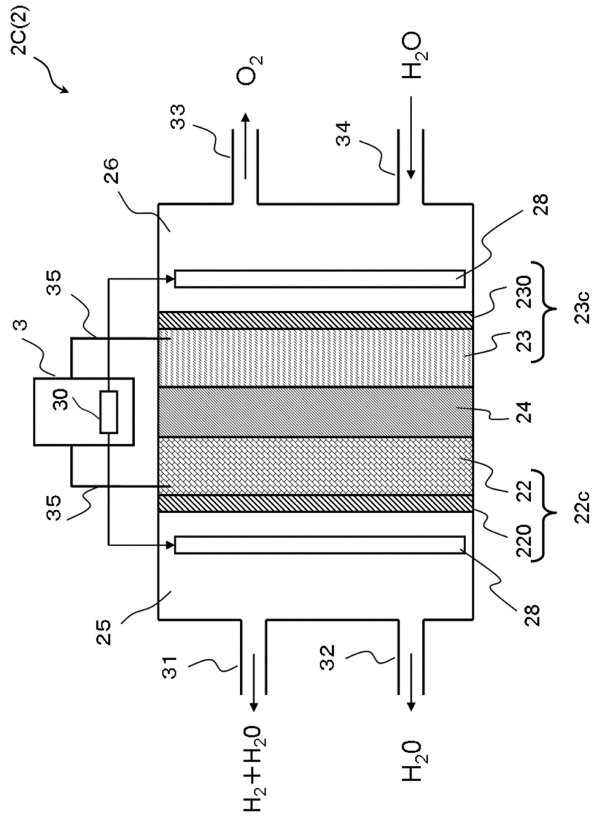


【 図 6 】

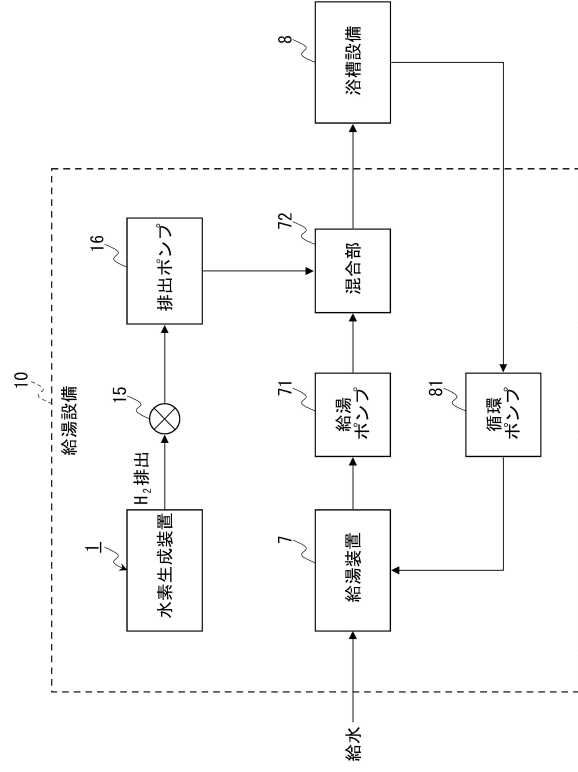
試作種類	材料	平均外形 (mm)	平均厚さ (mm)	密度 (g/cm ³)	相対密度 (%)	焼結温度
試作No11	48Fe-48Ni-4Cu	33.5	1.0	5.53	69	温度Hi
試作No12	48Fe-48Ni-4Cu	32.5	1.0	6.33	79	温度Lo
試作No13	Fe-48Ni-4Cu	33.1	1.0	6.40	75	温度Lo
試作No14	Fe-48Ni-4Cu	33.1	1.2	7.03	82	温度Lo

(注) 温度Hi > 温度Lo

【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>C 2 5 B</i>	<i>11/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 5 B</i>	<i>11/06</i>	<i>A</i>
<i>C 2 5 B</i>	<i>1/10</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 5 B</i>	<i>1/10</i>	
<i>A 6 1 H</i>	<i>33/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>A 6 1 H</i>	<i>33/02</i>	<i>A</i>
<i>B 0 1 F</i>	<i>3/04</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 0 1 F</i>	<i>3/04</i>	<i>A</i>
<i>C 0 2 F</i>	<i>1/68</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 2 F</i>	<i>1/68</i>	<i>5 1 0 A</i>
			<i>C 0 2 F</i>	<i>1/68</i>	<i>5 2 0 B</i>
			<i>C 0 2 F</i>	<i>1/68</i>	<i>5 3 0 B</i>

- (56) 参考文献 特開昭59-070785 (JP, A)
 特開昭59-093892 (JP, A)
 特開2006-266554 (JP, A)
 特開2005-187903 (JP, A)
 特開昭57-051275 (JP, A)
 特開昭59-067380 (JP, A)
 米国特許第04534837 (US, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 5 B 9 / 0 0
A 6 1 H 3 3 / 0 2
B 0 1 F 3 / 0 4
B 0 1 J 2 3 / 7 5 5
B 0 1 J 2 3 / 8 6
C 0 1 B 3 / 0 2
C 0 2 F 1 / 6 8
C 2 5 B 1 / 1 0
C 2 5 B 1 1 / 0 3
C 2 5 B 1 1 / 0 6