



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102610837 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201210031154. 8

(22) 申请日 2012. 01. 20

(30) 优先权数据

2011-010977 2011. 01. 21 JP

(73) 专利权人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 横井智和 吉富修平 吉住健辅

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 郭辉

(51) Int. Cl.

H01M 8/0606(2016. 01)

H01M 8/065(2016. 01)

C01B 3/00(2006. 01)

C01B 3/06(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0079962 A1, 2004. 04. 29,

CN 101263079 A, 2008. 09. 10,

CN 1735561 A, 2006. 02. 15,

US 2011/0008216 A1, 2011. 01. 13,

审查员 崔海洋

权利要求书2页 说明书12页 附图10页

(54) 发明名称

氢气产生体、氢气产生装置、以及发电装置及驱动装置

(57) 摘要

本发明的课题之一是提供能够高效且稳定地供应氢气,并且安全且对环境负荷小的氢气产生体。此外,本发明的课题之一是提供适用了该氢气产生体的氢气产生装置。另外,本发明的课题之一是提供适用了该氢气产生装置的发电装置以及驱动装置。可以通过使用在基底上形成有针状或穹顶状的硅微小结构物的氢气产生体,使针状或穹顶状的硅微小结构物和水起反应来高效地产生氢气。此外,可以将该氢气产生体适用于氢气产生装置。并且,将该氢气产生装置适用于发电装置及驱动装置。

图1A



图1B

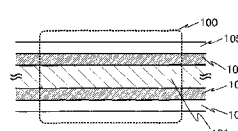
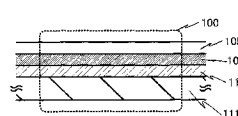


图1C



1. 一种氢气产生装置,包括:
氢气产生体,包括:
包含钛的基底;
所述基底上的硅化物层;以及
所述硅化物层上的硅结构物,该硅结构物的高度为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $1000\ \mu\text{m}$ 以下,直径为 30nm 以上且 $10\ \mu\text{m}$ 以下,
其中,所述硅化物层的厚度为 1nm 以上且小于 100nm ,
并且,所述氢气产生体通过接触于水而产生氢气。
2. 根据权利要求 1 所述的氢气产生装置,其中所述硅结构物为针状。
3. 根据权利要求 1 所述的氢气产生装置,其中所述硅结构物为穹顶状。
4. 根据权利要求 1 所述的氢气产生装置,其中所述基底具有导电性或导热性。
5. 根据权利要求 1 所述的氢气产生装置,还包括具备气体取出部和水导入部的外装部件,该外装部件包括所述氢气产生体。
6. 一种包括根据权利要求 5 所述的氢气产生装置以及燃料电池的发电装置。
7. 一种包括根据权利要求 5 所述的氢气产生装置以及氢气引擎的驱动装置。
8. 一种氢气产生装置,包括:
氢气产生体,包括:
包括金属表面的基底,所述基底包含钛;
所述金属表面上的硅化物层,所述硅化物层包括所述金属表面的材料;以及
所述硅化物层上的硅结构物,该硅结构物的高度为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $1000\ \mu\text{m}$ 以下,直径为 30nm 以上且 $10\ \mu\text{m}$ 以下,
其中,所述硅化物层的厚度为 1nm 以上且小于 100nm ;所述氢气产生体通过接触于水而产生氢气。
9. 根据权利要求 8 所述的氢气产生装置,其中所述硅结构物为针状。
10. 根据权利要求 8 所述的氢气产生装置,其中所述硅结构物为穹顶状。
11. 根据权利要求 8 所述的氢气产生装置,其中所述基底具有导电性或导热性。
12. 根据权利要求 8 所述的氢气产生装置,其中所述硅化物层作为氢气贮藏层。
13. 根据权利要求 12 所述的氢气产生装置,其中所述硅化物层包括 Ti 和 Ni 中的任何一个。
14. 根据权利要求 8 所述的氢气产生装置,还包括具备气体取出部和水导入部的外装部件,该外装部件包括所述氢气产生体。
15. 一种包括根据权利要求 14 所述的氢气产生装置以及燃料电池的发电装置。
16. 一种包括根据权利要求 14 所述的氢气产生装置以及氢气引擎的驱动装置。
17. 一种氢气产生装置,包括:
氢气产生体,包括:
基底;
所述基底上的金属层,所述金属层包含钛;
所述金属层上的硅化物层,所述硅化物层包括所述金属层的材料;以及
所述硅化物层上的硅结构物,该硅结构物的高度为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $1000\ \mu\text{m}$ 以下,直径

为 30nm 以上且 10 μ m 以下，

其中，所述硅化物层的厚度为 1nm 以上且小于 100nm，

并且，所述氢气产生体通过接触于水而产生氢气。

18. 根据权利要求 17 所述的氢气产生装置，其中所述硅结构物为针状。

19. 根据权利要求 17 所述的氢气产生装置，其中所述硅结构物为穹顶状。

20. 根据权利要求 17 所述的氢气产生装置，其中所述基底具有导电性或导热性。

21. 根据权利要求 17 所述的氢气产生装置，其中所述硅化物层作为氢气贮藏层。

22. 根据权利要求 21 所述的氢气产生装置，其中所述硅化物层包括 Ti 和 Ni 中的任何一个。

23. 根据权利要求 17 所述的氢气产生装置，还包括具备气体取出部和水导入部的外装部件，该外装部件包括所述氢气产生体。

24. 一种包括根据权利要求 23 所述的氢气产生装置以及燃料电池的发电装置。

25. 一种包括根据权利要求 23 所述的氢气产生装置以及氢气引擎的驱动装置。

氢气产生体、氢气产生装置、以及发电装置及驱动装置

技术领域

[0001] 本发明涉及产生氢气的氢气产生体以及使用该氢气产生体的氢气产生装置。本发明涉及应用氢气的发电装置以及驱动装置。

背景技术

[0002] 近年来,对有效地利用氢气的各种各样技术进行了开发。例如,燃料电池通过氢和氧的化学反应可以发电。此外,燃料电池除了其发电效率高之外,其排热也可以被利用(专利文献 1)。

[0003] 此外,对通过直接燃烧氢而驱动的氢气引擎也进行了开发。因为氢气引擎作为废气主要排放出水蒸气,所以可以抑制如现有的汽油引擎那样的导致温室效应及环境污染的气体的排放,并且作为对环境负荷小的引擎其实用化受到期待。

[0004] 作为生成氢气的方法,已知例如利用水的电解的方法及对碳化氢进行改性的方法。

[0005] [专利文献 1] 日本专利申请公开 11-281072 号公报

[0006] 但是,在生成氢气的方法中,当利用水的电解生成氢气时,需要多个电能级。

[0007] 此外,当采用对碳化氢进行改性而生成氢气的方法时,会产生二氧化碳等温室效应气体。并且,因为作为碳化氢使用石油等化石燃料或生质乙醇等,所以难以减轻对环境的负荷。

[0008] 另一方面,作为供应生成的氢气的方法,已提出了设立加氢站(hydrogen filling station)等,对气瓶等填充高压压缩氢气等的方法,但是高压压缩氢气的引起爆炸等的危险性高,所以又出现保管时及运输时的安全管理的问题。

发明内容

[0009] 本发明是鉴于上述技术背景而提出的。从而本发明的一个方式的课题之一是提供能够高效且稳定地供应氢气,安全且对环境负荷小的氢气产生体。此外,本发明的一个方式的课题之一是提供应用该氢气产生体的氢气产生装置。此外,本发明的一个方式的课题之一是提供应用该氢气产生装置的发电装置以及驱动装置。

[0010] 为了解决上述课题,本发明着眼于由硅和水的氧化还原反应产生氢(H_2)的现象。可以通过使在金属表面上形成有表面积大的硅微小结构物的氢气产生体与水接触,高效地产生氢气。此外,可以利用金属表面和硅微小结构物之间的金属硅化物层贮藏氢气。

[0011] 就是说,本发明的一个方式是通过接触于水而产生氢气的氢气产生体,包括:具有金属表面的基底以及基底上的针状或穹顶状的硅结构物,硅结构物的高度为 $0.1\mu m$ 以上且 $1000\mu m$ 以下,直径为 $30nm$ 以上且 $10\mu m$ 以下。

[0012] 根据上述本发明的一个方式,可以通过硅还原水而产生氢气,所以可以在不消耗大量能量的情况下获得氢气。此外,该反应的副产物只有氧化硅,不形成成为环境负荷的温室效应气体等副产物,所以可以将对环境的负荷降低为极小,。

[0013] 此外,硅结构物的形状是其表面积极大的微小针状或穹顶状,可以利用该大表面积高效地产生氢气,并且不残留未反应的硅,所以可以提高材料效率。该硅结构物的高度优选为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $1000\ \mu\text{m}$ 以下,直径优选为 30nm 以上且 $10\ \mu\text{m}$ 以下。该微小硅结构物可以通过对具有金属表面的基底沉积硅而形成。

[0014] 本发明的一个方式的硅结构物的特征在于形成在基底上。例如,当将粉末状的硅用作氢气产生体时该粉末状的硅在水中凝集或沉淀,因此为了使反应高效地进行需要搅拌以分散该凝集或沉淀于水中的硅,并且为了回收反应之后的副产物需要进行过滤或离心分离。此外例如,当将通过压缩粉末而成为固体化的硅用作氢气产生体时其表面积相对于其体积变小,因此未反应的部分残留下来而降低了氢气的产生效率。因此,通过在基底上形成表面积极大的微小硅结构物,不但可以保持氢气的产生效率而且可以使反应之后的回收工作变得容易。

[0015] 本发明的一个方式是其基底具有导电性或导热性的上述氢气产生体。

[0016] 根据上述本发明的一个方式,由于可以通过通电或接触于热源来加热基底,因此当氢气产生量减小时通过加热基底可以提高硅结构物和水的反应性,来可以高效且稳定地产生氢气。

[0017] 此外,本发明的一个方式是在上述基底和硅结构物之间具有由硅化物构成的氢气贮藏层的上述氢气产生体。

[0018] 根据上述本发明的一个方式,通过利用设置在基底和硅微小结构物之间的硅化物层,可以贮藏硅微小结构物产生的氢气。从而,可以安全地贮藏且运输氢气。被贮藏的氢气可以通过加热基底等而加热该硅化物层来释放。

[0019] 此外,本发明的一个方式是上述氢气产生体,其中硅化物包含 Ti 或 Ni 中的任何一个的上述氢气产生体。

[0020] 当上述硅化物包含 Ti 时,可以以高密度形成硅的微小结构物。此外,当上述硅化物包含 Ni 时,不但可以提高氢气的贮藏量,而且同时可以以低温释放氢气。

[0021] 本发明的一个方式是一种氢气产生装置,其中其包括的外装部件具有气体取出部和水导入部,并且该外装部件的内部具有上述氢气产生体。

[0022] 通过对具有上述氢气产生体且在外装部件中设置有气体取出部的氢气产生装置内导入水,可以从氢气产生体取出氢气。这样的结构的氢气产生装置可以安全地对氢气进行保管和运输,而在不导入水的状态下不产生氢气。

[0023] 此外本发明的一个方式是具有上述氢气产生装置和燃料电池的发电装置。另外本发明的一个方式是具有该氢气产生装置和氢气引擎的驱动装置。

[0024] 通过将这样的氢气产生装置连接到燃料电池,可以制造安全且对环境负荷小的发电装置。而且,通过组合氢气引擎可以制造对环境负荷更小的驱动装置。

[0025] 注意,在本说明书等中,在由硅构成的微小结构物中,将为针状(包括棒状、枝状)的形状描述为针状的硅结构物。另一方面,将为穹顶状(包括半球状及其顶端为半球状的柱状)的形状描述为穹顶状的硅结构物。注意,有时将它们概括为硅结构物。

[0026] 本发明可以提供能够高效且稳定地供应氢气,安全且对环境负荷小的氢气产生体以及氢气产生装置。此外,可以提供使用该氢气产生装置,安全且对环境负荷小的发电装置以及驱动装置。

附图说明

- [0027] 图 1A 至图 1C 是说明本发明的一个方式的氢气产生体的图；
- [0028] 图 2 是说明本发明的一个方式的氢气产生体的图；
- [0029] 图 3 是说明本发明的一个方式的氢气产生体的图；
- [0030] 图 4A 和图 4B 是说明本发明的一个方式的氢气产生体的图；
- [0031] 图 5A 至图 5C 是说明本发明的一个方式的氢气产生装置的图；
- [0032] 图 6A 至图 6C 是说明本发明的一个方式的电动汽车及氢气汽车的图；
- [0033] 图 7A 和图 7B 是根据实施例 1 的 SEM 观测图；
- [0034] 图 8A 和图 8B 是根据实施例 2 的 SEM 观测图；
- [0035] 图 9A 和图 9B 是根据实施例 4 的 TDS 测定结果；
- [0036] 图 10A 和图 10B 是根据实施例 4 的 TDS 测定结果。

具体实施方式

[0037] 参照附图对实施方式进行详细说明。但是，本发明不局限于以下说明，而所属技术领域的普通技术人员可以很容易地理解一个事实就是其方式及详细内容在不脱离本发明的宗旨及其范围的情况下可以被变换为各种各样的形式。因此，本发明不应该被解释为仅局限在以下所示的实施方式所记载的内容中。注意，以下说明的发明结构中，在不同的附图中共同使用相同的附图标记来表示相同的部分或具有相同功能的部分，而省略反复说明。

[0038] 另外，有时为了明确起见，夸大表示用于说明本发明的附图中的各结构的尺寸、层的厚度或区域。因此，它们不一定局限于附图中所示的尺度。

[0039] 实施方式 1

[0040] 在本实施方式中，使用图 1A 至图 1C 说明本发明的一个方式的具有硅微小结构物的氢气产生体的一例。

[0041] < 基本结构例 >

[0042] 图 1A 是示意性地示出本发明的一个方式的氢气产生体的图。

[0043] 氢气产生体 100 具有接触于基底 101 上的硅化物层 103 以及接触于硅化物层 103 上的硅结构物 105。

[0044] 作为基底 101，可以使用具有导电性或导热性的材料。并且，可以使用与硅起反应而形成硅化物的材料。作为形成硅化物的材料，可以举出钛 (Ti)、镍 (Ni)、钴 (Co)、锆 (Zr)、铪 (Hf)、钒 (V)、铌 (Nb)、钽 (Ta)、铬 (Cr)、钼 (Mo) 钨 (W) 等。

[0045] 此外，通过作为基底 101 使用具有柔性的基底，例如使用薄金属片等可以加工为任意的形状，可以扩大氢气产生体的用途，所以是优选的。此外基底 101 可以是具有表面的有形结构体，除了板状及片状以外，还可以是棒状、筒状。并且其表面既可以是平面又可以是曲面。

[0046] 硅化物层 103 是由包含构成基底 101 的材料的硅化物构成的层。此外，硅化物层 103 的组成不一定是均匀的，有时在膜厚方向上离基底 101 越远，构成硅化物层 103 的硅的比率越高。

[0047] 硅结构物 105 是由硅 (Si) 构成的针状或穹顶状的微小结构物，且接触于硅化物层

103 形成。硅结构物 105 优选为如下微小结构物,其高度为 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上且 $1000\ \mu\text{m}$ 以下,其直径为 30nm 以上且 $10\ \mu\text{m}$ 以下。在此硅结构物的高度是指硅结构物的最长轴的长度,硅结构物的直径是指当以垂直于硅结构物的最长轴的方式切断时的近似椭圆形的最大截面的最长直径。。这样形状的微小硅结构物的表面积大,当在后面说明的氢气的产生时,可以使接触于水的面积变得大,因此可以高效地产生氢气。

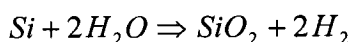
[0048] 此外,硅结构物 105 也可以具有结晶性。具有结晶性的硅结构物 105 可以提高纯度,而可以使每单位面积的氢气产生量变大,所以是优选的。

[0049] < 氢气的产生方法 >

[0050] 通过使氢气产生体 100 接触于水,可以产生氢气。具体地说,通过硅和水的氧化还原反应,生成氧化硅和氢气。这个反应式可以表示为如下算式。

[0051] [算式 1]

[0052]



[0053] 在此,在硅和水的反应中,温度越高氢气的产生量越大。当使用液体的水时,温度优选为室温以上且小于 100°C 以下,更优选为 60°C 以上且小于 100°C 。注意,引起反应的水不一定是液体,也可以是气体(水蒸气)。

[0054] 在本发明的一个方式的氢气产生体 100 中,通过使由针状或穹顶状的硅构成的硅结构物 105 与水起反应来产生氢气。通过作为硅结构物 105 采用这样的形状,与硅膜相比,可以使表积极大地扩大,因此可以提高与水的反应性,而扩大氢气的产生量。

[0055] 此外,氢气产生体 100 的特征是:硅结构物 105 隔着硅化物层 103 固定在基底 101。在此例如,当将粉末状硅用作与水起反应的硅时,为了回收反应之后的氧化硅,需要通过过滤进行回收等。另一方面,当使用本发明的一个方式的氢气产生体 100 时,因为反应之后的氧化硅与基底 101 成为一体,所以可以容易地进行回收。

[0056] < 氢气的贮藏、释放方法 >

[0057] 通过作为硅化物层 103 使用能够贮藏氢气的材料,可以贮藏由上述硅结构物与水起反应而产生的氢气。例如,硅化物层 103 可以使用钛硅化物、镍硅化物等具有氢气贮藏性的填隙型的硅化物。

[0058] 贮藏在硅化物层 103 中的氢气可以通过加热、减压等的方法释放出来。

[0059] 作为加热硅化物层 103 的方法,可以举出使用加热器等的加热方法。此外,也可以采用使电流流过具有导电性的基底 101,利用电阻加热的原理加热硅化物层 103 的方法,以及通过使具有导热性的基底 101 接触于热源加热硅化物层 103 的方法。此外通过利用这样的方法加热基底 101 同时具有促进硅和水的反应的效果。

[0060] < 变形例 >

[0061] 图 1A 示出在基底 101 的一方的面具有硅化物层 103 及硅结构物 105 的结构,但是如图 1B 示出那样,可以采用在基底 101 的两面具有硅化物层 103 及硅结构物 105 的结构。通过在基底 101 的两面设置硅化物层 103 及硅结构物 105,可以增加基底 101 的每单位面积的氢气释放量和贮藏量,所以是优选的。

[0062] 此外,如图 1C 所示那样,可以采用在基底 111 上设置包含与硅起反应而形成硅化物的材料的金属层 113,并且硅化物层 103 接触于金属层 113 且具有硅化物层 103 及硅结构

物 105 的结构。此时,如果是能够耐受制造工序中的热处理的材料,则对基底 101 的材料没有特别限制,例如基底 111 可以使用导热性高的材料及通过通电加热的发热高的材料等,也可以使用半导体、玻璃、塑料等。

[0063] 本实施方式可以与本说明书所例示的其他实施方式及实施例适当地组合而实施。

[0064] 实施方式 2

[0065] 在本实施方式中,使用图 2 至图 4A 和图 4B 说明能够应用于实施方式 1 所例示的氢气产生体 100 的基底 101 上的硅化物层 103 及硅结构物 105 的具体结构及其制造方法。

[0066] <结构例 1>

[0067] 图 2 是形成在基底 101 上,且具有针状的硅结构物 125a 至 125c 的氢气产生体 120 的截面模式图。

[0068] 氢气产生体 120 包括:以接触基底 101 的方式形成的硅化物层 123;以及接触于硅化物层 123 且具有硅结构物 125a 至 125c 的硅层 127。

[0069] 基底 101 可以使用由实施方式 1 所例示的材料构成的基底,但是优选使用对硅的扩散系数比较小的材料。通过使用对硅的扩散系数小的材料,可以提高在后面说明的工序中形成的硅化物层的膜厚度的控制性。在本结构例中,基底 101 使用由 Ti 构成的金属片。

[0070] 硅化物层 123 由构成基底 101 的金属和硅起反应而形成的硅化物层构成。硅化物层 123 的组成可以并不一定是均匀的,且具有越接近与硅层 127 的界面,所包含的硅的比例越高的趋势。另一方面,硅化物层 123 由越接近基底 101 其硅的比例越低的硅化物构成,根据条件有时残留没有被硅化物化的金属。

[0071] 硅层 127 接触硅化物层 123 形成,其上部具有多个针状的硅结构物。为了明确起见,图 2 只示出沿着针状的结构物 125a 至 125c 的长轴方向的截面。在此,硅层 127 和针状的硅结构物 125a 至 125c 之间的边界不清楚,所以在图中没有明示。

[0072] 硅层 127 及针状的硅结构物 125a 至 125c 具有结晶性。此外,针状的硅结构物 125a 至 125c 的每一个在长轴方向上具有单轴取向。就是说,针状的硅结构物 125a 至 125c 包含多个结晶区,且该结晶区的每一个具有与长轴方向大致一致的结晶方位。

[0073] 此外,也可以在硅化物层 123 和硅层 127 之间的边界旁边具有硅化物粒 124。

[0074] 根据以下说明的制造工序,可以以高密度形成这样的针状的硅结构物。通过将硅结构物的形状设定为针状且以高密度形成,可以使其表面积极大地扩大,因此可以提高与水的反应性,而扩大氢气的产生量。

[0075] <制造工序例 1>

[0076] 以下,说明上述结构例 1 所例示的氢气产生体 120 的制造方法。

[0077] 对基底 101 形成硅膜,以使构成基底 101 的金属和硅起反应而形成硅化物层。该成膜方法可以适当地使用 LPCVD(Low Pressure Chemical Vapor Deposition:低压化学气相沉积)法、PECVD(Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition:等离子体化学气相沉积)法等各种成膜方法。例如,当使用 PECVD 法时,使用 13.56MHz 至 2.45GHz 的范围中的 RF 电源频率,为了使构成基底 101 的金属和硅起反应而形成具有所希望的厚度的硅化物层 123,适当地调整基底温度、压力、气体流量、RF 电源电力等,即可。

[0078] 在本制造工序例中,使用 LPCVD 法形成硅。成膜可以通过供应包含含有硅的堆积性气体的原料气体,在高于 500℃且装置及基底 101 能够耐受的溫度以下,优选为 580℃以

上且小于 650℃ 以下的温度下进行。此外,将压力设定为能够使原料气体流过并保持的下限以上(例如,5Pa 以上)且 1000Pa 以下,优选为 5Pa 以上且 200Pa 以下。

[0079] 作为上述包含硅的堆积性气体,有氢化硅气体、氟化硅气体或氯化硅气体,其典型为 SiH_4 、 Si_2H_6 、 SiF_4 、 SiCl_4 、 Si_2Cl_6 等。此外,也可以对上述气体导入氢气。另外,可以对原料气体混合氦、氖、氩、氙等的稀有气体或氮。

[0080] 为了使构成基底 101 的金属和硅起反应而形成硅化物,适当地调整 LPCVD 法的温度、压力、时间及气体流量等。在本制造工序例中,作为原料气体使用 SiH_4 和氮的混合气体,将压力设定为 20Pa 且将保持为 600℃ 的温度保持一小时,来进行成膜。

[0081] 通过 LPCVD 法,使构成基底 101 的金属和硅起反应,来形成硅化物层 123。在此形成的硅化物层 123 的膜厚度根据构成基底 101 的材料而不同,但是例如当基底使用 Ti 时,其膜厚度为 1nm 以上且小于 100nm,优选为 1nm 以上且 50nm 以下。通过将硅化物层 123 形成得较薄,可以使后面形成的硅结构物容易成为针状的形状,而且可以以高密度形成。

[0082] 接着,在硅化物层 123 上形成硅层 127,同时以硅化物层 123 的表面的凸部,以及在硅化物层 123 的表面上凝结出来的硅化物粒 124 为核形成针状的硅结构物 125a 至 125c。硅化物层 123 的膜厚度越薄,成为核的凸部及硅化物粒 124 的形状越小,而越容易成为针状的硅结构物。此外,在硅层 127 的表面上,除了针状的硅结构物以外,有时混有凸部。

[0083] 通过上述工序,在基底 101 上可以以高密度形成多个针状的硅结构物。

[0084] 注意,如图 1C 所说明那样,当于形成有金属层 113 的基底 111 上形成针状的硅结构物时,在基底 111 上,使用溅射法等已知的成膜方法形成金属层 113,然后利用与上述一样的方法形成硅膜。在此,通过将金属层 113 的膜厚度形成得较薄,可以使形成的硅结构物的形状容易成为针状,且可以以高密度形成。

[0085] <结构例 2>

[0086] 以下,使用图 3 说明具有与结构例 1 不同的形状的穹顶状的硅结构物的氢气产生体 130 的结构例,以及其制造工序例。

[0087] 图 3 所示的氢气产生体 130 包括:以接触基底 101 的方式形成的硅化物层 133;以及接触于硅化物层 133 上且具有硅结构物 135a 至 135d 的硅层 137。

[0088] 基底 101 可以使用与上述结构例 1 同样的基底,优选使用对硅的扩散系数比较小的材料。通过使用对硅的扩散系数小的材料,可以提高在后面说明的工序中形成的硅化物层的膜厚度的控制性。在本结构例中,基底使用由 Ti 构成的金属片。

[0089] 与上述结构例 1 所例示的同样,硅化物层 133 由使构成基底 101 的金属和硅起反应而形成的硅化物构成。此外,其组成并不一定是均匀的,且有越接近与硅层 137 的界面,所包含的硅的比例越高的趋势。

[0090] 硅化物层 133 的膜厚度的特征是比较上述结构例 1 所例示的硅化物层 123 的厚度厚。硅化物层 133 的膜厚度根据构成其的金属元素而不同,例如当使用 Ti 时,其厚度为 100nm 以上。

[0091] 硅层 137 接触于硅化物层 133 上而形成,其上部具有多个穹顶状(也称为半球状)的硅结构物(硅结构物 135a 至 135d)。在此,硅层 137 和穹顶状的硅结构物 135a 至 135d 之间的边界不清楚,所以在图中没有明示。

[0092] 硅层 137 及穹顶状的硅结构物 135a 至 135d 具有结晶性。

[0093] 此外,也可以使硅化物层 133 和硅层 137 之间的边界附近具有硅化物粒 134。

[0094] 根据以下说明的制造工序,可以以高密度形成这样的穹顶状的硅结构物。通过将硅结构物的形状设定为穹顶状且以高密度形成,可以扩大其表面积,因此可以提高与水的反应性,而扩大氢气的产生量。此外,通过将硅结构物的形状设定为穹顶状,与针状的硅结构物相比,可以降低高度,所以适合于高集成化。而且在本结构例中,可以使硅化物层的厚度成为厚,因此可以扩大氢气的贮藏量。

[0095] <制造工序例 2>

[0096] 以下说明上述结构例 2 所例示的氢气产生体 130 的制造方法。

[0097] 对基底 101 使用与制造工序例 1 相同的方法形成硅膜。在本制造工序中,使用 LPCVD 法形成硅膜。此时,为了使构成基底 101 的金属和硅起反应而形成的硅化物层 133 的厚度成为所希望的厚度,适当地调整成膜条件。例如当构成基底 101 的金属使用 Ti 时,设定硅化物层 133 成为 100nm 以上。通过将硅化物层 133 形成得较厚,可以使后面形成的硅结构物容易成为穹顶状的形状,而且可以以高密度形成。

[0098] 接着,在硅化物层 133 上形成硅层 137,同时以硅化物层 133 的表面的凸部及在硅化物层 133 的表面上析出的硅化物粒 134 为核,形成穹顶状的硅结构物 135a 至 135d。硅化物层 133 的厚度越厚,成为核的凸部及硅化物粒 134 的形状越大,而越容易使穹顶状的硅结构物成长。此外,根据条件,有时除了穹顶状的硅结构物以外,还混有针状的硅结构物。

[0099] 通过以上工序,在基底 101 上可以以高密度形成多个穹顶状的硅结构物。

[0100] 此外,如图 1C 所示那样,当于形成有金属层 113 的基底 111 上形成穹顶状的硅结构物时,可以通过形成比较厚的金属层 113,然后使用与上述同样的方法形成硅膜,即可。

[0101] <结构例 3>

[0102] 以下,使用图 4A 和图 4B 说明与上述结构例不同的形状的具有针状的硅结构物和硅化物层的氢气产生体 140 的结构例及其制造方法。

[0103] 图 4A 所示的氢气产生体 140 包括:以接触于基底 101 上的方式形成的硅化物层 143;以及从硅化物层 143 的表面突出的多个针状的硅结构物 145。

[0104] 基底 101 可以使用实施方式 1 所例示的材料,但是优选使用对硅的扩散系数比较高的金属材料。通过使用对硅的扩散系数高的材料,可以使在后面说明的硅的成膜工序中形成的硅化物层的厚度成为极厚。在本结构例中,基底 101 使用由 Ni 构成的金属片。

[0105] 硅化物层 143 由使构成基底 101 的金属和硅起反应而形成的硅化物构成,其组成不一定是均匀的,越接近基底 101 所包含的硅的比例越低,另一方面,有越接近表面其比例越高的趋向。此外,通过作为基底 101 使用对硅的扩散系数高的金属材料,可以使后面说明的形成硅膜时的硅化物容易形成,而形成厚度厚的硅化物层 143。根据硅的成膜条件及基底 101 所使用的金属元素的种类,硅化物层 143 的厚度不同,但是硅化物层 143 成为几 μm 至几百 μm 左右的厚度,有时形成比基底 101 厚的硅化物层 143。

[0106] 此外,硅化物层 143 的表面具有起伏大的凹凸形状,该凸部的形状近似椭圆体的一部分。并且,这个凸部的表面具有细小的凹凸形状。

[0107] 另外,硅化物层 143 可以具有结晶性,在此情况下也可以具有明确的结晶粒界。此外,有时在其一部分有不同组成的硅化物凝集的情况。当作为构成基底 101 的金属使用 Ni 时,例如以如下方式形成晶粒:硅的比例从近于基底 101 的部分在朝向硅化物层 143 的表面

的方向上增高。例如,也可以在近于基底 101 的区域中形成有 Ni_2Si 的区域,在中央部形成有 Ni_3Si_2 的区域,此外在表面近旁形成有 NiSi 的区域。

[0108] 针状的硅结构物 145 以从硅化物层 143 的表面的凸部突出的方式形成。图 4B 示出扩大图 4A 中的虚线围绕的区域的截面示意图。针状的硅结构物 145a 及 145b 以从硅化物层 143 的凸部中的一个区域突出的方式形成,其长轴方向不一定与垂直于基底 101 的方向一致。此外,硅化物层 143 与针状的硅结构物 145a 及 145b 的边界可以是不明确的,在针状的硅结构物 145a 及 145b 中,有时近于硅化物层 143 的区域被硅化物化。

[0109] 针状的硅结构物 145 也可以具有结晶性。此外作为其结晶性,可以使针状的硅结构物 145 的长轴方向具有单轴取向。

[0110] 根据以下说明的制造工序,可以以高密度形成在这样的表面上具有起伏大的凹凸形状的硅化物层以及从这个凸部突出的针状的硅结构物。通过使用表面积大的针状的硅结构物,可以提高与水的反应性而扩大氢气的产生量,同时可以利用厚度厚的硅化物层增大该氢气的贮藏量。

[0111] <制造工序例 3>

[0112] 以下说明上述结构例 3 所例示的氢气产生体 140 的制造方法。

[0113] 对基底 101 利用与制造工序例 1 同样的成膜方法形成硅膜。在本制造工序例中,使用 LPCVD 法形成硅膜。此时,通过构成基底 101 的金属与硅起反应形成硅化物层 143,但是通过作为构成基底 101 的材料使用对硅的扩散系数高的材料,使被形成的硅化物层 143 的厚度极厚。

[0114] 接着,以从硅化物层 143 的表面的凸部的一个区域突出的方式形成针状的硅结构物 145。

[0115] 通过上述工序,可以在基底 101 上以高密度形成其表面具有起伏大的凹凸形状的硅化物层以及从这个凸部突出的针状的硅结构物。

[0116] 此外,如图 1C 所示那样,当要在形成有金属层 113 的基底 111 上形成其表面具有大的凹凸形状的硅化物层,以及从这个凸部突出形成的针状的硅结构物时,通过形成厚的金属层 113,然后利用与上述同样的方法来形成硅膜,即可。

[0117] 本实施方式所说明的氢气产生体的硅结构物根据硅的成膜方法及成膜条件可以控制其粗度、长度等形状,且根据使用目的及所希望的氢气产生量等可以适当地选择其形状。此外,基底可以使用具有柔性的金属片,且可以加工为任意的形状,因此氢气产生体及使用该氢气产生体的装置的形状的自由度非常高。

[0118] 本实施方式可以与本说明书所例示的其他实施方式及实施例适当地组合而实施。

[0119] 实施方式 3

[0120] 在本实施方式中,使用图 5A 至图 5C 说明使用上述实施方式所例示的氢气产生体的氢气产生装置的结构例。

[0121] 在图 5A 所示的氢气产生装置 200 中,外装部件 211 的内部具有氢气产生体 201 以及隔离体 203。

[0122] 作为用于外装部件 211 的材料,可以使用不透射水、氢气等的气体的材料。例如可以使用金属、陶瓷、塑料等。另外,外装部件 211 可以采用箱型或具有柔性的袋型的形状。

[0123] 作为氢气产生体 201,可以适当地使用上述实施方式所例示的氢气产生体。

[0124] 氢气产生体 201 在氢气产生装置 200 内被折弯而配置,为了防止对置的表面的彼此接触设置有隔离体 203。

[0125] 隔离体 203 优选使用透过水、氢气的材料。例如使用多孔的陶瓷板,即可。

[0126] 在氢气产生装置 200 中设置有:用于导入水的水导入部 205;以及用于将产生的氢气气体取出的气体取出部 207。在水导入部 205 中为了防止氢气气体倒流,可以设置止回阀。此外,可以只设置一个兼用作水导入部 205 与气体取出部 207 的部件。

[0127] 此外,设置有与氢气产生体 201 电或热连接的端子部 209。通过使用端子部 209 使电流流过或使端子部 209 接触于热源,可以加热氢气产生体 201。此外,要是不需要,则可以不设置端子部 209。

[0128] 另外,可以采用如下结构:在氢气产生装置 200 的内部或外部设置加热器,而加热氢气产生装置 200 内的水、氢气产生体 201。

[0129] 在氢气产生装置 200 中,除非从水导入部 205 导入水,否则不会产生氢气,因此可以极安全地进行保管且运输到使用场所。

[0130] 此外,作为氢气产生装置的其他方式,可以采用能够交换氢气产生量减少了的氢气产生体的盒式型结构。

[0131] 在图 5B 所示的盒子 220 中,外装部件 211 的侧壁设置有过滤器 221。

[0132] 过滤器 221 由透过水及氢气气体的材料构成或具有透过水及氢气气体的形状,将水从盒子 220 的外部引入到内部,此外将氢气产生体 201 产生的氢气释放到外部。此外,过滤器 221 具有防止盒子 220 内外的杂质往来的作用。作为盒子内的杂质可以举出氢气产生体 201 的硅结构物及其氧化物。注意,如果不需要,则可以不设置过滤器 221,也可以采用只设置狭缝的结构。此外,本实施方式采用在侧壁具有过滤器的结构,但是也可以采用在底部或在侧壁和底部的双方具有过滤器的结构。

[0133] 此外在盒子 220 中设置有与氢气产生体 201 电或热连接的端子部 229。

[0134] 如图 5C 所示那样,盒子 220 装在主体 223 中而使用。在主体 223 中设置有水导入部 225、气体取出部 227。

[0135] 当将盒子 220 装在主体 223 时,为防止产生的氢气气体从它们的空隙泄漏而进行密封。

[0136] 通过采用这样的结构,可以容易更换氢气产生能力减少的氢气产生体,因此可以一直维持所希望的氢气产生量。另外,可以回收已用完的盒子且只更换氢气产生体来进行再利用,因此可以减轻对环境的负荷。

[0137] 本实施方式可以与本说明书所例示的其他实施方式及实施例适当地组合而实施。

[0138] 实施方式 4

[0139] 上述实施方式所说明的氢气产生体及氢气产生装置可以适用于利用氢气的各种各样的驱动装置、发电装置。此外,可以适用于使用利用氢气的驱动装置或发电装置的汽车、铁道等运输手段;燃料电池及具有它们的排热利用系统等。

[0140] 在本实施方式中,使用图 6A 至图 6C 说明实施方式 3 所说明的氢气产生装置的应用方式。

[0141] 实施方式 3 所说明的氢气产生装置可以适用于利用氢气能够发电的燃料电池等蓄电装置。这样的蓄电装置可以适用于电力牵引车辆例如电动汽车、混合动力汽车、铁路用

电动车厢、工作车、卡丁车或轮椅等。此外,可以适用牵引车辆例如具有直接燃烧氢气而获得动力的氢气引擎等的驱动装置的汽车。在此,作为其典型例说明电动汽车和氢气动力汽车。

[0142] 图 6A 是电动汽车 301 的斜视图。图 6B 是图 6A 所示的电动汽车 301 的透视图。电动汽车 301 是通过将电流供应到电动机 303 来获得动力的汽车。电动汽车 301 具有用来将电流供应到电动机 303 的燃料电池 305 及控制部 307。

[0143] 并且电动汽车 301 具有实施方式 3 所例示的氢气产生装置 309,将氢气供应到燃料电池 305。燃料电池 305 可以使用氢气产生装置 309 所供应的氢气而进行发电。此外,也可以在燃料电池 305 和控制部 307 之间设置储存所发电力的蓄电池。

[0144] 图 6C 是氢气动力汽车 311 的透视图。氢气动力汽车 311 是通过利用氢气引擎 313 直接燃烧氢气而获得动力的汽车。氢气动力汽车 311 具有氢气引擎 313、控制其工作的控制部 317 以及氢气产生装置 319。可以通过将氢气产生装置 319 所供应的氢气供应到氢气引擎 313,来进行驱动。此外,也可以在氢气动力汽车 311 中设置燃料电池及蓄电装置而利用氢气产生装置 319 产生的氢气进行所需要的电力的发电以及蓄存。

[0145] 本实施方式可以与本说明书所例示的其他实施方式及实施例适当地组合而实施。

[0146] 实施例 1

[0147] 在本实施例中,说明在基底上形成针状的硅结构物及穹顶状的硅结构物,并进行表面 SEM 观察的结果。

[0148] 以下,将形成针状的硅结构物的样品设定为样品 1,将形成穹顶状的硅结构物的样品设定为样品 2。

[0149] 首先在玻璃衬底上使用溅射法形成钛膜。将样品 1 的钛的厚度设定为 10nm,将样品 2 的钛的厚度设定为 300nm。

[0150] 接着,使用 LPCVD 法对样品 1、样品 2 形成硅膜。在以下条件下进行成膜:一边导入以混合比为 1 : 1 的比例将 SiH_4 和 N_2 混合而形成的成膜气体,一边将 20Pa 的压力以及 600℃ 的温度保持一小时,由此而获得形成有硅结构物的样品 1 及样品 2。

[0151] 接着,利用 SEM(Scanning Electron Microscopy:扫描电子显微镜法)法对样品 1 及样品 2 进行观察。图 7A 示出样品 1 的观察结果,图 7B 示出样品 2 的观察结果。

[0152] 在样品 1 中,确认到以极高密度形成有针状的硅结构物。此外,在样品 2 中,确认到以极高密度形成有穹顶状(半球状)的硅结构物。

[0153] 实施例 2

[0154] 在本实施例中,说明使用与实施例 1 不同的基底,在基底上形成针状的硅结构物并进行表面 SEM 观察的结果。

[0155] 将由 Ni 构成的金属片(厚度为 0.1mm,直径大约为 12mm 的圆盘状)用作基底,对这个金属片利用 LPCVD 法形成硅膜。在以下条件下进行成膜:一边导入以混合比为 1 : 1 的比例将 SiH_4 和 N_2 混合而形成的成膜气体,一边将 20Pa 的压力以及 600℃ 的温度保持 2 小时 15 分,由此而获得形成有针状的硅结构物的基底(样品 3)。

[0156] 接着,利用 SEM 法观察样品 3。图 8A 和图 8B 示出样品 3 的观察结果。

[0157] 从图 8A 的结果确认到以高密度形成有其表面具有起伏大的凹凸形状的硅化物层。从将其中的一个凸部放大的图 8B 的结果确认到形成有从该凸部突出的针状的硅结构

物。

[0158] 实施例 3

[0159] 在本实施例中,说明使在实施例 1 中形成的针状的硅结构物和氢起反应,并确认到氢气的产生的结果。

[0160] 首先,只削掉在样品 1 中获得的针状的硅结构物。然后,在锥形烧瓶内将该削掉的针状的硅结构物和纯水混合。

[0161] 接着,以使用来采集气体的烧杯的底部成为上侧的方式覆盖锥形烧瓶,并使用加热板在设定温度 80℃ 下加热 24 小时。

[0162] 然后,使用株式会社 JIKCO 制造的氢气检测器(产品名:氢气泄漏检查器 JKC-HY)测定在烧杯的上部中累积的气体,氢气检测水平显示达到最高值,因此确认到该烧杯的上部包含几 ppm 至几千 ppm 以上的氢气。从这个结果确认到:针状的硅结构物和水起反应,而产生氢气。

[0163] 实施例 4

[0164] 在本实施例中,说明在金属片上形成硅化物层及硅结构物,并在保存于包含水的气氛下的前后进行 TDS 测定的结果。

[0165] 在由 Ni 构成的金属片上形成针状的硅结构物的样品使用在实施例 2 中制造的样品 3。

[0166] 此外,将由 Ti 构成的金属片(厚度为 0.1mm,直径大约为 12mm 的圆盘状)用作基底,利用 LPCVD 法形成硅膜,来制造具有穹顶状(包括半球状以及其先端为半球状的柱状)的硅结构物的样品 4。在以下条件下进行成膜:一边导入以 SiH_4 为主要成分的成膜气体,一边将 100Pa 的压力以及 600℃ 的温度保持一小时,,由此而获得形成有穹顶状的硅结构物的基底(样品 4)。

[0167] 然后对样品 3 及样品 4 利用热脱附分析装置进行 TDS(Thermal Desorption Spectroscopy:热脱附谱分析)测定,测定从样品脱离的 H_2 及 H_2O 。

[0168] 在此,热脱附分析装置是一种利用四极质量分析器检测并确定当在高真空中对样品进行加热并提高该样品的温度时从该样品脱离并产生的气体成分的装置,并且,可以观察到从样品的表面和内部脱离的气体及分子。被检测的气体成分由 M/z (质量/电荷)区别。在本实施例中,利用日本电子科学株式会社制造的热脱附分析装置(产品名:EMD-WA1000S),将测量条件设定为升温大约为 30℃/分,并且当进行测量时是大约 1×10^{-7} Pa 的真空度。

[0169] 然后,在高温且高湿度的环境下(137℃,湿度为 90%,绝对压力为 0.299MPa)将样品 3 及样品 4 保持 12 小时。

[0170] 接着,在取出样品之后,通过利用热脱附分析装置再次进行 TDS 测定,测定从样品脱离的 H_2 及 H_2O ,而比较样品的在高温且高湿度的环境下保存的前后。

[0171] 首先图 9A 和图 9B 示出样品 3 的 TDS 测定结果。图 9A 是相对于样品温度的从样品脱离的 H_2 ($M/z = 2$) 的检测强度,图 9B 是同样的 H_2O ($M/z = 18$) 的检测强度。将在上述高温且高湿度的环境下保存的样品使用实线示出,将在上述环境下保存之前的样品使用虚线示出。通过保存在高温且高湿度的环境下,确认到在温度为 200℃ 以下时 H_2O 脱离,在温度为 200℃ 以上且 400℃ 以下的范围时 H_2 脱离。从这个结果确认到通过将样品 3 保存在高

温且高湿度的环境下,产生且贮藏氢气,并且通过加热可以释放氢气。

[0172] 此外图 10A 和图 10B 示出样品 4 的 TDS 测定结果。与上述相同,图 10A 和图 10B 分别是相对于样品温度的 H_2 及 H_2O 的检测强度。在样品 4 中确认到:即使保存在高温且高湿度的环境下, H_2O 也几乎不脱离,就是说没有贮藏 H_2O 。此外,关于 H_2 ,确认到在为约 $700^{\circ}C$ 以上的温度范围时的脱离。从这个结果确认到在样品 4 中也同样地可以通过保存在高温且高湿度的环境下,产生且贮藏氢气,并且通过加热可以释放氢气。

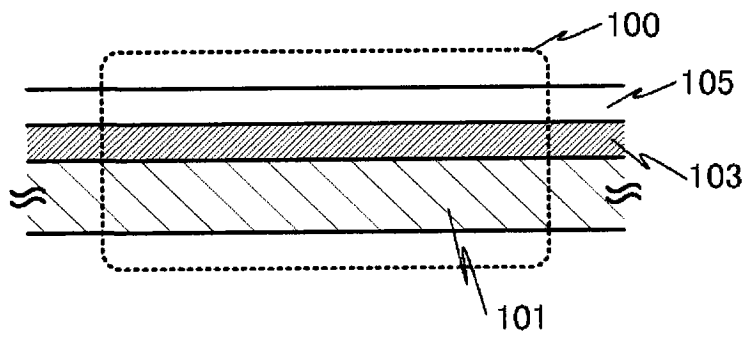


图 1A

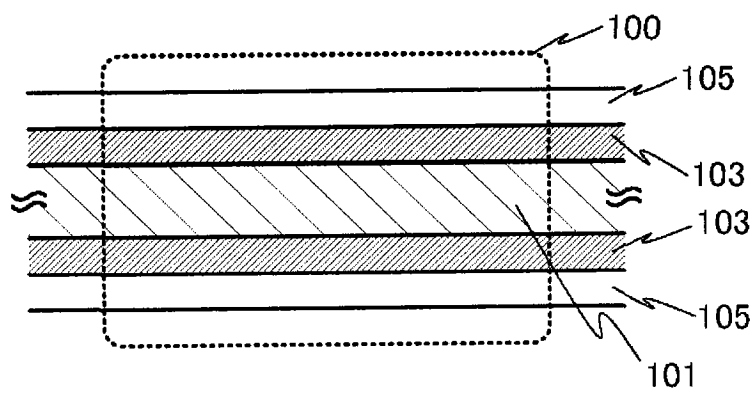


图 1B

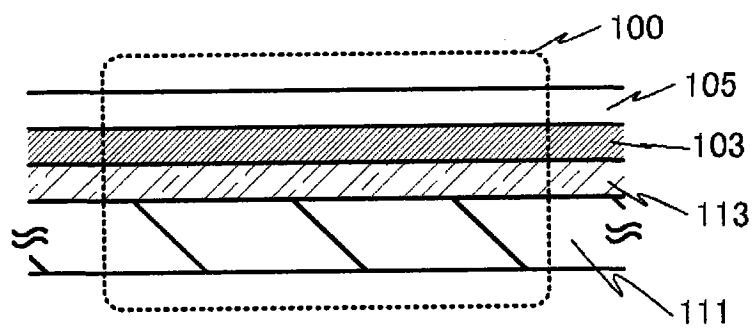


图 1C

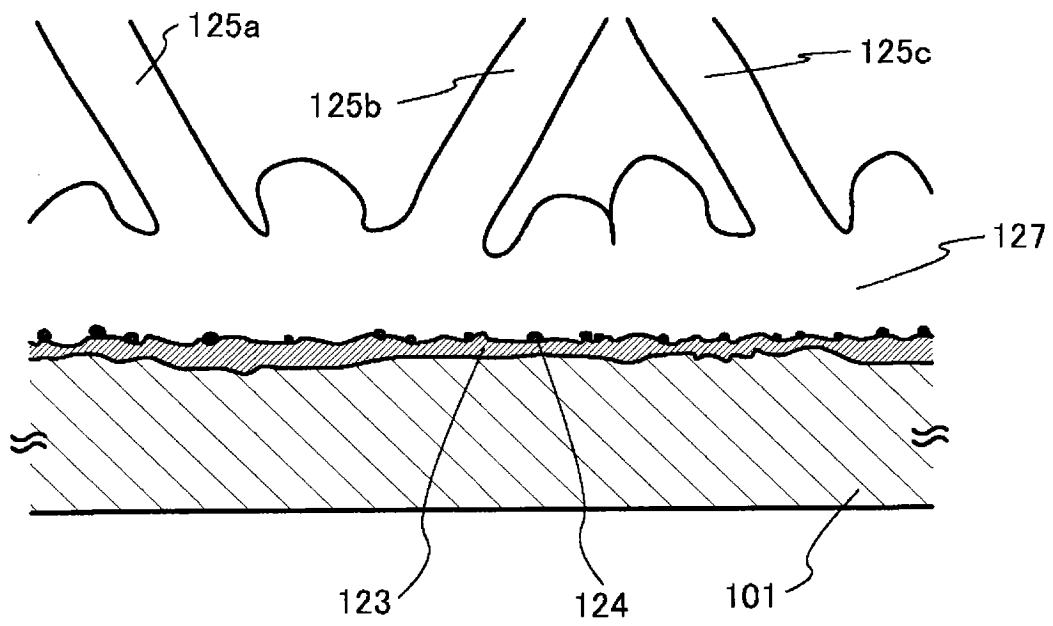
120

图 2

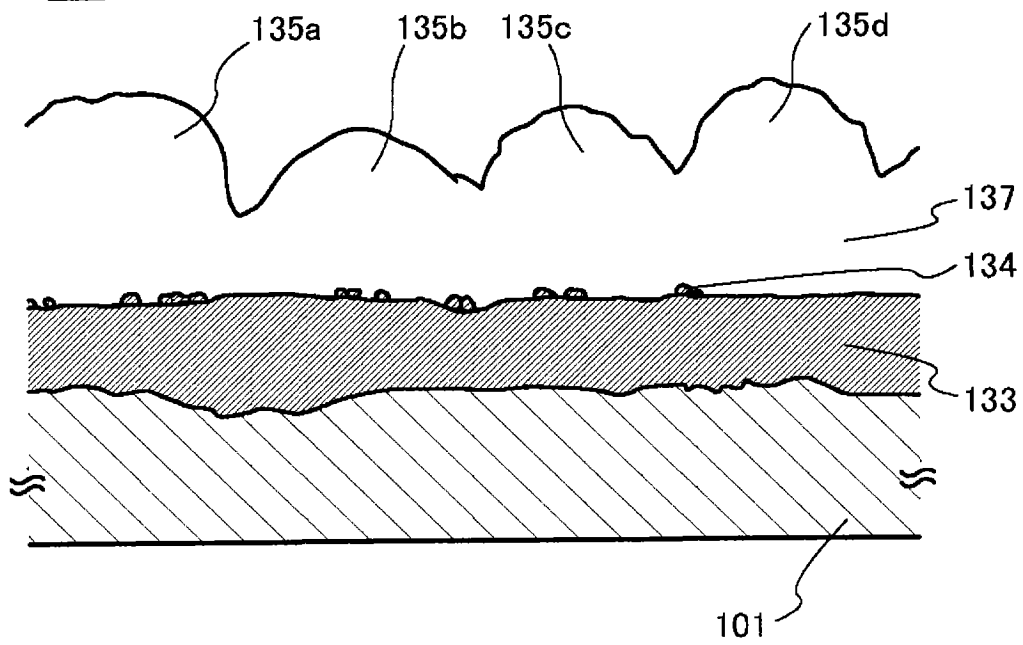
130

图 3

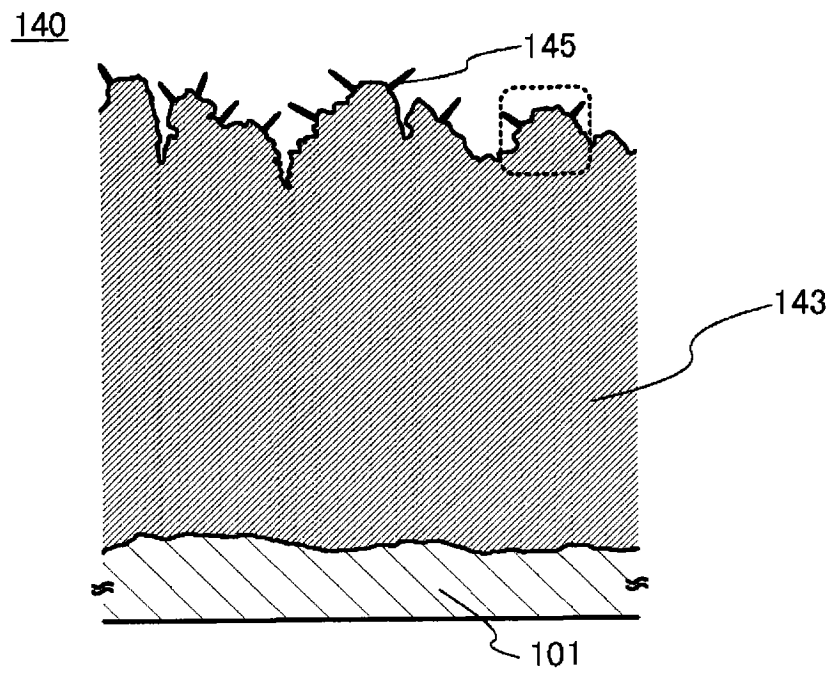


图 4A

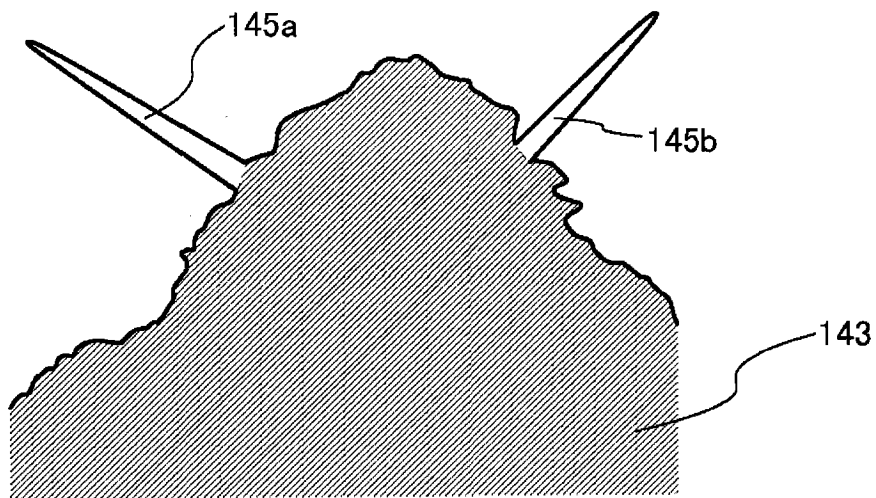


图 4B

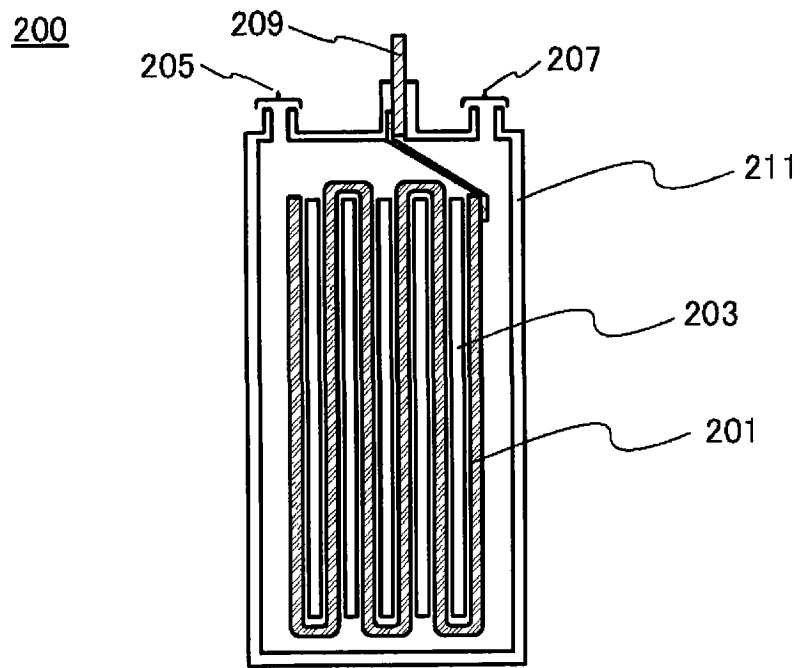


图 5A

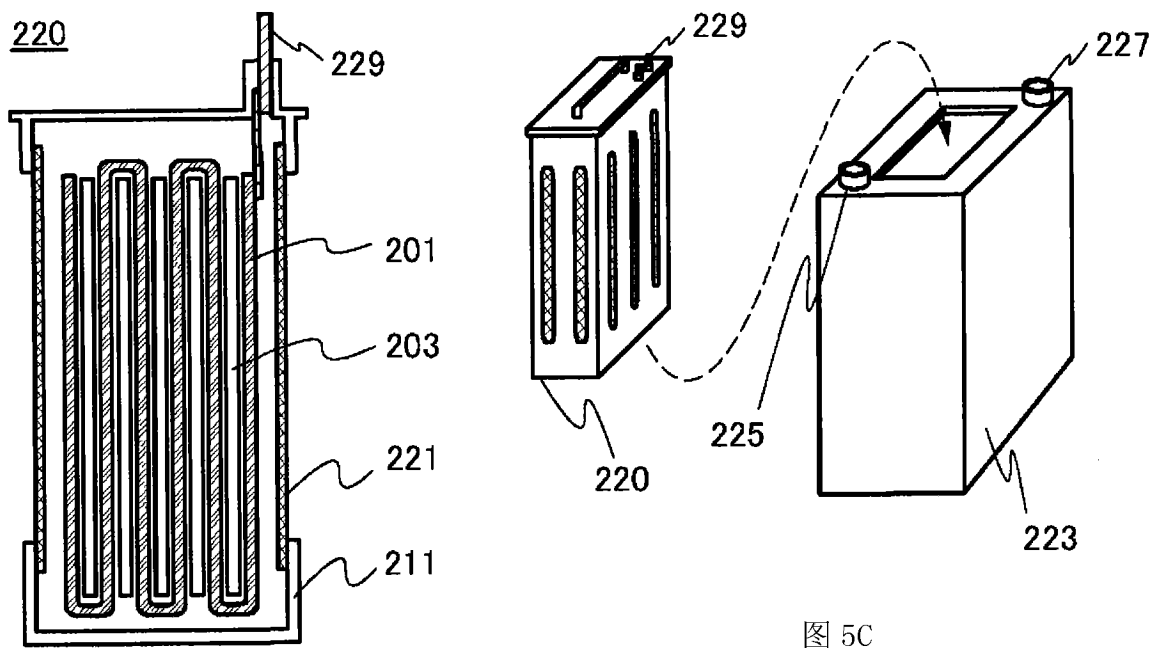


图 5B

图 5C

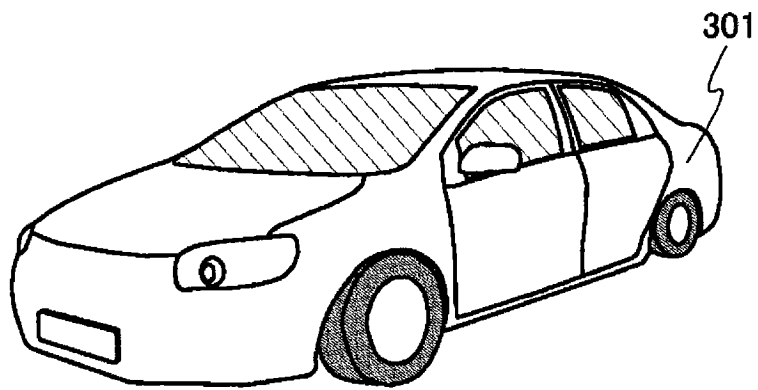


图 6A

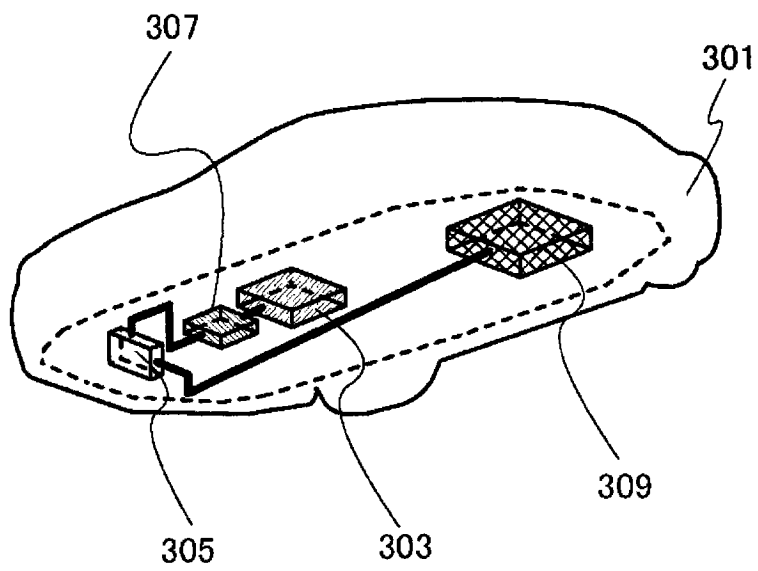


图 6B

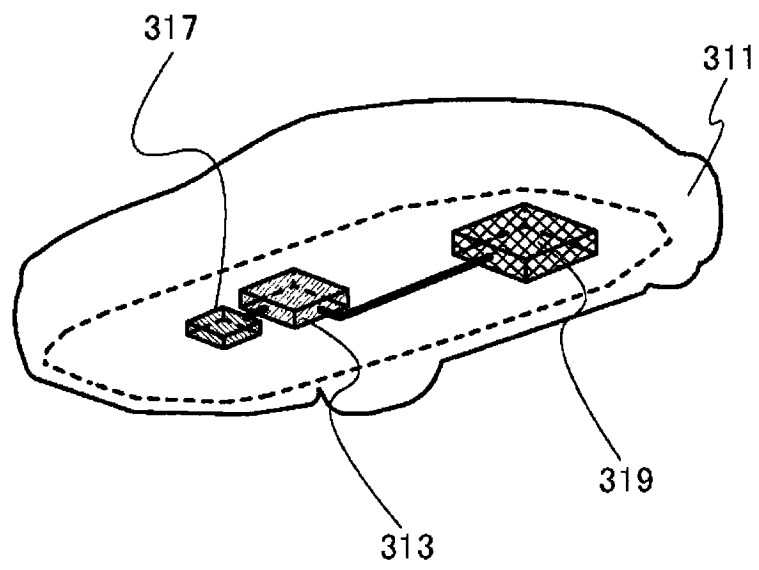


图 6C

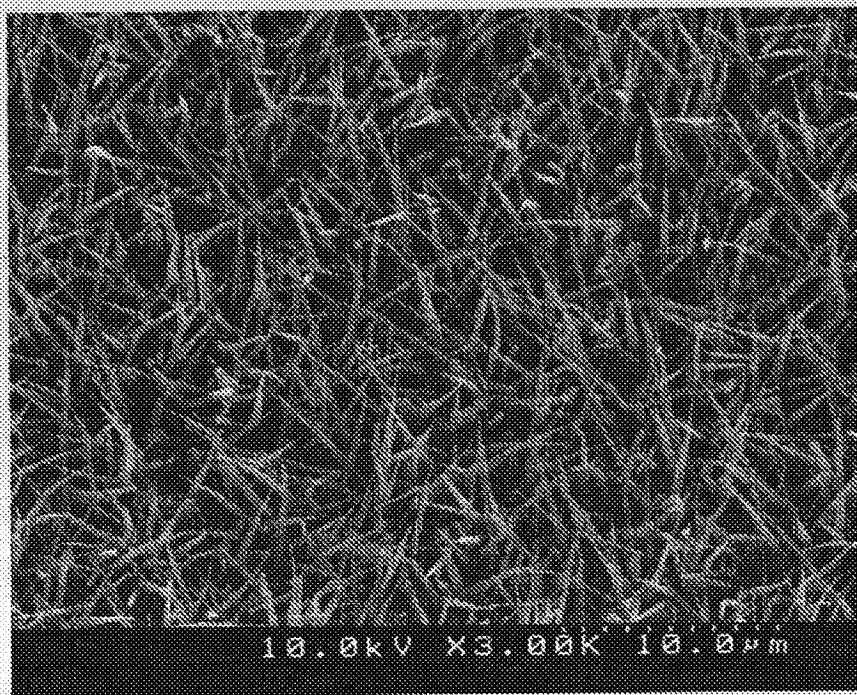


图 7A

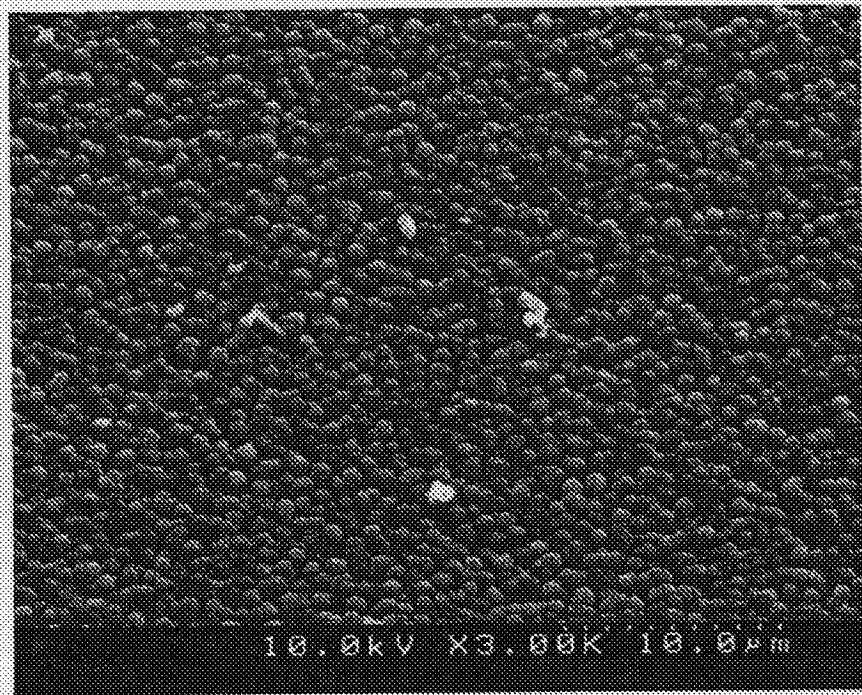


图 7B

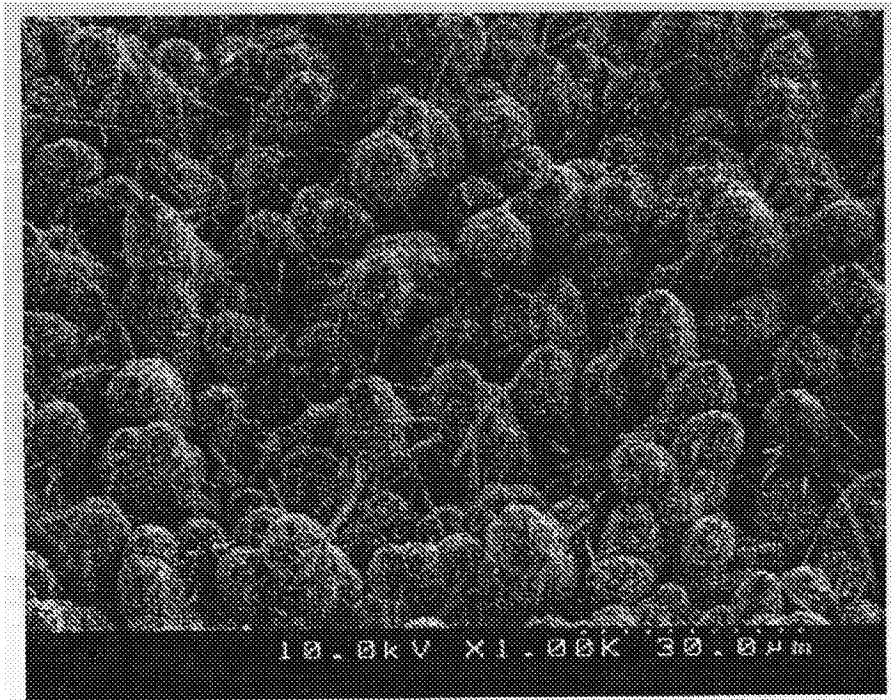


图 8A

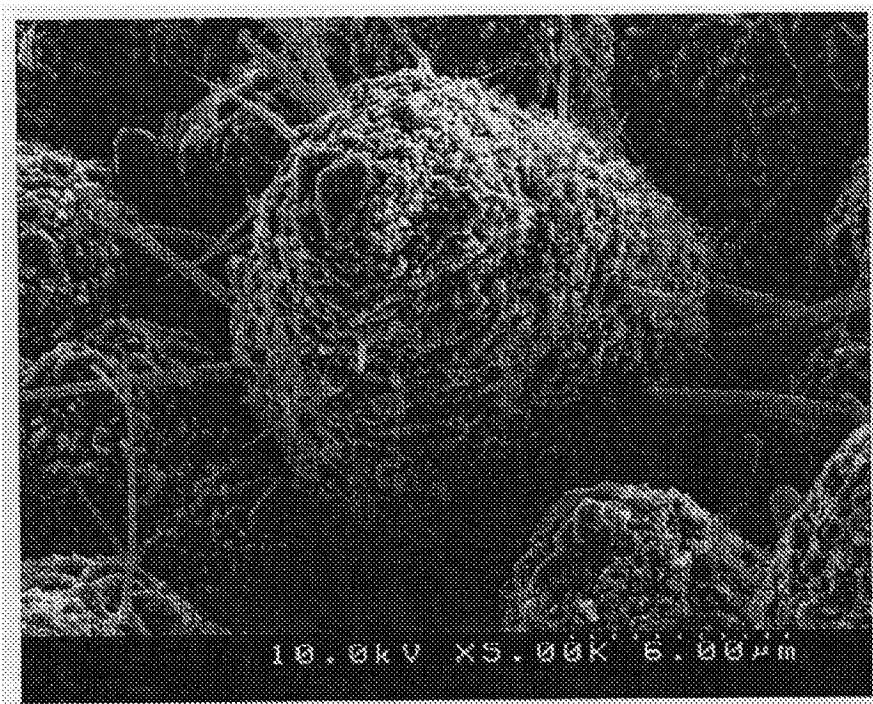


图 8B

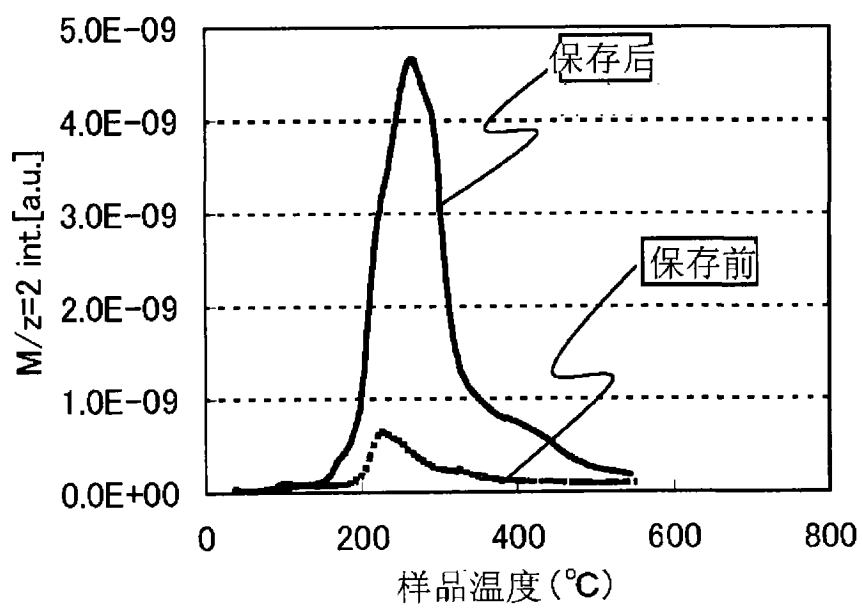


图 9A

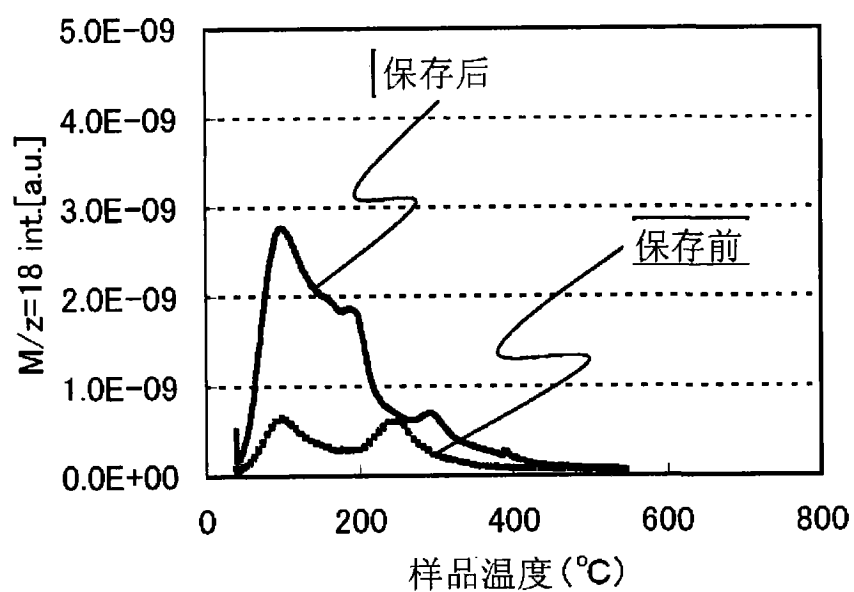


图 9B

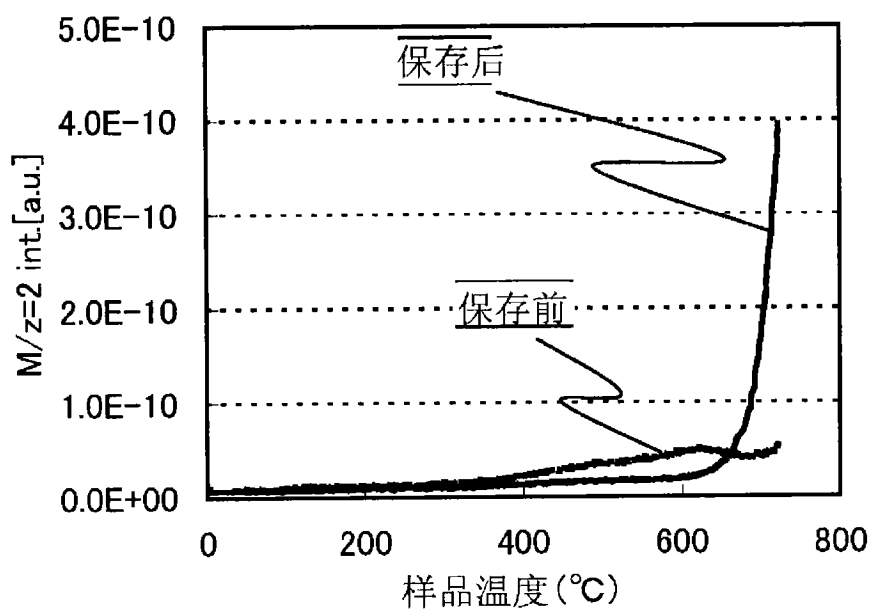


图 10A

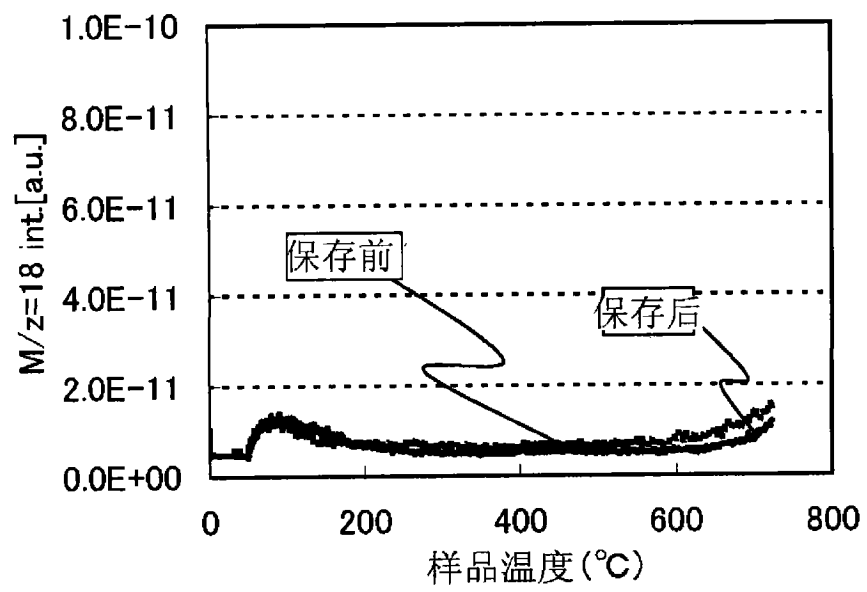


图 10B