

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-47442

(P2010-47442A)

(43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.

C O 1 B 3/08 (2006.01)

F I

C O 1 B 3/08

Z

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2008-212857 (P2008-212857)
 (22) 出願日 平成20年8月21日 (2008.8.21)

(71) 出願人 000190091
 ルビコン株式会社
 長野県伊那市西箕輪 1 9 3 8 番地 1
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博
 (74) 代理人 100093665
 弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素発生ユニット

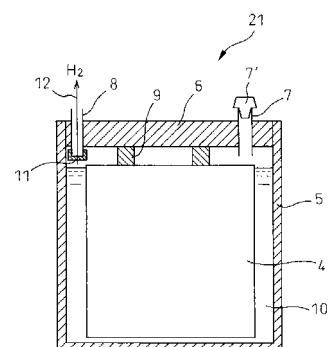
(57) 【要約】

【課題】 小型で携帯することができる水素発生ユニットであり、水と金属材料とを効率的に反応させることにより、要求に応じた量の水素を発生させることができる安全性の高い水素発生ユニットを提供すること。

【解決手段】 容器 5 と、前記容器 5 に収容される水素発生素子 4 とを有し、前記水素発生素子 4 は、アルミニウム又はアルミニウム合金の薄膜層が形成された多孔質の担体からなることを特徴とする水素発生ユニット。

【選択図】 図 5

図 5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

容器と、前記容器に収容される水素発生素子とを有し、前記水素発生素子は、アルミニウム又はアルミニウム合金の薄膜層が形成された多孔質の担体からなることを特徴とする水素発生ユニット。

【請求項 2】

前記多孔質の担体がシート状またはプレート状である、請求項 1 記載の水素発生ユニット。

【請求項 3】

前記シート状またはプレート状の多孔質の担体が巻回または積層されている、請求項 2 記載の水素発生ユニット。

【請求項 4】

前記多孔質の担体の基材が天然セルロース繊維または合成繊維である、請求項 2 または 3 記載の水素発生ユニット。

【請求項 5】

前記多孔質の担体が多孔質シート、織物、編み物、または 1 本以上の線状材料をひとかたまりにしたものである、請求項 4 記載の水素発生ユニット。

【請求項 6】

前記多孔質シートが紙である、請求項 5 記載の水素発生ユニット。

【請求項 7】

前記天然セルロース繊維または合成繊維が、水素結合を有する置換基または水素結合を有する分子構造を持つ化合物の繊維である、請求項 4 記載の水素発生ユニット。

【請求項 8】

前記合成繊維が、アラミド繊維、アミド繊維、セルロース繊維、ビニロン繊維、ポリオレフィン繊維、レーヨン繊維、アセテート繊維から選ばれた少なくとも 1 種の繊維である、請求項 4 記載の水素発生ユニット。

【請求項 9】

前記担体の空隙率が 10 ~ 75 % の範囲内である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の水素発生ユニット。

【請求項 10】

前記アルミニウムまたはアルミニウム合金の薄膜層の厚さが 0.1 ~ 10 μm の範囲内である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の水素発生ユニット。

【請求項 11】

前記薄膜層が気相法により形成されている、請求項 10 記載の水素発生ユニット。

【請求項 12】

前記容器内に、アルミニウムと水との反応を促進させる水和反応促進物質が存在する、請求項 1 ~ 11 のいずれか一つに記載の水素発生ユニット。

【請求項 13】

前記水和反応促進物質が、無機酸とその塩、有機酸とその塩、およびアミンからなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物である、請求項 12 記載の水素発生ユニット。

【請求項 14】

前記無機酸が、硫酸、塩酸、リン酸、スルホン酸またはその誘導体から選択され、前記有機酸が、蟻酸、安息香酸、シュウ酸、アジピン酸、フタル酸又はこれらの誘導体、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸又はその誘導体から選択され、前記無機酸および有機酸の塩が、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩から選択され、前記アミンが、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンから選択される、請求項 13 に記載の水素発生ユニット。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、水素発生ユニットに関する。

【背景技術】

【0002】

携帯電話、パソコンなどの小型電化製品の電源としては、連続使用時間が短い、充電時間が長い、容易に充電ができないといった問題点を有するリチウムイオン二次電池に代り、燃料電池、中でも、作動温度の低い固体高分子型燃料電池が注目されている。固体高分子型燃料電池は、正極活物質として酸素、負極活物質として水素やメタノール、電解質として固体高分子膜を使用している。

【0003】

燃料電池への水素供給装置としては、水を収容するためのタンクあるいは水を供給するためのポンプを用いるような大型の水素発生装置や、小型電化製品用に用いられ、低温で水素が供給できる小型の水素発生装置が検討されている。

【0004】

特許文献1には、アルミニウム合金と水とを反応させて水素ガスを発生させる方法が開示されている。この方法には、反応により生じた水酸化アルミニウムの除去が必要になる、アルミニウム合金を浸漬させるための多量の水が必要になり、水が容器から漏れる可能性があって、小型化および携帯性の面で不利になるという問題がある。

【0005】

特許文献2には、内部空間に第一室と第二室とを有する容器と、第一室に収容された水蒸気発生源と、第二室に収容された水素化物とを含み、前記容器が第一室と第二室とを仕切る隔壁と、隔壁に設けられた前記第一室と第二室とを連通する第一の開口と、第一の開口を覆うように配置された撥水性の第一の多孔体と、前記壁部を除く前記第二室を囲う面に形成された第二の開口とを含む水素発生装置が開示されている。この装置は、水蒸気を発生させるための水が容器から漏れる場合があり、携帯性の面で不利である。この装置はまた、水素化物が粉末になっていて、水蒸気との反応が急激であるため、安全性面で問題を有している。

【0006】

特許文献3には、外形が平板状の直方体に形成されその内部に純鉄の粉末を収容する容器と、この容器の一側面に設けられた開口部を閉鎖するための蓋と、蓋に設けられ純鉄を反応させるための水または水蒸気を導入するための導入部と、純鉄と水または水蒸気を反応させることで発生した水素ガスを導出するための導出部を備える水素発生セルが開示されている。この水素発生セルは、純鉄の粉末を水と反応させると、水素発生反応が急激に起こるため、安全性の面で問題がある。このセルはまた、鉄の粉末と水との反応の際に鉄の粉末が凝集して反応が効率的に行われなくなってしまう、水素が十分に供給されないという問題がある。この問題は、鉄の粉末だけではなく、水の反応する金属が粉末であれば同様に生じる。

【0007】

特許文献4には、加熱された状態で水と反応して水素を発生するが、常温では実質的に水素を発生しない水素発生物質を容器内に収納した水素発生装置に、容器外部から容器を加熱する手段を備え、容器に水を供給した状態で、容器を加熱させて水素発生物質と水とを反応させる水素発生装置が開示されている。この装置には、水素発生物質にできた酸化皮膜を取り除くための加熱手段を設ける必要があり、携帯性、安全性の面で問題がある。

【0008】

【特許文献1】特開2002-161325号公報

【特許文献2】特開2004-269323号公報

【特許文献3】特開2005-317443号公報

【特許文献4】特開2006-273609号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

10

20

30

40

50

本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決することを目的としたもので、その目的は、小型で携帯することができる水素発生ユニットであり、水と金属材料とを効率的に反応させることにより、要求に応じた量の水素を発生させることができる安全性の高い水素発生ユニットを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記目的を達成する本発明は、下記にある。

【0011】

(1) 容器と、前記容器に收容される水素発生素子とを有し、前記水素発生素子は、アルミニウム又はアルミニウム合金の薄膜層が形成された多孔質の担体からなることを特徴とする水素発生ユニット。

10

【0012】

(2) 前記多孔質の担体がシート状またはプレート状である、上記(1)記載の水素発生ユニット。

【0013】

(3) 前記シート状またはプレート状の多孔質の担体が巻回または積層されている、上記(2)記載の水素発生ユニット。

【0014】

(4) 前記多孔質の担体の基材が天然セルロース繊維または合成繊維である、上記(2)または(3)記載の水素発生ユニット。

20

【0015】

(5) 前記多孔質の担体が多孔質シート、織物、編み物、または1本以上の線状材料をひとかたまりにしたものである、上記(4)記載の水素発生ユニット。

【0016】

(6) 前記多孔質シートが紙である、上記(5)記載の水素発生ユニット。

【0017】

(7) 前記天然セルロース繊維または合成繊維が、水素結合を有する置換基または水素結合を有する分子構造を持つ化合物の繊維である、上記(4)記載の水素発生ユニット。

【0018】

(8) 前記合成繊維が、アラミド繊維、アミド繊維、セルロース繊維、ビニロン繊維、ポリオレフィン繊維、レーヨン繊維、アセテート繊維から選ばれた少なくとも1種の繊維である、上記(4)記載の水素発生ユニット。

30

【0019】

(9) 前記担体の空隙率が10～75%の範囲内である、上記(1)～(8)のいずれか一つに記載の水素発生ユニット。

【0020】

(10) 前記アルミニウムまたはアルミニウム合金の薄膜層の厚さが0.1～10 μ mの範囲内である、上記(1)～(9)のいずれか一つに記載の水素発生ユニット。

【0021】

(11) 前記薄膜層が気相法により形成されている、上記(10)記載の水素発生ユニット。

40

【0022】

(12) 前記容器内に、アルミニウムと水との反応を促進させる水和反応促進物質が存在する、上記(1)～(11)のいずれか一つに記載の水素発生ユニット。

【0023】

(13) 前記水和反応促進物質が、無機酸とその塩、有機酸とその塩、およびアミンからなる群から選択される少なくとも1種の化合物である、上記(12)に記載の水素発生ユニット。

【0024】

(14) 前記無機酸が、硫酸、塩酸、リン酸、スルホン酸またはその誘導体から選択され

50

、前記有機酸が、蟻酸、安息香酸、シュウ酸、アジピン酸、フタル酸又はこれらの誘導体、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸又はその誘導体から選択され、前記無機酸および有機酸の塩が、アンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩から選択され、前記アミンが、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンから選択される、上記(13)に記載の水素発生ユニット。

【0025】

(15) 前記容器の構成材料が、アルミニウムもしくはアルミニウムの合金、または、鉄もしくは鉄の合金である、上記(1)～(14)のいずれか一つに記載の水素発生ユニット。

【0026】

(16) 前記容器の内側表面が、樹脂、シリコン化合物および金属酸化物から選択される少なくとも1種によりコーティングされている、上記(1)～(15)のいずれか一つに記載の水素発生ユニット。

【0027】

(17) 前記コーティングの前記樹脂が、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ビニル樹脂、アミド樹脂から選択される少なくとも1種であり、前記金属酸化物の金属がアルミニウム、亜鉛、チタン、銅および鉄から選択される少なくとも1種である、上記(16)に記載の水素発生ユニット。

【0028】

(18) 前記容器が、開口部と、前記開口部を封止する封止体とを有する、上記(1)～(17)のいずれか一つに記載の水素発生ユニット。

【0029】

(19) 前記容器の前記封止体部位が加締めて封止されている、上記(18)に記載の水素発生ユニット。

【0030】

(20) 前記封止体が、エチレンプロピレン共重合体ゴムもしくはイソブレンイソブチレンゴムからなる弾性体による封止体、または、ポリテトラフルオロエチレン、シリコンゴム、合成ゴムもしくは天然ゴムの弾性体からなる緩衝材を具備したフェノール、ポリテトラフルオロエチレン、ナイロンおよびポリスチレンの少なくとも1種類からなる樹脂封止体である、上記(18)または(19)に記載の水素発生ユニット。

【0031】

(21) 前記容器又は前記封止体と前記反応素子の間に固定用の部材を配置して、前記反応素子を前記容器内に固定する、上記(1)～(20)のいずれか一つに記載の水素発生ユニット。

【0032】

(22) 前記封止体あるいは前記容器に、前記容器内に水を供給するための供給口と前記容器内で発生した水素を排出するための排出口を有する、上記(1)～(21)のいずれか一つに記載の水素発生ユニット。

【0033】

(23) 前記容器内で前記排出口に水不透過性ガス透過材を設けた、上記(22)に記載の水素発生ユニット。

【0034】

(24) 前記水不透過性ガス透過材が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミドからなる群から選択される少なくとも1種の材料で製作されている、上記(23)記載の水素発生ユニット。

【発明の効果】

【0035】

本発明の水素発生ユニットでは、水素化物粉末と水蒸気(特許文献2)又は鉄粉と水(特許文献3)が急激に反応する従来技術の水素発生装置と異なり、多孔質の担体に担持さ

10

20

30

40

50

れた薄膜の金属材料を使用することにより、金属材料が微粉末である場合と比べて表面積が小さいため、金属材料と水との反応を穏やかに行わせることができる。このため、本発明の水素発生ユニットは安全性が高い。

【0036】

また、本発明の水素発生ユニットでは、鉄粉の凝集により反応効率の低下を招く特許文献3の水素発生セルと異なり、多孔質の担体に担持された薄膜の金属材料を使用することにより、水が金属材料全体にまんべんなく供給されるため、金属材料と水とが十分に反応することが可能となり、反応効率を高めることができる。これにより、本発明の水素発生ユニットは、所定体積あたりの水素発生量を多くすることが可能なため、小型化が容易であり、携帯することが可能である。

10

【0037】

また、小型で携帯可能であることから、水素の発生を終えた使用済みの本発明の水素発生ユニットは、例えば乾電池を交換するように、新しいユニットと容易に交換することができる。

【0038】

このように、本発明によれば、安全かつ小型、携帯性で、交換が容易な水素発生ユニットを提供することができる。

【0039】

更に、本発明の水素発生ユニットは、金属材料の量の調整が容易であることから、発生水素量の調整が容易である。要求される水素量を単一のユニットで供給できない場合は、複数のユニットを組み合わせることで要求水素量を満たすこともできる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0040】

以下本発明の水素発生ユニットを詳細に説明する。

【0041】

本発明の水素発生ユニットは、容器と、前記容器に収容される水素発生素子とを有し、前記水素発生素子は、アルミニウム又はアルミニウム合金の薄膜層が形成された多孔質の担体からなることを特徴とする。

【0042】

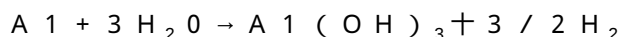
本発明の水素発生ユニットにおける水素発生素子は、多孔質の担体をアルミニウム又はアルミニウム合金の薄膜層で被覆して形成される。水と反応して水素を発生する材料としては、製造コストおよび水との反応性、安全性の面で、アルミニウムあるいはアルミニウムの合金が好ましい。アルミニウム合金としては、アルミニウムと、鉄、銅、マンガン、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、チタン、銀、又は金などとの合金を挙げることができる。この中でも、アルミニウムと、チタン、銅、又は鉄との合金が有用である。

30

【0043】

水とアルミニウムにより水素を発生する反応は、次の式により表すことができる。

【0044】



【0045】

水素発生素子の多孔質担体に担持されるアルミニウムまたはアルミニウム合金の量は、水素発生ユニットに求められる発生水素量に応じて決めることができる。計算上、300ミリリットルの水素を発生させるためには、0.25グラムのアルミニウムが消費される。例えば、携帯電話を1回充電する用途では、1.5リットル程度の水素発生量が望ましく、この場合に必要なアルミニウムの量は1.25グラムとなる。水素発生材料を無駄なく消費するために、担体に担持されたアルミニウムまたはアルミニウム合金は、水との反応で残らず消費されるのが望ましい。

40

【0046】

単位量の担体当たりの被覆アルミニウムまたはアルミニウム合金量が一定とすれば、担体量を加減することによりアルミニウムまたはアルミニウム合金量の調節が容易にでき、

50

それによりユニットからの水素発生量を容易に管理することができる。その一方、担体上のアルミニウムまたはアルミニウム合金の薄膜層が薄いと、所定の水素発生量を得るのに必要な反応面積が大きくなり、その結果必要な担体の量が増加して、水素発生ユニットが大きくなってしまふ。担体上のアルミニウムまたはアルミニウム合金の薄膜層が厚いと、反応により生じた水酸化アルミニウムのために、アルミニウムまたはアルミニウム合金が水素発生反応に有効に利用できなくなることがある。そのため、担体上のアルミニウムまたはアルミニウム合金薄膜層の厚さは、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

【0047】

多孔質の担体は、内部への水の浸透、および一つの表面から別の表面への水の通過を可能にする連通孔を有する。アルミニウム又はアルミニウム合金の薄膜層は、担体の表面だけでなく、連通孔の内壁をも被覆するのが好ましい。本発明の水素発生ユニットでは、担体上のアルミニウム又はアルミニウム合金と水との反応により水素が発生する。そのため、連通孔内壁までアルミニウム又はアルミニウム合金の薄膜層で被覆された担体は、反応に関与する面積を増加させて、水素ガス発生量を増加させることができる。また、連通孔を有する担体は、孔内への水の浸透を可能にするとともに、一つの表面から別の表面への水の通過を可能にするので、担体上のアルミニウム又はアルミニウム合金をむだなく水素発生反応に寄与させることができる。

【0048】

本発明の水素発生ユニットでは、水との反応により水素を発生させる材料が、従来のような金属の微粒子ではなく、多孔質の担体に担持された薄膜のアルミニウム又はアルミニウム合金材料である。水素化物粉末や金属粉を使用する従来技術では、水蒸気との反応が急激であるのに対し、本発明の水素発生ユニットは、アルミニウム又はアルミニウム合金と水との水素発生反応が穏やかに進むため、安全性が高い。

【0049】

こうして、本発明は、アルミニウムまたはアルミニウム合金のむだをなくして所定量の水素を効率的に発生できる、安全性の高い水素発生ユニットを実現することができる。

【0050】

アルミニウムまたはアルミニウム合金箔膜層を担持する多孔質の担体は、容器内に収容できる任意の形状でよい。例えば、担体はシート状またはプレート状でよく、あるいは1本以上の線状材料をひとかたまりにしたものでもよい。シート状またはプレート状の担体の場合、アルミニウムまたはアルミニウム合金箔膜層は両面に位置するのが好ましいが、片面だけに位置してもよい。シート状またはプレート状の担体は、水素発生素子を容器内に効率よく収容するため、巻回または積層して使用してもよい。

【0051】

シート状またはプレート状の担体は、アルミニウムまたはアルミニウム合金と反応しない材料で製作することができる。例えば、入手性や取り扱い性の点から、天然セルロース繊維または合成繊維材料を使用することが好ましい。合成繊維材料としては、アラミド繊維、アミド繊維(ナイロン繊維)、セルロース繊維、ナイロン繊維、ビニロン繊維、ポリオレフィン繊維、レーヨン繊維、アセテート繊維などを挙げることができる。このような繊維材料の場合、紙(繊維を組み合わせ、膠着させて製造した製品(JIS Z 0108))のような多孔質シートや、織物または編み物の形態の物品を、担体として使用することができる。

【0052】

1本以上の線状材料をひとかたまりにした担体は、入手性や取り扱い性の点から、天然セルロース繊維または合成繊維材料で製作するのが好ましい。この場合の担体は、容器内に収容可能な不特定の三次元構造を有するように製作される。三次元構造の担体の外形は、例えば、円柱、立方体、直方体など、あるいはそれらに近似したものでよい。そのような形状になるように、1本の線状材料を成形してもよい。あるいは、複数の線状材料から所望の三次元構造の担体を製作してもよい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

多孔質の担体は、孔内への水の浸透、および一つの表面から別の表面への水の通過を可能にする連通孔を有し、担体表面と連通孔の内壁を、アルミニウムまたはアルミニウム合金の薄膜層で被覆される。多孔質担体の空隙率（ここでは、担体の総体積に対する孔体積の割合として表される）は、担体自体の機械的強度や付着させるべきアルミニウムまたはアルミニウム合金の有効量の観点から、10～75%程度が好ましく、より好ましくは30～75%、最も好ましくは50～75%である。

【 0 0 5 4 】

多孔質の担体上のアルミニウムまたはアルミニウム合金と水との反応は、それらの接触が容易な担体表面部分とその近くの連通孔内壁部分で、より速く進行する。反応が進むにつれ、これらの部分のアルミニウムまたはアルミニウム合金は消費され、担体材料がむき出しになる。この場合に、担体材料が水を吸着しやすい材料であると、特に孔の入口部分に吸着された水が、未反応のアルミニウムまたはアルミニウム合金が残っている孔内部により浸透しやすくなり、水素発生反応の促進にとって有利である。したがって、担体は、水を吸着しやすい材料で製作されるのが好ましい。このような材料としては、例えば、水素結合を有する置換基または水素結合を有する分子構造を持つ材料を挙げることができる。一般に、天然セルロース繊維や合成繊維は、水素結合を有する置換基または水素結合を有する分子構造を持つ化合物である。したがって、この点でも、天然セルロース繊維や合成繊維は本発明の水素発生ユニットにとって好適な担体材料である。

【 0 0 5 5 】

担体をアルミニウムまたはアルミニウム合金薄膜層で被覆するには、任意の方法を使用することができる。好ましい方法の例として、蒸着、スパッタリング等の気相法を挙げることができる。例えば、蒸着法によれば、天然セルロース繊維あるいは合成繊維の担体にアルミニウムまたはアルミニウム合金の薄膜層を容易に形成することができ、付着する層の厚さの制御も容易である。紙などの多孔質シート、あるいは織物または編み物様の布帛などの担体の場合は、担体自体にアルミニウムまたはアルミニウム合金材料を蒸着することができる。線状材料から成形される三次元構造の担体の場合は、三次元構造体の表面部分と内部とで蒸着する材料の量に差が生じやすいので、三次元構造体の成形前に、線状材料表面にアルミニウムまたはアルミニウム合金材料を蒸着するのが好ましい。

【 0 0 5 6 】

水素発生素子を収容する容器の構成材料は、アルミニウムもしくはアルミニウムの合金、または、鉄もしくは鉄の合金が好ましい。特にアルミニウムもしくはアルミニウムの合金は、加工性がよく、かつユニットを軽量化できるので好ましい。

【 0 0 5 7 】

容器の形状は、円筒状、角柱状、箱状などであることができる。容器の寸法は、反応素子を収容し、必要量の水を収容することができればよく、所定の水素発生量と取り扱い性等を考慮して決定される。

【 0 0 5 8 】

本発明の水素発生ユニットは、典型的には、保存時には容器内に水を含まず、使用時に容器内に水を供給することで水素発生反応を開始させるものである。ただし、容器内に水を担体上のアルミニウムまたはアルミニウム合金薄膜層と隔離して収容しておき、使用時に、その水をアルミニウムまたはアルミニウム合金薄膜層と接触させて水素を発生させる態様も可能である。

【 0 0 5 9 】

理論的には、水素を発生するためにはアルミニウム1モルと水3モルが反応する。しかし、本発明の水素発生ユニットにおける反応用のアルミニウムまたはアルミニウム合金の量と水の量は、実用性の観点から、質量比で、アルミニウム：水の比1：2程度が基準であり、一般的に、1：2から1：20の範囲が好ましく、より好ましくは1：5から1：10の範囲である。この質量比に基づいて決定したアルミニウムまたはアルミニウム合金の質量と、担体の体積と、望ましい水の質量から、容器内の水収容のための体積を計算す

ればよい。容器には、全部の水を満たした後、余剰の空間が残った方がよい。この空間は、容器内で発生した水素ガスが水を同伴して外部へ供給されるのを防ぐのに有効である。

【0060】

本発明の水素発生ユニットにおいて、アルミニウムまたはアルミニウム合金は水と充分に反応するが、アルミニウムまたはアルミニウム合金と水との反応を促進させる水和反応促進物質を共存させることが非常に好ましい。こうすることで、反応をさらに促進させることができる。

【0061】

水和反応促進物質としては、アルミニウムあるいはアルミニウム合金と水との反応を促進させるものであれば、限定されない。例えば、アルミニウムまたはアルミニウム合金の水和反応促進に有効な酸（無機酸や有機酸）、その塩、およびアミンを使用できる。

10

【0062】

腐食性などを考慮すると、水和促進物質として好ましい酸とその塩の例として、硫酸、塩酸、リン酸、スルホン酸またはその誘導体から選択される無機酸、蟻酸、安息香酸、シュウ酸、アジピン酸、フタル酸等のカルボン酸又はその誘導体、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等のオキシカルボン酸又はその誘導体から選択される有機酸、これらの無機酸および有機酸の塩、とりわけナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩を挙げることができ、好ましいアミンの例として、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンを挙げることができる。

【0063】

20

水和反応促進物質は容器の中に予め存在していることが好ましい。容器の中に予め水和反応促進物質が存在すれば、外部から容器内へ水を供給する場合にも、水和反応促進物質が水に溶けてアルミニウムまたはアルミニウム合金と反応して、水素発生効果を向上させることができる。容器の中に予め存在させる水和反応促進物質は、液状であるよりも、固形粉末状が好ましい。固形粉末状であれば、水素発生ユニットの使用前（アルミニウムまたはアルミニウム合金と水を反応させる前）に水和反応促進物質がアルミニウム等と反応してしまうことを抑制することができ、水素発生ユニットの使用前の保管時に液漏れが生じることを抑制することができるからである。

【0064】

容器内に水和反応促進物質を存在させる形態は、特に限定されず、担体中に分散させておくほか、容器の底などに散布しておいたり、容器への水の供給口やその付近に工夫をして局所的に存在させても、あるいはこれらを組み合わせてもよい。

30

【0065】

水和反応促進物質は、アルミニウムまたはアルミニウム合金との反応に供される水の中に含まれていても良い。この場合は、水和反応促進物質を含む水を、本発明の水素発生ユニットの専用供給水（反応水）とすることができる。

【0066】

容器の内側表面は、特に容器が金属製の場合、コーティングされていることが好ましい。容器と水の反応を防ぐためである。コーティングの材質としては、例えば、樹脂、シリコン化合物および金属酸化物を挙げることができる。具体的には、樹脂としてはポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリビニルアセテート、ポリメタクリル酸メチルなどのポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルアルコールなどのビニル樹脂、アミド樹脂などの耐薬品性のある樹脂、金属酸化物としてはアルミニウム、亜鉛、チタン、銅および鉄などの酸化物が好ましい。

40

【0067】

容器は、開口部を有するものが好ましい。この場合、容器の開口部は封止体で封止する。封止体は、容器の気密性を保つために、弾性体からなる封止体、または弾性体等からなる緩衝材を具備した樹脂封止体であることが好ましい。具体的には、封止体は、例えば、エチレンプロピレン共重合体ゴムまたはイソプレンイソブチレンゴムのような弾性体、またはポリテトラフルオロエチレン、シリコーンゴム、合成ゴム、天然ゴム等の弾性体等か

50

らなる緩衝材を具備したフェノールまたはポリテトラフルオロエチレンまたはナイロン、ポリスチレンの少なくとも１種類からなる樹脂封止体であってよい。アルミ缶、スチール缶のように金属蓋で容器を封止してもよい。

【００６８】

封止体を使用する場合、容器は、水素発生素子を収容した後、容器の封止体部位を加締めて封止することができる。

【００６９】

容器に収容した水素発生素子は、固定用部材を用いて容器に固定することが好ましい。例えば、水素発生素子に固定用の部材を少なくとも１つ設け、水素発生素子を容器内に収容後に封止体でその固定用部材を固定するのが好ましい。こうすることで、容器内の反応素子を安定させることができる。

10

【００７０】

容器または封止体には、水の供給口および発生した水素の排出口を設ける。水の供給口と水素の排出口は、同じ１個の孔でもよいが、別々が好ましい。水の供給口と水素の排出口の数や形態は、ユニットやその使用形態に応じて適宜に決めればよい。水の供給口と水素の排出口は、栓や蓋で封止できるものが好ましい。

【００７１】

封止体に設けられた排出口に水不透過性ガス透過材（単にガス透過材ともいう）を設けてもよい。水不透過性ガス透過材とは、ガスを透過するが水を透過しない部材をいう。水不透過性ガス透過材を設けると、容器内に水を供給した後、水素取出用の排出口から液体（水）が漏れることを防止できる利点がある。水不透過性ガス透過材の材料としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミドを挙げることができる。水不透過性ガス透過材は、排出口を単純に塞ぐ膜状でもよいし、排出口に袋状に取付けてもよく、それらに限定はされない。

20

【００７２】

水素発生ユニットから発生した水素を取り出す排出口は、燃料電池などの水素消費機器に直接接続してもよく、適当なパイプまたはチューブを介して接続してもよい。

【００７３】

本発明の水素発生ユニットの例を、図面を参照して説明する。

30

図１に、本発明の水素発生ユニットの水素発生素子で使用するシート状の多孔質担体１を模式的に示す。多孔質担体１の少なくとも片面と連通孔内壁に、例えば蒸着により、アルミニウムまたはアルミニウム合金の薄膜層（図示せず）を形成して、水素発生素子として使用する。

【００７４】

図２（ａ）と図２（ｂ）に、それぞれ、アルミニウムまたはアルミニウム合金薄膜層（図示せず）を設けたシート状の担体１を巻回して作製した水素発生素子２ａと、積層して作製した水素発生素子２ｂを模式的に示す。

【００７５】

シート状の担体１として使用できる紙製の担体の例を図３（ａ）、３（ｂ）に示す。図３（ａ）は、空隙率７５％、密度０．３０ｇ／ｃｍ^３の紙の顕微鏡写真、図３（ｂ）は、空隙率１０％、密度０．９５ｇ／ｃｍ^３の紙の顕微鏡写真である。図３（ａ）、３（ｂ）の紙の担体では、材料の繊維がランダムに配列しているが、織物や編み物様の布帛などのように、材料の繊維が規則的に配列した担体を用いることも可能である。

40

【００７６】

容器内に収容可能な不特定の三次元構造を有する担体を利用することもできる。一例として、図４に、表面にアルミニウムまたはアルミニウム合金薄膜層（図示せず）を形成した線状材料を円柱様の三次元構造に成形した水素発生素子３を模式的に示す。水素発生ユニットを作製するためには、このような三次元構造の素子３を予め成形して容器内に収容してもよく、あるいは、表面にアルミニウムまたはアルミニウム合金薄膜層を形成した線

50

状材料の担体を容器内にランダムに充填して、水素発生素子 3 を形成することもできる。

【 0 0 7 7 】

図 5 に示すように、巻回構造の水素発生素子 4 を、円筒状容器 5 の内部に収容し、容器 5 の開口部を封止体 6 で封止する。この例では封止体 6 に水の供給口 7 と、水素ガスを排出する排出口 8 を設けている。水素発生素子 4 は固定用部材 9 を用いて封止体 6 に固定している。固定用部材 9 は必須ではなく、また図 5 には 2 個の固定用部材が示されているが、1 個でもよい。水の供給口 7 には栓 7' があり、水素ガスの排出口 8 にも栓がある（図 5 では水素ガスを発生中であり、水素ガス排出口 8 の栓は示していない）。排出口 8 は、容器 5 内の膜状の水不透過性ガス透過材 11 で覆うとか、袋状のガス透過材（図示せず）を取付けてもよい。

10

【 0 0 7 8 】

本発明の水素発生ユニットを用いて水素を発生させるには、水供給口 7 の栓 7' を開けて、容器 5 内に水 10 を所定の量だけ供給し、栓 7' をもとに戻す。図 5 では、水素ガス排出口 8 の栓は容器 5 内に水 10 を供給する際に既に取り除かれており、図示していない。容器 5 内に供給された水 10 は、水素発生素子 4 の多孔質担体に吸収され、担体表面およびその連通孔内壁のアルミニウム又はアルミニウム合金と反応して、水素を発生する。発生した水素 12 は、排出口 8 を介して外部に排出される。液漏れを防止する目的で、ガスを透過するが水を透過しない材質からなるガス透過材 11 を設けてもよい。

【 0 0 7 9 】

このような水素発生ユニットにおいて、水の供給口 7 および水素ガスの排出口 8 は、図 5 のように封止体 6 に設けるのではなく、容器 5 に設けてもよい。容器 5 に水の供給口 7 及び水素ガス排出口 8 を設ける場合、取り付け位置は任意である。ただし、水素発生時には原則として排出口 8 が容器の上方に位置するように向けて使用する。

20

【 0 0 8 0 】

容器 5 には、内部圧力が所定値以上に異常に上昇した場合にガスを逃がすための安全弁（図示せず）を設けてもよい。

【 0 0 8 1 】

本発明の水素発生ユニットは複数連結させることにより、水素発生量をさらに増加させることが可能である。

【 実施例 】

30

【 0 0 8 2 】

以下の実施例により本発明の好ましい態様を説明する。これらの実施例の実験は、多孔質の担体、容器、容器を封止する封止体として、それぞれ、電解コンデンサに用いられるセパレータ、ケース、封口ゴムを使用して行った。

【 0 0 8 3 】

（実施例 1）

2 枚のセパレータ（空隙率 75 %、密度 0.30 g/cm^3 、幅 19 mm、厚さ $50 \mu\text{m}$ ）の担体の両面に、アルミニウムを厚さ約 $3 \mu\text{m}$ で蒸着した。蒸着後、担体を長さ 110 cm に切り、巻回して、直径が約 1 cm の円筒形水素発生素子を形成した。内側をラミネート加工したアルミニウム製円筒形ケース（内径 12.5 mm、長さ 30 mm）の中に、水素発生素子とクエン酸三ナトリウム・二水和物 0.6 g を入れ、封口ゴム（ブチルゴム）で封止後、底部から 22 mm の位置でケースを加締めて水素発生ユニットを作製した。封口ゴムの孔より容器内に純水 2 g を入れ、孔から排出される水素をメスシリンダー中で水上置換することにより発生した水素量を測定した。結果を表 1 に示す。

40

【 0 0 8 4 】

（比較例 1）

アルミニウム箔（プレーン箔）（長さ 180 mm、幅 16 mm、厚さ $100 \mu\text{m}$ ）を 2 枚用意し、実施例 1 で担体として使用したのと同じセパレータをそれらの間に介在させ巻回して形成した円筒形水素発生素子を使用して、実施例 1 と同様に水素発生ユニットを作製し、発生水素量を測定した。結果を表 1 に示す。

50

【 0 0 8 5 】

【 表 1 】

表 1
素子構成部材の水素発生効率への影響

	水素発生素子における アルミニウムの形態	Al重量 〔g〕	担体	水和反応促進物質		水素ガス発生量 〔ml〕		発生効率 〔%〕
				種類	濃度 〔%〕	1 h	24 h	
実施例 1	蒸着薄膜	0.25	レーヨン製不織布	クエン酸三ナトリウム	20	50	250	80
比較例 1	プレーン箔	0.7	レーヨン製不織布	クエン酸三ナトリウム	20	0	50	9

10

20

30

40

【 0 0 8 6 】

(実施例 2 ～ 6)

表 2 に示した空隙率の担体を用いて、実施例 1 と同様に水素発生ユニットを作製し、発

50

生水素量を測定した。測定結果を表 2 に示す。

【 0 0 8 7 】

【 表 2 】

表 2

担体空隙率の水素発生効率への影響

	担体空隙率 〔%〕	水和反応促進物質		水素ガス発生量 〔ml〕		発生効率 〔%〕
		種類	濃度 〔%〕	1 h	24 h	
実施例 2	75	クエン酸三ナトリウム	20	50	250	80
実施例 3	50	クエン酸三ナトリウム	20	20	200	65
実施例 4	35	クエン酸三ナトリウム	20	5	160	52
実施例 5	20	クエン酸三ナトリウム	20	—	140	45
実施例 6	10	クエン酸三ナトリウム	20	—	90	30

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 8 8 】

20

【 図 1 】 本発明の水素発生ユニットの水素発生素子で使用する多孔質のシート状担体の模式図である。

【 図 2 】 シート状担体上にアルミニウムまたはアルミニウム合金薄膜層が形成された水素発生素子の例を示す図であり、（ a ）は巻回構造の水素発生素子の模式図、（ b ）は積層構造の水素発生素子の模式図である。

【 図 3 】 空隙率を異にする繊維材料の担体を説明する顕微鏡写真であり、（ a ）は空隙率 7 5 % の担体、（ b ）は空隙率 1 0 % の担体の顕微鏡写真を示している。

【 図 4 】 表面にアルミニウムまたはアルミニウム合金薄膜層を形成した線状材料の三次元構造の水素発生素子を説明する模式図である。

【 図 5 】 本発明の水素発生ユニットの一例の模式図である。

30

【 符号の説明 】

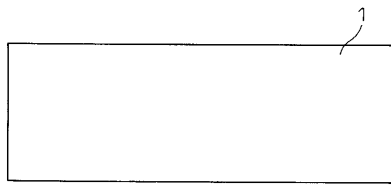
【 0 0 8 9 】

- 1 多孔質担体
- 2 a、2 b、3 水素発生素子
- 4 水素発生素子
- 5 容器
- 6 封止体
- 7 水供給口
- 8 水素ガス排出口
- 9 固定用部材
- 1 0 水
- 1 1 水不透過性ガス透過材
- 2 1 水素発生ユニット

40

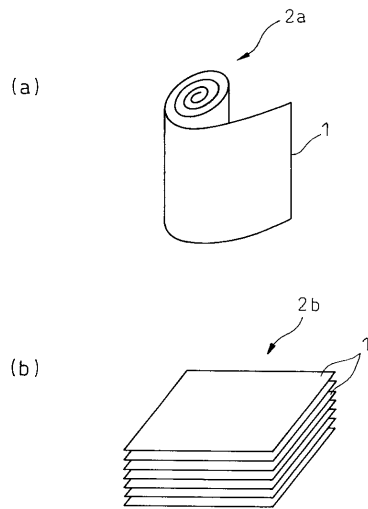
【図 1】

図 1



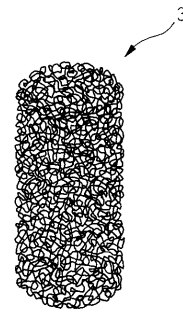
【図 2】

図 2



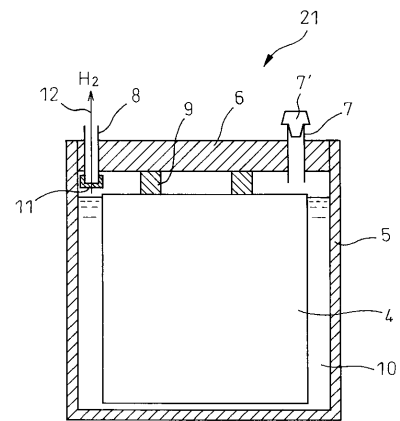
【図 4】

図 4



【図 5】

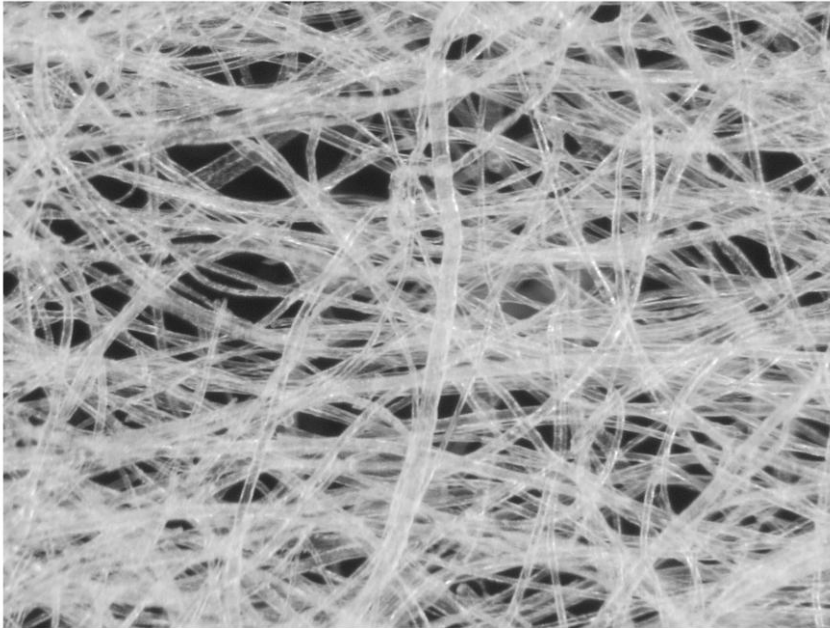
図 5



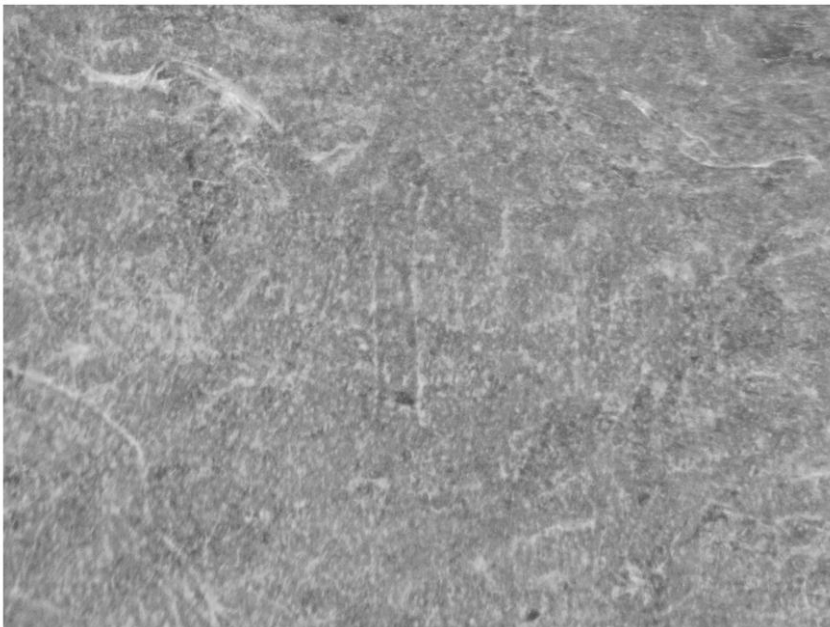
【図 3】

図 3

(a)



(b)



フロントページの続き

- (72)発明者 小松 昭彦
長野県伊那市西箕輪 1 9 3 8 - 1 ルビコン株式会社内
- (72)発明者 池田 永治
長野県伊那市西箕輪 1 9 3 8 - 1 ルビコン株式会社内