

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-17342
(P2022-17342A)

(43)公開日 令和4年1月25日(2022.1.25)

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

A 6 1 M 5/142(2006.01) A 6 1 M 5/142 2 B 0 2 2

A 0 1 G 7/06 (2006.01) A 0 1 G 7/06 B 4 C 0 6 6

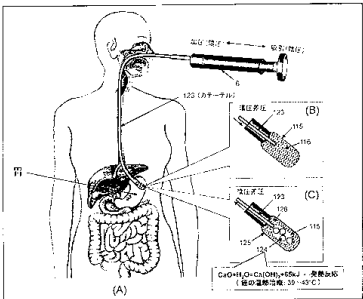
審査請求 有		請求項の数	1	O L	(全53頁)
(21)出願番号	特願2021-170074(P2021-170074)	(71)出願人	308026724		
(22)出願日	令和3年10月18日(2021.10.18)		株式会社エム光・エネルギー開発研究所		
(62)分割の表示	特願2021-79291(P2021-79291)の分割	(74)代理人	303045188		
原出願日	平成26年9月8日(2014.9.8)		村原 正隆		
(31)優先権主張番号	特願2013-185290(P2013-185290)	(72)発明者	村原 正隆		
(32)優先日	平成25年9月6日(2013.9.6)		神奈川県鎌倉市二階堂 9 3 5		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	F ターム (参考)	2B022 EB03		
			4C066 AA01 BB01 CC01 DD02		
			EE11 FF01 HH30		

(54)【発明の名称】 撥水性多孔質膜を備えた水溶液供給装置

(57)【要約】 (修正有) 【課題】臓器内の患部に薬品水溶液を四六時中与えるのではなく、生活リズムに合わせて効率よく投与する水溶液供給装置を提供する。

【解決手段】撥水性多孔質フッ素樹脂膜に耐水压以上の水压を印加すると、水は撥水性多孔質フッ素樹脂膜を通過するため、密閉容器の窓として用いれば、水压によって人為的に窓を開閉できる。このため、医療応用として、患部に医療薬や栄養の生体移送ができる。また植物の水耕栽培における水または肥料補給にも応用できる。

【選択図】 図 4 7



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

臓器内の患部に薬品や栄養から成る薬品水溶液を補給するに際し、
撥水性多孔質フッ素樹脂膜製袋から成る容器を該薬品水溶液供給口に備え、かつ該薬品水溶液供給口から該薬品水溶液供給源までの間をパイプで繋ぎ、圧力印加具で必要に応じ連続または間欠的に該薬品水溶液に該撥水性多孔質フッ素樹脂膜の耐水圧以上陽圧を加え、該薬品水溶液を該薬品水溶液供給口に配送し、前記患部に該薬品水溶液を四六時中与えるのではなく、生活リズムに合わせて効率よく投与することを特徴とする水溶液供給装置。

【請求項 2】

植物の根部に水分や肥料から成る薬品水溶液を補給するに際し、
撥水性多孔質フッ素樹脂膜で作られたチューブまたは袋からなる容器を該薬品水溶液供給口に備え、かつ該薬品水溶液供給口から該薬品水溶液供給源までの間をパイプで繋ぎ、圧力印加具で必要に応じ連続または間欠的に該薬品水溶液に該撥水性多孔質フッ素樹脂膜の耐水圧以上の陽圧を加え、該薬品水溶液を該薬品水溶液供給口に配送し、前記植物の根部に該薬品水溶液を効率よく与え、水の与え過ぎによる根腐れや栄養過多を抑えることを特徴とする水溶液供給装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、撥水性多孔質膜の耐水圧を利用した、化学反応装置に関する。

20

【背景技術】

【0002】

撥水性多孔質膜は気体を通すが、水は通さない。このため水の存在下で容器の窓に撥水性多孔質膜を用いれば、水に対して密閉容器と成る。ところが撥水性多孔質膜の耐水圧以上の水圧を印加すると、水は撥水性多孔質膜を通過する。すなわち密閉容器の窓を水圧によって人為的に開閉することができる。この性質を水溶液の扉に用いることができる。周期表第1族、第2族および第13族に属する卑金属元素は、水に触れると、イオン化し、即座に自己放電を起こし、水素を発生する。このため、これら金属にとって水との接触は厳禁で、これらの金属を析出させる電解精製として熔融塩電気分解以外製造方法は無い。実用電池においても、水との反応が著しい周期表第1族元素および第2族のCa、Ba、Srについては、電解質水溶液を用いた一次および二次電池は存在しない。また、周期表第2族元素のうちのBeおよびMgあるいは第13族元素であるAlについては、一次電池はあるが、二次電池はない。二次電池としては、第1族元素を用いたリチウムイオン電池やナトリウムイオン電池には非水電解質溶液（有機電解質）や固体電解質が開発され、さらに第1族元素であるナトリウムを用いる電池には、それを熔融塩電解質として用いた、300℃以上の高温で動作するナトリウム硫黄電池（NS電池）が開発されている。

30

【0003】

実用電池では、電極材料が軽く、かつ起電力が高く、しかも放電容量が大きいものが望まれる。このため周期表第1族元素は理想的な負極材料であるが、自己放電を回避することは難しい。これら実用電池や電解精製あるいはキャパシタが自己放電を引き起こす原因は、負極および正極が同一電解質水溶液内に存在するためである。そこで、電解質と電極を分離し、自己放電を抑制し、かつ周期表第1、第2および第13族に属する卑金属元素と水とを遮断するための技術開発が急がれる。

40

【0004】

電力貯蔵用キャパシタ（コンデンサ）では、大容量で、かつ急速充放電が可能なものが望まれる。これを満たすキャパシタとして、電気化学キャパシタが理想的であり、電気二重層キャパシタ、レドックスキャパシタ、ハイブリッドキャパシタがこれに該当する。これらのキャパシタの欠点は漏れ電流や自己放電が高いことである。そこで、この漏れ電流を抑制するための技術開発が急がれる。

【0005】

50

自己放電とは負極の金属が溶解すると同時に、発生した電子と水素イオンが反応して水素が生成し、電子が正極に移動せず電流が流れない現象のことである。一般に、電解質水溶液中で自己放電を抑制する方法として、特許文献1は、アルカリ蓄電池用正極上にニッケル基孔体を設け、そのニッケル基孔体にニッケル及び添加物を含む活物質粒子を充填することにより自己放電を減らすことを開示している。特許文献2は、アルカリ蓄電池電極の対向面積の増大を図っても実反応面積が減少しない電極形状を設定し、自己放電を抑制する方法を開示している。特許文献3は、スルホン化ポリオレフィン系樹脂繊維を主成分として含む繊維からなるシートと、スルホン化以外の親水化処理がなされたシートとの積層体をセパレータとして使った、自己放電が少なく容量保持率に優れた長寿命のアルカリ電池を開示している。特許文献4は、微結晶シリコン薄膜及び非晶質シリコン薄膜などの、リチウムを吸蔵・放出する活物質薄膜が中間層を介して集電体上に設けられたリチウム電池用電極を開示している。特許文献5は、リチウム電池における電極活物質として、多孔質チタン酸リチウムが、非水電解質の含浸性に優れ、充放電サイクル特性を高めることを開示している。特許文献6は、アニオンを吸蔵及び放出が可能な炭素系正極活物質を有する正極と、Naの吸蔵及び放出が可能な負極活物質であるSn、Znなどを有する負極を有するナトリウム二次電池を開示している。ナトリウムを溶融したナトリウム硫黄電池は溶融塩を形成するために300℃の雰囲気温度を必要とした。しかし、特許文献7は、ビスフルオロスルホニルイミド(FSI)をアニオンとし、アルカリ金属Mをカチオンとする溶融塩MFSIを2種以上含む溶融塩組成物を用いることにより雰囲気温度60～130℃の間で電池を動作させることを開示している。

10

20

【0006】

電解質と電極との間の隔離膜について、特許文献8は、孔径0.1μm以下のポリオレフィン微多孔膜は熱安定性があり、高容量／高出力電池のセパレータに好適であることを開示している。特許文献9は、シリカ、アルミナ等からなる鱗片状無機多孔膜を正、負電極またはセパレータに設けることにより、イオン伝導度を損なうことなく、電池性能を維持することを開示している。特許文献10は、非水系二次電池に使用する隔離膜が、塩素を含有した耐熱性多孔質膜、あるいは耐熱性樹脂と多孔質ポリオレフィンとの積層膜、又は耐熱性樹脂とフィラーとからなる層と多孔質ポリオレフィンの積層膜であることを開示している。

【0007】

撥水性多孔質膜の利用としては、特許文献11は、気孔率が60から90%で通気度が20秒以下であるフッ素系撥水性多孔質膜を固体高分子型燃料電池に用いることを開示している。特許文献12、特許文献13および特許文献14は、フッ素系撥水性多孔質膜に、結合エネルギーが128 kcal/mol以上の原子と親水基を有する化合物の存在下でエキシマレーザー光を照射してフッ素系撥水性多孔質膜を製造する方法を開示している。さらに、特許文献15は、フッ素系撥水性多孔質膜の内孔を紫外線による光反応により、親水基で置換し、その親水性を呈する細孔内壁にドーパミン産生細胞、繊維芽細胞、コラーゲン増産細胞、幹細胞、髄核細胞、インシュリン産生細胞などを培養して、パーキンソン病、アルツハイマー病、糖尿病、骨軟化症などの患者のための三次元細胞培養素子を製作する方法を開示している。さらに、村原正隆らは、非特許文献1において、孔径33μmの撥水性多孔質フッ素樹脂フィルムの耐水圧は1500 torrであるが、細孔内部を親水性に光改質して、耐水圧を20 torrに降下させ、この改質フィルムを緑内障患者用房水調整弁に使用することを報告している。

30

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平9-180714

【特許文献2】特開2009-181710

【特許文献3】特開2002-63890

【特許文献4】国際公開WO 01/031724

50

【特許文献 5】特開 2012-12261
 【特許文献 6】特開 2013-54987
 【特許文献 7】特開 2009-67644
 【特許文献 8】特開 2013-32535
 【特許文献 9】特開 2011-222129
 【特許文献 10】特開 2009-224097
 【特許文献 11】国際公開番号 WO 2007/80763
 【特許文献 12】特開 2005-253305
 【特許文献 13】米国特許第 6167497 号
 【特許文献 14】欧州特許第 0644227 号
 【特許文献 15】特開 2011-184260
 【特許文献 16】特開 2009-295789
 【特許文献 17】特開 2013-138050
 【特許文献 18】特開 2006-193612
 【特許文献 19】特開 2012-30637
 【特許文献 20】特開 2013-166406

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献 1】Proceeding of SPIE Vol.4245, P.221-227 (2001)

【非特許文献 2】電気二重層キャパシタと蓄電システム 日刊工業新聞社 (1999)

【非特許文献 3】再生可能エネルギーを考える《原発に有終の美を》パワー社出版 (2011)

【非特許文献 4】“風力よ”エタノール化からトウモロコシを救え《風力発電による海洋資源回収と養生工場》パワー社出版 (2007)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

周期表第 1、第 2 および第 13 族に属する卑金属元素は、水に溶解すると、同時に発生した電子と、同時に水から電離した水素イオンとが反応して水素ガスを生成する。この水素ガスにより、卑金属（負極）で発生した電子は消滅し、負極から正極に電流が移動しなくなる。この現象を自己放電という。この自己放電を抑制した実用電池を生み出し、かつ水に溶解している卑金属元素から電気分解により卑金属元素を直接回収することが、本発明が解決しようとする課題である。

【0011】

電気化学キャパシタの内、電気二重層キャパシタやレドックスキャパシタまたはハイブリッドキャパシタなどに用いる電解質には、非特許文献 2 に開示されているように、強酸や強アルカリ水溶液が用いられる。特許文献 16 は、第 1 電極及び第 2 電極並びに第 1 セパレータ及び第 2 セパレータが扁平形状に巻き回された電気二重層キャパシタにおいて、巻芯を備えることにより両電極の面圧を一定以上に上げ、かつセパレータを厚くすることなく内部抵抗を抑え、漏れ電流を抑制することを開示している。特許文献 17 は、レドックスキャパシタの電極基材をニッケルやステンレスからアルミニウムや銅に変更することにより内部抵抗を低減することを開示している。これら電気化学キャパシタの内部抵抗を抑えて漏れ電流を低減することが、本発明が解決しようとする課題である。

【0012】

金属の電解精製において、電解液中で所望の金属のみを負極に析出させる場合、イオン化エネルギーが水素のそれよりも小さく、水または酸に容易に侵される金属を卑金属元素といい、リチウム、カリウム、バリウム、カルシウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、チタン、マンガン、亜鉛、クロム、鉄、カドミウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛などがある。これらのうち、初めに掲げたものほど水と激しく反応する。後に掲げたものほど水とは反応しにくくなるが、酸とは反応する。しかし、マグネシウム、アルミ

10

20

30

40

50

ニウムやチタンなどは空気中において化学的に安定な表面酸化皮膜を形成しやすく、このような皮膜が形成されると、その後は水の中でも高い耐食性を示すようになる。とくに周期律表第1族元素であるリチウム、カリウムまたはナトリウム、第2族元素であるバリウム、カルシウムまたはマグネシウム、第13族元素であるアルミニウムは、水と激しく反応するため、これら金属塩の水溶液電気分解は不可能で、これら金属の塩を高温で熔融し、この熔融塩（電解質）に電流を流す熔融塩電気分解法により電解精製が行なわれている。この熔融塩電気分解を水溶液電解質中で行わせることを見いだすことが、本発明が解決しようとする課題である。

【0013】

一般に、充電できない電池を一次電池と言い、充電と放電が共にできる電池を二次電池という。これら電池は、少量の活物質を用いて、多くの電気量と高い起電力を供給できることが望まれる。電極電位差は、電極を構成する物質および電解質中のイオン濃度により異なる。水素イオン（ H^+ ）の電極電位差を $\pm 0V$ とすると、 $Li = -3.045V > K = -2.925V > Ba = -2.925V > Ca = -2.840V > Na = -2.714V > Mg = -2.356V > Be = -1.84V > Al = -1.67V > Pb = -1.26V > Mn = -1.26V > Zn = -0.76V > Ni = -0.72V > S = -0.55V > Cr = -0.509V > Fe = -0.44V > Cd = -0.4V > Sn = -0.14V > Co = -0.28V$ が負極材料であり、（ $H = \pm 0V$ ）以上の $Cu = +0.337V > O_2 = +0.401V > Tc = +0.4V > Ru = +0.46V > I_2 = +0.5346V > Rh = +0.758V > Ag = +0.7991V > Pd = +0.915V > Br_2 = +1.0874V > Ir = +1.16V > Pt = +1.19V > Cl_2 = +1.3583V > Au = +1.68V > F_2 = +2.87V$ が正極材料である。実用電池の負極にはイオン化しやすい金属が必要で、正極にはイオン化傾向が極めて小さい金属または酸化剤（ガス状または液体状の酸化剤を含む）が必要である。これらの電極電位を考慮して、電解質水溶液を用いた実用二次電池を開発することが本発明が解決しようとする課題である。

【0014】

電解精製あるいは実用電池における電解質の電気分解で生成する金属や金属化合物あるいはガスなどの負極生成物と正極生成物の混合を防止するために隔離膜（セパレータ）が必要である。この隔離膜が備えるべき要件としては、イオンは通過して、物質や電解質が通過しないことが最も重要である。隔離膜には、さらに、絶縁抵抗が大きく、酸やアルカリに強く、熱や振動に強く、機械的強度もあり、長寿命であることも求められる。従来、隔離膜としては、素焼き材料、固体電解質、濾紙などが使われてきた。この中で電解質水溶液と負極生成物を分離するにはアルミナなどのセラミック製固体電解質が相応しいが、これらセラミック製固体電解質は高温環境下でないと電解質として機能しない。固体の中で素焼き隔膜は電解質水溶液で利用できるが、素焼き内部に水溶液が自由に浸透するため、水分を遮断することはできない。濾紙も同様である。そこで、電極部と電解質水溶液を遮断し、さらに必要に応じて、イオンの出入を制御できる膜を開発することが本発明の課題である。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明が課題を解決するための従来法と異なる点は、隔離膜としての撥水性多孔質フッ素樹脂膜を圧力スイッチとして用いることである。ここで、撥水性多孔質フッ素樹脂膜に耐水圧以上の水圧を印加すると、水圧によって人為的に撥水性多孔質フッ素樹脂膜から成る隔離膜を物理的に開閉できるため、水溶液が関与する加水分解反応や溶解反応を制御することができる。

従来、水溶液電気化学反応では電解質水溶液の中に正負電極を設置していた。このため電気化学反応時には、電解質水溶液と電極との境界面で発生するガスによる絶縁現象を回避することが難しかった。そこで本発明では電解質水溶液に挟まれた正極および負極をそれぞれ撥水性多孔質膜で電氣的に絶縁隔離し、電気化学反応を起こさせる時のみ電解質水溶液

液を加圧して、撥水性多孔質膜内部の細孔に電解質水溶液を充填させ、その加圧時のみ、絶縁体である隔離膜を導電体に変化させる電気回路のスイッチとしての役割を持たせることができる。とくに実用電池においては電解質水溶液を撥水性多孔質膜製袋に密閉し、該撥水性多孔質膜製袋を加圧しているときに充放電を行い、蓄電時は加圧を解除する。この加圧解除により、電極と電解質は絶縁され、自己放電や内部抵抗の増大は回避される。また電気分解（電解精製）においても電極全体が電解質水溶液と接触していないため、夫々の電極での生成物が再度電解質に溶け出す確率は少なく、かつ電極生成ガスが電極と電解質水溶液との間で起こす絶縁現象を回避することができる。また、撥水性多孔質膜によって隔離された電解質水溶液と油との境界面に網状の負電極を備え、電解質水溶液を加圧した状態で電解質水溶液を電気分解すれば、網電極の背面の油の中に負極生成物が析出する。ここで電解質に卑金属塩水溶液を用いれば、嫌水金属（水と激しく反応する周期表第1族および第2族元素）である卑金属元素を油の中で析出でき、しかも重液選別（比重選鉱）することができる。

10

【0016】

卑金属元素化合物と水の接触を絶つ最も簡便な方法は、卑金属元素の熔融塩の使用である。水が存在しない熔融塩は理想的な電解質液である。しかし、この熔融塩を作るためには、卑金属元素の塩を融点以上の高温に保つ必要がある。このための熱源の消費量が軽視できない。したがって、この塩の熔融温度を下げるために、他の金属塩を混合して混合熔融塩を作ることが広く行われている。特許文献15の、各混合塩と融点の関係を示す図2にもそれら混合塩と融点の関係が示されている。自然界に存在する常温で液体の元素は水銀と臭素だけであり、他の元素は常温で液体にすることはできない。もし、ここで、卑金属と卑金属塩電解質水溶液とを隔離した状態で電気分解できれば、電解精製や実用二次電池が可能になる。この隔離膜の開発こそが本発明の使命である。この隔離膜の必要十分条件は、当該隔離膜が電解液の保液性に優れ、電気抵抗が小さいことである。本発明では、この課題を解決するために、水溶液に対して撥水性を呈するフッ素樹脂膜を採用する。このフッ素樹脂膜の採用により電解質の保液性に優れていることは勿論のこと、電気抵抗もゼロに保つことができる。さらにこのフッ素樹脂膜として多孔質膜を採用するため、内部をイオン通過可能にすることができる。すなわち、この撥水性多孔質フッ素樹脂膜に耐水圧に等しい圧力で電解質水溶液を加圧すると、イオン透過性膜が実現する。この耐水圧の印加は電気抵抗ゼロ／導電の機械的スイッチの役割をする。

20

30

【0017】

したがって、電解精製や実用電池又はキャパシタの充電時および放電時には、電解質水溶液を耐水圧に等しい圧力で印加し、蓄電期間は加圧しないため、電解質の保液性は持続される。すなわち、蓄電時は正負極の活物質は絶縁された状態であり、活物質が反応しないため自然放電は皆無である。さらに隔離膜は材質がフッ素樹脂であるから高温下（約80℃）でも、耐アルカリ性、耐酸性、耐薬品性に優れている。しかも、機械強度と柔軟性、耐熱性に優れている。しかも充放電時に電解質水溶液側から圧をかけるため、稼動時は膜が電極に密着している。このように隔膜として撥水性多孔質フッ素樹脂膜を用いることが課題を解決する最善の方法であると考える。

【0018】

キャパシタ（コンデンサ）は誘電体が油などの絶縁体のみであれば正負両電極間の内部抵抗を無視できるが、誘電体と導電体とが電氣的に並列や直列に組み合わせられた等価回路を構成する場合には、内部抵抗が漏れ電流となる。とくに、電気二重層キャパシタやレドックスキャパシタまたはハイブリッドキャパシタなどの電気化学キャパシタにおいては、電極内部や両電極間の電解質による内部抵抗の増大が避けられない。その他に電解質が水系の場合には液漏れも起こる。そこで本発明では、蓄電時の液漏れ及び電流漏れを防止するために、撥水性多孔質フッ素樹脂膜からなる袋の中に強酸や強アルカリなどの電解質水溶液が封入させ、この撥水性多孔質フッ素樹脂膜からなる袋を正極及び負極からなる一対の電極で挟み、充放電時には撥水性多孔質膜の耐水圧を印加して、両電極面と電解質水溶液とを接触させ、かつ撥水性多孔質フッ素樹脂膜からなる袋の内部に金属繊維又は炭素繊維

40

50

などの空隙を有する導電材料を電解質と一緒に封入することにより、電解質水溶液が加圧された状態にある充放電時には、電解質水溶液間の電気抵抗が小さく、電解質水溶液の加圧が解除された蓄電時には、撥水性多孔質フッ素樹脂膜の内孔部の電解質水溶液が排除されて、内部が空隙になるため、低誘電体として働き、自己放電が抑えられる。一方、充放電時は、電解質水溶液加圧により撥水性多孔質フッ素樹脂膜細孔内に電解質が充填され、導電性になり、電気二重層キャパシタあるいはレドックスキャパシタに高電荷の授受が行われる。

【0019】

撥水性多孔質膜については、非特許文献1のFig. 6には、細孔径 $3\mu\text{m}$ 、厚さ $100\mu\text{m}$ の撥水性多孔質フッ素樹脂膜(ePTFE)の液が浸透し始める時点の膜の両側における圧力の差(差圧)を当該膜の耐水圧とすると、溶液を生理食塩水(BSS)としたときの耐水圧は 300mmHg であり、その値以上では生理食塩水の流量が上昇することが示されている。そこで、この撥水性多孔質フッ素樹脂膜を電気絶縁膜と見なすと、膜の両側の差圧が耐水圧より低い場合には絶縁膜として働き、耐水圧において液の浸透が始まり導電膜として働く。この撥水性多孔質膜の耐水圧をイオン通過の圧力スイッチとして用いることが本発明の骨子である。特にフッ素樹脂は撥水性を呈するので、膜の両面での差圧が耐水圧未満では水溶液は多孔質膜の細孔内部に入らない。また、細孔径の大小により、あるいは電解質の塩濃度の大小により耐水圧が異なる。多孔質フッ素樹脂膜(細孔径 $3\mu\text{m}$)の塩濃度と膜の両面での透過差圧の関係は、水(塩類を含まない;以下同じ)での耐水圧は 430mmHg 、塩化ナトリウム濃度が 10% で 330mmHg 、 20% で 280mmHg と、電解質濃度が高くなると耐水圧は降下する。また多孔質フッ素樹脂膜(細孔径 $10\mu\text{m}$)の塩濃度と膜の両面での透過差圧の関係は、水での耐水圧は 130mmHg 、塩化ナトリウム濃度が 1% で 7mmHg 、 2% で 50mmHg と耐水圧は低い。この撥水性多孔質膜の耐水圧ON/OFFの操作を利用すれば、電解質水溶液中での電解精製や実用電池が可能になる。

【0020】

実用電池の負極材料の電位差は、 $\text{Li}=\text{Li}^{+}=-3.045\text{V}$ 、 $\text{K}=\text{K}^{+}=-2.925\text{V}$ 、 $\text{Ba}=\text{Ba}^{2+}=-2.925\text{V}$ 、 $\text{Sr}=\text{Sr}^{2+}=-2.89\text{V}$ 、 $\text{Ca}=\text{Ca}^{2+}=-2.840\text{V}$ 、 $\text{Na}=\text{Na}^{+}=-2.714\text{V}$ 、 $\text{Mg}=\text{Mg}^{2+}=-2.356\text{V}$ 、 $\text{Al}=\text{Al}^{3+}=-1.67\text{V}$ であり、それらの比重は、 $\text{Li}:0.54$ 、 $\text{K}:0.86$ 、 $\text{Na}:0.97$ 、 $\text{Ca}:1.55$ 、 $\text{Mg}:1.74$ 、 $\text{Sr}:2.54$ 、 $\text{Al}:2.6$ 、 $\text{Ba}:3.51$ 、 $\text{Fe}:7.87$ 、 $\text{Cu}:8.96$ 、 $\text{Pb}:11.35$ である。一方、電流供給量から見ると、3価のイオンを出すアルミニウム(Al)、2価のイオンを出すマグネシウム(Mg)、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)などである。さらに実用電池においては、蓄えられている電気量が、時間経過と共に徐々に減少する自己放電を低減させ、内部抵抗を低減させることが望まれる。さらに二次電池においては、充電時に水素が発生しないこと、充電時のオーム抵抗および分極が小さいこと、実用性からは、充放電後の再生状態が良く、繰り返し使用ができることが望まれる。しかし、これらの条件を全て満足する電極材は、不可能に近い。負極材を取って見ても、最も起電力が高いリチウムは水の存在で激しく反応するため水素を発生して自己放電が起き、電子の流れを阻害する。

【0021】

そこで本願発明では、理論上の発電効率を、負極のイオン化電位(V)、電流密度=電子価(I)、比重(g/cm^3)として、便宜上 VI/g と定める。金属を VI/g が高い順に列挙すると、 $\text{Li}=-3.045\times 1\div 0.54=-5.64$ 、 $\text{Ca}=-2.84\times 2\div 1.55=-3.66$ 、 $\text{K}=-2.925\times 1\div 0.86=-3.40$ 、 $\text{Na}=-2.724\times 1\div 0.97=-2.81$ 、 $\text{Mg}=-2.356\times 2\div 1.74=-2.71$ 、 $\text{Al}=-1.67\times 3\div 2.6=-1.92$ 、 $\text{Ba}=-2.925\times 2\div 3.51=-1.67$ 、 $\text{Sr}=-2.89\times 2\div 2.54=-1.57$ 、 $\text{S}(-2\text{価})=-0.55\times 2\div 2.07=-0.53$ 、 $\text{Mn}=-1.1\times 2\div 7.42=-0.3$ 、 $\text{Zn}=-0.76\times 2\div 7.12=-0.27$ 、 $\text{Pb}=-0.13\times 2\div 11.34=-0.23$ 、 Cr

$= -0.51 \times 3 \div 7.2 = -0.21$ 、 $\text{Fe} (2 \text{価}) = -0.44 \times 2 \div 7.876 = -0.11$ 、 $\text{Sn} = -0.14 \times 2 \div 7.28 = -0.04$ 、 $\text{Fe} (3 \text{価}) = -0.04 \times 3 \div 7.86 = -0.015$ である。

【0022】

実用電池の正極には、イオン化傾向が極めて小さい金属または酸化剤（ガス状または液体上の酸化剤を含む）が必要である。金属としては $\text{Sb} = \text{Sb}^{3+} = +0.2 \text{ V}$ 、 $\text{Bi} = \text{Bi}^{3+} = +0.28$ 、 $\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} = +0.345$ 、 $\text{Hg} = \text{Hg}^{2+} = +0.793$ 、 $\text{Ag} = \text{Ag}^{+} = +0.808$ 、 $\text{Hg} = \text{Hg}^{3+} = +0.86$ 、あるいは酸化気体または液体として $\text{O}_2 = \text{OH}^- = +0.4 \text{ V}$ 、 $\text{Br}_2 = \text{Br}^- = +1.08 \text{ V}$ 、 $\text{Cl}_2 = \text{Cl}^- = +1.36 \text{ V}$ 、 $\text{F}_2 = \text{F}^- = +2.87$ 、過マンガン酸塩、クロム酸類、硝酸類、ハロゲン、過酸化物、酸化物、金属塩類、酸素類、硫酸類などが相応しい。それらの比重は、 $\text{Sb} : 6.69$ 、 $\text{Bi} : 8.8$ 、 $\text{Cu} : 8.93$ 、 $\text{Hg} : 13.59$ 、 $\text{Ag} : 10.5$ 、 $\text{O}_2 : 1.429$ 、 $\text{Br}_2 (\text{液体}) : 3.14$ 、 $\text{Cl}_2 : 3.21$ 、 $\text{F}_2 : 1.696$ である。そこで理論上の発電効率を、正極のイオン化電位 (V)、電流密度 = 電子価 (I)、比重 (g/cm³) として、 VI/g が高い順に列挙すると、 $\text{F}_2 = +2.87 \times 1 \div 1.696 = +1.692$ 、 $\text{Cl}_2 = +1.36 \times 1 \div 3.21 = +0.424$ 、 $\text{Br}_2 = +1.08 \times 1 \div 3.14 = +0.344$ 、 $\text{O}_2 = +0.4 \times 1 \div 1.429 = +0.28$ 、 $\text{Hg} (3 \text{価}) = +0.86 \times 3 \div 13.59 = +0.19$ 、 $\text{Hg} = +0.793 \times 2 \div 13.59 = +0.117$ 、 $\text{Bi} = +0.28 \times 3 \div 8.8 = +0.095$ 、 $\text{Sb} = +0.2 \times 3 \div 6.69 = +0.09$ 、 $\text{Cu} = +0.345 \times 2 \div 8.93 = +0.077$ 、 $\text{Ag} = +0.808 \times 1 \div 10.5 = +0.077$ である。したがって、最高起電力が得られる理想的な電極の組み合わせは、負極に Li 、正極に F_2 を用いることであり、その起電力は $5.915 \text{ V} (= +2.87 - (-3.045))$ である。かくして、正極で最も起電力が得られるのはフッ素ガス ($\text{F}_2 = -2.87 \text{ V}$) であるが、毒性が強いため、一般的には、酸素ガス ($\text{O}_2 = -0.4 \text{ V}$) が使われている。しかも、酸素 (空気) / 卑金属電池は、正極が空気なので、容量は無限である。しかし、この酸素 / 卑金属電池でも、負極材料に使われるマグネシウム (Mg)、アルミニウム (Al)、亜鉛 (Zn) などは電極面が酸化して、負極表面に電気絶縁膜が形成され、電子の流れが阻止される。ところが、本発明の撥水性多孔質フッ素樹脂膜を用いれば、自己放電を抑制できるため、これら電極面の酸化を防止することができる。

【0023】

電解精製において、電解質を電気分解して、負極生成物として、1 g 当量 (Eq) の金属を析出 (分解) するのに必要な電気量は 1 ファラデ (F) = 96500 クーロンである ($\text{Eq} = \text{分子量} (M) / \text{イオンの価数} (n)$)。1 クーロンの電気量が 1 秒間流れる時の電流強度が 1 アンペアであるから、A アンペアの電流が t 秒間流れた時の通過電気量 (Q クーロン) は、 $Q = A t$ であり、負極生成物として析出する金属の量 (m) は、 $m = \text{Eq} \times Q / 96500 = \text{Eq} \times A t / 96500$ である ($m : Q = \text{Eq} : 96500$)。

【0024】

実用電池に蓄えられるエネルギー量は電解精製に必要とした電力量と同値であるから、1 秒間で m (g) を析出するために必要な電流 (A) は、 $A = m \times 96500 / \text{Eq} \times t$ である。したがって、1 時間に 1 kg を析出するために必要な電流 (A) は、 $A = 1000 \times 96500 / (\text{Eq} \times 3600) = 26806 / \text{Eq}$ である。

【0025】

したがって、実用電池の単位時間・単位重量当たりの放電容量 (電池に蓄える重量エネルギー密度 ($W \times \text{時間} (h) / \text{kg}$) = 電圧 (V) $\times$ 電気量 ($A \times h$) $\div$ 電極の密度 (kg)) = $AVh / \text{kg} = W \cdot h / \text{kg}$) は $26806 \times V \times n / M [Wh / \text{kg}]$ で与えられる (V : 起電力、M : 反応物の質量数、n : 価数)。実用電池にこの式を適用すると、各種卑金属負極材料及び各種ガス正極材料 (酸素またはハロゲン) の組み合わせによる放電容量 (Wh / kg) を図 1 に示す。ただし、正極材料のガス重量を無視 (質量をゼロ) したときの放電容量を括弧内に記す。とくに卑金属 / ハロゲン電池は起電力が高く魅力的で

ある。例えば、 Li / Cl_2 (16, 888) > Li / Br_2 (15, 815) > Li / I_2 (13, 709) > Al / F_2 (13, 522) > Al / Cl_2 (9, 025) > Mg / Cl_2 (8, 185) > Na / F_2 (6, 515) > Ca / Br_2 (5, 254) > Ca / Cl_2 (5, 112) > Na / Br_2 (4, 429) > K / F_2 (3, 980) > Na / I_2 (3, 788) > Mg / Br_2 (3, 784) > Mg / I_2 (3, 177) であるが、ハロゲンガスを扱うため、危険を伴い、取り扱いに注意を要す。その点、卑金属／酸素は正極として空気を用いることができるため、安全かつ軽量電池を提供できる。正極に酸素を用いた場合、電池の放電容量を多い順に列挙すると、 Li / O_2 (11, 680) > Be / O_2 (6, 672) > Al / O_2 (6, 165) > Mg / O_2 (6, 067) > Ca / O_2 (4, 343) > Na / O_2 (3, 636) である。

10

【0026】

かくして、本発明は、まず、第1の側面に従い、第1の主面とこの第1の主面と反対側の第2の主面を有する正極；第1の主面とこの第1の主面と反対側の第2の主面を有する負極、ここで、前記正極と負極とは、前記第1の主面同士が対面し、互いに離間配置されてそれらの間にスペースを規定しており；前記スペースを満たす導電性液体および／または誘電性液体；前記正極の第1の面に配置されて前記正極を前記液体から隔離する第1の（溶液）隔離具（隔離手段）、ここで、前記第1の隔離具は複数の細孔を有する第1の撥液性多孔質膜を含み；前記負極の第1の面に配置されて前記負極を前記液体から隔離する第2の（溶液）隔離具（隔離手段）、ここで、前記第2の隔離具は複数の細孔を有する第2の撥液性多孔質膜を含み；および前記液体を加圧して前記第1および第2の撥液性多孔質膜の細孔を前記液体で満たさせ、それにより前記正極および前記負極が関与する電気化学反応を生起させる圧力印加具を備える電気化学反応装置を提供する。

20

【0027】

本発明の一つの態様において、前記撥液性多孔質膜は、フッ素樹脂、ポリプロピレン樹脂、またはポリエチレン樹脂で形成することができ、そして前記液体は、電解質水溶液であり、かつ液体を撥液性多孔質膜の耐液圧に等しい圧力で加圧することができる。

【0028】

他の態様において、前記撥液性多孔質膜は、フッ素樹脂で形成され、液体が油であり、かつ液体（油）を撥液性多孔質膜の耐液圧に等しい圧力で加圧することができる。

【0029】

さらに他の態様において、前記撥液性多孔質膜は多孔質炭素からなり、液体が熔融塩電解質であり得る。

30

【0030】

さらに、本発明の一つの態様において、前記第1の撥液性多孔質膜と前記第2の撥液性多孔質膜とは、一緒になって、一つの密閉容器を構成することができる。密閉容器の内部が前記スペースに相当し得る。また、他の態様において、前記第1の撥液性多孔質膜と前記第2の撥液性多孔質膜とは互いに別々の膜であり得る。また、正電極および負電極は、互いに対向する開口がそれぞれ撥液性多孔質膜で閉鎖された正極電極室および負電極室内にそれぞれ配置することができる。

【0031】

本発明による電気化学反応装置は、電気分解装置、一次電池、二次電池、およびキャパシタを含む。

40

【0032】

上記電気化学反応装置において、導電性もしくは誘電性液体に所定の圧力を印加することにより、各撥水性多孔質膜の細孔内に該液体が入り込み、各電極と該液体との接触が達成され、所望の電気化学反応（正極、負極が関与する）が生起する。そして、上記圧力を解放することにより、各電極と該液体との接触が解除される。すなわち、隔離膜は、所定の圧力印加の有無によって電気化学反応の生起／停止を行わせるON/OFFスイッチとして作用する。

【0033】

50

この撥水性多孔質膜（隔離膜）のON/OFFスイッチの原理を図2に示す。撥水性多孔質膜11で作られた密閉容器1を負極を収容する負極電極室3と正極を収容する正極電極室4とで挟み、電解質水溶液14を密閉容器1に収容する。そして、図2（A）に示すように圧力印加具6（例えば、円柱状錘）により電解質水溶液14を撥水性多孔質膜11の耐水圧未満の圧力で加圧する（図では、加圧しない）場合には撥水性多孔質膜11の細孔内に電解質溶液が浸入しないので、電圧計VMが0を示すように電氣的に絶縁状態が確立する。

これに対し、図2（B）に示すように電解質水溶液14に圧力印加具6により圧力をかけると撥水性多孔質膜11の細孔内に電解質水溶液が入り電圧計VMがプラス側に振れて起電力を示す。

10

【0034】

この撥水性多孔質膜は電気分野に限定しただけでも、電気分解装置や実用電池あるいはキャパシタ（蓄電器）に使うことができる（図3Aおよび図3B参照）。本発明の電気化学反応装置（電気分解装置や実用電池装置またはキャパシタ（蓄電器））において、所定の圧力（耐液圧）を液体に印加することにより充放電を行わせ、該圧力未満の圧力下で充放電を停止させる。こうして、撥液性多孔質膜（隔離膜）は、液体に耐液圧に等しい圧力を印加することによって細孔に溶液やイオンを通過させて、導電状態を生み出すためのスイッチ、すなわち電子ON/OFFスイッチの役割を担う。

【0035】

ここで、撥水（液）性多孔質膜の耐水（液）圧とは、撥水（液）性多孔質膜の圧入側（1次側）の圧力と出口側（2次側）の圧力との差圧であって、液体が当該多孔質膜の細孔内に浸入し得る最小の差圧をいう。一方の側が液体であり、他方の側が気体または液体である。液体とは電解質、非電解質などの水溶液、また油や純水などの誘電性液体、あるいは卑金属元素系溶融塩溶液である。気体は水溶液電気分解で負極または正極で生成する水素、酸素、塩素ガスあるいは溶融塩に圧入する水素ガスなどである。

20

【0036】

液体は、その電氣的性質により、導電体と誘電体に区分できる。導電性液体には、電解質水溶液と溶融塩電解質があり、電解質水溶液は電気分解や電池または電気化学キャパシタに使用される。この場合、撥液性多孔質膜は、フッ素樹脂、あるいはポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂で形成することができ、上述したように、電子スイッチとして作用する。溶液が溶融塩導電体の場合には、多孔質炭素膜を溶融塩の隔離膜兼負電極として使用し、負電極側から水素ガスのマイナスイオンを溶融塩の正極側に移動させる過程で水素化金属を形成させる。他方、誘電性液体には、油系液体と水系液体があり、油系液体は負極生成物の回収あるいは油キャパシタ兼負極生成物の回収または油系キャパシタに用いることができる。とくに負極生成物の回収では、周期表第1族元素を水から分離して油の中で比重選鉱し、油キャパシタ兼負極生成物の回収では油側に電荷を与えて電解質水溶液と油との境界面を負電極面として油側で負極生成物を比重選鉱する。

30

【0037】

キャパシタのみに供する場合は、誘電率の高いニトロベンゼンや油を油系キャパシタとし、純水やギ酸などを水系キャパシタとして、キャパシタの構造は正極板、撥水性多孔質膜、誘電体溶液、撥水性多孔質膜、負極板の順に並べられ、充放電時は撥水性多孔質膜に誘電体溶液を耐液圧で加圧して撥水性多孔質膜内部が誘電体溶液で満たされ、蓄電時は誘電体溶液の液圧が解除されて、撥水性多孔質膜内部の誘電体溶液が除かれ、撥水性多孔質膜自身は低誘電率キャパシタとして働く。このように蓄電時は、高誘電率キャパシタが2個の低誘電率キャパシタで挟まれた3個直列のキャパシタ構造であり、充放電時には1個のキャパシタ構造を成している。

40

【0038】

一方、隔離膜が撥油性を呈する固体誘電体の場合には、とくにフッ素樹脂の場合には、水溶液中に油を混入させれば、フッ素樹脂は親油性を呈するので、フッ素樹脂面に油が吸着する。この性質を利用して、水系誘電体の中に微量の油を混入させ、フッ素樹脂の誘電体

50

溶液側に極薄油層を形成させ、かつフッ素樹脂の反対面に電極を密着させて高誘電体を形成させ、電極間で電子移動を制御するアナログスイッチを用いた電気化学反応装置を提供することができる。

【0039】

本発明の電気化学反応装置において、前記撥水性多孔質膜が高分子樹脂からなる場合には、当該膜の耐水圧の圧力値を変化させる目的で、既存の多孔質膜の表面や細孔壁に撥水基あるいは親水基を導入するか、あるいは適宜細孔の直径寸法の異なる素材を選択し、あるいは電解質水溶液の塩濃度や液温を変え、あるいは該撥水性多孔質膜間に電位を与えることにより、電解質水溶液の水圧に応じて撥水性多孔質膜を通過できる電解質水溶液および／またはイオンの量を制御することができる。

10

【0040】

耐水圧を高くしたい場合には、撥水性多孔質膜の細孔径を大きくすれば良い。ただし細孔径を大きくすれば膜の機械的強度が弱くなる。そこで撥水性と撥油性を呈するフッ素樹脂を親水性に改質すれば水との濡れ性が増し耐水圧が低くなる。ところがフッ素系多孔質膜の両面が親水性に改質されてしまうと当該膜が水溶液とも電極とも濡れ性が増し電氣的絶縁性の維持が損なわれる。特許文献12、特許文献13、特許文献14は、フッ素系撥水性多孔質膜に、結合エネルギーが 128 kcal/mol 以上の原子と親水基を有する化合物の存在下でエキシマレーザー光を照射してフッ素系撥水性多孔質膜を製造する方法が、特許文献15はフッ素系撥水性多孔質膜の内孔を紫外線の光反応により親水基で置換して内孔壁に濡れ性を付与する方法が、非特許文献1は、孔径 $33\text{ }\mu\text{m}$ の撥水性多孔質フッ素樹脂フィルムの耐水圧は 1500 torr であるが、細孔内部を親水性に光改質して、耐水圧を 20 torr に降下させることを記載している。さらに非特許文献1は電解質水溶液の塩濃度が高くなると耐水圧が下がることを開示している。さらに、特許文献18は、電解質水溶液の液温を高くすると耐水圧が下がること、あるいは該撥水性多孔質膜間に電位を与えて親水性を高くするエレクトロウエッティングを開示している。このように水溶液の水圧に応じて該撥水性多孔質膜を透過できるイオンの量をアナログ的に制御できる。

20

【0041】

本発明の電気化学反応装置において、一つの態様によれば、撥液性多孔質膜（隔離膜）が海、塩湖、温泉地獄、鉱泉池、水溶液廃棄物貯蔵池、貯温槽、貯水池、用水、プール、大型水槽などの開放容器あるいは袋、チューブ、小型容器などの密閉容器あるいは該開放容器あるいは該密閉容器の中にさらに小さな密閉容器が挿入された状態で、前記スペース内の電解質水溶液が加圧により撥水性多孔質膜から滲み出て正極と負極間で電解質水溶液の電気化学反応が行われる。

30

【0042】

これら隔離具内の該電解質水溶液を圧力印加具で加圧することにより撥水性多孔質膜から滲み出て正極と負極間が電氣的に結合し電解質水溶液の電気化学反応が行われる。この隔離具は図4に示すように、密閉容器と開放容器に区分できる。

【0043】

密閉容器を用いた化学反応装置（図4（A））とは、正負一対を成す電極と接する面が撥水性多孔質膜である袋やチューブあるいは小型容器などを指し、この密閉容器の中に電解質や誘電体などの溶液を封入して外側の任意の面に、図5の圧力印加具6に示すように直接加圧（図5（A））をするか、あるいは図5（B）該密閉容器内の溶液に連通管5を介してシリンダ（注射器）6やスポイトゴムやピペッター7などで手動加圧をするか、または電動あるいはラチェット付加圧装置8で圧力を与えるか、または耐水圧に等しい圧力水頭が得られる高所に設置した貯水槽9と連通管5で繋ぎ該電解質水溶液の位置水頭（ h ）10を設定して溶液加圧を行う。

40

【0044】

図4（B）に示すように、開放容器11は、莫大な量の電解質溶液が満たされた海、塩湖、温泉地獄、鉱泉池あるいは水溶液廃棄物や電解質を貯蔵している貯蔵池、貯温槽、貯水

50

池、用水、プールなどの水槽などである。一般に、海や湖など水面から深度が深くなると水圧は10メートルで約1気圧上昇する。これは当該水深における溶液の圧力に等しいので、この領域の隔離具を開放容器と見なし、これら莫大な量の電解質溶液の中に、撥水性多孔質膜を挟んで電極を配置した正極及び負極からなる一対の電極生成物回収室を、一定間隔を保って一定深さが得られる撥水性多孔質膜の耐水圧に等しい水圧まで沈めて電解質水溶液の直接電気分解を行う。

【0045】

開放容器の中に密閉容器を用いた化学反応装置とは、図4(C)に示すように、開放容器2の中に密閉容器1を挿入した構造体により、開放容器2内の水圧で密閉容器1を加圧して、密閉容器1に密着させた正及び負の電極室間で電気分解を行う。密閉容器1には一対の電極に密着した2枚の撥水性多孔質膜の他に少なくとも1枚の撥水性多孔質膜aが装着され、かつ密閉容器1内には硫酸や苛性ソーダ（水酸化ナトリウム）などの導電性が高い水溶液を入れておき、開放容器の水圧で撥水性多孔質膜aを通過した水又は電解質水溶液が供給されて密閉容器1で電気分解が行われる。この開放容器の代わりに大型の密閉容器の中に密閉容器1を挿入した二重容器構造体により、大型密閉容器内の水圧で密閉容器1を加圧して、密閉容器1に密着させた正及び負の電極間で電気分解を行うこともできる。この二重容器構造体からなる水素発生装置では海水などの電解質でない水からも効率よく水素製造ができるため湖や沼などの淡水または塩水あるいは鉱泉などの低濃度電解質水溶液の中に当該化学反応装置を挿入して水素を製造することも本発明の特徴である。あるいは、前記撥液性多孔質膜からなる密閉容器内部に充填したガスを加圧して該撥液性多孔質膜の細孔から溶融塩に浸透させるための該ガスを圧入させるための圧力印加具を備える電気化学反応装置も提供される。

【0046】

次に、撥水性多孔質膜からなる中空密閉袋内部に電解質水溶液を注入する方法を説明する。撥水性多孔質膜の材質はフッ素樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂などであるが、最も耐薬品性が高く、耐熱温度が高い素材はフッ素樹脂である。図6に示すように、これら撥水性多孔質膜11からなる中空密閉袋内部1に電解質水溶液14を充填する方法として、中空の袋の中に電解質水溶液14を液注入シリンダ（注射器）6で直接注入する方法（図6(A)）、撥水性多孔質膜11が水は通さないが気体は透過することを利用して、予め薬品などの溶質15が封入された中空密閉袋1を水蒸気雰囲気において、溶質と加水分解や溶解反応を行い、内部に水を抑留する方法や予め薬品などの溶質が封入された中空密閉袋の内部を連通管で大気開放した状態で密閉容器の中に挿入して、密閉容器内の水を耐水圧に等しい水圧で加圧して密閉容器内部に水を圧入して加水分解をさせて電解質水溶液を製造する方法（図6(B)）、あるいは中空密閉袋の一方の撥水性多孔質膜11を吸引口94より真空ポンプにより耐水圧より低い陰圧で吸引して、密閉容器1内の電解質水溶液14を密閉容器内に抑留させるために、他方側の撥水性多孔質膜11から電解質水溶液14を圧入する方法（図6(C)）、あるいは中空密閉容器の一方の壁面にアルコール13を塗布し、このアルコール塗布面から溶媒あるいは該電解質水溶液14を侵入させた後、自然放置または加温してアルコールを発散させることにより袋内に電解質水溶液を抑留させる方法（図6(D)）などがある。このアルコール塗布方法に関しては、非特許文献1及び特許文献12には、水の表面張力は 72.3 dyne/cm 、フッ素樹脂のそれは 28.5 dyne/cm 、メチルアルコールのそれは 22.3 dyne/cm であり、多孔質フッ素樹脂の場合フッ素樹脂より表面張力が高い水は多孔質の細孔には浸透しないが、フッ素樹脂より表面張力が低いメチルアルコールは多孔質の細孔に浸透することが記載されている。一方アルコールは水と親和性が高いので、多孔質フッ素樹脂にアルコールを浸透させた状態でその上に水を載せると、アルコールが存在している時点のみ水が多孔質の細孔に浸透することも開示されている。

【0047】

図7に示すように電解質水溶液の電気化学反応に際し、正極および負極からなる一対の電極は、電池においては電極板からなり、電気分解装置においては電極生成物を回収する手

段を備えた電極室からなり、キャパシタの場合は電極板からなる。

【0048】

電極が電池に供される場合には、電極板の負極が両性元素またはMgあるいは、第1族および第2族元素を除くイオン化傾向が水素より大きい金属元素であり、かつ正極が酸素またはフッ化グラファイトあるいはイオン化傾向が水素より小さい金属元素の場合には両電極は外気に開放された裸電極とされ、負極が第1族、第2族元素からなり、かつ正極がハロゲンまたはハロゲン化合物の場合には両電極とも外気遮蔽を施した電極室とすることができる。

【0049】

電極が電気分解に供される場合には、電極室を気体透過性電極室、油が充填される卑金属回収電極室、および水が充填される酸・塩基水溶液回収電極室に分類し、電極生成物が気体の場合には、両電極内部が金属または炭素からなる網状、繊維状、多孔質状あるいは粒状などの形状を呈する空隙電極あるいは該空隙電極の背面に隙間を有する構造の気体透過性電極室とされ、電極生成物が第1族、第2族または第13族元素からなる場合には、負極を油が充填される電極室構造とし、かつ負極生成物を重液選別するために該空隙電極の空隙部にあるいは該空隙電極の背面の隙間部に油を満たし、あるいは該油の背面に板電極を配置して誘電体キャパシタ及び供給電力貯蔵用媒体として併用するための油を満たした電極室（油充填電極室）とされ、水とのイオン反応により電極生成物が酸水溶液である場合には、正極板の前面に予め希酸を添加した水を満たした構造とし、あるいは電極生成物が塩基性水溶液である場合には負極板の前面に予め希塩基を添加した水を満たした構造の電極室（水充填電極室）であり、かつ両電極の水充填電極室には水の供給口と生成した酸性水溶液や塩基性水溶液の取出口および水充填電極室の上部には生成ガス採集口を備えた構造であるか、あるいは正極で生成されるハロゲン、亜硫酸、亜硝酸などの気体を水に吸収させて回収するために炭素からなる該空隙電極の空隙や背面の隙間に水を循環させる構造を有する水充填電極室とすることができる。

【0050】

電極がキャパシタに供される場合には、正負電極板が裸電極であり共に撥水性多孔質膜を介して油系または水系誘電体を挟む単板型であるか、あるいは活性炭電極の表面に有機分子を吸着させた電気二重層型であるか、あるいは金属酸化物、導電性ポリマー、活性炭などのレドックス型電極であり撥水性多孔質膜で隔離された両レドックス電極間は電解質が充填した導電繊維で短絡されている。このレドックス構造により正負両電極板の酸化膜に高電荷を蓄えることができ、かつ撥水性多孔質膜製密閉容器（袋）内部の酸やアルカリなどの電解質水溶液溜めには導電繊維が封入されているので内抵抗を軽減することができる。

【0051】

一つの態様において、電気化学反応装置は、図8に示す等価回路で示すことができる。この回路を「村原サーキット」と命名する。この電気化学反応装置は、図8の等価回路に示すように、電解質水溶液面と油面との境界面を負電極として電解質水溶液を電気分解して、陰極生成物を油層内で析出させ、かつ重液選別（比重選鉱）するものであり、電気抵抗（R）なる電解質水溶液14を電気分解して油充填電極室16内に卑金属を析出させるための仮想負電極19を含む。仮想負電極19は油面と水面の境界を指すが、この境界面は油面と水面が地軸に対して鉛直の場合は成立するが、それ以外の場合は撥水性多孔質膜を利用する。この撥水性多孔質膜11をスイッチ（S）と考えて、撥水性多孔質膜11に耐水圧に等しい電解質水溶液の圧力が印加されたときのみスイッチ（S）は短絡して、電気分解が行われる。より詳細には、油充填電極室16を構成する油層の油面と電解質水溶液面との境界面を負電極19と想定し、油層を油キャパシタ（C1+C2）、電解質水溶液14を水抵抗器（R）とした電気回路において、油層と電解質水溶液の境界面を油キャパシタの負極19とし、油キャパシタの正極17と負極19の間に中間電極18を備え、正極17と中間電極18の間を誘電体1（C1）として中間電極18と負極19の間を誘電体2（C2）とするものである。

10

20

30

40

50

【0052】

ここで、本発明の特徴の一つは、油層と電解質水溶液の境界面が負極の働きをすることである。すなわち正極17と中間電極18の間の誘電体1(C1)に電圧(E)20を印加し続け、かつ油キャパシタの正極17を電解質水溶液14の正極とした状態で撥水性多孔質膜11のスイッチ(S)が短絡された時のみ直列回路が形成されて油キャパシタ(C1+C2)に蓄えられた電荷が電解質水溶液14に移り、分解電圧以上の電圧20を与えて誘電体2(C2)内の油層で負極生成物を重液選別する。ここで誘電体1(C1)を固定キャパシタに代替させ、誘電体1(C1)に電荷を与え、同時に誘電体2(C2)の負極19と誘電体1(C1)の正極16との間に水抵抗器(R)としての電解質水溶液14を接続して分解電圧以上の電圧20を与えて誘電体2(C2)内の油層で負極生成物を重液選別することもできる。

10

【0053】

上記油面と電解質水溶液面との境界面を負極とした油キャパシタの概念図を図9に示す。図9(A)は撥水性多孔質膜を用いた仮想負極に関する構造図で、油と電解質水溶液との界面は地軸に左右されない、図9(B)は仮想負極が地軸と鉛直面を成し、油の比重が1未満の場合の構造図、図9(C)は仮想負極が地軸と鉛直面を成し、油の比重が1を超える場合の構造図である。

【0054】

図9(A)に示すように、仮想負極(油面と電解質水溶液面との境界面)19が地軸に対して任意の傾きを成す場合には、油面と電解質水溶液面19との間に撥水性多孔質膜11を挿入して電解質水溶液14を加圧した時のみ仮想負極19を形成させ、仮想負極19が地軸に対して鉛直面である場合には撥水性多孔質膜11は必ずしも必要とせず、かつ油の密度(比重)が電解質水溶液14の密度(比重)より低い場合(比重1未満)には該電解質水溶液14の上部に油層23を形成させ、油の密度が電解質水溶液14の密度より高い場合(比重1超)には該電解質水溶液14の下部に油層24を形成させ、かつ誘電体1(図8(A)のC1)に電荷20を与え、同時に該誘電体2(図8(A)のC2)の負極19と該誘電体1の正極17との間に電解質水溶液14を接続して分解電圧以上の電圧20を与えて該誘電体2(図7(A)のC2)内の油中で重液選別された負極生成物を回収口26から取り出す。

20

【0055】

一つの態様において、海や塩湖などの低濃度電解質水溶液の海面下の水頭位置に正負一対の気体透過電極室を降下させ、海水から水素及び酸素あるいは塩素を直接生成させることができる(水素製造装置;図10参照)。一般に海水面や水面から10m沈めれば約1気圧水圧上昇する。この自然現象を利用し、気体透過性正負極電極室を撥水性多孔質膜の耐水圧の水圧まで沈めれば、人為的な圧力印加の必要は無い。例えば両電極面を僅かに隔てた正および負一組の電極室を海面下の撥水性多孔質膜の耐水圧が得られる深さまで沈め、両極に電位を与えると水素と酸素または塩素とを生成することができる。そこで、図10(A)に示すように、開放容器2である海や塩湖などの低濃度電解質水溶液(塩化ナトリウム水溶液)14を撥水性多孔質膜11を介して一対の負極電極室3と正極電極室4とに圧入させる。この気体透過電極室3,4を用い、塩水を電気分解して負極電極室3で水素を正極電極室4で酸素または塩素を生成するに際し、正負電極がそれぞれ網状または繊維状あるいは多孔質状あるいは粒状を成す金属または炭素からなる空隙電極からなり、かつそれぞれの気体回収用電極室3,4の最上部には夫々の生成ガス回収ホース12を備え、両電極室3,4を電解質水溶液(海水)14中で近接させた一組の電極室を構成し、これを一組または複数組連結させて正負極電極室群を構成し、電極室群を撥水性多孔質膜の耐水圧に等しい水圧が得られる海面下に設置し、両電極間に電位を与えるだけで電気分解を行い、負極電極室で水素を、正極電極室で酸素または塩素を分別回収する。本発明では、電極を電解質水溶液の中に直接挿入しないため電極生成物により電極と電解質との絶縁状態を発生させない。さらに撥水性多孔膜を境として、電解質側の圧力が電極生成物側より高圧であるため、電極生成物の回収効率が高い。開放容器2を密閉容器1に代替すれば、

30

40

50

図 10 (B) に示すように陸上でも使用できる。密閉容器 1 の電解質水溶液 (塩水) 14 を圧力印加具 6 で加圧し、または連通管 5 を介して水頭位置 10 に設置した貯水槽 9 により海水または濃縮海水をあるいは水に電解質を添加して直接電気分解して、負極電極室 3 で水素ガスを、正極電極室 4 で酸素や塩素などの気体を分別回収することができる。

【0056】

一つの態様において、密閉容器の中に封入された濃縮電解質溶液に密閉容器の外壁から撥水性多孔質膜 (淡水浸透用) 27 を介して淡水を圧入した状態で電気分解を行い、水素及び酸素あるいは塩素を高効率で直接生成することができる (図 11 参照)。

【0057】

図 11 (A) に示すように、希硫酸または苛性ソーダ水溶液などの高溶解度・高電導率電解質水溶液 (高濃度電解質水溶液) で満たされた撥水性多孔質膜製密閉容器を備える水素製造装置 30 を淡水湖、池、海水、温泉地獄などの開放容器 2 内に沈め、密閉容器 1 に付けられた水溶液圧入用撥水性多孔質膜 27 から淡水あるいは海水あるいは温泉水あるいは高温排水などの低濃度電解質水溶液 14 を圧入した状態で水溶液電気分解して水素を製造する。密閉容器 1 内に封入された希硫酸または苛性ソーダ水溶液などの高濃度電解質水溶液が密閉容器内に入れられた状態で、密閉容器 1 の外壁に取り付けた撥水性多孔質膜 (淡水浸透用) 27 から密閉容器内部に順次低濃度電解質水溶液 14 を供給して、連続して水素を発生させる。尚、密閉容器 1 の内部と外部とで濃度の異なる 2 種類の電解質水溶液を同一耐水圧下で撥水性多孔質膜の細孔に浸透させるために、該撥水性多孔質膜 a (11)、b (27) が異なる種類の場合には、撥水性多孔質膜 a (11) よりも撥水性多孔質膜 b (27) の細孔径の寸法を大きな孔径の膜を選定する。あるいは、撥水性多孔質膜 a (11)、b (27) が同一種類の場合には、撥水性多孔質膜 b (27) の低濃度電解質水溶液に接触する側の孔壁に親水基を置換して水との濡れ性を増進させ、低濃度電解質水溶液と高濃度電解質水溶液とが共に同値またはその近傍値の水圧で撥水性多孔質膜 a (11) および撥水性多孔質膜 b (27) を浸透可能とする。撥水性多孔質膜 a (11)、b (27) が同一種類の場合で、最も簡便な方法は、低濃度電解質水溶液圧側の水圧を陽圧 (高く) にするか、あるいは高濃度電解質水溶液圧が圧入された撥水性多孔質膜 a の出口側の圧の圧力を陰圧 (吸引) にすることである。陰圧とは撥水性多孔質膜 a (11) に接触して備えた負極電極室 3 や正極電極室 4 などの気体透過電極室で生成する電極生成ガスを気体輸送式真空ポンプで吸引して、低濃度電解質水溶液に印加された水圧と撥水性多孔質膜 a (11) の出口側の気体透過電極室における生成気体の圧力との差圧を撥水性多孔質膜 b (27) の耐水圧と撥水性多孔質膜 a (11) の耐水圧との和と等しいかそれ以上になる範囲で吸引することである。この気体透過電極室では電気分解中は生成ガスが大量に生成されるため、生成ガスの回収と、ガス圧とを同時に行う必要がある。このため極電極室 3 や正極電極室 4 などの気体透過電極室の生成ガス回収口 12 の前段に圧力調整弁 93 を備えることが望ましい。

【0058】

一般に、図 28 の多孔質フッ素樹脂膜の耐水圧と塩濃度の関係に示すように、撥水性多孔質膜の耐水圧は電解質の濃度が高くなると耐水圧は低くなる。

【0059】

とくに、低濃度電解質水溶液 14 や淡水 88 などが撥水性多孔質膜 b (27) を介して密閉容器 1 内の希硫酸や希アルカリなどの高濃度電解質水溶液に混入してできた電解質水溶液を撥水性多孔質膜 a (11) に接触させた負極電極室 3 と正極電極室 4 間で電気分解し、各気体透過電極室で生成するガスを含めた該気体透過電極室内の圧力 (P_g) が存在する場合には、低濃度電解質水溶液 14 が撥水性多孔質膜 b (27) に加える水圧 P_{lb} と高濃度電解質水溶液が撥水性多孔質膜 a (11) に加える水圧 P_{la} の差圧が撥水性多孔質膜 a (11) の耐水圧 P_{lba} であり、かつ高濃度電解質水溶液の水圧 P_{3lag} と該気体透過電極室内の圧力 (P_g) の差圧が撥水性多孔質膜 a (11) の耐水圧 P_{lag} にさせるためには、 $P_{lb} - P_{la} \geq P_{lba}$ および $P_{la} - P_g = P_{lag}$ を同時に満たさなければならない。すなわち $P_{lb} - P_g \geq P_{lba} + P_{lag}$ を満足させるためには、低濃度電解質水溶液 1

10

20

30

40

50

4に加える水圧Plbを高く（陽圧）設定するか、あるいは該気体透過電極室内の圧力（Pg）を維持するために、圧力調整弁93を介して真空ポンプで吸引して、該気体透過電極室内の圧力（Pg）を陰圧にすることにより、複数枚の撥水性多孔質膜の夫々の耐水圧の累計が反応系の最初にかかる水圧Plbと最後にかかるガス圧Pgとを調整して水の電気分解による水素と酸素または塩素を製造することができる。実用的には、撥水性多孔質膜a（11）、b（27）を同一な撥水性多孔質膜を用い、低濃度電解質水溶液14に加える水圧Plbに陽圧を加えるか、或いは気体透過電極室内の圧力Pgを陰圧にする簡便な操作を行いながら電気分解を施し、海水中や湖中で直接水素を製造できる。すなわち希硫酸や希アルカリなどの高濃度電解質水溶液が封入された密閉容器1を低濃度電解質水溶液が存在する海や湖である開放容器2の中に挿入し、該密閉容器1を圧力水頭位置まで降下させた状態で電気分解を連続的に行う。

10

【0060】

本方法は、図11（B）に示すように陸上でも使用できる。密閉容器1を大型密閉容器29の中に挿入し、水道28の水圧を撥水性多孔質膜11および撥水性多孔質膜（淡水浸透用）27の耐水圧以上で加圧と水供給を行いながら連続して水素を製造することができる。この水道水の代わりに淡水または海水が満たされた容器または温泉の貯温槽の中に入れて該撥水性多孔質膜の耐水圧以上の圧力で加圧させた状態で、機械加圧または水頭位置から連通管を介して加圧と水供給を行うことができる。ここで重要なことは撥水性多孔質フッ素樹脂膜（電極隔離膜）11の耐水圧と淡水に起因する撥水性多孔質膜（淡水浸透用）88の耐水圧を同値または近値にすることである。これら一組の気体透過用電極室3、4からなる水素製造装置30を一对または複数組つなげ、該電解質水溶液を撥水性多孔質膜の耐水圧に等しい圧力で水の分解電圧以上の電圧で電気分解して負極電極室で水素ガスを正極電極室で酸素ガスまたは塩素ガスを発生させることができる。

20

【0061】

一つの態様において、従来法における隔膜やイオン交換膜を用いず、撥水性多孔質膜に水圧をかけた状態で電気分解を行い負極電極室内で直接苛性ソーダを製造することができる。図12に示すように、苛性ソーダ31は撥水性多孔質膜11の耐水圧またはそれ以上の水圧を印加した塩化ナトリウム、チリ硝石、硫酸ソーダなどの卑金属塩水溶液32を電気分解し、撥水性多孔質膜11で隔離された水充填電極室40で卑金属水酸化物（苛性ソーダ）31を生成する。

30

【0062】

図12（A）に示すように、密閉容器1内の卑金属塩水溶液（塩化ナトリウム水溶液）32に耐水圧に等しい水圧を印加し、かつ水充填電極室40内部にはニッケルなどの金属または炭素電極を備え、かつ高々80℃の水を水供給口34から供給する。ここで供給する水は室温でもよいが、高温では苛性ソーダの溶解度が高いため、濃縮苛性ソーダを効率良く製造するには80℃内外が望ましい。とくに電気分解開始時は水充填電極室40内の水の電気抵抗が高いため、予め希苛性ソーダ水溶液を添加しておくことが必要である。この水充填電極室40に給水するための水供給口34と生成された濃縮卑金属水酸化物（濃縮苛性ソーダ水溶液）31を回収するための負極生成物回収口35および最上部には発生ガス（水素ガス）回収管12を備えている。一方、正極は気体透過電極室41からなり、撥水性多孔質膜11に密着して備えた炭素繊維、炭素粒、多孔質炭素などの正電極37を備え、正極表面で生成する塩素ガス、亜硝酸ガス、亜硫酸ガスなどの気体を直接回収するための生成ガス回収管12を備えている。ただし、製品の輸送を考えると気体よりも水溶液の方が都合がよい。そこで図12（B）に示すように、正極に水充填電極室40構造を採用し、負イオンと水との反応を行うために、水供給口34から給水した室温水に予め希塩酸水溶液を添加した後、撥水性多孔質膜11を介して負電極板36と正電極板38との間で電気分解を行い、イオン反応（ $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2$ ）を行う。ここで生成した酸（塩酸）33は濃酸（塩酸）取り出し口42から、酸素は生成ガス回収管12から夫々回収する。

40

【0063】

50

一つの態様において、撥水性多孔質膜をイオンのON/OFFスイッチとして用いることで、水を最も嫌う卑金属元素の析出を、水溶液の電気分解で行うことができる（卑金属回収装置）。図13（A），（B）に示すように、密閉容器1内の卑金属塩化物水溶液を電気分解して負極に卑金属を生成するために、密閉容器1の負極側に撥水性多孔質膜11からなる隔離膜を介して金属または炭素からなる網状負電極43を接触させ、その背面を油23で満たした油充填電極室16とし、負極生成物で油23よりも比重が軽い卑金属（Li，K，Na）は油充填電極室16の上部に備えられた負極生成物回収口35から、油23よりも比重が重い卑金属（Mg，Ca，Ba，Sr）は油充填電極室16の最下部に備えられた負極生成物回収口35から回収される。正極生成物を取り出すにはガスとして回収する方法と液体として回収する方法がある。ガスとして取り出すには図13（A）に示すように、正極は気体透過電極室41からなり、撥水性多孔質膜11に密着して備えた炭素繊維、炭素粒、多孔質炭素などの正電極37を備え、正極表面で生成する正極生成ガス（塩素）を直接回収するための生成ガス回収管12を備えている。ただし、製品の輸送を考えると気体よりも水溶液の方が都合がよい。そこで図13（B）に示すように、正極に水充填電極室40構造を採用し、負イオンと水との反応を行うために、水供給口34から給水した室温水に予め希塩酸水溶液を添加した後、撥水性多孔質膜11を介して網状負電極板43と正電極板38との間で電気分解を行い、イオン反応（ $2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2$ ）を行う。ここで生成した酸（塩酸）33は濃酸（塩酸）取り出し口42から、酸素は生成ガス回収管12から夫々回収する。

10

20

【0064】

一つの態様において、周期表第1族または第2族元素からなる卑金属塩水溶液面と油面との境界面を仮想負電極面として、卑金属塩水溶液を電気分解して、陰極生成物を油層内で析出させることができる。図14（A），（B）に示すように、密閉容器1と撥水性多孔質膜11で隔てられた油充填電極室16において、油23と卑金属塩水溶液32との境界面の仮想負極面19と正極37（気体透過電極室を用いた場合）または正電極板38（水充填電極室用いた場合）との間で卑金属塩水溶液32を電気分解し、油充填電極室16中の油23内に負極生成物を析出させる。図13では正極に気体回収電極41を示しているが、水充填電極室40を使うこともできる。図14（A）は油充填電極室16内に2つのキャパシタC1とC2を直列に並べる構造の物であり、油充填電極室16の撥水性多孔質膜11との対向面に正極板17を備え、かつ撥水性多孔質膜11と正極板17との間に中間電極板18を挿入し、この油槽内の中間電極板18と油槽内の正極板17との間に形成されるキャパシタC1に電圧（E）20を与える。一方密閉容器1内の卑金属塩水溶液32を加圧して、撥水性多孔質膜11からしみ出た卑金属塩水溶液32の水溶液面と油面との境界面を仮想負極面19として、油充填電極室16内の正極板17と気体回収電極41内の正電極37とをあるいは水充填電極室40内の正電極板とを夫々短絡すると、油槽内の中間電極板18と仮想負極面19との間のキャパシタC2が形成され、かつ卑金属塩水溶液32の水圧が撥水性多孔質膜の耐水圧に等しい圧力で加圧された時のみ電気分解が行われ、油充填電極室16の油の中で卑金属が析出される。図14（B）は油充填電極室16の油槽内に中間電極板18を設定せず、油充填電極室16の系外に固体キャパシタC1を備え、油槽内の正極板17と気体回収電極41内の正電極37あるいは水充填電極室40内の正電極板とを夫々短絡すると、油槽内の正極板17と仮想負極面19との間のキャパシタC2が形成され、正電極37（気体回収電極41）あるいは正電極板38（水充填電極室40）と仮想負極面19との間に置かれた卑金属塩水溶液32の水圧が撥水性多孔質膜の耐水圧に等しい圧力で加圧された時のみ電気分解が行われ、油充填電極室16の油の中で卑金属が析出される。このように卑金属塩水溶液32の水圧を撥水性多孔質膜11の耐水圧に等しい圧力に保つことにより油充填電極室16の油の中で所望の卑金属を重液選別し、正極が該気体透過用電極室の場合には正極生成ガスを、あるいは該水電解室の場合には濃塩酸など濃縮無機酸あるいは酸素ガスなどの正極生成ガスを連続的に取り出すことができる。

30

40

50

【0065】

一つの態様において、多孔質炭素膜を熔融塩の隔離膜兼負電極とし、負電極側から水素ガスのマイナスイオンを熔融塩の正極側に移動させる過程で水素化金属を形成させることができる。図15に示すように、卑金属水酸化物熔融塩（苛性ソーダ）46は熔融塩加熱ヒータ48で電離されて $\text{Na}^{++}\text{OH}^-$ の状態にある。一方、負極を構成する電極室は気体透過電極室41であり、気体透過電極室41に水素ガス圧入口47から圧入された水素ガスが多孔質炭素負極板兼隔離膜44を通過して卑金属水酸化物熔融塩（苛性ソーダ）46に圧入される。この状態下で多孔質炭素負極板兼隔離膜44と正電極板38との間に水素マイナスイオン生成の分解電圧以上の電圧（E）20を印加すると水素マイナスイオン（ H^- ）50が生成され、 $\text{Na}^{++}\text{OH}^-$ のイオン状態にある卑金属水酸化物熔融塩（苛性ソーダ）46とイオン反応を起こし、水素化卑金属（ $\text{Na}^{++}\text{H}^- = \text{NaH}$ ）が形成される。

ここで苛性ソーダ熔融塩（ NaOH ）の比重は2.13であるが、水素化ナトリウム（ NaH ）は比重が0.92と軽いため、結晶固化しながら卑金属水酸化物熔融塩（苛性ソーダ）46から上滓として浮上した水素化卑金属（水素化ナトリウム）49は水素化卑金属回収口51から回収される。これら水素化卑金属は激しく水と加水分解を起こし卑金属元素単体に比べて2倍の水素を発生する。さらに、図16に示すよう卑金属元素の内1族元素（Li, K, Na）、2族元素（Mg, Ca, Sr, Ba）、13族元素（Al）の水酸化物の融点は酸化物に比べて著しく低い。その中でも、MgとAlを除くと水素化物の融点は水酸化物よりも高い。しかも水素化物の比重は水酸化物より低い。したがってMgとAl以外は比較的低温度で熔融塩を形成でき、水素マイナスイオンと反応させて生成した水素化物を上滓として浮上させて簡単に比重選別できる。とくに1族元素は元素自体の融点よりも水素化物の方が高い。Naの融点は98℃であるがNaHは800℃、Kは64℃であるがKHの融点は417℃と高い。このため、融点が極端に低いKやNaは取り扱いに厳重な注意が必要であるが、水素化物にすれば融点は高く、比重は軽く、加水分解により2倍の水素が得られるため、水素発電や水素自動車などの水素発生源として有望である。消防法によればNaは危険物第3類であり自然発火性物質及び禁水物質である、しかしNaHはさらにそのためとくにNaは融点が98℃と低い。大気中でも水分と反応して爆発するなど、取り扱いに注意が必要である。一般に金属ナトリウム（Na）と水素化ナトリウム（NaH）の安全性を比較すると、消防法では共に「禁水」薬品であり共に水と激しく反応する危険物第3類である。ただし、危険等級は金属ナトリウムの等級Ⅰに対し、水素化ナトリウムは等級Ⅱと低く、比較的安全であり、取り扱いが楽である。一般には、金属ナトリウムが灯油に保存されているが、水素化ナトリウム（NaH）は粒子がパラフィンでコーティングされているぐらいで、比較的安全に使用できる。更に、金属ナトリウムを水と反応させた時には0.5モルの水素（ H_2 ）を生成する（ $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2 \text{H}_2 + \text{NaOH}$ ）。ところが水素化ナトリウム（NaH）の場合には1モル（2倍の水素）を生成する（ $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{NaOH}$ ）。従って水素化ナトリウム（NaH）は、水素（ H_2 ）発生物質として有望である。このようにナトリウム（Na）は、油中で保管しないと不安定で、条件によっては爆発の危険性もあるが、一端水素化させ、水素化ナトリウム（NaH）にすると、融点が800℃になり、安全にかつ、長期間の保管にも耐え、必要時に水と反応させて水素を発生させるのに好適に用いられるようになる。一方水酸化物よりも融点が低いMgH₂及びAlH₃の場合には熔融塩槽上部に備えた冷却壁で蒸気を冷却回収する方法を採用する。ただし、フッ素樹脂に金属ナトリウムを直接触れさせるとフッ素樹脂は侵されるので、撥水性多孔質フッ素膜と金属ナトリウムを近接させる場合には軽油や石油などの油類を混存させなければならない。

【0066】

一つの態様において、電解質水溶液を充填した撥水性多孔質膜製密閉容器（封筒型）を正極および負極の板電極で挟む構造の一次または二次電池が提供される。この電池は、充電および放電時には該電解質水溶液に撥水性多孔質膜の耐水圧に等しい圧力を与えて正負両電極間で電気化学反応を行い、蓄電時は該電解質水溶液の加圧を解除して両電極間の自己放電を回避させる機構を有する。図17に示すように、電解質水溶液14を封入した両面が撥水性多孔質膜11からなる密閉容器（封筒型）55を負極電極室（電池用）52およ

10

20

30

40

50

び正極電極室（電池用）５３で挟み込み、充電時（図１７（Ａ））は密閉容器（封筒型）５５内の電解質水溶液１４に撥水性多孔質１１の耐水圧に等しい圧力を圧力印加具６で加圧し、撥水性多孔質１１から滲み出た電解質水溶液１４を介して負極電極室（電池用）５２と正極電極室（電池用）５３とに電荷を与え充電を行う。充電完了後密閉容器（封筒型）５５内の電解質水溶液１４の加圧を解除して両電極間の自己放電を回避させて蓄電を維持する（図１７（Ｂ））。放電時（図１７（Ｃ））は撥水性多孔質膜製密閉容器（封筒型）５５内の電解質水溶液１４に再度耐水圧に等しい圧力で加圧を行う。電池の電極では安全と長期安定が重要である。そこで電極室の構造上の配慮点は、負極の板電極が両性元素（Ｚｎ，Ａｌ，Ｓｎ，Ｐｂ）あるいはＭｇ及び第１族および第２族元素を除くイオン化傾向が水素より大きい金属元素（Ｔｉ，Ｍｎ，Ｃｒ，Ｇａ，Ｆｅ、Ｃｄ，Ｃｏ，Ｎｉ，Ｆｅ）の場合には、撥水性多孔質膜に密着した該板電極の周囲は必ずしも外界と遮断しなくてもよく、負極が第１族または第２族元素であり、かつ第１族または第２族元素の中実の板電極からなる場合及び第１族または第２族元素からなる負極生成物が炭素からなる空隙電極内部の空隙に貯留させる場合には、板電極の周囲が箱、コーティング、撥水性処理膜あるいは樹脂フィルムで覆われて外界と遮断する必要がある。正極の場合には、正極の板電極が水素よりイオン化傾向が小さい金属および金属酸化物または空気あるいは酸素を用いる場合には、撥水性多孔質膜に密着した板電極は必ずしも外界と遮断しなくても良く、正極がフッ素を除くハロゲンガスあるいはハロゲン化金属の場合には撥水性多孔質膜に密着した電極板の周囲が箱、コーティング、撥水性処理膜あるいは樹脂フィルムで覆われ、あるいは電池全体をモールドして外界と遮断する必要がある。ただし、正極の板電極が撥水性材料または撥水性処理されている場合には撥水性多孔質膜を必要とせず、直接電解質水溶液に挿入することができる。

10

20

30

40

50

【００６７】

本発明の一次または二次電池において、負極に卑金属を、正極に酸素またはハロゲンを用いることにより高い起電力と放電容量が得られる（図１）。この電池において、卑金属元素と酸素やハロゲン元素との化合物から電解質水溶液を作ることができる。その場合、これら化合物の水への溶解度が室温で高いほど放電容量が高くなる。高効率充電を行うには充電開始時には水酸化卑金属（図１８）やハロゲン化卑金属（図１９）の水に対する溶解度が室温で高く、放電開始時には大容量の電力を長時間放出し続けるために水酸化卑金属やハロゲン化卑金属の溶解密度が放電開始時は低い状態であり、放電終了時には溶解密度が高く、かつ飽和度に近いことが望ましく、さらに高速充電または高電力放電を行う場合には該電解質水溶液を加温（温泉、工業廃熱、内燃機関冷却巡回水）することが好ましい。これら化合物は、温度上昇に無関係なＮａＣｌ以外は、多かれ少なかれ温度が高くなると溶解度は高くなる。とくにＢａ（ＯＨ）２は室温では溶解度５％であるが４０℃から急上昇し８０℃で溶解度６０％に達する。これら化合物の６０℃での水への溶解度を、図２０に示す。図２において、溶解度８０％を４重丸、溶解度６０～８０％を３重丸、溶解度３０～６０％を２重丸、溶解度１０～３０％を１重丸、溶解度１～１０％を小丸、溶解度１％以下を×、アルカリを添加すると溶解する化合物を三角（△）で示す。これら図１８に示す溶解度が高く、かつ図１に示す放電容量が高い電解質水溶液が望ましい。

【００６８】

本発明による電池は、酸素／卑金属電池を含む。電池を軽量化するには負極を比重の軽い金属を採用し、正極には大気中の空気を用いることが行われている。図１の卑金属／酸素電池の放電容量計算値で示すように、Ｌｉ／Ｏ電池では酸素の重量を入れて計算すると６，１６５Ｗｈ／ｋｇであるが、酸素は大気から調達できるので、その重さを無視すれば（１１，６８０Ｗｈ／ｋｇ）と高い放電容量が得られる。同様にＭｇ／Ｏ電池は３，６５８Ｗｈ／ｋｇ、空気を無視すると（６，０６７Ｗｈ／ｋｇ）、Ａｌ／Ｏ電池は３，２６４Ｗｈ／ｋｇ、空気を無視すると（６，１６５Ｗｈ／ｋｇ）である。しかし、図１８の水酸化卑金属の溶解度と温度の関係では、Ｍｇ（ＯＨ）２もＡｌ（ＯＨ）３も殆ど水に溶けず、その結果として負極が酸化膜に覆われ電子の流れを阻害する。Ｃａ（ＯＨ）２も同様である。両性元素に属するＡｌは電解質水溶液中に苛性ソーダを添加すると（Ａｌ（ＯＨ）３

+NaOH→Na[Al(OH)₄])となり溶解することが知られているが、本発明ではNa/O、K/O、Ba/O、Li/O、Sr/O電池のみを考える。その理由は室温環境での効率順位はK/O>Na/O>Li/O>Ba/O>Sr/O(温泉など高温が得られる場所ではBa/O)電池であり、放電容量の効率順位ではLi/O>Be/O>Al/O>Mg/O>Ca/O>Na/O>Sr/O>K/O>Ba/Oであるに他ならない。これらの結果を考慮した電池の構造を図21に示す。ここで、正極電極室(電池用)53には酸素や空気、負極電極室(電池用)52には第1族、第2族および/または第13族金属を用いる。また対向壁が撥水性多孔質膜11で構成される密閉容器(封筒型)55の中に電解質水溶液14として苛性ソーダ、苛性カリ(水酸化カリウム)、水酸化バリウムなどの塩基あるいは硫酸、塩酸、硝酸などの酸を収容する。とくに正極電極室(電池用)53の酸素電極は炭素製該空隙板電極(活性炭)58に空気または酸素を吸着させ、正極の集電極板64とし、かつ撥水性多孔質膜11と炭素製空隙板電極(活性炭)58との間に充電用補助正電極(網状電極)56を配置して炭素製空隙板電極(活性炭)58の発熱を無くし(図21(A))、あるいは正電極の撥水性多孔質膜11と接触する面を金属板60の金属酸化物(CuOまたはAl₂O₃)59として酸素の供給源とする(図21(B))。

10

【0069】

一方、負極電極室(電池用)52は第1族、第2族および/または第13族元素の中実電極あるいは炭素製空隙電極板内部や表面の空隙に第1族元素、第2族元素および/または第13族元素の負極生成物を吸着させた外気遮蔽型負電極57とし、かつ負電極の周囲を樹脂フィルム61で包囲するか、あるいは負電極内部に油22を含ませた状態にすることにより外界と遮蔽する。

20

【0070】

この電池(一次または二次電池)において、電解質水溶液14を加圧した状態で充電を行い、充電を完了させた時点で電解質水溶液14の加圧を解除して蓄電状態を維持し、放電時には電解質水溶液14を加圧して放電を開始させる。

【0071】

本発明の電池は、金属/塩素電池を含み、その電極構造をメンテナンスフリーとすることができる。一般に、ハロゲンガスは有毒である。そこで本発明では、金属塩化物(固体)を正極にする。図22に示すように、対向壁が撥水性多孔質膜11からなる密閉容器(封筒型)55の中に電解質水溶液14として金属塩化物水溶液を封入する。撥水性多孔質膜11に密着させた電極室52は負電極板(電池用)62/65を備え、正極電極室53は金属板(電池用)64が金属塩化物63を介して設けられている。正極としての金属塩化物63は多孔質膜11と直接接している。この電池(一次電池または二次電池)において、電解質水溶液14を圧力印加具6で加圧した状態で充電を行い、負電極板62に電解質水溶液14を構成する金属の正イオンを析出させ、正極に備えた金属板64の表面に当該金属の金属塩化物63を生成させて充電を完了させた時点で電解質水溶液14の加圧を解除して蓄電状態を維持し、放電時には電解質水溶液14を圧力印加具6で加圧を加える。図22(A)は単層電池の概念図、図22(B)は積層電池の概念図である。

30

【0072】

積層電池(図22(B))は単層電池(図22(A))を直列に接続してなる。単層電池の正極電極室53の構成は1枚の金属板の撥水性多孔質膜11に接触する部分が塩化した金属塩化膜63であり、塩化されていない金属部分を集電極板64とする。積層電池の1層目と2層目の間の電極構成は1層目に接触させる正極(負極に用いた金属の塩化物)66であり、単層電池の集電極板64を2層目の負電極板65として用い、以降の層も同様である。一次電池の場合の電解質水溶液14は塩化ナトリウムも含めた任意の金属塩化物で良く、単層電池では負極と正極の組み合わせがZn、Mg、Al、Ni、Pbなどから同一金属も含めて任意に選ばれた金属であり、正極は任意の金属の塩化物で良い。積層一次電池では負極と正極は共に同一金属とし、正極は負極で用いた金属の塩化物から構成される。二次電池の場合の電解質水溶液14は負極に用いた金属の塩化物とし、かつ単層二

40

50

次電池では負極と正極の組み合わせがZn、Mg、Al、Ni、Pbなどの金属から同一金属も含めて任意に選ばれた金属からなる。尚、密閉容器（封筒型）55の対向面に挟まれた正極側の電極面を粗面化して表面積を増大させ、かつ正極電極室外壁または電池装置全体に金属塩化物を防湿するための覆いを施すことが望ましい。この金属／塩素電池は、図19に示したように金属塩化物の室温での溶解度を高い順に並べると、 $ZnCl_2 > CdCl_2 > LiCl > BeCl_2 > CaCl_2 > MnCl_2 > NiCl_2 > FeCl_2 > CoCl_2 > MgCl_2 > AlCl_3 > BaCl_2 > KCl > NaCl$ であり、放電容量は図1に示したように、多い順に並べると、 $BeCl_2 > LiCl > AlCl_3 > MgCl_2 > CaCl_2 > NaCl > KCl > SrCl_2 > ZnCl_2 > BaCl_2$ である。そこで本発明では空気中で使える負極板としてZn、Mg、Al、Ni、Pbを推奨するが、第1族金属および第2族金属も使える。この場合は負極が1，2族元素の中実電極あるいは炭素製空隙電極板内部や表面の空隙に第1，2族元素を負極生成物として吸着させた電極であり、かつ該負電極の周囲を樹脂フィルムで包囲するか、あるいは該負電極内部に油を含ませた状態にすることにより外界と遮蔽することが必要である。

10

【0073】

本発明の電池は、さらに、金属／臭素および金属／沃素電池を含む。一般にハロゲンガスは有毒気体であるが、室温において臭素（沸点58.8℃）は液体であり、沃素（沸点113.6℃）は固体である。さらに、金属臭化物の室温での溶解度を高い順に並べると $ZnBr_2 > LiBr > CaBr_2 > MnBr_2 > NiBr_2 > FeBr_2 > CoBr_2 > SrBr_2 > CdBr_2 > NaBr > KBr$ であり、放電容量は図1に示したように多い順に並べると $CaBr_2 > MgBr_2 > NaBr > LiBr > KBr > SrBr_2 > MnBr_2 > NiBr_2 > FeBr_2 > BaBr_2$ である。また金属沃化物の室温での溶解度を高い順に並べると $ZnI_2 > CaI_2 > BaI_2 > NaI > SrI_2 > LiI > KI > MgI_2 > CaI_2 > CoI_2 > PbI_2$ であり、放電容量は図1に示したように多い順に並べると、 $LiI > NaI > CaI_2 > MgI_2 > KI > SrI_2 > ZnI_2 > BaI_2 > PbI_2 > CoI_2 > CdI_2$ である。そこで本発明では、これらハロゲンを固体内部の空隙に貯留する正極電極室を考えた。正極は図22（A）（B）に示すように正極電極室53を外と遮断した容器の中の活性炭粒または炭素繊維67に臭素液68あるいは沃素粒69を混ぜ、密閉容器（封筒型）55の撥水性多孔質膜11に密着させて正極として背面に集電極板64を備えている。他方、負極には両性元素およびMgあるいは1，2族元素を除くイオン化傾向が水素より大きい金属元素からなる裸板電極を用いるか、あるいは第1族元素、第2族元素を用いる場合は中実電極とするか、あるいは炭素製空隙電極板内部の空隙に第1族、第2族元素の負極生成物を析出貯蔵させ、かつ負電極の周囲を樹脂フィルムで包囲するか、あるいは該負電極内部に油を含ませた状態にすることにより外界と遮蔽する必要がある。この電池の電解質水溶液14には、負極で使われる金属元素の臭化物あるいは沃化物の水溶液を用い、常に正極の雰囲気温度を沸点以下に保つことが必要である。負極には図22（A）に示すように、外気に曝されても影響がない負極電極板（裸板電極）62として両性元素（Zn，Al，Sn，Pb）およびMgあるいは1，2族元素を除くイオン化傾向が水素より大きい金属元素（Ni，Pb，Ti，Mn，Cr，Ga，Fe，Cd，Co，Ni，Fe）を用いるか、または図22（B）に示すように、第1，2族金属を用いる場合は、負極電極室（電池用）52は1，2族元素（Li，Na，K，Ca，Sr，Ba）の中実電極あるいは炭素製空隙電極板内部や表面の空隙に1，2族元素の負極生成物を吸着させた外気遮蔽型負電極57として電子は集電極板64から取り出し、かつ負電極の周囲を樹脂フィルム61で包囲するか、あるいは負電極内部に油22を含ませた状態にすることにより外界と遮蔽する。この電池（一次または二次電池）において、電解質水溶液14を加圧した状態で充電を行い、充電を完了させた時点で電解質水溶液14の加圧を解除して蓄電状態を維持し、放電時には電解質水溶液14を加圧して放電を開始させる。

20

30

40

【0074】

50

本発明の電池は、さらにまた金属／フッ素電池を含む。一般にフッ素ガスは猛毒で使用は難しい。しかし図1に示すように、電極電位は $+2.87\text{ V}$ と酸素の $+0.4\text{ V}$ の 7.175 倍であり、放電容量は、 $\text{NaF}(3,568\text{ Wh/kg}) > \text{KF}(2,676\text{ Wh/kg}) > \text{AlF}_3(2,589\text{ Wh/kg})$ と大きい種類は少ない。しかもフッ化物は結合が強く、殆どが水に難溶であり、溶解度が室温で 50% の KF 、 4% の NaF 、 0.5% の AlF_3 は例外中の例外である。したがって有望な負極材料はカリウム(K)のみであり、ナトリウム(Na)やアルミニウム(Al)は効率が悪い。一方正極にフッ化グラファイトを用いれば猛毒フッ素ガスを回避でき、 K/F 、 Na/F 、 Al/F 電池ができる。これら電池の電解質水溶液14としてはフッ化カリ水溶が最適であるが、フッ化アルミニウムは難溶であるので電解質水溶液14に苛性ソーダや苛性カリを添加すれば起電力 4.54 V の Al/F 一次電池ができる。 K/F 一次もしくは二次電池の起電力は 5.79 V と共に軽量で高放電容量電池として有望である。正極は図24(A, B)に示すように正極電極室53をグラファイト70とし、密閉容器(封筒型)55の撥水性多孔質膜11に密着させて正極として背面に集電極板64を備えている。他方、負極には Al 負極電極板71を密閉容器(封筒型)55の撥水性多孔質膜11に密着させ、電解質水溶液にはフッ化アルミに苛性ソーダまたは苛性カリを添加して、一次電池として使用する(図24(A))。一次または二次電池は、図24(B)に示すように、カリウム(K)やナトリウム(Na)を用いる場合は、負極電極室(電池用)52は第1族元素および／または第2族元素(Li 、 Na 、 K 、 Ca 、 Sr 、 Ba)で形成された中実電極あるいは炭素製空隙電極板内部や表面の空隙に第1族元素および／または第2族元素の負極生成物を吸着させた外気遮蔽型負電極57として電子は集電極板64から取り出し、かつ負電極の周囲を樹脂フィルム61で包囲するか、あるいは負電極内部に油22を含ませた状態にすることにより外界と遮蔽している。ここで、密閉容器(封筒型)55の電解質水溶液14を加圧して放電または充電を行う。

10

20

【0075】

本発明のキャパシタは、誘電性液体あるいは電解質溶液を封入した撥液性多孔質膜製密閉容器(封筒型)の対向面にそれぞれ接して正極および負極の板電極を設けた構造のキャパシタを含む。このキャパシタにおいて、充電および放電時には該電解質溶液に撥液性多孔質膜の耐液圧に等しい圧力を与えて両電極間で電気化学反応を行い、蓄電時は該電解質溶液の加圧を解除させる。このキャパシタは図25(概念図)に示すように、油系あるいは水系誘電性液体72あるいは電解質水溶液14を封入した撥水性多孔質膜製密閉容器(封筒型)55の両対向側壁の外側面に正極電極室53および負極電極室52を設けた構造を有する。撥水性多孔質膜製密閉容器(封筒型)55の両対向側壁に配置した正負一對の電極室52、53を構成する電極は、板電極73あるいは活性炭、グラファイト、ナノカーボンなどの炭素電極の表面に有機分子を吸着させた電気二重層キャパシタ電極74、あるいは電気伝導体の表面に形成した酸化皮膜、導電性ポリマー、活性炭などからなるレドックスキャパシタ電極75、または活性炭、ポリフェノール、グラファイトチタン酸リチウムなどのハイブリッドキャパシタ電極76などで構成される。このキャパシタにおいて、充電時には誘電性液体72あるいは電解質溶液14に撥液性多孔質膜11の耐液圧に等しい圧力を印加して両電極間に電荷を与え(図25(A))、蓄電時は圧力印加を解除し(図25(B))、放電時は耐液圧に等しい圧力を印加する。図25(B)に示す包囲点線部77は撥液性多孔質膜11と電極室52、53の電極73、74、75、76とは便宜上は離れているように描かれているが、実際は接触しているが、加圧が無い場合撥液性多孔質膜11の細孔には液体が無い。このため撥水性多孔質膜11を低誘電率フィルムと考えられる。

30

40

【0076】

したがって、図25(D)に示すように、細孔に誘電体溶液が浸入すれば加圧に応じ電気回路的には可変キャパシタ(C2)、細孔に電解質水溶液が浸入すれば可変抵抗器(R)で表示することができる。すなわち、蓄電時には、撥液性多孔質膜11の細孔には誘電性液体が無く、空気のみであるため、電荷を貯めたキャパシタ(C1)が両端で低誘電率の

50

キャパシタ（C2）で直列に繋がれていると考える。これに圧力をかければ、誘電性液体の場合には $C1 = C2$ 、電解質の場合にはRは0に限りなく近づき充電や放電が行われる。

【0077】

本発明のキャパシタは、電気二重層キャパシタおよびレドックスキャパシタ電気化学キャパシタを含む。このキャパシタ装置において、正および負極電極室が高誘電率キャパシタであり、撥水性多孔質膜製密閉容器（封筒型）内部は導電体と電解質であり、撥水性多孔質膜が正負極電極室間の導通をON/OFFするスイッチである。図26に電気二重層キャパシタの概略図を、図27にレドックスキャパシタの概略図を示す。図26、27に示すように、正負一對の電極室52、53に挟まれた撥水性多孔質膜製密閉容器（封筒型）55の中に充填された金属繊維、炭素繊維あるいは活性炭などの含空隙導電材料78に希硫酸79あるいは希苛性ソーダ80などの電解質水溶液14を含ませ、電解質水溶液14を撥液性多孔質膜11の耐水圧に等しい圧力で圧力印加具6により加圧し、撥液性多孔質膜11の細孔に電解質水溶液を通過させて充電を行い（図26（A）、図27（A））、蓄電時は該電解質溶液の加圧を解除し（図26（B）、図27（B））、放電時は再度圧力印加具6で耐水圧に等しい圧力を与える。図26（B）、図27（B）に示す包囲点線部77は撥水性多孔質膜11と電極室52、53とは便宜的に離れているように描かれているが、実際は接触しているが、圧力が印加されていないため撥液性多孔質膜11の細孔には液体が無い。この状態の撥水性多孔質膜11は低誘電率フィルムとみなすことができる。したがって、等価回路として考えると図26（D）、図27（D）に示すように、電解質水溶液14が加圧されていない時は撥水性多孔質膜11の細孔に電解質水溶液14が浸入しないため低誘電率キャパシタ（C2）であるが、電解質水溶液14が加圧されれば撥水性多孔質膜11の細孔に電解質水溶液が浸入して電気回路的にはスイッチ（S）がONになり、正極室と負極室は撥水性多孔質膜製密閉容器（封筒型）55を介して短絡されて、2個の高誘電率キャパシタ（C1）が直列の状態では充電が行われ、電解質水溶液14の加圧が解除されると2個の低誘電率キャパシタ（C2）と2個の高誘電率キャパシタ（C1）が直列となり蓄電を保つ。他方、負極電極室52と正極電極室53の構造は同じであるが、電気二重層キャパシタとレドックスキャパシタにおいては異なっている。

10

20

30

【0078】

電気二重層キャパシタの負極電極室52と正極電極室53の構造は、図26（A）、（B）、（C）に示すように、撥水性多孔質膜11に活性炭粒67が密着しその反対面に集電極板64が設けられて、正負極電極室52、53は外気と遮蔽されている。

【0079】

レドックスキャパシタの負極電極室52と正極電極室53の構造は、図27（A）、（B）、（C）に示すように、レドックスキャパシタ用金属板（Al）108と、この金属板の撥水性多孔質膜11に面する面を電氣的に酸化させたレドックスキャパシタ用金属酸化皮膜（Al₂O₃）109を誘電体として備える。正負電極として作用する金属板108のそれぞれは、金属酸化皮膜109を介して多孔質膜11に密着している。

【0080】

本発明において、混合卑金属元素塩の水溶液からそれぞれの卑金属元素を分離回収することができる。上記水素製造装置と上記卑金属回収装置を複数台直列に連結し、水素生成装置からはじめて、複数の卑金属塩が混入している電解質水溶液から被析出金属の分解電圧が低い順に電解精製を行い、未反応の電解質水溶液を次の卑金属回収装置に移送し、当該電解質水溶液を加圧下で電解精製し、分解電圧が低い金属から順次高い金属へ移行しながら当該卑金属の回収操作を行う。

40

【0081】

本発明の一つの態様によると、海水を原料とし、海上で得られる自然エネルギーや臨海火力発電所の深夜電力などの電力を用いて水素や苛性ソーダをその場生産する洋上工場または臨海工場が提供される。この態様において、洋上および／または臨海工場では上で説明した水素の製造および上で説明した苛性ソーダの製造を行い、その製造された水素と苛性ソーダから、上で説明したように水素化ナトリウムを洋上または陸上で製造し、陸上でそ

50

の水素化ナトリウムに水を注ぎ水素を製造し、副産物の苛性ソーダを再度水素化ナトリウムとして再生産するという苛性ソーダ燃料サイクルを確立することができる。さらに中間生成物である苛性ソーダを二次電池用電解質水溶液として利用することもできる。

【0082】

さらに、本発明によると、撥水性多孔質膜で形成された容器に所定の物質を入れ、その容器を電解質もしくは非電解質の水溶液または水からなる液体に入れる。撥水性多孔質膜の耐水圧に等しい液圧下では、該液体が該撥水性多孔質膜の細孔に浸透して該容器内部の物質との間でイオン反応あるいは加水分解反応あるいは溶解反応を行うことができる。

【0083】

例えば、本発明によると、撥水性多孔質膜で作られた容器（反応室）の中に、加水分解もしくは水との接触により気体を発生する物質、加水分解もしくは水との接触により発熱する物質、加水分解もしくは水との接触により吸熱する物質あるいは水溶性有機化合物などを収容し、その反応室を、密閉容器に収容された水または非電解質水溶液からなる液体の中に入れる。そして、反応室の外圧と内圧の差が撥水性多孔質膜の耐水圧以上となるような圧力を該液体を介して撥水性多孔質膜に印加して、該液体を反応室内に導入する。すると、反応室内に収容された物質は、該水と反応して、気体発生、熱発生、熱吸収、および溶解反応を起こす。得られた気体や水溶液を医薬や栄養剤の生体移送あるいは水溶液への有機化合物の添加などに使うことができる。

【0084】

また、本発明によると、撥水性多孔質膜で作られた薬品散布のためのチューブ等を所望の場所に提供し、チューブの薬品供給口から薬品水溶液供給源までの間をホースで繋ぎ、薬品供給口にて必要に応じ連続または間欠的に該薬品水溶液に撥水性多孔質膜の耐水圧以上の圧力を加えて、薬品水溶液を所望の場所で供給することができる。薬品水溶液は、薬品、栄養、肥料などの水溶液を含む。

【0085】

さらに本発明によると、内視鏡の先端に加水分解発熱剤を封入したカプセルに撥水性多孔質膜を介して耐水圧以上の水圧を印加して加水分解発熱反応を起こさせ、この発熱で器官内の癌細胞を温加熱することができる。

【発明の効果】

【0086】

上記のように、本発明によれば、化学反応装置の隔離膜としての撥水性多孔質フッ素樹脂膜に耐水圧以上の水圧を印加すると、水は撥水性多孔質フッ素樹脂膜を通過するため、隔離膜を密閉容器の窓として用いれば、水圧によって人為的に窓を開閉できる。このため、水溶液が関与する化学反応を制御して、医療応用として、患部に医療薬や栄養剤の生体移送、あるいは内視鏡型医療装置に応用できる。さらに海水や塩湖水などの電解質水溶液中で高い電気絶縁性を呈する多孔質フッ素樹脂膜に耐水圧またはそれ以上の水圧をかけると多孔質フッ素樹脂膜の細孔内部に電解質水溶液および／またはイオンが通過し、その水圧に応じて撥水性多孔質膜を透過できる水溶液やイオンの量をアナログ的に制御するスイッチの役割を担うことができる。この撥水性多孔質膜を電解質水溶液と正負極電極室との隔離膜として用い、電解質水溶液に圧力を加えた状態で水溶液電気分解を行い、正負夫々の電極室で生成する電極生成物を電解質水溶液から分離回収させる。これにより海水や塩湖水などの電解質水溶液から直接、水素、苛性ソーダ、卑金属元素などを取り出すことができる。この技術は電解精製に留まらず、実用電池や大容量キャパシタにも利用でき、従来大電力を用い、高温下で熔融塩電気分解する方法しか無かったが、本発明によれば、常温で、しかも水溶液電気分解でできるため経済効果大である。とくに海水から得られる金属ナトリウムは石油の代替エネルギーとして、枯渇の心配もなく、地域偏存も無いエネルギー資源として、資源戦争の無い世界の創生に貢献する。さらに電解質を水溶液のまま使えるリチウムやナトリウム、カルシウムなどを原料とする卑金属元素/空気電池や卑金属元素/ハロゲン電池は、天候に左右される再生可能エネルギーの貯蔵バッテリーとしてまたは軽量で高効率のバッテリーとして電気自動車の発展に寄与し、二酸化炭素も放射線も

10

20

30

40

50

出さない水素社会の進展に寄与すると考える。

【図面の簡単な説明】

【0087】

【図1】図1は、卑金属／酸素電池および卑金属／ハロゲン電池の放電容量比較を示す。

【図2】図2は、撥液性多孔質膜（隔離膜）の圧力スイッチの原理の説明図であり、（A）は、電解質水溶液が耐水圧以下の場合を、（B）は電解質水溶液が耐水圧以上の場合を示す。

【図3A】図3Aは、撥液性多孔質膜（隔離膜）の電子スイッチにおける溶液の電気的性質と撥液性多孔質膜の役割を比較して示す。

【図3B】図3Bは、撥液性多孔質膜（隔離膜）の電子スイッチにおける溶液の電気的性質と撥液性多孔質膜の役割を比較して示す。

【図4】図4は、正負電極間に設けられた電解質溶液の隔離具を備える化学反応装置を概念的に示し、（A）は、隔離具が撥液性多孔質膜からなる密閉容器を構成する場合を、（B）化学反応装置が開放容器中に存在する場合を、（C）は、隔離具が撥液性多孔質膜からなる密閉容器を構成し、その密閉容器が開放容器中に存在する場合を示す。

【図5】図5は、圧力印加具を概念的に示し、（A）は撥液性多孔質膜で形成された密閉容器を直接加圧する場合を、（B）は連通管による手動や電動加圧あるいは圧力水頭からの水圧を用いる場合を、（C）は開放容器の中の密閉容器に水頭圧を付与する場合を示す。

【図6】図6は、撥水性多孔質膜製中空密閉容器（袋）内部に電解質水溶液を充填する方法を説明するための図であり、（A）は、中空密閉容器（袋）に直接電解質水溶液を注入する場合を、（B）は、中空密閉容器（袋）に挿入された溶質に水や水蒸気を圧入する場合を、（C）は、中空密閉容器（袋）に撥水性多孔質膜を介して電解質水溶液を圧入する場合を、（D）は、中空密閉容器（袋）の撥水性多孔質膜にアルコールを塗布して電解質水溶液を抑留させる場合を示す。

【図7】図7は、撥水性多孔質膜で隔離された正負電極の構造と用途の関係を示す。

【図8】図8は、電解質水溶液層面と油層面との境界面を負電極面として電解質水溶液を電気分解するための等価回路であり、（A）は村原サーキット概念図を示し、（B）は電気回路（計算式）を示す。

【図9】図9は、油と電解質水溶液との界面を負極とする油キャパシタの概念図であり、（A）は撥水性多孔質膜を用いた仮想負極に関する構造図であり、（B）は仮想負極が地軸と鉛直面を成し、油の比重が1未満の場合の構造図であり、（C）は仮想負極が地軸と鉛直面を成し、油の比重が1を超える場合の構造図である。

【図10】図10は、気体透過電極室を海面下に沈め直接海水を電気分解して水素を製造するため装置の概略図であり、（A）は海面下で水圧を利用した電解装置を示し、（B）は陸上で塩水を加圧する電解装置を示す。

【図11】図11は、開放容器または大型密閉容器に挿入された密閉容器内で水を電気分解する水素製造装置の概略図であり、（A）は淡水湖の水面下で水圧を利用した電解装置を示し、（B）は水道水で加圧する電解装置を示す。

【図12】図12は、卑金属水酸化物（苛性ソーダ）製造装置の概略図であり、（A）は負極で卑金属水酸化物（苛性ソーダ）、正極で正極生成ガス（塩素）を製造する装置を示し、（B）は負極で卑金属水酸化物（苛性ソーダ）、正極で酸（塩酸）を製造する装置を示す。

【図13】図13は、卑金属回収装置の概略図であり、（A）は負極油充填電極室の油槽の中に卑金属を、正極で正極生成ガス（塩素）を製造する装置を示し、（B）は負極油充填電極室の油槽の中に卑金属を、正極で酸（塩酸）を製造する装置を示す。

【図14】図14は、油と電解質水溶液との境界面を仮想負電極とした電解精製装置の概略図であり、（A）は油充填電極室内に中間電極板を挿入した電解精製装置を示し、（B）は油充填電極室の系外に固体キャパシタを備えた電解精製装置を示す。

【図15】図15は、水素マイナスイオンと溶融塩とのイオン反応による水素化卑金属の製造装置の概略図。

10

20

30

40

50

- 【図 1 6】図 1 6 は、卑金属水素化物と卑金属水酸化物の融点及び比重を比較して示す。
- 【図 1 7】図 1 7 は、電池の概略図であり、(A) は充電時の電池を示し、(B) は蓄電時の電池を示し、(C) は放電時の電池を示す。
- 【図 1 8】図 1 8 は、水酸化卑金属の溶解度と温度の関係を示す。
- 【図 1 9】図 1 9 は、ハロゲン化(塩化)卑金属の溶解度と温度の関係を示す。
- 【図 2 0】図 2 0 は、卑金属／酸素電池および卑金属／ハロゲン電池に用いる電解質の水に対する溶解度を示す。
- 【図 2 1】図 2 1 は、卑金属／空気電池の概略図であり、(A) は正極を空隙を有する炭素板とし充電用補助電極を持つ電池を示し、(B) は正極を金属の酸化物とした電池を示す。
- 【図 2 2】図 2 2 は、卑金属／塩素電池の概略図であり、(A) は単層電池を示し、(B) は積層電池を示す。
- 【図 2 3】図 2 3 は、卑金属／臭素および卑金属／沃素電池の概略図であり、(A) は負極が大気に影響されない金属の場合の電池を示し、(B) は負極が大気に弱い周期表第 1 族金属または第 2 族金属の場合の電池の概念図。
- 【図 2 4】図 2 4 は、卑金属／フッ素電池の概略図であり、(A) は Al/F 電池を示し、(B) は K/F または Na/F 電池を示す。
- 【図 2 5】図 2 5 は、キャパシタ(コンデンサ)の概略図であり、(A) は、充電時のキャパシタを示し、(B) は蓄電時のキャパシタを示し、(C) は放電時のキャパシタを示し、(D) は、充電・蓄電・放電の動作回路説明図である。
- 【図 2 6】図 2 6 は、電気二重層キャパシタの概略図であり、(A) は充電時のキャパシタを示し、(B) 蓄電時のキャパシタを示し、(C) は放電時のキャパシタを示し、(D) は充電・蓄電・放電の動作回路説明図である。
- 【図 2 7】図 2 7 は、レドックスキャパシタの概略図であり、(A) は充電時のキャパシタを示し、(B) は蓄電時のキャパシタを示し、(C) は放電時のキャパシタを示し、(D) は、充電・蓄電・放電の動作回路説明図である。
- 【図 2 8】図 2 8 は、多孔質フッ素樹脂膜の耐水圧と塩濃度を示すグラフであり、(A) は多孔質フッ素樹脂膜の細孔径が $3\ \mu m$ の場合を示し、(B) は多孔質フッ素樹脂膜の細孔径が約 $10\ \mu m$ の場合を示す。
- 【図 2 9】図 2 9 は、海面下水素製造装置の概略図である。
- 【図 3 0】図 3 0 は、多段型海面下水素製造装置の概略図である。
- 【図 3 1】図 3 1 は、湖面下水素製造装置の概略図である。
- 【図 3 2】図 3 2 は、水道圧を利用する簡易水素製造装置の概略図である。
- 【図 3 3】図 3 3 は、塩化ナトリウム水溶液から苛性ソーダと塩素ガスを直接製造する装置の概略図である。
- 【図 3 4】図 3 4 は、塩化ナトリウム水溶液から苛性ソーダと塩酸を直接製造する装置の概略図である。
- 【図 3 5】図 3 5 は、卑金属塩化物水溶液から卑金属元素を直接製造する装置の概略図である。
- 【図 3 6】図 3 6 は、卑金属塩化物水溶液から卑金属元素を塩酸を直接製造する装置の概略図である。
- 【図 3 7】図 3 7 は、仮想負電極を利用した卑金属製造装置の概略図であり、(A) は、その装置を示し、(B) は、等価回路を示す。
- 【図 3 8】図 3 8 は、水素化卑金属製造装置の概略図である。
- 【図 3 9】図 3 9 は、封筒型密閉容器内への電解質水溶液抑留装置の概略図であり、(A) 電解質水溶液抑留前の装置を示し、(B) は電解質水溶液抑留後の装置を示す。
- 【図 4 0】図 4 0 は、電解質加圧型二次電池の概略図であり、(A) は電解質水溶液無加圧の場合を示し、(B) は電解質水溶液加圧の場合を示す。
- 【図 4 1】図 4 1 は、積層型苛性ソーダ二次電池の概略図であり、(A) は断面図、(B) は外観図である。

10

20

30

40

50

【図４２】図４２は、レドックスキャパシタの概略図であり、（Ａ）は断面図、（Ｂ）は、等価回路を示す。

【図４３】図４３は、混合卑金属塩の水溶液から個々の卑金属を抽出する装置の概略図である。

【図４４】図４４は、苛性ソーダ燃料サイクルの概略図である。

【図４５】図４５は、加水分解反応装置の概略図である。

【図４６】図４６は、水耕栽培用水分・肥料供給装置の概略図である。

【図４７】図４７は、内視鏡型医療装置を説明するための図であり、（Ａ）は、人体断面を示し、（Ｂ）経管栄養・薬カプセルを示し、（Ｃ）は癌の温熱治療カプセルを示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【００８８】

以下、本発明の効果的な実施の形態を図２８～図４７に基づいて詳細に説明する。

【００８９】

図２８は、本発明の根幹をなす撥水性多孔質フッ素樹脂膜の耐水圧に関する測定値で、電解質水溶液が撥水性多孔質フッ素樹脂膜を透過するために必要な最小圧力（撥水性多孔質フッ素樹脂膜の両側における圧力の差であって電解質水溶液が撥水性多孔質フッ素樹脂膜を透過するために必要な最小圧力差、これを透過差圧ともいうことがある）と電解質水溶液の電解質濃度との関係を示すグラフである。耐水圧は、日本工業規格（ＪＩＳ）Ｌ１０９２：２００９に記載されている。

【００９０】

図２８（Ａ）は、細孔径が３μmのフッ素樹脂製撥水性多孔質膜（日東電工製ＰＴＦＥ多孔質膜ＮＴＦ－１１３３）に対し電解質水溶液として濃度の異なる塩化ナトリウム水溶液を用いた場合の結果を示す。一般に耐水圧は純水に対する値である。また、一般の海水の塩分（塩化ナトリウム）濃度は約３重量％であり、塩化ナトリウムの水中飽和濃度は約２５重量％である。そこで水に塩化ナトリウムを０％から２５重量％までの濃度で添加して、室温における塩化ナトリウム濃度と耐水圧の関係を測定した。上記フッ素樹脂製撥水性多孔質膜の耐水圧は、塩化ナトリウム濃度０％で４３０mmHg（０．５７気圧）、塩化ナトリウム濃度１０％で３２０mmHg（０．４２気圧）、塩化ナトリウム濃度２０％で２８０mmHg（０．３７気圧）、塩化ナトリウム濃度２５％で２７０mmHg（０．３６気圧）であった。塩化ナトリウム濃度が高くなるに連れて耐水圧が下がる。また、電解質水溶液の温度が上がると耐水圧は小さくなる傾向にある。

【００９１】

図２８（Ｂ）は、細孔径が約１０μmのフッ素樹脂製撥水性多孔質膜（フロン工業Ｆ３０１１－３）に対し電解質水溶液として塩濃度の異なる塩化ナトリウム水溶液を用いた場合の結果を示す。このフッ素樹脂製撥水性多孔質膜の耐水圧は、塩化ナトリウム濃度０％で１２０mmHg（０．１６気圧）、塩化ナトリウム２％で５０mmHg（０．０７気圧）であった。

【００９２】

図２８（Ａ）に示す結果と図２８（Ｂ）に示す結果からわかるように、多孔質膜の細孔径が大きくなると耐水圧値は小さくなる。また、電解質濃度が高くなると耐水圧は低くなるので、同じ圧力（水圧）下では、撥液性多孔質膜により隔てられた濃度の異なる電解質は、濃度が高い方から低い方に流れる。すなわち、撥液性多孔質膜で形成された密閉容器の中に濃度の高い電解質水溶液が存在し、密閉容器の外側に濃度の低い電解質水溶液が存在するときは、密閉容器の外側に電解質水溶液が漏れ出す。これを阻止するために、密閉容器に密着させた電極室内の圧力を下げ、密閉容器の外側の低濃度電解質水溶液が撥液性多孔質膜を通して密閉容器内部に入り、もう一方の撥液性多孔質膜を通して電極室に流れるルートを取るような圧力差制御を行う必要がある。

【００９３】

図２９は海面下水素製造装置を示す概略図である。図７に示す、電極の中に空隙を持つ気体透過電極室からそれぞれなる負極電極室５２および正極電極室５３を海面下に沈め直接

10

20

30

40

50

海水を電気分解して水素を製造する。

【0094】

図29の海面下水素製造装置84において、正負極電極室52, 53の外壁は、それぞれ縦に半割した塩化ビニル樹脂製パイプで構成し、半割による開口をそれぞれ細孔径33 μ mのPTFE多孔質膜（日東電工NTF-1133）11で塞いだ。負極電極室52の断面図に示すように、負極電極室52内には、ステンレス繊維81（日本精線株式会社ナスロン（登録商標）「ウェブ」）を入れ、他方正極電極室53の断面図に示すように、正極電極室内53には、カーボクロス（炭素繊維）82を入れた。また、電極室52、53の最上部にそれぞれ生成ガス回収ホース12を繋ぎ、回収ホース12の内部にそれぞれ正および負電極リード線を設けた。

10

【0095】

ここで、電解質水溶液14は海水であり、海水の平均塩分濃度は3.5重量%である。また、図28(A)に示す、細孔径3 μ mの多孔質フッ素樹脂膜の耐水圧と塩濃度の関係から、濃度3.5重量%の塩化ナトリウム水溶液についての多孔質膜の耐水圧は380mmHgである。水圧は水深10メートルで1気圧（760mmHg）であるから、位置水頭（h）10は海面下約5mとした。海水の温度は23℃、導電率は0.03S/cmであった。ここで電極間距離d（83）を10mmに固定し、両電極間に1.5Vを与えたところ、水素1m³、酸素0.5m³当たりの所要電力は18.3kWhであった。両電極間の電圧を2.5V以上にすると正極から塩素が生成した。尚、ここで用いた水素製造装置84を陸上において、塩化ナトリウム濃度25重量%に濃縮した電解質水溶液（導電率0.18S/cm）を用い、電極間距離d（83）を10mmに固定し、両電極間に1.5Vを与えたところ、水素1m³、酸素0.5m³当たりの所要電力は約10kWhであった。

20

【0096】

図30は海面下で海水を電気分解して水素を製造するための多段型海面下水素製造装置構造図である。図7に示す、電極の中に空隙を持つ気体透過電極室からなる負極電極室52および正極電極室53を海面下に沈め直接海水を電気分解して水素を製造する。電解質水溶液14として用いる海水の平均濃度は3.5重量%である。図28(A)に示す細孔径3 μ mの多孔質フッ素樹脂膜の耐水圧と塩濃度の関係から、塩化ナトリウム水溶液3.5%での耐水圧は380mmHgである。したがって多段型海面下水素製造装置84を海面下（位置水頭（h）10）約5mまで降下させて実験を行った。

30

【0097】

図30の多段型海面下水素製造装置85では、正負極電極室52, 53のフッ素樹脂製撥水性多孔質膜11として細孔径3 μ mのPTFE多孔質膜（日東電工NTF-1133）を用い、正負極電極室52, 53の外壁は塩化ビニル製とし、電極室52の最上部に生成ガス回収ホース12を接続し、負極電極室52と正極電極室53を交互に連続して配列し、夫々の負極電極室52で生成する水素ガスおよび正極電極室53で生成する酸素はパイプを通して一括して繋回収する。この実験では多段型海面下水素製造装置84は正負3組の水素回収用電極室52と酸素回収用電極室53を並列に配置し、夫々の電極間距離d（83）を10mmに固定した。負極電極室52の電極材はステンレス繊維81（日本精線株式会社ナスロン（登録商標）「ウェブ」）を用い、正極には負極と同じ構造の電極室の中にカーボクロス（炭素繊維）82を封入した。電解質の塩濃度は海水中であるから3.5重量%であり、海水の温度は23℃、導電率は0.03S/cmであった。ここで両電極間に1.5Vを与えたところ、水素1m³、酸素0.5m³当たりの所要電力は約17kWhであった。

40

【0098】

図31は湖面下水素製造装置構造図である。原理を図11に示すように、撥水性多孔質膜からなる密閉容器の中に封入された高濃度電解質水溶液の中に密閉容器の外壁から水溶液圧入用撥水性多孔質膜を介して淡水を圧入して水素及び酸素あるいは塩素を高効率で直接生成する。高濃度電解質水溶液（高溶解度・高電導率電解質水溶液）で満たされた撥水性

50

多孔質膜製密閉容器を淡水湖、池あるいは海などの開放容器に沈め、密閉容器に付けられた水溶液圧入用撥水性多孔質膜から淡水あるいは低濃度電解質水溶液を圧入した状態で水溶液を電気分解して水素を製造する。

【0099】

図31に示す湖面下（海面下）水素製造装置86は、負極電極室52と正極電極室53に挟まれた四角柱型密閉容器87を備える。四角柱型密閉容器87は、その4つの側面の内2つの側面（正負極電極室52、53と接する側面）がそれぞれ撥水性多孔質11からなし、その少なくとも1つの他の側面が撥水性多孔質膜（淡水浸透用）27からなる。四角柱型密閉容器87内には約3規定の硫酸や4規定の苛性ソーダ水溶液を電離増強のため入れて置き、四角柱型密閉容器87の淡水浸透用撥水性多孔質膜27に外部から浸入させた淡水88または低濃度電解質水溶液を正負極電極室で電気分解して水素と酸素を製造するもので、ここで用いる酸やアルカリを電離触媒と称する。ただし図28（A）の撥水性多孔質フッ素樹脂膜（細孔径33 μ m）の塩化ナトリウム水溶液における耐水圧は水で430mmHgに対し10%の塩化ナトリウム水溶液で330mmHgと、100mmHgの圧力差がある。そこで、撥水性多孔質フッ素樹脂膜（電極隔離膜）11の細孔径を撥水性多孔質膜（淡水浸透用）27の細孔径よりも小さい孔径を選択し、あるいは撥水性多孔質フッ素樹脂膜（電極隔離膜）11を親水性処理して、塩濃度に起因する撥水性多孔質フッ素樹脂膜（電極隔離膜）11の耐水圧と淡水に起因する撥水性多孔質膜（淡水浸透用）27の耐水圧を同値または近値にしてあるのが本発明の特徴である。ここで水素製造装置86を湖以外の海や温泉水にも適用できる。本発明の装置構造では正負極電極室の生成ガスを水面上で回収するため、水面上で吸引することができる。このため、正負極電極室の気体圧を真空ポンプで吸引すれば、水素製造装置87を水頭位置まで降下させる必要は無い。また、正負極電極室52、53の気体圧が撥水性多孔質膜（淡水浸透用）27に進入する淡水や希電解質水圧より低いので、硫酸が密閉容器の撥水性多孔質膜（淡水浸透用）88から外部の淡水に流失することも無い。さらに、正負極電極室の気体を真空ポンプで吸引し、正負極電極室のガス圧を制御できるため、撥水性多孔質フッ素樹脂膜（電極隔離膜）11、27は同じもので良い。さらに、撥水性多孔質膜（淡水浸透用）27にかかる密閉容器外の水圧を高くし、電極室側のガス圧を低く設定して、圧力差を持たせることが必要である。さらに、ガス生成側の圧力を一定値以下に保つためには、製造ガス取り出し口の前に、圧力調整弁93を備え、気体透過電極室52、53で生成するガスの圧力で調整するのが最も簡単である。このような構造の湖面下水素製造装置86を用いれば、四角柱密閉容器87内に1～5規定の硫酸あるいは1～10規定の苛性ソーダを入れておき、外部から水素と酸素の生成量に相当する淡水88を供給して電気分解することにより、連続して水素と酸素を製造することができる。本発明ではこの硫酸や苛性ソーダを電離触媒と命名する。この実験では正負極電極室間に10～100mmの幅の四角柱型密閉容器87を配置し、負極電極室52の電極材は断面図に示すようにステンレス繊維81（日本精線株式会社ナスロン（登録商標）「ウェブ」）を用い、正極にはカーボクロス（炭素繊維）82を封入した。四角柱型密閉容器87の中には2.5規定の硫酸と2.5規定の苛性ソーダを封入した場合の2回に分け、水素製造装置86を深さ3mのプールに沈め、負極電極室52および正極電極室53のガス圧を夫々200～400mmHgに保持できるように圧力調整弁93を介して真空排気を行いながら、水素の生成効率を測定した。高濃度電解質水溶液79に入れる硫酸の導電率は0.8S/cmであった。比較のため2.5規定の苛性ソーダの導電率は0.3S/cmであった。そこで水素製造装置86の両電極間に1.5Vを与えたところ、高濃度電解質水溶液が硫酸の場合には水素1m³、酸素0.5m³当たりの所要電力は2.3kWh、苛性ソーダでは5.2kWhであった。

【0100】

図32は水道圧利用簡易水素製造装置構造図である。原理を図11（B）に示すように、撥水性多孔質膜からなる密閉容器を大型密閉容器の中に挿入し、水道の水圧を撥水性多孔質膜の耐水圧以上で加圧と水道水の供給を行いながら連続して水素を製造する。

【0101】

図 3 2 に示す水道圧利用簡易水素製造装置 8 9 は撥水性多孔質膜からなる密閉容器 1 を大型密閉容器 2 9 の中に挿入し、水道 2 8 の水圧を撥水性多孔質膜（淡水浸透用）2 7 の耐水圧以上で加圧すると同時に淡水（水道水）8 8 を撥水性多孔質膜（淡水浸透用）2 7 を介して、約 3 N（約（8 %）の硫酸水溶液を維持するように圧入し、同時に正負極電極室 3, 4（気体透過電極室 5 2, 5 3）で電気分解を行い、負極電極室 3 の生成ガス回収ホース 1 2 から水素を、正極電極室 4 の生成ガス回収ホース 1 2 から酸素を回収する。このガス回収に当たって、淡水（水道水）8 8 の圧力調整することと、ガス生成側の圧力を一定値以下に保つために、製造ガス取り出し口の前に、圧力調整弁 9 3 を備え、気体透過電極室 5 2, 5 3 で生成するガスの圧力を調整する制御機構が備えられている。とくに硫酸濃度 2 ~ 5 規定が最も導電率が高いため、この濃度を維持するように水道の蛇口で淡水の圧入圧力を調整し、水素と酸素の発生のバランスをとる真空排気とコンプレッサーによるポンペへの圧入装置を付随している。

10

【0102】

図 3 3 は塩化ナトリウム水溶液から苛性ソーダと塩素を直接製造する装置を示す。原理を図 1 2（A）,（B）に示すように、正負極電極室にそれぞれ接する、密閉容器を構成する撥水性多孔質膜の耐水圧に等しい圧力を塩化ナトリウム水溶液に印加した状態で電気分解を行い負極電極室内で苛性ソーダを製造する。撥水性多孔質膜には耐水圧に等しい圧力が塩化ナトリウム水溶液を介して印加される。

【0103】

図 3 3 に示す塩化ナトリウム水溶液から苛性ソーダと塩素を直接製造する装置 9 0 は、中央に、離間配置された 2 つの撥水性多孔質膜 1 1 により画定された密閉容器 1 を備える。密閉容器 1 の一方の側に設けられた負極電極室 3 は水が充填される電極室 4 0 を構成し、炭素またはニッケルなどからなる負電極板 3 6 が配置されている。密閉容器 1 の他方の側に設けられた正極電極室 4 は気体透過性の電極室 4 1 を構成し、空隙を有する電極材が配置されている。そして、密閉容器 1 内に濃度 2 6 重量 % の塩化ナトリウム水溶液 3 2 を満たす。塩化ナトリウムの溶解度は雰囲気温度に殆ど左右されないが、生成する苛性ソーダは雰囲気温度に左右される。図 1 8 に示すように苛性ソーダの溶解度は 4 0 °C で 5 6 %、8 0 °C で 7 4 % と高温ほど溶解度が上がるため、高濃度の苛性ソーダ 3 1 を製造するために電極室 4 0 に熱水を注入するか電極室 4 0 をヒータ加熱することが望ましい。本実験では簡便な方法として、負極電極室 3 の水供給口 3 4 から 1 0 0 °C 以下の熱水を注入した。ここで、一つの工夫は、電気分解開始時は負極電極室 3 の水に予め希苛性ソーダ 3 1 を添加することにより電気分解効率が上がることである。そこで塩化ナトリウム水溶液 3 2 の濃度を常時 2 6 % に維持しながら圧力印加具 6 で撥水性多孔質膜 1 1 を耐水圧に等しい圧力で加圧して、負極室 4 0 に苛性ソーダ 3 1 を生成させ、負極生成物回収口 3 5 から濃縮苛性ソーダを回収し、最上部に取り付けた生成ガス回収ホース 1 2 で水素ガスを回収する。また正極電極室 4 の最上部に取り付けた生成ガス回収ホース 1 2 で塩素ガスを回収する。この塩素ガス生成側の圧力を一定値以下に保つために、製造ガス取り出し口の前に、圧力調整弁 9 3 を備え、苛性ソーダ生成室 3 1 のガス圧が 1 気圧以上にならないように調整している。両電極間に 4 V の電圧をかけ、電流密度を 2 0 A に設定したところ、苛性ソーダの生成量は 1 k g 当たり 3 k W h であった。

20

30

40

【0104】

図 3 4 は塩化ナトリウム水溶液から苛性ソーダと塩酸を直接製造する装置を示す。原理を図 1 2（B）に示すように、正負極電極室にそれぞれ接する、密閉容器を構成する撥水性多孔質膜の耐水圧に等しい圧力を塩化ナトリウム水溶液に印加した状態で電気分解を行い負極電極室内で苛性ソーダを製造する。撥水性多孔質膜には耐水圧に等しい圧力が塩化ナトリウム水溶液を介して印加される。

【0105】

図 3 4 に示す塩化ナトリウム水溶液から苛性ソーダと塩素を直接製造する装置 9 1 は、中央に、離間配置された 2 つの撥水性多孔質膜 1 1 により画定された密閉容器 1 を備える。密閉容器 1 の一方の側に設けられた負極電極室 3 は水が充填される電極室 4 0 を構成し、

50

炭素またはニッケルなどからなる負電極板 36 が配置されている。密閉容器 1 の他方の側に設けられた正極電極室 4 も水が充填される電極室 40 を構成し、炭素からなる正電極板 38 が配置されている。そして密閉容器 1 内に濃度 26 重量%の塩化ナトリウム水溶液 32 を満たし、正極電極室 4 の水供給口 34 から水を、負極電極室 3 の水供給口 34 から 100℃以下の熱水を注入する。さらに電気分解開始時は、負極電極室内 3 の水に予め苛性ソーダ水溶液 31 を、正極電極室 4 の水に予め塩酸を夫々添加することにより電気分解効率が上がる。塩化ナトリウム水溶液の濃度を常時 26 %に維持しながら、塩化ナトリウム水溶液を介して圧力印加具 6 で撥水性多孔質膜 11 を耐水圧に等しい圧力で加圧して、負極室 40 に苛性ソーダ 31 を生成させ、負極生成物回収口 35 から濃縮苛性ソーダを回収し、最上部に取り付けた生成ガス回収ホース 12 で水素ガスを回収する。また正極電極室 40 の正極生成物回収口（濃酸取り出し口）42 から濃縮塩酸を回収し、最上部に取り付けた生成ガス回収ホース 12 で酸素ガスを回収する。負極電極室 3 の電極室 40 では苛性ソーダ 31 が製造され、電極室 41 では塩酸 33 が製造され、これらは共に電気伝導率が高いので撥水性多孔質膜 11 で隔離された密閉容器 1 内の電解質水溶液 14 である塩化ナトリウム水溶液 32 は、耐水圧での電解質水溶液の加圧で、効率良く電気分解される。

10

20

30

40

50

【0106】

図 35 は卑金属塩化物水溶液から卑金属元素を直接製造する装置を示す。原理を図 13 (A) に示すように、密閉容器の負極側に撥水性多孔質膜からなる隔離膜を介して炭素製空隙電極を接触させ、その背面を油で満たし、油より比重が軽い卑金属 (Li, K, Na) を上部から、油 23 より比重が重い卑金属 (Mg, Ca, Ba, Sr, Al) は最下部から回収される。

【0107】

図 35 に示す卑金属元素製造装置 92 は、撥水性多孔質膜 11 により画定された密閉容器 1 内に製造を所望する卑金属元素に対応した塩化物として、例えば、NaCl、KCl、LiCl、MgCl₂、CaCl₂、BaCl₂、SrCl₂、AlCl₃などの水溶液を 1 種類選択して収容する。図 19 に示すように、卑金属塩化物は温度依存性が無い NaCl 以外は、溶液温度が高くなるにつれて溶解度は上昇する傾向にある。例えば密閉容器 1 内の卑金属塩化物水溶液 32 の液温を内部ヒータで加温して 60℃にすれば、NaCl は 27%、KCl は 31%、LiCl は 50%、MgCl₂ は 38%、CaCl₂ は 58%、BaCl₂ は 32%、SrCl₂ は 47%、AlCl₃ は 32%である。これらの結果から卑金属塩化物水溶液 32 の液温を 25～80℃に上げ飽和溶解度まで濃度を上げた状態で耐水圧まで加圧して電気分解を開始すると良い。図 35 に示す卑金属元素製造装置 92 の負極電極室 3 は油が充填される電極室 16 を構成し、電極には炭素繊維からなる網状負電極 43 を用い、油 23 として比重 0.8 の軽油を用いる。他方、正極電極室 4 は気体透過性電極室 41 を構成し、炭素繊維からなる正電極 37 を用い、正極電極室 4 からは生成ガス回収ホース 12 により塩素ガスを回収する。卑金属塩化物水溶液 32 として LiCl を用いた場合、溶解度は 80℃で 53%であり、かつ Li の融点が 179℃、比重 0.54 (図 16) であるから、約 50%の LiCl を 80℃で電解し、負極電極室 3 の軽油 23 の最上部に金属 Li が浮遊し、負極電極室 3 の最上部に備えた負極生成物回収口 35 より回収する。他方、正極電極室の最上部の生成ガス回収ホース 12 で塩素ガスを回収する。この塩素ガス生成側の圧力を一定値以下に保つために、製造ガス取り出し口の前に圧力調整弁 93 を備えている。予備実験で、28%に濃縮した塩化ナトリウム水溶液を 25℃で正負電極間に 4～5 V、電流密度は 10 A、1 時間通電し、約油充填電極室 16 の中に満たした軽油の中に 8 g の金属ナトリウムを析出した。

【0108】

図 36 は卑金属塩化物水溶液から卑金属元素と塩酸を直接製造する装置構造図である。原理を図 13 (A), (B) に示すように、密閉容器の負極側に撥水性多孔質膜からなる隔離膜を介して炭素製空隙電極を接触させ、その背面を油で満たし、油より比重が軽い卑金属 (Li, K, Na) を上部から、油 23 より比重が重い卑金属 (Mg, Ca, Ba, Sr, Al) は最下部から回収される。負極生成物の生成法は上に述べた。一方正極で作る

塩酸は、図 3 6 の卑金属元素と塩酸を直接製造する装置 9 5 の正極電極室 4 には水充填電極室 4 0 を採用し、負イオンと水との反応を行うために、水供給口 3 4 から給水した水に予め希塩酸水溶液を添加した後、撥水性多孔質膜 1 1 を介して網状負電極板 4 3 と正電極板 3 8 との間で電気分解を行い、イオン反応 ($2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2$) を行う。ここで生成した酸 (塩酸) 3 3 は濃酸 (塩酸) 取り出し口 4 2 から回収し、酸素は生成ガス回収管 1 2 から回収する構造の装置である。

【0109】

図 3 7 は卑金属塩化物水溶液から仮想負電極を利用した卑金属製造装置構造図である。原理を図 1 4 (B) に示すように、周期表第 1, 2 族元素からなる卑金属塩水溶液面と油面との境界面を仮想負電極面として、卑金属塩水溶液を電気分解して、負極析出物を油層内で回収させるものである。油と電解質水溶液の境界面を仮想電極とすることは容易に考えられる。しかし、この仮想電極が負極でなければ負極生成物は発生しない。そこで仮想電極を負極にする方法を図 3 7 (B) の等価回路「村原サーキット」および図 3 7 (A) の仮想負電極を利用した卑金属製造装置に示すように、圧力印加具 6 で耐水圧の電解質水溶液 1 4 を ON / OFF される撥水性多孔質膜 1 1 が図 3 7 (B) の等価回路に描かれたスイッチが (S)、電解質水溶液 1 4 が (R)、油充填電極室 1 6 内の油 2 3 が (C2)、電圧が (E)、外部に据え置きした大容量キャパシタが (C1) である。まず大容量キャパシタが (C1) に電圧 (E) を与えた後、耐水圧の圧力が加えられると、両電極室面のスイッチ (S) が ON され、C1 に蓄えられた電荷は C1, C2 の直列キャパシタとして仮想電極面 1 9 が負極として働き、R に電位がかかり、電気分解が行われ、仮想負極電極面 1 9 で、油より比重が軽い卑金属 (Li, K, Na) が上部から、油 2 3 より比重が重い卑金属 (Mg, Ca, Ba, Sr, Al) は最下部から回収される。同時に正極電極室 4 の気体透過電極室 4 1 の最上部の生成ガス回収ホース 1 2 で塩素ガスを回収する。この塩素ガス生成側の圧力を一定値以下に保つために、製造ガス取り出し口の前に圧力調整弁 9 3 を備えた仮想負電極を利用した卑金属製造装置ある。

【0110】

図 3 8 は水素化卑金属製造装置を示す。一般に水素化ナトリウムは苛性ソーダの熔融塩電気分解により製造した金属ナトリウムを高温で水素と化合させて製造する。この金属ナトリウムの製造費が高価である。図 1 5 に関して記載したように、苛性ソーダの融点は 318°C と著しく低い。このため苛性ソーダを入れた容器を 318°C 以上で加熱するとイオン化された状態の熔融塩ができる。図 3 8 の水素化金属製造装置 9 7 に示すように、苛性ソーダ熔融塩 ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$) の中に水素のプラスイオン (H^+) と水素のマイナスイオン (H^-) 5 0 を反応させると、 $\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{NaH} + \text{H}_2\text{O}$ となる。そこで苛性ソーダ熔融塩 4 6 の中で水素のマイナスイオン (H^-) 5 0 を生成させるために、気体透過電極室 4 1 構造の多孔質炭素負極兼隔離膜 4 4 に、水素ガスを圧入口 4 7 からから圧入し、この多孔質炭素負極兼隔離膜 4 4 からなる負電極 4 4 と正電極板 3 8 との間に苛性ソーダ熔融塩 4 6 を挟み、かつ両電極間に水素マイナスイオン 5 0 の生成電位を与えると、苛性ソーダ熔融塩中のナトリウムイオン (Na^+) と反応して水素化ナトリウム (NaH) 4 9 を、熱反応によらないイオン反応だけで製造できる。さらに水素化ナトリウム (NaH) 4 9 の比重が苛性ソーダ熔融塩 4 6 の比重より軽く、しかも融点が苛性ソーダ 4 6 の融点より著しく高いので、固形物として浮遊し、回収が容易な装置である。

【0111】

図 3 9 は封筒型密閉容器内への電解質水溶液抑留装置を示す。封筒型密閉容器 5 5 は撥水性多孔質 1 1 のシートを 2 枚重ね合わせ、四方を 350°C 内外で熱融着して製作する。この封筒型密閉容器 5 5 は電池の電解質水溶液貯留容器としての用途が非常に多い。そこで、この封筒型密閉容器 5 5 に電解質水溶液 1 4, 1 0 2 を抑留するのが電解質水溶液抑留装置 9 8 である。封筒型密閉容器 5 5 の両面には図 3 9 (A), (B) に示すように、撥水性多孔質フッ素樹脂膜 1 0 0 および撥水性多孔質フッ素樹脂膜 1 0 1 を有している。これら撥水性多孔質フッ素樹脂膜 1 0 0, 1 0 1 の耐水圧は図 2 8 に示すように電解質水溶液の塩濃度により異なる。ここで図 3 9 (B) に示すように、圧力印加具 6 で加圧する

抑留用電解質水溶液 102 の水圧を (WP102)、封筒型密閉容器 55 内の電解質水溶液の水圧を (WP55) とし、抑留用電解質水溶液 102 側の撥水性多孔質フッ素樹脂膜 100 の耐水圧を (WP100)、吸引口 99 側の撥水性多孔質フッ素樹脂膜 101 の耐水圧を (WP101)、吸引口 99 の空気圧を (P99) とすると、抑留用電解質水溶液 102 を撥水性多孔質フッ素樹脂膜 100 の細孔を通過させて封筒型密閉容器 55 内部に封入する条件は、 $WP102 \geq WP55 + WP100$ であり、封筒型密閉容器 55 内の電解質水溶液を抑留させるための吸引口 99 で吸引する負圧条件は $WP101 \geq P99 \geq -WP101$ である。ここで 2 面に用いる撥水性多孔質フッ素樹脂膜 100, 101 を同一材質とすれば、 $WP100 = WP101$ である。したがって、先ず図 39 (B) に示す電解質水溶液抑留装置 98 の吸引口 99 側で、撥水性多孔質フッ素樹脂膜 101 の耐水圧 ($-WP101$) 以上の負圧を維持した状態で、圧力印加具 6 により抑留用電解質水溶液 102 の加圧を開始し、同時に吸引口 99 の圧力を ($+WP101$) に変換して、封筒型密閉容器 55 に抑留用電解質水溶液 102 を封入する装置である。

10

【0112】

図 40 は電解質水溶液加圧型二次電池を示す。図 40 (A) に示す電解質加圧型二次電池 103 の構造は、撥水性多孔質フッ素樹脂膜 11 を電極との隔離膜に用いた封筒型密閉容器 55 に電解質水溶液 14 を封入し、負極電極室 52 と正極電極室 53 とで挟み込み、錘 104 で加重をすると、図 40 (A), (B) のように電位 (V) が現れる。ここで錘 104 を除くと電位 (V) は 0 V になる。本実施例では負極電極室 52 の負電極板 36 にアルミ板を、正極電極室 53 の正電極板 38 は $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $MgCl_2$ などの金属塩化物膜 63 を用いている。先ず一次電池の予備実験として、内部に濃度 10% の塩化ナトリウム水溶液を封入した封筒型密閉容器 55 の両面を、マグネシウム板からなる負電極と電極面に塩化膜を形成させた亜鉛板からなる正電極とで挟み、細孔径 $33 \mu m$ の撥水性多孔質フッ素樹脂膜 11 に図 28 に示す耐水圧 $330 mmHg$ に匹敵する錘 104 で加圧すると、3.5 V の起電力が得られ、錘 104 を取り除くと電圧値は 0 V を示す。次に二次電池の予備実験として、内部に濃度 25% の塩化アルミニウム水溶液を封入した封筒型密閉容器 55 を用意し、その両面を共にアルミニウム電極板で挟み、撥水性多孔質フッ素樹脂膜 11 の耐水圧に匹敵する錘 104 で加重した状態で、10 アンペアの直流充電を 60 分行った。この時点で錘 104 を取り除き、充電を終えた。この時点での封筒型密閉容器 55 内部の塩化アルミニウム水溶液の濃度は 23% であり、原理的には 10% まで充電可能である。ここで錘 104 を取り除いたまま放置して、1 ヶ月後、電解質加圧型二次電池 103 の上を再度錘 104 で加圧すると、3.5 V の起電力を示し、錘 104 を取り除くと電圧値は 0 V を示した。この錘 104 の付加と解除を繰り返しても、封筒型密閉容器 55 内部の塩化アルミニウム水溶液の濃度の変化は無く、内部で自己放電が起こらないことが実証できた。

20

30

【0113】

図 41 は積層型苛性ソーダ二次電池を示す。図 21 で示したように、電解質に苛性ソーダ水溶液を、正電極には空気を、負電極には炭素繊維を用い、充電時には炭素の空隙にナトリウムを析出させる。図 41 (A) の断面図に示す積層型苛性ソーダ二次電池 106 は封筒型密閉容器 55 を負極電極室 52 と正極電極室 53 で挟む構造であり、封筒型密閉容器 55 は両面が撥水性多孔質フッ素樹脂 11 で作られた袋であり、内部に封入された電解質水溶液 14 は 1~8 規定の苛性ソーダ、負極電極室 52, 57 は Na の板状電極あるいは炭素製空隙電極板内部や表面の空隙に Na を吸着させ、かつ負電極の周囲を樹脂フィルム 61 で包囲するか、あるいは負電極内部に油 22 を含ませた状態とした負極電極室である。一方、正極電極室 53 の酸素電極は炭素製該空隙板電極 (活性炭) 58 に空気を吸着させ、かつ撥水性多孔質膜 11 と炭素製空隙板電極 (活性炭) 58 との間に充電用補助正電極 (網状電極) 56 を配置して炭素製空隙板電極 (活性炭) 58 の発熱を無くし、電力は炭素製空隙板電極 (活性炭) 58 の背面に集電極板 64 を備えている。この電池の概観は図 41 (B) に示すように、積層型苛性ソーダ二次電池 106 の周囲を樹脂フィルム 61 で包囲して外界と遮蔽し、封筒型密閉容器 55 内の電解質水溶液 14 を錘 104 で加圧し

40

50

た状態で充電を行い、充電を完了させた時点で電解質水溶液 14 の加圧を解除して蓄電状態を維持し、放電時には電解質水溶液 14 を加圧して放電を開始させる二次電池である。苛性ソーダ水溶液は図 18 に示すように水との溶解度が高く、室温で 50 % である。先ず撥水性多孔質フッ素樹脂膜 11 からなる封筒型密閉容器 55 の内部に 50 % の苛性ソーダ水溶液を封入し、負極電極室 52, 57 は周囲を樹脂フィルム 61 で包囲し、かつ油を含芯させた炭素製空隙電極からなる外気遮蔽型負極電極室 57 であり、正極は周囲を樹脂フィルム 61 で包囲し、かつ空気が出入りする空気取り入れ口 105 が備えられた活性炭による炭素製該空隙板電極 58 であり、かつ撥水性多孔質膜 11 と活性炭による炭素製該空隙板電極 58 との間に網状の充電用補助正電極 56 を備えた正極電極室 53 であり、これら該外気遮蔽型負極電極室 57 と該正極電極室 53 は、撥水性多孔質フッ素樹脂膜 11 からなる封筒型密閉容器 55 に挟まれている構造を有している。ここで先ず予備実験として苛性ソーダ電池 106 上部に撥水性多孔質フッ素樹脂膜 11 の耐水圧に匹敵する錘 104 で加圧し、この状態で充電用補助正電極 56 と外気遮蔽型負極電極室 57 内の炭素製該空隙板電極との間に 10 A で 60 分の充電を行った後、錘 104 を取り除き、充電を終えた。この時点での封筒型密閉容器 55 内部の苛性ソーダ水溶液の濃度は 43 % であり、原理的には 10 % まで充電可能である。ここで外気遮蔽型負極電極室 57 内の炭素製該空隙板電極と銅板からなる集電極板 64 との間に電氣的負荷をかけ、再度錘 104 で加重すると、放電が始まり起電力は 3 V であった。ここで錘 104 を取り除いたまま放置して、1 ヶ月後、再度錘 104 で加圧すると、3 V の起電力を示し、錘 104 を取り除くと電圧値は 0 V を示した。この錘 104 の付加と解除を繰り返しても、封筒型密閉容器 55 内部の苛性ソーダ水溶液の濃度の変化は無く、内部で自己放電が起こらないことが実証できた。

10

20

【0114】

図 42 はレドックスキャパシタの構造を示す。動作原理を図 27 で示したように、正負両電極に金属板表面に予め極薄い酸化皮膜を形成させた強誘電体キャパシタを配置するもので、構造的には正極も負極も同じである。レドックスキャパシタ 107 を電気回路で説明すると、図 42 (B) に示す等価回路の C1 が負極電極室 52 であり、図 42 (A) の断面説明図に示すようにレドックスキャパシタ用金属板 108 の表面に極く薄いレドックスキャパシタ用酸化皮膜 109 を形成させ、強誘電体キャパシタを形成させる。ただし、正極電極室 53 も負極電極室 52 も同一構造で材料も同じである。これら正負一対の電極室 52, 53 に撥水性多孔質膜 11 を介して挟まれているのが封筒型密閉容器 55 である。この撥水性多孔質膜 11 の等価回路が 42 (B) の低誘電率キャパシタ (C2) とスイッチ (S) である。とくに本発明では封筒型密閉容器 55 の内部は炭素繊維や金属繊維などからなる含空隙導電材料 78 が充填され、さらにその空隙を電気化学キャパシタ用電解質水溶液 (希硫酸) 79 が含浸している。ここで圧力印加具 6 により耐水圧に等しい水圧をかけると撥水性多孔質膜 11 の細孔に希硫酸 79 が浸入して電気回路的にはスイッチ (S) が ON になり、正極室と負極室は封筒型密閉容器 55 の内部の炭素繊維や金属繊維などからなる含空隙導電体 78 で短絡され、2 個の高誘電率キャパシタ (C1) が直列の状態で充放電が行われ、電解質水溶液 14 の加圧が解除されると 2 個の低誘電率キャパシタ (C2) と 2 個の高誘電率キャパシタ (C1) が直列となり蓄電を保つ。電解質水溶液 14 が未加圧の時は撥水性多孔質膜 11 の細孔に電解質水溶液 14 が浸入しないため低誘電率キャパシタ (C2) であるが、電解質水溶液 14 が加圧されれば撥水性多孔質膜 11 の細孔に電解質水溶液が浸入して電気回路的にはスイッチ (S) が ON になり、正極室と負極室は撥水性多孔質膜製密閉容器 (封筒型) 55 を介して短絡されて、2 個の高誘電率キャパシタ (C1) が直列の状態で充放電が行われ、電解質水溶液 14 の加圧が解除されると 2 個の低誘電率キャパシタ (C2) と 2 個の高誘電率キャパシタ (C1) が直列となり蓄電を保つ。ここではレドックスキャパシタ用金属板 108 にアルミニウム (Al)、レドックスキャパシタ用金属酸化皮膜 109 に酸化アルミニウム (Al₂O₃) を用いたレドックスキャパシタ装置である。

30

40

【0115】

図 43 は海水や塩湖水または温泉水あるいは工業排水などの混合塩水溶液から第 1 族元素

50

のNa, K, Liや第2族元素のMg, Ca, Sr, Baなどの卑金属元素を選択回収する方法であり、塩濃度が高い方が回収効率が高い。このため先ず最初に行うのは、熱や逆浸透膜法で脱水を行った後、あるいは海水を電気分解して水素を製造した後の廃液（濃縮塩水）を電気分解する。ただし、図19に示したように、卑金属塩化物の溶解度は元素により大きく異なり、溶液温度を高くすると溶解度が上がる傾向がある。例えば80℃ではZnCl₂は84.4%、CaCl₂で60%、LiClで53%、KClで34%、NaClで28%である。析出させる元素は溶解度が高いほうが望ましいが、実際には溶質の分解電圧が低い元素から始める必要がある。そこで先ず水の電気分解1.4V以上、MgSO₄:1.62V、CaSO₄:1.904V、MgCl₂:3.952V、NaCl:4.11V、CaCl₂:4.23V、SrCl₂:4.286V、BaCl₂:4.316V、KCl:4.317V、LiCl:4.441Vの順に印加電圧を高くし、夫々の元素が析出した後の廃液を次の析出装置に移送する方法で、複数卑金属元素塩から単元素を選択回収する装置である。

10

【0116】

図44は苛性ソーダ燃料サイクル模式図である。この燃料サイクルを洋上で実施しようとするのが本発明である。エネルギー資源、材料資源、海は資源の宝庫である。本願発明者が非特許文献3および4で述べているように、地球全体の70.8%は海洋であり、海水の3.5%は塩であり、海水1リットル中に2.18gのNaClが含まれている。このナトリウム(Na)こそが次世代の化石燃料や原子力燃料に替わるエネルギー源である。ナトリウムから作る水素燃料はCO₂も放射能も出さないクリーンエネルギー源で、しかも枯渇の心配も無く、これまでの資源生産国の覇権主義や政情にも影響されないため、資源戦争が無い平和な世界を創ることができる。産業は消費地立地よりも原料立地のほうが望ましい。しかも原料を加工するための電力も原料採取地に隣接していることが望ましい。そこで洋上に洋上工場110を浮かべ、真下の海水を原料として使い、その処理の電力は洋上風力発電や太陽光発電、あるいは、特許文献19, 20で本願発明者が開示している浮力重力発電装置113を海底と海面の間を往復させて風力の約1000倍の発電量が得られる浮力重力発電などの自然エネルギーを用い、図31に示す水素製造装置86を海面下の水圧を利用して水素を製造し、図33あるいは図34に示す苛性ソーダ製造装置90, 91で苛性ソーダおよび塩酸または塩素を製造する。電力は自然エネルギー発電のほか、臨海火力発電所や原子力発電所などの余剰電力や深夜電力を使って臨海工場111においても水素や苛性ソーダが作られる。この苛性ソーダは図16で示すように融点が318℃と低いため、水素化卑金属製造装置97でヒータ加熱された苛性ソーダ溶融に正負電極を備え、かつ水素ガスに逆電圧を与え、生成された水素の負イオンとナトリウムの正でイオンとを反応させて水素化ナトリウム49を製造する。しかも、水素化ナトリウムをイオン反応で製造するため電力消費が少なく、しかも図16に示すように水素化ナトリウムの比重は0.92と苛性ソーダ溶融塩の比重の2.13より小さく、かつ水素化ナトリウムの融点は800℃と苛性ソーダの融点318℃より高いため水素化ナトリウムを上滓として浮上させて簡単に比重選別できる。ここで製造した水素化ナトリウム49を水素発生装置112に挿入して水を注ぐと金属ナトリウムによる加水分解反応よりも2倍の水素を生成する。ここで製造した水素は火力発電所や水素ステーションにパイプラインで送られる。一方水素発生装置112でできた廃棄物（副産物）の苛性ソーダ31は水素化卑金属製造装置97の原料として使われ、再度水素化ナトリウム49が作られる。これは正に核燃料サイクルではなく苛性ソーダ燃料サイクルに他ならない。一方苛性ソーダ製造装置90, 91で作られた苛性ソーダの一部は図41で示した積層型苛性ソーダ電池として車載バッテリーや電力貯蔵用バッテリーとして使われる。また水素化ナトリウムを油に浸し水素発生装置112の小型装置を車載すれば、水素ポンペを積載しない水素自動車ができるなど、化石燃料に頼らない水素社会を構築するための苛性ソーダ燃料サイクルシステムである。

20

30

40

【0117】

図45は加水分解反応制御装置の模式図である。加水分解反応制御装置114の内部には

50

薬品 116 が収容された撥水性多孔質フッ素樹脂密閉袋 115 が入れられ、撥水性多孔質フッ素樹脂密閉袋 115 の外部から水 88 を内部に浸入させて加水分解による気体発生、熱発生、吸熱あるいは溶解反応に使うことができる。本発明で最も顕著な現象は第 1 族元素である Na, K, Li で、撥水性多孔質フッ素樹脂密閉袋 115 の中にこれらの薬品 116 を挿入し、耐水圧以上の差圧で水を浸入させると水素を発生する。ただしフッ素樹脂はこれら第 1 族元素で腐食され、劣化が起こる。これを防止し、安全に加水分解反応を起こさせるためには、撥水性多孔質フッ素樹脂密閉袋 115 の中に軽油などの油類を第 1 族元素と共に挿入しておけば、フッ素樹脂は水の中では親油性を呈し、撥水性多孔質フッ素樹脂密閉袋 115 の内側では Na, K, Li などがフッ素樹脂と直接触れないので劣化の心配は無い。例えば、薬品 116 として重曹とクエン酸 (1:1) を挿入すると二酸化炭素 (CO₂) を発生するので、特許文献 19, 20 で本願発明者が開示している浮力重力発電装置 113 (図 44) の浮力用ガスとして用いれば、水深 1300m より浅い場合の浮力を得るためのガス源として利用できる。酸化カルシウム (CaO) とアルミニウム (Al) を薬品 116 として挿入しておけば、 $2CaO + 2Al + 4H_2O \rightarrow 2Ca(OH)_2 + 2Al + 2H_2O + 63.3kJ/mol \rightarrow 2CaO + Al_2O_3 + H_2 + 390.1kJ/mol$ のように高温と水素が同時に得られるため、これらの薬品の重さを深海底へ潜水艇が沈降するときの錘として用い、深海底の海水を水源として用いて水素を発生させ、かつ同時に発生した熱でさらに気体の体積を大きくして、潜水艇の浮力気体として用いることができる。この熱でドライアイス (1300m よりも深い深海底で昇華させ浮力剤としても使える。尿素 ((NH₂)₂CO) を薬品 116 として挿入しておけば、 $(NH_2)_2CO + H_2O \rightarrow 2NH_3 + CO_2$ としてアンモニアと二酸化炭素が得られる。カーバイド (CaC₂) を使えば $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$ のようにアセチレンガスを作ることができる。薬品 116 として非電解質の砂糖、調味料、栄養剤あるいは医療薬などを挿入して水 88 と溶解反応を起こさせることもできる。

10

20

30

40

50

【0118】

図 46 は水耕栽培の水分や栄養分補給装置の模式図である。栄養分補給装置 121 は植物工場や野菜工場野菜や果樹などの植物 119 に水圧で制御した水と栄養を間欠的に与える装置で、薬品散布ジョウロ (撥水性多孔質樹脂製の袋やチューブ) 120 が水溶液補給用パイプ (ホース) 118 で連結され、植物工場の制御室 122 で肥料分や水分などの補給用栄養分 121 を必要に応じ連続または間欠的に圧力印加具 6 により所望の箇所に配送し、植物の根部に水分と栄養分 (肥料) を効率よく与え、水の与え過ぎによる根腐れや栄養過多を抑えることができる。

【0119】

図 47 は内視鏡型医療装置の概略図である。図 47 (A) に示すように臓器内部にカテーテル 123 を挿入し、臓器内に挿入したカプセル内部を圧力印加具 6 で、吸引 (陰圧) または加圧 (陽圧) を行い、患部に薬や栄養剤水溶液を移送または患部を加熱することができる。患部に薬や栄養剤を移送するには図 47 (B) に示すように、撥水性多孔質フッ素樹脂密閉袋 115 に栄養剤や薬品 116 を移送してカテーテル 123 を介して溶液加圧 (陽圧) を行い、多撥水性孔質膜の耐水圧 (差圧) 以上の圧力を圧力印加具 6 で加えることにより必要な場所に栄養や薬を効率よく与え、現在の点滴や経管栄養投与のように四六時中与えるのではなく、生活リズムに合わせて高効率の投与ができる。患部治療についても目的とする患部のみに薬物投与ができる。図 47 (C) は癌細胞を死滅させる温熱治療カプセル 125 の模式図である。癌細胞が最も弱いのが 39~43℃ の温度である。風呂の温度に匹敵する比較的低い温度であるが、患部を長時間一定温度で直接加熱することは難しい。そこで予備実験を机上で行った。まず水 88 を封入したカプセル 125 の中に、加水分解発熱剤 124 を封じ込んだ撥水性多孔質フッ素樹脂密閉袋 115 を挿入させ、この撥水性多孔質フッ素樹脂密閉袋 115 内部をカテーテル 123 で耐水圧が得られる差圧分だけ吸引 (陰圧) すればカプセル 125 内部の水 88 が陰圧分だけ撥水性多孔質フッ素樹脂密閉袋 115 の中に浸透し、加水分解発熱剤 124 と反応して発熱し、この熱でカプセル 126 内部水 88 が熱せられ、もし臨床実験ならば癌細胞が宿る患部を直接加温するこ

とができる。この負圧をパルス的に繰り返し、この負圧で加水分解発熱剤 124 に水を供給し、加水分解発熱剤 124 と水 88 の反応で 39～43℃の温度を約 30 分持続させた。ここで用いる加水分解発熱剤 124 の発熱量は CaO で 65 kJ/mol 、 $\text{P}_2\text{O}_3 + \text{ZnCl}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2$ で 18.1 kJ/mol 、 NaOH で 12.6 kJ/mol 、 KOH で 39.5 kJ/mol 、硫酸で 37 kJ/mol 、 CaCl_2 で 97.4 kJ/mol 、 Al_2O_3 で 126 kJ/mol 、 CuSO_4 で 27.5 kJ/mol 、 $\text{CaO} + \text{Al}$ で 390.1 kJ/mol であるのでカプセルへの投入量、到達温度、持続時間などから考慮すると、臨床応用では発熱剤は CaO が適していると考える。

【産業上の利用可能性】

【0120】

10

石油も石炭も可採年数は限られ、しかも二酸化炭素を排出する。核燃料は放射能を出す。これとは対照的に、水素は可採年数が無限で、二酸化炭素も放射能も出さず、クリーンで環境にも優しい燃料である。ところが、水素自身は軽いにも拘らず、水素を貯蔵する容器（ボンベ）や吸蔵合金が重過ぎて運搬には不向きである。そこで、“水素”を“水素の元（ナトリウム）”に変換する。このナトリウムは、海水や岩塩として世界中に広く分布し、枯渇の心配も偏存の心配も無い。ところがその回収には水の除去が不可欠だった。このため熔融塩電気分解以外には回収手段は無かった。本発明により、海水をそのまま電気分解して金属ナトリウムを回収する。苛性ソーダもイオン交換樹脂無しで生産できる。また正負電極を海面下に沈めれば、電位を与えるだけで水素と酸素を製造する。さらに電解質が水溶液であるリチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウムなどの卑金属／空気二次電池や卑金属／ハロゲン二次電池が製造できるため経済効果大である。とくに海水から得られる金属ナトリウムは石油の代替エネルギーとして、枯渇の心配もなく、地域偏存も無い電力を生み出す資源として、また発電効率の高い卑金属水溶液二次電池として、共に我が国の産業へ多大の貢献ができる。

20

【符号の説明】

【0121】

30

- 1…密閉容器
- 2…開放容器
- 3…負極電極室
- 4…正極電極室
- 5…連通管
- 6…圧力印加具（シリンダ）
- 7…スポイトゴム、ピペター
- 8…ラチェット付電動加圧装置
- 9…貯水槽
- 10…位置水頭（h）
- 11…撥液（水）性多孔質膜（隔離膜、）
- 12…生成ガス回収ホース
- 13…アルコール
- 14…電解質水溶液
- 15…溶質（薬品）
- 16…油充填電極室、
- 17…正極板（油槽内）
- 18…中間電極板（油槽内）
- 19…仮想負電極面（油と電解質の界面）
- 20…電荷（電圧）
- 21…電解質内の正極板
- 22…油
- 23…油（比重 1 以下）
- 24…油（比重 1 以上）

40

50

2 5 … 酸（塩化物の場合は塩酸）	
2 6 … 陰極生成物回収口	
2 7 … 撥液水性多孔質膜（淡水浸透用）	
2 8 … 水道（水圧の利用）	
2 9 … 大型密閉容、	
3 0 … 水素製造装置	
3 1 … 卑金属水酸化物（苛性ソーダ）	
3 2 … 卑金属塩化物水溶液（塩化ナトリウム水溶液）	
3 3 … 濃酸（塩酸）	
3 4 … 水供給口	10
3 5 … 負極生成物回収口	
3 6 … 負電極板	
3 7 … 正電極（炭素繊維、炭素粒、多孔質炭素）	
3 8 … 正電極板	
3 9 … 卑金属塩水溶液供給槽	
4 0 … 水充填電極室	
4 1 … 気体透過電極室	
4 2 … 正極生成物回収口（濃酸取り出し口）	
4 3 … 網状負電極（炭素繊維、金属網）	
4 4 … 多孔質炭素負極板兼隔離膜	20
4 5 … 水素ガス	
4 6 … 卑金属水酸化物溶融塩（苛性ソーダ）	
4 7 … 水素ガス圧入口	
4 8 … 溶融塩加熱ヒータ	
4 9 … 水素化卑金属（水素化ナトリウム）	
5 0 … 水素マイナスイオン	
5 1 … 水素化卑金属回収口	
5 2 … 負極電極室（電池用、キャパシタ用）	
5 3 … 正極電極室（電池用、キャパシタ用）	
5 5 … 封筒型密閉容器	30
5 6 … 充電用補助正電極（網状金属）	
5 7 … 外気遮蔽型負極電極室	
5 8 … 炭素製空隙板電極（活性炭）	
5 9 … 金属酸化膜（電池正極用）（ CuO ， AlO_3 ， ZnO_2 ）	
6 0 … 金属板（電池用）（ Cu ， Al ）	
6 1 … 樹脂フィルム	
6 2 … 負電極板（電池用）（ Al ， Mg ， Ca ， Zn ， Ni ， Pb ）	
6 3 … 金属塩化物膜（電池正極用）（ ZnCl_2 ）	
6 4 … 集電極板（電池用）（ Cu ， Al ）	
6 5 … 負極電極板（ Al ， Mg ， Zn ）	40
6 6 … 正極（負極で用いた金属の塩化物）	
6 7 … 活性炭粒または炭素繊維	
6 8 … 臭素液	
6 9 … 沃素粒	
7 0 … グラファイト板	
7 1 … アルミニウム（ Al ）負極電極板	
7 2 … 誘電性溶液（油系、水系）	
7 3 … 板電極（キャパシタ）	
7 4 … 電気二重層電極（キャパシタ）	
7 5 … レドックスキャパシタ電極	50

7 6 …ハイブリッドキャパシタ電極	
7 7 …包囲点線部	
7 8 …含空隙導電材料（金属繊維、炭素繊維、活性炭）	
7 9 …電気化学キャパシタ用電解質水溶液（希硫酸）	
8 0 …希苛性ソーダ（電気化学キャパシタ用電解質水溶液）	
8 1 …ステンレス繊維	
8 2 …炭素繊維	
8 3 …電極間距離（d）	
8 4 …海面下水素製造装置	
8 5 …多段型海面下水素製造装置	10
8 6 …湖面下（海面下）水素製造装置	
8 7 …四角柱型密閉容器	
8 8 …淡水（水）	
8 9 …水道圧利用簡易水素製造装置	
9 0 …塩化ナトリウム水溶液から苛性ソーダと塩素ガスを直接製造する装置	
9 1 …塩化ナトリウム水溶液から苛性ソーダと塩酸を直接製造する装置	
9 2 …卑金属製造装置	
9 3 …1次圧力調整弁（気体透過用電極室）	
9 4 …吸引口（真空ポンプで耐水圧以下まで）	
9 5 …卑金属元素と塩酸を直接製造する装置	20
9 6 …仮想負電極を利用した卑金属製造装置	
9 7 …水素化卑金属製造装置	
9 8 …電解質水溶液抑留装置	
9 9 …吸引口（真空ポンプ）	
1 0 0 …撥水性多孔質膜（1 1 a）	
1 0 1 …撥水性多孔質膜（1 1 b）	
1 0 2 …抑留用電解質水溶液	
1 0 3 …電解質加圧型二次電池	
1 0 4 …錘	
1 0 5 …空気取り入れ口	30
1 0 6 …積層型苛性ソーダ電池	
1 0 7 …レドックスキャパシタ	
1 0 8 …レドックスキャパシタ用金属板	
1 0 9 …レドックスキャパシタ用金属酸化被膜	
1 1 0 …洋上工場	
1 1 1 …臨海工場（臨海発電所）	
1 1 2 …水素発生装置	
1 1 3 …浮力重力発電装置	
1 1 4 …加水分解反応制御装置	
1 1 5 …撥水性多孔質フッ素樹脂密閉袋	40
1 1 6 …薬品	
1 1 7 …気体	
1 1 8 …水溶液補給用パイプ（ホース）	
1 1 9 …植物（野菜、果樹）	
1 2 0 …薬品散布ジョウロ（撥水性多孔質樹脂製袋やチューブ）	
1 2 1 …補給用栄養分（野菜工場）	
1 2 2 …制御室	
1 2 3 …カテーテル（管）	
1 2 4 …発熱剤（CaO）	
1 2 5 …カプセル	50

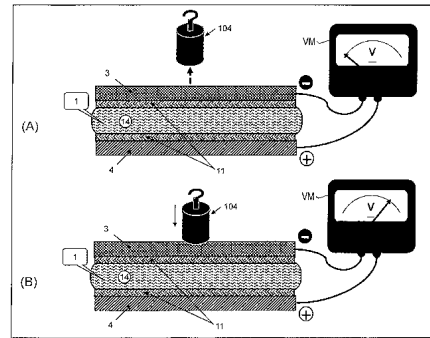
【図面】

【図 1】

陽極	陰極	電位 (V)	O ₂ (空気)	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
電位 (V)	放電容量 [Wh/kg]	放電容量 [Wh/kg]	放電容量 [Wh/kg]	放電容量 [Wh/kg]	放電容量 [Wh/kg]	放電容量 [Wh/kg]	放電容量 [Wh/kg]
H	0.00	1	595				
Li	-3.05	1	6,105 (15,680)		2,762 (16,868)	954 (15,815)	715 (13,705)
Na	-2.72	1	2,695 (3,636)	3,598 (6,515)	1,870 (4,755)	989 (4,429)	617 (3,788)
K	-2.92	1	1,278 (1,894)	2,676 (3,985)	1,540 (2,942)	801 (2,745)	383 (2,371)
Rb	-1.84	2	3,532 (8,672)		2,189 (19,046)		
Mg	-2.35	2	3,638 (6,067)		2,087 (8,185)	998 (3,794)	555 (3,177)
Ca	-2.84	2	3,102 (4,343)		2,029 (5,113)	3,302 (2,827)	815 (2,258)
Sr	-2.89	2	3,703 (2,014)		1,437 (2,691)	660 (1,215)	345 (1,047)
Be	-2.92	2	1,228 (1,299)		1,339 (1,675)	351 (783)	237 (675)
Al	-1.67	3	3,284 (6,105)	2,589 (13,522)	1,813 (5,025)		
Zn	-0.76	2	764 (951)		535 (1,738)	438 (754)	248 (529)
Ni	-0.72	2			880	441	
Pb	-1.26	2					208 (232)
Mn	-1.28	2			1,115 (2,554)	583 (1,140)	
Fe	-0.44	2			780	377	
Cd	-0.40	2			518	292	138
Co	-0.26	2			676	333	139

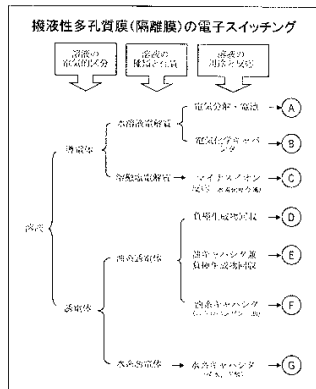
(ガスの重量を無視した場合の放電容量) 放電容量=26806 V n/M [Wh/kg]

【図 2】

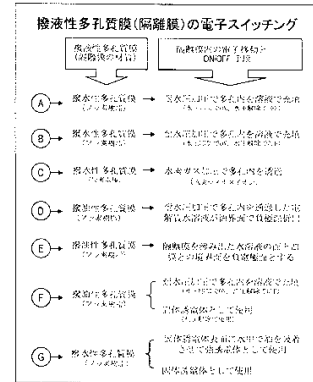


10

【図 3 A】



【図 3 B】



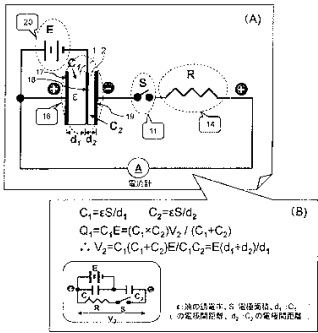
20

30

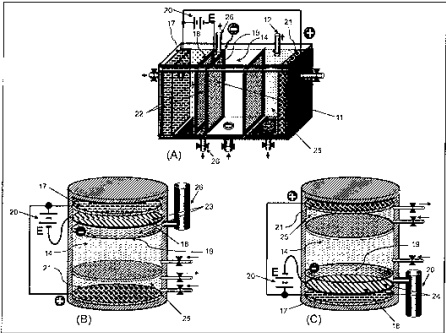
40

50

【図 8】

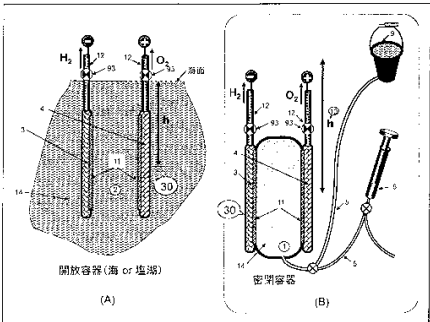


【図 9】

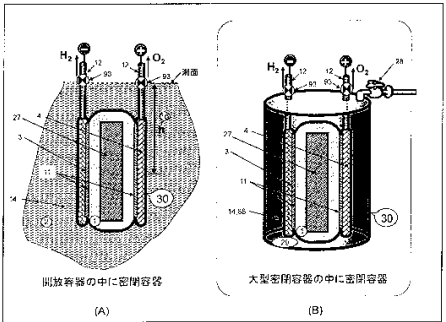


10

【図 10】



【図 11】



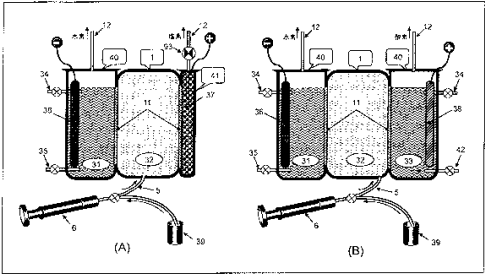
20

30

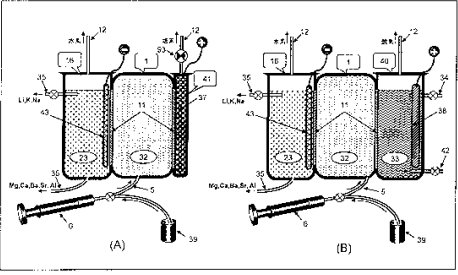
40

50

【図 1 2】

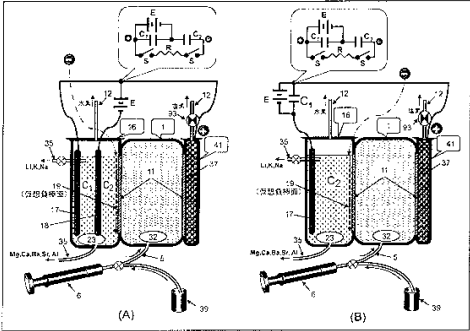


【図 1 3】

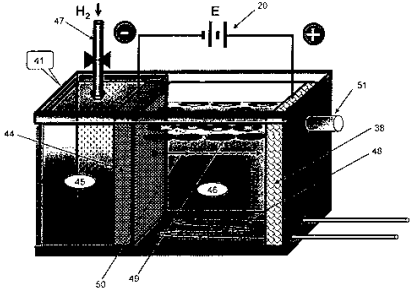


10

【図 1 4】



【図 1 5】



20

30

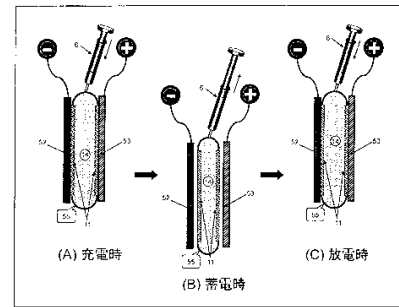
40

50

【図 16】

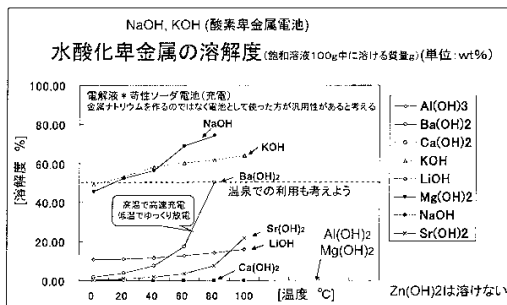
	Na	Mg	Ca	Al	Li	K	Sr	Ba
酸化物融点	1275	2800	2572	2054	1570	490	2430	1918
塩化物融点	801	714	772	193	605	770	769	925
水酸化物融点	318	651	580	300	450	360	375	325
水素化物融点	800	287	816	150	680	417		675
水素化物比重	0.92	1.74	1.9	1.49	0.82	1.47		4.21
水酸化物比重	2.13	2.36	2.2	2.42	1.46	2.04	3.62	4.5
元素融点	98	651	848	660	179	64	769	725
元素比重	0.97	1.74	1.55	2.69	0.54	0.86	2.54	3.51

【図 17】

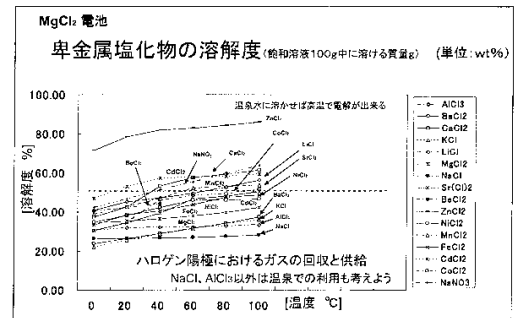


10

【図 18】



【図 19】



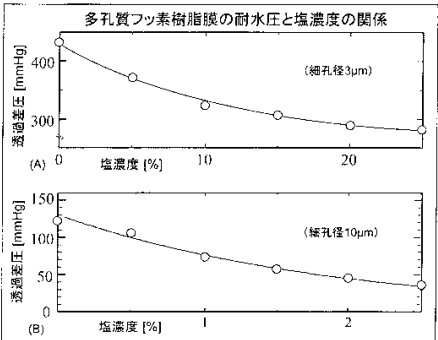
20

30

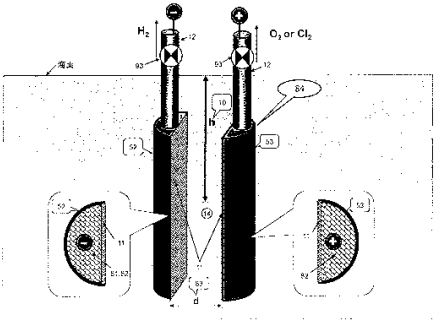
40

50

【図 2 8】

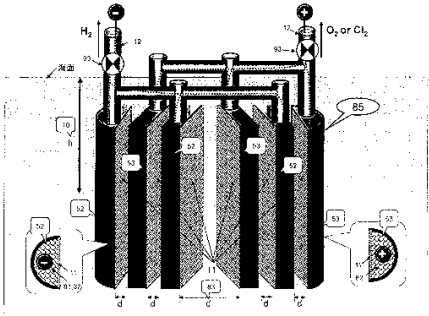


【図 2 9】

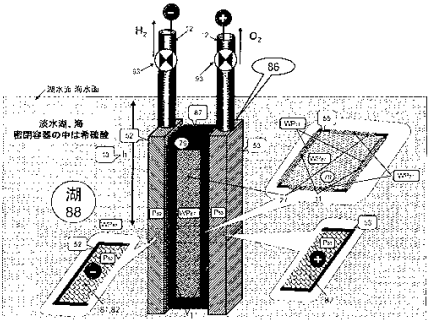


10

【図 3 0】



【図 3 1】



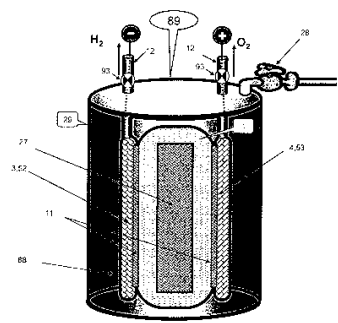
20

30

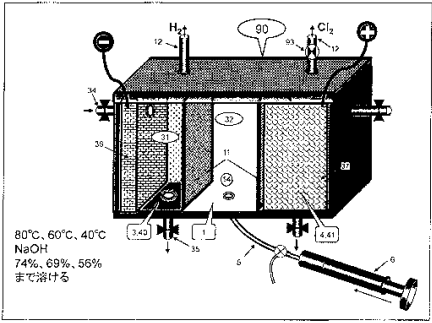
40

50

【図 3 2】

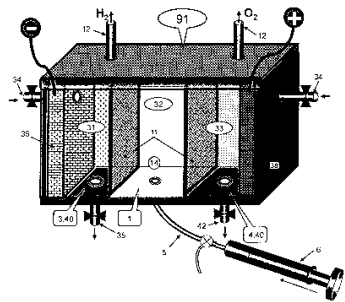


【図 3 3】

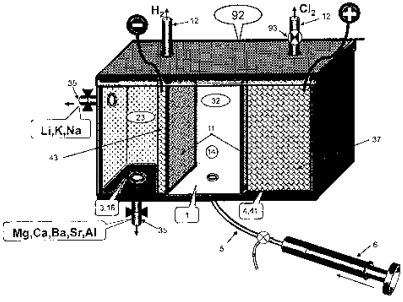


10

【図 3 4】



【図 3 5】



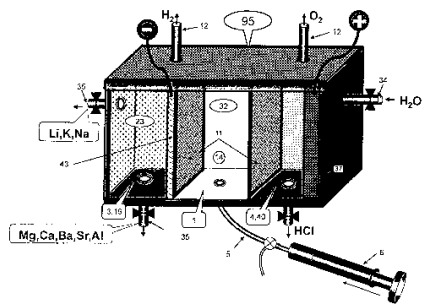
20

30

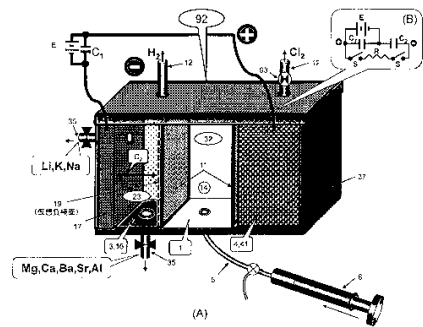
40

50

【図 36】

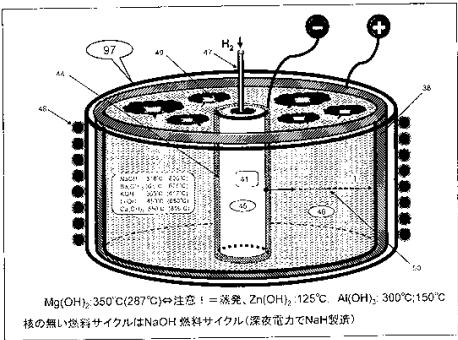


【図 37】

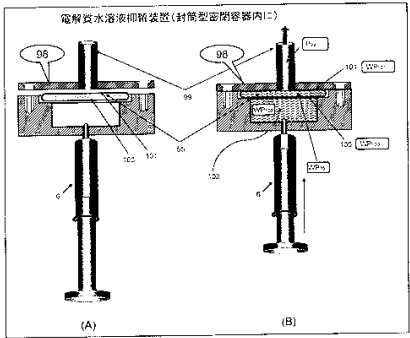


10

【図 38】



【図 39】



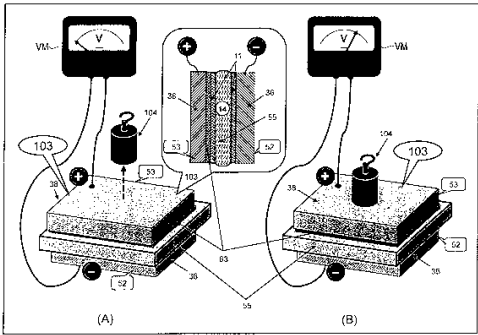
20

30

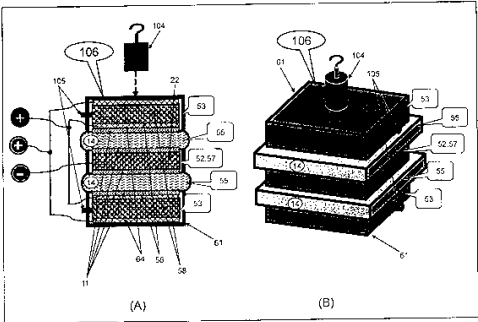
40

50

【図 4 0】

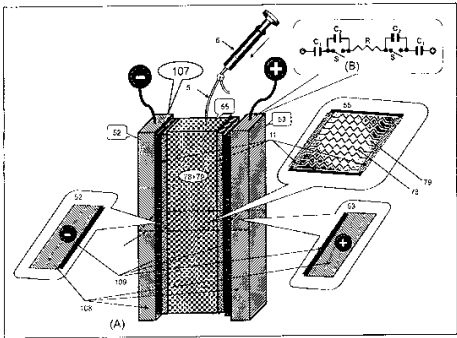


【図 4 1】

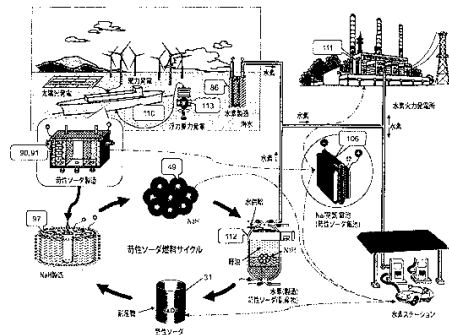


10

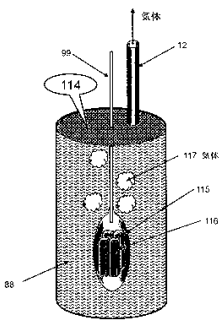
【図 4 2】



【図 4 4】

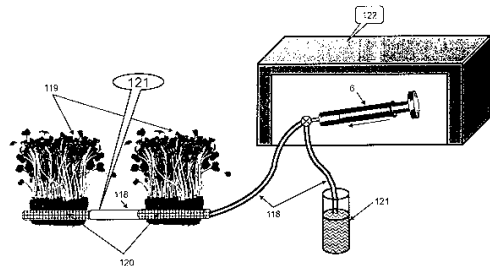


【図 4 5】

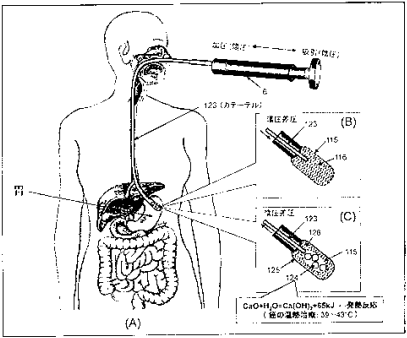


10

【図 4 6】



【図 4 7】



20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和3年12月3日(2021.12.3)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

臓器内の患部に薬品や栄養から成る薬品水溶液を補給する内視鏡型医療装置であって、
臓器内部にカテーテルを介して撥水性多孔質フッ素樹脂膜製袋から成る容器を備え、かつ
該撥水性多孔質フッ素樹脂膜製袋から該薬品水溶液供給源までの間を該カテーテルで繋ぎ
、該薬品水溶液供給源からシリンダやスポイトゴムやピペターで手動加圧をするか、または
電動で、あるいはラチェット付加圧装置から成る圧力印加具で必要に応じ連続または間
欠的に該薬品水溶液に該撥水性多孔質フッ素樹脂膜の耐水圧以上の陽圧を加え、前記患部
に該薬品水溶液を与え、生活リズムに合わせて効率よく投与することを特徴とする内視鏡
型医療装。

10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和3年12月4日(2021.12.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】手続補正書

【補正対象項目名】手続補正1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

臓器内の患部に薬品や栄養から成る薬品水溶液を供給する供給口に開閉窓機能を有する撥水性多孔質フッ素樹脂膜を備えた内視鏡型医療装置であって、

臓器内部にカテーテルを介して該撥水性多孔質フッ素樹脂膜製袋から成る容器を備え、かつ該撥水性多孔質フッ素樹脂膜製袋から該薬品水溶液供給源までの間を該カテーテルで繋ぎ、該薬品水溶液供給源からシリンダやスポイトゴムやピペターで手動加圧をするか、または電動であるいはラチェット付加圧装置から成る圧力印加具で必要に応じ連続または間欠的に該薬品水溶液に該撥水性多孔質フッ素樹脂膜の耐水圧以上の陽圧を加え、前記患部に該薬品水溶液を与え、生活リズムに合わせて効率よく該薬品水溶液を投与することを特徴とする内視鏡型医療装置。

10

20

30

40

50