

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-543577

(P2013-543577A)

(43) 公表日 平成25年12月5日(2013.12.5)

(51) Int.Cl.
F 2 4 J 1/00 (2006.01)

F 1
F 2 4 J 1/02

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2013-534383 (P2013-534383)
 (86) (22) 出願日 平成23年10月19日 (2011.10.19)
 (85) 翻訳文提出日 平成25年5月30日 (2013.5.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2011/052029
 (87) 国際公開番号 W02012/052763
 (87) 国際公開日 平成24年4月26日 (2012.4.26)
 (31) 優先権主張番号 1017638.6
 (32) 優先日 平成22年10月19日 (2010.10.19)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(71) 出願人 513095409
 マイクロスカル トゥー リミテッド
 イギリス, ミドルセックス エイチエー
 4 7エーイー, ライスリップ, キン
 グ エドワーズ ロード 17, カレッ
 ジ ハウス
 (74) 代理人 100107456
 弁理士 池田 成人
 (74) 代理人 100123995
 弁理士 野田 雅一
 (74) 代理人 100148596
 弁理士 山口 和弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱エネルギーを発生させる方法

(57) 【要約】

本発明は、熱エネルギーを発生させる方法であって、(i) 水素を含む大気に金属の表面を接触させて、吸収された水素を有する表面を形成するステップと、(i i) 吸収された水素を有する当該表面を、酸素を含む大気にさらすステップであって、当該酸素が、吸収された当該水素と反応して熱エネルギーを生じるステップ、とを含み、ステップ(i i) を実施する前に、水を含む大気によって当該表面が活性化される、方法に関する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱エネルギーを発生させる方法であって、

(i) 水素を含む大気に金属の表面を接触させて、吸収された水素を有する表面を形成するステップと、

(i i) 吸収された水素を有する該表面を、酸素を含む大気にさらすステップであって、該酸素が、吸収された該水素と反応して熱エネルギーを生じるステップとを含み、

ステップ (i i) を実施する前に、水を含む大気によって該表面が活性化される、方法。

10

【請求項 2】

前記金属が遷移金属である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記金属が、金、ニッケル、銅、ルテニウム、モリブデン、タングステン、コバルト、銀、白金、鉄、パラジウムのうちの 1 つ又は複数を含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記金属が、1 種又は複数の金属の合金を含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記金属がパラジウムである、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

ステップ (i) の後且つステップ (i i) の前に、前記金属の前記表面上に吸収されている前記水素の少なくとも一部が脱着される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記ステップ (i i) の前に、前記金属の前記表面が、吸収された水素によって 0 . 1 % ~ 2 0 % 飽和されている、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記金属が、金属 1 グラムあたり 0 . 1 ~ 1 0 0 μmol の水を含む大気にさらされる、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

ステップ (i i) において、吸収された水素を有する前記表面が、金属 1 グラムあたり 0 . 1 ~ 5 0 μmol の酸素を含む大気にさらされる、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 10】

ステップ (i i) において、吸収された水素を有する前記表面が、酸素のパルスにさらされる、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

吸収された水素を有する前記表面が、酸素の反復パルスにさらされる、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

吸収された水素を有する前記表面が、酸素を含む大気にさらされた後、該表面が、水素を含む大気に該表面を接触させて、吸収された水素を有する表面を形成することによって再生される、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 13】

ステップ (i) 及び (i i) を順番に繰り返すことによる熱エネルギーの発生のための連続プロセスとして実施される、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記金属が、粉末、粒子、フレーク、繊維、スポンジ状であるか、又は担持体上に被着されている、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

50

吸収された水素を有する前記表面を、1種又は複数の希ガスを含む大気にさらすステップを含む、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

任意選択により水を含む大気によって表面が活性化された後に、吸収された水素を有する金属を、酸素を含む大気にさらすことによって熱エネルギーを発生させるための、吸収された水素を有する該金属の使用。

【請求項17】

金属を収容する容器と、
該金属を水素を含む大気に接触させて、該金属の表面上に水素を吸収させる手段と、
吸収された水素を有する該金属を水を含む大気にさらすための手段と、
該金属を酸素を含む大気にさらすための手段と
を備える、エネルギー貯蔵装置。

10

【請求項18】

熱エネルギーを発生させる方法であって、

(i)(a)パラジウム又は(b)コバルト及び鉄を含む表面を、水素を含む大気に接触させて、吸収された水素を有する表面を形成するステップと、

(ii)吸収された水素を有する該表面を、酸素を含む大気にさらすステップであって、該酸素が、吸収された該水素と反応して熱エネルギーを生じるステップとを含む、方法。

【請求項19】

前記表面が、(a)パラジウムを含む、請求項18に記載の方法。

20

【請求項20】

ステップ(i)の後且つステップ(ii)の前に、前記金属の前記表面上に吸収されている前記水素の少なくとも一部が脱着される、請求項18又は19に記載の方法。

【請求項21】

ステップ(ii)の前に、前記表面が、吸収された水素によって0.1%～20%飽和されている、請求項18～20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項22】

吸収された水素を有する前記表面が、パラジウム又はモル当量のコバルト及び鉄1グラムあたり1～50 μmol の酸素を含む大気にさらされる、請求項18～21のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項23】

ステップ(ii)において、吸収された水素を有する前記表面が、酸素のパルスにさらされる、請求項18～22のいずれか一項に記載の方法。

【請求項24】

吸収された水素を有する前記表面が、酸素の反復パルスにさらされる、請求項23に記載の方法。

【請求項25】

吸収された水素を有する前記表面が、酸素を含む大気にさらされた後、該表面が、水素を含む大気に該表面を接触させて、吸収された水素を有する表面を形成することによって再生される、請求項18～24のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項26】

図及び実施例を参照しながら実質的に本明細書において説明されたような、熱エネルギーを発生させる方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、熱エネルギーを発生させる方法及びエネルギー貯蔵装置に関する。本発明は、熱エネルギーを発生させるための、吸収された水素を有する金属の使用にも関する。

【0002】

50

熱エネルギーを発生させる方法は、多くの様々な産業において有用である。特に有用なのは、適切な機会に放出させることができる潜在的熱エネルギーを貯蔵する方法である。より多くの熱エネルギーを発生させることができるように、エネルギー源を再生することが可能であることも有用である。

【0003】

国際公開第2009/040539号パンフレットには、金、ニッケル、銅、ルテニウム、モリブデン、及び白金のうち少なくとも1つから選択される遷移金属を含む組成物を活性化する方法について記載されている。この文献には、固体表面とガスとの物理的及び化学的相互作用によって熱が発生され得ることが記載されている。当該発熱は、フロースルー微小熱量測定を使用して測定することができる。フロースルー微小熱量測定は、様々な温度及び圧力で、ガスの取り込み、発熱、ガスの収着、並びにキャリアガスによるそれらガスの置き換えを測定するために使用することができる。

10

【0004】

以前に、本発明者らは、吸収された水素を有する金属が酸素のパルスと反応する場合に熱が生じることを見出した。驚くべきことに、本発明者は、金属の表面を変更することによって、はるかに多くの熱エネルギーを発生させることができることを見出した。

【0005】

本発明の目的の1つは、先行技術の欠点のうち少なくともいくつかを克服し、それらに対して商業的に有用な代替策を提供することである。

【0006】

本発明の目的の1つは、好ましくは低コスト材料を使用して、熱を発生させる効果的、効率的、及び/又は環境に優しい方法を提供することである。本発明のさらなる目的は、熱エネルギーを発生させるための再生可能な方法を提供することである。

20

【0007】

したがって、本発明の第一の態様において、
熱エネルギーを発生する方法であって、

(i) 水素及び/又は水素源を含む大気に金属の表面を接触させて、吸収された水素を有する表面を形成するステップと、

(ii) 吸収された水素を有する当該表面を、酸素及び/又は酸素源を含む大気にさらすステップであって、当該酸素が、吸収された当該水素と反応して熱エネルギーを生じる

30

ステップと

を含み、
ステップ(ii)を実施する前に、水を含む大気によって当該表面が活性化される、方法が提供される。

【0008】

本発明の別の態様において、任意により水を含む大気によって表面が活性化された後に、吸収された水素を有する金属を、酸素及び/又は酸素源を含む大気にさらすことによって熱エネルギーを発生させるための、吸収された水素を有する当該金属の使用が提供される。

【0009】

40

本発明のさらなる態様において、
金属を収容する容器と、

当該金属を水素を含む大気に接触させて、当該金属の表面上に水素を吸収させる手段と

、
吸収された水素を有する当該金属を水を含む大気にさらすための手段と、

当該金属を酸素を含む大気にさらすための手段と

を備えるエネルギー貯蔵装置が提供される。

【0010】

本発明のさらなる態様において、
熱エネルギーを発生させる方法であって、

50

(i) (a)パラジウム又は(b)コバルト及び鉄を含む表面を、水素及び/又は水素源を含む大気に接触させて、吸収された水素を有する表面を形成するステップと、

(i i) 吸収された水素を有する当該表面を、酸素及び/又は酸素源を含む大気にさらすステップであって、当該酸素が、吸収された当該水素と反応して熱エネルギーを生じるステップと

を含む、方法が提供される。

【 0 0 1 1 】

本明細書において定義されるような各態様は、それに反することが明示されない限り、任意の他の態様(複数可)と組み合わせることができる。特に、好ましい又は有利であるとして示された任意の特徴は、好ましい又は有利であるとして示された任意の他の特徴(複数可)と組み合わせることができる。

10

【 0 0 1 2 】

本明細書において使用される場合、「熱エネルギーを発生させる」なる用語は、熱を発生させることを含む。

【 0 0 1 3 】

驚くべきことに、本発明者は、吸着された水素を有する表面を形成するために、金属の表面が、水素を含む大気に当該表面が接触する前、同時、又は後のいずれかにおいて(好ましくは、前又は後に)水で活性化される場合、続いて、当該金属が、酸素及び/又は酸素源を含む大気にさらされる場合に酸素及び/又は酸素源と吸収された水素との反応によって発生する熱は、金属が水で処理又は活性化されていない場合よりもかなり大きいことを見出した。通常、金属表面の活性化を目指す場合、水は避けられるため、この結果は驚くべきものである。例えば、国際公開第2009/040539号パンフレットは、「本発明の一実施形態において、好ましくは、組成物の活性化の前に、当該組成物は真空にさらされる。このように組成物を処理することは、望ましくない水及びガス状不純物が、活性化の前に組成物から除去されるという利点を有する。国際公開第2009/040539号パンフレットの別の実施形態において、組成物は、活性化の前に、窒素を含む大気にさらされる。」ことを教示している。したがって、この文献は、組成物を水にさらすことを避けるように教示しており、実際に、水が望ましくないことを教示している。

20

【 0 0 1 4 】

酸素原子と吸着された水素との相互作用によって発生する高熱は、吸着された水素が相互作用によって利用されて完全に消費されない限りにおいてのみ生じる。しかしながら、水素の再吸着は、例えば金及びパラジウムなどの金属の能力を回復させ、これらの並外れて高い熱発生を生じる。したがって、このプロセスは可逆的である。金属上に化学吸着された水素原子が、高い吸熱プロセスであるところの酸素分子を解離させる並外れた能力を示し、酸素原子との相互作用による並外れた高熱を生じることは明白である。したがって、化学吸着された水素原子の少なくとも一部は、非常に高いポテンシャルエネルギーの状態にあると思われるが、これらのエネルギー的な原子の性質は未知のままである。しかしながら、本明細書において説明される異常に高い発熱は、新規のエネルギー源の開発のための重要な機会を提供する。

30

【 0 0 1 5 】

吸収なる用語は、本明細書において使用される場合、金属の表面上へのガスの吸着を排除しないことは理解されるであろう。

40

【 0 0 1 6 】

好ましくは、本発明において使用される金属は、遷移金属である。当該金属は、金属の合金の場合もある。好ましくは、当該金属は、金、ニッケル、銅、ルテニウム、モリブデン、タングステン、コバルト、銀、白金、鉄、パラジウム、及びそれらの1つ又は複数の混合物のうちの1つ又は複数から選択される。より好ましくは、当該金属は、パラジウム又は金である。さらに最も好ましくは、当該金属はパラジウムである。

【 0 0 1 7 】

当該金属は、好ましくは、粉末、粒子、繊維、フレーク、又はスポンジ状であり、担持

50

体上に被着されている場合もある。好適な担持体としては、 TiO_2 、シリカ、グラファイト、又は酸化鉄が挙げられる。当該金属は、好ましくは、少なくとも99%の純度、最も好ましくは少なくとも99.99%の純度を有する。金属の純度は、原子分光法を用いて測定することができる。

【0018】

説明する方法において使用される金属は、吸収された酸素を含む場合がある。この酸素のうち少なくとも一部は、水素への金属の曝露の間に除去され得るか又は少なくとも部分的に除去され得る。水素への曝露は、酸化物を少なくとも部分的に還元し得るが、好ましくは、いくらかの水素は、当該還元された金属原子によって吸収されるか、又は化学吸着された原子の形態において未還元金属酸化物基上に吸収される。

10

【0019】

ステップ(i)において、金属の表面は、水素及び/又は水素源を含む大気にさらされて、吸収された水素を有する表面を形成する。有利には、パラジウムなどの幾種かの金属では、水素は、室温において、有利には、例えば10~30の範囲の温度において、金属の表面に吸収され得る。これは、10~130の温度において生じ得る。水素の吸収は、高温において実施されるのが、好ましくあり得る。例えば、金属が、金であるか又は金を含む場合、好ましくは、水素の吸収は、20~130において行われる。金属が、ニッケルであるか又はニッケルを含む場合、好ましくは、水素の吸収は、150~250

20

において行われる。金属が、銅であるか又は銅を含む場合、好ましくは、水素の吸収は、120~180において行われる。金属が、ルテニウムであるか又はルテニウムを含む場合、好ましくは、水素の吸収は、50~200において行われる。金属が、モリブデンであるか又はモリブデンを含む場合、好ましくは、水素の吸収は、150~250において行われる。金属が、タングステンであるか又はタングステンを含む場合、好ましくは、水素の吸収は、150~250において行われる。金属が、コバルトであるか又はコバルトを含む場合、好ましくは、水素の吸収は、150~250において行われる。金属が、銀であるか又は銀を含む場合、好ましくは、水素の吸収は、150~250において行われる。金属が、白金であるか又は白金を含む場合、好ましくは、水素の吸収は、50~150において行われる。金属が、鉄であるか又は鉄を含む場合、好ましくは、水素の吸収は、150~250において行われる。金属が、パラジウムであるか又はパラジウムを含む場合、好ましくは、水素の吸収は、10~130において行われる。

30

【0020】

好ましくは、金属の表面は、任意により不活性ガスと混合されていてもよい0.1体積%~100体積%の水素を含む大気にさらされ、好ましくは、金属1グラムあたり5~100 μmol の化学吸着された水素含有量を得る。より好ましくは、金属の表面は、任意により不活性ガスと混合されていてもよい80体積%~100体積%の水素を含む大気にさらされ、金属1グラムあたり5~50 μmol の範囲の金属の水素含有量を得る。

【0021】

好ましくは、ステップ(i)の後、金属1グラムあたりの吸収された、好ましくは化学吸着された水素含有量は、5~100 μmol である。より好ましくは、ステップ(i)の後、吸収された、好ましくは化学吸着された水素含有量は、金属1グラムあたり5~50 μmol である。

40

【0022】

好ましくは、ステップ(i)において、表面は、金属の比表面積0.1~500 m^2/g あたり0.5~150 μmol の水素を含む大気にさらされる。より好ましくは、ステップ(i)において、表面は、金属の比表面積0.1~500 m^2/g あたり1~100 μmol の水素を含む大気にさらされる。

【0023】

一実施形態において、ステップ(i)において、金属の表面は、水素及び/又は水素源を含む大気にさらされて、化学吸着された水素原子を含有する表面を形成する。

50

【0024】

本明細書において使用される場合、「吸収された水素を有する金属の表面」なる用語は、好ましくは、金属の表面が、化学吸着された水素原子を有することを意味する。好ましくは、そのような表面は、分子状酸素との接触において激しい発熱を生じ得る。例えば、少なくとも10マイクロモルの化学吸着された水素原子を含有する金属粉末0.1g~1.0gは、およそ0.5マイクロモルの分子状酸素と相互作用して、少なくとも300kJmol⁻¹の熱、好ましくは少なくとも500kJmol⁻¹の熱を生じるであろう。

【0025】

好ましくは、金属の表面を水素及び/又は水素源を含む大気にさらしてその上に水素を吸収させる前に、金属の表面は、好ましくはおよそ120において、不活性ガスによってパージされる。このようにして、金属の表面に存在するガス状及び他の不純物が除去され得る。水素及び/又は水素源を含む大気への金属の表面の曝露の前に、当該表面は、窒素及び/又は希ガスを含む大気にさらされ得る。当該希ガスは、アルゴン、ネオン、ヘリウム、又はそれらの2種以上の混合物から選択することができる。より好ましくは、当該希ガスは、少なくともアルゴン及びネオンのうちの一方を含む。最も好ましくは、当該希ガスはアルゴンを含む。

10

【0026】

金属の表面上への水素の吸収は、金属吸着剤を含有するFMC(フロースルー微小熱量測定)から放出される放出物中の水素の量を感知し特定する熱伝導度検出器によって測定することができる。そのような検出器は、例えば、Kung, H. Hら、Journal of Physical Chemistry B 2005、109、5498~5502に記載されているものなど、当技術分野において公知である。

20

【0027】

本発明者は、ステップ(ii)(吸収された水素を有する表面を、酸素及び/又は酸素源を含む大気にさらす)の前に、当該金属の表面上に吸収されている水素の少なくとも一部が脱着されるときに、熱発生において最大の増加を認めた。理論に束縛されることを望むわけではないが、これにより、強く吸収された水素原子の、金属の表面上への制御及び実質的に一様な分布が可能となると考えられる。したがって、好ましくは、ステップ(i)の後且つステップ(ii)の前に、金属の表面上に吸収されている水素の少なくとも一部が脱着される。吸収された水素の少なくとも一部の脱着は、吸収された水素を有する表面上に不活性ガス又は窒素を流すことによって達成することができる。好ましくは、吸収された水素の少なくとも一部を金属の表面から脱着させるために、窒素ガスが使用される。好ましくは、金属中に吸収されている水素の総量に基づいて、初期に吸収された水素の少なくとも50%、少なくとも70%、少なくとも80%、又は少なくとも90%が、ステップ(ii)が実施される前に金属から脱着される。脱着ステップの後、好ましくは、金属中に吸収されている水素の総量に基づいて、金属中に吸着されている水素の少なくとも50%、少なくとも30%、少なくとも10%、又は少なくとも5%が、金属中に吸収されたまま残る。

30

【0028】

一実施形態において、最初に吸収された水素の95%が、酸素への表面の曝露の前に当該表面から脱着される。

40

【0029】

好ましくは、ステップ(i)の後か、ステップ(i)及びそれに続く脱着ステップの後のどちらかにおいて、金属の表面は、吸収された水素で0.1%~20%飽和されている。吸収された水素による表面の飽和は、熱伝導度検出器によって、脱着された水素を特定することによって測定される。より好ましくは、ステップ(i)の後か、ステップ(i)及びそれに続く脱着ステップの後のどちらかにおいて、金属の表面は、吸収された水素で0.1%~10%飽和されている。

【0030】

ステップ(ii)を実施する前に、金属の表面は、水を含む大気によって活性化される

50

。当該表面は、水素を含む大気に当該表面を接触させて吸収された水素を有する表面を形成する前又は後に、水を含む大気にさらすことによって活性化され得る。好ましくは、当該表面は、水素を含む大気に当該表面を接触させて吸収された水素を有する表面を形成する前又は後に、水を含む大気にさらすことによって活性化される。さらにより好ましくは、当該表面は、水素を含む大気に当該表面を接触させて吸収された水素を有する表面を形成した後、水を含む大気にさらすことによって活性化される。

【0031】

水を含む大気は、例えば、湿潤水素ガス又は湿潤キャリアガスを含み得る。

【0032】

好ましくは、金属の表面は、金属1グラムあたり0.01 μmol ~100 μmol の水、金属1グラムあたり0.01~80 μmol 、0.01~10 μmol 、0.1~5 μmol 、又は0.1~2 μmol の水を含む大気にさらされる。より好ましくは、金属の表面は、金属1グラムあたり1~10 μmol の水を含む大気にさらされる。

10

【0033】

本発明者は、活性化ステップにおいて低レベルの水が使用される場合（例えば、金属1グラムあたり0.01 μmol 未満の水）、酸素への曝露における熱エネルギーの発生の増加レベルは、金属が水にさらされていない場合と比べて小さいことを見出した。

【0034】

本発明者は、活性化ステップにおいて高レベルの水が使用される場合（例えば、金属1グラムあたり100 μmol を超える、又は150 μmol を超える水）、金属が非活性化され得ることも見出しており、そのような高レベルでは、水は、吸収された水素と酸素及び/又は酸素源との相互作用を妨げるか又は減じると考えられる。

20

【0035】

好ましくは、金属の表面は、当該金属の表面上における水素及び酸素の反応によって発生したのではない水にさらされ、代わりに、好ましくは、「新鮮な」新しい水が系に加えられる。当該水は、当該系に活発に加えられ、反応の結果として存在しているのではない。

【0036】

好ましくは、当該表面、好ましくは吸収された水素を有する当該表面は、金属の比表面積1~500 m^2/g あたり1~500 μmol の水を含む大気にさらされる。より好ましくは、当該表面、好ましくは吸収された水素を有する当該表面は、金属の比表面積1~200 m^2/g あたり1~200 μmol の水を含む大気にさらされる。

30

【0037】

酸素源は、純粋な酸素（少なくとも95%、少なくとも99%、少なくとも99.99%の純度を有する酸素ガス）、空気、不活性ガス中の酸素、又はそれらの1つ若しくは複数の混合物であり得る。当該酸素源は、例えば、過酸化水素及び/又はオゾンであるか過酸化水素及び/又はオゾンを含み得る。

【0038】

吸収された水素を有する表面は、1種又は複数の希ガスを含む大気にさらされ得る。当該希ガスは、アルゴン、ネオン、ヘリウム、又はそれらの2種以上の混合物から選択することができる。より好ましくは、当該希ガスは、少なくともアルゴン及びネオンのうちの一方を含む。最も好ましくは、当該希ガスはアルゴンを含む。

40

【0039】

ステップ(i i)において、吸収された水素を有する金属の表面が、酸素及び/又は酸素源を含む大気にさらされ、この場合、当該酸素は、吸収された当該水素と反応して熱エネルギーを生じる。

【0040】

好ましくは、当該反応は、酸素及び/又は酸素源と吸収された水素との反応によって水が形成されないような条件下において行われる。大きな表面積を有する微細孔固体上に被着された金属粒子の場合、比較的多量の水蒸気の追加が許容され得る。

50

【0041】

好ましくは、ステップ (i i) において、吸収された水素を有する表面が、金属1グラムあたり $0.05 \sim 100 \mu\text{mol}$ の酸素を含む大気にさらされる。より好ましくは、ステップ (i i) において、吸収された水素を有する表面が、金属1グラムあたり $0.1 \sim 50 \mu\text{mol}$ の酸素、金属1グラムあたり $1 \sim 50 \mu\text{mol}$ の酸素、又は金属1グラムあたり $0.05 \sim 10 \mu\text{mol}$ の酸素を含む大気にさらされる。

【0042】

好ましくは、ステップ (i i) において、吸収された水素を有する表面が、金属の比表面積 $0.1 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$ あたり $0.05 \sim 200 \mu\text{mol}$ の酸素を含む大気にさらされる。より好ましくは、ステップ (i i) において、吸収された水素を有する表面が、金属の比表面積 $1 \sim 100 \text{m}^2/\text{g}$ あたり $0.1 \sim 100 \mu\text{mol}$ の酸素を含む大気にさらされる。

10

【0043】

金属の比表面積は、任意の好適な公知の技術によって、例えば、BET吸着法によって測定することができる。

【0044】

当該酸素は、ガス状酸素として、又は酸素の供給源、例えば過酸化水素など、として供給され得ることは理解されるであろう。酸素の当該供給源は、非ガス状である場合もある。

【0045】

本発明者は、吸収された水素を有する表面が、金属1グラムあたり $0.05 \mu\text{mol}$ 未満の酸素を含む大気にさらされる場合、典型的には、著しい熱エネルギー（又は熱）は発生しないことを見出した。

20

【0046】

金属粉末の表面が、100%純粋な水素からなる大気にさらされて、結果として水素で当該金属が完全に飽和され、また弱く吸着された水素が不活性ガスによって脱着されない場合、驚くべきことに、本発明者は、典型的には大きな発熱は認められないことを見出した。任意の特定の理論に束縛されることを望むわけではないが、過剰量の酸素への、吸収された水素を有する表面の曝露は、少ない発熱を伴って水を生じる傾向にあると考えられる。高熱（例えば、水形成の熱の2倍、3倍、4倍、5倍、又はそれ以上）の発生は、水の形成を伴わず、化学吸着された水素と解離した酸素原子との反応（複数可）に関連しているように見えると考えられる。

30

【0047】

吸収された水素を有する表面は、酸素及び/又は酸素の供給源のパルスにさらされ得る。

【0048】

本明細書において使用される場合、「パルス」なる用語は、短い期間、典型的には数秒間又は数分間、において、組成物を特定のガスにさらすことを記述するために使用される。曝露の長さは、当該組成物にさらされるガスの所望の量及び、例えばガスの流量などに依存するであろう。本明細書において使用される場合、パルスは、組成物に対する連続する期間又は長期間のガスの曝露を記述することを意図していない。

40

【0049】

酸素を含む大気の連続流、例えば、不活性キャリアガス中に希釈された酸素など、を使用することができる。しかしながら、この場合、好ましくは、酸素の量は、上記において言明された限界を超えない。

【0050】

吸収された水素を有する表面は、酸素及び/又は酸素の供給源の反復パルスにさらされ得る。本発明者は、酸素及び/又は酸素の供給源のさらなるパルスを追加した後にほとんど又は全く熱効果が観察されなくなるまでは、当該表面を酸素及び/又は酸素の供給源の反復パルスにさらすことによって数パルス後に大きな熱効果が見られることを見出した。

50

任意の特定の理論に束縛されることを望むわけではないが、熱効果は、表面上に吸収された水素のすべて又はほとんどすべてが消費されるまで観察されると考えられる。

【0051】

吸収された水素を有する表面が、酸素及び/又は酸素の供給源を含む大気にさらされた後、好ましくは、吸収された水素の少なくとも一部、好ましくはすべてが消費された後、当該表面を水素を含む大気に接触させ、吸収された水素を有する表面を形成することにより、当該表面を再生することができる。したがって、当該表面は、吸収された水素によって「再生」することができ、当該プロセスを繰り返すことができる。

【0052】

当該方法は、ステップ(i)及び(ii)を順番に繰り返すことにより、熱エネルギーを発生させる連続プロセスとして実施することができる。

10

【0053】

一態様において、熱エネルギーを発生させる方法であって、

(i)(a)パラジウム又は(b)コバルト及び鉄を含む表面を水素及び/又は水素源を含む大気に接触させて、吸収された水素を有する表面を形成するステップと、

(ii)吸収された水素を有する当該表面を酸素及び/又は酸素源を含む大気にさらすステップであって、当該酸素が、吸収された当該水素と反応して熱エネルギーを生じるステップと

を含む、方法が提供される。

【0054】

この態様において、本発明者らは、水活性化ステップが不在であっても、大量の熱が発生され得ることを見出した。

20

【0055】

パラジウムは、周囲温度及び大気圧において、水素を吸収することが知られている。水素の吸収は発熱性であり、これは水素分子が原子へと解離した後に生じることが一般的に認められている。このプロセスは、ガス混合物中の水素の分圧が非常に低い値まで下がった場合でさえ、様々な不活性大気、例えば、窒素、ヘリウム、及びアルゴンなど、に浸されたパラジウムの曝露の間に生じ得る。水素の優先吸着は、室温において非常に急速であり、急激な発熱を生じる。窒素流による、吸収された水素の脱着は、室温において比較的遅く、室温において、1体積のパラジウム粉末から水素を大気圧下で完全に脱着させるためには、約8000体積の窒素流が必要である。微粉末及び担持されたPd粒子では、脱着時間はより長くなり得、脱着の速度は、吸熱の形状によって示される。一般的に、脱着の速度は比較的遅く、キャリアガス流中への反応剤、例えば酸素など、のパルスの導入が可能であり、当該反応剤が、吸収された水素と相互作用する。

30

【0056】

驚くべきことに、本発明者は、表面がコバルト及び鉄を含む場合に並外れて高い発熱が認められることを見出した。本発明者は、表面がコバルト又は鉄のどちらか一方のみを含む場合に並外れて高い発熱は認められないことを見出した。したがって、コバルト及び鉄の組合せは、結果として有利な相乗効果を生じる。好ましくは、表面は、鉄の量に対して、0.1~5重量%、より好ましくは0.5~2.5重量%、さらにより好ましくは0.8~1.5重量%、最も好ましくは1重量%のコバルトを含む。当該表面が5重量%を超えるコバルトを含む場合、当該表面が鉄の量に対して1重量%のコバルトを含む場合に認められる効果と比較して、さらなる効果は認められない。したがって、コバルトは高価であるので、コバルトの量は可能な限り少ないことが好ましい。

40

【0057】

吸着された水素原子と接触する酸素分子は、原子への解離を受け、次いで、当該吸着された又は吸収された水素と急速に相互作用して、分子状H₂及びO₂らの水の形成の熱を大きく上回る発熱を発生させると考えられる。当該発熱は、パラジウムによって吸収された水素と相互作用する酸素を伴うヘリウム及びアルゴンによって影響され得る。

【0058】

50

本発明者らは、 TiO_2 上に担持された小さいサイズの金粒子が、酸素との反応によって生じる熱の発生において著しい増加を引き起こすことを見出した。これは、担持する TiO_2 の活性化効果によっても、部分的に生じ得る。活性炭上に担持されたパラジウム粒子の場合、この効果は、100 を超える温度において検出された。その一方で、25での酸素と純粋なPd粉末との相互作用による熱発生は、125 において発生する熱よりも著しく大きい。逆に、金の場合、125 での酸素との相互作用は、室温で測定される熱よりもはるかに大きい熱を生じる。

【0059】

当該パラジウムは、合金の場合もある。パラジウムは、金、ニッケル、銅、ルテニウム、モリブデン、タングステン、コバルト、銀、白金、鉄のうちの1つ又は複数と組み合わせられて存在している場合がある。パラジウムは、好ましくは、粉末、粒子、繊維、フレーク、又はスポンジ状であり、担持体上に被着されている場合もある。

10

【0060】

コバルト及び鉄は、合金(複数可)の場合もある。コバルト及び鉄は、金、ニッケル、銅、ルテニウム、モリブデン、タングステン、銀、白金、パラジウムのうちの1つ又は複数と組み合わせられて存在する場合もある。コバルト及び鉄は、好ましくは、それぞれ、粉末、粒子、繊維、フレーク、若しくはスポンジ、又はそれらの混合物の形態であるか、或いは、それぞれ担持体上に被着されている。好ましくは、コバルトは、鉄の上に被着されている。好ましくは、当該鉄はフレーク状である。最も好ましくは、コバルト及び鉄は合金である。

20

【0061】

1重量%のコバルト/鉄合金は、Vibratory Ball Millにおいてコバルト及び鉄の粉末を同時粉碎することによって、又は他の従来技術によって、製造することができる。同様の合金は、例えば、パラジウム及び鉄並びにニッケル及び鉄を同時粉碎することによって製造することができる。

【0062】

パラジウム又はコバルト及び鉄は、担持体、例えば、 TiO_2 、シリカ、グラファイト、又は酸化鉄など、に被着されている場合もある。パラジウム又はコバルト及び鉄は、それぞれ、好ましくは、少なくとも99%の純度、最も好ましくは少なくとも99.99%の純度を有する。それぞれの金属の純度は、原子分光法を用いて測定することができる。

30

【0063】

ステップ(i)において、パラジウム又はコバルト及び鉄の表面が、水素を含む大気にさらされ、吸収された水素を有する表面を形成する。上記において概説されているように、有利には、パラジウムの場合、水素は、室温において、例えば10~30 の範囲の温度において、パラジウムの表面上に吸収され得る。当該反応は、10~130 の範囲の温度において行われ得る。

【0064】

表面がコバルト及び鉄を含む反応は、180 ~ 220 、好ましくは190 ~ 210 、より好ましくは195 ~ 205 において行われ得る。

【0065】

好ましくは、表面は、パラジウム又はモル当量のコバルト及び鉄1グラムあたり1~100 μmol の水素、パラジウム又はモル当量のコバルト及び鉄1グラムあたり10~50 μmol の水素、パラジウム又はモル当量のコバルト及び鉄1グラムあたり50~100 μmol 、又は1~10 μmol の水素を含む大気にさらされる。より好ましくは、表面は、パラジウム又はモル当量のコバルト及び鉄1グラムあたり5~50 μmol の水素を含む大気にさらされる。

40

【0066】

好ましくは、表面は、パラジウム又はモル当量のコバルト及び鉄の比表面積0.1~500 m^2/g あたり0.5~150 μmol の水素を含む大気にさらされる。より好ましくは、表面は、パラジウム又はモル当量のコバルト及び鉄の比表面積0.1~500 m^2

50

/gあたり1~100 μmol の水素を含む大気にさらされる。

【0067】

一実施形態において、ステップ(i)において、表面は、水素を含む大気にさらされ、吸収された水素によって飽和されている表面を形成する。

【0068】

好ましくは、表面を、水素を含む大気にさらしてその上に水素を吸収させる前に、当該表面は、好ましくはおよそ120において、不活性キャリアガスによってパージされる。このように、金属の表面に存在するガス状及び他の不純物が、除去され得る。水素を含む大気による当該表面の曝露の前に、当該表面は、窒素及び/又は希ガスを含む大気にさらされ得る。当該希ガスは、アルゴン、ネオン、ヘリウム、又はそれらの2種以上の混合物から選択することができる。より好ましくは、当該希ガスは、少なくともアルゴン及びネオンのうちの一方を含む。最も好ましくは、当該希ガスはアルゴンを含む。

10

【0069】

本発明者らは、ステップ(ii)(吸収された水素を有する表面を、酸素を含む大気にさらす)の前に、表面上に吸収されている水素の少なくとも一部が脱着されるときに、熱発生における最大の増加を認めた。したがって、好ましくは、ステップ(i)の後且つステップ(ii)の前に、表面上に吸収されている水素の少なくとも一部が脱着される。吸収された水素の少なくとも一部の脱着は、吸収された水素を有する表面上に不活性ガスを流すことによって達成することができる。

【0070】

好ましくは、ステップ(i)の後か、又はステップ(i)及びそれに続く脱着ステップの後のどちらかにおいて、表面は、吸収された水素によって0.1%~20%飽和されている。より好ましくは、ステップ(i)の後か、又はステップ(i)及びそれに続く脱着ステップの後のどちらかにおいて、金属の表面は、吸収された水素によって0.1%~10%飽和されている。

20

【0071】

好ましくは、ステップ(ii)を実施する前に、表面は、水を含む大気によって活性化される。当該表面は、水素を含む大気に当該表面を接触させて吸収された水素を有する表面を形成する前又は後に、水を含む大気にさらすことによって活性化され得る。好ましくは、当該表面は、水素を含む大気に当該表面を接触させて吸収された水素を有する表面を形成する前又は後に、水を含む大気にさらすことによって活性化される。さらにより好ましくは、当該表面は、水素を含む大気に当該表面を接触させて吸収された水素を有する表面を形成した後に、水を含む大気にさらすことによって活性化される。

30

【0072】

好ましくは、表面は、パラジウム若しくはモル当量のコバルト及び鉄1グラムあたり0.01~10000 μmol の水、パラジウム若しくはモル当量のコバルト及び鉄1グラムあたり0.1~5000 μmol の水、又はパラジウム若しくはモル当量のコバルト及び鉄1グラムあたり0.1~2000 μmol の水を含む大気にさらされる。より好ましくは、表面は、パラジウム又はモル当量のコバルト及び鉄の1グラムあたり1~1000 μmol の水を含む大気にさらされる。

40

【0073】

好ましくは、パラジウム又はコバルト及び鉄、好ましくは吸収された水素を有するパラジウム又はコバルト及び鉄は、パラジウム又はモル当量のコバルト及び鉄の比表面積1~500 m^2/g あたり1~500 μmol の水を含む大気にさらされる。より好ましくは、パラジウム又はコバルト及び鉄、好ましくは吸収された水素を有するパラジウム又はコバルト及び鉄は、パラジウム又はモル当量のコバルト及び鉄の比表面積1~200 m^2/g あたり1~200 μmol の水を含む大気にさらされる。

【0074】

好ましくは、表面は、当該表面上における水素と酸素との反応によって発生したのではない水にさらされる。代わりに、好ましくは、「新鮮な」新しい酸素が当該系に加えられ

50

る。

【0075】

酸素源は、純粋な酸素（少なくとも95%、少なくとも99%、少なくとも99.99%の純度を有する酸素ガス）、空気、不活性ガス中の酸素、又はそれらの1つ若しくは複数の混合物であり得る。酸素源は、例えば、過酸化水素及び/又はオゾンであるか又は過酸化水素及び/オゾンを含む場合がある。

【0076】

吸収された水素を有する表面は、1種又は複数の希ガスを含む大気にさらされ得る。当該希ガスは、アルゴン、ネオン、ヘリウム、又はそれらの2種以上の混合物から選択することができる。より好ましくは、当該希ガスは、少なくともアルゴン及びネオンのうちの一方を含む。最も好ましくは、当該希ガスはアルゴンを含む。

10

【0077】

驚くべきことに、本発明者は、酸素のパルスのためのキャリアガスとしてアルゴンが使用される場合、はるかに大量の熱が発生することを見出した。

【0078】

ステップ(i i)において、吸収された水素を有する金属の表面が、酸素を含む大気にさらされ、この場合、当該酸素は、吸収された当該水素と反応して、熱エネルギーを生じる。

【0079】

好ましくは、ステップ(i i)において、吸収された水素を有する表面が、パラジウム又はモル当量のコバルト及び鉄1グラムあたり0.05~100 μmol の酸素を含む大気にさらされる。より好ましくは、ステップ(i i)において、吸収された水素を有する表面が、パラジウム若しくはモル当量のコバルト及び鉄1グラムあたり1~50 μmol の酸素、又はパラジウム若しくはモル当量のコバルト及び鉄1グラムあたり0.05~10 μmol の酸素を含む大気にさらされる。

20

【0080】

本発明者は、吸収された水素を有する表面が、パラジウム又はモル当量のコバルト及び鉄1グラムあたり0.05 μmol 未満の酸素を含む大気にさらされる場合、典型的には、著しい熱エネルギー（又は熱）は発生しないことを見出した。

【0081】

好ましくは、吸収された水素を有する表面は、パラジウム又はモル当量のコバルト及び鉄の比表面積0.1~300 m^2/g あたり0.05~200 μmol の酸素を含む大気にさらされる。より好ましくは、吸収された水素を有する表面は、パラジウム又はモル当量のコバルト及び鉄の比表面積1~100 m^2/g あたり0.1~100 μmol の酸素を含む大気にさらされる。

30

【0082】

吸収された水素を有する表面は、酸素のパルスにさらされ得る。

【0083】

吸収された水素を有する表面は、酸素の反復パルスにさらされ得る。本発明者らは、酸素のさらなるパルスを追加した後にほとんど又は全く熱効果が観察されなくなるまでは、当該表面を酸素の反復パルスにさらすことによって数パルス後に大きな熱効果が見られることを見出した。任意の特定の理論に束縛されることを望むわけではないが、表面上に吸収された水素のすべて又はほとんどすべてが使用されるまで、熱効果は認められると考えられる。

40

【0084】

吸収された水素を有する表面が、酸素を含む大気にさらされた後、好ましくは、吸収された水素の少なくとも一部、好ましくはすべてが消費された後、当該表面を水素を含む大気に接触させ、吸収された水素を有する表面を形成することにより、当該表面を再生することができる。したがって、当該表面は、吸収された水素によって「再生」することができる。当該プロセスを繰り返すことができる。

50

【0085】

本発明は、大気圧（およそ 10^5 Pa/g ）～ 150 bar/g （ $1.5 \times 10^7 \text{ Pa/g}$ ）の圧力において実施することができる。最も好ましくは、当該圧力は、大気圧（およそ 10^5 Pa/g ）～ 30 bar/g （ $3 \times 10^6 \text{ Pa/g}$ ）である。

【0086】

本発明の一態様において、任意により水を含む大気によって表面が活性化された後に、吸収された水素を有する金属を酸素を含む大気にさらすことによって熱エネルギーを発生させるための、吸収された水素を有する金属の使用が提供される。

【0087】

本発明の一態様において、
 金属を収容する容器と、
 当該金属を水素を含む大気に接触させて、当該金属の表面上に水素を吸収させる手段と、
 吸収された水素を有する当該金属を水を含む大気にさらすための手段と、
 当該金属を酸素を含む大気にさらすための手段と
 を備えるエネルギー貯蔵装置
 を備えるエネルギー貯蔵装置が提供される。

10

【0088】

本明細書において使用される場合、「容器」なる用語は、当該容器内の大気を制御できるように、特定のガス又はガスの混合物を導入及び放出するための手段を備えるガス密（空気密）コンテナを意味する。

20

【0089】

例として、以下の図面と関連して本発明について説明する。

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図1】 123 での、活性炭上の5% Pdにおける水素及び酸素の吸着による熱を示す。

【図2】 H_2 の吸着、 H_2O のパルス、及びアルゴン中の $0.45 \mu\text{mol}$ の O_2 を示す。

【図3】 25 での水素による還元後の酸素へのパラジウム粉末の試料 0.259 g の曝露による熱を示す。当量の純粋な酸素及びアルゴンと混合された酸素の吸着による熱との比較。

30

【図4】 125 での酸素によるパラジウム 0.327 g における酸素の吸着による熱を示す。

【図5】 25 での活性炭上に担持されたパラジウム触媒 0.053 g の曝露による熱を示す。当該パラジウムは、アルゴン中における $0.45 \mu\text{mol}$ の酸素に2回さらした。

【図6】 125 での活性炭上に担持されたパラジウム触媒試料 0.53 g の曝露による熱を示す。当該試料は、純粋な酸素の $2 \mu\text{mol}$ パルスにさらした。

【実施例】

【0091】

単なる例として以下の実施例を参照しながら、以下において本発明についてさらに説明する。

40

【0092】

機器：

Chemistry and Industry 25th March 1965、
 482～489頁及びThermochemica Acta、312、1998、13
 3～143頁に記載されているようなMicroscal Flow-trough Microcalorimeterを使用して、表面エネルギー測定を実施した。

【0093】

説明する実験において、管の壁上に吸着された酸素を除去するために、試験下において

50

ガスで管を十分にパーズした。

【0094】

本明細書において説明される吸着実験は、窒素流を純粋な水素、酸素、希ガス、又は調査対象のガスと交換することによって行った。結果として生じる、当該ガスへの金属の曝露は、パルス実験のために数秒間若しくは数分間、又は完全な飽和を達成するために数時間、すなわち、熱伝導度検出器によって相互作用のガスのさらなる取り込みが記録されなくなるまで、維持した。当該パルスは、金属粉末によって保持（吸収）されなかった任意の酸素又は希ガスを除去するのに十分長い間、窒素流によって分離した。ステンレス鋼の細管を通過するガスのパルスが任意の不純物、とりわけ、鉄鋼管材の内壁上に吸着された任意の酸素を確実に含まないようにするために、各場合において、当該交換の前に、例えば、窒素流によるそれらの交換の前に、少なくとも100ccの各ガスを当該管材中を通過させることによって当該管材の内壁の浄化を実施した。

10

【0095】

この方法において発生する異常な高熱は、例えば、分子状水素及び酸素によるガス状の水の形成の熱の5～12倍に達することができ、これは、国内向け及び産業目的のエネルギーの新しい供給源の開発を提供する。

【0096】

実施例1

25 において、パラジウム粉末の試料0.251gを、水素を含む大気にさらし、化学吸着された水素を含有するパラジウムを得た。次いで、当該パラジウム粉末を、アルゴンキャリアガス中における酸素0.45 μmol にさらした。これにより、結果として、1706mJの熱が発せられ、これは、酸素1molあたり3791kJ/molの熱に相当する。

20

【0097】

次いで、パラジウムの当該試料を、さらにアルゴンキャリアガス中における酸素0.45 μmol にさらした。今回、1488mJの熱が発せられ、これは、酸素1molあたり3306kJ/molの熱に相当する。

【0098】

次いで、パラジウムの当該試料を、さらにアルゴンキャリアガス中における酸素0.45 μmol にさらした。これにより、結果として、1413mJの熱が発せられ、これは、酸素1molあたり3140kJ/molの熱に相当する。

30

【0099】

次いで、パラジウムの当該試料を、さらに窒素キャリアガス中における酸素0.45 μmol にさらした。これにより、結果として、618mJの熱が発せられ、これは、酸素1molあたり1373kJ/molの熱に相当する。

【0100】

次いで、パラジウムの当該試料を、さらに窒素キャリアガス中における酸素0.45 μmol にさらした。これにより、結果として、658mJの熱が発せられ、これは、酸素1molあたり1456kJ/molの熱に相当する。

【0101】

次いで、パラジウムの当該試料を、さらに窒素キャリアガス中における酸素0.45 μmol にさらした。これにより、結果として、668mJの熱が発せられ、これは、酸素1molあたり1489kJ/molの熱に相当する。

40

【0102】

実施例2

25 において、パラジウム粉末の試料0.251gを、水素を含む大気にさらし、化学吸着された水素を含有するパラジウムを得た。次いで、当該パラジウム粉末を、ヘリウムキャリアガス中における酸素0.45 μmol にさらした。これにより、結果として、606mJの熱が発せられ、これは、酸素1molあたり1347kJ/molの熱に相当する。

50

【0103】

次いで、パラジウムの当該試料を、さらにヘリウムキャリアガス中における酸素0.45 μmol にさらした。これにより、結果として、619 mJの熱が発せられ、これは、酸素1 molあたり1376 kJ/molの熱に相当する。

【0104】

次いで、パラジウムの当該試料を、さらにヘリウムキャリアガス中における酸素0.45 μmol にさらした。これにより、結果として、544 mJの熱が発せられ、これは、酸素1 molあたり1209 kJ/molの熱に相当する。

【0105】

実施例3

25 において、パラジウム粉末の試料0.251 gを、水素を含む大気にさらし、化学吸着された水素を含有するパラジウムを得た。次いで、当該パラジウム粉末を、窒素キャリアガス中における酸素0.45 μmol にさらした。これにより、結果として、666 mJの熱が発せられ、これは、酸素1 molあたり1480 kJ/molの熱に相当する。

【0106】

次いで、パラジウムの当該試料を、さらに窒素キャリアガス中における酸素0.45 μmol にさらした。これにより、結果として、675 mJの熱が発せられ、これは、酸素1 molあたり1500 kJ/molの熱に相当する。

【0107】

次いで、パラジウムの当該試料を、さらに窒素キャリアガス中における酸素0.45 μmol にさらした。これにより、結果として、630 mJの熱が発せられ、これは、酸素1 molあたり1400 kJ/molの熱に相当する。

【0108】

実施例4

図1は、以下の実験の結果を示している。5重量%のPdを含有するPd/炭素試料53 mgでの、水素の10マイクロモルパルス及びアルゴンと混合された酸素の0.45マイクロモルパルス(アルゴン中における1体積%の酸素1 cc)による、123 での発熱。水素パルスによる熱生成及び窒素キャリアガスによる部分的脱着に続いて、酸素の吸着の熱が生じており、その後0.45 μmol の酸素との相互作用により、3173 kJ/mol/ O_2 に相当する1428 mJの発熱が発生している。この発熱は、分子状水素及び酸素からの水の形成による発熱を6.6倍上回る。当該高い発熱は、水素及び酸素の相互作用の前に、活性炭上に被着されたPd粒子を水の5 μmol パルスにさらした後に得られた。水のパルスは、ほぼ完全に吸収され、図では見えない。

【0109】

実施例5

図2は、以下の実験の結果を示している。25 における、0.259 gの非担持Pt粉末上での、10マイクロモルの水素、5 μmol の水蒸気、及びアルゴンと混合された0.45マイクロモルの酸素の相互作用によって生じた発熱。600 mJのインサイチュー較正ピークに続いて、水素の吸収により637 mJの発熱が生じている。続く窒素流により、吸収された水素の3.3マイクロモルが脱着され、続いて、水蒸気の5 μmol パルスによって2 mJの熱効果(小さすぎて図では見えない)が生じている。続く酸素の0.45マイクロモルパルスにより、5849 kJ/mol/ O_2 の吸収のモル熱に相当する2632 mJの発熱が発生している。この発熱は、分子状水素及び酸素からの水の形成による熱を12.1倍上回った。

【0110】

実施例6

この実施例は、25 での、水素によるパラジウム粉末の還元の後、分子状酸素(0.45マイクロモル)と0.259 gのパラジウム粉末との相互作用による熱を示している。

10

20

30

40

50

【 0 1 1 1 】

【 表 1 】

Pd試料、g	処理	酸素との相互作用による熱、mJ	O ₂ のモル熱 kJ/mol	水形成の熱に対する増加
0.040/砂ミックス	還元H ₂	614	1364	x 2.8
0.259	還元H ₂	580	1289	x 2.7
0.259	還元H ₂ 、5μmolのH ₂ O	2632	5849	x 12.1
	還元H ₂	591	1314	X 2.7
0.259	N ₂ 流の繰り返し	226	501	x 1.0
0.259	還元H ₂ の繰り返し	367	813	X 1.7
0.023g a.c.カーボンでの脱着	還元H ₂	225	500	x 1.0
0.023g繰り返し	N ₂ 流	389	864	x 1.80
0.023g繰り返し	N ₂ 流	406	902	x 1.89
0.023g繰り返し	還元H ₂ /5μmolのH ₂ O	609	1353	x 2.8

10

20

【 0 1 1 2 】

分子状酸素とパラジウムとの相互作用による高い熱は、パラジウムが、窒素などの不活性ガス流による脱着の初期段階を受けている吸収された水素を含有する場合に得られる。酸素への曝露が、吸収された水素の原子10グラムあたり2マイクロモルを超える量まで増加されると、発熱は比較的低くなる。より大量の酸素への曝露は、比較的低い発熱を伴って、水を生じる傾向にある。高熱の発生は、水の形成を伴うとは考えられず、化学吸着された水素と解離した酸素原子との間の反応(複数可)に関連しているように思われる。パラジウムは、少量の酸素による高熱の生成において特に有効であるように思われる。これは、パラジウムが、現在既知の他のほとんどの金属よりも多くの水素を吸収することができ、且つ室温においてこの吸収を行うことができるためであり得る。

30

【 0 1 1 3 】

発熱を増加させる重要な因子は、パラジウム粉末による水蒸気の事前吸着である(これは、水素を吸着することができる他の金属、例えば、金、ニッケル、及び鉄など、にも適用される)。水蒸気の有効量は、典型的には、パラジウム粉末1グラムあたり1~50マイクロモル、好ましくは1~10マイクロモルの範囲である。この実施例において、パラジウム粉末がさらされた水の量は、1グラムあたり20マイクロモルであった。

40

【 0 1 1 4 】

高熱の発生は、水素及び酸素(これは、空気、O₂及び不活性ガスの混合物、又は純粋な酸素であり得る)が、化学吸着された水素の適切な割合を維持している細砕されたパラジウムを通過し、当該パラジウムがいかなる水も生じない様式において酸素と接触するような配置において、連続的に得ることができる。

【 0 1 1 5 】

実施例 7

50

酸素（0.45マイクロモル）とパラジウム、ニッケル、及び鉄粒子上に化学吸着された水素との相互作用による熱

【0116】

【表2】

実施	試料	温度 °C	O ₂ 相互作用による熱		水形成のモル熱に対するO ₂ のモル熱の比
			mJ/g	kJ/mol	
1	0.131g Al ₂ O ₃ 上の 1%Pt	30	880	1955	4.5
2	繰り返し	30	577	1282	2.6
3	繰り返し	128	1864	4142	8.6
4	純粋なNi 0.343g	179	740	1664	3.4
5	繰り返し	179	869	1931	4.0
6	1%Ni/Fe 0.020g	216	1608	3573	7.4
7	純粋なFe 0.300g	216	365	811	1.7
8.	繰り返し	216	359	798	1.7

10

20

【0117】

実施例7及び8に一覧された結果は、異なる吸着剤及び温度を使用して、実施例1～6において報告したのと同じ実験手順を用いて得られた。

【0118】

実施例8

図3は、酸素の0.45μmolパルスと吸収された水素を含有するパラジウム粉末の試料との相互作用によって生じた熱を示している。吸収された水素の量は、Pd試料が25において吸着することができる水素の約10%に相当した。H₂吸着のこのレベルでは、窒素流による水素の脱着の速度は比較的遅く、Pd試料と相互作用する酸素パルスは、当該酸素パルスが相互作用することができる多数の吸収された水素原子に遭遇した。窒素キャリアガスを、アルゴンと混合された0.45μmolの酸素で置き換えることにより、水の形成の熱の平均4.7倍である発熱を生じた。しかしながら、この場合、純粋な酸素の0.45μmolパルスにより、O₂/Arパルスによって生じる熱の5.4倍の発熱が発生した。したがって、アルゴンと混合された酸素のパルスの場合、後者のガスは、純粋なPd粉末と酸素との相互作用による発熱を抑制するように思われる。逆の現象が、アルゴンの存在下における、酸素と金上に吸着された水素との相互作用の場合に生じた。

30

【0119】

125でのPd粉末上の酸素の吸着は、図3及び4に示されるように、25において得られる熱よりも著しく低い熱を生じた。後者の図は、アルゴンと混合されたO₂のパルスによって123において得られた発熱を示している。

40

【0120】

活性炭上に担持された5%Pdの場合、酸素との相互作用は、温度によって著しく影響を受けた。これらの相互作用の結果は、図1、5、及び6に示されている。このシリーズにおいて記録された発熱は、それぞれ、123及び25での水形成の熱の6.6、3.5、及び3.0倍の発熱を生じた。水の形成は、純粋な酸素の0.45μmolへのPdの曝露のいずれにおいても検出されなかった。しかしながら、パラジウム粉末は、水素の化学吸着に対して相対的にかなり低い能力を有する金粒子の場合に観察される量よりもはるかに多量の酸素によって、異常に高い吸着熱を生じることが可能であった。

【0121】

50

実施例 7 に示した結果は、実施例 1 ~ 6 に示したのと同じ方法で得た。当該結果は、様々な遷移金属が、当該金属が水素を化学吸着することができる適切な温度において、同様に高い発熱を生じることができることを示している。1%のNi及び鉄の合金は、この点において特に有効であり、水の形成の熱の7.4倍の発熱を生じた。これは、高表面積の金属フレークの形態の金属試料0.020gによって得られた。Al₂O₃上に被着された1%Pdは、この点においてさらにより効果的であり、水形成の熱の8.6倍の発熱を生じた。

【0122】

実施例 9

水、水素、及びアルゴン中における1%酸素にさらした、125 での1%Au/TiO₂試料0.93gにおけるの連続発熱。 10

【0123】

【表3】

実施	実験	発熱、mJ	モル熱、kJ/mol
1	1μmolの水への曝露	42.7	43
2	繰り返し	37.8	38
3	20分間の水素流への曝露	54,970	81
4	水素の脱着後の0.45μmolの酸素への曝露	1787	3971

20

【0124】

比較例 10

125 での、1%Au/TiO₂0.93gにおけるの連続発熱。水蒸気にはさらさない。

【0125】

【表4】

実施	実験	発熱、mJ	モル熱、kJ/mol
1	20分間の水素流への曝露	2,000	338
2	水素の脱着後の0.45μmolの酸素への曝露	705	1,556

30

【0126】

実施例 11

204 での、1%コバルト/鉄触媒20mgによる、水素と酸素との連続相互作用によって生じた発熱。

【0127】

当該1%コバルト/鉄触媒は、Vibratory Ball Millにおいてコバルト及び鉄粉末を同時粉碎して合金を生成させることによって製造される。

40

【0128】

【表 5】

	実験	発熱	
		<i>mJ</i>	<i>kJ/mol</i>
	<i>μmol</i>		
1	10 H ₂	516	51.6
2	0.45 純粋なO ₂	237	526.7
3	0.45 純粋なO ₂	292	648.9
4	0.45 純粋なO ₂	840	1866.7
5	0.45 純粋なO ₂	380	844.4
6	0.45 純粋なO ₂	424	942.2
7	0.45 純粋なO ₂	452	1004.4
8	0.45 純粋なO ₂	484	1075.6
9	1000μmolの水素による飽和	33719	33.7
10	0.45 純粋なO ₂	521	1157.8
11	0.45 純粋なO ₂	550	1222.2
12	0.45 純粋なO ₂	543	1206.7
13	0.45 O ₂ /Ar	2427	5393.3
14	0.45 O ₂ /Ar	2332	5182.2
15	0.45 純粋なO ₂	430	956
16	0.45 純粋なO ₂	452	1004.4
17	0.45 純粋なO ₂	423	940
18	0.45 O ₂ /Ar	1176	2613.3
19	0.45 O ₂ /Ar	1524	3386.6
20	0.45 O ₂ /Ar	1396	1102.2
21	23分での10.4μmolのO ₂ /Arによる飽和	9791	941.4

10

20

30

【0129】

上記に一覧した発熱のすべては、分子状酸素及び水素からの水蒸気形成の熱である242 mJ/molを大きく上回る。アルゴンと混合されたある量の酸素との相互作用では、同量の純粋な酸素との相互作用よりもかなり大きい発熱が得られる。

【0130】

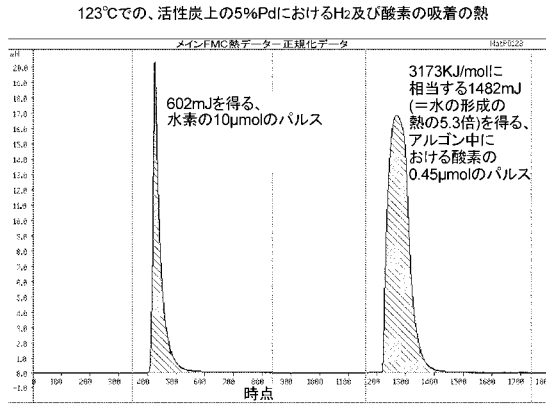
実施例21は、水素によるCo/Fe触媒の飽和後に、23分間の熱の連続発生によって生じた発熱を記録している。

【0131】

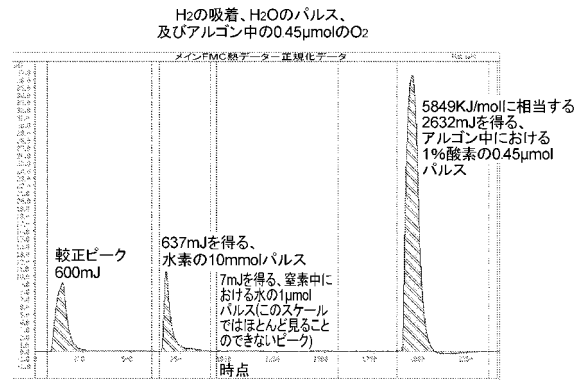
前述の詳細な説明は、説明と例証のために提供したものであり、添付の特許請求の範囲を限定することを意図するものではない。本発明の好ましい実施形態は、本明細書で詳細に説明しているが、当業者には、本発明の範囲又は添付の特許請求の範囲及びそれらの等価物から逸脱することなく、変形をなすことが可能であることが理解される。

40

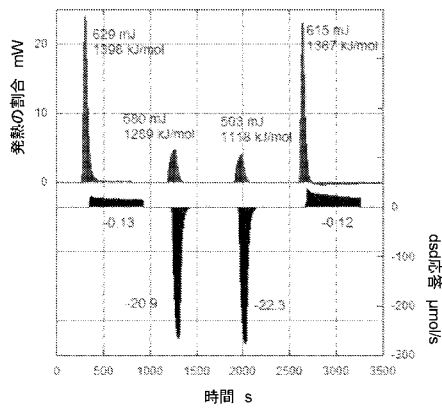
【 図 1 】



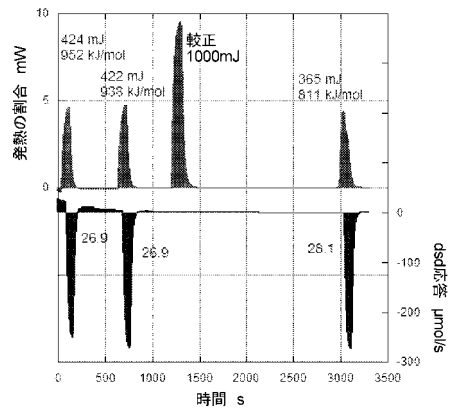
【 図 2 】



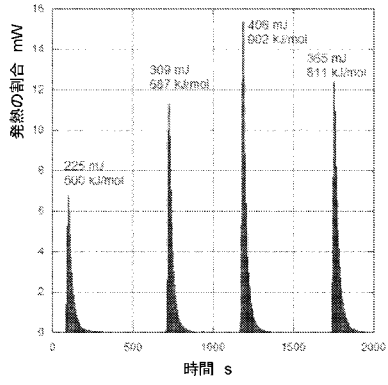
【 図 3 】



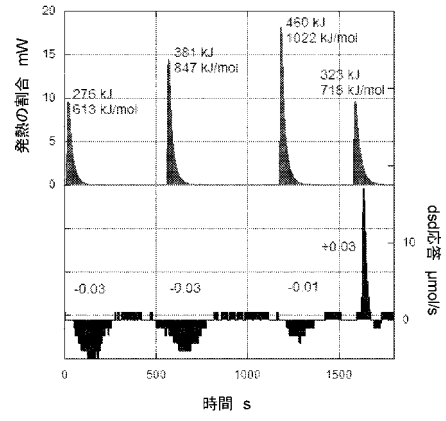
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/GB2011/052029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. F24J1/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) F24J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/040539 A2 (MICROSCAL LTD [GB]; GROSZEK ALEKSANDER JERZY [GB]; HABER JERZY [PL]; L) 2 April 2009 (2009-04-02) cited in the application the whole document -----	1-25
A	WO 2005/118137 A1 (MICROSCAL LTD [GB]; INST OF CATALYSIS AND SURFACE [PL]; GROSZEK ALEKSA) 15 December 2005 (2005-12-15) the whole document -----	1-25
A	US 4 730 601 A (HUBELE NORMAN D [US] ET AL) 15 March 1988 (1988-03-15) the whole document -----	1-25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
29 February 2012		07/03/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Axters, Michael

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/GB2011/052029**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of Item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 26
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
see FURTHER INFORMATION sheet PCT/ISA/210

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of Item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/GB2011/052029

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

Continuation of Box II.2

Claims Nos.: 26

Claim 26 relies on references to the description and drawings contrary to the requirements of the PCT Guidelines 5.10.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure. If the application proceeds into the regional phase before the EPO, the applicant is reminded that a search may be carried out during examination before the EPO (see EPO Guideline C-VI, 8.2), should the problems which led to the Article 17(2) declaration be overcome.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/GB2011/052029

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009040539 A2	02-04-2009	GB 2453140 A WO 2009040539 A2	01-04-2009 02-04-2009
WO 2005118137 A1	15-12-2005	GB 2416137 A GB 2430394 A WO 2005118137 A1	18-01-2006 28-03-2007 15-12-2005
US 4730601 A	15-03-1988	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI , NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(72)発明者 グロセック, アレクサンダー イエジー
イギリス, ロンドン ダブリュー 10 5 エーエル, サザン ロウ 79, ケア オブ マ
イクロスカル トゥー リミテッド