

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5409367号
(P5409367)

(45) 発行日 平成26年2月5日 (2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月15日 (2013.11.15)

(51) Int. Cl.	F I
CO 1 B 3/08 (2006.01)	CO 1 B 3/08 Z
HO 1 M 8/06 (2006.01)	HO 1 M 8/06 R
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10

請求項の数 25 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2009-530231 (P2009-530231)	(73) 特許権者	000190091
(86) (22) 出願日	平成20年8月28日 (2008.8.28)		ルビコン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/065913		長野県伊那市西箕輪 1 9 3 8 番地 1
(87) 国際公開番号	W02009/028722	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成21年3月5日 (2009.3.5)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成23年8月3日 (2011.8.3)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	特願2007-223129 (P2007-223129)		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成19年8月29日 (2007.8.29)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 携帯型水素発生ユニット

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム又はアルミニウム合金を含有する金属箔と隔離材を層状に重ねた反応素子であって、前記隔離材が多孔質または水を吸収するものからなりかつ前記金属箔の間にあって金属箔全体を被覆する形態である反応素子と、前記反応素子を収容した容器とを有し、前記容器内で前記反応素子と水との反応により水素ガスを発生可能であることを特徴とする水素発生ユニット。

【請求項 2】

前記反応素子が巻回された構造を有する、請求項 1 に記載の水素発生ユニット。

【請求項 3】

前記反応素子は、複数の前記金属箔と複数の前記隔離材が交互に積層された構造を有する、請求項 1 に記載の水素発生ユニット。

【請求項 4】

前記容器内に、アルミニウムと水との反応を促進させる水和反応促進物質が存在する、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の水素発生ユニット。

【請求項 5】

前記水和反応促進物質が、無機酸およびその塩、有機酸およびその塩、および、アミンからなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物を含む、請求項 4 に記載の水素発生ユニット。

【請求項 6】

10

20

前記無機酸が、硫酸、塩酸、燐酸、スルホン酸又はその誘導体から選択され、前記有機酸が、蟻酸、安息香酸、シュウ酸、アジピン酸、フタル酸又はこれらの誘導体、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸又はその誘導体から選択され、前記無機酸および有機酸の塩が、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩から選択され、前記アミンが、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンから選択される、請求項 5 に記載の水素発生ユニット。

【請求項 7】

前記金属箔の表面には拡面処理が施されている、請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の水素発生ユニット。

【請求項 8】

前記拡面処理が化学エッチング処理又は電解エッチング処理である、請求項 7 記載の水素発生ユニット。

【請求項 9】

前記金属箔が多数の貫通孔を有する、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の水素発生ユニット。

【請求項 10】

前記隔離材が水吸着材である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の水素発生ユニット。

【請求項 11】

前記隔離材は、水素結合を有する置換基又は水素結合を有する分子構造をもつ化合物を含有する、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の水素発生ユニット。

【請求項 12】

前記隔離材が、天然セルロース繊維又は化学合成繊維を材料とする紙又はフィルムである、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の水素発生ユニット。

【請求項 13】

前記隔離材が、アラミド繊維、アミド繊維、セルロース繊維、ビニロン繊維、ポリオレフィン繊維、レーヨン繊維、アセテート繊維から選ばれた少なくとも 1 種の繊維による不織布である、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の水素発生ユニット。

【請求項 14】

前記隔離材の密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ である、請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の水素発生ユニット。

【請求項 15】

前記容器の構成材料が、アルミニウムもしくはアルミニウムの合金、又は、鉄もしくは鉄の合金である、請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項に記載の水素発生ユニット。

【請求項 16】

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

【請求項 17】

前記コーティングの前記樹脂が、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ビニル樹脂、アミド樹脂から選択される少なくとも 1 種であり、前記金属酸化物がアルミニウム、亜鉛、チタン、銅および鉄から選択される少なくとも 1 種である、請求項 15 に記載の水素発生ユニット。

【請求項 18】

前記容器が、開口部と、前記開口部を封止する封止体を有する、請求項 1 ～ 17 のいずれか 1 項に記載の水素発生ユニット。

【請求項 19】

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

【請求項 20】

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

【請求項２１】

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

【請求項２２】

前記反応素子に固定用の部材を少なくとも１つ設け、前記封止体でその固定用部材を固定する、請求項２１に記載の水素発生ユニット。

10

【請求項２３】

前記封止体あるいは前記容器に、水を供給するための供給孔と前記容器内で発生した水素を排出するための排出孔を有する、請求項１～２２のいずれか１項に記載の水素発生ユニット。

【請求項２４】

前記封止体に設けられた前記排出孔に水不透過性ガス透過材を設けた、請求項２３に記載の水素発生ユニット。

【請求項２５】

前記水不透過性ガス透過材が、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミドからなる群から選択される少なくとも１種の物質を含む、請求項２４記載の水素発生ユニット。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

関連出願の説明

本出願は、２００７年８月２９日に日本国特許庁に出願された特願２００７－２２３１２９号に基づく優先権を主張する出願であり、その出願の開示内容はここに参照して含めるものである。

技術分野

30

本発明は、燃料電池に供給する水素を効率良く、安全に供給することのできる携帯型水素発生ユニットに関する。

【背景技術】

【０００２】

携帯電話、パソコンなどの小型電化製品の電源としてリチウムイオン二次電池が使用されてきたが、リチウムイオン二次電池は連続使用時間が短い、充電時間が長い、容易に充電ができないといった問題点を有している。

この対策として、燃料電池が注目されている。燃料電池は燃料および酸素の供給を行えば、充電することが可能である。燃料電池の中でも、作動温度の低い固体高分子型燃料電池が注目されており各種改良が行われている。固体高分子型燃料電池は、正極活物質として酸素、負極活物質として水素やメタノール、電解質として固体高分子膜を使用している。

40

負極活物質として使用されるメタノールは、メタノールのクロスオーバー現象による電圧の低下やメタノール自体の有害性および反応生成物（中間生成物として微量のホルムアルデヒドを発生する）の有害性といった環境上の問題を有している。一方、負極活物質として用いられる水素は、環境上の問題がないクリーンな燃料であるが、常温、常圧で爆発性があり、安全性の面で問題を有している。

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

50

特開2002-161325号公報には、アルミニウム合金と水とを反応させて水素ガスを発生させる方法が開示されているが、反応により生じた水酸化アルミニウムの除去が必要になること、アルミニウム合金を浸漬させるための多量の水が必要になり、水が容器から漏れる可能性があり、小型化および携帯性の面で不利になるという問題を有している。

特開2004-269323号公報には、内部空間に第一室と第二室とを有する容器と、第一室に収容された水蒸気発生源と、第二室に収容された水素化物とを含み、前記容器が第一室と第二室とを仕切る隔壁と、隔壁に設けられた前記第一室と第二室とを連通する第一の開口と、第一の開口を覆うように配置された撥水性の第一の多孔体と、前記壁部を除く前記第二室を囲う面に形成された第二の開口とを含むことを特徴とする水素発生装置が開示されているが、水蒸気を発生させるための水が容器から漏れる場合があり、携帯性の面で不利である。また水素化物が粉末になっており、水蒸気との反応が急激であるため安全性面で問題を有している。

10

特開2005-317443号公報には、外形が平板状の直方体に形成され、その内部に純鉄の粉末を収容する容器とこの容器の一側面に設けられた開口部を閉鎖するための蓋と蓋に設けられ純鉄を反応させるための水又は水蒸気を導入するための導入部と純鉄と水又は水蒸気を反応させることで発生した水素ガスを導出するための導出部を備える水素発生セルが開示されているが、純鉄の粉末を水と反応させてしまうと、水素発生反応が急激に起こり安全性の面で問題がある。また、鉄の粉末と水との反応の際に鉄の粉末が凝集して反応が効率的に行われなくなってしまう、水素が十分に供給されないとうという問題がある。これは鉄の粉末だけではなく、水の反応する金属が粉末であれば同様の問題が生じる。

20

特開2006-273609号公報には、加熱された状態で水と反応して水素を発生するが、常温では実質的に水素を発生しない水素発生物質を容器内に収納した水素発生装置に、容器外部から容器を加熱する手段を備え、容器に水を供給した状態で、容器を加熱させて水素発生物質と水とを反応させる水素発生装置が開示されているが、水素発生物質にできた酸化皮膜を取り除くための加熱手段を設ける必要があり、携帯性、安全性の面で問題がある。

【発明の開示】

【0003】

30

本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決することを目的としたもので、その目的は従来技術のような大型の発生ユニットではなく小型で携帯することができる水素発生ユニットであり、さらには金属の微粒子と水あるいは水蒸気との反応ではなく、水と金属箔とを効率的に反応させることにより、要求に応じた水素を発生させることができる水素発生ユニットを提供することにある。

上記目的を達成する本発明は、下記にある。

(1) アルミニウム又はアルミニウム合金を含有する金属箔と隔離材を層状に重ねた反応素子と、前記反応素子を収容した容器とを有し、前記容器内で前記反応素子と水との反応により水素ガスを発生可能であることを特徴とする水素発生ユニット。

(2) 前記反応素子が巻回された構造を有する、上記(1)に記載の水素発生ユニット

40

(3) 前記反応素子は、複数の前記金属箔と複数の前記隔離材が交互に積層された構造を有する、上記(1)に記載の水素発生ユニット。

(4) 前記容器内に、アルミニウムと水との反応を促進させる水和反応促進物質が存在する、上記(1)～(3)のいずれか1項に記載の水素発生ユニット。

(5) 前記水和反応促進物質が、無機酸およびその塩、有機酸およびその塩、および、アミンからなる群から選択される少なくとも1種の化合物を含む、上記(4)に記載の水素発生ユニット。

(6) 前記無機酸が、硫酸、塩酸、リン酸、スルホン酸又はその誘導体から選択され、前記有機酸が、蟻酸、安息香酸、シュウ酸、アジピン酸、フタル酸又はこれらの誘導体、ク

50

エン酸、リンゴ酸、酒石酸又はその誘導体から選択され、前記無機酸および有機酸の塩が、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩から選択され、前記アミンが、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンから選択される、上記（５）に記載の水素発生ユニット。

（７）前記金属箔の表面には拡面処理が施されている、上記（１）～（６）のいずれか１項に記載の水素発生ユニット。

（８）前記拡面処理が化学エッチング処理又は電解エッチング処理である、上記（７）に記載の水素発生ユニット。

（９）前記金属箔が多数の貫通孔を有する、上記（１）～（８）のいずれか１項に記載の水素発生ユニット。

（１０）前記隔離材が水吸着材である、上記（１）～（９）のいずれか１項に記載の水素発生ユニット。

（１１）前記隔離材は、水素結合を有する置換基又は水素結合を有する分子構造をもつ化合物を含有する、上記（１）～（１０）のいずれか１項に記載の水素発生ユニット。

（１２）前記隔離材が、天然セルロース繊維又は化学合成繊維を材料とする紙又はフィルムである、上記（１）～（１１）のいずれか１項に記載の水素発生ユニット。

（１３）前記隔離材が、アラミド繊維、アミド繊維、セルロース繊維、ビニロン繊維、ポリオレフィン繊維、レーヨン繊維、アセテート繊維から選ばれた少なくとも１種の繊維による不織布である、上記（１）～（１２）のいずれか１項に記載の水素発生ユニット。

（１４）前記隔離材の密度が $0.1 \sim 0.7 \text{ g/cm}^3$ である、上記（１）～（１３）のいずれか１項に記載の水素発生ユニット。

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

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

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

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

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

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

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

（２２）前記反応素子に固定用の部材を少なくとも１つ設け、前記封止体でその固定用部材を固定する、上記（２１）に記載の水素発生ユニット。

（２３）前記封止体あるいは前記容器に、水を供給するための供給孔と前記容器内で発生した水素を排出するための排出孔を有する、上記（１）～（２２）のいずれか１項に記載の水素発生ユニット。

（２４）前記封止体に設けられた前記排出孔に水不透過性ガス透過材を設けた、上記（２３）に記載の水素発生ユニット。

10

20

30

40

50

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

【図面の簡単な説明】

【0004】

図1は金属箔と隔離材との巻回体の例を示す。

図2は金属箔と隔離材との積層体の例を示す。

図3は本発明の水素発生ユニットの1例の模式図を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0005】

以下、本発明の水素発生ユニットを詳細に説明する。

本発明は、アルミニウム又はアルミニウム合金を含有する金属箔と隔離材を層状に重ねた反応素子と、前記反応素子を収容した容器とを有し、前記容器内で前記反応素子と水との反応により水素ガスを発生可能であることを特徴とする水素発生ユニットである。

この水素発生ユニットによれば、水素ガスを効率的に発生することができ、安全性が高く、小型で携帯性に優れ、交換が容易な水素発生ユニットを提供することが可能である。

本発明の水素発生ユニットは、従来のような金属の微粒子と水あるいは水蒸気との反応ではなく、水とアルミニウム又はアルミニウム合金を含有する金属箔との反応により水素を発生可能とするものである。金属箔を単に重ねて反応素子とした場合には、金属箔どうしが直接に接触してしまい、金属箔と水との接触可能な面積が小さくなるため、金属箔と水との反応効率を高くすることが困難であるという問題が生じる。これに対し、本発明によれば、金属箔と金属箔の間に隔離材を有することにより、金属箔どうしが直接に接触して水と接触可能な表面積が小さくなることなく、金属箔と水との反応効率を高くすることができる。隔離材が多孔質あるいは水を吸収する隔離材であると、水が金属箔全体に供給され、金属箔と水との反応の効率を高くすることができるので、好ましい。また金属箔と隔離材との積層数を増やせば、金属箔の表面積が増大するので、様々な用途に十分な量の水素の供給を行うことができる。また、本発明によれば、金属箔を使用することで、金属微粒子を使用した場合のように、凝集による反応効率が低下するという問題、および水と金属粒子とが急激に反応して危険であるという問題を解決することができる。その結果、水素ガスを効率的に発生することが可能で、安全性の高い水素発生ユニットを提供することができる。

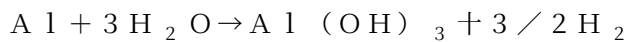
本発明の水素発生ユニットは、新しい未使用の水素発生ユニットに供給部から水を供給することで、水素ガスを発生させることができるので、安全かつ容易に燃料電池の水素供給源として利用することができる。例えば、緊急に燃料電池を発電させたい場合に、本発明の水素発生ユニットに供給部から水を入れ水素ガスを発生させることにより、燃料電池に水素を供給することができる。

さらに、使用後の水素発生ユニットは回収して、内部の金属箔を再利用すれば、リサイクルすることが可能である。

本発明の水素発生ユニットで用いる反応素子は、巻回された構造を有するか、複数の金属箔と複数の隔離材が交互に積層された構造を有することが好ましい。このように構成することにより、反応素子を小型化することが容易になるため、小型で携帯性に優れた水素発生ユニットを提供することが可能になる。

本発明の水素発生ユニットで用いる金属箔は、アルミニウム又はアルミニウム合金を含有する金属箔であることが好ましい。アルミニウム又はアルミニウム合金からなる金属箔であることが特に好ましい。他の金属による箔も使用することが可能であるが、製造コストおよび水との反応性、安全性の面でアルミニウム又はアルミニウム合金であることが好ましい。アルミニウム合金としては、たとえば、鉄、銅、マンガン、マグネシウム、亜鉛、ニッケル、チタン、銀又は金などとアルミニウムとの合金をあげることができる。この中でも、チタン、銅又は鉄とアルミニウムの合金が有用である。

ところで、金属箔と水との反応の例としてアルミニウム箔と水との反応の1例を下記に示す。



さらに、金属箔の表面は拡面処理あるいは拡面処理（粗面化処理）をされていることが好ましい。金属箔の表面積を広くすることにより、金属箔と水との反応を促進することができる。拡面処理はたとえば化学エッチング処理又は電解エッチング処理のようなエッチング処理で行なうことができる。金属箔の箔面積当たりの比表面積が大きい方が反応速度、すなわち、水素発生速度が向上する効果がある。また、金属箔を拡面処理し、表面を粗面にしておく方が、同じ原料金属箔の場合には水素発生量が多いという効果がある。

特に金属箔が多数の貫通孔を有することが好ましい。金属箔が多数の貫通孔を有すれば、反応素子の巻回体又は積層体の内部に水が十分に浸透することができるので有利である。金属箔に多数の貫通孔を形成する方法として、トンネル型のエッチングを行うことができる。ここでトンネル型のエッチングとは、貫通孔が形成されるエッチングをいい、アルミニウム箔のエッチング方法として知られている技術である。トンネル型のエッチング箔であれば、金属箔と水との反応を促進する効果が特に顕著であり、水との反応面積が増加し水の浸透が重充分に行われるので、充分な量の水素ガスを発生させることができる。金属箔に多数の貫通孔を形成する方法は、トンネル型のエッチングには限定されない。

金属箔の厚さは、30～100 μm程度が好ましい。金属箔の寸法は、ユニットの寸法および要求される水素発生量によって決められる。計算上、300ミリリットルの水素を発生させるためには、0.25グラムのアルミニウムが消費される。携帯用途では、例えば、水素発生量が1.5リットル程度であることが望ましい。

本発明による隔離材は、アルミニウム又はアルミニウム合金の金属箔の間に存在して、金属箔の表面に水が行き渡ることを可能とするものである。この目的のため、多孔質の隔離材が好ましい。より好ましい隔離材は、隔離材が水を吸着し、水を金属箔上に満遍なく行き渡らせ、水と金属箔を効率良く反応させることができるものである。このような隔離材が金属箔全体を被覆する形態にすることにより、金属箔と水との反応効率を上げることができる。

水を吸着する隔離材としては、水素結合を有する置換基又は分子構造を持つ化合物を含む材料がある。このような材料としては、たとえば、天然セルロース繊維又は化学合成繊維を材料とする紙又はフィルムなどを挙げることができる。

さらに隔離材として、アラミド繊維、アミド繊維（ナイロン繊維）、セルロース繊維、ビニロン繊維、ポリオレフィン繊維、レーヨン繊維、アセテート繊維による不織布を挙げることができる。不織布と紙を比較すると、不織布は隙間がより多いため水をより多く含むことができるので、不織布の方が好ましい。

隔離材の密度は、0.1～0.7 g/cm³が好ましい。このように構成することで、隔離材の空隙に十分な水が存在することになり、アルミニウムと水との反応を効率よくかつ長時間にわたって維持することが可能になる。この観点からすれば、0.1～0.5 g/cm³であることがさらに好ましい。

容器の構成材料は、アルミニウムもしくはアルミニウムの合金、又は、鉄もしくは鉄の合金が好ましい。特にアルミニウム又はアルミニウムの合金は、加工性がよく、かつユニットを軽量化できるので好ましい。

容器の形状は、円筒状、角柱状、箱状など任意の形状とすることができる。容器の寸法は、反応素子を収容し、水を収容することができればよく、望ましい水素発生量と取り扱い性等を考慮して選択される。

本発明の水素発生ユニットでは、金属箔と反応する水は、そのままでも十分に反応するが、アルミニウム又はアルミニウム合金箔と水との反応を促進させる水和反応促進物質が存在することで、さらに反応を促進させることができ、実用上非常に好ましい。

水和反応促進物質としては、アルミニウム又はアルミニウム合金箔と水との反応を促進させるものであれば、限定されない。酸及び塩基のいずれも、水和反応を促進するので、水和反応促進物質として使用できる。酸としては無機酸や有機酸のいずれでもよく、それ

10

20

30

40

50

らの塩も水に溶解して酸あるいは塩基として作用するので、使用できる。有機酸は、カルボン酸又はその誘導体、オキシカルボン酸又はその誘導体であれば限定されない。塩基としては取扱いが容易であるなどの理由からアミンが好ましい。

腐食性などを考慮すると、硫酸、塩酸、リン酸、スルホン酸又はその誘導体から選択される無機酸、蟻酸、安息香酸、シュウ酸、アジピン酸、フタル酸等のカルボン酸又はその誘導体、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸等のオキシカルボン酸又はその誘導体から選択される有機酸、ナトリウム塩、カリウム塩及びカルシウム塩から選択される上記の無機酸および有機酸の塩、および、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンから選択されるアミンが、好ましい水和反応促進物質である。

これらの水和反応促進物質が容器の中に予め存在していることが好ましい。このような構成とすることにより、供給部から水を供給すれば、水和反応促進物質が水に溶けてアルミニウム又はアルミニウム合金と反応することとなる。その結果、金属箔の表面に水酸化アルミニウム皮膜が形成されても、水素反応が進まなくなることがなくなるため、水素ガスを効率的に発生することが可能となる。容器の中に予め存在させる水和反応促進物質は、固形粉末状であることが好ましい。このように構成することにより、水素発生ユニットを使用する前に、アルミニウム又はアルミニウム合金と水和反応促進物質とが反応してしまうことによる悪影響を抑制することが可能となるため、品質の劣化がない状態で長期間にわたって保管することが可能となる。

水和反応促進物質は、予め容器内に存在させておくほか、供給部から供給される水の中に含有させておいても良い。

水和反応促進物質を含む水を、本発明の水素発生ユニットの専用供給水とすることができる。

容器内に水和反応促進物質を存在させる形態は、たとえば、隔離材中に分散させておくほか、容器の底などに散布しておいたり、容器への水の供給口やその付近に工夫をして局部的に存在させたりしてもよく、あるいはこれらを組み合わせてもよい。

本発明の水素発生ユニットは、典型的には、保存時には容器内に水を含まず、使用時に容器内に水を供給することで、水素発生反応を開始させるものであるが、また、容器内に水を金属箔と隔離して収容しておき、使用時に、その水を金属箔と接触させて水素を発生させる形態も可能である。

容器内におけるアルミニウム又はアルミニウム合金を含む金属箔の量と、供給する水の量との関係は、アルミニウム1モルと水3モルが反応するが、この理論的な反応の量に限定されない。実用性の観点から、質量比で、アルミニウム：水の比1：1程度が基準であり、1：100から100：1の範囲が好ましく、より好ましくは1：10から10：1の範囲である。この質量比に基づいて、金属箔の質量と、隔離材の体積と、望ましい水の質量から、容器内の水収容のための体積（余白空間）の体積を計算すればよい。容器には、初期の量の水を充填した後、余白の空間が残るようにした方がよい。

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

容器は、容器本体が開口部を有し、その開口部を封止体で封止する構造のものが好ましい。封止体は、気密性を保つために、弾性体、又は弾性体等からなる緩衝材を具備した樹脂封止体であることが好ましい。具体的には、例えば、封止体は、エチレンプロピレン共重合体ゴム又はイソプレンイソブチレンゴムのような弾性体、又はポリテトラフルオロエチレン、シリコーンゴム、合成ゴム、天然ゴム等の弾性体等からなる緩衝材を具備したフェノール又はポリテトラフルオロエチレン又はナイロン、ポリスチレンの少なくとも1種類からなる樹脂封止体であってよい。アルミ缶、スチール缶のように金属蓋で封止しても

10

20

30

40

50

よい。

容器に反応素子を封止した後、容器の封止体部位を加締めることもできる。

容器と反応素子の間は固定用部材を用いて固定することが好ましい。例えば、容器内には、反応素子に固定用の部材を少なくとも1つ設け、封止体でその固定用部材を固定すると、容器内で反応素子が安定し好ましい。

容器又は封止体には、典型的には、水を供給するための供給孔および発生した水素を排出するための排出孔を設ける。水の供給孔と水素の排出孔は、同じ1個の孔でもよいが、別々が好ましい。水の供給孔と水素の排出孔の数や形態は、ユニットやその使用形態に応じて適宜に決めればよい。水の供給孔と水素の排出孔は、栓や蓋で封止できるものがよい。

10

封止体に設けられた排出孔に水不透過性ガス透過材（単にガス透過材ともいう。）を設けてもよい。水不透過性ガス透過材とは、水は透過しないが、ガスを透過する部材をいう。水不透過性ガス透過材を設けると、容器内に水を供給した後、水素取出用の排出孔から液体（水）が漏れることを防止できる利点がある。水不透過性ガス透過材としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミドを含むことができる。水不透過性ガス透過材は、たとえば、排出孔を単純に塞ぐ膜状でもよいし、排出孔に袋状に取付けてもよい。

水素発生ユニットに水を供給すると水素ガスが発生し、発生した水素ガスは排出孔から排出される。排出孔から出す水素を、燃料電池などの用途に利用する形態は、排出孔を直接に燃料電池などに接続してもよいし、適当なパイプ又はチューブを介するなど、任意である。

20

図1～3に本発明の水素発生ユニットの例を図面を用いて説明する。

図1において、アルミニウム又はアルミニウム合金の金属箔1と隔離材2を重ねて巻回することにより、金属箔1の間に隔離材2を介して構成した円筒状の反応素子4を示す。金属箔1は貫通孔を有するものが好ましい。反応素子は、図2の如く、金属箔1と隔離材3が交互に積層された構造としてもよいが、以下では円筒状の反応素子4に基づいて説明する。

図3に示すように、反応素子4を、円筒状容器5の内部に收容し、容器5の開口部を封止体6で封止する。この例では封止体6に水の供給孔7と、水素ガスを排出する排出孔8を設けている。反応素子4は固定用部材9を用いて封止体6に固定している。固定用部材9は必須ではなく、また1個でもよい。水の供給孔7及び排出孔8には、それぞれ栓7'、8'がある（図3では栓8'は示していない）。容器5内の排出孔8には、膜状のガス透過材11で覆うとか、袋状のガス透過材（図示せず）を取付けてもよい。

30

水供給孔7の栓7'を開けて、容器5内に水10を所定の量だけ供給し、栓7'を基に戻す。図3では、栓8'は容器5内に水10を供給する際に既に取り除いた状態である。容器5内に供給された水10は、反応素子4の金属箔1の間の不織布や紙からなる隔離材2に吸収され、金属箔1に表面においてアルミニウム又はアルミニウム合金と反応して、水素が発生する。発生した水素12は、排出孔8を介して外部に排出される。水素透過材11は、気体を透過するが液体を透過しない材質からなり、液漏れを防止する目的で設けている。水素透過材11は本発明の水素発生ユニットに必須ではない。

40

このような水素発生ユニットにおいて、水の供給孔7及び排出孔8は、図3のように封止体6に設けるのではなく、容器5に設けてもよい。容器5に水の供給孔7及び排出孔8を設ける場合、取り付け位置は任意である。ただし、水素発生時には原則として排出孔8が容器の上方に位置するように向けて使用する。

容器には、内部圧力が所定値以上に異常に上昇した場合にガスを逃がすための安全弁（図示せず）を設けることが好ましい。

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

【実施例】

50

【0006】

以下の実施例1～11は本発明の好ましい態様を示すが、対照例1～3も本発明の範囲内であり、本発明の実施例である。

実施例1

貫通型トンネルエッチングをしたアルミニウム製の金属箔（厚さ100 μ m、幅16mm、長さ180mm）を2枚用意し、それぞれに引き出し端子を取り付けた後、金属箔間にレーヨン繊維の不織布を介在させて巻回し、反応素子を形成した。

この反応素子をアルミニウム製円筒型のケース（内径12.5mm、高さ26mm）に入れ、ケースの開口部をゴム弁を有する封口ゴム（EPT）で封止した後ケースを加締めて密封して水素発生ユニットを作製した。

10

水素量測定方法：

水素発生ユニット21の封口ゴム上にあるゴム弁に穴を開け、シリンジを用いてクエン酸ナトリウムが20重量%含まれた水溶液を700mg注入した。水素発生ユニット1個をN字型のガラス管をゴム栓に付けたガラス容器に入れ、メスシリンダー中で水上置換することによって発生した水素量を測定した。

水素発生時間と各時間ごとの発生量および24時間後の発生量を測定した。

実施例2～6

実施例1に準じて水素発生量を測定したが、水素発生ユニットに注入する水溶液を表1に示すように変更した。

対照例1

20

実施例1に準じて水素発生量を測定したが、水素発生ユニットに純水を注入した。ただし、純水を使用する対照例も本発明の範囲内であり、その意味では実施例である。

【表－１】

表－１

	電解質 (g)	水 (g)	pH	水素発生 開始時間 (分)	24時間後 の発生量 (ml)
実施例 1	クエン酸ナトリウム 20	純水 80	7.7	7	215
実施例 2	乳酸ナトリウム 20	純水 80	7.3	120	200
実施例 3	リンゴ酸ナトリウム 20	純水 80	6.6	300	170
実施例 4	酒石酸ナトリウム 20	純水 80	8.7	300	120
実施例 5	リン酸 20	純水 80	0.8	1	30
実施例 6	トリエタノール 20	純水 80	10.8	10	50
実施例 7	クエン酸アンモニウム 20	純水 80	6.6	20	30
実施例 8	クエン酸ナトリウム 25 リンゴ酸ナトリウム 10	純水 65	7.4	144	130
対照例 1		純水 100	7.0	1056	150 (192h後)

表－１は、水素ユニットに含む水溶液の種類による水素発生時間と24時間後の水素発生量（対照例は24時間で発生しなかったので192時間後の水素発生量）を示している。

表－１から、純水の場合に比べて電解質を含んだ水溶液は水素発生時間が早くなることがわかった。

電解質の種類による差を見てみると、酸（実施例5）やアミン（実施例6）やアンモニウム塩（実施例7）に比べてナトリウム塩を用いたものの水素発生時間が早く24時間後の水素発生量も100（ml）以上となった。

2種類の電解質を組合わせた場合（実施例8）でも、対照例1に比べて水素発生開始時間が早い結果となった。

また、純水の場合でも発生時間は遅いが、192時間後には水素を発生することがわかった。

【表－２】

表－２

	電解質 (g)	水 (g)	pH	水素発生 開始時間 (分)	24時間後 の発生量 (ml)
実施例 9	クエン酸ナトリウム 10	純水 90	7.8	30	200
実施例 8	クエン酸ナトリウム 20	純水 80	7.7	7	215
実施例 10	クエン酸ナトリウム 30	純水 70	7.7	5	210
実施例 11	クエン酸ナトリウム 40	純水 60	7.7	8	175
対照例 1		純水 100	7.0	1056	150 (192h後)

実施例 9～11

実施例 1 に準じて水素発生量を測定したが、電解質の量を表－２のように変更した。

表－２からわかるように、電解質量が 10 重量%の実施例 9 は水素発生開始時間が他の実施例 1, 10, 11 に比べて遅かったが、24 時間後の水素発生量は他の実施例に比べて変らなかった。

クエン酸ナトリウム塩の濃度としては 20 重量%～30 重量%が、水素発生開始時間および水素発生量の面で最も良い結果となった。

どの濃度でも対照例 1 よりも水素発生時間は早く、水素発生量が多い結果となり、電解質を加えることによって反応が促進されることがわかった。

【表－３】

表－３

	電解質 (g)	水 (g)	セパレータ	水素発生 開始時間 (分)	24時間後 の発生量 (ml)
実施例 1	クエン酸ナトリウム 20	純水 80	不織布	7	215
実施例 12	クエン酸ナトリウム 20	純水 80	セルロース	150	230
対照例 1		純水 100	不織布	1056	150 (192h後)
対照例 2		純水 100	セルロース	1728	150 (192h後)

実施例 12、対照例 2

実施例 1 に準じて水素発生時間と水素発生量を測定したが、セパレータをセルロース繊維紙に変更した。

表－３からわかるように、セルロース紙は不織布に比べて水素発生時間が遅くなったが、24 時間後（対照例 1, 2 は 192 時間後）の水素発生量は大きな違いは見られなかった。

これにより、セパレータの種類で水素発生時間に差が見られることがわかり、レーヨン繊維の不織布は早期に水素発生させることがわかった。

【表－４】

表－４

	電解質 (g)	水 (g)	金属箔	水素発生 開始時間 (分)	24時間後 の発生量 (ml)
実施例 1	クエン酸ナトリウム 20	純水 80	トンネル	7	215
実施例 13	クエン酸ナトリウム 20	純水 80	低圧	7	230
実施例 14	クエン酸ナトリウム 20	純水 80	高圧	12	190
対照例 3	クエン酸ナトリウム 20	純水 80	プレーン	180	50

10

実施例 13、14 対照例 3

20

実施例 1 に準じて水素発生時間と水素発生量を測定したが、金属箔を表－４に示すように変更した。表－４における金属箔は下記のものである。

プレーン…プレーン箔（エッチングしていないアルミニウム箔）

低圧…低圧コンデンサ用交流エッチング箔

高圧…高圧コンデンサ用エッチング箔（トンネルエッチングだがアルミニウムの芯が残っている。）

トンネル…高圧コンデンサ用トンネルエッチング貫通型箔

表－４からわかるように、エッチング処理を施していないプレーン箔を用いた対照例 3 は水素発生開始時間が遅く、24 時間後の発生量もエッチング処理を行った実施例 1、13、14 に比べて少なかった。

30

これは金属箔をエッチング処理することにより、金属箔の表面積が増加して水溶液との反応がより広い範囲で行われたことによると考える。

エッチング箔の種類による水素発生開始時間および水素発生量に大きな差は見られなかったが、高圧コンデンサ用エッチング箔（実施例 14）よりも低圧コンデンサ用エッチング箔（実施例 13）やトンネルエッチング貫通型の箔（実施例 1）の方が水素発生開始時間が早く、24 時間後の発生量も多くなった。

【産業上の利用可能性】

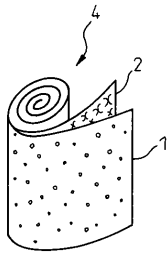
【0007】

本発明の装置は、水と金属箔との反応により所望の水素ガスを安全に発生させることができ、小型、安全で携帯することができ、容易に水素供給を行うことができ、さらに安価および高いリサイクル性を有しており環境に優しい水素発生ユニットである。したがって、携帯用の燃料電池の原料等として、産業上の利用可能性は明らかである。

40

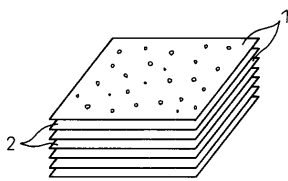
【図 1】

Fig.1



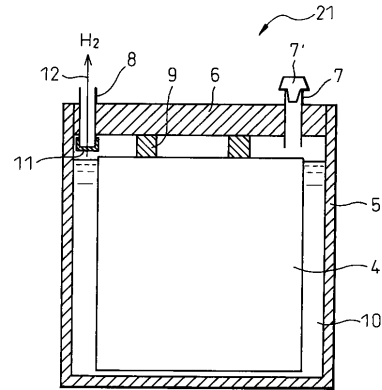
【図 2】

Fig.2



【図 3】

Fig.3



フロントページの続き

- (72)発明者 小松 昭彦
長野県伊那市西箕輪1938番地1 ルビコン株式会社内
- (72)発明者 平野 整
長野県伊那市西箕輪1938番地1 ルビコン株式会社内

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特開平01-208301 (JP, A)
特開2006-069875 (JP, A)
特開2004-231466 (JP, A)
国際公開第2007/018244 (WO, A1)
特開平07-237901 (JP, A)
特開2006-056753 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 3/00 - 3/58