

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4947718号
(P4947718)

(45) 発行日 平成24年6月6日 (2012.6.6)

(24) 登録日 平成24年3月16日 (2012.3.16)

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

請求項の数 30 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2007-529611 (P2007-529611)	(73) 特許権者	511084555
(86) (22) 出願日	平成18年8月9日 (2006.8.9)		日立マクセルエナジー株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/315767		京都府乙訓郡大山崎町小泉1番地
(87) 国際公開番号	W02007/018244	(74) 代理人	110000040
(87) 国際公開日	平成19年2月15日 (2007.2.15)		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
審査請求日	平成19年3月7日 (2007.3.7)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-233648 (P2005-233648)	(72) 発明者	三木 健
(32) 優先日	平成17年8月11日 (2005.8.11)		大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-318881 (P2005-318881)	(72) 発明者	中井 敏浩
(32) 優先日	平成17年11月1日 (2005.11.1)		大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2006-140690 (P2006-140690)	(72) 発明者	長井 龍
(32) 優先日	平成18年5月19日 (2006.5.19)		大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素発生材料及び水素発生装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水と反応して水素を発生させる金属材料と、水と反応して発熱する発熱材料であり前記金属材料以外の材料とを含む水素発生材料であって、

前記発熱材料は、前記水素発生材料中で前記金属材料に対して偏在しており、

前記発熱材料の含有率が最も高い領域における前記発熱材料の含有率が、30～80wt%であり、

前記発熱材料の含有率が、15wt%以下である領域を有することを特徴とする水素発生材料。

【請求項2】

前記発熱材料の含有率が最も高い領域の割合が、前記水素発生材料全体の3～40wt%である請求項1に記載の水素発生材料。

【請求項3】

前記水素発生材料の形状が、ペレット状又は顆粒状である請求項1又は2に記載の水素発生材料。

【請求項4】

前記水素発生材料の一端部、中心部及び表面部からなる群から選ばれるいずれかの領域に存在する前記発熱材料の含有率が、他の領域に存在する前記発熱材料の含有率よりも高い請求項1又は2に記載の水素発生材料。

【請求項5】

10

20

前記水素発生材料全体における前記金属材料の含有率が、85～99wt%である請求項1又は2に記載の水素発生材料。

【請求項6】

前記金属材料は、アルミニウム、ケイ素、亜鉛及びマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属又は前記金属を主体とする合金である請求項1又は2に記載の水素発生材料。

【請求項7】

前記金属材料は、粒径が0.1～60µmの粒子を80体積%以上含む請求項1又は2に記載の水素発生材料。

【請求項8】

前記金属材料は、平均粒径が0.1～30µmの粒子からなる請求項1又は2に記載の水素発生材料。

【請求項9】

前記金属材料の形状が、鱗片状である請求項1又は2に記載の水素発生材料。

【請求項10】

前記金属材料の厚みが、0.1～5µmである請求項12に記載の水素発生材料。

【請求項11】

前記発熱材料は、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム及び硫酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1又は2に記載の水素発生材料。

【請求項12】

前記水素発生材料は、親水性酸化物、炭素及び吸水性高分子からなる群から選ばれる少なくとも1種をさらに含む請求項1又は2に記載の水素発生材料。

【請求項13】

前記親水性酸化物は、アルミナ、ペーマイト、シリカ、マグネシア、ジルコニア、ゼオライト及び酸化亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1つの酸化物を含む請求項12に記載の水素発生材料。

【請求項14】

水素発生材料と、前記水素発生材料を収容した容器とを含む水素発生装置であって、
前記水素発生材料は、水と反応して水素を発生させる金属材料と、水と反応して発熱する発熱材料であり前記金属材料以外の材料とを含み、
前記発熱材料は、前記水素発生材料中で前記金属材料に対して偏在しており、
前記発熱材料の含有率が最も高い領域における前記発熱材料の含有率が、30～80wt%であり、
前記発熱材料の含有率が、15wt%以下である領域を有することを特徴とする水素発生装置。

【請求項15】

前記発熱材料の含有率が最も高い領域の割合が、前記水素発生材料全体の3～40wt%である請求項14に記載の水素発生装置。

【請求項16】

前記水素発生材料の形状が、ペレット状又は顆粒状である請求項14又は15に記載の水素発生装置。

【請求項17】

前記水素発生材料の一端部、中心部及び表面部からなる群から選ばれるいずれかの領域に存在する前記発熱材料の含有率が、他の領域に存在する前記発熱材料の含有率よりも高い請求項14又は15に記載の水素発生装置。

【請求項18】

前記水素発生材料全体における前記金属材料の含有率が、85～99wt%である請求項14又は15に記載の水素発生装置。

【請求項19】

前記金属材料は、アルミニウム、ケイ素、亜鉛及びマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属又は前記金属を主体とする合金である請求項１４又は１５に記載の水素発生装置。

【請求項２０】

前記金属材料は、粒径が０．１～６０μmの粒子を８０体積％以上含む請求項１４又は１５に記載の水素発生装置。

【請求項２１】

前記金属材料は、平均粒径が０．１～３０μmの粒子からなる請求項１４又は１５に記載の水素発生装置。

【請求項２２】

前記金属材料の形状が、鱗片状である請求項１４又は１５に記載の水素発生装置。

【請求項２３】

前記金属材料の厚みが、０．１～５μmである請求項２２に記載の水素発生装置。

【請求項２４】

前記発熱材料は、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム及び硫酸カルシウムからなる群から選ばれる少なくとも１種である請求項１４又は１５に記載の水素発生装置。

【請求項２５】

前記水素発生材料は、親水性酸化物、炭素及び吸水性高分子からなる群から選ばれる少なくとも１種をさらに含む請求項１４又は１５に記載の水素発生装置。

【請求項２６】

前記親水性酸化物は、アルミナ、ベーマイト、シリカ、マグネシア、ジルコニア、ゼオライト及び酸化亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも１つの酸化物を含む請求項２５に記載の水素発生装置。

【請求項２７】

前記容器は、その中に水を供給するための供給口Ａと、その中から水素を排出させるための排出口Ｂとを含む請求項１４又は１５に記載の水素発生装置。

【請求項２８】

前記容器内に水が供給される時、前記発熱材料の含有率が最も高い領域に、最初に水が供給されるよう前記発熱材料を配置した請求項１４又は１５に記載の水素発生装置。

【請求項２９】

前記容器は、その内部にさらに内容器を含み、前記内容器は、前記発熱材料と前記金属材料とを収容し、かつその中に水を供給するための供給口Ｃを含み、

前記内容器内に収容した前記発熱材料と前記金属材料との全体における前記発熱材料の含有率が、３０～８０ｗｔ％である請求項１４に記載の水素発生装置。

【請求項３０】

前記内容器の外に存在する前記水素発生材料全体における前記発熱材料の含有率が、１～１５ｗｔ％である請求項２９に記載の水素発生装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、水と反応して水素を発生させる水素発生材料、及びその水素発生材料を用いた水素発生装置に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、パソコン、携帯電話等のコードレス機器の普及に伴い、その電源である電池は、ますます小型化、高容量化が要望されている。現在、リチウムイオン二次電池は、エネルギー密度が高く、小型軽量化が図れる電池として実用化されており、ポータブル電源としての需要が増大している。しかし、このリチウムイオン二次電池は、一部のコードレス機器に対して、十分な連続使用時間を保証することができないという問題がある。

10

20

30

40

50

【0003】

上記問題の解決に向けて、例えば固体高分子型燃料電池（PEFC）等の燃料電池の開発が進められている。燃料電池は、燃料及び酸素の供給を行えば、連続的に使用することが可能である。電解質に固体高分子電解質、正極活物質に空気中の酸素、負極活物質に燃料を用いるPEFCは、リチウムイオン二次電池よりもエネルギー密度がより高い電池として注目されている。

【0004】

PEFCに用いる燃料に関しては、いくつかの候補が挙げられているが、それぞれの燃料に技術的課題がある。燃料としてメタノールを用い、直接電極でメタノールを反応させる直接メタノール型燃料電池（DMFC）は、容易に小型化できる電池であり、将来のポータブル電源として期待されている。しかし、DMFCには、負極のメタノールが固体電解質を透過して正極に達するクロスオーバーによって電圧が低下し、高いエネルギー密度が得られなくなるという問題がある。一方、燃料として水素を用いた燃料電池としては、例えば、水素を蓄えた高压タンク又は水素収蔵合金タンクを用いた電池が一部で実用化されている。しかし、このようなタンクを用いた電池はその体積及び重量が大きくなり、エネルギー密度が低下するため、ポータブル電源に適さない。また、燃料として炭化水素系燃料を用いた電池には、この燃料を改質して水素を取り出す改質装置を用いた電池がある。しかし、この種の電池は改質装置へ熱を供給したり、改質装置を断熱したりする等の必要があるため、ポータブル電源に適さない。

【0005】

このような状況において、水と、例えばアルミニウム、マグネシウム、ケイ素、亜鉛等の水素発生物質とを、100℃以下の低温で化学反応させて水素を発生させ、発生した水素を燃料として用いる燃料電池が提案されている（例えば、特許文献1～3参照。）。また、鉄の粉末を含む大容器の内部に、鉄の粉末を含む小容器を配置して、大容器に空気を加えて熱を発生させ、小容器に水を加えて水素を発生させる装置が知られている（例えば、特許文献4参照。）。

【0006】

【特許文献1】米国特許第6506360号明細書

【特許文献2】特許第2566248号公報

【特許文献3】特開2004-231466号公報

【特許文献4】特開2005-317443号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、特許文献1～3に記載されている方法では、上記水素発生物質の量に見合う当量の酸化カルシウム、水酸化ナトリウム等の塩基性物質を添加しなければならない。水素発生物質以外の物質の比率が高くなると、エネルギー密度が減少するため、結果的に水素発生量が少なくなる。特に、特許文献3に開示されている方法は、酸化カルシウムと水との反応熱を、水素発生物質の反応に利用した方法であるが、酸化カルシウムの含有率が15wt%以上の場合には水素発生反応が良好に進行するものの、酸化カルシウムの含有率が15wt%未満にすると、水素が発生しなくなることが明らかにされている。

【0008】

一方、特許文献4に記載されている方法では、特許文献3に記載のような塩基性物質を添加せずに水素を発生できるものの、反応熱が大きいと、系が200℃～400℃の高温になり、また、装置の軽量化が困難なため、ポータブル電源に適さないという課題がある。

【0009】

本発明者らが、酸化カルシウムのような発熱材料を水素発生物質と均一に混合して得られる水素発生材料を用いて、水素を発生させることを検討した結果、水素発生物質と発熱材料との重量比によって、水素が発生するまでの時間及び水素を発生させる速度が最大と

なるまでの時間に大きな差が生じることがわかった。具体的には、水素発生物質と発熱材料との総量に対し、発熱材料の含有率を30wt%以上とする場合は、当該含有率を30wt%未満とする場合に比べ、水素が発生するまでの時間及び水素を発生させる速度が最大となるまでの時間を大幅に短縮できることがわかった。これは、発熱材料と水との反応による発熱量が増加し、水素発生物質と水との反応が促進されるためと考えられる。

【0010】

しかし、水素発生材料中で発熱材料の含有率を大きくすれば、水素発生源である水素発生物質の割合が減少し、エネルギー密度が減少するため、水素発生量が少なくなる。一方、発熱材料の含有率を低減すると、水素発生に時間がかかるなどの問題を生じる他、反応の進行に伴い水素発生物質の表面に堆積する反応生成物により、水素発生反応が阻害される場合があり、水素発生物質の割合が高くなっても、必ずしも反応効率が向上するわけではないなど、解決すべき課題も存在していることが明らかとなった。

10

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の水素発生材料は、水と反応して水素を発生させる金属材料と、水と反応して発熱する発熱材料であり前記金属材料以外の材料とを含み、前記発熱材料は、前記水素発生材料中で前記金属材料に対して偏在しており、前記発熱材料の含有率が最も高い領域における前記発熱材料の含有率が、30～80wt%であり、前記発熱材料の含有率が、15wt%以下である領域を有することを特徴とする。

20

【0012】

また、本発明の水素発生装置は、水素発生材料と、前記水素発生材料を収容した容器とを含み、前記水素発生材料は、水と反応して水素を発生させる金属材料と、水と反応して発熱する発熱材料であり前記金属材料以外の材料とを含み、前記発熱材料は、前記水素発生材料中で前記金属材料に対して偏在しており、前記発熱材料の含有率が最も高い領域における前記発熱材料の含有率が、30～80wt%であり、前記発熱材料の含有率が、15wt%以下である領域を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明の水素発生材料は、発熱材料が金属材料に対して偏在している、すなわち、水素発生材料中で、一部の領域について、発熱材料の含有率を他より高くすることにより、その部分の発熱材料が水と反応して生じる反応熱を、金属材料と水との反応に有効に利用し、水素発生反応を短時間で容易に開始させることができる。このため、水素発生材料全体で、その中に含まれる発熱材料の量を低減することができる。すなわち、本発明の水素発生材料は、水素発生源となる金属材料の含有率を大きくすることができるので、水素を効率よく発生させることができる。

30

【0014】

また、本発明の水素発生装置では、上記水素発生材料を用いて効率よく水素を製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の水素発生材料及びその水素発生材料を用いた水素発生装置について説明する。

40

【0016】

(実施形態1)

本発明の水素発生材料の一例は、水と反応して水素を発生させる水素発生材料であって、水と反応して水素を発生させる金属材料と、水と反応して発熱する発熱材料（ただし、上記金属材料以外の材料）とを含む。また、本発明の水素発生材料は、上記発熱材料が金属材料に対して偏在している。

【0017】

本発明の水素発生材料は、上記構成にすることによって、水素発生材料に含まれる発熱

50

材料の量を低減しても、水素を効率よく発生させることができる。

【0018】

上記水素発生材料と水との反応は、水素を発生させる反応であれば、反応機構等によって特に限定されるものではない。この反応の一例は、まず、発熱材料が多く偏在する領域で発熱材料と水との発熱反応が起こり、次に、この発熱反応によって発生する熱により、上記発熱反応が生じている領域又はその近傍にある金属材料と水との反応が開始される。この、金属材料と水との反応も発熱反応であるため、一度反応が始まると、発熱材料と水との反応により供給される熱量が少なくなっても、水素発生反応を持続させることができ、上記発熱材料が多く偏在する領域から他の領域に徐々に水素発生反応を進行させることができる。そして、最終的に、水素発生材料全体で反応を生じさせることができる。

10

【0019】

そのため、上記発熱材料が多く偏在する領域以外では、発熱材料の少ない又は発熱材料を含まない構成にすることができ、結果として、水素発生材料全体に含まれる発熱材料の量を低減することができる。また、水素発生材料に発熱材料が多く偏在する領域を含むことにより、上記領域に水が供給されてからすぐに、局所的に大きな発熱を生じて、金属材料と水との反応を誘起することになるため、水素を発生させるまでの時間及び水素を発生させる速度が最大となるまでの時間を短縮させることもできる。

【0020】

本発明の水素発生材料では、発熱材料が部分的に偏在していれば、金属材料と発熱材料の組み合わせは様々な態様とすることができる。例えば、(1)金属材料と発熱材料の混合体であり、一部の領域において、発熱材料の含有率が他の領域より高くなっている水素発生材料、(2)金属材料と発熱材料の混合体を含み、さらに一部の領域が金属材料のみ又は発熱材料のみで構成された水素発生材料、(3)金属材料のみで構成された領域と発熱材料のみで構成された領域とからなる水素発生材料等を例示することができる。

20

【0021】

また、水素発生材料の形状も、特に限定されるものではなく、(i)金属材料及び発熱材料のそれぞれが、粒子状、顆粒状又はペレット状である水素発生材料、(ii)粒子状の金属材料と粒子状の発熱材料からなる二次粒子で構成された水素発生材料、(iii)金属材料及び発熱材料を含むペレット状、顆粒状等の形状に成形された水素発生材料等を例示することができる。中でも、水素発生材料がペレット状又は顆粒状であれば、携帯性に優れるのでより好ましい。また、圧縮成形されペレット状に形成された水素発生材料は、充填密度が大きくなり、エネルギー密度が増加するので好ましい。一方、造粒され顆粒状に形成された水素発生材料は、粒径の調節が容易であり、例えば、粒径が $5\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の水素発生材料を形成することによって、水素を発生させるまでの時間を短縮できるので好ましい。

30

【0022】

本発明の水素発生材料の一端部、中心部及び表面部からなる群から選ばれるいずれかの領域に存在する発熱材料の含有率は、他の領域に存在する発熱材料の含有率よりも高いことが好ましい。

【0023】

例えば、ペレット状又は顆粒状に形成された水素発生材料の場合、水素発生材料の一端部とは、その表面の一部に接する又は近接する部分のことであり、水素発生材料の表面部とは、その表面の一部に接する部分のことである。また、粒子状の金属材料及び発熱材料からなる水素発生材料を容器に入れた場合、水素発生材料の一端部とは、上記容器の内表面の一部に接する又は近傍する領域のことであり、水素発生材料の表面部とは、上記容器の内表面の一部に接する領域のことである。水素発生材料の一端部又は表面部において含有率が高ければ、後述する水素の製造方法を用いる際、その場所に、最初に水を供給し、上記領域の発熱材料と水とを素早く接触させることによって、短時間で水素発生反応を開始させることができる。

40

【0024】

50

一方、水素発生材料の中心部とは、例えば、ペレット状や顆粒状に形成された水素発生材料の場合、その中心又は中心に近接する部分、粒子状の金属材料及び発熱材料からなる水素発生材料を容器に入れた場合、その中心又は中心に近接する領域等である。上記水素発生材料の中心部において含有率が高ければ、後述する水素の製造方法を用いる際、その場所に水が達するまでに多少の時間を要するため、上記水素発生材料の一端部又は表面部において含有率が高い材料に比べて、水素発生反応を開始させるまでに時間がかかる。しかし、水素発生材料の中心部で発生した熱は、外部に放散されにくく、材料内部に蓄積されて金属材料の温度をより効率的に高めることができるので、金属材料と水との反応を、より安定的に維持することができる。

【0025】

10

なお、ペレット状の水素発生材料は、発熱材料の含有率の高い部分が形成されるよう、金型の中に水素発生材料を投入する工程を複数に分けて作製すればよい。また、顆粒状の水素発生材料は、材料の投入工程を分けて造粒することにより、顆粒の表面部と中心部の発熱材料の割合を変えることができる。

【0026】

本発明の水素発生材料における金属材料の含有率は、85wt%以上99wt%以下が好ましく、より好ましくは90wt%以上97wt%以下である。上記範囲とすることにより、多くの水素を発生させることができるからである。この含有率は、水素発生材料全体における金属材料と発熱材料との合計重量を100とした場合の金属材料の重量の割合である。

20

【0027】

本発明における金属材料としては、少なくとも加温時に水と反応して水素を発生させることが可能な物質であれば特に限定されるものではないが、アルミニウム、ケイ素、亜鉛及びマグネシウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属又はその合金が好ましく用いられる。上記合金は、その組成について特に限定されるものではないが、上記群から選ばれる元素を主体とする合金が好ましく、上記元素の含有率は、80wt%以上が好ましく、より好ましくは85wt%以上である。上記含有率が少ないと、水との反応において水素発生量が低下するためである。

【0028】

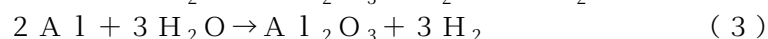
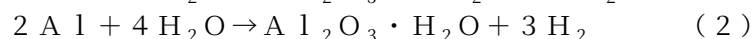
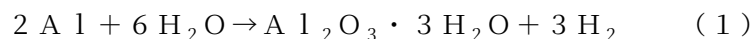
上記金属材料は、少なくとも常温以上に加温された状態において、水と反応して水素を発生させることができる。しかし、表面に安定な酸化皮膜が形成されるため、低温下、あるいは、板状、ブロック状等のバルクの形状では、水素を発生しない又は水素を発生し難い物質である。一方、上記酸化皮膜の存在により、空気中での取り扱いが容易である。

30

【0029】

例えば、上記金属材料の1つであるアルミニウムと水との反応は、下記式(1)～(3)のいずれかによって進行していると考えられる。

【0030】



40

【0031】

本発明に用いる金属材料は、その粒径によって特に限定されるものではないが、粒径が小さければ小さいほど反応速度は向上するので、その粒径を100μm以下、好ましくは50μm以下とすればよい。また、この粒度分布において、粒径が0.1μm以上60μm以下の金属材料の粒子を、全金属材料の80体積%以上含むのが好ましく、90体積%以上がより好ましく、金属材料粒子の全てを上記粒径とするのが最もよい。また、上記金属材料粒子の平均粒径は、0.1μm以上30μm以下であるのが好ましく、より好ましくは0.1μm以上20μm以下である。これらの粒径を有する金属材料は、篩により分級することで容易に得ることができる。

【0032】

50

上記金属材料は、バルク状では水との反応が進行しにくい、粒径を小さく（例えば100 μm以下）すると、酸化皮膜による反応抑制作用が減少し、さらに加熱すれば、水との反応性が高まり、水素発生反応が持続するようになる。一方、上記金属材料の平均粒径を0.1 μm未満とすると、空気中で発火性が高くなるため取り扱いが困難になる。また、水素発生材料の嵩密度が小さくなるため、充填密度が低下してエネルギー密度が低下しやすくなる。このため、金属材料の平均粒径は、0.1 μm以上とすることが望ましい。すなわち、上記金属材料は、上記粒度分布や上記平均粒径を有していれば、上述した酸化皮膜の影響を受けにくく、効率よく水素を発生させることができる。

【0033】

本明細書でいう平均粒径は、体積基準の積算分率50%における直径の値を意味している。また、本明細書でいう粒度分布や平均粒径は、レーザ回折・散乱法を用いて測定した値である。具体的には、水等の液相に分散させた測定対象物質にレーザ光を照射することによって検出される散乱強度分布を利用した粒子径分布の測定方法である。レーザ回折・散乱法による粒子径分布測定装置としては、例えば、日機装社製の“マイクロトラックHRA”等を用いることができる。

【0034】

さらに、上記金属材料は、その粒子形状が鱗片状であることが好ましく、例えば、長径が数十μmで厚さが0.1 μm以上5 μm以下であるものがより好ましい。厚みを小さくすることにより、酸化皮膜の形成による影響が小さくなり、粒子の中心まで水と反応しやすくなるためと考えられる。

【0035】

また、金属材料が水と反応しやすくするためには、金属材料のみからなる1 mm以上の大きさの凝集体が形成されないことが好ましい。上記凝集体の形成を防ぐためには、例えば、水素発生材料を作製する際に、金属材料と発熱材料とを攪拌混合したり、金属材料を発熱材料でコーティングしたりすればよい。

【0036】

上記発熱材料は、常温において水と発熱反応を生じる物質であればよい。例えば、水と反応して水酸化物や水和物となる物質、水と反応して水素を生成する物質等を用いることができる。なお、本明細書において常温とは、20～30℃の範囲の温度である。上記水と反応して水酸化物や水和物となる物質としては、例えばアルカリ金属の酸化物（例えば、酸化リチウム等。）、アルカリ土類金属の酸化物（例えば、酸化カルシウム、酸化マグネシウム等。）、アルカリ土類金属の塩化物（例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム等。）、アルカリ土類金属の硫酸化合物（例えば、硫酸カルシウム等。）等を用いることができる。上記水と反応して水素を生成する物質としては、例えば、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム等。）、アルカリ金属水素化物（例えば、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化リチウム等。）等を用いることができる。これらの物質は、単独又は組み合わせて用いることができる。また、上記発熱材料が塩基性物質であれば、水に溶解して、高濃度のアルカリ水溶液となるので、水素発生物質の表面に形成された酸化皮膜を溶解させ、水との反応性を大きくすることができるので好ましい。この酸化皮膜を溶解する反応は、金属材料と水との反応の起点となることもある。特に、発熱材料がアルカリ土類金属の酸化物であれば、塩基性物質でありかつ取り扱いが容易であるのでより好ましい。

【0037】

なお、水以外の物質と常温で発熱反応を生じる物質、例えば、鉄粉のように酸素と反応して発熱する物質も知られている。しかし、水素発生材料が、上記酸素と反応する物質と、上記水素発生源となる金属材料とを含む場合、反応のために必要とされる酸素は、同時に、金属材料から発生する水素の純度を低下させたり、金属材料を酸化させて水素発生量を低下させたりする等の問題を生じることがある。このため、本発明においては、発熱材料としては、前述の、水と反応して発熱するアルカリ土類金属の酸化物等を用いるのが好ましい。また、同様の理由から、発熱材料は、反応時に水素以外の気体を生成しないもの

が好ましい。

【0038】

上記発熱材料は、粒径によって特に限定されるものではないが、粒径が0.1 μm以上200 μm以下、好ましくは0.1 μm以上60 μm以下、より好ましくは0.1 μm以上20 μm以下の範囲のものをを用いるのがよい。発熱材料の粒径は、小さければ小さいほど反応速度は向上する。一方、発熱材料の粒径を0.1 μm未満にすると、取り扱いが困難になったり、上記水素発生材料の充填密度が低下してエネルギー密度が低下しやすくなる。このため、上記発熱材料の粒径は上記範囲内とすることが好ましい。

【0039】

水素発生材料には、親水性酸化物、炭素及び吸水性高分子からなる群から選ばれる少なくとも1種（以下、添加剤という。）をさらに含めることもできる。上記添加剤が金属材料と共存することにより、金属材料と水との反応が促進され、効率よく水素を発生させることができる。これは、水素発生材料と水との接触を良好にしたり、水素発生材料と水との反応により生成した反応生成物が、未反応の金属材料の表面に堆積するのを防止するためであると考えられる。また、水素発生材料がペレット状に形成された場合は、添加剤によって水素発生材料の内部まで水が浸透しやすくなることも期待される。上記親水性酸化物としては、アルミナ、ペーマイト、シリカ、マグネシア、ジルコニア、ゼオライト及び酸化亜鉛等を例示することができ、これらの酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有させるのがよい。また、上記炭素としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック類、黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、活性炭等を用いることができる。上記吸水性高分子としては、カルボキシメチルセルロース等のセルロース類、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸等を用いることができる。これらの添加剤は1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。

【0040】

本発明の水素発生材料では、上記金属材料としてアルミニウム粉末及びアルミニウム合金粉末から選ばれる少なくとも1種であるのがより好ましく、上記親水性酸化物としてアルミナ又はペーマイトをさらに含めばより一層好ましい。

【0041】

（実施形態2）

本発明の水素発生材料の他の例は、水と反応して水素を発生させる水素発生材料であって、水と反応して水素を発生させる金属材料と、水と反応して発熱する発熱材料（ただし、上記金属材料以外の材料）とを含む水素発生材料Aと、水素発生材料Aよりも発熱材料の含有率を低減した水素発生材料Bとを、それぞれ独立して含む。

【0042】

上記水素発生材料と水との反応は、水素を発生させる反応であれば、反応機構等によって特に限定されるものではない。この反応の一例は、まず、水素発生材料Aにおいて、発熱材料と水との発熱反応が起こり、このときに生じる反応熱により、水素発生材料Aに含まれる金属材料と水との反応が開始される。次に、水素発生材料Aで生じた反応熱が、水素発生材料Aに隣接する水素発生材料Bに伝わり、これを起点として、水素発生材料Bでの水素発生反応が開始される。

【0043】

上記水素発生材料Bは、発熱材料を含まないか、あるいは、発熱材料の含有量を水素発生材料Aよりも大幅に低減することができるため、水素発生材料全体として、発熱材料を均一に含有する場合に比べ、発熱材料の量を低減することが可能となる。これにより、金属材料の割合を増加させて水素発生量を大きくすることができる。あるいは、発熱材料の量を低減しない場合であっても、水素を発生させるまでの時間及び水素を発生させる速度が最大となるまでの時間を短縮させることができ、いずれの場合も、水素発生効率の向上を図ることができる。

【0044】

上記水素発生材料は、実施形態1で用いた金属材料及び発熱材料と同じ材質、同じサイ

10

20

30

40

50

ズのものを用いることができる。また、実施形態1で用いた添加剤を用いることもできる。

【0045】

本実施形態の水素発生材料Aは、水素発生材料全体の中で、その表面部又は隅部に配置されているのが望ましく、そのような配置であれば、最初に水素発生材料Aに水を供給して、その中に含まれる発熱材料と水とを素早く接触させることによって、短時間で水素発生反応を開始させることができる。また、水素発生材料Aが、水素発生材料Bに全周を囲まれて配置され、より好ましくは水素発生材料全体の中心に配置されていれば、金属材料と水との反応をより安定的に維持することができるので好ましい。水素発生材料に水を供給する際、水素発生材料Aに水が達するまでに多少の時間を要するが、水素発生材料Aで発生した熱は、外部に放散されにくく、水素発生材料の内部に蓄積されて金属材料の温度をより効率的に高めることができるからである。

10

【0046】

本発明の水素発生材料が、発熱材料の含有率が異なる複数の領域を有する場合、発熱材料の含有率が最も高い領域における発熱材料の含有率は、30wt%以上80wt%以下とすることが好ましく、35wt%以上65wt%以下とすることがより好ましい。例えば、本実施形態においては、水素発生材料Aにおける発熱材料の含有率が、上記範囲であることが好ましい。これにより発熱材料の反応による水素を発生させるまでの時間をより短縮させることができるからである。

【0047】

また、上記発熱材料の含有率が最も高い領域が、水素発生材料全体に占める割合、すなわち、上記発熱材料の含有率が最も高い領域に含まれる水素発生材料の、水素発生材料全体に対する割合は、3wt%以上40wt%以下とすることが好ましい。例えば、本実施形態においては、水素発生材料全体に対する水素発生材料Aの含有率が、上記範囲内であることが好ましい。これにより効率よく水素を発生させることができるからである。

20

【0048】

水素発生材料Bは、金属材料のみで構成することもできるが、金属材料と水との反応を促進させるため、発熱材料を含むことが好ましい。但し、水素発生材料Bにおける発熱材料の含有率が高すぎれば、水素発生材料全体における発熱材料の量を低減するという効果を奏しない場合がある。そこで、水素発生材料Bにおける発熱材料の含有率は、水素発生材料Aの発熱材料の含有率より低くし、具体的には1wt%以上15wt%以下であることがより好ましい。

30

【0049】

水素発生材料A及び水素発生材料Bから選ばれる少なくとも1つの材料の形状は、顆粒状であることが好ましい。顆粒状の水素発生材料は、造粒して顆粒状に形成すればよいので、粒径の調節が容易であり、例えば、粒径が5 μ m～300 μ mの水素発生材料を形成することによって、水素を発生させるまでの時間を短縮できる。

【0050】

(実施形態3)

本発明では、上記水素発生材料と水とを反応させることによって水素を発生させるが、その水素の製造方法の一例を以下に示す。上記水素発生材料を準備する工程は、特に限定されないが、例えば、ペレット状に形成され、発熱材料が一端部に偏在している水素発生材料を反応容器内に配置すればよい。あるいは、金属材料の粉末と発熱材料の粉末とを、別々に反応容器内に投入し、必要に応じて混合し、反応容器内の水素発生材料の一部に発熱材料の含有率が高くなる部分が設けられるよう、投入量や投入のタイミングを調整すればよい。あるいは、あらかじめ金属材料と発熱材料とを混合して作製した、発熱材料の含有率の異なる複数種の水素発生材料を、それぞれ別に反応容器内に投入する方法を用いてもよい。

40

【0051】

このようにして準備された水素発生材料に水を供給する工程は、水素発生材料が水と反

50

応できるものであれば、特に限定されない。すなわち、反応容器内の水を供給する場所や供給速度等を適宜選択することができる。この工程によって、供給された水が水素発生材料中の発熱材料と反応し、その反応により放出される熱により、金属材料と水との反応が開始される。また、発熱材料の反応による反応熱や、金属材料と水との反応による反応熱を起点として、新たな金属材料と水との反応が開始され、水素発生反応が継続することになる。

【0052】

ただし、供給する水を発熱材料及び金属材料と効率よく反応させるためには、水素発生材料における上記発熱材料の含有率が高くなっている部分に、先に水を供給することが好ましい。これにより、最初に水素発生反応を開始させるのに必要な熱量を生じさせることができれば、それ以降の反応を効率的に進行させることができるからである。例えば、前述の実施形態2の場合には、反応容器内に配置された水素発生材料Aの部分に、先に水を供給すればよい。

【0053】

(実施形態4)

本発明の水素発生装置の一例を図面に基づき具体的に説明する。図1は、水素発生材料として、水と反応して水素を発生させる金属材料と、水と反応して発熱する発熱材料であり上記金属材料以外の材料とを収容した容器を備えた水素発生装置の模式断面図であり、上記発熱材料が上記金属材料に対して偏在するように、上記容器の内部に上記発熱材料と上記金属材料とを配置させたものである。図1で示される水素発生装置は、カートリッジの形態を有している。図1において、カートリッジ1は、水を供給するための供給口7と水素を排出させるための排出口8とを含む容器6を備え、容器6の内部に、水素発生材料2aと水素発生材料2bとからなる水素発生材料2が配置されている。水素発生材料2aは、前述した実施形態2の水素発生材料Aに相当し、水素発生材料2bは、前述した実施形態2の水素発生材料Bに相当する。

【0054】

カートリッジ1は、上述のような構成にすることによって、水素発生材料2に含まれる発熱材料の量が少なくても、水素を効率よく発生させることができる装置である。カートリッジ1は、特に、実施形態3に記載した水素の製造方法の実施に適したものである。

【0055】

水素発生材料2a及び水素発生材料2bは、実施形態2で用いた金属材料及び発熱材料と同じものを用いることができる。また、水素発生材料2aと水素発生材料2bとの間に仕切り材5を配置してもよい。これにより、水素発生材料2aと水素発生材料2bとの混合を防止できる。仕切り材5を構成する材料は、水素発生材料2a及び水素発生材料2bと、水との反応を阻害せず、また、水素発生材料2aで発生した熱が水素発生材料2bに伝わるのを阻害しない材料であればよく、例えば、アルミニウム箔、ステンレススチール箔、銅箔等を用いることができる。

【0056】

容器6の大きさ、形状等は特に限定されないが、水素発生材料と水とを反応させる反応容器として用いられるので、供給される水及び発生する水素が外部に漏れないよう、水の供給口7と水素の排出口8を除き、密閉できる構造であることが望ましい。また、容器6に用いる材質は、水及び水素が漏れにくく、耐熱性を有する材質（例えば、120℃程度に加熱しても破損しない材質。）が好ましい。例えば、アルミニウム、チタン、ニッケル等の金属、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の樹脂、アルミナ、シリカ、チタニア等のセラミックス、及び耐熱ガラス等の材料を用いることができる。

【0057】

供給口7の構造は、水を外部から供給できれば特に限定されず、例えば、容器6に形成された開口であってもよく、また、容器6に接続されたパイプを供給口とするものであってもよい。供給口7は、水の供給量を制御できるポンプと接続されていれば、水の供給量を調節することによって、発生する水素の量を制御することができるのでより好ましい。

【0058】

排出口8は、水素を外部に排出できる構造であれば特に限定されず、例えば、容器6に形成された開口であってもよく、また、容器6に接続されたパイプを排出口とするものであってもよい。容器の内容物が外に漏れ出すのを防ぐため、排出口8にフィルターを配置することもできる。このフィルターは、気体を通し、かつ液体及び固体を通しにくい構造であれば特に限定されず、例えば、多孔性のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製の気液分離膜や、ポリプロピレン製の多孔質フィルム等を用いることができる。

【0059】

また、図1に示すように、供給口7及び排出口8の内側の先端部に吸水材9を配置してもよい。供給された水の一部は吸水材9により保持され、残部は水素発生材料を濡らし、水素発生反応を開始させる。発生した水素は、排出口8を通じて燃料電池の負極に供給することができる。吸水材9は、必ずしも必要ではないが、水素発生反応による水の消費に応じて、吸水材9に保持された水が水素発生材料に供給され、水素発生速度の時間変動をある程度抑制することが可能となるので、配置するのが望ましい。吸水材9は、水を吸って保持することのできる材料であれば特に限定されるものではなく、一般には、脱脂綿や不織布等を用いることができる。

【0060】

（実施形態5）

本発明の水素発生装置と組み合わされる燃料電池の一例を図面に基づき説明する。図2は、燃料電池の一例を示す模式断面図である。燃料電池10は、酸素を還元する正極12と、水素を酸化する負極11と、正極12と負極11との間に配置された固体電解質13を含む膜電極接合体と、負極11に水素を供給する水素発生装置（図示せず。）とを備えた燃料電池である。上記水素発生装置としては、例えば実施形態4の水素発生装置を用いることができる。

【0061】

燃料電池10に使用する各部材は、一般的に燃料電池に用いることができるものであれば、特に限定されない。

【0062】

正極12には、例えば、触媒を担持した導電性材料を用いることができる。上記触媒としては、例えば、白金微粒子や、鉄、ニッケル、コバルト、錫、ルテニウム及び金から選ばれた少なくとも一種の金属と白金との合金微粒子等を用いることができる。上記導電性材料としては、主として炭素材料が用いられ、例えば、カーボンブラック、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン等を用いることができる。一般的には、導電性材料の表面に上記触媒を分散させて担持させた触媒担持カーボンを用いる。また、正極12は、正極端子18を備える。

【0063】

負極11には、例えば、触媒を担持した導電性材料を用いることができる。上記触媒としては、例えば、白金微粒子や、ルテニウム、インジウム、イリジウム、スズ、鉄、チタン、金、銀、クロム、ケイ素、亜鉛、マンガン、モリブデン、タングステン、レニウム、アルミニウム、鉛、パラジウム及びオスミウムから選ばれた少なくとも一種の金属と白金との合金微粒子等を用いることができる。上記導電性材料としては、上述した正極の導電性材料と同じ材料を用いることができる。また、負極11は、負極端子17を備える。

【0064】

固体電解質13は、正極12と負極11との間に配置され、プロトンを輸送することができる、電子伝導性のない材料で形成される。例えば、ポリパーフルオロスルホン酸樹脂膜、スルホン化ポリエーテルスルホン酸樹脂膜、スルホン化ポリイミド樹脂膜、硫酸ドーパポリベンズイミダゾール膜、固体電解質であるリン酸ドーパ SiO_2 、高分子とリン酸ドーパ SiO_2 のハイブリッド、高分子と酸化物に酸性溶液を含浸したゲル電解質等を用いることができる。

【0065】

上記膜電極接合体は、正極 1 2 及び負極 1 1 の外面に、拡散層 1 4 が配置されている。拡散層 1 4 としては、例えば、多孔性の炭素材料を用いることができる。

【0066】

上記膜電極接合体の正極 1 2 側の面に、空気（酸素）を供給するための正極セパレーター 1 6 が配置されている。また、上記膜電極接合体の負極 1 1 側の面に、水素を供給するための負極セパレーター 1 5 が配置されている。また、負極セパレーター 1 5 は、前述の水素を供給する水素発生装置と連通している。

【0067】

燃料電池 1 0 は、本発明の水素発生装置と組み合わせられることによって、水素源となる金属材料から効率よく水素が供給されるため、この水素を燃料として、効率的に発電することができる。また、本発明の水素発生装置では、水素発生反応に水が関与するため、水素ガス中に適度な水分を含んでおり、水素を燃料とする燃料電池に好ましく用いることができる。

【0068】

（実施形態 6）

図 3 は、本発明の水素発生装置の他の例を示す模式断面図であり、図 3 で示される水素発生装置は、前述の実施形態 4 とは異なるカートリッジの形態を有している。

【0069】

本実施形態のカートリッジ 2 0 は、外容器 2 1 と、外容器 2 1 内に收容された内容器 2 2 及び水素発生材料 2 3 と、内容器 2 2 内に收容された水素発生材料 2 4 とを備える。また、内容器 2 2 は、水素発生材料 2 3 に全周を囲まれて配置されている。

【0070】

水素発生材料 2 3 は、前述した実施形態 2 の水素発生材料 B に相当し、水素発生材料 2 4 は、前述した実施形態 2 の水素発生材料 A に相当する。外容器 2 1 は、内部に水を供給するための第 1 供給口 2 5 と、水素を排出するための第 1 排出口 2 7 とを含む。内容器 2 2 は、内部に水を供給するための第 2 供給口 2 6 と、生成した水素を排出するための第 2 排出口 2 8 とを含む。また、第 1 供給口 2 5 及び第 1 排出口 2 7 の内側の先端部には吸水材 2 9 が配置され、第 2 供給口 2 6 及び第 2 排出口 2 8 の内側の先端部には吸水材 3 0 が配置されている。

【0071】

ここで、水素発生材料 2 4 を、発熱材料のみの構成、すなわち、金属材料を含まない構成に置き換えることもでき、その場合は、水素が発生しないため、第 2 排出口 2 8 を省略することができる。また、水素発生材料 2 3 を金属材料のみの構成とすることも可能である。

【0072】

本実施形態のカートリッジ 2 0 は、上述のような構成にすることによって、発熱材料の量を低減しても、水素を効率よく発生させることができる。その理由を以下に説明する。

【0073】

本実施形態のカートリッジ 2 0 における水素を発生させる反応の一例は、まず、内容器 2 2 の内部において、外部から供給された水と、水素発生材料 2 4 に含まれる発熱材料との発熱反応が起こり、次に、内容器 2 2 の内部で発生した熱が、外容器 2 1 の内部にある水素発生材料 2 3 に伝わり、これを起点として、外容器 2 1 の内部に供給された水と水素発生材料 2 3 との反応が開始され、水素を発生させることができる。

【0074】

ここで、内容器 2 2 の内部で発生する熱量が十分に大きければ、水素発生材料 2 3 は発熱材料を含まなくても、水素を発生させることができるので、カートリッジ 2 0 全体に用いられる発熱材料の量を低減することができる。また、発熱材料の量を低減しない場合でも、上記のように、水素発生材料 2 4 における発熱材料の含有率を、水素発生材料 2 3 における発熱材料の含有率より高くすることにより、水素を発生させるまでの時間及び水素を発生させる速度が最大となるまでの時間を短縮させることができる。

【0075】

本実施形態のカートリッジ20は、内容器22が、水素発生材料23に全周を囲まれて配置されているので、内容器22の内部で発生した熱が、水素発生材料23に伝わりやすく、金属材料の温度をより効率的に高めることができる。内容器22は、外容器21の内部のほぼ中央に配置され、その周囲に水素発生材料23が配置されていることが好ましく、第2供給口26及び第2排出口28を除く内容器22の外面が、全て水素発生材料23に接していることがより好ましい。内容器22の内部で発生した熱を、内容器22から水素発生材料23に、より効率よく伝えることができるからである。

【0076】

また、本実施形態のカートリッジ20は、水素発生材料23と水素発生材料24とを合計した総重量に対して、水素発生材料24の重量の割合が、3wt%以上40wt%以下であるのが好ましく、5wt%以上15wt%以下であればより好ましい。水素発生材料24の割合をこの範囲に調整することにより、水素の発生効率と水素発生量とのバランスが良好となる。

【0077】

外容器21は、大きさ、形状等によって、特に限定されないが、例えば、蓋部と容器本体部とから構成される。外容器21は、水素発生材料23と水とによる水素発生反応を行う反応容器となるので、この容器に供給された水が外部に漏れず、発生させる水素が第1排出口27以外から排出されない、密閉性の高い構造であることが好ましい。また、外容器21の材料は、水及び水素が外部に漏れにくく、耐熱性を有する材質（例えば、120℃程度に加熱しても破損しない材質等。）が好ましい。例えば、アルミニウム、チタン、ニッケル等の金属、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の樹脂、アルミナ、シリカ、チタニア等のセラミックス、及び耐熱ガラス等の材料を用いることができる。特に、外容器21の材料が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1つの材料であれば、高い断熱性と十分な耐熱性とを有するので、より好ましい。

【0078】

内容器22は、大きさ、形状等によって特に限定されないが、例えば、蓋部と容器本体部とから構成される。内容器22は、水素発生材料24と水との反応を行う反応容器として用いられるので、この容器内部に供給された水が外部に漏れず、かつ、上記反応によって生成した水素が第2排出口28以外から排出されない、密閉性の高い構造であることが好ましい。また、内容器22の材料は、耐熱性を有する材質（例えば、120℃程度に加熱しても破損しない材質等。）が好ましく、熱伝導性の高い材料であることがより好ましい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート等の樹脂、アルミナ、シリカ、チタニア等のセラミックス、耐熱ガラス及び金属等の材料を用いることができる。特に、アルミニウム、チタン、ニッケル、鉄からなる群から選ばれる少なくとも1つの金属がより好ましい。

【0079】

本実施形態において、第1供給口25、第1排出口27、第2供給口26及び第2排出口28は、それぞれ独立しているが、この形態に特に限定されるものではない。例えば、第1供給口25と第2供給口26とは、その一部分が接続した構成であれば、外容器21と内容器22とに、別々に水を供給しなくてよいので好ましい。また、水素発生材料24の反応により水素が発生する場合には、第1排出口27と第2排出口28の一部分を接続した構成とすれば、水素をまとめて回収することができるので好ましい。

【0080】

また、第1供給口25を省略し、第2排出口28を通じて内容器22の内部と外容器21の内部とを連通させるようにすることにより、内容器22に供給される水が、さらに外容器21の水素発生材料23にも到達するようにすることもできる。この場合、外容器21には、第2供給口26と第1排出口27のみ設ければよく、構造を簡略化することができる。この構成において、第2供給口26から供給される水は、先ず内容器22内の水素

発生材料 2 4 と反応して発熱を生じるので、水素発生材料 2 3 に水素発生反応を生じさせる契機とすることができる。また、内容器 2 2 の中で発生する水素も、内容器 2 2 に供給される水と共に第 2 排出口 2 8 を通じて外容器 2 1 の方に移動させることができ、内容器 2 2 の中で発生する水素と、水素発生材料 2 3 の反応により生じる水素とを併せて、第 1 排出口 2 7 から取り出すことができる。

【0081】

しかし、第 2 排出口 2 8 から排出される水素に不純物、例えば塩基性ミスト等が多く混入する場合には、第 1 排出口 2 7 と第 2 排出口 2 8 とは独立した構成とし、内容器 2 2 の中で発生する水素が、水素発生材料 2 3 の反応により生じる水素に混入しないようにするのが望ましい。これは、上記塩基性ミスト等を含む水素を、例えば燃料電池の燃料として用いた場合、固体電解質膜の劣化の原因になり得るためである。ここで、上記塩基性ミストとは、プロトンを受容する塩基を含むミストであり、例えば発熱材料が塩基性物質であるときに生成される。

10

【0082】

本実施形態の図 3 に示されるカートリッジを用いれば、発熱材料の含有率の少ない水素発生材料 2 3 が水と反応して生じる水素、すなわち、塩基性ミスト等の混入が少ない水素を燃料電池の燃料として用いることができるので、上記固体電解質膜の劣化の問題を防ぐことができる。また、外容器 2 1 と内容器 2 2 のそれぞれの供給口 2 5 及び 2 6 を別々に設ける場合には、内容器 2 2 には水以外の反応物質、例えば酸素を供給することもできるため、内容器 2 2 に収容する発熱材料として、鉄粉等のように酸素と反応して発熱する金属粉を用いることも可能である。

20

【0083】

(実施形態 7)

図 4 は、本発明の水素発生装置のさらに他の例を示す模式断面図であり、図 4 で示される水素発生装置は、実施形態 6 とは異なるカートリッジの態様を示す。

【0084】

本実施形態のカートリッジ 4 0 は、外容器 2 1 と、外容器 2 1 内に収容された内容器 2 2 及び水素発生材料 2 3 と、内容器 2 2 内に収容された水素発生材料 2 4 と、断熱材 4 1 とを備える。内容器 2 2 は、内容器 2 2 の一側面の外側が外容器 2 1 の一側面の内側に接して配置され、断熱材 4 1 は、外容器 2 1 の外周面に配置されている。

30

【0085】

断熱材 4 1 は、材料、形状等によって、特に限定されるものではないが、例えば、発泡スチロール、ポリウレタンフォーム等の多孔性断熱材、あるいは真空断熱構造を有する断熱材等の材料からなるシート等を適宜用いればよい。他の構成については、実施形態 6 のカートリッジ 2 0 と同様であり、図 4 では図 3 と同様の部分には同一の符号を付してその説明は省略する。

【0086】

本実施形態のカートリッジ 4 0 は、内容器 2 2 が、外容器 2 1 と接して配置されているので、内容器 2 2 内部から発生した熱が、外容器 2 1 全体へ素早く伝わり、水素発生材料 2 3 全体の温度をより効率的に高めることができる。内容器 2 2 と外容器 2 1 との接する面積が大きい程、より効率よく熱を伝えることができるので、より好ましい。このとき、外容器 2 1 及び内容器 2 2 は、金属等の熱伝導性の高い材料からなることが好ましく、二つの容器の材料は、同じ材料であっても、異なる材料であってもよい。また、外容器 2 1 の外周面に、断熱材 4 1 が配置されているので、外容器 2 1 に伝わった熱が外部に放散されにくく、容器内に熱を蓄積させることができる。

40

【実施例】

【0087】

以下、実施例を用いて本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0088】

50

(実施例 1)

アルミニウム粉末（平均粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ ） 0.5 g と、酸化カルシウム粉末（平均粒径 $40\text{ }\mu\text{m}$ ） 0.5 g とを乳鉢で混合して、水素発生材料 A（発熱材料の含有率： $50\text{ wt}\%$ ）を作製した。また、上記アルミニウム粉末 3.8 g と、上記酸化カルシウム粉末 0.2 g とを乳鉢で混合して、水素発生材料 B（発熱材料の含有率： $5\text{ wt}\%$ ）を作製した。

【0089】

次に、アルミニウム外装缶（縦 8 mm 、横 34 mm 、高さ 50 mm ）の内部に、吸水材として脱脂綿を 0.05 g 入れてから、上記水素発生材料 A を 1 g と、上記水素発生材料 B を 4 g とを、図 1 に示したように傾斜させて充填した。上記水素発生材料 A と上記水素発生材料 B との間には、仕切り材としてアルミニウム箔を配置した。さらに、上記水素発生材料 B の上に、吸水材として脱脂綿を 0.05 g 入れた。水素発生材料全体に対し、水素発生材料 A の割合は $20\text{ wt}\%$ であり、アルミニウム粉末の割合は $86\text{ wt}\%$ であった。

10

【0090】

次に、水を供給するためのアルミニウム製の水供給パイプと、水素を導出させるアルミニウム製の水素排出パイプとを備えたアルミニウム板で蓋をし、上記水供給パイプの先端を上記水素発生材料 A の近傍に配置することにより、図 1 に示される水素発生装置を得た。

【0091】

次に、上記水供給パイプを、上記水素発生材料 A 及び B に水を供給するためのポンプと接続した。上記ポンプから水を 0.17 ml / 分の速度で送り出し、上記アルミニウム外装缶の内部に水を供給することによって、まず、水と上記水素発生材料 A に含まれる発熱材料（酸化カルシウム粉末）とを反応させ、続いて、その反応熱により、上記水素発生材料 A 及び B に含まれるアルミニウム粉末と水との反応を開始させ、水素を発生させた。 25°C において、水素が発生しなくなるまで水を供給し、上記アルミニウム外装缶の表面温度を測定しながら、上記水素排出パイプから出る水素を捕集した。なお、上記水素の捕集には、水上置換法を用いた。

20

【0092】

上記捕集した水素の体積を測定して水素発生量とした。また、 25°C 、 1 気圧 でのアルミニウム 1 g 当りの理論水素発生量（ 1360 ml ）を基準として、使用したアルミニウム重量の上記理論水素発生量に対する割合を、アルミニウムの反応率として求めた。さらに、水素発生量の時間変化から水素発生速度を計算し、それが最大になるまでの時間を求めた。

30

【0093】

試験中、上記アルミニウム外装缶の温度（缶表面温度）、すなわち水素発生材料の反応温度は、最高で 95°C まで上昇した。一方、水素はほぼ一定の発生速度で連続的に発生し、水の供給を停止すると、水素の発生は数分後に止まることも確認された。

【0094】

(実施例 2)

アルミニウム粉末 0.65 g と酸化カルシウム粉末 0.35 g とを乳鉢で混合して水素発生材料 A（発熱材料の含有率： $35\text{ wt}\%$ ）を作製し、また、アルミニウム粉末 3.65 g と酸化カルシウム粉末 0.35 g とを乳鉢で混合して水素発生材料 B（発熱材料の含有率： $8.75\text{ wt}\%$ ）を作製した以外は、実施例 1 と同様にして水素発生装置を作製した。水素発生材料全体に対し、水素発生材料 A の割合は $20\text{ wt}\%$ であり、アルミニウム粉末の割合は $86\text{ wt}\%$ であった。さらに、実施例 1 と同様にして水素を発生させた。

40

【0095】

(実施例 3)

アルミニウム粉末 0.7 g と酸化カルシウム粉末 0.3 g とを乳鉢で混合して水素発生材料 A（発熱材料の含有率： $30\text{ wt}\%$ ）を作製し、また、アルミニウム粉末 3.6 g と酸化カルシウム粉末 0.4 g とを乳鉢で混合して水素発生材料 B（発熱材料の含有率： 1

50

0 w t %) を作製した以外は、実施例 1 と同様にして水素発生装置を作製した。水素発生材料全体に対し、水素発生材料 A の割合は 2 0 w t % であり、アルミニウム粉末の割合は 8 6 w t % であった。さらに、実施例 1 と同様にして水素を発生させた。

【0096】

(実施例 4)

アルミニウム粉末 3. 5 5 g と酸化カルシウム粉末 0. 2 g とアルミナ (平均粒径 1 μ m) 0. 2 5 g とを乳鉢で混合して水素発生材料 B (発熱材料の含有率: 5 w t %) を作製した以外は、実施例 1 と同様にして水素発生装置を作製した。水素発生材料全体に対し、水素発生材料 A の割合は 2 0 w t % であり、アルミニウム粉末の割合は 8 1 w t % であった。さらに、実施例 1 と同様にして水素を発生させた。

【0097】

(比較例 1)

アルミニウム粉末 4. 3 g と酸化カルシウム粉末 0. 7 g とを乳鉢で混合して水素発生材料 (発熱材料の含有率: 1 4 w t %) を作製し、この水素発生材料をアルミニウム外装缶内部に均一に充填した以外は、実施例 1 と同様にして水素発生装置を作製した。さらに、実施例 1 と同様にして水素を発生させた。

【0098】

実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 における、水素発生材料の構成を表 1 に示す。また、それぞれの水素発生材料について、水素発生反応におけるアルミニウムの反応率と、水素発生速度が最大となるまでに要する時間の測定結果を表 2 に示す。さらに、図 5 及び図 6 に、実施例 1 及び比較例 1 の水素発生装置における、上記アルミニウム外装缶 (容器) の表面温度の時間変化 (a) 及び水素発生速度の時間変化 (b) を表すグラフを示す。

【0099】

【表 1】

	発熱材料の含有率 (w t %)		水素発生材料 A の割合 (w t %)	水素発生材料 全体での A 1 の割合 (w t %)	A 1 粉末の 平均粒径 (μ m)	粒径 6 0 μ m 以下の A 1 粒 子の割合 (w t %)
	水素発生 材料 A	水素発生 材料 B				
実施例 1	5 0	5	2 0	8 6	3	1 0 0
実施例 2	3 5	8. 7 5	2 0	8 6	3	1 0 0
実施例 3	3 0	1 0	2 0	8 6	3	1 0 0
実施例 4	5 0	5	2 0	8 1	3	1 0 0
比較例 1	—	—	—	8 6	3	1 0 0

【0100】

【表 2】

	アルミニウムの反応率 (%)	水素発生速度が最大に なるまでの時間 (m i n)
実施例 1	6 5	1
実施例 2	6 4	2
実施例 3	6 4	3
実施例 4	6 8	1
比較例 1	6 4	4 0

【0101】

実施例 1 ～ 4 の場合、いずれも 6 0 % を超える反応率で水素を発生させることができ、かつ、水素発生速度が最大に達するまでの時間がいずれも 3 分以内と短時間であった。このため、水を供給し始めてから短時間で、反応が定常状態に達し、安定して水素を取り出すことができた。一方、アルミニウム粉末と発熱材料を均一に混合した比較例 1 の場合は、実施例 1 ～ 4 と同様に水素の発生は認められたが、水素発生速度が最大に達するまでの時間が 4 0 分と長く、反応が定常状態に達し、安定して水素を取り出すことができるまでに長時間を要した。

【0102】

また、図5及び図6より、実施例1の方が比較例1に比べて短時間に缶表面温度が上昇していることがわかるが、これは、最初に、発熱材料の含有率が高い水素発生材料Aに水を供給することにより、金属材料（アルミニウム粉末）と水との反応の開始に十分な熱量が、アルミニウム粉末に与えられ、水素発生反応が促進されたためと考えられる。

【0103】

実施例1～3について、水素発生速度が最大となるまでに要する時間を比較すると、水素発生材料Aにおける発熱材料の含有率に依存していることが確認された。これは、発熱材料の増加により、反応熱が増加してアルミニウム粉末と水との反応がより一層促進されたためと考えられる。一方、アルミニウムの反応率は、水素発生材料Aの発熱材料の含有率に依存せずほぼ同等であったことから、発熱材料の含有率よりも、アルミニウム粉末の粒径や形状の方が、反応率に及ぼす影響が大きいものと思われる。

10

【0104】

実施例4は、アルミナを添加したので、水素発生材料中の金属材料の割合が実施例1よりも少ない。しかし、アルミナが水素発生反応を促進させたため、反応率は実施例1よりも高く、発生速度が最大に達するまでの時間は実施例1と同等であった。これは、アルミナを添加することによって、金属材料とその反応生成物との結合（結着）が防止されたためと考えられる。

【0105】

（実施例5）

白金を50wt%担持させた白金担持カーボン10重量部と、ポリパーフルオロスルホン酸樹脂溶液（アルドリッチ（Aldrich）社製の“ナフィオン（Nafion）”）80重量部と、水10重量部とを十分に攪拌して、均一に分散させた電極ペーストを調製した。PTFEフィルムの上に、上記電極ペーストを塗布して乾燥し、正極を得た。

20

【0106】

次に、上記正極の白金担持カーボンの代わりに、白金とルテニウムとの合金（Pt：Ruのモル比2：3）を54wt%担持させた白金・ルテニウム合金担持カーボンを用いたこと以外は、上記正極と同様の方法で負極を作製した。

【0107】

また、固体電解質として、ポリパーフルオロスルホン酸樹脂膜（デュポン（DuPont）社製の“ナフィオン（Nafion）112”）を準備した。

30

【0108】

次に、上記正極の電極ペースト塗布面と上記負極の電極ペースト塗布面との間に、上記固体電解質を配置した後、ホットプレスして接合した。上記正極及び上記負極に付随したPTFEフィルムを剥がし、このフィルムが剥がされた面に、拡散層としてカーボンペーパーを配置し、膜電極接合体を得た。また、上記正極には正極端子を設け、上記負極には負極端子を設けた。

【0109】

上記膜電極接合体の正極側の面に、空気（酸素）を供給するためのセパレーターを設け、上記膜電極接合体の負極側の面に、水素を供給するためのセパレーターを設けることにより、図2に示す燃料電池を得た。この燃料電池を、前述の実施例1の水素発生装置と組み合わせ、この水素発生装置で発生した水素を、水素排出パイプを通じて燃料電池の負極に供給したところ、25℃において200mW/cm²の高い出力が得られた。本発明の水素発生材料を用いて構成される水素発生装置は、小型で、携帯に適しており、燃料電池の燃料供給源として有用であった。

40

【0110】

（実施例6）

内容器となるアルミニウム製の外装缶〔内容器（縦5mm、横18mm、高さ20mm）〕の内部に、吸水材として脱脂綿を0.01g入れてから、前述の実施例1の水素発生材料Aと同じ水素発生材料を0.8g充填し、その上に、吸水材として脱脂綿を0.01g入れた。次に、水を供給するためのアルミニウム製の水供給パイプ（第2供給口）と、

50

水素を導出させるアルミニウム製の水素排出パイプ（第2排出口）とを備えたアルミニウム製の蓋で密閉した。

【0111】

また、アルミニウム粉末（平均粒径 $3\mu\text{m}$ ） 4.0g と、酸化カルシウム粉末（平均粒径 $40\mu\text{m}$ ） 0.3g とを乳鉢で混合して、水素発生材料Bを作製した。次に、図3に示したように、外容器となるアルミニウム製の外装缶〔外容器（縦 8mm 、横 34mm 、高さ 50mm ）〕の内部に、吸水材として脱脂綿を 0.05g 入れてから、上記水素発生材料Bと上記内容器とを、内容器が上記水素発生材料Bに囲まれて上記外容器の中央に配置されるように入れた。さらに、その上に、吸水材として脱脂綿を 0.05g 入れた。最後に、水を供給するためのアルミニウム製の水供給パイプ（第1供給口）と、水素を導出させるアルミニウム製の水素排出パイプ（第1排出口）とを備えたアルミニウム製の蓋で密閉し、水素発生装置とした。

【0112】

次に、注射器を用い、上記第2供給口から上記内容器内に水を 1ml 供給し、水と上記水素発生材料Aに含まれる発熱材料（酸化カルシウム粉末）とを反応させて発熱させた。また、ポンプを用い、上記第1供給口から上記外容器内に水を $0.17\text{ml}/\text{分}$ の速度で供給し、上記内容器で発生した熱により、水と上記水素発生材料Bに含まれる金属材料（アルミニウム粉末）とを反応させ、水素を発生させた。発生した水素は、上記第1排出口を通じて外部に取り出し、水上置換装置を用いて捕集した。以下、実施例1と同様にして、アルミニウムの反応率及び水素発生速度が最大になるまでの時間を求めた。また、試験中、外容器の温度（缶表面温度）は、最高で 95°C まで上昇した。一方、水素はほぼ一定の発生速度で連続的に発生し、水の供給を停止すると、水素の発生は数分後に止まることも確認された。

【0113】

また、上記第1排出口となる外容器の水素排出パイプと、水上置換装置との間に冷却トラップを設けることにより、塩基性ミストの捕集も行った。すなわち、冷却トラップにより、発生したミストを冷却し液体として回収し、これを中和滴定することにより、発生した塩基性ミスト、すなわち、 OH^- イオンを含む水蒸気中の OH^- のモル数を算出した。この中和滴定には、酸として塩酸の標準溶液（濃度 $1.0 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{l}$ ）を用い、指示薬としてフェノールフタレインを用いた。

【0114】

（比較例2）

比較例1の水素発生装置における水素発生試験の際に、実施例6と同様にして、水素ガスに含まれる塩基性ミストを捕集してその量を測定した。

【0115】

実施例6及び比較例2における、水素発生材料の構成を表3に示す。また、それぞれの水素発生材料について、水素発生反応におけるアルミニウムの反応率と、水素発生速度が最大となるまでに要する時間、及び、捕集された塩基性ミスト（ OH^- イオン）のモル数を表4に示す。

【0116】

【表3】

	発熱材料の含有率 (wt%)		水素発生材料 Aの割合 (wt%)	水素発生材料 全体でのAの割合 (wt%)	A1粉末の 平均粒径 (μm)	粒径 $60\mu\text{m}$ 以下のA1粒子の割合 (wt%)
	水素発生材料A	水素発生材料B				
実施例6	50	7	16	86	3	100
比較例2	—	—	—	86	3	100

【0117】

【表 4】

	アルミニウムの反応率 (%)	水素発生速度が最大に なるまでの時間 (min)	塩基性ミストの モル数 (μmol)
実施例 6	65	3	6
比較例 2	64	40	15

【0118】

さらに、図 7 に、実施例 6 の水素発生装置における、外容器の表面温度の時間変化 (a) 及び水素発生速度の時間変化 (b) を表すグラフを示す。

10

【0119】

表 4 及び図 7 に示されるように、実施例 6 の水素発生装置でも、前述の実施例 1～4 の水素発生装置と同様に、60%を超える反応率で水素を発生させることができ、かつ、水を供給し始めてから短時間で反応が定常状態に達し、安定して水素を取り出すことができた。

【0120】

また、実施例 6 の水素発生装置では、塩基性物質である発熱材料（酸化カルシウム）の含有率が低い水素発生材料（水素発生材料 B）から生成する水素のみを捕集することができるため、比較例 1 の水素発生装置で生成した水素ガスに比べ、塩基性ミストの含有量の少ない水素ガスを得ることができた。実施例 6 の水素発生装置のように、塩基性物質の含有量の多い水素発生材料を別の容器に分けることにより、塩基性ミストの飛散を低減することができる。

20

【0121】

本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、上記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、これらに限定はされない。本発明の範囲は、上述の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれるものである。

【産業上の利用可能性】

【0122】

以上説明したように、本発明の水素発生材料では、水素発生源となる金属材料の含有率を大きくすることができるので、水素を効率よく発生させることができ、燃料電池用の燃料源として、特に小型携帯機器用の燃料電池等に幅広く利用可能である。

30

【図面の簡単な説明】

【0123】

【図 1】図 1 は、本発明の水素発生装置の一例を示す模式断面図である。

【図 2】図 2 は、本発明の水素発生装置と組み合わされる燃料電池の一例を示す模式断面図である。

【図 3】図 3 は、本発明の水素発生装置の他の例を示す模式断面図である。

【図 4】図 4 は、本発明の水素発生装置のさらに他の例を示す模式断面図である。

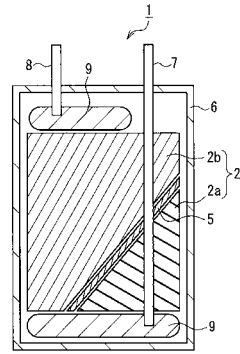
【図 5】図 5 は、実施例 1 の水素発生装置における容器の表面温度の時間変化 (a) 及び水素発生速度の時間変化 (b) を示す図である。

40

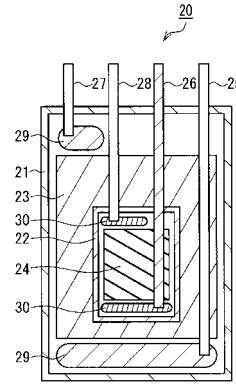
【図 6】図 6 は、比較例 1 の水素発生装置における容器の表面温度の時間変化 (a) 及び水素発生速度の時間変化 (b) を示す図である。

【図 7】図 7 は、実施例 6 の水素発生装置における外容器の表面温度の時間変化 (a) 及び水素発生速度の時間変化 (b) を示す図である。

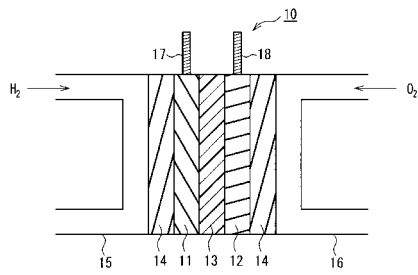
【図 1】



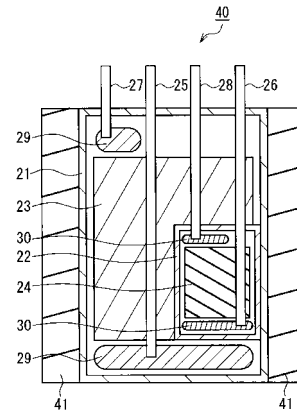
【図 3】



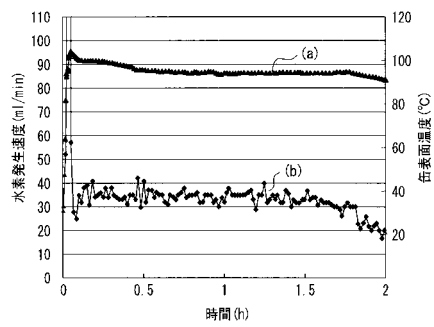
【図 2】



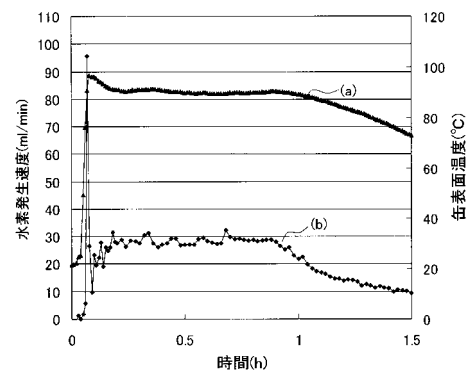
【図 4】



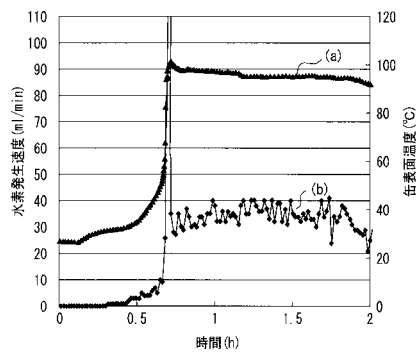
【図 5】



【図 7】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 西原 昭二

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

審査官 後藤 政博

- (56)参考文献 特開平08-109003 (JP, A)
特開2006-056753 (JP, A)
特開2004-168583 (JP, A)
特開平04-280890 (JP, A)
特開2004-231466 (JP, A)
特開2005-162552 (JP, A)
特開2006-069875 (JP, A)
特開2006-306700 (JP, A)
特表2004-505879 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 3/00 - 3/56
H01M 8/04
H01M 8/06
H01M 8/10