

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-59977

(P2004-59977A)

(43) 公開日 平成16年2月26日(2004.2.26)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C25B 1/04	C25B 1/04	4K011
C01B 3/04	C01B 3/04 R	4K021
C25B 11/02	C25B 11/02 3O2	
C25B 15/02	C25B 15/02 3O2	

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2002-218552 (P2002-218552)	(71) 出願人	593073207 水野 忠彦 北海道札幌市東区北16条東6丁目3-3 0-303
(22) 出願日	平成14年7月26日 (2002.7.26)	(71) 出願人	593073218 荒木 正雄 東京都練馬区関町南2-14-18
		(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100084618 弁理士 村松 貞男
		(74) 代理人	100068814 弁理士 坪井 淳
		(74) 代理人	100092196 弁理士 橋本 良郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素ガスの発生方法および水素ガス発生装置

(57) 【要約】

【課題】 制御性よく、連続的に水を直接熱分解して、高い効率で水素ガスを発生する方法を提供する。

【解決手段】 反応容器内に酸、アルカリまたは金属塩の水溶液を収容し、70℃以上100℃未満に加熱する工程、前記加熱された水溶液に100V以上2000V以下の電圧を、0.1S以上10S以下のパルス幅、0.01S以上5S以下のパルス間隔で印加してプラズマを発生させる工程、および前記プラズマにより前記水溶液を電気分解する工程を具備することを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応容器内に酸、アルカリまたは金属塩の水溶液を収容し、70℃以上100℃未満に加熱する工程、

前記加熱された水溶液に100V以上2000V以下の電圧を、0.1S以上10S以下のパルス幅、0.01S以上5S以下のパルス間隔を印加してプラズマを発生させる工程、および

前記プラズマにより前記水溶液を電気分解する工程を具備することを特徴とする水素ガスの発生方法。

【請求項 2】

前記水溶液は、金属塩を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の水素ガスの発生方法。

【請求項 3】

前記金属塩は、炭酸カリウムおよび炭酸ナトリウムからなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ金属炭酸塩を含有することを特徴とする請求項 2 に記載の水素ガスの発生方法。

【請求項 4】

前記水溶液中におけるアルカリ金属炭酸塩の濃度は、0.05モル以上5モル以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の水素ガスの発生方法。

【請求項 5】

前記水溶液は80℃以上90℃以下の温度に加熱されることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか1項に記載の水素ガスの発生方法。

【請求項 6】

前記電圧は200V以上1500V以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか1項に記載の水素ガスの発生方法。

【請求項 7】

酸、アルカリまたは金属塩の水溶液を収容した反応容器と、
前記反応容器の周囲に配置され、前記水溶液を加熱する加熱手段と、
前記水溶液中に浸漬された高融点金属からなる棒状の陰極と、
前記陰極を取り囲んで配置された白金からなるリング状の陽極と、
前記陰極および陽極に電圧を印加するための電源と、
前記電圧を周期的に制御する電圧制御手段と
を具備することを特徴とする水素ガス発生装置。

【請求項 8】

前記高融点金属はタングステンであることを特徴とする請求項 7 に記載の水素ガス発生装置。

【請求項 9】

前記陰極の直径は、0.1cm以上1cm以下であることを特徴とする請求項 7 または 8 に記載の水素ガス発生装置。

【請求項 10】

前記陽極の面積は、前記陰極の面積の10倍以上であることを特徴とする請求項 7 ないし 9 のいずれか1項に記載の水素ガス発生装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水素ガスの発生方法および発生装置に係り、特に、水溶液の直接熱分解により常圧下で連続的に水素ガスを発生する技術に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から水素源としては、石炭や石油といった化石燃料を原料とした水素源、原子力、および自然エネルギーをエネルギーとした電解水素などが知られている。これらのうち、化

10

20

30

40

50

石燃料は資源量枯渇が懸念されるのみならず、炭酸ガスなどの地球温暖化の原因ともなり、原子力は放射性廃棄物が生じるといった問題を有している。自然エネルギーとしては、太陽発電、風力発電、および地熱などが挙げられるが、これらはコストや自然条件に左右される。

【0003】

電解では十分な効率を得ることができず、コストや耐久性に問題があった。電解による水の分解には、室温で $242\text{kJ}/\text{mol}$ が必要であり、この際の直接熱による反応は、 $18\text{kJ}/\text{mol}$ しか寄与していない。

【0004】

また、化石燃料や水から水素を直接熱分解によって取り出すには、数 100°C 、数 $10\sim$ 10
数 100 気圧の高温高压の条件が必要とされる（特開平9-188501号公報）。

【0005】

完全に熱のみで水を分解するためには、 4000°C 以上という著しく高い温度で行なわなければならないが、このときの分解熱としては、 $255\text{kJ}/\text{mol}$ 必要になる。こうした条件を実現するのは極めて困難であり、直接熱分解は実用には向かなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、制御性よく、連続的に水を直接熱分解して、高い効率で水素ガスを発生する方法を提供することを目的とする。

【0007】

また本発明は、制御性よく、連続的に水の直接熱分解により高い効率で水素ガスを発生し得る装置を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明の一態様は、反応容器内に酸、アルカリまたは金属塩の水溶液を収容し、 70°C 以上 100°C 未満に加熱する工程、

前記加熱された水溶液に 100V 以上 2000V 以下の電圧を、 0.1s 以上 10s 以下のパルス幅、 0.01s 以上 5s 以下のパルス間隔を印加してプラズマを発生させる工程、および

前記プラズマにより前記水溶液を電気分解する工程

を具備することを特徴とする水素ガスの発生方法を提供する。

【0009】

また本発明の他の態様は、酸、アルカリまたは金属塩の水溶液を収容した反応容器と、

前記反応容器の周囲に配置され、前記水溶液を加熱する加熱手段と、

前記水溶液中に浸漬された高融点金属からなる棒状の陰極と、

前記陰極を取り囲んで配置された白金からなるリング状の陽極と、

前記陰極および陽極に電圧を印加するための電源と、

前記電圧を周期的に制御する電圧制御手段と

を具備することを特徴とする水素ガス発生装置を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

【0011】

本発明に係る水素ガス発生装置の一例の構成を図1に示す。

【0012】

図1に示される水素ガス発生装置は、液補給口12、液出口13、水素ガス出口14、酸素ガス出口15、および圧力の調整弁（図示せず）を有し、閉鎖された反応容器1、この反応容器の周囲に配置された加熱手段としての熱交換器3を具備し、反応容器1内には水溶液2が収容される。この水溶液中には、棒状の陰極4および陰極を取り囲むリング状の陽極5が、隔壁6により隔てられて浸漬される。陰極4の陰極端子7および陽極5の陽極

10

20

30

40

50

端子 8 は、電圧制御手段 10 を介して電源 9 に接続される。

【0013】

なお、陰極 4 は、高温に耐える絶縁物、例えばアルミナなどのセラミックスからなる陰極被覆材 11 により側面が被覆され、下方端部が所定の長さだけ露出している。

【0014】

反応容器 1 は、例えば金属（ステンレス S S 3 0 4）製とすることができ、その内面は、水溶液との接触を避けるためにテフロン（登録商標）被覆が施されている。発生したガスと反応容器の金属との接触を避けるために、同様のテフロン被覆が、水素ガス出口 14 および酸素ガス出口 15 の周囲や内部にも施されている。ただし、反応は高温で行なわれるため水蒸気が混合しており、活性な白金元素が存在しない場合には、急激な燃焼反応が生じるおそれはない。

10

【0015】

水溶液 2 としては、酸、アルカリ、または金属塩類が用いられる。酸としては、例えば硫酸等が挙げられ、アルカリとしては、例えば水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウム等が挙げられる。また、金属塩としては、例えば炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、および炭酸リチウムのようなアルカリ金属炭酸塩等が挙げられる。制御性、発熱量、電極の保存性、および安全性や廃棄後の処理性等の点から、特に炭酸カリウムおよび炭酸ナトリウムが最適である。

【0016】

水溶液中におけるアルカリ炭酸塩の濃度は、0.05 モル以上 5 モル以下程度とすることが好ましい。0.05 モル未満の場合には、プラズマ電解が困難となり、一方、5 モルを越えると電極の消耗が激しくなるおそれがある。アルカリ炭酸塩の濃度は、0.1 モル以上であることがより好ましい。

20

【0017】

反応容器 1 中に収容される水溶液 2 の量は、用いられる電極の形状や配置に応じて適宜決定することができ、例えば、1 c c / S の水素ガスを得るためには、1 c m² の電極面積と 0.1 k W の入力とが必要となる。この場合に必要な溶液量は、1 0 0 0 c m³ と算出される。

【0018】

陰極 4 は、長時間、高温の溶液中で使用に耐え、安定した電解特性を示す材料、具体的には、タングステン、白金、タンタル、ニオブ、およびモリブデン等の高融点金属から構成される棒状の電極である。あるいは、ジルコニウム、ニッケル、パラジウム等の水素高活性電極金属製の棒を陰極として用いてもよい。

30

【0019】

陰極 4 の直径は、0.1 c m 以上 1 c m 以下程度とすることが好ましく、1 m m 以上 5 m m 程度以下であることがより好ましい。直径が 0.1 c m 未満の場合には、電極の消耗が激しく耐久性が乏しくなるおそれがあり、一方、1 c m を越えると、高温のプラズマを得るのが困難という不都合が生じる。陰極 4 は反応により消耗するので、必要に応じて水溶液中にさらに底部まで浸漬できるように、ネジ等を用いて反応容器 1 に固定されていることが望まれる。

40

【0020】

上述したような陰極 4 の周囲を取り囲んで、リング状の陽極 5 が配置される。こうした電極配置によって、均一な電場が形成され、反応を持続させることができる。陽極 5 は白金から構成され、その面積は陰極 4 の面積の 10 倍以上であることが好ましい。陽極 5 の面積をこのように大きくすることは、プラズマ形成の点で有利である。なお、陽極の面積は、陰極の面積の 100 倍以上であることがより好ましい。陰極からの距離は、反応容器 1 の大きさに応じて適宜選択できるが、通常、数 c m 程度である。

【0021】

本発明の実施形態にかかる閉鎖型の反応容器は、系を高温に保って反応を加速させることができ、プラズマ電解により効率よく水素ガスを取り出すことが可能である。

50

【0022】

図1に示した装置を用いて水素ガスを発生させるに当たっては、まず、熱交換器3により水溶液2の温度を70℃以上100℃未満に上昇させる。場合によっては、水の電気分解による発熱により昇温することもできる。プラズマ電解時の水溶液の温度は高い方が望ましいので、70℃以上に加熱することが必要であり、常圧で液体を維持するために、水溶液の温度は100℃未満に制限される。加熱温度は80℃以上90℃以下とすることが好ましい。

【0023】

次いで、電源9から陰極端子7および陽極端子8に電圧を印加して、プラズマ電解を開始する。印加される電圧は、水溶液や電極材料の種類、反応容器内における電極の配置によって異なるが、基本的に120V前後から始める。流れる電流は、電極面積の大きさに応じて変化し、定電圧で行なわれるため系の条件により決定される。通常は、放電電解初期には4～5A/cm²の電流が流れ、その後、温度の上昇とともに1A/cm²程度に減少する。この操作によって、陰極4近傍で強い加熱が始まって、発熱および発光が生じる。

10

【0024】

プラズマ電解における電流と電圧との関係を、図2のグラフに示す。

【0025】

水溶液2中に浸漬された陰極4と陽極5との間に電流を流して電圧を上げるにしたがって、陽極5に酸素ガスが発生し、一方の陰極4には水素ガスが発生して通常の電解が行なわれる。これは、図2のグラフにおけるaとbとの間の領域に相当し、電圧を上げるとガスの発生は次第に激しくなって、周期的に水素ガスと蒸気とが発生する。回路電流は激しく変動し、陰極と水溶液との間で音が発生して、ついにb点では火花が発生する。さらに電流を増やそうとしても増加することなく、電圧は増加しても電流密度は減少する。bc間では、制御は困難となって自動的にc点に移動する。さらに電圧を増加させると電流変動は抑制され、次第に電流は増加して、ついにd点に移行する。

20

【0026】

発熱の制御は、cd点の間で、電場強度(100～2000V)および周波数を変化させることによって行なわれる。具体的には、矩形波を使用し、その波形波高を変化させて制御する。矩形波を使用せずに直流の電圧で放電を継続した場合には、電極の消耗が極めて激しくなり、長時間の放電は困難である。このために、プラズマが電極の回りに形成された後は、矩形波制御によって連続的に水素ガスを取り出すことができる。陽極から発生した酸素は、酸素ガス出口15から回収され、直接熱分解により発生した(水素+酸素)の混合気体は、水素ガスとともに水素過剰な混合物として水素ガス出口14から回収される。

30

【0027】

プラズマを発生する際の電圧は100V以上2000V以下に規定され、200V以上1500V以下とすることが好ましい。電圧が100V未満の場合には、プラズマは形成されず通常の電気分解となるため、水の熱分解は困難となり、一方、2000Vを越えると直接アーク放電となって、電極の回りにプラズマは形成されずに電極が破壊されるおそれがある。

40

【0028】

矩形波のパルス幅は0.1S以上10S以下であり、パルス間隔は0.01S以上5S以下に規定される。パルス幅が0.1S未満の場合には、単発放電と同じ状態となってプラズマの維持が困難となり、一方、10Sを越えた場合には、連続放電に近く電極が損耗するおそれがある。また、パルス間隔が0.01S未満の場合には、連続放電となり電極の維持が困難となり、一方、5Sを越えると、プラズマの形成が難しく水素ガスが得られないおそれがある。

【0029】

【実施例】

50

以下、具体例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

【0080】

(実施例1)

図1に示した反応容器に、炭酸カリウムを0.2モルの濃度を含有する水溶液を1000cc收容し、水溶液の直接熱分解により水素ガスを発生させた。陰極としては、太さ1.5mm、長さ4cmのタンクステン製の棒を用いた。陽極としてのリング状の白金製電極の面積は、陰極の面積の10倍程度とし、水溶液の温度は85℃とした。

【0081】

この際の電圧と水素ガス発生効率(比率 ε)との関係を図3のグラフに示す。水素ガス発生効率は、水素ガス発生量の測定値を入力電流値からの算出値で除した値である。

10

【0082】

ε が1であれば、ファラデーの法則にしたがって1Fで0.5モルの水素ガスが発生したことになる。電解に当たっては、10Vから10Vごとに電圧を上昇させた。放電電解は150Vから開始し、110Vの段階ですべてに ε は1を越えていることがわかる。 ε の値は電圧を上げるにしたがって増加し、150Vの時点では4.8になっている。150~200Vまでに ε は5になるが、その後、電圧の上昇につれて、230Vでは7になる。

【0083】

電圧を低下させて60V以下に戻したところ、通常の電気分解となって過剰な水素発生は停止した。

【0084】

(実施例2)

陰極の長さを5cmに変更し、水溶液の温度を90℃とした以外は、前述の実施例1と同様の条件で水素ガスを発生させた。その結果、より大量の水素が得られ、放電開始後、直ちに過剰水素が放出され始めた。電圧の上昇とともに過剰水素は増大して、230Vでは10以上の ε 値が得られた。

20

【0085】

(実施例3)

陰極の長さを5cmに変更し、水溶液の温度を95℃にした以外は、前述の実施例1と同様の条件で水素ガスを発生させた。その結果、250Vで ε は100の値が得られた。

【0086】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明の一態様によれば、制御性よく、連続的に水を直接熱分解して、高い効率で水素ガスを発生する方法が提供される。また、本発明の他の態様によれば、制御性よく、連続的に水の直接熱分解により高い効率で水素ガスを発生し得る装置が提供される。

30

【0087】

本発明により、従来の水素ガス発生方法における問題点を全て解決することができ、その工業的価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態にかかる水素ガス発生装置の構成を示す概略図。

40

【図2】プラズマ電解における電圧と電流密度との関係を表わすグラフ図。

【図3】電圧と水素ガス発生効率との関係を表わすグラフ図。

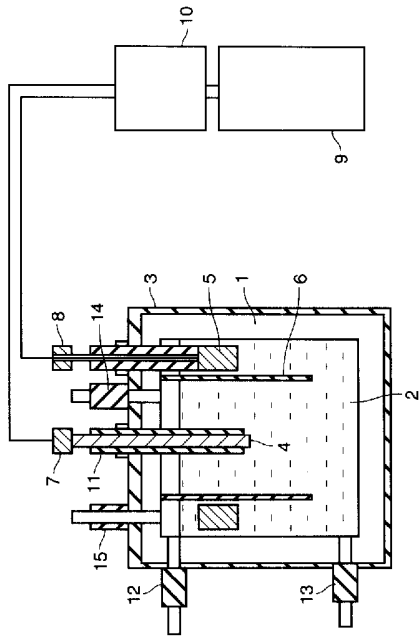
【符号の説明】

- 1 反応容器
- 2 水溶液
- 3 熱交換器
- 4 陰極
- 5 陽極
- 6 隔壁
- 7 陰極端子

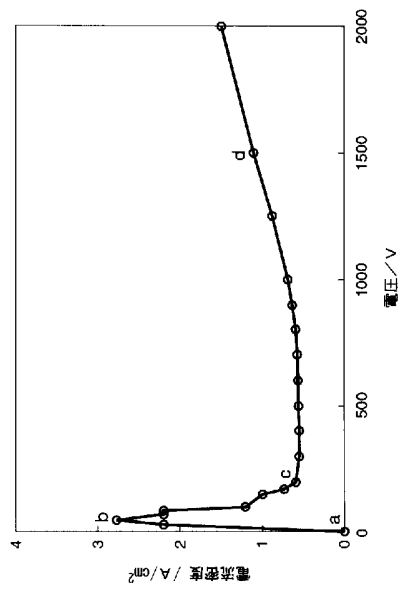
50

- 8 陽極端子
- 9 電源
- 10 電圧制御手段
- 11 陰極被覆材
- 12 液補給口
- 13 液出口
- 14 水素ガス出口
- 15 酸素ガス出口

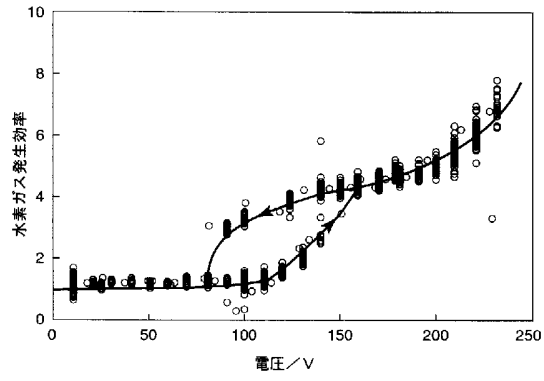
【図1】



【図2】



【図 8】



フロントページの続き

(74)代理人 100091351

弁理士 河野 哲

(74)代理人 100088688

弁理士 中村 誠

(72)発明者 水野 忠彦

北海道札幌市東区北16条東6丁目2-9 ラポール美香保A303

Fターム(参考) 4K011 AA15 CA05 DA01

4K021 AA01 BA02 BA17 BB03 BC05 CA05 CA06 CA12 DA05 DA10

DA13 DC03