

(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2016-121036
(P2016-121036A)

(43) 公開日 平成28年7月7日(2016.7.7)

(51) Int.Cl.
C01B 3/02 (2006.01)

F I
C O I B 3/02 H

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2014-261394 (P2014-261394)
(22) 出願日 平成26年12月24日 (2014.12.24)

(出願人による申告)平成26年度、独立行政法人科学技術振興機構、S I P (戦略的イノベーション創造プログラム)「エネルギーキャリア」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504136568
国立大学法人広島大学
広島県東広島市鏡山1丁目3番2号
(74) 代理人 100095407
弁理士 木村 満
(74) 代理人 100138955
弁理士 末次 涉
(74) 代理人 100109449
弁理士 毛受 隆典
(72) 発明者 小島 由継
広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立
大学法人広島大学 先進機能物質研究セン
ター内

最終頁に続く

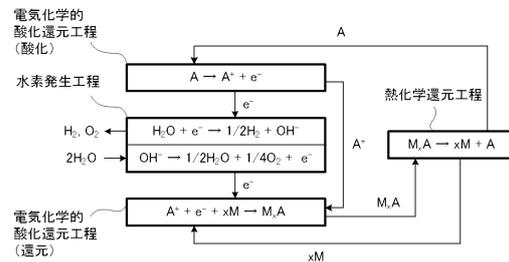
(54) 【発明の名称】 水素製造方法、水素製造装置及び電池

(57) 【要約】

【課題】低エネルギーで水素を製造可能な水素製造方法を提供する。

【解決手段】水素製造方法は、負極にアルカリ金属を用い、正極にカーボン又はアルカリ金属よりイオン化傾向の小さい金属を用いた電池反応により、アルカリ金属から電子を放出させるとともにアルカリ金属とカーボン又は金属との融合体を生成させる電気化学的酸化還元工程と、電気化学的酸化還元工程で放出された電子を利用して水を電気分解して水素を発生させる水素発生工程と、融合体を加熱して、アルカリ金属とカーボン又は金属に還元する熱化学還元工程と、を備える。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

負極にアルカリ金属を用い、正極にカーボン又は前記アルカリ金属よりイオン化傾向の小さい金属を用いた電池反応により、前記アルカリ金属から電子を放出させるとともに前記アルカリ金属と前記カーボン又は前記金属との融合体を生成させる電気化学的酸化還元工程と、

前記電気化学的酸化還元工程で放出された電子を利用して水を電気分解して水素を発生させる水素発生工程と、

前記融合体を加熱して、前記アルカリ金属と前記カーボン又は前記金属に還元する熱化学還元工程と、を備える、

ことを特徴とする水素製造方法。

10

【請求項 2】

前記電気化学的酸化還元工程では、前記水素発生工程にて水酸化物イオンの分解で生じる電子を利用して前記アルカリ金属と前記カーボン又は前記金属との融合体を生成させる、

ことを特徴とする請求項 1 に記載の水素製造方法。

【請求項 3】

前記熱化学還元工程で再生された前記アルカリ金属と前記カーボン又は前記金属を前記電気化学的酸化還元工程に再利用する、

ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の水素製造方法。

20

【請求項 4】

前記アルカリ金属がリチウム、ナトリウム及びカリウムから選択される 1 種以上である、

ことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の水素製造方法。

【請求項 5】

アルカリ金属から構成される負極と、カーボン又は前記アルカリ金属よりイオン化傾向の小さい金属から構成される正極と、電解質又は電解液を有し、前記アルカリ金属から電子を放出するとともに前記アルカリ金属と前記カーボン又は前記金属との融合体が生成する電池と、

水が供給され、前記電池から放出される電子の利用により、前記水が電気分解されて水が発生する水素発生装置と、

前記融合体を加熱する加熱装置と、を備える、

ことを特徴とする水素製造装置。

30

【請求項 6】

アルカリ金属から構成される負極と、

カーボン又は前記アルカリ金属よりイオン化傾向の小さい金属から構成される正極と、

電解質又は電解液と、

前記アルカリ金属と前記カーボン又は前記金属との融合体が生成し、

前記融合体が加熱されることによって、前記アルカリ金属と前記カーボン又は前記金属に再生される、

ことを特徴とする電池。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、水素製造方法、水素製造装置及び電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

エネルギーとして、これまで石炭や石油等の化石燃料が広く使用されてきたが、近年では資源の枯渇、地球温暖化等の問題があり、これらに代わる代替エネルギーとして水素エネルギーが注目されている。

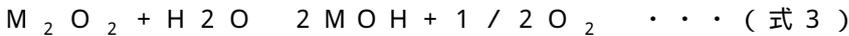
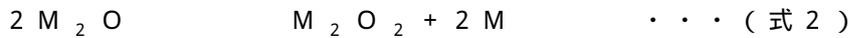
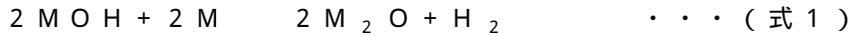
50

【0003】

アルカリ金属は、融点が200以下と低く、比較的低温で融解して液状になり、高い蒸気圧をもつといった特性を有している。このようなアルカリ金属の特性を利用して、水素を発生させる方法が知られている（特許文献1，非特許文献1）。

【0004】

特許文献1、非特許文献1では、アルカリ金属を用いて、下式1～式3で表される反応により、水素を製造している。なお、式1～式3中、MはNa，Kを表す。



10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開昭49-64589号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献1】Hiroki Miyaoka, Takayuki Ichikawa, Naoya Nakamura, Yoshitsugu Kojima; Low-temperature water-splitting by sodium redox reaction; INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, 37(2012), p.17709-17714

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1、非特許文献1では、アルカリ金属酸化物が安定（例えば、 Na_2O の標準生成エンタルピー $H^0 = -373 kJ/mol$ ）であるため、アルカリ金属酸化物を還元するために大きなエネルギーが必要になる。

【0008】

本発明は上記事項に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、低エネルギーで水素を製造可能な水素製造方法、水素製造装置及び電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の第1の態様に係る水素製造方法は、

負極にアルカリ金属を用い、正極にカーボン又は前記アルカリ金属よりイオン化傾向の小さい金属を用いた電池反応により、前記アルカリ金属から電子を放出させるとともに前記アルカリ金属と前記カーボン又は前記金属との融合体を生成させる電気化学的酸化還元工程と、

前記電気化学的酸化還元工程で放出された電子を利用して水を電気分解して水素を発生させる水素発生工程と、

前記融合体を加熱して、前記アルカリ金属と前記カーボン又は前記金属に還元する熱化学還元工程と、を備える、

ことを特徴とする。

40

【0010】

また、前記電気化学的酸化還元工程では、前記水素発生工程にて水酸化物イオンの分解で生じる電子を利用して前記アルカリ金属と前記カーボン又は前記金属との融合体を生成させることが好ましい。

【0011】

また、前記熱化学還元工程で再生された前記アルカリ金属と前記カーボン又は前記金属を前記電気化学的酸化還元工程に再利用することが好ましい。

【0012】

また、前記アルカリ金属がリチウム、ナトリウム及びカリウムから選択される1種以上であることが好ましい。

50

【0013】

本発明の第2の態様に係る水素製造装置は、

アルカリ金属から構成される負極と、カーボン又は前記アルカリ金属よりイオン化傾向の小さい金属から構成される正極と、電解質又は電解液を有し、前記アルカリ金属から電子を放出するとともに前記アルカリ金属と前記カーボン又は前記金属との融合体が生成する電池と、

水が供給され、前記電池による放電で前記水が電気分解されて水を発生させる水素発生装置と、

前記融合体を加熱する加熱装置を備える、
ことを特徴とする。

10

【0014】

本発明の第3の態様に係る電池は、

アルカリ金属から構成される負極と、

カーボン又は前記アルカリ金属よりイオン化傾向の小さい金属から構成される正極と、
電解質と、を備え、

放電により前記アルカリ金属と前記カーボン又は前記金属との融合体が生成し、

前記融合体が加熱されることによって、前記アルカリ金属と前記カーボン又は前記金属
に再生される、

ことを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0015】

本発明に係る水素製造方法におけるアルカリ金属合金等の融合体は、標準生成エンタルピー H^0 が $-10 \sim -200 \text{ kJ/mol}$ と小さいことから、容易にアルカリ金属を生成/蒸発させることができる。そして、熱エネルギーによって、電気化学的酸化還元工程における放電後に生成される融合体を熱化学還元工程で再生して、電気化学的酸化還元工程の負極及び正極に再利用し、放電させて水素を発生させることができるので、外部からの電気エネルギーを必要とせず、水の供給及び太陽エネルギー等の再生可能エネルギーの利用により、繰り返し水素を発生させることも可能である。

【図面の簡単な説明】

【0016】

30

【図1】水素製造方法の概念を示す図である。

【図2】水素製造装置の構成図である。

【図3】電池の構成図である。

【図4】実施例1における反応生成物のX線回折強度曲線並びに $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ のピークのデータベースを示す図である。

【図5】実施例3における反応生成物のX線回折強度曲線並びに Sn 及び SnO_2 のピークのデータベースを示す図である。

【図6】比較例2における反応生成物のX線回折強度曲線並びに Al 及び $\text{Na}_{17}\text{Al}_5\text{O}_{16}$ のピークのデータベースを示す図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0017】

(水素製造方法)

本実施の形態に係る水素製造方法は、図1に示すように、電気化学的酸化還元工程と、水素発生工程と、熱化学還元工程とを備える。

【0018】

(電気化学的酸化還元工程)

電気化学的酸化還元工程では、負極としてアルカリ金属を用い、一方、正極として、負極として用いられるアルカリ金属よりイオン化傾向の小さい金属又はカーボンを用いた電池反応である。

【0019】

50

負極では、式 4 に示すように、アルカリ金属がイオン化し、電子が放出される。



(式 4 中、A はアルカリ金属又はカーボンを示す。)

【0020】

一方、正極では、式 5 に示すように、アルカリ金属イオンと電子とカーボン又は負極として用いられるアルカリ金属よりイオン化傾向の小さい金属が反応し、アルカリ金属と炭素又は金属との融合体が生成する。なお、正極における反応では、後述の水素発生工程にて放出される電子が利用される。



(式 5 中、A はアルカリ金属、M は負極として用いられるアルカリ金属よりイオン化傾向の小さい金属を示す。)

10

【0021】

アルカリ金属として、Li、Na、K が用いられる。また、負極として用いられるアルカリ金属よりイオン化傾向の小さい金属として、例えば、スズ、ゲルマニウム、ビスマスなどが用いられる。

【0022】

電気化学的酸化還元工程における反応温度は好ましくは室温～600、より好ましくは室温～400 である。

【0023】

電気化学的にアルカリ金属をイオン化するため、電解質や電解液が用いられる。例えば、アルカリ金属が Na の場合、電解質として アルミナが利用でき、その場合電解液は不要である。この場合、アルミナ電解質のイオン伝導性を高めるために高温(約300～350)で運転される。

20

【0024】

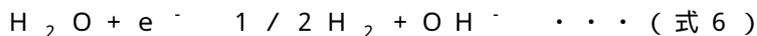
なお、アルカリ金属は水や酸素と反応するため、水分濃度、酸素濃度は 1 ppm 以下で反応させることが望ましい。

【0025】

(水素発生工程)

水素発生工程では、電気化学的酸化還元工程で放出された電子を利用して、式 6 に示すように水を電気分解し水素を発生させる。更に、式 6 で生じる OH⁻ が式 7 に示すように反応し、電子が放出される。この電子が電気化学的酸化還元工程における正極での反応に利用される。

30



【0026】

(熱化学還元工程)

熱化学還元工程では電気化学酸化・還元工程の正極にて生成した融合体に熱を加えて分解する。融合体に熱を加えることにより、融合体中のアルカリ金属が蒸発し、融合体中の炭素又は金属が残留する。そして、蒸発したアルカリ金属を分離して冷却することでアルカリ金属固体或いは液体が得られる。このようにして、アルカリ金属とカーボン又は金属に還元させる。

40

【0027】

熱化学還元工程の反応温度は、好ましくは 100～1000、より好ましくは 300～600 である。当該工程の反応圧力は好ましくは 0.1 MPa 以下である。また、アルゴン、窒素などの不活性ガスを用いることができる。アルカリ金属は水や酸素と反応するため、水分濃度、酸素濃度は 1 ppm (モル濃度) 以下であることが望ましい。

【0028】

熱化学還元工程により得られたアルカリ金属並びにカーボン又は金属は、上述した電気化学的酸化還元工程における正極及び負極として繰り返し利用される。

【0029】

50

本実施の形態の水素製造方法におけるアルカリ金属合金等の融合体は、標準生成エンタルピー H^0 が $-10 \sim -200 \text{ kJ/mol}$ と小さいことから、容易にアルカリ金属を生成/蒸発させることができる。そして、熱エネルギーによって、電気化学的酸化還元工程における放電後に生成される融合体を熱化学還元工程で再生して、電気化学的酸化還元工程の負極及び正極に再利用し、放電させて水素を発生させることができるので、外部からの電気エネルギーを必要とせず、水の供給及び太陽エネルギー等の再生可能エネルギーの利用により、繰り返し水素を発生させることも可能である。

【0030】

また、融合体には酸素が含まれないため、金属に対する腐食性が低いことから、熱化学還元工程を実行するに際し、通常金属材料から構成される反応容器等を用いることができる。

10

【0031】

更には、電気化学的酸化還元工程及び熱化学還元工程と水素発生工程では、同じ反応系で利用されていない、即ち、アルカリ金属と水とが同じ反応系で利用されないことから、安全管理にも優れる。

【0032】

(水素製造装置)

図2に示すように、水素製造装置1は、電池10、水素発生装置20、加熱装置30を備える。

【0033】

20

電池10は、負極と、正極と、電解質又は電解液を備えており、これらは、上述した水素製造方法における電気化学的酸化還元工程と同様であるため、説明を省略する。

【0034】

水素発生装置20は、内部に水が供給されるとともに、電池10の負極及び正極と電氣的に接続されている。電池10の放電により、供給された水が電気分解されて水素が発生する。

【0035】

加熱装置30は、電池10の放電によって生成された融合体を加熱して、アルカリ金属並びにカーボン又は金属に還元する。加熱装置30は、電池10の放電により生成された融合体を加熱可能な装置であればよく、ヒーター等の加熱装置のほか、太陽エネルギーを利用して加熱する装置であってもよい。

30

【0036】

なお、電池10から融合体を取り出して加熱し、還元されて得られるアルカリ金属並びにカーボン又は金属を負極及び正極として、再度電池10に組み込んで利用する形態でもよい。

【0037】

(電池)

電池10は、図3に示すように、負極11、正極12、電解質又は電解液13から構成される。負極11、正極12、電解質又は電解液13については、上述した水素製造方法における電気化学的酸化還元工程と同様であるため、説明を省略する。

40

【0038】

放電により生成された融合体は、加熱されることによって還元されて、元の負極及び正極として再利用可能である。即ち、熱エネルギーが電気エネルギーとして蓄積され、再利用可能な電池として機能する。したがって、本実施の形態に係る電池は、外部からの電気エネルギーを必要とせず、太陽エネルギー等の再生可能エネルギーを電気エネルギーとして蓄積することができる。

【実施例】

【0039】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の効果を奏するものであれば、下記の実施例に限定されるものではない。

50

【0040】

(実施例1)

(電気化学的酸化還元工程)

バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を用いて銅箔に塗布したSn電極を正極とし、負極にNa金属を、そしてエチレンカーボネート(EC):ジメチルカーボネート(DMC)=1:1(体積比)の溶媒に電解質のNaClO₄を1mol/Lの濃度で溶解させた電解液(1M NaClO₄/EC-DMC)を用いたR2032型コインセルをAr雰囲気グローブボックス中で作製し、放電実験を行った。結果を表1に示す。

【0041】

【表1】

正極材料	負極材料	放電容量 /mAh/gSn	電圧 /V	放電後生成物
錫Sn	ナトリウム	840	0.5-0.05	NaSn ₆ -Na ₁₅ Sn ₄

10

【0042】

また、放電後の正極における反応生成物について、X線解析を行った。反応生成物のX線回折強度曲線並びにNa₁₅Sn₄のピーク位置のデータベースを図4に示す。生成物はデータベースのピーク位置と一致している。したがって、放電後の生成物はNaSn₆を経て最終的にNa₁₅Sn₄となったことを確認した。

20

【0043】

また、発生電圧から次式8を用いてナトリウムスズ合金の標準生成エンタルピーを計算した。なお、式8中、H⁰は標準生成エンタルピー、E⁰は起電力(電圧)、nは価数、Fはファラデー定数を表す。

【0044】

【数1】

$$\Delta H^0 \cong -E^0(nF) \quad \dots \text{(式8)}$$

30

【0045】

NaSn₆の標準生成エンタルピーはH⁰=-70kJ/mol、最終的生成物であるNa₁₅Sn₄の標準生成エンタルピーはH⁰=-10kJ/molとなった。

【0046】

(実施例2)

(水素発生工程)

上述した電池を直列につなげ、室温で水の電気分解を行った。水の電気分解による水素発生量等を表2に示す。

【0047】

【表2】

電池直列本数	電圧/V	水素発生量 mol/gSn	水素発生量 Ncm ³ /gSn	電池1本当たりの Sn量の割合 /%
5	2.5-0.25	8.0×10 ⁻⁴	18	20
10	5-0.5	9.0×10 ⁻⁴	20	10
30	15-1.5	5.0×10 ⁻⁴	11	3.3

40

【0048】

(実施例3)

50

(熱化学還元工程)

実施例1の放電後の生成物である $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ をアルミニウム製の反応容器に入れ、ロータリーポンプの真空下(0.1Pa程度)、650で熱処理を1時間行った。反応生成物のX線回折強度曲線並びにSn及び SnO_2 のピークのデータベースを図5に示す。

【0049】

図5から、反応生成物では、 $2\theta = 31^\circ$ 、 32° 、 44° 、 45° あたりに、Snに由来するピークが現れており、熱処理後の反応生成物はSnであることがわかる。また、反応率は約100%であった。なお、 $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ のNaは、ロータリーポンプの吸引により、反応場から排出され低温部で凝集する様子が確認された。また、反応後、アルミニウム製の反応容器に腐食はみられなかった。

10

【0050】

(比較例1)

(水素発生工程)

NaOHとNa(1モル/1モル)を室温で20時間反応させ、生成物の同定及び発生した水素の定量評価を行った。しかし、NaOHとNaは反応しなかった。

【0051】

(比較例2)

(熱還元工程)

ナトリウム酸化物(Na_2O)をアルミニウム製の反応容器に入れ、真空下(0.1Pa)、500で熱処理を1時間行い、反応生成物(Na)の同定を行うことで反応が進行し得るかどうか検討した。反応生成物のX線回折強度曲線並びにAl及び $\text{Na}_{17}\text{Al}_5\text{O}_{16}$ のピークのデータベースを図6に示す。

20

【0052】

図6から、 $2\theta = 35^\circ$ 付近に、Alに由来せず、 $\text{Na}_{17}\text{Al}_5\text{O}_{16}$ に由来するピークが現れている。したがって、ナトリウム酸化物を加熱して還元しようとしても、Alの反応容器と反応して、 $\text{Na}_{17}\text{Al}_5\text{O}_{16}$ になってしまうとともに、アルミニウム製の反応容器が腐食してしまうことがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0053】

30

以上、説明したように、本発明に係る水素製造方法では、低エネルギーで水素を製造することができ、燃料電池自動車や水素エンジン自動車、発電装置等、種々の産業分野にて利用可能である。

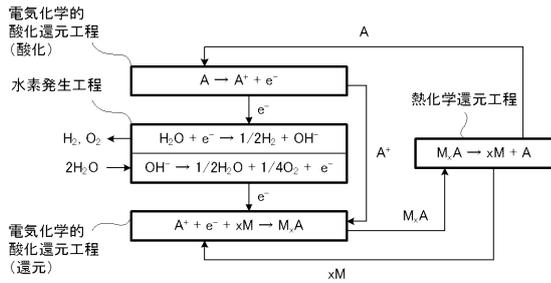
【符号の説明】

【0054】

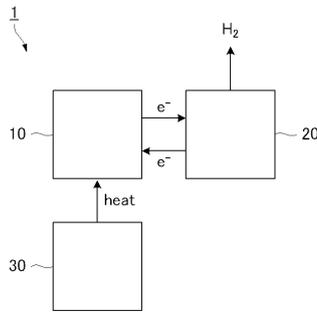
- 1 水素製造装置
- 10 電池
- 11 負極
- 12 正極
- 13 電解質(電解液)
- 20 水素発生装置
- 30 加熱装置

40

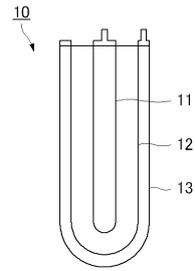
【 図 1 】



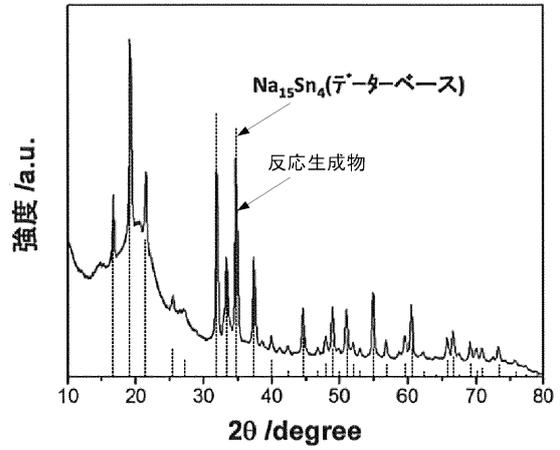
【 図 2 】



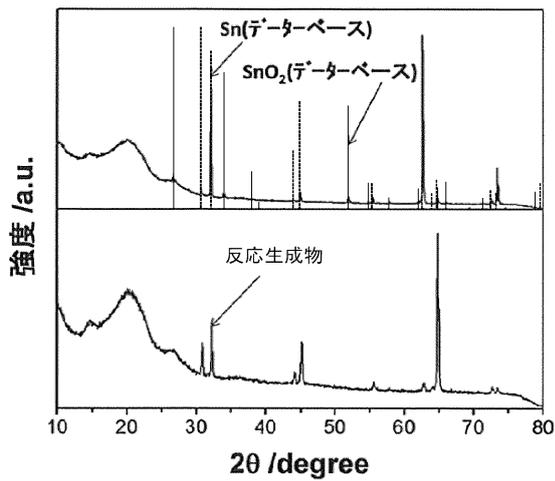
【 図 3 】



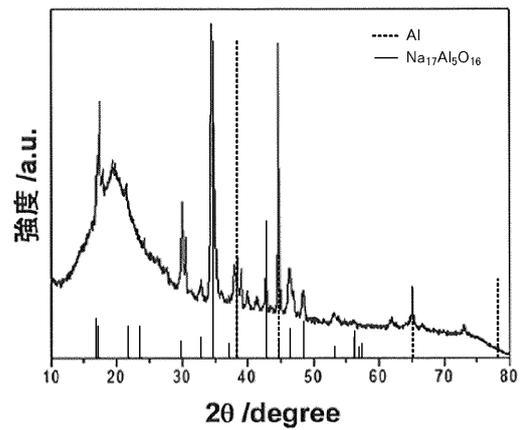
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (72)発明者 宮岡 裕樹
広島県東広島市鏡山一丁目3番2号 国立大学法人広島大学 サステナブル・ディベロップメント
実践研究センター内
- (72)発明者 市川 貴之
広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学 先進機能物質研究センター内
- (72)発明者 曾 亮
広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学 先進機能物質研究センター内