

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6587061号
(P6587061)

(45) 発行日 令和1年10月9日(2019.10.9)

(24) 登録日 令和1年9月20日(2019.9.20)

(51) Int. Cl.		F 1			
C O 2 F	1/461	(2006.01)	C O 2 F	1/461	A
C 2 5 B	1/10	(2006.01)	C 2 5 B	1/10	
C 2 5 B	9/00	(2006.01)	C 2 5 B	9/00	A
C 2 5 B	15/08	(2006.01)	C 2 5 B	15/08	3 O 2

請求項の数 2 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2015-215590 (P2015-215590)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成27年11月2日(2015.11.2)		国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2017-87087 (P2017-87087A)		茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地
(43) 公開日	平成29年5月25日(2017.5.25)		1
審査請求日	平成30年8月27日(2018.8.27)	(73) 特許権者	000140627
			株式会社化研
			茨城県水戸市堀町1044番地
		(74) 代理人	110001922
			特許業務法人 日牽国際特許事務所
		(72) 発明者	中野 寛子
			茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4
			国立研究開発法人日
			本原子力研究開発機構
			原子力科学研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素水製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

カソード極(陰極)を有するカソード室とアノード極(陽極)を有するアノード室を有し、前記カソード室と前記アノード室が隔膜で仕切られている2室型電解セルを用いて水素を生成し、該水素を原料水に溶存させて水素水を製造する装置であって、前記カソード室内の電解液および前記アノード室内の電解液を循環させ、前記カソード極界面で発生する水素および前記アノード極界面で発生する酸素の気泡を、液流により速やかに排除することを特徴とする水素水製造装置。

【請求項2】

請求項1に記載の水素水製造装置において、前記電解液がギ酸であることを特徴とする水素水製造装置。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水中の溶存水素濃度を精確かつ安定して制御することができる水素水製造装置に関する。

【背景技術】

【0002】

水中に水素分子を溶解させ、水素水を製造する最も一般的な方法として、以下に説明する特許文献1や特許文献2に記載されている電解還元法が良く知られている。

20

【0003】

特許文献1は、水を電気分解してカソード室から水素分子溶存水を製造する方法において、生成された高濃度の溶存水素分子の寿命を延ばすための電極構造に関するものである。具体的には、水を電気分解する電解セルが、カソード極を有するカソード室とアノード極を有するアノード室を隔膜で分離した構造を有する。さらに、例えば、カソード極を多孔質とし、該多孔質カソード極を隔膜との距離を1.0mm以下に配置し、孔から電気反応表面に原料水を供給する構造を有する。

【0004】

また、特許文献2には、家庭用での飲用に適し、溶存水素濃度が高く、溶存水素の寿命の長い溶存水素飲料水を、電解セル(電解槽)を用いて製造する装置が開示されている。この電解セルは、高純度水を供給して、飲料水を生成するための通水型の電解セルは透水性の板状アノード極を有する縦型のアノード室と板状カソード極を有する縦型のカソード室からなり、フッ素系カチオン交換膜からなる隔膜にアノード極を密着させ、隔膜とアノード極の間の空間にイオン交換樹脂を充填した構造を有する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2015-009175号公報

【特許文献2】特開2010-094622号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述の従来技術では、溶存水素濃度をある程度高めることはできるものの、電解時の電流密度が必ずしも安定していないため、溶存水素濃度を精確かつ安定して製造することが困難であった。

【0007】

従って、本発明の目的は、水中の溶存水素濃度を精確かつ安定して制御することができる水素水製造装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するための本発明に係る水素水製造装置は、カソード極(陰極)を有するカソード室とアノード極(陽極)を有するアノード室を有し、カソード室とアノード室が隔膜で仕切られている2室型電解セルを用いて水素を生成し、水素を原料水に溶存させて水素水を製造する装置であって、アノード室に、有機酸もしくは1価カチオンイオン交換膜を透過しない2価以上の金属イオンが含まれた電解液を用いることを特徴とする。

【0009】

上述の水素水製造装置において、電解液が酢酸、ギ酸、クエン酸のいずれか一つであることが好ましい。また、電解液を循環させることがより好ましい。

【発明の効果】

【0010】

2室型電解セルのアノード室に電解液を用いることにより、電解時の電流密度が安定し、電解による水素生成量が一定となり、精確かつ安定して所望の濃度の水素水を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】溶存水素水製造装置の全体構成の概略図。

【図2】基本的な電解セルの構成説明図。

【図3】隔膜部の構成説明図。

【図4】印加時間と溶存水素濃度の関係を示すグラフ。

【図5】水素生成中の原料水の水温変化を示すグラフ。

【図 6】一定時間後の電流密度と水素濃度の関係を示すグラフ。

【図 7】アノード側電解質による原料水中の溶存水素濃度の変化を示すグラフ。

【図 8】電解質の違いによる溶存水素濃度への影響を示すグラフ。

【図 9】循環系装置を用いた溶存水素濃度への影響を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0012】

はじめに本発明に係る水素水製造装置の全体構成と作用効果について説明する。図 1 に、原料中に水素分子を溶存させた水素水を製造するための、本発明に係る水素水製造装置の全体構成を示す。電解セル 100 は 2 室型であり、カソード極 11 を有するカソード室 10 とアノード極 21 を有するアノード室 20 から構成されている。カソード室 10 とアノード室 20 は隔膜 30 で仕切られ、原料水側の溶存水素濃度のみを制御できるようになっている。この電解セルでは、以下の電気分解反応により、水素を生成し、溶存水素濃度を制御する。

アノード室： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

カソード室： $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$

溶存水素濃度の測定は、原料タンク 60 内に溶存水素計 61 を設置し、一定流量を流しながら行う。電導度が非常に低い純水である場合には、電流密度を向上させるために、カソード極 11 側には電解質を使用することも可能となるようにその水質を測定する計測器も設置する。

【0013】

次に、図 1 に示された水素水製造装置の動作について詳細に説明する。

(1) DC 電源 40 を ON にすることにより電極間に電流が流れる。使用する DC 電源 40 は、電流を一定に制御することが可能であり、電流密度（電極面積に対する電流値）を制御することにより溶存水素濃度を調整できる。

(2) カソード極 11 側で発生した水素は、カソード極 11 側を流れる超純水中に溶解し、原液タンク 60 へポンプで送られる。原液タンク 60 内の溶存水素濃度が設定値の上限に達すると、DC 電源 40 が OFF となり電極間の電流が流れなくなることから水素の発生が停止する。同時に、ポンプの停止、電解セル 100 と原液タンク 60 間のバルブが「閉」となる。また、溶存水素濃度が減少し設定値の下限に達すると、DC 電源 40 が ON となり電極間の電流が流れることから水素の発生が再開され、同時に、ポンプの再起動、電解セル 100 と原液タンク 60 間のバルブが「開」となりカソード極 11 側へ超純水が流れる。このように、原液タンク 60 内の溶存水素濃度は、設定した範囲内で制御される。

【0014】

なお、超純水中に溶解しなかった水素は、水素ガス（気泡）として、原液タンク 60 に送られる。原液タンクにある排気系には、水素ガス検知器 70 を設置し、水素 - 空気の爆発混合比下限の 4.1% よりも水素濃度が低くなるように、窒素ガスを導入することにより、希釈・制御される。

(3) アノード極 21 側で発生した酸素は、気水分離器 80 に送られる。ここで、水（電解液）中に溶解しなかった酸素ガスは、排気される。一方、酸素を溶解した水（電解液）はポンプにて、再び電解セル 100 に送られる。

(4) 電解セル 100 のアノード極 21 側には、電流密度を上げ、溶存水素濃度を早く高めるために、電解液を使用することもある。水素透過膜の破損などにより、原液タンク 60 に電解液が混入しないよう、電解セル 100 と原液タンク 60 の間に、電気伝導度計（図示せず）を設置し、電気伝導度が設定値を越えた場合に、ポンプ 90a が停止し、電解セル 100 と原液タンク 60 間のバルブ 91 が「閉」となる。

(5) 水素水製造装置 1 からの漏水検知のために、装置 1 の下側に漏水センサ 200 を設置し、漏水時には装置 1 を非常停止する。

【0015】

図 1 に示された電解セル 100 の基本構造図を図 2 に示す。図 2 の電解セルにおいては

、水素透過膜として1価陽イオン交換膜（例えば、フッ素系カチオン交換膜、ナフィオン膜）を用いた。電極には、白金（Pt）をメッキしたメッシュ状の金属を用い、イオン交換膜を介して、アノード室及びカソード室のそれぞれに設置した。

【0016】

図2の電解セルにおいては、アノード極21（陽極）をPtメッシュ、カソード極11（陰極）をNiメッシュとし、隔膜を挟んだアノード室及びカソード室に導入する水の容積を250mL、隔膜30（ナフィオン膜）と水との接触面積を9cm²とした。

【0017】

図2の電解セルにおいては、特に、隔膜部の設計が重要である。ここで採用した隔膜部の構成図及び組立図をそれぞれ図3に示す。図3において、5の電解膜（水素透過膜：ナフィオン）を、4、6のガスケットで挟むことにより、3、7の電極と一定の距離を保つことができる。また、1、9のセパレーターと電極の間にも2、8のガスケットを挟む。これは単に液漏れ防止のためである。なお、2、8のガスケットおよび1、9のセパレーターの開口部上部に傾斜が付いているのは、電極部で発生する気泡（各々、水素ガス、酸素ガス）により、電極間の抵抗が増加し、これにより電流密度が低下することにより、電解効率の低下を防止するための構造である。

【0018】

この電解セルを用いて、後述するようなアノード室側の原料水中溶存水素濃度の変化を評価した。

[1] 溶存水素濃度の制御性

図2の電解セルを用いて、定電流計により、電極に一定の電圧を負荷することにより、原料水中の溶存水素濃度の変化を調べた。印加時間と水素濃度の関係を図4に示す。また、印加時間と原料水中温度の関係を図5に示す。これら結果、印加時間の増加とともに、原料水中の温度変化はあまり観測されていないが、原料水中の溶存水素濃度は増加していることが分る。また、印加電圧の増加とともに、原料水中の溶存水素濃度は増加する傾向にある。電圧8V以上では、印加時間40分後には原料水中の水素濃度を0.5ppmまで上昇可能であることが分った。

【0019】

印加時間40分後における電流密度と水素濃度の関係を図7に示す。電流密度は、各印加電圧時の電流に対し、イオン交換膜の表面積で規格化したものである。この結果、電流密度の増加とともに、溶存水素濃度も増加する傾向にあることが分った。

[2] 溶存水素濃度の安定化

図2の電解セルを用いて、アノード極（陽極）を有するアノード室の電流密度を安定させるために、電解質による溶存水素濃度への影響を調べた。

【0020】

まず、カソード室には超純水を250mL、アノード室には、イオン交換水250mL添加した後、酢酸を添加し、0.014M酢酸及び0.028M酢酸の状態として、カソード側の水質測定を行った。この結果を表1に示す。

【0021】

10

20

30

40

【表1】

表1 アノード側の水質制御による電流密度の安定性と溶存水素濃度

アノード側	カソード側	時間 (min)	カソード極側 電気伝導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm^2)	H ₂ 濃度 (ppm)
イオン交換水	超純水	0	0.64	6.0	0.17	0
		8	0.64	5.2		0
		20	0.95	4.8		0
0.014M 酢酸		25	1.00	2.8	1.44	0
		30	1.05	9.2		0.043
		42	2.12	9.5		0.191
		60	2.89	10.0		0.233
0.028M 酢酸		62	4.12	10.0	2.38	0.300
		65	4.85	10.0		0.450

【0022】

イオン交換水の時には電流密度が $0.17\text{ mA}/\text{cm}^2$ と非常に低く、溶存水素濃度の上昇も観測されなかった。0.014M酢酸にした時、電流密度は $1.44\text{ mA}/\text{cm}^2$ と上昇し、印加時間とともに溶存水素濃度も増加した。さらに、0.028M酢酸にした時、電流密度は $2.29\text{ mA}/\text{cm}^2$ とさらに上昇し、印加時間とともに溶存水素濃度も急激に増加することが分った。この結果により、アノード室に電解質を使用することにより、電流密度を上げられること、安定した電解ができることが分った。

【0023】

アノード室の電解液を0.028M酢酸として、溶存水素濃度の経時変化を表2に示す。

【0024】

【表2】

表2 アノード側電解質による溶存水素濃度の変化

アノード側	カソード側	時間 (min)	カソード極側 電気伝導度 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	電圧 (V)	電流密度 (mA/cm^2)	H ₂ 濃度 (ppm)
0.028M 酢酸	超純水	0	0.137	10.0	2.29	0
		1	0.157	9.2		0.055
		3	0.189	9.1		0.162
		5	0.239	9.4		0.220

【0025】

表1及び表2の結果を図7のようにまとめた。この結果、アノード室の電解質の制御により、ほぼ同じ電圧に対し、電流密度を増加することができ、原料水中の溶存水素濃度を上げることができるとともに、原料水中の溶存水素濃度をより早く所定の濃度にすることもできる。例えば、図6で蒸留水(カソード) - 蒸留水(アノード)で得られた電流密度と溶存水素濃度の結果により、原料水中の溶存水素濃度を約0.3ppmにする時間は約

40分に対し、蒸留水（カソード） - 0.028 M - 酢酸（アノード）では、同じ電流密度条件下において約10分で原料水中の溶存水素濃度を約0.3 ppmにでき、約1/4の時間の短縮が期待できる。

【0026】

次に、電解質の違いによる溶存水素濃度への影響を調べた。カソード室には超純水を250 mL、アノード室には、蒸留水250 mL添加した後、酢酸またはギ酸を所定の量を添加し、それぞれ0.028 M酢酸または0.028 Mギ酸として、カソード側の水質測定を行った。図8に示すように、蒸留水の時には電流密度が0.33 mA/cm²と低く、溶存水素濃度の上昇はわずかであった。0.028 M酢酸にした時、電流密度は1.48 mA/cm²と上昇し、印加時間とともに溶存水素濃度も増加した。一方、0.028 Mギ酸にした時、電流密度は2.83 mA/cm²とさらに増加させることができ、印加時間とともに溶存水素濃度も酢酸と比較して、さらに増加することが分った。この結果により、同モル濃度の場合、より解離しやすいギ酸のほうが、酢酸よりも電解質量が多くなったことにより（酢酸のpKa = 4.56, ギ酸のpKa = 3.55）、電流が流れやすくなり、水素発生量が増加したと考えられる。

【0027】

アノード室に添加する電解質は、有機酸である酢酸の他、酢酸よりも解離定数の大きい、ギ酸、クエン酸（pKa1 = 2.87）等を用いることによりさらに溶存水素量を短時間で所定の設定量にすることができ、さらには1価カチオン交換膜を透過しない2価イオンのCa、Mgおよび3価のイオンであるAl等の溶液でも、原料水中の水質を変化させることなく、溶存水素濃度を制御することができる。

【0028】

[3] 高温高圧水試験装置を用いた溶存水素制御

前述した試験結果に基づいて、超純水（カソード室：陰極） - 蒸留水（アノード室：陽極）の循環状態を想定した試験（図1）における原料水中の溶存水素濃度の性能を評価した。図1の装置は、カソード室側タンク（原液タンク）容積を1.2 L、アノード室側タンク容積を0.5 Lとし、どちらのタンクも密閉系としている。

【0029】

図1に示した装置を用いて、Nafion膜にかかる圧力が偏らないように、ポンプ90a・90bにて、カソード室およびアノード室内へそれぞれ超純水および蒸留水を同じ流量で循環させ、溶存水素量の経時変化を調べた。循環させた流量は50 ~ 150 mL/min、電流密度は1.56 mA/cm²と一定とした。

【0030】

この結果を図9に示すように、流量が50 mL/minと150 mL/minを比較したところ、初期の溶存水素濃度の上昇が遅いものの、最終的には溶存水素濃度の上昇はほぼ同じ傾向であることが分った。これは、電流密度が同じであることから、電解による水素生成量は同量であり、流量が小さい時はカソード側タンク（原液タンク）の置換速度が遅く、初期の溶存水素濃度の立ち上がりに違いが生じたものである。本結果から、カソード室側超純水中の溶存水素量を0.4 ppmにするには、60分である。

【0031】

以上の通り、カソード室10およびアノード室11内へそれぞれ超純水および蒸留水を静止した状態と同じ流量で循環させた状態を比較することにより、カソード室およびアノード室をそれぞれ循環させることにより、カソード極界面で発生した水素およびアノード極界面で発生した酸素の気泡を、水流により速やかに排除することができ、効率かつ安定に水を溶解させることができる。すなわち、電解効率を向上させることができた。これにより、電解電圧も不安定になるのを防ぐことができ、水素水製造装置の安定運転が可能となった。

得られた試験結果を下記の評価式で再評価した。

<評価式>

$$W = \cdot I \cdot t \cdot (wH / Q) \cdot 1000 \cdot \dots \cdot (1)$$

10

20

30

40

50

$$c_H = \frac{W}{V} \quad \dots \dots (2)$$

$$S = I / J \quad \dots \dots (3)$$

W : 水素生成量 (mg)

I : 電解電流 (A)

t : 時間 (sec)

w_H : 1 mol の水素 (2g) を電解するために必要な電荷 (2g/F)
($H_2 \rightarrow 2H + 2e^-$)

Q : 必要な電荷量 (2 × 96500 A · sec)

c_H : 原料水中の溶存水素濃度 (mg/L (ppm))

V : 原料タンクの容積 (L)

J : 電流密度 (A/cm²)

S : 電極面積 (cm²)

10

ここで、 η は電解効率、 η_{av} は平均水素溶解効率とする。

【0032】

一般的な水の電解効率が約70%であることから、上記評価式により得られた平均水素溶解効率は20%であった。

【0033】

1) 得られた評価結果に基づき、高温高圧水試験装置に設置する水素水製造装置について、超純水(カソード) - 蒸留水(アノード)循環系(図1参照)で想定し、原料水中の溶存水素濃度の性能を評価した。なお、水素水製造装置の性能評価の条件としては、以下とした。

20

2) <アノード側の条件>

3) 電解タンク液量 : 10 L

4) 電解液流量 : 5 ~ 10 L/min

5) 電極材質 : Pt/Tiパンチング板

6) 電極寸法 : 20 cm × 20 cm

7) 電極面積 : 400 cm²

8) <カソード側の条件>

9) 原料水液量 : 50 L

10) 電解液流量 : 5 ~ 10 L/min

30

11) 電極材質 : Tiパンチング板

12) 電極寸法 : 20 cm × 20 cm

13) 電極面積 : 400 cm²

14) <隔膜部の条件>

1) イオン交換膜寸法 : 20 cm × 20 cm

2) イオン交換膜の面積 : 400 cm²

3) 電流密度 : 5 mA/cm²

この結果、カソード室およびアノード室内へそれぞれ超純水および蒸留水を同じ流量で循環させることにより、原液タンク内の溶存水素濃度を0.5 ppmに到達する時間は2.5時間、1 ppmに到達する時間は約5時間であることが予想できる。一方、前述したように、アノード側を電解液にすることにより、より早く所定の溶存水素濃度にすることも可能である。

40

[4] 安全機能

水素ガスを供給することによる原料水中の溶存水素を制御する方法と比較して、水素ガスに対する安全装置は、以下のようにすることにより、簡素化可能である。まず、原料水中の気相部分の水素濃度が3.5%を超えた場合、印加する電圧を停止し、原料水側送液ラインを電磁弁により閉止するとともに、循環ポンプを停止する。一方、水素水製造装置の液漏れが漏水センサにより検知されることにより、印加電圧を停止し、原料水側送液ラインを電磁弁により閉止するとともに、循環ポンプを停止する。

【0034】

50

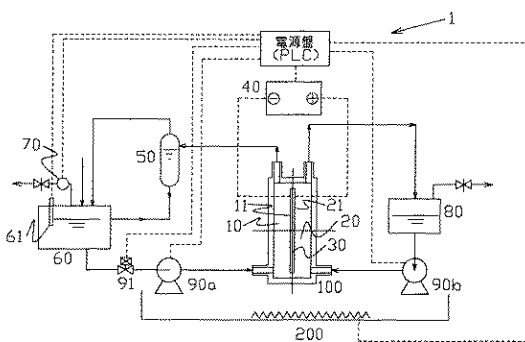
本発明は、構造上、ボイラー、熱交換器、さらには火力、原子力発電所において高温高圧水環境下で使用される機器の応力腐食割れ防止システムの一部としても利用可能である。具体的には、例えば特開平11-142589号公報に記載されているような沸騰水型原子力発電所の冷却水中に水素注入を行う水素タンク(22)に代えて使用することもできると共に、無駄な水素を放出することもないので、大がかりな安全対策用防爆設備及び排気設備を設ける必要もない。

【符号の説明】

【0035】

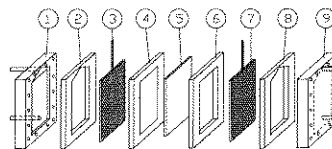
- 10 カソード室
- 11 カソード極(陰極)
- 20 アノード室
- 21 アノード極(陽極)
- 30 隔膜
- 40 DC電源
- 50, 80 気水分離器
- 90a, 90b ポンプ
- 91 電磁弁
- 100 電解セル(電解セル)

【図1】

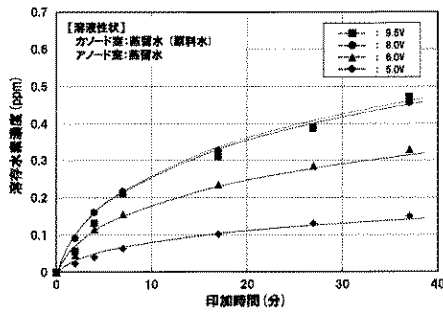


【図3】

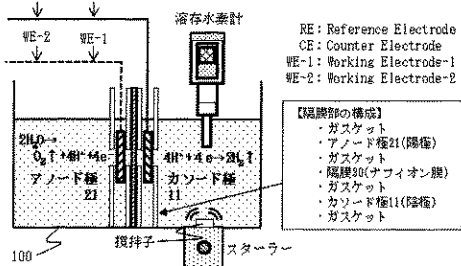
1	圧力制御バルブ	透明電解セル	6	ガスケット	チタロニウム
2	ガスケット	チタロニウム	7	隔膜電極	チタロニウム
3	隔膜電極	チタロニウム	8	ガスケット	チタロニウム
4	ガスケット	チタロニウム	9	電磁弁	チタロニウム
5	電極	チタロニウム			



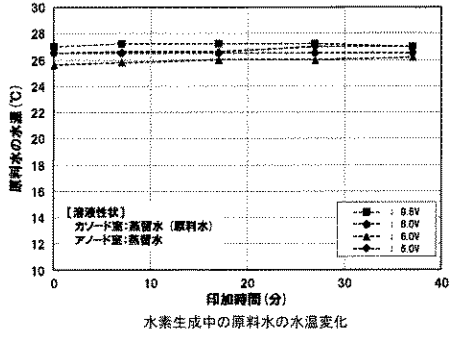
【図4】



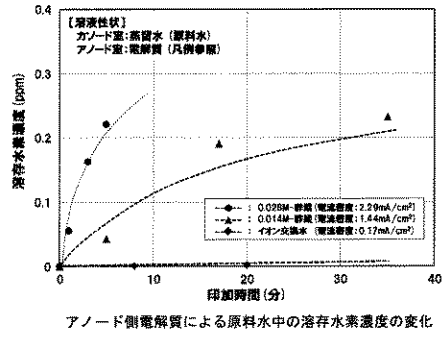
【図2】



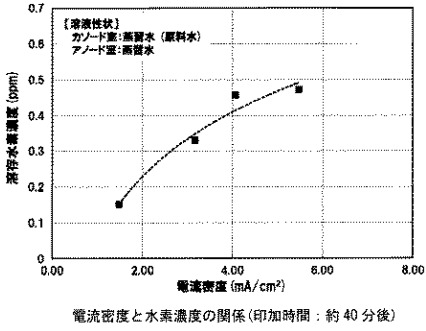
【図 5】



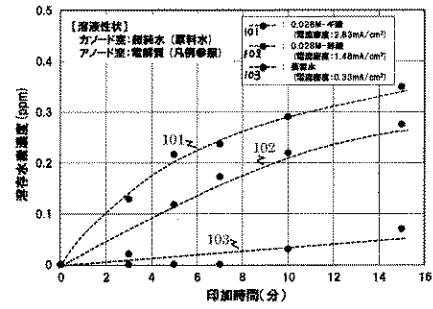
【図 7】



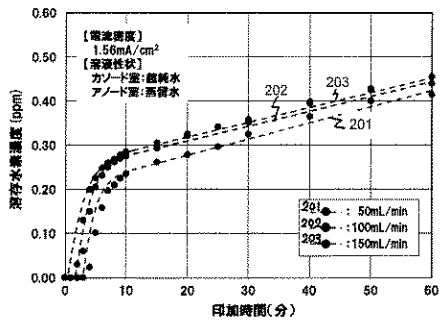
【図 6】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

- (72)発明者 武内 伴照
茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4
開発機構 原子力科学研究所内 国立研究開発法人日本原子力研究
- (72)発明者 土谷 邦彦
茨城県那珂郡東海村白方白根2番地4
開発機構 原子力科学研究所内 国立研究開発法人日本原子力研究
- (72)発明者 津口 明
茨城県水戸市堀町1044 株式会社化研
- (72)発明者 中村 和
茨城県水戸市堀町1044 株式会社化研

審査官 富永 正史

- (56)参考文献 特開2008-036521(JP,A)
特開2010-094622(JP,A)
特開平09-299953(JP,A)
特開2001-246381(JP,A)
特開2010-088973(JP,A)
特開2012-013360(JP,A)
特開2002-336856(JP,A)
特開平09-220572(JP,A)
特開2013-230425(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C02F 1/46 - 1/48
C25B 1/10
C25B 9/00
C25B 15/08