

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7672633号
(P7672633)

(45)発行日 令和7年5月8日(2025.5.8)

(24)登録日 令和7年4月25日(2025.4.25)

(51)Int. Cl.	F I	
B 0 1 D 59/42 (2006.01)	B 0 1 D 59/42	
B 0 1 J 23/44 (2006.01)	B 0 1 J 23/44	M
B 0 1 J 23/22 (2006.01)	B 0 1 J 23/22	M
B 0 1 J 23/847 (2006.01)	B 0 1 J 23/847	M
B 0 1 J 21/06 (2006.01)	B 0 1 J 21/06	M

請求項の数 10 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-39879(P2021-39879)	(73)特許権者	505374783
(22)出願日	令和3年3月12日(2021.3.12)		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2022-139473(P2022-139473A)		茨城県那珂郡東海村大字舟石川765番地
(43)公開日	令和4年9月26日(2022.9.26)		1
審査請求日	令和6年2月16日(2024.2.16)	(73)特許権者	504173471
			国立大学法人北海道大学
			北海道札幌市北区北8条西5丁目
		(74)代理人	100097113
			弁理士 堀 城之
		(74)代理人	100162363
			弁理士 前島 幸彦
		(74)代理人	100194283
			弁理士 村上 大勇

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水素同位体濃縮装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素(¹H)と、前記水素の同位体である水素同位体とが混在した入力ガス中の前記水素同位体の前記水素に対する濃度を高めた出力ガスを出力する水素同位体濃縮装置であって、

前記入力ガスが供給されて燃料電池として機能して直流電圧を発生する第1ユニットと、前記直流電圧が印加されることによって前記出力ガスを出力する第2ユニットと、を具備し、

前記第1ユニット、前記第2ユニットのそれぞれは、

水素の正イオンを伝導させるプロトン伝導体で構成され、対向する2つの主面を具備するプロトン伝導層と、

前記プロトン伝導層の一方の主面において形成された第1電極と、

前記プロトン伝導層の他方の主面において形成された第2電極と、

を有する膜電極集合体を具備し、

前記第1ユニットにおける前記第1電極と前記第2ユニットにおける前記第2電極、前記第1ユニットにおける前記第2電極と前記第2ユニットにおける前記第1電極はそれぞれ電氣的に接続され、

前記第2ユニットにおける前記第1電極はパラジウム(Pd)、バナジウム(V)、タantalum(Ta)、チタン(Ti)のいずれかである水素透過金属の薄膜で構成され、

前記第1ユニット側において、

前記第 1 電極と接する空間に前記入力ガスが流され、前記第 2 電極と接する空間に酸素が導入されることによって当該入力ガスにおける前記水素及び前記水素同位体が前記第 2 電極側へ移動して前記第 2 電極側で水が生成されると共に前記第 1 電極側に負側、前記第 2 電極側に正側となる起電力が発生する第 1 反応が生じ、当該第 1 反応によって前記水素及び前記水素同位体が消費された後の前記入力ガスである第 1 排出ガスが排出され、

前記第 2 ユニット側において、

前記第 1 排出ガスが、前記第 1 電極と接する空間に流され、当該第 1 排出ガス中における前記水素及び前記水素同位体が前記第 2 電極側へ移動して前記第 2 電極側で生成ガスが生成される第 2 反応が生じ、当該第 2 反応によって前記水素及び前記水素同位体が消費された後の前記第 1 排出ガスである第 2 排出ガスが排出され、

10

前記第 2 排出ガスが前記出力ガスとされることを特徴とする水素同位体濃縮装置。

【請求項 2】

前記第 2 ユニットにおいて、

前記第 2 電極は白金 (Pt) 粒子を含み、

前記第 1 電極における前記水素透過金属は、前記第 2 電極における白金よりも緻密な構造を具備することを特徴とする請求項 1 に記載の水素同位体濃縮装置。

【請求項 3】

前記第 2 ユニットにおいて、

前記第 2 電極は、前記水素透過金属の薄膜で構成されたことを特徴とする請求項 1 に記載の水素同位体濃縮装置。

20

【請求項 4】

前記第 2 ユニットにおける前記第 1 電極は前記水素透過金属の蒸着膜であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれか 1 項に記載の水素同位体濃縮装置。

【請求項 5】

単原子層グラフェンを介して前記第 1 電極と前記プロトン伝導層とが接することを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれか 1 項に記載の水素同位体濃縮装置。

【請求項 6】

前記第 1 ユニットにおける前記プロトン伝導層、前記第 1 電極、前記第 2 電極と、前記第 2 ユニットにおける前記プロトン伝導層、前記第 1 電極、前記第 2 電極とは、それぞれ同一の材料で構成されたことを特徴とする請求項 1 から請求項 5 までのいずれか 1 項に記載の水素同位体濃縮装置。

30

【請求項 7】

前記第 1 電極、前記第 2 電極、及び前記プロトン伝導層を具備する膜電極集合体母材が用いられ、前記第 1 ユニット、前記第 2 ユニットの各々における前記膜電極集合体は、単一の前記膜電極集合体母材における面内の異なる領域として形成されたことを特徴とする請求項 6 に記載の水素同位体濃縮装置。

【請求項 8】

請求項 1 から請求項 7 までのいずれか 1 項に記載の水素同位体濃縮装置である濃縮ユニットが複数、段階的に用いられ、

前段の前記濃縮ユニットからの前記出力ガスが、隣接する後段の前記濃縮ユニットに対する前記入力ガスとして用いられることを特徴とする水素同位体濃縮装置。

40

【請求項 9】

一つの前記濃縮ユニットにおける前記生成ガスが、当該一つの前記濃縮ユニットよりも前側の段の前記濃縮ユニットに対する前記入力ガスとして用いられることを特徴とする請求項 8 に記載の水素同位体濃縮装置。

【請求項 10】

前記水素同位体は二重水素 (^2H あるいはD)、又は三重水素 (^3H あるいはT)であることを特徴とする請求項 1 から請求項 9 までのいずれか 1 項に記載の水素同位体濃縮装置。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素 (^1H) と重水素が混在する中で重水素を選択的に濃縮する水素同位体濃縮装置に関する。

【背景技術】

【0002】

天然に存在する水や水素ガス等を構成する水素の安定同位体として、質量数が1である（原子核が1個の陽子のみからなる）水素 ^1H （以下、 H ）と、質量数が2である（原子核が1個の陽子と1個の中性子からなる）重水素 ^2H （以下、 D ）があり、 D の存在比率は H に比べて圧倒的に小さい。 H 、 D の化学的性質はほぼ同様であるが、原子力分野や半導体製造分野においては、 D が特に有効となる用途が知られている。このため、 H と D が混在する水や水素ガスの中から特に D を選択的に抽出する（分離する）技術が求められている。ただし、 H と D を瞬時に完全に分離することは実質的には不可能であるため、実際にはこれらが混在する物質（水、水素ガス等）に対して、いずれか一方（特に D ）の濃度が高くなるような処理が分離のために行われる。

10

【0003】

H と D の化学的性質はほぼ同様であるため、化学的な手法では一般的には両者は容易には分離されず、その特性、例えば沸点や蒸気圧の違いを用いて両者を分離する技術が知られている。しかしながら、このような技術においては高温や極低温、複雑なプロセス、高価な化学物質等が必要となり、 D を安価に得ることは困難である。また、 H と D の零点振動エネルギーや原子サイズの違いを用いてこれらを分離する技術も知られているが、この場合においても極低温の環境が要求されるため、同様に D を安価に得ることは困難である。

20

【0004】

一方、非特許文献1に記載されるように、水素を透過させる金属（ Pd 等）中の H と D の拡散係数が異なることを利用して、これらの分離を行う技術も知られている。この方法は前記の化学的な手法等に比べれば単純な構成で容易に実現することが可能であるが、使用される金属が水素によって脆化するという問題が存在する。脆化の影響を低減するためには、例えば金属（ Pd 等）を厚くすることが有効であり、その厚さは例えば数百 nm ～数十 μm とされる。また、この金属を他の金属（ Ag 等）との合金として用いることも有効である。ただし、これらの場合には、この金属材料が高価となる、あるいは分離効率が低下する等の問題がある。また、この処理を高温で行うことも有効であるが、これによって装置構成が複雑となる。更に、水素をこの金属中において透過させるためには、この金属を挟んだ上流側と下流側で圧力差を設けることも必要となる。

30

【0005】

これに対して、特許文献1には、燃料電池構造を用いて H と D の分離を行う技術が記載されている。ここでは、電極（陽極、陰極）間にプロトン伝導体が挟まれ、陽極側に H と D が含まれる水素ガスが、陰極側に酸素ガス（大気）が供給される。この場合、陽極側から供給されプロトン伝導体を通過した正の H イオン又は D イオンが陰極側で酸素と反応して水が生成されると共に、陽極と陰極間に電圧が発生するという、水の電気分解と逆の作用が発現する。プロトン伝導体としては、ナフイオン（ Nafion ：登録商標）等が用いられる。ここで陽極側に供給される水素ガス中には、正確には H_2 、 HD 、 D_2 が存在し、陰極側で生成される水は正確には H_2O 、 HDO 等の混合物となる。この際、 H イオンと D イオンのプロトン伝導体中の伝導の状況の違いや反応速度の違いに起因して、陰極側では H_2O よりも D が含まれる HDO が生成されやすくなるため、 D 成分が陰極側で陽極側よりも増加する。この技術においては、燃料電池として機能することによって電力が発生すると共に D 成分の濃縮が行われるため、濃縮の際に必要な電力を特に小さくすることができる。

40

【0006】

ここで、陽極側では酸化反応、陰極側では還元反応が発生し、陽極、陰極を構成する材

50

料は、これらの反応を促進する触媒として機能する材料で構成される。このような材料として、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）等の貴金属等が用いられる。ただし、燃料電池においては、この電極全体を例えば緻密にPtで構成するよりも、Pt微粒子を分散させて構成した方が、触媒反応に供するPtの表面積を増大させることができ、かつプロトン伝導体中にHイオン、Dイオンを輸送しやすくなるために、より高効率となる。このため、この場合の電極としては、非特許文献2等に記載されるように、陽極、陰極として、Pt微粒子がカーボン（C）シートに分散された構成のPt/C電極が用いられる。この技術によって、陰極側におけるD成分を陽極側よりも増大（濃縮）させることができる。この装置によれば、非特許文献1に記載の装置を用いた場合よりも、安価に重水素を濃縮することができる。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】鈴木康夫、木村尚史、「パラジウム合金膜を用いるトリチウムを含む水素同位体の分離に関する研究」、生産研究、第36巻6号293頁（1983年6月）

【非特許文献2】深沢大志、梅武、鈴木直俊、「燃料電池向け触媒層の省白金化技術」、東芝レビュー、第68巻4号54頁（2013年）

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】国際公開第2018/049343号

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1や非特許文献2に記載の技術においては、濃縮（分離）によって得られるのはH₂O等の液体であり、気体の状態のD（HD、D₂等）を得ることは困難であった。更に、非特許文献1に記載の技術や特許文献1に記載の技術においては、HとDの分離効率は低いため、更に安価にDを得ることができる技術が求められた。

【0010】

このため、水素（H）と重水素の混合ガスから気体状態の重水素を安価に得るための技術が求められた。

30

【0011】

本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、上記問題点を解決する発明を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、上記課題を解決すべく、以下に掲げる構成とした。

本発明の水素同位体濃縮装置は、水素（¹H）と、前記水素の同位体である水素同位体とが混在した入力ガス中の前記水素同位体の前記水素に対する濃度を高めた出力ガスを出力する水素同位体濃縮装置であって、前記入力ガスが供給されて燃料電池として機能して直流電圧を発生する第1ユニットと、前記直流電圧が印加されることによって前記出力ガスを出力する第2ユニットと、を具備し、前記第1ユニット、前記第2ユニットのそれぞれは、水素の正イオンを伝導させるプロトン伝導体で構成され、対向する2つの主面を具備するプロトン伝導層と、前記プロトン伝導層の一方の主面において形成された第1電極と、前記プロトン伝導層の他方の主面において形成された第2電極と、を有する膜電極集合体を具備し、前記第1ユニットにおける前記第1電極と前記第2ユニットにおける前記第2電極、前記第1ユニットにおける前記第2電極と前記第2ユニットにおける前記第1電極はそれぞれ電気的に接続され、前記第2ユニットにおける前記第1電極はパラジウム（Pd）、バナジウム（V）、タンタル（Ta）、チタン（Ti）のいずれかである水素透過金属の薄膜で構成され、前記第1ユニット側において、前記第1電極と接する空間に前記入力ガスが流され、前記第2電極と接する空間に酸素が導入されることによって当該

40

50

入力ガスにおける前記水素及び前記水素同位体が前記第 2 電極側へ移動して前記第 2 電極側で水が生成されると共に前記第 1 電極側に負側、前記第 2 電極側に正側となる起電力が発生する第 1 反応が生じ、当該第 1 反応によって前記水素及び前記水素同位体が消費された後の前記入力ガスである第 1 排出ガスが排出され、前記第 2 ユニット側において、前記第 1 排出ガスが、前記第 1 電極と接する空間に流され、当該第 1 排出ガス中における前記水素及び前記水素同位体が前記第 2 電極側へ移動して前記第 2 電極側で生成ガスが生成される第 2 反応が生じ、当該第 2 反応によって前記水素及び前記水素同位体が消費された後の前記第 1 排出ガスである第 2 排出ガスが排出され、前記第 2 排出ガスが前記出力ガスとされることを特徴とする。

本発明の水素同位体濃縮装置は、前記第 2 ユニットにおいて、前記第 2 電極は白金 (Pt) 粒子を含み、前記第 1 電極における前記水素透過金属は、前記第 2 電極における白金よりも緻密な構造を具備することを特徴とする。

本発明の水素同位体濃縮装置は、前記第 2 ユニットにおいて、前記第 2 電極は、前記水素透過金属の薄膜で構成されたことを特徴とする。

本発明の水素同位体濃縮装置において、前記第 2 ユニットにおける前記第 1 電極は前記水素透過金属の蒸着膜であることを特徴とする。

本発明の水素同位体濃縮装置は、単原子層グラフェンを介して前記第 1 電極と前記プロトン伝導層とが接することを特徴とする。

本発明の水素同位体濃縮装置は、前記第 1 ユニットにおける前記プロトン伝導層、前記第 1 電極、前記第 2 電極と、前記第 2 ユニットにおける前記プロトン伝導層、前記第 1 電極、前記第 2 電極とは、それぞれ同一の材料で構成されたことを特徴とする。

本発明の水素同位体濃縮装置は、前記第 1 電極、前記第 2 電極、及び前記プロトン伝導層を具備する膜電極集集体母材が用いられ、前記第 1 ユニット、前記第 2 ユニットの各々における前記膜電極集集体は、単一の前記膜電極集集体母材における面内の異なる領域として形成されたことを特徴とする。

本発明の水素同位体濃縮装置は、前記水素同位体濃縮装置である濃縮ユニットが複数、段階的に用いられ、前段の前記濃縮ユニットからの前記出力ガスが、隣接する後段の前記濃縮ユニットに対する前記入力ガスとして用いられることを特徴とする。

本発明の水素同位体濃縮装置は、一つの前記濃縮ユニットにおける前記生成ガスが、当該一つの前記濃縮ユニットよりも前側の段の前記濃縮ユニットに対する前記入力ガスとして用いられることを特徴とする。

本発明の水素同位体濃縮装置において、前記水素同位体は二重水素 (^2H あるいは D)、又は三重水素 (^3H あるいは T) であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明は以上のように構成されているので、水素 (H) と重水素の混合ガスから気体状態の重水素を安価に得ることができる。この際、動作に際しての電力が不要、あるいは低電力とすることもできる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図 1】本発明の実施の形態に係る水素同位体濃縮装置において用いられる膜電極集集体 (MEA) 及びその周辺の構成を示す図である。

【図 2】第 1 電極を陽極、第 2 電極を陰極とした参考例 1 等となる MEA に対して測定が行われた際の構成を示す図である。

【図 3】参考例 1 (a)、比較例 1 (b) において、生成ガスにおける H、D、HD に対応するイオン電流の時間変化を測定した結果である。

【図 4】参考例 1、比較例 1、2 の生成ガスの組成比を測定した結果である。

【図 5】参考例 1、比較例 1、2 の排出ガスにおける D 濃縮率を算出した結果である。

【図 6】印加電圧を変えて参考例 1、比較例 1、比較例 2 について D 濃縮率を測定した結果である。

10

20

30

40

50

【図7】参考例1と比較例2における排出ガスの組成を測定した結果である。

【図8】燃料電池として機能させた本発明の参考例1等となるMEAにおける発電特性を測定した結果である。

【図9】本発明の参考例1等となるMEAを燃料電池として機能させた場合における排出ガスのD濃縮率を反応効率を変えて測定した結果である。

【図10】本発明の実施の形態に係る水素同位体濃縮装置の構成を示す図である。

【図11】本発明の実施の形態に係る水素同位体濃縮装置の第1の変形例の構成を示す図である。

【図12】本発明の実施の形態に係る水素同位体濃縮装置の第2の変形例の構成を示す図である。

【図13】第1電極を陰極、第2電極を陽極とした参考例2等となるMEAに対して測定が行われた際の構成を示す図である。

【図14】参考例2～5の生成ガスにおけるD濃縮率を算出した結果である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明の実施の形態に係る同位体分離装置について説明する。この同位体分離装置においては、2つの膜電極集合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)が組み合わせて構成され、水素ガス(H_2)と重水素ガス(D_2)が混在した入力ガスにおけるD成分を濃縮した出力ガスとして出力する。このうち一方のMEAは燃料電池として機能し、他方のMEAに対してはこの燃料電池として機能するMEAによって得られた電圧が供給されることによって、入力ガスのD濃度を高めて出力ガスとして出力する。このため、このようなD成分の濃縮に際して、外部からの電力供給(電圧の印加)は不要となる。

【0016】

この2つのMEAは、共通の特徴を有する。図1は、このMEA M及びその周辺の構成を示す図であり、ここで記載された範囲内ではこの2つのMEAは同様である。この構成においては、2つの電極(第1電極11、第2電極12)と、これらに挟まれるプロトン伝導層20が用いられる。このMEA Mが前記の一方の機能をする(燃料電池として機能する)際には、第1電極11側から水素H、重水素Dが第2電極12側に移動して酸素と結合することによって第2電極12側で水が生成されると共に、第1電極11に負側、第2電極12に正側の電位が発生する第1反応が生じる。一方、このMEA Mが前記の他方の機能をする(電圧が供給されることによってD濃度が高められた出力ガスを出力する)際には、第1電極11側から水素H、重水素Dが第2電極12側に移動し、第2電極12側で再び結合することによって第2電極12側で再び H_2 、 D_2 等が混在した生成ガスが生成される第2反応が生ずる。

【0017】

以下では、まず、このMEA Mが第2反応を生ずるように用いられる場合について説明する。この場合、第1電極11(端子A)・第2電極12(端子B)間に直流電圧が印加され、第1電極11が正側とされる。第1電極11側(図1における第1電極11の左側)の雰囲気、第2電極12側(図1における第2電極12の右側)の雰囲気は共に気体とされる。

【0018】

図1において、陽極とされる第1電極11の表面がある空間(図中左側の空間:陽極側ガス室31)には、水素Hと重水素Dが含まれるガス(H_2 、 D_2 の混合ガス)が図中上側で入力し、このガスを入力ガスとする。この入力ガス中における H_2 、 D_2 が第1電極11(陽極)表面で解離し、H成分、D成分が以下に説明するように反応をして消費される。一方、このH成分(Hイオン)、D成分(Dイオン)はプロトン伝導層20を図中右側に移動し、第2電極12(陰極)の表面で結合することによって、第2電極12の表面がある空間(図中右側の空間:陰極側ガス室32)において再び H_2 、 D_2 が形成される。このように陰極側で生成されるガスを生成ガスとする。

10

20

30

40

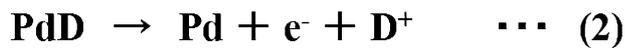
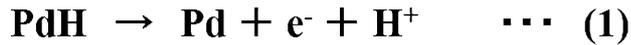
50

【 0 0 1 9 】

第 1 電極 1 1 は水素（H 成分、D 成分）を透過させる金属（水素透過金属）で構成された電極であり、後述するように、この水素透過金属は例えば Pd である。第 1 電極 1 1 を透過した H（正）イオン、D（正）イオンは、プロトン伝導層 2 0 中を第 2 電極 1 2 側に流れる。入力ガスのうち、H₂、D₂の一部が陽極からこのように陰極側に流れて消費されて排出ガスとなる。第 1 電極 1 1 がこのように Pd を含む場合において、Pd が以下の（1）（2）式の触媒反応を生じることによって H⁺、D⁺ が生成され、これらがプロトン伝導層 2 0 中を図中右側に流れる。

【 0 0 2 0 】

【 数 1 】



【 0 0 2 1 】

プロトン伝導層 2 0 を構成する材料としては、例えば特許文献 1 に記載されたようなナフィオン（Nafion：登録商標）等、H イオン、D イオンの伝導体（プロトン伝導体）を用いることができる。これらのイオンがプロトン伝導層 2 0 を図中左側から右側に流れ、第 2 電極 1 2 で再び酸化反応を生じることによって、第 2 電極 1 2 側で入力ガスと同様の H₂、D₂ 等が生成ガスとして生成される。

【 0 0 2 2 】

図 1 において第 1 電極 1 1 が陽極として、第 2 電極 1 2 が陰極として用いられた場合、H イオン、D イオンはプロトン伝導層 2 0 中を図中左側から右側に流れる。この際、入力ガスにおける水素（H）成分が重水素（D）成分よりも陰極側（図中右側）の雰囲気中に流れやすくなる場合は、入力ガス中の H / D 組成比よりも、生成ガス中の H / D 組成比が高くなる。このため、入力ガスにおける H₂ は D₂ よりも多く消費され、入力ガスのうちこのように H 成分、D 成分が消費された後で排出される排出ガスにおいては D 成分が濃縮されるため、この排出ガスを、D 成分の濃度が高められた出力ガスとすることができる。

【 0 0 2 3 】

ここで、特許文献 1 に記載された燃料電池においては、陽極と陰極では同じ材料（白金（Pt）等）が用いられ、特に、触媒作用を有する Pt が微粒子の形態でカーボン粒子と組み合わせられた Pt / C 触媒が電極材料として用いられる場合が多い。この場合、Pt が微粒子の形態で用いられることによってその表面積を大きくして触媒作用を強くし、かつ水素はこの電極を容易に透過することができる。一方、この MEA M における第 1 電極 1 1 としては、パラジウム（Pd）、バナジウム（V）、タンタル（Ta）、チタン（Ti）のいずれかである水素透過金属の薄膜が用いられる。ここで、この薄膜は前記の Pt / C 触媒における Pt よりも緻密な構造を有し、例えば真空蒸着によって形成される薄膜である。ここで用いられる水素透過金属は、このような緻密な構造を有していても水素は十分にこの薄膜を透過することができる。

【 0 0 2 4 】

以下にこの点についての実験結果について説明する。ここでは、プロトン伝導層 2 0 として膜厚 5 2 μm のナフィオンが用いられ、図 1 において第 1 電極 1 1 が陽極、第 2 電極 1 2 が陰極とされた。また、第 2 電極 1 2 として Pt / C が用いられた上で、第 1 電極 1 1 として各種の材料が用いられた。ここで、Pt / C とは、燃料電池と同様の、カーボンシート上に Pt / C 触媒が担持された電極である。Pt / C 触媒とは、平均粒径 1 0 ~ 5 0 nm 程度のカーボン微粒子上に平均粒径数 nm の Pt 微粒子を多数担持されたものである。この Pt / C 電極は一般的に燃料電池の電極に用いられ、この場合にはカーボンシートが主に電極として機能し、Pt 微粒子は主に触媒として機能する。

【 0 0 2 5 】

ここでは、第 1 電極 1 1 の材料として、第 2 電極 1 2 と同じ Pt / C を用いた場合（比

10

20

30

40

50

比較例 1)、Pt/CにおけるPt微粒子をPd微粒子に置換したPd/Cを用いた場合(比較例 2)、蒸着によるPd薄膜を用いた場合(参考例 1)の3種類が用いられた。比較例 1は、特許文献 1等に記載の燃料電池と同様の構造に対応する。参考例 1と比較例 2では共にPdが用いられているが、その態様が異なる。Pd薄膜(参考例 1)の膜厚は6nmとされた。参考例 1におけるPd薄膜中のPdは、比較例 2におけるPd/CのPd、あるいは比較例 1におけるPt/C中におけるPtよりも緻密な構造をもつ。すなわち、参考例 1と比較例 2におけるPdは、その緻密性が大きく異なる。

【0026】

これらの3種類を用いた場合におけるD濃縮率を測定した。図2は、この測定を行った際の装置構成を模式的に示す。ここで、第1電極11側の実際の入力ガスとしては、それぞれがマスフローコントローラ(MFC)101、102、103で流量が制御されたAr、H₂、D₂の混合ガスが用いられた。ここで、Arはキャリアガスとして用いられた。また、プロトン伝導層20(ナフィオン)における伝導には水(H₂O)成分が必要であるため、第2電極12(生成ガス)側においても、Arがマスフローコントローラ104で流量が調整されたArがバブラ105においてH₂Oでバブリングされた後で流された。図2において、第1電極11側、第2電極12側の雰囲気は共に大気圧とされ、プロトン伝導層20等は室温とされた。第2電極12側の生成ガスのH、D組成分析は、生成ガスを真空排気系110(ターボ分子ポンプとドライポンプの組み合わせ)で排気した上でQ-mass(四重極質量分析器)120によって行われた。入力ガスのH、D組成は、MFC102、103によって設定された。

【0027】

この場合には、後述するように参考例 1における生成ガス中のH/D組成比が高まったため、前記のように、図1、2における排出ガスを出力ガスとすることができる。この場合において、初めに投入された入力ガス中のD/H組成比(モル比)であるD/H_{in}と、上記のようにH、Dが消費されて排出された排出ガス中のD/H組成比であるD/H_{out}を比較した(D/H_{in})/(D/H_{out})をD濃縮率とすることができる。このD濃縮率が1の場合には図1の構成におけるHとDの選択性は全くなく、このD濃縮率が1を超える場合には、前記のような入力ガス中のHを選択的に除去する効果があることを意味する。ただし、ここで実際にH、Dの組成比が実測されたのは入力ガス(組成D/H_{in})と、陰極側で生成された生成ガスである。前記の排出ガスの組成であるD/H_{out}は、入力ガスのうちの反応効率を乗じた分のH、Dが上記の反応をして生成ガスの組成が実現されたものとして、算出できる。ここでは、この反応効率を50%と仮定してをD濃縮率を算出した。

【0028】

図3は、第1電極11・第2電極12間に、流れる電流量が0.025Aとなるように電圧をそれぞれ印加した場合(この場合、電圧は0.01~0.1V程度となった)において、Q-mass120において質量に応じて分離して認識されたH₂、HD、D₂組成に対応するイオン電流の時間変化を、参考例 1(a)、比較例 1(b)について測定した結果である。どちらにおいても、上記の反応が進行し、Hイオン、Dイオンが陰極側に流れることによって、陰極側でH₂、D₂が徐々に生成され、かつHDも生成され、45min程度の経過の後には各組成が一定となる(飽和する)ことが明らかである。

【0029】

生成ガスの組成の飽和値を生成ガスの各組成とした場合の組成比を前記の3種類の第1電極11(陽極)の材料毎に図4に示す。また、この場合において前記のように陽極側の反応効率を50%とした場合における、出力ガス(排出ガス)における前記のD濃縮率を各材料毎に図5に示す。これらの結果から、特に陽極においてPd薄膜が用いられた参考例 1において、図4に示されるように生成ガス中に選択的にH成分を多く発生させて入力ガス中のH成分をより多く消費させることができ、図5に示されるように出力ガス(排出ガス)におけるD組成を高める(D濃縮率を1より大きくする)ことができる。

【0030】

10

20

30

40

50

図5において、陽極としてPd/C(比較例2)、Pt/C(比較例1)を用いた場合にはD濃縮率は1.0に近く、これは、これらの場合にHとDの選択性が有意に見られないことを意味する。一方、Pd薄膜(参考例1)を用いた場合においてのみ、D濃縮率=3.0となり、排出ガス中のD濃度を高めることができる。

【0031】

図6は、印加電圧を変えて参考例1、比較例1、比較例2についてD濃縮率を測定した結果である。ここで、電極間に流れる電流と反応効率は1対1に対応するため、横軸は印加電圧に対応した電流から換算された反応効率としている。この結果より、第1電極11・第2電極12間の電圧によらず、Pt/Cが用いられた比較例1ではD組成の濃縮はできず、Pdが用いられた参考例1、比較例2でD組成が濃縮される。ただし、この効果はPd薄膜が用いられた参考例1で特に顕著となり、Pd/Cが用いられた比較例2では小さい。なお、ここでは図5の場合と測定の態様が異なることに起因してD濃縮率の絶対値が図5とは若干異なる。

【0032】

Pdの表面積は比較例2の方が参考例1よりも大きいため、陽極11上で水素分子等(H₂、D₂)が解離する反応(酸化反応)の効率は比較例2の方が高い。このため、上記の結果は、高いD濃縮率には、この酸化反応ではなく、これ以外の反応、例えばその後のHイオン、Dイオンの陽極への吸収、拡散が寄与することを意味する。また、前記のように参考例1ではPdの膜厚は6nmと、非特許文献1に記載されたような独立した水素透過膜として用いられる場合よりも薄い状態で用いられるため、この陽極を安価とすることができる。また、このようにPdが薄い場合でも図1の構造の主体は厚いプロトン伝導層20となるため、Pdが水素によって脆化することによる問題は発生しにくい。また、薄いPdが用いられるため、上記の構成を安価に得ることができることも明らかである。

【0033】

上記の参考例1(陽極がPdの場合)における出力ガス(図1、2における排出ガス)の組成分析を詳細に行った結果を、特に同様にPdが用いられた比較例2の結果と比較した。ここで、同一の入力ガスが用いられた際の出力ガスにおけるH₂、D₂、HDの組成が測定された。図7は、参考例1と比較例2におけるこの測定結果である。この結果より、比較例2においては出力ガスにおけるHDの存在が顕著であるのに対して、参考例1においてはHD成分は極めて少ないことが顕著である。

【0034】

図2の構成においては入力ガス中にはHDは本来存在せず、Pdの触媒作用によって解離したH、Dが結合したことによってこのHDが生成される。このため、図4に示されたような生成ガスの場合と同様に、Pd表面積が大きく触媒作用の大きなPd/Cが陽極に用いられた比較例2において特に多くのHDが陽極側で生成されたと考えられる。気体状態の重水素として特に求められるのは、DがHと結合したHDではなく、DのみからなりHが含まれないD₂であるため、この観点からも、重水素の濃縮装置としては、Pd薄膜(蒸着膜)が用いられた参考例1が好ましい。

【0035】

以上の結果は、図1のMEA-Mを燃料電池として用いずに図1における端子A・端子B間に直流電圧を印加して第2反応を発生させた場合の結果である。次に、同様のMEA-Mを燃料電池として用い、第1反応を発生させた場合の結果について説明する。ここでは、陰極側ガス室32にO₂を導入し、ここで水(H₂O等)を生成させた。周知の通り、この際には端子A・端子B間には直流電圧が発生する。なお、周知のように、この場合には図1におけるBに正側、Aに負側の電圧が発生するが、便宜上図1の状態のままで入力ガスが流される側を陽極側ガス室31、生成ガスが発生する側を陰極側ガス室32と定義する。図8は、この場合の発電特性(端子A・端子B間の起電圧と電流密度の関係)を前記の参考例1、比較例1、比較例2と同様の構造について測定した結果である。この結果より、陰極側ガス室32にO₂を導入することによって、参考例1、比較例1、比較例2の全ては燃料電池として機能する。ただし、このうち最も良好な発電特性(高い起電力

10

20

30

40

50

及び大きな電流密度)を有するのは比較例1であり、この燃料電池は特許文献1に記載されたものと同様である。ただし、Pdが用いられた参考例1、比較例2も燃料電池として機能し、これらの発電特性に大差は見られない。

【0036】

次に、図2と同様の構成によって、この場合における排出ガスにおけるD濃縮率を測定した。図9は、この結果を示す。ここで、端子A・端子B間において外部で抵抗が接続され、この抵抗値によって電流密度が調整された。反応効率はこの電流密度から換算された。

【0037】

この結果より、比較例1ではD濃縮率は1より小さい。これは、比較例1(陽極にPt/Cを用いた場合)においては、HよりもDの方が発電に寄与することを意味する。一方、Pdが用いられた参考例1、比較例2においては、図6の結果(燃料電池として用いない場合)と同様に、1よりも大きなD濃縮率が得られている。すなわち、Pd薄膜が第1電極11に用いられた参考例1のMEA Mは、燃料電池として用いずに前記のように端子A・端子B間に電圧を印加させた場合、及び端子A・端子B間に起電力を発生させる燃料電池として用いた場合のどちらにおいても、入力ガス中のD組成を濃縮して出力ガス(排出ガス)を得ることができる。

【0038】

以上より、Pd薄膜が第1電極11に用いられた上記のMEA Mを燃料電池として用いた構造と、これから得られた電圧が印加されるもう一つの同様のMEA Mを組み合わせて、高効率の水素同位体濃縮装置を得ることができる。図10は、この水素同位体濃縮装置1の構成を模式的に示す図である。ここでは、同一の構成のMEA M(M1、M2)が縦方向(面内方向)に並んで2つ用いられている。どちらにおいても、第1電極11としては前記のPd薄膜が、第2電極12としては前記のPt/Cが、プロトン伝導層20としては前記のナフィオンが、それぞれ用いられている。

【0039】

ここでは、上側のMEA M1を主体として形成される第1ユニットU1においては前記の第1反応が発生することによって燃料電池として機能すると共に、MEA M1における陽極側ガス室31に供給される入力ガス(第1入力ガス)のD組成が濃縮される。MEA M1における陰極側ガス室32には、外部からO₂が供給されるため、第1電極11側から第2電極12側に移動したHイオン、Dイオンは第2電極12側で生成物(第1生成物)として水(H₂O、D₂O、HDO)が生成される。この際に第1電極11・第2電極12間において、第1電極11側が負、第2電極12側が正となる起電力が発生する。この際、図9に示されたように、第1入力ガス中におけるH成分が選択的に第2電極12側に流れるために、第1入力ガス中のD/H組成比が高められた第1排出ガスがMEA M1の第1ガス室31から排出される。

【0040】

図中下側におけるMEA M2を主体とする第2ユニットU2は、この第1排出ガスのD濃度を更に高めるために機能する。MEA M2における第1電極11はMEA M1における第2電極12と、MEA M2における第2電極12はMEA M1における第1電極11と、それぞれ電氣的に接続されている。このため、MEA M2においては、第1電極11・第2電極12間に図2に示された場合と同様に電圧が印加される。なお、実際には図2に示されたようにH₂Oをプロトン伝導層20に供給するためのArが第2電極12側の雰囲気導入されるが、その記載はここでは省略されている。

【0041】

また、MEA M2の陽極側ガス室31には、D/H組成比が高められた第1排出ガスがそのまま入力ガス(第2入力ガス)として供給される。これによって、その第2電極12側では生成物(第2生成物:生成ガス)として、気体である水素ガス(H₂、D₂、HD)が生成される。この際、図4等に示されたように、第2入力ガス中におけるH成分が選択的に第2電極12側に流れるために、第2入力ガス(第1排出ガス)中のD/H組成

10

20

30

40

50

比が更に高められた第2排出ガスが最終的な出力ガスとしてMEA M2の陽極側ガス室31から排出される。この際、前記のように、Pd薄膜(参考例1)は触媒としての効果はPt/C(比較例1)、Pd/C(比較例2)よりも小さいため、第1出力ガス、第2排出ガス中におけるD₂成分を生成する一方で、HD成分は生成されにくい。

【0042】

このため、この水素同位体濃縮装置1においては、第1ユニットU1と第2ユニットU2を用いて、外部からの電力供給を用いずに、入力ガスにおけるD成分を2段階で高効率で濃縮することができる。なお、図2に示されたように、実際には入力ガス等の流量の制御のためにMFCが用いられるが、第1ユニットU1によって発生した電力を全て第2ユニットU2側に供給せずに、MFC等、第2ユニットU2以外の構成要素の制御のためにも用いることができる。

10

【0043】

また、図10においてはMEA M1とMEA M2とは別体とされ電氣的に接続されているものとして記載されているが、これらとして、各層の材料、膜厚が同一であるMEAを用いることもできる。この場合には、実際には、MEA M1、M2を、単一の大きなMEA(膜電極集合体母材)の面内における異なる領域として設けることができる。すなわち、第1電極11、第2電極12を領域毎に分離し、陽極側ガス室31、陰極側ガス室32を異なる2つの領域において形成し、図10に示されるように電氣的に接続すれば、図10の構成を容易に実現することができる。こうした構成は、上記のようなD濃縮作用が気体の状態、かつ室温で行われるため、特に容易に実現することができる。

20

【0044】

一方、第1ユニットU1が燃料電池として機能すると共にD濃度が高められた第1排出ガスを排出し、かつ第2ユニットU2に電圧が印加されることによって第1排出ガスのD濃度を更に高めた第2排出ガスを出力できる限りにおいて、MEA M1、MEA M2が同一の構成を具備する必要はない。例えば、図8、9より、第1電極11としてPd薄膜(参考例1)、Pd/C(比較例2)を用いた燃料電池における発電特性、D濃縮率には大差がないため、MEA M1の第1電極11としては、Pd薄膜、Pd/Cのどちらも好ましく用いることができる。一方、図5より、MEA M2としては、Pd/C(比較例2)の特性はPt/C(比較例1)の特性と大差がなく、Pd薄膜(参考例1)はこれらと比べて良好な特性を有する。このため、例えばMEA M1の第1電極11としてPd/Cを用い、MEA M2の第1電極11としてPd薄膜を用いることができ、この場合にはMEA M1とMEA M2を個別に製造し、各MEAにおいて陽極側ガス室31、陰極側ガス室32を形成した後で図10に示されるようにガス配管を形成すればよい。

30

【0045】

実施例として、実際に図10の構成の水素同位体濃縮装置1を、第1ユニットU1における第1電極11を前記の比較例2と同様のPd/C、第2ユニットU2における第1電極11を前記の参考例1と同様のPdとし、第2電極12は共に前記と同様のPt/C電極が用いられた場合について測定を行った。また、図10に示されたように、第2ユニットU2に対する電力(電圧)供給は全て第1ユニットU1のみによって行なわれた。この場合において、第1ユニットU1、第2ユニットU2における反応効率を共に50%とした場合には、このような2段階で濃縮が行われた場合のD濃縮率は2.0となり、第1ユニットU1、第2ユニットU2における反応効率を共に20%とした場合には、このような2段階で濃縮が行われた場合のD濃縮率は1.4となった。すなわち、外部からの電力供給をしない状態で、このように入力ガス中のD濃度を高めて出力ガスとして出力させることができた。

40

【0046】

図10の例では第1ユニットU1(MEA M1)と第2ユニットU2(MEA M2)が組み合わされて水素同位体濃縮装置1が形成されたが、この水素同位体濃縮装置1を複数多段階で組み合わせて更に高効率の水素同位体濃縮装置を得ることもできる。図11

50

は、このような第 1 の変形例となる水素同位体濃縮装置 2 の構成を示す図である。ここで、3 つの濃縮ユニット 1 A ~ 1 C は、各々が図 1 0 の水素同位体濃縮装置 1 と同一の構成を具備する。すなわち、濃縮ユニット 1 A は、M E A M 1 及びこれに付随する陽極側ガス室 3 1、陰極側ガス室 3 2、2 M E A M 2 及びこれに付随する陽極側ガス室 3 1、陰極側ガス室 3 2 を具備する。このため、図 1 0 に示されるように、例えば濃縮ユニット 1 A には初段の入力ガスとして第 1 入力ガスが入力し、その D 濃度が高められた出力ガスとして第 2 排出ガスが出力される。ここでは、濃縮ユニット 1 A におけるこのような入力ガスを第 1 濃縮ユニット入力ガス、その出力ガスを第 1 濃縮ユニット出力ガス、濃縮ユニット 1 B におけるこのような入力ガスを第 2 濃縮ユニット入力ガス、その出力ガスを第 2 濃縮ユニット出力ガス、濃縮ユニット 1 C におけるこのような入力ガスを第 3 濃縮ユニット入力ガス、その出力ガスを第 3 濃縮ユニット出力ガスとする。

10

【 0 0 4 7 】

図 1 1 において、第 1 濃縮ユニット出力ガスは第 2 濃縮ユニット入力ガスとして、第 2 濃縮ユニット出力ガスは第 3 濃縮ユニット入力ガスとして、それぞれ用いられる。すなわち、前段側の濃縮ユニットの出力ガスが、その後段側の濃縮ユニットに対する入力ガスとして用いられている。このため、この水素同位体濃縮装置 2 全体に対する入力ガスを第 1 濃縮ユニット入力ガスとし、第 3 濃縮ユニット出力ガスを全体の出力ガスとした場合に、高効率で D 成分を濃縮することができる。図 1 1 の例では濃縮ユニットが 3 段階で用いられたが、より多くの濃縮ユニットを同様に用いることもできる。

【 0 0 4 8 】

20

また、上記の水素同位体濃縮装置 2 の更なる変形例（第 2 の変形例）である水素同位体濃縮装置 3 の構成を図 1 2 に示す。ここでは、各々が前記の水素同位体濃縮装置 1 と同様の構成を具備する 4 つの濃縮ユニット 1 A ~ 1 D が用いられている。ここでは、図 1 1 の構成と同様に、第 1 濃縮ユニット出力ガスは第 2 濃縮ユニット入力ガスとして、第 2 濃縮ユニット出力ガスは第 3 濃縮ユニット入力ガスとして、第 3 濃縮ユニット出力ガスは第 4 濃縮ユニット入力ガスとしてそれぞれ用いられる。すなわち、前段側の濃縮ユニットの出力ガスが、その後段側の濃縮ユニットに対する入力ガスとして用いられている。

【 0 0 4 9 】

このように直列に濃縮ユニットが接続されて段階的に D 濃度が高められる場合、各濃縮ユニットの入力ガス、出力ガスの D 濃度は、下流（図中下側）に向かうほど高まる。このため、各濃縮ユニットにおける生成ガスの D 濃度も、必然的に下流に向かうほど高まる。この場合、前記のように一つの濃縮ユニットに対しては生成ガスの D 濃度は入力ガスや排出ガス（出力ガス）の D 濃度よりも低くなるものの、下流の段の生成ガスの D 濃度がこれより前の段の排出ガス（出力ガス）の D 濃度より高くなる場合がある。図 1 2 の構成において、第 3 濃縮ユニット 1 C の生成ガスである第 3 濃縮ユニット生成ガスの D 濃度が第 1 濃縮ユニット出力ガスの D 濃度よりも高ければ、第 3 濃縮ユニット生成ガスを第 1 濃縮ユニット出力ガスと合流させて第 2 濃縮ユニット入力ガスとすれば、第 2 濃縮ユニット入力ガスの D 濃度をより高めることができ、これによって第 2 濃縮ユニット 1 B の出力ガス（第 2 濃縮ユニット出力ガス）の D 濃度をより高めることができる。同様に、濃縮ユニット 1 D の生成ガス（第 4 濃縮ユニット生成ガス）と第 2 濃縮ユニット 1 B の出力ガス（第 2 濃縮ユニット出力ガス）を合流させて第 3 濃縮ユニット 1 C の入力ガス（第 3 濃縮ユニット入力ガス）とすることができる。

30

40

【 0 0 5 0 】

図 1 1、1 2 に記載された構成は、上記の M E A を用い、かつ、入力として用いられる物質（入力ガス）だけでなく、陽極側ガス室 3 1 から排出される排出ガス、及び陰極側ガス室 3 2 から排出される生成ガスがいずれも気体であるために、特に容易に実現することができる。

【 0 0 5 1 】

また、図 1 2 の例においては、第 3 濃縮ユニット 1 C、第 4 濃縮ユニット 1 D の生成ガス（第 3 生成ガス、第 4 生成ガス）がこれらよりも 1 段前の第 2 濃縮ユニット 1 B、第 3

50

濃縮ユニット 1 C の入力ガス（第 2 濃縮ユニット入力ガス、第 3 濃縮ユニット入力ガス）の一部としてそれぞれ用いられた。しかしながら、より多くの濃縮ユニットが用いられる場合には、生成ガスを、この生成ガスを発生した濃縮ユニットの 2 段以上前の入力ガスの一部として用いてもよい。この設定は、各濃縮ユニットにおける入力ガス、出力ガス、生成ガスの D 濃度に応じて行うことができる。

【 0 0 5 2 】

前記のように、図 1 0 の水素同位体濃縮装置 1 においては、使用される M E A M 1 と M E A M 2 とを共通の膜電極集合体母材上に形成することができる。前記の水素同位体濃縮装置 2、3 においては、ここで使用される全ての濃縮ユニットにおける M E A の全てを、同様に共通の膜電極集合体母材上に形成することができる。こうした構成は、上記の
10

【 0 0 5 3 】

次に、第 1 電極 1 1 として P d 以外の材料が用いられる場合について説明する。ただし、実験の都合上、前記とは逆に、この M E A を燃料電池としては用いず（上記の M E A M 2）として用い、かつ前記とは逆に第 1 電極 1 1 を陰極、第 2 電極 1 2 を陽極として用いた。この際、前記の参考例 1 における P d 薄膜が陰極に用いられた場合も調べ、これによって間接的に P d 以外の材料の有効性が調べられた。

【 0 0 5 4 】

この測定を行った際の装置構成を図 2 に対応させて図 1 3 に模式的に示す。図 2 の場合とは逆に、陽極側ガス室 3 1 は第 2 電極 1 2 と接し、陰極側ガス室 3 2 は第 1 電極 1 1 と接する。陽極側ガス室 3 1 に入力するガスが入力ガスであり、陽極側ガス室 3 1 から排出されるガスが排出ガスであり、陰極側ガス室 3 2 で生成されるガスが生成ガスである。この場合においては、参考例における生成ガス中の D / H 比率が入力ガスよりも高まったために、前記のように、陰極側の生成ガスが出力ガスとされた。この場合には、図 1 3 の構成における Q - m a s s 1 2 0 によって出力ガス（生成ガス）の組成が測定された。
20

【 0 0 5 5 】

ここでは、前記のように第 1 電極 1 1 が陰極、第 2 電極 1 2 が陽極として用いられ、第 2 電極 1 2 に前記と同様の P t / C、第 1 電極 1 1 に P d を用いた場合、及びこの際に陰極 1 2 の材料として P d と同様に水素を透過可能な金属であるバナジウム（V）、タンタル（T a）、チタン（T i）を用いた場合をそれぞれ参考例 2 ~ 5 とし、同様の測定を行って D 濃縮率を測定した。この場合においても、入力ガスは陽極（第 2 電極 1 2）側の表面と接するように構成され、H イオン、D イオンは陽極側から陰極（第 1 電極 1 1）側に向けてプロトン伝導層 2 0 中を流れる。この場合における D 濃縮率の測定結果を図 1 4 に示す。ここで、参考例 2 ~ 5 の第 1 電極 1 1 としては M E A の取り扱いの都合上、P d、V、T a、T i の膜厚が 5 0 μ m とされた金属箔が用いられた。ただし、実施例 1 における第 1 電極となった蒸着膜を 2 0 n m と厚くした場合においても実施例 1 と有意差のない結果が得られたため、この金属箔と蒸着膜の間に本質的な相違はなく、少なくともこれらの膜厚の範囲においては、膜厚による違いはないと考えられる。
30

【 0 0 5 6 】

この結果より、参考例 2 ~ 5 においても、十分に 1 よりも大きな D 濃縮率が得られた。すなわち、緻密な構造を有するこれらの金属を陰極（第 1 電極 1 1）に用いることによって、入力ガス中における D が濃縮された出力ガス（生成ガス）を得ることができる。この際、P d 以外にも、V、T a、T i を同様に用いることができる。これらの水素透過金属は、前記のように H イオン、D イオンを透過させる金属であり、第 1 電極 1 1 として、このような水素透過金属を緻密な構造として形成されたものを用いることが好ましい。なお、上記の参考例 2 と同様に、上記の比較例 2（陽極が P d / C、陰極が P t / C）における材料を陽極と陰極で逆転させた場合（陽極が P t / C、陰極が P d / C：比較例 3）の場合には、D 濃縮率は 1 であった。
40

【 0 0 5 7 】

また、第1電極11、第2電極12を共にPd薄膜とした場合(参考例6)について同様の測定を行った結果、D濃縮率は2.9程度と、やはり大きくなった。以上の結果より、上記のようなD濃縮の効果は、特に第1電極11あるいは第1電極11/プロトン伝導層20界面の特性によってもたらされ、基本的には極性や第2電極12には依存しないと推定される。また、どちらの極性とされた場合においても、入力ガスは陽極側と接するように入力され、D濃度が高められた出力ガスは、第1電極11側(図2においては陽極側、図8においては陰極側)から取り出される。この際、参考例1、2、6においてはPd薄膜が用いられたが、参考例3~5の結果より、V、Ta、Tiの薄膜を用いた場合でも同様の結果が得られると推定できる。

【0058】

次に、第1電極11において、水素透過金属以外の材料で構成された薄い層が追加された場合の結果について説明する。ここでは、このような層として、S. Hu、M. Lozada-Hidalgo、F. C. Wang、A. Mishchenko、F. Schedin、R. R. Nair、E. W. Hill、D. W. Boukhvalov、M. I. Katsnelson、R. A. W. Dryfe、I. V. Grigorieva、H. A. Wu and A. K. Geim、「Proton Transport Through One-Atom-Thick Crystals」、Nature、Vol. 516、p227~230(2014年)に記載されたような、Pd等と同様に水素を透過させることができるグラフェンが用いられた。Hイオン、Dイオンはグラフェンの六角形の結晶構造中を透過する。

【0059】

ここでは、このような参考例(参考例7)として、前記の参考例1のように陽極として厚さ6nmのPdが蒸着により形成される前に、単原子層のグラフェンがプロトン伝導層20の表面に形成された(この場合における陽極の電極材料を以下ではPd/Grとする)。陰極としては参考例1等と同様の第2電極12であるPt/Cが用いられた。この場合におけるD濃縮率は6.7と、参考例1よりも高くなった。すなわち、単原子層のグラフェンをPd(第1電極11)とイオン伝導層20の間に介在させることによって、更にD濃縮率が向上する。

【0060】

この原因としては、第1電極11側のプロトン伝導層20におけるHイオン、Dイオンの零点振動エネルギーの差が、グラフェンが存在する場合にはグラフェンがない場合と比べて大きくなるためであると考えられる。すなわち、このようにHイオンとDイオンの零点振動エネルギーの差を大きくすることができ、かつ水素(Hイオン、Dイオン)を透過させることができる物質を水素透過金属とプロトン伝導層20の間に介在させることによって、D濃縮率を特に高めることができる。なお、参考例7の極性を逆転させた場合(第1電極11及びグラフェンが陰極側とされた場合:参考例8)においても、1よりも大きなD濃縮率が得られた。ただし、この場合のD濃縮率は2.1程度であり、前記の参考例7よりも小さくなった。すなわち、グラフェンを第1電極11と組み合わせる構成は、これらを陽極側とした場合において特に有効である。

【0061】

上記の参考例、比較例において測定されたD濃縮率を表1に示す。この結果より、特に上記のMEA M2において上記の水素透過金属の薄膜を電極として用いた場合において、特に高いD濃縮率が得られる。同様の電極は上記のMEA M1において用いることもできる。

【0062】

10

20

30

40

【表 1】

	陽極	陰極	
	第1電極	第2電極	D濃縮率
参考例1	Pd蒸着膜(Pd箔)	Pt/C	3.0
比較例1	Pt/C	Pt/C	1.2
比較例2	Pd/C	Pt/C	1.2
参考例6	Pd蒸着膜	Pd箔	2.9
参考例7	Pd蒸着膜/Gr	Pt/C	6.7
	第2電極	第1電極	D濃縮率
参考例2	Pt/C	Pd箔	1.8
参考例3	Pt/C	V箔	1.7
参考例4	Pt/C	Ta箔	1.8
参考例5	Pt/C	Ti箔	1.7
参考例8	Pt/C	Pd蒸着膜/Gr	2.1
比較例3	Pt/C	Pd/C	1.2

【0063】

なお、上記の例では重水素 (^2H 、D) が水素 (^1H 、H) とが混在する気体から重水素成分を選択的に濃縮することについて示されたが、原理的に、三重水素 (^3H 、T) も同様に濃縮することができることは明らかである。他の水素同位体についても同様である。

【符号の説明】

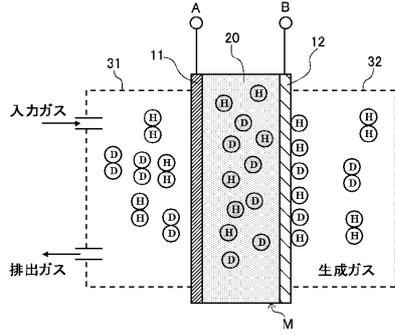
【0064】

- 1 ~ 3 水素同位体濃縮装置
- 1 A ~ 1 D 濃縮ユニット
- 1 1 第1電極
- 1 2 第2電極
- 2 0 プロトン伝導層
- 3 1 陽極側ガス室
- 3 2 陰極側ガス室
- 1 0 1 ~ 1 0 4 マスフローコントローラ (MFC)
- 1 0 5 バブラ
- 1 1 0 真空排気系
- 1 2 0 Q - m a s s (四重極質量分析器)
- M、M 1、M 2 膜電極集合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly)
- U 1 第1ユニット
- U 2 第2ユニット

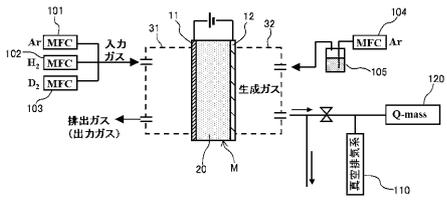
20

30

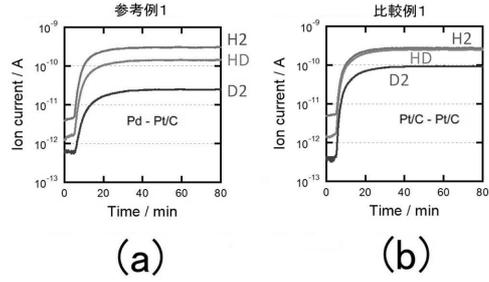
【図1】



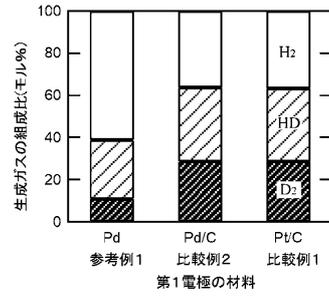
【図2】



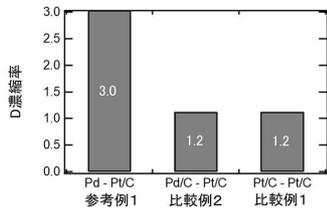
【図3】



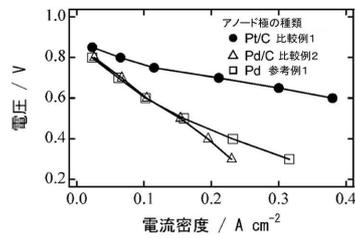
【図4】



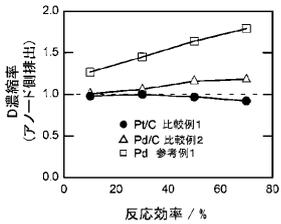
【図5】



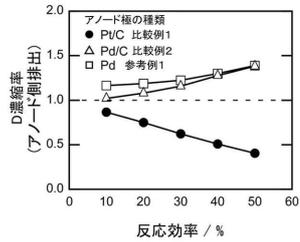
【図8】



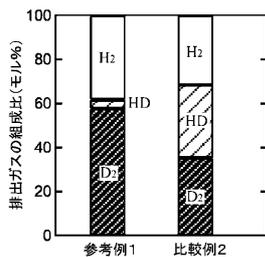
【図6】



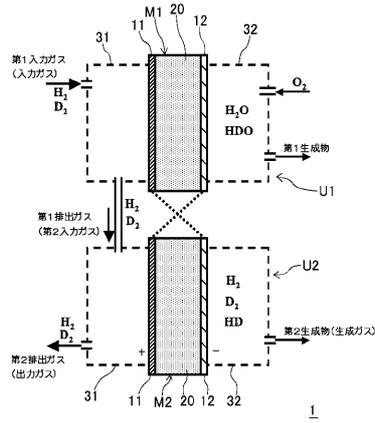
【図9】



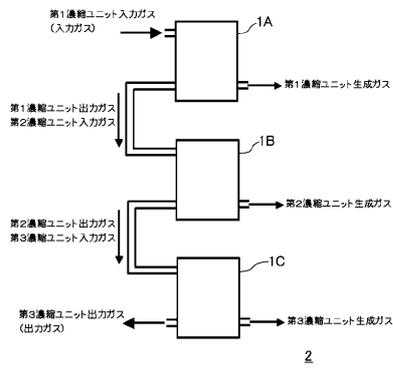
【図7】



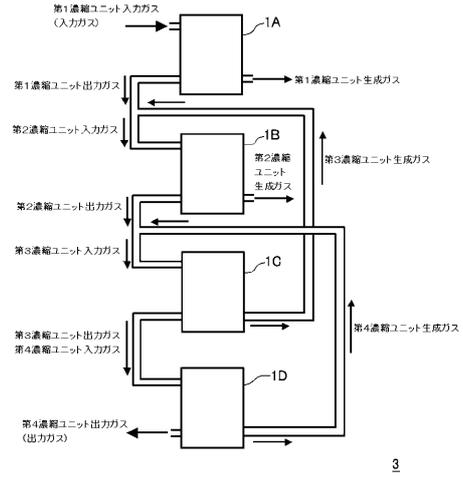
【図10】



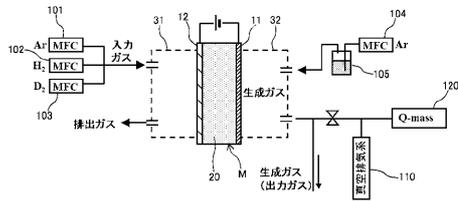
【図11】



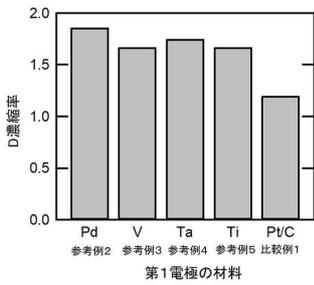
【図12】



【図13】



【図14】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 1 B	4/00	(2006.01)	C 0 1 B	4/00	D
H 0 1 M	8/1004	(2016.01)	H 0 1 M	8/1004	
H 0 1 M	4/94	(2006.01)	H 0 1 M	4/94	
H 0 1 M	8/00	(2016.01)	H 0 1 M	8/00	Z
H 0 1 M	8/04	(2016.01)	H 0 1 M	8/04	Z

(72)発明者 保田 諭
茨城県那珂郡東海村大字白方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

(72)発明者 朝岡 秀人
茨城県那珂郡東海村大字白方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

(72)発明者 松島 永佳
北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内

審査官 宮部 裕一

(56)参考文献 特開2001-286737(JP,A)
特表2018-529506(JP,A)
特表2019-526446(JP,A)
米国特許出願公開第2016/0053387(US,A1)
米国特許出願公開第2020/0384411(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 D 5 9 / 3 8
H 0 1 M 8 / 1 0 0 4
B 0 1 D 6 1 / 0 0
C 0 1 B 4 / 0 0
C 2 5 B 1 / 0 2