

(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2018-76577

(P2018-76577A)

(43) 公開日 平成30年5月17日(2018.5.17)

| (51) Int.Cl. | | | F I | | | テーマコード (参考) | | |
|----------------|--------------|------------------|---------|-------|-------|-------------|--|--|
| C 2 5 B | 9/00 | (2006.01) | C 2 5 B | 9/00 | A | 4 D 0 6 1 | | |
| C 2 5 B | 11/03 | (2006.01) | C 2 5 B | 11/03 | | 4 K 0 1 1 | | |
| C 2 5 B | 1/10 | (2006.01) | C 2 5 B | 1/10 | | 4 K 0 2 1 | | |
| C 2 5 B | 15/02 | (2006.01) | C 2 5 B | 15/02 | 3 0 2 | | | |
| C 0 2 F | 1/46 | (2006.01) | C 0 2 F | 1/46 | A | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2016-220969 (P2016-220969)
 (22) 出願日 平成28年11月11日 (2016.11.11)

(71) 出願人 501241645
 学校法人 工学院大学
 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 4 番 2 号
 (74) 代理人 110001519
 特許業務法人太陽国際特許事務所
 (72) 発明者 岡田 文雄
 東京都八王子市中野町 2 6 6 5 - 1 学校
 法人工学院大学内

Fターム(参考) 4D061 DA03 DB08 EA02 EB01 EB09
 EB12 EB16 EB17 EB20 EB28
 EB29 EB30 EB31 EB35
 4K011 AA10 DA01
 4K021 AA01 BA02 BB03 BC01 BC07
 CA05 CA08 CA09 DB05 DB12
 DB19 DB20 DB21 DB22 DB43
 DB53 DC03

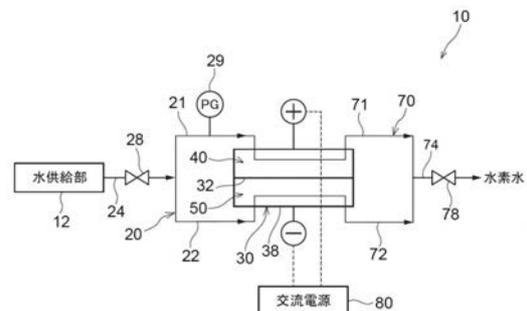
(54) 【発明の名称】 水電解装置、水素水の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 交流電源を用いた構成において、酸素と水素との燃焼反応を抑制できる水電解装置を提供する。

【解決手段】 水電解装置 10 は、固体電解質膜 32 と、第一ターミナルプレート及び板状の第一メッシュ電極を有する第一電極部 40 と、第二ターミナルプレート及び板状の第二メッシュ電極を有する第二電極部 50 と、を有する水電解セル 30 であって、前記固体電解質膜の一方の面と前記第一ターミナルプレートとの間に前記第一メッシュ電極が挟まれ且つその間を前記一方の面に沿って水が流通し、前記固体電解質膜の他方の面と前記第二ターミナルプレートとの間に前記第二メッシュ電極が挟まれ且つその間を前記他方の面に沿って水が流通する前記水電解セルと、前記第一電極部と前記第二電極部とが所定の反転周期で陰極と陽極とに反転するように、前記水電解セルに交流電流を流して、前記水電解セルで水電解する交流電源と、を備える。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体電解質膜と、第一ターミナルプレート及び板状の第一メッシュ電極を有する第一電極部と、第二ターミナルプレート及び板状の第二メッシュ電極を有する第二電極部と、を有する水電解セルであって、前記固体電解質膜の一方の面と前記第一ターミナルプレートとの間に前記第一メッシュ電極が挟まれ且つその間を前記一方の面に沿って水が流通し、前記固体電解質膜の他方の面と前記第二ターミナルプレートとの間に前記第二メッシュ電極が挟まれ且つその間を前記他方の面に沿って水が流通する前記水電解セルと、前記第一電極部と前記第二電極部とが所定の反転周期で陰極と陽極とに反転するように、前記水電解セルに交流電流を流して、前記水電解セルで水電解する交流電源と、を備える水電解装置。

10

【請求項 2】

前記水電解セルを流通する水の前記水電解セルでの滞留時間が、前記所定の反転周期よりも短い

請求項 1 に記載の水電解装置。

【請求項 3】

前記水電解セルを流通する水の前記水電解セルでの滞留時間が、前記第一電極部及び前記第二電極部の極性が反転してから標準電位に達するまでの時間を前記所定の反転周期に加えた時間よりも短い

請求項 1 に記載の水電解装置。

20

【請求項 4】

前記水電解セルを流通する水の前記水電解セルでの滞留時間が、前記所定の反転周期を 2 倍した時間よりも短い

請求項 1 に記載の水電解装置。

【請求項 5】

前記交流電源が前記水電解セルに流す交流電流の電流密度は、 0.1 A/cm^2 以上 3.5 A/cm^2 以下とされている

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の水電解装置。

【請求項 6】

前記交流電源は、商用周波数による半周期で、前記第一電極部と前記第二電極部とが陰極と陽極とに反転するように、前記水電解セルに交流電流を流して、前記水電解セルで水電解する

30

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の水電解装置。

【請求項 7】

前記水電解セルは、前記水としての水道水が流通されて水電解がなされる

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の水電解装置。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の水電解装置を準備する準備工程と、

前記水電解装置の水電解セルに水を流通させつつ、前記水電解セルに交流電流を流して前記水電解セルで水電解して、水素水を製造する水電解工程と、

40

を有する水素水の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水電解装置、水素水の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、極低周波（例えば、 10^{-3} Hz ）の交流電圧を電解用電極に印加して水電解する構成が開示されている。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2005-186034号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ここで、商用周波数(50Hzや60Hz)の交流電流を用いて水電解する場合は、
10 一対の電極部が短時間で陽極と陰極とに交互に反転する。このため、各電極部において、
短時間で酸素と水素が交互に生成され、酸素と水素との燃焼反応によって、再び水に戻っ
てしまうおそれがある。したがって、商用周波数(50Hzや60Hz)の交流電流を用
いて水電解する構成は、実用されていなかった。

【0005】

本発明は、上記事実を考慮し、交流電源を用いた構成において、酸素と水素との燃焼反
10 応を抑制できる水電解装置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】

【0006】

請求項1の発明は、固体電解質膜と、第一ターミナルプレート及び板状の第一メッシュ
20 電極を有する第一電極部と、第二ターミナルプレート及び板状の第二メッシュ電極を有す
る第二電極部と、を有する水電解セルであって、前記固体電解質膜の一方の面と前記第一
ターミナルプレートとの間に前記第一メッシュ電極が挟まれ且つその間を前記一方の面に
沿って水が流通し、前記固体電解質膜の他方の面と前記第二ターミナルプレートとの間に
前記第二メッシュ電極が挟まれ且つその間を前記他方の面に沿って水が流通する前記水電
解セルと、前記第一電極部と前記第二電極部とが所定の反転周期で陰極と陽極とに反転す
るよう、前記水電解セルに交流電流を流して、前記水電解セルで水電解する交流電源と
、を備える。

【0007】

この構成によれば、水電解セルの第一電極部では、固体電解質膜の一方の面と第一ター
30 ミナルプレートとの間に板状の第一メッシュ電極が挟まれ且つその間を前記一方の面に沿
って水が流通する。水電解セルの第二電極部では、固体電解質膜の他方の面と第二ター
ミナルプレートとの間に板状の第二メッシュ電極が挟まれ且つその間を前記他方の面に沿
って水が流通する。そして、交流電源が、第一電極部と第二電極部とが所定の反転周期で陰
極と陽極とに反転するよう、水電解セルに交流電流を流して水電解セルで水電解する。

【0008】

ここで、請求項1の構成では、第一電極部と第二電極部とが所定の反転周期で陰極と陽
40 極とに反転するため、第一電極部及び第二電極部において酸素と水素が交互に生成される
。請求項1では、板状の第一メッシュ電極が挟まれた固体電解質膜と第一ターミナルプレ
ートとの間、及び、板状の第二メッシュ電極が挟まれた固体電解質膜と第二ターミナルプレ
ートとの間において、水が流通する。このように、断面積が制限された流路を水が流通
するため、水の流速を高めることができ、水電解セルでの水の滞留時間を制限できる。

【0009】

したがって、交互に生成される酸素及び水素の一方を、他方が生成される前に水電解セル
40 から排出することが可能になる。または、交互に生成される酸素及び水素の一方が生成
されてからその次に当該一方が生成される前に水電解セルから排出することが可能となり
、当該一方の水電解セルでの量を抑え、酸素と水素との燃焼反応を抑制できる。このため
、酸素と水素との燃焼反応を抑制できる。

【0010】

請求項2の発明では、前記水電解セルを流通する水の前記水電解セルでの滞留時間が、
前記所定の反転周期よりも短い。

【0011】

この構成によれば、水電解セルを流通する水の水電解セルでの滞留時間が、所定の反転
50

周期よりも短いので、滞留時間が所定の反転周期以上の長さである場合に比べ、酸素と水素との燃焼反応を抑制できる。

【0012】

請求項3の発明では、前記水電解セルを流通する水の前記水電解セルでの滞留時間が、前記第一電極部及び前記第二電極部の極性が反転してから標準電位に達するまでの時間を前記所定の反転周期に加えた時間よりも短い。

【0013】

この構成によれば、水電解セルを流通する水の水電解セルでの滞留時間が、第一電極部及び第二電極部の極性が反転してから標準電位に達するまでの時間を所定の反転周期に加えた時間以上の長さである場合に比べ、酸素と水素との燃焼反応を抑制できる。

10

【0014】

請求項4の発明では、前記水電解セルを流通する水の前記水電解セルでの滞留時間が、前記所定の反転周期を2倍した時間よりも短い。

【0015】

この構成によれば、水電解セルを流通する水の水電解セルでの滞留時間が、所定の反転周期を2倍した時間よりも短いので、滞留時間が所定の反転周期を2倍した時間以上の長さである場合に比べ、酸素と水素との燃焼反応を抑制できる。

【0016】

請求項5の発明は、前記交流電源が前記水電解セルに流す交流電流の電流密度は、 0.1 A/cm^2 以上 3.5 A/cm^2 以下とされている。

20

【0017】

ここで、交流電源が水電解セルに流す交流電流の電流密度が、 0.1 A/cm^2 未満であると、水の電解反応が促進されず、水素水の濃度が上がらない。これに対して、請求項4では、当該電流密度が 0.1 A/cm^2 以上とされているので、水の電解反応が促進され、水素水の濃度を高めることができる。

【0018】

また、当該電流密度が、 3.5 A/cm^2 を超えると、水素と酸素との燃焼反応により、固体電解質膜の損傷を引き起こすおそれがある。これに対して、請求項4では、当該電流密度が 3.5 A/cm^2 以下とされているので、水素と酸素との燃焼反応により、固体電解質膜の損傷を抑制できる。

30

【0019】

請求項6の発明では、前記交流電源は、商用周波数による半周期で、前記第一電極部と前記第二電極部とが陰極と陽極とに反転するように、前記水電解セルに交流電流を流して、前記水電解セルで水電解する。

【0020】

この構成によれば、商用周波数による半周期で第一電極部と第二電極部とが陰極と陽極とに反転するので、商用周波数を周波数の変換を行わずに用いることができる。

【0021】

請求項7の発明では、前記水電解セルは、前記水としての水道水が流通されて水電解がなされる。

40

【0022】

この構成によれば、水道水を用いるので、安価に水素水を製造できる。

【0023】

請求項8の発明は、請求項1～6のいずれか1項に記載の水電解装置を準備する準備工程と、前記水電解装置の水電解セルに水を流通させつつ、前記水電解セルに交流電流を流して前記水電解セルで水電解して、水素水を製造する水電解工程と、を有する。

【0024】

この構成によれば、交流電源を用いた構成において、酸素と水素との燃焼反応を抑制できるので、水素水の製造の電力効率を高めることができる。

【発明の効果】

50

【 0 0 2 5 】

本発明は、上記構成としたので、交流電源を用いた構成において、酸素と水素との燃焼反応を抑制できる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 2 6 】

【 図 1 】本実施形態に係る水電解装置の構成を示す概略図である。

【 図 2 】本実施形態に係る水電解セルの内部構成を示す分解斜視図である。

【 図 3 】本実施形態に係る第一電極部及び第二電極部での電解生成物の経時変化が示すグラフである。

【 図 4 】実施例 1 の構成において水素水を製造した際の I - V 特性が示すグラフである。

10

【 図 5 】実施例 1 の構成において水素水を製造した際の電流密度と水素水中の溶存水素濃度との関係を示すグラフである。

【 図 6 】実施例 1 の構成において水素水を製造した際の電流密度と水素水中の溶存オゾン濃度との関係を示すグラフである。

【 図 7 】実施例 1 の構成において水素水を製造した際における水電解セルに流した電流に対する、酸素と水素の燃焼に消費された電流の比率を示す結果表である

【 図 8 】水道水中のミネラル分の電析の有無を評価するための結果表である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 7 】

以下に、本発明に係る実施形態の一例を図面に基づき説明する。

20

【 0 0 2 8 】

水電解装置 1 0

まず、本実施形態に係る水電解装置 1 0 の構成を説明する。図 1 は、本実施形態に係る水電解装置 1 0 の構成を示す概略図である。

【 0 0 2 9 】

水電解装置 1 0 は、水道水（水の一例）を水電解して、水素水を生成する装置である。具体的には、水電解装置 1 0 は、図 1 に示されるように、水供給部 1 2 と、供給路 2 0 と、水電解セル 3 0 と、排出路 7 0 と、交流電源 8 0 と、を有している。

【 0 0 3 0 】

[水電解セル 3 0]

30

水電解セル 3 0 は、図 2 に示されるように、固体電解質膜 3 2 と、第一電極部 4 0 と、第二電極部 5 0 と、筐体 3 8（図 1 参照）と、を有している。

【 0 0 3 1 】

固体電解質膜 3 2 としては、例えば、ナフィオン膜（ナフィオンは登録商標）などの固体高分子電解質膜が用いられる。なお、固体電解質膜 3 2 としては、ナフィオン膜に限られず、種々の固体電解質膜を用いることが可能である。

【 0 0 3 2 】

第一電極部 4 0 は、板状（扁平状）とされた第一メッシュ電極 4 2 と、板状とされた第一ターミナルプレート 4 4（端子）と、を有している。第一メッシュ電極 4 2 は、一方の面 4 2 A が固体電解質膜 3 2 の一方の面 3 2 A に接触するように配置されている。第一ターミナルプレート 4 4 は、第一メッシュ電極 4 2 の他方の面 4 2 B に接触するように配置されている。第一ターミナルプレート 4 4 は、平板状とされており、少なくとも、第一メッシュ電極 4 2 に接触する接触面が平面とされている。

40

【 0 0 3 3 】

第二電極部 5 0 は、板状（扁平状）とされた第二メッシュ電極 5 2、5 3 と、板状とされた第二ターミナルプレート 5 4（端子）と、を有している。第二メッシュ電極 5 2 は、一方の面 5 2 A が固体電解質膜 3 2 の他方の面 3 2 B に接触するように配置されている。第二メッシュ電極 5 3 は、一方の面 5 3 A が第二メッシュ電極 5 2 の他方の面 5 2 B に接触するように配置されている。第二ターミナルプレート 5 4 は、第二メッシュ電極 5 3 の他方の面 5 3 B に接触するように配置されている。第二ターミナルプレート 5 4 は、平板

50

状とされており、少なくとも、第二メッシュ電極 5 3 に接触する接触面が平面とされている。

【 0 0 3 4 】

したがって、第一メッシュ電極 4 2 と第二メッシュ電極 5 2、5 3 とで固体電解質膜 3 2 を挟み込み、この挟み込んだものが、第一、第二ターミナルプレート 4 4、5 4 の間に配置されている。すなわち、水電解セル 3 0 では、第一ターミナルプレート 4 4、第一メッシュ電極 4 2、固体電解質膜 3 2、第二メッシュ電極 5 2、第二メッシュ電極 5 3 及び第二ターミナルプレート 5 4 がこの順で積層されている。そして、この積層体が、筐体 3 8 に収容されている。

【 0 0 3 5 】

第一、第二ターミナルプレート 4 4、5 4 としては、例えば、Ti 又はステンレスが用いられる。固体電解質膜 3 2 に接触する第一、第二メッシュ電極 4 2、5 2 としては、例えば、水の電気分解活性に優れた触媒電極が用いられる。この触媒電極としては、例えば、Pt・Ni・ステンレス等の金属、 $PbO_2 \cdot Ni$ や Sb をドーブした $SnO_2 \cdot IrO_2 \cdot Nb_2O_5 \cdot TaO_x$ 等の酸化物、活性炭素・ポロンドープダイヤモンド等の炭素電極などが用いられる。また、第一、第二メッシュ電極 4 2、5 2 としては、 IrO_2 等の触媒粒子を担持した Ti などであってもよい。

【 0 0 3 6 】

固体電解質膜 3 2 に接触しない第二メッシュ電極 5 3 としては、Ti やステンレス等の耐酸化性に優れた材料が用いられる。これにより、水電解セル 3 0 の劣化を抑制できる。また、第一、第二メッシュ電極 4 2、5 2、5 3 としては、例えば、平織りや綾織りで板状（扁平状）且つメッシュ状（網状）の電極が用いられる。

【 0 0 3 7 】

また、第一、第二メッシュ電極 4 2、5 2、5 3 は、一方の面 4 2 A、5 2 A、5 3 A 及び他方の面 4 2 B、5 2 B、5 3 B において複数の凹凸を有している。これにより、固体電解質膜 3 2 及び第一ターミナルプレート 4 4 に対して接触する部分と隙間を有する部分とが第一メッシュ電極 4 2 に形成される。また、固体電解質膜 3 2 及び第二メッシュ電極 5 3 に対して接触する部分と隙間を有する部分とが第二メッシュ電極 5 2 に形成される。さらに、第二メッシュ電極 5 2 及び第二ターミナルプレート 5 4 に対して接触する部分と隙間を有する部分とが第二メッシュ電極 5 3 に形成される。

【 0 0 3 8 】

第一電極部 4 0 では、第一メッシュ電極 4 2 における固体電解質膜 3 2 及び第一ターミナルプレート 4 4 に対する隙間部分と、第一メッシュ電極 4 2 の網目部分と、によって水が流通する流路が形成される。そして、第一電極部 4 0 では、固体電解質膜 3 2 と第一ターミナルプレート 4 4 との間において、固体電解質膜 3 2 の一方の面 3 2 A（第一メッシュ電極 4 2 の面）に沿って水道水が当該流路を流通する。

【 0 0 3 9 】

また、第二電極部 5 0 では、固体電解質膜 3 2、第二メッシュ電極 5 2、5 3 及び第二ターミナルプレート 5 4 の各々の間の隙間部分と、第二メッシュ電極 5 2、5 3 の網目部分と、によって水が流通する流路が形成される。そして、第二電極部 5 0 では、固体電解質膜 3 2 と第二ターミナルプレート 5 4 との間において、固体電解質膜 3 2 の他方の面 3 2 B（第二メッシュ電極 5 2、5 3 の面）に沿って水道水が当該流路を流通する。なお、図 2 には、水電解セル 3 0 において水道水が流通する方向が矢印にて示されている。

【 0 0 4 0 】

第一、第二メッシュ電極 4 2、5 2、5 3 の大きさ（面積）は、水電解セル 3 0 で流す水道水の流量によって規定される。例えば、当該流量が $1 L / min$ 程度である場合には、第一、第二メッシュ電極 4 2、5 2、5 3 は、例えば、幅 $10 mm \times$ 長さ $20 mm$ の大きさとされる。また、例えば、当該流量が $4 \sim 6 L / min$ 程度である場合には、第一、第二メッシュ電極 4 2、5 2、5 3 は、例えば、幅 $30 mm \times$ 長さ $60 mm$ の大きさとされる。また、例えば、当該流量が $10 L / min$ 程度である場合には、第一、第二メッシ

10

20

30

40

50

メッシュ電極 42、52、53 は、例えば、幅 50 mm × 長さ 100 mm の大きさとされる。

【0041】

なお、上記のいずれの場合も、第一、第二メッシュ電極 42、52、53 の縦横比は、通常 1 : 2 とされており、水電解セル 30 における水の流通方向の長さが、当該流通方向に直交する方向の幅より長くされている。また、メッシュ電極内での水の圧力損失を抑制して多量の水を流す場合には、直交方向の幅が、流通方向の長さより広くされる構成（縦横比を例えば 2 : 1 ~ 6 : 1 程度）を用いて、メッシュ部入口の断面積を増加させることも可能である。この場合は、メッシュ電極内での気液接触時間が短くなるので、水電解セル 30 の下流に気液ミキサーを設置することが好ましい。

【0042】

なお、水電解セル 30 では、固体電解質膜 32 と第一ターミナルプレート 44 との間に一枚の第一メッシュ電極 42 が配置され、固体電解質膜 32 と第二ターミナルプレート 54 との間に二枚の第二メッシュ電極 52、53 が配置されていたが、これに限られない。すなわち、固体電解質膜 32 と第一、第二ターミナルプレート 44、54 の各々との間に配置されるメッシュ電極の枚数は、水電解セル 30 で流す水道水の流量と、水電解セル 30 内での圧力損失とによって規定される。

【0043】

メッシュ電極の枚数を増やすことで、固体電解質膜 32 と第一、第二ターミナルプレート 44、54 の各々との間の隙間が大きくなり、流路断面積が大きくなるため、圧力損失を抑制できる。したがって、水電解セル 30 で流す水道水の流量を多くしつつ、圧力損失を抑制したい場合には、固体電解質膜 32 と第一、第二ターミナルプレート 44、54 の各々との間に配置されるメッシュ電極の枚数が増加される。

【0044】

例えば、第一、第二メッシュ電極 42、52、53 を幅 30 mm × 長さ 60 mm の大きさとし、水電解セル 30 で流す水道水の流量を 4 L / min とする場合には、固体電解質膜 32 と第一、第二ターミナルプレート 44、54 の各々との間に、6 枚ずつ（合計 12 枚）のメッシュ電極を配置する。これにより、ポンプを用いずに、水道水の供給元の元圧のみで、水電解装置 10 を運転することが可能となる。なお、このときの筐体 38 の大きさは、例えば、幅 56 mm × 長さ 95 mm × 高さ 31 mm とされる。

【0045】

筐体 38 の材料は、プラスチックや金属など、種々の材料を用いることができる。交流電源 80 を用いた水電解装置 10 では、酸化及び分解力の強いオゾンがほとんど発生しないためである。

【0046】

[供給路 20]

供給路 20 は、水供給部 12 から水電解セル 30 へ水道水を供給するための流路である。この供給路 20 は、上流端部が水供給部 12 に接続され、中間部で 2 つに分岐されて、各下流端部が水電解セル 30 の第一電極部 40 及び第二電極部 50 に接続されている。

【0047】

具体的には、供給路 20 は、水供給部 12 に接続された流路 24 と、上流端部が流路 24 の下流端部と連通し下流端部が第一電極部 40 に接続された第一分岐路 21 と、上流端部が流路 24 の下流端部と連通し下流端部が第二電極部 50 に接続された第二分岐路 22 と、を有している。なお、流路 24 には、水道水の流量と水電解セル 30 の圧力を調整するための流量調整弁 28 が配置されている。また、第一分岐路 21 には、第一分岐路 21 内の水道水の圧力を計測する圧力計 29 が配置されている。

【0048】

[水供給部 12]

水供給部 12 としては、例えば、所定の水圧が付与された水道管に接続された水栓とさせる。この場合では、例えば、水栓が供給路 20 の流路 24 に接続される。また、水供給部 12 は、ポンプ等の送水部を有する構成であってもよい。この場合では、送水部が、水

10

20

30

40

50

栓からの水道水や貯留された水道水を水電解セル 30 へ圧送する。

【0049】

[排出路 70]

排出路 70 は、水電解セル 30 を流通した水（水素水）が排出される流路である。この排出路 70 は、上流端部が 2 つに分岐されており、各上流端部が水電解セル 30 の第一電極部 40 及び第二電極部 50 に接続され、中間部で合流している。具体的には、排出路 70 は、上流端部が第一電極部 40 に接続された第一流路 71 と、上流端部が第二電極部 50 に接続された第二流路 72 と、第一流路 71 と第二流路 72 とが合流して形成された合流路 74 と、を有している。

【0050】

合流路 74 を流通した水素水は、例えば、そのまま、洗浄水として用いてもよいし、タンクなど貯留部に貯留してから用いてもよい。なお、合流路 74 には、流路 24 には、水道水の流量と水電解セル 30 の圧力を調整するための流量調整弁 78 が配置されている。

【0051】

[交流電源 80]

交流電源 80 は、第一電極部 40 の第一ターミナルプレート 44 と第二電極部 50 の第二ターミナルプレート 54 とに接続されている。そして、交流電源 80 は、第一電極部 40 と第二電極部 50 とが所定の周期で陰極と陽極とに反転するように、水電解セル 30 に交流電流を流す。交流電源 80 の周波数としては、例えば、商用周波数（50 Hz・60 Hz）が用いられる。

【0052】

水電解セル 30 に流す交流電流の電流密度は、 0.1 A/cm^2 以上 3.5 A/cm^2 以下が好ましい。電流密度が 0.1 A/cm^2 未満であると、水の電解反応が促進されず、水素水の濃度が上がらないためである。電流密度が 3.5 A/cm^2 を超えると、水素と酸素との燃焼反応により、固体電解質膜 32 の損傷を引き起こすおそれがあるためである（後述の〔確認試験〕を参照）。

【0053】

したがって、交流電源 80 として、第一、第二メッシュ電極 42、52、53 の面積に比例して大きな容量の電源を用いる必要がある。電源の種類としては、スライダックのような可変交流電源であってもよいし、電流値及び電圧値を固定して使用する場合は、定電圧電源を用いてもよい。

【0054】

そして、水電解セル 30 に交流電流を流すことで、水電解セル 30 を流通する水道水が電気分解される。水道水が電気分解されると、第一電極部 40 及び第二電極部 50 のうち、陰極となった電極部に水素が生成され、陽極となった電極部に酸素が生成される。

【0055】

ここで、図 3 には、50 Hz の交流電流を水電解セル 30 に流して水道水を電気分解した場合における第一電極部 40 及び第二電極部 50 での電解生成物の経時変化が示されている。図 3 では、第一電極部 40 が最初に陽極（アノード）となる例が示されている。

【0056】

図 3 に示されるように、最初に陽極となる第一電極部 40 では、0 ~ 0.01 秒の間に、酸素（ O_2 ）及びオゾン（ O_3 ）が生成される。その後、0.01 ~ 0.02 秒の間は、第一電極部 40 は極性が反転して陰極（カソード）となり、水素（ H_2 ）が生成される。その際、陽極であった 0 ~ 0.01 秒の間に生成された酸素及びオゾンが、第一電極部 40 の近傍に存在すると、水素との燃焼反応により、酸素と水素が水に戻る場合がある。

【0057】

したがって、第一電極部 40 が陰極となる前に、陽極時に生成した酸素及びオゾンの水電解セル 30 の外に排出しておけばよい。なお、酸素、水素等の一般的なガス成分の水中での拡散速度は、 $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度と小さく、数分の内に、酸素（オゾン）及び水素が水中を拡散する距離は、1 mm に満たない。したがって、極性が反転するまでの短時間

10

20

30

40

50

での「拡散」では、陽極時に生成した酸素及びオゾンの水電解セル30の外に排出することは困難である。そこで、本実施形態では、水を強制的に流す「移流」によって、陽極時に生成した酸素及びオゾンの水電解セル30の外に排出する。以下、運転条件について説明する。

【0058】

[運転条件]

50Hzの交流電流で水電解する場合は、前述のように、第一電極部40及び第二電極部50では、0.01秒周期(反転周期(50Hzの半周期))で極性が反転するため、理論的には、水電解セル30内での水の滞留時間を0.01秒未満とすれば、極性の反転に伴う酸素と水素との燃焼反応を防止できる。なお、水の電気分解の標準電位は、1.23Vであるため、酸素を生成していた陽極から陰極に反転しても、直ちに水素を生成するわけではなく、電位が1.23Vを超えた時点から水素の生成が始まる。したがって、0.01秒よりも水の滞留時間が長くなっても、酸素と水素との燃焼反応は抑制できる。

10

【0059】

水電解セル30内での水の滞留時間が0.02秒未満(1周期未満)あれば、0~0.01秒の間に生成された酸素は、0.01~0.02秒の間に生成された水素と水電解セル30内で存在することになるが、次に酸素が生成されるまでに、水電解セル30から排出されることになる。すなわち、0~0.01秒の間に生成された酸素と、0.02~0.03秒の間に生成された酸素とが、水電解セル30内で一緒に存在しない。このように、滞留時間が0.02秒(1周期)を超えなければ、水電解セル30内での酸素量又は水素量が極端に増加せず、酸素と水素との燃焼反応は抑制できる。

20

【0060】

そこで、本実施形態では、水電解セル30の滞留時間を、0.02秒よりも短く、好ましくは、電極部の極性が反転してから標準電位に達するまでの時間を0.01秒に加えた時間よりも短く、さらに好ましくは、0.01秒よりも短くする。

【0061】

なお、滞留時間は、「第一電極部40及び第二電極部50における第一、第二メッシュ電極42、52、53の空隙容量[mL]」を「水流量[mL/s]」で割ることにより求められる時間である。当該空隙容量は、例えば、「固体電解質膜32と第一、第二ターミナルプレート44、54の各々との間の容量」から「第一、第二メッシュ電極42、52、53の金属部分の容量」を差し引くことで求められる。「固体電解質膜32と第一、第二ターミナルプレート44、54の各々との間の容量」は、例えば、「第一、第二メッシュ電極42、52、53の面積」と「第一、第二メッシュ電極42、52、53の厚みの合計」との積で求められる。「第一、第二メッシュ電極42、52、53の金属部分の容量」は、例えば、「メッシュの重量[g]」を「メッシュの密度[g/mL]」で割ったものと、「メッシュ枚数」と、の積で求められる。

30

【0062】

また、第一電極部40と第二電極部50とでの滞留時間の差を小さくするため、第一電極部40及び第二電極部50で、メッシュ電極の枚数を同じにして空隙容量を同等にすることが好ましい。

40

【0063】

また、水電解セル30での水の流速を、0.2m/s以上、好ましくは、1m/s以上とする。流速を速くすると、水電解セル30内での気液混合が促進され、また、水素と酸素の燃焼反応による熱を除去して、固体電解質膜32を保護できるためである。なお、流速は、水電解セル30内の流路の長さ(第一、第二メッシュ電極42、52、53の流通方向の長さ)を滞留時間で割ることによって求められる。

【0064】

[水電解装置10を用いた水素水の製造方法]

本製造方法は、準備工程と、水電解工程と、を有している。準備工程では、前述した水電解装置10を準備する。

50

【 0 0 6 5 】

水電解工程では、水電解装置 1 0 の水電解セル 3 0 に水道水を流通させつつ、交流電源 8 0 によって水電解セル 3 0 に交流電流を流して水電解セル 3 0 で水電解する。これにより、水素水を製造する。

【 0 0 6 6 】

製造された水素水は、例えば、部品の洗浄に用いられる。具体的には、例えば、超音波の照射を併用しながら、半導体基板に付着したシリカやアルミナの微粒子の除去に水素水を用いる洗浄方法が考えられる。特に、この洗浄方法では、溶存水素濃度が 0 . 9 m g / L 以上の水素水に 1 m g / L のアンモニアを添加したものと、超音波の照射を併用して洗浄を行うと、半導体基板に付着したアルミナ微粒子を 1 0 0 % 近く除去できることが知られている。また、製造された水素水は、飲料用や農業用として利用することも可能である。

10

【 0 0 6 7 】

なお、本実施形態では、第一電極部 4 0 及び第二電極部 5 0 の各々において、水素だけでなく、酸素も生成されるため、酸素を含む水素水が製造される。したがって、水道水中には、もともと、8 m g / L 程度の酸素が溶存しているが、製造された水素水では、溶存酸素濃度が、例えば、9 m g / L 程度に上昇する。

【 0 0 6 8 】

本実施形態に係る作用効果

次に、本実施形態に係る作用効果を説明する。

20

【 0 0 6 9 】

本実施形態の構成によれば、水電解セル 3 0 の第一電極部 4 0 では、固体電解質膜 3 2 の一方の面 3 2 A と第一ターミナルプレート 4 4 との間に板状の第一メッシュ電極 4 2 が挟まれ且つその間を一方の面 3 2 A に沿って水が流通する。水電解セル 3 0 の第二電極部 5 0 では、固体電解質膜 3 2 の他方の面 3 2 B と第二ターミナルプレート 5 4 との間に板状の第二メッシュ電極 5 2、5 3 が挟まれ且つその間を他方の面 3 2 B に沿って水が流通する。そして、交流電源 8 0 が、第一電極部 4 0 と第二電極部 5 0 とが所定の反転周期で陰極と陽極とに反転するように、水電解セル 3 0 に交流電流を流して水電解セルで水電解する。

【 0 0 7 0 】

ここで、本実施形態の構成では、第一電極部 4 0 と第二電極部 5 0 とが所定の反転周期で陰極と陽極とに反転するため、第一電極部 4 0 及び第二電極部 5 0 において酸素と水素が交互に生成される。本実施形態の構成では、板状の第一メッシュ電極 4 2 が挟まれた固体電解質膜 3 2 と第一ターミナルプレート 4 4 との間、及び、板状の第二メッシュ電極 5 2、5 3 が挟まれた固体電解質膜 3 2 と第二ターミナルプレート 5 4 との間において、水が流通する。このように、断面積が制限された流路を水が流通するため、水の流速を高めることができ、水電解セル 3 0 での水の滞留時間を制限できる。

30

【 0 0 7 1 】

したがって、交互に生成される酸素及び水素の一方を、他方が生成される前に水電解セル 3 0 から排出することが可能となり、酸素と水素との燃焼反応を抑制できる。または、交互に生成される酸素及び水素の一方が生成されてから、その次に当該一方が生成される前に水電解セル 3 0 から排出することが可能となり、当該一方の水電解セルでの量を抑え、酸素と水素との燃焼反応を抑制できる。また、メッシュ空隙部でのガスと水との気液混合が促進されるため、装置下流に気液混合装置を設置しなくても、高濃度の水素水を生成できる。

40

【 0 0 7 2 】

特に、本実施形態では、水電解セル 3 0 での水の滞留時間が、好ましくは、第一電極部 4 0 及び第二電極部 5 0 の極性が反転してから標準電位に達するまでの時間を所定の反転周期 (5 0 H z において 0 . 0 1 秒) に加えた時間よりも短くされている。

【 0 0 7 3 】

50

このため、当該滞留時間が、第一電極部40及び第二電極部50の極性が反転してから標準電位に達するまでの時間を所定の反転周期(50Hzにおいて0.01秒)に加えた時間以上の長さである場合に比べ、酸素と水素との燃焼反応を抑制できる。

【0074】

さらに、好ましくは、当該滞留時間は、所定の反転周期(50Hzにおいて0.01秒)よりも短くされるので、滞留時間が所定の反転周期以上の長さである場合に比べ、酸素と水素との燃焼反応を抑制できる。

【0075】

また、本実施形態では、水電解セル30に流す交流電流の電流密度は、 0.1 A/cm^2 以上 3.5 A/cm^2 以下とされている。当該電流密度が 0.1 A/cm^2 以上されていることで、水の電解反応が促進され、水素水の濃度を高めることができる。また、当該電流密度が 3.5 A/cm^2 以下されることで、水素と酸素との燃焼反応により、固体電解質膜の損傷を抑制できる。

10

【0076】

また、本実施形態では、商用周波数による半周期で第一電極部40と第二電極部50とが陰極と陽極とに反転するので、商用電源を、周波数を変換せずに用いることができる。

【0077】

また、本実施形態では、水道水を用いているため、水道水に含まれる CaCO_3 や Mg(OH)_2 などのミネラル分が、第一電極部40及び第二電極部50のうち、陰極となった電極部にミネラル粒子として析出することが考えられる。ミネラル粒子は、水道水のpH領域(7~8)では、正に帯電している。そして、本実施形態では、第一電極部40と第二電極部50とが所定の反転周期で陰極と陽極とに反転するため、ミネラル粒子が陰極に析出する前に陰極が陽極に反転し、静電反発によりミネラル粒子が析出することが抑制される。また、本実施形態では、水の流速を高めることができ、水電解セル30での水の滞留時間を制限できるので、ミネラル粒子の水電解セル30外への排出が促進される。

20

【0078】

したがって、本実施形態では、水道水を用いても、ミネラル粒子が析出せず、長時間にわたって安定的に電気分解できる。このように、水道水を用いて電気分解できるので、安価に水素水を製造できる。

【0079】

以上のように、本実施形態では、交流電源を用いた構成において、酸素と水素との燃焼反応を抑制できるので、水素水の製造の電力効率を高めることができる。

30

【0080】

変形例

本実施形態では、さらに、水素を水に混合する気液混合器を排出路70の合流路74に設けてもよい。気液混合器により、水電解セル30では溶解しきれなかった水素を水に溶解することができ、水素水の高濃度を図ることができる。

【0081】

気液混合器としては、例えば、幅40mm×長さ100mmの#100のTiメッシュを13枚重ねてテフロン製(テフロンは登録商標)の缶体の内部に配置したものが用いられる。この気液混合器では、メッシュ面に沿って、水と水素が流れて、気液の接触面積の増大により混合が促進される。なお、気液混合器としては、例えば、スタティックミキサー(例えば、ノリタケ社製CSM-12-5)などを用いてもよい。なお、「#100」とは、1インチあたり、横線及び縦線が共に100本存在することを意味する。以下、同様である。

40

【0082】

本実施形態では、電気分解される水として、水道水を用いたが、これに限られない。電気分解される水としては、純水やイオン交換水であってもよい。特に、半導体の基板や搭載部品などの精密部品を洗浄するのに水素水を用いる場合は、純水などの不純物が少ない水を用いることが好ましい。

50

【0083】

実施例

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0084】

[実施例1]

実施例1では、水電解セル30(図2参照)を有する前述の水電解装置10(図1参照)が用いられる。水電解セル30の第一、第二メッシュ電極42、52として、#80であるPtメッシュを用いた。水電解セル30の第二メッシュ電極53として、#100のTiメッシュを用いた。第一、第二メッシュ電極42、52、53は、いずれも、幅10mm×長さ20mmの大きさを有する平織りのメッシュとされている。

10

【0085】

第一、第二ターミナルプレート44、54を含む水電解セル30全体の大きさは、幅30mm×長さ60mm×30mmとされ、水電解セル30は、コンパクトな水電解セルである。この水電解セル30に、水道水を284.5mL/min、592.3mL/minの流量で流して電気分解を行った。水電解セル30内の水の滞留時間と流速は、284.5mL/minの流量では0.016s、1.23m/s、592.3mL/minの流量では0.0078s、2.56m/sであった。

【0086】

交流電源80として、東芝製スライダックSD120を用いて、水道水の電気分解を行い、水素水を製造した。なお、水電解セル30に流した電流と印加した電圧とは、電源配線中に設置した2台のデジタルマルチメーター(エー・アンド・デイ製、AD-5502及びAD-5518)で読み取った。

20

【0087】

図4には、水素水を製造した際のI-V特性(電圧と電流との関係)が示されている。図4では、交流電流の実効電流値を示し、比較用に直流電源を用いた場合のI-V特性も示している。この図からわかるように、交流電源、直流電源を問わず、ほぼ同じI-V特性になり、交流電源を用いた場合でも、直流電源を用いた場合と同様に、水の電気分解ができることが分かる。

【0088】

図5には、交流電流を流した場合の電流密度と溶存水素濃度の関係が示されている。流量の大小に関わらず、電流密度を上げるほど水素濃度が直線的に上昇する。電流密度を4A/cm²にした場合には、水道水流量が284.5mL/minにおいて0.73mg/L、水道水流量が592.3mL/minにおいて0.54mg/Lという高濃度な水素水が製造できた。なお、水道水流量が284.5mL/minの場合、水の滞留時間が0.016sであったが、水の滞留時間を例えば0.019sとしても、すなわち、水の滞留時間が0.02s未満の範囲で増加させても、同様の結果が得られるものと考えられる。

30

【0089】

なお、電流密度を3.5A/cm²を超えると、固体電解質膜32の劣化により、電圧を上げて電流が直線的には上がらないという現象が見られた。このことから、電流密度を3.5A/cm²以下にして運転することが好ましいことが分かった。

40

【0090】

図6には、水素水中に含まれる溶存オゾンの濃度が示されている。この図から、水道水流量が284.5mL/minという低流量である場合には、水道水流量が592.3mL/minという高流量である場合に比べ、オゾンの濃度が高くなることが分かるが、溶存オゾンの濃度は最大でも0.0173mg/L(17.3ppb)という低濃度であり、人体への影響がないレベルであることが分かった。

【0091】

[実施例2]

50

実施例 2 では、実施例 1 の構成に加え、排出路 7 0 の合流路 7 4 に、幅 4 0 m m × 長さ 1 0 0 m m の # 1 0 0 の T i メッシュを 1 3 枚重ねてテフロン製の缶体の内部に配置した気液混合器を設けた。実施例 2 では、水道水流量を 0 . 2 8 L / m i n にし、固体電解質膜 3 2 が劣化しない上限に近い電流値である 6 . 6 2 A (3 . 3 A / c m ²) を流して水電解を行った。水電解セル 3 0 内の水の滞留時間と流速は、0 . 0 1 7 s 、 1 . 2 1 m / s であった。なお、実施例 2 では、実施例 1 の試験後に、実施例 1 の装置において固体電解質膜 3 2 を新しいものに替えて試験を行った。

【 0 0 9 2 】

この結果、製造された水素水中の溶存水素濃度は、1 . 2 2 m g / L という高濃度となった。このように、交流電源 8 0 を用いた水電解装置 1 0 であっても、1 m g / L を超える濃度の水素水を製造できた。また、本実施例では、水の滞留時間が 0 . 0 1 7 s であったが、水の滞留時間を例えば 0 . 0 1 9 s としても、すなわち、水の滞留時間が 0 . 0 2 s 未満の範囲で増加させても、同様の結果が得られるものと考えられる。

10

【 0 0 9 3 】

〔 評価 1 〕

評価 1 では、実施例 2 において、溶存酸素、溶存水素、及び、溶解せずに水電解セル 3 0 から排出されたガス量を計測して、水電解セル 3 0 に流した電流のうち、何%が酸素と水素の燃焼に消費されたかを評価した。この評価結果が図 7 に示されている。なお、図 7 に示す結果表では、水素及び酸素ガスの生成速度の合計（結果表の最左欄）及び電流値から計算した生成物の生成速度（理論値）では、水素：酸素の比を 2 : 1 として生成速度を計算した。また、オゾンについては、生成速度が非常に小さいので、無視をした。

20

【 0 0 9 4 】

結果表に示されるように、水電解セル 3 0 の出口で実測した生成物（酸素・水素）の生成速度は、0 . 1 3 6 m o l / h であり、電流値から計算した生成物の生成速度（理論値）の 0 . 1 8 5 m o l / h よりも少ない。理論値と実測値との差は、燃焼反応により焼失した酸素と水素の量であり、流した電流のうち、2 6 . 5 % が、水電解セル 3 0 の外に排出されることなく、水電解セル 3 0 内で水となった酸素と水素の生成に消費されたものといえる。

【 0 0 9 5 】

なお、水電解セル 3 0 に流す水の流速をさらに上げて、水の滞留時間を短くすると、電流の損失を抑制でき、水素生成の電力効率が上昇すると考えられる。

30

【 0 0 9 6 】

〔 確認試験 〕

固体電解質膜 3 2 の劣化原因を確認するための確認試験を行った。本確認試験では、実施例 1 の装置において、水道水流量を 0 . 2 8 L / m i n にし、9 . 9 A (5 . 0 A / c m ²) を流して水電解を行った。

【 0 0 9 7 】

この結果、燃焼反応により、固体電解質膜 3 2 が損傷し、固体電解質膜 3 2 に接触していた第一、第二メッシュ電極 4 2、5 2 に固体電解質膜 3 2 が炭化して黒い跡が残った。したがって、電流密度を上げすぎると、酸素と水素との燃焼反応により、固体電解質膜 3 2 の炭化が生じることが明らかになった。このため、高電圧下では、電流密度が直線的に上昇しないものと考えられる。本実施例から、交流電流による水電解の際には、燃焼反応による固体電解質膜 3 2 の損傷を抑制するため、電流密度を 3 . 5 A / c m ² 以下に抑えて運転する必要があることが確認できた。

40

【 0 0 9 8 】

〔 評価 2 〕

評価 2 では、実施例 1 及び実施例 2 の試験後、固体電解質膜 3 2 に接触していた第一、第二メッシュ電極 4 2、5 2 の重量を測定して、水道水中のミネラル分の電析の有無を評価した。この評価では、まず、試験後の第一、第二メッシュ電極 4 2、5 2 を 7 0 のホットプレート上で 1 0 分間加熱して重量を測定した。その後、第一、第二メッシュ電極 4

50

2、52を10%のクエン酸溶液中に入れ、マグネットスターで30分間、攪拌洗浄してCaCO₃やMg(OH)₂などのミネラル分を除去し、再び70のホットプレート上で10分間加熱し、乾いた後の重量を測定した。この評価結果が図8に示されている。

【0099】

クエン酸による洗浄後に第一、第二メッシュ電極42、52の重量が減少すれば、第一、第二メッシュ電極42、52に付着したミネラル分が除去されると判断できるが、本評価では、図8の結果表に示されるように、重量の減少が全くなかった。したがって、30時間にわたって交流電流による水電解を行ったが、第一、第二メッシュ電極42、52にミネラル分が付着しなかったことがわかった。また、ミネラル分の粒子が、第一、第二メッシュ電極42、52に電析した場合には、白い粉状の物質が目視にて確認できるが、そのような電析物も確認できなかつた。したがって、本実施形態の装置によれば、長時間にわたって、安定的に水道水を電解できることが明らかとなった。

10

【0100】

〔実施例3〕

実施例3では、実施例1の構成において、第一、第二メッシュ電極42、52として、IrO₂触媒粒子が担持された#100Tiメッシュを用いた。また、実施例3では、水道水流量を0.3L/minにし、2.5A/cm²を流して水電解を行った。水電解セル30内の水の滞留時間と流速は、0.015s、1.30m/sであった。

【0101】

この結果、製造された水素水中の溶存水素濃度は、0.99mg/Lという高濃度な水素水を製造できた。また、本実施例では、水の滞留時間が0.015sであったが、水の滞留時間を例えば0.019sとしても、すなわち、水の滞留時間が0.02s未満の範囲で増加させても、同様の結果が得られるものと考えられる。

20

【0102】

本発明は、上記の実施形態に限るものではなく、その主旨を逸脱しない範囲内において種々の変形、変更、改良が可能である。例えば、上記に示した変形例は、適宜、複数を組み合わせて構成してもよい。

【符号の説明】

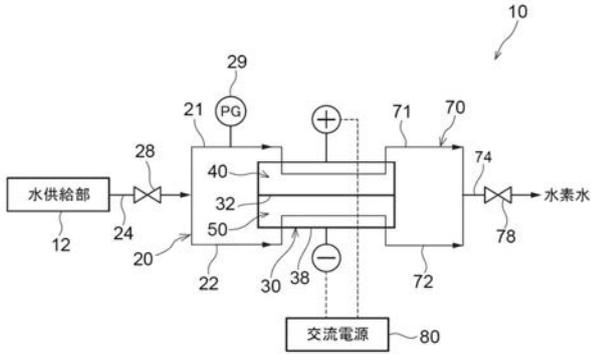
【0103】

- 10 水電解装置
- 30 水電解セル
- 32 固体電解質膜
- 40 第一電極部
- 42 第一メッシュ電極
- 44 第一ターミナルプレート
- 50 第二電極部
- 52 第二メッシュ電極
- 53 第二メッシュ電極
- 54 第二ターミナルプレート
- 80 交流電源

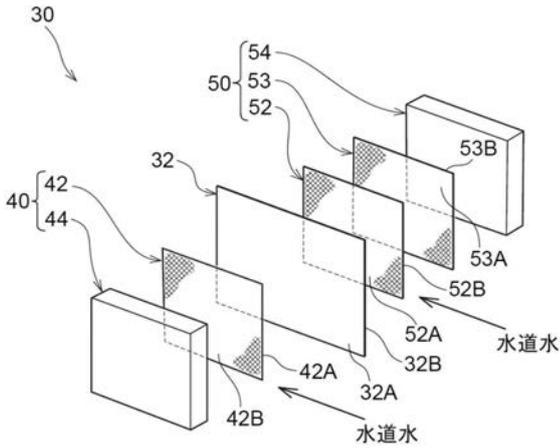
30

40

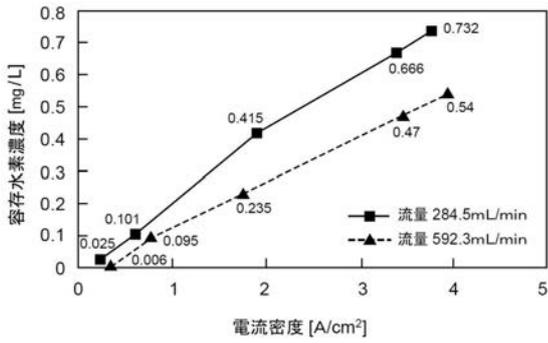
【 図 1 】



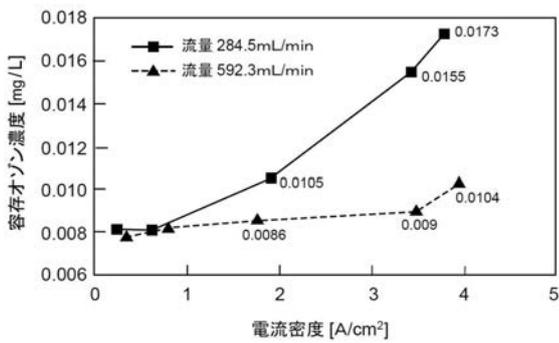
【 図 2 】



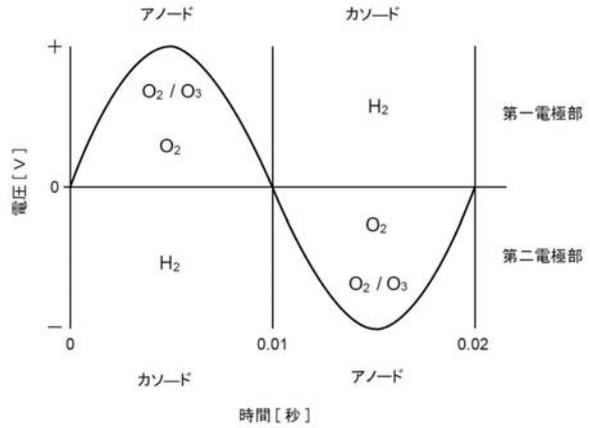
【 図 5 】



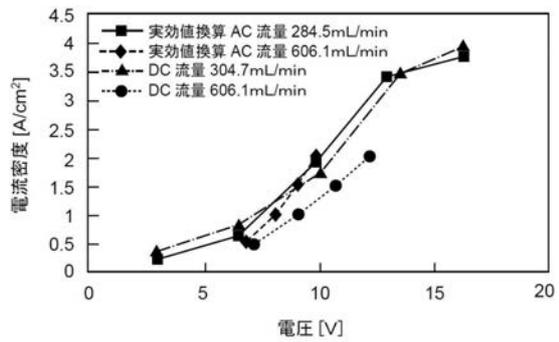
【 図 6 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 7 】

| | | |
|-------------------------------------|----------------------------|-------|
| 燃焼反応に使われ た電流の比率 [%] | $\frac{B-A}{B} \times 100$ | 26.5 |
| 電流値から計算し た生成物の生成速 度 (理論値 : B) | [mol/h] | 0.185 |
| 生成物の生成 速度の合計 (実験値 : A) | [mol/h] | 0.136 |
| 溶存酸素 生成速度 | [mol/h] | 0.010 |
| 溶存酸素 生成速度 | [mol/h] | 0.005 |
| 水素及び酸素 ガスの生成速 度の合計 | [mol/h] | 0.121 |

【 図 8 】

| | 第一メッシュ電極 | 第二メッシュ電極 |
|---------|----------|----------|
| クエン酸洗浄前 | 0.1360 | 0.1239g |
| クエン酸洗浄後 | 0.1370 | 0.1240g |