

(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

特開平5-134098

(43)公開日 平成5年(1993)5月28日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号    | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|---------|---------|-----|--------|
| G 2 1 G 5/00             |         | 9117-2G |     |        |
| C 2 5 B 1/00             | Z       | 8414-4K |     |        |
| C 2 5 C 1/00             | 3 0 1 Z | 6919-4K |     |        |
| 1/22                     |         | 6919-4K |     |        |
| G 2 1 B 1/00             | Y       | 9014-2G |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数11(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-300634

(22)出願日 平成3年(1991)11月15日

(71)出願人 591226689

松本 高明

北海道札幌市北区新川3条13丁目3-76

(71)出願人 000105040

クロリンエンジニアズ株式会社

東京都江東区深川2丁目6番11号 富岡橋ビル

(71)出願人 000005913

三井物産株式会社

東京都千代田区大手町1丁目2番1号

(72)発明者 松本 高明

北海道札幌市北区新川3条13丁目3番76号

(74)代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水からの有用元素の製造方法

(57)【要約】

【構成】 予め800℃以上の真空中で熱処理したパラジウムまたはパラジウム合金を陰極とし、白金を陽極として支持電解質を含有する重水の電解を行い、陰極材料の表面を重水素原子で包囲して陰極表面及び／又は内部にて多核体の重水素原子を触媒とする核融合反応を生起し、該反応により種々の有用原子を製造する方法。

【効果】 本発明の方法によれば、重水の電解により核融合反応を生起することができ、該反応により多量のエネルギーを得るとともに種々の有用元素を製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 予め800℃以上の真空中で熱処理したパラジウムまたはパラジウム合金を陰極とし、白金を陽極として支持電解質を含有する重水の電解を行い、陰極材料の表面を重水素原子で包囲して陰極表面及び／又は内部にて多核体の重水素原子を触媒とする核融合反応を生起し、該反応により種々の有用元素を製造する方法。

【請求項2】 純度99.5%以上の重水の電解を行う請求項1記載の方法。

【請求項3】 パラジウム原子と重水素との核融合反応又はパラジウム原子と電子との反応により、有用元素としてインジウム及びルテニウムを製造する請求項1または2記載の方法。

【請求項4】 組成比が70/30～95/5のパラジウムと銀から成る合金を陰極として使用する請求項1～3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 棒状の陰極と、該棒状の陰極の周囲を一定の間隔でスパイラル状に取り巻くように設けられた白金ワイヤからなる陽極を使用する請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 板状の陰極と、該板状の陰極の2つの表面に平行に設けた2枚の白金板からなる陽極を使用する請求項1～4のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 隔膜で陽極と陰極を分離した電解槽にて電解を行う請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 フッ素樹脂系陽イオン交換膜、多孔性フッ素樹脂系膜、多孔性ポリエチレン膜、多孔性ポリプロピレン膜、多孔性セラミックス膜及びアスベスト隔膜のいずれか1種からなる隔膜を使用する請求項7記載の方法。

【請求項9】 支持電解質がNaCl、KCl、LiCl、NaOD、KOD及びLiODから選択される請求項1～8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】 少くとも10Amp/dm<sup>2</sup>の陰極電流密度で電解を行う請求項1～9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】 窒素ガスで加圧された密閉加圧容器内に収納された電解装置により電解を行う請求項1～10のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

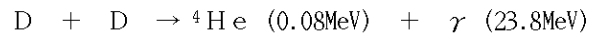
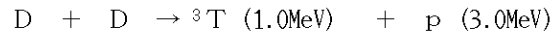
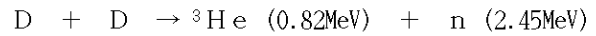
【発明の分野】本発明は、重水の電解方法においてパラジウムまたはパラジウム合金陰極を使用し、該陰極表面において生起する多核体の重水素原子を触媒とする核融合反応により発熱と共にインジウム、ルテニウム等種々の有用元素を製造する方法に係る。

## 【0002】

【従来技術】これまで、予め重水素ガスで処理したパラジウム棒を陰極とし、白金を陽極として使用し、電解質にLiODを添加して重水の電解を行うことにより核融

合反応が生起し得ることが知られており、これは重水中の重水素(D)が下記のような核融合反応を生起するものとされている。

## 【0003】



(n：中性子、p：陽子、 $\gamma$ ：ガンマ線)

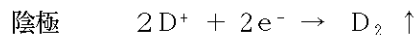
【0004】これらの反応により異常発熱が観察されることは報告されているが、他の反応及び他の元素の生成については何等報告されていない。

## 【0005】

【発明の構成】上記のようなこれまでの認識に対し、本発明者等は、予め800℃以上の真空中で熱処理したパラジウムまたはパラジウム合金を陰極とし、白金を陽極として支持電解質を含有する重水の電解を行い、陰極材料の表面を重水素原子で包囲して陰極表面及び／又は内部にて多核体の重水素原子を触媒とする核融合反応を生起させると、水素触媒核融合反応による発熱と共にリチウム、ベリリウム、硼素、炭素、酸素、フッ素、ネオン、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、リン、硫黄、塩素、アルゴン、カリウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ルビジウム等の有用元素が生成され、また陰極のパラジウムが重水素または電子と反応し、インジウム及びルテニウムが生成されることを見出し、本発明に到達した。

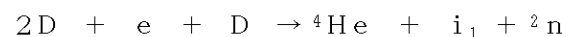
【0006】従って本発明は、予め800℃以上の真空中で熱処理したパラジウムまたはパラジウム合金を陰極とし、白金を陽極として支持電解質を含有する重水の電解を行い、陰極材料の表面を重水素原子で包囲して陰極表面及び／又は内部にて多核体の重水素原子を触媒とする核融合反応を生起し、該反応により発熱と共に上記のような有用原子を製造する方法である。

【0007】上記本発明の構成に従い、重水の電解を行うと、当初は以下の電極反応



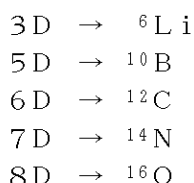
が生起するが、後に実施例に詳細に記載する通り、ある程度の時間の後、陰極部において異常な発熱が観察されると共に、重水素原子の核融合反応により上記のような有用元素が生成され、またパラジウム原子が重水素または電子と反応してインジウム及びルテニウムが生成される。本発明における重水電解での核融合反応の機構は十分に解明されていないが、陰極のパラジウム表面または内部を重水素原子が包囲することにより重水素が触媒となり、

## 【0008】



$2D + e + D \rightarrow {}^4n + i_2 + d$   
 (式中、Dは重水素原子、eは電子、 ${}^4H$ は四重水素、 ${}^2n$ は二重中性子、 ${}^4n$ は四重中性子、 $i_1$ は単一イトン、 $i_2$ は二重イトン、dは重陽子を表す)のような重水素触媒核融合反応が起り、この核融合反応による発熱と共に、陰極のパラジウムを介した多体核融合反応により下記に例示した式のようにリチウム、ベリリウム、硼素、炭素、酸素、フッ素、ネオン、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、リン、硫黄、塩素、アルゴン、カリウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ルビジウム等の有用元素が生成され、また陰極のパラジウムが重水素または電子と反応し、インジウム及びルテニウムが生成されるものと考えられる。ただし、本発明方法は何等このような理論に拘束されるものではない。

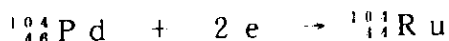
【0009】本発明方法において、重水の電解時に陰極のパラジウム表面を包囲している重水素原子は、例えば、下記の多体核融合反応によりリチウム、硼素、炭素、窒素、酸素原子を生成する。



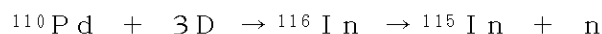
また、上記の重水素原子の多体核融合反応と並行して、パラジウム原子が重水素原子又は電子と反応してルテニウム及びインジウムを生成する。

【0010】

【数1】



【0011】



【0012】本発明方法においては、陰極にパラジウムまたはパラジウム-銀合金を使用する。上記核融合反応を生起するためには陰極がパラジウムを含むことが必須であり、陰極はパラジウムのみからなるものであってもよいが、電解中の陰極の機械的強度の安定性を考慮して、パラジウムと他の金属の合金からなる陰極を使用することができる。パラジウムと合金を形成する好ましい金属は銀であり、この場合、パラジウムの機能を考慮すると合金中の銀含有率は30重量%以下が好ましく、パラジウムと銀の組成比が重量で70/30～95/5のパラジウム-銀合金を使用することが好ましい。また場合によっては、銀板にパラジウムを電気メッキあるいは真空コーティングにより被覆したのも陰極として使用可能である。

【0013】また、本発明に用いられるパラジウムまたはパラジウム合金陰極は、予め800℃以上の温度で熱処理をされていることが必要である。この熱処理はパラ

ジウムまたはパラジウム合金表面または内部に吸着された窒素分子等の空気中の成分を脱着することを目的とする。これらの脱空気処理を電解前に行うことにより、重水電解において陰極材表面及び内部での重水素触媒作用による発熱を伴う核融合反応の開始が促進される。空気中の成分の脱着が不十分であると、電解中に重水素原子のパラジウム原子への接近が妨げられ、所望の核融合反応が生起しない。

【0014】この熱処理は、陰極材料を電解前に真空加熱炉にて、800℃以上、 $10^{-4}$ Torr以上の真空中で処理することによって達成される。この熱処理は、より高温でより長時間行うことにより効果が大きくなるが、当然、陰極材料の融点よりも低い温度で行わなければならない、800℃で行う場合数時間～12時間程度処理することにより所望の効果が得られる。更にこの空気中の成分の脱着の後、重水素雰囲気中で重水素置換することも好ましい。この重水素置換は、加熱処理後の炉に重水素を適当な圧力で充填すること等により行うことができる。

【0015】陰極の形状は特に限定されないが、通常の電解に使用されるような、棒状または板状のものとすることができる。

【0016】陽極としては白金陽極が使用される。白金陽極の形状も特に限定されないが、パラジウムまたはパラジウム合金からなる陰極を取り囲むようにして設けることが好ましく、棒状の陰極を使用した場合、該棒状の陰極の周囲を一定の間隔でスパイラル状に取り巻くように設けられた白金ワイヤからなる陽極を使用することが好ましく、板状の陰極を使用した場合、該板状の陰極の2つの表面に平行に設けた2枚の白金板からなる陽極を使用することが好ましい。

【0017】電解される重水の純度は特に限定されないが、本発明方法の目的からみて純度が高い方が好ましいことは明らかであり、好ましくは純度が99.5%以上の重水を使用する。

【0018】電解される重水には、電気伝導性を確保するため支持電解質を添加する。支持電解質の種類はその目的を達成し得る限り特に限定されないが、好ましくはアルカリ金属の塩または水酸化物であり、より好ましくは、NaCl、KCl、LiCl、NaOD、KOD及びLiODから選択される。

【0019】電解に使用する電流密度は上記のような核融合反応を生起し得る限り特に限定されないが、好ましくは陰極電流密度を10A/dm<sup>2</sup>以上、より好ましくは20A/dm<sup>2</sup>以上として電解を行うものである。

【0020】また本発明方法においては、陽極で発生する酸素と、陰極で発生する重水素を分離するために陰極を隔膜で包囲し、重水電解を行うことも好ましい。隔膜材料としては、フッ素系陽イオン交換膜(米国デュポン社製のポリパーフルオロスルホン酸膜であるナフィオン

117、423等)、多孔性フッ素樹脂膜(ニチアス(株)製テフロン隔膜、(株)ジャパンゴアテックス(株)製ゴアテックス隔膜等)、多孔性ポリプロピレン膜(ポリプラスチックス(株)製ジュラガード等)、多孔性セラミックス膜(日本特殊陶業(株)製 $\beta$ -アルミナ膜等)、アスベスト隔膜(単なるアスベスト隔膜以外に、テフロン繊維、エラストマー等で補強されたものも含む)が使用可能である。尚、これらの隔膜を設けることにより分離された重水素は燃料電池に使用することができ、重水電解-燃料電池のハイブリッドシステムとして使用することも期待できる。

【0021】また本発明の方法による電解を加圧状態で行うことにより、上記核融合反応による異常発熱のエネルギーを100℃以上の高温スチームとして取り出すことが可能である。この場合、電解槽を閉鎖系として圧力調整弁を介して電解により発生したガスを系外に取り出すようにして該圧力調整弁により電解槽内を加圧状態にすると同時に、電解槽全体を密閉型加圧容器内に入れて窒素ガスで加圧し、電解槽内外で圧力調整弁により等圧になるようにして電解を行うことが好ましい。更にこの場合、密閉型加圧容器外で圧力調整弁の前段に気液分離器を設け、電解槽から出た気体をこれに導入することにより重水蒸気の一部を液化分離し、電解槽にリサイクルすることも好ましい。また加圧状態で重水素と酸素が接触すると爆発する危険があるので、陰極と陽極は隔膜で分離し、重水素と酸素を別々に系外へ取り出す必要がある。

【0022】本発明方法を実施した場合、上記したように前記核融合反応は電解開始後ある程度の時間経過した後に生起するものと考えられるが、電解開始後ある程度の時間が経過したときに、冷却すること等により電解系に刺激を与えると前記核融合反応が生起しやすくなることも認められている。このような目的の冷却は、例えば電解セルを氷水中に浸漬すること等により行うことができる。

【0023】図1に本発明の方法を実施するための電解装置の例を示す。図1に示した装置は、棒状の陰極と、該棒状の陰極の周囲を一定の間隔でスパイラル状に取り巻くように設けられた白金ワイヤからなる陽極を有する装置である。図1において、1はパラジウムまたはパラジウム合金棒からなる陰極、2は白金ワイヤ陽極、3は支持電解質を添加した水、4は温度計、5は内部セル、6は水位、7はサーモカップル、8はガラス、シリカ、テフロンまたはステンレス電解セル、9は重水素及び酸素を示す。

【0024】その他の本発明方法に使用する装置、電解等の条件は通常の電解工業の知識により理解され得るであろう。以下、本発明の詳細について実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0025】実施例1

陰極にパラジウム棒(直径5mm、長さ5cm、電解に先立ち、予め真空加熱炉中で $6 \times 10^{-5}$  Torr、800℃で10時間の脱ガス処理したもの)、陽極に白金ワイヤ(直径0.3mm)を使用した。図1に示したように、陽極白金ワイヤをパラジウム棒の周囲に約1.5~2cm離して、スパイラル状に設置した。ガラス製電解セルに2.91重量%食塩水(NaCl 6gを脱イオンした重水(純度99.9%以上)200gに溶解したもの)を入れ、パラジウム棒全体が重水中に没するようにパラジウム陰極を設置して、直流0.85Amp(陰極電流密度10.3A/dm<sup>2</sup>)を通電し、液温40℃で、適宜電解セルに重水を補給し常に一定の水位になるようにして電解を行った。また電解中は電解セルを水浴中に浸漬して液温をコントロールした。

【0026】20cm×25cm×1mmのメタクリル樹脂板の片面又は両面に富士写真フイルム(株)製オートラジオグラフィ用乳液EMタイプMA-7Bを各面に50~100 $\mu$ mの膜厚になるように塗布した原子核乾板を用意し、電解開始後7日目に、片面に乳液を塗布したもの及び両面に乳液を塗布したものの各2枚、合計4枚を重ね、乾板面を垂直にして電解セルの中心を通る直線上に乾板面が該直線に平行になるように電解セルに近接して配置し、さらに両面に乳液を塗布した乾板9枚を重ねて垂直にし、前記4枚の乾板を配置した直線とは150°の角度をなす電解セルの中心を通る直線上に電解セルとは厚さ50mmの鉛板を隔ててやはり乾板面が該直線と平行になるように配置した。

【0027】また、バックグラウンド用として実験室から2km離れた所に乳液を片面に塗布したもの、両面に塗布したもの各1枚を同時に配置した。

【0028】このような状態で9日間通電した後、一旦電解を中断し、電解セル全体を約8時間0℃の氷水に浸漬して冷却せしめた後電解を再開したところ、10日目から急激にパラジウム棒が発熱して300~340℃になり、セル内の液温も次第に上昇して90℃以上になった。

【0029】電解を15時間行った後、電解セルに近接して配置した原子核乾板にはバックグラウンドには認められない単一イトン、二重イトン、二重中性子、四重中性子、四重水素、重陽子等が検出され、特に鉛板でブロックしていない原子核乾板には多く検出された。

【0030】一方、電解後の陰極パラジウム棒を中央部で切断し、切断面部分についてEDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)法で分析した結果、リチウム、ベリリウム、硼素、炭素、酸素、フッ素、ネオン、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、珪素、リン、硫黄、塩素、アルゴン、カリウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ルビジウム、インジウム、ルテニウム等

の有用元素が検出された。これは重水素自身が多体核融合反応により一気に重元素に変化したこと、及び陰極のパラジウムが重水素または電子と反応し、インジウム及びルテニウムに変化したことを示すものである。

#### 【0031】実施例2

実施例1において、支持電解質として食塩の代りにNaODを使用した2.0重量%苛性ソーダ含有重水(苛性ソーダ4.1gを脱イオンした重水(純度99.9%以上)100gに溶解したもの)を使用して、その他の条件は実施例1と同様に重水電解を行った結果、電解開始10日目から陰極パラジウム棒が急激に発熱して300~330℃になり、液温も次第に上昇して90℃以上に達した。電解は16日間行った。電解セルに近接して配置した原子核乾板にはバックグラウンドには認められない単一イトン、二重イトン、二重中性子、四重中性子、四重水素、重陽子等が実施例1と同様に検出された。電解後の陰極パラジウム棒を中央部で切断し、切断面部分についてEDX法で分析した結果、実施例1と同様の種々の有用元素が生成していることが確認された。

#### 【0032】実施例3

実施例2において、パラジウム陰極棒の代りにパラジウム/銀=90/10重量比から成る合金棒(直径5mm、長さ5cm、電解に先立ち、予め真空加熱炉中で $4 \times 10^{-5}$  Torr、800℃で10時間の脱ガス処理したもの)を用い、その他の条件は実施例2と同様に直流1.0A(陰極電流密度 $12.1 \text{ A/dm}^2$ )を通電し、重水電解を行った結果、電解開始9日目から陰極棒が急激に発熱して300~330℃になり、液温が次第に上昇して90℃以上になった。電解は15日間行った。電解セルに近接して配置した原子核乾板にはバックグラウンドには認められない単一イトン、二重イトン、二重中性子、四重中性子、四重水素、重陽子等が実施例1と同様に検出された。電解後の陰極棒を中央部で切断し、切断面部分についてEDX法で分析した結果、実施例1と同様の種々の有用元素が生成していることが確認された。

#### 【0033】実施例4

実施例2において、パラジウム陰極棒を円筒袋状(直径15mm、長さ10cmで底面を付けたもの)のポリパーフルオロスルホン酸膜(デュボン社製ナフィオン423)で包囲し、ポリパーフルオロスルホン酸膜の外側に白金ワイヤーをスパイラル状に設置して電解を行った。ポリパーフルオロスルホン酸膜をテフロンチューブに連結し、陰極から発生した水素ガスを酸素ガスと分離して回収した。電解開始10日目から、パラジウム棒が発熱して300~330℃に達すると共に液温も次第に上昇し、90℃以上になった。電解は15日間行った。電解セルに近接して配置した原子核乾板にはバックグラウンドには認められない単一イトン、二重イトン、二重中性子、四重中性子、四重水素、重陽子等が実施例1と同様に検出された。電解後の陰極棒を中央部で切断し、切断

面部分についてEDX法で分析した結果、実施例1と同様の種々の有用元素が生成していることが確認された。

#### 【0034】実施例5

実施例2において、通電流を2A(陰極電流密度 $24.3 \text{ A/dm}^2$ )に増流し、その他の条件は実施例2と同様に重水電解を行った結果、電解開始7日目から陰極パラジウム棒が発熱して300~340℃に急激に上昇すると共に液温も次第に上昇し、90℃以上になった。電解は15日間行った。電解セルに近接して配置した原子核乾板にはバックグラウンドには認められない単一イトン、二重イトン、二重中性子、四重中性子、四重水素、重陽子等が実施例1と同様に検出された。電解後の陰極棒を中央部で切断し、切断面部分についてEDX法で分析した結果、実施例1と同様の種々の有用元素が生成していることが確認された。

#### 【0035】実施例6

実施例4で使用した電解槽と同じ形状、寸法を有するが、ステンレスから成り、圧力調整弁を介して発生したガスを取り出すようにして内部圧力を上昇させることが可能な電解槽を用い、ナフィオン423の代りに多孔性テフロン隔膜を使用し、電解装置全体を窒素ガスで加圧した加圧密閉容器内に封入し、電解槽の内外が等圧の加圧状態になるようにして実施例2と同様の電解を行った。実施例2と同様に電解開始後10日目から陰極部において異常発熱が観察され、電解槽内及び加圧密閉容器内の圧力が $20 \text{ kg/cm}^2$ のとき210℃のスチームを取り出すことができた。電解は15日間行った。電解セルに近接して配置した原子核乾板にはバックグラウンドには認められない単一イトン、二重イトン、二重中性子、四重中性子、四重水素、重陽子等が実施例1と同様に検出された。電解後の陰極棒を中央部で切断し、切断面部分についてEDX法で分析した結果、実施例1と同様の種々の有用元素が生成していることが確認された。

#### 【0036】

【発明の効果】本発明の方法によれば、重水の電解により核融合反応を生起して多量のエネルギーを得ることができると同時に、種々の有用金属を製造できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明方法を実施するための装置の例を示す図である。

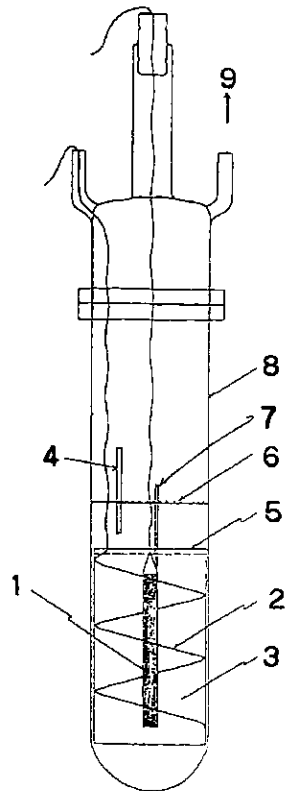
#### 【符号の説明】

- 1 パラジウムまたはパラジウム合金陰極、
- 2 白金ワイヤ陽極、
- 3 支持電解質を添加した重水、
- 4 温度計、
- 5 内部セル、
- 6 水位、
- 7 サーモカップル、
- 8 ガラス、シリカ、テフロンまたはステンレス製電解

セル、

9 重水素及び酸素。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 原田 博之  
神奈川県横浜市栄区犬山町28番16号