

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4005511号

(P4005511)

(45) 発行日 平成19年11月7日(2007.11.7)

(24) 登録日 平成19年8月31日(2007.8.31)

(51) Int. Cl.		F I			
CO1B	3/00	(2006.01)	CO1B	3/00	A
F17C	11/00	(2006.01)	F17C	11/00	C

請求項の数 5 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2002-591389 (P2002-591389)	(73) 特許権者	591004618
(86) (22) 出願日	平成14年4月27日 (2002.4.27)		フォルシュングスツェントルム カールス ルーエ ゲゼルシャフト ミット ベシユ レンクテル ハフツング
(65) 公表番号	特表2004-526659 (P2004-526659A)		Forschungszentrum K arlsruhe GmbH
(43) 公表日	平成16年9月2日 (2004.9.2)		ドイツ連邦共和国 カールスルーエ ヴェ ーバーシュトラッセ 5
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/004690		Weberstrasse 5, D-7 6133 Karlsruhe, Germ any
(87) 国際公開番号	W02002/094711	(74) 代理人	100061815
(87) 国際公開日	平成14年11月28日 (2002.11.28)		弁理士 矢野 敏雄
審査請求日	平成15年11月25日 (2003.11.25)	(74) 代理人	100094798
(31) 優先権主張番号	101 25 546.2		弁理士 山崎 利臣
(32) 優先日	平成13年5月23日 (2001.5.23)		
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素を可逆的に蓄積する方法および水素蓄積装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の処理工程：

- a) 蓄積材料に水素を負荷し、その際蓄積材料が少なくとも一方の面で電解質と接触する工程、および
- b) 水素を回収するために対向電極および蓄積材料に電圧を印加し、その際電圧の大きさおよび電流の強さにより水素排出率を調節する工程
- を有する水素を可逆的に蓄積する方法。

【請求項 2】

蓄積材料に負荷する際に逆電圧を印加する請求項 1 記載の方法。

10

【請求項 3】

水素を回収するために温度を上昇する請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

蓄積材料として、パラジウム、マグネシウムまたはマグネシウム合金を使用する請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

電解質を介して互いに接触している少なくとも 2 個の電極を有する容器、水素供給管および水素排出管、および 2 個の電極と結合している電流 / 電圧源からなり、その際一方の電極が水素蓄積材料からなる少なくとも 1 個の層を有する水素蓄積装置。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は水素を可逆的に蓄積する方法および水素蓄積装置に関する。

【0002】

特にエネルギー担体として水素の使用が考慮される、すなわちエネルギー蓄積装置および搬送媒体として利用する水素の経済的利用の枠内で水素蓄積の技術的問題が生じる。水素は水から、例えば太陽電流からの電気分解により容易に製造することができる。蓄積されたエネルギーは燃焼により熱的にきわめて容易に回収することができるが、燃料電池では直接電気エネルギーに変換することができる。特に少ない量のおよび移動する適用（自動車燃料電池）のための水素蓄積に対する問題は、従来は技術的になお十分に解決されな

10

【0003】

従来水素蓄積に利用される蓄積材料は将来の使用には不十分であるので、改良された構想および材料が切に要求される。すでに多くの材料が製造され、種々の温度範囲および圧力範囲で試験された。材料組成、圧力、および温度のほかに、水素蓄積特性の変形を可能にするなお他の量を使用することがきわめて好ましい。

【0004】

従来の蓄積装置の解決手段は圧力タンクの圧縮のような費用のかかる補助装置を必要とする。低温蓄積の場合には、 -253 (20K)のきわめて低い温度のために特別な冷却装置が必要であるので、下部構造の要求が特に高い。液体水素の急激な早すぎる蒸発を避けるかまたは先に延ばすために、蓄積装置、搬送管およびタンク結合部は過剰に断熱されていなければならない。金属水素化物蓄積装置の欠点は、水素を遊離するために、合金に応じて部分的に高温または付加的なポンプが必要であることである。化学的蓄積装置は加熱しなければならないリフォーマーおよび/または費用のかかる再生装置を必要とする。

20

【0005】

補助装置の取り付けおよび運転はエネルギーを必要とし、場所を必要とし（移動する適用の場合には重要である）、費用がかかる。部分的に（例えば激しく加熱しなければならないリフォーマーまたは装置の場合に）所要時間の問題が生じる。

【0006】

電気分解装置は水素の取得に利用することができる。しかしその際多くのエネルギー量が必要である。従って電気分解装置は水素蓄積装置 = エネルギー蓄積装置として水素の経済的利用の意味で使用することができない。

30

【0007】

本発明の課題は、水素を低い温度で排出できる方法および装置を形成することである。

【0008】

前記課題は、請求項1記載の方法および請求項5記載の水素蓄積装置により解決される。

【0009】

水素蓄積および引き続き計量した排出は以下の方法により可能になる。

40

【0010】

水素を蓄積装置に負荷するために、蓄積装置にガス状水素を供給する。ガス状水素を装置内で管、通路、孔等の適当な系により水素蓄積電極に搬送する。その際ガス空間が水素蓄積電極にまで拡大する（例えば水素蓄積電極自体を管状に形成することにより、または多孔質電解質の場合に）かまたは水素を電極のきわめて近くに搬送する（例えば電極上の薄い電解質層にまで）。

【0011】

引き続き水素を、例えばパラジウム、マグネシウムまたはマグネシウム合金、例えば Mg_2Ni 、 Mg_2Cu のような水素蓄積材料からなる蓄積電極に取り入れる。水素蓄積電極はきわめて大きい表面を有し、従って、例えばナノ系からスポンジ状に形成されている

50

か、または担体上に薄い層として取り付けられている。従って水素の取り入れを急速に行うことができる。

【0012】

水素が必要な場合は外部から対向電極と蓄積電極の間に直流電圧を印加する。これにより生じる電解質を通過する電流（もちろん同様に対向電極と蓄積電極の間の）が電荷の変動を生じ、電極前方の電気化学的二重層の変動を生じる。これにより電極内の電子状態密度が変化し、蓄積容量が減少する。水素が電極から排出し、ガス導管により収集され、装置から排出される。

【0013】

均一な水素排出を可能にするために、電圧源は一定の電流強度を供給できなければならない（ガルバノスタティック運転）。この場合に使用される電圧はそれぞれの電解質の分解電圧を上回ってはならない。ここで提案された装置は電気分解を実施しない。電極/電解質境界面での電荷の漏れは好ましくない。表面の充電のみを生じるべきである。従って使用される電圧源の最大電圧が分解電圧を上回る場合に、電圧の制限を使用することができる。

10

【0014】

水素蓄積装置は水素を取り入れるだけでなく、必要により計量して再び排出できるべきである。自動車燃料電池においてこれは加速する際に行われる。アクセルを押しした場合に、蓄積装置はできるだけ遅延せずに必要な量の水素をエンジンに排出する。

【0015】

水素タンクに燃料を供給した場合に、水素蓄積装置は提供された水素ガスを急速に、かつ早く、すなわち、例えば高い圧力を必要とせずに、再び取り入れる。

20

【0016】

蓄積するために、導電性の水素蓄積材料を利用する。利用可能な水素は、特に材料の表面にまたは表面の下に蓄積し、そのためにきわめて大きい表面を有する材料を、例えばスポンジ状で、または導電性担体上の薄膜として装置に取り付ける。

【0017】

取り入れおよび排出の調節は水素蓄積材料の表面での充電層により行う。

【0018】

このために水素蓄積材料を完全にまたは十分に電解質で被覆する。対向電極および微調整可能な電圧源もしくは電流源を使用して表面の電荷および同時に水素蓄積容量を変動することができる。

30

【0019】

本発明の水素蓄積装置は一定の温度および一定の圧力で必要により水素を取り入れまたは排出することができる。

【0020】

電気分解、例えば水の電気分解の装置は同様に水素を取得する装置と構造が類似している。その際電流により分解が行われる。

【0021】

しかしここに記載される蓄積装置は電気分解を実施しない。電極/電解質境界面での電荷の漏れは好ましくない。表面の充電のみを生じるべきである。

40

【0022】

機械的部品を有するすべての装置において更に寿命および手入れの問題が生じる。

【0023】

従来の蓄積材料において水素取り入れまたは排出が行われる圧力範囲および温度範囲は一般に材料の組成により決定される。圧力範囲および温度範囲を技術的要求に適合することが要求される。従来これは多くの場合に前記補助装置または材料組成の変動を必要とし、これにより蓄積特性が変化する。従って蓄積材料の組成を変動しない蓄積特性の変更が要求される。

【0024】

50

蓄積特性を変更するための水素蓄積材料とこの蓄積材料を湿潤する電解質および電圧源の組み合わせは完全に新規である。

【0025】

電解質内に浸漬する電極およびこれに接続された電圧源からなる構造は電気分解の装置を想起する。しかし水素が電気分解により形成されず（電荷の漏れが行われない）、水素が遊離することは新規であり、それというのも電気化学的二重層により水素蓄積材料の特性が変化するからである。対向電極では漏出反応は有意義であるが、原則的に対向電極で二重層の充電のみが形成されるように装置を作成することができる。この場合にカソード空間およびアノード空間を分離するダイヤフラム/分離膜のような電気分解に典型的な特徴を省くことができる。水の電気分解に必要な酸素の別の排出は同様に必要でない。

10

【0026】

表面層内で利用可能な水素の蓄積が行われるので、本発明の典型的な特徴は、電解質で湿潤した表面への蓄積容量の依存性である。従来吸着蓄積装置の場合も蓄積容量は表面に依存するが、本発明の装置の場合は電解質で湿潤した表面が決定的であることが新規である。

【0027】

ここに記載された蓄積装置は一定の温度および一定の圧力で必要により水素を取り入れまたは排出することができる。調節は、水素蓄積材料の表面に充電層が形成される、微調整可能な電圧源もしくは電流源により行う。従って加熱装置または冷却装置、ポンプまたは圧縮機を少なくとも簡単におよびこれにより有利に形成するかまたは場合により完全に省くことができる。加熱または化学物質を変形する必要がないので、相当する潜伏期間がなくなる。

20

【0028】

本発明は、すでに試験したまたは将来の材料を、材料の特性の変化を可能にすることにより、改良する可能性を提供する。本発明の装置において材料表面の電荷が変動できるので、電子状態密度および同時に水素蓄積容量を変動することができる。従って蓄積装置の改良への切実な期待を考慮して本発明は価値ある選択を提供する。

【0029】

本発明は、電気化学的二重層に充電することにより隣接する材料内の水素蓄積に影響を与えるという効果にもとづく。

30

【0030】

従来若干の試験において水素蓄積材料としてパラジウムフィルム（ $25 \times 25 \times 0.025$ mm）を使用した。電解質として酢酸メチル中の過塩素酸リチウムの溶液を使用した。従来試験した表面はかなり小さく、従って従来試験装置においてきわめて小さい調節可能な蓄積容量（特にパラジウムの従来蓄積容量に比べて）を期待することができた。従ってガス状水素が検出されず、水素蓄積容量の変動を、間接的に流量により、一方で二重セル装置内のパラジウムフィルムが燐酸およびグリセリンにより湿潤することにより検出した。パラジウムフィルムはこの面に水素を負荷することができた。

【0031】

本発明を以下に図面に示された実施例により詳細に説明する。

40

【0032】

図1～3は蓄積装置の図であり、図4～6は水素負荷の電流-時間のグラフである。

【0033】

水素取り入れおよび水素排出を、本来の蓄積材料での外部電圧源を使用して調節した負荷層により調節する。

【0034】

新規水素蓄積装置は以下の主な部品からなる。

水素蓄積材料からなる電極

電解質

対向電極

50

電極間の電圧源

ガス供給手段もしくは排出手段。

【0035】

水素蓄積電極は電子伝導性水素蓄積材料、例えばパラジウム、マグネシウム、またはマグネシウム合金、例えば Mg_2Ni 、 Mg_2Cu 、 $Mg-Ln$ 、または金属間化合物、例えば $LaNi_5$ 、 $CaNi_5$ 、または $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ からなる。水素蓄積材料はきわめて大きい表面を有して、例えばスポンジ状にまたは担体上の薄いフィルムとして形成される。ここで提案される装置に関して特に大きい表面を使用することが新規であり、その際本発明の装置の利用可能な蓄積容量は水素蓄積装置の表面が増加するとともに増加する（従来の蓄積装置の場合は、容量は多くの場合に蓄積材料の量に依存する）。蓄積材料は電子伝導性担体材料上に設置されていてもよい。

10

【0036】

電解質、すなわちイオン伝導性材料として、固体電解質および電解液が該当する。電解質は蓄積電極を完全にまたは十分に覆う、それというのも覆われた表面が利用可能な容量に重要であるからである。技術的な理由から、例えばガス搬送の通路を空けておくために、不完全な被覆が必要であることもある。電解質は印加された電圧により分解されてはならない、それというのも電気分解ができるだけ行われるべきでないからである（二重層領域の作業、ファラデー工程の代わりに容量式負荷）。従って、酢酸メチルまたはジメチルホルムアミド中の塩溶液のような非プロトン性電解質が、可能であれば、例えば水より良好に適している。

20

【0037】

対向電極は電子伝導性が良好な材料、例えば金または白金のような金属からなる。しかし電解質中で腐食しない卑金属または導電性ポリマーも使用することができる。対向電極は（高い電流密度または電荷密度を避けるために）大きな面積で形成され、これにより有利には同様に多孔質または粗い材料を使用する。

【0038】

電圧源および同時に電流源は微調整可能でなければならない。

【0039】

ガス供給管もしくはガス排出管は、例えば急速なガスの搬送を可能にする微細な毛細管、孔または管の線状、分枝状または網状系である。

30

【0040】

図1に示された装置の場合は、水素蓄積材料1が薄い層として導電性担体材料2の上に設けられている。対向電極4は水素漏出用の孔を有する管からなる。管は内部が湿潤されてなく、外部が導電性である。

【0041】

2つの電極は電解質を介して互いに接触している。

【0042】

図2に示された装置の場合は、水素蓄積材料1が導電性担体材料2に接触した分枝状ナノチューブからなる。水素は多孔性電解質3を介して供給および排出される。

【0043】

図3はバイポーラ電極装置を有する実施態様を示す。その際対向電極として導電性担体材料5を用いる。個々の電極は絶縁体により互いに分離されている。

40

【0044】

水素蓄積および引き続く計量した排出は以下の方法により可能になる。

【0045】

水素を蓄積装置に負荷するために、蓄積装置にガス状水素を供給する。ガス状水素を装置内で管、通路、孔等の適当な装置により水素蓄積電極に搬送する。その際ガス空間が水素蓄積電極にまで拡大する（例えば水素蓄積電極自体を管状に形成することにより、または多孔質電解質の場合に）かまたは水素を電極のきわめて近くに搬送する（例えば電極上の薄い電解質層にまで）。

50

【0046】

引き続き水素を、例えばパラジウム、マグネシウムまたはマグネシウム合金、例えば Mg_2Ni 、 Mg_2Cu のような水素蓄積材料からなる蓄積電極に取り入れる。水素蓄積電極はきわめて大きい表面を有し、従って、例えばナノ糸からスポンジ状に形成されているか、または担体上に薄い層として取り付けられている。従って水素の取り入れを急速に行うことができる。

【0047】

水素が必要な場合は、外部から対向電極と蓄積電極の間に電圧を印加する。これにより生じる電解質を通過する電流（もちろん同様に対向電極と蓄積電極の間に）が電荷の変動を生じ、電極前方の電気化学的二重層の変動を生じる。これにより電極内の電子状態密度が変化し、蓄積容量が減少する。水素が電極から排出する場合に、ガス導管系により収集され、装置から排出される。

10

【0048】

均一な水素排出を可能にするために、電圧源は一定の電流強度を供給できなければならない（ガルバノスタティック運転）。この場合に使用される電圧はそれぞれの電解質の分解電圧を上回ってはならない。ここで提案された装置は電気分解を行わない。電極/電解質境界面での電荷の漏れは好ましくない。表面の充電のみを生じるべきである。使用される電圧源の最大電圧が分解電圧を上回る場合に、電圧の制限を使用することができる。

【0049】

図4は種々の電圧で水素を負荷した場合のパラジウムフィルムの負荷電流を示す。

20

【0050】

図5は負荷側（酢酸メチル中の過塩素酸リチウム）で1時間ごとに電圧の極性を交換した場合のグラフを示す。曲線は全部のフィルムへの水素の負荷に相当する大きな電流部分を有する。

【0051】

図6は、図5の曲線を二重指数曲線に合わせ、これを取り出したグラフである。極性の交換による電流信号が明らかに認識できる。負荷側の電位の依存性は、水素負荷が相転移 - に接近した場合に、パラジウムの水素負荷がパラジウム中の電子状態密度に特に敏感に反応するという予想に相当する。

【図面の簡単な説明】

30

【0052】

【図1】本発明による水素蓄積装置の第1の構成を示す図である。

【0053】

【図2】本発明による水素蓄積装置の第2の構成を示す図である。

【0054】

【図3】本発明による水素蓄積装置の第3の構成を示す図である。

【0055】

【図4】本発明により種々の電圧で水素を負荷した場合の電流と時間の関係を示すグラフである。

【0056】

【図5】水素負荷側で1時間ごとに電圧の極性を交換した場合の電流と時間の関係を示すグラフである。

40

【0057】

【図6】図5の曲線を二重指数曲線に合わせて取り出したグラフである。

【符号の説明】

【0058】

1 水素蓄積材料、 2 導電性担体材料、 3 電解質、 4 対向電極、

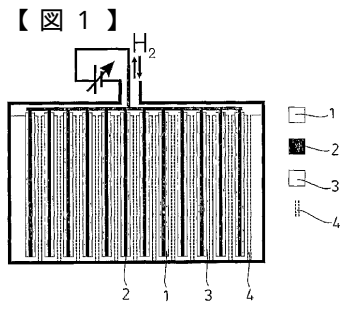


Fig. 1

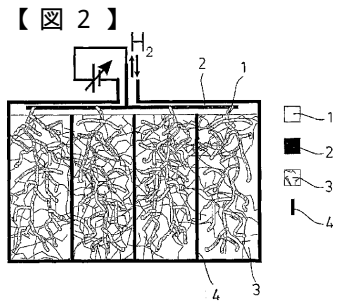


Fig. 2

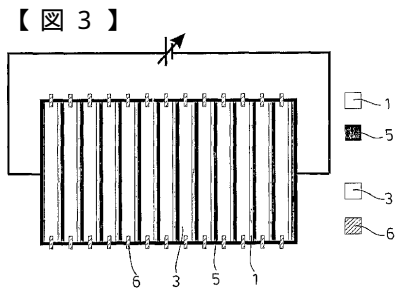
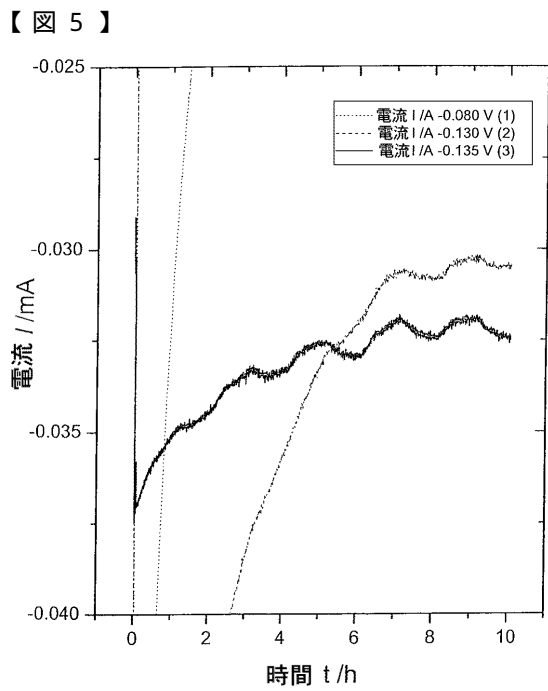
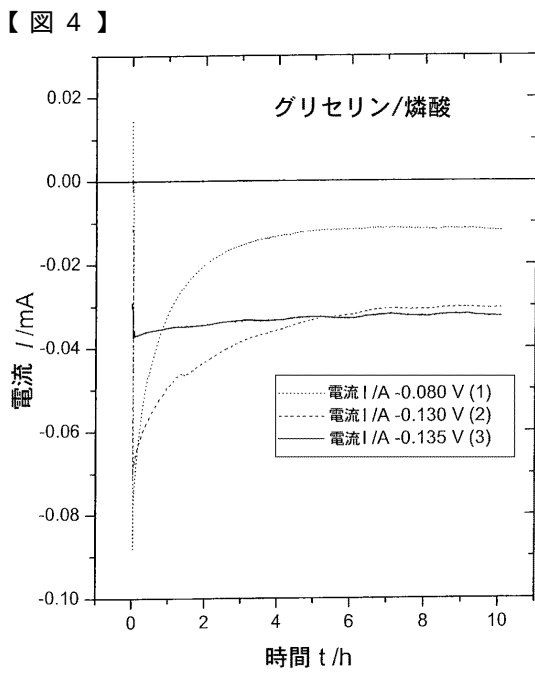
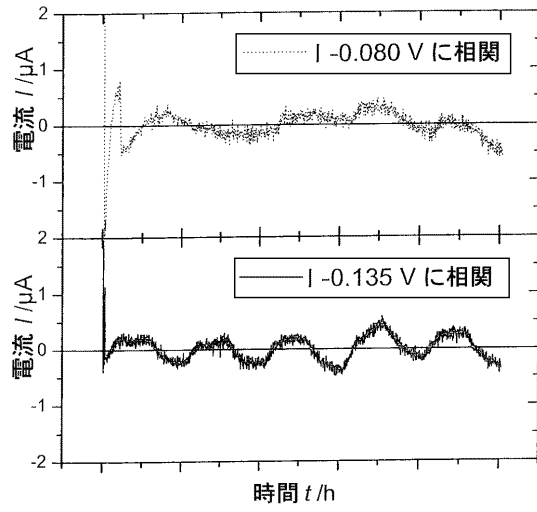


Fig. 3



【 図 6 】



フロントページの続き

- (74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (74)代理人 230100044
弁護士 ラインハルト・アインゼル
- (72)発明者 ドミニク クラマー
ドイツ連邦共和国 エゲンシュタイン - レオポルトツハーフェン メーリケシュトラッセ 4
- (72)発明者 イェルク ヴァイスミュラー
ドイツ連邦共和国 カールスルーエ クラウプレヒトシュトラッセ 20
- (72)発明者 ヘルベルト グライター
ドイツ連邦共和国 カールスルーエ ツェーリンガー シュトラッセ 47

審査官 繁田 えい子

- (56)参考文献 特開昭61-40801(JP,A)
特開昭53-4490(JP,A)
特開平11-106201(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 3/00
F17C 11/00