

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4261566号
(P4261566)

(45) 発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl. F I
C 2 2 C 19/00 (2006.01) C 2 2 C 19/00 F
 H O 1 M 4/38 (2006.01) H O 1 M 4/38 A

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-267982 (P2006-267982)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成18年9月29日 (2006.9.29)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2008-88467 (P2008-88467A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成20年4月17日 (2008.4.17)	(74) 代理人	100058479
審査請求日	平成20年3月27日 (2008.3.27)		弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金、水素分離膜、水素貯蔵タンクおよび水素吸蔵放出方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式 $(Ca_{1-x}L_x)(Li_{1-y-z}M_yNi_z)_m$ で表される組成を有し、前記LはNa, K, Rb, Cs, Mg, Sr, Ba, Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、前記MはCr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Sからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、前記モル比X, Y, Z, mはそれぞれ不等式 $0 < X \leq 0.4$ 、 $0 \leq Y \leq 0.4$ 、 $0 \leq Z \leq 0.4$ 、 $1 \leq m \leq 2.2$ を満たし、空間群 $P6_3/mmc$ の六方晶系の結晶構造で、かつ $MgZn_2$ タイプの $C14$ 型結晶の $Laves$ 構造であることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項2】

水素含有ガスから水素を選択的に分離する水素分離膜であって、一般式 $(Ca_{1-x}L_x)(Li_{1-y-z}M_yNi_z)_m$ で表される組成を有し、前記LはNa, K, Rb, Cs, Mg, Sr, Ba, Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、前記MはCr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Sからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、前

記モル比 X, Y, Z, m はそれぞれ不等式 $0 < X \leq 0.4, 0 \leq Y \leq 0.4, 0.1 \leq Z \leq 0.4, 1.8 \leq m \leq 2.2$ を満たし、空間群 $P6_3/mmc$ の六方晶系の結晶構造で、かつ $MgZn_2$ タイプの $C14$ 型結晶の $Laves$ 構造である水素吸蔵合金を含むことを特徴とする水素分離膜。

【請求項 3】

水素ガスの導入口を有する圧力容器と、

前記圧力容器内に収容され、一般式 $(Ca_{1-x}L_x)(Li_{1-y-z}M_yNi_z)_m$ で表される組成を有し、前記 L は $Na, K, Rb, Cs, Mg, Sr, Ba, Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の元素であり、前記 M は $Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, S$ からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の元素であり、前記モル比 X, Y, Z, m はそれぞれ不等式 $0 < X \leq 0.4, 0 \leq Y \leq 0.4, 0.1 \leq Z \leq 0.4, 1.8 \leq m \leq 2.2$ を満たし、空間群 $P6_3/mmc$ の六方晶系の結晶構造で、かつ $MgZn_2$ タイプの $C14$ 型結晶の $Laves$ 構造である水素吸蔵合金と、を有することを特徴とする水素貯蔵タンク。

10

【請求項 4】

水素ガスの導入口を有する圧力容器の内部に水素吸蔵合金の粉末を収容し、前記導入口から所定の圧力・温度の水素ガスまたは水素含有ガスを前記圧力容器内に導入して前記水素吸蔵合金中に前記水素ガスまたは水素含有ガスを吸蔵させ、所定の圧力・温度の条件下で前記水素吸蔵合金から水素を放出させる水素吸蔵放出方法において、

20

前記水素吸蔵合金は、一般式 $(Ca_{1-x}L_x)(Li_{1-y-z}M_yNi_z)_m$ で表される組成を有し、前記 L は $Na, K, Rb, Cs, Mg, Sr, Ba, Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の元素であり、前記 M は $Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, S$ からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上の元素であり、前記モル比 X, Y, Z, m はそれぞれ不等式 $0 < X \leq 0.4, 0 \leq Y \leq 0.4, 0.1 \leq Z \leq 0.4, 1.8 \leq m \leq 2.2$ を満たし、空間群 $P6_3/mmc$ の六方晶系の結晶構造で、かつ $MgZn_2$ タイプの $C14$ 型結晶の $Laves$ 構造であることを特徴とする水素吸蔵放出方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素の貯蔵、輸送、分離などに用いられる水素吸蔵合金、水素分離膜、水素貯蔵タンクおよび水素吸蔵放出方法に関する。

【背景技術】

【0002】

水素吸蔵合金は安全にかつ容易にエネルギー源としての水素を貯蔵できる合金であり、新しいエネルギー変換および貯蔵材料として非常に注目されている。機能性新素材としての水素吸蔵合金の応用分野は、水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱-機械エネルギーの変換、水素の分離・精製、水素同位体の分離、水素を活物質とする電池、合成化学における触媒、温度センサーなどの広範囲にわたっている。

40

【0003】

さらに、近年は水素吸蔵合金を負極材料に用いるニッケル-水素二次電池が、高容量であること、過充電・過放電に強いこと、高率充放電が可能であること、クリーンであること、ニッケル-カドミウム電池と互換性があることなどの特長を持つため次世代の民生用電池として非常に注目され、その応用・実用化が現在活発に行われている。このように水素吸蔵合金は機械的・物理的・化学的に様々な応用の可能性を秘めており、今後の産業におけるキー材料の一つに数えることができる。

50

【0004】

水素を吸蔵する金属としては、水素と発熱的に反応する。すなわち水素と安定な化合物を形成し得る金属元素（Pd, Ti, Zr, V, そのほか貴土類金属元素、アルカリ土類元素等）を単体で用いる場合と、これらの金属元素を他の金属と合金化して用いる場合がある。

【0005】

合金化を行う利点としては、金属 - 水素間の結合力を適度に弱めて吸蔵反応のみでなく脱蔵反応も比較的容易に行えるようにすること、反応に必要な平衡水素圧（プラトー圧）の大きさ、平衡領域（プラトー領域）の広さ、水素を吸蔵する過程での平衡圧の変化（平坦性）など吸蔵・放出反応を改善すること、化学的・物理的安定性を高めること等が挙げられる。

10

【0006】

現在までに知られている水素吸蔵合金系として、次の1)～5)を挙げることができる。

【0007】

- 1) 希土類系 (LaNi₅, MmNi₅ など)
- 2) Laves系 (ZrV₂, ZrMn₂ など)
- 3) チタン系 (TiNi, TiFe など)
- 4) マグネシウム系 (Mg₂Ni, MgNi₂ など)
- 5) その他 (クラスター合金 など)

20

電池用材料として上記1)の合金系が実用化されているものの、放電容量が理論容量の80%以上に達しており、これ以上の高容量化には限界がある。

【0008】

非特許文献1には、上記4)の合金系であるマグネシウム - 希土類合金は多量の水素ガスを吸蔵することが報告されているが、これらの合金系のうちの例えばLa_{1-x}Mg_xNi₂系合金は、水素との安定性が高いために、水素放出速度が非常に小さいという問題点が指摘されている。

【0009】

このように上記4)のマグネシウム系合金は、気相中での水素吸蔵量は多いが、吸蔵時に安定な水素化物を生成すると同時に合金の分解が起こるため、水素放出量が非常に少なく、水素貯蔵材料としてほとんど作用しないという欠点を有する。

30

【0010】

非特許文献2には、Laves構造を有する水素吸蔵合金の一部では、水素を吸蔵することにより、アモルファス化や不均化が起こることが記載されている。

【非特許文献1】H. Oesterreicher ら、J. Less-Common Met., 73, 339 (1980)

【非特許文献2】K. Aoki, X. G. Li and T. Matsumoto, Acta Metall Mater., 40, 1717 (1992)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、水素吸蔵・放出特性に優れた水素吸蔵合金と、この水素吸蔵合金を用いた水素分離膜、水素貯蔵タンクおよび水素吸蔵放出方法をそれぞれ提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明に係る水素吸蔵合金は、一般式 (Ca_{1-x}L_x) (Li_{1-y-z}M_yNi_z)_m で表される組成を有し、前記LはNa, K, Rb, Cs, Mg, Sr, Ba, Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、前記MはCr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au

50

、Zn、Cd、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Sからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、前記モル比X、Y、Z、mはそれぞれ不等式 $0 < X \leq 0.4$ 、 $0 \leq Y \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq Z \leq 0.4$ 、 $1.8 \leq m \leq 2.2$ を満たし、空間群 $P6_3/mmc$ の六方晶系の結晶構造で、かつ $MgZn_2$ タイプのC14型結晶のLaves構造であることを特徴とする。

【0013】

本発明に係る水素分離膜は、水素含有ガスから水素を選択的に分離する水素分離膜であって、一般式 $(Ca_{1-x}L_x)(Li_{1-y-z}M_yNi_z)_m$ で表される組成を有し、前記LはNa、K、Rb、Cs、Mg、Sr、Ba、Sc、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、前記MはCr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Co、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Sからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、前記モル比X、Y、Z、mはそれぞれ不等式 $0 < X \leq 0.4$ 、 $0 \leq Y \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq Z \leq 0.4$ 、 $1.8 \leq m \leq 2.2$ を満たし、空間群 $P6_3/mmc$ の六方晶系の結晶構造で、かつ $MgZn_2$ タイプのC14型結晶のLaves構造である水素吸蔵合金を含むことを特徴とする。

10

【0014】

本発明に係る水素貯蔵タンクは、水素ガスの導入口を有する圧力容器と、前記圧力容器内に収容され、一般式 $(Ca_{1-x}L_x)(Li_{1-y-z}M_yNi_z)_m$ で表される組成を有し、前記LはNa、K、Rb、Cs、Mg、Sr、Ba、Sc、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、前記MはCr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Co、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Sからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、前記モル比X、Y、Z、mはそれぞれ不等式 $0 < X \leq 0.4$ 、 $0 \leq Y \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq Z \leq 0.4$ 、 $1.8 \leq m \leq 2.2$ を満たし、空間群 $P6_3/mmc$ の六方晶系の結晶構造で、かつ $MgZn_2$ タイプのC14型結晶のLaves構造である水素吸蔵合金と、を有することを特徴とする。

20

【0015】

本発明に係る水素吸蔵放出方法は、水素ガスの導入口を有する圧力容器の内部に水素吸蔵合金の粉末を収容し、前記導入口から所定の圧力・温度の水素ガスまたは水素含有ガスを前記圧力容器内に導入して前記水素吸蔵合金中に前記水素ガスまたは水素含有ガスを吸蔵させ、所定の圧力・温度の条件下で前記水素吸蔵合金から水素を放出させる水素吸蔵放出方法において、前記水素吸蔵合金は、一般式 $(Ca_{1-x}L_x)(Li_{1-y-z}M_yNi_z)_m$ で表される組成を有し、前記LはNa、K、Rb、Cs、Mg、Sr、Ba、Sc、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、前記MはCr、Mo、W、Mn、Fe、Ru、Co、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Sからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、前記モル比X、Y、Z、mはそれぞれ不等式 $0 < X \leq 0.4$ 、 $0 \leq Y \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq Z \leq 0.4$ 、 $1.8 \leq m \leq 2.2$ を満たし、空間群 $P6_3/mmc$ の六方晶系の結晶構造で、かつ $MgZn_2$ タイプのC14型結晶のLaves構造であることを特徴とする。

30

40

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、水素吸蔵・放出特性に優れる水素吸蔵合金と、この水素吸蔵合金を用いた水素分離膜、水素貯蔵タンクおよび水素吸蔵放出方法がそれぞれ提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

50

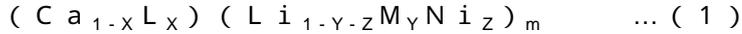
以下、本発明の好ましい種々の実施の形態を説明する。

【0018】

<第1の実施形態；水素吸蔵合金>

本発明に係る水素吸蔵合金は、下記の一般式(1)で表される組成を有するものである。

【0019】



上式(1)中の成分Lは、Na, K, Rb, Cs, Mg, Sr, Ba, Sc, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luからなる群より選択される1種又は2種以上の元素である。また、成分Mは、Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Sからなる群より選択される1種又は2種以上の元素である。

10

【0020】

モル比X, Y, Z, mは、不等式 $0 < X \leq 0.4$ 、 $0 \leq Y \leq 0.4$ 、 $0.1 \leq Z \leq 0.4$ 、 $1.8 \leq m \leq 2.2$ をそれぞれ満たしている。成分Lの置換量Xを $0 < X \leq 0.4$ の範囲とする理由は、置換量Xが0.4を超えると、合金の分解が生じて水素放出容量が著しく低下するからである。置換量Xのより好ましい範囲は $0.1 \leq X \leq 0.3$ である。成分Lの置換量Xが0.1未満になると、合金内の水素がより安定化するからである。また、置換量Xが0.3を超えると、結晶構造変化が顕著になることによるからである。

20

【0021】

合金の低コスト化を考慮すると、成分Lは、Mg, Ti, Zr, V, Nb, La, Yのうちから選択される1種又は2種以上の元素を使用することが好ましい。このうちMg, Ti, Zr, Vを合金元素として用いることが更に好ましい。

【0022】

上式(1)において、置換元素Mは、Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Sからなる群より選択される1種又は2種以上の元素であり、この置換によって、合金の水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を向上させることができる。これは、成分Mの置換により合金内に侵入した水素の拡散や、水素の吸蔵・放出が容易になることなどに起因するものと推測されている。

30

【0023】

成分Mの置換量Yを $0 \leq Y \leq 0.4$ の範囲とする理由は、置換量Yが0.4を超えると、水素放出容量が低下するからである。置換量Yのより好ましい範囲は $0.1 \leq Y \leq 0.3$ である。置換量Yが0.1未満になると、膨張・歪等の結晶内部の応力に対する影響が小さくなるからである。また、置換量Yが0.3を超えると、合金内への固溶が困難となるためである。

【0024】

置換量Zを $0.1 \leq Z \leq 0.4$ の範囲とする理由は、置換量Zが0.4を超えると、結晶格子が縮小しすぎるため、水素を吸蔵することが非常に困難となるからである。置換量Zのより好ましい範囲は $0.15 \leq Z \leq 0.3$ である。置換量Zが0.15未満になると、水素に対する触媒活性が低下するからである。また、置換量Zが0.3を超えると、水素化物の生成エネルギーがより小さくなるからである。

40

【0025】

上式(1)において、 $(Ca_{1-x}L_x)$ と $(Li_{1-y-z}M_yNi_z)$ のモル比mを $1.8 \leq m \leq 2.2$ の範囲にすることにより、高い水素吸蔵量を確保しつつ、水素を放出し難いという問題を改善することができ、更に大きな放出容量を示すことが可能な水素吸蔵合金を得ることができる。モル比mが $1.8 \leq m \leq 2.2$ の範囲から外れると、合金の水素放出特性が改善されず、より大きな放出容量とすることが困難になるからである。モル比mのより好ましい範囲は $1.9 \leq m \leq 2.1$ である。

50

【0026】

モル比 m が1.9未満になると、結晶構造を維持することが困難となるからである。また、モル比 m が2.1を超えると、水素吸蔵量が著しく低下するからである。

【0027】

以上説明した本発明に係わる水素吸蔵合金は、水素吸蔵・放出速度等の水素吸蔵・放出特性を著しく向上させ、大きな放電容量を得ることができる。

【0028】

水素吸蔵合金には、C, N, P, F等の元素が不純物として合金の特性(水素吸蔵特性、水素放出特性、水素吸蔵・放出サイクル特性など)を阻害しない範囲に含まれていてもよい。なお、これらの不純物元素の含有量は、各々1質量%以下に抑えることが好ましい。ここで、「水素吸蔵・放出サイクル特性」とは、合金に対して水素の吸蔵と放出を繰り返したときに、合金の水素吸蔵量および放出量が所定の閾値を下回るようになるまでの繰り返し回数で示される合金の性能をいう。繰り返し回数が多くなるほど、その合金は水素水素吸蔵・放出サイクル特性に優れている。

【0029】

また、母合金に対して水素吸蔵合金が70vol%以上の体積を占めることが望ましい。この合金相が占める割合が70vol%未満では異相が多量に析出し、水素吸蔵材料としての性能が低下するので好ましくない。

【0030】

この水素吸蔵合金は、空間群 $P6_3/mmc$ の六方晶系の結晶構造を有することが好ましい。その中でもA3型, A9型, C7型, C14型, C36型等の構造が特に望ましい。六方晶系でかつ上記空間群 $P6_3/mmc$ の対称性を有することにより、水素を円滑かつ迅速に吸蔵・放出することが可能になる。

【0031】

また、水素吸蔵合金は、C14型結晶のLaves構造を有することが好ましい。Laves構造を有する水素吸蔵合金の一部では、水素を吸蔵することにより、アモルファス化や不均化が起こることが非特許文献3に記載されている。

【0032】

一方、本発明の水素吸蔵合金は水素を吸蔵しても結晶が破壊されることなく、容易に水素を吸蔵・放出することが可能である。C14型結晶Laves構造においては、特に図1に示す対称性が高い $MgZn_2$ 型とすることが望ましい。結晶の対称性を高くすることにより、水素の吸蔵・放出動作が更にスムーズになるからである。

【0033】

また、本発明の水素吸蔵合金は $MgZn_2$ 型を有し、 $Ca:Li:Ni=1:1.5:0.5$ の組成領域を母体とすることが更に望ましい。 $Ca:Li:Ni=1:1.5:0.5$ の組成領域を母体とすると、結晶の対称性が最高度に高くなるからである。なお、図1に示す $MgZn_2$ タイプのC14型結晶Laves構造において、Mgサイト1は六方晶の4fに位置し、Znサイト2は六方晶の2a, 6hに位置する。一般式 $(Ca_{1-x}L_x)(Li_{1-y-z}M_yNi_z)_m$ で表される水素吸蔵合金の場合、図1中のMgサイト1にはCa原子またはLi原子が位置し、Znサイト2にはNi原子またはLi原子が位置することになる。

【0034】

さらに、本実施形態に係る水素吸蔵合金は、格子定数 a が $5 \leq a \leq 7$, c が $9 \leq c \leq 11$ の範囲にあることが望ましい。格子定数 a , c がこの範囲を外れると、結晶格子を形成することが困難になるため、十分な水素吸蔵特性を得ることができなくなるおそれがある。格子定数 a の更に望ましい範囲は、 $5.5 \leq a \leq 6.5$, c が $9.5 \leq c \leq 10.5$ である。

【0035】

本実施形態の水素吸蔵合金は、下記の方法を用いて作製される。

各元素の原料を秤量し、不活性雰囲気下で高周波誘導溶解し、金型等に鑄造してインゴ

10

20

30

40

50

ットを得る。合金インゴットを得た後に、急冷してもよい。また、あらかじめ母合金を高周波誘導溶解にて作製し、目標組成になるように各母合金を秤量して高周波誘導溶解し、合金インゴット作製後に急冷処理を行ってもよい。その後、得られた合金を真空中または不活性雰囲気下で、100以上、1000未満の温度、好ましくは、100～800で1～100時間、好ましくは10～80時間の比較的長時間の熱処理を施すことにより、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出特性（水素吸蔵・放出速度等）を向上することができる。1000以上で熱処理を施すと合金相が分解し、水素吸蔵特性が著しく低下する。なお、水素吸蔵・放出特性は、示差熱/熱重量分析によって評価することも可能である。

【0036】

本実施形態に係る水素吸蔵合金は、表1に実施例1～16として示すように水素放出特性が著しく向上した。

【0037】

<第2の実施形態；水素分離膜>

第1の実施形態に係る水素吸蔵合金は、例えば熱プレス法により膜状に成形することができる。膜状の水素吸蔵合金は、水素吸蔵・放出特性を持つ水素分離膜として機能する。

【0038】

水素分離膜は、水素吸蔵合金以外の他の合金を含んでいてもよい。水素吸蔵合金は、水素分離膜中において70vol%以上の体積を占めることが望ましい。水素吸蔵合金の占める割合が70vol%未満であると、異相が多量に析出し、水素吸蔵材料としての性能が低下するおそれがあるからである。

【0039】

次に、図2を参照して第2の実施形態に係る水素分離膜を備える水素分離装置について説明する。

水素分離装置10は、高圧用チューブ11と低圧用チューブ12とを具備する。高圧用チューブ11の一端は径が漸減した開口部を有し、この開口部が原料ガス導入部13となっている。高圧用チューブ11の他端は小径の開口部を有し、この開口部が精製ガス導出部14となっている。低圧用チューブ12は多孔質セラミックスからなる。多孔質セラミックスとして多孔質アルミナが最も好ましい。低圧用チューブ12の外周面の中央部（主要部）は水素分離膜15で覆われている。低圧用チューブ12の外周面のうち水素分離膜15で被覆されていない両端部は、金属膜16で被覆されている。金属膜16としては、導入される混合ガスに対する反応性の低い金属製の膜を使用する。また、低圧用チューブ12の一端は、金属膜16と同様な金属膜17により閉止されている。水素分離膜15には、第1の実施形態の水素吸蔵合金を含む膜を使用する。

【0040】

低圧用チューブ12は、高圧用チューブ11の精製ガス導出部14から高圧用チューブ11内に挿入されている。高圧用チューブ11内において、低圧用チューブ12の閉じた側が混合ガス導入部13の方を向き、開口している側が精製ガス導出部14の方を向く。低圧用チューブ12の開口端近傍を被覆する金属膜16の外周面と高圧用チューブ11の精製ガス導出部14の内周面とは密接されている。

【0041】

この水素分離装置10の使用に際しては、低圧用チューブ12と高圧用チューブ11の間の空間を高圧部とし、低圧用チューブ12の内側の空間を低圧部とする。原料ガス導入部13から高圧部に水素ガスを含む混合ガスを供給する。図2中にガスの流れ方向を矢印で示した。混合ガス中の水素ガス成分は、水素分離膜15に吸蔵される。水素分離膜15に吸蔵された水素ガス成分は、低圧用チューブ12の壁面を透過して、低圧部に移動する。精製ガス導出部14において、低圧用チューブ12の開口端から精製された水素ガスを取り出す。

【0042】

本実施形態の水素分離膜は水素吸蔵・放出特性に優れているため、水素分離装置におけ

10

20

30

40

50

る水素分離効率を向上させることができる。

【 0 0 4 3 】

< 第 3 の実施形態 ; 水素貯蔵タンク >

図 3 に示すように、第 3 の実施形態に係る水素貯蔵タンク 2 0 は、圧力容器 2 1 と、水素吸蔵合金粉末 2 2 とを備えている。水素吸蔵合金粉末 2 2 は、圧力容器 2 1 の内部に充填・封入されている。水素吸蔵合金粉末 2 2 には、第 1 の実施形態の水素吸蔵合金を粉砕して微粒化した粉末を用いる。水素吸蔵合金粉末 2 2 の平均粒径は 2 0 μ m とする。圧力容器 2 1 は水素ガスの導入口 2 3 を有し、この導入口 2 3 にはタンクバルブ 2 4 が設けられている。このような水素貯蔵タンク 2 0 は、例えば車両に搭載される水素貯蔵システムに組み込んで用いることが可能である。

10

【 0 0 4 4 】

圧力容器 2 1 の一端側にはタンクバルブ 2 4 が設けられ、タンクバルブ 2 3 にはフィルタ 2 5 が取り付けられている。フィルタ 2 5 は、水素吸蔵合金粉末 2 2 が圧力容器 2 1 の内部から外部に放出されるのを防止するものである。タンクバルブ 2 4 を介して圧力容器 2 1 内の水素吸蔵合金粉末 2 2 に水素が吸蔵または放出されるようになっている。タンクバルブ 2 4 には水素供給口 2 7 および水素放出口 2 8 がそれぞれ配管を介して接続されている。これらの接続部には圧力調整器 2 6 が取り付けられ、水素を吸蔵または放出する際の圧力が調整されるようになっている。

【 0 0 4 5 】

圧力容器 2 1 は、本実施形態では略直方体の形状の容器であり、内部に水素貯蔵空間が形成されている。圧力容器 2 1 は、単純な閉空間を有する直方体以外に様々な形状や構造を適用することが可能であり、例えば内部にリブや柱を有するものであってもよい。圧力容器 2 1 は、水素の吸蔵・放出時の負荷に耐え得る強度と化学的安定性を有する材料で形成されていることが望ましい。圧力容器 2 1 の材料としては、例えばアルミニウム、ステンレス鋼、カーボン構造材料等を挙げることができる。本実施形態では、ステンレス鋼で作製した圧力容器 2 1 を用いた。

20

【 0 0 4 6 】

なお、本実施形態では水素供給口 2 7 と水素放出口 2 8 とを別々の要素としているが、両者の機能を兼ね備えた水素供給放出口としてもよい。

【 0 0 4 7 】

また、水素吸蔵時には発熱を伴い、水素放出時には吸熱を伴う。このことから、必要に応じて圧力容器 2 1 の外部に温度調整器 2 9 を取り付けることができる。この温度調整器 2 9 により、水素の吸放出の速度および効率を向上させることが可能となる。

30

【 0 0 4 8 】

本実施形態によれば、水素貯蔵タンク 2 0 が小型かつ軽量になるので、省スペース化と車載重量の軽減が可能となる。また、圧力容器 2 1 は、本発明の水素吸蔵合金粉末 2 2 が内部に封入・充填されているので、超高压を付加することなく、従来よりも低い圧力で水素を吸蔵または放出させることが可能となる。このため、圧力容器 2 1 を構成する壁の肉厚を従来容器よりも薄くすることが可能となる。

【 0 0 4 9 】

< 第 4 の実施形態 ; 水素吸蔵放出方法 >

図 3 に示す圧力容器 2 1 の内部に水素吸蔵合金の粉末 2 2 を封入・充填した。この圧力容器 2 1 内に、水素供給口 2 7 およびガス導入口 2 3 を介して所定の圧力・温度の水素ガスまたは水素含有ガスを導入し、水素吸蔵合金粉末 2 2 中に水素ガスを吸蔵させた。本実施形態では水素吸蔵時の圧力を 3 M P a、温度を 2 0 0 とすることができる。その後、所定の圧力・温度の条件下で水素吸蔵合金粉末 2 2 から水素を放出させ、水素放出口 2 8 を介して圧力容器 2 1 から水素ガスを放出した。本実施形態では水素放出時の圧力を 0 . 0 1 M P a、温度を 2 5 0 とすることができる。

40

【 0 0 5 0 】

[実施例]

50

以下に本発明の実施例を説明する。

【0051】

(実施例1～18および比較例1～8)

(実施例1)

<水素吸蔵合金の作製>

表1の組成となるように各元素の原料をそれぞれ秤量し、これらを混合した後に、アルゴン雰囲気下で高周波溶解することにより合金インゴットを得た。次いで、これら合金インゴットに対してアルゴン雰囲気下で融点直下の熱処理を施した。得られた合金を平均粒径が100 μ m以下となるように粉碎し、水素吸蔵合金粉末を作製した。得られた合金粉末の組成については、ICP(高周波誘導結合プラズマ)発光分光分析によって確認した。

10

【0052】

<水素吸蔵・放出特性の評価>

得られた合金粉末を圧力容器にセットし、水素分圧1.2MPa、温度200で水素化を行った。更に、その水素化物粉末を白金皿に充填し、熱重量分析を行って、水素吸蔵・放出特性を評価した。なお、雰囲気はアルゴンガス中とし、水素分圧はゼロとした。このときの測定条件を以下に説明する。

【0053】

測定条件は常温から320まで1.5/minの加熱速度で温度上昇させ、放出反応である吸熱ピークと共に重量減少が認められる最大重量減少量を吸蔵された水素量(質量%)とした。なお、ガスクロマトグラフ法により、放出したガスは全て水素であることも確認した。

20

【0054】

表1から明らかかなように、実施例1～18の合金サンプルは比較例1～8のそれに比べて水素吸蔵・放出特性が優れており、これら実施例の合金では有効水素貯蔵量を著しく向上させることが可能であることが判明した。

【0055】

<結晶構造の評価>

得られた合金粉末の結晶構造はCuK α 線を用いてX線回折測定し、精密化を行うことにより確認した。この結果、得られた水素吸蔵合金は、空間群P6₃/mmcの六方晶系の結晶構造MgZn₂タイプのC14型結晶構造のLaves相を有する結晶であった。得られた水素吸蔵合金の格子定数aは6、cは10であった。また、示差熱/熱重量分析した後の水素吸蔵合金についても同様の構造解析を行ったところ、空間群P6₃/mmcの六方晶系の結晶構造MgZn₂タイプのC14型構造を有することが認められた。このことから、得られた水素吸蔵合金は水素吸蔵・放出後も結晶構造の崩壊が生じていないことが確認できた。

30

【0056】

(実施例2～18および比較例1～8)

各元素量を表1の組成となるように変更したこと以外には実施例1と同様にして、実施例2～18および比較例1～8の合金サンプルをそれぞれ作製し、水素吸蔵・放出特性を評価した。この結果を表1に示す。

40

【表 1】

表 1 合金の水素放出特性

	水素吸蔵合金の種類	水素放出量 (質量%)
比較例	1 Mg ₂ Ni	0.5
	2 MgNi ₂	0.0
	3 MgNi _{1.5} V _{1.5}	1.5
	4 (Ca _{0.3} Mg _{0.7})(Li _{0.5} Co _{0.05} Ni _{0.45}) _{2.0}	2.1
	5 (Ca _{0.8} La _{0.2})(Li _{0.1} Sn _{0.6} Ni _{0.3}) _{2.0}	2.5
	6 (Ca _{0.9} Y _{0.1})Li _{2.0}	2.2
	7 (Ca _{0.8} Hf _{0.2})(Li _{0.45} Al _{0.05} Ni _{0.5}) _{1.7}	1.7
	8 (Ca _{0.7} Ce _{0.3})(Li _{0.4} Mn _{0.1} Ni _{0.5}) _{2.3}	1.9
実施例	1 (Ca _{0.7} Mg _{0.3})(Li _{0.5} Ni _{0.5}) _{2.0}	4.2
	2 (Ca _{0.8} La _{0.15} Zr _{0.05})(Li _{0.4} Pt _{0.1} Co _{0.1} Ni _{0.4}) _{1.8}	4.4
	3 (Ca _{0.6} Mg _{0.2} La _{0.2})(Li _{0.1} Mn _{0.1} Cr _{0.1} Cu _{0.1} B _{0.1} Ni _{0.5}) _{2.1}	4.4
	4 (Ca _{0.6} Y _{0.3} Ti _{0.1})(Li _{0.1} Fe _{0.15} W _{0.05} Sn _{0.05} Mo _{0.03} Si _{0.02} Ni _{0.6}) _{2.0}	4.3
	5 (Ca _{0.7} Hf _{0.26} Sr _{0.03} Nb _{0.01})(Li _{0.5} Al _{0.04} Pd _{0.1} Bi _{0.01} Pb _{0.05} Sb _{0.1} Ni _{0.2}) _{1.9}	4.1
	6 (Ca _{0.85} Cs _{0.1} Ti _{0.04} Ta _{0.01})(Li _{0.5} Ag _{0.1} Cd _{0.06} B _{0.01} Ge _{0.01} Zn _{0.01} Ga _{0.01} Ni _{0.3}) _{2.0}	4.0
	7 (Ca _{0.75} Ce _{0.2} Sc _{0.05})(Li _{0.3} Mo _{0.07} Co _{0.2} Bi _{0.03} Ni _{0.4}) _{2.1}	4.1
	8 (Ca _{0.7} Pr _{0.2} Na _{0.1})(Li _{0.2} Sn _{0.4} Si _{0.1} Ni _{0.3}) _{2.2}	4.3
	9 (Ca _{0.6} Nd _{0.2} Lu _{0.2})(Li _{0.2} Ge _{0.01} Co _{0.1} Pd _{0.09} Ni _{0.6}) _{2.0}	4.1
	10 (Ca _{0.6} Sm _{0.2} Ba _{0.2})(Li _{0.4} Mn _{0.1} Pb _{0.1} Zn _{0.1} Ga _{0.1} Ni _{0.2}) _{2.1}	4.3
	11 (Ca _{0.87} Pm _{0.1} V _{0.03})(Li _{0.7} Sn _{0.1} Cu _{0.06} Ag _{0.04} Ni _{0.1}) _{1.9}	4.0
	12 (Ca _{0.8} Eu _{0.1} Yb _{0.1})(Li _{0.1} In _{0.05} Ag _{0.05} Ni _{0.8}) _{2.1}	4.2
	13 (Ca _{0.7} Gd _{0.2} Er _{0.1})(Li _{0.2} Sn _{0.1} Ag _{0.1} Cd _{0.01} Ga _{0.08} B _{0.01} Ni _{0.5}) _{2.2}	4.0
	14 (Ca _{0.9} Tb _{0.05} Mg _{0.05})(Li _{0.05} Al _{0.03} Co _{0.02} Pd _{0.01} Ni _{0.9}) _{1.8}	4.2
	15 (Ca _{0.9} Dy _{0.07} Tm _{0.03})(Li _{0.3} Fe _{0.04} Zn _{0.03} Sb _{0.02} Pt _{0.01} Ni _{0.6}) _{2.0}	4.1
	16 (Ca _{0.6} Ho _{0.2} Mg _{0.2})(Li _{0.2} Mn _{0.1} Ge _{0.1} Cu _{0.09} W _{0.01} Ni _{0.5}) _{2.1}	4.0
	17 (Ca _{0.6} Mg _{0.35} K _{0.05})(Li _{0.5} Ni _{0.3} Ru _{0.1} Au _{0.1}) _{1.9}	4.0
	18 (Ca _{0.7} Mg _{0.2} Rb _{0.1})(Li _{0.3} Ni _{0.6} Ir _{0.1}) _{2.1}	4.1

【 0 0 5 7 】

表 1 から明らかなように、六方晶構造と上記一般式 (1) で表される組成を有する実施例 1 ~ 1 6 の水素吸蔵合金は、水素放出率が高かった。このことから、実施例 1 ~ 1 8 の合金は、水素の吸蔵量、放出量共に大きく、優れた水素吸蔵・放出特性を有することが確認できた。すなわち、これらの合金によれば、有効水素貯蔵量を著しく向上させることが可能である。

【 0 0 5 8 】

10

20

30

40

50

これに対して、比較例 1 ~ 8 の水素吸蔵合金は、実施例 1 ~ 1 8 に比較して水素放出率が低かった。

【図面の簡単な説明】

【0059】

【図 1】 Mg Zn₂ 型合金の六方晶系の結晶構造を示す模式図。

【図 2】 本発明の実施の形態に係る水素分離膜を有する装置を示す断面模式図。

【図 3】 本発明の実施の形態に係る水素貯蔵タンクを示すブロック断面図。

【符号の説明】

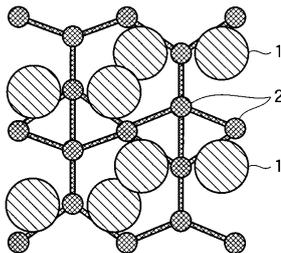
【0060】

- 1 ... Mg サイト、2 ... Zn サイト、
 10 ... 水素分離装置、11 ... 高圧用チューブ、12 ... 低圧用チューブ、
 13 ... 原料ガス導入部、14 ... 精製ガス導出部、
 15 ... 水素分離膜、16, 17 ... 金属膜、
 20 ... 水素貯蔵タンク、21 ... 圧力容器、22 ... 水素吸蔵合金粉末、
 23 ... 導入口、24 ... タンクバルブ、25 ... フィルタ、26 ... 圧力調整器、
 27 ... 水素供給口、28 ... 水素放出口、29 ... 温度調整器。

10

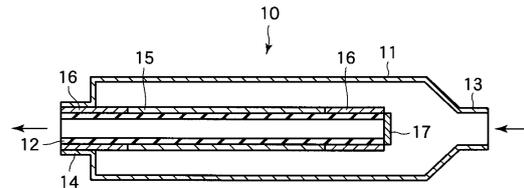
【図 1】

図 1



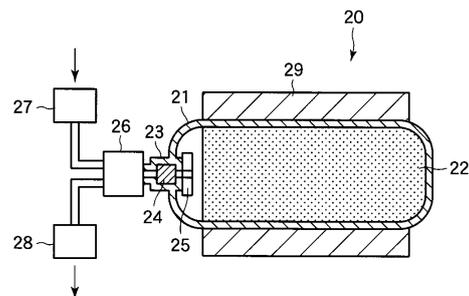
【図 2】

図 2



【図 3】

図 3



フロントページの続き

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 河野 龍興

東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

審査官 前田 仁志

(56)参考文献 特開平11-029832(JP,A)

特開平09-049040(JP,A)

特開昭63-162884(JP,A)

特開2001-325957(JP,A)

特開2001-223000(JP,A)

特開2002-164045(JP,A)

特開2000-281301(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22C 19/00