

(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2014-105152

(P2014-105152A)

(43) 公開日 平成26年6月9日(2014.6.9)

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

C O 1 B 6/04 (2006.01)

C O 1 B 6/04

C O 1 B 6/06 (2006.01)

C O 1 B 6/06

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2012-261851 (P2012-261851)
 (22) 出願日 平成24年11月30日 (2012.11.30)

(71) 出願人 512129217
 株式会社 T I
 東京都渋谷区代々木二丁目5番1号
 (74) 代理人 100120189
 弁理士 奥 和幸
 (72) 発明者 石川 泰男
 神奈川県茅ヶ崎市香川4-37-18
 (72) 発明者 奥山 正己
 東京都調布市石原2-20 ミノワコーポ
 103号

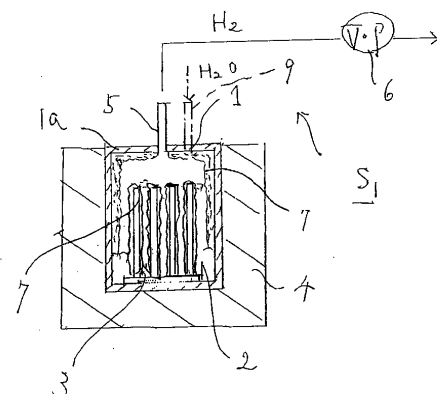
(54) 【発明の名称】 周期表第1、2族水素化物の製造方法、製造装置及びその使用方法

(57) 【要約】

【課題】 安価で構成も単純な金属水素化物の製造方法、製造装置及びその使用方法を提供する。

【解決手段】 SUS304製又はNi製の密閉ケーシング1内にSUS304製の水素化物保持体3とNaOH、Mg(OH)₂等の周期表第1、2族の反応剤2を収納し、それらを500～600℃に加熱して前記保持体3の内壁及び水素化物保持体3表面に、水素を排出しながらNaOH、MgH₂等の水素化物を形成し、これに水と必要に応じて酸素を加えて水素(H₂)を取り出すか、水素化物保持体3を密閉ケーシング1から取り出して、他のタンク10、20内に収納してそこに水と必要に応じて酸素を加えて水素と熱を取り出し、安価で構成の簡単な水素発生、使用システムを構築する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

密閉ケーシング内に少なくとも遷移金属のうちの一種を金属元素供給体として収納するとともに周期表第 1、2 族金属水酸化物を反応剤として供給し、前記元素供給体及び反応剤を反応剤の融点または分解点以上に加熱し、前記密閉ケーシング内の圧力を 1 気圧以下に減圧した周期表第 1、2 族水素化物の製造方法。

【請求項 2】

前記金属元素供給体はステンレス鋼であり、前記周期表第 1 族アルカリ金属水酸化物は、水酸化ナトリウム (NaOH)、水酸化カリウム (KOH) のうち、少なくとも一種であり、前記周期表第 2 族金属水酸化物は水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、水酸化カルシウム ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) のうち、少なくとも一種である請求項 1 記載の周期表第 1、2 族水素化物の製造方法。

10

【請求項 3】

密閉ケーシングと、この密閉ケーシング内に収納される周期表第 1、2 族の金属水酸化物からなる反応剤と、前記密閉ケーシング内に反応剤とともに収納され、少なくとも遷移金属のうちの一種からなる水素化物保持体と、前記ケーシング反応剤及び水素化物保持体を加熱する加熱装置と、前記密閉ケーシング内の空気を排出するとともにケーシング内の圧力を 1 気圧以下に減圧する減圧装置とからなる周期表第 1、2 族水素化物の製造装置。

【請求項 4】

前記密閉ケーシングは、少なくとも遷移金属のうちの一種から形成されて水素化物保持体を兼ねる周期表第 1、2 族水素化物の製造装置。

20

【請求項 5】

請求項 1 の方法で製造した水素化物を空気流入調整可能なタンク内に収納し、このタンク内に水を供給して水素を発生せしめる水素化物の使用方法。

【請求項 6】

前記タンク内に空気（酸素）を供給する水素化物の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素化ナトリウム (NaH)、水素化カリウム (KH)、水素化カルシウム (CaH_2) 及び水素化マグネシウム (MgH_2) 等の周期表第 1、2 族に属する金属水素化物の製造方法、製造装置及びその使用方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近い将来訪れる水素社会において、水素の貯蔵搬送用の水素吸蔵材料及び水素発生材料として水素化ナトリウム等の水素化物の利用が期待されている。

【0003】

このような水素化物の製造方法としては、酸素イオン伝導性の固体電解質からなる電解るつぼ内で水酸化ナトリウムを溶融保持し、不活性雰囲気中で水酸化ナトリウムを電気分解し、生成する酸素のみを電解るつぼ外へ分離することによって電解るつぼ内に水素化ナトリウムを生成するようにしている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2007-223839 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、この出願においては、 NaOH を加熱収納する電解るつぼの内壁と外壁に白金メッキ等の電解電極を形成し、また、電解るつぼの材料が酸化イオン伝導性のイッ

50

トリア安定化ジルコニア等の高価なジルコニアセラミックスで形成されており、しかも電気分解後の酸素のみを排出するためにパージガスを導入する機構を設けなければならず、装置が高価であり、電解るつばの材料の調整も煩雑である。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の水素化物の製造方法は、密閉ケーシング内に少なくとも遷移金属のうちの一種を水素化物保持体として収納するとともに周期表第1、2族金属水酸化物を反応剤として供給し、前記水素化物保持体及び反応剤を反応剤の融点、分解点以上に加熱し、前記密閉ケーシング内の圧力を1気圧以下に減圧するようにした。

【0007】

前記水素化物保持体はステンレス鋼であり、前記周期表第1族アルカリ金属水酸化物は、水酸化ナトリウム(NaOH)、水酸化カリウム(KOH)のうち、少なくとも一種であり、前記周期表第2族金属水酸化物は水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、水酸化カルシウム($\text{Ca}(\text{OH})_2$)のうち、少なくとも一種であることが好ましい。

【0008】

本発明の水素化物の製造装置は、密閉ケーシングと、この密閉ケーシング内に収納される周期表第1、2族の金属水酸化物からなる反応剤と、前記密閉ケーシング内に反応剤とともに収納され、少なくとも遷移金属のうちの一種からなる水素化物保持体と、前記ケーシング反応剤及び水素化物保持体を加熱する加熱装置と、前記密閉ケーシング内の空気を排出するとともにケーシング内の圧力を一気圧以下に減圧する減圧装置とからなる。前記密閉ケーシングは、少なくとも遷移金属のうちの一種から形成されて水素化物保持体を兼ねることが好ましい。

【0009】

本発明の水素化物の使用方法は、本発明の製造方法で製造した水素化物を空気流入調整可能なタンク内に収納し、このタンク内に水を供給して水素を発生せしめるようにした。前記タンク内に空気(酸素)を供給することが好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明の水素化物の製造方法及び製造装置においては、 NaOH 、 KOH 及び $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等の周期表第1族金属(アルカリ金属)及び第2族金属の水酸化物をステンレス鋼等の遷移金属のうちの一種以上を含む水素化物保持体に接触させつつ第1族金属の場合には溶融温度($300 \sim 350^\circ\text{C}$)又は第2族金属の場合には、分解温度($\text{Ca}(\text{OH})_2$; 580°C 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 330°C)以上に加熱し、そして密閉ケーシング内を減圧することで、容易に安価に金属水素化物を製造することができ、反応を生じさせる操作も単純である。

【0011】

更に、本発明の水素化物の使用方法においては、生成された金属水素化物に水を加えるという単純な操作で水素を作り出すことができ、特に酸素を加えると、発熱反応が激しくなり発生した熱の利用も可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の金属水素化物の製造システム図である。

【図2】図1の製造システムのケーシングの内壁の断面図である。

【図3】製造された金属水素化物の第1使用方法を示す水素発生タンクの断面図である。

【図4】金属水素化物を保持しておくための水素化物保持体の斜視図である。

【図5】製造された金属水素化物の第2使用方法(車載)を示す水素発生システムの構成図である。

【図6】円筒タンク内に収納される水素化物保持体の斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、図面を参照して本発明の実施形態について説明する。

【0014】

図1において、本発明の金属水素化物の製造システム S_1 は、筒状の密閉ケーシング1を有し、この密閉ケーシング1内には、反応剤2としての金属水酸化物が収納されるとともに、金属水素化物を付着保持するための図4に示す水素化物保持体3が取出し自在に収納されている。前記ケーシング1は加熱装置としてのマントルヒータ4に囲まれて、前記反応剤2の融点又は分解点以上に加熱され、前記ケーシング1の上面には、ケーシング1内で発生する水素を排出するための排出管5が固定され、この排出管5には、減圧装置としての真空ポンプ6が接続され、この真空ポンプ6によりケーシング1内は大気圧以下（1気圧以下）、好ましくは、0.5気圧以下の減圧状態に維持されている。

10

【0015】

前記水素化物保持体3は、反応時の金属元素供給体をなし、ステンレス鋼、特にニッケルを含むオーステナイト型が好ましく、例えばSUS304（18%Cr-8%Ni-残Fe）が使用される。前記密閉ケーシング1としては、2つのタイプが考えられ、第1タイプは、処理後の密閉ケーシング1をそのまま水素発生タンクとして用いる場合であり、第2タイプとしては、密閉ケーシング1の上蓋1aを開閉自在に形成し（例えば、フランジを設けてネジ止めする（図示なし））、処理後に水素化物保持体3をケーシング1から取出して、例えば、図3に示すような水素発生タンク10に収納して使用する場合である。

【0016】

第1タイプの場合においては、ケーシング1の内壁にも金属水素化物7が付着するのが好ましく、そのためには、ケーシング1の材質は遷移金属（Fe、Ni、Cr）を含むSUS304が適している。なお、第2タイプの場合には、ケーシング1の内壁は反応せず、ケーシングの耐久性を増す必要から、ニッケル（Ni）材又は、ニッケルを主成分とするインコネル、形状記憶合金が使用され得る。ニッケル成分は、反応時の触媒作用を果たし、自らは反応しないので、長期間使用可能である。鉄の場合は、不可能ではないが、酸化し易く耐久性に乏しい。前記水素化物保持体3はSUS304で形成されるのが好ましいが、鉄材でも可能であり、この場合、ケーシング1がNi材では反応が悪く、鉄材で形成する必要がある。

20

【0017】

前記反応剤2としては、水酸化ナトリウム（NaOH）、水酸化カリウム（KOH）等の周期表第1族の金属水酸化物、水酸化マグネシウム（ $Mg(OH)_2$ ）、水酸化カルシウム（ $Ca(OH)_2$ ）等の周期表第2族の金属水酸化物が使用され、NaOH、KOHの場合には、その融解点（300～350℃）以上に加熱され、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ca(OH)_2$ の場合には、その分解点は330℃、580℃であり、これ以上の温度に加熱する必要があるが、活発な反応のためには、500～600℃に加熱する必要がある。

30

【0018】

前記ケーシング1がこれらの温度に加熱されると、ケーシング1内の減圧状態の下において、反応剤2の表面からナノオーダーの微粒子がケーシング内に飛散し、水素化物保持体3およびケーシング1の内壁（Niの場合は除く）と反応して、各反応剤からは、水素（ H_2 ）が排出管5を経て排出され、残留した酸素は水素化物保持体3、ケーシング1がSUS304、鉄の場合には高次の酸化物層8として凝縮した形でそれらの表面に貯蔵され、この上に前記金属水素化物層7が形成される（図2）。

40

【0019】

表1は、反応剤2の材料に対する金属水酸化物7の種類、酸化物層8の成分を示している。

【0020】

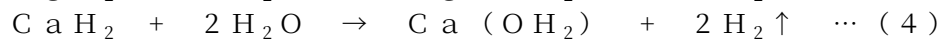
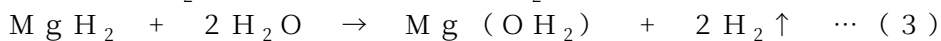
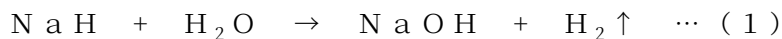
【表 1】

反 応 剤	金属水素化物 層	酸 化 物 層
NaOH	NaH	Na ₅ FeO ₄ Na ₃ Fe ₅ O ₉
KOH	KH	K ₅ FeO ₄ K ₃ Fe ₅ O ₉
Mg(OH ₂)	MgH ₂	Mg ₂ Fe ₂ O ₅
Ca(OH ₂)	CaH ₂	Ca ₂ Fe ₂ O ₅

10

【0021】

前述したように、第1タイプの場合には、ケーシング1が水素発生装置としてそのまま使用され、例えば、ケーシング1の上面の水供給口9から水蒸気又は水をケーシング内に注入すれば、金属水素化物は、



の反応により、水素を生成しながら、各反応剤を生成し、この反応剤は再使用により、それぞれ各金属水素化物を生成する。

20

【0022】

前記第2のタイプの場合に、前記水素化物保持体3は、ケーシング1内から取出され、図3に示すように（水素使用システムS₂）、水素発生タンク10内に収納され、この水素発生タンク10は、強度と耐熱性があればその材質には制約はなく、開閉自在の蓋10aを有し、この蓋10aに、水供給管11と水素排出管12が取り付けられている。前記水素発生タンク10の周囲には、水素発生時に発生する熱を取出すための熱交換パイプ13が巻回され、これにより取出された熱は、製造システムS₁の熱としてマントルヒータ4の補助として使用され得る。なお、この際、水素使用システム製造システムS₃において、水又は水蒸気と共に酸素（空気）を若干水素発生タンク10内に供給すると反応が激しくなり、多量の熱エネルギーを作り出すことができる。

30

【0023】

図5は、車載用の水素発生システムS₃であってこの水素発生システムS₃は、車載される水素発生タンク20を有し、この水素発生タンク20内に図6に示すような水素化物保持体21が収納され、この保持体21には、円筒体上の図示しない密閉ケーシング内で水素化物が付着保持されている。この水素発生タンク20は第1タイプのものでもよいが、図5では、第2タイプのものを示している。前記水素発生タンク20には、水供給パイプ22、水素排出パイプ23及び空気取入れパイプ24が設けられ、この空気取入れパイプ24は開度調整バルブが設けられ、前記水素排出パイプ23には流量計26を介して燃料電池27および車輪を回転させるための電気モータ28が連なっている。

40

【0024】

また、前記タンク20内の圧力が圧力計29で測定され、前記水供給パイプ22には、車載された水タンク30が接続され、この水タンク30内の水はポンプ31によって所定量水素発生タンク20内に送られる。

【0025】

前記ポンプ31、開度調整バルブ25、圧力計29および流量計26はコントローラCに接続され、コントローラCは、流量計26及び圧力計29からの信号により、ポンプ3

50

1 及び開度調整バルブ 25 をコントロールして水素発生タンク 20 内に送る水、および空気が調整される。

【産業上の利用可能性】

【0026】

前記水素化物保持体は、水と一体となって反応し、水内の水素も取出すことができ水素吸蔵率が高いことから特に燃料電池自動車の他に一般の水素発生システムに適用できる。

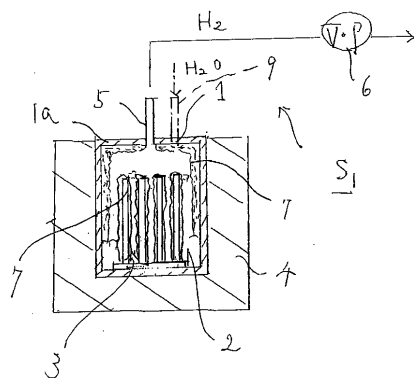
【符号の説明】

【0027】

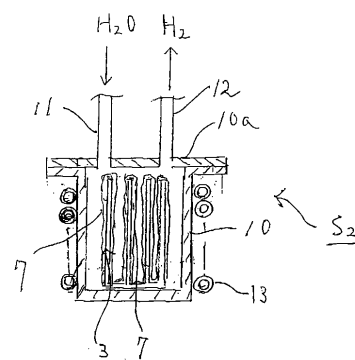
- 1 … 密閉ケーシング
- 2 … 反応剤
- 3 … 水素化物保持体
- 4 … マントルヒータ
- 6 … 真空ポンプ
- 7 … 金属水素化物層
- 8 … 酸化物層
- 10 … 水素発生タンク
- 20 … 水素発生タンク
- 24 … 空気取入れパイプ

10

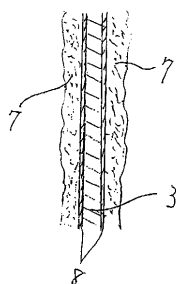
【図 1】



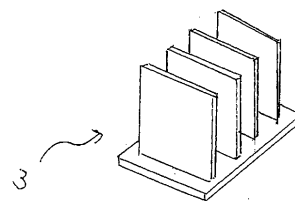
【図 3】



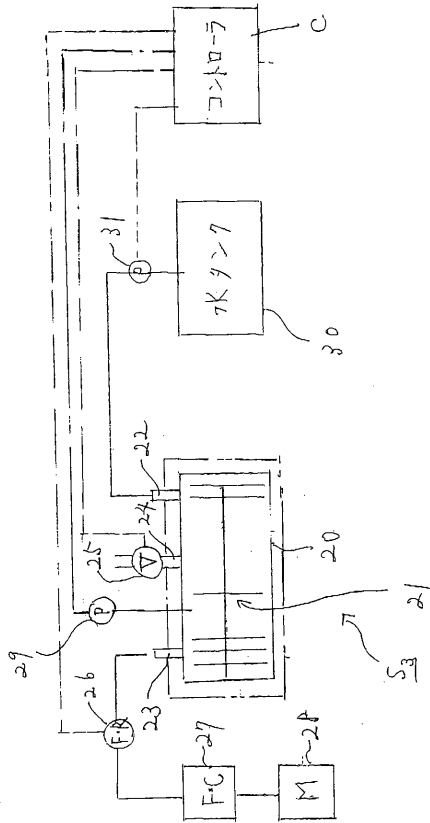
【図 2】



【図 4】



【 図 5 】



【图 6】

