(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-526101
(P2004-526101A)
(43)公表日　平成16年8月26日(2004.8.26)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
F17C 11/00	F17C 11/00	C	5H027
C22C 23/02	C22C 23/02		
F17C 13/02	F17C 13/02	301Z	
F28D 15/02	F28D 15/02	A	
// H01M 8/00	H01M 8/00	Z	

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 49 頁）　最終頁に続く

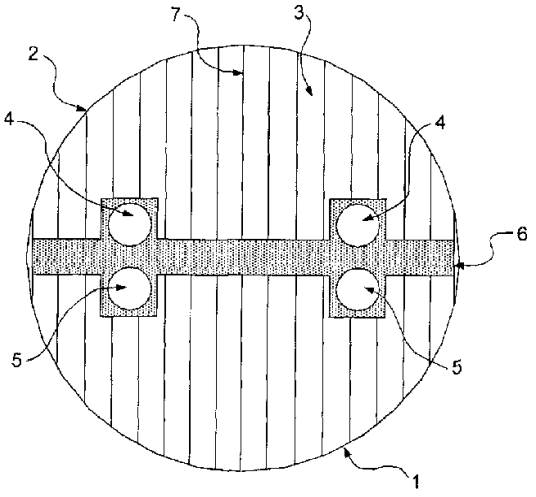
(21)出願番号　特願2002-556959(P2002-556959)
(86)(22)出願日　平成13年12月14日(2001.12.14)
(85)翻訳文提出日　平成15年6月13日(2003.6.13)
(86)国際出願番号　PCT/US2001/048099
(87)国際公開番号　WO2002/056396
(87)国際公開日　平成14年7月18日(2002.7.18)
(31)優先権主張番号　09/742,827
(32)優先日　平成12年12月20日(2000.12.20)
(33)優先権主張国　米国(US)
(81)指定国　EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),AU,BR,CA,CN,IN,JP,KR,MX,NO,RU,SG,UA

(71)出願人　500147735
エナージー　コンバーション　デバイセス　インコーポレイテッド
ＥＮＥＲＧＹ　ＣＯＮＶＥＲＳＩＯＮ　ＤＥＶＩＣＥＳ，　ＩＮＣ．
アメリカ合衆国　４８３０９　ミシガン州　ロチェスター　ヒルズ　ウォータービュー　ドライブ　２９５６
(74)代理人　100083806
弁理士　三好　秀和
(74)代理人　100068342
弁理士　三好　保男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】統合的熱管理装置を備えた水素貯蔵床装置

(57)【要約】
圧力容器、圧力容器内に配置された水素貯蔵合金、及び圧力容器内に一体化されて配置された統合的熱管理装置を備えた、水素貯蔵床装置。積層熱管理装置は、熱発生手段、冷却手段、熱分配手段を備えている。



【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下の構成から成る水素貯蔵床装置：
圧力容器；
前記圧力容器内に配置された水素貯蔵合金；及び
以下の手段を備え且つ前記圧力容器内に一体化されて配置された統合的熱管理装置：
熱発生手段；
冷却手段；及び
熱分配手段。
【請求項２】
前記熱発生手段が、電気的発熱体及び触媒燃焼器から成る群から選ばれることを特徴とする、請求項１の水素貯蔵床装置。
【請求項３】
前記熱発生手段が、一つ以上の触媒燃焼器であることを特徴とする、請求項２の水素貯蔵床装置。
【請求項４】
前記触媒燃焼器が、水素、ガソリン、燃料油、プロパン、ディーゼル燃料、及び天然ガスから成る群から選ばれた、少なくとも一つの燃料を燃焼させるよう設計されていることを特徴とする、請求項３の水素貯蔵床装置。
【請求項５】
前記触媒燃焼器が、プロパンを燃焼させるように設計されていることを特徴とする、請求項４の水素貯蔵床装置。
【請求項６】
前記冷却手段が、管型熱交換器から成ることを特徴とする、請求項１の水素貯蔵床装置。
【請求項７】
前記管型熱交換器が、空気、水素、水、及び有機冷却材からなる群から選ばれた少なくとも一つの冷却材を使用するよう設計されていることを特徴とする、請求項６の水素貯蔵床装置。
【請求項８】
前記管型熱交換器が、冷却材として空気を使用するよう設計されていることを特徴とする、請求項７の水素貯蔵床装置。
【請求項９】
前記管型熱交換器が、冷却材として水素を使用するよう設計されていることを特徴とする、請求項７の水素貯蔵床装置。
【請求項１０】
前記管型熱交換器が、冷却材として水を使用するよう設計されていることを特徴とする、請求項７の水素貯蔵床装置。
【請求項１１】
前記熱発生手段及び冷却手段が、複合化されて、触媒的にプロパン又は水素を燃焼させ、且つ冷却材として空気又は水素を用いるよう設計された、単一装置になっていることを特徴とする、請求項１の水素貯蔵床装置。
【請求項１２】
前記熱分配手段が、前記熱発生手段及び前記冷却手段の両者に熱的に連結された、熱溜めを備えていることを特徴とする、請求項１の水素貯蔵床装置。
【請求項１３】
前記熱分配手段が、前記熱溜めと熱的に連結され且つ前記水素貯蔵合金内部に分散された、熱分配フィンを更に備えていることを特徴とする、請求項１２の水素貯蔵床装置。
【請求項１４】
前記熱分配フィン及び前記熱溜めが、熱伝導性黒鉛、ステンレス鋼、マグネシウム及びマグネシウム合金から成る群から選ばれた材料を用いて形成されていることを特徴とする、

請求項１３の水素貯蔵床装置。
【請求項１５】
前記熱分配手段が、前記熱発生手段及び前記冷却手段の両者に熱的に連結された、ヒート・パイプを備えていることを特徴とする、請求項１の水素貯蔵床装置。
【請求項１６】
前記熱分配手段が、前記ヒート・パイプと熱的に連結され且つ前記水素貯蔵合金内部に分散された、熱分配フィンを更に備えていることを特徴とする、請求項１５の水素貯蔵床装置。
【請求項１７】
前記熱分配フィンが、熱伝導性黒鉛、ステンレス鋼、マグネシウム及びマグネシウム合金から成る群から選ばれた材料を用いて形成されていることを特徴とする、請求項１６の水素貯蔵床装置。
【請求項１８】
前記水素貯蔵合金が、Ｔｉ－Ｚｒ基合金及びマグネシウム基合金から成る群から選ばれることを特徴とする、請求項１の水素貯蔵床装置。
【請求項１９】
前記水素貯蔵合金が、マグネシウム基合金であることを特徴とする、請求項１８の水素貯蔵床装置。
【請求項２０】
前記合金が、少なくとも９０重量％のマグネシウムを含有することを特徴とする、請求項１９の水素貯蔵床装置。
【請求項２１】
前記合金が、更に０．５～２．５重量％のニッケルを含有することを特徴とする、請求項２０の水素貯蔵床装置。
【請求項２２】
前記合金が、更に１．０～４．０重量％のミッシュ・メタルを含有することを特徴とする、請求項２１の水素貯蔵床装置。
【請求項２３】
前記合金が、更に１．０～４．０重量％のミッシュ・メタルを含有することを特徴とする、請求項２２の水素貯蔵床装置。
【請求項２４】
前記ミッシュ・メタルが主としてＣｅ、Ｌａ及びＰｒから構成されることを特徴とする、請求項２３の水素貯蔵床装置。
【請求項２５】
前記合金が、更に３～７重量％Ａｌ、０．１～１．５重量％Ｙ及び０．３～１．５重量％Ｓｉから成る群の一つ以上を含有することを特徴とする、請求項２３の水素貯蔵床装置。
【請求項２６】
前記水素貯蔵合金が、粉体、ペレット、又はそれらの混合物の形体であることを特徴とする、請求項１９の水素貯蔵床装置。
【請求項２７】
前記水素貯蔵合金が、粉体とペレットの混合物の形体であることを特徴とする、請求項２６の水素貯蔵床装置。
【請求項２８】
前記圧力容器が、ステンレス鋼又は繊維強化重合体から成る群から選ばれた一つ以上の材料を用いて形成されていることを特徴とする、請求項１の水素貯蔵床装置。
【請求項２９】
前記圧力容器が、多層構造物であることを特徴とする、請求項１の水素貯蔵床装置。
【請求項３０】
前記圧力容器が、三層構造物であることを特徴とする、請求項２９の水素貯蔵床装置。
【請求項３１】

前記三層構造物が以下の構成から成ることを特徴とする、請求項３０の水素貯蔵床装置：
水素及び前記貯蔵合金と反応性が無く、且つ装置の動作温度に耐えられる軽量材料から形成された内層；
軽量絶縁物から形成された中間層；及び
貯蔵床装置の動作圧力に耐えられる、繊維強化重合体複合材から形成された外層。
【請求項３２】
前記装置が、前記合金の放出領域における温度急変部を観察することにより前記装置の充填状態を確定するために、前記水素貯蔵合金の内部全体に亘って配置された複数の熱電対を更に備えることを特徴とする、請求項１の水素貯蔵床装置。
【請求項３３】
前記装置が、前記貯蔵合金の水素化物化／脱水素化物化の速度を向上するために、更に水素ガス分配装置を備えることを特徴とする、請求項１の水素貯蔵床装置。
【請求項３４】
前記水素ガス分配装置が、前記水素貯蔵合金全体にわたって分布した、分配多岐管及び一つ以上の水素透過性ガス分配管を備えていることを特徴とする、請求項３３の水素貯蔵床装置。
【請求項３５】
前記統合的熱管理装置が更に以下の構成から成ることを特徴とする、請求項１の水素貯蔵床装置：
前記水素貯蔵合金と熱伝達接触状態にあり、前記圧力容器内に延伸し且つ分布している熱伝導突起物；及び
前記圧力容器内に配置され、前記熱伝導突起物に対し並びに前記熱発生手段及び前記冷却手段に対し、熱伝達関係を保って接続されている加熱／冷却熱溜め；
これらにより、前記熱発生手段から前記水素貯蔵合金へ、前記水素貯蔵合金から前記冷却手段へと、前記熱伝導突起物及び前記加熱／冷却熱溜めを通して、熱が伝達される。
【請求項３６】
前記マグネシウム基合金が、９５．６重量％Ｍｇ、１．６重量％Ｎｉ、０．８重量％Ｓｉ及び２．０重量％ミッシュ・メタルの組成を有することを特徴とする、請求項１９の水素貯蔵床装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、今日まで水素貯蔵床装置の悩みの種であった煩雑な熱管理上の諸問題を解決する。この革命的な設計には、次の千年間乃至それ以上に亘り最も普遍的で究極の燃料源である水素を、初めて現実に使用することができる水素貯蔵合金を、均一且つ効率的に加熱し冷却する統合的熱管理装置が包含されている。詳しく言えば、触媒燃焼器などの熱発生器、熱交換器などの冷却装置、及び熱分配フィンと組み合わせた熱バスバー又はヒート・パイプなどの熱分配装置、の統合成果が説明されている。
【背景技術】
【０００２】
燃料としての水素は、非常に大きなエネルギー容量を持ち、酸化又は燃焼した時、燃焼生成物として水のみを生成する。燃焼の容易さ、効果的で汚染の無い燃焼という事実は、内燃機関を含む既存動力源を比較的容易に改変して適応できることと組み合わされて、水素をエネルギー消費度の高い経済活動に対して理想的なエネルギー源となる。スタンフォード・オブシンスキーとそのエネルギー・コンバージョン・デバイシズ社の研究チームは、究極の燃料としての水素の将来性を長年にわたって認識してきた。その認識に基づいて、水素経済（ＵＳＳＮ０９／４４４，８１０、出願１９９９年１１月２２日）を支える社会基盤を含む水素の輸送、並びに貯蔵手段（ＵＳＳＮ０９／４３５，４９７、出願１９９９年１１月６日）を支える開発努力が続けられてきた。
【０００３】

水素は究極の燃料である一方では貯蔵と輸送に困難性が認められる。液体状態では、水素は蒸発に起因する著しい損減が起こり、加えて液体状態にするための圧縮及び冷却のため初期に多大のエネルギーの損失がある。気体状態では、経済的な貯蔵容量に達するために水素は圧縮しなければならず、このような圧縮気体の収納には、壁の厚い容器を必要としその容器自身も重くて頑丈な造りでなければならない。オブシンスキーのチームは、上で言及したように、水素貯蔵合金、比較的低い温度における高い水素の充填及び放出速度と同時に、大きな水素貯蔵容量を有する金属又は金属合金、の開発を通じてこれらの必要性に焦点を当ててきた。

【０００４】

材料の分子又は結晶構造の中に水素が貯蔵されるような大容量固体貯蔵材料の開発は、水素エネルギーを基礎とする経済組織内での、関連はしているがまた別の問題を解決する鍵であった。それは、携帯用使途、特に携帯用動力供給源としての、信頼性があり、繰返し可能な、少量の水素の貯蔵及び放出である。このような用途に対しては、水素燃焼エンジン、電気自動車を走行させる水素燃料電池、又はその他の水素を使う動力装置である動力源を動かすように車載されている貯蔵材料を、信頼性よく且つ効率よく、完全に充填したり放出したり出来ることが必要である。これらの必要性と共に、このような装置及びその収納容器が、動力輸送に伴う絶え間ない振動に耐えられることを保証するという必要性がある。オブシンスキーのチームによって以前説明されたように、一般的な固体状態水素貯蔵の手段として、また輸送用途における動力用に信頼性があり必要な際に即座に水素の貯蔵及び供給をするための手段として、金属水素化物材料が最近一般の興味の的となってきた。

【０００５】

動力用のエネルギー生産は、地球の大気へ継続的に莫大な量で増加している処理困難な「温室ガス」への寄与の割合が大きく、且つ増加している。これらの中で、呼吸器障害をおこすという別の難点があるもう一つの温室ガスの一酸化炭素と並んで、より大量に生産されている二酸化炭素は、、炭素基燃料の燃焼生成物として著しく多量に生産されるというだけの理由によっても、これらの中では特に対応困難なものである。燃料としての水素の使用は実際に炭素の酸化物を全く生産することなく、その燃焼生成物として水のみを生成する。ガソリン、液化石油ガス（ＬＰＧ）、アルコール、燃料油、又はその他の炭素をベースとした燃料を水素で置き換えることは、特に動力機器燃料の用途においては、このような地球温暖化及び毒性物質の生成と放出の大幅な低減をもたらす。

【０００６】

前に述べた‘８１０出願で言及したように、金属水素化物又はその他の貯蔵材料の信頼度の高い水素化物化・脱水素化物化サイクル、又は水素充填・放出サイクルには水素貯蔵材料の注意深い熱管理が決定的に重要である。本発明者等は、燃料を充填又は再補給する際の熱の放出を制御する手段並びに水素貯蔵材料の車載された貯蔵容器又は貯蔵床から燃料を放出又は使用する際の熱の発生または供給を制御する手段をここに提供する。これら発明者等は、発電のための走行中の使用並びに「充填ステーション」での「ガス・タンク」の燃料再補給の両方に必要とされる貯蔵床を、選択的又は均等に加熱又は冷却する手段を既に開発し、ここにそれを開示する。これは貯蔵材料の貯蔵床内部に、加熱及び冷却手段又はそれらの組合せを設計し、このような貯蔵床内の加熱又は冷却能力を遠隔領域へ伝達する手段と組合せることにより達成される。このような燃料貯蔵床によって作動される動力移動車が、その種類の如何にかかわらず滑らかな動作をするように、意図された熱管理がなされることを保証するために、大気から貯蔵容器の内部を熱的に絶縁することは同様に考慮すべき点で、以下に説明する発明の一部をなす事項である。

【０００７】

加えて、この発明の貯蔵容器は、一般的に容積と寸法には制限は全く無いため、多様で適当な寸法の容器を追加してシステムに加えることも出来る。事実上、発明者等は、乗用車、トラック、汽車、航空機、船舶を含みそれらに限定されない、如何なる用途、形状、又は寸法の動力移動車にも用いることが出来る水素燃料輸送及び貯蔵容量手段を今此処に開

発し提供する。これらの乗物を動かすのに水素燃料を適用することは、現在進行中で時により災害事件も発生している地球温暖化の実質的で有効な低減への大きな一歩となるであろう。

【０００８】

（発明の要約）

本発明は、圧力容器、圧力容器内に配置された水素貯蔵合金、及び圧力容器内に一体化されて配置された統合的熱管理装置を備えた水素貯蔵床装置を包含する。統合的熱管理装置は、熱発生手段、冷却手段、熱分配手段を含む。

【０００９】

熱発生手段は、電気発熱体及び触媒燃焼器の少なくとも一つから成り、後者がより好ましい。触媒燃焼器は、水素、ガソリン、燃料油、プロパン、ディーゼル燃料、及び天然ガスの少なくとも一つを燃焼させるよう設計されており、プロパンと水素が好ましい。冷却手段は、空気、水素、水、又は有機冷却剤を使用するよう設計された管型熱交換器を含む。空気、水素及び水が好ましい冷却剤である。熱発生手段及び冷却手段は、組み合わせて、加熱及び冷却を行なうよう設計された単一装置にすることも出来る。

【００１０】

熱分配手段は、前記熱発生手段及び前記冷却手段の両者に熱的に連結された吸熱源、及び前記吸熱源と熱的に連結され且つ水素貯蔵合金内部に分散配置された熱分配フィンを備えることも出来る。熱分配フィン及び吸熱源は、熱伝導性黒鉛、ステンレス鋼、マグネシウム及びマグネシウム合金から成る群から選ばれた材料から形成される。或いは、熱分配手段は、前記熱発生手段及び前記冷却手段の両者に熱的に連結されたヒート・パイプを吸熱源の代わりに備えてもよい。熱分配フィンはヒート・パイプと熱的に連結され、且つ水素貯蔵合金内部に分散配置されている。熱分配フィンはこの場合も、熱伝導性黒鉛、ステンレス鋼、マグネシウム及びマグネシウム合金から成る群から選ばれた材料から形成される。

【００１１】

水素貯蔵合金は、Ｔｉ－Ｚｒベースの合金及びマグネシウム・ベースの合金から成る群から選ばれる。好ましい大容量Ｍｇベースの貯蔵合金は、約９０重量％を超えるマグネシウムを含有し、少なくとも一つの変性剤元素を含有する。この少なくとも一つの変性剤元素は、少なくとも７重量％の水素を貯蔵することが出来、且つ３００℃で１．５分以内に水素の最大貯蔵容量の８０％を吸収できるマグネシウム・ベースの合金を生成する。変性剤元素は、主としてＮｉ及びＭｍ（ミッシュ・メタル）を含み、更に、Ａｌ、Ｙ及びＳｉなどの添加元素を含んでもよい。従って合金は、通常は、０．５～２．５重量％ニッケル及び約１．０～４．０重量％Ｍｍ（ＣｅとＬａとＰｒを主に含有する）を含有する。合金は、３～７重量％Ａｌ、０．１～１．５重量％Ｙ及び０．３～１．５％珪素の少なくとも一つを更に含有することが出来る。水素貯蔵合金は、粉体、ペレット、又はそれらの混合物の形態であり、後者が好ましい。

【００１２】

圧力容器は、ステンレス鋼又は繊維強化ポリマーから成る群から選ばれた少なくとも一つの材料から形成される。好ましい圧力容器は、１）水素及び前記貯蔵合金との反応性が無く、且つ装置の作動温度に耐えられる軽量材料から形成された内層；２）軽量絶縁材料から形成された中間層；及び３）貯蔵床装置の作動圧力に耐えられる、繊維強化ポリマー複合材から形成された外層；を備えた三層構造物などの多層構造物である。

【００１３】

水素貯蔵床装置は、水素貯蔵合金の水素放出領域における温度のスパイク型変化を観察することにより装置の水素充填状態を測定するために、合金の内部全体に亘って配置された、複数の熱電対を更に備えることが出来る。

【００１４】

最後に、装置は、前記貯蔵合金の水素化物化／脱水素化物化の速度を向上するために、水素ガス分配装置を備えることことが出来る。分配装置は、普通、分配多岐管及び少なくと

も一つの水素透過性ガス分配管を備えている。

【００１５】

（発明の詳細な説明）

本発明は、一体化された熱発生及び熱交換装置を伴う、固相の金属－水素化物の水素貯蔵床装置を包含している。本貯蔵装置は、水素貯蔵とそれに続き、例えば、自動車に動力を与えるような用途への使用のために水素を吸着し脱着する貯蔵合金を含む。本貯蔵床装置は、水素貯蔵合金から貯蔵された水素を放出するのに必要な熱を供給するための、少なくとも一つの一体化された熱発生装置を含む。熱発生装置は、貯蔵合金が水素で充填される時の水素化物生成熱を除去する冷却装置と更に一体化されている。システム装置は更に、加熱／冷却装置から離れた所にある装置内の各位置相互間に熱を伝達するための熱分配手段を含む。熱分配手段は、全装置に均一に熱を供給し／除去するために備えられ、それにより全装置に亘って均一な温度が保たれる。本発明の詳細は、特定の実施態様に関連して以下で説明する。

【００１６】

図１は、本発明の水素貯蔵床装置１の一実施態様の横断面図を概略的に描写したものである。システム装置１は、水素貯蔵合金３が収納される圧力容器２を含んでいる。統合的熱管理装置は、熱発生手段４及び冷却手段５を含んでいる。此処で用いられる「加熱手段」と「熱発生手段」という用語は、相互に交換できるものとして用いられており、装置内の熱発生手段を指すことが意図されている。加熱手段と冷却手段は、分布した熱分配フィン７を有する吸熱源６を備えた熱分配装置と密接な熱的接触状態にある。水素貯蔵合金３に水素を充填する際に、水素化物生成によって貯蔵合金３中に発生する熱は、熱分配フィン７に伝達され、次いで吸熱源６にそして最後に冷却手段５へ伝達される。貯蔵合金３から水素を放出する際は、熱を加熱手段４において発生させ、それが吸熱源６に伝達され、更に熱分配フィン７に、最終的には貯蔵合金３に伝達されて、其処で水素を放出するために使用される。

【００１７】

圧力容器２は、貯蔵床装置１の作動温度において水素の平衡圧に耐えられる如何なる材料乃至素材からでも作成することができる。この材料は更に、貯蔵された水素及び水素貯蔵合金３と非反応性でなければならず、システム装置の一般的な作動温度に耐えなければならない。この材料は更に、水素の拡散透過をさせてはならず、容器の使用寿命の間に水素脆性に影響されてはならない。この温度と圧力は勿論具体的な使用される貯蔵合金３に依存する。通常は、マグネシウム・ベース合金の場合は圧力は２０バールにまで及ぶことがあり、温度は４５０℃にまで達する。圧力容器２の典型的な構成材料は、ステンレス鋼などの金属を含む。圧力容器２はまた、容器を断熱性材料で作ることによって、金属など熱伝導性の材料の外側または内側を遮熱することによって、熱的に絶縁することが出来る。圧力容器２を熱的に絶縁するか否かは、圧力容器の外部からの加熱冷却を採用するか否かに依存する。もし外部から加熱及び冷却する場合は、圧力容器２を熱的に絶縁することはその目的を無効にすることになる。圧力容器２は、炭素繊維強化エポキシ材料などの繊維強化ポリマー材料からも、単独又は他の材料と組合せて（即ち、多層圧力容器）作製することが出来る。このような繊維強化ポリマー及び多層構成材料の利点は重量の軽減である。図２は、多層圧力容器２、水素出／入口１４及び加熱／冷却口１３を有する本発明による貯蔵床装置１の外観図を描写している。図２の挿入図は圧力容器２の多層構造を示す。内層１０は、水素及び貯蔵合金３と非反応性である軽量材料で形成され、装置の作動温度に耐えることが出来る。中間層１１は、貯蔵床装置から外界への熱損失を最少にするよう特別に設計された軽量絶縁材料である。最後に外層は、貯蔵床装置の作動圧力に耐える繊維強化ポリマー複合材である。

【００１８】

水素を安全且つ効率的に貯蔵し、放出する合金でさえあれば、本発明の貯蔵装置１内の水素貯蔵合金３として使用してもよい。特に有用なのは、Ｔｉ－ＺｒベースのＡＢ$_2$型水素室温貯蔵合金と大容量Ｍｇベースの貯蔵合金である。最も有用なのは、“High Storage

Capacity Alloys Enabling a Hydrogen-based Ecosystem”と題する１９９９年１１月６日オブシンスキー他による出願の、同時継続米国特許出願番号０９／４３５,４９７号（「’４９７出願」）に詳細に説明されてある大容量で高い反応速度を持つ合金である。一般に、大容量Ｍｇベースの貯蔵合金は、約９０重量％を超えるマグネシウムを含有し、少なくとも一つの変性剤を含有する。この少なくとも一つの変性剤元素により、少なくとも７重量％の水素を貯蔵することが可能で、３００℃で１．５分以内に水素の全貯蔵容量の８０％を吸収できるマグネシウム・ベース合金を作ることが出来る。変性剤元素としては、主としてＮｉ及びＭｍ（ミッシュ・メタル）が含まれ、Ａｌ、Ｙ及びＳｉなどの添加元素が含まれることもある。従ってこの合金は、通常、０．５～２．５重量％ニッケル及び約１．０～４．０重量％Ｍｍ（主としてＣｅ、Ｌａ及びＰｒを含有する）を含有する。合金は更に、３～７重量％Ａｌ、０．１～１．５重量％Ｙ及び０．３～１．５重量％珪素の一つ以上を更に含有することがある。

【００１９】

貯蔵合金３は、貯蔵装置１において粉体の形で使用することもできるし、又は“Safe, Economical Transport of Hydrogen in Pelletized Form”と題する２０００年８月８日オブシンスキー他による出願の、米国特許出願番号０９／６３４,６７８号に説明されているようにペレット状にすることも出来る。粉体材料の使用は、場合によっては、システム装置内への粉体の装入を容易にする。しかし、粉体は取り扱いが困難で且つ使用に危険が伴うので、場合によってはシステム装置１にペレット状にした貯蔵合金を装入することが便利である。加えて、粉体だけを使うと、貯蔵床装置１内に貯蔵合金３の十分高い充填密度を得ることは困難であることが多い。従って、粉体とペレット状物の混合物の形態で、貯蔵床装置１内へ貯蔵合金３を装入することも便利である。

【００２０】

上述の水素貯蔵合金３に貯蔵された水素を放出する際に、水素を合金から解放するのに熱が必要である。一般に、この熱を供給できる多くの方法がある。例えば、水素が内燃機関に供給されるような場合、熱はエンジン自身の排気から得ることが出来る。しかし、本発明は、燃料電池に水素を供給される場合のように外部からの熱がほとんど又は全く利用できない場合に使用するよう設計されている。従って、他の熱源が必要とされる。

【００２１】

熱発生手段４は、貯蔵された水素を放出するのに必要な熱を供給する。熱発生手段４は、貯蔵合金３から水素を放出するのに必要な熱を装置内で発生する手段であれば如何なるものでもよい。特に、熱発生手段は、電気的発熱体、触媒燃焼器を含む。触媒燃焼器及び触媒燃焼法はこの技術分野で周知であり、熱発生には好ましい手段である。本来、触媒燃焼器は、燃料と酸化剤がそれと接触して反応し燃焼生成物と熱を生成するような触媒の存在下で、燃料（水素又は炭化水素など）及び酸化剤（酸素又は空気など）を化合させることにより作動する。この熱は、次いで直接又は間接的に周囲環境（本発明の場合は水素貯蔵合金）に伝達される。

【００２２】

触媒燃焼器は、本発明の水素貯蔵合金３を加熱するための内部熱源を提供する。典型的な触媒燃焼器は、燃焼器の内部と金属水素化物材料又はその他の熱伝達手段との間に酸素、水素又は燃焼生成物を流通させないような非通気性の室を含む。好ましくは、室は非通気性の熱伝導性材料で形成される。触媒はこの室内に収納される。一般に、触媒は燃焼反応の活性化エネルギーを低下出来るものである。燃料は、圧縮空気又は酸素と一緒に燃焼器に入ってそれを通過する。触媒は、燃料と酸素（又は空気中の酸素）間の反応の触媒作用を行なう。触媒燃焼により発生した熱は、水素化物材料が水素を脱着する温度までに貯蔵装置内の水素貯蔵合金を加熱するのに使用される。この時点においては、燃焼器で生成された熱は二つのことを行なう：（１）金属水素化物材料の温度を維持する（即ち、材料外への熱伝達を相殺する）、及び（２）水素貯蔵合金からの水素の脱着熱を供給する。

【００２３】

水素自身は燃えたり、触媒的に燃焼することにより貯蔵された水素を放出するのに必要な

熱を供給できるけれども、これは燃料電池など他の装置に動力を与えるのに利用できる使用可能な水素を減らし、従って一定量の水素を供給するのに必要な貯蔵床の重量及び体積を増大させる。例えば、通常の燃料電池車においては、貯蔵された全水素を放出し、周囲の部品（即ち、ケーシング、熱伝達部品、など）を加熱するのに必要な熱を供給するのに、貯蔵された水素の内の幾らかが必要となる。明らかに、利用できる水素のこの損失を最少にすることが必要である。従って補助燃料が使用されることがある。補助燃料は、容易に入手でき、高価でなく、簡単に貯蔵できるものであれば如何なる燃料でもよい。このような燃料の実例は、ガソリン、燃料油、プロパン、ディーゼル燃料、天然ガスなどである。好ましい燃料はプロパンであり、プロパンを貯蔵する好ましい方法は液体の形態におけるものである。特に、典型的な水素動力燃料電池車で３００マイルを走行するのに必要な全貯蔵水素を解放するためには、僅か二ガロンのプロパンが要求されるにすぎないことが注目される。このことは、この車を超低排出ガス車にする。

【００２４】

冷却手段５は、水素貯蔵合金３を充填する際に生成する熱を除去する。即ち、貯蔵合金３に水素を充填する際に熱が放出される（即ち水素化物化熱）。充填の際の適切な作動温度を維持するためにはこの熱を除去しなければならない。通常は冷却手段５は、管又はその他の閉空間を貫流する冷却剤などの熱交換装置である。冷却剤は、空気又は水のなどの通常の冷却剤の何れかであってもよい。“A Hydrogen Cooled Hydrogen Storage Unit Having Maximized Cooling Efficiency”と題する２０００年４月２６日オブシンスキー他による出願の米国特許出願番号０９／５５８,８２７号に説明されているように、冷却剤は優れた冷却用媒体である水素であってもよい。冷却剤は、この技術分野で冷却剤として用いられる有機材料の何れかであってもよい。熱交換器を形成する材料は、勿論使用する特定の冷却剤に依存する。その材料は、冷却剤、水素、及び貯蔵合金３と非反応性でなければならず、且つ装置１の典型的な作動温度に耐えられなければならない。選択した材料は熱伝導性でなければならず、それにはステンレス鋼又はその他の熱伝導性材料を含む。

【００２５】

別の実施態様において、熱発生手段４及び冷却手段５は、一つの手段に組み合される（例えば図６を参照）ことが出来る。これら二つの手段を一つに組み合わせることにより、貯蔵床装置１の全体としての重量と体積は著しく低減される。この組合せは空気又は水素が冷剤材媒体として用いられる時に最も効果的に行なわれる。これは、装置を加熱する（放出に必要）際に、燃料と空気の両方が触媒燃焼器の中へ装入され、反応して貯蔵床装置１を加熱するからである。また冷却する（充填時に必要）際に、空気又は水素は別々に触媒燃焼器に装入され、装入されたガスは冷却剤として働いて水素化物生成熱を除去する。若しもこの代替案が用いられる場合には、冷却剤媒体への熱伝達を向上させるために、加熱手段の内面に接触している触媒の被覆率を下げることが必要な場合がある。

【００２６】

吸熱源６は、熱発生手段４及び冷却手段５と熱的に接続されている。吸熱源６は、水素の放出の際に熱を加熱手段４から熱分配フィン７へ均一に分配し、水素の充填の際に熱を熱分配薄板７から受け取り冷却手段５へ伝達する。吸熱源６と熱分配フィン７の組合せは、貯蔵床装置１全体に亘る適切な熱伝達を保証し、更に貯蔵床装置１全体ができる限り均一な温度になることを保証する。吸熱源６及び熱分配フィン７は、必要条件ではないが同じ材料で形成されるのが好ましい。材料は出来るだけ軽量であるべきだが、熱伝導性であることも必要である。材料は更に、貯蔵された水素又は水素貯蔵合金と反応性があってはならず、装置１の典型的な作動温度に耐えることが出来なければならない。

【００２７】

吸熱源６及び熱分配フィン７は、ステンレス鋼などの金属から形成されるのが好ましく、好ましい金属としてマグネシウム又は構造用マグネシウム合金もある。マグネシウムとその合金は熱伝導性、軽量、熱的且つ構造的に健全で、通常は貯蔵された水素及び貯蔵合金３と非反応性である。吸熱源６及び熱分配フィン７は、熱伝導性黒鉛から作ることも出来る。吸熱源６は熱が装置１の中へまたは外へ伝達され時に、その吸熱体又は熱保持体とし

て働くほど十分に大きい。大きな容量の吸熱体は、装置１内の熱が、システム（即ち、水素貯蔵材料および熱分配フィン７）の全体に亘ってかなり均一に分布することを保証する。吸熱源６は、熱分配フィン７の全てが水素貯蔵合金３の全体に亘って均一に配置されるように、成形されている。

【実施例】

【００２８】

貯蔵床装置１を図１の実施態様に従って作成した。システム装置１は、ステンレス鋼で形成された円筒形圧力容器２及びその内部に収納されているマグネシウム・ベースの水素貯蔵合金３からなる。　。Ｍｇ合金、略称FC-76　は、９５．６重量％Ｍｇ、１．６重量％Ｎｉ、０．８重量％Ｓｉ、２．０重量％Ｍｍの組成を有していた。統合的熱管理装置は、電気的熱発生手段４、及び空気及び水冷却剤の両方が貫流する管型熱交換冷却手段５を含む。加熱及び冷却手段は、純マグネシウムで形成されほぼ長方形の厚板状に成形されて円筒形圧力容器２内に配置された吸熱源６と密接な熱的接触をしており、厚板の長さが円筒の長さを差し渡し、厚板の幅が円筒の直径を差し渡すようになっている。熱分配フィン７は、吸熱源６に熱的に接続している。熱分配フィン７は、吸熱源６から突き出ており水素貯蔵合金３の全体に亘ってほぼ均一に分布している。熱分配フィン７は、純マグネシウムで形成されて長方形の板状に成形されている。長方形の板又は箔状熱分配フィン７は、その長さが円筒の長さを差し渡すように、円筒形圧力容器内に配置される。長方形板状熱分配フィン７の一端は吸熱源６と熱的接触をしており、他端は圧力容器２に隣接している。

【００２９】

ＦＣ－７６マグネシウム・ベースの水素貯蔵合金粉３の三分の一キログラムを、約０．６ｇ／ｃｃの充填密度（これは粉体とペレットの両者を充填することで改善できる）で貯蔵床装置１内に充填した。装置は、充填され、水素貯蔵容量は約８５グラムであった。分単位で表した時間の関数として貯蔵水素のグラム数をプロットした図３に示すように、空冷及び水冷の両方法は適切な充填をさせるのに有効であった。曲線Ａは空冷の場合の貯蔵水素量を時間の関数として示し、曲線Ｂは水冷の場合を示す。両方の冷却剤とも有効であるが、水冷のほうが明らかに早く充填させ、殆ど１０分未満で充填サイクルを完了させることがわかる。

【００３０】

図４は、貯蔵床装置から水素を放出する際の、時間の関数として温度をプロットしたものである。温度は貯蔵床全体に分布した熱電対によって測定された。曲線Ａは合金を加熱する即ち貯蔵水素を放出するのに使用された電熱器の温度（同様に熱電対で測定された）をプロットしたものである。貯蔵床装置の温度は全体に亘ってほぼ均一であることが明瞭であり、本熱管理装置が有効であることを証明している。曲線の終わり近くでの温度上昇は、水素の充填量が枯渇したときの装置の温度上昇を示している。

【００３１】

図５は、本発明の水素貯蔵床装置１の第二実施態様の横断面図を概略的に描写したものである。図１の装置同様、この実施態様の装置１は、水素貯蔵合金３を収納する圧力容器２を備えている。この装置の統合的熱管理は、七つの加熱手段と七つの冷却手段（これらは二重目的加熱冷却手段に一体化できる）を備えている。加熱及び冷却手段は、均等に分布した熱分配フィン７を有する三つの吸熱源６を備え、熱分配装置と密接に熱的接触をしている。この装置において、三つの吸熱源６は、圧力容器２全体に亘ってほぼ均等な空間を置いて配置されており、熱分配フィン７の幾つかは、他端が二つの吸熱源６と熱的に接触するように配置されている。

【００３２】

図６は、本発明の水素貯蔵床装置１の第三実施態様の横断面図を概略的に描写したものである。装置１は、水素貯蔵合金３を収納する円筒形圧力容器２を備えている。統合的熱管理装置は、円筒形圧力容器２内に配置された中空の螺旋状コイルである、複合加熱／冷却手段８を備え、中空の螺旋状コイルの中心軸は円筒形圧力容器２の中心軸と一致している。中空の螺旋状コイルの内面は、触媒燃焼器を形成するよう触媒物質で被覆する。従って

、中空の螺旋状コイルの内面は、燃料と酸化剤が通される時は加熱器として、冷却剤ガス（空気又は水素などの）が通される時は冷却器として働く。

【００３３】

中空の螺旋状コイルは、水素貯蔵合金３と密接な熱的接触をし、且つその合金の全体に亘って広範に分布しているので、吸熱源及び熱分配フィンなどの余分の熱分配部品を必要としないということに注目すべきである。しかし、熱が装置１内で均等に分布しない時には、これらの熱分配部品が必要に応じて追加されることがある。

【００３４】

図７は、本発明の水素貯蔵床装置１の第四実施態様の横断面図を概略的に描写したものである。装置１は、水素貯蔵合金３を収納した圧力容器２を備えている。圧力容器は長方形又は正方形の断面を持ち、軸方向に延伸しているか又は立方体により近い形状である。水素貯蔵合金３は、圧力容器内に層をなして配置され、それらの層間に、複合加熱／冷却手段８を備えた統合的熱管理装置が配置される。複合加熱／冷却手段８は、水素貯蔵合金３の間に配置された中空の板である。中空板の内面は、触媒燃焼器を形成するよう触媒材料で被覆されている。従って、中空板の内面は、燃料と酸化剤が通される時は加熱器として、冷却剤ガス（空気又は水素などの）が通される時は冷却器として働く。中空板は、水素貯蔵合金３と密接な熱的接触をし、且つその全体に亘って広範に分布しているので、吸熱源及び熱分配フィンなどの追加の熱分配部品を必要としないということに注目すべきである。しかし、熱が装置１内で均等に分布しない時には、これらの熱分配部品が必要に応じて追加されることが出来る。

【００３５】

図８ａは、本発明の水素貯蔵床装置１の第五実施態様の縦断面図を概略的に描写したものである。装置１は、水素貯蔵合金３を収納した円筒形の圧力容器２を備えている。統合的熱管理装置は、円筒形圧力容器２内に配置された中空円板である、少なくとも一つの複合加熱／冷却手段８を備え、中空円板の中心軸は円筒形圧力容器２の中心軸に一致している。中空円板の内面は、触媒燃焼器を形成するよう触媒材料で被覆されている。従って、中空円板の内面は、燃料と酸化剤が通される時は加熱器として、冷却剤ガス（空気又は水素などの）が通される時は冷却器として働く。複合加熱／冷却手段８は、ヒート・パイプ９及び分布した熱分配フィン７を備えた熱分配装置と密接な熱的接触をしている。ヒート・パイプ９の一端は、複合加熱／冷却手段中空円板８の円板面と熱的に接触している。ヒート・パイプは、円筒形圧力容器２の長手方向に沿って、複合加熱／冷却手段８から円筒形圧力容器２の端部へと両方向に延伸している。熱分配フィン７は、複合加熱／冷却手段８と円筒形圧力容器２の端部との間の円筒形圧力容器２内に均等に配置された円筒形円板である。熱分配フィン７の中心軸は円筒形圧力容器２の中心軸に一致している。熱分配フィン７は、ヒート・パイプ９と熱的に接触しており、円筒形圧力容器２の内壁へと軸方向に延伸している。

【００３６】

図８ｂは、図８ａの水素貯蔵床装置１の第五実施態様の横断面図を概略的に描写したものである。図は、円筒形圧力容器２と水素貯蔵合金３のシステム装置１内での位置を示す。ヒート・パイプ９の装置１内での分布の仕方、及びヒート・パイプ９が円筒形圧力容器２の長手方向に沿ってどのように延伸しているかが特に示されている。

【００３７】

ヒート・パイプは、蒸発と凝縮を利用して、高温領域又は熱入力領域から低温領域又は熱出力領域へ、温度低下を最少にして熱を伝達する装置である。ある型のヒート・パイプは、蒸発性液体で飽和された灯心材料の層を内部に含んでいる閉じた容器からなり、熱入力領域から熱出力領域へと延伸している。容器の熱入力領域へ加えられた熱は、そこに供給されている液体を蒸発させる。蒸気は、容器の熱出力領域へ移動し、其処で凝縮する。凝縮した液体は、灯心材料の毛細管作用により熱入力領域へ戻される。本発明の特定の実施態様において説明したヒート・パイプは管状であるが、最近のヒート・パイプ技術ではほぼどのような中空形状でもヒート・パイプ形成に使用できるので、他の形状も可能であり

且つ有益なこともあるということを、注目すべきである。

【００３８】

図９ａは、本発明の水素貯蔵床装置１の第六実施態様の縦断面図を概略的に描写したものである。システム装置１は、水素貯蔵合金３を収納した円筒形の圧力容器２を備えている。統合的熱管理装置は少なくとも一つの複合加熱／冷却手段８を備えており、該手段は円筒形圧力容器２内に配置され、中空長方形板の長さが円筒の長さを差し渡し、中空長方形板の幅が円筒の直径を差し渡すように配置された中空長方形板である。加熱／冷却手段８は、ヒート・パイプ９及び分布した熱分配フィン７を備えた熱分配装置と密接な熱的接触をしている。ヒート・パイプ９の一端は、複合加熱／冷却手段中空板８の大きな長方形の面と、熱的に接触している。加熱／冷却手段８と熱的に接触しているヒート・パイプは、ほぼ垂直方向に外側へ、複合加熱／冷却手段中空板８の大きな長方形面から、円筒形圧力容器２の壁へと延伸している。熱分配フィン７は、長方形の板又は箔で、その長さが円筒の長さを差し渡すように、円筒形圧力容器２内に配置されている。長方形の板又は箔は、加熱／冷却手段中空板８にほぼ平行に円筒形圧力容器２内に配置されており、長方形の板又は箔の長さが円筒の長さを差し渡し、その平板の幅が円筒内壁の一点から円筒内壁のもう一つの点へ差し渡している。熱分配フィン７は、ヒート・パイプと熱的に接触している。

【００３９】

図９ｂは、図９ａの水素貯蔵床装置の第六実施態様の横断面図を概略的に描写したものである。図は、円筒形圧力容器２と水素貯蔵合金３の装置１内での位置を示す。特に示されているのは、ヒート・パイプ９の装置１内での分布の仕方、及びヒート・パイプが円筒形圧力容器の直径幅方向に沿ってどのように延伸しているか、並びに熱分配フィン７の配置である。

【００４０】

本発明の複数の貯蔵床装置は一つに束ねてより大きな容器内に設置できるということに注目すべきである。この容器は絶縁することが出来、貯蔵床装置に外部から加熱冷却を提供することが出来る。容器は更に圧力に耐える容器であることも出来る。加えて、装置の異なる部分全部にわたって温度をモニターするために、熱電対が貯蔵床装置内に配置され、こうして異なった場所での温度のスパイクを測定することにより、残存燃料の体積を決定することが出来る。

【００４１】

最後に、本発明の水素貯蔵床装置１は、貯蔵合金の水素化物化／脱水素化物化速度を向上するために水素ガス分配装置を備えることができる。分配装置は、通常は分配多岐管と水素吸蔵合金全体に亘って分布した少なくとも一つの水素透過性ガス分配管とを備えている。

【００４２】

本発明を好ましい実施態様及び方法との関連において説明したが、発明をここに説明した実施態様及び方法に限定することは意図していないことが理解されるべきである。反対に、添付された特許請求の範囲によって規定されるような、発明の精神と範囲内に包含されるであろう全ての代替物、修正物及び等価物を含むことを意図している。

【図面の簡単な説明】

【００４３】

【図１】本発明の水素貯蔵床装置の一つの実施態様に関する横断面図を概略的に描写したものである。

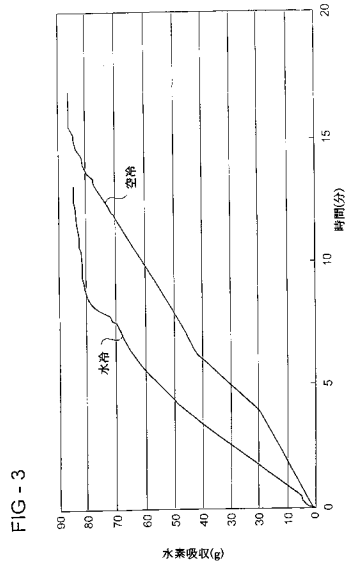
【図２】多層圧力容器を有する本発明による貯蔵床装置１の外観図を描写している。

【図３】本発明による貯蔵床装置１の空冷及び水冷の両方に対して、分単位の時間の関数として貯蔵水素のグラム数をプロットしたものである。

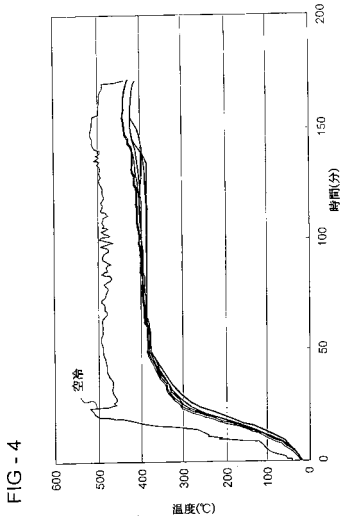
【図４】本発明による貯蔵床装置１から水素を放出する際の、時間の関数として温度をプロットしたもので、貯蔵床全体に分布した熱電対によって得られた温度は、熱管理装置が効果的であることを示している。

【図５】図１の装置に似ているがそれより大きな、本発明の水素貯蔵床装置の第二実施態様に関する横断面図を概略的に描写したものである。
【図６】複合加熱／冷却手段を備えた、本発明の水素貯蔵床装置の第三実施態様に関する横断面図を概略的に描写したものである。
【図７】水素貯蔵合金の層間に、積層された平板状複合加熱／冷却手段を備えた、本発明の水素貯蔵床装置の第四実施態様に関する横断面図を概略的に描写したものである。
【図８ａ】熱分配手段において吸熱源の代わりにヒート・パイプを備えた、本発明の水素貯蔵床装置の第五実施態様に関する縦断面図を概略的に描写したものである。
【図８ｂ】図５ａの水素貯蔵床装置の第五実施態様に関する横断面図を概略的に描写したものである。
【図９ａ】異なった形体のヒート・パイプを備えた、本発明の水素貯蔵床装置の第六実施態様に関する縦断面図を概略的に描写したものである。
【図９ｂ】図６ａの水素貯蔵床装置の第六実施態様に関する横断面図を概略的に描写したものである。

【図３】



【図４】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
18 July 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/056396 A2

(51) International Patent Classification⁷: H01M

(21) International Application Number: PCT/US01/48099

(22) International Filing Date:
14 December 2001 (14.12.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/742,827 20 December 2000 (20.12.2000) US

(71) Applicant: ENERGY CONVERSION DEVICES, INC. [US/US]; 2956 Waterview Drive, Rochester Hills, MI 48309 (US).

(72) Inventors: OVSHINSKY, Stanford, R.; 2700 Squirrel Road, Bloomfield Hills, MI 48304 (US). YOUNG, Rosa, T.; 4136 Golf Ridge Drive East, Bloomfield Hills, MI 48302 (US). LI, Yang; 1789 Carr St., Troy, MI 48098 (US). MYASNIKOV, Vitaliy; 1475 Webster Street, Birmingham, MI 48009 (US). SOBOLEV, Valeriy; 29821 Rambling Road, Southfield, MI 48076 (US).

(74) Agents: SCHUMAKER, David, W. et al.; Energy Conversion Devices, Inc., 2956 Waterview Drive, Rochester Hills, Michigan 48309 (US).

(81) Designated States (national): AU, BR, CA, CN, IN, JP, KR, MX, NO, RU, SG, UA.

(84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Published:
without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/056396 A2

(54) Title: HYDROGEN STORAGE BED SYSTEM INCLUDING AN INTEGRATED THERMAL MANAGEMENT SYSTEM

(57) Abstract: A hydrogen storage bed system which includes a pressure container, a hydrogen storage alloy disposed within the pressure container, and an integrated thermal management system integrally disposed within the pressure container. The integrated thermal management system includes heat generation means, cooling means, the heat distribution means.

HYDROGEN STORAGE BED SYSTEM INCLUDING AN INTEGRATED THERMAL MANAGEMENT SYSTEM

FIELD OF THE INVENTION

The instant invention solves the vexatious thermal management problems that have, to date, plagued hydrogen storage bed systems. The revolutionary design includes an integrated thermal management system which evenly and efficiently heats and cools hydrogen storage alloys that are able, for the first time to realistically use the most ubiquitous, ultimate source of fuel for the next millennium and beyond, hydrogen. More particularly, there is described the integration of heat generators, such as catalytic combustors, cooling devices, such as heat exchangers, and a heat distribution system, such as thermal bus bars or heat pipes in combination with heat distribution fins.

BACKGROUND OF THE INVENTION

Hydrogen, as a fuel, has enormous energy capacity and, when oxidized or burned, produces only water as a product of that combustion. The facts of its ease of burning, its effectively pollution-free burning, combined with the relative ease of modification of existing power sources, including the internal combustion engine makes hydrogen an ideal source of energy for energy-hungry economies. Stanford Ovshinsky and his research teams with Energy Conversion Devices have long recognized the potential value of hydrogen as the ultimate fuel. In light of that recognition, development efforts have continued in support of means for storage (USSN 09/435,497 filed November 6, 1999) and transportation of hydrogen including an infrastructure in support of a hydrogen economy (USSN 09/444,810 filed November 22, 1999).

While hydrogen is the ultimate fuel, its storage and transportation presents difficulties. In the liquid state, hydrogen is subject to severe losses due to vaporization; additionally there is an initial high energy cost in compression and refrigeration to attain its liquid state. In the gaseous state, to approach economic storage capacities, hydrogen must be compressed, containment of

such compressed gas requires heavy-walled containers which themselves must be heavy and of sturdy build. The Ovshinsky teams have addressed these needs, as noted above, through development of hydrogen storage alloys; metals and metallic alloys having high storage capacity for hydrogen as well as high rates of hydrogen charging and discharging at comparatively low temperatures.

The development of such high-capacity solid storage material in which the hydrogen is stored within the molecular or crystalline structure of the material has been key to solution of a related yet still different concern within a hydrogen-energy based economy. That is the dependable, repeatable storage and release of hydrogen in small quantities for portable uses, especially for portable motive power needs. For such applications, it is necessary to be able to reliably and efficiently fully charge the storage material and discharge the same which is on-board to run the motive power source which may be a hydrogen combustion engine, hydrogen fuel-cell running an electric motor, or other hydrogen-consuming motive system. Coupled with these needs is a need to assure that such a system and its container is able to withstand the constant vibration associated with motive transportation. As previously described by the Ovshinsky teams, metal hydride materials have recently become a focus of general interest as a means of solid-state hydrogen storage generally and for reliable on-demand or as-needed storage and dispensing of hydrogen for motive power in transportation applications.

Energy production for motive power is a large and growing fraction of the contribution of troublesome "greenhouse gases" being constantly added in huge volumes to the Earth's atmosphere. Of these, carbon dioxide, being produced in greater volumes, is particularly onerous of these simply because it is produced in extremely large volumes as a product of combustion of carbon-based fuels, as well as carbon monoxide, another of the greenhouse gases carrying additional burdens of toxicity during respiration. Use of hydrogen as a fuel simply eliminates the production of the oxides of carbon and produces only water as a product of its combustion. Replacement of gasoline, liquefied petroleum gases (LPG's), alcohols, fuel oils, or other carbon-based fuels with

hydrogen, particularly in motive fuel applications, will provide tremendous reduction in the production and release of such global-warming and toxic materials.

As noted in the previously mentioned '810 application, careful thermal management of the hydrogen storage material is critical to the reliable cycling of hydriding and dehydriding, or charging and discharging of metal hydrides or other storage materials. The inventors now provide here means for controlling the release of heat during charging or refueling as well as generating and controlling the application of heat during discharge or use of the fuel from the on-board storage container or bed of hydrogen storage material. These inventors have developed and now disclose means for selectively or evenly heating or cooling the storage bed as needed for both use in transit for power generation and refueling of the "gas tank" at the "filling station". This is accomplished by design of heating and cooling means, or combinations thereof with in the bed of storage material coupled with means for conveying heat or cooling capacity to distant areas in such a storage bed. Also of consideration, and part of the below-described invention is thermal insulation of the inside of the storage container from the atmosphere to assure that the thermal management is conducted as intended for smooth operation of whatever motive vehicle is being operated from such a fuel-storage bed.

Additionally, the storage containers of this invention may be sized in generally infinite volumes and dimensions, they may also be combined into systems by addition of multiple usefully-sized containers. Effectively, the inventors here have developed and now provide hydrogen fuel carrying and storage capacity for motive vehicles of any use, shape, or size including, but not limited to cars, trucks, trains, aircraft and watercraft. Application of hydrogen fuel to move these vehicles will be a large step toward serious and useful reduction of the currently, and sometimes catastrophically, occurring global warming.

SUMMARY OF THE INVENTION

The instant invention comprises a hydrogen storage bed system which includes a pressure container, a hydrogen storage alloy disposed within the pressure container, and an integrated thermal management system integrally disposed within the pressure container. The integrated thermal management system includes heat generation means, cooling means, and heat distribution means.

The heat generation means one or more of electrical heating elements and catalytic combustors, with the latter preferred. The catalytic combustors are designed to combust one or more of hydrogen, gasoline, fuel oil, propane, diesel fuel, or natural gas, with propane and hydrogen preferred. The cooling means comprises a tube-type heat exchanger designed to utilize air, hydrogen, water or organic coolants. Air, hydrogen and water are the preferred coolants. The heat generation means and the cooling means can be combined into a single unit designed heat and cool.

The heat distribution means can include heat sinks thermally coupled to both said heat generation means and said cooling means and heat distribution fins thermally coupled to said heat sinks and dispersed within the hydrogen storage alloy. The heat distribution fins and heat sinks are formed from a material selected from the group consisting of thermally conductive graphite, stainless steel, magnesium and magnesium alloys. Alternatively, the heat distribution means can include heat pipes thermally coupled to both said heat generation means and said cooling means instead of heat sinks. The heat distribution fins thermally coupled to the heat pipes and dispersed within the hydrogen storage alloy. Once again, the heat distribution fins are formed from a material selected from the group consisting of thermally conductive graphite, stainless steel, magnesium and magnesium alloys.

The hydrogen storage alloy is selected from the group consisting of T-Zr based alloys and Mg based alloys. The preferred high capacity Mg-based storage alloys contain greater than about 90 weight % magnesium, and contain at least one modifier element. The at least one modifier element creates a

magnesium based alloy which is capable of storing at least 7 weight % hydrogen and is capable of absorbing 80% of the full storage capacity of hydrogen in under 1.5 minutes at 300 °C. The modifier elements mainly include Ni and Mm (misch metal) and can also include additional elements such as Al, Y and Si. Thus the alloys will typically contain 0.5-2.5 weight % nickel and about 1.0-4.0 weight % Mm (predominantly contains Ce and La and Pr). The alloy may also contain one or more of 3-7 weight % Al, 0.1-1.5 weight % Y and 0.3-1.5 weight % silicon. The hydrogen storage alloy is in the form of powder, pellets or a mixture thereof, with the latter preferred.

The pressure container is formed from one or more materials selected from the group consisting of stainless steel or fiber reinforced polymers. The preferred pressure container is a multilayer structure, such as a three layered structure which includes 1) an inner layer formed form a lightweight material which is non-reactive with hydrogen and said storage alloy, and can withstand the operating temperature of the system, 2) a middle layer formed from a lightweight insulating material; and 3)an outer layer formed from a fiber reinforced polymer composite material which contains the operating pressure of the bed system.

The hydrogen storage bed system may also include thermocouples disposed throughout the interior of the hydrogen storage alloy to determine the state of charge of the system by observing temperature spikes in discharged areas of the alloy.

Finally, the system may include a hydrogen gas distribution system to enhance the speed of hydriding/dehydriding of the storage alloy. The distribution system typically includes a distribution manifold and one or more hydrogen permeable gas distribution tubes.

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

Figure 1 is a schematic depiction of a transverse-cross-sectional view of one embodiment of a hydrogen storage bed system of the instant invention;

Figure 2 depicts an external view of a storage bed system 1 according to the instant invention having a multilayered pressure container;

Figure 3 is a plot of grams of stored hydrogen versus time in minutes for both air and water cooling of a storage bed system 1 according to the instant;

Figure 4 is plot of temperature versus time during discharge of hydrogen from a storage bed system 1 according to the instant, the temperatures, which were taken by thermocouples distributed throughout the storage bed, indicates that the heat management system is effective;

Figure 5 is a schematic depiction of a transverse-cross-sectional view of a second embodiment of a hydrogen storage bed system of the instant invention, similar to, but larger than, the system of Figure 1;

Figure 6 is a schematic depiction of a transverse-cross-sectional view of a third embodiment of a hydrogen storage bed system of the instant invention including a combined heating/cooling means;

Figure 7 is a schematic depiction of a transverse-cross-sectional view of a fourth embodiment of a hydrogen storage bed system of the instant invention including planar combined heating/cooling means layered between layers of hydrogen storage alloy;

Figure 8a is a schematic depiction of a lengthwise-cross-sectional view of a fifth embodiment of a hydrogen storage bed system of the instant invention, including heat pipes instead of heat sinks in the heat distribution means;

Figure 8b is a schematic depiction of a transverse-cross-sectional view of the fifth embodiment of a hydrogen storage bed system of Figure 5a;

Figure 9a is a schematic depiction of a lengthwise-cross-sectional view of a sixth embodiment of a hydrogen storage bed system of the instant invention, including a different configuration of heat pipes; and

Figure 9b is a schematic depiction of a transverse-cross-sectional view of the sixth embodiment of a hydrogen storage bed system of Figure 6a.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The instant invention includes solid-state, metal-hydride, hydrogen storage bed systems with integrated heat generation and heat exchange. The instant storage system includes storage alloys that adsorb and desorb hydrogen for storage and subsequent use in applications such as, for example, to power an automobile. The instant storage bed systems include one or more integral heat generation devices to provide the required heat to release the stored hydrogen from the hydrogen storage alloy. The heat generation device is also integrated with the cooling system which removes the heat of hydride formation when the storage alloy is being charged with hydrogen. The system also includes heat distribution means to transfer heat between locations within the system which are remote from the heating/cooling devices. The heat distribution means are provided to evenly supply/remove heat from the system, thus maintaining a uniform temperature throughout the entire system. Details of the instant invention will be discussed herein below with respect to specific embodiments.

Figure 1 is a schematic depiction of a transverse-cross-sectional view of one embodiment of a hydrogen storage bed system 1 of the instant invention. The system 1, includes a pressure container 2 within which is contained a hydrogen storage alloy 3. The integrated thermal management system includes heat generation means 4 and cooling means 5. As used herein, the terms "heating means" and "heat generation means" are used interchangeably and are meant to designate in-situ heat generation means. The heating and cooling means are in intimate thermal contact with a heat distribution system which includes a heat sink 6 with distributed heat distribution fins 7. During charging of hydrogen into the hydrogen storage alloy 3, heat generated by hydride formation in the storage alloy 3 is transferred to the distribution fins 7, which is then transferred to the heat sink 6, and ultimately to the cooling means 5. During discharge of hydrogen from storage alloy 3, heat is generated in the heat means 4, transferred to the heat sink 6, further transferred to the distribution fins 7 and finally to the storage alloy 3, where it is used to release the hydrogen.

The pressure container 2 can be formed from any material or materials that contains the equilibrium pressure of hydrogen at the operating temperatures of the storage bed system 1. The materials must also be non-reactive with the stored hydrogen and the hydrogen storage alloy 3 and must withstand the typical operating temperature of the system. The materials must also not allow for hydrogen diffusion therethrough and not be subject to hydrogen embrittlement over the lifetime of the cotainer. The temperatures and pressures will of course depend on the particular storage alloy 3 that is used. Typically for a magnesium based alloy, the pressures can range up to 20 bar, and temperatures will range up to 450 °C. Typical construction materials for the pressure container 2 can include metals such as stainless steels. The pressure container 2 can also be made thermally insulative by constructing the container out of insulative materials or by insulating the exterior or interior of a thermally conductive material such as a metal. Whether or not the pressure container 2 is insulated will depend on whether or not external heating and cooling through the pressure container are employed. If there is external heating and cooling, then insulating the pressure container 2 would defeat the purpose thereof. The pressure container 2 can also be made of fiber reinforced polymeric materials such as carbon fiber reinforced epoxy materials, etc., alone or in conjunction with other materials (i.e. a multilayer pressure container). The advantage of such fiber reinforced polymer and multilayer construction materials is savings in weight. Figure 2 depicts an external view of a storage bed system 1 according to the instant invention having a multilayered pressure container 2, hydrogen input/output port 14 and heating/cooling ports 13. The inset of Figure 2 shows the multilayer structure of the pressure container 2. The inner layer 10 is formed form a lightweight material which is non-reactive with hydrogen and the storage alloy 3, and can withstand the operating temperature of the system. The middle layer 11 is a lightweight insulating material designed specifically to minimize heat loss from the bed system to the environment. Finally, the outer layer is a fiber reinforced polymer composite that contains the operating pressure of the bed system.

Any alloy which safely and efficiently stores and releases hydrogen may be used as the hydrogen storage alloy 3 in the storage system 1 of the instant invention. Specifically useful are alloys such as Ti-Zr based AB_2, room temperature hydrogen storage alloys and high capacity Mg-based storage alloys. Most useful are the high capacity, high kinetics storage alloys fully described in copending U.S. Patent Application Serial No. 09/435,497, entitled "High Storage Capacity Alloys Enabling a Hydrogen-based Ecosystem", filed on November 6, 1999 for Ovshinsky et al. ("the '497 application"). In general the high capacity Mg-based storage alloys contain greater than about 90 weight % magnesium, and contain at least one modifier element. The at least one modifier element creates a magnesium based alloy which is capable of storing at least 7 weight % hydrogen and is capable of absorbing 80% of the full storage capacity of hydrogen in under 1.5 minutes at 300 °C. The modifier elements mainly include Ni and Mm (misch metal) and can also include additional elements such as Al, Y and Si. Thus the alloys will typically contain 0.5-2.5 weight % nickel and about 1.0-4.0 weight % Mm (predominantly contains Ce and La and Pr). The alloy may also contain one or more of 3-7 weight % Al, 0.1-1.5 weight % Y and 0.3-1.5 weight % silicon.

The storage alloy 3 can be used in the storage system 1 in the form of a powder or can be pelletized as described in U.S. Application Serial No. 09/634,678, entitled "Safe, Economical Transport of Hydrogen in Pelletized Form", filed August 8, 2000 for Ovshinsky et al. While the use of powdered materials may in some cases facilitate loading of the powder into the system. However, powder can be difficult to handle and hazardous to use, thus in some instances loading the system 1 with pelletized storage alloy will be advantageous. Additionally, it is often difficult to get a high enough packing density of storage alloy 3 in the storage bed system 1 when using only powder. Thus, it may be useful to load the storage alloy 3 into the storage bed system 1 in the form of a mixture of powder and pellets.

During discharge of the hydrogen stored in these aforementioned hydrogen storage alloys 3, heat is required to release the hydrogen from the

alloys. Generally, there are a number of ways in which this heat can be provided. For example, when hydrogen is to be supplied to an internal combustion engine, the heat can come from the exhaust of the engine itself. However, the instant invention is designed to be used when little or no external heat is available, such as when the hydrogen is to be supplied to a fuel cell. Thus, another source of heat is needed.

The heat generation means 4 provides the heat needed to release the stored hydrogen. The heat generation means 4 can be any means to generate, in-situ, the heat needed to discharge hydrogen from the storage alloy 3. Specifically, the heat generation means may include electrical heating elements, catalytic combustors. Catalytic combustors and the catalytic combustion process is well known in the art and are the preferred means for heat generation. Catalytic combustors essentially work by chemically combining a fuel (such as hydrogen or a hydrocarbon) and an oxidizer (such as oxygen or air) in the presence of a catalyst upon which the fuel and the oxidizer are reacted to form combustion products, and heat. This heat is then transferred, directly or indirectly, the surroundings (the hydrogen storage alloy in the case of the instant invention).

The catalytic combustor provides an internal heat source for heating the hydrogen storage alloy 3 of the instant invention. A typical catalytic combustor comprises a nonporous chamber which does not permit the flow of either oxygen, hydrogen or combustion products between the interior of the combustor and the metal-hydride material or other heat transfer means. Preferably, the chamber is formed from a nonporous, thermally conductive material. Housed within the chamber is a catalyst. Generally, the catalyst is one which can lower the activation energy of combustion reaction. Fuel passes into and though the combustor along with compressed air or oxygen. The catalyst catalyzes the reaction between the fuel and the oxygen (or oxygen in air). The heat generated from catalytic combustion is used to heat the hydrogen storage alloy in the storage system up to a temperature at which the hydride material desorbs hydrogen. At this point, the heat produced by the combustor does two things:

(1) it maintains the temperature of the metal-hydride storage material (i.e., compensates for heat transfer out of the material), and (2) provides the heat of desorption of hydrogen from the hydrogen storage alloy.

While hydrogen itself can be burned or catalytically combusted to provide the necessary heat to release the stored hydrogen, this reduces the useable hydrogen available to power other devices, such as a fuel cell, thus increasing the weight and volume of the storage bed required to supply a fixed mass of hydrogen. For instance, in a typical fuel cell vehicle, some of the stored hydrogen may be needed to provide the heat necessary to release all of the stored hydrogen and heat up the surrounding components (i.e. casings, heat transfer components, etc.). Obviously it is necessary to minimize this loss of available hydrogen. Thus a secondary fuel may be used. The secondary fuel may be any fuel which is readily available, inexpensive and easily stored. Examples of such a fuel are gasoline, fuel oil, propane, diesel fuel, natural gas, etc. The preferred fuel is propane, and the preferred method of storing the propane is in liquid form. Specifically, it is noted that merely two gallons of propane would be needed to release all the stored hydrogen required to travel 300 miles with a typical hydrogen powered fuel cell vehicle. This makes the vehicle a very low emission vehicle.

The cooling means 5, remove the heat produced during charging of the hydrogen storage alloy 3. That is, during charging of hydrogen to the storage alloy 3, heat is released (i.e. heat of hydriding). To maintain the proper operating temperature during charging, this heat must be removed. The cooling means 5 are typically heat exchanger devices such as a coolant flowing through a tube or other enclosed space. The coolant may be any conventional coolant such as air or water. The coolant may also be hydrogen, which, as described in U.S. Application Serial No. 09/558,827, entitled "A Hydrogen Cooled Hydrogen Storage Unit Having Maximized Cooling Efficiency", filed April 26, 2000 for Ovshinsky et al., makes an excellent cooling medium. The coolant may also be any of the organic materials used in the art as a coolant. The materials for forming the exchanger will, or course, depend upon the specific coolant used.

The materials must be non-reactive with the coolant, hydrogen, and the storage alloy 3 and must be able to withstand the typical operating temperatures of the system 1. Specific materials will be thermally conductive and may include metals such as stainless steel or other thermally conductive materials.

In an alternative embodiment, the heat generation means 4 and the cooling means 5 may be combined into one means (see for example Figure 6). By combining these two means into one, the overall weight and volume of the storage bed system 1 is significantly reduced. This combination can most advantageously occur when air or hydrogen is used as the coolant medium. This is because during heating of the system (required for discharging), both a fuel and air are inserted into the catalytic combustors and react to heat the storage bed system 1. Alternatively, during cooling (required when charging), air or hydrogen is individually inserted into the catalytic combustor and the inserted gas acts as a coolant, removing the heat of hydride formation. If this alternative is used, it may be necessary to reduce the coverage of catalyst on the interior of the heating means to enhance heat transfer to the coolant medium.

The heat sink 6 is thermally connected to the heat generation means 4 and the cooling means 5. The heat sink 6 evenly distributes heat from the heating means 4 to the heat distribution fins 7 during discharge of hydrogen, and accepts heat from the heat distribution fins 7 transferring it to the cooling means 5 during charging of hydrogen. The combination of heat sink 6 and heat distribution fins 7 ensures proper heat transfer throughout the entire storage bet system 1, and also insures that the entire storage bed system 1 is at as uniform a temperature as possible. The heat sink 6 and the heat distribution fins 7 are preferably, but not necessarily, formed from the same material. The material should be as light weight as possible but needs to be thermally conductive. The material must also not be reactive with the stored hydrogen or the hydrogen storage alloy and able to withstand the typical operating temperatures of the system 1.

The heat sink 6 and the heat distribution fins 7 can preferably be formed from a metal such as stainless steel, with the preferred metal being magnesium or a structural magnesium alloy. Magnesium and alloys thereof are thermally conductive, light weight, thermally and structurally sound and generally non-reactive with the stored hydrogen and the storage alloy 3. The heat sink 6 and the heat distribution fins may also me made from thermally conductive graphite. The heat sink 6 is large enough to act as a heat reservoir or thermal mass for heat as it is transferred into or out of the system 1. The large reservoir insures that the heat within the system 1 is fairly uniformly distributed throughout the bulk of the system (i.e. the hydrogen storage materials and the heat distribution fins 7). The heat sink 6 is shaped such that all of the heat distribution fins 7 can be evenly disposed throughout the entire mass of the hydrogen storage alloy 3.

EXAMPLE

A bed system 1 was produced according to the embodiment of Figure 1. The system 1 consists of a cylindrical pressure container 2, formed from stainless steel, within which is contained a magnesium based hydrogen storage alloy 3. The Mg alloy, designated FC-76, had a composition: 95.6 wt.% Mg, 1.6 wt.% Ni, 0.8 wt.% Si and 2.0 wt% Mm. The integrated thermal management system includes electrical heat generation means 4 and tube-type heat exchange cooling means 5 through which both air and water coolants were passed. The heating and cooling means are in intimate thermal contact with the heat sink 6 which is formed from pure magnesium and is shaped generally as a rectangular slab which is positioned within the cylindrical pressure container 2 such that the length of the slab traverses the length of the cylinder and the width of the slab traverses a diameter of the cylinder. Heat distribution fins 7 are thermally attached to the heat sink 6. The heat distribution fins 7 project out from the heat sink 6 and are fairly evenly distributed throughout the mass of hydrogen storage alloy 3. The heat distribution fins 7 are formed from formed from pure magnesium and are shaped as rectangular plates. The rectangular plates or foil heat distribution fins 7 are disposed within the cylindrical pressure container 2 such that the length thereof traverses the length of the cylinder. One

edge of the rectangular plate heat distribution fins 7 is in thermal contact with the heat sink 6 and the opposing edge is adjacent to the pressure container 2.

One and a third kilograms of the FC-76 magnesium based hydrogen storage alloy powder 3 was packed into the bed system 1 at a packing density of about 0.6 g/cc (this could be enhance by packing both powder and pellets). The system was charged and had a storage capacity of about 85 grams of hydrogen. As shown in Figure 3, which is a plot of grams of stored hydrogen versus time in minutes, both air and water cooling were effective to allow for proper charging. Curve A shows the stored hydrogen versus time for air cooling and curve B is for water cooling. As can be seen, both coolants are effective, but the water cooling clearly allows for faster charging, essentially completing a charging cycle in less than 10 minutes.

Figure 4 is plot of temperature versus time during discharge of hydrogen from the storage bed. The temperatures were taken by thermocouples distributed throughout the storage bed. Curve A plots the temperature (also measured by thermocouple) of the electric heater used to heat the alloy and thus discharge the stored hydrogen. As can clearly be seen, the temperature of the storage bed system is fairly uniform throughout, thus demonstrating that the instant thermal management system is effective. The temperature increase near the end of the curves indicated a rise in the temperature of the system as the charge of hydrogen is depleted.

Figure 5 is a schematic depiction of a transverse-cross-sectional view of a second embodiment of a hydrogen storage bed system 1 of the instant invention. Similar to the system of Figure 1, the system 1 of this embodiment includes a pressure container 2 within which is contained a hydrogen storage alloy 3. The integrated thermal management of this system includes seven heating means 4 and seven cooling means 5 (which can be integrated into dual purpose heating and cooling means). The heating and cooling means are in intimate thermal contact with a heat distribution system which includes a three heat sinks 6 with evenly distributed heat distribution fins 7. In this system, the three heat sinks 6 are fairly evenly spaced throughout the pressure container 2

and some of the heat distribution fins 7 are disposed such that opposing edges are in thermal contact with two heat sinks 6.

Figure 6 is a schematic depiction of a transverse-cross-sectional view of a third embodiment of a hydrogen storage bed system 1 of the instant invention. The system 1, includes a cylindrical pressure container 2 within which is contained a hydrogen storage alloy 3. The integrated thermal management system includes a combined heating/cooling means 8, which is a hollow coiled spiral disposed within the cylindrical pressure container 2, wherein the central axis of the hollow coiled spiral is coincidental with the central axis of the cylindrical pressure container 2. The interior of the hollow coiled spiral is coated with a catalytic material to form a catalytic combustor. Thus, the interior of the hollow coiled spiral acts as a heater when fuel and an oxidizer are passed therethrough, and as a cooler when a coolant gas (such as air or hydrogen) is passed therethough.

It should be noted that since the hollow coiled spiral is in intimate thermal contact with and highly distributed throughout the hydrogen storage alloy 3, additional heat distributions components, such as heat sinks and thermal distribution fins, are not necessary. However, if it is found that heat is not evenly distributed within the system1, these heat distributions components may be added as necessary.

Figure 7 is a schematic depiction of a cross-sectional view of a fourth embodiment of a hydrogen storage bed system 1 of the instant invention. The system 1, includes a pressure container 2 within which is contained a hydrogen storage alloy 3. The pressure container has a rectangular or square cross-section and may have an elongated axis or be more cubelike. The hydrogen storage alloy 3 is disposed in the pressure container in layers between which is disposed the integrated thermal management system includes combined heating/cooling means 8. The combined heating/cooling means 8 are hollow plates disposed between the layers of hydrogen storage alloy 3. The interior of the hollow plate is coated with a catalytic material to form a catalytic combustor. Thus, the interior of the hollow plate acts as a heater when fuel and an oxidizer

are passed therethrough, and as a cooler when a coolant gas (such as air or hydrogen) is passed therethough. It should be noted that since the hollow plates are in intimate thermal contact with and are highly distributed throughout the hydrogen storage alloy 3, additional heat distributions components, such as heat sinks and thermal distribution fins, are not necessary. However, if it is found that heat is not evenly distributed within the system1, these heat distributions components may be added as necessary.

Figure 8a is a schematic depiction of a lengthwise-cross-sectional view of a fifth embodiment of a hydrogen storage bed system 1 of the instant invention. The system 1, includes a cylindrical pressure container 2 within which is contained a hydrogen storage alloy 3. The integrated thermal management system includes at least one combined heating/cooling means 8, which is a hollow disk disposed within the cylindrical pressure container 2, wherein the central axis of the hollow disk is coincidental with the central axis of the cylindrical pressure container 2. The interior of the hollow disk is coated with a catalytic material to form a catalytic combustor. Thus, the interior of the hollow disk acts as a heater when fuel and an oxidizer are passed therethrough, and as a cooler when a coolant gas (such as air or hydrogen) is passed therethough. The heating/cooling means 8 are in intimate thermal contact with a heat distribution system which includes heat pipes 9 and distributed heat distribution fins 7. One end of the heat pipes 9 is in thermal contact with one of the circular surfaces of the combined heating/cooling means hollow disk 8. The heat pipes extend along the length of the cylindrical pressure container 2 from the combined heating/cooling means 8, in the both directions, to the ends of the cylindrical pressure container 2. The heat distribution fins 7 are cylindrical disks evenly disposed within the cylindrical pressure container 2 between the combined heating/cooling means 8 and the ends of the cylindrical pressure container 2. The central axis of the heat distribution fins 7 is coincidental with the central axis of the cylindrical pressure container 2. The heat distribution fins 7 are in thermal contact with the heat pipes 9, and extend axially to the interior wall of the cylindrical pressure container 2.

Figure 8b is a schematic depiction of a transverse-cross-sectional view of the fifth embodiment of a hydrogen storage bed system 1 of Figure 8a. The figure shows the positioning within the system 1, of the cylindrical pressure container 2 and the hydrogen storage alloy 3. Specifically shown is the manner in which the heat pipes 9 are distributed within the system 1 and how the heat pipes 9 extend along the length of the cylindrical pressure container 2.

A heat pipe is a device utilizing an evaporation and condensation cycle for transferring heat from a hot or heat input region to a cold or heat output region thereof with minimum temperature drop. One type of heat pipe comprises a closed container within

which is included a layer of wicking material saturated with a vaporizable liquid and extending from the heat input region to the heat output region thereof. The addition of heat at the heat input region of the container evaporates the liquid being supplied thereto. The vapor moves to the heat output region of the container where it is condensed. The condensed liquid is returned to the heat input region by capillary action in the wicking material. It should be noted that while the heat pipes described in the specific embodiments of the instant invention are pipe shaped, modern heat pipe technology allows for nearly any hollow shape to be used in forming a heat pipe, and thus other shapes are possible and may be useful.

Figure 9a is a schematic depiction of a lengthwise-cross-sectional view of a sixth embodiment of a hydrogen storage bed system 1 of the instant invention. The system 1, includes a cylindrical pressure container 2 within which is contained a hydrogen storage alloy 3. The integrated thermal management system includes at least one combined heating/cooling means 8, which is a hollow rectangular plate disposed within the cylindrical pressure container 2 such that the length of the hollow traverses the length of the cylinder and the width of the hollow rectangular plate traverses a diameter of the cylinder. The heating/cooling means 8 are in intimate thermal contact with a heat distribution system which includes heat pipes 9 and distributed heat distribution fins 7. One end of the heat pipes 9 is in thermal contact with one of the large rectangular

surfaces of the combined heating/cooling means hollow plate 8. The heat pipes extend from the thermal contact with the heating/cooling means 8 outward in a generally perpendicular direction from the large rectangular surfaces of the combined heating/cooling means hollow plate 8 to the wall of the cylindrical pressure container 2. The heat distribution fins 7 are rectangular plates or foil which are disposed within the cylindrical pressure container 2 such that the length thereof traverses the length of the cylinder. The rectangular plates or foil are disposed within the cylindrical pressure container 2 generally parallel to the heating/cooling means hollow plate 8, and the length of the rectangular plates or foil traverses the length of the cylinder and the width of the slab traverses from one point on the interior wall of the cylinder to another point on the interior wall of the cylinder. The heat distribution fins 7 are in thermal contact with the heat pipes 9.

Figure 9b is a schematic depiction of a transverse-cross-sectional view of the sixth embodiment of a hydrogen storage bed system 1 of Figure 9a. The figure shows the positioning within the system 1, of the cylindrical pressure container 2 and the hydrogen storage alloy 3. Specifically shown is the manner in which the heat pipes 9 are distributed within the system 1 and how the heat pipes 9 extend along the a diameter width of the cylindrical pressure container 2 and the positioning of the heat distribution fins 7.

It should be noted that a plurality of storage bed systems of the instant invention can be bundled together in a larger container. This container may be insulated and may provide for external heating and cooling of the storage bed systems. The container may also be a pressure containment vessel. Additionally, thermocouples may be placed within the storage bed system to monitor the temperature throughout different parts of the system, and thus by measuring temperature spiking at different locations, the volume of fuel can be determined.

Finally, the hydrogen storage bed system 1 of the instant invention can include a hydrogen gas distribution system to enhance the speed of hydriding/dehydriding of the storage alloy. The distribution system typically

includes a distribution manifold and one or more hydrogen permeable gas distribution tubes distributed throughout the hydrogen storage alloy.

While the invention has been described in connection with preferred embodiments and procedures, it is to be understood that it is not intended to limit the invention to the described embodiments and procedures. On the contrary it is intended to cover all alternatives, modifications and equivalence which may be included within the spirit and scope of the invention as defined by the claims appended hereinafter.

We Claim:

1. A hydrogen storage bed system including:
a pressure container;
a hydrogen storage alloy disposed within said pressure container; and
an integrated thermal management system integrally disposed within said pressure container including:
heat generation means;
cooling means; and
heat distribution means.

2. The hydrogen storage bed system of claim 1, wherein said heat generation means is selected from the group consisting of electrical heating elements and catalytic combustors.

3. The hydrogen storage bed system of claim 2, wherein said heat generation means is one or more catalytic combustors.

4. The hydrogen storage bed system of claim 3, wherein said catalytic combustors are designed to combust at least one fuel selected from the group consisting of hydrogen, gasoline, fuel oil, propane, diesel fuel, and natural gas.

5. The hydrogen storage bed system of claim 4, wherein said catalytic combustors are designed to combust propane.

6. The hydrogen storage bed system of claim 1, wherein said cooling means comprises a tube-type heat exchanger.

7. The hydrogen storage bed system of claim 6, wherein said tube-type heat exchanger is designed to utilize at least one coolant selected from the group consisting of air, hydrogen, water and organic coolants.

8. The hydrogen storage bed system of claim 7, wherein said tube-type heat exchanger is designed to utilize air as the coolant.

9. The hydrogen storage bed system of claim 7, wherein said tube-type heat exchanger is designed to utilize hydrogen as the coolant.

10. The hydrogen storage bed system of claim 7, wherein said tube-type heat exchanger is designed to utilize water as the coolant.

11. The hydrogen storage bed system of claim 1, wherein said heat generation means and said cooling means are combined into a single unit designed to catalytically combust propane or hydrogen and utilize air or hydrogen as the coolant.

12. The hydrogen storage bed system of claim 1, wherein said heat distribution means includes heat sinks thermally coupled to both said heat generation means and said cooling means.

13. The hydrogen storage bed system of claim 12, wherein said heat distribution means further includes heat distribution fins thermally coupled to said heat sinks and dispersed within said hydrogen storage alloy.

14. The hydrogen storage bed system of claim 13, wherein said heat distribution fins and said heat sinks are formed from a material selected from the group consisting of thermally conductive graphite, stainless steel, magnesium and magnesium alloys.

15. The hydrogen storage bed system of claim 1, wherein said heat distribution means includes heat pipes thermally coupled to both said heat generation means and said cooling means.

16. The hydrogen storage bed system of claim 15, wherein said heat distribution means further includes heat distribution fins thermally coupled to said heat pipes and dispersed within said hydrogen storage alloy.

17. The hydrogen storage bed system of claim 16, wherein said heat distribution fins are formed from a material selected rrom the group consisting of thermally conductive graphite, stainless steel, magnesium and magnesium alloys.

18. The hydrogen storage bed system of claim 1, wherein said hydrogen storage alloy is selected from the group consisting of T-Zr based alloys and Mg based alloys.

19. The hydrogen storage bed system of claim 18, wherein said hydrogen storage alloy is a Mg based alloy.

20. The hydrogen storage bed system of claim 19, wherein said alloy includes at least 90 weight % magnesium.

21. The hydrogen storage bed system of claim 20, wherein said alloy further includes 0.5-2.5 weight % nickel.

22. The hydrogen storage bed system of claim 21, wherein said alloy further includes 1.0-4.0 weight % Misch metal.

23. The hydrogen storage bed system of claim 22, wherein said alloy further includes 1.0-4.0 weight % Misch metal.

24. The hydrogen storage bed system of claim 23, wherein said Misch metal comprises predominantly Ce, La and Pr.

25. The hydrogen storage bed system of claim 23, wherein said alloy further includes one or more from the group consisting of 3-7 weight % Al, 0.1-1.5 weight % Y and 0.3-1.5 weight % silicon.

26. The hydrogen storage bed system of claim 19, wherein said hydrogen storage alloy is in the form of powder, pellets or a mixture thereof.

27. The hydrogen storage bed system of claim 26, wherein said hydrogen storage alloy is in the form of a mixture of powder and pellets.

28. The hydrogen storage bed system of claim 1, wherein said pressure container is formed from one or more materials selected from the group consisting of stainless steel or fiber reinforced polymers.

29. The hydrogen storage bed system of claim 1, wherein said pressure container is a multilayer structure.

30. The hydrogen storage bed system of claim 29, wherein said pressure container is a three layered structure.

31. The hydrogen storage bed system of claim 30, wherein said three layered structure comprises:

an inner layer formed form a lightweight material which is non-reactive with hydrogen and said storage alloy, and can withstand the operating temperature of the system;

a middle layer formed from a lightweight insulating; and

an outer layer formed from a fiber reinforced polymer composite which contains the operating pressure of the bed system.

32. The hydrogen storage bed system of claim 1, wherein said system further comprises thermocouples disposed throughout the interior of said hydrogen

storage alloy to determine the state of charge of said system by observing temperature spikes in discharged areas of said alloy.

33. The hydrogen storage bed system of claim 1, wherein said system further comprises a hydrogen gas distribution system to enhance the speed of hydriding/dehydriding of said storage alloy.

34. The hydrogen storage bed system of claim 33, wherein said hydrogen gas distribution system includes a distribution manifold and one or more hydrogen permeable gas distribution tubes distributed throughout said hydrogen storage alloy.

35. The hydrogen storage bed system of claim 1, wherein said integrated thermal management system further comprises:

heat conducting projections extending and distributed within said pressure container in heat transfer contact with said hydrogen storage alloy; and

a heating/cooling sink positioned within said pressure container and connected in heat transfer relationship to said heat conducting projections and to said heat generation means and said cooling means;

whereby heat is transferred to said hydrogen storage alloy from said heat generation means and from said hydrogen storage alloy to said cooling means through said heat conducting projections and said heating/cooling sink.

36. The hydrogen storage bed system of claim 19, wherein said Mg based alloy has a composition of 95.6 wt.% Mg, 1.6 wt.% Ni, 0.8 wt.% Si and 2.0 wt% Mm.

FIG - 1

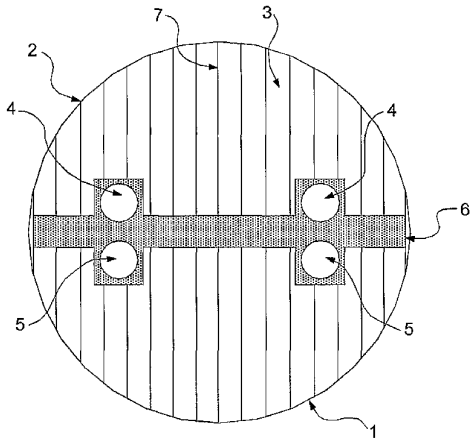
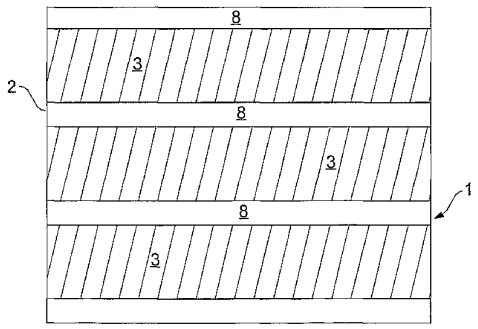


FIG - 7



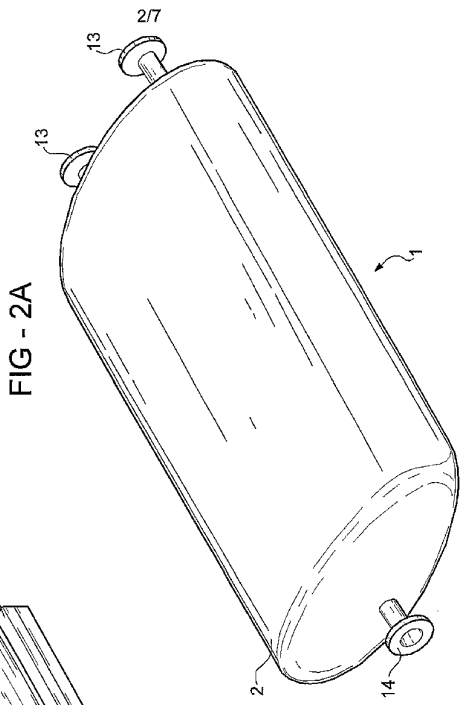


FIG - 2A

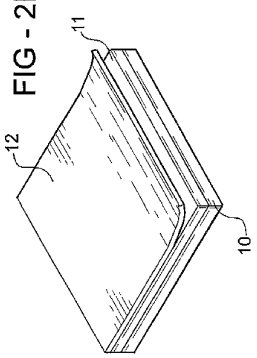
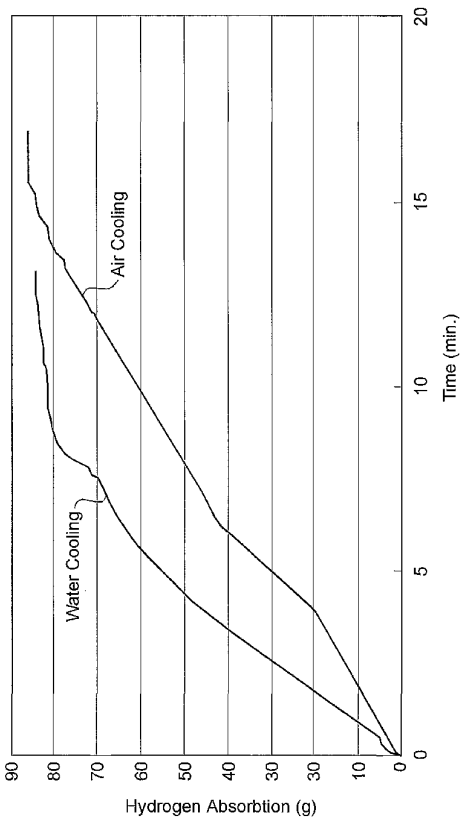


FIG - 2B

FIG - 3


Air Cooling
Water Cooling
Hydrogen Absorbtion (g)
Time (min.)
90
80
70
60
50
40
30
30
10
0
0
5
10
15
20

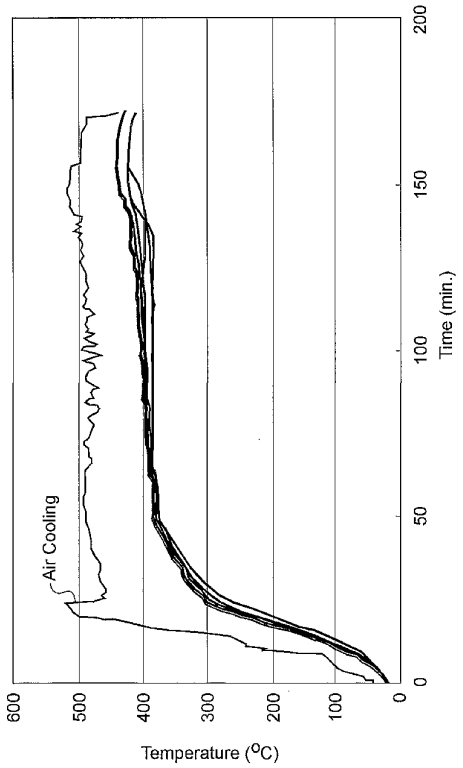

Air Cooling
600
500
400
300
200
100
0
Temperature (°C)
0
50
100
150
200
Time (min.)

FIG - 4

FIG - 5

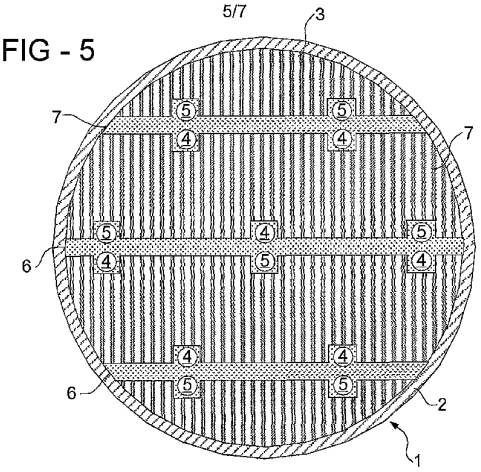


FIG - 6

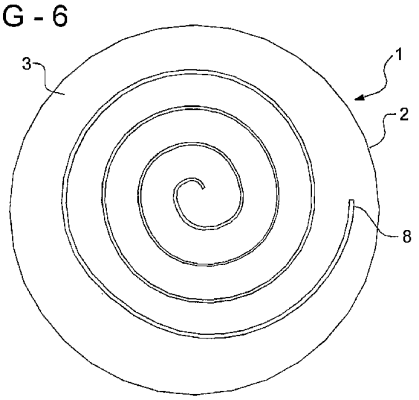


FIG - 8A

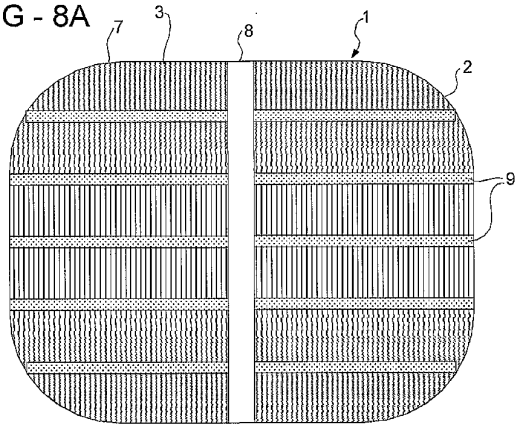


FIG - 8B

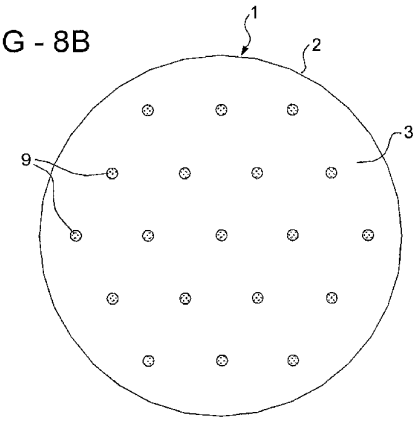


FIG - 9A

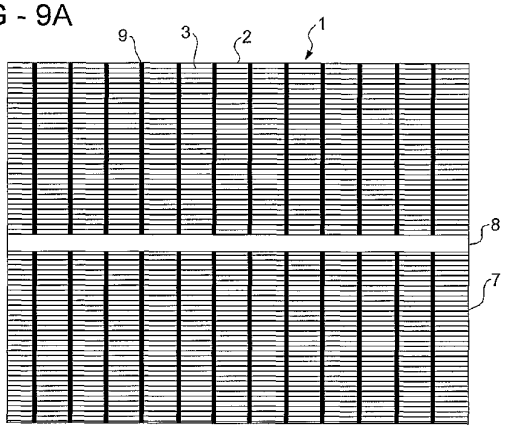
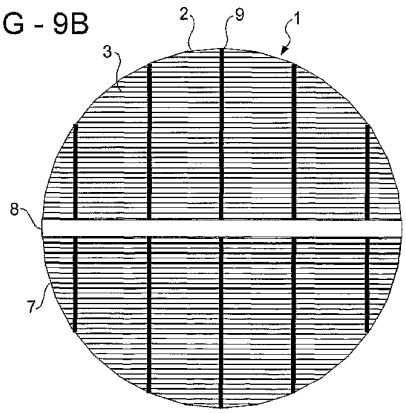


FIG - 9B



【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
18 July 2002 (18.07.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/056396 A3

(51) International Patent Classification[7]: B01J 7/00

(21) International Application Number: PCT/US01/48099

(22) International Filing Date:
14 December 2001 (14.12.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/742,827 20 December 2000 (20.12.2000) US

(71) Applicant: ENERGY CONVERSION DEVICES, INC. [US/US]; 2956 Waterview Drive, Rochester Hills, MI 48309 (US).

(72) Inventors: OVSHINSKY, Stanford, R.; 2700 Squirrel Road, Bloomfield Hills, MI 48304 (US). YOUNG, Rosa, T.; 4136 Golf Ridge Drive East, Bloomfield Hills, MI 48302 (US). LI, Yang; 1789 Carr St., Troy, MI 48098 (US). MYASNIKOV, Vitaliy; 1475 Webster Street, Birmingham, MI 48009 (US). SOBOLEV, Valeriy; 29821 Rambling Road, Southfield, MI 48076 (US).

(74) Agents: SCHUMAKER, David, W. et al.; Energy Conversion Devices, Inc., 2956 Waterview Drive, Rochester Hills, Michigan 48309 (US).

(81) Designated States *(national)*: AU, BR, CA, CN, IN, JP, KR, MX, NO, RU, SG, UA.

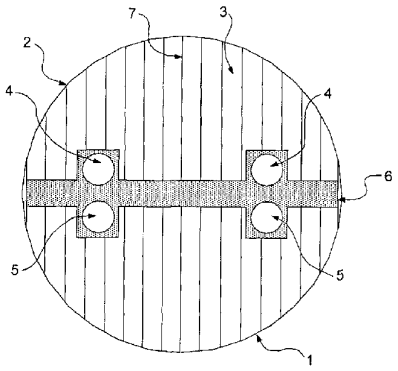
(84) Designated States *(regional)*: European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

Published:
— *with international search report*

(88) Date of publication of the international search report:
7 November 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

(54) Title: HYDROGEN STORAGE BED SYSTEM INCLUDING AN INTEGRATED THERMAL MANAGEMENT SYSTEM



(57) Abstract: 0 hydrogen storage bed system (1) which includes a pressure container (2), a hydrogen alloy (3) disposed within the pressure container (2), and an integrated thermal management system integrally disposed within the pressure container. The integrated thermal management system includes heat generation means (4), cooling means(5) and heat distribution means comprising heat sink (6) with heat distribution fins (7).

WO 02/056396 A3

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US01/48099

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC(7) : B01J 7/00
US CL : 48/61
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
U.S. : 48/61, 203, 204; 423/657, 658, 658.2; 422/198, 199, 200, 206

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4,226,213 A (BERNAUER) 7 October 1980 (07.10.1980), entire document.	1-36
Y	US 5,469,913 A (GAMOU et al.) 28 November 1995 (28.11.1995), entire document.	1-36
Y	US 5,888,317 A (LEE et al.) 30 March 1999 (30.03.1999), entire document.	1-36

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 May 2002 (17.05.2002)	28 JUN 2002
Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer Basia Ridley Telephone No. (703) 308-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US01/48099

Box III TEXT OF THE ABSTRACT (Continuation of Item 5 of the first sheet)

The technical features mentioned in the abstract do not include a reference sign between parentheses (PCT Rule 8.1(d)).

NEW ABSTRACT

A hydrogen storage bed system (1) which includes a pressure container (2), a hydrogen alloy (3) disposed within the pressure container (2), and an integrated thermal management system integrally disposed within the pressure container. The integrated thermal management system includes heat generation means (4), cooling means (5) and heat distribution means comprising heat sink (6) with heat distribution fins (7).

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	ＦＩ		テーマコード（参考）
Ｈ０１Ｍ 8/04	Ｈ０１Ｍ 8/04	Ｊ	

(72)発明者 オヴシンスキー、 スタンフォード アール.
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８３０４ ブルームフィールド ヒルズ スクイレル ロード ２７００
(72)発明者 ヤング、 ロサ ティー.
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８３０２ ブルームフィールド ヒルズ ゴルフ リッジ ドライブ イースト ４１３６
(72)発明者 リー、 ヤング
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８０９８ トロイ カー ストリート １７８９
(72)発明者 ミャシニコフ、 ヴィタリー
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８００９ バーミンガム ウェブスター ストリート １４７５
(72)発明者 ソボレヴ、 ヴァレリー
アメリカ合衆国 ミシガン州 ４８０７６ サウスフィールド ランブリング ロード ２９８２ １

Ｆターム(参考) 5H027 AA02 BA14