

(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2004-100926

(P2004-100926A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int.Cl.⁷
F17C 11/00
F17C 1/00
// C01B 3/00
H01M 8/04

F I
F17C 11/00
F17C 1/00
C01B 3/00
H01M 8/04

テーマコード (参考)
3E072
4G140
5H027
C
Z
A
N

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-267511 (P2002-267511)
(22) 出願日 平成14年9月13日 (2002.9.13)

(71) 出願人 000231372
日本重化学工業株式会社
東京都中央区日本橋小網町8番4号
(74) 代理人 100078732
弁理士 大谷 保
(72) 発明者 角掛 繁
東京都中央区日本橋小網町8-4 日本重
化学工業株式会社内
(72) 発明者 森口 裕次
東京都中央区日本橋小網町8-4 日本重
化学工業株式会社内
(72) 発明者 小林 賢一
東京都中央区日本橋小網町8-4 日本重
化学工業株式会社内

最終頁に続く

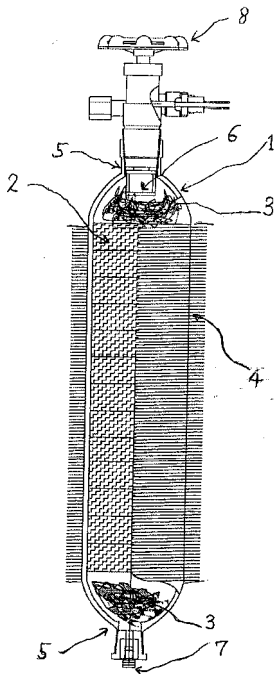
(54) 【発明の名称】 水素吸蔵合金収納容器及び該容器の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 容器内部における水素吸蔵合金を均一に分散させ、その偏析凝固を防止し、その結果、合金の水素吸蔵時における内部圧力の上昇に起因する容器の破損を防止することができ、かつ溶接部分を有しない経済性に優れた水素吸蔵合金収納容器を提供する

【解決手段】 水素ガス出入口を備え、前記ガス出入口から水素を導入して容器内の水素吸蔵合金に前記水素を吸蔵させ、吸蔵させた水素を水素ガス出入口から放出させることができる水素吸蔵合金収納容器であって、該容器の軸方向に設けられた複数のセルを有し該セル内に水素吸蔵合金を充填した少なくとも一つのハニカム構造体を収納し、かつその外部表面に機械的に熱交換用金属フィンを巻き付けてなる水素吸蔵合金収納容器である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水素ガス出入口を備え、前記ガス出入口から水素を導入して容器内の水素吸蔵合金に前記水素を吸蔵させ、吸蔵させた水素を水素ガス出入口から放出させることができる水素吸蔵合金収納容器であって、該容器の軸方向に設けられた複数のセルを有し該セル内に水素吸蔵合金を充填した少なくとも一つのハニカム構造体を収納し、かつその外部表面に機械的に熱交換用金属フィンを巻き付けてなる水素吸蔵合金収納容器。

【請求項 2】

上記ハニカム構造体の軸方向に垂直な断面の中心近傍を除くハニカム構造体に水素吸蔵合金を充填してなる請求項 1 記載の水素吸蔵合金収納容器。

10

【請求項 3】

上記ハニカム構造体への水素吸蔵合金の充填率が、容器の容積に対する水素吸蔵合金の体積の割合で 30～60%である請求項 1 又は 2 に記載の水素吸蔵合金収納容器。

【請求項 4】

実質的に溶接部を有しない請求項 1～3 のいずれかに記載の水素吸蔵合金収納容器。

【請求項 5】

金属フィンがエロフィンである請求項 1～4 のいずれかに記載の水素吸蔵合金収納容器。

【請求項 6】

容器の両端内部に緩衝材を充填してなる請求項 1～5 のいずれかに記載の水素吸蔵合金収納容器。

20

【請求項 7】

筒状金属体の一方端部をへら絞りし、該筒状金属体の外部表面の外周に金属からなる熱交換用エロフィンを機械的に巻き付けた後、上記筒内に少なくとも一つのハニカム構造体をそのセルを容器の軸方向に合わせ挿入し、次いで該筒状金属体の他方端部をへら絞りした後、上記ハニカム構造体のセルに水素吸蔵合金を充填することからなる水素吸蔵合金収納容器の製造方法。

【請求項 8】

水素吸蔵合金を、上記ハニカム構造体の軸方向に垂直な断面の中心近傍を除くハニカム構造体に充填する請求項 7 記載の製造方法。

【請求項 9】

該筒状金属体の他方端部をへら絞りした後、容器の少なくとも一方の端部内部に緩衝材を充填する請求項 7 または 8 に記載の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は水素吸蔵合金収納容器に関するものであり、さらに詳しくは、ニッケルー水素電池や水素燃料電池などの電池用途をはじめ、水素貯蔵・輸送システム、ヒートポンプ、アクチュエータなどの各種用途に好適に使用できる水素吸蔵合金用収納容器及びその製造方法に関するものである。

【0002】

40

【従来の技術】

水素吸蔵合金は、水素を多量に吸蔵しうる合金であり、ニッケルー水素電池や水素燃料電池などの電池用途をはじめ、水素貯蔵・輸送システム、ヒートポンプ、アクチュエータなどの各種用途に利用され、あるいは利用が検討されている。

水素吸蔵合金を収納する容器としては、金属製の圧力容器で、その中に水素吸蔵合金を封入した構造のものが一般的であるが、このような構造においては、合金の水素吸蔵時にその膨張に伴う内部応力の上昇が見られる。この内部応力の上昇は、時に容器の破損に繋がることがあり、解決すべき重要な問題である。

上記のような現象の主たる原因としては、水素吸蔵合金が容器内部の一部分に偏析凝固することが考えられ、特に容器の端に合金が偏りやすい傾向が認められる。従って、このよ

50

うな問題を解決するためには、水素吸蔵合金を容器内部に均一に分散させることが必要となり、そのような方法として、例えば、緩衝材を合金とともに封入する方法（米国特許第4134491号明細書）、あるいは容器内部で合金の偏析凝固を防止するように仕切り板などを設ける方法（特開昭58-194702号公報）などが提案されている。

そして、上記のような方法に用いる装置としては、一般に金属よりなる部材から溶接手法を用いて組み立て・作製するか、また別に深絞り法にてシリンダー状の容器として、その口にバルブを設置し合金を封入するものがあるが、前者は通常コスト面で不利でありまた量産性に乏しい。更に溶接部が存在するため、これが機械的強度の低下、水素漏れの原因となるなどの問題がある。一方、後者においては、生産性に優れるものの開発初期の型の設計製作に高いコストが要求されるという問題がある。

10

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

上記溶接部をなくすためには深絞り技術によるのが適当であるが、この場合、上述のように、型のコスト及び深絞り機にかかる初期投資が問題となる。一方で、前記合金に緩衝材を封入する技術は、緩衝材が均一に分散している状態では有効に機能するが、一般には合金と緩衝材の密度と大きさの違いに起因した偏析が免れず、偏析すると、例えば緩衝材が合金充填部の上部にのみ存在し、合金下部では大きな内部応力が生じ容器の破損に繋がる。従って、仕切り板を容器内部に設けて合金を均一に分散させる方法が内部応力の抑制に対しては有効であるが、仕切り板を設けるには溶接による方法しか考えられず、たとえ、深絞りにより仕切り板を内部に設置できたとしても、この仕切り板が邪魔となり、最後に合金を封入することができないという問題が生じてしまう。

20

【0004】

従って、本発明の目的は、容器内部における水素吸蔵合金を均一に分散させ、その偏析凝固を防止し、その結果、合金の水素吸蔵時における内部応力の上昇に起因する容器の破損を防止することができ、かつ溶接部分を有しない経済性に優れた水素吸蔵合金収納容器及びその製造方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、上記水素吸蔵合金容器を経済的かつ効率よく製造する方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

30

(1) 水素ガス出入口を備え、前記ガス出入口から水素を導入して容器内の水素吸蔵合金に前記水素を吸蔵させ、吸蔵させた水素を水素ガス出入口から放出させることができる水素吸蔵合金収納容器であって、該容器の軸方向に設けられた複数のセルを有し該セル内に水素吸蔵合金を充填した少なくとも一つのハニカム構造体を収納し、かつその外部表面に機械的に熱交換用金属フィンを引き付けてなる水素吸蔵合金収納容器、及び

(2) 筒状金属体の一方端部をへら絞りし、該筒状金属体の外部表面の外周に金属からなる熱交換用エロフィンを機械的に巻き付けた後、上記筒内に少なくとも一つのハニカム構造体をそのセルを容器の軸方向に合わせ挿入し、次いで該筒状金属体の他方端部をへら絞りした後、上記ハニカム構造体のセルに水素吸蔵合金を充填することからなる水素吸蔵合金収納容器の製造方法、
を提供するものである。

40

【0006】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の水素吸蔵合金収納容器は、該容器の軸方向に設けられた複数のセルを有し該セル内に水素吸蔵合金を充填した少なくとも一つのハニカム構造体を収納し、かつその外部表面に機械的に熱交換用金属フィンを巻き付けてなることを特徴としている。

本発明の水素吸蔵合金収納容器内に収納されるハニカム構造体としては、例えばアルミニ

50

ウム等からなるハニカム材によりハニカム状に仕切られた複数のセルを有し、その各々のセルがハニカム構造体の一方の端部から他方の端部に連通しているものであればいかなるものも使用可能であり、その、外部形状、大きさは容器の形状、大きさに従って適宜決定される。本発明においては、このようなハニカム構造体をそのセルが、容器の軸方向、すなわち容器入り口から底部に向かう方向となるように容器内に挿入する。また、容器の長さに応じて2以上のハニカム構造体を重ねて挿入してもよい。ハニカム構造体の材質としては、熱伝導性及び機械的強度に優れたものであれば特に限定はされないが、更に入手、取り扱いの容易さなどの点からアルミニウムからなるものが好ましい。

【0007】

本発明においては、上記ハニカム構造体内に水素吸蔵合金を充填するが、その場合、水素吸蔵合金はその軸方向に垂直な断面の中心近傍を除く外周部に近い部分に充填することが好ましい。そのようにすることで、水素吸蔵合金の水素吸収時における空隙空間の膨張を緩和、吸収することができる。本発明においては、使用するハニカム構造体として予めその中心部を除いたものを用いることもできる。その場合、その中心空間部にニッケル発泡体などを詰めて固定させることにより、中心部に合金が充填されないようにすることもできる。

そのような中心部近傍の空間は、容器の断面を円形とした場合、例えばその直径(D)の容器内径(D_0)に対する比 D/D_0 を0.1~0.6、更に0.4~0.5となるように決定することが上記膨張の緩和、吸収の観点から好ましい。また、ハニカム構造体における水素吸蔵合金の充填率は、容器の容積に対する水素吸蔵合金の体積の割合で30~60%、更に35~55%、特に40~50%の範囲にあることが好ましい。充填率が上記範囲内にあれば合金の水素吸蔵時における内部応力の上昇を緩和し、容器の破損を防止することができる点で好ましい。

【0008】

本発明は、上記水素吸蔵合金収納容器の外部表面に機械的に熱交換用金属フィンを巻き付けてなることを特徴としている。そのような金属フィンを設けることにより、このフィンを介し外気熱を吸収し水素放出時においても容器温度を一定に保つことができる。すなわち、このようなフィンの使用により、本発明の水素吸蔵合金収納容器において、水素吸蔵合金が水素を放出する際に合金温度が低下して水素放出量が減少するのを防止することができる。

上記金属フィンは、その形状、材質、及び大きさについてはそのような目的に応じて適宜選択すればよく、例えば、アルミニウム、ステンレス、銅等の材質からなり、容器外周面上に容器軸方向に垂直な方向に設けられ、また容器軸方向に所定の間隔で設けられていることが好ましい。例えば、フィンの高さは5~50mmであり、そのピッチ間隔としては、1.5~6.0mmであることが好ましい。

【0009】

従来、空冷タイプの容器の外側に通常取り付けられる熱交換用フィンは、溶接やロウ付けで取り付けるのが一般的であるが、このような方法ではいずれも生産性に乏しく、更に取り付けられたフィンの強度が弱いという欠点があった。本発明においては、コスト面、機械的強度、水素漏れ等の点から、また丈夫かつ生産性に富むフィンを取り付けるため、金属リボンを機械的に巻き付ける手法を採用することが好ましい。すなわち、本発明においては上記金属フィンとして、容器表面にスパイラル状に金属の帯を巻き付けたエロフィンを用いることが好ましい。この方法によれば、容器とフィンの間の接触部は溶接されていない構造となるが、金属の弾性を利用し機械で強固に巻き付けるため、溶接取り付けと大差ない密着性と熱交換性を有する。また、強固な力で巻かれているため、エロフィン自体の機械強度が増し、外部からの耐衝撃性が向上するという利点もある。

なお、本発明の水素吸蔵合金収納容器は、実質的に溶接部を有しないことを特徴としているが、ここにおける「実質的に」とは、本発明の効果に関する限りという意味であり、本発明の効果にかかわりのない部分における溶接部の存在まで排除するものではない。

【0010】

以下に、本発明の水素吸蔵合金収納容器を図面によりさらに具体的に説明する。

図1は、本発明の水素吸蔵合金収納容器の一例の容器軸方向概略一部断面図である。図1において、水素吸蔵合金収納容器1は、その内部に挿入されたハニカム構造体2、その上下端部におかれた緩衝材3を有し、その外部にはエロフィン4が巻き付けられてなるものである。緩衝材3としては、アルミウールなどを用いることができる。

なお、容器形状は、一般には円筒の両端部をへら絞りにより絞り加工したへら絞り部5を有する形状のものが使用され、容器本体の材質は特に限定はされないが、水素脆性の点からアルミニウム、ステンレス、銅が好ましい。上記のような水素吸蔵合金収納容器1は、更に必要に応じてフィルター6及び安全弁7を具備し、バルブ8で開閉操作を行う。

【0011】

図2は本発明の水素吸蔵合金収納容器の一例の容器軸方向に垂直な概略断面図である。図2においては、水素吸蔵合金9がハニカム構造のセルに充填されている。水素吸蔵合金9としては、水素吸蔵合金としては通常用いられるものであればよく、例えばLaNi合金、ミッシュメタル系合金、Ti-Zr-Mn-Cr-Cu合金などが挙げられる。また、本発明においては、水素吸蔵合金は水素を吸蔵した状態のもの、すなわち水素化されたものであってもよい。このような水素吸蔵合金は粉末形状で用いてもよいし、またポリテトラフルオロエチレンなどの結着剤で固着した形で用いることもできる。

【0012】

以下に、本発明の水素吸蔵合金収納容器の製造方法について説明する。

本発明においては、

1) 先ず、アルミニウムなどからなる筒状金属体の一方の端部のへら絞りを行う。へら絞りは、溶接構造をなくす目的で採用され、規格品の金属チューブを適当な長さにカットし、両端を絞ることで水素吸蔵合金の封入容器とするものである。この方法は大量生産に好適であり、初期投資も少なくすむ。また、金属チューブの歩留りは100%で切り屑がほとんど発生しないため、従来用いられている技術の中では特に安価に当該容器が作製できる利点がある。

2) 次いで、筒状金属体の外周にエロフィンを巻き付ける。

3) 更に、へら絞りした端部の他方の端部から少なくとも一つのハニカム構造体を挿入する。

【0013】

4) 次いで、ハニカム構造体を挿入した方の端部をへら絞りする。

5) 容器底部となる一方の端部に緩衝材を充填し、必要に応じ、ハニカム構造体中心部空間にニッケル発泡体を詰め、更に金属フィルターを設ける。

6) 容器を斜めに固定し、円周方向に回転させながら容器内に水素吸蔵合金をその外周付近に徐々に流し込みながら、ハニカム構造体の中心近傍を除く外周部に充填する。

7) 容器上部となる他方の端部に緩衝材等を充填する。

8) 上記のように作製した水素吸蔵合金収納容器に、必要に応じフィルター、安全弁、上部バルブ等を設置する。

なお、上記各々の部材の材質、形状、大きさ等は、水素吸蔵合金収納容器について前記記載した通りである。

【0014】

上記のように製作された水素吸蔵合金収納容器への水素の吸蔵及び水素吸蔵合金からの水素の放出について以下に述べる。

1) 充填された水素吸蔵合金の活性化を行う。本発明においては、活性化は、JIS H 7201「水素吸蔵合金の圧力-組成等温線（PCT線）の測定方法」に定められた方法で、容器を30～80℃に加熱するなどして真空排気を行うことができる。

2) 次いで容器を-20～30℃に冷却し、容器内に水素を充填圧力5～30気圧で充填し、合金に吸蔵させた後バルブを閉じる。この際、水素吸収時における容器内空間の膨張が吸収、緩和される。

3) その後必要に応じてバルブを開けば、水素が放出される。水素が放出されると、吸熱

10

20

30

40

50

反応により合金の温度が低下し、容器が冷却され、水素放出量が減少する。これを防止するため、本発明ではエロフィンで外気熱を吸収し容器温度を一定に保つ。

4) 水素の放出が終了したら、再度水素を充填することにより、水素吸蔵合金収納容器として繰り返し使用することができる。

【0015】

【実施例】

以下に、本発明を実施例により更に具体的に説明する。

実施例 1

外径 70 mm、長さ 700 mm のアルミニウム A 6 0 6 3 製円筒の一方の端部にへら絞り機を用いてへら絞りを行った後、円筒外周面にアルミニウム A 1 2 0 0 製フィンを、容器半径方向に高さ 10 mm、ピッチ 4 mm となるようにフィン巻付け機を用いてスパイラル状に巻き付けた後、他方の端部からセルサイズ 0.48 mm で、中心部ハニカム構造を直径 15 mm の円形状に除去し、それにニッケル発泡体を詰めたアルミニウム製ハニカム（直径 60 mm、長さ 50 mm、12 個）を挿入し、次いで他方の端部を同様にへら絞りする。

【0016】

容器底部となる一方の口からアルミウール製緩衝材を詰め込み、その後に上部入り口から L a N i 系水素吸蔵合金 7 k g を容器を斜めに固定し円周方向に回転させながら、中心部を除き充填する。上部にもアルミウール製緩衝材を詰め込んだ後、安全弁、フィルター、バルブを装着して水素吸蔵合金収納容器を作製した。

J I S H 7 2 0 1 に従って、温度 80 °C として水素吸蔵合金の真空排気を行った後、容器を 20 °C 付近まで冷却し、容器内に水素を充填圧力 10 気圧で 1100 L 充填した。その際、水素吸収時における容器内空間の膨張及びこれによる容器の破損は見られなかった。

上記温度を保ったまま、バルブを開いて水素を放出させ、水素放出直後から 60 分おきの水素放出量を測定した。結果を第 1 表に示す。また、上記水素の吸収、放出を繰り返した時の容器の膨張率の変化を測定した。結果を第 2 表に示す。

【0017】

比較例 1

ハニカム構造体を用いず、またエロフィンを設けなかったこと以外は実施例 1 と同様にして水素吸蔵合金収納容器を作製し、同様にして水素放出直後から 60 分おきの水素放出量を測定し、また水素の吸収、放出を繰り返した時の容器の膨張率の変化を測定した。結果を第 1 表及び第 2 表に示す。

【0018】

【表 1】

第 1 表

		水素放出総量 (NL)		水素放出流量 (NL/min)	
		実施例 1	比較例 1	実施例 1	比較例 1
時間 (分)	0	0	0	5.5	5.5
	60	340	270	5.5	1.8
	120	670	380	5.4	1.8
	180	920	480	3.4	1.7
	240	1060	580	0.8	1.6

10

【0019】

【表2】

第 2 表

20

		膨張率 (%)	
		実施例 1	比較例 1
サイクル (回)	0	0.01	0.01
	5	0.01	0.01
	10	0.01	1.06
	20	0.01	2.09
	30	0.01	3.90

30

【0020】

【発明の効果】

上述の如く、本発明における水素吸蔵合金収納容器は、ハニカム構造体を収納し、かつ外部表面に機械的に熱交換用金属フィンを有する特定構造からなるものであり、容器内部における水素吸蔵合金を均一に分散させ、その偏析凝固を防止し、その結果、合金の水素吸蔵時における内部圧力の上昇に起因する容器の破損を防止することができ、かつ溶接部分を有しない経済性に優れた水素吸蔵合金収納容器及びその製造方法を提供することができる。

40

また、本発明の水素吸蔵合金収納容器によれば、水素吸蔵合金から水素を放出する際に合金温度が低下して水素放出量が減少するのを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の水素吸蔵合金収納容器の一例の容器軸方向概略一部断面図である。

【図2】本発明の水素吸蔵合金収納容器の一例の容器軸方向に垂直な概略断面図である。

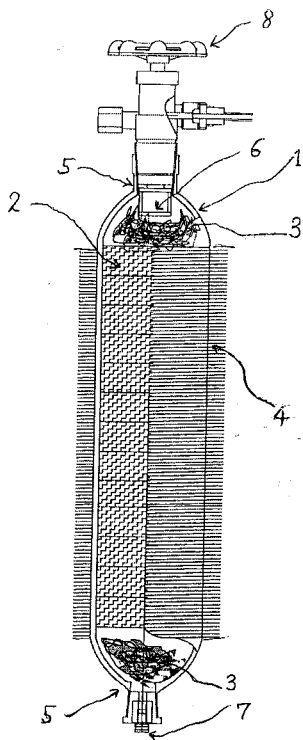
【符号の説明】

1： 水素吸蔵合金収納容器

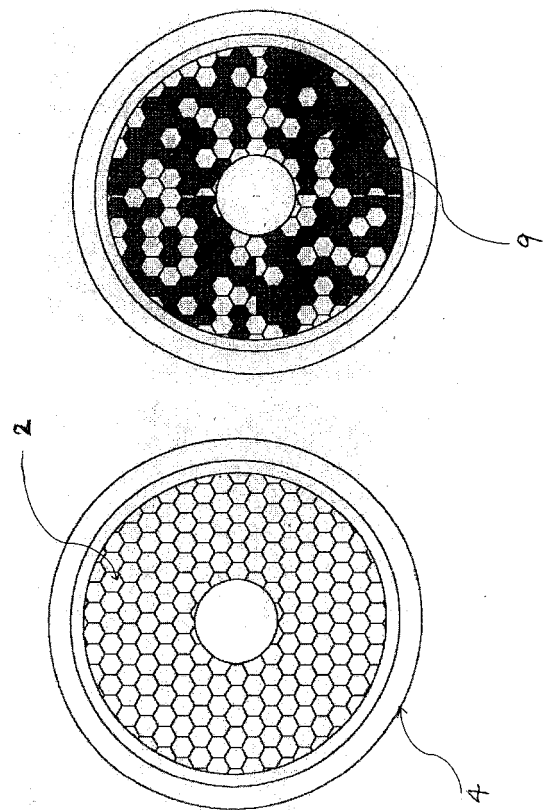
50

- 2 : ハニカム構造体
- 3 : 緩衝材
- 4 : エロフィン
- 5 : へら絞り部
- 6 : フィルター
- 7 : 安全弁
- 8 : バルブ
- 9 : 水素吸蔵合金

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (72)発明者 吉沢 啓典
茨城県つくば市東光台5丁目9番地6 日本重化学工業株式会社筑波研究所内
- (72)発明者 大淵 一郎
茨城県つくば市東光台5丁目9番地6 日本重化学工業株式会社筑波研究所内
- (72)発明者 布浦 達也
茨城県つくば市東光台5丁目9番地6 日本重化学工業株式会社筑波研究所内
- Fターム(参考) 3E072 AA01 CA03 CA05 CA06 EA10
4G140 AA17 AA24 AA28
5H027 AA02 BA14