

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4663839号  
(P4663839)

(45) 発行日 平成23年4月6日(2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月14日(2011.1.14)

(51) Int.Cl.

F 1

F 17 C 11/00	(2006.01)	F 17 C 11/00	C
C 01 B 3/56	(2006.01)	C 01 B 3/56	A
F 02 M 21/02	(2006.01)	F 02 M 21/02	H
F 02 M 27/02	(2006.01)	F 02 M 27/02	A
H 01 M 8/04	(2006.01)	H 01 M 8/04	J

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願2000-49541 (P2000-49541)

(22) 出願日

平成12年2月25日 (2000.2.25)

(65) 公開番号

特開2001-241599 (P2001-241599A)

(43) 公開日

平成13年9月7日 (2001.9.7)

審査請求日

平成18年10月23日 (2006.10.23)

(73) 特許権者 000231372

日本重化学工業株式会社  
東京都中央区新川1丁目17番25号 東  
茅場町有楽ビル3階

(73) 特許権者 000005326

本田技研工業株式会社  
東京都港区南青山二丁目1番1号

(74) 代理人 100078732

弁理士 大谷 保

(72) 発明者 高橋 誠司

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 高橋 昌志

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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】水素回収・貯蔵容器

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

水素吸蔵合金に結着剤を加えてペースト状とし、金属多孔質体シートに塗布又は充填した後、加圧成形した水素吸蔵性シートを積層して、ガス入り口とガス出口とが各々上下面に設けられた密閉容器内に収納してなり、水素吸蔵合金の表面上に水素と他の不純物ガスから構成される改質ガスを連続して流して水素を回収する水素回収・貯蔵容器であって、

前記水素吸蔵性シートに、さらに多孔体シートを重ねて張り合わせ積層し、

ガス入口とガス出口とを有した密閉容器内に、平板状からなる前記水素吸蔵性シートを複数枚積層して収納されていると共に、該シートと密閉容器側面とを貫通して熱媒体用の流入管が複数本並設されており、

前記水素回収・貯蔵容器は、燃料改質装置の運転中に生成する改質ガス中に含まれる水素を選択的に吸蔵し、また、吸蔵した水素を放出タンクに供給するために用いられ、水素を選択的に吸蔵する場合には、密閉容器の上面に設けられたガス入り口から前記改質ガスを連続して流して水素を吸蔵するとともに水素以外の不純物ガスを密閉容器の下面に設けられたガス出口から排出し、前記放出タンクは、燃料電池を起動させる時に高純度の水素ガスを高速度で放出させるものであることを特徴とする燃料電池用水素回収・貯蔵容器。

## 【請求項2】

水素吸蔵合金に結着剤を加えてペースト状とし、金属多孔質体シートに塗布又は充填した後、加圧成形した水素吸蔵性シートを積層して、ガス入り口とガス出口とが各々上下面に設けられた密閉容器内に収納してなり、水素吸蔵合金の表面上に水素と他の不純物ガス

から構成される改質ガスを連続して流して水素を回収する水素回収・貯蔵容器であって、前記水素吸蔵性シートを、さらに多孔体シートと重ね合せて巻回し、

ガス入口とガス出口とを有し、かつガスヘッダーを備えた密閉容器内に、水素吸蔵性シートを巻回して収納してある筒状内管が複数個並設されており、該筒状内管は上下のガスヘッダーに連結していると共に、密閉容器内の空隙部には熱媒体を流入するように形成されており、

前記水素回収・貯蔵容器は、燃料改質装置の運転中に生成する改質ガス中に含まれる水素を選択的に吸蔵し、また、吸蔵した水素を放出タンクに供給するために用いられ、水素を選択的に吸蔵する場合には、密閉容器の上面に設けられたガス入り口から前記改質ガスを連続して流して水素を吸蔵するとともに水素以外の不純物ガスを密閉容器の下面に設けられたガス出口から排出し、前記放出タンクは、燃料電池を起動させる時に高純度の水素ガスを高速度で放出させるものであることを特徴とする燃料電池用水素回収・貯蔵容器。  
10

#### 【請求項 3】

前記水素吸蔵性シートを、さらに多孔体シートと重ね合せて巻回して得られた筒状体を、長手方向に分割した後、その分割体を複数個並べて容器内に収納してなることを特徴とする請求項 2 に記載の水素回収・貯蔵容器。

#### 【請求項 4】

水素回収・貯蔵容器の複数個を、直列あるいは並列に配置したことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の水素回収・貯蔵装置。  
20

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、水素運搬用、水素エンジン用あるいは燃料電池などの分野で用いられる水素回収・貯蔵容器に関する。さらに詳しくは、水素及び水素を含む混合ガスからの水素回収、水素貯蔵、水素放出用の装置に適用される水素回収・貯蔵容器に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年、石油の代替エネルギーとして、水素を発電用燃料として使用する燃料電池が注目を集めている。この燃料電池は、燃料極と酸化剤極からなり、燃料極には水素を、そして酸化剤極には酸素を供給し、電解質層を介して接触させ電気化学反応により発生する電気エネルギーを両極から取り出すようにしたものである。この種の燃料電池においては、燃料として水素が使用されている。この水素は、一般に、天然ガス、ナフサ、液化石油ガス等の炭化水素（水素含有改質ガス）燃料を改質し、水素を主成分とする燃料ガスに変換することにより得られることが知られている。  
30

##### 【0003】

この際必要とされる水素吸蔵合金を用いた水素の貯蔵装置や微量の不純物ガスを含む水素の精製装置は、従来より多くの提案がなされている。しかし、水素含有量が 50 ~ 70 % と低く、他の不純物ガスを多量に含むメタノール改質ガス等のいわゆる混合ガスから、水素を効率良く回収しそれを貯蔵する容器や装置は提案されていない。それは、これまでの水素吸蔵合金を収納した容器のガス導入口が一箇所であり、そこから混合ガスを容器内に導入し水素を吸蔵させた後、同じ導入口から残ガスの排出と水素ガスの供給を行う方式のためである。この方式では、混合ガスから水素を回収していくに伴って不純物ガスの蓄積が起り、その結果、水素の回収効率が大きく減少する。また、水素の貯蔵媒体として使用される水素吸蔵合金は、水素の吸蔵放出に伴って体積変化を起こし微粉となつてくため、使用を繰り返すと容器内で偏りを起こし、一定の性能を維持することが困難であった。  
40

##### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このような状況下で、本発明の目的は、天然ガスやメタノールを改質することによって得られる水素と他の不純物ガスから構成される混合ガス（改質ガス）等より、水素を効率  
50

良く分離回収し、その水素を貯蔵する機能を持つとともに、水素を供給する水素タンクとしての機能をも併せ持つ水素回収貯蔵容器および装置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、これまで水素ガス純度の低い混合ガスから、水素ガスだけが水素吸蔵合金に吸収される過程を詳細に検討した結果、水素吸蔵合金の表面上に混合ガスを連続して流す事によって、水素の回収効率が飛躍的に向上することを見い出した。水素吸蔵合金に接着剤を加えて加圧成形した特定の水素吸蔵性シートを、ガス入り口とガス出口とを有する容器に収納してガスフローをすることが有効であることを知見し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、

10

(1) 水素吸蔵合金に接着剤を加えてペースト状とし、金属多孔質体シートに塗布又は充填した後、加圧成形した水素吸蔵性シートを積層して、ガス入り口とガス出口とを備えた容器内に収納してなることを特徴とする水素回収・貯蔵容器、

(2) 前記水素吸蔵性シートに、さらに多孔体シートを重ねて張り合わせ積層したことからなる前記(1)の水素回収・貯蔵容器、

(3) 前記水素吸蔵性シートを、さらに多孔体シートと重ね合せて巻回したことを特徴とする前記(1)の水素回収・貯蔵容器、

(4) 前記(3)により水素吸蔵性シートを巻回して得られた筒状体を長手方向に分割した後、その分割体を複数個並べて容器内に収納したことを特徴とする前記(1)の水素回収・貯蔵容器、

20

(5) 水素回収・貯蔵容器の複数個を、直列あるいは並列に配置したことを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかの水素回収貯蔵装置、

(6) ガス入口とガス出口とを有し、かつガスヘッダーを備えた密閉容器内に、水素吸蔵性シートを巻回して収納してある筒状内管が複数個並設されており、該筒状内管は上下のガスヘッダーに連結していると共に、密閉容器内の空隙部には熱媒体を流入するように形成されていることを特徴とする前記(1)及び(3)～(5)のいずれかの水素回収・貯蔵容器、及び

(7) ガス入口とガス出口とを有した密閉容器内に、平板状からなる前記(1)の水素吸蔵性シートを複数枚積層して収納されていると共に、該シートと密閉容器側面とを貫通して熱媒体用の流入管が複数本並設されていることを特徴とする前記(1)、(2)及び(5)のいずれかの水素回収・貯蔵容器、

30

(8) 前記水素回収・貯蔵容器は、燃料改質装置の運転中に生成する改質ガス中に含まれる水素を選択的に吸蔵し、また、吸蔵した水素を放出タンクに供給するために用いられることを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかの燃料電池用水素回収・貯蔵容器を提供するものである。

### 【0006】

#### 【発明の実施の形態】

本発明で用いられる水素吸蔵性シートは、水素吸蔵合金に接着剤(バインダー)を加えてペースト状にし、金属多孔質体シートに塗布又は充填した後、加圧成形して得られる。ここで、金属多孔質体とは、連続気孔構造を有する金属発泡体、或いは金属の細線からなる織布、不織布、金属製パンチプレート等などの総称をいう。かかる金属多孔質体を構成する金属としては、銅、アルミニウム、ニッケル、コバルト、亜鉛等の熱伝導効率が高い金属が挙げられる。特に軽量化の観点からは、アルミニウムが好ましい。

40

また接着剤としては、例えばポリテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。この接着剤は、主として水素吸蔵合金粉末を固定するために用いるのであるが、水素吸蔵合金粉末表面の被毒を抑制する効果をも有する。なお、本発明の水素回収・貯蔵容器に用いられる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、ミッシュュメタル系合金、Ti-Zr-Mn-Cr-Cu合金などが挙げられる。

### 【0007】

本発明における前記水素吸蔵性シートは、さらに多孔体シートを重ねて張り合わせ平板状

50

などに積層されたもの、或いはさらに多孔体シートと重ね合せて巻回されたものが好ましい。ここで、多孔体シートとは、前記の金属多孔質体の外にプラスチックス又は有機質の多孔質体などが挙げられ含まれ、多孔体シートにはペーストは含まれていない。このように、水素吸蔵性シート（例えば図1における1）を多孔体シート（例えば図1における1'）と重ねて二重シートとしたものを積層した場合は、導入ガスが水素吸蔵合金粉末と、より均一に接触することができるので、特に本発明におけるガスフロータイプにおいて混合ガスからの水素の効率的回収が可能である。

本発明の水素回収・貯蔵容器において、上記の水素吸蔵性シート1は、例えば、図1に示すように、渦巻状に巻回されて円筒状積層シート2を形成し、筒状内管3に収納され、該筒状内管の上下面に各々水素含有ガスの導入口4と放出口4'とを設けることができる。ここで、水素回収・貯蔵容器の複数個を、直列あるいは並列に配置してもよい。

また、本発明で用いる水素吸蔵性シートの形態の他の例として、図2に示す水素吸蔵性シートは、平板状に成形されたシート5であり、この複数枚を積層して箱型密閉容器6に収納され、この容器の両側面又は上下面の外側の任意の位置に水素含有ガスの導入口7と放出口7'とを設けることができる。ここで、水素回収・貯蔵容器の複数個を、直列あるいは並列に配置してもよい。

#### 【0008】

次に、特に燃料電池用として適用される本発明の水素回収・貯蔵容器について、図3～図7により詳細に説明する。

本発明において好適な水素回収・貯蔵容器の第1の形態は、少なくとも一個のガス出入管を有し、かつガスヘッダー10を備えた密閉容器8の内部に、前記の水素吸蔵シートを巻回して収納してある筒状内管3が複数個並設されており、該筒状内管は上下のガスヘッダー10に連結していると共に、密閉容器内の空隙部には熱媒体が流入するよう形成されている水素回収・貯蔵容器である。ここで、密閉容器はガスの入口と出口とを有するガスフロータイプのものである。また、筒状内管の形状は特に限定されるものではないが、円筒形容器の場合には、該円筒容器内のガス圧が高くても変形し難い。従って容器の軽量化も可能である。

なお、密閉容器8については特に耐圧性を必要としない。

#### 【0009】

さらに図3により具体的に説明すれば、本発明に係る水素回収・貯蔵容器は、方形の密閉容器8の上下面に各々ガス導入管9と放出管9'とを有すると共にガスヘッダー10、10'が配設されている。そして、密閉容器8には、水素吸蔵シートを渦巻状に巻回した状態で収納されている筒状内管3が並設されると共に、該筒状内管3は密閉容器8の上下面で各々ガスヘッダー10、10'とパイプ11, 11'を介して連絡している。そして、筒状内管3を加熱又は冷却するために密閉容器8の側面外側には、熱媒用管12, 12'が設けられている。

また、上記の第1の形態の他の例として、図4に示す水素回収・貯蔵容器は、円柱形からなる容器内に、水素吸蔵シートを渦巻状に巻回した状態で収納されている筒状流通管が配設されており、その作用は前記の場合と同様である。

#### 【0010】

また、本発明において好適な水素回収・貯蔵容器の第2の形態は、少なくとも一個のガス出入管を有した密閉容器13の内部に、平板状からなる水素吸蔵性シートが複数枚積層して収納されていると共に、該シートの積層体14と密閉容器13の側面とを貫通して熱媒体用の流入管16が複数本並設されている水素回収・貯蔵容器である。ここで、密閉容器はガス入口とガス出口とを有するガスフロータイプのものである。また、この構造で用いられる平板状の水素吸蔵性シートの積層状態は、互いに接していくてもよいが、各シート毎に所望の間隔をもって並設されたものでもよい。これらの平板状の水素吸蔵性シートはそれ自体の形状よりフィン構造を兼ねることができる。

さらに、図5により具体的に説明すれば、本発明に係る水素回収・貯蔵容器は、密閉容器13の内部に平板状の水素吸蔵性シートが複数枚積層されて収納してあると共に、密閉容

10

20

30

40

50

器 13 の上下面には、各々ガス導入管 15 と放出管 15' が設けられている。そして、水素吸蔵性シート積層体 14 と密閉容器 13 の側面とを貫通して、水素吸蔵性シートを加熱又は冷却するための熱媒管 16 が配設されている。

#### 【 0011 】

本発明による前記の構成からなる水素回収・貯蔵容器によれば、水素吸蔵合金の表面上に混合ガスを連続して流すことによって、水素の回収効率が飛躍的に向上する。すなわち、混合ガス中の水素が、水素吸蔵合金中に吸収される始めると、合金表面の残ガス中の水素濃度は減少していき、水素の分圧は小さくなる。水素の分圧が、水素吸蔵合金の平衡圧より低くなれば水素の吸蔵は停止する。一方、本発明では、水素吸蔵合金表面上に連続して混合ガスを流すことにより、水素以外の不純物ガスを出口より排出し、合金表面上の水素ガス濃度を一定にする事によって水素を効率よく回収することができる。

また、所定の粒度に粉碎された粉状の水素吸蔵合金を、金属の薄体表面にバインダーを用いて塗布し、その後圧延することで合金粉を保持し、それに接するように多孔体上のフィルムを配して、ガスの流路を形成することによって、合金粉が容器内で偏在する事が防止される。さらに、ガス流路の効果によって混合ガスの導入量を一定に制御することが可能である。また、水素吸蔵合金へのガスの接触も常に一定であるため、回収／貯蔵／放出のサイクルを繰り返しても回収効率が減少することはない。

#### 【 0012 】

さらに、前記水素吸蔵性シートと多孔体シートとを重ねて張り合わせ又は巻回積層した場合には、伝熱性の改良により水素の急速吸蔵・放出が可能であり、また不純物の通過が容易となるために水素の回収率は向上し、さらに、ガス流れの制御が容易となる。

また、水素吸蔵性シートを巻回して得られた筒状体を長手方向に分割した後、その分割体を不連続に複数個並べて容器内に収納した場合には、流れの集中（パス）が防止され、ガスはより均一に水素吸蔵合金と接触することができる。

#### 【 0013 】

本発明において、前記の水素回収・貯蔵容器は、図 6 に示す如く、燃料電池システムの水素吸蔵タンク 20 として用いられる。ところで、一般的な水素供給装置において、吸蔵タンク 20 は、天然ガス、メタノール、メッサ、石炭等の燃料ガスを、燃料改質器 18（リフォーマー）にて改質して得られる水素含有改質ガスから、さらに水素ガスのみを効率よく選択的に吸蔵するためのタンクであって、比較的簡単な内部構造とする。その理由は、このタンクの役割に拠るのであって、このタンクの場合、硫黄や一酸化炭素による水素吸蔵合金の被毒をある程度予測した上で、吸蔵の速さに拘泥することなく、むしろ効率よく水素ガスの吸蔵が起こるようにすることが必要であって、そのためには水素回収率と貯蔵量の増大に適合させるべく簡単な構造にしなければならないからである。

もっとも、本発明の水素回収・貯蔵容器は、水素吸蔵タンク 20 としてだけでなく、水素放出タンク 21 としても用いることができる。さらには、燃料改質器 18 の運転中に余剰水素が発生した場合に、当該余剰水素をタイミング良くこれらのタンク 20, 21 に吸蔵することができる。

#### 【 0014 】

次に、上述した燃料電池システムの作動方法について図 6 及び図 7 に基づいて説明する。

##### 1 通常運転プロセス（改質運転状態）

この状態は、燃料改質器 18 から発生する通常の水素含有改質ガスを、まず吸蔵タンク 20 を経由せることなく燃料電池 19 の燃料として直接使用する他、吸蔵タンク 20 には前記改質ガス中に含まれる水素のみを選択的に吸蔵させる。そして、運転停止の前などにこの吸蔵タンク 20 に吸蔵した水素を、燃料電池 19 ではなく放出タンク 21 に供給してそこに貯蔵するプロセスである。

即ち、放出タンク 21 に吸蔵する場合、図 7 に示すように、燃料改質器 18 から吸蔵タンク 20 に向かうラインのバルブ V1 および吸蔵タンク 20 から燃料電池 19 へと向かうラインのバルブ V2, V4 を開とし、水素含有改質ガスを導入すると同時に、25 の冷水を供給することにより、吸蔵タンク 20 の内部の水素吸蔵合金に水素を吸蔵する。そして

10

20

30

40

50

、主として、燃料電池 19 の停止の前に、前記バルブ V1, V4 を閉じると共に吸蔵タンク 20 と放出タンク 21 との間に介挿してあるバルブ V2, V3 を開として、吸蔵タンク 20 に 60 の温水を供給して充填した水素吸蔵合金に貯蔵してある高純度の水素ガスを、発生させ、これを放出タンク 21 に移送する。このとき、放出タンク 21 内には水素ガス吸蔵のために冷水 (20 度) を供給してこれを冷却する。

【0015】

2 始動運転プロセス (改質運転停止状態)

この状態は、燃料改質器 18 の停止時において、燃料電池を起動させる時のプロセスである。このときは改質ガスが得られないで、上述した放出タンク 21 に貯蔵した高純度の水素ガスを高速度で放出させることで対処する。そのために、燃料改質器 18 から貯蔵タンク 20 の出口までのバルブ V1, V2 を閉じ、放出タンク 21 から燃料電池 19 に向かうバルブ V3, V4 を開として、該タンク内に 60 度の温水を供給して、吸蔵室内に充填した水素吸蔵合金から水素を発生させ、この水素を燃料電池 19 に供給する。そして、燃料電池システムが起動し、前記燃料改質器 18 の運転が再開された後は、先の定常運転プロセスに戻ることになる。

10

【0016】

【発明の効果】

本発明の水素回収・貯蔵容器は、水素吸蔵合金が結着剤により固定されているために、水素吸蔵合金粉末の微粉化による脱落が防止される。また、移動体用としての使用においても振動による水素吸蔵合金粉末の偏りを生じないので、反応容器内の圧力損失を一定にすることが可能となり制御が容易となる。さらに、本発明の水素回収・貯蔵容器は熱伝導が良く急速吸蔵・放出が可能であり、これを燃料電池システムに適用した場合には、燃料電池にすばやい水素供給ができ、とりわけ始動、高出力運転時の応答性能が格段に優れるという効果が得られる。

20

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明における水素吸蔵性シートを巻回積層した状態を説明するための図である。

【図 2】本発明における平板状の水素吸蔵性シートの積層状態を説明するための図である。

【図 3】本発明に係る水素回収・貯蔵容器 (円筒状積層シート使用) の一例を示す断面透視図である。

30

【図 4】本発明に係る水素回収・貯蔵容器 (円筒状積層シート使用) の他の一例を示す断面透視図である。

【図 5】本発明に係る水素回収・貯蔵容器 (平板状積層シート使用) の一例を説明するための図である。

【図 6】燃料電池システムのフローを示す説明図である。

【図 7】燃料電池システムに本発明装置を用いたときの作動を説明するための図である。

【符号の説明】

1 : 水素吸蔵性シート

40

2 : 円筒状積層シート

3 : 円筒内管

4, 4' : ガスの導入・放出口

5 : 平板状積層シート

6 : 箱型密閉容器

7, 7' : ガスの導入・放出口

8 : 密閉容器

9, 9' : ガス導入・放出管

10, 10' : ガスヘッダー

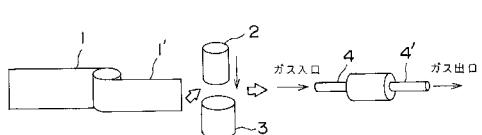
11 : パイプ

12, 12' : 熱媒用導入・放出管

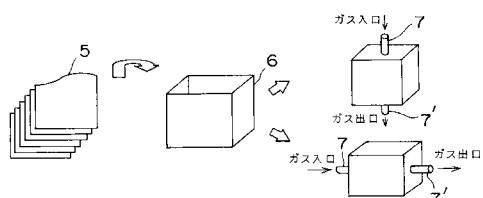
50

- 1 3 : 密閉容器  
 1 4 : 平板状の水素吸蔵性シートの積層体  
 1 5 , 1 5 ' : ガス導入・放出管  
 1 6 : 热媒管  
 1 8 : 燃料改質器  
 1 9 : 燃料電池  
 2 0 : 水素吸蔵タンク  
 2 1 : 水素放出タンク

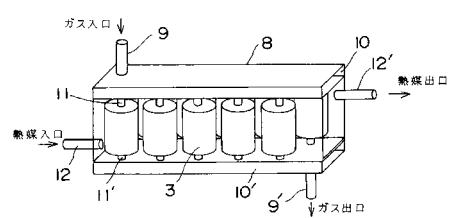
【図 1】



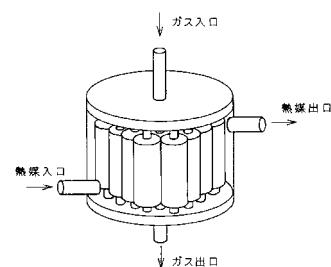
【図 2】



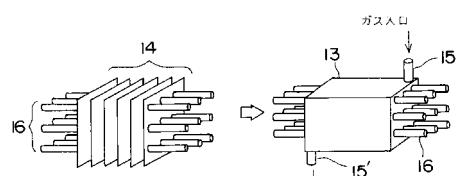
【図 3】



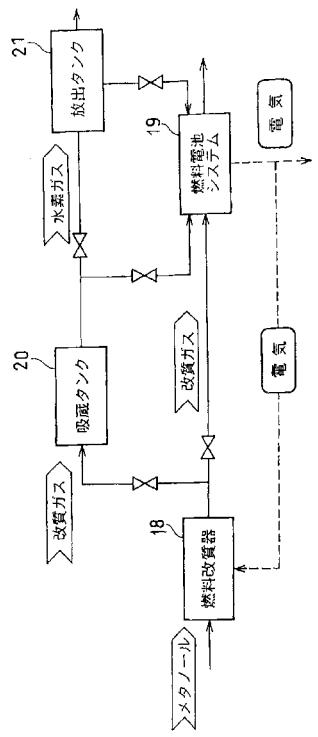
【図 4】



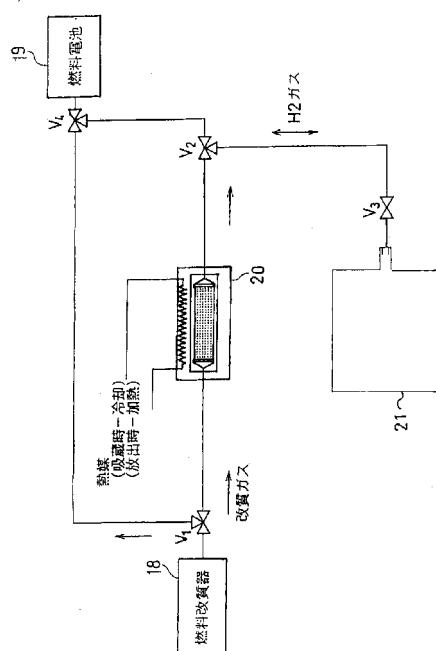
【図 5】



【図6】



【図7】



---

フロントページの続き

(72)発明者 内田 浩司  
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 小林 賢一  
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 縫谷 芳雄  
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

(72)発明者 佐保田 克三  
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

審査官 山村 秀政

(56)参考文献 特開平11-339820 (JP, A)  
特開平11-176462 (JP, A)  
特開平08-296798 (JP, A)  
実開昭61-094532 (JP, U)  
特開昭60-009839 (JP, A)  
特開平05-106791 (JP, A)  
特開平06-103995 (JP, A)  
特開昭58-121566 (JP, A)  
特開昭61-134593 (JP, A)  
特開昭51-004716 (JP, A)  
特開平05-149498 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

F17C 11/00

C01B 3/56

F02M 21/02

F02M 27/02

H01M 8/04