

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4764885号
(P4764885)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月17日(2011.6.17)

(51) Int.Cl.	F I
CO 1 B 3/00 (2006.01)	C O 1 B 3/00 B
F 1 7 C 11/00 (2006.01)	F 1 7 C 11/00 C
HO 1 M 8/04 (2006.01)	H O 1 M 8/04 J

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-544745 (P2007-544745)	(73) 特許権者	507189839
(86) (22) 出願日	平成17年3月30日 (2005. 3. 30)		ゲーカーエスエスーフォルシュンクスツェ ントルム ゲーストアッハト ゲーエムベ ーハー
(65) 公表番号	特表2008-522933 (P2008-522933A)		ドイツ国 2 1 5 0 2 ゲーストアッハト 、マックス・プランク・ストラーセ 1
(43) 公表日	平成20年7月3日 (2008. 7. 3)	(74) 代理人	100083688
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/003494		弁理士 高畑 靖世
(87) 国際公開番号	W02006/063627	(72) 発明者	バルクホルダリアン, ガギック
(87) 国際公開日	平成18年6月22日 (2006. 6. 22)		ドイツ国 2 1 5 0 2 ゲーストアッハト 、マックス・プランク・ストラーセ 1
審査請求日	平成19年9月28日 (2007. 9. 28)	(72) 発明者	クラッセン, トーマス
(31) 優先権主張番号	102004061286.2		ドイツ国 2 1 4 6 5 ヴェントルフ, シ ューファースティーク 2
(32) 優先日	平成16年12月14日 (2004. 12. 14)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素貯蔵複合材料並びに水素の可逆貯蔵装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

貯蔵状態及び非貯蔵状態の間をほぼ可逆に、あるいは、貯蔵状態、1つ又は複数の中間状態及び非貯蔵状態の間をほぼ可逆に移行可能であり、この系は、その貯蔵状態では、

(a) 少なくとも1つの第1水素化物成分であって、少なくとも1つの複合水素化物 $M_x A_y H_z$ (但し、Aは、グループB(原子記号)、Si、C(原子記号)、Ga、Ge、Zn、Sn、S及びNから選択される元素であり、且つ、Mは周期律表のIA、IIA、IIIB、IVB、VB族及びランタニドから選択された原子番号>3の金属である)を含む第1水素化物成分と、

(b) 少なくとも1つの第2成分であって、

(i) 酸化数0の元素C(非原子記号)と、

(ii) 元素C(非原子記号)の、少なくとも1つの別の元素Dとの水素を含まない二元又は多元化合物又は合金と、

(iii) 二元水素化物 $E_x H_z$ (但し、Eは周期律表のIA、IIA、IIIB、IVB、VB、XB及びXIIIB族及びランタニドから選択される)と、

(iv) 少なくとも2つの金属F及びGの水素化合金 $F_x G_y H_z$ とから選択される1つの成分から成る第2成分と、

を含み、

その場合に前記少なくとも1つの第1水素化物成分及び前記少なくとも1つの第2成分は第1固体多相系内に存在し、この系が非貯蔵状態へ移行する場合には、前記少なくとも1

つの第1水素化物成分は、非貯蔵状態で少なくとも1つの別の水素を含まない化合物及び／又は合金が形成され、更に固体多相系が生ずるように H_2 を形成しながら前記少なくとも1つの第2成分と反応する、水素貯蔵複合材料であって、非晶質又は結晶性のマイクロ構造、又はこの混合物を有する、複合材料。

【請求項2】

非晶質又は結晶性のマイクロ構造が、非晶質又はナノ結晶のマイクロ構造である、請求項1に記載の複合材料。

【請求項3】

貯蔵状態で、

少なくとも1つの第1水素化物成分が、

10

(i) 少なくとも1つの複合水素化物 $M_xA_yH_z$ を含むことに加えて、

(ii) 少なくとも1つの第2二元水素化物 B_xH_z (但し、B(非原子記号)はIA、IIA、IIIB、IVB、VB、XB及びXIIIB族及びランタニドから選択される)を含む、請求項1又は2に記載の複合材料。

【請求項4】

元素C(非原子記号)及びDが、金属、非金属、半金属及び遷移金属のグループ並びにランタニドから選択される、請求項1乃至3の何れかに記載の複合材料。

【請求項5】

元素C(非原子記号)及びDが、グループSb、Bi、Ge、Sn、Pb、Ga、In、Tl、Se、S、Te、Br、I、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Re、Ru、Os、Co、Ag、Li、Rb、Cs、Be、Mg、Sr、Ba及びランタニドから選択される、請求項1乃至3の何れかに記載の複合材料。

20

【請求項6】

二元水素化物の元素B(非原子記号)及びEが、グループLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Zn、Pd及びランタニドから選択される、請求項1乃至5の何れかに記載の複合材料。

【請求項7】

材料の成分及びマイクロ構造が、その非貯蔵状態とその貯蔵状態との間の系の全反応の反応エンタルピー(ΔH)が、水素 H_2 1モル当たり $-10 \sim -65 \text{ kJ/mol}_{H_2}$ の範囲にあるように選択される、請求項1乃至6の何れかに記載の複合材料。

30

【請求項8】

材料の成分及びマイクロ構造が、その非貯蔵状態とその貯蔵状態との間の系の全反応の反応エンタルピー(ΔH)が、水素 H_2 1モル当たり $-15 \sim -40 \text{ kJ/mol}_{H_2}$ の範囲にあるように選択される、請求項1乃至6の何れかに記載の複合材料。

【請求項9】

材料が、その貯蔵状態及びその非貯蔵状態並びに任意でその中間状態の間を、圧力及び／又は温度を変化させることによって移行可能である、請求項1乃至8の何れかに記載の複合材料。

【請求項10】

請求項1乃至9の何れかに記載の少なくとも1つの水素貯蔵複合材料を含む、燃料電池又は内燃機関に供給するための水素(H_2)を可逆的に貯蔵するための装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水素貯蔵複合材料並びに特に燃料電池に供給するための水素の可逆貯蔵装置に関する。

【背景技術】

【0002】

環境汚染の増大と化石燃料の貯蔵量の減少により新しいエネルギー構想が必要とされる。特に、再利用可能なエネルギー源が望ましく、これは、 CO_2 を放出するため温室効果

50

と地球規模の温暖化に対して責任を負う化石燃料に代わるものである。これに関して水素は理想的な性質を有する。水素は、電気分解によって水から生成され、その際、電気エネルギーは理想的には風力エネルギー、太陽エネルギー又は水力エネルギーなどの再生可能なエネルギー源から得られる。さらに、内燃機関又は燃料電池内などで水素を燃焼させる場合には水蒸気のみが生成され、そのことから環境を損なう排出のない閉じたエネルギー循環が形成される。静的な利用以外に水素ベースのエネルギーは、所謂排出ゼロの車両内での動的な利用にも適する。しかしながら、静的な利用においても動的な利用においても水素(H_2)の貯蔵は、その低い沸点(1バールで約20 K又は $-253^\circ C$)と、気体の状態で標準圧力でのその小さい密度(90 g/m^3)のために問題となる。さらに、液体又は気体の H_2 の貯蔵は安全性の問題を招く。したがって、 H_2 が化学的に貯蔵され、良好な長時間安定性及び低い H_2 圧を有し、その体積に関連するエネルギー密度が液体水素のそれより約60%だけ高い水素貯蔵系が好ましい。化学的な水素貯蔵体は、貯蔵状態と非貯蔵状態(及び場合によっては1つ又は複数の中間状態)を有し、理想的にはそれらの間を可逆で移行できる。

10

【0003】

高い固有の水素貯蔵能を有する化学水素貯蔵体の周知のグループは、Mg、B又はAlなどからの水素化軽金属である。例えば、 MgH_2 は理論的には7.6重量%まで H_2 を貯蔵できる。この化合物における欠点は、「タンク充填」に数時間必要とされるほど室温での貯蔵速度が遅いことである。 MgH_2 の場合には $300^\circ C$ 以上の温度で初めて十分な貯蔵速度となり、そのために水素化軽金属は高温水素化物とも呼ばれる。

20

【0004】

さらに、式 $M_xA_yH_z$ の複合水素化物がよく知られていて、その中でMはアルカリ金属又はアルカリ土類金属であり、Aは大抵アルミニウムAl又はホウ素Bである。この水素化物は、約5重量%まで H_2 を貯蔵することができ、塩の形でカチオン性アルカリ金属又はアルカリ土類金属(Na^+ 又は Mg^{2+} など)及びアニオン性ヒドリド基(AlH_4^- 又は BH_4^- など)から構成される。アルカリアラナート $LiAlH_4$ 及び $NaAlH_4$ は、その質量に関して H_2 貯蔵能が比較的高いので特に有利である。アラナートは2段階で分解する(例えば、 $3NaAlH_4 \rightarrow Na_3AlH_6 + 2Al + 3H_2 \rightarrow 3NaH + 3Al + 9/2H_2$)。しかしながら、再水素化は金属原子の拡散と再結合を必要とし、このことが引き続き比較的遅い速度を招く。ほぼ完全な可逆性は、ナノ結晶アラナートの使用下で、反応促進剤として $TiCl_3$ を添加して達成することができた。そのようにしてナトリウムアラナートは、 $100 \sim 150^\circ C$ の温度で10分以内に再水素化されるが、少なくとも80バールの圧力が必要である。

30

【0005】

他方、遷移金属の所謂室温水素化物が周知であり($FeTiH_z$ 又は $LaNi_5H_z$ など)、これらはなるほど室温で使用できるが高々3重量%の水素しか貯蔵することができない。

【0006】

最新の試験分析では、リチウムアミドからリチウムイミドへの転換などの、窒素含有グループの使用可能性が研究され、その場合に理論的には9.1重量%までの水素を貯蔵することができる。しかしながら、この場合には窒素が NH_3 の形で漏れ出てしまう虞があるので、この系は制限された可逆性のみ有することとなる。Mgを添加して窒化マグネシウム Mg_3N_3 が形成することによって大幅に改良され、その場合に可逆性は $200^\circ C$ 、50バールで観察された。

40

【0007】

米国特許公開第2001/0018939号から、 AlH_3 -ベースの複合水素化物 $M_x(AlH_3)_yH_z$ ($M=Li, Na, Be, Mg, Ca$)及び第2成分から成る均一系合金により構成される化合物がよく知られている。後者は、水素化物を形成しない金属若しくは半金属であるか、又は、水素化物を形成するアルカリ土類金属若しくは遷移金属乃至これらの二元水素化金属若しくは別の AlH_3 -ベースの複合水素化物である。X線構造分析に

50

よると単層で存在するこの物質は、最大3%の質量に関する H_2 貯蔵能を有し、約130℃、80バールでの吸収時間は数時間であった。

【0008】

米国特許第6514478号は、水素化状態で LiH 又はリチウムベースの複合水素化物 $Li_xM_yH_z$ ($M=Be, Mg, Ti, V, Zr$)及び金属又は半金属の添加物を含む系を記述している。この系は、水素化状態(貯蔵状態)では、例えば $Li-C-H$ として単層で存在し、脱水素化状態では単独の添加物は、 Li と化合又は溶解して相(例えば $Li-C$)を形成する。例えば、 $Li-C-H$ 系は、150～230℃の脱水素化温度と200℃の水素化温度、並びに約0.5重量%の貯蔵容量を有する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

要約すると、中程度から低い温度で十分な速度で高い可逆性で比較的多量の水素を貯蔵できる系は目下のところ存在しないことが確認できる。そのような材料、特に低い水素化温度と脱水素化温度で特有の高い貯蔵容量及び可逆性を有する材料を提供することが本発明の課題である。

【課題を解決するための手段】

【0010】

この課題は、本発明によって、請求項1で挙げられた特徴を有する複合材料によって解決される。本発明の複合材料は、貯蔵状態と非貯蔵状態(及び任意で1つ又は複数の中間状態)との間をほぼ可逆に移行可能であり、この系は、その貯蔵状態では、

(a) 少なくとも1つの第1水素化物成分と、

(b) 少なくとも1つの水素を含まない成分及び／又は別の水素化物成分であり得る、少なくとも1つの第2成分とを含み、

その場合に少なくとも1つの第1水素化物成分(a)及び少なくとも1つの第2成分(b)は第1固体多相系内に存在し、この系が非貯蔵状態へ移行する場合には、少なくとも1つの第1水素化物成分(a)は、少なくとも1つの第2成分(b)(則ち水素を含まない成分及び／又は別の水素化物成分)と、酸化還元反応の方法で H_2 を形成しながら反応し、非貯蔵状態で少なくとも1つの別の水素を含まない化合物及び／又は合金が形成され、別の固体多相系が生ずる。

【発明の効果】

【0011】

本発明によって、複合材料の(水素化)貯蔵状態も(脱水素化)非貯蔵状態もそれぞれ少なくとも2つの固体相内に存在し、その場合にこの材料は、非晶質及び／又は結晶の、好ましくはナノ結晶のマイクロ構造又はその混合物を有し得る。その場合に本発明の枠内で「相」とは、(凝集状態に対して)定義された(結晶)構造と理解され、則ち本発明によって固体の「多相系」には、X線構造分析によって区別できる2つ又はそれ以上の構造が存在し、それらは夫々結晶質又は非晶質であり得る。さらに、以下で「水素を含まない」成分、化合物又は合金に関しては、水素化物として存在しない相と理解される。しかしながらこれは、「水素を含まない」相が少量の水素を溶解形で、特に格子欠陥付近に含むことを除外するものではない。さらに「非貯蔵状態」という概念は、「貯蔵状態」に対して水素は乏しいが、必然的に完全に水素を含まないわけではない状態と理解される。

【0012】

言い換えると、両状態では常に、単独成分に戻すことが可能な少なくとも2つの相が存在する。系の有利なほばナノ結晶マイクロ構造では、これは第1水素化物成分(a)のナノ結晶と第2成分(b)のナノ結晶が同時に存在することを意味する。則ち、本発明の系は一方では容易になった(脱)水素化の長所(水素吸収)と、それにより単相系に対して改良された可逆性を有し、他方では脱水素化温度が比較的低いことが判明した。例えば、従来の技術による系(例えば $LiBH_4 \rightarrow LiH + B + 3/2 H_2$)では、水素化反応の熱力学的な駆動力が本発明の多相系(例えば $2 LiBH_4 + MgH_2 \rightleftharpoons 2 LiH + MgB_2 + 4 H_2$)でも

10

20

30

40

50

のより高いにも拘らず、測定は容易な水素化性を示し、それによって本発明の系に関してのみ良好な可逆性が示される。これはおそらく運動効果、特に元素ホウ素の高い拡散傾向に起因するものであると思われ、それによって成分が巨視的に分解してしまうことが起こり得、このことは周知の系での LiBH_4 生成下での B の LiH との反応を困難にする。それに対して、本発明の系内の混合物中の MgB_2 の局所の位置決めと MgB_2 中のホウ素の電子状態は、水素化反応を促進すると思われる。

【0013】

その他の長所は、負の反応エンタルピーが強くないことにあり、これは則ち、与えられた温度での脱水素化反応における比較的高い熱力学的な駆動力を意味し、該反応は、非貯蔵状態で形成された、水素を含まない(二元又は多元)化合物(上述の例の B に対する MgB_2 など)の比較的可利な電子状態によって引き起こされる。非貯蔵状態でも貯蔵状態でもその成分を、及び／又は材料のマイクロ構造を、その貯蔵状態とその非貯蔵状態間の系の全酸化還元反応の反応エンタルピーが、水素 H_2 1 モル当たり $-10 \sim -65 \text{ kJ/mol}$ 、特に $-15 \sim -40 \text{ kJ/mol}$ の範囲にあるように選択することが特に好ましい。このようにして、脱水素化温度(脱離温度)を典型的には $20 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲に調節することができる。この温度は、1 つ又は複数の適切な触媒を添加することによって、さらに引き下げることができる。

【0014】

総じて、本発明の材料の運動効果に基づく水素化反応及び熱力学的効果に基づく脱水素化反応は、周知の単相系に比べて改良されていると思われるので、この材料は、一方では高い可逆性を、他方では低い脱離温度を特徴とする。

【0015】

本発明の材料は、その貯蔵状態及びその非貯蔵状態(並びにその任意の中間状態)の間を、圧力及び／又は温度を変化させることによって移行することができる。

【0016】

この材料は、貯蔵状態の成分から容易に製造でき、その使用前に 1 回又は複数回脱水素化及び水素化サイクルにかけられる。代替で非貯蔵状態の成分も共に処理し、続いて水素化することができる。一部が水素化状態の成分で、一部が脱水素化状態の成分又は中間状態の成分又は前駆体構造の成分が使用される混合形も考えられる。例えば、単金属 E を製造のために使用することができ、これは水素化後に二元水素化物 E_xH_z を形成する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の好ましい形態に従って貯蔵状態における複合材料は下記の成分を有する。則ち、

(a) (i) 少なくとも 1 つの複合水素化物 $\text{M}_x\text{A}_y\text{H}_z$ (但し、A は周期系の I I I A、I V A、V A、V I A 及び I I B 族から選択された少なくとも 1 つの元素であり、M は I A、I I A、I I I B 族及びランタニドから選択された原子番号が ≥ 3 の金属である)を含む、且つ／又は

(i i) 少なくとも 1 つの第 1 二元水素化物 B_xH_z (但し、B は I A、I I A、I I I B、I V B、V B、X B 及び X I I B 族及びランタニドから選択される)を含む少なくとも 1 つの第 1 水素化物成分、並びに、

(b) (i) 酸化数 0 の元素 C と、

(i i) 元素 C の、少なくとも 1 つの別の元素 D との水素を含まない二元又は多元化合物又は合金と、

(i i i) 第 2 二元水素化物 E_xH_z (但し、E は I A、I I A、I I I B、I V B、V B、X B 及び X I I B 族及びランタニドから選択される)と、

(i v) 少なくとも 2 つの金属 F 及び G の水素化合金 $\text{F}_x\text{G}_y\text{H}_z$ とから成る 1 つ又は複数の成分を含む少なくとも 1 つの第 2 成分である。

【0018】

前述の系では、本発明によって成分(b)の元素C、D、E、F及び／又はGは、非貯蔵

10

20

30

40

50

状態では、成分(a)の元素A、B及び／又はMの少なくとも1つとの、少なくとも1つの水素を含まない化合物及び／又は合金で存在する。

【0019】

ここでは本発明は、適切な成分の狭い範囲に制限されるものではない。それどころか、これらの成分が要求された方法で互いに反応し、貯蔵状態と非貯蔵状態間の全反応が適切な反応エンタルピーを有する限りにおいては、広い範囲の複合又は二元水素化物、元素及び水素を含まない化合物及び合金が対象になる。

【0020】

水素化物成分(a)は、複合水素化物であることが特に好ましい。

【0021】

先に定義された枠内では元素C及びDは、金属、非金属、半金属及び遷移金属のグループ並びにランタニドから選択することができる。特に、Sb、Bi、Ge、Sn、Pb、Ga、In、Tl、Se、S、Te、Br、I、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Re、Ru、Os、Co、Ag、Li、Rb、Cs、Be、Mg、Sr、Ba、並びに、ランタニドCe、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuが重要である。

【0022】

二元水素化物の元素B及びEは、特にグループLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Zn、Pd、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb及びLuから

【0023】

さらに、複合水素化物 $M_xA_yH_z$ の金属Mは、好ましくはグループLi、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y及びLaから選択され、Aは、グループB、Al、Ga、C、Si、Ge、Sn、N及びZnから選択された1つの元素又は複数の異なる元素、特にB及びAlである。

【0024】

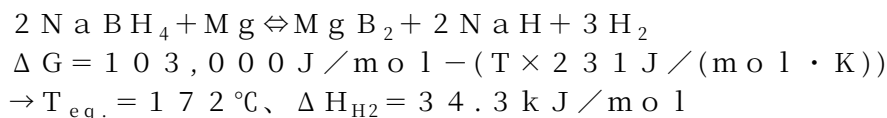
以下に、本発明の複合材料の幾つかの特別に好ましい族を挙げる。

【0025】

第1族は、特にリチウム及びアルミニウムを含まない水素化物に関し、その場合に少なくとも1つの第1水素化物成分(a)は、複合水素化物 $M_xA_yH_z$ であり、その際、金属Mは3より大きい原子番号を有し、元素AはグループB、Si、C、Ga、Ge及びNから選択される。この成分は、先に挙げた全成分(b)と組み合わせることができる。複合水素化物は、特に $NaBH_4$ 、 $Ca(BH_4)_2$ 、 $Mg(BH_4)_2$ 、 $La(BH_4)_3$ 又は $Y(BH_4)_3$ などのホウ素水和物であり得る。

【0026】

第1族の複合材料の好ましい例を以下に挙げる。幾つかの例に関しては、追加で反応エンタルピー ΔH 及び反応エントロピー ΔS 、並びに遊離反応エンタルピー $\Delta G(298K)$ の25℃での等式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ が平衡温度 T_{eq} と共に挙げられ、その場合にこの水素化物は1バールの水素ガスと平衡状態にある。則ち ΔG° は0に等しい。 T_{eq} を超える温度(乃至比較的低い圧力)では、エントロピーの割合が支配的であり水素化物が分解する。 T_{eq} 未満の温度(乃至比較的低い圧力)では、化学エンタルピーが支配的であり水素化物が形成される。 ΔH 及び ΔS に関して挙げた値は、表された各反応方程式に関するものである。



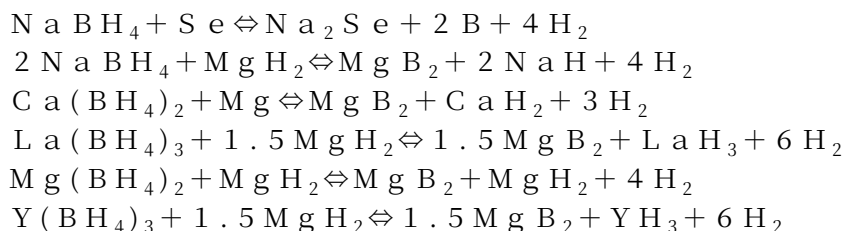
$$\Delta G = 365,000 \text{ J/mol} - (T \times 590 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)})$$

$$\rightarrow T_{eq.} = 345^\circ\text{C}; \Delta H_{H_2} = 60.8 \text{ kJ/mol}$$

$$3 \text{ NaBH}_4 + \text{AlSb} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{Sb} + \text{AlB}_2 + \text{B} + 6 \text{ H}_2$$

$$\Delta G = 277,000 \text{ J/mol} - (T \times 658 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)})$$

$$\rightarrow T_{eq.} = 150^\circ\text{C}; \Delta H_{H_2} = 46.2 \text{ kJ/mol}$$



10

第2族は、特にリチウムベース(アルミニウムを含まない)水素化物に関し、その場合に
(a) 少なくとも1つの第1水素化物成分は、複合水素化リチウム $\text{Li}_x\text{A}_y\text{H}_z$ (但し、A
はグループB、Si、C、Ga、Ge、Zn、Sn、S及びNから選択された少なくとも
1つの元素である)を含み、

(b) 少なくとも1つの第2成分は、

b1) グループC、B、Si、P、Zn、Mn、Fe、Cr、Cu、Al、Nから選択され
た少なくとも1つの元素C1であって、その場合に非貯蔵状態ではLiH(及びC1と
Aの化合物又は合金)が形成される、少なくとも1つの元素C1、

20

b2) グループSb、Bi、Ge、Sn、Pb、Ga、Tl、Se、S、Te、Br、I
、In、As、Mo、W、Co、Ni、Cd、Hg、Nから選択され(その場合に非貯蔵
状態ではC2とLi又はC2とAの化合物又は合金が形成され)る、少なくとも1つの元
素C2、

b3) 原子番号>3の2つ又はそれ以上の元素C及びDの少なくとも1つの水素を含ま
ない化合物又は合金であって、それらの元素の好ましくは少なくとも1つは、C1及びC2
に関して先に挙げたグループから選択され(その場合に非貯蔵状態でLiは前記元素の少
なくとも1つと化合物又は合金にな)る、少なくとも1つの水素を含まない化合物又は合
金、

30

b4) 少なくとも1つの二元水素化金属 E_xH_z (その場合に非貯蔵状態ではEのLi及び
／又はAとの化合物が形成される)、及び

b5) 少なくとも2つの金属F及びGの少なくとも1つの水素化合金 $\text{F}_x\text{G}_y\text{H}_z$ (その場
合に非貯蔵状態ではF及び／又はGのLi及び／又はAとの化合物が形成される)から成
る1つ又は複数の成分を含む。

【0027】

場合によっては第2成分(b)は、グループb1～b5からの2つ又はそれ以上の成分の
組合せでもあり得る。

【0028】

40

第2族の複合材料の好ましい例は以下のようになる。

$$2 \text{ LiBH}_4 + \text{Cr} \rightleftharpoons 2 \text{ LiH} + \text{CrB}_2 + 3 \text{ H}_2$$

$$\Delta G_{298} = 86,000 \text{ J/mol} - (T \times 295 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)})$$

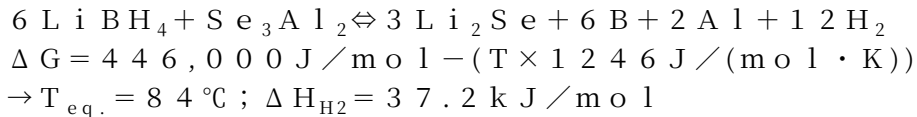
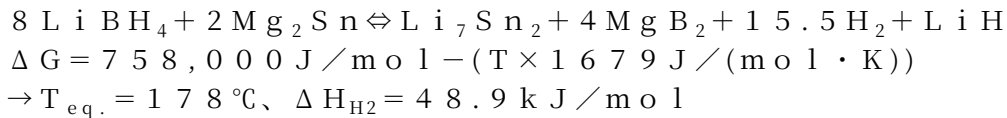
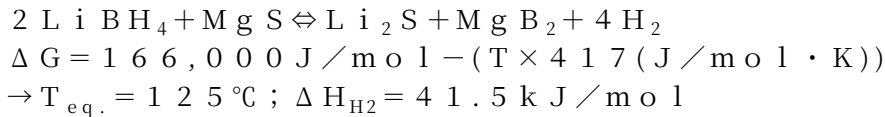
$$\rightarrow T_{eq.} = 18^\circ\text{C}; \Delta H_{H_2} = 28.7 \text{ kJ/mol}$$

$$2 \text{ LiBH}_4 + \text{MgH}_2 \rightleftharpoons \text{MgB}_2 + 2 \text{ LiH} + 3 \text{ H}_2$$

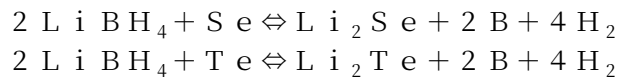
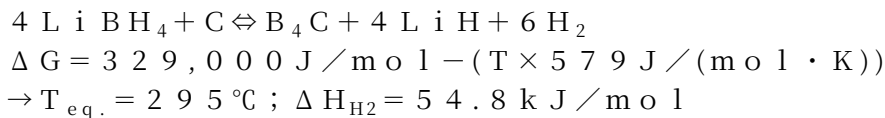
$$\Delta G = 183,000 \text{ J/mol} - (T \times 413 \text{ (J/mol} \cdot \text{K)})$$

$$\rightarrow T_{eq.} = 170^\circ\text{C}; \Delta H_{H_2} = 61.0 \text{ kJ/mol}$$

50



10



第3族は、特にアルミニウムベースの(リチウムを含まない)水素化物に関し、その場合に

20

(a) 少なくとも1つの第1水素化物成分が、複合水素化アルミニウム $\text{M}_x\text{Al}_y\text{H}_z$ (Mは原子番号>3の金属)を含み、

(b) 少なくとも1つの第2成分が、

b1) グループNa、K、Sr、Hf、Nb、Ta及びランタニドから選択された少なくとも1つの元素C、

b2) 2つ又はそれ以上の元素C及びDの少なくとも1つの水素を含まない化合物又は合金(但し、Cは特にグループBe、Mg、Ca、Ti、V、Y、Zr及びLaから選択され、Dは特に原子番号>3の元素である)、

b3) 少なくとも1つの二元水素化金属 E_xH_z 、及び

30

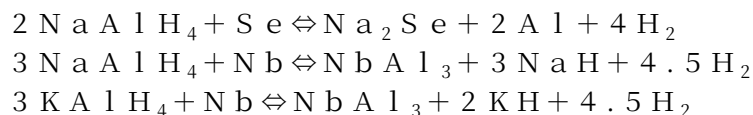
b4) 少なくとも2つの金属F及びGの少なくとも1つの水素化合金 $\text{F}_x\text{G}_y\text{H}_z$ から成る1つ又は複数の成分を含む。

【0029】

場合によっては成分(b)は、グループb1～b4からの2つ又はそれ以上の成分の組合せでもあり得る。

【0030】

第3族の複合材料の好ましい例は以下のようになる。



40

第4族は、特にアルミニウム及びリチウムベースの水素化物に関し、その場合に

(a) 少なくとも1つの第1水素化物成分が、複合水素化リチウムアルミニウム $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{H}_z$ 、好ましくは LiAlH_4 であり、

(b) 少なくとも1つの第2成分が、

b1) 酸化数0の少なくとも2つの元素C1及びD1及び/又は少なくとも2つの元素C1及びD1の少なくとも1つの水素を含まない固体化合物(但し、C1及びD1は、グループN、Ga、In、Ge、Sn、Pb、As、Sb、S、Se、Teから選択される)

、

50

b 2) 酸化数 0 の少なくとも 2 つの元素 C 1 及び D 1 及び／又は少なくとも 2 つの元素 C 1 及び D 1 の少なくとも 1 つの水素を含まない固体化合物(但し、C 2 及び D 2 は、グループ C、B、Si、P、Zn、Mn、Fe、Cu、Cr、Al、N から選択され、非貯蔵状態で LiH が形成される)、

b 3) 水素化物形成金属 C の、原子番号 > 3 の少なくとも 1 つの元素 D との少なくとも 1 つの水素を含まない化合物又は合金(但し、非貯蔵状態で Li は、元素 C 及び／又は D の少なくとも 1 つの化合物となる)、

b 4) 少なくとも 1 つの二元水素化金属 E_xH_z 、及び

b 5) 少なくとも 2 つの金属 F 及び G の少なくとも 1 つの水素化合金 $F_xG_yH_z$ から成る 1 つ又は複数の成分を含む。

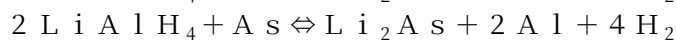
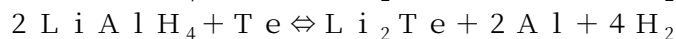
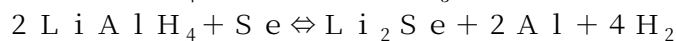
10

【0031】

場合によっては成分(b)は、グループ b 1～b 5 からの 2 つ又はそれ以上の成分の組合せでもあり得る。

【0032】

第 4 族の複合材料の好ましい例は以下のようになる。



20

本発明のその他の観点は、特に動的又は静的使用において燃料電池に供給する水素 H_2 を可逆貯蔵するための装置に関し、その場合に該装置は、先の記述による、水素を貯蔵する少なくとも 1 つの複合材料を含む。その場合にこの材料に、材料の水素化プロセスにおける H_2 から $2H$ への初解離を促進する触媒を更に添加することができる。その種の触媒は多数知られている。

【0033】

本発明のその他の好ましい形態は、従属請求項に挙げられた特徴から判明する。

【0034】

本発明を、下記に実施例で、付属の図に基づいて詳しく説明する。

30

【実施例】

【0035】

1. 材料 $LiBH_4/MgH_2$ の製造

出発物質である LiH 及び MgB_2 を 2 : 1 のモル比で混合し、SP EX 8000 型の粉砕機内で 24 時間粉砕した。そのようにして得られたナノ結晶粉末のそれぞれ 1 g を、高圧容器中 300 バールの水素圧下で 400 °C の温度で 24 時間以上水素化した ($2LiH + MgB_2 + 3H_2 \rightarrow 2LiBH_4 + MgH_2$)。その場合に 12 % の質量増加が確認された。

【0036】

そのようにして製造した複合材料を、その吸収特性及び脱離特性に関して調べた。そのために密閉容器内で異なる温度に曝し、該容器内の圧力変化を測定した。図 1 から、200 °C の開始温度で既に水素の遊離(脱水素化)が観察され、この反応は更に高い温度では加速されることが判明する。約 360 °C の温度では、非常に速く、実質的に完全に非貯蔵状態へ移行する。適切な触媒を使用することによってこの脱水素化を促進することができるので、明らかにより低い温度でも十分に速い速度となる。その種の触媒は一般によく知られているので、ここでは詳述しない。水素吸収の前後での材料の重量差から、水素化前の材料、則ちその非貯蔵状態に対して 10 重量 % の固有水素貯蔵容量が判明した。

40

【0037】

さらに水素脱離の前後、則ちその貯蔵状態乃至非貯蔵状態の材料の X 線構造分析を行った(図 2 及び 3)。図 2 によって水素化された貯蔵状態の全回折反射は、 $LiBH_4$ と Mg

50

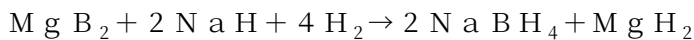
H₂の結晶構造に帰属させることができた。それに対して図3の回折反射は、明らかに脱水素化された非貯蔵状態の成分LiHとMgB₂に帰属する。このことから系の2相状態はその貯蔵状態においてもその非貯蔵状態においても立証される。

【0038】

2. 材料NaBH₄/MgH₂の製造

この製造は、実施例1に類似で行った。関連する製造パラメータ及び材料特性を以下に表形式にまとめた。

製造反応：



算出平衡温度T_{eq.}：170℃

出発物質：NaH、MgB₂(モル比2：1)

粉碎時間：10時間

水素化圧：300バール

水素化温度：200℃

水素化時間：12時間

可逆的水素含有量：8重量%

NaBH₄中の化学量の水素含有量：10.5重量%

10

水素化後の材料NaBH₄/MgH₂のX線回折パターンを示す図4から、現れた全ての反射の、貯蔵状態の成分MgH₂とNaBH₄への明白な帰属が判明する。それに対して図5で見られる、脱水素化後に測定された反射は、非貯蔵状態の成分MgB₂とNaHへ帰属させることができる。

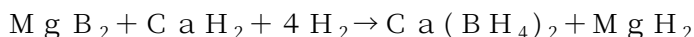
20

【0039】

3. 材料Ca(BH₄)₂/MgH₂の製造

この製造は、実施例1に類似で行った。関連する製造パラメータ及び材料特性を以下に表形式にまとめた。

製造反応：



算出平衡温度T_{eq.}：120～150℃

出発物質：CaH₂、MgB₂(モル比1：1)

粉碎時間：6時間

水素化圧：300バール

水素化温度：200℃

水素化時間：6時間

可逆的水素含有量：8.3重量%

Ca(BH₄)₂中の化学量の水素含有量：11.5重量%

30

水素化後の材料Ca(BH₄)₂/MgH₂のX線回折パターンを示す図6から、現れた全ての反射の、貯蔵状態の成分MgH₂とCa(BH₄)₂への明白な帰属が判明する。それに対して図7で見られる、脱水素化後に測定された反射は、非貯蔵状態の成分MgB₂とCaH₂へ帰属させることができる。

40

【0040】

材料Ca(BH₄)₂/MgH₂の脱離特性は、実施例1に記述された措置法に類似で130、350及び400℃の温度で調べ、図8に示した。圧力変化は、貯蔵状態に対して8.3重量%のH₂(可逆的水素含有量)の遊離に相当する。

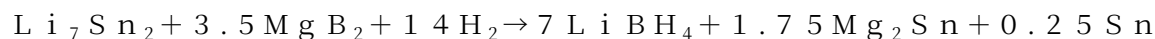
【0041】

4. 材料LiBH₄/Mg₂Sn/Snの製造

この製造は、実施例1に類似で行った。関連する製造パラメータ及び材料特性を以下に表形式にまとめた。

製造反応：

50



算出平衡温度 $T_{\text{eq.}}$: 172 °C

$$\Delta G = 684,000 \text{ J/mol} - (T \times 1,535 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)})$$

出発物質: Li_7Sn_2 、 MgB_2 (モル比 1 : 3.5)

粉碎時間: 12 時間

水素化圧: 300 バール

水素化温度: 300 °C

水素化時間: 6 時間

可逆的水素含有量: 6 重量%

LiBH_4 中の化学量の水素含有量: 18.5 重量%

10

水素化後の材料 $\text{LiBH}_4/\text{Mg}_2\text{Sn}/\text{Sn}$ の X 線回折パターンを示す図 9 から、現れた全ての反射の、貯蔵状態の成分 Mg_2Sn 、 LiBH_4 及び Sn への明白な帰属が判明する。それに対して図 10 で見られる、脱水素化後に測定された反射は、非貯蔵状態の成分 Li_7Sn_2 と MgB_2 へ帰属させることができる。

【0042】

材料製造のために挙げられた前述の全水素化条件(圧力、温度、時間)は、最適化されたものではない。むしろそれらは、出来るだけ高い水素化率に応じて選択された。

【図面の簡単な説明】

【0043】

20

【図 1】異なる温度での材料 $\text{LiBH}_4/\text{MgH}_2$ の脱離特性を示す。

【図 2】水素化(貯蔵状態)乃至脱水素化(非貯蔵状態)後の材料 $\text{LiBH}_4/\text{MgH}_2$ の X 線回折パターンを示す。

【図 3】水素化(貯蔵状態)乃至脱水素化(非貯蔵状態)後の材料 $\text{LiBH}_4/\text{MgH}_2$ の X 線回折パターンを示す。

【図 4】貯蔵状態乃至非貯蔵状態における材料 $\text{NaBH}_4/\text{MgH}_2$ の X 線回折パターンを示す。

【図 5】貯蔵状態乃至非貯蔵状態における材料 $\text{NaBH}_4/\text{MgH}_2$ の X 線回折パターンを示す。

【図 6】貯蔵状態乃至非貯蔵状態における材料 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{MgH}_2$ の X 線回折パターンを示す。

30

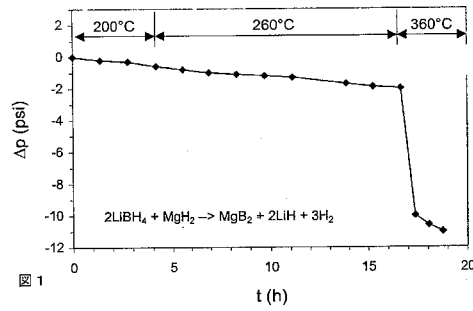
【図 7】貯蔵状態乃至非貯蔵状態における材料 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{MgH}_2$ の X 線回折パターンを示す。

【図 8】異なる温度での材料 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2/\text{MgH}_2$ の脱離特性を示す。

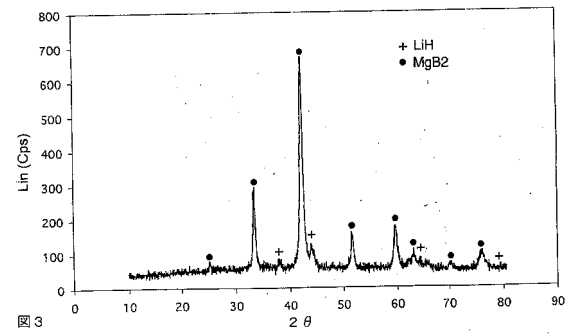
【図 9】貯蔵状態乃至非貯蔵状態における材料 $\text{LiBH}_4/\text{Mg}_2\text{Sn}$ の X 線回折パターンを示す。

【図 10】貯蔵状態乃至非貯蔵状態における材料 $\text{LiBH}_4/\text{Mg}_2\text{Sn}$ の X 線回折パターンを示す。

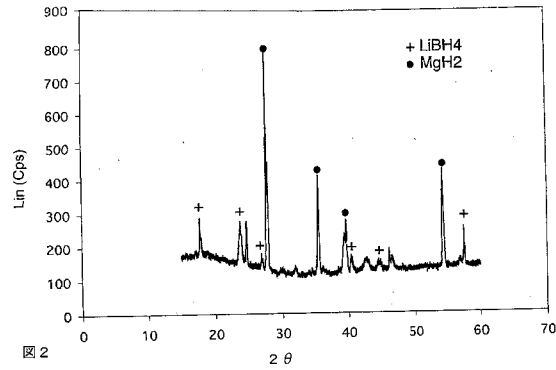
【図 1】



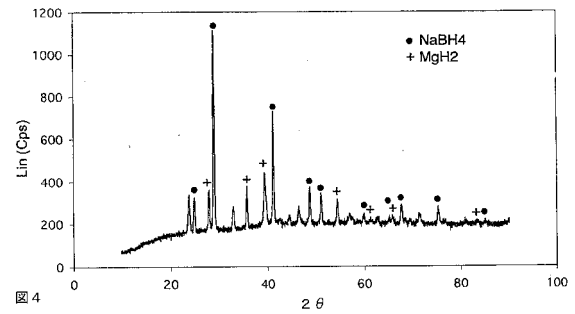
【図 3】



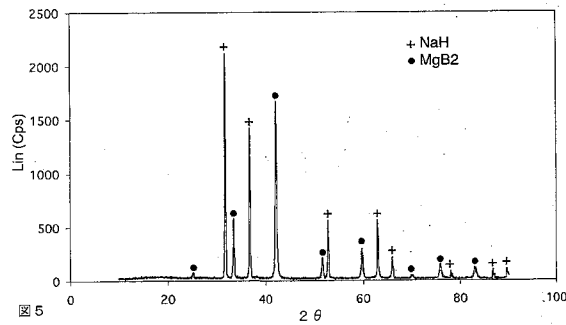
【図 2】



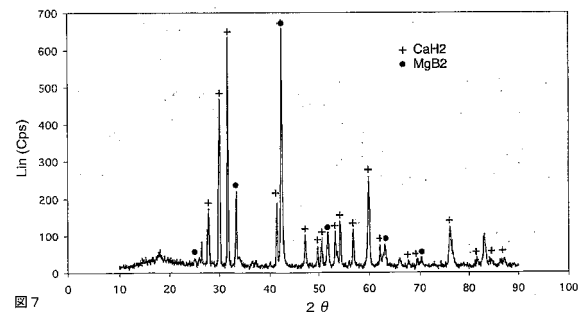
【図 4】



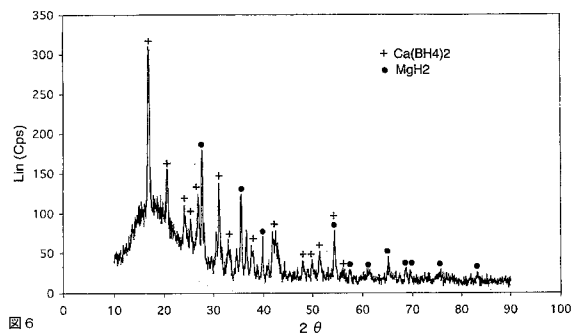
【図 5】



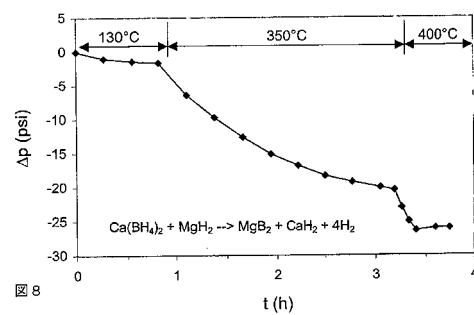
【図 7】



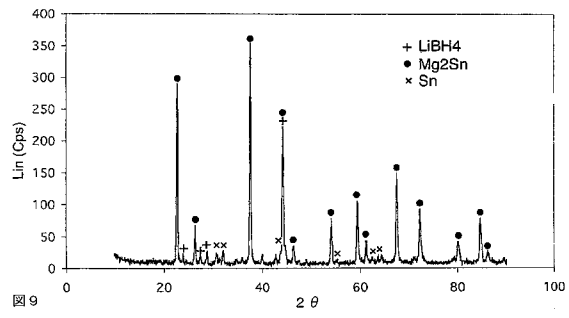
【図 6】



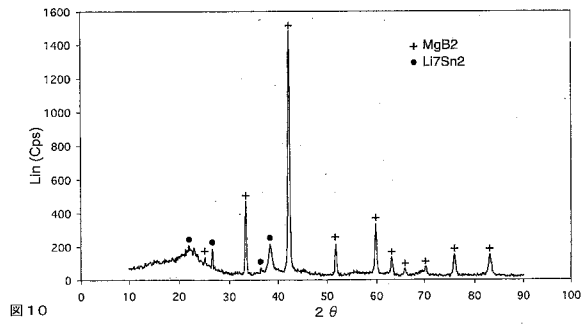
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 ボルマン, リューディガー
ドイツ国 2 2 3 0 1 ローゼンガルテン, レーヴェックセル 2 2

審査官 横山 敏志

(56)参考文献 特表2002-526658 (JP, A)
特開2004-083318 (JP, A)
特開2004-161554 (JP, A)
特開2004-224684 (JP, A)
特開2001-253702 (JP, A)
J. HUOT, et al., Magnesium-based nanocomposites chemical hydrides, Journal of Alloys and Compounds, 7 April 2003, Vol.353, Nos.1-2, pp.L12-L15
G. LIANG, et al., Hydrogen storage in mechanically milled Mg-LaNi₅ and MgH₂-LaNi₅ composites, Journal of Alloys and Compounds, 2 February 2000, Vol.297, Nos.1-2, pp.261-265
J.-P. TESSIER, et al., Hydrogen production and crystal structure of ball-milled MgH₂-Ca and MgH₂-CaH₂ mixtures, Journal of Alloys and Compounds, 11 August 2004, Vol.376, Nos.1-2, pp.180-185
G. LIANG, et al., Hydrogen storage properties of the mechanically milled MgH₂-V nanocomposite, Journal of Alloys and Compounds, 27 September 1999, Vol.291, Nos.1-2, pp.295-299

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B3/00-6/34
F17C11/00
H01M8/04
Science Direct
JSTPlus(JDreamII)