

(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2005-243583  
(P2005-243583A)

(43) 公開日 平成17年9月8日(2005.9.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01M 4/90

F I  
H01M 4/90

テマコード (参考)  
5H018

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 36 頁)

(21) 出願番号	特願2004-55406 (P2004-55406)	(71) 出願人	800000080 タマティーエルオー株式会社 東京都八王子市旭町9番1号 八王子スクエアビル11階
(22) 出願日	平成16年2月27日 (2004.2.27)	(74) 代理人	100091513 弁理士 井上 俊夫
		(72) 発明者	須田 精二郎 神奈川県藤沢市辻堂太平台2-1-48
		(72) 発明者	孫 元明 東京都八王子市中野町2665-1 工学院大学八王子学舎 株式会社水素エネルギー研究所八王子研究所内
		Fターム(参考)	5H018 AS07 BB12 BB16 EE02 EE10 HH05

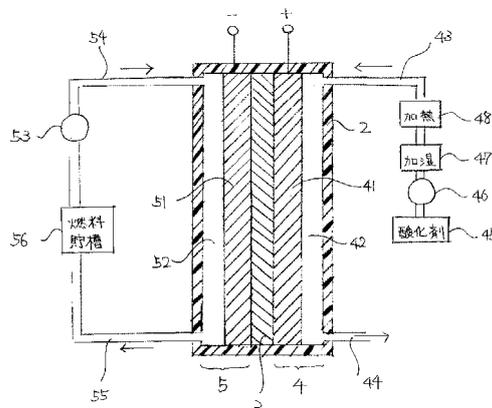
(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 燃料極と酸化剤極との間に透過膜を介在させ、燃料として金属水素錯化合物のアルカリ水溶液を用いる燃料電池において、燃料極から発生する水素ガスを抑えることで、燃料極と接触する燃料の利用効率を向上させ、燃料電池の発電効率の低下を抑える。

【解決手段】 前記燃料極の触媒層は、A B<sub>5</sub>型水素吸蔵合金の粉末を主成分とし、チタン粉末及びジルコニウム粉末を添加して構成される。この場合、触媒を構成する粉末は、フッ化処理されていることが好ましく、また、銅粉末が混合されていることが好ましい。更にまた、触媒層の表面は、モリブデン粉末の層から構成されることが好ましい。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

燃料極と酸化剤極との間に透過膜を介在させ、燃料として金属水素錯化合物のアルカリ水溶液を用いる燃料電池において、

前記燃料極は、 $AB_5$ 型水素吸蔵合金の粉末、チタン粉末及びジルコニウム粉末の混合粉を基材の表面に担持させて構成したことを特徴とする燃料電池。

## 【請求項 2】

前記  $AB_5$  型水素吸蔵合金は、 $La_{1-x}Mm_xNi_5$  系水素吸蔵合金（但し、 $Mm$  はミッシュメタル、 $x$  は  $0 < x < 1$ ）又はこれらの構成金属の一部を他の金属と置換した水素吸蔵合金であることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池。

10

## 【請求項 3】

前記  $AB_5$  型水素吸蔵合金は、フッ化処理されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の燃料電池。

## 【請求項 4】

$AB_5$  型水素吸蔵合金の粉末とチタン粉末及びジルコニウム粉末からなる添加粉末との重量比は、 $80 \sim 95 : 5 \sim 20$  であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか一に記載の燃料電池。

## 【請求項 5】

前記混合粉には、銅粉末が混合されていることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の燃料電池。

20

## 【請求項 6】

前記燃料極は、混合粉を基材の表面に担持させ、さらにその表面にモリブテン粉末の層を形成して構成したことを特徴とする請求項 1、2、3 又は 5 記載の燃料電池。

## 【請求項 7】

前記金属水素錯化合物は、水素化ホウ素錯化合物であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれか一に記載の燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、例えばテトラヒドロホウ酸塩などの金属水素錯化合物のアルカリ水溶液からなる燃料液が供給される燃料電池に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

燃料電池は、負極及び正極に夫々燃料及び酸化剤を連続的に供給し、そのときに起こる化学反応により得られるエネルギーを電気的エネルギーに変換する装置であり、環境に優しいクリーンな動力源として注目を集めている。例えば、メタノールを改質して水素リッチなガスを取り出し、この水素リッチなガスを燃料として用いる燃料電池は従来から良く知られているが、最近において水素化ホウ素ナトリウム（ $NaBH_4$ ）などの水素化ホウ素錯化合物の液体燃料を用いた燃料電池（ボロハイドライド燃料電池）が検討されている。

40

## 【0003】

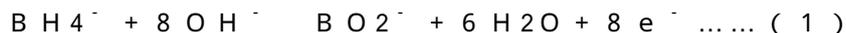
例えば特許文献 1 には、負極と正極との間に透過膜を介在させ、負極に供給する燃料として例えば水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム（ $KBH_4$ ）等のアルカリ水溶液を用い、正極に供給する酸化剤極として酸素含有ガスを用いる燃料電池において、負極として、例えばニッケルネットなどの粒状焼結体或いは発泡体などの多孔質体を基材とし、その表面に触媒であるフッ化処理された水素吸蔵合金又はその水素化物例えば  $LaNi_5$  系合金のような  $AB_5$  型合金を用いることが記載されている。

## 【0004】

このような燃料電池の負極及び正極における各電気化学反応は、下記の（1）式及び（2）式で表される。

50

## 【0005】



よって全体の電池反応としては、上記の(1)式及び(2)式から下記の(3)式で表される。

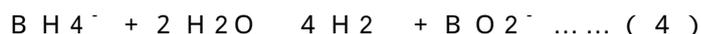
## 【0006】



しかしながら、上記燃料電池の負極側において、以下の問題がある。燃料中の水素化ホウ素ナトリウムにおける電気化学反応以外に、下記の(4)式に示す加水分解反応も起っており、この加水分解反応が進むにつれて下記の(4)式で示す水素ガスの生成により気泡が発生し、この気泡により燃料極の触媒と燃料との接触が妨げられるので、燃料極に対する燃料の利用効率が低下し、結果的に燃料電池の発電効率が悪くなるという問題がある。

10

## 【0007】



また、上記燃料電池を作動させるための必要な作動温度が、およそ60℃であり、この作動温度にまで燃料電池の温度を上昇させると、それに伴って水素発生する加水分解反応が激化されて、電気的特性が更に低下してしまう。このように負極の表面では水素ガスの発生が極めて激しいため、金属基材から触媒金属が剥離し、負極の電極性能を低下させる要因にもなる。

20

## 【0008】

【特許文献1】特開2002-246039(請求項1、段落0013、段落0028)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明は係る事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、燃料極(負極)と酸化剤極(正極)との間に透過膜を介在させ、燃料として金属水素錯化合物のアルカリ水溶液を用いる燃料電池において、水素発生量を抑え且つ電気的特性の良好な燃料電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

## 【0010】

本発明は、燃料極と酸化剤極との間に透過膜を介在させ、燃料として金属水素錯化合物のアルカリ水溶液を用いる燃料電池において、

前記燃料極は、 $\text{AB}_5$ 型水素吸蔵合金の粉末、チタン(Ti)粉末及びジルコニウム(Zr)粉末の混合粉を基材の表面に担持させてなることを特徴とする。前記 $\text{AB}_5$ 型水素吸蔵合金は、 $\text{La}_{1-x}\text{Mm}_x\text{Ni}_5$ 系水素吸蔵合金(但し、Mmはミッシュメタル、 $x$ は $0 < x < 1$ )又はこれらの構成金属の一部を他の金属と置換した水素吸蔵合金である。また、 $\text{AB}_5$ 型水素吸蔵合金は、フッ化処理されていることが好ましい。なお、 $\text{AB}_5$ 型水素吸蔵合金の粉末とチタン粉末及びジルコニウム粉末からなる添加粉末との重量比は、80~95:5~20の範囲で調整される。また前記混合粉には、銅粉末を混合させてもよい。更に前記燃料極は、混合粉を基材の表面に担持させ、さらにその表面にモリブテン粉末の層を形成して構成してもよい。また前記金属水素錯化合物は、例えば水素化ホウ素錯化合物である。

40

【発明の効果】

## 【0011】

燃料として金属水素錯化合物のアルカリ水溶液が供給される燃料電池における燃料極について、 $\text{AB}_5$ 型水素吸蔵合金粉末にチタン粉末及びジルコニウム粉末を添加させた触媒を用いることで、後述の実験例から分かるように水素発生量が抑えられ、燃料の利用率が向上し、また発電効率が高くなる。更に触媒をフッ化処理することにより出力の安定化を図ることができる。更にまた触媒として銅粉末を添加することにより水素発生をより抑え

50

ることができ、特にフッ化処理と合わせるとその効果が大きい。そしてモリブデン粉末の層を触媒層の外側に形成することにより水素発生をより一層抑えることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明に係る燃料電池の一実施の形態について図1及び図2を参照しながら説明する。先ず、燃料電池の全体構造について述べておくと、図1において、2は角型のケース体であり、このケース体2内には透過膜3により酸化剤極（正極）室4と燃料極（負極）室5とに区画されている。酸化剤極室4には、板状の酸化剤極41がその一面側を透過膜3に接するように設けられると共に、酸化剤極41の他面側とケース体2との間には、酸化剤の流路部42が形成されている。この流路部42には、酸化剤供給路43及び排出路44が接続されており、酸化剤供給路43には、上流側から酸化剤供給源45、供給ポンプ46、加湿手段47及び加熱手段48がこの順に設けられている。

10

【0013】

燃料極室5には、後述する板状の燃料極51がその一面側を透過膜3に接すると共に、燃料極51の他面側とケース体との間には、燃料の流路部52が形成されている。この流路部52の一端側の部位には、燃料供給口が形成されており、ここに供給ポンプ53が介設された燃料供給路54が接続されている。また流路部52の他端側の部位には、燃料排出口が形成されており、ここには排出路55が接続されている。そしてこの例では燃料供給路54の上流側と排出路55の下流側との間には燃料供給源である燃料貯槽56が介在しており、燃料供給路54及び排出路55により燃料の循環路が構成されている。

20

【0014】

以上の燃料電池において、ケース体2を構成する材料としては、絶縁材が有利であり、例えば絶縁性セラミック、樹脂及び金属酸化物などが用いられる。透過膜3としては例えば陽イオン透過性膜などからなる高分子電解質膜を用いることができ、陽イオン透過性膜としては商品名「ナフィオン」（デュポン株式会社製）を用いることができるが、陰イオン透過性膜或いは陽イオン、陰イオンの両方を透過する双極性透過膜などを用いることができる。

【0015】

酸化剤極41としては、白金を分散した炭素又は鉄、ニッケル、クロム、銅、白金、パラジウムなどの金属或いはそれら金属の合金が用いられ、発電効率や耐久性がよく、低コストという点でニッケル又はニッケル・クロム合金の多孔体、例えば粒状焼結体や発泡体を基材とし、その表面に白金、パラジウムなどの貴金属からなる触媒をメッキして触媒層を形成したものなどが用いられる。

30

【0016】

酸化剤極41に供給される酸化剤としては、酸素ガス又は空気であってもよいが、既述の(2)式の反応が進行するためには図1に示すように、これら酸化剤ガス中に例えば加湿器47により水分を含ませることが好ましい。また酸化剤はガスに限られず、活性酸素発生剤水溶液、例えば過酸化水素などの過酸化物の水溶液であってもよい。

【0017】

燃料極51は、基材である例えばNi発泡体の表面に、例えば平均粒径10～20μmのAB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金の粉末に例えば平均粒径10～20μmのチタン(Ti)粉末及び例えば平均粒径10～20μmのジルコニウム(Zr)粉末を添加した混合粉を担持して構成されている。これらの各粒子は、粒径を小さくすればその分比表面積を大きくとれるので粒径の小さいものを選択することが望ましい。

40

【0018】

このAB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金としては、La<sub>1-x</sub>Mm<sub>x</sub>Ni<sub>5</sub>（但し、xは0 < x < 1の数）、Ca<sub>1-x</sub>Mm<sub>x</sub>Ni<sub>5</sub>（但し、xは0 < x < 1）、MmM<sub>x</sub>（但し、MはNi、Co、Mn、Al、4.55 < x < 4.76）、Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>（但し、0 < x < 0.27、3.8 < y < 5.2）、Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ni<sub>5-(y+z)</sub>Al<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>（但し、0.5 < x < 0.9、0 < y < 0.4、0 < z < 0.4、0 < y + z < 4）及

50

びこれらの構成金属の一部を他の金属例えばAl、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、V、Zn、Zrなどから選ばれた少なくとも一種の構成金属以外の金属で置き換えたものがある。これらの水素吸蔵合金についても各金属成分A、Bの原子比は必ずしも1:5の整数比になっているとは限らず、±0.3の範囲内で変動している場合があるが、このようなものも本発明において用いることができる。

#### 【0019】

このような $AB_5$ 型水素吸蔵合金の中で好ましいLaNi系のものの例として、 $LaNi_5$ 、 $LaNi_4Cu$ 、 $LaNi_4Al$ 、 $LaNi_{2.5}Co_{2.5}$ 、 $LaNi_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$ 、 $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ 、 $La_{0.9}Zr_{0.1}Ni_{4.5}Al_{0.5}$ 、 $La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_2Co_3$ 、 $La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$ 、 $La_{0.8}Nd_{0.15}Zr_{0.05}Ni_{3.8}Co_{0.7}Al_{0.5}$ 、 $La_{0.7}Nd_{0.2}Ti_{0.1}Ni_{2.5}Co_{2.4}Al_{0.1}$ 、 $La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.5}Co_{2.4}Si_{0.1}$ 、 $La_{0.8}Ce_{0.2}Ni_5$ 、 $La_{0.6}Ce_{0.4}Ni_5$ 、 $La_{0.5}Ce_{0.5}Ni_5$ 、 $La_{0.6}Pr_{0.4}Ni_5$ 、 $La_{0.6}Nd_{0.4}Ni_5$ 、 $La_{0.6}Pm_{0.4}Ni_5$ 、 $La_{0.6}Sm_{0.4}Ni_5$ 、 $Ca_{0.4}La_{0.6}Ni_5$ 、 $Ca_{0.4}La_{0.6}Ni_{4.8}Al_{0.1}Co_{0.1}$ 、 $Ca_{0.8}La_{0.2}Ni_{4.5}Co_{0.5}$ 、 $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ などがある。これらの中で特に好適なのは、 $AB_5$ のAとして希土類金属、例えばミッシュメタル(Mm)を含むものである。このようなものとしては、 $MmNi_{3.55}Co_{0.75}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ 、 $MmNi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.8}$ 、 $MmNi_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ 、 $Mm_{0.85}Zr_{0.15}Ni_{4.0}Al_{0.8}V_{0.2}$ 、 $MmNi_{3.7}Al_{0.5}Fe_{0.7}Cu_{0.1}$ などがある。

10

20

#### 【0020】

また、 $AB_5$ 型水素吸蔵合金の粉末とチタン粉末及びジルコニウム粉末との好ましい混合比(重量比)は、80~95:5~20の範囲で調整される。その理由は、チタン粉末及びジルコニウム粉末の添加量が、 $AB_5$ 型水素吸蔵合金の粉末量に対して5重量%以下であると、燃料電池の電気的特性の向上が見込めないからであり、また前記添加量が20重量%を越えるとそれ以上の効果が認められないからである。 $AB_5$ 型水素吸蔵合金の粉末に添加されるチタン粉末とジルコニウム粉末との混合比(重量比)は、例えば1:1で調整される。このようにチタン粉末とジルコニウム粉末とが用いられる理由は、良伝導性で、耐アルカリ性が強く、また、これらを添加することにより水素発生量が少なく、電気的特性が向上するという結果が得られたことに基づいている。

30

#### 【0021】

このような燃料極51は、例えば次のようにして製造することができる。まず、 $AB_5$ 型水素吸蔵合金例えば $LaMmNi_{4.78}Mn_{0.22}$ の水素吸蔵合金の粉末、Ti粉末及びZr粉末をボールミル等を用いて混合する。そして、この混合粉例えば1gとカーボンブラック例えば1gとを容器の中に入れて、この容器の中に接着剤である例えば液体のポリテトラフルオロエチレンを約0.125g滴下して、例えば攪拌棒で繰り返し攪拌して均一にした後、この混合粉を基材である例えば板状のNi発泡体の両面に塗布して触媒層を形成する。基材としては、Ni発泡体以外にニッケルメッシュ体等を用いることができる。このNi発泡体をしばらく乾燥させた後、二つのNi-メッシュ板によりこのNi発泡体を挟んで、これらを圧着して板状の燃料極を得る。

40

#### 【0022】

燃料としては、金属水素錯化合物のアルカリ水溶液が用いられ、金属水素錯化合物としては例えば水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム( $KBH_4$ )、又は水素化ホウ素リチウム( $LiBH_4$ )などの水素化ホウ素錯化合物を挙げることができるが、その他に水素化アルミニウムリチウム( $LiAlH_4$ )、水素化ホウ素亜鉛( $Zn(BH_4)_2$ )などを挙げることができる。アルカリ水溶液としては、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物を用いることができる。アルカリ水溶液の濃度は、あまり高濃度にすると金属水素錯化合物が溶解しにくくなるので、例えば30重量%の

50

範囲で選択することが好ましく、例えば20重量%に調整される。金属水素錯化合物は、目的とする発電容量及びアルカリ水溶液に対する溶解性を考慮して例えば0.1~50重量%の濃度で用いるのが好ましい。

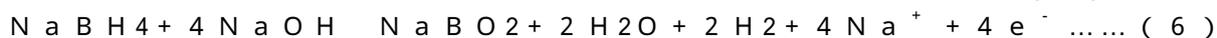
#### 【0023】

次にこの実施の形態に係る燃料電池の作用について図1及び図2を参照しながら説明する。酸化剤供給源45からの酸化剤例えば空気を供給ポンプ46により酸化剤極室4の流路部42に供給する。ここで酸化剤を流路部42に供給する前に加湿器47により例えば絶対温度で30~70%程度に加湿し、更に加熱器48で必要な温度、例えば40~90に加熱する。流路部42を通流した空気は排出路44から排出される。

#### 【0024】

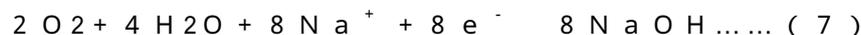
一方燃料貯槽56から例えば水素化ホウ素ナトリウムを水酸化ナトリウムに溶解させる燃料を供給ポンプ54により燃料極室5の流路部52に供給する。この例では、流路部52から排出された燃料は燃料貯槽56に戻され、循環される。流路部52に供給された燃料は、燃料極51と接触し、下記の(5)式で示される8電子反応が主として起こり、また(6)式で示される4電子反応も起こっていると考えられる。

#### 【0025】



このようにして、外部に接続された回路に燃料極51から電子が取り出されると共に、燃料中のナトリウムイオンが透過膜3を通過して酸化剤極室4側に移動し、下記の(7)式に示すようにナトリウムイオンと酸素及び水分とから水酸化ナトリウムが生成される。

#### 【0026】



上述の実施の形態によれば、次のような効果がある。燃料として金属水素錯化合物のアルカリ水溶液が供給される燃料電池において、その燃料極の触媒としてAB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金粉末を主成分とし、更にチタン粉末及びジルコニウム粉末を添加させた触媒を用いることで、後述の実験例から分かるように水素発生量が抑えられ、燃料の利用率が向上し、また発電効率が高くなる。この理由について明確には把握できていないが、AB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金粉末は、本来金属結晶の格子間に多量の水素を吸蔵して金属水素化物として取り込み、導電性が良好でかつ大きな耐アルカリ性を有するチタン粉末及びジルコニウム粉末が加わることで、触媒中により多くの水素を吸蔵させることができるのではないかと考えられる。

#### 【0027】

また本発明において、上述した基材である例えばNi発泡体の表面に担持された混合粉において、さらに銅(Cu)粉末を混合させることが好ましい。銅粉末を加えることにより後述の実施例に示すように、水素発生量を抑える能力が向上する。その理由は、銅の水素過電圧が大きいことに起因していると推測される。この場合、AB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金の粉末と、チタン粉末及びジルコニウム粉末の合計量と、銅粉末と、の混合比(重量比)は、例えば70~90:5~20:5~10の範囲で調整される。

#### 【0028】

また燃料極の触媒を構成する粉末はフッ化処理されていることが好ましい。触媒のフッ化処理は、AB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金のフッ化処理と、チタン粉末及びジルコニウム粉末のフッ化処理とを別々に行ってもよいし、あるいは混合した後に行ってもよい。フッ化処理の方法は、例えばフッ化アルカリを含有し、フッ化水素により例えばpH2.0~6.5に調整されたフッ化剤含有水溶液中に粉末を浸漬する方法などを採用することができる。このようなフッ化処理を行うことにより、接触する燃料に対する耐腐食性が付与され、且つ長時間に亘って高い発電容量を維持しうる。更に触媒層となるべき混合粉に銅粉末が添加される場合には、フッ化処理を行うことにより後述の実験例から分かるように、水素発生量の抑制効果が大きい。これはCuF<sub>2</sub>の形態となることにより表面の水素過電圧が大きくなるからであると推測される。

10

20

30

40

50

## 【0029】

更に本発明において、基材である例えばNi発泡体の表面に既述の混合粉した後、その表面にモリブテン(Mo)粉末を塗布してもよい。このような触媒層は、モリブテン粉末とカーボンブラックと接着剤である例えば液体のポリテトラフルオロエチレンとを混合し、その混合粉末を、上述したAB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金の粉末、チタン粉末、ジルコニウム粉末及び銅粉末が塗布されたNi発泡体(縦20mm、横30mm、厚さ1.3mm)の両面に塗布し、室温でこのNi発泡体をしばらく乾燥させた後、二つのNi-メッシュ板でこのNi発泡体を挟んで、例えばロールプレスにより15トンの圧力を加えて、これらを圧着することにより得られる。

## 【0030】

この燃料極は、図3のイメージ図に示すように負極触媒(触媒層)を担っているAB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金の粉末、チタン粉末、ジルコニウム粉末及び銅粉末から成る第一の層61と、耐高温、耐腐食及び脱水素反応しない導電材料であるモリブデン粉末から成る第二の層62との二層構造になっている。このように二層構造にすることで後述の実験例から分かるように水素発生がより一層抑えられる。この理由は、明確ではないが、外側のモリブデン粉末の層である第二の層62により既述の(4)式の加水分解反応即ち水素発生反応が抑えられ、内側の触媒層である第一の層61により既述の(1)式の電極反応が促進され、結果として燃料極において(1)式の電極反応が主として起こっていることが要因ではないかと推測される。

## 【実施例】

## 【0031】

次に本発明の効果を確認するために行った実験について述べる。 A. 実験例1

## (実施例1)

粒径19.76μmのLaMmNi<sub>4.78</sub>Mn<sub>0.22</sub>からなる水素吸蔵合金の粉末と粒径20μm以下のTi粉末及び粒径20μm以下のZr粉末とを毎時500回転するボールミルの中に投入し、30分間回転させて十分混合した。Ti粉末及びZr粉末の混合比は1:1であり、水素吸蔵合金の粉末の含有量は90重量%、Ti粉末及びZr粉末の合計含有量は10重量%である。そして、この混合粉1gとカーボンブラック1gとを容器の中に入れて、この容器の中に接着剤である60重量%のポリテトラフルオロエチレン溶液を約0.125g滴下して、攪拌棒で繰り返し攪拌して均一にした後、この混合粉を基材であるNi発泡体(縦20mm、横30mm、厚さ1.3mm)の両面に塗布して触媒層を形成した。そして、室温でこのNi発泡体をしばらく乾燥させた後、二つのNi-メッシュ板でこのNi発泡体を挟んで、ロールプレスにより15トンの圧力を加えて、これらを圧着して厚さ0.5mmの板状の燃料極を作製した。これを実施例1とする。

## (実施例2)

Ti粉末及びZr粉末の合計含有量を20重量%とした以外は実施例1と同様にして燃料極を作製した。これを実施例2とする。

## (比較例1)

LaMmNi<sub>4.78</sub>Mn<sub>0.22</sub>の水素吸蔵合金の粉末にTi粉末及びZr粉末を混合させない他は、実施例1と同様にして燃料極を作製した。これを比較例1とする。

## (試験方法及び試験結果)

図4に示す負極材料性能装置を用いて、上記の各燃料極の放電特性及び放電中の水素発生量を測定した。図4に示す負極材料性能装置について簡単に説明すると、この装置は、4重量%の水素化ホウ素ナトリウムを溶解させた20重量%の水酸化ナトリウム水溶液150mlに当該燃料極70を浸漬させた容器71と、20重量%の水酸化ナトリウム水溶液にNi発泡体からなる正極72を浸漬させ、正極72をイオン交換膜73で囲っている容器74と、20重量%の水酸化ナトリウム水溶液に水銀(Hg)と酸化水銀(HgO)とからなる参照電極75を浸漬させ、参照電極75をイオン交換膜73で囲っている容器76と、燃料極70から発生する水素ガスを測定するためのガスマータ77と、を備えている。更に燃料

10

20

30

40

50

極 70 及び正極 72 が電流計 78 を介して電氣的に接続されると共に燃料極 70 及び参照電極 75 が電圧計 79 を介して電氣的に接続されている。

#### 【0032】

放電特性の試験については、電流計 78 に負荷抵抗を接続しその負荷抵抗を変化させて電流計 78 により電流値を検出し、また電圧計 79 により電圧を検出して、燃料極 70 における電流密度と、参照電極 75 の電位に対する燃料極 70 の電位との関係を求めている。また水素発生量の測定については、燃料極の電流密度を 100 mA、燃料温度を 28 に設定している。

#### 【0033】

図 5 及び図 6 は、実施例 1、2 及び比較例 1 の結果を示し、図 5 は縦軸に電位 (V) を取り、横軸に電流密度 (mA/g) を取った特性図であり、図 6 は縦軸に水素発生量 (mL) を取り、横軸に時間 (min) を取った特性図である。図 5 から分かるように、電流密度を大きくしたときの電位の落ち込みについては、比較例 1 よりも実施例 1、2 の方が電位の落ち込みの程度が小さい。また実施例 1、2 の間ではほとんど変わらないことから、燃料極の触媒層における Ti 粉末及び Zr 粉末の含有率は、10 重量%であれば十分であるといえる。また図 6 から分かるように、比較例 1 よりも実施例 1 の方が、経過時間に対する水素発生量が小さいことが理解できる。

10

#### 【0034】

##### B. 実験例 2

##### (実施例 3)

4.78Mn<sub>0.22</sub>からなる水素吸蔵合金の粉末、チタン粉末及びジルコニウム粉末をフッ化処理した他は、実施例 1 と同様にして燃料極を作製した。これを実施例 3 とする。

LaMmNi

20

##### (試験方法及び試験結果)

図 4 に示す負極材料性能装置の燃料極 70 として実施例 1 及び実施例 3 の燃料極を用い、燃料の温度を 60 に設定し、また放電電流を 600 mA に設定して、放電過程中的参照電極 75 に対する燃料極 70 の電位の経時変化を求めた。結果は図 7 に示す通りである。この結果からフッ化処理をすれば電位の安定化に寄与することが分かる。

図 4 に示す負

#### 【0035】

##### C. 実験例 3

##### (実施例 4)

4.78Mn<sub>0.22</sub>からなる水素吸蔵合金の粉末 85 重量%とチタン粉末及びジルコニウム粉末からなる添加粉末 10 重量%と粒径 20 μm 以下の銅粉末 5 重量%とを混合した他は、実施例 1 と同様にして燃料極を作製した。これを実施例 4 とする。

LaMmNi

30

##### (試験方法及び試験結果)

上記の負極材料性能装置の燃料極 70 として実施例 1 及び実施例 4 の燃料極を用い、電流密度を 100 mA、燃料温度を 28 に設定して既述のようにして経過時間に対する水素発生量を求めた。更にまた既述のようにして放電過程中的燃料極の電位の経時変化を求めた。結果は図 8 及び図 9 に示す通りである。図 8 から分かるように、銅粉末を添加することで水素発生量をさらに抑えることができることが分かる。また図 9 から、銅粉末を添加すれば電位の安定化に寄与することが分かる。

上記の負極材

40

#### 【0036】

##### D. 実験例 4

##### (実施例 5)

実施例 4 の燃料極において混合粉を 0.6 重量%の HF 液と 0.06 重量%の KF 液との混合液に浸漬して、フッ化処理した他は実施例 4 と同様にして燃料極を作製した。これを実施例 5 とする。

実施例 4 の燃

##### (試験方法及び試験結果)

上記の負極材料性能装置の燃料極 70 として実施例 4 及び実施例 5 の燃料極を用い、電流密度を 100 mA、燃料温度を 28 に設定して既述のようにして経過時間に対する水素発生量を求めた。その結果を図 10 に示す。図 10 から分かるように銅粉末を混合しかつ混合粉をフッ

上記の負極材

50

化処理した燃料極は水素発生の抑制効果が大きいことが分かる。これは既述のように銅粉末の表面がCuF<sub>2</sub>の形態となっていることに基づくと思われる。

【0037】

E. 実験例5

(実施例6)

先ず実施例1のように混合粉を基材であるNi発泡体の両面に塗布して触媒層を形成する。この混合粉は、実施例4と同様にLaMmNi<sub>4.78</sub>Mn<sub>0.22</sub>からなる水素吸蔵合金の粉末85重量%とチタン粉末及びジルコニウム粉末からなる添加粉末10重量%と粒径20μm以下の銅粉末5重量%とを混合したものである。一方粒径10μm以下のモリブテン粉末0.1gとカーボンブラック0.05gとを容器の中に入れて、この容器の中に接着剤である例えば液体のポリテトラフルオロエチレン(60%)を約0.15g滴下して、攪拌棒で繰り返し攪拌して均一な混合物を得た。次いでこの混合物を前記触媒層の両面に塗布する。そして、室温でこのNi発泡体をしばらく乾燥させた後、二つのNi-メッシュ板でこのNi発泡体を挟んで、ロールプレスにより15トンの圧力を加えて、これらを圧着して厚さ0.5mmの板状の燃料極を作製した。これを実施例6とする。

10

(試験方法及び試験結果)

上記の負極材

料性能装置の燃料極70として実施例6の燃料極を用い、実験例3で述べたと同様の条件で水素発生量を調べた。結果は実施例4のデータを書せた図8に併せて記載しておく。この結果からモリブテン粉末から成る第二の層を形成させることで(図3参照)、水素発生量が更に抑えられることが理解できる。

20

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】本発明に係る燃料電池の一実施の形態の概略を示す断面図である。

【図2】上記実施の形態の作用を示す説明図である

【図3】発明の効果を確認するために行った実験に用いた装置の概略を示す説明図である。

【図4】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図5】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図6】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図7】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

30

【図8】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図9】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図10】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

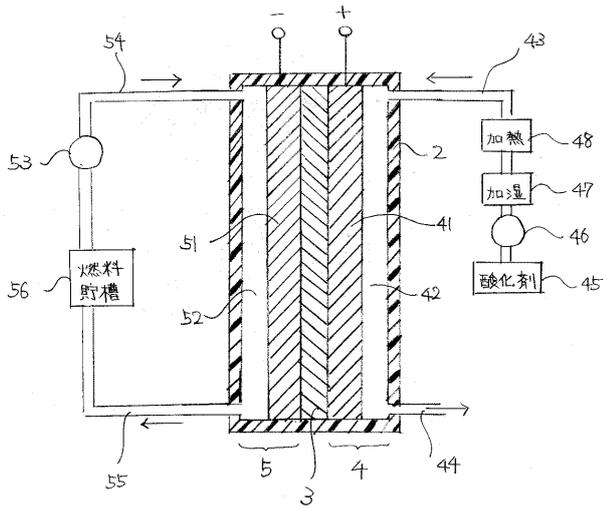
【符号の説明】

【0039】

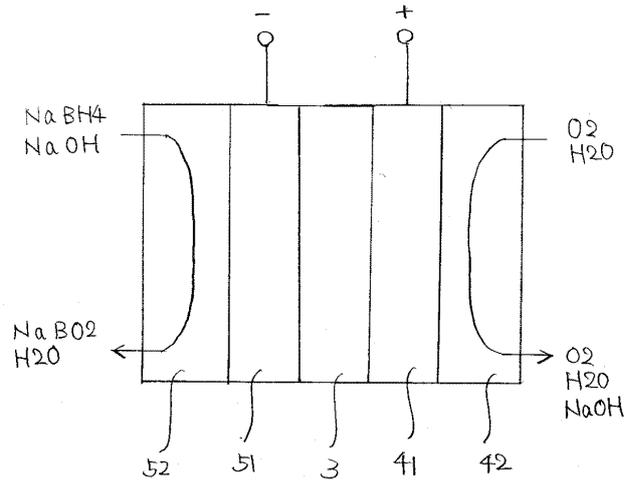
- 2 ケース体
- 3 透過膜
- 4 酸化剤極室
- 4 1 酸化剤極
- 4 2 流路部
- 5 燃料極室
- 5 1 燃料極
- 5 3 流路部
- 6 1 第一の層
- 6 2 第二の層

40

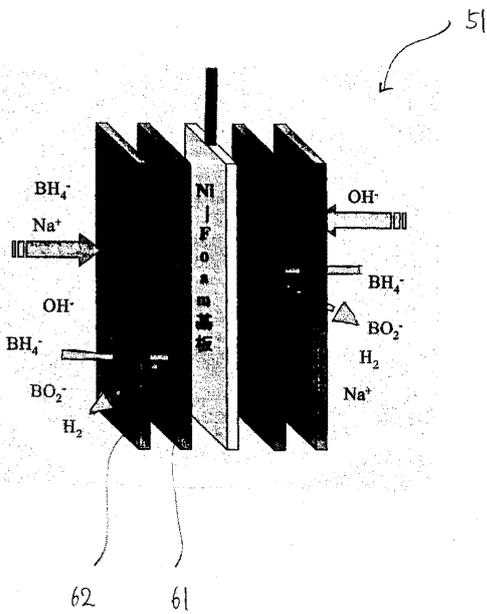
【 図 1 】



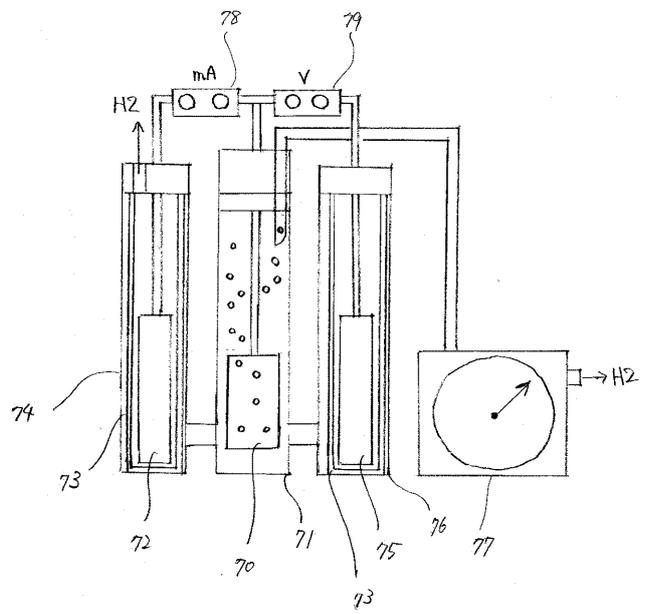
【 図 2 】



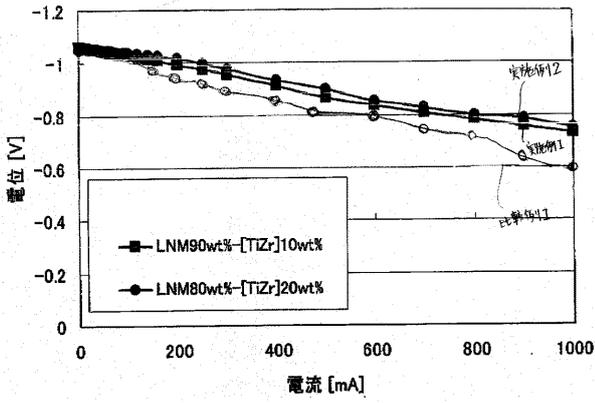
【 図 3 】



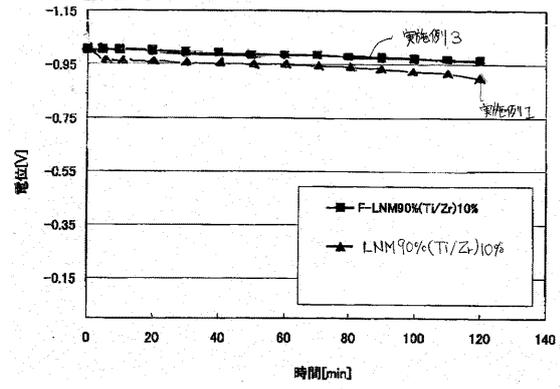
【 図 4 】



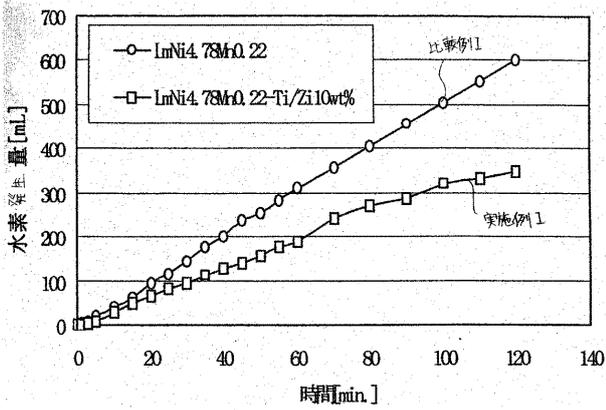
【 図 5 】



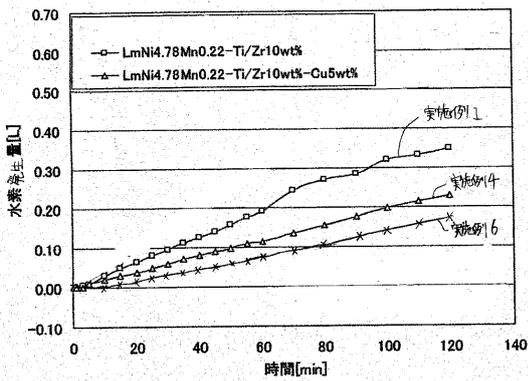
【 図 7 】



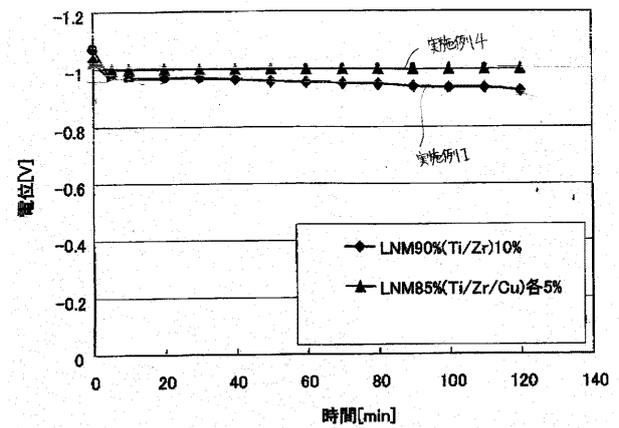
【 図 6 】



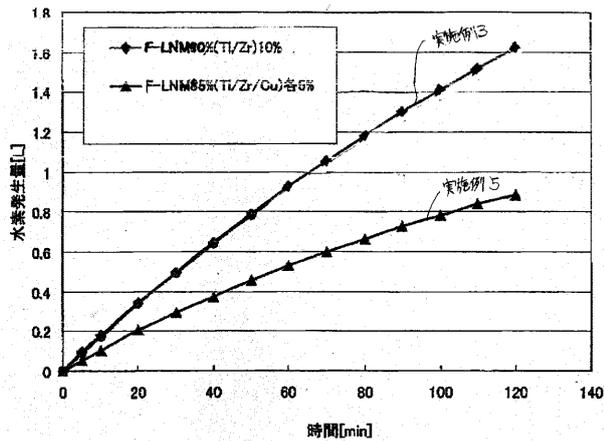
【 図 8 】



【 図 9 】



【図 10】



## 【手続補正書】

【提出日】平成16年3月5日(2004.3.5)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばテトラヒドロホウ酸塩などの金属水素錯化合物のアルカリ水溶液からなる燃料液が供給される燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、負極及び正極に夫々燃料及び酸化剤を連続的に供給し、そのときに起こる化学反応により得られるエネルギーを電気的エネルギーに変換する装置であり、環境に易しいクリーンな動力源として注目を集めている。例えば、メタノールを改質して水素リッチなガスを取り出し、この水素リッチなガスを燃料として用いる燃料電池は従来から良く知られているが、最近において水素化ホウ素ナトリウム(NaBH<sub>4</sub>)などの水素化ホウ素錯化合物の液体燃料を用いた燃料電池(ボロハイドライド燃料電池)が検討されている。

【0003】

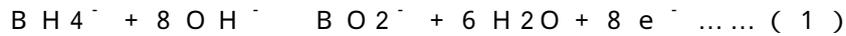
例えば特許文献1には、負極と正極との間に透過膜を介在させ、負極に供給する燃料として例えば水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム(KBH<sub>4</sub>)等のアルカリ水溶液を用い、正極に供給する酸化剤極として酸素含有ガスを用いる燃料電池において、負

極として、例えばニッケルネットなどの粒状焼結体或いは発泡体などの多孔質体を基材とし、その表面に触媒であるフッ化処理された水素吸蔵合金又はその水素化物例えば  $LaNi_5$  系合金のような  $AB_5$  型合金を用いることが記載されている。

【0004】

このような燃料電池の負極及び正極における各電気化学反応は、下記の(1)式及び(2)式で表される。

【0005】



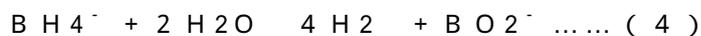
よって全体の電池反応としては、上記の(1)式及び(2)式から下記の(3)式で表される。

【0006】



しかしながら、上記燃料電池の負極側において、以下の問題がある。燃料中の水素化ホウ素ナトリウムにおける電気化学反応以外に、下記の(4)式に示す加水分解反応も起っており、この加水分解反応が進むにつれて下記の(4)式で示す水素ガスの生成により気泡が発生し、この気泡により燃料極の触媒と燃料との接触が妨げられるので、燃料極に対する燃料の利用効率が低下し、結果的に燃料電池の発電効率が悪くなるという問題がある。

【0007】



また、上記燃料電池を作動させるための必要な作動温度が、およそ60℃であり、この作動温度にまで燃料電池の温度を上昇させると、それに伴って水素発生する加水分解反応が激化されて、電気的特性が更に低下してしまう。このように負極の表面では水素ガスの発生が極めて激しいため、金属基材から触媒金属が剥離し、負極の電極性能を低下させる要因にもなる。

【0008】

【特許文献1】特開2002-246039(請求項1、段落0013、段落0028)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は係る事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、燃料極(負極)と酸化剤極(正極)との間に透過膜を介在させ、燃料として金属水素錯化合物のアルカリ水溶液を用いる燃料電池において、水素発生量を抑え且つ電気的特性の良好な燃料電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、燃料極と酸化剤極との間に透過膜を介在させ、燃料として金属水素錯化合物のアルカリ水溶液を用いる燃料電池において、

前記燃料極は、 $AB_5$ 型水素吸蔵合金の粉末、チタン(Ti)粉末及びジルコニウム(Zr)粉末の混合粉を基材の表面に担持させてなることを特徴とする。前記 $AB_5$ 型水素吸蔵合金は、 $La_{1-x}Mm_xNi_5$ 系水素吸蔵合金(但し、Mmはミッシュメタル、xは0<x<1)又はこれらの構成金属の一部を他の金属と置換した水素吸蔵合金である。また、 $AB_5$ 型水素吸蔵合金は、フッ化処理されていることが好ましい。なお、 $AB_5$ 型水素吸蔵合金の粉末とチタン粉末及びジルコニウム粉末からなる添加粉末との重量比は、80~95:5~20の範囲で調整される。また前記混合粉には、銅粉末を混合させてもよい。更に前記燃料極は、混合粉を基材の表面に担持させ、さらにその表面にモリブテン粉末の層を形成して構成してもよい。また前記金属水素錯化合物は、例えば水素化ホウ素錯化合物である。

【発明の効果】

## 【0011】

燃料として金属水素錯化合物のアルカリ水溶液が供給される燃料電池における燃料極について、 $AB_5$ 型水素吸蔵合金粉末にチタン粉末及びジルコニウム粉末を添加させた触媒を用いることで、後述の実験例から分かるように水素発生量が抑えられ、燃料の利用率が向上し、また発電効率が高くなる。更に触媒をフッ化処理することにより出力の安定化を図ることができる。更にまた触媒として銅粉末を添加することにより水素発生をより抑えることができ、特にフッ化処理と合わせるとその効果が大きい。そしてモリブデン粉末の層を触媒層の外側に形成することにより水素発生をより一層抑えることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

本発明に係る燃料電池の一実施の形態について図1及び図2を参照しながら説明する。先ず、燃料電池の全体構造について述べておくと、図1において、2は角型のケース体であり、このケース体2内には透過膜3により酸化剤極（正極）室4と燃料極（負極）室5とに区画されている。酸化剤極室4には、板状の酸化剤極41がその一面側を透過膜3に接するように設けられると共に、酸化剤極41の他面側とケース体2との間には、酸化剤の流路部42が形成されている。この流路部42には、酸化剤供給路43及び排出路44が接続されており、酸化剤供給路43には、上流側から酸化剤供給源45、供給ポンプ46、加湿手段47及び加熱手段48がこの順に設けられている。

## 【0013】

燃料極室5には、後述する板状の燃料極51がその一面側を透過膜3に接すると共に、燃料極51の他面側とケース体との間には、燃料の流路部52が形成されている。この流路部52の一端側の部位には、燃料供給口が形成されており、ここに供給ポンプ53が介設された燃料供給路54が接続されている。また流路部52の他端側の部位には、燃料排出口が形成されており、ここには排出路55が接続されている。そしてこの例では燃料供給路54の上流側と排出路55の下流側との間には燃料供給源である燃料貯槽56が介在しており、燃料供給路54及び排出路55により燃料の循環路が構成されている。

## 【0014】

以上の燃料電池において、ケース体2を構成する材料としては、絶縁材が有利であり、例えば絶縁性セラミック、樹脂及び金属酸化物などが用いられる。透過膜3としては例えば陽イオン透過性膜などからなる高分子電解質膜を用いることができ、陽イオン透過性膜としては商品名「ナフィオン」（デュポン株式会社製）を用いることができるが、陰イオン透過性膜或いは陽イオン、陰イオンの両方を透過する双極性透過膜などを用いることができる。

## 【0015】

酸化剤極41としては、白金を分散した炭素又は鉄、ニッケル、クロム、銅、白金、パラジウムなどの金属或いはそれら金属の合金が用いられ、発電効率や耐久性がよく、低コストという点でニッケル又はニッケル・クロム合金の多孔体、例えば粒状焼結体や発泡体を基材とし、その表面に白金、パラジウムなどの貴金属からなる触媒をメッキして触媒層を形成したものなどが用いられる。

## 【0016】

酸化剤極41に供給される酸化剤としては、酸素ガス又は空気であってもよいが、既述の(2)式の反応が進行するためには図1に示すように、これら酸化剤ガス中に例えば加湿器47により水分を含ませることが好ましい。また酸化剤はガスに限られず、活性酸素発生剤水溶液、例えば過酸化水素などの過酸化物の水溶液であってもよい。

## 【0017】

燃料極51は、基材である例えばNi発泡体の表面に、例えば平均粒径 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の $AB_5$ 型水素吸蔵合金の粉末に例えば平均粒径 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ のチタン(Ti)粉末及び例えば平均粒径 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ のジルコニウム(Zr)粉末を添加した混合粉を担持して構成されている。これらの各粒子は、粒径を小さくすればその分比表面積を大きくとれるので粒径の小さいものを選択することが望ましい。

## 【0018】

このAB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金としては、La<sub>1-x</sub>Mm<sub>x</sub>Ni<sub>5</sub>（但し、xは0 < x < 1の数）、Ca<sub>1-x</sub>Mm<sub>x</sub>Ni<sub>5</sub>（但し、xは0 < x < 1）、MmM<sub>x</sub>（但し、MはNi、Co、Mn、Al、4.55 < x < 4.76）、Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>（但し、0 < x < 0.27、3.8 < y < 5.2）、Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ni<sub>5-(y+z)</sub>Al<sub>y</sub>Co<sub>z</sub>（但し、0.5 < x < 0.9、0 < y < 0.4、0 < z < 0.4、0 < y + z < 4）及びこれらの構成金属の一部を他の金属例えばAl、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、V、Zn、Zrなどから選ばれた少なくとも一種の構成金属以外の金属で置き換えたものがある。これらの水素吸蔵合金についても各金属成分A、Bの原子比は必ずしも1：5の整数比になっているとは限らず、±0.3の範囲内で変動している場合があるが、このようなものも本発明において用いることができる。

## 【0019】

このようなAB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金の中で好ましいLaNi系のものの例として、LaNi<sub>5</sub>、LaNi<sub>4</sub>Cu、LaNi<sub>4</sub>Al、LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>、LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.4</sub>Al<sub>0.1</sub>、LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>、La<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ni<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub>、La<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>Ni<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>、La<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>Ni<sub>2.5</sub>Co<sub>2.4</sub>Al<sub>0.1</sub>、La<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.05</sub>Ni<sub>3.8</sub>Co<sub>0.7</sub>Al<sub>0.5</sub>、La<sub>0.7</sub>Nd<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.1</sub>Ni<sub>2.5</sub>Co<sub>2.4</sub>Al<sub>0.1</sub>、La<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>Ni<sub>2.5</sub>Co<sub>2.4</sub>Si<sub>0.1</sub>、La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>Ni<sub>5</sub>、La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>Ni<sub>5</sub>、La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Ni<sub>5</sub>、La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>Ni<sub>5</sub>、La<sub>0.6</sub>Nd<sub>0.4</sub>Ni<sub>5</sub>、La<sub>0.6</sub>Pm<sub>0.4</sub>Ni<sub>5</sub>、La<sub>0.6</sub>Sm<sub>0.4</sub>Ni<sub>5</sub>、Ca<sub>0.4</sub>La<sub>0.6</sub>Ni<sub>5</sub>、Ca<sub>0.4</sub>La<sub>0.6</sub>Ni<sub>4.8</sub>Al<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>、Ca<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Ni<sub>4.5</sub>Co<sub>0.5</sub>、LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>などがある。これらの中で特に好適なのは、AB<sub>5</sub>のAとして希土類金属、例えばミッシュメタル（Mm）を含むものである。このようなものとしては、MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>、MmNi<sub>3.5</sub>Co<sub>0.7</sub>Al<sub>0.8</sub>、MmNi<sub>3.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.3</sub>、Mm<sub>0.85</sub>Zr<sub>0.15</sub>Ni<sub>4.0</sub>Al<sub>0.8</sub>V<sub>0.2</sub>、MmNi<sub>3.7</sub>Al<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.1</sub>などがある。

## 【0020】

また、AB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金の粉末とチタン粉末及びジルコニウム粉末との好ましい混合比（重量比）は、80～95：5～20の範囲で調整される。その理由は、チタン粉末及びジルコニウム粉末の添加量が、AB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金の粉末量に対して5重量%以下であると、燃料電池の電気的特性の向上が見込めないからであり、また前記添加量が20重量%を越えるとそれ以上の効果が認められないからである。AB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金の粉末に添加されるチタン粉末とジルコニウム粉末との混合比（重量比）は、例えば1：1で調整される。このようにチタン粉末とジルコニウム粉末とが用いられる理由は、良伝導性で、耐アルカリ性が強く、また、これらを添加することにより水素発生量が少なく、電気的特性が向上するという結果が得られたことに基づいている。

## 【0021】

このような燃料極51は、例えば次のようにして製造することができる。まず、AB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金例えばLaMmNi<sub>4.78</sub>Mn<sub>0.22</sub>からなる水素吸蔵合金の粉末、Ti粉末及びZr粉末をボールミル等を用いて混合する。そして、この混合粉例えば1gとカーボンブラック例えば1gとを容器の中に入れて、この容器の中に接着剤である例えば液体のポリテトラフルオロエチレンを約0.125g滴下して、例えば攪拌棒で繰り返し攪拌して均一にした後、この混合粉を基材である例えば板状のNi発泡体の両面に塗布して触媒層を形成する。基材としては、Ni発泡体以外にニッケルメッシュ体等を用いることができる。このNi発泡体をしばらく乾燥させた後、二つのNi-メッシュ板によりこのNi発泡体を挟んで、これらを圧着して板状の燃料極を得る。

## 【0022】

燃料としては、金属水素錯化合物のアルカリ水溶液が用いられ、金属水素錯化合物とし

ては例えば水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ )、水素化ホウ素カリウム ( $\text{KBH}_4$ )、又は水素化ホウ素リチウム ( $\text{LiBH}_4$ ) などの水素化ホウ素錯化合物を挙げることができるが、その他に水素化アルミニウムリチウム ( $\text{LiAlH}_4$ )、水素化ホウ素亜鉛 ( $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ ) などを挙げることができる。アルカリ水溶液としては、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物を用いることができる。アルカリ水溶液の濃度は、あまり高濃度にすると金属水素錯化合物が溶解しにくくなるので、例えば 30 重量% の範囲で選択することが好ましく、例えば 20 重量% に調整される。金属水素錯化合物は、目的とする発電容量及びアルカリ水溶液に対する溶解性を考慮して例えば 0.1 ~ 50 重量% の濃度で用いるのが好ましい。

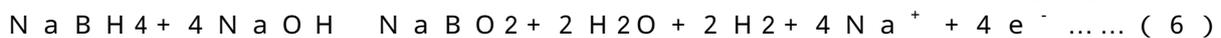
#### 【0023】

次にこの実施の形態に係る燃料電池の作用について図 1 及び図 2 を参照しながら説明する。酸化剤供給源 45 から酸化剤例えば空気を供給ポンプ 46 により酸化剤極室 4 の流路部 42 に供給する。ここで酸化剤を流路部 42 に供給する前に加湿器 47 により例えば絶対温度で 30 ~ 70 % 程度に加湿し、更に加熱器 48 で必要な温度、例えば 40 ~ 90 に加熱する。流路部 42 を通流した空気は排出路 44 から排出される。

#### 【0024】

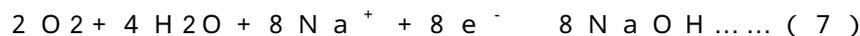
一方燃料貯槽 56 から例えば水素化ホウ素ナトリウムを水酸化ナトリウムに溶解させる燃料を供給ポンプ 54 により燃料極室 5 の流路部 52 に供給する。この例では、流路部 52 から排出された燃料は燃料貯槽 56 に戻され、循環される。流路部 52 に供給された燃料は、燃料極 51 と接触し、下記の (5) 式で示される 8 電子反応が主として起こり、また (6) 式で示される 4 電子反応も起こっていると考えられる。

#### 【0025】



このようにして、外部に接続された回路に燃料極 51 から電子が取り出されると共に、燃料中のナトリウムイオンが透過膜 3 を通って酸化剤極室 4 側に移動し、下記の (7) 式に示すようにナトリウムイオンと酸素及び水分とから水酸化ナトリウムが生成される。

#### 【0026】



上述の実施の形態によれば、次のような効果がある。燃料として金属水素錯化合物のアルカリ水溶液が供給される燃料電池において、その燃料極の触媒として  $\text{AB}_5$  型水素吸蔵合金粉末を主成分とし、更にチタン粉末及びジルコニウム粉末を添加させた触媒を用いることで、後述の実験例から分かるように水素発生量が抑えられ、燃料の利用率が向上し、また発電効率が高くなる。この理由について明確には把握できていないが、 $\text{AB}_5$  型水素吸蔵合金粉末は、本来金属結晶の格子間に多量の水素を吸蔵して金属水素化物として取り込み、導電性が良好でかつ大きな耐アルカリ性を有するチタン粉末及びジルコニウム粉末が加わることで、触媒中により多くの水素を吸蔵させることができるのではないかと考えられる。

#### 【0027】

また本発明において、上述した基材である例えば  $\text{Ni}$  発泡体の表面に担持された混合粉において、さらに銅 ( $\text{Cu}$ ) 粉末を混合させることが好ましい。銅粉末を加えることにより後述の実験例に示すように、水素発生量を抑える能力が向上する。その理由は、銅の水素過電圧が大きいことに起因していると推測される。この場合、 $\text{AB}_5$  型水素吸蔵合金の粉末と、チタン粉末及びジルコニウム粉末の合計量と、銅粉末と、の混合比 (重量比) は、例えば 70 ~ 90 : 5 ~ 20 : 5 ~ 10 の範囲で調整される。

#### 【0028】

また燃料極の触媒を構成する粉末はフッ化処理されていることが好ましい。触媒のフッ化処理は、 $\text{AB}_5$  型水素吸蔵合金のフッ化処理と、チタン粉末及びジルコニウム粉末のフッ化処理とを別々に行ってもよいし、あるいは混合した後に行ってもよい。フッ化処理の方法は、例えばフッ化アルカリを含有し、フッ化水素により例えば  $\text{pH} 2.0 \sim 6.5$  に

調整されたフッ化剤含有水溶液中に粉末を浸漬する方法などを採用することができる。このようなフッ化処理を行うことにより、接触する燃料に対する耐腐食性が付与され、且つ長時間に亘って高い発電容量を維持しうる。更に触媒層となるべき混合粉に銅粉末が添加される場合には、フッ化処理を行うことにより後述の実験例から分かるように、水素発生の抑制効果が大きい。これはCuF<sub>2</sub>の形態となることにより表面の水素過電圧が大きくなるからであると推測される。

#### 【0029】

更に本発明において、基材である例えばNi発泡体の表面に既述の混合粉を塗布した後、その表面にモリブテン(Mo)粉末を塗布してもよい。このような触媒層は、モリブテン粉末とカーボンブラックと接着剤である例えば液体のポリテトラフルオロエチレンとを混合し、その混合粉末を、上述したAB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金の粉末、チタン粉末、ジルコニウム粉末及び銅粉末が塗布されたNi発泡体(縦20mm、横30mm、厚さ1.3mm)の両面に塗布し、室温でこのNi発泡体をしばらく乾燥させた後、二つのNi-メッシュ板でこのNi発泡体を挟んで、例えばロールプレスにより15トンの圧力を加えて、これらを圧着することにより得られる。

#### 【0030】

この燃料極は、図3のイメージ図に示すように負極触媒(触媒層)を担っているAB<sub>5</sub>型水素吸蔵合金の粉末、チタン粉末、ジルコニウム粉末及び銅粉末から成る第一の層61と、耐高温、耐腐食及び脱水素反応しない導電材料であるモリブテン粉末から成る第二の層62との二層構造になっている。このように二層構造にすることで後述の実験例から分かるように水素発生がより一層抑えられる。この理由は、明確ではないが、外側のモリブデン粉末の層である第二の層62により既述の(4)式の加水分解反応即ち水素発生反応が抑えられ、内側の触媒層である第一の層61により既述の(1)式の電極反応が促進され、結果として燃料極において(1)式の電極反応が主として起こっていることが要因ではないかと推測される。

#### 【実施例】

#### 【0031】

次に本発明の効果を確認するために行った実験について述べる。

#### 【0032】

##### A. 実験例1

##### (実施例1)

粒径19.76 $\mu$ mのLaMmNi<sub>4.78</sub>Mn<sub>0.22</sub>からなる水素吸蔵合金の粉末と粒径20 $\mu$ m以下のTi粉末及び粒径20 $\mu$ m以下のZr粉末とを毎時500回転するボールミルの中に投入し、30分間回転させて十分混合した。Ti粉末及びZr粉末の混合比は1:1であり、水素吸蔵合金の粉末の含有量は90重量%、Ti粉末及びZr粉末の合計含有量は10重量%である。そして、この混合粉1gとカーボンブラック1gとを容器の中に入れて、この容器の中に接着剤である60重量%のポリテトラフルオロエチレン溶液を約0.125g滴下して、攪拌棒で繰り返し攪拌して均一にした後、この混合粉を基材であるNi発泡体(縦20mm、横30mm、厚さ1.3mm)の両面に塗布して触媒層を形成した。そして、室温でこのNi発泡体をしばらく乾燥させた後、二つのNi-メッシュ板でこのNi発泡体を挟んで、ロールプレスにより15トンの圧力を加えて、これらを圧着して厚さ0.5mmの板状の燃料極を作製した。これを実施例1とする。

#### 【0033】

##### (実施例2)

Ti粉末及びZr粉末の合計含有量を20重量%とした以外は実施例1と同様にして燃料極を作製した。これを実施例2とする。

#### 【0034】

##### (比較例1)

LaMmNi<sub>4.78</sub>Mn<sub>0.22</sub>からなる水素吸蔵合金の粉末にTi粉末及びZr粉末を混合させない他は、実施例1と同様にして燃料極を作製した。これを比較例1とする。

## 【0035】

(試験方法及び試験結果)

図4に示す負極材料性能装置を用いて、上記の各燃料極の放電特性及び放電中の水素発生量を測定した。図4に示す負極材料性能装置について簡単に説明すると、この装置は、4重量%の水素化ホウ素ナトリウムを溶解させた20重量%の水酸化ナトリウム水溶液150mlに当該燃料極70を浸漬させた容器71と、20重量%の水酸化ナトリウム水溶液にNi発泡体からなる正極72を浸漬させ、正極72をイオン交換膜73で囲っている容器74と、20重量%の水酸化ナトリウム水溶液に水銀(Hg)と酸化水銀(HgO)とからなる参照電極75を浸漬させ、参照電極75をイオン交換膜73で囲っている容器76と、燃料極70から発生する水素ガスを測定するためのガスメータ77と、を備えている。更に燃料極70及び正極72が電流計78を介して電氣的に接続されると共に燃料極70及び参照電極75が電圧計79を介して電氣的に接続されている。

## 【0036】

放電特性の試験については、電流計78に負荷抵抗を接続しその負荷抵抗を変化させて電流計78により電流値を検出し、また電圧計79により電圧を検出して、燃料極70における電流密度と、参照電極75の電位に対する燃料極70の電位との関係を求めている。また水素発生量の測定については、燃料極の電流密度を100mA、燃料温度を28に設定している。

## 【0037】

図5及び図6は、実施例1、2及び比較例1の結果を示し、図5は縦軸に電位(V)を取り、横軸に電流密度(mA/g)を取った特性図であり、図6は縦軸に水素発生量(mL)を取り、横軸に時間(min)を取った特性図である。図5から分かるように、電流密度を大きくしたときの電位の落ち込みについては、比較例1よりも実施例1、2の方が電位の落ち込みの程度が小さい。また実施例1、2の間ではほとんど変わらないことから、燃料極の触媒層におけるTi粉末及びZr粉末の含有率は、10重量%であれば十分であるといえる。また図6から分かるように、比較例1よりも実施例1の方が、経過時間に対する水素発生量が小さいことが理解できる。

## 【0038】

B. 実験例2

(実施例3)

LaMmNi<sub>4.78</sub>Mn<sub>0.22</sub>からなる水素吸蔵合金の粉末、チタン粉末及びジルコニウム粉末を0.6重量%のHF液と0.06重量%のKF液との混合液に浸漬して、フッ化処理した他は、実施例1と同様にして燃料極を作製した。これを実施例3とする。

## 【0039】

(試験方法及び試験結果)

図4に示す負極材料性能装置の燃料極70として実施例1及び実施例3の燃料極を用い、燃料の温度を60に設定し、また放電電流を600mAに設定して、放電過程中的参照電極75に対する燃料極70の電位の経時変化を求めた。結果は図7に示す通りである。この結果からフッ化処理をすれば電位の安定化に寄与することが分かる。

## 【0040】

C. 実験例3

(実施例4)

LaMmNi<sub>4.78</sub>Mn<sub>0.22</sub>からなる水素吸蔵合金の粉末85重量%とチタン粉末及びジルコニウム粉末からなる添加粉末10重量%と粒径20μm以下の銅粉末5重量%とを混合した他は、実施例1と同様にして燃料極を作製した。これを実施例4とする。

## 【0041】

(試験方法及び試験結果)

上記の負極材料性能装置の燃料極70として実施例1及び実施例4の燃料極を用い、電流密度を100mA、燃料温度を28に設定して既述のようにして経過時間に対する水素発生量を求めた。更にまた既述のようにして放電過程中的燃料極の電位の経時変化を求

めた。結果は図8及び図9に示す通りである。図8から分かるように、銅粉末を添加することで水素発生量をさらに抑えることができることが分かる。また図9から、銅粉末を添加すれば電位の安定化に寄与することが分かる。

【0042】

D．実験例4

(実施例5)

実施例4の燃料極において混合粉を0.6重量%のHF液と0.06重量%のKF液との混合液に浸漬して、フッ化処理した他は実施例4と同様にして燃料極を作製した。これを実施例5とする。

【0043】

(試験方法及び試験結果)

上記の負極材料性能装置の燃料極70として実施例4及び実施例5の燃料極を用い、電流密度を100mA、燃料温度を28℃に設定して既述のようにして経過時間に対する水素発生量を求めた。その結果を図10に示す。図10から分かるように銅粉末を混合しかつ混合粉をフッ化処理した燃料極は水素発生抑制効果が大きいことが分かる。これは既述のように銅粉末の表面がCuF<sub>2</sub>の形態となっていることに基づくと思われる。

【0044】

E．実験例5

(実施例6)

先ず実施例1のように混合粉を基材であるNi発泡体の両面に塗布して触媒層を形成する。この混合粉は、実施例4と同様にLaMmNi<sub>4.78</sub>Mn<sub>0.22</sub>からなる水素吸蔵合金の粉末85重量%とチタン粉末及びジルコニウム粉末からなる添加粉末10重量%と粒径20μm以下の銅粉末5重量%とを混合したものである。一方粒径10μm以下のモリブテン粉末0.1gとカーボンブラック0.05gとを容器の中に入れて、この容器の中に接着剤である60重量%のポリテトラフルオロエチレン溶液を約0.15g滴下して、攪拌棒で繰り返し攪拌して均一な混合物を得た。次いでこの混合物を前記触媒層の両面に塗布する。そして、室温でこのNi発泡体をしばらく乾燥させた後、二つのNi-メッシュ板でこのNi発泡体を挟んで、ロールプレスにより15トンの圧力を加えて、これらを圧着して厚さ0.5mmの板状の燃料極を作製した。これを実施例6とする。

【0045】

(試験方法及び試験結果)

上記の負極材料性能装置の燃料極70として実施例6の燃料極を用い、実験例3で述べたと同様の条件で水素発生量を調べた。結果は実施例4のデータを載せた図8に併せて記載しておく。この結果からモリブテン粉末から成る第二の層を形成させることで(図3参照)、水素発生量が更に抑えられることが理解できる。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】本発明に係る燃料電池の一実施の形態の概略を示す断面図である。

【図2】上記実施の形態の作用を示す説明図である

【図3】発明の効果を確認するために行った実験に用いた装置の概略を示す説明図である

【図4】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図5】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図6】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図7】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図8】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図9】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図10】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【符号の説明】

【0047】

- 2 ケース体
- 3 透過膜
- 4 酸化剤極室
- 4 1 酸化剤極
- 4 2 流路部
- 5 燃料極室
- 5 1 燃料極
- 5 3 流路部
- 6 1 第一の層
- 6 2 第二の層

【手続補正2】

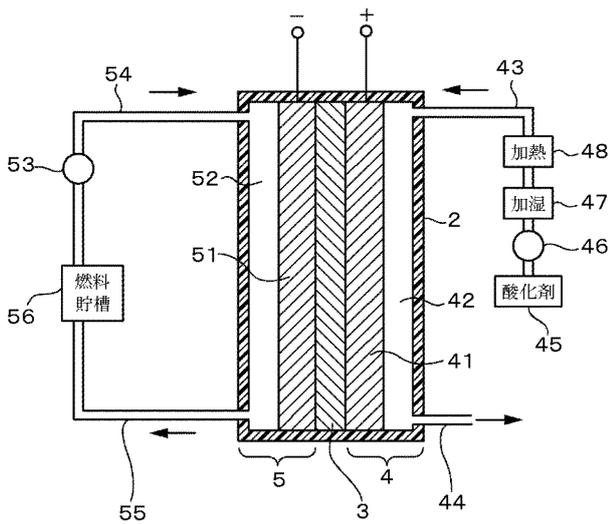
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】全図

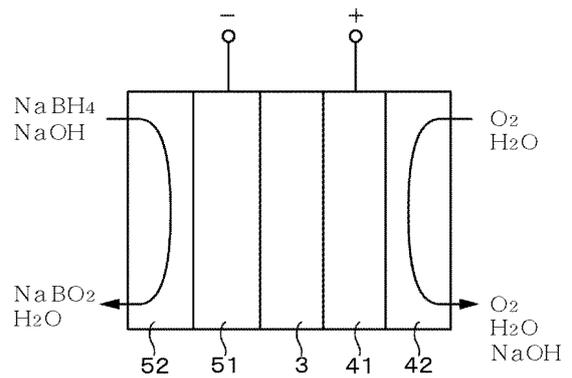
【補正方法】変更

【補正の内容】

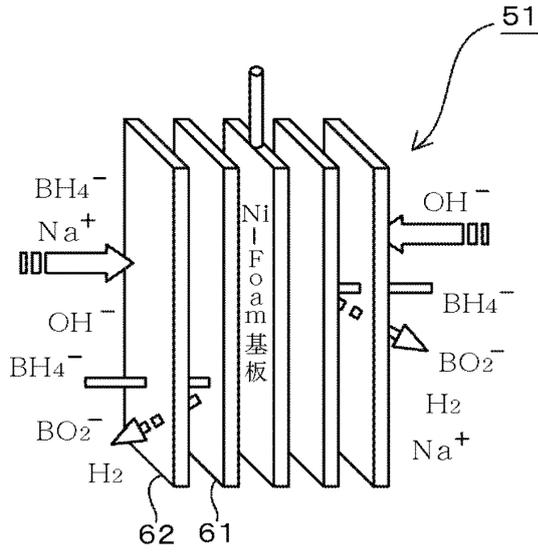
【図1】



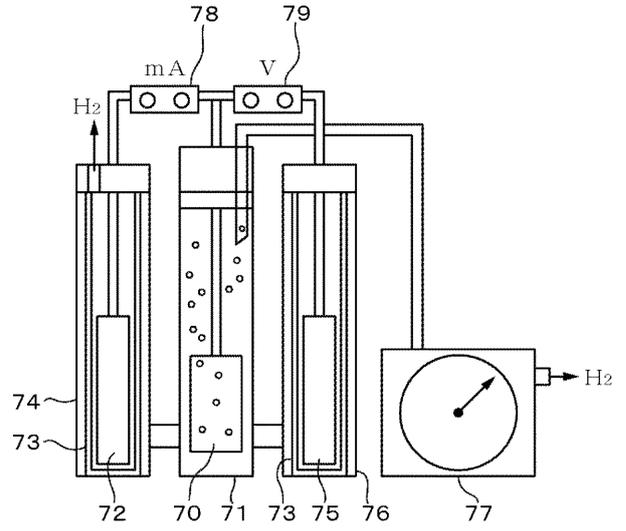
【図2】



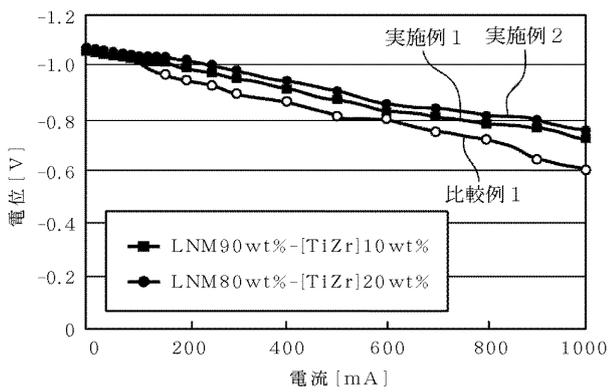
【 図 3 】



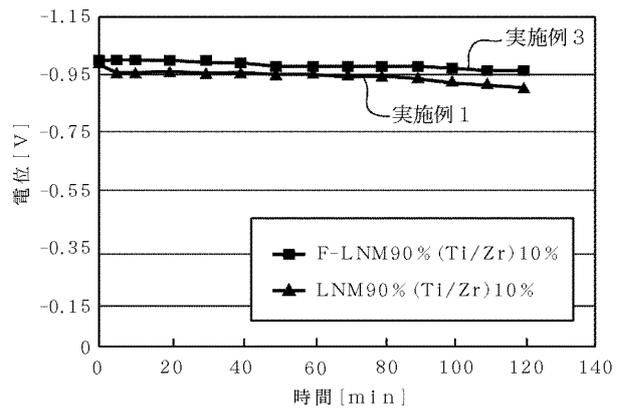
【 図 4 】



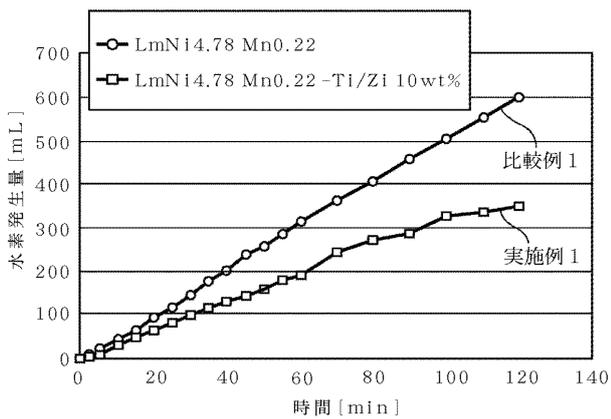
【 図 5 】



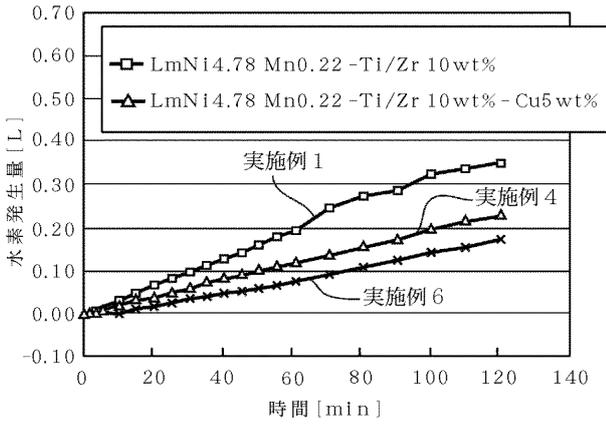
【 図 7 】



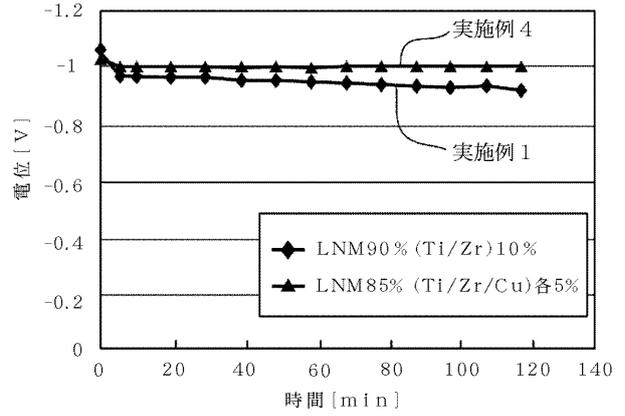
【 図 6 】



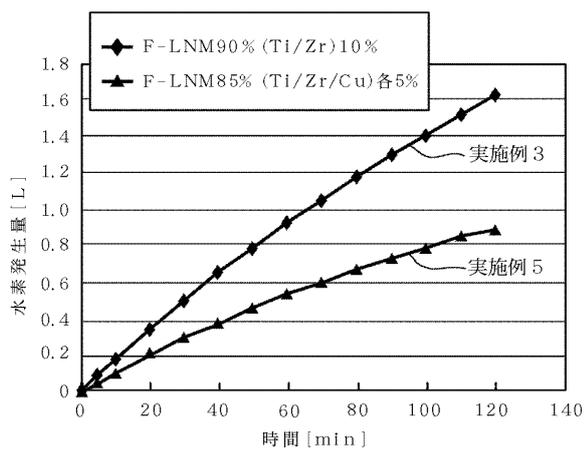
【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 10 】



## 【手続補正書】

【提出日】平成16年3月24日(2004.3.24)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えばテトラヒドロホウ酸塩などの金属水素錯化合物のアルカリ水溶液からなる燃料液が供給される燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、負極及び正極に夫々燃料及び酸化剤を連続的に供給し、そのときに起こる化学反応により得られるエネルギーを電気的エネルギーに変換する装置であり、環境に優しいクリーンな動力源として注目を集めている。例えば、メタノールを改質して水素リッチなガスを取り出し、この水素リッチなガスを燃料として用いる燃料電池は従来から良く知られているが、最近において水素化ホウ素ナトリウム ( $\text{NaBH}_4$ ) などの水素化ホウ素錯化合物の液体燃料を用いた燃料電池 (ボロハイドライド燃料電池) が検討されている。

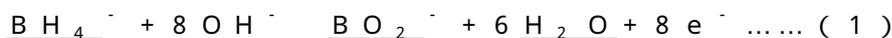
【0003】

例えば特許文献1には、負極と正極との間に透過膜を介在させ、負極に供給する燃料として例えば水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム ( $\text{KBH}_4$ ) 等のアルカリ水溶液を用い、正極に供給する酸化剤として酸素含有ガスを用いる燃料電池において、負極として、例えばニッケルネットなどの粒状焼結体或いは発泡体などの多孔質体を基材とし、その表面に触媒であるフッ化処理された水素吸蔵合金又はその水素化物例えば  $\text{LaNi}_5$  系合金のような  $\text{AB}_5$  型合金を用いることが記載されている。

【0004】

このような燃料電池の負極及び正極における各電気化学反応は、下記の(1)式及び(2)式で表される。

【0005】



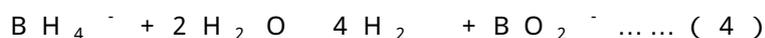
よって全体の電池反応としては、上記の(1)式及び(2)式から下記の(3)式で表される。

【0006】



しかしながら、上記燃料電池の負極側において、以下の問題がある。燃料中の水素化ホウ素ナトリウムにおける電気化学反応以外に、下記の(4)式に示す加水分解反応も起っており、この加水分解反応が進むにつれて下記の(4)式で示す水素ガスの生成により気泡が発生し、この気泡により燃料極の触媒と燃料との接触が妨げられるので、燃料極に対する燃料の利用効率が低下し、結果的に燃料電池の発電効率が悪くなるという問題がある。

【0007】



また、上記燃料電池を作動させるための必要な作動温度が、およそ60℃であり、この作動温度にまで燃料電池の温度を上昇させると、それに伴って水素発生する加水分解反応が激化されて、電気的特性が更に低下してしまう。このように負極の表面では水素ガスの発生が極めて激しいため、金属基材から触媒金属が剥離し、負極の電極性能を低下させる

要因にもなる。

【0008】

【特許文献1】特開2002-246039（請求項1、段落0013、段落0028）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は係る事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、燃料極（負極）と酸化剤極（正極）との間に透過膜を介在させ、燃料として金属水素錯化合物のアルカリ水溶液を用いる燃料電池において、水素発生量を抑え且つ電気的特性の良好な燃料電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、燃料極と酸化剤極との間に透過膜を介在させ、燃料として金属水素錯化合物のアルカリ水溶液を用いる燃料電池において、

前記燃料極は、 $AB_5$ 型水素吸蔵合金の粉末、チタン（Ti）粉末及びジルコニウム（Zr）粉末の混合粉を基材の表面に担持させてなることを特徴とする。前記 $AB_5$ 型水素吸蔵合金は、 $La_{1-x}Mm_xNi_5$ 系水素吸蔵合金（但し、Mmはミッシュメタル、 $x$ は $0 < x < 1$ ）又はこれらの構成金属の一部を他の金属と置換した水素吸蔵合金である。また、 $AB_5$ 型水素吸蔵合金は、フッ化処理されていることが好ましい。なお、 $AB_5$ 型水素吸蔵合金の粉末とチタン粉末及びジルコニウム粉末からなる添加粉末との重量比は、 $80 \sim 95 : 5 \sim 20$ の範囲で調整される。また前記混合粉には、銅粉末を混合させてもよい。更に前記燃料極は、混合粉を基材の表面に担持させ、さらにその表面にモリブデン粉末の層を形成して構成してもよい。また前記金属水素錯化合物は、例えば水素化ホウ素錯化合物である。

【発明の効果】

【0011】

燃料として金属水素錯化合物のアルカリ水溶液が供給される燃料電池における燃料極について、 $AB_5$ 型水素吸蔵合金粉末にチタン粉末及びジルコニウム粉末を添加させた触媒を用いることで、後述の実験例から分かるように水素発生量が抑えられ、燃料の利用率が向上し、また発電効率が高くなる。更に触媒をフッ化処理することにより出力の安定化を図ることができる。更にまた触媒として銅粉末を添加することにより水素発生をより抑えることができ、特にフッ化処理と合わせるとその効果が大きい。そしてモリブデン粉末の層を触媒層の外側に形成することにより水素発生をより一層抑えることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明に係る燃料電池の一実施の形態について図1及び図2を参照しながら説明する。先ず、燃料電池の全体構造について述べておくと、図1において、2は角型のケース体であり、このケース体2内には透過膜3により酸化剤極（正極）室4と燃料極（負極）室5とに区画されている。酸化剤極室4には、板状の酸化剤極41がその一面側を透過膜3に接するように設けられると共に、酸化剤極41の他面側とケース体2との間には、酸化剤の流路部42が形成されている。この流路部42には、酸化剤供給路43及び排出路44が接続されており、酸化剤供給路43には、上流側から酸化剤供給源45、供給ポンプ46、加湿手段47及び加熱手段48がこの順に設けられている。

【0013】

燃料極室5には、後述する板状の燃料極51がその一面側を透過膜3に接すると共に、燃料極51の他面側とケース体との間には、燃料の流路部52が形成されている。この流路部52の一端側の部位には、燃料供給口が形成されており、ここに供給ポンプ53が介設された燃料供給路54が接続されている。また流路部52の他端側の部位には、燃料排出口が形成されており、ここには排出路55が接続されている。そしてこの例では燃料供給路54の上流側と排出路55の下流側との間には燃料供給源である燃料貯槽56が介在

しており、燃料供給路 5 4 及び排出路 5 5 により燃料の循環路が構成されている。

【0014】

以上の燃料電池において、ケース体 2 を構成する材料としては、絶縁材が有利であり、例えば絶縁性セラミック、樹脂及び金属酸化物などが用いられる。透過膜 3 としては例えば陽イオン透過性膜などからなる高分子電解質膜を用いることができ、陽イオン透過性膜としては商品名「ナフイオン」(デュポン株式会社製)を用いることができるが、陰イオン透過性膜或いは陽イオン、陰イオンの両方を透過する双極性透過膜などを用いることができる。

【0015】

酸化剤極 4 1 としては、白金を分散した炭素又は鉄、ニッケル、クロム、銅、白金、パラジウムなどの金属或いはそれら金属の合金が用いられ、発電効率や耐久性がよく、低コストという点でニッケル又はニッケル・クロム合金の多孔体、例えば粒状焼結体や発泡体を基材とし、その表面に白金、パラジウムなどの貴金属からなる触媒をメッキして触媒層を形成したものなどが用いられる。

【0016】

酸化剤極 4 1 に供給される酸化剤としては、酸素ガス又は空気であってもよいが、既述の(2)式の反応が進行するためには図 1 に示すように、これら酸化剤ガス中に例えば加湿器 4 7 により水分を含ませることが好ましい。また酸化剤はガスに限られず、活性酸素発生剤水溶液、例えば過酸化水素などの過酸化物の水溶液であってもよい。

【0017】

燃料極 5 1 は、基材である例えば Ni 発泡体の表面に、例えば平均粒径 10 ~ 20 μm の AB<sub>5</sub> 型水素吸蔵合金の粉末に例えば平均粒径 10 ~ 20 μm のチタン (Ti) 粉末及び例えば平均粒径 10 ~ 20 μm のジルコニウム (Zr) 粉末を添加した混合粉を担持して構成されている。これらの各粒子は、粒径を小さくすればその分比表面積を大きくとれるので粒径の小さいものを選択することが望ましい。

【0018】

この AB<sub>5</sub> 型水素吸蔵合金としては、La<sub>1-x</sub>Mm<sub>x</sub>Ni<sub>5</sub> (但し、x は 0 < x < 1 の数)、Ca<sub>1-x</sub>Mm<sub>x</sub>Ni<sub>5</sub> (但し、x は 0 < x < 1)、MmM<sub>x</sub> (但し、M は Ni、Co、Mn、Al、4.55 < x < 4.76)、Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub> (但し、0 < x < 0.27、3.8 < y < 5.2)、Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Ni<sub>5-(y+z)</sub>Al<sub>y</sub>Co<sub>z</sub> (但し、0.5 < x < 0.9、0 < y < 0.4、0 < z < 0.4、0 < y + z < 4) 及びこれらの構成金属の一部を他の金属例えば Al、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、V、Zn、Zr などから選ばれた少なくとも一種の構成金属以外の金属で置き換えたものがある。これらの水素吸蔵合金についても各金属成分 A、B の原子比は必ずしも 1 : 5 の整数比になっているとは限らず、± 0.3 の範囲内で変動している場合があるが、このようなものも本発明において用いることができる。

【0019】

このような AB<sub>5</sub> 型水素吸蔵合金の中で好ましい LaNi 系のものの例として、LaNi<sub>5</sub>、LaNi<sub>4</sub>Cu、LaNi<sub>4</sub>Al、LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>、LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.4</sub>Al<sub>0.1</sub>、LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>、La<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>Ni<sub>4.5</sub>Al<sub>0.5</sub>、La<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>Ni<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>、La<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>Ni<sub>2.5</sub>Co<sub>2.4</sub>Al<sub>0.1</sub>、La<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.15</sub>Zr<sub>0.05</sub>Ni<sub>3.8</sub>Co<sub>0.7</sub>Al<sub>0.5</sub>、La<sub>0.7</sub>Nd<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.1</sub>Ni<sub>2.5</sub>Co<sub>2.4</sub>Al<sub>0.1</sub>、La<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>Ni<sub>2.5</sub>Co<sub>2.4</sub>Si<sub>0.1</sub>、La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>Ni<sub>5</sub>、La<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.4</sub>Ni<sub>5</sub>、La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>Ni<sub>5</sub>、La<sub>0.6</sub>Pr<sub>0.4</sub>Ni<sub>5</sub>、La<sub>0.6</sub>Nd<sub>0.4</sub>Ni<sub>5</sub>、La<sub>0.6</sub>Pm<sub>0.4</sub>Ni<sub>5</sub>、La<sub>0.6</sub>Sm<sub>0.4</sub>Ni<sub>5</sub>、Ca<sub>0.4</sub>La<sub>0.6</sub>Ni<sub>5</sub>、Ca<sub>0.4</sub>La<sub>0.6</sub>Ni<sub>4.8</sub>Al<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>、Ca<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>Ni<sub>4.5</sub>Co<sub>0.5</sub>、LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> などがある。これらの中で特に好適なのは、AB<sub>5</sub> の A として希土類金属、例えばミッシュメタル (Mm) を含むものである。このようなものとしては、MmNi<sub>3.55</sub>Co<sub>0.75</sub>Mn<sub>0.4</sub>Al<sub>0.</sub>

$MmNi_{3.5}Co_{0.7}Al_{0.8}$ 、 $MmNi_{3.5}Co_{0.8}Mn_{0.4}Al_{0.3}$ 、 $Mm_{0.85}Zr_{0.15}Ni_{4.0}Al_{0.8}V_{0.2}$ 、 $MmNi_{3.7}Al_{0.5}Fe_{0.7}Cu_{0.1}$  などがある。

#### 【0020】

また、 $AB_5$  型水素吸蔵合金の粉末とチタン粉末及びジルコニウム粉末との好ましい混合比（重量比）は、80～95：5～20の範囲で調整される。その理由は、チタン粉末及びジルコニウム粉末の添加量が、 $AB_5$  型水素吸蔵合金の粉末量に対して5重量%以下であると、燃料電池の電気的特性の向上が見込めないからであり、また前記添加量が20重量%を越えるとそれ以上の効果が認められないからである。 $AB_5$  型水素吸蔵合金の粉末に添加されるチタン粉末とジルコニウム粉末との混合比（重量比）は、例えば1：1で調整される。このようにチタン粉末とジルコニウム粉末とが用いられる理由は、良伝導性で、耐アルカリ性が強く、また、これらを添加することにより水素発生量が少なく、電気的特性が向上するという結果が得られたことに基づいている。

#### 【0021】

このような燃料極51は、例えば次のようにして製造することができる。まず、 $AB_5$  型水素吸蔵合金例えば  $LaMmNi_{4.78}Mn_{0.22}$  からなる水素吸蔵合金の粉末、Ti粉末及びZr粉末をボールミル等を用いて混合する。そして、この混合粉例えば1gとカーボンブラック例えば1gとを容器の中に入れて、この容器の中に接着剤である例えば液体のポリテトラフルオロエチレンを約0.125g滴下して、例えば攪拌棒で繰り返し攪拌して均一にした後、この混合粉を基材である例えば板状のNi発泡体の両面に塗布して触媒層を形成する。基材としては、Ni発泡体以外にニッケルメッシュ体等を用いることができる。このNi発泡体をしばらく乾燥させた後、二つのNi-メッシュ板によりこのNi発泡体を挟んで、これらを圧着して板状の燃料極を得る。

#### 【0022】

燃料としては、金属水素錯化合物のアルカリ水溶液が用いられ、金属水素錯化合物としては例えば水素化ホウ素ナトリウム ( $NaBH_4$ )、水素化ホウ素カリウム ( $KBH_4$ )、又は水素化ホウ素リチウム ( $LiBH_4$ ) などの水素化ホウ素錯化合物を挙げることができるが、その他に水素化アルミニウムリチウム ( $LiAlH_4$ )、水素化ホウ素亜鉛 ( $Zn(BH_4)_2$ ) などを挙げることができる。アルカリ水溶液としては、例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物を用いることができる。アルカリ水溶液の濃度は、あまり高濃度にすると金属水素錯化合物が溶解しにくくなるので、例えば30重量%の範囲で選択することが好ましく、例えば20重量%に調整される。金属水素錯化合物は、目的とする発電容量及びアルカリ水溶液に対する溶解性を考慮して例えば0.1～50重量%の濃度で用いるのが好ましい。

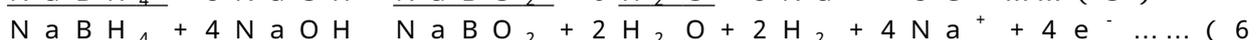
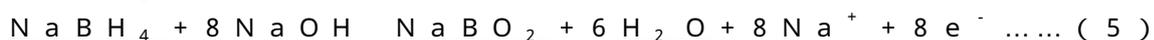
#### 【0023】

次にこの実施の形態に係る燃料電池の作用について図1及び図2を参照しながら説明する。酸化剤供給源45からの酸化剤例えば空気を供給ポンプ46により酸化剤極室4の流路部42に供給する。ここで酸化剤を流路部42に供給する前に加湿器47により例えば絶対温度で30～70%程度に加湿し、更に加熱器48で必要な温度、例えば40～90に加熱する。流路部42を通流した空気は排出路44から排出される。

#### 【0024】

一方燃料貯槽56から例えば水素化ホウ素ナトリウムを水酸化ナトリウムに溶解させる燃料を供給ポンプ54により燃料極室5の流路部52に供給する。この例では、流路部52から排出された燃料は燃料貯槽56に戻され、循環される。流路部52に供給された燃料は、燃料極51と接触し、下記の(5)式で示される8電子反応が主として起こり、また(6)式で示される4電子反応も起こっていると考えられる。

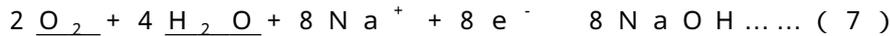
#### 【0025】



)

このようにして、外部に接続された回路に燃料極 5 1 から電子が取り出されると共に、燃料中のナトリウムイオンが透過膜 3 を通って酸化剤極室 4 側に移動し、下記の ( 7 ) 式に示すようにナトリウムイオンと酸素及び水分とから水酸化ナトリウムが生成される。

【 0 0 2 6 】



上述の実施の形態によれば、次のような効果がある。燃料として金属水素錯化合物のアルカリ水溶液が供給される燃料電池において、その燃料極の触媒として  $\text{AB}_5$  型水素吸蔵合金粉末を主成分とし、更にチタン粉末及びジルコニウム粉末を添加させた触媒を用いることで、後述の実験例から分かるように水素発生量が抑えられ、燃料の利用率が向上し、また発電効率が高くなる。この理由について明確には把握できていないが、 $\text{AB}_5$  型水素吸蔵合金粉末は、本来金属結晶の格子間に多量の水素を吸蔵して金属水素化物として取り込み、導電性が良好でかつ大きな耐アルカリ性を有するチタン粉末及びジルコニウム粉末が加わることで、触媒中により多くの水素を吸蔵させることができるのではないかと考えられる。

【 0 0 2 7 】

また本発明において、上述した基材である例えば  $\text{Ni}$  発泡体の表面に担持された混合粉において、さらに銅 ( $\text{Cu}$ ) 粉末を混合させることが好ましい。銅粉末を加えることにより後述の実験例に示すように、水素発生量を抑える能力が向上する。その理由は、銅の水素過電圧が大きいことに起因していると推測される。この場合、 $\text{AB}_5$  型水素吸蔵合金の粉末と、チタン粉末及びジルコニウム粉末の合計量と、銅粉末と、の混合比 ( 重量比 ) は、例えば 70 ~ 90 : 5 ~ 20 : 5 ~ 10 の範囲で調整される。

【 0 0 2 8 】

また燃料極の触媒を構成する粉末はフッ化処理されていることが好ましい。触媒のフッ化処理は、 $\text{AB}_5$  型水素吸蔵合金のフッ化処理と、チタン粉末及びジルコニウム粉末のフッ化処理とを別々に行ってもよいし、あるいは混合した後に行ってもよい。フッ化処理の方法は、例えばフッ化アルカリを含有し、フッ化水素により例えば  $\text{pH} 2.0 \sim 6.5$  に調整されたフッ化剤含有水溶液中に粉末を浸漬する方法などを採用することができる。このようなフッ化処理を行うことにより、接触する燃料に対する耐腐食性が付与され、且つ長時間に亘って高い発電容量を維持しうる。更に触媒層となるべき混合粉に銅粉末が添加される場合には、フッ化処理を行うことにより後述の実験例から分かるように、水素発生量の抑制効果が大きい。これは  $\text{CuF}_2$  の形態となることにより表面の水素過電圧が大きくなるからであると推測される。

【 0 0 2 9 】

更に本発明において、基材である例えば  $\text{Ni}$  発泡体の表面に既述の混合粉を塗布した後、その表面にモリブテン ( $\text{Mo}$ ) 粉末を塗布してもよい。このような触媒層は、モリブテン粉末とカーボンブラックと接着剤である例えば液体のポリテトラフルオロエチレンとを混合し、その混合粉末を、上述した  $\text{AB}_5$  型水素吸蔵合金の粉末、チタン粉末、ジルコニウム粉末及び銅粉末が塗布された  $\text{Ni}$  発泡体 ( 縦 20 mm、横 30 mm、厚さ 1.3 mm ) の両面に塗布し、室温でこの  $\text{Ni}$  発泡体をしばらく乾燥させた後、二つの  $\text{Ni}$ -メッシュ板でこの  $\text{Ni}$  発泡体を挟んで、例えばロールプレスにより 15 トンの圧力を加えて、これらを圧着することにより得られる。

【 0 0 3 0 】

この燃料極は、図 3 のイメージ図に示すように負極触媒 ( 触媒層 ) を担っている  $\text{AB}_5$  型水素吸蔵合金の粉末、チタン粉末、ジルコニウム粉末及び銅粉末から成る第一の層 6 1 と、耐高温、耐腐食及び脱水素反応しない導電材料であるモリブテン粉末から成る第二の層 6 2 との二層構造になっている。このように二層構造にすることで後述の実験例から分かるように水素発生がより一層抑えられる。この理由は、明確ではないが、外側のモリブデン粉末の層である第二の層 6 2 により既述の ( 4 ) 式の加水分解反応即ち水素発生反応が抑えられ、内側の触媒層である第一の層 6 1 により既述の ( 1 ) 式の電極反応が促進され、結果として燃料極において ( 1 ) 式の電極反応が主として起こっていることが要因で

はないかと推測される。

【実施例】

【0031】

次に本発明の効果を確認するために行った実験について述べる。

【0032】

A. 実験例 1

(実施例 1)

粒径  $19.76 \mu\text{m}$  の  $\text{LaMmNi}_{4.78}\text{Mn}_{0.22}$  からなる水素吸蔵合金の粉末と粒径  $20 \mu\text{m}$  以下の Ti 粉末及び粒径  $20 \mu\text{m}$  以下の Zr 粉末とを毎時 500 回転するボールミルの中に投入し、30 分間回転させて十分混合した。Ti 粉末及び Zr 粉末の混合比は 1 : 1 であり、水素吸蔵合金の粉末の含有量は 90 重量%、Ti 粉末及び Zr 粉末の合計含有量は 10 重量%である。そして、この混合粉 1 g とカーボンブラック 1 g とを容器の中に入れて、この容器の中に接着剤である 60 重量%のポリテトラフルオロエチレン溶液を約 0.125 g 滴下して、攪拌棒で繰り返し攪拌して均一にした後、この混合粉を基材である Ni 発泡体 (縦 20 mm、横 30 mm、厚さ 1.3 mm) の両面に塗布して触媒層を形成した。そして、室温でこの Ni 発泡体をしばらく乾燥させた後、二つの Ni - メッシュ板でこの Ni 発泡体を挟んで、ロールプレスにより 15 トンの圧力を加えて、これらを圧着して厚さ 0.5 mm の板状の燃料極を作製した。これを実施例 1 とする。

【0033】

(実施例 2)

Ti 粉末及び Zr 粉末の合計含有量を 20 重量%とした以外は実施例 1 と同様にして燃料極を作製した。これを実施例 2 とする。

【0034】

(比較例 1)

$\text{LaMmNi}_{4.78}\text{Mn}_{0.22}$  からなる水素吸蔵合金の粉末に Ti 粉末及び Zr 粉末を混合させない他は、実施例 1 と同様にして燃料極を作製した。これを比較例 1 とする。

【0035】

(試験方法及び試験結果)

図 4 に示す負極材料性能装置を用いて、上記の各燃料極の放電特性及び放電中の水素発生量を測定した。図 4 に示す負極材料性能装置について簡単に説明すると、この装置は、4 重量%の水素化ホウ素ナトリウムを溶解させた 20 重量%の水酸化ナトリウム水溶液 150 ml に当該燃料極 70 を浸漬させた容器 71 と、20 重量%の水酸化ナトリウム水溶液に Ni 発泡体からなる正極 72 を浸漬させ、正極 72 をイオン交換膜 73 で囲っている容器 74 と、20 重量%の水酸化ナトリウム水溶液に水銀 (Hg) と酸化水銀 (HgO) とからなる参照電極 75 を浸漬させ、参照電極 75 をイオン交換膜 73 で囲っている容器 76 と、燃料極 70 から発生する水素ガスを測定するためのガスメータ 77 と、を備えている。更に燃料極 70 及び正極 72 が電流計 78 を介して電氣的に接続されると共に燃料極 70 及び参照電極 75 が電圧計 79 を介して電氣的に接続されている。

【0036】

放電特性の試験については、電流計 78 に負荷抵抗を接続しその負荷抵抗を変化させて電流計 78 により電流値を検出し、また電圧計 79 により電圧を検出して、燃料極 70 における電流密度と、参照電極 75 の電位に対する燃料極 70 の電位との関係を求めている。また水素発生量の測定については、燃料極の電流密度を 100 mA、燃料温度を 28 に設定している。

【0037】

図 5 及び図 6 は、実施例 1、2 及び比較例 1 の結果を示し、図 5 は縦軸に電位 (V) を取り、横軸に電流密度 (mA/g) を取った特性図であり、図 6 は縦軸に水素発生量 (mL) を取り、横軸に時間 (min) を取った特性図である。図 5 から分かるように、電流密度を大きくしたときの電位の落ち込みについては、比較例 1 よりも実施例 1、2 の方が電位の落ち込みの程度が小さい。また実施例 1、2 の間ではほとんど変わらないことから

、燃料極の触媒層におけるTi粉末及びZr粉末の含有率は、10重量%であれば十分であるといえる。また図6から分かるように、比較例1よりも実施例1の方が、経過時間に対する水素発生量が小さいことが理解できる。

【0038】

B．実験例2

(実施例3)

$\text{LaMmNi}_{4.78}\text{Mn}_{0.22}$ からなる水素吸蔵合金の粉末、チタン粉末及びジルコニウム粉末を0.6重量%のHF液と0.06重量%のKF液との混合液に浸漬して、フッ化処理した他は、実施例1と同様にして燃料極を作製した。これを実施例3とする。

【0039】

(試験方法及び試験結果)

図4に示す負極材料性能装置の燃料極70として実施例1及び実施例3の燃料極を用い、燃料の温度を60に設定し、また放電電流を600mAに設定して、放電過程中的参照電極75に対する燃料極70の電位の経時変化を求めた。結果は図7に示す通りである。この結果からフッ化処理をすれば電位の安定化に寄与することが分かる。

【0040】

C．実験例3

(実施例4)

$\text{LaMmNi}_{4.78}\text{Mn}_{0.22}$ からなる水素吸蔵合金の粉末85重量%とチタン粉末及びジルコニウム粉末からなる添加粉末10重量%と粒径20 $\mu\text{m}$ 以下の銅粉末5重量%とを混合した他は、実施例1と同様にして燃料極を作製した。これを実施例4とする。

【0041】

(試験方法及び試験結果)

上記の負極材料性能装置の燃料極70として実施例1及び実施例4の燃料極を用い、電流密度を100mA、燃料温度を28に設定して既述のようにして経過時間に対する水素発生量を求めた。更にまた既述のようにして放電過程中的燃料極の電位の経時変化を求めた。結果は図8及び図9に示す通りである。図8から分かるように、銅粉末を添加することで水素発生量をさらに抑えることができることが分かる。また図9から、銅粉末を添加すれば電位の安定化に寄与することが分かる。

【0042】

D．実験例4

(実施例5)

実施例4の燃料極において混合粉を0.6重量%のHF液と0.06重量%のKF液との混合液に浸漬して、フッ化処理した他は実施例4と同様にして燃料極を作製した。これを実施例5とする。

【0043】

(試験方法及び試験結果)

上記の負極材料性能装置の燃料極70として実施例4及び実施例5の燃料極を用い、電流密度を100mA、燃料温度を28に設定して既述のようにして経過時間に対する水素発生量を求めた。その結果を図10に示す。図10から分かるように銅粉末を混合しかつ混合粉をフッ化処理した燃料極は水素発生の抑制効果が大きいことが分かる。これは既述のように銅粉末の表面が $\text{CuF}_2$ の形態となっていることに基づくと思われる。

【0044】

E．実験例5

(実施例6)

先ず実施例1のように混合粉を基材であるNi発泡体の両面に塗布して触媒層を形成する。この混合粉は、実施例4と同様に $\text{LaMmNi}_{4.78}\text{Mn}_{0.22}$ からなる水素吸蔵合金の粉末85重量%とチタン粉末及びジルコニウム粉末からなる添加粉末10重量%と粒径20 $\mu\text{m}$ 以下の銅粉末5重量%とを混合したものである。一方粒径10 $\mu\text{m}$ 以下のモリブテン粉末0.1gとカーボンブラック0.05gとを容器の中に入れて、この容器の中に接

着剤である60重量%のポリテトラフルオロエチレン溶液を約0.15g滴下して、攪拌棒で繰り返し攪拌して均一な混合物を得た。次いでこの混合物を前記触媒層の両面に塗布する。そして、室温でこのNi発泡体をしばらく乾燥させた後、二つのNi-メッシュ板でこのNi発泡体を挟んで、ロールプレスにより15トンの圧力を加えて、これらを圧着して厚さ0.5mmの板状の燃料極を作製した。これを実施例6とする。

【0045】

(試験方法及び試験結果)

上記の負極材料性能装置の燃料極70として実施例6の燃料極を用い、実験例3で述べたと同様の条件で水素発生量を調べた。結果は実施例4のデータを書いた図8に併せて記載しておく。この結果からモリブテン粉末から成る第二の層を形成させることで(図3参照)、水素発生量が更に抑えられることが理解できる。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】本発明に係る燃料電池の一実施の形態の概略を示す断面図である。

【図2】上記実施の形態の作用を示す説明図である

【図3】発明の効果を確認するために行った実験に用いた装置の概略を示す説明図である。

【図4】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図5】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図6】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図7】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図8】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図9】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【図10】本発明の効果を確認するために行った実験例の結果を示す特性図である。

【符号の説明】

【0047】

- 2 ケース体
- 3 透過膜
- 4 酸化剤極室
  - 4 1 酸化剤極
  - 4 2 流路部
- 5 燃料極室
  - 5 1 燃料極
  - 5 3 流路部
- 6 1 第一の層
- 6 2 第二の層

【手続補正2】

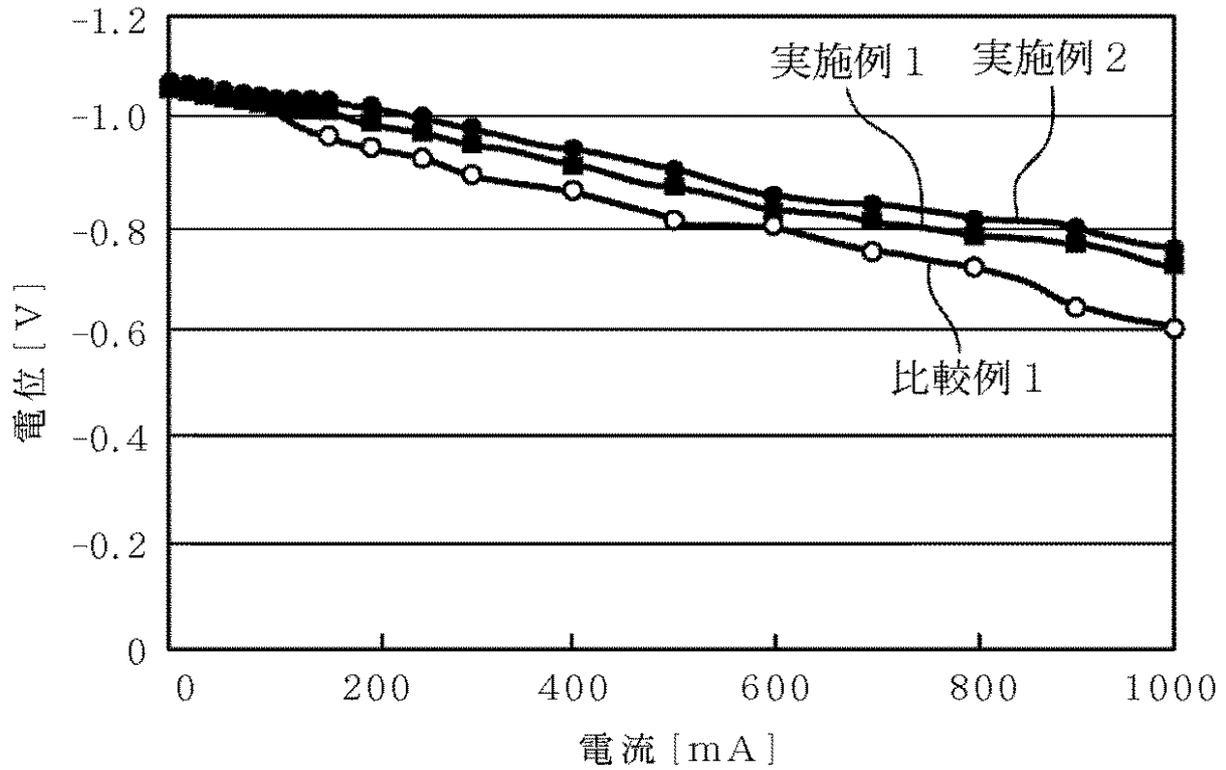
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 5】



【手続補正 3】

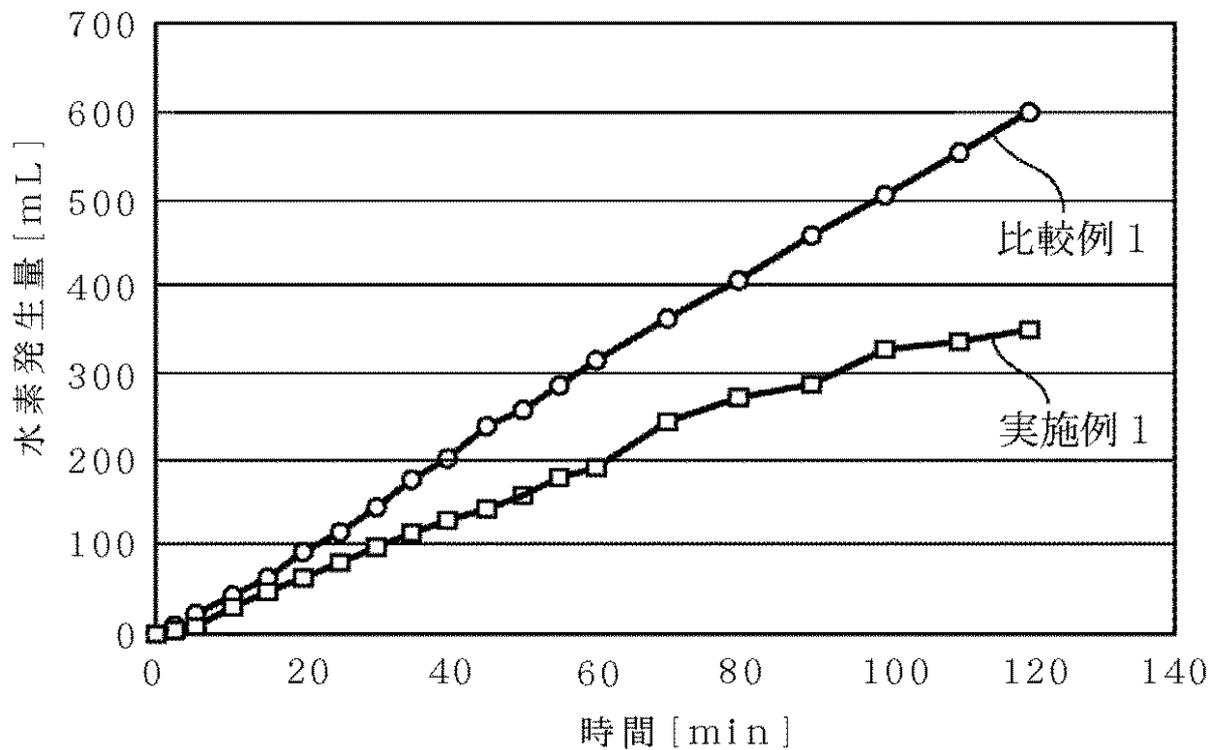
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 6】



【手続補正 4】

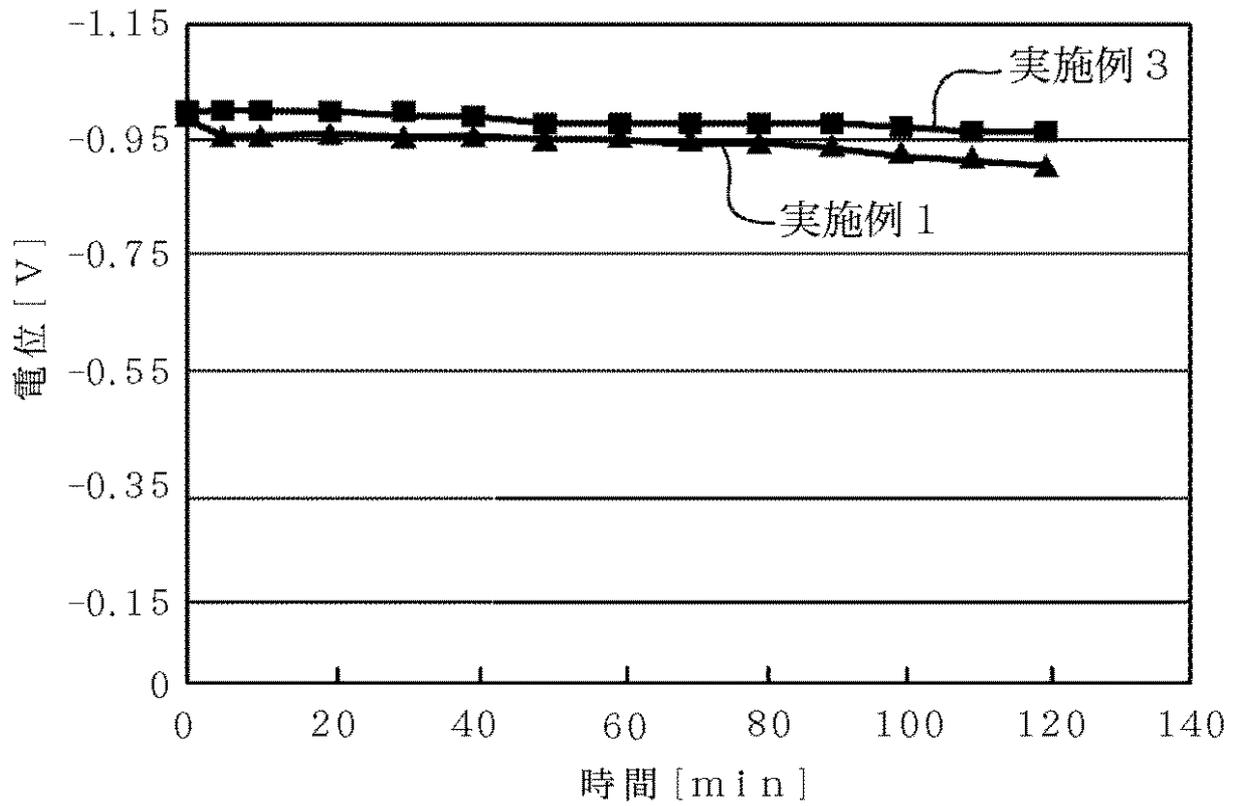
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図7】



【手続補正5】

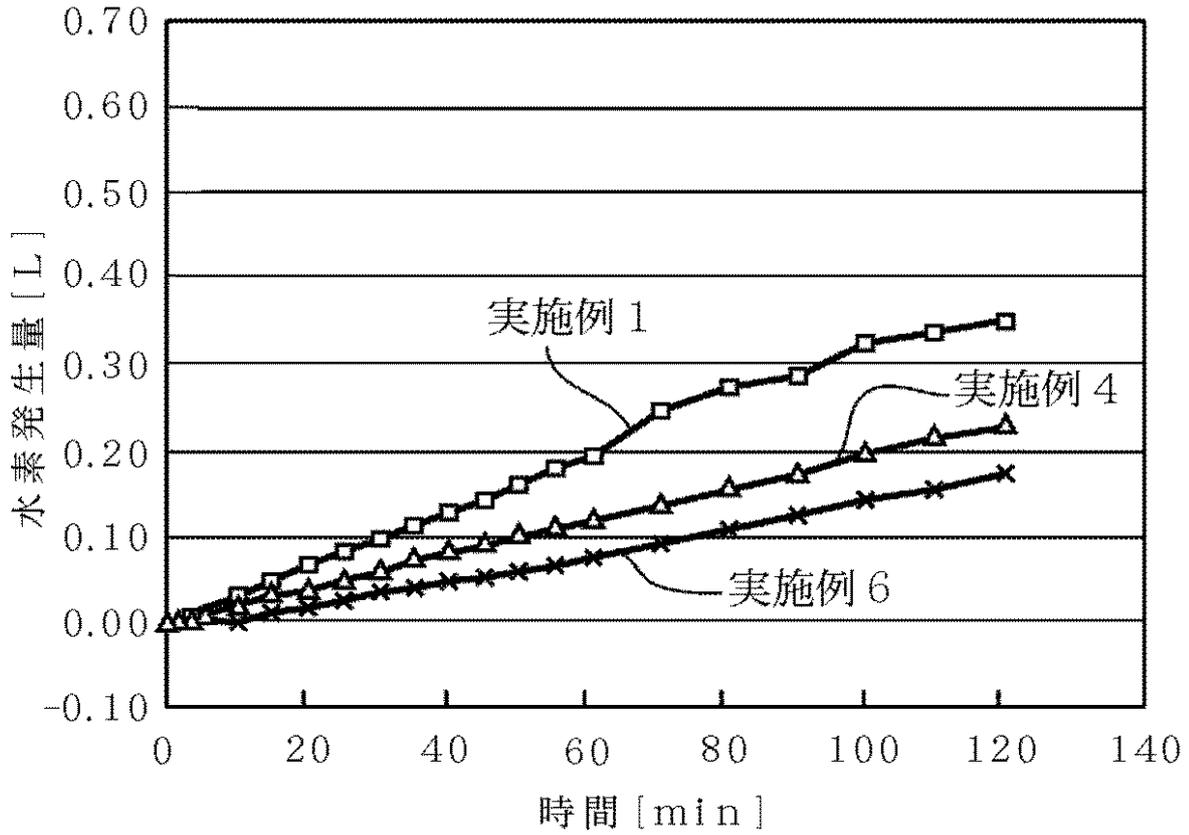
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 8】



【手続補正 6】

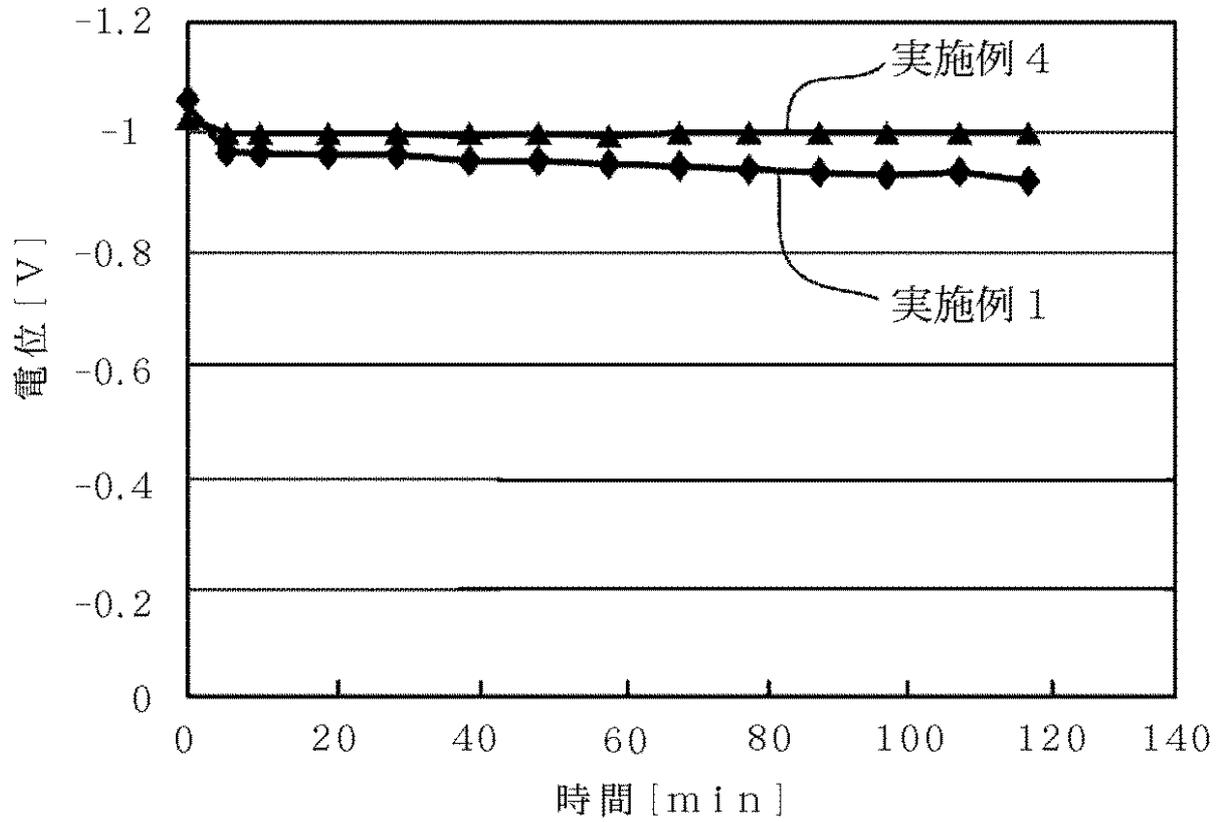
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 9】



【手続補正 7】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 10

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 10】

