

(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2006-210281

(P2006-210281A)

(43) 公開日 平成18年8月10日(2006.8.10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 K	5HO18
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/88 C	5HO26
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M 4/86 B	5HO27
HO 1 M 4/92 (2006.01)	HO 1 M 4/90 M	
HO 1 M 8/06 (2006.01)	HO 1 M 4/92	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-24167 (P2005-24167)  
 (22) 出願日 平成17年1月31日 (2005.1.31)

(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  
 (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 李 洲鵬  
 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

最終頁に続く

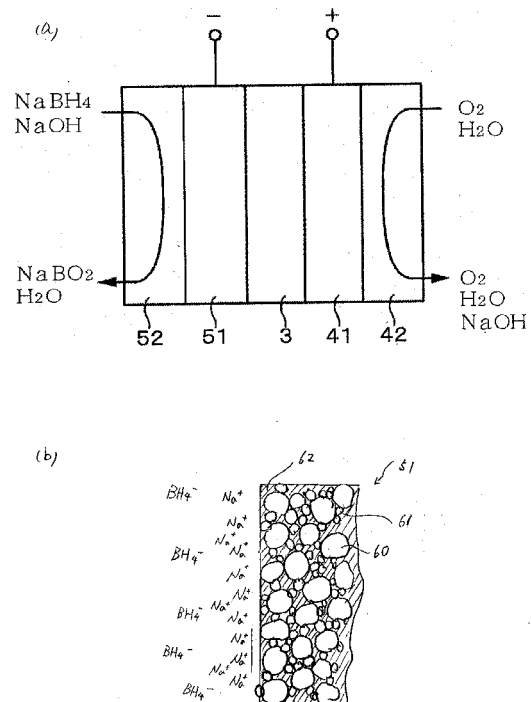
(54) 【発明の名称】 燃料電池の燃料極の製造方法及び燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 燃料である金属水素錯化合物のアルカリ水溶液から触媒反応により電子を取り出すための触媒を含む燃料極と酸化剤極とを電解質膜を介して対向させた燃料電池の燃料極の製造方法において、燃料電池の電気特性が向上する燃料極を製造すること。

【解決手段】 水素吸蔵合金の粉末をフッ化アルカリ及びフッ化水素からなる水溶液に投入し、粉碎手段により前記水素吸蔵合金を粉碎しながらフッ化処理して触媒を得る。そしてフッ化処理した水素吸蔵合金の粉末と、水素を酸化し得る物質例えばパラジウムとを、前記触媒の表面における水素化物である陰イオンの濃度を低下させて水素の発生を抑えるために用いられる陽イオン交換性の液状樹脂と共に混合し、混合物を得る。この混合物を基材であるNi発泡体に担持させることで燃料極を得る。

【選択図】 図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

燃料である金属水素錯化合物のアルカリ水溶液から触媒反応により電子を取り出すための触媒を含む燃料極と酸化剤極とを電解質膜を介して対向させた燃料電池の燃料極の製造方法において、

水素吸蔵合金の粉末をフッ化アルカリ及びフッ化水素からなる水溶液に投入し、粉碎手段により前記水素吸蔵合金を粉碎しながらフッ化処理して触媒を得る工程と、

フッ化処理した水素吸蔵合金の粉末と、水素を酸化し得る物質とを、前記触媒の表面における水素化物である陰イオンの濃度を低下させて水素の発生を抑えるために用いられる陽イオン交換性の液状樹脂と共に混合し、混合物を得る工程と、

この混合物を基材に担持し燃料極を得る工程と、を含むことを特徴とする燃料電池の燃料極の製造方法。

10

**【請求項 2】**

前記混合物を得る工程は、フッ化処理した水素吸蔵合金の粉末と、水素を酸化し得る物質を担持したカーボンブラックの粉末とを前記陽イオン交換性の液状樹脂と共に混合する工程であることを特徴する請求項 1 記載の燃料電池の燃料極の製造方法。

**【請求項 3】**

前記水素を酸化し得る物質がパラジウム、銀及び金から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の燃料電池の燃料極の製造方法。

**【請求項 4】**

前記フッ化アルカリ及びフッ化水素からなる水溶液は、0.2 ~ 10 重量%のフッ化アルカリを有し、且つフッ化水素により水溶液の pH を 2.0 ~ 6.5 に調整したもの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の燃料極の製造方法。

20

**【請求項 5】**

前記金属水素錯化合物は、テトラヒドロホウ酸塩であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか一に記載の燃料電池の燃料極の製造方法。

**【請求項 6】**

燃料である金属水素錯化合物のアルカリ水溶液から触媒反応により電子を取り出すための触媒を含む燃料極と酸化剤極とを電解質膜を介して対向させた燃料電池において、

前記燃料極は、請求項 1 ないし 5 のいずれか一に記載した方法により製造されたものであることを特徴とする燃料電池。

30

**【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用いられる燃料極の製造方法及び燃料電池に関する。

**【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氣的エネルギーに変換する装置であり、環境にやさしいクリーンな動力源として注目を集めている。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ボロハイドライド燃料電池 (以下、燃料電池という。) 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電解質である透過膜を介在させ、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 ( $\text{KBH}_4$ ) など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ある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

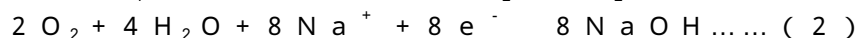
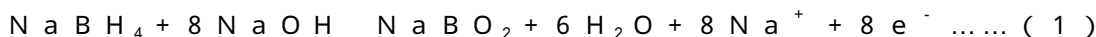
50

化物例えばTiNi<sub>2</sub>系合金などのラベス相系AB<sub>2</sub>合金やLaNi<sub>5</sub>系合金のようなAB<sub>5</sub>型合金など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。

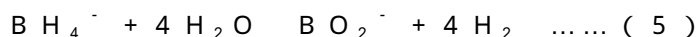
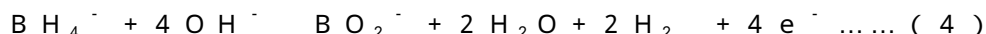
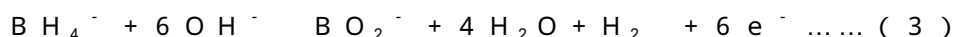
【0005】



しかしながら、前記燃料極では同時に下記の(3)式及び(4)式に示す電気化学反応及び下記の(5)式に示す加水分解反応が起っており、これらの反応により水素ガスが生成され、この水素ガスの生成により気泡が発生する。この気泡は、燃料極の触媒と燃料との接触を妨げて燃料極に対する燃料の利用効率を低下させたり、あるいは燃料極で生成したナトリウムイオンの透過膜に対する移動を阻害したりするので、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

【0006】



また特許文献2には、酸素を還元する正極と、水素吸蔵材料を含む負極(2a)と、正極と負極(2a)との間に配置された電解質層と、金属水素化物を含む液体燃料を貯蔵した液体燃料貯蔵部とを含み、負極(2a)と液体燃料との接触により液体燃料から発生した水素ガスを、ガス拡散電極である負極(2b)に接触させることが記載されている。即ち、液体燃料から発生した水素ガスを固体高分子型燃料電池の負極(2b)側の燃料として使用することが開示されていると共に液体燃料と接触する負極(2a)の触媒としてPdを用いることが示唆され、またガス拡散電極である負極(2b)の製法において陽イオン交換性の液状樹脂であるナフィオン(商品名:デュポン株式会社製)液を用いることが記載されているが、ポロハイドライド燃料電池の燃料極における水素発生に基づく発電効率の低下を解決するという点については何ら示唆されていない。

20

【0007】

【特許文献1】特開2002-50375(図2)

30

【特許文献2】特開2004-172111(請求項1、7、9及び11、段落0027~0030、段落0068)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明はかかる事情に鑑みてなされたものであって、本発明の目的は、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おいて、燃料極における水素ガスの発生を抑え、高い発電性能を得ることができる技術を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

40

本発明は、燃料である金属水素錯化合物のアルカリ水溶液から触媒反応により電子を取り出すための触媒を含む燃料極と酸化剤極とを電解質膜を介して対向させた燃料電池の燃料極の製造方法において、水素吸蔵合金の粉末をフッ化アルカリ及びフッ化水素からなる水溶液に投入し、粉碎手段により前記水素吸蔵合金を粉碎しながらフッ化処理して触媒を得る工程と、

フッ化処理した水素吸蔵合金の粉末と、水素を酸化し得る物質とを、前記触媒の表面における水素化物である陰イオンの濃度を低下させて水素の発生を抑えるために用いられる陽イオン交換性の液状樹脂と共に混合し混合物を得る工程と、この混合物を触媒として基材に担持し燃料極を得る工程と、を含むことを特徴とする。また前記混合物を得る工程は、フッ化処理した水素吸蔵合金の粉末と、水素を酸化し得る物質を担持したカーボンブラ

50

ックの粉末とを前記陽イオン交換性の液状樹脂と共に混合する工程とすることもできる。また水素を酸化し得る物質としては、例えばパラジウム、銀及び金から選ばれる少なくとも一種が選択して用いられる。特にパラジウムが好適に用いられる。また前記フッ化アルカリ及びフッ化水素からなる水溶液は、0.2～10重量%のフッ化アルカリを有し、且つフッ化水素により水溶液のpHを2.0～6.5に調整したものが用いられる。また前記金属水素錯化合物は、例えばテトラヒドロホウ酸塩である。

#### 【0010】

本発明の燃料電池は、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、上記の製造方法により製造されたものであることを特徴とする。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

本発明によれば、水素吸蔵合金の粉末を粉碎手段例えばボールミルで粉碎しながらフッ化処理することで、ボールミル粉碎により新しい合金表面が現れると共にフッ化処理によっても表面の緻密な酸化被膜が除去されて新しい合金表面が現れることになる。そしてこれらの合金表面に比表面積が極めて大きい金属フッ化物の構造体が形成されるので当該水素吸蔵合金の触媒特性が向上する。またこのようにフッ化処理した水素吸蔵合金と、水素を酸化し得る物質例えばパラジウムとを陽イオン交換性の液状樹脂と共に混合することで、水素吸蔵合金と水素を酸化し得る物質との表面は前記液状樹脂によりコーティングされ、そしてこの液状樹脂は燃料極の電極反応により生成された水素化物である陰イオン、この例ではボロハイドライド( $BH_4^-$ )の透過量を制御する作用が働くことから、燃料極の触媒表面の $BH_4^-$ 濃度が低下する。この結果、燃料極における水素発生反応は抑制され、金属イオン例えばナトリウムイオン( $Na^+$ )と酸素及び水分との電気化学反応が水素ガスにより妨げられる作用が小さくなり、当該電気化学反応がスムーズに起こることになる。また水素を酸化し得る物質は燃料極で発生する水素ガスを電気化学反応により酸化させて電子を獲得するため、燃料極の触媒表面における水素化物である陰イオンの濃度低減効果と相俟って発生水素を低減できる発電性能の高い特性が得られる。

20

#### 【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。30  
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。

40

#### 【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

50

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。

10

【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10~1000 $\mu$ m、好ましくは50~500 $\mu$ mのフッ化処理された触媒金属である水素吸蔵合金と水素を酸化し得る物質例えばパラジウム(Pd)を担持した導電性非金属の粉体であるカーボンブラック(炭素の粉体)とを陽イオン交換性の液状樹脂と共に混合し、この混合物を担持して構成されている。この例では前記陽イオン交換性の液状樹脂は、バインダー(接合剤)として使用されている。なお、水素吸蔵合金の粉末と水素を酸化し得る物質を担持したカーボンブラックとの混合時に用いられる前記陽イオン交換性の液状樹脂の添加量は、水素吸蔵合金の粉末と水素を酸化し得る物質との混合比に応じて決めるとよい。具体的には、水素吸蔵合金と水素を酸化し得る物質との混合物と前記陽イオン交換性の液状樹脂との混合比(重量)は1:0.1~1、好ましくは1:0.2~0.5である。前記陽イオン交換性の液状樹脂の添加量が多いと触媒表面と燃料との接触が妨げられるため燃料極の発電性能が低下するおそれがある。

20

【0018】

前記水素吸蔵合金としては、 $AB_2$ 型水素吸蔵合金及び $AB_5$ 型水素吸蔵合金などが用いられるが、特に $AB_2$ 型水素吸蔵合金が好ましく用いられる。

【0019】

前記 $AB_2$ 型水素吸蔵合金としては、 $Ti_2Ni$ 、 $Mg_2Ni$ 、 $Zr_2Ni$ などNi含有の水素吸蔵合金及びこれらの構成金属の一部を他の金属例えばAl、Co、Cr、Cu、Fe、La、Mg、Mn、Nb、Si、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。

30

【0020】

このような $AB_2$ 型水素吸蔵合金の中で好ましいものの例として、 $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_{0.8}Cr_{0.8}Ni_{0.4}$ 、 $Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_{0.5}Cr_{0.5}Ni$ 、 $Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_{0.75}Ni_{1.25}$ 、 $Ti_{0.5}Zr_{0.5}V_{0.5}Ni_{1.5}$ 、 $Ni_{0.95}Fe_{0.8}Mn_{0.2}Zr_{0.05}Ti_2$ 、 $Ni_{0.95}Fe_{0.8}Mn_{0.18}Al_{0.02}Zr_{0.05}Ti$ 、 $Zr_{0.9}Ti_{0.1}V_{0.2}Co_{0.1}Mn_{0.6}Ni_{1.1}$ 、 $ZrMn_{0.6}Cr_{0.2}Ni_{1.2}$ 、 $ZrMn_{0.5}Cr_{0.2}V_{0.1}Ni_{1.2}$ 、 $ZrV_{0.4}Ni_{1.6}$ 、 $Ti_{0.5}Zr_{0.5}(V_{0.375}Ni_{0.625})_2$ などがある。

40

【0021】

また前記 $AB_5$ 型水素吸蔵合金としては、 $La_{1-x}Mm_xNi_5$ (但し、 $x$ は0 $\leq$  $x$ <1の数)、 $Ca_{1-x}Mm_xNi_5$ (但し、 $x$ は0< $x$ <1)、 $MmM_x$ (但し、 $M$ はNi、Co、Mn、Al、4.55 $\leq$  $x$ <4.76)、 $Ca_{1-x}Mg_xNi_y$ (但し、0< $x$ <0.27、3.8 $\leq$  $y$ <5.2)、 $Ca_{1-x}La_xNi_{5-(y+z)}Al_yCo_z$ (但し、0.5 $\leq$  $x$ <0.9、0 $\leq$  $y$ <0.4、0 $\leq$  $z$ <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、

50

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。

#### 【0022】

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。また水素吸蔵合金は、上述した水素吸蔵合金の一部を水素化したものであってもよい。また水素を酸化し得る物質としては、例えばパラジウム(Pd)、銀(Ag)、金(Au)などを用いることができ、特にパラジウムを用いることがより好ましい。

10

20

#### 【0023】

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、水素吸蔵合金の粉末とフッ化アルカリ及びフッ化水素からなる水溶液とを粉碎手段であるボールミル粉碎容器内に投入して水素吸蔵合金の粒径が2~10μmとなるまで粉碎しながらフッ化処理を行う。この水溶液は、フッ化アルカリが例えば0.2~20重量%の濃度で溶解されていると共にフッ化水素(HF)により水溶液のpHを例えば2.0~6.0、好ましくは4.0~6.0に調整されている。また必要に応じてこの水溶液にフッ化ニッケル(NiF<sub>2</sub>)を添加してもよい。このように水溶液のpHを4.0~6.0に調整することで水素吸蔵合金と当該水溶液との反応速度を制御し、水素吸蔵合金の表面に比表面積の大きい金属フッ化物の被膜を形成させることができる。

30

#### 【0024】

なお、前記フッ化アルカリにおいて、例えばフッ化ナトリウム(NaF)を用いた場合、水溶液は例えば0.3~3.0重量%の濃度に調整され、例えばフッ化カリウム(KaF)を用いた場合、水溶液は例えば0.5~5.0重量%の濃度に調整され、例えばフッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)を用いた場合、水溶液は例えば0.5~8.0重量%の濃度に調整される。

40

#### 【0025】

また、フッ化アルカリとフッ化水素との好ましいモル比については、フッ化ナトリウムを用いる場合には、フッ化ナトリウムとフッ化水素とのモル比は1:1~3であり、フッ化カリウムを用いる場合には、フッ化カリウムとフッ化水素とのモル比が1:0.2~3であり、フッ化アンモニウムを用いる場合には、フッ化アンモニウム:フッ化水素とのモル比は1:0.2~1である。またフッ化水素により水溶液のpHを調整した後、さらに当該水溶液のpHを安定化させるためにpH緩衝剤として例えば酢酸、シュウ酸、クエン酸、ホウ酸、リン酸などを必要に応じて前記水溶液に添加してもよい。

#### 【0026】

また、常温、常圧下の水溶液において水素吸蔵合金を30~90分程度反応(フッ化処

50

理)させることで、水素吸蔵合金の表面に0.01~1μm程度の金属フッ化物の構造体が形成される。

#### 【0027】

続いて、上記水溶液を例えば濾過することで水素吸蔵合金を取り出し、この水素吸蔵合金を精製水により洗浄し、例えば乾燥機で乾燥させる。そして水素吸蔵合金の粉末とパラジウムを担持したカーボンブラックとを陽イオン交換性の液状樹脂で混合し、この混合粉末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。上記陽イオン交換性の液状樹脂としては、具体的には、ナフィオン(商品名:デュポン株式会社製)液を用いることが好ましい。基材としては、Ni発泡体以外にニッケルメッシュ体などを用いることができる。このNi発泡体を室温でしばらく乾燥させた後、二つのNi-メッシュ板(網状体)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、これらを圧着して板状の燃料極51を得る。

10

#### 【0028】

なお、パラジウムを担持させたカーボンブラックは市販されているため、これを用いてもよい。これを用いることで、単独でパラジウムを燃料極に添加させるよりも燃料極におけるパラジウムの分散性がよいという利点がある。

#### 【0029】

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( $\text{LiBH}_4$ )などのテトラヒドロホウ酸塩である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難くなるので、例えば30重量%以下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。

20

#### 【0030】

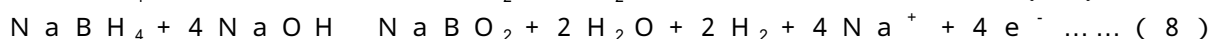
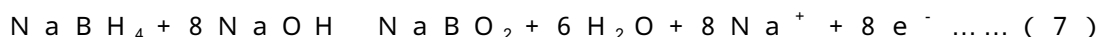
次にこの実施の形態に係る燃料電池の作用について図1及び図2を参照しながら説明する。酸化剤供給源45からの酸化剤例えば空気を供給ポンプ46により酸化剤極室4の流路部42に供給する。ここで酸化剤を流路部42に供給する前に加湿器47により例えば絶対温度で30~70%程度に加湿し、更に加熱器48で必要な温度、例えば40~90に加熱する。流路部42を通流した空気は排出路44から排出される。

30

#### 【0031】

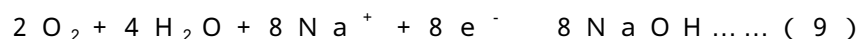
一方燃料貯槽56から例えば水素化ホウ素ナトリウムを水酸化ナトリウムに溶解させてなる燃料を供給ポンプ54により燃料極室5の流路部52に供給する。この例では、流路部52から排出された燃料は燃料貯槽56に戻され、循環される。流路部52に供給された燃料は、燃料極51と接触し、下記の(7)式で示される8電子反応が主として起こり、また(8)式で示される4電子反応も起こっていると考えられる。

#### 【0032】



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(9)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。

#### 【0033】



上述の実施の形態によれば、次のような効果がある。水素吸蔵合金の粉末を粉碎手段例えばボールミルで粉碎しながらフッ化処理することで、ボールミル粉碎により新しい合金表面が現れると共にフッ化処理によっても表面の緻密な酸化被膜が除去されて新しい合金

40

50

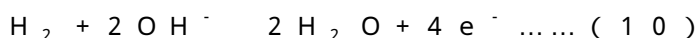
表面が現れることになる。そしてこれらの合金表面に比表面積が極めて大きい金属フッ化物の被膜が形成されることで金属フッ化物の下にあるNi層がNiリッチな層となり、接触する燃料に対する耐腐食性が付与され、且つ長時間に亘って高い発電容量を維持しうる能力が付加されることになる。即ち当該水素吸蔵合金の触媒特性が向上することになる。

【0034】

そして、このようにフッ化処理した水素吸蔵合金と、水素を酸化し得る物質であるパラジウムを担持したカーボンブラックとを陽イオン交換性の液状樹脂と共に混合することで、図2(b)にイメージを示すように燃料極51の表面部は前記液状樹脂62によりコーティングされ、この液状樹脂は燃料極51の電極反応により生成された水素化物である陰イオン、この例ではボロハイドライド( $BH_4^-$ )の透過量を制御する作用が働き、燃料極51の触媒表面における $BH_4^-$ 濃度が低下する。なお、図2(b)中60は水素吸蔵合金、61はパラジウム(図示せず)を担持したカーボンブラックである。この結果燃料極51における既述した(3)~(5)式に示す水素発生反応は抑制され、既述した(9)式に示す金属イオン例えばナトリウムイオンと酸素及び水分との電気化学反応が水素ガスにより妨げられる作用が小さくなり、当該電気化学反応がスムーズに起こることになる。またパラジウムは下記の(10)式に示すように燃料極で発生する水素ガスを電気化学反応により酸化させて電子を獲得するため、燃料極の表面における水素化物である陰イオンの濃度低減と相俟って発生水素を低減できる。

10

【0035】



20

以上のように上述の実施の形態によれば、水素吸蔵合金をフッ化処理することで触媒特性が向上し、そして陽イオン交換性の液状樹脂を用いることで燃料極の触媒表面の $BH_4^-$ 濃度が低下し、このこととパラジウムを用いることと相俟って発生水素を低減できるので気泡の発生が抑えられ既述の(9)式の電気化学反応がスムーズに進行し、結果として発電機能の高い特性が得られ、燃料電池の電気的特性が向上する。

【実施例】

【0036】

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. 実施例1

(触媒の製造)

30

粒径 $75\mu m$ の $Zr_{0.9}Ti_{0.1}Mn_{0.6}V_{0.2}Co_{0.1}Ni_{1.1}$ の水素吸蔵合金 $20g$ を、1リットルの精製水に $6g$ のフッ化カリウムと $0.6ml$ のフッ化水素(46重量%)と $25g$ のフッ化ニッケルを添加してpH5に調整したフッ化処理の水溶液 $20ml$ に浸漬して、当該水溶液をボールミル粉碎容器内に投入し、90分間粉碎しながらフッ化処理を行った。

【0037】

次いで、前記水溶液を濾過することで水素吸蔵合金を取り出し、この水素吸蔵合金を精製水により洗浄し、乾燥機で乾燥させた。

(燃料極の作製)

上述のようにしてフッ化処理した粒径 $2\sim 10\mu m$ の水素吸蔵合金 $0.75g$ と、パラジウムを担持させた炭素粉であるカーボンブラック $0.6g$ と、を容器の中に入れて、更にこの容器の中に陽イオン交換性の液状樹脂であるバインダーとしてナフィオン(商品名、デュボン株式会社製)液 $3ml$ と水 $3ml$ とを入れて、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 $80mm$ 、横 $84.6mm$ 、厚さ $1.2mm$ 、空隙率 $97\%$ )の両面に塗布して触媒層を形成した。なお、カーボンブラックとパラジウムとの混合物に対するパラジウムの含有率は10重量%であり、ナフィオン液の濃度は10重量%である。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、これらを圧着して燃料極を作製した。

40

【0038】

50



## (燃料電池の作製)

上記のように作製した燃料極と、厚さ0.2mmの撥水処理を施したカーボンペーパーにPt含有のカーボンブラックを塗布(Pd:1mg/cm<sup>2</sup>)させた酸化剤極と、を用い、この二つの電極の間に高分子電解質膜であるナフィオン膜を介在させて図1に示す燃料電池(単体セル)を構成し、そしてこの単体セルにおいて燃料極側と酸化剤極とに夫々セパレータを介在させて直列に当該単体セルを積層させ、5セルからなる燃料電池スタックを作製した。

## B. 比較例1

実施例1において、ナフィオン液の代わりにポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粉末を用いた他は、実施例1と同様の条件で燃料極を作製し、燃料電池スタックを作製した。

## C. 比較例2

実施例1において、カーボンブラックにPdを含有させない他は、実施例1と同様の条件で燃料極を作製し、燃料電池スタックを作製した。

## (試験方法及び試験結果)

実施例1、比較例1及び比較例2で得られた燃料電池スタックを用い、10重量%の水酸化ナトリウム水溶液に水素化ホウ素ナトリウムを5重量%溶解させた燃料を温度60に調節し、1リットル/分の流量で燃料極に供給した。また酸化剤である無加湿の空気を15リットル/分の流量で酸化剤極に供給した。そして、燃料貯槽に燃料極から発生する水素ガスを測定するためのガスメータを接続することで、燃料電池スタックの発電時間に対する水素発生速度(図3)を測定した。また燃料極と酸化剤極とを繋ぐ外部回路に定電流回路を接続し、この電極間に流れる電流を一定にして出力電力(図4)を測定した。

## 【0039】

図3は、実施例1、比較例1及び比較例2の発電時間に対する水素発生速度の結果を示し、縦軸に水素発生速度(mL/分)を取り、横軸に発電時間(分)を取った特性図である。図3から分かるように、比較例1及び比較例2は発電開始と同時に水素発生速度が増加するのに対して実施例1では水素発生速度の増加は殆どなく、常に低い水素発生速度を維持していることが理解できる。また、比較例1及び比較例2は発電開始から60分ぐらいのところまで急激に水素発生速度が低下するが、しかし発電開始から発電終了までの間に発生した水素量の総和では比較例1及び比較例2に比べて実施例1の方が格段に少ない。

## 【0040】

図4は、実施例1、比較例1及び比較例2の発電時間に対する出力電力の結果を示し、縦軸に出力電力(W)を取り、横軸に発電時間(分)を取った特性図である。図4から分かるように、実施例1は比較例1及び比較例2に比べて出力電力がかなり大きいことが理解できる。

## 【0041】

このようなことからボロハイドライド燃料電池の燃料極として水素吸蔵合金とパラジウムと共に陽イオン交換性の液状樹脂を添加することで燃料極における水素発生を低下させる共に当該燃料電池の電気的特性が向上することが理解できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0042】

【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】上記燃料電池において、燃料と酸化剤との流れを示す説明図である。

【図3】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。

## 【符号の説明】

## 【0043】

- 2 ケース体
- 3 透過膜
- 4 酸化剤極室

10

20

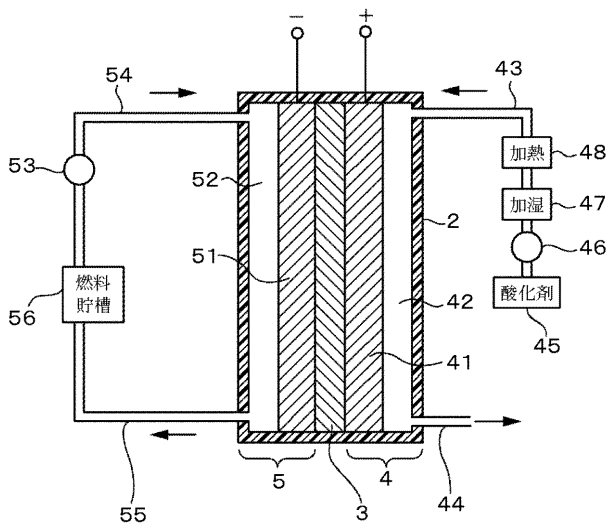
30

40

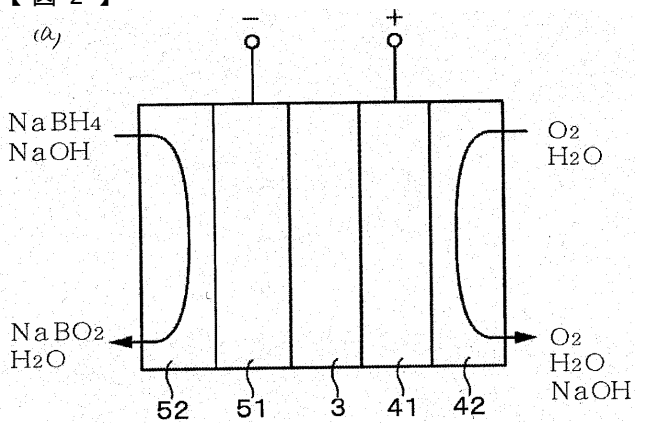
50

- 4 1 酸化剤極
- 4 2 流路部
- 5 燃料極室
- 5 1 燃料極
- 5 2 流路部
- 6 0 水素吸蔵合金
- 6 1 カーボンブラック
- 6 2 陽イオン交換性の液状樹脂

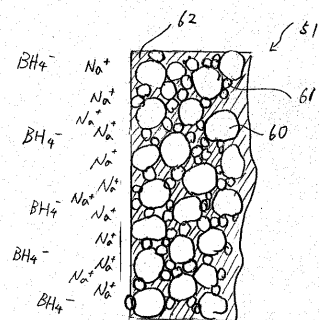
【 図 1 】



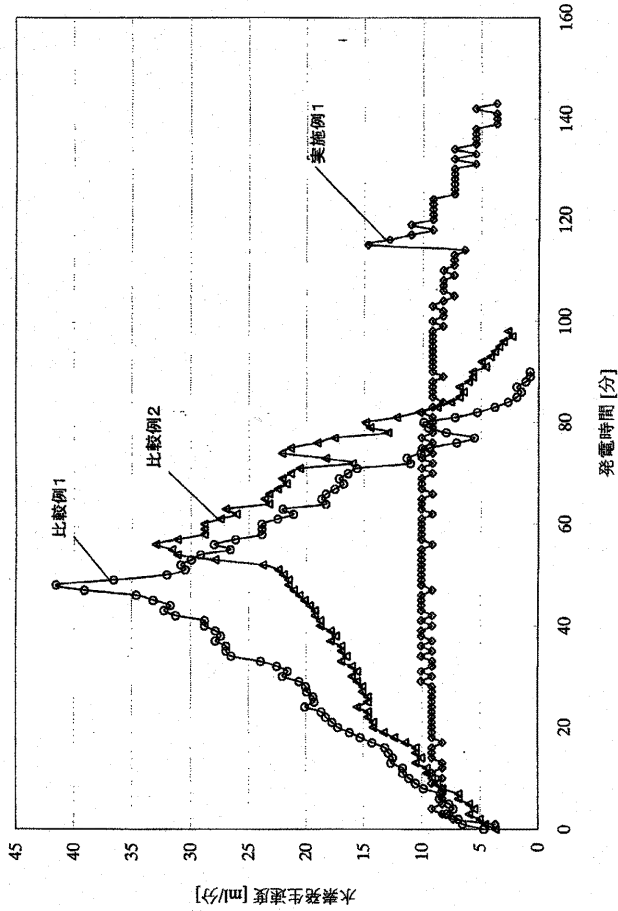
【 図 2 】



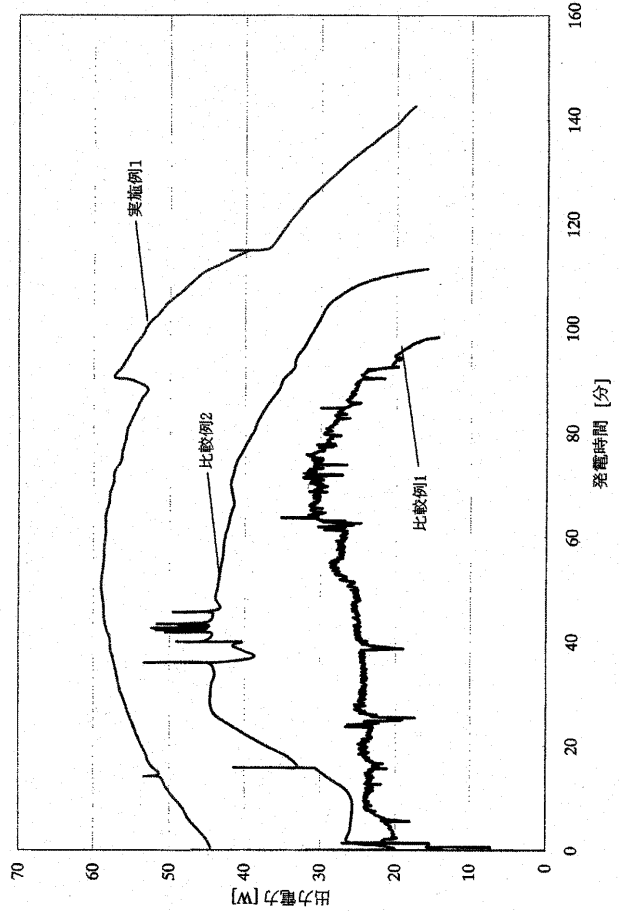
(b)



【 図 3 】



【 図 4 】



【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成17年2月3日 (2005.2.3)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 図面

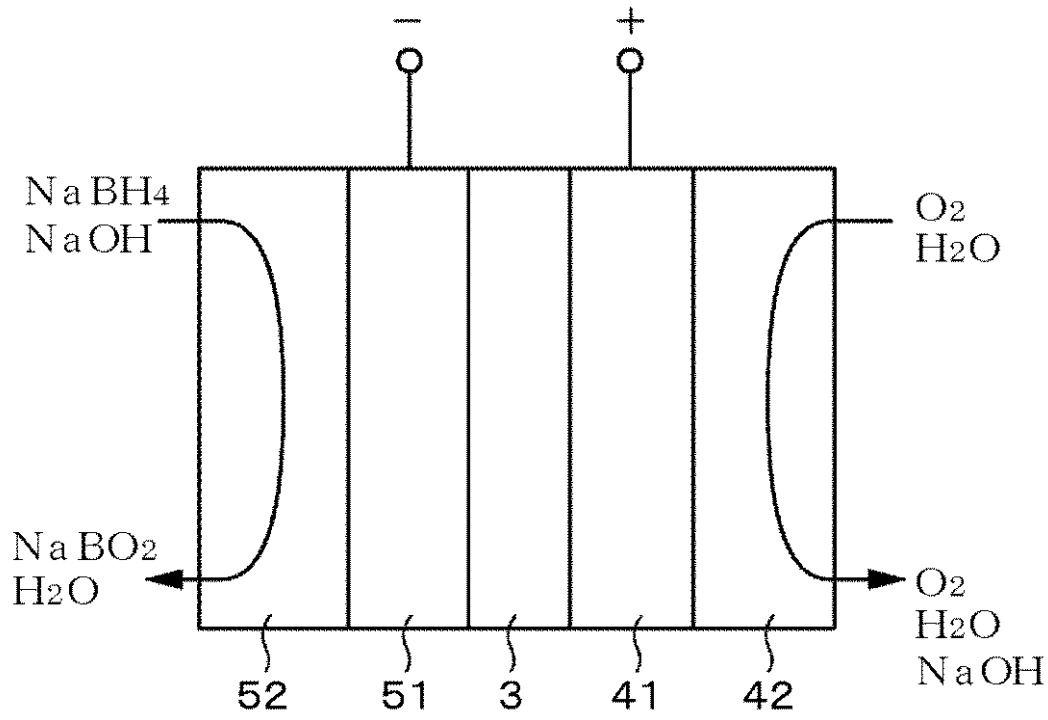
【 補正対象項目名 】 図 2

【 補正方法 】 変更

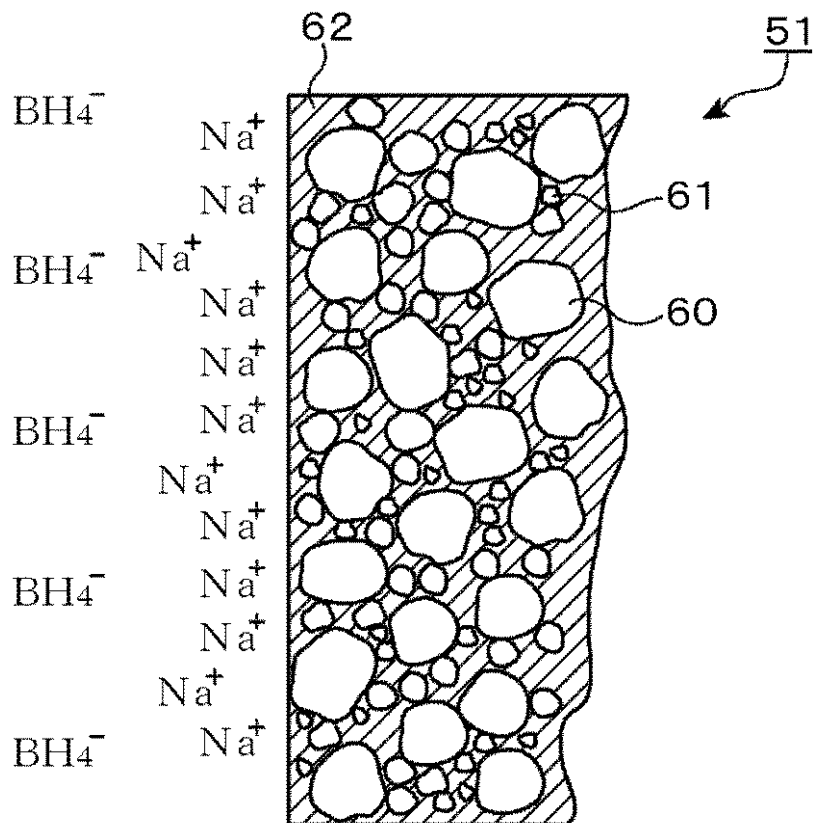
【 補正の内容 】

【図 2】

(a)



(b)



【手続補正2】

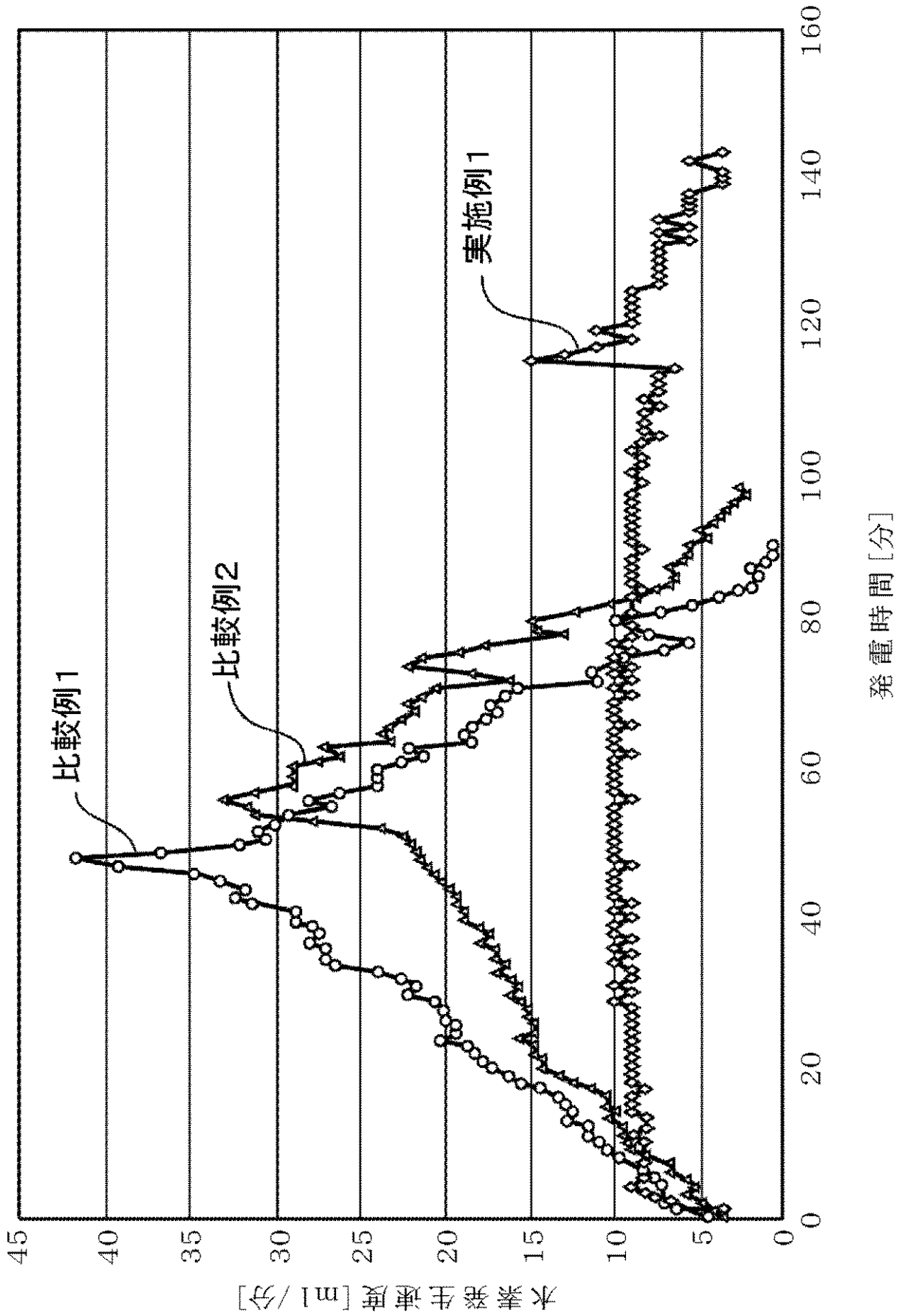
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 3】



【手続補正3】

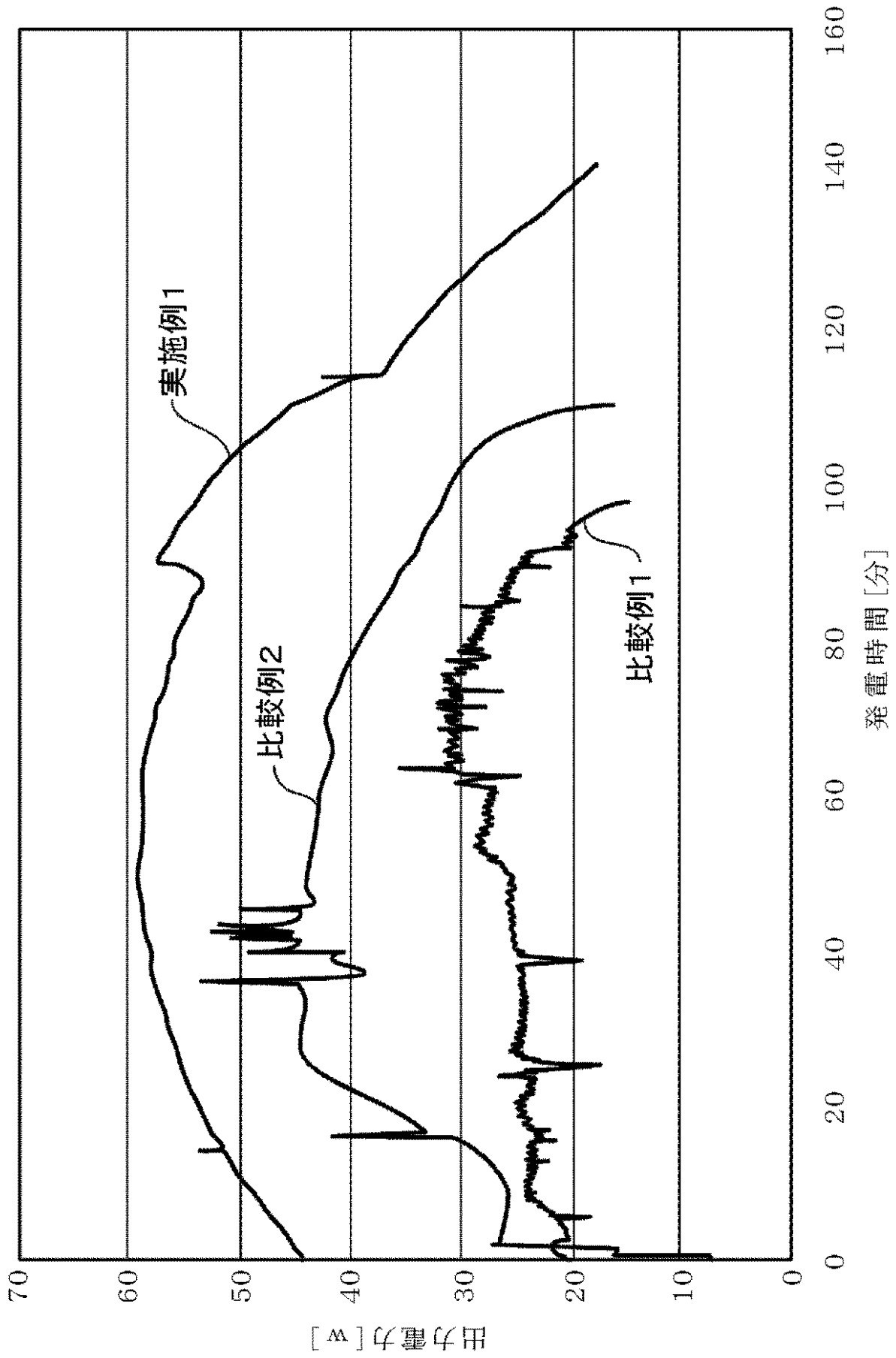
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 4 】





---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**H 0 1 M 8/08 (2006.01)** H 0 1 M 8/06 Z  
H 0 1 M 8/08

(72)発明者 劉 竇虹

東京都八王子市中野町 2 6 6 5 - 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 AA03 AA06 AA07 AS02 BB03 BB05 BB06 BB08 BB11 BB12  
BB13 BB16 DD01 DD06 DD08 EE03 EE05 EE08 EE10 EE11  
EE17 EE18 HH05  
5H026 AA10 BB06 BB08 CX04 EE02 EE05 EE08 EE11 EE18 HH05  
5H027 AA03 BA13 KK31