(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4666527号
(P4666527)
(45)発行日　平成23年4月6日(2011.4.6)　(24)登録日　平成23年1月21日(2011.1.21)

(51)Int.Cl.			F I		
C01B	3/06	(2006.01)	C01B	3/06	
C01B	6/21	(2006.01)	C01B	6/21	
H01M	8/06	(2006.01)	H01M	8/06	R

請求項の数 2　外国語出願　（全 8 頁）

(21)出願番号　特願2007-34463(P2007-34463)
(22)出願日　平成19年2月15日(2007.2.15)
(65)公開番号　特開2007-217275(P2007-217275A)
(43)公開日　平成19年8月30日(2007.8.30)
審査請求日　平成19年2月15日(2007.2.15)
(31)優先権主張番号　60/774253
(32)優先日　平成18年2月16日(2006.2.16)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　590002035
ローム　アンド　ハース　カンパニー
ＲＯＨＭ　ＡＮＤ　ＨＡＡＳ　ＣＯＭＰＡＮＹ
アメリカ合衆国　１９１０６－２３９９　ペンシルバニア州　フィラデルフィア，インディペンデンス　モール　ウエスト　１００
(74)代理人　110000589
特許業務法人センダ国際特許事務所
(72)発明者　ジョン・ヒロシ・ヤマモト
アメリカ合衆国マサチューセッツ州０１８１０，アンドーバー，サマー・ストリート・１２９

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水素化ホウ素燃料配合物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）７５％から９７．５％の少なくとも１種の水素化ホウ素化合物；および
（ｂ）２．５％から２５％の少なくとも１種の水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウムまたはその混合物：
を含む固体組成物を、１％から４０％の溶解した固体を含む溶液を生成するのに充分な量で水に添加するステップを含む、水素化ホウ素水溶液を迅速に生成する方法。
【請求項２】
溶液が５％から３５％の溶解した固体を含む、請求項１記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、燃料電池における水素発生に有用な固体水素化ホウ素含有配合物に関する。
【背景技術】
【０００２】
水素化ホウ素含有組成物は、通常は、水溶液の形態で、水素燃料電池のための水素供給源として知られている。固体水素化ホウ素含有組成物も用いられてきた。例えば、米国特許出願公開第２００５／０２３８５７３号は、固体水素化ホウ素ナトリウムの使用を開示しており、この固体水素化ホウ素ナトリウムは水素を生成するために水性酸と組み合わせられている。しかしながら、水素化ホウ素の迅速な溶解の問題は、この参考文献では扱わ

れていない。
【特許文献１】米国特許出願公開第２００５／０２３８５７３号明細書
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
本発明が対処する課題は、少なくとも純粋な水素化ホウ素塩と同程度に迅速に溶解する水素化ホウ素の固体配合物を見出すことである。
【課題を解決するための手段】
【０００４】
本発明は（ａ）５０％から９８％の少なくとも１種の水素化ホウ素化合物、および（ｂ）２％から５０％の少なくとも１種の塩基を含む固体組成物を提供する。
【発明を実施するための最良の形態】
【０００５】
他に別の指定のないかぎり、パーセントは重量パーセントであり、温度は℃である。「塩基」は、４０℃で固体である、pK_a＞８を有する化合物である。「水素化ホウ素化合物」は、水素化ホウ素アニオン、BH_4^-を含有する化合物である。
【０００６】
一実施形態において、水素化ホウ素化合物（１種または複数）の量は、少なくとも７５％、あるいは少なくとも８３％、あるいは少なくとも８５％、あるいは少なくとも８６％、あるいは少なくとも８７％であり；塩基（１種または複数）の量は、２５％以下、あるいは１７％以下、あるいは１５％以下、あるいは１４％以下、あるいは１３％以下である。本発明の一実施形態において、塩基の量は、少なくとも２．５％、あるいは少なくとも３％、あるいは少なくとも５％であり；水素化ホウ素化合物の量は、９７．５％以下、あるいは９７％以下、あるいは９５％以下である。好ましくは、水素化ホウ素化合物は、周期表の１、２、４、５、７、１１、１２、または１３族の金属カチオンを有する金属塩、あるいはそれらの混合物である。一実施形態において、水素化ホウ素化合物は、水素化ホウ素アルカリ金属またはそれらの組み合わせであるか、あるいは水素化ホウ素化合物は、水素化ホウ素ナトリウム（ＳＢＨ）または水素化ホウ素カリウムまたはそれらの混合物を含むか、あるいは水素化ホウ素ナトリウムである。好ましくは、塩基は、アルカリ金属水酸化物またはそれらの組み合わせ、アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ土類アルコキシドまたはそれらの組み合わせであるか；あるいは塩基は、アルカリ金属水酸化物、またはナトリウムもしくはカリウムメトキシド、またはそれらの混合物であるか；あるいは水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、もしくは水酸化カリウム、またはナトリウムメトキシドもしくはカリウムメトキシド、またはそれらの混合物であるか；あるいは水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムであるか；あるいは水酸化ナトリウムである。１種より多くの水素化ホウ素アルカリ金属、および１種より多くの塩基が存在してもよい。
【０００７】
本発明は、また、水素化ホウ素水溶液を迅速に生成する方法を対象とする。１％から４０％固体の溶液を形成するのに充分な量の上述の水素化ホウ素／塩基組成物を水に添加することにより、最大溶解速度となる。本発明の一実施形態において、溶液は、少なくとも５％、あるいは少なくとも１０％の固体を含み；溶液は、３５％以下、あるいは３０％以下の固体を含む。この水は、少量の添加剤、例えば消泡剤、界面活性剤などを含有してもよい。
【０００８】
本発明はさらに、粉末水素化ホウ素金属塩の流動性を改善する方法、および改善された流動性を有する固体組成物に関する。少なくとも２．５％の少なくとも１種の塩基を、少なくとも１種の水素化ホウ素金属に添加することにより、固体の凝集および凝結が妨げられる。本発明の一実施形態において、少なくとも３％、あるいは少なくとも５％の塩基が添加される。本発明の一実施形態において、４０％以下、あるいは２０％以下、あるいは１７％以下、あるいは１５％以下、あるいは１４％以下、あるいは１３．５％以下の塩基

が添加される。好ましくは、水素化ホウ素金属化合物は、水素化ホウ素アルカリ金属であり；あるいは水素化ホウ素金属化合物は、水素化ホウ素ナトリウムまたは水素化ホウ素カリウムを含むか、あるいは水素化ホウ素ナトリウムである。好ましくは、塩基は、アルカリ金属水酸化物、またはナトリウムもしくはカリウムメトキシド、またはそれらの混合物であるか；あるいは水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、もしくは水酸化カリウム、またはナトリウムメトキシドもしくはカリウムメトキシド、またはそれらの混合物であるか；あるいは水酸化ナトリウム、または水酸化カリウムであるか；あるいは水酸化ナトリウムである。１種より多くの水素化ホウ素アルカリ金属、および１種より多くの塩基が存在してもよい。

【０００９】

本発明の固体組成物は、好都合な任意の形態であってよい。適切な固体形態の例には、粉末、顆粒、および圧縮固体材料が含まれる。好ましくは、粉末は、８０メッシュ（１７７μｍ）未満の平均粒子サイズを有する。好ましくは、顆粒は、１０メッシュ（２０００μｍ）から４０メッシュ（４２５μｍ）の平均粒子サイズを有する。圧縮固体材料は、水素発生系を含む装置によって決定される大きさと形状を有することができる。本発明の一実施形態において、圧縮固体材料は、他の分野で用いられる典型的なカプレットの形態である。圧縮固体材料を形成するために用いられる圧縮圧力は重要ではない。

【００１０】

本発明の一実施形態において、固体組成物は、例えば、Ｃｏ、Ｒｕ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔなどの遷移金属の塩、またはそれらの混合物、並びにＣｏおよび／またはＮｉのホウ化物など、水素化ホウ素の加水分解を触媒する物質を実質的に含まない。

【００１１】

好ましくは、固体組成物の水分含量は、０．５％以下、あるいは０．２％以下、あるいは０．１％以下である。好ましくは、固体組成物は、水素化ホウ素化合物と塩基以外のものを２０％未満、あるいは１５％未満、あるいは１０％未満、あるいは５％未満含有する。固体組成物の他の可能な構成成分には、例えば、触媒、酸、消泡剤、および界面活性剤が含まれる。

【００１２】

本発明の固体組成物はまた、合成および金属回収の分野で用いることもできる。

【実施例】

【００１３】

実施例１

ＳＢＨ溶解速度に対するＮａＯＨの影響

ＳＢＨ粉末を様々なＮａＯＨ含量で配合した。約２分間コーヒーグラインダで混合することによって、予め秤量した固体混合物をブレンドし、生じた粉末を８０メッシュ（１７７μｍ）のふるいにかけた。ふるいにかけた粉末を水に入れ、１０ｍＬの３０％溶液（ＳＢＨ＋ＮａＯＨベースの％）を作り、磁気攪拌棒でゆっくりと攪拌しながら溶解させた。２回の実験の平均完全溶解時間を、下記の表１に示す。

【００１４】

【表１】

表　1

溶解時間（秒）	NaOH %
26	0
26	1
18	2
16	3
14	5
12	10
10	13
10	15
10	20
10	25
10	50

【００１５】
データをＳＢＨ含量１００％に正規化すると、下記の表２に示した、次のような補正時間（補正溶解時間）のプロファイルが得られる。
【００１６】
【表２】

表　2

補正溶解時間（秒）	NaOH %
26	0
26.3	1
18	2
16	3
14	5
13	10
11	13
11.7	15
12.5	20
13	25
20	50

【００１７】
これらの結果は、ＳＢＨ１グラム当たりの溶解時間が、ＮａＯＨ２％で減少を初め、ＮａＯＨ約１５～２０％で再び増加を始め、ＮａＯＨ２５％超で著しく増加することを示している。
【００１８】
実施例２
カプレットの溶解時間
カプレットを１００００ｐｓｉ（６８．９ｋＰａ）の圧力で形成し、実施例１に記載のとおり溶解した。結果を下記の表３と４に示す。
【００１９】

【表３】

表　3

組成	溶解時間（秒）（２回のデータ）
0 % NaOH	699, 659
2% NaOH	579, 545
5 % NaOH	450, 510
10 % NaOH	405, 408
13 % NaOH	339, 354
15% NaOH	299, 324
25 % NaOH	290, 269

【００２０】
【表４】

表　4: SBH 100%に正規化したデータ

組成	補正溶解時間（秒）（２回のデータ）
0 % NaOH	699, 659
2% NaOH	590, 556
5 % NaOH	473, 536
10 % NaOH	458, 453
13 % NaOH	389, 406
15% NaOH	351, 381
25 % NaOH	386, 358

【００２１】
実施例３
溶液量に対するカプレット溶解速度
　ＳＢＨのカプレットと、８７％ＳＢＨ／１３％ＮａＯＨ配合物のカプレットを実施例１に記載のとおり溶解して、重量１０ｇと１００ｇの溶液を形成した。結果を下記の表５に示す。
【００２２】

【表５】

表　5

	溶解時間（秒）	
溶液の重量 (g)	87% SBH/13% NaOH	SBH
10	177	249
100	303	576

【００２３】
　このデータは、より多量の溶液を調製したとき、ＳＢＨとＮａＯＨ配合物との差異が増大することを実証している。したがって、配合物にＮａＯＨを含有する利点は、溶液量に伴って増大する。
【００２４】
実施例４
固体の重量％に対する溶解時間
　ＳＢＨの、および８７％ＳＢＨ／１３％ＮａＯＨ配合物のカプレット、顆粒、粉末形態を実施例１に記載のとおり溶解して、様々な溶解した固体（重量％）を有する溶液を形成した。結果を下記の表６に示す。時間は秒で示す。
【００２５】
【表６】

表　6

	87% SBH/13% NaOH			SBH		
重量％	カプレット	顆粒	粉末	カプレット	顆粒	粉末
10	124	27.5	20.5	140	40	29.5
20	158	39.5	24	208	59.5	50
30	170		40	249		135

【００２６】
　これらの溶解時間は、ＳＢＨとＮａＯＨ配合物との間の溶解時間の差異が、調製される溶液の固体重量パーセントに伴って増大することを示している。したがって、配合物にＮａＯＨを添加する利点は、調製される溶液の濃度に伴って増大する。
【００２７】
実施例５
水素化ホウ素／水酸化物組成物の流動性試験
　ＳＢＨとＮａＯＨとの混合物を、２分間コーヒーグラインダで粉砕し、次いで１００ｍＬのポリプロピレンボトルに入れた。その後、試料を２ヶ月間実験台に放置し、２ヶ月後の時点で各試料を軽く叩き、流動性能を調べた。結果を以下に示す。
【００２８】

【表７】

表　7

% NaOH	% SBH	流動性
1	99	固い凝集塊
2	98	固い凝集塊
3	97	自由流動性
5	95	自由流動性
10	90	自由流動性
13	87	自由流動性
15	85	自由流動性
20	80	自由流動性
25	75	自由流動性
50	50	自由流動性

フロントページの続き

審査官　小川　武

(56)参考文献　特開２００１－０１９４０１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００５／０９１７６５（WO，Ａ１）
国際公開第２００５／０６５１１９（WO，Ａ１）
国際公開第２００５／０１９０９８（WO，Ａ１）
特開２００４－３２７１９９（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２４４２６２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０１Ｂ　　３／００　－　３／５８
Ｃ０１Ｂ　　６／００　－　６／３４
Ｈ０１Ｍ　　８／０６