

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-534742

(P2005-534742A)

(43) 公表日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
C10L 1/02	C10L 1/02	4H013
C10L 1/18	C10L 1/18	5H027
HO1M 8/06	HO1M 8/06	C
	HO1M 8/06	A
		Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-524042 (P2004-524042)	(71) 出願人	503240220
(86) (22) 出願日	平成15年7月29日 (2003. 7. 29)		モア エナジー リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成16年12月2日 (2004. 12. 2)		イスラエル イフッド 56101 シャ
(86) 国際出願番号	PCT/IL2003/000624		バジィ ストリート 14
(87) 国際公開番号	W02004/012280	(74) 代理人	100085660
(87) 国際公開日	平成16年2月5日 (2004. 2. 5)		弁理士 鈴木 均
(31) 優先権主張番号	60/399, 167	(72) 発明者	フィンケルシュタイン ゲナディ
(32) 優先日	平成14年7月30日 (2002. 7. 30)		イスラエル ショハム 73142 ヘル
(33) 優先権主張国	米国 (US)		モン ストリート 7
(31) 優先権主張番号	10/230, 204	(72) 発明者	カツマン ユリ
(32) 優先日	平成14年8月29日 (2002. 8. 29)		イスラエル ハデラ 38100 シェク
(33) 優先権主張国	米国 (US)		スター 7/8
		(72) 発明者	フィシェルソン ニコライ
			イスラエル エルサレム 97459 ラ
			モット アレフ ズヴィ ヘルツ 36
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学燃料電池用の燃料として使用される懸濁液

## (57) 【要約】

燃料電池用の燃料組成物は、水などの極性溶媒、この溶媒中に飽和濃度で溶解している第一の燃料の第一の部分、およびその溶媒中に懸濁している前記第一の燃料の第二の部分を含み、この第二の部分は、燃料の貯蔵庫として作用し、この溶解部分が消費される。好ましくは、この第一の燃料は、 $\text{NaBH}_4$ などの水素化物である。場合によって、前記燃料組成物は、また前記溶媒中での第一の燃料の溶解性を制御し、第一の燃料の分解を阻害し、懸濁液を安定化させるアルコールなどの第二の燃料を含む。好ましくは、前記燃料組成物は、また前記第一の燃料を安定化させるためのアルカリなどの添加剤を含む。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(a) 溶媒

(b) 前記溶媒中に溶解した第一の燃料の第一の部分、および

(c) 前記溶媒中に懸濁した前記第一の燃料の第二の部分

を含む、燃料組成物。

## 【請求項 2】

前記溶媒は、極性溶媒である、請求項 1 に記載の燃料組成物。

## 【請求項 3】

前記極性溶媒は、水である、請求項 1 に記載の燃料組成物。 10

## 【請求項 4】

前記第一の燃料の第一の部分の濃度は、その飽和濃度である、請求項 1 に記載の燃料組成物。

## 【請求項 5】

前記第一の燃料は、塩であって、そのアニオンが、前記溶媒中における還元半反応の生成物であって、前記溶媒中での水素電極の標準還元電位と比べてより負である標準還元電位を有する、請求項 1 に記載の燃料組成物。

## 【請求項 6】

前記第一の燃料は、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{LiBH}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$ 、 $\text{NaAlH}_4$ 、 $\text{NaCNBH}_3$ 、 $\text{CaH}_2$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{NaH}$ 、 $\text{KH}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_2$ 、 $\text{NaCOOH}$  および  $\text{KCOOH}$  から成る群から選択される、請求項 5 に記載の燃料組成物。 20

## 【請求項 7】

前記第一の燃料は、水素化物である、請求項 1 に記載の燃料組成物。

## 【請求項 8】

前記第一の燃料は、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{LiBH}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$ 、 $\text{NaAlH}_4$ 、 $\text{NaCNBH}_3$ 、 $\text{CaH}_2$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{NaH}$  および  $\text{KH}$  から成る群から選択される、請求項 7 に記載の燃料組成物。

## 【請求項 9】

前記第一の燃料は、 $\text{NaBH}_4$  である、請求項 8 に記載の燃料組成物。 30

## 【請求項 10】

前記第一の燃料の第二の部分は、前記燃料組成物の重量で約 0.1 ~ 約 80 重量% である、請求項 1 に記載の燃料組成物。

## 【請求項 11】

前記第一の燃料の第二の部分は、前記燃料組成物の重量で約 5 ~ 約 25 重量% である、請求項 10 に記載の燃料組成物。

## 【請求項 12】

(d) 前記溶媒中に溶解した第二の燃料

をさらに含む、請求項 1 に記載の燃料組成物。

## 【請求項 13】

前記第二の燃料は、アルコールである、請求項 12 に記載の燃料組成物。 40

## 【請求項 14】

前記アルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコールおよびグリセロールから成る群から選択される、請求項 13 に記載の燃料組成物。

## 【請求項 15】

前記第二の燃料は、前記燃料組成物の重量で約 0.1 ~ 約 50 重量% である、請求項 12 に記載の燃料組成物。

## 【請求項 16】

前記第二の燃料は、前記燃料組成物の重量で約 1 ~ 約 25 重量% である、請求項 15 に 50

記載の燃料組成物。

【請求項 17】

(d) 前記溶媒中に前記第一の燃料の溶解性を制御するための添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載の燃料組成物。

【請求項 18】

前記添加剤は、アルコールである、請求項 17 に記載の燃料組成物。

【請求項 19】

前記アルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコールおよびグリセリンから成る群から選択される、請求項 18 に記載の燃料組成物。

10

【請求項 20】

前記添加剤は、前記燃料組成物の重量で約 0.1 ~ 約 50 重量%である、請求項 17 に記載の燃料組成物。

【請求項 21】

前記添加剤は、前記燃料組成物の重量で約 1 ~ 約 25 重量%である、請求項 20 に記載の前記燃料組成物。

【請求項 22】

燃料電池の陽極における前記第一の燃料の分解を阻害する添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載の燃料組成物。

【請求項 23】

20

前記添加剤は、アルコールである、請求項 22 に記載の燃料組成物。

【請求項 24】

前記アルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコールおよびグリセロールから成る群から選択される、請求項 23 に記載の燃料組成物。

【請求項 25】

前記添加剤は、前記燃料組成物の重量で約 0.1 ~ 約 50 重量%である、請求項 22 に記載の燃料組成物。

【請求項 26】

前記添加剤は、前記燃料組成物の重量で約 1 ~ 約 25 重量%である、請求項 25 に記載の燃料組成物。

30

【請求項 27】

(d) 前記溶媒中に、前記第一の燃料の第一の部分を安定化させるための添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載の燃料組成物。

【請求項 28】

前記添加剤は、アルカリである、請求項 27 に記載の燃料組成物。

【請求項 29】

前記アルカリは、LiOH、NaOH および KOH から成る群から選択される請求項 28 に記載の燃料組成物。

【請求項 30】

40

前記添加剤は、塩基性の塩である、請求項 27 に記載の燃料組成物。

【請求項 31】

前記溶媒中の前記添加剤の濃度は、約 0.1 モル/リットル ~ 約 12 モル/リットルである、請求項 27 に記載の燃料組成物。

【請求項 32】

前記溶媒中の前記添加剤の濃度は、約 0.2 モル/リットル ~ 約 5 モル/リットルである、請求項 31 に記載の燃料組成物。

【請求項 33】

(d) 前記懸濁液を安定化させるための添加剤をさらに含む、請求項 1 に記載の燃料組成物。

50

## 【請求項 34】

前記添加剤は、アルコールである、請求項 33 に記載の燃料組成物。

## 【請求項 35】

前記アルコールは、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコールおよびグリセロールから成る群から選択される、請求項 34 に記載の燃料組成物。

## 【請求項 36】

前記添加剤は、前記溶媒中の前記第一の燃料の第一の部分の前記溶液を、前記第一の燃料の第二の部分の密度と実質的に同等な密度にするのに十分な比率で存在する、請求項 33 に記載の燃料組成物。

10

## 【請求項 37】

請求項 1 に記載の燃料組成物を含む燃料電池。

## 【請求項 38】

(a) 陰極および陽極を含む燃料電池を提供するステップと、  
(b) 酸化剤を前記陰極と接触させるステップと、  
(c) 燃料組成物を前記陽極と接触させるステップと、  
を含む発電方法であって、  
前記燃料組成物は、

(i) 溶媒

(ii) 前記溶媒中に溶解した燃料の第一の部分、および

(iii) 前記溶媒中に懸濁した前記燃料の第二の部分

を含む、発電方法。

20

## 【請求項 39】

前記溶媒は、極性溶媒である、請求項 38 に記載の方法。

## 【請求項 40】

前記極性溶媒は、水である、請求項 39 に記載の方法。

## 【請求項 41】

前記燃料の第一の部分の濃度は、少なくとも初期には実質的にその飽和濃度である、請求項 38 に記載の方法。

## 【請求項 42】

前記燃料の第一の部分が消費されるにつれ、前記濃度が前記の実質的飽和濃度に維持されるように、前記燃料の第二の部分が前記溶媒中に溶解する、請求項 41 に記載の方法。

30

## 【請求項 43】

前記燃料は、塩であって、そのアニオンが、前記溶媒中における還元半反応の生成物であって、前記溶媒中での水素電極の標準還元電位と比べてより負である標準還元電位を有する、請求項 38 に記載の方法。

## 【請求項 44】

前記第一の燃料は、水素化物である、請求項 38 に記載の方法。

## 【請求項 45】

前記燃料組成物は、

(iv) 前記陽極における前記燃料の分解を阻害する添加剤  
をさらに含む、請求項 38 に記載の方法。

40

## 【請求項 46】

前記燃料組成物は、

(iv) 前記溶媒中に、前記燃料の第一の部分を安定化させるための添加剤  
をさらに含む、請求項 38 に記載の方法。

## 【請求項 47】

(d) 前記懸濁液を安定化させるための添加剤  
をさらに含む、請求項 38 に記載の燃料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電気化学燃料電池に使用される懸濁燃料組成物、この懸濁燃料組成物により発電する方法、および発電するために懸濁燃料組成物を使用する燃料電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

燃料電池は、化学反応のエネルギーを電気エネルギーに変換する装置である。他の電気エネルギー供給源と比べて、燃料電池は、利点を有するが、中でも高い効率と環境面に優れた点が特筆される。燃料電池は、電力供給源として認められつつあるが、多くの用途、特に移動性および携帯的用途への燃料電池の普及を妨げる技術的難点がある。

10

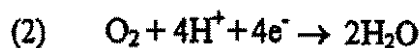
燃料電池は、燃料を触媒陽極に接触させ、一方、酸化剤を触媒陰極に接触させて発電する。燃料は、陽極に接触すると、触媒中心で酸化されて電子を生じる。この電子が陽極から陰極へ、電極同士を接続する電気回路を通して移動する。同時に、酸化剤が陰極で触媒作用により還元され、陽極で発生した電子が消費される。陰極または陽極のどちらかで、対応してイオンが生成され、これらのイオンが、両電極に接触している電解質を通して、もう一方の電極に拡散することにより、質量バランスおよび電荷バランスが維持される。

一般的な燃料電池は、水素を燃料として、酸素を酸化剤として使用する。具体的には、水素が陽極で酸化されて、式1に示すように陽子および電子を放出する。



20

陽子は、電解質中を陰極方向に進む。電子は、陽極から、電力負荷を経て陰極へ移動する。陰極では、酸素が水素から生成された電子および陽子と結合して還元され、式2に示すように水を形成する。



水素を燃料として使用する燃料電池は、簡単、清潔かつ効率的であるが、水素が非常に燃えやすく、水素の貯蔵と輸送に大型の高圧タンクが必要であることから、水素供給型燃料電池は、多くの用途には不向きであるといえる。

30

## 【0003】

一般に、液体の貯蔵、取扱いおよび輸送は、気体と比べると簡単である。したがって、液体燃料を燃料電池に使用することが提案されている。メタノールなどの液体燃料をそのまま水素に変換する方法がいくつか開発されている。これらの方法は、単純ではなく、燃料の前処理段階と複雑な燃料調節システムを要する。

液体燃料を直接酸化する燃料電池が、この問題を解決する。燃料を直接燃料電池に供給するため、直接液体供給型燃料電池は、比較的簡単である。最も一般的には、このようなタイプの電池には、安価で多種多様の供給源から入手可能で、高い比エネルギー（リットルあたり5020アンペア時）を有するメタノールが、燃料として使用されている。

直接供給型メタノール燃料電池では、メタノールが、陽極で触媒作用によって酸化され、電子、陽子および一酸化炭素が、式3に示すように生成される。

40



一酸化炭素は、陽極上の触媒作用部位にしっかりと結合する。さらなる酸化ができる部位の数が減るので、出力電力が減少する。この問題に対する1つの解決策として、COが吸着されにくいプラチナ/ルテニウム合金などの陽極触媒を使用することが挙げられる。もう1つの解決策として、燃料を、メタノールと水溶性液体電解質との混合物である「陽極液」として電池内に導入することが挙げられる。メタノールは、陽極で水と反応して、式4に示すように、二酸化炭素と水素イオンを生成する。

50



陽極液を使用する燃料電池では、陽極液の組成が、設計上考慮を要する重要な点となる。陽極液は、高い導電率と高いイオン移動度の両方を、最適な燃料濃度で有する必要がある。酸性溶液が最も一般的に使用される。残念ながら、酸性陽極液は、比較的高い温度で最高効率を示すが、この温度では、陽極液の酸性度で陽極が不活性化または破壊される恐れがある。pH7近くの陽極液は、陽極に優しいが、効率的に電気を発生するには導電率が低すぎる。したがって、従来型の直接供給型メタノール燃料電池の多くは、固体の高分子電解質(SPE)膜を使用している。

【0004】

SPE膜を使用する電池では、陰極が空気中の酸素に曝され、陽極とは陽子交換膜で分離されている。この陽子交換膜は、電解質としても、また液状陽極液が入っている陽極コンパートメントからの液漏れを防止する物理的バリアとしても作用する。燃料電池固体電解質として通常使用される膜の1種には、デュポン(E. I. DuPont de Nemours (Wilmington, DE))によって「ナフィオン(Nafion)」の商標で販売されているパーフルオロカーボン材料がある。SPE膜を使用する燃料電池は、陽極液をベースとする他の燃料電池に比べて、電力密度がより高く、稼働寿命がより長い。

SPE膜燃料電池は、高い濃度のメタノールが膜を溶解しやすく、膜を通して拡散することから生じる実用上の欠点がある。その結果、電池に供給したメタノールの大部分が、発電に利用されず、蒸発によって失われるか、または陰極で直接酸化されて、電気の代わりに熱を発生する。

燃料が膜を浸透するという問題は、低メタノール含有量(最高3%)の陽極液を使用することにより解決される。メタノール含有量が低いと、燃料電池の効率(消費した燃料の容積の関数として、出力電力で測定する)が制限され、燃料輸送、無効重量および廃棄物処理の問題を生じる。低メタノール含有の陽極液をベースとする液体燃料電池の使用(特に移動および携帯用途)をさらに制限しているものは、燃料循環、補充、加熱およびガス抜き用に必要な周辺設備の費用およびその複雑性である。

最後に、メタノールは、高い比エネルギーを有するにもかかわらず、室温ではむしろ非反応性であり、メタノール燃料電池の比電力出力は、平方センチメートルあたり約15ミリワットに限定される。

他の有機化合物、特に、高級アルコール、炭化水素および酢酸塩類が、燃料電池の燃料として提案されている。例えば、サヴァドゴオー、およびヤンエックスの「The electrooxidation of some acetals for direct hydrocarbons fuel cell applications」、第3回国際電気触媒シンポジウム、スロベニア、1999年、57頁(O.Savadogo and X. Yang, "The electrooxidation of some acetals for direct hydrocarbons fuel cell applications", IIIrd International Symposium on Electrocatalysis, Slovenia, 1999, p.57)、およびラミーシーらの「Direct anodic oxidation of methanol, ethanol and higher alcohols and hydrocarbons in PEM fuel cells」、第3回国際電気触媒シンポジウム、スロベニア、1999年、95頁(C. Lamy et al., "Direct anodic oxidation of methanol, ethanol and higher alcohols and hydrocarbons in PEM fuel cells", IIIrd International Symposium on Electrocatalysis, Slovenia, 1999, p.95)を参照されたい。これら燃料の候補のほとんどは、電気化学活性が低く、コストが高く、場合によっては、毒性があるため、見込みは非常に少ないことが示されている。

また、金属水素化物、ヒドラジンおよびヒドラジン誘導体などの無機の水溶性還元剤も、燃料電池の燃料として提案されている。例えば、レルエスの「The characterization of an alkaline fuel cell that uses hydrogen storage alloys」、Journal of the Electrochemical Society、149巻、第5号、A603~A606頁(2002年)(S. Lei, "The characterization of an alkaline fuel cell that uses hydrogen storage alloys", Journal of the Electrochemical Society vol.149 no.5 pp.A603-A606 (2002))、ボックリスジェイ、オー'エム、およびスリニヴァサンエス、Fuel cells: The

10

20

30

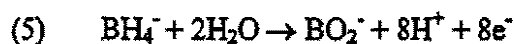
40

50

ir Electrochemistry, McGraw-Hill, ニューヨーク、1969年、589～593頁(J. O'M. Bockris and S. Srinivasan, Fuel cells: Their Electrochemistry, McGraw-Hill, New York, 1969, pp. 589-593)、およびコービヴィン エヌ . プイ .、Hydrazine, Khimiya, Moskva、1980年(ロシア)205～224頁(N. V. Korvin, Hydrazine, Khimiya, Moscow, 1980 (in Russian), pp. 205-224)を参照されたい。このような化合物は、高い比エネルギーを有し、反応性が高い。

【0005】

このような化合物の1種に  $\text{NaBH}_4$  がある。 $\text{NaBH}_4$  は、水中で、 $\text{Na}^+$  と  $\text{BH}_4^-$  に解離する。中性溶液中で、 $\text{BH}_4^-$  は、式5に従って、陽極で酸化される。

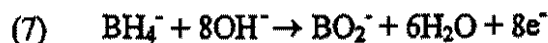


10

水素含有無機化合物の燃料としての最大の欠点は、酸および中性溶液中で分解することである。例えば、 $\text{BH}_4^-$  は、式6に従って分解する。



塩基性溶液中では、 $\text{BH}_4^-$  は、式7に従って陽極で酸化される。



20

これに対応して、陰極では酸素ガスの還元が、式8に従って進む。



質量バランスおよび電荷バランスは、水酸イオンが陰極から陽極へと電解質を経て拡散することで保たれる。

$\text{BH}_4^-$  は、塩基性溶液中で安定ではあるが、燃料電池の陽極上に存在しているような触媒と接触すると、たとえ燃料電池に電力負荷がなくても、式6に従って分解する。この反応によって生成された水素ガスも、陽極で式1に従って酸化することができるが、式7で表される半反応のほうが、式1および式6の組合せで表される半反応と比べて、エネルギー的にはるかに効率が良い。加えて、陽極で  $\text{BH}_4^-$  の触媒作用による分解によって、陽極の耐用年数が短くなる傾向がある。

30

【特許文献1】W002/054506

【特許文献2】米国特許第4,081,252号

【非特許文献1】O. Savadogo and X. Yang, "The electrooxidation of some acetals for direct hydrocarbons fuel cell applications", IIIrd International Symposium on Electrocatalysis, Slovenia, 1999, p.57

【非特許文献2】C. Lamy et al., "Direct anodic oxidation of methanol, ethanol and higher alcohols and hydrocarbons in PEM fuel cells", IIIrd International Symposium on Electrocatalysis, Slovenia, 1999, p.95

40

【非特許文献3】S. Lel, "The characterization of an alkaline fuel cell that uses hydrogen storage alloys", Journal of the Electrochemical Society vol.149 no.5 pp.A603-A606 (2002)

【非特許文献4】J.O'M. Bockris and S.Srinivasan, Fuel cells: Their Electrochemistry, McGraw-Hill, New York, 1969, pp. 589-593

【非特許文献5】N. V. Korvin, Hydrazine, Khimiya, Moscow, 1980 (in Russian), pp. 205-224

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

50

この問題は、参照のため本明細書中に全記載が組み込まれる P C T 出願国際公開 W002/054506 において、メタノールなどのアルコールを塩基性  $\text{NaBH}_4$  溶液に添加することによって対処された。このようなアルコールは、本来の役割である燃料として作用することに加えて、陽極で  $\text{BH}_4^-$  などの水素化物化学種の分解を阻害する。アルコールは、陽極において水素化物化学種の分解を、2つのメカニズムのうち少なくとも1つのメカニズムにより阻害すると思われる。第一のメカニズムは、アルコールの分子が、陽極の触媒作用部位に吸着し、水素化物化学種が触媒作用部位にアクセスするのを立体的に妨げることである。第二のメカニズムは、アルコールの分子が水素化物化学種を溶媒和することである。

水素化物燃料を燃料とする燃料電池の容量（アンペア時によって測定）は、水素化物の濃度の一次関数になるであろうということが直感的に推定される。例えば、3 M の  $\text{KOH}$  中の  $\text{NaBH}_4$  の溶解度は、リットルあたり 1.25 モルであり、3 M の  $\text{NaOH}$  中の  $\text{NaBH}_4$  の溶解度は、リットルあたり 4 モルであり、したがって、 $\text{NaBH}_4$  で飽和した 3 M の  $\text{NaOH}$  を燃料とする燃料電池の容量は、 $\text{NaBH}_4$  で飽和した 3 M の  $\text{KOH}$  を燃料とする燃料電池の 4 倍になると予測される。なお、実験ではそのようにはならない。

10

20

30

40

#### 【0007】

図 1 は、燃料電池 10 を概略的に示す。燃料電池 10 は、その両側で陰極 14 と陽極 16 に接し、電解質が入っている電解質チャンバー 12 から構成される。陰極 14 および陽極 16 は、電力負荷 20 および電力負荷 20 によって導かれる電流を測定するための電流計 28 によって接続されていることが示されている。陽極 16 の電解質チャンバー 12 と反対側は、燃料液の入った燃料チャンバー 18 である。酸化剤は、大気中の酸素で、酸素は陰極 14 の電解質チャンバー 12 と反対側の陰極 14 に達する。本明細書に報告した実験に使用した特定の燃料電池 10 では、電解質チャンバー 12 の容積は、 $2 \text{ cm}^3$ 、燃料チャンバー 18 の容積は、 $15 \text{ cm}^3$ 、および各電極 14 および 16 の面積は各々  $4 \text{ cm}^2$  であった。陰極 14 は、20% のプラチナを防水紙上の活性炭にスクリーン印刷して作製した。陽極 16 は、20% のプラチナと 10% のルテニウムとを親水性カーボン紙上の活性炭にスクリーン印刷して作製した。

燃料電池 10 の容量を、燃料チャンバー 18 中の 3.3 M の  $\text{NaOH}$  燃料水溶液中の  $\text{NaBH}_4$  の濃度を様々に変えて、また 6 M の  $\text{KOH}$  水性電解質を電解質チャンバー 12 に使用して測定した。 $m_F$ （使用した  $\text{NaBH}_4$  の有効質量）を、 $\text{NaBH}_4$  初期濃度の関数として、ファラデーの法則を使用して測定した。

$$(9) \quad m_F = \frac{CM}{Fn}$$

式中、 $C$  は、測定した容量（アンペア時）で、 $F = 26.8$ （モルあたりのアンペア時）は、ファラデー定数、 $M = 38$ （ $\text{g}/\text{モル}$ ）は、 $\text{NaBH}_4$  の分子量、および  $n = 8$  は、式 7 における  $\text{BH}_4^-$  アニオンあたり放出された電子の数である。結果を図 3 にプロットする。 $m_F$  は、 $\text{NaBH}_4$  初期濃度の増加と共に増加するが、直線的ではない。 $\text{NaBH}_4$  初期濃度が高ければ高いほど、 $\text{NaBH}_4$  が有効に利用されなくなる。さらに、燃料溶液の  $\text{NaBH}_4$  の含有量がリットルあたり約 50 グラムを超えると、陽極 16 で集中的に燃料の分解が起こった。これは、順次、活性ガスの遊離、泡の形成、陽極のプロセス脈動化、および陽極 16 の段階的破壊を引き起こした。 $\text{NaBH}_4$  の初期濃度の増加は、また陽極 16 を通り電解質を経由して陰極 14 への  $\text{NaBH}_4$  のクロスオーバーを促進した。

このように、水素化物燃料をその全容量まで利用することができる燃料電池の燃料組成物の必要性は、広く認識されており、このような組成物を得ることは、非常に有益である。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本発明によれば、(a) 溶媒、(b) この溶媒中に溶解した第一の燃料の第一の部分、および (c) この溶媒中に懸濁した前記第一の燃料の第二の部分を含む燃料組成物が提供される。

50

本発明によれば、(a)陰極および陽極を含む燃料電池を提供し、(b)酸化剤を前記陰極と接触させ、(c)燃料組成物を前記陽極と接触させるステップを含む発電方法が提供され、この燃料組成物は(i)溶媒、(ii)この溶媒中に溶解した燃料の第一の部分、および(iii)この溶媒中に懸濁した前記燃料の第二の部分を含む。

本発明は、第一の燃料が2つの形態で貯蔵されている燃料電池用の燃料組成物である。前記第一の燃料の第一の部分は、溶媒中の溶液に貯蔵される。前記第一の燃料の第二の部分は、前記溶媒中の懸濁部分に貯蔵される。前記第一の燃料の有効濃度は、溶液中の前記第一の燃料の濃度であり、この濃度は、陽極での前記第一の燃料の分解、前記陽極の破壊などの望ましくない副作用が起きないように十分低く保たれる。溶解した第一の燃料を使い尽くすと、懸濁された第一の燃料が溶解して置き換わる。前記第一の燃料の有効質量は、第一の燃料の2つの部分の全質量に近い。

10

好ましくは、前記溶媒は、水などの極性溶媒である。好ましくは、溶解している第一の燃料の濃度は、溶媒中に第一の燃料が飽和する濃度である。燃料電池の稼動中、溶解した第一の燃料が消費されるにつれ、懸濁した第一の燃料が、溶液中に溶解した第一の燃料に置き換わって、第一の燃料が溶解している部分を飽和濃度に維持する。

好ましくは、前記第一の燃料は、塩であって、この塩のアニオンが、溶媒中での還元半反応の生成物であり、溶媒中での水素電極の標準還元電位と比べて、より負である標準還元電位を有する。例えば、 $\text{BH}_4^-$ 、すなわち $\text{NaBH}_4$ のアニオンは、(水中での)還元半反応で生成されるアニオンであって、



20

- 1.24ボルトの標準還元電位を有する。

【0009】

好ましくは、前記第一の燃料は、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{LiBH}_4$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$ 、 $\text{NaAlH}_4$ 、 $\text{NaCNBH}_3$ 、 $\text{CaH}_2$ 、 $\text{LiH}$ 、 $\text{NaH}$ 、または $\text{KH}$ などの水素化物である。最も好ましくは、前記の第一の燃料は、 $\text{NaBH}_4$ である。他の好ましい第一の燃料には、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{HPO}_2$ 、 $\text{NaCOOH}$ および $\text{KCOOH}$ が含まれ、これらは、水素化物のように、塩類であって、そのアニオンは、水中での水素電極の標準還元電位と比べて、より負である水中での標準還元電位を有する。溶媒については、一般に、任意の特定の溶媒にとって好ましい燃料には、塩類であって、そのアニオンが、その溶媒中での水素電極の標準還元電位と比べて、より負であるその溶媒中での標準還元電位を有する塩類が含まれる。好ましくは、第一の燃料は、燃料組成物の重量で約0.1~約80重量%を構成する。最も好ましくは、前記第一の燃料は、燃料組成物の重量で約5~約25重量%を構成する。

30

【0010】

場合によって、本発明の燃料組成物には、またアルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、またはグリセロールが含まれる。好ましくは、アルコールは、燃料組成物の重量で約0.1~約50重量%を構成する。最も好ましくは、アルコールは、燃料組成物の重量で約1~約25重量%を構成する。アルコールは、次の4つの作用を果たす。

40

1. アルコールは、燃料電池の陽極で、第一の燃料と共に酸化される第二の燃料である。

2. アルコールは、第一の燃料の溶媒中への溶解性を制御して、第一の燃料の飽和濃度を高過ぎないようにする。

3.  $\text{NaBH}_4$ についてW002/054506に記載されるように、アルコールは、燃料電池の陽極での第一の燃料の分解を阻害する。

4. アルコールは、第一の燃料の懸濁部分が沈殿も浮遊もせず、懸濁したままになるように、溶液の密度を、第一の燃料の懸濁部分の密度と実質的に同等にする比率で、溶媒中の第一の燃料の溶液中に存在することにより、懸濁液を安定化させる。

50

本発明の範囲には、また、これら4つの目的のいずれに対しても適当な任意の添加剤の使用が含まれるが、アルコール類は、好ましい添加剤である。

好ましくは、本発明の燃料組成物は、溶媒中に、第一の燃料の溶解した部分を安定化させるための添加剤を含む。好ましくは、この添加剤は、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、または $\text{KOH}$ 、あるいは塩基性塩などのアルカリである。好ましくは、この添加剤は、約0.1モル/リットル～約1.2モル/リットルの濃度で溶媒中に存在する。最も好ましくは、この添加剤は、約0.2モル/リットル～約5モル/リットルの濃度で溶媒中に存在する。

#### 【0011】

オズボルグ (Osborg) は、米国特許第4,081,252号中で、燃料電池に使用するというよりも燃焼用に使用するための、本発明に類似した燃料組成物を教示している。この発明の要約によると、この組成物は、塩基性燃料に溶解または懸濁し得るヒドラジン、ヒドラジン誘導体、または無機水素化ホウ素などの「水素キャリア」を含んでいる。しかし、オズボルグが提示する水素キャリアの例は、全て塩基性燃料に溶解している。オズボルグには、水素キャリアを塩基性燃料中に溶解したり、懸濁したりする効用について何の指摘もない。

10

本発明の範囲には、また本発明の燃料組成物を燃料とする燃料電池が含まれ、またこのような燃料電池を使用して発電する方法が含まれる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0012】

本発明は、添付図面を参照し、例示によってのみ本明細書に記載される。

20

本発明は、燃料電池の発電に使用することができる燃料組成物に関する。詳細には、本発明は、水素化物燃料を燃料電池によって有効に使用できるようにする。

本発明による燃料電池の燃料組成物の原理と作用は、図面およびそれに伴う記述を参照すれば、より良く理解されるであろう。

図面に戻ると、図1は、従来の燃料電池を示すほかに、燃料チャンバー18の従来の燃料溶液を本発明の燃料組成物に代えると、本発明の燃料電池を示すことにもなる。

本発明の燃料組成物は、3Mの水性 $\text{KOH}$ 中に $\text{NaBH}_4$ の飽和溶液を調製し、固形粉末の $\text{NaBH}_4$ を添加し、磁気スターラーで攪拌して、 $\text{NaBH}_4$ で飽和した $\text{KOH}$ 溶液中に $\text{NaBH}_4$ の懸濁液を作ることによって調製した。 $\text{NaBH}_4$ の平均粒子径は、約10ミクロンであって、 $\text{NaBH}_4$ 粒子の90%は、100ミクロン未満であった。分散剤として作用する、容積で10%のグリセロールを添加して懸濁液を安定化させた。10%のグリセロール分散剤は、また $\text{NaBH}_4$ で飽和した $\text{KOH}$ 溶液を密度 $1.12\text{ g/cm}^2$ にすることで、 $\text{NaBH}_4$ 粒子の懸濁液中への分散を均一に保つ。このグリセロール分散剤は、また $\text{NaBO}_2$ 反応生成物を懸濁液中に保持し、これによって反応生成物が、陽極16で触媒活性を減らすことを防ぎ、また反応生成物が、燃料の利用有効性を減らすことを防ぐ。懸濁した $\text{NaBH}_4$ と溶解した $\text{NaBH}_4$ との初期比は、1:1であった。燃料電池10により生成される電流、およびその対応する容量(集積電流)は、燃料電池10に本発明の燃料組成物を供給したものと、3Mの水性 $\text{NaOH}$ 中に $\text{NaBH}_4$ の溶液を燃料供給したものとを対比させて測定した。本発明の燃料組成物および従来の燃料溶液に溶解した $\text{NaBH}_4$ のどちらの濃度も、1.25Mで、これは3Mの水性 $\text{KOH}$ 中の $\text{NaBH}_4$ の飽和濃度である。負荷20は、0.5ボルトに固定した。図3は、測定された電流をミリアンペア(左の座標)で、容量をミリアンペア時(右の座標)で示し、時間を単位とする時間の関数として示す。「a」と標識した曲線は、従来例の燃料溶液のものである。「b」と標識した曲線は、本発明の燃料組成物のものである。本発明の燃料組成物は、従来の燃料溶液と比べて、より一定した電流およびより大きい容量を提供する。

30

40

本発明を限られた数の実施態様について記載してきたが、本発明が様々に変更、修正され得ること、および他に適用され得ることを理解されたい。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【図1】燃料電池の概略図。

50

【図2】燃料電池の概略図。

【図3A】本発明の燃料組成物と従来技術の燃料組成物とを対比させて、図1の燃料電池の電流および容量を示す図。

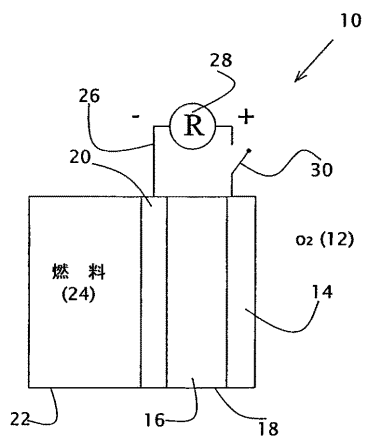
【図3B】本発明の燃料組成物と従来技術の燃料組成物とを対比させて、図1の燃料電池の電流および容量を示す図。

【符号の説明】

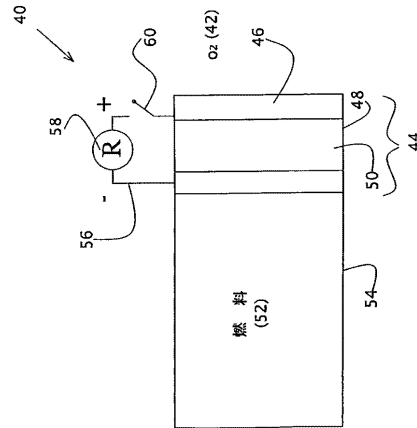
【0014】

10 燃料電池、12 電解質チャンバー、14 陰極（電極）、16 陽極（電極）、18 燃料チャンバー、20 電力負荷（負荷）、28 電流計

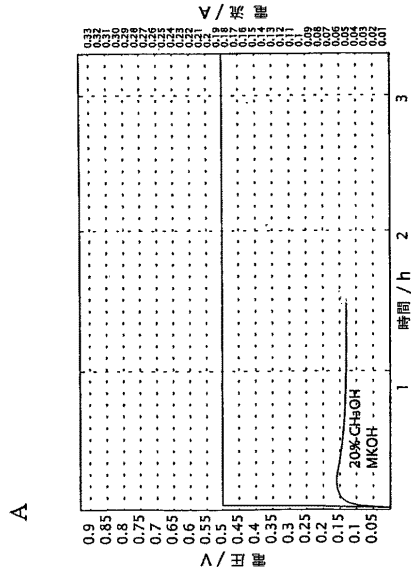
【図1】



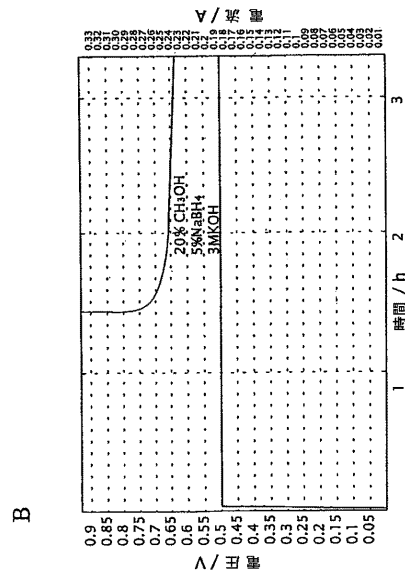
【図2】



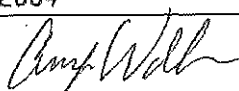
【 図 3 A 】



【 図 3 B 】



## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IL03/00624
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
IPC(7) : C10L 1/12, 1/18 US CL : 44/457,436,445,628; 516/20,78; 429/46,105 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 44/457,436,445,628; 516/20,78; 429/46,105		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y, P	US 6,534,033 B1 (AMENDOLA et al) 18 March 2003 (18.03.2003), abstract; col. 3, lines 25-33; col. 4, lines 7-29; col. 5, lines 5-25.	1-47
Y	US 3,346,506 A (BEUMEL) 10 October 1967 (10.10.1967), abstract; col. 1, lines 59-72; col. 2, lines 1-68.	1-36
Y	US 3,460,906 A (LENZ et al) 12 August 1969 (12.08.1969), abstract; col. 2, lines 25-60; claim 1.	1-36
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 05 April 2004 (05.04.2004)	Date of mailing of the international search report <b>14 APR 2004</b>	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer Cephia D. Toomer  Telephone No. 703-308-0661	

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA, GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ, EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,M W,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA ,ZM,ZW

(72)発明者 ルリー ジーナ

イスラエル ネタニャ 4 2 4 7 3 ドヴ ホズ 4 0

Fターム(参考) 4H013 BA01 CD02 CD05

5H027 AA08 BA14