

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2011年6月3日(03.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2011/065483 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 8/02 (2006.01) H01B 1/06 (2006.01)  
C08G 73/18 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)  
C08J 5/22 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/071131
- (22) 国際出願日: 2010年11月26日(26.11.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2009-270890 2009年11月29日(29.11.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人豊橋技術科学大学(National University Corporation TOYOHASHI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 松田 厚範(MATSUDA, Atsunori) [JP/JP]; 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内 Aichi (JP). 呉 松烈(OH, Song-Yul) [KR/JP]; 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内 Aichi (JP). 吉田 敏宏(YOSHIDA, Toshihiro)

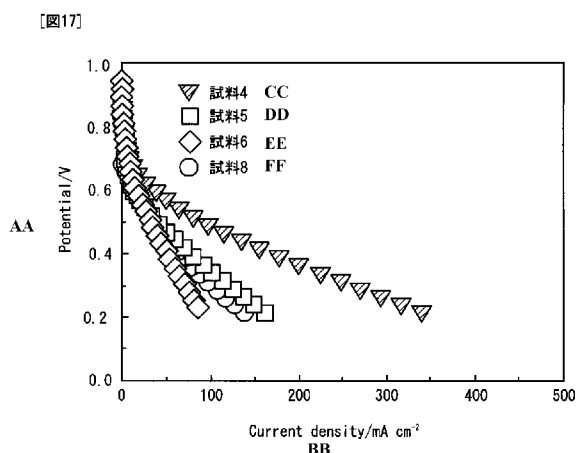
[JP/JP]; 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内 Aichi (JP). 河村 剛(KAWAMURA, Go) [JP/JP]; 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内 Aichi (JP). 濱上 寿一(HAMAGAMI, Junichi) [JP/JP]; 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内 Aichi (JP). 逆井 基次(SAKAI, Mototsugu) [JP/JP]; 〒4418580 愛知県豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1 国立大学法人豊橋技術科学大学内 Aichi (JP).

- (74) 代理人: 山本 尚, 外(YAMAMOTO, Hisashi et al.); 〒4600011 愛知県名古屋市中区大須4丁目10番32号上前津KDビル6階 Aichi (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTE MEMBRANE, FUEL CELL, AND METHOD FOR MANUFACTURING AN ELECTROLYTE MEMBRANE

(54) 発明の名称: 電解質膜、燃料電池、及び電解質膜の製造方法



AA Potential (V)  
BB Current density (mA cm<sup>-2</sup>)  
CC Sample 4  
DD Sample 5  
EE Sample 6  
FF Sample 8

(57) Abstract: Provided is a composite membrane that can be used as an electrolyte membrane in a fuel cell and is obtained from: a resin material that contains at least a polybenzimidazole; and a composite obtained by mechanically milling hydrogen sulfate and a heteropoly acid. The provided composite membrane has a non-fluorine-containing aromatic hydrocarbon basic skeleton but is efficient even with a low doping ratio, and can thus be used as an electrolyte membrane in a medium-temperature non-humidified fuel cell. The composite membrane is doped with phosphoric acid. The output current density/output voltage characteristics of an electrolyte membrane fabricated from the fabricated composite membrane (sample 4) are good in comparison to sample 8, which has an equivalent amount of phosphoric acid dopant.

(57) 要約: ポリベンジイミダゾールを少なくとも含む樹脂材料と、硫酸水素塩とヘテロポリ酸とをメカニカルミリング処理して得られる複合体とから、燃料電池の電解質膜として使用可能な複合膜が得られる。この複合膜は、フッ素を含まない芳香族系炭化水素を基本骨格としつつ、低いドーピング率であっても効率の良い

であるため、中温無加湿燃料電池用の電解質膜に用いることができる。複合膜には、リン酸がドーピングされる。作製された複合膜(試料4)から作製された電解質膜の出力電流密度-出力電圧特性は、リン酸のドーピング量が同等である試料8と比較して良好となる。



WO 2011/065483 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

**発明の名称**：電解質膜、燃料電池、及び電解質膜の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、電解質膜、燃料電池、及び電解質膜の製造方法に関する。より詳細には、中温無加湿の条件で動作する燃料電池に使用可能な電解質膜、該電解質膜を使用した燃料電池、及び、電解質膜の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 昨今、100℃～250℃の中温領域において、低加湿又は無加湿の条件下で動作する中温無加湿燃料電池（Medium Temperature Dry Fuel Cell、MTDFC）の実現が期待されている。MTDFCは、燃料改質器を簡素化できる。またMTDFCは、加湿器が不要となる。またMTDFCは、排熱を利用することでエネルギー利用率を向上することができる。MTDFCには、環境への配慮から、フッ素を含まない芳香族系炭化水素を基本骨格とした電解質膜の使用が要求されている。

[0003] フッ素を含まない芳香族系炭化水素を基本骨格とした電解質膜として、ポリベンジイミダゾール（PBI）を基本骨格とした電解質膜が提案されている（例えば、特許文献1参照）。該電解質膜は、PBIと無機酸とアデニル酸とを含有している。該電解質膜は、リン酸のドーピング率を高めて導電性を高めることで、エネルギー効率を向上させることができる。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-218299号公報

### 発明の概要

[0005] 通常、PBIを基本骨格とした電解質膜では、ドーピングしたリン酸は、時間の経過に伴い膜から流出・浸出し易い。このため上述の電解質膜のように、大量にリン酸をドーピングすることで導電性を高めた場合であっても、長時間使用された場合に電解質膜の導電性が劣化するという問題点がある。また

、流出・浸出したリン酸が周辺部材を腐食するという大きな問題がある。このため、ドーピングするリン酸の量を少なくした場合であっても良好な導電性を示し、エネルギー効率の良好な電解質膜が要求されている。

[0006] 本開示の目的は、MTDFCに用いることができる電解質膜であって、フッ素を含まない芳香族系炭化水素を基本骨格とし、且つドーピングするリン酸の量を少なくした場合であっても導電性が高くエネルギー効率の良好な電解質膜、該電解質膜を使用した燃料電池、及び該電解質膜の製造方法を提供することにある。

[0007] 本開示の第一態様に係る電解質膜は、ポリベンジイミダゾールを少なくとも含む樹脂材料と、硫酸水素塩とヘテロポリ酸とをメカニカルミリング処理して得られ、硫酸水素塩とヘテロポリ酸とが水素結合により結合した複合体と、電子受容性物質とを少なくとも含むことを特徴とする。

[0008] 本開示の第一態様に係る電解質膜は、樹脂材料としてポリベンジイミダゾールが使用される。これによって、無機物を含む複合膜からなる、柔軟性を持つ電解質膜が作製できる。電解質膜は、ポリベンジイミダゾール本来のリン酸吸収性を利用することで、中温領域（100～250℃、特に150～180℃）において高い導電率を得ることができる。このため電解質膜は、燃料電池として使用された場合に良好な作動特性を実現できる。メカニカルミリング処理により、硫酸水素塩とヘテロポリ酸に対して衝撃による機械的エネルギーが与えられる。これによって、ヘテロポリ酸のプロトンに一価の陽イオンが定量的に置換される。これによって、硫酸水素塩とヘテロポリ酸とは水素結合により結合する。従って、耐水性や高いプロトン導電性などを複合体に付与することが可能となる。

[0009] また、第一態様において、前記複合体に含まれる前記硫酸水素塩と前記ヘテロポリ酸とのモル比が50：50から10：90範囲内であってもよい。これによって、最適な微細表面構造（細孔径、細孔体積、比表面積など）を持つ電解質膜を作製できる。

[0010] また、第一態様において、前記樹脂材料と前記複合体との重量比が5：1

から5 : 10の範囲内であってもよい。これによって、電解質膜の電気化学的性能を向上させることができる。

- [0011] また、第一態様において、前記電子受容性物質は、リン酸としてもよい。これによって、導電性の優れた電解質膜を作製できる。
- [0012] また、第一態様において、前記リン酸は、前記樹脂材料と前記複合体との総重量に対して172%以上350%以下の割合で含まれていてもよい。電解質膜は、このように低いドーピング量であっても良好なエネルギー効率を示す。
- [0013] また、第一態様において、前記樹脂材料は、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンをさらに含んでいてもよい。これによって、柔軟性に富んだ電解質膜を作製できる。
- [0014] また、第一態様において、前記樹脂材料に含まれる前記ポリベンジイミダゾールと前記スルホン化ポリエーテルエーテルケトンとの重量比が5 : 5から9 : 1の範囲内であってもよい。これによって、ポリベンジイミダゾール本来のリン酸吸収率を維持できる。
- [0015] また、第一態様において、前記硫酸水素塩は、一価の陽イオンを含んでいてもよい。また、前記一価の陽イオンは、セシウムイオン、カリウムイオン、及びアンモニウムイオンのうち少なくともいずれかであってもよい。また、前記ヘテロポリ酸は、リン又はケイ素を含んでいてもよい。また、前記ヘテロポリ酸は、ヘテロ原子としてタングステン又はモリブデンを含んでいてもよい。これらによって、硫酸水素イオンあるいはリン酸水素イオンとヘテロポリ酸との間に、新たな水素結合が形成される。従って、特に無加湿条件下における電解質膜の導電率を高めることができる。
- [0016] 本開示の第二態様に係る燃料電池は、第一態様に係る前記電解質膜を備えている。これによって、ドーピングする電子受容性物質の量を少なくした場合であってもエネルギー効率の高い燃料電池を作製できる。
- [0017] 本開示の第三態様に係る電解質膜の製造方法は、硫酸水素塩とヘテロポリ酸とをメカニカルミリング処理することで、硫酸水素塩とヘテロポリ酸とが

水素結合により結合した複合体を生成する第一工程と、ポリベンジイミダゾールを少なくとも含む樹脂材料と、前記第一工程によって生成された前記複合体とを少なくとも含む複合膜を作製する第二工程と、前記第二工程によって得られた前記複合膜に電子受容性物質をドーピングし、電解質膜を生成する第三工程とを備えている。

[0018] 本開示の第三態様に係る電解質膜の製造方法では、樹脂材料としてポリベンジイミダゾールが使用される。これによって、無機物を含む複合膜からなる、柔軟性を持つ電解質膜が作製できる。電解質膜は、ポリベンジイミダゾール本来のリン酸吸収性を利用することで、中温領域（100～250℃、特に150～180℃）において高い導電率を得ることができる。このため電解質膜は、燃料電池として使用された場合に良好な作動特性を実現できる。メカニカルミリング処理により、硫酸水素塩とヘテロポリ酸に対して衝撃による機械的エネルギーが与えられる。これによって、ヘテロポリ酸のプロトンに一価の陽イオンが定量的に置換される。これによって、硫酸水素塩とヘテロポリ酸とが水素結合により結合する。従って、耐水性や高いプロトン導電性などを複合体に付与することが可能となる。

[0019] また、第三態様において、ジアミノベンジジンとイソフタル酸とを重合させて前記ポリベンジイミダゾールを生成することで前記樹脂材料を生成する第四工程をさらに備えていてもよい。これによって、複合膜を作製することが可能な樹脂材料を生成できる。

[0020] また、第三態様において、ジアミノベンジジン塩酸化物とイソフタル酸とを重合させて前記ポリベンジイミダゾールを生成することで前記樹脂材料を生成する第四工程をさらに備えていてもよい。これによって、高温での反応が可能となるので、得られるポリベンジイミダゾールの純度を高めることができる。また、ジアミノベンジジン塩酸化物の重合反応速度を速くできる。

[0021] また、第三態様において、前記第二工程では、塩化リチウムをさらに含む前記複合膜を作製してもよい。これによって、膜内に均一に電子受容性物質をドーピングすることが可能となる。

- [0022] また、第三態様において、前記第二工程は、作製した前記複合膜を熱水で洗淨することで、前記塩化リチウムを除去する第五工程を備えていてもよい。これによって、高品質な電解質膜が得られる。従って、電子受容性物質のドーピングを効果的に行うことが可能となる。
- [0023] また、第三態様において、前記第一工程において使用される前記硫酸水素塩とヘテロポリ酸とのモル比が50 : 50から10 : 90の範囲内であってもよい。これによって、最適な微細表面構造（細孔径、細孔体積、比表面積など）を持つ電解質膜を作製できる。
- [0024] また、第三態様において、前記第二工程において使用される前記樹脂材料と前記複合体との重量比が5 : 1から5 : 10の範囲内であってもよい。これによって、電解質膜の電気化学的性能を向上させることができる。
- [0025] また、第三態様において、前記電子受容性物質は、リン酸であってもよい。これによって、導電性の優れた電解質膜を作製できる。
- [0026] また、第三態様において、前記第三工程では、前記樹脂材料と前記複合体との総重量に対して172%以上350%の割合で前記リン酸をドーピングしてもよい。電解質膜は、このように低いドーピング量であっても良好なエネルギー効率を示す。
- [0027] また、第三態様において、前記第二工程では、前記ポリベンジイミダゾールとスルホン化ポリエーテルエーテルケトンとを含む前記樹脂材料と、前記第一工程によって生成された前記複合体とを少なくとも含む複合膜を作製してもよい。これによって、柔軟性に富んだ電解質膜を作製できる。
- [0028] また、第三態様において、前記ポリベンジイミダゾールと前記スルホン化ポリエーテルエーテルケトンとの重量比が5 : 5から9 : 1の範囲内であってもよい。これによって、ポリベンジイミダゾール本来のリン酸吸収率を維持できる。
- [0029] また、第三態様において、前記第一工程において使用される前記硫酸水素塩は、一価の陽イオンを含んでいてもよい。また、前記一価の陽イオンは、セシウムイオン、カリウムイオン、及びアンモニウムイオンのうち少なくとも

もいずれかであってもよい。また、前記第一工程において使用される前記ヘテロポリ酸は、リン又はケイ素を含んでいてもよい。また、前記第一工程において使用される前記ヘテロポリ酸は、ヘテロ原子としてタングステン又はモリブデンを含んでいてもよい。これらによって、硫酸水素イオンあるいはリン酸水素イオンとヘテロポリ酸との間に、新たな水素結合が形成される。従って、特に無加湿条件下における電解質膜の導電率を高めることができる。

### 図面の簡単な説明

- [0030] [図1] 燃料電池 10 の構成を示す図である。
- [図2] 電解質膜 20 の製造方法を示すフローチャートである。
- [図3] 試料 1 の写真である。
- [図4] 試料 2 の写真である。
- [図5] 試料 3 の写真である。
- [図6] 試料 7 の写真である。
- [図7] シングル燃料電池セル 50 の構成を示す図である。
- [図8] 作製したMEA 49 の写真である。
- [図9] シングル燃料電池セル 50 の写真である。
- [図10] HNMR による測定結果を示す図である。
- [図11] PBI の分子構造を示す図である。
- [図12]  $^1\text{H-MAS-NMR}$  による測定結果を示す図である。
- [図13] FT-IR による測定結果を示す図である。
- [図14] TGA 法による測定結果を示す図である。
- [図15] PADL の時間変化を示す図である。
- [図16] PADL の時間変化を示す図である。
- [図17] 出力電流密度－出力電圧特性を示す図である。
- [図18] 出力電流密度－出力電圧特性を示す図である。
- [図19] 出力電流密度－出力電力密度特性を示す図である。
- [図20] 出力電流密度－出力電力密度特性を示す図である。



## 発明を実施するための形態

[0031] 以下、本開示に係る電解質膜 20、燃料電池 10、及び電解質膜の製造方法（図 2 参照）について、図面を参照して説明する。これらの図面は、本開示が採用しうる技術的特徴を説明するために用いられるものである。記載されている構成、フローチャートなどは、そのみに限定する趣旨ではなく、単なる説明例である。

### <燃料電池 10>

[0032] 図 1 を参照し、燃料電池 10 の構成について説明する。燃料電池 10 は、中温無加湿燃料電池（MTDFC）である。燃料電池 10 は、電解質膜 20、アノード 21、カソード 22、ガス拡散層 23、24、及びセパレータ 25、26 を備えている。アノード 21 及びカソード 22 は、電解質膜 20 の各々の面上に形成された電極である。ガス拡散層 23、24 は、アノード 21 およびカソード 22 を両側から挟持する。セパレータ 25、26 は、ガス拡散層 23、24 のさらに外側に位置している。

[0033] 電解質膜 20 について説明する。電解質膜 20 は、ポリベンジイミダゾール（以下「PBI」という。）を少なくとも含む樹脂材料と、硫酸水素塩とヘテロポリ酸とをメカニカルミリング処理して得られる複合体（以下単に「複合体」ともいう。）とを少なくとも含む複合膜を備えている。複合膜には、リン酸がドーピングされる。

[0034] 樹脂材料として PBI を使用することで、無機物を含む複合膜からなる、柔軟性を持つ電解質膜が作製できる。さらに、PBI 本来のリン酸吸収性を利用することで、中温領域（100～250℃、特に 150～180℃）における高い導電率を得ることができる。このため複合膜は、燃料電池 10 の電解質膜 20 として使用された場合に良好な作動特性が実現できる。なお樹脂材料は PBI に限定されず、例えばスルホン化ポリエーテルエーテルケトン（以下「SPEEK」ともいう。）を単独で用いてもよい。SPEEK が単独で用いられた場合でも、柔軟な複合膜を得ることが可能である。しかしながら SPEEK は、本来、水を介してプロトン（水素イオン）を伝達する

含水系材料である。従って、SPEEKが単独で用いられた場合、中温無加湿条件下で発電することが極めて困難となる。従ってPBIを樹脂材料として用いることが好ましい。

[0035] なお樹脂材料は、PBIとSPEEKとを含んだ構成であってもよい。PBIに無機の複合体を添加した場合、PBI本来の柔軟性が低下する場合がある。これに対し、PBIに少量のSPEEKを添加することで、柔軟性が維持される。

[0036] 樹脂材料がPBIとSPEEKとを含んだ構成である場合、PBIとSPEEKとの重量比は、SPEEKのスルホン化率（スルホン化度またはdegree of sulfonation（DS）ともいう。）を考慮すると、5：5～9：1の間で調節可能であるが、9：1であることが好ましい。PBIに対しSPEEKの官能基（スルホン基）の割合が増えれば増えるほど、PBI本来のリン酸吸収率が低下する恐れがある。

[0037] 複合体を構成する硫酸水素塩は、一価の陽イオンを含んでいることが好ましい。一価の陽イオンは、ルビジウムイオン、セシウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンのうちいずれかであることが好ましく、ルビジウムイオン、又はセシウムイオンであることがより好ましい。これによって、複合体を構成するヘテロポリ酸のプロトンに一価の陽イオンが定量的に置換される。硫酸水素塩は、基本的に部分硫酸塩、または部分リン酸塩など酸性の塩が好ましく、この中でも、ルビジウム、セシウム、カリウム、アンモニウムの部分硫酸塩、または部分リン酸塩がより好ましい。ここで部分硫酸塩とは、硫酸の2つの水素のうち1つが他の一価の陽イオンで置換された塩を示す。部分リン酸塩とは、リン酸の3つの水素のうち1つまたは2つが他の一価の陽イオンで置換された塩を示す。

[0038] 複合体を構成するヘテロポリ酸は、リン又はケイ素を含んでいることが好ましい。またヘテロポリ酸は、ヘテロ原子としてタングステン又はモリブデンを含んでいることが好ましい。これらによって、硫酸水素イオンあるいはリン酸水素イオンとヘテロポリ酸の間に新たな水素結合が形成される。水素

結合は、特に無加湿条件下における導電率を高める働きをする。具体的には、リンタングステン酸( $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ )、ケイタングステン酸( $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ )、リンモリブデン酸( $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ )、ケイモリブデン酸( $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ )などが好適なヘテロポリ酸として挙げられる。

[0039] 複合体は、硫酸水素塩とヘテロポリ酸とをメカニカルミリング処理して得られる。メカニカルミリング処理により、衝撃による機械的エネルギーが与えられる。これによって、ヘテロポリ酸のプロトンに一価の陽イオンが定量的に置換される。硫酸水素塩とヘテロポリ酸とが水素結合により結合する。従って、耐水性や高いプロトン導電性などを複合体に付与することが可能となる。メカニカルミリング処理では、例えば遊星ボールミル、回転ボールミル、振動ボールミル、攪拌ボールミル等が使用される。硫酸水素塩とヘテロポリ酸とは、メカニカルミリング処理によって微細に混合される。

[0040] 硫酸水素塩とヘテロポリ酸とのモル比は、50 : 50から10 : 90の範囲内であることが好ましく、このなかでも50 : 50とすることがより好ましい。この割合とすることで、硫酸水素塩中のイオンとヘテロポリ酸のプロトンとがモル比で1 : 1に置換される。これによって、最適な微細表面構造（細孔径、細孔体積、また比表面積など）を持つ複合膜を作製できる。

[0041] 複合膜を構成する樹脂材料と複合体との重量比は、5 : 1～5 : 10であることが好ましく、さらに5 : 1であることがより好ましい。複合膜中における複合体の重量比が樹脂材料に対し増えた場合、電気化学的性能が向上するという利点がある。半面、柔軟性など機械的特性が低下する。

[0042] 複合膜にドーピングされるリン酸は、複合膜の重量に対して172%以上350%以下の割合でドーピングされることが好ましく、さらに250%以上350%以下の割合でドーピングされることがより好ましい。さらに277%とすることが最も好ましい。通常、PBIのみからなる電解質膜では、リン酸を350%以上ドーピングしなければ、良好なエネルギー効率を示さないことが知られている。これに対し本実施の形態の電解質膜20では、172%以上350%以下という比較的低いドーピング量であっても、良好な

エネルギー効率を示す（詳細は後述する。）。ドーピングされる物質としては、リン酸が最も好ましいが、例えば、酸性や塩基性両側に作用できる電子受容性物質（硫酸など）を複合膜にドーピングしてもよい。

[0043] アノード21及びカソード22について説明する。アノード21及びカソード22は、例えば白金等を触媒として備えている。電解質膜20、アノード21、及びカソード22は、膜-電極接合体（Membrane Electrode Assembly MEA）30を形成する。

[0044] ガス拡散層23、24は、ガス透過性を有する導電性部材である。ガス拡散層23、24は、電気化学反応に供されるガスの流路になる。セパレータ25、26は、ガスを透過しない導電性部材である。セパレータ25、26は、所定の凹凸形状を有している。該凹凸形状によって、セパレータ25とガス拡散層23との間に、水素を含有する燃料ガスが流れる流路が形成される。該凹凸形状によって、セパレータ26とガス拡散層24の間には、酸素を含有する酸化ガスが流れる流路が形成される。

[0045] なお燃料電池10は上述の構成に限定されない。例えばMEA30が積層した構造を有していてもよい。

#### <電解質膜20の製造方法>

[0046] 電解質膜20の製造方法について、図2を参照して説明する。はじめに、PBIが生成されることで樹脂材料が生成される（S11）。該工程では、ジアミノベンジジン（3,3',4,4'-diaminobenzidine, DAB）と、イソフタル酸（isophthalic acid, IPA）とが、ポリリン酸（polyphosphoric acid, PPA）中で攪拌される。これによって重合反応が促進される。重合反応後、重合体はpHが中性になるまで洗浄される。これによってPBIが得られる。

[0047] 以下の方法によってPBIが生成されてもよい。DABは塩酸水溶液中に溶解される。溶液を攪拌、加熱、乾燥することで、DAB塩酸化物（DAB・nHCl）が得られる。得られたDAB・nHClは、IPA及びPPA中で攪拌されて重合反応が促進される。重合反応後、重合体はpHが中性に

なるまで洗浄される。これによってPBIが得られる。

[0048] ピュアなDABの融点は170°C付近である。ピュアなDABは、170°Cを超えると200°C付近から分解が始まる。従って、PBIを重合するには200°C以下の温度で重合反応を行わなければならない。一方、DAB塩酸化物はピュアなDABに比べ融点が高い(300°C付近)ので、高温での反応が可能となる。高温でDAB塩酸化物が反応した場合、PBIに残留する未反応のDAB塩酸化物が減少する。これらによって、得られるPBIの純度が高くなる。さらに、ピュアなPBIは塩基性のため、ポリリン酸中では反応が遅い。これに対し、酸性のDAB塩酸化物は、比較的重合反応速度が速い。

[0049] 必要に応じ、SPEEKを合成し、これをPBIに添加することができる。SPEEKは、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)をスルホン化することで生成される。PEEKは、濃硫酸中で攪拌されることでスルホン化される。PEEKのスルホン化物は、pHが中性になるまで洗浄される。これによってSPEEKが得られる。SPEEKは、必要に応じてPBIに添加され、樹脂材料とされる。PBIとSPEEKとの重量比が5:5~9:1、好ましくは重量比が9:1となるように調整される。

[0050] 複合体が生成される(S13)。該工程では、ヘテロポリ酸の水和物に硫酸水素塩が添加される。硫酸水素塩とヘテロポリ酸の水和物とのモル比は、50:50から10:90の範囲内とされる。好ましくは、硫酸水素塩とヘテロポリ酸の水和物とのモル比は50:50とされる。ヘテロポリ酸の水和物に硫酸水素塩が添加された後、メカニカルミリング処理が施される。メカニカルミリング処理には、例えば遊星ボールミル、回転ボールミル、振動ボールミル、攪拌ボールミル等が使用される。メカニカルミリング処理後、乾燥処理が行われる。これによって、複合体(ヘテロポリ酸-硫酸水素塩複合体)が生成される。

[0051] S11において生成した樹脂材料と、S13において生成した複合体とを含む複合膜が生成される(S15)。キャストリング溶媒中に、樹脂材料と

複合体とを溶解・分散させる。樹脂材料と複合体との重量比は、5 : 1 ~ 5 : 10、好ましくは5 : 1とされる。樹脂材料及び複合体には、安定剤が添加されてもよい。安定化剤としては、塩化リチウム (LiCl) が使用可能である。安定化剤が添加されることで、後述するリン酸のドーピング工程 (S19) において、膜内に均一にリン酸をドーピングすることが可能となる。得られた溶液は、キャスト法によってガラス基板上に成膜される。これによって、樹脂材料と複合体とからなる複合膜が得られる。

[0052] S15で複合体に安定化剤が添加されている場合、得られた複合膜中の安定化剤は、PBIにリン酸がドーピングされるサイトと化学的結合する。このため安定化剤は、リン酸ドーピング率の低下や、複合膜の機械的強度の低下などの原因となる。従って、安定化剤は複合膜から完全に除去することが好ましい。S15の処理で得られた複合膜は、熱水で洗浄される。これによって、複合膜中の安定化剤は取り除かれる (S17)。最終的に安定化剤を除去することにより、効果的にリン酸ドーピングが可能な、高品質な複合膜が得られる。

[0053] 複合膜にリン酸がドーピングされる (S19)。リン酸に複合膜が浸漬され、過熱される。これによって、リン酸が複合膜内にドーピングされる。リン酸への複合膜の浸漬時間を変化させることで、リン酸のドーピング量を調節できる。リン酸は、複合膜の重量に対して172%以上350%、より好ましくは250%以上350%、最も好ましくは277%の割合でドーピングされる。

[0054] 電解質膜20では、ドーピングされたリン酸がプロトンの伝導に寄与する。電解質膜20を使用した燃料電池10は、加湿が不要となる。従って電解質膜20は、中温無加湿条件下で動作する燃料電池10に使用できる。また、電解質膜20内では、複合体もプロトンの伝導に寄与する。従って、リン酸のドーピング量が少ない場合であっても、電解質膜20は高い導電性を示す。従って、リン酸が電解質膜20から流出し、リン酸のドーピング率が低下した場合であっても、電解質膜20はエネルギー効率の高い状態を維持できる。このため、電解質膜20を使用することで、よりエネルギー効率の良好な

燃料電池 10 を作製できる。

[0055] なお、図 2 の S 1 1 の処理が本発明の「第四工程」に相当する。S 1 3 の処理が本発明の「第一工程」に相当する。S 1 5、S 1 7 の処理が本発明の「第二工程」に相当する。S 1 9 の処理が本発明の「第三工程」に相当する。S 1 7 の処理が本発明の「第五工程」に相当する。

## 実施例 1

[0056] 実施例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。しかしながら本発明は、これらによって限定されるものではない。以下、1. 製造方法、2. 評価方法、3. 評価結果の順に説明する。

### 1. 製造方法

< P B I 生成 ( D A B 使用 ) >

[0057] D A B から P B I を生成する方法について説明する。D A B ( 3, 3' -ジ  
アミノベンジジン ( 3, 3' -diaminobenzidine ) 、東京化成工業 ( 株 ) ) と I P  
A ( イソフタル酸 ( isophthalic acid ) 、キシダ化学 ( 株 ) ) とのモル比が 1  
: 1 となるように、D A B 2. 5 g ( 1 1. 7 m m o l ) と I P A 1.  
9 4 g ( 1 1. 7 m m o l ) が準備された。準備された D A B と I P A とは  
、1 6 0 g の P P A ( ポリリン酸 ( polyphosphoric acid ) 、キシダ化学 ( 株  
 ) ) 中に溶解された。D A B と I P A とを含む P P A 溶液は、窒素雰囲気下  
、1 7 0 ~ 2 0 0 ° C で 7 2 時間攪拌された。これによって P B I の重合反応  
を促進させた。結果、P B I 溶液が得られた。

[0058] P B I 溶液は、多量の氷水に入れられ攪拌された。これによって、茶色の  
粉末が得られた。茶色の粉末は、5 v o l . % のアンモニア水溶液を用いて  
3 回洗浄された。茶色の粉末は、その後 p H が中性になるまでイオン交換水  
を用いて洗浄された。これによって P B I が得られた。得られた P B I は、  
1 2 0 ° C のオーブン ( F 0 - 3 0 W ( W T ) 、東京硝子器械 ( 株 ) ) の中で 1 0 時間乾  
燥された。次いで、1 2 0 ° C の真空オーブン ( ( 株 ) いすゞ製作所 ) の中で  
1 0 時間乾燥された。これによって、黒い金色 ( D a r k G o l d ) の P  
B I 粉末が得られた。以下、得られた P B I を「P B I - 1」という。

<PBI生成 (DAB · nHCl 使用) >

- [0059] DAB · nHCl からPBIを生成する方法について説明する。DABと塩酸とのモル比が1 : 4となるように、DAB 2.5 gと1Mの塩酸水溶液46.7 mlとが準備された。DABは塩酸水溶液中に溶解され、60°Cで3時間攪拌された。次いで、120°Cのホットプレートの上で徐々に水溶液を蒸発させた。これによって白い粉末が得られた。得られた粉末は、120°Cのオーブンの中で10時間乾燥された。これによって紫色 (light violet) のDAB塩酸化物 (DAB · nHCl) が得られた。得られたDAB · nHClに対して、PBI-1を生成した上述の方法と同様の方法が施された。これによってPBI粉末が得られた。以下、得られたPBIを「PBI-2」という。

<SPEEK生成>

- [0060] SPEEKを生成する方法について説明する。「PEEK (登録商標) - P450」 (Victrex社製) の粉末5 gが、100 gの濃硫酸中に溶解された。溶液は、窒素雰囲気、室温 (25°C) で24時間攪拌された。これによってスルホン化反応を促進させた。結果、SPEEK溶液が得られた。SPEEK溶液は多量の氷水に入れられ、攪拌された。これによって、白い塊が得られた。白い塊は、pHが中性になるまでイオン交換水を用いて洗浄された。洗浄後、ろ過することで、SPEEKが得られた。SPEEKは、120°Cのオーブンの中で10時間乾燥され、次いで120°Cの真空オーブンの中で10時間乾燥された。

<複合体生成>

- [0061] ヘテロポリ酸水和物として、リンタングステン酸水和物 (WPA · nH<sub>2</sub>O) (phosphotungstic acid、和光純薬工業 (株)) とケイ素タングステン酸水和物 (WSiA · nH<sub>2</sub>O) (silicotungstic acid、シグマ アルドリッチ ジャパン (株)) とのうちいずれかが使用された。ヘテロポリ酸水和物は、60°Cのオーブン中で24時間乾燥された。これによって、ヘテロポリ酸6水和物が得られた。得られたヘテロポリ酸6水和物に対して、モル比が



1 : 1となる割合で硫酸水素セシウム (cesium hydrogen sulfate、和光純薬工業 (株)) が添加された。硫酸水素セシウムは、合計重量が 2 g となるように、ヘテロポリ酸 6 水和物に添加された。ヘテロポリ酸 6 水和物と硫酸水素セシウムとに対し、遊星型ミリング装置 (planetary ball mill (Fritsch Pulverisette 7)、フリッチュ・ジャパン (株)、回転数 7 2 0 R P M で 1 時間、窒素雰囲気) によってミリング処理が行われた。ミリング処理は、1 時間、回転数 7 2 0 r p m の条件で行われた。これによって、複合体 (ヘテロポリ酸-硫酸水素セシウム複合体) が得られた。得られた複合体は、1 2 0 ° C のオーブンの中で 1 0 時間、1 2 0 ° C の真空オーブンの中で 1 0 時間乾燥された。リンタンングステン酸水和物を使用して得られた複合体を、以下「P 複合体」という。ケイ素タンングステン酸水和物を使用して得られた複合体を、以下「S i 複合体」という。

<複合膜作製>

[0062] P B I ( P B I - 1、P B I - 2 のうちいずれか) のみ含む樹脂材料と、P B I ( P B I - 1、P B I - 2 のうちいずれか) と S P E E K とを含む樹脂材料との両方が準備された。P B I と S P E E K とは、重量比が 9 : 1 となるように配合された。ジメチルアセトアミド (D M A c) (N,N-dimethylacetamide、和光純薬工業 (株)) が、キャストリング溶媒として用いられた。樹脂材料はキャストリング溶媒中に溶解された。キャストリング溶媒に対する樹脂材料の重量比は 5 % とされた。次いで複合体 (P 複合体、S i 複合体のうちいずれか) がキャストリング溶媒中に溶解された。樹脂材料と複合体とは、重量比が 5 : 1 となるように配合された。安定剤として塩化リチウム (L i C l) (Lithium Chloride、和光純薬工業 (株)) がキャストリング溶媒中に添加された。樹脂材料に対する L i C l の重量比は 5 % とした。得られた溶液は、1 0 0 ° C 窒素雰囲気下で 2 4 時間攪拌された。

[0063] 攪拌後の溶液は、ガラス基板上にキャストされた。キャスト後のガラス基板は、オーブン中で、6 0 ° C で 2 時間乾燥され、次いで 8 0 ° C で 6 時間乾燥され、次いで 1 0 0 ° C で 1 0 時間乾燥され、次いで 1 2 0 ° C で 6 時間乾燥さ

れた。これによって、樹脂材料と複合体とからなる複合膜が得られた。得られた複合膜は、膜中のLiClを取り除くために、90°Cの熱水で6時間洗浄された。

[0064] 上述の工程を経て、以下に示す複合膜が得られた。

- (1) 試料1 樹脂材料：PBI-1のみ／複合体：P複合体
- (2) 試料2 樹脂材料：PBI-1のみ／複合体：Si複合体
- (3) 試料3 樹脂材料：PBI-1+SPEEK／複合体：P複合体
- (4) 試料4 樹脂材料：PBI-2のみ／複合体：P複合体
- (5) 試料5 樹脂材料：PBI-2のみ／複合体：Si複合体
- (6) 試料6 樹脂材料：PBI-2+SPEEK／複合体：P複合体

得られた試料1～試料3の写真を、図3～図5に其々示す。

[0065] 複合体を含まない、PBIのみからなる膜が、複合膜との比較のために作製された（この膜を、以下「比較膜」という。）。PBIはキャストイング溶媒中に溶解された。PBIの濃度は5wt.%とした。安定化剤の濃度は、PBIに対して3wt.%とした。溶液は攪拌され、ガラス基板上にキャストされた。キャスト後のガラス基板は、オープン中で、60°Cで2時間乾燥され、次いで80°Cで6時間乾燥され、次いで100°Cで10時間乾燥され、次いで120°Cで6時間乾燥された。これによって、比較膜が得られた。PBI-1のみから作製された比較膜を、「試料7」という。PBI-2のみから作製された比較膜を、「試料8」という。得られた試料8の写真を、図6に示す。

<リン酸ドーピング>

[0066] 純度85%のリン酸に試料1～試料8が浸漬され、60°Cのオープン上で加熱された。浸漬時間を変化させることで、リン酸のドーピング率が調整された。リン酸のドーピング率（phosphoric acid dope level, PADL）は、リン酸ドーピング前後の膜の重量から、以下の（1）式に基づいて算出した。

$$PADL = (W - W_0) / W_0 \times 100 \quad (\%) \quad \dots (1)$$

$W_0$ は、リン酸ドーピング前の膜の重量を示している。 $W$ は、リン酸ドーピン

グ後の膜の重量を示している。

## 2. 評価方法

[0067] 得られた複合膜及び比較膜に対して、(a) 核磁気共鳴法 (NMR) による評価、(b) フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) による評価、(c) TGAによる評価、(d) ドープ率評価、(e) BET法による表面構造分析、及び(f) 電気化学的評価を行った。以下詳説する。

(a) 核磁気共鳴法 (NMR) による測定

[0068] 核磁気共鳴法 (NMR) による測定を行うことで、複合膜 (試料4) 中の原子配置が特定された。NMR測定器として、UNITY-400P (バリアン・テクノロジー・ジャパン・リミテッド) が使用された。NMRの溶媒として、DMSO-d<sub>6</sub> (dimethylsulfoxide-d<sub>6</sub>、ナカライテスク (株)) が用いられた。PBIの濃度は5 wt. %とした。

[0069] また、<sup>1</sup>H-MAS-NMR (1H-magic-angle spinning nuclear magnetic resonance) プロトンマジックアングル核磁気共鳴) による測定が行われ、複合体中の水素結合の有無が評価された。測定器、及び測定条件は、上述のNMRによる測定と同様とした。試料として、以下の7つが使用された。なお以下における割合表記は、モル比率を示している。

(1) 硫酸水素セシウムのみ (硫酸水素セシウム : リンタングステン酸水和物 = 100 : 0)

(2) P複合体 (硫酸水素セシウム : リンタングステン酸水和物 = 90 : 10)

(3) P複合体 (硫酸水素セシウム : リンタングステン酸水和物 = 80 : 20)

(4) P複合体 (硫酸水素セシウム : リンタングステン酸水和物 = 70 : 30)

(5) P複合体 (硫酸水素セシウム : リンタングステン酸水和物 = 60 : 40)

(6) P複合体 (硫酸水素セシウム : リンタングステン酸水和物 = 50 : 50)

0)

(7) リンタングステン酸水和物のみ (硫酸水素セシウム : リンタングステン酸水和物 = 0 : 100)

(b) フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) による測定

[0070] フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) による測定を行うことで、複合膜 (試料4) の分子構造が特定された。FT-IR測定器として、Varian 3100 FT-I (バリアン・テクノロジー・ジャパン・リミテッド) が使用された。400-4000  $\text{cm}^{-1}$ 、積算回数64回の条件下で測定が行われ、評価が行われた。

(c) TGAによる測定

[0071] TGA (Thermogravimetry thermal analysis) 法を用い、試料4及び試料8の温度上昇に対する重量変化から、膜の熱安定性の評価が行われた。TGA測定器として、Rigaku Thermo Plus TG 8120 ((株)リガク) が使用された。空気雰囲気下で一分間に10°Cずつ雰囲気を上昇させた場合の熱安定性が測定された。測定は、室温から900°Cまでの範囲で行われた。

(d) ドープ率評価

[0072] 式(1)に示す算出式に基づいてPADLが算出され、リン酸ドーピング時におけるドーピング率の時間変化が評価された。リン酸のドーピングは、60°Cの環境で行った。試料1~試料8が使用された。膜の重量は、電子天秤 (A B204-S/FACT (メトラー・トレド (株))) によって計測された。

(e) BET法による測定

[0073] BET法 (S. Brunauer, -P. H. Emmett-E. Teller (BET) Method) が用いられ、複合膜 (試料4) の表面構造が分析された。測定器として、BELSORP (BEL社) が使用された。以下の4つのうちいずれかとPBI-2とからなる複合膜が作製され、試料とされた。なお以下における比率表記は、モル比率を示している。

(1) リンタングステン酸水和物のみ

(2) P複合体 (硫酸水素セシウム : リンタングステン酸水和物 = 10 : 9

0)

(3) P複合体 (硫酸水素セシウム : リンタングステン酸水和物 = 50 : 5

0)

(4) P複合体 (硫酸水素セシウム : リンタングステン酸水和物 = 90 : 1

0)

(f) 電気化学的評価

[0074] 得られた複合膜を含むシングル燃料電池セル50を作製した。シングル燃料電池セル50を使用することで、出力電流密度—出力電圧特性、及び、出力電流密度—出力電力密度特性が評価された。

[0075] シングル燃料電池セル50の概要について、図7から図9を参照して説明する。イオノマー層43を表面に有するアノード電極41及びカソード電極42が準備された。白金を0.5mg/cm含む市販の電極が、アノード電極41及びカソード電極42として使用された。アノード電極41及びカソード電極42にPBIをドーピングすることで、表面にイオノマー層43を形成させた。作製された電解質膜40は、イオノマー層43が電解質膜40に接する向きで、アノード電極41及びカソード電極42によって挟まれた。アノード電極41及びカソード電極42は、130°Cの条件下で、2MPaの圧力で両側から圧縮された。これによってMEA49が得られた(図8参照)。MEA49は、ガス拡散層として作用するグラファイト44、45によって挟まれた。グラファイト44には、燃料ガスを注入する注入口46が設けられた。グラファイト45には、水を排出する排出口47が設けられた。燃料ガスとしては純水素と空気とが使用された。

[0076] 出力電流密度—出力電圧特性、また出力電流密度—出力電力密度特性は、電気化学測定システム(SI1252AとSI1287とからなるelectro-chemical measurement system、Solartron社)が用いられた。専用のソフトウェア(CoreWare)を用いてデータが収集された。測定温度は90°C~190°Cとされた。無加湿条件下でシングル燃料電池セル50を用いて行われた(図9参照)。

[0077] 試料 4 ~ 6, 8 が使用された。試料 4 には、PADL が 277% となるようにリン酸がドーピングされた。試料 5 には、PADL が 229% となるようにリン酸がドーピングされた。試料 6 には、PADL が 202% となるようにリン酸がドーピングされた。試料 8 には、PADL が 263% となるようにリン酸がドーピングされた。作製された電解質膜 40 の出力電流密度—出力電圧特性、及び出力電流密度—出力電力密度特性を測定することで、電解質膜 40 の構成と電気化学的特性との関係が検証された。

[0078] また試料 4 に対して、PADL が 172%、250%、263%、277%、318%、及び 350% となるように、リン酸が其々ドーピングされた。作製された電解質膜 40 の出力電流密度—出力電圧特性、及び出力電流密度—出力電力密度特性を測定することで、ドーピング率と電気化学的特性との関係が検証された。

### 3. 評価結果

#### (a) NMR 評価

[0079] NMR による測定結果を図 10 に示す。PBI の化学式を図 11 に示す。図 10 に示すように、測定によって (1) ~ (6) ((1) は図示外) の合計 6 つの顕著なピークが検出された。ピークの強度は其々、(1) : 13.32、(2) : 7.61、(3) : 8.03、(4) : 7.83、(5) : 9.13、(6) : 8.31 であった。(1) ~ (6) のピークは、図 11 における (1) ~ (6) の位置にある H 原子に其々相当する。この結果から、作製された複合膜に PBI が含まれていることが確認された。

[0080]  $^1\text{H}$ -MAS-NMR による測定結果を図 12 に示す。図中 X は、硫酸水素セシウムとのモル比率を示している。図 12 に示すように、硫酸水素セシウムのモル比率の増加 (X = 50 → 90%) に伴い、複合体にはより低磁場側に顕著なピークが観察されることが分かった。このピークは、硫酸水素セシウムとリンタングステン酸水和物との間の水素結合に起因している。以上の結果から、硫酸水素塩とヘテロポリ酸とをメカニカルミリング処理することによって、硫酸水素塩 (ブレンステット酸) とヘテロポリ酸 (ブレンステット

塩基) との間で水素結合が形成されていることが分かった。なお、作製される電解質膜が有する良好な導電率特性は、水素結合が影響を及ぼした為であると推察される。

(b) FT-IR 評価

[0081] 測定結果を図 13 に示す。図 13 に示すように、測定によって (11) ~ (14) ((11) は図示外) の 4 つの顕著なピークが検出された。其々のピークの波数は、(11) : 3402、(12) : 1626、(13) : 1287、(14) : 1222 であった。(11) のピークは、N-H 結合に起因する。(12) のピークは、C=C/C=N 間結合に起因する。(13) のピークは、イミダゾール環構造に起因する。(14) のピークは、ベンゼン環の 2 と 6 の位置に置換されたイミダゾール構造に起因する。これらの構造は、すべて PBI に含まれている。この結果から、作製された複合膜に PBI が含まれていることが確認された。

(c) TGA による評価

[0082] 測定結果を図 14 に示す。図 14 に示すように、室温から 200°C までの間は、吸収されている水の脱水が起きることが分かった。また 500°C 付近から高温側では、樹脂のメイン骨格が分解されることが確認できた。これらの結果から、試料 4 と試料 8 とは、空気雰囲気下で、室温から 500°C までの間は熱的に安定であることが分かった

(d) ドープ率評価

[0083] 測定結果を図 15 及び図 16 に示す。図 15 に示すように、試料 1 ~ 3 に対して良好にリン酸がドーピングされることが分かった。この結果から、樹脂材料として PBI-1 のみ使用された場合 (試料 1、2)、及び、PBI-1 と SPEEK とが使用された場合 (試料 3) に、良好にリン酸がドーピングされることが分かった。また、複合体として、リン (試料 1、3) 及びケイ素 (試料 2) のうちいずれかを含むヘテロポリ酸が使用された場合に、良好にリン酸がドーピングされることが分かった。

[0084] 図 16 に示すように、複合膜を使用した試料 4 ~ 6 において、良好にリン

酸がドーピングされることが分かった。この結果から、樹脂材料としてPBI-2のみ使用された場合（試料4, 5）、及び、PBI-2とSPEEKとが使用された場合（試料6）に、良好にリン酸がドーピングされることが分かった。また、複合体として、リン（試料4, 6）及びケイ素（試料5）のうちいずれかを含むヘテロポリ酸が使用された場合に、良好にリン酸がドーピングされることが分かった。

（e）BET法による測定結果

[0085] 測定結果を表1に示す。測定結果から、リタングステン酸水和物のみ使用された複合膜と比較して、硫酸水素セシウムとリタングステン酸水和物とを50：50のモル比率で含有するP複合体が使用された複合膜の方が、比表面積、細孔容積のいずれも大きくなることが分かった（比表面積：4.1→9.8（ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ）、細孔容積：7.6→19.1（ $10^{-3} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ））。以上の結果から、作成された複合膜は、最適な微細表面構造（比表面積、細孔体積）を有することが分かった。また、硫酸水素セシウムとリタングステン酸水和物とを50：50のモル比率で配合した複合体を使用することによって、より微細表面構造の優れた複合膜を作製できることが分かった。

[表1]

	比表面積( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	細孔容積( $10^{-3} \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )
リタングステン酸水和物のみ	4.1	7.6
硫酸水素セシウム:リタングステン酸=10:90	2.8	5.9
硫酸水素セシウム:リタングステン酸=50:50	9.8	19.1
硫酸水素セシウム:リタングステン酸=90:10	N/A	N/A

（f）電気化学的評価（出力電流密度－出力電圧特性、出力電力密度－出力電圧特性）

[0086] 出力電流密度－出力電圧特性の測定結果を、図17及び図18に示す。出力電流密度－出力電力密度特性の測定結果を、図19及び図20に示す。



[0087] 図17に示すように、試料5、及び試料6を使用した場合、試料8とほぼ同一の出力電流密度－出力電圧特性を示すことが分かった（出力電流密度：約100 [mAcm<sup>-2</sup>]）の場合、出力電圧：約0.3 [V]）。また試料4を使用した場合、試料8を使用した場合と比較して、出力電圧が高い値で推移することが分かった（出力電流密度：約100 [mAcm<sup>-2</sup>]の場合、出力電圧：約0.5 [V]）。

[0088] 一般的に燃料電池は、出力電流密度を増やすと、電池両端の電圧が降下する。燃料電池では、この降下がロスになるので、降下分が少ないほどエネルギー効率の優れた燃料電池であることになる。以上の結果から、PBI-2のみ含む樹脂材料（試料4, 5）、及び、PBI-2とSPEEKとを含む樹脂材料（試料6）が、電解質膜を作製するための樹脂材料として使用可能であることが分かった。また、リン（試料4, 6）及びケイ素（試料5）のうちいずれかを含むヘテロポリ酸が複合体として使用可能であることがわかった。さらに、PBI-2を含む樹脂材料とP複合体とを使用することで（試料4）、よりエネルギー効率の良好な電解質膜を作製できることが分かった。

[0089] 図18に示すように、リン酸のドーパ率を増加させる程（PADL：172 [%] → 350 [%]）、出力電圧は高い値で推移することが分かった。また、リン酸のドーパ率を少なくとも250%～350%とすることで、試料8（樹脂材料としてPBI-2のみ使用、図17参照）と同等以上の特性が得られることが分かった。さらに、リン酸のドーパ率を263%から277%に上げた場合に、出力電圧の増加分が大きくなることが分かった（出力電流密度：約100 [mAcm<sup>-2</sup>]の場合、出力電圧：0.2→0.5 [V]）。これらの結果から、複合膜へのリン酸のドーパ率を少なくとも172%～350%とし、より好ましくは250%～350%とし、最も好ましくは277%とすることにより、少ないドーパ率であってもエネルギー効率の高い電解質膜を作製できることが分かった。

[0090] 図19に示すように、試料5、及び試料6を使用した場合、試料8とほぼ

同一の出力電流密度－出力電力密度特性を示すことが分かった（出力電流密度：約100 [mAcm<sup>-2</sup>] の場合、出力電力密度：約30 [mWcm<sup>-2</sup>]）。また試料4を使用した場合、試料8を使用した場合と比較して、出力電力密度が高い値で推移することが分かった（出力電流密度：約100 [mAcm<sup>-2</sup>] の場合、出力電力密度：約45 [mWcm<sup>-2</sup>]）。以上の結果から、PBI-2のみ含む樹脂材料（試料4, 5）、及び、PBI-2とSPEEKとを含む樹脂材料（試料6）が、電解質膜を作製するための樹脂材料として使用可能であることが分かった。また、リン（試料4, 6）及びケイ素（試料5）のうちいずれかを含むヘテロポリ酸が複合体として使用可能であることがわかった。さらに、PBI-2を含む樹脂材料とP複合体とを使用することで（試料4）、より高い電力を出力できる電解質膜を作製できることが分かった。

[0091] 図20に示すように、リン酸のドーパ率を増加させる程（PADL：172 [%] → 350 [%]）、出力電力密度は高い値で推移することが分かった。また、リン酸のドーパ率を少なくとも250%～350%とすることで、試料8（樹脂材料としてPBI-2のみ使用）と同等以上の特性が得られることが分かった。さらに、リン酸のドーパ率を263%から277%に上げた場合に、出力電力密度の増加分が大きくなることが分かった。これらの結果から、複合膜へのリン酸のドーパ率を少なくとも172%～350%とし、より好ましくは250%～350%とし、最も好ましくは277%とすることにより、小さいドーパ率であっても高い電力を出力できる電解質膜を作製できることが分かった。

[0092] 以上の結果から、PBIからなる樹脂材料と、硫酸水素塩とヘテロポリ酸とをメカニカルミリング処理して得られる複合体とからなり、リン酸がドーピングされた電解質膜は、少ないドーパ率であってもエネルギー効率が高く、高い電力を出力できることが明らかになった。

## 符号の説明

[0093] 10 燃料電池

- 20、40 電解質膜
- 50 シングル燃料電池セル

## 請求の範囲

- [請求項1]           ポリベンジイミダゾールを少なくとも含む樹脂材料と、硫酸水素塩とヘテロポリ酸とをメカニカルミリング処理して得られ、硫酸水素塩とヘテロポリ酸とが水素結合により結合した複合体と、電子受容性物質とを少なくとも含むことを特徴とする電解質膜。
- [請求項2]           前記複合体に含まれる前記硫酸水素塩と前記ヘテロポリ酸とのモル比が50 : 50から10 : 90の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の電解質膜。
- [請求項3]           前記樹脂材料と前記複合体との重量比が5 : 1から5 : 10の範囲内であることを特徴とする請求項1又は2に記載の電解質膜。
- [請求項4]           前記電子受容性物質は、リン酸であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の電解質膜。
- [請求項5]           前記リン酸は、  
前記樹脂材料と前記複合体との総重量に対して172%以上350%以下の割合で含まれていることを特徴とする請求項4に記載の電解質膜。
- [請求項6]           前記樹脂材料は、  
スルホン化ポリエーテルエーテルケトンをさらに含むことを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の電解質膜。
- [請求項7]           前記樹脂材料に含まれる前記ポリベンジイミダゾールと前記スルホン化ポリエーテルエーテルケトンとの重量比が5 : 5から9 : 1の範囲内であることを特徴とする請求項6に記載の電解質膜。
- [請求項8]           前記硫酸水素塩は、  
一価の陽イオンを含むことを特徴とする請求項1から7のいずれかに記載の電解質膜。
- [請求項9]           前記一価の陽イオンは、  
セシウムイオン、カリウムイオン、及びアンモニウムイオンのうち少なくともいずれかであることを特徴とする請求項8に記載の電解質

膜。

- [請求項10] 前記ヘテロポリ酸は、  
リン又はケイ素を含むことを特徴とする請求項 1 から 9 のいずれかに記載の電解質膜。
- [請求項11] 前記ヘテロポリ酸は、  
ヘテロ原子としてタングステン又はモリブデンを含むことを特徴とする請求項 1 から 10 のいずれかに記載の電解質膜。
- [請求項12] 請求項 1 から 11 のうちいずれかに記載の前記電解質膜を備えた燃料電池。
- [請求項13] 硫酸水素塩とヘテロポリ酸とをメカニカルミリング処理することで、硫酸水素塩とヘテロポリ酸とが水素結合により結合した複合体を生成する第一工程と、  
ポリベンジイミダゾールを少なくとも含む樹脂材料と、前記第一工程によって生成された前記複合体とを少なくとも含む複合膜を作製する第二工程と、  
前記第二工程によって得られた前記複合膜に電子受容性物質をドーピングし、電解質膜を生成する第三工程と  
を備えたことを特徴とする電解質膜の製造方法。
- [請求項14] ジアミノベンジジンとイソフタル酸とを重合させて前記ポリベンジイミダゾールを生成することで前記樹脂材料を生成する第四工程をさらに備え、  
前記第二工程は、  
前記第四工程によって生成された前記樹脂材料を使用して前記複合膜を作製することを特徴とする請求項 13 に記載の電解質膜の製造方法。
- [請求項15] ジアミノベンジジン塩酸化物とイソフタル酸とを重合させて前記ポリベンジイミダゾールを生成することで前記樹脂材料を生成する第四工程をさらに備え、

前記第二工程は、

前記第四工程によって生成された前記樹脂材料を使用して前記複合膜を作製することを特徴とする請求項 13 に記載の電解質膜の製造方法。

[請求項16]

前記第二工程では、

塩化リチウムをさらに含む前記複合膜を作製することを特徴とする請求項 13 から 15 のいずれかに記載の電解質膜の製造方法。

[請求項17]

前記第二工程は、

作製した前記複合膜を熱水で洗浄することで、前記塩化リチウムを除去する第五工程を備えたことを特徴とする請求項 16 に記載の電解質膜の製造方法。

[請求項18]

前記第一工程において使用される前記硫酸水素塩とヘテロポリ酸とのモル比が 50 : 50 から 10 : 90 の範囲内であることを特徴とする請求項 13 から 17 のいずれかに記載の電解質膜の製造方法。

[請求項19]

前記第二工程において使用される前記樹脂材料と前記複合体との重量比が 5 : 1 から 5 : 10 の範囲内であることを特徴する請求項 13 から 18 のいずれかに記載の電解質膜の製造方法。

[請求項20]

前記電子受容性物質は、リン酸であることを特徴とする請求項 13 から 19 のいずれかに記載の電解質膜の製造方法。

[請求項21]

前記第三工程では、

前記樹脂材料と前記複合体との総重量に対して 172%以上 350%の割合で前記リン酸をドーピングすることを特徴とする請求項 20 に記載の電解質膜の製造方法。

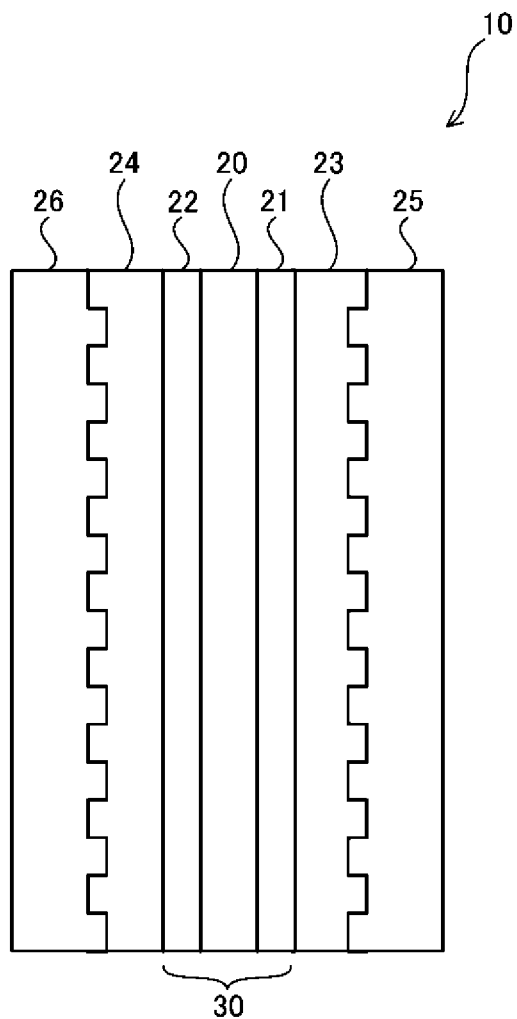
[請求項22]

前記第二工程では、

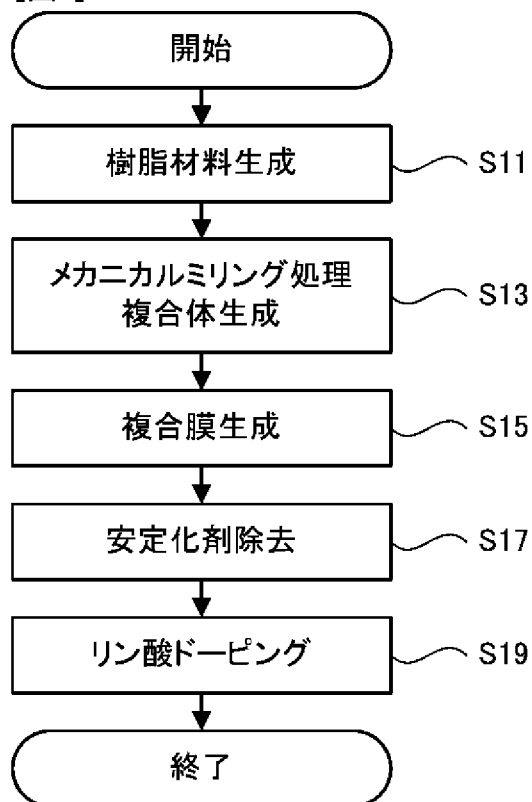
前記ポリベンジイミダゾールとスルホン化ポリエーテルエーテルケトンとを含む前記樹脂材料と、前記第一工程によって生成された前記複合体とを少なくとも含む複合膜を作製することを特徴とする請求項 13 から 21 のいずれかに記載の電解質膜の製造方法。

- [請求項23] 前記ポリベンジイミダゾールと前記スルホン化ポリエーテルエーテルケトンとの重量比が5 : 5から9 : 1の範囲内であることを特徴とする請求項22に記載の電解質膜の製造方法。
- [請求項24] 前記第一工程において使用される前記硫酸水素塩は、一価の陽イオンを含むことを特徴とする請求項13から23のいずれかに記載の電解質膜の製造方法。
- [請求項25] 前記一価の陽イオンは、  
セシウムイオン、カリウムイオン、及びアンモニウムイオンのうち少なくともいずれかであることを特徴とする請求項24に記載の電解質膜の製造方法。
- [請求項26] 前記第一工程において使用される前記ヘテロポリ酸は、リン又はケイ素を含むことを特徴とする請求項13から25のうちいずれかに記載の電解質膜の製造方法。
- [請求項27] 前記第一工程において使用される前記ヘテロポリ酸は、ヘテロ原子としてタングステン又はモリブデンを含むことを特徴とする請求項13から26のいずれかに記載の電解質膜の製造方法。

[図1]



[図2]





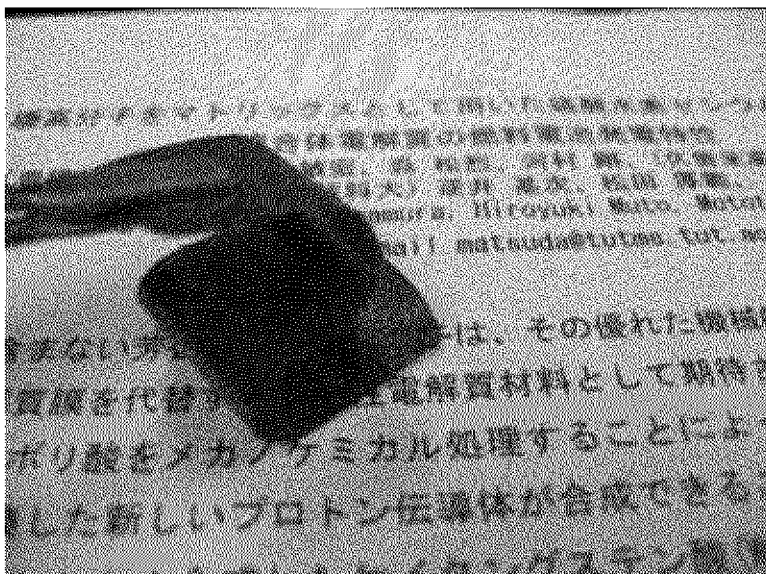
[図3]



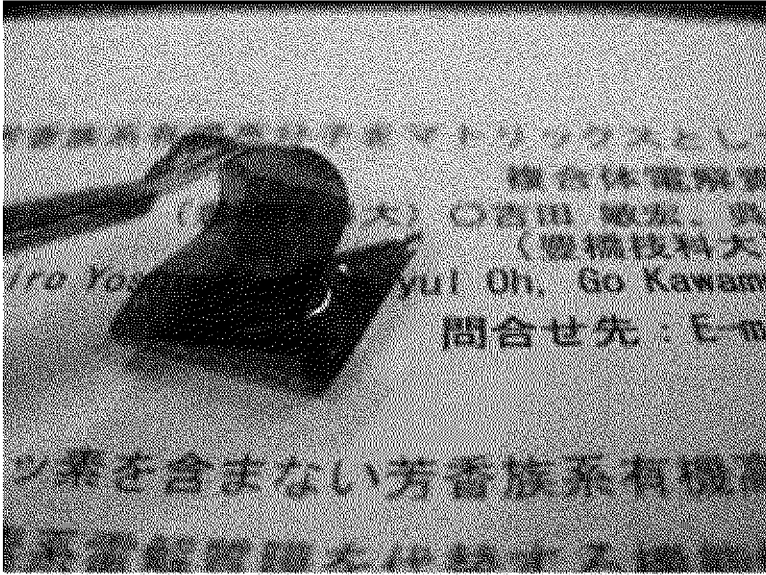
[図4]



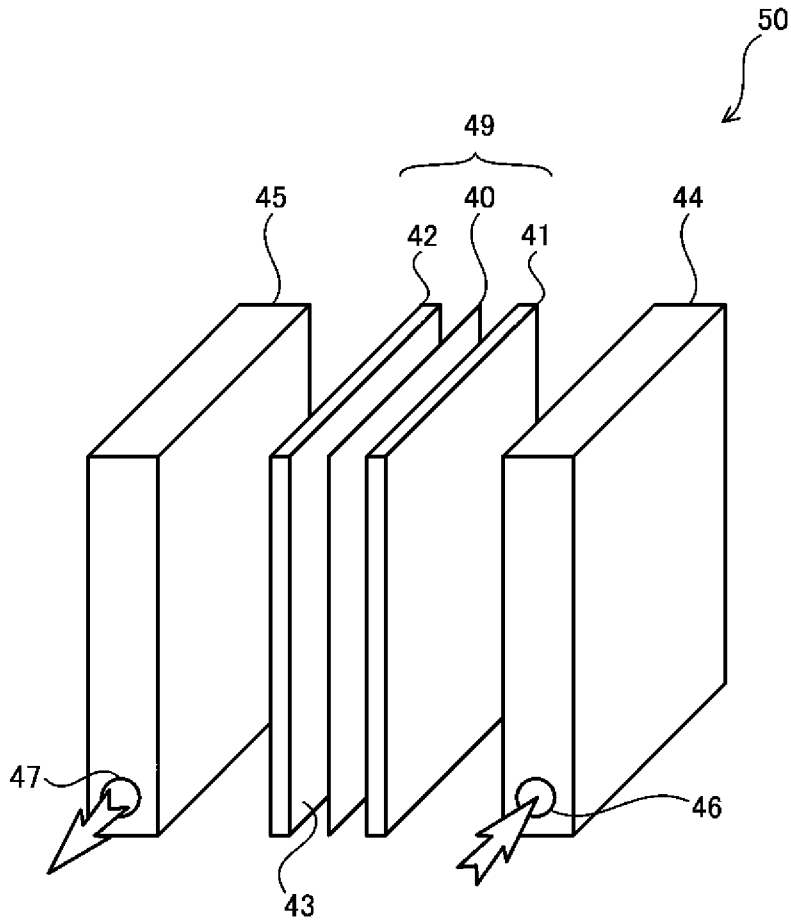
[図5]



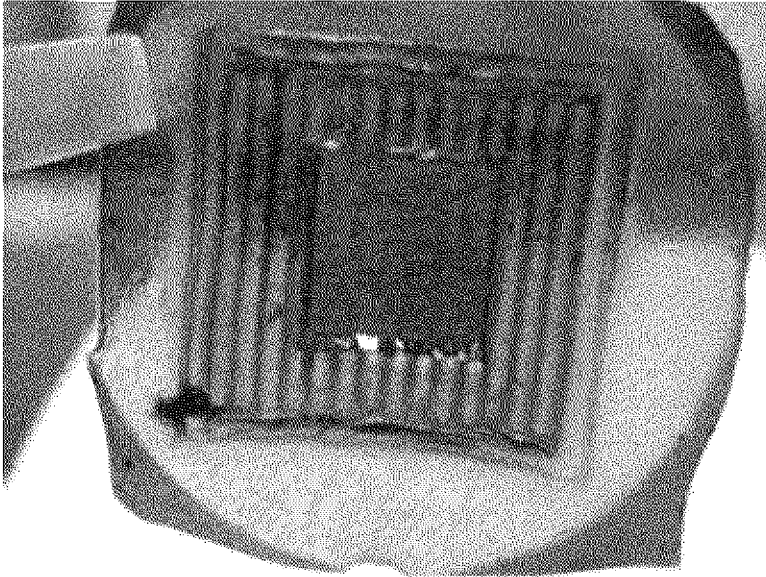
[図6]



[図7]



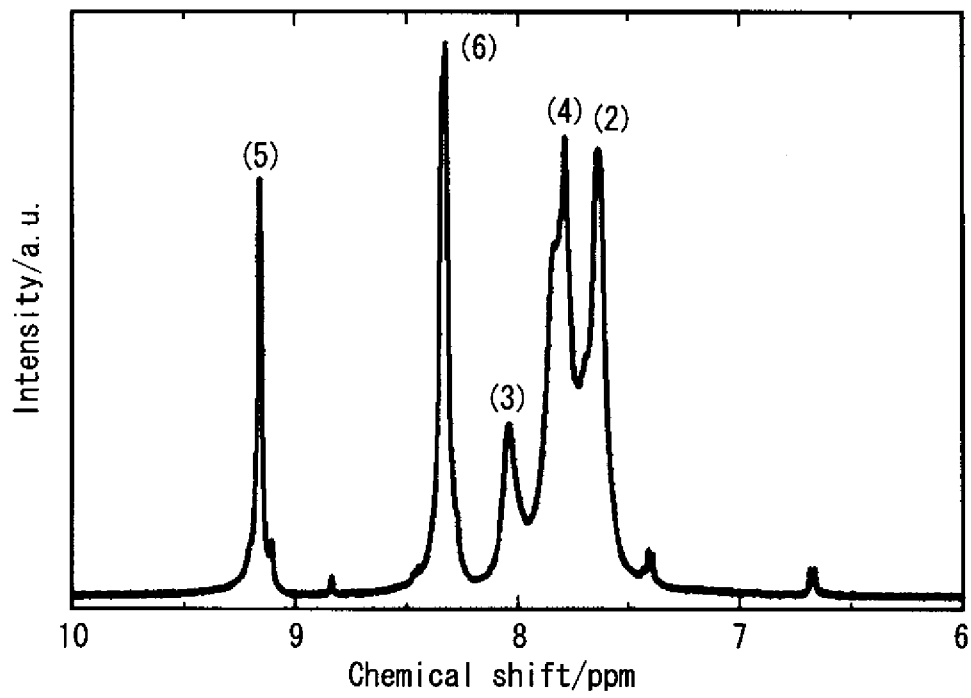
[図8]



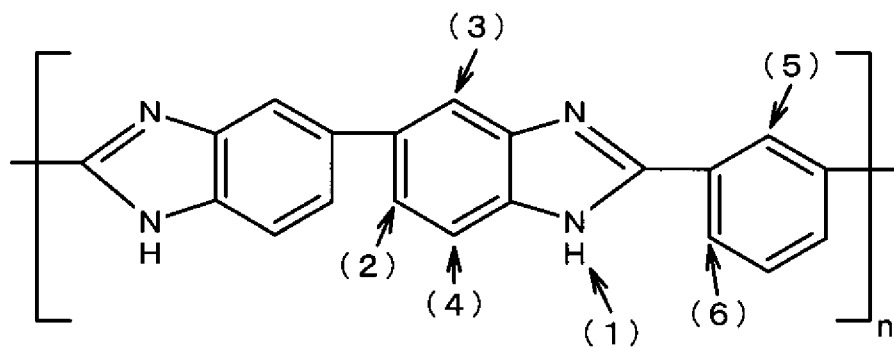
[図9]



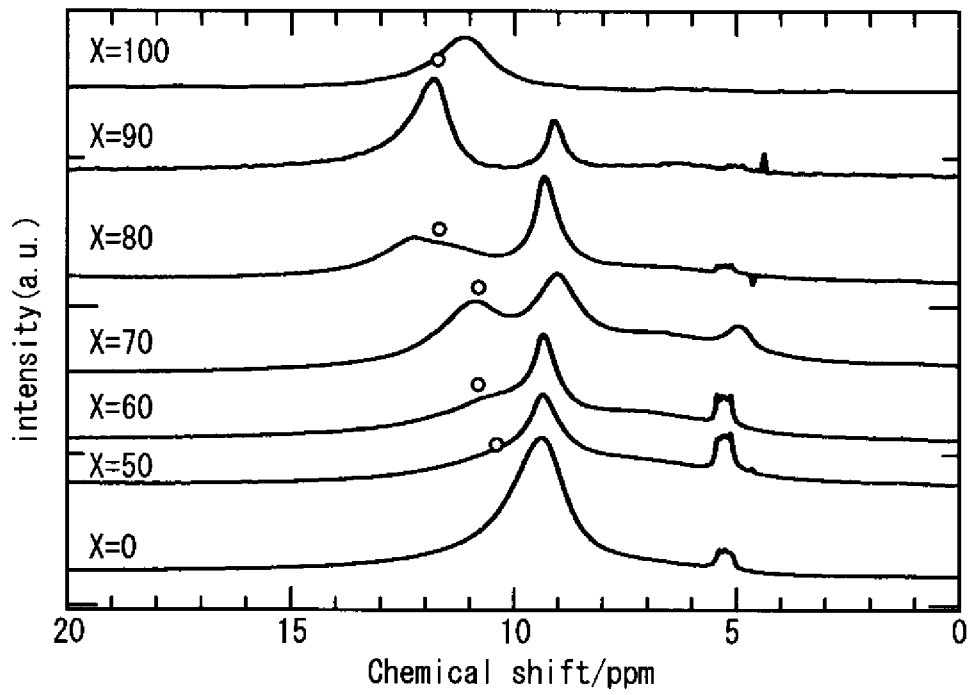
[圖10]



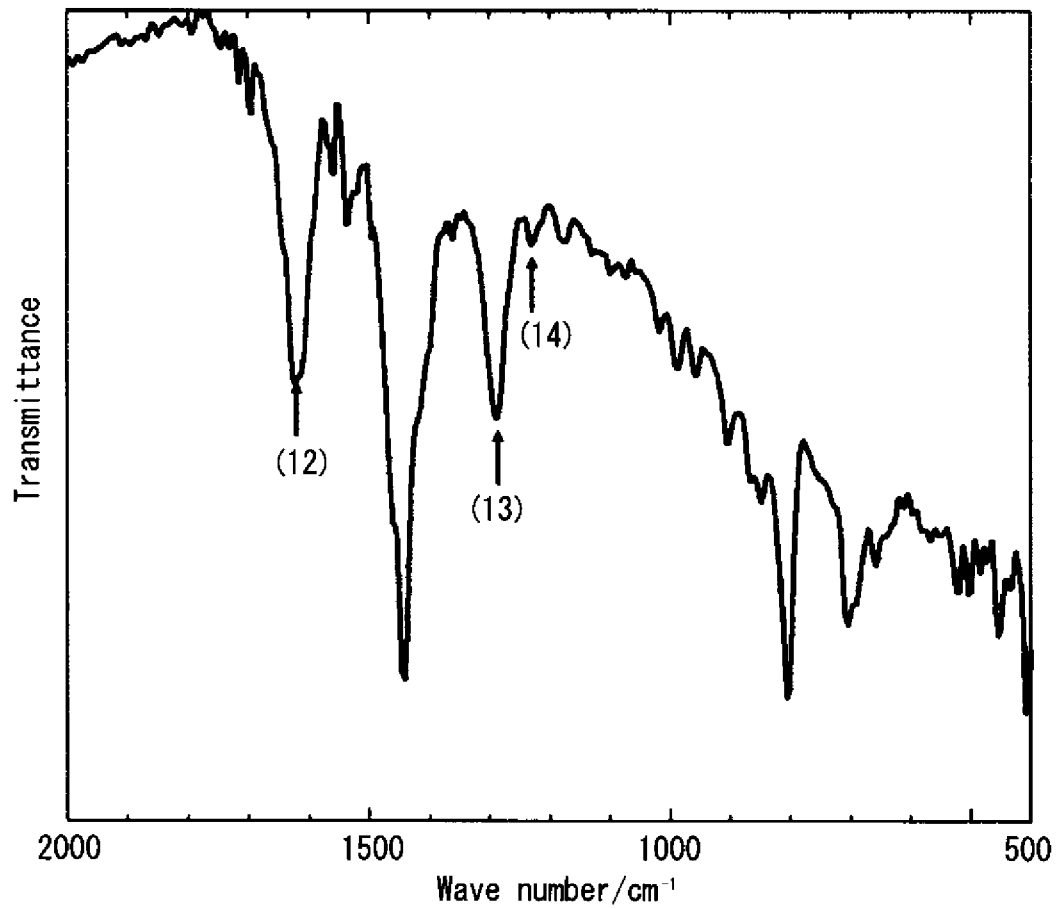
[圖11]



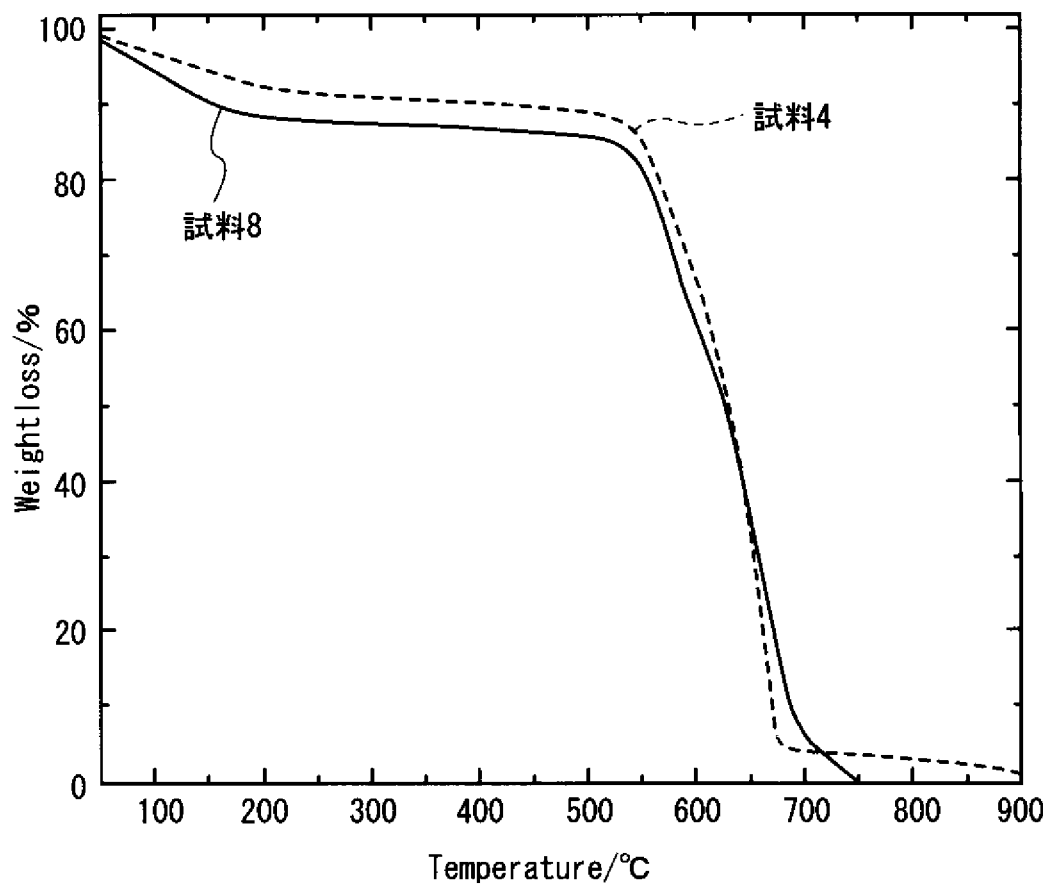
[圖12]



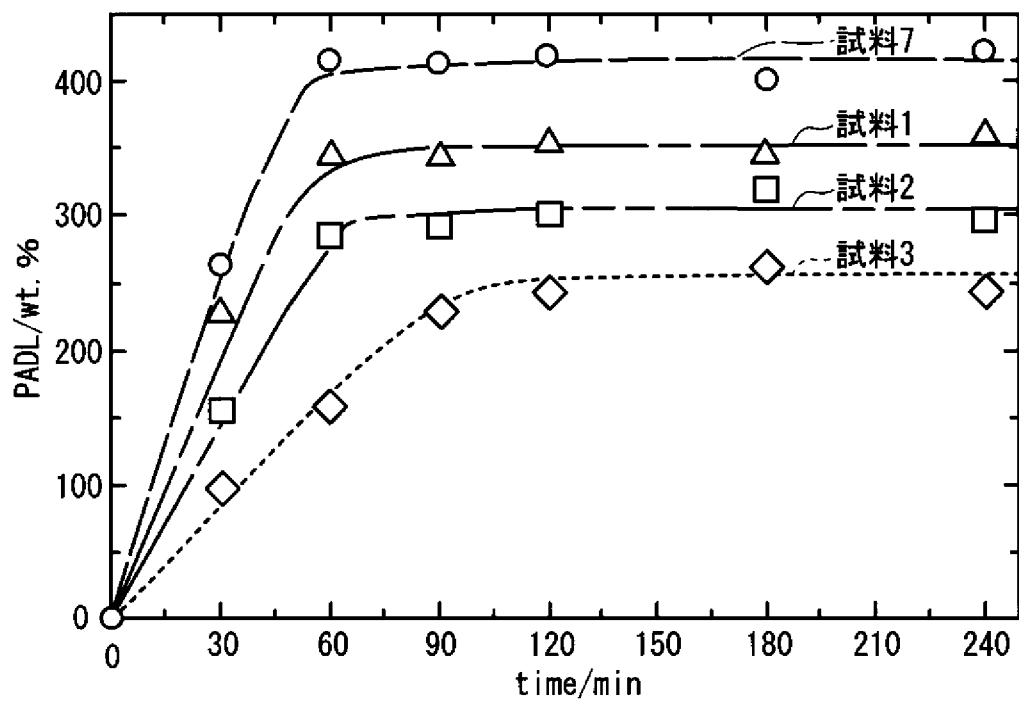
[圖13]



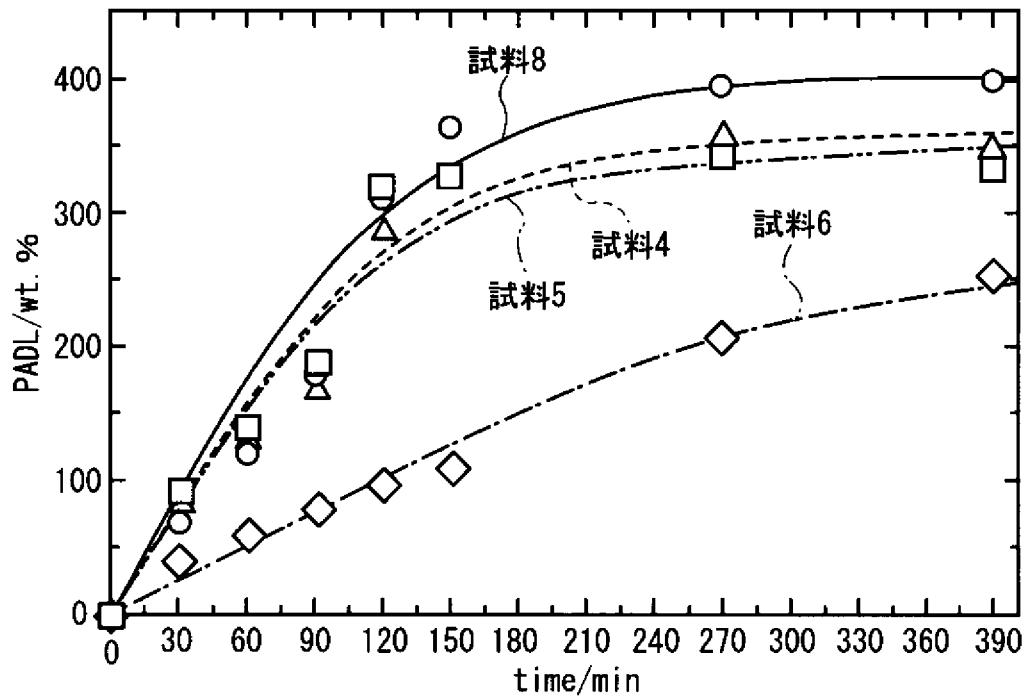
[図14]



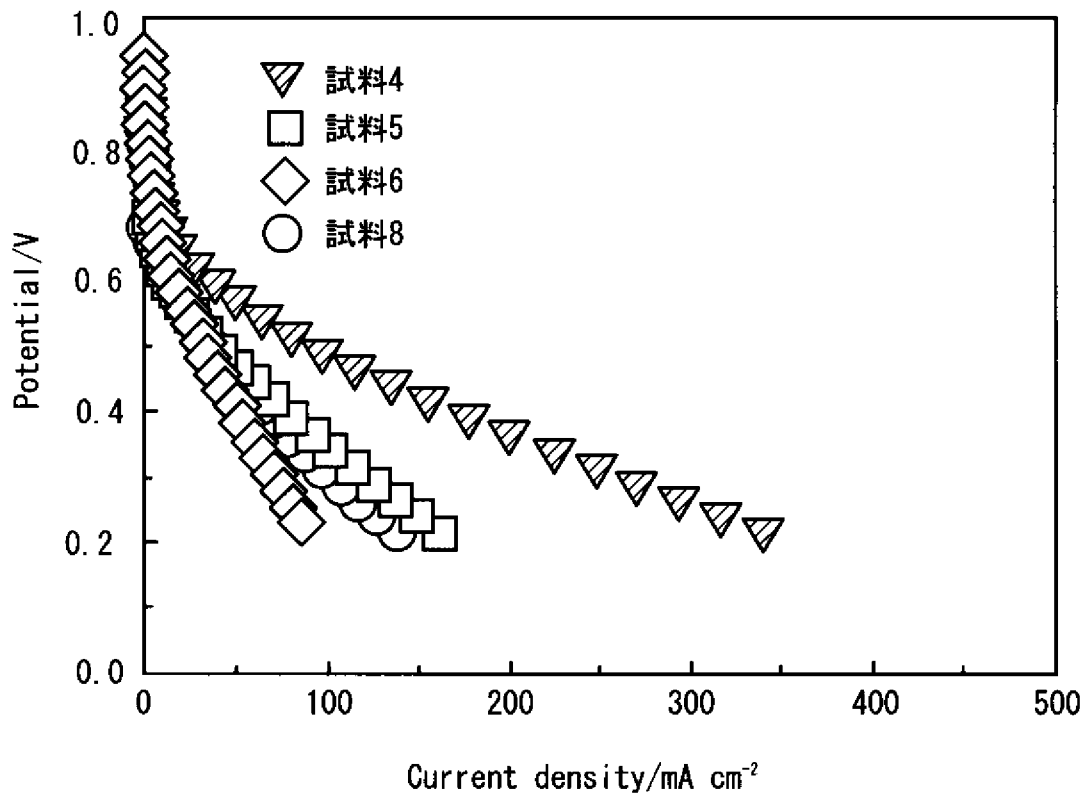
[図15]



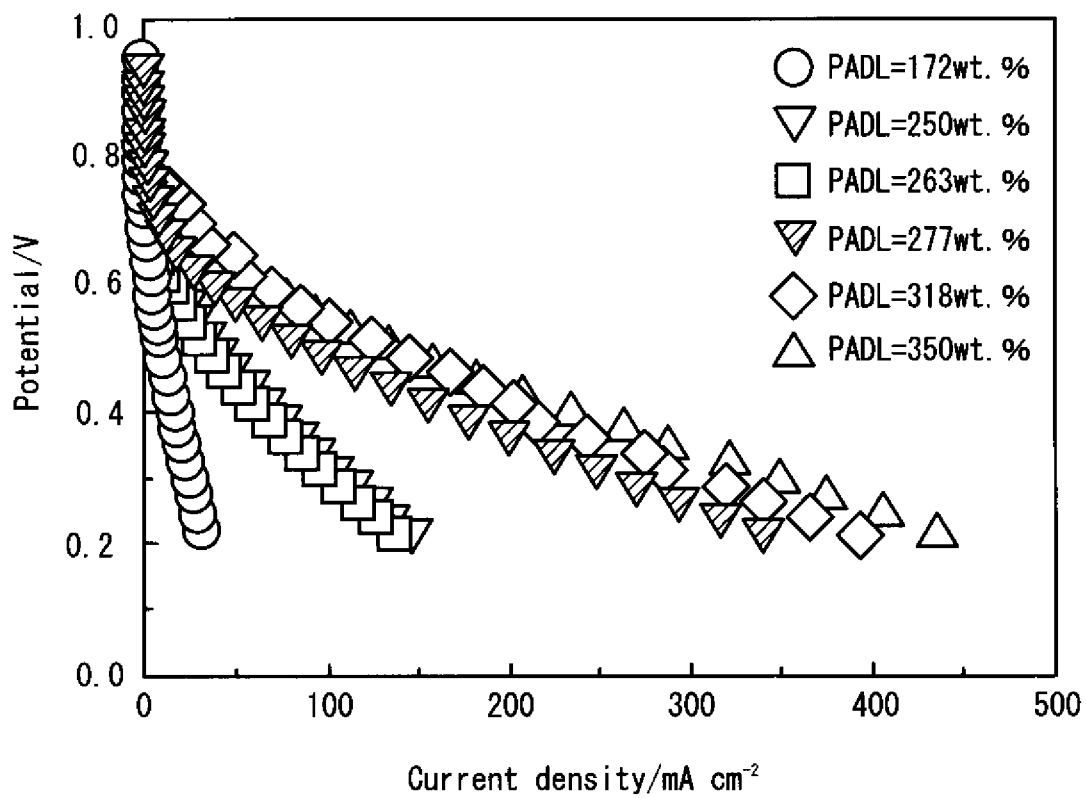
[図16]



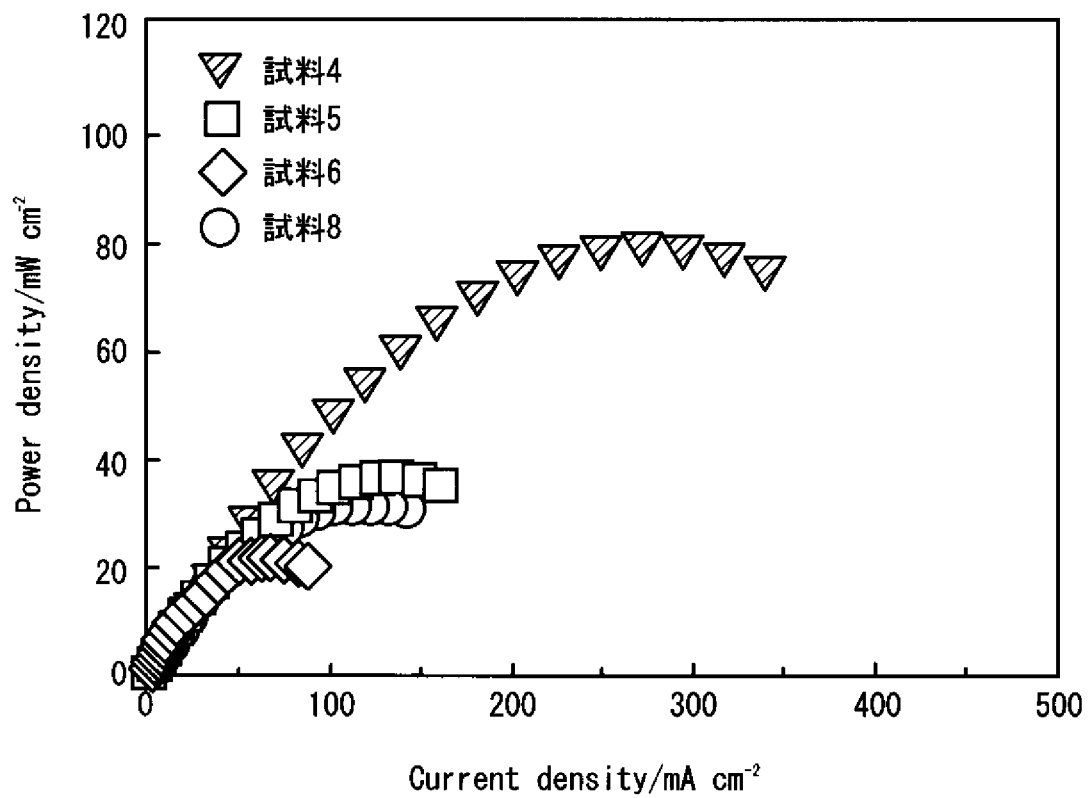
[図17]



[図18]

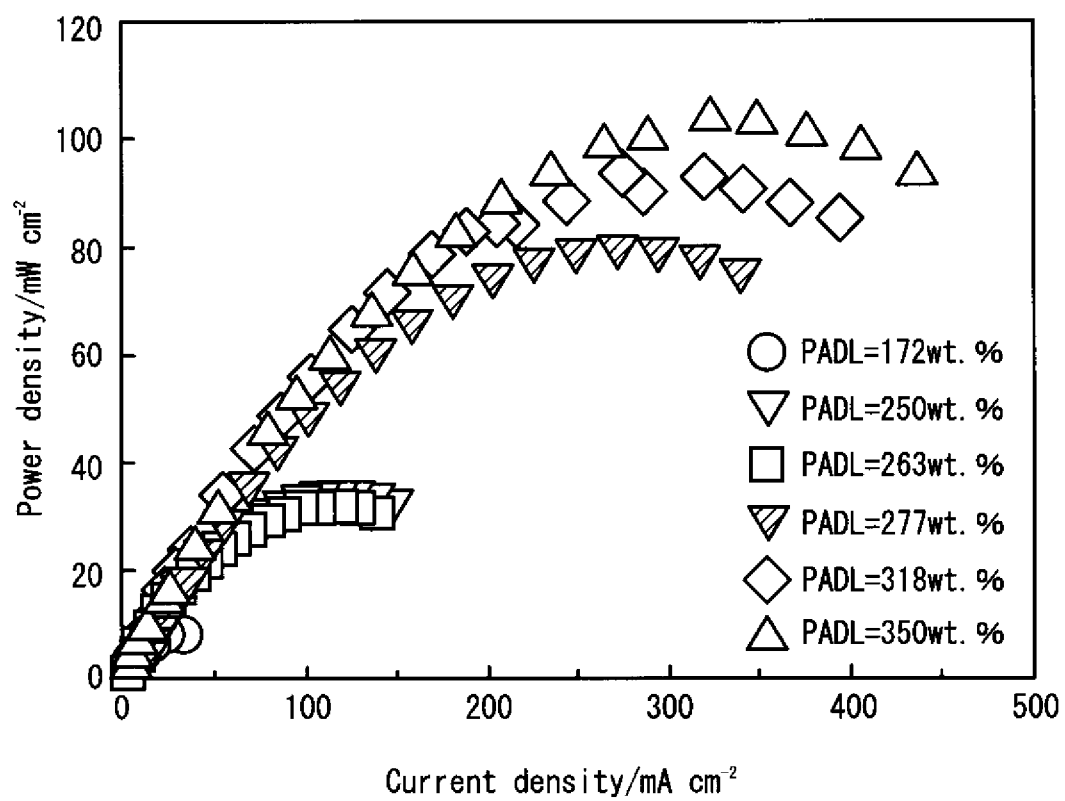


[図19]





[圖20]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/071131

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01)i, C08G73/18(2006.01)i, C08J5/22(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M8/02, C08G73/18, C08J5/22, H01B1/06, H01B13/00, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-165006 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 June 2007 (28.06.2007), entire text (Family: none)	1-27
A	JP 2006-54179 A (Air Products and Chemicals, Inc.), 23 February 2006 (23.02.2006), entire text & US 2006/27789 A1 & EP 1624519 A1	1-27
A	JP 2005-25943 A (Teijin Ltd.), 27 January 2005 (27.01.2005), entire text (Family: none)	1-27



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 March, 2011 (02.03.11)

Date of mailing of the international search report

15 March, 2011 (15.03.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/071131

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-178777 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 27 June 2003 (27.06.2003), entire text & US 2003/99874 A1                      & EP 1309025 A2	1-27
A	JP 2006-185919 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 13 July 2006 (13.07.2006), entire text & US 2006/141316 A1	1-27

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, C08G73/18(2006.01)i, C08J5/22(2006.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M8/02, C08G73/18, C08J5/22, H01B1/06, H01B13/00, H01M8/10		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-165006 A (旭硝子株式会社) 2007.06.28, 全文 (ファミリーなし)	1-27
A	JP 2006-54179 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ インコーポレイテッド) 2006.02.23, 全文&US 2006/27789 A1 &EP 1624519 A1	1-27
A	JP 2005-25943 A (帝人株式会社) 2005.01.27, 全文 (ファミリーなし)	1-27
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 02.03.2011	国際調査報告の発送日 15.03.2011	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 原 賢一 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X   9 0 6 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-178777 A (三星電子株式会社) 2003.06.27, 全文 &US 2003/99874 A1&EP 1309025 A2	1-27
A	JP 2006-185919 A (三星エスディアイ株式会社) 2006.07.13, 全文 &US 2006/141316 A1	1-27