

(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
2018年12月6日(06.12.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/221656 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 8/1048 (2016.01) H01M 8/103 (2016.01)
H01B 1/06 (2006.01) H01M 8/1051 (2016.01)
H01M 8/10 (2016.01) H01M 8/1058 (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/020963

(22) 国際出願日: 2018年5月31日(31.05.2018)

(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 2017-110033 2017年6月2日(02.06.2017) JP

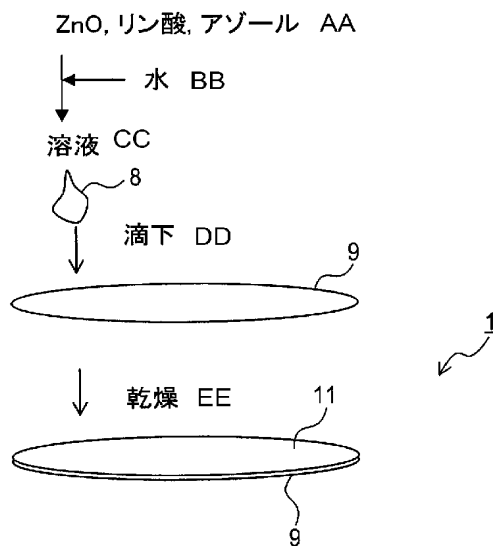
(71) 出願人: 株式会社デンソー (DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP). 国立大学法人京都大学 (KYOTO UNIVERSITY)

[JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 篠崎 良太 (SHINOZAKI, Ryota); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 榊原 伸義 (SAKAKIBARA, Nobuyoshi); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 板倉 智也 (ITAKURA, Tomoya); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 北川 進 (KITAGAWA, Susumu); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP). 堀毛 悟史 (HORIKE Satoshi); 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 国立大学法人京都大学内 Kyoto (JP).

(54) Title: FUEL CELL ELECTROLYTE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 燃料電池用電解質及びその製造方法



AA ZnO, phosphoric acid, azole
BB Water
CC Solvent
DD Water drips
EE Drying

FIG. 3

(57) Abstract: A fuel cell electrolyte (1) includes a porous member (9) and a proton-conducting material (11) supported by the porous member. The proton-conducting material includes metal ions, oxoanions, and proton-oriented molecules. The oxoanions and/or the proton-oriented molecules are oriented to the metal ions and form a coordination polymer. The relative density of the fuel cell electrolyte is 75% or greater.



WO 2018/221656 A1

(74) 代理人：名古屋国際特許業務法人 (NAGOYA INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦一丁目20番19号名神ビル 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：燃料電池用電解質(1)は、多孔質部材(9)と、前記多孔質部材に支持されたプロトン伝導材料(11)とを含む。前記プロトン伝導材料は、金属イオン、オキソアニオン、及びプロトン配位性分子を含む。前記オキソアニオン及び／又は前記プロトン配位性分子は、前記金属イオンに配位して配位高分子を形成している。燃料電池用電解質の相対密度は75%以上である。

明 細 書

発明の名称：燃料電池用電解質及びその製造方法

関連出願の相互参照

[0001] 本国際出願は、2017年6月2日に日本国特許庁に出願された日本国特許出願第2017-110033号に基づく優先権を主張するものであり、日本国特許出願第2017-110033号の全内容を本国際出願に参照により援用する。

技術分野

[0002] 本開示は燃料電池用電解質及びその製造方法に関する。

背景技術

[0003] 特許文献1には、燃料電池用電解質に使用可能なプロトン伝導材料が開示されている。このプロトン伝導材料は、高温下でも使用でき、無加湿又は低加湿条件でも使用できる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2014-116276号公報

発明の概要

[0005] 発明者の詳細な検討の結果、燃料電池用電解質には、ガスシール性が高いことが求められるという課題が見出された。本開示の一局面では、ガスシール性が高い燃料電池用電解質及びその製造方法を提供することが好ましい。

[0006] 本開示の一局面は、燃料電池用電解質である。本開示の一局面である燃料電池用電解質は、多孔質部材と、前記多孔質部材に支持されたプロトン伝導材料と、を含む。前記プロトン伝導材料は、金属イオン、オキソアニオン、及びプロトン配位性分子を含む。前記オキソアニオン及び／又は前記プロトン配位性分子は、前記金属イオンに配位して配位高分子を形成している。本開示の一局面である燃料電池用電解質の相対密度は75%以上である。

[0007] 本開示の一局面である燃料電池用電解質は、相対密度が大きいため、ガス

シール性が高い。

本開示の別の局面は、燃料電池用電解質の製造方法であって、金属イオン、オキソアニオン、及びプロトン配位性分子を含む溶液と、多孔質部材とを接触させ、前記多孔質部材から前記溶液の溶媒を除去し、前記多孔質部材に支持されたプロトン伝導材料を形成する。前記プロトン伝導材料は、前記金属イオン、前記オキソアニオン、及び前記プロトン配位性分子を含む。前記オキソアニオン及び／又は前記プロトン配位性分子は、前記金属イオンに配位して配位高分子を形成している。

[0008] 本開示の別の局面である燃料電池用電解質の製造方法によれば、相対密度が大きく、ガスシール性が高い燃料電池用電解質を製造できる。

なお、特許請求の範囲に記載した括弧内の符号は、一つの態様として後述する実施形態に記載の具体的手段との対応関係を示すものであって、本開示の技術的範囲を限定するものではない。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]燃料電池用電解質の両側に電極を取りつける方法を表す説明図である。

[図2]燃料電池の単セルの構成を表す斜視図である。

[図3]燃料電池用電解質の製造方法の一例を表す説明図である。

[図4]図4 Aは、ポリアクリル酸（PAA）を表す説明図であり、図4 Bは、ポリビニルホスホン酸（PVPA）を表す説明図であり、図4 Cは、ポリスチレンスルホン酸（PSSA）を表す説明図であり、図4 Dは、デオキシリボ核酸（DNA）を表す説明図である。

[図5]燃料電池用電解質の製造方法を表す説明図である。

[図6]膜電極接合体の構成を表す説明図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本開示の例示的な実施形態について図面を参照しながら説明する。

1. 燃料電池用電解質

(1-1) 多孔質部材

燃料電池用電解質は多孔質部材を含む。多孔質部材はプロトン伝導材料を

支持する。プロトン伝導材料を支持するとは、プロトン伝導材料の形状又は位置を一定に保つことを意味する。例えば、多孔質部材に、プロトン伝導材料の少なくとも一部が含浸されていてもよい。また、多孔質部材の表面にプロトン伝導材料の膜が形成されていてもよい。

[0011] 多孔質部材は、例えば、樹脂を含む。多孔質部材は、樹脂から成る部材であってもよいし、樹脂と他の材料とから成る部材であってもよい。樹脂として、例えば、テフロン（登録商標）、ポリイミド、アクリル、セルロース、ポリオレフィン、アラミド、ポリアミド、及びポリエステル等が挙げられる。また、多孔質部材は、例えば、無機物を含む。多孔質部材は、無機物から成る部材であってもよいし、無機物と他の材料とから成る部材であってもよい。無機物として、例えば、グラスウール、シリカ等が挙げられる。多孔質部材の形状として、例えば、膜の形状、板の形状等が挙げられる。

(1-2) プロトン伝導材料

燃料電池用電解質はプロトン伝導材料を含む。プロトン伝導材料は多孔質部材に支持されている。プロトン伝導材料は、金属イオン、オキソアニオン、及びプロトン配位性分子を含む。オキソアニオン及び／又はプロトン配位性分子は、金属イオンに配位して配位高分子を形成している。

[0012] オキソアニオンとして、例えば、リン酸イオン、硫酸イオン等が挙げられる。水素に対する化学的安定性の点から、オキソアニオンとして、リン酸イオンが好ましい。リン酸イオンの形態は、プロトンが1つ配位したリン酸水素イオンの形態であってもよいし、プロトンが2つ配位したリン酸二水素イオンの形態であってもよい。

[0013] オキソアニオンは、例えば、縮合が起こっていない単量体の形態で金属イオンに配位している。オキソアニオンが単量体である場合、プロトン伝導材料はプロトン濃度が高い状態で保持される。また、オキソアニオンが単量体である場合、プロトン伝導材料は水分に対する安定性にも優れる。

[0014] プロトン配位性分子は、プロトンを配位するための配位点を分子内に好ましくは2つ以上持った分子である。プロトン配位性分子として、イミダゾー

ル、トリアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズトリアゾール、及びこれらの誘導体が好ましい。これらのプロトン配位性分子は、プロトンの配位と放出とのバランスに優れた配位点を持つため、イオン伝導性において優れる。

[0015] ここで、誘導体とは、化学構造の一部を他の原子又は原子団で置き換えたものを意味する。誘導体の具体例として、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、ヒスタミン、ヒスチジン等が挙げられる。これらはイミダゾールの誘導体である。

[0016] また、プロトン配位性分子として、例えば、一般式 $R-NH_2$ で表される第一級アミン、一般式 $R^1(R^2)-NH$ で表される第二級アミン、一般式 $R^1(R^2)(R^3)-N$ で表される第三級アミンが挙げられる。ここで、 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、脂環式炭化水素基、及び複素環基のうちのいずれかである。

[0017] 第一級アミンとして、例えば、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン等の低級アルキルアミン、アニリン、トルイジン等の芳香族アミンが挙げられる。

第二級アミンとして、例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン等のジ低級アルキルアミン、 N -メチルアニリン、 N -メチルトルイジン等の芳香族二級アミン等が挙げられる。

[0018] 第三級アミンとして、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のトリ低級アルキルアミンが挙げられる。また、プロトン配位性分子として、例えば、エチレンジアミン、エチレンジアミンの N -低級アルキル誘導体等の炭素直鎖ジアミン等が挙げられる。 N -低級アルキル誘導体として、例えば、テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。

[0019] また、プロトン配位性分子として、例えば、ピロリジン、 N -低級アルキルピロリジン、ピペリジン、 N -低級アルキルピペリジン、モルホリン、 N -低級アルキルモルホリン等の飽和環状アミンが挙げられる。 N -低級アルキルピロリジンとして、例えば、 N -メチルピロリジン等が挙げられる。 N -低級アルキルピペリジンとして、例えば、 N -メチルピペリジン等が挙げ

られる。

- [0020] また、プロトン配位性分子として、例えば、ピペラジン、N-低級ジアルキルピペラジン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン等の飽和環状ジアミン等が挙げられる。N-低級ジアルキルピペラジンとして、例えば、N,N-ジメチルピペラジン等が挙げられる。1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンはトリエチレンジアミンとも呼ばれる。
- [0021] 金属イオンは特に限定されるものではない。金属イオンとして、高周期の遷移金属イオンや典型金属イオンが好ましい。金属イオンとして、特に、コバルトイオン、銅イオン、亜鉛イオン、及びガリウムイオンが好ましい。コバルトイオン、銅イオン、亜鉛イオン、及びガリウムイオンは、前記オキソアニオン及び／又はプロトン配位性分子との配位結合を形成しやすい。
- [0022] プロトン伝導材料において、金属イオン1モルに対して、オキソアニオンが1~4モル、プロトン配位性分子が1~3モルの配合比率であることが望ましい。この配合比率である場合、効率的に配位高分子を形成することができる。
- [0023] 金属イオン1モルに対して、オキソアニオン又はプロトン配位性分子の配合比率が1モルより少ないと、配位高分子を形成しないことがある。また、金属イオン1モルに対して、オキソアニオンを4モルより多く配合した場合、又は、プロトン配位性分子を3モルより多く配合した場合、プロトン伝導材料が固体状にならず、非常に高い吸湿性を示し、形状安定性が著しく低下してしまうことがある。
- [0024] プロトン伝導材料は、金属イオン、オキソアニオン、及びプロトン配位性分子に加えて、添加材料を含んでもよい。この添加材料として、例えば、オキソ酸、金属酸化物、有機ポリマー、及びアルカリ金属イオンから成る群から選ばれる1種以上が挙げられる。プロトン伝導材料がこれらの添加材料のいずれかを含む場合、プロトン伝導材料の高温における性能を損なうことなく、プロトン伝導材料の低温におけるイオン伝導率が一層高くなる。高温とは、例えば100℃以上である。低温とは、例えば100℃未満である

。

[0025] 添加材料の添加量は、金属イオン、オキソアニオン、及びプロトン配位性分子の合計質量を100質量部としたとき、1～20質量部の範囲が好ましい。

オキソ酸として、例えば、リン酸、硝酸、硫酸、及びそれらの類縁化合物等が挙げられる。金属イオン、オキソアニオン、及びプロトン配位性分子の合計質量を100質量部としたとき、オキソ酸の添加量は、2～150質量部の範囲が好ましい。オキソ酸の添加量が2質量部以上である場合、添加材料による上記の効果が一層顕著になる。オキソ酸の添加量が150質量部以下である場合、オキソ酸の酸性度により配位高分子が分解してしまうことを抑制できる。

[0026] 添加材料が金属酸化物又は有機ポリマーである場合、添加材料の添加量は、5～20質量部の範囲が好ましい。添加材料の添加量がこの範囲内である場合、プロトン伝導材料の高温における性能を損なうことなく、プロトン伝導材料の低温におけるイオン伝導率が一層高くなる。

[0027] 前記金属酸化物として、例えば、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 WO_3 、 MoO_3 、 ZrO_2 、及び V_2O_5 から成る群から選ばれる1種以上が挙げられる。これらの金属酸化物のいずれかを用いる場合、プロトン伝導材料の高温における性能を損なうことなく、プロトン伝導材料の低温におけるイオン伝導率が一層高くなる。

[0028] 金属酸化物の粒子径は、5～500nmの範囲が好ましい。金属酸化物の粒子径がこの範囲内である場合、プロトン伝導材料の高温における性能を損なうことなく、プロトン伝導材料の低温におけるイオン伝導率が一層高くなる。なお、粒子径とは、金属酸化物の粒子を電子顕微鏡（すなわちSEM）を用いて撮影し、得られた画像を画像解析する方法で得られる値である。

[0029] 前記有機ポリマーは、酸性官能基を有することが好ましい。酸性官能基を有する有機ポリマーを用いる場合、プロトン伝導材料の高温における性能を損なうことなく、プロトン伝導材料の低温におけるイオン伝導率が一層高くなる。酸性官能基として、例えば、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）、スルホ

ン酸基 ($-SO_3H$)、及びホスホン酸基 ($-PO_3H_2$) 等が挙げられる。有機ポリマーの pH は、4 以下の範囲が好ましい。pH が 4 以下である場合、プロトン伝導材料の高温における性能を損なうことなく、プロトン伝導材料の低温におけるイオン伝導率が一層高くなる。

[0030] 前記有機ポリマーとして、例えば、図 4 A に示すポリアクリル酸 (PAA)、図 4 B に示すポリビニルホスホン酸 (PVPA)、図 4 C に示すポリスチレンスルホン酸 (PSSA)、図 4 D に示すデオキシリボ核酸 (DNA) 等が挙げられる。

[0031] アルカリ金属イオンとして、例えば、Li、Na、K、Rb、及びCsから成る群から選ばれる 1 種以上の金属イオンが挙げられる。これらのアルカリ金属イオンを用いる場合、プロトン伝導材料のイオン伝導率が、低温、及び高温において一層高くなる。

[0032] 上記の添加剤を含む場合、プロトン伝導材料は、例えば、金属イオン、オキソアニオン、及びプロトン配位性分子を含む溶液に、さらに添加剤を加えることで得られる。

(1-3) 相対密度

本開示の燃料電池用電解質の相対密度は 75% 以上である。相対密度が 75% 以上であることにより、燃料電池用電解質のガスシール性が高い。相対密度は、80% 以上であることがより好ましく、90% 以上であることが特に好ましい。相対密度が 80% 以上である場合、燃料電池用電解質のガスシール性が一層高い。相対密度が 90% 以上である場合、燃料電池用電解質のガスシール性が特に高い。相対密度の測定方法は、後述する実施例に記載した方法である。

[0033] (1-4) 燃料電池用電解質の用途

燃料電池用電解質は、燃料電池の構成要素とすることができる。例えば、図 1 に示すように、燃料電池用電解質 1 の両側に、電極 3、5 を取りつけ、図 2 に示す燃料電池の単セル 7 を製造することができる。

[0034] 2. 燃料電池用電解質の製造方法

燃料電池用電解質の製造方法では、金属イオン、オキソアニオン、及びプロトン配位性分子を含む溶液と、多孔質部材とを接触させ、多孔質部材から溶液の溶媒を除去する。溶液に含まれていた金属イオン、オキソアニオン、及びプロトン配位性分子により、プロトン伝導材料が形成される。形成されたプロトン伝導材料は、多孔質部材に支持されている。プロトン伝導材料は、前記「(1-2) プロトン伝導材料」の項で述べた構成を有する。

[0035] 溶液の溶媒として、例えば、水、エタノール等が挙げられる。溶液を調製する方法として、例えば、金属イオン、オキソアニオン、及びプロトン配位性分子と、溶媒とを混合する方法が挙げられる。

[0036] 溶液と多孔質部材とを接触させる態様として、例えば、溶液を多孔質部材に滴下する態様、多孔質部材を溶液に浸漬する態様、溶液を多孔質部材に塗布する態様、溶液を多孔質部材に噴霧する態様等が挙げられる。

[0037] 多孔質部材から溶液の溶媒を除去する態様として、自然乾燥させる態様、加熱する態様、送風する態様、減圧する態様等が挙げられる。

燃料電池用電解質の製造方法の一例を図3に示す。まず、ZnO、リン酸、及びアゾールに水を加えて溶液を調製する。ZnOは金属イオン源である。調製された溶液中にはZnのイオンが存在する。リン酸はオキソアニオンに対応する。アゾールはプロトン配位性分子に対応する。

[0038] 次に、調製した溶液8を多孔質部材9に滴下する。次に、乾燥させることにより溶液8の溶媒を除去し、燃料電池用電解質1を完成する。燃料電池用電解質1において、プロトン伝導材料11が、多孔質部材9に支持されている。

[0039] 製造された燃料電池用電解質の相対密度は、75%以上であることが好ましい。この場合、製造された燃料電池用電解質のガスシール性が一層高くなる。

3. 実施例

(3-1) 実施例1

ZnO、1、2、4-トリアゾール、リン酸、及び水を、表1における「

実施例 1」の列に示す配合量で混合し、原料溶液 S 1 を作成した。

[0040] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例
原料成分	ZnO(g)	0.81	1.50	1.50	1.50
	1,2,4-トリアゾール(g)	1.79	2.55	2.55	2.55
	リン酸(85%)(mL)	2.80	2.52	3.27	3.27
	水(mL)	122.2	5.0	5.0	5.0
相対密度(%)		95	92	95	70
開回路電圧(V)		0.95	0.91	0.94	0.71
水素濃度(ppm)		0.2	10	5	1000
導電率(mS/cm)		15	0.1	6.0	4.0

図 5 に示すように、メンブレンフィルター 1 3 を 1 5 mm 角に切り、図示しないテフロン板上に載せて、四方の角をテープ 1 5 で固定した。このメンブレンフィルター 1 3 は、メルクミリポア製の親水化テフロンメンブレンフィルターである。メンブレンフィルター 1 3 は、樹脂から成る多孔質部材に対応する。

[0041] 次に、メンブレンフィルター 1 3 に、原料溶液 S 1 を 1 1 3 μ L 滴下し、8 0 °C で 3 時間乾燥させた。上記の滴下と乾燥とを 3 回繰り返して燃料電池用電解質を作製した。この燃料電池用電解質では、メンブレンフィルター 1 3 にプロトン伝導材料が支持されている。燃料電池用電解質の相対密度 d (%) を、以下の式 (1) を用いて算出した。

[0042]

[数1]

式(1)

$$d = \frac{W_m - W_n}{V_{cp} \cdot d_{mat}} \times 100$$

式(2)

$$V_{cp} = V_m - V_n$$

式(3)

$$V_m = L \times A_m$$

式(4)

$$V_n = A \times L_n \times \frac{100 - P}{100}$$

式(1)における W_m は燃料電池用電解質の質量である。 W_n は未処理のメンブレンフィルター13の質量である。 W_m 、 W_n の単位はgである。式(1)における V_{cp} は、未処理のメンブレンフィルター13における気孔の体積と、プロトン伝導材料の体積との和である。 V_{cp} の単位はmLである。 V_{cp} は、式(2)により算出される。式(2)において V_m は、燃料電池用電解質の体積である。 V_m の単位はmLである。 V_m は、式(3)により算出される。式(3)における L は、燃料電池用電解質の厚さである。 L の単位はcmである。式(3)における A_m は、燃料電池用電解質の面積である。 A_m の単

位は cm^2 である。

[0043] 式 (2) における V_n は、未処理のメンブレンフィルター 13 における、樹脂の体積である。 V_n の単位は mL である。 V_n は、式 (4) により算出される。式 (4) における A は、未処理のメンブレンフィルター 13 の面積である。 A の単位は cm^2 である。式 (4) における L_n は、未処理のメンブレンフィルター 13 の厚さである。 L_n の単位は cm である。式 (4) における P は、未処理のメンブレンフィルター 13 における気孔率 (%) である。式 (1) における d_{mat} は、結晶構造から求めたプロトン伝導材料の材料密度である。 d_{mat} の単位は g/mL である。

[0044] 図 6 に示すように、上で作成した燃料電池用電解質 17 の両面に電極 19 を貼り付け、膜電極接合体 21 を作製した。電極 19 は、市販の燃料電池用白金担持カーボン電極であって、7 mm 径に打ち抜かれたものである。また、集電体 23 及びガスケット 25 を膜電極接合体 21 に取り付けた。

[0045] 膜電極接合体 21 における片側の電極 19 に 3.8% 水素を 60 mL 毎分の流量で供給するとともに、反対側の電極 19 に乾燥空気を 60 mL 毎分の流量で供給しながら、膜電極接合体 21 を 120°C に加熱した。この状態で、両方の電極 19 間の電圧を測定した。この電圧は開回路電圧である。開回路電圧の測定結果を上記表 1 に示す。

[0046] また、空気を供給している電極 19 側の排ガスをガスクロマトグラフィーで分析し、水素濃度を測定した。水素濃度が高いほど、燃料電池用電解質 17 を介してリークした水素ガスが多い。水素濃度の測定結果を上記表 1 に示す。

[0047] また、両方の電極 19 を用いて、燃料電池用電解質 17 の導電率を測定した。導電率の測定結果を上記表 1 に示す。

(3-2) 実施例 2

ZnO 、1、2、4-トリアゾール、リン酸、及び水を、表 1 における「実施例 2」の列に示す配合量で混合し、混合物を 80°C で乾燥させることでプロトン伝導材料の粉を得た。得られたプロトン伝導材料の粉 0.1 g を 1

00 ml の水に溶かし、原料溶液 S 2 を作成した。

[0048] 図 5 に示すように、メンブレンフィルター 13 を 15 mm 角に切り、図示しないテフロン板上に載せて四方の角をテープ 15 で固定した。このメンブレンフィルター 13 は、実施例 1 と同様のものである。

[0049] 次に、メンブレンフィルター 13 に、原料溶液 S 2 を 600 μ L 滴下し、80°C で 3 時間乾燥させた。上記の滴下と乾燥とを 3 回繰り返して燃料電池用電解質を作製した。この燃料電池用電解質では、メンブレンフィルター 13 にプロトン伝導材料が支持されている。

[0050] 得られた燃料電池用電解質を用いて、実施例 1 と同様に、相対密度 d、開回路電圧、水素濃度、及び導電率を測定した。測定結果を上記表 1 に示す。

(3-3) 実施例 3

ZnO、1、2、4-トリアゾール、リン酸、及び水を、表 1 における「実施例 3」の列に示す配合量で混合し、混合物を 80°C で乾燥させることでプロトン伝導材料の粉を得た。得られたプロトン伝導材料の粉 0.1 g を 100 ml の水に溶かし、原料溶液 S 3 を作成した。

[0051] 図 5 に示すように、メンブレンフィルター 13 を 15 mm 角に切り、図示しないテフロン板上に載せて四方の角をテープ 15 で固定した。このメンブレンフィルター 13 は、実施例 1 と同様のものである。

[0052] 次に、メンブレンフィルター 13 に、原料溶液 S 3 を 600 μ L 滴下し、80°C で 3 時間乾燥させた。上記の滴下と乾燥とを 3 回繰り返して燃料電池用電解質を作製した。この燃料電池用電解質では、メンブレンフィルター 13 にプロトン伝導材料が支持されている。

[0053] 得られた燃料電池用電解質を用いて、実施例 1 と同様に、相対密度 d、開回路電圧、水素濃度、及び導電率を測定した。測定結果を上記表 1 に示す。

(3-4) 比較例

ZnO、1、2、4-トリアゾール、リン酸、及び水を、表 1 における「比較例」の列に示す配合量で混合し、混合物を 80°C で乾燥させることでプロトン伝導材料の粉を得た。

[0054] 得られたプロトン伝導材料の粉 1 g を 20 mL のエタノールに懸濁させた。この懸濁液を 50 mL のポリエチレンポットに入れた。ポリエチレンポットに、5 mm 径のジルコニアボールを 10 g 加え、100 rpm の速度でボールミルを行った。ジルコニアボールを液から取り出し、原料溶液 R を得た。

[0055] 図 5 に示すように、メンブレンフィルター 13 を 15 mm 角に切り、図示しないテフロン板上に載せて四方の角をテープ 15 で固定した。このメンブレンフィルター 13 は、実施例 1 と同様のものである。

[0056] 次に、メンブレンフィルター 13 に、原料溶液 R を 120 μ L 滴下し、80 $^{\circ}$ C で 3 時間乾燥させた。上記の滴下と乾燥とを 3 回繰り返して燃料電池用電解質を作製した。

得られた燃料電池用電解質を用いて、実施例 1 と同様に、相対密度 d、開回路電圧、水素濃度、及び導電率を測定した。測定結果を上記表 1 に示す。

[0057] 4. 他の実施形態

以上、本開示の実施形態について説明したが、本開示は上述の実施形態に限定されることなく、種々変形して実施することができる。

[0058] (1) 上記実施形態における 1 つの構成要素が有する複数の機能を、複数の構成要素によって実現したり、1 つの構成要素が有する 1 つの機能を、複数の構成要素によって実現したりしてもよい。また、複数の構成要素が有する複数の機能を、1 つの構成要素によって実現したり、複数の構成要素によって実現される 1 つの機能を、1 つの構成要素によって実現したりしてもよい。また、上記実施形態の構成の一部を省略してもよい。また、上記実施形態の構成の少なくとも一部を、他の上記実施形態の構成に対して付加又は置換してもよい。なお、特許請求の範囲に記載した文言から特定される技術思想に含まれるあらゆる態様が本開示の実施形態である。

[0059] (2) 上述した燃料電池用電解質の他、当該燃料電池用電解質を構成要素とする燃料電池、燃料電池の製造方法等、種々の形態で本開示を実現することもできる。

請求の範囲

- [請求項1] 燃料電池用電解質（1）であって、
多孔質部材（9）と、
前記多孔質部材に支持されたプロトン伝導材料（11）と、
を含み、
前記プロトン伝導材料は、金属イオン、オキソアニオン、及びプロトン配位性分子を含み、前記オキソアニオン及び／又は前記プロトン配位性分子が、前記金属イオンに配位して配位高分子を形成しており、
、
相対密度が75%以上である燃料電池用電解質。
- [請求項2] 請求項1に記載の燃料電池用電解質であって、
前記多孔質部材は樹脂又は無機物を含む燃料電池用電解質。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の燃料電池用電解質であって、
前記多孔質部材は、テフロン、ポリイミド、アクリル、及びセルロースのうちのいずれかを含む燃料電池用電解質。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項に記載の燃料電池用電解質であって、
前記オキソアニオンが単量体である燃料電池用電解質。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の燃料電池用電解質であって、
前記オキソアニオンが、リン酸イオン、リン酸水素イオン、及びリン酸二水素イオンから成る群から選ばれる1種以上である燃料電池用電解質。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の燃料電池用電解質であって、
前記プロトン配位性分子が、イミダゾール、トリアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズトリアゾール、及びこれらの誘導体から成る群から選ばれる1種以上である燃料電池用電解質。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の燃料電池用電解質であって、
前記プロトン配位性分子が、一般式 $R-NH_2$ で表される第一級アミン、一般式 $R^1(R^2)-NH$ で表される第二級アミン、一般式 $R^1(R^2)(R^3)-N$ で表

される第三級アミン、炭素直鎖ジアミン、飽和環状アミン、及び飽和環状ジアミンから成る群から選ばれる1種以上である燃料電池用電解質。

(R、R¹、R²、R³は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、脂環式炭化水素基、及び複素環基のうちのいずれかを示す。)

[請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載の燃料電池用電解質であって、前記金属イオンが、コバルトイオン、銅イオン、亜鉛イオン、及びガリウムイオンから成る群から選ばれる1種以上である燃料電池用電解質。

[請求項9] 燃料電池用電解質(1)の製造方法であって、金属イオン、オキソアニオン、及びプロトン配位性分子を含む溶液と、多孔質部材(9)とを接触させ、前記多孔質部材から前記溶液の溶媒を除去し、前記多孔質部材に支持されたプロトン伝導材料(11)を形成し、前記プロトン伝導材料は、前記金属イオン、前記オキソアニオン、及び前記プロトン配位性分子を含み、前記オキソアニオン及び／又は前記プロトン配位性分子が、前記金属イオンに配位して配位高分子を形成している燃料電池用電解質の製造方法。

[請求項10] 請求項9に記載の燃料電池用電解質の製造方法であって、前記多孔質部材は樹脂を含む燃料電池用電解質の製造方法。

[請求項11] 請求項9又は10に記載の燃料電池用電解質の製造方法であって、前記多孔質部材は、テフロン、ポリイミド、アクリル、及びセルロースのうちのいずれかを含む燃料電池用電解質の製造方法。

[請求項12] 請求項9～11のいずれか1項に記載の燃料電池用電解質の製造方法であって、

前記オキソアニオンが単量体である燃料電池用電解質の製造方法。

[請求項13] 請求項9～12のいずれか1項に記載の燃料電池用電解質の製造方法であって、

前記オキソアニオンが、リン酸イオン、リン酸水素イオン、及びリン酸二水素イオンから成る群から選ばれる1種以上である燃料電池用電解質の製造方法。

[請求項14] 請求項9～13のいずれか1項に記載の燃料電池用電解質の製造方法であって、

前記プロトン配位性分子が、イミダゾール、トリアゾール、ベンズイミダゾール、ベンズトリアゾール、及びこれらの誘導体から成る群から選ばれる1種以上である燃料電池用電解質の製造方法。

[請求項15] 請求項9～14のいずれか1項に記載の燃料電池用電解質の製造方法であって、

前記プロトン配位性分子が、一般式 $R-NH_2$ で表される第一級アミン、一般式 $R^1(R^2)-NH$ で表される第二級アミン、一般式 $R^1(R^2)(R^3)-N$ で表される第三級アミン、炭素直鎖ジアミン、飽和環状アミン、及び飽和環状ジアミンから成る群から選ばれる1種以上である燃料電池用電解質の製造方法。

(R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、脂環式炭化水素基、及び複素環基のうちのいずれかを示す。)

[請求項16] 請求項9～15のいずれか1項に記載の燃料電池用電解質の製造方法であって、

前記金属イオンが、コバルトイオン、銅イオン、亜鉛イオン、及びガリウムイオンから成る群から選ばれる1種以上である燃料電池用電解質の製造方法。

[図1]

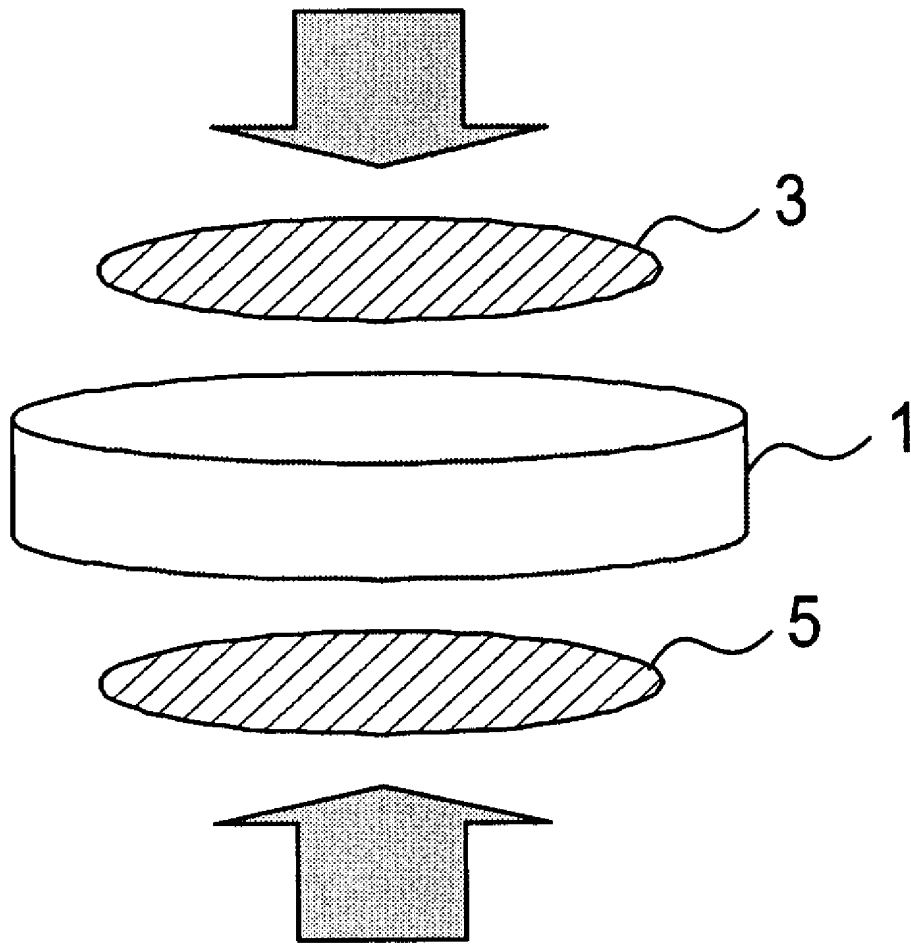


FIG. 1

[図2]

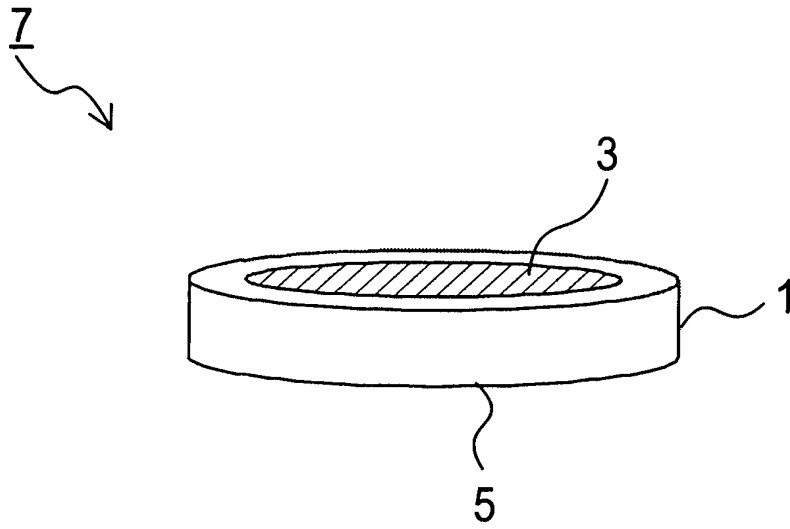


FIG. 2

[図3]

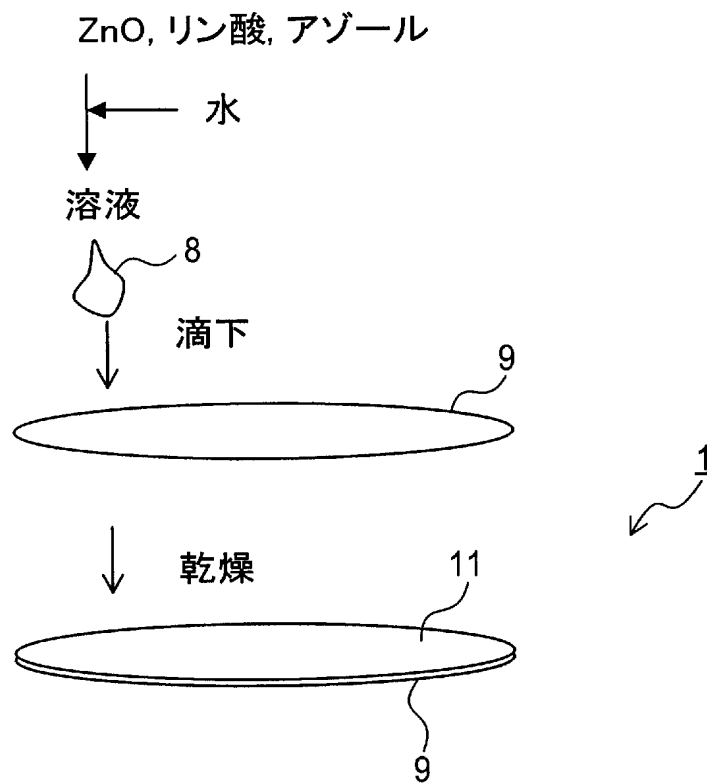


FIG. 3

[図4]

FIG. 4A

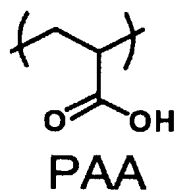


FIG. 4B

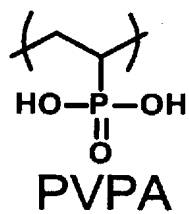


FIG. 4C

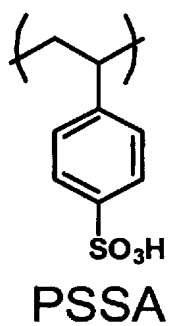
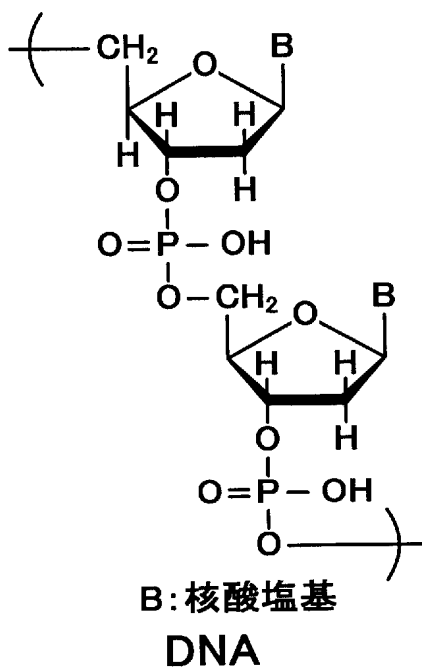


FIG. 4D



[図5]

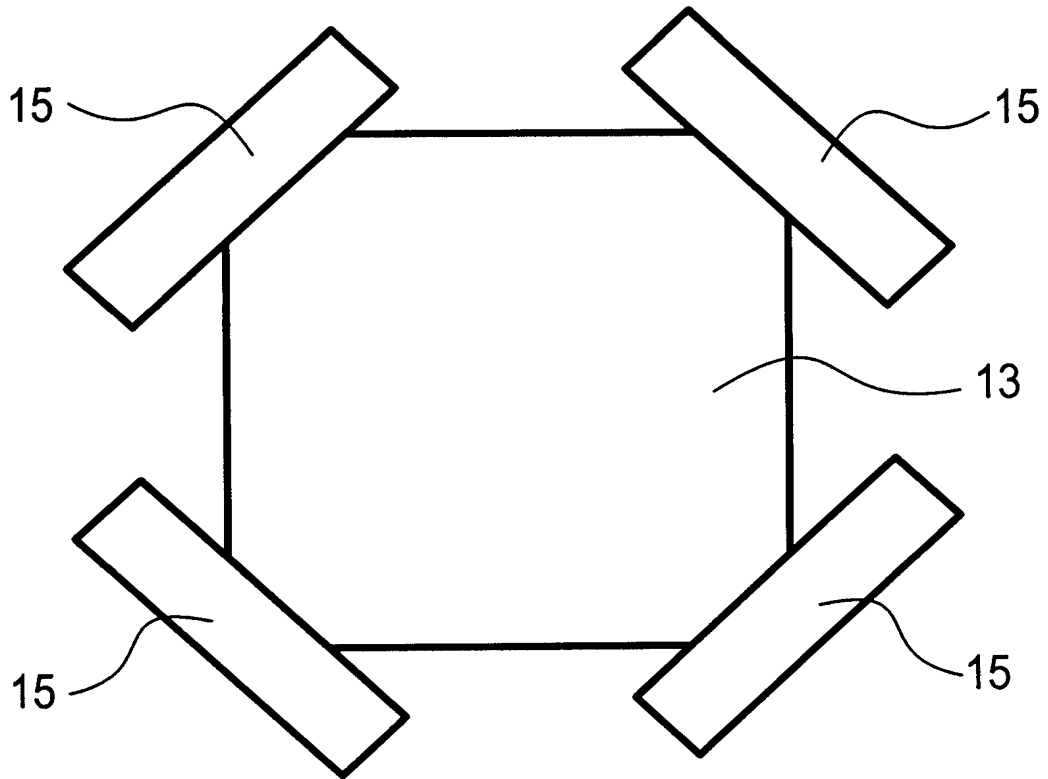


FIG. 5

[図6]

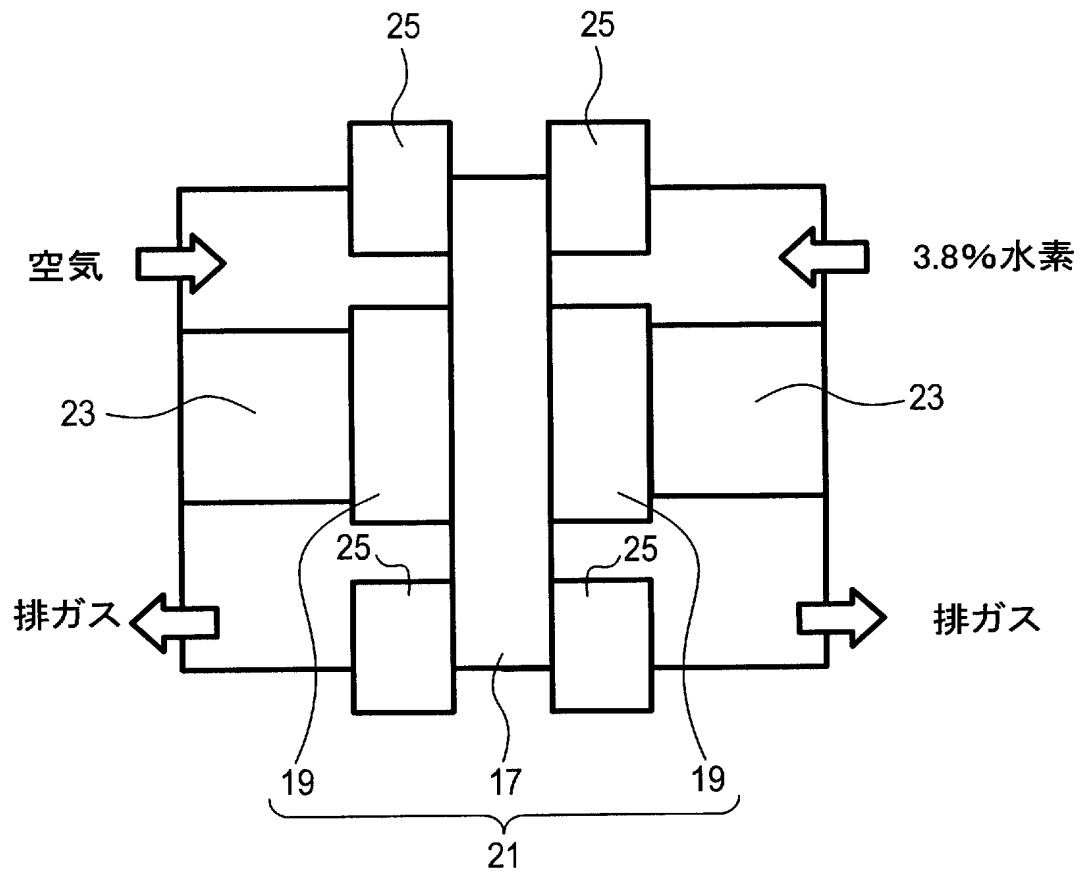


FIG. 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/020963

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. H01M8/1048 (2016.01) i, H01B1/06 (2006.01) i, H01M8/10 (2016.01) i,
 H01M8/103 (2016.01) i, H01M8/1051 (2016.01) i, H01M8/1058 (2016.01) 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)
 Int.Cl. H01M8/1048, H01B1/06, H01M8/10, H01M8/103, H01M8/1051, H01M8/1058

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
Y	JP 2014-116276 A (DENSO CORP.) 26 June 2014, claims 1-6, paragraphs [0013], [0014], [0022], [0031], [0032] & US 2014/0011103 A, claims 1-6, paragraphs [0029], [0030], [0039], [0049], [0050]	1-16
Y	JP 2016-519397 A (LG CHEM, LTD.) 30 June 2016, claims 1-3, paragraphs [0018], [0169]-[0173], [0179] & US 2016/0064764 A1, claims 1-3, paragraphs [0020], [0175]-[0179], [0185]	1-16
Y	JP 2005-68396 A (TOYOBO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 17 March 2005, claim 1, paragraph [0024], table 1 (Family: none)	1-16
Y	JP 2011-113671 A (TOKYO METROPOLITAN UNIV.) 09 June 2011, claim 1, paragraph [0013], table 1 (Family: none)	1-16
A	WO 2006/028190 A1 (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 16 March 2006, claims 1, 9, paragraphs [0013], [0014], [0173]-[0184] & US 2006/0199062 A1, claims 1, 9, paragraphs [0013], [0014], [0193]-[0204]	1-16

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 August 2018 (07.08.2018)	Date of mailing of the international search report 21 August 2018 (21.08.2018)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M8/1048(2016.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i, H01M8/103(2016.01)i, H01M8/1051(2016.01)i, H01M8/1058(2016.01)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. H01M8/1048, H01B1/06, H01M8/10, H01M8/103, H01M8/1051, H01M8/1058

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 1971-2018年
 日本国実用新案登録公報 1996-2018年
 日本国登録実用新案公報 1994-2018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
Y	JP 2014-116276 A (株式会社デンソー) 2014.06.26, 請求項 1~6, [0013], [0014], [0022], [0031], [0032] & US 2014/0011103 A1, Claims 1 to 6, [0029], [0030], [0039], [0049], [0050]	1-16
Y	JP 2016-519397 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2016.06.30, 請求項 1~3, [0018], [0169]~[0173], [0179] & US 2016/0064764 A1, Claims 1 to 3, [0020], [0175] to [0179], [0185]	1-16

☞ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☜ 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 07.08.2018 国際調査報告の発送日 21.08.2018

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) 守安 太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X	9347
---	--	-----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
Y	JP 2005-68396 A (東洋紡績株式会社) 2005.03.17, 請求項 1, [0024], 表 1 (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2011-113671 A (公立大学法人首都大学東京) 2011.06.09, 請求項 1, [0013], 表 1 (ファミリーなし)	1-16
A	WO 2006/028190 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2006.03.16, 請求項 1, 9, [0013], [0014], [0173]~[0184] & US 2006/0199062 A1, Claims 1, 9, [0013], [0014], [0193] to [0204]	1-16