

(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9月7日(07.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/159324 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 8/1041* (2016.01) *H01B 1/08* (2006.01)  
*H01B 1/06* (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/005443
- (22) 国際出願日: 2018年2月16日(16.02.2018)
- (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 2017-039623 2017年3月2日(02.03.2017) 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)

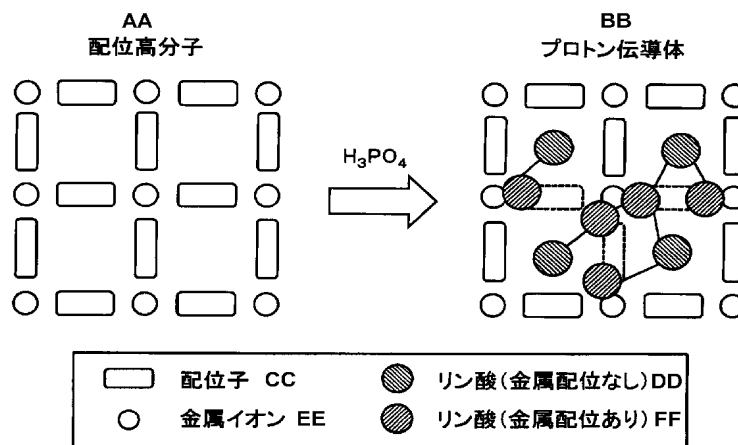
[JP/JP]; 〒6068501 京都府京都市左京区吉田本町36番地1 Kyoto (JP).

- (72) 発明者: 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), 平松 秀彦 (HIRAMATSU Hidehiko); 〒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: PROTON CONDUCTOR AND FUEL BATTERY

(54) 発明の名称: プロトン伝導体および燃料電池

[図2]



AA... COORDINATION POLYMER  
 BB... PROTON CONDUCTOR  
 CC... LIGAND  
 DD... PHOSPHORIC ACID (WITHOUT METAL COORDINATION)  
 EE... METAL ION  
 FF... PHOSPHORIC ACID (WITH METAL COORDINATION)

(57) Abstract: This proton conductor comprises a complex between phosphoric acid molecules and a coordination polymer wherein metal ions and ligands are linked successively by coordinate bonds. The phosphoric acid molecules include phosphoric acid molecules that are coordinate bonded to a metal ion, and phosphoric acid molecules that are not coordinate bonded to a metal ion. This allows, in the proton conductor comprising the structure containing the phosphoric acid molecules, the ion conductivity to be increased, and further, the stability of the structure to be improved.



WO 2018/159324 A1

(74) 代理人: 金 順 姫 (JIN Shunji); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦 2 丁目 1 3 番 1 9 号 瀧定ビル 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, 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: プロトン伝導体は、金属イオンと配位子が配位結合で連続的につながった配位高分子と、リン酸との複合体を備える。リン酸は、金属イオンと配位結合しているリン酸と、金属イオンと配位結合していないリン酸とを含んでいる。これにより、リン酸を含む構造体からなるプロトン伝導体において、イオン伝導性を向上させ、さらに構造の安定性を向上させることができる。

## 明 細 書

発明の名称：プロトン伝導体および燃料電池

### 関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2017年3月2日に出願された日本出願番号2017-39623号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

### 技術分野

[0002] 本開示は、プロトン伝導体およびこれを用いた燃料電池に関する。

### 背景技術

[0003] 現在、固体高分子型燃料電池システムの低コスト化、システムの簡素化の観点で、100℃以上の作動温度でかつ無加湿という条件で作動する燃料電池が望まれている。無加湿で燃料電池を作動させるためには、プロトン伝導体が重要な役割を果たす。リン酸は有望なプロトンキャリアであることから、リン酸を含むリン酸含有構造体がプロトン伝導体として好適であると考えられる。

[0004] リン酸含有構造体としては、リン酸と他の構成要素との化学結合で構造体を形成するもの（例えば、ホスホシリケートガラス、リン酸ガラス、金属リン酸塩）があるが、耐水性に課題があり、さらにイオン伝導性が低い。また、化学的に安定なマトリックス材にリン酸を導入することで、リン酸含有構造体を生成することが提案されている（例えば、非特許文献1、2）。このようなマトリックス材は、毛細管現象を利用できる細孔を有しており、プロトン伝導体の材料として有望である。

### 先行技術文献

#### 非特許文献

[0005] 非特許文献1：J. Am. Chem. Soc. , 2012, 134 (38) ,  
pp 15640-15643  
非特許文献2：J. Am. Chem. Soc. , 2014, 136 (18) ,  
pp 6570-6573

## 発明の概要

- [0006] しかしながら、マトリックス材にリン酸をドーピングして生成したリン酸含有構造体は、細孔とリン酸との相互作用が小さく、リン酸が溶出する可能性がある。また、有効なプロトン伝導パスが形成されておらず、プロトン伝導性が低い。
- [0007] 本開示は、イオン電導性、さらに構造の安定性を向上させた、リン酸を含む構造体からなるプロトン伝導体、およびこれを用いた燃料電池を提供することを目的とする。
- [0008] 本開示の第一の態様によれば、プロトン伝導体は、金属イオンと配位子が配位結合で連続的につながった配位高分子と、リン酸との複合体を備える。リン酸は、金属イオンと配位結合しているリン酸と、金属イオンと配位結合していないリン酸とを含んでいる。
- [0009] 本開示の第一の態様によれば、部分的に金属イオンと配位結合している配位子を外して金属イオンに配位サイトを設け、部分的に金属イオンに配位したリン酸を導入している。これにより、金属イオンと配位結合しているリン酸と、金属イオンと配位結合していないリン酸との間の水素結合ネットワークが増大することから、プロトン伝導体のプロトン伝導率を向上させることができる。
- [0010] また、配位高分子に導入されたリン酸の間で水素結合の数が増えるので、リン酸間の相互作用を増大させることができる。この結果、配位高分子からリン酸が溶出することを抑制でき、プロトン伝導体の構造を安定化させることができる。
- [0011] 本開示の第二の態様によれば、燃料電池は、本開示の第一の態様によるプロトン伝導体を電解質膜として備える。

## 図面の簡単な説明

- [0012] 本開示についての上記目的およびその他の目的、特徴や利点は、添付の図面を参照しながら下記の詳細な記述により、より明確になる。
- [0013] [図1]本開示の実施形態に係る燃料電池の概念図である。

[図2]プロトン伝導体の基本的構成を示す図である。

[図3]第1実施例のプロトン伝導体を赤外吸収分光法（IR）で分析した結果を示す図である。

[図4]第1実施例のプロトン伝導体をX線吸収微細構造解析（XAFS）で分析した結果を示す図である。

[図5]第1実施例のプロトン伝導体をX線散乱で分析した結果を示す図である。

[図6]第1実施例のプロトン伝導体をラマン分光法で分析した結果を示す図である。

[図7]各実施例および各比較例で生成したプロトン伝導体のイオン伝導率を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0014] 以下、本開示の実施形態について図面を用いて説明する。

[0015] 燃料電池セル100は、燃料ガス（水素）と酸化剤ガス（空気中の酸素）との電気化学反応を利用して電気エネルギーを出力する。燃料電池セル100を基本単位とし、複数枚積層したスタック構造として使用することができる。

[0016] 図1に示すように、燃料電池セル100は、カソード極110、アノード極120、電解質膜130を備えている。なお、カソード極110は空気極ともいい、アノード極120は水素極ともいう。

[0017] 燃料電池セル100に水素および空気といった反応ガスが供給されると、以下に示すように、水素と酸素とが電気化学反応して、電気エネルギーを出力する。

[0018] （アノード極側）  $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$

（カソード極側）  $2 H^+ + 1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow H_2O$

この際、アノード極120では、水素が触媒反応によって、電子（ $e^-$ ）とプロトン（ $H^+$ ）に電離され、プロトン（ $H^+$ ）は電解質膜130を移動する。一方、カソード極110では、アノード極120側から移動してきたプロト

ン (H<sup>+</sup>)、外部から流通してきた電子、および空気中の酸素 (O<sub>2</sub>) が反応して、水が生成される。

- [0019] カソード極 110 は、電解質膜 130 の空気極側の面に密着して配置されたカソード側触媒層 111 と、カソード側触媒層 111 の外側に配置されたカソード側拡散層 112 によって構成されている。
- [0020] アノード極 120 は、電解質膜 130 の水素極側の面に密着して配置されたアノード側触媒層 121 と、アノード側触媒層 121 の外側に配置されたアノード側拡散層 122 によって構成されている。
- [0021] 各触媒層 111、121 は、カーボン担体に電気化学反応を促進する触媒 (白金等) を担持させたカーボン担持白金触媒等で形成され、各拡散層 112、122 は、カーボクロス等で形成されている。
- [0022] 電解質膜 130 は、金属イオン、配位子及びリン酸を含んだプロトン伝導体で構成されている。プロトン伝導体は、金属イオンと配位子が配位結合で連続的につながった配位高分子とリン酸の複合体である。
- [0023] プロトン伝導体に含まれる金属イオンは特に限定されるものではないが、配位高分子にリン酸を導入した際の構造安定性の観点から、3 価の遷移金属 (例えば V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni) の金属イオンが好ましい。つまり、金属イオンを構成する金属は、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。
- [0024] 配位子は、金属イオンと配位結合する部分としてカルボシル基 (-COOH) あるいはホスホン酸基 (-PO(OH)<sub>2</sub>) を 2 以上有している有機化合物である。具体的には、配位子の基本骨格として、例えばシュウ酸、アセチレンジカルボン酸、フマル酸、テレフタル酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、1,4-ジカルボキシナフタレン、2,6-ジカルボキシナフタレンを好適に用いることができる。また、配位子の基本骨格は、配位結合に関与しないアミノ基、カルボキシル基、ホスホン基、スルホン基などの官能基を有していてもよい。
- [0025] つまり、配位子は、シュウ酸、アセチレンジカルボン酸、フマル酸、テレ

フタル酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、1,4-ジカルボキシナフタレン、2,6-ジカルボキシナフタレンからなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

[0026] Crとテレフタル酸が配位結合した配位高分子としては、Cr-MIL-101（組成式： $\text{Cr}_3\text{O}(\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_3)$ ）やCr-MIL-53（組成式： $\text{Cr}(\text{OH})(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ ）を例示することができる。また、Feとトリメシン酸が配位結合した配位高分子としては、Fe-MIL-100（組成式： $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_9\text{H}_3\text{O}_6)_2$ ）を例示することができる。

[0027] 図2は、本実施形態のプロトン伝導体の基本的な構成を示している。本実施形態では、金属イオンと配位子が配位結合で連続的につながった配位高分子を生成し、この配位高分子にリン酸を導入することでプロトン伝導体を生成する。

[0028] 金属イオンと配位子が配位結合で連続的につながった配位高分子は、例えば水熱合成によって得ることができる。配位高分子は多孔体であり、内部に多数の細孔を有する金属有機複合体（MOF）として構成されている。この配位高分子にリン酸を導入することで本実施形態のプロトン伝導体を得ることができる。例えば大気圧中で配位高分子とリン酸を混合することで、配位高分子にリン酸を導入することができる。

[0029] 本実施形態では、配位高分子に導入するリン酸を高濃度かつ配位高分子に含まれる金属元素（例えば、CrやFe）に対して過剰にしている。例えば、濃度85%程度のリン酸を配位高分子に含まれる金属元素に対して4～5等量だけ配位高分子に導入することが望ましい。

[0030] このように、配位高分子に対して高濃度かつ過剰にリン酸を導入することで、生成するプロトン伝導体は配位高分子を構成する配位子と金属イオンの配位結合が一部外れた状態となる。図2右側に示すプロトン伝導体では、破線部分が配位子と金属イオンとの配位結合が外れた部分を示している。

[0031] 配位子と金属イオンの配位結合が外れた部分では、リン酸の一部が金属イ

オンと配位結合している。つまり、プロトン伝導体を構成するリン酸には、金属イオンと配位結合しているリン酸と、金属イオンと配位結合していないリン酸が含まれることとなる。金属イオンと配位結合しているリン酸と、金属イオンと配位結合していないリン酸は、水素結合している。

[0032] なお、本開示において単に「リン酸」と記載する場合、プロトン伝導体を構成するリン酸全体を示し、金属イオンと配位結合しているリン酸と、金属イオンと配位結合していないリン酸を含むことを意図する。

[0033] 以上説明した本実施形態のプロトン伝導体によれば、部分的に金属イオンと配位結合している配位子を外して金属イオンに配位サイトを設け、部分的に金属イオンに配位したリン酸を導入している。これにより、金属イオンと配位結合しているリン酸と、金属イオンと配位結合していないリン酸との間の水素結合ネットワークが増大することから、プロトン伝導体のプロトン伝導率を向上させることができる。

[0034] また、配位高分子に導入されたリン酸の間で水素結合の数が増えるので、リン酸間の相互作用を増大させることができる。この結果、配位高分子からリン酸が溶出することを抑制でき、プロトン伝導体の構造を安定化させることができる。

## 実施例

[0035] (第1実施例)

次に、本開示の第1実施例について説明する。本第1実施例のイオン伝導体は、金属イオンとしてCrイオンを用い、配位子としてテレフタル酸を用いている。

[0036] まず、オートクレーブに硝酸クロム九水和物、テレフタル酸、フッ酸を入れ、水を溶媒として用い、水熱合成を行った。水熱合成は、220℃で6時間行った。

[0037] 次に、水熱合成で得られた生成物を濾過して固形物を回収してエタノールで洗浄し、80℃で乾燥させた。これにより、粉末状態の配位高分子Cr-MIL-101を得ることができた。



- [0038] 次に、乳鉢にCr-MIL-101と85%リン酸を加え、大気中で10分間混合した。リン酸の量は、Cr-MIL-101に含まれるCrに対して5等量とした。混合後、150℃で3時間真空乾燥を行った。これにより、プロトン伝導体の固形物を得ることができた。
- [0039] 次に、第1実施例で生成したプロトン伝導体の分子構造を赤外吸収分光法（IR）によって分析した結果を図3を用いて説明する。図3では、第1実施例のプロトン伝導体、Cr-MIL-101、リン酸、テレフタル酸のスペクトルを示している。
- [0040] 図3の実線の丸で囲んだ部分に示すように、第1実施例のプロトン伝導体のスペクトルは、テレフタル酸に含まれた配位結合していないカルボシル基を示すピークと近似したピークを有している。このため、第1実施例のプロトン伝導体は配位結合していないカルボキシル基を有している。また、図3の破線の丸で囲んだ部分に示すように、第1実施例のプロトン伝導体のIRスペクトルは、Cr-MIL-101に含まれた配位結合しているカルボシル基を示すピークと近似したピークを有している。このため、第1実施例のプロトン伝導体は配位結合しているカルボキシル基を有している。
- [0041] 以上のことから、第1実施例のプロトン伝導体は、配位結合しているカルボシル基と配位結合していないカルボシル基を有していることが確認できた。つまり、第1実施例のプロトン伝導体は、カルボシル基とCrの配位結合の一部が外れている。
- [0042] 次に、第1実施例で生成したプロトン伝導体の分子構造をX線吸収微細構造解析（XAFS）によって分析した結果を図4を用いて説明する。図4では、第1実施例のプロトン伝導体、Cr-MIL-101、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ のスペクトルを示している。図4に示すスペクトルは、Crと他の元素との配位結合を示している。
- [0043] 図4の表におけるCN(1st)は、Crに配位しているO元素の数を示している。図4に示すように、Cr-MIL-101ではCrに配位しているO元素が5.59個であるのに対し、第1実施例のプロトン伝導体ではC

rに配位しているO元素が5.81個である。

[0044] 上述したように、第1実施例のプロトン伝導体は、テレフタル酸のカルボキシル基とCrの配位結合が一部外れている。図4に示すように、第1実施例のプロトン伝導体は、テレフタル酸のO元素とCrの配位結合が外れていないCr-MIL-101と、Crに配位しているO元素の数が同程度となっている。

[0045] このため、第1実施例のプロトン伝導体では、Crがテレフタル酸のO元素以外のO元素と配位結合していると考えられる。具体的には、第1実施例のプロトン伝導体では、テレフタル酸と配位結合が外れたCrがリン酸のO元素とも配位結合していると考えられる。

[0046] 次に、本第1実施例で生成したプロトン伝導体の分子構造をX線散乱によって分析した結果を図5を用いて説明する。図5では、第1実施例のプロトン伝導体と、Cr-MIL-101のスペクトルを示している。図5の縦軸はX線散乱をフーリエ変換して得られた還元二体分布関数であり、距離rの位置に原子が存在する確率を示している。

[0047] Cr-MIL-101において、Crを中心とする構造単位CBU (Cluster Building Unit) の大きさは6~7 Å (0.6~0.7 nm) 程度である。第1実施例のプロトン伝導体は、Cr-MIL-101と比較してピークが小さくなっているものの、CBU内の相関が残っている。

[0048] また、第1実施例のプロトン伝導体は、Cr-MIL-101と比較してピークが小さくなっているものの、配位子であるテレフタル酸の大きさに相当する周期的な相関も残っている。

[0049] 以上のことから、第1実施例のプロトン伝導体には、配位高分子 (Cr-MIL-101) の骨格が部分的に残存していることが確認できた。

[0050] 次に、第1実施例で生成したプロトン伝導体の分子構造をラマン分光法によって分析した結果を図6を用いて説明する。図6では、第1実施例のプロトン伝導体、Cr-MIL-101、テレフタル酸、リン酸のスペクトルを

示している。

[0051] 図6において実線の丸で示すように、第1実施例のプロトン伝導体には、配位結合していないリン酸を示すピークが現れている。また、図6において破線の丸で示すように、第1実施例のプロトン伝導体には、配位結合しているリン酸を示すピークが出現している。つまり、第1実施例のプロトン伝導体には、Crに配位結合していないリン酸と、Crに配位結合しているリン酸が含まれていることが確認できた。

[0052] 以上の図3～図6の分析結果により、第1実施例で生成したプロトン伝導体は、配位高分子の基本構造を有し、Crに配位結合したリン酸と、Crに配位結合していないリン酸が含まれていることが確認できた。

[0053] (第2、第3実施例)

次に、本開示の第2、第3実施例について説明する。本第2、第3実施例のイオン伝導体は、金属イオンとしてCrイオンを用い、配位子としてテレフタル酸を用いている。

[0054] まず、オートクレーブに硝酸クロム九水和物、テレフタル酸、フッ酸を入れ、水を溶媒として用い、水熱合成を行った。水熱合成は、220℃で3日間行った。

[0055] 次に、水熱合成で得られた生成物を濾過して固形物を回収し、固形物を溶媒としてのジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させ、150℃で20時間熱処理を行った。

[0056] 次に、熱処理で得られた生成物から固形物を回収し、250℃で1時間乾燥させた。これにより、粉末状態の配位高分子Cr-MIL-53を得ることができた。

[0057] 次に、乳鉢にCr-MIL-53と85%リン酸を加え、大気中で10分間混合した。第2実施例ではリン酸の量をCr-MIL-53に含まれるCrに対して4等量とし、第3実施例ではリン酸の量をCr-MIL-53に含まれるCrに対して5等量とした。混合後、150℃で3時間真空乾燥を行った。これにより、プロトン伝導体の固形物を得ることができた。

## [0058] (第4実施例)

次に、本開示の第4実施例について説明する。本第4実施例のイオン伝導体は、金属イオンとしてFeイオンを用い、配位子としてトリメシン酸を用いている。

[0059] まず、マイクロ波合成用耐圧ガラスチューブに塩化鉄(III)六水和物、トリメシン酸を入れ、水を溶媒として用い、マイクロ波合成を行った。マイクロ波合成は、130°Cで5分30秒間行った。

[0060] 次に、マイクロ波合成で得られた生成物を遠心分離によって粉末を回収し、この粉末を水で洗浄し、80°Cで加熱して乾燥処理を行った。これにより、粉末状態の配位高分子Fe-MIL-100を得ることができた。

[0061] 次に、乳鉢にFe-MIL-100と85%リン酸を加え、大気中で10分間混合した。リン酸の量をFe-MIL-100に含まれるFeに対して4等量とした。混合後、150°Cで3時間真空乾燥を行った。これにより、プロトン伝導体の固形物を得ることができた。

## [0062] (第1～第4比較例)

次に、第1～4比較例について説明する。本第1～第4比較例のイオン伝導体は、金属イオンとしてCrイオンを用い、配位子としてテレフタル酸を用いている。本第1～第4比較例は、上記第2、第3実施例に対して、Cr-MIL-53に加えるリン酸の量が異なっている。

[0063] 第1比較例ではリン酸の量をCr-MIL-53に含まれるCrに対して1等量とし、第2比較例ではリン酸の量をCr-MIL-53に含まれるCrに対して2等量とし、第3比較例ではリン酸の量をCr-MIL-53に含まれるCrに対して3等量とし、第4比較例ではリン酸の量をCr-MIL-53に含まれるCrに対して6等量とした。

[0064] 第1～第3比較例(1～3等量)では、固形物を得ることができた。これに対し、第4比較例(6等量)では、生成物はペースト状態であり、固形物を得ることができなかった。

## [0065] (第5比較例)

次に、第5比較例について説明する。本第5実施例のイオン伝導体は、金属イオンとしてCrイオンを用い、配位子としてテレフタル酸を用いている。本第5比較例は、配位高分子の形成とリン酸の導入を同時に行うように試みた例である。

[0066] まず、乳鉢に、硝酸クロム九水和物、テレフタル酸、85%のリン酸を入れ、大気中で10分間混合した。リン酸の量を硝酸クロム九水和物に含まれるCrに対して5等量とした。混合後、150°Cで3時間真空乾燥を行った。

[0067] 第5比較例では、生成物はペースト状態であり、固形物を得ることができなかった。

[0068] (各実施例および各比較例のイオン伝導率)

次に、各実施例および各比較例で生成したプロトン伝導体のイオン伝導率を図7を用いて説明する。イオン伝導率の測定は、固形物が得られた第1～第4実施例、第1～第3比較例に対して行った。

[0069] 図7では、非特許文献1に記載されたプロトン伝導体のイオン伝導率（以下、従来技術のイオン伝導率という）を破線で示している。図7の横軸は、絶対温度の逆数となっている。

[0070] 図7に示すように、第1～第4実施例で生成した各プロトン伝導体は、イオン伝導率が従来技術のイオン伝導率を上回っている。温度変化に対するイオン伝導率の変動は各実施例で相違しており、第1実施例のプロトン伝導体が温度変化に対するイオン伝導率の変動が最も小さくなっている。

[0071] また、第2比較例、第3比較例で生成したプロトン伝導体は、イオン伝導率が従来技術のイオン伝導率を下回った。なお、第1比較例で生成したプロトン伝導体のイオン伝導率は、 $10^{-8} \text{ S/cm}$ 以下であり、図7には図示されていない。

[0072] (他の実施形態)

本開示は上述の実施形態に限定されることなく、本開示の趣旨を逸脱しない範囲内で、以下のように種々変形可能である。また、上記各実施形態に関

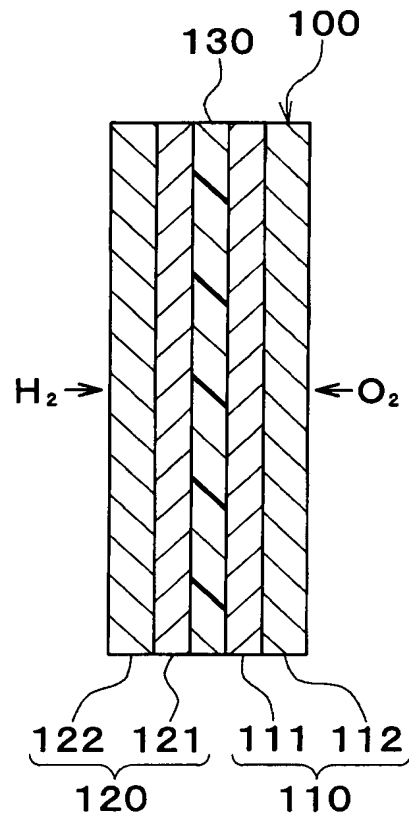
示された手段は、実施可能な範囲で適宜組み合わせてもよい。

[0073] 例えば、上記実施形態では、本開示のプロトン伝導体を燃料電池 100 の電解質膜 130 として適用した例について説明したが、これに限らず、本開示のプロトン伝導体を水蒸気電解や水素分離膜など燃料電池以外の用途に用いてもよい。

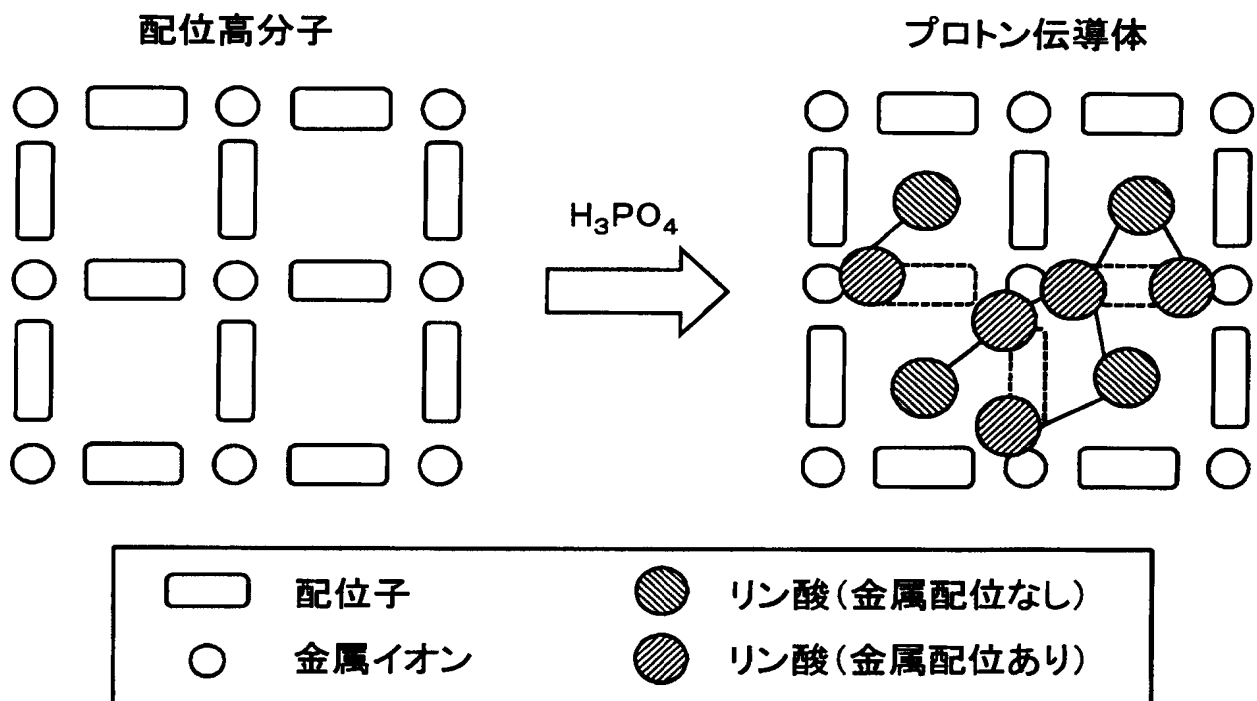
## 請求の範囲

- [請求項1] 金属イオンと配位子が配位結合で連続的につながった配位高分子と、リン酸との複合体を備え、  
前記リン酸は、前記金属イオンと配位結合しているリン酸と、前記金属イオンと配位結合していないリン酸とを含んでいるプロトン伝導体。
- [請求項2] 前記金属イオンを構成する金属は、3価の遷移金属である請求項1に記載のプロトン伝導体。
- [請求項3] 前記金属イオンを構成する金属は、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項2に記載のプロトン伝導体。
- [請求項4] 前記配位子は、前記金属イオンと配位結合する部分として、カルボシル基あるいはホスホン酸基を2以上有している請求項1ないし3のいずれか1つに記載のプロトン伝導体。
- [請求項5] 前記配位子は、シュウ酸、アセチレンジカルボン酸、フマル酸、テレフタル酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、1,4-ジカルボキシナフタレン、2,6-ジカルボキシナフタレンからなる群から選ばれる少なくとも一種である請求項4に記載のプロトン伝導体。
- [請求項6] 前記複合体は、前記金属イオンに対して4～5等量の前記リン酸を含んでいる請求項1ないし5のいずれか1つに記載のプロトン伝導体。  
。
- [請求項7] 請求項1ないし6のいずれか1つに記載のプロトン伝導体を電解質膜(130)として備える燃料電池。

[図1]

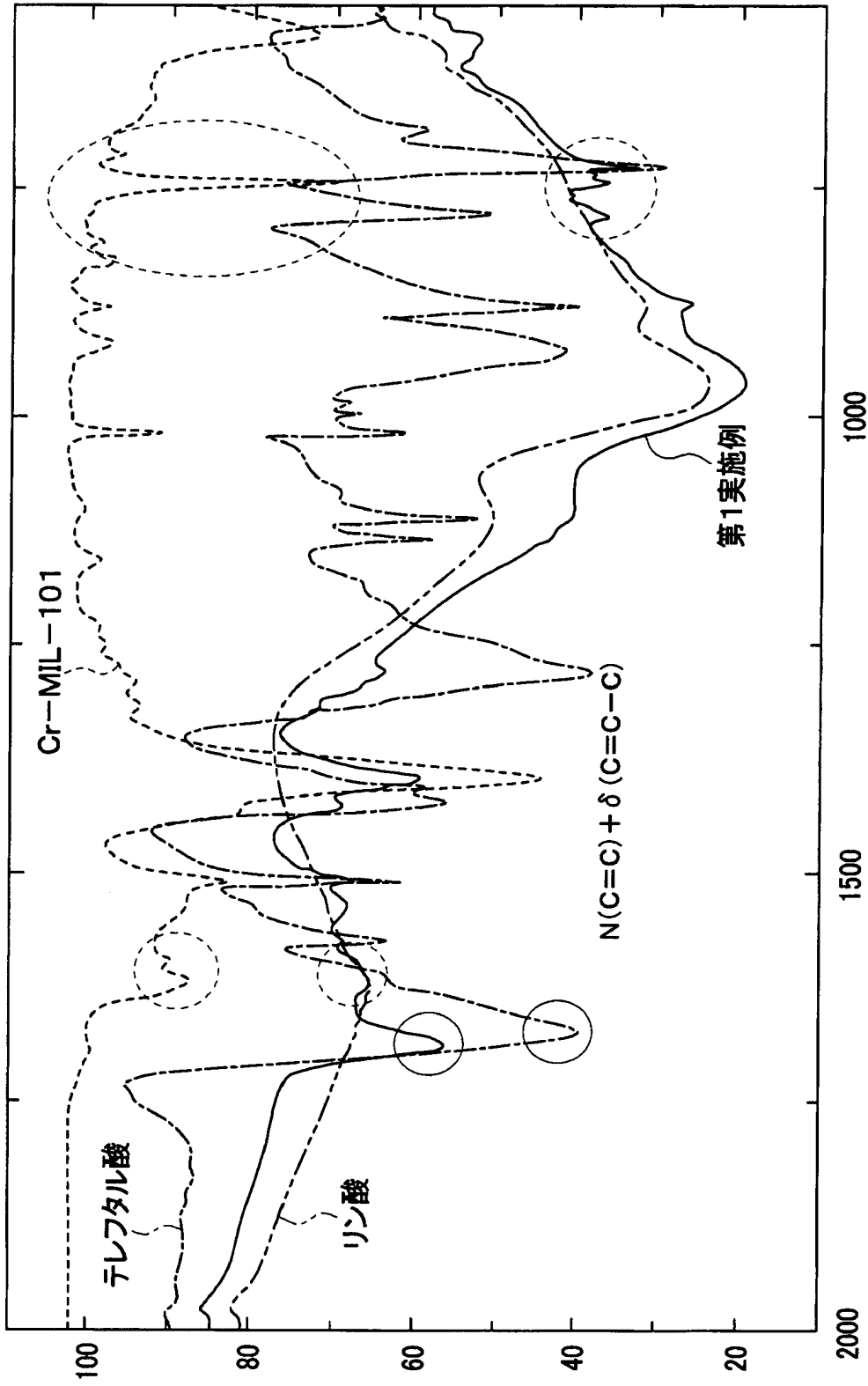


[図2]



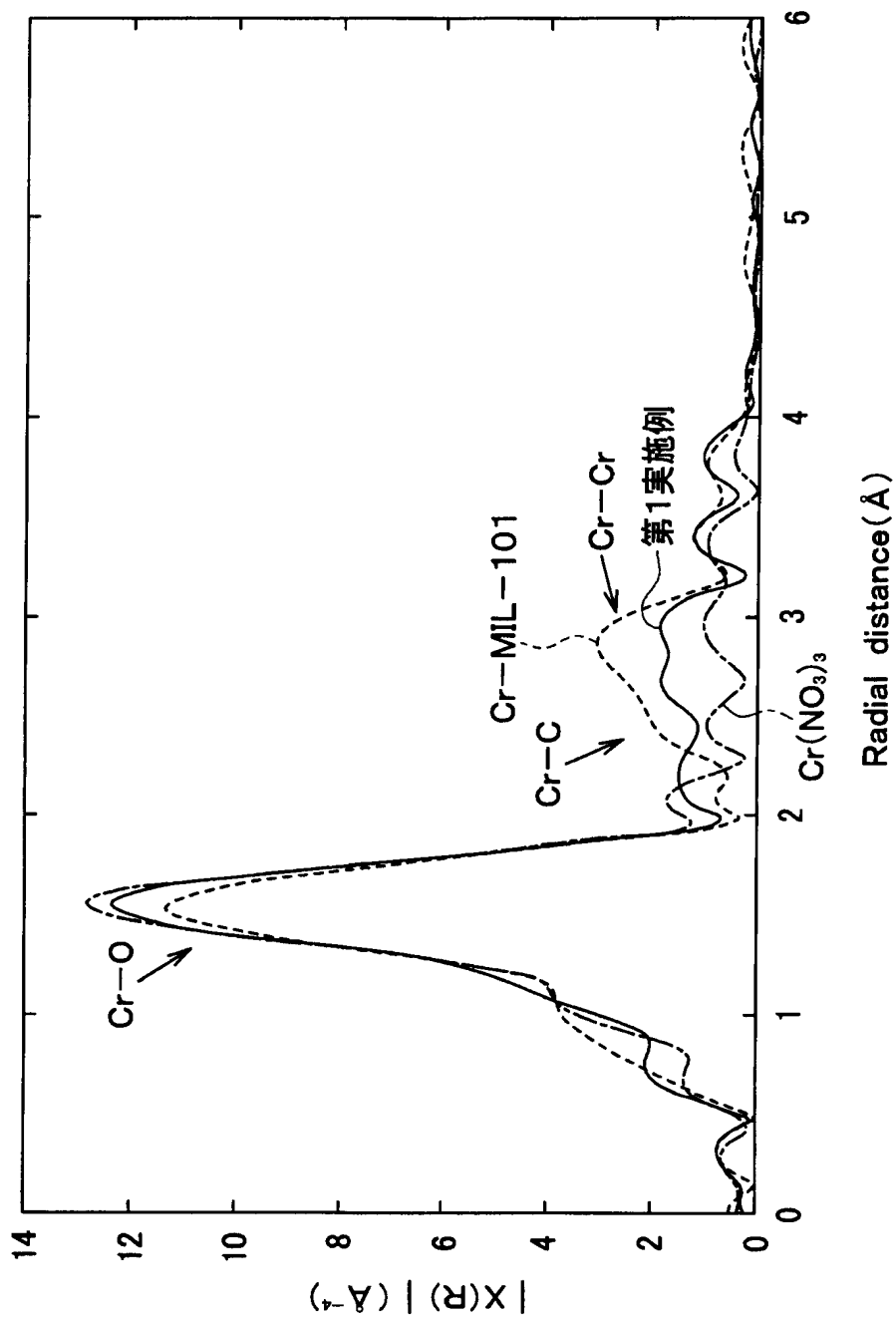


[図3]

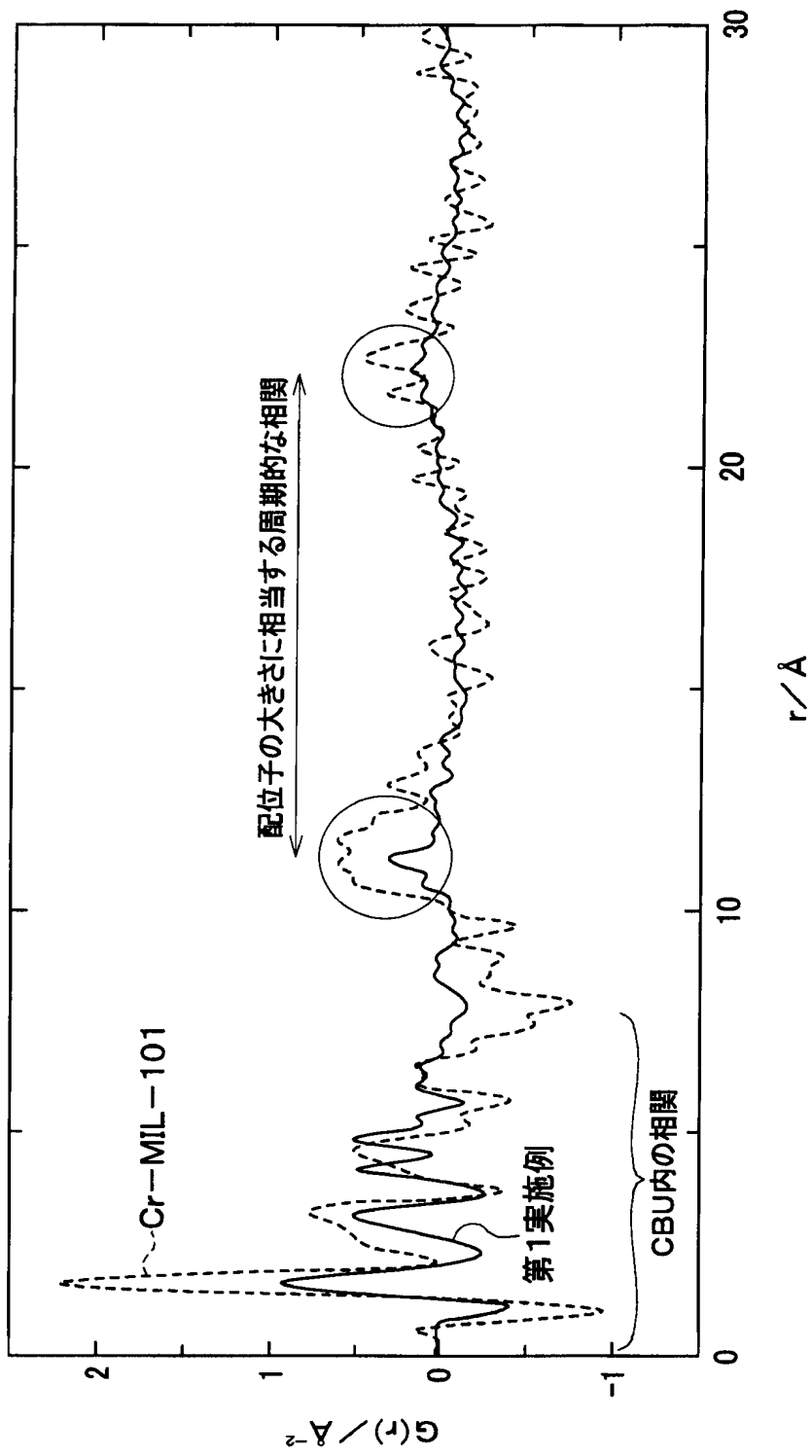


[図4]

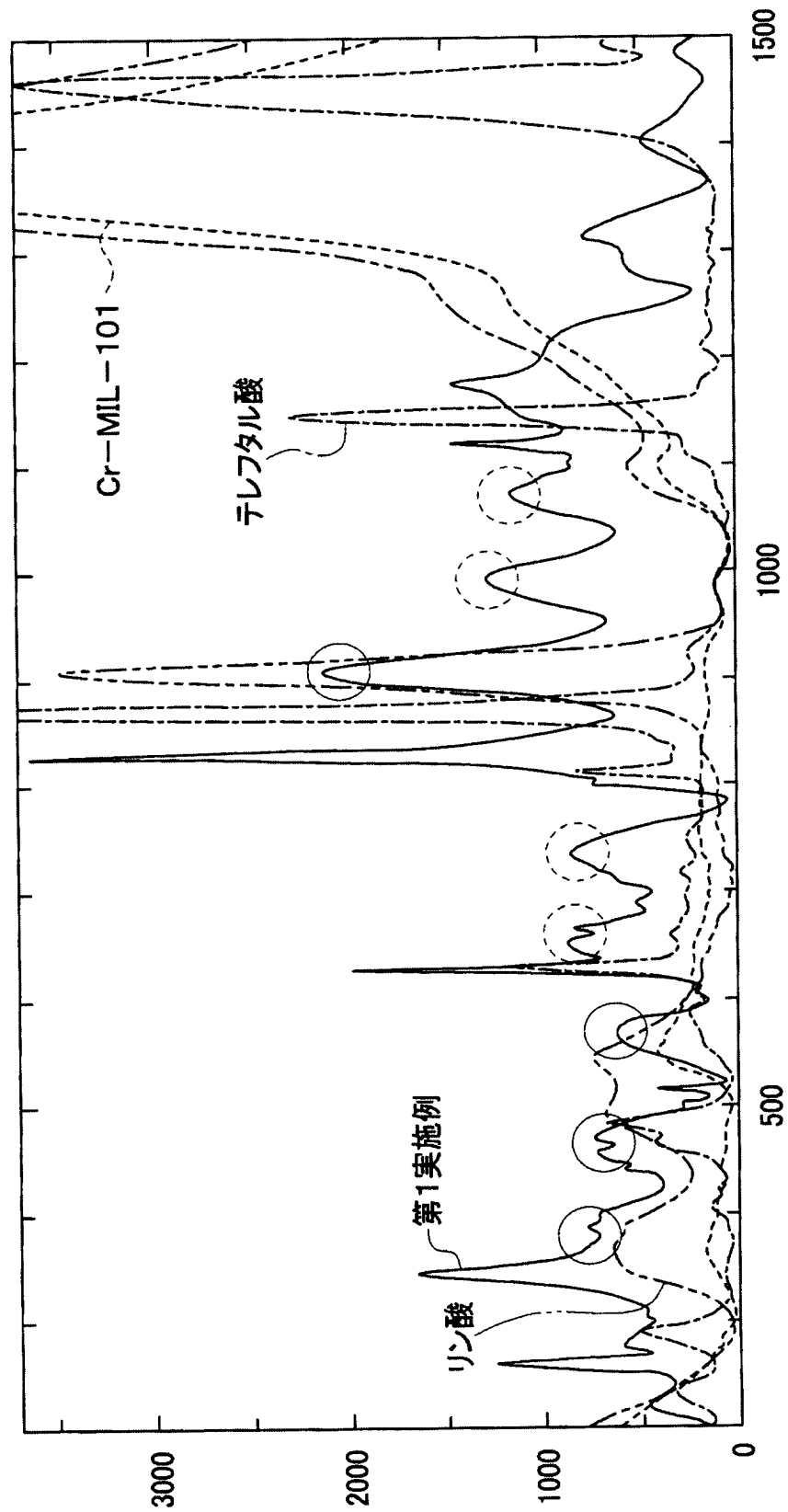
	CN(1 <sup>st</sup> )	$\sigma^2$	R-factor
Cr-MIL-101	5.59	0.0043	0.018
第1実施例	5.81	0.0035	0.011



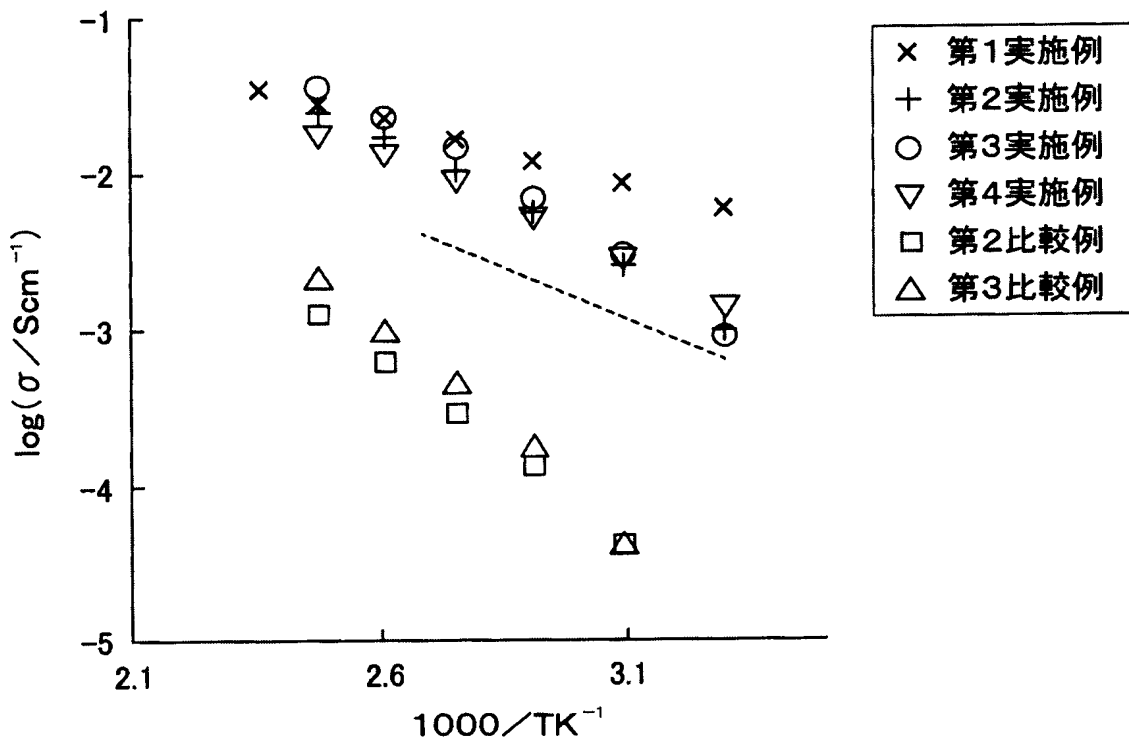
[図5]



[図6]



[図7]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/005443

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl. H01M8/1041 (2016.01) i, H01B1/06 (2006.01) i, H01B1/08 (2006.01) i,  
 H01M8/10 (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. H01M8/00-8/0297, H01M8/08-8/2495, H01B1/00-1/24

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)  
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Science Direct

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-033704 A (DENSO CORP.) 09 February 2017 & US 2017/0033386 A1	1-7
A	JP 2016-004621 A (DENSO CORP.) 12 January 2016 (Family: none)	1-7
A	JP 2014-116276 A (DENSO CORP.) 26 June 2014 & US 2014/0011103 A1	1-7
A	JP 2005-158646 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 16 June 2005 & KR 10-2005-0052328 A	1-7

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 19 April 2018 (19.04.2018)	Date of mailing of the international search report 01 May 2018 (01.05.2018)
---	--

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. H01M8/1041(2016.01)i, H01B1/06(2006.01)i, H01B1/08(2006.01)i, H01M8/10(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. H01M8/00-8/0297, H01M8/08-8/2495, H01B1/00-1/24

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)  
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Science Direct

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 2017-033704 A (株式会社デンソー) 2017.02.09 & US 2017/0033386 A1	1-7
A	JP 2016-004621 A (株式会社デンソー) 2016.01.12 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2014-116276 A (株式会社デンソー) 2014.06.26 & US 2014/0011103 A1	1-7

☑ 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 19.04.2018	国際調査報告の発送日 01.05.2018
--------------------------	--------------------------

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) 太田 一平 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X	3 8 4 1
---	--	-----	---------

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 2005-158646 A (三星エスディアイ株式会社) 2005.06.16 & KR 10-2005-0052328 A	1-7