

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4699835号
(P4699835)

(45) 発行日 平成23年6月15日 (2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月11日 (2011.3.11)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M 8/02 M
HO 1 M	8/10	(2006.01)	HO 1 M 8/02 P
HO 1 B	1/06	(2006.01)	HO 1 M 8/10
			HO 1 B 1/06 Z

請求項の数 32 外国語出願 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2005-224985 (P2005-224985)	(73) 特許権者	591035368
(22) 出願日	平成17年8月3日 (2005.8.3)		エア プロダクツ アンド ケミカルズ
(65) 公開番号	特開2006-54179 (P2006-54179A)		インコーポレイテッド
(43) 公開日	平成18年2月23日 (2006.2.23)		AIR PRODUCTS AND CH
審査請求日	平成17年10月3日 (2005.10.3)		EMICALS INCORPORATE
(31) 優先権主張番号	10/910,529		D
(32) 優先日	平成16年8月3日 (2004.8.3)		アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレ
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ンタウン ハミルトン ブールヴァード
			7201
			7201 Hamilton Boule
			vard, Allentown, Pe
			nnsylvania 18195-15
			01, USA
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学デバイス用プロトン伝導媒体及びそれを含む電気化学デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学デバイスで使用するためのプロトン伝導媒体であって、次式



(式中のHはプロトンであり、Mは1族(Hを除く)、2族、3族、13族(Bを除く)、及びランタニド系列の元素と、コバルト、ジルコニウム、ハフニウム、ニッケル、そしてアンモニウム及び有機置換アンモニウムカチオンからなる群から選択されるカチオンであり、Qは、次の(i)~(iii)、すなわち、

(i) 組成 $(B_{12} F_x Z_{12-x})^{2-}$ 又は $(B_{10} F_x Z_{10-x})^{2-}$ の c l o s o - ボレートアニオン (式中のZはH、Cl、Br又はORであり、ここでのRはH、アルキル、又はフルオロアルキルであり、xは平均でそれぞれ、3乃至12又は2乃至10の範囲にある)、

(ii) 式 $((R' R'' R''') N B_{12} F_x Z_{(11-x)})^{1-}$ 又は $((R' R'' R''') N B_{10} F_x Z_{(9-x)})^{1-}$ の c l o s o - アンモニオフルオロボレートアニオン組成 (式中のNはBに結合しており、そしてR'、R''、R'''のおおのは、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール及び高分子基からなる群から独立に選択され、ここでの高分子基はポリオレフィン、ポリエーテル若しくはポリアミド基、又はアリール置換若しくはアルキル置換されたポリオレフィン、ポリエーテル若しくはポリアミド基であり、ZはH、Cl、Br、又はORであり、ここでのRはH、アルキル、又はフルオロアルキルであり、xは平均でそれぞれ、0より大きく11以下又は0より大きく9以下の範囲にある)、及び、

(iii) 式 $(R'' C B_{11} F_x Z_{(11-x)})^{1-}$ 又は $(R'' C B_9 F_x Z_{(9-x)})^{1-}$ の c l

10

20

o s o - モノカルボレートアニオン組成（式中の R " " は C に結合していて、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール及び高分子基からなる群から選択され、ここでの高分子基はポリオレフィン、ポリエーテル若しくはポリアミド基、又はアリール置換若しくはアルキル置換されたポリオレフィン、ポリエーテル若しくはポリアミド基であり、Z は H、C l、B r、又は O R であり、ここでの R は H、アルキル、又はフルオロアルキルであり、x は平均でそれぞれ、0 より大きく 1 以下又は 0 より大きく 9 以下の範囲にある）、からなる群から選択されるフルオロボレート又はフルオロヘテロボレートアニオンであり、n は平均で 0 . 0 1 から 1 0 0 0 までの範囲にあり、a は平均で 0 . 0 1 から 2 までの範囲にあり、b は平均で 0 から 2 までの範囲にあり、a と b は該式を電氣的に中性にするように選ばれ、そして b が 0 より大きい場合 b の a に対する比は 1 0 0 対 1 よりも小さい)

10

を構成するプロトン伝導性電解質を含むプロトン伝導媒体。

【請求項 2】

b が 0 であり、且つ a が 1 又は 2 である、請求項 1 に記載のプロトン伝導媒体。

【請求項 3】

前記 $H_a M_b Q \cdot n H_2 O$ が、b が 0 である $H_a Q \cdot n H_2 O$ と b が 0 よりも大きく 2 までの範囲にある $H_a M_b Q \cdot n H_2 O$ の混合物（これらの式中の M、Q、a は、先に定義したとおりであり、また、2 つの式中の a は互いに独立している）である、請求項 1 に記載のプロトン伝導媒体。

【請求項 4】

20

M が、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、モノメチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、イミダゾリウム、及び n - アルキルイミダゾリウムからなる群から選択される、請求項 1 に記載のプロトン伝導媒体。

【請求項 5】

M が、L i、N a、K、C s、M g、C a、B a、A l、Z r、又はこれらの元素の混合物からなる群から選択される、請求項 1 に記載のプロトン伝導媒体。

【請求項 6】

無水リン酸、アルカンスルホン酸、フルオロアルカンスルホン酸、又は硫酸からなる群から選択される第二のプロトン伝導性電解質を更に含む、請求項 1 に記載のプロトン伝導媒体。

30

【請求項 7】

ポリマーを更に含む、請求項 1 に記載のプロトン伝導媒体。

【請求項 8】

前記ポリマーが、ポリマーのパーフルオロスルホン酸、ポリ酸化エチレン、ポリイミド、及びポリスルホンからなる群から選択される、請求項 7 に記載のプロトン伝導媒体。

【請求項 9】

前記ポリマーが、ポリビニルピリジン、ポリアニリン、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾールからなる群から選択される、請求項 7 に記載のプロトン伝導媒体。

【請求項 10】

40

多孔質マトリックスを更に含む、請求項 1 に記載のプロトン伝導媒体。

【請求項 11】

前記多孔質マトリックスが、マイクログラスファイバー、炭化ケイ素、窒化ホウ素、又は多孔質カーボン材料を含む、請求項 10 に記載のプロトン伝導媒体。

【請求項 12】

Q が、組成 $(B_{12} F_x Z_{12-x})^{2-}$ 又は $(B_{10} F_x Z_{10-x})^{2-}$ の c l o s o - ボレートアニオン（式中の Z は H、C l、B r 又は O R であり、ここでの R は H、アルキル、又はフルオロアルキルであり、x は平均でそれぞれ、3 乃至 12 又は 2 乃至 10 の範囲にある）である、請求項 1 に記載のプロトン伝導媒体。

【請求項 13】

50

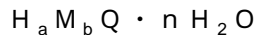
Qが、 $B_{12}F_{12}^{2-}$ 又は $B_{12}F_xH_{12-x}^{2-}$ （この式のxは平均で3以上12未満である）、 $B_{12}F_x(OR)_{12-x}^{2-}$ （この式のRはアルキル又はフルオロアルキルであり、xは平均で3以上12未満である）、 $B_{12}F_{11}N(R'R''R''')^{1-}$ （この式のR'、R''、R'''は独立に選択されるアルキルである）、又は $B_{12}F_xCl_{12-x}^{2-}$ （この式のxは平均で3以上12未満である）からなる群から選択される、請求項1に記載のプロトン伝導媒体。

【請求項14】

前記 $H_aM_bQ \cdot nH_2O$ が $H_2B_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ である、請求項1に記載のプロトン伝導媒体。

【請求項15】

プロトン伝導媒体を含む電気化学デバイスであって、前記プロトン伝導媒体が次式



（式中のHはプロトンであり、Mは1族（Hを除く）、2族、3族、13族（Bを除く）、及びランタニド系列の元素と、コバルト、ジルコニウム、ハフニウム、ニッケル、そしてアンモニウム及び有機置換アンモニウムカチオンからなる群から選択されるカチオンであり、Qは、次の(i)～(iii)、すなわち、

(i) 組成 $(B_{12}F_xZ_{12-x})^{2-}$ 又は $(B_{10}F_xZ_{10-x})^{2-}$ のc l o s o - ボレートアニオン（式中のZはH、Cl、Br又はORであり、ここでのRはH、アルキル、又はフルオロアルキルであり、xは平均でそれぞれ、3乃至12又は2乃至10の範囲にある）、

(ii) 式 $((R'R''R''')NB_{12}F_xZ_{(11-x)})^{1-}$ 又は $((R'R''R''')NB_{10}F_xZ_{(9-x)})^{1-}$ のc l o s o - アンモニオフルオロボレートアニオン組成（式中のNはBに結合しており、そしてR'、R''、R'''のおおのは、水素、アルキル、シクロアルキル、アリアル及び高分子基からなる群から独立に選択され、ここでの高分子基はポリオレフィン、ポリエーテル若しくはポリアミド基、又はアリアル置換若しくはアルキル置換されたポリオレフィン、ポリエーテル若しくはポリアミド基であり、ZはH、Cl、Br、又はORであり、ここでのRはH、アルキル、又はフルオロアルキルであり、xは平均でそれぞれ、0より大きく11以下又は0より大きく9以下の範囲にある）、及び、

(iii) 式 $(R''''CB_{11}F_xZ_{(11-x)})^{1-}$ 又は $(R''''CB_9F_xZ_{(9-x)})^{1-}$ のc l o s o - モノカルボレートアニオン組成（式中のR''''はCに結合していて、水素、アルキル、シクロアルキル、アリアル及び高分子基からなる群から選択され、ここでの高分子基はポリオレフィン、ポリエーテル若しくはポリアミド基、又はアリアル置換若しくはアルキル置換されたポリオレフィン、ポリエーテル若しくはポリアミド基であり、ZはH、Cl、Br、又はORであり、ここでのRはH、アルキル、又はフルオロアルキルであり、xは平均でそれぞれ、0より大きく11以下又は0より大きく9以下の範囲にある）、からなる群から選択されるフルオロボレート又はフルオロヘテロボレートアニオンであり、nは平均で1から1000までの数であり、aは平均で0.01から2までの実数であり、bは平均で0から2までの実数であり、そしてbが0より大きい場合bのaに対する比は100対1よりも小さく、aとbは該式を電気的に中性にするように選ばれる）を構成するプロトン伝導性電解質を含み、当該電気化学デバイスは燃料電池を含む、電気化学デバイス。

【請求項16】

bが0であり、且つaが1又は2である、請求項15に記載の電気化学デバイス。

【請求項17】

前記 $H_aM_bQ \cdot nH_2O$ が、bが0である $H_aQ \cdot nH_2O$ とbが0よりも大きく2までの範囲にある $H_aM_bQ \cdot nH_2O$ の混合物（これらの式中のM、Q、aは、先に定義したとおりであり、また、2つの式中のaは互いに独立している）である、請求項15に記載の電気化学デバイス。

【請求項18】

Mが、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、モノメチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、テトラ

10

20

30

40

50

メチルアンモニウム、イミダゾリウム、及び n - アルキルイミダゾリウムからなる群から選択される、請求項 15 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 19】

M が、Li、Na、K、Cs、Mg、Ca、Ba、Al、Zr、又はこれらの元素の混合物からなる群から選択される、請求項 15 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 20】

前記プロトン伝導媒体が第二のプロトン伝導性電解質を更に含み、該第二のプロトン伝導性電解質が、無水リン酸、アルカンスルホン酸、フルオロアルカンスルホン酸、又は硫酸からなる群から選択される、請求項 15 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 21】

前記プロトン伝導媒体がポリマーを更に含む、請求項 15 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 22】

前記ポリマーが、ポリマーのパーフルオロスルホン酸、ポリ酸化エチレン、ポリイミド、及びポリスルホンからなる群から選択される、請求項 21 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 23】

前記ポリマーが、ポリビニルピリジン、ポリアニリン、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾールからなる群から選択される、請求項 21 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 24】

前記プロトン伝導媒体が多孔質マトリックスを更に含む、請求項 15 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 25】

前記多孔質マトリックスが、マイクログラスファイバー、炭化ケイ素、窒化ホウ素、又は多孔質カーボン材料を含む、請求項 24 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 26】

水素アノードと酸素カソードを更に含む、請求項 15 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 27】

前記燃料電池が液体である前記プロトン伝導性電解質を含む、請求項 15 に記載の電気化学デバイス。

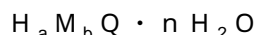
【請求項 28】

Q が

(i) 組成 $(B_{12}F_xZ_{12-x})^{2-}$ 又は $(B_{10}F_xZ_{10-x})^{2-}$ の c l o s o - ボレートアニオン (式中の Z は H、Cl、Br 又は OR であり、ここでの R は H、アルキル、又はフルオロアルキルであり、x は平均でそれぞれ、3 乃至 12 又は 2 乃至 10 の範囲にある) からなる群から選択される、請求項 15 に記載の電気化学デバイス。

【請求項 29】

水素アノードと、酸素カソードと、液体のプロトン伝導媒体とを含む燃料電池デバイスであって、該プロトン伝導媒体は、次式



(式中の H はプロトンであり、M は 1 族 (H を除く)、2 族、3 族、13 族 (B を除く)、及びランタニド系列の元素と、コバルト、ジルコニウム、ハフニウム、ニッケル、そしてアンモニウム及び有機置換アンモニウムカチオンからなる群から選択されるカチオンであり、Q は、次の (i) ~ (iii)、すなわち、

(i) 組成 $(B_{12}F_xZ_{12-x})^{2-}$ 又は $(B_{10}F_xZ_{10-x})^{2-}$ の c l o s o - ボレートアニオン (式中の Z は H、Cl、Br 又は OR であり、ここでの R は H、アルキル、又はフルオロアルキルであり、x は平均でそれぞれ、3 乃至 12 又は 2 乃至 10 の範囲にある)、

(ii) 式 $((R' R'' R''') N B_{12} F_x Z_{(11-x)})^{1-}$ 又は $((R' R'' R''') N B_{10} F_x Z_{(9-x)})^{1-}$ の c l o s o - アンモニオフルオロボレートアニオン組成 (式中の N は B に結合しており、そして R'、R''、R''' のおのおのは、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール及び高分子基からなる群から独立に選択され、ここでの高分子基はポリオレフィン、ポリエーテル若しくはポリアミド基、又はアリール置換若しくはアルキル

10

20

30

40

50

置換されたポリオレフィン、ポリエーテル若しくはポリアミド基であり、ZはH、Cl、Br、又はORであり、ここでのRはH、アルキル、又はフルオロアルキルであり、xは平均でそれぞれ、0乃至11又は0乃至9の範囲にある）、及び、

(iii)式 $(R''''CB_{11}F_xZ_{(11-x)})^{1-}$ 又は $(R''''CB_9F_xZ_{(9-x)})^{1-}$ のcloso-モノカルボレートアニオン組成(式中のR''''はCに結合していて、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール及び高分子基からなる群から選択され、ここでの高分子基はポリオレフィン、ポリエーテル若しくはポリアミド基、又はアリール置換若しくはアルキル置換されたポリオレフィン、ポリエーテル若しくはポリアミド基であり、ZはH、Cl、Br、又はORであり、ここでのRはH、アルキル、又はフルオロアルキルであり、xは平均でそれぞれ、0乃至11又は0乃至9の範囲にある）、

からなる群から選択されるフルオロボレート又はフルオロヘテロボレートアニオンであり、nは平均で0.01から1000までの数であり、aは平均で0.01から2までの実数であり、bは平均で0から2までの実数であり、aとbは該式を電氣的に中性にするように選ばれ、そしてbが0より大きい場合bのaに対する比は100対1よりも小さい)を構成するプロトン伝導性電解質を含む、燃料電池。

【請求項30】

前記媒体が、ポリマーマトリックスにより支持されており又はポリマーマトリックスとブレンドされている、請求項29記載の燃料電池。

【請求項31】

Qが $B_{12}F_xZ_{12-x}$ (式中のZはHを含み、xは平均で3乃至12の範囲にある)を含む、請求項29記載の燃料電池。

【請求項32】

前記媒体が更に O_2 を含む、請求項29記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

高分子電解質膜燃料電池を含めたプロトン交換燃料電池は、化学エネルギーを電気エネルギーに変換することにより電力を発生するためのクリーンで効率的なエネルギー変換を提供する。電気化学的な変換は、酸素を含有する酸化剤ガスをガス拡散カソードを通して導入し、水素を含有する燃料ガスをガス拡散アノードを通して導入することによって行われる。プロトンは、プロトン伝導体を含むプロトン伝導性電解質媒体に移動し、還元される酸素と反応して水を生成する。化学変換を容易にするために、一般に白金含有電極が用いられる。

【0002】

燃料電池で用いられる燃料のタイプ、例えば水素、天然ガス、ガソリン、アルコールなどと、それらの動作条件、例えば低温又は高温と、燃料電池で用いられるプロトン伝導電解質のタイプを基にして、いくつかのタイプの燃料電池が開発されている。燃料電池の例としては、アルカリ燃料電池、高分子-電解質-膜(PEM)燃料電池、リン酸燃料電池、熔融炭酸塩燃料電池、及び固体酸化物燃料電池、などがある。

【0003】

燃料電池の低温動作(<100)は、一般に、水素源として非常に純粋な水素を用いる必要がある。しかし、この水素源は比較的高価であり、複雑な水素貯蔵装置を必要とする。炭素をベースとする燃料からの水素、例えば水性ガスシフト反応、



から生ずるそれは、それほど高価でなく、貯蔵もより容易である。しかし、このような燃料源はいろいろな量の一酸化炭素を含み、そして<100では、10ppmレベルの一酸化炭素がカソード及びアノードで吸着によって白金触媒を被毒させることがある。プロトン膜交換燃料電池のより高温での動作(少なくとも100~250)は、一酸化炭素の吸着の影響を有意に減少させる。より高い温度は、反応速度及び燃料電池の効率を改善することもある。

【 0 0 0 4 】

燃料電池の高温動作は、燃料電池設計上かなりの難題を生み出す。これらの難題の一つは、プロトン伝導電解質の選択である。高温で動作する燃料電池で用いられるプロトン伝導媒体は以下のもの、すなわち、高伝導率、良好な化学的、電気化学的、及び形態的安定性、耐酸化性、良好な水素及び酸素溶解性、及び電極触媒物質との最適な相互作用、のうちの一つ以上を有すべきである。

【 0 0 0 5 】

水和パーフルオロスルホン酸ポリマー、例えば N a f i o n (デュポン社の登録商標)、及びやはり市販されている同様の物質が、低温における燃料電池の動作のためのプロトン伝導電解質として一般に用いられる。しかし、N a f i o n (登録商標)タイプの膜におけるプロトン伝導メカニズムは水和されたプロトンの移動に基づいているので、N a f i o n (登録商標)タイプの膜を用いる燃料電池は複雑な水管理システムと、100 よりも高温では加圧動作を必要とする。リン酸電池は、高い温度で燃料電池を運転する機会を与えるが、リン酸アニオンは白金触媒に強く吸収される。白金触媒への強い吸収特性を有するプロトン伝導電解質は、酸素の還元のための活性部位の減少をもたらし、それに対応して電流密度が低くなり、燃料電池のパワー密度を低下させる。

【 0 0 0 6 】

以下の特許文献と論文は、燃料電池及び電気化学デバイスで用いるためのプロトン伝導膜に関する技術の現状を代表するものである。

【 0 0 0 7 】

米国特許第 6 4 6 8 6 8 4 号明細書には、プロトン伝導物質として使用するための、一般式 $M_a H_b (X O_t)_c$ の固体酸電解質が開示されており、この式中の H はプロトンであり、M は L i、B e、N a、及び M g などの金属であり、X は S i、P、S、A s であり、a、b、c、及び t は有理数である。これらの電解質は水和を必要とせず、100 を超える温度で機能させることができる。このクラスの代表である固体酸の $C s H S O_4$ から製造される複合膜は、加湿された空気中 ($p_{H_2O} = 3.13 \times 10^{-2} \text{ atm}$) において 146 で 8 m S c m^{-1} 程度の高い導電率を示す。

【 0 0 0 8 】

米国特許第 5 3 4 4 7 2 2 号明細書には、電解質がリン酸とフッ素系化合物、例えばノナフルオロブタンスルホネートの塩、又はシリコン化合物、例えばポリアルキルシロキサン、例としてポリメチルシロキサンなど、を含むリン酸燃料電池が開示されている。

【 0 0 0 9 】

Surface Electrochemistry J., O. M. Bockris and S. U. M. Khan, Plenum Press, p. 887 には、トリフルオロメタンスルホン酸の水溶液がリン酸溶液に比べて白金触媒により高い酸素還元速度を示し、これは恐らく電解質への酸素溶解度の改善と P t 触媒表面での酸の吸着が少ないためである、ということが報告されている。

【 0 0 1 0 】

Alberti らの論文、Solid State Protonic Conductors, Present Main Application and Future Prospects, Solid State Ionics, 145 (2001) 3 - 16 には、燃料電池用のいろいろなプロトン伝導膜が開示されている。プロトン伝導物質の例としては、ヘテロポリ酸、リン酸ジルコニウム、ジルコニア硫化物などの親水性の添加剤が含浸されたプロトン伝導性ポリマーや、スルホン化ポリエーテルケトンや、パーフルオロスルホン酸ポリマーなどの固体酸電解質が挙げられる。

【 0 0 1 1 】

Yang らの論文、Approaches And Technical Challenges To High Temperature Operation Of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Journal of Power Source, 103, (2001), 1 - 9 には、

10

20

30

40

50

白金アノード触媒を用いる燃料電池が開示されている。パーフルオロスルホン酸（Nafion（登録商標））とリン酸水素ジルコニウムを基にした複合膜、並びにイミダゾール/Nafion（登録商標）膜が挙げられている。

【0012】

米国特許第6059943号明細書には、電気化学デバイスでのイオン伝導性膜として有用な固体の無機-有機複合膜が開示されている。実施例は、耐酸化性ポリマーマトリックスに無機酸化物粒子を充填したものをベースとしている。有機ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロスルホン酸、ポリスルホンなどが挙げられる一方、無機酸化物は、ヘテロポリタングステート、ヘテロポリモリブデート、タンタル及びニオブのアニオンなどを基礎材料とする。

10

【0013】

Rupichらの論文、Characterization of Chloroclosoborane Acids as Electrolytes for Acid Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 1985, 132, 119には、中間温度の燃料電池のための代替的な液体電解質として、水和クロロ-クロソ-ボラン酸 $H_2B_{10}Cl_{10}$ 及び $H_2B_{12}Cl_{12}$ が開示されている。この参考文献に記載されているように、これらの酸の水溶液はまた、不十分な酸化安定性と、Ptカソードにそれ自体が強く吸着する硫酸水溶液よりも強いPt触媒への吸着を示す。

【0014】

上に挙げた全ての特許文献は参照によってここに取り入れられる。

20

【0015】

【特許文献1】米国特許第6468684号明細書

【特許文献2】米国特許第5344722号明細書

【特許文献3】米国特許第6059943号明細書

【非特許文献1】Surface Electrochemistry J., O.M. Bockris and S.U.M. Khan, Plenum Press, p. 887

【非特許文献2】Alberti et al., Solid State Protionic Conductors, Present Main Application and Future Prospects, Solid State Ionics, 145(2001)3-16

30

【非特許文献3】Yang et al., Approaches And Technical Challenges To High Temperature Operation Of Proton Exchange Membrane Fuel Cells, Journal of Power Source, 103, (2001), 1-9

【非特許文献4】Rupich et al., Characterization of Chloroclosoborane Acids as Electrolytes for Acid Fuel Cells, J. Electrochem. Soc. 1985, 132, 119

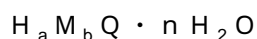
40

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明は、次式



のフルオロボレート又はフルオロヘテロボレートを含む電気化学デバイス用（例えば燃料電池用）のプロトン伝導性電解質を含むプロトン伝導媒体を提供し、式中のHはプロトン、Mはカチオン、Qはフルオロボレート又はフルオロヘテロボレートアニオン、nは水和水（ H_2O ）の分子の数であって、任意の数であることができ、あるいは0.01乃至1000の範囲にあることができ、aは0.01から2までの範囲にあり、bは0から2ま

50

での範囲にあり、 b の a に対する比は100対1よりも小さい。アニオンは一価又は二価でよく、カチオンは+1から+4までの範囲の酸化状態を有することができ、これから（そして、遊離していても溶媒和されていても、プロトンについては+1の電荷であることを考慮して）、下つき添字の a と b はこの式を中性にするように選ばれる。記述されたとおり、上記の式は b が0よりも大きい場合には酸性塩を表すが、本発明は式中にカチオンがない場合（すなわち $b = 0$ の場合）を含む。 $b = 0$ であり、 $a = 1$ 又は2である（すなわち、 Q が一価又は二価のアニオンである）態様については、この式の組成は水和された酸のそれ、 $H_a Q \cdot n H_2 O$ 、である。 b が0よりも大きい場合、このプロトン伝導性電解質は酸性塩、 $H_a M_b Q \cdot n H_2 O$ 、である。本発明のプロトン伝導性電解質はまた、酸 $H_a Q \cdot n H_2 O$ と酸性塩 $H_a M_b Q \cdot n H_2 O$ の混合物（この場合、 Q は同じであっても異なっているてもよい）、あるいは同じ又は異なる酸性塩 $H_a M_b Q \cdot n H_2 O$ （ M 及び/又は Q は同じであっても異なっているてもよい）の混合物、あるいは上記のものの任意の組み合わせを包含する。本発明の水和された酸の混合物については、 a の平均値は1から2までの範囲にある。

【0017】

プロトンは遊離していても（ H^+ として）、あるいは一つ以上の水分子と、例えばヒドロキソニウムイオン $H_3 O^+$ として、溶媒和されていてもよい。 M は、燃料電池の電気化学窓に関して安定な任意のカチオンである。従って、 M は燃料電池のアノードでの水素による還元能耐え、且つ燃料電池のカソードでの酸素による酸化に耐えなくてはならない。

【0018】

適当なカチオンは、 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs などのアルカリ金属（周期律表の1族）のそれら、 Be 、 Mg 、 Ca 、 Ba 、 Sr などのアルカリ土類（周期律表の2族）のそれら、及び Al 、 Sc 、 Y 、 La 、 Ce などの（周期律表の）3族と（周期律表の）ランタニド系列のカチオンである。更に、やはり相対的に耐酸化性且つ耐還元性であるアンモニウム及び有機置換アンモニウムカチオンも、用いることができる。本発明において有用な有機アンモニウムカチオンの例としては、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、モノメチルアンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、イミダゾリウム、及び n -アルキルイミダゾリウムが挙げられる。

【0019】

唯一のカチオンとして（水和された）プロトンを有する水和された酸 $H_a Q \cdot n H_2 O$ は、最も高い導電性をもたらすと期待することができる。しかし、その他の酸のカチオンの導入は、システムの物理的性質（そしてある程度は、導電性）、特にその融点、を制御する、従って燃料電池の動作条件でのプロトン伝導性電解質の物理的状態を制御する、広範な手段を与える。

【0020】

アニオン Q は、図1に示されている化合物の例のような、多面体のフルオロボレート又はフルオロヘテロボレートでよい。図1は、本発明のプロトン伝導媒体におけるプロトン伝導性電解質として有用な12及び10の頂点を有する多面体クラスターの例を示す。あるいはまた、プロトン伝導性電解質は、クラスターのかご状化学構造中にホウ素原子だけを含む又はホウ素原子を一つの炭素原子とともに含む、10、11、又は12の原子の多面体クラスターであってもよい。この多面体ホウ素クラスターは、クラスターのホウ素原子に結合したフッ素、水素、塩素、臭素原子、及び/又は $-OR$ （この式中の R は H 、アルキル、又はフルオロアルキル基である）を有してもよい。含まれるものには次の三つのクラスのアニオンがある。

(i) 組成 $(B_{12} F_x Z_{12-x})^{2-}$ 又は $(B_{10} F_x Z_{10-x})^{2-}$ の $closo$ -ボレートアニオン。式中の Z は H 、 Cl 、 Br 又は OR であり、ここでの R は H 、アルキル、又はフルオロアルキルであり、 x は、平均でそれぞれ3乃至12、及び2乃至10の範囲にある。

(ii) 式 $((R' R'' R''') N B_{12} F_x Z_{(11-x)})^{1-}$ 又は $((R' R'' R''') N B_{10} F_x Z_{(9-x)})^{1-}$ の組成の $closo$ -アンモニオボレートアニオン。式中の N は B と

10

20

30

40

50

結合し、R'、R''、R'''のおのおのは、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール、及び高分子基からなる群から独立に選択され、ZはH、Cl、Br、又はORであり、ここでのRはH、アルキル、又はフルオロアルキルであり、xは平均でそれぞれ、0より大きく1以下又は0より大きく9以下の範囲にある。

(iii) 式 $(R''''CB_{11}F_xZ_{(11-x)})^{1-}$ 又は $(R''''CB_9F_xZ_{(9-x)})^{1-}$ の組成の *closo*-モノカルボレート (*monocarboreate*) アニオン。式中のR''''はCと結合しており、そして水素、アルキル、シクロアルキル、アリール、及び高分子基からなる群から選択され、ZはH、Cl、Br、又はORであり、ここでのRはH、アルキル、又はフルオロアルキルであり、xは平均でそれぞれ、0より大きく1以下又は0より大きく9以下の範囲にある。

10

【0021】

一つの態様において、本発明は、水素アノードと、酸素カソードと、上述のフルオロボレート又はフルオロヘテロボレートを含むプロトン伝導性電解質を含むプロトン伝導媒体とを含む燃料電池である。

【0022】

組成 $H_aM_bQ \cdot nH_2O$ の多面体フルオロボレート酸及び酸性塩の化学的安定性は、任意の温度、あるいは80～300 又は120～250 の温度の電気化学的デバイスにおいて、それらをプロトン伝導性電解質として有用なものにする。本発明のプロトン伝導媒体は、燃料電池、水素と酸素の製造のための水又はスチーム電解装置、すなわち本質的に逆に機能する燃料電池、及び H_2 (ガス) / H^+ (固体又は液体) 電気化学ポテンシャルを測定することで機能する電気化学的な H_2 センサーなどの、電気化学的デバイスにおいて有用である。フルオロボレート酸及び酸性塩及び/又はフルオロヘテロボレート酸及び酸性塩を含む本発明のプロトン伝導媒体は、物理的、電氣的及び化学的な性質の有用な組み合わせを提供する。この組成は、所定範囲の湿度レベルと、ほぼ周囲温度から約250

20

までの中程度の温度までの低温、及び更に高い温度を含めた温度において、固体であるか又は液体のプロトン伝導性電解質として機能することができる。それらは、80 から250 までの温度範囲で、又は O_2 電極がより効率的であり電池がCOによる被毒にそれほど敏感でない150 から250 までのこの範囲の高い方の温度で動作する (H_2 / O_2) 燃料電池のためのプロトン伝導性電解質として好適である。本発明のプロトン導体電解質の一部の態様は、高い導電率、水に対する親和性、還元 (H_2 による) と酸化 (O_2 による) に対する耐性を有する。これらの結果は、プロトン伝導性電解質が液体又は固体である場合の態様について見られる。本発明のプロトン伝導性電解質の一部の態様は、現在用いられている燃料電池の液体電解質 (H_3PO_4) よりも良好な酸素に対する溶媒であり、 H_3PO_4 よりも良好な電気化学的特性を有し、より高い電流密度を達成し且つ高いパワー密度の燃料電池を製造するのを可能にする。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

「アルキル」という用語は、ここでは、一つの水素を式から取り去ることによってアルカンから得ることができるパラフィン系炭化水素基を意味するのに用いられる。実例は、メチル (CH_3-)、エチル (C_2H_5-)、プロピル ($CH_3CH_2CH_2-$)、イソプロピル ($(CH_3)_2CH-$)、及び第三ブチル ($(CH_3)_3C-$) である。アルキル基は任意の数の炭素、あるいは1～10個の炭素を有することができる。アルキル基は、枝分かれ鎖又は直鎖であることができ、あるいは環式構造を含むことができる。「シクロアルキル」という用語は、ここでは、構造中に少なくとも一つの環を有するアルキルを表すのに用いることができるが、とは言え、アルキルが枝分かれ鎖又は直鎖のみとして記載されていない限り、シクロアルキルは「アルキル」という用語に含まれる。シクロアルキル基は任意の数の炭素、あるいは4乃至10個の炭素、又は4乃至7個の炭素を有することができる。

40

【0024】

「アリール」という用語は、ここでは、フェニル、ベンジル、ナフチル、シクロペンチ

50

ル、フルオレニル、又はトリルを意味するのに用いられる。

【 0 0 2 5 】

「フルオロアルキル」という用語は、ここでは、少なくとも一つのHがフッ素によって置換されている上で定義したアルキル基を意味するのに用いられる。高度にフッ素化されたフルオロアルキル基とは、60パーセント以上、最高で100パーセント（完全フッ素化）までの水素がフッ素で置換されたアルキル基である。

【 0 0 2 6 】

「高分子基」という用語は、本発明のフルオロボレート又はフルオロヘテロボレート酸又は酸性塩の置換基を表すのに用いられる場合、ポリオレフィン、ポリエーテル、又はポリアミド、あるいはアリール置換又はアルキル置換されたポリオレフィン、ポリエーテル、又はポリアミドを意味する。

10

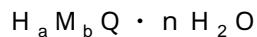
【 0 0 2 7 】

「プロトン伝導性膜」又は「プロトン伝導媒体」という用語は交換可能に用いることができるが、プロトン伝導性膜という用語の使用は限定することを意味するものではない。そしてプロトン伝導媒体は膜の形であってもよく、あるいは液体、ゲル、固体、固体と液体の混合物であってもよく、あるいはどのような形態であってもよいことが理解される。「プロトン伝導体」又は「プロトン伝導性電解質」は交換可能に使用することができる。

【 0 0 2 8 】

本発明は、電気化学デバイス、例えば燃料電池のプロトン伝導媒体において有用なプロトン伝導性電解質に関する。本発明のプロトン伝導媒体のほかに、本発明の電気化学デバイスは一般に、アノード、例えば水素アノードと、カソード、例えば酸素カソードと、固体又は液体のプロトン伝導性電解質を含む。プロトン伝導性電解質は、式

20



で表される水和されたフルオロボレート又はフルオロヘテロボレート酸又は酸性塩を含み、式中のHは、n個の水和水（ H_2O ）分子と会合したプロトンであり、Mはカチオン、Qはフルオロボレート又はフルオロヘテロボレートアニオンである。このアニオンは一価又は二価であることができ、カチオンは+1から+4までの範囲の酸化状態を有することができる、これから（そして、遊離していても溶媒和されていても、プロトンについては+1の電荷であることを考慮して）、下つき添字のaとbはこの式を電氣的に中性にするように選ばれる。従って、aは0.01から2までの実数であることができ、bは0から2までの実数であることができ、そしてbが0よりも大きい場合、bのaに対する比は100対1よりも小さい。含まれるものは、式中にカチオンがない（ $b = 0$ ）の態様であり、この場合、 $a = 1$ 又は2であり（それぞれ、Qが一価又は二価のアニオンである場合）、それにより式はフルオロボレート又はフルオロヘテロボレート酸の式、 $H_a Q \cdot n H_2 O$ 、になる。同様に含まれるものは、プロトン伝導性電解質がこの酸 $H_a Q \cdot n H_2 O$ と酸性塩 $H_a M_b Q \cdot n H_2 O$ の混合物を含む態様である。酸と酸性塩のモル比は、酸対酸性塩が1：10から100：1までの範囲、又は酸対酸性塩が1：1から10：1までの範囲にあることができる。

30

【 0 0 2 9 】

プロトンは、遊離（ H^+ として）していてもよく、あるいは例えばヒドロキソニウムイオン H_3O^+ のように、一つ以上の水分子と溶媒和されていてもよい。

40

【 0 0 3 0 】

Mは、電気化学デバイスの電気化学窓の全体にわたって安定な任意のカチオンである。従って、ほとんどの態様において、Mは電気化学デバイス（例えば燃料電池）のアノードでの水素による還元能耐え、且つ電気化学デバイス（例えば燃料電池）のカソードでの酸素による酸化に耐えなければならない。CRC Handbook of Chemistry and Physics, D. R. Lide (Ed) の74年版の8 - 21ページから8 - 31ページにかけての表に載っている電気化学的還元電位（ E^0 ）を、適切なカチオンを選ぶためのおおよそのガイドとして（最終的な試験ではなく）利用することができる。例えば、適切なカチオンは、（a）より低い酸化状態への還元の E^0 が標

50

準水素電極のそれ ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ についての E^0 は 0V である) よりも低く (よりマイナスである)、且つ (b) より高い原子価状態への酸素によるカチオンの酸化が、対応する当該より高い原子価状態の E^0 が酸性媒体中での酸素の還元のそれ ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ についての $E^0 = 1.229\text{V}$ である) よりも高い (よりプラスである) カチオンで妨げられるものでよい。実例は、それぞれ周期律表の 1 族と 2 族の一価及び二価のカチオン、例えば Li^+ 、 Na^+ ($\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$ の場合については、 E^0 は -2.71V である)、 Mg 、 Ca ($\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$ の場合については、 E^0 は -2.87V である)、そしてまた 13 族の三価カチオン、 Al^{3+} ($\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$ の場合については、 E^0 は -1.67V である)、及び Ga^{3+} などである。

【0031】

1 族と 2 族のより高い原子価のカチオンは知られておらず、そしてより一層マイナスの E^0 値を有し、かくして規準 (b) を満たすことが予期される。周期律表の他の族からの他のカチオンで両方の規準を満たすものは、セリウム ($+3$) イオン ($\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Ce}$ の E^0 は -2.34V 、そして $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$ の E^0 は 1.72V である)、コバルト ($+2$) ($\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$ の E^0 は -0.28V 、そして $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- = \text{Co}^{2+}$ の $E^0 = 1.92\text{V}$)、ジルコニウム ($+4$) イオン ($\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- = \text{Zr}$ の E^0 は -1.45V である)、ハフニウム ($+4$) イオン ($\text{Hf}^{4+} + 4\text{e}^- = \text{Hf}$ の E^0 は -1.55V である)、ニッケル ($+2$) イオン ($\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$ の E^0 は -0.257V 、そして $\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ の E^0 は 1.678V である)、及びランタン ($+3$) イオン ($\text{La}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{La}$ の E^0 は -2.379V である) である。しかし、両方の規準を満たさないカチオンをプロトン伝導性電解質におけるカチオン M として使用してもよい。

【0032】

それぞれ式 R^*_3NH^+ 及び R^*_4N^+ の第三級及び第四級アルキル又は混合アルキル、アリールアンモニウムイオンは、比較的還元及び酸化に対して耐性があり、従ってプロトン伝導性電解質の (一価) カチオンとしてやはり有用である。 R^* は、任意のアルキル、フェニル、又はアルキル置換されたフェニル基である。

【0033】

あるいはまた、二つ又はいくつかの異なるカチオンの組み合わせ、例えば Li^+K^+ 、 $\text{Ca}^{2+}\text{Li}^+$ などを、プロトン伝導体のカチオン M として用いてもよい。プロトン伝導にとってカチオンの存在は必要ではないが、それは、本発明の電気化学デバイスで用いられるフルオロボレート又はフルオロヘテロボレート酸性塩の水和を制御する手段を提供し、そしてこれは特に、水をしっかりと配位結合させることができるより小さな (よりルイス酸性の) カチオン、すなわち Li^+ に当てはまる。水和は、一部の態様において流動性を維持するのに (これが望まれる場合) 有用であり、そしてプロトン伝導性電解質のプロトン伝導経路を提供することによりプロトン移転を支援することができる。より大きな (半径対電荷比がより高い)、それほど親水性でないカチオン (例えば Cs^+) は、酸性塩の融点を上昇させて流動性が低下した固体プロトン伝導体である組成をもたらす傾向があり、そしてこれは他の態様、例えば自動車用燃料電池等の非静止燃料電池などにとって特に有用であろう。

【0034】

原子団 Q は、図 1 に示されたフルオロボレート (i) 及びヘテロフルオロボレート (ii) 及び (iii) アニオン、又は図 1 に示されたものと同様のフルオロボレート及びヘテロフルオロボレートアニオンから選択することができる。Q は、次のクラス (i) ~ (iii) から選ぶことができる。 (i) 式 $(\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{(12-x)})^{2-}$ 又は $(\text{B}_{10}\text{F}_x\text{Z}_{10-x})^{2-}$ の closo-ボレートアニオン組成。式中の Z は H、Cl、Br、又は (OR) であり、ここでの R は H、アルキル、又はフルオロアルキルであり、x は、平均でそれぞれ 3 乃至 12、又は 2 乃至 10 の範囲にある。この組成は、10 又は 12 個のホウ素原子からなる多面体クラスターであり、各ホウ素は定義されたとおりに水素、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、又はアルコキシル基に結合している。特定の塩 M_bQ 及び対応する酸 (H_aM

10

20

30

40

50

b. Q) の成分としてのこれらのフルオロボレートアニオンの例、及びそれを作る方法は、米国特許第 3 5 5 1 1 2 0 号明細書、Solntsev, K. A., Mebel, A. M., Votina, N. A., Kuznetsov, N. J., Charkin, D. P., Koord. Khim. 1992, 18, 340、米国特許第 6 4 4 8 4 4 7 号明細書、及び米国特許出願第 1 0 / 4 2 7 3 4 1 号明細書に記載されており、これらは参照によって全体がここに組み入れられる。

【0035】

(ii) 式 $(R'R''R''')NB_{12}F_xZ_{(11-x)}^{1-}$ 又は $(R'R''R''')NB_{10}F_xZ_{(9-x)}^{1-}$ の c l o s o - アンモニオフルオロボレートアニオン組成。式中の N は B と結合しており、R'、R''、R''' のおのおのは、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール、及び高分子基からなる群から独立に選択され、Z は H、Cl、Br、又は (OR) であり、ここでの R は H、アルキル、又はフルオロアルキルであり、x は、平均でそれぞれ、0 より大きく 11 以下 又は 0 より大きく 9 以下 の範囲にある。これらのアニオン組成も、10 又は 12 個のホウ素原子の多面体ホウ素クラスターであり、ホウ素の一つがアンモニア基 $(NR'R''R''')$ に結合し、F、H、Cl、Br 又は OH 基が残りのホウ素に結合している。これらの組成の更なる説明とそれらの例は、米国特許第 6 3 3 5 4 6 6 号明細書に見ることができ、これは参照によって全体がここに組み入れられる。

【0036】

(iii) 式 $(R''''CB_{11}F_xZ_{(11-x)})^{1-}$ 又は $(R''''CB_9F_xZ_{(9-x)})^{1-}$ の c l o s o - モノカルボレートアニオン組成。式中の R'''' は C と結合していて、水素、アルキル、シクロアルキル、アリール、及び高分子基からなる群から選択され、Z は H、Cl、Br、又は (OR) であり、ここでの R は H、アルキル、又はフルオロアルキルであり、x は、平均でそれぞれ、0 より大きく 11 以下 又は 0 より大きく 9 以下 の範囲にある。これらのフッ素化した c l o s o - モノカルボレートアニオン組成も、11 又は 9 個のホウ素と一つの炭素原子から構成される多面体クラスターである。上で定義されたように、ホウ素は部分的又は完全にフッ素化されており、そして炭素原子は単一の有機置換基に結合している。このようなアニオン組成は、米国特許第 6 1 3 0 3 5 7 号明細書に記載されており、これは参照によって全体がここに組み入れられる。

【0037】

本発明のプロトン伝導媒体において有用なフルオロボレート又はフルオロヘテロボレート酸及び酸性塩の例としては、 $B_{12}F_{12}^{2-}$ 、 $B_{12}F_xH_{12-x}^{2-}$ (式中の x は平均で 3 以上 12 未満、又は 7 以上 12 未満 である)、 $B_{12}(OR)_xH_{12-x}^{2-}$ (式中の R はアルキル又はフルオロアルキルであり、x は平均で 3 以上 12 未満、又は 7 以上 12 未満 である)、 $B_{12}F_{11}N(R'R''R''')^{1-}$ (式中の R'、R''、R''' は独立にアルキルであり、又はおのおのがエチルである)、あるいは $B_{12}F_xCl_{12-x}^{2-}$ 又は $B_{12}F_x(OR)_{12-x}^{2-}$ (式中の x は平均で 3 以上 12 未満、又は 7 以上 12 未満 である) が挙げられる。

【0038】

上記リストの三つのボレートアニオンのクラスのうち、クラス (i) の構造は二価のアニオンであり、クラス (ii) 及び (iii) のアニオンの a = 1 に比べてより多くのプロトン (式では a = 2) を与える。従って、クラス (i) のアニオンは (他の全てが同じであれば)、クラス (ii) 及び (iii) のアニオンに比べて潜在的に高いプロトン伝導性を有する。クラス (i) のアニオンは、当業者によって公知の方法で合成される。多面体のヒドリドボレート (フッ素化された多面体ボレート前駆物質) の合成方法については、“Polyhedral Boranes”, E. L. Muetterties and W. H. Knoth, Marcel Dekker, Inc. N Y 1968 を参照されたい。

【0039】

上記のクラス (ii) 及び (iii) のヘテロボレートには、米国特許第 6 3 3 5 4 6 6 号明細書及び米国特許第 6 1 3 0 3 5 7 号明細書に記載されているように、それぞれその窒素及び炭素原子の部位で容易に官能化されるという利点があり、これらの米国特許明

10

20

30

40

50

細書は参照によってここに組み入れられる。三つのクラスのうち、フルオロカルボラン ($i i i$) は最も弱く配位するアニオンであり、そのためそのプロトン化された形 ($HQ \cdot n H_2O$) は最も強い酸になり、その (単一の) プロトンのために移動度がより高く、従って導電性がより高くなることを意味する。

【 0 0 4 0 】

上記の式 $H_a M_b Q \cdot n H_2O$ の酸性塩は、水和する水分子の数変動する ($n = 1$ から 1000 まで)。燃料電池のアノードとカソードで、酸性塩は液体の水及び水蒸気の両方と平衡する。必要ならばプロトン輸送のメカニズムをもたすため、そしてまた流動性をもたすために、いくらかの水の保持が必要なことがある。参考文献: " *Proton Conductors*, P. Coloman Ed. Cambridge Univ. Press (1992), Chapter 2.

10

【 0 0 4 1 】

プロトン伝導性電解質 $H_a M_b Q \cdot n H_2O$ は、デバイスの動作条件において固体又は液体であることができる。電気化学デバイス及び / 又はプロトン伝導媒体は、更に、デバイスのアノードとカソードを隔てる膜として機能する不活性な多孔質支持体を含むことができる。この不活性多孔質支持体は、どちらかと言えば、プロトン伝導性電解質が液体である場合の電気化学デバイスで用いられよう。液体のプロトン伝導性電解質は、液体媒体中ではプロトン移動がより容易であると予想されることから高い導電性が予想されるので、有利であると考えられる。液体の形態を実現するためには、液体を生じさせるのに十分なだけ水和レベル (n) を大きくする。一般的には、水素が唯一のカチオンである場合、すなわち b が 0 である場合、 n は少なくとも 6 であり、一般には少なくとも 8 、好ましくは少なくとも 10 であり、電気化学デバイスの動作温度と圧力に応じて 1000 にまで達することができる。下記で説明するように、水素のほかにカチオンが存在すること (b が 0 よりも大きい場合) は、融点と水和状態に影響を及ぼす。

20

【 0 0 4 2 】

固体状態のプロトン伝導性電解質には、電気化学デバイスのアノードとカソードとの必要な物理的隔離を、別の構成要素の必要なしに、もたすという利点がある。式 $H_a M_b Q \cdot n H_2O$ の固体形態のプロトン伝導性電解質を、燃料電池で使用することができる。固体形態は一般に、 n が 6 よりも小さい場合に存在する。固体のプロトン伝導性電解質は、液体形態の本発明のプロトン伝導性電解質、例えばフルオロドデカボレート酸 (b が 0 である) に、無機カチオン (例えば、 $M = K^+$ 、 Ba^{2+} 、及び / 又は前に挙げた他のカチオンのいずれか) をドーピングすることによって得ることができる。無機カチオンは、 b が 0 よりも大きい $H_a M_b Q \cdot n H_2O$ の酸性塩、又はアニオン Q の *g p u r e* 塩、又は他の知られているカチオン源を加えて、より粘度の高い又は固体の、より高融点のプロトン伝導性電解質組成物を生成することによって得ることができる。

30

【 0 0 4 3 】

多面体フルオロボレート $H_a M_b Q \cdot n H_2O$ のプロトン伝導性電解質は、対応するクラスターボレート、例えば多面体ヒドリドボレートを液体媒体中で直接フッ素化することによって生じさせることができる。あるいはまた、中性の塩 $M_b Q$ のヒドリドボレート前駆物質を液体媒体中でフッ素化し、続いて酸転移を行うことができる。カチオンのプロトンによる置換は、下記の例 3 ~ 5 で説明される。このような塩 $M_b Q \cdot n H_2O$ のプロトンとの部分的交換から、 $H_a M_b Q \cdot n H_2O$ の構造を有する酸性塩が得られる。他のハロゲン、 Cl 及び Br は、フルオロボレートとこれらの元素との直接反応によってフルオロボレートに導入される。

40

【 0 0 4 4 】

本発明のプロトン伝導性電解質を作るための直接のフッ素化では、フッ素を不活性ガス、例えば窒素で、全ガスの $10 \sim 40$ 体積 % の濃度に希釈する。ヒドリドボレート塩のための液体媒体又はキャリアはフッ素と実質的に反応しないものである。一つの慣用的な媒体は液体フッ化水素 HF である。他の液体媒体をこのプロセスで使用してもよく、それには水や、ギ酸、酢酸、トリフルオロ酢酸などの有機酸が含まれる。液体媒体、特にヒドリ

50

ドボレート¹のフッ素化で用いられる液体媒体の酸性度は、前駆物質のヒドリドボレート及びフッ素化ヒドリドボレート塩の溶解度に影響を及ぼし、且つその酸性度の変化を生じさせることがある。媒体は、ヒドリドボレートとフッ素化ヒドリドボレート塩生成物の両方が媒体中に溶解して保持されるように設計することが好ましい。

【0045】

フッ素化プロセスでラジカスカーベンジャーを用いて副生物の生成を減らし、反応効率を高めることができる。水性溶液では、ラジカスカーベンジャーは、フッ素によって生成されることがある過酸化水素、又は HOF の生成を制限するように見える。ラジカスカーベンジャーは、ギ酸などの有機酸が用いられる場合に用いられる。ラジカスカーベンジャーは溶媒とのフッ素の副反応を抑制して、それによりフッ素化の効率を高める。ラジカスカーベンジャーの例としては、酸素、及びニトロ芳香族化合物が挙げられる。液体媒体に少量の空気を導入することによって、ヒドリドボレート塩の直接フッ素化で発生するフリーラジカルが除去される。

【0046】

多面体ヒドリドボレートアニオンのフッ素化は、液相状態を維持するのに十分な温度範囲にわたって行うことができる。多面体ボレートアニオンのフッ素化を実行するためには、温度は -30 から 100 まで、典型的には 0 から 20 までである。フッ素化の際の圧力は、液相状態を維持するようなものであり、典型的には大気圧である。

【0047】

多面体ヒドリドボレート及びボレート塩のフッ素化の程度は、反応条件及び反応物の化学量論比を変えることによって制御することができる。混合ハロゲンフルオロボレート（ Q で Z が Cl 又は Br であるもの、あるいは Cl 又は Br 及び H であるもの）の調製のためには、部分的にフッ素化された生成物を Cl_2 又は Br_2 と反応させる。米国特許第3551120号明細書に更なる説明と例を見ることができる。OH置換基を含む $cl oso$ -ボレートは、Peymann, T.; Knobler, C. B.; Hawthorne, M. F., Inorg. Chem. 2000, 39, 1163に記載されているように、多面体ヒドロ- $cl oso$ -ボレートを40%硫酸で処理することによって調製でき、この文献は参照によってここに組み入れられる。

【0048】

水和したフルオロボレート酸 $H_a Q \cdot n H_2 O$ （式中の n は少なくとも1、好ましくは少なくとも5であり、更に好ましくは n は少なくとも8乃至1000である）は、フルオロボレート塩から生成させることができる。一つの方法は、バリウム塩 $Ba Q$ 又は $Ba Q_2$ の水溶液、又はカルシウム塩 $Ca Q$ 又は $Ca Q_2$ の水溶液を、硫酸又は水性 HF で処理し、不溶性の塩 $Ba SO_4$ 及び $Ca F_2$ をろ過により除去することを必要とする。水和したフルオロボレートの水溶液から、所望の酸/水比が得られるまで蒸留することによって水を除去する。

【0049】

電気化学デバイスで使用するためのプロトン伝導性電解質としては、式 $H_a M_b Q \cdot n H_2 O$ の本発明のフルオロボレート又はフルオロヘテロボレート酸又は酸性塩を単独で、あるいは溶液、懸濁液、又は1以上の他のフルオロボレート又はフルオロヘテロボレート酸又は酸性塩（異なる M 及び/又は Q を有する）との混合物でもって使用することができ、及び/又はそれらを混合して溶液、懸濁液、又は他の（タイプの）プロトン伝導性電解質との混合物を作ることができる。本発明のプロトン伝導性電解質と組み合わせることができる他のプロトン伝導性電解質の例としては、無水リン酸、アルカンスルホン酸、フルオロアルカンスルホン酸、又は硫酸、又は所望のプロトン伝導性電解質を生ずる上記のものの組み合わせが挙げられる。フルオロボレート又はフルオロヘテロボレート酸又は酸性塩とリン酸との混合物、あるいは他のプロトン伝導性電解質との混合物は、フルオロボレートが液体の形であっても固体の形であっても、組成的に広い範囲で用いることができる。プロトン伝導媒体における典型的な比は、 $0.01:1$ 乃至 $10:1$ のフルオロボレート又はフルオロヘテロボレートプロトン伝導性電解質の重量部対リン酸又は他のプロトン伝

10

20

30

40

50

導性電解質の重量部の比である。固体形態のフルオロボレート又はフルオロヘテロボレートプロトン伝導性電解質は、ここでは、これらの混合物の融点を望むように変えるための添加剤として使用することができる。

【0050】

フルオロボレート及びフルオロヘテロボレート酸及び酸性塩は、混合物として又は単独で（他のプロトン伝導性電解質とともに又はそれなしで）、極性官能基を有するいろいろなポリマーとブレンドして、電気化学デバイスでプロトン伝導媒体として使用できる複合膜を形成することができる。このブレンドは、ポリマーをフルオロボレート又はフルオロヘテロボレート酸及び／又は酸性塩の溶液とともに溶媒、例えば極性有機溶媒、例としてN-メチルピロリドン、又はアセトニトリルに溶かし込み、次いで得られた複合物質から溶媒を少なくとも部分的に除去することによって行うことができる。あるいは、相互溶媒中にポリマーと1以上のフルオロボレート又はフルオロヘテロボレート酸又は酸性塩（他のプロトン伝導性電解質とともに又はそれなしで）の両方を含む溶液から、ポリマー膜のプロトン伝導性電解質をキャストしてもよい。複合膜を形成するのに適したポリマーとしては、ポリマーのパーフルオロスルホン酸、ポリ酸化エチレン、ポリイミド、ポリスルホンを挙げることができる。一般に、電解質のプロトン又は金属カチオンと相互作用すると予期することができるカルボニル、アミン、エーテル、スルホン又はスルホキシド極性官能基を含むポリマーを用いることができる。好ましいものは、窒素又は酸素原子を含むポリマー、例えばポリビニルピリジン、ポリアニリン、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾールなどであり、この場合、プロトン伝導体と塩基性窒素又は酸素の相互作用が二つの成分の適当なブレンドの形成を容易にすると期待される。米国特許第5525436号明細書に有用なポリマーのその他の例が開示されている。

【0051】

本発明の液体プロトン伝導性電解質は、多孔質マトリックスに、例えばマイクログラスファイバー、炭化ケイ素、窒化ホウ素、又は多孔質カーボン材料を含む多孔質マトリックスなどに含浸させて、隔離膜を更に含むプロトン伝導媒体を得ることができる。本発明の固体プロトン伝導性電解質と多孔質マトリックス、例えばマイクログラスファイバー、炭化ケイ素、窒化ホウ素、又は多孔質カーボン材料などとの物理的なブレンドも、電気化学デバイスで用いることができる。

【0052】

電気化学デバイスの動作の温度範囲は任意の範囲でよく、又は120～220、又は150～200であることができる。

【0053】

本発明のプロトン伝導体は、 H_2 （ガス）がプロトン源と電気化学的平衡にある任意のデバイスで 사용할 ことができる。これは燃料電池における基本のプロセスの一つである。プロトン伝導性電解質はまた、 H_2 分圧がプロトン伝導性電解質と接触している電極の測定された電位の関数となる水素ガスセンサーデバイスで用いることもできる。更に、プロトン伝導体は、随意的により高い温度でより高い電気化学的効率を実現できるスチームの存在下で、水を電気分解して H_2 と O_2 を製造するのに有用であり、これらのデバイスは この場合本質的に燃料電池を逆にしたものである。前出の“Proton Conductors”, Chapter 32を参照。燃料電池とそれらの構成部品に関する更に詳しいことについては、A. J. Appleby; F. R. Foulkes, Fuel cell handbook, Van Nostrand Reinhold (New York), 1989を参照。

【実施例】

【0054】

以下の例は本発明のいろいろな態様を説明するために提示するものであって、その範囲を制限しようとするものではない。

【0055】

〔例1〕

[ET_3NH] $_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ ($x = 10, 11$, 又は 12) の調製

10 g の氷酢酸中に 2.01 g の $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}\text{CH}_3\text{OH}$ のスラリーを、20 で 10% $\text{F}_2 / 10\% \text{O}_2 / 80\% \text{N}_2$ (% は体積による) のガス混合物によりフッ素化した。全部で 116 mmol の F_2 を加えた (22% 過剰)。スラリーはフッ素化の間ずっと無色のままであり、そしてその粘度が減少する一方で、固形分の完全な溶解は見られなかった。フッ素化が完了したところで、生成物スラリーの酸化剤に対するヨード試験はマイナスであった。次に溶媒を排気し、粗生成物を水に溶解した。塩酸トリエチルアンモニウム (240 mmol) を十分なトリエチルアミンとともに加えて、溶液の pH を 5 にした。生成物をろ過し、水で洗浄し、乾燥させた。3.2 g (収率 65%) のフルオロボレート塩が分離された。 ^{19}F NMR 分析により、 $\text{B}_{12}\text{F}_{10}\text{H}_2^{2-}$ (7%)、 $\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}^{2-}$ (18%)、及び $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ (75%) と、微量のヒドロキシ置換された不純物が示された。粗反応生成物を水に溶解して、トリエチルアミンと塩酸トリエチルアミンで溶液の pH を 4 ~ 6 の間に調整した。沈殿した生成物を再結晶させ、ろ過し、真空下に 100 で乾燥させた。

【0056】

〔例 2〕

ギ酸 (含有量 15%、 O_2 添加) 中でのフッ素による $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ のフッ素化

この例では、10 ml のギ酸中に 1.8 g (7.2 mmol) の $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}\text{CH}_3\text{OH}$ を含む無色のスラリーを 0 ~ 10 で例 1 で説明したようにフッ素化した。全部で 108 mmol の F_2 (25% 過剰) を、10% $\text{F}_2 / 10\% \text{O}_2 / 80\% \text{N}_2$ として加えた。フッ素化の過程で、固形分は完全に溶解し、フッ素化の完了時点で無色の均一な溶液が残された。この粗生成物溶液の ^{19}F NMR による分析から、主に $\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{H}^{2-}$ (35%)、及び $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ (60%) と、約 5% のモノヒドロキシ不純物 $\text{B}_{12}\text{F}_{11}\text{OH}$ が示された。二量体不純物は認められなかった。上記のとおりトリエチルアンモニウム塩による生成物の分離によって不純物が除かれ、上記のフッ素化ボレートクラスター生成物が 80% の収率で得られた。

【0057】

〔例 3〕

$\text{H}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の直接のフッ素化による $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の調製

HF 中に 2 重量% の $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の溶液を約 -15 で N_2 中に 20% の F_2 によりフッ素化して、他のアニオン (副生物) の含有量が非常に少ない $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ が得られた。この粗反応混合物の ^{19}F NMR スペクトルによれば、アニオンのモル比は、 $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ (1)、 $\text{B}_{24}\text{F}_{22}^{4-}$ (0.01)、 $\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{OH})^{2-}$ (0.05)、及び BF_4^- (0.36) であった。 BF_4^- の $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$ に対するモル比を 0.36 にするためには、反応中に約 3 モル% の $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ が分解しなければならない。従って、上の反応における $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の収率は 90% に近かった。

【0058】

〔例 4〕

高度にフッ素化されたヒドロキシ置換ボレートクラスター塩の調製

標準的な文献の方法によってここに組み入れられた米国特許第 3551120 号明細書に記載されたとおりに調製された約 4.0 g (17 mmol) の $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{11}(\text{OH})$ を含む無色のスラリーを 15 ml のギ酸に溶解し、10% $\text{F}_2 / 10\% \text{O}_2 / 80\% \text{N}_2$ (F_2 は全部で 240 mmol、27% 過剰) によって -10 ~ -5 で処理した。粗生成物の ^{19}F NMR による分析から、主に $\text{B}_{12}\text{F}_{11}(\text{OH})^{2-}$ (55%)、及び $\text{B}_{12}\text{F}_{10}\text{H}(\text{OH})^{2-}$ (35%) と、約 5% のジヒドロキシ不純物が示された。

【0059】

〔例 5〕

高度にフッ素化されたヒドロキシ置換ボレートクラスター塩の調製

米国特許第 3551120 号明細書に記載されたように調製された 2.2 g (8.7 mmol) の $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{OH})_2$ を含む無色のスラリーを 8 ml のギ酸に溶解し、10%

$F_2 / 10\% O_2 / 80\% N_2$ (F_2 は全部で 114 mmol 、 30% 過剰)によって $-10 \sim -5$ で処理した。粗生成物の ^{19}F NMRによる分析から、主に $B_{12}F_{10}(OH)_2^{2-}$ (30%)、及び $B_{12}F_9H(OH)_2^{2-}$ (60%)と、約 10% のトリヒドロキシ不純物が示された。

【0060】

〔例6〕

$(H_3O)_2B_{12}F_xH_{12-x}$ ($x = 10, 11$ 、又は 12) の調製

50 ml の水中に $[Et_3NH]_2[B_{12}F_{12}]$ (4.50 g 、 8.0 mmol) の懸濁液に、固体の $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (2.53 g 、 8.0 mmol) を加え、そしてトリエチルアミンを減圧下で蒸留して除いた。トリエチルアミンが除去されると、 $BaB_{12}F_{12}$ を含む水溶液が生じた。この $BaB_{12}F_{12}$ の水溶液を水性 H_2SO_4 で処理し、 $BaSO_4$ の沈殿をろ過により除いた。ろ液から水を蒸留で除去し、残った固形分を真空下に 190 で 2 時間乾燥させた。

【0061】

この固形分を重量分析で分析した。固形分 (0.211 g) を 10 ml の水に溶解し、 Ph_4PCl で処理した。生じた白色沈殿を水で洗浄し、 120 で 2 時間乾燥して、 545.2 mg の $[Ph_4P]_2[B_{12}F_{12}]$ を集めた ($H_2B_{12}F_{12} \cdot 2H_2O$ の場合、集められた $[Ph_4P]_2[B_{12}F_{12}]$ の量は 550.5 mg になり、 $H_2B_{12}F_{12} \cdot 4H_2O$ の場合、集められた $[Ph_4P]_2[B_{12}F_{12}]$ の量は 504.6 mg になるはずである)。重量分析によれば、固体酸の組成は $H_2B_{12}F_{12} \cdot 2H_2O$ であった。固体酸の含フッ素オイル混合物 (fluorolube mul) のIRスペクトルには、 3084 cm^{-1} における幅が広く強いOHの伸縮、 3269 cm^{-1} におけるもっと低い強度のOHの伸縮、そして 1610 cm^{-1} におけるHOHのバンドが含まれ、全て $(H_3O)^+$ カチオンによるものであった。

【0062】

硫酸によるバリウム又はカルシウムフルオロヘテロボレート塩の同様な処理を利用して、ヘテロボレートの水和した酸、例えば $H(R''''CB_{11}F_xZ_{(11-x)}) \cdot nH_2O$ 及び $H((R'R''R''')NB_{12}F_xZ_{(11-x)}) \cdot nH_2O$ を生成できると予想される。

【0063】

上述の酸はまた、イオン交換カラムによってアニオンの塩を H^+ の形で溶出し減圧下で水を除去することを含めて、多面体ボレートアニオンを有する酸を調製するための通常の方法によって作ることもできる。とは言え、この例の手順とは違って、その方法は時間がかかる可能性があり、また大量の水の蒸発を必要とする可能性がある。それはまた、生成物の酸が有機不純物で汚染されることになる可能性もある。

【0064】

〔例7〕

$(H_3O)_2B_{12}F_{12}$ の湿った空気下での安定性の測定

この例は、酸の $(H_3O)_2B_{12}F_{12}$ が 250 までの湿った空気下、不活性雰囲気下で安定であること、及びこの酸が 250 で低い水の蒸気圧 (この場合わずか 24 torr) の下で水を吸収すること、すなわち電気化学デバイス、例えば燃料電池において重要な特性であること、を示す。上記のように調製された固体酸を 18 時間空気にさらした。酸の熱重量分析 (TGA) を乾燥空気下で行った。これらの条件での水の吸収を測定するために、乾燥空気と湿った空気 (約 25 の水を通してバブリングさせた空気) の空気流の切り換えを行った。この試験の結果を図2~4に示す。

【0065】

図2に示されているように、乾燥空気雰囲気下で 25 から 220 まで加熱して得られた結果は、固体の重量が 20.75% 減少したことを示しており、これは $H_2B_{12}F_{12} \cdot 8H_2O$ から $H_2B_{12}F_{12} \cdot 2H_2O$ への変換に対応している。この組成は、 220 の不活性雰囲気下で安定であったが、 24 torr の水蒸気圧 (約 0.1% 相対湿度) では

その組成が $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot 3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ に変化した。図 4 に示されているように、酸は 250 度でも安定であり、この温度で吸着した水はずっと少なかった。図 3 に示されているように、120 ~ 200 の温度範囲及び 24 torr の水蒸気圧で、固体酸の組成は $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ であった。この固体組成は、湿った空気の下に 200 度で 10 時間加熱したときに重量の減少を示さなかった。

【0066】

まとめると、試験条件下で本質的に組成に重量の減少はなく、この酸の水を保持する格別な能力が明らかになった。更に、試験の間、酸 $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ は加水分解又は分解の徴候を示さなかった。

【0067】

10

〔例 8〕

高温での水素に対する $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ の安定性の測定

酸 $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ と、そして $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ (n は 100 未満) とカーボン上の 5% Pt との混合物 (ほぼ 5/1 の質量比) とを、50 psig (25 度) の 100% H_2 と 225 psig の水蒸気の圧力で 14 日間 200 度で加熱した。これらの酸溶液の ^{19}F 及び ^{11}B NMR によるとフルオロボレートアニオンは安定であった。要約すると、 $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ のような酸は 200 度までの温度で水素に対し安定性を示した。CsHSO₄ をベースとする固体酸プロトン伝導体は、米国特許第 6468684 号明細書に示されているように、これらの温度において水素雰囲気下で劣化する。

【0068】

20

〔例 9〕

水中の $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ の導電率の測定

この例は、250 torr を超える水蒸気圧での 20 から 200 度までの液体プロトン伝導体としての $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ の導電率を示す。この酸をガラスセルに入れ、それを加熱されたチューブを介して水槽につないだ。システムを真空下に置き、水槽の温度を変えてシステムの水蒸気圧を変化させ、それを真空計で測定した。酸は、20 ~ 200 度の温度及び 250 torr を超える水蒸気圧で液体であった (n は 8 に等しかった)。液体酸の導電率を、Radiometer (登録商標) CDM 210 導電率計と二極 CDC 741 T 導電率セルを用いて測定した。導電率セルは、KCl 溶液を用いて校正した。結果を表 1 に示す。

30

【0069】

【表 1】

表 1

水蒸気圧 200 torr での液体 $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot n \text{H}_2\text{O}$ 組成の導電率

温度 (°C)	相対湿度 (%)	導電率 (mS/cm)
120	14	355
152	5	307
163	4	283

40

【0070】

表 1 の結果は、この組成がほとんど導電率が低下せずに低湿度で水を保持することを示す。この試験は、電気化学デバイス、例えば燃料電池における電極間のプロトン移動に関連している。最小で少なくとも 100 ~ 150 mS/cm というベースが求められ、これらの組成はその導電率のレベルをかなり超えている。

【0071】

50

酸 $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は、わずか 250 torr の水蒸気圧で 200 まで液相にとどまるのに十分な水を保持する。この特性は、同様なクロロボレート酸 $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の性質と劇的に異なっており、このクロロボレート酸は 145 より高温及び 600 torr の水蒸気圧で固化する。また、 $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の導電率（水蒸気圧 600 torr で 239 mS/cm ）に比べて、酸 $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ はより低い湿度レベル（水蒸気圧 200 torr ）でもっと高い導電率（ 350 mS/cm ）を示した。

【0072】

〔例10〕

フルオロボレート酸と無水リン酸の混合物

この例の目的は、フルオロボレート酸と無水リン酸の混合物が、不活性雰囲気下でも高いプロトン伝導性を有する融解物を形成することを実証することである。固体混合物（ H_3O ） $_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} / 2\text{H}_3\text{PO}_4$ （ほぼ67重量%の（ H_3O ） $_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ）、（ H_3O ） $_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} / 4\text{H}_3\text{PO}_4$ （ほぼ50重量%の（ H_3O ） $_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ）、及び（ H_3O ） $_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} / 12\text{H}_3\text{PO}_4$ （ほぼ25重量%の（ H_3O ） $_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ）を、不活性雰囲気下で調製した。これらの混合物を不活性雰囲気下で $60 \sim 140$ で加熱し、そして全部が 100 より上で透明な溶液を形成した。1：2混合物の融解物は約 100 で結晶化した。不活性雰囲気下での混合物（融解物）の導電率を表2に示す。

【0073】

【表2】

表2

リン酸／フルオロボレート酸混合物の不活性雰囲気下 100°C での導電率

組成モル比	導電率 (mS/cm)
1 (H_3O) $_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} / 12\text{H}_3\text{PO}_4$	190
1 (H_3O) $_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} / 4\text{H}_3\text{PO}_4$	96
1 $\text{H}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O} / 4\text{H}_3\text{PO}_4$	179

【0074】

混合物（融解物）の導電率は少量の水の添加によって劇的に増大する。

【0075】

〔例11〕

リン酸／フルオロボレート酸混合物の高い熱安定性

この例の目的は、リン酸／フルオロボレート酸混合物（融解物）の熱安定性を測定することである。（ H_3O ） $_2\text{B}_{12}\text{F}_{12} / 2\text{H}_3\text{PO}_4$ の混合物（ほぼ67wt%の（ H_3O ） $_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ）を 200 で20時間、不活性雰囲気下で加熱した。わずかに $< 0.2\%$ という重量減少しか見られず、酸溶液の ^{19}F NMRによればアニオンは安定であった。

【0076】

〔例12〕

フルオロボレート酸のリン酸との混合物の水溶液の酸素還元反応速度

この例の目的は、フルオロボレート酸の水溶液、及びフルオロボレート酸とリン酸との混合物の水溶液の酸素還元反応速度を測定することである。

【0077】

水性酸溶液のリニアスイープボルタンモグラムを、CH Instruments Electrochemical Workstationポテンショスタットを備えたBAS回転ディスク電極デバイスにより 1400 rpm で記録した。酸溶液は、電位スイープを行う前に少なくとも15分間 1 atm の純粋 O_2 で飽和させ、測定の間 O_2 パージを続けた。リニアスイープデータを集める前に 1.0 と -0.2 V の間で何回かのサイクリッ

10

20

30

40

50

クボルトンメトリー走査を行って、システム内の微量の電気活性不純物を除去した。作業電極はPt回転ディスク電極であり、それを研磨し、蒸留水で洗浄し、乾燥させてからおのこの新しい酸溶液を測定した。参照はAg / AgCl電極であり、Ptワイヤ対向電極を使用した。

【0078】

図5のグラフは、そのままのリン酸の水溶液に比べて、水和されたフルオロドデカボレート酸及びそのリン酸との混合物の方が酸素還元の反応速度(kinetics)が良好であることを示している。本発明のプロトン伝導性電解質はまた、同じ電位でより大きな電流を与える。酸素還元がだんだんと負の電位にシフトすることにより強いアニオン吸収が示される。この過電圧は、より厚い吸収層界面を通る電子の移動に必要なより大きな距離と、電極での反応物の吸収の干渉とに関連している。

10

【0079】

$H_2B_{12}F_{12}$ と H_3PO_4 の比較的希薄な水溶液のリニアスイープボルタンメトリー走査から、 H_3PO_4 に対して前者の O_2 還元電位が+0.1Vシフトしていることが示され、これは比較的希薄な溶液でもリン酸に比べて $B_{12}F_{12}^{2-}$ アニオンの白金触媒への吸着が少しであることを示している。この効果は、溶液が濃くなるとずっと大きくなり、60% H_3PO_4 (aq)及び60% H_2SO_4 (aq)の両方で O_2 還元の開始は $H_2B_{12}F_{12}$ と H_3PO_4 の1:1(wt%)混合物の60%水溶液におけるよりほぼ0.2V低くなる。限界電流は、 $H_2B_{12}F_{12}$ と H_3PO_4 の1:1(wt%)混合物の60%水溶液の場合、同じ電位での60% H_3PO_4 (aq)の限界電流と比べてほとんど3倍大きくなり、これはフルオロボレート酸を含む溶液における酸素溶解度が高いことを意味している。

20

【0080】

要約すると、フルオロボレート酸プロトン伝導体の溶液は、白金触媒での酸素還元の反応速度が、そのままのリン酸の溶液よりも良好である。この反応速度は、より高い電流密度の電気化学デバイス、例えば燃料電池、をもたらしことになる。また、得られた混合物は、プロトン伝導性電解質として用いたときに、そのままのリン酸に比べて白金電極への吸着がずっと少ない。

【0081】

〔例13〕

フルオロボレート酸からのプロトン伝導性固体膜の作製

30

この例の目的は、プロトン伝導性電解質としてのフルオロボレート酸からのプロトン伝導性固体膜の作製を説明することである。

【0082】

グラスファイバーペーパーディスク(厚さ約125 μ m、直径約10mm、5.5mg)を $(H_3O)_2B_{12}F_{12}$ の30%溶液に15分間浸した。ディスクを120 $^\circ$ のオープンで2時間乾燥させると、厚さ550 μ m、重量49mg(約90wt%が固体酸)の膜が得られた。グラスファイバーディスクを $(H_3O)_2B_{12}F_{12}$ の約10%溶液に浸し、そしてディスクを120 $^\circ$ で2時間乾燥させると、厚さ225 μ m及び重量が18mgの膜が得られた。導電率を測定するために、120 $^\circ$ で2時間乾燥させた膜を2枚の金のディスクの間でプレスし、0.1Hzから0.1MHzまでの周波数範囲の交流電圧(振幅10mV)を膜に印加し、そして複素インピーダンスを測定して図6に記録した。インピーダンススペクトロスコピーは、X. Qian; N. Gu; Z. Cheng; X. Yang; E. Wang; S. Dong, J. Solid State Electrochemistry, 2001, 6, p8-15に従って測定した。

40

【0083】

膜の抵抗は、インピーダンスデータを実軸に対し高周波数側に外挿して得られた。550 μ mの膜の抵抗は27 Ω で30000 Ω (導電率は約1.2 μ S/cm)であったが、182 μ mの抵抗は三桁も小さい23 Ω であった(導電率は約1.6mS/cmであった)。

50

【 0 0 8 4 】

〔 例 1 4 〕

この例は、フッ素化した c l o s o - ヘテロボレート酸からのプロトン伝導性固体膜の作製を説明する。化合物 $\text{C s}(\text{C B}_{11}\text{F}_{11}\text{H})(0.3\text{ g})$ と $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_5)_4][\text{C B}_{11}\text{F}_{11}\text{H}](0.5\text{ g})$ の混合物を、メタノールとアセトニトリルの 1 : 1 混合物の 30 ml に溶解した。全体の混合物を $\text{A m b e r l y s t} - 15$ カチオン交換樹脂が充填されたカラムを通して溶出させ、液体フラクションをその酸の形で集めた。カラムフラクションに 10 ml の脱イオン水を加え、溶出液から真空下で溶媒を除去した。残った酸を 5.0 ml の水に溶解した。グラスファイバーペーパーディスク（厚さ約 125 μm 、直径約 20 mm、重量約 20 mg）をフッ素化した c l o s o - ヘテロボレート酸の溶液に浸した。120 で 2 時間乾燥後、約 50 wt % の酸と約 50 wt % のグラスファイバーを含む固体ディスクが得られた。グラスファイバーペーパーディスクをもっと濃い酸溶液に浸し、120 で 2 時間乾燥させると、約 90 wt % の酸を含む固体ディスクが得られた。

10

【 0 0 8 5 】

フッ素化ヘテロボレート酸 $\text{H C B}_{11}\text{F}_{11}\text{H} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を含むグラスファイバーディスクを 2 枚の 15 × 0.5 mm ステンレス鋼ディスクの間でわずかにプレスし、120 で 24 時間乾燥させた。フッ素化ヘテロボレート酸を含む固体膜の厚さは 0.37 mm であった。膜アセンブリをボタン電池に封入した。電池をいろいろな温度に加熱し、膜の抵抗をインピーダンススペクトロスコピー法で測定した。複素インピーダンスデータを実軸に対して高周波数側に外挿した、図 7 及び図 8。約 50 / 50 wt % のグラスファイバーとフッ素化 c l o s o - ヘテロボレート酸から構成される膜の導電率は、22 で 0.5 $\mu\text{S} / \text{cm}$ 、100 で 0.02 mS / cm 、112 で 0.04 mS / cm 、140 で 0.1 mS / cm であった。約 10 / 90 wt % のグラスファイバーとフッ素化 c l o s o - ヘテロボレート酸から構成される膜の導電率は、室温でほぼ同じであったが、高い温度ではずっと高くなり、すなわち 22 で 0.7 $\mu\text{S} / \text{cm}$ 、120 で 0.47 mS / cm 、145 で 3.5 mS / cm であった。

20

【 0 0 8 6 】

これらの例は、燃料電池を含めた電気化学デバイスにおいて $\text{H}_a\text{M}_b\text{Q} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の多面体フルオロボレート及びフルオロヘテロボレート組成をプロトン伝導性電解質として使用することによっていろいろな利点可以实现できることを示している。本発明のプロトン伝導性膜の一部の態様は比較的揮発性が低く粘度が低い液体であり、その他の態様は揮発性が低く粘度が高い固体であって、所望の場合には電気化学デバイスのカソードとアノードの間のセパレータとして機能することができる。一部の態様は、任意の温度で、例えば 0 ~ 250、80 ~ 250、120 ~ 200、又は 150 ~ 200 で、水に対する親和性を有し、そしてアノードでよく用いられる白金触媒が CO による被毒にそれほど敏感でない 150 ~ 250 を含めて、任意の温度で電気化学デバイスが動作することを可能にする。本発明のプロトン伝導性電解質の多くは、動作温度での酸化 (O_2 による) と還元 (H_2 による) に対する耐性をもたらし、及び / 又は白金アノードへの吸着を弱くして、一部の電気化学デバイスでより高い電流密度を得ることができるようになる。更に、本発明のプロトン伝導性電解質の他の態様は、酸素に対して一般に良溶媒であり、高い電流密度を得ることができるようになる。

30

40

【 0 0 8 7 】

限定することを意図しない特定の態様を参照して本発明を説明してきた。当業者は、開示された態様に対して本発明から逸脱することなく変更を加えることができることを理解しよう。そのような同等の変形は本発明の範囲内に含まれる。ここに引用されたあらゆる全ての参考文献、特許文献、及び特許出願文献は、参照によってそれらの全体がここに組み入れられるものであり、このことはおのこの個々の引用に続いてこの記述又は同様の記述があるかどうかに関わりない。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 8 8 】

50

【図1】本発明の電気化学的デバイス/プロトン伝導媒体において有用な、(i)に示されたフッ素化c l o s o - ポレート構造、(i i)に示されたc l o s o - アンモニオポレート構造、及び(i i i)に示されたc l o s o - モノカルポレート構造、の化学構造を示すものである。図示されているフッ素原子(F)は他の原子団(Z)で置換することができることに注目されたい。ここでの他の原子団には、水素、他のハロゲン、ヒドロキシル、アルコキシ基、及び本明細書に記載されているその他の原子団が含まれる。

【図2】乾燥及び加湿された空気流の下での220 での $H_2B_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ の熱重量分析(TGA)を示す図である。

【図3】乾燥及び加湿された空気流の下での200 での $H_2B_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ の熱重量分析(TGA)を示す図である。

【図4】乾燥及び加湿された空気流の下での250 での $H_2B_{12}F_{12} \cdot nH_2O$ の熱重量分析(TGA)を示す図である。

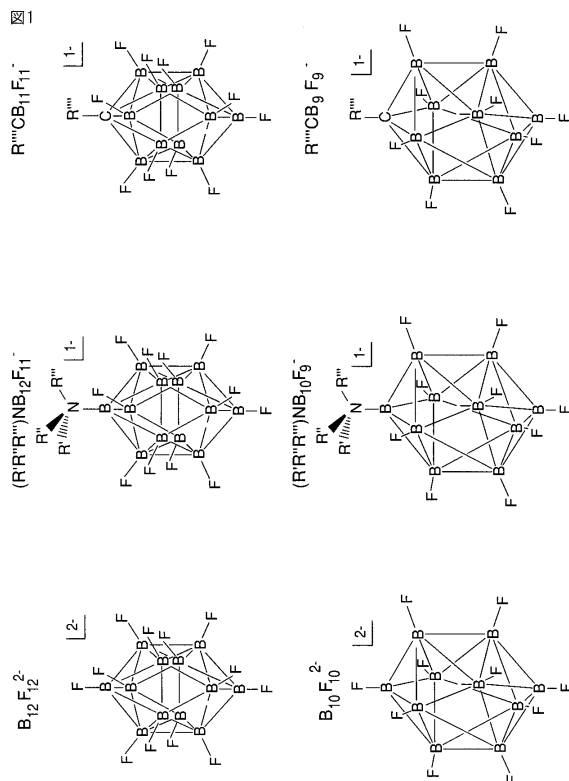
【図5】次の水性の酸、すなわち、a) $H_2B_{12}F_{12}$ の18wt%(0.5M)溶液、b) H_3PO_4 の5wt%(0.5M)溶液、c) H_3PO_4 と $H_2B_{12}F_{12}$ の1:1混合物(重量による)の60wt%溶液、d) H_2SO_4 の60wt%溶液、及びe) H_3PO_4 の60wt%溶液、の1400RPMでの回転ディスク電極(RDE)のリニアスイープボルタンモグラムを示す図である。

【図6】電気化学デバイスにおける182 でのグラスファイバー/フルオロポレート酸プロトン伝導膜のインピーダンスをプロットした図である。

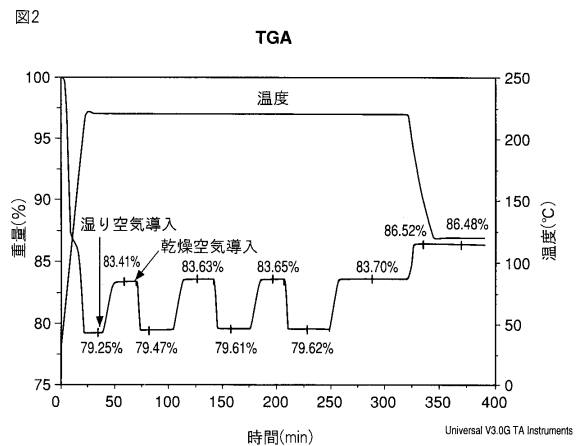
【図7】約50wt%のグラスファイバーと約50wt%のフッ素化ヘテロポレート酸($HC B_{11}F_{11}H \cdot nH_2O$)から構成されるプロトン伝導膜を含む電気化学デバイスのインピーダンスをプロットした図である。

【図8】約10wt%のグラスファイバーと約90wt%のフッ素化ヘテロポレート酸($HC B_{11}F_{11}H \cdot nH_2O$)から構成されるプロトン伝導膜を含む電気化学デバイスのインピーダンスをプロットした図である。

【図1】



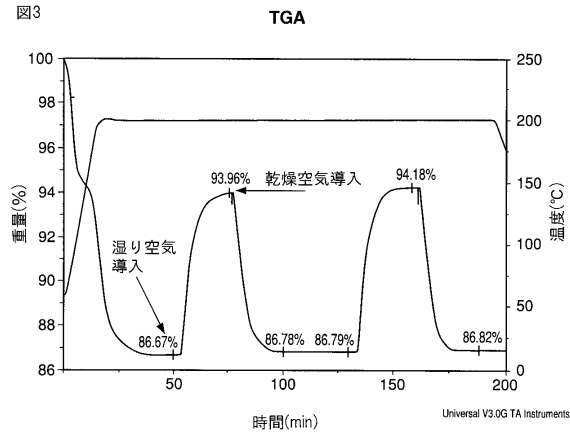
【図2】



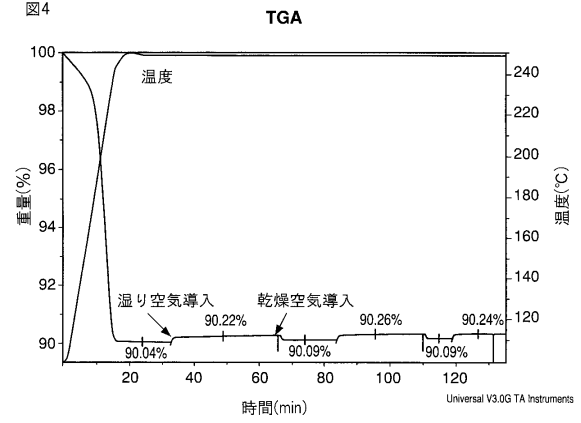
10

20

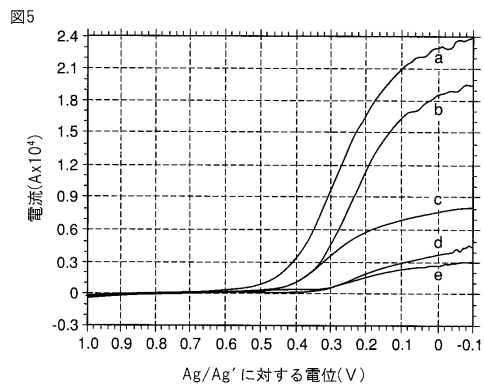
【図 3】



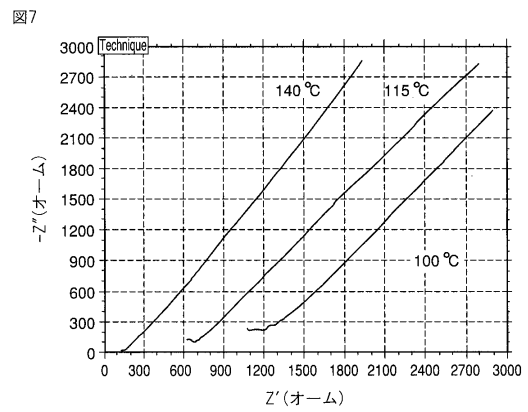
【図 4】



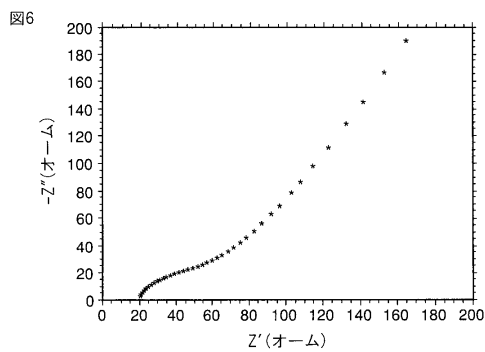
【図 5】



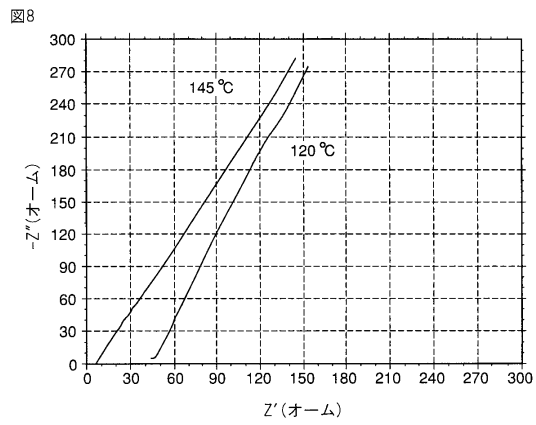
【図 7】



【図 6】



【図 8】



フロントページの続き

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬

(74)代理人 100087413

弁理士 古賀 哲次

(74)代理人 100111903

弁理士 永坂 友康

(74)代理人 100082898

弁理士 西山 雅也

(72)発明者 セルゲイ ウラディミロビッチ イワノフ

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18078, シュネックスビル, ホフマン ドライブ 5215

(72)発明者 ウィリアム ジャック カスティール, ジュニア

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18049, エマウス, コールド ストリーム サークル 1080, アpartment エル

(72)発明者 ゲイド ピーター ペッツ

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18103, アレントاون, ベイル ビュー ドライブ 3705

審査官 原 賢一

(56)参考文献 特開2004-047400(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02, 8/10

H01B 1/06