

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4635228号
(P4635228)

(45) 発行日 平成23年2月23日 (2011.2.23)

(24) 登録日 平成22年12月3日 (2010.12.3)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 8/02 (2006.01)

H O 1 M 8/02 M

C O 1 G 23/00 (2006.01)

C O 1 G 23/00 C

C O 1 G 25/00 (2006.01)

C O 1 G 25/00

C O 1 G 27/00 (2006.01)

C O 1 G 27/00

H O 1 B 1/06 (2006.01)

H O 1 B 1/06 A

請求項の数 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-251864 (P2001-251864)
 (22) 出願日 平成13年8月22日 (2001.8.22)
 (65) 公開番号 特開2003-59510 (P2003-59510A)
 (43) 公開日 平成15年2月28日 (2003.2.28)
 審査請求日 平成20年8月5日 (2008.8.5)

(73) 特許権者 593116962
 学校法人日本大学
 東京都千代田区九段南4丁目8番24号
 (73) 特許権者 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100079304
 弁理士 小島 隆司
 (74) 代理人 100103595
 弁理士 西川 裕子
 (72) 発明者 西出 利一
 福島県郡山市田村町徳定字中河原1番地
 学校法人日本大学 工学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくともハフニウム化合物を含む周期表中の第4族元素化合物と、周期表中の第2族元素、第3族元素、第13族元素、第14族元素及び第15族元素から選択される元素を有する少なくとも一種の化合物との混合物の加水分解物を加熱乾燥及び/又は紫外線照射することでゲル化及びキュアすることにより得られた第4族元素含有複合酸化物を主成分とすることを特徴とするプロトン導電型燃料電池用固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解質に関するものであり、より詳細にはプロトン導電型燃料電池用として有用な固体電解質に関する。

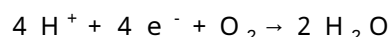
【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

燃料電池は、一般的に多数のセルが積層されており、該セルは2つの電極（燃料極と空気極）で挟まれた構造をしている。燃料極においては水素ガスが触媒に接触することにより下記の反応が生じる。



H^+ は電解質中を移動し、空気極触媒に達し、空気中の酸素と反応して水となる。



【 0 0 0 3 】

上記の反応により、水素と酸素を使って電気分解の逆反応で発電する燃料電池は、水以外の排出物がなく、クリーンな発電装置として注目されている。

【 0 0 0 4 】

一方、大気汚染をできる限り減らすために自動車の排ガス対策が世界的に重要となっており、その対策の一つとして電気自動車を検討されているが、充電設備や走行距離の問題で普及に至っていない。これには、燃料電池を使用した自動車が、最も将来性のあるクリーンな自動車であろうと考えられている。

【 0 0 0 5 】

上記燃料電池の中でも固体高分子電解質型燃料電池が低温で作動するため自動車用として最も有望であるが、現状で用いられている燃料電池の電解質膜は、パーフルオロアルキレンを主鎖格とし、一部にパーフルオロビニルエーテル側鎖の末端にスルホン酸基、カルボン酸基等のイオン交換基を有するフッ素系膜が主として用いられている。このようなフッ素系膜としては、N a f i o n 膜 (D u P o n 社、米国特許第 4 , 3 3 0 , 6 5 4 号公報)、D o w 膜 (D o w C h e m i c a l 社、特開平 4 - 3 6 6 1 3 7 号公報)、A c i p l e x 膜 (旭化成工業 (株)、特開平 6 - 3 4 2 6 6 5 号公報)、F l e m i o n 膜 (旭硝子 (株)) 等が知られている。

10

【 0 0 0 6 】

現状の固体高分子電解質型燃料電池は、室温から 8 0 程度の比較的低い温度領域で運転される。この運転温度の制限の要因としては、用いているフッ素樹脂が 1 3 0 付近にガラス転移点を有し、これよりも高温領域ではプロトン伝導に寄与しているイオンチャンネル構造が破壊されてしまうことが挙げられる。

20

【 0 0 0 7 】

運転温度が低いことは、燃料電池にとって、発電効率が低くなる、触媒の C O による被毒が顕著に起こるといったデメリットがある。

【 0 0 0 8 】

運転温度が 1 0 0 以上になると発電効率は向上し、更に廃熱利用が可能となるためにより効率的にエネルギーを活用できる。また、運転温度を 1 4 0 まで上昇させることができれば、効率の向上、廃熱利用だけでなく、触媒材料の選択の幅が広がり、安価な燃料電池を実現することができる。

30

【 0 0 0 9 】

本発明は、以上のような課題を解決するものであって、高温動作にも対応した燃料電池を実現するために、耐熱性に優れた固体電解質を提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記問題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、ゾル形成用の第 4 族元素化合物と、周期表中の第 2 族元素、第 3 族元素、第 1 3 族元素、第 1 4 族元素及び第 1 5 族元素から選択される元素を有する少なくとも一種の化合物とを混合し、加水分解してゾルを形成した後にゲル化及びキュアすることにより得られた第 4 族元素含有複合酸化物を用いることにより、耐熱性に優れた固体電解質が得られ、これを用いた燃料電池は、高温動作にも対応し得ることを見出し、本発明をなすに至った。

40

【 0 0 1 1 】

従って、本発明は、少なくともハフニウム化合物を含む周期表中の第 4 族元素化合物と、周期表中の第 2 族元素、第 3 族元素、第 1 3 族元素、第 1 4 族元素及び第 1 5 族元素から選択される元素を有する少なくとも一種の化合物との混合物の加水分解物を加熱乾燥及び / 又は紫外線照射することでゲル化及びキュアすることにより得られた第 4 族元素含有複合酸化物を主成分とすることを特徴とするプロトン導電型燃料電池用固体電解質を提供する。

【 0 0 1 2 】

【発明の実施の形態】

50

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の固体電解質は、ゾル形成用の第4族元素化合物と、周期表中の第2族元素、第3族元素、第13族元素、第14族元素及び第15族元素から選択される元素を有する少なくとも一種の化合物とを混合し、加水分解してゾルを形成した後にゲル化及びキュアすることにより得られた第4族元素含有複合酸化物を用いるものである。

【0013】

本発明に係る第4族元素含有複合酸化物はプロトン導電性であり、ゾル-ゲル法により作製した複合酸化物膜に取り込んだ分子状の水、元素に配位した水、膜中の細孔及び表面の水酸基、膜中に存在するプロトンの濃度が導電性に影響を与えるものである。

【0014】

ここで、第4族元素は、ゾル-ゲル法により複合酸化物を形成する際に、分子状の水や配位水の形で水を取り込むとともに、表面にプロトンを輸送する水酸基を形成する働きを持つ。

【0015】

また、周期表中の第2族元素、第3族元素、第13族元素及び第15族元素は、形成されたゲル中の電荷のバランスを変化させる働きを持ち、膜中に存在する水酸基や水からプロトンを発生させる働きや、プロトンの移動を促進させる働きを持つ。

【0016】

更に、第14族元素は、複合酸化物中に細孔を形成させ、表面にプロトンの移動を促進する水酸基を形成する働きを持ち、その用途に従って用いることが可能である。

【0017】

本発明に使用されるこれらの元素を用いた化合物について、それぞれ以下に説明する。

【0018】

本発明に用いられるゾル形成用の第4族元素化合物としては、水と反応して第4族元素酸化物のゾルを形成するTi(チタン)、Zr(ジルコニウム)、Hf(ハフニウム)等の化合物を挙げることができる。具体的には、 TiX_4 、 ZrX_4 、 HfX_4 で示されるものが例示され、特にハフニウム化合物が好ましい。ここで、式中のXはハロゲン原子、水酸基又は炭素数1~10、好ましくは1~8のアルコキシ基である。

【0019】

このようなチタン化合物の具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等を挙げることができる。また、これらのチタニウムアルコキシド等のオリゴマーであってもよい。

【0020】

ジルコニウム化合物の具体例としては、テトラメトキシジルコニウム、テトラエトキシジルコニウム、テトライソプロポキシジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム等を挙げることができる。また、これらのジルコニウムアルコキシド等のオリゴマーであってもよい。

【0021】

ハフニウム化合物の具体例としては、テトラメトキシハフニウム、テトラエトキシハフニウム、テトライソプロポキシハフニウム、テトラブトキシハフニウム、テトラクロロハフニウム等を挙げることができる。また、これらのハフニウムアルコキシド等のオリゴマーであってもよい。

【0022】

周期表第2族に属する元素の化合物としては、Mg、Ca等の化合物を挙げることができ、好ましくは、Mg、Ca等のハロゲン化物(特に塩化物)、炭酸塩及びアルコラート(特に炭素数4以下のアルコラート)を挙げることができる。

【0023】

周期表第3族に属する元素の化合物としては、Sc、Y、ランタノイド等の化合物を挙げることができ、好ましくは、Sc、Y、ランタノイド等のハロゲン化物(特に塩化物)、炭酸塩及びアルコラート(特に炭素数4以下のアルコラート)を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

周期表第 1 3 族に属する元素の化合物としては、A l , G a 等の化合物を挙げることができ、好ましくは、A l , G a 等のハロゲン化物（特に塩化物）、炭酸塩及びアルコール（特に炭素数 4 以下のアルコール）を挙げることができる。

【 0 0 2 5 】

周期表第 1 4 族に属する元素の化合物としては、S i 等の化合物を挙げることができ、好ましくは、S i 等のハロゲン化物（特に塩化物）、炭酸塩及びアルコール（特に炭素数 4 以下のアルコール）を挙げることができる。

【 0 0 2 6 】

周期表第 1 5 族に属する元素の化合物としては、P 等の化合物を挙げることができ、好ましくは、トリアルコキシフォスフェート等を挙げることができる。

10

【 0 0 2 7 】

上記周期表中の第 4 族元素化合物と、周期表中の第 2 族元素、第 3 族元素、第 1 3 族元素、第 1 4 族元素及び第 1 5 族元素から選択される元素を有する少なくとも一種の化合物との混合比については、モル比として、1 : 9 9 ~ 9 9 : 1 であることが好ましく、特に 9 0 : 1 0 ~ 5 0 : 5 0 であることが好ましい。また、これらの化合物は、2 種以上複合して用いてもよい。

【 0 0 2 8 】

上記周期表中の第 4 族元素化合物（1）と、第 2 族元素、第 3 族元素、第 1 3 族元素、第 1 4 族元素及び第 1 5 族元素から選択される元素を有する少なくとも一種の化合物（2）との加水分解方法としては、例えば、上記化合物（1）を適宜の有機溶媒に溶解させた後、上記化合物（2）を添加して溶解させ、又は、上記化合物（1）と、上記化合物（2）とをあらかじめ混合してから適宜の有機溶媒に溶解させ、その後、この溶液を水に接触させる方法を挙げることができる。また、この場合、水をあらかじめ溶媒に配合させておいてもよい。また、この加水分解の際に、酸や塩基を触媒として存在させてもよい。

20

【 0 0 2 9 】

上記加水分解の反応温度は、例えば室温 ~ 1 0 0 とすることができるが、ゾル形成反応を促進する観点から、反応温度は室温よりも高い範囲の温度、例えば 4 0 ~ 1 0 0 の範囲の温度が好ましい。

【 0 0 3 0 】

また、反応時間は、例えば 0 . 1 ~ 5 0 時間とすることができ、好ましくは 0 . 5 ~ 3 0 時間、特に好ましくは 0 . 5 ~ 2 0 時間とすることができる。

30

【 0 0 3 1 】

上記（1）、（2）成分の化合物を溶解させるのに用いられる溶媒としては、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、及びグリコールエーテル系溶媒等が好適に用いられる。

【 0 0 3 2 】

アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、sec - ブタノール、イソブチルアルコール、tert - ブチルアルコール、n - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、イソペンチルアルコール、tert - ペンチルアルコール、3 - メチル - 2 - ブタノール、ネオペンチルアルコール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、2 - エチル - 1 - ブタノール、1 - ヘプタノール、2 - ヘプタノール、3 - ヘプタノール、シクロヘキサノール等の 1 価アルコール類、並びにエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール等の 2 価アルコール類等を挙げることができる。

40

【 0 0 3 3 】

ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、2 - ヘキサノン、2 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、メチルイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、ホロン、イソホロン、シクロヘキサノン等を挙

50

げることができる。

【0034】

グリコールエーテル系溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールイソプロピルエーテル、ブチルセロソルブ、イソアミルセロソルブ、ヘキシルセロソルブ、フェニルセロソルブ等を挙げることができる。

【0035】

上記溶媒の使用量は、上記(1)、(2)成分の化合物が析出しない限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択できるが、具体的には、溶媒100重量部に対して上記(1)、(2)成分の化合物が合計で1~50重量部となるように調整することが好ましく、特に5~20重量部となるように調整することが好ましい。

10

【0036】

上記加水分解に用いられる水の量としては、上記(1)、(2)成分の化合物の混合物全量に対して0.01~30倍モル当量の水を加えることが好ましく、特に0.5~10倍モル当量の水を加えることが好ましい。

【0037】

更に、触媒として用いることのできる酸としては、無機酸及び有機酸を挙げることができる。無機酸としては、例えば塩酸、臭化水素酸、沃化水素酸、硝酸、リン酸及び硫酸等を挙げることができ、有機酸としては、例えば低級モノカルボン酸を挙げることができ、具体的には蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸及びイソ酪酸等を挙げることができる。

20

【0038】

なお、水と触媒との割合は、通常、触媒/水(モル/モル)が0.1以上、好ましくは0.2以上、より好ましくは0.2~2になるように決定される。このような割合にすると被膜が良好に形成される。

【0039】

また、亀裂、破壊、発泡等を抑制した良好な膜を形成するため、乾燥制御剤を用いてもよい。乾燥制御剤としては、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアセテート、ポリエチレングリコール等が好適に用いられる。添加量としては酸化物100重量部に対して0.1~50重量部となるように調整することが好ましく、特に1~30重量部の範囲となるように調整することが好ましい。

30

【0040】

前述のようにして形成された第4族元素含有複合酸化物ゾルをゲル化及びキュアすることにより、第4族元素含有複合酸化物を得ることができる。

【0041】

上記第4族元素含有複合酸化物ゾルは、加熱乾燥によってゲル化及びキュアすることができる。加熱乾燥温度としては、基材の耐熱温度に応じて適宜選択することができ、100以上における適宜の温度が採用され、通常120~400の範囲内であり、好ましくは150~300の範囲内である。加熱時間は、通常1分~10時間の範囲内であり、好ましくは10分~5時間の範囲内である。上記基材を加熱する際には、直接に上記温度に加熱してもよく、また、例えば100程度の温度で基材を0.5時間程予熱し、次いで上記温度に徐々に加熱してもよい。

40

【0042】

また、紫外線を照射することによってもゲル化及びキュアすることができ、これには高圧水銀灯、低圧水銀灯等を用いて照射することができる。この場合、紫外線照射時間は、通常30秒~2時間である。また、紫外線照射と加熱を併用してもよい。

【0043】

上記第4族元素含有複合酸化物を用いた固体電解質の作製方法としては、特に制限されるものではなく、その目的に応じて、第4族元素含有複合酸化物ゾルを基板に塗布して電解質膜を形成する方法、第4族元素含有複合酸化物ゾルと補強材とを混合、成形して電解質膜を形成させる方法や、第4族元素含有複合酸化物粉末を高分子材料や結着剤と混合、成

50

形して固体電解質膜を作製する方法等により製造することができる。

【0044】

基板に第4族元素含有複合酸化物ゾルを塗布し、被膜を作製する方法において、基板としては、多孔質性の耐熱性の優れた材料を用いることが好ましく、具体的には、多孔質セラミックス材料、多孔質ポリテトラフルオロエチレン材料、多孔質のスーパーエンジニアリングプラスチック材料等が適している。なお、この場合、電解質膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、通常10～100μmとすることができる。

【0045】

第4族元素含有複合酸化物ゾルに補強材を添加して作製する方法としては、補強材として無機材料及び有機材料を用いることができ、無機材料としては、無機フィブリル、無機ウイスキー、セラミックス、無機粉体等が挙げられ、有機材料としては、ポリテトラフルオロエチレン材料、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンオキサイド樹脂、スーパーエンジニアリングプラスチック材料等が適しており、これら補強材を第4族元素含有複合酸化物ゾルに添加し、混合、成形、乾燥するものである。

10

【0046】

第4族元素含有複合酸化物の粉末と、高分子材料や結着剤とを用いて作製する方法としては、第4族元素含有複合酸化物ゾルから液体成分の除去、例えば加熱乾燥、減圧常温乾燥、凍結乾燥、自然乾燥等の各種方法により粉末を作製し、続いて耐熱性に優れる成形用高分子材料や結着剤と混合、成形して固体電解質膜を作製するものである。

20

【0047】

また、上記第4族元素含有複合酸化物ゾルから、液体成分を除去して得られるゲル粉末を焼成することにより作製する方法によっても固体電解質膜を製造することができる。

【0048】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において、Meはメチル基、Etはエチル基、Buはブチル基を示す。また、下記例中において、添加量の%は、重量%を示す。

【0049】

【実施例1】

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた1リットルフラスコに、14.5% HfCl_4 エタノール溶液300g (HfCl_4 0.136モル)、 YCl_3 2.9g (0.015モル)及び蟻酸34.7g (0.755モル)を仕込み、攪拌しているところに、イオン交換水13.6g (0.755モル)を5分間で滴下した。その後、70～80℃まで加熱し、そのまま20時間反応させることにより、不揮発分が18.5%である透明溶液(ハフニウム含有複合酸化物ゾル)を得た。

30

【0050】

上記で得られたハフニウム含有複合酸化物ゾルを用いて、ディップコート法によりガラス基板上に薄膜を形成し、これを120℃で1時間乾燥して導電性測定用試料とした。これを用いて、測定温度23℃、湿度65%において導電率測定を行った。導電率は膜の長さ、断面積を計算したうえでその膜の抵抗を測定し、求められる比抵抗値から膜の電気伝導度を求めた。

40

【0051】

また、高温条件下における性能を評価するため、同様に作製した薄膜について100℃、150℃の環境温度条件下、湿度65%において導電率測定を上記と同様に行った。これらの結果を表2に示す。

【0052】

【実施例2】

実施例1の YCl_3 2.9g (0.015モル)を $\text{ScCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 3.69g (0.015モル)とした以外は実施例1と同様に反応させ、不揮発分が16.4%である透

50

明溶液を得た。これを用いて実施例 1 と同様に導電性測定用試料を作製し、導電性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 3 】

[実施例 3]

実施例 1 の YCl_3 2.9 g (0.015 モル) を $CeCl_3$ 3.70 g (0.015 モル) とした以外は実施例 1 と同様に反応させ、不揮発分が 14.4 % である透明溶液を得た。これを用いて実施例 1 と同様に導電性測定用試料を作製し、導電性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 4 】

[実施例 4]

実施例 1 の YCl_3 2.9 g (0.015 モル) を $NdCl_3$ 3.76 g (0.015 モル) とした以外は実施例 1 と同様に反応させ、不揮発分が 17.2 % である透明溶液を得た。これを用いて実施例 1 と同様に導電性測定用試料を作製し、導電性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 5 】

[実施例 5]

実施例 1 の YCl_3 2.9 g (0.015 モル) を $TbCl_3$ 3.98 g (0.015 モル) とした以外は実施例 1 と同様に反応させ、不揮発分が 17.2 % である透明溶液を得た。これを用いて実施例 1 と同様に導電性測定用試料を作製し、導電性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 6 】

[実施例 6]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた 1 リットルフラスコに、14.5 % $HfCl_4$ エタノール溶液 100 g ($HfCl_4$ 0.045 モル)、15.4 % $Y(OBu)_3$ イソプロピルアルコール溶液 25.6 g (0.0128 モル)、 $LaCl_3$ 1.58 g (0.0064 モル) 及び蟻酸 14.8 g (0.321 モル) を仕込み、攪拌しているところに、イオン交換水 5.8 g (0.321 モル) を 5 分間で滴下した。その後、70 ~ 80 まで加熱し、そのまま 20 時間反応させることにより、不揮発分が 13.9 % である透明溶液を得た。これを用いて実施例 1 と同様に導電性測定用試料を作製し、導電性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 7 】

[実施例 7]

実施例 6 の $LaCl_3$ 1.58 g (0.0064 モル) を $CeCl_3$ 1.69 g (0.0064 モル) とした以外は実施例 6 と同様に反応させ、不揮発分が 14.4 % である透明溶液を得た。これを用いて実施例 1 と同様に導電性測定用試料を作製し、導電性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 8 】

[実施例 8]

実施例 1 の YCl_3 2.9 g (0.015 モル) を $GaCl_3$ 2.64 g (0.015 モル) とした以外は実施例 1 と同様に反応させ、不揮発分が 17.4 % である透明溶液を得た。これを用いて実施例 1 と同様に導電性測定用試料を作製し、導電性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 5 9 】

[実施例 9]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた 1 リットルフラスコに、14.5 % $HfCl_4$ エタノール溶液 100 g ($HfCl_4$ 0.045 モル)、15.4 % $Y(OBu)_3$ イソプロピルアルコール溶液 38.3 g (0.019 モル)、 $CaCl_2$ 0.79 g (0.007 モル) 及び蟻酸 16.3 g (0.355 モル) を仕込み、攪拌しているところに、イオン交換水 6.39 g (0.355 モル) を 5 分間で滴下した。その後、70 ~ 80 まで加熱し、そのまま 20 時間反応させることにより、不揮発分が 13.9 % である透明溶液

10

20

30

40

50

を得た。これを用いて実施例 1 と同様に導電性測定用試料を作製し、導電性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 0 】

[実施例 1 0]

実施例 9 の CaCl_2 0.79 g (0.007 モル) を MgCl_2 1.69 g (0.007 モル) とした以外は実施例 9 と同様に反応させ、不揮発分が 13.7 % である透明溶液を得た。これを用いて実施例 1 と同様に導電性測定用試料を作製し、導電性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

[実施例 1 1]

実施例 6 の LaCl_3 1.58 g (0.0064 モル) を $\text{Zr}(\text{OBu})_4$ 2.45 g (0.0064 モル) とした以外は実施例 6 と同様に反応させ、不揮発分が 14.1 % である透明溶液を得た。これを用いて実施例 1 と同様に導電性測定用試料を作製し、導電性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 2 】

[実施例 1 2]

実施例 6 の LaCl_3 1.58 g (0.0064 モル) を $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 1.33 g (0.0064 モル) とした以外は実施例 6 と同様に反応させ、不揮発分が 14.3 % である透明溶液を得た。これを用いて実施例 1 と同様に導電性測定用試料を作製し、導電性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 3 】

[実施例 1 3]

実施例 9 の CaCl_2 0.79 g (0.007 モル) を $\text{O}=\text{P}(\text{OMe})_3$ 0.9 g (0.0064 モル) とした以外は実施例 9 と同様に反応させ、不揮発分が 12.4 % である透明溶液を得た。これを用いて実施例 1 と同様に導電性測定用試料を作製し、導電性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 4 】

[実施例 1 4]

実施例 6 の LaCl_3 1.58 g (0.0064 モル) を使用せずに、15.4 % $\text{Y}(\text{OBu})_3$ イソプロピルアルコール溶液を 38.4 g (0.0192 モル) とした以外は実施例 6 と同様に反応させ、不揮発分が 15.3 % である透明溶液を得た。これを用いて実施例 1 と同様に導電性測定用試料を作製し、導電性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 5 】

[比較例 1]

攪拌機、コンデンサー及び温度計を備えた 1 リットルフラスコに、14.5 % HfCl_4 エタノール溶液 300 g (HfCl_4 0.136 モル)、及び蟻酸 31.0 g (0.679 モル) を仕込み、攪拌しているところに、イオン交換水 12.2 g (0.679 モル) を 5 分間で滴下した。その後、70 ~ 80 まで加熱し、そのまま 20 時間反応させることにより、不揮発分が 16.2 % である透明溶液を得た。これを用いて実施例 1 と同様に導電性測定用試料を作製し、導電性を測定した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 6 】

なお、上記実施例 1 ~ 14 及び比較例 1 の配合元素及びこの元素を有する化合物の配合量をモル百分率にて表 1 に再記した。

【 0 0 6 7 】

【 表 1 】

10

20

30

40

配合元素 配合量 (wt%)	第 4 族	第 2 族	第 3 族	第 13 族	第 14 族	第 15 族
実施例 1	Hf(90)		Y(10)			
実施例 2	Hf(90)		Sc(10)			
実施例 3	Hf(90)		Ce(10)			
実施例 4	Hf(90)		Nd(10)			
実施例 5	Hf(90)		Tb(10)			
実施例 6	Hf(70)		Y(20)/La(10)			
実施例 7	Hf(70)		Y(20)/Ce(10)			
実施例 8	Hf(90)			Ga(10)		
実施例 9	Hf(63)	Ca(10)	Y(27)			
実施例 10	Hf(63)	Mg(10)	Y(27)			
実施例 11	Hf(70)/Zr(10)		Y(20)			
実施例 12	Hf(70)		Y(20)		Si(10)	
実施例 13	Hf(63)		Y(27)			P(10)
実施例 14	Hf(70)		Y(30)			
比較例 1	Hf(100)					

10

20

【 0 0 6 8 】

【表 2】

	電気伝導度 (S / c m)		
	23℃	100℃	150℃
実施例 1	2×10^{-4}	5×10^{-4}	7×10^{-4}
実施例 2	6×10^{-4}	7×10^{-4}	9×10^{-4}
実施例 3	1×10^{-4}	2×10^{-4}	5×10^{-4}
実施例 4	2×10^{-4}	5×10^{-4}	7×10^{-4}
実施例 5	1×10^{-4}	3×10^{-4}	7×10^{-4}
実施例 6	9×10^{-3}	7×10^{-3}	9×10^{-3}
実施例 7	4×10^{-3}	5×10^{-3}	7×10^{-3}
実施例 8	2×10^{-4}	7×10^{-4}	8×10^{-4}
実施例 9	2×10^{-2}	7×10^{-3}	1×10^{-2}
実施例 10	3×10^{-2}	8×10^{-3}	1×10^{-2}
実施例 11	2×10^{-4}	3×10^{-4}	6×10^{-4}
実施例 12	2×10^{-4}	5×10^{-4}	7×10^{-4}
実施例 13	6×10^{-4}	7×10^{-4}	9×10^{-4}
実施例 14	1×10^{-3}	5×10^{-3}	7×10^{-3}
比較例 1	4×10^{-10}	7×10^{-10}	9×10^{-10}

30

40

50

【 0 0 6 9 】**【 発明の効果 】**

以上のように、本発明で得られた第4族元素含有複合酸化物は、高温領域においてプロトン導電性に優れており、高温動作にも対応した燃料電池用固体電解質を実現するものである。

フロントページの続き

- (72)発明者 田部井 栄一
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
- (72)発明者 松村 和之
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
- (72)発明者 山本 昭
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 青木 千歌子

- (56)参考文献 特開平06-103993(JP,A)
特開2001-158664(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02
C01G 23/00
C01G 25/00
C01G 27/00
H01B 1/06
H01B 1/08
CA/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JST7580(JDreamII)