

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成18年1月19日(2006.1.19)

【公表番号】特表2002-505506(P2002-505506A)

【公表日】平成14年2月19日(2002.2.19)

【出願番号】特願2000-533910(P2000-533910)

【国際特許分類】

<i>H 01M</i>	<i>8/02</i>	(2006.01)
<i>B 23P</i>	<i>19/00</i>	(2006.01)
<i>C 08J</i>	<i>5/20</i>	(2006.01)
<i>C 25B</i>	<i>11/04</i>	(2006.01)
<i>C 25B</i>	<i>13/00</i>	(2006.01)
<i>H 01B</i>	<i>1/06</i>	(2006.01)
<i>H 01M</i>	<i>4/32</i>	(2006.01)
<i>H 01M</i>	<i>4/42</i>	(2006.01)
<i>H 01M</i>	<i>4/50</i>	(2006.01)
<i>H 01M</i>	<i>4/86</i>	(2006.01)
<i>H 01M</i>	<i>6/00</i>	(2006.01)
<i>H 01M</i>	<i>6/18</i>	(2006.01)

【F I】

<i>H 01M</i>	<i>8/02</i>	P
<i>B 23P</i>	<i>19/00</i>	
<i>C 08J</i>	<i>5/20</i>	
<i>C 25B</i>	<i>11/04</i>	
<i>C 25B</i>	<i>13/00</i>	
<i>H 01B</i>	<i>1/06</i>	A
<i>H 01M</i>	<i>4/32</i>	
<i>H 01M</i>	<i>4/42</i>	
<i>H 01M</i>	<i>4/50</i>	
<i>H 01M</i>	<i>4/86</i>	B
<i>H 01M</i>	<i>6/00</i>	
<i>H 01M</i>	<i>6/18</i>	E

【手続補正書】

【提出日】平成17年11月28日(2005.11.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】イオン伝導性マトリックスであって、

(i) 良好な電解質水溶液吸収能力を有する無機粉末を5から60体積%、

(ii) 電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤を5から50体積%、および
(iii) 電解質水溶液を10から90体積%、

含んで成っていて、前記無機粉末がサイズが本質的に150nm未満の粒子を含んで成り、前記マトリックスが典型的なサイズが本質的に50nm未満の孔を含んで成るイオン伝導性マトリックス。

【請求項2】(i) 良好な酸吸収能力を有する無機粉末を5から50%、

(i i) 酸に化学的適合性を示す高分子量結合剤を 5 から 50 体積% 、および

(i i i) 酸を 10 から 90 体積% 、

含んで成っていて、前記無機粉末がサイズが本質的に 150 nm 未満の粒子を含んで成り、前記マトリックスが典型的なサイズが本質的に 50 nm 未満の孔を含んで成るプロトン伝導性マトリックスである請求項 1 記載のマトリックス。

【請求項 3】 前記電解質水溶液が塩、塩基またはそれらの混合物から選択される水溶性化合物で構成されている前請求項いずれか 1 項記載のマトリックス。

【請求項 4】 前記酸が $\text{C}_\text{F}_3(\text{C}_\text{F}_2)_n\text{S}\text{O}_3\text{H}$ 、 $\text{H}\text{O}_3\text{S}(\text{C}_\text{F}_2)_n\text{S}\text{O}_3\text{H}$ [ここで、 n は 0 から 9 の値を有する整数である] 、硫酸、 HCl 、 HBr 、磷酸、 HNO_3 およびそれらの任意混合物から成る群から選択される一員である請求項 2 記載のマトリックス。

【請求項 5】 請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載のイオン伝導性マトリックスを含んで成る膜であって、前記無機材料が電子非伝導性材料である膜。

【請求項 6】 前記膜が典型的な孔サイズが本質的に 8 nm 未満の孔を含んで成る請求項 5 記載の膜。

【請求項 7】 複合電極であって、請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載のマトリックスを 10 から 70 体積% 含有しそしてその残りが電極材料である複合電極。

【請求項 8】 請求項 5 から 6 記載の膜を流し込み成形する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、 100 を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも 1 種の溶媒、および前記高沸点溶媒(類)の沸点よりも低い沸点を有する少なくとも 1 種の低沸点溶媒を含んで成っていて前記高分子量結合剤が流し込み成形温度で可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(i i) 前記混合物からフィルムを流し込み成形し、

(i i i) 前記混合物から前記低沸点溶媒を蒸発させることで固体状フィルムを生じさせ、

(i v) 前記固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記高沸点溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、

段階を含んで成る方法。

【請求項 9】 請求項 7 記載の複合電極を流し込み成形する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、 100 を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも 1 種の溶媒、前記高沸点溶媒(類)の沸点よりも低い沸点を有する少なくとも 1 種の低沸点溶媒および電極材料を含んで成るさらなる粉末を含んで成っていて前記高分子量結合剤が流し込み成形温度で可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(i i) 前記混合物からフィルムを流し込み成形し、

(i i i) 前記混合物から前記低沸点溶媒を蒸発させることで固体状フィルムを生じさせ、

(i v) 前記固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記高沸点溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、

段階を含んで成る方法。

【請求項 10】 前記高沸点溶媒が水溶性溶媒である請求項 8 または 9 記載の方法。

【請求項 11】 請求項 5 から 6 記載の膜を押出し加工で製造する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、および 90 を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも 1 種の溶媒を含んで成っていて前記高分子量結合剤が押出し加工温度で少なくともある程度可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(i i) 前記混合物をその軟化温度に加熱し、

(i i i) この軟化させた混合物を加熱押し出し加工することで前記混合物からフィルムを生じさせ、

(i v) このようにして生じさせたフィルムを冷却し、

(v) この固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、

段階を含んで成る方法。

【請求項 12】 請求項 7 載の複合電極を押し出し加工で製造する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、90 を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも1種の溶媒および電極材料を含んで成るさらなる粉末を含んで成っていて前記高分子量結合剤が押し出し加工温度で少なくともある程度可溶であるか又はゲルを形成する混合物を調製し、

(i i) 前記混合物をその軟化温度に加熱し、

(i i i) この軟化させた混合物を加熱押し出し加工することで前記混合物からフィルムを生じさせ、

(i v) このようにして生じさせたフィルムを冷却し、

(v) この固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、

段階を含んで成る方法。

【請求項 13】 前記溶媒が水溶性溶媒である請求項 11 または 12 記載の方法。

【請求項 14】 請求項 5 から 6 のいずれか 1 項記載の膜を含んで成る電気化学セル

。

【請求項 15】 請求項 7 記載の少なくとも1種の電極を含んで成る電気化学セル。

【請求項 16】 前記電極材料が炭素、グラファイトおよびそれらの組み合わせから成る群から選択される一員である請求項 14 または 15 記載の電気化学セル。

【請求項 17】 燃料電池であって、請求項 5 から 6 のいずれか 1 項記載のイオン伝導性膜を含んで成る燃料電池。

【請求項 18】 水電解装置であって、請求項 5 から 6 のいずれか 1 項記載のイオン伝導性膜を含んで成る水電解装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

表4に記述したPCMの厚みは0.08から0.1mmの範囲内であった。

本発明の好適な実施の態様は次のとおりである。

1. イオン伝導性マトリックスであって、

(i) 良好な電解質水溶液吸収能力を有する無機粉末を5から60体積%、

(i i) 電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤を5から50体積%、および

(i i i) 電解質水溶液を10から90体積%、

含んで成っていて、前記無機粉末がサイズが本質的に150nm未満の粒子を含んで成り、前記マトリックスが典型的なサイズが本質的に50nm未満の孔を含んで成るイオン伝導性マトリックス。

2. (i) 良好な酸吸収能力を有する無機粉末を5から50%、

(i i) 酸に化学的適合性を示す高分子量結合剤を5から50体積%、および

(i i i) 酸を10から90体積%、

含んで成っていて、前記無機粉末がサイズが本質的に150nm未満の粒子を含んで成り、前記マトリックスが典型的なサイズが本質的に50nm未満の孔を含んで成るプロトン伝導性マトリックスである上記1記載のマトリックス。

3 . 場合により、前記マトリックス内の全成分に化学的適合性を示す非揮発性液状潤滑材を約 0 . 1 から約 2 5 体積% の範囲で含んで成っていもよい上記 1 または 2 記載のマトリックス。

4 . 前記潤滑材が脂肪族および芳香族二塩基性酸のジエステル類、磷酸のエステル類、炭化水素および合成炭化水素、シリコンオイル、フルオロカーボン類およびそれらの混合物から成る群から選択される一員である上記 3 記載のマトリックス。

5 . 前記無機粉末が少なくとも $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有する粉末でありそして前記電解質水溶液を良好に吸収する能力を有する前上記いずれか 1 項記載のマトリックス。

6 . 前記無機粉末が SiO_2 、 ZrO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 および場合により Ti 、 Al 、 B および Zr の水酸化物およびオキシ-ヒドロキシそしてそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である上記 5 記載のマトリックス。

7 . 前記高分子量結合剤がポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンヘキサフルオロプロピレン、ポリ(テトラフルオロエチレン)、ポリ(メチルメタアクリレート)、ポリスルホニアミド、ポリ(アクリルアミド)、ポリ塩化ビニル、ポリ(アクリロニトリル)、ポリフッ化ビニルおよびそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である材料である前上記いずれか 1 項記載のマトリックス。

8 . 前記電解質水溶液が塩、塩基またはそれらの混合物から選択される水溶性化合物で構成されている前上記いずれか 1 項記載のマトリックス。

9 . 前記水溶性塩がアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、 R_4NX [ここで、 R は有機基でありそして X は無機酸に由来するアニオンである]、 NH_4Cl 、 ZnCl_2 およびそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である上記 8 記載のマトリックス。

10 . 前記水溶性塩基が R_4NOH [ここで、 R は水素または有機基である]、アルカリもしくはアルカリ土類塩基化合物およびそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である上記 8 記載のマトリックス。

11 . 前記電解質水溶液が約 0 . 1 M から約 10 M のモル濃度を有する水溶液の状態で用いられている上記 1 または 3 記載のマトリックス。

12 . 前記電解質水溶液が約 1 M から約 5 M のモル濃度を有する上記 11 記載のマトリックス。

13 . 前記酸が $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ [ここで、 n は 0 から 9 の値を有する整数である]、硫酸、 HCl 、 HBr 、磷酸、 HNO_3 およびそれらの任意混合物から成る群から選択される一員である上記 2 または 3 記載のマトリックス。

14 . 前記酸が $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ または $\text{HO}_3\text{S}(\text{CF}_2)_n\text{SO}_3\text{H}$ [ここで、 n は 0 、 1 、 2 、 3 または 4 に等しい] から選択される上記 13 記載のマトリックス。

15 . 前記酸が 10 から 99 % のモル濃度を有する水溶液の状態で用いられている上記 14 記載のマトリックス。

16 . 前記酸が 25 から 99 % のモル濃度を有する水溶液の状態で用いられている上記 15 記載のマトリックス。

17 . 前上記いずれか 1 項記載のイオン伝導性マトリックスを含んで成る膜であって、前記無機材料が電子非伝導性材料である膜。

18 . 前記膜が典型的な孔サイズが本質的に 8 nm 未満の孔を含んで成る上記 17 記載の膜。

19 . 前記マトリックスの無機粉末が前記膜の調製に先立って酸または塩基による処理を受けている上記 17 または 18 記載の膜。

20 . 補強用の電子非伝導性要素を更に含んで成る上記 17 から 19 いずれか 1 項記載の膜。

21 . 複合電極であって、上記 1 から 16 いずれか 1 項記載のマトリックスを 10 から 70 体積% 含有そしてその残りが電極材料である複合電極。

22 . 上記 17 から 20 記載の膜を流し込み成形する方法であって、下記の段階：
(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、100 を越える

高い沸点を有することを特徴とする少なくとも1種の溶媒、および前記高沸点溶媒(類)の沸点よりも低い沸点を有する少なくとも1種の低沸点溶媒を含んで成っていて前記高分子量結合剤が流し込み成形温度で可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、
 (i i) 前記混合物からフィルムを流し込み成形し、
 (i i i) 前記混合物から前記低沸点溶媒を蒸発させることで固体状フィルムを生じさせ、
 (i v) 前記固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記高沸点溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、
 段階を含んで成る方法。

23. 上記21記載の複合電極を流し込み成形する方法であって、下記の段階：
 (i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、100を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも1種の溶媒、前記高沸点溶媒(類)の沸点よりも低い沸点を有する少なくとも1種の低沸点溶媒および電極材料を含んで成るさらなる粉末を含んで成っていて前記高分子量結合剤が流し込み成形温度で可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、
 (i i) 前記混合物からフィルムを流し込み成形し、
 (i i i) 前記混合物から前記低沸点溶媒を蒸発させることで固体状フィルムを生じさせ、
 (i v) 前記固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記高沸点溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、
 段階を含んで成る方法。

24. 前記高沸点溶媒が水溶性溶媒である上記22または23記載の方法。

25. 前記高沸点溶媒をプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチルなどまたはそれらの任意組み合わせから成る群から選択する上記22または23記載の方法。

26. 前記低沸点溶媒がテトラヒドロフラン、DME、シクロペントノン、アセトン、N-メチルピロリドン、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、ジメチル-ホルムアミドまたはそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である上記22または23記載の方法。

27. 上記17から20記載の膜を押出し加工で製造する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、および90を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも1種の溶媒を含んで成っていて前記高分子量結合剤が押出し加工温度で少なくともある程度可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、

(i i) 前記混合物をその軟化温度に加熱し、
 (i i i) この軟化させた混合物を加熱押出し加工することで前記混合物からフィルムを生じさせ、
 (i v) このようにして生じさせたフィルムを冷却し、
 (v) この固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、
 段階を含んで成る方法。

28. 上記21記載の複合電極を押出し加工で製造する方法であって、下記の段階：

(i) 無機粉末、電解質水溶液に化学的適合性を示す高分子量結合剤、90を越える高い沸点を有することを特徴とする少なくとも1種の溶媒および電極材料を含んで成るさらなる粉末を含んで成っていて前記高分子量結合剤が押出し加工温度で少なくともある程度可溶であるか或はゲルを形成する混合物を調製し、
 (i i) 前記混合物をその軟化温度に加熱し、
 (i i i) この軟化させた混合物を加熱押出し加工することで前記混合物からフィルムを

生じさせ、

(i v) このようにして生じさせたフィルムを冷却し、

(v) この固体状フィルムを前記膜に含めるべき電解質水溶液で洗浄して前記溶媒を前記電解質水溶液に置き換える、

段階を含んで成る方法。

29. 前記溶媒が水溶性溶媒である上記27または28記載の方法。

30. 前記溶媒がプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ブチロラクトン、メチルイソアミルケトン、シクロヘキサン、フタル酸ジアルキル、グリセロールのトリアセテート、またはそれらの任意組み合わせから成る群から選択される一員である上記27または28記載の方法。

31. 上記17から20のいずれか1項記載の膜を含んで成る電気化学セル。

32. 上記21記載の少なくとも1種の電極を含んで成る電気化学セル。

33. 前記電極材料が炭素、グラファイトおよびそれらの組み合わせから成る群から選択される一員である上記31または32記載の電気化学セル。

34. 陽極活性材料がCd、Zn、Alまたはそれらの合金から選択されそして陰極活性材料がMnO₂、酸化銀およびNiOOHから選択される上記31または32記載の電気化学セル。

35. 電気化学セルであって、上記17から20のいずれか1項記載の膜、ZnまたはAl陽極および酸素または空気電極を含んで成っていて、前記酸素または空気電極が二重層フィルムから成り、ここで、空気面が疎水性でイオン性膜に近い面が親水性である電気化学セル。

36. 前記空気電極の触媒が前記イオン伝導性膜の水溶液に適合性を示してPt、Pd、Au、Ag、Cu、Mn、W、それらの酸化物またはそれらの塩の金属-ポルフィリン錯体から選択される上記35記載の電気化学セル。

37. 前記電極材料がRuO₂、WO_xおよびMnO₂の中から選択される金属酸化物である上記31または32記載の電気化学セル。

38. 前記セルが上記17から20記載の膜の両面に前記電極を加熱プレス加工することで作られた单一構造装置である上記31または32記載の電気化学セル。

39. 燃料電池であって、上記17から20のいずれか1項記載のイオン伝導性膜を含んで成る燃料電池。

40. 水電解装置であって、上記17から20のいずれか1項記載のイオン伝導性膜を含んで成る水電解装置。