

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5107511号  
(P5107511)

(45) 発行日 平成24年12月26日 (2012. 12. 26)

(24) 登録日 平成24年10月12日 (2012. 10. 12)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>CO8L 83/04 (2006.01)</b>	CO8L 83/04	
<b>HO1M 8/10 (2006.01)</b>	HO1M 8/10	
<b>HO1M 8/02 (2006.01)</b>	HO1M 8/02	M
<b>HO1B 1/06 (2006.01)</b>	HO1M 8/02	E
<b>CO8K 3/08 (2006.01)</b>	HO1B 1/06	A

請求項の数 8 外国語出願 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-206286 (P2005-206286)  
 (22) 出願日 平成17年7月15日 (2005. 7. 15)  
 (65) 公開番号 特開2006-70246 (P2006-70246A)  
 (43) 公開日 平成18年3月16日 (2006. 3. 16)  
 審査請求日 平成20年7月15日 (2008. 7. 15)  
 (31) 優先権主張番号 10/892979  
 (32) 優先日 平成16年7月16日 (2004. 7. 16)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

前置審査

(73) 特許権者 596092698  
 アルカテルルーセント ユーエスエー  
 インコーポレーテッド  
 アメリカ合衆国 07974 ニュージャ  
 ーシー, マレイ ヒル, マウンテン アヴ  
 ェニュー 600-700  
 (74) 代理人 100094112  
 弁理士 岡部 譲  
 (74) 代理人 100064447  
 弁理士 岡部 正夫  
 (74) 代理人 100106183  
 弁理士 吉澤 弘司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機-有機混成複合多成分材料から誘導されるソリッド・ステート・プロトン伝導体系

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属元素を含むセスキオキサン部分を含むポリセスキオキサン・マトリックスと、  
 前記ポリセスキオキサン・マトリックス中に組み込まれた親水性成分と、  
 プロトン伝導性成分とを含む、ポリセスキオキサン組成物であって、  
前記ポリセスキオキサン組成物が  $0.01 \text{ Scm}^{-1}$  より大きいプロトン伝導率を有し  
、前記親水性成分がイミダゾール部分、ピラゾール部分、ベンズイミダゾール部分、シラ  
ノール部分、シクロデキストリン、またはこれらの2種以上を含むポリセスキオキサン組  
成物。

【請求項 2】

前記金属元素が、ケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ゲルマニウム、またはこれらの2種以上の混合物である請求項1に記載のポリセスキオキサン組成物。

【請求項 3】

前記ポリセスキオキサン・マトリックスが、少なくとも25%のフッ素含有量を有する請求項1に記載のポリセスキオキサン組成物。

【請求項 4】

前記プロトン伝導性成分が、無機ブレステッド酸部分を含む請求項1に記載のポリセスキオキサン組成物。

【請求項 5】

陰極と、

陰極に燃料を供給できる燃料供給源と、  
 金属元素を含むセスキオキサン部分を含むポリセスキオキサン・マトリックスと前記ポリセスキオキサン・マトリックス中に組み込まれた親水性成分とプロトン伝導性成分とを含むポリセスキオキサン組成物を含むプロトン交換膜と、  
 陽極と、  
 陽極に酸化剤を供給できる酸化剤供給源とを含み、  
前記プロトン交換膜が  $0.01 \text{ S cm}^{-1}$  より大きいプロトン伝導率を有し、前記親水性成分が、イミダゾール部分、ピラゾール部分、ベンズイミダゾール部分、シラノール部分、シクロデキストリン、またはこれらの2種以上を含む  
 燃料電池。

10

## 【請求項6】

金属元素を含むセスキオキサン前駆体を反応させてポリセスキオキサン・マトリックスを形成させること、  
 前記ポリセスキオキサン・マトリックス中に親水性成分を組み込むこと、および  
前記ポリセスキオキサン・マトリックス中にプロトン伝導性の成分を組み込んで  $0.01 \text{ S cm}^{-1}$  より大きいプロトン伝導率を有するポリセスキオキサン組成物を生成させる  
 ことを含む、ポリセスキオキサン組成物を製造する方法。

## 【請求項7】

金属元素を含むセスキオキサン部分を含むポリセスキオキサン・マトリックスと前記ポリセスキオキサン・マトリックス中に組み込まれた親水性成分とプロトン伝導性成分とを含むポリセスキオキサン組成物を含む少なくとも1層のプロトン交換膜層と、  
 少なくとも1層の触媒化された電極層とを含み、  
前記プロトン交換膜が、  $0.01 \text{ S cm}^{-1}$  より大きいプロトン伝導率を有し、前記親水性成分が、イミダゾール部分、ピラゾール部分、ベンズイミダゾール部分、シラノール部分、シクロデキストリン、またはこれらの2種以上を含み、  
 少なくとも1層のプロトン交換膜層が2層の触媒化された電極層の間に配置されているかまたは少なくとも1層の触媒化された電極層が2層のプロトン交換膜層の間に配置されているかのいずれかである膜電極組立体。

20

## 【請求項8】

金属元素を含むセスキオキサン部分を含むポリセスキオキサン・マトリックスと前記ポリセスキオキサン・マトリックス中に組み込まれた親水性成分とプロトン伝導性成分とを含むポリセスキオキサン組成物を含むセンサ組立体を含むセンサであって、  
前記ポリセスキオキサン組成物が、  $0.01 \text{ S cm}^{-1}$  より大きいプロトン伝導率を有し、前記親水性成分が、イミダゾール部分、ピラゾール部分、ベンズイミダゾール部分、シラノール部分、シクロデキストリン、またはこれらの2種以上を含むセンサ組立体を含むセンサ。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、一般的にプロトン伝導体の分野に関する。より詳しくは、本発明は、ソリッド・ステート・プロトン交換膜に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

燃料電池は、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する電気化学装置である。一般に燃料電池は、陽極を備えており、そこで電子が触媒作用によって燃料から取り出されて外部の回路へ送り込まれ、またプロトンが触媒作用によって燃料から取り出されてプロトン交換膜を横切って陰極へ送り込まれ、そこで電子、プロトン、および酸化剤が再結合して回路が閉じる。

## 【0003】

燃料電池は水素を必要とするが、知られているように遊離の水素は反応性が高い。それ

50

ゆえ、陽極において他の燃料から水素を取り出す燃料電池に関心が持たれてきた。関心を持たれている燃料の1つはメタノール( $\text{CH}_3\text{OH}$ )であり、これは液体として輸送がしやすく、また比較的高いエネルギー容量(たとえば、効率50%と仮定して、250mlのメタノールは約600ワット・時の電気を供給することができる)を有する。エタノール( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )も使用できる。そのエネルギー容量はメタノールより幾分か低いが、エタノールは、飲み込んだり他の方法で吸収した場合の毒性はるかに低い。メタノールやエタノールは、陽極で触媒の存在下において酸化剤、通常は空気中の酸素に触れると、酸化されて $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}^+$ 、および $\text{e}^-$ を生成することができる。当業者は、この記述が化学量論的でないことを了解するであろう。

#### 【0004】

メタノールまたはエタノールを燃料とする燃料電池が直面する難題の1つは、プロトン交換膜の諸特性の最適化である。回路を完結させるためには、この膜が、プロトンを陽極から陰極へ効率よく伝導しなければならない。この膜はまた、陽極でのメタノールの酸化の効率を高めかつ陰極でのメタノールの酸化による陰極電位の低下を最小限にするために、メタノールの透過速度が低くなければならない。

#### 【0005】

特に高い関心を持たれている分野は、中温燃料電池であり、これは約100 ~ 約250の温度で使用するのに適当なものを意味する。このような燃料電池の温度で運転するためには、プロトン交換膜が高い熱安定性を有していなければならない。しかし、熱安定性は通常、プロトン伝導性と逆相関の関係にあり、たとえば熱安定性の高い材料は一般に

#### 【発明の開示】

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0006】

一実施形態において、本発明は、(i)金属元素を含むセスキオキサン部分を含むポリセスキオキサン・マトリックスと、(ii)親水性成分と、(iii)プロトン伝導性成分とを含む、ポリセスキオキサン組成物に関する。

#### 【0007】

もう1つの実施形態において、本発明は、陽極と燃料を陽極へ供給できる燃料供給源と、(i)金属元素を含むセスキオキサン部分を含むポリセスキオキサン・マトリックス、(ii)親水性成分、および(iii)プロトン伝導性成分を含むポリセスキオキサン組成物を含むプロトン交換膜と、陰極と、酸化剤を陰極へ供給できる酸化剤供給源とを含む燃料電池に関する。

#### 【0008】

さらに別の実施形態において、本発明は、ポリセスキオキサン組成物を得るために、金属元素を含むセスキオキサン前駆体を反応させてポリセスキオキサン・マトリックスを形成すること、ポリセスキオキサン・マトリックス中に親水性成分を組み込むこと、およびポリセスキオキサン・マトリックス中にプロトン伝導性成分を組み込むことを含むポリセスキオキサン組成物の製造方法に関する。このポリセスキオキサン組成物は、固体状態で高められたプロトン伝導性を示すことができる。

#### 【0009】

本発明のポリセスキオキサン組成物は、プロトンを高効率で陽極から陰極へ伝導し、かつ低いメタノール透過速度を有するプロトン交換膜として、燃料電池において使用することができる。これはまた、様々な用途の中でもとりわけ電位差測定用のセンサにおけるソリッド・ステート・プロトン伝導媒体として使用できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0010】

後掲の図面は本明細書の部分を成すものであり、本発明のいくつかの態様をさらに説明するものである。これらの図面の1つまたは2つ以上を参照することにより、ここに提示されている特定の実施形態の詳細な記述と組み合わせると本発明がよりよく理解されるであ

10

20

30

40

50

ろう。

1つの実施形態において本発明は、

( i ) 金属元素を含むセスキオキサン部分を含むポリセスキオキサン・マトリックス、

( i i ) 親水性成分、および

( i i i ) プロトン伝導性成分

を含むポリセスキオキサン組成物に関する。

【 0 0 1 1 】

ここで用いる「セスキオキサン部分」は、金属元素の第1の原子が1個の酸素原子に共有結合し、この酸素原子はまた金属元素の第2の原子に共有結合し、金属元素の第1の原子はまた炭素原子にも共有結合している原子の配列を指す。どの1個のセスキオキサン部分においても、金属元素の第1の原子と金属元素の第2の原子は同じ金属元素であっても異なる金属元素であってもよい。ポリセスキオキサン組成物の一実施形態においては、金属元素はケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ゲルマニウム、またはこれらの2種以上の混合物である。別の実施形態においては、金属元素は、ケイ素である。この別の実施形態では、組成物およびマトリックスは「ポリシルセスキオキサン」と呼ばれることもある。

10

【 0 0 1 2 】

セスキオキサン部分の炭素原子は、どんな炭化水素部分、置換炭化水素部分、芳香族部分、または置換芳香族部分の構成炭素原子であってもよい。

ここで用いる「セスキオキサン前駆体」は、金属元素の第1の原子、金属元素の第1の原子に結合した少なくとも1個の酸素原子、および金属元素の第1の原子に結合した少なくとも1個の炭素原子を含む化合物である。この酸素原子は、とりわけメトキシ、エトキシ、またはプロポキシなどのアルコキシ部分に存在することができる。ポリセスキオキサン・マトリックスは、セスキオキサン前駆体が共有結合でポリマーを形成する反応の生成物と考えることができる。

20

【 0 0 1 3 】

セスキオキサン部分に加えて、ポリセスキオキサン・マトリックスは、さらに当業者に知られたもののうちでもとりわけ金属 - OH、金属 - ハロゲン、金属 - 炭化水素、金属 - 炭化水素 - 金属、または金属 - アリール - 金属など他の部分を含むことができ、ここで「金属」は金属元素の原子をあらわし、「ハロゲン」は周期律表のV I I A族の原子を表し、「炭化水素」は1個または2個以上の炭素原子を有する部分を表し、「アリール」は1個または2個以上の芳香族部分を有する部分を表す(したがって、「アリール」は「炭化水素」の部分集合ということになる)。金属 - 炭化水素 - 金属部分または金属 - アリール - 金属部分を含むポリセスキオキサン・マトリックスでは、それぞれの金属は1つの炭素原子(同じ炭素原子の場合または異なる炭素原子の場合がある)に結合しており、「ブリッジのあるポリセスキオキサン」と呼ぶことができる。その代わりにまたはそれに加えて、ポリセスキオキサン・マトリックスは、一般式( R 金属 O <sub>1 . 5</sub> )<sub>n</sub> で表される籠状構造である多面体オリゴマー性セスキオキサン( P O S )部分を含むことができ、ここでRは環状C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>または環状C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>であり、nは6以上の偶数の整数である。多面体オリゴマー性セスキオキサン( P O S )部分の1つの具体例として、金属がケイ素(すなわち多面体オリゴマー性シルセスキオキサン( P O S S )部分)でありn = 8のものは、図2に示すようにP O S S分子から誘導することができる。

30

40

【 0 0 1 4 】

炭化水素部分のサイズによって単位セルのサイズが決まり、したがってポリセスキオキサン・マトリックスの細孔率が決まる。金属元素、ポリセスキオキサン・マトリックス中に存在する各種部分の種類および割合、様々なパラメータのうちでもとりわけポリセスキオキサン・マトリックスの調製に使用される処理パラメータに応じて、このマトリックスは約30 ~ 約100 の範囲の細孔径を有することができる。特定の理論に拘泥するものではないが、この範囲の細孔径は、本発明のポリセスキオキサン・マトリックスのプロトン伝導性を高める可能性がある。

50

## 【0015】

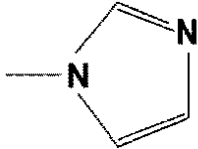
本明細書で用いる「または」という語は常に、包括的な意味を有する。

一実施形態においては、ハロゲンハフッ素である。さらに別の実施形態においては、ポリセスキオキサン・マトリックスは高いフッ素含有量を有し、それはポリセスキオキサン・マトリックス中の炭素原子に結合した原子の25モル%超がフッ素であることを意味する。

## 【0016】

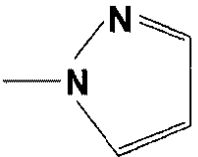
ポリセスキオキサン組成物はまた、親水性成分をも含む。「親水性成分」は、水と水素結合を形成し得る部分または分子を指す。一実施形態においては、親水性成分は下記の構造を有するイミダゾール部分、

## 【化1】



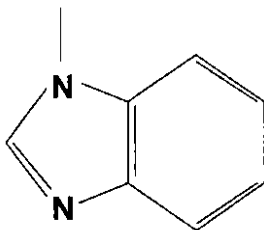
下記の構造を有するピラゾール部分、

## 【化2】



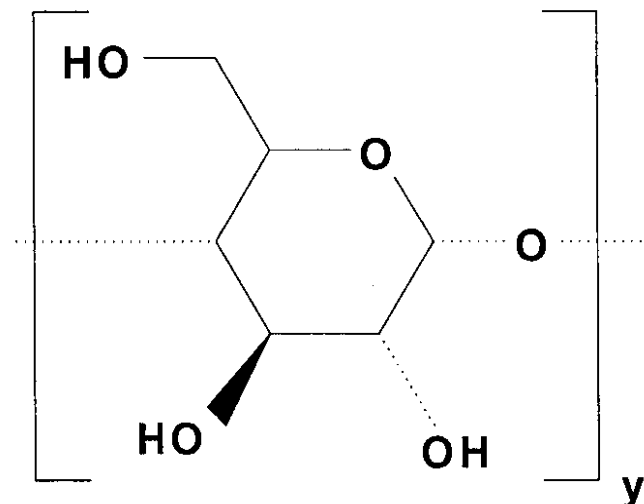
下記の構造を有するベンズイミダゾール部分、

## 【化3】



-SiX<sub>2</sub>OHの構造を有するシラノール部分(式中、各Xは独立にH、ハロゲン、炭化水素、またはシリルである)、下記の構造を有するシクロデキストリン、

## 【化4】



10

20

30

40

50

(式中、 $y$  は 6 ~ 8 の整数すべてを含む) またはこれらの 2 種以上を含む。前記の構造において、満たされていない原子価は、H、ハロゲン、炭化水素、シリル (1 個または 2 個以上のケイ素原子を有する部分)、あるいは、金属元素の 1 個の原子または金属元素の 1 個の原子に結合した酸素、炭化水素部分、アリアル部分、シリル部分、またはその他の部分の 1 個の原子など、ポリセスキオキサン・マトリックスの 1 個の原子への結合を表している。

【0017】

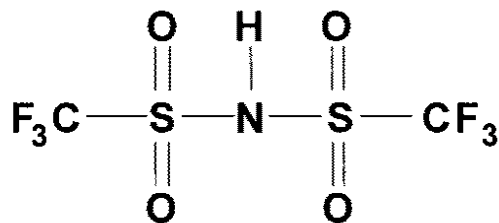
親水性成分は、ポリセスキオキサン・マトリックス中に固定化することが望ましいかもしれない。一実施形態においては、親水性成分は、ポリセスキオキサン・マトリックスに共有結合される。この共有結合は、金属元素の 1 個の原子、または金属元素の 1 個の原子に結合した酸素、炭化水素部分、アリアル部分、シリル部分、もしくはその他の部分の 1 個の原子への結合でよい。もう 1 つの実施形態においては、親水性成分は、ポリセスキオキサン・マトリックス中にガラス化された状態で固定化されている。すなわちこの組成物をポリセスキオキサン・マトリックスのガラス転移温度よりも大幅に低い温度に保つことにより、親水性成分とポリセスキオキサン・マトリックスは互いの相対的な位置が固定されている。そのような温度では、この組成物はガラス様の感じがして粘度が高い。ポリセスキオキサン・マトリックスのガラス転移温度は、本発明の利益を享受する当業者には常法により決定できる。

【0018】

本発明のポリセスキオキサン組成物はまた、プロトン伝導性成分をも含む。「プロトン伝導性成分」は、プロトンと結合しかつ解離する能力のある部分、分子または複数の部分もしくは分子である。このプロトン伝導性成分は、ポリセスキオキサン・マトリックスに共有結合した部分、親水性成分に共有結合した部分、分子、複数の分子からなるオリゴマーまたはポリマー、あるいはこれらの 2 種以上を含むことができる。一実施形態においては、プロトン伝導性成分は、無機ブレンステッド酸部分を含む。「無機ブレンステッド酸部分」とは、プロトンと結合しかつ解離する能力を有する部分であって、プロトンがそれに結合しかつそれから解離し得る原子が炭素ではなくまた炭素原子に結合してもいないものである。

【0019】

一実施形態においては、プロトン伝導性成分は、モノドデシルリン酸 ( $\text{H}_2\text{PO}_4(\text{C}_{11}\text{H}_{23})$ )、リン酸タングステン酸 ( $a\text{WO}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot b\text{H}_2\text{O}$ 、ただし  $a$  は約 10 ~ 約 14 の整数、 $b$  は約 5 ~ 約 7 の整数)、リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、ホウ酸 ( $\text{B}_2\text{H}_3\text{O}_3$ )、次式の構造のトリフルオロメタンスルホンイミド、



またはこれらの 2 種以上である。

プロトン伝導性成分は、複数の部分または分子を含んでもよい。一実施形態においては、プロトン伝導性成分はさらに、無機ブレンステッド酸部分に加えて、ブレンステッド塩基部分を含む。さらに別の実施形態においては、プロトン伝導性成分は、(a) イミダゾール

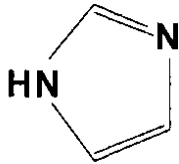
10

20

30

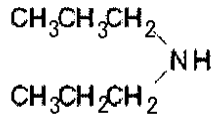
40

## 【化 6】



およびトリフルオロメタンスルホンイミド、(b)ジプロピルアミン

## 【化 7】



10

およびトリフルオロメタンスルホンイミド、またはその両方を含む。

## 【0020】

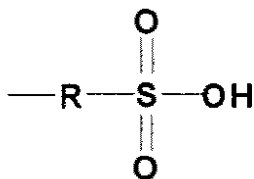
プロトン伝導性成分は、ポリセスキオキサン・マトリックス中に固定化することが望ましいかもしれない。一実施形態においては、プロトン伝導性成分は、ポリセスキオキサン・マトリックスに共有結合されている。この共有結合は、金属元素の1個の原子、または金属元素の1個の原子に結合した酸素、炭化水素部分、アリール部分、シリル部分、もしくはその他の部分の1個の原子への結合でよい。もう1つの実施形態においては、プロトン伝導性成分はポリセスキオキサン・マトリックス中にガラス化された状態で固定化されている。

20

## 【0021】

一実施形態においては、プロトン伝導性成分は、ポリセスキオキサン・マトリックスに共有結合されており、このプロトン伝導性成分は、次式の構造の懸垂したスルホン酸基

## 【化 8】



30

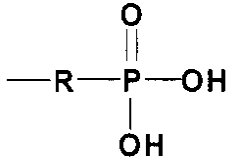
またはその塩を含み、式中、Rは、1～約10個の炭素原子を有するアルキル基、1～約10個の炭素原子を有するハロゲン置換アルキル基、1～約10個の炭素原子を有するアルケニル基、1～約10個の炭素原子を有するハロゲン置換アルケニル基、1～約10個の炭素原子を有するアルキニル基、1～約10個の炭素原子を有するハロゲン置換アルキニル基、6～約20個の炭素原子を有するアリール含有基、6～約20個の炭素原子を有するハロゲン置換アリール含有基、芳香族複素環部分を含み6～約20個の炭素原子を有する基、または芳香族複素環部分を含み6～約20個の炭素原子を有するハロゲン置換基である。満たされていない原子価は、ポリセスキオキサン・マトリックスへの結合を表す。さらに別の実施形態においては、この懸垂スルホン酸基は、フェニル部分または1-ブチル-3-メチルーイミダソリウムトリフルオロメタニル部分を含む。

40

## 【0022】

プロトン伝導性成分がポリセスキオキサン・マトリックスに共有結合されているもう1つの実施形態においては、プロトン伝導性成分は、次式の構造の懸垂スルホン酸基

## 【化 9】



またはその塩を含み、式中、Rは、1～約10個の炭素原子を有するアルキル基、1～約10個の炭素原子を有するハロゲン置換アルキル基、1～約10個の炭素原子を有するアルケニル基、1～約10個の炭素原子を有するハロゲン置換アルケニル基、1～約10個の炭素原子を有するアルキニル基、1～約10個の炭素原子を有するハロゲン置換アルキニル基、6～約20個の炭素原子を有するアリール含有基、6～約20個の炭素原子を有するハロゲン置換アリール含有基、芳香族複素環部分を含み6～約20個の炭素原子を有する基、または芳香族複素環部分を含み6～約20個の炭素原子を有するハロゲン置換基である。満たされていない原子価は、ポリセスキオキサン・マトリックスへの結合を表す。さらに別の実施形態においては、Rは、フェニルである。

10

## 【0023】

本開示の利益を享受する当業者には明らかなはずであるが、本組成物の特定の成分は、親水性成分としておよびプロトン伝導成分として両方の機能を果たすことができる。

もう1つの実施形態において、本発明は、燃料電池に関する。図1を見ると、燃料電池100は、陽極110を備えている。陽極110は、本開示の利益を享受する当業者にとっては常法により、どの適当な材料から形成することもできる。一実施形態においては、陽極110は、白金で形成される。

20

## 【0024】

陽極110は、必要ならば、一実施形態においては、メタノールやエタノールなどの燃料がそこで酸化されてプロトンと電子を発生する、あるいはそこで水素がプロトンと電子にイオン化される場所である。図1においては、示されている燃料はメタノールであるが、これは例示的なものにすぎず限定的なものではない。電子は、外部の回路（図示せず）を通過して供給され、電氣的な仕事をする。

## 【0025】

そういうわけで、燃料電池100は、陽極110に燃料を供給できる燃料供給源120も備えている。供給は、消極的手段（拡散または重力の助けを借りた導管内の流れなど）または積極的な手段（ポンプを使用して液体燃料を導管内に流す、あるいはブローパーを使用してガス状燃料を導管内に流す）をどのような組合せでも含むことができる。燃料の具体例にはメタノール、エタノール、水素、またはこれらの2種以上が含まれるが、それだけには限定されない。

30

## 【0026】

すでに述べたように、陽極110は、電子が燃料物質から取り出され外部の回路（図示せず）を通して供給される場所である。炭化水素燃料の酸化または水素のイオン化によって発生したプロトンは、電子が仕事を終わって回路が完成した後で、電子と結合することができる。したがって、燃料電池100はまた、(i) 金属元素を含むセスキオキサン部分を含むポリセスキオキサン・マトリックスと、(ii) 親水性成分と、(iii) プロトン伝導性の成分とを含むポリセスキオキサン組成物を含むプロトン交換膜130をも備えている。

40

## 【0027】

このポリセスキオキサン組成物は、前記したものと同様のものでよい。一実施形態においては、金属元素はケイ素、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、ゲルマニウム、またはこれらの2種以上の混合物である。一実施形態においては、親水性成分は、イミダゾール部分、ピラゾール部分、ベンズイミダゾール部分、シラノール部分、シクロデキストリン、またはこれらの2種以上を含む。この親水性成分は、ポリセスキオキサン・マトリックスへの共有結合によってあるいはポリセスキオキサン・マトリックス中へのガラス化固

50



定化によってポリセスキオキサン・マトリックス中に固定化されていてもよい。一実施形態においては、プロトン伝導性成分は、無機ブレンステッド酸部分を含み、もう1つの実施形態においては、プロトン伝導性成分は、さらにブレンステッド塩基部分をも含む。

【0028】

プロトン交換膜130は、プロトンが陰極110から陽極140へ移動することを可能にする。陽極140では、プロトンは、酸化剤の存在下で電子と再結合する。陽極140は、本開示の利益を享受する当業者にとっては常法により、どの適当な材料から形成することもできる。一実施形態においては、陽極140は白金で形成される。

【0029】

陽極140においてプロトンと電子の再結合が起こるために、通常は酸化剤が存在する。したがって、燃料電池100は、さらに酸化剤を陰極140に供給できる酸化剤供給源150をも備えている。供給は、先に論じた陽極への燃料の供給に準じて、消極的手段または積極的手段のどの組合せをも含むことができる。図1に示した酸化剤は酸素であるが、これは例示的なものであり限定的なものではない。空気が、酸素供給源として好都合であるが、酸素濃度が空気より高いまたは空気より低い気体混合物、あるいは酸素濃度が空気とは異なる様々な濃度のその他の気体からなる気体混合物も所望であれば使用できる。

【0030】

プロトン交換膜は、プロトンを容易に伝導するものでなければならない。一実施形態においては、プロトン交換膜は、 $0.01 \text{ S cm}^{-1}$ より高いプロトン伝導度を有する。特定の理論に拘泥するものではないが、本出願人は、ポリセスキオキサン・マトリックスが、その中で水と親水性成分間の水素結合によって水分子の滞留を助けるメソ細孔性構造、およびプロトン伝導性成分が関与するプロトンの伝導を生み出すと提唱している。

【0031】

また、プロトン交換膜は、陽極におけるメタノールの酸化効率を高め、陰極にメタノールが存在することから生じる非効率を減少させる、低いメタノール透過性を有するものでなければならない。一実施形態において、プロトン交換膜は、メタノールの横断速度として定義されるメタノール透過性係数が約 $0.2 \mu\text{mol min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 未満である。

【0032】

この燃料電池はさらに、ユーザがアクセス可能な制御器；ソフトウェア、ハードウェア、またはファームウェアで実施された命令を実装できる制御装置；加熱装置；冷却装置；または当業者には知られている燃料電池用のその他の要素など、他の構成要素を備えることができる。

【0033】

この燃料電池は、固定用途（比較的大きい電池、予備電源など）、移動用途（車両用の動力など）、および携帯用途（現在ラップトップ・コンピュータおよび携帯電話用電池で一般的に見られるものなど）に適する可能性がある。本発明の燃料電池は、中温（約100～約250）での使用に適する可能性がある。少なくとも中温においては、本発明の燃料電池のプロトン交換膜は、市販の従来型プロトン交換膜と比較して高い熱安定性を有する。

【0034】

もう1つの実施形態において、本発明は、  
(i) 金属元素を含むセスキオキサン部分を含むポリセスキオキサン・マトリックスと、  
(ii) 親水性成分と、  
(iii) プロトン伝導性成分とを含むポリセスキオキサン組成物を含む少なくとも1層のプロトン交換膜層、ならびに少なくとも1層の触媒化された電極層を含み、少なくとも1層のプロトン交換膜層が2層の触媒化された電極層の間に配置されているか、または少なくとも1層の触媒化された電極層が2層のプロトン交換膜層の間に配置されている膜電極組立体に関する。

【0035】

プロトン交換膜層は、前記のものと同じでよい。触媒化された電極層は、実質的に前記の陰極または陽極と類似のものでよい。一実施形態においては、少なくとも1層の触媒化

10

20

30

40

50

された電極層は、白金を含む。もう1つの実施形態においては、少なくとも1層の触媒化された電極層は、非貴金属を含む。

【0036】

もう1つの実施形態において、本発明は、金属元素を含むセスキオキサン前駆体を反応させてポリセスキオキサン・マトリックスを形成すること、

親水性成分をポリセスキオキサン・マトリックスに組み込むこと、および

プロトン伝導性成分をポリセスキオキサン・マトリックスに組み込んで、ポリセスキオキサン組成物を得ることを含む、ポリセスキオキサン組成物の製造方法に関する。

【0037】

本発明に利益を享受する当業者は、常用の実験によりセスキオキサン前駆体を選択することができる。一般にセスキオキサン前駆体は、金属-OH、または金属-O-アルキル部分(アルキルは、 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_2CH_3$ 、または類似のもの)を含み、これらはゾル-ゲル条件下で反応して金属-O-金属結合および副生物として水またはアルコールを生成することができる。金属がケイ素である場合、シルセスキオキサン前駆体の典型的な例には、とりわけベンジルトリエトキシシランまたはモノフェニルトリエトキシシランが含まれるが、それだけには限定されない。この反応は、ゾル-ゲル条件以外の条件下においても起こり得る。他の部分もゾル-ゲル条件下または他の反応条件下で反応して、ポリセスキオキサン・マトリックス中に金属-炭化水素-金属結合または金属-アリール-金属結合などの他の結合を作り出すことがある。これらの反応は、通常は比較的低い温度(たとえば約15 ~ 約100)で行うことができる。この反応ステップの結果、ポリセスキオキサン・マトリックスが得られる。

【0038】

先に記載した親水性成分は、いくつかの技法の1つまたは2つ以上によってポリセスキオキサン・マトリックス中に組み込むことができる。1つの技法においては、親水性成分を、親水性成分部分と-OHまたは-ハロゲンなどの離脱基とを含む分子として準備し、この分子をセスキオキサン前駆体と混合して、反応ステップに存在させる。この技法においては、いくつかの金属-O-親水性成分部分の結合、金属-炭化水素-親水性成分部分の結合、または金属-アリール-親水性成分部分の結合が形成され、その結果親水性成分がポリセスキオキサン・マトリックスに共有結合することができる。

【0039】

もう1つの技法においては、親水性成分を、セスキオキサン前駆体の反応条件下では比較的非反応性の親水性成分分子として準備し、セスキオキサン前駆体と混合する。この技法においては、親水性成分は、ポリセスキオキサン・マトリックスが形成されるにしたがって非共有結合によってこのマトリックスに会合することができる。

【0040】

さらに別の手法においては、親水性成分を、ポリセスキオキサン・マトリックスへ浸透することのできる組成物中の親水性成分分子として準備することができる。そのような組成物は、マトリックスの細孔に入り込み親水性成分分子をそこまで運ぶことのできる溶液でよい。この技法では、あらかじめ形成されたポリセスキオキサン・マトリックスをこの組成物と接触させ、続いてポリセスキオキサン・マトリックスに熱を加えまたは真空下に置いて溶媒をマトリックスから引き出すなどによって親水性成分分子以外の組成物成分をマトリックスから取り除くことによって、親水性成分分子をマトリックス中に組み込むことができる。

【0041】

前記の技法の2つ以上を実行することができる。

前記の考察から明らかなように、親水性成分を組み込むステップは、反応ステップと同時にまたは反応ステップに続いて実行することができる。

プロトン伝導性成分は、先に述べたように、いくつかの技法の1つまたは2つ以上によってポリセスキオキサン・マトリックスに組み込むことができる。1つの技法においては

10

20

30

40

50

、プロトン伝導性成分を、プロトン伝導性成分部分と - O H または - ハロゲンなどの離脱基とを含む1つまたは複数の分子として準備し、この分子をセスキオキサン前駆体と混合し、反応ステップに存在させる。この技法においては、いくつかの金属 - O - プロトン伝導体部分の結合、金属 - 炭化水素 - プロトン伝導体部分の結合、または金属 - アリール - プロトン伝導体部分の結合が形成され、その結果プロトン伝導性成分がポリセスキオキサン・マトリックスに共有結合することがある。

【0042】

もう1つの手法においては、プロトン伝導性成分を、セスキオキサン前駆体の反応条件下において比較的的非反応性のプロトン伝導体分子として準備し、セスキオキサン前駆体と混合する。この技法においては、ポリセスキオキサン・マトリックスが形成されるにしたがって、プロトン伝導性成分が非共有結合によってマトリックスと会合する。

10

【0043】

さらに別の手法においては、プロトン伝導性成分は、ポリセスキオキサン・マトリックスに浸透できる組成物中のプロトン伝導体分子として準備することができる。そのような組成物は、マトリックスの細孔に入り込みプロトン伝導体分子をそこまで運ぶことのできる溶液でよい。この技法では、あらかじめ形成されたポリセスキオキサン・マトリックスをこの組成物と接触させ、続いてポリセスキオキサン・マトリックスに熱を加えまたは真空下に置いて溶媒をマトリックスから引き出すなどによってプロトン伝導性成分分子以外の組成物成分をマトリックスから取り除くことによって、プロトン伝導体分子をマトリックス中に組み込むことができる。

20

【0044】

セスキオキサン前駆体が金属 - ベンジル部分または金属 - モノフェニル部分を含む場合は、クロロスルホン酸、クロロホスホン酸、または類似のものを用いて金属 - ベンジル部分または金属 - モノフェニル部分をスルホン化またはホスホン化することによってプロトン伝導性成分を組み込むことができる。

【0045】

前記の技法の2つ以上を実行することができる。

前記の考察から明らかなように、プロトン伝導性成分を組み込むステップは、反応ステップと同時にまたは反応ステップに続いて実行することができ、また別途、親水性成分を組み込むステップと同時にまたはそれに続いて実行することもできる。

30

【0046】

反応工程と同時にまたはそれに続いてポリセスキオキサン組成物を、所望の形状に加工することができる。一実施形態においては、セスキオキサン前駆体を、同型の形状をもたらす型の中で反応させることによってポリセスキオキサン組成物を形成する。もう1つの実施形態においては、ポリセスキオキサン・マトリックスの溶媒キャストイングによってポリセスキオキサン組成物を形成する。さらに別の実施形態においては、マトリックス形成反応中に、ポリセスキオキサン組成物を所望の形に型抜きし圧縮成形することによって、ポリセスキオキサン組成物を形成してからポリセスキオキサン・マトリックスの形成を進行させる。本発明のポリセスキオキサン組成物は、一般に縮合が完了し架橋結合した網目構造が完全に形成される前なら容易に加工可能である。

40

【0047】

さらに別の実施形態において、本発明は、

( i ) 金属元素を含むセスキオキサン部分を含むポリセスキオキサン・マトリックスと、  
( i i ) 親水性成分と、( i i i ) プロトン伝導性成分とを含むポリセスキオキサン組成物を含むセンサ組立体を含むセンサに関する。

【0048】

このポリセスキオキサン組成物およびその成分は、前記したものと同じでよい。この組成物は、プロトン伝導能力があり、気相中の化学種を性格づけまたは定量化するために、またその情報をプロトン伝導によって送信するために使用することができる。

【0049】

50

このセンサはさらに、ユーザがアクセス可能な制御器；ソフトウェア、ハードウェアまたはファームウェアでコード化された命令を実装できる制御装置；1種または2種以上の化学種がガス相に存在することまたはその量をユーザに警告する通報手段、あるいは当業者には知られているセンサ用のその他の要素など、他の構成要素を備えることができる。

【0050】

以下の実施例は、本発明の有利な実施形態を明らかにするために含めたものである。以下の実施例において開示する技法は、本発明の実施においてうまく機能することを本発明者が見出した技法を表すものであり、したがって本発明を実施するための有利な形態となるものと考えられることは当業者に理解されるはずである。しかし、当業者は、本開示に照らして、開示されている特定の実施形態に多くの変更を加えることが可能であり、それ

10

【実施例1】

【0051】

有機 - 無機混成ポリセスキオキサン・マトリックス系のメソ細孔性

ここでは、ポリセスキオキサン・マトリックス内部へのいわゆる「巨大籠型」環状置換基および大環状骨格置換基の制御された組込みに基づく、有機 - 無機混成ポリセスキオキサン・マトリックス系における材料細孔性を化学的に誘発するための一般化された手法を記す。このようなナノ構造を有するテンプレートの体系的な組込みは、メソ細孔（空隙包含体直径約4 nm ~ 40 nm）をもたらすことが実証されている。特定の理論に拘泥する

20

【0052】

POSS - スチレンなどのモデル系を用いた試験によってメソ細孔性に関する2つの機序が実証されている。ここでPOSSは次式で表され、

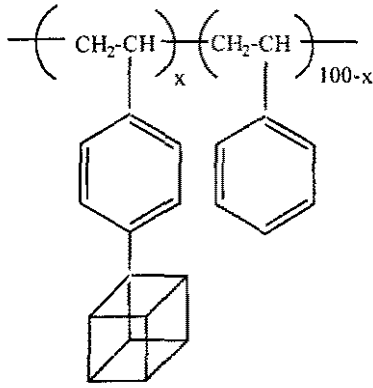
30

【化10】



xおよび100 - xは、ポリマー中のそれぞれのタイプのユニットのパーセンテージである。

## 【化 1 1】



10

図 3 に示したようなアルコキシ末端のある P O S S 化合物は、アルコキシシランと同様に、ポリシルセスキオキサン・マトリックスのゾル - ゲル合成において使用することができる。

-、 -、 - の 3 種のシクロデキストリン ( C D ) も試験した。これら 3 種の化合物の性質は以下のようなものである。

【表 1】

20

	α-CD	β-CD	γ-CD
グルコースサブユニット数	6	7	8
直径	0.45 nm	0.7 nm	0.85 nm
深さ	0.67 nm	0.7 nm	0.7 nm

アルコキシ末端のあるシクロデキストリンは、シクロデキストリンを  $\text{OCN}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  と DMF 中 70 °C において 16 ~ 24 時間反応させることによって生成させた。アルコキシ末端のあるシクロデキストリンは、ゾル - ゲル化学反応において図 5 に一部を示すような無機 - 有機ネットワークを生成させるために使用した。

30

## 【 0 0 5 3 】

図 6 は、シクロデキストリンのアルコキシ末端反応を実証する NMR データを示す。数比は、アルコキシ末端反応におけるイソシアナート : シクロデキストリンのモル比、したがってシクロデキストリン環上の末端部位の数に対応する。

## 【 0 0 5 4 】

図 7 ~ 9 は、種々の多孔性の尺度 ( 平均細孔径、細孔率 %、かさ密度、および ( 比 ) 表面積 ) をシクロデキストリンまたは P O S S の含有率の関数として表したグラフである。図 7 は、シクロデキストリンを含むポリセスキオキサン・マトリックスの平均細孔径を、ポリセスキオキサン・マトリックス中のシクロデキストリン含有量の関数として表したグラフである。図 8 は、P O S S を含むポリシルセスキオキサン・マトリックスのかさ密度 ( 黒丸 ) および細孔率 ( 白四角 ) を、ポリシルセスキオキサン・マトリックスの P O S S 含有量の関数として表したグラフである。図 9 は、シクロデキストリンを含むポリシルセスキオキサン・マトリックスの B E T 表面積 ( 黒丸、対数目盛 ; 黒三角、普通目盛 ) を、ポリシルセスキオキサン・マトリックスのシクロデキストリン含有量の関数として表したグラフである。

40

## 【 0 0 5 5 】

アルコキシ末端のある P O S S およびアルコキシ末端のあるシクロデキストリンもまた

50

、他の知られているセスキオキサン/シルセスキオキサン前駆体（たとえばモノフェニル-トリエトキシシラン）と組み合わせ、続いてゾル-ゲル条件下で反応させて、多成分ポリセスキオキサン/ポリシルセスキオキサンを形成させた。

【実施例 2】

【0056】

調製手順

これらの多成分組成物系の分子構造は、熱安定性、プロトン伝導性および他の材料諸特性を制御するために体系的に設計し加工することができる。

置換アルコキシシランおよびこれらの系の他の前駆体分子の、類似のゾル-ゲル重合化学反応を用いた加水分解および縮合反応から、頑丈なガラス状材料が形成された。得られた材料構造は、ナノ相の無機領域および有機領域が化学的に架橋結合したメソ細孔性相互結合網目構造であった。こうして生成した材料は、酸部分を移動性および/または固定化された酸ドープ剤として、あるいは逆に化学的に結合した酸基として、巨大分子網目構造の内部に導入することによってプロトン伝導性をもつように加工した。

【0057】

ゾル-ゲルモノマー前駆体の調製手順

(a) ジ-トリエトキシシリルでブリッジされた化合物 2、2、3、3、4、4、5、5-オクタフルオロ-1、6-ヘキサンジオール-ビス(3-トリエトキシシリル)プロピルカルバメートの調製

2、2、3、3、4、4、5、5-オクタフルオロ-1、6-ヘキサンジオールおよび(3-イソシアナートプロピル)トリエトキシシランの各数 g を、多段真空蒸留によって 99 重量%より高い純度まで入念に精製した。2、2、3、3、4、4、5、5-オクタフルオロ-1、6-ヘキサンジオール約 1 g すなわち 3.8 mmol を、トルエンを溶媒として丸底フラスコに入れた。(3-イソシアナートプロピル)トリエトキシシラン約 1.9 g すなわち 4.3 mmol をフラスコに滴下して加えた。反応は、全く触媒なしで約 25 において 7 日間進行させた。生成物 2、2、3、3、4、4、5、5-オクタフルオロ-1、6-ヘキサンジオール-ビス(3-トリエトキシシリル)プロピルカルバメートを分析したところ純度 98.6% であることが分かり、次いで冷蔵した。

【0058】

(b) ブリッジのあるポリシルセスキオキサン前駆体分子の重合

先に論じた前駆体分子からのポリシルセスキオキサン・マトリックス系は、2、2、3、3、4、4、5、5-オクタフルオロ-1、6-ヘキサンジオール-ビス(3-トリエトキシシリル)プロピルカルバメートの、選択したシクロデキストリン末端のあるアルコキシ化合物およびかさ高い POSS 末端のあるアルコキシ化合物(2:1 のモル比で)の存在下においてカルバメートとの共縮合を促進した縮合反応によって作成した。THF は、乾燥剤としてカリウムを用いて数日間攪拌すると共に、蒸留によって入念に乾燥した。次に、カルバメート・モノマーを、約 0.4 モル濃度で、モル等量の 5% のシクロデキストリン/POSS アルコキシ分子(モル比 2:1)のアルコール溶液を添加しながら、THF 中に混入した。縮合は、化学量論上約 6 倍の過剰の水と共に、塩酸または水酸化ナトリウムによって触媒させた。得られたゾルを、次に溶媒キャストして薄膜を形成させ、次いで約 35 で放置してゲル化させた。ゲル化の後、ブリッジされたポリシルセスキオキサン多成分系は、まず乾燥し、次に窒素中において 2 週間で約 125 に達するように順次温度を上げながらアニールした。

【0059】

(c) ジ-トリエトキシシリル前駆体モノマー分子の調製

典型的な有機部分を含み-Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>基が末端にあるモノマーは、対応するポリセスキオキサン・マトリックス系の合成に用いることができる。例として、たとえばシクロデキストリン、または POSS もしくはフッ素化されたブリッジのある系を含む、そのようなモノマーを調製するために、類似のアルコキシシラン末端のある前駆体分子を必要な前駆体から生成させた。たとえば、適当にブリッジされたポリシルセスキオキサン

前駆体分子を得るためには、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)_2$  - テトラキス(トリフルオロメチル) - 1, 3 - ベンゼン - ジメタノールおよび(3 - イソシアナートプロピル)トリエトキシシランを組み込んだ、次のような典型的な手順を用いた。前者の化合物は、市販されており Lancaster Synthesis 社から入手でき、後者の化合物も市販されており Sigma - Aldrich 社から入手できる。これらの反応剤は、前記(a)と同じ方法で精製した。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CF}_3)\text{C}(\text{CF}_3)_2$  - テトラキス(トリフルオロメチル) - 1, 3 - ベンゼン - ジメタノール約 1 g すなわち 2.43 mmol を丸底フラスコに入れた。次に、(3 - イソシアナートプロピル)トリエトキシシラン約 2.1 g すなわち 4.86 mmol をフラスコに滴下して加えた。2 成分の混合を促進するためにトルエンを加えた。この反応によって所望のジ - トリエトキシシリル化合物が得られた。この反応は高発熱性であり、触媒なしで室温または約 25 °C で進行させた。この反応は遅く、長い反応時間、たとえば 7 日間が完了までに必要であった。生成物は、エトキシシリル基の時期尚早の加水分解およびその結果の重合を防ぐために冷蔵した。

10

#### 【0060】

図 16 は、この機能性多成分材料を生成させるために利用した材料調製手順を示す。

1 つの特定の実施例においては、酸ドープ剤(12 - リンタングステン酸)を THF に溶解(1 g / cc)してセスキオキサン前駆体分子(ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン)の THF 溶液と滴下により混合した。完全に混合し終わったら、次にアルコキシシラン末端のある親水性化合物(シクロデキストリン)のイソプロパノール溶液を、前記の溶液に勢いよく攪拌しながら滴下して加えた。得られた混合物を、攪拌しながら 70 °C まで加熱し、触媒量の HCl 溶液(1 モルのアルコキシ基が H<sub>2</sub>O 1 モル中の 0.02 モルの HCl によって触媒される量)を加えた。アルコキシ基の加水分解 - 縮合反応を、粘度が大幅に上昇するまで進行させてから、テフロン(登録商標)板の上に膜を溶媒キャストし、残っている溶媒をゆっくり蒸発させた。キャストされた膜は、さらに不活性雰囲気(窒素)中でアニールして、さらにポリマー反応および網目構造を形成させた。得られた自立性均一材料膜は、最終的にキャラクタリゼーション分析、評価および試験のために取り出した。

20

#### 【実施例 3】

#### 【0061】

ポリシルセスキオキサン・マトリックス/シクロデキストリン/12 - リンタングステン酸プロトン交換膜を備えた燃料電池の性能

30

燃料電池の性能評価試験において使用するプロトン交換膜を得るために、先に論じた化学反応および手順を利用して材料系を生成させ加工した。この実施例のプロトン交換膜は、以下に述べるポリシルセスキオキサン・マトリックスと、シクロデキストリンと、プロトン伝導成分としての 12 - リンタングステン酸とを含んでいた。このプロトン交換膜は次のように設計された：

1 - CD - ブリッジ：シクロデキストリンを、ヘキシルでブリッジされたシルセスキオキサン前駆体モノマーから誘導されたフッ素化されていない有機ブリッジのあるポリシルセスキオキサンと共に組み入れた複合材料を意味する。

1 - CD - F - ブリッジ：シクロデキストリンを、カルバメートでブリッジされた前駆体モノマーから誘導されたフッ素化された有機ブリッジのあるポリシルセスキオキサンと共に組み入れた複合材料を意味する。

40

2 - CD - F - ブリッジ：シクロデキストリンを、カルバメートでブリッジされた前駆体モノマーから誘導されたフッ素化された有機ブリッジのあるポリシルセスキオキサンと共に組み入れた複合材料で、シクロデキストリンの含有量が 1 - CD - F - ブリッジ材料の 2 倍(モル基準)のものを意味する。

#### 【0062】

プロトン交換膜を含む燃料電池は、従来技術によって組み立てた。

様々なシステムの電氣的な性能を以下に示す。フッ素化された材料は、非フッ素化材料と比較して優れた伝導特性を示した(図 10)。高い運転温度における長期性能に関して

50

は、200時間運転後にわずかな低下が見られた(図11)。メタノールの横断は、下記の表にしたデータで示されているように、在来のナフィオン-シリカ複合対照材料のそれよりも大幅に多かった。

【表2】

メタノールの横断

評価材料、(厚さ $\mu\text{m}$ )	メタノールの横断、 限界電流(密度)( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
ナフィオン115-シリカ複合体(120)、 対照	84
1-CD-ブリッジ複合体 (130)	33
1-CD-F-ブリッジ複合体 (134)	29
2-CD-F-ブリッジ複合体 (122)	38

10

【実施例4】

【0063】

スルホン化ポリシルセスキオキサン・マトリックス/親水性成分プロトン交換膜を備えた燃料電池の性能

材料系は、先に述べた化学反応および手順を利用して生成させ加工した。

下記の術語は、プロトン伝導成分が、ポリポリセスキオキサン網目構造に共有結合したフェニル環におけるスルホン化によって導入された材料系に関連するものである。

【0064】

この場合の複合系は、モノフェニルトリエトキシシラン(ブリッジされていない前駆体モノマー)、POSS-エトキシシラン末端のある前駆体、およびシクロデキストリン-エトキシシラン末端のある前駆体を、モル組成比が3:2:1の均質な溶液として反応させて誘導した。ゾル-ゲル網目構造が形成された後に、よく知られた手法を用いて芳香環のスルホン化(フェニル置換)を様々な程度まで行った。

30

【0065】

種々の系の熱的および電氣的性能を後掲の通り評価した(図12~15)。図12は、分解が始まる温度をフェニルスルホン化(のレベル)の関数として表したグラフである。図13は、伝導度を温度の関数として表したグラフである。図14は、セル電圧を電流密度の関数として表したグラフである。図15は、電力密度を燃料電池温度の関数として表したグラフである。

【0066】

本出願において開示し特許請求するすべての組成物、方法、および装置は、本開示に照らせば過度の実践なしで作成し実施することができる。本発明の組成物、方法、および装置を有利な実施形態に関して記載したが、ここに記載した組成物、方法、および装置に対して方法のステップまたは一連のステップにおいて、本発明の概念、趣旨および範囲から逸脱することなく種々の変更を加えることができることは当業者には明らかであろう。より具体的には、本出願に記載した試薬の代わりに化学的に関連のあるある種の試薬を使用してもよく、その場合も同じまたは類似の結果が達成されることは明らかであろう。

40

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】本発明の1つの実施形態による燃料電池の略図である。

【図2】シクロデキストリンおよび多面体オリゴマー状シルセスキオキサン(POSS)両方の分子の構造式を示す図である。

50



【図 3】トリエトキシシリル末端のある P O S S の構造式を示す図である。

【図 4】トリエトキシシリル末端のある P O S S から出発するポリシルセスキオキサンの合成を表す化学式を示す図である。

【図 5】トリエトキシシリル末端のあるシクロデキストリンから出発するポリシルセスキオキサン・マトリックスの合成を表す化学式を示す図である。

【図 6】図 5 で用いたシクロデキストリンのアルコキシ末端反応を証明する N M R データを示す図である。

【図 7】シクロデキストリンを含むポリシルセスキオキサン・マトリックスの平均細孔径を、実施例 1 によるポリシルセスキオキサン・マトリックスのシクロデキストリン含有量の関数として表したグラフである。

10

【図 8】P O S S を含むポリシルセスキオキサン・マトリックスのかさ密度（黒丸）および細孔率（白四角）を、実施例 1 によるポリシルセスキオキサン・マトリックスの P O S S 含有量の関数として表したグラフである。

【図 9】シクロデキストリンを含むポリシルセスキオキサン・マトリックスの B E T 表面積（黒丸、対数目盛；黒三角、普通目盛）を、実施例 1 によるポリシルセスキオキサン・マトリックスのシクロデキストリン含有量の関数として表したグラフである。

【図 1 0】実施例 3 による 3 種の異なるポリシルセスキオキサン・マトリックスの 1 種から形成されたプロトン交換膜を備えた燃料電池について、1 8 0 におけるセル電圧を電流密度の関数として表したグラフである。

【図 1 1】実施例 3 によるポリシルセスキオキサン・マトリックスから形成されたプロトン交換膜を備えた燃料電池について、0 時間および 2 0 0 時間使用後のセル電圧を電流密度の関数として表したグラフである。

20

【図 1 2】実施例 4 によるポリシルセスキオキサン・マトリックスから形成したプロトン交換膜について、分解開始温度をフェニルスルホン化のレベルの関数として表したグラフである。

【図 1 3】実施例 4 によるフェニルスルホン化ポリシルセスキオキサン・マトリックスから形成したプロトン交換膜について、伝導度を温度の関数として表したグラフである。

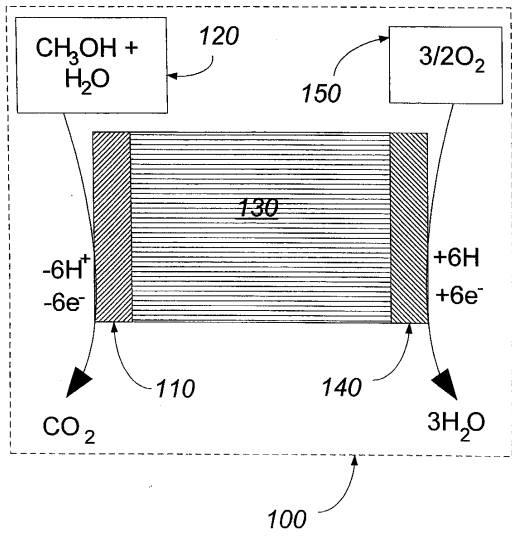
【図 1 4】実施例 4 によるフェニルスルホン化ポリシルセスキオキサン・マトリックスから形成したプロトン交換膜を備えた燃料電池について、セル電圧を電流密度の関数として表したグラフである。

30

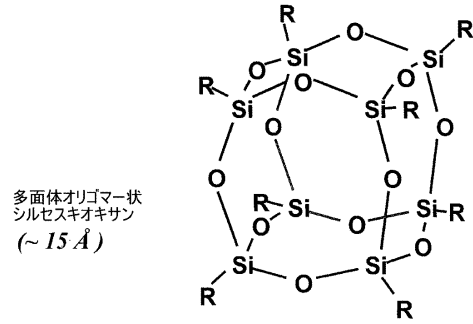
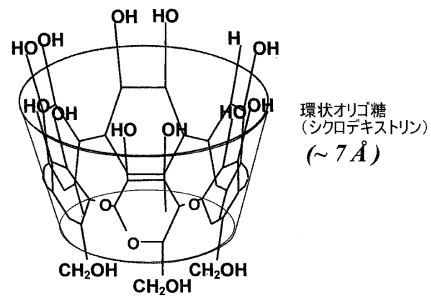
【図 1 5】実施例 4 によるフェニルスルホン化ポリシルセスキオキサン・マトリックスから形成したプロトン交換膜を備えた燃料電池について、電力密度を燃料電池温度の関数として表したグラフである。

【図 1 6】機能性多成分材料の生成のために利用した材料調製手順を示す図である。

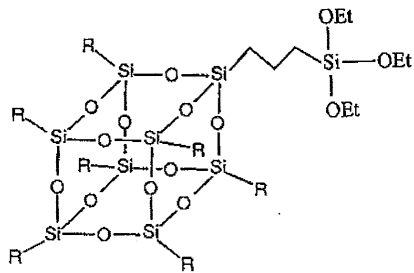
【図1】



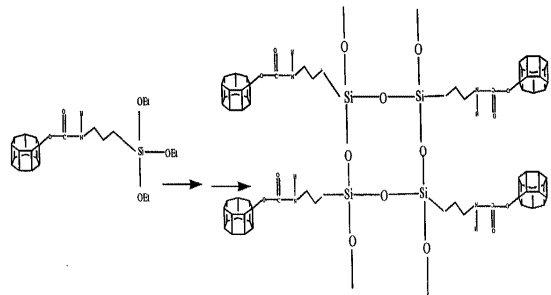
【図2】



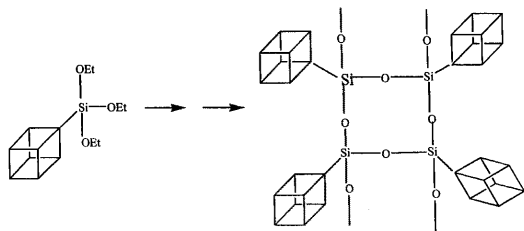
【図3】



【図5】



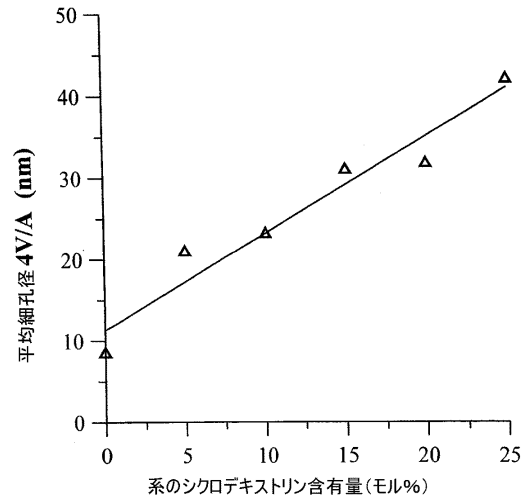
【図4】



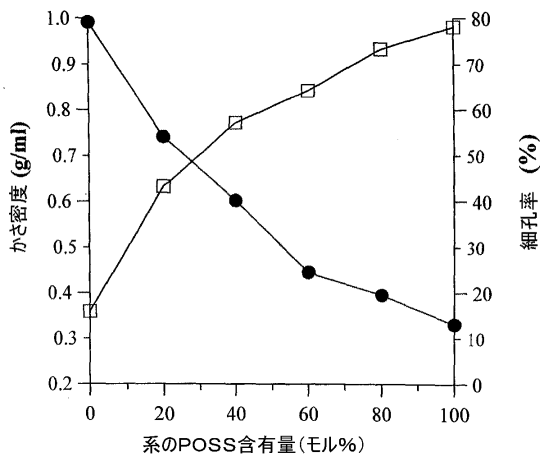
【 図 6 】



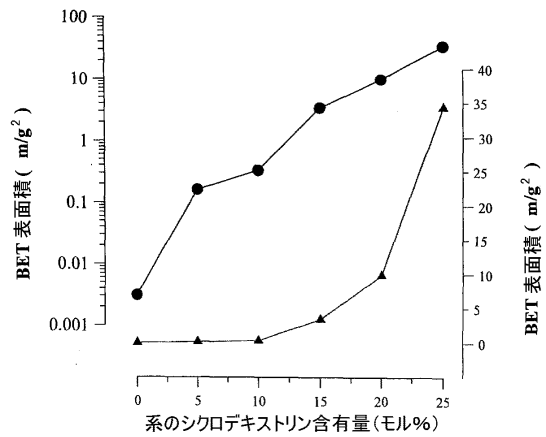
【 図 7 】



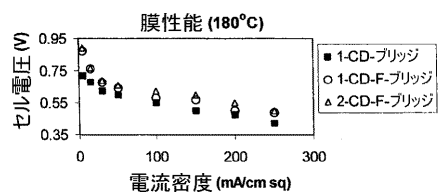
【 図 8 】



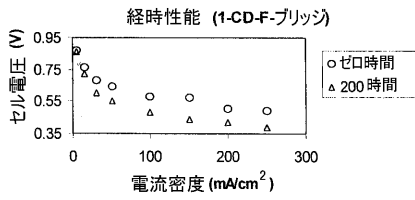
【 図 9 】



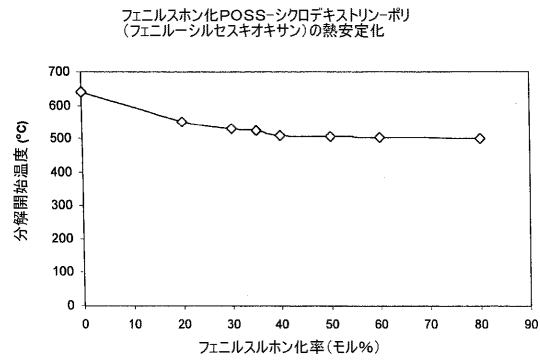
【 図 10 】



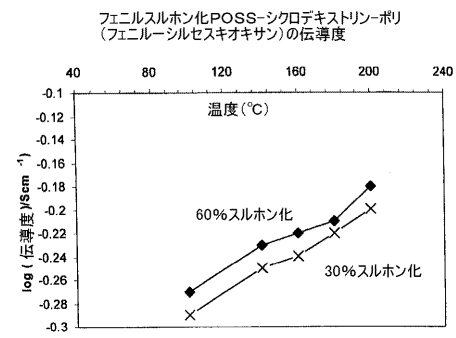
【図11】



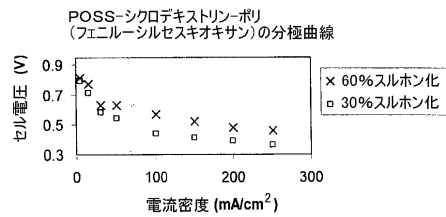
【図12】



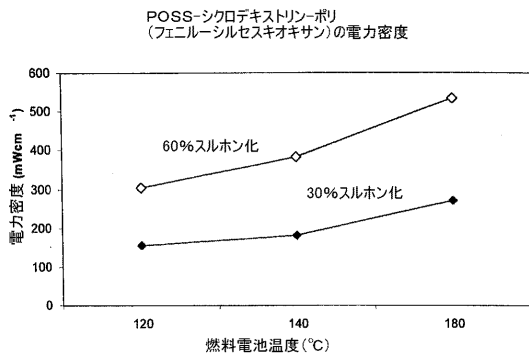
【図13】



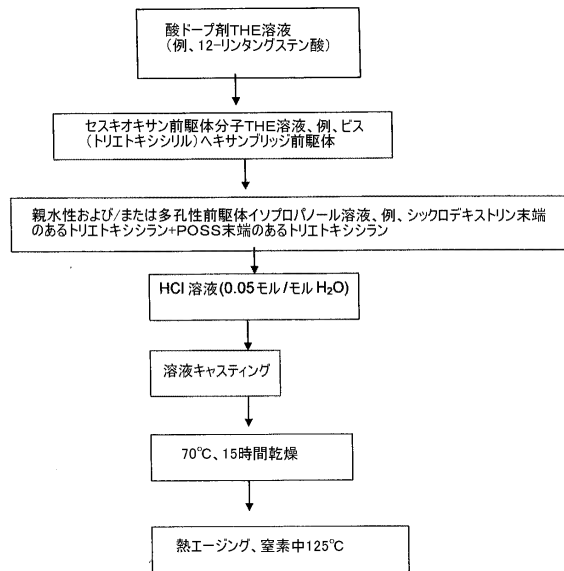
【図14】



【図15】



【図16】



## フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 0 8 L 5/16 (2006.01) C 0 8 K 3/08  
H 0 1 B 13/00 (2006.01) C 0 8 L 5/16  
C 0 8 G 77/04 (2006.01) H 0 1 B 13/00 Z  
C 0 8 G 77/04

(72)発明者 ラルフ イー テイラー・スミス  
アメリカ合衆国 07069 ニュージャージー, ワチャング ヒルクレスト ロード 111

審査官 岡 崎 忠

(56)参考文献 特開2001-035509(JP, A)  
特開2004-199879(JP, A)  
特開2005-339961(JP, A)  
特開2004-103295(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 83/00 - 83/16  
C 0 8 K 3/00 - 3/40  
C 0 8 L 5/00 - 5/16  
H 0 1 B 1/00 - 1/24  
13/00 - 13/32  
H 0 1 M 8/00 - 8/24  
C 0 8 G 77/00 - 77/62