

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年9月17日(17.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/184256 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/90 (2006.01) *H01M 8/22* (2006.01)
H01M 8/10 (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/008726
- (22) 国際出願日: 2020年3月2日(02.03.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-047213 2019年3月14日(14.03.2019) JP
- (71) 出願人: 国立大学法人東京大学 (THE UNIVERSITY OF TOKYO) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 Tokyo (JP). 日産化学株式会社 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 西林 仁昭 (NISHIBAYASHI Yoshiaki); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 中

島 一成 (NAKAJIMA Kazunari); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 戸田 広樹 (TODA Hiroki); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 近藤 章一 (KONDO Shoichi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学株式会社材料科学研究所内 Chiba (JP). 菊池 隆正 (KIKUCHI Takamasa); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学株式会社材料科学研究所内 Chiba (JP).

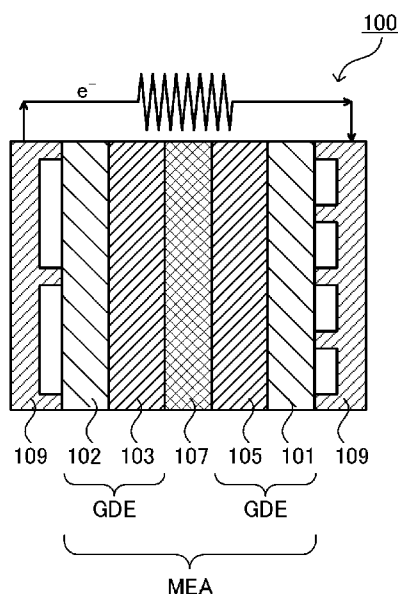
(74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田2-19-3 五反田第一生命ビルディング Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: AMMONIA FUEL CELL

(54) 発明の名称: アンモニア燃料電池

【図1】



(57) Abstract: A fuel cell according to the present invention uses a fuel that contains ammonia. A catalyst which is used for an anode of this fuel cell is a ruthenium complex that has two first ligands and one second ligand; each of the first ligands is a pyridine which may have a substituent or a pyridine fused cyclic compound; and the second ligand is a 2, 2'-bipyridyl-6, 6'-dicarboxylic acid which may have a substituent on a pyridine ring.

(57) 要約: 本発明の燃料電池は、アンモニアを含む燃料を使用するものである。この燃料電池のアノードに用いられる触媒は、2つの第1配位子と1つの第2配位子とを有するルテニウム錯体であり、前記第1配位子は、置換基を有していてもよいピリジン又はピリジン縮合環式化合物であり、前記第2配位子は、ピリジン環上に置換基を有していてもよい2, 2'-ビピリジル-6, 6'-ジカルボン酸である。

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称 : アンモニア燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、アンモニア燃料電池、詳しくは直接アンモニアを燃料として用いるアンモニア燃料電池に関する。特に、ルテニウム錯体をアノードの触媒に用いることを特徴とするアンモニア燃料電池に関する。

背景技術

[0002] アンモニアを燃料とする燃料電池は、例えば、水酸化カリウムを溶融した電解質を用いるアンモニア燃料電池、アルカリ型燃料電池の燃料としてアンモニアを燃料とする燃料電池等の報告例がある（非特許文献1～5）。

先行技術文献

非特許文献

- [0003] 非特許文献1 : J. Power Sources 2008, vol. 178, p44
非特許文献2 : J. Power Sources 2008, vol. 176, p490
非特許文献3 : Renew. Sustain. Energy Rev. 2016, vol 60, p822
非特許文献4 : J. Electrochem. Soc. 2018, vol. 165, pJ3405
非特許文献5 : Fuel Cells 2018, vol 18, p379

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述した報告例は、燃料電池のアノードに使用する触媒において、白金、ルテニウム等の金属の単体又は合金を、カーボン、アルミナ、無機物等に固定した固体触媒を用いたアンモニアを燃料とする燃料電池が開示されたものであり、高温や大きな過電圧を必要とする課題があった。

[0005] 本発明は、上述した課題を解決するためになされたものであり、燃料電池のアノードにて、これまでの固体触媒又は金属粒子触媒を用いる替わりに、分子性のルテニウム錯体を用いることで、温和な条件でのアンモニアを燃料とする燃料電池の発電を具現化することを主目的とする。

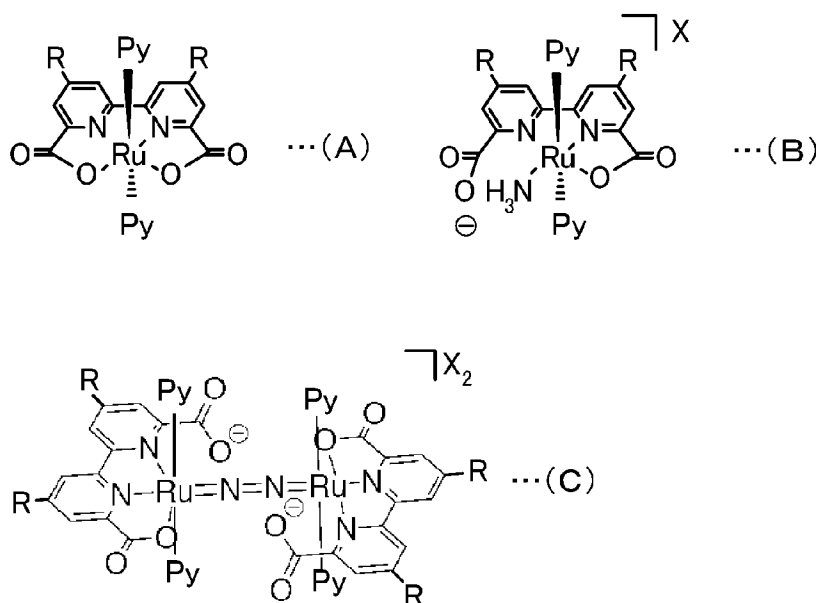
課題を解決するための手段

[0006] 上述した目的を達成するために、本発明者らは、種々のルテニウム錯体を触媒として用いて、アンモニアの酸化分解を検討したところ、特定のルテニウム錯体を触媒として使用した時に、効率よく窒素とプロトンと電子が得られることを見だし、更には、該ルテニウム錯体がアンモニア燃料電池のアノードにおける触媒として機能することも見だし、本発明を完成するに至った。

[0007] 即ち、本発明のアンモニア燃料電池は、
アンモニアを含む燃料を使用する燃料電池であって、
前記燃料電池のアノードに用いられる触媒が、2つの第1配位子と1つの第2配位子とを有するルテニウム錯体であり、前記第1配位子は、置換基を有していてもよいピリジン又はピリジン縮合環式化合物であり、前記第2配位子は、ピリジン環上に置換基を有していてもよい2, 2'-ビピリジル-6, 6'-ジカルボン酸である。

[0008] 触媒としては、例えば式(A)～(C)

[化1]



(式中、Pyは、4位にアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはハロゲン原子を有していてもよいピリジン又は6位にアルキル基、アルコキシ

基、アリール基若しくはハロゲン原子を有していてもよいイソキノリンであり、Rはアルキル基、アルコキシ基、アリール基又はハロゲン原子であり、Xは1価のアニオンである）のいずれかで表されるルテニウム錯体が挙げられる。

[0009] 式（B）のルテニウム錯体は、式（A）のルテニウム錯体を1電子酸化しアンモニアが配位したものである。式（C）のルテニウム錯体は、式（B）のルテニウム錯体の1電子酸化と脱プロトン化とを繰り返したあとに形成される窒素錯体である。式（B）、（C）のルテニウム錯体は、式（A）のルテニウム錯体によるアンモニアの酸化分解において生成する中間体であり、実際にはこれらも触媒として機能する。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施形態における燃料電池100の構成を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明のアンモニア燃料電池の好適な実施形態を以下に示す。

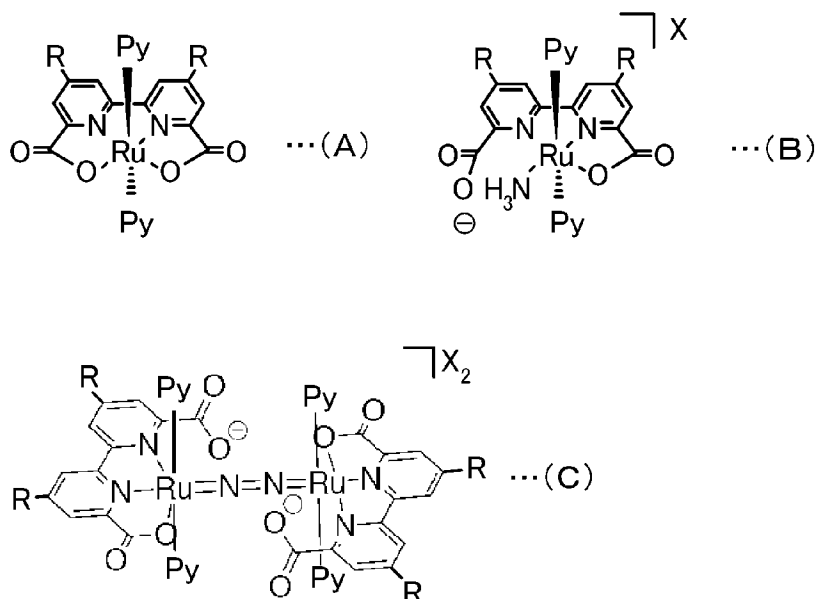
[0012] 本実施形態のアンモニア燃料電池は、触媒の存在下又は触媒及び塩基の存在下、アンモニアを酸化分解して窒素とプロトンと電子を得るアンモニアの酸化分解反応（ $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ ）を利用するものであって、触媒は、2つの第1配位子と1つの第2配位子とを有するルテニウム錯体であり、第1配位子は、置換基を有していてもよいピリジン又はピリジン縮合環式化合物であり、第2配位子は、ピリジン環上に置換基を有していてもよい2, 2'-ビピリジル-6, 6'-ジカルボン酸である。

[0013] 本実施形態のアンモニア燃料電池において、触媒は、2つの第1配位子と1つの第2配位子とを有するルテニウム錯体である。第1配位子は、置換基を有していてもよいピリジン又はピリジン縮合環式化合物である。第1配位子としては、例えば、ピリジン、イソキノリン、キノリンなどのほか、2位から6位の少なくとも1つに置換基を有するピリジン、1位及び3位から8位の少なくとも1つに置換基を有するイソキノリン、2位から8位の少なくとも1つに置換基を有するキノリンなどが挙げられる。置換基としては、特

に限定するものではないが、例えばアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子などが挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基及びそれらの構造異性体などの直鎖状又は分岐状のアルキル基であってもよいし、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの環状のアルキル基であってもよい。アルキル基は、炭素数1～12であることが好ましく、炭素数1～6であることがより好ましい。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基及びそれらの構造異性体などの直鎖状又は分岐状のアルコキシ基であってもよいし、シクロプロポキシ基、シクロブトキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基などの環状のアルコキシ基であってもよい。アルコキシ基は、炭素数1～12であることが好ましく、炭素数1～6であることがより好ましい。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基及びそれらの環上の水素原子の少なくとも1つの原子がアルキル基又はハロゲン原子で置換されたものなどが挙げられる。ハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。第2配位子は、ピリジン環上に置換基を有していてもよい2, 2'-ビピリジル-6, 6'-ジカルボン酸である。第2配位子としては、2, 2'-ビピリジル-6, 6'-ジカルボン酸のほか、ピリジン環の3位から5位及び3'位から5'位の少なくとも1つに置換基を有している2, 2'-ビピリジル-6, 6'-ジカルボン酸が挙げられる。置換基としては、特に限定するものではないが、例えばアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子などが挙げられる。これらの具体例としては、既に例示したものと同一ものが挙げられる。こうした触媒は、アンモニアに対して触媒量使用すればよいが、例えば、アンモニアのモル数の0.001倍以上0.1倍以下使用することが好ましく、0.002倍以上0.01倍以下使用することがより好ましい。

[0014] 触媒としては、式(A)～(C)

[化2]



(式中、Pyは、4位にアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはハロゲン原子を有していてもよいピリジン又は6位にアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはハロゲン原子を有していてもよいイソキノリンであり、Rはアルキル基、アルコキシ基、アリール基又はハロゲン原子であり、Xは1価のアニオンである)のいずれかで表されるルテニウム錯体が好ましい。式中のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子としては、既に例示したものと同一ものが挙げられる。1価のアニオンとしては、例えば、ヘキサフルオロホスファートイオン、ヘキサクロロアンチモナートイオン、トリフルオロメタンスルホナートイオン、テトラフルオロボラートイオン、ホスフェートイオン、スルホナートイオン、クロリド、ブロミド、ヨージド、ヒドロキシドなどが挙げられる。

[0015] 本実施形態のアンモニア燃料電池において、塩基は、アンモニアが酸化分解したときに生じるプロトンをトラップする役割やアンモニウム塩よりアノード側燃料を供給する役割を果たす。塩基としては、こうした役割を果たすものであれば特に限定するものではないが、例えば、無機塩基、ピリジン誘導体等が挙げられる。無機塩基としては、アルカリ金属の水酸化物が好ましい。アルカリ金属の水酸化物としては、特に限定されないが水酸化ナトリウ

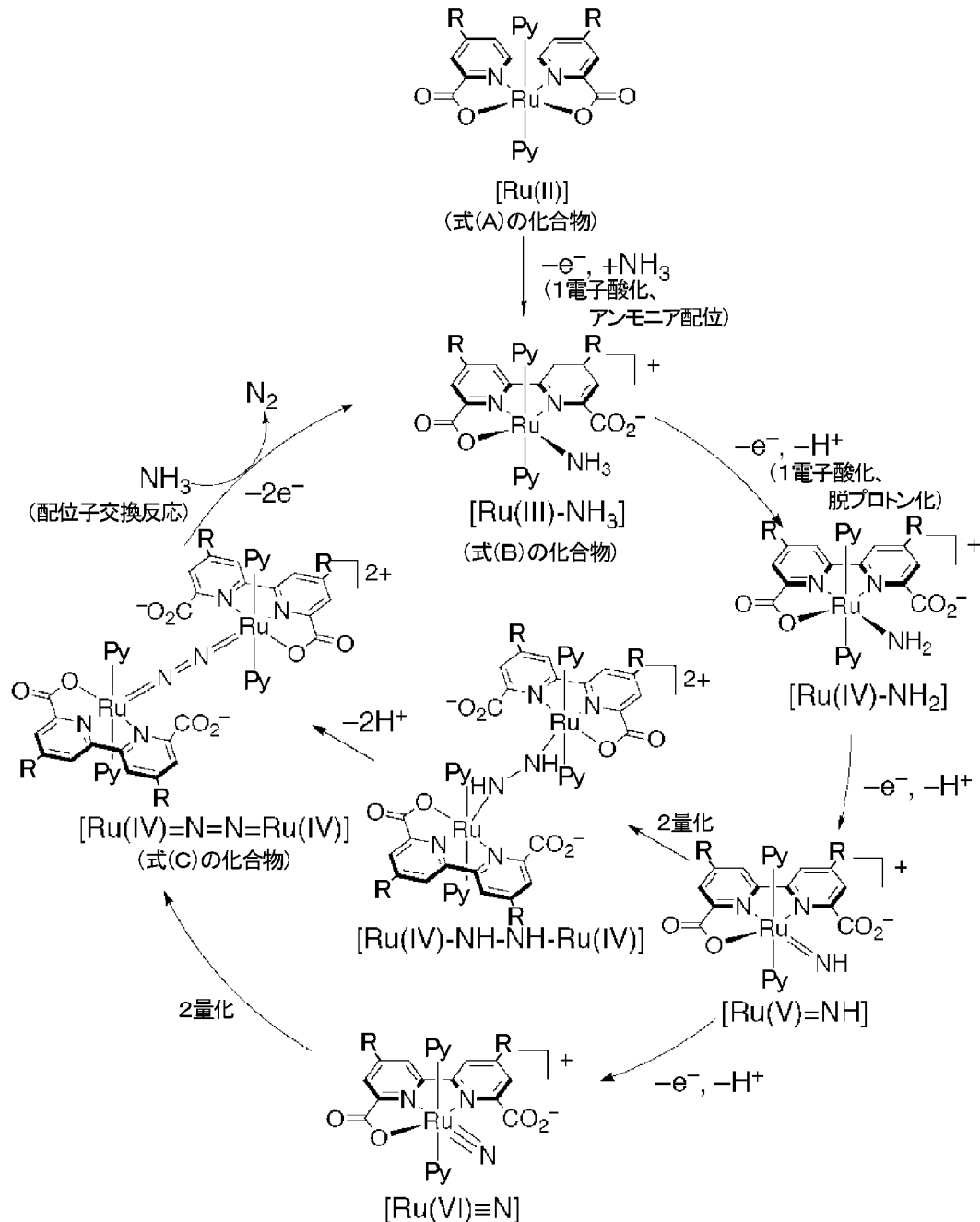
ム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられる。ピリジン誘導体としては、ピリジンのほか、2位から6位の少なくとも1つに置換基を有するピリジンが挙げられる。置換基としては、特に限定するものではないが、例えばアルキル基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子などが挙げられる。アルキル基（ジアルキルアミノ基中のアルキル基を含む）、アルコキシ基、アリール基、ハロゲン原子としては、既に例示したものと同一ものが挙げられる。ピリジン誘導体の具体例として、ピリジン、2,6-ピリジン、2,4,6-トリピリジン、4-ジメチルアミノピリジン（DMAPI）などが挙げられるが、このうち2,4,6-トリピリジンが好ましい。なお、燃料電池のアノードアンモニアを系内でアンモニウム塩と塩基との反応により生成する場合、これらの塩基は燃料電池のアノード側の燃料溶液にも用いられる。

[0016] 本実施形態のアンモニア燃料電池のアノード側の燃料において、アンモニアは、アンモニアガスを用いてもよいが、系内でアンモニウム塩と塩基との反応により生成させてもよい。アンモニアを定量する必要がある場合には、後者のようにアンモニアを系内で生成するのが好ましい。アンモニウム塩としては、塩基との反応によりアンモニアを定量的に生成するものであれば特に限定するものではないが、例えばアンモニウムトリフラート、アンモニウムヘキサフルオロホスファート、塩化アンモニウム、臭化アンモニウム、ヨウ化アンモニウム、アンモニウムヒドロキシド、酢酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、リン酸アンモニウムなどが挙げられ、アンモニウムトリフラートが好ましい。本実施形態のアンモニア燃料電池のカソード側の燃料は、酸素、空気、加湿した酸素、加湿した空気などが挙げられ、酸素が好ましい。

[0017] 本実施形態のアンモニア燃料電池では、反応温度は、従来に比べて低温であってもアンモニアの酸化分解が進行する。例えば、常温（室温）や0℃、-20℃という温和な条件でも反応は進行する。反応雰囲気は、例えば、不活性雰囲気（Ar雰囲気など）でもよいし、大気でもよい。また、加圧雰囲気も可能であるが、常圧雰囲気でもよい。

[0018] 本実施形態のアンモニア燃料電池において、アンモニアの酸化分解の反応機構は下記のスキームに示すように進行すると考えられる。このスキームでは、式（A）のルテニウム錯体 $Ru(II)$ を触媒として用いた場合を例示する。まず、式（A）のルテニウム錯体が1電子酸化を受けたあとアンモニアが配位し、式（B）のルテニウム錯体である $[Ru(III) - NH_3]$ が生成する。その後、1電子酸化と脱プロトン化を繰り返し、 $[Ru(IV) - NH_2]$ 、 $[Ru(V) = NH]$ 、 $[Ru(VI) \equiv N]$ が順次生成する。その後、 $[Ru(VI) \equiv N]$ が二量化するか、 $Ru(V) = NH$ が二量化後脱プロトン化することにより、式（C）のルテニウム錯体である $[Ru(IV) = N = N = Ru(IV)]$ が生成する。この $[Ru(IV) = N = N = Ru(IV)]$ の窒素がアンモニアと交換することによって $[Ru(III) - NH_3]$ に戻る。つまり、配位子交換反応によって窒素が生成すると共に新たなアンモニアが触媒反応のサイクルに導入される。

[化3]



[0019] 以上の反応機構からわかるように、式（Ｂ），（Ｃ）のルテニウム錯体は式（Ａ）のルテニウム錯体によるアンモニアの酸化分解の過程で生成する中間体であり、これらも触媒として機能する。

[0020] 本実施形態のアンモニア燃料電池において、アノードとは、外部回路から電流が流れ込む電極のことをいい、一方、カソードとは、外部回路へ電流が流れ出る電極のことを言う。電気化学的には、前者は酸化反応が起こる電極

であり、後者は還元反応が起こる電極である。

[0021] 図1はアンモニアを燃料とする燃料電池100の構成を模式的に示す断面図である。アンモニアを燃料とする燃料電池100について説明する。燃料電池100は、アノード触媒層103、カソード触媒層105及び両触媒層に挟持された電解質膜107を有し、カソード触媒層105は外側にガス拡散層101を有しており、アノード触媒層103は外側にガス拡散層102を有している。これらのガス拡散層102、アノード触媒層103、電解質膜107、カソード触媒層105及びガス拡散層101より構成されるデバイスを、膜電極接合体（Membrane Electrode Assembly、以下「MEA」と略称する）という。燃料電池100は、通常、このMEAがセパレータ109に挟持されている。更に、触媒層及びガス拡散層からなる構成物を、ガス拡散電極（Gas Diffusion Electrode、以下「GDE」と略称する）という。

[0022] 燃料電池100は、電解質膜107として、イオン交換樹脂膜等を用いて、カソード触媒層105である酸化剤極において、酸素、電子及び水との反応（ $O_2 + 4e^- + 4H_2O \rightarrow 4OH^-$ ）により生成した水酸化物イオンが、電解質膜107を通してアノード触媒層103である燃料極へと移動し、燃料極においてアンモニアを反応させることで（ $2NH_3 \rightarrow N_2 + 6e^- + 6H^+$ ）、窒素、電子及びプロトンを生じさせる。イオン交換樹脂膜としては、酸化剤極で生成した水酸化物イオンを燃料極へと移動させることができるものであれば、特に限定されないが、例えば、カチオン交換膜、アニオン交換膜等が挙げられる。カチオン交換膜としては、ナフィオン膜（登録商標、デュポン株式会社製）、アクイヴィオン膜（登録商標、ソルベイ株式会社製）、フレミオン膜（登録商標、旭硝子株式会社製）、アシプレックス膜（登録商標、旭化成株式会社製）等が挙げられる。アニオン交換膜としては、例えば、第四級アンモニウム基、ピリジニウム基などのアニオン交換基を有するアニオン交換樹脂を含有する固体高分子膜が挙げられる。これらのうち、アニオン交換膜が好ましい。アニオン交換膜の具体例としては、例えば、Fumasep社製のアニオン交換膜であるFAP、FAP-450、FAA-3、FAS、FAB、AMI-7001、AGC社製

のアニオン交換膜であるAMV、AMT、DSV、AAV、ASV、ASV-N、AH0、APS4等が挙げられ、このうちFumasep社製のFAP-450、FAA-3及びAGC社製のASV-Nが好ましい。

[0023] アノード触媒層103は、触媒成分（上述したルテニウム錯体）、触媒成分を吸着するための触媒担体及び電解質を含む。一方、カソード触媒層105は、触媒成分、触媒成分を担持するための触媒担体及び電解質を含む。カソード触媒層105における触媒成分としては、特に制限なく公知の触媒を使用することができる。カソード触媒層105に用いられる触媒成分としては、例えば、白金、金、銀、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、タングステン、鉛、鉄、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウム、アルミニウム等の金属およびこれらの合金などが挙げられ、このうち白金が好ましい。

[0024] 各触媒層103，105における触媒担体としては、例えば、チャンネルブラック、ファーネスブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、種々の炭素原子を含む材料を炭化し賦活処理した活性炭、コークス、天然黒鉛、人造黒鉛、グラファイト化カーボンなどの炭素質材料、ニッケル又はチタン等の金属メッシュ、金属発泡体等が挙げられる。このうち、比表面積が高く電子伝導性に優れることから、触媒担体としては、カーボンブラックが好ましい。

[0025] 各触媒層103，105における電解質としては、例えば、カチオン交換イオノマー、アニオン交換イオノマー等が挙げられる。カチオン交換イオノマーとしては、ナフィオン（登録商標、デュポン株式会社製）、アクイヴィオン（登録商標、ソルベイ株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）等のフッ素系スルホン酸ポリマー等が挙げられる。アニオン交換イオノマーとしては、Fumasep社製のFumion FAA-3-SOLUT-10、アニオン伝導イオノマーであるトクヤマ社製のA3ver.2、AS-4（A3ver.2及びAS-4は、例えば雑誌「水素エネルギーシステム」、Vol.35、No.2、2010年、9ページに記載がある。）等が挙げられる。

。これらのうち、アニオン交換イオノマーが好ましく、Fumion FAA-3-SOLUT-10及びAS-4がさらに好ましい。

[0026] セパレータ109としては、ガス不透過の導電性部材であればよく、例えばカーボンを圧縮してガス不透過としたカーボン板であってもよいし、ソリッドな金属板であってもよい。セパレータ109とアノード側のガス拡散層102との間には、アンモニアが供給される流路が設けられている。セパレータ109とカソード側のガス拡散層101との間には、酸素又は空気が供給されるガス通路が形成されている。

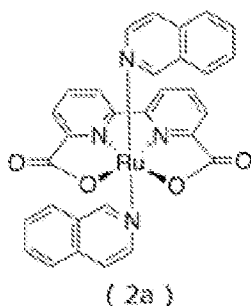
[0027] なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

実施例

[0028] 以下に、本発明の実施例について説明する。なお、以下の実施例は本発明を何ら限定するものではない。

[0029] [合成例1] ルテニウム錯体(2a)の合成

[化4]



ルテニウム錯体(2a)を、Nat. Chem. 2012, vol. 4, p418に記載の方法を参考にして、以下のように合成した。アルゴン雰囲気下、25～28℃にて、シュレンク管にテトラキス(ジメチルスルホキシド)ジクロロルテニウム(II) (484 mg, 1.00 mmol)、2,2'-ビピリジン-6,6'-ジカルボン酸(224 mg, 1.00 mmol)、トリエチルアミン(2 mL)を入れ、メタノール(20 mL)を加え、2時間の加熱還流を行った。その後、イソキノリン(1.17 mL, 10 mmol)を加え、さ

らに12時間の加熱還流を行った。反応溶液をカラムクロマトグラフィーによって精製し、メタノール及びエーテルを用いた溶媒中で再結晶を行うことで、ルテニウム錯体(2a)を茶色固体として得た(274mg, 0.323mmol, 収率46%)。

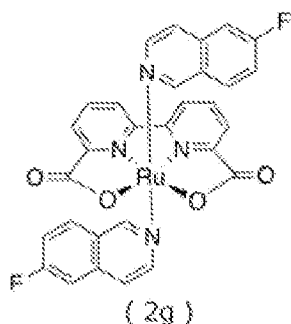
[0030] ルテニウム錯体(2a)のスペクトルデータ：

^1H NMR (270MHz, methanol- d_4 + CDCl_3): δ = 8.66(s, 2H), 8.60(d, 2H, J =8.1Hz), 8.08(d, 2H, J =7.6 Hz), 7.97–7.70(m, 8H), 7.66–7.49(m, 6H).

^{13}C NMR (methanol- d_4 + CDCl_3): δ = 174.3, 160.5, 157.4, 156.8, 142.9, 135.4, 132.8, 129.2, 127.8, 126.7, 125.2, 122.5.

[0031] [合成例2] ルテニウム錯体(2g)の合成

[化5]



ルテニウム錯体(2g)を、Chem. Commun. 2014, 50, 12947に記載の方法を参考にして、以下のように合成した。アルゴン雰囲気下、25～28℃にて、シュレンク管にテトラキス(ジメチルスルホキシド)ジクロロルテニウム(II)(200mg, 0.410mmol)、2,2'-ビピリジン-6,6'-ジカルボン酸(100mg, 0.410mmol)、トリエチルアミン(0.3mL)を入れ、メタノール(20mL)を加え、2時間の加熱還流を行った。その後、6-フルオロイソキノリン(120.7mg, 0.82mmol)を加え、さらに12時間の加熱還流を行った。反応溶液をカラムクロマトグラフィーによって精製し、メタノール及びエーテルを用いた溶媒中で再結晶を行うことで、ルテニウム錯体(2g)を茶色固体として得た(101mg, 0.160mmol, 収率39%)。

[0032] ルテニウム錯体（2 g）のスペクトルデータ：

^1H NMR (400MHz, methanol- d_4): δ = 8.68(d, J = 7.8Hz, 2H), 8.63(s, 2H), 8.02(d, J = 7.8Hz, 2H), 7.91-8.00(m, 4H), 7.63(d, J = 7.2Hz, 2H), 7.57(d, J = 6.4Hz, 2H), 7.51(dd, J = 2.4Hz, 2.4Hz, 2H), 7.44(td, J = 9.0Hz, 9.0 Hz, 2.4Hz, 2H).

[0033] [実施例 1] 燃料電池の発電試験 1

合成例 1 のルテニウム錯体（2 a）をアノード触媒層の触媒として用いた、アンモニアを燃料とする燃料電池の発電試験を行った。燃料電池のMEAは、カソード側のGDE、アノード側のGDE及び電解質膜により作製した。

[0034] カソード側のGDEは、以下のように作製した。カソード触媒層にて用いる触媒インクは、白金担持カーボンである電極触媒（田中貴金属工業社製、白金含有量：46.5重量%、品名「TEC10E50E」）、脱イオン水、エタノール（富士フイルム和光純薬社製）、およびアニオン伝導イオノマー分散液〔トクヤマ社製のAS-4（5重量%のn-プロピルアルコール分散液）〕を用いて調製した。ここでは、触媒インク中のアニオン伝導イオノマーの割合は、28重量%になるように調製した。ガラス製のバイアル瓶に、電極触媒、脱イオン水、エタノールおよびアニオン伝導イオノマー分散液を、この順序で加えて、得られた分散溶液を、マイクロテック・ニチオン社製の超音波ホモジナイザーSmurt NR-50Mを用いて超音波を出力40%に設定して30分間照射することで、触媒インクを調製した。次に、この触媒インクを、80℃に設定したホットプレートに固定したカーボンペーパー（東レ社製の「TGP-H-090」を2.5cm×3cmの長方形にカットしたもの）であるガス拡散層に塗布した。塗布量は、塗布した面1cm²あたりの白金量が1mgとなるようにして、カソード触媒層及びガス拡散層からなるカソード側のGDE（該GDE上には白金触媒（7.5mg）が含まれる）を作製した。

[0035] 上述の触媒インク中のアニオン伝導イオノマーの割合について説明する。触媒インクの調製では、下記式から算出されるアニオン伝導イオノマーの割合（重量%）を28重量%となるようにした。なお、式中、アニオン伝導イ

オノマーを「イオノマー」と略記した。

イオノマーの割合（重量％）＝〔イオノマーの固形分（重量）／〔電極触媒（重量）＋イオノマーの固形分（重量）〕〕×１００

具体的には、５重量％のアニオン伝導イオノマーの分散液を用いた場合、電極触媒の量を１００．０ｍｇ、アニオン伝導イオノマーの分散液の量を７７８．０ｍｇ、脱イオン水の量を０．６ｍＬ、エタノールの量を５．１ｍＬと設定した。

[0036] アノード側のＧＤＥは、以下のようにして作製した。アノード触媒層にて用いる触媒インクは、合成例１で作製したルテニウム錯体（２ａ）（４６．５ｍｇ）、カーボンブラック（５３．５ｍｇ、ライオン社製、ケッチェンブラック、品名「EC300J」）、脱イオン水、エタノール（富士フイルム和光純薬社製）、およびアニオン伝導イオノマー分散液〔トクヤマ社製のAS-4（５重量％のｎ－プロピルアルコール分散液）〕を用いて調製した。ここでは、触媒インク中のアニオン伝導イオノマーの割合は、２８重量％になるように調製した。ガラス製のバイアル瓶に、ルテニウム錯体、カーボンブラック、脱イオン水、エタノールおよびアニオン伝導イオノマー分散液を、この順序で加えて、得られた分散溶液を、マイクロテック・ニチオン社製の超音波ホモジナイザーSmurt NR-50Mを用いて超音波を出力４０％に設定して３０分間照射することで、触媒インクを調製した。次に、この触媒インクを、８０℃に設定したホットプレートに固定したカーボンペーパー（東レ社製の「TGP-H-090」を２．５ｃｍ×３ｃｍの長方形にカットしたもの）であるガス拡散層に塗布した。塗布量は、塗布した面１ｃｍ²あたりのルテニウム錯体の量が１ｍｇとなるようにして、アノード触媒層及びガス拡散層からなるアノード側のＧＤＥ（該ＧＤＥ上にはルテニウム錯体（７．５ｍｇ，０．０１２ｍｍｏｌ）が含まれる）を作製した。

[0037] 上述の触媒インク中のアニオン伝導イオノマーの割合について説明する。触媒インクの調製では、下記式から算出されるアニオン伝導イオノマーの割合（重量％）を２８重量％となるようにした。なお、式中、アニオン伝導イ

オノマーを「イオノマー」と略記した。

イオノマーの割合（重量％）＝〔イオノマーの固形分（重量）／〔ルテニウム錯体（重量）＋カーボンブラック（重量）＋イオノマーの固形分（重量）〕〕×１００

具体的には、５重量％のアニオン伝導イオノマーの分散液を用いた場合、ルテニウム錯体（４６．５ｍｇ）、カーボンブラック（５３．５ｍｇ）、アニオン伝導イオノマーの分散液の量を７７８．０ｍｇ、脱イオン水の量を０．６ｍＬ、エタノールの量を５．１ｍＬと設定した。

[0038] 電解質膜としては、AGC社製のASV-N（膜厚１００μｍ）を用いた。

[0039] アノード側のGDE、電解質膜、カソード側のGDEを、この順番にて組み合わせてMEAを作製した。そのMEAを、２．５ｃｍ×３ｃｍの長方形の電極面積を有する単セル（日産化学社製、燃料電池セル）に配置して、燃料電池の発電試験を、電気化学測定システム（Bio-Logic社製、SP-300）を用いて行い電流密度と電圧とを測定した。また、開回路電圧（Open Circuit Voltage、以下「OCV」と略称する。）を測定した。なお、OCVは、単セルに電圧または電流を印加していない状態の電位である。発電試験の条件は以下の通りである。

[0040] ＜発電試験条件＞

単セル温度：２５～２８℃（室温）

アノード側の燃料供給：アノード側燃料溶液（７ｍＬ）を一括で供給

カソード側の燃料供給：酸素を充填した実験用風船を供給口に装着して供給

なお、アノード側燃料溶液には、スクリー管にアンモニウムトリフラート（１．００ｇ，６．０ｍｍｏｌ）、脱イオン水（１０ｍＬ）及び２，４，６－コリジン（０．８０ｍＬ，６．０ｍｍｏｌ）を加えて調製したアノード側燃料溶液を用いた。

[0041] 単セルのOCVは０．１２Ｖであった。電流密度及び電圧の結果を表１に示す。

[0042] [表1]

電流密度 (mA/cm ²)	電圧(V)
0.02	0.10
0.04	0.09
0.06	0.07
0.08	0.05

[0043] [実施例2] 燃料電池の発電試験2

合成例2のルテニウム錯体(2g)をアノード触媒層の触媒として用いた、アンモニアを燃料とする燃料電池の発電試験を行った。ここでは、ルテニウム錯体(2a)の代わりに合成例2のルテニウム錯体(2g)を用いた以外は、実施例1と同様にして、アンモニアを燃料とする燃料電池の発電試験を行った。単セルのOCVは0.14Vであった。電流密度及び電圧の結果を表2に示す。

[0044] [表2]

電流密度 (mA/cm ²)	電圧(V)
0.02	0.14
0.04	0.13
0.06	0.12
0.08	0.12
0.10	0.11
0.12	0.10
0.14	0.08
0.16	0.07

[0045] [実施例3] 燃料電池の発電試験3

合成例1のルテニウム錯体(2a)をアノード触媒層の触媒として用いた、アンモニアを燃料とする燃料電池の発電試験を行った。燃料電池のMEAは、カソード側のGDE、アノード側のGDE及び電解質膜により作製した。

[0046] カソード側のGDEは、アニオン伝導イオノマー分散液をFumasep社製のFumion FAA-3-SOLUT-10(10重量%のN-メチル-2-ピロリドン分散液)に

変更し、ホットプレート温度を90℃に変更し、カーボンペーパーを株式会社ケミックス製の「TGP-H-090H」に変更した以外は、実施例1のカソード側のGDEと同じ方法で作製した。具体的な触媒インクに関しては、10重量%のアニオン伝導イオノマーの分散液を用いた場合、電極触媒の量を100.0mg、アニオン伝導イオノマーの分散液の量を389.0mg、脱イオン水の量を0.6mL、エタノールの量を5.1mLと設定した。

[0047] アノード側のGDEは、アニオン伝導イオノマー分散液をFumasep社製のFumion FAA-3-SOLUT-10（10重量%のN-メチル-2-ピロリドン分散液）に変更し、ホットプレート温度を90℃に変更し、カーボンペーパーを株式会社ケミックス製の「TGP-H-090H」に変更した以外は、実施例1のアノード側のGDEと同じ方法で作製した。具体的な触媒インクに関しては、10重量%のアニオン伝導イオノマーの分散液を用いた場合、ルテニウム錯体（46.5mg）、カーボンブラック（53.5mg）、アニオン伝導イオノマーの分散液の量を389.0mg、脱イオン水の量を0.6mL、エタノールの量を5.1mLと設定した。

[0048] 電解質膜としては、Fumasep社製のFAA-3（膜厚50μm）を用いた。

[0049] アノード側のGDE、電解質膜、カソード側のGDEを、この順番にて組み合わせてMEAを作製した。そのMEAを用いて、実施例1と同様にして、アンモニアを燃料とする燃料電池の発電試験を行った。単セルのOCVは0.18Vであった。電流密度及び電圧の結果を表3に示す。

[0050] [表3]

電流密度(mA/cm ²)	電圧(V)
0.02	0.17
0.04	0.15
0.06	0.12
0.08	0.08
0.10	0.04

[0051] [実施例4] 燃料電池の発電試験4

合成例2のルテニウム錯体（2g）をアノード触媒層の触媒として用いた

、アンモニアを燃料とする燃料電池の発電試験を行った。ここでは、ルテニウム錯体（2 a）の代わりに合成例2のルテニウム錯体（2 g）を用いた以外は、実施例3と同様にして、アンモニアを燃料とする燃料電池の発電試験を行った。単セルのOCVは0.20Vであった。電流密度及び電圧の結果を表4に示す。

[0052] [表4]

電流密度 (mA/cm ²)	電圧(V)
0.02	0.19
0.04	0.17
0.06	0.14
0.08	0.11
0.10	0.08
0.12	0.04

産業上の利用可能性

[0053] 本発明は、アンモニア燃料電池に利用可能である。

請求の範囲

[請求項1]

アンモニアを含む燃料を使用する燃料電池であって、

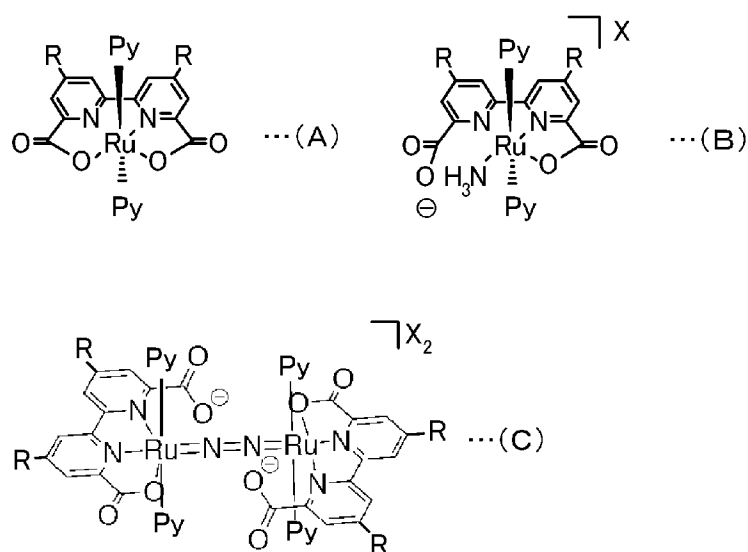
前記燃料電池のアノードに用いられる触媒が、2つの第1配位子と1つの第2配位子とを有するルテニウム錯体であり、前記第1配位子は、置換基を有していてもよいピリジン又はピリジン縮合環式化合物であり、前記第2配位子は、ピリジン環上に置換基を有していてもよい2, 2'-ビピリジル-6, 6'-ジカルボン酸である、

アンモニア燃料電池。

[請求項2]

前記触媒は、式(A)～(C)

[化1]



(式中、Pyは、4位にアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはハロゲン原子を有していてもよいピリジン又は6位にアルキル基、アルコキシ基、アリール基若しくはハロゲン原子を有していてもよいイソキノリンであり、Rはアルキル基、アルコキシ基、アリール基又はハロゲン原子であり、Xは1価のアニオンである)のいずれかで表されるルテニウム錯体である、

請求項1のアンモニア燃料電池。

[請求項3]

燃料となるアンモニアは、系内でアンモニウム塩と塩基との反応により生成させる、

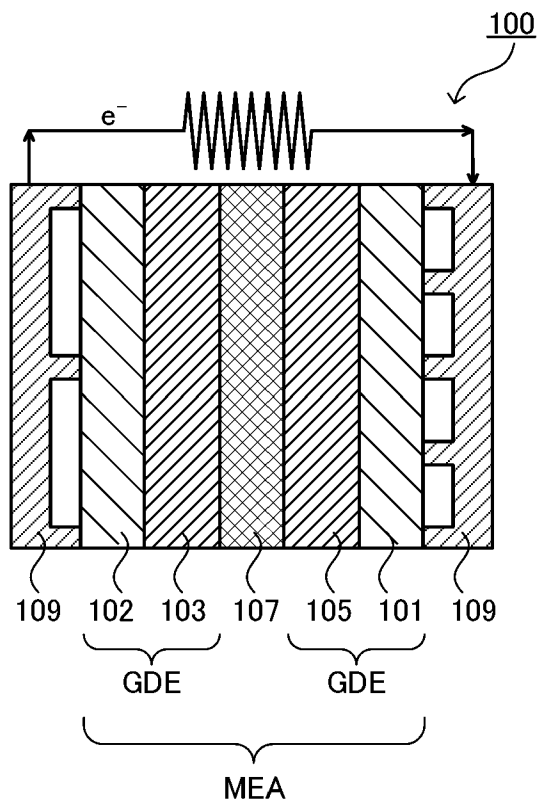
請求項 1 又は 2 に記載のアンモニア燃料電池。

[請求項4] 前記塩基は、2 位から 6 位の少なくとも 1 つに置換基を有しているもよいピリジンである、

請求項 3 に記載のアンモニア燃料電池。

[請求項5] 前記塩基は、2, 4, 6 - コリジンである、
請求項 4 に記載のアンモニア燃料電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/008726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/90 (2006.01) i; H01M 8/10 (2016.01) i; H01M 8/22 (2006.01) i
 FI: H01M4/90 Y; H01M8/22; H01M8/10 101

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/86-4/98; H01M8/00-8/0297; H01M8/08-8/2495; B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-345964 A (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 09.12.2004 (2004-12-09) entire text, all drawings	1-5
A	JP 2017-136562 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 10.08.2017 (2017-08-10) entire text	1-5
A	JP 2017-135061 A (JNC CORPORATION) 03.08.2017 (2017-08-03) entire text, all drawings	1-5
A	JP 2003-151567 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 23.05.2003 (2003-05-23) entire text, all drawings	1-5
A	JP 2011-056416 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 24.03.2011 (2011-03-24) entire text, all drawings	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 May 2020 (14.05.2020)

Date of mailing of the international search report

26 May 2020 (26.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
 Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/008726

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2004-345964 A	09 Dec. 2004	(Family: none)	
JP 2017-136562 A	10 Aug. 2017	(Family: none)	
JP 2017-135061 A	03 Aug. 2017	(Family: none)	
JP 2003-151567 A	23 May 2003	US 2003/0091889 A1 the whole document	
JP 2011-056416 A	24 Mar. 2011	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/90(2006.01)i; H01M 8/10(2016.01)i; H01M 8/22(2006.01)i FI: H01M4/90 Y; H01M8/22; H01M8/10 101														
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/86-4/98; H01M8/00-8/0297; H01M8/08-8/2495; B01J21/00-38/74 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2020年</td> </tr> </table> 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII); Science Direct			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2020年	日本国実用新案登録公報	1996-2020年	日本国登録実用新案公報	1994-2020年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2020年													
日本国実用新案登録公報	1996-2020年													
日本国登録実用新案公報	1994-2020年													
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	JP 2004-345964 A（独立行政法人 科学技術振興機構）09.12.2004（2004-12-09） 全文、全図	1-5												
A	JP 2017-136562 A（トヨタ自動車株式会社）10.08.2017（2017-08-10） 全文	1-5												
A	JP 2017-135061 A（JNC株式会社）03.08.2017（2017-08-03） 全文、全図	1-5												
A	JP 2003-151567 A（松下電器産業株式会社）23.05.2003（2003-05-23） 全文、全図	1-5												
A	JP 2011-056416 A（株式会社豊田中央研究所）24.03.2011（2011-03-24） 全文、全図	1-5												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 14.05.2020	国際調査報告の発送日 26.05.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 太田 一平 4X 3841 電話番号 03-3581-1101 内線 3477													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/008726

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2004-345964	A	09.12.2004	(ファミリーなし)	
JP	2017-136562	A	10.08.2017	(ファミリーなし)	
JP	2017-135061	A	03.08.2017	(ファミリーなし)	
JP	2003-151567	A	23.05.2003	US 2003/0091889 A1 the whole document	
JP	2011-056416	A	24.03.2011	(ファミリーなし)	