

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年7月4日 (04.07.2002)

PCT

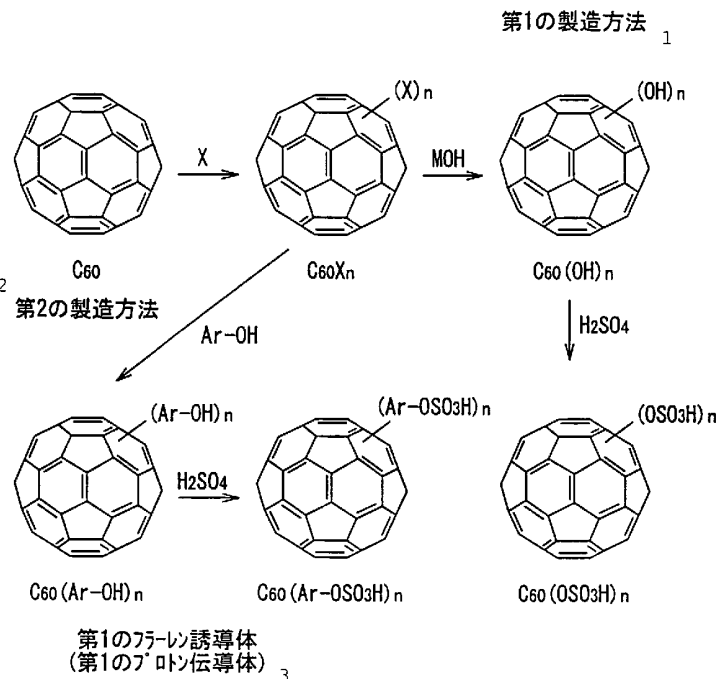
(10) 国際公開番号  
WO 02/051782 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 35/44, 303/02, 303/24, 305/20, 309/25, H01M 8/02, 8/10
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/11352
- (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2001年12月25日 (25.12.2001)
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): ヌーベルベルトルド (NUBER, Berthold) [DE/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (74) 代理人: 藤島 洋一郎 (FUJISHIMA, Youichiro); 〒160-0022 東京都新宿区新宿1丁目9番5号 大台ビル 2階 Tokyo (JP).
- (30) 優先権データ:  
特願 2000-391777  
2000年12月25日 (25.12.2000) JP
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FULLERENE DERIVATIVE AND THE FULLERENE DERIVATIVE, PROTON CONDUCTOR AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

(54) 発明の名称: フラーレン誘導体の製造方法及びそのフルラーレン誘導体、プロトン伝導体、並びに電気化学デバイス



(57) Abstract: A method for preparing a fullerene derivative, wherein a fullerene derivative having a group capable of liberating a proton introduced to a carbon atom constituting the fullerene molecule is formed by using a halogenated fullerene formed by halogenating a fullerene molecule as a precursor; a method for preparing a polymerized fullerene derivative, wherein a plurality of fullerene molecules are reacted with an aromatic compound molecule to form a polymer comprising a plurality of fullerene molecules which are bound to one another via the aromatic group of the aromatic compound; a novel and useful proton conductor obtained by using the method; and an electrochemical device, such as a fuel cell, using the proton conductor. The above methods allow the efficient preparation of a fullerene having OH groups or SO<sub>3</sub>H groups such as fullerenol

- 1...FIRST PREPARATION METHOD
- 2...SECOND PREPARATION METHOD
- 3...FIRST FULLERENE DERIVATIVE (FIRST PROTON CONDUCTOR)

[続葉有]



WO 02/051782 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

---

suitable as a proton conductor. A fullerene derivative prepared by these production methods acts as a proton conductor. The electrochemical device is free from the restriction of atmosphere and thus can be miniaturized and simplified.

(57) 要約:

プロトン伝導体として好適なフラレノールの如きOH基又はSO<sub>3</sub>H基導入フラレン又はその誘導体の効率良い製造方法、並びにこの製造方法を用いて得られる新規かつ有用なプロトン伝導体を提供する。また、そのプロトン伝導体を用いた燃料電池等の電気化学デバイスを提供する。フラレン分子をハロゲン化して得られるハロゲン化フラレンを前駆体として、フラレン分子を構成する炭素原子にプロトン解離性の基が導入されたフラレン誘導体を生成する、フラレン誘導体の製造方法。また、複数個のフラレン誘導体を芳香族化合物と反応させて、芳香族化合物の芳香族基を介して互いに結合させる、重合化フラレン誘導体の製造方法。これらの製造方法によって得られるフラレン誘導体はプロトン伝導体として機能し、このプロトン伝導体を用いた燃料電池等の電気化学デバイスは、雰囲気の影響を受けず、小型化、簡易化を実現できる。

## 明細書

フラーレン誘導体の製造方法及びそのフラーレン誘導体、プロトン伝導体、並びに電気化学デバイス

## 技術分野

本発明は、プロトン（水素イオン； $H^+$ ）伝導材料として好適なフラーレン誘導体の製造方法及びそのフラーレン誘導体、プロトン伝導体並びに電気化学デバイスに関する。

## 背景技術

第15A図及び第15B図に示されるフラーレン分子 $C_{60}$ や $C_{70}$ 等は、1985年に炭素のレーザアブレーションによるクラスタービームの質量分析スペクトル中に発見され（Kroto, H. W. ; Heath, J. R. ; O'Brien, S. C. ; Curl, R. F. ; Smalley, R. E. Nature 1985. 318, 162. ）、更に5年後の1990年に炭素電極を用いたアーク放電法による製造方法が見出された。それ以来、フラーレン分子は炭素系半導体材料等として注目されてきた。

また、フラーレン分子を構成する炭素原子に、複数の水酸基を付加した構造を持った化合物であるポリ水酸化フラーレン（通称「フラレノール（Fullerenol）」と呼ばれており、以下、フラレノールと称する）は、1992年に Chiang らによって最初に合成例が報告された（Chiang, L. Y. ; Swirczewski, J. W. ; Hsu, C. S. ; Chowdhury, S. K. ; Cameron, S. ; Creegan, K. J. Chem. Soc, Commun. 1992,1791 及び Chiang, L. Y. ; Wang, L. Y. ; Swirczewski, J. W. ; Soled, S. ; Cameron, S. J. Org. Chem. 1994, 59, 3960）。それ以来、一定量以上の水酸基を導入したフラレノールは、特に水溶性である特性が注目され、主にバイオテクノロジー関連の技術分野で研究されてきた。

さらに、上記のフラレノールの水酸基がスルホン基と置き換わった化合物である硫酸水素エステル化フラレノールが、1994年に Chiang らによって報告さ

れた (Chiang, L. Y. ; Wang, L. Y. ; Swirczewski, J. W. ; Soled, S. ; Cameron, S. J. Org. Chem. 1994, 59, 3960) 。

第16図は、従来公知のフラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールの合成方法の一例を示したものである。

この従来公知の合成方法 (Long Y. Chiang et al. J. Org. Chem. 1994, 59, 3960) では、フラーレン分子に発煙硫酸を加え、更に加水分解してフラレノール  $C_{60}(OH)_n$  を得、これを硫酸と反応させると、硫酸水素エステル化フラレノール  $C_{60}(OSO_3H)_n$  が生成される。

近年、例えば自動車駆動用の高分子固体電解質型の燃料電池として、パーフルオロスルホン酸樹脂 (Du Pont 社製の Nafion(R) など) のようなプロトン (水素イオン ; 以下同様) 伝導性の高分子材料を用いたものが知られている。

また、比較的新しいプロトン伝導体として、 $H_3Mo_{12}PO_{40} \cdot 29H_2O$  や  $Sb_2O_5 \cdot 5.4H_2O$  などの多くの水和水を持つポリモリブデン酸類や酸化物も知られている。

これらの高分子材料や水和化合物は、湿潤状態に置かれると、常温付近で高いプロトン伝導性を示す。即ち、パーフルオロスルホン酸樹脂を例にとると、そのスルホン酸基より電離したプロトンは、例えば高分子固体電解質の高分子マトリックス中に大量に取込まれている水分と結合 (水素結合) してプロトン化した水つまりオキソニウムイオン ( $H_3O^+$ ) を生成し、このオキソニウムイオンの形態でプロトンが高分子マトリックス内をスムーズに移動することができるので、この種のマトリックス材料は常温下でもかなり高いプロトン伝導効果を発揮できる。

一方、最近になってこれらとは伝導機構の全く異なるプロトン伝導体も開発されている。即ち、Ybをドーブした  $SrCeO_3$  などのペロブスカイト構造を有する複合金属酸化物は、水分を移動媒体としなくともプロトンを伝導することが可能であるということが見出された。この複合金属酸化物においては、プロトンはペロブスカイト構造の骨格を形成している酸素イオン間を単独でチャネリングして伝導されると考えられている。

この場合、伝導性のプロトンは初めから複合金属酸化物中に存在しているわけではない。ペロブスカイト構造が周囲の雰囲気ガス中に含まれている水蒸気と接

触した際に、その高温の水分子が、ドーブによりペロブスカイト構造中に形成されていた酸素欠陥部と反応し、この反応によって初めてプロトンが発生するものと考えられる。

ところで、上述した各種のプロトン伝導体は次のような問題点が指摘されている。

まず、パーフルオロスルホン酸樹脂などのマトリックス材料では、プロトンの伝導性を高く維持するためには、その使用中、継続的に十分な湿潤状態に置かれることが必要である。したがって、燃料電池等の全体的な構成中には、加湿装置や各種の付随装置を付設することが要求され、装置の規模が大型化したり、システム構築のコストアップが避けられない。

さらに、作動温度がマトリックス中に含まれる水分の凍結や沸騰を生じない範囲内に限られてしまい、温度範囲を広く取ることが困難であるという問題がある。

また、ペロブスカイト構造をもつ前記複合金属酸化物の場合、意味のあるプロトンの伝導が行われるためには、作動温度を500℃以上という高温に維持することが必要である。

このように、従来のプロトン伝導体は湿分を補給したり、水蒸気を必要とするなど雰囲気に対する依存性が高く、しかも作動温度の範囲が狭いという問題点や、作動温度が高過ぎるという問題点があった。

そこで、本出願人は、上記の如きフラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールがプロトン伝導性を示すことを見出し、特願平11-204038号及び特願2000-058116号において新規なプロトン伝導体（以下、先願発明と称する。）を提起した。

この先願発明によるプロトン伝導体は、常温を含む広い温度域で用いることができ、その下限温度も特に高くはなく、しかも移動媒体としての水分を必要としないという、雰囲気依存性を小さくして適用範囲の拡大を達成したプロトン伝導体である。

ここで、フラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールにおけるプロトン伝導効率を支配する要因には、以下に示す2つが挙げられる。

第1要因は、構造的な側面である。プロトン輸送の現象は量子チャネリング効

果で起こると考えられており、密に詰まった固体構造を有することが望ましい。その理由は、(1) 量子チャネリング効果は、プロトンを運ぶ各サイト間の距離に強く依存していること。(2) 密に詰まった固体構造を有していれば、より安定した薄膜を作製することができ、それゆえに高いコンダクタンスを持ったより薄い層を供給できること。(3) プロトン伝導層を $H_2$ が拡散することによる $H_2$ のロスが減少すること、である。

第2要因としては、プロトンを輸送するサイトの数が挙げられる。コンダクタンスを支配する重要な要因は、プロトン輸送に利用できる荷電キャリアの数である。従って、プロトン伝導層におけるプロトン輸送サイトの数を増やすことによって、プロトンのコンダクタンスの向上が期待できる。

しかしながら、上述した従来のフラレノール及び硫酸水素エステル化フラレノールの合成方法では、フラレン分子への水酸基の付加において、フラレン分子を構成する炭素原子への水酸基導入位置をコントロールすることができず、また、フラレン分子へ付加する水酸基の導入数を規定することができない(せいぜいフラレン1分子当たり12個が限度である。)という問題がある。

本発明は、上記の問題点を改善するためになされたもので、その第1の目的は、プロトン伝導体として好適なフラレノールの如き水酸基導入フラレン等、又はその誘導体の効率良い製造方法を提供することにある。

本発明の第2の目的は、この製造方法を用いて得られる新規かつ有用なフラレン誘導体、プロトン伝導体、並びにそれを用いた電気化学デバイスを提供することにある。

#### 発明の開示

本発明は、フラレン分子をハロゲン原子と反応させてハロゲン化フラレンを生成し、前記ハロゲン化フラレンと水酸化物又は亜硫酸塩とを反応させる工程を経て、前記フラレン分子を構成する炭素原子にプロトン( $H^+$ )解離性の基を導入してなるフラレン誘導体を生成する、フラレン誘導体の製造方法(以下、本発明の第1の製造方法と称する。)に係るものである。

本発明はまた、フラレン分子とハロゲン原子とを反応させてハロゲン化フラ

ーレンを生成し、特にルイス酸触媒の存在下、前記ハロゲン化フラーレンと、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を有する芳香族化合物との置換反応を経て、前記フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の前記基を有する芳香族基を導入する、フラーレン誘導体の製造方法（以下、本発明の第2の製造方法と称する。）も提供するものである。

ここで、本発明における「プロトン解離性の基」とは、プロトンが電離により離脱し得る官能基を意味し、また「プロトン ( $H^+$ ) の解離」とは、電離によりプロトンが官能基から離れることを意味する。

本発明の第1及び第2の製造方法によれば、フラーレン分子とハロゲンとの反応でハロゲン化フラーレンという前駆体を生成し、この前駆体を用いてフラレノール等のフラーレン誘導体に導いているので、既述した従来公知の製造方法のようにフラーレン分子からフラレノールを直接合成する方法と比べて、ハロゲンの性質及びその位置に依存性を示しつつ、フラーレン分子に水酸基等が付加する数やその位置をコントロールすることが可能となり、プロトン伝導材料に適した誘導体を得ることができる。

しかも、上記のハロゲン化フラーレンを用いることにより、更にはこのハロゲン化フラーレンと反応させる芳香族化合物における前記基の導入個数を増やせるため、フラーレンの水酸化などをより高度に行うことが可能となるので、プロトン輸送に利用できる荷電キャリアの数を増やすことが可能となり、プロトン伝導層におけるプロトン輸送（又は移送）サイトの数を増加し、プロトンのコンダクタンスを向上させることができる。

本発明はまた、フラーレン分子とハロゲン原子とを反応させてハロゲン化フラーレンを生成し、特にルイス酸触媒の存在下、前記ハロゲン化フラーレン又はこの誘導体と、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を有する第1の芳香族化合物、及び第2の芳香族化合物との置換反応を経て、前記フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の前記基を有する前記第1の芳香族化合物の芳香族基を導入し、これによって得られるフラーレン誘導体の複数個を前記第2の芳香族化合物の芳香族基を介して互いに結合させる、重合化フラーレン誘導体の製造方法（以下、本発明の第3の製造方法と称する。）も提供するものである。

本発明の第3の製造方法によれば、本発明の第1及び第2の製造方法と同様にハロゲン化フラーレンを用いて、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を有する芳香族化合物をフラーレン分子に導入すると共にフラーレン分子間を芳香族基で結合して重合体化しているため、プロトン伝導の輸送サイトの位置及び個数を良好にコントロールしつつ、水酸基などの基を付加することによるフラーレン誘導体の強度の減少をその重合体化によって十二分に補い、より強い薄膜を作成することができる。

本発明は、本発明の第2の製造方法によって得られ、フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を有する芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体（以下、本発明の第1のフラーレン誘導体と称する。）に係るものである。

本発明の第1のフラーレン誘導体は、上述したように、前記プロトン解離性の基の導入が前記芳香族基に対してなされるために、プロトン輸送サイトの数を増やし、かつその位置をコントロールすることが可能である。

本発明は、また、フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を有する第1の芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体の複数個が、第2の芳香族基を介して互いに結合されてなる重合化フラーレン誘導体（以下、本発明の第2のフラーレン誘導体と称する。）を提供するものである。

すなわち、本発明の第2のフラーレン誘導体は、本発明の第1のフラーレン誘導体の持つ利点に加え、フラーレン分子が重合化されているために、上述したようなように強度の大きい薄膜を形成することができる。

そして、本発明の第1及び第2のフラーレン誘導体は、本発明の第1及び第2のプロトン伝導体を構成することができる。これらのうち、本発明の第1のプロトン伝導体は、実質的にそれのみによって例えば加圧成形で薄膜化可能であり、或いは結合剤によって結着させて薄膜化可能である。また、本発明の第2のプロトン伝導体は、前記重合化フラーレン誘導体を用いるので、それ自体でポリマー化しており、結合剤を用いなくて強度の大きい薄膜を形成することができる。

本発明の第1及び第2のフラーレン誘導体、並びに第1及び第2のプロトン伝導体は、上述した先願発明と同様に、プロトン解離性の基をフラーレン分子に導



入したものであるから、常温を含む広い温度域で用いることができ、その下限温度も特に高くはなく、しかも移動媒体としての水分を必要としないという、雰囲気依存性の小さなプロトン伝導体となる（なお、水分が存在していてもよい）。

本発明はさらに、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、このプロトン伝導体下記（1）又は（2）の構成からなっている電気化学デバイス（以下、本発明の電気化学デバイスと称する。）を提供するものである。すなわち、

（1）フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン（ $H^+$ ）解離性の基を有する芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体を主成分として含むこと（本発明の第1のプロトン伝導体であること）。

（2）フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン（ $H^+$ ）解離性の基を有する第1の芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体の複数個が、第2の芳香族基を介して互いに結合されてなる重合化フラーレン誘導体からなること（本発明の第2のプロトン伝導体であること）。

このように、本発明の第1又は第2のプロトン伝導体を装着した本発明の電気化学デバイスは、雰囲気の制約を受けないので、システムの小型化、簡易化を実現することが可能である。

本発明の他の目的、特徴および効果は、以下の説明によってさらに明らかになるであろう。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の第1及び第2の製造方法及びこの製造方法で得られるフラーレン誘導体の例を示した図である。

第2A図乃至第2D図は、本発明の第1の製造方法及びこの製造方法で得られるフラーレン誘導体の例を示した構造図である。

第3A図乃至第3C図は、本発明の第1の製造方法におけるハロゲン化フラーレン（前駆体）としてのフッ化フラーレンの例を示した図である。

第4A図乃至第4C図は、本発明の第1の製造方法及びこの製造方法で得られるフラーレン誘導体の例を示した図である。

第5図は、本発明の第3の製造方法及びこの製造方法で得られる重合化フラーレン誘導体の例を示した図である。

第6A図および第6B図は、本発明のプロトン伝導体の例を示した模式図である。

第7図は、本発明の実施の形態の燃料電池の構成図である。

第8図は、第7図に示した燃料電池の断面図である。

第9A図および第9B図は、第7図に示した燃料電池の等価回路を示した図である。

第10図は、本発明の第1の実施例に用いたフラーレン誘導体凝集ペレットの複素インピーダンスの測定結果を示した図である。

第11図は、第10図に示した凝集ペレットのプロトン伝導率の温度依存性を示した図である。

第12図は、本発明の実施の形態の水素-空気電池の構成図である。

第13図は、本発明の他の実施の形態の電気化学デバイスの概略構成図である。

第14図は、本発明の更に他の実施の形態の電気化学デバイスの概略構成図である。

第15A図および第15B図は、フラーレン分子の構造図である。

第16図は、フラーレン誘導体の従来公知の製造方法を示した図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明において、プロトン解離性の基の導入対象となる母体としてのフラーレン分子は、球状炭素クラスター分子 $C_m$ であれば特に制限はしないが、通常は $C_{36}$ 、 $C_{60}$ （第15A図参照）、 $C_{70}$ （第15B図参照）、 $C_{76}$ 、 $C_{78}$ 、 $C_{80}$ 、 $C_{82}$ 、 $C_{84}$ などから選ばれるフラーレン分子の単体、もしくはこれらの2種以上の混合物が好ましく用いられる。

次に、本発明のフラーレン誘導体の例とその製造方法を説明する。

第1図に、本発明の第1の製造方法の例を示したが、この方法は、例えば、フラーレン分子（例えば $C_{60}$ ）をハロゲン原子Xと反応させてハロゲン化フラーレン $C_{60}X_n$ を生成し、このハロゲン化フラーレンと水酸化物MOHとを反応（核置

換反応) させる工程を経て、フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン解離性の基 (例えば  $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$  等) を有する、プロトン伝導体としてのフラーレン誘導体 ( $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$  や、これを更に硫酸でスルホン化した  $\text{C}_{60}(\text{OSO}_3\text{H})_n$  等) の製造方法である。

また、本発明に基づく第 1 の製造方法は、図示しないが、上記ハロゲン化フラーレンとしての例えば  $\text{C}_{60}\text{X}_n$  と亜硫酸塩  $\text{M}_2\text{SO}_3$  とを反応させる工程を経て、フラーレン分子を構成する炭素原子にプロトン解離性の基としての  $\text{SO}_3\text{H}$  基を有する、プロトン伝導体としてのフラーレン誘導体 (例えば  $\text{C}_{60}(\text{SO}_3\text{H})_n$  等) の製造方法である。

ここで使用するハロゲン原子 X は、フッ素原子 (F)、塩素原子 (Cl) 及び臭素原子 (Br) からなる群より選ばれるハロゲン原子が好ましい (以下、同様)。これらのハロゲン原子は、後述するように、フッ素化合物や臭素などによって供給可能である。

上記ハロゲン化フラーレンは、臭化フラーレン < 塩化フラーレン < フッ化フラーレンの順に安定しており、また上記の順に溶解性が高い。

このハロゲン化フラーレンとして、フッ化フラーレン及び塩化フラーレンを前駆体として用いることが特に好ましく、さらにフッ化又は塩化フラーレンは核置換反応を生じ易く、その核置換反応性の順序は  $\text{C}-\text{F} > \text{C}-\text{Cl} > \text{C}-\text{Br}$  である。こうした反応性に基づいて反応条件を決めることは、フラーノールやその誘導体の構造を各ハロゲン化フラーレン前駆体の種類に対応して規定できるため、有効である。

第 2 A 図乃至第 2 D 図はフラーレン分子のハロゲン化の例を示したものであり、塩化フラーレン及び臭化フラーレンの例  $\text{C}_{60}\text{Cl}_6$ 、 $\text{C}_{60}\text{Br}_6$ 、 $\text{C}_{60}\text{Br}_8$ 、 $\text{C}_{60}\text{Cl}_{24}$ 、 $\text{C}_{60}\text{Br}_{24}$  を示したものである。第 3 A 図乃至第 3 C 図は、フッ化フラーレンの例  $\text{C}_{60}\text{F}_{18}$ 、 $\text{C}_{60}\text{F}_{36}$ 、 $\text{C}_{60}\text{F}_{48}$  ( $\text{C}_{70}$  の場合は通常  $\text{C}_{70}\text{F}_{36\sim 40}$ ) を示したものである。これらのハロゲン化フラーレンは、いくつかは主成分として生成するが、通常は混合物として生成する。

上記水酸化物  $\text{MOH}$  又は上記亜硫酸塩  $\text{M}_2\text{SO}_3$  における M は Li、Na 及び K より選ばれるアルカリ金属原子であることが好ましい。

上記ハロゲン化フラーレンと上記水酸化物との反応は $\sigma$ -ジクロロベンゼン等の不活性な有機溶媒中で行われるのが好ましく、上記有機溶媒に、クラウンエーテルおよびルイス酸触媒 ( $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_4$  等) の少なくとも一方を添加したものが、更に好ましい。上記ルイス酸触媒には  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$  及び  $\text{TiCl}_4$  より選ばれる触媒を用いることができる。

また、上記ハロゲン化フラーレンと上記水酸化物との反応は、 $\text{NBu}_4\text{OH}$  等の相間移動触媒およびルイス酸触媒 (上記と同様) の少なくとも一方を用いて、室温又は昇温下で上記水酸化物の水溶液—上記有機溶媒の2相系で行うこともできる。ある場合 (例えばフッ素化フラーレンを用いる場合) には、水と反応させても水酸化を行うことができる。

なお、上記ハロゲン化フラーレンと上記水酸化物との反応で、水酸化フラーレン (フラレノール) を得ることができ、これを硫酸によって更にスルホン化 ( $-\text{OSO}_3\text{H}$  化) 又はリン酸によってリン酸塩化 ( $-\text{OPO}(\text{OH})_2$  化) することも可能である。このスルホン化フラーレンは、フラレノールよりもプロトン伝導性が高いという利点がある。

また、上記のような本発明の第2の製造方法によって得られる本発明の第1のフラーレン誘導体 (又は第1のプロトン伝導体) の例についても第1図に示している。

本発明の第2の製造方法は、上述したような本発明の第1の製造方法に基づいて生成されるハロゲン化フラーレンと、プロトン解離性の基を有する芳香族化合物との求核置換反応を経て、上記フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン解離性の上記基を有する芳香族基を導入する、プロトン伝導体としてのフラーレン誘導体の製造方法である。

本発明の第2の製造方法で使用可能なルイス酸触媒は特に制限されるべきものではなく、例示するならば、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeCl}_3$  及び  $\text{TiCl}_4$  より選ばれる触媒である。ルイス酸触媒の存在下では、ハロゲン化フラーレンがカルボカチオンを形成し、これがフェノール等の芳香族化合物と親電子的な置換反応を起すことができる。この置換反応は、フラーレン分子のハロゲン原子導入位置で選択的に生じ、ハロゲン化フラーレンに対応した芳香族基置換フラーレンを確実に得る

ことができる。

上記プロトンを解離し得る上記基は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 及び $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ からなる群より選ばれるものであってよい（以下、同様）。

上記芳香族化合物は、それ自体溶媒として、或いは他の溶媒（例えばオージクロロベンゼン）との混合物の形で用いることも可能である。

さらに、フラレン分子に付加する上記芳香族基が、例えばフェノール基のようなアリアル基であってよいが、1つの芳香環に1つ又は2個以上の水酸基等を有する芳香族化合物（例えばレゾルシノール）を用いてよく、2個以上の水酸基等を有する芳香族化合物を用いれば、容易にプロトン輸送サイトを増やすことが可能となる。

第4A図は、本発明の第2の製造方法の例と、これにより得られる $\text{C}_{60}(\text{Ar}-\text{OH})_5\text{C1}$ を示し、また、第4B図および第4C図は、同様にして得られる $\text{C}_{70}(\text{Ar}-\text{OH})_{10}$ 、 $\text{C}_{60}(\text{Ar}-\text{OH})_{18}$ を示す。例えば、フェノール化されたフラレンは、第1図に示したように硫酸によって更にスルホン化できる。

第5図は、本発明の第3の製造方法と、これにより得られる本発明の第2のフラレン誘導体（第2のプロトン伝導体）の例を示したものである。

本発明の第3の製造方法では、上記本発明の第1の製造方法に基づいて生成されるハロゲン化フラレンと、プロトン解離性の基を有する第1の芳香族化合物、及び第2の芳香族化合物との（特にルイス酸触媒の存在下での）反応を経て、フラレン分子を構成する炭素原子に、プロトン解離性の前記基を有する前記第1の芳香族化合物の芳香族基を導入し、これによって得られるフラレン誘導体の複数個を上記第2の芳香族化合物の芳香族基（この芳香族基も上記と同様の求核置換反応で導入）を介して互いに結合させる、プロトン伝導体としての重合化フラレン誘導体を製造するものである。

本発明の第3の製造方法は、上記反応を共通の系内で（例えば単一の容器内で）行うことができ、重合化により得られるフラレン誘導体におけるプロトン輸送サイトの数は、上記の第1及び第2の芳香族化合物の比率で決めることができる。また、上記のハロゲン化フラレンと上記の第1の芳香族化合物との反応

をまず行い（この場合、ポリマーに必要なハロゲン原子を所定数フラーレン分子に残しておく。）、次いで上記の第2の芳香族化合物を反応させてポリマー化する、2段階反応としてよい。

また、この製造方法で使用されるルイス酸触媒は特に制限されるべきものではなく、例示するならば、 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 及び $TiCl_4$ からなる群より選ばれる触媒である。

上記第1の芳香族化合物として、例えばフェノールのようなアリアル化合物を用いてよいが、1つの芳香環に1つ又は2個以上の水酸基等を有する芳香族化合物を用いてよく、2個以上の水酸基等を有するもの（例えば、レゾルシノール）を用いれば、容易にプロトン輸送サイトを増やすことが可能となる。

また、上記第1の芳香族化合物をそれ自体溶媒として、或いは他の溶媒（例えばo-ジクロロベンゼン）との混合物の形で用いることも可能である。

上記第2の芳香族化合物として、化学式1で表される芳香族化合物を用いることが好ましい。化学式1において、 $n$ 、 $p$ 及び $q$ は0～5から選ばれる整数であり、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ は互いに同一の若しくは異なる置換又は無置換のアリアル基であり、 $Y$ 及び $Z$ は互いに同一の若しくは異なる置換基、例えば前記したプロトン解離性の水酸基等である。

また、上記第2の芳香族化合物の芳香族基を介して多数の上記フラーレン誘導体を三次元的に結合させてポリマー化することができる。なお、フラーレン誘導体間を結合するチェーンとしての上記第2の芳香族化合物の構造は、化学式1において、 $Ar^1$ 及び $Ar^2$ が無置換のもの（例えばベンゼン環基）に限られるべきものではなく、例えばベンゼン環に水酸基を1又はそれ以上導入したもの等、いくつかのバリエーションを持たせることも可能である。後者の場合は、水酸基等により、プロトン輸送サイトを第2の芳香族化合物においても増やせる可能性がある。

上述したような本発明の第2の製造方法に基づいて得られる本発明の第1のフラーレン誘導体は、第1図、第2A図乃至第2D図及び第4A図乃至第4C図に示したように、フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン解離性の基を有する芳香族基が導入されてなる、プロトン伝導体として機能するフラーレン誘導

体である。

この本発明の第1のフラーレン誘導体では、上記芳香族基が例えばフェノール基のようなアリール基であってよいが、1つ又は2個以上の水酸基等を有する芳香族基であれば、容易にプロトン輸送サイトを増やすことが可能である。

また、本発明の第3の製造方法に基づいて得られる本発明の第2のフラーレン誘導体は、第5図に示した如く、フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン解離性の基を有する第1の芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体の複数個が、第2の芳香族基を介して互いに結合されてなる、プロトン伝導体として機能する重合化フラーレン誘導体である。

この本発明の第2のフラーレン誘導体では、上記第1の芳香族基が、例えばフェノール基のようなアリール基であってよいが、1つ又は2個以上の水酸基等を有した芳香族基であれば、容易にプロトン輸送サイトを増やすことができる。

また、上記第2の芳香族基が化学式2で表される芳香族基であることが好ましい。化学式2において、 $n$ 、 $p'$ 及び $q'$ は0～5から選ばれる整数であり、 $A r^{1'}$ 及び $A r^{2'}$ は互いに同一の若しくは異なる置換又は無置換の芳香族基であり、 $Y$ 及び $Z$ は互いに同一の若しくは異なる置換基、例えば前記したプロトン解離性の水酸基等である。

なお、フラーレン誘導体間を結合するチェーンとしての上記第2の芳香族基の構造は、化学式2において、 $A r^{1'}$ 及び $A r^{2'}$ が無置換のもの（例えばベンゼン環基）に限られるべきものではなく、例えばベンゼン環に水酸基を1又はそれ以上導入したもの等、いくつかのバリエーションを持たせることも可能である。後者の場合は、水酸基等により、プロトン輸送サイトを第2の芳香族化合物においても増やせる可能性がある。

上記重合化フラーレン誘導体は、上記第2の芳香族基を介して多数の上記フラーレン誘導体が三次元的に結合してポリマー化されていることが好ましい。

本発明の第1及び第2のフラーレン誘導体に付加されている水酸基の数やその分子内配置などにはいくつかのバリエーションを持たせることも可能であり、更にこの水酸基を有するフラーレン誘導体をスルホン化することができる。スルホン化されたフラーレン誘導体には、一つの分子内にスルホン基のみを含むものも

あるし、或いはスルホン基と水酸基をそれぞれ1つ又は複数個導入すること等、種々の変形が可能である。

上述したような本発明の第1及び第2のプロトン伝導体は、実質的に前記フラーレン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着された前記フラーレン誘導体からなっていてよい。

例えば、本発明の第1の製造方法に基づいて得られるフラレノールを第6A図に概略図で示したように、凝集体とし、近接し合ったフラレノール分子（図中、○はフラーレン分子を示す。）の水酸基同士に相互作用が生じるようにしたところ、この凝集体はマクロな集合体として高いプロトン伝導特性（換言すれば、フラレノール分子のフェノール性水酸基からの $H^+$ の解離性）を発揮することを知見することができた。

また、フラレノール以外に、例えば第6B図に示したような複数のスルホン基を持つフラーレン誘導体を、凝集体として用いることもできる。

さらに、本発明のプロトン解離性の基は上記の水酸基及びスルホン基に限られるべきものではなく、例示するならば、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 及び $-OPO(OH)_2$ より選ばれる基である。

さらに、本発明ではフラレノール誘導体を製造するために、上記ハロゲン化フラーレンを前駆体として経由するため、一つのフラーレン分子中に多くの $OH$ 基、 $SO_3H$ 基および水酸基含有芳香族基等の少なくとも一方のプロトン解離性の基を導入することができるようになり、プロトン伝導体のプロトンの輸送サイトの体積当たりの数密度が多くなる。また、ハロゲンの性質に依存性を示すため、プロトン解離性の基の付加数や位置を明確に決定することが可能となる。

また、プロトン伝導性は、水酸基に替えてスルホン基をフラーレン分子の構成炭素原子に導入したとき、より顕著となる。

フラーレン分子への水酸基等の付加数を増やすと、得られるフラーレン誘導体のプロトン伝導特性は高くなり、強度は低くなることもあるが、本発明の第2のフラーレン誘導体のように重合化することによって、プロトン伝導特性を保ちながら、強度を高めることが可能となる。

本発明の第1又は第2のプロトン伝導体（本発明の第1及び第2のフラーレン



誘導体)は、各種の電気化学デバイスに好適に使用できる。

すなわち、第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなる基本的構造体において、そのプロトン伝導体に本発明の第1又は第2のプロトン伝導体を好ましく適用することができる。

具体的には、第1極および第2極の少なくとも一方がガス電極である電気化学デバイスあるいは、第1極および第2極の少なくとも一方が活物質性電極を用いる電気化学デバイスなどに対し、本発明の第1又は第2のプロトン伝導体を好ましく適用することが可能である。

この場合、プロトン伝導体を実質的に上記フラーレン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着されていることが好ましい。

以下、実質的に上記フラーレン誘導体のみからなるプロトン伝導体を燃料電池に適用した例を説明する。

その燃料電池におけるプロトンの伝導は、第7図に模式図に示したようなものとなる。プロトン伝導部1は第1極(たとえば水素極)2と第2極(たとえば酸素極)3との間に挟持され、解離したプロトンは図示矢印方向に沿って第1極2側から第2極3側へと移動する。

第8図は、本発明の第1又は第2のプロトン伝導体をプロトン伝導部に用いた燃料電池の具体例を示したものである。

この燃料電池は、触媒2a及び3aをそれぞれ密着又は分散させて互いに対向配置された、端子8及び9付きの負極(燃料極又は水素極)2及び正極(酸素極)3を有しており、これらの両極間にフラーレン誘導体を加圧成形してなる膜状のプロトン伝導部1が挟着されている。

使用時には、負極2側では導入口12から水素が供給され、排出口13(これは設けないこともある。)から排出される。燃料(H<sub>2</sub>)14が流路15を通過する間にプロトンが発生し、このプロトンはプロトン伝導体部1で発生したプロトンとともに正極3側へ移動し、そこで導入口16から流路17に供給されて排気口18へ向かう酸素(空気)19と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

かかる構成の燃料電池は、プロトン伝導部1でプロトンが解離しつつ負極2側

から供給されるプロトンが正極 3 側へと移動するので、プロトンの伝導率が高い特徴がある。従って、加湿装置等は不必要となるので、システムの簡略化、軽量化を図ることができる。

なお、本発明の第 2 のプロトン伝導体は、上記の重合化フラーレン誘導体からなるので、それ自体でフィルム形成能力があり、結合剤なしでもプロトン伝導部を形成することができ、またフラーレン誘導体の水酸基等による膜の脆弱化を克服できる。これに対して本発明の第 1 のプロトン伝導体は、加圧成形（凝集体）によってプロトン伝導部を形成できる以外に、結合剤によって結着されることによって、強度の十分なプロトン伝導部を形成することができる。

この場合、結合剤として使用可能な高分子材料としては、公知の成膜性を有するポリマーの 1 種又は 2 種以上が用いられ、そのプロトン伝導部中の配合量は、通常、20 重量%以下に抑える。20 重量%を超えると、プロトンの伝導性を低下させる恐れがあるからである。

このような構成のプロトン伝導部も、フラーレン誘導体をプロトン伝導体として含有するので、上述したような実質的にフラーレン誘導体のみからなるプロトン伝導体と同様のプロトン伝導性を発揮することができる。

しかも、フラーレン誘導体単独の場合と違って高分子材料に由来する成膜性が付与されており、フラーレン誘導体の粉末圧縮成形品に比べ、強度が大きく、かつガス透過防止能を有する柔軟なプロトン伝導性薄膜（厚みは通常 300  $\mu\text{m}$  以下）として用いることができる。

なお、前記高分子材料としては、プロトンの伝導性をできるだけ阻害（フラーレン誘導体との反応等による）せず、成膜性を有するものなら、特に限定はしない。通常は電子伝導性をもたず、良好な安定性を有するものが用いられる。その具体例を挙げると、ポリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコールなどがあり、これらは次に述べる理由からも、好ましい高分子材料である。

まず、ポリフルオロエチレンが好ましいのは、他の高分子材料に比べ、少量の配合量で強度のより大きな薄膜を容易に成膜できるからである。この場合の配合量は、3 重量%以下、好ましくは 0.5 ~ 1.5 重量%と少量ですみ、薄膜の厚

みは通常、100 μmから1 μmまでと薄くできる。

また、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールが好ましいのは、よりすぐれたガス透過防止能を有するプロトン伝導性薄膜が得られるからである。この場合の配合量は5～15重量%の範囲とするのがよい。

ポリフルオロエチレンにせよ、ポリフッ化ビニリデンやポリビニルアルコールにせよ、それらの配合量が上述したそれぞれの範囲の下限値を下回ると、成膜に悪影響を及ぼすことがある。

本発明の各フラーレン誘導体が結合剤によって結着されてなるプロトン伝導部の薄膜を得るには、加圧成形や押出し成形を始め、公知の成膜方法を用いればよい。

第12図は、本発明が適用可能な水素-空気電池を示したものである。これは、薄膜状のプロトン伝導体（本発明の各フラーレン誘導体の単独、又は結合剤との混合物からなるプロトン伝導体）20を間に挟んで水素極21と空気極22とが対向配置され、これらの外側を、テフロン板24aと、多数の孔25を設けたテフロン板24bとで挟み込み、全体をボルト26a、26b及びナット27a、27bにより固定したもので、各極から外部に水素極リード28a、空気極リード28bが取り出されている。

また、第13図に示した電気化学デバイスは、二次電池等として利用可能なもので、内面に負極活物質層30を設けた負極31と、外面にガス透過支持体32を設けた正極33（ガス電極）との間に、プロトン伝導体34が挟持された構造を有しており、このプロトン伝導体34に本発明の各フラーレン誘導体の単独、又は結合剤との混合物からなるプロトン伝導体を用いられる。なお、負極活物質には、水素吸蔵合金又はフラーレンなどのカーボン材料に水素吸蔵合金を担持させたものが好ましく、ガス透過支持体32には、たとえば多孔性のカーボンペーパーなどが用いられ、正極33は、たとえば白金をカーボン粉末に担持させた材料をペースト状に塗布、形成するのが好ましい。なお、負極31と正極33との隙間は、ガスケット35により密封されている。この電気化学デバイスでは、正極33側に水分を存在させて、充電を行うことができる。

また、第14図に示した電気化学デバイスは、二次電池等として利用可能なも

ので、内面に負極活物質層 37 を設けた負極 38 と、内面に正極活物質層 39 を設けた正極 40 との間に、薄膜状の本発明の各フラーレン誘導体に結合剤を導入してなるプロトン伝導体 41 を挟持させた構造を有し、正極活物質としては、たとえば水酸化ニッケルを主成分とするものが用いられる。なお、この電気化学デバイスも負極 38 と正極 40 との隙間は、ガスケット 42 によって塞がれている。

上述した第 12 図～第 14 図のいずれの電気化学デバイスも、実質的に本発明の各フラーレン誘導体からなるプロトン伝導体を用いた第 7 図及び第 8 図の電気化学デバイスと同様のメカニズムでプロトン伝導効果を発揮することができる。しかも、プロトン伝導体はフラーレン誘導体を成膜性のある高分子材料と併用すると、強度の向上した、さらにはガス透過性の小さな薄膜の形で使用することができ、良好なプロトン伝導性を発揮することが可能である。

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

#### <ハロゲン化フラーレン（前駆体）の合成 1>

この合成は、文献（Paul R. Birkett et al., Nature 1992, 357, 479）を参考にしている。

フラーレン分子（ $C_{60}$ ）と臭素（ $Br_2$ ）を四塩化炭素中で反応させて、紫紅の板状の化合物を生成した（収率は 92% であった）。この生成物の FT-IR 測定を行ったところ、上記文献に示されている  $C_{60}Br_6$  の IR スペクトルとほぼ一致し、この反応生成物が目的物質である臭化フラーレン（ $C_{60}Br_6$ ）と確認された。

#### <フラーレン誘導体：ポリ水酸化フラーレンの合成 1>

上記反応で得られたハロゲン化フラーレン（ $C_{60}Br_6$ ）を、*o*-ジクロロベンゼン（ODCB）にルイス酸触媒として  $AlCl_3$  を添加した不活性な溶媒中、室温下で水酸化物（NaOH）と反応させ、ポリ水酸化フラーレン（フラレノール）（ $C_{60}(OH)_6$ ）を得た。

#### <フラーレン誘導体凝集ペレットの製造 1>

次に、上記反応で得られたフラレノールの粉末 90 mg をとり、直径 15 mm の円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約 7000 kg/cm<sup>2</sup> であった。その結果、このフラレノールの粉末は、バ

インダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約300 $\mu$ m（ミクロン）で、これを実施例1のペレットとした。

#### <ハロゲン化フラーレン（前駆体）の合成2>

この合成は、文献（Olga V. Boltalina et al., J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2, 1998, 649）を参考にして行った。

フラーレン分子（C<sub>60</sub>）25mgとMnF<sub>3</sub>120mgの混合物をニッケル管（長さ30mm×直径5mmで、片端がふさがれている）に導入して、上記ニッケル管をガラス管内に設置した。ガラス管を減圧し、次いで、アルゴンを満たして0.5mbarの圧力にし、30分内で350℃まで加熱し、この温度を24時間保持した。その後、原料は薄い茶色から、オレンジ黄色を通過し、ほとんど白い状態にまで変化したので、冷却して、白い粉末を得た。この白い粉末のFT-IR測定を行ったところ、上記文献に示されているC<sub>60</sub>F<sub>36</sub>のIRスペクトルとほぼ一致し、この白い粉末が目的物質である、フッ化フラーレン（C<sub>60</sub>F<sub>36</sub>）と確認された（収率30%）。

#### <フラーレン誘導体：ポリ水酸化フラーレンの合成2>

上記のフッ化フラーレン（C<sub>60</sub>F<sub>36</sub>）を上記のフラーレン誘導体の合成1と同様の方法で処理し、対応するポリ水酸化フラーレン（フラレノール）（C<sub>60</sub>（OH）<sub>36</sub>）を得た。

#### <フラーレン誘導体凝集ペレットの製造2>

上記フラーレン誘導体凝集ペレットの製造1と同様の方法で、フッ化フラーレンより合成したフラレノールをペレット化した。そのペレットは厚みが約300 $\mu$ mで、これを実施例2のペレットとした。

#### <フラーレン誘導体：硫酸水素エステル（全エステル化）の合成3>

この合成は、文献（Chiang, L. Y.; Wang, L. Y.; Swirczewski, J. W.; Soled, S.; Cameron, S. J. Org. Chem. 1994, 59, 3960）を参考にして行った。

上記フラーレン誘導体の合成1で得られたフラレノールの粉末1gを60mlの発煙硫酸中に投下し、室温にて窒素雰囲気下で3日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物

を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで3回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの2:1混合液で2回洗浄した後、40℃にて減圧下で乾燥させた。このようにして得られた粉末のFT-IR測定を行ったところ、上記文献中に示されている、全ての水酸基が硫酸水素エステル化されたもののIRスペクトルとほぼ一致し、この粉末が目的物質( $C_{60}(OSO_3H)_6$ )であると、確認できた。

#### <フラレン誘導体：硫酸水素エステル凝集ペレットの製造3>

このポリ水酸化フラレン硫酸水素エステルの粉末70mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7000kg/cm<sup>2</sup>であった。その結果、この粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300μmで、これを実施例3のペレットとした。

#### <フラレン誘導体：硫酸水素エステル（部分エステル化）の合成4>

上記フラレン誘導体の合成1で得られたフラレノールの粉末2gに発煙硫酸30mlを加え、フラレノールに付加している水酸基を一部エステル化した。

#### <フラレン誘導体：硫酸水素エステル凝集ペレットの製造4>

一部が硫酸水素エステル化された上記のポリ水酸化フラレンの粉末80mgをとり、直径15mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7000kg/cm<sup>2</sup>であった。その結果、この粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300μmで、これを実施例4のペレットとした。

#### <ハロゲン化フラレン（前駆体）の合成3>

この合成は、文献(Paul R. Birkett et al., J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1995, 683)を参考にして行った。

乾燥ベンゼン60ml中にフラレン分子( $C_{60}$ )を46.6mg含む溶液に、乾燥ベンゼン5ml中にヨウ素-塩化物150mgを含む溶液を添加した。この混合液を攪拌し、室温で3日間放置した。次に、溶媒及びヨウ素を、オレンジ色

の微晶質の固体 60.7 mg を残すように、減圧下で除去した。生成物をペンタンで洗浄し、洗浄後、60℃まで加熱した。圧力を0.1 mmHgまで減圧して、5時間その温度を保ち続けたところ、深いオレンジ色の結晶が得られた。

得られた結晶のFT-IR測定を行ったところ、上記文献に示されている $C_{60}C_{16}$ のIRスペクトルとほぼ一致し、この結晶が目的物質である塩化フラーレン( $C_{60}C_{16}$ )と確認された。

#### <フラーレン誘導体の合成5>

得られた上記ハロゲン化フラーレン( $C_{60}C_{16}$ )を、室温下で、ルイス酸触媒( $AlCl_3$ )の存在下、o-ジクロロベンゼン(ODCB)中でフェノール( $C_6H_5OH$ )と反応させ、その結果としてフラーレン誘導体 $C_{60}(C_6H_4OH)_5C_{16}$ 又は $C_{60}(C_6H_4OH)_6$ を得た。

#### <フラーレン誘導体凝集ペレットの製造5>

次に、このフラーレン誘導体の粉末90 mgをとり、直径15 mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7000 kg/cm<sup>2</sup>であった。その結果、このポリ水酸化フラーレンの粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約300 μmで、これを実施例5のペレットとする。

#### <フラーレン誘導体：硫酸水素エステル(全エステル)の合成6>

フラーレン誘導体の合成5で得たフラーレン誘導体 $C_{60}(C_6H_4OH)_5C_{16}$ 又は $C_{60}(C_6H_4OH)_6$ に発煙硫酸を加え、フラーレン誘導体に付加している水酸基を全てエステル化したところ、フラーレン誘導体硫酸水素エステル $C_{60}(C_6H_4OSO_3H)_5C_{16}$ 又は $C_{60}(C_6H_4OSO_3H)_6$ が得られた。

#### <フラーレン誘導体：硫酸水素エステル凝集ペレットの製造6>

このフラーレン誘導体硫酸水素エステルの粉末70 mgをとり、直径15 mmの円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約7000 kg/cm<sup>2</sup>であった。その結果、この粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約300 μmで、これを実施例6のペレットとし

た。

#### <フラーレン誘導体の合成7>

上記ハロゲン化フラーレン前駆体の合成5で得られたハロゲン化フラーレン ( $C_{60}C_{16}$ ) を、室温下で、ルイス酸触媒 ( $AlCl_3$ ) の存在下、*o*-ジクロロベンゼン (ODCB) 中でレゾルシノール ( $C_6H_4(OH)_2$ ) と反応させ、その結果としてフラーレン誘導体  $C_{60}(C_6H_4(OH)_2)_5C_{16}$  又は  $C_{60}(C_6H_4(OH)_2)_6$  を得た。

#### <フラーレン誘導体凝集ペレットの製造7>

次に、このフラーレン誘導体の粉末 90 mg をとり、直径 15 mm の円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約 7000 kg/cm<sup>2</sup> であった。その結果、このポリ水酸化フラーレンの粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約 300 μm で、これを実施例7のペレットとした。

#### <フラーレン誘導体：硫酸水素エステル（全エステル化）の合成8>

フラーレン誘導体の合成6で得たフラーレン誘導体  $C_{60}(C_6H_4(OH)_2)_5C_{16}$  又は  $C_{60}(C_6H_4(OH)_2)_6$  に発煙硫酸を加え、フラーレン誘導体に付加している水酸基を全てエステル化したところ、フラーレン誘導体硫酸水素エステル  $C_{60}(C_6H_4(OSO_3H)_2)_5C_{16}$  又は  $C_{60}(C_6H_4(OSO_3H)_2)_6$  が得られた。

#### <フラーレン誘導体硫酸水素エステル凝集ペレットの製造8>

このフラーレン誘導体硫酸水素エステルの粉末 70 mg をとり、直径 15 mm の円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約 7000 kg/cm<sup>2</sup> であった。その結果、この粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約 300 μm で、これを実施例8のペレットとした。

#### <ハロゲン化フラーレン（前駆体）の合成4>

フラーレン分子 ( $C_{60}$ ) 1.76 g ( $2.445 \times 10^{-3}$  mol) を  $CoF_3$  10.9 g ( $9.405 \times 10^{-2}$  mol, 38.5 eq.) 及び Ni 粉 (Ni 1 a



co、粒子径3-7 μm) 4.29 g ( $7.3 \times 10^{-2}$  mol) と共にボックスにて粉碎し、得られた混合物をステンレス製の容器に満たした。尚、上記ステンレス製の容器の側壁は、良好な熱接触を提供することができる。ステンレスシートによって覆われた上記容器に直径3 mmの孔を設け、この容器を予め50℃に熱しておいた石英管の中に設置し、続いて、0.05 mbarまで減圧し、3時間内で290℃ (1.3℃/min) まで加熱した。280℃まで達したところで、80 mbarのアルゴン圧を導入した。次いで、温度が290℃まで達したところで、さらに1℃/minの割合で350℃まで上昇させた。290℃から、石英管の冷却部分に反応生成物の堆積が観測できた。14時間後、加熱を止め、上記容器を室温までもどし、上記容器中に堆積した反応生成物： $C_{60}F_{40-44}$ を取り出した。上記反応生成物は、淡い黄色若しくは殆ど白い粉状の化合物であり、収量は1.38 g (収率37.2%) であった。

この化合物の分光分析を行った結果を以下に示す。

Mass スペクトル (MALDI-TOF, 4-ヒドロキシけい皮酸, ネガティブモード):

1537.6 ( $C_{60}F_{43}$ ), 1518.5 ( $C_{60}F_{42}$ ), 1499.6 ( $C_{60}F_{41}$ ), 1461.5 ( $C_{60}F_{39}$ ), 1423.5 ( $C_{60}F_{37}$ ), 1385.6 ( $C_{60}F_{35}$ ).

IR スペクトル (KBr): 1621w, 1166.3(vs, (C-F)), 1134.1(vs, (C-F)), 877.1(w), 571.1(w), 595.1(w).

UV/Vis スペクトル (メチレンクロライド): 325 (sh)

#### <フラーレン誘導体の合成9>

上記ハロゲン化フラーレンの合成4と同様の方法で得られた $C_{60}F_{40-44}$  ( $1.37 \times 10^{-3}$  mol) を、ボックスの中にて $Na_2SO_3$  7.65 g (46 eq.) と共にアルゴンの存在下、ボールミルで60時間微粉碎したところ、メタノールやTHF (テトラヒドロフラン) のような溶媒には溶解しない、高い水溶性の化合物が得られた。この反応混合物の過剰な塩を除去するために、溶離液としての水と共にシリカゲル塔に通して精製した。陽イオン交換器 (Mitsubishi Chemical America Inc., Daion カチオン交換樹脂 SK1B, カラム長さ約 30cm) に通した後、水を除去したところ、固体の大部分が黒若しくは濃い茶色の化合物 $C_{60}(SO_3H)_nF_m$  ( $n=5\sim7$ 、例えば6、 $m$ は10~20、例えば約15) が得られ、

この生成物をオイルポンプによる真空室にて乾燥した。

なお、上記得られた化合物  $C_{60}(SO_3H)_nF_m$  を、例えば水酸化物 (NaOH 等) と更に反応させ、フラーレン誘導体としての  $C_{60}(SO_3H)_n(OH)_m$  を生成することもでき、また上記  $C_{60}(SO_3H)_n(OH)_m$  をエステル化してフラーレン誘導体としての  $C_{60}(SO_3H)_n(OSO_3H)_m$  などを合成することも可能である。

#### <フラーレン誘導体凝集ペレットの製造 9>

次に、このフラーレン誘導体の粉末 90 mg をとり、直径 15 mm の円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約 7000 kg/cm<sup>2</sup> であった。その結果、このフラーレン誘導体の粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約 300 μm で、これを実施例 9 のペレットとする。

#### <重合化フラーレン誘導体の合成 10>

ハロゲン化フラーレンの合成 3 と同様の方法で得られた塩化フラーレン  $C_{60}Cl_{12}$  をフェノール ( $C_6H_4OH$ ) 及びビフェニルとルイス酸触媒 ( $AlCl_3$ ) の存在下、*o*-ジクロロベンゼン中で反応させ、ポリマー化された重合化フラーレン誘導体 ( $C_{60}(C_6H_4OH)_8$  を単位モノマーとし、これがビフェニル基で結合されたポリマー) を得た。この重合化フラーレン誘導体をペレット化し、これを実施例 10 のペレットとした。

#### <比較のフラーレン凝集ペレットの製造>

比較のため、前記実施例で合成原料に用いたフラーレン  $C_{60}$  の粉末 90 mg をとり、直径 16 mm の円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約 7000 kg/cm<sup>2</sup> であった。その結果、この粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に比較的すぐれており、割合容易にペレット化することができた。このペレットは厚みが約 300 μm で、これを比較例 1 のペレットとした。

#### <比較のポリ水酸化フラーレンの合成>

比較のため、従来公知の合成方法 (Long Y. Chiang et al. J. Org. Chem.

1994, 59, 3960) に基づいて、 $C_{70}$  を約 15% 含む  $C_{60}/C_{70}$  フラーレン混合物の粉末 2 g を発煙硫酸 30 ml 中に投じ、窒素雰囲気中で 57°C に保ちながら 3 日間攪拌した。得られた反応物を、氷浴内で冷やした無水ジエチルエーテル中に少しずつ投下し、その沈殿物を遠心分離で分別し、さらにジエチルエーテルで 3 回、およびジエチルエーテルとアセトニトリルの 2 : 1 混合液で 2 回洗浄したあと、40°C にて減圧中で乾燥させた。さらに、この乾燥物を 60 ml のイオン交換水中に入れ、85°C で窒素によるバブリングを行いながら 10 時間攪拌した。反応生成物は遠心分離によって沈殿物を分離し、この沈殿物をさらに純水で数回洗浄し、遠心分離を繰り返した後に、40°C で減圧乾燥した。このようにして得られた茶色の粉末の FT-IR 測定を行ったところ、上記文献に示されている  $C_{60}(\text{OH})_{12}$  の IR スペクトルとほぼ一致し、この粉末がポリ水酸化フラーレン ( $C_{60}(\text{OH})_{12}$ ) と確認された。

#### <比較のポリ水酸化フラーレン凝集ペレットの製造>

次に、このポリ水酸化フラーレンの粉末 90 mg をとり、直径 15 mm の円形ペレット状になるように一方方向へのプレスを行った。この時のプレス圧は約 7000 kg/cm<sup>2</sup> であった。その結果、このポリ水酸化フラーレンの粉末は、バインダー樹脂等を一切含まないにも関わらず成形性に優れており、容易にペレット化することができた。そのペレットは厚みが約 300 μm で、これを比較例 2 のペレットとした。

#### <各実施例および比較例で得たペレットのプロトン伝導率測定>

前記実施例 1 ~ 10、および比較例 1 のペレットの伝導率を測定するために、まず、ペレットと等しい直径 15 mm のアルミニウム板でそれぞれのペレットの両側を挟み、これに 7 MHz から 0.01 Hz までの交流電圧 (振幅 0.1 V) を印加し、各周波数における複素インピーダンスを測定した。測定は、乾燥雰囲気下で行った。

インピーダンス測定に関し、上記のペレットからなるプロトン伝導体のプロトン伝導部 1 は、電気的には、第 9 A 図に示したような等価回路を構成しており、かつ抵抗 4 と容量 5 の並列回路で表されるプロトン伝導部 1 も含めて第 1 極 2 と第 2 極 3 との間にそれぞれ容量 6 および 6' が形成されている。なお、容量 5 に

よってプロトンが移動するときの遅延作用（高周波のときの位相遅れ）が生じるのでこの容量  $5$  がプロトン輸送のパラメータを表し、抵抗  $4$  によってプロトンの移送作用が生じるのでこの抵抗  $4$  が動き易さのパラメータを表すこととなる。

ここで、測定インピーダンス  $Z$  は、 $Z = R e ( Z ) + i \cdot I m ( Z )$  で表され、上記等価回路で示されるプロトン伝導部の周波数依存性を調べた。

なお、第 9 B 図はプロトン解離性のない通常のフラーレン分子を用いた場合（比較例 1）の等価回路である。

第 10 図は、実施例 1 および比較例 1 におけるペレットについてのインピーダンス測定結果を示したものである。なお、比較例 1 においては、複素インピーダンスの周波数特性はおおよそキャパシター単独の挙動と同様であり、フラーレン自体の凝集体については荷電粒子（電子、イオンなど）の伝導挙動は一切観測されなかった。それに比べて、実施例 1 の場合は、高周波数部分に偏平ではあるが、非常にきれいな単一の半円状円弧が見られることが確認された。これは、ペレット内部において何らかの荷電粒子の伝導挙動が存在していることを示している。さらに、低周波数領域において、インピーダンスの虚数部分の急激な上昇が観測された。これは、徐々に直流電圧に近づくにつれてアルミ電極との間で荷電粒子のブロッキングが生じていることを示している。ここで、アルミ電極側における荷電粒子は電子であるから、ペレット内部の荷電粒子は電子やホールではなく、それ以外の荷電粒子、すなわちイオンであることがわかる。このとき用いたフラーレンの構成からすれば、この荷電粒子はプロトンであって、それ以外には考えられない。

高周波数側に見られる円弧の X 軸切片から、この荷電粒子の伝導率を求めることができる。実施例 1 のペレットにおいては、おおよそ  $5 \times 10^{-6} \text{ s e c. } / \text{ c m}$  と計算される。更に、実施例 2 ~ 10 のペレットについても同様の測定を行ったところ、実施例 1 の場合と全体の形状については同様なインピーダンスの周波数特性となった。ただし、円弧部分の X 切片から求められる伝導率は、表 1 に示したようにそれぞれ異なる値となった。ここで、表 1 は本発明に基づくプロトン伝導体ペレットの伝導率（25℃）を示したものであり、例えば湿潤状態では  $5 \times 10^{-2} \text{ s e c. } / \text{ c m}$  となっている。

表1より明らかなように、水酸基が $\text{OSO}_3\text{H}$ 基や $\text{SO}_3\text{H}$ 基に置き換わるとペレット中の伝導率は大きくなる傾向を示している。これは、水酸基よりも $\text{OSO}_3\text{H}$ 基や $\text{SO}_3\text{H}$ 基の方が水素の電離が起こり易いことによるものである。いずれにしても、水酸基、 $\text{OSO}_3\text{H}$ 基、 $\text{SO}_3\text{H}$ 基のいずれの場合も、または双方が混在する場合においても、この種のフラーレン誘導体の凝集体は、乾燥雰囲気中において、室温でプロトン伝導が可能であることを見出すことができた。

なお、実施例2はフラーレン分子を構成する炭素原子に例えば $\text{OH}$ 基を過剰に導入したため、上記フラーレン分子の共鳴構造が崩れることがあり、アルコール性が増し、伝導率の測定が行えないことがあった。

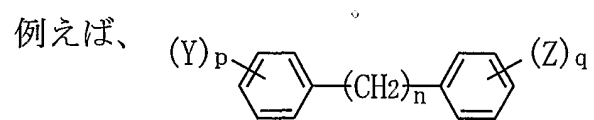
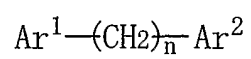
次に、実施例1のペレットを用い、上記の複素インピーダンス測定を $120^\circ\text{C}$ から $-40^\circ\text{C}$ までの温度範囲で行い、その時の高周波側の円弧から求めた伝導率の温度依存性を調べた。結果をアレニウス型のプロットとして示したのが第11図である。このように、 $120^\circ\text{C}$ から $-40^\circ\text{C}$ において伝導率が極めて明確に直線的に変化していることがわかる。これは、この温度範囲において単一のイオン伝導機構が進行可能であることを示している。すなわち、本発明のプロトン伝導体は、室温を含む広い温度範囲、特に $120^\circ\text{C}$ といった高温や $-40^\circ\text{C}$ といった低温においても伝導が可能である。

以上明らかなように、本発明のフラーレン誘導体の製造方法は、ハロゲン化フラーレンを前駆体として経由するため、フラーレン分子を構成する炭素原子に付加するプロトン解離性の基の導入数及び導入位置をコントロールすることが可能となり、より多くの数のプロトン解離性の基を導入することができる。

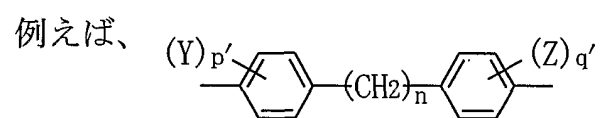
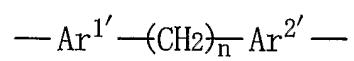
また、本発明のフラーレン誘導体の製造方法によって得られるフラーレン誘導体は、高いプロトン伝導性を発揮することができ、これを装着した本発明の電気化学デバイスは、雰囲気の制約を受けないので、システムの小型化簡易化を実現することが可能である。

以上の説明に基づき、本発明の種々の態様や変形例を実施可能であることは明らかである。したがって、以下のクレームの均等の範囲において、上記の詳細な説明における態様以外の態様で本発明を実施することが可能である。

(化学式1)



(化学式2)



(表1)

ペレット種類	フラーレン誘導体	伝導率 (s e c. / c m)
実施例 1	$C_{60} (OH)_6$	$5 \times 10^{-6}$
実施例 2	$C_{60} (OH)_{36}$	—
実施例 3	$C_{60} (OSO_3H)_6$	$9 \times 10^{-4}$
実施例 4	$C_{60} (OSO_3H)_x (OH)_y$	$2 \times 10^{-5}$
実施例 5	$C_{60} (Ph-OH)_6$	$2 \times 10^{-6}$
実施例 6	$C_{60} (Ph-OSO_3H)_6$	$4 \times 10^{-4}$
実施例 7	$C_{60} (Ph-(OH)_2)_6$	$3 \times 10^{-6}$
実施例 8	$C_{60} (Ph-(OSO_3H)_2)_6$	$7 \times 10^{-4}$
実施例 9	$C_{60} (SO_3H)_6 F_{15}$	$4 \times 10^{-3*}$
実施例 10	重合化 $C_{60} (Ph-OH)_8$	$3 \times 10^{-6}$

## 請求の範囲

1. フラーレン分子をハロゲン原子と反応させてハロゲン化フルーレンを生成し、前記ハロゲン化フルーレンと水酸化物又は亜硫酸塩とを反応させる工程を経て、前記フルーレン分子を構成する炭素原子にプロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を導入してなるフルーレン誘導体を生成する、フルーレン誘導体の製造方法。
2. 前記ハロゲン原子が、フッ素原子 (F)、塩素原子 (Cl) 及び臭素原子 (Br) からなる群より選ばれるハロゲン原子である、請求の範囲第1項記載のフルーレン誘導体の製造方法。
3. 前記水酸化物が  $MOH$ 、前記亜硫酸塩が  $M_2SO_3$  (但し、Mはアルカリ金属原子である。) で表される、請求の範囲第1項記載のフルーレン誘導体の製造方法。
4. 前記  $MOH$  により水酸化フルーレンを得、前記  $M_2SO_3$  によりスルホン化フルーレンを得る、請求の範囲第3項記載のフルーレン誘導体の製造方法。
5. 前記水酸化フルーレンの水酸基を更に、 $-OSO_3H$  および  $-OPO(OH)_2$  の少なくとも一方に転化する、請求の範囲第4項記載のフルーレン誘導体の製造方法。
6. 前記フルーレン分子として、球状炭素クラスター分子  $C_m$  ( $m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$  のうちのいずれか又はクラスター分子を構成可能な自然数) を用いる、請求の範囲第1項記載のフルーレン誘導体の製造方法。
7. 有機溶媒中で前記ハロゲン化フルーレンを前記水酸化物又は亜硫酸塩と反応させる、請求の範囲第1項記載のフルーレン誘導体の製造方法。
8. 前記有機溶媒に、クラウンエーテルおよびルイス酸触媒の少なくとも一方を添加して前記反応を行う、請求の範囲第7項記載のフルーレン誘導体の製造方法。
9. 相間移動触媒およびルイス酸触媒の少なくとも一方を用い、前記水酸化物又は亜硫酸塩の水溶液—前記有機溶媒の2相系で前記反応を行う、請求の範囲第7項記載のフルーレン誘導体の製造方法。



10. プロトン伝導体としての前記フラーレン誘導体を生成する、請求の範囲第1項記載のフラーレン誘導体の製造方法。
11. フラーレン分子とハロゲン原子とを反応させてハロゲン化フラーレンを生成し、前記ハロゲン化フラーレンと、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を有する芳香族化合物との置換反応を経て、前記フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の前記基を有する芳香族基を導入する、フラーレン誘導体の製造方法。
12. ルイス酸触媒の存在下で前記置換反応を行う、請求の範囲第11項記載のフラーレン誘導体の製造方法。
13. 前記ハロゲン原子が、フッ素原子 (F)、塩素原子 (Cl) 及び臭素原子 (Br) からなる群より選ばれるハロゲン原子である、請求の範囲第11項記載のフラーレン誘導体の製造方法。
14. 前記プロトンを解離性の前記基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 及び $-OPO(OH)_2$ からなる群より選ばれる基である、請求の範囲第11項記載のフラーレン誘導体の製造方法。
15. 前記フラーレン分子として、球状炭素クラスター分子 $C_m$  ( $m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ のうちのいずれか又はクラスター分子を構成可能な自然数) を用いる、請求の範囲第11項記載のフラーレン誘導体の製造方法。
16. 前記芳香族化合物をそれ自体溶媒として、或いは他の溶媒との混合物の形で用いる、請求の範囲第11項記載のフラーレン誘導体の製造方法。
17. プロトン伝導体としての前記フラーレン誘導体を生成する、請求の範囲第11項記載のフラーレン誘導体の製造方法。
18. フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を有する芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体。
19. 前記プロトンを解離性の前記基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 及び $-OPO(OH)_2$ からなる群より選ばれる基である、請求の範囲第18項記載のフラーレン誘導体。
20. 前記フラーレン分子が球状炭素クラスター分子 $C_m$  ( $m=36, 60, 7$

0、76、78、80、82、84のうちのいずれか又はクラスター分子を構成可能な自然数)である、請求の範囲第18項記載のフラーレン誘導体。

21. プロトン伝導体として機能する、請求の範囲第18項記載のフラーレン誘導体。

22. フラーレン分子とハロゲン原子とを反応させてハロゲン化フラーレンを生成し、前記ハロゲン化フラーレン又はこの誘導体と、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を有する第1の芳香族化合物、及び第2の芳香族化合物との置換反応を経て、前記フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の前記基を有する前記第1の芳香族化合物の芳香族基を導入し、これによって得られるフラーレン誘導体の複数個を前記第2の芳香族化合物の芳香族基を介して互いに結合させる、重合化フラーレン誘導体の製造方法。

23. ルイス酸の存在下で前記置換反応を行う、請求の範囲第22項記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

24. 前記ハロゲン化フラーレン又はこの誘導体と、前記第1の芳香族化合物及び前記第2の芳香族化合物との反応を共通の系内で同時に行う、請求の範囲第22項記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

25. 前記ハロゲン原子が、フッ素原子 (F)、塩素原子 (Cl) 及び臭素原子 (Br) からなる群より選ばれるハロゲン原子である、請求の範囲第22項記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

26. 前記プロトン解離性の前記基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 及び $-OPO(OH)_2$ からなる群より選ばれる基である、請求の範囲第22項記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

27. 前記第1の芳香族化合物として、単一の芳香環からなるアリール化合物を用いる、請求の範囲第22項記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

28. 前記第1の芳香族化合物をそれ自体溶媒として、或いは他の溶媒との混合物の形で用いる、請求の範囲第22項記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

29. 前記第2の芳香族化合物として、化学式3で表される芳香族化合物を用いる、請求の範囲第22項記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

30. 前記フラーレン分子として、球状炭素クラスター分子  $C_m$  ( $m=36、6$

0、70、76、78、80、82、84のうちのいずれか又はクラスター分子を構成可能な自然数)を用いる、請求の範囲第22項記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

31. 前記第2の芳香族化合物の芳香族基を介して多数の前記フラーレン誘導体を三次元的に結合させてポリマー化する、請求の範囲第22項記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

32. プロトン伝導体としての前記重合化フラーレン誘導体を得る、請求の範囲第22項記載の重合化フラーレン誘導体の製造方法。

33. フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を有する第1の芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体の複数個が、第2の芳香族基を介して互いに結合されてなる重合化フラーレン誘導体。

34. 前記プロトンを解離性の前記基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 及び $-OPO(OH)_2$ からなる群より選ばれる基である、請求の範囲第33項記載の重合化フラーレン誘導体。

35. 前記第1の芳香族基が単一の芳香環からなるアリール基である、請求の範囲第33項記載の重合化フラーレン誘導体。

36. 前記フラーレン分子が球状炭素クラスター分子 $C_m$  ( $m=36$ 、 $60$ 、 $70$ 、 $76$ 、 $78$ 、 $80$ 、 $82$ 、 $84$ のうちのいずれか又はクラスター分子を構成可能な自然数)である、請求の範囲第33項記載の重合化フラーレン誘導体。

37. 前記第2の芳香族基が、化学式4で表される芳香族基である、請求の範囲第33項記載の重合化フラーレン誘導体。

38. 前記第2の芳香族基を介して多数の前記フラーレン誘導体が三次元的に結合してポリマー化されている、請求の範囲第33項記載の重合化フラーレン誘導体。

39. プロトン伝導体として機能する、請求の範囲第33項記載の重合化フラーレン誘導体。

40. 下記(1)又は(2)の構成からなっているプロトン伝導体。

- (1) フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を有する芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体を主成分として含むこと。

(2) フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を有する第1の芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体の複数個が、第2の芳香族基を介して互いに結合されてなる重合化フラーレン誘導体からなること。

41. 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 及び $-OP(O)(OH)_2$ からなる群より選ばれる基である、請求の範囲第40項記載のプロトン伝導体。

42. 前記芳香族基又は前記第1の芳香族基が単一の芳香環からなるアリール基である、請求の範囲第40項記載のプロトン伝導体。

43. 前記フラーレン分子が球状炭素クラスター分子 $C_m$  ( $m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ のうちのいずれか又はクラスター分子を構成可能な自然数)である、請求の範囲第40項記載のプロトン伝導体。

44. 前記第2の芳香族基が、化学式5で表される芳香族基である、請求の範囲第40項記載のプロトン伝導体。

45. 前記第2の芳香族基を介して多数の前記フラーレン誘導体が三次元的に結合してポリマー化されている、請求の範囲第40項記載のプロトン伝導体。

46. 前記プロトン伝導体が、実質的に前記フラーレン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着された前記フラーレン誘導体からなっている、請求の範囲第40項記載のプロトン伝導体。

47. 第1極と、第2極と、これらの両極間に挟持されたプロトン伝導体とからなり、このプロトン伝導体が下記(1)又は(2)の構成からなっている電気化学デバイス。

(1) フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を有する芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体を主成分として含むこと。

(2) フラーレン分子を構成する炭素原子に、プロトン ( $H^+$ ) 解離性の基を有する第1の芳香族基が導入されてなるフラーレン誘導体の複数個が、第2の芳香族基を介して互いに結合されてなる重合化フラーレン誘導体からなること。

48. 前記プロトン解離性の基が、 $-OH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-COOH$ 、 $-S$

$\text{O}_3\text{H}$ 及び $-\text{OPO}(\text{OH})_2$ からなる群より選ばれる基である、請求の範囲第47項記載の電気化学デバイス。

49. 前記芳香族基又は前記第1の芳香族基が単一の芳香環からなるアリール基である、請求の範囲第47項記載の電気化学デバイス。

50. 前記フラーレン分子が球状炭素クラスター分子 $\text{C}_m$  ( $m=36, 60, 70, 76, 78, 80, 82, 84$ のうちのいずれか又はクラスター分子を構成可能な自然数)である、請求の範囲第47項記載の電気化学デバイス。

51. 前記第2の芳香族基が、化学式6で表される芳香族基である、請求の範囲第47項記載の電気化学デバイス。

52. 前記第2の芳香族基を介して多数の前記フラーレン誘導体が三次元的に結合してポリマー化されている、請求の範囲第47項記載の電気化学デバイス。

53. 前記プロトン伝導体が、実質的に前記フラーレン誘導体のみからなるか、或いは結合剤によって結着された前記フラーレン誘導体からなっている、請求の範囲第47項記載の電気化学デバイス。

54. 前記第1極及び第2極がガス電極である、請求の範囲第47項記載の電気化学デバイス。

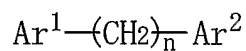
55. 燃料電池として構成されている、請求の範囲第54項記載の電気化学デバイス。

56. 水素-空気電池として構成されている、請求の範囲第54項記載の電気化学デバイス。

57. 前記第1極又は第2極のうち一方がガス電極である、請求の範囲第47項記載の電気化学デバイス。

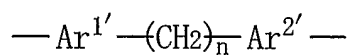
58. 前記第1極及び前記第2極の少なくとも一方が活物質性電極である、請求の範囲第47項記載の電気化学デバイス。

(化学式3)



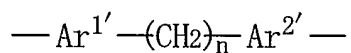
(式中、nは0～5から選ばれる整数であり、Ar<sup>1</sup>及びAr<sup>2</sup>は互いに同一の若しくは異なる置換又は無置換のアリール基)

(化学式4)



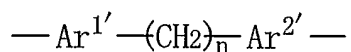
(式中、nは0～5から選ばれる整数であり、Ar<sup>1'</sup>及びAr<sup>2'</sup>は互いに同一の若しくは異なる置換又は無置換の芳香族基)

(化学式5)



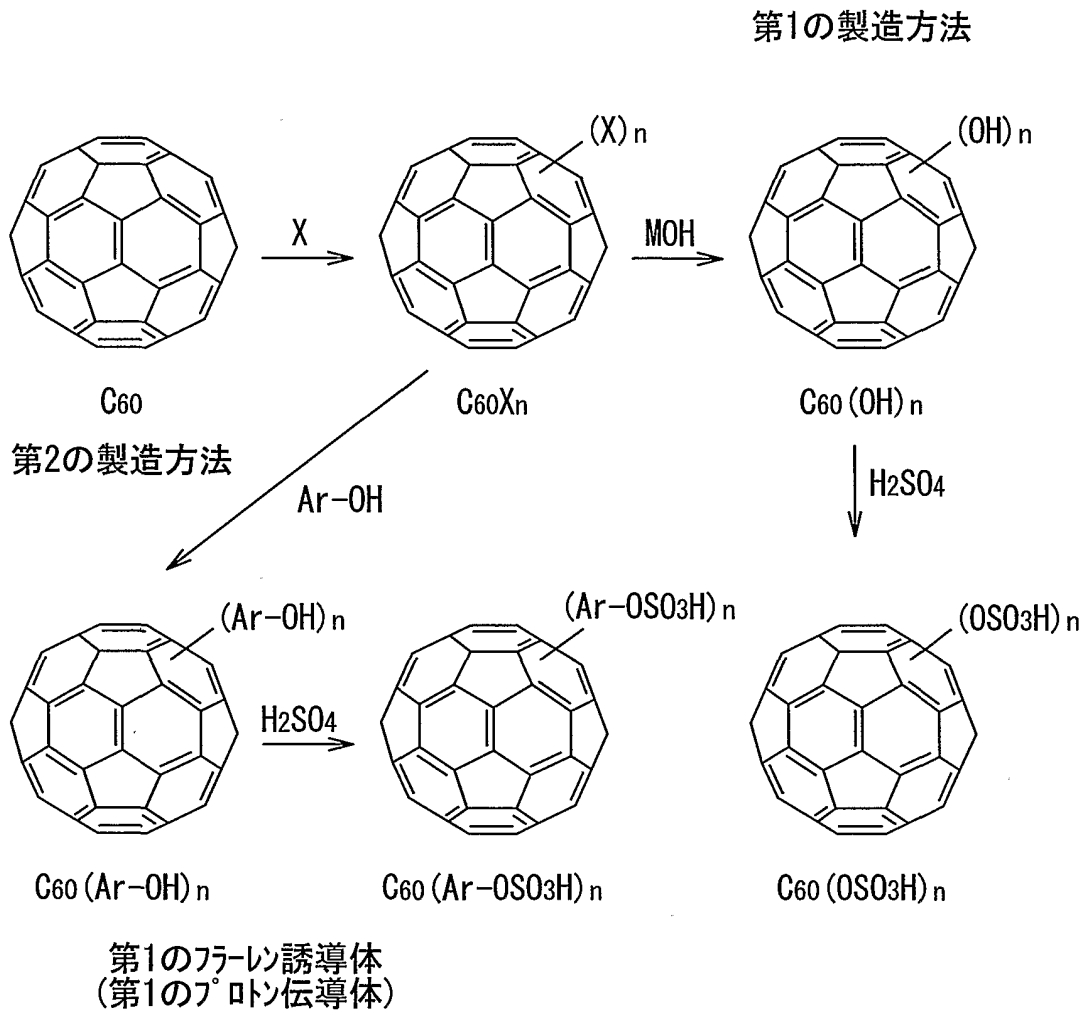
(式中、nは0～5から選ばれる整数であり、Ar<sup>1'</sup>及びAr<sup>2'</sup>は互いに同一の若しくは異なる置換又は無置換の芳香族基)

(化学式6)

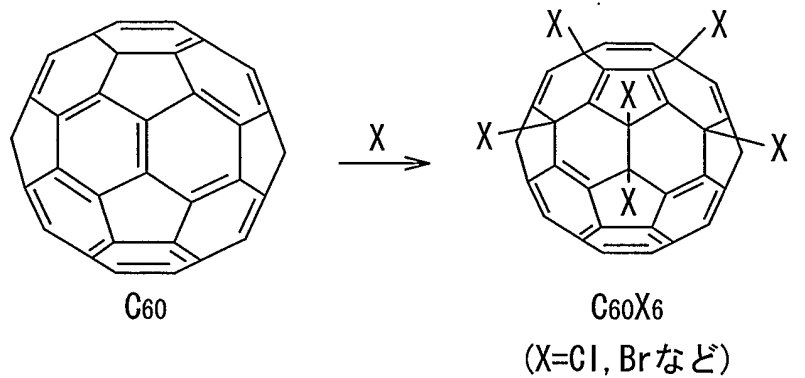


(式中、nは0～5から選ばれる整数であり、Ar<sup>1'</sup>及びAr<sup>2'</sup>は互いに同一の若しくは異なる置換又は無置換の芳香族基)

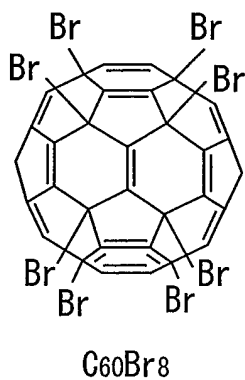
第1図



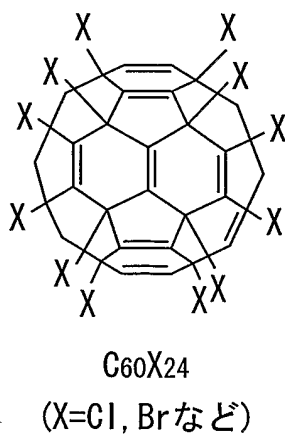
第2A図



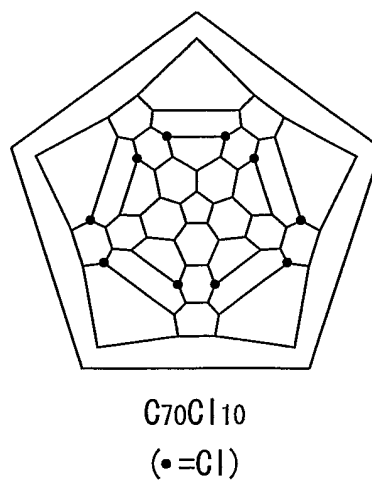
第2B図



第2C図



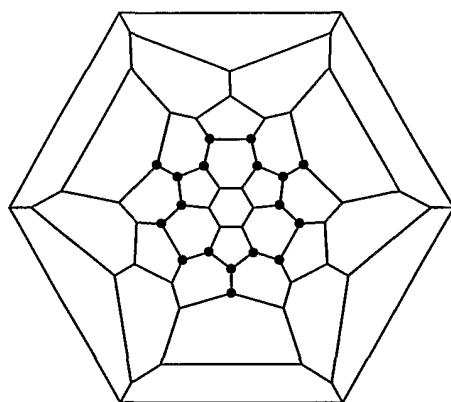
第2D図





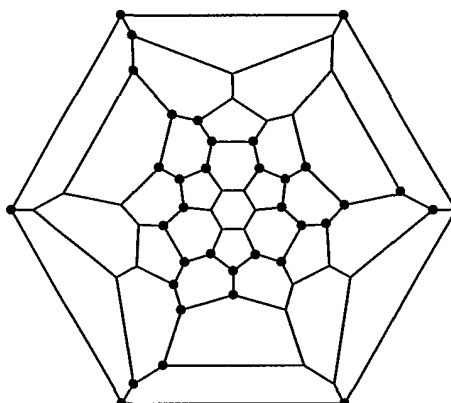
3/14

第3A図



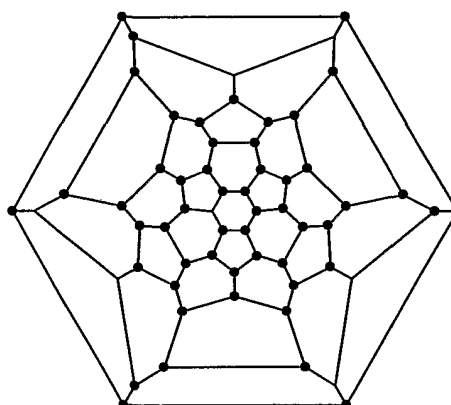
C<sub>60</sub>F<sub>18</sub>

第3B図



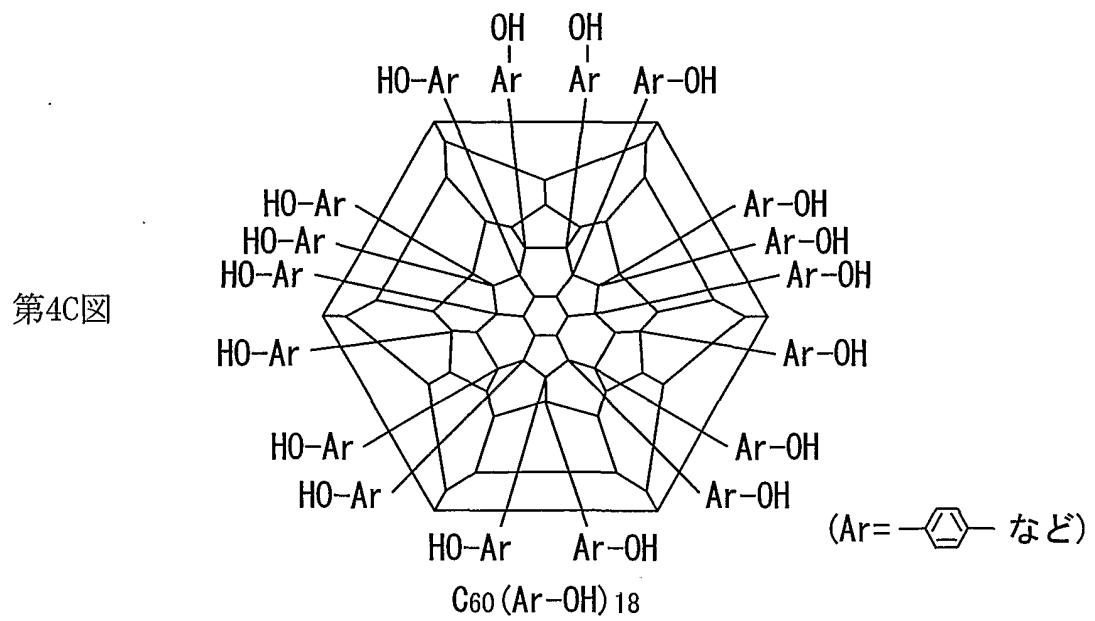
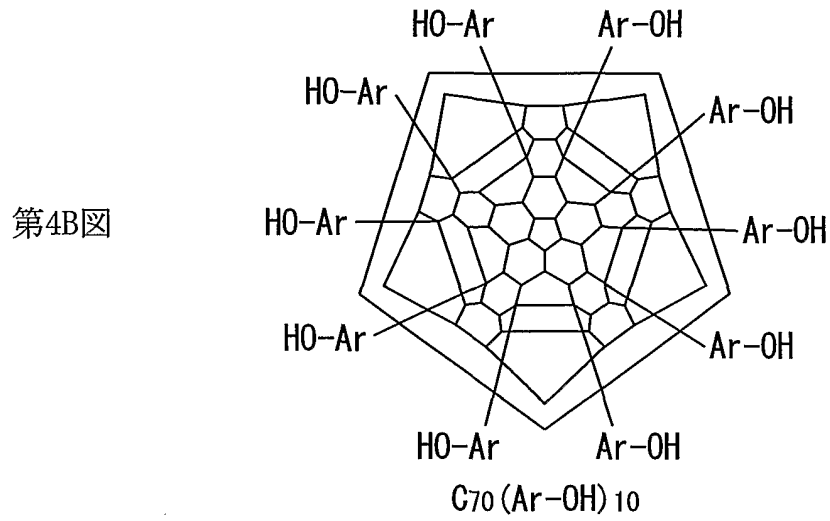
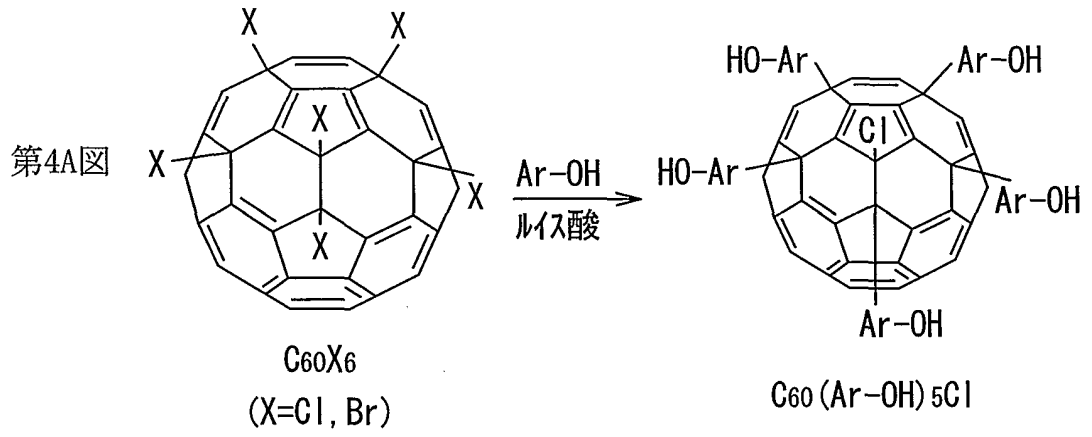
C<sub>60</sub>F<sub>36</sub>

第3C図

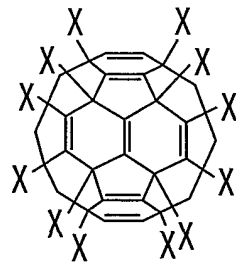


C<sub>60</sub>F<sub>48</sub>

(•=F)



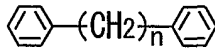
第5図

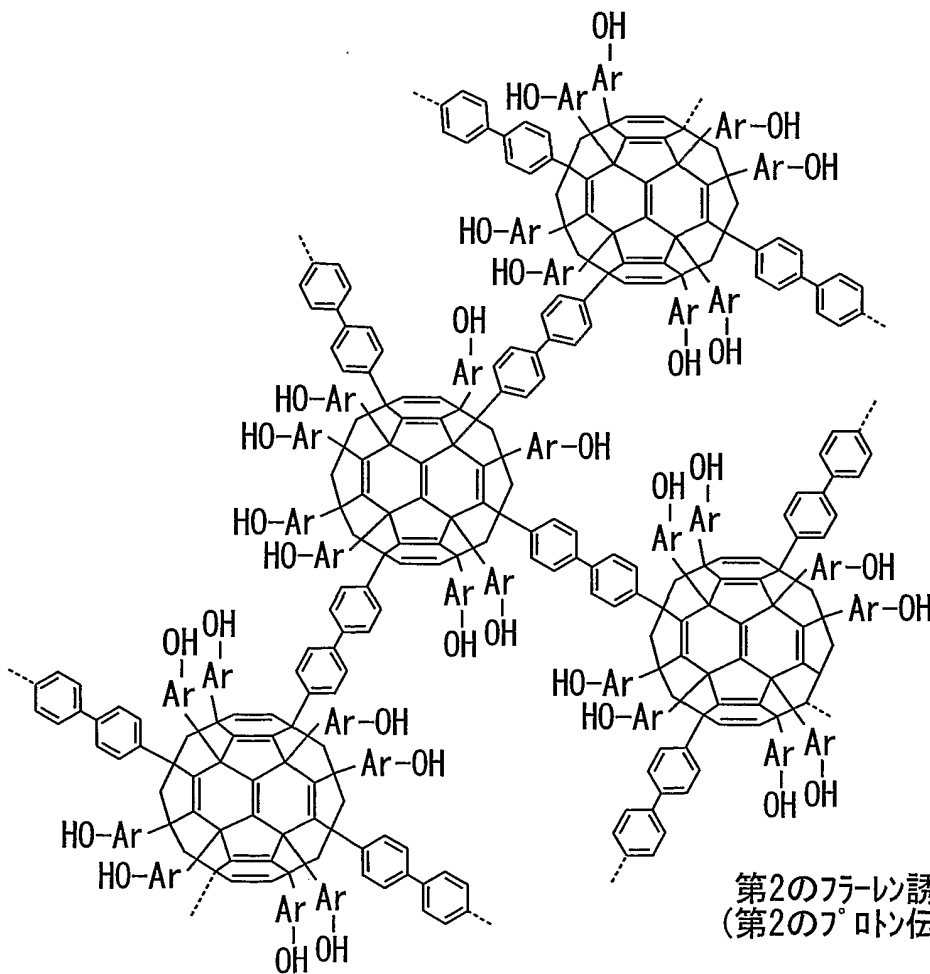


$C_{60}X_n$  (例えば  $C_{60}X_{12}$ )

第3の製造方法

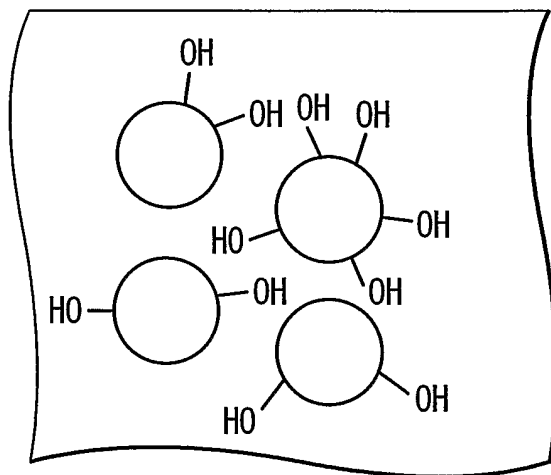
1) Ar-OH (または Ar-OSO<sub>3</sub>H など)

2)   
(n=0~5, 例えば0)

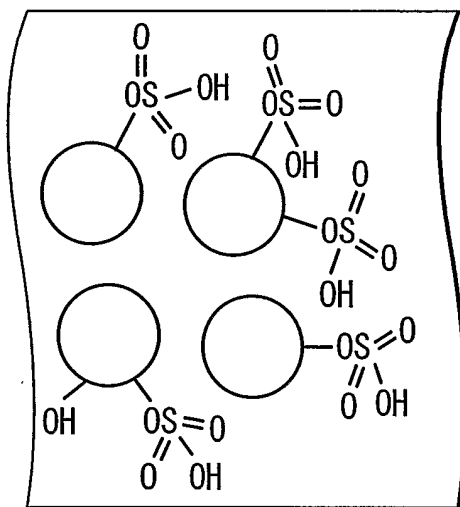


第2のフラーレン誘導体  
(第2のプロトン伝導体)

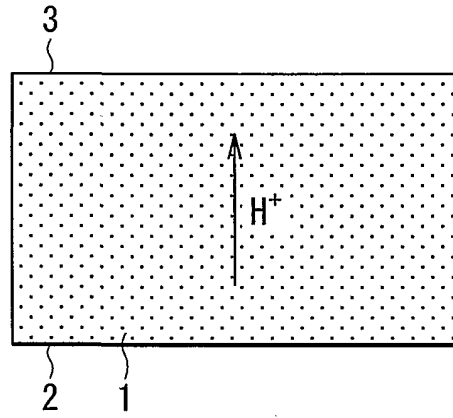
第6A図



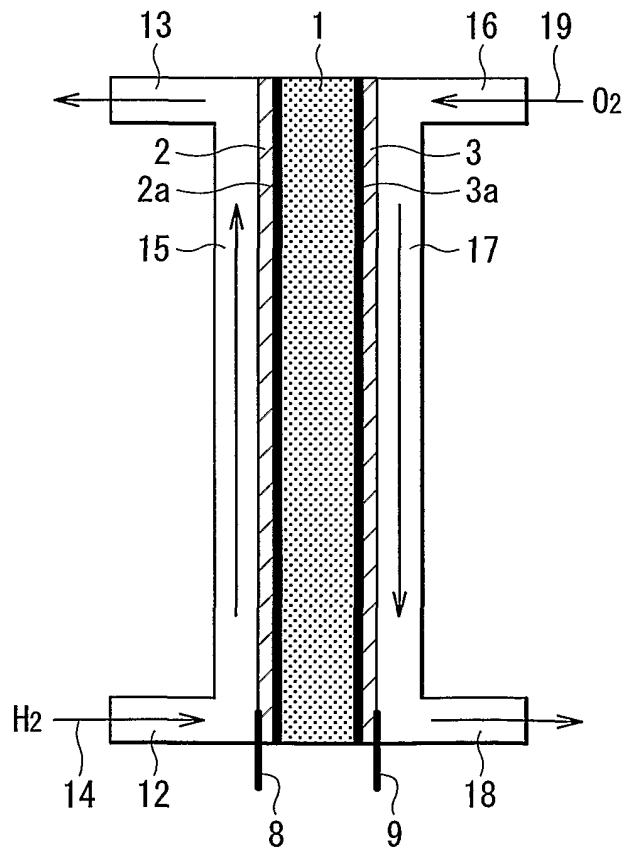
第6B図



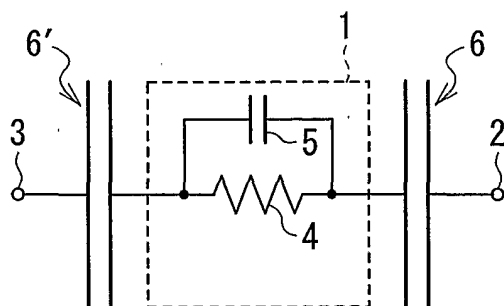
第7図



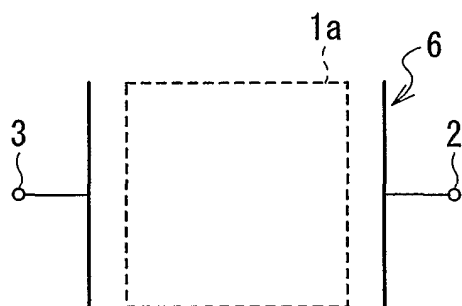
第8図



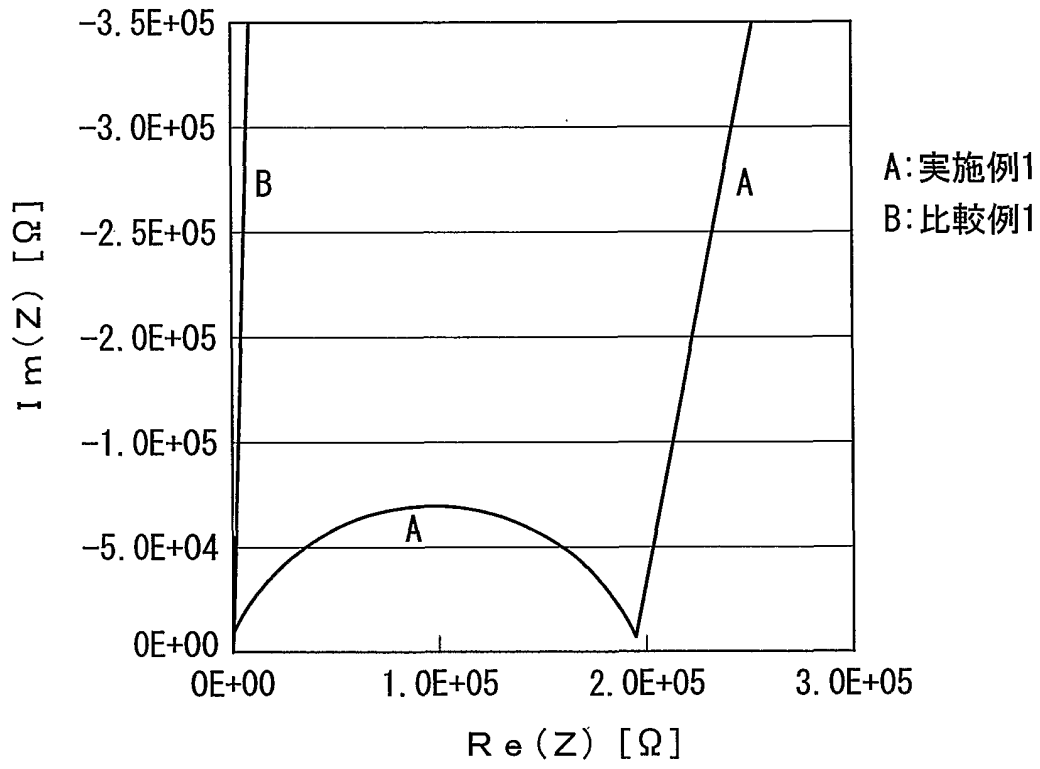
第9A図



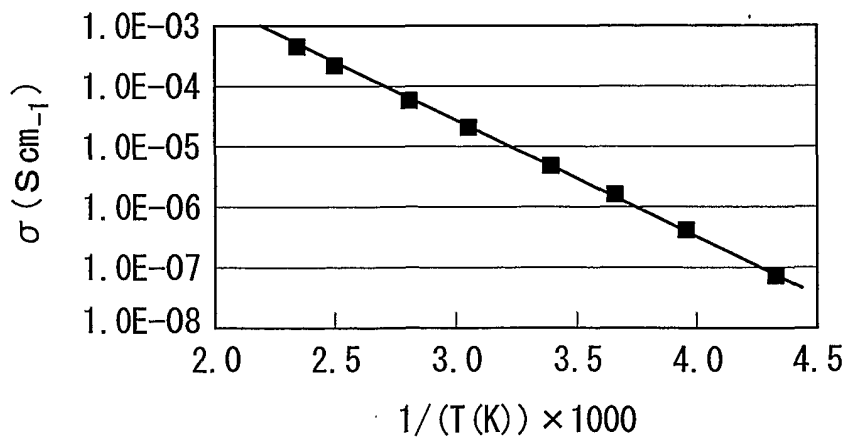
第9B図



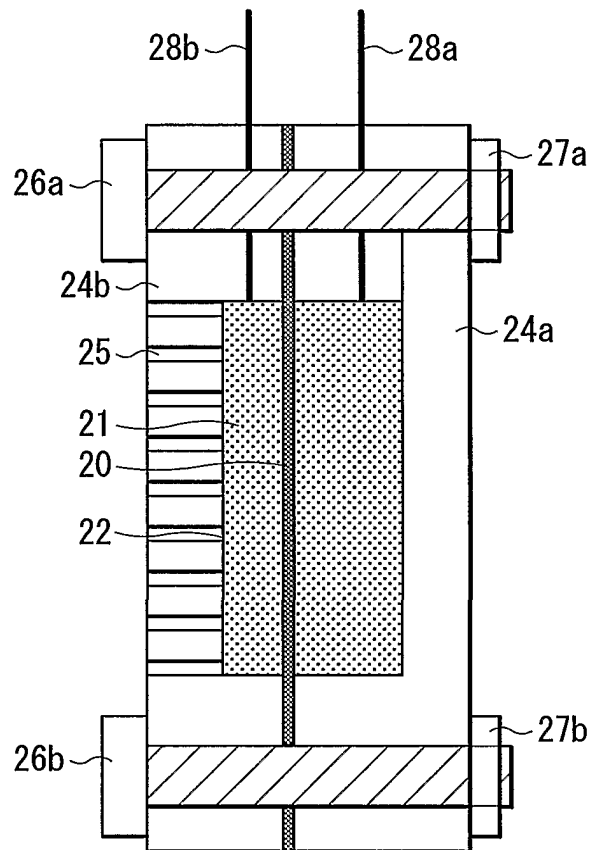
第10図



第11図

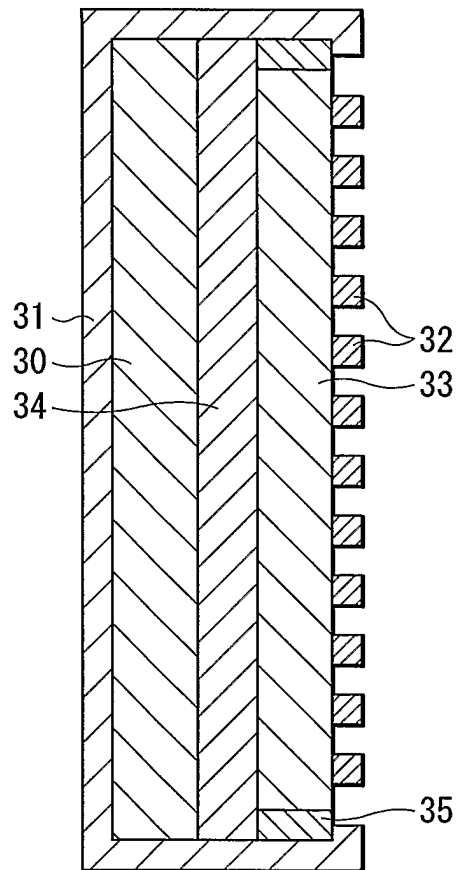


第12図

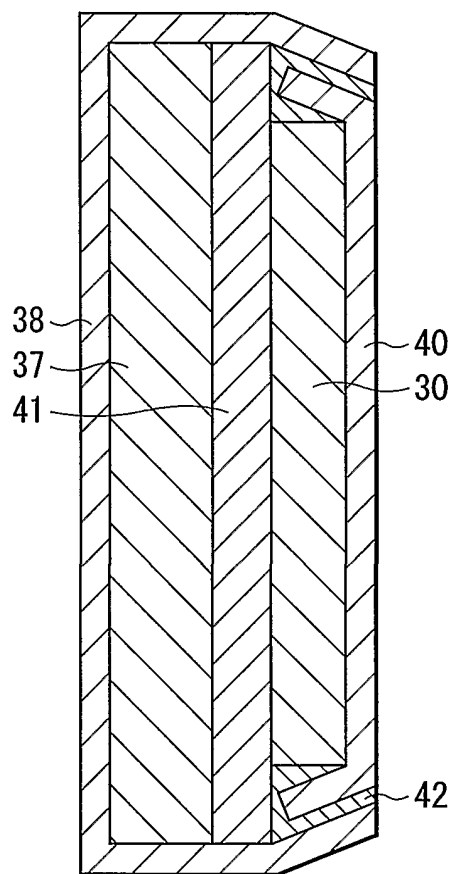




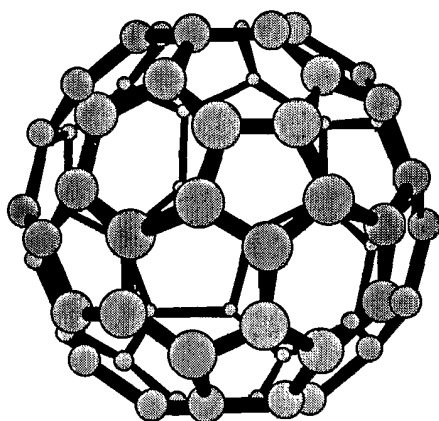
第13図



第14図

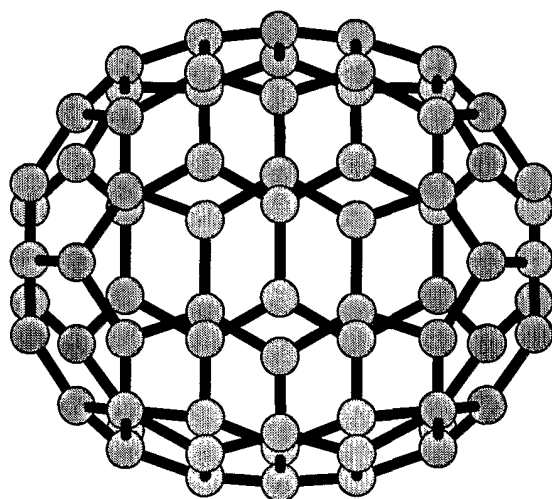


第15A図



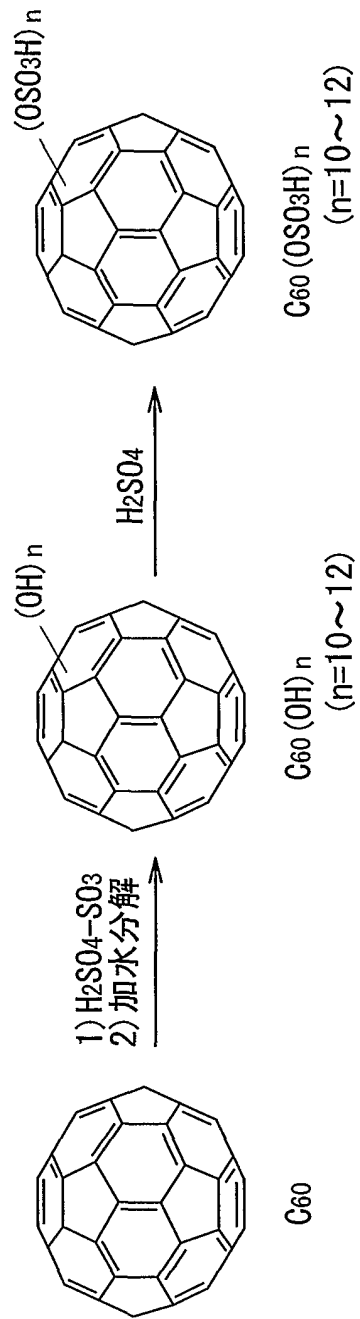
C60

第15B図



C70

第16図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/11352

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> C07C35/44, 303/02, 303/24, 305/20, 309/25, H01M8/02, 8/10 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> C07C35/00, 303/00, 305/00, 309/00, H01M8/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) REGISTRY (STN), CA (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	B. L. TUMANSKII et al. "ESR study spin-adducts of phosphoryl radicals with methano[60]fullerenes", Russian Chemical Bulletin, 2000, Vol.49, No.5, pages 843 to 846	18-20 18-21, 40-43, 46-50, 53-58
X	JP 11-258796 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 24 September, 1999 (24.09.99), Pages 2 to 5 (Family: none)	18-20
Y	Liming DAI et al. "Doping of conducting polymers by sulfonated fullerene derivatives and dendrimers", J. Phys. Chem, B, 1998, Vol.102, No.21, pages 4049 to 4053	18-21, 40-43, 46-50, 53-58
A	Long Y. CHIANG et al. "Efficient Synthesis of Polyhydroxylated Fullerene Derivatives via Hydrolysis of Polycyclosulfated Precursors", J. Org. Chem., 1994, Vol.59, No.14, pages 3960 to 3968	1-58
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* "A" "E" "L" "O" "P"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance earlier document but published on or after the international filing date 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) document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" "X" "Y" "&" 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 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 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 02 April, 2002 (02.04.02)		Date of mailing of the international search report 23 April, 2002 (23.04.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C35/44, 303/02, 303/24, 305/20, 309/25, H01M8/02, 8/10

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))

Int. Cl<sup>7</sup> C07C35/00, 303/00, 305/00, 309/00, H01M8/00

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

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)

REGISTRY (STN), CA (STN)

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 請求の範囲の番号
X Y	B. L. TUMANSKII et al. "ESR study spin-adducts of phosphoryl radicals with methano[60]fullerenes", Russian Chemical Bulletin, 2000, Vol. 49, No. 5, p. 843-846	18-20 18-21, 40-43, 46-50, 53-58
X	JP 11-258796 A(工業技術院長)1999.09.24 第2-5頁 (ファミリーなし)	18-20
Y	Liming DAI et al. "Doping of conducting polymers by sulfonated fullerene derivatives and dendrimers", J. Phys. Chem, B, 1998, Vol. 102, No. 21, p. 4049-4053	18-21, 40-43, 46-50, 53-58

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。

\* 引用文献のカテゴリー

- 「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
- 「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
- 「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)
- 「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

- 「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「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
- 「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
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.04.02

国際調査報告の発送日

23.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

印

4H 8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	Long Y. CHIANG et al. "Efficient Synthesis of Polyhydroxylated Fullerene Derivatives via Hydrolysis of Polycyclosulfated Precursors", J. Org. Chem., 1994, Vol.59, No.14, p.3960-3968	1-58