

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4285121号  
(P4285121)

(45) 発行日 平成21年6月24日(2009.6.24)

(24) 登録日 平成21年4月3日(2009.4.3)

(51) Int. Cl.	F I
<b>HO 1 B 1/12 (2006.01)</b>	HO 1 B 1/12 Z
<b>CO 7 D 233/58 (2006.01)</b>	CO 7 D 233/58
<b>HO 1 G 9/038 (2006.01)</b>	HO 1 G 9/00 3 O 1 D
<b>HO 1 G 9/035 (2006.01)</b>	HO 1 G 9/02 3 1 1
<b>HO 1 M 8/02 (2006.01)</b>	HO 1 M 8/02 M
請求項の数 12 (全 12 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2003-195428 (P2003-195428)	(73) 特許権者	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96
(22) 出願日	平成15年7月11日(2003.7.11)	(72) 発明者	平野 徹治 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社 宇部研究所内
(65) 公開番号	特開2005-32531 (P2005-32531A)	(72) 発明者	久野 信治 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社 宇部研究所内
(43) 公開日	平成17年2月3日(2005.2.3)	(72) 発明者	木内 政行 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部興産株式会社 宇部研究所内
審査請求日	平成17年7月5日(2005.7.5)	審査官	小川 進
		最終頁に続く	

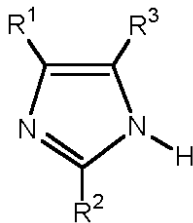
(54) 【発明の名称】 酸・塩基混合物からなるイオン伝導体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学式(1)

【化1】



(1)

[式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は炭素数1~20の炭化水素基、または、水素原子を表し、R<sup>1</sup>とR<sup>3</sup>は同一ではない。]

で表される塩基成分と、酸成分とからなることを特徴とするイオン伝導体。

【請求項2】

化学式(1)中のR<sup>1</sup>が、炭素数1~20の炭化水素基であることを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導体。

【請求項3】

化学式(1)中のR<sup>1</sup>が、メチル基であることを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導体

。

## 【請求項 4】

化学式(1)中の $R^2$ が、炭素数1~20の炭化水素基であることを特徴とする請求項2に記載のイオン伝導体。

## 【請求項 5】

化学式(1)中の $R^2$ が、エチル基であることを特徴とする請求項4に記載のイオン伝導体。

## 【請求項 6】

化学式(1)中の $R^3$ が、水素原子であることを特徴とする請求項1~5に記載のイオン伝導体。

10

## 【請求項 7】

塩基成分が、4-メチルイミダゾールであることを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導体。

## 【請求項 8】

塩基成分が、2-エチル-4-メチルイミダゾールであることを特徴とする請求項1に記載のイオン伝導体。

## 【請求項 9】

酸成分が、その構造中にフッ素原子を含まない酸であることを特徴とする請求項1~8に記載のイオン伝導体。

## 【請求項 10】

酸成分が、無機酸であることを特徴とする請求項1~8に記載のイオン伝導体。

20

## 【請求項 11】

酸成分が、硫酸であることを特徴とする請求項10に記載のイオン伝導体。

## 【請求項 12】

プロトン伝導体であることを特徴とする請求項1~11に記載のイオン伝導体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、塩基成分と酸成分の混合物からなるイオン伝導体に関するものであり、詳しくは、燃料電池、二次電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサなどに利用することができるイオン伝導体に関する。

30

## 【0002】

## 【従来の技術】

イミダゾリウム塩は、エポキシ樹脂の硬化剤として用いられることがよく知られている。塩の多くは固体であるが、例えば、特開昭57-190018号公報(特許文献1)には、イミダゾール化合物の2-エチルヘキサン酸塩や酢酸塩が室温で液状のエポキシ樹脂硬化促進剤として開示されている。色材協会誌, 50(1), 2-7(1977)(非特許文献1)には、イミダゾール化合物のアルキルカルボン酸やリン酸の塩が室温で液状となり、その塩によるエポキシ樹脂の硬化が開示されている。特開昭48-5900号公報(特許文献2)には、イミダゾール化合物のスルホン酸塩を硬化剤または硬化促進剤として使用してなるエポキシ樹脂組成物が開示されている。また、USP3356645号公報(特許文献3)には、イミダゾール化合物のカルボン酸塩、乳酸塩、リン酸塩などが開示されているが、これらには、イオン伝導性については、何らの記載も示唆もない。

40

## 【0003】

一方、イミダゾリウム塩、ピリジウム塩などのアンモニウム塩のあるものは、100以下、特に室温付近で液体の熔融塩となり、水あるいは有機溶媒を用いなくても、200以下の比較的低温で高いイオン伝導性を示すことが知られている。これらは、不揮発性という特徴的な性質から、電池などの電解質としての応用が検討されている。イオン性液体として、N位に置換基が導入されたイミダゾール塩やピリジン塩の例が多く知られている。(イオン性液体-開発の最前線と未来- 大野弘幸監修、シーエムシー出版、2003年(

50

非特許文献2))。

【0004】

渡邊らは、J. Phys. Chem. B., 107(17), 4024-4030 (2003) (非特許文献3)、Chem. Commun., 2003, 938-939 (非特許文献4)、第43回電池討論会講演要旨集、巻 102-103, 平成14年(非特許文献5)、第43回電池討論会講演要旨集、巻 604-605, 平成14年(非特許文献6)に、プロトン性常温溶融塩を開示している。これらは、基本的に、N位以外の位置が無置換のアミン化合物を用いている。

【0005】

K r e u e r らは、Electrochimica Acta, Vol.43, No.10-11, 1281-1288 (1998) (非特許文献7)に、無置換のイミダゾールと硫酸からなるプロトン伝導体について開示している。また、特表2000-517462号公報(特許文献4)で、酸と非水性両性材料を含有してなるプロトン伝導体を開示しているが、イミダゾール環の1, 3位以外の置換基についてはひとつ導入されたものが一般式として挙げられているだけである。また、置換基の位置の限定もなく、具体的に用いられているのは無置換体である。

10

【0006】

A r m a n d らは、特表2000-508114号公報(特許文献5)で、窒素ベース物質の酸付加塩と窒素ベース物質の混合物からなる液体形態のプロトン伝導体を開示しているが、フッ素系の酸はコストおよび製造時の環境負荷の問題がある。また、塩基成分を過剰に用いれば、融点は下がるが耐熱性が低下するという問題がある。

【0007】

20

【特許文献1】

特開昭57-190018号公報

【特許文献2】

特開昭48-5900号公報

【特許文献3】

USP3356645号公報

【特許文献4】

特表2000-517462号公報

【特許文献5】

特表2000-508114号公報

30

【非特許文献1】

色材協会誌, 50(1), 2-7 (1977)

【非特許文献2】

イオン性液体 - 開発の最前線と未来 - 大野弘幸監修、シーエムシー出版、2003年、28-31

【非特許文献3】

J. Phys. Chem. B., 107(17), 4024-4030 (2003)

【非特許文献4】

Chem. Commun., 2003, 938-939

【非特許文献5】

40

第43回電池討論会講演要旨集, 102-103, 平成14年

【非特許文献6】

第43回電池討論会講演要旨集, 604-605, 平成14年

【非特許文献7】

Electrochimica Acta, Vol.43, No.10-11, 1281-1288 (1998)

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、比較的低い融点を有する酸・塩基混合物からなる新規なイオン伝導体、または、プロトン伝導体を提供することである。

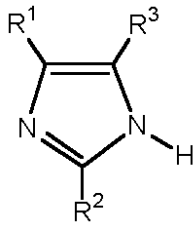
【0009】

50

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、化学式(1)

## 【化2】



(1)

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は炭素数1～20の炭化水素基、または、水素原子を表し、 $R^1$ と $R^3$ は同一ではない。]で表される塩基成分と、酸成分とからなることを特徴とするイオン伝導体に関する。

## 【0010】

また、本発明は、化学式(1)中の $R^1$ が、炭素数1～20の炭化水素基であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

## 【0011】

また、本発明は、化学式(1)中の $R^1$ が、メチル基であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

## 【0012】

また、本発明は、化学式(1)中の $R^2$ が、炭素数1～20の炭化水素基であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

## 【0013】

また、本発明は、化学式(1)中の $R^2$ が、エチル基であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

## 【0014】

また、本発明は、化学式(1)中の $R^3$ が、水素原子であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

## 【0015】

また、本発明は、塩基成分が、4-メチルイミダゾールであることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

## 【0016】

また、本発明は、塩基成分が、2-エチル-4-メチルイミダゾールであることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

## 【0017】

また、本発明は、酸成分が、その構造中にフッ素原子を含まない酸であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

## 【0018】

また、本発明は、酸成分が、無機酸であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

## 【0019】

また、本発明は、酸成分が、硫酸であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

## 【0020】

また、本発明は、プロトン伝導体であることを特徴とする上記のイオン伝導体に関する。

## 【0021】

## 【発明の実施の形態】

本発明のイオン伝導体は、塩基成分と酸成分からなる。塩基成分は、化学式(1)で表されるイミダゾール化合物である。

## 【化3】

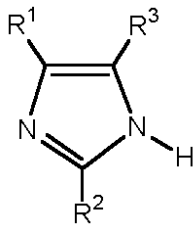
10

20

30

40

50



( 1 )

[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は炭素数1～20の直鎖若しくは分岐アルキル基、炭化水素基、または、水素原子を表し、 $R^1$ と $R^3$ は同一ではない。]

炭素数1～20の炭化水素基としては、直鎖または分岐アルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、ベンジル基などを挙げることができる。

中でも、メチル基、エチル基などが好ましい。

【 0 0 2 2 】

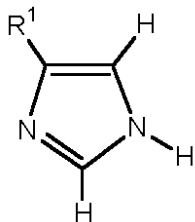
本発明のイミダゾール化合物は、置換基 $R^1$ と $R^3$ は同一ではない非対称のイミダゾールである。

例えば、環構造のN位以外の位置に、アルキル基置換基を有している化学式(2)で表される4-アルキルイミダゾールなどのモノアルキルイミダゾールが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

具体的な化合物としては、4-メチルイミダゾール、4-エチルイミダゾール、4-フェニルイミダゾールなどの4-アルキルイミダゾールが挙げられる。

【化4】

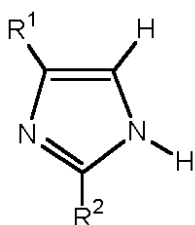


( 2 )

【 0 0 2 4 】

また、環構造のN位以外の少なくとも二つの位置に、アルキル基置換基を有しているもの、例えば、化学式(3)で表される2,4-ジアルキルイミダゾールが好ましい。

【化5】



( 3 )

例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-シクロヘキシル-4-メチルイミダゾール、2-オクチル-4-ヘキシルイミダゾール、2-エチル-4-フェニルイミダゾール、2-ブチル-4-アリルイミダゾールなどの2,4-ジアルキルイミダゾールが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

上記の中でも、4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどが好

10

20

30

40

50

ましい。

【0026】

上記の塩基は、単独で用いてもよく、二種以上の混合物で用いてもよい。また、二種以上の混合物の場合、一つの塩基が無置換イミダゾールや2-アルキルイミダゾールであってもよい。2-アルキルイミダゾールとしては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどの2-アルキルイミダゾールが挙げられる。

【0027】

例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾールと4-メチルイミダゾールの混合物、2-エチル-4-メチルイミダゾールと2-エチルイミダゾールの混合物、2-エチル-4-メチルイミダゾールとイミダゾールの混合物、4-メチルイミダゾールと2-エチルイミダゾールの混合物などが好適に用いることができる。

10

【0028】

本発明の酸成分としては、例えば、スルホン酸、スルホン酸化合物、カルボン酸、無機酸などが挙げられる。具体的には、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機脂肪族および芳香族スルホン酸類、芳香族および脂肪族カルボン酸などが挙げられる。また好ましいものは、例えば硫酸、燐酸および過塩素酸等の無機鉱酸類が挙げられる。また、その構造中にフッ素原子を含まない酸であることが好ましい。酸として、例えば、硫酸、燐酸などはコストが低いメリットがあり、またメタンスルホン酸などは取り扱いやすいメリットがある。

【0029】

上記の酸は、単独で用いてもよく、二種以上の混合物で用いてもよい。

20

【0030】

上記の酸成分と塩基成分の組合せとしては、例えば、以下のものが好適に挙げられる。2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸(2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、2-エチル-4-メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸(2E4MZ HTf)、4-メチルイミダゾール・硫酸(4MI H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、2-エチル-4-メチルイミダゾール/4-メチルイミダゾール・硫酸(2E4MZ/4MI H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、2-エチル-4-メチルイミダゾール/2-エチルイミダゾール・硫酸(2E4MZ/2EI H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、2-エチル-4-メチルイミダゾール/イミダゾール・硫酸(2E4MZ/Im H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、4-メチルイミダゾール/2-エチルイミダゾール・硫酸(2EI/4MI/2EI H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)、2-エチル-4-メチルイミダゾール・メタンスルホン酸(2E4MZ CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)などが挙げることができる。

30

【0031】

上記の塩基成分と酸成分との混合割合は、99:1~1:99の範囲が好ましく、95:1~1:95の範囲がさらに好ましい。塩基成分または酸成分が上記の範囲を越えると耐熱性が低下するので好ましくない。1:1であってもよい。

【0032】

本発明において、例えば、100において、10<sup>-4</sup> S cm<sup>-1</sup>以上のイオン伝導度を有するイオン伝導体を適宜得ることができる。また、本発明において、室温以下の低温域でのイオン伝導度を向上させることができる。

40

【0033】

本発明において、例えば、120以下の融点を有する、あるいは融点を示さない液状のイオン伝導体を適宜得ることができる。

また、ガラス転移点が25以下のイオン伝導体を適宜得ることができる。

【0034】

本発明により、比較的低い融点を有する酸・塩基混合物からなる新規なイオン伝導体、または、プロトン伝導体を提供し、耐熱性に優れ、水あるいは溶媒がなくても高いイオン伝導性を示し、燃料電池、二次電池、電気二重層、キャパシタ、電解コンデンサなどに利用することができる。

また、溶液キャストにより得られる高分子との複合膜や高分子微多孔質膜に含浸させて保

50

持させた高分子電解質膜として上記の用途に用いることができる。

【0035】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。尚、実施例および比較例中に示した測定値は以下の方法で測定した。

【0036】

1) イオン伝導度の測定

サンプル瓶に乾燥した試料を入れ、縦2cm×横1.5cmの白金板を1cmの間隔で並行に試料に浸漬し、密閉して伝導度測定用のセルとした。恒温槽中、所定の温度下で、Princeton Applied Research社製FRD1025とPotentiostat/Galvanostat283を用いて、複素インピーダンス測定によりイオン伝導度を求めた。

10

【0037】

2) 融点

パーキン-エルマー社製DSC-7または島津製作所製DSC-50を用いて、ヘリウム気流下、10 /分の昇温速度で測定した。

【0038】

3) 熱重量分析

島津製作所製TGA-50を用いて、空气中、10 /分の昇温速度で測定した

【0039】

(実施例1) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸(2E4MZ HTf)

20

2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ; 四国化成工業(株)製)62.3gをエタノール50mLに溶解した。氷浴で冷却し、窒素雰囲気下、トリフルオロメタンスルホン酸84.9gを滴下しながら、攪拌した。その後、室温にて一晚攪拌を継続した。60 で1時間、110 で6時間減圧乾燥し、エタノールと水分を除去した。得られた2E4MZ HTfは、しばらくは液状であったが、数日後には凝固していた。DSC測定の結果、融点は6 、Tgは、-91 であった。

イオン伝導度の温度依存性を図1に示す。

【0040】

(実施例2) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸(2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
2E4MZ 10.3gに、窒素雰囲気下、98%硫酸5mLを滴下しながら攪拌した。その後、室温にて、一晚攪拌した。110 で6時間減圧乾燥し、水分を除去した。得られた2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は、しばらくは液状であったが、徐々に凝固した。一方、DSC測定の結果、100 で保温して一度融解させた後の-150 までの冷却過程、さらに、-150 から100 までの加熱過程において、結晶化または融解のピークを示さず、Tgのみを示した。Tgは、-58 であった。

30

イオン伝導度の温度依存性を図2に示す。

【0041】

(実施例3) 4-メチルイミダゾール・硫酸(4MI H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
4-メチルイミダゾール(Aldrich)23.1gを100 で融解し、窒素雰囲気下、98%硫酸15mLを滴下しながら、攪拌した。その後、室温にて一晚攪拌を継続した。110 で6時間減圧乾燥し、水分を除去した。得られた4MI H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>は、少なくとも一週間は液状であった。DSC測定の結果、融点は29 、Tgは、-62 であった。

40

イオン伝導度の温度依存性を図2に示す。

【0042】

(実施例4) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸 9/1(2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 9/1)  
2E4MZ 2.16gに、実施例1で得られた2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.521gを添加し、モル比が9:1である2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を得た。これは、少なくとも6ヶ月

50

経過後も液状であった。

【0043】

(実施例5) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸 3/1 (2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3/1)

2E4MZ 1.19gに、実施例1で得られた2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.15gを添加し、モル比が3:1である2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0044】

(実施例6) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸 3/2 (2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3/2)

2E4MZ 0.512gに、実施例1で得られた2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.91gを添加し、モル比が3:2である2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0045】

(実施例7) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸 2/3 (2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2/3)

実施例1で得られた2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.01gに、98%硫酸0.484gを添加し、モル比が2:3である2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0046】

(実施例8) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸 1/3 (2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1/3)

実施例1で得られた2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.23gに、98%硫酸1.16gを添加し、モル比が1:3である2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0047】

(実施例9) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・硫酸 1/9 (2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1/9)

実施例1で得られた2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.510gに、98%硫酸1.93gを添加し、モル比が1:9である2E4MZ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0048】

(実施例10) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸 9/1 (2E4MZ HTf 9/1)

2E4MZ 30.1gに、実施例2で得られた2E4MZ HTf 7.92gを添加し、モル比が9:1である2E4MZ HTfを得た。これは、少なくとも7ヶ月経過後も液状であった。イオン伝導度の温度依存性を図1に示す。

【0049】

(実施例11) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸 7/3 (2E4MZ HTf 7/3)

2E4MZ 43.0gをエタノール40mLに溶解した。氷浴で冷却し、窒素雰囲気下、トリフルオロメタンスルホン酸25gを滴下しながら、撹拌した。その後、室温にて一晩撹拌を継続した。60℃で1時間、110℃で6時間減圧乾燥し、エタノールと水分を除去して、モル比が7:3である2E4MZ HTfを得た。イオン伝導度の温度依存性を図1に示す。

【0050】

(実施例12) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸 7/3 (2E4MZ HTf 7/3)

2E4MZ 1.71gに、実施例2で得られた2E4MZ HTf 3.01gを添加し、モル比が7:3である2E4MZ HTfを得た。これは、少なくとも7ヶ月経過後も

10

20

30

40

50

液状であった。

【0051】

(実施例13) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸  
4/6 (2E4MZ HTf 4/6)

実施例2で得られた2E4MZ HTf 4.01gにトリフルオロメタンスルホン酸 1.17gを添加し、モル比が4:6である2E4MZ HTfを得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0052】

(実施例14) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸  
3/7 (2E4MZ HTf 3/7)

実施例2で得られた2E4MZ HTf 3.05gにトリフルオロメタンスルホン酸 2.35gを添加し、モル比が3:7である2E4MZ HTfを得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0053】

(実施例15) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・トリフルオロメタンスルホン酸  
2/8 (2E4MZ HTf 2/8)

実施例2で得られた2E4MZ HTf 2.02gにトリフルオロメタンスルホン酸 3.54gを添加し、モル比が2:8である2E4MZ HTfを得た。これは、少なくとも6ヶ月経過後も液状であった。

【0054】

(実施例16) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・メタンスルホン酸 (2E4MZ  
CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H)

2E4MZ 6.62gを氷浴で冷却し、窒素雰囲気下、メタンスルホン酸 (Aldrich) 5.78gを滴下しながら攪拌した。その後、室温にて、一晚攪拌した。得られた2E4MZ CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Hは、DSC測定の結果、融点は56、Tgは、-63であった。

【0055】

(実施例17) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・メタンスルホン酸 7/3 (2E4  
MZ CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 7/3)

実施例22で得られた2E4MZ CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 2.02gに、2E4MZ 1.44gを添加し、モル比が7:3である2E4MZ CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Hを得た。これは、少なくとも7ヶ月経過後も液状であった。

【0056】

(実施例18) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・メタンスルホン酸 4/6 (2E4  
MZ CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 4/6)

実施例22で得られた2E4MZ CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 1.03gに、メタンスルホン酸 0.244gを添加し、モル比が4:6である2E4MZ CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Hを得た。これは、少なくとも7ヶ月経過後も液状であった。

【0057】

(実施例19) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・メタンスルホン酸 3/7 (2E4  
MZ CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 3/7)

実施例22で得られた2E4MZ CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 2.00gに、メタンスルホン酸 1.25gを添加し、モル比が3:7である2E4MZ CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Hを得た。これは、少なくとも7ヶ月経過後も液状であった。

【0058】

(実施例20) 2-エチル-4-メチルイミダゾール・メタンスルホン酸 2/8 (2E4  
MZ CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 2/8)

実施例22で得られた2E4MZ CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H 1.09gに、メタンスルホン酸 1.53gを添加し、モル比が2:8である2E4MZ CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Hを得た。これは、少なくとも7ヶ月経過後も液状であった。

10

20

30

40

50

## 【0059】

(比較例1) 2-エチルイミダゾール・硫酸 ( $2\text{EIH}_2\text{SO}_4$ )

2-エチルイミダゾール (Aldrich) 27.1g を 100 で融解し、窒素雰囲気下、98%硫酸 15mL を滴下しながら攪拌した。その後、室温にて一晩攪拌した。110 で6時間減圧乾燥し、水分を除去した。得られた  $2\text{EIH}_2\text{SO}_4$  は、しばらくは液状であったが、数日後には凝固した。DSC測定の結果、融点は50、Tgは、-64であった。イオン伝導度の温度依存性を図1および図2に示す。融点以下の温度域で、イオン伝導度の低下が大きかった。

## 【0060】

(参考例1) 熱重量分析

実施例1、実施例16、実施例17および実施例19の酸・塩基混合物、および、 $2\text{E}4\text{MZ}$ 、メタンスルホン酸の熱重量分析の結果を図3に示す。

10

## 【0061】

(参考例2) 熱重量分析

実施例2、実施例5および実施例6の酸・塩基混合物の熱重量分析の結果を図4に示す。

## 【0062】

(参考例3) 熱重量分析

実施例2、実施例3および比較例1の酸・塩基混合物の熱重量分析の結果を図5に示す。

## 【0063】

(発明の効果)

本発明によって、比較的低い融点を有する酸・塩基混合物からなる新規なイオン伝導体、または、プロトン伝導体を提供し、燃料電池、二次電池、電気二重層キャパシタ、電解コンデンサなどに利用することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明 実施例1、実施例10、実施例11および比較例1のイオン伝導体のイオン伝導度を示したものである。

【図2】実施例2、実施例3および比較例1のイオン伝導体のイオン伝導度を示したものである。

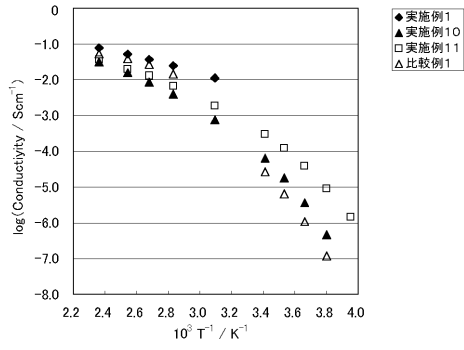
【図3】実施例1、実施例16、実施例17および実施例19の酸・塩基混合物、および、 $2\text{E}4\text{MZ}$ 、メタンスルホン酸の熱重量分析の結果を示したものである。

30

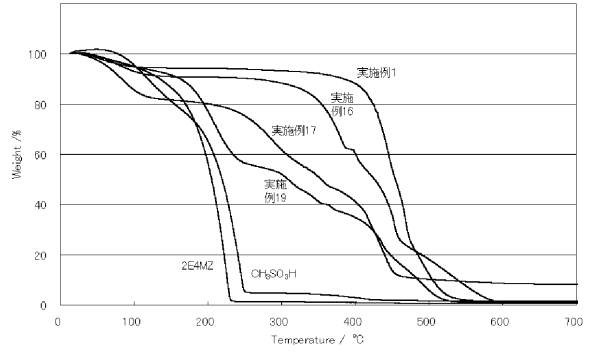
【図4】実施例2、実施例5および実施例6の酸・塩基混合物の熱重量分析の結果を示したものである。

【図5】実施例2、実施例3および比較例1の酸・塩基混合物の熱重量分析の結果を示したものである。

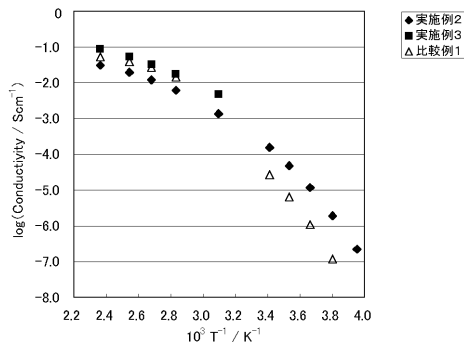
【 図 1 】



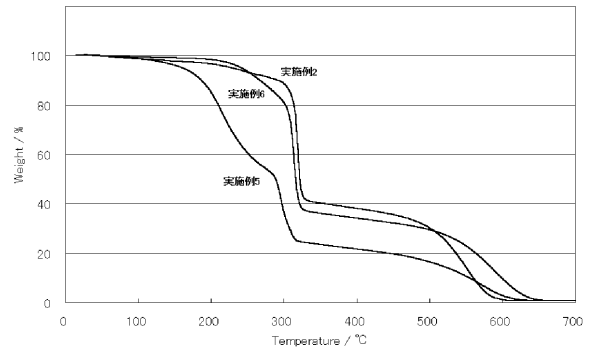
【 図 3 】



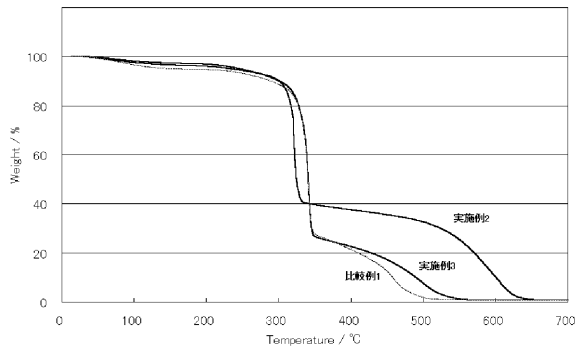
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 10/36 (2006.01) H 0 1 M 10/00 1 0 1

(56)参考文献 特開2000-3620(JP,A)  
特開2000-16983(JP,A)  
特開2001-167630(JP,A)  
特開2002-75797(JP,A)  
特開2002-255941(JP,A)  
特開2003-123791(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 1/12  
C07D 233/58  
H01G 9/035  
H01G 9/038  
H01M 8/02  
H01M 10/36