

發明專利說明書

569485

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：91122839 ※IPC分類：H01M 8/10, 8/04

※申請日期：91.10.7

壹、發明名稱

(中文)質子導體、其製法及電化裝置

(英文)PROTON CONDUCTOR AND METHOD FOR MANUFACTURING
THE SAME, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE

貳、發明人(共2人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文)李 勇明

(英文)YONG MING LI

住居所地址：(中文)日本東京都品川區北品川六丁目七番35號

(英文)7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME, SHINAGAWA-KU,
TOKYO, JAPAN

國籍：(中文)加拿大

(英文)CANADA

參、申請人(共1人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文)日商新力股份有限公司

(英文)SONY CORPORATION

住居所或營業所地址：(中文)日本東京都品川區北品川六丁目七番35號

(英文)7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME,
SHINAGAWA-KU, TOKYO, JAPAN

國籍：(中文)日本

(英文)JAPAN

代表人：(中文)安藤 國威

(英文)KUNITAKE ANDO

發明人 2

姓名：(中文) 日隈 弘一郎

(英文) KOICHIRO HINOKUMA

住居所地址：(中文) 日本東京都品川區北品川六丁目七番 35 號

(英文) 7-35, KITASHINAGAWA 6-CHOME, SHINAGAWA-KU,
TOKYO, JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

(1)

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

發明背景

發明範疇

本發明係關於一種質子導體及一種製造該質子導體之方法，也關於一種電化學裝置。

相關技藝說明

因燃料電池之高效率及潔淨等原因，注意力係集中在以其作為下一代環境導向的電能產生系統，故現在積極致力於燃料電池的發展。

燃料電池可依照其中所用的質子導體的類型大致分類之，因為操作溫度及所用條件對質子導體的性質有強烈影響。因為所用質子導體的性質對燃料電池的性能特性有強烈影響，其為改善質子導體性能以獲得具有較佳性能特性之燃料電池的重點。

一般，在正常溫度至低於100°C之溫度範圍中係使用質子導電大分子膜，其具有固態大分子膜。更具體地，典型實例為Nafion(商標名；Du Pont de Nemours & Co.)或Gore膜(Gore & Associates)。這些是全氟磺酸樹脂，而且現在這些產品的改良及改善有進展。除了這些全氟類樹脂外，科學研討會或近幾年的期刊文章中曾提出烴類大分子膜相關報導。

而且，已知具有大量導體之多元鉬酸或氧化物、具有大量水合水之多元鉬酸或氧化物如 $H_3M_{12}PO_{40} \cdot 29H_2O$ (M=Mo、W)或 $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ 可作為相當新型的無機金屬氧化物類質

子導體。

將這些大分子材料或水合化合物放在潮溼條件時，他們呈現近正常溫度之高質子導電性質。特別地，若一實例具有全氟磺酸樹脂，自磺酸基電解離之質子係與大分子基質中廣泛包含之水分結合(氫鍵結)並產生質子化水，即氧鎧離子(H_3O^+)。因為氧鎧離子形態之質子可平順地在大分子基質中移動，此類型基質材料即使在正常溫度下仍可提供極高的質子導電作用。

另一方面，近來已發展導電機制完全不同於這些之質子導體。特別地，頃發現具有鈣鈦礦結構之錯合金屬氧化物如摻有 Yb 之 SrCeO_3 即使在不使用水分作為遷移媒介時也具有質子導電性。顯然質子在此錯合金屬氧化中係經由形成鈣鈦礦架構之氧離子間的管道導電。

此例中，導電質子並非從開始時就存在於錯合金屬氧化物中。咸信鈣鈦礦結構與周遭大氣中所含蒸汽接觸時，水分子在高溫下藉摻雜方式與鈣鈦礦結構中缺氧部份反應，而且只在此反應發生時才產生質子。

但是，在上述質子導體中，具有下列問題：

首先，基質材料如全氟磺酸樹脂在使用期間必須持續保持在足夠潮溼的條件下以維持高質子導電性質。而且，為達防止基質中所含水分結凍或沸騰的目的，操作溫度範圍應不寬。

在無機金屬氧化物質子導體如 $\text{H}_3\text{M}_{12}\text{PO}_{40} \cdot 29\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Mo}$ 、 W) 或 $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的例子中，必須保持高溫以維持其中所

含之結構水以完成顯著的質子導電作用。而且，在特定類型之鈣鈦礦氧化物如 SrCeO_3 中，必須保持高操作溫度下，即 500°C 或更高。當溼度不高時，質子導電性快速降低。

如上述般，慣用類型之質子導體極視大氣條件而定，如必須供應水分或需要蒸汽。此外，操作溫度太高或溫度範圍太窄也有問題。

因此，對於如燃料電池之系統需要增溼器或其他類型之附件設備或元件。此無法避免地需要較大尺寸或較高系統建構成本之系統設計。

發明概要

為解決上述問題，本發明目的係提供一新型質子導體，一種製造該等質子導體之方法及一種電化學裝置，其中該質子導體甚至可用於乾大氣下或相當寬的溫度範圍中，包括室溫，並藉此可廣泛改善質子導電性。

為完成本發明，一方面，我們提供一種質子導體，其具有：含碳材料及至少一個質子解離基之碳衍生物，其中該碳材料係選自由富樂烯(fullerene)分子、本質上由碳組成之團、纖維狀碳及管狀碳和其混合物所組成之群，該質子解離基係經由三環或多環之環狀結構鍵結至該碳材料上。

在此，"具有質子(H^+)解離性質之基團"係指一種可離子化或電解離出質子之基團。而且，"質子解離"一詞係指可藉離子化或電解分離之質子。

另一方面，我們提供一種質子導體，其具有：含有碳材料及具有質子解離性質之官能基的碳衍生物，其中該碳材

料係選自由富樂烯分子、本質上由碳組成之團、纖維狀碳及管狀碳和其混合物所組成之群。因此，其較不隨大氣而變，而且即使在乾空氣中或寬溫度範圍中，包括高溫中，也呈現高質子導電性質並可連續使用。即使有水分存在也無任何問題。

上述官能基係經由三環或多環之環狀結構鍵結至碳材料上。因此，可獲得高耐熱性質及高化學安定性。

另一方面，我們提供一種製造質子導體之方法，該方法包括下列步驟：獲得一具有碳材料及官能基之碳衍生物、以鹼金屬氫氧化物水解該衍生物及藉由水解產物之離子交換形成一具有質子解離性質之基團，其中該碳材料係選自由富樂烯分子、本質上由碳組成之團、纖維狀碳及管狀碳和其混合物所組成之群，而該官能基具有一酯基以作為具質子解離性質之基團的前驅物並經由三環或多環之環狀結構鍵結至該碳材料上。

依照製造此質子導體的方法，可以容易且有效的方式製造上述具極佳性質之本發明質子導體並可降低製造成本。而且，可以大量生產方式製造產物。

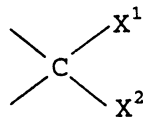
另一方面，我們提供一種電化學裝置，其具有第一個電極、第二個電極及夾在這兩個電極間之質子導體，其中該質子導體具有：含碳材料及至少一個質子解離基之碳衍生物，其中該碳材料係選自由富樂烯分子、本質上由碳組成之團、纖維狀碳及管狀碳和其混合物組成之群，而該質子解離基係經由三環或多環之環狀結構鍵結至該碳材料

上。

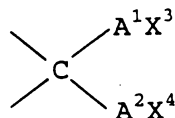
根據本發明電化學裝置，夾在第一個電極與第二個電極間之質子導體係由作為上述具有極佳性質之本發明質子導體的衍生物所組成。結果，其可提供與這些本發明質子導體相同之作用。不需要增溼器，而且可設計小尺寸及結構簡單之系統。

另一方面，我們提供一種質子導體，其具有：含有碳材料之碳衍生物及至少一個式(1)或(2)基團，其中該碳材料係選自由富樂烯分子、本質上由碳組成之團、纖維狀碳及管狀碳和其混合物組成之群，而該式(1)或(2)基團係鍵結至該碳材料上，

式(1)：



式(2)：



其中 X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 彼此獨立地代表一質子解離基， A^1 與 A^2 彼此獨立地代表 $-\text{O}-$ 、 $-\text{R}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}-$ 、 $-\text{R}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}-\text{O}-$ 或 $-\text{R}-\text{O}-\text{R}-$ (R 係以 C_xH_y 表示之烷基，其中 x 代表 1 至 20 之整數， y 代表 0 至 40 之整數)。

如圖 1A 及 1B 中本發明質子導體之一般結構所示，官能基係經由三環結構鍵結至欲導入官能基之基材上，其中該官能基包含一通式(1)或(2)所示具有質子解離性質之基團。

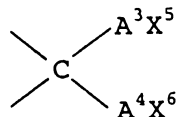
結果，該環狀結構是安定的，而且有兩或多個鍵結位置。即使鍵結破裂時，基團可再度結合。該材料的化學安定性可廣泛地獲得改善，而且該材料具有高耐熱性質。官能基可經由三環結構或經由三環或多環之環狀結構進行鍵結。此例中，可進一步改善化學安定性及耐熱性質。

通式(1)及(2)中，較佳為至少一個具有質子解離性質之基團是 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 或 $-\text{COOH}$ 。通式(2)中，至少一個具有質子解離性質之基團是 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 。

可藉調整合成期間作為基材之原料與其他加入其中之原料的莫耳比，將欲鍵結至一基材之官能基數目控制在1至30個範圍內。例如，可將官能基加至基材中所有雙鍵上。基材上的官能基數目愈多，質子數目增加愈多，導電性增加愈多。

另一方面，我們提供一種質子導體，其具有：含有碳材料之碳衍生物及至少一個式(3)基團，其中該碳材料係選自由富樂烯分子、本質上由碳組成之團、纖維狀碳及管狀碳和其混合物組成之群，而該式(3)基團係鍵結至該碳材料上，

式(3)：



其中 X^5 及 X^6 彼此獨立地代表一質子解離基， A^3 與 A^4 彼此獨立地代表 $-\text{O}-$ 、 $-\text{R}'-$ 、 $-\text{O}-\text{R}'-$ 、 $-\text{R}'-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}'-\text{O}-$ 或 $-\text{R}'-\text{O}-\text{R}''-$ (R' 與 R'' 係以 $\text{C}_{x'}\text{F}_{y'}\text{H}_{z'}$ 表示之烷基，其中 x' 代表1至20之整數，

(7)

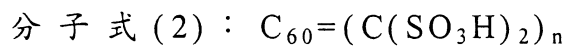
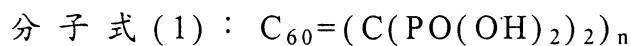
y' 代表 1 至 40 之整數， z' 代表 0 至 39 之整數)。

基於上述理由，在此例中，材料之化學安定性也獲廣泛改善，而且該材料具有高耐熱性質。

在上述通式 (3) 中，較佳為至少一個具有質子解離性質之基團是 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 或 $-\text{COOH}$ 。

使用基團 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 作為上述具有質子解離性質之基團時，各鍵結至基材之官能基可解離的質子數目為 4 個。因此，可獲得高質子導電性，而且也可廣泛地改善化學安定性。使用基團 $-\text{SO}_3\text{H}$ 時，質子解離性質較高並可獲得較高質子導電性。

另一方面，我們提供一種含有下列分子式 (1) 或 (2) 所示碳材料的質子導體：



(分子式 (1) 及 (2) 中的 n 代表 1 至 30 之數目)

圖 2A 代表作為根據本發明質子導體之衍生物的一般結構，其係以分子式 (1)，即 $\text{C}_{60} = (\text{C}(\text{PO}(\text{OH})_2)_2)_n$ (其中 $n=2$) 表示。

如圖 2A 所示，官能基係經由三環結構鍵結至構成富樂烯分子 (C_{60}) 的碳原子上，其中富樂烯分子係作為欲導入該官能基之基材。結果，該材料之化學安定性獲廣泛地改善，而且該材料具有高耐熱性質。此外，基團 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 可用作具有質子解離性質之基團。因為各鍵結至富樂烯分子之官能基可解離的質子數目為 4 個，因此可獲得高質子導電性。

製造如圖 2A 所示本發明質子導體之方法，例如可以圖 2B 所示反應流程表示。

首先，令富樂烯分子(C_{60})與四乙基亞甲基二膦酸酯在碘及 NaI 的存在下反應。然後，可獲得一官能基係經由三環結構鍵結至富樂烯分子上的衍生物，其中該官能基具有一酯基可作為具質子解離性質之基團的前驅物。

接下來，利用鹼金屬氫氧化物，如氫氧化鈉水解因此所獲得之衍生物。然後，令水解產物進行離子交換並可獲得本發明質子導體，其中具有基團 $-PO(OH)_2$ 以作為具質子解離性質之基團的官能基係經由三環結構鍵結至富樂烯分子(C_{60})上。

根據本發明製造方法，可以容易且有效的方式製造具有極佳性質之本發明質子導體並可降低製造成本。而且，可以大量生產方式合成產物。

本發明質子導體可完美地用於各種類型之電化學裝置中。特別是在具有第一個電極、第二個電極及夾在這兩個電極間之質子導體的基本結構中，本發明質子導體可完美地應用於此質子導體中。

更具體地，本發明質子導體可完美地用於一第一個電極及/或第二個電極為氣體電極之電化學裝置中或一使用活性材料電極作為第一個電極及/或第二個電極之電化學裝置中。

以本發明質子導體應用於燃料電池為實例說明於下，其

中燃料係供給第一個電極及氧氣係供給第二個電極。

燃料電池中的質子導電機制係如圖3概要表示般。質子導電部份1係夾在第一個電極(如氫電極)2與第二個電極(如氧電極)3之間。已解離質子(H^+)係沿箭頭方向由第一個電極2朝第二個電極3移動。

圖4顯示一利用本發明質子導體之燃料電池的具體實施例。該燃料電池具有負極(燃料電極或氫電極)2及正極(氧電極)3，其各具有接點8及9且彼此對立放置並具有緊密安置或分散之觸媒2a及觸媒3a，而且質子導電部份1係夾在兩電極之間。使用時，氫可經由負極2側上的入口12供入並經由出口13(可能不具有)排出。當燃料(H_2)14穿過通道15時，產生質子。這些質子可與質子導電部份1所產生的質子一起朝正極3移動。然後，質子與氧(空氣)19反應，其中氧(空氣)19係經由入口16供入並經通道17朝向出口18。結果，獲得所需電動勢。

在具有上述排列之燃料電池中，質子係在質子導電部份1解離，負極2所供應之質子係朝正極3移動，這令其可提供較高質子導電性。因此，不需要額外裝置如增溼器，這令其可以簡化及輕質構造方式設計系統。

對作為欲導入官能基之基材的富樂烯分子無任何特殊限制，到目前為止其是一球團分子。一般，較佳係使用選自 C_{36} 、 C_{60} (圖5A)、 C_{70} (圖5B)、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{86} 、 C_{88} 、 C_{90} 、 C_{92} 、 C_{94} 、 C_{96} 等或這些分子中兩或多種之混合物的富樂烯分子。

這些富樂烯分子係在1985年利用雷射濺射碳之團束的質量分析光譜中發現(Kroto, H. W; Heath, J.R.; O'Brien, S.C.; Curl, R.F.; Smalley, R.E.: Nature, 1985; 318, 162)。製造方法實際上係在5年後建立。1990年，以碳電極之電弧放電為基礎的製造方法被建立。從那時以來，注意力係集中在作為碳半導體材料之富樂烯上。

例如，當官能基經由三環或多環之環狀結構鍵結至富樂烯所造成大量衍生物集結時，即使在低溼度大氣中也可繼續利用整體衍生物所具有之質子導電性質，因為衍生自分子中原含具質子解離性質之基團的質子係直接參與遷移。

上述富樂烯分子特別具有親電性，這似乎廣泛地促進具有質子解離性質及高酸性之基團中氫離子的離子化或電解離，而且其呈現高質子導電性質。此外，大量官能基可經由三環或多環之環狀結構鍵結至一個富樂烯分子上。結果，每單位導體體積之導電相關質子數大幅增加，這促成較高導電性之獲得。

在幾乎所有例子中，用作根據本發明質子導體之衍生物具有富樂烯分子之碳原子。其是輕質、抗衰減且不含污染物。富樂烯分子的製造成本現在是快速下降。鑑於來源、環境及經濟，富樂烯分子被視為是最理想的碳材料，是優於任何其類型之材料。

可藉塗佈、滾動或其他成膜方法製得薄膜形態之因此所獲得的富樂烯衍生物，並這可應用在欲用於本發明電化學裝置之質子導體中。

質子導體實質上可只具富樂烯衍生物或其可利用黏著劑結合之。此外，兩或多種富樂烯衍生物可直接或間接結合在一起並形成聚合物。

在質子衍生物實質上只具富樂烯衍生物的例子中，可將富樂烯衍生物壓縮模塑成膜狀質子導體，並可使用這膜狀質子導體。利用黏著劑結合在一起之富樂烯衍生物被用作質子導體時，可利用黏著劑形成具有高強度之質子導體。

可使用一種或兩種或多種熟知具有成膜性質之聚合物作為欲用作黏著劑之大分子材料。此類型之質子導體也可提供與只具富樂烯衍生物之質子導體相同的質子導電性質。

此外，不像單獨使用富樂烯衍生物的例子，可提供衍生自大分子材料之成膜性質。相較於富樂烯衍生物之粉末壓縮模塑產物，其具有較高強度及高氣體滲透預防能力，而且其可用作撓曲質子導電薄膜（一般，其厚度不超過300微米）。

對大分子材料無任何特殊限制，到目前為止其不會抑制質子導電性質（藉與富樂烯衍生物反應）並具有良好成膜性質。一般，可使用不具電子導電性質但具良好安定性之材料。更具體地，較佳係使用聚氟乙烯、聚氟化亞乙烯、聚乙烯醇等。也因下列原因，這些可完美地用於作為大分子材料。

首先，較佳係使用聚四氟乙烯，因為只利用少量，其容易地形成強度比其他類型之大分子材料高的薄膜。此例

中，混合量係不超過3重量%或更佳係0.5至1.5重量%。薄膜厚度一般可如100微米至1微米般薄。

此外，較佳係使用聚氟化亞乙烯或聚乙烯醇，因為其可獲得具有極佳氣體滲透預防能力之質子導電薄膜。此例中，混合量較佳係在5至15重量%範圍內。

不論其為聚氟乙烯或聚氟化亞乙烯或聚乙烯醇，若混合量低於上列範圍下限，則無法提供足夠成膜強度。

為獲得本發明質子導體薄膜，可使用利用黏著劑、壓縮模塑、擠壓模塑或其他已知成膜方法結合富樂烯衍生物所製得之物。

根據本發明電化學裝置可在大氣空氣中提供全部功能。因此，當其作為燃料電池時，可有效地獲得電化學能量而不須調整壓力、溫度、溼度等。

此外，衍生物係藉官能基經由三環或多環之環狀結構鍵結至碳原子(其構成富樂烯分子)所獲得，而且這可用作質子導體之複合材料。因此，不像使用 H_3O^+ 離子導體Nafion之例子，其可滿足功能而不需增溼器或在大氣空氣中及低溼度條件下。

特別地，電化學能量可在大氣空氣中低溼度條件下獲得，而且達到穩定操作不需要許多時間。當其被用作燃料電池時，這可使起始操作變得更快。可提供增溼器且可在水分存在下完成操作，但本發明不需要此類條件。

使用 H_3O^+ 離子導體Nafion時，除了產生電化學能量時所產生的水，遷移所產生的水係存於正極上並需要除溼機。

在本發明具體實施例中，將氫氣供入負極側並完成電解。電解所產生的質子係經由本發明質子導體朝正極移動並使其與氧反應，獲得電化學能量。因此，可產生電化學能量而不需除溼機。

因此，本發明電化學裝置是一種小體積且適合一般用途應用之元件。

在本發明中，使用團衍生物取代利用富樂烯原子作為基材之衍生物。例如，具有碳粉之團係由碳電極之電弧放電方法所獲得，而且官能基係經由三環或多環之環狀結構鍵結至該團上。

在此，該團一般係指一集結物，其具有數個至數百個鍵結或集結在一起之原子。質子導電性能可藉此集結物獲得改善，並可提供高膜強度但保持良好化學性質，且可容易地形成多層。此外，該團具有碳原子以作為主要組份。其為一種不管碳-碳鍵結的種類，數個至數百個碳原子鍵結在一起之集結物。但是，其不需具有100%碳團，可混合其他類型之原子。包括此例，碳原子以多數存在之集結物係稱為碳團。

根據本發明質子導體之主要組份是一種物質，其係藉官能基經由三環或多環之環狀結構鍵結至作為基材之碳團所獲得的。在此方面，質子可容易地在乾條件下解離，並可提供類似具有上述富樂烯衍生物之質子導體的作用，包括質子導電性質。此外，碳團類別中包含多種類型之碳質材料，而且碳質材料可選擇的材料範圍極寬。

在此例中，碳團係用作基材。大量具質子解離性質之基團的官能基必須鍵結以提供較佳質子導電性質，而且這可藉碳團達到。但是，這使固體質子導體的酸性變得非常高。不像正常碳質材料，碳團可抵抗氧化退化並具有高耐久性。這些原子係緊密地結合在一起。因此，即使酸性高時，也不會破壞原子間的鍵結（即對化學變化的抵抗力高），而且薄膜結構亦保持良好。

具上述排列之質子導體即使在乾條件下也可提供高質子導電性質。如圖 6 至圖 9 所示，有許類型，其可選自寬材料範圍以作為質子導體的原料。

圖 6 顯示多種大量碳原子鍵結在一起之碳團，其中並呈球形或拉長球形或類似這些之封閉表面結構。（在此圖中，也顯示分子類型之富樂烯）。相反地，圖 7 顯示多種類型之碳團，其各缺少部分球形結構。在此例中，該碳團的特徵在於結構中有一開口端。此類結構經常在利用電弧放電製造富樂烯的程序中以副產物形式見到。當大部分碳團中的碳原子具有 SP^3 鍵結時，此造成多種如圖 8 所示具有鑽石結構之團。

大部分碳原子係利用 SP^2 鍵結結合之團具有石墨之平面結構，或具有整個或部份富樂烯或奈米管結構。具有石墨結構之團在該團中具有導電性質，而且這不適合用作質子導體的基材。

相反地，富樂烯或奈米管之 SP^2 鍵結包含部份 SP^3 鍵結之特徵，而且經常不具導電性質。因此，其可完美地用作質

子導體之基材。

圖9顯示多種團彼此結合的例子，而這些類型的結構也可應用在本發明中。

碳團衍生物可直接壓縮模塑成薄膜或顆粒而不需黏著劑。本發明中，作為基材之碳團的長度最好不超過100毫微米，較佳係不超過100埃。欲導入之基團數目最好為2個或更多。

此外，較佳係使用籠狀結構(如上述富樂烯)或其上至少一部份具有開口端之結構作為碳團。此種有結構缺陷之富樂烯具有富樂烯分子之反應性，而缺少的部份，即開口部份具有較高反應性。因此，可促進官能基的導入並獲得高官能基導入比及高質子導電性質，其中該官能基含有具質子解離性質之基團。相較於富樂烯分子，這可大量合成得到，而且這可以極低成本製造。

另一方面，較佳係使用管狀或線性碳結構作為本發明質子導體之基材。管狀結構如碳奈米管可完美地用作管狀碳結構。而且，纖維狀結構如碳纖維可完美地用作線性碳結構。

在碳奈米管或碳纖維中，因該結構使電子可容易地釋出，並可大幅增加表面積。這促成質子傳播效率之改善。

可完美地用於此例之碳奈米管或碳纖維可藉電弧放電法或化學氣相生長法(熱CVD法)製得。

在電弧放電法中，係使用，例如金屬觸媒如FeS、Ni、Co等，而且合成係在氬氣壓力下(如150托)利用電弧放電

室完成。此材料係藉電弧放電以似織物形態黏在該室內壁上並可獲得碳奈米管。上述觸媒一起使用時，可獲得小直徑之碳奈米管。不需觸媒地完成電弧放電時，可製得大直徑之多層類型的碳奈米管。

如上述般，該材料可藉電弧放電不需觸媒地完成。如圖10A透視圖及圖10B之部份剖面圖中所示，石墨結構(圓柱結構)之多層奈米管代表一種高品質無缺陷的碳奈米管。已知這為一種可作為電子釋放材料之性能特性非常高的材料。

如上述般，該衍生物係藉官能基經由三環或多環之環狀結構鍵結至利用電弧放電法所獲得之碳奈米管所獲得的，而且此衍生物即使在乾條件下也具有高質子導電性質，其中該官能基含有具質子解離性質之基團。

化學氣相生長法是一種藉過渡金屬粒子與烴如乙炔、苯、乙烯等或CO反應以合成碳奈米管或碳纖維的方法。令過渡金屬基板或已有塗層之基板與烴或CO氣體反應，然後，碳奈米管或碳纖維疊在該基板上。

例如，將Ni基板放在已於700°C下加熱之氧化鋁管中，令此與甲苯/H₂氣體(如100 sccm)反應時，可獲得具有圖10C透視圖中所示結構之碳纖維。

在此例中，碳奈米管之長寬比較佳係在1：1000至1：10範圍內，碳纖維之長寬比係在1：5000至1：10範圍內。此外，管狀或線性碳結構的直徑較佳係在0.001至0.5微米範圍內，且其長度係在1至5微米範圍內。

圖 17 為 磺 酸 型 富 樂 烯 衍 生 物 集 結 顆 粒 之 複 數 阻 抗 的 測 量 結 果 表 示 圖。

較佳具體實施例之細節說明

參考本發明具體實施例，將本發明描述於下：

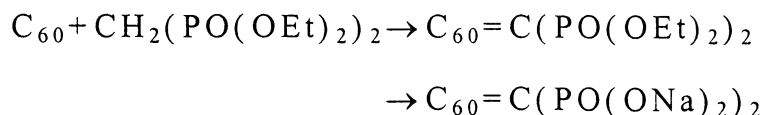
(實例 1)

<合成磷酸型富樂烯衍生物 ($C_{60}=C(PO(OH)_2)_2$)>

首先，參考文獻 (Cheng, F; Yang, X; Zhu, H; 及 Song, Y: "Tetrahedron Letters 41(2000), pp3947-3950") 可合成得到磷酸型富樂烯衍生物之前驅物 $C_{60}=C(PO(OEt)_2)_2$ 。先將 1 克 (1.39 毫莫耳) C_{60} 溶於 600 毫升脫水甲苯中。然後加入 353 毫克 (1.39 毫莫耳) 碘及 2 克 NaI。伴隨攪拌，加入 0.338 毫升 (1.39 毫莫耳) 四乙基亞甲基二膦酸酯。在氫氣壓力及室溫下，攪拌混合物約 24 小時，然後過濾之。以大量 $CHCl_3$ 清洗沈澱物。在旋轉揮發儀中弄乾因此所得之溶液並以大量醇清洗之。弄乾依此法清洗過的沈澱物可獲得磷酸型富樂烯衍生物之前驅物 $C_{60}=C(PO(OEt)_2)_2$ 。

然後，稱量 1 克因此所獲得之磷酸型富樂烯衍生物之前驅物 $C_{60}=C(PO(OEt)_2)_2$ 並使其在 50 毫升 1M NaOH 溶液中 $60^\circ C$ 下攪拌 1 小時至 30 小時以水解之。令因此所獲得之溶液進行質子離子交換時，可獲得磷酸型富樂烯衍生物 $C_{60}=C(PO(OH)_2)_2$ 。

上述合成反應可表示如下：





藉調整合成用之富樂烯原料與加入其中之其他原料的莫耳比，可將鍵結至一個作為基材之富樂烯籠上的官能基數目控制在1至30個範圍內。例如，可將上述官能基加至所有富樂烯分子的雙鍵上。富樂烯分子上的官能基數目愈多，質子數目增加愈多，導電性增加愈多。

圖11顯示上面所獲得之磷酸型富樂烯衍生物 $C_{60}=C(PO(OH)_2)_2$ 的 FT-IR 測量結果。如圖11所示，分別 3440厘米^{-1} 與 1650厘米^{-1} 處的強波峰顯然係因水之 O-H 的拉伸振動所造成的波峰。此外， 1723厘米^{-1} 處的波峰顯然是當樣品在 NaOH 中水解時，-OH 基直接鍵結至 C_{60} 的波峰。此外， 1210厘米^{-1} 與 1042厘米^{-1} 處強且尖銳的波峰顯然是因 P=O 與 P-O 所造成的波峰。

(實例2)

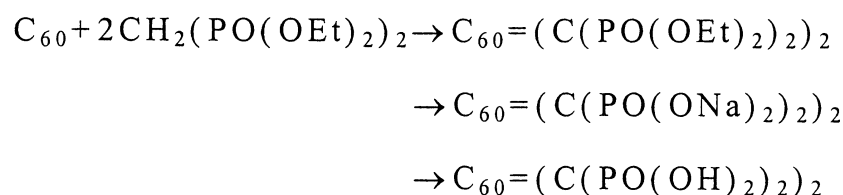
<合成磷酸型富樂烯衍生物 $C_{60}=(C(PO(OH)_2)_2)_2$ >

首先，將1克(1.39毫莫耳) C_{60} 溶於600毫升脫水甲苯中，然後加入706毫克(2.78毫莫耳)碘和4克 NaI。伴隨攪拌，加入0.676毫升(2.78毫莫耳)之四乙基亞甲基二膦酸酯。在氬氣壓力及室溫至 50°C 下，攪拌混合物約24至72小時並過濾之。以大量 CHCl_3 清洗沈澱物。在旋轉揮發儀中弄乾因此所得之溶液並以大量醇清洗之。弄乾清洗過的沈澱物時，可獲得磷酸型富樂烯衍生物之前驅物 $C_{60}=(C(PO(OEt)_2)_2)_2$ 。

接下來，稱量1克因此所獲得之磷酸型富樂烯衍生物的

前驅物 $C_{60}=(C(PO(OEt)_2)_2)_2$ 並使其在 50 毫升 1M NaOH 溶液中 $100^{\circ}C$ 下水解 1 小時至 30 小時。令因此所獲得之溶液進行質子離子交換，並獲得磷酸型富樂烯衍生物 $C_{60}=(C(PO(OH)_2)_2)_2$ 。

上述合成反應可表示如下：



磷酸型富樂烯衍生物 $C_{60}=(C(PO(OH)_2)_2)_2$ 之 FT-IR 測量結果顯示類似這些實例 1 所製得之圖 11 中所示波峰的主要波峰。

(實例 3)

<熱分析實例 1 及 2 之磷酸型富樂烯衍生物>

為測定實例 1 及 2 中所得各磷酸型富樂烯衍生物的熱安定性，完成 TG-DTA 及 RGA(剩餘氣體分析)。

TG 測量

TG-DTA 測量係在磷酸型富樂烯衍生物 ($C_{60}>C<(PO(OH)_2)_2(C_{60})$ 對 $>C<(PO(OH)_2)_2$ 之比例為 1:1) 中完成。該測量係在乾大氣空氣中以 $5^{\circ}C$ / 分鐘之溫度增加速率完成。結果係概述於圖 12。如圖 12 所證明，重量減輕發生在近三個階段。從室溫至約 $300^{\circ}C$ 之重量減輕係由水所造成的。從約 $300^{\circ}C$ 至 $400^{\circ}C$ 之重量減輕估計是樣品分解的結果。最後重量減輕估計是富樂烯分解的結果。

RGA 測量

RGA測量是由樣品分解所釋出氣體之測量。該測量係在真空條件下以 2°C /分鐘之溫度增加速率完成。結果係表示於圖 13。圖 13 中最上方部份的細線代表水的分壓。 CO_2 及 CO 係從 200°C 偵測得到。而且， CO 的高峰值係在近 300°C 處獲得。

如圖 12及圖 13所證明，以TG及RGA的測量結果為基礎，磷酸型富樂烯衍生物 $\text{C}_{60}>\text{C}<(\text{PO}(\text{OH})_2)_2$ 的耐熱性質為 200°C 或更高。顯然地樣品從 200°C 開始逐漸分解並於 300°C 達到高峰值。

(實例 4)

<製備實例 1及 2之磷酸型富樂烯衍生物顆粒>

沿一方向擠壓實例 1及 2中所得各磷酸型富樂烯衍生物粉末，因此可形成直徑各為4釐米之圓形顆粒。兩磷酸型富樂烯衍生物具有極佳製模性並容易成顆粒狀而不需利用如黏著劑樹脂等材料。各顆粒為300微米厚，我們分別稱這些顆粒為實例 1及 2之顆粒。

(實例 5)

<測量實例 1及 2之磷酸型富樂烯衍生物顆粒的質子導電性>

將實例 4所製得各實例 1及 2顆粒各側被夾在金屬板之間並施予0.1伏特之AV電壓。在7 MHz至1 Hz之頻率下，測得AC複數阻抗。該測量係在大氣空氣下無增濕地完成。對於阻抗測量，質子導體中具有實例 1及 2顆粒之質子導電部份以電力方式構成如圖 14所示之等效電路。包括電阻5及

電容 4 之並聯電路所表示的質子導電部份 1，在第一個電極 2 與第二個電極 3 之間具有電容 4 及電阻 5。電容 4 代表質子移動時的延遲作用（在高頻率例子中為相延遲）。電阻 5 代表質子容易移動的參數。

在此，測量阻抗 Z 可以 $Z = \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z)$ 表示，並可測得等效電路所產生之質子導電部份的頻率從屬性。

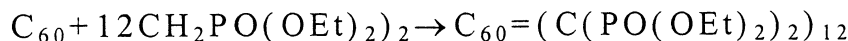
由 call-call 圖（圖 15）所獲得之 AC 電阻算得的質子導電性如下：實例 1 之磷酸富樂烯衍生物顆粒的質子導電性為 $1.8 \times 10^{-4} \text{S/厘米}^{-1}$ ，實例 2 之磷酸型富樂烯衍生物顆粒的質子導電性為 $8.4 \times 10^{-4} \text{S/厘米}^{-1}$ 。實例 2 之磷酸型富樂烯導體顆粒的導電性較高，這可能歸因於有更多官能基鍵結至作為基材之富樂烯分子的事實，而且這形成更多質子。

（實例 6）

<合成磷酸型富樂烯衍生物之前驅物 $C_{60} = (C(\text{PO}(\text{OEt})_2)_2)_n$ >

首先，將 1 克（1.39 毫莫耳） C_{60} 溶於 600 毫升脫水甲苯中。然後，加入 8.82 克（34.75 毫莫耳）碘及 10 克 NaI。攪拌時，加入過量，即 8.45 毫升（34.75 毫莫耳）四乙基亞甲基二膦酸酯。在氫氣壓力及室溫至 50°C 下，攪拌此溶液約 24 至 72 小時並過濾之。以大量 CHCl_3 清洗沈澱物。在旋轉揮發儀中弄乾因此所得之溶液並另以大量醇清洗之。弄乾依此清洗過的沈澱物時，獲得磷酸型富樂烯衍生物之前驅物 $C_{60} = (C(\text{PO}(\text{OEt})_2)_2)_n$ 。在因此所製得之 $C_{60} = (C(\text{PO}(\text{OEt})_2)_2)_n$ 中完成 MALDI-TOF-MS。最大 n 值為 9。

上述合成反應可表示如下：



藉調整合成期間作為基材之原料與加入其中之其他原料的莫耳比，可將鍵結至作為基材之富樂烯分子(如 C_{60})上的官能基數目控制在1至30個範圍內。例如，可將官能基加至所有基材的雙鍵上。基材上的官能基數目愈多，質子數目增加愈多，導電性增加愈多。

(實例 7)

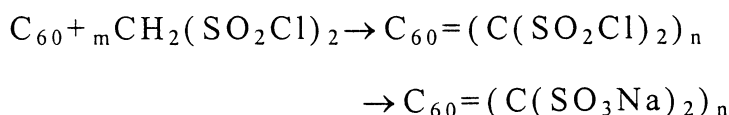
<合成磺酸型富樂烯衍生物 ($C_{60} = (C(SO_3H)_2)_n$)>

首先，將1克(1.39毫莫耳) C_{60} 溶於400毫升脫水甲苯中，並加入3.53克(13.9毫莫耳)碘及5克 NaI。攪拌時，加入過量，即2.96克(13.9毫莫耳)甲烷二磺酸氯化物 $CH_2(SO_2Cl)_2$ 。在氫氣壓力及室溫下，攪拌此溶液約24至96小時。以大量甲苯、乙醚及己烷清洗未反應的不純物，獲得磺酸型富樂烯衍生物之前驅物 $C_{60} = (C(SO_2Cl)_2)_n$ 。

接下來，稱量1克磺酸型富樂烯衍生物之前驅物 $C_{60} = (C(SO_2Cl)_2)_n$ 並使其在100毫升1M NaOH溶液中室溫下攪拌1小時至30小時以水解之。令因此所獲得之溶液進行質子離子交換並獲得磺酸富樂烯衍生物 ($C_{60} = (C(SO_3H)_2)_n$)。

在上述所獲得之磺酸型富樂烯衍生物 ($C_{60} = (C(SO_3H)_2)_n$) 中，利用MALDI-TOF-MS進行測量並完成元素分析。結果，n值為4至6。

上述合成反應可表示如下：



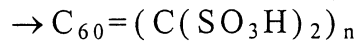


圖 16 顯示因此所獲得之磺酸型富樂烯衍生物 ($C_{60}=(C(SO_3H)_2)_n$) 的 FT-IR 測量結果。如圖 16 所證明，在 3436 厘米⁻¹ 與 1635 厘米⁻¹ 處的強波峰顯然係因水之 O-H 所造成的波峰。此外，1720 厘米⁻¹ 處的強波峰顯然是樣品在 NaOH 中水解時 -OH 基直接鍵結至 C_{60} 所造成的波峰。而且，1232 厘米⁻¹ 與 1026 厘米⁻¹ 處的強波峰似乎是因 S=O 與 S-O 所造成的波峰。

<製備實例 7 之磺酸型富樂烯衍生物顆粒並測量質子導電性>

實例 7 之磺酸型富樂烯衍生物顆粒係藉與實例 4 相同之程序製得。各顆粒的直徑為 4 釐米，厚度為 1.12 釐米。因此所製得各顆粒之各側係被夾在金屬板中間，並施予 0.1 伏特之 AC 電壓。以 7MHz 至 1Hz 之頻率測得 AC 複數阻抗。該測量係在大氣空氣下無增濕地完成。

圖 17 顯示一 call-call 圖。如圖 17 所示，線性 call-call 圖是一典型樣品具高質子導電性時的圖形。阻抗實數部份的交叉值是 AC 電阻。從此值所算得之質子導電性為 $5.6 \times 10^{-2} S/厘米^{-1}$ 。此導電性係高於實例 1 及 2 之各磷酸型富樂烯衍生物顆粒，而且此係歸因於有更多官能基鍵結在作為基材之富樂烯分子上之事實，並因此有更多質子。

(實例 8)

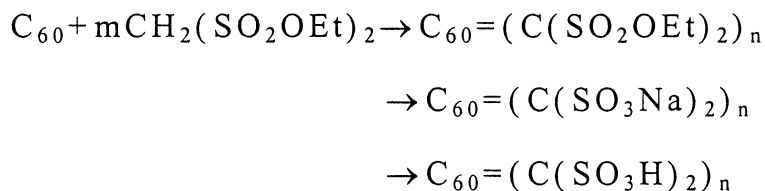
<合成磺酸型富樂烯衍生物 ($C_{60}=(C(SO_3H)_2)_n$) (2)>

首先，將 1 克 (1.39 毫莫耳) C_{60} 溶於 400 毫升脫水甲苯中，

並加入 3.53 克 (13.9 毫莫耳) 碘及 5 克 NaI。攪拌時，加入過量，即 3.22 克 (13.9 毫莫耳) 甲烷二磺酸二乙基酯，即 $\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{OEt})_2$ 。在氫氣壓力及室溫下，攪拌此溶液約 24 至 96 小時。以大量甲苯、乙醚及己烷清洗未反應的不純物，獲得磺酸型富樂烯衍生物之前驅物 $\text{C}_{60}=(\text{C}(\text{SO}_2\text{OEt})_2)_n$ 。

接下來，稱量 1 克因此所獲得之磺酸型富樂烯衍生物的前驅物 $\text{C}_{60}=(\text{C}(\text{SO}_2\text{OEt})_2)_n$ 並使其在 100 毫升 1M NaOH 溶液中室溫或在 50°C 下攪拌 1 小時至 30 小時以水解之。令所獲得之溶液進行質子離子交換。在上述所獲得之磺酸型富樂烯衍生物 $\text{C}_{60}=(\text{C}(\text{SO}_3\text{H})_2)_n$ 中，利用 MALDI-TOF-MS 進行測量並完成元素分析。n 值為 4 至 6。

上述合成反應可表示如下：



然後，測量此樣品之 FT-IR，結果幾乎與實例 7 之圖 16 的結果相同。藉與實例 7 相同之程序，製得顆粒並測量質子導電性。可獲得與實例 7 相同之值。

根據本發明質子導體具有：含碳材料及至少一個質子解離基之碳衍生物，其中該碳材料係選自由富樂烯分子、本質上由碳組成之團、纖維狀碳及管狀碳和其混合物所組成之群，而該質子解離基係經由三環或多環之環狀結構鍵結至該碳材料上。因此，其對大氣的相依性低，而且其即使在乾空氣中或高溫度範圍下皆呈現高質子導電性並可

連續使用。

該官能基含有具質子解離性質之基團，而且其係經由三環或多環之環狀結構鍵結至上述物質上。結果，可改善耐熱性質並獲得高化學安定性。

藉由製造根據本發明質子導體之方法，可以容易且有效的方式製造上述具有極佳性質之本發明質子導體，而且也可降低製造成本。此外，可以大量生產的方式合成產物。

在本發明電化學裝置中，夾在第一個電極與第二個電極間之質子導體具有上述衍生物，其可作為上述具有極佳性質之質子導體。結果，可獲得這些與本發明質子導體相同之作用，而且不需額外裝置如增溼器。而且，可設計小體積及簡單構造之系統。

上述本發明已描述於較佳具體實施例項中。但是，熟諳此技者將了解此具體實施例存在許多變化例。希望將此變化例納入本發明範圍及所附申請專利範圍內。

肆、中文發明摘要

本案係揭示一種質子導體、一種製造該質子導體之方法及一種利用該質子導體之電化學裝置，其中該質子導體可用於乾燥大氣中或相當寬的溫度，包括室溫之範圍中，並可廣泛改善質子導電性。該質子導體具有：含碳衍生物及至少一個質子解離基，其中碳衍生物含有選自由富樂烯 (fullerene) 分子、本質上由碳組成之團、纖維狀碳及管狀碳和其混合物所組成之群之碳材料，而該質子解離基係經由三環或多環之環狀結構鍵結至該碳材料上。該方法包括獲得碳衍生物、以鹼金屬氫氧化物水解該衍生物、使水解產物進行離子交換及形成一具有質子解離性質之基團等步驟。

伍、英文發明摘要

Disclosed is a proton conductor, a method for manufacturing the same, which can be used in dry atmosphere or in relatively wide temperature range including room temperature, and can extensively improve proton conductivity, and an electrochemical device using the proton conductor. The proton conductor has: a carbon derivative which has a carbon material selected from the group consisting of a fullerene molecule, a cluster consisting essentially of carbon, a fiber-shaped carbon and a tube-shaped carbon, and mixtures thereof; and at least a proton dissociative group, the proton dissociative group being bonded to the carbon material via a cyclic structure of tricyclic or more. The method has the steps of obtaining the carbon derivative, hydrolyzing the derivative with alkali hydroxide, subjecting the hydrolyzed product to ion exchange, and forming a group with proton-dissociating property.

陸、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾、申請專利範圍

1. 一種質子導體，其包含：

一碳衍生物，其包含

一碳材料，其係選自由富樂烯(fullerene)分子、本質上由碳組成之團、纖維狀碳及管狀碳和其混合物所組成之群，及

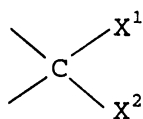
至少一個質子解離基，其中該質子解離基係經由三環或多環之環狀結構鍵結至該碳材料上。

2. 一種質子導體，其包含：

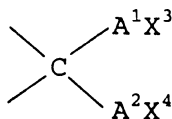
一碳衍生物，其包含

一碳材料，其係選自由富樂烯分子、本質上由碳組成之團、纖維狀碳及管狀碳和其混合物所組成之群，及至少一個式(1)或(2)基團，該基團係鍵結至該碳材料上，

式(1)：



式(2)：



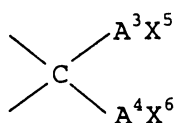
其中 X^1 、 X^2 、 X^3 及 X^4 彼此獨立地代表一質子解離基， A^1 與 A^2 彼此獨立地代表 $-\text{O}-$ 、 $-\text{R}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}-$ 、 $-\text{R}-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}-\text{O}-$ 或 $-\text{R}-\text{O}-\text{R}-$ (R 為 C_xH_y 所代表之烷基，其中 x 代表 1 至 20 之整數， y 代表 1 至 40 之整數)。

3. 一種質子導體，其包含：

一碳衍生物，其包含

一碳材料，其係選自由富樂烯分子、本質上由碳組成之團、纖維狀碳及管狀碳和其混合物所組成之群，及至少一個式(3)基團，該基團係鍵結至該碳材料上，

式(3)：



其中 X^5 及 X^6 彼此獨立地代表一質子解離基， A^3 與 A^4 彼此獨立地代表 $-\text{O}-$ 、 $-\text{R}'-$ 、 $-\text{O}-\text{R}'-$ 、 $-\text{R}'-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{R}'-\text{O}-$ 或 $-\text{R}'-\text{O}-\text{R}''-$ (R' 與 R'' 為 $\text{C}_{x'}\text{F}_{y'}\text{H}_{z'}$ 所代表之烷基，其中 x' 代表 1 至 20 之整數， y' 代表 1 至 40 之整數， z' 代表 0 至 39 之整數)。

4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之質子導體，其中該富樂烯分子是一球形碳團分子 C_m (其中 m 為一自然數，其各可形成 36、60、70、76、78、80、82、84、86、88、90、92、94、96 等之球形分子)。

5. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之質子導體，其中 1 至 30 個官能基被導入該碳材料中。

6. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之質子導體，其中至少一個質子解離基是 $-\text{PO}(\text{OH})_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 或 $-\text{COOH}$ 。

7. 一種質子導體，其包含下列分子式(1)或(2)所表示之碳材料：

分子式(1)： $C_{60}=(C(PO(OH)_2)_2)_n$

分子式(2)： $C_{60}=(C(SO_3H)_2)_n$

(分子式(1)及(2)中的n代表1至30之數目)。

8. 一種電化學裝置，其包含第一個電極、第二個電極及夾在這兩個電極間之質子導體，其中該質子導體包含：

一碳衍生物，其包含

一碳材料，其係選自由富樂烯分子、本質上由碳組成之團、纖維狀碳及管狀碳和其混合物所組成之群，及至少一個質子解離基，而該質子解離基係經由三環或多環之環狀結構鍵結至該碳材料上。

9. 根據申請專利範圍第8項之電化學裝置，其中該質子導體是一種如申請專利範圍第2至7項中任一項所提之質子導體。

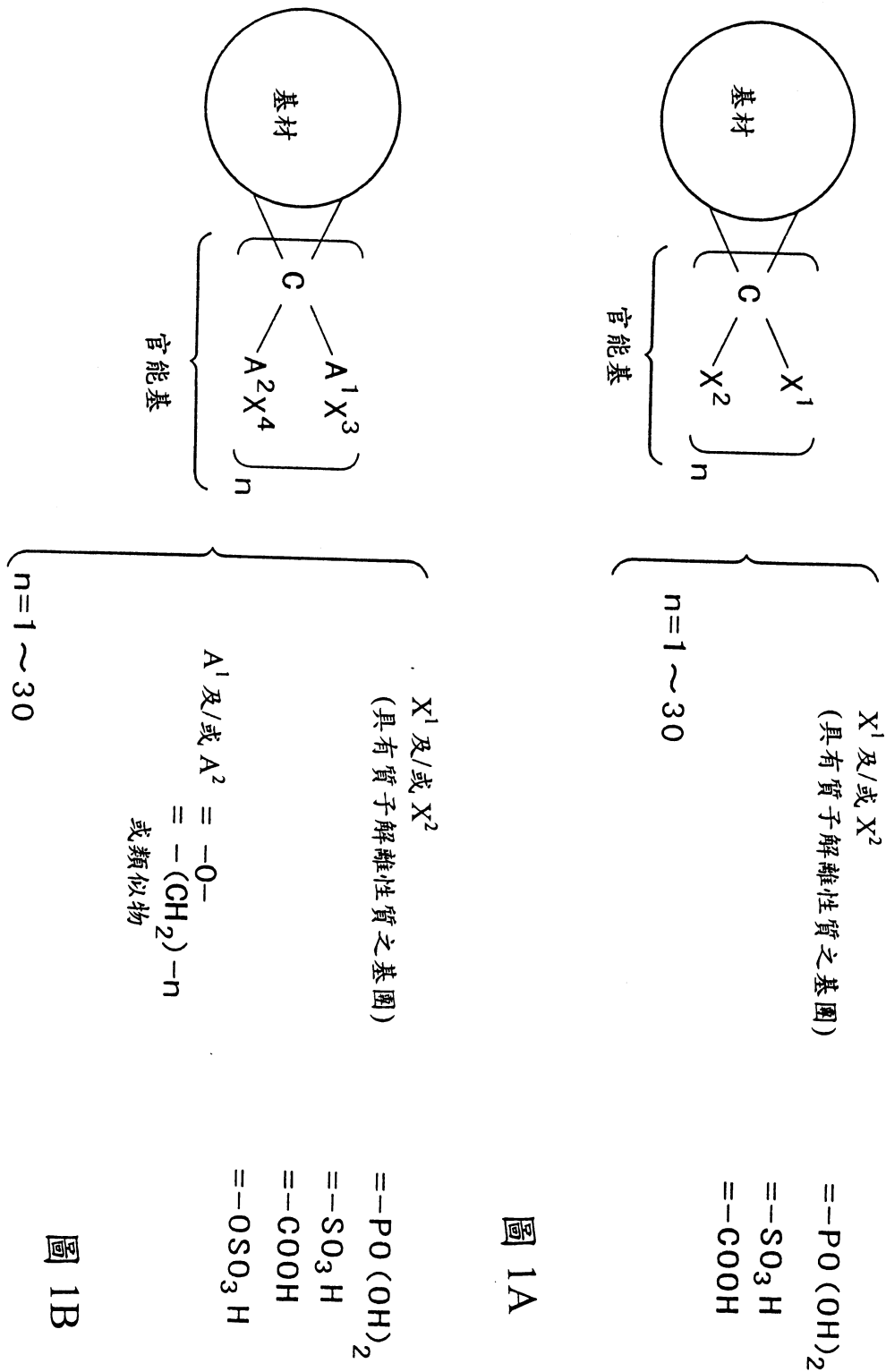
10. 根據申請專利範圍第8項之電化學裝置，其中燃料係供入該第一個電極，氧係供入該第二個電極，而該裝置係用作一燃料電池。

11. 一種用於製造一質子導體之方法，其包括下列步驟：

獲得一包含碳材料及官能基之碳衍生物，其中該碳材料係選自由富樂烯分子、本質上由碳組成之團、纖維狀碳及管狀碳和其混合物所組成之群，而且該官能基具有一酯基可作為具質子(H^+)解離性質之基團的前驅物，官能基係經由三環或多環之環狀結構鍵結至該碳材料上；

以鹼金屬氫氧化物水解該衍生物；並
經由該水解產物之離子交換，形成一具有質子解離性
質之基團。

拾壹、圖式



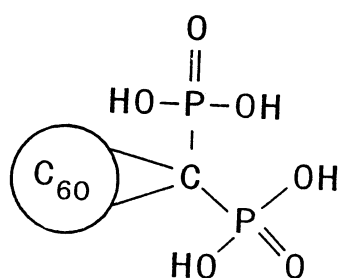


圖 2A

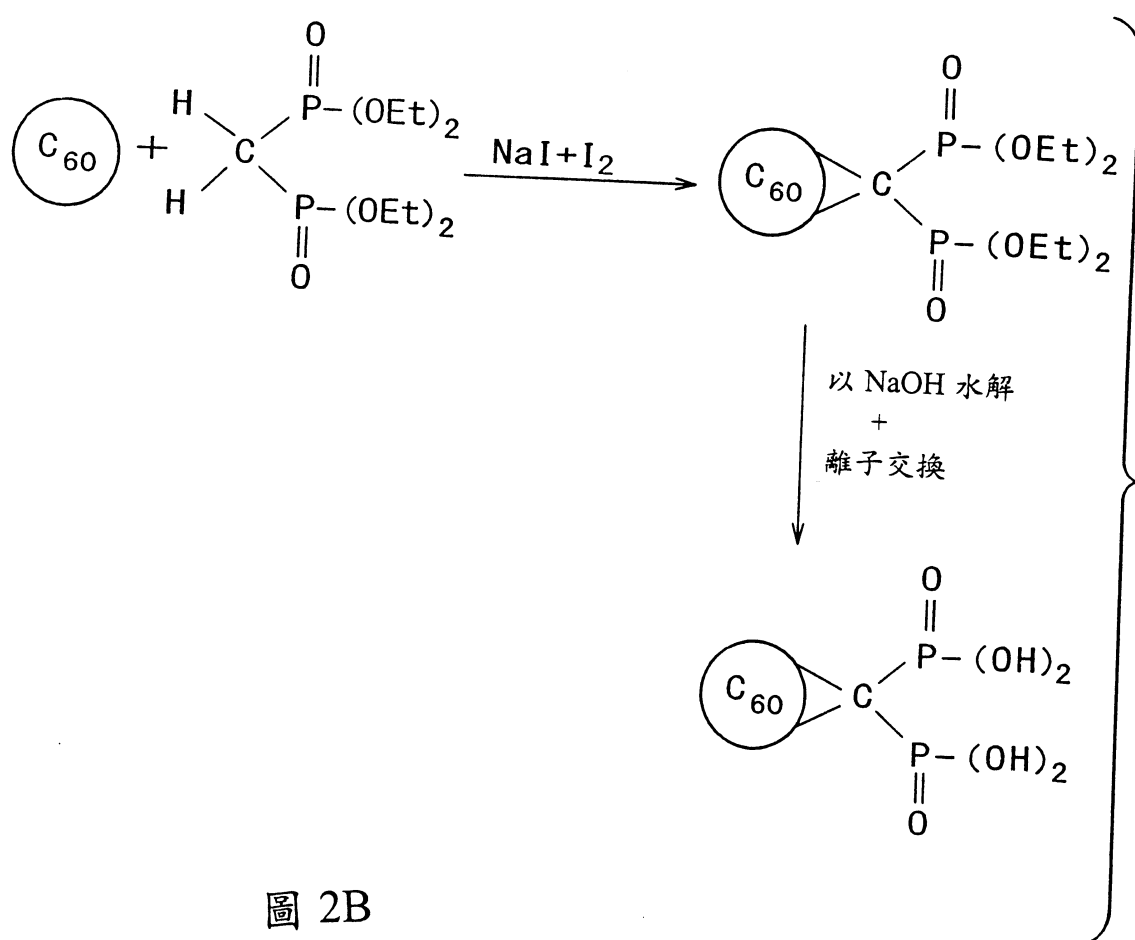


圖 2B

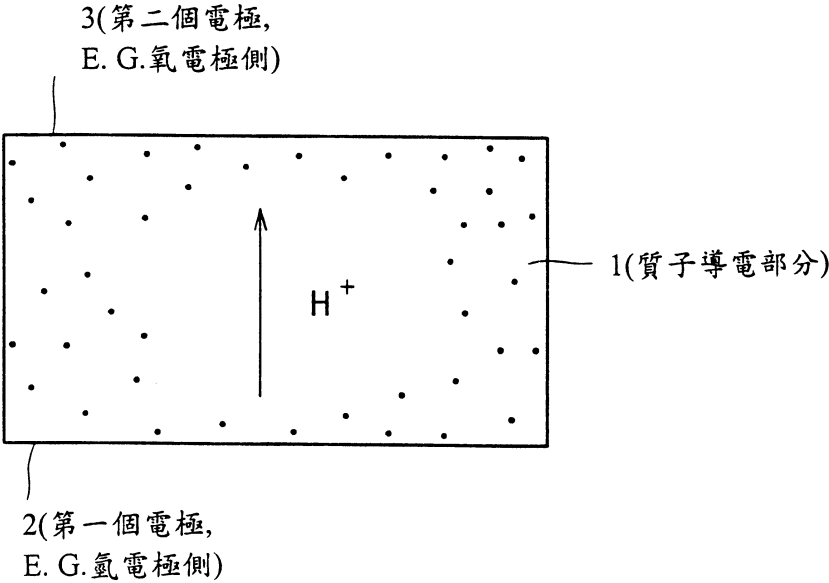


圖 3

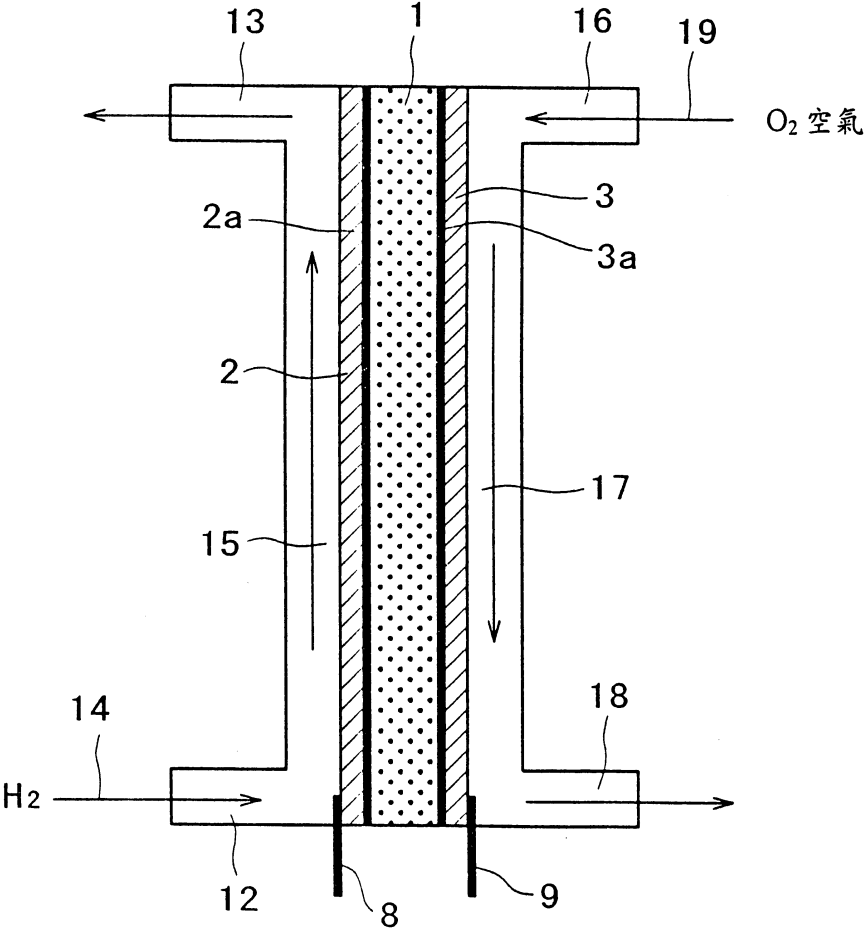


圖 4

圖 5A

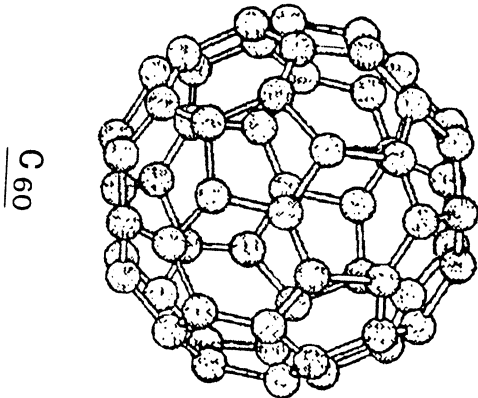
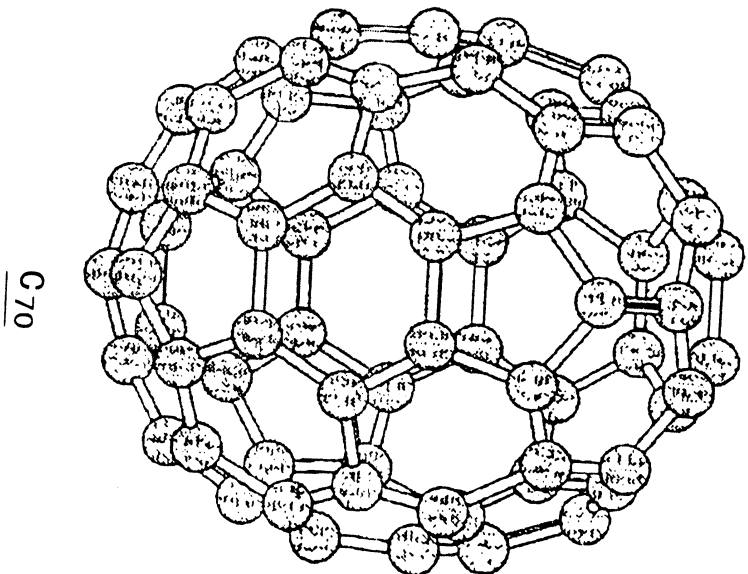


圖 5B



碳團之實例

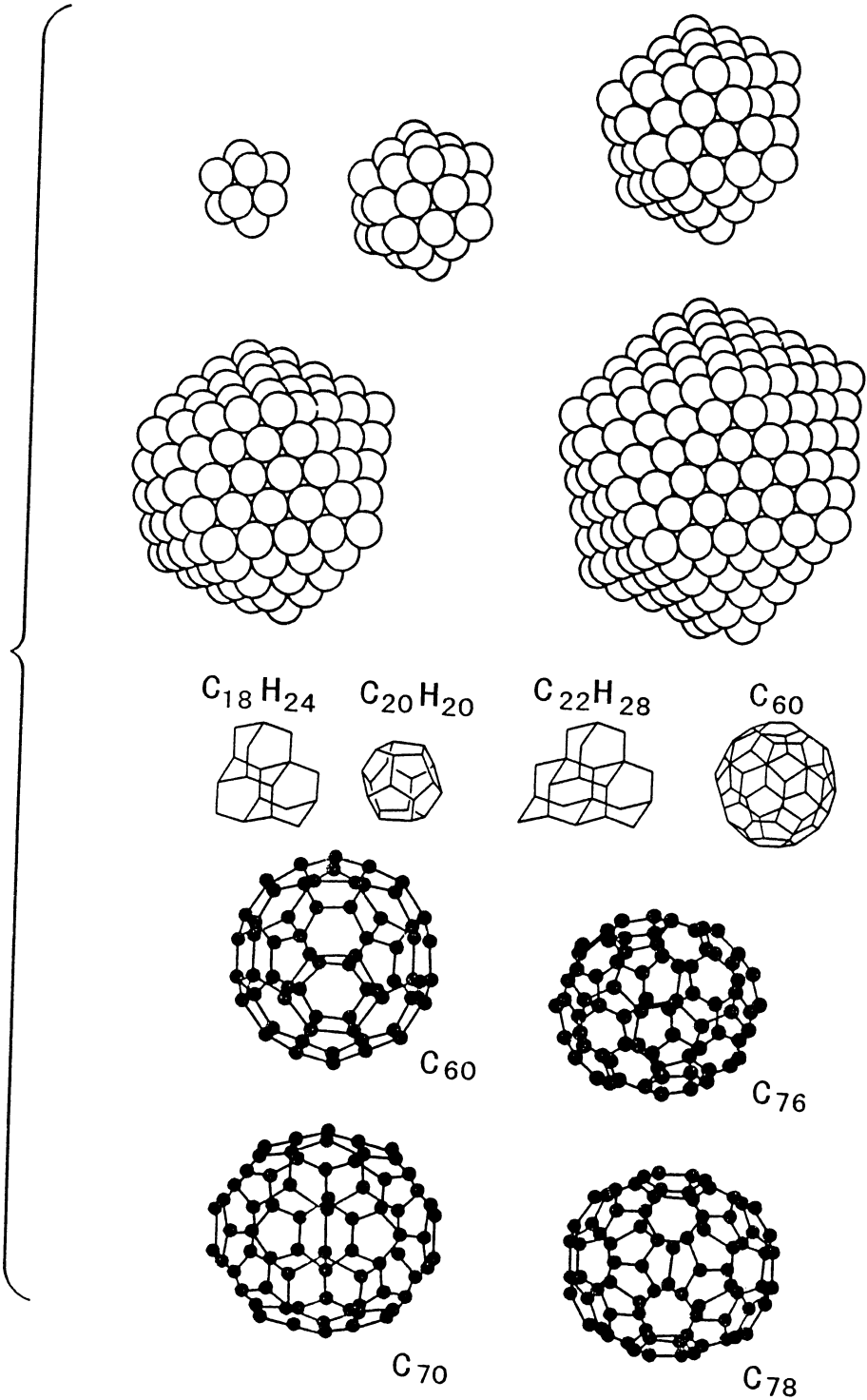
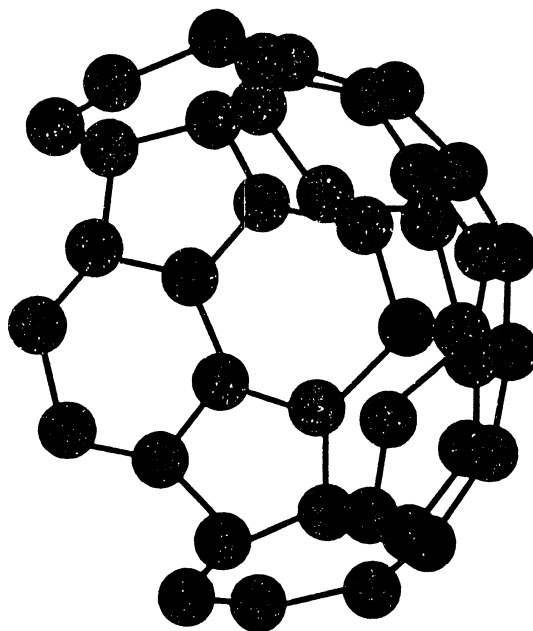
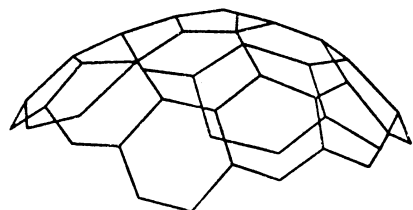
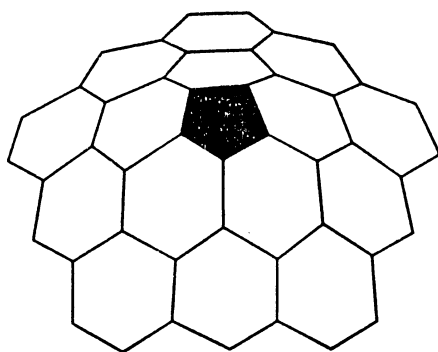


圖 6

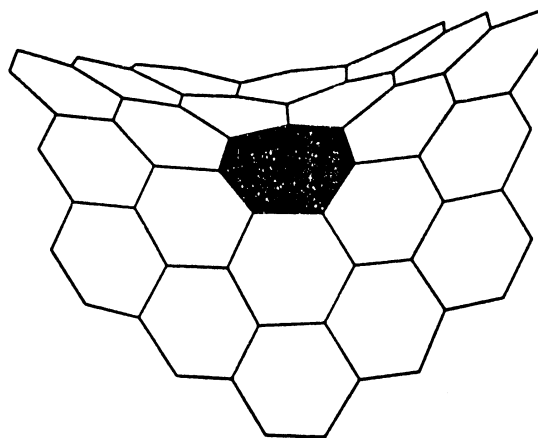
碳團之實例：
部分富樂烯結構



(a)



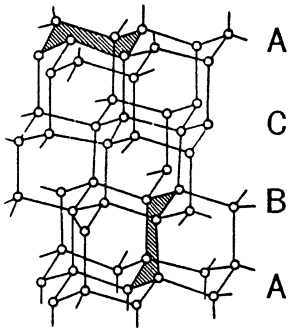
(b)



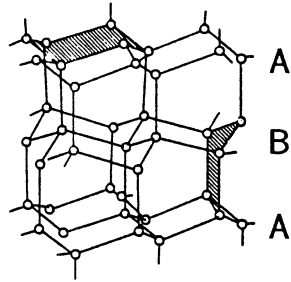
(註)塗黑部分指示
五員環或七員環

圖 7

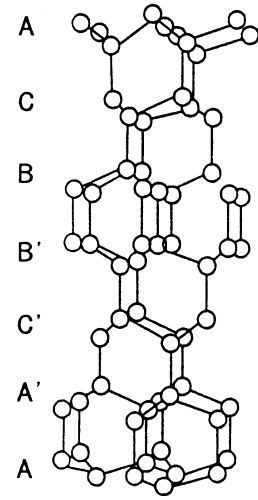
碳團之實例：
鑽石結構



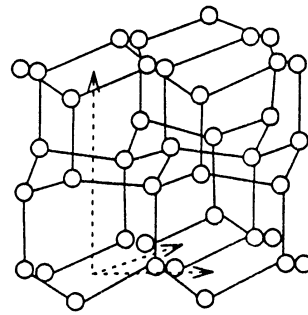
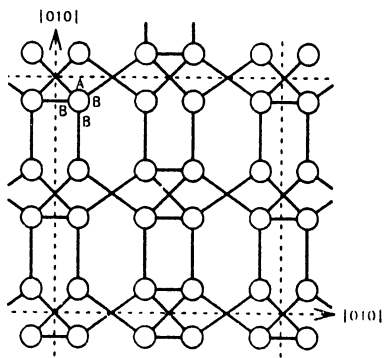
立方形鑽石



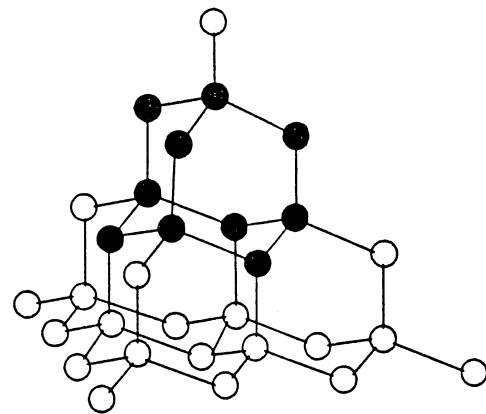
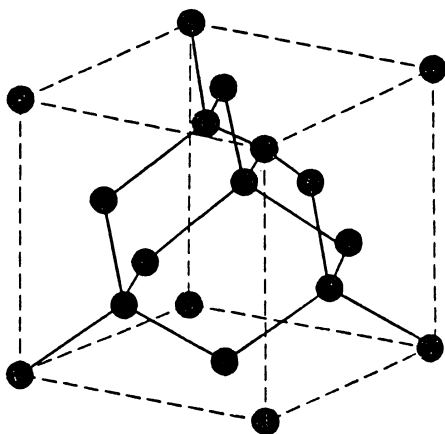
六角形鑽石



6H 型鑽石



六角形鑽石



鑽石

圖 8

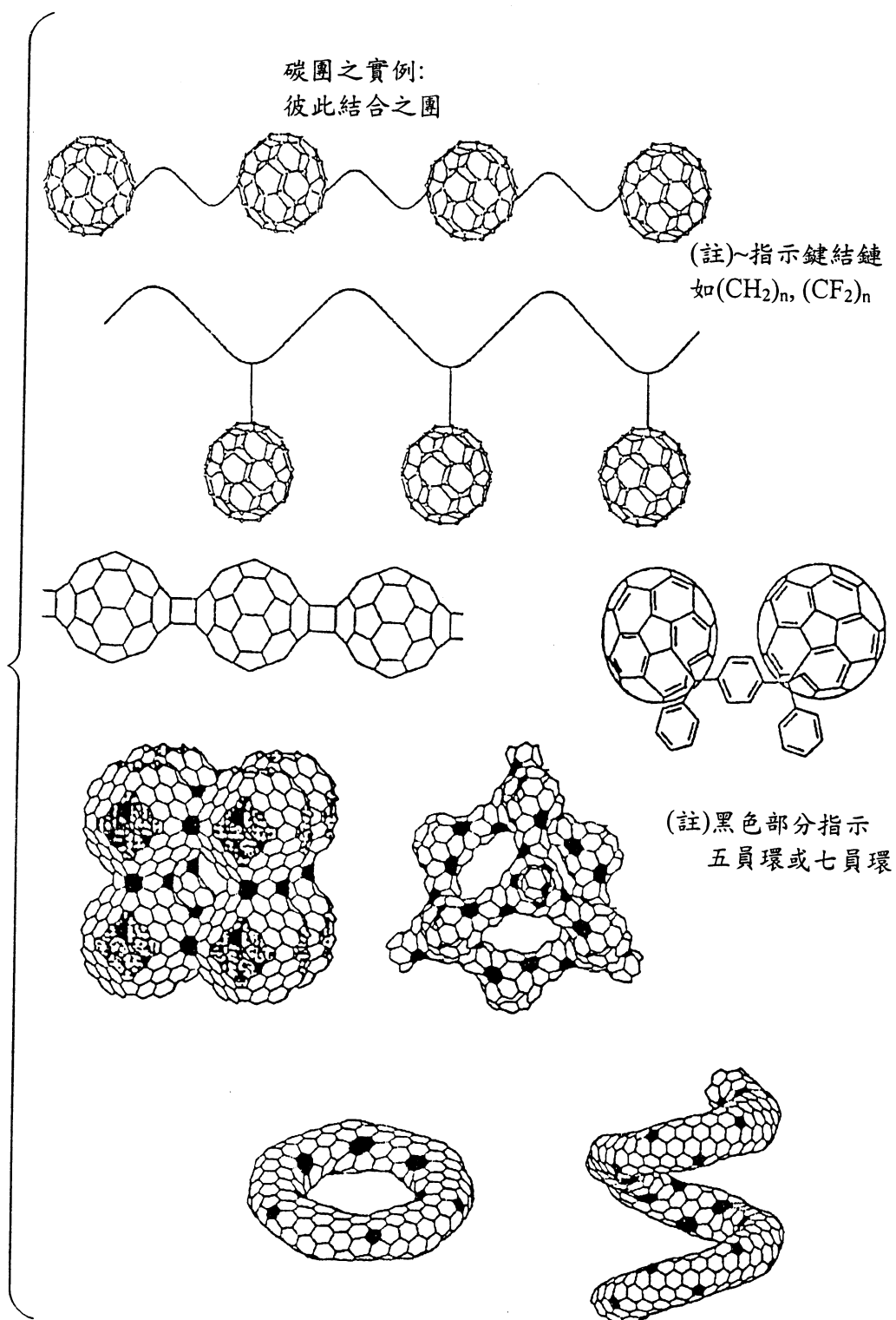


圖 9

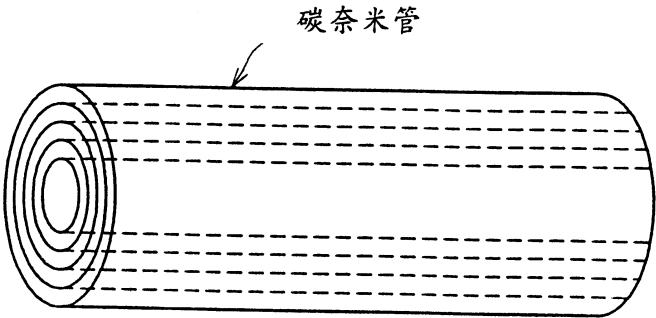


圖 10A

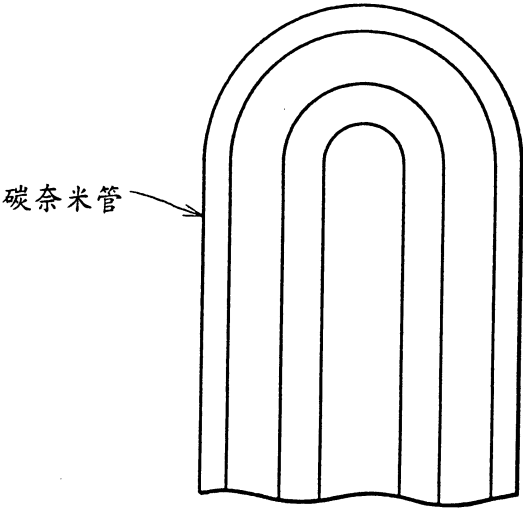


圖 10B

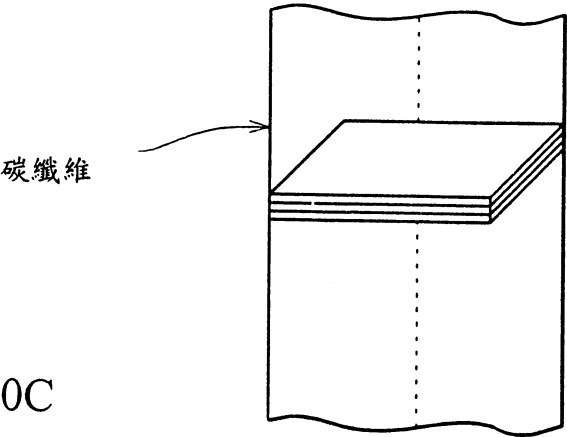


圖 10C

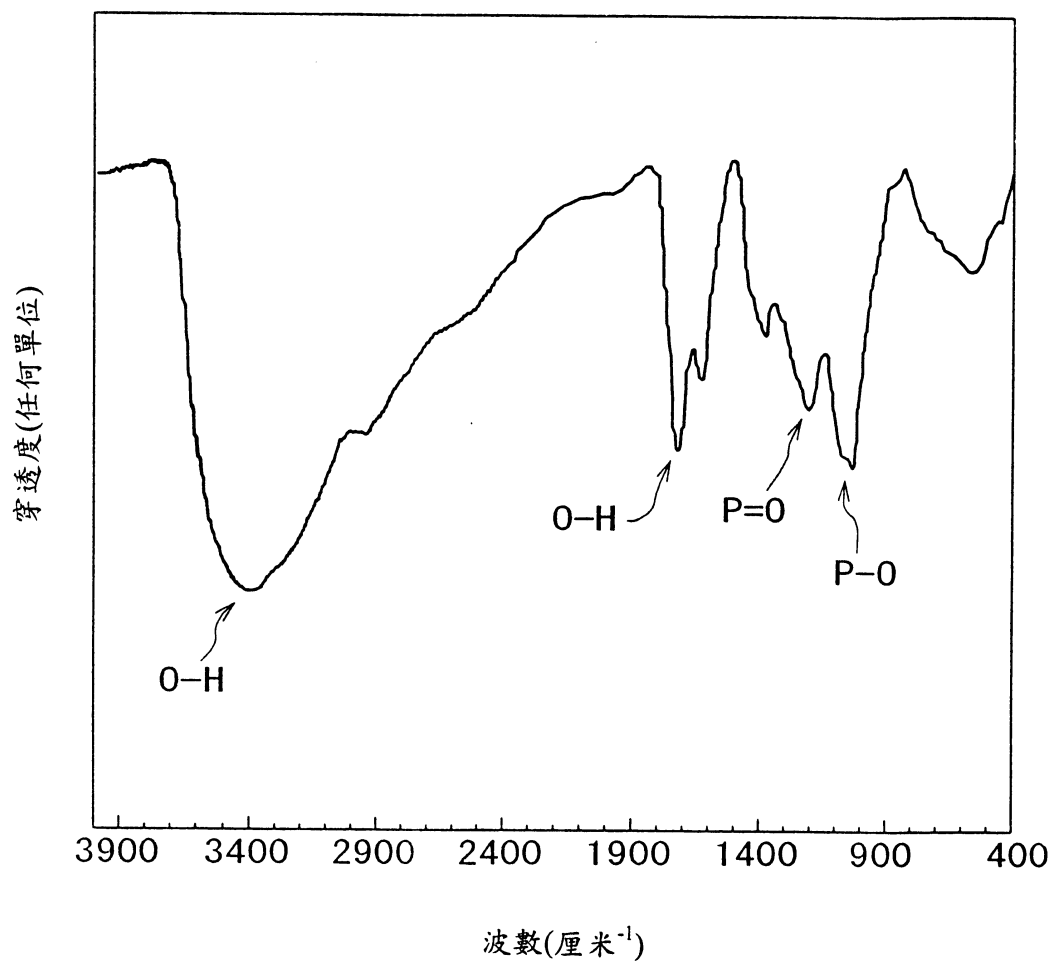


圖 11

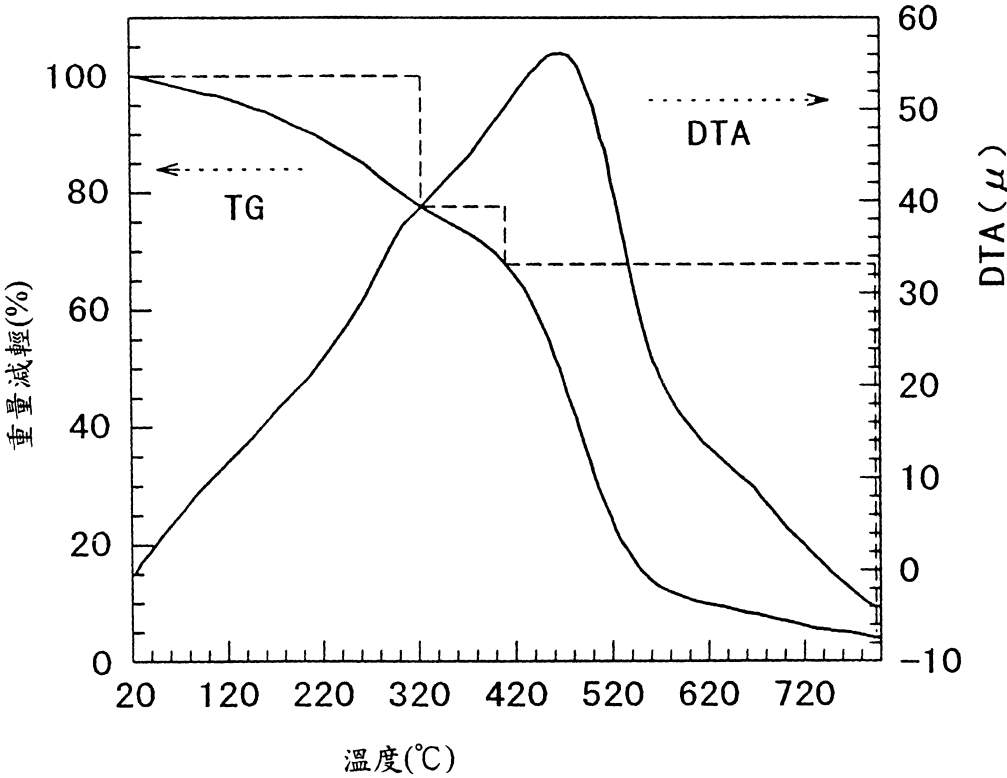


圖 12

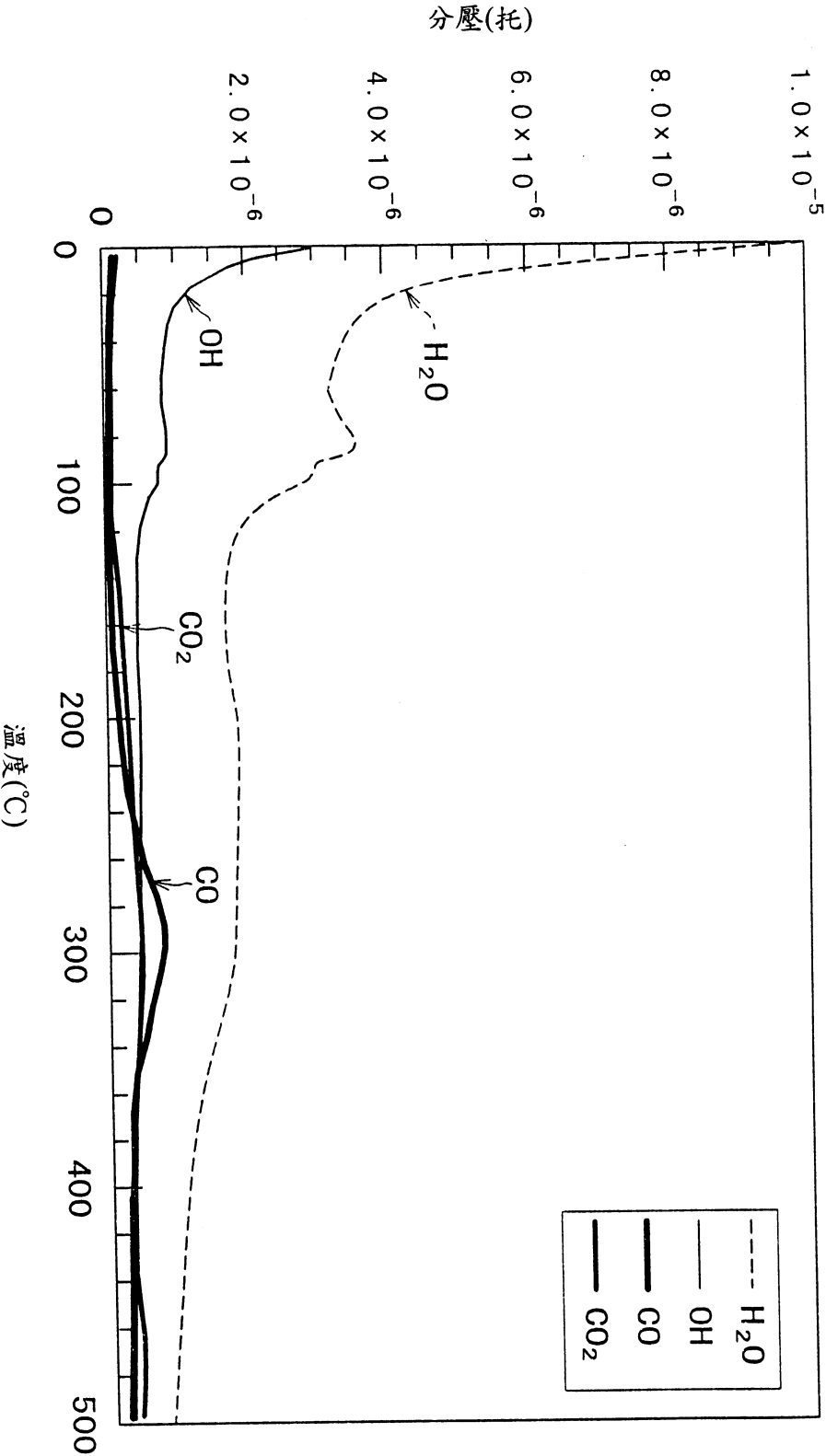


圖 13

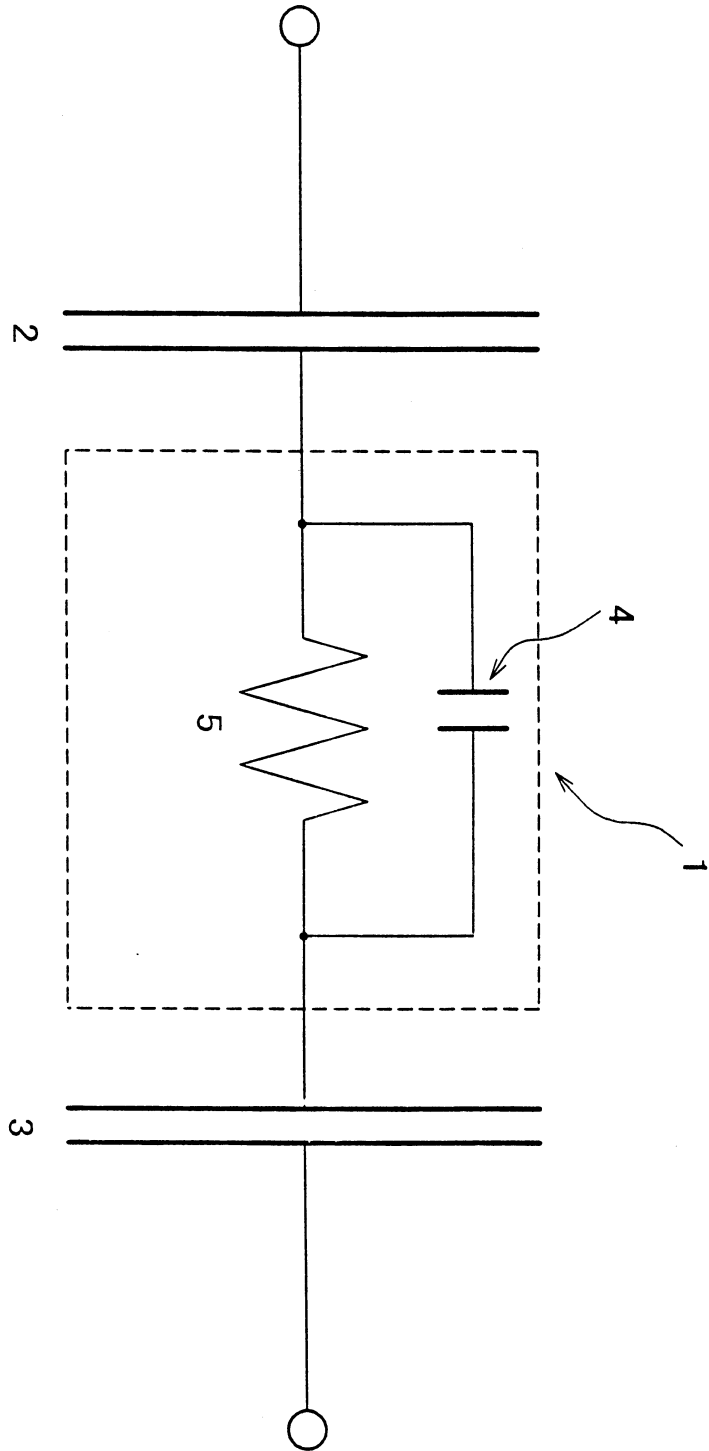


圖 14

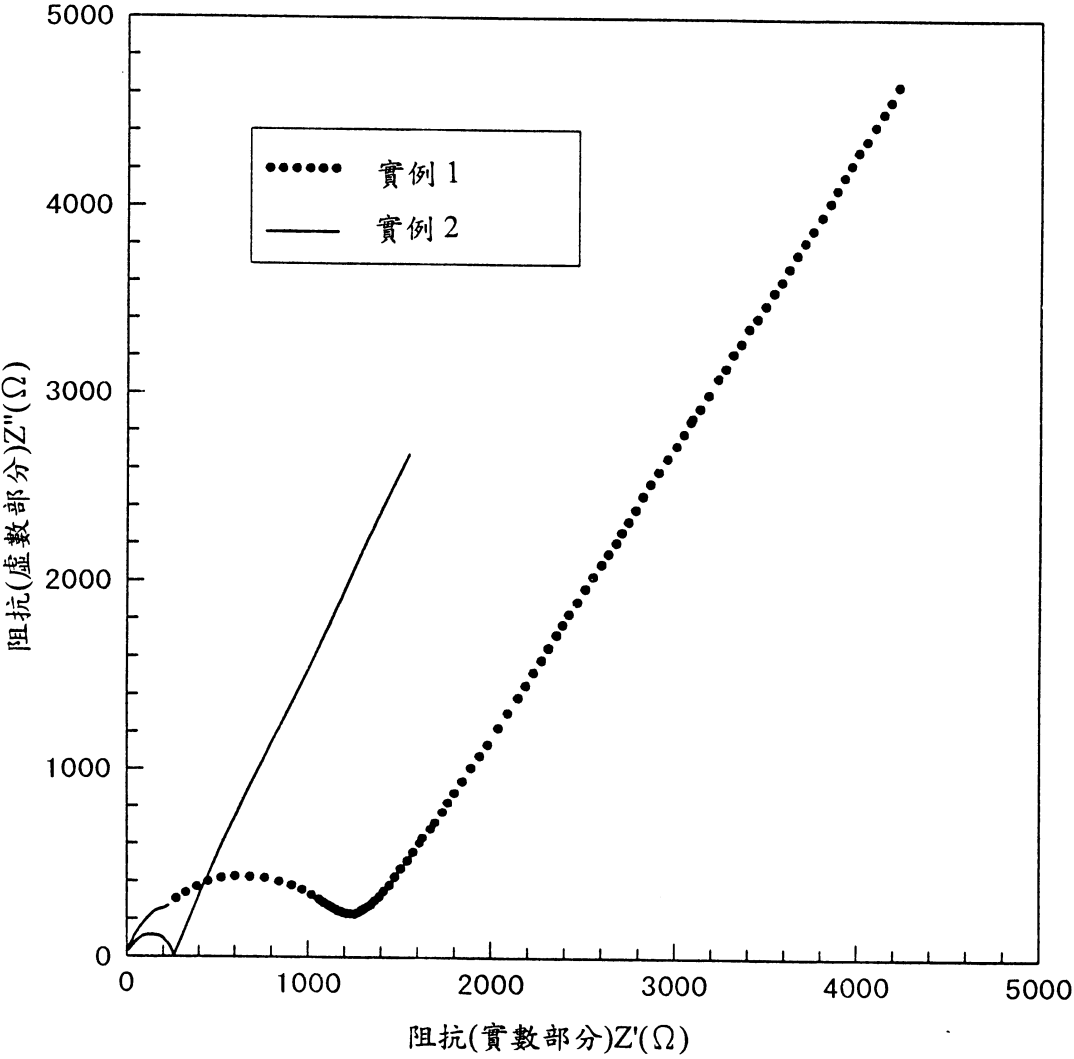


圖 15

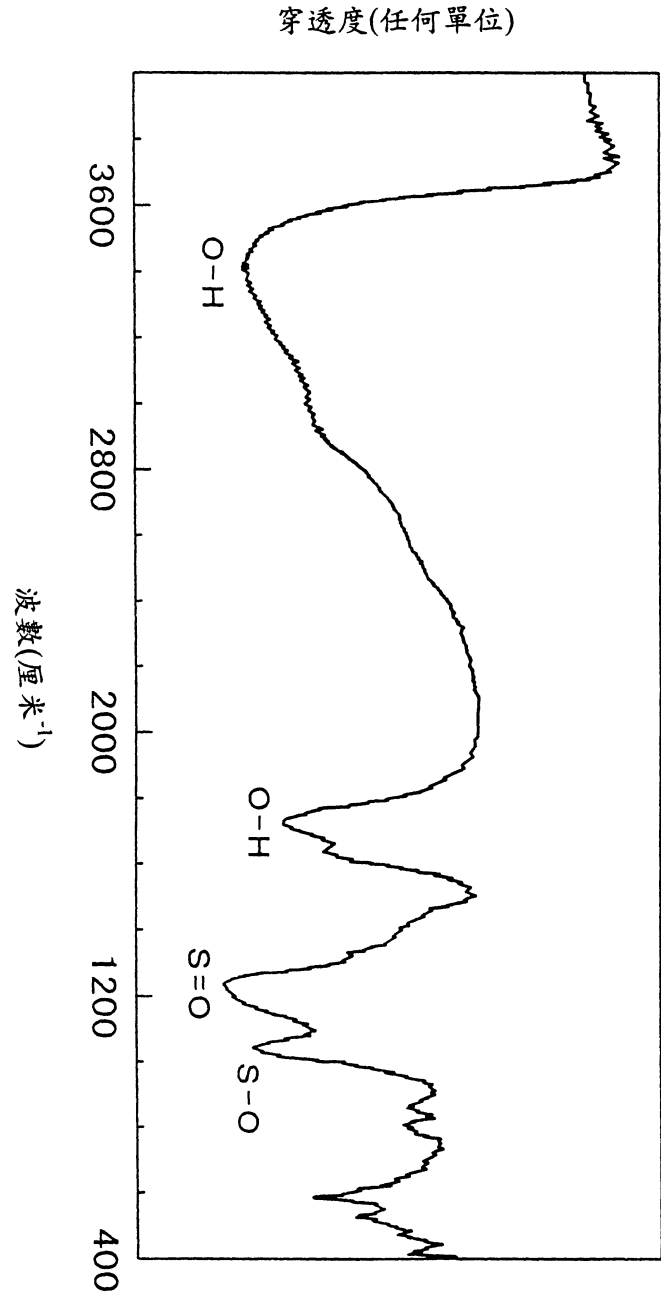


圖 16

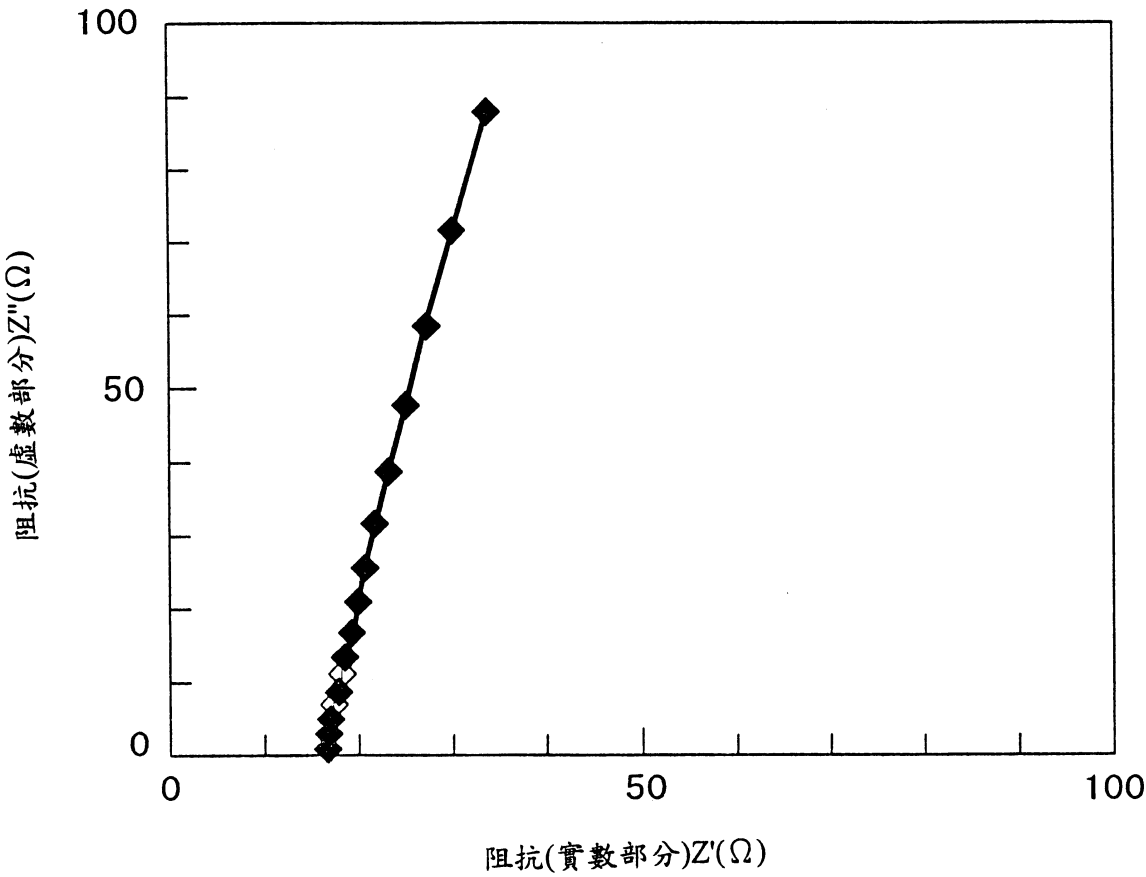


圖 17



捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☒ 本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 日本 2001 年 10 月 11 日 特願 2001-313995

2. 日本 2002 年 05 月 14 日 特願 2002-138210

3. _____

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本 2001 年 10 月 11 日 特願 2001-313995

2. 日本 2002 年 05 月 14 日 特願 2002-138210

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

從下列描述將可更完整地了解本發明其他及另外目的、特徵及優點。

圖式簡單說明

圖 1A 與 1B 為一根據本發明具體實施例之質子導體的一般結構；

圖 2A 與 2B 顯示該質子導體之一般結構及一製造該質子導體之方法實例的反應流程圖；

圖 3 為一顯示燃料電池中質子導電機制之概要圖；

圖 4 為一燃料電池實例的概要剖面圖；

圖 5A 與 5B 代表顯示在質子導體中作為基材之富樂烯分子的概要圖；

圖 6 顯示多個碳團實例，其可在質子導體中作為基材；

圖 7 顯示其他碳團實例(部份富樂烯結構)之概要圖；

圖 8 代表顯示其他碳團實例(鑽石結構)之概要圖；

圖 9 代表其他碳團實例(彼此結合之團)的概要圖；

圖 10A、10B 與 10C 代表碳奈米管及碳纖維圖，其可作為質子導體之基材；

圖 11 為本發明具體實施例之 FT-IR 測量結果表示圖；

圖 12 為 TG-DTA 測量結果之表示圖；

圖 13 為 RGA 測量結果之表示圖；

圖 14 為等效電路圖；

圖 15 為磷酸型富樂烯衍生物集結顆粒之複數阻抗的測量結果表示圖；

圖 16 為 FT-IR 之測量結果表示圖；及