

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： G 1105660

※ 申請日期： 91 12 11 ※IPC 分類： H01B^{1/2}, (H01B⁶⁵/^{1/1})

壹、發明名稱：(中文/日文)

質子傳導體及單離子傳導體及其製造方法

プロトン伝導体およびシングリオン伝導体並びにそれらの製造方法

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商新力股份有限公司

SONY CORPORATION

代表人：(中文/英文)

安藤 國威

KUNITAKE ANDO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本東京都品川區北品川六丁目七番 35 號

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1.原 富太郎

TOMITARO HARA

2.高木 良介

RYOSUKE TAKAGI

3.野田 和宏

KAZUHIRO NODA

住居所地址：(中文/英文)

1.2.3.均日本東京都品川區北品川六丁目七番 35 號

國 籍：(中文/英文)

1.2.3.均日本 JAPAN

肆、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： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2001 年 12 月 11 日 特願 2001-377797

2. 日本 2002 年 11 月 27 日 特願 2002-344442

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 2001 年 12 月 11 日 特願 2001-377797

2. 日本 2002 年 11 月 27 日 特願 2002-344442

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 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】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種二次電池燃料電池氫感應器或生體內電極等隨陽離子或質子移動之裝置所使用之質子傳導體及單離子傳導體以及其等之製造方法。

【先前技術】

在具有離子傳導機構之固有電解質的一種中，有單離子傳導體型高分子膜，其係將對離子種固定於高分子化合物中，只使陽離子或陰離子之單種離子種。此單離子傳導體型高分子膜已知有例如1969年E.I. Du Pont公司所開發出之Nafion(註冊商標)。機構等實際之研究係自1980年開始積極投入研究羧酸基或磺酸基鍵結於側鏈之聚乙二醇衍生物等，許多種離子衍生物的合成與其反應機構。其後，亦隨環境問題之突顯而有關燃料電池之技術再受矚目，因而固體電解質型燃料電池用之電解質膜的研究乃積極投入，近年來特別有許多研究。

在如此原委之下，現在亦盛行單離子傳導體尤其質子傳導體之研究。質子傳導性化合物之應用很廣，不只固體電解質型燃料電池用之電解質膜，亦期待氫感測器用隔膜、生體模仿型氫移動膜、電子顯示器用材料、化學反應器用質子傳導膜或質子移動型二次電解質膜等之各種領域的應用，並包含基礎研究等進行各種研究。

但，單離子傳導體中有離子傳導度低之問題點。聚乙二醇系離子傳導性高分子等係離子傳導度非常受高分子之節段運動的溫度依存性影響，不至凌駕液系之離子傳導度。

又，若關於質子傳導體而言，非常受存在於膜中之水份(質子載體)的影響，故超過水之沸點即 100°C 之範圍中質子載體之數目會減少而質子傳導度會明顯減少，實質上可使用之溫度範圍限定於 100°C 以下之問題點亦仍存在。

因此，提案出例如藉由質子傳導性化合物中導入具有氧官能基之無機物，可顯現更高強度材料且高質子傳導度之電解質膜(例如參照專利文獻1)。又，亦提出一種藉由混合具有許多磺酸基之高分子化合物與玻璃轉移溫度低之陽離子輸送型高分子化合物，可得到高離子傳導度，同時在廣溫度範圍可使用之複合膜(例如參照專利文獻2)。

【專利文獻1】

特開2001-155744號公報

【專利文獻2】

特許第2962360號說明書

【發明欲解決之課題】

然而，記載於專利文獻1之質子傳導體中，雖可改善膜強度，質子傳導度依存於水份係不變，使用時不須水分管理，無法完全解決以往之問題點。記載於專利文獻2之質子傳導體中，因使用高分子化合物作為離子載體，即使為水分不存在之狀態，亦可顯現質子傳導，質子傳導受高分子之節段運動支配，故在無水狀態之傳導度低，為了實用化必須更進一步研究之問題仍在。

本發明係有鑑於如此之問題點而構成者，其目的在於提供一種具有高傳導度及寬廣作動溫度區域之質子傳導體及單離子傳導體以及其等之製造方法。

【發明內容】

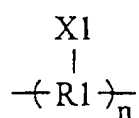
【用以解決課題之方法】

本發明之第1質子傳導體係包含：

聚合物，其係具有以化學式21所示之構造部；

有機化合物，其係包含：具有醚鍵之構造部及鍵結於此構造部之第2質子性解離基；

【化學式21】



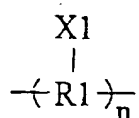
(式中，R1係表示含碳(C)之構成成分，X1係表示第1質子性解離基，且 $n > 1$)。

本發明之第2質子傳導體係包含：

聚合物，其係具有以化學式22所示之構造部；

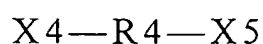
有機化合物，其係以化學式23所示者，

【化學式22】



(式中，R1係表示含碳之構成成分，X1係表示第1質子性解離基，且 $n > 1$)。

【化學式23】



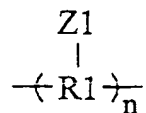
(式中，R4係表示含碳之構成成分，X4及X5係表示第3質子性解離基，且構成成分R4之碳數為1以上4以下之範圍內)。

本發明之第1單離子傳導體係包含：

聚合物，其係具有以化學式24所示之構造部；

有機化合物，其係包含：具有醚鍵之構造部及鍵結於此構造部之第2陽離子性解離基；

【化學式24】



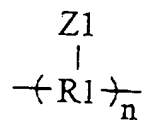
(式中，R1係表示含碳之構成成分，Z1係表示第1陽離子性解離基，且 $n > 1$)。

本發明之第2單離子傳導體係包含：

聚合物，其係具有以化學式25所示之構造部；

有機化合物，其係以化學式26所示者；

【化學式25】



(式中，R1係表示含碳之構成成分，Z1係表示第1陽離子性解離基，且 $n > 1$)。

【化學式26】



(式中，R4係表示含碳之構成成分，Z4及Z5係表示第3陽離子性解離基，且構成成分R4之碳數為1以上4以下之範圍內)。

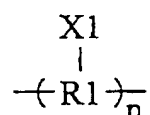
本發明之第1質子傳導體之製造方法係包含如下步驟：

使具有以化學式27所示構造部之聚合物含浸於有機化合物或溶液中；

而前述有機化合物，其係包含：具有醚鍵之構造部及鍵結於此構造部之第2質子性解離基；

前述溶液，其係使前述有機化合物溶解於溶劑者；

【化學式27】



(式中，R1係表示含碳(C)之構成成分，X1係表示第1質子性解離基，且 $n > 1$)。

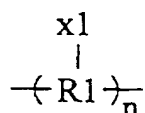
本發明之第2質子傳導體之製造方法係包含如下步驟：

在溶劑中混合有機化合物與聚合物，再蒸發溶劑；

而前述有機化合物，其係包含：具有醚鍵之構造部及鍵結於此構造部之官能基，此官能基係第2質子性解離基及藉離子交換可成為第2質子性解離基之基的至少一種；

前述聚合物，其係具有以化學式28所示之構造部；

【化學式28】



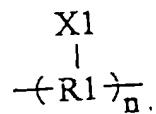
(式中，R1係表示含碳之構成成分，x1係表示第1質子性解離基及藉離子交換可成為第1質子性解離基之基的至少一種，且 $n > 1$)。

本發明之第3質子傳導體之製造方法係包含如下步驟：

使具有以化學式29所示構造部之聚合物含浸於以化學式30所示之有機化合物或溶液中；

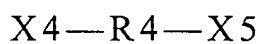
前述溶液，其係使前述有機化合物溶解於溶劑者；

【化學式29】



(式中，R1係表示含碳之構成成分，X1係表示第1質子性解離基，且 $n > 1$)。

【化學式30】

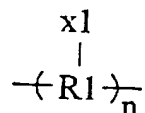


(式中，R4係表示含碳之構成成分，X4及X5係表示第3質子性解離基，且構成成分R4之碳數為1以上4以下之範圍內)。

本發明之第4質子傳導體之製造方法係包含如下步驟：

在溶劑中混合以化學式31所示構造部之聚合物與以化學式32所示之有機化合物，再蒸發溶劑；

【化學式31】



(式中，R1係表示含碳之構成成分，x1係表示第1質子性解離基及藉離子交換可成為第1質子性解離基之基的至少一種，且 $n > 1$)。

【化學式32】



(式中，R4係表示含碳之構成成分，x4及x5係表示第3質子性解離基及藉離子交換可成為第3質子性解離基之基的至少一種，且構成成分R4之碳數為1以上4以下之範圍內)。

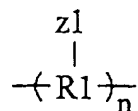
本發明之第1單離子傳導體之製造方法係包含如下步驟：

使具有以化學式15所示構造部之聚合物含浸於有機化合物或溶液中；

而前述有機化合物，其係包含：具有醚鍵之構造部及鍵結於此構造部之官能基，此官能基係第2陽離子性解離基及藉離子交換可成為第2陽離子性解離基之基的至少一種；

前述溶液，其係使前述有機化合物溶解於溶劑者；

【化學式33】



(式中，R1係表示含碳之構成成分，z1係表示第1陽離子性解離基及藉離子交換可成為第1陽離子性解離基之基的至少一種，且 $n > 1$)。

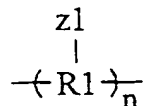
本發明之第2單離子傳導體之製造方法係包含如下步驟：

在溶劑中混合有機化合物與聚合物，再蒸發溶劑；

而前述有機化合物，其係包含：具有醚鍵之構造部及鍵結於此構造部之官能基，此官能基係第2陽離子性解離基及藉離子交換可成為第2陽離子性解離基之基的至少一種；

前述聚合物，其係具有以化學式34所示之構造部；

【化學式34】



(式中，R1係表示含碳之構成成分，z1係表示第1陽離子性解離基及藉離子交換可成為第1陽離子性解離基之基的至

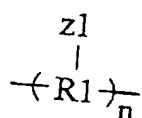
少一種，且 $n > 1$)。

本發明之第3單離子傳導體之製造方法係包含如下步驟：
使具有以化學式35所示構造部之聚合物含浸於有機化合物或溶液中；

而前述有機化合物，其係以化學式36所示者；

前述溶液，其係使前述有機化合物溶解於溶劑者；

【化學式35】



(式中，R1係表示含碳之構成成分，z1係表示第1陽離子性解離基及藉離子交換可成為第1陽離子性解離基之基的至少一種，且 $n > 1$)。

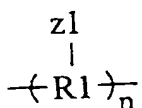
【化學式36】



(式中，R4係表示含碳之構成成分，z4及z5係表示第3陽離子性解離基及藉離子交換可成為第3陽離子性解離基之基的至少一種，且構成成分R4之碳數為1以上4以下之範圍內)。

本發明之第4單離子傳導體之製造方法係包含如下步驟：
在溶劑中混合以化學式37所示構造之聚合物與以化學式38所示之有機化合物，再蒸發溶劑；

【化學式37】



(式中，R1係表示含碳之構成成分，z1係表示第1陽離子性解離基及藉離子交換可成為第1陽離子性解離基之基的至少一種，且 $n > 1$)。

【化學式38】



(式中，R4係表示含碳之構成成分，z4及z5係表示第3陽離子性解離基及藉離子交換可成為第3陽離子性解離基之基的至少一種，且構成成分R4之碳數為1以上4以下之範圍內)。

本發明之第1質子傳導體及第1單離子傳導體中，有機化合物之醚鍵的部位乃作用為離子載體之功能。又，藉由有機化合物之第2質子性解離基或第2陽離子性解離基可增加傳導體中之載體濃度。因此，可得到在寬廣的溫度範圍很高之質子傳導性或陽離子傳導性。

本發明之第2質子傳導體及第2單離子傳導體中，藉由有機化合物之第2質子性解離基或第2陽離子性解離基可增加傳導體中之載體濃度，同時第2質子性解離基或第2陽離子性解離基亦可作用為離子載體之功能。因此，可得到在寬廣溫度範圍很高之質子傳導性或陽離子傳導性。

本發明之第1乃至第4質子傳導體之製造方法，或，第1乃至第4單離子傳導體之製造方法中，藉由將聚合物含浸於有機化合物或使有機化合物溶解於溶劑之溶液中，或，藉由在溶劑中混合聚合物或有機化合物，可得到本發明之質子傳導體或單離子傳導體。

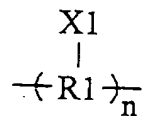
【實施方式】

以下，詳細說明有關本發明之實施形態。

[第1之實施形態]

本發明之第1實施形態的質子傳導體，係含有聚合物A與有機化合物B之混合聚合物。聚合物A係具有以化學式39所示之構造部，

【化學式39】



(式中，R1係表示含碳之構成成分，X1係表示第1質子性解離基，且 $n > 1$)。

構成成分R1係例如以碳為主架構，亦可包含氮(N)、氟(F)、硫(S)、氧(O)或氫(H)等。其中，氮、氟、硫、氧係亦包括鍵結於碳之氫被置換的形態，亦包括主架構之碳被置換的形態。構成成分R1之具體構造係以例如C-C鍵為主架構，亦可具有C=C鍵、C-N鍵、C≡N鍵、C-F鍵、C-S鍵、C-O鍵、C=O鍵、C-H鍵、N-N鍵、N-S鍵、N-O鍵、N-H鍵、S-S鍵、S-O鍵、S=O鍵、S-H鍵、O-O鍵或O-H鍵等。

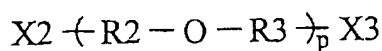
第1質子性解離基X1係可舉例如：-SO₃H基(磺酸基)、-COOH基(羧酸基)或-OH基(氫氧基)等。第1質子性解離基X1未必為1種類，亦可含有2種以上。

具有如此構造之代表性聚合物A可舉例如磺酸系氟酸樹脂或羧酸系氟酸樹脂等。若舉具體之商品名，有DuPont公司之Nafion(註冊商標)，旭化學工業股份有限公司之

Aciplex(註冊商標)，或旭硝子股份有限公司之flemion(註冊商標)等。

有機化合物B係包括具有醚鍵之構造部、及鍵結於此構造部之第2質子性解離基。有機化合物B宜為例如以化學式40所示者，亦即，於具有醚鍵之構造部的末端鍵結質子性解離基X2、X3者。

【化學式40】



(式中，R2及R3係表示含碳之構成成分，X2及X3係表示第2質子性解離基，且 $p > 1$)。

構成成分R2、R3係分別例如以碳為主架構，亦可包含氫或鹵素等。其中，鹵素係可包括鍵結於碳之氫被置換的形態，其置換比率並無特別限定。構成成分R2、R3之具體構造係分別以例如C-C鍵為主架構，亦可具有C=C鍵、C-H鍵、C-F鍵、C-Cl鍵、C-Br鍵或C-I鍵等。若使構成成分R2的每單元之碳數為m、構成成分R3的每單元之碳數為o，構成成分R2及構成成分R3之每單元的合計碳數(m+o)與每單元的氧原子數目之比被規定為 $1/(m+o)$ ， $0 < 1/(m+o) \leq 1/2$ 之範圍內。又，構成成分R2、R3可互為相同或相異，聚合物A之構成成分R1均可互為相同或相異。

第2質子性解離基X2、X3係與第1質子性解離基X1同樣地可舉例如： $-\text{SO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{COOH}$ 基或 $-\text{OH}$ 基等。第2質子性解離基X2、X3未必為1種類，亦可含有2種以上。第2質子性

解離基 X2、X3 可互為相同或相異，第 1 質子性解離基 X1 均可互為相同或相異。

如此之有機化合物 B 可舉例如：二甘醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇等之乙二醇及其衍生物。有機化合物 B 可為 1 種類，亦可含有混合 2 種以上。

具有如此之構成的有機化合物 B，係如在於成書(例如「高分子錯合體 3 電子功能」土田英俊，戶田直樹，西出宏之編；學會出版中心)，有機化合物 B 所含有之醚鍵會與質子相互作用，隨節段運動而具有使質子移動之離子載體的功能。又，有機化合物 B 係藉由第 2 質子性解離基 X2、X3 使質子傳導體中之質子數(載體濃度)增加，亦具有使質子順利移動之功能。進一步，此有機化合物 B 係藉第 2 質子性解離基 X2、X3 使蒸汽壓降低，安定地導入於聚合物 A 中，故，可在廣泛的溫度範圍發揮此等之功能。

因此，聚合物 A 之第 1 質子性解離基的單元數、與有機化合物 B 之第 2 質子性解離基 X2、X3 的單元數及醚鍵的單元數之比，係成為對質子傳導性很大影響之原因。

例如，若使聚合物 A 與有機化合物 B 之莫耳比為聚合物 A：有機化合物 B=a：b，相對於第 1 質子性解離基 X1 的單元數(=a×n)之第 2 質子性解離基 X2、X3 的單元數(= 2b)之比宜為 $2 \leq 2b / (a \times n) \leq 50$ 之範圍內，若為 $25 \leq 2b / (a \times n) \leq 50$ 之範圍內更佳。若第 2 質子性解離基 X2、X3 的單元數很少，無法充分使質子順利移動，而反之，若很多，質子傳導體之安定性會受損。

又，同樣地，若使聚合物A與有機化合物B之莫耳比為聚合物：有機化合物 = $a : b$ ，相對於第1質子性解離基X1的單元數 ($= a \times n$) 之有機化合物B的單元數 ($= b \times p$) 之比宜為 $5 \leq (b \times p) / (a \times n) \leq 50$ 之範圍內，若為 $25 \leq (b \times p) / (a \times n) \leq 50$ 之範圍內更佳。若醚鍵之單元數很少，因與質子相互作用之氧部位很少，無法使伴隨節段運動之質子充分移動，而反之，若很多，質子傳導體之安定性會受損。

亦即，有機化合物B之聚合度係不太大者乃可使第2質子性解離基X2、X3的單元數增大，故佳，又，有機化合物B之構成成分R2及構成成分R3之每單元的合計碳數 ($m+o$) 亦不太大者乃可使醚鍵之單元數增大，故佳。例如，有機化合物B之構成成分R2及構成成分R3之每單元的合計碳數 ($m+o$) 宜為 $1/6 \leq 1/(m+o) \leq 1/2$ 之範圍內。

具有如此構成之質子傳導體係當有機化合物B單獨溶解於液狀或溶劑而得到液狀之狀態時，可依如下之方法製造。

圖1係表示本實施形態之質子傳導體的製造方法。首先，藉酸處理等得到聚合物A之第1質子性解離基X1(步驟S101)。一般，酸處理係浸漬於例如5%之過氧化氫水或0.5莫耳/升之硫酸水溶液，一面加溫一面攪拌之方法。進行酸處理後，為免酸處理所產生之殘渣殘留，以純水充分洗淨。

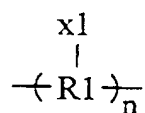
然後，使聚合物A浸漬於有機化合物B或一使有機化合物B溶解於溶劑之溶液中，使聚合物A含浸於有機化合物B中(步驟S102)。聚合物A之第1質子性解離基X1與有機化合物B之醚鍵會相互作用，故有機化合物B會均一地導入聚合物

A中。其時，若為必要，亦可進行減壓處理或加熱處理等。因此，可得到本實施形態之質子傳導體。

又，有機化合物B對於固體或溶劑無法只以稀薄之狀態溶解時，例如可依如以下之方法來製造。

圖2係表示本實施形態之質子傳導體的另一製造方法。首先，準備具有以化學式41所示之構造部的聚合物A'，同時並準備有機化合物B'，其係具備一具有醚鍵之構造部與鍵結於此構造部之官能基，此官能基係第2質子性解離基及藉離子交換可成為第2質子性解離基之基的至少一種。然後，於溶劑中混合聚合物A'與有機化合物B'，使之分散於同一溶劑中。

【化學式41】



(式中，R1係表示含碳之構成成分，x1係表示第1質子性解離基及藉離子交換可成為第1質子性解離基之基的至少一種， $n > 1$)。

然後，使溶劑蒸發乾燥(步驟S202)。其中，依需要，例如於氫氣中施加直流電流以進行離子交換，得到第1質子性解離基X1及第2質子性解離基X2、X3(步驟S203)。藉此，可得到本實施形態之質子傳導體。此情形下，藉由調節分散溶劑、聚合物A'及有機化合物B'之親合性，可得到聚合物A'之第1質子性解離基及藉離子交換可成為第1質子性解離基之基的至少一種x1、受與有機化合物B'之醚鍵的相互

作用可得到均一之複合體。又，此製造方法係亦可適用於有關有機化合物B單獨溶解於液狀或溶劑而得到液狀之狀態之情形。

此質子傳導體係如下般作用。

此質子傳導體中係若施加電場，有機化合物B所含有之醚鍵會與聚合物A所含有之質子相互作用，隨聚合物A之節段運動，而質子會移動。又，質子傳導體中之質子數係隨有機化合物B之第2質子性解離基X2、X3增加。因此，作為質子載體之水即使不存在，亦可得到高的傳導性，並可得到在廣泛的溫度範圍優異的特性。

如此，若依本實施形態之質子傳導體，因含有一具有醚鍵與第2質子性解離基X2、X3之有機化合物B，故藉醚鍵之部位可促進質子之移動，同時並第2質子性解離基X2、X3增加質子數，可使質子順利移動。因此，不須保水，可在廣泛的溫度範圍得到高的質子傳導性。

特別地，若有機化合物B以化學式40所表示，且構成成分R2及構成成分R3之合計碳數(m+o)為 $1/6 \leq 1/(m+o) \leq 1/2$ 之範圍內，可使醚鍵之單元數增加而更促進質子移動。

又，相對於第1質子性解離基X1的單元數(a×n)之第2質子性解離基X2、X3的單元數(2b)之比宜為 $2 \leq 2b/(a \times n) \leq 50$ 之範圍內，進一步若為 $25 \leq 2b/(a \times n) \leq 50$ 之範圍內，可保持質子傳導體之安定性，同時並使質子數增加而使質子順利移動。

進一步，相對於第1質子性解離基X1的單元數(a×n)之有

機化合物B的醚鍵單元數($b \times p$)之比宜為 $5 \leq (b \times p)/(a \times n) \leq 50$ 之範圍內，進一步若為 $25 \leq (b \times p)/(a \times n) \leq 50$ 之範圍內，可保持質子傳導體之安定性，同時並使醚鍵單元數增加而更促進質子移動。

尚且，若依本實施形態之質子傳導體的製造方法，因使聚合物A含浸於有機化合物B或一使有機化合物B溶解於溶劑之溶液中，或，於溶劑中混合聚合物A'與有機化合物B'，使溶劑蒸發後，可簡單且均一地製造本實施形態之質子傳導體的製造方法。

[第2之實施形態]

本發明之第2實施形態的質子傳導體，係除了含有有機化合物B與有機化合物C取代有機化合物B之外，具有與第1實施形態相同之構造，有機化合物C係以化學式42所示者，

【化學式42】



(式中，R4係表示含碳之構成成分，X4及X5係分別表示第3質子性解離基，構成成分R4之碳數為1以上4以下之範圍內)。

構成成分R4係例如具有與有機化合物B之構成成分R2、R3相同之構成。有機化合物R4亦與聚合物A之構成成分R1或有機化合物B之構成成分R2、R3相同之構成。第3質子性解離基X4、X5係具有與有機化合物B之第2質子性解離基X2、X3相同之構成。又，第3質子性解離基X4、X5係可互為相同或相異，第1質子性解離基X1或第2質子性解離基

X2、X3均可互為相同或相異。

如此之有機化合物C可舉例如：乙二醇、丙二醇或丁二醇等之乙二醇系化合物及其衍生物。有機化合物C可為1種類，亦可含有混合2種以上。

此有機化合物C係兼具第3質子性解離基X4、X5使質子數增加之功能，同時並作為使質子移動之離子載體的功能。認為第3質子性解離基X4、X5若為-SO₃H基、-COOH基或-OH基等，其中之氧部位乃發揮與在有機化合物B中之醚鍵相同般作用。有機化合物C係蒸汽壓低，可安定地導入聚合物A中，故可在廣泛的溫度範圍發揮此等之功能。亦即，有機化合物C係發揮與有機化合物B相同之角色。

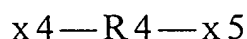
聚合物A與有機化合物C之混合比，係若使聚合物A與有機化合物C之莫耳比為聚合物A：有機化合物C=a：c，相對於第1質子性解離基X1的單元數(=a×n)之第3質子性解離基X4、X5的單元數(=2c)之比宜為 $2 \leq 2c/(a \times n) \leq 50$ 之範圍內，若為 $25 \leq 2c/(a \times n) \leq 50$ 之範圍內，更佳。若第3質子性解離基X4、X5的單元數很少，無法充分使質子順利移動，而反之，若很多，質子傳導體之安定性會受損。

又，除聚合物A及有機化合物C外，尚且含有有機化合物B時，若使聚合物A與有機化合物B與有機化合物C之莫耳比為聚合物A：有機化合物B：有機化合物C=a：b：c，相對於第1質子性解離基X1的單元數(=a×n)之第2質子性解離基X2、X3的單元數(=2b)及第3質子性解離基X4、X5的單元數(=2c)之比宜為 $2 \leq (2b+2c)/(a \times n) \leq 50$ 之範圍內更佳，若

為 $25 \leq (2b+2c)/(a \times n) \leq 50$ 之範圍內，更佳。

具有如此構成之質子傳導體，係可與第1實施形態相同做法而製造（參照圖1及圖2），亦即，藉由使聚合物A含浸於有機化合物C或一使有機化合物C溶解於溶劑之溶液中，或，藉由使聚合物A含浸於有機化合物B與有機化合物C之混合物或一使有機化合物B與有機化合物C溶解於溶劑之溶液中，而得到。又，於溶劑中混合以化學式41所示之構造部的聚合物A'與以化學式43所示之構造部的聚合物C'，使溶劑蒸發後，依需要而藉由進行離子交換，或，於溶劑中混合聚合物A'與有機化合物B'與有機化合物C'，使溶劑蒸發後，依需要而藉由進行離子交換，即可得到。

【化學式43】



(式中，R4係表示含碳之構成成分，x4及x5係分別表示第3質子性解離基及藉離子交換可成為第3質子性解離基之基的至少一種，構成成分R4之碳數為1以上4以下之範圍內)。

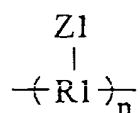
如此，若依本實施形態之質子傳導體，係含有以化學式42所示之有機化合物C，故藉由第3質子性解離基X4、X5增加質子數，可使質子順利移動，同時亦可以促進質子之移動作為離子載體。因此，不須保水，可在廣泛溫度範圍得到高的質子傳導性。

【第3之實施形態】

本發明之第3實施形態的單離子傳導體，係含有聚合物D與有機化合物E之混合複合體。聚合物D係除了具有第1陽

離子性解離基 Z1 取代第 1 質子性解離基 X1 之外，具有與第 1 實施形態中之聚合物 A 相同的構造。亦即，聚合物 D 係以化學式 44 所示之構造部，

【化學式 44】

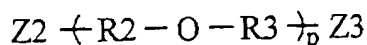


(式中，R1 係分別表示含碳之構成成分，Z1 係表示第 1 陽離子性解離基，且 $n > 1$)。

第 1 陽離子性解離基 Z1 係可舉例如： $-\text{SO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{COOH}$ 基或 $-\text{OM}$ 基等。其中，M 係表示 Li、Na、K 或 Rb 之任一者。第 1 陽離子性解離基 Z1 未必為 1 種類，亦可含有 2 種以上。

有機化合物 E 係除了具有第 2 陽離子性解離基 Z2、Z3 取代第 2 質子性解離基 X2、X3 之外，具有與第 1 實施形態中之有機化合物 B 相同的構成。亦即，有機化合物 E 係包括具有醚鍵之構造部、與鍵結於此構造部之第 2 陽離子性解離基，例如宜為以化學式 45 所示者。

【化學式 45】



(式中，R2 及 R3 係表示含碳之構成成分，Z2 及 Z3 係分別表示第 2 陽離子性解離基，且 $p > 0$)。

第 2 陽離子性解離基 Z2、Z3 係可舉例如與第 1 陽離子性解離基 Z1 同樣者。第 2 陽離子性解離基 Z2、Z3 亦未必為 1 種類，亦可含有 2 種以上。第 2 陽離子性解離基 Z2、Z3 可互為

相同或相異，第1陽離子性解離基Z1亦均可互為相同或相異。

此有機化合物E之功能係相同於將第1實施形態中之質子改變成鋰、鈉、鉀或銣之陽離子。亦即，醚鍵乃發揮離子載體之功能，同時並藉第2陽離子性解離基Z2、Z3使陽離子數增加。因此，聚合物D之第1陽離子性解離基Z1的單元數、有機化合物E之第2陽離子性解離基Z2、Z3及醚鍵之單元數之比亦宜具有與第1實施形態同樣的關係。

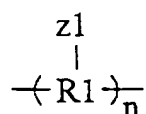
例如，若使聚合物D與有機化合物E之莫耳比為聚合物D：有機化合物E=d：e，相對於第1陽離子性解離基Z1的單元數(=d×n)之第2陽離子性解離基Z2、Z3的單元數(=2e)之比宜為 $2 \leq 2e/(d \times n) \leq 50$ 之範圍內，若為 $25 \leq 2e/(d \times n) \leq 50$ 之範圍內更佳。相對於第1陽離子性解離基Z1的單元數(=d×n)之有機化合物E的醚鍵之單元數(=e×p)之比宜為 $5 \leq (e \times p)/(d \times n) \leq 50$ 之範圍內，若為 $25 \leq (e \times p)/(d \times n) \leq 50$ 之範圍內更佳。有機化合物E之構成成分R2及構成成分R3的每單元之合計碳數(m+o)亦與第1實施形態同樣，宜為 $1/6 \leq 1/(m+o) \leq 1/2$ 之範圍內。

具有如此之單離子傳導體係可如以下般來製造。

圖3係表示本實施形態之單離子傳導體的製造方法。首先，準備具有以化學式46所示之構造部的聚合物D'，同時並準備有機化合物E'，其係具備一具有醚鍵之構造部與鍵結於此構造部之官能基，此官能基係第2陽離子性解離基及藉離子交換可成為第2陽離子性解離基之基的至少一種。亦

即，聚合物 D' 係藉離子交換可具有或不具有第 1 陽離子性解離基 Z1。又，有機化合物 E' 係藉離子交換可具有或不具有第 2 陽離子性解離基 Z2。又，離子交換處理係例如進行酸處理後，再浸漬於含有氫氧化鋰水溶液或氫氧化鈉水溶液等之目的的陽離子之氫氧化物水溶液中。

【化學式 46】



(式中，R1 係表示含碳之構成成分，Z1 係表示第 1 陽離子性解離基及藉離子交換可成為第 1 陽離子性解離基之基的至少一種， $n > 1$)。

然後，使聚合物 D' 含浸於有機化合物 E' 或一使有機化合物 E' 溶解於溶劑之溶液中，使聚合物 D' 含浸於有機化合物 E' 中(步驟 S301)。聚合物 D' 之第 1 陽離子性解離基 Z1 或藉離子交換可成為第 1 陽離子性解離基之基與有機化合物 E' 之醚鍵會相互作用，故有機化合物 E' 會均一地導入聚合物 D' 中。其時，若為必要，亦可進行減壓處理或加熱處理等。其中，依需要，例如藉由施加以鋰金屬板等作為對向之直流電流，得到目的之第 1 陽離子性解離基 Z1 或第 2 陽離子性解離基 Z2、Z3(步驟 S301)。因此，可得到本實施形態之質子傳導體。

又，亦可與第 1 實施形態中圖 2 所示之方法同樣做法來製造。在其情形下，係於溶劑中混合以化學式 46 所示之構造部的聚合物 D' 與有機化合物 E'(參照步驟 S201)，而該有機化

合物E'係具備一具有醚鍵之構造部與鍵結於此構造部之官能基，官能基係第2陽離子性解離基及藉離子交換可成為第2陽離子性解離基之基的至少一種。離子交換(參照步驟S203)藉由施加以鋰金屬板等作為對向之直流電流，得到目的之第1陽離子性解離基Z1或第2陽離子性解離基Z2、Z3。

如此，若依本實施形態之單離子傳導體，因含有醚鍵與第2陽離子性解離基Z2、Z3之有機化合物E，故可藉由醚鍵之部位促進陽離子之移動，同時藉由第2陽離子性解離基Z2、Z3使陽離子數增加，可使陽離子順利移動。因此，可得到在廣泛溫度範圍很高之離子傳導體。

[第4之實施形態]

本發明之第4實施形態的單離子傳導體，係除了含有有機化合物E與有機化合物F取代有機化合物E之外，具有與第3實施形態相同之構造，有機化合物F係以化學式47所示者。亦即，有機化合物F係除了具有第3陽離子性解離基Z4、Z5取代第3質子性解離基X4、X5之外，具有與第2實施形態相同之有機化合物C相同的構造。

【化學式47】



(式中，R4係表示含碳之構成成分，Z4及Z5係分別表示第3陽離子性解離基，構成成分R4之碳數為1以上4以下之範圍內)。

第3陽離子性解離基Z4、Z5係具有與第2陽離子性解離基Z2、Z3相同之構成。又，第3陽離子性解離基Z4、Z5可互

為相同或相異，第1陽離子性解離基Z1或第2陽離子性解離基Z2、Z3亦均可互為相同或相異。

此有機化合物F之功能係相同於將第2實施形態中之質子改變成鋰、鈉、鉀或銨之陽離子。亦即，第3陽離子性解離基Z4、Z5使陽離子數增加，同時並兼具可使陽離子移動之離子載體的功能。因此，聚合物D之第1陽離子性解離基Z1的單元數及有機化合物F之第3陽離子性解離基Z4、Z5的單元數及有機化合物E之第2陽離子性解離基Z2、Z3的單元數之比亦宜具有與第2實施形態同樣的關係。

例如，若使聚合物D與有機化合物F之莫耳比為聚合物D：有機化合物F=d：f，相對於第1陽離子性解離基Z1的單元數(=d×n)之第3陽離子性解離基Z4、Z5的單元數(=2f)之比宜為 $2 \leq 2f/(d \times n) \leq 50$ 之範圍內，若為 $25 \leq 2f/(d \times n) \leq 50$ 之範圍內更佳。除了聚合物D與有機化合物F之外，尚含有有機化合物E時，若使聚合物D、有機化合物E與有機化合物F之莫耳比為聚合物D：有機化合物E：有機化合物F=d：e：f，相對於第1陽離子性解離基Z1的單元數(=d×n)之第2陽離子性解離基Z2、Z3的單元數(=2e)及第3陽離子性解離基Z4、Z5的單元數(=2f)之比宜為 $2 \leq (2e+2f)/(d \times n) \leq 50$ 之範圍內，若使之成為 $25 \leq (2e+2f)/(d \times n) \leq 50$ 之範圍內，更佳。

具有如此構成之單離子傳導體，係可與第3實施形態同樣的方法來製造。亦即，使以化學式46所示之構造部的聚合物D'含浸於以化學式48所示之有機化合物F'或一使有機化合物F'溶解於溶劑之溶液中，或使聚合物D'含浸於有機化

合物E'與有機化合物F'之混合物或一使有機化合物E'與有機化合物F'溶解於溶劑之溶液中，其後，依需要而可藉進行離子交換得到。又，於溶劑中混合聚合物D'與有機化合物F'，或於溶劑中混合聚合物D'、有機化合物E'與有機化合物F'，使溶劑蒸發後，依需要而可藉進行離子交換得到。

【化學式48】



(式中，R4係表示含碳之構成成分，z4及z5係分別表示第3陽離子性解離基及藉離子交換可成為第3陽離子性解離基之基的至少一種，構成成分R4之碳數為1以上4以下之範圍內)。

如此，若依本實施形態之單離子傳導體，因含有以化學式47所示之有機化合物F，故可藉由第3陽離子性解離基Z4、Z5使陽離子數增加，並使陽離子順利移動。因此，可得到在廣泛溫度範圍很高之離子傳導體。

(實施例)

進一步詳細說明有關本發明之具體實施例。

(實施例1-1)

首先，準備第1質子性解離基X1之每1莫耳的分子量(酸當量)為1200 g/mol之全氟磺酸系高分子離子交換膜作為聚合物A，使用10%之過氧化氫水及0.5 mol/l之硫酸水溶液而進行酸處理，使第1質子性解離基X1作為磺酸基。然後，此全氟磺酸系高分子離子交換膜以120℃、1333 Pa乾燥24小時後，在80℃下浸漬於有機化合物B即聚乙二醇(重量平均分

子量600)內100小時，使之含浸。藉此，可得到表1所示之組成的質子傳導體。又，有機化合物B之導入量係從聚合物A於有機化合物B之浸漬前後的重量差求出。

[表 1]

	第1質子性解離基 X1	第2，第3質子性解離基X1，X2，X3，X4，X5	有機化合物B，C之導入量 (b+c)/(a+b+c)	組成		
				$\frac{1}{(m+o)}$	$\frac{(2b+2c)}{(a \times n)}$	$\frac{(b \times p)}{(a \times n)}$
實施例 1-1	-SO ₃ H	-OH	0.37	1/2	2.03	6.4
實施例 1-2	-COOH	-OH	0.31	1/4	11.01	16.5
實施例 1-3	-SO ₃ H	-OH	0.44	1/4	32.1	48.1
實施例 1-4	-COOH	-COOH	0.42	1/2	8.1	22.7
實施例 1-5	-SO ₃ H	-OH	0.40	1/2	27.0	-
比較例 1-1	-SO ₃ H	-CH ₃ ^{※1}	0.28	1/2	- ^{※2}	4.6

※1)表示存在對應於質子性解離基之位置的基本作為參考。

※2)因不具有質子性解離基，故 $(2b+2c)/(a \times n)$ 之值係不存在。

將所得到之質子傳導體切斷成面積為2 cm²，藉交流阻抗測定算出70℃，30℃，及-20℃中之質子傳導體。所得到之結果表示於表2中，如表2所示，70℃，30℃，及-20℃中之質子傳導度分別高達 1.8×10^{-4} S/cm， 3.8×10^{-5} S/cm及 1.5×10^{-7} S/cm。

[表 2]

	質子傳導度(S/cm)		
	70°C	30°C	-20°C
實施例1-1	1.8×10^{-4}	3.8×10^{-5}	1.5×10^{-7}
實施例1-2	1.1×10^{-3}	5.5×10^{-4}	4.3×10^{-5}
實施例1-3	2.4×10^{-3}	7.5×10^{-4}	6.9×10^{-5}
實施例1-4	2.1×10^{-3}	6.2×10^{-4}	5.4×10^{-5}
實施例1-5	4.0×10^{-3}	1.4×10^{-3}	4.0×10^{-4}
比較例1-1	1.2×10^{-4}	1.3×10^{-5}	3.7×10^{-8}

(實施例 1-2)

首先，準備第1質子性解離基X1之每1莫耳的分子量(酸當量)為2000 g/mol之全氟磺酸系高分子離子交換膜作為聚合物A，與實施例1-1同樣做法而進行酸處理，使第1質子性解離基X1作為磺酸基。然後，此全氟磺酸系高分子離子交換膜以與實施例1-1同樣的條件進行乾燥後，在80°C下浸漬於有機化合物B即聚乙二醇(水份含量50 ppm以下)內100小時，使之含浸。藉此，可得到表1所示之組成的質子傳導體。又，對於實施例1-2之質子傳導體，亦與實施例1-1同樣做法而算出質子傳導度。所得到之結果表示於表2中。

如表2所示，70°C，30°C，及-20°C中之質子傳導度分別與實施例1-1同樣地高達 1.1×10^{-3} S/cm， 5.5×10^{-4} S/cm及 4.3×10^{-5} S/cm。

(實施例 1-3)

首先，在混合著甲醇與乙醇與丙醇之溶劑中，以5質量%

之濃度溶解一種藉離子交換可成為第1質子性解離基之基x1的每1莫耳分子量為1200 g/mol之全氟磺酸系高分子離子交換樹脂作為聚合物A'，以製作混合溶液。在此混合溶液100 g中添加混合有機化合物B'即二甘醇4g後，以60℃、13332 Pa乾燥48小時，得到含有聚合物A'與有機化合物B'之白色半透明膜。然後，所得到之膜以碳薄板挾住，在氫氣中施加1 mA/cm²之直流電流12小時，以進行氫置換，以第1陽離子性解離基X1作為磺酸基。藉此，可得到表1所示之組成的質子傳導體。又，對於實施例1-3之質子傳導體，亦與實施例1-1同樣做法而算出質子傳導度。所得到之結果表示於表2中。

如表2所示，70℃，30℃，及-20℃中之質子傳導度分別與實施例1-1同樣地高達 2.4×10^{-3} S/cm， 7.5×10^{-4} S/cm及 6.9×10^{-7} S/cm。

(實施例1-4)

首先，準備第1質子性解離基X1之每1莫耳的分子量(酸當量)為2000 g/mol之全氟磺酸系高分子離子交換膜作為聚合物A，與實施例1-1同樣做法而進行酸處理，使第1質子性解離基X1作為磺酸基。然後，此全氟磺酸系高分子離子交換膜以與實施例1-1同樣的條件進行乾燥。準備末端置換成羧酸基之聚乙二醇(聚乙二醇二羧酸醚：重量平均分子量200)作為有機化合物B，於其內在50℃下浸漬乾燥之全氟羧酸系高分子離子交換膜，使之含浸。藉此，可得到表1所示之組成的質子傳導體。又，對於實施例1-4之質子傳導

體，亦與實施例1-1同樣做法而算出質子傳導度。所得到之結果表示於表2中。

如表2所示，70℃，30℃，及-20℃中之質子傳導度分別與實施例1-1同樣地高達 2.1×10^{-3} S/cm， 6.2×10^{-4} S/cm及 5.4×10^{-5} S/cm。

(實施例1-5)

首先，準備第1質子性解離基X1之每1莫耳的分子量(酸當量)為1200 g/mol之全氟磺酸系高分子離子交換膜作為聚合物A，與實施例1-1同樣做法而進行酸處理，使第1質子性解離基X1作為磺酸基。然後，此全氟磺酸系高分子離子交換膜以與實施例1-1同樣的條件進行乾燥後，在80℃下浸漬於有機化合物C即乙二醇中100小時，使之含浸。藉此，可得到表1所示之組成的質子傳導體。又，對於實施例1-5之質子傳導體，亦與實施例1-1同樣做法而算出質子傳導度。所得到之結果表示於表2中。

如表2所示，70℃，30℃，及-20℃中之質子傳導度分別與實施例1-1同樣地高達 4.0×10^{-3} S/cm， 1.4×10^{-3} S/cm及 4.0×10^{-4} S/cm。

(比較例1-1)

除使用末端置換成甲基之聚乙二醇(聚乙二醇二甲基醚：重量平均分子量600)作為有機化合物以外，其餘與實施例1-1同樣做法而製作質子傳導體。藉此，可得到表1所示之組成的質子傳導體。又，對於比較例1-1之質子傳導體，亦與實施例1-1同樣做法而算出質子傳導度。所得到之

結果表示於表2中。

如表2所示，在70℃，30℃，及-20℃中之質子傳導度分別與實施例1-1～1-5比較而低至 1.2×10^{-4} S/cm， 1.3×10^{-5} S/cm及 3.7×10^{-8} S/cm。

(實施例1-1～1-5之結論)

亦即，若含具有第2質子性解離基X2，X3之有機化合物B，或含具有第3質子性解離基X4，X5之有機化合物C，可得到優異之質子傳導性。又，從實施例1-1～1-5之結果可知，第1質子性解離基X1，第2質子性解離基X2，X3及第3質子性解離基X4，X5可為-SO₃H基、-COOH基及-OH基之中的任一種。進一步，在上述實施形態說明之2種類的製造方法之任一者，亦可得到優異之質子傳導體。

(實施例2-1)

首先，準備與實施例1-1同樣之全氟磺酸系高分子離子交換膜作為聚合物D，與實施例1-1同樣做法而進行酸處理及乾燥後，含浸於2 mol/l之氫氧化鋰水溶液中24小時以上而進行離子交換處理，使第1陽離子性解離基Z1作為-SO₃Li基。將此離子交換後之膜浸漬於氫氧化鋰水溶液中而以鹽酸進行中和滴定，算出殘存質子量後，離子交換率為90%以上。然後，使此離子交換後之膜以與實施例1-1同樣之條件乾燥後，在80℃下浸漬於有機化合物F'即乙二醇100小時，使之含浸。繼而，於含浸著有機化合物F'之膜的兩面貼上鋰金屬板，施加20 mA之直流電流10小時，使乙二醇之-OH基成為-OLi基，達成第3陽離子性解離基Z4，Z5。藉此，

可得到具有表3所示之組成的單離子傳導體。又，對於所得之單離子傳導體，亦與實施例1-1同樣做法而算出離子傳導度。所得到之結果表示於表4中。

【表3】

	第1陽離子 性解離基 Z1	第2，第3陽 離子性解離基 Z1，Z2，Z3， Z4，Z5	有機化合物 E，F之導入量 (e+f)/(d+e+f)	組成		
				$\frac{1}{(m+o)}$	$\frac{(2e+2f)}{(d \times n)}$	$\frac{(e \times p)}{(d \times n)}$
實施例 2-1	-SO ₃ Li	-OLi	0.38	1/2	10.3	-
實施例 2-2	-SO ₃ Li	-OLi	0.33	1/4	8.9	5.94
實施例 2-3	-SO ₃ Li	-OLi	0.44	1/4	13.1	6.9
比較例 2-1	-SO ₃ Li	-CH ₃ ^{※1}	0.31	1/2	- ^{※2}	3.4
比較例 2-2	-SO ₃ Li	-CH ₃ ^{※1}	0.29	1/4	- ^{※2}	3.2

※1)表示存在對應於陽離子性解離基之位置的基本作為參考。

※2)因不具有陽離子性解離基，故 $(2e+2f)/(d \times n)$ 之值係不存在。

【表4】

	離子傳導度(S/cm)		
	70℃	30℃	-20℃
實施例2-1	2.7×10^{-4}	4.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}
實施例2-2	7.0×10^{-5}	1.0×10^{-5}	3.6×10^{-7}
實施例2-3	8.7×10^{-5}	5.6×10^{-6}	7.2×10^{-7}
比較例2-1	8.7×10^{-6}	5.6×10^{-7}	7.2×10^{-8}
比較例2-2	1.2×10^{-5}	8.1×10^{-8}	測定不能

如表4所示，70℃，30℃，及-20℃中之離子傳導度分別高達 2.7×10^{-4} S/cm， 4.0×10^{-5} S/cm及 1.0×10^{-5} S/cm。

(實施例2-2)

除了使用有機化合物E'即二甘醇取代乙二醇以外，其餘與實施例2-1同樣做法而得到具有表3所示之組成的單離子傳導體。亦即，使含有將二甘醇之-OH基置換成為-OLi基者作為有機化合物E。對於實施例2-2之單離子傳導體，亦與實施例1-1同樣做法而算出離子傳導度。所得之結果表示於表4中。如表4所示般，在70℃，30℃，及-20℃中之離子傳導度分別高達 7.0×10^{-5} S/cm， 1.0×10^{-5} S/cm及 3.6×10^{-7} S/cm。

(實施例2-3)

首先，在混合著甲醇與乙醇與丙醇之溶劑中，以5質量%之濃度溶解一種藉離子交換可成為第1陽離子性解離基之基Z1的每1莫耳分子量為1200 g/mol之全氟磺酸系高分子離子交換樹脂作為聚合物D'，以製作混合溶液。然後，在此混合溶液100 g中添加混合有機化合物E'即二甘醇4g後，以60℃、13332 Pa乾燥48小時，得到含有聚合物D'與有機化合物E'之白色半透明膜。然後，所得之膜切成2 cm × 2 cm而於兩面貼上鋰金屬板，施加20 mA之直流電流10小時，使第1陽離子性解離基Z1及第2陽離子性解離基Z2，Z3形成-OLi基。藉此，可得到表3所示之組成的單離子傳導體。又，對於實施例2-3之單離子傳導體，亦與實施例1-1同樣做法而算出離子傳導度。所得之結果表示於表4中。

如表4所示般，在70℃，30℃，及-20℃中之離子傳導度分別高達 8.7×10^{-5} S/cm， 5.6×10^{-6} S/cm及 7.2×10^{-7} S/cm。

(比較例2-1)

除使用乙二醇二甲基醚(二甲氧基乙烷)取代乙二醇以外，其餘與實施例2-1同樣做法而得到表3所示之組成的單離子傳導體。又，對於比較例2-1之單離子傳導體，亦與實施例1-1同樣做法而算出離子傳導度。所得到之結果表示於表4中。如表4所示，在70℃，30℃，及-20℃中之離子傳導度分別與實施例2-1 ~ 2-3比較而低至 8.7×10^{-6} S/cm， 5.6×10^{-7} S/cm及 7.2×10^{-8} S/cm。

(比較例2-2)

除使用末端置換成甲基之聚乙二醇(重量平均分子量600)取代乙二醇以外，其餘與實施例2-1同樣做法而得到表3所示之組成的單離子傳導體。又，對於比較例2-2之單離子傳導體，亦與實施例1-1同樣做法而算出離子傳導度。所得到之結果表示於表4中。如表4所示，在70℃，30℃，及-20℃中之離子傳導度分別與實施例2-1 ~ 2-3比較而低至 1.2×10^{-5} S/cm， 8.1×10^{-8} S/cm及不能測定。

(實施例2-1 ~ 2-3之結論)

亦即，若含具有第2陽離子性解離基Z2，Z3之有機化合物E，或含具有第3陽離子性解離基Z4，Z5之有機化合物F，對於單離子傳導體，亦可得到優異之單離子傳導性。

以上，舉出實施形態及實施例而說明本發明，但本發明不限於上述實施形態及實施例，可做各種變形。例如，在

上述實施形態及實施例中，係對於聚合物A，D具體地舉例說明，但若為具有構成成分R1、與鍵結於構成成分R1之第1質子性解離基X1或第1陽離子性解離基Z1者，亦可使用其他之聚合物。

又，在上述實施形態及實施例中，係對於聚合物B，E具體地舉例說明，但若為具有醚鍵之構造部、與鍵結於此構造部之第1質子性解離基或第2陽離子性解離基者，亦可使用其他之有機化合物。

進一步，在上述實施形態及實施例中，係具體地說明本發明之質子傳導體及單離子傳導體之製造方法，但亦可藉其他方法進行製造。

【發明之效果】

如以上說明般，若根據申請專利範圍第1乃至6項中任一項之質子傳導體或根據申請專利範圍第10乃至15項中任一項之單離子傳導體，因含有有機化合物，其係具有：具有醚鍵之構造部及鍵結於此構造部之第2質子性解離基或第2陽離子性解離基；故可藉醚鍵之部位促進載體之移動，同時並藉由第2質子性解離基或第2陽離子性解離基可增加載體濃度，使載體順利移動。因此，可得到在廣泛溫度範圍很高之傳導性。

若根據申請專利範圍第7乃至9項中任一項之質子傳導體或根據申請專利範圍第16乃至18項中任一項之單離子傳導體，因含有有機化合物，其係具有：具有碳數為4以下之構成成分、及鍵結於此構造部之第3質子性解離基或第3陽離

子性解離基；故可藉由第3質子性解離基或第3陽離子性解離基可增加載體濃度，使載體順利移動，同時並促進載體之移動。因此，可得到在廣泛溫度範圍很高之傳導性。

進一步，若根據申請專利範圍第19乃至22項中任一項之質子傳導體之製造方法，或根據申請專利範圍第23乃至26項中任一項之單離子傳導體之製造方法，藉由將聚合物含浸於有機化合物或使有機化合物溶解於溶劑之溶液中，或，藉由在溶劑中混合聚合物或有機化合物，再使溶劑蒸發，故可簡單且均一地製造本發明之質子傳導體或單離子傳導體。

【圖式簡單說明】

圖1係表示本發明第1實施形態之質子傳導體的製造方法之流程圖。

圖2係表示本發明第1實施形態之質子傳導體的另一製造方法之流程圖。

圖3係表示本發明第3實施形態之單離子傳導體的製造方法之流程圖。

【圖式代表符號說明】

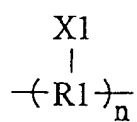
S101、S102、S201、S202、S203、S301、S302 ----- 步驟。

伍、中文發明摘要：

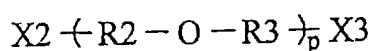
本發明係提供一種具有高傳導度及寬廣作動溫度區域之質子傳導體及單離子傳導體以及其等之製造方法。

本發明係包含具有化學式49之構造部的聚合物與化學式50之有機化合物或化學式51之有機化合物。R1、R2、R3、R4係含碳之構成成分，X1、X2、X3、X4、X5係表示質子性解離基，且 $n > 1$ ， $p > 0$ ，R4之碳數為1~4。藉有機化合物之醚鍵或質子性解離基可促進質子移動，同時並藉有機化合物之質子性解離基可增加質子數，並可使質子順利移動。

【化學式49】



【化學式50】



【化學式51】

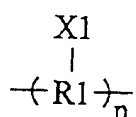


陸、日文發明摘要：

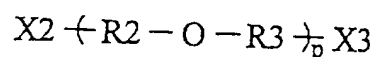
【課題】 高い伝導度および広い作動温度領域を有するプロトン伝導体およびシ
ングルイオン伝導体並びにそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 化49の構造部を有する重合体と、化50の有機化合物または化
51の有機化合物とを含む。R1, R2, R3, R4は炭素を含む構成成分、X
1, X2, X3, X4, X5はプロトン性解離基、 $n > 1$ 、 $p > 0$ 、R4の炭素
数は1～4である。有機化合物のエーテル結合またはプロトン性解離基によりプ
ロトンの移動が促進されると共に、有機化合物のプロトン性解離基によりプロト
ン数が増加し、プロトンの移動が円滑化される。

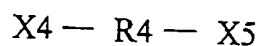
【化49】

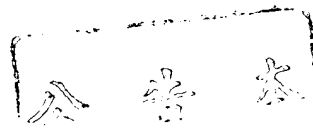


【化50】



【化51】





拾壹、圖式：

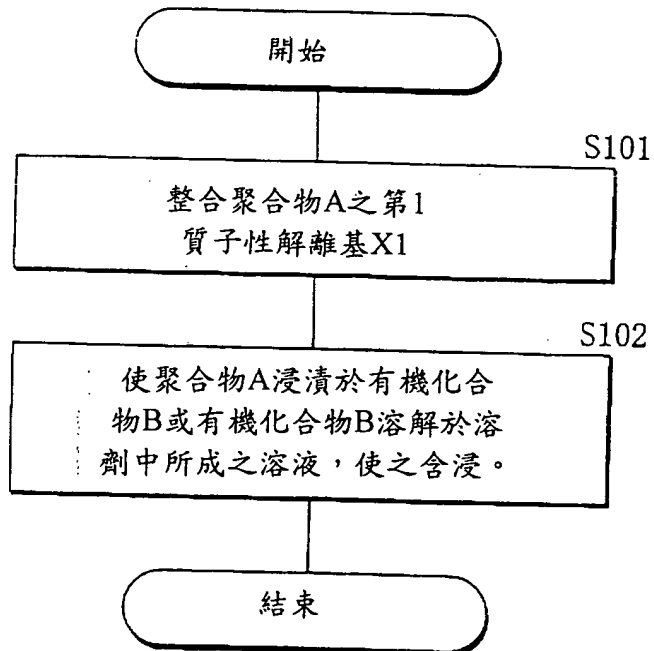


圖 1

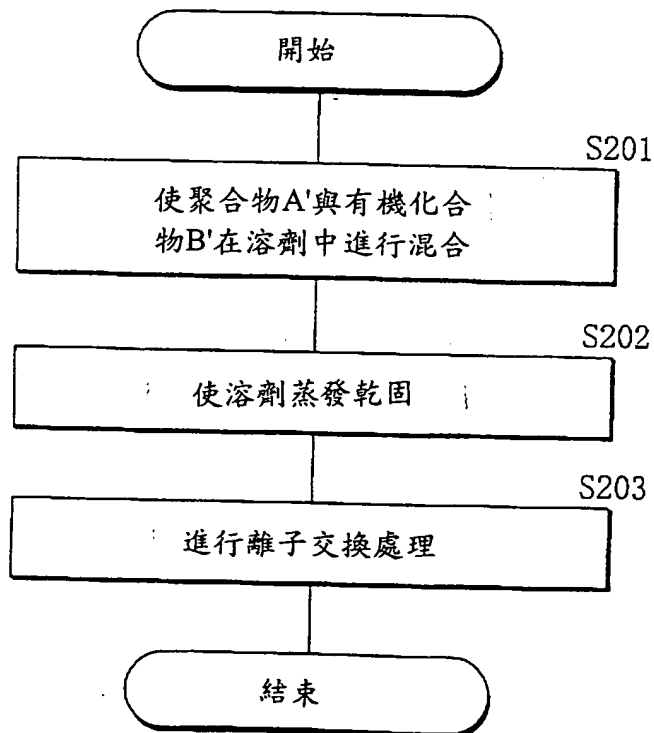


圖 2

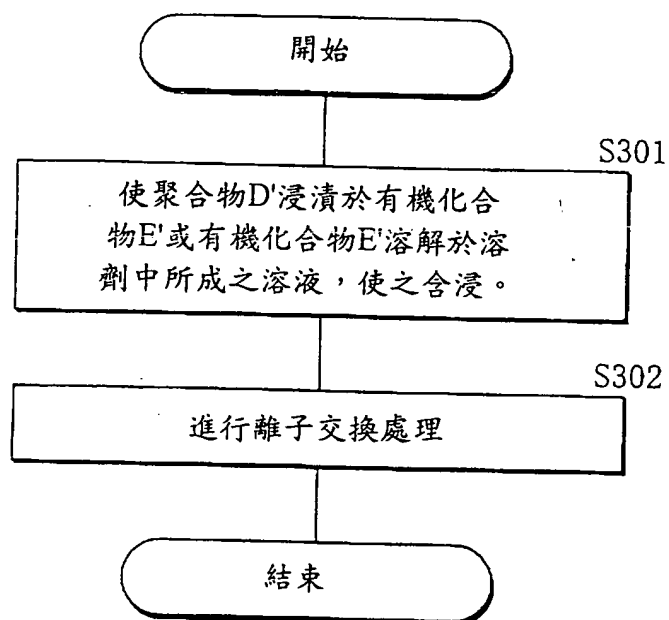


圖 3

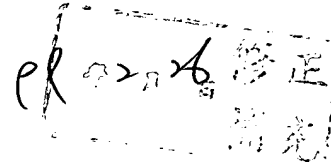
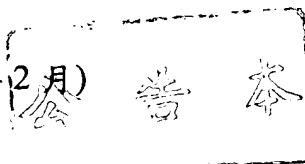
柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

S101， S102 步驟

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

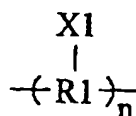


拾、申請專利範圍：

1. 一種質子傳導體，其特徵在於含有：

全氟磺酸系聚合物，其具有以化學式3所示之構造部；
有機化合物，其係以化學式4所示者，

【化學式3】



(式中，R1表示含碳(C)之構成成分，X1表示第1質子性解離基，且 $n > 1$)；

【化學式4】

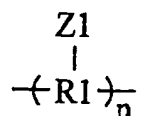


(式中，R4表示含碳之構成成分，X4及X5表示第3質子性解離基，且構成成分R4之碳數為1以上4以下之範圍內)。

2. 根據申請專利範圍第1項之質子傳導體，其中若前述全氟磺酸系聚合物與前述有機化合物之莫耳比為全氟磺酸系聚合物：有機化合物 = $a : c$ 時，相對於前述第1質子性解離基的單元數($a \times n$)之前述第3質子性解離基的單元數($2c$)之比為 $2 \leq 2c / (a \times n) \leq 50$ 之範圍內。
3. 根據申請專利範圍第1項之質子傳導體，其中前述第1質子性解離基及前述第3質子性解離基為 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基、 $-\text{COOH}$ 基及 $-\text{OH}$ 基之中的至少一種。
4. 一種單離子傳導體，其特徵在於含有：

全氟磺酸系聚合物，其具有以化學式7所示之構造部；
有機化合物，其係以化學式8所示者；

【化學式7】



(式中，R1係表示含碳(C)之構成成分，Z1係表示第1陽離子性解離基，且 $n > 1$)；

【化學式8】



(式中，R4表示含碳之構成成分，Z4及Z5分別表示第3陽離子性解離基，且構成成分R4之碳數為1以上4以下之範圍內)。

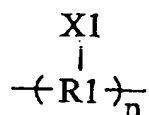
5. 根據申請專利範圍第4項之單離子傳導體，其中若前述全氟磺酸系聚合物與前述有機化合物之莫耳比為全氟磺酸系聚合物：有機化合物 = $d : f$ 時，相對於前述第1陽離子性解離基的單元數($d \times n$)之前述第3陽離子性解離基的單元數($2f$)之比為 $2 \leq 2f / (d \times n) \leq 50$ 之範圍內。
6. 根據申請專利範圍第4項之單離子傳導體，其中前述第1陽離子性解離基及前述第3陽離子性解離基為 $-\text{SO}_3\text{M}$ 基、 $-\text{COOM}$ 基及 $-\text{OM}$ 基(其中，M係表示Li、Na、K或Rb)之中的至少一種。
7. 一種質子傳導體之製造方法，其特徵在於包含如下步驟：

使具有以化學式 11 所示構造部之全氟磺酸系聚合物含浸於有機化合物或溶液中；

前述有機化合物，其係以化學式 12 所表示者；

前述溶液係使前述有機化合物溶解於溶劑而成者；

【化學式 11】



(式中，R1 係表示含碳(C)之構成成分，X1 係表示第 1 質子性解離基，且 $n > 1$)；

【化學式 12】

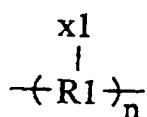


(式中，R4 係表示含碳之構成成分，X4 及 X5 分別表示第 3 質子性解離基，且構成成分 R4 之碳數為 1 以上 4 以下之範圍內)。

8. 一種質子傳導體之製造方法，其特徵在於包含如下步驟：

在溶劑中混合以具有化學式 13 所示構造部之全氟磺酸系聚合物與以化學式 14 所示之有機化合物，再蒸發溶劑；

【化學式 13】



(式中，R1 表示含碳(C)之構成成分，x1 表示第 1 質子性

解離基及藉離子交換可成為第1質子性解離基之基的至少一種，且 $n > 1$)；

【化學式14】



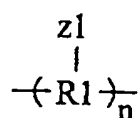
(式中，R4表示含碳之構成成分，x4及x5表示第3質子性解離基及藉離子交換可成為第3質子性解離基之基的至少一種，且構成成分R4之碳數為1以上4以下之範圍內)。

9. 一種單離子傳導體之製造方法，其特徵在於包含如下步驟：

使具有以化學式17所示構造部之全氟磺酸系聚合物含浸於以化學式18所示之有機化合物或溶液中；

前述溶液，其係使前述有機化合物溶解於溶劑而成者；

【化學式17】



(式中，R1表示含碳之構成成分，z1表示第1陽離子性解離基及藉離子交換可成為第1陽離子性解離基之基的至少一種，且 $n > 1$)；

【化學式18】

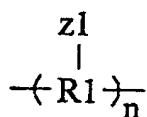


(式中，R4表示含碳之構成成分，z4及z5表示第3陽離子性解離基及藉離子交換可成為第3陽離子性解離基之基的至少一種，且構成成分R4之碳數為1以上4以下之範圍內)。

10. 一種單離子傳導體之製造方法，其特徵在於包含如下步驟：

在溶劑中混合以具有化學式19所示構造部之全氟磺酸系聚合物與以化學式20所示之有機化合物，再蒸發溶劑；

【化學式19】



(式中，R1表示含碳之構成成分，z1表示第1陽離子性解離基及藉離子交換可成為第1陽離子性解離基之基的至少一種，且 $n > 1$)；

【化學式20】



(式中，R4表示含碳之構成成分，z4及z5表示第3陽離子性解離基及藉離子交換可成為第3陽離子性解離基之基的至少一種，且構成成分R4之碳數為1以上4以下之範圍內)。