

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01B 1/06

H01M 8/02



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00810556.1

[45] 授权公告日 2005 年 11 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1225745C

[22] 申请日 2000.7.19 [21] 申请号 00810556.1

[30] 优先权

[32] 1999.7.19 [33] JP [31] 204038/99

[32] 2000.3.3 [33] JP [31] 058116/00

[32] 2000.5.29 [33] JP [31] 157509/00

[86] 国际申请 PCT/JP2000/004864 2000.7.19

[87] 国际公布 WO2001/006519 日 2001.1.25

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.18

[71] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 日隈弘一郎 B·皮特扎克

C·罗斯特 阿多诚文

审查员 韩伟

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

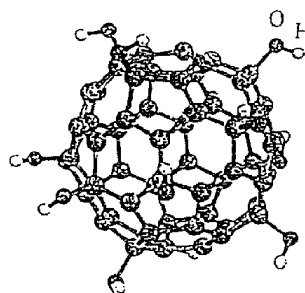
代理人 王杰

权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图 21 页

[54] 发明名称 质子导体及其生产方法和使用该质子导体的电化学装置

[57] 摘要

一种质子导体，包含主要含碳的含碳材料，其中，引入了质子离解基团。在该质子导体中，质子在质子离解基团之间迁移。同时，该质子导体的离子电导率大于其电子电导率。使用碳簇如富勒烯或含碳管状材料、或所谓碳纳米管、或具有金刚石结构的含碳材料作为含碳材料。



C₆₀(OH)₁₂

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种质子导体, 包含: 具有至少一个质子离解基团的碳簇, 其中该碳簇是包含富勒烯分子的几百到几千个碳原子的聚集体。
2. 根据权利要求1的质子导体, 其中, 所述碳簇具有一种其中至少部分富勒烯结构具有敞开端的结构。
3. 根据权利要求1的质子导体, 其中, 所述碳簇包含结合在一起的碳簇。
4. 根据权利要求1的质子导体, 其中, 所述质子离解基团用-XH表示, 其中, X表示具有二价的任何原子或原子团, H表示氢原子。
5. 根据权利要求4的质子导体, 其中, 所述质子离解基团用-OH或-YOH表示, 其中, Y是具有二价的任意原子或原子团, O表示氧原子。
6. 根据权利要求5的质子导体, 其中, 所述质子离解基团选自由-OH、-OSO₃H、-COOH、-SO₃H和-OPO(OH)₃组成的组中。
7. 根据权利要求1的质子导体, 其中, 在所述碳簇中还引入电子吸引基团。
8. 根据权利要求7的质子导体, 其中, 所述电子吸引基团选自由硝基、羰基、羧基、腈基、卤代烷基和卤素原子组成的组中。
9. 根据权利要求1的质子导体, 基本由所述碳簇组成。
10. 根据权利要求1的质子导体, 还包含聚合物材料。
11. 根据权利要求10的质子导体, 其中, 所述聚合物材料没有电子导电性。
12. 根据权利要求10的质子导体, 其中, 所述聚合物材料是选自聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯和聚乙烯醇中的至少一种。
13. 根据权利要求10的质子导体, 包含50重量%或更少的聚合物材料。
14. 根据权利要求10的质子导体, 其中, 所述聚合物材料包含3重量%或更少的聚四氟乙烯。
15. 根据权利要求10的质子导体, 该导体是一种厚度为300微米或

更小的薄膜。

16. 根据权利要求 1 的质子导体，其中，所述碳簇是一种管状含碳材料。

17. 根据权利要求 1 的质子导体，其中，所述碳簇具有金刚石结构。

18. 根据权利要求 1 的质子导体，其中，所述碳簇的主轴长度为 100 纳米或更小。

质子导体及其生产方法和使用该质子导体的电化学装置

技术领域

本发明涉及一种质子(H^+)导体、及其生产方法, 和使用该质子导体的电化学装置。

背景技术

近年来, 作为已经用于电动汽车的聚合物固态电解质型燃料电池, 已知使用具有质子(氢离子的)导电性的聚合物材料, 如全氟代磺酸酯树脂(例如, Du Pont 公司生产的 Nafion®)。

作为较新的质子导体, 也已知了含有大量水合水的多钼酸盐, 如 $H_3Mo_{12}PO_{40} \cdot 29H_2O$, 或含有大量水合水的氧化物, 如 $Sb_2O_6 \cdot 5.4H_2O$ 。上述聚合物材料和水合化合物如果处于湿的状态, 在接近常温的温度下, 每一种都表现出高的质子电导性。

例如, 全氟代磺酸酯树脂即使在常温下也表现出非常高的质子电导性的原因是, 从树脂的磺酸盐基电离的质子与聚合物基质中已经大量存在的水分结合(氢键结合), 产生加质子的水, 即氧鎓离子(H_3O^+), 氧鎓离子形式的质子可以在聚合物基质中顺利迁移。

最近, 还已经开发了导电机理与上述每种质子导体完全不同的一种质子导体。

也就是说, 已经发现了一种具有钙钛矿结构的复合金属氧化物, 如 Yb 掺杂的 $SrCeO_3$, 表现出质子导电性, 而不使用水分作为迁移介质。这种复合金属氧化物的导电机理被认为是, 质子在形成钙钛矿结构骨架的氧离子之间逐个传导时导电。

然而, 导电的质子在复合金属氧化物中原来并不存在, 而是通过下列机理产生的: 即, 当钙钛矿结构与环境气体中含有的水蒸气接触时, 高温的水分子与通过 Yb 掺杂等在钙钛矿结构中形成的缺氧部分反应, 产生

质子。

然而，上述各种质子导体存在下列问题。

为了保持高质子导电性，在使用过程中，基质材料，如上述的全氟代磺酸酯树脂，必须连续地放在足够湿的状态下。

因此，系统(例如使用这种基质材料的燃料电池)的结构要求一个加湿器和各种附件，从而产生了扩大系统规模和提高系统成本的问题。

使用基质材料的系统还有另外一个问题，即操作温度范围必须限制，以防基质中所含水分冻冰或沸腾。

具有钙钛矿结构的复合金属氧化物有一个问题，即操作温度必须保持在 500°C 或更高的高温下，以保证有效的质子导电性。

这样，相关技术的质子导体都存在一些问题，即每种导体的性能对气氛的依赖性高，更具体地，必须向导体提供水气或蒸汽，以保证导体的性能，另外，导体的操作温度过高或操作温度范围受到限制。

本发明的内容

本发明的第一个目的是提供一种能在包括常温的宽温度范围内使用并且气氛依赖性低的质子导体，即无论水分是否是迁移介质，它都不需要水分；提供一种生产该质子导体的方法；并提供一种使用该质子导体的电化学装置。

本发明的第二个目的是提供一种质子导体，在保持上述性能的同时，呈现出一种薄膜形成能力，从而能以高强度薄膜的形式使用，呈现出气体防渗透性或不透气性，和良好的质子导电性，提供一种生产该质子导体的方法，并提供一种使用该质子导体的电化学装置。

本发明提供一种质子导体，包含一种主要含有碳的含碳材料，向其中引入质子离解基团。

本发明还提供一种生产该质子导体的方法，包括向主要含有碳的含碳材料中引入质子离解基团的步骤。

本发明还提供一种电化学装置，包括第一种电极、第二种电极、和位于第一种和第二种电极之间的质子导体，该质子导体包含主要含有碳的

含碳材料，向其中引入了质子离解基团。

根据本发明的质子导体，因为所述导体主要包含具有质子离解能力的含碳材料，甚至在干燥状态下，质子也容易被传递或传导，而且，质子可以在包括常温的宽温度范围内(至少在约 160°C - 40°C 范围内)表现出高导电性。虽然本发明的质子导体甚至在干燥状态下也具有足够的质子导电性，它在潮湿状态下也可以具有质子导电性。水分可以来自外部。

根据本发明的电化学装置，因为质子导体保持在第一种和第二种电极之间，所以，该电化学装置可以免除对加湿器等的需要，而加湿器等是要求水分作为迁移介质以提高质子导电性的已知燃料电池所必需的。所以，本发明的装置结构具有有利的更小、更简单的结构。

附图简述

图 1A 和 1B 是表示作为本发明的富勒烯(fullerene)衍生物的一个实例的多羟基化富勒烯分子的结构图；

图 2A、2B 和 2C 表明引入质子离解基团的富勒烯衍生物实施例。

图 3A 和 3B 说明富勒烯分子的实施例；

图 4 表示在本发明的质子导体中主要包含的碳簇的实施例；

图 5 表示具有部分富勒烯结构的碳簇的其它实施例；

图 6 表示具有金刚石结构的碳簇的其它实施例；

图 7 表示相互结合的碳簇的附加实施例；

图 8 是本发明的质子导体的一种实施例的示意图；

图 9 是表示一种燃料电池的示意结构图；

图 10 是氢-空气电池的示意结构图；

图 11 是一种电化学装置的示意结构图；

图 12 是另一种电化学装置的示意结构图；

图 13A 和 13B 各表示作为本发明的质子导体的基材或原料的本发明的管状含碳材料的实施例；

图 14 表明本发明的管状含碳材料衍生物；

图 15 是管状含碳材料衍生物的示意图；

图 16 是另一种管状含碳材料的示意图;

图 17A 和 17B 是表示本发明的实施例中实验圆片 (pellet) 的等效电路的图;

图 18 是表示测量圆片复阻抗的结果的图;

图 19 是表示圆片的质子导电性的温度依赖性的图;

图 20 是表示在本发明的实施例 1 中使用富勒烯衍生物的发电实验结果的图;

图 21 是表示测量本发明的实施例 4 中的圆片和对比实施例 2 中的圆片的复阻抗结果的图;

图 22 是表示圆片的质子导电性的温度依赖性的图;

图 23 是表示在本发明的实施例 8 中使用碳电极通过电弧放电法生产的碳粉的 TOF-MS 谱的图; 和

图 24 是表示在其中使用管状含碳材料的本发明的实施例中所用的薄膜复阻抗测量的图。

实施本发明的最佳方式

下文中, 将参考附图详细描述应用本发明的质子导体和生产该质子导体的方法, 以及使用该质子导体的电化学器件。

根据本发明的一种实施方案的质子导体主要包含向其中引入质子离解基团的主要含有碳的含碳材料。在本说明书中, “质子 (H^+) 的离解” 指的是 “质子通过电离从官能团离解”, “质子离解基团” 指的是 “通过电离能解离出质子的官能团”。

在这种质子导体中, 质子在质子离解基团之间迁移, 呈现离子导电性。

作为富勒烯衍生物, 可以使用任何合适的材料, 只要它主要由碳组成即可。但是, 在引入质子离解基团后, 离子电导大于电子电导是必需的。

作为基质富勒烯衍生物的富勒烯衍生物可以具体列举的是作为碳原子聚集体的碳簇, 和包含金刚石结构的含碳材料。

有许多种碳簇。当然, 富勒烯、至少其部分有开放端的富勒烯结构、和含碳管状材料、或所谓碳纳米管是优选的。

当然, 这些材料仅仅是例证性的, 因为任何满足引入质子离解基团后的离子电导大于电子电导的上述条件的材料都是可用的。

下面, 解释本发明对于有代表性的含碳材料的一些典型应用。

首先, 解释用富勒烯作为含碳材料的实施例。

根据该实施方案, 用作向其中引入质子离解基团的富勒烯衍生物基材的富勒烯衍生物分子种类不特别限制, 只要在富勒烯分子特征为球形碳簇范围内, 一般包括 C_{36} 、 C_{60} (见图 3A)、 C_{70} (见图 3B)、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{80} 、 C_{82} 和 C_{84} 富勒烯分子。应该注意, 这些富勒烯分子或其它类似富勒烯分子的混合物也可以用作富勒烯衍生物的基材。

在 1985 年, 在通过石墨的激光烧蚀产生的碳簇束的质谱中发现了富勒烯分子 (H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, Nature, 318, 162(1985))。

五年后, 即在 1990 年建立了通过碳电极的电弧放电生产富勒烯分子的方法。自从建立了实用的生产方法以来, 富勒烯分子变成了碳基半导体材料等的注意焦点。

本发明唯一地并且有利地考察了这些富勒烯分子衍生物的质子导电性, 发现向一个或多个富勒烯分子的一些碳原子中引入羟基基团获得的多羟基化富勒烯, 甚至在干燥状态下, 在包括常温范围的宽温度范围 (即从小于水的冰点到大于水的沸点的温度范围内 (至少 -40 至 160°C)) 内表现出高质子导电性, 还发现在向一个或多个富勒烯分子引入氢硫酸酯基团, 即 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基团代替羟基时, 质子导电性更高。

更准确地, 多羟基化的富勒烯或富勒醇 (fullerenol) 是具有其中许多羟基加到一个或多个富勒烯分子上的如图 1A 和 1B 所示结构的富勒烯基化合物的通称。当然, 关于富勒烯分子的羟基的数量、排列等, 可以考虑一些变化。Chiang 等人在 1992 年已经报道了多羟基化富勒烯的第一个合成实施例 (L. Y. Chiang, J. W. Swirczewski, C. S. Hsu, S. K. Chowdhury, S. Cameron and K. Creengan, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1791(1992))。从该报道开始, 含有特定量或更多羟基基团的多羟基化富勒烯, 在其水溶性方面已经成为注意的焦点, 并且主要在生物技术领域

进行了研究。

在一种实施方案中, 本发明最新发现, 富勒烯衍生物可以从多羟基化富勒烯分子的聚集体形成, 如图 2A 示意表示的, 其中, 相互邻近的这些分子的每一个分子的羟基(在图中, O表示多羟基化富勒烯分子)相互作用, 从而在多羟基化富勒烯分子的整体或聚集体内表现出高质子导电性(即, 在一个或多个多羟基化富勒烯分子的酚羟基之间 H^+ 的高转移率)。

作为在该实施方案中的质子导体, 可以使用其中每个或许多分子有大量 $-OSO_3H$ 基团的富勒烯分子的聚集体, 代替前面讨论的多羟基化富勒烯分子的聚集体。Chiang 等人在 1994 年报道了其中如图 2B 所示用 $-OSO_3H$ 基团代替 OH 基团的富勒烯基化合物, 即氢硫酸酯化的富勒醇 F(多羟基氢硫酸酯化富勒烯)(L. Y. Chiang, L. Y. Wang, J. W. Swirczewski, S. Soled and S. Cameron, J. Org. Chem. 59, 3960(1994))。多羟基氢硫酸酯化富勒烯可以只含有 $-OSO_3H$ 基团或含有一些 $-OSO_3H$ 基团和一些羟基。

在制备本发明的富勒烯衍生物的情况下, 制备了含有羟基或 $-OSO_3H$ 基团或其混合物的大量富勒烯衍生物分子的聚集体。由于源于所述分子中原来含有的大量羟基或 $-OSO_3H$ 基团或其混合物的质子直接迁移, 所以, 这些富勒烯分子的整体或聚集体的质子导电性自我确定的, 不需要裹入来自水蒸汽分子的氢或来自气氛中的质子, 也不需要从外部环境中提供水, 特别是不需要从大气中吸附水等。换言之, 含有官能团的富勒烯衍生物分子的聚集体的质子导电性不受环境气氛的限制。

此外, 作为富勒烯衍生物基材的富勒烯分子特别具有亲电子性能, 该性能不仅可以使得具有高酸性的 $-OSO_3H$ 基团, 而且可以使得羟基在很大程度上促进氢的离子化。这是本发明的一种实施方案的质子导体表现出优异的质子导电性的原因之一。

根据本发明的一种实施方案的质子导体, 由于可以向每个或多个富勒烯衍生物的富勒烯分子引入大量羟基或 $-OSO_3H$ 基团或其混合物, 与单位体积导体电导率相关的质子数量密度变得非常高。这是该实施方案中的质子导体表现出有效的导电性的另一个原因。

由于本实施方案中的质子导体的富勒烯衍生物的富勒烯分子主要含碳原子或基本由碳原子组成，因此，富勒烯衍生物的重量轻，不容易分解，比较纯，即相对不含可以对其希望的质子导电性能有不利影响的污染物。此外，生产富勒烯衍生物需要的成本已经迅速降低。因此，根据资源、环境、经济或前面所讨论的其它希望的方面，可以认为富勒烯衍生物是理想的含碳材料。

由于本发明，进一步发现了如上所讨论的质子离解基团不局限于羟基或 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 官能团。

更明确地，质子离解基团可以用化学分子式 $-\text{XH}$ 表示，这里，X是具有二价的任意原子或原子团，另外该基团可以用化学分子式 $-\text{OH}$ 或 $-\text{YOH}$ 表示，这里，Y是具有二价的任意原子或原子团。

特别地，质子离解基团优选的是 $-\text{OH}$ 和 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 、和 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{OPO}(\text{OH})_3$ 官能团的至少一种。

根据本实施方案，电子吸引基团，如硝基、羰基和羧基，腈基、卤代烷基或卤素原子(氟或氯原子)优选地可以与质子离解基团一起引入到一个或多个富勒烯分子的碳原子。图 2C 表示除了 $-\text{OH}$ 以外，还向其中引入 Z 的富勒烯分子，其中，Z 表示 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{CF}_3$ 或 $-\text{SO}_3\text{CF}_3$ (R 是烷基)电子吸引基团的至少一种。由于除了官能团以外，还存在电子吸引基团，所以，质子容易从质子离解基团中释放出来并通过电子吸引基团的电子吸引作用在官能团之间传递。

根据本实施方案，质子离解基团的数量可以在小于富勒烯分子的碳原子数范围内自由选择，优选的是包含 5 个官能团或更多。为了保持富勒烯分子的 π 电子特性，以便获得有效的电子吸引能力，官能团的数量更优选的是富勒烯分子的碳原子数的一半或小于其一半。

为了合成用于一种实施方案的质子导体的上述富勒烯衍生物，如后面将参考实施例所描述的，可以使富勒烯分子的粉末经过已知的处理，如适当组合的酸处理和水解，向富勒烯衍生物的每个或一些富勒烯分子的碳原子引入希望的质子离解基团。

在处理后，所获得的富勒烯衍生物的粉末可以压制成希望的形状，例

如压制成片。粉末的压制可以不使用任何粘合剂来进行，这有效地增强质子导电性，并降低质子导体的重量，产生主要含有富勒烯衍生物的成型材料。

在本实施方案中的质子导体可以合适地用于各种电化学装置。例如，本发明可以优选地用于一种电化学装置，其基本结构包括第一种和第二种电极以及二者之间的质子导体，其中，所述质子导体为本实施方案中的质子导体。

更具体地，本实施方案中的质子导体可以优选地用于其中第一种和第二种电极的至少一种是气体电极的一种电化学装置，或者其中第一种和第二种电极的至少一种是活性电极的电化学装置。

下文中，将描述把本实施方案的质子导体应用于燃料电池的一个实施例。

图 8 是表示其中质子导电部分 1 保持在第一种电极(例如氢电极)2 和第二种电极(例如氧电极)3 之间的燃料电池的质子电导的图，其中，在质子导电部分 1 中离解或传递的质子沿着图 8 的箭头所示的方向从第一种电极 2 一侧迁移到第二种电极 3 一侧。

图 9 是表示使用本实施方案的质子导体的燃料电池的一个实施例。构造该燃料电池，使得其上或其中紧密重叠或分散有催化剂 2a 并且有引线 8 的负极(燃料电极或氢电极)2 朝向其上或其中紧密重叠或分散有催化剂 3a 并且有引线 9 的正极(氧电极)3，质子导电部分 1 保持在二者之间。在使用该燃料电池时，氢气从负极 2 一侧的进口 12 提供，从负极 2 一侧的出口 13(有时不提供)排出。在燃料(H_2) 14 通过流动通道 15 的过程中，产生质子。这些质子与在质子导电部分 1 中产生的质子一起迁移到正极 3 一侧，与从进口 16 在流动通道 17 中提供并流向出口 18 的氧气(空气)19 反应，产生希望的电动势。

根据具有上述结构的燃料电池，由于在质子导电部分 1 中产生的质子与从负极 2 一侧提供的质子一起迁移到正极 3 一侧，质子导电性变得更高。因此，可以排除对于任何加湿器或其它水源或其它外部迁移介质的需要，因此简化了系统的结构并降低了系统的重量。

下面将描述本发明的另一种实施方案。另一种实施方案不同于本实施方案之处在于上述富勒烯衍生物与聚合物材料混合使用。然而，第二种实施方案的质子导体基本具有与本实施方案相同的质子导电性特征。

在本实施方案中的第二种质子导体含有上述富勒烯衍生物(在构成富勒烯的碳原子中引入质子离解基团)和聚合物材料。

聚合物材料可以是一种或两种或多种已知的具有薄膜成型能力的聚合物。聚合物材料的含量一般为 50 重量%或更少。如果该含量大于 50 重量%，富勒烯衍生物的质子导电性可能降低。

由于该实施方案中的第二种质子导体含有富勒烯衍生物，它可以表现出可与本实施方案的质子导体相媲美的质子导电性。

虽然以如上所述的压制粉末使用只含有富勒烯衍生物的本实施方案中的质子导体，具有来自聚合物材料的薄膜成型能力的本实施方案中的第二种质子导体可以用作具有高强度和不透气性能的柔性质子导电薄膜。一般来说，质子导电薄膜的厚度为 300 微米或更小。

聚合物材料的种类不特别限制，只要它尽可能不干扰质子导电性(由于与富勒烯衍生物等的反应)并具有薄膜成形性能，但是一般可以选自没有电子导电性并表现出良好稳定性的聚合物。这些聚合物的实例可以包括聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯和聚乙烯醇。下面将描述聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯和聚乙烯醇适用于本实施方案中的第二种质子导体的原因。

聚氟乙烯适用于第二种质子导体的原因是它具有良好的薄膜成形能力。即使加入到富勒烯衍生物中的聚氟乙烯的量小于其它聚合物材料的量，也可以容易地形成具有高强度的第二种质子导体的薄膜。聚氟乙烯的含量为 3 重量%或更少，优选的是在 0.5 - 1.5 重量%范围内。通过向富勒烯衍生物中加入上述范围内的聚氟乙烯，第二种质子导体的薄膜具有在 1 微米 - 100 微米范围内的厚度。

聚偏二氟乙烯或聚乙烯醇适用于第二种质子导体的原因是它能有效地形成具有良好防止气体透过能力的质子导电性薄膜。在这种情况下这些物质的含量优选的是在 5 - 15 重量%范围内。

如果聚偏二氟乙烯或乙醇的含量小于上述范围的下限，可能对薄膜

形成产生不利影响。

在本实施方案中的第二种质子导体的薄膜可以使用已知的薄膜形成技术，如挤出成型、过滤、涂敷等来获得。

在本实施方案中的第二种质子导体优选地可以应用于其中应用本实施方案中的质子导体的电化学装置中。

也就是说，在应用本实施方案的电化学装置中，其中，质子导体保持在第一种和第二种电极之间，质子导体可以用本实施方案中的第二种质子导体代替。

图 10 是表示应用本实施方案中的第二种质子导体的氢气-空气电池的示意图。在该装置中，氢电极面向空气电极 22，成型成薄膜的质子导体 20(构造成第二种质子导体)保持在二者之间，这些电极 21 和 22 的外面保持在有一些孔 25 的特氟隆板 24a 和特氟隆板 24b 之间，并用螺栓 26a 和 26b 以及螺母 27a 和 27b 固定在其上，从电极 21 和 22 伸出的氢电极引线片 28a 和空气电极引线片 28b 引出到电池外面。

图 11 是表示应用本实施方案中的第二种质子导体的一种电化学装置的示意图。参考图 11，质子导体 34(构造成第二种质子导体)保持在其内表面上有负极活性材料层 30 的负极 31 和其外表面上有透气支撑物 32 的正极(气体电极)33 之间。负极活性材料可以构造成吸氢合金或由如富勒烯等碳材料支撑的吸氢合金。透气支撑物 32 可以构造成成为多孔碳纸。正极 33 优选的是可以通过涂敷碳粉承载铂的浆料形成。在负极 31 的外端和正极 33 的外端之间的空隙用垫圈阻塞。在这种电化学装置中，通过使正极 33 一侧存在水可以进行充电。

图 12 是表示其中应用本实施方案的第二种质子导体的电化学装置的示意图。参考图 12，形成薄膜(具有第二种质子导体形式)的质子导体 41 保持在其内部面上有负极活性材料层 37 的负极 38 和其内表面上有正极活性材料层 39 的正极 40 之间。正极活性材料一般构造成主要包含氢氧化镍的材料。甚至在这种电化学装置中，在负极 38 的外端和正极 40 的外端之间的空隙用垫圈 42 阻塞。

基于与使用本实施方案的质子导体的电化学装置相同的机理，使用该

实施方案中的第二种质子导体的上述电化学装置的每一种都可以表现出良好的质子导电效果。此外，由于第二种质子导体含有与具有薄膜成型能力的聚合物材料混合使用的富勒烯衍生物，它可以成型成强度高和气体透过性小的薄膜，所以，它可以表现出良好的质子导电性。

下面将描述本发明的第三种实施方案，第三种实施方案不同于第一种和第二种实施方案，因为其质子导体主要包含一种或多种碳簇衍生物，但是其它方面与第一种和第二种实施方案相同或类似，例如质子导电机理的基本功能。

本实施方案中的第三种质子导体主要包含碳簇衍生物，其中，向用作碳簇衍生物基材的每个碳簇的一些碳原子引入质子离解基团。

本发明人进行的研究表明，为了给予含碳材料令人满意的质子导电性，需要向含碳材料提供尽可能多的质子导电途径(导电位置或通道)。已经发现，如果使用尺寸尽可能小的碳簇并在其外侧引入两个或多个质子离解取代物，可以在整体上获得令人满意的质子导电性。在这种情况下，在酸度方面明显地改善了固体形状的质子导体。然而，与其它含碳材料截然相反，碳簇在氧化时不会退化并且耐久性优异，碳簇的组成原子相互紧密结合，结果是原子间键不会断裂，即使酸度高，也不容易发生化学变化，因此能保持薄膜结构。

具有上述构形的本实施方案中的第三种质子导体甚至在干燥状态下，也可以表现出与第一种和第二种实施方案中的第一种和第二种质子导体的每一种类似的高质子导电性。

如上所定义的，簇团指的是紧密键合在一起的最多数百个碳原子的聚集体。由于这种聚集结构，改善了质子导电性，同时保持化学性能提供了足够薄膜强度的并且容易形成叠层结构。另一方面，主要由碳组成的簇团指的是紧密键合在一起的最多数百个碳原子的聚集体，与碳原子之间存在的碳-碳分子型键无关。应该注意，碳簇，即主要含有碳原子的聚集体不必完全由碳原子组成。在这方面，其主要部分是碳原子的原子集合在本文中定义为碳簇。在图4-7中表示了各种碳簇或碳原子的聚集体。在这些图中，没有表示质子离解基团，例如羟基。从这些图中看出，

用于质子导体的材料可以有宽的选择范围。

图4表示具有与其类似的球形结构、椭球形结构和平面结构的碳簇。图5表示有部分敞开的球形结构的碳簇，特征在于有一个或多个敞开端。在通过电弧放电生产富勒烯分子过程中，作为副产品，产生大量具有带敞开端的球形结构的碳簇。图6表示每个都具有金刚石结构的碳簇，其中碳簇的大部分碳原子处于 SP^3 键合状态。

其中大部分碳原子处于 SP^2 键合状态的碳簇材料，如果它具有石墨的平面结构，或者全部或部分为富勒烯或纳米管结构，则作为质子导体的基材是不希望的，因为它通常由于 SP^2 键合而具有电子导电性。

相反，具有 SP^2 键合的富勒烯或纳米管结构没有电子导电性，因为它还部分含有表现出希望的 SP^3 键合的元素，所以，它是作为质子导体基材所希望的。

图7表示相互结合的碳簇。因此，图7表示可以用于制造在本发明的第三种质子导体的一种实施方案中的质子导体的碳簇衍生物的碳簇的实例。

为了形成本实施方案中的第三种质子导体，要求向簇团或碳簇中引入质子离解基团。另外，向簇团或碳簇的每一个中进一步引入电子吸引基团可能是希望的。根据下列生产方法，质子离解基团可以引入到每个碳簇中。

根据本发明的生产方法，通过碳基电极的电弧放电生产由碳粉组成的碳簇，并适当地使碳簇经过酸处理，典型的是使用硫酸和水解，并且还经过磺化或膦化，以便分别引入硫基官能团或磷基官能团，可以容易地获得碳簇衍生物。

碳簇衍生物可以压制成合适的形状，例如圆片。根据本实施方案中的第三种质子导体，作为质子导体的碳簇衍生物基材的碳簇的每一个的主轴长度可以为100纳米或更小，优选的是10纳米或更小，其中引入的官能团数量优选的是2个或更多。

用于第三种质子导体的碳簇可以具有至少其部分有敞开端的笼形结构。具有这种缺陷结构的碳簇有富勒烯类似的反应活性，并且在其中缺陷

部分(即其敞开端部分)有更高的活性。因此,使用每个具有这种缺陷结构(即敞开端)的碳簇作为第三种质子导体的基材可以促进通过酸处理等引入质子离解取代物,即增大质子离解取代物的引入效率,从而增大第三种质子导体的质子导电性。另外,与富勒烯分子相比,可以合成大量碳簇,因此可以以非常低的成本生产碳簇。

引入到作为本实施方案中的第三种质子导体基材的每个碳簇的官能团和电子吸引基团的种类可以与上述的相同。

本实施方案中的第三种质子导体可以适当地应用到各种电化学装置中,例如燃料电池。在这种情况下,电化学装置的结构可以基本与应用第一种或第二种实施方案中的第一种或第二种质子导体的电化学装置相同,但是,第一种或第二种质子导体用第三种质子导体代替。由于本实施方案中的第三种质子导体甚至在干燥状态下也可以表现出良好的质子导电性,所以,可以消除对提供任何加湿器或其它产生外部迁移(如水或水蒸气)的类似装置的需要,因此可以简化系统结构并降低系统重量。

下面将描述本发明的第四种实施方案,其中,质子导体包括一种管状含碳材料衍生物。

管状含碳材料衍生物包括一种作为其基材的管状含碳材料。管状含碳材料包括一种 CNT 材料,由纳米管分子组成,每个纳米管分子直径约为数个纳米或更小,典型的是在 1 - 2 纳米范围内。除了 CNT 材料以外,管状含碳材料包括一种 CNF 材料,由纳米纤维分子组成,每个纳米纤维分子直径为数个纳米或更大,最大可以达到 1 毫米。另外,已知 CNT 材料包括由纳米管分子组成的单壁碳纳米管(SWCNT)材料,每个纳米管分子由单层形成,或者由纳米管分子组成的多壁碳纳米管(MWCNT),每个纳米管分子由同心重叠的两层或多层组成。SWCNT 和 MWCNT 分子分别表示在图 13A 和 13B 中。此外,CNT、SWCNT 和 MWCNT 的描述仅是说明性的,其中应该理解本发明不限于此。

根据本发明的第四种实施方案,为了形成管状含碳材料衍生物而引入到管状含碳材料中的质子离解基团包括与前面关于本发明的其它实施方案讨论的相同的质子离解基团。正如所说明的,图 14 表示含有羟基官能

团的管状含碳材料衍生物的一种实例。此外，图 15 表明如图 14 所示的管状含碳材料衍生物的多个管状含碳分子或管状分子。同样，图 16 表示包含 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 官能团的另一种管状含碳材料衍生物的管状分子。

为了向管状含碳材料引入 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 官能团，以形成其衍生物，通过制备卤化的管状含碳材料，并使卤化的材料经过使用硫酸或硝酸的酸处理，来生产这种管状含碳材料衍生物。此外，可以使用水解技术引入羟基基团代替 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 官能团。如果使用水解，为了用不同的官能团代替羟基，如 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 官能团，随后可以进行酸处理。如果非卤化管状含碳材料用作基材或原料，以便形成管状含碳材料衍生物，那么，这种材料可以经过使用硫酸或硝酸的酸处理，如前面所讨论的。关于卤化的管状含碳材料，优选的是使用氟。

不仅可以通过上述湿法，而且可以通过下列使用等离子体的干法来生产管状含碳材料衍生物。在这种方法中，非卤化的管状含碳材料经过在氧气中的等离子体处理，然后为了向管状含碳材料的管状分子中引入质子离解基团(典型的是羟基)，经过在氢气下的等离子体处理。

上述仅仅是含碳管状材料的优选的制造方法的解释，本发明不限于此。

本发明研究了这些管状含碳材料衍生物的质子导电性，发现这些材料在包括常温区域的各种温度范围内，即从低于水的冰点到高于水的沸点的温度范围内(至少 $-40^\circ\text{C} - 160^\circ\text{C}$)，提供了高质子导电性。本发明还发现对于包含氢硫酸酯作为其基团代替羟基基团的管状含碳材料衍生物，质子导电性更高。

特别地，多羟基化 SWCNT 材料是具有为了形成图 14 所示的 SWCNT 材料而把许多羟基加到一些管状分子上的结构的衍生物的通称。当然，关于羟基基团的数量、排列等，可以在本发明的范围内考虑一些变化。本发明最新发现，如图 14 和 15 所示的多羟基化管状分子的聚集体，即多羟基化 SWCNT 材料，其中相互邻近的管状分子的羟基基团相互作用，表现出高质子导电性，即来自多羟基化 SWCNT 材料或整体材料的每个管状分子中所含的酚羟基基团的 H^+ 或氢质子的传递或迁移能力高。

通过主要由具有多个 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基团的含碳管状材料衍生物聚集体(如有多个 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基团的SWCNT的聚集体)组成的质子导体也达到了本发明的目的。另一方面,其中 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基团取代 $-\text{OH}$ 基团的氢硫酸酯SWCNT,可以只含有 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基团,如图16所示,或者可以在一个分子中同时含有多个羟基基团和多个 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基团。

与其它质子导体实施方案的质子导电性一样,包含具有多个官能团的管状分子聚集体的管状含碳材料衍生物的质子导电性不受环境条件的限制。这样,为了实现本发明的理想效果,来自迁移介质的附加质子源(如水)是不必要的。

与其它实施方案类似,管状含碳材料衍生物可以表现出这种理想的质子导电性效果的原因是大量官能团可以引入到管状含碳材料的一些管状分子上,使得与单位体积导体导电性对应的质子密度非常大。

此外管状含碳材料衍生物主要由每个管状分子的碳原子组成,所以重量轻,并且不容易分解,也不含任何污染物。此外,用于生产其衍生物基材的管状含碳材料可以通过碳氢化合物的催化热分解来低成本生产。因此,由于资源、环境和经济方面的原因,管状含碳材料被认为是理想的材料(Carbon Vol. 36, No. 11, pp. 1603 - 1612, 1998)。

根据本发明人对质子离解基团的研究,质子离解基团不限于羟基或 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 官能团,只要它们能给予优选的质子导电性即可。

更明确地,质子离解基团可以用化学式 $-\text{XH}$ 表示,这里,X是具有二价的任意原子或原子团,另外所述基团可以用化学分子式 $-\text{OH}$ 或 $-\text{YOH}$ 表示,这里,Y是具有二价的任意原子或原子团。

特别地,质子离解基团优选的是 $-\text{OH}$ 和 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 和 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 和 $-\text{OPO}(\text{OH})_3$ 官能团的至少一种。

同样,引入到这些衍生物中的质子离解基团以与上述实施例中的相同的方式排列。

根据本实施方案,电子吸引基团,如硝基、羰基和羧基,腈基、卤代烷基或卤素原子(氟或氯原子)优选地可以与质子离解基团一起引入到管状含碳材料的碳原子上。例如,可以向SWCNT引入 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、

-COOR、-CHO、-COR、-CF₃ 或-SO₃CF₃ (R 是烷基) 电子吸引基团, 以及质子离解基团, 如 OH 基团。由于除了官能团以外, 还存在电子吸引基团, 所以, 质子容易从质子离解基团中释放出来并通过电子吸引基团的电子吸引作用在官能团之间传递。

关于管状含碳材料衍生生物的质子离解基团数量, 该数量限于小于管状含碳材料衍生生物的碳原子数的程度。此外, 官能团的数量限制于必须消除电子导电性的程度。例如, 对于 SWCNT 材料, 该数量优选的是每 10 个碳原子为 1 个或多个。

本实施方案的质子导体主要由上述含碳管状材料组成, 并且可以含有不阻碍或提高质子导电性的其它成分。在这些其它成分中最优选的是其中已经引入上述质子离解基团的富勒烯衍生物。

在含碳管状材料的优点中, 与其轴向长度和各个结构的复杂缠绕相比, 存在明显的管的轴向长度, 如上所讨论的。由于这些优点, 在应用于电化学装置时, 与球形分子的富勒烯衍生物聚集在一起相比, 可以形成更强更稳定的薄膜。然而, 由于在富勒烯情况下可以更容易地发生引入质子离解基团的反应, 因此, 可以产生更高的导电性, 所以, 感觉到根据特定用途选择性地使用这两种材料是更理想的。

如果为了生产由两种不同材料组成的复合材料, 混合使用其中已经引入质子离解基团的含碳管状材料和其中已经引入质子离解基团的富勒烯衍生物, 可以获得更进一步优异的功能。

根据本发明, 管状含碳材料衍生物可以理想地形成用于燃料电池等电化学装置的薄膜。

这些材料可以通过已知的挤出成型技术, 更优选的是把管状含碳材料衍生物分散在液体中并过滤该分散体系来成型成薄膜。一般使用水等溶剂作为液体。然而, 液体并不特别限制, 只要衍生物可以分散在液体中即可。

通过过滤分散体系, 管状含碳材料衍生物以薄膜形状沉积在过滤器上。该薄膜不含任何粘合剂并且仅由管状含碳材料衍生物组成, 其中, 管状分子以复杂的形式缠绕。这种薄膜具有非常高的强度, 可以容易地

从过滤器上剥离。

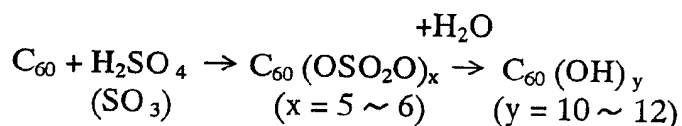
在这种情况下，如果富勒烯衍生物与管状含碳材料衍生物混合分散在液体中，可能容易地形成由这些材料的混合物组成的复合薄膜，还是不含任何粘合剂。

该实施方案的质子导体优选的是用于燃料电池。与前面的实施方案中一样，燃料电池的结构如图9所示。

下文中将基于实施方案详细描述本发明。

<实施例1的多羟基化富勒烯的合成>

参考 L. Y. Chaing, L. Y. Wang, J. W. Swirczewski, S. Soled 和 S. Cameron, J. Org. Chem. 59, 3960(1994)，进行多羟基化富勒烯的合成。首先，把2克含有约15% C_{70} 的 C_{60} 和 C_{70} 混合物粉末放在30毫升发烟硫酸中，搅拌3天并保持在60°C的氮气氛中。把反应物慢慢地放入在冰浴中冷却的无水二乙醚中，通过离心分离分出沉淀物，用二乙醚洗涤两次，并用混合比为2:1的二乙醚和乙腈的混合物洗涤两次，并在40°C减压干燥。把这样洗涤并干燥的沉淀物放在60毫升离子交换水中，在85°C搅拌10小时，同时用氮气鼓泡。反应物然后经过离心分离，分离沉淀物，用纯水把沉淀物洗涤数次，反复经过离心分离，并在40°C减压干燥。所获得的棕色粉末经过FI-IR测量。结果，棕色粉末的IR谱几乎与上述文献中所示的 $C_{60}(OH)_{12}$ 一致，所以，证实了该粉末是作为目标产物的多羟基化富勒烯。例如，对于 C_{60} ，上述反应表示如下：



<实施例1的多羟基化富勒烯聚集体圆片的生产>

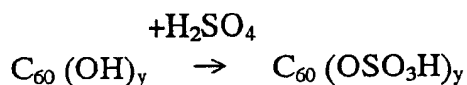
然后，把90毫克多羟基化富勒烯粉末用约5吨/平方厘米的压力在一个方向上压制直径15毫米的圆片。由于多羟基化富勒烯粉末的可压制性良好，尽管粉末中不含粘合剂树脂，多羟基富勒烯粉末仍然可以容易

地成型成厚度约 300 微米的圆片。这种圆片作为本发明的实施例 1 的圆片。

<实施例 2 的氢硫酸酯化聚富勒烯氢化物(全部酯化)的合成>

参考上述文献进行氢硫酸酯化富勒烯的合成。首先,把 1 克多羟基富勒烯粉末放在 60 毫升发烟硫酸中,搅拌 3 天并保持在常温的氮气氛中。把反应物慢慢地放入在冰浴中冷却的无水二乙醚中,通过离心分离分出沉淀物,用二乙醚洗涤三次,并用混合比为 2:1 的二乙醚和乙腈的混合物洗涤两次,并在 40°C 减压干燥。所获得的粉末经过 FI-IR 测量。结果,粉末的 IR 谱几乎与上述文献中所示的其中羟基基团完全被氢硫酸酯基,即-OSO₃H 基团取代的氢硫酸酯化富勒烯一致,所以,证实了该粉末是作为目标产物的氢硫酸酯化富勒烯。

例如,对于 C₆₀(OH)_y, 上述反应表示如下(这里和下文中):



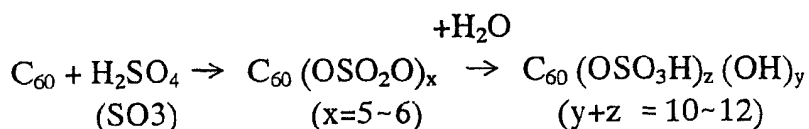
<实施例 2 的氢硫酸酯化聚富勒烯氢化物聚集体圆片的生产>

然后,把 70 毫克氢硫酸酯化富勒烯粉末用约 5 吨/平方厘米的压力在一个方向上压制直径 15 毫米的圆形圆片。由于氢硫酸酯化富勒烯粉末的可压制性良好,尽管粉末中不含粘合剂树脂,氢硫酸酯化富勒烯粉末仍然可以容易地成型成厚度约 300 微米的圆片。这种圆片作为本发明的实施例 2 的圆片。

<部分氢硫酸酯化聚富勒烯氢化物(部分酯化)的合成>

首先,把 2 克含有约 15%C₇₀ 的 C₆₀ 和 C₇₀ 混合物粉末放在 30 毫升发烟硫酸中,并保持在 60°C 氮气氛中搅拌三天,把反应物慢慢地放入冰浴中冷却的二乙醚中。应该注意,使用不经过脱水的二乙醚。通过离心分离分出所得的沉淀物,用二乙醚洗涤三次,并用混合比为 2:1 的二乙醚

和乙腈的混合物洗涤两次，并在 40℃ 减压干燥。所获得的粉末经过 FI-IR 测量。结果，粉末的 IR 谱几乎与上述文献中所示的同时含有羟基和 OSO₃H 基团的富勒烯衍生物一致，所以，证实了该粉末是作为目标产物的多羟基氢硫酸酯化富勒烯。例如，对于 C₆₀，上述反应表示如下(这里和下文中)：



<实施例 3 的氢硫酸酯化聚富勒烯氢化物聚集体圆片的生产>

然后，把 80 毫克多羟基化氢硫酸酯化富勒烯粉末用约 5 吨/平方厘米的压力在一个方向上压制直径 15 毫米的圆形圆片。由于多羟基氢硫酸酯化富勒烯粉末的可压制性良好，尽管粉末中不含粘合剂树脂，多羟基氢硫酸酯化富勒烯粉末仍然可以容易地成型成厚度约 300 微米的圆片。这种圆片作为本发明的实施例 3 的圆片。

<对比实施例 1 的富勒烯聚集体圆片的生产>

为了对比，把 90 毫克用作上述实施例中合成用的原料的富勒烯分子粉末在一个方向上用约 5 吨/平方厘米的压力压制直径 16 毫米的圆片。由于富勒烯分子粉末的可压制性良好，尽管粉末中不含粘合剂树脂，富勒烯分子粉末仍然可以容易地成型成厚度约 300 微米的圆片。这种圆片作为本发明的对比实施例 1 的圆片。

本发明的实施例 1 - 3 和对比实施例 1 的圆片的质子导电性测量

为了测量本发明的实施例 1 - 3 和对比实施例 1 的圆片的每一个的质子导电性，该圆片的两面保持在铝板之间，每个铝板的直径与圆片直径相同，即 15 毫米，向圆片施加频率范围为 7MHz - 0.01Hz 的交流电压(幅度：0.1 伏)，来测量每个频率下的复阻抗。测量在干燥空气中进行。

关于上述阻抗测量，由上述圆片组成的质子导体的质子导电部分 1 在电学上构成图 17A 所示的等效电路，其中，电容 6 和 6' 在第一种和第二

种电极 2 和 3 之间形成，用电阻 4 和电容 5 的并联电路表示的质子导电部分 1 保持在两个电极之间。此外，电容 5 表示质子迁移时的滞后效应(高频下的相位滞后)，电阻 4 表示质子迁移的难度参数。

所测量的阻抗 Z 用公式 $Z=\text{Re}(Z)+i\cdot\text{Im}(Z)$ 表示。研究了由上述等效电路表示的质子导电部分的频率依赖性。

此外，图 17B 表示使用没有官能团的典型富勒烯分子的质子导体(上述对比实施例 1)的等效电路。

图 18 表示本发明的实施例 1 和对比实施例 1 的圆片的阻抗的测量结果。

参考图 18，对于对比实施例 1，复阻抗的频率特性几乎与单个电容器的行为相同，根本没有观察到富勒烯分子聚集体的带电颗粒(电子、离子等)的电导；而对于本发明的实施例 1，高频区域的阻抗表现出变平但是非常光滑的单一半圆弧，表明圆片中的某些带电颗粒的电导，阻抗的虚数部分在低频区域迅速升高，表明随着逐渐接近直流电压，发生铝电极与圆片之间的带电颗粒的阻塞。关于在发明实施例 1 中的铝电极与圆片之间的带电颗粒的阻塞，铝电极一侧的带电颗粒是电子，因此，明显的是在圆片中的带电颗粒不是电子或空穴，而是离子，更明确地，是由于富勒烯衍生物结构产生的质子。

上述带电颗粒的电导率可以基于高频侧圆弧与 X 轴的截距来计算。对于本发明的实施例 1 的圆片，带电颗粒的电导率变成约 $5\times10^{-6}\text{S/cm}$ 。本发明的实施例 2 和 3 的圆片经过如上所述相同的测量。结果，在本发明的实施例 2 和 3 的每一个中，每个阻抗频率特性的整体形状与本发明的实施例 1 类似；然而，如表 1 所示，在圆弧部分与 X 轴的截距为基础获得的本发明的实施例 2 和 3 的每一个中的带电颗粒电导率与本发明的实施例 1 中不同。

表 1: 本发明的实施例 1、2 和 3(25 °C)的质子导体圆片的电导率

圆片种类	电导率(S/cm)
本发明的实施例 1	5×10^{-6}
本发明的实施例 2	9×10^{-4}
本发明的实施例 3	2×10^{-5}

如表 1 所示, 含有 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基团的富勒烯衍生物圆片的电导率导致氢的离子化比羟基更容易。表 1 的结果还表明含有羟基和 $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基团的富勒烯衍生物聚集体在干燥气体中可以在常温下表现出良好的质子导电性。

其次, 在 160°C 至 -40°C 的温度范围内测量本发明的实施例 1 中生产的圆片的复阻抗, 以每个温度下测量的圆片的复阻抗曲线的高频侧的圆弧部分为基础, 计算圆片的电导率, 来考察电导率的温度依赖性。如图 19 所示的结果 (Arrhenius 曲线), 明显的是电导率关于在 160°C 至 -40°C 的测量温度范围内的温度变化呈直线变化或以线性方式变化。换言之, 图 19 的数据表明, 单一离子导电机理至少发生在 160°C 至 -40°C 温度范围内。所以, 根据本发明的主要包含富勒烯衍生物的质子导体可以在包括常温的 -40°C 至 160°C 的宽温度范围内表现出良好的质子导电性。

形成实施例 1 的包含多羟基富勒烯的薄膜和使用该薄膜的发电实验

把实施例 1 - 3 中的实施例 1 的多羟基化富勒烯粉末 0.5 克与 1 克四氢呋喃 (THF) 混合, 把混合物超声波振动 10 分钟, 使多羟基富勒烯完全溶解在 THF 中。在制备碳电极后, 通过下列步骤形成多羟基富勒烯薄膜: 用带有矩形开口的塑料掩膜覆盖电极表面, 在开口中滴入上述溶液, 在开口中分布该溶液, 在室温下干燥以便蒸发 THF, 去掉掩膜。把等量的其下表面有催化剂的上述电极放在薄膜上。上电极用约 5 吨/平方厘米的压力压制, 完成复合。这种复合材料引入到如图 9 所示的燃料电池中。通过向燃料电池的一个电极提供氢气, 向另一个电极提供空气, 来进行发电实验。

实验结果表示于图 20 中。相对于该燃料电池的电流值, 开路电压约 1.2 伏, 闭路电压的特性也是优良的。

<实施例 4 的多羟基富勒烯 4A 圆片的生产>

首先, 把通过上述合成获得的富勒烯衍生物粉末 70 毫克与 10 毫克聚偏二氟乙烯粉末混合, 然后, 向其中加入 0.5 毫升二甲基甲酰胺, 所混

合的粉末在溶剂中搅拌。把该混合物注入直径 15 毫米的圆形模具中，减压蒸发溶剂。然后，把从其中蒸发溶剂后的混合物压制成直径 15 毫米、厚度 300 微米的圆片。这种圆片作为本发明的实施例 4 的圆片 4A。

<实施例 4 的多羟基富勒烯 4B 圆片的生产>

类似地，把 70 毫克富勒烯衍生物粉末与含有 60%聚四氟乙烯 (PTFE) 细粉的分散体系混合，其混合方式使得 PTFE 含量变成 1 重量%(以总量为基础)，并混练。把所混练的混合物成型成直径 15 毫米、厚度 300 微米的圆片。这种圆片作为本发明的实施例 4 的圆片 4B。

<实施例 5 的氢硫酸酯化富勒烯氢化物(全部酯化)的合成>

参考上述文献进行氢硫酸酯化富勒烯的合成。首先，把 1 克多羟基富勒烯粉末放在 60 毫升发烟硫酸中，搅拌 3 天并保持在常温的氮气氛围中。把反应物慢慢地放入在冰浴中冷却的无水二乙醚中，通过离心分离分出沉淀物，用二乙醚洗涤三次，并用混合比为 2:1 的二乙醚和乙腈的混合物洗涤两次，并在 40℃ 减压干燥。所获得的粉末经过 FI-IR 测量。结果，粉末的 IR 谱几乎与上述文献中所示的其中羟基基团完全是氢硫酸根基团的富勒烯衍生物一致，所以，证实了该粉末是作为目标产物的氢硫酸酯化富勒烯。

<实施例 5 的氢硫酸酯化聚富勒烯氢化物(全部酯化)的圆片 5A 的生产>

首先，把氢硫酸酯化富勒烯衍生物粉末 70 毫克与 10 毫克聚偏二氟乙烯粉末混合，然后，向其中加入 0.5 毫升二甲基甲酰胺，所混合的粉末在溶剂中搅拌。把该混合物注入直径 15 毫米的圆形模具中，减压蒸发溶剂。然后，把从其中蒸发溶剂后的混合物压制成直径 15 毫米、厚度 300 微米的圆片。这种圆片作为本发明的实施例 5 的圆片 5A。

<实施例 5 的氢硫酸酯化聚富勒烯氢化物(全部酯化)的圆片 5B 的生

产>

类似地,把70毫克氢硫酸酯化富勒烯粉末与含有60%聚四氟乙烯(PTFE)细粉的分散体系混合,其混合方式使得PTFE含量变成1重量%(以总量为基础)并混练。把所混练的混合物成型成直径15毫米、厚度约300微米的圆片。这种圆片作为本发明的实施例5的圆片5B。

<实施例6的氢硫酸酯化聚富勒烯氢化物(部分酯化)的合成>

首先,把2克含有约15%C₇₀的C₆₀和C₇₀混合物粉末放在30毫升发烟硫酸中,并保持在60℃氮气气氛中搅拌三天,把反应物慢慢地放入冰浴中冷却的二乙醚中。应该注意,使用不经过脱水的二乙醚。通过离心分离分出所得的沉淀物,用二乙醚洗涤三次,并用混合比为2:1的二乙醚和乙腈的混合物洗涤两次,并在40℃减压干燥。所获得的粉末经过FI-IR测量。结果,粉末的IR谱几乎与上述文献中所示的同时含有羟基和OSO₃H基团的富勒烯衍生物一致,所以,证实了该粉末是作为目标产物的多羟基氢硫酸酯化富勒烯。

<实施例6的氢硫酸酯化聚富勒烯氢化物(部分酯化)的圆片6A的生产>

首先,把多羟基氢硫酸酯化富勒烯衍生物粉末70毫克与10毫克聚偏二氟乙烯粉末混合,然后,向其中加入0.5毫升二甲基甲酰胺,所混合的粉末在溶剂中搅拌。把该混合物注入直径15毫米的圆形模具中,减压蒸发溶剂。然后,把从其中蒸发溶剂后的混合物压制成直径15毫米、厚度300微米的圆片。这种圆片作为本发明的实施例6的圆片6A。

<实施例6的氢硫酸酯化聚富勒烯氢化物(部分酯化)的圆片6B的生产>

类似地,把70毫克多羟基氢硫酸酯化富勒烯粉末与含有60%聚四氟乙烯(PTFE)细粉的分散体系混合,其混合方式使得PTFE含量变成1重量%(以总量为基础)并混练。把所混练的混合物成型成直径15毫米、厚度

约 300 微米的图片。这种图片作为本发明的实施例 6 的图片 6B。

<对比实施例 2 的富勒烯图片的生产>

为了对比,把用作上述实施例中合成用原料的富勒烯分子粉末 90 毫克与 10 毫克聚偏二氟乙烯粉末混合,然后,向其中加入 0.5 毫升二甲基甲酰胺,所混合的粉末在溶剂中搅拌。把该混合物注入直径 15 毫米的圆形模具中,减压蒸发溶剂。然后,把从其中蒸发溶剂后的混合物压制成直径 15 毫米、厚度 300 微米的图片。这种图片作为对比实施例 2 的图片。

<对比实施例 3 的富勒烯图片的生产>

为了对比,把用作上述实施例中合成用原料的富勒烯分子粉末 70 毫克与含有 60%聚四氟乙烯 (PTFE) 细粉的分散体系混合,其混合方式使得 PTFE 含量变成 1 重量%(以总量为基础)并混练。把所混练的混合物成型成直径 15 毫米、厚度约 300 微米的图片。这种图片作为对比实施例 3 的图片。

本发明的实施例 4 - 6 和对比实施例 2 的图片的质子导电性测量

为了测量本发明的实施例 4-6 的图片的每一个和对比实施例 2 的质子导电性,图片的两面保持在铝板之间,每个铝板的直径与图片直径相同,即 15 毫米,向图片施加频率范围为 7MHz - 0.01Hz 的交流电压(幅度: 0.1 伏),来测量每个频率下的复阻抗。测量在干燥空气中进行。

关于上述阻抗测量,由上述图片组成的质子导体的质子导电部分 1 在电学上构成图 17A 所示的等效电路,其中,电容 6 和 6'在第一和第二电极 2 和 3 之间形成,用电阻 4 和电容 5 的并联电路表示的质子导电部分 1 保持在两个电极之间。此外,电容 5 表示质子迁移时的滞后效应(高频下的相位滞后),电阻 4 表示质子迁移的难度参数。所测量的阻抗 Z 用公式 $Z = \text{Re}(Z) + i \cdot \text{Im}(Z)$ 表示。研究了由上述等效电路表示的质子导电部分的频率依赖性。此外,图 17B 表示使用不含离子解离作用的典型富勒烯分子的质子导体(后面将要描述的对比实施例)的等效电路。

图 21 表示本发明的实施例 4 的圆片 1A 和对比实施例 1 的圆片的阻抗的测量结果。

参考图 21, 对于对比实施例 2, 复阻抗的频率特性几乎与单个电容器的行为相同, 根本没有观察到富勒烯分子聚集体的带电颗粒(电子、离子等)的电导; 而对于本发明的实施例 4 的圆片, 高频区域的阻抗表现出变平但是非常光滑的单一半圆弧, 表明圆片中的某些带电颗粒的电导, 阻抗的虚数部分在低频区域迅速升高, 表明随着逐渐接近直流电压, 发生铝电极与圆片之间的带电颗粒的阻塞。关于在铝电极与对比实施例 4 的圆片 1A 之间的带电颗粒的阻塞, 铝电极一侧的带电颗粒是电子, 因此, 明显的是在圆片中的带电颗粒不是电子或空穴, 而是离子, 更明确地, 是由于富勒烯衍生物结构产生的质子。

上述带电颗粒的电导率可以基于高频侧圆弧与 X 轴的截距来计算。对于本发明的实施例 4 的圆片, 带电颗粒的电导率变成约 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。本发明的实施例 4 的圆片 1B、本发明的实施例 5 的圆片和本发明的实施例 6 的圆片经过如上所述相同的测量。结果, 每个圆片中的阻抗频率特性的整体形状与本发明的实施例 4 类似; 然而, 如表 2 所示, 在圆弧部分与 X 轴的截距为基础获得的每个圆片中的带电颗粒电导率与本发明的实施例 4 中的圆片不同。

表 2 本发明的实施例中的质子导体圆片的电导率 (在 25°C)

圆片种类	电导率(S/cm)
本发明的实施例 4 的圆片 4A	1×10^{-6}
本发明的实施例 5 的圆片 5A	2×10^{-4}
本发明的实施例 6 的圆片 6A	6×10^{-5}
本发明的实施例 4 的圆片 4B	3×10^{-6}
本发明的实施例 5 的圆片 5B	7×10^{-4}
本发明的实施例 6 的圆片 6B	3×10^{-5}

如表 2 所示, 在本发明的实施例 4、5 和 6 的圆片种类 A 和 B 中, 含

有 OSO_3H 基团的富勒烯衍生物圆片的电导率大于含有羟基基团的富勒烯衍生物圆片的电导率。其原因是 OSO_3H 基团比羟基更容易引起氢的离子化。表 2 的结果还表明, 含有羟基基团和 OSO_3H 基团的富勒烯衍生物聚集体在干燥气体中可以表现出常温下的良好质子导电性。

其次, 在 160°C 至 -40°C 的温度范围内测量本发明的实施例 4 的圆片 4A 的复阻抗, 以每个温度下测量的圆片的复阻抗曲线的高频侧的圆弧部分为基础, 计算圆片的电导率, 来考察电导率的温度依赖性。结果以 Arrhenius 曲线表示在图 22 中。从图 22 中所示的数据可以明显看出, 电导率和温度至少在 160°C 至 -40°C 的温度范围内存在线性关系。换言之, 图 22 的数据表明, 单一离子导电机理可以发生在 160°C 至 -40°C 温度范围内。所以, 根据本发明的主要包含富勒烯衍生物和聚合物材料的第二种质子导体可以在包括常温的宽温度范围内表现出良好的质子导电性, 特别是在 160°C 的高温到 -40°C 的低温范围内。

<实施例 7 的碳簇衍生物的生产>

在 0.05MPa 氩气中, 在由碳棒组成的两个电极之间施加 200 安的电流进行电弧放电, 从而获得 1 克碳粉。把该碳粉与 100 毫升 60% 的发烟硫酸混合, 在 60°C 氩气流中保持 3 天。使用水浴进行加热。把反应溶液缓慢滴入 500 毫升纯水中, 通过离心分离法从溶液中分离出固体物质。用无水二乙醚把固体物质洗涤数次, 在 40°C 减压干燥 5 小时。把所得的粉末溶解在 10 毫升四氢呋喃 (THF) 中, 通过过滤除去不溶性组分, 减压蒸发溶剂, 获得固体物质, 其中, 把 50 毫克固体物质在 5 吨/平方厘米的压力下压制成直径 15 毫米的圆片。这种圆片作为本发明的实施例 7 的圆片。

实施例 7 的碳簇衍生物圆片的质子导电性测量

根据如上所述的相同方法在干燥空气中测量本发明的实施例 7 的圆片的交流阻抗。结果, 证实由于离子电导产生的阻抗行为在 10MHz 或更低的频率范围内出现。以阻抗行为的圆弧曲线直径为基础, 计算了本发明的实施例 7 的圆片的电导率为 $3.0 \times 10^{-6} (\text{S/cm})$ 。

<实施例 8 的碳簇衍生物的生产>

在 0.05MPa 氩气中，在由碳棒组成的两个电极之间施加 200 安的电流进行电弧放电，从而获得 1 克碳粉。把该碳粉溶解在甲苯中，通过过滤除去不溶性成分，减压蒸发溶剂，重新获得粉末。所得的粉末与 100 毫升 60%的发烟硫酸混合，在 60℃氩气流中保持 3 天。使用水浴进行加热。把反应溶液缓慢滴入 500 毫升纯水中，通过离心分离法从溶液中分离出固体物质。用无水二乙醚把固体物质洗涤数次，在 40℃减压干燥 5 小时。把 50 毫克固体物质在 7 吨/平方厘米的压力下压制成本发明的实施例 8 的圆片。

<实施例 8 的圆片的质子导电性测量>

根据如上所述的相同方法在干燥空气中测量本发明的实施例 8 的圆片的交流阻抗。结果，证实由于离子电导产生的阻抗行为在 10MHz 或更低的频率范围内出现。以阻抗行为的圆弧曲线直径为基础，计算了本发明的实施例 8 的圆片的电导率为 $3.4 \times 10^{-4} (\text{S/cm})$ 。

通过电弧放电获得的碳粉的主要成分是没有闭合结构的碳簇或碳簇分子，如笼形结构，但是具有至少其一部分有敞开端的结构。此外，在碳簇分子中略微含有的与石墨结构类似的具有良好电子导电性的结构的分子，阻碍本发明的实施例 7 中的和本发明的实施例 8 的电弧放电后的离子处理的作用。结果，通过交流阻抗法证实了该圆片没有电子导电性。图 23 表示通过电弧放电获得的碳粉(a)的 TOF-MS 谱。如图 23 所示，大多数碳粉具有 5500 或更小的质量数，即碳数量为 500 或更小。由于碳粉中的碳-碳键距离小于 2 埃，所以，该粉末的每个碳簇的直径小于 100 纳米。

下面描述其中使用管状含碳材料作为含碳材料的实施例

<多羟基化 SWCNT 材料的合成 1>

制备精制的 SWCNT 材料，然后为了获得多氟化 SWCNT，在氟气体中在

250 °C 焙烧 10 小时。把多氟化 SWCNT 放在纯水中，在 100 °C 回流 3 天，同时强烈搅拌，以使用羟基基团取代氟原子，从而产生多羟基化 SWCNT 材料，作为本发明的实施例 9 的材料。

<氢硫酸酯化 SWCNT 的合成>

用与本发明的实施例 9 相同的方法生产的多羟基化 SWCNT 放在发烟硫酸中，在 60 °C 搅拌 3 天，以使用 OSO_3H 基团取代羟基，从而产生氢硫酸酯化的 SWCNT 材料，作为本发明的实施例 10。

<多羟基化 SWCNT 材料的合成 2>

制备精制的 SWCNT 材料，然后经过氧气等离子体处理。然后，在等离子体腔内的气氛用氢气取代，并且随后使材料经过氢等离子体处理，以便获得多羟基化 SWCNT 材料，作为本发明的实施例 11。

<试样薄膜的生产>

把上述三种材料的每一种分散在水中，为了在滤纸上沉积薄膜，把悬浮液在 0.2 微米气孔的滤纸上通过抽吸作用过滤。调整过滤的悬浮液的量，形成厚度为 100 微米的薄膜。

在滤纸上沉积的薄膜可以容易地从滤纸上剥离。这样获得的这些薄膜作为本发明的实施例 9、10 和 11 的薄膜。通过把本发明的实施例 10 的材料与氢硫酸酯化富勒烯衍生物以 1:1 的重量比混合获得的材料用如上所述相同的方式过滤，形成一种薄膜，作为本发明的实施例 12。另外，用如上所述相同的方式过滤不含取代基的 SWCNT 材料，形成作为对比实施例 4 的薄膜。

<薄膜的质子导电性测量>

为了测量本发明的实施例 9-12 和对比实施例 4 的每个薄膜的质子导电性，薄膜的两面保持在切成直径 15 毫米的圆盘形状的铝箔之间。把圆盘放在两个电极之间，向薄膜施加频率范围为 7MHz-0.01Hz 的交流

电压(幅度: 0.1 伏), 来测量每个频率下的复阻抗。测量在干燥空气中进行。

下面描述对比实施例 4 中的薄膜的测量结果, 薄膜的复阻抗固定在低电阻下, 即由于对比实施例 4 的 SWCNT 材料的电子电导率高, 在上述频率范围内不变化。因此, 表明对比实施例 4 中的薄膜不能用作离子导体。

下面将描述本发明的实施例 9 - 12 中的薄膜的测量结果。本发明的实施例 10 的薄膜的复阻抗典型地表示于图 24 中, 参考图 24, 高频区域内的阻抗表示一种变平的但是非常光滑的半圆曲线, 它表示薄膜中某些带电粒子的电导, 阻抗的虚部在低频区域内迅速升高, 表明随着逐渐接近直流电压, 在铝电极与薄膜之间发生带电颗粒的阻塞。关于在本发明的实施例 10 中的铝电极与薄膜之间的带电粒子的阻塞, 铝电极一侧的带电粒子是电子, 因此, 明显的是薄膜中的带电粒子不是电子或空穴, 而是离子, 更明确地, 是由于形成薄膜的管状含碳衍生物的结构产生的质子。关于本发明的实施例 9、11 和 12 中的薄膜, 这些薄膜的行为与所观察的本发明的实施例 10 中的薄膜类似, 尽管它们之间的圆弧尺寸存在差别。因此, 表明了本发明的实施例 9 - 12 中的薄膜可理想地作为质子导体的管状含碳材料衍生物。

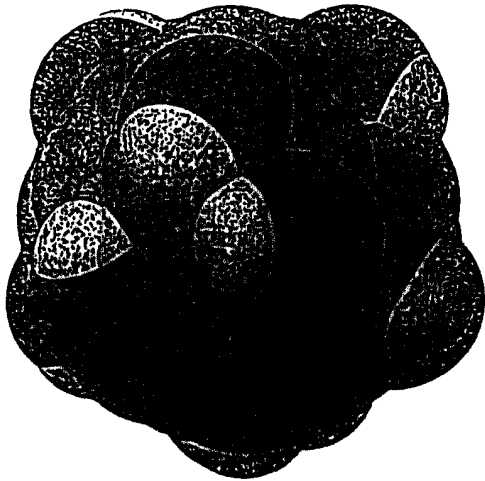
关于上述阻抗测量, 薄膜状质子导体的质子导电部分 1 构成一种等效电路, 其中, 在第一种和第二种电极之间形成一个电容, 在两个电极之间的质子导电部分中有一个电阻, 如前面讨论的实施方案中所类似确定并进一步在图 17A 中所表示的。此外, 电容表示质子迁移时的滞后效应(高频下的相位滞后), 电阻表示质子迁移的难度参数。所测量的阻抗 Z 用公式 $Z = \text{Re}(Z) + i - \text{Im}(Z)$ 表示。研究了质子电导率部分的频率依赖性。

以高频侧的圆弧与 X 轴的截距为基础, 可以计算上述带电颗粒的电导率。本发明的实施例 10 中的薄膜的电导率约为 $2 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ 。其它本发明的实施例中的薄膜的电导率彼此不同, 如表 3 所示。

表 3: 本发明的质子导体薄膜的电导率 (25℃)

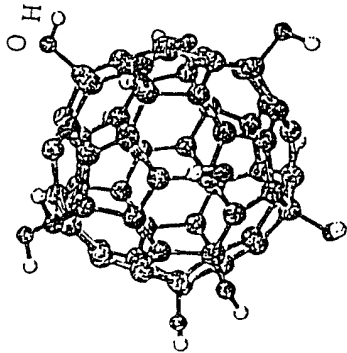
薄膜种类	电导率(S/cm)
本发明的实施例的薄膜 9	2×10^{-7}
本发明的实施例的薄膜 10	2×10^{-5}
本发明的实施例的薄膜 11	7×10^{-8}
本发明的实施例的薄膜 12	3×10^{-4}

从表 3 明显看出,在向管状含碳材料中引入的氢硫酸官能团使羟基被 OSO_3H 基团取代时,薄膜中的质子电导率往往更大。其原因是 OSO_3H 基团比羟基更容易引起氢的离子化。结果表明,含有羟基基团和 OSO_3H 基团的管状含碳材料衍生物聚集体在干燥气氛中,可以在常温表现出良好的质子导电性。



C₆₀(OH)₁₂

图 1B



C₆₀(OH)₁₂

图 1A

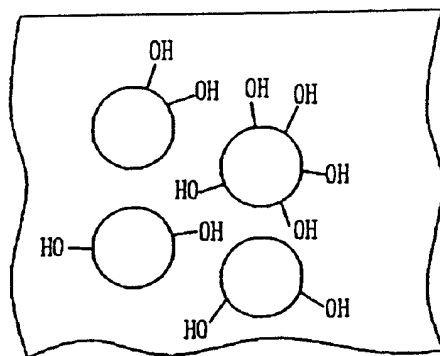


图 2A

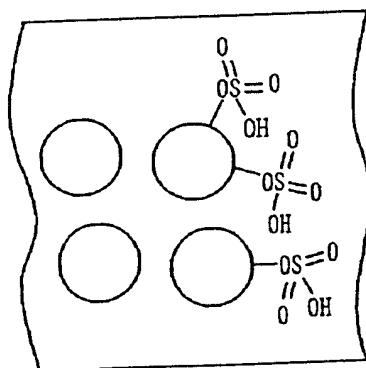


图 2B

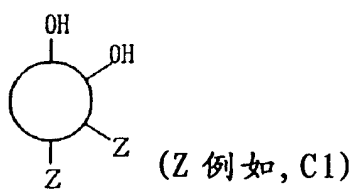
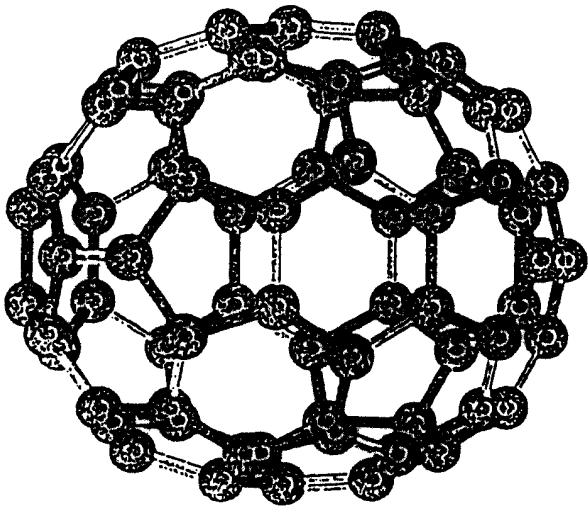
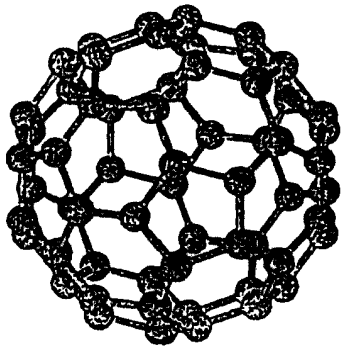


图 2C



C₇₀

图 3B



C₆₀

图 3A

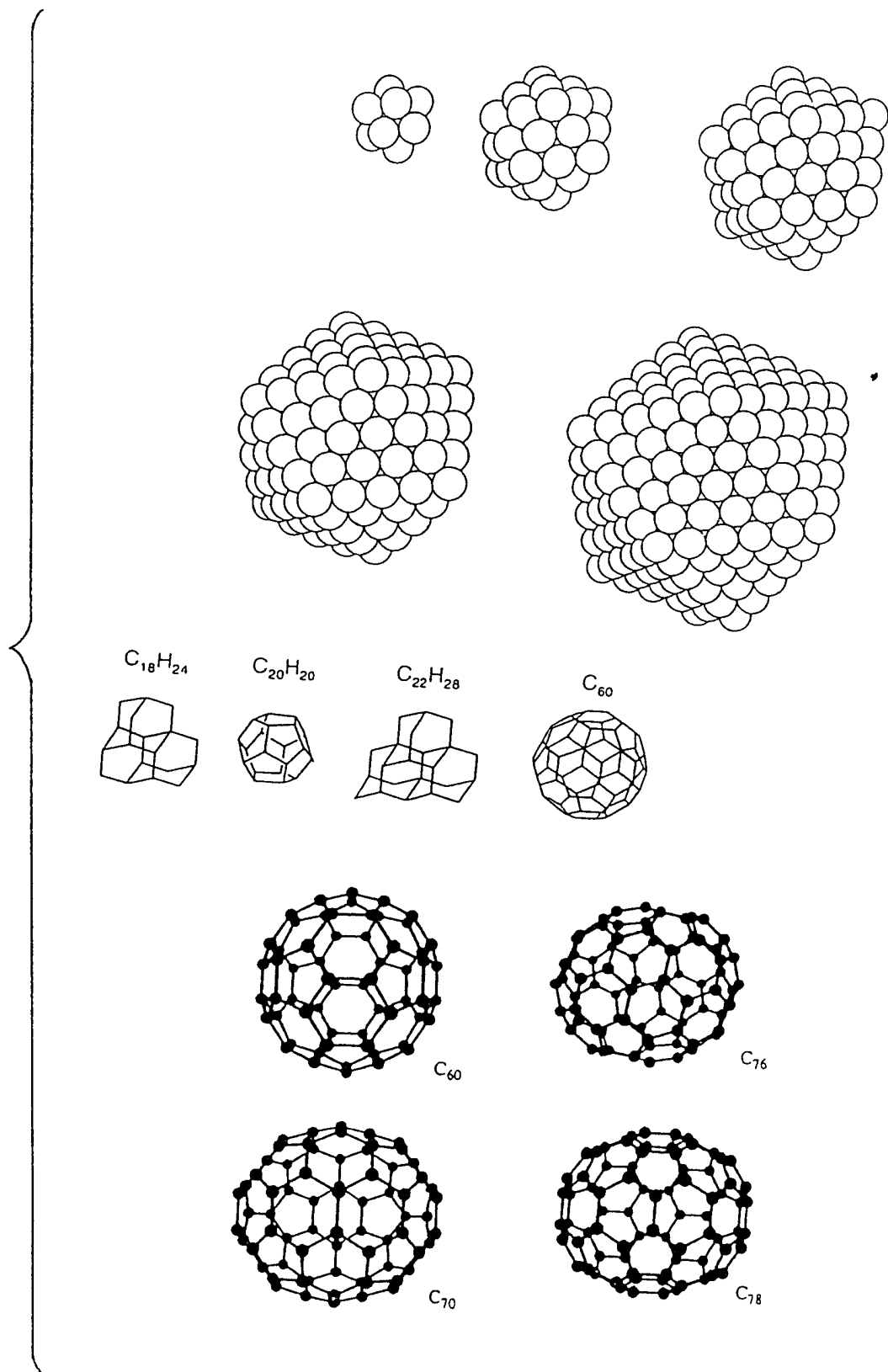


图 4

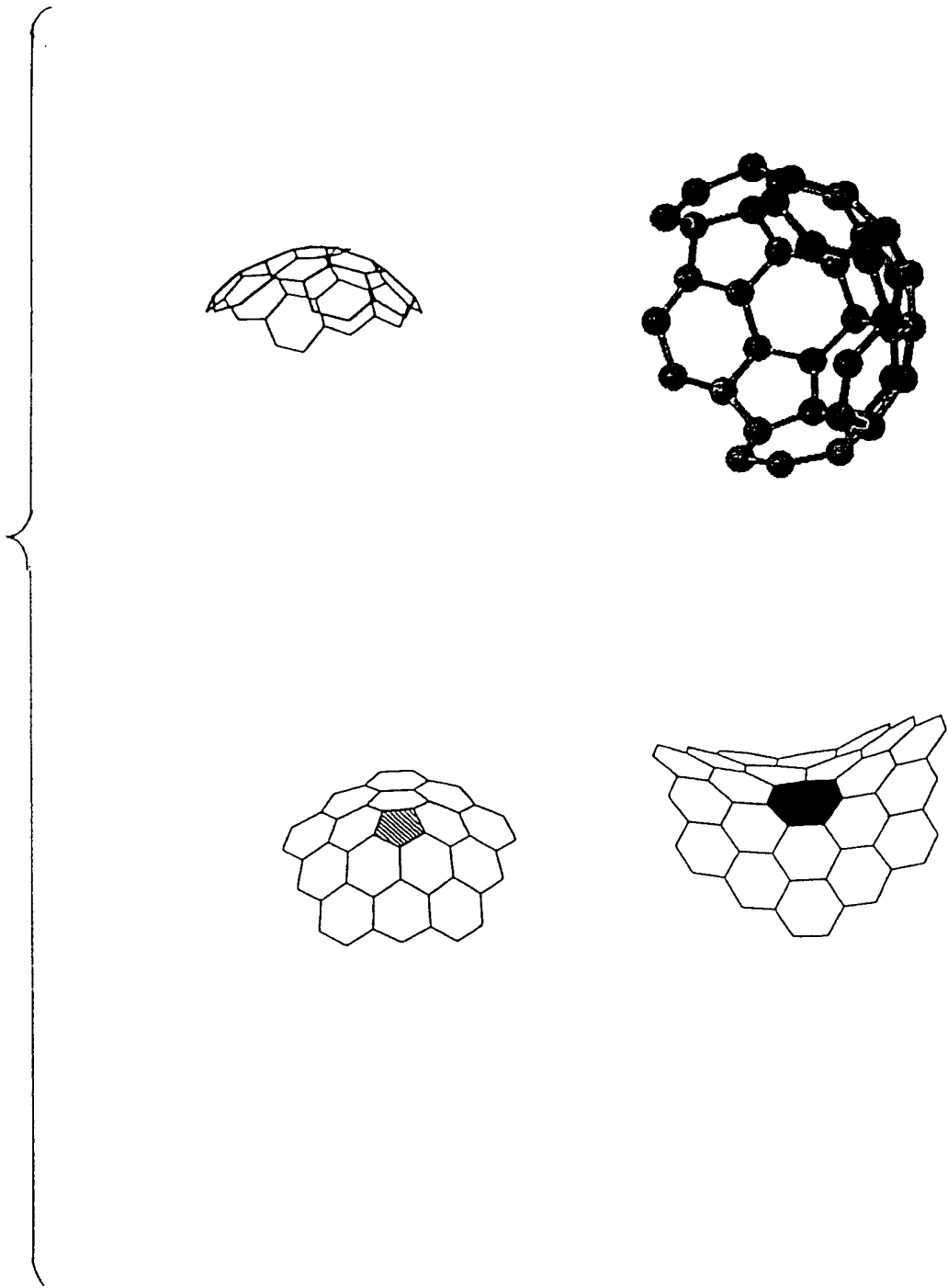


图 5

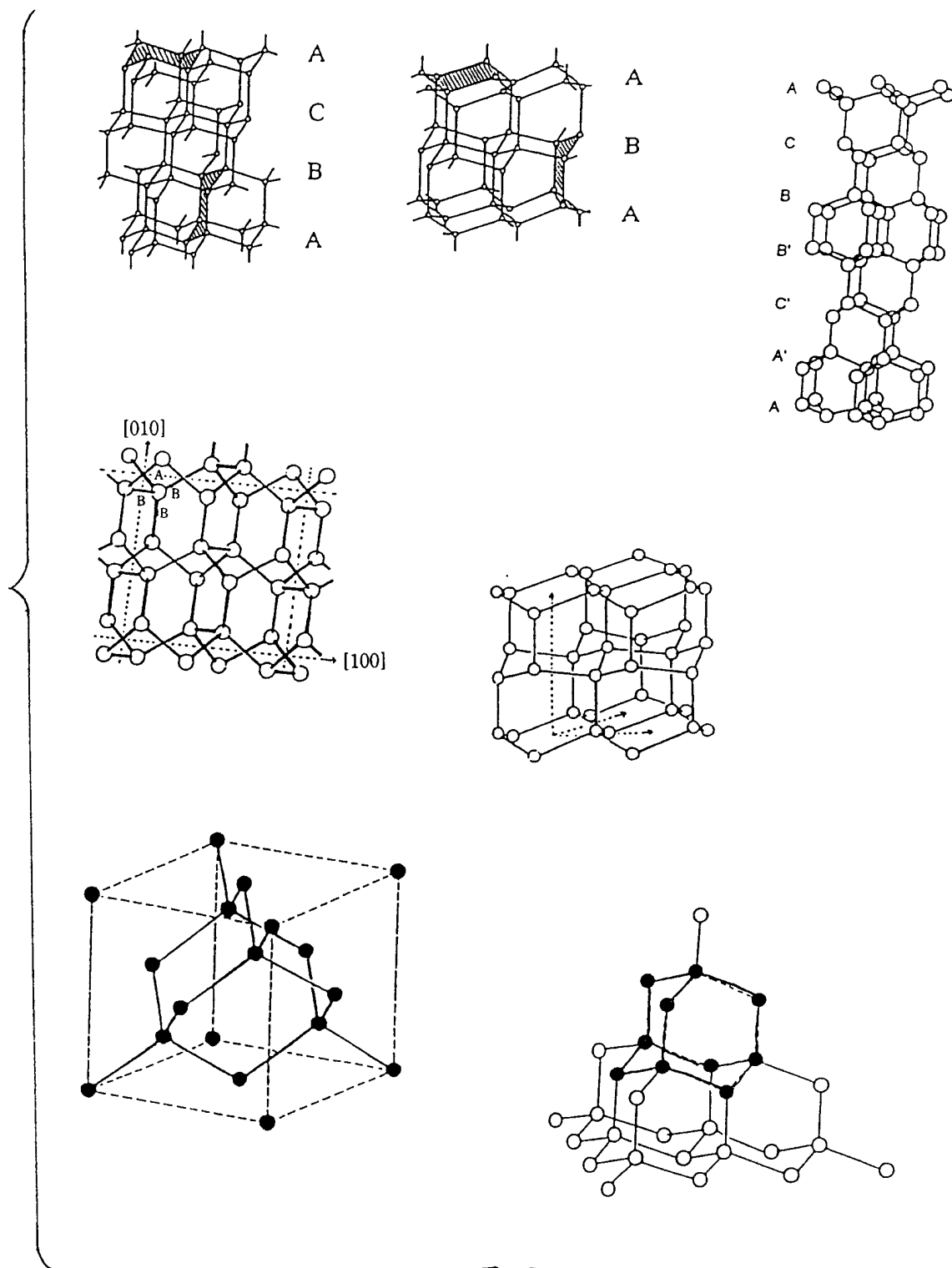


图 6

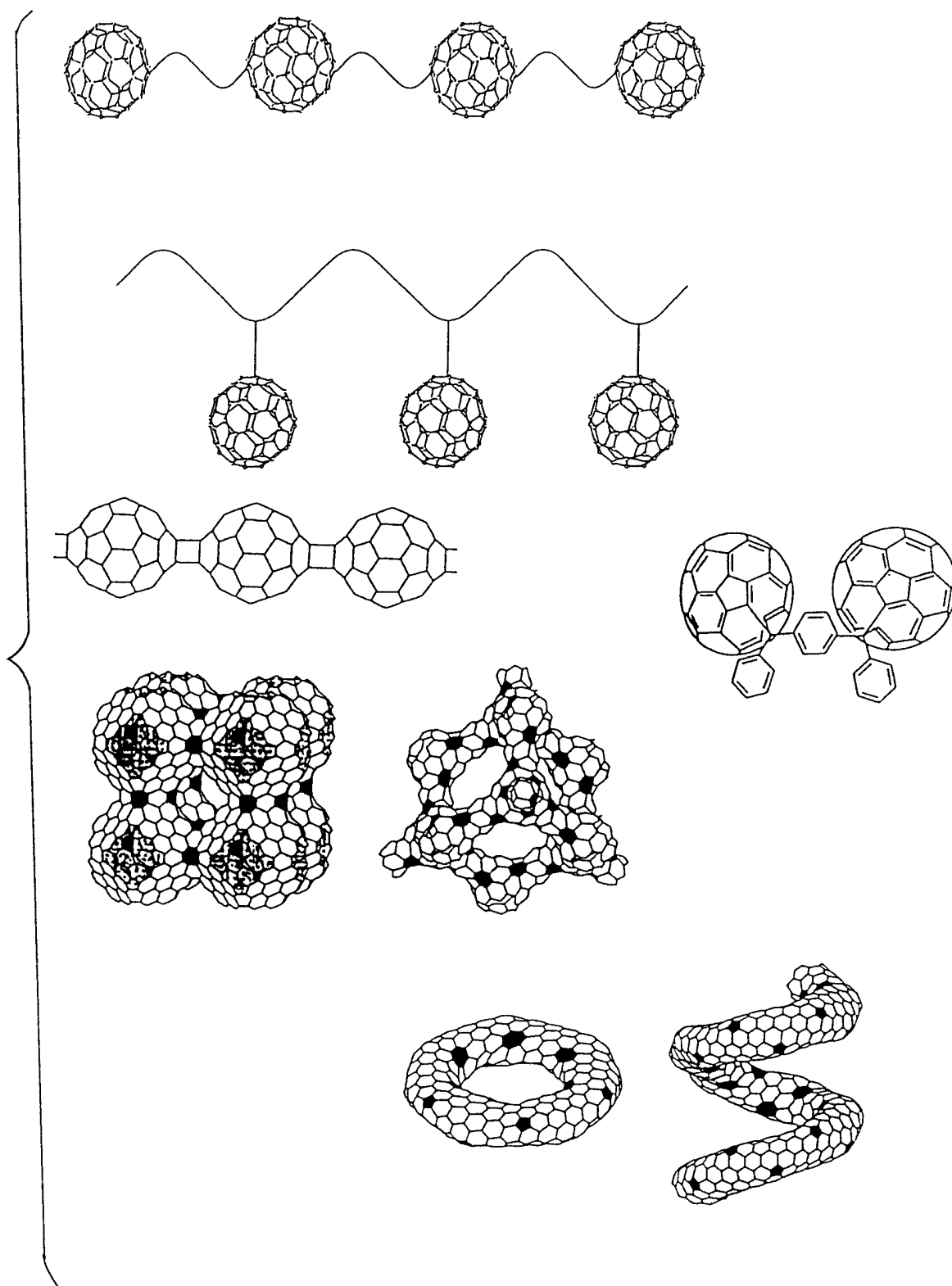


图 7

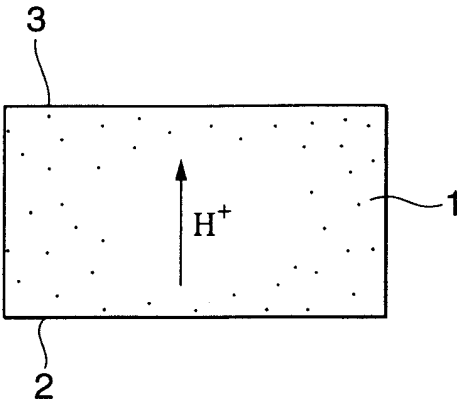


图 8

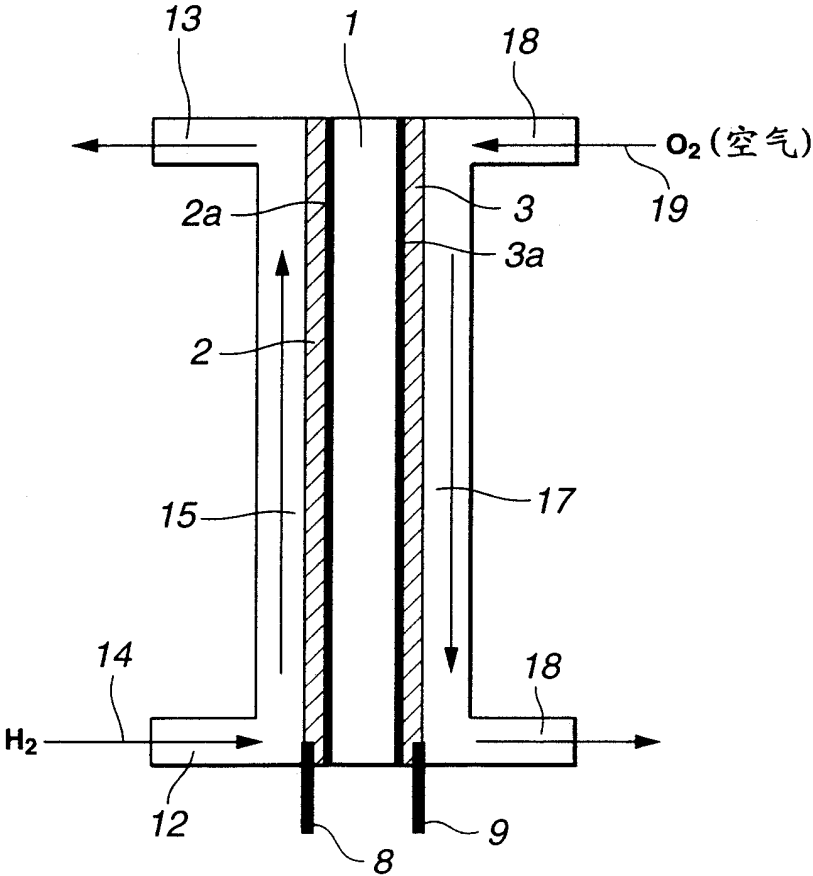


图 9

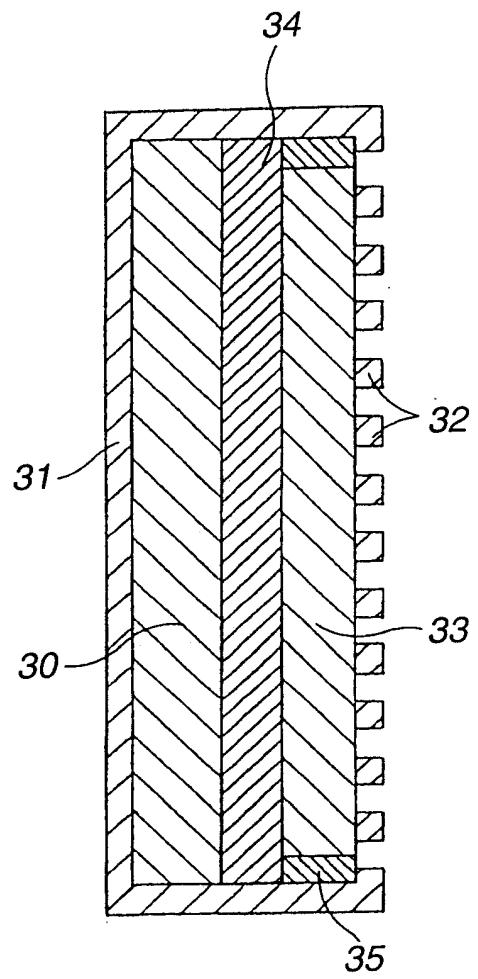


图11

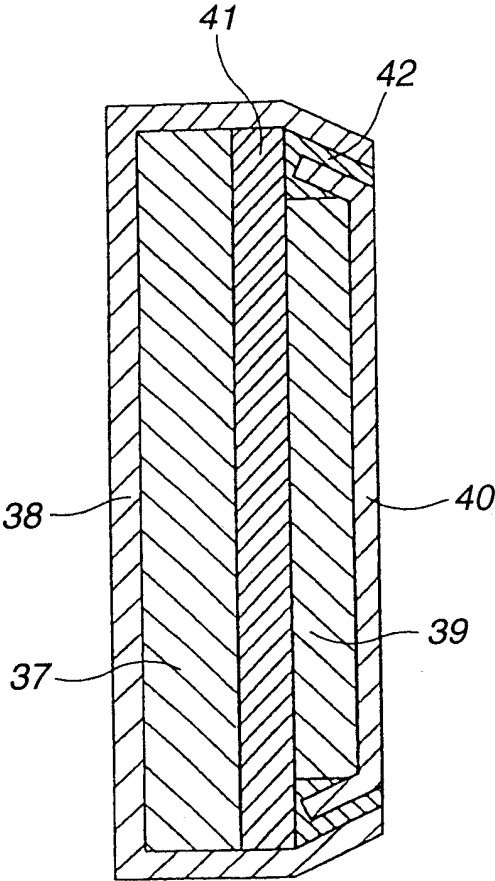


图12

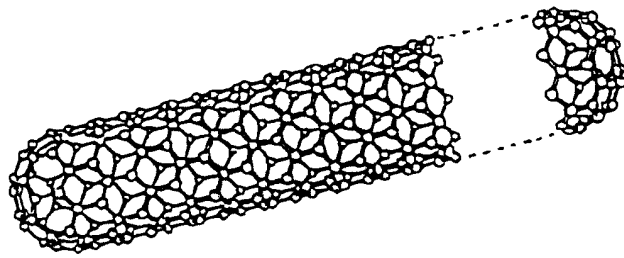


图 13A



图 13B

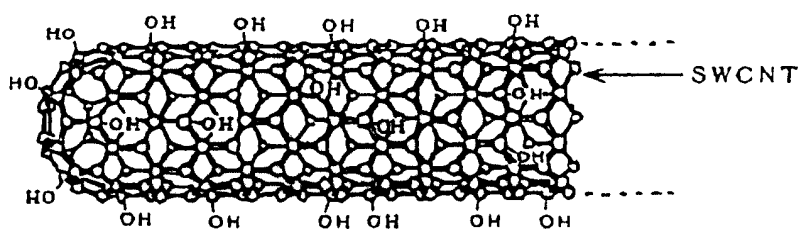


图14

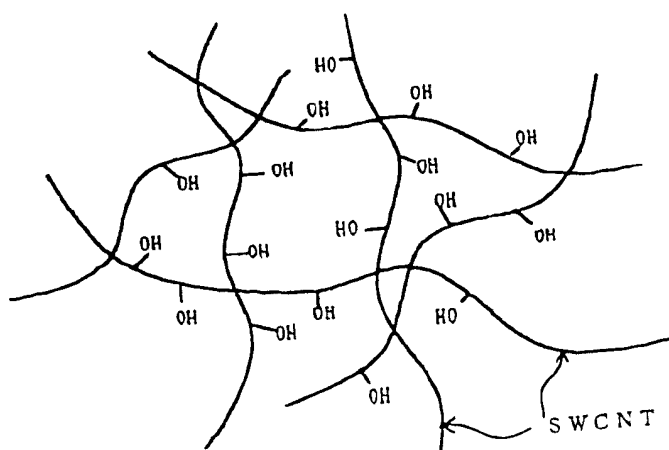
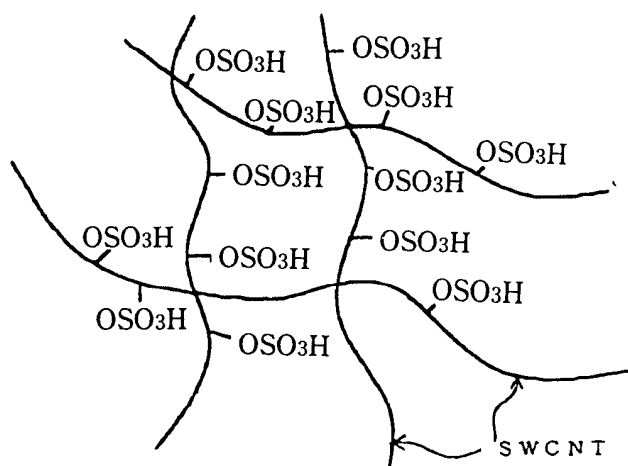


图15

**图 16**

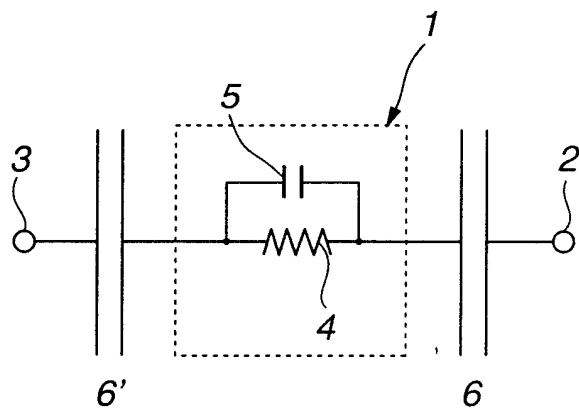


图 17A

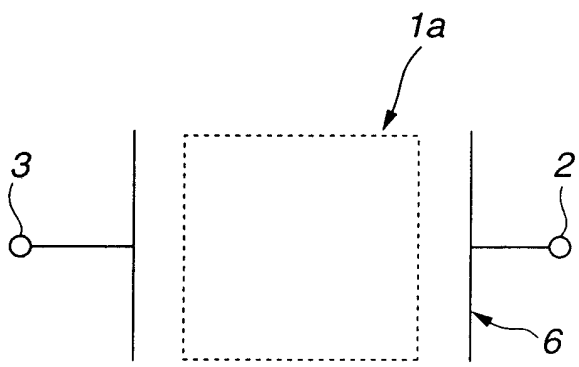


图 17B

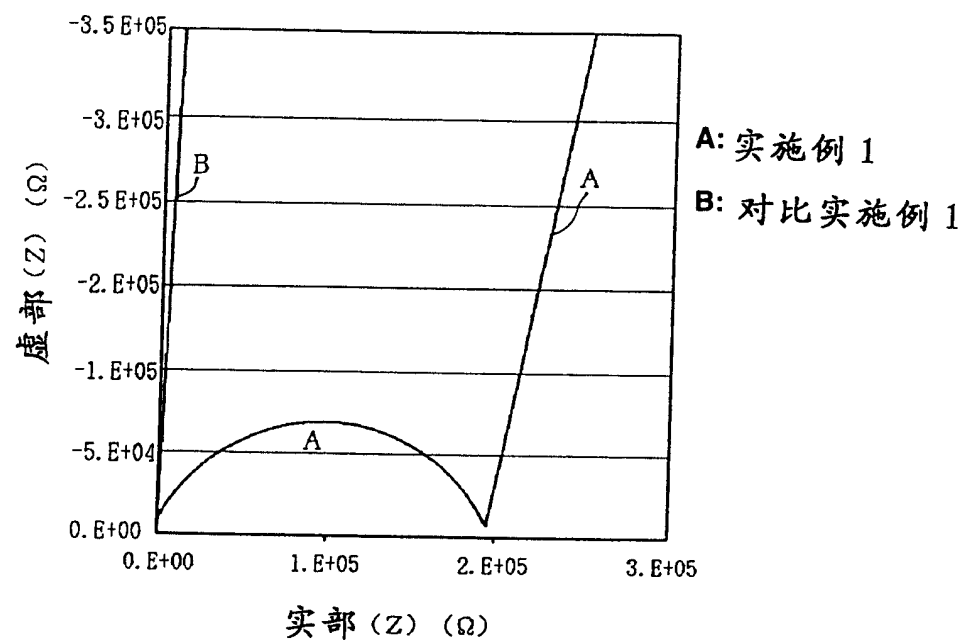


图 18

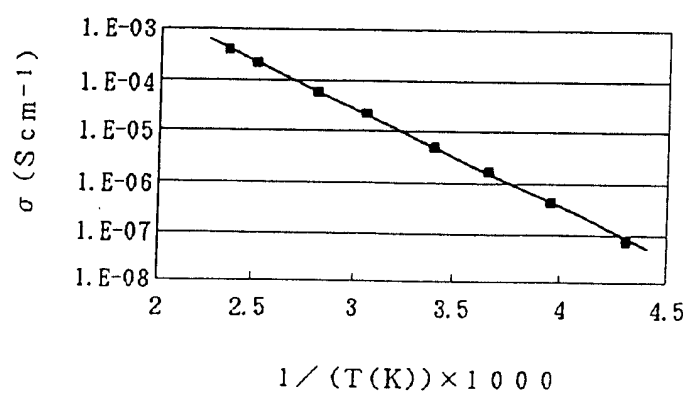


图 19

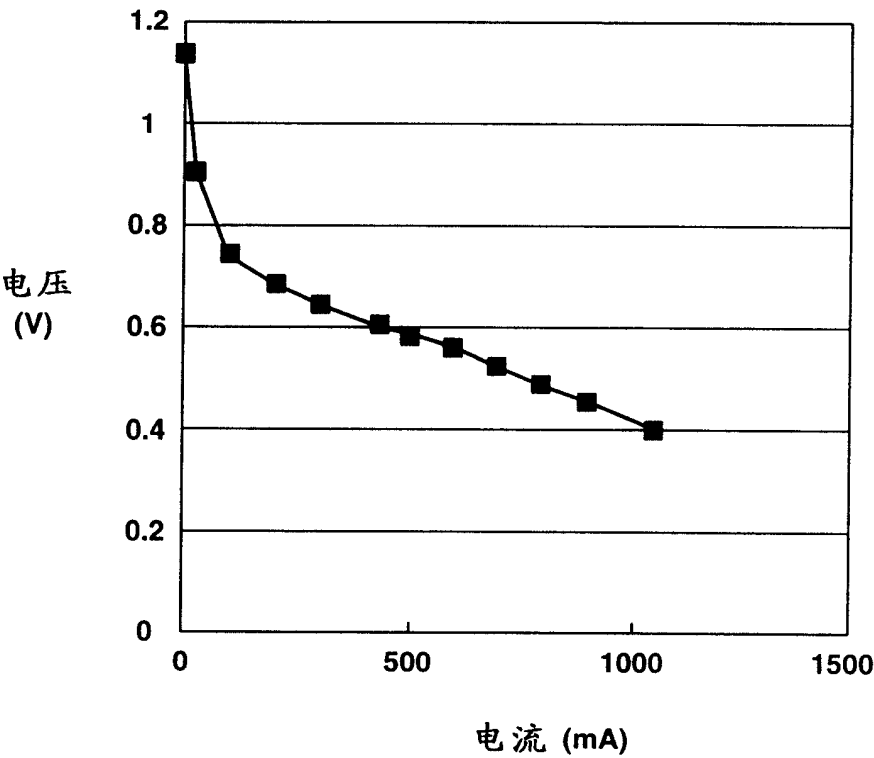


图 20

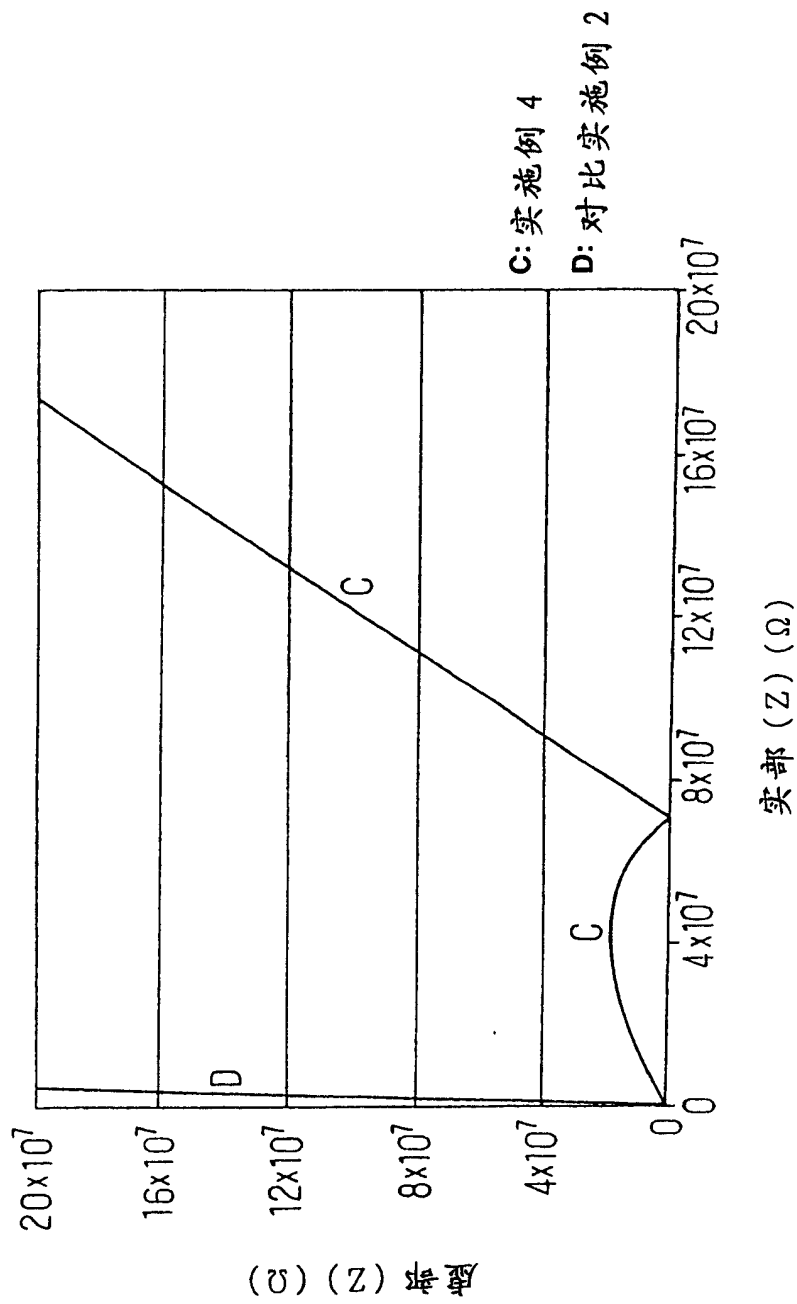


图21

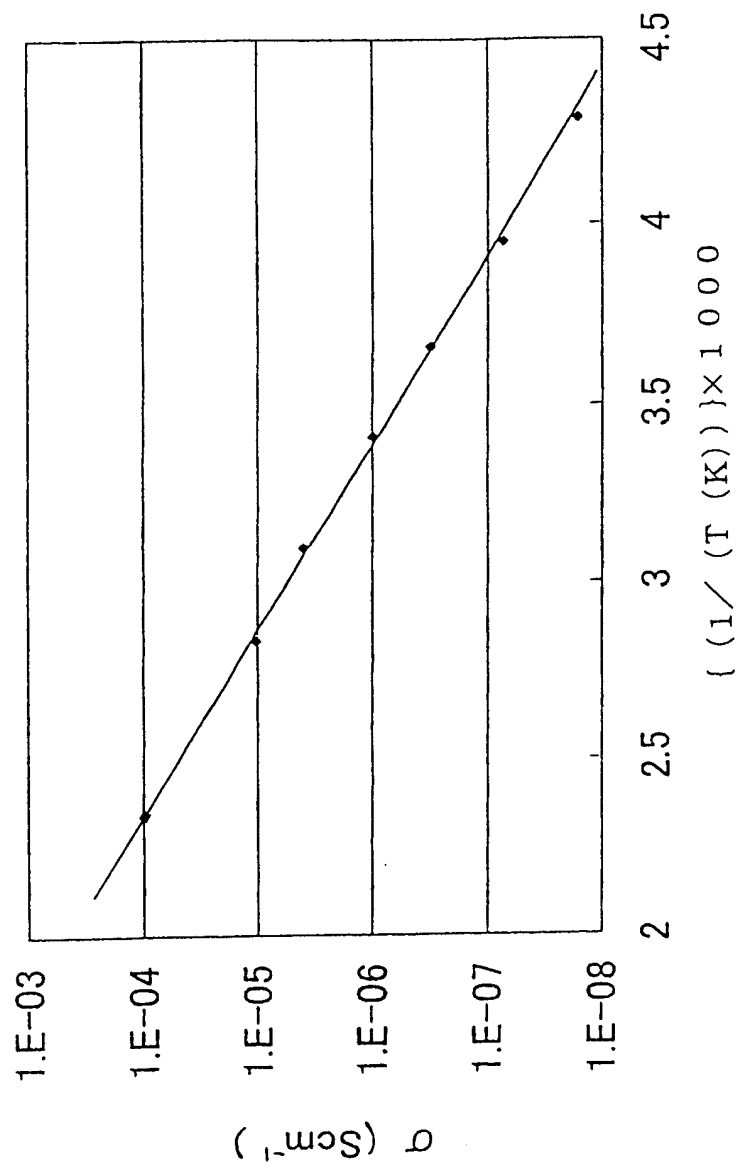


图22

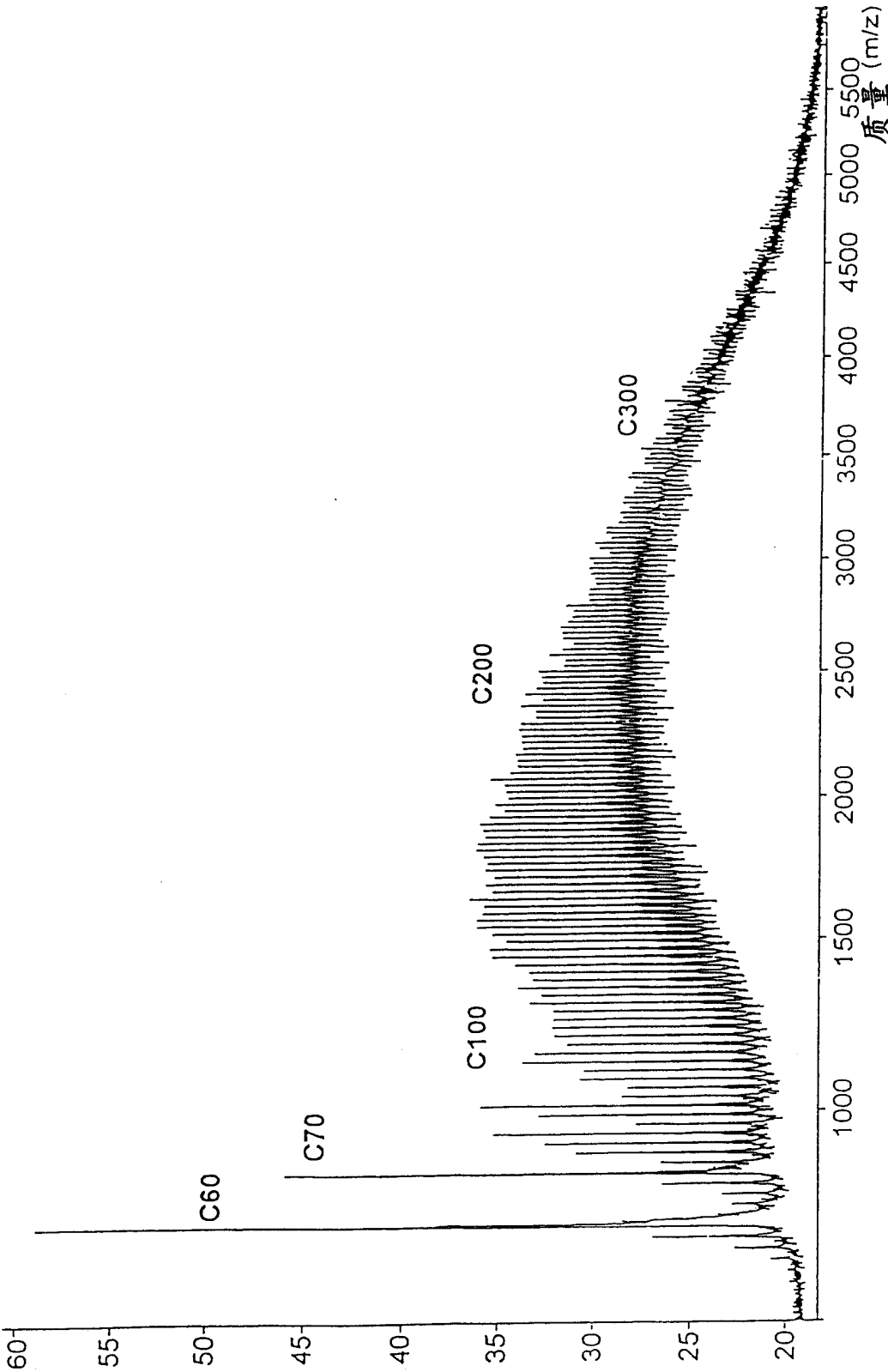


图23

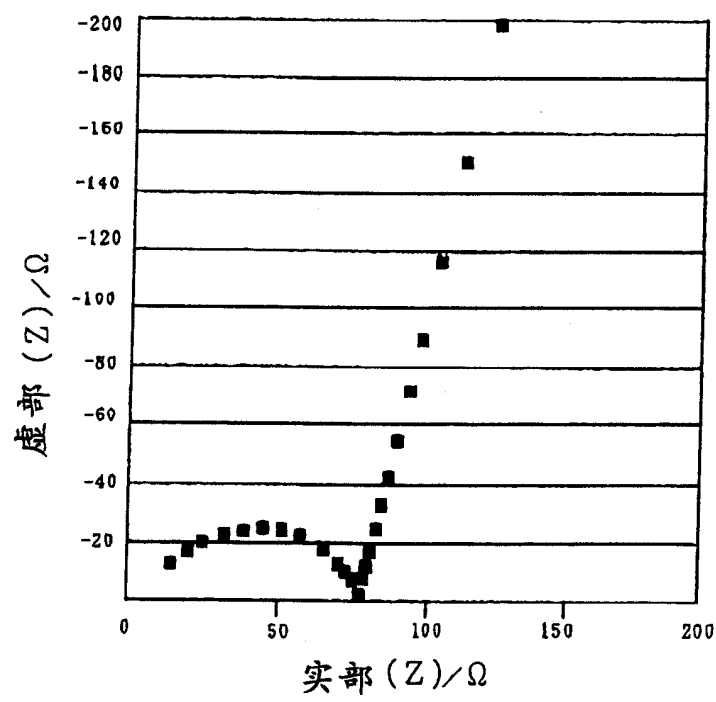


图24