

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200480002056.5

[51] Int. Cl.

*H01B 1/06 (2006.01)*  
*H01M 8/02 (2006.01)*  
*H01M 14/00 (2006.01)*  
*H01M 10/40 (2006.01)*  
*C08L 101/00 (2006.01)*  
*H01G 9/035 (2006.01)*

[43] 公开日 2007年3月21日

[11] 公开号 CN 1934657A

[22] 申请日 2004.3.15

[21] 申请号 200480002056.5

[30] 优先权

[32] 2003.3.31 [33] JP [31] 129589/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/003447 2004.3.15

[87] 国际公布 WO2004/088671 日 2004.10.14

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.11

[71] 申请人 托雷金恩株式会社

地址 日本国滋贺县

[72] 发明人 绪方直哉 香川博 佐田真纪子

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司  
代理人 朱丹

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

复合高分子电解质组合物

[57] 摘要

本发明提供一种具有高离子电导率和优良力学性质的全固体高分子电解质组合物。此电解质组合物是在高分子补强材料的存在下，使含有导入了聚合性官能团的季铵盐熔融盐和电荷移动离子源的单体组合物进行聚合而制成的。就高分子补强材料而言，在合适的有机溶剂中溶解单体组合物与补强材料后，可通过聚合该溶液以共混聚合物的形式进行复合化。也可以多孔质片材或是薄膜中含浸单体组合物，并通过聚合进行复合化。作为电荷移动离子源可以选择锂盐，由此可以得到锂离子电池用的电解质，选择质子供给体可以得到燃料电池用的电解质，选择氧化还原离子对可以得到色素增感太阳能电池用的电解质。不含有电荷移动离子源的本发明的高分子电解质组合物，也可以用作电容器的电解质。

1. 一种复合高分子电解质组合物，其特征在于，在电化学惰性的高分子补强材料的存在下，使含有熔融盐单体的单体组合物进行聚合而制得，所述熔融盐单体具有由季铵阳离子和含氟阴离子所构成的季铵盐结构和聚合性官能团。

2. 如权利要求1所述的复合高分子电解质组合物，其中所述单体组合物中含有能与所述熔融盐单体共聚合的多官能单体。

3. 如权利要求1所述的复合高分子电解质组合物，其中所述熔融盐单体是，从1-乙基-3-烷基咪唑鎓阳离子、4-乙基-1-烷基吡啶鎓阳离子、1-烷基-3-烯丙基咪唑鎓阳离子、1-(4-乙基苄基)-3-烷基-咪唑鎓阳离子、1-(乙基氧乙基)-3-烷基-咪唑鎓阳离子、1-乙基咪唑鎓阳离子、1-烯丙基咪唑鎓阳离子、N-烯丙基苯并咪唑鎓阳离子、以及二烯丙基二烷基铵阳离子中选出的季铵阳离子；和从双{(三氟甲基)磺酰}胺阴离子、2, 2, 2-三氟-N-(三氟甲基磺酰)乙酰胺阴离子、双{(五氟乙基)磺酰}胺阴离子、双{(氟)磺酰}胺阴离子、四氟硼酸盐阴离子、以及三氟甲烷磺酸盐阴离子中选出的阴离子的盐。

4. 如权利要求1所述的复合高分子电解质组合物，其中所述高分子补强材料是选自聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈、聚苯乙烯、聚砜、聚醚砜、聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、以及聚酰亚胺中的材料。

5. 如权利要求4所述的复合高分子电解质组合物，其中所述高分子补强材料，是聚偏氟乙烯或者含有碳-碳不饱和双键的聚偏氟乙烯。

6. 如权利要求1所述的复合高分子电解质组合物，其中所述高分子补强材料与所述熔融盐单体的聚合物形成共混聚合物。

7. 如权利要求1所述的复合高分子电解质组合物，其中所述高分子补强材料，是含有连续细孔的多孔质薄膜或片材，所述熔融盐单体的聚合物在该多孔质薄膜或是片材中形成连续相。

8. 如权利要求1所述的复合高分子电解质组合物，其中所述单体组

合物可以在热的作用下进行聚合。

9. 如权利要求 1 所述的复合高分子电解质组合物, 其中所述单体组合物可以在紫外线照射下进行聚合。

10. 如权利要求 1 所述的复合高分子电解质组合物, 其中所述单体组合物可以在电子射线的照射下进行聚合。

11. 如权利要求 1 所述的复合高分子电解质组合物, 其中所述单体组合物中含有电荷移动离子源。

12. 如权利要求 11 所述的复合高分子电解质组合物, 其中所述的离子源是从  $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ ;  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CO}_2\text{Li}$ , 其中  $n$  是 1-4 的整数;  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Li}$ , 其中  $n$  是 1-4 的整数;  $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ ;  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ;  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ;  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ ;  $(\text{CF}_3\text{SO}_2-\text{N}-\text{COCF}_3)\text{Li}$ ; 以及  $(\text{R}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3)\text{Li}$ ,  $\text{R}$  是烷基或是芳基; 中选出的锂盐。

13. 一种锂离子电池, 其中具有在相向的负极与正极间配置的权利要求 12 的复合高分子电解质组合物。

14. 如权利要求 11 所述的复合高分子电解质组合物, 其中所述离子源是从  $\text{HBF}_4$ ;  $\text{HPF}_6$ ;  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CO}_2\text{H}$ , 其中  $n$  是 1-4 的整数;  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3\text{H}$ , 其中  $n$  是 1-4 的整数;  $(\text{FSO}_2)\text{NH}$ ;  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{NH}$ ;  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NH}$ ;  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CH}$ ;  $(\text{CF}_3-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{COCF}_3)$ ; 以及  $(\text{R}-\text{SO}_2-\text{NH}-\text{SO}_2\text{CF}_3)$ , 其中  $\text{R}$  是烷基或芳基; 中选出的质子供给体。

15. 一种燃料电池, 其中具有在相向的负极与正极间配置的权利要求 14 的复合高分子电解质组合物。

16. 如权利要求 11 所述的复合高分子电解质组合物, 其中所述离子源是  $\text{I}_3^-/\text{I}^-$  或  $\text{Br}_3^-/\text{Br}^-$  氧化还原离子对。

17. 一种色素增感电池, 其中具备配置在具有吸附有色素的氧化物半导体膜的作用极与导电性对极之间的权利要求 16 的复合高分子电解质组合物。

18. 一种电容器, 其中具备在相向导电性电极间配置的不含电荷移动离子源的权利要求 1 的复合高分子电解质组合物。

## 复合高分子电解质组合物

### 5 技术领域

本发明涉及一种复合高分子电解质组合物,具体涉及例如配置在锂离子电池、燃料电池、色素增感太阳电池、电解电容器等电化学性装置的电极间的复合高分子电解质组合物。

### 10 背景技术

在锂二次电池中,一般使用含有锂盐的非水电解液。此溶液是在碳酸乙烯酯(ethylene carbonate)、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等碳酸酯类、 $\gamma$ -丁内酯等内酯类、以及四氢呋喃等醚类之类的非质子性极性溶剂中溶解锂盐而成。但是,这些有机溶剂容易挥发、具  
15 易燃性,在过量充电、过量放电、以及短路时存在安全性等问题。另外,液体电解液在对电池进行液体密封时,在处理上较麻烦。即使使用凝胶化的非水电解液,有机溶剂的挥发及易燃性问题仍然不能得到解决,仍然存在由凝胶相分离的电解液的泄漏问题。

最近提出了使用非水电解质的锂二次电池的方案,其中所述非水电解  
20 质是在含有季铵阳离子(ammonium cation)的常温熔融盐中溶解锂盐而成的。例如可以参照日本专利特开平 10-92467、特开平 10-265674、特开平 11-92467、特开 2002-11230。常温熔融盐在常温为液状,而且既不挥发也不易燃,因此较为安全,但是即使用基础聚合物(matrix polymer)作成凝胶,由于含有液体,其力学性质不充分,而且有时存在液体的相分  
25 离,因此处理上的问题以及电池设计上的问题仍然存在。

另外,也有人提出了在形成离子传导性熔融盐的咪唑鎓盐(imidazolium salt)中导入乙烯基,并通过聚合此单体来制造全固体高分子电解质的方案。可以参照日本专利特开平 10-83821 及特开平 2000-11753。但是此高分子电解质也不具有充分的力学强度。

30 因而,对具有高离子电导率和能满足要求的力学性质且安全的高分

子电解质的需求仍然存在。

## 发明内容

5 本发明的目的在于提供一种复合高分子电解质组合物,以满足上述的要求,该复合高分子电解质组合物是在电化学惰性的高分子补强材料的存在下,使单体组合物进行聚合而制造的,所述单体组合物含有熔融盐单体和电荷移动离子源,所述熔融盐单体具有由季铵阳离子和含氟阴离子所构成的季铵盐结构和聚合性官能团。

10 当本发明的高分子电解质组合物被用于锂离子电池时,上述电荷移动离子源是锂阳离子与含氟阴离子的盐,使用于燃料电池时是质子化的含氟阴离子。使用于色素增感太阳电池时是以  $I^-/I_3^-$  对 (pair) 为代表的氧化还原系统 (redox system)。

15 本发明的原理,也可以应用在电解电容器的电解质。此时,可通过在所述高分子补强材料的存在下,聚合不含电荷移动离子源的所述单体组合物而获得。

20 使聚偏氟乙烯 (polyvinylidene fluoride) 为代表的电化学惰性高分子补强材料与熔融盐单体的聚合物复合化的方法有数种。第1种方法是将含有离子源的熔融盐单体和高分子补强材料溶解在适当的溶剂中,将此溶液以薄膜状流延后进行聚合的方法。第2种方法基本上与第1种方法相同,不同的是使用预先导入如碳-碳双键之类的能形成交联点的官能团的高分子补强材料。第3种方法是使用高分子补强材料的多孔质片材或是薄膜。使用熔融盐单体溶液含浸此片材,使片材中所含有的单体进行聚合而复合化。任何一种情况下都可以利用热、光(紫外线)或是电子射线照射来进行。

25 可以使含有聚合前的熔融盐单体的溶液在玻璃、聚酯等非接着基材上以薄膜状流延,聚合后经剥离作为独立膜来使用,也可以涂布在电极的活泼物质面上,之后在此状态下进行聚合来形成与电极一体化的薄膜。

30 由此形成的本发明高分子电解质薄膜,因为高分子补强材料的存在,与不含高分子补强材料的薄膜相比,以拉伸强度为代表的力学性质明显得到了改善。根据需要,可使熔融盐单体和小比率的多官能单体共聚合,以

进一步改善力学性质。补强之后可使用本发明的复合高分子电解质组合物，组装体积小且能源密度高的高性能电池等。

### 具体实施方式

5 作为含有由季铵阳离子与含氟原子的阴离子所构成的季铵盐结构及聚合性官能团的单体的盐结构，是由脂肪族、脂环族、芳香族或是杂环的季铵阳离子与含有氟原子的阴离子所构成的盐结构。这里所称的“季铵阳离子”是指“氮的阳鎏离子(onium cation)”，含有如咪唑鎏(imidazolium)、吡啶鎏(pyridium)之类的杂环鎏离子。可以举出从下述铵阳离子群选出的至少一种铵阳离子与从下述阴离子群所选出至少一种阴离子所构成的盐结构。

(铵阳离子群) 吡咯鎏阳离子(pyrrolium cation)、吡啶鎏阳离子(pyridinium cation)、咪唑鎏阳离子(imidazolium cation)、吡唑鎏阳离子(pyrazolium cation)、苯并咪唑鎏阳离子(benzimidazolium cation)、吲哚鎏阳离子(indolium cation)、咔唑鎏阳离子(carbazolium cation)、喹啉鎏阳离子(quinolium cation)、吡咯烷鎏阳离子(pyrrolidium cation)、哌啶鎏阳离子(piperidium cation)、哌嗪鎏阳离子(piperalium cation)、烷基铵阳离子(alkyl ammonium cation)(其中，含有被碳数1-30的烷基、羟基烷基(hydroxyalkyl group)、烷氧基烷基(alkoxyalkyl group)取代的离子)

上述任何一种都包括在N及/或环上结合有碳数1-10的烷基、羟基烷基、烷氧基烷基的离子。

(阴离子群)  $\text{BF}_4$ 、 $\text{PF}_6$ 、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CO}_2$ (其中n是1-4的整数)、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3$ (其中n是1-4的整数)、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2-\text{N}-\text{COCF}_3$ 、 $\text{R}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ (R是脂肪族基)、 $\text{ArSO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3$ (Ar是芳香族基)

上述铵阳离子及阴离子种的耐热性、耐还原性或是耐氧化性优良，可取较宽的电化学窗(electrochemical window)，可适用于电池、电容器。

作为单体中的聚合性官能团，可以例示的有乙烯基、丙烯基、甲基丙烯酸基(methacrylic group)、烯丙基等碳-碳不饱和基、环氧基、氧杂环丁

烷基 (oxetane group) 等环状烷氧化物基 (alkoxide group) 和异氰酸酯基 (isocyanate group)、羟基、羧基等。

作为特佳的铵阳离子种, 可以例示的有 1-乙烷基-3-烷基咪唑鎓阳离子、4-乙烷基-1-烷基吡啶鎓阳离子、1-烷基-3-烯丙基咪唑鎓阳离子、1-(4-乙烷基苄基)-3-烷基咪唑鎓阳离子、1-(乙烷基氧乙基)-3-烷基-咪唑鎓阳离子、1-乙烷基咪唑鎓阳离子、1-烯丙基咪唑鎓阳离子、N-烯丙基苯并咪唑鎓阳离子、二烯丙基-二烷基铵阳离子等, 其中烷基是碳数为 1-10 的烷基。

作为特佳的阴离子种, 可以例示的有双{(三氟甲基)磺酰}胺阴离子、2, 2, 2-三氟-N-(三氟甲基磺酰)乙酰胺阴离子、双{(五氟乙基)磺酰}胺阴离子、双{(氟)磺酰}胺阴离子、四氟硼酸酯阴离子、三氟甲烷磺酸盐阴离子等。

作为特佳的单体, 可以例示的有 1-乙烷基-3-烷基咪唑鎓双{(三氟甲基)磺酰}胺(烷基为 C1-C10 烷基)、1-乙烷基-3-烷基咪唑鎓四氟硼酸盐(烷基为 C1-C10 烷基)、4-乙烷基-1-烷基吡啶鎓双{(三氟甲基)磺酰}胺(烷基为 C1-C10 烷基)、4-乙烷基-1-烷基吡啶鎓四氟硼酸盐(烷基为 C1-C10 烷基)、1-(4-乙烷基苄基)-3-烷基咪唑鎓双{(三氟甲基)磺酰}胺(烷基为 C1-C10 烷基)、1-(4-乙烷基苄基)-3-烷基咪唑鎓四氟硼酸盐(烷基为 C1-C10 烷基)、1-缩水甘油基-3-烷基-咪唑鎓双{(三氟甲基)磺酰}胺(烷基为 C1-C10 烷基)、1-缩水甘油基-3-烷基-咪唑鎓四氟硼酸盐(烷基为 C1-C10 烷基)、N-乙烷基咪唑鎓四氟硼酸盐等。

锂离子电池的电荷移动离子源是锂盐, 本发明中优选使用下述的由锂离子与含有氟原子的阴离子所构成的锂盐。

25  $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CO}_2\text{Li}$  (n 是 1-4 的整数)、

$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Li}$  (其中 n 是 1-4 的整数)、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 、

$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、

$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2-\text{N}-\text{COCF}_3)$ 、 $\text{Li}(\text{R}-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3)$  (R 是脂肪族基)、

$\text{Li}(\text{ArSO}_2-\text{N}-\text{SO}_2\text{CF}_3)$  (Ar 是芳香族基)。

30 另外, 燃料电池的电荷移动离子源(质子源), 是相当于上述熔融盐

单体的季铵盐结构的阴离子种的质子供给体。

作为典型的色素增感太阳电池的电荷移动离子，有  $I^-/I_3^-$  氧化还原对 (pair)，其他的有  $Br^-/Br_3^-$  对、醌 / 氢醌对等。

5 高分子补强材料，是具有优良耐氧化性、耐还原性、耐溶剂性、低吸水性、阻燃性等电化学/化学安定性、耐热性、耐寒性等温度特性，且力学特性（高延伸度、柔软性）和加工性优良的聚合物。可以举出的有聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯等含氟聚合物、聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃、聚丙烯腈、聚苯乙烯等乙烯基系聚合物、聚砜、聚醚砜等聚砜系聚合物、聚醚酮、聚醚醚酮等聚醚酮系聚合物、聚醚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚酰亚胺等聚酰  
10 亚胺系聚合物（任何一种都包括共聚物）。

高分子补强材料以氟系聚合物为佳，以聚偏氟乙烯及其共聚物、其改性聚合物为特佳，其分子量以数均分子量计优选为 2000—2000000，3000—100000 为佳，以 5000—50000 为特佳。

下面以使用于锂二次电池的电解质组合物为例说明其调制方法。通过  
15 将锂盐变更为其他电荷移动离子源，本方法也可以应用在燃料电池或是色素增感太阳电池用的电解质组合物，这对于本领域技术人员来讲是公知的常识。

高分子补强材料的复合化方法包括，使含有锂盐的熔融盐单体含浸于该材料的多孔质片材或是薄膜中，并在此种状态下进行聚合反应的方法；  
20 将高分子补强材料纤维分散在含有锂盐的熔融盐单体中，进行聚合反应的方法。

此时，高分子补强材料，具体为织物、无纺布、多孔质薄膜、片材类等，厚度为 5—100 $\mu\text{m}$ ，以 10—50 $\mu\text{m}$  为佳。无纺布的透气度（依照 JIS—1096）为 5—40 $\text{cc} / \text{m}^2 \cdot \text{sec}$ ，多孔质薄膜孔径为 0.05 $\mu\text{m}$ —1 $\mu\text{m}$ ，以 0.05 $\mu\text{m}$ —0.5 $\mu\text{m}$  为佳，气孔率为 20%—80%，以 35%—60% 为佳，这些补强材料可以使用既有的制法、设备来制造，也可以使用市售品。  
25

进而，将熔融盐单体、锂盐及高分子补强材料溶解在如二甲基乙酰胺之类的适当溶剂中，并将此溶液流延或涂布在如玻璃、聚酯薄膜之类的基材上，聚合后加以剥离，就可以得到复合化的高分子电解质组合物的薄膜。  
30 根据补强材料的高分子种类，也可以不使用溶剂而经由熔融与单体复合



化。

由熔融盐单体的聚合物和补强材料形成共混聚合物的电解质组合物的情况下,高分子补强材料的比率可被设定为使力学性质及离子电导率度得到最佳平衡的值。

5 相对熔融盐单体的补强材料的重量比一般为 0.1—0.8,以 0.35—0.65 之间为特佳。关于特定熔融盐单体和特定高分子补强材料的组合,可以根据力学性质与离子电导率的最适当平衡通过实验决定。

使用熔融盐单体含浸补强材料的多孔质片材或是薄膜时,含有锂盐的高分子电解质会形成连续相,因此没有必要使力学性质与离子电导率达到  
10 最佳平衡。

同样地,掺合型电解质组合物的情况下,锂盐与力学性质的最适当平衡依赖于锂盐对熔融盐单体的比率。此比以重量而言,一般是 0.05—0.8,以 0.1—0.7 为佳,以 0.15—0.5 的范围为特佳。特定熔融盐单体与特定锂盐的最适当组合比可以容易地通过实验来决定。使用多孔质片材或是薄膜  
15 时,因上述理由,锂盐对熔融盐单体的比只要是足以使离子电导率达到最大的量即可。

熔融盐单体可以单独聚合,或者也可以与能够与此共聚的单体进行共聚。

20 优先的方式之一,是使用具有能与熔融盐单体反应的官能团的高分子补强材料来形成接枝交联聚合物。作为共聚合单体也可以使用 2 种以上的熔融盐单体,也可以是不含盐结构的单体以及具有多个聚合性官能团的多官能单体。

本聚合反应中,添加单体热聚合引发剂或固化剂,通常是在 40℃—200℃进行加热。聚合性官能团为碳—碳不饱和基时,作为热聚合引发剂  
25 可以举出的有过氧化苯甲酰(benzoylperoxide)、过氧化二异丙苯(dicumyl peroxide)、二叔丁基过氧化物(di-ter-butylperoxide)、1,1-双(叔丁基过氧化)环己烷(1,1-bis(ter-butylperoxy)cyclohexane)、异丙苯化氢过氧化物(cuminehydroperoxide)等的过氧化物类、2,2'-偶氮二  
30 异丁腈(2,2'-azobisobutyronitrile)、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈(2,4-dimethylvaleronitrile)等偶氮二化合物、过硫酸铵等无机引

发剂。

聚合引发剂的使用量，相对聚合性单体总重量通常为 0.1—10%，以 1—5% 为佳。

5 聚合性官能团为环氧基时，固化剂可以使用胺类、酸酐、羧酸等，反应催化剂可以使用烷基咪唑（alkylimidazole）衍生物。

为了使其聚合，也可以照射紫外线（使用光聚合引发剂）、电子射线等放射线。通过电子射线聚合也有望完成高分子补强材料自身的交联反应或单体补强材料的接枝反应，是较佳状态。照射量为 0.1—50Mrad，以 1—20Mrad 为佳。

10 含有 2 个以上能够与熔融盐共聚合的聚合性官能团的多官能单体，例如有二乙烯苯、邻苯二甲酸二烯丙基酯（diallylphthalate）、乙二醇二（甲基）丙烯酸酯（ethyleneglycol—di（meta）acrylate）、二甘醇二（甲基）丙烯酸酯（diethyleneglycol—di（meta）acrylate）、三甘醇二（甲基）丙烯酸酯（triethyleneglycol—di（meta）acrylate）、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯（trimethylolpropane tri（meta）acrylate）、季戊四醇四（甲基）丙烯酸酯（pentaerythritol tetra（meta）acrylate）、三烯丙基三聚异氰酸酯（triallylisocyanurate）、三烯丙基三聚氰酸酯（triallylcyanurate）、二烯丙基—二甲基铵双—{（三氟甲基）磺酰}胺（diallyl—dimethylammoniumbis—{（trifluoromethyl）sulfonyl}amide）、二烯丙基—二甲基铵四氟硼酸盐（diallyl—dimethylammoniumtetrafluoroborate）、2, 2—双（环氧丙基氧）苯基丙烷（2, 2—bis（glycidyoxy）phenylpropane）等。这些多官能单体可以使用的量为熔融盐单体的 0.5—10mol%。

15

20

本发明的复合高分子电解质组合物在共混聚合物的情况下，可以认为是含有电荷移动离子源的熔融盐单体和补强材料聚合物间产生微细相分离，发挥赋予各自离子电导性力学性质的功能。含有补强材料的多孔质片材或是薄膜时，含有电荷移动离子源的单体连续相承担离子电导性。

25

本发明的复合高分子电解质组合物，例如被夹在锂离子电池、燃料电池、色素增感太阳电池、电解电容器等电化学装置的相向电极之间。各装置所使用的电极为这些技术领域中所熟知的电极。

30 例如，锂离子电池的典型例子中使用的是，具备由能吸藏放出锂离子

的石墨碳材料所构成的活性物质层的负极,和具有由含有锂的复合金属氧化物所构成的活性物质层的正极,所述复合金属氧化物以  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiFeO}$ 、 $\text{LiNi}_n\text{Co}_{1-n}$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等为代表,能吸藏放出锂离子。当作为负极活性物质使用金属锂或是其合金时,正极活性物质可以使用如二氧化锰、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbS}_2$ 、 $\text{MoO}_3$  以及  $\text{V}_2\text{O}_5$  等不含 Li 的金属氧化物或硫化物。

燃料电池中,一般使用赋加了以 Pt 为代表的催化剂的多孔质电极。作为色素增感太阳电池的作用极,可以使用在具有导电性表面的基板上形成的  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  等氧化物半导体膜上吸附色素而成的半导体电极。对极是以铂蒸镀玻璃基板为代表的导电性电极。电容器的电极对可以使用与以往的液型电解电容器中所使用的电极对相同的电极。

### 实施例

以下举出实施例来证明本发明,但本发明并不限于此。这些实施例中以锂离子电池的电解质为目标,但是如上所述,本领域技术人员通过变更电荷移动离子源,可以容易地修饰这些实施例,从而将共应用于其他电化学装置。

实施例中所有的份及%,若没有特别记载都以重量为基准,实施例中的测定是依照下述的方法进行。

离子电导率:在电极面积为  $0.95\text{cm}^2$  的铂电极间夹住试料,在室温、65%RH 下,使用交流阻抗法(0.1V,频率 1Hz—10MHz)测定膜电阻,算出离子电导率。

拉伸强度:使用 A&D 社制的拉伸试验机 TENSIRONRT1350,以 23℃、5cm/min 进行测定。

另外,在实施例中所合成的化合物是使用 IR 光谱、NMR 光谱来加以鉴定。

### 实施例 1

1-甲基-3-(4-乙烯基苄基)咪唑鎓双{(三氟甲基)磺酰}胺(1-methyl-3-(4-vinylbenzyl)imidazolium bis {trifluoromethyl}sulfonyl amide) [简称为 MVBL.TFSI]的合成

在 200ml 的 1,1,1-三氟乙烷中溶解 1-甲基咪唑(1-methylimidazole) 37.0 克(0.45mol),在室温搅拌的同时,用 1 小时滴入

在 100ml 的 1, 1, 1-三氟乙烷中溶解了对一氯甲基苯乙烯 (p-chloromethylstyrene) 68.7g (0.45mol) 所成的溶液, 进而在 65°C 连续搅拌 10 小时使其进行反应。分离生成物, 每次以 100ml 的 1, 1, 1-三氯乙烷 (1, 1, 1-trichloroethane) 清洗生成物二次後, 在 65°C、0.1mm 下乾燥 2 小时, 得到淡黄色的固体 1-甲基-3-(4-乙烯基苄基) 咪唑鎓氯化物 (1-methyl-3-(4-Vinylbenzyl) imidazoliumchloride) [简称 MVBI.Cl] 52.8g (50%)。

接着, 在 100ml 的水中在 70°C 下溶解钾双{(三氟甲基)磺酰}胺 (Kaliumbis{(trifluoromethyl) sulfonyl}amide) (简称 KTFSI) 31.9g (0.1mol), 在 50°C 下搅拌的同时, 用 15 分钟的时间滴入并混合在 50ml 水中溶解了由上述得到的 MVBI.Cl 23.4g (0.1mol) 所得到的溶液。在 50°C 下激烈搅拌的同时, 进一步进行复分解反应 2 小时, 之后, 分离生成的油层。分别以 50ml 的水清洗生成物二次后, 在 60°C、0.1mmHg 下干燥 2 小时, 得到 1-甲基-3-(4-乙烯基苄基) 咪唑鎓双{(三氟甲基)磺酰}胺 (1-methyl-3-(4-vinylbenzyl) imidazoliumbis{(trifluoromethyl) sulfonyl}amide) (简称为 MVBI. TFSI) 40.8g (收率 85%)。

### 实施例 2

含有碳-碳双键的聚偏氟乙烯 (polyVinylidene) 改性聚合物[简称为 DBF] 的合成

在附有搅拌器的 300ml 三口烧瓶中加入日本阿多非纳(株)制聚偏氟乙烯 (Kynar461) 15g 与 N-甲基吡咯烷酮-2 (N-methyl pyrrolidone-2) [NMP]85g, 在 90°C 下溶解。以同温度搅拌的同时, 以约 10 分钟时间, 滴入三乙胺 (triethylamine) 2.37g。进而在同温度下搅拌 30 分钟使其反应。冷却后, 在搅拌下加入到 300ml 的水中, 使其再沉淀。分别以 500ml 的水, 二次含浸、清洗所沉淀得到的聚合物, 过滤, 在 60°C 下真空干燥 10 小时。

使用 NMR 光谱分析回收的聚合物, 得知约导入了 8mol% 的双键。

### 实施例 3

调制在二甲基乙酰胺 (dimethyl acetoamide) 80g 中溶解实施例 1 中得到的 1-甲基-3-(4-乙烯基苄基) 咪唑鎓双{(三氟甲基)磺酰}胺

[简称为 MVBI.TFSI]8.4g 及实施例 2 中得到的聚偏氟乙烯(Polyvinylidene)改性聚合物[简称为 DBF]10.0g、过氧化苯甲酰 0.17g 而成的溶液。在此溶液中溶解锂双{(三氟甲基)磺酰}胺(lithiumbis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide)[简称 LiTFSI]4.0g, 调制电解质前体液(precursor liquid)。

5 在 100 $\mu\text{m}$  的聚酯薄膜(日本 TORAY 制 T 型)上涂布该溶液, 以热风干燥机在 130 $^{\circ}\text{C}$ 加热 30 分钟, 干燥的同时进行聚合反应。将涂布膜由聚酯薄膜剥离, 得到膜厚为 25 $\mu\text{m}$  的透明薄膜。此薄膜的离子电导率在 20 $^{\circ}\text{C}$ 下为  $2.1 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ , 拉伸强度为 11MPa。

#### 实施例 4

10 采用与实施例 1 相同的方法, 由三乙基胺(triethyl amine)和对一氯甲基苯乙烯(p-chloromethylstyrene)合成三乙基-(4-乙烯基苄基)铵氯化物(triethyl-(4-vinylbenzyl) ammonium chloride), 进而将此与 KTFSI 反应, 合成三乙基-(4-乙烯基苄基)铵·双{(三氟甲基)磺酰}胺(triethyl-(4-Vinylbenzyl) ammoniumbis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide)[简称 TEVBA·TFSI]。

15

接着, 在二甲基乙酰胺(dimethyl acetoamide) 80g 中溶解上述中得到的 TEVBA·TFSI 7.0g、日本阿多非纳(株)制聚偏氟乙烯(Kynar461) 13g、过氧化苯甲酰 0.14g、LiTFSI 7.0g 来调制电解质前体液。在 3mm 的玻璃板上涂布该溶液, 与玻璃板一同以热风干燥机在 130 $^{\circ}\text{C}$ 加热 30 分钟, 进行干燥和聚合反应。将涂布膜由玻璃板剥离, 得到膜厚 30 $\mu\text{m}$  的薄膜。该薄膜的离子电导率为  $3.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ , 拉伸强度为 6MPa。

20

#### 实施例 5

多孔质聚偏氟乙烯(polyvinylidene)薄膜。

制造在二甲基乙酰胺(dimethyl acetoamide) 450g 中溶解聚偏氟乙烯树脂(日本吴羽化学杜制、#1700) 50g 及聚乙二醇(分子量 1000) 50g 而成的溶液, 在 3mm 厚的玻璃板上涂布该溶液。与玻璃板一同放入热风干燥机中, 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 加热 10 分钟, 干燥后冷却至室温, 接着在室温、大量的水中浸渍 30 分钟, 经萃取去除了聚乙二醇。换成新鲜的水之后再浸渍 30 分钟进行水洗, 然后在 100 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 30 分钟, 得到聚偏氟乙烯的穿孔

30 薄膜, 该薄膜的厚度为 25 $\mu\text{m}$ 、空穴率为 59%, 平均孔径为 5 $\mu\text{m}$ (用扫描

型电子显微镜照片评价)。

### 实施例 6

采用与实施例 1 相同的方法, 由 1-乙烯基咪唑 (1-vinylimidazole) 与乙基溴 (ethyl bromide) 合成 1-乙烯基-3-乙基咪唑鎓溴化物 (1-vinyl-3-ethylimidazolium bromide) [简称 EVI·Br]。由 EVI·Br 与钾双{(三氟甲基)磺酰}胺 (Kalium bis{(trifluoromethyl) sulfonyl}amide) (简称 KTFSI) 合成 1-乙烯基-3-乙基咪唑鎓双{(三氟甲基)磺酰}胺 (1-vinyl-3-ethylimidazolium bis{(trifluoromethyl) sulfonyl}amide) [简称 EVI·TFSI]。

接着, 在该 EVI·TFSI 42g 中溶解 LiTFSI 15g、过氧化苯甲酰 0.8g 成为溶液, 用此溶液真空含浸由上述所制成的穿孔薄膜。含浸率为 57%。含浸率由含浸率%={ (含浸后的重量-含浸前的穿孔薄膜的重量) / 含浸后的重量}×100 求得。另外, 由气孔率和含浸液的比重计算得到的理论含浸率为 55%。

在 130℃加热该含浸薄膜 30 分钟进行聚合, 制造复合薄膜。

该复合薄膜的离子电导率为  $6.5 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ , 拉伸强度为 12MPa。

### 实施例 7

#### 锂离子电池

高分子复合电解质前体液的调制: 采用与实施例 1 相同的方法, 由烯丙基溴 (allyl bromide) 与 1-甲基咪唑 (1-methylimidazole) 合成 1-烯丙基-3-甲基咪唑鎓溴化物 (1-allyl-3-methylimidazolium bromide), 将其与钾双{(三氟甲基)磺酰}胺 (Kalium bis{(trifluoromethyl) sulfonyl}amide) (简称 KTFSI) 反应, 合成 1-烯丙基-3-甲基咪唑鎓双{(三氟甲基)磺酰}胺 (1-allyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl) sulfonyl}amide) [简称 AMI·TFSI]。同样地, 由二烯丙基-二甲基铵溴化物 (diallyl-dimethyl ammonium bromide) 和 KTFSI 合成二烯丙基-二甲基铵双{(三氟甲基)磺酰}胺 (diallyl-dimethylammonium bis{(trifluoromethyl) sulfonyl}amide) [简称 DAA·TFSI]。

在 N-甲基吡咯烷酮-2 (N-methylpyrrolidone-2) 95g 中溶解上述

AMI·TFSI 2.4g、DAA·TFSI 2.4g、LiTFSI 2.0g、过氧化苯甲酰 0.24g、日本阿多非纳（株）制聚偏氟乙烯（Kynar#461）5.0g。

正极的制作：

向上述高分子复合电解质前体溶液中混合正极活性物质  $\text{LiCoO}_2$  和导电剂乙炔黑制成正极合剂液，将其涂布在集电体铝箔上，在  $130^\circ\text{C}$  加热 10 分钟干燥，之后施加压力，使正极合剂厚度达到  $90\mu\text{m}$ 。

负极的制作：

向上述高分子复合电解质前体溶液中混合负极活性物质天然石墨和导电剂ケツチェン碳黑，制成负极合剂液，将其涂布在作为集电体的铜箔上，在  $130^\circ\text{C}$  加热 10 分钟进行干燥，之后施加压力，使负极合剂厚度达到  $90\mu\text{m}$ 。

电极间电解质膜：

在  $100\mu\text{m}$  的聚酯薄膜（日本 TORAY 制 T 型）上，涂布上述高分子复合电解质前体液，在  $130^\circ\text{C}$  加热 30 分钟使其干燥并同时聚合，在聚酯薄膜上形成膜厚为  $30\mu\text{m}$  的高分子复合电解质膜。

在上述的正极涂布面上，重叠上述复合电解质膜面，在  $130^\circ\text{C}$  的辊之间进行层叠后，将聚酯薄膜剥离，制成正极 / 电解质膜层叠片材。在此层叠片材的电解质膜面上，重叠上述负极的涂布面，同样地，在  $130^\circ\text{C}$  的辊之间进行层叠，制成正极 / 电解质膜 / 负极层叠体。在  $150^\circ\text{C} \times 10\text{kg} / \text{cm}^2$  的条件下对此层叠体进行 30 分钟的加热压接，同时使其聚合。

以  $15\text{mm}$  的直径打穿该层叠体，放入铝制容器中，重叠同材料的弹簧和盖子，加压后制成钱币型电池。

接着使用该钱币型电池，在  $20^\circ\text{C}$  下进行充放电循环试验。

充放电循环试验条件：充电是在电流  $1\text{mA}$ 、终止电压为  $4.0\text{V}$  的条件下进行恒电流充电。放电是在电流  $1\text{mA}$ 、终止电压为  $2.5\text{V}$  的条件下进行恒电流放电。

将与电池设计容量的比值设为放电容量（%），充放电初期的放电容量为  $95\%$ ，在第 20 循环也可以保持  $85\%$  的放电容量。