

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2006年8月3日 (03.08.2006)



(10) 国际公布号
WO 2006/079250 A1

- (51) 国际专利分类号:
C08L 101/00 (2006.01) C08F 20/06 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2005/000129
- (22) 国际申请日: 2005年1月31日 (31.01.2005)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 华侨大学 (HUA QIAO UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国福建省泉州市华侨大学, Fujian 362021 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 吴季怀(WU, Jihuai) [CN/CN]; 中国福建省泉州市华侨大学, Fujian 362021 (CN)。 郝三存(HE, Sancun) [CN/CN]; 中国福建省泉州市华侨大学, Fujian 362021 (CN)。 兰章(LAN, Zhang) [CN/CN]; 中国福建省泉州市华侨大学, Fujian 362021 (CN)。 林建明(LIN, Jianming) [CN/CN]; 中国福建省泉州市华侨大学, Fujian 362021 (CN)。 魏月琳(WEI, Yuelin) [CN/CN]; 中国福建省泉州市华侨大学, Fujian 362021 (CN)。
- (74) 代理人: 厦门市新华专利商标代理有限公司(XI-AMEN SHINHWA PATENT & TRADE MARK AGENCY CO., LTD.); 中国福建省厦门市湖滨东路中段台湾酒店附楼一楼, Fujian 361004 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码及其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: A SUPER WATER ABSORBENT RESIN-BASED SOLID POLYMER ELECTROLYTE, A METHOD OF PREPARING THE SAME AND THE USE THEREOF

(54) 发明名称: 超吸水树脂基固体高分子电解质及其制备方法与应用

(57) Abstract: The invention provides a solid polymer electrolyte with high conductivity and high stability, prepared by self-crosslinking reaction between a super water absorbent resin matrix, an organic solvent with a high dielectric constant and an inorganic ion donor, and a method of preparing thereof. Said solid polymer electrolyte can be used as a P-type semiconductor in dye-sensitized solar cell of nano crystal, also, it can be used in the field of window material, solid second cell, electroluminescent and electrochromic material, sensor and so on.

(57) 摘要:

本发明公开了一种以超吸水性树脂为基体, 高介电常数的有机物作溶剂, 以无机物作为离子供体, 通过自交联热固化的方法制备的一种电导率高、稳定性好的高分子固体电解质及其制备方法, 所制备的高分子固体电解质可作为 P 型半导体应用于染料敏化纳米晶太阳能电池。该高分子固体电解质还可用于窗口材料、固态二次电池、电致发光、电致变色和传感器等领域。

WO 2006/079250 A1

摘 要

5 本发明公开了一种以超吸水性树脂为基体，高介电常数的有机物作溶剂，以无机物作为离子供体，通过自交联热固化的方法制备的一种电导率高、稳定性好的高分子固体电解质及其制备方法，所制备的高分子固体电解质可作为 P 型半导体应用于染料敏化纳米晶太阳能电池。该高分子固体电解质还可用于窗口材料、固态二次电池、电致发光、电致变色和传感器等领域。

超吸水树脂基固体高分子电解质及其制备方法与应用

技术领域

- 5 本发明涉及一种超吸水树脂基固体高分子电解质及其制备方法与应用，属于新材料技术以及新能源技术领域。

背景技术

- 10 染料敏化纳米晶太阳能电池是二十世纪九十年代开发出的一种新型化学太阳能电池，具有成本低、制备工艺简单、使用寿命长和良好的环境相容性等特点，具有良好的开发应用前景。染料敏化纳米晶太阳能电池的制作目前大部分使用液体电解质作为 P 型半导体，然而液体电解质封装难、易泄漏和挥发，使得目前的染料敏化纳米晶太阳能电池寿命短，难以实用。固体太阳能电池或电解质固态化是当前国际上染料敏化纳米晶太阳能电池的发展趋势。

发明内容

- 20 本发明的目的在于提供一种电导率高、稳定性好的超吸水树脂基固体高分子电解质及其制备方法与应用。

本发明的技术方案是这样的：超吸水树脂基固体高分子电解质，为以超吸水性树脂为基体，高介电常数有机物为溶剂，无机物为离子供体，通过自交联热固化方法制备而成的固体高分子电解质。

- 25 超吸水树脂基固体高分子电解质的制备方法，通过下列步骤实现：
第一步，高介电常数有机物的纯化：将市售分析纯高介电常数有机物蒸馏提纯。

- 第二步，高介电常数有机物与无机物的混合：将无机物加入到已纯化的高介电常数有机物中，无机物在高介电常数有机物中的浓度控制在
30 1.0~2.0 mol/l，加热回流，使无机物在高介电常数有机物中完全溶解和均匀分散。

- 第三步，超吸水树脂基高分子凝胶电解质制备：取市售分析纯丙烯酸单体，用 KOH 中和，其中丙烯酸单体与 KOH 的摩尔比为 0.8~1.0，再加入第二步中所得的高介电常数有机物与无机物的混合液和催化剂，上述混合液、催化剂与丙烯酸的体积比为 0.5:0.1:1~0.8:0.3:1，在
35 80℃~90℃的水浴中反应 30~60 分钟，降至室温搅拌 2~4 小时，得到超吸水树脂基高分子凝胶电解质。

第四步，超吸水树脂基高分子凝胶电解质固化：将第三步所得的超

吸水树脂基高分子凝胶电解质在 60°C ~ 80°C 保温 12 ~ 24 小时, 使凝胶电解质固化, 便得到超吸水树脂基固体高分子电解质。

上述高介电常数有机物为丙烯碳酸酯或乙烯碳酸酯。

上述无机物为 KI 或 LiI 或 NaI 或 CuI 或 I^-/I_3^- 。

5 上述催化剂为苯胺。

上述超吸水树脂基固体高分子电解质在染料敏化纳米晶太阳能电池中的应用。

10 超吸水性树脂具有吸附大量溶剂和适当离子, 通过自交联反应形成立体网络结构(固态)的特性。使得材料整体上呈固态, 而分散在其中的离子保持在液态中的可动性, 获得高的载流子浓度和离子迁移率。从而可以制备电导率高的固体电解质, 可代替液体电解质作为染料敏化纳米晶太阳能电池的 P 型半导体, 解决了液体电解质封装难、易泄漏和挥发的缺陷, 使染料敏化纳米晶太阳能电池的开发应用得以实现。该高分子固体电解质还可用于窗口材料、固态二次电池、电致
15 发光、电致变色和传感器等领域。

具体实施方式

20 超吸水树脂基固体高分子电解质, 为以超吸水性树脂为基体, 丙烯碳酸酯单体为溶剂, KI 为离子供体, 通过自交联热固化方法制备而成的固体高分子电解质。

超吸水树脂基固体高分子电解质的制备方法, 通过下列步骤实现:

第一步, 丙烯碳酸酯的纯化: 采用分析纯丙烯碳酸酯单体, 经蒸馏提纯。

25 第二步, 丙烯碳酸酯与 KI 的混合: 将 KI 加入到已纯化的丙烯碳酸酯中, KI 在丙烯碳酸酯中的浓度控制在 1.0 ~ 2.0 mol/l, 在油浴上 80°C ~ 90°C 加热回流 12 小时, 使 KI 在丙烯碳酸酯中完全溶解和均匀分散。

30 第三步, 超吸水树脂基高分子凝胶电解质制备: 取市售分析纯丙烯酸单体 100 毫升, 用 82 g KOH 中和。加入 30 毫升第二步所得的丙烯碳酸酯和 KI 的混合溶液和 5 ml 苯胺, 在 80°C ~ 90°C 的水浴中反应 30 ~ 60 分钟, 降至室温搅拌 2 ~ 4 小时, 得到具有一定粘度的凝胶状超吸水树脂基高分子电解质, 0°C 保存待用。

35 第四步, 超吸水树脂基高分子凝胶电解质固化: 将第三步所得的超吸水树脂基高分子凝胶电解质在 60°C 保温 12 ~ 24 小时, 使凝胶电解质固化, 便得到超吸水树脂基固体高分子电解质。

本发明的超吸水树脂基固体高分子电解质在制备染料敏化纳米晶太阳能电池中的应用: 按常规染料敏化纳米晶太阳能电池的组装工艺,

将第三步制备的超吸水树脂基凝胶高分子电解质涂于制备好的染料敏化 TiO₂ 电极，盖上对电极，施一定的压力，使对电极和 TiO₂ 紧密结合。清洗掉多余的超吸水树脂基凝胶电解质，封装后在 60℃ 保温 12 ~ 24 小时，使超吸水树脂基凝胶电解质固化。冷却至室温，得到以超吸水树脂基高分子固体电解质为 P 型半导体的染料敏化纳米晶太阳能电池。

5 本发明中丙烯碳酸酯可用乙烯碳酸酯替代；KI 可用 LiI 或 NaI 或 CuI 或 I⁻/I₃⁻ 替代。

10

15

20

25

30

35

40

权 利 要 求

1、超吸水树脂基固体高分子电解质，其特征在于：为以超吸水性树脂为基体，高介电常数有机物为溶剂，无机物为离子供体，通过自交联热固化方法制备而成的固体高分子电解质。

2、超吸水树脂基固体高分子电解质的制备方法，其特征在于：通过下列步骤实现：

第一步，高介电常数有机物的纯化：将市售分析纯高介电常数有机物蒸馏提纯。

第二步，高介电常数有机物与无机物的混合：将无机物加入到已纯化的高介电常数有机物中，无机物在高介电常数有机物中的浓度控制在 $1.0 \sim 2.0 \text{ mol/l}$ ，加热回流，使无机物在高介电常数有机物中完全溶解和均匀分散。

第三步，超吸水树脂基高分子凝胶电解质制备：取市售分析纯丙烯酸单体，用KOH中和，其中丙烯酸单体与KOH的摩尔比为 $0.8 \sim 1.0$ ，再加入第二步中所得的高介电常数有机物与无机物的混合液和催化剂，上述混合液、催化剂与丙烯酸的体积比为 $0.5:0.1:1 \sim 0.8:0.3:1$ ，在 $80^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 的水浴中反应 $30 \sim 60$ 分钟，降至室温搅拌 $2 \sim 4$ 小时，得到超吸水树脂基高分子凝胶电解质。

第四步，超吸水树脂基高分子凝胶电解质固化：将第三步所得的超吸水树脂基高分子凝胶电解质在 $60^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 保温 $12 \sim 24$ 小时，使凝胶电解质固化，便得到超吸水树脂基固体高分子电解质。

3、根据权利要求2所述的超吸水树脂基固体高分子电解质的制备方法，其特征在于：上述高介电常数有机物为丙烯碳酸酯或乙烯碳酸酯。

4、根据权利要求2所述的超吸水树脂基固体高分子电解质的制备方法，其特征在于：上述无机物为KI或LiI或NaI或CuI或 I^-/I_3^- 。

5、根据权利要求2所述的超吸水树脂基固体高分子电解质的制备方法，其特征在于：上述催化剂为苯胺。

6、如权利要求1所述的超吸水树脂基固体高分子电解质在染料敏化纳米晶太阳能电池中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2005/000129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7 C08L101/00, H01M10/40, C08F20/06, H01L31/042

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7 C08L H01M C08F H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)


WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN1324123A (SAMSUNG SDI CO LTD) 28 November 2001 (28.11.2001) See whole document	1-6
A	CN1478284A (NIPPON KAYAKU KK) 25 February 2004 (25.02.2004) See whole document	1-6
A	WO2004-065483A (SONY CHEM CORP) 05 August 2004 (05.08.2004) See whole document	1-6
A	JP2003-176317A (TOYOBO KK) 24 June 2004 (24.06.2003) See whole document	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
--	---

<p>Date of the actual completion of the international search 15 August 2005 (15.08.2005)</p>	<p>Date of mailing of the international search report 01 · SEP 2005 (01 · 09 · 2005)</p>
<p>Name and mailing address of the ISA/CN The state Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 86 10 62010451</p>	<p>Authorized officer</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Telephone No. (86-10)62085559</p>


INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2005/000129

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN1324123 A	28-11-2001	US6749962 B2	15-06-2004
		JP2001-357883 A	26-12-2001
		KR2001-104541 A	26-11-2001
		US2002-015893 A	07-02-2002
CN1478284 A	25-02-2004	WO0245099 A	06-06-2002
		JP2003-147218 A	21-05-2003
		EP1347462 A	24-09-2003
		KR2003-063402 A	28-07-2003
		TW541749 A	11-07-2003
		US2004-076886 A	22-04-2004
WO2004-065483A	05-08-2004	JP2004-224869 A	12-08-2004
JP2003-176317A	24-06-2003	none	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2005/000129

A. 主题的分类		
IPC7 C08L101/00, H01M10/40, C08F20/06, H01L 31/042		
按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
IPC7 C08L H01M C08F H01L		
包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献		
在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))		
WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN1324123A (三星 SDI 株式会社) 28.11 月 2001 (28.11.2001) 全文	1-6
A	CN1478284A (日本化药株式会社) 25.2 月 2004 (25.02.2004) 全文	1-6
A	WO2004-065483A (索尼化学株式会社) 5.8 月 2004 (05.08.2004) 全文	1-6
A	JP2003-176317A (东洋纺织株式会社) 24.6 月 2003 (24.06.2003) 全文	1-6
<input type="checkbox"/> 其余文件在 C 栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型:		“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件		“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利		“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性
“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件		“&” 同族专利的文件
“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件		
“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件		
国际检索实际完成的日期 15.8 月 2005 (15.08.2005)	国际检索报告邮寄日期 01. 9 月 2005 (01. 09. 2005)	
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号: (86-10)62019451	授权官员	 电话号码: (86-10)62085559

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2005/000129

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1324123 A	28-11-2001	US6749962 B2	15-06-2004
		JP2001-357883 A	26-12-2001
		KR2001-104541 A	26-11-2001
		US2002-015893 A	07-02-2002
CN1478284 A	25-02-2004	WO0245099 A	06-06-2002
		JP2003-147218 A	21-05-2003
		EP1347462 A	24-09-2003
		KR2003-063402 A	28-07-2003
		TW541749 A	11-07-2003
		US2004-076886 A	22-04-2004
WO2004-065483A	05-08-2004	JP2004-224869 A	12-08-2004
JP2003-176317A	24-06-2003	无	