

[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 200580017192.6

[51] Int. Cl.

H01M 8/10 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)
H01G 9/02 (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01)

[43] 公开日 2007年5月9日

[11] 公开号 CN 1961449A

[22] 申请日 2005.5.25

[21] 申请号 200580017192.6

[30] 优先权

[32] 2004.5.27 [33] EP [31] 04102356.5

[86] 国际申请 PCT/IB2005/051706 2005.5.25

[87] 国际公布 WO2005/117188 英 2005.12.8

[85] 进入国家阶段日期 2006.11.27

[71] 申请人 荷兰聚合物研究所

地址 荷兰艾恩德霍芬

[72] 发明人 A·S·贝斯特

S·M·J·维亚勒 S·J·皮肯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 韦欣华 段晓玲

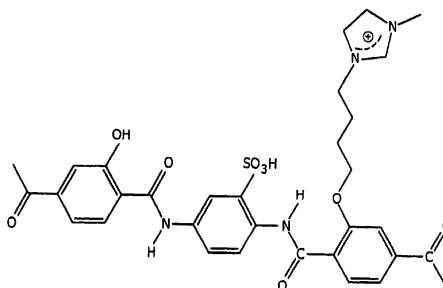
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

[54] 发明名称

聚合物电解质和配备这种聚合物电解质的电
化学器件

[57] 摘要

公开了一种用于电化学器件的聚合物电解质。
所述聚合物电解质包含至少一种具有离子可交换官
能团的聚合物。聚合物也包含离子液体官能团。
离子可交换官能团包括聚合物结合的阴离子基团，
如磺酸酯基团、羧酸酯基团、磷酸酯基团或任何阴
离子表面活性剂基团。还公开了包含所述聚合物电
解质材料的电气器件。这种电气器件优选由燃料电
池、蓄电池、超级电容器、电致变色视窗或太阳能
电池组成。



1. 一种用于电化学器件的聚合物电解质，所述聚合物电解质包含至少一种具有离子可交换官能团的聚合物，其特征在于该聚合物包含离子液体官能团。

2. 权利要求 1 的聚合物电解质，其特征在于该离子可交换的官能团包含聚合物结合的阴离子基团。

3. 权利要求 2 的聚合物电解质，其特征在于该阴离子基团包含至少一种下列基团：磺酸酯基团、羧酸酯基团、膦酸酯基团或任何阴离子表面活性剂基团。

4. 根据在前权利要求任一项的聚合物电解质，其特征在于该离子液体官能团包含聚合物结合的阳离子基团。

5. 根据权利要求 4 的聚合物电解质，其特征在于阳离子基团包含至少一种下列基团的衍生物：吡啶鎓、咪唑鎓、吡咯烷鎓、烷基铵、烷基磷鎓、硫鎓、噻唑鎓、三唑鎓、噁唑鎓、吡唑鎓、十一碳烯鎓、胍盐、异喹啉鎓。

6. 根据在前权利要求任一项的聚合物电解质，其特征在于至少部分离子液体官能团通过第一长度的挠性间隔物与聚合物结合。

7. 根据在前权利要求任一项的聚合物电解质，其特征在于至少一些离子可交换的官能团通过第二长度的挠性间隔物与聚合物结合。

8. 根据在前权利要求任一项的聚合物电解质，其特征在于离子可交换的基团相对于引入聚合物的单体总数的比为 10-50%，优选 40-50%。

9. 根据在前权利要求任一项的聚合物电解质，其特征在于离子可交换的官能团相对于引入聚合物的离子液体官能团的分子比为 0.5-2，优选 0.8-1.2。

10. 根据在前权利要求任一项的聚合物电解质，其特征在于聚合物包含相对挠性的聚合物和相对刚性的聚合物的嵌段共聚物。

11. 根据权利要求 10 的聚合物电解质，其特征在于相对挠性的聚合物和相对刚性的聚合物显示出至少部分微相分离。

12. 根据权利要求 10 或 11 的聚合物电解质，其特征在于相对刚性的聚合物显示出至少部分液晶序列。

13. 根据在前权利要求任一项的聚合物电解质，其特征在于聚合

物包含磺化的芳族聚酰胺。

14. 根据在前权利要求任一项的聚合物电解质，其特征在于聚合物包括交联。

15. 根据在前权利要求任一项的聚合物电解质，其特征在于聚合物引入到支承基质结构中。

16. 一种包含聚合物电解质材料的电气器件，所述聚合物电解质包含至少一种具有离子可交换官能团的聚合物，其特征在于该聚合物包含离子液体官能团。

17. 权利要求 16 的电气器件，其特征在于该器件是燃料电池。

18. 权利要求 16 的电气器件，其特征在于该电气器件是蓄电池。

19. 权利要求 16 的电气器件，其特征在于该电气器件是超级电容器。

20. 权利要求 16 的电气器件，其特征在于该电气器件是电致变色视窗。

21. 权利要求 16 的电气器件，其特征在于该电气器件是太阳能电池。

聚合物电解质和配备这种聚合物电解质的电化学器件

本发明涉及用于电化学器件的聚合物电解质。本发明进一步涉及包含这种聚合物电解质的电气器件。

现在的聚合物电解质材料如 Nafion[®] 的用途有限，因为其在高温（超过 80°C，特别是超过 100°C）下会丧失膜性能。Nafion[®] 中的离子可交换的磺酸酯基团改善了反离子，例如质子、锂、钠、钾及其它适合的无机或有机阳离子的迁移性。如果该聚合物电解质被溶剂，特别是水或甲醇润湿，则这些可移动的阳离子在溶液中保持与磺酸酯基团的离解状态。现有的聚合物电解质在高温下的导电性不令人满意，因为溶剂滞留不足，即溶剂从聚合物电解质中蒸发。在超过 80°C 特别是超过 100°C 的温度下，溶剂从聚合物电解质材料中蒸发。去溶剂化作用（使用水或甲醇时就是脱水作用）使得导电阳离子和聚合物的阴离子基团之间的静电相互作用增加。离解度变小导致离子导电效率降低，聚合物电解质的性能降低。

在将现有的聚合物电解质如 Nafion[®] 用于电化学器件中时，器件的操作温度范围受到高温（超过 80°C）下导电性丧失的限制。为防止器件连续操作期间溶剂（一般为水或水溶液）发生蒸发，操作范围被限制在低于 80°C 的温度。希望聚合物电解质在高温下可操作的电化学器件的一个具体例子是燃料电池。燃料电池在高温（超过 80°C）下操作的好处是使燃料电池电极的催化表面和电解质因 CO 而中毒的情况减少。因为现在的聚合物电解质限制了使用该聚合物电解质的电化学器件的可操作温度，所以非常需要能克服这种限制的电解质。

本发明提供一种用于电化学器件的聚合物电解质材料，其在环境温度和高温下提供了足够的离子导电性。

本发明提供一种用于电化学器件的聚合物电解质，所述聚合物电解质包含至少一种具有离子可交换官能团的聚合物，其特征在于该聚合物包含离子液体官能团。与现有的聚合物电解质相反，本发明的聚合物电解质在宽温度范围（在环境温度和高温（超过 80°C）下）提供了足够离子导电性。而且，本发明的聚合物电解质甚至可以在没有溶剂的情况下起作用。在本说明书中，离子可交换的官能团定义为提供

用于离子导电性的可移动反离子的离子基团。通常需要溶剂如水，以便屏蔽阴离子-阳离子相互作用，并赋予离子导电性。通常这样的溶剂被加到聚合物电解质中。在没有溶剂的情况下，离子可交换的官能团通常紧密结合导电性离子，并使之固定。例如，离子可交换的官能团可以是酸性官能团，其在溶剂如水存在下提供用于离子导电的质子。在没有溶剂的情况下，质子被酸性基团紧密结合，阻碍离子导电。离子液体官能团定义为衍生自离子液体阴离子阳离子对的官能团。离子液体的通用定义是：1) 具有低于 100°C 的熔点的阳离子-阴离子对，和 2) 在室温下起液体作用的阳离子阴离子对。对于本发明，本文中的离子液体定义为具有低于 120°C 的熔点的阳离子-阴离子对。离子液体官能团通常包含有机阳离子和无机阴离子，其中至少阴离子或者阳离子通过与聚合物相结合而被固定。以上离子液体的定义中所述的熔点应该解释为聚合物电解质材料内的离子液体官能团畴 (domain) 的熔点。因此，离子液体官能团的熔点是显示出液体行为的离子液体官能团畴的温度。离子液体官能团可以衍生自通过众所周知的合成化学方法可获得的离子液体。非聚合物结合的反离子通常是具有低离子迁移性的大体积反离子。这是与通过离子可交换的基团提供的小尺寸可移动反离子的显著不同之处。另一个不同之处在于，与离子可交换的基团相反，离子液体官能团可形成这样的畴，其中离子液体的阴离子和阳离子形成有助于更小导电性离子的离子迁移性的基质。很有可能阳离子和阴离子都结合聚合物。离子液体官能团在聚合物电解质内提供了离子基质，其通过促进该基质内的可移动离子发生离解而有助于离子迁移通过聚合物。与溶剂如水相反，不可能发生离子液体官能团的蒸发，因为它们化学结合在聚合物上。因此，通过包含离子液体官能团，甚至在无溶剂如水的情况下聚合物电解质也有助于离子导电。这提高了聚合物电解质在高温（特别是在常用溶剂如水的沸点以上的温度）下的性能。甚至在高温下离子液体基团也提高了离子导电性，因为在该高温下聚合物电解质内的热运动增加。在较低温度下，离子液体的热运动降低，在该温度下离子液体基团对离子导电性的贡献与存在溶剂时离子可交换的基团的贡献相比非常低。

因此，离子可交换的基团和离子液体基团的组合提供了在相对低温和高温下都能够进行离子导电的聚合物电解质。根据本发明，本领域

域技术人员能够预见任何包含离子可交换基团的内消旋单元或具有离子液体官能团的内消旋单元和相关结构的应用前景。只要在聚合物电解质中有足够的润湿性溶剂如水或甲醇，那么离子可交换的基团的反离子就成为离解的和可移动的，提供了在低温下的离子导电性。然而，在 80°C 以上的温度范围内由于溶剂分子的损失使离子可交换的基团开始落下而有助于离子导电，这通过随温度增加的离子液体官能团而促进的离子导电来补偿，因此在环境温度和高温 (80°C 以上) 都产生足够的离子导电性能。

离子可交换官能团的反离子提供用于在相对低温 (例如低于 80°C) 下的离子导电性的可交换的可移动离子。溶剂分子优选水分子有助于离子导电。取决于离子液体官能团的精确性质 (特别是它们的挠性)，它们可在某种程度上促进相对低温下的离子导电性。离子液体基团对离子导电性的贡献随温度的增加而增加。在高温 (超过 $80-100^{\circ}\text{C}$)，如果水用于体系中则可能发生脱水作用，但离子液体官能团大大地促进了离子导电性。高温下，分子水平上的迁移性增加，并且与较低温度相比，离子液体官能团导致的离子导电效率增加。

离子液体官能团以及离子可交换的官能团都可以引入聚合物骨架中和/或作为侧基附着于聚合物骨架。聚合物可以是线型聚合物，但也可以是高度支化的、枝状的或混合的聚合物结构。聚合物可用作引入了离子迁移增强溶剂如水溶液、硫酸、磷酸、咪唑或任何 (非聚合物结合的) 离子液体的基质。

在有利的实施方案中，离子可交换的官能团包含聚合物结合的阴离子基团。阴离子基团使高度可移动的阳离子反离子能被用于离子导电，该反离子如质子 (H^+ 或 H_3O^+)、锂 (Li^+)、钠 (Na^+)、钾 (K^+) 及其它适合的无机或有机阳离子。阴离子基团可以布置在聚阴离子物质畴中。在彼此很近的范围里具有许多阴离子基团使得可移动的导电阳离子易于“跃迁”，其产生增强的导电性。

如果阴离子基团包含至少一个下列基团则更有利：磺酸酯基团、羧酸酯基团、膦酸酯基团或任何其它的阴离子表面活性剂型基团。这些基团用作可移动的阳离子的反离子，促进了水存在下的离子导电。在水分子存在下，这些基团往往使得反离子如质子 (H^+ 或 H_3O^+)、锂 (Li^+)、钠 (Na^+) 和钾 (K^+) 的迁移率更高。在没有水或其它溶剂

分子的情况下，所述离子可交换的基团往往相对强烈地与阳离子缔合并阻碍离子迁移。

在有利的实施方案中，液体离子性官能团包含聚合物结合的阳离子基团。另一选择，取决于待迁移的目标离子，阴离子基团的衍生物也可以与聚合物结合。在一个相反构造中，仅阴离子基团结合聚合物，阴离子阳离子对的阳离子基团作为大体积的反离子保持不与聚合物结合。聚合物结合的阳离子基团的应用使得聚合物电解质的热稳定性增加，而且改善了电化学稳定性。阳离子基团的适合的盐显示出离子液体的性能。适合的反离子的例子是大体积的阴离子，如卤化物离子，像氯化物 $[\text{Cl}]^-$ 、溴化物 $[\text{Br}]^-$ 、碘化物 $[\text{I}]^-$ 、六氟磷酸根 $[\text{PF}_6]^-$ 、四氟硼酸根 $[\text{BF}_4]^-$ 、硝酸根 $[\text{NO}_3]^-$ 、乙酸根 $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ 、三氟乙酸根 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 、 $[\text{TFSI}]^-$ 、 $[\text{AsF}_6]^-$ 、 $[\text{SbF}_6]^-$ 、 $[\text{F}(\text{HF})_2]^-$ 、 $[\text{BETI}]^-$ 、甲基硫酸根 $[\text{CH}_3\text{SO}_3]^-$ 、 $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ 、甲苯磺酸根、阴离子的硼簇如 $[\text{CB}_{11}\text{H}_{12}]^-$ 和氯代铝酸根如 $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 $[\text{AlCl}_7]^-$ 。结合的离子液体形成增强可移动离子离解的基质。这些大体积的离子具有相对低的迁移率，从而优选通过相对小的可移动阴离子例如质子、锂(Li^+)或羟基 OH^- 阴离子进行离子导电。优选离子液体基团布置在促进导电性离子迁移的畴中，由此降低用于聚合物电解质材料的离子导电的电阻而增加该聚合物电解质的离子导电性能。

优选阳离子基团包含至少一种下列基团的衍生物：吡啶鎓、咪唑鎓、吡咯烷鎓、烷基铵、烷基磷鎓、硫鎓、噻唑鎓、三唑鎓、噁唑鎓、吡唑鎓、十一碳烯鎓、胍盐、异喹啉鎓。对于这些基团和相关的衍生物来说，衍生物易于通过标准的化学偶合方法化学地偶合在聚合物上。

在优选实施方案中，至少部分离子液体通过第一长度的挠性间隔物结合至聚合物。挠性间隔物改善了离子液体官能团的迁移性，由此改善了离子的导电性并有助于改善聚合物电解质材料的离子导电性。典型的间隔物由烷基链或烷基醚链形成，其具有 2-8 个原子，优选 3-6 个原子，最优选 4 个原子的典型长度，该长度从聚合物骨架开始数到离子液体官能团。在这个长度上，可以在挠性和由于间隔物疏水性导致的相分离之间实现优化。

如果至少一些离子可交换的官能团通过第二长度的挠性间隔物结

合至聚合物，则是有利的。挠性间隔物改善了离子可交换官能团的迁移性，由此改善了离子的导电性并有助于改善聚合物电解质材料的离子导电性。典型的间隔物由烷基链或烷基醚链形成，其具有 2-8 个原子，优选 3-6 个原子，最优选 4 个原子的典型长度，该长度从聚合物骨架开始数到离子液体官能团。

优选离子可交换的基团相对于引入聚合物骨架的单体总数的比处于这样的范围，即离子可交换的基团相对于引入聚合物骨架的单体总数的比为 10-50%，优选 40-50%。相对大量的离子可交换基团确保在相对低温下具有足够的可移动反离子用于离子导电。这提供了良好的聚合物电解质的离子导电性。此外，大量离子可交换的基团增加了聚合物电解质吸收和保留水的能力。这有助于抵抗水从聚合物中蒸发，这是在水辅助的导电性的高温范围，特别是 80-100°C，保持足够导电性的关键因素。

优选离子可交换的官能团相对于引入聚合物的离子液体官能团的分子比为 0.5-2，优选 0.8-1.2。在该范围内，在从环境温度到高温 (>80°C) 的所有温度范围都保持了足够的离子导电性能。

如果聚合物包含相对挠性的聚合物和相对刚性的聚合物的嵌段共聚物，则是有利的。在高温下，嵌段共聚物显示出改善的离子导电性以及改善的机械稳定性。相对挠性的聚合物和相对刚性的聚合物的可能组合分别是 PEO/对-PPTA、PEO-磺化的对-PPTA、磺化的间-PPTA（或者称为 Nomex）/磺化的对-PPTA、N,N'-二烷基咪唑鎓-S-对-PPTA。本技术领域的专业人员可以将这些嵌段共聚物中的聚合物替换为任何在本领域中公知的适合聚合物，以便获得机械性能和/或离子导电性能（其在专业应用中是优选的）被优化的聚合物电解质。优选相对挠性的聚合物和相对刚性的聚合物显示出至少部分微相分离。微相分离是相对挠性的聚合物和相对刚性的聚合物自我组织成包含浓度增加的一种聚合物（相对挠性的聚合物或相对刚性的聚合物）的畴。这种自我组织意味着聚合物电解质的离子导电性能增加。此外，如果相对刚性的聚合物显示出至少部分液晶序列，则是有利的。相对刚性的聚合物在聚合物电解质内形成液晶畴，这使得聚合物电解质的离子导电性增加。嵌段共聚物的相对刚性的聚合物的液晶序列扩展了该畴保持组织化以保持改善的聚合物电解质离子导电性的温度范围。聚合

物电解质的液晶序列改善了高温下的离子导电性。此外，液晶序列会有助于改善电解质在高温下的机械稳定性。

在本发明的优选实施方案中，聚合物包含磺化的芳族聚酰胺。磺化的芳族聚酰胺为聚合物电解质提供相对良好的机械强度、改善的热稳定性和化学稳定性。此外，这些芳族聚酰胺容易加工，并易于进行聚合物的化学工程，因为引入离子液体官能团和离子可交换的官能团可以通过众所周知的化学合成方法便利地实现。

聚合物电解质包含交联是有利的。交联使电解质机械性能增强，并改善了热稳定性。通常，交联密度应该为相对于聚合物中的单体单元数在 1-5% 内。这在改善的机械稳定性和聚合物吸收溶剂（溶胀）的能力之间提供了良好的平衡。足够的溶胀相应于引入聚合物电解质溶剂/液体的数量，由此影响聚合物电解质在环境温度（低于 80°C）下的性能。虽然可以使用任何类型的交联，但是优选烷基链形成交联。可以通过高分子化学领域已知的标准交联剂容易地引入这些交联，标准交联剂如烷基二异氰酸酯、二卤代烷基和肉桂酸酯基团。

在优选实施方案中，聚合物引入支承基质结构中。优选该支承基质包含多孔材料，以使聚合物电解质能够进行良好的离子导电。基质结构可包含材料如 DSM Solupor[®]、Celguard[®]、多孔 PVDF、玻璃纤维、具有多孔结构的任何刚性聚合物基质或多孔陶瓷材料如沸石。该基质结构改善了机械强度、改善了热稳定性和电化学稳定性。聚合物可以与基质结构物理地或化学地结合，以便进一步增加机械强度和热稳定性。

本发明进一步提供一种包含聚合物电解质材料的电气器件，其中聚合物电解质包含至少一种以离子可交换的官能团为特征的聚合物，其特征在于该聚合物以离子液体官能团为特征。这种电气器件显示出扩大的操作温度范围，从环境温度（低于 80°C）到高温（超过 80°C，优选超过 100°C）。此外，该电气器件的能量效率由于电阻降低而改善。优选该电气器件是电化学器件。电化学器件是任何通过化学反应来提供电能的器件，或者使用电能来进行化学反应的器件。使用的聚合物电解质可包括本文所述的本发明聚合物电解质的任何适用特征。该聚合物电解质可引入到包含本发明聚合物电解质的聚合物膜中。这种聚合物膜由具有离子导电性能的薄层组成。由于聚合物电解质的性能，

这种膜适用于高温（超过 80°C，优选超过 100°C）下，并在该温度下改善了热稳定性。该膜例如可用于电极表面，例如金属电极或碳电极表面。这种膜也可以引入电极堆（electrode stacks），其中聚合物电解质膜堆叠在电极层之间。

在优选实施方案中，该电气器件是燃料电池。除了在宽温度范围提高了性能之外，本发明的燃料电池还增加了器件的耐用性和综合性能，因为不排除在超过 80°C 的温度操作并且防止了用于电极中的催化剂发生中毒。

在另一优选实施方案中，电气器件是蓄电池（electrical battery）。这能够使该电池用于高温（超过 80°C）。对于必须在预期会遇到高温的环境（如消防、采矿和宇宙旅行）下操作的电池供电的机械，这特别有用。另外，这种电池将适用于高负荷应用，其中快速放电可能加热电池单元。该电池例如可能是锂离子电池或金属锂电池。

在又一个优选实施方案中，该电气器件是超级电容器（super capacitor）。这种超级电容器显示出增加的使用寿命，以及改善的可靠性，特别是在高温（超过 80°C）下。

在又一个优选实施方案中，该电气器件是电致变色视窗（electrochromic window）。这种电致变色视窗将在高温（超过 80°C）下可操作。该视窗的能量效率也将由于电阻降低而改善。

在又一个优选实施方案中，该电气器件是太阳能电池。这种太阳能电池将在高温（超过 80°C）下可操作，并且将受益于可靠性的增加，而且器件的耐久性将增加。此外，太阳辐射转化为电的效率损失将由于电阻降低而削减。

显然许多器件都可以受益于本发明聚合物电解质的使用，特别是预期将遇到高操作温度（超过 80°C，特别是超过 100°C）时。

现在通过下列实施例和附图举例说明本发明。

图 1-6 显示若干可使用于本发明聚合物电解质的聚合物骨架中的磺化的芳族聚酰胺的结构特点。这些聚合物可加工形成适于引入电化学器件例如燃料电池的薄膜或膜。

图 7 显示本发明聚合物电解质的自我组织的一个例子。

实施例 1

在该实施例中，显示了可用于本发明聚合物电解质的聚合物的结构特点。

图 1 显示带有两个离子可交换磺酸酯基团 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 的磺化的芳族聚酰胺 (磺化的对亚苯基对苯二甲酰胺, Sulfonated para-phenylene terphthalamide, S-对-PPTA)。可以以规则或无规方式包含该磺酸酯基团。代替磺酸酯基团, 也可以使用带有例如锂、钠或钾作为反离子的磺酸盐。代替单磺化的单体单元, 二磺化的单体单元也可使用。

图 2 显示可官能化的磺化的芳族聚酰胺。对苯二甲酸环上的 $-\text{OH}$ 基团可以用任何卤素替代, 用作适合的离去基团, 用于交联或用离子液体基团使之官能化。磺酸基团用于保持任何用于离子迁移的阳离子。

图 3 显示官能化芳族聚酰胺的例子, 其含有一定比例的磺化的对苯二甲酸 (X) 和羟基对苯二甲酸 (Y)。羟基对苯二甲酸被用于交联或通过离子液体基团使之官能化。

图 4 显示官能化芳族聚酰胺的一个例子, 其中离子液体官能度通过带有醚键的烷基连接物与聚合物骨架偶联。在这种情况下, 离子液体官能团是咪唑, 为了清楚起见省略了反离子。虽然为了提高离子导电性优选大体积的反离子, 但是原则上可以使用任何热稳定的阳离子。注意, $-\text{SO}_3\text{H}$ 基团也可以经由一定长度 (n) 的烷基链间隔物连接。在该图中, 其余的 $-\text{OH}$ 基团可用于交联, 或用于连接不同类型的离子液体官能团。

实施例 2

在该实施例中, 将解释在本发明的聚合物电解质中使用相对挠性的聚合物和相对刚性的聚合物的嵌段共聚物的好处。

图 5 是包含磺化的对 PPTA 和间 PPTA 嵌段区段的嵌段共聚物的一个例子, 其中间 PPTA 是相对挠性的聚合物, 而对 PPTA 是相对刚性的聚合物。磺化的对-PPTA 显示出液晶序列, 而间-PPTA 形成连接自我组织的对-PPTA 畴的挠性线圈。在此具体实例中, 为了改善导电性, 可以磺化间-PPTA 嵌段区段。间-PPTA (X) 与磺化的对-PPTA (Y) 的比可以变化, 以便实现聚合物组分的微相分离。微相分离改善了离子导电性, 特别是在高温下, 此时热运动增加。在某

些对-PPTA 与间-PPTA 之比下，也取决于嵌段区段的长度，液晶序列可导致形成六角形的“通道”结构（参见图 7），由此在较低温度下离子从通道通过挠性区段，导致在高温下的更好离子导电性。

图 6 显示嵌段共聚物的另一个例子，其使用相对挠性的聚环氧乙烷（PEO）和相对刚性的磺化对-PPTA。磺化对-PPTA 也显示出液晶性能，使得该嵌段共聚物自我组织成主要包含磺化对-PPTA 的畴和主要包含 PEO 的畴。

对于图 5 和 6，还可以预见到还可以将图 3 和 4 的变体引入嵌段共聚物，以引入离子液体官能团和交联刚性区段的能力。

图 7a 和 7b 显示在本发明聚合物电解质膜中的模板结构，其利用了嵌段共聚物例如图 5 或 6 的嵌段共聚物的刚性和线圈区段之间的微相分离。图 7a 显示了膜（1）的俯视图，其中聚合物挠性区段配置成圆形的畴 2，其被刚性聚合物基质 3 围绕着。在图 7b 中，膜 4 的侧视图显示了在刚性聚合物基质 6 中的挠性聚合物的管 5。这种结构可以通过控制溶剂的蒸发和材料的自发组织化而形成。

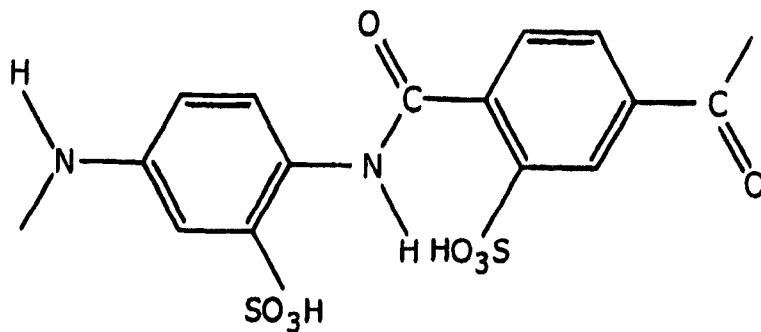


图 1

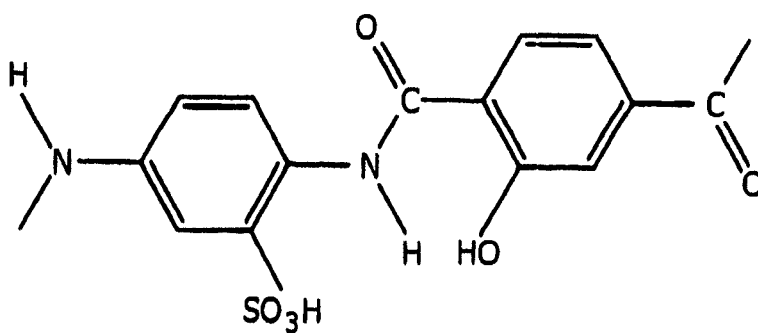


图 2

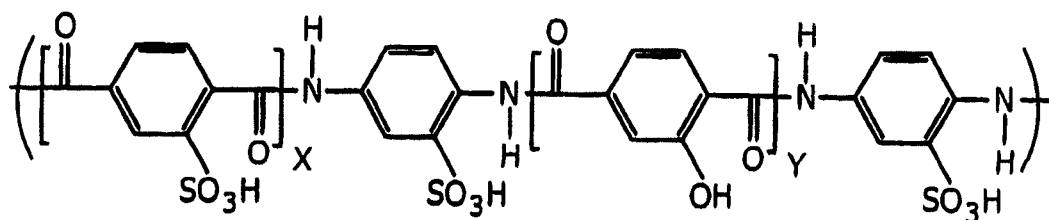


图 3

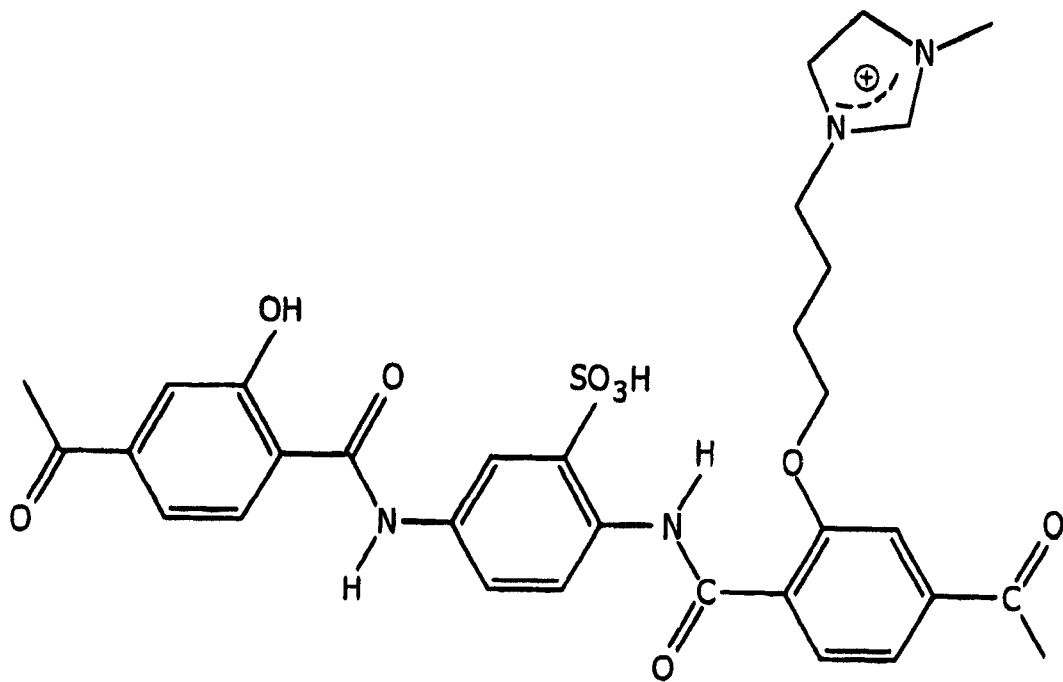


图 4

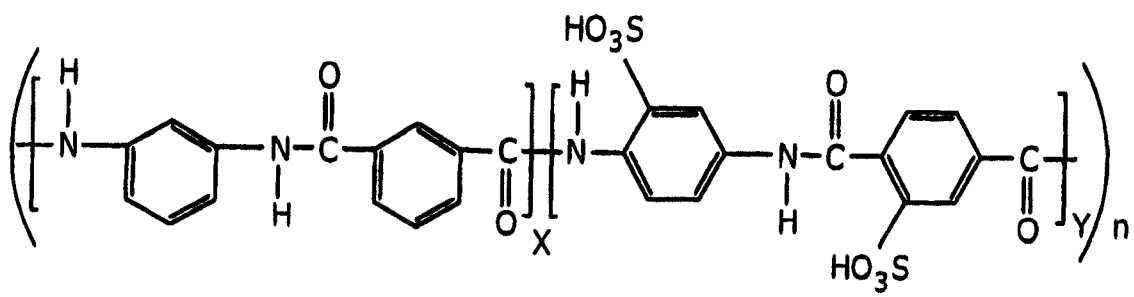


图 5

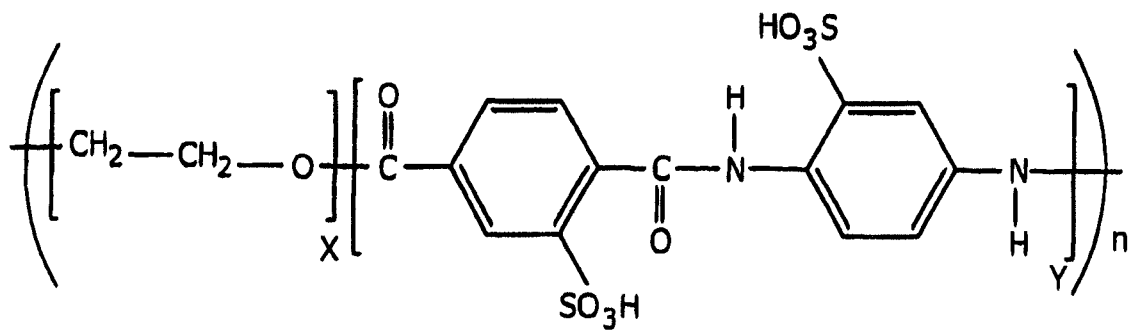


图 6

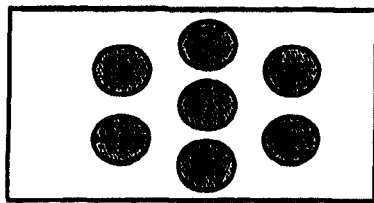


图 7a

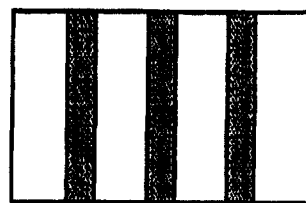


图 7b