



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02813412.5

[43] 公开日 2004 年 8 月 18 日

[11] 公开号 CN 1522477A

[22] 申请日 2002.6.28 [21] 申请号 02813412.5

[30] 优先权

[32] 2001.7.5 [33] JP [31] 204415/2001

[32] 2001.7.6 [33] JP [31] 206763/2001

[32] 2001.8.9 [33] JP [31] 242051/2001

[32] 2001.10.25 [33] JP [31] 327618/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/006570 2002.6.28

[87] 国际公布 WO2003/005478 日 2003.1.16

[85] 进入国家阶段日期 2004.1.2

[71] 申请人 株式会社普利司通

地址 日本东京都中央区京桥 1 丁目 10 番 1 号

[72] 发明人 大月正珠 远藤茂树 荻野隆夫

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 王学强

权利要求书 2 页 说明书 24 页

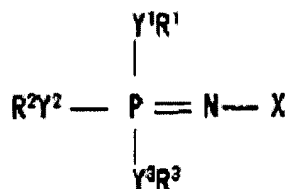
[54] 发明名称 聚合物电池和聚合物电解质

[57] 摘要

一种聚合物电池，其特点是由一个正极、一个负极和一个由聚合物、支持电解质和磷腈衍生物组成的聚合物电解质。该聚合物电池显示出优异的自熄性、稳定性、低温充放电特性和高温储能特性，电池不会产生液体泄漏，能够在保持电池特性的前提下做到小型化，因此可以用于各种场合。

1. 一种聚合物电池，其特征在于，包括正极、负极、以及包含聚合物、支持电解质和磷腈衍生物的聚合物电解质。

2. 根据权利要求 1 所述的聚合物电池，其特征在于，上述磷腈衍生物如下列分子式 (1) 和分子式 (2) 的至少一个：



分子式 (1)

(式子中的 R^1 、 R^2 以及 R^3 是一价取代基，或者是卤族元素； X 是表示至少包含选自从碳、硅、锗、锡、氮、磷、锑、铋、氧、硫、硒、碲以及钋所组成的物质组中选择的至少 1 种元素的基团； Y^1 、 Y^2 、 Y^3 是 2 价结合基、2 价的元素、或者是单键；)

$(PNR^4)_n$ ——— 分子式 (2)

(式中、 R^4 是 1 价的取代基团或者卤族元素、 n 表示 3~14。)

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物电池，其特征在于，上述磷腈衍生物在分子构造内部包含：具有磷原子-氮原子间的重键以外的重键的基团。

4. 根据权利要求 3 所述的聚合物电池，其特征在于，上述磷原子-氮原子间的重键以外的重键是碳原子-碳原子间的重键。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的聚合物电池，其特征在于，上述磷原子-氮原子间的重键以外的重键是双键。

6. 根据权利要求 3 所述的聚合物电池，其特征在于，含有上述磷原子-氮原子间的重键以外的重键的基团为丙烯基或者乙烯基中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 所述的聚合物电池，其特征在于，负极的表面的粗糙度降到 0.6mm 以下。

8. 根据权利要求 1 所述的聚合物电池，其特征在于，上述聚合物至少

是聚环氧乙烷，聚丙烯酸酯和聚环氧丙烷的一种。

9. 根据权利要求 1 或者 8 所述的聚合物电池，其特征在于，上述聚合物的平均分子量超过 10 万。

10. 根据权利要求 1 或者 8 所述的聚合物电池，其特征在于，上述聚合物的平均分子量超过 500 万。

11. 根据权利要求 1 所述的聚合物电池，其特征在于，在上述聚合物电解质中，对于聚合物和支持电解质的总量，聚合物的含量在 80%~95 质量%内。

12. 根据权利要求 1 所述的聚合物电池，其特征在于，在上述聚合物电解质中，磷腈衍生物的含量至少为 0.5 质量%。

13. 根据权利要求 1 所述的聚合物电池，其特征在于，在上述聚合物电解质中，磷腈衍生物的含量至少为 2 质量%。

14. 根据权利要求 1 所述的聚合物电池，其特征在于，在上述聚合物电解质中，磷腈衍生物的含量至少为 2.5 质量%。

15. 根据权利要求 1 所述的聚合物电池，其特征在于，在上述聚合物电解质中，磷腈衍生物的含量至少为 3 质量%。

16. 一种聚合物电解质，其特征在于，包括聚合物、支持电解质和磷腈衍生物、用在聚合物电池中。

聚合物电池和聚合物电解质

技术领域

本发明涉及一种聚合物电池，具有电解液不漏液的特点，且能够薄型化、小型化而能够适用于各种领域。

背景技术

以前，特别是作为个人计算机、VTR 等的 AV、信息仪器的内部存储器以及这些装置的驱动电源用的充电电池，镉镍电池是主流。近年来，从具有高电压、高能源密度等优点，且显示出优秀的自身放电性方面看，作为镉镍电池的替代产品，非水电解液充电电池非常引人注目，通过多次开发试制，一部分已经商品化。例如：笔记本电脑、手机等，其半数以上使用的都是非水电解液充电电池。在这些非水电解液充电电池中，作为制作负极的材料，虽然多使用碳，但是为了达到降低在其表面生成锂时产生的危险，以及实现高驱动电压化的目的，也将各种有机溶剂作为电解液使用。而且，作为照相机用的非水电解液充电电池，由于其负极材料使用的是碱金属（特别是锂金属或锂合金）等，其电解液通常使用的是酯类有机溶剂等的非质子性有机溶剂。

但是，这些非水电解液充电电池为高性能物质，在安全性方面存在着以下问题。首先，非水电解液充电电池的负极材料使用碱金属（特别是锂金属或者锂合金等）时，由于该碱金属对于水分具有非常高的活性，例如：电池的封口处不密闭，水分侵入时，负极材料与水发生反应生成氢，会导致燃烧的危险，这是一个很严重的问题。而且，由于锂金属是低熔点（约 170℃），存在发生短路等情况下，很大的电流急速流过时，电池会产生异常的热量，导致电池熔解等非常危险的情况发生等问题。此外，伴随着电池热量的产生，以上述的有机溶剂为主要成分的电解液

会气化、分解，产生有害气体，产生的有害气体会引起电池的破裂、燃烧等问题。

为了解决上述的问题，例如；提出了在圆柱形电池中，当电池发生短路时，或者过分充电，温度上升，而导致电池内部的压力上升时，通过启动安全阀，同时切断电极端子的方法，在此圆柱形电池中安装抑制超过额定量的过大电流流动的装置的提案（日刊工业报社、《电子技术》1997年39卷9号）。但是，上述装置不具备一直正常工作的可靠性，由于担心其不能正常工作时，过大电流产生的热量变大，产生着火等危险，所以仍然存在问题。因此，为了解决上述问题，设置上述安全阀等附带部件的方法并无法作为安全对策，而需要开发出根本上具有高安全性之非水电解液可充电电池。

作为满足此要求之一实例，而提出采用聚合物电解质，以解决习知的一次电池、充电电池因液态电解质至电池外部的漏液问题，而造成可靠度降低，电解液着火等问题。近年来由于科技进步，用此种聚合物电解质后，具有安全优良、可靠度高、电池薄型化、节省空间、效率高、适用电子器械组装等多项优点。可是它具有聚合物电解质很容易燃烧的弱点。

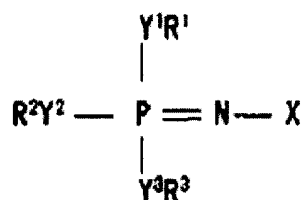
发明内容

本发明不但解决了以前遗留下来的各种问题，而且还达到了以下的目的。首先这次发明提供了一种在维持电池应有的特性的同时，还具有自熄性，阻燃性，稳定性，低温放电功能，以及高温正常工作等优良特性，电解液无漏液，可以小型化、薄型化，适用于组装至各种电子器械的聚合物电池以及最适合该聚合物电池使用的聚合物电解质。

为了达到上述目的，我们做了以下的试验。

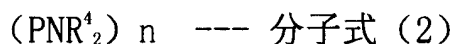
1. 本发明之聚合物电池是由正极、负极、以及包含有聚合物、支持电解质、腈衍生物的聚合物电解质所构成。

上述磷腈衍生物表示下列分子式（1）和分子式（2）的至少一个：



分子式（1）

（式中， R^1 、 R^2 以及 R^3 表示一价的取代基或者卤元素。 X 表示含有从碳、硅、锆、锡、氮、磷、锑、铋、氧、硫、硒、碲以及钋所组成的物质组中选择的至少1种元素的基。 Y^1 、 Y^2 以及 Y^3 表示2价的结合基、2价的元素或者单结合。）



（式中、 R^4 是1价的取代基团或者卤族元素、 n 表示3~14。）

3. 上述1或2记载的聚合物电池，其中上述磷腈衍生物在分子构造内部，包含：具有磷原子-氮原子间的重键以外的重键的基团。

4. 上述3记载的聚合物电池，其中上述磷原子-氮原子间的重键以外的重键是碳原子-碳原子间的重键。

5. 上述3或4记载的聚合物电池，其中上述磷原子-氮原子间的重键以外的重键是双键。

6. 上述3记载的聚合物电池，其中含有上述磷原子-氮原子间的重键以外的重键的基团为丙烯基或者乙烯基中的至少一种。

7. 上述1记载的聚合物电池，其中负极的表面的粗糙度降到0.6mm以下。

8. 上述 1 记载的聚合物电池, 其中上述聚合物至少是聚环氧乙烷, 聚丙烯酸酯和聚环氧丙烷的一种。

9. 上述 1 或 8 记载的聚合物电池, 其中上述聚合物的平均分子量超过 10 万。

10. 上述 1 或 8 记载的聚合物电池, 其中上述聚合物的平均分子量超过 500 万。

11. 上述 1 记载的聚合物电池, 其中在上述聚合物电解质中, 对于聚合物和支持电解质的总量, 聚合物的含量在 80%~95 质量%内。

12. 上述 1 记载的聚合物电池, 其中在上述聚合物电解质中, 磷腈衍生物的含量至少为 0.5 质量%。

13. 上述 1 记载的聚合物电池, 其中在上述聚合物电解质中, 磷腈衍生物的含量至少为 2 质量%。

14. 上述 1 记载的聚合物电池, 其中在上述聚合物电解质中, 磷腈衍生物的含量至少为 2.5 质量%。

15. 上述 1 记载的聚合物电池, 其中在上述聚合物电解质中, 磷腈衍生物的含量至少为 3 质量%。

16. 本发明提供一种聚合物电解质, 包含聚合物、支持电解质和磷腈衍生物、用在聚合物电池中。

具体实施方式

以下是本发明的详细说明

本次发明的聚合物电池有正极、负极、聚合物电解质、还有相应的辅助部分。

[正极]

上述正极的材料没有特殊的要求, 到现在为止大家知道的正极材料都可以选择使用。例如, V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MoO_3 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$

等的金属氧化物、 TiS_3 、 MoS_2 等的金属硫化物、聚苯胺等导电性好的聚合物等。在它们当中，有一些容量很高、安全性很好、对溶剂的适应性好，例如、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 。这些材料可以单独用来做正极，也可以用两种以上混合一起作为正极。

上述正极在形态方面也没有特殊的要求，在聚合物电池中可以在为人所知道电极形状中任意选择。例如、薄片状、圆柱状、板状、螺旋形等等。如果想要把电池做得很薄，最好采用薄片状。

[负极]

上述负极材料应该是能吸收并能放出锂及锂离子的材料。而且选取的材料只要能吸收和放出锂及锂离子，都可以没有特别的限制。众所周知的负极材料中有锂金属、或者锂和铝的合金、锂和铟的合金、锂和铅或者锌的合金、镀铝的石墨和镀铝碳材料等等都可以。在这些当中安全性高的是镀铝的黑铅和镀铝碳。这些材料可以单独使用，也可以两种以上混合使用。

上述负极的形状也没有特殊的要求，大体和正极的形状相同，也可以采用相应的形状。作为负极表面的形状，最好采用平滑的表面。表面的粗糙程度最好要在 0.6mm 以下。

[聚合物电解质]

上述聚合物电解质包含有聚合物、支持电解质以及磷腈衍生物和其他必要的成分。

—聚合物—

上述聚合物也没有特殊的要求，在聚合物电池方面可以应用的聚合物都可以被使用。例如：聚环氧乙烷、聚丙烯酸酯、聚环氧丙烷、聚丙烯腈 含有环氧乙烷单元之聚丙烯酸酯等等都可以，在这些物质中聚环氧

乙烷、聚环氧丙烷对于电池的稳定性有很好的效应。

上述聚合物的平均分子量在 10 万以上比较好，达到 50 万以上则更好，越大越好。如果平均分子量小于 10 万的话，其强度较弱且会较胶体状态而形成更接近溶胶状态。

—支持电解质—

作为上述支持电解质，推荐使用由锂离子的可离子化基团构成的支持电解质。而且只要为锂离子的可离子化基团即可，没有特殊的限制。例如、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 以及 LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等锂金属的盐比较合适。这些既可以单独使用也可以 2 种以上一起使用。

上述聚合物电解质中，对于上述聚合物和支持电解质的质量的比例，上述聚合物电解质的量较好占总质量的 80~95% 左右，更好是占 90%。如果聚合物的质量不到 80% 的话，会影响导电率、强度也很弱，如果超过 95% 的话，也会引起导电率的下降。

—磷腈衍生物—

上述聚合物电解质必须配有磷腈衍生物的理由如下。以前锂金属作为负极的活性物质来制造充电电池，主要存在的问题是在放电的时候溶液中的锂离子变成了锂金属，这些锂金属再次充电的时候会有一部分的锂金属以树枝状晶体析出，从而引起电池内部短路，甚至是电池破裂。使用了含有磷腈衍生物的电解质之后，可以有效抑制树枝状晶体的析出。预防电池短路、电池破裂等危险情况，从而提供了安全性，也有效延长了电池的寿命。

另外、以前作为充电电池的电解液，主要采用以非质子有机溶剂作为基质的电解液。可是这些非水电解液，在遇到短路等大电流通过的时候会出现气化、分解等现象，放出大量的气体，这些气体会是电池破裂，会引起燃烧，危险性很高。

另一方面，在使用含有磷腈衍生物之电解质的电池中，藉由从磷腈

衍生物所引发的氮气以及卤族元素气体放出的作用。有效地使电池具有电解质自熄性和阻燃性的优良性质，并可以降低上述危险情况发生。另外，用磷的话可以有效抑制构成电池之高分子材料的连链分解反应，有效加强自熄性和阻燃性。

而且以前的可充电电池用酯系物质来做电解液，假如用支持电解质 LiPF_6 等作为锂离子源，经过一段时间的共同作用 LiF 和 PF_5 发生分解生成 PF_6 气体和 PF_5 气体而且它们和水反应生成氟化氢等气体，这种气体的腐蚀性很强。也就是说在溶剂导电性下降的同时产生了氟化氢，氟化氢腐蚀电极产生劣化现象（电极腐蚀之后钝化）。如果采用磷腈衍生物，如果是上述 LiPF_5 等锂离子源的话，会抑制 LiPF_5 的分解，而且还会使它更稳定（难以分解）。因此电解质里加入磷腈衍生物，有着抑制分解反应、抑制腐蚀、抑制劣化的多重功效。

<磷腈衍生物的含量>

在上述聚合物电解质中之磷腈衍生物的含量，根据该磷腈衍生物含量可得到的效果，可以列举出可以“有效抑制树枝状结晶”的第1含量，使聚合物电解质中具有有效的“自熄性”的第2含量，使聚合物电解质具有有效的“阻燃性”的第3含量，以及使聚合物电解质具有有效的“耐劣化性”的第4含量等的4种含量。

首先从“有效地抑制树枝状结晶析出”的观点来看，上述磷腈衍生物在聚合物电解质中的第1含量应该在0.5%以上比较好。

其次从“自熄性”的观点来看，上述磷腈衍生物在聚合物电解质中的第2含量应该在2.5%以上比较好。而且，在本发明中，“自熄性”是指在以下的判断方法中，具有扑灭25~100mm线的状态下的火焰，而且，可以确认落下物品没有在燃烧的性质。

从“阻燃性”的观点来看，上述磷腈衍生物在聚合物电解质中的第3含量，在3%以上比较好。而且，在本发明中，“阻燃性”是指在以下的判断方法中，具有火焰未达到在25mm线，而且，可以确认落下物品没有在燃烧的性质。

而且，在本发明中，按照以下的判断方法，即时添加试验用的火焰，也完全没有燃烧的性质，即，试验火焰在试验片上不燃烧（燃烧长度：0mm）的性质称为“不燃性”。

《自熄性、阻燃性以及不燃性的评定方法》

上述自熄性、阻燃性以及不燃性的评定使用的是UL（Underwriting Laboratory）规格的UL94HB法的安排方法，在大气环境下测定、评定火焰的燃烧情况。当时，还要观察着火性、燃烧性、碳化物的生成在二次着火时的现象。具体来说，根据UL试验基准，制作含有本发明的磷腈衍生物的聚合物电解质（127mm*12.7mm的试验片）。

从耐劣化性的角度来看的话，上述的磷腈衍生物在聚合物电解质中的第4含量应该在2%以上比较好。而且，在本发明中，“劣化”是指上述支持电解质类（例如：锂盐）的分解，抑制劣化的效果可以使用“稳定性的评定方法”进行判断。

《安定性の評価方法》（中文名：《稳定性的评价方法》）

- （1）首先，做成聚合物电解质后，测定水分含有率。然后利用高速色层分析法（离子色层分析法）测定聚合物电解质中氟化氢的浓度。然后观察聚合物电解质中的颜色变化。最后算出充放电试验的充放电量。
- （2）上述的聚合物电解质放置2个月以后，再次测定它的水分率氟化氢浓度，观察色调的变化，再次算出充放电时的电量，根据得到的数值，来评价它的耐劣化性。

〈磷腈衍生物的燃点〉

上述磷腈衍生物的燃点也是没有特别限定的。从抑制点火、燃烧着火点来看，100℃以上较好，能达到150℃以上更好，230℃以上特好，最好为没有燃点的物质。上述磷腈衍生物如果燃点在100℃以上的话，可以抑制燃烧，另外，而且，即使电池内部发生着火现象，也可以降低火燃至电解液表面的危险性。

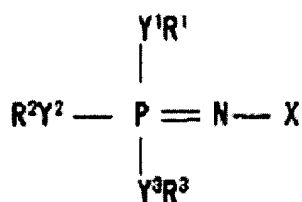
而且具体来说，燃点是指火焰燃至物体表面，至少覆盖了该物体表面的75%的温度。该燃点为形成空气与可燃性混合物的倾向程度的尺度。在本发明中，使用的是通过以下的微型闪点法测定的数值。即，使用密闭的容器方式，准备好具备4ml的小型容器、加热筒、框架、点火部分以及自动框架监视系统的装置（自动引火测定器）（MINIFALSH、GRABNRINSTRUMENTS公司制），将1ml的需要测定的试验品倒入加热筒中，盖上盖子，从盖子上部对加热筒开始加热。以后，按照一定的间隔，提高试验品的温度，在一定的温度间隔下，来点着筒内的蒸汽与空气混合物，观察是否燃烧。观察到燃烧时的温度确定为燃点。

〈磷腈衍生物具体的分子构造〉

上述磷腈衍生物的得分子内部最好有卤族元素的取代基团。在分子的构造之中，如果含有卤族元素的取代基团，从该磷腈衍生物引发出来的卤族元素的气体，可以更有效地促进电解质的自熄性能和阻燃性能。另外如果取代基团含有卤族元素的化合物的话，生成的卤族元素的单质成为一个令人头痛的问题。在上述磷腈衍生物的分子中，有磷元素，磷元素可以捕捉到氯单质，形成稳定的氯（卤）化磷，所以也就不必担心卤族单质的问题。

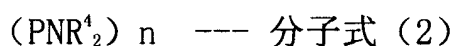
上述卤族元素对于磷腈衍生物的含量应该为整个磷腈衍生物的 2~80%，能达到 2~60%较好，能达到 2~50%更好。如果含量不足 2%，上述卤族元素的好处不能得到充分体现。相反如果超过 80%的话，会引起导电率的下降。上边提到的卤族元素中，以氟、氯、溴、碘为好，其中氟最好。

上述磷腈衍生物中在常温 25℃的时候只要是液体就行，没有特别的状态限制。在抑制树枝状晶体析出，自熄性，阻燃性等优点方面式（1）的链状结构和式（2）的环状结构的磷腈衍生物都表现得很好。



分子式（1）

（式子中的 R^1 、 R^2 以及 R^3 表示一价取代基，或者 F, Cl, Br, I 等卤族元素。X 表示从碳、硅、锆、锡、氮、磷、锑、铋、氧、硫、硒、碲以及钋所组成的物质组中选择的至少 1 种元素的基团。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 是 2 价结合基、2 价的元素、或者是单键。）



（式中， R^4 是 1 价的取代基团或者卤族元素、n 表示 3~14。）

在第一个式子中， R^1 、 R^2 以及 R^3 都是一价的取代基，也可以是卤族元素并没有特别的限制。作为一价的取代基，有烷氧基、酚基、烷基、羧基、酰基、烯丙基等等都可以使用。另外，如果用卤族元素，上述卤族元素都是很好的取代基。在这些当中从对聚合的影响来看，能使非质子性有机溶剂的粘度变低的烷氧基比较好。 $R^1 \sim R^3$ 可以都是同一种类的取代

基，也可以是上述不同种类的取代基。

在上述的烷氧基当中可以使用甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、2-甲氧基乙氧基 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$) 和甲乙醚基甲氧基 ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{O}$)。从低粘度、高导电率的观点来看，甲氧基或者乙氧基可以达到最好的效果。

在上面提到的烷基，有甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等可以被采用。

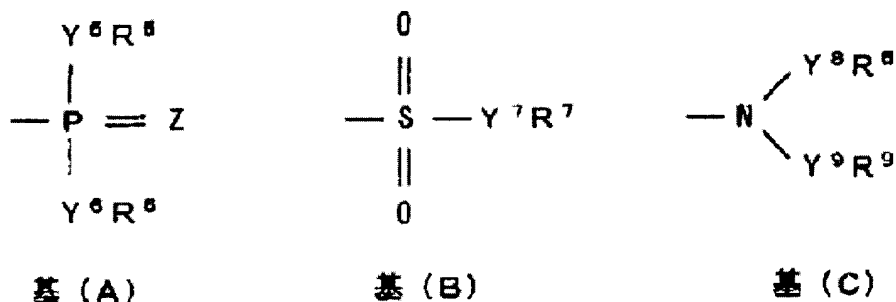
上述的酰基有甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基可以选用。

上述的烯丙基有苯基、不饱和烷氨基、不饱和硫氨基等可以使用。

这些取代基当中的氢元素如果能被卤族元素取代，那是最好的。

在第一个式子当中 Y^1 、 Y^2 和 Y^3 表示的物质可以是 CH_2 基、含有氧、硫、硒、氮、硼、铝、铈、镓、钇、铟、镧、铊、铕、硅、钛、锡、锗、锆、铅、磷、钒、砷、铋、铪、铌、钽、铍、铬、钼、碲、钋、钨、铁、钴、镍等元素的基。在这些物质中，推荐使用 CH_2 基以及含有氧、硫、硒、氮元素的基。特别是如果选用硒元素、氮元素，可以增加电解质的自熄性乃至阻燃性，对于提高产品的价格很有帮助。 Y^1 、 Y^2 和 Y^3 可以都是同一种类的基团，也可以是上述不同种类的基团。

在第一个式子中，从 X 的角度考虑，如果想要避免有害物排出，加强环保，在碳元素、硅元素、氮元素、磷元素、氧元素和硫元素当中，至少应该选用其中的一种。能做成以下的构造式 (3) 更好。



分子式 (3)

在第 3 个式子中, $R^5 \sim R^9$ 表示一价取代基或者是卤族元素。 $Y^5 \sim Y^9$ 是 2 价的元素或者是单键结构, Z 可以是 2 价的取代基也可以是 2 价的元素。

在第 3 个式子中, $R^5 \sim R^9$ 与第一个式子中的 $R^1 \sim R^3$ 一样可以是一价取代基也可以是卤族元素。另外它们在同一个基团内可以是相同的物质, 也可以是不同的物质。 R^5 、 R^6 以及 R^8 、 R^9 可以互相结合形成环形。

在第三个式子中， $Y^5 \sim Y^9$ 与第一个式子中的 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 一样可以是 2 价的基团，也可以是 2 价的离子。如果其含有硫元素，硒元素，可以增加电解质的灭火性和阻燃性，对于提高产品的价格很有帮助。另外它们在同一个基团内可以是相同的物质，也可以是不同的物质。

在第 3 个式子当中的 Z 可以选择 CH₂基、CHR(R 是烷基、烷氧基苯基等等。以下相同)基、NR 基或者是含有氧、硫、硒、氮、硼、铝、铈、镓、钇、铟、镧、铊、碳、硅、钛、锡、锗、铅、磷、钒、砷、铋、铪、钽、铌、铬、钼、碲、钨、铁、钴、镍等元素的基。在这些物质中，推荐使用 CH₂基、CHR 基、NR 基或者是含有氧、硫、硒元素的物质比较好。特别是硫元素、硒元素可以增加电解质的阻燃性，所以推荐使用。

在第 3 个式子中，选择的基团应该取得更高的自熄性和阻燃性。在基（A）当中像图中所表示的那样，最好含有磷元素。在基（B）当中像图中所表示的那样，最好含有硫元素，这样可以有效防止电解质表面积的缩小。

在第 2 个式子当中 R^1 可以是一价的取代基团也可以是卤族元素，并没有特别的要求。如果是一价的取代基团应该至少选取烷氧基、酚基和氟元素中的一种。而且在所有的 R^4 当中也至少要有有一个氟元素。也至少要有有一个烷氧基。也至少要有有一个酚基。

从第一个式子到第三个式子， $R^1 \sim R^9$ 、 $Y^1 \sim Y^3$ 、 $Y^5 \sim Y^9$ 和 Z 选择最适合的基团，想得到好的聚合物电池就得用粘度适中、溶解性好的溶剂来浸泡电解质。这些磷腈衍生物可以 1 种单独使用，也可以 2 种以上混合使用。

对于上述的磷腈衍生物浸泡后的聚合物电解质，从稳定化的观点来看，在分子构造的内部较佳是含有磷原子-氮原子间的重键以外的重键的基团。如果把在分子构造的内部含有磷原子-氮原子间的重键以外的重键的基团的磷腈衍生物用于制造聚合物可充电电池，电池在充电的时候，电极的表面可以形成离子导电性高的稳定的薄膜。而且随着电池的充电放电，电极和电解质之间的反应（即电极质分解反应）也被有效抑制。这样可以制出循环性好、电极稳定、长时间稳定工作的聚合物电池。

对于上边提到的磷原子-氮原子间的重键以外的重键，例如 碳原子-碳原子之间的重键，碳原子-氧原子之间的重键，碳原子-氮原子之间的重键。在这些当中，循环特性最好，电极稳定性最好，最可以长时间稳定工作的是碳原子-碳原子之间的重键和碳原子-氮原子之间的重键。

对于上边提到的磷原子-氮原子间的重键以外的重键的结合状态，例如可以是二键，也可以是三键。也可以是上边提到的碳原子-碳原子之间的重键。这些状态都可以选择，其中，循环特性最好，电极稳定性最好，最可以长时间稳定工作的是双键。

对于上边提到的含有磷原子-氮原子间的重键以外的重键的基团，具体的例子包括，丙烯基、乙烯基、羧基、酰基（甲酰基、乙酰基、丙酰基、丁酰基、异丁酰基、戊酰基等等）。这些基团可以含有其他的取代基（例如，烷氧基、卤族元素等）或者结合基（例如，氧原子、氮原子、磷原子、碳原子等）。而且这些取代基和结合基可以相互结合，形成环。

从电极稳定化的观点来看，含有磷原子-氮原子间的重键以外的重键的基团的磷腈衍生物电解质如果在总质量里边占有 0.3%比较好，达到 0.5~5%更好。含有磷原子-氮原子间的重键以外的重键的基团的这种分子结构的磷腈衍生物电解质如果在总质量里占有 0.3%的话，电极的表面可以形成离子导电性高的稳定的薄膜。而且随着电池的充电放电，电极和电解质之间的反应（即电极质分解反应）也被有效抑制。这样可以作出循环性好，电极稳定，长时间稳定工作的聚合物电池。

对于含有上边提到的含有磷原子-氮原子间的重键以外的重键的基团的磷腈衍生物，并没有特别的熔点限制。在常温(25℃)下可以是液体，也可以不是。循环性好，电极稳定，长时间稳定工作而且还要增加电解质的灭火性和阻燃性，在第1个式子当中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 X 中间最少应该有一个是含有磷原子-氮原子间的重键以外的重键的基团之链状磷腈衍生物。

在第2个式子当中 R^4 最少应该有一个是含有磷原子-氮原子间的重键以外的重键的基团的环状磷腈衍生物。在第2个式子当中含有上边提到的含有磷原子-氮原子间的重键以外的重键的基团的环状磷腈衍生物，具有循环性好，电极稳定，长时间稳定工作的优点，而且具有电解质的灭火性和阻燃性的优点。 R_4 是烷氧基、酚基以及氟元素，而且分子中至少含有一个氟元素，至少含有一个烷氧基，至少含有一个酚基。

关于上述含有磷原子-氮原子间的重键以外的重键的基团的磷腈衍生物的制造方法，例如，首先使用 $(\text{PNCI}_2)_n$ (环状Cl体)，把它放在乙胺中，控制温度在 80°C (5小时)，用氟化剂(例如NaF等)氟化后，蒸馏得到 $(\text{PNF}_2)_n$ (环状F体)。然后，在 $(\text{PNF}_2)_n$ (环状F体)中加入正己烷溶剂，加入碳酸钾，加入乙醇(丙烯基乙醇等)反应，然后减压蒸馏得到产品。

—其它的成分—

上述的聚合物电池中如果含有非质子性有机溶剂就非常好。该非质子性有机溶剂的存在对于电池的安全性有很大的作用。如果在电解质当中含有非质子性有机溶剂，就会阻止负极反应的发生，可以得到很高的安全性。另外很容易让聚合物电解质到达最适合的离子导电性。

上述的非质子性有机溶剂，也没有特别的限定。醚类化合物和脂类化合物都可以使用。具体的有1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸乙基甲基酯等等。其中以碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯等环状脂化合物和碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基酯、碳酸二乙酯等直链酯化合物以及1,2-二甲氧基乙烷等链状醚化合物为佳。特别是环状的脂化合物有导电率比较高，溶解铝盐的能力比较强的特点。链状的醚化合物及脂化合物有粘度低的特点，它适于浸泡磷腈衍

生物，作为非质子性有机溶剂的非水电解液，粘度低比较好。它们当中可以只使用其中的一种，也可以两种以上一起使用。对于上述非质子性有机溶剂在常温的时候对于粘度没有特定的要求，10mPa. s (10cP) 以下比较好，5mPa. s (5cP) 以下更好。

—聚合物电解质的制作及形状—

上述聚合物电解质的制作方法没有特别的限制。上述聚合物、支持电解质的质量比（聚合物/支持电解质）为 9/1 的时候，添加挥发性溶剂均匀混合，在 80℃左右均匀溶解，在真空下加热到 40℃左右，让刚才的挥发性溶剂挥发掉。干燥后用含有磷腈衍生物的溶剂浸泡，让它膨胀湿润，这就是得到聚合电解质的方法之一。上述的挥发性溶剂可以是酒精，也可以是乙胺。从溶解性好的角度来看，乙胺比较好。上述的聚合物电解质的形状也没有特殊的限制，从电池的薄型化的角度来看，带状的比较好。

[其他的材料]

作为上述材料，通常的聚合物电池使用大家常用的材料就可以了。

在本发明中，聚合物电池的形态没有特别限制，硬币形状、纽扣形状、薄纸形状以及角形或者螺旋形状的圆筒形电池等等，公所周知的电池形状都可以。如果使用螺旋形，可以使用带状的正极夹住集电体，然后再用负极从下边卷起，就可以制造出聚合物电池。

以上说明的是本次发明的聚合物充电电池，作为电池必须要有电池的基本特性，比如自熄性，阻燃性，低温放电性，高温保存特性等特性。而且要避免漏液，要尽量到达小型化、薄型化。由于易于各种机器的组装，以手提电话，电动自行车为首在各个领域被利用。特别是在极端温度下都能使用，而且存电量高，在高温下存放也能正常使用。这些性能

对汽车制造领域极其有用。对于本发明提到的低温放电性，具体的测量和评价方法如下。

<低温放电性>

首先，在常温下，放置于一个最大电压 4.5 伏，最小电压 3 伏、放电电流 100mA，充电电流 50mA 的环境中，放电充电循环 50 次然后在 25℃下测定放电的容量。

然后将温度改成-30℃，放电充电循环 50 次然后在-30℃下测定放电的容量。

然后将温度-30℃与常温进行比较。从下边的式子算出放电量的减少率，从而评价低温放电性。

式： 放电容量的减少率=

$$100 - (\text{放电容量}(-30^{\circ}\text{C}) / \text{放电容量}(25^{\circ}\text{C})) * 100\%$$

另外，在本发明中上述的高温保存特性，用如下方法具体评价。

<高温保存特性：高温试验后保存，然后进行常温放电的测定>

在 80℃保存 10 天后，在常温下作放电测定（放电容量（mAh/g）、平均放电电压（V）等）。再对放电特性进行测定，如果能保持 50%的放电深度（全部容量的 50%），它内部的阻抗值就为（ Ω 、25℃、1kHz 阻抗）。

[聚合物电解质]

上述聚合物电解质，含有聚合物、支持电解质、磷腈衍生物。该聚合物、支持电解质和磷腈衍生物及本发明前面叙述的所有物质一样没有特别的限制，到现在为止被人们用来制作聚合物电池的聚合物电解质都可以使用。

如上述一样，本发明的聚合物电池使用的聚合物电解质，也要使电池具有自熄性，阻燃性、低温放电性、高温保存特性等特性。而且要避

免漏液，要尽量小型化、薄型化。由于易于各种机器的组装等多项优点。

以下为一些具体的做法和一些可供参考的做法，它们可以对本发明作一些具体的说明，可是本发明的制作方法并不局限于以下的做法。

（实例 1）

〔非水电解液的配制〕

在 47.5ml 的碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯混合（混合比（体积混合比）碳酸二乙酯/碳酸乙烯酯为 1/1）（非质子性有机溶剂）中加入磷腈衍生物 A（环状 EO/F 型磷腈衍生物（在第 2 个式子中、 $n=3$ 、所有的 R' 都为乙氧基（EO）以及氟元素（F）其比例为（EO/F）=2/4）、粘度 1.3mPa·s（1.3cP）的混合液 2.5ml（体积百分比 5%）配制非水电解液。

〔聚合物电解质的制作〕

准备聚环氧乙烷 3.6 克（ $M_w=500$ 万~600 万）以及支持电解质（ $LiPF_6$ ）0.4 克。质量比（聚环氧乙烷/支持电解质（ $LiPF_6$ ））9/1，然后混合。加入挥发性溶剂（乙胺）10ml 混合均匀在 80℃ 的条件下溶解。在真空下，加热到 40℃。让挥发性溶剂挥发掉，干燥。然后用上述 1ml 的非水电解液浸泡，然后让它吸收膨胀固化得到聚合物电解质。

—自熄性，难燃性乃至不燃性的评价方法—

对于得到的聚合物的电解质的自熄性、难燃性乃至不燃性的评价方法，和上面提到的自熄性，难燃性乃至不燃的评价方法一样，结果见表 1

〈不燃性的评价方法〉

试验火焰和试验体不着火（燃烧长度：0mm）说明具有不燃烧的性质。

〈阻燃性的评价方法〉

燃烧火焰的高度并没有达到 25mm 的高度线，而且从网中落下的物质并没有被引燃，说明具有难以燃烧的性质。

<自熄性的评价>

燃烧的火焰在 25~100mm 高度之间的, 自行灭掉。而且从网中落下的物质并没有被引燃, 说明具有自熄的性质。

<燃烧性的评价>

燃烧的火焰超过了 100mm 说明具有燃烧性。

[聚合物电池的制作]

用上述聚合物电解质, 制作聚合物充电电池的具体做法如下。
LiCoO₂(日本化学工业社制) 100 部, 乙炔黑 10 部、聚四氟乙烯(PTFE) 10 部和有机溶剂(乙酸和乙醇以 50%/50%的体积比混合的溶剂)混合后, 一起滚扎制作成厚度 100um, 宽度 40mm 的薄层状正极片, 负极为厚度 150um 厚的石墨制成。

然后, 用上述溶有聚环氧乙烷的乙腈溶液(含有聚环氧乙烷和 LiPF₆)涂在用聚乙烯制作的细带的两面, 厚度保持在 150um, 然后让上述乙腈溶液挥发掉, 聚环氧乙烷-锂就制成了。把它放入正极和负极之间包好, 再将上边制作好的含有 5%磷腈衍生物的非质子有机溶剂加入其中浸泡, 这样聚合物充电电池就做成了。该电池的正极大约为 260mm 左右。

<电池特性的测定>

对于得到的电池放在常温下, 测定初期的电池特性(电压、内部的抗阻), 评价后, 用下边的方法测定放电循环的性能, 这个结果见表 1

—充放电循环性能的评价—

在最大电压 4.5 伏、最小电压 3 伏、放电电流 100mA、充电电流 50mA

的环境中，放电充电循环 50 次，然后在 25℃下测定放电的容量，和最初的放电容量比较，算出放电容量的减少率。测定 3 根电池，用同样的方法，取平均值。得出充放电的循环性能评价。

<低温放电特性评价（低温放电容量的测定）>

将得到的电池在常温下充电以后，在-30℃下放电，把这个时候得到的放电容量与常温时放电得到的容量相比较，根据下边的式子算出放电容量的减小率。对于 3 根电池作同样的测定，算出平均值。结果见表 1。

式：放电容量的减少率=

$$100 - (\text{放电容量}(-30^{\circ}\text{C}) / \text{放电容量}(25^{\circ}\text{C})) * 100\%$$

<高温保存特性的评价：高温试验后常温特性测定评价>

对于得到的电池，在 80℃下保存 10 天在常温下测定放电特性（放电容量（mAh/g）、平均放电电压（V）等）。它的结果见表 1。在测定该放电特性的同时依据 50%的放电深度（全部容量的 50%），其内部的阻抗值就为（Ω、25℃、1kHz 阻抗），测定出的抗阻为 34.6 Ω。

<抑制树枝状晶体析出的效果的评价>

在 25℃下 1C 的充放电反复进行 30 次左右。让电池分解，然后观察正极和负极的内侧表面。看看有没有金属锂析出。

（比较例 1）

在配制非水电解液的时候，用碳酸二乙酯和碳酸乙烯酯的混合溶剂（混合比（体积比）碳酸二乙酯/碳酸乙烯酯为 1/1）（非质子性有机溶剂）的量变成 50ml 不添加磷腈衍生物，然后和第一个例子一样制作聚合物电解质，作成聚合物电池。然后作自熄性的测定、阻燃性乃至不燃性的测定、初期的电池特性的测定、（电压、内部的抗阻）、充电循环性能的测

定、低温放电性的测定、高温保存特性的测定，结果见表 1。在做高温保存特性测定的时候，在放电性测定的步骤中，依据 50%的放电深度（全部容量的 50%），其内部的阻抗值就为（ Ω 、25℃、1kHz 阻抗），测定出的抗阻为 89.5 Ω 。而且在和第一例作同样操作的情况下，在抑制树枝状晶体的析出性能的实验中我们发现了负极的表面析出了金属锂的固体。而且正极的表面也有颗粒状的金属锂出现，呈现出凸凹不平的状态。

（实例 2）

在和实例 1（初始的例子，以下相同）作同样操作的情况下，在配制非水电解液的时候，取代磷腈衍生物 A，用磷腈衍生物 B（环状 EO/F 型磷腈衍生物（在第 2 个式子中、 $n=3$ 、所有的 R^4 都为乙氧基（EO）以及氟元素（F）其比例为（EO/F）=1/5）、粘度 1.1mPa. s（1.1cP））的混合液 2.5ml（体积百分比 5%）配制非水电解液。制作聚合物型充电电池。另外，做和第一例相同的自熄性的测定、阻燃性乃至不燃性的测定、初期的电池特性的测定、（电压、内部的抗阻）、充电循环性能的测定、低温放电性的测定、高温保存特性的测定，结果见表 1。在做高温保存特性测定的时候，在放电性测定的步骤中，依据 50%的放电深度（全部容量的 50%），其内部的阻抗值就为（ Ω 、25℃、1kHz 阻抗），测定出的抗阻为 28.3 Ω 。

而且和实例 1 一样，在抑制树枝状晶体的析出性能的实验中，在电极的正极、负极的表面没有金属锂的析出。

（实例 3）

在和实例 1 作同样操作的情况下，在配制非水电解液的时候，取代磷腈衍生物 A，用磷腈衍生物 C（环状 nPO/F 型磷腈衍生物（在第 2 个式子中、 $n=3$ 、所有的 R^4 都为正丙氧基（nPO）以及氟元素（F）其比例为（EO/F）=1/5）、粘度 1.1mPa. s（1.1cP）），配制非水电解液。制作聚合物型充电电池。另外，做和第一例相同的自熄性的测定、阻燃性乃至不燃性性的测

定、初期的电池特性的测定、(电压、内部的抗阻)、充电循环性能的测定、低温放电性的测定、高温保存特性的测定,结果见表1。在做高温保存特性测定的时候,在放电性测定的步骤中,依据50%的放电深度(全部容量的50%),其内部的阻抗值就为(Ω 、25℃、1kHz 阻抗),测定出的抗阻为23.4 Ω 。

而且和实例1一样,在抑制树枝状晶体的析出性能的实验中,在电极的正极、负极的表面没有金属锂的析出。

(实例4)

在和实例1作同样操作的情况下,在配制非水电解液的时候,取代磷腈衍生物A,用磷腈衍生物D(环状EO/F型磷腈衍生物(在第1个式子中、X为分子式(3)才有有机基(A)的构造, $Y^1 \sim Y^3$ 和 $Y^5 \sim Y^6$ 全都是单键, $R^1 \sim R^3$ 和 $R^5 \sim R^6$ 全都是乙氧基,Z是氧,粘度4.9mPa.s(4.9cP)),配制非水电解液。制作聚合物型充电电池。另外,做和第一例相同的自熄性的测定、阻燃性乃至不燃性的测定、初期的电池特性的测定、(电压、内部的抗阻)、充电循环性能的测定、低温放电性的测定、高温保存特性的测定,结果见表1。在做高温保存特性测定的时候,在放电性测定的步骤中,依据50%的放电深度(全部容量的50%),其内部的阻抗值就为(Ω 、25℃、1kHz 阻抗),测定出的抗阻为35.1 Ω 。

而且和实例1一样,在抑制树枝状晶体的析出性能的实验中,在电极的正极、负极的表面没有金属锂的析出。

(实例5)

在和实例1作同样操作的情况下,在配制非水电解液的时候,取代磷腈衍生物A,用磷腈衍生物E(环状AO/F型磷腈衍生物(在第2个式子中、n=3、所有的 R^4 都为丙烯3氧基($-O-CH_2-CH=CH_2$)(AO)以及氟元素(F)其比例为(AO/F)=1/5)、粘度1.2mPa.s(1.2cP)),配制非水电解液。制

作聚合物型充电电池。另外，做和第一例相同的自熄性的测定、阻燃性乃至不燃烧性的测定、初期的电池特性的测定、(电压、内部的抗阻)、充电循环性能的测定、低温放电性的测定、高温保存特性的测定，结果见表 1。在做高温保存特性测定的时候，在放电性测定的步骤中，依据 50%的放电深度(全部容量的 50%)，其内部的阻抗值就为(Ω 、25℃、1kHz 阻抗)，测定出的抗阻为 26.7 Ω 。

而且和实例 1 一样，在抑制树枝状晶体的析出性能的实验中，在电极的正极、负极的表面没有金属锂的析出。

表 1

例子	自熄性乃至不燃性	初期电压(V)	初期内部抗阻(Ω)	充放电循环性(50次)	低温放电特性(容量减少率%)	高温保存特性		
						放电容量(mAh/g)	平均放电电压(V)	放电容量比(%)
比较例 1	燃烧	2.7	0.12	5	83	126	4.10	90
实例 1	不燃	2.7	0.11	4	39	140	4.15	100
实例 2	不燃	2.85	0.09	4	32	144	4.15	100
实例 3	不燃	2.85	0.10	4	34	143	4.15	99
实例 4	自熄	2.76	0.11	5	40	141	4.13	98
实例 5	难燃	2.84	0.09	4	33	144	4.15	100

产业上利用的可能性

本发明提供一种作为电池保持了电池所必要的特性，如自熄性，难燃性，稳定性，低温放电性，高温保存特性，同时又具有无漏液，可以小型化，薄型化等特点，有利于组装各种机器的聚合物电池以及适用于此聚合物电池中的聚合物电解质。