(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102015821 B
(45)授权公告日 2013.03.20

(21)申请号 200980115489.4
(22)申请日 2009.07.31
(30)优先权数据
198501/2008 2008.07.31 JP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.10.29
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2009/003656 2009.07.31
(87)PCT申请的公布数据
WO2010/013492 JA 2010.02.04
(73)专利权人 松下电器产业株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 山本隆一 福元博基 清水贵央
柳田朋亮 大塚友 北条伸彦
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 段承恩 田欣
(51)Int.Cl.
C08G 61/12(2006.01)
H01G 11/48(2013.01)
H01G 11/62(2013.01)
H01L 51/05(2006.01)
H01L 51/30(2006.01)
H01M 4/60(2006.01)
(56)对比文件
JP 特开 2008-159275 A,2008.07.10, 权利要求 1-10.
CN 101194380 A,2008.06.04, 实施例 1.
CN 1540786 A,2004.10.27, 实施例 1-10.
审查员 范燕迪

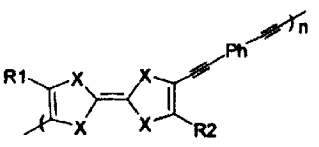
权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 4 页

(54)发明名称

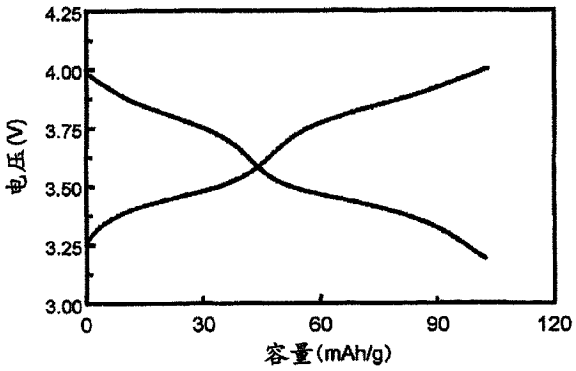
聚合物、半导体膜、电极、电极活性物质、电化学元件和蓄电装置

(57)摘要

具有下述通式(1)所示结构的聚合物，通式(1)中，Ph是苯基，X是氧原子、硫原子、硒原子、或碲原子，R1、R2分别含有选自独立的链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基、环状不饱和烃基、苯基、氢原子、羟基、氰基、氨基、硝基和亚硝基中的至少一种，所述链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基和环状不饱和烃基分别含有选自碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子中的至少一种。

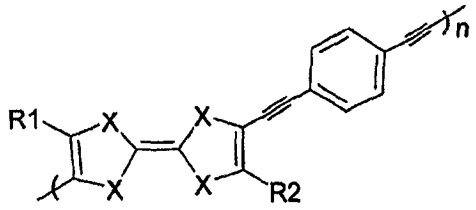


....(1)



CN 102015821 B

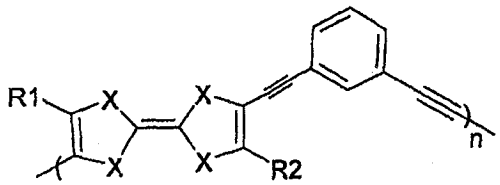
1. 具有下述通式 (2) 所示结构的聚合物，通式 (2) 中，X 是氧原子、硫原子、硒原子、或碲原子，R1、R2 分别含有选自独立的链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基、环状不饱和烃基、苯基、氢原子、羟基、氰基、氨基、硝基和亚硝基中的至少一种，所述链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基和环状不饱和烃基分别含有选自碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子中的至少一种，n 为 4 以上，



。

· · ·（2）

2. 具有下述通式 (3) 所示结构的聚合物，通式 (3) 中，X 是氧原子、硫原子、硒原子、或碲原子，R1、R2 分别含有选自独立的链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基、环状不饱和烃基、苯基、氢原子、羟基、氰基、氨基、硝基和亚硝基中的至少一种，所述链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基和环状不饱和烃基分别含有选自碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子中的至少一种，n 为 4 以上，



。

· · ·（3）

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物，所述 X 是硫原子。

4. 根据权利要求 1 所述的聚合物，所述 X 是硫原子，所述 R1 和 R2 是链状饱和烃基。

5. 根据权利要求 1 所述的聚合物，所述 X 是硫原子，所述 R1 和 R2 分别为苯基。

6. 根据权利要求 2 所述的聚合物，所述 X 是硫原子，所述 R1 和 R2 分别为苯基。

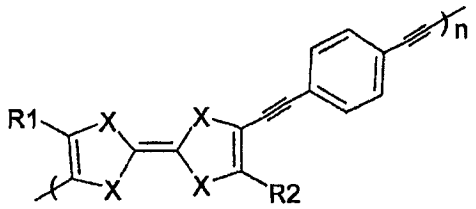
7. 根据权利要求 2 所述的聚合物，所述 X 是硫原子，所述 R1 和 R2 分别为甲基。

8. 一种半导体膜，含有权利要求 1 ～ 7 的任一项所规定的聚合物。

9. 一种电极，具有导电性支撑体和设置在所述导电性支撑体上的聚合物膜，所述聚合物膜中含有权利要求 1 ～ 7 的任一项所规定的聚合物。

10. 根据权利要求 9 所述的电极，所述聚合物膜含有导电性物质。

11. 一种电极活性物质，具有下述通式 (2) 所示结构，通式 (2) 中，X 是氧原子、硫原子、硒原子、或碲原子，R1、R2 分别含有选自独立的链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基、环状不饱和烃基、苯基、氢原子、羟基、氰基、氨基、硝基和亚硝基中的至少一种，所述链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基和环状不饱和烃基分别含有选自碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子中的至少一种，n 为 4 以上，

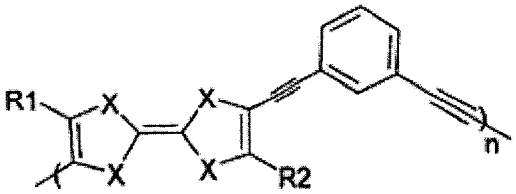


。

· · ·（2）

12. 一种电极活性物质，具有下述通式 (3) 所示结构，通式 (3) 中，X 是氧原子、硫原子、

硒原子、或碲原子，R1、R2 分别含有选自独立的链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基、环状不饱和烃基、苯基、氢原子、羟基、氰基、氨基、硝基和亚硝基中的至少一种，所述链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基和环状不饱和烃基分别含有选自碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子中的至少一种，n 为 4 以上，



。 ・・・(3)

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的电极活性物质，所述 X 是硫原子。

14. 根据权利要求 11 所述的电极活性物质，所述 X 是硫原子，所述 R1 和 R2 是链状饱和烃基。

15. 根据权利要求 11 所述的电极活性物质，所述 X 是硫原子，所述 R1 和 R2 分别为苯基。

16. 根据权利要求 12 所述的电极活性物质，所述 X 是硫原子，所述 R1 和 R2 分别为苯基。

17. 根据权利要求 12 所述的电极活性物质，所述 X 是硫原子，所述 R1 和 R2 分别为甲基。

18. 一种电化学元件，具有正极、负极和配置在所述正极和所述负极之间的电解液，

所述正极和所述负极中的至少一者具有权利要求 11 ～ 17 的任一项所规定的电极活性物质。

19. 根据权利要求 18 所述的电化学元件，所述电解液中含有由季铵阳离子或锂离子与阴离子形成的盐。

20. 一种蓄电装置，具有正极、负极和将所述正极和所述负极之间的空隙填满的电解液，

所述正极中含有权利要求 11 ～ 17 的任一项所规定的电极活性物质，

所述负极中含有可吸藏释放锂离子的负极活性物质，

所述电解液中含有由所述锂离子与阴离子形成的盐。

21. 一种便携型电子设备，具有权利要求 20 所规定的蓄电装置。

22. 一种车辆，具有权利要求 20 所规定的蓄电装置。

聚合物、半导体膜、电极、电极活性物质、电化学元件和蓄电装置

技术领域

[0001] 本发明涉及可进行可逆氧化还原的聚合物、和使用该化合物而成的半导体膜、电极、电极活性物质、电化学元件和蓄电装置。

背景技术

[0002] 近年来，便携音响装置、手机、笔记本电脑之类的便携型电子设备广泛普及，作为这些便携型电子设备的电源使用各种二次电池。另外，对大容量的二次电池的需求远远比对便携型电子设备的需求大。例如，从节能方面考虑或从降低二氧化碳的排出量方面考虑，在现有的使用内燃机的车辆中已经开始普及混合动力车，并用电驱动力。因此，无论何种用途，都需要输出、容量、反复寿命等特性更加优异的二次电池。

[0003] 二次电池利用氧化还原反应来存储电荷，所以进行可逆氧化还原反应的物质、即存储电荷的蓄电材料对二次电池的上述特性有很大影响。在以往的二次电池中使用金属、碳、无机化合物等作为蓄电材料。例如，在现在广泛应用的锂二次电池中，作为蓄电材料即正极活性物质和负极活性物质使用金属氧化物和石墨等。

[0004] 相对于这种无机材料，已研究了使用有机化合物作为蓄电材料。由于有机化合物可以比无机化合物进行更多样的分子设计，所以人们认为在使用有机化合物作为活性物质时，可以通过分子设计来实现具有各种特性的活性物质。

[0005] 另外，由于有机化合物比金属重量轻，所以在使用由有机化合物形成的蓄电材料构成二次电池时，可以实现重量轻的二次电池。因此，人们认为其适合在例如，充电密度不高也可以、但要求重量轻的混合动力车用的二次电池中使用。已研究了使用电容器作为混合动利车用蓄电装置，其优点在利用化学反应的电容器中使用由有机化合物形成的蓄电材料的情况中也可以得到。

[0006] 本申请的发明人在专利文献 1 和 2 中提出了作为可期待高速充放电的新型蓄电材料的、具有 π 电子共轭云的有机化合物，其反应机理已逐渐清楚。

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1 :特开 2004-111374 号公报

[0009] 专利文献 2 :特开 2004-342605 号公报

发明内容

[0010] 为了扩大可利用的电压范围而在蓄电装置的电解液中使用非水系溶剂。因此，在使用有机化合物作为蓄电材料的情况中产生了蓄电材料溶解在电解液中的问题。即使蓄电材料在电解液中的溶解度不高，但在通过反复充放电而蓄电材料慢慢溶解的情况中，反复充放电特性不好。

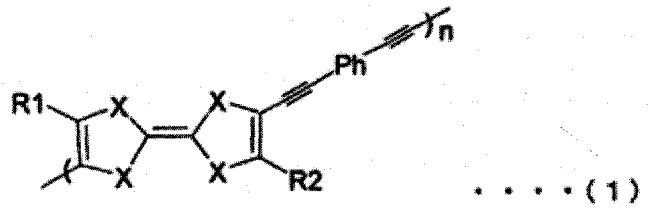
[0011] 此外，可以考虑稳定性高且可进行可逆氧化还原反应的有机化合物通过控制电子导电特性或磁性来作为有机超导体、有机导电体、有机半导体材料、或有机磁性体材料使

用。对这种用途的有机化合物有时要求不易在有机溶剂中溶解。但人们并不知道，具有哪种结构的有机化合物可以抑制在电解液中溶出，得到良好的反复充放电特性、磁性、半导体特性。

[0012] 本发明为了解决该现有技术的课题，其目的在于提供难以在有机溶剂中溶出，可进行可逆氧化还原反应，氧化状态或还原状态稳定的新有机化合物。

[0013] 本发明的聚合物具有下述通式 (1) 所示结构，

[0014]

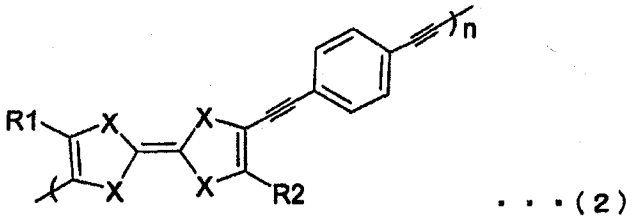


· · · · (1)

[0015] 通式 (1) 中，Ph 是苯基，X 是氧原子、硫原子、硒原子、或碲原子，R1、R2 分别含有选自独立的链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基、环状不饱和烃基、苯基、氢原子、羟基、氰基、氨基、硝基和亚硝基中的至少一种，所述链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基和环状不饱和烃基分别含有选自碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子中的至少一种。

[0016] 在一优选实施方式中，聚合物具有下述通式 (2) 所示结构，

[0017]

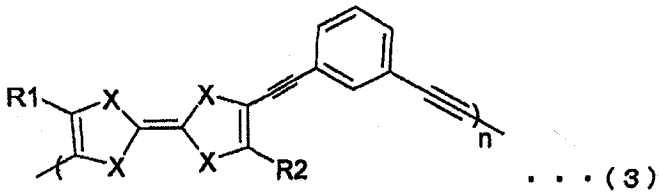


· · · (2)

[0018] 通式 (2) 中，X 是氧原子、硫原子、硒原子、或碲原子，R1、R2 分别含有选自独立的链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基、环状不饱和烃基、苯基、氢原子、羟基、氰基、氨基、硝基和亚硝基中的至少一种，所述链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基和环状不饱和烃基分别含有选自碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子中的至少一种。

[0019] 在一优选实施方式中，聚合物具有下述通式 (3) 所示结构，

[0020]



· · · (3)

[0021] 通式 (3) 中，X 是氧原子、硫原子、硒原子、或碲原子，R1、R2 分别含有选自独立的链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基、环状不饱和烃基、苯基、氢原子、羟基、氰基、氨基、硝基和亚硝基中的至少一种，所述链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基和环状不饱和烃基分别含有选自碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子中的至少一种。

[0022] 在一优选实施方式中，所述 X 是硫原子。

[0023] 在一优选实施方式中，所述 n 为 4 以上。

[0024] 在一优选实施方式中，所述 X 是硫原子，所述 R1 和 R2 是链状饱和烃基。

[0025] 在一优选实施方式中，所述 X 是硫原子，所述 R1 和 R2 分别为苯基。

[0026] 在一优选实施方式中，所述 X 是硫原子，所述 R1 和 R2 分别为甲基。

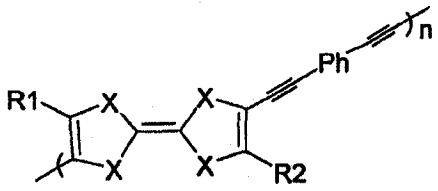
[0027] 本发明的半导体膜，含有上述任一项所规定的聚合物。

[0028] 本发明的电极，具有导电性支撑体和设置在所述导电性支撑体上的聚合物膜，所述聚合物膜中含有上述任一项所规定的聚合物。

[0029] 在一优选实施方式中，所述聚合物膜含有导电性物质。

[0030] 本发明的电极活性物质，具有下述通式 (1) 所示结构，

[0031]

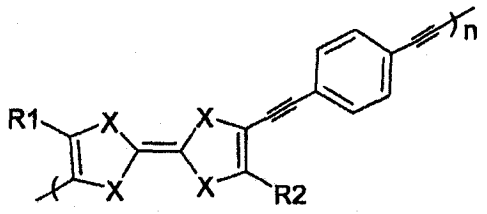


· · · (1)

[0032] 通式 (1) 中，Ph 为苯基，X 是氧原子、硫原子、硒原子、或碲原子，R1、R2 分别含有选自独立的链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基、环状不饱和烃基、苯基、氢原子、羟基、氰基、氨基、硝基和亚硝基中的至少一种，所述链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基和环状不饱和烃基分别含有选自碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子中的至少一种。

[0033] 在一优选实施方式中，电极活性物质具有下述通式 (2) 所示结构，

[0034]

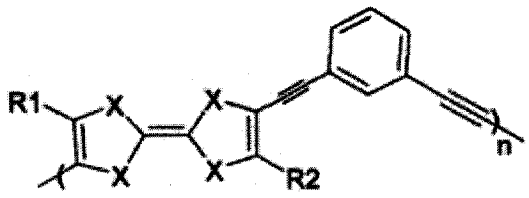


· · · (2)

[0035] 通式 (2) 中，X 是氧原子、硫原子、硒原子、或碲原子，R1、R2 分别含有选自独立的链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基、环状不饱和烃基、苯基、氢原子、羟基、氰基、氨基、硝基和亚硝基中的至少一种，所述链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基和环状不饱和烃基分别含有选自碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子中的至少一种。

[0036] 在一优选实施方式中，电极活性物质具有下述通式 (3) 所示结构，

[0037]



· · · (3)

[0038] 通式 (3) 中，X 是氧原子、硫原子、硒原子、或碲原子，R1、R2 分别含有选自独立的链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基、环状不饱和烃基、苯基、氢原子、羟基、氰基、

氨基、硝基和亚硝基中的至少一种，所述链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基和环状不饱和烃基分别含有选自碳原子、氧原子、氮原子、硫原子、硅原子中的至少一种。

[0039] 在一优选实施方式中，所述 X 是硫原子。

[0040] 在一优选实施方式中，所述 n 是 4 以上。

[0041] 在一优选实施方式中，所述 X 是硫原子，所述 R1 和 R2 是链状饱和烃基。

[0042] 在一优选实施方式中，所述 X 是硫原子，所述 R1 和 R2 分别为苯基。

[0043] 在一优选实施方式中，所述 X 是硫原子，所述 R1 和 R2 分别为甲基。

[0044] 本发明的电化学元件，具有正极、负极和配置在所述正极和所述负极之间的电解液，所述正极和所述负极中的至少一者具有上述任一项所规定的电极活性物质。

[0045] 在一优选实施方式中，所述电解液中含有由季铵阳离子或锂离子与阴离子形成的盐。

[0046] 本发明的蓄电装置，具有正极、负极和将所述正极和所述负极之间的空隙填满的电解液，所述正极中含有上述任一项所规定的电极活性物质，所述负极中含有可吸藏释放锂离子的负极活性物质，所述电解液中含有由所述锂离子与阴离子形成的盐。

[0047] 本发明的便携型电子设备，具有上述任一项所规定的蓄电装置。

[0048] 本发明的车辆，具有上述任一项所规定的蓄电装置。

[0049] 本发明的聚合物，主链的重复单元具有四硫属元素富瓦烯骨架。可进行可逆氧化还原反应的四硫属元素富瓦烯骨架聚合后，含有四硫属元素富瓦烯骨架的分子的分子量增大，相对于有机溶剂的溶解度降低。因此，本发明的蓄电材料难以在有机溶剂中溶解。

[0050] 此外，通过在聚合物的主链中含有四硫属元素富瓦烯骨架，可以在不破坏具有四硫属元素富瓦烯所具有的可逆氧化还原反应特性的情况下，使进行氧化还原反应的部位参与聚合物的高分子化，可以形成不进行氧化还原反应的部分尽量小的聚合物结构。由此可以实现高能量密度、充放电或氧化还原的循环特性优异的蓄电材料。此外，可以提供高输出、高容量、并且反复特性优异的蓄电装置。

[0051] 此外，本发明的聚合物中，四硫属元素富瓦烯骨架隔着乙炔和苯基 (-C ≡ C-Ph-C ≡ C-) 聚合而构成主链。因此，乙炔和苯基可以控制四硫属元素富瓦烯骨架之间的电子相互作用，提高了相对于各四硫属元素富瓦烯骨架中的电化学氧化还原的稳定性。

附图说明

[0052] 图 1 是作为本发明的蓄电装置的一实施方式的纽扣型蓄电装置的概略截面图。

[0053] 图 2 是显示图 1 的蓄电装置的正极结构的截面图。

[0054] 图 3 是实施例的蓄电装置 A1’ 的充放电曲线图。

[0055] 图 4 是实施例的蓄电装置 A1 的充放电曲线图。

[0056] 图 5 是实施例的蓄电装置 B1 的充放电曲线图。

[0057] 图 6 是实施例的蓄电装置 C1 的充放电曲线图。

[0058] 图 7 是显示作为实施例的蓄电装置的一实施方式的层合型蓄电装置的概略截面图。

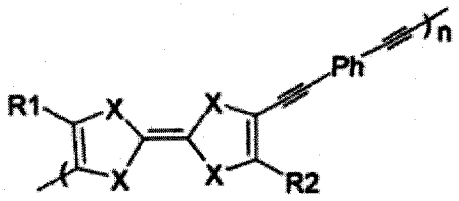
[0059] 图 8 是显示作为实施例的蓄电装置的一实施方式的层合型蓄电装置的从正上方

看到的概略平面图。

具体实施方式

[0060] 本发明人，作为在有机溶剂中难以溶出、可进行可逆氧化还原反应、氧化状态或还原状态稳定的有机化合物，合成了以下通式 (1) 所示的新聚合物。

[0061]



(1)

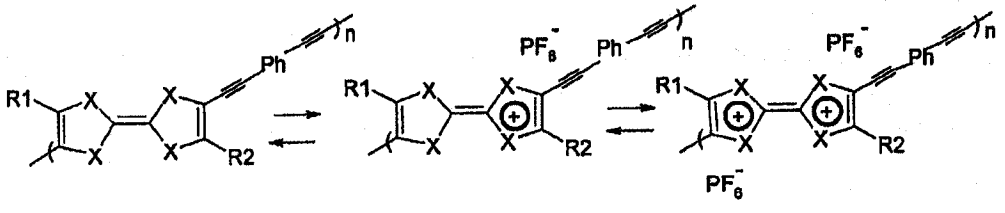
[0062] 通式 (1) 所示的聚合物是可进行可逆氧化还原反应的有机化合物，在主链的重复单元中具有四硫属元素富瓦烯骨架。其中，通式 (1) 中的 X 是硫属元素即周期表第 16 族元素。具体地说，硫属元素是氧原子、硫原子、硒原子或碲原子。Ph 表示苯基的 2 价基，在邻位、对位、间位的任一位置上结合有炔键碳。R1、R2 分别含有选自独立的链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基、环状不饱和烃基、苯基、氢原子、羟基、氰基、氨基、硝基和亚硝基中的至少一种。链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基和环状不饱和烃基分别含有选自碳原子、氧原子、氮原子、硫原子和硅原子中的至少一种。

[0063] 通式 (1) 中的含有 2 个 5 元环的四硫属元素富瓦烯骨架，2 个 5 元环分别含有具有不成对电子的硫属元素原子和双键。由此在 5 元环中形成了离域化的 π 电子共轭云。因此，四硫属元素富瓦烯骨架即使从这 2 个 5 元环一个一个地释放 π 电子而成氧化状态，也可以保持稳定状态。

[0064] 如下式 (R1) 所示，当通式 (1) 所示的四硫属元素富瓦烯骨架受到 1 电子氧化时，2 个 5 元环中的一个环失去电子带正电。因此，1 个配对阴离子会与四硫属元素富瓦烯骨架配位。如果再受到 1 电子氧化，则另一个 5 元环会失去电子带正电。因此，另一个配对阴离子会与四硫属元素富瓦烯骨架配位。

[0065] 即使是被氧化了的状态，四硫属元素富瓦烯骨架也是稳定的，可以通过接受电子被还元，恢复到电中性的状态。因此，利用该可逆的氧化还元反应，可以使用四硫属元素富瓦烯骨架作为可存储电荷的蓄电材料。例如，当锂二次电池的正极即正极用电极活性物质使用通式 (1) 所示的聚合物时，在放电时四硫属元素富瓦烯骨架呈电中性状态，即呈式 (R1) 左侧的状态。另外，充电状态时呈四硫属元素富瓦烯骨架带正电的状态，即呈式 (R1) 右侧的状态。

[0066]



···(R1)

[0067] 本发明的蓄电材料在聚合物的主链的重复单元中含有通式 (1) 所示的含 2 个 5 元环的四硫属元素富瓦烯骨架。四硫属元素富瓦烯是具有可逆氧化还原特性的化合物。但并不是所有含有四硫属元素富瓦烯骨架的衍生物和聚合物都具有良好的氧化还原特性，有时因衍生物或聚合物的结构不同，会给氧化还原特性以不良影响，失去氧化还原特性。因此，需要设计可保持四硫属元素富瓦烯的良好氧化还原特性、并且抑制在有机溶剂中溶解的聚合物。通式 (1) 所示的聚合物是同时具有四硫属元素富瓦烯所具有的可逆氧化还原特性和在电解液溶剂中的溶解抑制性的聚合物。其原因如下。

[0068] 通式 (1) 所示的聚合物中，四硫属元素富瓦烯骨架隔着乙炔和苯基 (-C ≡ C-Ph-C ≡ C-) 聚合而构成主链。因此，乙炔和苯基抑制了四硫属元素富瓦烯骨架之间的伴随氧化还原反应而产生的电子排斥、电子相互作用，可以提高相对于各四硫属元素富瓦烯骨架中的电化学氧化还原的稳定性。结果，聚合物的所有四硫属元素富瓦烯骨架都可以在不破坏可逆氧化还原特性的情况下进行氧化或还原。由此，例如在使用聚合物作为蓄电材料时，可以实现反复特性良好的蓄电体。

[0069] 通过通式 (1) 所示的四硫属元素富瓦烯骨架聚合，使得含有四硫属元素富瓦烯骨架的分子的分子量增大，使相对于有机溶剂的溶解度降低。因此，例如，在作为电解液中使用有机溶剂的蓄电装置的活性物质使用通式 (1) 所示的聚合物时，可以抑制活性物质在电解液中溶出，防止循环特性劣化。

[0070] 特别是，通过使聚合物的主链中含有四硫属元素富瓦烯骨架，使得进行氧化还原反应的部位参与了聚合物的高分子化。因此，可以形成不进行氧化还原反应的部分尽量小的聚合物结构。由此可以实现高能量密度、充放电或氧化还原的循环特性优异的蓄电材料。

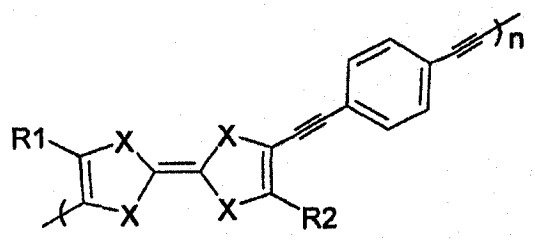
[0071] 此外，作为具有 π 电子共轭云的聚合物，已知有聚苯胺、聚噻吩和它们的衍生物。在主链中含有 π 电子共轭云的方面，这些聚合物与本发明的蓄电材料的聚合物类似，但由于聚苯胺、聚乙炔和它们的衍生物在整个主链中通过共轭双键形成共振结构，所以当主链失去电子时，由此生成的正电荷会在主链中一定程度扩散分布。结果，在要继续从相邻的重复单元中脱电子时，由于最初脱电子产生的正电荷遍及相邻的单元离域化，电子的排斥会使从相邻的单元脱电子变得困难。结果难以从聚苯胺的所有苯胺、聚噻吩的所有噻吩中去掉电子，聚苯胺、聚噻吩难以实现高能量密度。

[0072] 而在通式 (1) 所示的四硫属元素富瓦烯骨架的聚合物的情况中，π 电子共轭云仅在各自的 5 元环内电子离域化。因此，当聚合物的单个 5 元环的氧化还元反应结束后，该 5 元环的氧化状态不会对相邻的 5 元环的氧化还元反应造成很多影响。因此，可以进行与聚合物中含有的 5 元环的个数对应个数的电子给受。也就是说，本发明的蓄电材料可以实现高蓄电容量。

[0073] 如前所述，为了使通式 (1) 所示的四硫属元素富瓦烯骨架的聚合物在有机溶剂中不溶解，优选聚合物的分子量较大。具体地说，优选含有 4 个以上通式 (1) 所示的四硫属元素富瓦烯骨架，即优选聚合物的聚合度 (通式 (1) 所示的 n，下面通式或化学式也同样) 是 4 以上。由此可以实现不易在有机溶剂中溶解的聚合物。更优选聚合物的聚合度是 10 以上，进而优选为 20 以上。

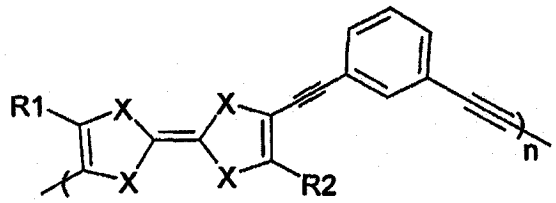
[0074] 此外，通式 (1) 所示的聚合物，如以下的通式 (2) 和 (3) 所示，乙炔优选连接在苯基的对位、或间位。

[0075]



(2)

[0076]



(3)

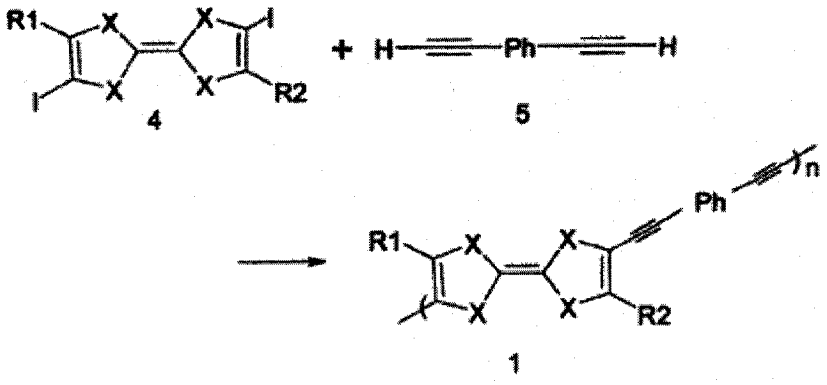
[0077] 通式 (2) 和 (3) 中的 X 优选是硫原子。此外，R1 和 R2 分别优选为链状饱和烃基或苯基。

[0078] 本发明的聚合物可以通过使含有通式 (1) 所示的重复单元的单体进行聚合来合成。只要是具有上述通式 (1) 所示的结构，使用任何方法合成单体均可。但为了形成规则性高的聚合物，优选通过偶合反应聚合合成聚合物。

[0079] 例如，可以通过下面的式 (R2) 所示的反应来合成通式 (1) 的聚合物 (化合物 1)。具体地说，可以通过在 1、3 位具有碘取代基的四硫富瓦烯化合物 4 的碘基与具有乙炔部位的化合物 5 的乙炔基进行脱卤化氢缩聚来合成。该反应是作为菌头偶合反应 (Sonogashira coupling reaction) 为人所知的交叉偶合反应，使用镍或钯催化剂、和铜催化剂。例如，在钯催化剂的存在下，先通过氧化加成反应，使钯催化剂与化合物 4 氧化加成。此外，使铜催化剂与化合物 5 反应，生成铜上配位了化合物 5 的乙炔铜。接着，在钯加成了的化合物 4 与化合物 5 的乙炔铜之间发生交换反应。进而，伴随配体的脱去反应，进行配合物的异构化反应，通过卤化氢的还原脱去而生成 2 取代的乙炔。由此使得化合物 4 与化合物 5 偶合聚合，得到化合物 1。本反应所得聚合物的两末端是氢原子、或是由作为原料使用的化合物而来的卤素。

[0080] 聚合物的聚合度可以通过控制反应溶剂和反应温度来控制。在菌头偶合反应那样的使用催化剂进行的偶合反应中，在聚合物相对反应溶剂的溶解度降低、并作为沉淀生成的阶段，反应结束。因此，通过选择目标聚合物溶解度高的溶剂作为反应溶剂，可以合成聚合度高的聚合物。通式 (2)、(3) 所示的本发明的聚合物在 THF、NMP、1,3- 二甲基 -2- 咪唑烷酮 (DMI)、DMSO 等中的溶解性高，特别是 THF、NMP 是比较适合偶合反应的溶剂。因此，在要合成高聚合度的聚合物时，优选使用 THF、NMP 作为反应溶剂。关于更具体的合成例，将在下面的实施例中进行说明。

[0081]



[0082] 上述那样的本发明的聚合物，聚合物的主链的重复单元中含有四硫属元素富瓦烯骨架。因此，即使是有机化合物，分子量也较大，相对有机溶剂的溶解度低。此外，通过在聚合物的主链中含有四硫属元素富瓦烯骨架，使得进行氧化还原反应的部位参与聚合物的高分子化。因此，可以形成不进行氧化还原反应的部分尽量小的聚合物结构。进而，通过使四硫属元素富瓦烯隔着乙炔和苯基（-C ≡ C-Ph-C ≡ C-）聚合，可以制成在保持四硫属元素富瓦烯的良好的氧化还原特性的情况下，提高相对氧化还原反应的稳定性并且，抑制在溶剂中溶解的聚合物。由此可以实现高能量密度和可逆氧化还原的循环特性优异的聚合物。基于该特征，本发明的聚合物适合作为蓄电材料使用。此外，由于氧化状态和还原状态稳定，所以本发明的聚合物适合作为利用电子状态变化的有机超导体、有机导电体、有机半导体材料或有机磁性体材料。因此，可以使用本发明的聚合物来实现电路用分子布线、晶体管、分子存储器等装置。此外，本发明的聚合物，由于具有紫外－可见光的吸收特性，所以适合用于感光元件、光传感器。下面对使用本发明的聚合物而成的装置的具体实施方式予以说明。

[0083] （第 1 的实施方式）

[0084] 本实施方式中将说明以膜或层的状态使用本发明的聚合物的基本形态。首先，说明通过在导电性支撑体上支撑含有通式（1）所示的聚合物的聚合物膜或聚合物层而成的电极。这种电极可以在下面的实施方式中说明的作为蓄电装置的二次电池或二次电池以外的双电层电容器等中使用，也适合在利用生物化学反应的生物芯片等的电化学元件等中使用。

[0085] 此种情况，含有本发明的聚合物的聚合物膜或聚合物层可以通过干式法、湿式法、气相法三种方法在导电性支撑体上形成。首先对通过干式法制作电极的方法进行说明。

[0086] 干式法中，使通式（1）所示的聚合物和接合剂混合在一起，再将所得糊剂压接在导电性支撑体上。从而得到膜状或层状的聚合物压接在导电性支撑体上的电极。作为膜的形状，可以是致密膜，也可以是多孔质膜，但采用干式法形成的膜一般是多孔质的。

[0087] 作为接合剂，可以使用聚 1,1- 二氟乙烯、1,1- 二氟乙烯 / 六氟丙烯共聚物、1,1- 二氟乙烯 / 聚四氟乙烯等的氟系树脂、或聚乙烯、聚酰亚胺、聚丙烯酸、纤维素系树脂等的烃系树脂。从稳定性方面考虑，优选使用氟树脂。

[0088] 作为导电性支撑体可以使用 Al、SUS、金、银等金属基板、Si、GaAS、GaN 之类半导体基板、ITO 玻璃、SNO_2 之类透明导电性基板、碳、石墨等碳基板、或聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等导电性有机基板。

[0089] 此外，作为导电性支撑体可以是仅由上述材料形成的膜状致密膜、网状那样的多孔质膜。或也可以在作为非导电性支撑体的塑料或玻璃上将上述导电性支撑体的材料形成膜状。另外，除了聚合物和接合剂以外，为了促进聚合物膜或聚合物层中的电子传导性，也可以根据需要混合例如导电助剂。作为导电助剂可以使用碳黑、石墨、乙炔黑等碳材料、聚苯胺、聚吡咯、或聚噻吩等导电性高分子。另外，在聚合物膜或聚合物层内部也可以含有作为离子导电性助剂的、由聚氧乙烯等形成的固体电解质、或由聚甲基丙烯酸甲酯等形成的凝胶电解质。

[0090] 下面对使用湿式法制备电极的方法予以说明。湿式法中，将通式 (1) 所示的聚合物混合分散在溶剂中，再将所得的浆液涂布或印刷在导电性支撑体上，除去溶剂后形成膜状或层状。根据需要也可以与干式法同样在聚合物膜或聚合物层中混合导电助剂、接合剂、离子传导性助剂。导电性支撑体可以使用在干式法中说明的同样的导电性支撑体。

[0091] 下面对使用气相法制备电极的方法进行说明。气相法中，可以将通式 (1) 所示的聚合物在真空中气化，使气体状态的聚合物沉积在导电性支撑体上，制膜，形成膜状。作为可以在本方法中使用的制膜方法可以使用真空蒸镀法、溅射法、CVD 法等一般的真空制膜工艺。另外，根据需要也可以与干式法同样在电极膜中混合导电助剂、接合剂、离子传导性助剂。导电性支撑体可以使用在干式法中说明的同样的导电性支撑体。

[0092] 含有本发明的聚合物的聚合物膜和聚合物层还可以在绝缘性或半绝缘性的支撑体上形成。作为绝缘性支撑体，可以使用例如，玻璃基板、树脂基板等公知的绝缘性基板，作为半绝缘性支撑体，可以使用例如硅基板。可以通过上述干式法、湿式法和气相法在这些基板上形成聚合物膜。

[0093] 此时，如果在聚合物膜中添加在制造半导体时使用的各种杂质元素，则可以得到含有本发明的聚合物的半导体膜。此外，通过使用分子设计技术来设计聚合物的结构、电子状态，则可以在绝缘性或半绝缘性的支撑体上形成有机超导体膜、有机导电体膜、或有机磁性体膜。

[0094] （第 2 实施方式）

[0095] 下面参照附图来说明使用本发明的聚合物作为蓄电材料的蓄电装置的实施方式。本实施方式中，以锂二次电池为例来说明本发明的蓄电装置和本发明的蓄电材料。但本发明并不限于锂二次电池、锂二次电池的正极活性物质，还适合在利用化学反应的电容器等中使用。

[0096] 图 1 是作为本发明的蓄电装置的一实施方式的锂二次电池的示意剖面图。图 1 所示的锂二次电池具有正极 31、负极 32 和隔膜 24。正极 31 含有正极活性物质层 23 和正极集电体 22，正极活性物质层 23 被支撑在正极集电体 22 上。同样，负极 32 含有负极活性物质层 26 和负极集电体 27，负极活性物质层 26 被支撑在负极集电体 27 上。

[0097] 如下面中的具体说明，正极活性物质层 23 含有本发明的蓄电材料即电极活性物质作为正极活性物质。正极集电体 22 使用例如，由铝、金、银、不锈钢、铝合金等构成的金属箔、金属网，或含有由这些金属构成的导电性填料的树脂膜等。

[0098] 负极活性物质层 26 含有负极活性物质。作为负极活性物质使用可可逆吸藏和释放锂的公知负极活性物质。可以使用例如天然石墨、人造石墨等石墨材料、无定形碳材料、锂金属、含有锂的复合氮化物、含有锂的钛氧化物、硅、含有硅的合金、硅氧化物、锡、含有锡

的合金、和锡氧化物等可可逆吸藏释放锂的材料、或者活性炭等具有双层电容量的碳材料、具有 π 电子共轭云的有机化合物材料等。这些负极材料可以分别单独使用，也可以将多种负极材料混合使用。负极集电体 27 可以使用例如铜、镍、不锈钢等作为锂离子二次电池用负极的集电体公知的材料。与正极集电体 22 同样，负极集电体 27 也可以以金属箔、金属网，或含有由金属构成的导电性填料的树脂膜等形式使用。

[0099] 正极活性物质层 23 和负极活性物质层 26 分别可以仅含有正极活性物质和负极活性物质，也可以还含有导电剂和接合剂中的任一者、或两者。导电剂可以使用在正极活性物质和负极物质的充放电电位下不会发生化学变化的各种电子传导性材料。例如，可以单独使用炭黑、石墨、乙炔黑等碳材料、聚苯胺、聚吡咯、或聚噻吩等导电性高分子、碳纤维、金属纤维等导电性纤维类、金属粉末类、导电性晶须类、导电性金属氧化物等，或作为它们的混合物使用。另外，作为离子导电性助剂，可以在正极中含有由聚氧乙烯等形成的固体电解质、或由聚甲基丙烯酸甲酯等形成的凝胶电解质。

[0100] 作为接合剂可以使用例如，以聚乙烯、聚丙烯为代表的聚烯烃树脂，以聚四氟乙烯 (PTFE)、聚 1，1- 二氟乙烯 (PVDF)、六氟丙烯 (HFP) 为代表的氟系树脂和它们的共聚物树脂、丁苯橡胶、聚丙烯酸和其共聚物树脂等。

[0101] 正极 31 和负极 32 方向相对，以正极活性物质层 23 和负极活性物质层 26 与隔膜 24 相接的方式夹持隔膜 24，从而构成电极组。隔膜 24 是由不具有电子传导性的树脂构成的树脂层，是具有较大的离子透过度、具有规定的机械强度和电绝缘性的微多孔膜。从耐有机溶剂性和疏水性优异方面考虑，优选单独使用聚丙烯、聚乙烯等，或使用它们组合形成的聚烯烃树脂。还可以设置含有电解液并溶胀、发挥凝胶电解质的作用、具有离子传导性的树脂层来代替隔膜 24。

[0102] 电极组被装在壳体 21 的内部空间中。另外，在壳体 21 的内部空间中注入电解液 29，使正极 31、负极 32 和隔膜 24 浸渍在电解液 29 中。由于隔膜 24 中含有可保持电解液 29 的细小空间，所以在细小空间中保持了电解液 29，呈将电解液 29 配置在正极 31 和负极 32 之间的状态。借助密封垫 28 将壳体 21 的开口用封口板 25 封闭。

[0103] 电解液 29 由非水溶剂和溶解在非水溶剂中的支持盐构成。作为非水溶剂可以使用在非水二次电池、非水系双电层电容器中使用的公知溶剂。具体地说，可以优选使用含有环状碳酸酯的溶剂。这是由于，碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯为代表的环状碳酸酯具有非常高的相对介电常数的缘故。优选环状碳酸酯中的碳酸亚丙酯。这是由于其凝固点为 -49℃，比碳酸亚乙酯低，可以在低温下使蓄电装置工作的缘故。

[0104] 另外，还优选使用含有环状酯的溶剂。这是由于以 γ - 丁内酯为代表的环状酯具有非常高的相对介电常数，通过含有这些溶剂作为成分，可以使电解液 29 的非水溶剂整体具有非常高的介电常数的缘故。

[0105] 作为非水溶剂可以仅使用其中的一种，也可以将多种溶剂混合使用。作为可以使用的其它溶剂，可以列举出链状碳酸酯、链状酯、环状或链状的醚等。具体地说，可以使用碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、四氢呋喃、二氧戊环、环丁砜、二甲基甲酰胺、乙腈、二甲亚砜等非水溶剂。

[0106] 作为支持盐可以使用由下面的阴离子和阳离子组成的盐。作为阴离子种类，可以使用卤化物阴离子、高氯酸根阴离子、三氟甲磺酸根阴离子、四氟化硼酸根阴离子、六氟化

磷酸根阴离子、三氟甲磺酸根阴离子、九氟 -1- 丁磺酸根阴离子、二（三氟甲磺酰）亚胺阴离子、二（全氟乙磺酰）亚胺阴离子等。作为阳离子种类，可以使用锂、钠、钾等碱金属阳离子、镁等碱土金属阳离子、四乙基铵、1- 乙基 -3- 甲基 - 咪唑鎓为代表的季铵阳离子等。

[0107] 另外，作为阳离子种类，优选使用季铵阳离子、锂阳离子。使用季铵阳离子是由于其离子移动度高，可以得到导电率高的电解液，并且可以作为对电极使用反应速度快的活性碳等具有双电层容量的负极，所以可以得到高输出的蓄电装置的缘故。另外，使用锂阳离子是由于作为对电极可以使用反应电位低、容量密度高、可吸藏释放锂的负极，所以可以得到高电压、高能量密度的蓄电装置的缘故。

[0108] 图 2 是显示正极 31 的结构的放大示意剖面图。在正极集电体 22 上支撑的正极活性物质层 23 含有正极活性物质粒子 41 和、由导电剂和接合剂形成的导电剂部分 42。导电剂部分 42 为了保持电解液 29 而呈多孔质。图 2 中以模式化的圆形表示正极活性物质粒子 41，但正极活性物质粒子 41 具有链状的聚合物弯折重合凝聚而成的粒子形状。链状的聚合物经弯折重合而形成了可以使电解液 29 渗入到粒子内部的孔隙。正极活性物质粒子 41 虽近似球形状，但只要是聚合物凝聚形成的形状即可，没有特殊限定。正极活性物质粒子 41 的尺寸是 1 ～ 10μm 左右。

[0109] 本实施方式的蓄电装置，具有在聚合物的主链的重复单元中含有四硫属元素富瓦烯骨架的聚合物作为蓄电材料。进而，四硫属元素富瓦烯隔着乙炔和苯基 (-C ≡ C-Ph-C ≡ C-) 构成聚合物。因此，虽然蓄电材料由有机化合物构成，但分子量大，相对有机溶剂的溶解度低，并且具有良好的氧化还原特性。因此，可以使电解液中使用有机溶剂的蓄电装置实现良好的循环特性。另外，通过在聚合物的主链中含有四硫属元素富瓦烯骨架，可以使进行氧化还元反应的部位参与聚合物的高分子化。因此，可以形成不进行氧化还元反应的部分尽可能小的聚合物结构。由此可以实现具有高能量密度和优异的充放电或氧化还元的循环特性的蓄电材料。基于该特征，所以本发明的蓄电装置适合在混合动力车等车辆、便携型电子设备中使用。具有本发明的蓄电装置的车辆和便携型电子设备具有下述特征 :蓄电装置重量轻，另外，输出功率大，并且反复使用的寿命长。因此，特别是可以减轻重量，达到以往的使用无机化合物的蓄电装置难以实现的程度。

[0110] 下面将说明本发明的聚合物的合成例、本发明的蓄电装置的制作例和其特性评价。在没有特别说明的情况下，试剂可以直接使用 Aldrich 公司制的试剂。

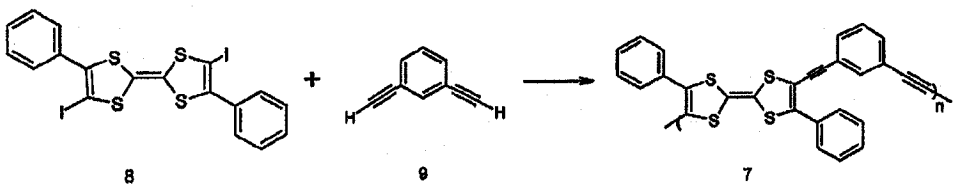
[0111] 实施例 1

[0112] 下面将说明本发明的聚合物的合成例。

[0113] 1. 聚 -(4,4'- 二苯基四硫富瓦烯)-(1,3- 二乙炔基苯) 共聚物 (化合物 7) 的合成

[0114] 如下面的式 (R3) 所示，通式 (3) 中的 X 是 S、并且 R1 和 R2 是苯基时的聚 -(2,6- 二苯基四硫富瓦烯)-(1,3- 二乙炔基苯) 共聚物 (化合物 7) 是通过先合成前体化合物 8，再将所得的化合物 8 和化合物 9 偶合在一起，从而合成的。下面依次示出了合成方法。

[0115]



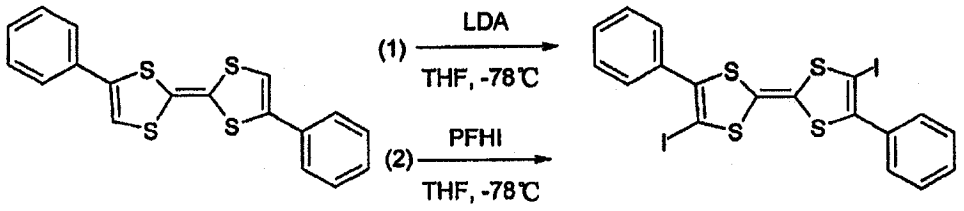
8 9 7

• • • （R3）

[0116] 1.1 化合物 8(4,4'- 二碘 -5,5'- 二苯基四硫富瓦烯）的合成

[0117] 依照下面的式 (R4) 来合成化合物 8。

[0118]



8

• • •（R4）

[0119] 氮气氛围中，向 50ml 的希莱克管中加入 2.8ml 的二异丙基胺、和 15ml 的 THF，保持 -78℃。向其中加入 13.7ml 的丁基锂，搅拌约 1 小时，合成了二异丙基氨基锂 (LDA)。然后在氮气流下 -78℃，向 100ml 希莱克管中加入 3.0g 的 4,4'- 二苯基四硫富瓦烯 (Aldrich 社制），并使其溶解在 25ml 的 THF 中，保持 -78℃。然后向该溶液中慢慢滴加滴加前面制作的 LDA，搅拌 30 分钟。然后滴加 9.33g 的全氟碘己烷 (4.5ml)，搅拌 1 小时后再在室温下搅拌 1 小时。反应后加入蒸留水以停止反应，然后过滤、洗净、重结晶，得到红色针状晶体。产率是 52%。

[0120] 通过 H-NMR($CDCl_3$)、IR 测定 (KBr 法）确定所得化合物的结构。H-NMR 测定的结果是，在 7.4 ～ 7.5ppm 附近观察到了来自苯基的化学位移。IR 测定的结果是，在 3052cm^{-1} 附近观察到了来自 C-H 伸缩振动的峰。元素分析的结果中，理论值为碳 35.53、氢 1.64、硫 21.05、碘 41.78 重量%，试验值是碳 35.43、氢 1.68、硫 22.79、碘 37.67 重量%。根据上面的结果，确定所得化合物是化合物 8

[0121] 1.2 化合物 7 的合成

[0122] 氮气氛围中，向 30ml 的希莱克管中加入合成的 0.7g(1.15mmol) 的化合物 8，加入 30ml 的 THF。向其中加入 10.95mg(0.0575mmol) 的碘化铜，进而加入 66.4mg(0.0575mmol) 的四（三苯基膦）钯（下文中记作“$Pd(PPh_3)_4$”）1ml 并搅拌。向该溶液中加入 0.0145g(1.15mmol) 的作为化合物 9 的 1,3- 二乙炔基苯和 1ml 的三乙胺，在 60℃下搅拌 24 小时。然后过滤，用 1N 盐酸水溶液和乙醇洗涤产物，干燥后得到红褐色粉末。产率为 62%。

[0123] 通过 GPC 进行分子量分析并测定 IR，从而确定合成的聚合物的结构。所得粉末的 IR 测定 (KBr 法）结果为，在 692、755、793、1031、1076、1442、1473、1595、2960cm^{-1} 附近观察到了峰。在 800 ～ 650cm^{-1} 附近确认有来自 TTF 骨架的 C-S 伸缩振动。

[0124] 根据所得粉末的 GPC 测定可知，所得产物具有 3 个分子量分布。各峰的分子量以聚苯乙烯换算为 37670、1200、680。由 IR 测定的结果等推断，所得产物具有化合物 7 所示的单元结构，但含有低聚物。将该含有低聚物的产物记作化合物 7'。

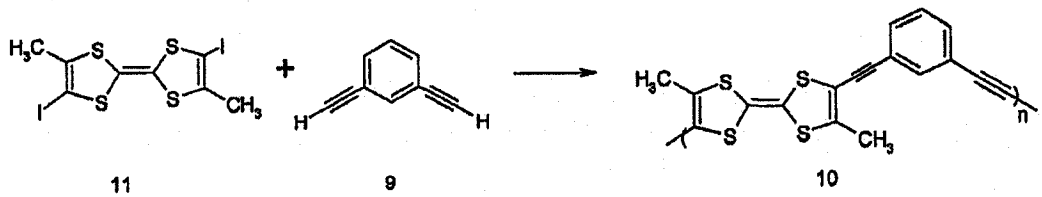
[0125] 为了除去化合物 7' 中的低聚物而进行纯化。将 17mg 的产物 7' 溶解在 7g 的 N- 甲

基吡咯烷酮中，将其滴加到100g的乙醇中，使之再次沉淀。测定所得产物的分子量分布，结果没有发现分子量2000以下的峰，分子量的分布在2000～100000左右。峰值分子量为38000。将该产物记作化合物7。

[0126] 2. 聚-(4,4'-二甲基四硫富瓦烯)-(1,3-二乙炔基苯)共聚物化合物10)的合成

[0127] 如下面的式(R5)所示，通式(3)中的X是S、并且R1和R2是甲基时的聚-(4,4'-二甲基四硫富瓦烯)-(1,3-二乙炔基苯)共聚物(化合物10)是通过先合成前体化合物11，再将所得的化合物11和化合物9偶合在一起，从而合成的。下面依次示出了合成方法。

[0128]



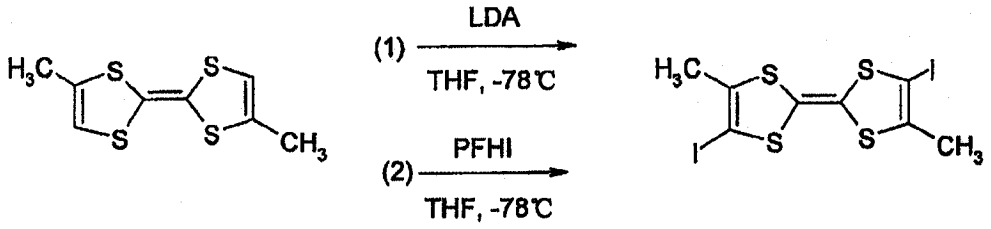
11 9 10

(R5)

[0129] 2.1化合物11(4,4'-二碘-5',5-二甲基四硫富瓦烯)的合成

[0130] 依照下面的式(R6)来合成化合物11。

[0131]



11

(R6)

[0132] -78℃下向溶解有异丙胺(1.43g、24mmol)的THF溶液中滴加2.6M的正丁基锂(0.6ml、1.56mmol)。搅拌10分钟后，-78℃下添加二甲基四硫富瓦烯(0.10g、0.43mmol)，透明溶液就变成了土黄色的悬浊液。再搅拌10分钟后，-78℃下加入$C_6F_{13}I$(3.10g、7.0mmol)，悬浊液就变成墨绿色，然后继续搅拌一会，进而变成红色。在-78℃下搅拌1小时后，将反应液慢慢升温到室温，再继续搅拌4小时。在反应液中加入水，用醚萃取，将醚层干燥后，除去溶剂，从而得到暗红色固体。使用柱子(二氧化硅、氯仿)回收深红色带域部分，除去溶剂，就得到深红色粘性固体。向深红色粘性固体中加入己烷，并干燥，从而得到橙色粉末状的产物。通过H-NMR($CDCl_3$)和IR测定(KBr法)确定了产物为化合物11(二碘二甲基四硫富瓦烯)。产量为0.14g(67%)。

[0133] 2.2化合物10的合成

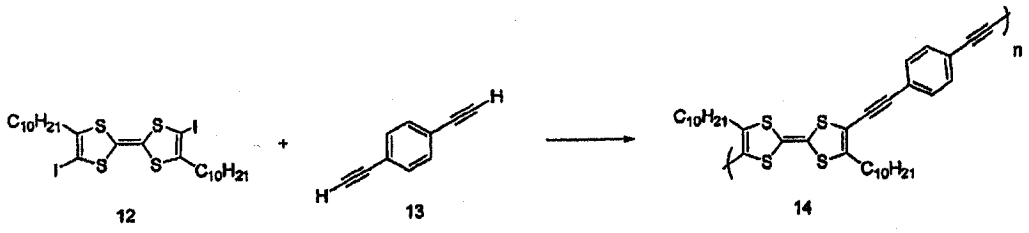
[0134] 将化合物11(0.12g、0.25mmol)和2ml的三乙胺溶解在10ml的N-甲基吡咯烷酮(0.12g、0.25mmol)中，鼓泡通入氮气10分钟，然后加入$Pd(PPh_3)_4$(0.060g、0.05mml)、CuI(0.020g、0.10mmol)和1,3-二乙炔基苯(0.049、0.39mmol)，100℃下搅拌。溶液的颜色

从暗赤色变为深橘红色。搅拌 24 小时后，将反应液倒入到水中，从而得到黑红色的固体。依次用甲醇、丙酮搅拌洗涤固体，然后用桐山漏斗 (kiriyama funnel) 分离，自然干燥，得到茶褐色的产物。通过 H-NMR($CDCl_3$) 和 IR 测定 (KBr 法) 确定了产物为化合物 10。产量为 0.07g(79％)。GPC 测得的峰值分子量以聚苯乙烯换算为 36484。

[0135] 3. 聚 -(4,4' - 二癸基四硫富瓦烯)-(1,4- 二乙炔基苯) 共聚物 (化合物 14) 的合成

[0136] 如下面的式 (R7) 所示，通式 (2) 中的 X 是 S、并且 R1 和 R2 是癸基时的聚 -(4,4'- 二癸基四硫富瓦烯)-(1,4- 二乙炔基苯) 共聚物 (化合物 14) 是通过先合成前体化合物 12，再将所得的化合物 12 和化合物 13 偶合在一起，从而合成的。下面依次示出了合成方法。

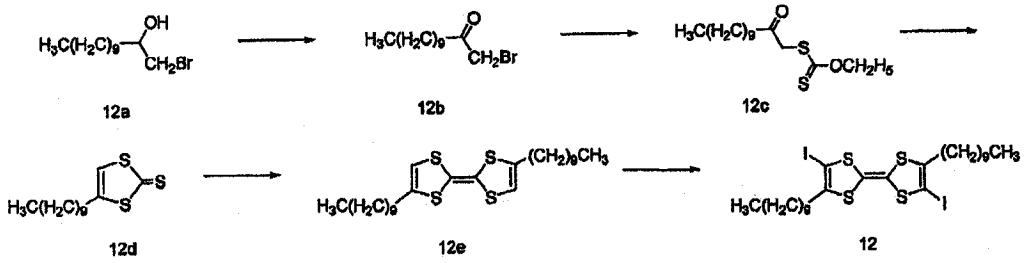
[0137]



・・・(R7)

[0138] 依照下面的式 (R8) 来合成化合物 12。

[0139]



・・・(R8)

[0140] 3.1 化合物 12a(1- 溴 -2- 十二碳醇) 的合成

[0141] 在 1000ml 的茄形瓶中，在 350ml 的二甲亚砜 (DMSO) 中溶解 16.9g 的正十二烷，加入 15ml 的 H_2O 和 54g 的 N- 溴代琥珀酰亚胺 (NBS)，室温搅拌 4 小时。然后，用醚萃取，干燥，减压除去溶剂。纯化后得到无色透明液体。产率为 59％。

[0142] 3.2 化合物 12b(1- 溴 -2- 十二碳酮) 的合成

[0143] 在 1000ml 的茄形瓶中，在 110ml 的丙酮中溶解 14g 的化合物 12a(1- 溴 -2- 十二碳醇)，向其中滴加预先溶解在 66ml 的蒸留水和 11ml 的硫酸中的 15g 重铬酸钠 2 水合物。室温搅拌 1.5 小时后加入 250ml 的醚，脱水，除去溶剂后，得到白色固体。产率为 80％。

[0144] 3.3 化合物 12c(O- 乙基 -1- 黄原酸基十二烷 -2- 酮) 的合成

[0145] 在 1000ml 的茄形瓶中，将 9.2g 的化合物 12b(1- 溴 -2- 十二碳酮) 溶解在 400ml 的丙酮中，加热到 50℃。然后加入 5.6g 的黄原酸钾，回流 4 小时。回流后将反应液倒入到蒸留水中，用醚萃取，并干燥，除去溶剂后得到黄色结晶。产率是 45％。

[0146] 3.4 化合物 12d(4- 癸基 -1,3- 二硫杂环戊二烯 -2- 硫酮) 的合成

[0147] 在1000ml茄形瓶中，将44g的化合物12c(0-乙基-1-黄原酸基十二烷-2-酮)溶解在600ml的脱水甲苯中，加热到接近沸点。然后慢慢加入120g的五硫化二磷，回流约20小时。过滤所得的溶液，用醚萃取，干燥，除去溶剂后得到红色油状的目标物。产率是63％。

[0148] 3.5化合物12e(2,6-二癸基四硫富瓦烯)的合成

[0149] 氮气流下，将3.3g的化合物12d(4-癸基-1,3-二硫杂环戊二烯-2-硫酮)加入到500ml的希莱克管中，并使其溶解在140ml的丙酮中。滴加预先在210ml的丙酮中溶解的48g间氯过氧化苯甲酸。滴加后搅拌30分钟，除去丙酮，然后溶解在220ml的二氯甲烷中，变均相后加入20g的六氟磷酸钠。室温下搅拌1小时，再加入200ml的乙腈。搅拌15分钟后加入56ml的三乙胺，再搅拌1小时。然后用醚萃取，并干燥，除去溶剂后纯化，重结晶，得到橙色粉末。产率是22％。

[0150] 由H-NMR、IR测定和元素分析确定合成化合物的结构。H-NMR测定的结果中观察到了5.62(来自Sr-H)、2.27(来自α-CH_2-)、1.53(来自β-CH_2-)、1.29(来自-CH_2-)、0.88(来自-CH_3)的化学位移。

[0151] IR测定(KBr法)的结果，在3050、2952、2920、2848、1500-1300cm^{-1}附近观察到了峰。元素分析的结果，理论值为碳64.61、氢9.15、硫26.45重量％，试验值为碳64.64、氢9.18、硫26.40重量％。根据以上结果，确定所得粉末是化合物12e。

[0152] 3.6化合物12(2,6-二碘-3,7-二癸基四硫富瓦烯)的合成

[0153] 氮气流下，在100ml的希莱克管中，将1.1g的化合物12e(2,6-二癸基四硫富瓦烯)溶解在25ml的THF中，用干冰-甲醇浴冷至-78℃。然后滴加4.4ml的丁基锂(BuLi)，再搅拌10分钟。然后向反应液中滴加1.5ml的全氟碘己烷(PFHI)，在-78℃下搅拌1小时，再在室温下搅拌1小时，然后滴加蒸留水以结束反应。用醚萃取，再脱水，除去溶剂后再纯化，重结晶后得到橙色粉末。产率是35％。

[0154] 由H-NMR、IR测定、元素分析来确定合成化合物的结构。H-NMR测定的结果中，观察到了2.37(来自α-CH_2-)、1.54(来自β-CH_2-)、1.27(来自-CH_2-)、0.88(来自-CH_3)的化学位移。IR测定(KBr法)的结果中，在2954、2916、2848、1500-1300cm^{-1}附近观察到了峰。元素分析的结果，理论值为碳42.39、氢5.75、硫17.41、碘素34.45重量％，试验值为碳42.18、氢5.33、硫17.75、碘素36.00重量％。根据以上结果确定所得粉末为化合物12。

[0155] 3.7化合物14的合成

[0156] 使用所得前体化合物12和市售的化合物13，通过与化合物10的合成同样的方法，依照式(R7)进行反应，得到茶褐色粉末。产率为40％。

[0157] 通过GPC进行分子量分析、并进行IR测定，从而确定合成化合物的结构。所得粉末的IR测定(KBr法)结果，在692、755、793、1031、1076、1442、1473、1595、2960cm^{-1}附近观察到了峰。在800～650cm^{-1}附近确认有来自TTF骨架的C-S伸缩振动。此外，所得粉末的GPC测定所得的峰值分子量以聚苯乙烯换算为23000。根据以上结果确定化合物14。

[0158] (比较例1)

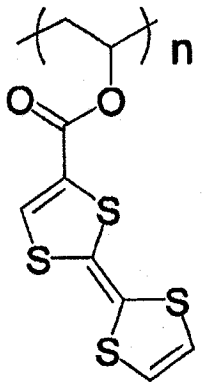
[0159] 为了进行比较，合成了不在主链而在侧链中含有四硫富瓦烯骨架的化合物15、和在四硫富瓦烯骨架之间不含有乙炔和苯基的化合物16。

[0160] 1.化合物15的合成

[0161] 合成下述化学式(15)所示的聚合物(化合物15)。化学式(15)的聚合物

(poly-TTF) 是通过聚乙烯醇和四硫富瓦烯羧基衍生物进行脱水缩合反应合成的。化合物 15 的重量平均分子量约为 50000。

[0162]

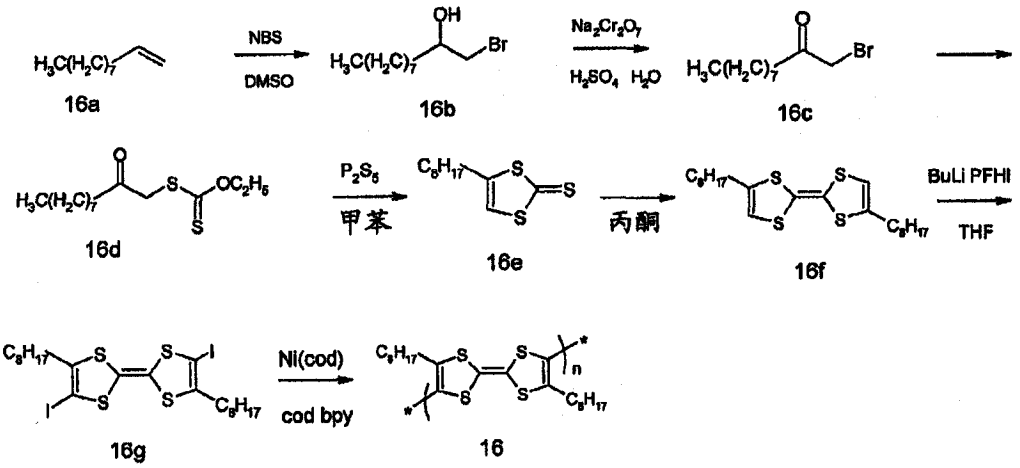


(15)

[0163] 2. 化合物 16 的合成

[0164] 合成下面化学式 (16) 所示的聚合物 (化合物 16)。化学式 16 所示的聚合物是依照下面所示的反应式 (R9) 合成的。

[0165]



(R9)

[0166] 2.1 化合物 16b 的合成

[0167] 将 1- 癸烯 (化合物 16a、126.4g、0.09mol) 加入到 2000ml 的茄形瓶中,再加入 DMSO(1500ml)、蒸留水 (88ml)、NBS(320g、1.8mol),搅拌 4 小时。然后用醚萃取,干燥,除去溶剂,对所得试样使用采用硅胶的柱色谱纯化,得到无色透明液体。产率为 98%。

[0168] H-NHR($CDCl_3$) 测定的结果,在 δ 3.76、3.41、2.20、1.58 ～ 1.29、0.89 观察到了化学位移。IR(NaCl 液膜法) 测定的结果,在 3400、2924、2854、1028cm^{-1} 观察到了峰。元素分析的结果,理论值为碳 50.64、氢 8.92、溴 33.69 重量%,试验值为碳 50.46、氢 9.06、溴 33.58。根据以上结果确定所得液体为化合物 16b。

[0169] 2.2 化合物 16c 的合成

[0170] 将化合物 16b(210g、860mmol) 放入到 2000ml 茄形瓶中,并溶解在丙酮 (900ml) 中,再加入溶解在蒸留水 (900ml) 中的硫酸 (160ml)、重铬酸钠二水合物 (260g、880mmol),搅拌 1.5 小时。然后加入醚,再搅拌 1 小时。用醚萃取,干燥,除去溶剂,对所得试样使用采用硅胶的柱色谱纯化,得到白色固体。产率为 92%。

[0171] H-NHR($CDCl_3$) 测定的结果，在 δ 3.93、2.65、1.65 ～ 1.29、0.88 观察到了化学位移。IR(NaCl 液膜法）测定的结果，在 2926、2854、1718、1066cm^{-1} 观察到了峰。元素分析的结果，理论值为碳 51.07、氢 8.14、溴 33.98 重量%，试验值为碳 50.23、氢 7.67、溴 34.59 重量%。根据以上结果确定所得白色固体为化合物 16c。

[0172] 2.3 化合物 16d 的合成

[0173] 在 2000ml 的茄形瓶中放入丙酮 (1400ml)，加入化合物 16c(150g、620mmol)，再加热到 50℃。一点点少量添加黄原酸钾 (100g、620mmol)，回流 4 小时。然后将反应液倒入到蒸留水中，用醚萃取后，干燥，除去溶剂，得到黄色透明液体。产率为 77%。

[0174] H-NHR($CDCl_3$) 测定的结果，在 δ 4.63、3.99、2.59、1.66 ～ 1.23、0.88 观察到了化学位移。IR(NaCl 液膜法）测定的结果，在 2926、2854、1719、1049cm^{-1} 观察到了峰。元素分析的结果，理论值为碳 56.48、氢 8.75、硫 23.20 重量%，试验值为碳 57.86、氢 9.04、硫 21.79 重量%。根据以上结果确定所得液体为化合物 16d。

[0175] 2.4 化合物 16e 的合成

[0176] 在 2000ml 的茄形瓶中放入脱水甲苯 (1300ml)，并溶解化合物 16d(130g、450mmol)，加热到接近沸点。然后慢慢加入五硫化二磷 (171g、770mmol)，回流 20 小时。过滤所得溶液，除去五硫化二磷，用醚萃取。干燥，除去溶剂，得到黄色粉末。产率为 82%。

[0177] H-NHR($CDCl_3$) 测定的结果，在 δ 6.62、2.59、1.60 ～ 1.25、0.88 观察到了化学位移。IR(NaCl 液膜法）测定的结果，在 3040、2924、2852、1062cm^{-1} 观察到了峰。元素分析的结果，理论值为碳 53.61、氢 7.36、硫 39.03 重量%，试验值为碳 54.42、氢 6.76、硫 39.13 重量%。根据以上结果确定所得粉末为化合物 16e。

[0178] 2.5 化合物 16f 的合成

[0179] 氮气流下，向 500ml 的希莱克管中加入化合物 16e(3.1g、12mmol)，并使其溶解在丙酮 140ml 中，保持温度为 20℃。向其中滴加预先溶解在丙酮 (210ml) 中的间氯苯甲酸 (48g、300mmol)，滴加后搅拌 30 分钟，除去丙酮，然后溶解在二氯甲烷中 (220ml)。向其中加入六氟磷酸钠 (20g、120mmol)。室温下搅拌 1 小时，然后加入乙腈 (200ml)，一边保持温度为 20℃，一边搅拌 15 分钟，加入三乙胺 (56ml)，再搅拌 1 小时。然后用醚萃取，干燥，除去溶剂，得到橙色粉末。产率是 23%。

[0180] H-NHR($CDCl_3$) 测定的结果，在 δ 6.34、2.36、1.44、1.24、0.84 观察到了化学位移。IR(KBr 法）测定的结果，在 3050、2922、2850、1500 ～ 1300cm^{-1} 观察到了峰。元素分析的结果，理论值为碳 61.62、氢 8.46、硫 29.91 重量%，试验值为碳 61.90、氢 8.52、硫 30.19 重量%。根据以上结果确定所得粉末为化合物 16f。

[0181] 2.6 化合物 16g 的合成

[0182] 氮气流下向 100ml 的希莱克管中加入化合物 16f(0.99g、2.3mmol)，并使其溶解在 THF(25ml) 中，冷至 -78℃。使用注射器向其中滴加丁基锂 (4.4ml、1.53mol/L 己烷溶液)，搅拌 10 分钟。然后滴加全氟碘己烷 (PFHI、1.5ml)，在 -78℃下搅拌 1 小时，在室温下搅拌 1 小时，加入蒸留水，结束反应。然后用醚萃取，干燥、除去溶剂，用己烷重结晶，从而得到橙色粉末。产率是 40%。

[0183] H-NHR($CDCl_3$) 测定的结果，在 δ 2.42、1.53、1.27、0.89 观察到了化学位移。IR(KBr 法）测定的结果，在 2952、2922、2852、1500 ～ 1300cm^{-1} 观察到了峰。元素分析的结果，理

论值为碳 38.83、氢 8.46、硫 18.85 重量%，而试验值为碳 39.13、氢 4.93、硫 19.44 重量%。根据以上结果确定所得粉末为化合物 16g。

[0184] 2.7 化合物 16 的合成

[0185] 氮气流下，向 50ml 的希莱克管中加入 Ni(cod)2(0.28g、1.0mmol)、1,5-cod(0.11g、1.0mmol)，并使其溶解在 DMF 7ml 中。向其中加入 2,2'-联吡啶 (0.19g、1.2mmol)，在确定溶液颜色变为紫色之后加入化合物 16g(0.46g、0.67mmol)。在 50℃下搅拌 24 小时，然后将反应溶液直接倒入到甲醇中。将所得的粉末洗净、过滤，使用甲醇重结晶，干燥后得到茶色粉末。

[0186] 数均分子量 (Mn) 是 3600。元素分析的结果，理论值为碳 58.16、氢 8.21、硫 28.24 重量%，试验值是碳 56.31、氢 6.96、硫 26.99 重量%。根据上面的结果，确定所得的粉末是化合物 16。

[0187] 实施例 2

[0188] 下面制备本发明的蓄电装置，并说明特性的评价结果。

[0189] 1. 蓄电装置用电极的制作和特性评价

[0190] 1.1 蓄电装置用电极的制作

[0191] 使用化合物 7、7'、10 和 14 制作实施例的电极。化合物 7 在混合前用研钵粉碎之后再使用。研钵粉碎后的粒径约为 10μm 左右。将 37.5mg 化合物 7 和 100mg 作为导电剂的乙炔黑均匀混合在一起，再加入作为粘合剂的聚四氟乙烯 25mg，混合在一起得到糊剂。将该糊剂压接在铝网上，进行真空干燥，将其冲裁剪切成直径 13.5mm 的圆盘状，从而制备电极膜。单位面积的聚合物化合物的涂布重量为 1.0mg/cm^2。以同样方式使用化合物 7'、10 和 14 制作电极。下面将使用化合物 7、7'、10 和 14 制作的电极分别称作电极 A、A'、B 和 C。

[0192] 此外，使用化合物 15、16，以与实施例的电极 A 同样的方法制作比较例的电极 D、E。

[0193] 1.2 电极的评价

[0194] 评价电极 A、A' B 和 C 和比较例的电极 D、E 的伴随电化学氧化还原反应的稳定性。稳定性评价电池中使用电极 A、A'、B 和 C 和比较例的电极 D、E 作为工作电极，作为对电极使用锂金属，作为参比电极使用锂金属。将这些电极配置在装有电解液的烧杯内。作为电解液使用以碳酸亚丙酯 (PC) 为溶剂，溶解了六氟化磷酸锂作为支持电解质盐的液体。浓度配制成 1mol/L。

[0195] 以锂为基准，在电位 3.0 ～ 4.0（相对于锂基准）的范围内，从浸渍电位向高方向以 0.05mV/ 秒的扫描速度扫描 10 次。根据第 3 次扫描所得的运行结果和第 10 次扫描所得的运行结果之间的比较值评价稳定性。以第 3 次的扫描结果作为基准，是为了排除由电极表面的吸附气体、电解液中的溶留氧气造成的影响，得到稳定数据。此外，下面说明的电位，在没有特别说明的情况下，所有电位都是以锂为基准的。

[0196] 评价的结果，在电极 A、A'、B 和 C 以及比较例的电极 D、E 的情况中观察到了来自 TTF 骨架的 2 步氧化还原电流峰，确认了这些电极具有氧化还原活性。

[0197] 此外，在比较例的电极 D 中，发现第 10 次循环的峰电流值比第 3 次循环的值减少了 20%。据此可以认为，比较例的电极 D 的氧化还原活性降低了 20%，推断稳定性不高。

[0198] 而电极 A、A'、B、C 和比较例的电极 E 的情况中，第 3 次的峰电流值和第 10 次的峰电流值一致。据此可以认为，本发明的聚合物不会因氧化还原而分解或失活，相对氧化还原

反应具有较高的稳定性。此外，可以认为，本发明的聚合物在电解液中不溶解。

[0199] 因此，本发明的聚合物保持了四硫富瓦烯的良好氧化还原特性，并且抑制了在电解液中溶出，具有这两方面效果，适合作为电极活性物质使用。

[0200] 2. 蓄电装置的制作和评价

[0201] 下面，制作并评价蓄电装置。

[0202] 2.1 蓄电装置的制作

[0203] 分别以电极 A、A'、B 和 C 以及比较例的电极 D 和 E 作为正极，使用金属锂（厚度 300μm）作为负极。将金属锂冲裁成直径 15mm 的圆盘状，将其贴在直径 15mm 的圆盘状集电板（不锈钢制）上，从而制备负极。

[0204] 电解液中使用碳酸亚丙酯 (PC) 作为溶剂，在其中溶解了六氟化磷酸锂作为支持电解质盐。浓度配制成 1mol/L。此外，使用厚度 20μm 的多孔质聚乙烯片作为隔膜。使电解液浸渗到正极、负极和隔膜中。将这些正极、负极和隔膜配置在具有第 2 实施方式中所说明结构的纽扣型电池的壳体中，将其用带密封垫的封口板夹持，使用加压机进行敛缝封口。由此得到纽扣型蓄电装置。将分别使用电极 A、A'、B 和 C 以及比较例的电极 D、E 作为正极所得的蓄电装置记作蓄电装置 A1、A1'、B1 和 C1 以及比较例的蓄电装置 D1 和 E1。

[0205] 2.2 蓄电装置的评价

[0206] 蓄电装置的容量评价和反复特性评价是以各材料发生氧化还原的电位区域作为充放电电压范围来进行的。具体地说，蓄电装置 A1、A1' 采取充电上限电压为 4V、放电下限电压为 3.2V 的电压范围，蓄电装置 B1 采取充电上限电压为 4.0V、放电下限电压为 3.2V 的电压范围，蓄电装置 C1 ～ E1 采取充电上限电压为 4.0V、放电下限电压为 3.0V 的电压范围。进行 0.1mA 的恒定电流充放电，并使充电结束之后到放电开始时的停止时间为 0。反复进行 50 次该充放电。图 3 示出了蓄电装置 A1' 的第 1 ～ 2 次循环的充放电曲线。此外，图 4、图 5 和图 6 分别示出了蓄电装置 A1、B1 和 C1 的第 3 次循环的充放电曲线。

[0207] 使用第 3 次循环充放电时的放电容量除以活性物质重量所得的值、即活性物质单位重量的放电容量来评价蓄电装置的容量。另外，计算出第 3 次循环充放电时的放电容量相对于活性物质的放电容量的理论容量的值作为利用率，并以百分率表示。另外，蓄电装置的反复特性评价是通过求出相对于第 3 次循环的放电容量的、第 50 次循环的放电容量保持率而进行的的。蓄电装置 A1、B1 和 C1 以及比较例的蓄电装置 D1 和 E1 的容量评价结果、和反复特性评价的结果如表 1 所示。

[0208] [表 1]

[0209]

		理论容量 [mAh／g]	放电容量 [mAh／g]	利用率 [%]	容量保持率[%]	
					第3次循环	第50次循环
实施例	蓄电装置A1（化合物7）	105	104	99	100	100
	蓄电装置B1（化合物10）	150	150	100	100	99
	蓄电装置C1（化合物14）	88	84	95	100	98
比较例	蓄电装置D1（化合物15）	180	150	80	100	40
	蓄电装置E1（化合物16）	126	75	60	100	98

[0210] 试验的结果如图3所示，可以确认，蓄电装置A1’在3.6V和3.8V左右的电位下进行充电反应，在3.7V和3.3V左右的电位下进行放电反应。但在第1次循环中，放电容量相对于充电容量降低约50％。在第2次循环中，充电容量和放电容量基本相同。

[0211] 蓄电装置A1’中使用的化合物7’具有3个分子量分布，在分子量2000以下的区域，峰值分子量在1200和680左右，含有聚合度为1～3左右的低聚物。因此，可以认为，第1次循环中的容量大幅降低是由于这些低聚物溶解到电解液中，从电极中溶出，导致正极活性物质的量减少，蓄电装置的容量降低的缘故。

[0212] 此外，在第2次循环中充放电量不降低，第2次循环的充电容量与第2次循环的放电容量基本一致。据此可以认为，低聚物在第1次循环中基本全部溶出，未溶出的聚合物之后不会出现分解等现象，显示出良好的循环特性。

[0213] 如图4所示，使用除去了低聚物的化合物7而成的蓄电装置A1，在第1次循环中没有发现有容量变化。因此，可知，具有峰值分子量37670的分子量的聚合物在电解液不会溶出。化合物7的分子量分布在2000～100000左右，化合物7的重复单元的分子量在500左右，所以可以推断化合物7为4倍体以上。据此可知，本发明的聚合物的聚合度优选为4以上，以抑制在电解液中溶解。

[0214] 同样，如图4～图6所示，可以确认，本实施例的蓄电装置A1、B1和C1在3.6V和3.8V左右的电位下进行充电反应，在3.7V和3.3V左右的电位下进行放电反应。放电容量为84～150mAh/g，可知蓄电装置A1、B1和C1具有较大的放电容量。根据工作电压和放电容量可以认为，通过使用本发明的聚合物，可以实现高容量、高输出的蓄电装置。

[0215] 此外，蓄电装置A1的第50次循环的容量保持率为100％，蓄电装置B1和C1的第50次循环的容量保持率为99％和98％。根据这些结果可知，蓄电装置A1、B1和C1的保持容量在第50次循环左右几乎不降低，蓄电装置A1、B1和C1反复特性优异。可以认为这是由于本发明的聚合物氧化还原时的稳定性优异的缘故。

[0216] 蓄电装置 A1、B1 和 C1 的第 3 次循环的放电容量为 84mAh/g ～ 150mAh/g，有比较大的差异。这是由于化合物的单位质量的放电容量依赖于四硫富瓦烯骨架的取代基的分子量的缘故。

[0217] 具体地说，蓄电装置 B1 的化合物 10 的四硫富瓦烯骨架的取代基是甲基，取代基的分子量比较小。因此第 3 次循环的放电容量较大，为 150mAh/g。而蓄电装置 A1 的化合物 7 和蓄电装置 C1 的化合物 14 的取代基分别为苯基和癸基，分子量较大。因此，第 3 次循环的放电容量比比较例小。

[0218] 但比较例的蓄电装置 D1 第 50 次循环的容量保持率大幅降低。因此，第 50 次循环的放电容量变为 60(150×0.4)mAh/g。而蓄电装置 A 和 C 的第 50 次循环的放电容量分别变为 104(104×1)mAh/g、82.3(84×0.98)mAh/g，高于比较例的值。但实施例的蓄电装置 A1 和 C1 循环特性优异，可以知道，可以长期保持较大的放电容量。

[0219] 比较例的蓄电装置 D1 的化合物 15 具有与本发明的聚合物大大不同的分子结构，四硫属元素富瓦烯骨架不在主链而在侧链上。比较例的蓄电装置 D1 与本发明的蓄电装置 A1 ～ C1 的反复特性的差异仅是由于活性物质分子结构的不同造成的，所以可以确认，通过使用本发明的聚合物，可以实现作为课题的、反复稳定性提高了的蓄电装置。

[0220] 此外，比较例的蓄电装置 E1 的化合物 16 具有主链含有四硫属元素富瓦烯骨架的聚合物，这一点与本发明的聚合物类似。但比较例的蓄电装置 E1 的化合物 16 的四硫属元素富瓦烯骨架之间直接结合，四硫属元素富瓦烯骨架没有隔着乙炔和苯基 (-C ≡ C-Ph-C ≡ C-) 聚合，这一点与本发明的聚合物在分子结构上不同。

[0221] 比较例的蓄电装置 E1 的理论容量较大，为 126mAh/g，但实际所得放电容量为 75mAh/g，利用率停留在 60％。另一方面，本发明的蓄电装置 A1 ～ C1 的利用率为 95 ～ 100％，是非常高的值。由这些结果可以确定，即使是主链含有四硫属元素富瓦烯骨架的聚合物分子，也会因分子结构不同而使蓄电装置特性大大不同，并且，本发明的聚合物通过四硫属元素富瓦烯骨架隔着乙炔和苯基 (-C ≡ C-Ph-C ≡ C-) 聚合的分子结构而具有优异分子结构，可以得到相对于充放电容量的理论值较高的利用率。

[0222] 这样以来，实施例的电极和蓄电装置发挥出良好的循环特性。推测这得益于 TTF 骨架之间隔着 (-C ≡ C-Ph-C ≡ C-) 部位结合而成的聚合物结构。此外，可以通过减小四硫富瓦烯骨架的取代基的分子量，来增大单位质量的放电容量，可知，根据本发明，可以实现重量轻且容量高的蓄电装置。

[0223] 3. 其它蓄电装置的制作和评价

[0224] 制作与上述的蓄电装置结构不同的蓄电装置，并进行评价。

[0225] 3.1 蓄电装置的制作

[0226] 图 7 和图 8 示出了制作的层合型锂二次电池的示意截面和上面。

[0227] 如图 7 所示，层合型锂二次电池具有正极 31、负极 32、参比电极 55、和隔膜 24。正极 31 包括正极活性物质层 22 和正极集电体 23。此外，负极 32 包括负极活性物质层 26 和负极集电体 27。参比电极 55 包括参比电极物质 53 和参比电极集电体 54。正极集电体 23、负极集电体 27 和参比电极电极集电体 54 上分别连接有正极引线 51、负极引线 52 和参比电极引线 56。

[0228] 正极 31 和负极 32 方向相对，正极活性物质层 23 和负极活性物质层 26 与隔膜 24

相接并夹着隔膜 24。参比电极 55 中的参比电极物质 53 与正极集电体 23 方向相对，之间夹着隔膜 24。由此，由正极 31、负极 32 和参比电极 55 构成电极组。隔膜 24 使用多孔质聚乙烯片。在构成电极组时，为了避免短路，各集电体上连接的引线从不同方向伸到外部。

[0229] 电极组收纳在例如铝层合性壳体 21 的内部空间。在壳体 21 的内部空间中注入电解液 29，使正极 31、负极 32、参比电极 55 和隔膜 24 浸渍在电解液 29 中。隔膜 24 中包括用于保持电解液 29 的微细空间，所以在微细空间中保持有电解液 29，电解液 29 呈被配置在正极 31 和负极 32 之间、以及正极 31 和参比电极 55 之间的状态。壳体 21 中配置了电极组，在注入电解液之后，通过加热封口而密闭。

[0230] 本实施例中，分别使用电极 A、B、C 和比较例的电极 E 作为正极，使用活性炭电极作为负极，使用金属锂（厚度 300μm）作为参比电极，从而得到实施例的蓄电装置 A2、B2、C2 和比较例的蓄电装置 E2。

[0231] 具体地说，作为正极电极，将电极 A、B、C 和比较例的电极 E 冲裁成边长 15mm 的正方形，除此以外，与实施例 1 同样进行，制作正极极板。正极引线 51 与正极集电体 23 同样使用铝网。

[0232] 以以下方式制作负极。作为负极活性物质使用活性炭粉末（比表面积 1700m^2/g、平均粒径 2μm）。将活性炭粉末 100mg 和乙炔黑 20mg 均匀混合在一起，加入聚乙烯基吡咯烷酮 20mg、甲醇 800mg，制成浆液。将该浆状负极合剂涂布在作为集电体的铝箔上，进行真空干燥，然后将其冲裁成边长 15mm 的正方形状，裁切，得到负极。负极活性物质的涂布重量为，极板单位面积为 3.0mg/cm^2。负极引线 52 使用与负极集电体 27 同样的铝箔。

[0233] 参比电极是通过将金属锂（厚度 300μm）冲裁成边长 15mm 的正方形状，再贴在边长 15mm 的正方形镍制集电板上，从而制作的。参比电极引线 56 使用与参比电极集电体 54 同样的镍制板。

[0234] 使用碳酸亚乙酯 (EC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 以体积比 1 ：3 混合而成的溶剂，在其中溶解盐形式的六氟化磷酸锂，使之浓度为 1mol/L，从而制作电解液。此外，使电解液浸渗到正极、负极、多孔质聚乙烯片（厚度 20μm）中而使用。

[0235] 3.2 蓄电装置的评价

[0236] 作为蓄电装置 A2、B2、C2 和比较例的蓄电装置 E2 的评价，进行充放电容量评价，接着进行充放电循环特性评价。本实施例中，由于使用比锂金属循环特性优异的活性炭作为负极，所以可以评价更多次循环次数的循环特性。

[0237] 蓄电装置的充放电容量评价中，使充电上限电压和放电下限电压分别相对于参比电极为 4.0V 和 3.0V，在 0.1mA 下进行恒定电流充放电，在此条件下反复循环充放电 3 次。将充电结束后到放电开始时的停止时间设定为 0。将第 3 次循环的容量作为蓄电装置的初期放电容量，计算出第 3 次循环充放电时的放电容量除以活性物质重量的值，即计算出活性物质单位重量的放电容量。此外，计算出活性物质的放电容量相对于理论容量的值作为利用率，以百分率表示。

[0238] 充放电循环特性评价中，使充电上限电压和放电下限电压分别为 4.0V 和 3.0V，在 10mA 下进行恒定电流充放电，在此条件下反复充放电 2000 次。该 10mA 的电流值是充放电容量评价时的电流值即 0.1mA 的 100 倍，是非常大的电流值，作为充放电速度，是高速的试验条件。将充电结束后到放电开始时的停止时间设定为 0。对整个 1000 次循环进行上述充

放电容量评价。计算出此时所得放电容量相对于初期放电容量的容量保持率，以百分率表示。试验结果如表 2 所示。

[0239] [表 2]

[0240]

		初期放电容量[mAh／g]	利用率[%]	循环容量保持率[%]		
				第3次循环	第1000次循环	第2000次循环
实施例	蓄电装置A2（化合物7）	104	99	100	97	93
	蓄电装置B2（化合物10）	150	100	100	95	90
	蓄电装置C2（化合物14）	84	95	100	94	89
比较例	蓄电装置E2（化合物16）	75	60	100	80	75

[0241] 由表 2 可知，本发明的蓄电装置 A2、B2、C2，具有理论值的 95 ～ 100％的初期放电容量，与具有 60％的初期放电容量的蓄电装置 E 相比，具有较高的初期放电容量。

[0242] 此外，蓄电装置 A2、B2、C2 的第 2000 次循环后的容量保持率为 89 ～ 93％。由此确定，蓄电装置 A2、B2、C2 具有非常优异的循环特性，即使是在 2000 次充放电之后，也可以保持初期容量的 9 成左右。

[0243] 此外，在电流值 10mA 的大电流下的充放电试验条件下，可以进行反复使用评价，所以确认了，蓄电装置 A2、B2、C2 可高速充放电，即是高输出的电极活性物质。

[0244] 另一方面，比较例的蓄电装置E2的第2000次循环后的容量保持率为75％，比不上蓄电装置 A2、B2、C2 的容量保持率。

[0245] 由这些结果可知，即便是主链含有四硫属元素富瓦烯骨架的聚合物分子，也会因分子结构不同而使蓄电装置的反复特性大不相同。蓄电装置 A2、B2、C2 中使用的本发明的聚合物具有由四硫属元素富瓦烯骨架隔着乙炔和苯基（-C ≡ C-Ph-C ≡ C-）聚合而成的结构，确定了该结构可显示出优异的充放电循环特性。

[0246] 产业可利用性

[0247] 本发明的聚合物重量轻，在有机溶剂中不易溶解，可以稳定地以高能量密度进行可逆氧化还原反应。因此，适于在各种蓄电装置中使用。这种蓄电装置输出高、容量高，且反复特性优异。因此，适合在各种便携设备、运输设备、不间断电源等中使用。另外，适合在以生物芯片为代表的各种电化学元件中使用。

[0248] 此外，本发明的聚合物适合作为有机超导体、有机导电体、有机半导体材料或有机磁性体材料使用。使用它们可以用于电路用分子布线、晶体管、分子存储器等装置或感光元

件、光传感器中。

[0249] 附图标记说明

[0250] 21 壳体

[0251] 22 正极集电体

[0252] 23 正极活性物质层

[0253] 24 隔膜

[0254] 25 封口板

[0255] 26 负极活性物质层

[0256] 27 负极集电体

[0257] 28 密封垫

[0258] 29 电解液

[0259] 31 正极

[0260] 32 负极

[0261] 41 正极活性物质粒子

[0262] 42 导电剂部分

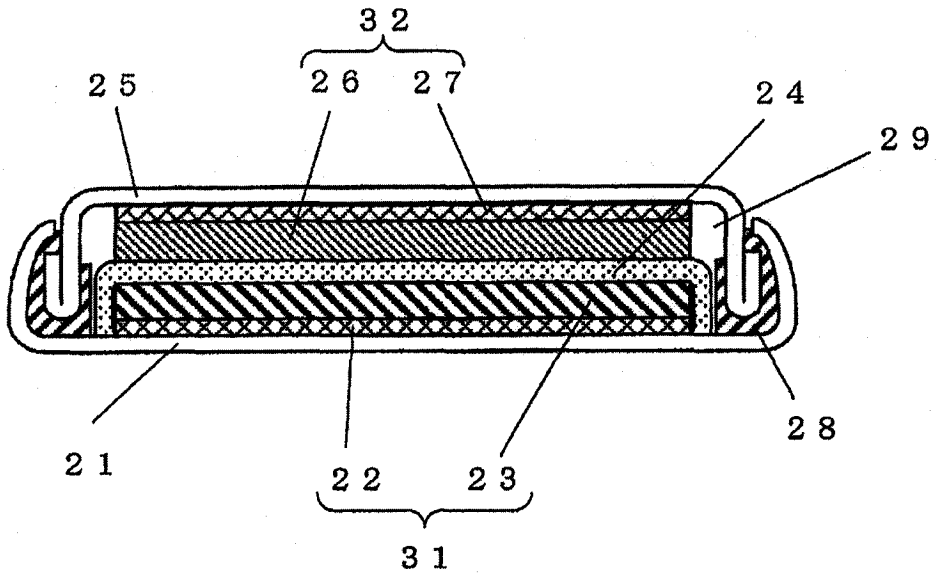


图 1

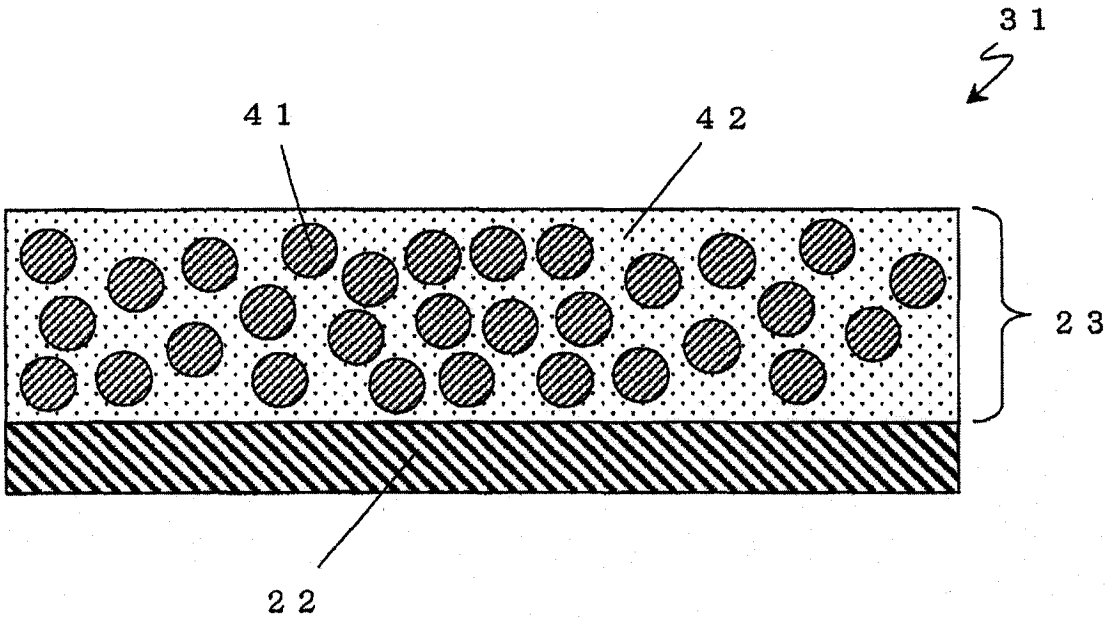


图 2

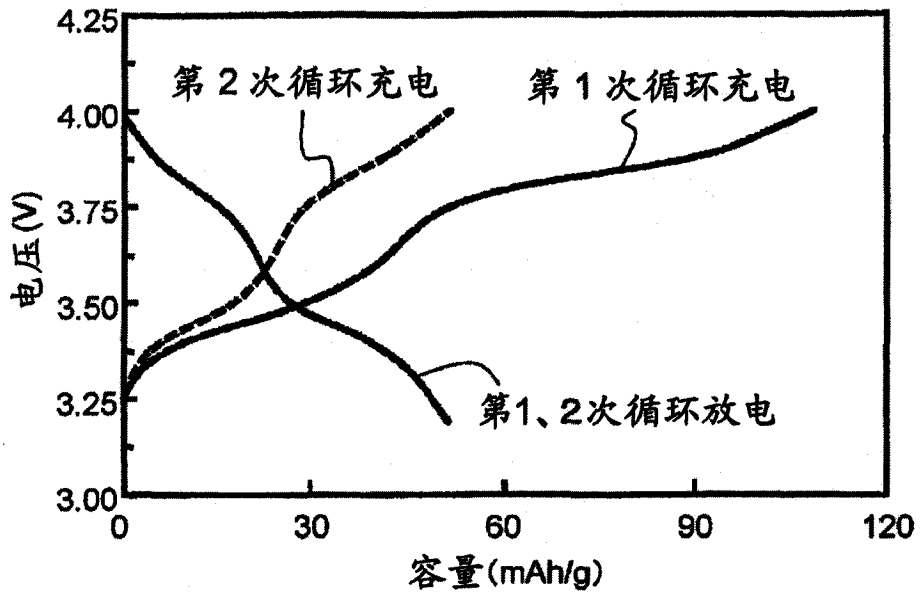

4.25
4.00
3.75
3.50
3.25
3.00
电压(V)
第 2 次循环充电
第 1 次循环充电
第1、2次循环放电
0
30
60
90
120
容量(mAh/g)

图 3

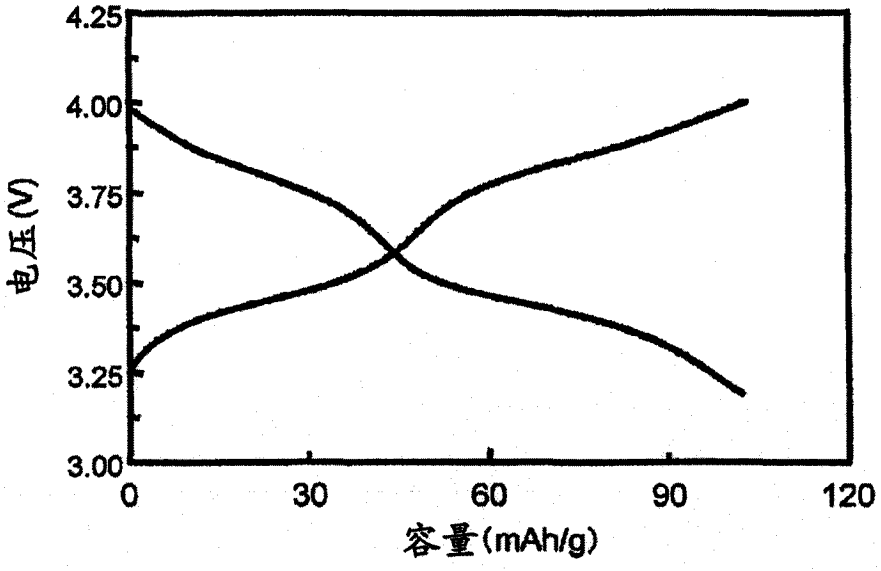

4.25
4.00
3.75
3.50
3.25
3.00
电压(V)
0
30
60
90
120
容量(mAh/g)

图 4

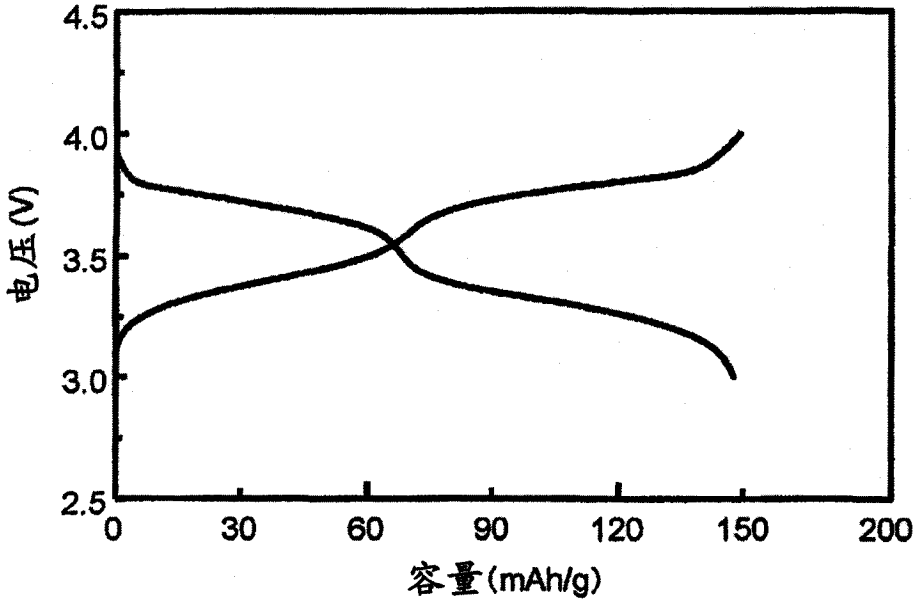

4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
电压(V)
0
30
60
90
120
150
200
容量(mAh/g)

图 5

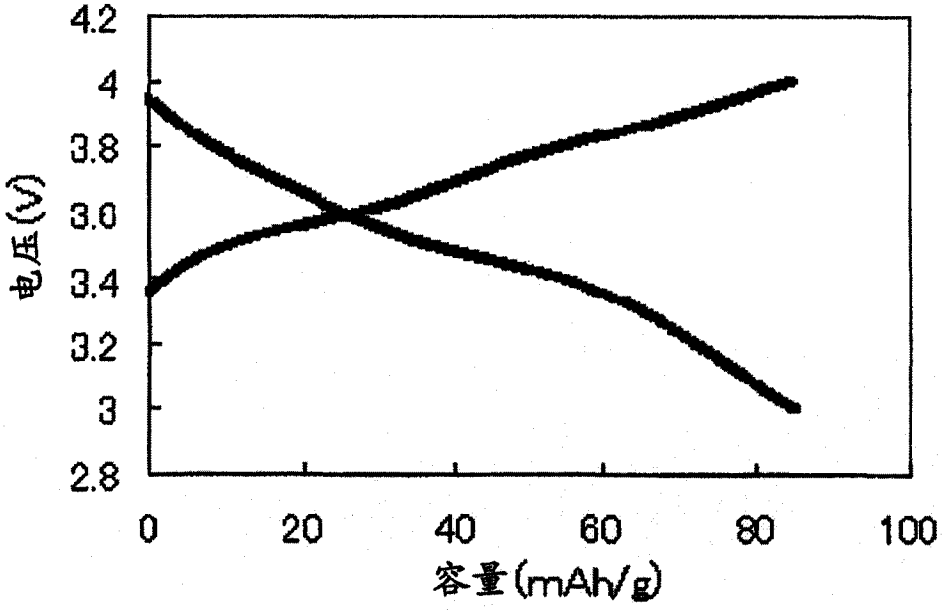

4.2
4
3.8
3.6
3.4
3.2
3
2.8
电压(V)
0
20
40
60
80
100
容量(mAh/g)

图 6

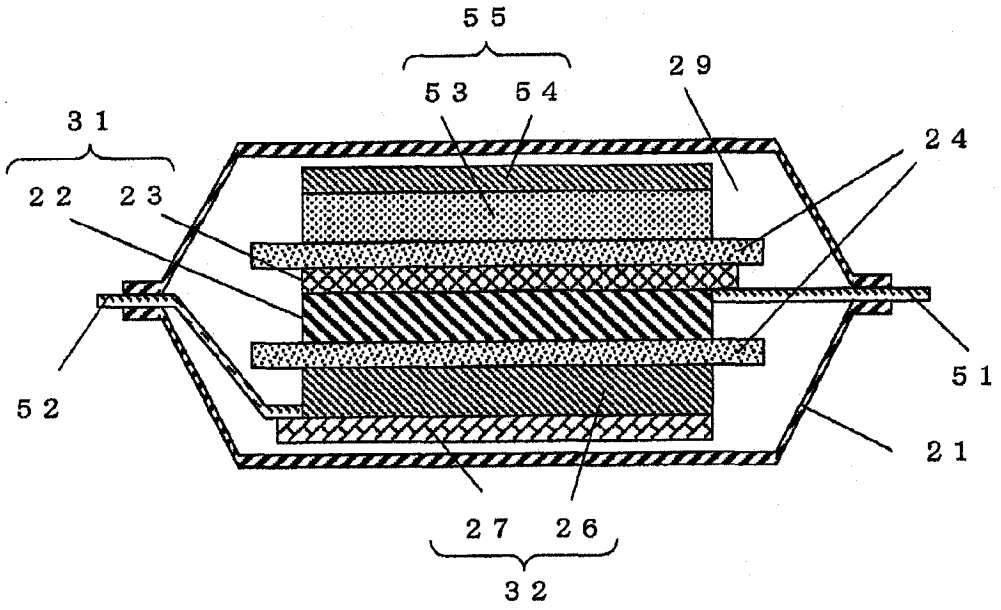


图 7

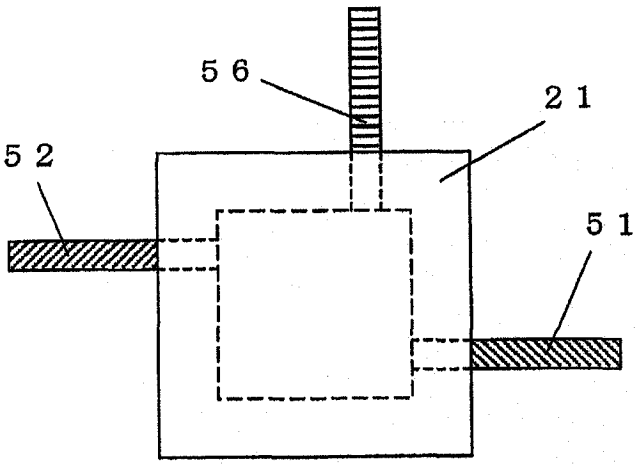


图 8