

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03814596.0

H01B 1/06

C08G 65/02

H01B 13/00

H01M 10/40

H01M 4/62

[43] 公开日 2005 年 8 月 31 日

[11] 公开号 CN 1663000A

[22] 申请日 2003.4.25 [21] 申请号 03814596.0

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 26 [33] JP [31] 127433/2002

[32] 2002. 9. 30 [33] JP [31] 285069/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/005392 2003. 4. 25

[87] 国际公布 WO2003/092017 日 2003. 11. 6

[85] 进入国家阶段日期 2004. 12. 21

[71] 申请人 日本瑞翁株式会社

地址 日本东京千代田区

[72] 发明人 西尾英之 大西秀典

P·-A·拉沃伊 R·拉里伯特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭煜 赵苏林

权利要求书 2 页 说明书 28 页

[54] 发明名称 高分子固体电解质用成型材料、高分子固体电解质模制品及其制备方法、以及聚醚聚合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开了由含水量为 400 - 5,000 重量 ppm 的聚醚聚合物组成的高分子固体电解质用成型材料。具有良好的离子电导率和高机械强度的高分子固体电解质模制品,其制备如下:将该固体高分子电解质用成型材料与可溶于聚醚聚合物的电解质盐化合物混合并模塑。含水量不超过 0.04 重量%且甲苯不溶分数不超过 5 重量%的聚醚聚合物。由该聚醚聚合物制造出具有光滑表面的固体高分子电解质模制品。

ISSN 1008-4274

1. 固体高分子电解质用材料，由含水量为 400-5,000 重量 ppm 的聚醚聚合物组成。
2. 权利要求 1 的固体高分子电解质用材料，其中聚醚聚合物包含  
5 70-99 摩尔%的环氧乙烷单体单元 (A) 并具有 100,000-1,500,000 的重均分子量 (Mw)。
3. 权利要求 1 或 2 的固体高分子电解质用材料，其中聚醚聚合物包含 70-99 摩尔%的衍生自环氧乙烷单体 (a) 的单元 (A) 和 1-30 摩尔%衍生自可与环氧乙烷单体 (a) 共聚的其它环氧单体 (b) 的单元 (B)。
- 10 4. 权利要求 1-3 任一项的固体高分子电解质用材料，其中环氧单体 (b) 为选自 3-20 个碳原子的烯化氧、1-10 个碳原子的缩水甘油醚和乙烯基化合物的氧化物中的至少一种单体。
5. 权利要求 4 的固体高分子电解质用材料，其中环氧单体 (b)，除了选自烯化氧、缩水甘油醚和乙烯基化合物的氧化物的单体以外，  
15 还包含 0.1-5 摩尔%的二环氧化合物单体，基于环氧乙烷单体 (a) 和环氧单体 (b) 的总量计。
6. 权利要求 3-5 中任意一项的固体高分子电解质用材料，其中环氧单体 (b) 还包含不超过 15 摩尔%具有形成交联用官能团的环氧单体 (c)，基于总的环氧单体计。
- 20 7. 成型固体高分子电解质，其制备是：将权利要求 1-6 中任意一项的固体高分子电解质用材料与可溶于所述聚醚聚合物的电解质盐化合物混合在一起，然后成形所得到的混合物。
8. 权利要求 7 的成型固体高分子电解质，其含水量为 50-1,000 重量 ppm。
- 25 9. 权利要求 7 或 8 的成型固体高分子电解质，其为阴极薄膜。
10. 制备成型固体高分子电解质的方法，其特征在于将由含水量为 400-5,000 重量 ppm 的聚醚聚合物组成的固体高分子电解质用材料与可溶于该聚醚聚合物的电解质盐化合物混合在一起，然后成型所得到的混合物。
- 30 11. 权利要求 10 的制备成型固体高分子电解质的方法，其中成型固体高分子电解质的含水量为 50-1,000 重量 ppm。
12. 权利要求 10 或 11 的制备成型固体电解质的方法，其中通过

挤出成形法进行混合和成形。

13. 含水量不超过 0.04 重量%且甲苯不溶物含量不超过 5 重量%的聚醚聚合物。

14. 制备聚醚聚合物的方法，包含以下步骤：使环氧单体进行开环聚合反应，终止该聚合反应，然后从聚合混合物中除去溶剂，该方法的特征在于，在聚合反应终止步骤和随后步骤的过程中，将含聚醚聚合物的体系中的含水量控制在不超过 0.04 重量%的值，基于所生成的聚醚聚合物的重量计。

15. 权利要求 14 的制备聚醚聚合物的方法，其中在干燥的氮气氛围中进行聚合反应终止步骤和随后的步骤。

16. 权利要求 14 或 15 的制备聚醚聚合物的方法，其中环氧单体含有 0.1-20 摩尔%具有形成交联用官能团的环氧单体。

17. 权利要求 14-16 中任意一项的制备聚醚聚合物的方法，其中将醇用作聚合反应终止剂。

18. 固体高分子电解质，其特征在于包含含水量不超过 0.04 重量%且甲苯不溶物含量不超过 5 重量%的聚醚聚合物和可溶于该聚醚聚合物的电解质盐化合物。

## 高分子固体电解质用成型材料、高分子固体电解质模制品 及其制备方法、以及聚醚聚合物及其制备方法

5

### 技术领域

本发明涉及由聚醚聚合物组成的用于形成固体聚合物电极的材料，成型的固体高分子电解质及其制备方法，以及聚醚聚合物及其制备方法。

由本发明的固体高分子电解质用材料制成的成型固体高分子电解质显示出高离子电导率并具有高机械强度，合用于电化学装置中，如10 电池，特别是锂电池和其它电池的阴极。

### 背景技术

迄今为止，液体或凝胶电解质由于其离子电导率一直被用作电池15 用电解质。必须对电池应用高机械强度的外壳以避免液体泄露而导致对仪器的损坏。这带来一个问题，例如，妨碍了电池的小型化或重量减轻。

为解决上述问题，对固体高分子电解质进行了试验。固体高分子电解质具有良好的加工性能和揉曲性，因此电池可以具有各种形状而20 不受限制。而且，固体高分子电解质不具有流动性，因而电池具有高度的安全性。

例如，曾提出过将导入有碱金属盐的环氧乙烷-环氧丙烷共聚物用作离子导电型固体电解质（日本未审查专利公开[以下简称“JP-A”]No. S61-83249, JP-A S63-136 407 和 JP-A H2-24975）。然而，25 对离子导电型固体电解而言，现在需要更高的离子电导率和更高的机械强度。而且，在生产过程中，通常以薄膜的形式操作电池用固体高分子电解质。因此，要求所述固体高分子电解质具有良好的成膜性能，并要使薄膜厚度尽可能地薄以提高电池容量。

作为固体电解质用材料，需要具有高机械强度，包括高拉伸模量的30 聚合物材料，以提供出即使在薄膜厚度薄的情况下仍显示出高机械强度的固体高分子电解质薄膜。然而，这样的聚合物材料在成膜过程中在熔融状态下通常呈现出高熔体粘度和差的流动性。为降低熔体粘

度，通常在聚合物材料中加入增塑剂，但是，为了将熔体粘度降低到需要的程度必须加入大量增塑剂。大量增塑剂的加入带来了其它问题：在成膜过程，尤其是在挤出步骤中，聚合物材料易于向辊或其它装置粘着，结果是降低了加工性能且得到的成形或成型固体高分子电解质5 的机械强度差。而且，大量增塑剂的加入造成固体高分子电解质离子电导率的降低，从而导致电池性能劣化。

在将聚醚聚合物用作固体电解质的情况下，通常采用的方法是：将具有形成交联用反应性官能团的聚醚聚合物成型为薄膜，并用自由基引发剂如有机过氧化物或用活性辐射固化该薄膜，由此形成交联。10 通过形成交联用单体的共聚制备具有形成交联用反应性官能团的聚醚聚合物。因此，在共聚阶段易发生一定程度的交联而产生具有交联结构的聚合物。当由含有大量交联结构的聚合物成型固体高分子电解质薄膜时，该聚合物加工性能差，得到的电解质薄膜的均匀性差，其结果是降低了电池的性能和安全性。

曾尝试过，为降低在聚合阶段发生的不希望的交联，将通过三异丁基铝和二氮杂双环十一碳烯的有机酸盐和磷酸的反应制备的聚合催化剂用于聚合反应（日本审查专利公开 No. S56-51171）。而且，本15 发明人提出了一种方法：在不含活性氢原子的路易斯碱物质存在下实施聚合反应，以进一步降低聚合步骤中发生的不希望的交联（日本专利申请 No. 2001-341155）。然而，容易使收集得到的聚合物中交联结构的含量的均一性差。因而，需要一种制备具有更低交联结构含量的聚醚聚合物的方法。20

### 发明公开

25 鉴于前面所述，本发明的目标是提供固体高分子电解质用材料，其具有高加工性能和高成型或成形性能并提供出呈现高离子电导率并具有高机械强度的成型固体高分子电解质；由该固体电解质用材料制成的成型固体高分子电解质；和制备该成型固体高分子电解质的方法。

30 本发明的另一个目标是提供交联结构含量被大大降低的聚醚聚合物，其合用作固体电解质；和制备聚醚聚合物的方法。

为实现上述目标，本发明人进行了深入的研究，发现：与不含水

的聚醚聚合物相比，当将具有特定含水量的聚醚聚合物挤出成薄膜时，所述聚合物呈现出显著降低的熔体粘度和很大提高的流动性，因而，该聚合物呈现出良好的加工性能和与辊或其它装置的良好剥离性能。他们还发现，尽管采用了含有特定量水的固体高分子电解质用聚  
5 合物材料，得到的成型固体高分子电解质仅含有少量水并具有良好的离子电导率和高机械强度。基于这些发现完成了本发明。

因而，本发明的第一个方面提供了一种固体高分子电解质用材料，其特征在于其由含水量为 400-5,000 重量 ppm 的聚醚聚合物组成。

10 本发明的第二个方面提供了成型的固体高分子电解质，其通过如下步骤制备：将上述固体高分子电解质用材料与可溶于聚醚聚合物的电解质盐化合物混合在一起，然后成形所得到的混合物。

本发明的第三个方面提供了制备成型固体高分子电解质的方法，其特征在于将由含水量为 400-5,000 重量 ppm 的聚醚聚合物组成的固体高分子电解质用材料与可溶于聚醚聚合物的电解质盐化合物混合在  
15 一起，然后成型所得到的混合物。

本发明的第四个方面提供了含水量不大于 0.04 重量%、甲苯不溶物含量不大于 5 重量%的聚醚聚合物。

20 本发明的第五个方面提供了制备聚醚聚合物的方法，包含如下步骤：使环氧(oxirane)单体经过开环聚合反应，终止该聚合反应，然后从聚合混合物中除去溶剂，该方法的特征在于，在聚合反应终止步骤和随后的步骤中，将含聚醚聚合物体系中的含水量控制在不超过 0.04 重量%的值，基于所生成的聚醚聚合物的重量计。

25 本发明的第六个方面提供了固体高分子电解质，其特征在于包含含水量不大于 0.04 重量%、甲苯不溶物含量不大于 5 重量%的聚醚聚合物和可溶于该聚醚聚合物的电解质盐化合物。

### 发明的最佳实施方式

#### 固体高分子电解质用材料

30 本发明的固体高分子电解质用材料由含水量为 400-5,000 重量 ppm 的聚醚聚合物组成。

如果固体高分子电解质含水，则该电解质由于与电解质盐化合物反应而易于变质，结果降低了电池性能，这是本领域技术人员的常识。

因此，迄今为止人们一直在努力尽量降低电解质用聚醚聚合物中的含水量。与这一常识相悖，本发明的固体聚合物电极用材料的特征是其含有比常规固体高分子电解质用材料通常所含更大量的水。

5 组成本发明固体电解质用材料的聚醚聚合物的含水量优选为 700-4,000 重量 ppm，更优选 1,000-3,000 重量 ppm。如果聚醚聚合物中的含水量太低，则该材料呈现出高熔体粘度且常常难以获得厚度充分降低的固体高分子电解质薄膜。相反，如果聚醚聚合物中含水量太高，则得到的固体高分子电解质薄膜含有大量水，容易使电池的工作容量差，循环寿命差。

10 在本发明的固体高分子电解质用材料中以特定量含有的水呈现出显著的增塑作用，因而，当材料被挤出时，挤出机模头压力稳定在低压力下，因此，可以稳定地制备薄膜。虽然材料中含有水，但得到的固体高分子电解质薄膜中的含水量不超过容许的上限，因此，可以由该薄膜制造出高工作容量的电池。

15 用于本发明中的聚醚聚合物不受特别地限制，只要其主要由环氧单体开环聚合形成的环氧重复单元组成即可。对环氧单体的种类也没有特别的限制，但用于本发明中的聚醚聚合物优选主要由衍生自环氧乙烷单体 (a) 的单元 (A) 组成，特别优选包含 70-99 摩尔%衍生自环氧乙烷单体 (a) 的单元 (A)，和 1-30 摩尔%衍生自可与环氧乙烷单体  
20 (a) 共聚的其它环氧单体 (b) 的单元 (B)。

聚醚聚合物中衍生自环氧乙烷单体 (a) 的单元 (A) 的量更优选为 80-98 摩尔%，特别优选为 90-97 摩尔%。如果环氧乙烷单体单元 (A) 的量太低，则由所述聚醚聚合物组成的固体高分子电解质用材料制成的成型固体高分子电解质的机械强度差，而且，当该成型固体高分子  
25 电解质是通过挤出制备的薄膜时，在挤出步骤中，该挤出薄膜易于向辊或其它装置粘着，因此常常难以稳定地得到薄膜。相反，如果环氧乙烷单体单元 (A) 的量太大，则得到的成型固体高分子电解质易于具有较差的离子电导率，导致低温下电池性能劣化。

上述环氧单体单元 (B) 的量更优选为 2-20 摩尔%，特别优选为 3-15  
30 摩尔%并最优选为 7-10 摩尔%。

可与环氧乙烷单体 (a) 共聚的环氧单体 (b) 形成了上述的环氧单体单元 (B)，其包括具有 3-20 个碳原子的烯化氧，具有 1-10 个碳

原子的缩水甘油醚以及乙烯基化合物的氧化物。

作为具有 3-20 个碳原子的烯化氧的具体实例，可以提及的是链烯化氧，如环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,2-环氧异丁烷、2,3-环氧丁烷、1,2-环氧己烷、1,2-环氧辛烷、1,2-环氧癸烷、1,2-环氧十四烷、1,2-环氧十六烷、1,2-环氧十八烷和 1,2-环氧二十烷；和环烯化氧如 1,2-环氧环戊烷、1,2-环氧环己烷和 1,2-环氧环十二烷。作为具有 1-10 个碳原子的缩水甘油醚的具体实例可以提及烷基缩水甘油醚，如甲基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚和丁基缩水甘油醚；和芳基缩水甘油醚如苯基缩水甘油醚。作为乙烯基化合物的氧化物的具体实例，可以提及的是氧化苯乙烯。在这些当中，优选链烯化氧。环氧丙烷和 1,2-环氧丁烷因其高可聚合性而特别优选。这些环氧单体 (b) 既可以单独使用，也可以以其至少两种的组合形式使用。

在选自上述的烯化氧、缩水甘油醚和乙烯基化合物氧化物的单体以外，环氧单体 (b) 可以包含二环氧化合物，该二环氧化合物包括例如，二氧化乙烯基环己烯、二氧化丁二烯、乙二醇二缩水甘油醚和聚乙二醇二缩水甘油醚。通过这些作为一部分环氧单体 (b) 的二环氧化合物的共聚，可以向环氧单体单元 (B) 中引入支化结构。在采用二环氧化合物的情况下，其量优选为 0.1-5 摩尔%，基于环氧乙烷单体 (a) 和环氧单体 (b) 的总量计。

在将本发明的固体高分子电解质用材料制成的成型固体高分子电解质用作交联的成型固体电解质的情况下，优选将具有形成交联用官能团的环氧单体 (c) 用作上述环氧单体 (b) 的一部分 (在适当的情况下，以下将环氧单体 (c) 称作“形成交联用环氧单体 (c)”)。本文所用的术语“形成交联用官能团”指的是能够通过加热或用活性辐射辐照形成交联结构的官能团。通过采用形成交联用单体作为一部分环氧单体 (b)，当将本发明的固体高分子电解质用材料制成的成型固体高分子电解质用作交联的成型固体电解质时，可以容易地形成交联，因此，可以容易地获得具有高强度的固体高分子电解质薄膜。

当采用环氧单体 (c) 时，其量是这样的：上限通常为 15 摩尔%，优选 9 摩尔%，更优选 7 摩尔%，特别优选 5 摩尔%，下限优选为 1 摩尔%，更优选为 2 摩尔%，基于用于制备聚醚聚合物的全部环氧单体的量计。当环氧单体 (c) 的量太大时，固体高分子电解质用材料易于固化

而造成凝胶反应，因而使固体高分子电解质用材料的加工性能和成形性能变差。相反，当环氧单体(c)的量太小时，难以获得具有高强度的成型固体高分子电解质。

5 形成交联用环氧单体(c)包括卤代环氧化合物和具有乙烯基的环氧化合物。作为卤代环氧化合物的具体实例，可以提及的是卤代烯化氧，包括表卤醇如表氯醇、表溴醇、表碘醇、表氟醇和 $\beta$ -甲基表氯醇；氧化对-氯苯乙烯；和二溴苯基缩水甘油醚。

10 作为具有乙烯基的环氧化合物的具体实例，可以提及的是烯属不饱和和缩水甘油醚，如乙烯基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、丁烯基缩水甘油醚和邻-烯丙基苯基缩水甘油醚；二烯或多烯的单环氧化物，如丁二烯单环氧化物、氯丁二烯单环氧化物、4,5-环氧-2-戊烯、3,4-环氧-1-乙烯基环己烯和1,2-环氧-5,9-环十二碳二烯；链烯基环氧化物如3,4-环氧-1-丁烷、1,2-环氧-5-己烯和1,2-环氧-9-癸烯；和烯属不饱和羧酸的缩水甘油酯如丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、巴豆酸缩水甘油酯、4-heptanoate 缩水甘油酯、山梨酸缩水甘油酯、亚油酸缩水甘油酯、4-甲基-3-戊烯酸缩水甘油酯和3-环己烯羧酸缩水甘油酯和4-甲基-3-环己烯羧酸缩水甘油酯。

20 可以单独地或以至少两种的混合物的形式使用形成交联用环氧单体(c)。在这些形成交联用环氧单体中，优选卤素取代的环氧单体和烯属不饱和缩水甘油醚。特别优选烯丙基缩水甘油醚和表氯醇。

25 用于环氧单体开环聚合的聚合催化剂不受特别限制，只要其通常用于聚醚聚合物制备的聚合反应即可。聚合催化剂包括，例如通过有机铝化合物与乙酰丙酮和水反应制备的催化剂(日本审查专利公报[以下简称“JP-B”]No. S35-15797)，通过三异丁基铝与磷酸和三乙胺的反应制备的催化剂(JP-B S46-27534)，通过三异丁基铝与二氮杂双环十一碳烯的有机酸盐和磷酸的反应制备的催化剂(JP-B S56-51171)；含有有机锌化合物的催化剂，如由烷氧基铝的部分水解产物和有机锌化合物组成的催化剂(JP-B S43-2945)，由有机锌化合物和多元醇组成的催化剂(JP-B S45-7751)，由二烷基锌和水组成的催化剂(JP-B S36-3394)；含有有机锡化合物的催化剂，如由有机锡化合物和磷酸酯化合物组成的催化剂(JP-B S46-41378)；和含有碱金属的催化剂，如氢氧化钾和氢氧化钠。

其中，优选含有有机铝化合物的催化剂和含有有机锡化合物的催化剂，因为它们可以将聚合过程中发生的不希望的交联最小。更优选含有有机铝化合物的催化剂。特别优选通过三异丁基铝与磷酸和三乙胺的反应制备的催化剂。含有有机铝化合物的催化剂和含有有机锡化合物的催化剂具有脱水功能，因而可以抑制交联结构的形成。通过三异丁基铝与二氮杂双环十一碳烯的有机酸盐和磷酸的反应制备的催化剂是最优选的，因为它使不溶于甲苯的成分的有害生成最小，结果是5 可以获得高强度的固体高分子电解质薄膜。

优选向聚合反应的聚合体系中加入不含活性氢的路易斯碱物质。10 通过加入不含活性氢的路易斯碱物质，可以更加显著地抑制聚合过程中发生的不希望交联。作为不含活性氢的路易斯碱物质的具体实例，可以提及的是腈化合物，如乙腈和苄腈；环醚化合物如四氢呋喃和二噁烷；异氰酸酯化合物如苯基异氰酸酯；酯化合物如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯和丙酸乙酯；碱金属醇盐化合物如钾-叔戊基15 氧化物和钾-叔丁基氧化物；磷化合物如三苯基磷；和亚砷如二甲基亚砷。

其中，优选腈化合物、环醚化合物和酯化合物。更优选乙腈、四氢呋喃、二噁烷和乙酸乙酯。特别优选乙腈。

可以单独地或以至少两种的组合的形式使用这些路易斯碱物质。20 路易斯碱物质通常的量为 0.01-20 重量%，优选 0.05-10 重量%，更优选 0.1-5 重量%，基于全部单体的重量计。

对所用的聚合溶剂没有特别限制，只要不使聚合催化剂失活。聚合溶剂包括，例如，芳香烃如苯和甲苯；直链饱和烃如正戊烷和正己烷，和脂环烃，如环戊烷和环己烷。对聚合溶剂的量没有特别限制，25 但通常要使单体浓度为 1-50 重量%，优选 10-30 重量%。

作为聚合方法，可以采用溶液聚合法和溶剂淤浆聚合法。优选采用诸如正戊烷、正己烷或环戊烷的聚合溶剂的溶剂淤浆聚合法。

在溶剂淤浆聚合法中，优选生成不溶于该溶剂的聚合物的单体和生成可溶于该溶剂的聚合物的单体对聚合催化剂进行预处理，以获30 得稳定的聚合体系。聚合催化剂的预处理可以这样进行：将催化剂成分与少量的上述单体混合并在 0-100℃，优选 30-50℃ 的温度下陈化混合物 10-30 分钟。通过使用经过这样陈化的催化剂，可以避免聚合容

器内侧壁上不希望的聚合物沉积。

可以在 0-100℃，优选 30-70℃ 的温度下进行聚合反应。间歇式、半间歇式和连续聚合方法中的任何一种均可以采用。

必须对构成本发明成型固体高分子电解质的聚醚聚合物中的含水量进行调节，使该含水量落在特定范围内。对调节含水量的方法没有特别限制，作为调节含水量方法的例子，可以提及的是（1）方法，其中向聚合终止时生成的聚合混合物中加入预定量的水，然后，从加入水的聚合混合物回收聚合物，干燥回收的聚合物直至含水量达到所需的值；（2）方法，其中从聚合混合物回收聚合物，干燥回收的聚合物，同时向干燥设备中加入含有预定量水分的惰性气体，或者同时适宜地控制干燥条件；和（3）方法，其中从聚合混合物回收聚合物，将回收的聚合物干燥至含水量低于 400 重量 ppm，然后，使经干燥的聚合物与含有预定量水分的惰性气体或空气接触预定一段时间，直至聚合物中的含水量达到所需值。可以单独地或以至少两种的组合的方式采用这些方法。

更具体而言，在上述的方法（1）中，对单体、聚合介质和聚合催化剂全部事先进行脱水，然后在已经用干燥的惰性气体吹洗过的反应容器中进行聚合反应。向聚合得到的聚合混合物中加入蒸馏水，然后从加入水的聚合混合物中回收聚合物。将回收的聚合物干燥至需要的含水量。优选通过实验事先确定向聚合混合物中加入水的量以及回收和干燥的条件，这样可以容易地获得所需的含水量。

本发明中所用的聚醚聚合物通常具有 10,000-10,000,000 的重均分子量 ( $M_w$ )，优选 30,000-5,000,000，更优选 100,000-1,500,000，特别优选 150,000-1,000,000，最优选 200,000-600,000。

该聚醚聚合物的分子量分布（表示为  $M_w/M_n$ ，其中  $M_n$  是数均分子量）优选为 1.5-13，更优选为 1.6-12，特别优选 1.7-11。

当  $M_w$  处于以上范围内，当所述固体高分子电解质用材料经挤出形成薄膜时，由所述聚醚聚合物组成的固体高分子电解质用材料表现出良好的流动性和良好的形状保持性，而且得到的固体高分子电解质薄膜具有良好的揉曲性和高机械强度。如果  $M_w$  太大，则熔体粘度高并将成形机械的转矩和模头压力提高到不希望的程度，结果易使成形变得困难。相反如果  $M_w$  太小，则得到的固体高分子电解质薄膜机械强度差

并易碎，且薄膜表现出高粘性。因而，不能稳定良好地形成薄膜。如果  $M_w/M_n$  的比率太大，则熔体粘度高，并将模头压力提高至不希望的程  
度，结果易使成形变得困难，而且挤出的薄膜易于向辊粘着。

如果需要，可以向本发明的固体高分子电解质用材料中加入添加  
5 剂，其包括抗氧化剂、光稳定剂、润滑剂、阻燃剂、防霉剂、抗静电  
剂、着色剂、增强剂和填料。

对抗氧化剂没有特别限制，其包括常规抗氧化剂。作为抗氧化剂  
的具体实例，可以提及的是酚类抗氧化剂，如 2,6-二叔丁基-4-甲基  
苯酚、正十八烷基-3-(4'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)丙酸酯、  
10 4,4'-亚丁基-双(3-甲基-6-叔丁基苯酚)，2,2'-亚甲基-双(4-  
乙基-6-叔丁基苯酚)和四[亚甲基-3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基  
苯基)丙酸酯]甲烷；苯硫酚类抗氧化剂如 4,4'-硫代双(6-叔丁基  
-3-甲基苯酚)和 2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)；和有机磷  
酸酯抗氧化剂如亚磷酸三苯酯和磷酸三(壬基苯基)酯。其中，优选  
15 酚类抗氧化剂。特别优选位阻酚抗氧化剂。

抗氧化剂的量通常为 0.001-3 重量份，基于环氧单体总重计。

对增强剂没有特别的限制，通常采用铝、硅、钛、锌、镁和钙的  
氧化物。其中，优选二氧化硅，因为其增强效果显著，而且加工性能  
得到大幅提高。对二氧化硅的表面积没有特别限制，但通常为 50-  
20 400 $m^2/g$ ，优选 70-250  $m^2/g$ ，更优选 90-150  $m^2/g$ ，按 BET 法测定的  
氮气吸附比表面积表示。二氧化硅表面存在的硅烷醇基团通常与金属  
锂或锂盐反应并因此劣化电池性能。因此，通过用疏水基团如甲基取  
代表面上存在的硅烷醇基团制备的疏水二氧化硅是特别优选的。

增强剂的量通常为 0-50 重量%，优选 0.5-30 重量%，更优选 1-20  
25 重量%，基于聚醚聚合物计。如果增强剂的量太大，则固体高分子电解  
质薄膜或阴极薄膜易于具有较差揉曲性和低离子电导率。

含水量不大于 0.04 重量%且甲苯不溶物含量不大于 5 重量%的聚醚  
聚合物

以下描述含有少量水分和少量甲苯不溶物的聚醚聚合物，特别是  
30 含水量不超过 0.04 重量%且甲苯不溶分数不超过 5 重量%的聚醚聚合  
物。

以低含水量和低甲苯不溶物含量为特征的聚醚聚合物呈现出相对

较差的成型性能或成形性能以及剥离性能，但与上述含水量为 400-5,000 重量 ppm 的聚醚聚合物相比，可以提供出具有光滑表面并表现出良好的电气稳定性和良好的离子电导率的成型固体高分子电解质。

5 具有低含水量和低甲苯不溶物含量的聚醚聚合物可以通过包含以下步骤的方法制备：使环氧单体开环聚合，终止聚合反应，然后从聚合混合物中除去溶剂，该方法的特征在于在聚合反应终止步骤和随后的步骤中将含有聚醚聚合物的体系中的含水量控制在不超过 0.04 重量%的值，基于所生成聚醚聚合物的重量计。

10 以下详细描述上述的制备具有低含水量和低甲苯不溶物含量的聚醚聚合物的方法。

在聚合前，优选对用于聚合的单体和溶剂进行脱水。对脱水的方法没有特别限制，包括，例如采用吸附剂如分子筛、硅胶或活性氧化铝吸附水分的方法；和通过蒸馏或共沸蒸馏除去水分的方法。

15 用于聚合的单体和溶剂中水分的总量优选不超过 0.04 重量%，更优选不超过 0.03 重量%，特别优选不超过 0.02 重量%，基于单体总重量。

20 采用单个反应容器时，催化剂制备和聚合反应可以以间歇方式进行。或者，采用两个反应容器时，可以在一个反应容器中进行催化剂的制备，在另一个反应容器中以连续的方式进行聚合，同时制得的催化剂和单体向该容器中连续进料，或以半批量方式进行聚合，同时制得的催化剂放在该容器中并将单体向该容器中进料。可以一次地或间断地加入单体。聚合温度通常为 0-100℃，优选 50-90℃，聚合压力通常为 0.1-2MPa。

25 聚合步骤后，进行以下步骤：通过向聚合混合物中加入聚合终止剂来终止聚合反应的步骤（在适当的时候，该步骤以下称作“终止步骤”），以及通过从聚合混合物中除去溶剂并收集聚合物而回收聚合物的步骤（在适当的时候，该步骤以下被称作“回收步骤”）。在终止步骤和随后的回收步骤中，将含有聚醚聚合物的体系中的含水量控制在不超过 0.04 重量%的值，优选不超过 0.03 重量%，更优选不超过 30 0.02 重量%。

为了将含有所述聚合物的体系中的含水量控制在上述的低值上，在终止步骤和随后的步骤中与聚合物接触的添加剂和溶剂中的含水量

必须控制在不超过 0.04 重量%的值，而且终止步骤和随后步骤的操作必须在不从环境引入水分的条件下进行。如果在终止步骤和随后的步骤时，含聚合物的体系中存在某定量的水分，就会加速交联反应，结果是难以获得具有低含水量和低甲苯不溶物含量的上述聚合物。

- 5 用于终止步骤中的聚合反应终止剂（适当的时候以下简写作“终止剂”）包括醇、胺和脂肪酸。优选 1-3 个碳原子的醇，如甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇，这是因为其量可以较小，而且这些醇的沸点低，在加入它们后，在随后的回收步骤中可以容易地分离出终止剂。特别优选乙醇。如果终止剂保留在聚合物中，其与电极材料发生反应并易使电池性能受到影响。

- 10 在使用前优选对终止剂进行脱水。终止剂中的含水量优选不超过 1,000ppm，更优选不超过 700ppm，特别优选 500ppm。如果采用了含水量较高的终止剂，在终止步骤时就难以将含聚合物的体系中的含水量控制在不超过 0.04 重量%的值。作为脱水的方法，可以采用与上述对单体和溶剂进行脱水的相同方法。

- 15 终止剂的量因具体的聚合催化剂而变化，但通常为 0.1-10 倍于聚合催化剂的量，优选 0.2-5 倍，更优选 0.5-2 倍。当终止剂的量太小时，不能完全终止聚合反应，交联容易以不希望的副反应的形式发生。相反，当终止剂的量太大时，从终止剂中将水分除去至所需的程度是麻烦的。

20 可以从宽范围内选择聚合终止过程的温度和时间，但温度优选为 0-120℃，更优选为 15-100℃，时间为 1 秒-10 小时，更优选 5 分钟-2 小时。

- 25 终止步骤可以在聚合所用的同一容器中进行，或者在另一个反应容器中进行。对终止步骤中所用的反应容器的形状和材料以及在反应容器中提供的搅拌器没有特别的限制，但是，反应容器优选是能够密闭的类型。当在密闭的反应容器中进行终止步骤时，可以避免聚合物与空气中的水分接触。可以向反应容器中引入干燥氮气或干燥空气，这样将内部压力维持在正压。

- 30 沉积在聚合步骤或终止步骤中所用的反应容器内壁上的聚合物可以通过用溶剂洗涤进行回收，然后与聚合物溶液或淤浆合并。洗涤用溶剂可以从作为聚合溶剂所提到的那些中选择。

优选在使用前对洗涤用溶剂进行脱水。脱水方法可以与聚合溶剂所用的相同。存在于洗涤溶剂中的水分的量随洗涤溶剂的量而变化，但优选不超过 20 重量 ppm，更优选不超过 10ppm。

5 在终止步骤之后进行的是回收步骤。在回收步骤中，在除去溶剂前优选加入抗氧化剂。作为抗氧化剂，可以采用上述的常规抗氧化剂。

10 优选在聚合物不与水分接触的条件下进行溶剂的去除和干燥，更具体而言，在干燥的氮气或干燥空气气氛下，或在减压下进行。如果在例如普通空气氛围中实施这些方法，所述聚合物从空气中吸收水分，结果是易于发生交联。溶剂的去除和干燥通常在不超过  $2\text{g}/\text{m}^3$  的湿度下进行，优选不超过  $0.5\text{g}/\text{m}^3$ ，更优选不超过  $0.1\text{g}/\text{m}^3$ 。

15 对从聚醚聚合物中除去溶剂的方法没有特别的限制。例如，当聚合步骤中实施的是溶剂淤浆聚合时，可以采用这样的方法，其中通过加热或减压来干燥通过过滤或离心分离回收的聚合物以除去溶剂。当聚合步骤中实施的是溶液聚合时，可以提及的是直接干燥法，其中对在终止步骤获得的液态聚合混合物进行加热以直接除去溶剂，或者是这样的方法，其中将液态聚合混合物放入不能溶解该聚醚聚合物的溶剂中以沉淀出该聚合物，然后，除去溶剂，其方法与上述从溶剂淤浆聚合获得的聚合物中除去溶剂的方法相同。

20 为了干燥聚合物，可以采用喷雾干燥机、旋转干燥机、气流干燥机、流化干燥机、真空干燥机、挤出干燥机如螺杆干燥机和膨胀干燥机。可以单独地或以至少两种的组合的方式使用这些干燥机。

25 作为聚合物回收方法的具体实例，可以提及这样的方法，其中使聚合物淤浆经过过滤或离心分离，使经这样分离的聚合物经真空干燥得到聚合物颗粒。更具体而言，可以这样进行过滤或离心分离和真空干燥，即通过以下的方法使聚合物不与水接触：(i) 方法，其中通过放置在充满干燥空气的干燥室中的过滤器和干燥机进行过滤和真空干燥；(ii) 方法，其中通过采用与其中含有聚合物淤浆的反应容器相连的过滤器和真空干燥机，在封闭的体系中进行过滤和干燥；和(iii) 方法，其中通过密闭式连续离心分离机除去溶剂，并通过密闭型桨式真空干燥机干燥聚合物。

30 可以采用另一种方法，其中使聚合物淤浆经过过滤或离心分离，然后，将经分离的聚合物引入单螺杆挤出机或多螺杆挤出机中，由此，

将聚合物挤出为粒料或片材，同时进行干燥。还可以通过挤出机，通过挤出上述方法获得的干燥的聚合物颗粒而获得粒料形式的聚合物。可以这样进行挤出操作：例如在干燥室中进行，使聚合物不与水分接触。

#### 5 成型固体高分子电解质

这样制备本发明的成型固体高分子电解质：将上述的固体高分子电解质用材料与可溶于聚醚聚合物中的电解质盐化合物混合在一起，然后成形所得到的混合物。成型固体高分子电解质的含水量优选为 50-1,000 重量 ppm。

10 或者，也可以这样制备成型固体聚合物电解：将上述含水量不超过 0.04 重量%且甲苯不溶物含量不超过 5 重量%的聚醚聚合物与可溶于该聚醚聚合物中的电解质盐化合物混合在一起，然后成形所得到的混合物。

对所用的电解质盐化合物没有特别的限制，只要其可溶于所述聚醚聚合物，而且，当将其用于具有固体高分子电解质的电池中时，其能够使阴极产生的阳离子向着阳极产生的阴离子移动并与之结合。当本发明的固体高分子电解质用材料被固化并用作具有交联结构的固化成型固体高分子电解质时，所述电解质盐化合物必须能溶于该交联聚

20 合物。作为电解质盐化合物的具体实例，可以提及的是以下阴离子与以下金属的阳离子的盐，其中阴离子选自：氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、高氯酸根离子、硫氰酸根离子、三氟甲磺酸根离子、七氟丙基磺酸根离子、双（三氟甲磺酰）亚氨基离子、双（七氟丙磺酰）亚氨基离子、三氟 sulfoneimide 离子、四氟硼酸根离子、硝酸根离子、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、硬脂基磺酸根离子、辛基磺酸根离子、十二烷基苯磺酸根离子、萘磺酸根离子、十二烷基萘磺酸根离子和 7,7,8,8-四氟基-对醌二甲

25 烷离子，所述金属选自 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca 和 Ba。当成型固体高分子电解质用于锂聚合物电池时，优选  $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  和  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 。可以单独地或以至少两种的

30 混合物的形式使用这些碱金属盐。

电解质盐化合物的量是这样的：使电解质盐化合物的摩尔数与聚醚聚合物中全部醚态氧的摩尔数之比通常为 0.001-5，优选 0.005-3，

更优选 0.01-1。当电解质盐化合物的量太大时，聚合物的加工性能和成膜性能差，且固体电解质薄膜的机械强度差，离子电导率低。相反，当电解质盐化合物的量太小时，成型固体高分子电解质的离子电导率低并会使电池性能变差。

- 5 本发明的成型固体高分子电解质合用作电池的阴极材料和电池的离子导电性电解质。当成型固体高分子电解质用作电池的离子导电性电解质时，该成型固体高分子电解质优选具有通过成形和固化本发明的固体高分子电解质用材料形成的交联结构。

10 当以交联结构的形式使用成型固体高分子电解质时，可以在固体高分子电解质用材料成型为薄膜后进行交联反应，或者与固体高分子电解质用材料成型为薄膜的同时进行。对交联的方法没有特别的限制，作为交联方法的实例，可以提及的是这种方法，其中将交联剂如  
15 自由基交联剂、硫、巯基三嗪和硫脲加入固体高分子电解质用材料中，对加入了交联剂的聚合物组合物加热或者用活性辐射照射。其中，加入  
15 自由基交联剂如有机过氧化物和偶氮化合物以及用紫外线、可见光线和电子射线照射是优选的。在实施交联时，具有上述形成交联用环氧单体单元的聚醚聚合物优选用作构成固体高分子电解质用材料的聚醚聚合物。

20 作为有机过氧化物交联剂的具体实例，可以提及的是酮过氧化物如过氧化甲基乙基酮和过氧化环己酮；过氧缩酮，如 1,1-双(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷、2,2-双(叔丁基过氧)辛烷和正丁基-4,4-双(叔丁基过氧)戊酸酯；氢过氧化物，如氢过氧化叔丁基、氢过氧化枯烯和 2,5-二甲基己烷-2,5-二氢过氧化物；二烷基过氧化物如过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基枯基、过氧化二枯基、 $\alpha$ 、 $\alpha'$ -双  
25 (叔丁基过氧-*m*-异丙基)苯、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己烷和 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧)己炔；二酰基过氧化物如过氧化苯甲酰；和过氧酯如叔丁基过氧乙酸酯。

30 作为偶氮化合物交联剂的具体实例，可以提及的是偶氮腈化合物，如 2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、1,1'-偶氮双(环己烷-1-腈)、2-(氨基甲酰基偶氮)异丁腈和 2-苯基偶氮-4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈；偶氮酰胺化合物，如 2,2'

5 -偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟甲基)-2-羟乙基]丙酰胺}、2,2'-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟甲基)乙基]丙酰胺和2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟乙基)丙酰胺];和偶氮脒化合物,如2,2'-偶氮双(2-甲基-N-苯基丙脒)二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(4-氯苯基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[N-(羟基苯基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(苯基甲基)丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双[2-甲基-N-(2-丙烯基)丙脒]二盐酸盐、2,2'-偶氮双(2-甲基丙脒)二盐酸盐和2,2'-偶氮双[N-(2-羟基乙基)-2-甲基丙脒]二盐酸盐。

10 交联剂的量通常为0.1-10重量份,优选0.2-7重量份,更优选0.3-5重量份,基于100重量份的聚醚聚合物计。

在使用交联剂的情况下,如果需要,可以将交联助剂与交联剂组合使用。作为与有机过氧化物交联剂或偶氮化合物交联剂组合使用的交联助剂的具体实例,可以提及的是金属氧化物,如氧化锌和氧化镁;金属氢氧化物如氢氧化钙;金属碳酸盐,如碳酸锌和碱式碳酸锌;脂肪酸如硬脂酸和油酸;脂肪酸金属盐如硬脂酸锌和硬脂酸镁。而且,分子中具有至少两个形成交联用不饱和键的化合物也可以与有机过氧化物交联剂组合使用。作为此类化合物的具体实例,可以提及的是二甲基丙烯酸亚乙基酯、邻苯二甲酸二烯丙基酯、N,N-m-亚苯基二马来酰亚胺、异氰脲酸三烯丙基酯、三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯和液体乙烯基聚丁二烯。可以单独地或以至少两种的组合的形式使用交联助剂。交联助剂的量优选不超过20重量份,更优选不超过15重量份,特别优选10重量份,基于100重量份聚醚聚合物计。如果交联助剂的量太大,则交联的速度太快,易于出现向交联产物表面的喷霜现象,而且交联产物易于过硬。

25 当通过活性辐射如紫外线和电子射线照射来进行交联时,根据需要可以加入光致交联剂。光致交联剂包括例如苄基二甲基缩酮、三甲基silyl二苯甲酮、苯偶姻、4-甲氧基二苯甲酮和苯偶姻甲基醚蒽醌和双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦。

30 为提高离子电导率,可以向本发明的固体高分子电解质用材料中加入有机溶剂或增塑剂。有机溶剂优选包括非质子酯和醚。增塑剂优选包括分子量不超过5,000的聚亚烷基二醇。作为有机溶剂和增塑剂

的具体实例，可以提及的是碳酸亚丙基酯、碳酸亚乙基酯、碳酸亚丁基酯、四氢呋喃和乙二醇二乙醚。

对将本发明固体高分子电解质用材料成形为成型固体高分子电解质的方法没有限制，但是，通常采用这样的方法，其中通过适当的常规混合方法，例如辊压捏合和(Banbury)密炼将上述的聚醚聚合物、电解质盐化合物和其它的任选成分混合在一起，并将混合物成型为薄膜。可以在挤出机中实施混合与成形。对各种成分的混合顺序没有特别限制，但是，优选将不易热降解或热分解的成分充分地混合在一起，然后，在短时间内将易于热反应或热分解的成分（例如，交联剂和交联促进剂）混合在一起。

在加入有机溶剂或增塑剂的情况下，可以在成膜并固化后经过长时间加入，这样使增塑剂逐渐地渗透电解质，或者可以在将上述成分混合在一起时加入有机溶剂或增塑剂。

成型固体电解质的形状包括板状、片状和薄膜。当成型固体高分子电解质用于电池时，优选薄膜。成形的方法包括，例如挤出成形法、压制成形法、注塑法和溶液流延法。考虑到成型固体高分子电解质的表面精度和生产率，优选挤出成形法。当经由挤出机将固体高分子电解质用材料挤出成薄膜时，该材料呈现出良好的流动性，且挤出的薄膜呈现出良好的可剥离性。当采用挤出成形法时，特别优选采用双螺杆挤出机的模头挤出法。当本发明的固体高分子电解质用材料成形并固化形成交联产物时，成形与交联固化可以同时进行，或者在成形后进行交联固化。其适当的方式因成形方法、固化方法和交联产物的形状而变化。

对通过双螺杆挤出机将固体高分子电解质用材料挤出为固体高分子电解质薄膜的方法没有特别的限制，但是，可以采用通常成形橡胶所采用的挤出成形法。更具体而言，将本发明的固体高分子电解质用材料经由进料斗进料到挤出机螺杆中。聚醚聚合物被从机筒传递的热软化，并藉螺杆的旋转向挤出机的挤出头部移动。聚合物经由安装在挤出机头部的薄膜模头挤出，由此获得固体高分子电解质薄膜。可以将电解质盐化合物、活性材料（当成型固体高分子电解质用作阴极时将其加入，如以下所说明）、碳和任选的增塑剂和其它成分与聚醚聚合物一起经由双螺杆挤出机的进料斗或经由安装在机筒中路的一个或

多个入口加入。机筒的长度(L)与内径(D)之比通常为10/1-30/1。机筒温度通常为50-120℃。头部温度通常为60-130℃。模口温度通常为70-130℃。

5 挤出得到的固体高分子电解质薄膜通常厚度为10-50 μm, 优选15-30 μm。阴极薄膜通常厚度为20-150 μm, 优选30-100 μm。当膜厚太薄时, 容易使生产率不稳定。相反, 膜厚太厚, 易使离子电导率变低且电池的工作容量变差。

本发明的成型固体聚合物电极合用作电池的阴极和电池的离子导电性电解质。

10 对电池的种类没有限制, 作为电池的实例, 可以提及的是碱金属电池, 如锂、钾和钠电池; 卤盐电池, 如锌-氯化银电池、镁-氯化银电池和镁-氯化铜电池; 和质子传导型电池如镍-氢电池。其中, 优选锂离子二次电池, 因为其工作容量高而且锂离子在固体电解质内具有高电导率。优选对该电池提供不含液体电解质、仅由固体高分子电解质组成的电解质。

15 当电池是锂电池时, 优选对其提供阴极薄膜、阳极薄膜和离子导电性电解质薄膜, 其中阴极薄膜和离子导电性电解质薄膜中的至少一个由本发明的成型固体聚合物电极制成。

20 当成型固体高分子电解质用作离子导电性电解质时, 该成型固体高分子电解质优选具有上述的交联结构。该离子导电性电解质是这种离子导电性电解质薄膜, 其主要具有居于阴极和阳极之间的液体电解质的功能, 以及还有居于阴极和阳极之间的隔板的功能。

25 当成型固体高分子电解质用作上述电池的阴极时, 当将固体高分子电解质用材料成形为成型固体高分子电解质时, 将活性材料微细粉碎颗粒和导电材料微细粉碎颗粒加入本发明的固体高分子电解质用材料中。

30 作为活性材料的具体实例, 可以提及LiCoO<sub>2</sub>、锂-锰复合氧化物、LiNiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>、和锂-钒复合氧化物。对这些活性材料微细粉碎颗粒的平均粒径没有特别的限制, 但是, 当以薄膜形式使用成型固体高分子电解质时, 平均粒径优选为0.5-30 μm, 更优选0.6-20 μm。当粒径太大时, 易于使成型固体高分子电解质具有较差的表面光滑度。相反, 当颗粒直径太小时, 难以均匀地分散所述颗粒。活性材料的量

优选为 0.1-50 倍于聚醚聚合物的重量，更优选 0.3-20 倍，特别优选 0.5-10 倍。当活性材料的量太小时，作为电极的阴极功能差。相反，当活性材料的量太大时，降低了颗粒的分散性，而且固体高分子电解质用材料难以加工和成形。

- 5       导电材料微细粉碎颗粒包括，例如乙炔黑、Ketchen 黑和石墨的颗粒。导电材料的量优选为 1-20 重量份，更优选 2-15 重量分，基于 100 重量份活性材料计。当导电材料的量太小时，阴极的导电性差。相反，当导电材料的量太大时，颗粒分散性被降低。

10       本发明的固体高分子电解质用材料还表现出活性材料和导电材料的粘合剂的功能。从这一点来看，当采用活性材料和导电材料时，优选使用该固体高分子电解质用材料。

阳极材料包括，例如合金、氧化物和碳质材料，其能够吸留和释放锂和锂金属。

#### 实施例

- 15       现在，通过以下的实施例和对比例更详细地描述本发明，所述实施例和对比例在任何情况下都不对本发明的范围构成限制。

在这些实施例和对比例中，溶剂和单体是在它们经过脱气和脱水处理后使用；全部操作都在惰性气体氛围中在脱水条件下进行。

实施例和对比例中的份和%按重量计，除非另有说明。

- 20       用以下方法确定各个特性。

#### (1) 聚合物的组成

聚醚聚合物的组成通过 500MHz <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 测量来确定。

#### (2) 含水量

- 25       聚醚聚合物中的含水量由聚合物甲苯溶液中的含水量 (a) 和所用甲苯中的含水量 (b) 来确定。聚合物甲苯溶液中的含水量 (a) 通过 Karl-Fischer 测量仪测定。由以下方程计算聚醚聚合物中的含水量。

含水量 = [(a) - (b)] / (溶液中聚合物的浓度)

#### (3) 甲苯不溶物含量

- 30       将 0.2 克聚醚聚合物浸在 100ml 甲苯中并在 40℃ 震荡混合物 3 小时。然后将所得到的溶液经由 150 目线网过滤。干燥线上的不溶物并称重。按干燥的不溶物重量与可溶物质溶解前测得的聚合物重量 (0.2 克) 的比率来确定甲苯不溶物含量 (重量%)。甲苯不溶物含量

越低，交联产物的量越少。

#### (4) 重均分子量 (Mw) 和分子量分布 (Mw/Mn)

通过在以下条件下进行的凝胶渗透色谱 (GPC) 测量来确定 Mw 和 Mw/Mn。

5 仪器: GPC 系统 (得自 Tosoh Corporation)

柱: G7000HHR+GMHHR-H (均得自 Tosoh Corporation)

溶剂: 二甲基甲酰胺 (DMF) (5mmol/升溴化锂的溶液)

流速: 1ml/min

柱温: 40℃

10 分子量标准物: 标准聚苯乙烯 (得自 Polymer Laboratory Co.)

#### (5) 机筒压力

在将固体高分子电解质用材料挤出为薄膜的过程中，通过压力计 (得自 Dynisco Co.) 测量固体高分子电解质用材料通过机筒的压力 (机筒压力: MPa)，所述压力计设置在机筒中距模口顶端 15mm 处。

15 当压力波动时，从波动压力范围确定平均压力。

#### (6) 薄膜强度

将 100 份聚醚聚合物和 22 份双三氟甲基磺酰亚氨基锂混合在一起并捏合。由捏合的混合物制备 2mm 厚的 #3 哑铃形样品。测量该样品的拉伸强度。

20 (7) 薄膜粘性

通过以下方法测量样品薄膜和聚丙烯 (适当时缩写为“PP”) 薄膜之间的粘附力来确定薄膜粘性。

25 通过 Brabender 捏和机将 100 份聚醚聚合物、330 份钴酸锂、和 14 份 Ketchen 黑与 21 份双三氟甲基磺酰亚氨基锂捏和在一起制备阴极用组合物。将该组合物夹于两个 PP 薄膜之间，然后在 100℃、5MPa 下对该夹层结构施压 2 分钟。将该夹层结构切割成 1 英寸宽的条。将夹层一侧上的 PP 薄膜在每个条的两端处部分剥离。将剥离的 PP 薄膜末端固定在拉力试验机上，在 23℃ 的温度和 500mm/min 的引拉速率下测量剥离强度。由此，薄膜粘性表示为阴极用组合物薄膜的剥离强度。

30 (8) 离子电导率

通过以下的复阻抗法测定离子电导率。即，将 100 份聚醚聚合物与 20 份双三氟甲基磺酰亚氨基锂用 Brabender 捏和机捏和在一起制备聚

合物组合物。将该聚合物组合物压制成型 2mm 厚的片材，在 30℃ 温度、低于 1mmHg 的压力下真空干燥该片材 72 小时。然后，将干燥的片材夹在铂电极之间，并通过交流法在 0.5V 电压和 5Hz-13Hz 的频率范围下进行试验。

#### 5 (9) 循环特性

采用每个实施例和对比例中制备的阴极薄膜组装电池，按以下评估电池的循环特征。

首先，按如下制备固体高分子电解质薄膜。即，向 3,000 份聚醚聚合物中，以这样的量加入双三氟甲基磺酰亚氨基锂：电解质盐的摩尔量与聚醚聚合物中氧原子的摩尔量的比率为 0.05。接下来，加入 3 份作为光致固化剂的苜基二甲基缩酮并充分搅拌得到的混合物。在 80℃ 螺杆温度、150rpm 的转数和 155℃ 的模头温度下，将混合物经由双螺杆挤出机挤出为薄膜。将该薄膜连续地粘贴在聚丙烯 (PP) 薄膜上并用紫外光照射使之固化。从 PP 薄膜上将固化的薄膜分离下来以获得平均厚度为 50 μm 的固体高分子电解质薄膜。

然后，将上述固体高分子电解质薄膜夹在每个实施例和对比例中制备的阴极薄膜和锂金属箔之间以制备电池。对尺寸为 20mm×20mm 的电池样品评定电池的充放电特性。即，进行恒电流的充放电试验，其中充电在 0.2mA 下一直进行到电压达到 4.2V，放电在 0.2mA 下一直进行到电压达到 2.7V。电池的循环特性通过以下两个比率进行评估：电池在第 10 个循环的工作容量与其在第 3 个循环的工作容量的比率 (%) 和第 50 个循环时的工作容量与其在第 3 个循环的工作容量的比率 (%)。如果以 % 表示的这些比率越高，则电池工作容量的降低越小，电池更令人满意。

#### 25 (10) 循环伏安特性

采用不锈钢作为工作电极，金属锂作为反电极和参比电极，测量实施例 4 和 5 中制备的每一个固体高分子电解质薄膜的循环伏安 (CV) 特性。在 60℃ 的温度，从 2V-5V 以 2mV/秒的描扫速率进行测量。在电势 (E) 和电流值 (I) 的关系中，电流值 (I) 越小，电气稳定性越好。

#### 30 实施例 1

(固体高分子电解质用材料 A 的制备)

用氮气干燥并吹洗装有搅拌器的高压釜，然后，进料 65.1 份三异

丁基铝、217.9份甲苯和121.6份二乙醚。将内部温度设置为30℃，于搅拌下经10分钟以恒定速度加入11.26份磷酸。然后，加入4.97份三乙胺，将混合物在60℃下保持两小时以得到催化剂溶液。

5 用氮气干燥并吹洗装有搅拌器的高压釜，进料1,514份正己烷和63.3份上述催化剂溶液。将内部温度设置在30℃，在搅拌下加入7.4份环氧乙烷以进行反应。然后，加入14.7份环氧乙烷和环氧丙烷的等重单体混合物以进行制备种子的聚合反应。

10 将内部温度设置在60℃，然后，经过5小时时间，以恒定的速率，向含有种子的聚合液中连续加入由439.6份（92摩尔%）的环氧乙烷、50.4份（8摩尔%）的环氧丙烷和427.4份正己烷形成的混合溶液。添加完成后，进行聚合反应2小时。聚合转化率为98%。在搅拌下，向得到的聚合物淤浆中加入42.4份作为抗氧化剂的4,4'-硫代双（6-叔丁基-3-甲基苯酚）的5%甲苯溶液。然后，为了调节含水量，在搅拌下向淤浆中加入0.4份蒸馏水。通过过滤分离出聚合物细粒，在40℃下  
15 真空干燥得到粉末状聚合物。

所得到的聚醚聚合物A（固体高分子电解质用材料A）具有的组成用单体单元的量表示为：由91.5摩尔%的环氧乙烷（EO）单元和8.5摩尔%的环氧丙烷（PO）单元组成。该聚合物Mw为350,000，Mw/Mn为10.2，含水量为650ppm。

20 （成型固体高分子电解质的制备）

向100份固体高分子电解质用材料A中加入22份三氟甲基磺酰亚氮锂以制备固体高分子电解质用组合物。在80℃螺杆温度、150rpm转数和155℃的模头温度下，经由双螺杆挤出机将该组合物挤出为薄膜，同时在通过挤出机机筒的中路加入330份锂钴氧化物和13份Ketchen  
25 黑。在辊上连续地将挤出的薄膜夹在聚丙烯（PP）薄膜和铝箔之间，并将PP薄膜、固体高分子电解质薄膜和铝箔的复合材料卷成卷。

在上述固体高分子电解质用材料A的挤出过程中测量挤出机内的机筒压力，通过测得的机筒压力评估固体高分子电解质用材料A的加工和成形性能。评估固体高分子电解质薄膜的机械强度、粘性（从PP  
30 薄膜上的可剥离性）和离子电导率。测定了电池的循环特性。结果示于表1中。

## 实施例2

(固体高分子电解质用材料 B 的制备)

通过与实施例 1 中描述的相同的方法, 制备聚醚聚合物, 其中将加入的蒸馏水的量改为 0.8 份, 其它全部条件保持一致。所得到的聚醚聚合物(固体高分子电解质用材料 B)的含水量为 1,550ppm。聚醚聚合物的环氧乙烷(EO)单体单元量、Mw 和 Mw/Mn 示于表 1 中。

(成型固体高分子电解质的制备)

按与实施例 1 描述的相同的方法通过挤出成形制备阴极薄膜并评估其性能, 除了以固体高分子电解质用材料 B 代替了固体高分子电解质用材料 A, 其它全部条件保持一致。结果示于表 1 中。

10 实施例 3

(固体高分子电解质用材料 C 的制备)

通过与实施例 1 中描述的相同的方法, 制备聚醚聚合物, 其中将加入的蒸馏水的量改为 1.5 份, 其它全部条件保持一致。所得到的聚醚聚合物(固体高分子电解质用材料 C)的含水量为 3,000ppm。聚醚聚合物的环氧乙烷(EO)单体单元量、Mw 和 Mw/Mn 示于表 1 中。

(成型固体高分子电解质的制备)

按与实施例 1 描述的相同的方法通过挤出成形制备阴极薄膜并评估其性能, 除了以固体高分子电解质用材料 C 代替了固体高分子电解质用材料 A, 其它全部条件保持一致。结果示于表 1 中。

20 对比例 1

(固体高分子电解质用材料 D 的制备)

通过与实施例 1 中描述的相同的方法, 制备聚醚聚合物, 其中将加入的蒸馏水的量改为 0.1 份, 其它全部条件保持一致。所得到的聚醚聚合物(固体高分子电解质用材料 D)的含水量为 200ppm。聚醚聚合物的环氧乙烷(EO)单体单元量、Mw 和 Mw/Mn 示于表 1 中。

(成型固体高分子电解质的制备)

按与实施例 1 描述的相同的方法通过挤出成形制备阴极薄膜并评估其性能, 除了以固体高分子电解质用材料 D 代替了固体高分子电解质用材料 A, 其它全部条件保持一致。结果示于表 1 中。

30 对比例 2

(固体高分子电解质用材料 E 的制备)

通过与实施例 1 中描述的相同的方法, 制备聚醚聚合物, 其中将

加入的蒸馏水的量改为 2.7 份，其它全部条件保持一致。所得到的聚醚聚合物（固体高分子电解质用材料 E）的含水量为 5,500ppm。聚醚聚合物的环氧乙烷（EO）单体单元量、Mw 和 Mw/Mn 示于表 1 中。

（成型固体高分子电解质的制备）

- 5 按与实施例 1 描述的相同的方法通过挤出成形制备阴极薄膜并评估其性能，除了以固体高分子电解质用材料 E 代替了固体高分子电解质用材料 A，其它全部条件保持一致。结果示于表 1 中。

对比例 3

- 10 按与实施例 1 描述的相同的方法通过挤出成形制备阴极薄膜并评估其性能，除了采用对比例 1 中制备的固体高分子电解质用材料 D 的聚醚聚合物代替了实施例 1 中制备的固体高分子电解质用材料 A 的聚醚聚合物，并向挤出机入口加入了 20 份四甘醇二甲醚，其它全部条件保持一致。结果示于表 1 中。

对比例 4

- 15 （固体高分子电解质用材料 F 的制备）

- 通过与实施例 1 中描述的相同的方法，制备聚醚聚合物，其中在催化剂制备步骤中磷酸的量改为 14.5 份，三乙胺的量改为 3.31 份，并将加入的蒸馏水的量改为 0.1 份，其它全部条件保持一致。所得到的聚醚聚合物（固体高分子电解质用材料 F）的含水量为 200ppm。聚醚聚合物的环氧乙烷（EO）单体单元量、Mw 和 Mw/Mn 示于表 1 中。

（成型固体高分子电解质的制备）

按与实施例 1 描述的相同的方法通过挤出成形制备阴极薄膜并评估其性能，除了以固体高分子电解质用材料 F 代替了固体高分子电解质用材料 A，其它全部条件保持一致。结果示于表 1 中。

表 1

	实施例			对比例			
	1	2	3	1	2	3	4
固体高分子电解质用材料	A	B	C	D	E	-	F
聚合物性能							
E0单元含量(摩尔%)	91.5	91.4	91.6	91.5	91.5	91.5	91.5
Mw	350,500	360,000	351,000	340,000	350,000	340,000	200,000
Mw/Mn	10.2	10.7	10.3	10.5	10.5	10.5	10.5
含水量 (ppm)	650	1,550	3,000	200	5,500	200	200
加入的成分: 增塑剂 *1 (份)	-	-	-	-	-	20	-
挤出, 机筒压力 (MPa)	12	10	9	30	8.5	15	12
膜特性							
300% 拉伸模量	2.8	2.8	2.6	2.8	2.4	0.8	0.8
剥离强度 (Nm)	0.05	0.05	0.07	0.05	0.08	1.5	2.1
离子电导率 (1/s)	2.3E-05	2.5E+00	2.8E-05	2.1E-05	3.1E-05	4.1E-05	2.5E-05
电池特性							
在第10循环的循环特性 (%)	97	96	93	97	88	94	96
在第50循环的循环特性 (%)	91	90	88	91	81	88	90

备注, \*1: 四甘醇二甲醚(份/100份聚醚聚合物)

从表 1 中的实施例 1-3 中可以看出, 当将本发明的固体高分子电解质用材料 A、B 和 C 挤出为薄膜时, 挤出机的机筒压力低并能够高效率地获得薄膜。所述薄膜具有高机械强度和低粘性。当将这些薄膜用作锂聚合物电池的阴极时, 可以获得具有改进的循环特性的电池。

- 5 相反, 当将含水量为 200ppm 的聚醚聚合物组成的固体高分子电解质用材料 D 和 F 挤出为薄膜时 (对比例 1 和 4), 挤出机的机筒压力过高且难以稳定地获得薄膜。薄膜的机械强度差。当将由含水量为 5, 500ppm 的聚醚聚合物组成的固体高分子电解质用材料 E 挤出为薄膜时 (对比例 2), 该薄膜拉伸强度差, 而且, 当将该薄膜用来制备锂聚合物电池的阴极时, 得到的电池的循环特性差。当将含水量为 200ppm 的聚醚聚合物与作为增塑剂的四甘醇二甲醚一起捏和并将增塑的聚合物挤出为薄膜时 (对比例 3), 在挤出步骤中, 不能将聚合物压力降低至需要的程度, 薄膜的机械强度差, 并呈现出强粘性。因而, 薄膜的操作特性差。

#### 15 实施例 4

(固体高分子电解质用材料 G 的制备)

- 用氮气干燥并吹洗装有搅拌器的高压釜, 然后, 进料 158.7 份三异丁基铝、1170 份事先用 4A 分子筛脱水并脱气的甲苯和 296.4 份二乙醚。将内部温度设置为 30℃, 于搅拌下经 10 分钟以恒定速度加入 20 23.5 份磷酸。然后, 加入 12.1 份三乙胺, 将混合物在 60℃ 下保持两小时以得到催化剂溶液。

- 用氮气干燥并吹洗装有搅拌器的另一高压釜, 进料 2,100 份事先用 4A 分子筛脱水的正己烷。进料的正己烷中的含水量为 9ppm (0.019 份)。然后加入 73.1 份上述催化剂溶液。将内部温度设置在 30℃, 在 25 搅拌下加入 4 份环氧乙烷以进行反应。然后, 加入 8.5 份环氧乙烷和环氧丙烷的等重单体混合物 (二者均已事先脱水), 以进行制备种子的聚合反应。

- 将内部温度设置在 60℃, 然后, 经过 5 小时时间, 以恒定的速率, 向含有种子的聚合液中连续加入由 340 份 (90 摩尔%) 的环氧乙烷、14.9 30 份 (3 摩尔%) 的环氧丙烷、68.4 份 (7 摩尔%) 的烯丙基缩水甘油醚和 300 份正己烷构成的混合溶液。添加完成后, 进行聚合反应 2 小时, 并将聚合物淤浆冷却至 30℃。聚合转化率为 99%。该聚合物淤浆的含

水量为 0ppm。向得到的聚合物淤浆中加入 8.5 份已事先脱水至含水量为 350ppm (含水量为 0.0007%，基于聚合物计) 的乙醇，搅拌混合物 30 分钟。然后加入 42.4 份作为抗氧化剂的 4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)的 5% 甲苯溶液，搅拌混合物 30 分钟。然后，为了调节含水量，在搅拌下向淤浆中加入 0.4 份蒸馏水。通过过滤分离出聚合物细粒，在 40℃ 下真空干燥得到粉末状聚合物。

用氮气吹洗容器并干燥，并使该容器与含有聚合物淤浆的高压釜相连。以聚合物不与外界空气接触的方式将聚合物淤浆从高压釜导入该容器中。然后将事先用 4A 分子筛脱水至含水量为 9ppm (基于聚合物计的含水量为 0.0032%) 的 1,500 份正己烷作为洗涤溶剂放入已取出聚合物淤浆的高压釜中，搅拌该高压釜的内容物 30 分钟。将洗涤溶剂从高压釜导入含有聚合物淤浆的容器内，其方式是使洗涤溶剂不与外界空气接触。加入了洗涤溶剂的聚合物淤浆的含水量为 0.006%，基于聚合物计。

在干燥的氮气氛围中用线网过滤该聚合物淤浆，在 40℃ 下真空干燥残余物，获得了粉末状聚合物。所得到的聚醚聚合物 (固体高分子电解质用材料 G) 的组成表示为单体单元的量：由 89.0 摩尔% 环氧乙烷 (EO) 单元，4.2 摩尔% 的环氧丙烷 (PO) 单元和 6.8 摩尔% 的烯丙基缩水甘油醚 (AGE) 单元组成。测量了该聚合物的含水量、重均分子量和甲苯不溶物含量。结果示于表 2 中。

#### (固体高分子电解质薄膜的制备)

将 1 份固体高分子电解质用材料 G 和 0.31 份双三氟甲基磺酰亚氮锂 (LiTFSI) 溶解于 20 份四氢呋喃中。将所制得的溶液放在由聚四氟乙烯制成的培替氏培养皿中并在 40℃ 真空干燥 24 小时，获得了厚度为 100 μm 的固体高分子电解质薄膜。该薄膜的表面状态非常光滑。测量该薄膜的离子电导率和循环伏安 (CV) 特性。结果示于表 2 中。

#### 实施例 5

(固体高分子电解质用材料 H 的制备和固体高分子电解质薄膜的制备)

用氮气吹洗带有塞子的耐压玻璃瓶，然后进料 180 份甲苯和 60 份三异丁基铝。将该玻璃瓶浸入冰水浴中冷却。然后加入 224.2 份二乙醚并搅拌混合物。然后加入 8.89 份磷酸并搅拌混合物，同时将该玻璃

瓶冷却在冰水浴中。在该瓶冷却过程中，间或地释放该瓶的内压以避免内压因三异丁基铝与磷酸的反应而升高。然后加入 8.98 份 1,8-二氮杂双环(5,4,0)十一碳烯-7 的甲酸盐。将所得到的反应混合物在 60℃ 的温水浴中保持 1 小时，获得了催化剂溶液。

- 5 按与实施例 4 中描述的不同方法实施聚合以得到粉末状聚合物，其中采用了上述的催化剂溶液，其它条件保持一致。聚合转化率为 98.9%。

所得到的聚醚聚合物(固体高分子电解质用材料 H)的组成表示为单体单元的量: 由 90 摩尔%环氧乙烷(EO)单元、3.2 摩尔%环氧丙烷(PO)单元和 6.8 摩尔%烯丙基缩水甘油醚(AGE)单元组成。评定该聚合物的性能。结果示于表 2 中。

按与实施例 4 中所描述的相同的方法制备了固体高分子电解质薄膜，其中采用了固体高分子电解质用材料 H 代替了固体高分子电解质用材料 G。评估了该薄膜的表面状态和性能。结果示于表 2 中。

15

表 2

实施例		4	5
固体高分子电解质用材料		G	H
阻聚剂中含水量 (%)		0.0007	0.0007
洗涤溶剂中含水量 (%)		0.0032	0.0032
淤浆中含水量 (%)		0.006	0.008
聚合物中含水量 (%)		0.007	0.009
聚合物中甲苯不溶物含量 (%)		0.5	0.2
聚合物重均分子量 ( $\times 10^{-5}$ )		3.0	3.1
薄膜表面状态		光滑	光滑
离子电导率 (S/cm)		$5.1 \times 10^{-5}$	$6.3 \times 10^{-5}$
在以下电压下的 CV 值	2 (V)	0	0
	2.5	0	0
	3	0	0
	3.5	0	0
	4	0	0
	4.5	0	1
	5	7	12

备注: 所有的含水量均基于聚合物计。

从表 2 中可以看出，根据该方法获得了含有少量水和少量甲苯不

溶物的聚醚聚合物，该方法在聚合终止步骤和随后的步骤中，将含有聚醚聚合物的体系中的含水量调节在特定范围内。由该聚醚聚合物制成的固体高分子电解质薄膜具有光滑的表面、良好的离子电导率和优异的电气稳定性（实施例4和5）。

5

#### 工业应用性

当将本发明的固体高分子电解质用材料成型为成型固体高分子电解质时，其具有良好的加工性能和成形性能。所成型的固体高分子电解质呈现出高离子电导率并具有高机械强度，尽管成型的电解质很薄。而且，该成型固体高分子电解质表现出良好的可剥离性能。

该成型固体高分子电解质合用作电池的阴极和电池的离子导电性电解质。对电池的种类没有特别的限制，作为电池的实例，可以提及的是碱金属电池，如锂、钾和钠电池；卤盐电池，如锌-氯化银电池、镁-氯化银电池和镁-氯化铜电池；和质子传导型电池如镍-氢电池。其中，优选锂离子二次电池，因为其工作容量高而且锂离子在固体电解质内具有高电导率。所述电池优选具有这样的结构：电解质不含液体电解质，仅由固体高分子电解质组成。具有仅由固体高分子电解质组成的阴极或电解质的电池表现出高工作容量和良好的循环特性。

本发明的聚醚聚合物含有少量水和少量交联结构，因此，表现出良好的加工性能和成形或成型性能并提供出具有光滑表面的成型固体高分子电解质。考虑到这些有益的性能，该聚醚聚合物合用作橡胶辊，如纺纤维或纺纱橡胶辊和OA仪器用橡胶辊，以及密封材料如水溶胀型止水密封件和包装，以及离子导电性材料如固体电解质和抗静电剂。