(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115038738 B
(45)授权公告日 2024.06.21

(21)申请号 202180010617.X
(22)申请日 2021.01.22
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115038738 A
(43)申请公布日 2022.09.09
(30)优先权数据
20206000.0 2020.11.05 EP
62/965,560 2020.01.24 US
62/977,521 2020.02.17 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.07.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2021/050071 2021.01.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/146815 FR 2021.07.29
(73)专利权人 魁北克电力公司
地址 加拿大魁北克
(72)发明人 J-C·戴格尔 A-P·拉鲁切
P·查尔斯特 A·圭尔费
M·登蒂格尼 M·阿曼德
A·欣滕那赫 K·扎吉布
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 徐国栋 林柏楠
(51)Int.Cl.
C08G 75/30(2006.01)
C25B 13/08(2006.01)
H01G 11/48(2006.01)
H01M 10/0565(2006.01)
H01M 6/18(2006.01)
C08L 81/10(2006.01)
(56)对比文件
CN 1320979 A,2001.11.07
JP H08217745 A,1996.08.27
JP H10168194 A,1998.06.23
聂进.聚多氟烷氧基磺酰亚胺锂盐的合成及性能研究.华中理工大学学报.2000,第28卷110-112.
Jin Nie等.New type of lithium Poly (polyfluoroalkoxy) sulfonylimides as salts for PEO-based solvent-free electrolytes.Journal of Applied Polymer science.2001,第82卷1883.
审查员 王万明

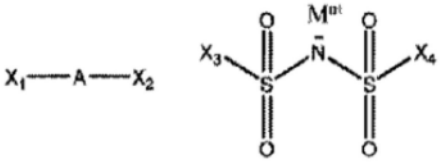
权利要求书19页 说明书49页 附图11页

(54)发明名称

基于离子单体的聚合物、包含其的组合物、其制造方法及其在电化学应用中的用途

(57)摘要

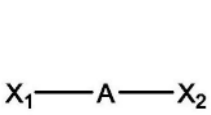
本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个重复单元,所述重复单元包含至少一种包含至少两个官能团的化合物和金属双(卤代磺酰基)酰亚胺之间的反应产物,其用于电化学应用,特别用于电化学蓄能器,如电池组、电致变色器件和超级电容器。本技术还涉及包含所述离子聚合物的聚合物组合物、固体聚合物电解质组合物、固体聚合物电解质、电极材料。也描述了它们在电化学电池和电化学蓄能器中的用途以及它们的制造方法。



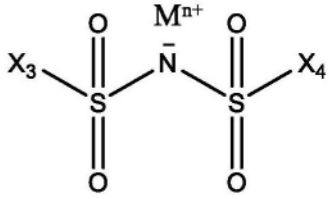
式1 AA 式2

CN 115038738 B

1.一种离子聚合物,其包含至少一个重复单元,所述重复单元包含至少一种包含至少两个官能团的式1的化合物和式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺之间的反应产物:



式1



式2

其中,

A是选自直链或支链C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链C_1-C_{10}亚烷氧基C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链聚(C_1-C_{10}亚烷氧基)C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链聚醚和直链或支链聚酯的取代或未取代的有机基团;

X_1和X_2是独立地和在每次出现时选自羟基、硫醇基团和胺基团的官能团;

X_3和X_4是各自独立地选自F、Cl、Br和I的卤素原子;和

M^{n+}是选自Na^+、K^+、Li^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}离子的碱金属或碱土金属离子,

其中所述离子聚合物进一步包含至少一个可交联官能团,所述可交联官能团存在于离子聚合物的碳链的至少一端,存在于离子聚合物的碳链的侧链上,或存在于离子聚合物的碳链的至少一端和其侧链上。

2.根据权利要求1的离子聚合物,其中所述可交联官能团选自C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯和羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯基团。

3.根据权利要求1或2的离子聚合物,其中X_3和X_4都是氯原子。

4.根据权利要求1或2的离子聚合物,其中M^{n+}是选自Na^+、K^+和Li^+离子的碱金属离子。

5.根据权利要求4的离子聚合物,其中M^{n+}是Li^+。

6.根据权利要求1或2的离子聚合物,其中X_1和X_2都是羟基。

7.根据权利要求6的离子聚合物,其中式1的化合物选自甘油、烷二醇、聚乙二醇和其中至少两种的组合。

8.根据权利要求7的离子聚合物,其中式1的化合物是烷二醇,所述烷二醇选自1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-戊二醇、乙基己二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、聚己内酯二醇、乙二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇和其中至少两种的组合。

9.根据权利要求7的离子聚合物,其中式1的化合物是聚乙二醇,所述聚乙二醇选自二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇和其中至少两种的组合。

10.根据权利要求7的离子聚合物,其中式1的化合物是甘醇。

11.根据权利要求7的离子聚合物,其中式1的化合物是甘油。

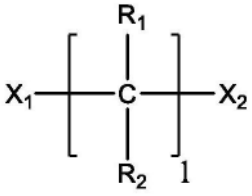
12.根据权利要求1或2的离子聚合物,其中式1的化合物选自烷二胺、1,8-二氨基-3,6-二氧杂辛烷、1,11-二氨基-3,6,9-三氧杂十一烷、4,9-二氧杂-1,12-十二烷二胺、1,14-二氨基-3,6,9,12-四氧杂十四烷、聚(乙二醇)二胺、以商标**JEFFAMINE®**商业化的D、ED或EDR系列的产品和其中至少两种的组合。

13.根据权利要求12的离子聚合物,其中式1的化合物是烷二胺,所述烷二胺选自1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,2-丙二胺、1,2-丁二胺、2,3-丁二胺、1,3-丁二胺、1,2-戊二胺、2,4-二氨基-2-甲基戊烷、乙二胺和其中至少两种的组合。

14.根据权利要求12的离子聚合物,其中式1的化合物是选自**JEFFAMINE®** ED-600、ED-900、和ED-2003的**JEFFAMINE®** ED系列产品。

15.根据权利要求12的离子聚合物,其中式1的化合物是式$H_2NCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nNH_2$的聚(乙二醇)二胺,其中n为1或2。

16.根据权利要求1或2的离子聚合物,其中A是任选取代的直链或支链C_1-C_{10}亚烷基且式1的化合物是式3的化合物:



式3

其中,

X_1和X_2如权利要求1中定义;

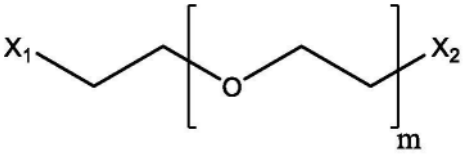
R_1和R_2独立地和在每次出现时选自氢原子、羟基、硫醇基团、胺基团、选自F、Cl、Br和I的卤素原子、和选自C_1-C_{10}烷基、C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯和氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯的直链或支链取代基;和

l是在1至10的范围内的数值。

17.根据权利要求16的离子聚合物,其中X_1和X_2都是羟基。

18.根据权利要求16的离子聚合物,其中R_1和R_2独立地和在每次出现时选自氢原子、羟基、硫醇基团、胺基团、氟原子和选自C_1-C_{10}烷基、C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯和氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯的直链或支链取代基。

19.根据权利要求1或2的离子聚合物,其中A是直链或支链和任选取代的聚(C_1-C_{10}亚烷氧基)C_1-C_{10}亚烷基且式1的化合物是式4的化合物:



式4

其中,

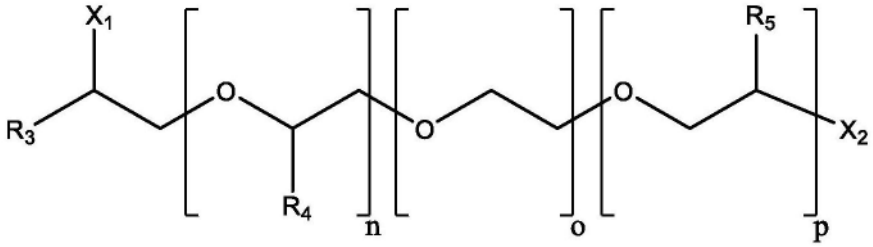
X_1和X_2如权利要求1中定义;和

m是在1至68的范围内的数值。

20.根据权利要求19的离子聚合物,其中X_1和X_2都是羟基。

21.根据权利要求19的离子聚合物,其中m是在1至10的范围内的数值。

22.根据权利要求1或2的离子聚合物,其中A是直链或支链和任选取代的聚醚且式1的化合物是式5的化合物:



式5

其中,

X_1和X_2如权利要求1中定义;

R_3、R_4和R_5独立地和在每次出现时选自C_1-C_{10}烷基;

选择n、o和p以使聚醚的数均分子量在220g/mol至2,000g/mol之间,包括上限和下限;

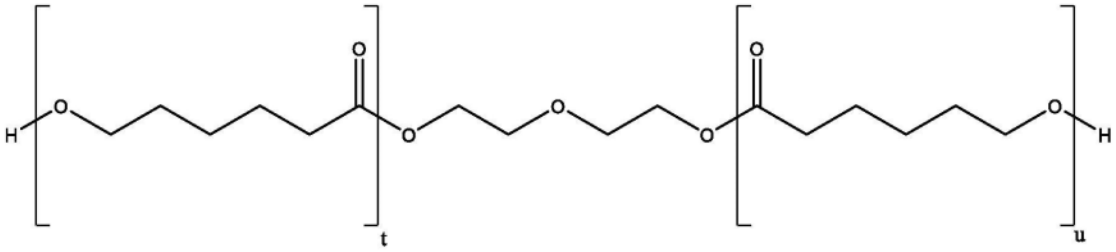
选择n和p以使总和(n+p)包含在1至6的范围内;和

o是在2至39的范围内的数值。

23.根据权利要求22的离子聚合物,其中R_3、R_4和R_5是甲基。

24.根据权利要求22的离子聚合物,其中X_1和X_2都是胺基团。

25.根据权利要求1或2的离子聚合物,其中A是任选取代的脂族聚酯,且式1的化合物是式7的化合物:

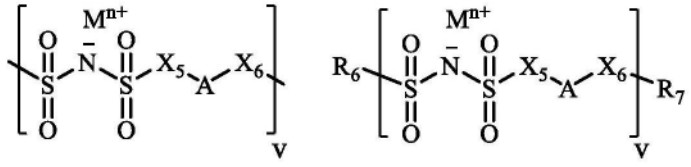


式7

其中,

t和u是在1至10的范围内的数值。

26.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式8(a)的重复单元或是式8(b)的聚合物:



式8(a)

式8(b)

其中,

A是独立地和在每次出现时选自直链或支链C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链C_1-C_{10}亚烷氧基C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链聚(C_1-C_{10}亚烷氧基)C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链聚醚和直链或支链聚酯的取代或未取代的有机基团;

X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和-NH基团;

R_6选自羟基、硫醇基团、胺基团和R_7-X_5-A-X_6-基团;

R_7是在每次出现时独立地选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、羰氧基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、羰氧基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、和羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯的可交联基团;

M^{n+}是选自Na^+、K^+、Li^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}离子的碱金属或碱土金属离子;和

v是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

27.根据权利要求26的离子聚合物,其中M^{n+}是选自Na^+、K^+和Li^+离子的碱金属离子。

28.根据权利要求26的离子聚合物,其中M^{n+}是Li^+。

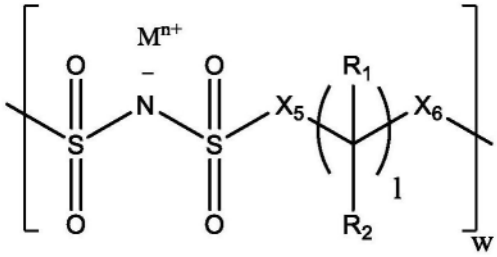
29.根据权利要求26至28任一项的离子聚合物,其中X_5和X_6都是氧原子。

30.根据权利要求26至28任一项的离子聚合物,其中X_5和X_6都是硫原子。

31.根据权利要求26至28任一项的离子聚合物,其中X_5和X_6都是NH基团。

32.根据权利要求26至28任一项的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

33.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式9的重复单元:



式9

其中,

M^{n+}是选自Na^+、K^+、Li^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}离子的碱金属或碱土金属离子;

X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和NH基团;

R_1和R_2独立地和在每次出现时选自氢原子、羟基、硫醇基团、胺基团、选自F、Cl、Br和I的卤素原子、和选自C_1-C_{10}烷基、C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯和氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯的直链或支链取代基;

l是在1至10的范围内的数值;和

w是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

34.根据权利要求33的离子聚合物,其中M^{n+}是选自Na^+、K^+和Li^+离子的碱金属离子。

35.根据权利要求34的离子聚合物,其中M^{n+}是Li^+。

36.根据权利要求33至35任一项的离子聚合物,其中R_1和R_2独立地和在每次出现时选自氢原子、羟基、硫醇基团、胺基团、氟原子和选自C_1-C_{10}烷基、C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯和氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯的直链或支链取代基。

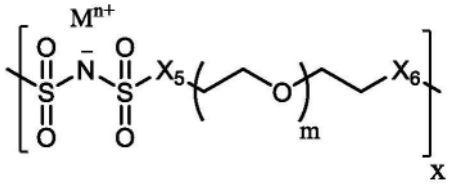
37.根据权利要求33至35任一项的离子聚合物,其中X_5和X_6都是氧原子。

38.根据权利要求33至35任一项的离子聚合物,其中X_5和X_6都是硫原子。

39.根据权利要求33至35任一项的离子聚合物,其中X_5和X_6都是NH基团。

40.根据权利要求33至35任一项的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8000g/mol至60 000g/mol之间,包括上限和下限。

41.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式10的重复单元:



式10

其中,

M^{n+}是选自Na^+、K^+、Li^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}离子的碱金属或碱土金属离子;

X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和-NH基团;

m是在1至68的范围内的数值;和

x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

42.根据权利要求41的离子聚合物,其中M^{n+}是选自Na^+、K^+和Li^+离子的碱金属离子。

43.根据权利要求42的离子聚合物,其中M^{n+}是Li^+。

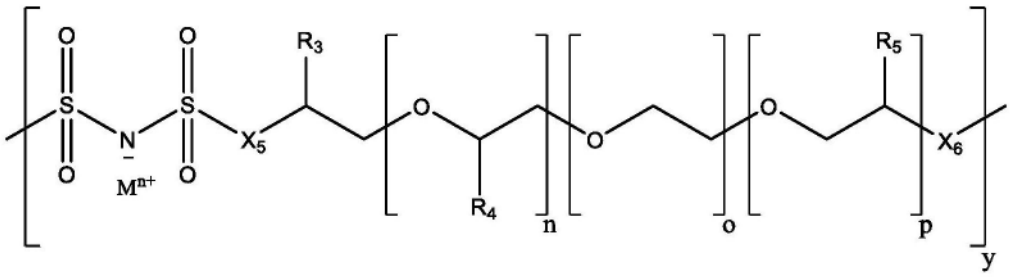
44.根据权利要求41至43任一项的离子聚合物,其中X_5和X_6都是氧原子。

45.根据权利要求41至43任一项的离子聚合物,其中X_5和X_6都是硫原子。

46.根据权利要求41至43任一项的离子聚合物,其中X_5和X_6都是NH基团。

47.根据权利要求41至43任一项的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

48.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式11的重复单元:



式11

其中,

M^{n+}是选自Na^+、K^+、Li^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}离子的碱金属或碱土金属离子;

X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和-NH基团;

R_3、R_4和R_5独立地和在每次出现时选自C_1-C_{10}烷基;

选择n和p以使总和(n+p)在1至6的范围内;

o是在2至39的范围内的数值;和

y是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

49.根据权利要求48的离子聚合物,其中M^{n+}是选自Na^+、K^+和Li^+离子的碱金属离子。

50.根据权利要求49的离子聚合物,其中M^{n+}是Li^+。

51.根据权利要求48至50任一项的离子聚合物,其中R_3、R_4和R_5是甲基。

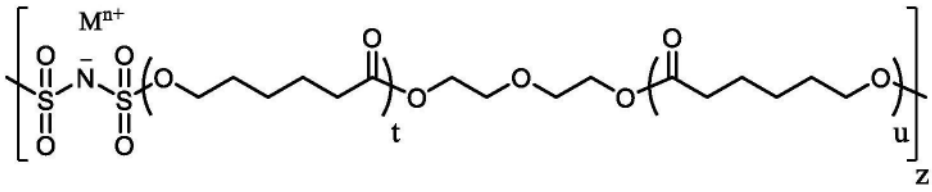
52.根据权利要求48至50任一项的离子聚合物,其中X_5和X_6都是氧原子。

53.根据权利要求48至50任一项的离子聚合物,其中X_5和X_6都是硫原子。

54.根据权利要求48至50任一项的离子聚合物,其中X_5和X_6都是-NH基团。

55.根据权利要求48至50任一项的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

56.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式12的重复单元:



式12

其中,

M^{n+}是选自Na^+、K^+、Li^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}离子的碱金属或碱土金属离子;

t和u是在1至10的范围内的数值;和

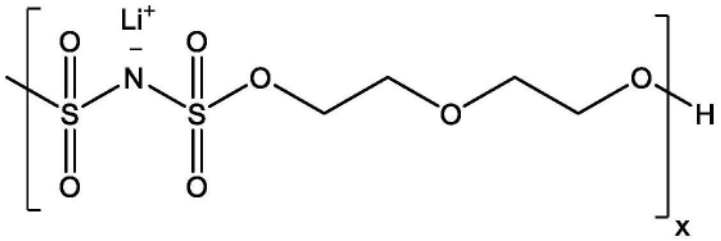
z是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

57.根据权利要求56的离子聚合物,其中M^{n+}是选自Na^+、K^+和Li^+离子的碱金属离子。

58.根据权利要求57的离子聚合物,其中M^{n+}是Li^+。

59.根据权利要求56至58任一项的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

60.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式13的片段:



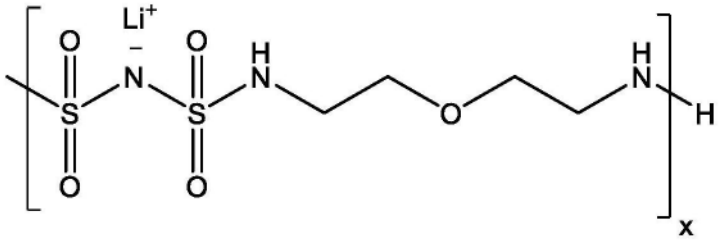
式 13

其中,

x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

61.根据权利要求60的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量为8,000g/mol至60,000g/mol,包括上限和下限。

62.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式14的片段:



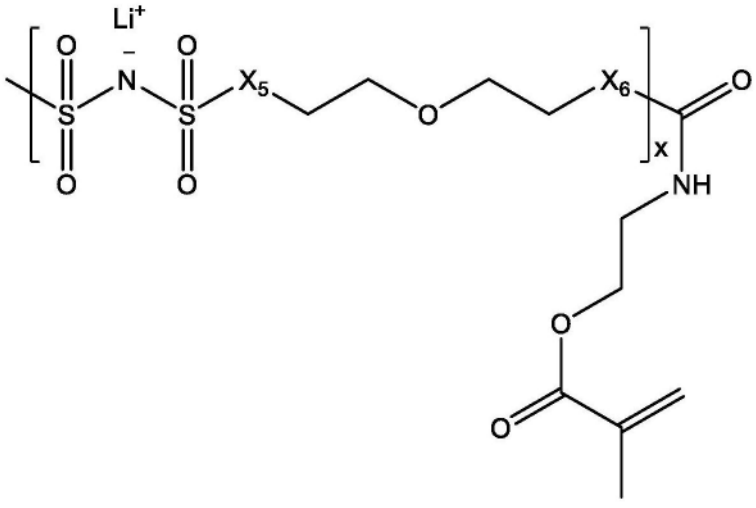
式 14

其中,

x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

63.根据权利要求62的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

64.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式15的片段:



式 15

其中,

X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和NH基团;和

x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

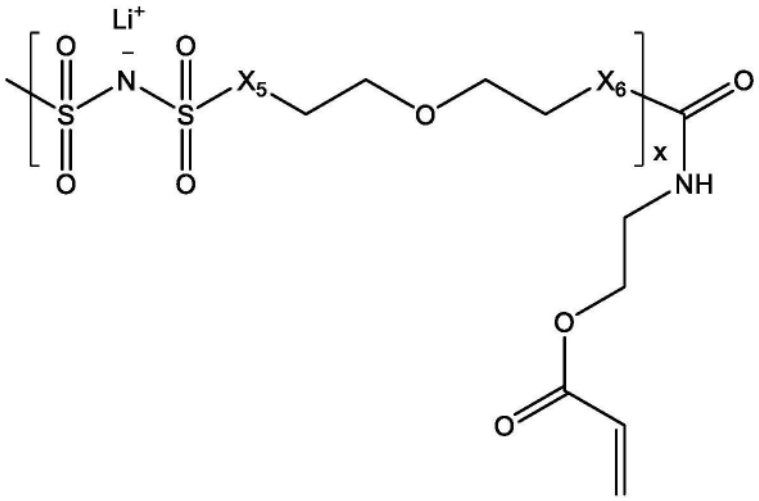
65.根据权利要求64的离子聚合物,其中X_5和X_6都是氧原子。

66.根据权利要求64的离子聚合物,其中X_5和X_6都是硫原子。

67.根据权利要求64的离子聚合物,其中X_5和X_6都是NH基团。

68.根据权利要求64至67任一项的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8000g/mol至60 000g/mol之间,包括上限和下限。

69.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式16的片段:



式16

其中,

X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和-NH基团;和

x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

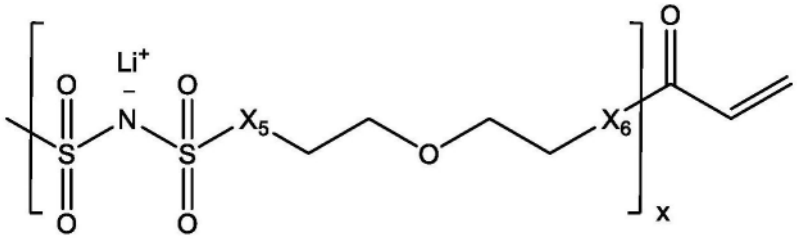
70.根据权利要求69的离子聚合物,其中X_5和X_6都是氧原子。

71.根据权利要求69的离子聚合物,其中X_5和X_6都是硫原子。

72.根据权利要求69的离子聚合物,其中X_5和X_6都是-NH基团。

73.根据权利要求69至72任一项的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

74.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式17的片段:



式17

其中,

X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和-NH基团;和

x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

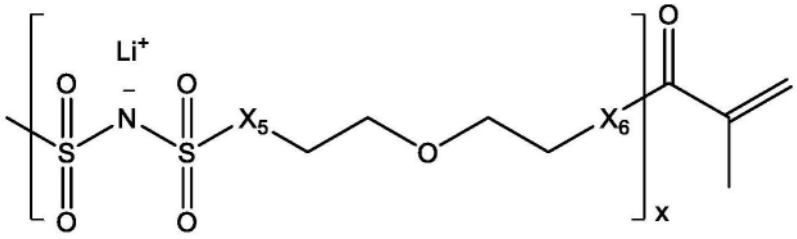
75.根据权利要求74的离子聚合物,其中X_5和X_6都是氧原子。

76.根据权利要求74的离子聚合物,其中X_5和X_6都是硫原子。

77.根据权利要求74的离子聚合物,其中X_5和X_6都是-NH基团。

78.根据权利要求74至77任一项的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

79.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式18的片段:



式 18

其中,

X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和-NH基团;和

x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

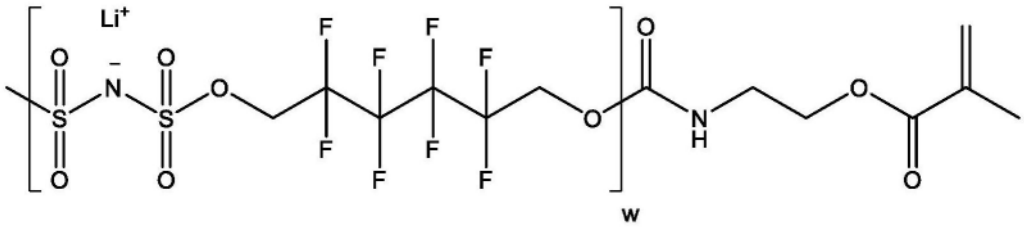
80.根据权利要求79的离子聚合物,其中X_5和X_6都是氧原子。

81.根据权利要求79的离子聚合物,其中X_5和X_6都是硫原子。

82.根据权利要求79的离子聚合物,其中X_5和X_6都是-NH基团。

83.根据权利要求79至82任一项的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

84.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式19的片段:



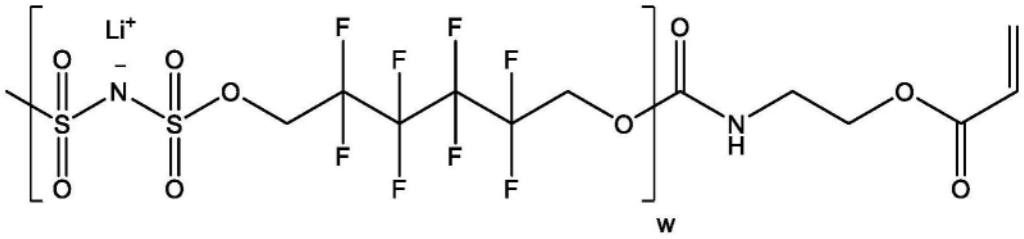
式 19

其中,

w是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

85.根据权利要求84的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

86.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式20的片段:



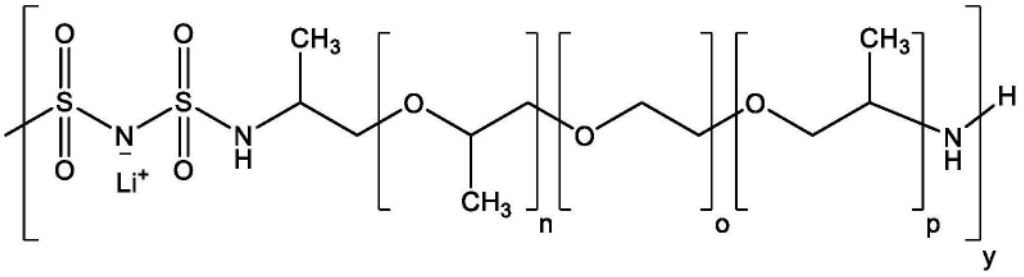
式 20

其中,

w是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

87.根据权利要求86的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

88.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式21的片段:



式 21

其中,

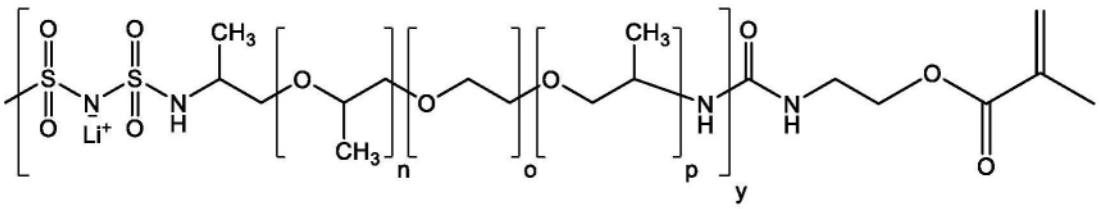
选择n和p以使总和(n+p)在1至6的范围内;

o是在2至39的范围内的数值;和

y是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

89.根据权利要求88的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

90.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式22的片段:



式 22

其中,

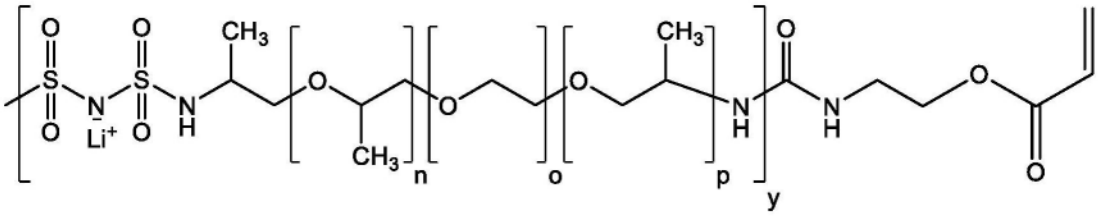
选择n和p以使总和(n+p)在1至6的范围内;

o是在2至39的范围内的数值;和

y是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

91.根据权利要求90的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

92.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式23的片段:



式23

其中,

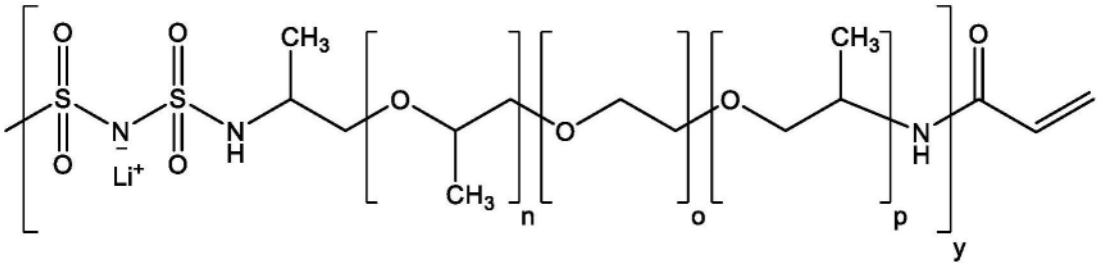
选择n和p以使总和(n+p)在1至6的范围内;

o是在2至39的范围内的数值;和

y是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

93.根据权利要求92的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

94.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式24的片段:



式24

其中,

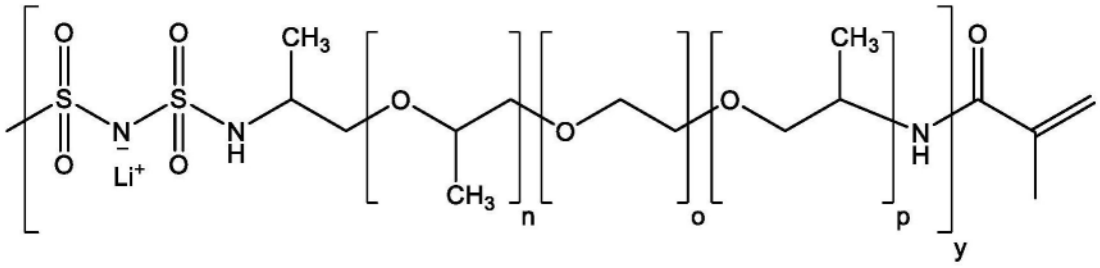
选择n和p以使总和(n+p)在1至6的范围内;

o是在2至39的范围内的数值;和

y是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

95.根据权利要求94的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

96.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式25的片段:



式 25

其中,

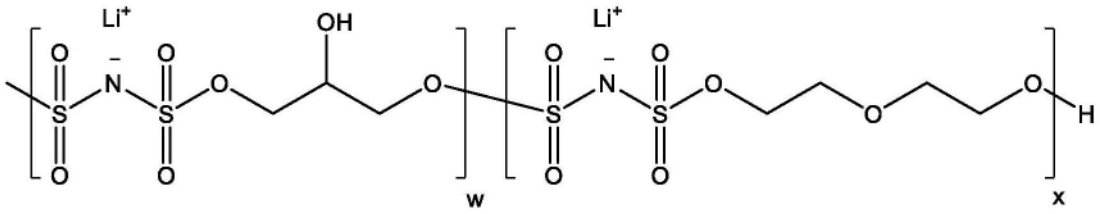
选择n和p以使总和(n+p)在1至6的范围内;

o是在2至39的范围内的数值;和

y是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

97.根据权利要求96的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

98.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式26的片段:



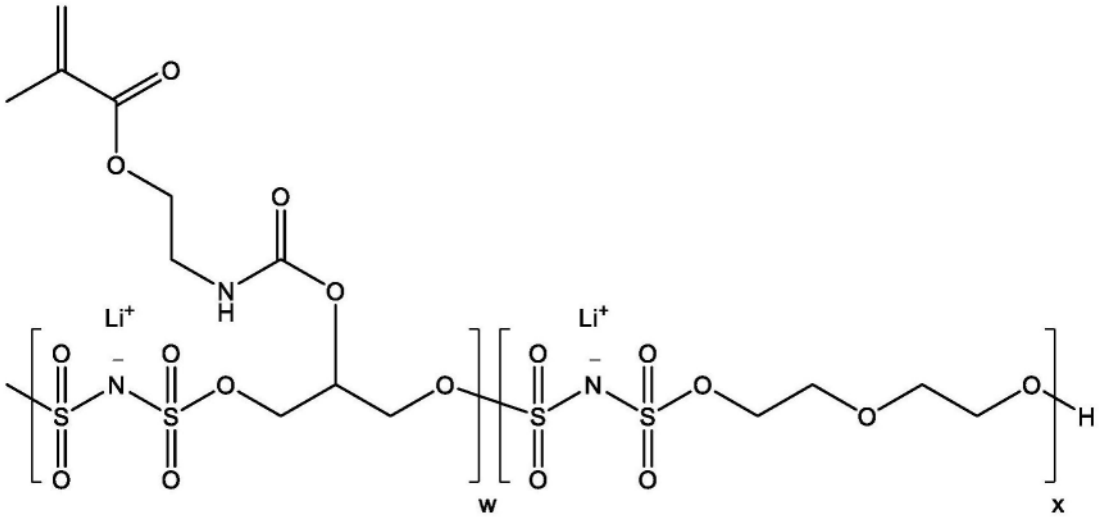
式 26

其中,

w和x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

99.根据权利要求98的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

100.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式27的片段:



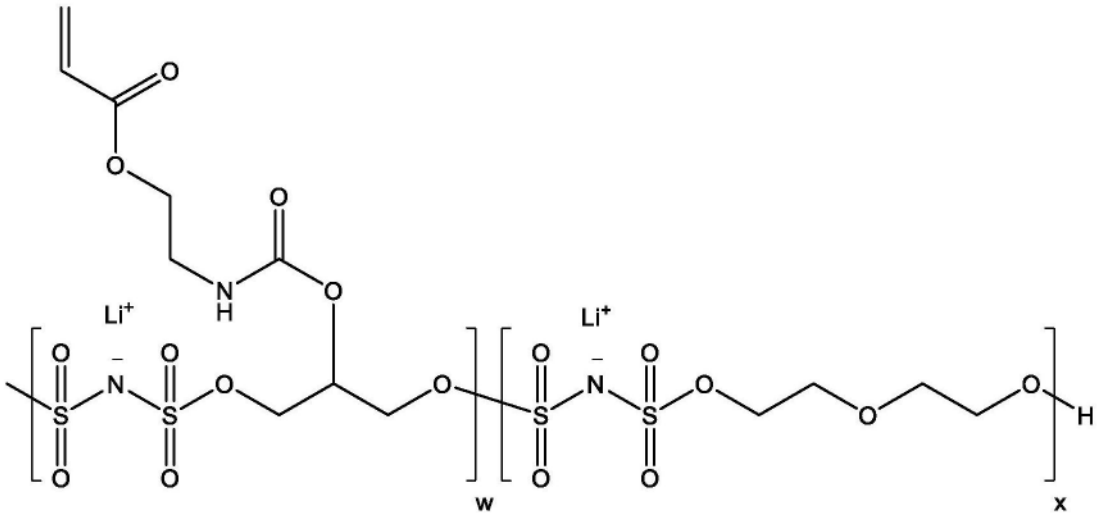
式 27

其中,

w和x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

101.根据权利要求100的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

102.根据权利要求1的离子聚合物,所述离子聚合物包含至少一个式28的片段:



式 28

其中,

w和x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至150,000g/mol之间,包括上限和下限。

103.根据权利要求102的离子聚合物,其中所述离子聚合物的数均分子量在8,000g/mol至60,000g/mol之间,包括上限和下限。

104.一种聚合物组合物,其包含至少一种如权利要求1至103任一项中所述的离子聚合物。

105.根据权利要求104的聚合物组合物,所述聚合物组合物进一步包含至少一种附加组分或添加剂。

106.根据权利要求105的聚合物组合物,其中所述附加组分或添加剂选自离子导体、无机粒子和其中至少两种的组合。

107.根据权利要求106的聚合物组合物,其中所述无机粒子为玻璃粒子、陶瓷粒子、或其组合。

108.根据权利要求105的聚合物组合物,其中所述附加组分或添加剂是填料添加剂。

109.根据权利要求108的聚合物组合物,其中所述填料添加剂选自二氧化钛(TiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)和二氧化硅(SiO_2)粒子或纳米粒子。

110.根据权利要求104至109任一项的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物是固体聚合物电解质组合物。

111.根据权利要求104至109任一项的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物是电极材料的粘合剂。

112.根据权利要求104至109任一项的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物用于电化学电池。

113.根据权利要求104至109任一项的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物用于超级电容器。

114.根据权利要求113的聚合物组合物,其中所述超级电容器是碳-碳超级电容器。

115.根据权利要求104至109任一项的聚合物组合物,其中所述聚合物组合物用于电致变色材料。

116.一种固体聚合物电解质组合物,其包含如权利要求1至103任一项中所述的离子聚合物或如权利要求104至109任一项中所述的聚合物组合物。

117.根据权利要求116的固体聚合物电解质组合物,所述固体聚合物电解质组合物进一步包含至少一种盐。

118.根据权利要求117的固体聚合物电解质组合物,其中所述盐是离子盐。

119.根据权利要求118的固体聚合物电解质组合物,其中所述离子盐选自锂盐、钠盐、钾盐、钙盐和镁盐。

120.根据权利要求119的固体聚合物电解质组合物,其中所述离子盐是锂盐。

121.根据权利要求120的固体聚合物电解质组合物,其中所述锂盐选自六氟磷酸锂($LiPF_6$)、双(三氟甲磺酰基)亚氨基锂(LiTFSI)、双(氟磺酰基)亚氨基锂(LiFSI)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂(LiTDI)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑锂(LiDCTA)、双(五氟乙基磺酰基)亚氨基锂(LiBETI)、四氟硼酸锂($LiBF_4$)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、硝酸锂($LiNO_3$)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氟化锂(LiF)、高氯酸锂($LiClO_4$)、六氟砷酸锂($LiAsF_6$)、三氟甲磺酸锂($LiSO_3CF_3$)(LiTf)、氟烷基磷酸锂$Li[PF_3(CF_2CF_3)_3]$(LiFAP)、四(三氟乙酰氧基)硼酸锂$Li[B(OCOCF_3)_4]$(LiTFAB)、双(1,2-苯二醇(2-)-O,O')硼酸锂$Li[B(C_6O_2)_2]$(LiBBB)和其中至少两种的组合。

122.根据权利要求116至121任一项的固体聚合物电解质组合物,所述固体聚合物电解质组合物进一步包含至少一种附加组分或添加剂。

123.根据权利要求122的固体聚合物电解质组合物,其中所述附加组分或添加剂选自

离子导电材料、无机粒子和其中至少两种的组合。

124.根据权利要求123的固体聚合物电解质组合物,其中所述无机粒子为玻璃粒子、陶瓷粒子、或其组合。

125.一种固体聚合物电解质,其包含如权利要求1至103任一项中所述的离子聚合物或如权利要求116至124任一项中所述的固体聚合物电解质组合物,其中所述离子聚合物任选交联。

126.一种电极材料,其包含电化学活性材料和如权利要求1至103任一项中所述的离子聚合物或如权利要求104至109任一项中所述的聚合物组合物。

127.根据权利要求126的电极材料,其中所述聚合物或聚合物组合物是粘合剂。

128.根据权利要求126的电极材料,其中所述电化学活性材料为粒子形式。

129.根据权利要求126至128任一项的电极材料,其中所述电化学活性材料选自金属氧化物、金属磷酸盐和钛酸盐。

130.根据权利要求129的电极材料,其中所述金属氧化物为锂金属氧化物。

131.根据权利要求129的电极材料,其中所述金属磷酸盐为锂化金属磷酸盐。

132.根据权利要求129的电极材料,其中所述钛酸盐为钛酸锂。

133.根据权利要求129的电极材料,其中所述电化学活性材料的金属选自钛(Ti)、铁(Fe)、镁(Mg)、锰(Mn)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铝(Al)和其中至少两种的组合。

134.根据权利要求126至128任一项的电极材料,所述电极材料进一步包含至少一种电子导电材料。

135.根据权利要求134的电极材料,其中所述电子导电材料选自炭黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纤维、碳纳米管和其中至少两种的组合。

136.根据权利要求135的电极材料,其中所述碳纤维为碳纳米纤维。

137.根据权利要求135的电极材料,其中所述电子导电材料是乙炔黑。

138.根据权利要求126至128任一项的电极材料,所述电极材料进一步包含至少一种附加组分或添加剂。

139.根据权利要求138的电极材料,其中所述附加组分或添加剂选自离子导体、无机粒子和盐。

140.根据权利要求139的电极材料,其中所述无机粒子为玻璃或陶瓷粒子。

141.根据权利要求139的电极材料,其中所述无机粒子为纳米陶瓷。

142.根据权利要求138的电极材料,其中所述附加组分或添加剂选自Al_2O_3、TiO_2和SiO_2。

143.根据权利要求126至128任一项的电极材料,其中所述电极材料是正极材料。

144.根据权利要求126至128任一项的电极材料,其中所述电极材料是负极材料。

145.根据权利要求144的电极材料,其中所述电化学活性材料是钛酸锂。

146.根据权利要求145的电极材料,其中所述钛酸锂是碳涂布的钛酸锂。

147.一种电极,其包含在集流体上的如权利要求126至128任一项中所述的电极材料。

148.一种电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中负极、正极和电解质的至少一种包含如权利要求1至103任一项中所述的离子聚合物或如权利要求104至109任一项中所述的聚合物组合物。

149.一种电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中负极和正极的至少一种如权利

要求147中所述。

150.一种电化学电池,其包含负极、正极和如权利要求125中所述的固体聚合物电解质。

151.一种电化学蓄能器,其包含至少一个如权利要求148至150任一项中所述的电化学电池。

152.根据权利要求151的电化学蓄能器,其中所述电化学蓄能器是选自锂电池组、锂离子电池组、钠电池组、钠离子电池组、镁电池组和镁离子电池组的电池组。

153.根据权利要求152的电化学蓄能器,其中所述电池组是锂或锂离子电池组。

154.一种制备如权利要求1至103任一项中所述的离子聚合物或如权利要求104至109任一项中所述的聚合物组合物的方法,所述方法包含以下步骤:

(i)制备式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺;和

(ii)使至少一种式1的化合物与所述式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺反应。

155.根据权利要求154的方法,所述方法进一步包含制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤。

156.根据权利要求155的方法,其中所述制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤通过氨基磺酸和卤代磺酸之间在至少一种卤化剂存在下的反应进行。

157.根据权利要求156的方法,其中所述卤化剂选自三氯化磷、五氯化磷、亚硫酰氯、亚硫酰氟、三氯氧磷和乙二酰氯。

158.根据权利要求156的方法,其中所述卤化剂是亚硫酰氯。

159.根据权利要求156的方法,其中所述卤代磺酸是氯磺酸。

160.根据权利要求155的方法,其中所述制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在60℃至150℃的温度下进行,包括上限和下限。

161.根据权利要求160的方法,其中所述制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在70℃至145℃的温度下进行,包括上限和下限。

162.根据权利要求161的方法,其中所述制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在80℃至140℃的温度下进行,包括上限和下限。

163.根据权利要求162的方法,其中所述制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在90℃至100℃的温度下进行,包括上限和下限。

164.根据权利要求160的方法,其中所述制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在110℃至140℃的温度下进行,包括上限和下限。

165.根据权利要求164的方法,其中所述制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在120℃至140℃的温度下进行,包括上限和下限。

166.根据权利要求165的方法,其中所述制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在125℃至140℃的温度下进行,包括上限和下限。

167.根据权利要求166的方法,其中所述制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在125℃至135℃的温度下进行,包括上限和下限。

168.根据权利要求155的方法,其中所述制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在130℃的温度下进行24小时的时间。

169.根据权利要求155的方法,其中所述双(卤代磺酰基)酰亚胺是双(氯磺酰基)酰亚

胺。

170.根据权利要求154至169任一项的方法,其中所述制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤通过双(卤代磺酰基)酰亚胺和至少一种金属化剂之间任选在溶剂存在下的金属化反应进行。

171.根据权利要求170的方法,其中所述金属化剂包含选自锂、钠、钾、钙和镁的碱金属。

172.根据权利要求171的方法,其中所述金属化剂包含选自锂、钠和钾的碱金属。

173.根据权利要求172的方法,其中所述金属化剂是锂化剂。

174.根据权利要求173的方法,其中所述锂化剂选自氢氧化锂、碳酸锂、碳酸氢锂、氢化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂、式RCO_2Li的锂羧酸盐,其中R是直链或支链C_1-C_{10}烷基或芳烃、草酸锂和金属锂。

175.根据权利要求173的方法,其中所述锂化剂是氯化锂(LiCl)。

176.根据权利要求170的方法,其中所述溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、四氯化碳、氯仿、乙腈、四氢呋喃和其中至少两种的可混溶组合。

177.根据权利要求176的方法,其中所述溶剂是N,N-二甲基甲酰胺。

178.根据权利要求154至169任一项的方法,其中所述制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在20℃至150℃的温度下进行,包括上限和下限。

179.根据权利要求178的方法,其中所述制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在30℃至135℃的温度下进行,包括上限和下限。

180.根据权利要求179的方法,其中所述制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在40℃至130℃的温度下进行,包括上限和下限。

181.根据权利要求180的方法,其中所述制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在50℃至125℃的温度下进行,包括上限和下限。

182.根据权利要求181的方法,其中所述制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在60℃至120℃的温度下进行,包括上限和下限。

183.根据权利要求182的方法,其中所述制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在70℃至115℃的温度下进行,包括上限和下限。

184.根据权利要求183的方法,其中所述制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在80℃至110℃的温度下进行,包括上限和下限。

185.根据权利要求184的方法,其中所述制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在90℃至105℃的温度下进行,包括上限和下限。

186.根据权利要求154至169任一项的方法,其中所述制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在100℃的温度下进行。

187.根据权利要求154至169任一项的方法,其中所述制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤进行10小时至48小时的时间,包括上限和下限。

188.根据权利要求187的方法,其中所述制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤进行10小时至24小时的时间,包括上限和下限。

189.根据权利要求188的方法,其中所述制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤进行12小时至24小时的时间,包括上限和下限。

190.根据权利要求154至169任一项的方法,其中所述使至少一种式1的化合物与所述式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺反应的步骤是聚合步骤。

191.根据权利要求190的方法,其中所述聚合通过缩聚进行。

192.根据权利要求190的方法,其中所述聚合通过聚酯化进行。

193.根据权利要求192的方法,其中所述聚酯化通过Fischer酯化反应进行。

194.根据权利要求192的方法,其中所述聚酯化通过Steglich酯化反应进行。

195.根据权利要求154至169任一项的方法,其中所述使至少一种式1的化合物与所述式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺反应的步骤在溶剂存在下进行。

196.根据权利要求195的方法,其中所述溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、四氯化碳、氯仿、乙腈、四氢呋喃和其中至少两种的可混溶组合。

197.根据权利要求196的方法,其中所述溶剂是N,N-二甲基甲酰胺。

198.根据权利要求190的方法,其中所述聚合步骤在至少一种碱和任选至少一种聚合催化剂和/或至少一种助催化剂和/或任选至少一种酰化催化剂存在下进行。

199.根据权利要求198的方法,其中所述聚合催化剂选自酸性催化剂、亲核催化剂和硼基催化剂。

200.根据权利要求199的方法,其中所述酸性催化剂是路易斯酸催化剂。

201.根据权利要求200的方法,其中所述亲核催化剂选自吡啶和其它吡啶衍生物。

202.根据权利要求201的方法,其中所述亲核催化剂是4-二甲基氨基吡啶。

203.根据权利要求199的方法,其中所述硼基催化剂是硼酸基催化剂、亚硼酸基催化剂或二烃基硼酸基催化剂。

204.根据权利要求199的方法,其中所述聚合催化剂选自式Ar_2BOH的二芳基硼酸,其中Ar是芳基、三氟苯基硼酸、9H-9-硼-10-噻蒽-9-醇、10H-酚恶烃基硼-10-醇、三溴化硼、三氯化硼、酰基氟硼酸盐、三乙基氧鎓氟硼酸盐、三氟化硼醚合物、三氟化硼、三(五氟苯基)硼烷和当相容时,其中至少两种的组合。

205.根据权利要求204的方法,其中所述二芳基硼酸为二苯基硼酸。

206.根据权利要求198的方法,其中所述碱选自三乙胺、N,N-二异丙基乙基胺、吡啶和吡啶衍生物。

207.根据权利要求206的方法,其中所述碱是三乙胺。

208.根据权利要求154至169任一项的方法,所述方法进一步包含后官能化或后聚合改性步骤。

209.根据权利要求208的方法,其中进行所述后官能化或后聚合改性步骤以引入至少一个可交联官能团。

210.根据权利要求209的方法,其中所述后官能化或后聚合改性步骤通过至少一个官能团与至少一种可交联官能团前体之间的反应进行。

211.根据权利要求209的方法,其中所述可交联官能团选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、羰氧基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、羰氧基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯

酸酯和羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯。

212.根据权利要求154至169任一项的方法,所述方法进一步包含分离或提纯步骤。

213.根据权利要求212的方法,其中所述分离或提纯步骤通过液相色谱法或过滤法进行。

214.根据权利要求213的方法,其中所述液相色谱法是空间排阻色谱法。

215.根据权利要求213的方法,其中所述过滤法是膜过滤法。

216.根据权利要求215的方法,其中所述膜过滤法是膜纳滤法或膜超滤法。

217.根据权利要求216的方法,其中所述膜过滤法是膜超滤法。

218.根据权利要求217的方法,其中所述膜具有1,000DA的分子量截止界限。

219.根据权利要求154至169任一项的方法,所述方法进一步包含涂布聚合物组合物的步骤。

220.根据权利要求219的方法,其中所述涂布步骤通过选自刮刀涂布法、逗号式涂布法、反逗号式涂布法、印刷法、凹版涂布法和狭缝模头涂布法的至少一种方法进行。

221.根据权利要求220的方法,其中所述涂布步骤通过选自刮刀涂布法和狭缝模头涂布法的至少一种方法进行。

222.根据权利要求154至169任一项的方法,所述方法进一步包含干燥聚合物组合物以除去任何残留溶剂和/或水的步骤。

223.根据权利要求222的方法,其中干燥聚合物组合物的步骤和涂布聚合物组合物的步骤同时进行。

224.根据权利要求154至169任一项的方法,所述方法进一步包含交联步骤。

225.根据权利要求224的方法,其中所述交联步骤通过紫外线辐射、通过热处理、通过微波辐射、在电子束下、通过γ辐照或通过X-射线辐照进行。

226.根据权利要求225的方法,其中所述交联步骤通过紫外线辐射、热处理或在电子束下进行。

227.根据权利要求224的方法,其中所述交联步骤在交联剂、热引发剂、光引发剂、催化剂、塑化剂的至少一种或其中至少两种的组合存在下进行。

228.根据权利要求227的方法,其中所述交联剂是2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮。

基于离子单体的聚合物、包含其的组合物、其制造方法及其在电化学应用中的用途

[0001] 相关申请

[0002] 本申请依据适用的法律要求2020年1月24日提交的美国临时专利申请No.62/965,560、2020年2月17日提交的美国临时专利申请No.62/977,521和2020年11月5日提交的欧洲专利申请No.20 206 000.0的优先权,它们的内容全文出于各种目的经此引用并入本文。

技术领域

[0003] 本申请涉及聚合物和它们在电化学应用中的用途的领域。更特别地,本申请涉及固体聚合物电解质、聚合物组合物、固体聚合物电解质组合物、它们的制造方法和它们在电化学电池、电致变色器件、超级电容器或电化学蓄能器,特别是在全固态电池组中的用途的领域。

[0004] 背景

[0005] 固体聚合物电解质是用于许多技术应用的有前途的材料,因为它们使得能够开发比基于使用液体电解质的对应物明显更安全、更轻、更灵活和更高效的全固态电化学系统,。

[0006] 尽管它们具有显著优点,但固体聚合物电解质的使用仍然受到限制,这主要是由于它们有限的电化学稳定性、低迁移数和相对较低的离子电导率。确实,常规固态聚合物电解质的电化学稳定性窗口仍然相对有限,因为常规固态聚合物电解质通常不支持高电压运行(≥4V vs.Li/Li^+)。

[0007] 此外,常规固体聚合物电解质,如基于聚(环氧乙烷)(PEO)的那些,面临在环境温度下的离子电导率问题。例如,当聚合物为熔融状态时,PEO的离子电导率为大约$10^{-3}S.cm^{-1}$(Hallinan等人,Annual review of materials research 43(2013):503-525)。但是,离子传输主要在非晶相中发生并在结晶相中减少,以致PEO基聚合物的离子电导率显著降低。确实,PEO基聚合物的离子电导率在低于其熔点的运行温度下显著降低(Armand,M.Solid State Ionics 9(1983):745-754)。POE基聚合物的交联度也与电化学稳定性和低离子电导率问题有关,特别是由于降低的链段运动性。

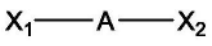
[0008] 解决低离子电导率问题的常用方法涉及聚合物结构的改性以降低其结晶度,例如通过使用包含降低结晶温度、玻璃化转变温度的单体单元的支化或嵌段PEO基聚合物,或通过增加离子迁移数。用于解决这一问题的另一种策略涉及在PEO基聚合物中并入纳米级陶瓷填料,如二氧化钛(TiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化硅(SiO_2)和铝酸锂($LiAlO_2$)纳米粒子以改进它们的机械强度。但是,这些填料的存在可促进聚合物的电化学和/或机械性质的降低。

[0009] 因此,需要开发不包括常规固体聚合物电解质的一个或多个缺点的固体聚合物电解质。

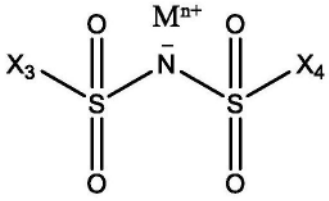
[0010] 概述

[0011] 根据一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个重复单元,所述重复

单元包含至少一种包含至少两个官能团的式1的化合物和式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺之间的反应产物：

[0012] 

式1



式2

[0013] 其中，

[0014] A是选自直链或支链C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链C_1-C_{10}亚烷氧基C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链聚(C_1-C_{10}亚烷氧基)C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链聚醚和直链或支链聚酯的取代或未取代的有机基团；

[0015] X_1和X_2是独立地和在每次出现时选自羟基、硫醇基团和胺基团的官能团；

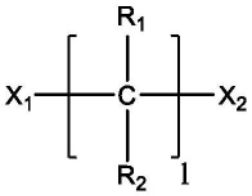
[0016] X_3和X_4是各自独立地选自F、Cl、Br和I的卤素原子；和

[0017] M^{n+}是选自Na^+、K^+、Li^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}离子的碱金属或碱土金属离子。

[0018] 在一个实施方案中，式1的化合物选自甘油、烷二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,2-丙二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、1,2-戊二醇、乙基己二醇、对薄荷烷-3,8-二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、聚己内酯二醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、聚乙二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇、其它类似的甘醇(glycols)和二醇(diols)和其中至少两种的组合。

[0019] 在另一实施方案中，式1的化合物选自烷二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,2-丙二胺、1,2-丁二胺、2,3-丁二胺、1,3-丁二胺、1,2-戊二胺、2,4-二氨基-2-甲基戊烷、乙二胺、1,8-二氨基-3,6-二氧杂辛烷、1,11-二氨基-3,6,9-三氧杂十一烷、4,9-二氧杂-1,12-十二烷二胺、1,14-二氨基-3,6,9,12-四氧杂十四烷、聚(乙二醇)二胺、以商标**JEFFAMINE®**商业化的D、ED或EDR系列的产品、其它类似的二胺和其中至少两种的组合。

[0020] 在另一实施方案中，A是任选取代的直链或支链C_1-C_{10}亚烷基且式1的化合物是式3的化合物：

[0021] 

式3

[0022] 其中，

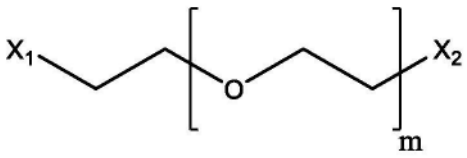
[0023] X_1和X_2如本文定义；

[0024] R_1和R_2独立地和在每次出现时选自氢原子、羟基、硫醇基团、胺基团、选自F、Cl、Br和I的卤素原子、和选自C_1-C_{10}烷基、C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙

烯酸酯、氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯和氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯的直链或支链取代基;和

[0025] l是在1至10的范围内的数值。

[0026] 在另一实施方案中,A是直链或支链和任选取代的聚(C_1-C_{10}亚烷氧基)C_1-C_{10}亚烷基且式1的化合物是式4的化合物:

[0027] 

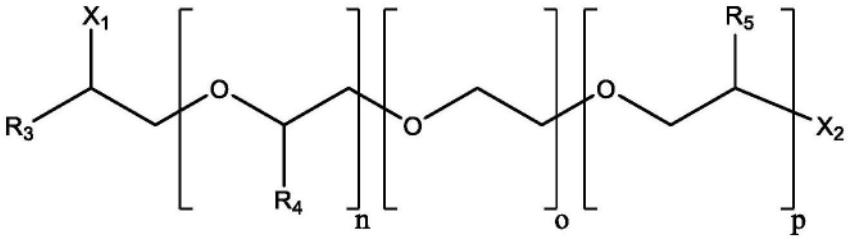
式 4

[0028] 其中,

[0029] X_1和X_2如本文定义;和

[0030] m是在1至68之间的数值。

[0031] 在另一实施方案中,A是直链或支链和任选取代的聚醚且式1的化合物是式5的化合物:

[0032] 

式 5

[0033] 其中,

[0034] X_1和X_2如本文定义;

[0035] R_3、R_4和R_5独立地和在每次出现时选自C_1-C_{10}烷基;

[0036] 选择n、o和p以使聚醚的数均分子量在大约220g/mol至大约2,000g/mol之间,包括上限和下限;

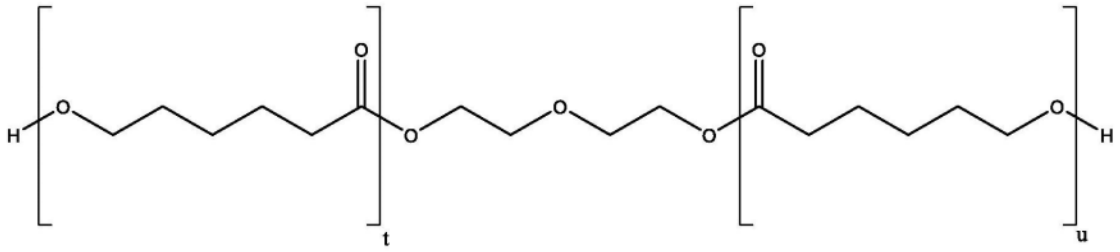
[0037] 选择n和p以使总和(n+p)在大约1至大约6之间;和

[0038] o是在大约2至大约39之间的数值。

[0039] 在另一实施方案中,R_3、R_4和R_5是甲基。

[0040] 在另一实施方案中,X_1和X_2都是胺基团。

[0041] 在另一实施方案中,A是任选取代的脂族聚酯,如聚己内酯,且式1的化合物是式7的化合物:

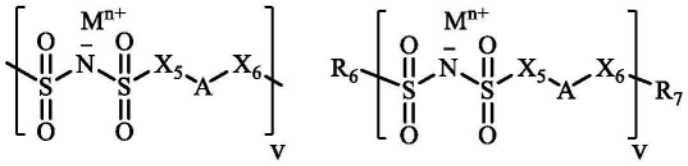
[0042] 

式 7

[0043] 其中，

[0044] t和u是在1至10的范围内的数值。

[0045] 根据另一个方面，本技术涉及一种离子聚合物，其包含至少一个式8(a)的重复单元或是式8(b)的聚合物：

[0046] 

式 8(a) 式 8(b)

[0047] 其中，

[0048] A是独立地和在每次出现时选自直链或支链C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链C_1-C_{10}亚烷氧基C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链聚(C_1-C_{10}亚烷氧基)C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链聚醚和直链或支链聚酯的取代或未取代的有机基团；

[0049] X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和-NH基团；

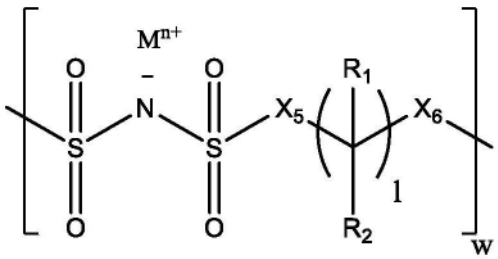
[0050] R_6选自羟基、硫醇基团、胺基团和R_7-X_5-A-X_6-基团；

[0051] R_7是在每次出现时独立地选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、羰氧基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、羰氧基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯和羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯的可交联基团；

[0052] M^{n+}是选自Na^+、K^+、Li^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}离子的碱金属或碱土金属离子；和

[0053] v是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间，包括上限和下限。

[0054] 根据另一个方面，本技术涉及一种离子聚合物，其包含至少一个式9的重复单元：

[0055] 

式 9

[0056] 其中，

[0057] M^{n+}是选自Na^+、K^+、Li^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}离子的碱金属或碱土金属离子；

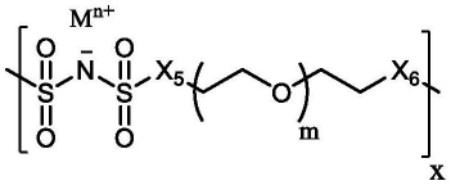
[0058] X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和-NH基团;

[0059] R_1和R_2独立地和在每次出现时选自氢原子、羟基、硫醇基团、胺基团、选自F、Cl、Br和I的卤素原子、和选自C_1-C_{10}烷基、C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯和氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯的直链或支链取代基;

[0060] l是在1至10的范围内的数值;和

[0061] w是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0062] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式10的重复单元:

[0063] 

式 10

[0064] 其中,

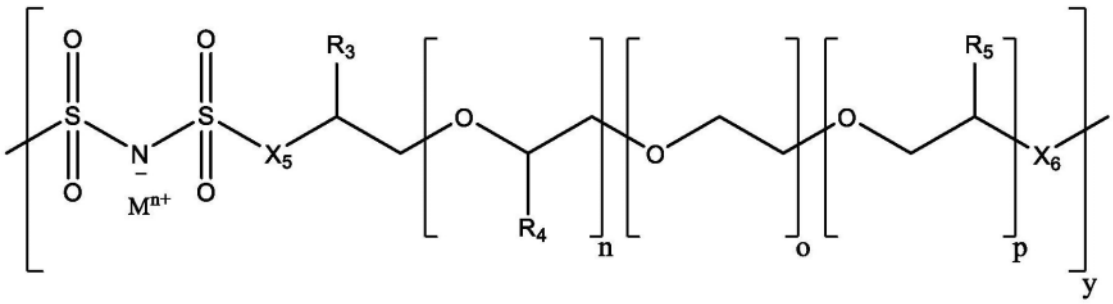
[0065] M^{n+}是选自Na^+、K^+、Li^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}离子的碱金属或碱土金属离子;

[0066] X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和-NH基团;

[0067] m是在1至68的范围内的数值;和

[0068] x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0069] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式11的重复单元:

[0070] 

式 11

[0071] 其中,

[0072] M^{n+}是选自Na^+、K^+、Li^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}离子的碱金属或碱土金属离子;

[0073] X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和-NH基团;

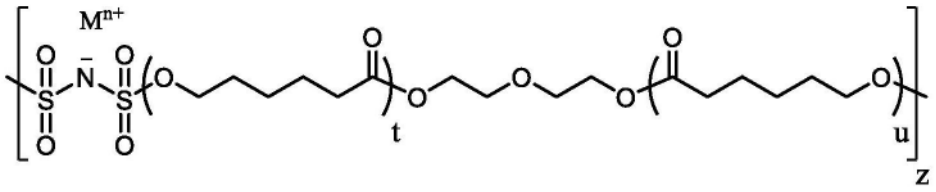
[0074] R_3、R_4和R_5独立地和在每次出现时选自C_1-C_{10}烷基;

[0075] 选择n和p以使总和(n+p)在大约1至大约6之间;

[0076] o是在大约2至大约39之间的数值;和

[0077] y是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0078] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式12的重复单元:

[0079] 

式 12

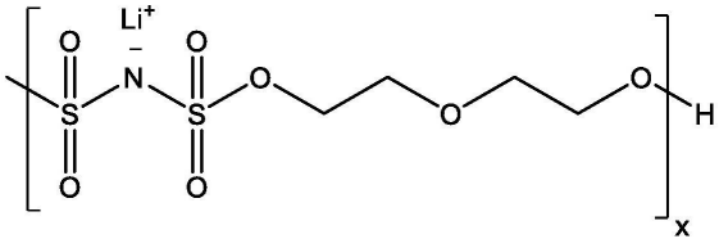
[0080] 其中,

[0081] M^{n+}是选自Na^{+}、K^{+}、Li^{+}、Ca^{2+}和Mg^{2+}离子的碱金属或碱土金属离子;

[0082] t和u是在1至10之间的数值;和

[0083] z是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0084] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式13的片段:

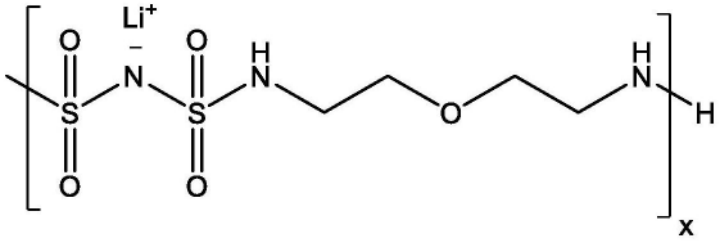
[0085] 

式 13

[0086] 其中,

[0087] x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0088] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式14的片段:

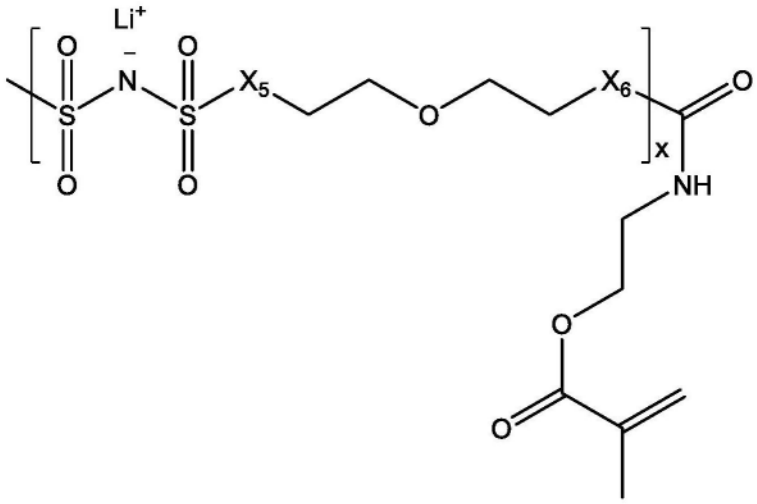
[0089] 

式 14

[0090] 其中,

[0091] x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0092] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式15的片段:

[0093] 

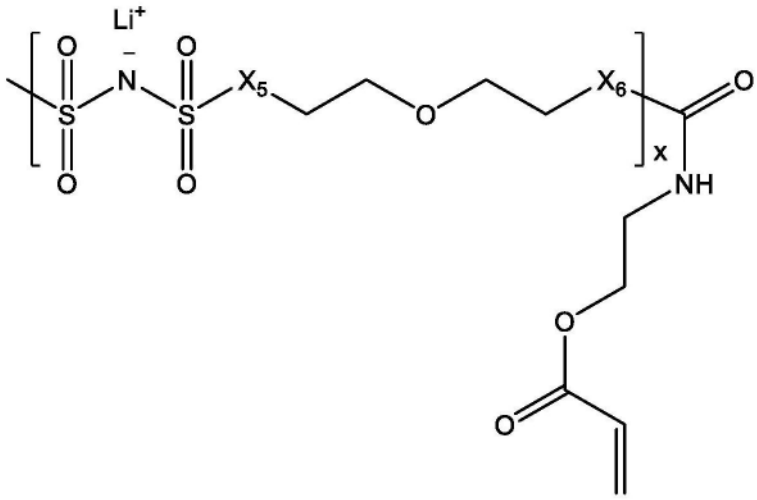
式 15

[0094] 其中,

[0095] X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和-NH基团;和

[0096] x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0097] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式16的片段:

[0098] 

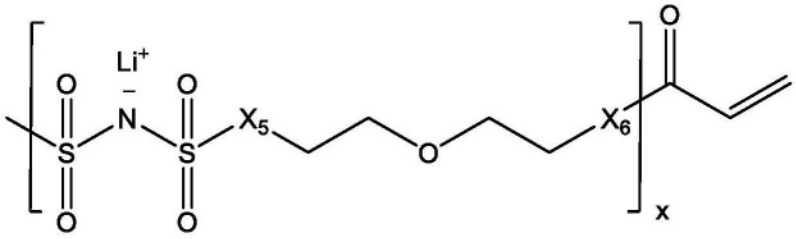
式 16

[0099] 其中,

[0100] X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和-NH基团;和

[0101] x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0102] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式17的片段:

[0103] 

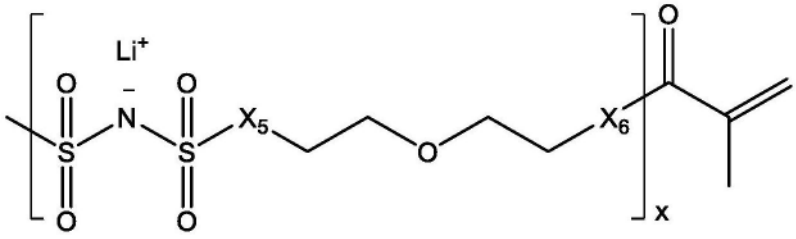
式 17

[0104] 其中,

[0105] X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和-NH基团;和

[0106] x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0107] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式18的片段:

[0108] 

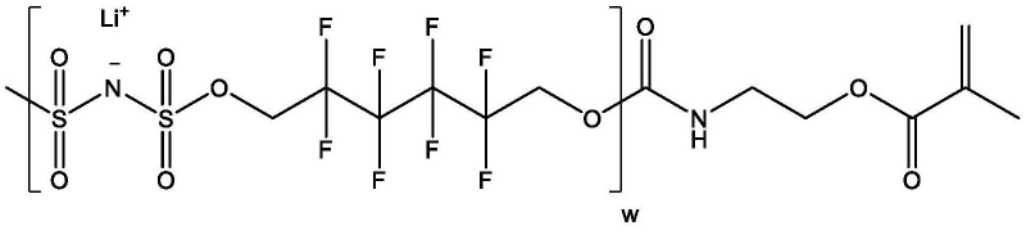
式 18

[0109] 其中,

[0110] X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和-NH基团;和

[0111] x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0112] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式19的片段:

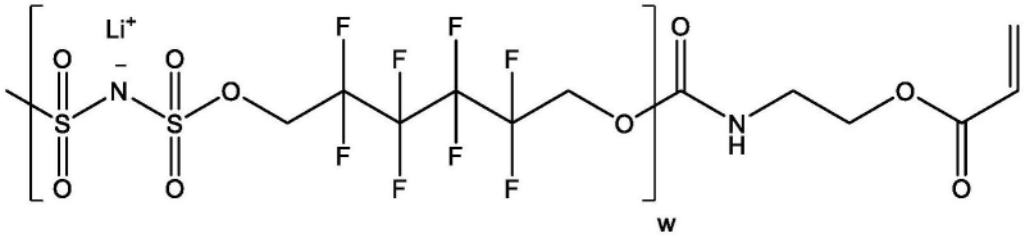
[0113] 

式 19

[0114] 其中,

[0115] w是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0116] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式20的片段:

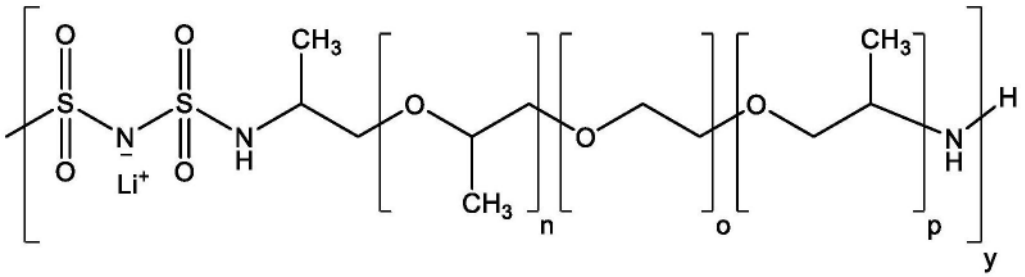
[0117] 

式 20

[0118] 其中,

[0119] w是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0120] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式21的片段:

[0121] 

式 21

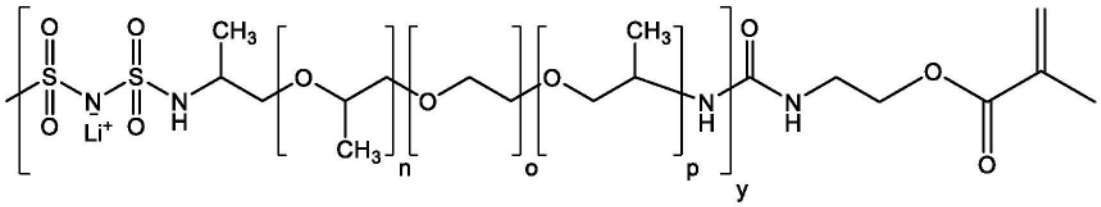
[0122] 其中,

[0123] 选择n和p以使总和(n+p)在大约1至大约6之间;

[0124] o是在大约2至大约39之间的数值;和

[0125] y是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0126] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式22的片段:

[0127] 

式 22

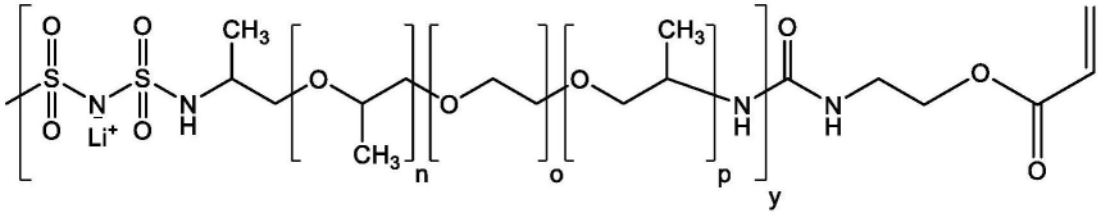
[0128] 其中,

[0129] 选择n和p以使总和(n+p)在大约1至大约6之间;

[0130] o是在大约2至大约39之间的数值;和

[0131] y是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0132] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式23的片段:

[0133] 

式 23

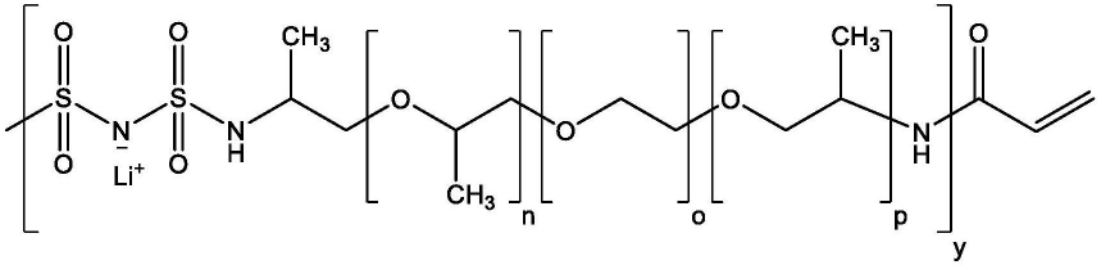
[0134] 其中,

[0135] 选择n和p以使总和(n+p)在大约1至大约6之间;

[0136] o是在大约2至大约39之间的数值;和

[0137] y是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0138] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式24的片段:

[0139] 

式 24

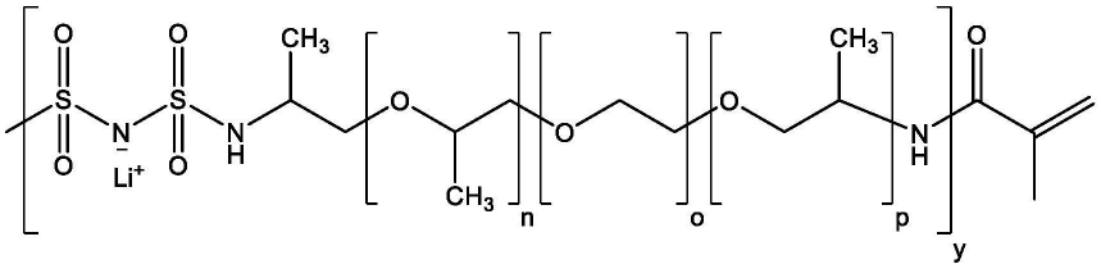
[0140] 其中,

[0141] 选择n和p以使总和(n+p)在大约1至大约6之间;

[0142] o是在大约2至大约39之间的数值;和

[0143] y是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0144] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式25的片段:

[0145] 

式 25

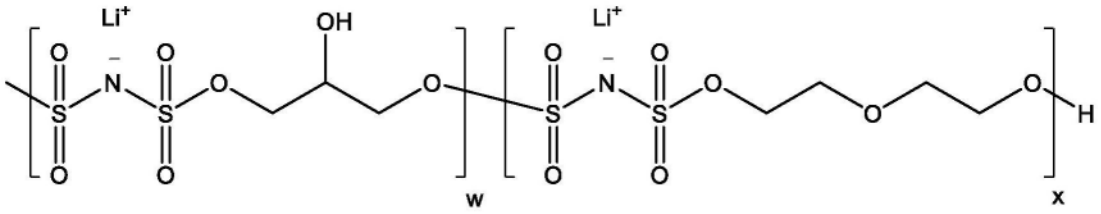
[0146] 其中,

[0147] 选择n和p以使总和(n+p)在大约1至大约6之间;

[0148] o是在大约2至大约39之间的数值;和

[0149] y是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0150] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式26的片段:

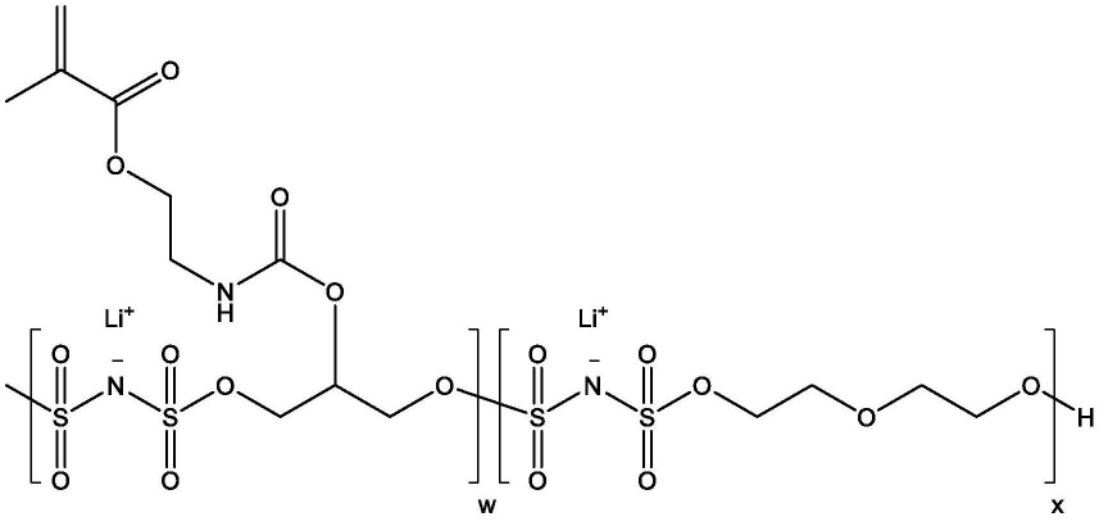
[0151] 

式 26

[0152] 其中,

[0153] w和x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0154] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式27的片段:

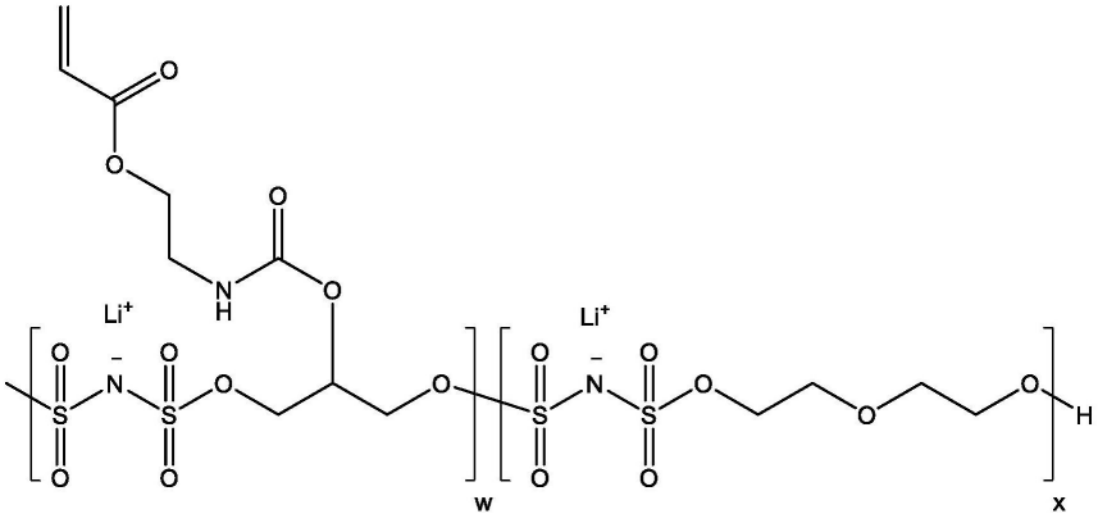
[0155] 

式 27

[0156] 其中,

[0157] w和x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0158] 根据另一个方面,本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式28的片段:

[0159] 

式 28

[0160] 其中,

[0161] w和x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0162] 根据另一个方面,本技术涉及一种聚合物组合物,其包含至少一种如本文定义的离子聚合物。

[0163] 在一个实施方案中,该聚合物组合物进一步包含至少一种附加组分或添加剂。根据一个实例,附加组分或添加剂选自离子导体、无机粒子、玻璃粒子、陶瓷粒子、盐和其它类似的添加剂、或其中至少两种的组合。根据另一实例,附加组分或添加剂是选自二氧化钛(TiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)和二氧化硅(SiO_2)粒子或纳米粒子的填料添加剂。

[0164] 在另一实施方案中,该聚合物组合物用于电化学电池。在另一实施方案中,该聚合物组合物是固体聚合物电解质组合物。在另一实施方案中,该聚合物组合物是电极材料的粘合剂。在另一实施方案中,该聚合物组合物用于超级电容器。根据一个实例,该超级电容器是碳-碳超级电容器。在另一实施方案中,该聚合物组合物用于电致变色材料。

[0165] 根据另一个方面,本技术涉及一种固体聚合物电解质组合物,其包含如本文定义的聚合物组合物。

[0166] 在另一实施方案中,该固体聚合物电解质组合物进一步包含至少一种盐。根据一个实例,该盐是选自锂盐、钠盐、钾盐、钙盐和镁盐的离子盐。

[0167] 在另一实施方案中,该固体聚合物电解质组合物进一步包含至少一种附加组分或添加剂。根据一个实例,附加组分或添加剂选自离子导电材料、无机粒子、玻璃粒子、陶瓷粒子、其中至少两种的组合和其它类似的添加剂。

[0168] 根据另一个方面,本技术涉及一种固体聚合物电解质,其包含如本文定义的固体聚合物电解质组合物。

[0169] 根据另一个方面,本技术涉及一种电极材料,其包含电化学活性材料和如本文定义的聚合物组合物。在一个实施方案中,该聚合物组合物是粘合剂。

[0170] 在另一实施方案中,该电化学活性材料为粒子形式。根据一个实例,该电化学活性材料选自金属氧化物、锂金属氧化物、金属磷酸盐、锂化金属磷酸盐、钛酸盐和钛酸锂。根据另一实例,该电化学活性材料的金属选自钛(Ti)、铁(Fe)、镁(Mg)、锰(Mn)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铝(Al)、铬(Cr)、铜(Cu)、锑(Sb)和其中至少两种的组合。

[0171] 在另一实施方案中,该电极材料进一步包含至少一种电子导电材料。根据一个实例,该电子导电材料选自炭黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、碳纤维、碳纳米纤维、碳纳米管和其中至少两种的组合。

[0172] 在另一实施方案中,该电极材料进一步包含至少一种附加组分或添加剂。根据一个实例,附加组分或添加剂选自离子导体、无机粒子、玻璃或陶瓷粒子、纳米陶瓷、盐和其它类似的添加剂。根据另一实例,附加组分或添加剂选自Al_2O_3、TiO_2和SiO_2。

[0173] 在另一实施方案中,该电极材料是正极材料。在另一实施方案中,该电极材料是负极材料。根据一个实例,该电化学活性材料是钛酸锂或碳涂布的钛酸锂。

[0174] 根据另一个方面,本技术涉及一种电极,其包含在集流体上的如本文定义的电极材料。

[0175] 根据另一个方面,本技术涉及一种电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中

负极、正极和电解质的至少一种包含如本文定义的聚合物组合物。

[0176] 根据另一个方面,本技术涉及一种电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中负极和正极的至少一种如本文定义。

[0177] 根据另一个方面,本技术涉及一种电化学电池,其包含负极、正极和如本文定义的固体聚合物电解质。

[0178] 根据另一个方面,本技术涉及一种电化学蓄能器,其包含至少一个如本文定义的电化学电池。

[0179] 在一个实施方案中,该电化学蓄能器是选自锂电池组、锂离子电池组、钠电池组、钠离子电池组、镁电池组和镁离子电池组的电池组。根据一个实例,所述电池组是锂电池组或锂离子电池组。

[0180] 根据另一个方面,本技术涉及一种制备如本文定义的聚合物或聚合物组合物的方法,所述方法包含以下步骤:

[0181] (i)制备式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺;和

[0182] (ii)使至少一种如本文定义的包括至少两个官能团的式1的化合物与所述式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺反应。

[0183] 在另一实施方案中,该方法进一步包含制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤。根据一个实例,制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤通过氨基磺酸和卤代磺酸之间在至少一种卤化剂存在下的反应进行。

[0184] 根据一个实例,卤化剂选自三氯化磷、五氯化磷、亚硫酰氯、亚硫酰氟、三氯氧磷和乙二酰氯。根据一个实例,卤化剂是亚硫酰氯。根据另一实例,卤代磺酸是氯磺酸。

[0185] 在另一实施方案中,制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在大约60℃至大约150℃、或大约70℃至大约145℃、或大约80℃至大约140℃、或大约90℃至大约100℃、或大约110℃至大约140℃、或大约120℃至大约140℃、或大约125℃至大约140℃、或大约125℃至大约135℃的温度下进行,包括上限和下限。

[0186] 在另一实施方案中,双(卤代磺酰基)酰亚胺是双(氯磺酰基)酰亚胺。

[0187] 在另一实施方案中,制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤通过双(卤代磺酰基)酰亚胺和至少一种金属化剂之间任选在溶剂存在下的金属化反应进行。

[0188] 根据一个实例,金属化剂包含选自锂、钠、钾、钙和镁的碱金属或碱土金属。根据一个实例,金属化剂是选自氢氧化锂、碳酸锂、碳酸氢锂、氢化锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂、式RCO_2Li的锂羧酸盐(其中R是直链或支链C_1-C_{10}烷基或芳烃)、草酸锂和金属锂的锂化剂。根据另一实例,锂化剂是氯化锂。

[0189] 在另一实施方案中,溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、四氯甲烷、氯仿、乙腈、四氢呋喃和其中至少两种的可混溶组合。根据一个实例,溶剂是N,N-二甲基甲酰胺。

[0190] 在另一实施方案中,制备式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤在大约20℃至大约150℃、或大约30℃至大约135℃、或大约40℃至大约130℃、或大约50℃至大约125℃、或大约60℃至大约120℃、或大约70℃至大约115℃、或大约80℃至大约110℃、或大约90℃至大约105℃的温度下进行,包括上限和下限。

[0191] 在另一实施方案中,制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤进行大约10小时至大

约48小时、或大约10小时至大约24小时、或大约12小时至大约24小时的时间,包括上限和下限。

[0192] 在另一实施方案中,使至少一种包括至少两个官能团的式1的化合物与所述式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺反应的步骤是聚合步骤。根据一个实例,该聚合通过缩聚进行。例如,该聚合通过聚酯化进行。根据一个实例,聚酯化通过Fischer酯化反应或通过Steglich酯化反应进行。

[0193] 在另一实施方案中,使至少一种包括至少两个官能团的式1的化合物与所述式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺反应的步骤在溶剂存在下进行。根据一个实例,溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、四氯甲烷、氯仿、乙腈、四氢呋喃和其中至少两种的可混溶组合。例如,溶剂是N,N-二甲基甲酰胺。

[0194] 在另一实施方案中,该聚合步骤在至少一种碱和任选至少一种聚合催化剂和/或至少一种助催化剂和/或任选至少一种酰化催化剂存在下进行。

[0195] 在另一实施方案中,聚合催化剂选自酸性催化剂、亲核催化剂和硼基催化剂。

[0196] 在另一实施方案中,亲核催化剂选自4-二甲基氨基吡啶、吡啶和其它吡啶衍生物。

[0197] 在另一实施方案中,硼基催化剂是硼酸基催化剂、亚硼酸(boronic acid)基催化剂或二烃基硼酸(borinic acid)基催化剂。例如,聚合催化剂选自式Ar_2BOH的二芳基硼酸(其中Ar是芳基)、二苯基硼酸、苯基亚硼酸、三氟苯基硼酸(trifluorophenyl boronic acid)、9H-9-bora-10-噻蒽-9-醇、10H-酚恶烃基硼(phenoxaborinin)-10-醇、三溴化硼、三氯化硼、酰基氟硼酸盐、三乙基氧鎓氟硼酸盐、三氟化硼醚合物、三氟化硼、三(五氟苯基)硼烷和其它类似的硼衍生催化剂或当相容时,其中至少两种的组合。

[0198] 在另一实施方案中,该碱选自三乙胺、N,N-二异丙基乙基胺、吡啶和吡啶衍生物。根据一个实例,该碱是三乙胺。

[0199] 在另一实施方案中,该方法进一步包含后官能化或后聚合改性步骤。根据一个实例,进行后官能化或后聚合改性步骤以引入至少一个可交联官能团。根据一个实例,后官能化或后聚合改性步骤通过使至少一个官能团与至少一种可交联官能团前体反应进行。例如,可交联官能团选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、羰氧基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、羰氧基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯和羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯。

[0200] 在另一实施方案中,该方法进一步包含分离或提纯步骤。根据一个实例,分离或提纯步骤通过液相色谱法或过滤法进行。

[0201] 在另一实施方案中,该方法进一步包含涂布聚合物组合物的步骤。根据一个实例,涂布步骤通过选自刮刀涂布法、逗号式(comma)涂布法、反逗号式(reverse-comma)涂布法、印刷法、凹版涂布法和狭缝模头涂布法的至少一种方法进行。

[0202] 在另一实施方案中,该方法进一步包含干燥聚合物组合物以除去任何残留溶剂和/或水的步骤。根据一个实例,干燥聚合物组合物的步骤和涂布聚合物组合物的步骤同时进行。

[0203] 在另一实施方案中,该方法进一步包含交联步骤。例如,该交联步骤通过紫外线辐

射、热处理、微波辐射、在电子束下、通过γ辐照或通过X-射线辐照进行。该交联步骤可在交联剂、热引发剂、光引发剂(例如紫外线引发剂)、催化剂、塑化剂的至少一种或其中至少两种的组合存在下进行。

[0204] 附图简述

[0205] 图1是如实施例3(b)中所述对聚合物2通过空间排阻色谱法(SEC)获得的色谱图。

[0206] 图2是如实施例3(b)中所述对聚合物2获得的质子核磁共振(^{1}H NMR)谱。

[0207] 图3是显示如实施例3(b)中所述对聚合物2获得的差示扫描量热(DSC)分析的结果的曲线图。

[0208] 图4是如实施例3(d)中所述对聚合物4通过空间排阻色谱法获得的色谱图。

[0209] 图5是如实施例3(e)中所述通过二乙二醇与锂双(氯磺酰基)酰亚胺的聚合获得的聚合物的质子核磁共振谱。

[0210] 图6是如实施例3(e)中所述对聚合物5获得的质子核磁共振谱。

[0211] 图7是如实施例3(e)中所述对聚合物5获得的碳-13核磁共振(^{13}CNMR)谱。

[0212] 图8是如实施例3(e)中所述对聚合物5获得的氟核磁共振(^{19}F NMR)谱。

[0213] 图9是显示如实施例3(e)中所述对聚合物5获得的差示扫描量热分析的结果的曲线图。

[0214] 图10是显示如实施例4(h)中所述的电池1的离子电导率($S.cm^{-1}$)vs温度(1000/T, K^{-1})的结果的曲线图。

[0215] 图11是显示如实施例4(h)中所述的电池2的离子电导率($S.cm^{-1}$)vs温度(1000/T, K^{-1})的结果的曲线图。

[0216] 图12是显示如实施例4(h)中所述的电池3的离子电导率($S.cm^{-1}$)vs温度(1000/T, K^{-1})的结果的曲线图。

[0217] 图13是显示如实施例4(h)中所述的电池4的离子电导率($S.cm^{-1}$)vs温度(1000/T, K^{-1})的结果的曲线图。

[0218] 图14是显示如实施例4(h)中所述的电池5的离子电导率($S.cm^{-1}$)vs温度(1000/T, K^{-1})的结果的曲线图。

[0219] 图15是显示如实施例4(h)中所述的电池6的离子电导率($S.cm^{-1}$)vs温度(1000/T, K^{-1})的结果的曲线图。

[0220] 图16呈现如实施例5(c)中所述在2.7V至4.3V vs Li/Li^{+}之间在0.067mV/s的扫描速率下记录的电池7(对比电池)(实线)和在0.05mV/s的扫描速率下记录的电池8(对比电池)(虚线)的所得循环伏安图。

[0221] 图17呈现如实施例5(c)中所述在2.5V至5V vs Li/Li^{+}之间在0.067mV/s的扫描速率下记录的电池7(对比电池)的所得循环伏安图。

[0222] 图18呈现如实施例5(c)中所述在2.5V至5V vs Li/Li^{+}之间在0.067mV/s的扫描速率下记录的电池9(实线)和电池10(虚线)的所得循环伏安图。

[0223] 图19呈现如实施例5(c)中所述在2.5V至5V vs Li/Li^{+}之间在0.067mV/s的扫描速率下记录的电池7(对比电池)(点点划线)、电池10(线点划线)、电池9(虚线)和电池11(对比电池)(实线)的所得循环伏安图。

[0224] 详述

[0225] 以下详述和实施例仅用于举例说明并且不应被解释为进一步限制本发明的范围。

[0226] 本文使用的所有技术和科学术语和措辞具有如本技术领域的技术人员通常理解的相同定义。尽管如此,下面提供本文使用的一些术语和措辞的定义。

[0227] 当在本文中使用术语“近似”或其等同术语“大约”时,其是指在左右、或在附近。例如,当关于数值使用术语“近似”或“大约”时,它们可修饰该数值为在标称值以上和以下变动10%。这一术语也可虑及四舍五入或由测量装置的限制带来的实验误差。

[0228] 当在本文中提到数值范围时,除非另行规定,该范围的上限和下限始终包括在该定义中。当在本申请中提到数值范围时,所有中间范围和子范围以及包括在这些范围中的单个值都包括在该定义中。

[0229] 为了更清楚起见,如本文所用的表述“衍生自…的单体单元”和等同表述是指由可聚合单体的聚合获得的聚合物重复单元。

[0230] 如本文所用的表述“重复单元”是指形成聚合物链的一部分的重复单元序列。

[0231] 如本文关于聚合物序列所用的术语“片段”是指包含重复单元和任选包含端基的聚合物的一部分。

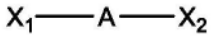
[0232] 本文所述的化学结构根据该领域的惯例绘制。此外,当绘制的原子,如碳原子看起来包括未满足的化合价时,推定通过一个或多个氢原子满足该化合价,即使没有明确画出它们。

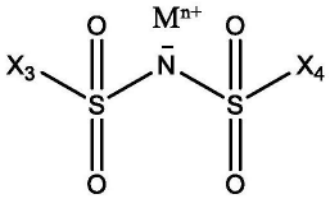
[0233] 为了更大的确定性,在本文中,当一个式表示聚合物重复单元或片段时,如果没有定义——例如通过OH、NH_2基团等,延伸到该式的括号外的链端:或不一定是甲基而是被定义为该聚合物的剩余部分,在该括号外的基团的定义保持开放。例如,这一基团可能代表如本文定义的基团X_1、X_2、X_3、X_4、R_6或R_7、引发剂的残基或另一聚合物片段。

[0234] 本文所用的术语“烷基”是指具有1至10个碳原子的饱和烃,包括直链或支链烷基。烷基的非限制性实例可包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、异丙基、叔丁基、仲丁基、异丁基等。当烷基位于两个官能团之间时,术语烷基也包含亚烷基,如亚甲基、亚乙基、亚丙基等。术语“C_m-C_n烷基”和“C_m-C_n亚烷基”分别是指具有所示数目“m”至所示数目“n”个碳原子的烷基或亚烷基。

[0235] 本文所用的术语“芳基”是指包含具有芳族特性的环的官能团,所述环具有6至14个环原子,优选6个环原子。术语“芳基”是指单环和多环共轭体系。术语“芳基”还包括取代或未取代的基团。芳基的实例包括但不限于苯基、苄基、苯乙基、1-苯基乙基、甲苯基、萘基、联苯基、三联苯基、茚基、苯并环辛烯基、苯并环庚烯基、蒽基、芘基、芴基、菲基、蒽基、苊基等。

[0236] 本技术涉及一种离子聚合物,其包含至少一个重复单元,所述重复单元包含至少一种包含至少两个官能团的式1的化合物和式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺之间的反应产物:

[0237] 



式 1 式 2

[0238] 其中，

[0239] A是选自直链或支链C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链C_1-C_{10}亚烷氧基C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链聚(C_1-C_{10}亚烷氧基)C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链聚醚和直链或支链聚酯的取代或未取代的有机基团；

[0240] X_1和X_2是独立地和在每次出现时选自羟基、硫醇基团和胺基团的官能团；

[0241] X_3和X_4是各自独立地选自F、Cl、Br和I的卤素原子；和

[0242] M^{n+}是选自Na^+、K^+、Li^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}离子的碱金属或碱土金属离子。

[0243] 根据一个实例，X_1和X_2可以是独立地和在每次出现时选自羟基(OH)、硫醇基团(SH)和伯胺基团(NH_2)的官能团。根据一个相关变体，X_1和X_2可以是独立地和在每次出现时选自羟基和伯胺基团的官能团。

[0244] 根据另一实例，X_1和X_2可以相同，例如，X_1和X_2都是羟基、或都是硫醇基团、或都是伯胺基团。根据一个相关变体，X_1和X_2都是羟基。根据另一相关变体，X_1和X_2都是伯胺基团。

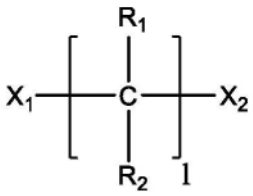
[0245] 根据另一实例，X_3和X_4可以相同，例如，X_3和X_4都是氯原子。

[0246] 根据另一实例，M^{n+}可以是选自Na^+、K^+和Li^+离子的碱金属离子，例如，M^{n+}是Li^+离子。

[0247] 例如，X_3和X_4都是氯原子且M^{n+}是Li^+离子，即，式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺是锂双(氯磺酰基)酰亚胺。

[0248] 根据另一实例，A是选自直链或支链C_2-C_{10}亚烷基、直链或支链C_2-C_{10}亚烷氧基C_2-C_{10}亚烷基、直链或支链聚(C_2-C_{10}亚烷氧基)C_2-C_{10}亚烷基、直链或支链聚醚和直链或支链聚酯的取代或未取代的有机基团。

[0249] 根据另一实例，A是任选取代的直链或支链C_1-C_{10}亚烷基且式1的化合物是式3的化合物：

[0250] 

式 3

[0251] 其中，

[0252] X_1和X_2如本文定义；

[0253] R_1和R_2独立地和在每次出现时选自氢原子、羟基、硫醇基团、胺基团、选自F、Cl、Br和I的卤素原子、和选自C_1-C_{10}烷基、C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯和氧羰基

氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯的直链或支链取代基;和

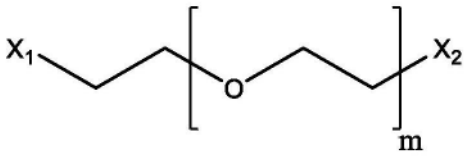
[0254] l是在1至10的范围内的数值。

[0255] 根据另一实例,R_1和R_2独立地和在每次出现时选自氢原子、羟基、硫醇基团、胺基团、氟原子和选自C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯和氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯的直链或支链取代基。

[0256] 根据另一实例,R_1和R_2独立地和在每次出现时选自氢原子、羟基、硫醇基团、伯胺基团、氟原子和选自C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯和氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯的直链或支链取代基。

[0257] 根据另一实例,l是在2至10的范围内的数值。

[0258] 根据另一实例,A是直链或支链和任选取代的聚(C_1-C_{10}亚烷氧基)C_1-C_{10}亚烷基,例如式1的化合物可以是式4的化合物:

[0259] 

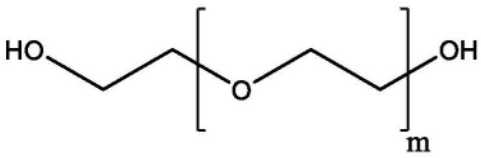
式 4

[0260] 其中,

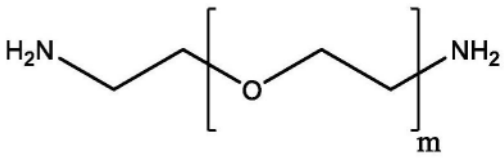
[0261] X_1和X_2如本文定义;和

[0262] m是在1至68的范围内的数值。

[0263] 根据一个相关变体,X_1和X_2都是羟基或都是胺基团,且式1的化合物为式4(a)或4(b):

[0264] 

式 4(a)

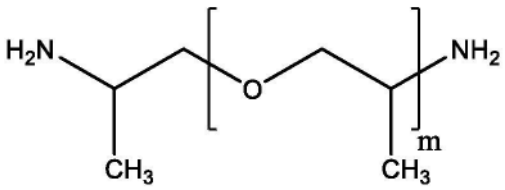


式 4(b)

[0265] 其中,

[0266] m是在1至6的范围内的数值。

[0267] 根据另一相关变体,式1的化合物可以是**JEFFAMINE®**D系列产品且该化合物为式4(c):

[0268] 

式 4(c)

[0269] 其中,

[0270] m是在1至68的范围内的数值。

[0271] 根据一个实例,**JEFFAMINE®**D系列产品可以是**JEFFAMINE®**D-230,

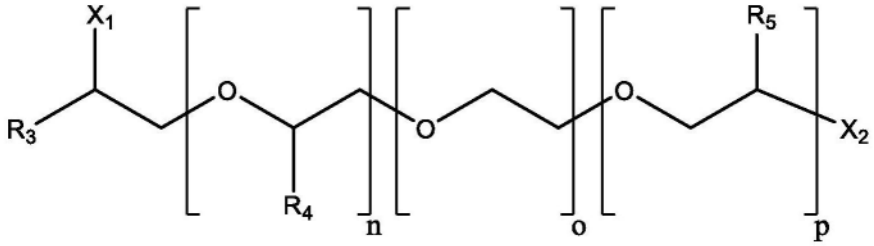
其中m为大约2.5且该聚醚二胺的数均分子量为大约230g/mol。

[0272] 根据另一实例，**JEFFAMINE®** D系列产品可以是**JEFFAMINE®** D-400，其中m为大约6.1且该聚醚二胺的数均分子量为大约430g/mol。

[0273] 根据另一实例，**JEFFAMINE®** D系列产品可以是**JEFFAMINE®** D-2000，其中m为大约33且该聚醚二胺的数均分子量为大约2,000g/mol。

[0274] 根据另一实例，**JEFFAMINE®** D系列产品可以是**JEFFAMINE®** D-4000，其中m为大约68且该聚醚二胺的数均分子量为大约4,000g/mol。

[0275] 根据另一实例，A是直链或支链和任选取代的聚醚。根据一个实例，该任选取代的聚醚可基于环氧丙烷(PO)、环氧乙烷(EO)或PO/EO混合物。例如，A是主要基于聚乙二醇(PEG)的任选取代的聚醚，且式1的化合物是式5的化合物：

[0276] 

式 5

[0277] 其中，

[0278] X_1和X_2如本文定义；

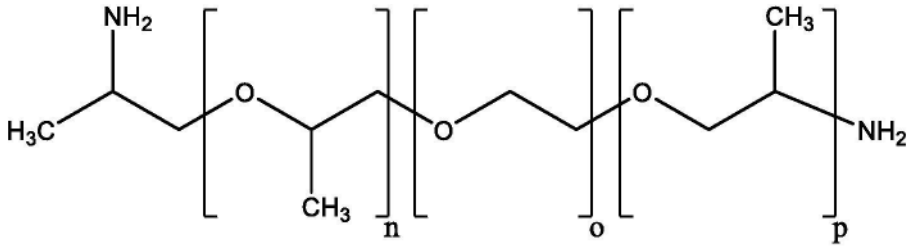
[0279] R_3、R_4和R_5独立地和在每次出现时选自C_1-C_{10}亚烷基；

[0280] 选择n、o和p以使聚醚的数均分子量在大约220g/mol至大约2,000g/mol之间，包括上限和下限；

[0281] 选择n和p以使总和(n+p)在大约1至大约6的范围内；和

[0282] o在大约2至大约39的范围内。

[0283] 根据一个相关变体，式1的化合物是式5的化合物并且可以是**JEFFAMINE®** ED系列产品，该化合物为式5(a)：

[0284] 

式 5(a)

[0285] 其中，

[0286] 选择n、o和p以使聚醚的数均分子量在大约220g/mol至大约2,000g/mol之间，包括上限和下限；

[0287] 选择n和p以使总和(n+p)在大约1至大约6的范围内；和

[0288] o是在大约2至大约39的范围内的数值。

[0289] 根据一个实例，**JEFFAMINE®** ED系列产品可以是**JEFFAMINE®** HK-

511,其中o为大约2,总和(n+p)为大约1.2且该聚醚二胺的数均分子量为大约220g/mol。

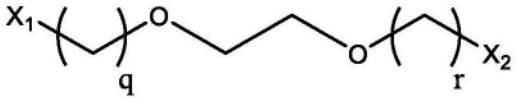
[0290] 根据另一实例,**JEFFAMINE®** ED系列产品可以是**JEFFAMINE®** ED-2003,其中o为大约39,总和(n+p)为大约6,且该聚醚二胺的数均分子量为大约2,000g/mol。

[0291] 根据另一实例,**JEFFAMINE®** ED系列产品可以是**JEFFAMINE®** ED-900,其中o为大约12.5,总和(n+p)为大约6且该聚醚二胺的数均分子量为大约900g/mol。

[0292] 根据另一实例,**JEFFAMINE®** ED系列产品可以是**JEFFAMINE®** ED-600,其中o为大约9,总和(n+p)为大约3.6且该聚醚二胺的数均分子量为大约600g/mol。

[0293] 根据一个相关变体,**JEFFAMINE®** ED系列产品可选自**JEFFAMINE®** ED-600、ED-900和ED-2003。

[0294] 根据另一实例,A是直链或支链和任选取代的聚(C_1-C_{10}亚烷氧基)-C_1-C_{10}亚烷基,其中式1的化合物可以是式6的化合物:

[0295] 

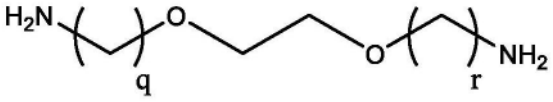
式 6

[0296] 其中,

[0297] X_1和X_2如本文定义;和

[0298] q和r是在1至10的范围内的数值。

[0299] 根据一个相关变体,式1的化合物是式6的化合物并且可以是式6(a)的**JEFFAMINE®**EDR系列产品:

[0300] 

式 6(a)

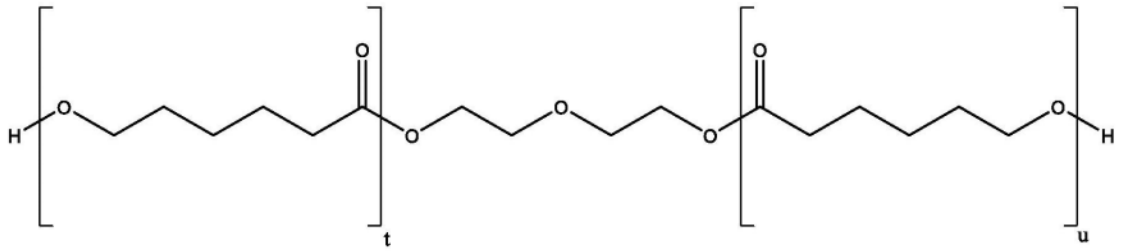
[0301] 其中,

[0302] X_1、X_2、q和r如本文定义。

[0303] 根据一个实例,**JEFFAMINE®** EDR系列产品可以是**JEFFAMINE®** EDR-148,其中q和r为大约2且该聚醚二胺的数均分子量为大约148g/mol。

[0304] 根据另一实例,**JEFFAMINE®** EDR系列产品可以是**JEFFAMINE®** EDR-176,其中q和r为大约3且该聚醚二胺的数均分子量为大约176g/mol。

[0305] 根据另一实例,A是任选取代的脂族聚酯,如聚己内酯,并且例如,式1的化合物是式7的化合物:

[0306] 

式7

[0307] 其中，

[0308] t和u是在1至10之间的数值。

[0309] 根据另一实例，包括至少两个官能团的式1的化合物可以是包括至少两个羟基的醇(或聚醇)、二醇醚或多元醇，如二醇(或甘醇)、三醇、四醇、五醇、六醇、七醇等。例如，包括至少两个羟基的化合物可以是直链或支链二醇(或甘醇)，并且可以是脂族或芳族的，例如考虑所有二醇(或甘醇)。

[0310] 包括至少两个羟基的化合物的非限制性实例包括甘油(丙三醇)、烷二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,2-丙二醇(或propylene glycol(PG))、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇(或二亚甲基二醇)、1,3-丁二醇(或butylene glycol)、1,2-戊二醇、乙基己二醇、对薄荷烷-3,8-二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、聚己内酯二醇、乙二醇(1,2-乙二醇)、二乙二醇(或ethylene diglycol)、三乙二醇、四乙二醇、五乙二醇、聚乙二醇和其它类似的甘醇(glycols)和二醇(diols)，或其组合。例如，包括至少两个羟基的化合物可选自甘油、二乙二醇、乙二醇、丙二醇、三乙二醇、四乙二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇和聚己内酯二醇。

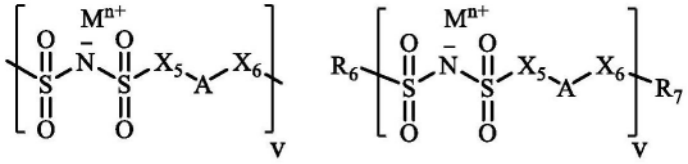
[0311] 根据一个相关变体，包括至少两个羟基的化合物可以是甘油。根据另一相关变体，包括至少两个羟基的化合物可以是二乙二醇。根据另一相关变体，包括至少两个羟基的化合物可以是2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇。

[0312] 根据另一实例，包括至少两个官能团的化合物可以是包括至少两个胺基团的多胺，如二胺、三胺等。例如，包括至少两个胺基团的化合物可以是直链或支链二胺，并且可以是脂族或芳族的，例如考虑所有二胺。包括至少两个胺基团的化合物的非限制性实例包括丙-1,2,3-三胺、烷二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,8-辛二胺、1,2-丙二胺、1,2-丁二胺、2,3-丁二胺、1,3-丁二胺、1,2-戊二胺、2,4-二氨基-2-甲基戊烷、乙二胺(1,2-二氨基乙烷)、1,8-二氨基-3,6-二氧杂辛烷、1,11-二氨基-3,6,9-三氧杂十一烷、4,9-二氧杂-1,12-十二烷二胺、1,14-二氨基-3,6,9,12-四氧杂十四烷、聚(乙二醇)二胺(或PEG-二胺)、**JEFFAMINE®** D系列产品(胺封端的聚丙二醇)、**JEFFAMINE®** ED系列产品(主要是聚乙二醇基二胺)、**JEFFAMINE®** EDR系列产品和其它类似的多胺，或其组合。

[0313] 根据一个相关变体，包括至少两个胺基团的化合物可以是式$H_2NCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nNH_2$的PEG-二胺，其中n为1或2。根据另一相关变体，包括至少两个胺基团的化合物可以是**JEFFAMINE®** ED系列产品(或0,0′-双(2-氨基丙基)聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇)。例如，**JEFFAMINE®** ED系列产品可选自**JEFFAMINE®** ED-600、ED-

900和ED-2003。

[0314] 本技术因此还涉及一种离子聚合物,其包含至少一个式8(a)的重复单元和/或是式8(b)的聚合物:

[0315] 

式 8(a) 式 8(b)

[0316] 其中,

[0317] A是独立地和在每次出现时选自直链或支链C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链C_1-C_{10}亚烷氧基C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链聚(C_1-C_{10}亚烷氧基)C_1-C_{10}亚烷基、直链或支链聚醚和直链或支链聚酯的取代或未取代的有机基团;

[0318] X_5和X_6各自独立地选自氧原子、硫原子和-NH基团;

[0319] R_6选自羟基、硫醇基团、胺基团和R_7-X_5-A-X_6-基团;

[0320] R_7是在每次出现时独立地选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、羰氧基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、羰氧基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯和羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯的可交联基团;

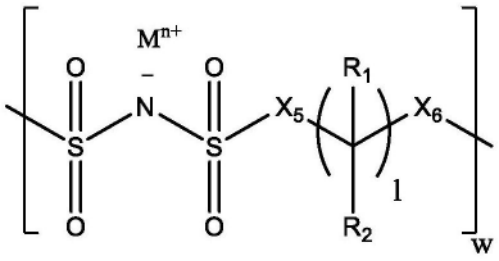
[0321] M^{n+}是选自Na^+、K^+、Li^+、Ca^{2+}和Mg^{2+}离子的碱金属或碱土金属离子;和

[0322] v是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0323] 根据一个实例,X_5和X_6可以相同。例如,X_5和X_6都是氧原子、或都是硫原子、或都是NH基团。根据一个相关变体,X_5和X_6都是氧原子。根据另一相关变体,X_5和X_6都是NH基团。

[0324] 根据另一实例,该离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约60,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0325] 根据另一实例,该离子聚合物包含至少一个式9的重复单元:

[0326] 

式 9

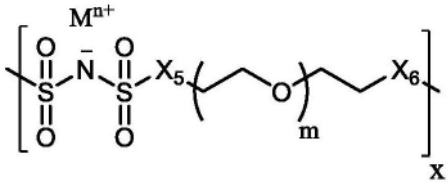
[0327] 其中,

[0328] M^{n+}、R_1、R_2、l、X_5和X_6如本文定义;和

[0329] w是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0330] 根据一个实例,该离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约60,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0331] 根据另一实例,该离子聚合物包含至少一个式10的重复单元:

[0332] 

式 10

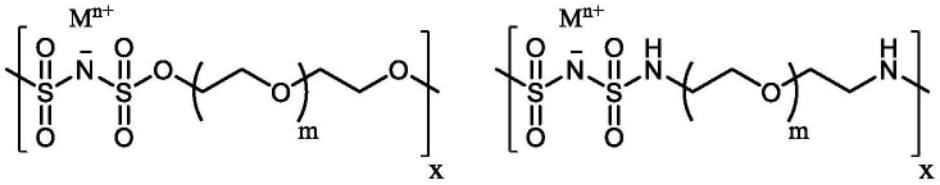
[0333] 其中,

[0334] M^{n+}、m、X_5和X_6如本文定义;和

[0335] x是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0336] 根据一个实例,该离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约60,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0337] 根据一个相关变体,X_5和X_6都是氧原子或都是NH基团,且该离子聚合物为式10(a)或10(b):

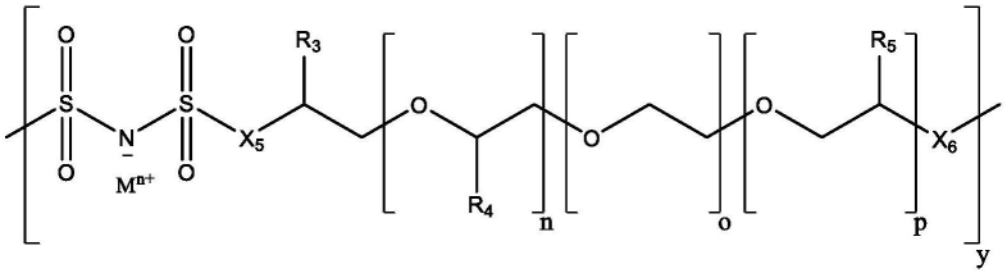
[0338] 

式 10(a) 式 10(b)

[0339] 其中,

[0340] M^{n+}、m和x如本文定义。

[0341] 根据另一实例,该离子聚合物包含至少一个式11的重复单元:

[0342] 

式 11

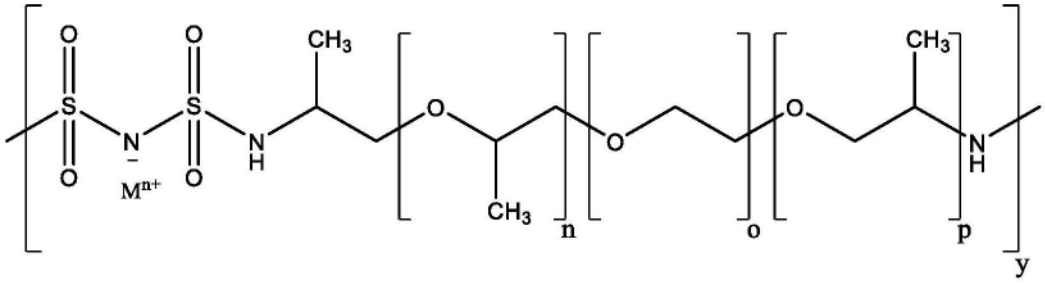
[0343] 其中,

[0344] M^{n+}、R_3、R_4、R_5、n、o、p、X_5和X_6如本文定义;和

[0345] y是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0346] 根据一个实例,该离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约60,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0347] 根据一个相关变体,X_5和X_6都是NH基团,R_3、R_4和R_5是甲基,且该离子聚合物为式11(a):

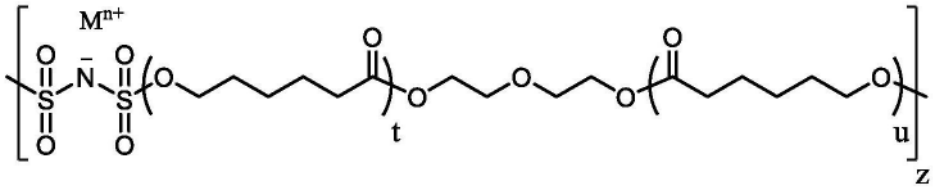
[0348] 

式 11(a)

[0349] 其中,

[0350] M^{n+}、n、o、p和y如本文定义。

[0351] 根据另一实例,该离子聚合物包含至少一个式12的重复单元:

[0352] 

式 12

[0353] 其中,

[0354] M^{n+}、t和u如本文定义;和

[0355] z是经过选择的数值以使所述离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约150,000g/mol之间,包括上限和下限。

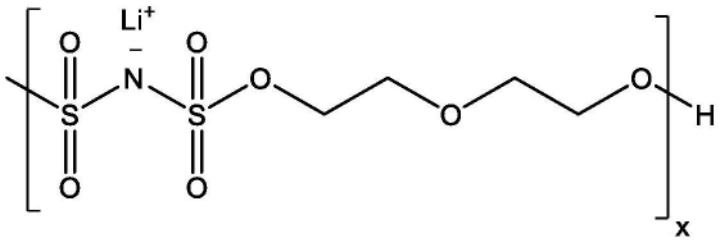
[0356] 根据一个实例,该离子聚合物的数均分子量在大约8,000g/mol至大约60,000g/mol之间,包括上限和下限。

[0357] 根据另一实例,该离子聚合物可以是离子预聚物。根据另一实例,该离子聚合物可以是离子共聚物。

[0358] 该技术也涉及

[0359] 如上文定义的离子聚合物,其中所述离子聚合物是交联离子聚合物。根据一个实例,该离子聚合物可进一步包含至少一个可交联官能团。根据另一实例,可交联官能团可以是端基并存在于离子聚合物的碳链的至少一端。根据另一实例,可交联官能团可存在于离子聚合物的碳链的侧链上。根据另一实例,可交联官能团可存在于离子聚合物的碳链的至少一端和其侧链上。例如,可交联官能团可选自氰酸酯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯基团。根据一个相关变体,可交联官能团可选自C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯和羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯基团。

[0360] 根据一个相关实例,该离子聚合物可以是包含至少一个式13的片段的离子聚合物:

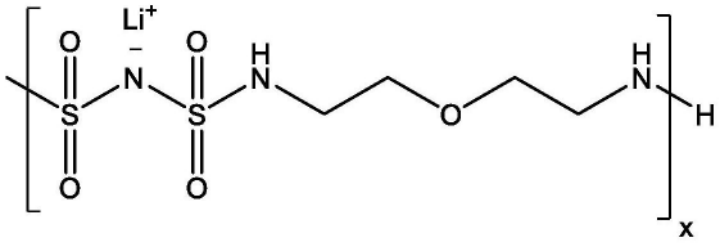
[0361] 

式 13

[0362] 其中,

[0363] x如本文定义。

[0364] 根据另一相关实例,该离子聚合物可以是包含至少一个式14的片段的离子聚合物:

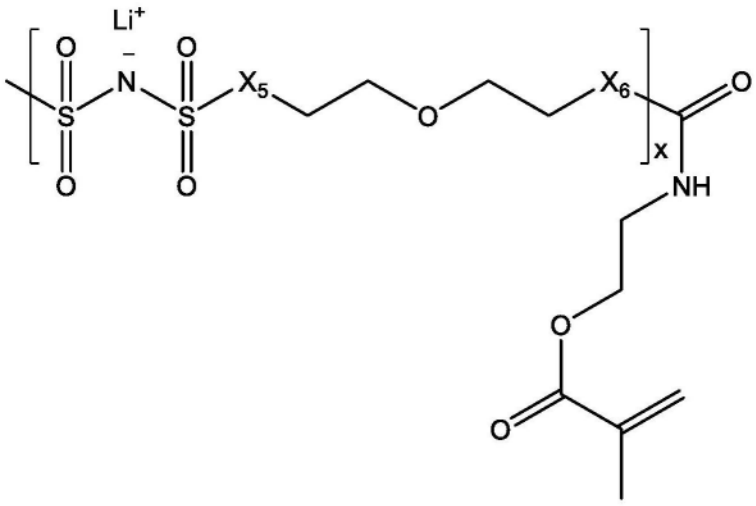
[0365] 

式 14

[0366] 其中,

[0367] x如本文定义。

[0368] 根据另一相关实例,该离子聚合物可以是包含至少一个式15的片段的离子聚合物:

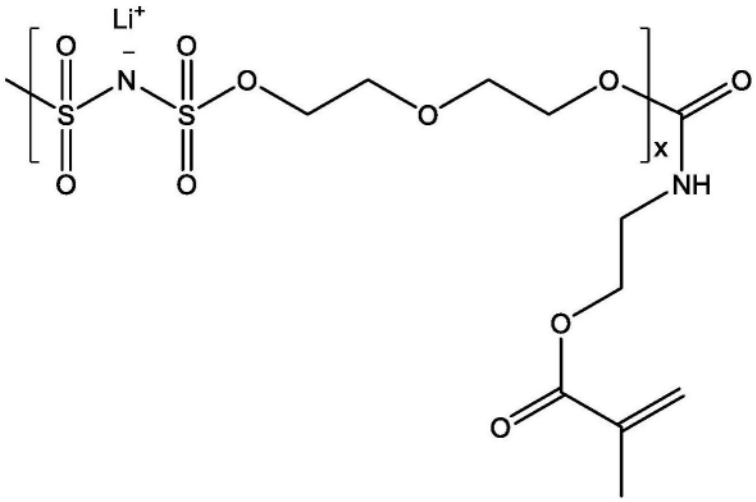
[0369] 

式 15

[0370] 其中,

[0371] X_5、X_6和x如本文定义.

[0372] 根据一个实例,该离子聚合物可以是包含至少一个式15(a)的片段的离子聚合物:

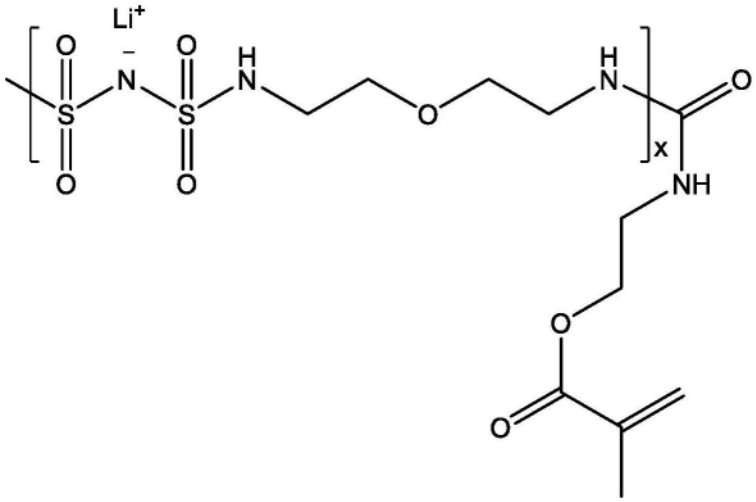
[0373] 

式 15(a)

[0374] 其中,

[0375] x如本文定义。

[0376] 根据另一实例,该离子聚合物可以是包含至少一个式15(b)的片段的离子聚合物:

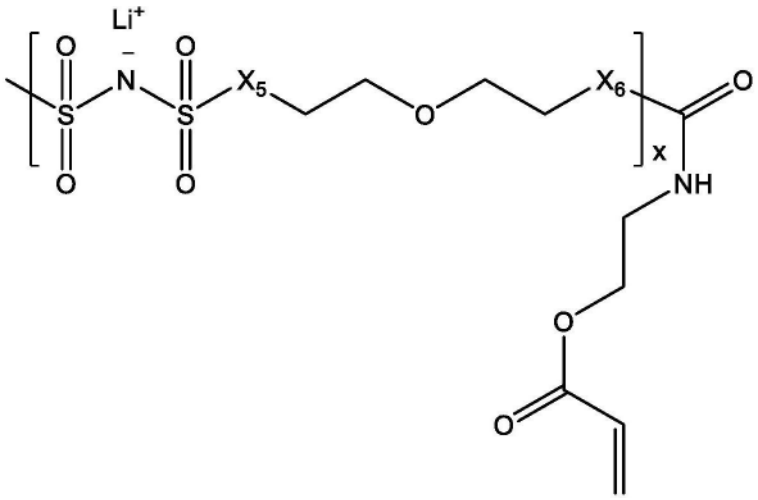
[0377] 

式 15(b)

[0378] 其中,

[0379] x如本文定义。

[0380] 根据另一相关实例,该离子聚合物可以是包含至少一个式16的片段的离子聚合物:

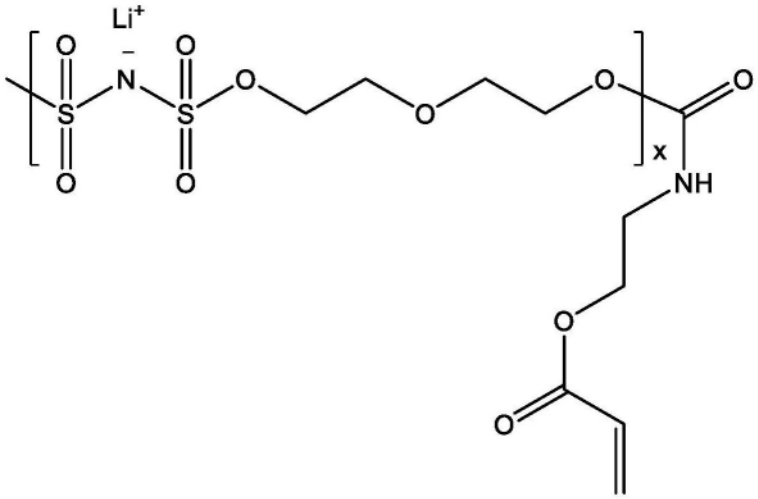
[0381] 

式 16

[0382] 其中,

[0383] x如本文定义。

[0384] 根据一个实例,该离子聚合物可以是包含至少一个式16(a)的片段的离子聚合物:

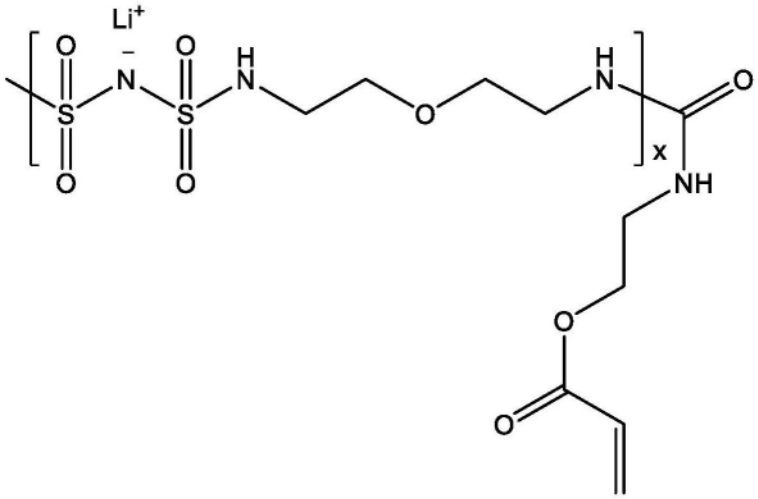
[0385] 

式 16(a)

[0386] 其中,

[0387] x如本文定义。

[0388] 根据另一实例,该离子聚合物可以是包含至少一个式16(b)的片段的离子聚合物:

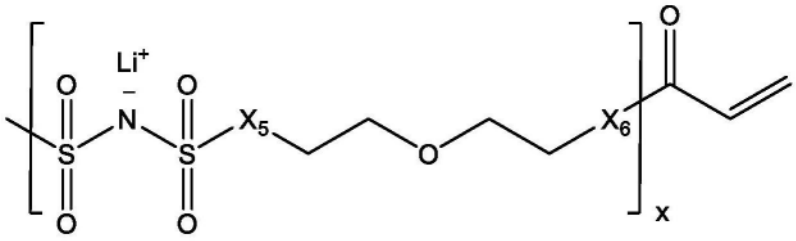
[0389] 

式 16(b)

[0390] 其中,

[0391] x如本文定义。

[0392] 根据另一相关实例,该离子聚合物可以是包含至少一个式17的片段的离子聚合物:

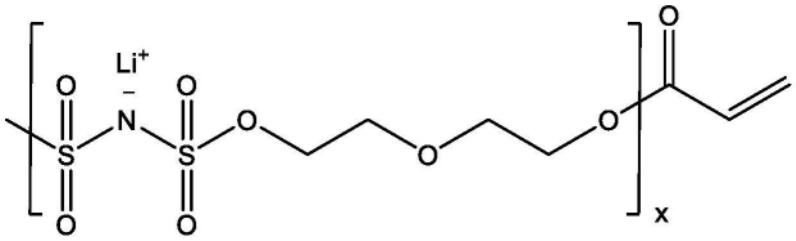
[0393] 

式 17

[0394] 其中,

[0395] X_5、X_6和x如本文定义。

[0396] 根据一个实例,该离子聚合物可以是包含至少一个式17(a)的片段的离子聚合物:

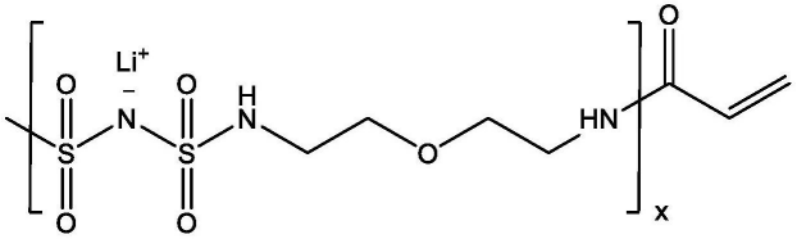
[0397] 

式 17(a)

[0398] 其中,

[0399] x如本文定义。

[0400] 根据另一实例,该离子聚合物可以是包含至少一个式17(b)的片段的离子聚合物:

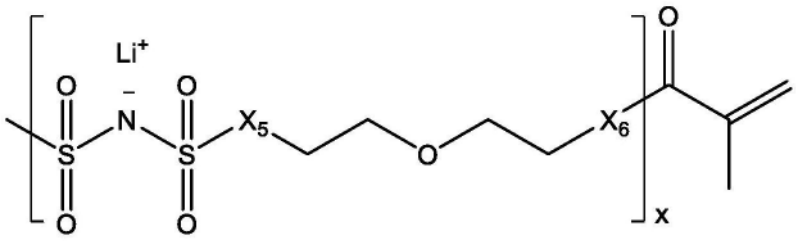
[0401] 

式 17(b)

[0402] 其中，

[0403] x如本文定义。

[0404] 根据另一相关实例，该离子聚合物可以是包含至少一个式18的片段的离子聚合物：

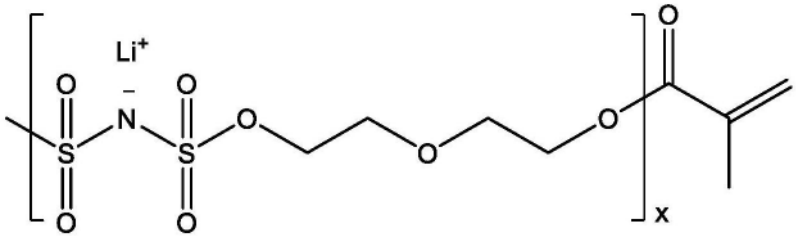
[0405] 

式 18

[0406] 其中，

[0407] X_5、X_6和x如本文定义。

[0408] 根据一个实例，该离子聚合物可以是包含至少一个式18(a)的片段的离子聚合物：

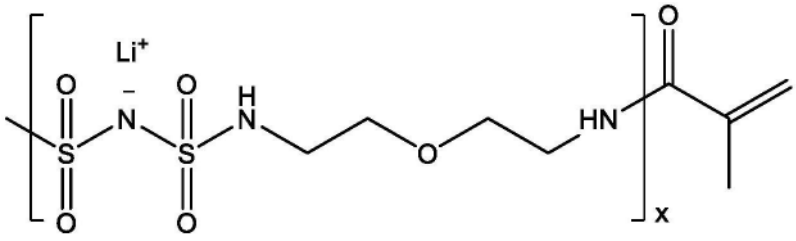
[0409] 

式 18(a)

[0410] 其中，

[0411] x如本文定义。

[0412] 根据另一实例，该离子聚合物可以是包含至少一个式18(b)的片段的离子聚合物：

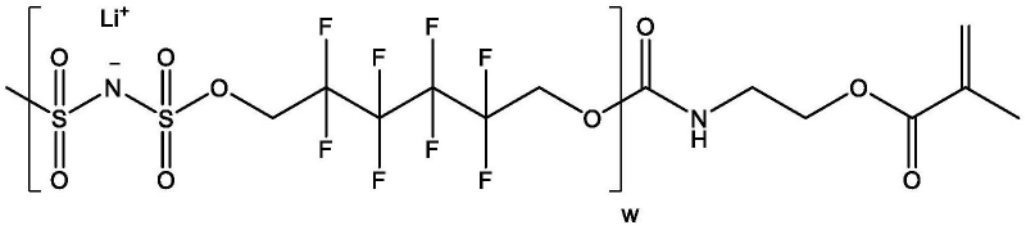
[0413] 

式 18(b)

[0414] 其中，

[0415] x如本文定义。

[0416] 根据另一相关实例,该离子聚合物可以是包含至少一个式19的片段的离子聚合物:

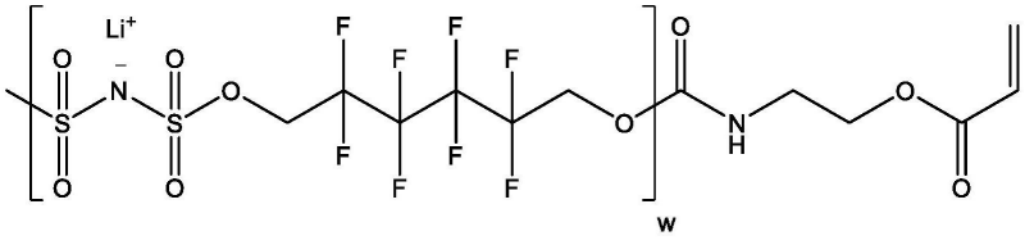
[0417] 

式 19

[0418] 其中,

[0419] w如本文定义。

[0420] 根据另一相关实例,该离子聚合物可以是包含至少一个式20的片段的离子聚合物:

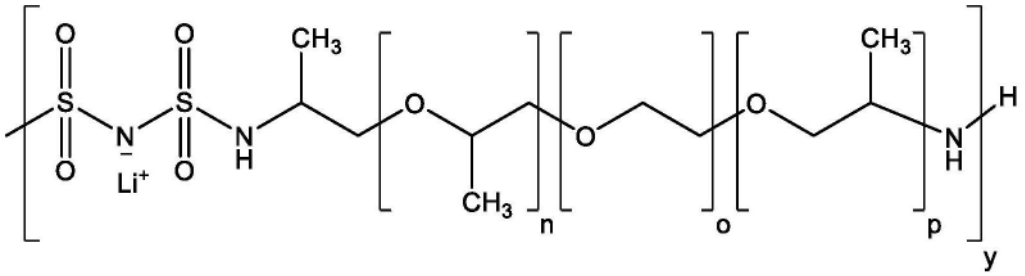
[0421] 

式 20

[0422] 其中,

[0423] w如本文定义。

[0424] 根据另一相关实例,该离子聚合物可以是包含至少一个式21的片段的离子聚合物:

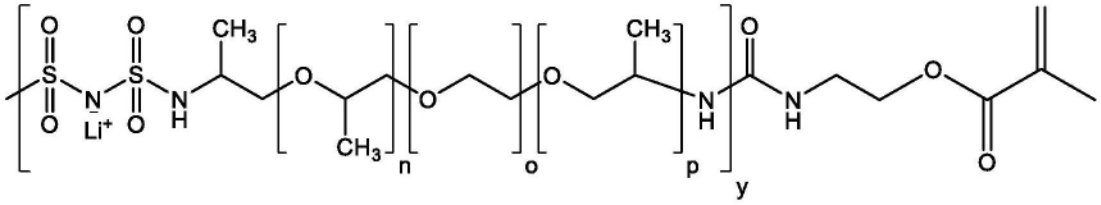
[0425] 

式 21

[0426] 其中,

[0427] n、o、p和y如本文定义。

[0428] 根据另一相关实例,该离子聚合物可以是包含至少一个式22的片段的离子聚合物:

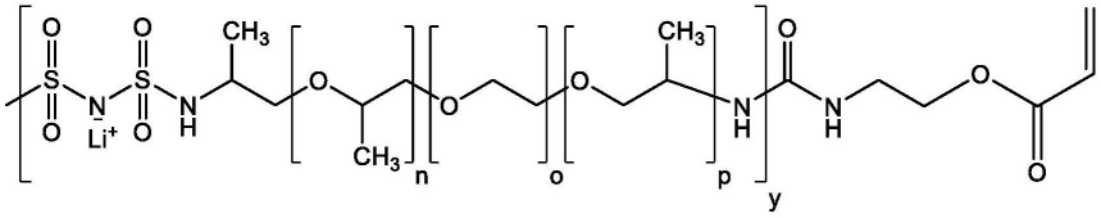
[0429] 

式 22

[0430] 其中，

[0431] n、o、p和y如本文定义。

[0432] 根据另一相关实例，该离子聚合物可以是包含至少一个式23的片段的离子聚合物：

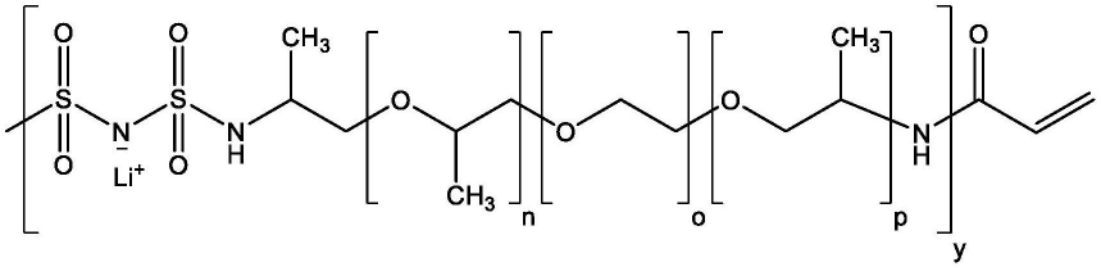
[0433] 

式 23

[0434] 其中，

[0435] n、o、p和y如本文定义。

[0436] 根据另一相关实例，该离子聚合物可以是包含至少一个式24的片段的离子聚合物：

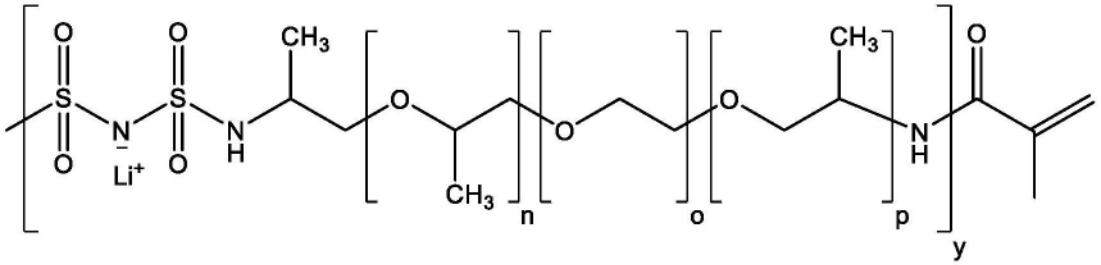
[0437] 

式 24

[0438] 其中，

[0439] n、o、p和y如本文定义。

[0440] 根据另一相关实例，该离子聚合物可以是包含至少一个式25的片段的离子聚合物：

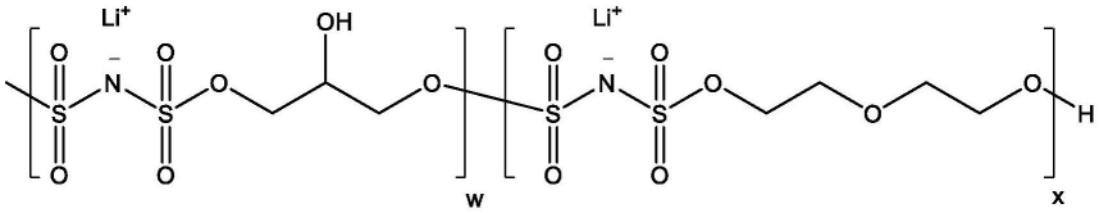
[0441] 

式 25

[0442] 其中，

[0443] n、o、p和y如本文定义。

[0444] 根据另一相关实例，该离子聚合物可以是包含至少一个式26的片段的离子聚合物：

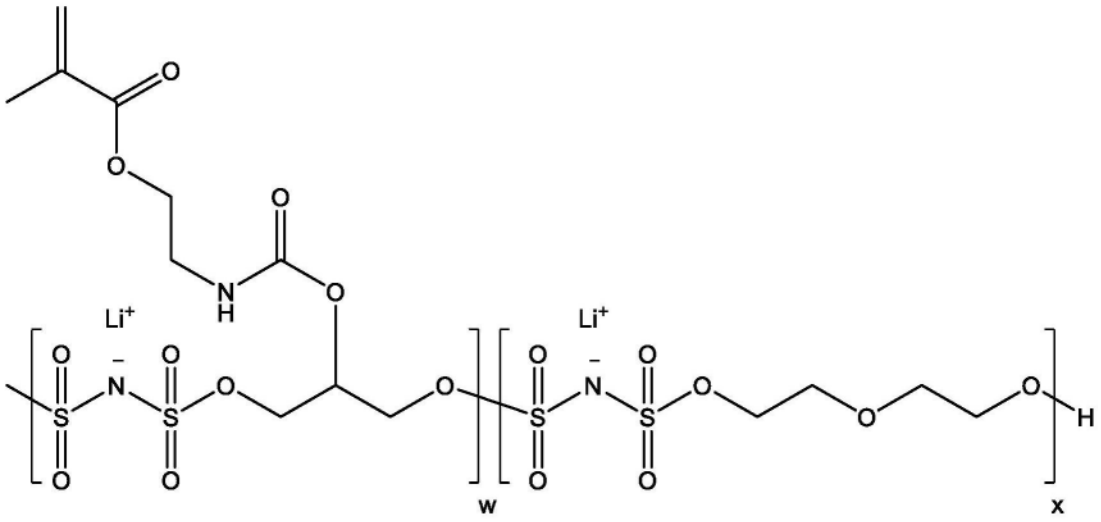
[0445] 

式 26

[0446] 其中，

[0447] w和x如本文定义。

[0448] 根据另一相关实例，该离子聚合物可以是包含至少一个式27的片段的离子聚合物：

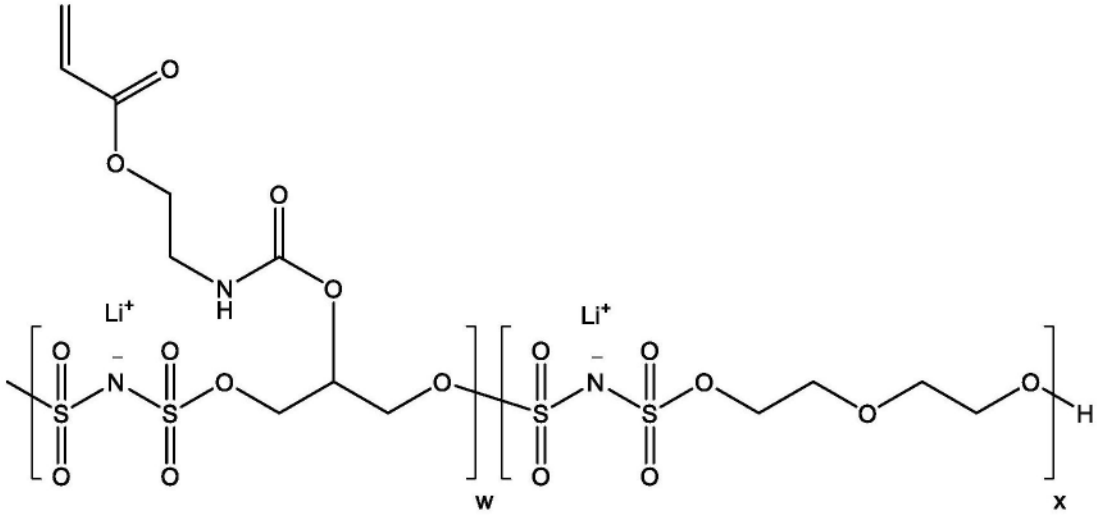
[0449] 

式 27

[0450] 其中，

[0451] w和x如本文定义。

[0452] 根据另一相关实例，该离子聚合物可以是包含至少一个式28的片段的离子聚合物：

[0453] 

式 28

[0454] 其中,

[0455] w和x如本文定义。

[0456] 本技术还涉及一种聚合物组合物,其包含如上文定义的离子聚合物。

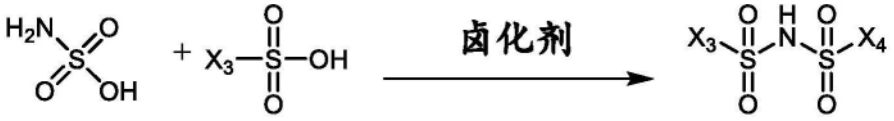
[0457] 根据一个实例,该聚合物组合物或离子聚合物可任选进一步包括至少一种附加组分或添加剂,如离子导体、无机粒子、玻璃粒子、陶瓷粒子(例如纳米陶瓷)、盐和其它类似的添加剂,或其组合。例如,附加组分或添加剂可以是填料添加剂并可包括金属氧化物粒子或纳米粒子。例如,填料添加剂可包括二氧化钛(TiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)和/或二氧化硅(SiO_2)的粒子或纳米粒子。

[0458] 该技术还涉及一种制备如本文定义的离子聚合物或聚合物组合物的方法,所述方法包含以下步骤:

[0459] (i)制备式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺;和

[0460] (ii)使至少一种如上所述的包括至少两个官能团的式1的化合物与所述式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺反应。

[0461] 根据一个实例,该方法进一步包含制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤。例如,制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤可通过使氨基磺酸(H_3NSO_3)与式HSO_3X_3的卤代磺酸(其中X_3如上文定义)在至少一种卤化剂存在下反应进行。例如,双(卤代磺酰基)酰亚胺的制备可通过如Beran等人描述的方法进行,并可如以下方案1中所示(Beran等人,Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 631.1(2005):55-59):

[0462] 

方案 1

[0463] 其中X_3和X_4如上文定义。

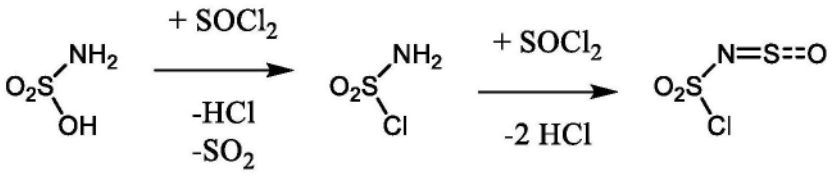
[0464] 根据一个相关变体,双(卤代磺酰基)酰亚胺是双(氯磺酰基)酰亚胺($HN(SO_2Cl)_2$)。

[0465] 根据一个实例,双(氯磺酰基)酰亚胺可通过氨基磺酸与氯磺酸(HSO_3Cl)在至少一种卤化剂存在下的反应制备。

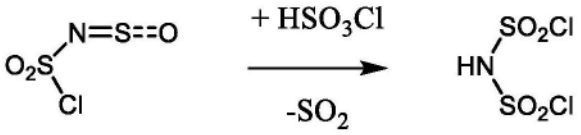
[0466] 根据另一实例,制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤可进一步包含提纯步骤。例如,提纯步骤可通过任何已知的相容提纯方法进行。例如,提纯步骤可通过蒸馏进行。

[0467] 根据另一实例,卤化剂可选自任何已知的相容卤化剂。例如,卤化剂也可充当反应介质和/或溶剂并可由于其在任选的后续提纯步骤的过程中易于分离而被选择。例如,卤化剂可选自三氯化磷(PCl_3)、五氯化磷(PCl_5)、亚硫酰氯($SOCl_2$)、亚硫酰氟(SOF_2)、三氯氧磷($POCl_3$)和乙二酰氯($(COCl)_2$)。例如,卤化剂是氯化剂。根据一个相关变体,卤化剂是亚硫酰氯。

[0468] 不希望受制于理论,但亚硫酰氯可例如与胺基团反应以形成(-N=S=O)基团。例如,氨基磺酸和氯磺酸之间在亚硫酰氯存在下的反应机制因此可如方案2中所示:



[0469]



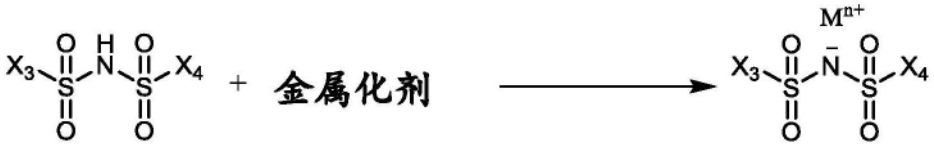
方案 2

[0470] 例如,1当量的氨基磺酸与1当量的氯磺酸在2当量的亚硫酰氯存在下反应以形成双(氯磺酰基)酰亚胺。

[0471] 根据另一实例,卤化剂(例如亚硫酰氯)可过量加入。例如,卤化剂的量可在相对于氨基磺酸计大约2当量至大约5当量的范围内,包括上限和下限。例如,卤化剂的量可在每当量氨基磺酸大约2当量至大约4当量、或大约2当量至大约3当量、或大约2当量至大约2.75当量、或大约2当量至大约2.5当量的范围内,包括上限和下限。根据一个相关变体,卤化剂的量为相对于氨基磺酸计大约2.75当量,

[0472] 根据另一实例,氨基磺酸和卤代磺酸之间在至少一种卤化剂存在下的反应在足够高的温度下进行足够的时间以实现基本完全反应。例如,氨基磺酸和卤代磺酸之间在至少一种卤化剂存在下的反应在大约60℃至大约150℃的温度下进行,包括上限和下限。例如,制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤可在大约70℃至大约145℃、或大约80℃至大约140℃、或大约90℃至大约100℃、或大约110℃至大约140℃、或大约120℃至大约140℃、或大约125℃至大约140℃、或大约125℃至大约135℃的温度下进行,包括上限和下限。根据一个相关变体,制备双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤可在大约130℃的温度下进行例如大约24小时的时间。

[0473] 根据另一实例,通过双(卤代磺酰基)酰亚胺的金属化反应制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺。例如,制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤或金属化步骤可通过双(卤代磺酰基)酰亚胺和至少一种金属化剂之间在溶剂存在下的反应进行。例如,制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤或金属化步骤可通过如方案3中所示的方法进行:

[0474] 

方案3

[0475] 其中X_3、X_4和M^{n+}如上文定义。

[0476] 根据另一实例,金属化剂可选自所有已知的相容金属化剂。根据一个相关变体,金属化剂的金属是选自锂、钠、钾、钙和镁的碱金属或碱土金属。例如,金属化剂的金属是选自锂、钠和钾的碱金属。根据另一相关变体,碱金属是锂,金属化剂是锂化剂,且金属化步骤是锂化步骤。例如,锂化剂可由于其容易将双(卤代磺酰基)酰亚胺,例如双(氯磺酰基)酰亚胺去质子和锂化的能力而被选择。根据一个相关变体,锂双(卤代磺酰基)酰亚胺可通过如Paul等人所述的方法制备(Paul等人,Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 39.3(1977):441-442)。

[0477] 锂化剂的非限制性实例包括氢氧化锂(LiOH)、碳酸锂(Li_2CO_3)、碳酸氢锂($LiHCO_3$)、氢化锂(LiH)、金属锂、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、碘化锂、式RCO_2Li的锂羧酸盐(其中R是直链或支链C_1-C_{10}烷基或芳烃)和草酸锂($C_2Li_2O_4$)。根据一个相关变体,锂化剂是氯化锂。

[0478] 根据另一实例,制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤或金属化步骤中所用的溶剂可以是有机溶剂,例如极性非质子溶剂。例如,溶剂可选自N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc)、四氯甲烷、氯仿、乙腈、四氢呋喃(THF)和其中至少两种的可混溶组合。根据一个相关变体,用于金属化反应的溶剂是N,N-二甲基甲酰胺。例如,该溶剂也可充当后续聚合反应的活化剂。根据一个实例,N,N-二甲基甲酰胺可与金属双(卤代磺酰基)酰亚胺形成络合物,由此显著改进使至少一种如上所述的式1的化合物与如本文定义的式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺反应的后续步骤的收率。例如,该络合物可以是如Higashi等人描述的络合物(Higashi等人,Journal of Polymer Science:Polymer Chemistry Edition 22,No.7(1984):1653-1660)。

[0479] 根据另一实例,金属化剂可以1:1的双(卤代磺酰基)酰亚胺:金属化剂摩尔比加入。或者,金属化剂可相对于双(卤代磺酰基)酰亚胺过量加入。例如,金属化剂的量可在每当量双(卤代磺酰基)酰亚胺大约1当量至大约5当量的范围内,包括上限和下限。例如,金属化剂的量可在每当量双(卤代磺酰基)酰亚胺大约1当量至大约4当量、或大约1当量至大约3当量、或大约1当量至大约1.5当量、或大约1当量至大约1.3当量、或大约1当量至大约1.2当量的范围内,包括上限和下限。根据一个相关变体,金属化剂的量可在每当量双(卤代磺酰基)酰亚胺大约1当量至大约1.5当量的范围内,包括上限和下限。

[0480] 根据另一实例,制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤或金属化步骤可在大约20℃至大约150℃的温度下进行,包括上限和下限。例如,制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤或金属化步骤可在大约30℃至大约135℃、或大约40℃至大约130℃、或大约50℃至大约125℃、或大约60℃至大约120℃、或大约70℃至大约115℃、或大约80℃至大约110℃、或大约90℃至大约105℃的温度下进行,包括上限和下限。根据一个相关变体,制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤或金属化步可在大约100℃的温度下进行。

[0481] 根据另一实例,制备金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的步骤或金属化步骤可在足够高的温度下进行足够的时间以实现基本完全金属化反应。

[0482] 例如,金属化反应可进行大约10小时至大约48小时、或大约10小时至大约24小时、或大约12小时至大约24小时的时间,包括上限和下限。根据一个相关变体,金属化反应可进行大约12小时至大约24小时的时间。

[0483] 根据另一实例,使至少一种如上所述的包括至少两个官能团的式1的化合物与如本文定义的式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺反应的步骤是聚合步骤。例如,考虑任何相容的聚合方法。根据一个相关变体,式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺和至少一种式1的化合物的聚合可通过缩聚或通过聚酯化,例如通过Fischer酯化反应(或Fischer-Speier酯化)或通过改良Steglich酯化进行。例如,该缩聚可以是热缩聚。根据一个相关变体,该缩聚可通过如Slavko等人描述的方法进行(Slavko等人,Chemical Science 8.10(2017):7106-7111)。

[0484] 根据另一实例,至少一种如上所述的式1的化合物与式2的金属双(卤代磺酰基)酰亚胺的反应可在溶剂,例如有机溶剂存在下进行。例如,溶剂可选自N,N-二甲基甲酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基乙酰胺、四氯甲烷、氯仿、乙腈、四氢呋喃和其中至少两种的可混溶组合。根据一个相关变体,用于该聚合反应的溶剂是N,N-二甲基甲酰胺。例如,该溶剂也可充当聚合反应中的活化剂。

[0485] 根据另一实例,该聚合可任选在至少一种聚合催化剂和任选至少一种助催化剂和/或任选至少一种酰化催化剂存在下进行。根据另一实例,该聚合也可在碱存在下和不使用聚合催化剂进行。例如,考虑任何相容的聚合催化剂、助催化剂、酰化催化剂和碱。根据一个实例,聚合催化剂可以是酸催化剂(例如路易斯酸催化剂)。例如,聚合催化剂可以是如Slavko等人所述的硼基催化剂、硼酸基催化剂、亚硼酸(boronic acid)基催化剂或二烃基硼酸(borinic acid)基催化剂(Slavko等人,Chemical Science 8.10(2017):7106-7111)。硼基聚合催化剂的非限制性实例包括式Ar_2BOH的二芳基硼酸(其中Ar是芳基)、二苯基硼酸、苯基硼酸、三氟苯基硼酸、9H-9-硼-10-噻蒽-9-醇、10H-酚恶烃基硼(phenoxaborinin)-10-醇、三溴化硼(BBr_3)、三氯化硼(BCl_3)、酰基氟硼酸盐、三乙基氧鎓氟硼酸盐、三氟化硼醚合物、三氟化硼(BF_3)、三(五氟苯基)硼烷和其它类似的硼衍生催化剂或当相容时,其中至少两种的组合。

[0486] 根据另一实例,聚合催化剂可以是亲核催化剂。例如,可通过碱,如吡啶、4-二甲基氨基吡啶(DMAP)和吡啶衍生物催化该聚合。

[0487] 根据另一实例,该聚合可在碱,如三乙胺(Et_3N)、N,N-二异丙基乙基胺(iPr_2NEt)、吡啶和吡啶衍生物存在下进行。根据一个相关变体,该碱是三乙胺。例如,该碱可用于将催化剂去质子或将其再生。该碱也可用于中和在反应过程中释放的酸(例如盐酸(HCl))。

[0488] 根据一个相关变体,该聚合可在三乙胺、二苯基硼酸或三氟苯基硼酸、N,N-二甲基甲酰胺和4-二甲基氨基吡啶存在下进行。根据另一相关变体,该聚合可在三乙胺、二苯基硼酸或三氟苯基硼酸和N,N-二甲基甲酰胺存在下进行。或者,该聚合可在N,N-二甲基甲酰胺和任选碱存在下进行,但没有添加催化剂、助催化剂和/或酰化催化剂。

[0489] 根据另一实例,该聚合可通过如方案4中所示的方法进行:

[0490] 

方案 4

[0491] 其中，X_1、X_2、X_3、X_4、X_5、X_6、M^{n+}、A和v如上文定义。

[0492] 根据另一实例，该方法进一步包含后官能化或后聚合改性步骤。例如，离子聚合物的后官能化在其交联的预期中进行。因此可任选进行离子聚合物的后官能化步骤以通过引入至少一个如上文定义的官能团，例如可交联官能团而将离子聚合物官能化。可交联官能团可存在于离子聚合物的碳链的至少一端和/或其侧链上。例如，离子聚合物的碳链中的至少一个端基或取代基（例如R_1和/或R_2）包含允许所述离子聚合物交联的官能团。在一些情况下，这种官能团的存在可能有助于调节离子聚合物的性质。

[0493] 任选的后官能化或后聚合改性步骤可通过离子聚合物的至少一个官能团与至少一种可交联官能团前体之间的反应进行。例如，可交联官能团选自丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氨基羰基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、氧羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、羰氧基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯、羰氧基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯、羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-甲基丙烯酸酯和羰基氨基-C_1-C_{10}烷基-丙烯酸酯。

[0494] 根据另一实例，后官能化反应可选自酯化反应和酰胺化反应。例如，后官能化反应可以是Fisher酯化、Steglich酯化或如美国专利No.7,897,674B2(Zaghib等人)中所述的反应。根据另一实例，具有氨基甲酸酯官能团的离子聚合物可通过甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯与该离子聚合物的官能团之间的反应获得。根据另一实例，具有丙烯酸酯官能团的离子聚合物可通过该离子聚合物的官能团与丙烯酸(CH_2=CHCOOH)、甲基丙烯酸($CH_2C(CH_3)COOH$)、丙烯酰氯(CH_2=CHCO(Cl))、甲基丙烯酰氯(CH_2=$C(CH_3)CO(Cl)$)或另一相容羧酸衍生物之间的反应获得。

[0495] 根据另一实例，该方法进一步包含取代至少一个卤素原子，例如氯原子的步骤。例如，取代步骤可通过卤素原子与亲核试剂的亲核取代反应进行。根据一个实例，亲核试剂可以是盐，例如锂盐如双(三氟甲磺酰基)亚氨基锂(LiTFSI)或银盐如四氟硼酸银($AgBF_4$)。根据一个相关变体，取代步骤可通过至少一个氯原子与阴离子(例如TFSI或BF_4)的亲核取代进行。根据一个实例，使离子聚合物与至少一种亲核试剂接触以便反应。例如，离子聚合物可在足够高的温度下与足够量的亲核试剂接触足够的时间以确保基本完全的亲核取代反应。例如，离子聚合物可在大约40℃的温度下与大约10重量%LiTFSI接触大约2小时以确保基本完全的亲核取代反应。例如，可随后通过过滤和在合适溶剂，例如乙酸乙酯或甲醇中沉淀而除去亲核试剂。

[0496] 根据另一实例，该方法进一步包含分离或提纯步骤。分离或提纯步骤可通过任何已知的相容分离或提纯方法进行。例如，分离或提纯步骤可通过基于分子量的分离方法进

行。分离或提纯步骤可通过液相色谱法(例如空间排阻色谱法)或过滤法(例如膜过滤或分离法)进行。例如,分离或提纯步骤通过膜过滤法(例如纳滤或超滤)进行。在一些实施方案中,分离或提纯步骤可通过超滤进行。例如,可用具有1,000DA(道尔顿)(或$1.66x10^{-15}$μg)的分子量截止(MWCO)界限的膜进行超滤,以从离子聚合物中分离低分子量杂质(例如小于1000DA)。根据另一实例,可在后官能化或后聚合改性步骤之前和/或之后进行分离或提纯步骤。

[0497] 根据另一实例,该方法进一步包含涂布(也称为铺展)包含如上所述的离子聚合物的聚合物组合物或悬浮液的步骤。例如,所述涂布步骤可通过刮刀涂布法、逗号式(comma)涂布法、反逗号式(reverse comma)涂布法、印刷法如凹版涂布或狭缝模头涂布法的至少一种进行。根据一个相关变体,所述涂布步骤通过刮刀涂布法或狭缝模头涂布法进行。根据一个实例,可将包含离子聚合物的聚合物组合物或悬浮液涂布在基底或载体膜(例如由有机硅、聚丙烯或硅化聚丙烯制成的基底)上。例如,可随后除去所述基底或载体膜。根据另一实例,可将包含离子聚合物的聚合物组合物或悬浮液直接涂布在电极上。

[0498] 根据另一实例,该方法进一步包含干燥如上文定义的聚合物组合物或离子聚合物的步骤。根据一个实例,可进行干燥步骤以除去任何残留溶剂。根据另一实例,干燥步骤和涂布步骤可同时和/或分开进行。

[0499] 根据另一实例,该方法进一步包含使如上文定义的聚合物组合物或离子聚合物交联的步骤。例如,离子聚合物的碳链上的至少一个端基或取代基(例如R_1和/或R_2)包含至少一个能使离子聚合物交联的官能团。根据另一实例,交联步骤可通过紫外线辐射、通过热处理、通过微波辐射、在电子束下、通过γ辐照或通过X-射线辐照进行。根据一个相关变体,交联步骤通过紫外线辐射进行。根据另一相关变体,交联步骤通过热处理进行。根据另一相关变体,交联步骤在电子束下进行。根据另一实例,交联步骤可在交联剂、热引发剂、光引发剂、催化剂、塑化剂或其中至少两种的组合存在下进行。例如,光引发剂是2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(Irgacure™ 651)。例如,该聚合物组合物和离子聚合物可在交联后固化。

[0500] 本技术还涉及如上文定义的聚合物组合物或离子聚合物在电化学应用中的用途。

[0501] 根据一个实例,该聚合物组合物或离子聚合物可用于电化学电池、电池组、超级电容器(例如碳-碳超级电容器、混合超级电容器等)。根据另一实例,该聚合物组合物或离子聚合物可用于电致变色材料、电致变色电池、电致变色器件(ECDs)和电致变色传感器,如美国专利5,356,553中描述的那些。

[0502] 根据另一实例,如本文定义的聚合物组合物可以是固体聚合物电解质组合物。根据另一实例,如本文定义的聚合物组合物可用作电极材料的组分,例如作为电极材料中的粘合剂。

[0503] 本技术因此还涉及一种固体聚合物电解质,其包含如上文定义的离子聚合物或如上文定义的聚合物组合物(即包含如上文定义的离子聚合物),其中如果其中存在可交联官能团,该离子聚合物可任选交联。

[0504] 根据一个实例,如上文定义的固体聚合物电解质组合物或固体聚合物电解质可进一步包含至少一种盐。例如,该盐可溶解在固体聚合物电解质组合物或固体聚合物电解质中。

[0505] 该盐可以是离子盐,如锂、钠、钾、钙或镁盐。根据一个相关变体,该离子盐是锂盐。

锂盐的非限制性实例包括六氟磷酸锂(LiPF$_6$)、双(三氟甲磺酰基)亚氨基锂(LiTFSI)、双(氟磺酰基)亚氨基锂(LiFSI)、2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑锂(LiTDI)、4,5-二氰基-1,2,3-三唑锂(LiDCTA)、双(五氟乙基磺酰基)亚氨基锂(LiBETI)、四氟硼酸锂(LiBF$_4$)、双(草酸)硼酸锂(LiBOB)、硝酸锂(LiNO$_3$)、氯化锂(LiCl)、溴化锂(LiBr)、氟化锂(LiF)、高氯酸锂(LiClO$_4$)、六氟砷酸锂(LiAsF$_6$)、三氟甲磺酸锂(LiSO$_3$CF$_3$)(LiTf)、氟烷基磷酸锂Li[PF$_3$(CF$_2$CF$_3$)$_3$](LiFAP)、四(三氟乙酰氧基)硼酸锂Li[B(OCOCF$_3$)$_4$](LiTFAB)、双(1,2-苯二醇(2-)-O,O')硼酸锂Li[B(C$_6$O$_2$)$_2$](LiBBB)和其中至少两种的组合。根据一个相关变体,锂盐可以是LiPF$_6$。根据另一相关变体,锂盐可以是LiFSI。根据另一相关变体,锂盐可以是LiTFSI。钠盐的非限制性实例包括其中锂离子被钠离子替代的上述盐。钾盐的非限制性实例包括其中锂离子被钾离子替代的上述盐。钙盐的非限制性实例包括其中锂离子被钙离子替代并且其中根据钙离子的电荷调节该盐中存在的阴离子数的上述盐。镁盐的非限制性实例包括其中锂离子被镁离子替代并且其中根据镁离子的电荷调节该盐中存在的阴离子数的上述盐。

[0506] 根据另一实例,如上文定义的固体聚合物电解质组合物或固体聚合物电解质可进一步任选包括附加组分或添加剂,如离子导电材料、无机粒子、玻璃粒子、陶瓷粒子(例如纳米陶瓷)、其它类似的添加剂或其中至少两种的组合。例如,附加组分或添加剂可由于其高离子电导率而被选择并特别可为了改进锂离子的传导而加入。根据一个相关变体,附加组分或添加剂可选自NASICON、LISICON、thio-LiSICON、石榴石(结晶和/或非晶形式)和其中至少两种的组合。

[0507] 根据另一实例,该固体聚合物电解质可为薄膜形式。例如,该膜包含至少一个包括该固体聚合物电解质的电解层。在一些情况下,上文定义的附加组分或添加剂可包括和/或基本分散在该电解层中或单独在离子导电层中,例如沉积在该电解层上。

[0508] 本技术还涉及一种电极材料,其包含至少一种电化学活性材料和如上文定义的离子聚合物或如本文定义的聚合物组合物(即包含如本文定义的离子聚合物)。根据一个实例,该离子聚合物充当电极材料中的粘合剂。根据一个实例,该电极材料是正极材料。根据另一实例,该电极材料是负极材料。

[0509] 根据一个实例,电化学活性材料可为粒子形式。电化学活性材料的非限制性实例包括金属氧化物、锂金属氧化物、金属磷酸盐、锂金属磷酸盐、钛酸盐和钛酸锂。

[0510] 例如,电化学活性材料的金属可选自元素:钛(Ti)、铁(Fe)、镁(Mg)、锰(Mn)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铝(Al)、铬(Cr)、铜(Cu)、锑(Sb)和在相容时,其中至少两种的组合。根据一个相关变体,电化学活性材料的金属可选自钛(Ti)、铁(Fe)、镁(Mg)、锰(Mn)、钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)、铝(Al)和在相容时,其中至少两种的组合。

[0511] 电化学活性材料的非限制性实例还包括钛酸盐和钛酸锂(例如TiO$_2$、Li$_2$TiO$_3$、Li$_4$Ti$_5$O$_{12}$、H$_2$Ti$_5$O$_{11}$、H$_2$Ti$_4$O$_9$及其组合)、金属磷酸盐和锂化金属磷酸盐(例如LiM'PO$_4$和M'PO$_4$,其中M'可以是Fe、Ni、Mn、Mg、Co及其组合)、钒氧化物和锂钒氧化物(例如LiV$_3$O$_8$、V$_2$O$_5$、LiV$_2$O$_5$等)和其它式LiMn$_2$O$_4$、LiM"O$_2$(其中M"选自Mn、Co、Ni及其组合)、Li(NiM"')O$_2$(其中M"'选自Mn、Co、Al、Fe、Cr、Ti、Zr、另一类似的金属及其组合)的锂金属氧化物和在相容时,其中至少两种的组合。

[0512] 根据另一实例,电化学活性材料可任选被其它含量较低的元素或杂质掺杂,例如

以调节或优化其电化学性质。例如,电化学活性材料可通过用其它离子部分取代其金属而被掺杂。例如,电化学活性材料可被过渡金属(例如Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn或Y)和/或过渡金属以外的金属(例如Mg、Al或Sb)掺杂。

[0513] 根据另一实例,电化学活性材料可为粒子(例如微粒和/或纳米粒子)形式,其可能是新形成的或来自商业来源并可进一步包含涂层材料。涂层材料可以是电子导电材料,例如,该涂层可以是碳涂层。

[0514] 根据另一实例,该电极材料是包含例如碳涂布的钛酸锂(c-LTO)作为电化学活性材料的负极材料。

[0515] 根据另一实例,该电极材料还可任选包含附加组分或添加剂,如离子导体、无机粒子、玻璃或陶瓷粒子、纳米陶瓷(例如Al_2O_3、TiO_2、SiO_2和其它类似化合物)、盐(例如锂盐)和其它类似的添加剂。例如,附加组分或添加剂可以是选自NASICON、LISICON、thio-LiSICON、石榴石、硫化物、硫卤化物、磷酸盐和硫代磷酸盐化合物(结晶和/或非晶形式)和其中至少两种的组合的离子导体。

[0516] 根据另一实例,如本文定义的电极材料可进一步包含电子导电材料。电子导电材料的非限制性实例包括炭黑(例如Ketjen™碳和Super P™碳)、乙炔黑(例如Shawinigan碳和Denka™炭黑)、石墨、石墨烯、碳纤维(例如气相生长碳纤维(VGCFs))、碳纳米纤维、碳纳米管(CNTs)和其中至少两种的组合。

[0517] 本技术还涉及一种电极,其包含在集流体(例如铝或铜)上的如本文定义的电极材料。或者,该电极可以是自支撑电极。根据一个相关变体,如本文定义的电极是正极。根据另一相关变体,如本文定义的电极是负极。

[0518] 本技术还涉及一种电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中负极、正极和电解质的至少一种包含如本文定义的离子聚合物或如本文定义的聚合物组合物。

[0519] 本技术还涉及一种电化学电池,其包含负极、正极和电解质,其中负极、正极和电解质的至少一种如本文定义。根据一个相关实施方案,该电解质是如本文定义的固体聚合物电解质。根据另一相关实施方案,负极如本文定义。根据另一相关变体,正极如本文定义。根据一个相关变体,该电解质是如本文定义的固体聚合物电解质且正极如本文定义。

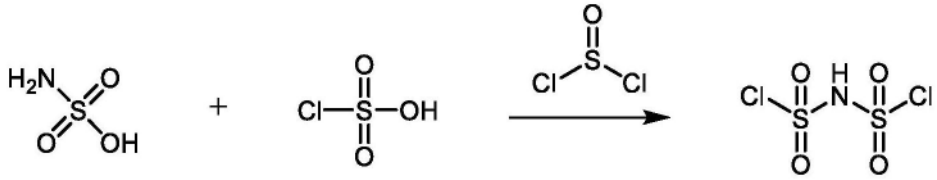
[0520] 本技术还涉及一种电池组,其包含至少一个如本文定义的电化学电池。例如,所述电池组可选自锂电池组、锂离子电池组、锂-硫电池组、钠电池组、钠离子电池组、镁电池组和镁离子电池组。根据一个相关变体,该电池组是锂电池组或锂离子电池组。例如,该电池组可以是全固态电池组(例如全固态锂电池组)。

实施例

[0521] 以下实施例用于举例说明并且不应被解释为进一步限制如预期的本发明的范围。参考附图更好地理解这些实施例。

[0522] 实施例1-双(氯磺酰基)酰亚胺(Cl-SO_2-NH-SO_2-Cl)的合成

[0523] 双(氯磺酰基)酰亚胺的合成通过氨基磺酸和亚硫酰氯之间的反应,然后通过由此获得的产物与氯磺酸的反应进行。双(氯磺酰基)酰亚胺因此通过如方案5中所示的方法制备:

[0524] 

方案5

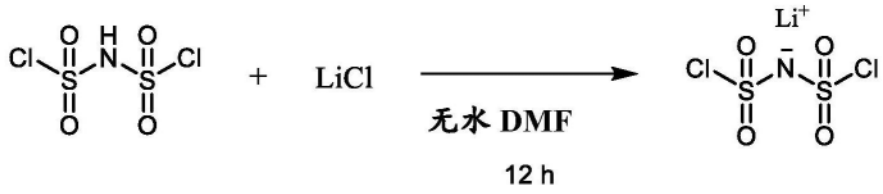
[0525] 将1.0当量的氨基磺酸置于配有磁棒的干净和干燥的烧瓶中,并悬浮在过量体积的亚硫酰氯(2.75当量)中。所有操作在恒定氮气流下进行。逐滴加入1.0当量的氯磺酸,并为烧瓶配备包含饱和氢氧化钠或氢氧化锂水溶液的蒸气阱以中和盐酸蒸气。然后,由此获得的混合物在砂浴上在大约130℃的温度下在不断搅拌下加热大约24小时。

[0526] 该混合物然后通过在大约180℃的温度下的真空蒸馏提纯,使用热风枪加热该混合物。在制冷剂中没有水循环的情况下和使用充满液氮的冷阱进行蒸馏。在蒸馏结束时提高温度以确保其完全。在烟雾形成前停止蒸馏以避免产物污染。

[0527] 然后将由此获得的产物冷却以形成双(氯磺酰基)酰亚胺晶体并储存在冰箱中。

[0528] 实施例2-锂双(氯磺酰基)酰亚胺的合成

[0529] 锂双(氯磺酰基)酰亚胺通过如方案6中所示的方法制备:

[0530] 

方案6

[0531] 锂双(氯磺酰基)酰亚胺的合成在手套箱中在惰性氮气气氛下进行。称出1.0当量的实施例1中制备的双(氯磺酰基)酰亚胺并引入预先清洗并在120℃的温度下干燥2小时以除去任何残留水的烧瓶。然后用隔膜封闭烧瓶。使用穿过隔膜的针将溶解在无水N,N-二甲基甲酰胺中的大约1.0至大约1.5当量的氯化锂添加到烧瓶中。

[0532] 然后将烧瓶从手套箱中取出并在大约100℃的温度下置于恒定氮气流下大约24小时以确保混合物的完全锂化和锂双(氯磺酰基)酰亚胺被N,N-二甲基甲酰胺活化。

[0533] 实施例3-聚合

[0534] (a)二乙二醇与实施例2中制备的锂双(氯磺酰基)酰亚胺的聚合(聚合物1)

[0535] 该聚合通过二乙二醇与实施例2中制备的锂双(氯磺酰基)酰亚胺的催化剂控制缩聚进行。因此用缩聚催化剂控制该聚合。

[0536] 包含实施例2中制备的锂双(氯磺酰基)酰亚胺的混合物在冰浴中冷却20分钟。然后移除隔膜,然后用溶剂洗涤烧瓶颈以回收尽可能多的产物。然后用新的隔膜封闭烧瓶。

[0537] 然后将3当量三乙胺添加到混合物中。随后,将25毫克三氟苯基硼酸和400毫克4-二甲基氨基吡啶添加到混合物中。然后加入1当量二乙二醇,并将反应混合物在大约100℃的温度下加热大约72小时。

[0538] 然后将反应混合物冷却、过滤并在乙酸乙酯中沉淀。将反应混合物置于冰浴中大约30分钟,然后滗析。

[0539] 然后将所得聚合物溶解在包含异丙醇和丙酮(2:8体积比)的溶剂混合物中并在冰

箱中放置大约1小时。然后过滤该混合物以除去残留氯化三乙胺。然后使用旋转蒸发器在大约60℃的温度下蒸发溶剂。最后,该聚合物在真空烘箱中在大约60℃的温度下干燥。

[0540] 然后将由此获得的聚合物1溶解在400毫升水中并通过用分子量截止界限为1,000DA的膜进行超滤而过滤大约7小时。

[0541] 通过使用四氟硼酸银作为亲核试剂的亲核取代反应进行氯原子的取代。通过莫尔法进行聚合物1中存在的氯离子的测定以计算四氟硼酸银的所需量。然后将所需量的四氟硼酸银溶解在最少量的水中并添加到包含溶解在20毫升水中的1克聚合物1的溶液中。然后将溶液在室温下搅拌大约15分钟,然后过滤并用甲醇洗涤。然后将由此获得的滤液蒸发至干。通过氟核磁共振(氟-19NMR)确认取代。

[0542] (b)实施例3(a)中制备的聚合物的后官能化(聚合物2)

[0543] 通过实施例3(a)中提供的聚合物1的后官能化以引入可交联基团而制备聚合物2。

[0544] 将4克实施例3(a)中制备的聚合物溶解在25毫升无水N,N-二甲基甲酰胺中。然后将1毫升丙烯酸2-异氰酸根合乙酯添加到该溶液中,并将所得混合物在氮气气氛下在大约50℃的温度下加热大约5至12小时。然后将5毫升甲醇添加到该溶液中并将该溶液冷却到室温。

[0545] 然后将由此获得的聚合物(聚合物2)溶解在400毫升水中并通过用分子量截止界限为1,000DA的膜进行超滤而过滤大约7小时。

[0546] 通过空间排阻色谱法(SEC)、通过质子核磁共振(质子NMR)、通过傅里叶变换红外光谱学(FTIR)和通过差示扫描量热法(DSC)分析聚合物2。

[0547] 图1显示对聚合物2通过空间排阻色谱分析获得的结果。获得这些结果以测定聚合物2的平均分子量(g/mol)。用折射率(RI)检测器和在0.90ml.min^{-1}的流量下进行空间排阻色谱法。用聚合物2获得的空间排阻色谱结果显示在表1和2中。

[0548] 表1:峰结果

[0549]

	峰 1	峰 2
检测器	折射率	折射率
保留时间(RT) (min)	18.86667	20.08333
摩尔质量(Mw) (g/mol)	1 6618	5026
特性粘度(IV) (dL/g)	0.089790	0.035070
峰高(mV)	9.901	14.988
峰高(%)	39.78	60.22
峰面积(mV.s)	389.477	810.563
面积(%)	32.46	67.54
浓度(mg/mL)	2.470	5.140
回收率(%)	100	

[0550] 表2:分子量平均值

[0551]

	峰1	峰2
Mp(g/mol)	1 5051	3 462
Mn(g/mol)	9 202	3 418
Mw(g/mol)	1 2542	3 424
Mz(g/mol)	1 6300	3 430
Mz+1(g/mol)	1 9776	3 435
Mv(g/mol)	1 4688	3 429
PD	1.363	1.002

[0552] 图2呈现对聚合物2获得的质子NMR谱。图3显示对聚合物2获得的差示扫描量热分析的结果。如图3中所示,聚合物2具有玻璃化转变温度(T_g)＝-53℃。

[0553] 然后测定聚合物2的锂浓度。然后将30重量%的以商标名**DOWEX®**销售的改性离子交换树脂添加到该溶液中。然后将由此获得的悬浮液在室温下搅拌大约12小时,然后过滤。将由此获得的滤液蒸发至干并在真空烘箱中在大约65℃的温度下干燥大约24小时。通过锂核磁共振(^{7}Li NMR)相对于标准氯化锂溶液测定聚合物中的锂浓度。

[0554] 所述改性离子交换树脂通过以下方法获得:在玻璃柱中填充30克**Dowex®** 50WX8(H^+)树脂并用2M氢氧化锂水溶液润湿。冲洗树脂直至在柱末端达到碱性pH。随后,由此改性的树脂用超纯水洗涤直至获得中性pH,然后用300毫升甲醇洗涤。然后将树脂在大约60℃的温度下烘干大约12小时。或者,可通过在300毫升2M氢氧化锂水溶液中搅拌30克**Dowex®**50WX8(H^+)树脂大约12小时和随后过滤由此获得的悬浮液来制备改性离子交换树脂。然后如上所述将由此改性的树脂洗涤和干燥。

[0555] (c)2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇与实施例2中制备的锂双(氯磺酰基)酰亚胺的聚合(聚合物3)

[0556] 该聚合通过2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇与实施例2中制备的锂双(氯磺酰基)酰亚胺的催化剂控制缩聚进行。

[0557] 包含实施例2中制备的锂双(氯磺酰基)酰亚胺的混合物在冰浴中冷却20分钟。然后移除隔膜,然后用溶剂洗涤烧瓶颈以回收尽可能多的产物。然后用新的隔膜封闭烧瓶。

[0558] 然后将3当量三乙胺添加到混合物中。随后,将25毫克三氟苯基硼酸和400毫克4-二甲基氨基吡啶添加到混合物中。然后加入1当量2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇,并将反应混合物在大约100℃的温度下加热大约72小时。

[0559] 然后将反应混合物冷却、过滤并在乙酸乙酯中沉淀。将反应混合物置于冰浴中大约30分钟,然后滗析。

[0560] 然后将聚合物溶解在包含异丙醇和丙酮(2:8体积比)的溶剂混合物中并在冰箱中放置大约1小时。然后过滤该混合物以除去残留氯化三乙胺。然后使用旋转蒸发器在大约60℃的温度下蒸发溶剂。最后,该聚合物在真空烘箱中在大约60℃的温度下干燥。

[0561] 然后将由此获得的聚合物(聚合物3)溶解在400毫升水中并通过用分子量截止界限为1,000DA的膜进行超滤而过滤大约7小时。

[0562] 然后通过如实施例3(a)中所述的方法进行氯原子的取代。

[0563] (d)实施例3(c)中制备的聚合物的后官能化(聚合物4)

[0564] 通过实施例3(c)中提供的聚合物3的后官能化以引入可交联基团而制备聚合物4。

[0565] 将4克实施例3(c)中制备的聚合物溶解在25毫升无水N,N-二甲基甲酰胺中。然后将1毫升甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯添加到该溶液中,然后将由此获得的混合物在氮气气氛下在大约50℃的温度下加热大约5至12小时。

[0566] 然后将由此获得的聚合物(聚合物4)溶解在400毫升水中并通过用分子量截止界限为1,000DA的膜进行超滤而过滤大约7小时。

[0567] 通过空间排阻色谱法分析聚合物4,且结果显示在图4中。用折射率检测器和在0.80ml.min^{-1}的流量下进行空间排阻色谱法。用聚合物4获得的空间排阻色谱结果也显示在表3和4中。

[0568] 表3:峰结果

[0569]

	峰 1	峰 2
检测器	折射率	折射率
保留时间(RT) (min)	21.08333	22.73333
摩尔质量(Mw) (g/mol)	38 018	16 881
特性粘度(IV) (dL/g)	0.264825	0.009352
峰高(mV)	0.866	7.619

[0570]

峰高(%)	10.20	89.80
峰面积(mV.s)	23.608	479.553
面积(%)	4.69	95.31
浓度(mg/mL)	0.235	4.765
回收率(%)	100	

[0571] 表4:分子量平均值

[0572]

	Peak 1	Peak 2
Mp(g/mol)	1 936	16 311
Mn(g/mol)	2 393	14 886
Mw(g/mol)	39 026	16 879
Mz(g/mol)	40 6139	18 847
Mz+1(g/mol)	88 8519	20 673
Mv(g/mol)	19 3778	1 9011
PD	16.31	1.134

[0573] 也通过实施例3(b)中所述的方法测定聚合物4的锂浓度。

[0574] (e)甘油和二乙二醇与实施例2中制备的锂双(氯磺酰基)酰亚胺的聚合(聚合物5)

[0575] 该聚合通过甘油和二乙二醇与实施例2中制备的锂双(氯磺酰基)酰亚胺的催化剂

控制缩聚进行。

[0576] 包含实施例2的锂双(氯磺酰基)酰亚胺的混合物在冰浴中冷却20分钟。然后移除隔膜,然后用溶剂洗涤烧瓶颈以回收尽可能多的产物。然后用新的隔膜封闭烧瓶。

[0577] 然后将3当量三乙胺添加到混合物中。随后,将25毫克三氟苯基硼酸和400毫克4-二甲基氨基吡啶添加到混合物中。然后加入0.90当量二乙二醇和0.10当量甘油,并将反应混合物加热到大约100℃的温度大约72小时。

[0578] 然后将反应混合物冷却、过滤并在乙酸乙酯中沉淀。将反应混合物置于冰浴中大约30分钟,随后滗析。

[0579] 然后将聚合物溶解在包含异丙醇和丙酮(2:8体积比)的溶剂混合物中并在冰箱中放置大约1小时。然后过滤该混合物以除去残留氯化三乙胺。然后使用旋转蒸发器在大约60℃的温度下蒸发溶剂。最后,该聚合物在烘箱中在大约60℃的温度下真空干燥。

[0580] 然后将由此获得的聚合物(聚合物5)溶解在400毫升水中并通过用分子量截止界限为1,000DA的膜进行超滤而过滤大约7小时。

[0581] 然后通过如实施例3(a)中所述的方法进行氯原子的取代。

[0582] 通过质子核磁共振(^{1}H NMR)、通过碳-13核磁共振(^{13}C NMR)、通过氟核磁共振(^{19}F NMR)和通过差示扫描量热法(DSC)分析聚合物5。

[0583] 图5显示对通过二乙二醇与实施例2中制备的锂双(氯磺酰基)酰亚胺的聚合,例如通过如实施例3(a)中所述的方法获得的聚合物获得的质子NMR谱。

[0584] 图6至8分别呈现对聚合物5获得的质子NMR谱、碳-13NMR谱和氟NMR谱。

[0585] 图9呈现对聚合物5获得的差示扫描量热分析的结果并证实聚合物5具有玻璃化转变温度(T_g)=-73℃。

[0586] (f)实施例3(e)中制备的聚合物的后官能化(聚合物6)

[0587] 通过实施例3(e)中提供的聚合物5的后官能化以引入可交联基团而制备聚合物6。

[0588] 将4克实施例3(e)中制备的聚合物溶解在25毫升无水N,N-二甲基甲酰胺中。然后将1毫升甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯添加到该溶液中并将由此获得的混合物在氮气气氛下在大约50℃的温度下加热大约5至12小时。

[0589] 然后将由此获得的聚合物(聚合物6)溶解在400毫升水中并通过用分子量截止界限为1,000DA的膜进行超滤而过滤大约7小时。

[0590] 也通过如实施例3(b)中所述的方法测定聚合物6的锂浓度。对聚合物6获得25摩尔%的锂浓度。

[0591] 实施例4-离子电导率

[0592] 实施例4(a)至4(d)涉及通过如本申请中所述的方法制备用于测量如本文定义的聚合物的离子电导率的聚合物膜,而实施例4(e)和4(f)用于对比。

[0593] a)包含聚合物1的聚合物膜的制备

[0594] 获得实施例3(a)中制备的聚合物1的离子电导率结果。将1.7克实施例3(a)中制备的聚合物溶解在1.4克包含水和甲醇(80:20体积比)并且没有加入额外锂盐的溶剂混合物中。将10重量%聚偏二氟乙烯(PVdF)添加到由此获得的悬浮液中。

[0595] 然后使用具有3-mil狭缝开口的热板涂布系统(Erichsen测试仪器)在15mm.s^{-1}的速度下将该悬浮液施加到基底或载体膜上。由此获得的聚合物膜直接在涂布过程中在70℃

的温度下干燥。

[0596] 该聚合物膜然后在烘箱中在85℃的温度下真空干燥48小时以除去残留溶剂。

[0597] 然后从基底或载体膜的表面移除聚合物膜。

[0598] b)包含聚合物2的聚合物膜的制备

[0599] 获得实施例3(b)中制备的聚合物2的离子电导率结果。将1.7克实施例3(b)中制备的聚合物溶解在1.4克包含水和甲醇(80:20体积比)并且没有加入任何额外锂盐的溶剂混合物中。

[0600] 然后使用具有3-mil狭缝开口的热板涂布系统(Erichsen测试仪器)和在15mm.s^{-1}的速度下将由此获得的悬浮液施加到基底或载体膜上。由此获得的聚合物膜直接在涂布过程中在70℃的温度下干燥。

[0601] 该聚合物膜然后在烘箱中在85℃的温度下真空干燥48小时以除去残留溶剂。

[0602] 在干燥后,将聚合物膜置于在惰性氦气气氛下的聚碳酸酯(lexan)箱中以减少氧气和水分的存在。然后用距离聚合物膜大约5厘米的紫外线(波长254nm)照射聚合物膜5分钟。

[0603] 然后从基底或载体膜的表面移除聚合物膜。

[0604] c)包含聚合物4的聚合物膜的制备

[0605] 获得实施例3(d)中制备的聚合物4的离子电导率结果。将1.7克实施例3(d)中制备的聚合物溶解在1.4克包含水和甲醇(80:20体积比)并且没有加入任何额外锂盐的溶剂混合物中。

[0606] 然后使用具有3-mil狭缝开口的热板涂布系统(Erichsen测试仪器)和在15mm.s^{-1}的速度下将由此获得的悬浮液施加到基底或载体膜上。由此获得的聚合物膜直接在涂布过程中在70℃的温度下干燥。

[0607] 该聚合物膜然后在烘箱中在85℃的温度下真空干燥48小时以除去残留溶剂。

[0608] 在干燥后,将聚合物膜置于在惰性氦气气氛下的聚碳酸酯(lexan)箱中以减少氧气和水分的存在。然后用距离聚合物膜大约5厘米的紫外线(波长254nm)照射聚合物膜5分钟。

[0609] 然后从基底或载体膜的表面移除聚合物膜。

[0610] d)包含聚合物6的聚合物膜的制备

[0611] 获得实施例3(f)中制备的聚合物6的离子电导率结果。将1.7克实施例3(f)中制备的聚合物溶解在1.4克包含水和甲醇(80:20体积比)并且没有加入任何额外锂盐的溶剂混合物中。

[0612] 然后使用具有3-mil狭缝开口的热板涂布系统(Erichsen测试仪器)和在15mm.s^{-1}的速度下将由此获得的悬浮液施加到基底或载体膜上。由此获得的聚合物膜直接在涂布过程中在70℃的温度下干燥。

[0613] 该聚合物膜然后在烘箱中在85℃的温度下真空干燥48小时以除去残留溶剂。

[0614] 在干燥后,将聚合物膜置于在惰性氦气气氛下的聚碳酸酯(lexan)箱中以减少氧气和水分的存在。然后用距离聚合物膜大约5厘米的紫外线(波长254nm)照射聚合物膜5分钟。

[0615] 然后从基底或载体膜的表面移除聚合物膜。

[0616] e)包含聚合物7的聚合物膜的制备(对比)

[0617] 获得如美国专利No.7,897,674B2(Zaghib等人)(US'674)中所述的聚合物的离子电导率结果。将1.7克该聚合物溶解在1.4克包含水和甲醇(80:20体积比)并且没有加入任何额外锂盐的溶剂混合物中。

[0618] 然后使用具有3-mil狭缝开口的热板涂布系统(Erichsen测试仪器)和在15mm.s^{-1}的速度下将由此获得的悬浮液施加到基底或载体膜上。由此获得的聚合物膜直接在涂布过程中在70℃的温度下干燥。

[0619] 该聚合物膜然后在烘箱中在85℃的温度下真空干燥48小时以除去残留溶剂。

[0620] 在干燥后,将聚合物膜置于在惰性氦气气氛下的聚碳酸酯(lexan)箱中以减少氧气和水分的存在。然后用距离聚合物膜大约5厘米的紫外线(波长254nm)照射聚合物膜5分钟。

[0621] 然后从基底或载体膜的表面移除聚合物膜。

[0622] f)包含聚合物8的聚合物膜的制备(对比)

[0623] 获得如美国专利No.6,903,174B2(Harvey等人)(US'174)中所述的聚合物的离子电导率结果。将1.7克该聚合物溶解在1.4克包含水和甲醇(80:20体积比)并且没有加入任何额外锂盐的溶剂混合物中。将0.5重量%的2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮(Irgacure™ 651)添加到由此获得的悬浮液中。

[0624] 然后使用具有3-mil狭缝开口的热板涂布系统(Erichsen测试仪器)和在15mm.s^{-1}的速度下将由此获得的悬浮液施加到基底或载体膜上。由此获得的聚合物膜直接在涂布过程中在70℃的温度下干燥。

[0625] 该聚合物膜然后在烘箱中在85℃的温度下真空干燥48小时以除去残留溶剂。

[0626] 在干燥后,将聚合物膜置于在惰性氦气气氛下的聚碳酸酯(lexan)箱中以减少氧气和水分的存在。然后用距离聚合物膜大约5厘米的紫外线(波长254nm)照射聚合物膜5分钟。

[0627] 然后从基底或载体膜的表面移除聚合物膜。

[0628] g)用于离子电导率测量的对称电池的制备

[0629] 包含实施例4(a)至4(f)中制备的聚合物膜的对称电池的制备完全在露点为大约-55℃的无水室中进行。对称电池的组装以钮扣电池配置进行。将聚合物膜放置在两个有效面积为2.01cm^2的不锈钢阻塞电极之间。对称电池以表5中所示的配置组装。

[0630] 表5.对称电池配置

[0631]

对称电池	聚合物膜	聚合物
电池1	实施例4(a)中制备	聚合物1
电池2	实施例4(b)中制备	聚合物2
电池3	实施例4(c)中制备	聚合物4
电池4	实施例4(d)中制备	聚合物6
电池5(对比电池)	实施例4(e)中制备	聚合物7
电池6(对比电池)	实施例4(f)中制备	聚合物8

[0632] h)实施例4(a)至4(f)中提供的聚合物膜的离子电导率的测量

[0633] 实施例4(g)的对称电池的离子电导率测量通过用VPM3多通道恒电位仪记录的交

流电电化学阻抗谱法进行。电化学阻抗谱法在20℃至80℃的温度范围内(增加和减少,各5℃)在200mHz至1MHz之间进行。

[0634] 在烘箱温度稳定在温度(T)后获得每个电化学阻抗测量。

[0635] 由电化学阻抗谱测量值使用方程1计算出锂离子的离子电导率:

[0636] $$\sigma = \frac{1}{R_t} \times \frac{l}{A} \quad \text{方程 1}$$

[0637] 其中,

[0638] σ是离子电导率($S.cm^{-1}$),1是置于两个不锈钢阻塞电极之间的聚合物膜的厚度,A是聚合物与两个不锈钢电极之间的接触面积,且R_t是通过电化学阻抗谱法测得的总电阻。

[0639] 图10至15中的曲线图分别呈现对于实施例4(g)中组装的对称电池(电池1至6)随温度(K^{-1})测得的离子电导率($S.cm^{-1}$)结果。

[0640] 图10显示对于如实施例4(g)中所述的电池1在50℃的温度下获得$1.97x10^{-5}S.cm^{-1}$的离子电导率值。

[0641] 图11显示对于如实施例4(g)中所述的电池2在50℃的温度下获得$2.65x10^{-5}S.cm^{-1}$的离子电导率值。

[0642] 图12显示对于如实施例4(g)中所述的电池3在50℃的温度下获得$5.37x10^{-5}S.cm^{-1}$的离子电导率值。

[0643] 图13显示对于如实施例4(g)中所述的电池4在50℃的温度下获得$3.25x10^{-4}S.cm^{-1}$的离子电导率值。

[0644] 图14显示对于如实施例4(g)中所述的电池5(对比)在50℃的温度下获得$1.65x10^{-4}S.cm^{-1}$的离子电导率值。

[0645] 图15显示对于如实施例4(g)中所述的电池6(对比)在50℃的温度下获得$1.90x10^{-4}S.cm^{-1}$的离子电导率值。

[0646] 实施例5-循环伏安法

[0647] a)用于循环伏安法测量的聚合物膜的制备

[0648] 对实施例3(b)和3(f)中制备的聚合物以及用于对比的如US'674和US'174专利中所述的聚合物和聚丙烯腈(PAN)获得循环伏安结果。

[0649] 将实施例3(b)和3(f)中制备的聚合物和对比聚合物溶解在包含水和甲醇(80:20体积比)的溶剂混合物中。

[0650] 一旦聚合物溶解,将Ketjen™ black以一定的聚合物:Ketjen™ black比(5:1重量比)添加到该混合物中。

[0651] 所得共混物然后使用球磨机混合以充分分散和研磨Ketjen™ black附聚物。

[0652] 用包含水和甲醇的溶剂混合物(80:20体积比)调节由此获得的混合物的粘度。

[0653] 然后使用带有热板的刮刀涂层系统将由此获得的混合物施加到碳涂布的铝集流体上。由此获得的聚合物膜直接在涂布过程中在70℃的温度下干燥。

[0654] 该聚合物膜然后在烘箱中在85℃的温度下真空干燥48小时以除去残留溶剂。

[0655] b)用于循环伏安法测量的对称电池的制备

[0656] 包含实施例5(a)中制备的聚合物膜的对称电池的制备完全在露点为大约-55℃的无水室中进行。对称电池以有效面积为$2.01cm^2$的钮扣电池配置组装。对称电池根据表6中

所示的配置组装。

[0657] 表6.对称电池配置

[0658]

对称电池	聚合物膜	聚合物
电池7(对比电池)	实施例5(a)中制备	如US'674中所述
电池8(对比电池)	实施例5(a)中制备	如US'174中所述
电池9	实施例5(a)中制备	实施例3(b)中制备
电池10	实施例5(a)中制备	实施例3(f)中制备
电池11(对比电池)	实施例5(a)中制备	聚丙烯腈(PAN)

[0659] c)循环伏安法

[0660] 使用VMP-3型恒电位仪测量如实施例5(b)中所述的对称电池在氧化中的电化学稳定性。

[0661] 图16呈现在2.7V至4.3V vs Li/Li^+之间在0.067mV/s的扫描速率下记录的电池7(对比电池)(实线)的所得循环伏安结果。

[0662] 图16还呈现在2.7V至4.3V vs Li/Li^+之间在0.05mV/s的扫描速率下记录的电池8(对比电池)(虚线)的所得循环伏安结果。

[0663] 图17呈现在2.5V至5V vs Li/Li^+之间在0.067mV/s的扫描速率下记录的电池7(对比电池)的所得循环伏安结果。图17表明该聚合物的氧化在大约4.37V vs.Li/Li^+的电位下开始。

[0664] 图18呈现在2.5V至5V vs Li/Li^+之间在0.067mV/s的扫描速率下记录的电池9(实线)和电池10(虚线)的所得循环伏安结果。

[0665] 图19呈现在2.5V至5V vs Li/Li^+之间在0.067mV/s的扫描速率下记录的电池7(对比电池)(点点划线)、电池10(线点划线)、电池9(虚线)和电池11(对比电池)(实线)的所得循环伏安结果。图19显示在首次循环过程中获得的结果。

[0666] 可对任何上述实施方案作出一些修改而不背离如预期的本发明的范围。本文中提到的参考文献、专利或科学文献资料出于各种目的全文经此引用并入本文。

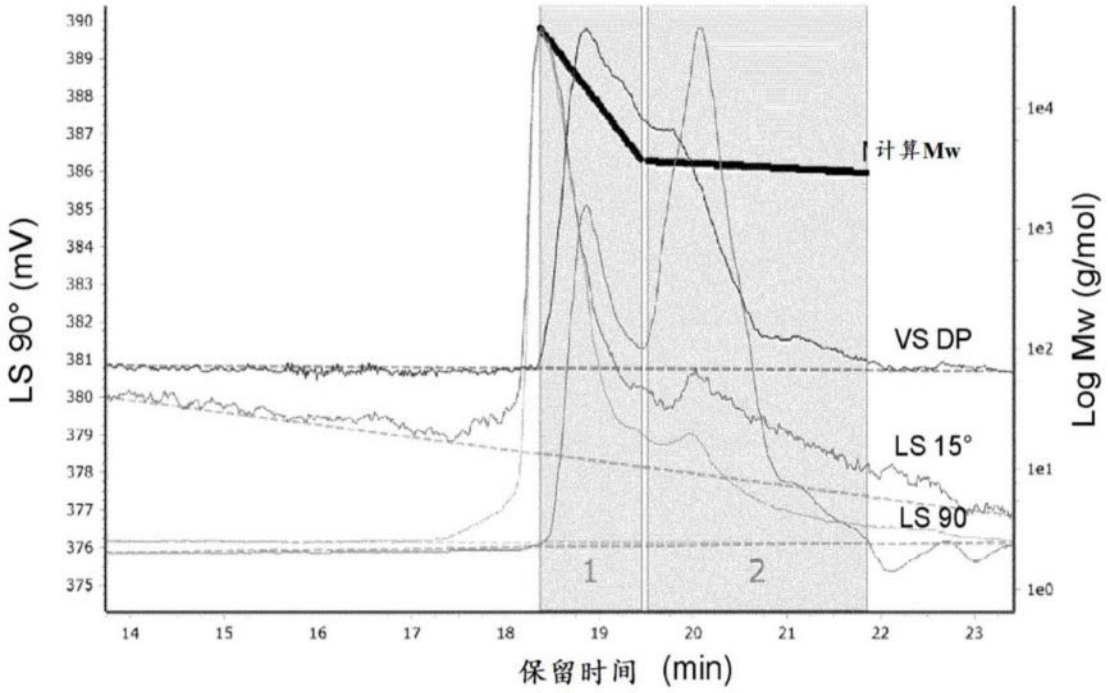


图1

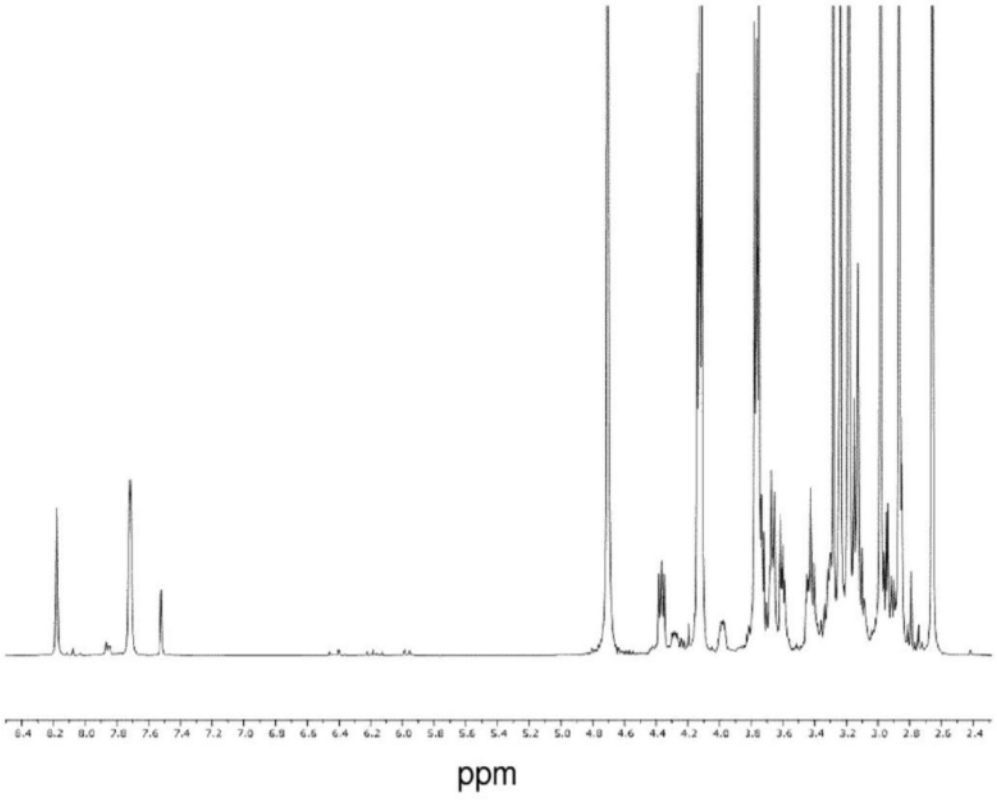


图2

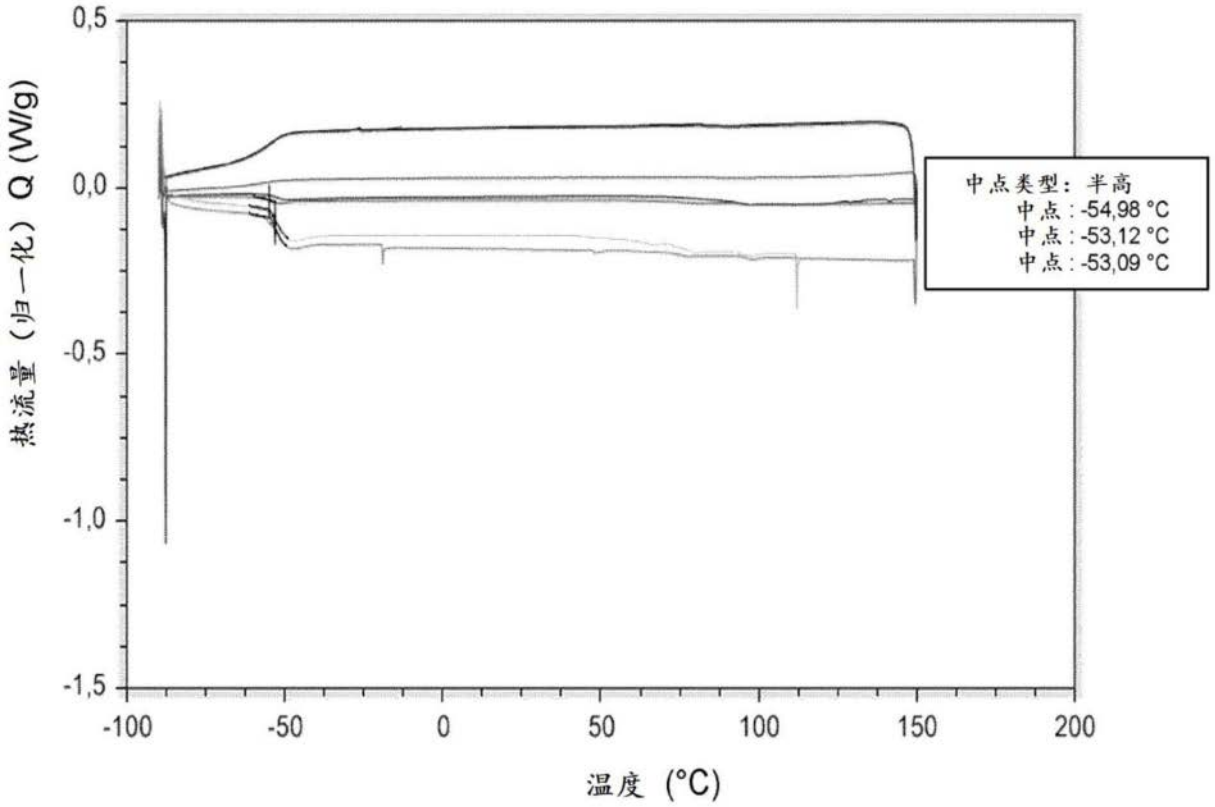

0,5
0,0
-0,5
-1,0
-1,5
热流量（归一化）Q (W/g)
-100
-50
0
50
100
150
200
温度 (°C)
中点类型：半高
中点：-54,98 °C
中点：-53,12 °C
中点：-53,09 °C

图3

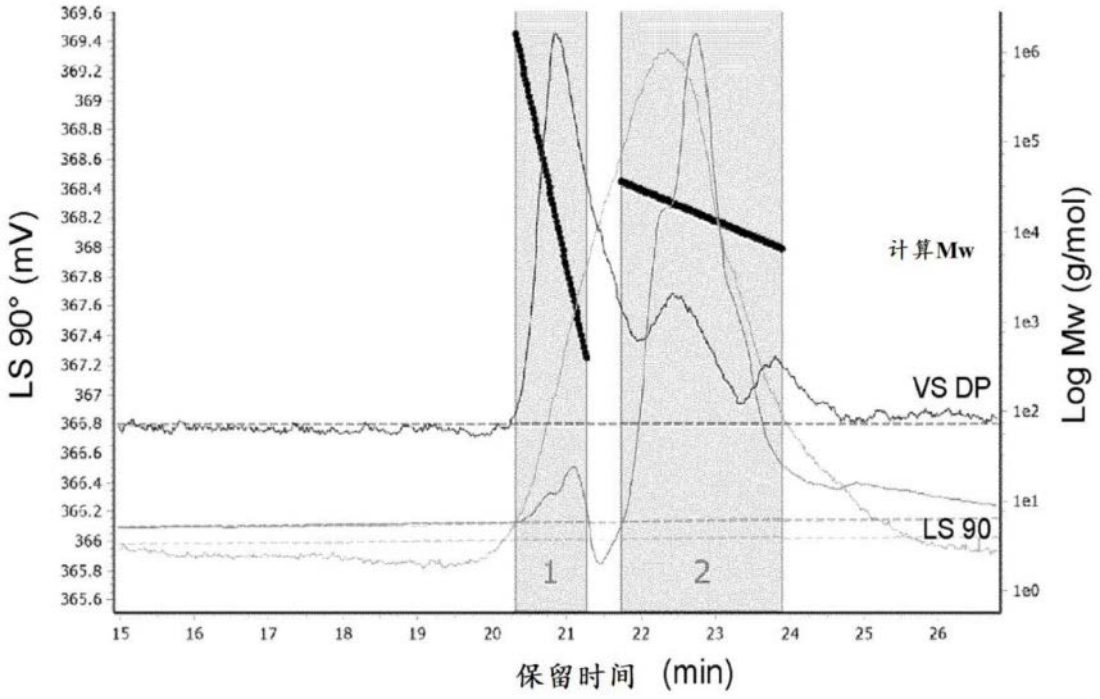

LS 90° (mV)
Log Mw (g/mol)
保留时间 (min)
计算Mw
VS DP
LS 90
1
2

图4

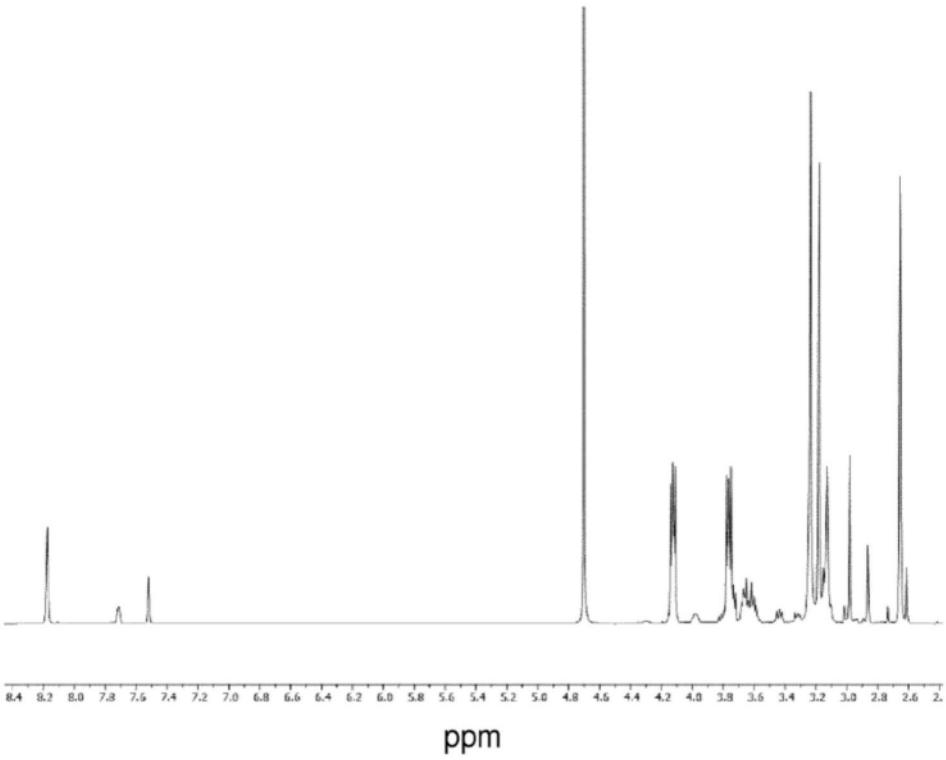

8.4 8.2 8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6 6.4 6.2 6.0 5.8 5.6 5.4 5.2 5.0 4.8 4.6 4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2 3.0 2.8 2.6 2.
ppm

图5

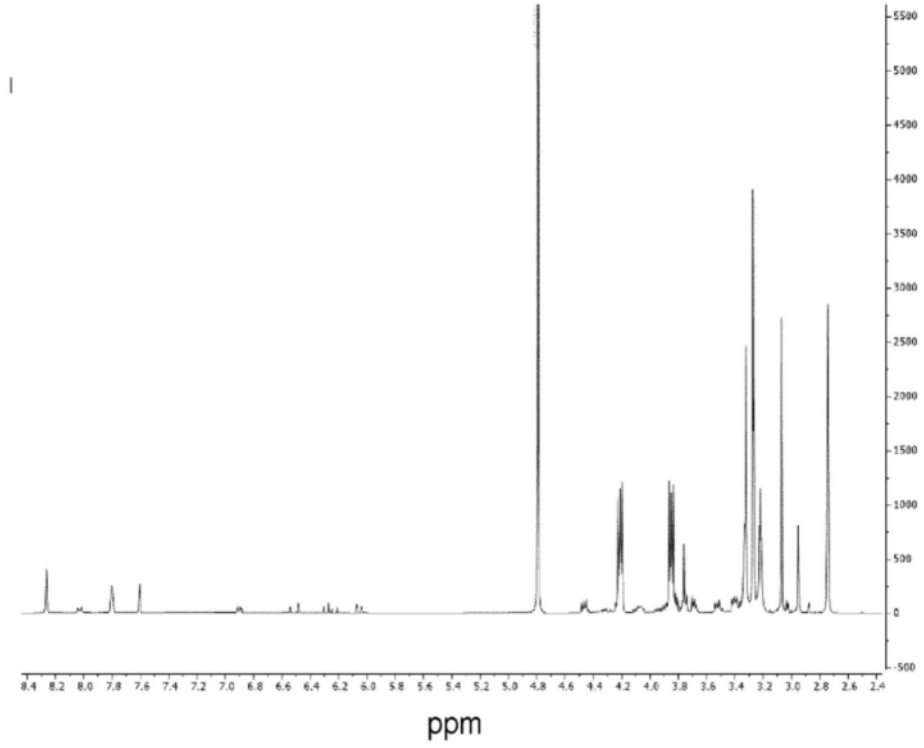

5500
5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
-500
8.4 8.2 8.0 7.8 7.6 7.4 7.2 7.0 6.8 6.6 6.4 6.2 6.0 5.8 5.6 5.4 5.2 5.0 4.8 4.6 4.4 4.2 4.0 3.8 3.6 3.4 3.2 3.0 2.8 2.6 2.4
ppm

图6

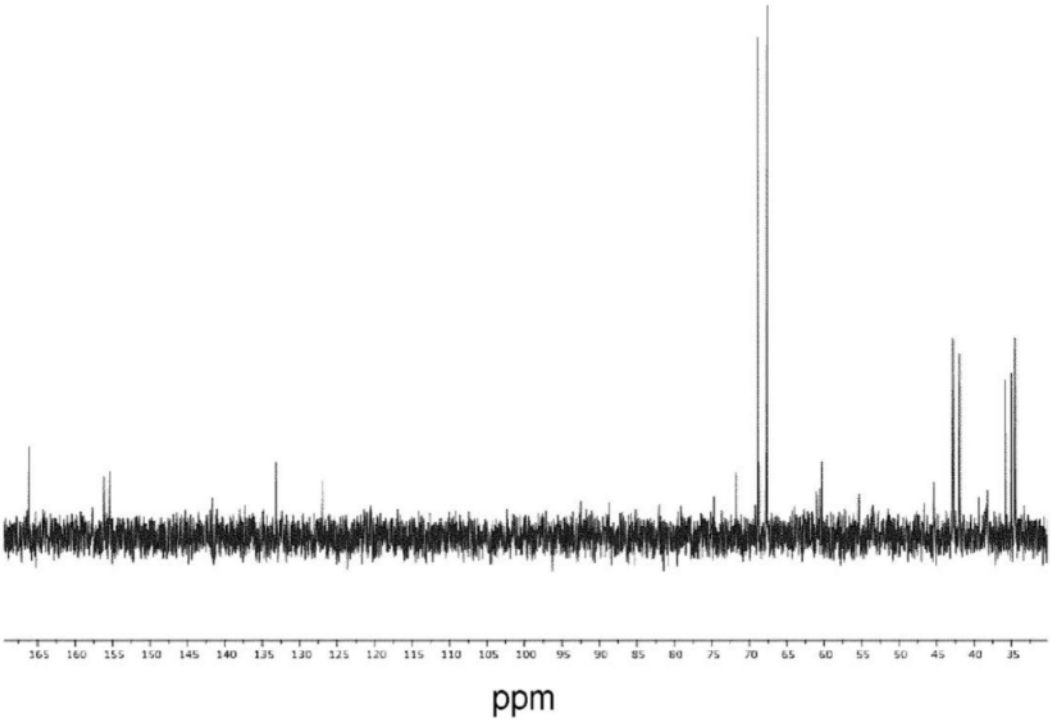

165 160 155 150 145 140 135 130 125 120 115 110 105 100 95 90 85 80 75 70 65 60 55 50 45 40 35
ppm

图7

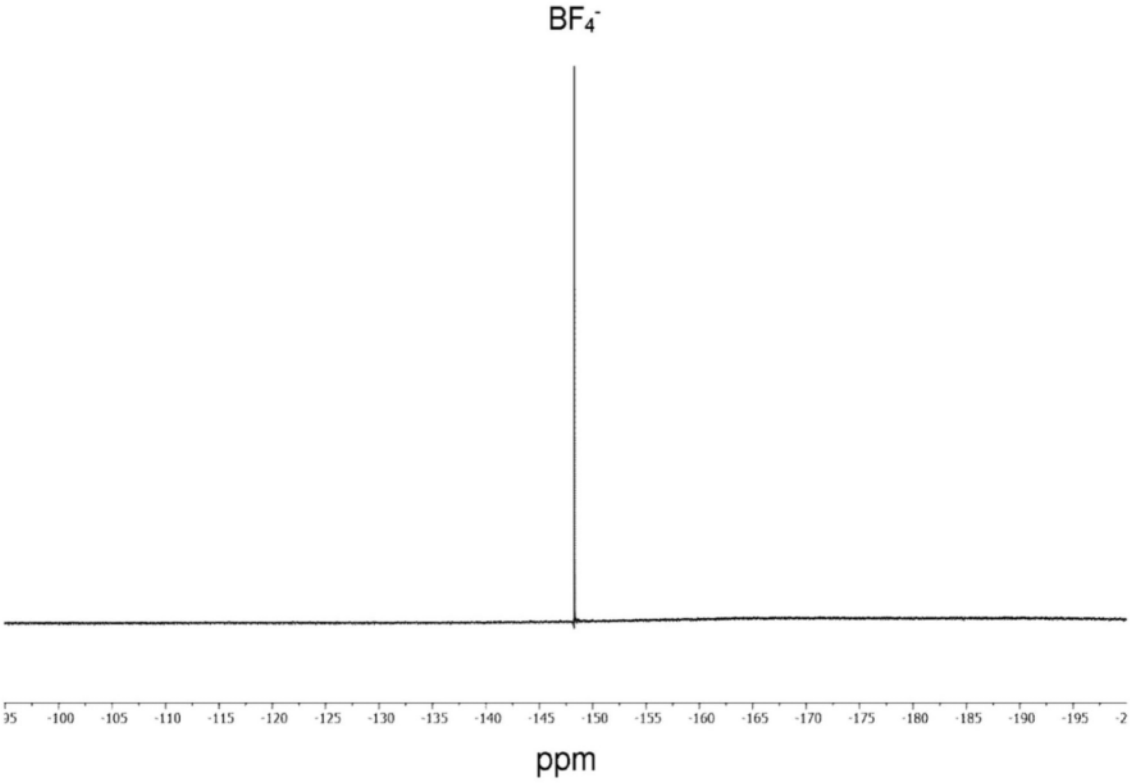

BF_4^-
95 -100 -105 -110 -115 -120 -125 -130 -135 -140 -145 -150 -155 -160 -165 -170 -175 -180 -185 -190 -195 -2
ppm

图8

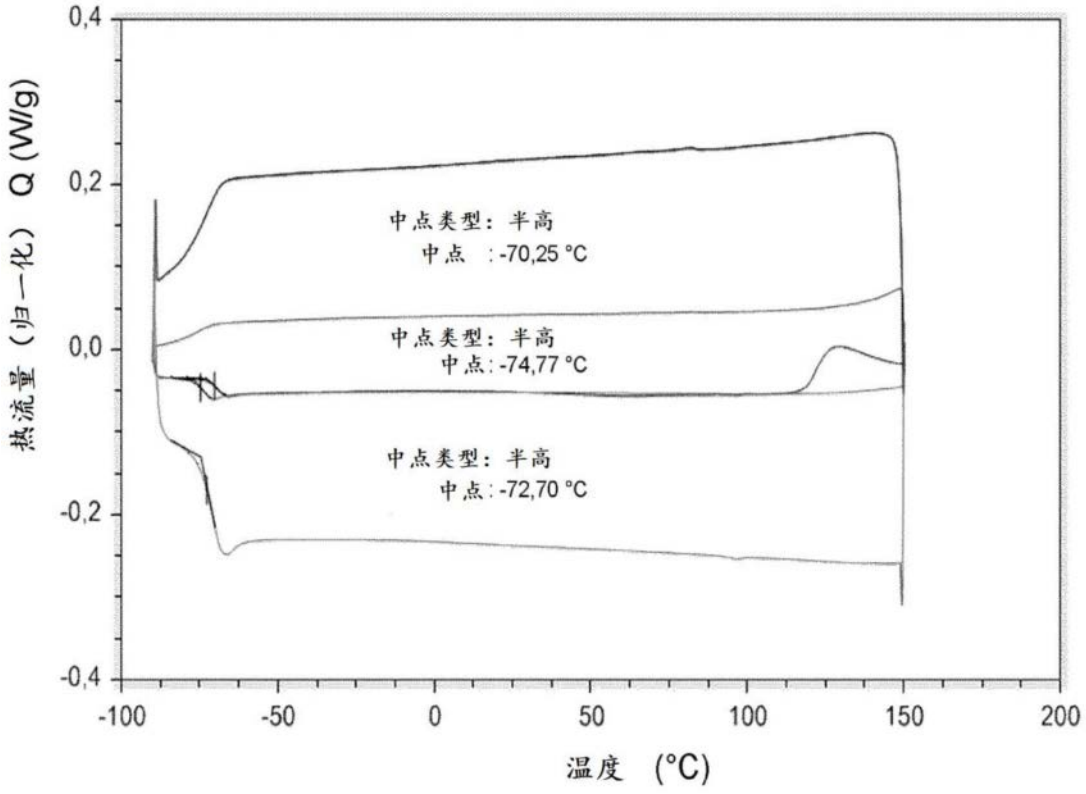

0,4
0,2
0,0
-0,2
-0,4
热流量（归一化） Q (W/g)
中点类型：半高
中点 :-70,25 °C
中点类型：半高
中点:-74,77 °C
中点类型：半高
中点:-72,70 °C
-100
-50
0
50
100
150
200
温度 (°C)

图9

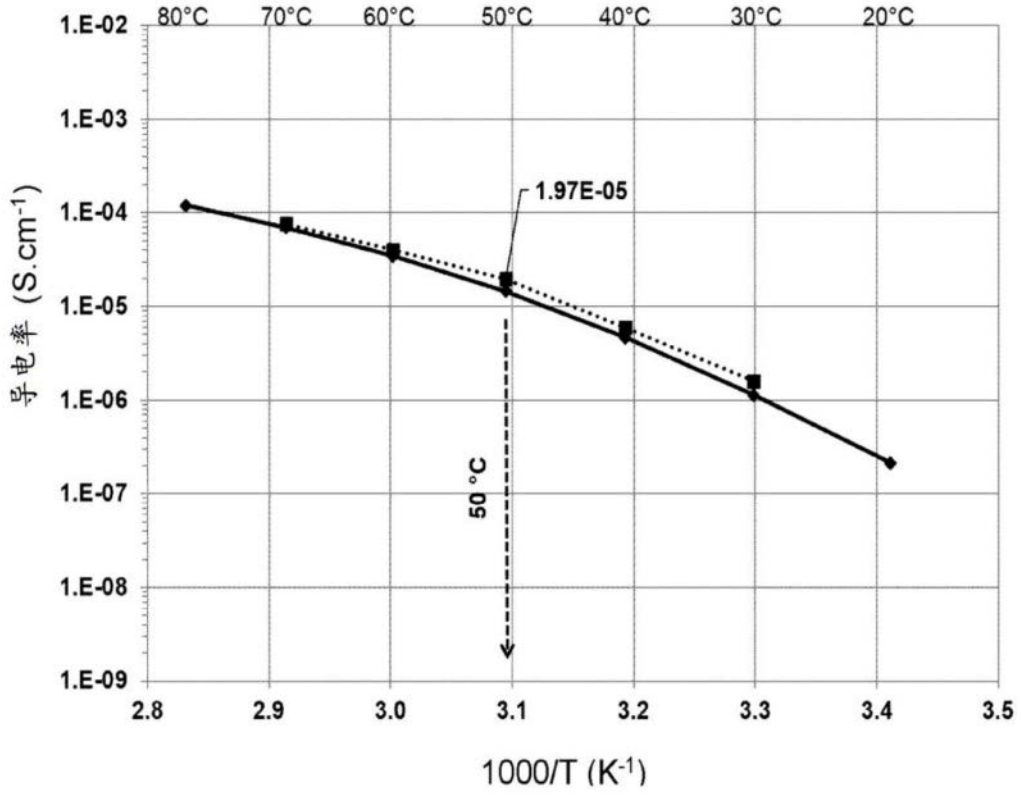

80°C
70°C
60°C
50°C
40°C
30°C
20°C
1.E-02
1.E-03
1.E-04
1.E-05
1.E-06
1.E-07
1.E-08
1.E-09
导电率 (S.cm-1)
1.97E-05
50 °C
2.8
2.9
3.0
3.1
3.2
3.3
3.4
3.5
1000/T (K-1)

图10

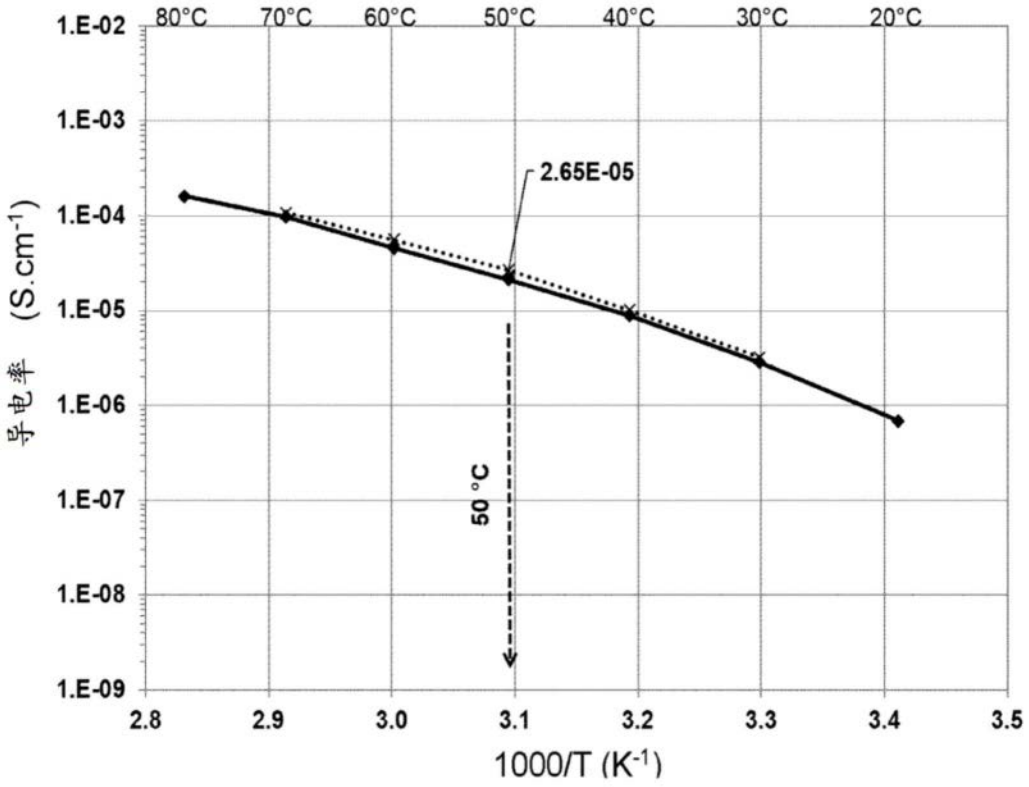

80°C
70°C
60°C
50°C
40°C
30°C
20°C
1.E-02
1.E-03
1.E-04
1.E-05
1.E-06
1.E-07
1.E-08
1.E-09
导电率 (S.cm-1)
2.65E-05
50 °C
2.8
2.9
3.0
3.1
3.2
3.3
3.4
3.5
1000/T (K-1)

图11

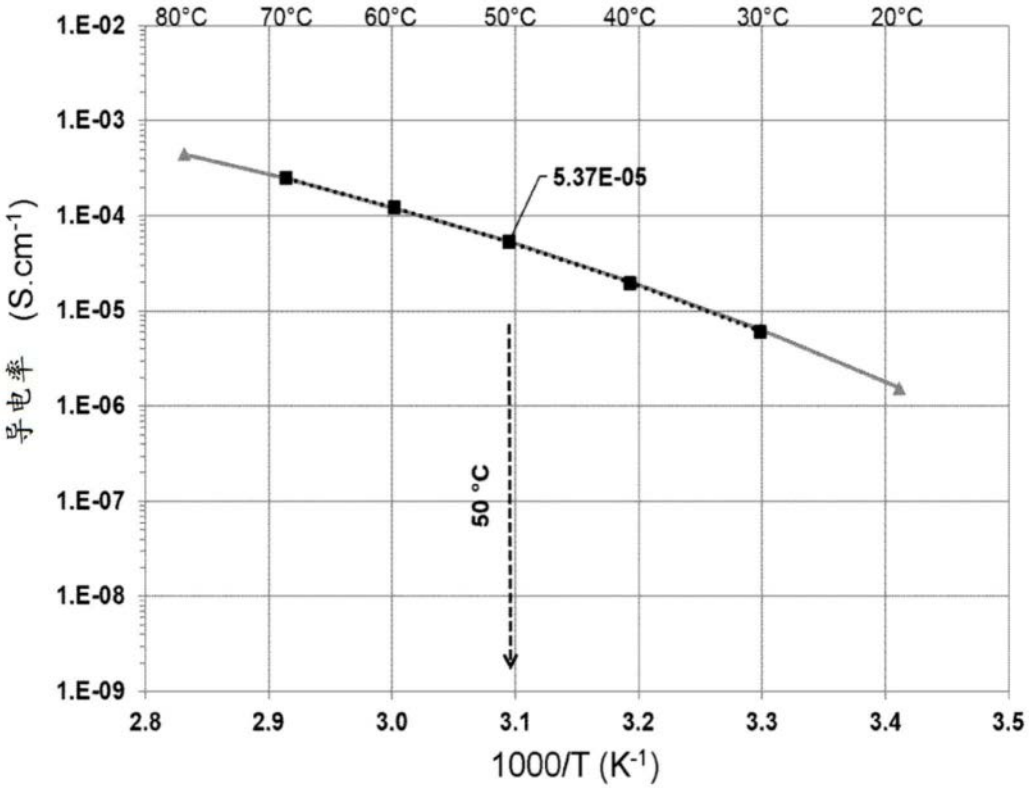

80°C
70°C
60°C
50°C
40°C
30°C
20°C
1.E-02
1.E-03
1.E-04
1.E-05
1.E-06
1.E-07
1.E-08
1.E-09
导电率 (S.cm-1)
5.37E-05
50 °C
2.8
2.9
3.0
3.1
3.2
3.3
3.4
3.5
1000/T (K-1)

图12

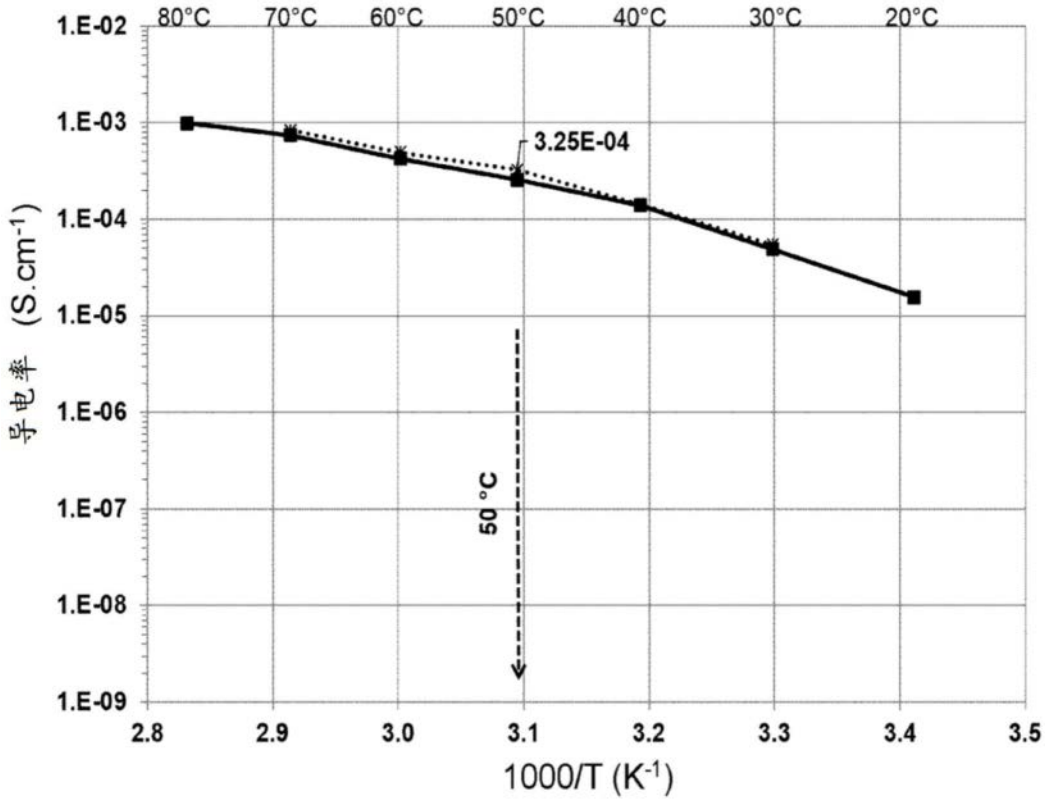

80°C
70°C
60°C
50°C
40°C
30°C
20°C
1.E-02
1.E-03
1.E-04
1.E-05
1.E-06
1.E-07
1.E-08
1.E-09
3.25E-04
50 °C
导电率 (S.cm-1)
2.8
2.9
3.0
3.1
3.2
3.3
3.4
3.5
1000/T (K-1)

图13

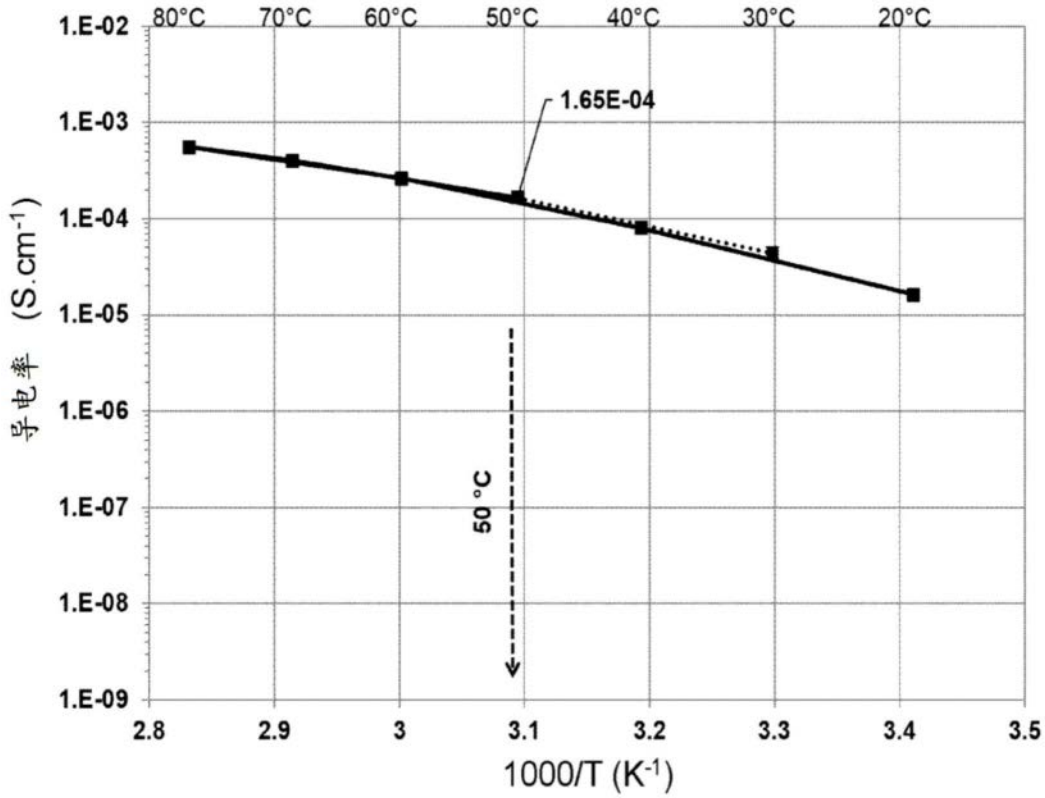

80°C
70°C
60°C
50°C
40°C
30°C
20°C
1.E-02
1.E-03
1.E-04
1.E-05
1.E-06
1.E-07
1.E-08
1.E-09
1.65E-04
50 °C
导电率 (S.cm-1)
2.8
2.9
3
3.1
3.2
3.3
3.4
3.5
1000/T (K-1)

图14

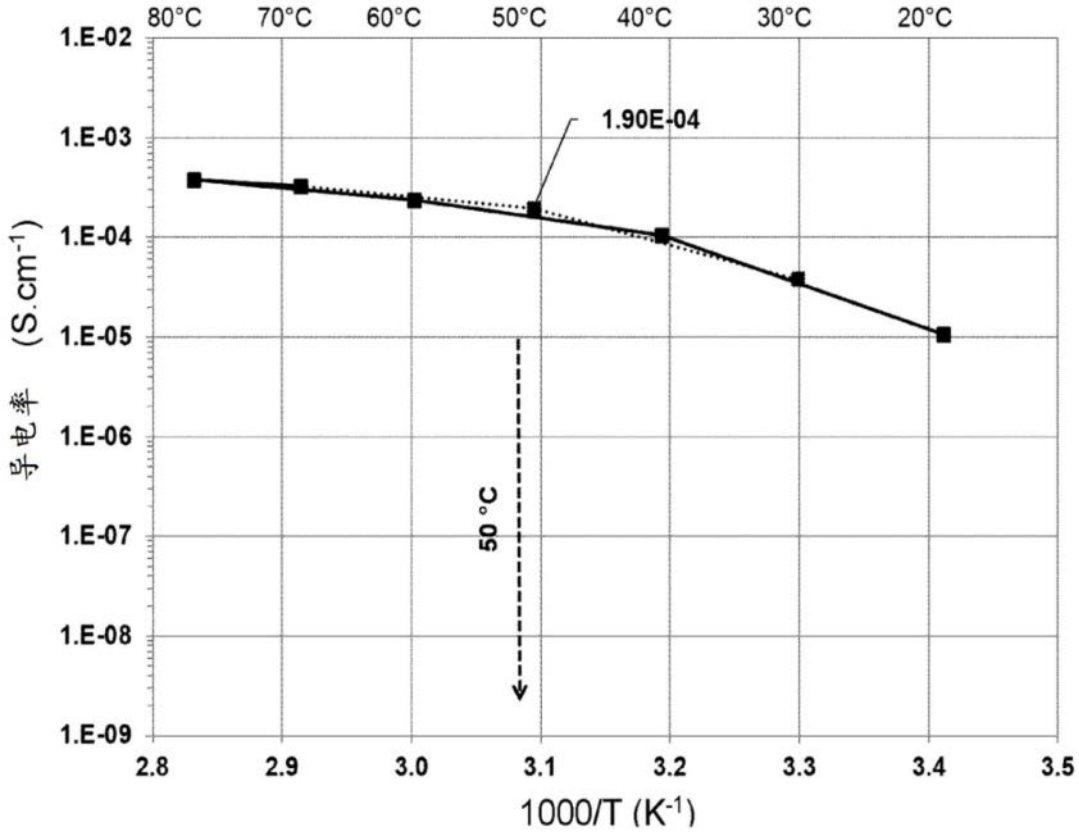

80°C
70°C
60°C
50°C
40°C
30°C
20°C
1.E-02
1.E-03
1.E-04
1.E-05
1.E-06
1.E-07
1.E-08
1.E-09
1.90E-04
50 °C
导电率 (S.cm-1)
2.8
2.9
3.0
3.1
3.2
3.3
3.4
3.5
1000/T (K-1)

图15

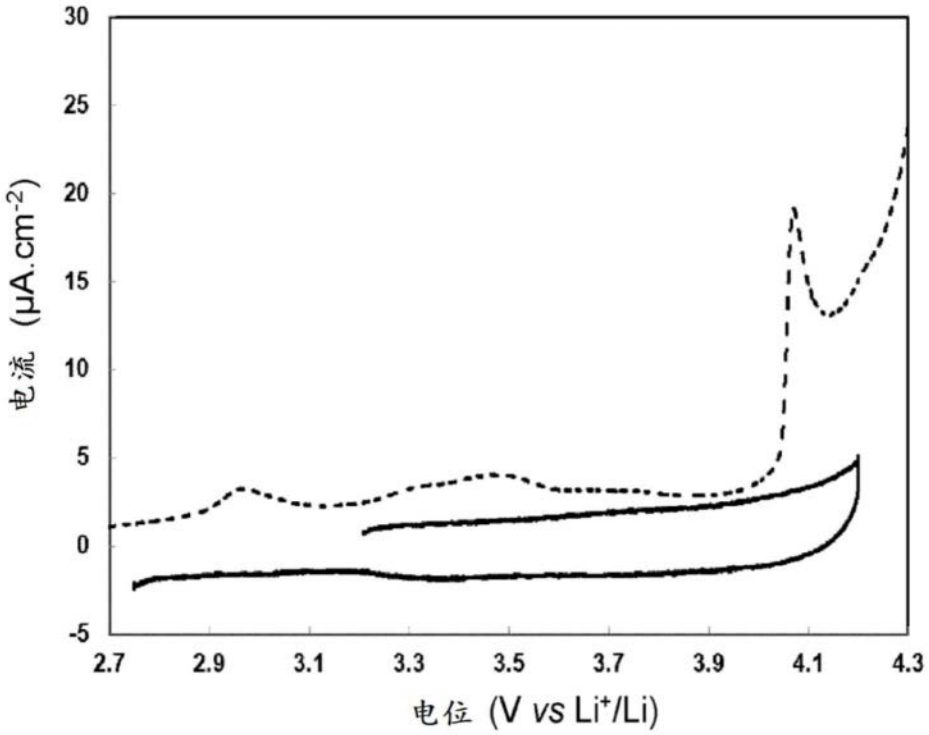

30
25
20
15
10
5
0
-5
电流 (μA.cm-2)
2.7
2.9
3.1
3.3
3.5
3.7
3.9
4.1
4.3
电位 (V vs Li+/Li)

图16

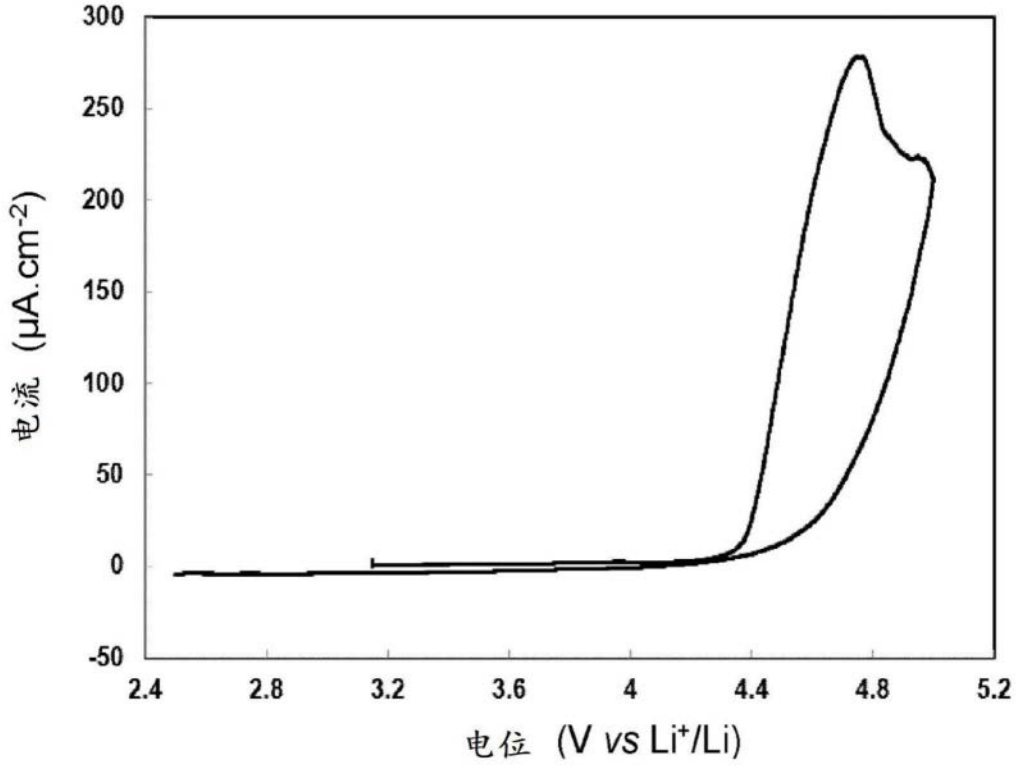

300
250
200
150
100
50
0
-50
电流 (μA.cm-2)
2.4
2.8
3.2
3.6
4
4.4
4.8
5.2
电位 (V vs Li+/Li)

图17

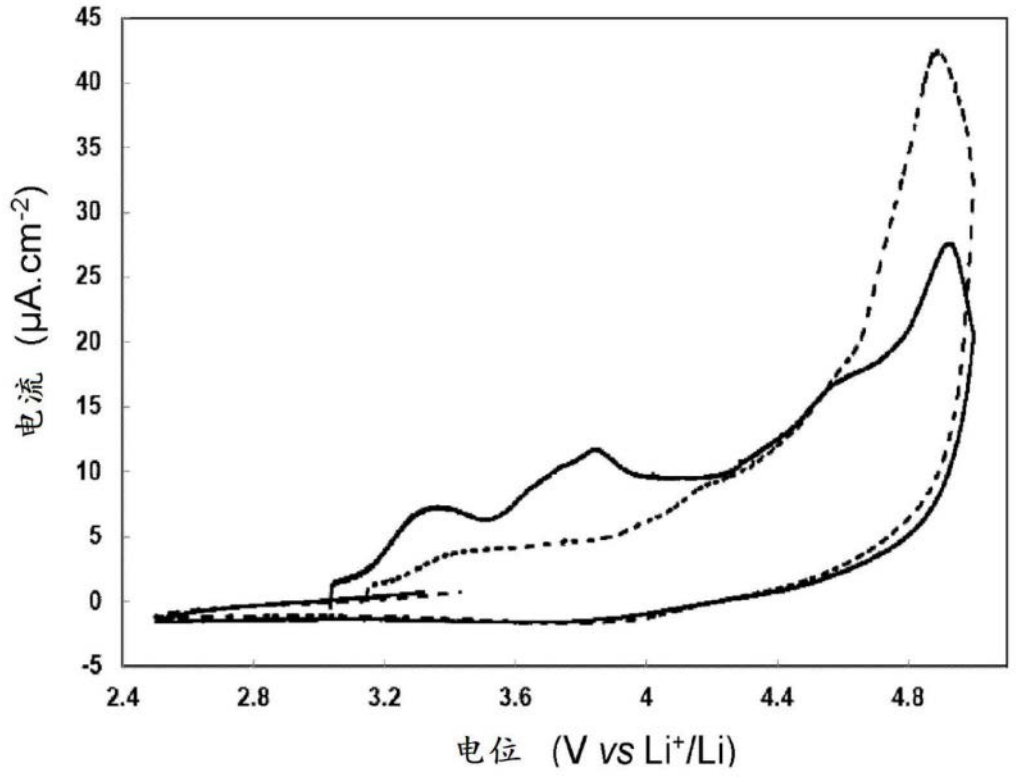

45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
-5
电流 (μA.cm-2)
2.4
2.8
3.2
3.6
4
4.4
4.8
电位 (V vs Li+/Li)

图18

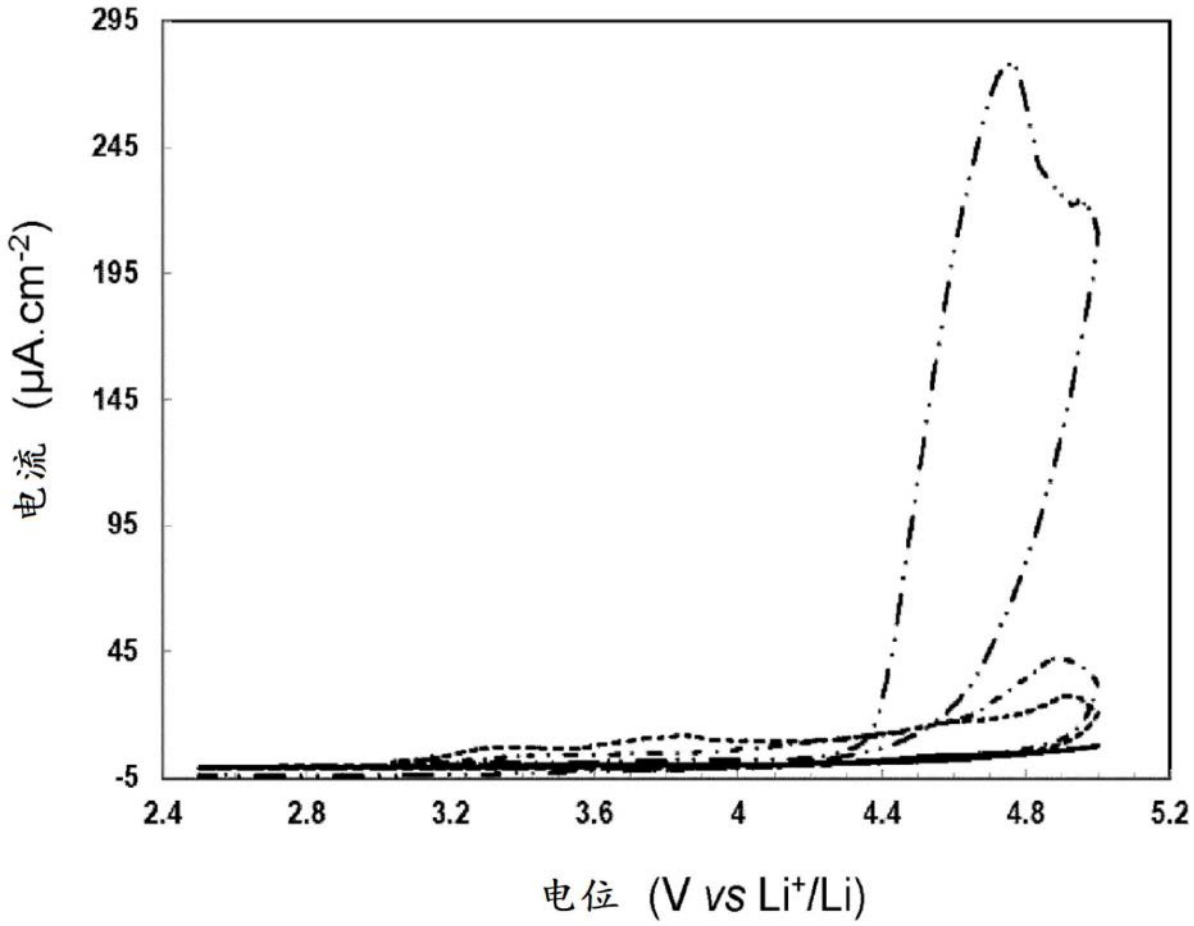


图19