

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
G01N 27/30 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580003565.4

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100529751C

[22] 申请日 2005.1.24

[21] 申请号 200580003565.4

[30] 优先权

[32] 2004.1.28 [33] EP [31] 04100299.9

[86] 国际申请 PCT/EP2005/050293 2005.1.24

[87] 国际公布 WO2005/073704 德 2005.8.11

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.28

[73] 专利权人 梅特勒-托利多公开股份有限公司

地址 瑞士格赖芬塞

[72] 发明人 菲利普·埃里斯曼

沃尔夫冈·哈勒尔

[56] 参考文献

US2003/0183517A1 2003.10.2

EP1124132A1 2001.8.16

EP0859420A2 1998.1.14

CN1033126A 1989.5.24

WO93/11174A1 1993.6.10

WO97/35350A1 1997.9.25

US5360529A 1994.11.1

CN1346439A 2002.4.24

审查员 海岩冰

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

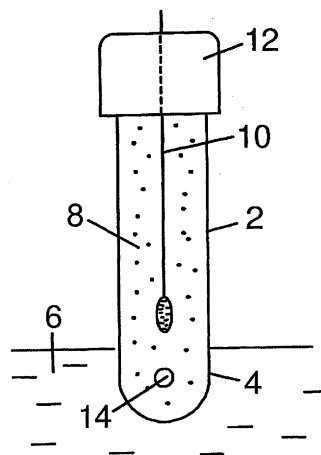
权利要求书 3 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

含有聚合物电解质的参比半电池及其应用

[57] 摘要

含有聚合物电解质的电化学半电池，特别是参比半电池，其中所述聚合物可通过 N-丙烯酰基氨基乙氧基乙醇的聚合作用或 N-丙烯酰基氨基乙氧基乙醇与至少一种其他单体组分的共聚合作用而制得。



1、含有聚合物电解质的参比半电池，其中所述聚合物电解质含有由 N-丙烯酰基氨基乙氧基乙醇或者由 N-丙烯酰基氨基乙氧基乙醇与至少一种其他单体组分共聚合而形成的聚合物。

2、根据权利要求 1 所述的参比半电池，其特征在于，所述聚合物含有甲基丙烯酸羟基烷基酯作为所述其他单体组分。

3、根据权利要求 1 所述的参比半电池，其特征在于，所述聚合物含有甲硅烷基化的甲基丙烯酸烷基酯作为所述其他单体组分。

4、根据权利要求 1 所述的参比半电池，其特征在于，所述聚合物电解质额外含有盐或盐混合物的浓缩水溶液。

5、根据权利要求 1 所述的参比半电池，其特征在于，所述聚合物电解质额外含有由有机溶剂和盐的水溶液组成的混合物。

6、根据权利要求 5 所述的参比半电池，其特征在于，所述有机溶剂选自以下组中：甘油、乙二醇、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丙酮以及它们的混合物。

7、根据权利要求 4 所述的参比半电池，其特征在于，所述盐以悬浮的形式存在。

8、根据权利要求 4 所述的参比半电池，其特征在于，所述盐选自以下组中：氯化钾、氯化钠、氯化锂、硝酸钾、高氯酸钾、甲酸钠、乙酸

锂、硫酸锂、氯化铵、氯化甲基铵、氯化二甲基铵、氯化三甲基铵以及它们的混合物。

9、根据权利要求1所述的参比半电池，其特征在于，在所述聚合物电解质与环境介质之间提供开口液体连接。

10、根据权利要求1所述的参比半电池，其中所述半电池是含有固态电解质的蓄电池半电池。

11、根据权利要求1所述的参比半电池，其特征在于，所述聚合物含有甲基丙烯酸 2-羟基乙酯和 / 或甲基丙烯酸 3-羟基丙酯作为所述其他单体组分。

12、根据权利要求1所述的参比半电池，其特征在于，所述聚合物含有甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯作为所述其他单体组分。

13、根据权利要求2所述的参比半电池，其特征在于，所述聚合物电解质额外含有盐或盐混合物的浓缩水溶液。

14、根据权利要求2所述的参比半电池，其特征在于，所述聚合物电解质额外含有由有机溶剂和盐的水溶液组成的混合物。

15、根据权利要求13所述的参比半电池，其特征在于，所述盐以悬浮的形式存在。

16、根据权利要求15所述的参比半电池，其特征在于，所述盐选自以下组中：氯化钾、氯化钠、氯化锂、硝酸钾、高氯酸钾、甲酸钠、乙

酸锂、硫酸锂、氯化铵、氯化甲基铵、氯化二甲基铵、氯化三甲基铵以及它们的混合物。

17、电势计或电流计的传感器，其包括根据权利要求 1 至 16 之一所述的参比半电池。

含有聚合物电解质的参比半电池及其应用

技术领域

本发明涉及一种含有聚合物电解质的电化学半电池以及该半电池和聚合物电解质的用途。

背景技术

已知的现有技术包括多种种类的用于电化学测量的半电池，例如用于电势测量或电流测量。这些半电池可被特别设置为参比电极，它们与电势计或电流计的传感器结合使用。这些参比电极的重要特征是它们提供尽可能恒定的参比电势。

在各种类型的参比电极的一种中，液态参比电解质，例如通过液态连接（也称作“液态接合”）与液态测量介质接触的氯化钾的水溶液，包含在外壳中。为避免或减少测量介质与参比电解质之间发生非期望的物质交换，该液态连接通常或多或少地被设置成多孔隔膜。然而，此类液态连接的缺点在于小孔会被污染或甚至被堵塞，这导致电势发生显著错误，并可能导致中断。

另一种类型的参比电极具有一个或更多个通道，而不是隔膜，从而可在很大程度上避免上述的污染问题。然而，为了防止参比电解质流干，该设置需使用不能液态流动的参比电解质，而不是使用通常由液体或溶胶形成的参比电解质。水凝胶形式的聚合物电解质特别适合于此目的，其例如含有饱和的氯化钾水溶液，优选还具有额外的悬浮形式的氯化钾。

EP 1 124 132 A1 描述了相同类型的参比电极，其包括含有基于选自以下组中的单体的聚合物的聚合物电解质：N-取代的丙烯酰胺和 / 或甲基丙烯酸酯。该 N-取代的丙烯酰胺例如选自：N,N-二甲基丙烯酰胺、

N-(三(羟基甲基)-N-甲基丙烯酰胺、N-羟基甲基-丙烯酰胺、N-羟基乙基-丙烯酰胺、N-甘油基丙烯酰胺以及它们的混合物。电极的现有技术中使用的单体的缺点在于，由其所制聚合物电解质对酸和碱的稳定性水平不足、水解稳定性差以及极性低。

发明内容

本发明的目的在于提供改进的半电池，其含有特别适合于电化学半电池，特别是参比半电池的聚合物电解质。与已知的现有技术中的电解质相比，根据本发明的电解质特别地具有更高的极性和提高的水解稳定性。本发明的另一个目的在于提供半电池和聚合物电解质的用途。

上述目的可通过根据本发明的含有聚合物电解质的半电池以及它们的用途加以实现。

根据本发明的聚合物电解质含有可通过 N-丙烯酰基氨基乙氧基乙醇的聚合作用或 N-丙烯酰基氨基乙氧基乙醇与至少一种其他单体组分的共聚合作用而制得的聚合物。根据本发明的聚合物电解质的特征在于对酸和碱具有良好的耐性和稳定性。此外，根据本发明的聚合物电解质在水及有机溶剂中具有良好的稳定性。

根据本发明的半电池可用作电势计或电流计的传感器中的组件，其含有一种根据本发明的聚合物电解质。此外，根据本发明的聚合物电解质可用作蓄电池半电池中的固态电解质。

根据本发明，该聚合物可包含甲基丙烯酸羟基烷基酯，优选为甲基丙烯酸 2-羟基乙酯和 / 或甲基丙烯酸 3-羟基丙酯。其他单体的组分可以有利地影响该聚合物电解质的极性，可通过选择其他单体组分与第一单体组分的对应量之间的比例而在大范围内调节极性。

该聚合物可以含有甲硅烷基化的甲基丙烯酸烷基酯，优选甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯，作为其他单体组分。半电池与玻璃外

壳的连接是特别有利的，因为聚合物电解质粘附在玻璃外壳上，从而获得更长的半电池寿命，特别是更好的抗压性以及耐冲洗性。

聚合物电解质的另一个实施方案可以含有盐或盐混合物的浓缩水溶液，其可用于极性测量介质中。同此不同，该聚合物电解质可以含有有机溶剂与盐的浓缩水溶液的混合物，这使得该电解质主要适用于低极性的测量介质中。该有机溶剂可以选自以下组中：甘油、乙二醇、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丙酮以及它们的混合物。若附加量的盐以悬浮的形式存在，则是特别有利的。随着盐含量的增加，在盐由于与测量介质相接触而被冲洗掉之前实现更长的半电池工作寿命。另一方面，由于冲洗而导致盐缺乏的过程可通过目测冲洗情况和缺乏状况的前沿而直接确定，缺乏状况的前沿本身在由于盐悬浮液而呈现浑浊的聚合物电解质区域与由于不存在盐悬浮液而呈现相对澄清的区域之间形成了边界。此处提及的盐可以选自：氯化钾、氯化钠、氯化锂、硝酸钾、高氯酸钾、甲酸钠、乙酸锂、硫酸锂、氯化铵、氯化甲基铵、氯化二甲基铵、氯化三甲基铵以及它们的混合物。然而，盐例如也可可为其他离子有机卤化物。此外，盐可形成氧化还原系统。

该半电池还包括上述聚合物电解质与环境介质之间的开放液体连接，该环境介质通常是测量介质或液体样品。因为聚合物电解质基本上呈固态，因而无法经过开放的液体连接流失，所以该设置是可能的。通过省略隔膜，可以在很大程度上避免液体连接区域内非期望的电势干扰。

附图说明

附图所示为用于电化学测量的参比电极的纵切面。

具体实施方式

附图所示的参比电极具有由玻璃或聚合物材料制成的管状外壳 2，所示实施例中该参比电极的低端 4 浸入测量介质 6 中。外壳 2 的内部空

间用聚合物电解质 8 填充, 传导元件 10 浸入该聚合物电解质 8 中。传导元件 10 例如是通过外壳 2 的上端封闭部件 12 延伸至外部的氯化银线。邻近低端 4 的开口 14 作为聚合物电解质 8 与测量介质 6 之间的液体连接。

聚合物电解质 8 有利地通过以下方式在外壳 2 中形成: 首先将所需反应物, 特别是合适的单体组分引入内部空间, 随后进行聚合。在该反应中发生凝固, 从而使合成的聚合物电解质 8 无法从开口 14 处流失。

除附图所示参比电极以外的其他具体实施方案也是可能的。参比电极可以特别通过本身已知的方式与测量电极, 如 pH 电极, 相结合以形成单棒测量链。但其他类型的电化学半电池同样可使用该聚合物电解质, 例如用于电流测量。该聚合物电解质还可用作蓄电池半电池中的固态电解质。

例如 EP 0 615 525 B1 描述了用于制造 N-丙烯酰基氨基乙氧基乙醇, 即 N-(2-羟基乙氧基)乙基丙烯酰胺的方法。

实施例

按照下列实施例制得的聚合物参比系统与常规液态 Ag/AgCl 参比半电池相比具有非常稳定的电势。电势之间唯一微小的差别要归因于氯化物离子活性的微小差别。因为这些有利的特性, 此处所述的系统非常适合用作例如电势测量链中的参比半电池。

为制造根据本发明的优选类型的聚合物电解质, 按照下表中的组成配制单体溶液, 并在冷却至 15 至 20°C 的情况下实施均匀化。将以此方式得到的混合物填充至具有管状玻璃外壳的电极中。通过随后热处理该填充的电极而引发聚合反应, 并形成聚合物电解质。

不同于常规套筒连接的参比值, 测得的电化学电压在所有情况下均小于 4 mV, 这原则上表明了良好的适用性。该聚合物电解质的其他特性在下文中加以总结。

表：组成（重量%*）

组分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
N-丙烯酰基氨基乙氧基乙醇	10%	11%	9%	8%
甲基丙烯酸羟基乙酯	0%	0%	2%	2%
甲基丙烯酸羟基丙酯	0%	0%	0%	1%
KCl	10%	11%	9%	9%
甘油	32%	33%	29%	29%
硅酸	7%	0%	12%	12%
水	40%	44%	37%	37%
甲基丙烯酸 3-(三甲氧基甲硅烷基)丙基酯	0.2%	0.0%	0.0%	0.0%
亚甲基二丙烯酰胺（MBA）	0.0%	0.2%	0.2%	0.2%
引发剂（过硫酸铵）	0.0%	0.0%	0.4%	0.4%

* 由于对重量百分数四舍五入，它们的和小于 100%

根据实施例 1 的聚合物电解质是高硬度的浑浊溶胶，并倾向于在水中膨胀。

根据实施例 2 的聚合物电解质是比实施例 1 更脆的澄清溶胶，并且同样倾向于在水中膨胀。

根据实施例 3 的聚合物电解质是与实施例 1 和 2 相比极性更小的高硬度的浑浊溶胶，因此在水中膨胀的趋势较小。

根据实施例 4 的聚合物电解质同样具有更低的极性。

附图标记

- 2 外壳

4 2 的低端

6 测量介质

8 聚合物电解质
- 10 传导元件

12 2 的上端封闭部件

14 2 的开口

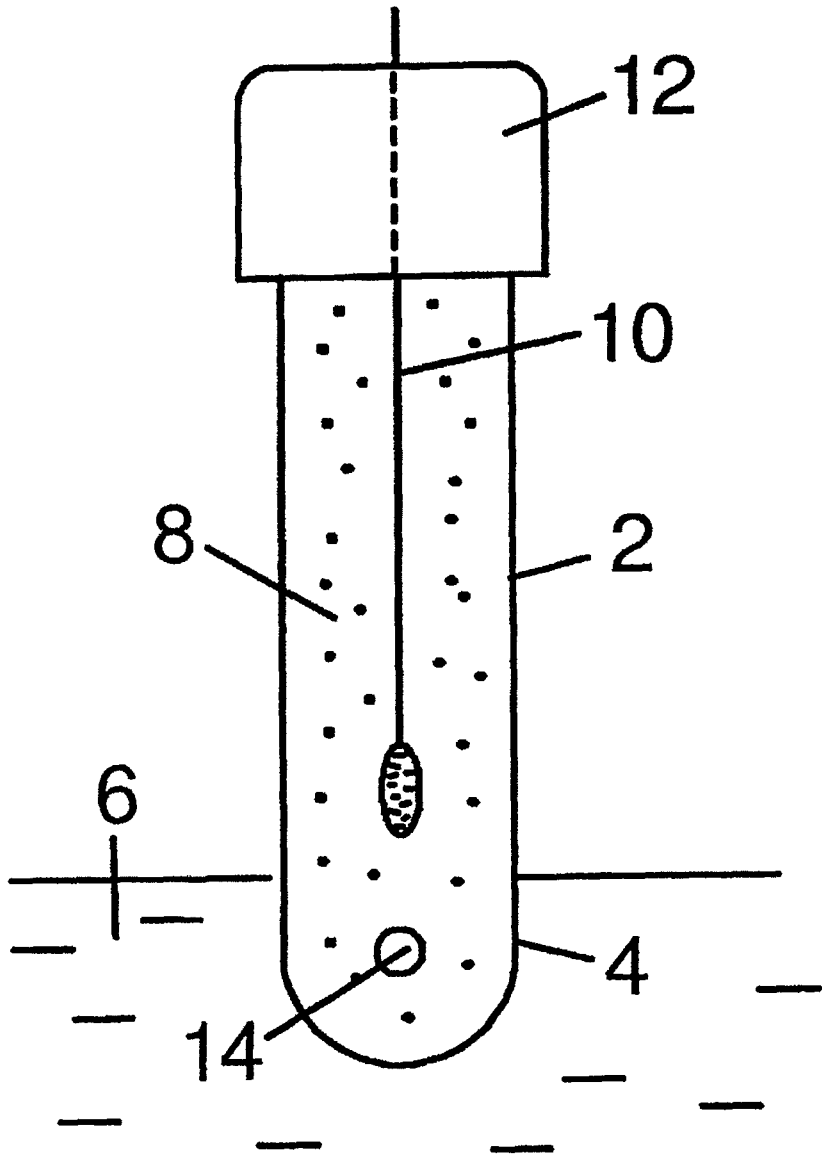


图 1