

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01820726. X

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

H01G 9/00 (2006.01)

C08G 65/00 (2006.01)

C08L 71/00 (2006.01)

H01B 1/12 (2006.01)

H01M 6/18 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1307740C

[51] Int. Cl. (续)

H01M 6/22 (2006.01)

H01G 9/20 (2006.01)

C08J 5/22 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

[22] 申请日 2001.10.18 [21] 申请号 01820726. X

[30] 优先权

[32] 2000.10.18 [33] JP [31] 318169/00

[86] 国际申请 PCT/JP2001/009138 2001.10.18

[87] 国际公布 WO2002/033765 英 2002.4.25

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.17

[73] 专利权人 杜邦 - 三井聚合化学品株式会社

地址 日本东京都

共同专利权人 小山昇

[72] 发明人 小山昇 藤本有纪 岩濑庆幸

西嶋孝一

[56] 参考文献

EP0948074A 1999.10.6

审查员 伍俊霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 郭广迅

权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图 3 页

[54] 发明名称

凝胶型聚合物电解质及其应用

[57] 摘要

一种凝胶型聚合物电解质，其中所述聚合物包含：(A) 乙烯 - 不饱和羧酸共聚物或其衍生物与 (B) 在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物，二者通过酯键结合在一起。该凝胶型聚合物电解质具有高离子传导率，并使制造一种不仅在高温而且在低温都具有优异充/放电特性的电池成为可能。

1. 一种凝胶型聚合物电解质，其中所述聚合物包含(A) 乙烯-不饱和和羧酸共聚物或其衍生物和(B) 在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物，二者借助酯键结合在一起，

其中在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物(B) 的数均分子量介于 200~100,000，并包含 30~100 mol%环氧乙烷，

其中所述凝胶型聚合物浸渍以包含电解质盐和非水电解质溶液的电解质溶液，

其中所述乙烯-不饱和和羧酸共聚物或其衍生物(A) 的组成包含 50~98 wt% 乙烯、2~50 wt% 不饱和羧酸或其酸酐以及 0~30 wt% 其他单体，并且，

其中所述酯键是由乙烯-不饱和和羧酸共聚物的羧酸基团与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物之间的酯化生成的。

2. 一种凝胶型聚合物电解质，其中所述聚合物包含(A) 乙烯-不饱和和羧酸共聚物或其衍生物和(B) 在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物，二者借助酯键结合在一起，

其中在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物(B) 的数均分子量介于 200~100,000，并包含 30~100 mol%环氧乙烷，

其中所述凝胶型聚合物浸渍以包含电解质盐和非水电解质溶液的电解质溶液，

其中所述酯键是由乙烯-不饱和和羧酸共聚物的烷基酯或其烷基酯衍生物与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物之间的酯交换反应生成的，并且，

其中所述乙烯-不饱和和羧酸共聚物的烷基酯或其烷基酯衍生物(A) 的组成包含 50~98 wt% 乙烯和 2~50 wt% 不饱和羧酸的烷基酯或其烷基酯衍生物。

3. 权利要求 2 的凝胶型聚合物电解质，其中所述乙烯-不饱和和羧酸共聚物的烷基酯是甲酯或乙酯。

4. 权利要求 1 或 2 的凝胶型聚合物电解质，其中所述乙烯-不饱和和羧酸共聚物或其衍生物(A) 是一种其羧酸被一价金属或多价金属部分地中和的离聚物，中和度介于 0.5~60 mol%。

5. 权利要求 1 或 2 的凝胶型聚合物电解质，其中所述乙烯-不饱和

羧酸共聚物或其衍生物(A)的熔流速率介于 0.1~500 g/10 min, 在 190℃、2160 g 载荷下。

6. 权利要求 1 或 2 的凝胶型聚合物电解质, 其中所述凝胶型聚合物采取粉末、薄膜或片材形式。

7. 权利要求 1 或 2 的凝胶型聚合物电解质, 其中溶剂在电解质溶液中以 30~95 wt%的比例存在, 以所述聚合物和所述电解质溶液之和为基准。

8. 权利要求 1 或 2 的凝胶型聚合物电解质, 其中电解质在电解质溶液中以 1~30 wt%的比例存在, 以所述聚合物和所述电解质溶液之和为基准。

9. 权利要求 1 或 2 的凝胶型聚合物电解质, 其中电解质溶液中的电解质是锂盐。

10. 权利要求 1 或 2 的凝胶型聚合物电解质, 其中电解质溶液中的溶剂是非水电解质溶剂。

11. 一种蓄电池, 它配备有权利要求 1 或 2 的凝胶型聚合物电解质层。

12. 权利要求 11 的蓄电池, 其中所述蓄电池是锂电池。

13. 一种电容器, 它配备有权利要求 1 或 2 的凝胶型聚合物电解质层。

14. 一种制造凝胶型聚合物电解质的方法, 其中所述聚合物包含(A) 乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物和(B) 在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物, 二者借助酯键结合在一起,

其中在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物(B) 的数均分子量介于 200~100,000, 并包含 30~100 mol%环氧乙烷,

其中所述凝胶型聚合物浸渍以包含电解质盐和非水电解质溶液的电解质溶液, 其特征在于,

所述酯键是由乙烯-不饱和羧酸共聚物的羧酸基团与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物之间的酯化生成的, 或者

所述酯键是由乙烯-不饱和羧酸共聚物的烷基酯或其烷基酯衍生物与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物之间的酯交换反应生成的。

15. 权利要求 14 的方法, 其中所述聚合物通过乙烯-不饱和羧酸共

聚物或其衍生物(A)与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物(B)按照由下式表示的摩尔比起反应而生成,

$B_{\text{羟基}}/A_{\text{羧基}}$ 介于 0.3 ~ 2.5,

其中 $B_{\text{羟基}}$ 是在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物的羟基基团摩尔数, 而 $A_{\text{羧基}}$ 是乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物的羧酸基团摩尔数。

16. 权利要求 14 的方法, 其中所述聚合物中未反应羧酸基团的残余量不大于 30 mol%, 以乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物(A)的羧酸基团为基准。

17. 权利要求 14 的方法, 其中聚氧化烯或其衍生物(B)的另一末端的羟基基团已通过醚化、酯化或通过单异氰酸酯反应封堵。

18. 权利要求 14 的方法, 其中所述乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物(A)与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物(B)之间的酯化在酸催化剂存在下进行。

19. 权利要求 14 的方法, 其中通过酯交换反应的酯键生成过程在有机金属催化剂存在下进行。

20. 权利要求 14 的方法, 其中所述聚合物在至少一种选自多羟基醇、单(甲基)丙烯酸或其酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、不饱和高级脂肪酸或其酯和聚乙二醇二缩水甘油醚的交联剂存在下部分地交联。

21. 权利要求 20 的方法, 其中所述交联剂在反应体系中的存在量介于 0.1 ~ 30 wt%。

凝胶型聚合物电解质及其应用

技术领域

本发明涉及一种含非卤素型聚合物的凝胶型聚合物电解质，具体地说涉及一种可模塑为自支持(自站立)薄膜并且，特别是可用于充电时抑制在负电极表面形成锂树枝状晶体(dendrite)(树枝状痕迹)的聚合物锂电池的聚合物电解质。该电解质还可用于电容器。

现有技术

现已投放市场的锂蓄电池，作为电极材料，采用一种碳-插入(intercurlated)材料作为负电极并采用钴酸锂(LiCoO_2)作为正电极，以伴随充/放电可逆地释放和接受锂离子。另外，电解质使用时溶解在锂盐中。通常被称为聚合物锂电池的是一种采用聚合物电解质替代液体电解质的所谓聚合物电解质电池。

聚合物电解质电池全部是固体型且不泄漏液体，以高度安全、可加工性极佳为特征，因而可减少电池厚度或将电池层合起来。聚合物电解质电池必须使用离子电导率高达 10^{-3} s/cm 数量级的聚合物材料。关于此种电解质的聚合，已开展了主要涉及聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚偏二氟乙烯(PVDF)的开发和研究。具体地说，已研制出几种 PAN 和 PVDF 型聚合物凝胶电解质，因为能保持一种含 40~80%，优选 40~70% 锂盐的溶液的聚合物表现出优异的膜强度。在日本，采用含氟聚合物凝胶电解质的聚合物凝胶电解质锂电池自 1999 年起就大规模生产了。

由于其厚度薄、重量轻，锂聚合物蓄电池已达到满足在移动设备中使用条件的水平，特别是用于蜂窝状电话机、笔记本电脑、PDA，并正在稳步地扩大应用范围。不久的将来，将它们应用于电力车辆(EV)已不再是梦想。这是因为，传统液体电池的能量密度与输出密度彼此不匹配。但是，近来已获悉，锂聚合物蓄电池是一种提供不小于 165 W/kg 的高能量密度和不少于 1200 W/kg 的高输出密度的理想电池。

然而，锂聚合物蓄电池用的聚合物电解质必须满足进一步改进性能的要求，例如，(1)它不得漏液，(2)它防火，(3)它有利地具备高导热性，(4)它有利地在宽温度范围内具备高离子传导性，(5)它具有高

机械强度以及(6)它化学上呈惰性。

至于目前已广泛使用的含氟聚合物材料,尚存在涉及电池使用后的处理问题,因为氟乃是构成聚合物基质的成分。因此,希望提供一种在电解质性能上与含氟聚合物凝胶电解质不相上下或更好的非卤素型聚合物电解质材料。

聚丙烯腈(PAN)型和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)型聚合物材料是非卤素型聚合物凝胶电解质的候选材料。然而不像聚偏二氟乙烯(PVDF)型薄膜,这些自支持薄膜不能吸收和保持大量电解质溶液,也不能在电池制造时作为自支持薄膜电解质简单地夹在正电极与负电极之间来使用。

目前投放市场的锂离子电池采用能插入锂离子的碳负电极材料。然而,采用单一金属锂或锂合金以及其他材料作为负电极的锂金属蓄电池,也作为能提供大能量密度的蓄电池被寄以厚望。可是目前,由于几个问题的困扰,它们尚不能真正作为商业产品。

这些问题当中,最亟待解决的是涉及锂树枝状晶体伴随充/放电的形成和生长。即使是锂-插入的碳材料构成的负电极,也涉及在快速充电条件下发生树枝状晶体的问题。

倘若任其持续生长,锂树枝状晶体将增殖到引起电池内部短路的地步。如果发生内部短路,则过大电流瞬间流过树枝状晶体将产生火花,发生燃烧,产生高温和高压,从而可能造成爆炸。因此,曾研究过各种各样的方法来防止内部短路。如果能防止内部短路,则电池寿命将可延长,并可进一步增加。

日本待审查专利公开号(Kokai)167280/1985 公开一种可再充电电化学器件,它通过采用锂与其他金属的合金作为负电极来抑制锂树枝状晶体的发生。

另外,还研究过采用离子传导无机固体电解质、聚合物凝胶电解质或固体聚合物电解质来抑制锂树枝状晶体发生的方法。例如,Oyama等人报道,聚丙烯腈(PAN)凝胶电解质(相对于非水溶剂含量不低于5 wt%)抑制金属锂树枝状晶体的发生(《研究成果报告》,新能源/工业技术综合开发组织(NEDO),1996,1997年5月报告)。

有关新型锂电池,在提高电池能量密度的同时还要求电池在有限充/放电时间内迅速操作。特别是,要求提供一种电池,能够在低温充

分地工作。同样的特性也对电容器提出了。

由于其操作原理，一般地，电池和电容器的性能受到离子迁移速度和迁移距离的限制。在电池的情况下，离子在电解质内和电极活性物质内的迁移速度不可能大幅提高。为解决这一问题，于是必须缩短离子的迁移距离，电池必须采用具有宽反应面积的材料构成。

在电容器的情况下，同样，倘若载流子离子能快速移动，充/放电时间便可大幅度缩短。因而，为提高性能，电极之间的距离必须缩短，反应面积必须加宽，如像构成电池的情况。为此目的，需要制备一种具有非常小的厚度和高机械强度的薄电解质膜。

即便是用凝胶状聚合物制成电解质时，首先，锂离子要穿过聚合物基质中的电解质相迁移。于是，如同在溶液电解质中一样，反应电流集中在负电极的部分表面，而锂的局域沉淀将诱发锂像树枝状晶体那样沉淀。其次，机械强度低于固体聚合物。

在传统的全部为固体和凝胶状的聚合物电解质中，离子无法充分传导。在凝胶状聚合物的情况下，又加上高温不利于液体的保持。

发明公开

本发明第一个目的是提供一种具有高离子传导率的新型聚合物电解质，可用于制成不仅在高温而且在低温表现出优异充/放电特性的电池。

本发明第二个目的是提供一种能抑制锂以树枝状晶体形式沉淀的聚合物电解质。

按照本发明，提供一种凝胶型聚合物电解质，其中所述聚合物包含(A)一种乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物以及(B)在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物，二者通过酯键结合在一起。

酯键的生成例如可通过乙烯-不饱和羧酸共聚物的羧酸基与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物之间的酯化形成，或者通过乙烯-不饱和羧酸共聚物的烷基酯或其烷基酯衍生物与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物之间的酯交换反应来实现。

下面，将主要参照通过酯化反应引入酯键的情况来描述本发明。每当优选的实施方案因酯化反应和酯交换反应而不同时，都将说明通过酯交换反应引入酯键的情况。

在本发明凝胶型聚合物电解质中，较好的是：

1、酯键通过乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物(A) (化合物(A))与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物(B) (化合物(B))按照由下式表示的摩尔比($B_{\text{羟基}}/A_{\text{羧基}}$)起反应(酯化)而生成，

$B_{\text{羟基}}/A_{\text{羧基}}$ 介于 0.3~2.5；

其中 $B_{\text{羟基}}$ 是在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物的羟基基团摩尔数，而 $A_{\text{羧基}}$ 是乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物的羧酸基团摩尔数，

或者

在酯交换反应的情况下，乙烯-不饱和羧酸共聚物的烷基酯或其烷基酯衍生物(既不含羧基也不含酸酐基团)作为化合物(A)并与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物(B) (化合物(B))反应(酯交换反应)，满足上面的摩尔比($B_{\text{羟基}}/A_{\text{羧基}}$)；

2、聚合物中未反应羧酸基团的残余量不大于 30 mol%，以乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物(A)的羧酸为基准；或者

在酯交换反应的情况下，残余羧酸基团的含量基本为 0 mol%；

3、在通过酯化反应生成酯键的情况下，化合物(A)的组成包含 50~98 wt% (重量百分比) 乙烯、2~50 wt% 不饱和羧酸或其酸酐，以及 0~30 wt% 其他单体；或者

在酯交换反应的情况下，化合物(A)的组成包含 50~98 wt% 乙烯、2~50 wt% 不饱和羧酸的烷基酯或其烷基酯衍生物；

4、乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物(A)是一种离聚物，其中羧酸部分地被一价金属或多价金属中和，中和度介于 0.5~60 mol%；

5、乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物(A)的熔流速率(melt flow rate)介于 0.1~500 g/10 min，在 190℃、2160 g 载荷下；

6、在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物(B)的数均分子量介于 200~100,000，并包含 30~100 mol% 环氧乙烷；

7、在聚氧化烯或其衍生物(B)的另一末端的羟基基团通过醚化、酯化或通过单异氰酸酯的反应被封堵(blocked)；

8、化合物(A)与化合物(B)的酯化在酸催化剂存在下进行；或者

化合物(A)与化合物(B)的酯交换在有机金属催化剂(尤其是金属醇盐)存在下进行；

9、聚合物采取粉末、薄膜或片材形式；以及

10、酯化反应或酯交换反应在少量交联剂存在下进行(预交联)，因此聚合物被部分地交联。

按照本发明，凝胶型聚合物电解质通常以聚合物基质浸渍以电解质溶液的形式使用。

在此种情况下，较好的是：

1、溶剂以 30~95 wt%，优选 30~90 wt%的比例存在于电解质溶液中，以所述聚合物与所述电解质溶液之和为基准；

2、电解质以 1~30 wt%的比例存在于电解质溶液中，以所述聚合物与所述电解质溶液之和为基准；

3、电解质溶液中的电解质物种是锂盐；以及

4、电解质溶液中的溶剂是非水电解质溶剂。

另外，在具有被吸收的电解质溶液的情况下，聚合物可掺有交联剂，诸如丙烯酸衍生物，以便吸收电解质溶液并获得一种交联形式(后交联)的凝胶聚合物。

再有，按照本发明，提供一种蓄电池，特别是备有凝胶型聚合物电解质层的锂蓄电池。

再者，按照本发明，提供一种备有凝胶型聚合物电解质层的电容器。

本发明还涉及一种制造凝胶型聚合物电解质的方法，其中所述聚合物包含(A) 乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物和(B) 在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物，二者借助酯键结合在一起，

其中在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物(B) 的数均分子量介于 200~100,000，并包含 30~100 mol% 环氧乙烷，

其中所述凝胶型聚合物浸渍以包含电解质盐和非水电解质溶液的电解质溶液，其特征在于，

所述酯键是由乙烯-不饱和羧酸共聚物的羧酸基团与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物之间的酯化生成的，或者

所述酯键是由乙烯-不饱和羧酸共聚物的烷基酯或其烷基酯衍生物与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物之间的酯交换反应生成的。

在本发明的所述方法中，所述聚合物通过乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物(A) 与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物

(B)按照由下式表示的摩尔比起反应而生成, $B_{\text{羟基}}/A_{\text{羧基}}$ 介于 0.3 ~ 2.5,

其中 $B_{\text{羟基}}$ 是在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物的羟基基团摩尔数, 而 $A_{\text{羧基}}$ 是乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物的羧酸基团摩尔数。

在本发明的所述方法中, 所述聚合物中未反应羧酸基团的残余量不大于 30 mol%, 以乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物 (A) 的羧酸基团为基准。

在本发明的所述方法中, 聚氧化烯或其衍生物 (B) 的另一末端的羟基基团已通过醚化、酯化或通过单异氰酸酯反应封堵。

在本发明的所述方法中, 所述乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物 (A) 与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物 (B) 之间的酯化在酸催化剂存在下进行。

在本发明的所述方法中, 通过酯交换反应的酯键生成过程在有机金属催化剂存在下进行。

在本发明的所述方法中, 所述聚合物在至少一种选自多羟基醇、单(甲基)丙烯酸或其酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、不饱和高级脂肪酸或其酯和聚乙二醇二缩水甘油醚的交联剂存在下部分地交联。在一个进一步的实施方案中, 所述交联剂在反应体系中的存在量介于 0.1 ~ 30 wt%。

附图简述

图 1 是用于测定聚合物电解质的离子传导率和锂离子迁移数的试验电池透视图;

图 2 是用于试验充/放电特性的试验电池透视图;

图 3 是表示实例 1 结果的曲线图, 即, 表示浸没在电解质溶液中的聚合物重量随时间的变化 (W_0 是聚合物本身的重量, W 是同一时刻聚合物凝胶的重量); 以及

图 4a 和 4b 是表示实例 23 (实线) 的结果和对比例 5 (虚线) 的结果的曲线图, 其中图 4 (a) 画出充/放电循环特性; 图 4 (b) 画出第八次循环的充/放电曲线。

发明最佳实施模式

为解决上面提到的问题, 本发明注意到作为隔膜材料主要成分的聚烯烃材料, 但它迄今未被看作电解质。然而, 这些材料不能吸收和

保持锂离子电池使用的有机溶剂。

本发明人以前曾发现,在其两端具有低聚(oligo)(氧乙烯)基团并接枝上 PMMA 的二丙烯酸酯化合物,表现出输运锂离子的性能,而且其聚合物链与电解质溶液之间的相容性明显提高(该专利申请是待审查、公开专利申请号 189166/2001)。

本发明人沿着这一发现继续追索,注意到含羧酸聚乙烯,即,作为聚烯烃的乙烯-不饱和羧酸(包括其不饱和酸酐)共聚物,成功地用在其一个末端具有羟基基团的聚环氧乙烷或其衍生物将带羧酸(或其酸酐)的该物质酯化,从而把聚环氧乙烷像梳子似地引入到连接在酯键上的聚乙烯侧链上,即,成功地合成了一种聚乙烯不饱和羧酸共聚物,上面接枝以聚环氧乙烷,并研究了该聚合物的电解质性质。结果,本发明人发现,该聚合物可轻易地成形为自支持薄膜并表现出吸收和保持大量锂离子电池用电解质溶液的性能。

本发明人还发现,具有与上面描述的那些相同性质的聚合物,甚至可在该酯键通过用乙烯-不饱和羧酸共聚物的烷基酯或其烷基酯衍生物与在其一个末端具有羟基基团的聚环氧乙烷或其衍生物之间的酯交换反应,以替代依靠上述酯化反应而引入时获得。

聚合物基质

本发明凝胶型聚合物电解质使用的聚合物材料包含,作为基本组成,乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物(A)与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物(B),二者借助酯键结合(接枝)在一起。

也就是说,该聚合物材料是一种通过酯键将聚氧化烯像梳子似地引入到乙烯-不饱和羧酸共聚物中的聚合物材料。优选的是,该聚合物材料通过乙烯-不饱和羧酸共聚物与在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯之间的酯化制取。当然,也容许通过引入聚氧化烯(一端封堵的烷氧基聚氧化烯),即,通过采用乙烯不饱和羧酸酯共聚物的衍生物(烷基酯或烷基酯衍生物)的酯交换反应来获得该聚合物材料。

(1) 乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物(A):

较好的是,乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物(A)(下面常称之为化合物(A))的组成包含 50~98 wt%,尤其是 60~95 wt% 乙烯、2~50 wt%,尤其是 5~25 wt% 不饱和羧酸,以及 0~30 wt%,尤其是 0~20 wt% 其他单体。

当共聚物中乙烯含量过低时,树脂将表现出熔融温度升高和熔体流动性降低,从必须提高温度和搅拌效率的观点考虑这对与聚氧化烯的酯化反应是不可取的。

不饱和羧酸的例子包括丙烯酸、甲基丙烯酸、乙基丙烯酸(ethacrylic acid)、富马酸、马来酸、衣康酸、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯、马来酐和衣康酸酐。

这些当中,最优选使用丙烯酸或甲基丙烯酸。

作为任选加入以构成乙烯-不饱和羧酸共聚物的其他单体,作为例子可举出乙烯基酯,例如,乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯;不饱和羧酸酯,如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸异丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸异丁酯、马来酸二甲酯和马来酸二乙酯;乃至一氧化碳和二氧化硫。

在本发明中,用于酯交换方法的化合物(A)是乙烯-不饱和羧酸共聚物的烷基酯或其烷基酯衍生物。再有,构成化合物(A)的不饱和羧酸酯或衍生物是上面提到的不饱和羧酸酯或其衍生物,特别是甲酯或乙酯。

在本发明中,乙烯-不饱和羧酸共聚物本身可以使用,但也容许使用其衍生物,例如,一种分子中一些羧基基团被金属盐取代的离聚物。

作为构成离聚物的金属盐的金属可举出一价金属如锂、钠或钾,或者多价金属如镁、钙、锌、铜、钴、锰、铅或铁。

锂盐优选用于聚合物锂电池的聚合物电解质材料。

当离聚物的中和度过大时,在其上接枝聚氧化烯时将难以获得均一组成。因此,较好的是,离聚物的中和度介于0.5~60 mol%,尤其是从低至1到30 mol%的中和度。

本发明乙烯-不饱和羧酸共聚物可通过乙烯与不饱和羧酸或者与其他单体在高温和高压条件下的自由基共聚来获得。金属离聚物可通过上面的共聚物与金属盐在本身已知的条件下的中和来制取。

希望的是,上面的乙烯-不饱和羧酸共聚物或其离聚物的熔流速率介于0.1~500 g/10min,尤其是0.5~300 g/10min,在190℃、2160 g载荷下。

希望的是,折合为聚苯乙烯分子量的重均分子量(M_w)介于2,000~800,000,尤其是4,000~500,000。上面的重均分子量(M_w)对应于

500~150,000, 优选 1,000~100,000 的数均分子量(M_n)。

再有,在本发明中,二或更多种乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物可掺混在一起使用。

(2)在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物(B):

在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯(常称之为化合物(B))在其另一端具有被封堵的羟基基团,较好的是,其数均分子量介于 200~100,000, 并包含 30~100 mol%环氧乙烷。

作为共聚单体,可使用环氧丙烷、氧化正丁烯和/或氧化异丁烯,可使用环氧乙烷及其无规共聚物、其接枝共聚物或其嵌段共聚物,作为化合物(B)。

容许该聚氧化烯包含 0~60 mol%环氧丙烷组分和 0~20 mol%环氧丁烷组分。

从结构的观点看,它可以是其中一个末端封堵的线型均聚物,基于多羟基醇(如甘油、季戊四醇)的共聚物 and 支化接枝产物。

在此种情况下,其他羟基基团应按化学式量地封堵,以保证每个分子具有一个羟基基团。也可以,组合地使用二或更多种在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯。

在另一个末端的羟基基团可通过醚化、酯化或者通过与单异氰酸酯的反应达到封堵。

在醚化的情况下,作为取代基可使用 1~22 个碳原子的烷基基团(例如,乙基基团、己基基团、2-乙基己基基团等)、苯基基团和苄基基团。

在酯化的情况下,可使用 1~22 个碳原子的羧酸(例如,乙酸、马来酸或对苯二甲酸)和酸酐(例如,马来酐)。

在以单异氰酸酯封堵末端的羟基基团的情况中,可使用异氰酸甲酯或异氰酸苯酯。

为制取本发明包含部分交联聚合物的聚合物电解质,可加入具有二或更多个羟基基团的多羟基醇(例如,甘油、季戊四醇等)作为交联剂(预交联),然后再实施酯化或醚化。交联剂的加入量随化合物(A)和(B)的分子量而异,但一般介于 0.1~30 wt%,尤其是 1~15 wt%,按化合物(A)与(B)之和计。

(3)接枝和聚合物:

较好的是，乙烯-不饱和羧酸共聚物采用在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯(B)转变为羧酸的酯化反应是按本体反应，不使用溶剂但采用酸催化剂实施的。

下面将接着描述酯化反应的基本操作。

首先，一种酸催化剂在加热和搅拌条件下加入到在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯中或加入到其衍生物(化合物(B))中，随后加入乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物(化合物(A))，让反应进行数十个小时。

反应后，反应产物以水洗涤并通过浸泡在甲醇或乙醇中以除掉未反应的聚氧化烯和催化剂，然后在真空中干燥。

较好的是，化合物(A)和(B)按照由下式表示的摩尔比($B_{\text{羟基}}/A_{\text{羧基}}$)喂入，

$$B_{\text{羟基}}/A_{\text{羧基}}$$

其中 $B_{\text{羟基}}$ 是在其一个末端具有羟基基团的聚氧化烯或其衍生物的羟基基团摩尔数，而 $A_{\text{羧基}}$ 是乙烯-不饱和羧酸共聚物或其衍生物的羧酸基团摩尔数(然而这里，羧酸基团不仅包括羧酸基团而且包括羧酸酯基团和酸酐基团，酸酐基团按2个羧基基团计算)，

$B_{\text{羟基}}/A_{\text{羧基}}$ 介于 0.3~2.5，尤其是 0.9~2.0(即便在酯交换的情况下也是如此)。

较好的是，反应温度介于 80~160℃，尤其是 100~140℃。

较好的是，反应时间介于 7~40 h，尤其是 10~30 h。

酯化用的酸催化剂优选是硫酸、磷酸、聚磷酸、对甲苯磺酸、苯磺酸、二甲苯磺酸或十二烷基苯磺酸，其加入量介于 0.0001~0.1 mol，尤其是，0.001~0.05 mol 每摩尔羟基基团。

实施酯交换反应时，作为催化剂，例如可使用金属醇盐(甲醇钠、乙醇钾、稀土金属三异丙醇盐、叔丁醇钾、四丁醇钛、氧化二丁基锡等)、氢氧化钠、氢氧化钾或杂多酸(钼-磷酸、钨-磷酸等)。加入量优选介于 0.0001~0.5 mol，尤其是 0.001~0.1 mol 每摩尔羟基基团。

反应体系维持在减压下(例如，0.067 MPa=500 mm 汞柱)以有效地实施酯化反应。

在该酯化反应中，也容许采用有机溶剂(例如，甲苯、二甲苯、乙二醇或其二乙醚)以及抗氧化剂(例如，氢醌、氢醌单甲醚)。这一点对

于酯交换反应也同样适用。

较好的是,抗氧化剂的加入量介于100~10,000 ppm,尤其是500~5,000 ppm,相对于化合物(B)而言。

本发明使用的聚合物材料在高温下单独熔融或者在高温下与非挥发性有机溶剂一起熔融,然后按本身已知的方式,例如流延法、T-口模法或吹胀法模塑为自支持薄膜或片材。

凝胶型聚合物电解质

本发明凝胶型聚合物电解质包含上述聚合物基质和浸渍基质的电解质溶液。

在本发明凝胶型聚合物电解质中,较好的是,溶剂在电解质溶液中以,通常30~95 wt%,尤其优选30~90 wt%,特别优选60~90 wt%的数量存在,以聚合物与电解质溶液之和为基准。当溶剂的含量过低时,离子传导率将降低。当溶剂含量过高时,电解质的强度趋于降低。

还要求,电解质在电解质溶液中以通常1~30 wt%,尤其是1~20 wt%的含量存在,以聚合物与电解质溶液之和为基准。当电解质含量高于或低于上述范围时,离子传导率趋于下降。

本发明可使用任何通常用于此种凝胶型聚合物电解质的电解质盐。

当本发明聚合物电解质用于锂聚合物蓄电池时,优选使用锂盐作为电解质盐,例如 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 或 LiAsF_6 。然而,本发明从任何意义上均不限于这些。

作为非水电解质溶剂(有机溶剂),可使用任何通常用于此种凝胶型聚合物电解质的非水溶剂。例如,可使用选自至少下列当中任何一种溶剂:环状碳酸酯如碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯;碳酸二丙酯如碳酸二甲酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸二乙酯和碳酸二丙酯;环状酯如 γ -丁内酯和丙内酯;链状醚如二乙氧基乙烷和二甲氧基乙烷;酰胺化合物如二甲基乙酰胺等;腈化合物如乙腈、丙腈等;N-甲基吡咯烷酮等;及其混合物溶液。然而当然,本发明从任何意义上都不限于这些例子。

在本发明中,电解质和非水溶剂从任何意义上都不仅限于上面的例子。

例如,当本发明聚合物电解质用于电容器时,作为电解质可使用

其中上述锂盐的锂被取代为其他碱金属离子(钠离子、钾离子、铯离子或诸如此类的离子)所构成的盐,铵盐如四烷基铵、四烷基氟硼酸盐($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 等)、四烷基磷鎓的三氟磺酸盐($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{PCF}_3\text{SO}_3$ 等),烷基吡啶鎓盐和N-烷基咪唑盐。

作为此种工况中的非水溶剂,优选使用给体数(donor number)不小于0.1且介电常数不小于10.0的有机溶剂。此种有机溶剂的例子,除了上面提到用于蓄电池的溶剂之外还包括:酸酐如乙酐;酰胺化合物如二甲基甲酰胺和二甲基亚砷;磷酸酯化合物如磷酸三甲酯和磷酸三丁酯;以及胺化合物如肼、乙二胺、乙胺和三乙胺。

在本发明中,聚合物被模塑为薄膜或片材,并将该聚合物浸渍上电解质溶液,顺序任选。

例如,通过以上措施制备的聚合物薄膜或片材浸泡在含上述电解质盐的溶液中从而获得一种聚合物电解质。此时,控制电解质溶液的温度来改变浸渍速率。

较好的是,本发明聚合物电解质通过一种预先合成的薄聚合物薄膜浸渍以该电解质溶液来获得。按照另一种方法,上述聚合物材料和上述电解质溶液混合在一起,并加热到最高超过 80°C ,获得熔融的溶液,然后将溶液流延为片材,便可用它作为聚合物电解质。

例如,一种采用诸如碳酸二甲酯之类链状碳酸酯作为溶剂的含1 mol/L四氟硼酸锂的N-甲基吡咯烷酮的溶液,与上面提到的聚合物材料按照(1.5~3.5):1的重量比混合在一起,并加热到最高超过 80°C ,结果获得一种透明溶液。该溶液被流延到聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上,并加压,结果获得一种具有规定厚度的电解质薄膜。

在上述聚合物材料与电解质溶液混合和加热以制备本发明中的熔融溶液过程中,另外还可加入一种交联剂,正如甚至在聚环氧乙烷聚合物中广泛采用的那样,以促进胶凝和增加机械强度[参考文献:《工业材料》47(2),18(1999)和Yuasa Jiho,87,10月,4日(1999)]。例如,本发明聚合物材料可与在两个末端具有低聚(氧乙烯)基团的二丙烯酸酯化合物掺混,并与电解质溶液溶解在一起来实施该热聚合(后交联)。再者,本发明聚合物材料具有聚乙烯链。因此,通常用来交联凝胶聚合物电解质的电子束(EB)交联和紫外交联,也适用于本发明聚合物电解质。

应用

本发明凝胶型聚合物电解质可用作诸如锂蓄电池之类的固体蓄电池用的固体电解质层，以及用作电容器的固体电解质层。

对此种蓄电池或电容器的结构不存在任何特定限制，只要它们具备本发明凝胶型聚合物电解质的层。

在锂蓄电池的情况下，较好的是，将本发明凝胶型聚合物电解质薄层夹在锂金属负电极与正电极活性物质(例如， LiCoO_2)之间。

本发明凝胶型聚合物电解质的厚度一般介于 $1\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ ，尤其是 $5\ \mu\text{m} \sim 0.3\ \text{mm}$ ，可作为一个层层合于蓄电池或电容器中。

当然，本发明蓄电池可按各种各样的方式改性。

例如，在液体电解质型锂离子电池中，诸如聚乙烯之类的聚烯烃多孔薄膜被用作隔膜并被赋予利用聚乙烯加热时熔融的性质来切断电流的功能。

该隔膜是通过聚乙烯与聚丙烯掺混制备的或者由通过聚乙烯与聚丙烯彼此层合获得的薄膜构成。因此，该隔膜有利地与本发明聚合物材料在一起熔融。通过在隔膜的一面或两面粘贴上面提到的电解质膜，或者将聚合物电解质的熔融溶液施涂到隔膜的一面或两面将它们作为层合薄膜使用，获得一种具有隔膜功能和电解质功能的薄膜。

另外，近年来，已生产出一种作为隔膜的三层结构薄膜，其中将聚乙烯细孔薄膜布置在2片聚丙烯细孔薄膜之间。通过将本发明聚合物材料混入到聚乙烯层或通过本发明聚合物材料施涂到聚乙烯层的一面或两面上，可获得一种具有隔膜功能并稳定地保持其中的电解质溶液的聚合物电解质薄膜。

再者，不使用隔膜，可将该聚合物材料直接施加到一个电极上，随后进行后交联，从而使该聚合物材料夹在另一个电极之间。

各种各样表面改造技术(化学改性技术)可施于本发明聚合物材料表面以改进保持电解质溶液的性能和改进对负电极材料表面、对正电极材料表面以及对隔膜表面的粘附性。此外，化学改性技术可应用于聚合物电解质本身。具体地说，薄膜或聚合物电解质本身的表面可通过以下处理来改造：将热或光交联剂施加到本发明薄膜表面，或者配合着后交联在电解质溶解时混入热或光交联剂，然后再以热和光辐照。还可通过电子束(EB)辐照改造该表面。依靠如上所述预交联的实施，

还有可能省略和简化后交联步骤。

实施例

本发明将通过工作实例进一步加以描述，然而，它们从任何意义上都不拟限制本发明。

制备实例 1

183 g 聚乙二醇单甲醚 PEG-MME (数均分子量 550, 0.33 mol 羟基基团) 和 1.5 g (0.0079 mol) 对甲苯磺酸水合物 (分子量 190)，引入到 500 mL 四颈烧瓶中。

混合物在搅拌下加热到最高达 140℃，然后在通过毛细管吹拂氮气 ($0.1 \text{ m}^3/\text{h}$) 的同时，100 g 乙烯-丙烯酸共聚物 (0.28 mol 羧酸基团，羟基基团/羧酸基团的摩尔比 ($B_{\text{羟基}}/A_{\text{羧基}}=1.18$) 一边确认溶解状态一边逐步加入 (在约 30 min 内)。加入完毕之后，混合物在同一温度反应 24 h。

反应后，反应产物转移到另一个容器中，冷却后，切成约 1 cm^3 的大小。500 mL 乙醇在室温下加入其中。浸泡 70 h 后，乙醇溶液通过滗析去除。

另外 500 mL 乙醇加入其中，并重复相同的操作。在乙醇中洗涤后，取出酯化产物并在真空干燥器中干燥。

所获酯化产物的 FTIR 谱 (傅立叶变换红外光谱) 观察表明，几乎没有未反应游离羧酸的羰基造成的吸收峰 ($\nu_{\text{CO}}=1700 \text{ cm}^{-1}$)。

所获酯化产物当做聚合物电解质材料 A。

聚合物电解质材料 A 的组成 (wt%): E/AA/PEG-MME = 31.5/0.0/68.5

(E: 乙烯, AA: 丙烯酸)

制备实例 2

154 g 聚乙二醇单甲醚 PEG-MME (数均分子量 550, 0.28 mol 羟基基团) 和 1.28 g (0.0067 mol) 对甲苯磺酸水合物，引入到 500 mL 四颈烧瓶中。混合物在搅拌下加热到最高达 140℃，然后逐步加入 100 g 乙烯-丙烯酸共聚物 (0.28 mol 羧酸, $B_{\text{羟基}}/A_{\text{羧基}}=1.00$)。

然后，重复制备实例 1 的相同操作但反应时间从 24 h 变为 16 h。

酯化产物的 FTIR 谱观察显示出一个台肩状未反应游离羧酸的羰基造成的吸收峰 ($\nu_{\text{CO}}=1700 \text{ cm}^{-1}$)。

根据用氢氧化钾的滴定，乙烯-丙烯酸共聚物的羧酸有 5 mol% 残留 (0.014 mol 每 0.28 mol 羧酸)。

采用氢氧化钾的滴定过程是，将 5 g 样品加热并溶解在 200 g 甲苯/乙醇=1/4 的溶液中，然后以 0.1 N KOH 水溶液用酚酞指示剂进行滴定。

获得的产物被当作聚合物电解质材料 B。

聚合物电解质材料 B 的组成 (wt%): E/AA/PEG-MME=32.5/0.4/67.1

制备实例 3

123 g 聚乙二醇单甲醚 PEG-MME (数均分子量 550, 0.224 mol 羟基基团) 和 1.02 g (0.0054 mol) 对甲苯磺酸水合物，引入到 500 mL 四颈烧瓶中。混合物在搅拌下加热到最高达 140℃，然后逐步加入 100 g 乙烯-丙烯酸共聚物 (0.28 mol 羧酸, $B_{\text{羟基}}/A_{\text{羧基}}=0.8$)。然后，重复制备实例 1 的相同操作但反应时间从 24 h 变为 16 h。

酯化产物的 FTIR 谱观察显示出一个台肩状未反应游离羧酸的羰基造成的吸收峰 ($\nu_{\text{CO}}=1700 \text{ cm}^{-1}$)。

根据用氢氧化钾的滴定，乙烯-丙烯酸共聚物的羧酸有 24 mol% 残留 (0.067 mol 每 0.28 mol 羧酸)。

获得的产物被当作聚合物电解质材料 C。

聚合物电解质材料 C 的组成 (wt%): E/AA/PEG-MME=36.8/2.2/61.0

制备实例 4

248 g 聚乙二醇单甲醚 PEG-MME (数均分子量 750, 0.33 mol 羟基基团) 和 1.5 g (0.0079 mol) 对甲苯磺酸水合物 (分子量 190) 引入到 500 mL 四颈烧瓶中。混合物在搅拌下加热到 140℃，然后在通过毛细管吹拂氮气 ($0.1 \text{ m}^3/\text{h}$) 的同时，100 g 乙烯-丙烯酸共聚物 (0.28 mol 羧酸基团, 羟基基团/羧酸基团的摩尔比 ($B_{\text{羟基}}/A_{\text{羧基}}=1.18$) 一边确认溶解状态一边逐步加入 (在约 30 min 内)。加入完毕之后，混合物在同一温度反应 24 h。

反应后，反应产物转移到另一个容器中并，冷却后，切成约 1 cm^3 的大小。500 mL 乙醇在室温下加入其中。浸泡 70 h 后，乙醇溶液通过透析去除。另外 500 mL 乙醇加入其中，并重复相同的操作。浸泡在

乙醇中后，取出酯化产物并在真空干燥器中干燥。

所获酯化产物的 FTIR 谱观察表明，几乎没有未反应游离羧酸的羰基造成的吸收峰($\nu_{\text{CO}}=1700\text{ cm}^{-1}$)。

所获酯化产物当做聚合物电解质材料 D。

聚合物电解质材料 D 的组成 (wt%): E/AA/PEG-MME=32.3/0.0/67.7

制备实例 5

277 g 聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇单-2-甲基己基醚 (PEG-b-PPG-MEHE) (数均分子量 840, 50 wt% 聚乙二醇, 0.33 mol 羟基基团) 和 0.63 g (0.0033 mol) 对甲苯磺酸水合物 (分子量 190) 引入到 500 mL 四颈烧瓶中。混合物在搅拌下加热到最高达 140℃，然后在通过毛细管吹拂氮气 (0.1 m³/h) 的同时，逐步加入 100 g 乙烯-丙烯酸共聚物 (0.28 mol 羧酸基团, $B_{\text{羟基}}/A_{\text{羧基}}=1.18$)。加入完毕之后，混合物在同一温度反应 30 h。反应后，反应产物转移到另一个容器中并，冷却后，切成约 1 cm³ 的大小。500 mL 乙醇在室温下加入其中。浸泡 48 h 后，乙醇溶液通过透析去除。

另外 500 mL 乙醇加入其中，并重复相同的操作。浸泡在乙醇中后，取出酯化产物并在真空干燥器中干燥。

所获酯化产物的 FTIR 谱观察表明，几乎没有未反应游离羧酸的羰基造成的吸收峰($\nu_{\text{CO}}=1700\text{ cm}^{-1}$)。

所获酯化产物当做聚合物电解质材料 E。

聚合物电解质材料 E 的组成 (wt%): E/AA/PEG-b-PPG-MEHE=23.9/0.0/76.1

表 1 给出制备实例 1~5 中制备的聚合物电解质材料 A~E 的组成比例 (wt%)。

表1

	聚合物	乙烯	丙烯酸	PEG-MME	PEG-b-PPG-MEHE
制备实例1	A	31.5	0.0	68.5	-
制备实例2	B	32.5	0.4	67.1	-
制备实例3	C	36.8	2.2	61.0	-
制备实例4	D	32.3	0.0	67.7	-
制备实例5	E	23.9	0.0	-	76.1

制备实例 6 (酯交换)

154 g 聚乙二醇单甲醚 (PEG-MME) (数均分子量 550, 0.28 mol 羟基基团)、1.90 g (0.28 mol) 乙醇钠 (催化剂) 和 50 g 二甲苯 (溶剂) 引入到 500 mL 四颈烧瓶中。混合物在搅拌下加热到 140℃, 然后在通过毛细管吹拂氮气 (0.1 m³/h) 的同时, 向其中逐步加入 (在 15 min 内) 56 g 乙烯-丙烯酸乙酯共聚物 (丙烯酸乙酯, 25 wt%; 熔融指数, 250 g/10 min; 丙烯酸乙酯, 0.14 mol; B_{羟基}/A_{羧基}=2.0)。

加入完毕之后, 安装上用于冷却溶剂和回流的管子, 反应在同一温度和通过毛细管吹拂氮气的情况下进行 30 h。反应后, 当温度降低到不高于 100℃ 时, 反应混合物滴加到另一装有 1000 mL 水的容器中, 其间反应混合物维持搅拌, 结果获得淤浆。滴加完毕以后, 淤浆搅拌约 1 h, 然后静置。粒状固体通过离心分离并引入到装有 500 mL 甲醇的容器中, 搅拌 2 h, 然后静置。混合物过滤并再次用甲醇洗涤以重复同一操作。浸泡在甲醇中以后, 取出酯交换的产物并在真空干燥器中干燥。

根据所获产物 (接枝 PEG-MME 羧酸酯 ($\nu_{\text{CO}}=1731 \text{ cm}^{-1}$) 和聚乙烯 ($\nu_{\text{CO}}=720 \text{ cm}^{-1}$) 内标的 FTIR 谱吸收的比值, 酯交换比为 89%。

所获酯化产物当做聚合物电解质材料 F。

制备实例 7 (部分交联聚合物材料)

193 g 聚乙二醇单甲醚 (PEG-MME) (数均分子量 550, 0.35 mol 羟基基团)、3.0 g (0.0058 mol) 聚乙二醇二丙烯酸酯 (环氧乙烷重复单元 n=9, 分子量 520) 和 1.5 g (0.0079 mol) 对甲苯磺酸水合物 (分子

量 190) 引入到 500 mL 四颈烧瓶中。

混合物在搅拌下加热到 140℃, 然后在通过毛细管吹拂氮气 (0.1 m³/h) 的同时, 63 g 乙烯-丙烯酸共聚物 (0.18 mol 羧基团, B_{羟基/A羧基}=2.0) 一边确认溶解状态一边逐步加入 (在约 20 min 内)。加入完毕之后, 混合物在同一温度反应 24 h。

反应后, 反应混合物在搅拌下滴加到另一装有 1000 mL 水的容器中。冷却后, 沉淀利用滤布过滤, 并在室温下向其中加入 1000 mL 乙醇, 然后沉淀在其中浸泡 20 h。随后, 乙醇溶液借助透析去除。

向其中加入另一 500 mL 乙醇, 并重复同一操作。在乙醇中浸泡并洗涤后, 取出部分交联并酯化的产物并在真空干燥器中干燥。

所获产物当做聚合物电解质材料 G。

向 10 g 该聚合物电解质材料中加入 90 g 碳酸亚丙酯 (PC) 和碳酸亚乙酯 (EC) 的混合溶液;

PC: EC=1:1 (重量比),

含 1 mol/L LiPF₆,

然后, 化合物在 80℃ 下加热 3 h, 以便均匀地溶解, 冷却至室温, 结果获得含电解质的凝胶状聚合物电解质。

图 1 画出用于在下面所描述的工作实例中测定聚合物电解质的离子传导率和锂离子迁移数的测量系统。图 1 显示测定电池的结构以及电池与测量设备之间的连接。

测定电池的结构包括: 两片厚度为 0.2 mm、电极面积 2.0 x 2.0 cm² 的锂金属箔, 二者之间插入了规定的聚合物电解质。在玻璃板与锂金属箔之间插入镍箔, 从而完成电气连接。该测量装置是一个恒电势/电流电解装置 (型号 1287, Solatron 公司制造)。

阻抗是通过将频率响应分析仪 (型号 1250, Solatron 公司制造) 连接到该电解装置上来测定的。

图 2 画出一个用于测定采用规定聚合物电解质的锂蓄电池的充/放电特性用测量系统。图 2 显示测定电池的结构和电池与测定设备之间的连接。

测定电池的结构包括: 在锂金属负电极与正电极之间插入规定的聚合物凝胶电解质, 其中正电极是通过在铝箔两面施涂 327.0 g/m² 施涂量的钴酸锂正电极活性物质而制成, 其中铝箔的厚度为 20 μm, 其

电极面积为 $2.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$ 。在玻璃板与电极之间插入镍箔，便完成电气连接。测量装置是 BS-2500，由 Keisoku Giken 制造。

实例 1~6

<的电解质-聚合物吸收性能>

制备实例 1 中获得的本发明聚合物电解质材料在室温 (25℃)、规定电解质溶液中浸泡 2 日。测定浸泡前后聚合物凝胶 (聚合物+电解质溶液) 的重量，以找出电解质溶液的吸收量。结果载于表 2

表 2: 聚合物电解质材料 A.

	电解质溶液	辅助盐	聚合物: 电解质 (重量比)
实例 1	碳酸二甲酯	1M LiBF ₄	37:63
实例 2	碳酸二乙酯	同上	58:42
实例 3	二甲氧基乙烷	同上	24:76
实例 4	碳酸亚丙酯+碳酸亚乙酯	同上	30:70
实例 5	γ -丁内酯	同上	32:68
实例 6	N-甲基吡咯烷酮	同上	46:54

实例 7

<聚合物凝胶的溶胀性质>

本发明聚合物电解质材料 A 浸泡在制备实例 7 中使用的碳酸亚丙酯与碳酸亚乙酯 (PC:EC=1:1, 含 1 mol/L LiPF₆) 的混合溶液中, 在 80℃ 下加热 3 h, 然后温度降低到室温, 以便测定随时间推移聚合物凝胶的质量。浸泡 3 h 后, 终止聚合物凝胶的溶胀。此刻, 所包含的溶液量为 83.5 wt%, 因此获得一种保持了足够大数量电解质的聚合物电解质。在此种情况下, 100 μm 厚薄膜, 在浸渍聚合物电解质以后获得了 200~250 μm 的厚度, 相当于 2~2.5 倍的增加。

实例 8

<聚合物凝胶的溶胀性质>

本发明聚合物电解质材料 A 在室温浸泡在碳酸亚丙酯与碳酸亚乙酯的混合溶液 (上面实例 7 中使用的) 中, 然后测定随时间推移聚合物凝胶的质量。浸泡 3 h 后, 终止聚合物凝胶的溶胀。此刻, 所包含的

溶液量为 61.3 wt%。

实例 9

<聚合物凝胶的溶胀性质>

本发明聚合物电解质材料 A 浸泡在碳酸亚乙酯 (EC) 与碳酸二甲酯 (DMC) [EC: DMC=1: 2 (重量比), 含 1 mol/L LiPF_6] 的混合溶液中, 在 80℃ 加热 3 h, 然后温度降低到室温以便测定随时间推移聚合物凝胶的质量。浸泡 3 h 后, 终止聚合物凝胶的溶胀。此刻, 所包含的溶液量为 88.6 wt%。因此, 获得一种保持足够大量电解质的聚合物电解质。

实例 10

<聚合物凝胶的溶胀性质>

本发明聚合物电解质材料 A 在室温下浸泡在实例 9 中使用的碳酸亚乙酯与碳酸二甲酯的混合溶液中, 并测定随时间推移聚合物凝胶的质量。浸泡 3 h 后, 终止聚合物凝胶的溶胀。此刻, 所包含的溶液量为 72.4 wt%。实例 7、8、9 和 10 的结果载于图 3 和表 3 中。

表 3

实例 号	聚合 物	电解质溶液	浸渍时间	浸渍3小时 后的电解质 含量	图3的 符号
7	A	1M LiPF_6 PC+EC(1:1)	80°C(3hr)	83.5% (按重量)	▲
8	A	1M LiPF_6 PC+EC(1:1)	25°C	61.3% (按重量)	▼
9	A	1M LiPF_6 PC+DMC(1:2)	80°C(3hr)	88.6% (按重量)	■
10	A	1M LiPF_6 PC+DMC(1:2)	25°C	72.4% (按重量)	●

实例 11 ~ 14

<离子传导率和锂离子迁移数——随电解质而异>

本发明聚合物电解质材料 A 以及各种不同电解质溶液的聚合物电解质, 就它们各自在室温 (25℃) 的离子电导率和锂离子迁移数进行测定。这些聚合物电解质表现出高于 $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的离子传导率和约 0.2 的锂离子迁移数, 作为电解质都是受青睐的性质 (指标)。

结果载于表 4 中。聚合物电解质的离子传导率和锂离子迁移数按

下式计算。

离子传导率=体电阻/电极间距离(聚合物电解质的厚度)

锂离子迁移数= $I_s(dV-I_0Re^0)/I_0(dV-I_sRe^s)$

$I_0=dV/(Re^0+Rb^0)$

I_0 : 恒电压电解前的电流

Re^0 : 恒电压电解前界面电阻

Rb^0 : 恒电压电解前体电阻

I_s : 恒电压电解后电流

Re^s : 恒电压电解后界面电阻

dV : 电解外加电压

表4

	支持盐	溶剂	离子传导率	锂离子迁移数
实例11	1M LiBF ₄	PC+EC(1:1)	1.7x10 ⁻³ S/cm	0.14
实例12	1M LiBF ₄	EC+DMC(1:2)	1.4x10 ⁻³ S/cm	0.17
实例13	1M LiPF ₆	PC+EC(1:1)	1.5x10 ⁻³ S/cm	0.12
实例14	1M LiPF ₆	EC+DMC(1:2)	5.2x10 ⁻³ S/cm	0.09

注: 10⁻³ 代表指数 .-3.

实例 15 ~ 20

<离子传导率和锂离子迁移数——随聚合物种类而异>

就通过将制备实例 2 ~ 7 中获得的聚合物电解质材料 B ~ G 浸渍以碳酸亚丙酯与碳酸亚乙酯的混合溶液(PC:EC=1:1 重量比, 并包含 1 mol/L LiBF₄) 获得的聚合物电解质而言, 测定它们在室温下的离子传导率和锂离子迁移数。这些聚合物电解质表现出高于 $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的离子传导率和约 0.2 的锂离子迁移数, 作为聚合物电解质都是受青睐的性质。结果载于表 5。

表5

	聚合物	电解质溶液	离子传导率	锂离子 迁移数
实例15	B	1M LiBF ₄ PC+EC(1:1)	1.5×10 ⁻³ S/cm	0.20
实例16	C	1M LiBF ₄ PC+EC(1:1)	1.4×10 ⁻³ S/cm	0.20
实例17	D	1M LiBF ₄ PC+EC(1:1)	1.5×10 ⁻³ S/cm	0.19
实例18	E	1M LiBF ₄ PC+EC(1:1)	7.8×10 ⁻³ S/cm	0.08
实例19	F	1M LiBF ₄ PC+EC(1:1)	1.2×10 ⁻³ S/cm	0.20
实例20	G	1M LiBF ₄ PC+EC(1:1)	2.9×10 ⁻³ S/cm	0.18

对比例 1~4

<离子传导率和锂离子迁移数——随聚合物种类而异>

就通过 Aldrich 公司制造的聚偏二氟乙烯/六氟丙烯共聚物(简称为 P(VDF-HFP))浸渍以实例 15~18 中使用的碳酸亚丙酯与碳酸亚乙酯的混合溶液获得的聚合物电解质而言,测定它们在室温下的离子传导率和锂离子迁移数。结果载于表 6。

表6

对比例	聚合物	电解质 溶液含量	支持盐	离子传导率	锂离子 迁移数
1	P(VDF-HFP)	70%	1M LiBF ₄ PC+EC(1:1)	1.7x10 ⁻³ S/cm	0.20
2	P(VDF-HFP)	65%	1M LiBF ₄ PC+EC(1:1)	1.5x10 ⁻³ S/cm	0.20
3	P(VDF-HFP)	60%	1M LiBF ₄ PC+EC(1:1)	1.3x10 ⁻³ S/cm	0.21
4	P(VDF-HFP)	50%	1M LiBF ₄ PC+EC(1:1)	0.7x10 ⁻³ S/cm	0.22

从实例 15 ~ 20 与对比例 1 ~ 4 可以看出, 本发明聚合物材料具有与 PVDF 聚合物电解质不相上下的性质。

实例 21 ~ 23

<离子传导率——温度依赖性>

就通过将本发明聚合物电解质材料 B ~ G 浸渍以实例 15 中使用的碳酸亚丙酯与碳酸亚乙酯的混合溶液获得的聚合物电解质而言, 测定它们在 -20、-10、0、10、25、40、55、70 和 85℃ 温度下的离子传导率。所有这些聚合物凝胶电解质在 10℃ 以上的温度都表现出高于 $1 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 的离子传导率。因此展示, 即便在低温下也可获得受青睐的离子传导率。结果载于表 7。

表7

聚合物		离子传导率 (mS/cm)								
		<u>-20°C</u>	<u>-10°C</u>	<u>0°C</u>	<u>10°C</u>	<u>25°C</u>	<u>40°C</u>	<u>55°C</u>	<u>70°C</u>	<u>85°C</u>
实例21	B	0.40	0.49	0.70	1.03	1.53	2.09	2.79	3.36	4.34
实例22	C	0.47	0.54	0.82	1.13	1.69	2.26	2.73	3.73	5.17
实例23	D	0.36	0.43	0.66	0.93	1.38	1.93	2.69	3.73	4.29

实例 24

<抑制树枝状晶体形成的效果>

在 3 mA/cm^2 的恒定电流下进行 1 h 电解, 然后采用 CCD 摄像机观察锂与聚合物电解质之间的界面。锂金属电极表面光滑, 并发现实例 15 的聚合物电解质对锂电极界面上树枝状晶体的形成具有惹人注目的抑制作用。

实例 25

<充/放电循环特性>

用涂布在铝集电极表面的钴酸锂作为正电极、锂金属作为负电极并用实例 15 的聚合物电解质材料 B 制成一种试验电池, 并在 20°C 对其进行充/放电试验。

电池在将截止电压设定为 4.3 V 的情况下, 在电流密度 1.025 mA/4 cm^2 的 CC 模式下进行充电, 并在将截止电压设定为 2.5 V 的情况下, 在电流密度 1.025 mA/4 cm^2 的条件下进行放电。该蓄电池产生高达 $3.8 \sim 4.0 \text{ V}$ 的输出电压和高库仑效率, 由此可见, 本发明聚合物电解质可作为高效锂蓄电池用的优异电解质材料。

结果如图 4 所示。

该电池即使在充/放电操作重复 100 多次以后, 仍保持不小于初始特性的 90%, 证明该聚合物电解质高度稳定。

实例 26

<充/放电循环特性>

重复实例 25 的实验, 但采用实例 17 的聚合物电解质材料 D, 获得与实例 25 基本相同的充/放电特性。

对照例

<充/放电循环特性>

重复实例 25 的实验, 但采用实例 16 的聚合物电解质。其充/放电特性随着循环次数的增加而恶化。这据认为是由于电解质受到聚合物合成中残留未反应丙烯酸作用的影响使然。因此, 较好使用经过完全酯化的聚合物材料。

实例 27

<充/放电循环特性>

制备实例 2 中制备的聚合物电解质材料 B 浸渍以实例 15 中使用的

碳酸亚丙酯与碳酸亚乙酯的混合溶液(含 1 mol/L LiBF_4)。随后,薄膜在 85℃ 下加热而制成一种透明清溶液。该溶液随后施涂到 Asahi Kasei 公司的聚烯烃隔膜(商品名 TN0028 或 TN0029)两个表面,加压,冷却后获得一种厚约 100~150 μm 的聚合物电解质薄膜。以该薄膜作为电解质制备一种与实例 23 一样的试验电池。在此种情况下,同样,充/放电特性与实例 25 的近似相同。

实例 28

实例 2 的聚合物材料 A 浸渍以含 1 mol/L $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ 的 γ -丁内酯制成一种聚合物电解质。用镍基材制作两个电极,将它们涂以氧化钨和聚苯胺膜(10 μm 厚)。采用此种电极和上面的聚合物电解质制成一种试验电池,以测定电容器特性。获得的电量是 0.3 F/cm^2 。

为评估性能,试验电容器用恒电流方法以 10 C 速率充电。充/放电试验的结果是,可获得相当于充电容量的 99% 的放电容量,由此可知,充/放电可以高速率完成。

据发现,当聚合物电解质配合着使用具有高介电常数($\epsilon=39$)和高沸点(202℃/室温)的溶剂,像 γ -丁内酯和盐 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCF}_3\text{SO}_3$ 之类时,将表现出卓越的电容器特性。

发明效果

本发明提供一种新型烯烃聚合物电解质材料,它具有高离子传导率(具有与 PVDF 不相上下的锂离子迁移数)、抑制树枝状锂的沉淀、提供有利的电解质溶液-吸收品质(保持性能)并使制造一种以不仅在高温而且在低温均优异的充/放电特性为特征的电池成为可能。

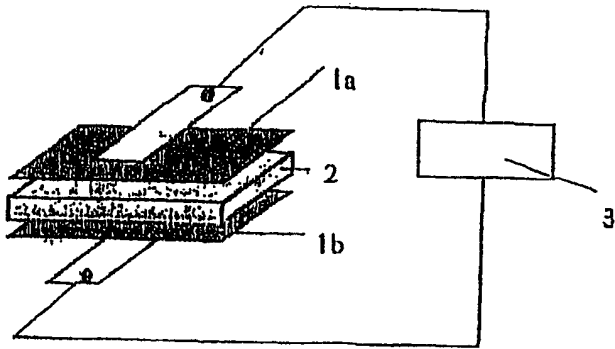


图 1

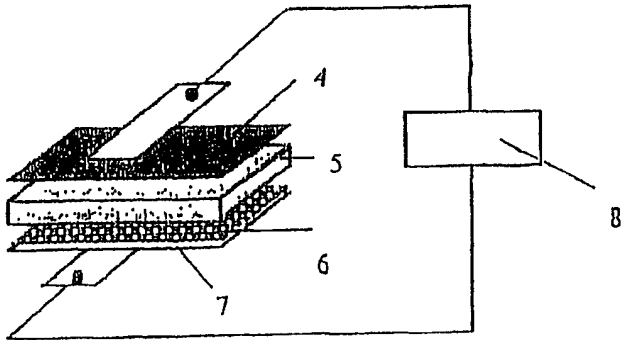


图 2

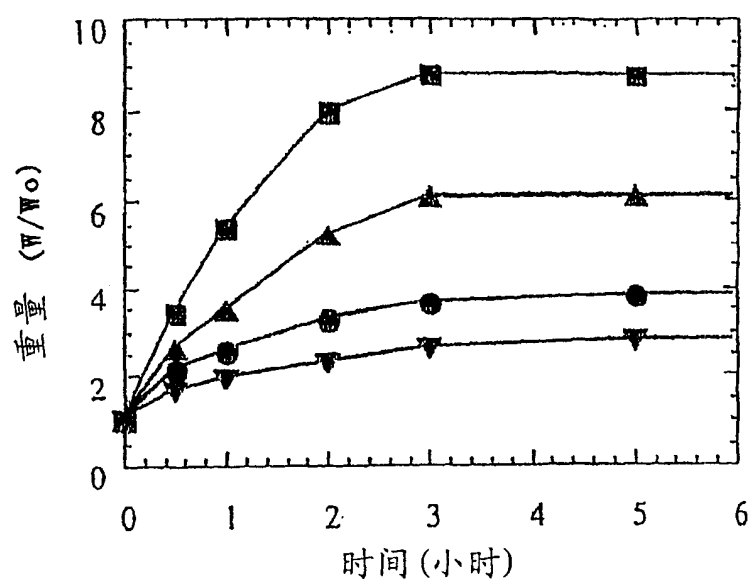


图 3

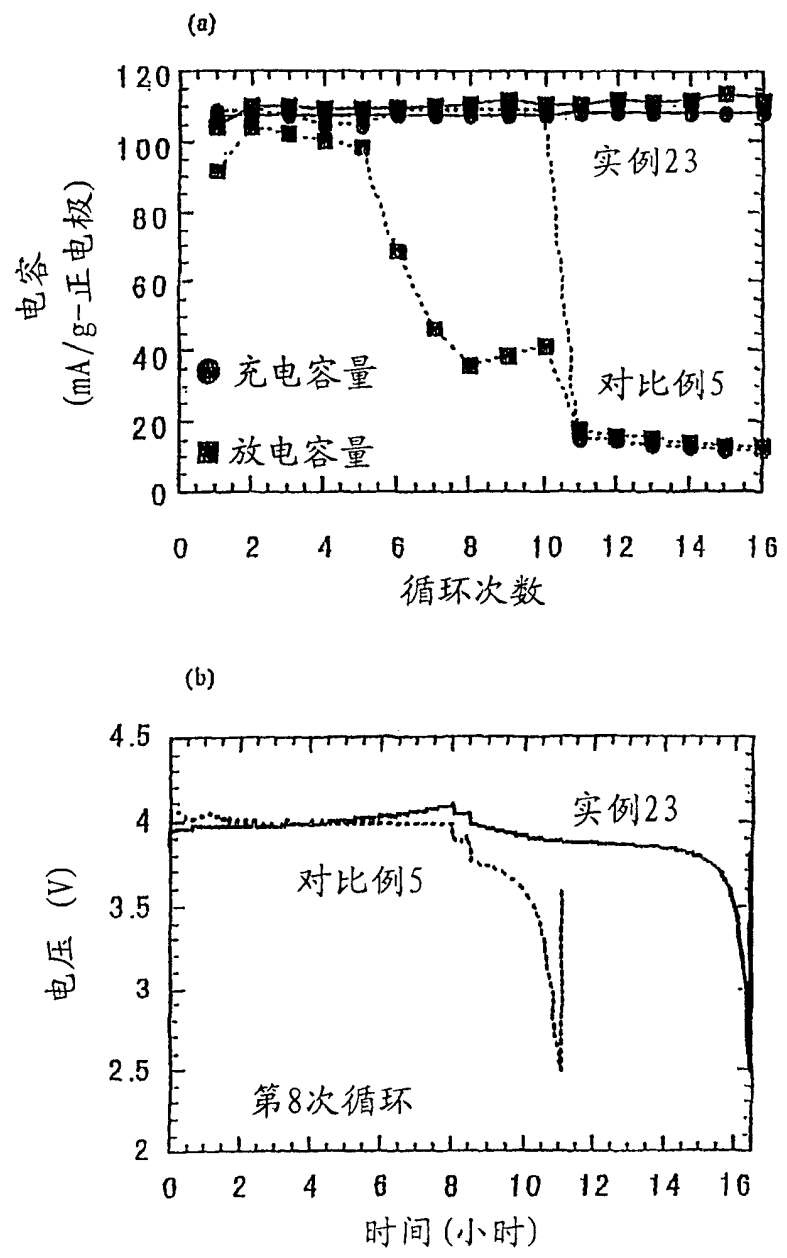


图 4