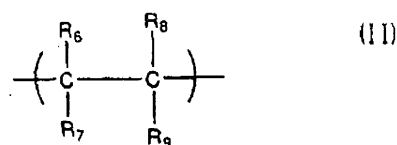
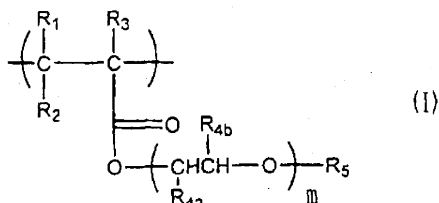


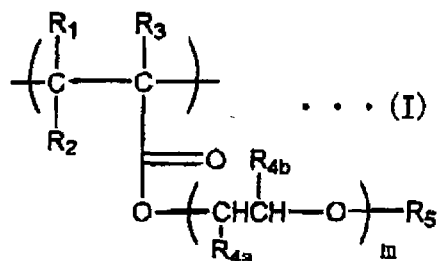
专利号 ZL 200480025920.3

H01B 1/06 (2006.01)
C08L 33/14 (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01)
C08F 297/00 (2006.01)
H01M 6/18 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01)

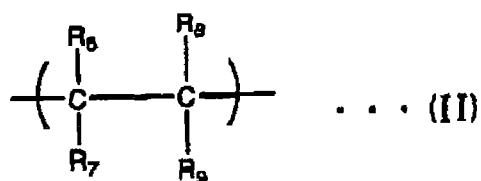
[11] 授权公告号 CN 100511489C



1. 聚合物固体电解质用组合物, 包含共聚物和电解质盐, 所述共聚物具有式(I)代表的重复单元:

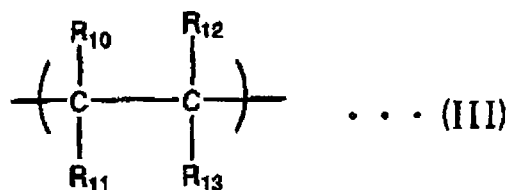


其中, R_1 - R_3 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基; R_1 和 R_3 可相互键合成环; R_{4a} 和 R_{4b} 各自独立代表氢原子或甲基; R_5 代表氢原子、烃基、酰基或甲硅烷基; m 是 1-100 的整数, 当 m 为 2 或更大时, 每一 R_{4a} 和每一 R_{4b} 可以相同或不同; 和式(II)代表的重复单元:

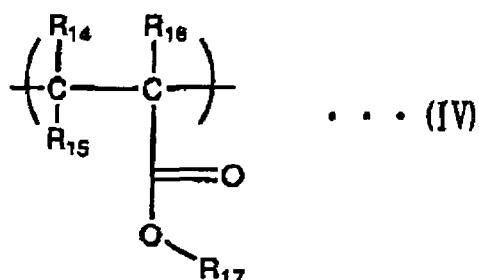


其中, R_6 和 R_8 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基; R_6 和 R_8 可相互键合成环; R_7 代表氢原子、C1-C10 的烃基、羟基、炔氧基、羧基、酸酐基、氨基、酯基或具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团; R_9 代表具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团。

2. 根据权利要求 1 的聚合物固体电解质用组合物, 其中具有式(I)和式(II)代表的重复单元的共聚物还包含衍生自可聚合不饱和单体的重复单元, 其不同于式(I)和式(II)代表的重复单元。
3. 根据权利要求 2 的聚合物固体电解质用组合物, 其中不同于式(I)和式(II)代表的重复单元的衍生自可聚合不饱和单体的重复单元是选自式(III)和式(IV)代表的重复单元的至少一种:

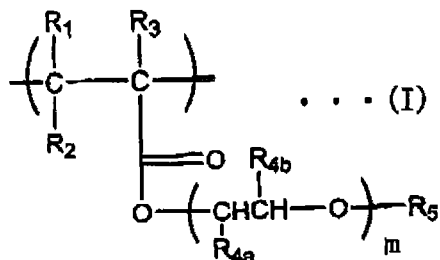


其中, R_{10} - R_{12} 各自代表氢原子或 C1-C10 的烃基, R_{13} 代表芳基或杂芳基;

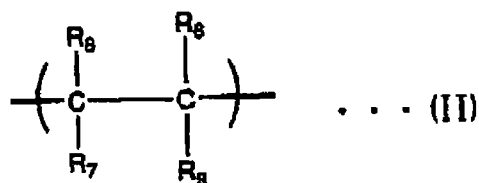


其中, R_{14} - R_{16} 各自代表氢原子或 C1-C10 的烃基; R_{14} - R_{16} 可相互键合成环; R_{17} 代表 C1-C12 烷基、芳基、脂环族烃基或杂环基团。

4. 一种聚合物固体电解质, 包含共聚物和电解质盐, 所述共聚物具有式(I)代表的重复单元:



其中, R_1 - R_3 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基; R_1 和 R_3 可相互键合成环; R_{4a} 和 R_{4b} 各自独立代表氢原子或甲基; R_5 代表氢原子、烃基、酰基或甲硅烷基; m 是 1-100 的整数, 当 m 为 2 或更大时, 每一 R_{4a} 和 R_{4b} 可以相同或不同; 和式(II)代表的重复单元:

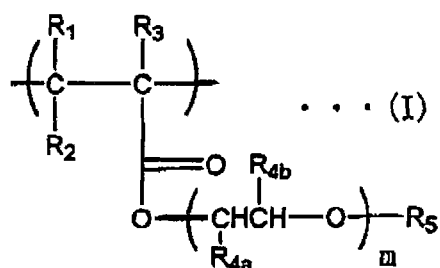


其中, R_6 和 R_8 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基; R_6 和 R_8 可相互键合成环;

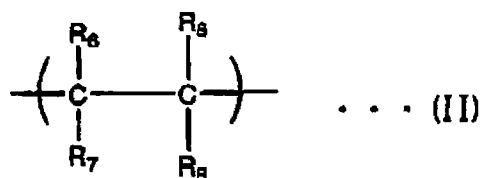
R_7 代表氢原子、C1-C10 的烃基、羟基、炔氧基、羧基、酸酐基、氨基、酯基或具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团； R_9 代表具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团。

5. 一种聚合物固体电解质，包含：

交联聚合物和电解质盐，所述交联聚合物通过交联剂与具有式(I)代表的重复单元和式(II)代表的重复单元的共聚物反应得到：



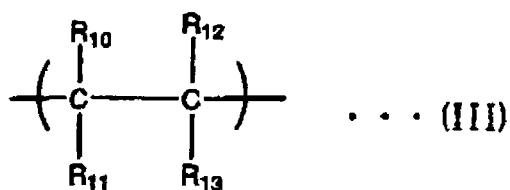
其中， R_1 - R_3 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基； R_1 和 R_3 可相互键合成环； R_{4a} 和 R_{4b} 各自独立代表氢原子或甲基； R_5 代表氢原子、烃基、酰基或甲硅烷基； m 是 1-100 的整数，当 m 为 2 或更大时，每一 R_{4a} 和每一 R_{4b} 可以相同或不同；



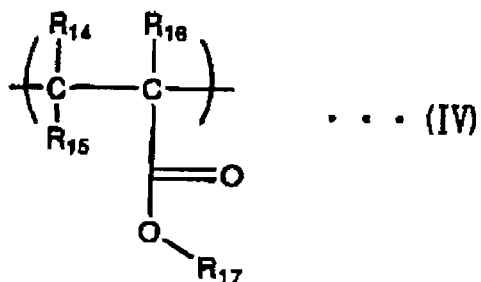
其中， R_6 和 R_8 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基； R_6 和 R_8 可相互键合成环； R_7 代表氢原子、C1-C10 的烃基、羟基、炔氧基、羧基、酸酐基、氨基、酯基或具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团； R_9 代表具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团。

6. 根据权利要求 4 或 5 的聚合物固体电解质，其中具有式(I)和式(II)代表的重复单元的共聚物还包含衍生自可聚合不饱和单体的重复单元，其不同于式(I)和式(II)代表的重复单元。

7. 根据权利要求 6 的聚合物固体电解质，其中不同于式(I)和式(II)代表的重复单元的衍生自可聚合不饱和单体的重复单元是选自式(III)和式(IV)代表的重复单元中的至少一种：

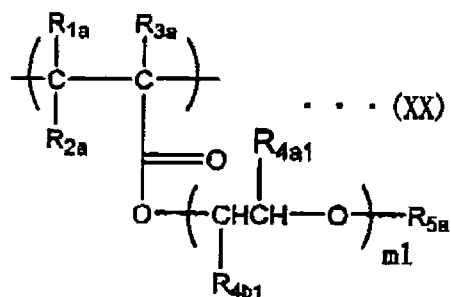


其中, R_{10} - R_{12} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基, R_{13} 代表芳基或杂芳基;



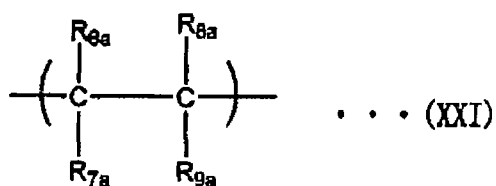
其中, R_{14} - R_{16} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基; R_{14} - R_{16} 可相互键合成环; R_{17} 代表 C1-C12 烷基、芳基、脂环族烃基或杂环基团。

8. 一种聚合物固体电解质电池, 包含: 利用根据权利要求 1 到 3 中任一项的聚合物固体电解质用组合物制成膜的固体电解质或者根据权利要求 4 到 7 中任一项的聚合物固体电解质; 和电极, 其中所述电极包含电极活化化合物和嵌段链排列次序为 B11、A11 和 C11 的共聚物, 其中嵌段链 A11 包含式(XX)代表的重复单元:



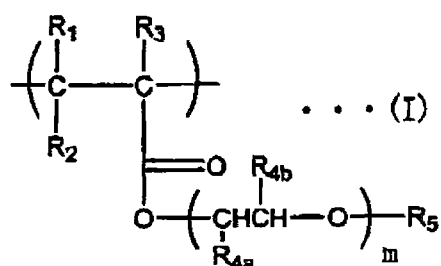
其中, R_{1a} 和 R_{3a} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烃基; R_{1a} 和 R_{3a} 可相互键合成环; R_{4a1} 和 R_{4b1} 各自独立代表氢原子或甲基; R_{5a} 代表氢原子、烃基、酰基或甲硅烷基; $m1$ 代表 2-100 的整数; R_{4a1} 和 R_{4b1} 可相同或不同;

嵌段链 B11 包含式(XXI)代表的重复单元:



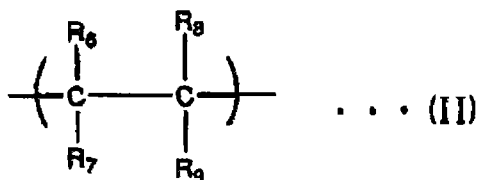
其中 R_{6a} - R_{8a} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烃基； R_{9a} 代表芳基。

9. 嵌段链排列次序为 B1、C1、A、C2 和 B2 的共聚物，其中嵌段链 A 具有式(I)代表的重复单元：



其中， R_1 - R_3 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基； R_1 和 R_3 可相互键合成环； R_{4a} 和 R_{4b} 各自独立代表氢原子或甲基； R_5 代表氢原子、烃基、酰基或甲硅烷基； m 是 1-100 的整数，当 m 为 2 或更大时，每一 R_{4a} 和每一 R_{4b} 可以相同或不同；

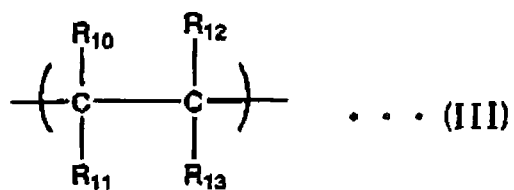
嵌段链 B1 具有式(II)代表的重复单元：



其中， R_6 和 R_8 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基； R_6 和 R_8 可相互键合成环； R_7 代表氢原子、C1-C10 的烃基、羟基、烃氧基、羧基、酸酐基、氨基、酯基或具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团； R_9 代表具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团；

嵌段链 B2 具有式(II)代表的重复单元，其与 B1 可相同或不同；

嵌段链 C1 具有式 (III) 代表的重复单元：



其中， R_{10} - R_{12} 各自代表氢原子或 C1-C10 的烃基， R_{13} 代表芳基或杂芳基；以及
嵌段链 C2 具有式(III)代表的重复单元，其与 C1 可相同或不同。

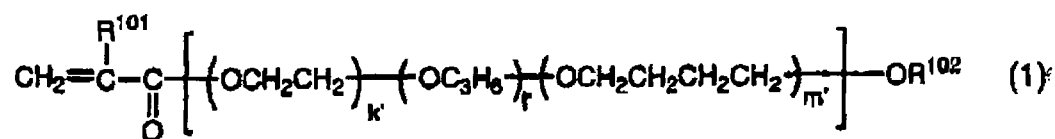
聚合物固体电解质用组合物、聚合物固体电解质、聚合物固体电解质电池和共聚物

技术领域

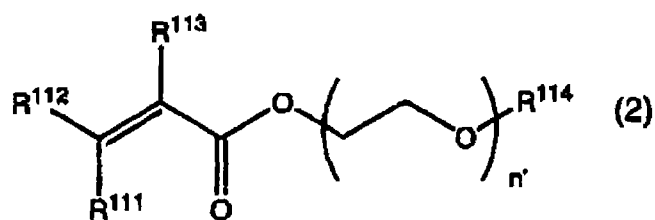
本发明涉及聚合物固体电解质，其适合用作电化学装置的材料，所述电化学装置例如是电池、电容器、传感器、聚光器、电致变色元件、光电转换元件等。

背景技术

作为具有在酯基处存在聚环氧烷链的丙烯酸酯衍生物重复单元的共聚物的实例或使用该共聚物的聚合物固体电解质的实例，已知一种包含交联聚合物基体组分(A)和电解质盐(B)的聚合物固体电解质，其特征在于，在由基体组分(A)的聚合反应制得的聚合物固体电解质中，基体组分(A)至少含有氨基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯化合物(A1)和由下列通式(1)表示的聚合单体(A2) (参见日本特开专利申请 No.2002-216845)。

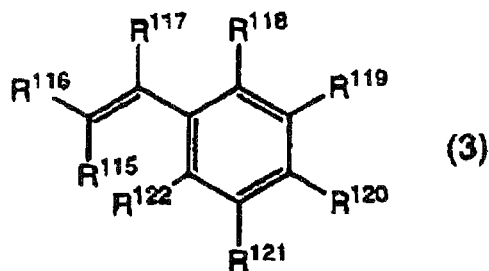


而且，已知通过单体混合物共聚得到的多支化聚合物和利用其制造的固体电解质，其中所述单体混合物至少包含由式(2)表示的单体(A)：



(其中， R^{111} - R^{113} 各自独立代表氢原子或具有 1-4 个碳原子的烷基， R^{114} 代表氢原子、具有 1-4 个碳原子的烷基或具有 1-4 个碳原子的酰基； n 代表 1-20 的整数)和由式(3)

表示的单体(B):

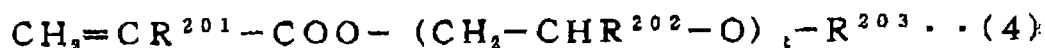


(其中, R^{115} - R^{117} 各自独立代表氢原子或具有 1-4 个碳原子的烷基, R^{118} - R^{122} 各自独立代表氢原子、卤素原子、具有 1-4 个碳原子的烷基或具有 1-4 个碳原子的卤代烷基; R^8 - R^{12} 至少之一是具有 1-4 个碳原子的 α -卤代烷基) (参见日本特开专利申请 No. 2001-181352)。

而且, 已知一种嵌段共聚物组合物, 其特征在于包括: (1)嵌段共聚物, 包含具有 10-100mol%的选自下列极性单体 1、2 和 3 的至少一种极性单体的链段 A 和具有少于 10mol%极性单体的链段 B; 和(2)酯化合物, 以及利用上述嵌段共聚物组合物制造的固体电解质。

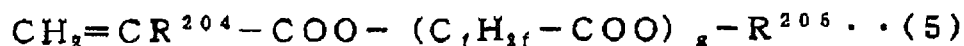
极性单体 1: 含有至少一个可聚合的不饱和键和至少一个选自羟基、氰基、羧基、氨基和酰胺基的官能团的极性单体。

极性单体 2: 由下列通式(4)代表的极性单体:



(其中, R^{201} - R^{202} 各自独立代表氢原子或具有 1-5 个碳原子的烷基; R^{203} 代表具有 1-5 个碳原子的烷基或苯基; t 代表重复数目和 1-25 的整数)。

极性单体 3: 由下列通式(5)代表的极性单体:



(其中, R^{204} 代表具有 1-5 个碳原子的烷基; R^{205} 代表具有 1-10 个碳原子的烷基或苯基; f 和 g 各自代表重复数目和 1-20 的整数)(参见日本特开专利申请 No. H11-240998)。

发明内容

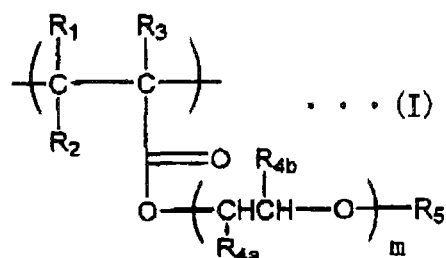
然而，上述专利公开所述的固体电解质均未满足热性能、物理性能和离子电导率方面的要求。

因此，本发明的一个目的是提供实用水平的聚合物固体电解质，具体而言，提供在热性能、物理性能和离子电导率方面优异的完全固体电解质，以及提供用于制造该聚合物固体电解质的组合物。

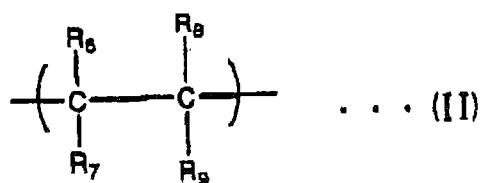
本发明的发明人进行了坚持不懈的研究以解决上述问题。终于发现通过将具有特定官能团的化合物单元所形成的重复单元引入到具有由烷氧基聚亚烷基二醇单元形成的接枝链的多支化聚合物，并且利用包含与所述官能团具有反应性的交联剂的组合物使其形成为聚合物基体，热性能、物理性能和离子电导率都可以达到令人满意的水平，并且完成了本发明。

也就是说，本发明涉及：

(1) 聚合物固体电解质用组合物，包含共聚物和电解质盐，所述共聚物具有式(I)代表的重复单元：



(其中， R_1 - R_3 各自独立代表氢原子或C1-C10的烃基； R_1 和 R_3 可相互键合成环； R_{4a} 和 R_{4b} 各自独立代表氢原子或甲基； R_5 代表氢原子、烃基、酰基或甲硅烷基； m 是1-100的整数，并且当 m 为2或更大时，每一 R_{4a} 和每一 R_{4b} 可以相同或不同)和式(II)代表的重复单元：



(其中， R_6 和 R_8 各自独立代表氢原子或C1-C10的烃基； R_6 和 R_8 可相互键合成环；

R_7 代表氢原子、C1-C10 的烃基、羟基、炔氧基、羧基、酸酐基、氨基、酯基或具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团； R_9 代表具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团)；

(2) 根据(1)的聚合物固体电解质用组合物，还包含交联剂；

(3) 根据(1)或(2)的聚合物固体电解质用组合物，其中交联剂用量为 0.01-2 摩尔每摩尔式(II)代表的重复单元；

(4) 根据(1)或(2)的聚合物固体电解质用组合物，其中交联剂用量为 0.1-1 摩尔每摩尔式(II)代表的重复单元；

(5) 根据(1)-(4)中任一项的聚合物固体电解质用组合物，其中在具有式(I)和式(II)代表的重复单元的共聚物中含有 5 摩尔或更多的式(I)代表的重复单元；

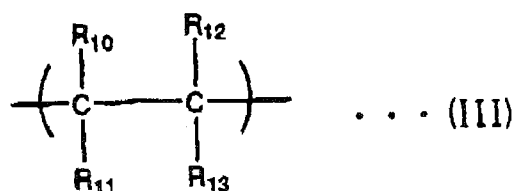
(6) 根据(1)-(5)中任一项的聚合物固体电解质用组合物，其中在具有式(I)和式(II)代表的重复单元的共聚物中含有 5 摩尔或更多的式(II)代表的重复单元；

(7) 根据(1)-(6)中任一项的聚合物固体电解质用组合物，其中式(I)代表的重复单元的摩尔数占共聚物中全部重复单元摩尔数的 5-99%，式(II)代表的重复单元的摩尔数占共聚物中全部重复单元摩尔数的 1-95%；

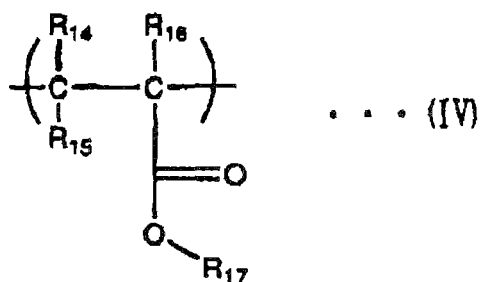
(8) 根据(1)-(7)中任一项的聚合物固体电解质用组合物，其中式(I)代表的重复单元和式(II)代表的重复单元是嵌段键合的；

(9) 根据(1)-(8)中任一项的聚合物固体电解质用组合物，其中具有式(I)和式(II)代表的重复单元的共聚物还包含衍生自可聚合不饱和单体的重复单元，其不同于式(I)和式(II)代表的重复单元；

(10) 根据(9)的聚合物固体电解质用组合物，其中不同于式(I)和式(II)代表的重复单元的、衍生自可聚合不饱和单体的重复单元是选自式(III)和式(IV)代表的重复单元中的至少一种：



(其中， R_{10} - R_{12} 各自代表氢原子或 C1-C10 的烃基， R_{13} 代表芳基或杂芳基)；



(其中, R_{14} - R_{16} 各自代表氢原子或 C1-C10 的烷基; R_{14} - R_{16} 可键合成环; R_{17} 代表 C1-C12 烷基、芳基、脂环族烷基或杂环基团);

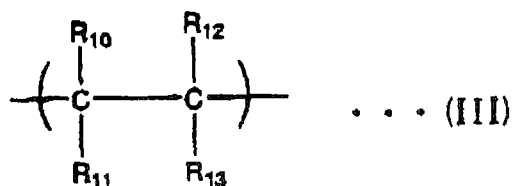
(11) 根据(9)或(10)的聚合物固体电解质用组合物, 其中包含 5 摩尔或更多的不同于式(I)和式(II)代表的重复单元的、衍生自可聚合不饱和单体的重复单元;

(12) 根据(9)-(11)中任一项的聚合物固体电解质用组合物, 其中式(I)代表的重复单元、式(II)代表的重复单元和不同于式(I)和式(II)代表的重复单元的衍生自可聚合不饱和单体的重复单元是嵌段键合的;

(13) 根据(9)-(12)中任一项的聚合物固体电解质用组合物, 其中式(I)代表的重复单元和不同于式(I)和式(II)代表的重复单元的衍生自可聚合不饱和单体的重复单元的总摩尔数占共聚物中重复单元总摩尔数的 5-99%, 式(II)代表的重复单元的摩尔数占共聚物中重复单元总摩尔数的 1-95%;

(14) 根据(9)-(13)中任一项的聚合物固体电解质用组合物, 其中相对于共聚物中重复单元的总摩尔数, 式(I)代表的重复单元的摩尔数占 9.9-80%, 式(II)代表的重复单元的摩尔数占 0.1-50%, 不同于式(I)和式(II)代表的重复单元的衍生自可聚合不饱和单体的重复单元占 19.9-90%;

(15) 根据(1)-(14)中任一项的聚合物固体电解质用组合物, 其中具有式(I)和式(II)代表的重复单元的共聚物是嵌段链以 B1、C1、A、C2 和 B2 的次序排列的共聚物, 其中嵌段链 A 具有式(I)代表的重复单元; 嵌段链 B1 具有式(II)代表的重复单元, 嵌段链 B2 具有式(II)代表的重复单元并且其可以与 B1 相同或不同; 嵌段链 C1 具有式(III)代表的重复单元;

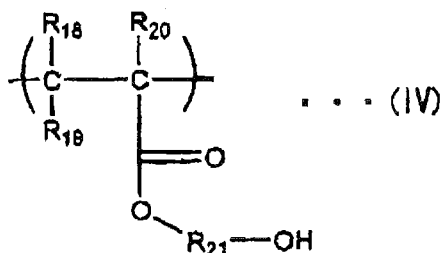


(其中, R_{10} - R_{12} 各自代表氢原子或 C1-C10 的烃基, R_{13} 代表芳基或杂芳基); 嵌段链 C2 具有式(III)代表的重复单元并且其与 C1 可相同或不同;

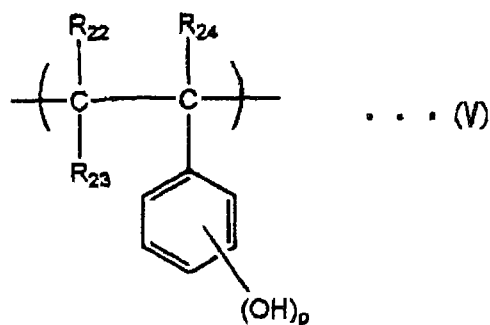
(16) 根据(15)的聚合物固体电解质用组合物, 其中 B1、C1、A、C2 和 B2 的排列为键合单元 B1-C1-A-C2-B2 的排列;

(17) 根据(1)-(16)中任一项的聚合物固体电解质用组合物, 其中具有式(I)和式(II)代表的重复单元的共聚物的数均分子量为 5000-1000000;

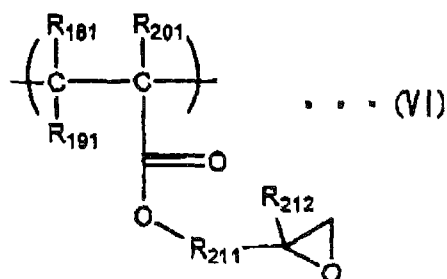
(18) 根据(1)-(17)中任一项的聚合物固体电解质用组合物, 其中式(II)代表的重复单元是式(IV)代表的重复单元:



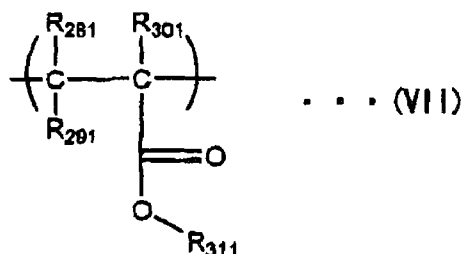
(其中 R_{18} - R_{20} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烃基; R_{18} 和 R_{20} 可相互键合成环; R_{21} 代表 C1-C6 亚烷基、C6-C10 二价芳烃基、C3-C10 二价脂环族烃基或上述基团复合的二价有机基团), 或式(V)代表的重复单元:



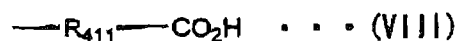
(其中, R_{22} - R_{24} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烃基; p 代表 1-3 的整数), 或式(VI)代表的重复单元:



(其中, R_{181} 、 R_{191} 和 R_{201} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烃基; R_{181} 和 R_{201} 可相互键合成环; R_{211} 代表 C1-C6 亚烷基、C6-C10 二价芳烃基、C3-C10 二价脂环族烃基或上述基团复合的二价有机基团; R_{212} 代表氢原子或 C1-C4 烷基), 或式(VII)代表的重复单元:



(其中, R_{281} 、 R_{291} 和 R_{301} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烃基; R_{281} 和 R_{301} 可相互键合成环; R_{311} 代表氢原子或式(VIII)代表的官能团:



(其中 R_{411} 代表 C1-C6 亚烷基、C6-C10 二价芳烃基、C3-C10 二价脂环族烃基或上述基团复合的二价有机基团));

(19) 根据(1)-(18)中任一项的聚合物固体电解质用组合物, 其中共聚物具有微观相分离结构;

(20) 根据(2)-(19)中任一项的聚合物固体电解质用组合物, 其中交联剂为分子中包含 2 个或更多个异氰酸酯基团的聚异氰酸酯化合物或分子中包含 2 个或更多个环氧基团的环氧化合物;

(21) 根据(2)-(19)中任一项的聚合物固体电解质用组合物, 其中式(II)代表的重复单元是衍生自具有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯衍生物的重复单元, 交联剂是环氧固化剂;

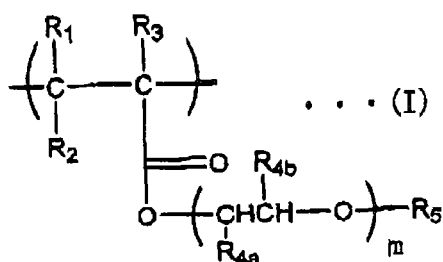
(22) 根据(2)-(19)中任一项的聚合物固体电解质用组合物, 其中式(II)代表的重复

单元中的 R_9 是具有羧基的有机基团, 交联剂是分子中包含 2 个或更多环氧基团的环氧化合物;

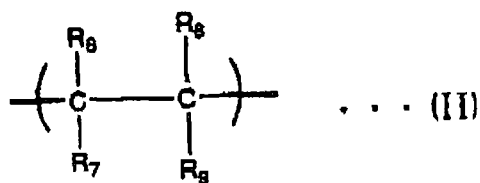
(23) 根据(1)-(22)中任一项的聚合物固体电解质用组合物, 其中电解质盐是选自碱金属盐、季铵盐、季磷盐、过渡金属盐和质子酸中的至少一种;

(24) 根据(1)-(23)中任一项的聚合物固体电解质用组合物, 其中电解质盐是锂盐;

(25) 一种聚合物固体电解质, 包含共聚物和电解质盐, 所述共聚物具有式(I)代表的重复单元



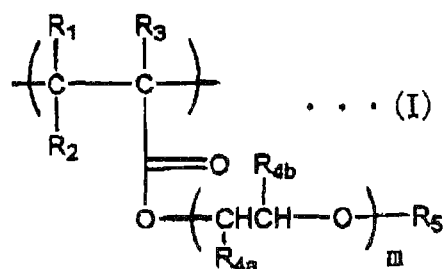
(其中, R_1 - R_3 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基; R_1 和 R_3 可相互键合成环; R_{4a} 和 R_{4b} 各自独立代表氢原子或甲基; R_5 代表氢原子、烃基、酰基或甲硅烷基; m 是 1-100 的整数, 当 m 为 2 或更大时, 每一 R_{4a} 和每一 R_{4b} 可以相同或不同)和式(II)代表的重复单元:



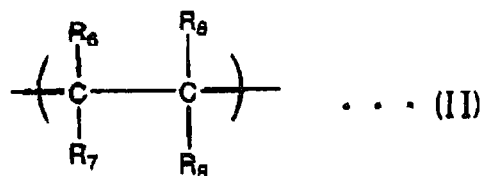
(其中, R_6 和 R_8 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基; R_6 和 R_8 可相互键合成环; R_7 代表氢原子、C1-C10 的烃基、羟基、烃氧基、羧基、酸酐基、氨基、酯基或具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团; R_9 代表具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团);

(26) 一种聚合物固体电解质, 包含:

交联聚合物和电解质盐, 所述交联聚合物通过交联剂与具有式(I)代表的重复单元和式(II)代表的重复单元的共聚物反应得到:



(其中, R_1 - R_3 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基; R_1 和 R_3 可相互键合成环; R_{4a} 和 R_{4b} 各自独立代表氢原子或甲基; R_5 代表氢原子、烃基、酰基或甲硅烷基; m 是 1-100 的整数, 当 m 为 2 或更大时, 每一 R_{4a} 和每一 R_{4b} 可以相同或不同)



(其中, R_6 和 R_8 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基; R_6 和 R_8 可相互键合成环; R_7 代表氢原子、C1-C10 的烃基、羟基、烷氧基、羧基、酸酐基、氨基、酯基或具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团; R_9 代表具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团);

(27) 根据(26)的聚合物固体电解质, 其中相对于 1 摩尔式(II)代表的重复单元使用 0.01-2 摩尔交联剂;

(28) 根据(26)的聚合物固体电解质, 其中相对于 1 摩尔式(II)代表的重复单元使用 0.1-1 摩尔交联剂;

(29) 根据(25)-(28)中任一项的聚合物固体电解质, 其中在含有式(I)和(II)代表的重复单元的共聚物中式(I)代表的重复单元的量 5 摩尔或更多;

(30) 根据(25)-(29)中任一项的聚合物固体电解质, 其中在含有式(I)和(II)代表的重复单元的共聚物中式(II)代表的重复单元的量 5 摩尔或更多;

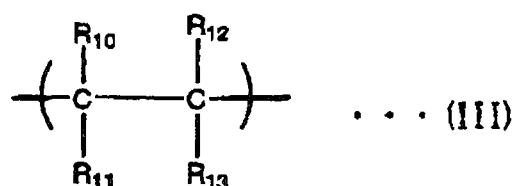
(31) 根据(25)-(30)中任一项的聚合物固体电解质, 其中式(I)代表的重复单元的摩尔数占共聚物中全部重复单元摩尔数的 5-99%, 式(II)代表的重复单元的摩尔数占共聚物中全部重复单元摩尔数的 1-95%;

(32) 根据(25)-(31)中任一项的聚合物固体电解质, 其中式(I)代表的重复单元和

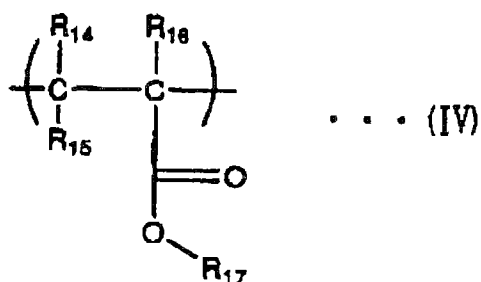
式(II)代表的重复单元是嵌段键合的；

(33) 根据(25)-(32)中任一项的聚合物固体电解质，其中具有式(I)和式(II)代表的重复单元的共聚物还包含衍生自可聚合不饱和单体的重复单元，其不同于式(I)和式(II)代表的重复单元；

(34) 根据(33)的聚合物固体电解质，其中不同于式(I)和式(II)代表的重复单元的衍生自可聚合不饱和单体的重复单元是选自式(III)和式(IV)代表的重复单元中的至少一种：



(其中， R_{10} - R_{12} 各自代表氢原子或C1-C10的烃基， R_{13} 代表芳基或杂芳基)；



(其中， R_{14} - R_{16} 各自代表氢原子或C1-C10的烃基； R_{14} - R_{16} 可相互键合成环； R_{17} 代表C1-C12烷基、芳基、脂环族烃基或杂环基团)；

(35) 根据(33)或(34)的聚合物固体电解质，其中包含5摩尔或更多的不同于式(I)和式(II)代表的重复单元的衍生自可聚合不饱和单体的重复单元；

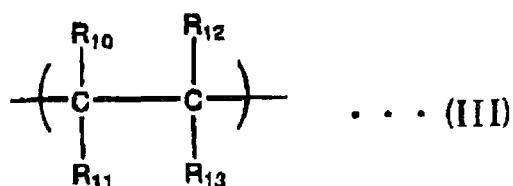
(36) 根据(33)-(35)中任一项的聚合物固体电解质，其中式(I)代表的重复单元、式(II)代表的重复单元和不同于式(I)和式(II)代表的重复单元的衍生自可聚合不饱和单体的重复单元是嵌段键合的；

(37) 根据(33)-(36)中任一项的聚合物固体电解质，其中式(I)代表的重复单元和不同于式(I)和式(II)代表的重复单元的衍生自可聚合不饱和单体的重复单元的总摩尔数占共聚物中重复单元的总摩尔数的5-99%，式(II)代表的重复单元的摩尔数占共聚

物中重复单元的总摩尔数的 1-95%;

(38) 根据(33)-(37)中任一项的聚合物固体电解质,其中相对于共聚物中重复单元的总摩尔数,式(I)代表的重复单元的摩尔数占 9.9-80%,式(II)代表的重复单元的摩尔数占 0.1-50%,不同于式(I)和式(II)代表的重复单元的衍生自可聚合不饱和单体的重复单元的摩尔数占 19.9-90%;

(39) 根据(25)-(38)中任一项的聚合物固体电解质,其中具有式(I)和式(II)代表的重复单元的共聚物是嵌段链以 B1、C1、A、C2 和 B2 的次序排列的共聚物,其中嵌段链 A 具有式(I)代表的重复单元;嵌段链 B1 具有式(II)代表的重复单元,嵌段链 B2 具有式(II)代表的重复单元并且其与 B1 可相同或不同;嵌段链 C1 具有式(III)代表的重复单元:

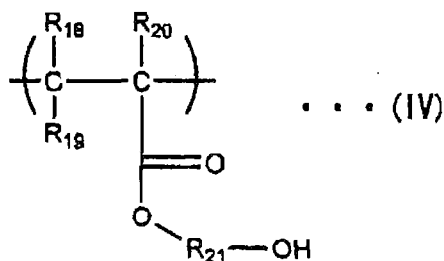


(其中, R_{10} - R_{12} 各自代表氢原子或 C1-C10 的烷基, R_{13} 代表芳基或杂芳基);嵌段链 C2 具有式(III)代表的重复单元并且其与 C1 可相同或不同;

(40) 根据(39)的聚合物固体电解质,其中 B1、C1、A、C2 和 B2 的排列为键合单元 B1-C1-A-C2-B2 的排列;

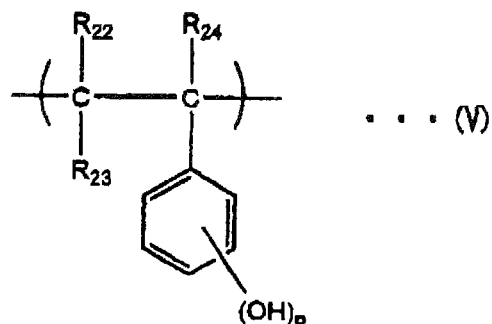
(41) 根据(25)-(40)中任一项的聚合物固体电解质,其中具有式(I)和式(II)代表的重复单元的共聚物的数均分子量为 5000-1000000;

(42) 根据(25)-(41)中任一项的聚合物固体电解质,其中式(II)代表的重复单元是式(IV)代表的重复单元:

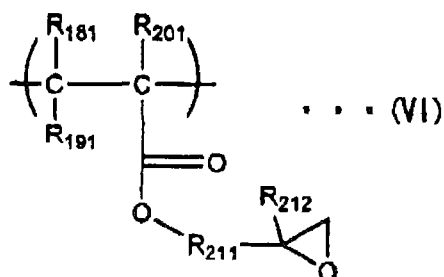


(其中 R_{18} - R_{20} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烷基; R_{18} 和 R_{20} 可相互键合成环; R_{21}

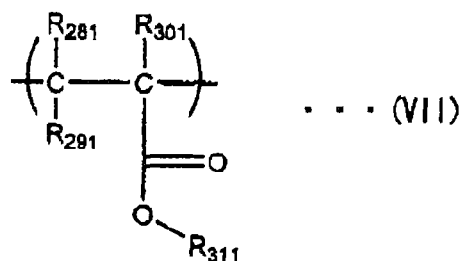
代表 C1-C6 亚烷基、C6-C10 二价芳烃基、C3-C10 二价脂环族烃基或上述基团复合的二价有机基团)，或式(V)代表的重复单元：



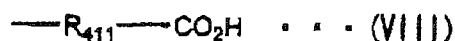
(其中， R_{22} - R_{24} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烃基； p 代表 1-3 的整数)，或式(VI)代表的重复单元：



(其中， R_{181} 、 R_{191} 和 R_{201} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烃基； R_{181} 和 R_{201} 可相互键合成环； R_{211} 代表 C1-C6 亚烷基、C6-C10 二价芳烃基、C3-C10 二价脂环族烃基或上述基团复合的二价有机基团； R_{212} 代表氢原子或 C1-C4 烷基)，或式(VII)代表的重复单元：



(其中， R_{281} 、 R_{291} 和 R_{301} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烃基； R_{281} 和 R_{301} 可相互键合成环； R_{311} 代表氢原子或式(VIII)代表的官能团：



(其中 R_{411} 代表 C1-C6 亚烷基、C6-C10 二价芳烃基、C3-C10 二价脂环族烃基或上述基团复合的二价有机基团));

(43) 根据(25)-(42)中任一项的聚合物固体电解质,其中共聚物具有微观相分离结构;

(44) 根据(25)-(43)中任一项的聚合物固体电解质,其特征在于,具有网络型微观相分离结构;

(45) 根据(26)-(44)中任一项的聚合物固体电解质,其中交联聚合物具有衍生自交联剂的氨酯键;

(46) 根据(26)-(45)中任一项的聚合物固体电解质,其中交联剂为分子中包含 2 个或更多异氰酸酯基团的聚异氰酸酯化合物或分子中包含 2 个或更多环氧基团的环氧化合物;

(47) 根据(26)-(46)中任一项的聚合物固体电解质,其中式(II)代表的重复单元是衍生自具有环氧基团的(甲基)丙烯酸酯衍生物的重复单元,交联剂是环氧固化剂;

(48) 根据(26)-(47)中任一项的聚合物固体电解质,其中式(II)代表的重复单元中的 R_9 是具有羧基的有机基团,交联剂是分子中包含 2 个或更多环氧基团的环氧化合物;

(49) 根据(25)-(48)中任一项的聚合物固体电解质,其中电解质盐是选自碱金属盐、季铵盐、季磷盐、过渡金属盐和质子酸中的至少一种;

(50) 根据(25)-(49)中任一项的聚合物固体电解质,其中电解质盐是锂盐;

(51) 一种聚合物,包含:具有离子导电性的聚合物链段(P1)、不具有离子导电性的聚合物链段(P2)和具有交联点的聚合物链段(P3),分布次序为 P3、P2、P1、P2 和 P3;

(52) 一种聚合物固体电解质用组合物,包含:具有离子导电性的聚合物链段(P1)、不具有离子导电性的聚合物链段(P2)和具有交联点的聚合物链段(P3),分布次序为 P3、P2、P1、P2 和 P3;交联剂;和电解质盐;

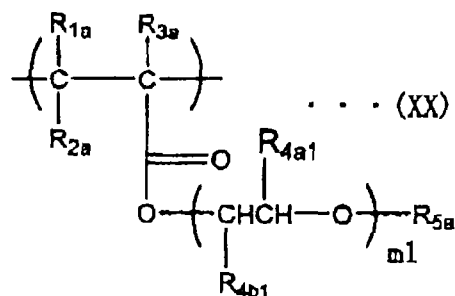
(53) 一种聚合物固体电解质,包含通过聚合物与交联剂反应得到的交联聚合物和电解质盐,其中聚合物包含具有离子导电性的聚合物链段(P1)、不具有离子导电性

的聚合物链段(P2)和具有交联点的聚合物链段(P3)，聚合物的分布次序为 P3、P2、P1、P2 和 P3；

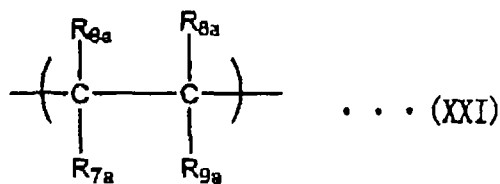
(54) 一种聚合物固体电解质电池，包含：利用根据(1)-(24)中任一项的聚合物固体电解质用组合物或根据(52)的聚合物固体电解质用组合物制成膜的固体电解质；和电极；

(55) 一种聚合物固体电解质电池，包含：根据(25)-(50)中任一项的聚合物固体电解质或根据(53)的聚合物固体电解质；和电极；

(56) 根据(54)或(55)的聚合物固体电解质电池，其中电极包含电极活化化合物和嵌段链排列次序为 B11、A11 和 C11 的共聚物，其中嵌段链 A11 包含式(XX)代表的重复单元：

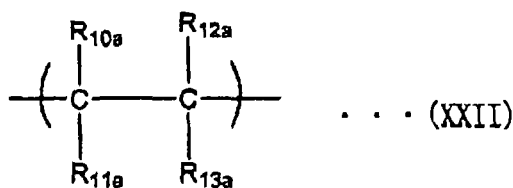


(其中， R_{1a} 和 R_{3a} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烷基； R_{1a} 和 R_{3a} 可相互键合成环； R_{4a1} 和 R_{4b1} 各自独立代表氢原子或甲基； R_{5a} 代表氢原子、烷基、酰基或甲硅烷基； $m1$ 代表 2-100 的整数； R_{4a1} 和 R_{4b1} 可相同或不同)，嵌段链 B11 包含式(XXI)代表的重复单元：



(其中 R_{6a} - R_{8a} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烷基； R_{9a} 代表芳基)；

(57) 根据(56)的聚合物固体电解质电池，其中嵌段链 C11 是式(XXII)代表的重复单元：



(其中 R_{10a} - R_{12a} 各自代表氢原子或 C1-C10 烷基; R_{13a} 代表芳基或杂芳基);

(58) 根据(56)或(57)的聚合物固体电解质电池, 其中嵌段链 B11、A11 和 C11 的位置是 B11-A11-C11;

(59) 根据(56)-(58)中任一项的聚合物固体电解质电池, 其中共聚物包含 10 摩尔或更多的式(XX)代表的重复单元;

(60) 根据(56)-(59)中任一项的聚合物固体电解质电池, 其中共聚物包含 5 摩尔或更多的式(XXI)代表的重复单元;

(61) 根据(56)-(60)中任一项的聚合物固体电解质电池, 其中共聚物包含 5 摩尔或更多的式(XXII)代表的重复单元;

(62) 根据(56)-(61)中任一项的聚合物固体电解质电池, 其中式(XX)中的 $m1$ 为 5-100 的整数;

(63) 根据(56)-(61)中任一项的聚合物固体电解质电池, 其中式(XX)中的 $m1$ 为 10-100 的整数;

(64) 根据(57)-(63)中任一项的聚合物固体电解质电池, 其中式(XXII)中的 R_{13a} 为芳基, 并且共聚物包含 5 摩尔或更多的式(XXII)代表的重复单元;

(65) 根据(56)-(64)中任一项的聚合物固体电解质电池, 其中式(XX)代表的重复单元与式(XXI)代表的重复单元和包含在嵌段链 C11 中的重复单元的总和之摩尔比 $((\text{XX})/((\text{XXI})+\text{C11}))$ 为 1/30-30/1;

(66) 根据(57)-(65)中任一项的聚合物固体电解质电池, 其中式(XX)代表的重复单元与式(XXI)和式(XXII)代表的重复单元的总和之摩尔比, 即 $((\text{XX})/((\text{XXI})+(\text{XXII})))$ 为 1/30-30/1;

(67) 根据(56)-(66)中任一项的聚合物固体电解质电池, 其中共聚物的数均分子量为 5000-1000000;

(68) 根据(56)-(67)中任一项的聚合物固体电解质电池,其中共聚物包含微观相分离结构;

(69) 根据(56)-(68)中任一项的聚合物固体电解质电池,其中电极包含 0.5-15 重量%的共聚物和电解质盐;

(70) 根据(56)-(69)中任一项的聚合物固体电解质电池,其中电极为阳极并包含导电材料;

(71) 根据(56)-(68)的聚合物固体电解质电池,其中阳极为根据(69)的电极,阴极为根据(56)-(69)中任一项的电极或碱金属;

(72) 根据(56)-(68)中任一项的聚合物固体电解质电池,其中阳极为根据(70)的电极,阴极为根据(56)-(69)中任一项的电极或碱金属;

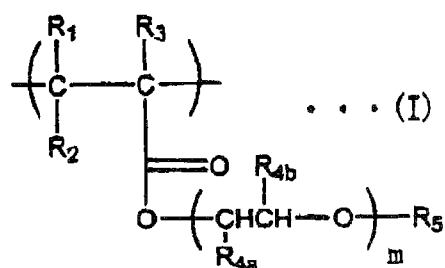
(73) 根据(56)-(72)中任一项的聚合物固体电解质电池,其中电极还包含电解质盐;

(74) 一种离子导电膜,包含:含有具有离子导电性的聚合物链段(P1)、不具有离子导电性的聚合物链段(P2)和交联聚合物链段(P4)的膜,其中所述膜中含有网络型微观相分离结构;

(75) 一种离子导电膜,包含:含有通过聚合物与交联剂反应得到的交联聚合物的膜,其中所述聚合物包含具有离子导电性的聚合物链段(P1)、不具有离子导电性的聚合物链段(P2)和具有交联点的聚合物链段(P3),其中所述膜中含有网络型微观相分离结构;

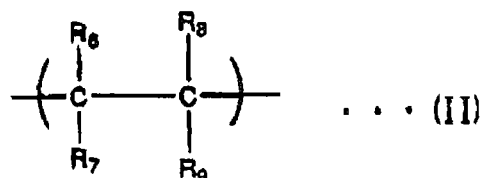
(76) 根据(75)的离子导电膜,其中包含具有离子导电性的聚合物链段(P1)、不具有离子导电性的聚合物链段(P2)和具有交联点的聚合物链段(P3)的聚合物形成微观相分离结构;

(77) 嵌段链排列次序为 B1、C1、A、C2 和 B2 的共聚物,其中嵌段链 A 具有式(I)代表的重复单元:



(其中, R_1 - R_3 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基; R_1 和 R_3 可相互键合成环; R_{4a} 和 R_{4b} 各自独立代表氢原子或甲基; R_5 代表氢原子、烃基、酰基或甲硅烷基; m 是 1-100 的整数, 当 m 为 2 或更大时, 每个 R_{4a} 和 R_{4b} 可以相同或不同);

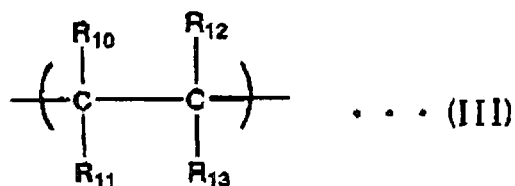
嵌段链 B1 具有式(II)代表的重复单元:



(其中, R_6 和 R_8 各自独立代表氢原子或 C1-C10 的烃基; R_6 和 R_8 可相互键合成环; R_7 代表氢原子、C1-C10 的烃基、羟基、炔氧基、羧基、酸酐基、氨基、酯基或具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团; R_9 代表具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团);

嵌段链 B2 具有式(II)代表的重复单元, 其与 B1 可相同或不同;

嵌段链 C1 具有式 (III) 代表的重复单元:



(其中, R_{10} - R_{12} 各自代表氢原子或 C1-C10 的烃基, R_{13} 代表芳基或杂芳基); 以及

嵌段链 C2 具有式(III)代表的重复单元, 其与 C1 可相同或不同;

(78) 根据(77)的聚合物固体电解质, 其中 B1、C1、A、C2 和 B2 的排列为键合单元 B1-C1-A-C2-B2 的排列;

(79) 根据(77)或(78)的共聚物, 其中式(I)代表的重复单元的聚合度为 5 或更高;

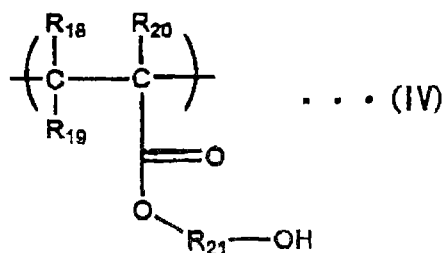
(80) 根据(77)-(79)中任一项的共聚物，其中共聚物含有 5 摩尔或更多的式(II)代表的重复单元；

(81) 根据(77) -(80)中任一项的共聚物，其中共聚物含有 5 摩尔或更多的式(III)代表的重复单元；

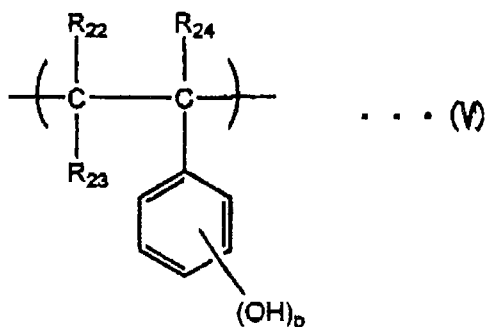
(82) 根据(77) -(81)中任一项的共聚物，其中相对于共聚物中重复单元的总摩尔数，式(I)代表的重复单元的摩尔数占 9.9-80%，式(II)代表的重复单元的摩尔数占 0.1-50%，式(III)代表的重复单元的摩尔数占 19.9-90%；

(83) 根据(77) -(82)中任一项的共聚物，其中共聚物的数均分子量为 5000-1000000；

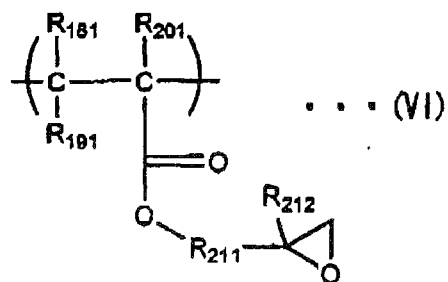
(84) 根据(77) -(83)中任一项的共聚物，其中式(II)代表的重复单元是式(IV)代表的重复单元：



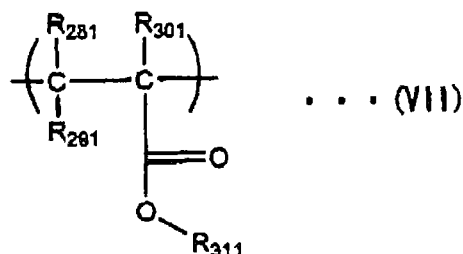
(其中 R_{18} - R_{20} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烷基； R_{18} 和 R_{20} 可相互键合成环； R_{21} 代表 C1-C6 亚烷基、C6-C10 二价芳烃基、C3-C10 二价脂环族烃基或上述基团复合的二价有机基团)、式(V)代表的重复单元：



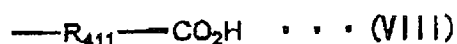
(其中， R_{22} - R_{24} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烷基； p 代表 1-3 的整数)、式(VI)代表的重复单元：



(其中, R_{181} 、 R_{191} 和 R_{201} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烃基; R_{181} 和 R_{201} 可相互键合成环; R_{211} 代表 C1-C6 亚烷基、C6-C10 二价芳烃基、C3-C10 二价脂环族烃基或上述基团复合的二价有机基团; R_{212} 代表氢原子或 C1-C4 烷基)或式(VII)代表的重复单元:



(其中, R_{281} 、 R_{291} 和 R_{301} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烃基; R_{281} 和 R_{301} 可相互键合成环; R_{311} 代表氢原子或式(VIII)代表的官能团:

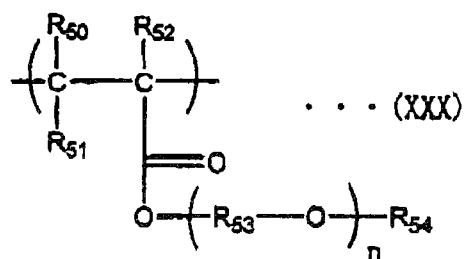


(其中 R_{411} 代表 C1-C6 亚烷基、C6-C10 二价芳烃基、C3-C10 二价脂环族烃基或上述基团复合的二价有机基团));

(85) 根据(77)-(84)中任一项的共聚物, 其中共聚物具有微观相分离结构;

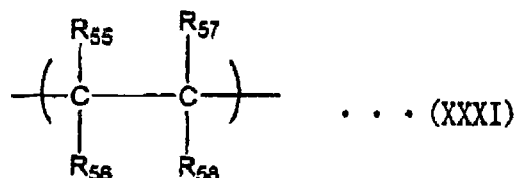
(86) 生产根据(77)-(85)中任一项的共聚物的方法, 其特征在于, 利用活性自由基聚合方法, 其中将过渡金属配合物用作催化剂, 将具有一个或多个卤素原子的有机卤素化合物用作聚合反应引发剂;

(87) 一种共聚物, 包含: 式(XXX)代表的重复单元:

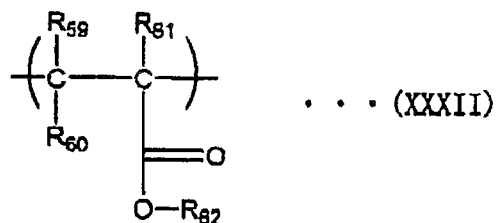


(其中 R_{50} - R_{52} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烃基; R_{53} 代表具有线型或支链的 C1-C6 亚烷基或 C3-C10 二价脂环族烃基; R_{54} 代表氢原子、烃基、酰基或甲硅烷基; n 为 1-100 的整数; 当 n 为 2 或更大时, R_{53} 可相同或不同);

至少一个选自式(XXXI)代表的重复单元:

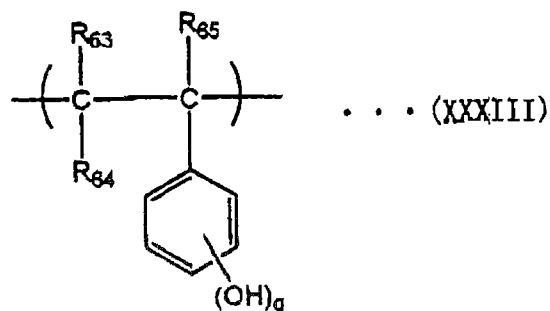


(其中, R_{55} - R_{57} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烃基; R_{58} 代表芳基或杂芳基), 和式(XXXII)代表的重复单元:



(其中, R_{59} - R_{61} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烃基; R_{59} 和 R_{61} 可相互键合成环; R_{62} 代表 C1-C12 烷基、芳基、脂环族烃基或杂环基团)的重复单元; 以及

式(XXXIII)代表的重复单元:



(其中, R_{63} - R_{65} 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烷基; q 代表 1-3 的整数), 其不同于式(XXXI)代表的重复单元;

(88) 根据(87)的共聚物, 包含 5 摩尔或更多的式(XXX)代表的重复单元;

(89) 根据(87)或(88)的共聚物, 其特征在于具有 5 摩尔或更多的选自式(XXXI)和(XXXII)代表的重复单元中的至少一种重复单元;

(90) 根据(87)-(89)中任一项的共聚物, 其中式(XXX)代表的重复单元、选自式(XXXI)和(XXXII)代表的重复单元中的至少一种以及式(XXXIII)代表的重复单元是嵌段键合的;

(91) 根据(87)-(90)中任一项的共聚物, 其中数均分子量为 5000-1000000。

(92) 根据(87)-(91)中任一项的共聚物, 其中式(XXX)代表的重复单元的摩尔数占共聚物中重复单元总摩尔数的 5-99mol%, 式(XXXIII)代表的重复单元的摩尔数占共聚物中重复单元总摩尔数的 1-95%;

(93) 根据(87)-(92)中任一项的共聚物, 其中式(XXX)代表的重复单元和选自式(XXXI)和(XXXII)代表的重复单元的至少一种重复单元的总摩尔数占共聚物中全部重复单元摩尔数的 5-99%, 式(XXXIII)代表的重复单元的摩尔数占共聚物中全部重复单元摩尔数的 1-95%。

根据本发明的聚合物固体电解质用组合物或聚合物固体电解质的特征可以是包含以式(I)和(II)代表的重复单元为主要组分的共聚物和电解质盐。

在式(I)代表的重复单元中, R_1 - R_3 各自独立代表氢原子或 C1-C10 烷基, 例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、苯甲基, R_1 和 R_3 可相互键合成环。 R_{4a} 和 R_{4b} 各自独立代表氢原子或甲基。 R_5 代表烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正己基、苯基、取代苯基、萘基、酰基如甲酰基、乙酰基、丙酰基和丁酰基、甲硅烷基如三甲硅烷基、叔丁基二甲硅烷基和二甲基苯基硅烷基。

R_1 - R_5 各自可包括位于适当碳原子上的取代基。该取代基的典型例子是卤素原子如氟、氯和溴; 烷基如甲基、乙基、正丙基、苯基、萘基、苯甲基; 酰基如乙酰基和苯甲酰基; 烷氧基如硝酰基、硝基、甲氧基、苯氧基; 硫甲基 (methylthio)、甲基亚

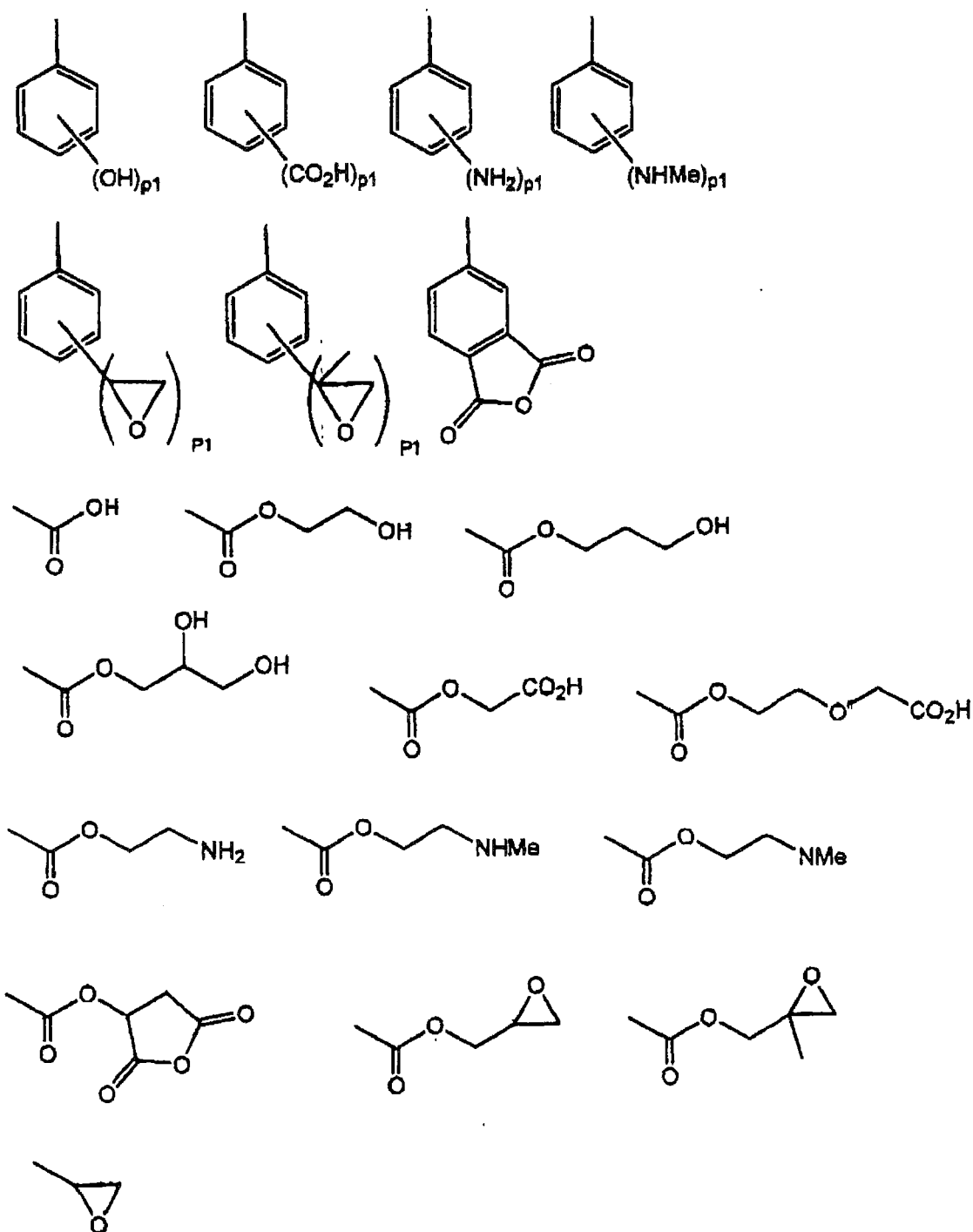
磺酰基、甲基磺酰基、氨基、二甲基氨基、苯胺基等。

m 代表 1-100 的整数, 优选 2-50 的整数, 在每一重复单元中的 m 值可以相同或不同。当 m 为 2 或更大时, R_{4a} 和 R_{4b} 可以相同或不同。式(I)代表的重复单元的摩尔数优选为 5, 更优选为 10 或更多, 但是其取决于 m 值。

式(I)代表的重复单元的例子可包括衍生自以下化合物的重复单元。而且, 这些重复单元可以单独或作为两个或更多个的混合物来使用。

2-甲氧基(甲基)丙烯酸酯、2-乙氧乙基(甲基)丙烯酸酯、2-甲氧丙基(甲基)丙烯酸酯、2-乙氧丙基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯(乙二醇单元数为 2-100)、乙氧基(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、苯氧基(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、甲氧基(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯(丙二醇单元数为 2-100)、乙氧基(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、苯氧基(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、2-羟丙基(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇-聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、辛氧基聚乙二醇-聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、十二烷氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、十八烷氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、“Blenmer PME 系列”(在式(I)中, $R_1=R_2$ =氢原子; R_3 =甲基; 单体对应于 $m=2-90$, NOF 公司产品)、乙酰氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯甲酰氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、三甲硅烷氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、叔丁基二甲硅烷氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇环己烯-1-羧酸酯和甲氧基聚乙二醇-肉桂酸酯。

此外, 在式(II)代表的重复单元中, R_6 和 R_8 各自独立代表氢原子或具有 1-10 个碳原子的烃基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基和苯甲基。 R_6 和 R_8 可相互键合成环。 R_7 代表氢原子、具有 1-10 个碳原子的烃基、烃氧基如羟基、甲氧基、乙氧基和苯氧基; 羧基、酸酐基、氨基、酯基或具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团; R_9 代表具有至少一个选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基的官能团的有机基团, 该有机基团的例子可包括下式代表的有机基团, 其中 p_1 代表 1-3 的整数。



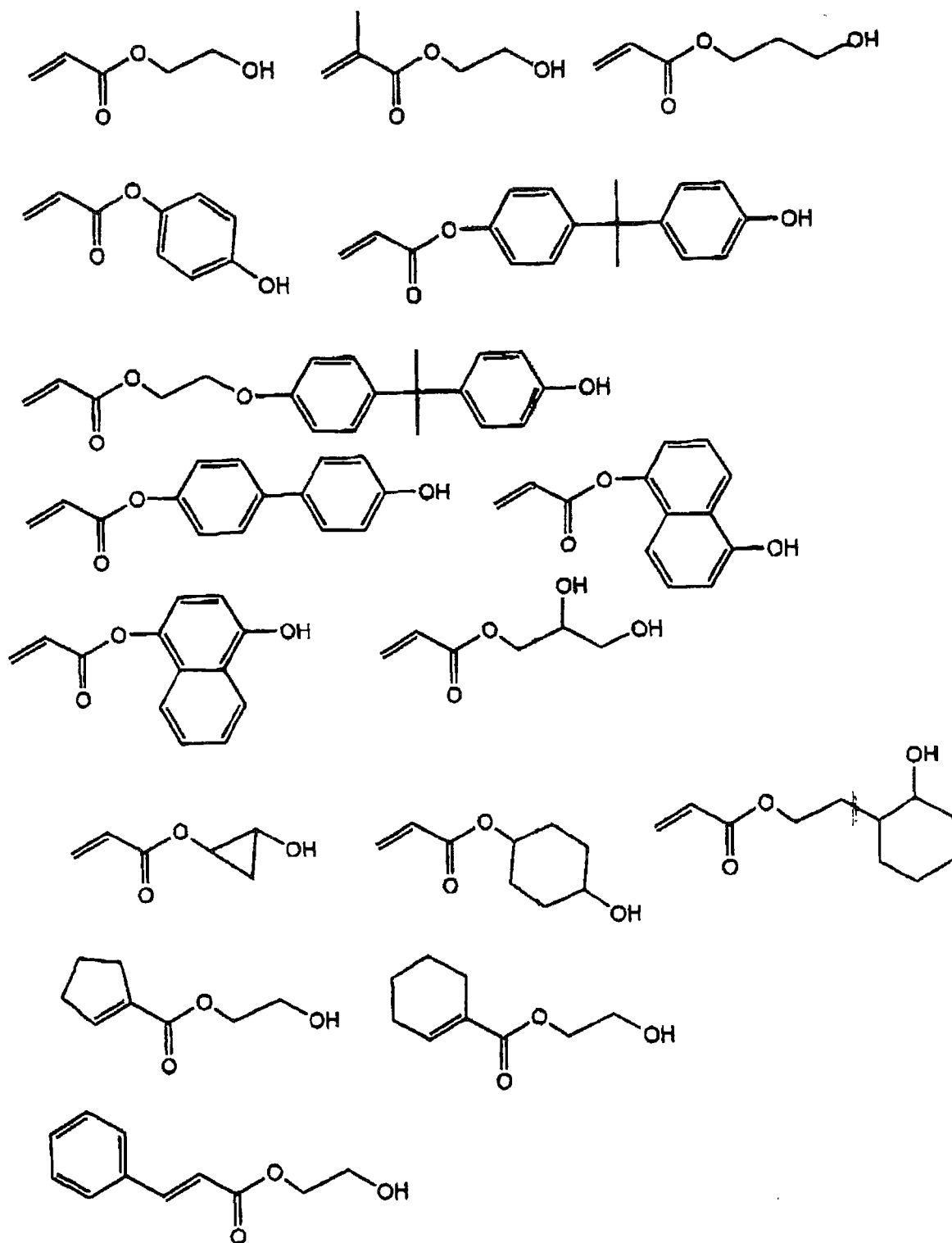
而且, R_6 - R_9 各自可包括在合适碳原子上的取代基。该取代基的典型例子包括包括卤素原子如氟、氯和溴; 烃基如甲基、乙基、正丙基、苯基、蔡基和苯甲基; 酰基如乙酰基和苯甲酰基; 烃氧基如硝酰基、硝基、甲氧基和苯氧基; 硫甲基、甲基亚磺酰基、甲基磺酰基、氨基、二甲基氨基、苯胺基等。

关于上述式(II)代表的重复单元, 具体优选式(IV)、(V)、(VI)和(VII)代表的重复

单元。

在式(IV)中, R_{18} 和 R_{20} 各自独立代表氢原子或具有 1-10 个碳原子的烃基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基和苯甲基; R_{18} 和 R_{20} 可相互键合成环。 R_{21} 代表 C1-C6 亚烷基如亚甲基、亚乙基、1-甲基亚乙基和亚丙基; C6-C10 二价芳烃基如亚苯基和亚萘基; 或 C3-C10 二价脂环族烃基如环亚丙基、环亚丁基、环亚己基和亚金刚烷基(adamantandiyl)。而且, R_{21} 代表通过组合 2 个或多个选自上述亚烷基、二价芳烃基和二价脂环族烃基的基团而形成的复合二价有机基团。 R_{18} 和 R_{21} 各自可以包括在合适碳原子上的取代基。该取代基的典型例子包括卤素原子如氟、氯和溴; 烃基如甲基、乙基、正丙基、苯基、萘基和苯甲基; 酰基如乙酰基和苯甲酰基; 烃氧基如硝酰基、硝基、甲氧基和苯氧基; 硫甲基、甲基亚磺酰基、甲基磺酰基、氨基、二甲基氨基、苯胺基等。

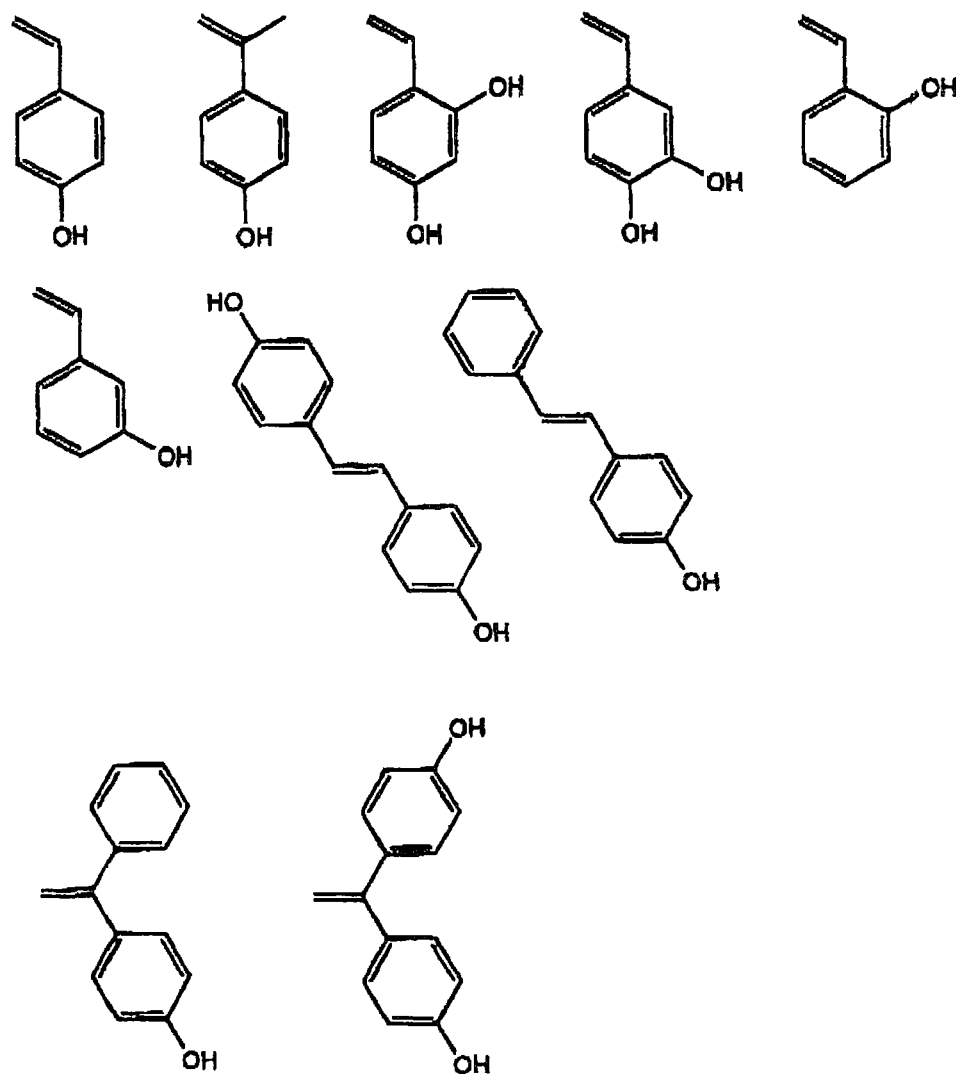
式(IV)代表的重复单元的例子包括衍生自下式化合物的重复单元。而且, 这些重复单元可以单独或作为两个或更多的混合物来使用。



在式(V)中, R_{22} - R_{24} 各自独立代表氢原子或具有 1-10 个碳原子的烃基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基和苯甲基; p 代表 1-3 的整数; 羟基的取代位置不限。而且, 合适的取代基可位于 R_{22} - R_{24} 和苯

基的适当碳原子上。该取代基的典型例子是卤素原子如氟、氯和溴；烃基如甲基、乙基、正丙基、苯基、萘基和苯甲基；酰基如乙酰基和苯甲酰基；烃氧基如硝酰基、硝基、甲氧基和苯氧基；硫甲基、甲基亚磺酰基、甲基磺酰基、氨基、二甲基氨基、苯胺基等。

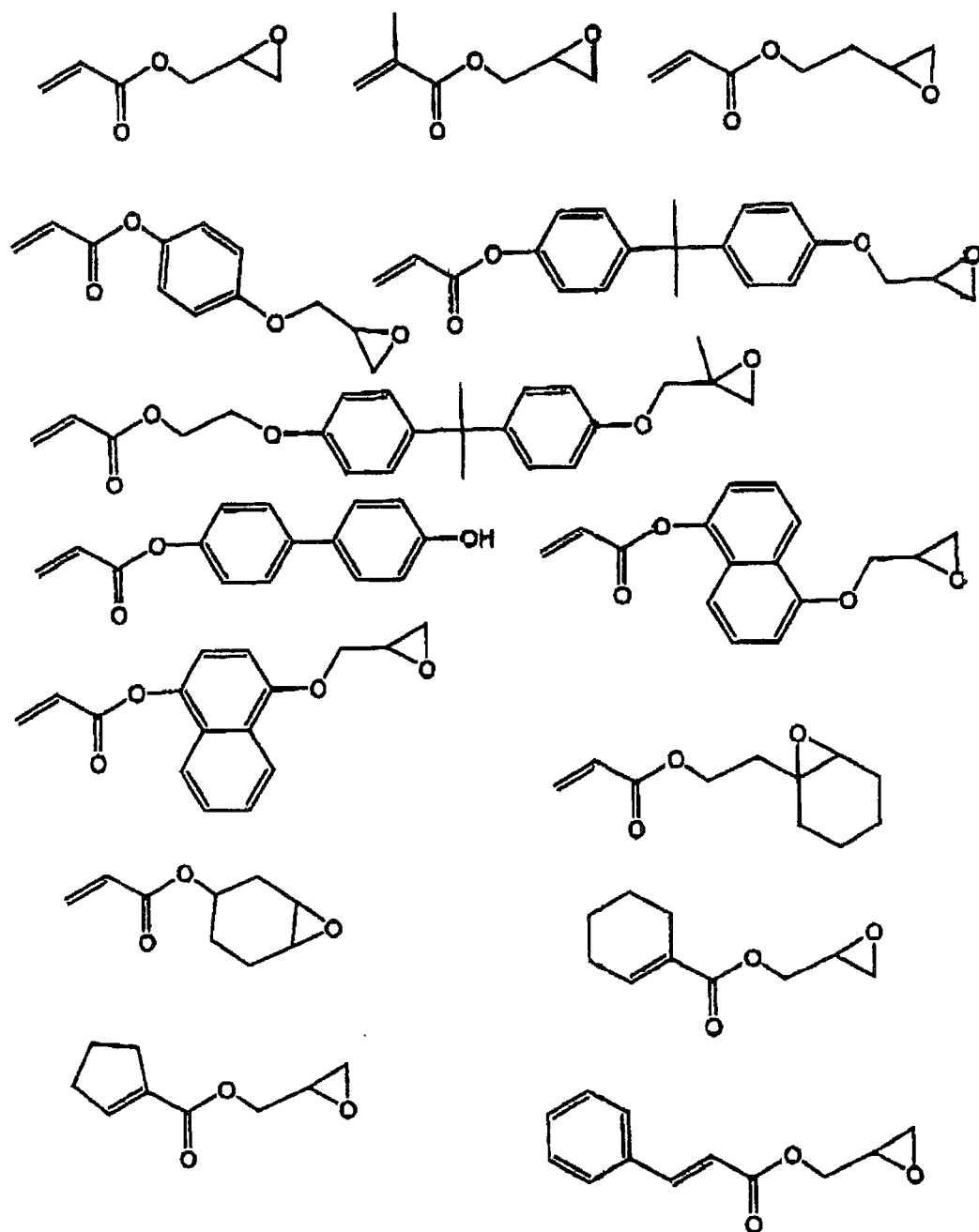
式(V)代表的重复单元的例子可以包括衍生自下式化合物的重复单元。而且，这些重复单元可以单独或作为两个或更多的混合物来使用。



在式(VI)中， R_{181} 、 R_{191} 和 R_{201} 各自独立代表氢原子或具有 1-10 个碳原子的烃基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基和苯甲基， R_{181} 和 R_{201} 可相互键合成环。 R_{211} 代表 C1-C6 亚烷基，如亚甲基、亚乙基、1-甲基亚乙基和亚丙基；C6-C10 二价芳烃基，如亚苯基和亚萘基；或 C3-C10 二价

脂环族烃基，如环亚丙基、环亚丁基、环亚己基和亚金刚烷基。而且， R_{211} 代表通过组合 2 个或多个选自上述亚烷基、二价芳烃基和二价脂环族烃基的基团而形成的复合二价有机基团。 R_{212} 代表氢原子或 C1-C4 烷基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基。 R_{181} 、 R_{191} 、 R_{201} 和 R_{212} 可以包括在合适碳原子上的取代基。该取代基的典型例子包括包括卤素原子如氟、氯和溴；烃基如甲基、乙基、正丙基、苯基、萘基和苯甲基；酰基如乙酰基和苯甲酰基；烃氧基如硝酰基、硝基、甲氧基和苯氧基；硫甲基、甲基亚磺酰基、甲基磺酰基、氨基、二甲基氨基、苯胺基等。

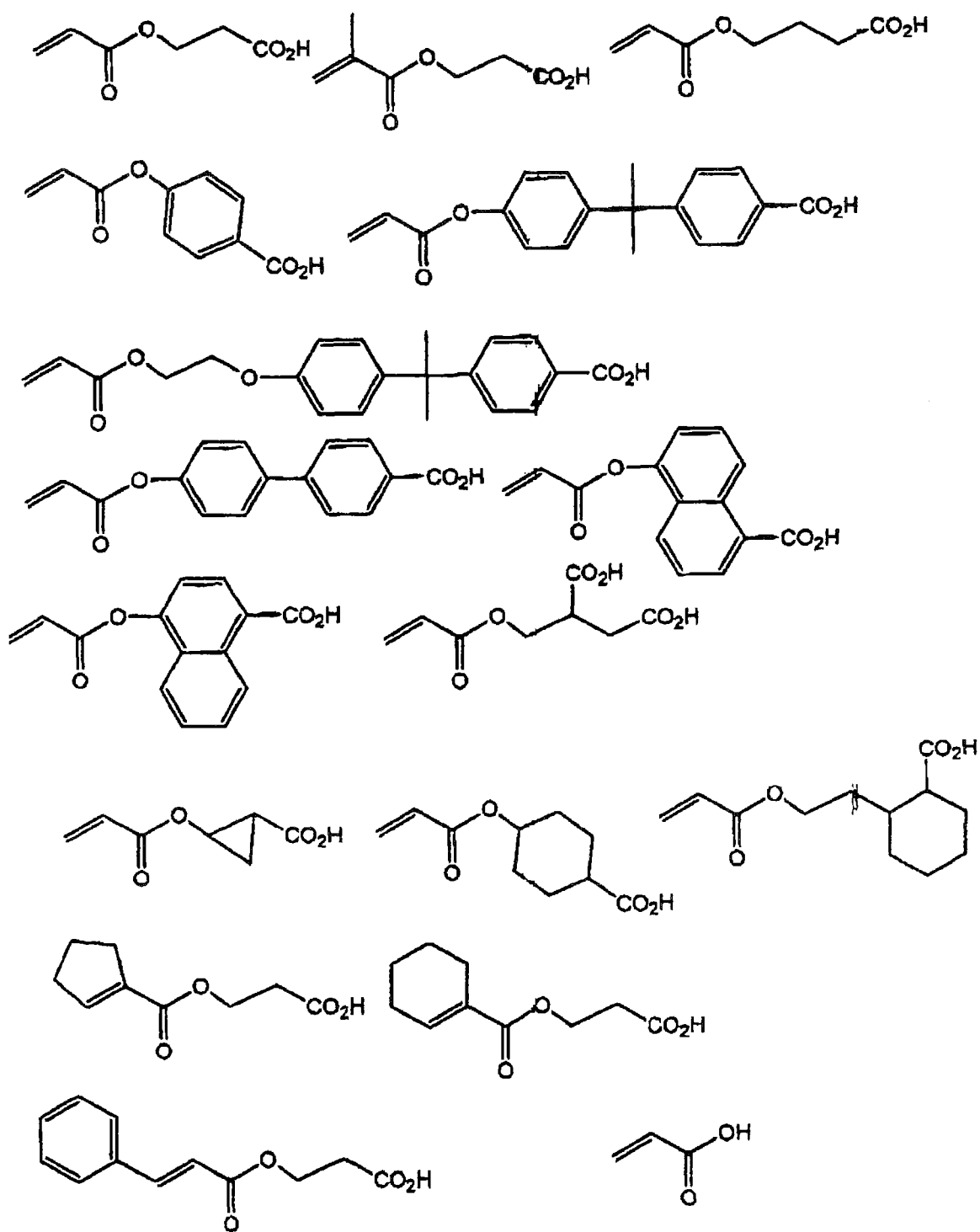
式(VI)代表的重复单元的例子可以包括衍生自下式化合物的重复单元。而且，这些重复单元可以单独或作为两个或更多的混合物来使用。



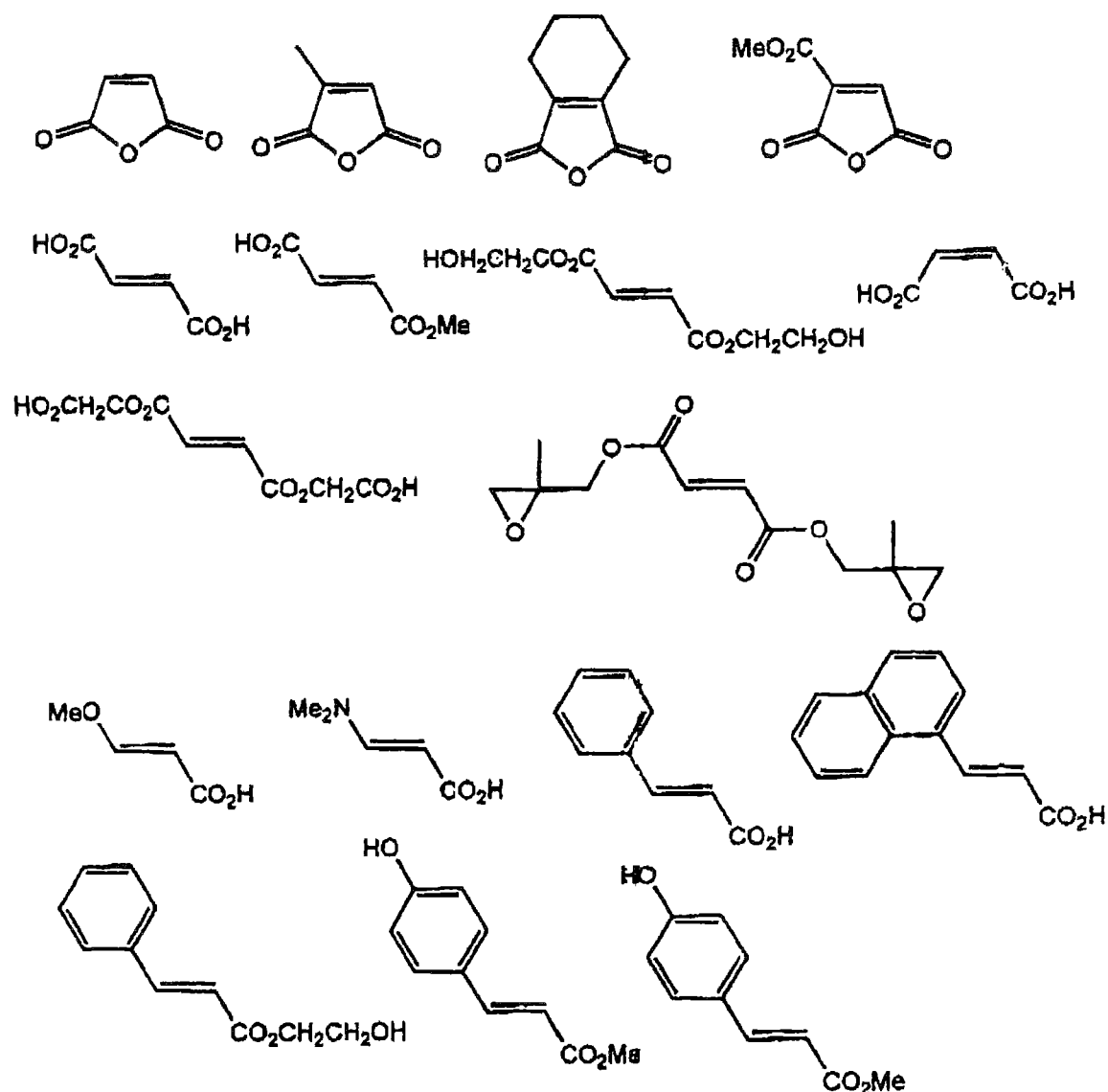
在式(VII)中, R_{281} 、 R_{291} 和 R_{301} 各自独立代表氢原子或具有 1-10 个碳原子的烃基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基和苯甲基, R_{281} 和 R_{301} 可相互键合成环。 R_{311} 代表氢原子或式(VIII)代表的官能团。在式(VIII)中, R_{411} 代表 C1-C6 亚烷基, 如亚甲基、亚乙基、1-甲基亚乙基和亚丙基; C6-C10 二价芳烃基, 如亚苯基和亚萘基; 或 C3-C10 二价脂环族烃基, 如环亚丙基、环亚丁基、环亚己基和亚金刚烷基。 R_{411} 代表通过组合 2 个或多个选自上述亚烷基、

二价芳烃基和二价脂环族烃基的基团而形成的复合二价有机基团。 R_{281} 、 R_{291} 、 R_{301} 、 R_{311} 和 R_{411} 可以包括在合适碳原子上的取代基。该取代基的典型例子包括卤素原子如氟、氯和溴；烃基如甲基、乙基、正丙基、苯基、萘基和苯甲基；酰基如乙酰基和苯甲酰基；烃氧基如硝酰基、硝基、甲氧基和苯氧基；硫甲基、甲基亚磺酰基、甲基磺酰基、氨基、二甲基氨基、苯胺基等。

式(VII)代表的重复单元的例子可以包括衍生自下式化合物的重复单元。而且，这些重复单元可以单独或作为两个或更多个的混合物来使用。



除式(IV)-(VII)代表的重复单元以外的由式(II)代表的重复单元的例子可包括衍生自下列化学式的重复单元。而且, 这些重复单元可以单独或作为两个或更多的混合物来使用。



优选式(II)代表的重复单元的摩尔数为5摩尔或更多,然而,如果在该范围内可通过交联反应得到具有足够的热和物理性能的膜,则不对其进行明确限制。

在包含式(I)和(II)代表的重复单元的共聚物中,优选式(I)代表的重复单元的摩尔数占共聚物总摩尔数的5—99%。如果低于5%,则可能得不到足够的导电性。如果高于99%,则可能得不到足够的热和物理性能。

虽然式(I)和(II)代表的重复单元的键合态没有具体限制,但优选这些重复单元是嵌段键合的。如果嵌段键合,则当制备或形成膜时将出现微观相分离结构,并且甚至在固态也可以得到优异的离子导电性。术语“嵌段键合”是指具有式(I)和(II)代表的重复单元的聚合物链直接相互键合或经由其他聚合物链或连接基团间接键合。在此,

其他聚合物链可为均聚物或者二元或多元共聚物，如果是共聚物，则其键合态没有具体限制且可以为无规或嵌段的。而且，“包含式(I)和(II)代表的重复单元的聚合物链”是指仅包含式(I)和(II)代表的重复单元的聚合物链或包含式(I)和(II)代表的重复单元和其他组分的共聚物链。

此外，除了式(I)和(II)代表的重复单元之外，根据需要，还可以包含不同于式(I)和(II)代表的重复单元的衍生自可聚合不饱和单体的重复单元。

虽然上述衍生自可聚合不饱和单体的重复单元没有具体限制，只要其为通过自由基聚合或离子聚合而聚合单体所得到的重复单元即可，但其优选实例为式(III)或(IV)代表的重复单元。

在式(III)中， R_{10} - R_{12} 各自独立代表氢原子或具有 1-10 个碳原子的烃基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基和苯甲基， R_{13} 代表芳基如苯基、萘基和蒽基或者杂芳基如 2-吡啶基和 4-吡啶基。 R_{10} - R_{13} 可以包括在合适碳原子上的取代基。该取代基的典型例子是卤素原子如氟、氯和溴；烃基如甲基、乙基、正丙基、苯基、萘基和苯甲基；酰基如乙酰基和苯甲酰基；烃氧基如硝酰基、硝基、甲氧基、苯氧基等；硫甲基、甲基亚磺酰基、甲基磺酰基、氨基、二甲基氨基、苯胺基等。

式(III)代表的重复单元的例子可以包括衍生自以下化合物的重复单元。而且，这些重复单元可以单独或作为两个或更多个的混合物来使用。

苯乙烯、*o*-甲基苯乙烯、*p*-甲基苯乙烯、*p*-叔丁基苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、*p*-叔丁氧基苯乙烯、*m*-叔丁氧基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、*m*-氯苯乙烯、*p*-氯苯乙烯、1-乙烯基萘基、9-乙烯基蒽基、2-乙烯基吡啶、4-乙烯基吡啶、肉桂酸甲酯等。

在式(IV)中， R_{14} - R_{16} 各自独立代表氢原子或具有 1-10 个碳原子的烃基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基和苯甲基； R_{14} 和 R_{16} 可相互键合成环； R_{17} 代表 C1-C12 烃基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、苯甲基、环丙基、环己基、降冰片基和金刚烷基(adamantly)、杂环基如 2-吡啶基和 4-吡啶基；并且优选例子是 C1-C12 烷基、芳基、脂环族烃基和杂环基。

R_{14} - R_{17} 可以包括在合适碳原子上的取代基。该取代基的典型例子是卤素原子如氟、氯和溴；烃基如甲基、乙基、正丙基、苯基、萘基和苯甲基；酰基如乙酰基和苯甲酰基；烃氧基如硝酰基、硝基、甲氧基和苯氧基；硫甲基、甲基亚磺酰基、甲基磺酰基、氨基、二甲基氨基、苯胺基等。

式(IV)代表的重复单元的例子可以包括衍生自以下化合物的重复单元。而且，这些重复单元可以单独或作为两个或更多的混合物来使用。

(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸-1-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸-1-亚甲基金刚烷酯、(甲基)丙烯酸-1-亚乙基金刚烷酯、(甲基)丙烯酸-3,7-二甲基-1-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、(甲基)丙烯酸莰基酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃酯、(甲基)丙烯酸四氢吡喃酯、(甲基)丙烯酸-3-氧环己酯、(甲基)丙烯酸丁内酯和(甲基)丙烯酸甲羟戊内酯。

不同于式(I)和(II)代表的重复单元的重复单元例子除了式(III)和(IV)代表的那些外，还可包括衍生自以下化合物的重复单元。这些重复单元可以单独或作为两个或更多的混合物来使用。

共轭二烯如 1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,6-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯、3-丁基-1,3-辛二烯、氯丁二烯； α,β -不饱和酰亚胺如 N-甲基马来酰亚胺和 N-苯基马来酰亚胺；和 α,β -不饱和腈如(甲基)丙烯腈 ((meta)acrylonitrile)。

虽然除式(I)和(II)代表的重复单元之外的衍生自可聚合不饱和单体的重复单元的摩尔数没有具体限制，但其优选与式(I)代表的重复单元的总和为 5 摩尔或更多，更优选 10 摩尔或更多。

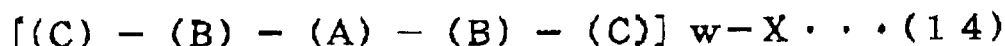
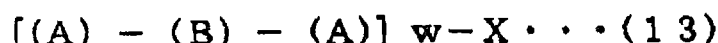
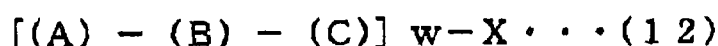
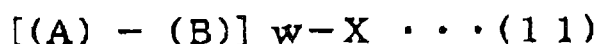
而且，式(I)代表的重复单元和不同于式(I)和式(II)代表的重复单元的衍生自可聚合不饱和单体的重复单元的总摩尔数优选占共聚物中重复单元的总摩尔数的 1-95%。

如果为 1%或更低,则离子导电性会降低。如果为 95%或以上,则其热性能和物理性能会下降。

根据本发明,包含式(I)代表的重复单元的聚合物链(A)、包含式(II)代表的重复单元的聚合物链(B)和包含不同于式(I)和式(II)代表的重复单元的衍生自不饱和键合单体的重复单元的聚合物链(C)的键合态没有具体限制,但优选所述重复单元是嵌段键合的。术语“嵌段键合”是指聚合物链(A)、(B)和(C)直接相互键合或经由其他聚合物链或连接基团间接键合。形成各聚合物链的重复单元的组分比逐渐变化的渐变嵌段也包含在嵌段键合中。其他聚合物链可含有均聚物或者二元或多元共聚物,如果是共聚物的话,则其键合态没有具体限制,可以是无规、渐变嵌段或嵌段的。而且,“包含式(I)代表的重复单元等的聚合物链(A)”是指仅包含式(I)代表的重复单元等的聚合物链或包含式(I)代表的重复单元等和其他组分的共聚物链。

各聚合物链(A)、(B)和(C)的键合态的例子包括[(A)-(B)]_j、[(A)-(B)-(C)]_j、[(A)-(B)-(A)]_j、[(C)-(B)-(A)-(B)-(C)]_j(其中 j 代表 1 或更大的整数)。

而且,还可以使上述各嵌段聚合物成为其链段通过下列化学式(11)-(14)所代表的偶联剂的残基延伸或支化的嵌段共聚物,其中 w 代表 1 或更大的整数, X 代表偶联剂残基:



具体而言,如果包含为非极性聚合物链的聚合物链(C),则将出现微观相分离结构且可改善离子导电性。

如果含有式(III)代表的重复单元的聚合物链用作聚合物链(C),则可优选采用嵌段链排列次序为 B1、C1、A、C2 和 B2 的共聚物,其中嵌段链 A 具有式(I)代表的重复单元,嵌段链 B1 和 B2 具有式(II)代表的重复单元,嵌段链 C1 和 C2 具有式(III)代表的重复单元。术语“嵌段链排列次序为 B1、C1、A、C2 和 B2”是指每一嵌段

链可直接与另一嵌段链键合或通过其他组分如连接基团和其他聚合物链间接键合。其他组分的例子包括各嵌段链中包含的不同于式(I)-(III)代表的重复单元的重复单元。这些重复单元与式(I)-(III)代表的重复单元之间的聚合状态没有具体限制，可以是无规聚合、嵌段聚合和间同立构聚合中的任意一种。而且，如果其他聚合物链作为重复单元包含在内，则其可以是均聚物或二元或多元共聚物，如果是共聚物，则该共聚物的键合态没有具体限制，可以是无规、嵌段或组分比逐渐变化的梯度状态。其中，优选嵌段链键合顺序为 **B1-C1-A-C2-B2** 的排列。在此，术语“键合”是指各嵌段链直接键合或通过低分子连接基团如氧原子、亚烷基等间接键合。而且，在该顺序中，**B1** 和 **B2** 链中的每一个和 **C1** 和 **C2** 链中的每一个可相同或不同。

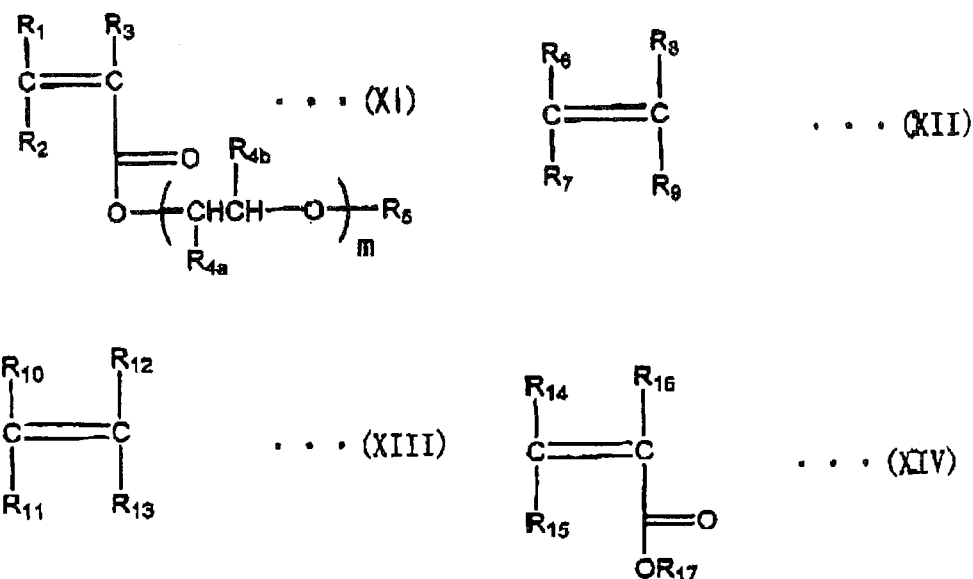
在上述情况下，优选的是在具有式(I)、(II)和(III)代表的重复单元的共聚物中，式(I)代表的重复单元的摩尔数为 **9.9-80%**，式(II)代表的重复单元的摩尔数为 **0.1-50%**，式(III)代表的重复单元的摩尔数为 **19.9-90%**。如果式(I)代表的重复单元含量为 **9.9%**或以上，则得到更充分的导电性。如果式(I)代表的重复单元含量为 **80%**或以下，则得到更充分的热性能和物理性能。如果式(II)代表的重复单元含量为 **0.1%**或以上，则交联密度将降低且可得到更充分的热性能和物理性能。如果式(II)代表的重复单元含量为 **50%**或以下，则得到更充分的导电性。如果式(III)代表的重复单元含量在 **19.9%**或以上，则可得到更充分的热性能和物理性能。如果在 **90%**或以下，则可得到更充分的导电性。

虽然包含式(I)和(II)代表的重复单元和其他重复单元如可根据需要加入的式(III)和(IV)代表的重复单元的本发明共聚物的数均分子量没有具体限制，但优选为 **5000-1000000**。如果数均分子量大于 **5000**，则热和物理性能将得到改善。如果数均分子量低于 **1000000**，则其成型性或易成膜性将提高。而且，虽然重均分子量(**Mw**)与数均分子量(**Mn**)之比(**Mw/Mn**)没有具体限制，但为了形成下文所述的微观相分离结构，优选为 **1.01-2.50**，更优选为 **1.01-1.50**。

用于本发明的共聚物可利用已知方法如自由基聚合、活性自由基聚合和活性阴离子聚合，采用式(XI)和(XII)代表的化合物来制备。

此外，不同于式(I)和(II)代表的重复单元的衍生自不饱和单体的重复单元可用同

样的方式制备，例如利用下列式(XI)和式(XIV)代表的单体来制备：



在式(XI)-(XIV)中， R_1 - R_{17} 与上述限定相同。

而且，关于作为优选聚合形式的嵌段共聚物的例子，下文中进行详细说明，其中：

(a) 一种方法，其中在合成式(I)和式(II)代表的重复单元之一后，接着合成其他重复单元以制备嵌段聚合物；

(b) 一种方法，其中在分别合成式(I)和式(II)代表的重复单元之后，利用偶联反应键合各重复单元以制备嵌段共聚物；

(c) 一种方法，其中利用其分子中包含式(I)代表的重复单元的聚合反应引发剂合成式(II)代表的重复单元以制备嵌段共聚物；和

(d) 一种方法，其中利用其分子中包含式(II)代表的重复单元的聚合反应引发剂合成式(I)代表的重复单元以制备嵌段共聚物。

具体而言，为了制备上述序列为 B1、C1、A、C2 和 B2 的共聚物，优选利用已知方法采用式(XI)、(XII)和(XIII)代表的化合物来制备，所述已知方法如将过渡金属配合物用作催化剂并将具有一个或多个卤素原子的有机卤素化合物用作聚合反应引发剂的活性自由基聚合方法、利用稳定自由基的活性自由基聚合方法和活性阴离子聚合方法。这些方法中，优选将过渡金属配合物用作催化剂并将具有一个或多个卤素原

子的有机卤素化合物用作聚合反应引发剂的活性自由基聚合方法。

更详细而言，所述方法的例子还包括：(a) 嵌段链通过使大分子引发剂与形成其他嵌段链的单体反应而顺序增长的方法，其中大分子引发剂包含嵌段链如由式(XI)代表的化合物在活性自由基聚合方法中利用双官能团引发剂反应得到的双官能团嵌段链；(b) 嵌段链通过与方法(a)相同的方法从其末端顺序增长的方法，只是使用式(XII)的化合物替代式(XI)的化合物并使用单官能团引发剂；和(c) 在各嵌段链或各嵌段链的一部分上以给定序列聚合之后利用偶联反应制备嵌段共聚物的方法；等等。上述活性自由基聚合方法可以利用过渡金属配合物作为催化剂并利用分子中具有一个或多个卤素原子的有机卤素化合物用作聚合反应引发剂来进行。

利用活性自由基聚合方法制备共聚物的方法的例子包括：

i 第一单体的转化率达到 100%之后，加入第二单体完成聚合，通过进一步重复上述过程而顺序得到嵌段共聚物的方法；

ii 即使第一单体的转化率达不到 100%，在达到目标聚合度或分子量时，通过加入第二单体继续聚合，得到嵌段链之间存在无规部分的梯度共聚物的方法；

iii 即使第一单体的转化率达不到 100%，在达到目标聚合度或分子量时停止反应，将该聚合物从体系中移出，并且通过将所得聚合物作为大分子引发剂并加入其他单体继续间歇共聚而得到嵌段共聚物的方法。

对于各聚合方法所用的反应条件没有具体限制，可以采用通常已知的反应条件。

如果利用活性自由基聚合或活性阴离子聚合方法采用具有活泼氢如羟基和羧基的化合物进行反应，则根据需要，活泼氢可以用已知的保护反应如硅烷化、缩醛化、BOC 保护等进行保护，随后进行聚合反应。聚合反应之后，可以利用酸、碱等进行脱保护基的反应。

利用气相色谱、液相色谱、凝胶渗透色谱、隔膜渗透压力测定、NMR 等方法可以容易地进行聚合反应追踪或确认反应完成。聚合反应之后，可利用标准的分离提纯方法如柱提纯或过滤和干燥在倒入水或不良溶剂中之后沉淀的聚合物组分而得到共聚物。

本发明聚合物的例子包括具有 P3、P2、P1、P2 和 P3 排列的聚合物，其中 P1

是离子导电聚合物链段，P2 是非离子导电链段，P3 是具有交联点的聚合物链段。离子导电聚合物链段（P1）的例子包括上述嵌段链 A，非离子导电链段（P2）的例子包括上述嵌段链 B1 和 B2，具有交联点（P3）的聚合物链段的例子包括上述聚合物链 C1 和 C2。

本发明的聚合物固体电解质用组合物的特征在于包含上述共聚物和电解质盐，优选含有交联剂。虽然上述共聚物可包含两种或更多种结构单元，但优选采用具有微观相分离结构的共聚物。

上述交联剂没有具体限制，只要其与反应点如包含在式(II)代表的重复单元中的羟基反应即可。该交联剂的例子包括聚异氰酸酯，例如甲代亚苯基二异氰酸酯(TDI)、二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、水合二苯甲烷二异氰酸酯(H-MDI)、三苯甲烷三异氰酸酯、聚苯甲烷聚异氰酸酯(粗 MDI)、变性二苯甲烷二异氰酸酯(变性 MDI)、水合二甲苯二异氰酸酯(H-XDI)、二甲苯二异氰酸酯(XDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)、三甲基六亚甲基二异氰酸酯(TMhMDI)、四甲基二甲苯二异氰酸酯(m-TMXDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、降冰片烯二异氰酸酯(NBDI)、1,3-二(异氰酸甲酯基)环己烷(H6XDI)、1,5-亚萘基二异氰酸酯或其三聚体化合物，以及上述聚异氰酸酯与多元醇的反应产物，等等。可以采用部分或全部异氰酸酯基团利用已知封端剂如酚类化合物和脲封端的嵌段异氰酸酯。而且，根据需要，也可以使用增链剂，如乙二醇、丙二醇、六亚甲基-1,6-二醇和聚乙二醇。

如果使用聚异氰酸酯化合物，则根据需要可将胺类如三乙胺、三亚乙基二胺、六亚甲基四胺等或重金属化合物如环烷酸钴（cobalt naphthenate）、四正丁基锡、二月桂酸二丁基锡等用作固化剂。

而且，作为其他交联剂的例子，可以提及具有 2 个或更多环氧基团的化合物，例如双酚 A 环氧树脂、双酚 F 环氧树脂、水合双酚 A 环氧树脂、酚醛清漆环氧树脂、甲酚酚醛清漆环氧树脂、缩水甘油酯环氧树脂、聚二醇环氧树脂、脂环环氧树脂、缩水甘油胺环氧树脂、异氰脲酸酯环氧树脂、卤代酚醛 A 环氧树脂等。根据需要，可将三元胺如苯甲基二甲基胺等、咪唑如 2-乙基咪唑等用作固化剂。

此外，其他交联剂的例子包括通常用作环氧树脂固化剂的交联剂，如脂肪族多

元胺例如三亚乙基二胺、三亚乙基四胺等、芳族多元胺例如二氨基二苯基甲烷等、脂环族多元胺例如 N-氨基乙基哌嗪等、酸酐如三苯六甲酸酐、均苯四酸酐等、多元酚如酚醛清漆环氧树脂、甲酚酚醛清漆环氧树脂、聚对羟基苯乙烯等、双氰胺、聚酰胺树脂等等。其他固化剂的例子包括三氟化硼-胺配合物、各种 oxium 盐等。当将酸酐和多元酚用作交联剂时,可根据需要使用已知的固化促进剂,例如上述三元胺和咪唑。

作为交联剂的例子,具体而言,可优选提及聚异氰酸酯化合物或聚环氧化合物。这些交联剂可单独或可将两种或更多一起使用。而且,这些固化剂或固化促进剂可单独或可作为两种或多种的混合物使用。此外,如果在式(II)代表的重复单元中存在环氧基团,则可考虑环氧固化剂用作交联剂。

包含在具有交联剂的式(II)代表的重复单元中的反应基团的组合没有具体限制,只要其相互反应即可。然而,当包含在式(II)代表的重复单元中的反应基团是羟基时,交联剂优选聚异氰酸酯化合物。如果上述反应基团为羧基、氨基或酚羟基,交联剂优选环氧化合物。

交联剂用量没有具体限制,但优选相对于 1 摩尔具有交联点的式(II)代表的重复单元为 0.01-2 摩尔、更优选为 0.1-1 摩尔。如果用量为 0.01 摩尔或以上,则可得到更充分的热性能和物理性能。如果用量为 2 摩尔或以下,则可得到更充分的导电性。

用于本发明的电解质盐没有具体限制。可采用具有适当电荷的离子作为载流子的电解质。优选的是固化得到的聚合物固体电解质中的解离常数大,并且可以使用碱金属盐、季铵盐如 $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_6$ 等、季磷盐如 $(\text{CH}_3)_4\text{PBF}_6$ 等、过渡金属盐如 AgClO_4 等、质子酸如盐酸、高氯酸、氢氟硼酸等。优选采用碱金属盐、季铵盐、季磷盐或过渡金属盐。

用于本发明的碱金属盐的例子包括 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCH}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCH}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}_2\text{F}_5\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiI 、 LiBF_4 、 LiSCN 、 LiAsF_6 、 NaCF_3SO_3 、 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaI 、 NaBF_4 、 NaAsCF_6 、 KCF_3SO_3 、 KPF_6 、 KI 、 LiCF_3CO_3 、 NaClO_3 、 NaSCN 、 KBF_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 等。这些电解质盐可作为混合物使用,并且优选锂盐。

电解质盐的加入量相对于作为聚合物电解质的基体聚合物的共聚物中烯化氧为 **0.005-80mol%**、优选 **0.01-50mol%**。虽然本发明聚合物固体电解质用组合物可通过将电解质盐加入或混入（复合）上述共聚物和交联剂中而制备，但加入和复合的方法没有具体限制，例如可以提及以下方法：将共聚物、交联剂和电解质盐溶于适当溶剂如四氢呋喃、甲乙酮、乙腈、乙醇、二甲基甲酰胺等的方法；将共聚物、交联剂和电解质盐在室温或加热条件下机械混合的方法等等。

本发明的聚合物固体电解质用组合物没有具体限制，只要该组合物包含具有 **P3**、**P2**、**P1**、**P2** 和 **P3** 次序排列的聚合物、交联剂和电解质盐即可，其中 **P1** 是离子导电聚合物链段、**P2** 是非离子导电链段，**P3** 是具有交联点的聚合物链段。离子导电聚合物链段（**P1**）的例子包括上述嵌段链 **A**，非离子导电链段（**P2**）的例子包括上述嵌段链 **B1** 和 **B2**，具有交联点的聚合物链段的例子包括嵌段链 **C1** 和 **C2**。此外，交联剂和电解质盐的例子包括上述交联剂和电解质盐。

本发明的聚合物固体电解质没有具体限制，只要所述电解质包含上述共聚物和电解质盐即可，优选通过共聚物与交联剂反应得到的交联聚合物，然而，优选交联聚合物具有网络型微观相分离结构。而且，优选交联聚合物通过相对于 **1** 摩尔式(II)代表的重复单元使用 **0.01-2** 摩尔、更优选 **0.1-1** 摩尔交联剂而固化，或者利用分子中具有 **2** 个或更多异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物或分子中具有 **2** 个或更多环氧基团的环氧化合物作为交联剂而固化，或者交联聚合物具有衍生自交联剂的氨酯键。而且，优选具有微观相分离结构的交联聚合物。该交联聚合物可以利用各种能量如热、紫外线、红外辐射、微波等用交联剂交联共聚物而制备。

制备本发明的聚合物固体电解质的方法的例子包括：**(i)** 在共聚物和交联剂利用能量如热而完全交联之前，控制所述共聚物和交联剂，随后通过加入电解质盐而交联和固化的方法；**(ii)** 将具有不同交联条件的 **2** 种或更多种共聚物利用一种或更多种交联剂在仅交联一种共聚物的条件下进行交联，之后，加入电解质盐进一步交联和固化的方法；**(iii)** 将具有不同交联条件的 **2** 种或更多种共聚物利用一种或更多种交联剂和电解质盐在仅交联一种共聚物的条件下进行交联，之后，进行进一步交联和固化过程的方法；等等。

优选的是，将上述聚合物固体电解质用树脂组合物成型为片、薄膜、膜等形式之后，利用上述能量交联成为片、薄膜或膜的形式，其用作离子导电片、薄膜或膜。在此，成型或加工的适用性提高，从而提供显著应用优势。

作为制备聚合物固体电解质的片材等的方法，例如上述聚合物固体电解质用树脂组合物可利用各种涂布方法如辊涂法、幕涂法、旋涂法、浸渍法、浇铸法等为载体上成膜，随后利用上述能量进行交联反应，之后，移除所述载体而得到聚合物固体电解质的片材等。

本发明的聚合物固体电解质没有具体限制，只要所述电解质包含通过使具有 **P3**、**P2**、**P1**、**P2** 和 **P3** 次序排列的聚合物与交联剂反应得到的交联聚合物和电解质盐即可，其中 **P1** 是离子导电聚合物链段、**P2** 是非离子导电链段，**P3** 是具有交联点的聚合物链段。离子导电聚合物链段(**P1**)的例子包括上述嵌段链 **A**，非离子导电链段(**P2**)的例子包括上述嵌段链 **B1** 和 **B2**，具有交联点的聚合物链段的例子包括嵌段链 **C1** 和 **C2**。此外，交联剂和电解质盐的例子可以包括上述交联剂和电解质盐。此外，优选在上述具有 **P3**、**P2**、**P1**、**P2** 和 **P3** 次序排列的聚合物中存在微观相分离结构。

本发明的离子导电膜没有具体限制，只要其符合以下要求：膜包含离子导电聚合物链段(**P1**)、非离子导电聚合物链段(**P2**)和交联聚合物链段(**P4**)并且具网络型微观相分离结构；膜包含通过含有离子导电聚合物链段(**P1**)、非离子导电聚合物链段(**P2**)和具有交联点(**P3**)的聚合物链段的聚合物与交联剂反应得到的交联聚合物，并且具网络型微观相分离结构。优选的是具有上述 **P1**、**P2** 和 **P3** 链段的聚合物形成微观相分离结构。离子导电聚合物链段(**P1**)的例子包括上述嵌段链 **A**，非离子导电链段(**P2**)的例子包括上述嵌段链 **B1** 和 **B2**，具有交联点的聚合物链段的例子包括嵌段链 **C1** 和 **C2**，交联聚合物链段 **P4** 的例子可包含上述交联剂。由于在膜中具有网络微观相分离结构，因而可保持本发明的离子导电膜的离子电导率(导电性)和改善其物理性能、热性能、尤其是强度。

本发明的聚合物固体电解质电池的特征在于包含上述聚合物固体电解质或利用上述组合物大分子制备成型为膜的固体电解质，以及电极。

本发明的聚合物固体电解质电池的特征在于具有上述聚合物固体电解质或利用

聚合物固体组合物成型为膜的固体电解质，以及电极。

聚合物固体电解质电池可通过以下方法制备，例如预先将聚合物固体电解质用作成型体如膜，并将该成型体引入到电极之间的方法；或将包含如上述共聚物的聚合物和电解质盐的组合物利用各种涂布方法如辊涂法、幕涂法、旋涂法、浸渍法、浇铸法等电极上成型为膜，并且进一步排布其它电极的方法；等等。

优选用于电池的电极包括电极活化剂和具有 **B11**、**A11** 和 **C11** 排列次序的上述聚合物，其中嵌段链 **A11** 具有式(XX)代表的重复单元，嵌段链 **B11** 具有式(XXI)代表的重复单元。此外，根据需要，可以加入电解质盐。而且，优选电极为阴极时还包括导电材料。

嵌段链 **C11** 代表具有任意组分的嵌段链。嵌段链 **B** 和 **C11** 可以相同或不同。具体而言，具有式(XXII)代表的重复单元的嵌段链为优选例子。

术语“每一嵌段链 **A11** 和 **B11** 具有式(XX)或(XXI)代表的重复单元”是指所述嵌段链包含除对应于作为结构组分的各嵌段链的重复单元之外的重复单元以及所述嵌段链不包含该重复单元的两种情况。此外，当包含其它重复单元作为结构组分时，聚合成各式代表的重复单元的方式没有具体限制，可以是无规聚合、嵌段聚合、间同立构聚合等。

而且，“各聚合物链具有嵌段链 **B11**、**A11** 和 **C11** 的排列次序”是指各聚合物链可直接相互键合或经由其它组分如连接基团、聚合物链等间接相互键合。当包含作为结构组分的其它聚合物链时，该聚合物链可含有均聚物或二元或多元共聚物，在共聚物的情况下，其键合状态没有具体限制，可以是无规、嵌段或组分比逐渐变化的梯度状态。优选各嵌段链具有 **B11-A11-C11** 的键合序列。在此，术语“键合”是指各嵌段链直接键合或通过低分子连接基团如氧原子、亚烷基等间接键合等。

式(XX)代表的重复单元对应于式(I)代表的重复单元，除 **m1** 代表的部分含义之外，式(XX)中各符号所代表的意义与式(I)中的相同，并且其例子包括与式(I)相同的例子。此外，**m1** 是 5-100 的整数，优选 10-100 的整数。

式(XXI)代表的重复单元对应于式(III)代表的重复单元，除了 **R_{9a}** 代表的部分含义之外，式(XXI)中各符号所代表的意义与式(III)中的相同，并且其例子包括与式(III)

相同的例子。

式(XXII)代表的重复单元对应于式(III)代表的重复单元，式(XXII)中各符号所代表的意义与式(III)中的相同，并且其例子包括与式(III)相同的例子。具体而言，优选 R_{13a} 为芳基并且其含量为 5 摩尔或更多。

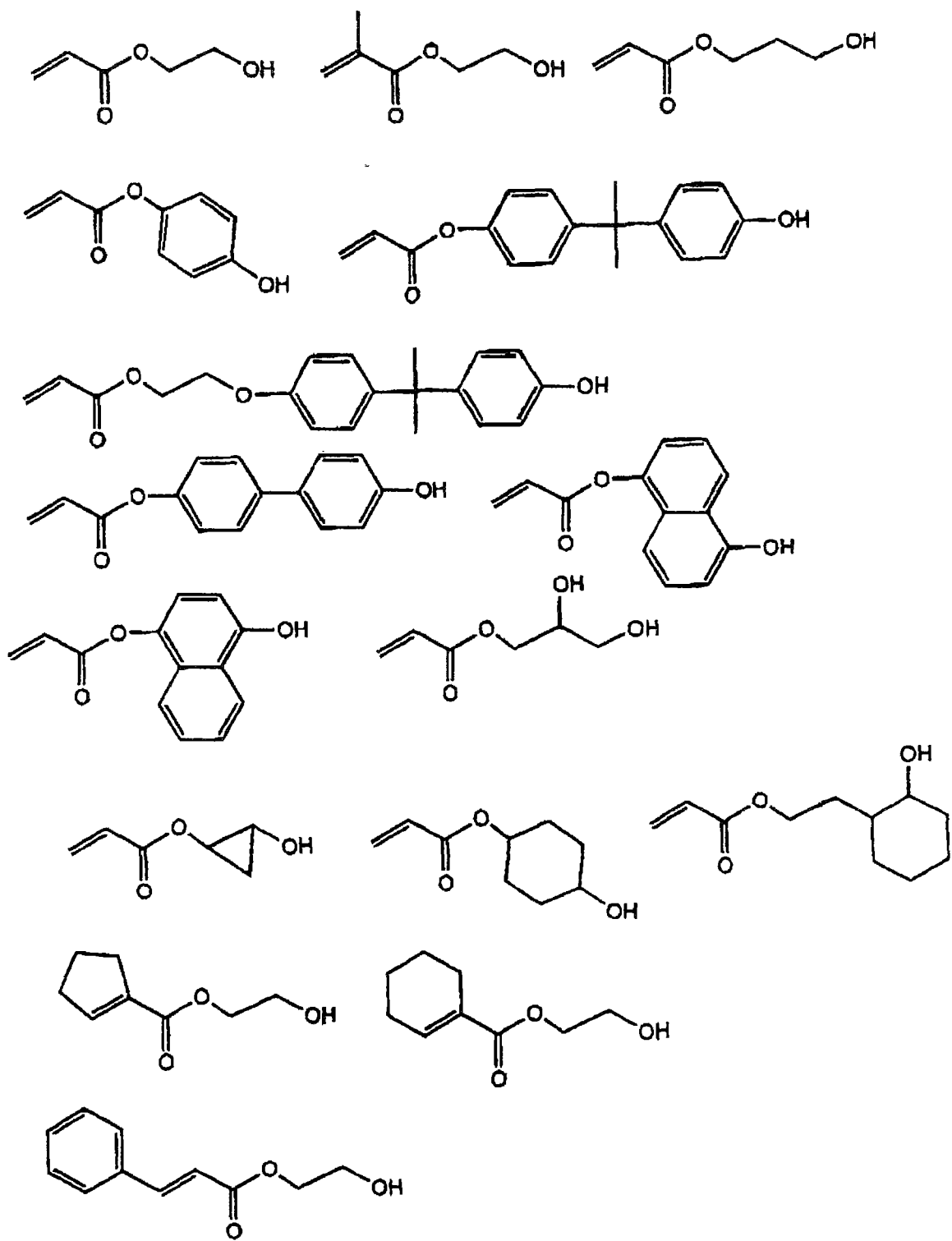
虽然包含在上述共聚物中的各重复单元的量没有具体限制，但优选包含 10 摩尔或更多的式(XX)代表的重复单元以及包含 5 摩尔或更多的式(XXI)和(XXII)代表的重复单元。

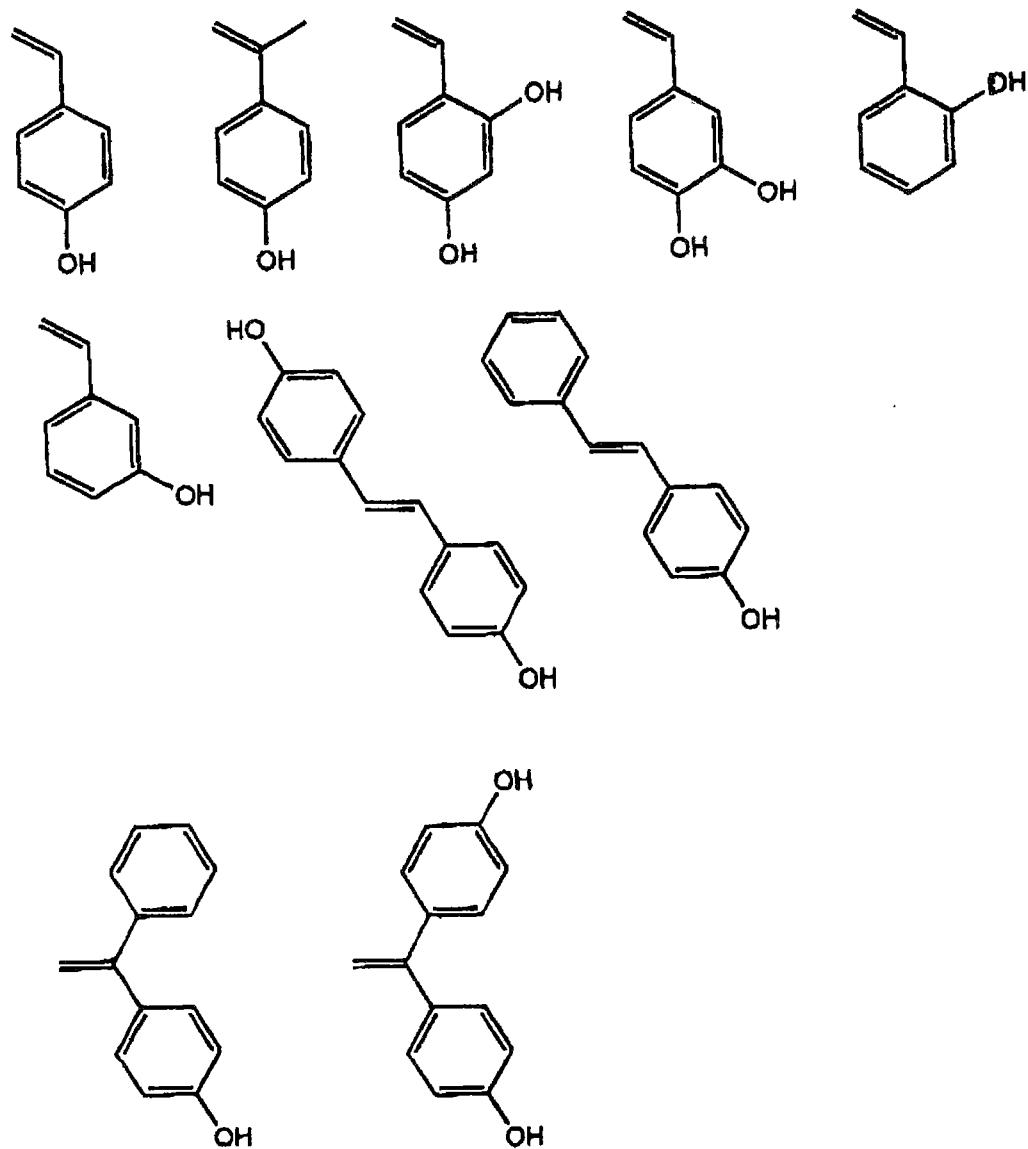
上述共聚物可包含作为结构组分的不同于式(XX)-(XXII)代表的重复单元的重复单元，所述重复单元的例子包括衍生自下列化合物的重复单元。而且，当嵌段链 C11 不含式(XXII)代表的重复单元时，可在其中使用上述重复单元。上述重复单元可单独或作为两种或更多的混合物使用。

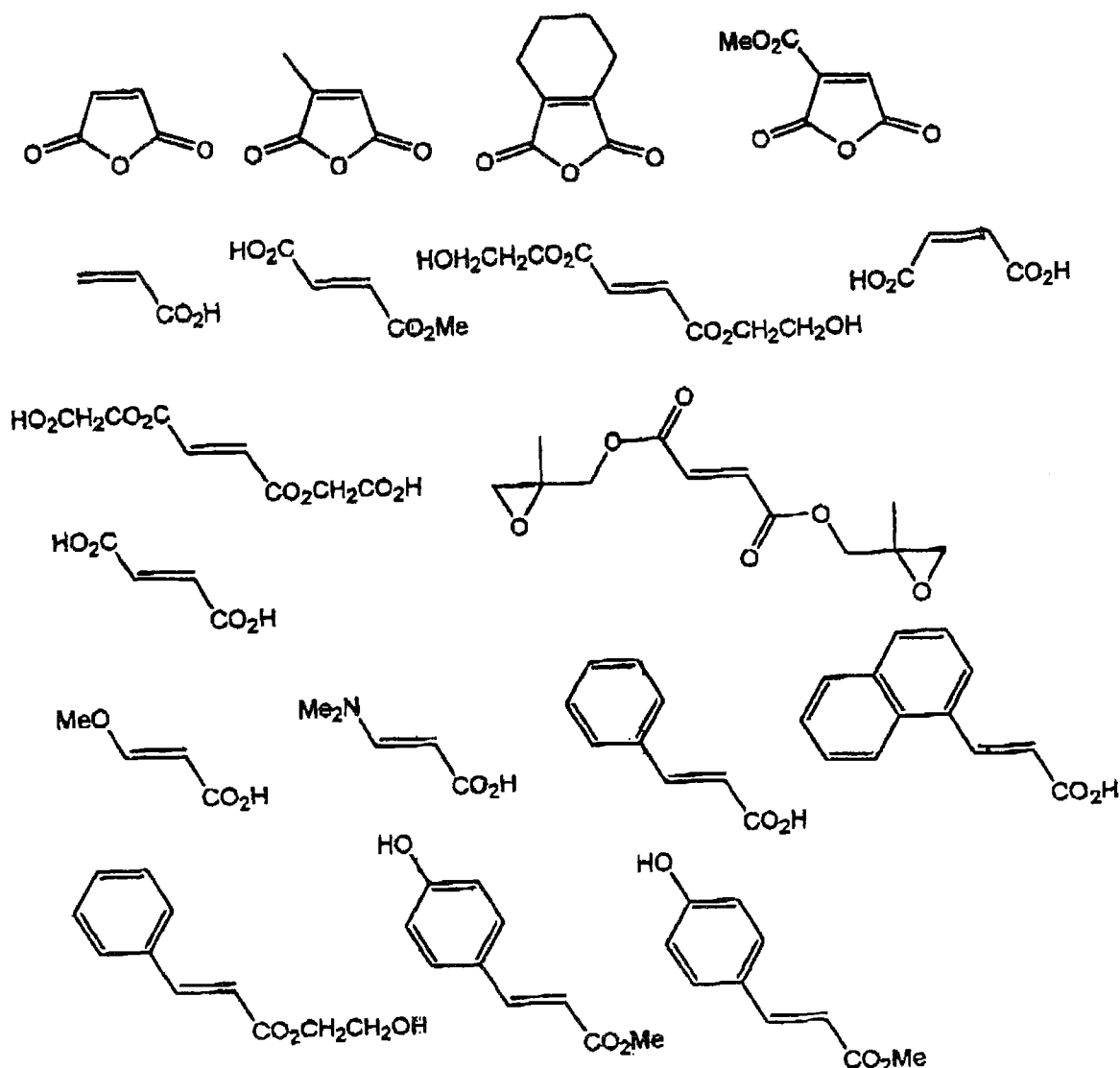
(甲基)丙烯酸酯，例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苯甲酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸-1-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸-2-甲基-2-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸-1-亚甲基-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸-1-亚乙基-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸-3,7-二甲基-1-金刚烷酯、(甲基)丙烯酸三环癸酯、(甲基)丙烯酸降冰片酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃酯、(甲基)丙烯酸四氢吡喃酯、(甲基)丙烯酸-3-氧环己酯、(甲基)丙烯酸丁内酯和(甲基)丙烯酸甲羟戊内酯；共轭二烯，例如 1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,6-己二烯、4,5-二乙基-1,3-辛二烯、3-丁基-1,3-辛二烯、氯丁二烯； α,β -不饱和酰亚胺，如 N-甲基马来酰亚胺和 N-苯基马来酰亚胺； α,β -不饱和腈如(甲基)丙烯腈；等等。

此外，可以包含具有能与单体共聚产生式(XX)-(XXII)代表的重复单元的分子内双键的重复单元，还可以包含具有至少一个分子内有机基团的重复单元，所述有机基团选自羟基、羧基、环氧基、酸酐基和氨基。该重复单元的例子包括衍生自下列化合

物的重复单元。这些重复单元可单独或作为两种或更多种重复单元的混合物使用。







式(XX)代表的重复单元与式(XXI)代表的重复单元和嵌段链 C 中存在的重复单元的总和的摩尔比, 即 $(XX)/((XXI)+(C11))$ 优选为 1/30-30/1。而且, 当嵌段链 C11 包含式(XXII)代表的重复单元时, 可以将式(XXII)代表的重复单元应用于上述混合比, 替代嵌段链 C11 中存在的重复单元。

虽然, 本发明共聚物的数均分子量没有具体限制, 但优选为 5000-1000000。如果数均分子量小于 5000, 则热和物理性能将会降低。如果数均分子量高于 1000000, 则其成型性或易成膜性将降低。而且, 虽然重均分子量(Mw)与数均分子链(Mn)之比(Mw/Mn)没有具体限制, 但为了形成下文所述的微观相分离结构, 优选为 1.01-2.50, 更优选为 1.01-1.50。

虽然上述共聚物的结构没有具体限制, 只要共聚物包含特定排列的嵌段链 A11、

B11 和 **C11** 即可, 但优选共聚物具有膜结构, 其中产生微观相分离结构, 尤其是网络微观相分离结构以保持高离子电导率。

上述共聚物可利用已知方法和条件采用具有可聚合双键可衍生各重复单元的化合物而制备, 所述已知方法如将过渡金属配合物用作催化剂并将具有一个或多个卤素原子的有机卤素化合物用作聚合反应引发剂的活性自由基聚合方法、利用稳定自由基的活性自由基聚合方法和活性阴离子聚合方法。这些方法中, 优选将过渡金属配合物用作催化剂并将具有一个或多个卤素原子的有机卤素化合物用作聚合反应引发剂的活性自由基聚合方法。

用于本发明的电极活化剂没有具体限制, 并且可以使用各种已知作为电极活化剂的化合物。例如, 可以提及的有: 金属, 如锂金属、银金属、锌金属等; 合金, 如 **Li-Al**; 黑铅、碳黑、氟化石墨、聚乙炔、通过烘烤、热分解、**CVD** 等方法得到的各种碳材料; 金属氧化物, 如 **MnO₂**、**CoO₂**、**V₂O₅**、**V₂O₆**、**TiO₂**、**WO₂**、**Cr₂O₅**、**Cr₃O₈**、**CuO**、**Cu₂V₂O₇**、**Bi₂O₃**、**Bi₂Pb₂O₅**、**Mo₈O₂**、**LiCoO₂** 等; **carcogen** 化合物, 如 **TiS₂**、**TiS₃**、**MoS₂**、**CuCo₂S₄**、**VSe₂**、**NbSe₂CrS₂**、**NbSe₃** 等; 含氧酸银, 如 **Ag₂CrO₄**、**Ag₂MoO₄**、**AgIO₃**、**Ag₂P₂O₇** 等; π -共轭聚合物, 如聚阴离子、聚吡咯、聚噻吩和聚对亚苯基等。

用于本发明的电解质盐可包括与用于聚合物电解质盐中相同的电解质盐, 具体而言, 各种卤化碱, 如 **LiClO₄**、**LiCF₃SO₃**、**LiBF₄**、**LiPF₄**、**LiAsF₆**、**LiAlCl₄**、**LiBr**、**LiSCN**、**LiI**、**LiC(CF₃SO₂)₃**、**LiN(CF₃SO₂)₂**、**NaClO₄**、**NaI**、**NaBF₄**、**NaSCN**、**KPF₆**、**KSCN** 等和具有有机阴离子的碱金属盐是优选例子。其中, 更优选锂盐。

虽然用于本发明的导电材料没有具体限制, 但其例子包括科琴黑、碳黑、乙炔黑、石墨、焦炭粉、黑铅等。具体而言, 更优选科琴黑和乙炔黑。

虽然包含在电极中的聚合物如共聚物和电解质盐的量没有具体限制, 但优选占电极组合物(除了载体)总量的 **0.5-15 重量%**。如果少于 **0.5 重量%**, 则与电解质的接触电阻变大, 如果大于 **15 重量%**, 则电导率下降。

虽然电极的制造方法没有具体限制, 但其例子包括以下方法: 将含聚合物和电解质盐的溶液浇铸或涂布在形成在载体上的含电极活化剂的层上的方法; 将含电极活化剂、聚合物和电解质盐的溶液浇铸或涂布在载体上的方法; 等等。

优选所用聚合物通过与电解质盐形成配合物而表现出导电性。更优选将聚合物用作电解质。

优选所用的电解质盐是用作电解质的盐。虽然用作电解质的盐和用于电极的盐在同一装置中可以相同或不同，但是优选其相同。其例子包括与电解质盐中所述的例子相同。

含聚合物和电解质盐的溶液中的固体组分浓度没有具体限制，但例如，优选范围为 0.5-10 重量%。

优选含电极活化剂的层除了电极活化剂之外，还包括至少一种选自用于粘合剂和电解质的聚合物。用作粘合剂的化合物没有具体限制只要其能够将电极活化剂固定在载体上并不影响导电性即可。其例子包括氟树脂如聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯等；和橡胶如丁苯橡胶等。其中，优选例子是氟树脂 (尤其是 PVDF)。

用作电解质的聚合物没有具体限制，只要其通过与电解质盐形成配合物而表现出导电性。虽然用作电池中的电解质的聚合物和用作电极的聚合物在同一装置中可以相同或不同，但优选相同。

包含电极活化剂的层可例如通过用含有电极活化剂和至少一种选自用于粘合剂和电解质的聚合物的聚合物的溶液涂布载体并将其干燥而制造。涂布方法没有具体限制，可以采用辊涂法、幕涂法、旋涂法、浸渍法、浇铸法等。

虽然浇铸或涂布的次数取决于所用溶液中固体组分的浓度，但优选浇铸或涂布进行 2 次或更多次。虽然涂布方法没有具体限制，但优选方法是在涂布之后保留溶剂以使聚合物和电解质盐可渗透至含有电极活化剂的层中。优选在浇铸或涂布溶液之后，将溶剂在常压或减压下逐步蒸发。

附图说明

图 1 是实施例 7 的共聚物的 TEM 图；

图 2 是实施例 7 的聚合物固体电解质的 TEM 图；

图 3 是示出实施例 15 中循环 1、5、10 和 20 次时放电容量与电压之间的关系。

具体实施方式

下文中，利用实施例详细说明本发明，但本发明不限于所述实施例。

实施例 1

(1) 合成聚 (St-b-HEMA-b-PME-400) 共聚物

在氩气氛下将 1mmol 正丁基锂加入 300g 四氢呋喃 (下文简称 THF) 中。随后，于 -78℃ 搅拌下向其中逐滴加入 48mmol 苯乙烯，将反应在相同温度下进一步保温 30 分钟。利用气相色谱 (下文中简称 GC) 确认反应完全。该步骤中，从反应系统中取出少量反应溶液作为样品，并通过加入甲醇终止样品中的反应。随后，利用凝胶渗透色谱 (下文中简称 GPC) 分析样品。分析结果示出所得苯乙烯为单分散聚合物 (数均分子量 (M_n) = 5000，且重均分子量 (M_w) 与 M_n 之比 (M_w/M_n) = 1.05)。接着，将 1mmol 二苯乙烯加入反应体系。随后，逐滴加入 38mmol 2-三甲硅烷氧乙基 (甲基) 丙烯酸酯 (下文中简称 HEMASi)，其通过 2-羟基乙基 (甲基) 丙烯酸酯 (下文中简称 HEMA) 的硅烷化而纯化和制备，并且共聚反应进一步保持 30 分钟。随后，利用 GPC 确认反应完全。取样自反应系统的少量反应溶液的 GPC 分析显示所得聚 (St-b-HEMASi) 是单分散聚合物 (M_n = 12800, M_w/M_n = 1.08)。接着，将蒸馏纯化的 81mmol 甲氧基聚乙二醇 (甲基) 丙烯酸酯 (NOF 公司生产的 “Blenmer PME-400”，在式 (XI) 中， $R_1=R_2=R_4$ =氢原子； $R_3=R_5$ =甲基； $m=9$ ；下文中简称 “PME-400”) 逐滴加入反应系统中，并且共聚反应保持 1 小时。利用 GC 确认反应完全之后，通过加入甲醇终止反应。该反应溶液的 GPC 分析显示所得聚 (St-b-HEMASi-b-PME-400) 为单分散聚合物 (M_n =53000 且 M_w/M_n =1.11)。

接下来，在弱酸环境下利用 N/2 盐酸对衍生自 HEMASi 的重复单元进行去硅烷基化反应，同时反应溶液温度保持室温。去硅烷基化之后，在反应溶液中加入酸吸收剂 (Showa Chemical industry Co., Ltd 生产的 “Carplex#1120”)。之后，搅拌和过滤反应溶液。经过滤的溶液在减压下挥发，并得到共聚物。所得共聚物的 GPC 分析显示该共聚物为单分散聚合物 (M_n =50500, M_w/M_n =1.11)。而且， ^{13}C NMR 分析显示该共聚物具有聚 (St-b-HEMA-b-PME-400) 的结构，其中衍生自 PME-400 的重复单

元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 54%，并且衍生自 HEMA 的重复单元的上述摩尔数之比为 20%。

(2) 制备聚合物固体电解质用组合物

将 2g 上述所得共聚物和作为交联剂的 0.13g 甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯在氩气氛下溶于 20ml 丙酮中。随后，将 0.15g LiClO_4 加入溶液中并均匀溶解，从而得到聚合物固体电解质用组合物。

(3) 制造固体电解质膜并评价性能

在氩气氛下，将上述组合物倾倒和涂覆在 Teflon（注册商标）板上，室温下静置 24 小时，随后在 60℃ 下减压干燥 24 小时，之后在 100℃ 下干燥 5 小时，得到均匀的固体电解质膜（厚度：100 μm ）。将该固体电解质膜在氩气氛下置于铂板之间，利用频率为 5-10MHz 的阻抗分析仪（Solartron-1260）基于复阻抗分析测量离子电导率。结果，离子电导率在 23℃ 下为 $6 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。

而且，利用上述相同方法制备另一聚合物固体电解质用组合物，只是不加入 LiClO_4 ，并利用上述相同方法将所得组合物成膜。测量所得交联膜的动态粘弹性。结果显示交联膜在 23℃ 下粘弹性为 3MPa。对交联膜内部结构的观察显示其具有网络微观相分离结构。

实施例 2

(1) 合成聚（HEMA-b-PME-400-b-HEMA）共聚物

在氩气氛下，向 300g 四氢呋喃中加入 1.6mmol 四聚 α -甲基苯乙烯二钠。随后，于 -78℃ 搅拌下向其中逐滴加入 38mmol HEMASi，将反应保持 30 分钟。利用 GC 确认反应完全。该步骤中，从反应系统中取出少量反应溶液作为样品，利用 GPC 分析样品。分析结果示出所得聚 HEMASi 为单分散聚合物（ $M_n=5100$ ，且 $M_w/M_n=1.10$ ）。接着，将蒸馏纯化的 114mmol PME-400 逐滴加入反应体系并且共聚反应再保持 30 分钟。利用 GPC 确认反应完全之后，通过加入甲醇终止反应。该反应溶液的 GPC 分析显示所得聚（PME-400-b-HEMASi-b-PME-400）为单分散聚合物（ $M_n=40100$ 且 $M_w/M_n=1.12$ ）。接着，使反应溶液温度等于室温，通过根据实施例 1 所述的从脱

保护基步骤至减压纯化步骤的过程最终得到共聚物。

所得共聚物的 GPC 分析显示该共聚物为单分散聚合物 ($M_n=38400$, $M_w/M_n=1.12$)。而且, ^{13}C NMR 测量显示该共聚物具有聚(PME-400-b-HEMA-b-PME-400)的结构, 其中衍生自 PME-400 的重复单元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 75%, 并且衍生自 HEMA 的重复单元的上述摩尔数之比为 25%。

(2) 制备聚合物固体电解质用组合物

将 2g 上述所得共聚物和作为交联剂的 0.10g 甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯在氩气氮下溶于 20g 丙酮中。随后, 将 0.17g LiClO_4 加入所得溶液中并均匀溶解, 从而制备聚合物固体电解质用组合物。

(3) 制造固体电解质膜并评价性能

利用与实施例 1 相同的方法制造干态电解质膜, 并测量其离子电导率。结果, 离子电导率为 $8 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。

而且, 形成不含电解质盐的交联膜。测量该交联膜的动态粘弹性。结果显示交联膜在 23°C 下粘弹性为 1MPa。对交联膜的内部结构的观察显示呈现均一结构。

实施例 3

(1) 合成聚(PME-1000-b-St-b-HEA) 共聚物

在氩气氛下, 将 0.3mmol 氯化亚铜加入预先通有氩气的 70g 水中。随后, 将 0.6mmol 联吡啶和 27mmol 甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯(NOF 公司生产的“Blenmer PME-1000”; 见式(XI), $R_1=R_2=R_4=\text{氢原子}$; $R_3=R_5=\text{甲基}$; $m=23$; 下文简称 PME-1000) 加入其中, 随后混合均匀。接着, 将 0.3mmol 2-溴异丁酸乙酯加入其中, 在搅拌下于室温引发聚合反应。反应引发 5 小时之后, 将反应体系冷却至 0°C 以终止聚合反应。聚合转化率为 90%。随后, 向反应溶液中加入 500mmol THF 和过量的硫酸镁, 过滤反应溶液。将滤液进行柱纯化, 除去金属配合物和未反应单体。接着, 使经过滤的溶液在减压下挥发, 得到聚(PME-1000)。对所得聚(PME-1000) 的 GPC 分析显示其为单分散聚合物 ($M_n=91000$ 且 $M_w/M_n=1.15$)。

接着,在氩气氛下,向预先通有氩气的 23.6g 甲苯中加入 0.1mmol 氯化亚铜、0.2mmol 联吡啶、0.1mmol 聚(PME-1000)、9.8mmol 苯乙烯和 1mmol 正辛烷,随后混合均匀,在搅拌的同时通过加热至 100℃引发聚合反应。反应引发 20 小时之后,将反应体系冷却至 0℃以终止聚合反应。GC 分析显示苯乙烯的聚合转化率为 70%。该反应溶液以上述相同方法进行柱纯化和减压纯化,所得聚(PME-1000-b-St)经进一步分析显示其为单分散聚合物($M_n=96000$ 且 $M_w/M_n=1.21$)。

接着,在氩气氛下,向预先通有氩气的 23.9g 甲苯中加入 0.1mmol 氯化亚铜、0.2mmol 联吡啶、0.1mmol 聚(PME-1000-b-St)、5.4mmol 2-羟乙基丙烯酸酯(下文中简称 HEA)和 1mmol 正辛烷,随后混合均匀,在搅拌的同时通过加热至 80℃引发聚合反应。反应引发 20 小时之后,将反应体系冷却至 0℃以终止聚合反应。GC 分析显示 HEA 的聚合转化率为 80%。该反应溶液以上述相同方法进行柱纯化和减压纯化,所得聚合物进一步进行 GPC 分析。该分析显示该聚合物为单分散聚合物($M_n=101000$ 且 $M_w/M_n=1.25$)。而且, ^{13}C NMR 测量显示该共聚物具有聚(PME-1000-b-St-b-HEA)的结构,其中衍生自 PME-1000 的重复单元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 47%,并且衍生自 HEA 的重复单元的上述摩尔数之比为 25%。

(2) 制备聚合物固体电解质用组合物

将 2g 上述所得共聚物和作为交联剂的 0.07g 甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯在氩气氛下溶于 20ml 丙酮中。随后,将 0.20g LiClO_4 加入所得溶液中并均匀溶解,从而制备聚合物固体电解质用组合物。

(3) 制造固体电解质膜并评价性能

利用与实施例 1 相同的方法制造固体电解质膜,并测量其离子电导率。结果,离子电导率为 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ (23℃)。

而且,形成不含电解质盐的交联膜。测量该交联膜的动态粘弹性。结果显示交联膜在 23℃下粘弹性为 0.7MPa。对交联膜的内部结构的观察显示呈现微观相分离结构。

实施例 4

(1) 合成聚(PME-400-b-MA)共聚物

在氩气氛下,将 0.3mmol 氯化亚铜、0.6mmol 联吡啶和 54mmol PME-400 加入预先通有氩气的 126g 水中。随后,将 0.3mmol 2-溴异丁酸乙酯加入其中,在搅拌下于室温引发聚合反应。反应引发 5 小时之后,将反应体系冷却至 0℃以终止聚合反应。聚合转化率为 90%。随后,向反应溶液中加入 500mmol THF 和过量的硫酸镁,过滤反应溶液。将滤液进行柱纯化,除去金属配合物和未反应单体。接着,使经过滤的溶液在减压下挥发,得到聚(PME-400)。对所得聚(PME-400)的 GPC 分析显示其为单分散聚合物($M_n=80300$ 且 $M_w/M_n=1.15$)。

接着,在氩气氛下,向预先通有氩气的 23g 甲苯中加入 0.1mmol 氯化亚铜、0.2mmol 联吡啶、0.1mmol 聚(PME-400)、28mmol 三甲硅烷基(甲基)丙烯酸酯(下文中简称 MA-TMS),其通过(甲基)丙烯酸酯(下文中简称 MA)与三甲基氯甲硅烷的硅烷基化而纯化和制备,随后混合均匀,在搅拌的同时通过加热至 80℃引发聚合反应。反应引发 20 小时之后,将反应体系冷却至 0℃以终止聚合反应。GC 分析显示 MA-TMS 的聚合转化率为 80%。而且, GPC 分析显示所得的聚(PME-400-b-MA-TMS)的性质为 $M_n=115500$ 和 $M_w/M_n=1.22$ 。接着,将该反应溶液进行柱纯化,除去金属配合物和未反应单体。通过根据实施例 3 所述的从脱保护基步骤至减压纯化步骤的过程进一步处理所纯化的溶液而最终得到共聚物。对所得共聚物进行的 GPC 分析显示该共聚物的性质为 $M_n=99300$ 和 $M_w/M_n=1.22$ 。而且, ^{13}C NMR 测量显示所得共聚物具有聚(PME-400-b-MA)的结构,其中衍生自 PME-400 的重复单元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 42%,并且衍生自 MA 的重复单元的上述摩尔数之比为 58%。

(2) 制备聚合物固体电解质用组合物

将 2g 上述所得的聚(PME-400-b-MA)和作为交联剂的 0.5g 缩水甘油胺环氧树脂(Tohto Kasei Co., Ltd 制造的“Epotohto YH-434”;环氧值:120)在氩气氛下溶于 20ml THF 中。随后,将 0.16g LiClO_4 加入所得溶液中并均匀溶解,从而制备聚合物固体电解质用组合物。

(3) 制造固体电解质膜并评价性能

在氩气氛下，将上述聚合物固体电解质用组合物倾倒和分布在 Teflon（注册商标）板上，室温下静置 24 小时，随后在 60℃下减压干燥 5 小时，之后在 130℃下干燥 5 小时，得到固体电解质均匀膜（厚度：100μm）。利用与实施例 1 相同的方法测量离子电导率。离子电导率为 5×10^{-5} S/cm。

而且，形成不含电解质盐的交联膜。测量该交联膜的动态粘弹性。结果显示交联膜在 23℃下粘弹性为 1.5MPa。利用透射电子显微镜观察该交联膜显示呈现均一结构。

实施例 5

（1）合成聚（PME-1000-b-St-b-PHS）共聚物

在氩气氛下，将 0.3mmol s-丁基锂（下文中简称 SBL）加入 150g 四氢呋喃中。随后，于 -60℃搅拌下逐滴加入 30mmol 苯乙烯，并将反应在相同温度下再保持 30 分钟。利用 GC 确认反应完全。该步骤中，从反应系统中取出少量反应溶液作为样品，通过加入甲醇终止试样中的反应。随后，利用 GPC 分析试样。分析结果显示所得的聚苯乙烯为单分散聚合物（ $M_n=10000$ ，且 $M_w/M_n=1.08$ ）。接着，将 3mmol p-(1-乙氧乙氧基)苯乙烯（下文中简称 PEES）逐滴加入反应体系，并进一步保持反应 30 分钟。利用 GC 确认反应完全。通过加入甲醇终止反应。该步骤中，从反应系统中取出少量反应溶液作为样品，通过加入甲醇终止试样中的反应。随后，利用 GPC 分析试样。分析结果显示所得聚（St-b-PEES）为单分散聚合物（ $M_n=11800$ 且 $M_w/M_n=1.08$ ）。接着，将 3mmol 氯化锂加入反应体系，搅拌反应溶液 15 分钟。随后，向其中逐滴加入 15mmol PME-1000，再保持反应 30 分钟。在通过 GC 确认反应完全之后加入甲醇终止反应。GPC 分析显示所得的聚（St-b-PEES-b-PME-1000）为 $M_n=63000$ 和 $M_w/M_n=1.10$ 的单分散聚合物。

接着，使反应溶液的温度等于室温，向其中加入 0.5g N/2 盐酸，搅拌该反应溶液 30 分钟。在通过 GC 确认反应完全之后加入甲醇终止反应。对衍生自 PEES 的重复单元进行去硅烷基化。在去硅烷基化之后，在反应溶液中加入酸吸收剂（Showa Chemical industry Co., Ltd 生产的“Carplex#1120”）。搅拌反应溶液 10 分钟，随后

过滤。通过减压纯化滤液除去溶剂组分，得到半固态的共聚物。根据对所得聚合物的¹³CNMR 分析确认制备得到具有聚(St-b-PHS-b-PME-1000)结构的共聚物，其中，由于发现没有衍生自1-乙氧乙氧基团的季碳的100ppm信号，因此通过完成去保护基反应形成p-羟基苯乙烯(下文中简称PHS)骨架，包含作为侧链的甲氧基聚乙二醇。而且，确认所得聚合物是单峰聚合物，PHS单元(Zmol)与PME1000(Xmol)和St(Ymol)单元的总和之比： $Z/(X+Y)=0.067$ 并且 $M_n=62200$ 。

(2) 制备聚合物固体电解质用组合物

将2g上述所得共聚物和作为交联剂的0.5g分子中具有三个环氧基团的缩水甘油胺环氧树脂(Tohto Kasei Co., Ltd 制造的“Epotohto YH-434”; 环氧值: 120)在氩气氛下溶于20ml丙酮中。随后，将0.17g LiClO₄加入所得溶液中并均匀溶解。

(3) 制造固体电解质膜并评价性能

在氩气氛下，将上述聚合物固体电解质用组合物倾倒和分布在Teflon(注册商标)板上，室温下静置24小时，随后在130℃下减压干燥5小时，得到固体电解质均匀膜(厚度: 100μm)。将该固体电解质膜在氩气氛下置于铂板之间，利用频率为5-10MHz的阻抗分析仪(Solartron-1260)基于复阻抗分析测量离子电导率。结果，离子电导率为 8×10^{-5} S/cm (23℃)。

而且，固体电解质膜的动态粘弹性。结果显示固体电解质膜在23℃下粘弹性为2MPa。而且，利用电子显微镜观察该交联膜显示呈现网络微观相分离结构。

实施例 6

在氩气氛下，将81mmol PME-400、38mmol St和28mmol(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(下文中简称GMA)加入60g甲苯中。随后，向其中加入2mmol 2,2-偶氮-(2,4-二甲基戊腈)，在65℃下加热并搅拌5小时，随后在90℃下持续1小时。将反应溶液冷却至0℃之后，在搅拌下将其倒入过量己烷中。静置之后，除去上清液。60℃下真空干燥残余物24小时。所得聚合物在室温下为半固态。GPC分析显示其 $M_n=55000$ 。而且，¹³CNMR分析显示其为无规共聚物，各组分为

PME-400/St/GMA=56/24/20（摩尔比）。

（2）制备聚合物固体电解质用组合物

将 2g 上述所得共聚物、作为交联剂的 0.18g 4-甲基六羟基邻苯二酸酐和作为反应引发剂的 0.002g 苯甲基二甲基胺在氩气氛下溶于 20ml 丙酮中。随后，将 0.15g LiClO_4 加入所得溶液中并均匀溶解。

（3）制造固体电解质膜并评价性能

在氩气氛下，将上述聚合物固体电解质用组合物倾倒和分布在 **Teflon**（注册商标）板上，室温下静置 24 小时，随后在 60℃下干燥 5 小时，之后在 130℃下减压干燥 5 小时，得到固体电解质均匀膜（厚度：100 μm ）。将该固体电解质膜在氩气氛下置于铂板之间，利用频率为 5-10MHz 的阻抗分析仪（**Solartron-1260**）基于复阻抗分析测量离子电导率。结果，离子电导率为 $8 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ （23℃）。而且，测量固体电解质膜的动态粘弹性。结果显示固体电解质膜在 23℃下粘弹性为 0.5MPa。

对比实施例 1

将在实施例 1-6 中得到的共聚物各 2g 溶于 20g THF 中。将各所得溶液倾倒或分布在 **Teflon**（注册商标）板上，室温下静置 24 小时，随后在 60℃下干燥 24 小时，之后在 100℃下减压干燥 5 小时，成膜。然而，全部所得的膜均很粘。由于不能牵引所述膜，因此不能测量。

实施例 7

（1）合成 C-B-A-B-C 型嵌段接枝共聚物

在氩气氛下，将 0.1mmol 二氯三（三苯基磷）钨和 30mmol 甲氧基聚乙二醇单（甲基）丙烯酸酯（NOF 公司生产的“**Blenmer PME-1000**”；见式（XI）， $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_4=\text{H}$ 原子； $\text{R}_3=\text{R}_5=\text{CH}_3$ ； $m=23$ ；下文中简称 **PME-1000**）加入 78g 预先通有氩气的甲苯中，并将其混合均匀。随后，向其中加入 0.4mmol 二正丁基胺和 0.2mmol 2,2-二氯乙酰基苯基酮，搅拌下加热至 80℃引发聚合反应。反应引发后经过 22 小时，将反应溶液冷却至 0℃以终止聚合反应。反应溶液的 GPC 分析显示 **PME-1000** 的聚合物转

化率为 50%。接着,通过柱纯化从反应溶液中除去金属配合物和未反应单体。之后,通过减压挥发溶液得到聚 PME-1000 (下文中简称 p-PME-1)。GPC 分析显示所得 p-PME-1 为 $M_n=83000$ 的单分散聚合物。

接着,在氩气氛下,将 0.04mmol 氯代五甲基环戊二烯基双(三苯基磷)钨(下文中简称 CPS)、0.2mmol p-PME-1、17mmol 苯乙烯(下文中简称 St)和 5mmol 正辛烷加入预先通有氩气的 43g 甲苯中,并将其均匀混合。再向其中加入 0.4mmol 二正丁基胺,搅拌下加热至 100℃引发共聚反应。反应引发后经过 45 小时,将反应溶液冷却至 0℃以终止共聚反应。GC 分析显示 St 的转化率为 60%。接着,使反应溶液经柱纯化并如上所述减压纯化,最终得到聚(St-b-PME-1000-b-St)(下文中简称 p-SbP-1)。GPC 分析显示所得 p-SbP-1 为 $M_n=88000$ 的单分散聚合物。

接着,在氩气氛下,将 0.04mmol CPS、0.2mmol p-SbP-1、9mmol 2-羟基乙基丙烯酸酯(下文中简称 HEA)和 5mmol 正辛烷加入预先通有氩气的 45g 甲苯中,并将其均匀混合。再向其中加入 0.4mmol 二正丁基胺,搅拌下加热至 80℃引发共聚反应。GC 分析显示 HEA 的转化率为 40%。接着,使反应溶液经柱纯化并如上所述减压纯化,最终得到共聚物。GPC 分析显示所得共聚物为 $M_n=91000$ 的单分散聚合物。此外, ^{13}C NMR 测量显示所得共聚物为嵌段/接枝共聚物(下文中简称 BL-1),其具有聚(HEA-b-St-b-PME-1000-b-St-b-HEA)结构,其中衍生自 PME-1000 的重复单元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 50%,衍生自 St 的重复单元的上述摩尔数之比为 33%,并且衍生自 HEA 的重复单元的上述摩尔数之比为 17%。

将 2g 上述所得 BL-1 溶于 THF 中,并且将该溶液倾倒或分布在 Teflon(注册商标)板上,室温下静置 24 小时,随后在 60℃下减压干燥 5 小时,之后在 100℃下干燥 10 小时,成膜(厚度 100 μm)。利用透射电子显微镜观察所得膜的内部结构显示内部呈现网络结构(见图 1)。

(2) 制备聚合物固体电解质用组合物

将 2g BL-1 和作为交联剂的 0.04g 甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯(下文中简称 TDI)在氩气氛下溶于 20g THF 中。随后,将 0.21g LiClO_4 (下文中简称 LiPC)加入所得溶液中并均匀溶解,从而制备聚合物固体电解质用组合物。

(3) 制造固体电解质膜并评价性能

在氩气氛下, 将上述组合物倾倒和分布在 **Teflon** (注册商标) 板上, 室温下静置 24 小时, 随后在 60℃ 下减压干燥 5 小时, 之后在 100℃ 下干燥 10 小时, 得到固体电解质均匀膜 (厚度: 100 μm)。将该固体电解质膜在氩气氛下置于铂板之间, 利用频率为 5-10MHz 的阻抗分析仪 (**Solartron-1260**) 基于复阻抗分析测量离子电导率。结果, 分析显示离子电导率为 $7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ (23℃)。

而且, 利用上述相同方法制备另一组合物, 只是不加入 **LiPC**, 并且利用上述相同的方法形成具有所得组合物的膜。测量所得交联膜的动态粘弹性并利用透射电子显微镜观察其内部结构。结果显示交联膜在 23℃ 下粘弹性为 8MPa。TEM 观察显示存在网络微观相分离结构 (见图 2)。

实施例 8

根据与实施例 7 相同的方法, 利用得自实施例 7 的嵌段/接枝共聚物 **BL-1** 制备聚合物固体电解质用组合物。随后, 利用与实施例 7 相同的方法制备固体电解质膜, 测量该膜的离子电导率和动态粘弹性, 以及利用 TEM 观察其内部结构。结果显示该膜的离子电导率为 $2 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ (23℃)。而且, TEM 对内部结构的观察显示存在网络微观相分离结构。

实施例 9

(1) 合成 C-B-A-B-C 型嵌段接枝共聚物

在氩气氛下, 将 0.05mmol 二氯三(三苯基磷) 钨和 50mmol 甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯 (NOF 公司生产的 “**Blenmer PME-400**”; 见式 (XI), $R_1=R_2=R_4$ =氢原子; $R_3=R_5$ =甲基; $m=9$; 下文中简称 **PME-400**) 加入 54g 预先通有氩气的甲苯中, 并将其混合均匀。随后, 向其中加入 0.2mmol 二正丁基胺和 0.1mmol 2,2-二氯乙酰基苯基酮, 搅拌下加热至 80℃ 引发聚合反应。反应引发后经过 30 小时, 将反应溶液冷却至 0℃ 以终止聚合反应。反应溶液的 GPC 分析显示 **PME-400** 的聚合物转化率为 60%。接着, 通过柱纯化从反应溶液中除去金属配合物和未反应单体。之后, 通

过减压挥发溶液得到聚 PME-400（下文中简称 p-PME-2）。GPC 分析显示所得 p-PME-2 为 $M_n=140000$ 的单分散聚合物。

接着，在氩气氛下，将 0.02mmol CPS、0.1mmol p-PME-2、29mmol St 和 5mmol 正辛烷加入预先通有氩气的 40g 甲苯中，并将其均匀混合。再向其中加入 0.2mmol 二正丁基胺，搅拌下加热至 100℃ 引发共聚反应。反应引发后经过 30 小时，将反应溶液冷却至 0℃ 以终止共聚反应。GC 分析显示 St 的转化率为 50%。接着，使反应溶液经柱纯化并如上所述减压纯化，最终得到聚（St-b-PME-400-b-St）（下文中简称 p-SbP-2）。GPC 分析显示所得 p-SbP-2 为 $M_n=155000$ 的单分散聚合物。

接着，在氩气氛下，将 0.02mmol CPS、0.1mmol p-SbP-2、13mmol HEA 和 5mmol 正辛烷加入预先通有氩气的 40g 甲苯中，并将其均匀混合。再向其中加入 0.2mmol 二正丁基胺，搅拌下加热至 80℃ 引发共聚反应。反应引发后经过 20 小时，将反应溶液冷却至 0℃ 以终止共聚反应。GC 分析显示 HEA 的转化率为 33%。接着，使反应溶液经柱纯化并如上所述减压纯化，最终得到共聚物。GPC 分析显示所得共聚物为 $M_n=160000$ 的单分散聚合物。此外， ^{13}C NMR 测量显示所得共聚物为嵌段/接枝共聚物（下文中简称 BL-2），其具有聚（HEA-b-St-b-PME-400-b-St-b-HEA）结构，其中衍生自 PME-400 的重复单元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 60%，衍生自 St 的重复单元的上述摩尔数之比为 32%，并且衍生自 HEA 的重复单元的上述摩尔数之比为 8%。

（2）制备聚合物固体电解质用组合物

将 2g BL-2 和作为交联剂的 0.04g TDI 在氩气氛下溶于 20g THF 中。随后，将 0.18g LiPC 加入所得溶液中并均匀溶解，从而制备聚合物固体电解质用组合物。

（3）制造固体电解质膜并评价性能

利用与实施例 7 相同的方法采用上述组合物制造固体电解质膜（厚度 100 μm ）。并测量其离子电导率和动态粘弹性，并利用 TEM 观察其内部结构。

结果显示该膜的离子电导率为 $3.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ (23℃)，粘弹性为 10MPa (23℃)。而且，TEM 对内部结构的观察显示存在与实施例 7 中发现的结构相同的网络微观相分离结构。

实施例 10

(1) 合成 C-B-A-B-C 型嵌段接枝共聚物

在氩气氛下，将 0.04mmolCPS、0.02mmol 得自实施例 7 的 p-SbP-1、15mmol 三甲硅烷基（甲基）丙烯酸酯（下文中简称 MA-TMS）和 5mmol 正丁烷加入 47g 预先通有氩气的甲苯中，并将其混合均匀，其中所用的 MA-TMS 预先通过（甲基）丙烯酸（下文中简称 MA）与三甲硅烷氯的硅烷基化反应而制备和纯化。随后，向其中加入 0.4mmol 二正丁基胺，搅拌下加热至 80℃引发共聚反应。反应引发后经过 30 小时，将反应溶液冷却至 0℃以终止聚合反应。GC 分析显示 MA-TMS 的转化率为 45%。接着，使溶液经过上述柱纯化和减压纯化，最终得到聚（MA-TMS-b-St-b-PME-1000-b-St-b-MA-TMS）（下文中简称 p-SbP-3）。GPC 分析显示所得聚合物为 $M_n=93000$ 的单分散聚合物。该 p-SbP-3 溶于 THF，并制备其 10% 的溶液。室温下在弱酸环境中通过加入 N/2 盐酸对 MA-TMS 的重复单元进行去硅烷基化反应。通过加入乙酸乙酯和水来萃取其中去硅烷基化反应已结束的反应溶液。通过仅加入水而反复进行溶剂萃取，直至下层（水层）的酸度变为中性。在所述层的酸度成为中性之后，通过减压挥发而从上层（有机层）得到聚合物。GPC 分析显示所得聚合物为 $M_n=90000$ 的单分散聚合物。而且， ^{13}C NMR 测量显示所得聚合物为嵌段/接枝共聚物（下文中简称 BL-3），其具有聚（MA-TMS-b-St-b-PME-1000-b-St-b-MA）结构，其中衍生自 PME-1000 的重复单元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 51%，衍生自 St 的重复单元的上述摩尔数之比为 33%，并且衍生自 HEA 的重复单元的上述摩尔数之比为 16%。

(2) 制备聚合物固体电解质用组合物

将 2g BL-3 和作为交联剂的 0.05g 缩水甘油基氨酯环氧树脂（Tohto Kasei Co., Ltd 制造的“Epotohto YH-434；环氧值：120），其分子内具有三个环氧基团，在氩气氛下溶于 20mlTHF 中。随后，将 0.21g LiPC 加入所得溶液中并均匀溶解，从而制备聚合物固体电解质用组合物。

(3) 制造固体电解质膜并评价性能

利用与实施例 7 相同的方法采用上述组合物制造固体电解质膜（厚度 100 μm ），只是所倾倒和分布的组合物在室温下静置 24 小时并随后在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下减压干燥 5 小时，之后在 130 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 5 小时。测量其离子电导率和动态粘弹性。而且，对其内部结构进行 TEM 观察。

结果显示该膜的离子电导率为 $4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ (23 $^{\circ}\text{C}$)，粘弹性为 5MPa (23 $^{\circ}\text{C}$)。而且，TEM 观察显示存在与实施例 7 中发现的结构相同的网络微观相分离结构。

实施例 11

(1) 合成 C-B-A-B-C 型嵌段接枝共聚物

在氩气氛下，将 0.02mmolCPS、0.1mmol 得自实施例 7 的 p-SbP-1、13mmol m-叔丁氧基苯乙烯（下文中简称 MTBST）和 5mmol 正辛烷加入 70g 预先通有氩气的甲苯中，并将其混合均匀。随后，向其中加入 0.2mmol 二正丁基胺，搅拌下加热至 100 $^{\circ}\text{C}$ 引发共聚反应。反应引发后经过 30 小时，将反应溶液冷却至 0 $^{\circ}\text{C}$ 以终止共聚反应。GC 分析显示 MTBST 的转化率为 50%。接着，使反应溶液经上述柱纯化和减压纯化，最终得到聚(MTBST-b-St-b-PME-1000-b-St-b-MTBST)(下文中简称 p-SbP-4)。GPC 分析显示所得聚合物为 $M_n=167000$ 的单分散聚合物。该 p-SbP-4 溶于甲苯/乙醇混合溶剂（重量比 1:1），并制备其 10% 的溶液。65 $^{\circ}\text{C}$ 下通过加入 1.2mmol 浓硫酸对进行脱保护基反应。接着，使反应溶液温度等于室温，在反应溶液中加入酸吸收剂（Showa Chemical industry Co., Ltd 生产的“Carplex#1120”）。搅拌反应溶液 10 分钟，随后过滤。通过减压挥发滤液除去溶剂组分，得到半固态的共聚物。根据对所得聚合物的 $^{13}\text{CNMR}$ 分析确认通过完成脱保护基反应形成 m-羟基苯乙烯（下文中简称 MHS）主链，这是由于发现没有来自 m-叔丁基基团的季碳的 76ppm 信号。GPC 分析显示该聚合物为 $M_n=162800$ 的单分散聚合物。此外， $^{13}\text{CNMR}$ 分析显示所得聚合物是具有聚(MHS-b-St-b-PME-1000-b-St-b-MHS)结构的嵌段/接枝共聚物（下文中简称 BL-4），其中衍生自 PME-1000 的重复单元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 58%，衍生自 St 的重复单元的上述摩尔数之比为 29%，并且衍生自 MHS 的重复单元的上述摩尔数之比为 13%。

(2) 制备聚合物固体电解质用组合物

将 2g BL-4 和作为交联剂的 0.1g 缩水甘油基氨酯环氧树脂 YH-434 (如上所述) 在氩气氛下溶于 20g THF 中。随后, 再将 0.17g LiPC 加入所得溶液中并均匀溶解, 从而制备聚合物固体电解质用组合物。

(3) 制造固体电解质膜并评价性能

利用与实施例 9 相同的方法采用上述组合物制造固体电解质膜 (厚度 100 μ m)。测量所述膜的离子电导率和动态粘弹性。而且, 对其内部结构进行 TEM 观察。

结果显示该膜的离子电导率为 1×10^{-4} S/cm (23 $^{\circ}$ C), 粘弹性为 6MPa (23 $^{\circ}$ C)。而且, TEM 观察显示存在与实施例 7 中发现的结构相同的微相分离结构。

实施例 12

(1) 合成 C-B-A-B-C 型嵌段接枝共聚物

在氩气氛下, 将 0.48g (0.5mmol) 二氯三(三苯基磷)钨和 125g (186mmol) 甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯 (NOF 公司生产的 “Blenmer PME-550”; 见式 (XI), $R_1=R_2=R_4$ =氢原子; $R_3=R_5$ =甲基; $m=13$; 下文中简称 PME-550) 加入 300g 预先通有氩气的甲苯中, 并将其混合均匀。随后, 向其中加入 0.26g (2mmol) 二正丁基胺和 0.19g (1mmol) 2,2-二氯乙酰基苯基酮, 搅拌下加热至 80 $^{\circ}$ C 引发聚合反应。反应引发后经过 29 小时, 将反应溶液冷却至 0 $^{\circ}$ C 以终止聚合反应。PME-550 的聚合度为 73%。接着, 通过柱纯化从反应溶液中除去金属配合物和未反应单体。之后, 通过再 60 $^{\circ}$ C 下减压挥发和进一步干燥溶液得到聚 PME-550。GPC 分析显示所得聚 PME-550 为 $M_n=220000$ 的单分散聚合物。

接着, 在氩气氛下, 将 0.16g (0.2mmol) 氯代五甲基环戊二烯基双(三苯基磷)钨、40g (0.4mmol) 聚 PME-550、10g (96mmol) 苯乙烯和 0.1g (0.8mmol) 二正丁基胺加入预先通有氩气的 200g 甲苯中, 并将其均匀混合。随后, 搅拌下加热至 100 $^{\circ}$ C 引发共聚反应。反应引发后经过 36 小时, 将反应溶液冷却至 0 $^{\circ}$ C 以终止共聚反应。St 的聚合度为 18%。使反应溶液经柱纯化并如上所述减压纯化。利用 GPC 分析通过在 60 $^{\circ}$ C 下减压干燥的聚 (St-b-PME-550-b-St)。GPC 分析显示所得聚

(St-b-PME-550-b-St) 为 $M_n=230000$ 的单分散聚合物。

接着,在氩气氛下,将 0.06g (0.07mmol) 氯代五甲基环戊二烯基双(三苯基磷)钨、14.5g (0.14mmol) 聚(St-b-PME-550-b-St)、15g (3.2mmol) HEA 和 0.04g (0.3mmol) 二正丁基胺加入预先通有氩气的 64g 甲苯中,并将其均匀混合。随后,搅拌下加热至 80℃ 引发共聚反应。反应引发后经过 50 小时,将反应溶液冷却至 0℃ 以终止共聚反应。GC 分析显示 HEA 的聚合转化率为 42%。使反应溶液经柱纯化并如上所述减压纯化。利用 GPC 分析通过在 60℃ 下减压干燥得到的共聚物。GPC 分析显示所得共聚物为 $M_n=240000$ 的单分散聚合物。 ^{13}C NMR 测量显示所得共聚物具有聚(HEA-b-St-b-PME-550-b-St-b-HEA) 结构,其中衍生自 PME-550 的重复单元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 92%,衍生自 St 的重复单元的上述摩尔数之比为 4%,并且衍生自 HEA 的重复单元的上述摩尔数之比为 4%。

(2) 制备聚合物固体电解质用组合物

含 10% 浓度的甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯的四氢呋喃溶液用作交联剂。利用上述方法得到的 0.4g 共聚物、1.6g 所述四氢呋喃溶液和浓度示于表 1 的甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯溶液在氩气氛下溶于 2g 丙酮中。随后,将 0.022g LiClO_4 加入所得溶液中并均匀溶解,从而制备聚合物固体电解质用组合物。

(3) 制造固体电解质膜并评价性能

利用与实施例 7 相同的方法采用上述组合物制造固体电解质膜(厚度 100 μm),其中加入有浓度示于表 1 的电解质盐。测量 30℃ 下的其离子电导率。而且,测量离子电导率的温度特性,并根据给出的公式 $\sigma d \propto e^{-\Delta E/kT}$,利用 Arrhenius 方法将 $\log \sigma d - 1/T$ 作图计算活化能 ΔE (kJ/℃ · mol)。结果一并将膜性能显示于表 1 中。

此外,还制备不含电解质盐的交联膜,并且测量其 23℃ 下的粘弹性(MPa)。这些结果同样示于表 1。

而且,对该交联膜的 TEM 观察显示存在网络微相分离结构。

实施例 13

(1) 合成 C-B-A-B-C 型嵌段接枝共聚物

在氩气氛下,将 2.87g(3mmol)二氯三(三苯基磷)钨和 601g(540mmol)PME-1000 加入 1400g 预先通有氩气的甲苯中,并将其混合均匀。随后,向其中加入 1.55g (12mmol)二正丁基胺和 0.57g (3mmol) 2,2-二氯乙酰基苯基酮,搅拌下加热至 80 °C 引发聚合反应。反应引发后经过 41 小时,将反应体系冷却至 0 °C 以终止聚合反应。PME-1000 的聚合度为 52%。接着,通过柱纯化从反应溶液中除去金属配合物和未反应单体。之后,通过在 60 °C 下减压挥发和进一步干燥溶液 5 小时,得到聚 PME-1000。GPC 分析显示所得聚 PME-1000 为 $M_n=200000$ 的单分散聚合物。

接着,在氩气氛下将 0.37g (0.47mmol) 氯代五甲基环戊二烯基双(三苯基磷)钨、150g (1.9mmol) 聚 PME-1000、16.7g (160mmol) 苯乙烯和 0.48g (3.8mmol) 二正丁基胺加入预先通有氩气的 500g 甲苯中,并将其混合均匀。随后,搅拌下加热至 100 °C 引发共聚反应。反应引发后经过 112 小时,将反应体系冷却至 0 °C 以终止共聚反应。苯乙烯的聚合率为 52%。使溶液经过上述柱纯化和减压纯化。利用 GPC 分析 60 °C 下减压干燥 5 小时得到的聚(St-b-PME-1000-b-St)。GPC 分析显示所得聚(St-b-PME-1000-b-St) 为 $M_n=210000$ 的单分散聚合物。

接着,在氩气氛下将 0.21g (0.27mmol) 氯代五甲基环戊二烯基双(三苯基磷)钨、56g (0.67mmol) 聚(St-b-PME-1000-b-St)、6.2g (53mmol) HEA 和 0.17g (1.3mmol) 二正丁基胺加入预先通有氩气的 187g 甲苯中,并将其混合均匀。随后,通过加热至 80 °C 引发共聚反应。反应引发后经过 23 小时,将反应溶液冷却至 0 °C 以终止共聚反应。GC 分析显示 HEA 的聚合转化率为 55%。使溶液经过上述柱纯化和减压纯化。利用 GPC 分析 60 °C 下减压干燥得到的共聚物。GPC 分析显示所得共聚物为 $M_n=220000$ 的单分散聚合物。 ^{13}C NMR 测量显示所得聚合物具有聚(HEA-b-St-b-PME-1000-b-St-b-HEA) 结构,其中衍生自 PME-1000 的重复单元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 89%,衍生自 St 的重复单元的上述摩尔数之比为 5%,并且衍生自 HEA 的重复单元的上述摩尔数之比为 6%。

(2) 制备聚合物固体电解质用组合物

将含有 10 重量% 甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯的四氢呋喃溶液作为交联剂。将 0.4g 利用上述方法得到的共聚物、1.6g 四氢呋喃溶液和用量示于表 2 的甲代亚苯基

-2,4-二异氰酸酯溶于 2g 丙酮中。随后，在所得溶液中加入 0.023g LiClO₄ 并将其均匀溶解，从而制备聚合物固体电解质用组合物。

(3) 制造固体电解质膜并评价性能

利用与实施例 7 相同的方法采用上述组合物加入表 1 所示量的电解质盐制造固体电解质膜（厚度 100μm），其中所加入的电解质盐的浓度如表 1 所示。测量其 30℃下的离子电导率（S/cm）。而且，利用实施例 12 中方法计算活化能ΔE。在表 2 中一并示出其结果和膜性能。

此外，也制备不含电解质盐的交联膜，测量其 23℃下的粘弹性（Mpa）。结果同样示于表 1。而且，对交联膜的 TEM 观察显示存在网络微相分离结构。

表1

	交联剂 (g) ^a	膜质 ^b	动态粘弹性	离子电导率	ΔE
实施例12-1	0.03 (25%)	○	3	1.2 × 10 ⁻⁴	52.4
实施例12-2	0.06 (50%)	○	5	2.0 × 10 ⁻⁴	68.4
实施例12-3	0.00 (0%)	△	2	1.0 × 10 ⁻⁴	56.4
实施例13-1	0.045 (25%)	○	5	1.5 × 10 ⁻⁴	50.4
实施例13-2	0.090 (50%)	○	7	1.7 × 10 ⁻⁴	54.1
实施例13-3	0.00 (0%)	△	3	1.3 × 10 ⁻⁴	48.4

a: 括号内的值表示对 HEA 重复单元的摩尔比。

b: ○指硬，△指稍软。

实施例 14

(1) 制造固体电解质电池

将 340mg LiCoO₂ 粉末（日本化学工业株式会社生产的“CellseedC-10”，粒径：

10-15 μm)和 40mg 科琴黑(科琴黑国际株式会社生产的 KB)装入研钵并完全混合。向其中加入 170mg 12 重量%的聚偏氟乙烯(Aldrich 生产的 PVdF, 分子量: 534000)的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液,并用搅棒(spartula)将其完全混合。随后,利用医用刮刀(宽: 40mm, 气沟: 50 μm)将试样涂布在铝箔电容器(80mm $\times$ 200mm, 厚: 50 μm), 100 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 24 小时,通过在 20Mpa/cm²的压力下挤压而制备阴极层(厚: 32 μm , 含量: LiCoO₂ 5mg/cm²)。

接着,将上述实施例 12-2 中制备的聚合物固体电解质用组合物倾倒和分布在阴极上,在氩气氛下于 80 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理 2 小时,再在真空中于 80 $^{\circ}\text{C}$ 下保持 1 小时以形成微相分离结构。随后,在 120 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 5 小时,在阴极上形成约 40 μm 厚的固体电解质膜。具有固体电解质膜的所得阴极覆盖有 Li 金属板(Furuuchi Chemical corporation 生产)并且通过在其上安置铜板而组装 2016 型硬币状电池。

(2) 充放电测试

利用 2016 型硬币状电池在以下条件下进行充放电测试,测量初始放电容量、放电电压、充放电效率、每一循环后的放电容量和电压效率。而且,在 1、5、10 和 20 次充放电循环中放电容量与电压效率之间的关系示于图 3。

<充放电测试条件>

电压范围: 3.0-4.5V, 电流值: 0.1C, 室温, 20 次循环。

根据上述充放电测试结果,发现得到具有以下性能的固体电解质电池: 初始放电容量: 81mAh/g, 充电电压: 4.5V, 放电电压: 3.78V, 充放电效率: 90%; 20 次循环之后的放电容量: 71 mAh/g, 放电电压: 3.70V, 充放电效率: 87%。

实施例 15

(1) 合成 C-B-A-B-C 型嵌段接枝共聚物

在氩气氛下,将 0.96g(1mmol)二氯三(三苯基磷)钨和 100g(90mmol)PME-1000 加入预先通有氩气的 300g 甲苯中,并将其混合均匀。随后,向其中加入 0.52g(4mmol)二正丁基胺和 0.19g(1mmol) 2,2-二氯乙酰苯基酮,搅拌下加热至 80 $^{\circ}\text{C}$ 引发反应。反应引发后经过 64 小时,将反应溶液冷却至 0 $^{\circ}\text{C}$ 以终止聚合反应。PME-1000 的聚合

率为 66%。接着,利用柱纯化从反应溶液中除去金属配合物和未反应单体。之后,将所述溶液在 60℃下减压挥发和进一步干燥 5 小时,得到聚 PME-1000。GPC 分析显示所得聚 PME-1000 为 $M_n=190000$ 的单分散聚合物。

接着,在氩气氛下将 0.1g (0.12mmol) 氯代五甲基环戊二烯基双(三苯基磷)钨、30g (0.16mmol) 聚 PME-1000、16.2g (155mmol) 苯乙烯和 0.16g (1.2mmol) 二正丁基胺加入预先通有氩气的 108g 甲苯中,并将其混合均匀。随后,搅拌下加热至 100℃引发共聚反应。反应引发后经过 45 小时,将反应溶液冷却至 0℃以终止共聚反应。苯乙烯的聚合率为 35%。使溶液经过上述柱纯化和减压纯化。利用 GPC 分析 60℃下减压干燥 5 小时得到的聚 (St-b-PME-1000-b-St)。GPC 分析显示所得聚 (St-b-PME-1000-b-St) 为 $M_n=230000$ 的单分散聚合物。

接着,在氩气氛下将 0.08g (0.1mmol) 氯代五甲基环戊二烯基双(三苯基磷)钨、20g (0.1mmol) 聚 (St-b-PME-1000-b-St)、3.5g (30mmol) HEA 和 0.1g (0.8mmol) 二正丁基胺加入预先通有氩气的 70g 甲苯中,并将其混合均匀。随后,通过加热至 80℃引发共聚反应。反应引发后经过 19 小时,将反应溶液冷却至 0℃以终止共聚反应。HEA 的聚合转化率为 55%。使溶液经过上述柱纯化和减压纯化。利用 GPC 分析 60℃下减压干燥 5 小时得到的共聚物。GPC 分析显示所得共聚物为 $M_n=250000$ 的单分散聚合物。 ^{13}C NMR 测量显示所得聚合物具有聚 (HEA-b-St-b-PME-1000-b-St-b-HEA) 结构,其中衍生自 PME-1000 的重复单元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 76%,衍生自 St 的重复单元的上述摩尔数之比为 15%,并且衍生自 HEA 的重复单元的上述摩尔数之比为 9%。

(2) 制备聚合物固体电解质用组合物

将含有 10 重量%甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯的四氢呋喃溶液作为交联剂。将 0.4g 利用上述方法得到的共聚物、1.6g 四氢呋喃溶液和用量示于表 2 的甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯溶于 2g 丙酮中。随后,在所得溶液中加入 0.033g LiClO_4 并将其均匀溶解,从而制备聚合物固体电解质用组合物。

(3) 制造固体电解质膜并评价性能

利用与实施例 7 相同的方法采用上述组合物制造固体电解质膜(厚度 100 μm)。

测量其 30℃ 下的离子电导率 (S/cm)。而且, 利用实施例 12 中方法计算活化能 ΔE 。在表 2 中一并示出其结果和膜性能。

实施例 16

(1) 合成 C-B-A-B-C 型嵌段接枝共聚物

在氩气氛下, 将 0.96g (1mmol) 二氯三(三苯基磷)钨和 100g (90mmol) PME-1000 加入预先通有氩气的 300g 甲苯中, 并将其混合均匀。随后, 向其中加入 0.52g (4mmol) 二正丁基胺和 0.19g (1mmol) 2,2-二氯乙酰苯基酮, 搅拌下加热至 80℃ 引发反应。反应引发后经过 64 小时, 将反应溶液冷却至 0℃ 以终止聚合反应。PME-1000 的聚合率为 66%。接着, 利用柱纯化从反应溶液中除去金属配合物和未反应单体。之后, 将所述溶液在 60℃ 下减压挥发和进一步干燥 5 小时, 得到聚 PME-1000。GPC 分析显示所得聚 PME-1000 为 $M_n=190000$ 的单分散聚合物。

接着, 在氩气氛下将 0.1g (0.12mmol) 氯代五甲基环戊二烯基双(三苯基磷)钨、30g (0.16mmol) 聚 PME-1000、8.0g (77mmol) 苯乙烯和 0.15g (1.2mmol) 二正丁基胺加入预先通有氩气的 89g 甲苯中, 并将其混合均匀。随后, 搅拌下加热至 100℃ 引发共聚反应。反应引发后经过 29 小时, 将反应体系冷却至 0℃ 以终止共聚反应。苯乙烯的聚合率为 32%。使溶液经过上述柱纯化和减压纯化。利用 GPC 分析 60℃ 下减压干燥 5 小时得到的聚 (St-b-PME-1000-b-St)。GPC 分析显示所得聚 (St-b-PME-1000-b-St) 为 $M_n=210000$ 的单分散聚合物。

接着, 在氩气氛下将 0.08g (0.1mmol) 氯代五甲基环戊二烯基双(三苯基磷)钨、20g (0.1mmol) 聚 (St-b-PME-1000-b-St)、7.4g (64mmol) HEA 和 0.1g (0.8mmol) 二正丁基胺加入预先通有氩气的 82g 甲苯中, 并将其混合均匀。随后, 通过加热至 80℃ 引发共聚反应。反应引发后经过 19 小时, 将反应溶液冷却至 0℃ 以终止共聚反应。HEA 的聚合转化率为 42%。使溶液经过上述柱纯化和减压纯化。利用 GPC 分析 60℃ 下减压干燥 5 小时得到的共聚物。GPC 分析显示所得共聚物为 $M_n=240000$ 的单分散聚合物。 ^{13}C NMR 测量显示所得聚合物具有聚 (HEA-b-St-b-PME-1000-b-St-b-HEA) 结构, 其中衍生自 PME-1000 的重复单元的

摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 80%，衍生自 St 的重复单元的上述摩尔数之比为 7%，并且衍生自 HEA 的重复单元的上述摩尔数之比为 13%。

(2) 制备聚合物固体电解质用组合物

将含有 10 重量%甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯的四氢呋喃溶液作为交联剂。将 0.4g 利用上述方法得到的共聚物、1.6g 四氢呋喃溶液和用量示于表 2 的甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯溶于 2g 丙酮中。随后，在所得溶液中加入 0.035g LiClO_4 并将其均匀溶解，从而制备聚合物固体电解质用组合物。

(3) 制造固体电解质膜并评价性能

利用与实施例 7 相同的方法采用上述组合物制造固体电解质膜（厚度 100 μm ）。测量其 30℃下的离子电导率（S/cm）。而且，利用实施例 12 中方法计算活化能 ΔE 。在表 2 中一并示出其结果和膜性能。

实施例 17

(1) 合成 C-B-A-B-C 型嵌段接枝共聚物

在氩气氛下，将 0.24g (0.25mmol) 二氯三（三苯基磷）钨和 63g (93mmol) PME-550 加入预先通有氩气的 146g 甲苯中，并将其混合均匀。随后，向其中加入 0.13g (1mmol) 二正丁基胺和 0.1g (0.5mmol) 2,2-二氯乙酰苯基酮，搅拌下加热至 80℃引发反应。反应引发后经过 28 小时，将反应溶液冷却至 0℃以终止聚合反应。PME-550 的聚合率为 72%。接着，利用柱纯化从反应溶液中除去金属配合物和未反应单体。之后，将所述溶液在 60℃下减压挥发和进一步干燥 5 小时，得到聚 PME-550。GPC 分析显示所得聚 PME-550 为 $M_n=160000$ 的单分散聚合物。

接着，在氩气氛下将 0.04g (0.05mmol) 氯代五甲基环戊二烯基双（三苯基磷）钨、10g (0.06mmol) 聚 PME-550、4.4g (42mmol) 苯乙烯和 0.03g (0.2mmol) 二正丁基胺加入预先通有氩气的 58g 甲苯中，并将其混合均匀。随后，搅拌下加热至 100℃引发共聚反应。反应引发后经过 36 小时，将反应体系冷却至 0℃以终止共聚反应。苯乙烯的聚合率为 28%。使溶液经过上述柱纯化和减压纯化。利用 GPC 分析 60℃下减压干燥 5 小时得到的聚（St-b-PME-550-b-St）。GPC 分析显示所得聚

(St-b-PME-550-b-St) 为 $M_n=180000$ 的单分散聚合物。

接着,在氩气氛下将 0.035g (0.04mmol) 氯代五甲基环戊二烯基双(三苯基磷)钨、9.8g (0.054mmol) 聚(St-b-PME-550-b-St)、1.7g (14.6mmol) HEA 和 0.02g (0.17mmol) 二正丁基胺加入预先通有氩气的 82g 甲苯中,并将其混合均匀。随后,通过加热至 80℃ 引发共聚反应。反应引发后经过 18 小时,将反应溶液冷却至 0℃ 以终止共聚反应。GC 分析显示 HEA 的聚合转化率为 40%。使该溶液经过上述柱纯化和减压纯化。利用 GPC 分析 60℃ 下减压干燥 5 小时得到的共聚物。GPC 分析显示所得共聚物为 $M_n=190000$ 的单分散聚合物。 $^{13}\text{CNMR}$ 测量显示所得聚合物具有聚(HEA-b-St-b-PME-550-b-St-b-HEA) 结构,其中衍生自 PME-550 的重复单元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 83%,衍生自 St 的重复单元的上述摩尔数之比为 10%,并且衍生自 HEA 的重复单元的上述摩尔数之比为 7%。

(2) 制备聚合物固体电解质用组合物

将含有 10 重量%甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯的四氢呋喃溶液作为交联剂。将 0.4g 利用上述方法得到的共聚物、1.6g 四氢呋喃溶液和用量示于表 2 的甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯溶于 2g 丙酮中。随后,在所得溶液中加入 0.034g LiClO_4 并将其均匀溶解,从而制备聚合物固体电解质用组合物。

(3) 制造固体电解质膜并评价性能

利用与实施例 7 相同的方法采用上述组合物制造固体电解质膜(厚度 100 μm)。测量其 30℃ 下的离子电导率(S/cm)。而且,利用实施例 12 中方法计算活化能 ΔE 。在表 2 中一并示出其结果和膜性能。

实施例 18

(1) 合成 C-B-A-B-C 型嵌段接枝共聚物

在氩气氛下,将 0.24g (0.25mmol) 二氯三(三苯基磷)钨和 55.1g (111mmol) PME-400 加入预先通有氩气的 130g 甲苯中,并将其混合均匀。随后,向其中加入 0.13g (1mmol) 二正丁基胺和 0.1g (0.5mmol) 2,2-二氯乙酰苯基酮,搅拌下加热至 80℃ 引发反应。反应引发后经过 28 小时,将反应溶液冷却至 0℃ 以终止聚合反应。PME-400

的聚合率为 66%。接着,利用柱纯化从反应溶液中除去金属配合物和未反应单体。之后,将所述溶液在 60℃下减压挥发和进一步干燥 5 小时,得到聚 PME-400。GPC 分析显示所得聚 PME-400 为 $M_n=180000$ 的单分散聚合物。

接着,在氩气氛下将 0.04g (0.05mmol) 氯代五甲基环戊二烯基双(三苯基磷)钨、10g (0.056mmol) 聚 PME-400、0.91g (8.7mmol) 苯乙烯和 0.026g (0.2mmol) 二正丁基胺加入预先通有氩气的 25.5g 甲苯中,并将其混合均匀。随后,搅拌下加热至 100℃引发共聚反应。反应引发后经过 72 小时,将反应体系冷却至 0℃以终止共聚反应。苯乙烯的聚合率为 47%。使溶液经过上述柱纯化和减压纯化。利用 GPC 分析 60℃下减压干燥 5 小时得到的聚 (St-b-PME-400-b-St)。GPC 分析显示所得聚 (St-b-PME-400-b-St) 为 $M_n=190000$ 的单分散聚合物。

接着,在氩气氛下将 0.04g (0.05mmol) 氯代五甲基环戊二烯基双(三苯基磷)钨、9.45g (0.05mmol) 聚 (St-b-PME-400-b-St)、1.6g (14mmol) HEA 和 0.023g (0.18mmol) 二正丁基胺加入预先通有氩气的 44g 甲苯中,并将其混合均匀。随后,通过加热至 80℃引发共聚反应。反应引发后经过 15 小时,将反应溶液冷却至 0℃以终止共聚反应。HEA 的聚合转化率为 44%。使溶液经过上述柱纯化和减压纯化。利用 GPC 分析 60℃下减压干燥 5 小时得到的共聚物。GPC 分析显示所得共聚物为 $M_n=200000$ 的单分散聚合物。 $^{13}\text{CNMR}$ 测量显示所得聚合物具有聚 (HEA-b-St-b-PME-400-b-St-b-HEA) 结构,其中衍生自 PME-1000 的重复单元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 89%,衍生自 St 的重复单元的上述摩尔数之比为 4%,并且衍生自 HEA 的重复单元的上述摩尔数之比为 7%。

(2) 制备聚合物固体电解质用组合物

将含有 10 重量%甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯的四氢呋喃溶液作为交联剂。将 0.4g 利用上述方法得到的共聚物、1.6g 四氢呋喃溶液和用量示于表 2 的甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯溶于 2g 丙酮中。随后,在所得溶液中加入 0.034g LiClO_4 并将其均匀溶解,从而制备聚合物固体电解质用组合物。

(3) 制造固体电解质膜并评价性能

利用与实施例 7 相同的方法采用上述组合物制造固体电解质膜(厚度 100 μm)。

测量其 30℃下的离子电导率 (S/cm)。而且, 利用实施例 12 中方法计算活化能ΔE。
在表 2 中一并示出其结果和膜性能。

表 2

	交联剂(g) ^a	膜质 ^b	离子电导率	ΔE
实施例 15-1	0.0135 (50%)	○	1.2×10^{-4}	58.6
实施例 15-2	0.00 (0%)	△	1.2×10^{-4}	59.7
实施例 16-1	0.0098 (25%)	○	1.4×10^{-4}	53.8
实施例 16-2	0.00 (0%)	△	1.0×10^{-4}	54.9
实施例 17-1	0.005 (25%)	△	1.1×10^{-4}	54.8
实施例 17-2	0.00 (0%)	△	1.3×10^{-4}	51.3
实施例 18-1	0.0105 (50%)	△	1.1×10^{-4}	55.3
实施例 18-2	0.00 (0%)	△	1.6×10^{-4}	53.8

a: 括号内的值表示对 HEA 重复单元的摩尔比。

b: ○指硬, △指稍软。

实施例 19

(1) 合成 C-B-A-B-C 型嵌段接枝共聚物

在氩气氛下, 将 2.9g (3mmol) 二氯三(三苯基磷) 钨和 600g (540mmol) 甲氧基聚乙二醇单(甲基) 丙烯酸酯 (NOF 公司生产的 “Blenmer PME-1000”) 加入预先通有氩气的 1400g 甲苯中, 并将其混合均匀。随后, 向其中加入 1.6g (16mmol) 二正丁基胺和 1.1g (6mmol) 2,2-二氯乙酰苯基酮, 搅拌下加热至 80℃引发反应。反应引发后经过 41 小时, 将反应溶液冷却至 0℃以终止聚合反应。聚合率为 52.0%。

接着,利用柱纯化从反应溶液中除去金属配合物和未反应单体。之后,将所述溶液在 60℃下减压挥发和进一步干燥 5 小时,得到聚甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯(下文中简称 **p-PME-1000-19**)。GPC 分析显示所得聚 **p-PME-1000-19** 为 $M_n=23800$ 的单分散聚合物。

接着,在氩气氛下将 0.5g (0.63mmol) 氯代五甲基环戊二烯基双(三苯基磷)钨、100g (0.42mmol) 聚 **p-PME-1000-19**、25g (240mmol) 苯乙烯加入预先通有氩气的 375g 甲苯中,并将其混合均匀。随后,向其中加入 0.32g (2.5mmol) 二正丁基胺,搅拌下加热至 100℃引发共聚反应。反应引发后经过 94 小时,将反应体系冷却至 0℃以终止共聚合反应。苯乙烯的聚合率为 43.0%。利用柱纯化从反应溶液中除去金属配合物和未反应单体。接着,使溶液经过上述柱纯化和减压纯化。随后减压蒸馏甲苯,得到共聚物。GPC 分析显示所得共聚物为 $M_n=264000$ 的单分散聚合物。¹³CNMR 测量显示所得聚合物具有聚(St-b-PME-1000-b-St)结构,其中衍生自 PME-1000 的重复单元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 90%,衍生自 St 的重复单元的上述摩尔数之比为 10%。

(2) 制备电极

将 340mg LiCoO₂ 粉末(日本化学工业株式会社生产的“CellseedC-10”,粒径:10-15μm)和 40mg 科琴黑(科琴黑国际株式会社生产的 KB)装入研钵并完全混合。向其中加入 170mg 12 重量%的聚偏氟乙烯(Aldrich 生产的 PVdF,分子量:534000)的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液,并用搅棒(spartula)将其完全混合。随后,利用医用刮刀(宽:40mm,气沟:50μm)将试样涂布在铝箔电容器(80mm×200mm,厚:50μm),100℃下真空干燥 24 小时,通过在 20MPa/cm² 的压力下挤压而制备阴极层。所述阴极厚 32μm 且 LiCoO₂ 含量为 5mg/cm²)。

将 200mg 上述 B-A-B 嵌段接枝共聚物溶于四氢呋喃(Wako pure Chemical Industries, Ltd.制造;特殊级),并制备 20 重量%的溶液。将 0.02gLiClO₄ 酸酐(Wako pure Chemical Industries, Ltd.制造;特殊级)溶于该溶液中,向其中再加入乙腈(Wako pure Chemical Industries, Ltd.制造;特殊级),从而制备含有聚合物和电解质盐的 5 重量%。将 2g 该溶液倾倒和分布在上述阴极板上,覆盖面积为 50mm×

50mm，随后，在室温常压和氮气喷射条件下除去溶剂。接着，在常压和氮气喷射条件下将阴极在 60℃加热 1 小时，并且在常压和氮气喷射条件下将阴极在 80℃进一步加热 1 小时。随后，将阴极在 80℃下真空干燥 1 小时，再在 120℃下真空干燥 3 小时，制备含有聚合物的阴极。

(3) 制备固体电解质膜

接着，将 0.02gLiClO₄ 溶于实施例 16 中制备的 C-B-A-B-C 嵌段/接枝共聚物的 20 重量%的四氢呋喃溶液中。在该溶液中加入 0.12g 10 重量%的甲代亚苯基-2,4-二异氰酸酯 (TDI: Wako pure Chemical Industries, Ltd.制造；一级)，并向其中再加入乙腈制成 10 重量%的溶液。将 1.5g 上述溶液倾倒和分布在上述含有聚合物的阴极上，在室温常压和氮气喷射条件下除去溶剂。随后，通过在氮气喷射下于 80℃加热 1 小时以及进一步在氮气喷射下于 80℃真空加热 1 小时而进行 TDI 交联处理。随后，通过在 120℃真空加热 4 小时在具有聚合物的阴极上形成约 40μm 厚的固体电解质膜。

(4) 充放电测试

将覆盖有固体电解质膜的阴极切成 18mm φ，并且用切成 13mm φ 的金属 Li 板 (Furuuchi Chemical Corporation 生产；厚度：250μm) 将其覆盖。随后，组装 2016 型硬币状电池，并进行充放电测试。测试条件如下：

<充放电测试条件>

电压范围：3.0-4.2V

电流值：0.1C (172μA)

温度：60℃

充放电次数：20 次循环

表 3 示出结果。

实施例 20

(1) 合成 B-A-B 型嵌段接枝共聚物

在氩气氛下，将 0.58g (0.6mmol) 二氯三(三苯基磷)钨和 120g (178mmol) 甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯 (NOF 公司生产的“Blenmer PME-550”)加入

预先通有氩气的 280g 甲苯中, 并将其混合均匀。随后, 向其中加入 0.31g (2.4mmol) 二正丁基胺和 0.23g (1.2mmol) 2,2-二氯乙酰苯基酮, 搅拌下加热至 80℃ 引发反应。反应引发后经过 29 小时, 将反应体系冷却至 0℃ 以终止聚合反应。聚合率为 82%。接着, 利用柱纯化从反应溶液中除去金属配合物和未反应单体。之后, 减压蒸馏甲苯并得到聚甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯(下文中简称 p-PME-550-20)。GPC 分析显示所得聚 p-PME-550-20 为数均分子量 (M_n) = 135800 的聚合物。

接着, 在氩气氛下将 0.24g (0.3mmol) 氯代五甲基环戊二烯基双(三苯基磷)钨、99.5g (1.0mmol) 聚 p-PME-550-20、17.6g (169mmol) 苯乙烯加入预先通有氩气的 468g 甲苯中, 并将其混合均匀。随后, 向其中加入 0.26g (2.0mmol) 二正丁基胺, 搅拌下加热至 100℃ 引发共聚反应。反应引发后经过 44 小时, 将反应体系冷却至 0℃ 以终止聚合反应。苯乙烯的聚合率为 34.0%。利用柱纯化从反应溶液中除去金属配合物和未反应单体。减压蒸馏掉甲苯, 得到共聚物。GPC 分析显示所得共聚物为 $M_n=144000$ 的单分散聚合物。 ^{13}C NMR 测量显示所得聚合物具有聚 (St-b-PME-550-b-St) 结构, 其中衍生自 PME-550 的重复单元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 94%, 衍生自 St 的重复单元的上述摩尔数之比为 6%。

(2) 利用与实施例 19 相同的方法制造聚合物固体电解质电池, 只是采用以上所得共聚物并进行充放电测试。结果示于表 3。

实施例 21

(1) 合成 B-A-B 型嵌段接枝共聚物

在氩气氛下, 将 0.24g (0.25mmol) 二氯三(三苯基磷)钨、37.5g (33.7mmol) 甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯 (NOF 公司生产的 “Blenmer PME-1000”) 和 37.5g (75.5mmol) 甲氧基聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯 (NOF 公司生产的 “Blenmer PME-400”) 加入预先通有氩气的 225g 甲苯中, 并将其混合均匀。随后, 向其中加入 0.13g (1mmol) 二正丁基胺和 0.095g (0.5mmol) 2,2-二氯乙酰苯基酮, 搅拌下加热至 80℃ 引发反应。反应引发后经过 69 小时, 将反应体系冷却至 0℃ 以终止聚合反应。聚合率为 65%。接着, 利用柱纯化从反应溶液中除去金属配合物和未反应单体。之

后，减压蒸馏甲苯并得到聚甲氧基聚乙二醇单（甲基）丙烯酸酯（下文中简称 **p-PME1000/400-21**）。GPC 分析显示所得聚 **p-PME1000/400-21** 为数均分子量（**Mn**）=120000 和分子量分布（**Mw/Mn**）=1.45 的聚合物。

接着，在氩气氛下将 0.1g（0.12mmol）氯代五甲基环戊二烯基双（三苯基磷）钨、24.6g（0.21mmol）聚 **p-PME1000/400-21**、6.2g（59mmol）苯乙烯加入预先通有氩气的 123g 甲苯中，并将其混合均匀。随后，向其中加入 0.06g（2.0mmol）二正丁基胺，搅拌下加热至 100℃引发共聚反应。反应引发后经过 20 小时，将反应体系冷却至 0℃以终止聚合反应。苯乙烯的聚合率为 28%。接着，利用柱纯化从反应溶液中除去金属配合物和未反应单体。减压蒸馏掉甲苯，得到共聚物。GPC 分析显示所得共聚物为 **Mn=129000** 的单分散聚合物。¹³CNMR 测量显示所得聚合物具有聚（**St-b-PME-1000/400-b-St**）结构，其中衍生自 **PME-1000** 和 **PME-400** 的重复单元的摩尔数与共聚物中全部重复单元的摩尔数之比为 93%，衍生自 **St** 的重复单元的上述摩尔数之比为 7%。

（2）利用与实施例 19 相同的方法制造聚合物固体电解质电池，只是采用以上所得共聚物并进行充放电测试。结果示于表 3。

表 3

实施例	初期			20个循环后		
	放电容量 (mAh/g)	平均放电电压 (V)	充放电效率 (%)	放电容量 (mAh/g)	平均放电电压 (V)	充放电效率 (%)
实施例19	107	3.84	98	100	3.81	94
实施例20	113	3.88	98	110	3.84	97
实施例21	120	3.90	98	115	3.88	97

根据上述充放电测试，发现可以通过将非交联的均聚物加入阴极而改善活化剂与聚合物固体电解质之间的接触，并且甚至在固体电解质电池中可以得到实际可用的容量。而且，可以通过将具有两种或多种链长互不相同的聚亚烷基二醇链的聚合物加入到阴极上而得到优选结果。

工业适用性

聚合物固体电解质用组合物和衍生自所述组合物的聚合物固体电解质在热性能、物理性能和离子导电性方面十分出色。因此，该组合物或电解质可用作电化学器件如电池等的材料，并且在工业应用方面具有巨大的价值。

图1

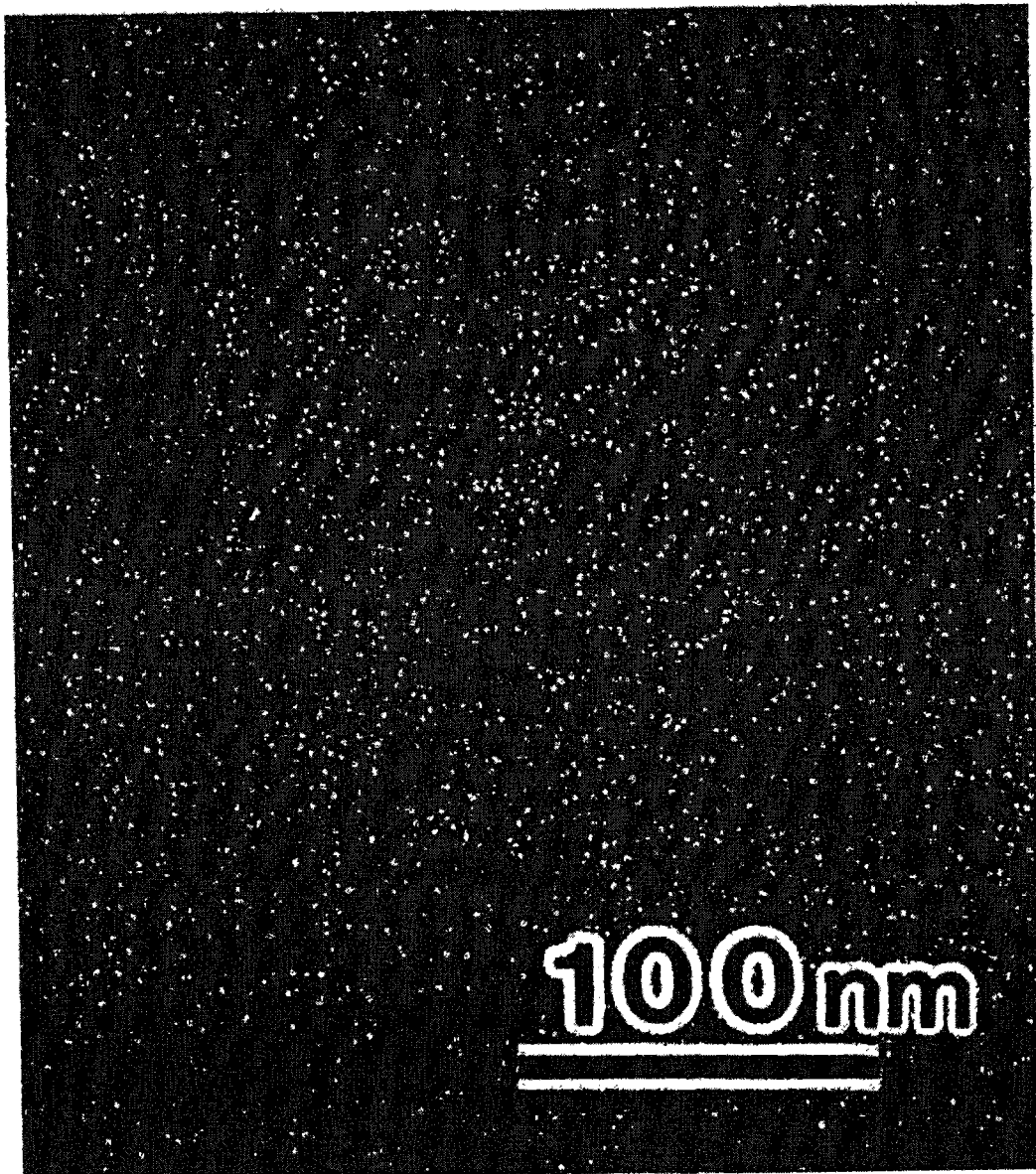


图2

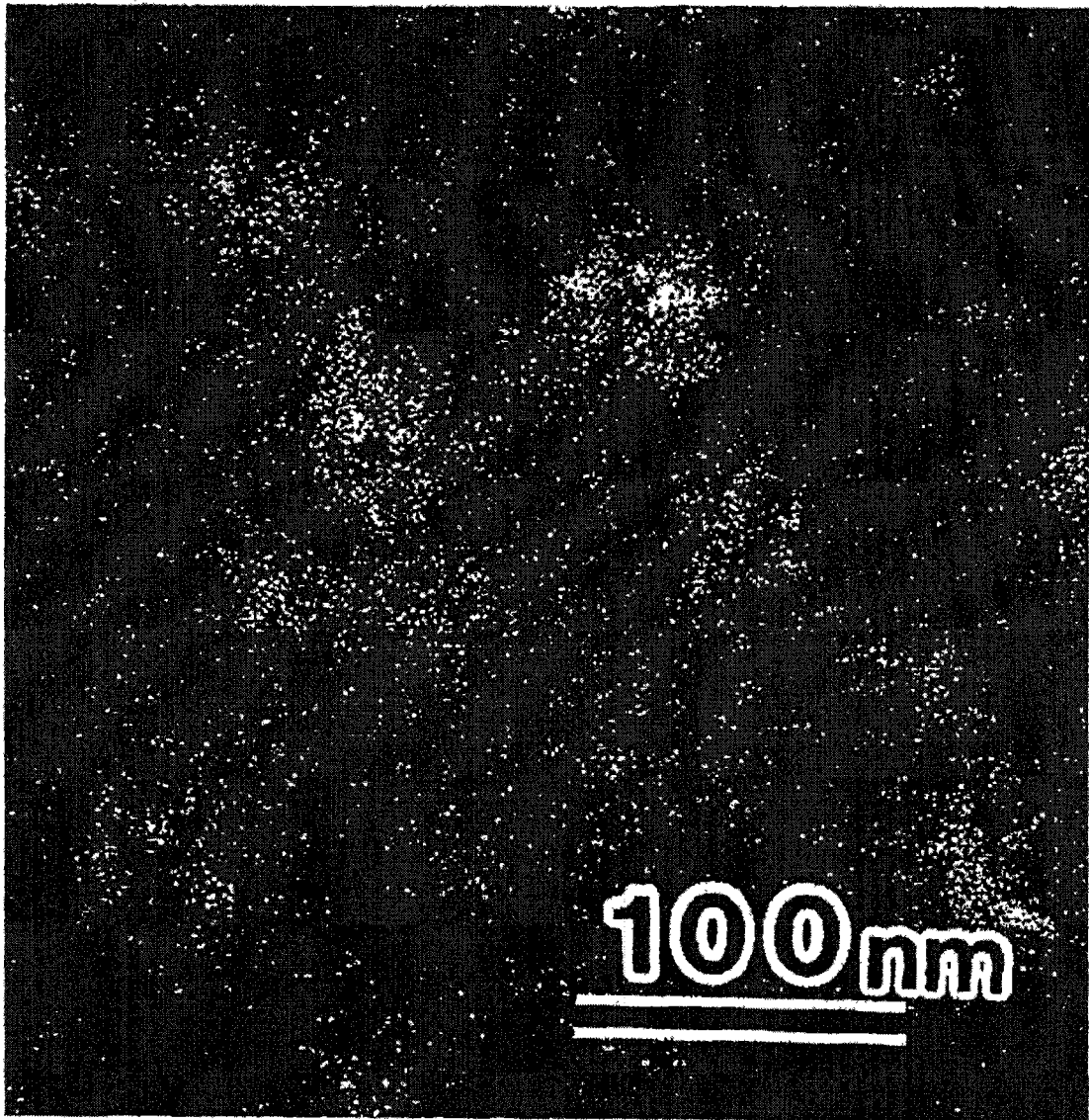


图 3

