



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95106066.X

[51]Int.Cl⁶

C08G 83/00

[43]公开日 1996 年 2 月 7 日

[22]申请日 95.5.12

[30]优先权

[32]94.5.13 [33]US[31]243,267

[71]申请人 古尔德电子有限公司

地址 美国俄亥俄

[72]发明人 M·L·达罗克斯 D·G·普希

D·W·库兹 M·里特

A·麦利萨里斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 周中琦

H01M 6/22

权利要求书 4 页 说明书 25 页 附图页数 14 页

[54]发明名称 具有树状结构的聚合物电解质

[57]摘要

具有树状结构并含有能够与阳离子配合的电负性杂原子如醚氧的聚合物、低聚物或共聚物，它们用于离子电导性聚合物电解质。这种电解质的一个特征是具有相当高的室温电导率。

权 利 要 求 书

1. 用于电化学电池的电解质, 它包括至少一种溶解在大分子材料中的正电性离子, 所述大分子材料包括含有一个聚合的或非聚合的芯和连结在芯上并从所述芯向外延伸的至少三个线性或支化聚合物臂的具有支化树状结构的低聚物、聚合物或共聚物, 其中臂的平均分子量与芯的分子量之比至少为 1, 芯上每个支化点芯重复单元数小于 25。

2. 权利要求 1 的电解质, 其中所述大分子材料进一步被交联或掺入扩展的聚合物结构如共聚物中。

3. 权利要求 1 的电解质, 其中每个芯支化点的芯重复单元数为 1—20。

4. 权利要求 3 的电解质, 其中每个芯支化点的芯重复单元数为 1—4。

5. 权利要求 1 的电解质, 其中所述臂包括线性聚合物链。

6. 权利要求 1 的电解质, 其中至少一个所述臂含有至少一个另外的分支, 并含有至少两个支化点。

7. 权利要求 1 的电解质, 其中所述大分子材料选自树状聚合物, 其每个臂含有至少一个能够配合或溶剂化离子的极性基团。

8. 权利要求 7 的电解质, 其中所述大分子材料选自树状聚合

物,其每个臂中每个聚合物重复单元含有至少一个能够配合或溶剂化离子的极性基团。

9. 权利要求 1 的电解质,其中所述臂为含有选自氧、氮、硫、钾、硅氧烷和其混合物或合金的杂原子单元的脂肪烃臂,且其中所述杂原子单元仅与碳原子键合。

10. 权利要求 9 的电解质,其中所述大分子材料含有脂肪烃芯且所述芯含有选自氧、氮、硫、钾、硅氧烷和其混合物或合金的杂原子单元,且其中所述杂原子单元仅与碳原子键合。

11. 权利要求 10 的电解质,其中芯含有氮而臂含有氧。

12. 权利要求 1 的电解质,其中所述大分子材料选自其中臂链段中的聚合物重复单元数大于 4 的树状聚合物。

13. 权利要求 12 的电解质,其中所述大分子材料选自其中臂链段中的聚合物重复单元数大于 10 的树状聚合物。

14. 权利要求 10 的电解质,其中所述大分子材料选自其中臂链段中的聚合物重复单元数大于 20 的树状聚合物。

15. 权利要求 1 的电解质,其中所述大分子材料选自乙氧基化的聚亚乙基亚胺、乙氧基化的多胺、乙氧基化的聚烯丙醇、乙氧基化的多元醇、乙氧基化的多糖、乙氧基化的聚丝氨酸、乙氧基化的聚乙烯醇、乙氧基化的聚甘油、乙氧基化的三乙醇胺,和乙氧基化的还原多糖。

16. 权利要求 1 的电解质,其中阳离子为选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、

R_4N^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 CF_3^- 、 SO_3^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、甲基化物离子、二全卤酰基或磺酰基—亚胺酸根、 BF_4^- 、 SCN^- 和 $OOCR^-$ 中的至少一种,其中 R 选自烷基、链烯基、炔基和芳基。

17. 权利要求 1 的电解质,它含有选自碳酸亚乙基酯、碳酸亚丙基酯、 γ -丁内酯、 n -甲基吡咯烷酮、甲酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、四氢呋喃、 $2Me-THF$ 和乙二醇的增塑剂。

18. 一种大分子材料,它包括具有支化的树状结构的低聚物、聚合物或共聚物,树状聚合物包括聚合或非聚合的芯和连结于芯并从所述芯向外延伸的至少三个线性或支化聚合物臂,臂的平均分子量与芯的分子量之比至少为 1;芯上每个支化点的芯重复单元数小于 25;其中所述大分子材料还可进一步交联或掺入扩展的聚合物结构如共聚物中;其中所述芯和臂为脂族烃;并且其中每个所述臂含有至少一个能够配合或溶剂化离子的极性基团。

19. 权利要求 18 的大分子材料,其中每个所述聚合物臂中每个聚合物重复单元含有至少一个能够配合或溶剂化离子的极性基团。

20. 权利要求 18 的大分子材料,其中臂含有线性聚合物链。

21. 权利要求 20 的大分子材料,其中所述极性基团由至少一个选自氧、氮和硫的杂原子组成,且所述杂原子仅通过与碳原子键合而直接掺入聚合物链中。

22. 权利要求 18 的大分子材料,其中每个芯分支的芯重复单

元为 1—20 个。

23. 权利要求 22 的大分子材料, 其中每个芯分支的芯重复单元为 1—4 个。

24. 权利要求 18 的大分子材料, 其中臂含有至少一个分支。

25. 权利要求 18 的大分子材料, 其中所述芯含有选自氧、氮、硫、钾、硅氧烷和其混合物或合金的杂原子单元, 且其中所述杂原子单元仅与碳原子键合。

26. 权利要求 18 的大分子材料, 其中臂链段中聚合物重复单元数大于 4 但小于 500。

27. 权利要求 26 的大分材料, 其中每个链段的重复单元数大于 10 而小于 500。

28. 权利要求 26 的大分子材料, 其中每个链段的重复单元数大于 20 而小于 500。

29. 权利要求 18 的大分子材料, 其中所述大分子材料为选自乙氧基化的聚亚乙基亚胺, 乙氧基化的三乙醇胺, 乙氧基化的多胺, 乙氧基化的聚烯丙醇, 乙氧基化的多元醇, 乙氧基化的多糖, 乙氧基化的还原多糖, 乙氧基化的聚甘油, 乙氧基化的聚丝氨酸和乙氧基化的聚乙烯醇的树状聚合物。

说明书

具有树状结构的聚合物电解质

本发明涉及一类具有树状结构(*dendrimer structure*)的大分子在聚合物电解质中的应用,以改善聚合物电解质的性质,包括室温离子电导性。这种性质得以改善的聚合物电解质特别适用于聚合物电解池和其他电化学设备。本发明还涉及一些新的具有树状结构的大分子材料。

自有关于聚环氧乙烷—碱金属盐配合物的离子电导性的报道以来,人们一直对离子电导性聚合物有着浓厚的兴趣。人们特别关注着采用这种聚合物作为高能电池的固体电解质组分的可能性,例如, *M. B. Armond* 等人报道了这种聚合物在锂电池中的应用(“*Fast Ion Transport in Solids*”, *North Hollow, NY*, 1979)。与通常用于这种电池的基于极性非质子有机液体的电解质相比,例如参见 *G. Blomgren* 在“*Lithium Batteries*”(*Academic Press, London*, 1983)一书的第二章所述,人们发现聚合物电解质可具有全部或部分下述优点:

—提高了安全性,

—低蒸气压和高热稳定性,

—减少了腐蚀并且与活性电极如锂具有低的反应活性,

—优越的机械性能,例如尺寸稳定性和/或柔顺性,这使其在加工制造过程中易于处置并具有机械性能方面的优势,并且提高了其使用耐久性,

—减少或消除了电解质泄漏。

为寻找具有全部或部分上述潜在优点的聚合物电解质,并使其室温离子电导性接近常规液体电解质,研究者们研究了大量的适宜有机单体,优选那些具有至少一个可与电解质盐阳离子(例如碱金属离子)配合的极性基团或原子的有机单体。聚合后,这些化合物形成适用于电解质组合物的聚合物。本领域已知的那些适宜的有机聚合基体是那些通过适宜有机单体(如美国专利 No. 4,908,283 所述)的聚合而得到的有机均聚物,或者通过有机单体混合物的聚合而得到的共聚物。适宜的有机单体或聚合物的实例包括:环氧乙烷、环氧丙烷、吡丙啉、聚表氯醇、聚(乙二醇琥珀酸酯),以及带有丙烯酰基的聚(氧化烯),该聚(氧化烯)含有式 $\text{CH}_2=\text{CR}^-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 的丙烯酰基,其中, R^- 为氢或具有 1—6 个碳原子的低级烷基。

在许多出版物中,描述了用作聚合物电解质的聚合物,特别是用作固体聚合物电解质的聚合物。在向第三次国际聚合物电解质大会提交的论文中,描述了一些这样的电解质(参见 M. Armand 和

A. Gandini 所编的 *Electrochim. Acta* 37(9), 1992)。所用聚合物从聚醚, 如聚环氧乙烷或聚环氧丙烷, 到梳状聚合物, 例如含具有高挠性的其上连有短链聚醚基团的聚磷杂氮烯骨架的聚合物。

在电化学协会出版物的 93-1 卷, 5 月 16-21, 1993 的第 2439 页, 记载了一篇题为 "Synthesis And Properties of New Polymer Electrolytes" 的摘要。该摘要涉及制备官能性聚合物电解质, 包括具有多官能离子配合点、氧化还原活性点和固定阴离子的聚合物, 可能设计这些位点位于侧基或位于链端。

美国专利 No. 5,294,501 披露了一种硅氧烷丙烯酸酯单体和由其聚合而得的固体电解质。具体来说, 披露了一种硅氧烷丙烯酸酯和含单相溶剂的固体电解质, 该固体电解质具有衍生自硅氧烷丙烯酸酯的重复单元, 该重复单元嵌入固体电解质的固体聚合基体。该专利还披露了一种含上述电解质的电解电池。

美国专利 No. 5,061,581 披露了一种改善了室温离子电导性的非晶形离子电导性大分子固体。该固体包括至少一种溶于大分子材料的正电荷离子体固溶液, 该大分子材料包括主要含聚醚结构的聚合物或共聚物。一些重复单元中用 S 或 NR 置换了氧原子, 其中 R 包括至少一个可与正电荷离子体结合的碱性位点并且在骨架上具有 2-10 个碳原子。

目前, 仍存在一些限制聚合物电解质在高性能电池(例如锂-固体聚合物电解电池)中应用的问题, 主要在于如何得到足够的室温

电导率以得到满意的功率密度($>100\text{w/l}$)。例如,一些最有希望的电解质是那些基于聚环氧乙烷—盐配合物的电解质。聚环氧乙烷(PEO)的稳定性很好,其电化学稳定性很好,并且具有很强的使碱金属盐溶剂化的能力。然而,其室温电导性受到PEO—盐配合物形成结晶相的趋势的限制。由于这种结晶相的电导率比非晶形材料低的多,其总的电导率降低。

一种常用的改善PEO和其他聚合物配合物的电导率的方法是在聚合物电解质中加入增塑剂(溶剂)。这些增塑剂可减少或消除聚合物基体的结晶度,和/或提高盐的溶解度。适宜的溶剂一般是极性非质子有机液体,本领域中已知的一些这种溶剂的实例为碳酸亚丙基酯、碳酸亚乙基酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、二甲氧基乙烷(甘醇二甲醚)、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、二甲亚砜、二氧戊环、环丁砜等。其他报道的增塑剂为低聚物或低分子量聚合材料,如聚乙二醇。

为使电导率显著提高(足以接近液体电解质),一般向聚合物电解质中加入显著量的增塑剂(20%重量百分比或更多)。在这种浓度下,通常导致聚合物基体的所需机械性能和尺寸稳定性降低。此外,增塑剂的活性还对电极的化学性能产生很强的影响,因此难以实现假设电解质全部由聚合物组成所期望的优点。

本发明的一个目的是提供一种具有树状结构的新的的大分子材料,这种材料可有利地用作适用于电化学设备的电解质组合物的

组分。例如，与常规的极性非质子有机液体电解质相比，用本发明的树状结构材料所形成的电解质的化学稳定性和热稳定性均得到改善，其挥发性得以降低。

本发明的另一个目的是提供一种制备聚合物电解质的方法，这种电解质在室温下完全是或基本上是非晶形的，无需添加占组合物总重量相当数量的分子量较低的有机溶剂或增塑阴离子。例如，用本发明的树状结构大分子材料形成的电解质的室温离子电导性比常规的非溶剂聚合物电解质的高，这至少部分地归因于降低了结晶度。

本发明的再一个目的是提供一种新的聚合大分子材料，这种材料具有良好的电导性，因此易于用作固体电解电池的组分。

通过下面的描述，本发明的上述目的和其他目的会变得更明确。

本发明涉及具有树状结构的极性大分子材料，该材料可用于制备用于电化学设备的电解质，该电化学设备包括贮能设备（如电池和电容器）、离子传感器和显示设备。最简单的这种电解质含有溶解的离子体，该离子体以解离的形式存在于大分子材料的聚合基体中，以保证至少一个离子体可以移动并负载电荷。但该系统可以更复杂，并包括各种离子体、聚合的和非聚合的材料，添加剂和改性剂，而且，本发明的材料可以仅为次要成分，或作为添加剂。优选的是，电解质全部或主要由含离子体（盐）的树状材料组成。本发

明的材料除具有树状结构外,还应含有能够使至少一种电解质离子体溶剂化的极性基团,最好每个聚合物重复单元可使离子体溶剂化。应用于高能电池时,优选的是含有能够与碱金属离子配合的电负性杂原子,这种碱金属离子最好为锂离子。这种电负性杂原子最好为氧、氮、硫、磷或硅氧烷或其混合物或合金。

本申请中使用的一些术语的意义如下:

重复单元—重复单元通常等同于或基本等同于形成聚合物的单体或原料。通常情况下,可以定义的最小单元表征了聚合物的化学结构,类似于用无机晶体的晶胞来定义其大分子结构。

聚合度(DP)—用重复单元数使聚合物链长具体化。类似于项链上的串珠—可用链上的串珠数来定义项链的长度。在本申请中, DP 是以推算的合成反应的化学计算量为基础计算出的平均值。

聚合物—聚合物是通过小的、相对简单的化学单元的结合而成的大分子。在某些情况下,这种结合是线形的,象一个从其链上构筑起的链。在另一些情况下,链上有分支或相互连结形成三维网状结构。

低聚物—具有低聚合度的聚合物,其聚合度通常为2—100。低聚物的分子量低于一个分界限,从该分界线起更高分子量的聚合物开始具有更优越的性能。

支化聚合物—一般来说,支化聚合物具有线形骨架,其上间隔地连有链。更一般地,为一含有一个或多个支化点的聚合物。低

聚物也可以是支化的。

支化点—支化聚合物的一个部分，含有一个其上连有 3 个或更多聚合物链的原子。

树状聚合物(*Dendrimer*)—一类支化聚合物，含有一些从芯向外辐射的聚合物臂。

星形树状聚合物(*Star dendrimer*)—每条从聚合物分子的芯向外辐射的链为线形(即不再为支化)的树状聚合物。

爆裂星形树状聚合物(*Starburst dendrimer*)—其臂进一步支化的树状聚合物，即除链终端外，聚合物的每个线形部分在两端都有支化点。这种聚合物可“一代一代”地合成。

臂链段—聚合物链的线形区，包括支化聚合物臂。它位于两个支化点之间，或位于支化点和链或臂的终端之间。

交联聚合物—含有互连成三维网络的单体、低聚物和/或聚合物的聚合材料。

GPC—凝胶渗透色谱，确定聚合物分子量和分子量分布的分析技术。

形态—物质的存在形式和微观结构。

凝胶—用溶剂溶胀聚合物，以产生半固体胶凝状物质。

自由体积—非结晶聚合物的微观的“未充满”或空洞，它对聚合物的体相性质，如粘度，有很大影响。

空间张力—两个或多个不相键连的原子接近由于电子云间的

静电作用产生排斥力的位置的趋势。

大分子—分子量很大($>10,000$)的分子,其结构可以象聚合物那样具有重复性,也可以象蛋白质那样不具有重复性。

离子电导性—通过阴离子或阳离子(不是电子)的移动使电荷转移。

电解质—在本申请中,指具有离子电导性的材料。

聚合物/盐配合物—通过诱导偶极力使盐与聚合物的数个区结合的结构。

机械性能—能预测在工程应用时的性能的物理性质,如硬度和弹性。

杂原子—可位于聚合物骨架上的除碳以外的原子。

聚合物降解—聚合物的化学反应,导致其机械性能的降低。

本发明的实质和与先有技术中公开的聚合物电解质的区别特征在于形态独特的树状结构。本发明的树状聚合物的定义为具有支化结构的分子结构,其中至少3个聚合物臂与芯相连,并以该芯向外辐射延伸。该臂可为线形的,构型简单的,或如附图1所示的星形树状聚合物,或者其本身进一步支化,例如,如附图2所示的爆裂树状聚合物,甚至包括一个封闭的支化结构,象一个回路。该臂由链段组成,该链段的定义为支化点间的任何线形部分(或在线形或非支化臂的情况下,从一个支化点向外延伸),所有的臂占聚合物重量的主要部分,并且决定其性质。

树状聚合物与其他类型的支化聚合物的区别在于：

(a) 相对于芯的大小而言，臂比较长。每个臂的平均分子量与芯的分子量的比应大于或等于 1。

(b) 臂在空间上与芯较近。在芯为聚合物的情况下，每个芯的支化点的平均聚合物重复单元数（或在芯为非聚合的情况下，骨架原子数）应小于或等于 25，优选在 1—20 之间，最优选为 1—4 之间。

(c) 该材料的支化程度较高。在臂链段（即支化点之间）上的平均聚合物重复单元数不应超过 500，优选小于 150，最优选小于 50，优选大于 4，更优选大于 10，最优选大于 20。

臂的长度和/或结构和/或距芯的空间位置均可不同，这并不意味着超出上述定义所规范的结构。此外，臂可为线形和支化结构的混合体。具有各种化学组成和/或不同端基的臂结构落在本发明范围之内。

芯可含有具有 3 个或更多官能团的有机（芳烃或脂肪烃）或无机物质，在上述官能团上可连有树状聚合物臂，或从其上生出树状聚合物臂。可通过任何化学领域中已知的技术连上或生长出臂，包括亲核反应、亲电反应、游离基反应和开环反应。含有可用作亲核反应中亲核剂的官能团的物质例如为含 $N-H$ 物质，如氨、胺和多胺，含羟基物质如多元醇、多糖、聚（丝氨酸）或聚丙三醇，含硫醇物质如多硫醇。在亲核反应中提供离核基团的化合物的实例为含有 3 个或更多卤原子、甲苯磺酸酯基或其他常用离去基团的化合物。

树状聚合物臂可由含极性基团如可溶剂化阳离子的电负性杂原子的线形有机(芳烃或脂肪烃)或无机低聚物或聚合物组成。适宜的杂原子的实例包括,但不限于硫、氮、磷或氧。与杂原子相连的原子数可在1—20之间。相连原子可由可形成低聚物的任何物质组成,例如碳、硅、磷等。臂可含有侧基、接枝或低聚合物的嵌段,这些嵌段不溶解离子并可由任何可形成低聚物或聚合物的有机(芳烃或脂肪烃)或无机物质组成。臂可为线形的、稍微支化的、高度支化的、或者交联的,优选至少一个臂含有至少一个支链并含有至少两个支化点。另外,臂可由聚合材料或聚合物链的线形部分组成,该聚合材料或聚合物链可由任何可形成可连有侧基或接枝的线形或支链低聚物或聚合物的有机(芳烃或脂肪烃)或无机物组成。在这种情况下,侧基或接枝应含有如前所述能溶剂化离子的杂原子。含侧基或接枝的臂可为线形的、稍微支化的、高度支化的或交联的。

本发明还包括一类组合物,其中树状结构为一嵌段共聚物的组分,这类组合物也具有本发明所需的性质。上述定义还包括其中任何上述树状聚合物或低聚物含有分子外和/或分子内交联键的一类物质。这样做的目的是,例如,改善电解质的机械性能或化学稳定性。交联还可用于进一步降低电解质的结晶度,改进在溶剂中的溶解性或改进溶剂的溶解性,并且可以制得溶剂溶胀凝胶的电解质。树状聚合物可为非交联的、稍微交联的或分子间连结的、高度交联的或任何其他程度的交联。交联剂可为任何能与两个或多个树状

聚合物臂、臂端、臂侧基或芯反应的物质。

尽管不希望受到任何理论的限制,但相信树状聚合物形态具有比具有相同或相似的重复单元的线形大分子优越的性能,其原因在于施于树状聚合物臂链段的至少一个端的约束。这种约束,以及因此引起的空间拥挤效应,阻止了聚合物链形成其热力学上优选的结晶构象,并因此由于熵效应而降低其熔点。对电解质而言,这种效应更加明显,大概因为溶剂化的离子体或聚合物—盐配合物的生成和结晶对空间效应和熵效应更加敏感。通过控制树状聚合物的结构,例如适宜的链段长度与支链数量的比,可使链端可得到的自由体积较大。在链端,这可方便链段运动和/或离子的溶解度,因此提高电解质的电导率。

人们已经提出,可通过使用梳结构聚合物来避免或减弱基于聚环氧乙烷、聚环氧丙烷或类似物的电解质在室温下结晶的趋势。将链长太短而不能结晶的聚醚链连接到挠性聚合物骨架,例如聚磷杂氮烯(*poly phosphazene*),以形成所谓的梳状聚合物。

本发明的树状聚合物与梳状聚合物的区别在于,梳状聚合物的本质在于负责离子溶液的侧链较短。例如,参见 *L. Marchese et al., Electrochim. Acta* 37,1559(1992)。根据该文献,在梳状聚合物侧链大约有 5 个 EO 单元时,基于梳状聚合物的电解质的室温电导率达到最大值,因此,具有比该值多的多的侧臂不会带来有利的结果,也许会产生不利的结果。根据该文献,骨架应比较长以产生所

需的机械性能。在本发明的树状聚合物中，相对于芯而言，臂较长。某些情况下，芯可为一单原子(例如 C、N、Si)。因此，如附图 3A 所示，理想的梳状聚合物的几何图形应接近一个条带，而树状聚合物则应如附图 3B 所示，接近一个球形。实践中，按两种方法可能都得到具有接近圆柱形状的结构化合物，但如附图 3C 所示，梳状聚合物的圆柱的轴比其直径长，而如附图 3D 所示，树状聚合物的圆柱的轴长等于或小于其直径。

本发明的树状聚合物的结构和合成方法均不同于现有技术中的星形和树状聚合物。本发明中的树状聚合物为通过简单的一步合成从环氧乙烷臂生长而得到的聚吡丙啶树状聚合物。这些聚吡丙啶树状聚合物和环氧乙烷都容易制备且费用低廉。链段长度比以前合成的树状聚合物的长，且可在任何长度内变动。此外，链段长度不是固定的而是有一个长度分布，该长度分布可通过改变反应条件来加以控制。链端由醇盐组成。芯、臂和支化点均完全为脂族。

实验观察似乎表明，将链的一端连接到芯上的影响向外辐射到大量的重复单元，在线形聚环氧乙烷臂的情况下，至少为 100 重复单元。因此，为达到本发明的目的，可以不需要很高程度的支化结构。这是非常有利的，因为这样就简化了制备有用材料的合成步骤，因而降低了成本。

还应注意到，尽管本申请给出的说明性图示和下面的实施例均涉及理想化的完美的分子，但本发明的优点无需这种程度的完

美就可实现。只要含树状聚合物的臂的几个聚合链在至少一端固定,最好造成一定程度的空间拥挤,就可实现本发明的优点。因此,下面给出的说明本发明优点的实施例中所用的聚合物是按上述方法合成的,并且肯定有某种缺陷,例如,实际上,支化程度肯定比此处给出的分子结构所示的最大支化程度低。上述合成方法并不能得到一个理想的结构,这种理想的结构仅起说明性作用,而且,高度完美的结构也是不必要的。

本发明的一种实施方案涉及用于电化学电池中的离子电导性非晶形聚合物电解质,它包括溶解在聚合大分子材料中的至少一种正离子物质(盐)溶液,所述聚合大分子材料包括含有聚合的或非聚合的芯和至少三个连于芯并从所述芯向外延伸的线性聚合物臂的具有支化树状结构的低聚物、聚合物或共聚物,其中臂的平均分子量与芯的分子量之比至少为 1,优选为 2,并且芯上每个支化点的聚合物重复单元数小于 25,优选在 1—20 之间,最优选在 1—4 之间。至少一个臂可进一步支化,形成爆裂星形树状结构或闭合的支化树状结构,并且支化点间的聚合物重复单元平均数为 500 或更小。聚合物大分子材料应含有电负性杂原子如醚氧,它能够与盐的阳离子结合,从而使该大分子材料成为用于固体电解电池中的固体电解质的理想成分。

为了制备用于电化学电池中的电解质,将带电基团引入本发明的聚合物中,一般将盐溶解在其中。盐将包括正电性离子(阳离

子)如锂离子,和阴离子,例如 I^- 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 或 CF_3SO_3^- 。其它适宜的盐为 AsF_6^- 、特别是亚硝酸盐、其它卤化物和本领域中已知的其它盐。还可加入溶剂或增塑剂以增加离子性盐在聚合物电解质中的溶解度,藉此和其它方法增加特别是低温下的电解质电导性。用于非水性电池中的本领域中熟知的适宜溶剂包括,例如碳酸亚丙基酯、碳酸亚乙基酯、*n*-甲基吡咯烷酮、甲酸甲酯、 γ -丁内酯、四氢呋喃、甘醇二甲醚(二甲氧基乙烷)、二甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、聚乙二醇、二甲基亚砷、二氧戊环、2Me-THF、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等,其分子量优选为 4000 或以下。

用于本发明的适宜树状聚合物可由含 3—100 个羟基(不限于如多元醇或糖)或 3—100 个巯基的芯组成,或由含 3—100N—H 基团的胺或多胺组成,经反应它可形成由线性聚环氧乙烷和/或聚硫化乙烯组成的 3—100 个臂。臂长优选在 $DP=4$ 至 $DP=120$ 之间变化。可通过将链末端转化为二醇或二硫醇引入支化点,例如用本领域中熟知的方法,如与溴代丙二醇反应,或与表氯醇反应再水解。

可用本领域中熟知的多种方法进行交联,例如羟基或醇盐末端与已知与这些基团反应的二、三或多官能交联剂反应。交联剂的实例包括含二溴、二碘或二氯的有机(芳烃或脂肪烃)化合物、二异氰酸酯、三异氰酸酯、双环氧化合物、酰卤、多官能环氧化合物、二酯酐、三酯酐、二酸酐或三酸酐。

图 1 为本发明的星形树状聚合物结构的实例。

图 2 为本发明爆裂星形树状聚合物结构的实例。

图 3A 和 3C 是梳状聚合物结构的实例。

图 3B 和 3D 是树状聚合物结构的实例。

图 4—乙氧基化的三乙醇胺的树状聚合物结构, 其中 R 可为 H 、 CH_3 、 Li 、 Na 或其它, DP 为 1—120 (即, $1 \leq n, m, p < 120$)。

图 5—乙氧基化的五氨合物的树状结构, 其中 R 为 H 、 CH_3 、 Li 、 Na 等, DP 为 7—120。

图 6—乙氧基化的聚烯丙醇的星形树状聚合物结构, 其中 R 为 H 、 CH_3 、 Li 等, DP 为 1—120。

图 7—乙氧基化的聚烯丙醇的爆裂星形树状聚合物结构, $DP = 20$ 。

图 8 为实施例 9 的树状聚合物的凝胶渗透色谱图。

图 9a 为实施例 14 的电解质的热流对温度作图, 它显示在 35°C 的尖锐吸热峰 (111J/g)。

图 9b 为实施例 14 的电解质的热流对温度作图, 它显示加入锂:PEO 氧原子比例为 10:1 的高氯酸锂使结晶度锐减。

图 10—与 $LiClO_4$ 混合(比例为 1 个锂原子对 10 个醚氧原子)(曲线 A), 及再加入 3%(曲线 B)和 10%(曲线 C)的 1:3 碳酸亚丙基酯:碳酸亚乙基酯增塑剂的本发明的大分子材料的电导率对温度作图(实施例 14)。

树状聚合物合成的实施例

1. 四亚乙基五胺与环氧乙烷的反应

在磁力搅拌下, 将四亚乙基五胺(18.9g, 100mmol)置于100ml 量筒中的二甲基乙酰胺(DMAC)(100ml)中。将一装有玻璃吹洗端的玻璃管插入该液体中, 另一端与环氧乙烷罐相连。以每两秒钟一个气泡的速度将环氧乙烷吹入此液体中, 以产生单乙氧基化的衍生物。将此装置周期性地称重, 以监视反应的进展。反应7天后, 反应约100%地完成。

2. $DP=7$ 的树状聚合物的合成

将氢氧化钠(1.63g, 70.9mmol)加入 DMAC(100ml)和实施例1的反应产物(49.0g, 99.4mmol)中。将此混合物封入一帕尔(Parr)压力反应器中, 并与一演示瓶的环氧乙烷(212g, 4.82mol)连接。用干冰冷却反应器, 然后加入环氧乙烷直到平衡。让反应器恢复到室温, 且压力增至2个大气压。经振摇此容器, 压力立即降至近于零, 说明反应进行很快。在五天时间内重复该加入步骤许多次, 直到气瓶变空并形成粘性溶液。

3. $DP=13$ 的树状聚合物的合成

将氢氧化钠(0.27g, 11.3mmol)加入 DMAC(20ml)和实施例2的反应产物(55.0g, 17.8mmol)中。将此混合物封入一帕尔(Parr)压力反应器中, 并与一演示瓶的环氧乙烷(35g, 0.79mol)连接。用干冰冷却反应器, 然后加入环氧乙烷直到平衡。让反应器恢复到室

温,且压力增至 2 个大气压。经振摇此容器,压力立即降至近于零,说明反应进行很快。在两天时间内重复该加入步骤许多次,直到加入所有环氧乙烷。在 60℃ 通宵加热该容器,形成浅褐色物质。

4. $DP=40$ 的树状聚合物的合成

将氢化钠(0.295g, 12.2mmol)加入四氢呋喃(40ml)和实施例 3 的反应产物(71.0g, 11.62mmol)中。反应器用干冰冷却后加入—16℃ 的液体环氧乙烷(100g, 2.27mmol)。将此混合物封入一帕尔压力反应器中。让此反应器升温至室温,并周期性地摇动容器直到压力降至近于零。将此反应器在 50℃ 加热 24 小时,除去溶剂形成一棕色固体($mp=42^{\circ}\text{C}$)。

5. $DP=40$ 的树状聚合物的合成

将氢化钠(1.4g, 58.0mmol)加到 DMAC(100ml)和乙氧基化的聚吡丙啉($MW=2000$)(5.0g, 57.47mmol 的羟基)中。用冰浴冷却反应器后,加入—16℃ 的液体环氧乙烷(100g, 2.27mmol)。将此混合物封入一帕尔压力反应器中,让其升温至室温,产生达 2 大气压的压力,周期性摇动该容器计 24 小时。在 50℃ 加热此反应器数天直到压力低于 1 大气压。形成的棕色液体在乙醚(250ml)中沉淀,形成白色粉末(93.3g, 粗收率 87.9%, $mp=41^{\circ}\text{C}$)

6. $DP=40$ 的树状聚合物的合成

将氢化钠(1.4g, 58.0mmol)加到 DMAC(100ml)和乙氧基化的聚吡丙啉($MW=2000$)(5.0g, 57.47mmol 的羟基)中。用冰浴冷

却反应器后,加入 -16°C 的液体环氧乙烷($100\text{g}, 2.27\text{mmol}$)。将此混合物封入一帕尔压力反应器中,让其升温至室温,产生达2大气压的压力,周期性摇动该容器计24小时。在 50°C 加热此反应器数天直到压力低于1大气压。形成的棕色液体在乙醚(250ml)中沉淀,形成白色粉末(95.3g ,粗收率 90.7% , $\text{mp}=40^{\circ}\text{C}$)。

7. $\text{DP}=80$ 的树状聚合物的合成

将氢化钠($0.7\text{g}, 87.0\text{mmol}$)加到 DMAC(100ml)和乙氧基化的聚吡丙啉($\text{MW}=2000$) ($7.5\text{g}, 86.22\text{mmol}$ 的羟基)中。用冰浴冷却反应器后,加入 -16°C 的液体环氧乙烷($100\text{g}, 2.27\text{mmol}$)。将此混合物封入一帕尔压力反应器中,让其升温至室温,产生达2大气压的压力,周期性摇动该容器计24小时。在 50°C 加热此反应器数天直到压力低于1大气压。形成的棕色液体在乙醚(300ml)中沉淀,形成白色粉末(89.1 ,粗收率 87.0% , $\text{mp}=44^{\circ}\text{C}$)。

8. $\text{DP}=80$ 的树状聚合物的合成

将氢化钠($2.1\text{g}, 29.0\text{mmol}$)加到 DMAC(100ml)和乙氧基化的聚吡丙啉($\text{MW}=2000$) ($2.5\text{g}, 28.75\text{mmol}$ 的羟基)中。用冰浴冷却反应器后,加入 -16°C 的液体环氧乙烷($100\text{g}, 2.27\text{mmol}$)。将此混合物封入一帕尔压力反应器中,让其升温至室温,产生达2大气压的压力,周期性摇动该容器计24小时。在 50°C 加热此反应器数天直到压力低于1大气压。形成的棕色液体在乙醚(300ml)中沉淀,再溶解于四氢呋喃中,然后在乙醚(300ml)中沉淀,形成白色粉

末(133.0g,粗收率 43.3%)。

9. $DP=120$ 的树状聚合物的合成

将氢氧化钠(Aldrich 95%, 0.46g, 19.17mol)加到二甲基乙酰胺(Kodak 99%, 150ml)中的乙氧基化的聚亚胺($MW=2000$, Polysciences 99%, 1.7g, 19.16mol 羟基)中。将羟基转变为醇盐后,用冰浴冷却反应混合物 1 小时。将环氧乙烷(100g, 2.27mol)冷却到 -13°C ,然后加到反应混合物中。将此混合物封入一 300ml 帕尔压力反应器中。让反应器升温至室温,同时周期性搅拌 24 小时,使压力升至 5psi。24 小时后,将反应器在 50°C 加热 2 小时,结果压力升至 20 psi。冷却至室温后,将棕色反应混合物倾入 250ml 乙醚中,形成白色结晶沉淀。将此沉淀在高真空下干燥 24 小时,得到白色粉末(85.2g,收率 83.7%, $mp=35^{\circ}\text{C}$)。它的分子量大(100,000 以上),多分散指数(Mw/Mn)约为 2,图 8 中的 GPC 表明该树状聚合物基本无低分子量或高分子量的杂质。

10. 第 2 代爆裂星形树状聚合物

将氢氧化钠(Aldrich 95%, 1.43g, 0.0565mmol)加到 THF (200ml)中的十臂 PEG 化合物($MW=10,000$, Shearwater Polymers 99%, 56.5g, 0.0565mmol 羟基)中。将羟基转化为醇盐后,加入 3-溴-1,2-丙二醇 Aldrich 99%(8.76g, 0.565mmol)。通过测定 pH_t 来监视该反应。反应完成后,加入氢氧化钠 Aldrich 95%(2.86g, 0.113mmol)。氢氧化钠反应后,将反应混合物在冰浴中

冷却 1 小时。将环氧乙烷(100g, 2.27mol) 冷却至 -13°C 后加入反应混合物中。将此混合物封入一 300ml 帕尔压力反应器中。让反应器升温至室温, 同时周期性地搅拌 24 小时, 结果压力升至 5psi。24 小时后, 反应器在 60°C (起始压力=20 psi) 加热 24 小时。冷却至室温后, 将一半的棕色反应混合物倾入 250ml 乙醚中, 形成白色结晶沉淀。该沉淀直高真空下干燥 24 小时, 得到白色粉末(62.3g, 收率 79.6%)。

11. 第 3 代爆裂星形树状聚合物

将氧化钠 Aldrich 95%(1.43g, 0.565mmol) 加到 THF (200ml) 中的实施例 10 的反应产物(84.75g, 0.565mmol 羟基) 中。将羟基转化为醇盐后, 加入 3-溴-1,2-丙二醇 Aldrich 99%(8.76g, 0.0565mmol)。通过测定 PH 来监视该反应。反应完成后, 加入氢化钠 Aldrich 95%(2.85g, 0.113mmol)。氢化钠反应后, 将反应混合物在冰浴中冷却 1 小时。将环氧乙烷(100g, 2.27mol) 冷却至 -13°C 后加入反应混合物中。将此混合物封入一 300ml 帕尔压力反应器中。让反应器升温至室温, 同时周期性地搅拌 24 小时, 结果压力升至 5psi。24 小时后, 反应器在 60°C (起始压力=20psi) 加热 24 小时。冷却至室温后, 将一半的棕色反应混合物倾入 250ml 乙醚中, 形成白色结晶沉淀。该沉淀在高真空下干燥 24 小时, 得到白色粉末(88.2g, 收率 95.6%)。

交联的树状聚合物合成实施例

12. $DP=7$ 的 *HMDI* 交联的树状聚合物的合成

将 1,6-亚己基二异氰酸酯(0.291g, 1.7mmol)慢慢加到 THF(10ml)中的保温于 3℃的实施例 2 的产物(5.0g, 2.3mmol)中,发生放热反应。搅拌 3 小时后,出现明显的胶凝状物。该产物用水洗,使大约一半的物质溶解。水不溶的部分看来是高度交联的,而水溶性部分可能仅轻度交联。干燥后,水溶胀的不溶物变为橡皮样黄色固体。

13. $DP=40$ 的 *HMDI* 交联的树状聚合物的合成

将 1,6-亚己基二异氰酸酯(0.204g, 1.22mmol)慢慢加到溶解在 -20℃四氢呋喃中的实施例 4 的产物(5.0g, 4.1mmol)中,发生放热反应。在 80℃搅拌 1 小时后,出现明显的胶凝状浅褐色物质。该产物用水洗,结果使约一半的物质溶解。水不溶部分看来是高度交联的,而水溶性部分可能仅轻度交联。干燥后,水溶胀的不溶物变为橡皮样黄色固体。

14. 电解质

将实施例 9 的产物(60.0g)加到一混合器中,并加热至 60℃,形成一棕色液体。加入高氯酸锂(14.3g, Li:树状聚合物 *PE0* 氧的比例为 10:1),搅拌此混合物 3 小时后,所有盐全部溶解。将此混合物冷却至室温。取出两份样品,分别加入 3%和 10%的 3:1 碳酸亚乙基酯/碳酸亚丙基酯。电导率(图 10)用封闭电极,通过 *Stonehart Associates* 恒电压器 *BC1200*、*Solartron* 1250 频率反应

分析仪测定。示差扫描量热仪(DSC)热流图表明,不含盐的该树状聚合物在 35℃ 有一尖锐熔化吸热峰 111J/g,如图 9a 所示。含盐时,熔化吸热减小(12J/g),如图 9b 所示。图 9a 所示尖锐熔化吸热 111J/g 表明了高度的结晶度。图 9b 表明,加入锂:POE 氧之比为 10:1 的高氯酸锂使结晶度锐减。图 10 表明了电导率与树状聚合物温度的函数关系,其中,曲线 A 代表加入锂:PEO 氧比例为 10:1 的高氯酸锂而不加溶剂的情况,曲线 B 和 C 分别代表相同电解质中加入 3%(曲线 B)和 10%(曲线 C)的碳酸亚乙基酯/碳酸亚丙基酯 3:1 混合物的情况。这些数据表明,本发明的大分子材料可用作电化学电池的电解质。

合成的 $DP=10-40$ 的树状聚合物的熔点为 17℃ 至 44℃,一般倾向是 DP 越高熔点越高。合成的 $DP=80-120$ 的树状聚合物的熔点为 35℃ 至 44℃。每种树状聚合物的熔点变化达 10℃。例如,实施例 6 的反应产物(近似理论分子量=41,000)从溶液中沉淀出来后,第一次 DSC 扫描显示在 40℃ 熔化吸热。样品从熔体中冷却结晶后,第二次扫描显示在 49℃ 熔化吸热。这表明晶形高度依赖于结晶条件。但是,所有树状聚合物的熔点都比分子量相似的 PEG 聚合物的低。例如,PEG-4000(分子量为 4000)的熔点为 62℃,更高分子量的 PEG 和 PEO 聚合物的熔点范围为 62℃—71℃。树状聚合物的理论分子量高达 130,000。树状聚合物不仅熔点远低于相同分子量的 PEG 的熔点,而且加入盐如高氯酸锂可高度抑制其结晶

度。例如，含高氯酸锂：氧之比为 10 : 1 的 PEG—4000 在室温下高度结晶，而含相似比例高氯酸锂的实施例 7 的反应产物是相对非粘性的液体。DSC 扫描显示很小的结晶度和显著的玻璃化转变，证明该混合物大部分为非晶形。

本发明的电解质在约 24℃ 的电导率优选大于 10^{-6}S/cm ，更优选大于 10^{-5}S/cm 。本发明的聚合物大分子材料的分子量一般大于约 1500，优选在约 50,000 到约 500,000 范围内，如果交联时分子量更高。

在实施本发明时适用的聚合大分子材料的例子如下：

1. 结构如图 4 所示的乙氧基化的三乙醇胺。
2. 结构如图 5 所示的乙氧基化的五氟合物。
3. 结构如图 6 所示的乙氧基化的聚烯丙醇。
4. 结构如图 7 所示的乙氧基化的聚烷醇。
5. 乙氧基化的多胺。
6. 乙氧基化的多元醇。
7. 乙氧基化的多糖。
8. 乙氧基化的聚丝氨酸。
9. 乙氧基化的聚乙烯醇。
10. 乙氧基化的聚甘油。
11. 乙氧基化的还原多糖。

本发明的适宜的阳离子可选自 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 、 Rb^+ 、

R_4N^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ，相应的阴离子可选自卤离子、 $CF_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、甲基化物离子、二全卤酰基或磺酰基—亚胺酸根、 BF_4^- 、 SCN^- 、 $OOCR^-$ ，其中 R^- 选自烷基、链烯基、炔基，及芳基。

用于本发明的适宜阴极材料可含有活性阴极材料如二氧化锰 (MnO_2)、一氟化碳、氧化钒如五氧化钒、金属铬酸盐如铬酸银和铬酸银铋和铬酸银钒；金属氧化物如氧化镍、氧化铝、氧化铋铝和氧化铜；硫化物如硫化铜和硫化铁；金属如锰、钴、镍的锂化金属氧化物，导电性聚合物如聚苯胺、聚吡咯、聚乙炔，和镉。如果使用含碳材料则优选炭。优选的含碳材料为乙炔法或炉法炭黑。

用于本发明电化学电池的适当阳极包括锂、锂合金、其它碱金属和碱土金属如钠、钾、钙或镁，能够渗入或嵌入上述物质的材料如为 WO_2 、石墨或石墨化的碳。优选的是锂和锂与能渗入或嵌入锂的材料合金。

可将电解电池包装在各种层压件中，以为电池提供外加的保护。但是，如果电池包装在膜中如聚酰胺、聚酯薄膜或金属化的聚乙烯膜，应保证在电池外部能够与电池的导电端进行电接触。这需要在膜上开一孔，从孔中露出每个导电末端的选定部位。

用于本发明的适当导电端片可为铜、镍、不锈钢等，铜为优选的集电器。应用于片状电池时，导电端的厚度优选为 0.0005—0.05 英寸。

聚合物电解池的实施例

实施例 15

用 3 密耳厚的锂片作为阳极,由 8.55 克二氧化锰和 2 克炭组成阴极,由 0.2 克实施例 5 的反应产物和 0.05 克锂盐 (LiClO_4) 组成电解质,来制备样品电池。沿着隔离物将电解质分散在阳极和阴极之间来组装电池。一铜片安装在阳极上,一铜片装在阴极上。测试电池,发现 3.2 伏的开路电压。该电池在 27 欧姆的负载上放电,并供应 2.88 毫安小时的输出。

应理解 在不背离所附权利要求定义的本发明精神和范围的情况下,可对这里描述的本发明的优选实施方案进行修改和变化。

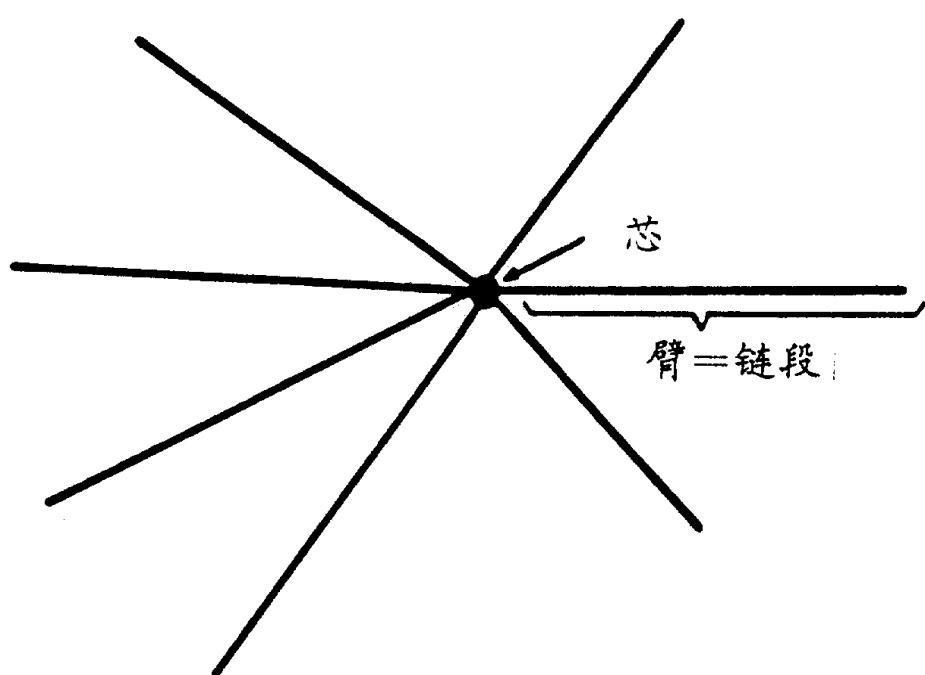


图 1

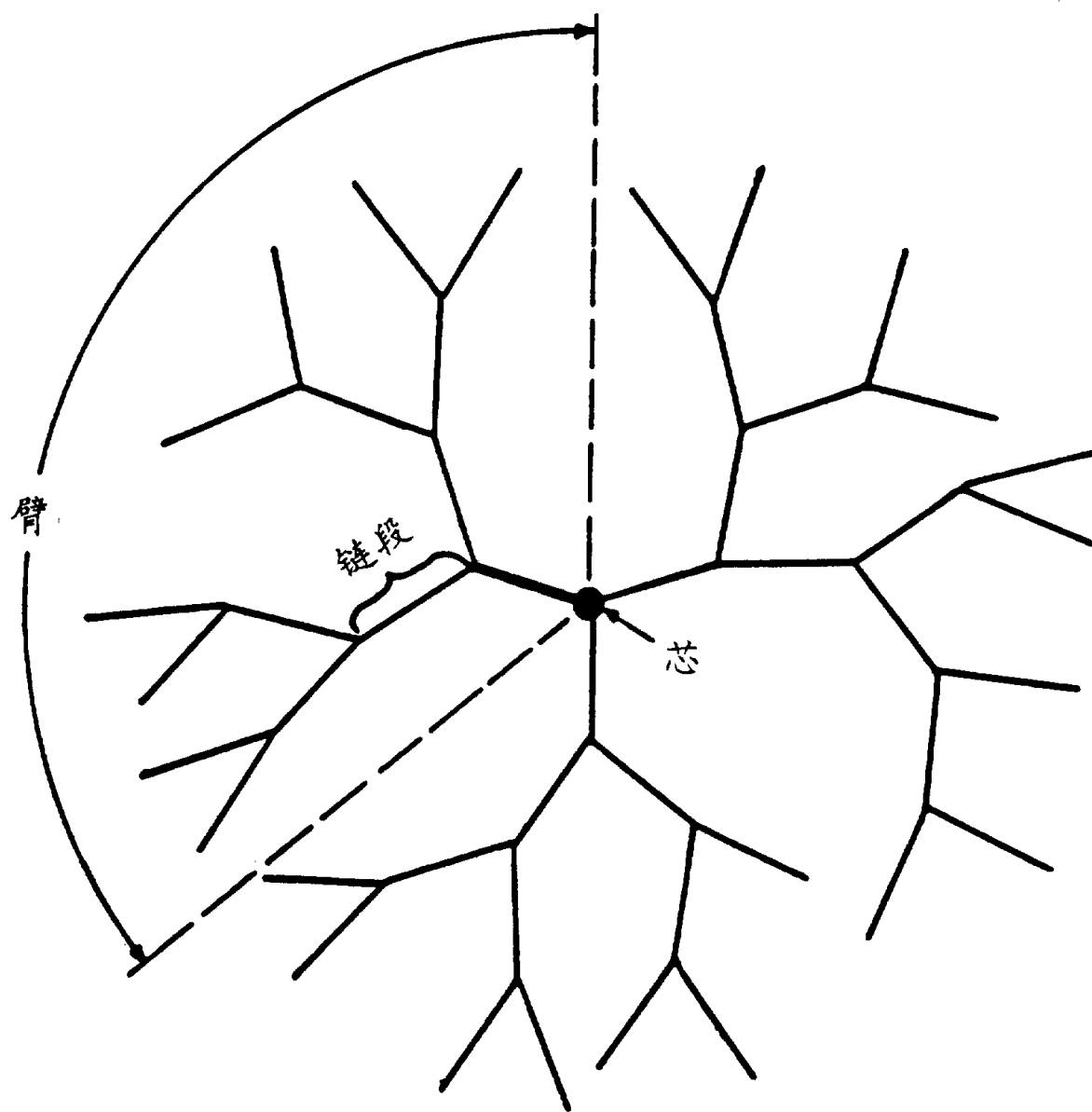


图 2

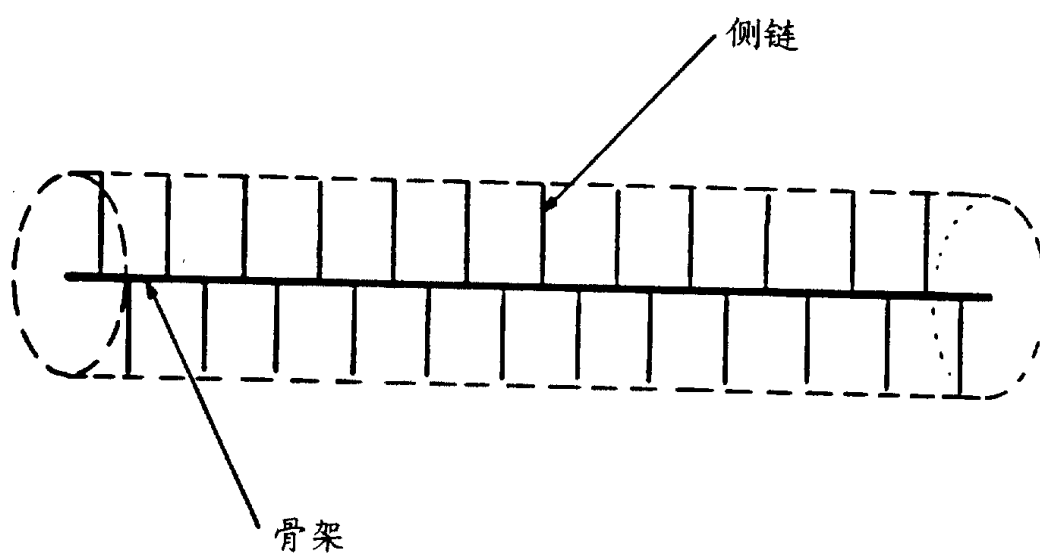


图 3A

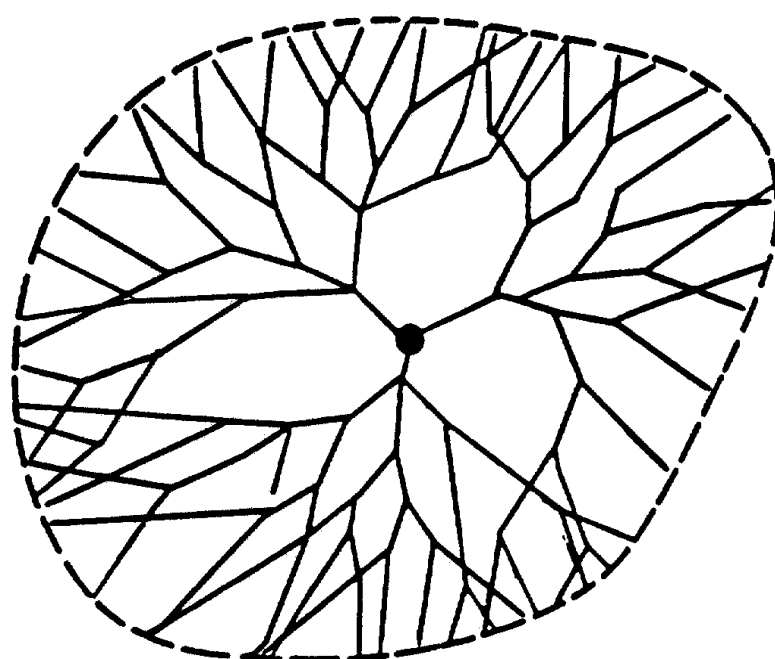


图 3B

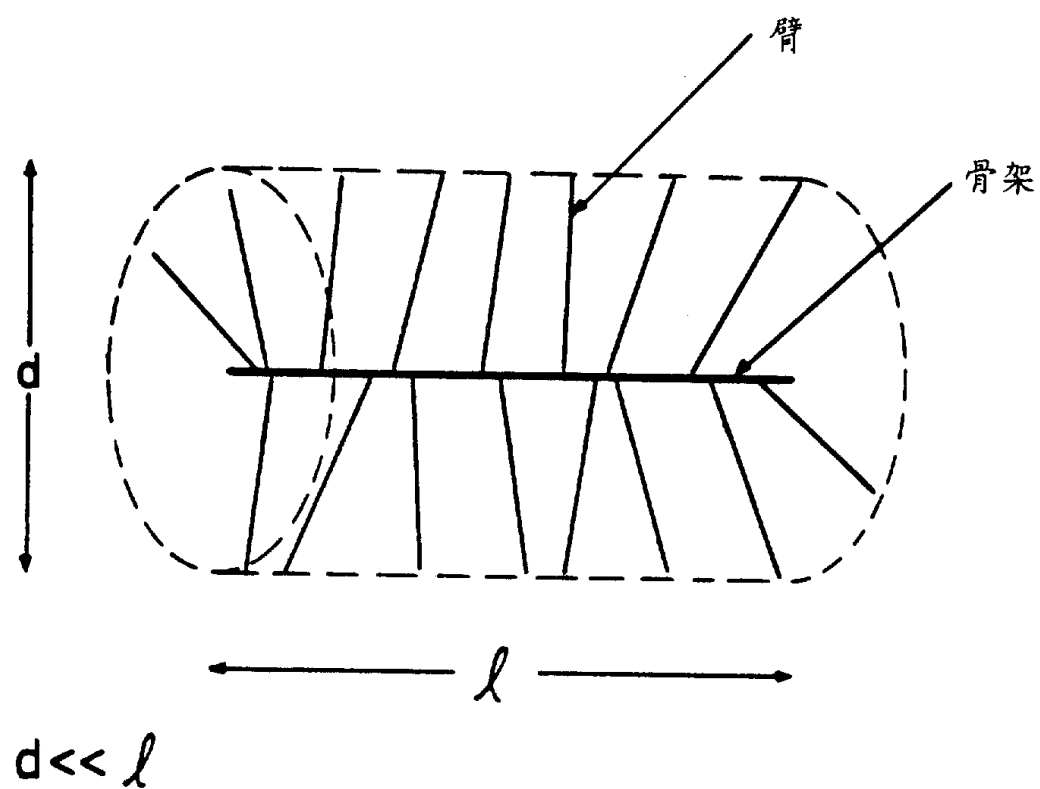


图 3C

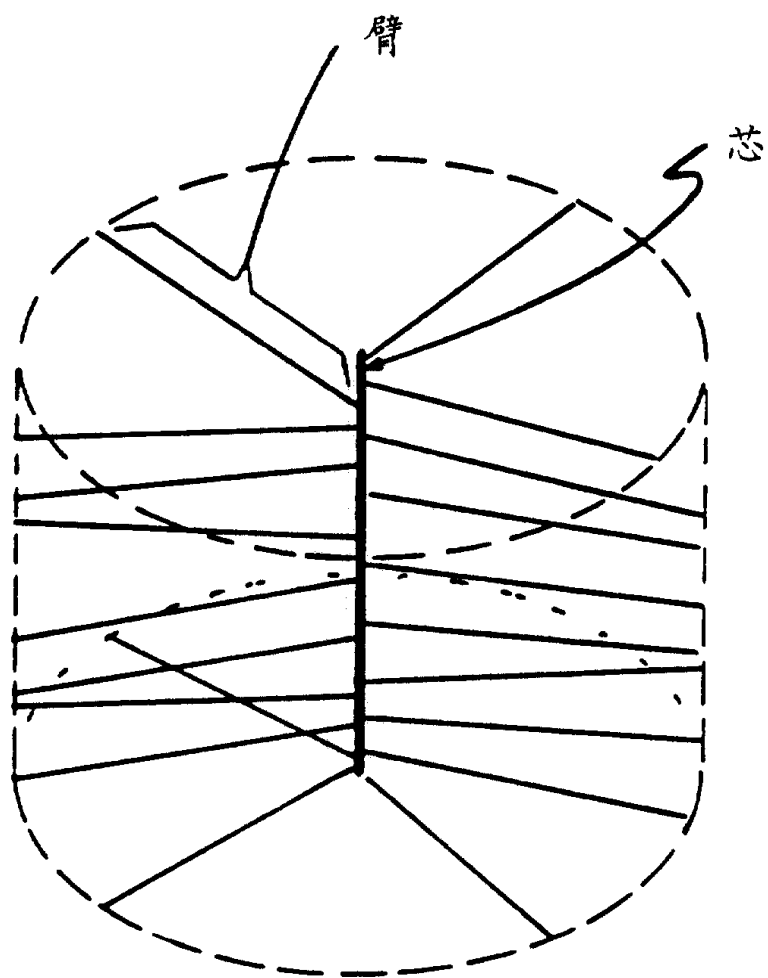
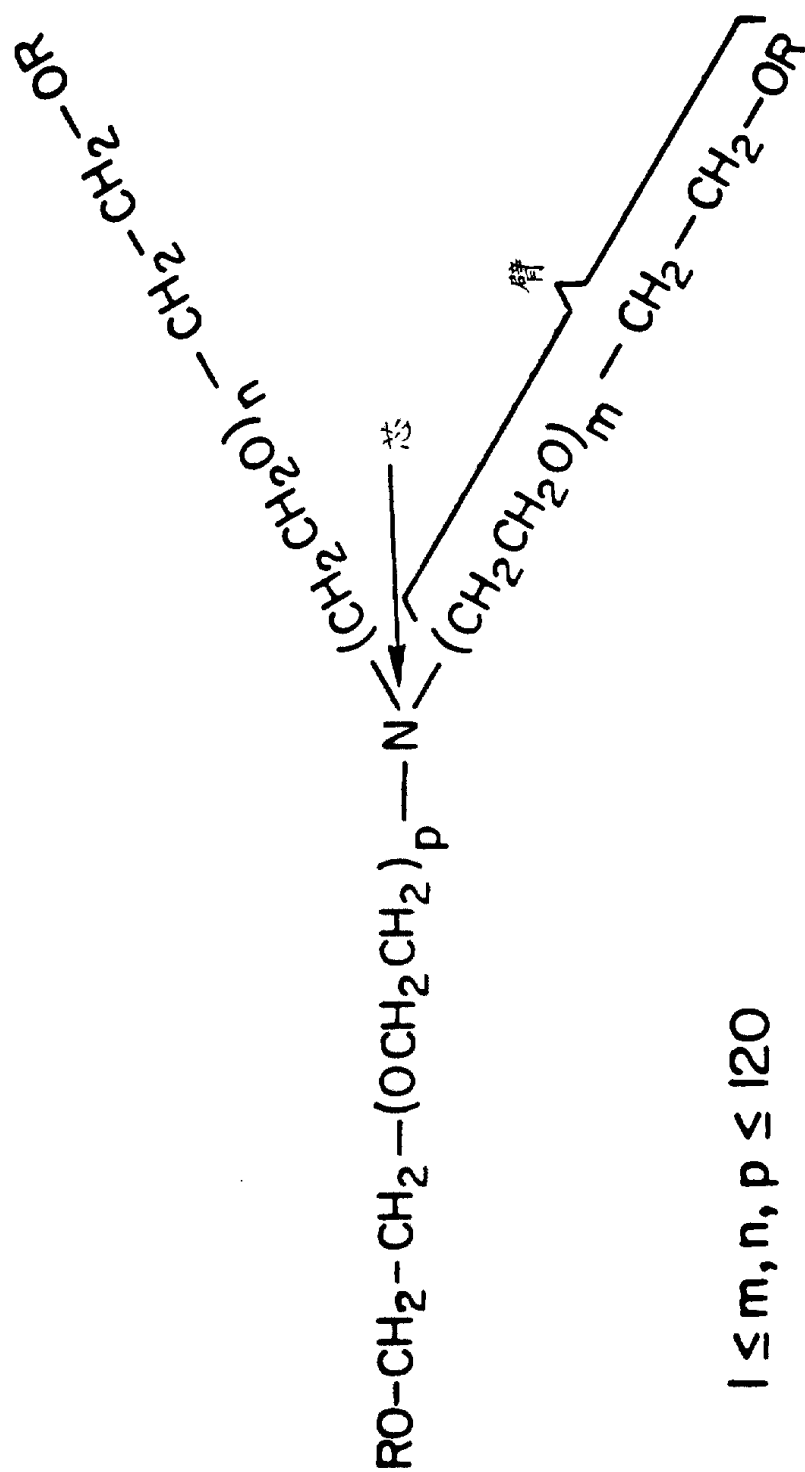


图 3D



$$1 \leq m, n, p \leq 120$$

图 4

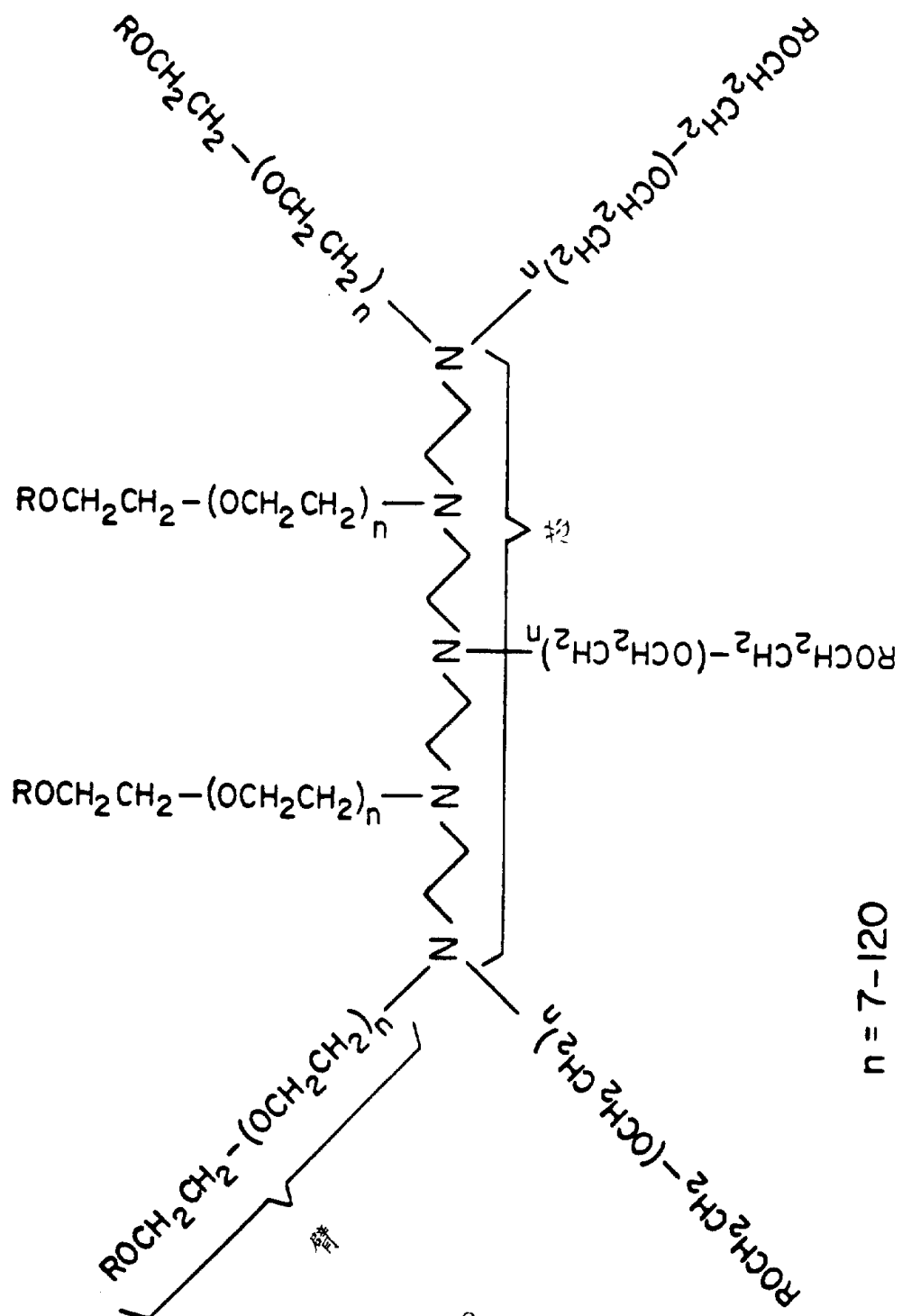
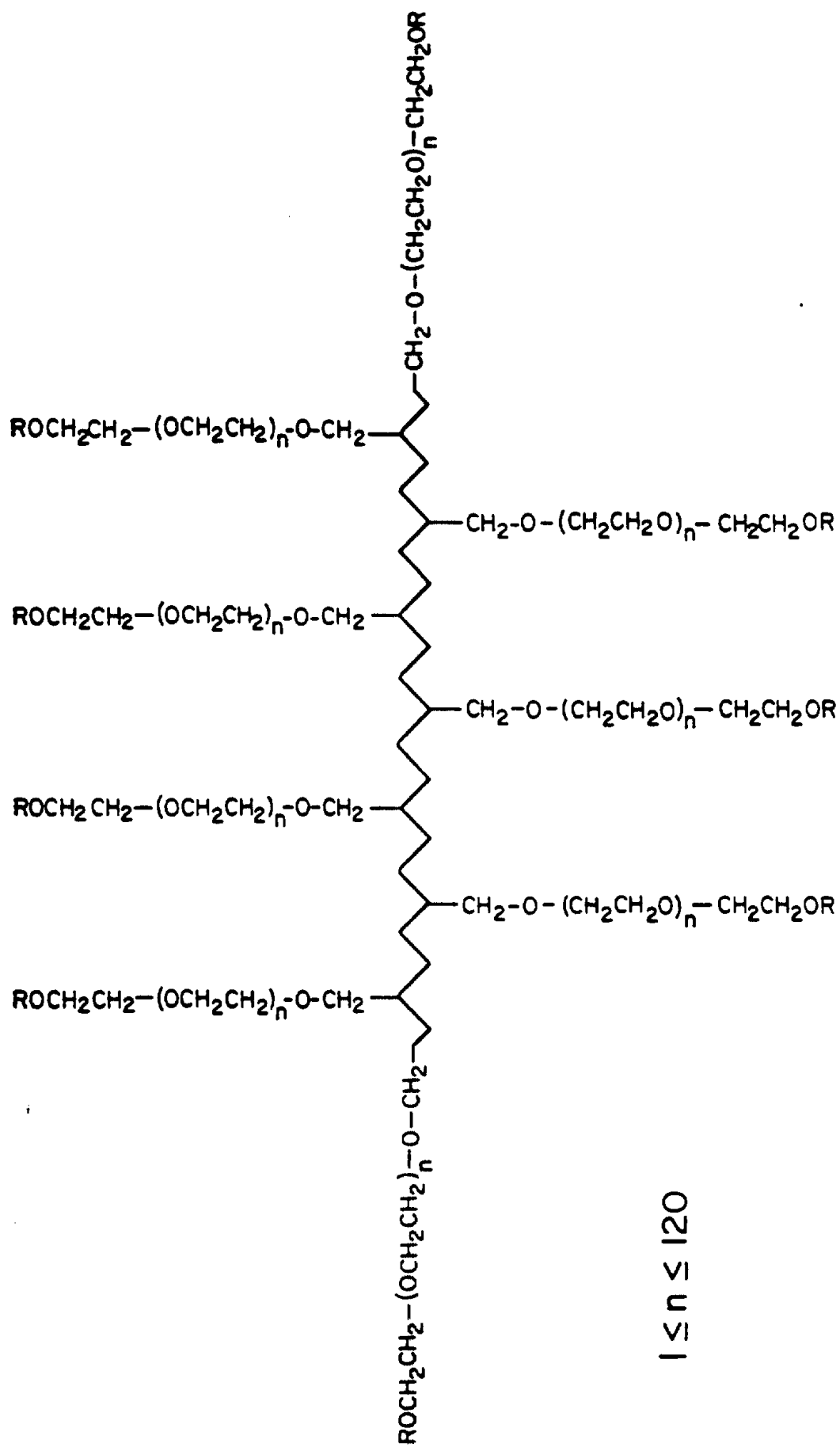


图 5



$$1 \leq n \leq 120$$

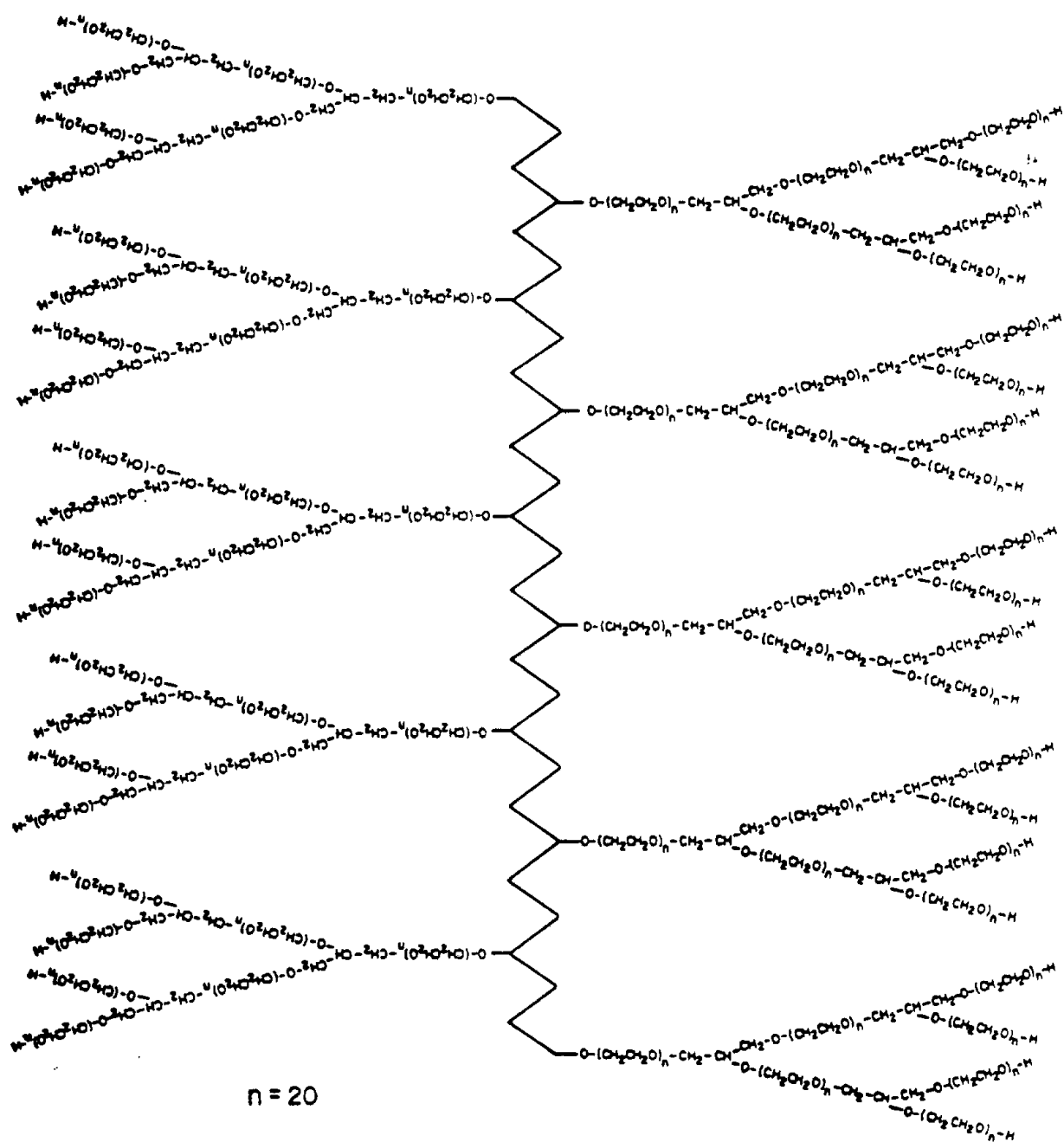


图 7

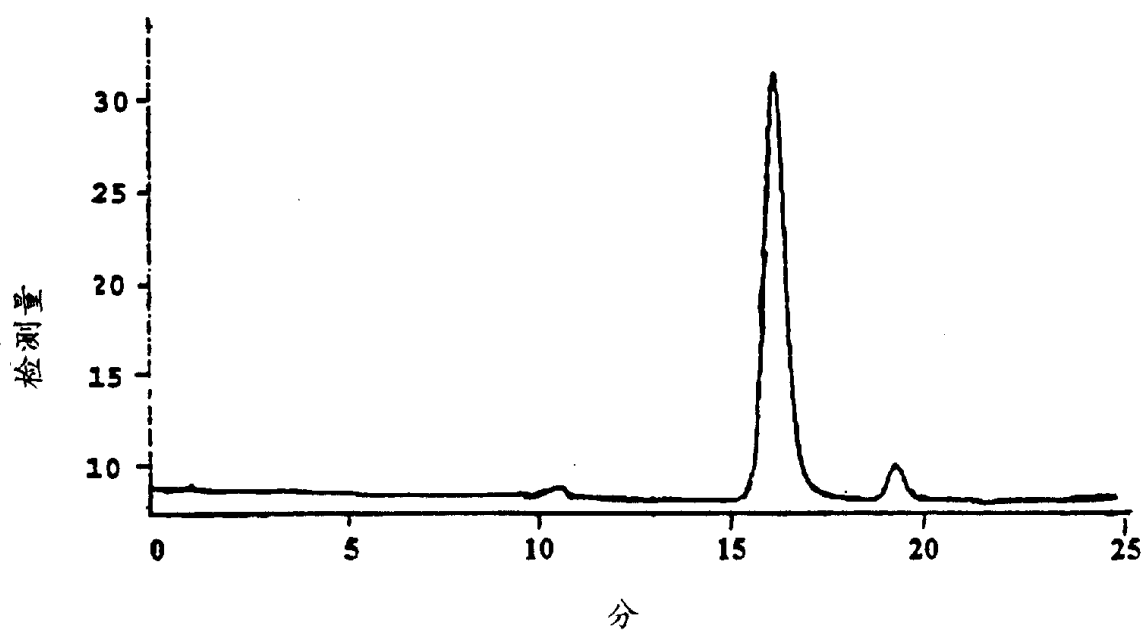


图 8

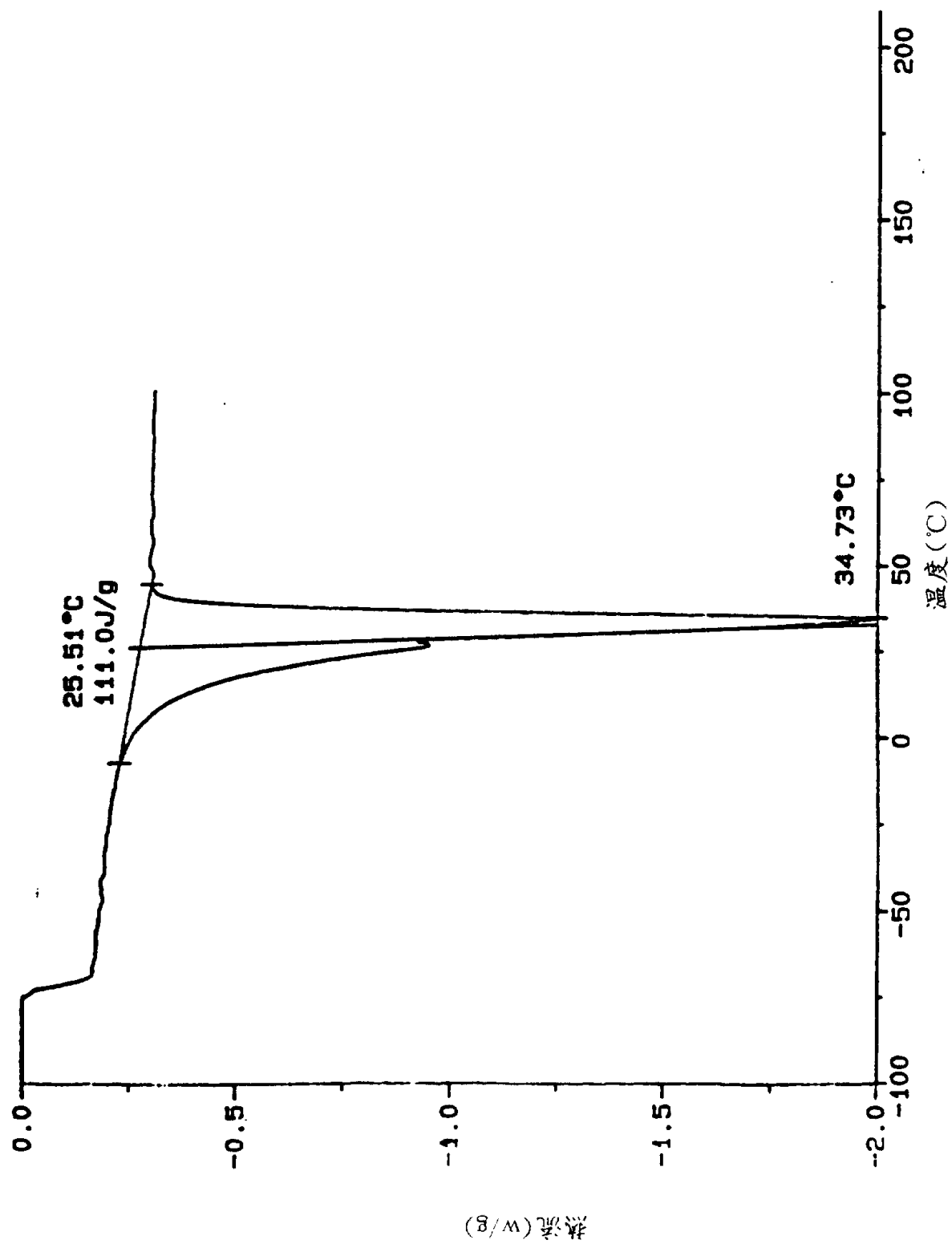


图 9a

热流 (W/g)

温度 ($^{\circ}\text{C}$)

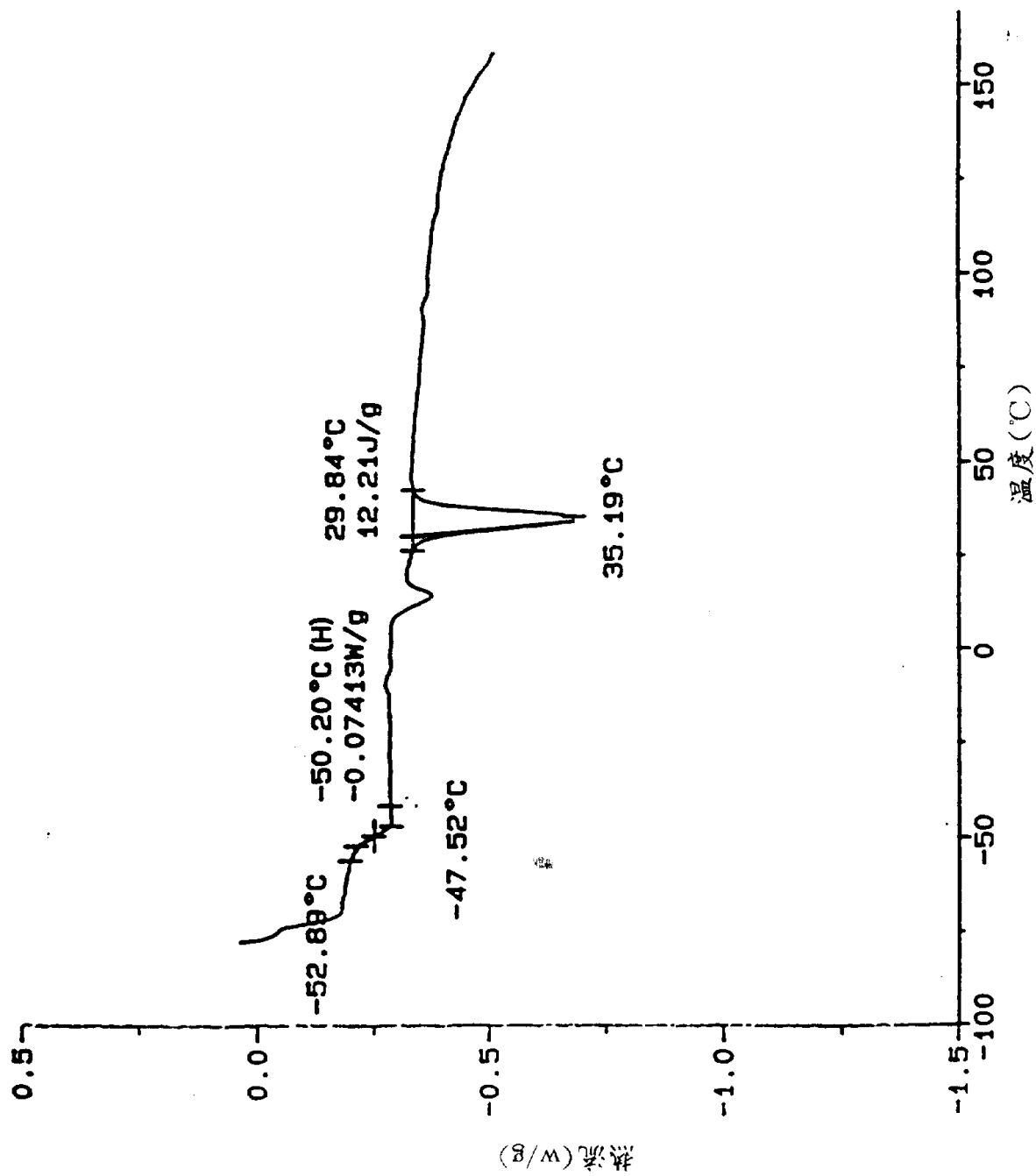


图 9b

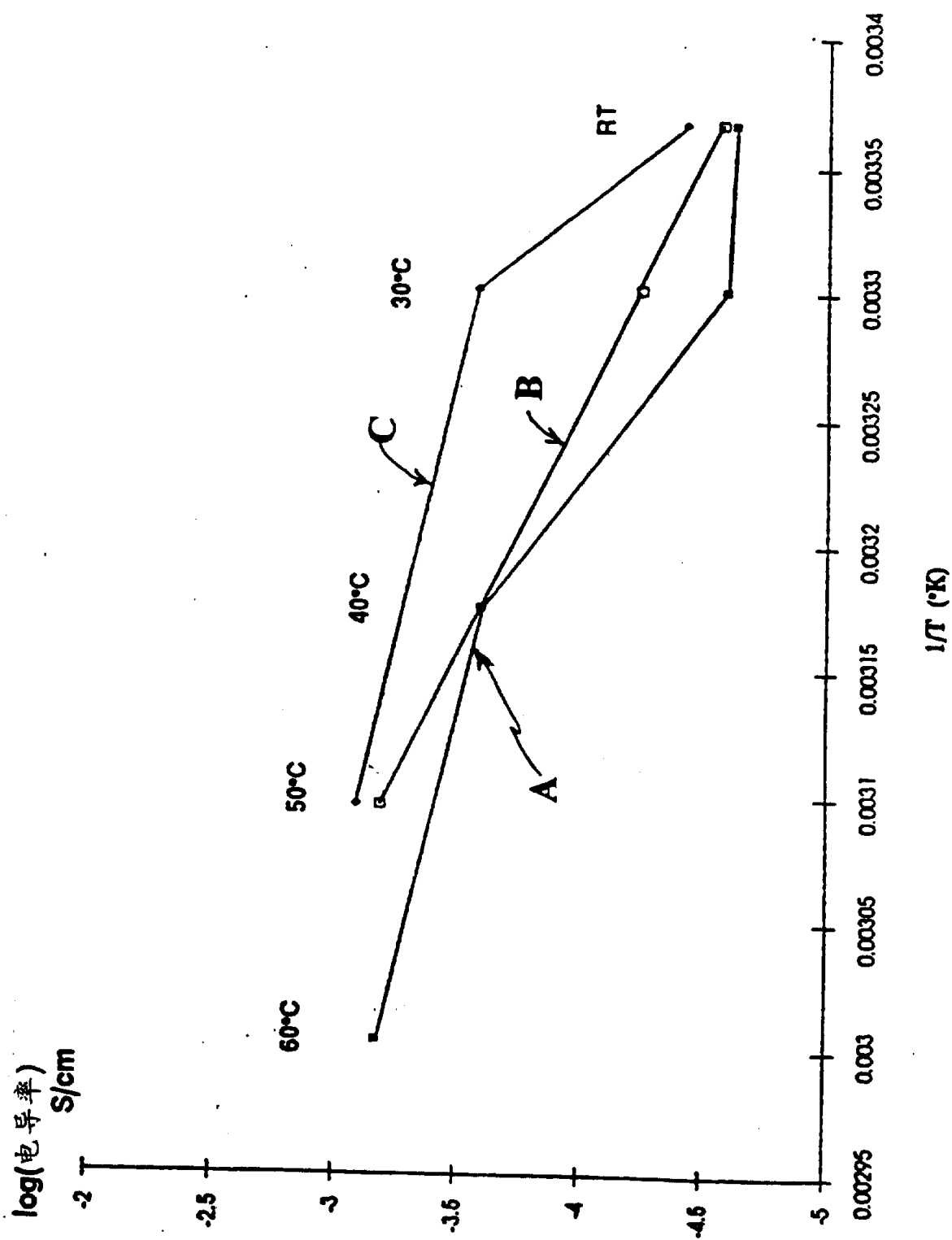


图 10