



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103563157 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201280022052. 8

(22) 申请日 2012. 05. 09

(30) 优先权数据

61/483, 829 2011. 05. 09 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/037097 2012. 05. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/154835 EN 2012. 11. 15

(73) 专利权人 华盛顿州立大学

地址 美国华盛顿州

(72) 发明人 仲伟虹 吉建英 李斌

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 庞东成 李栋修

(51) Int. Cl.

H01M 10/0565(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101341615 A, 2009. 01. 07,

CN 1116213 A, 1996. 02. 07,

V. M. Ghorpade. Soy Protein Isolate/  
Poly(ethylene oxide) Films. 《CEREAL  
CHEMISTRY》. 1995,

审查员 王敏

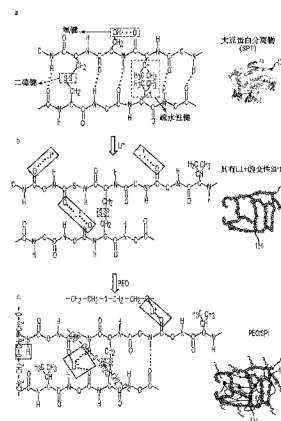
权利要求书3页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

柔性固态导体

(57) 摘要

本发明公开了含有固体聚合物电解质的固态导体、引入该固态导体的电子装置及相关制造方法的各种实施方式。在一个实施方式中，固态导体包含具有分子量为约 200 克/mol ~ 约 8x10<sup>6</sup> 克/mol 的分子的聚环氧乙烷和混合有该聚环氧乙烷的大豆蛋白产品，所述大豆蛋白产品含有大豆球蛋白和 β-伴大豆球蛋白并具有细链网络结构。所述聚环氧乙烷的个体分子缠绕在该大豆蛋白产品的细链网络结构中，并且聚环氧乙烷有至少 50% 是非晶态的。



1. 一种固态导体,所述导体包含:

至少一种盐,所述盐包括  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiTFSI}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBC}_4\text{O}_8$  ( $\text{LiBOB}$ )、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 、 $\text{LiTf}$ 、 $\text{LiIm}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiTFSM}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{KSCN}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 和  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)$  中的至少一种;

聚环氧乙烷;和

与所述聚环氧乙烷混合的大豆蛋白,其中所述大豆蛋白产品具有细链网络结构;

其中,所述聚环氧乙烷的个体分子缠绕在所述蛋白的细链网络结构中,使得所述聚环氧乙烷分子的至少 50%是非晶态的,

所述固态导体包含 10 重量%~25 重量%的所述盐、33 重量%~40 重量%的聚环氧乙烷和 41 重量%~49 重量%的大豆蛋白。

2. 如权利要求 1 所述的固态导体,其中,所述聚环氧乙烷具有 200 克/mol ~  $8 \times 10^6$  克/mol 的分子量。

3. 如权利要求 1 所述的固态导体,其中,所述大豆蛋白包括大豆球蛋白、 $\beta$ -伴大豆球蛋白或他们的组合。

4. 如权利要求 1 所述的固态导体,所述固态导体还包含多种与所述聚环氧乙烷和/或所述蛋白非共价结合的阳离子。

5. 如权利要求 4 所述的固态导体,其中,所述阳离子包括  $\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 或他们的组合。

6. 如权利要求 1 所述的固态导体,其中,所述聚环氧乙烷分子的 100%是非晶态的。

7. 如权利要求 1 所述的固态导体,其中:

所述大豆蛋白与所述聚环氧乙烷之比以重量计为 55:45;

所述聚环氧乙烷分子的 100%是非晶态的;并且

与所述蛋白混合的所述聚环氧乙烷具有 50%~700%的柔性。

8. 如权利要求 1 所述的固态导体,所述固态导体由所述聚环氧乙烷、所述大豆蛋白和所述至少一种盐构成。

9. 如权利要求 1 所述的固态导体,其中,所述盐为  $\text{LiClO}_4$ 。

10. 一种电子装置,所述电子装置包括:

第一电极;

与所述第一电极间隔开的第二电极;

设置于所述第一电极与第二电极之间的固体聚合物电解质,所述固体聚合物电解质具有 50%~700%的柔性并包含:

至少一种盐,所述盐包括  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiTFSI}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBC}_4\text{O}_8$  ( $\text{LiBOB}$ )、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 、 $\text{LiTf}$ 、 $\text{LiIm}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiTFSM}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{KSCN}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 和  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)$  中的至少一种;

多种聚环氧乙烷分子;和

与所述聚环氧乙烷混合的至少一种大豆蛋白,所述大豆蛋白具有处于细链网络结构的多条蛋白链,其中所述聚环氧乙烷的个体分子缠绕在所述蛋白的细链网络结构中;

所述固体聚合物电解质包含 10 重量%~25 重量%的所述盐、33 重量%~40 重量%的聚环氧乙烷和 41 重量%~49 重量%的大豆蛋白;

其中,所述固体聚合物电解质具有使电流在所述第一电极和所述第二电极之间流动的电导率。

11. 如权利要求 10 所述的电子装置,其中,所述聚环氧乙烷分子之一的氧极性基团与所述蛋白链之一的胺基结合。

12. 如权利要求 10 所述的电子装置,所述至少一种盐包含于固态介质中,其中,所述固体聚合物电解质具有使所述盐的离子在所述第一电极与第二电极之间迁移的离子电导率。

13. 如权利要求 10 所述的电子装置,其中,所述蛋白链之一的个体羰基与所述盐的阳离子结合,以实现与相邻蛋白链的排斥。

14. 如权利要求 10 所述的电子装置,其中:

至少一条所述蛋白链具有羰基;

至少一种所述聚环氧乙烷具有氧极性基团;并且

所述盐的阳离子与所述聚环氧乙烷分子之一的所述氧极性基团结合并且与所述蛋白链之一的所述羰基结合。

15. 如权利要求 10 所述的电子装置,所述至少一种盐包含于所述固体聚合物电解质中,其中:

至少一条所述蛋白链具有羰基;

至少一种所述聚环氧乙烷具有第一氧极性基团和第二氧极性基团;

所述盐的阳离子与所述聚环氧乙烷分子之一的所述第一氧极性基团结合并且与所述蛋白链之一的所述羰基结合;并且

所述聚环氧乙烷分子的所述第二氧极性基团与所述蛋白链的胺基结合。

16. 一种制备固态导体的方法,所述方法包括:

将盐溶解于溶剂中以形成盐溶液,所述盐包括  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiTFSI}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBC}_4\text{O}_8$  ( $\text{LiBOB}$ )、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 、 $\text{LiTf}$ 、 $\text{LiIm}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiTFSM}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{KSCN}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 和  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)$  中的至少一种;

将大豆蛋白与所述盐溶液混合以形成蛋白分散体;

将聚环氧乙烷与所述蛋白分散体混合以形成聚环氧乙烷-蛋白混合物;和

从所述聚环氧乙烷-蛋白混合物中蒸发所述溶剂以形成所述固态导体,

所述固态导体包含 10 重量%~25 重量%的所述盐、33 重量%~40 重量%的聚环氧乙烷和 41 重量%~49 重量%的大豆蛋白。

17. 如权利要求 16 所述的方法,所述方法还包括在与所述聚环氧乙烷混合之前使所述蛋白分散体中的大豆蛋白变性。

18. 如权利要求 16 所述的方法,其中:

所述方法还包括在与所述聚环氧乙烷混合之前在处理温度将所述蛋白分散体加热一定的处理时间。

19. 如权利要求 18 所述的方法,所述方法还包括基于所述固态导体的目标电阻率或目标机械柔性中的至少一种,调整所述溶剂的 pH、所述处理温度或所述处理时间中的至少一种。

20. 如权利要求 16 所述的方法,所述方法还包括在蒸发所述溶剂之前在基板上铸造所述聚环氧乙烷-蛋白混合物。

21. 如权利要求 16 所述的方法,其中,所形成的固态导体的至少 50%是非晶态的。
22. 如权利要求 16 所述的方法,其中,所形成的固态导体是非晶态的。
23. 如权利要求 18 所述的方法,其中,所述大豆蛋白包括多条蛋白链,并且其中加热所述蛋白分散体的步骤包括形成具有多条蛋白链的细链网络结构。
24. 如权利要求 18 所述的方法,其中:  
所述大豆蛋白包括处于卷绕结构的多条蛋白链;并且  
加热所述蛋白分散体的步骤包括使所述处于卷绕结构的多条蛋白链实质上展开,由此形成具有多条蛋白链的细链网络结构。
25. 如权利要求 18 所述的方法,其中:  
所述大豆蛋白包括处于卷绕结构的多条蛋白链;并且  
调整所述溶剂的 pH、所述处理温度或所述处理时间中的至少一种的步骤包括,调整所述溶剂的 pH、所述处理温度或所述处理时间中的至少一种,以使所述处于卷绕结构的多条蛋白链实质上展开。
26. 如权利要求 18 所述的方法,其中:  
所述大豆蛋白包括多条蛋白链;  
加热所述蛋白分散体的步骤包括形成具有多条蛋白链的细链网络结构;并且  
蒸发所述溶剂的步骤形成具有缠绕在所述蛋白的细链网络结构中的所述聚环氧乙烷材料的固态导体。
27. 如权利要求 16 所述的方法,所述方法还包括基于所述固态导体的目标电导率或目标机械柔性中的至少一种,调整所述聚环氧乙烷材料与所述蛋白的比例、所述聚环氧乙烷的组成或所述蛋白的组成中的至少一种。
28. 如权利要求 16 所述的方法,其中,所述溶剂包括水。
29. 如权利要求 16 所述的方法,其中,所述溶剂是水。

## 柔性固态导体

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2011 年 5 月 9 日递交的美国临时申请 61/483,829 号的优先权,通过援引将其内容并入本说明书中。

[0003] 背景

[0004] 对于增加能量存储的需求在持续增长。下一代微电子继续需要大量包括柔性电池、汽车用清洁能源等的高性能电池产品,并且所有这些产品都依赖于新的电池技术来实现更长的循环寿命、更高的能量密度、最佳的再充电能力和更高的可靠性。另外,在生产和使用过程中,关于安全性和再循环的环境关注将始终存在。此外,由于电池中的电解质传导离子、阻挡电子并分开电极以防止短路,因此电解质是电池的重要部分,并且高性能“绿色”固体电解质的开发对于高效电池技术、增强和广泛应用意义重大。

[0005] 柔性电子装置具有某些功能优点。例如,柔性数字显示器可用于从计算机输出信息,然后在不用时卷起以节省空间。在另一实例中,已经为对卫星供电而开发柔性太阳能电池。此类太阳能电池可以被卷起以进行发射,而当在轨道时容易展开。尽管存在这些功能优点,但对常规柔性电子装置通常还是外部供电,因为柔性电池不容易获得。制造柔性电池的一个挑战在于缺乏具有良好的顺应性或柔性的高品质固态导体。

### 发明内容

[0006] 本公开内容不限于所描述的特定系统、装置和方法,它们可以变化。描述中所使用的术语目的仅在于描述特定形式或实施方式,而不意在限制范围。

[0007] 在一个实施方式中,提供一种固态导体,所述固态导体包含:至少一种包含聚醚的聚合物;和与该聚合物混合的至少一种蛋白产品,其中所述蛋白产品具有细链网络结构;其中所述聚醚的个体分子缠绕在所述蛋白产品的细链网络结构中,使得聚醚分子的至少约 50% 是非晶态的。

[0008] 在另一实施方式中,提供一种电子装置,所述电子装置包括第一电极;与第一电极间隔开的第二电极;设置在所述第一电极与所述第二电极之间的固体聚合物电解质,所述固体聚合物电解质具有约 50% ~ 约 700% 的柔性并包含:多种聚醚分子;和与该聚合物混合的至少一种蛋白产品,所述蛋白产品具有处于细链网络结构的多条蛋白链,其中所述聚醚的个体分子缠绕在蛋白产品的细链网络结构中;其中所述固体聚合物电解质具有可使电流在所述第一电极与所述第二电极之间流动的电导率。

[0009] 在另一个实施方式中,提供一种制备固态导体的方法。该方法可以包括提供蛋白在溶剂中的蛋白分散体;将聚醚材料与该蛋白分散体混合以形成聚醚-蛋白混合物;和从该聚醚-蛋白混合物中蒸发溶剂以形成固态导体。

### 附图说明

[0010] 图 1A 和 1B 是在本技术的实施方式的各种操作模式中电子装置的示意图。

[0011] 图 1C 显示的是适于本技术的实施方式的图 1A 和图 1B 中的电子装置的固态导体

的化学结构和透视图。

[0012] 图 2 是显示制造适于本技术的实施方式的图 1A 和图 1B 的电子装置的固态导体的方法的流程图。

[0013] 图 3A 显示的对于根据图 2 中的方法的实施方式制备的固态导体进行的拉伸测试的四张系列照片。

[0014] 图 3B 显示以  $\mu\text{N}$  为单位的载荷 (y 轴) 与以  $\text{nm}$  为单位的深度 (x 轴) 的图。p-SPE 膜由实线表示, 而 s-SPE 膜由虚线表示。

[0015] 图 3C 显示针对 p-SPE 膜获得的阻抗谱 (方形标记)。x 轴为  $Z_r/10^4$  (欧姆), 刻度为  $0 \sim 14$ 。y 轴为  $Z_i/10^4$  (欧姆), 刻度为  $0 \sim 50$ 。体电阻 (bulk resistance) 表示为  $R_b$ 。

[0016] 图 3D 显示的是针对 s-SPE 膜获得的阻抗谱 (圆形标记)。x 轴为  $Z_r/10^4$  (欧姆), 刻度为  $0 \sim 1$ 。y 轴为  $Z_i/10^4$  (欧姆), 刻度为  $0 \sim 10$ 。体电阻表示为  $R_b$ 。

[0017] 图 3E 是 x 轴为加载于  $\text{PEO}/\text{LiClO}_4$  的各种材料并且 y 轴为刻度为  $0 \sim 120$  的电导率增强倍数的柱状图。

[0018] 图 3F 是  $\log(\text{频率}/\text{Hz})$  (x 轴; 刻度为  $1 \sim 7$ ) 与  $\log(\text{电导率}/\text{S cm}^{-1})$  (y 轴; 刻度为  $-8 \sim -3$ ) 的图。方形标记表示原始样品 (as-received) 的 s-SPE 膜; 圆形标记表示 100% 拉伸的 s-SPE 膜; 并且菱形标记表示回缩的 s-SPE 膜。

[0019] 图 4 显示根据图 2 中的方法的实施方式制备的固态导体的示例性的电导率与频率的关系的图。x 轴为频率 (Hz), 并且 y 轴为电导率 ( $\text{S}/\text{cm}$ )。

## 具体实施方式

[0020] 下面描述含有固体聚合物电解质 (“SPE”) 的固态导体、引入该固体导体的电子装置及相关制造方法的各种实施方式。术语“固体聚合物电解质”或“SPE”在整个说明书中用于指能够输送离子和 / 或其他电荷载体从而实现离子和 / 或其他类型传导 (本文中统一称作“电导”) 的固体聚合物材料。相关领域技术人员也将理解, 本技术可以具有其他实施方式, 并且本技术可以无需以下参照图 1A-4 描述的実施方式的数个细节下实施。

[0021] 为获得宽范围的电子和电力应用, 对于拥有高离子电导率和吸引人的机械顺从性的固体聚合物电解质 (SPE) 存在大量需求。虽然初期的工作集中于其在锂离子电池中的功能上, 但现在应用也可以包括化学传感器、有机薄膜晶体管、电子机械传动器、聚合物发光电化学电池和气体分离膜。对于 SPE 的一些应用, 期望的是在保持机械性质的同时引入高离子电导率。此外, 对于 SPE 的其他应用, 可能期望的是, SPE 兼具高离子电导率和高弹性, 这是制造用于下一代电子设备和高能量密度应用的薄且柔性的装置所需要的。

[0022] 高柔性和导电性 SPE 也可以用于可延展的用于人类的人造皮肤。此类皮肤是可商购的, 但它们缺乏电功能。如可将橡胶等各种可延展材料用于日常活动中, 但它们具有很差的电性质。对于一些人造皮肤应用, 会期望的是, 这种皮肤包括可延展的有源电子元件和互连。类皮肤感受性的实现可能需要电源, 理想的是, 优选直接集成在皮肤上的电源以进行容易的系统集成。

[0023] 对于高能量密度应用中的可折叠 / 柔性装置需要高柔性和导电性的 SPE。认为弹性体共混的聚环氧乙烷 (PEO) (poly(ethylene oxide)) 或“盐掺聚合物”都不能在室温实现可接受的电导率。使用生物材料开发高性能 SPE 也面临挑战。如大豆蛋白等蛋白是

最丰富的可再生资源之一。然而,大豆蛋白产品可能是刚性的,并可能为聚合物共混物带来不良加工性和脆性。例如,在添加 20 重量%大豆蛋白分离物(SPI)之后,聚酯型聚氨酯(poly(ester urethane))膜的应变由 750%降低至小于 50%。但是,已经发现,通过将如 SPI 等蛋白与如 PEO 等聚醚共混,可以制造具有高电导率的高柔性蛋白类 SPE(s-SPE)。

[0024] 基于 PEO 的 SPE 具有某些优点:(1) 可以产生大面积的薄膜,(2) 设计上具有灵活性,(3) 不含腐蚀性或强力溶剂,和(4) 所制造的电池或其他电子装置可以封装在低压容器中。但是,由于低离子电导率和/或不充分的机械性质,发现 PEO 类 SPE 极少取得商业成功。这两种性质被认为与聚合物链的迁移相关。例如,聚合物内的高链移动性(chain mobility)可以导致高离子电导率,但同时也可以导致较低的机械性质。因此,这两种性质的增强通常是相冲突的。已经开发了许多物理/化学方法来产生同时对离子电导率和机械性质的增强。虽然一些所提出的技术已经显示了前景,但所涉及的复杂策略也已引入了其他挑战性的问题。

[0025] 在本技术的数个实施方式中,生物聚合物与聚合物组合,以形成适合作为固态导体的 SPE 材料。生物聚合物可以包含蛋白产品。聚合物可以包含聚醚。所形成的 SPE 材料具有可增强离子电导率的普遍的非晶态结构,同时提供给适于制造和处理的充分的柔性和其他机械性质。在以下所讨论的数个实例中,SPI 被用作与示例性聚合物 PEO 组合以制备示例性 SPE 材料的示例性生物聚合物。虽然 SPI 被用作示例性生物聚合物,但可以类似地其他生物聚合物、蛋白或两种以上蛋白或生物聚合物的混合物。基于所进行的实验,SPE 材料具有所期望的如高离子电导率、良好的热性质、高阳离子迁移数、电化学稳定性和稳定的电池用电解质-电极界面等性质。特别是,SPE 材料的柔性可以通过调整大豆蛋白的变性结构而控制。此外,SPE 材料可以易于制造,并且可被认为在加工和材料使用方面都是环境友好的。

[0026] 图 1A ~ 1B 是在本技术的实施方式的各种操作模式中电子装置的示意图。出于说明目的,下面使用锂离子电池 100 作为实例来描述电子装置。图 1A 显示放电过程中的锂离子电池 100,图 1B 显示的是充电过程中的锂离子电池。在其他实施方式中,电子装置可以构造为其他种类的含钠、钾、钙、镁、镉或铜离子的电池,化学传感器、有机薄膜晶体管、电子机械传动器、聚合物发光二极管、气体分离膜、燃料电池和/或其他适当的电子装置。

[0027] 如图 1A 和 1B 所示,锂离子电池 100 可以包括容纳第一电极 104、第二电极 106 和在第一电极 104 和第二电极 106 之间的 SPE108 的外壳 102。锂离子电池 100 也可以包括包含于 SPE108 中的如  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$  和三氟甲磺酸锂等盐。

[0028] 在某些实施方式中,SPE108 可以包括聚合物和与该聚合物混合的蛋白产品。下面参照图 1C 讨论 SPE108 的组成和分子结构的其他细节。尽管在图 1A 和图 1B 中说明了特定组件,但在其他实施方式中,锂离子电池 100 也可以包括绝缘体、密封垫、排气孔和/或其他适当的组件(未示出)。

[0029] 在一个实施方式中,第一电极 104 可以包括电沉积在锂(Li)上并与其形成合金的碳质材料(例如,石墨)、锡(Sn)、锌(Zn)、铅(Pb)、锑(Sb)、铋(Bi)、银(Ag)、金(Au)和/或其他元素或他们的组合。在另一实施方式中,第一电极 104 也可以包括可沉积在锂(Li)上并与其形成其合金的元素的二元、三元或更高阶的混合物。二元混合物的实例包括 Sn-Zn、Sn-Au、Sn-Sb、Sn-Pb、Zn-Ag、Sb-Ag、Au-Sb、Sb-Zn、Zn-Bi、Zn-Au 及他们的组合。三元混合

物的实例包括 Sn-Zn-Sb、Sn-Zn-Bi、Sn-Zn-Ag、Sn-Sb-Bi、Sb-Zn-Ag、Sb-Zn-Au、Sb-Sn-Bi 及他们的组合。四元混合物的实例可以包括 Sn-Zn-Sb-Bi。在另一些实施方式中,第一电极 104 可以包括元素(例如,一般纯的上述元素)和可电沉积于锂(Li)上并与其形成合金的其他元素的金属间化合物。此类金属间化合物的实例包括 Sn-Cu、Sn-Co、Sn-Fe、Sn-Ni、Sn-Mn、Sn-In、Sb-In、Sb-Co、Sb-Ni、Sb-Cu、Zn-Co、Zn-Cu、Zn-Ni 及他们的组合。

[0030] 第二电极 106 可以由分层的氧化物(例如,氧化锂钴( $\text{LiCoO}_2$ ))、聚阴离子(例如,磷酸锂铁( $\text{LiFePO}_4$ ))或尖晶石(例如,氧化锂锰( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ))构成。用于第二电极 106 的其他适合的材料可以包括氧化锂镍( $\text{LiNiO}_2$ )、氟化磷酸铁锂( $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ )、锂钴镍锰氧化物( $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )、 $\text{Li}(\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ 及他们的组合,和/或其他适当的阴极材料。

[0031] 如图 1A 所示,在放电过程中,锂离子 112 自第一电极 104 排出,并通过 SPE108 向第二电极 106 迁移。锂离子 112 穿过 SPE108 并插入第二电极 106 中。结果,电流 114 自第二电极 106 穿过负载 116 流向第一电极 104。如图 1B 所示,在充电过程中,充电器 118 对第二电极 106 提供充电电流 120。充电电流 120 使锂离子 112 自第二电极 106 排出,并向第一电极 104 移动。

[0032] 在一个实施方式中,可以将柔性且导电的 SPE 引入人造皮肤中以提供具有电功能的人造皮肤。可以将生物聚合的弹性的离子电导率 SPE 膜以图 1A 和 1B 类似的方式构造为电池,并且可以与人造皮肤整合为一层以形成单层片。以此处所述的方式形成的 SPE 膜可以被构造成能够触摸起来且看起来像真正的皮肤,并且可以具有与真正的皮肤相似的柔性特征。

[0033] 图 1C 显示的是本技术的实施方式的 SPE 和成分的化学结构和透视示意图。如上所述, SPE 可以包括聚合物和与该聚合物混合的含有生物聚合物的蛋白产品。在某些实施方式中,聚合物可以包括具有一个或多个醚官能团(-C-O-C-)的聚醚。聚醚的一个实例是分子量为约 200 克/mol ~ 约  $8 \times 10^6$  克/mol 的 PEO。聚醚的其他实例包括聚乙二醇(PEG)、聚氧化亚乙基(POE)(polyoxyethylene)、聚环氧丙烷、氧化乙烯的其他低聚物或聚合物,和/或他们的衍生物。在其他一些实施方式中,聚合物可以包括聚胺、聚酰胺、聚酮,和/或具有重复的羰基(-C=O)、羧基(-COOH)、羟基(-OH)、氨基(-NH<sub>2</sub>)和/或其他适当的极性官能团的其他适当的聚合物。

[0034] 蛋白产品可以包括来自植物或其他自然资源的提取物或分离物、纯化蛋白,或者可以包括合成的物质。例如,在某些实施方式中,蛋白产品可以包括含有大豆球蛋白和  $\beta$ -伴大豆球蛋白的大豆蛋白产品。这种大豆蛋白产品的实例可以包括具有约 6% ~ 约 50% 大豆蛋白的大豆食品、具有约 50% ~ 约 80% 大豆蛋白的大豆粉、具有约 80% ~ 约 90% 大豆蛋白的豆粕(soy meal)和具有约 90% 以上大豆蛋白的 SPI。在其他一些实施方式中,蛋白产品可以也包括源自花生、杏仁、牛奶、黑豆、葵花籽、小麦、稻米和/或其他适当植物或植物产品的蛋白产品。

[0035] 在某些实施方式中,大豆蛋白产品与 PEO 之比以重量计可以为约 20:80 ~ 约 60:40。例如,在一个实施方式中,大豆蛋白产品与 PEO 之比为约 25:75。在另一实施方式中,大豆蛋白产品与 PEO 之比为约 30:70。在另一实施方式中,大豆蛋白产品与 PEO 之比为约 35:65。在另一实施方式中,大豆蛋白产品与 PEO 之比为约 40:60。在另一实施方式中,大豆蛋白产品与 PEO 之比为约 45:55。在另一实施方式中,大豆蛋白产品与 PEO 之比为约



50:50。在另一实施方式中,大豆蛋白产品与 PEO 之比为约 55:45。在其他一些实施方式中,大豆蛋白产品与 PEO 之比可以具有其他适当的值。

[0036] 蛋白产品可以含有处于细链网络结构的多条蛋白链。此处所使用的术语“细链”通常指其中各条链至少部分地以线构造或线状构造展开的结构特征。不受理论限制,认为提取自植物或植物产品的蛋白通常被折叠为球状或纤维状。例如,如图 1C 中的部分 (a) 所示, SPI 中的大豆球蛋白具有一个碱性多肽和一个酸性多肽,它们通过一个二硫键彼此连接。 $\beta$ -伴大豆球蛋白是包含三种亚基  $\alpha$ 、 $\alpha'$  和  $\beta$  (有七种不同组合) 的三聚糖蛋白。认为亚基通过疏水性的氢键合而缔合,可使蛋白链具有卷绕状结构 130。

[0037] 可以执行通常称作“变性”的方法来使蛋白链至少部分地展开,以形成细链网络结构。变性可以通过加热蛋白产品在溶液中的分散体、改变蛋白产品溶液的 pH、添加如尿素和盐酸胍等变性剂,或者通过其他适当的技术和技术组合来实现。在变性过程中,可以干扰负责蛋白链中的二级和三级结构的成键相互作用,引起卷绕结构 130 展开,并导致形成具有未折叠链 132 的细链网络结构,如图 1C 的部分 (b) 中所示。图 1C 的部分 (b) 中还显示,在至少一些实施方式中可以通过各种盐提供的离子(例如,锂离子) 134 可因 SPI 中的负酸性基团而强烈地吸附于大豆蛋白产品的表面上。因此,优选的蛋白-盐结合引起有效的蛋白-蛋白排斥。结果,此处所使用的“变性”通常指不断裂共价键的对蛋白分子的二级、三级或四级结构的任何修改。pH 通常可以是任意 pH。在一些实施方式中,pH 大于 7(碱性)。例如,pH 可以为约 7、约 8、约 9、约 10、约 11、约 12、约 13、约 14,并可以是这些值中任意两个之间的范围(如约 10~约 11)。

[0038] 可与蛋白和聚合物一起包含于 SPE 的实施方式中的盐的一些实例可以包括但不限于  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiTFSI}$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBC}_4\text{O}_8$ ( $\text{LiBOB}$ )、 $\text{Li}[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]$ 、 $\text{LiTf}$ 、 $\text{LiIm}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiSCN}$ 、 $\text{LiTFSM}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{NaSCN}$ 、 $\text{KSCN}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 。所包含的盐的量可以为约 1%~约 45%,并可以为约 1%、约 5%、10%、约 15%、约 20%、约 25%、约 30%、约 35%、约 40%、约 45%,或者为这些值中任意两个之间的任意量,或者任意其他适当的量。

[0039] 在盐可以为 SPE 的约 10 重量%~约 25 重量%并且蛋白产品与聚合物之比可以为约 45:55 的示例性实施方式中,蛋白和聚合物的重量百分比可以为约 33 重量%~约 40 重量%的蛋白和约 41 重量%~约 49 重量%的聚合物。在盐可以为 SPE 的约 10 重量%~约 25 重量%并且蛋白产品与聚合物之比可以为约 50:50 的另一示例性实施方式中,蛋白和聚合物的重量百分比可以均为约 37 重量%~约 45 重量%。在盐可以为 SPE 的约 10 重量%~约 25 重量%并且蛋白产品与聚合物之比可以为约 55:45 的又一示例性实施方式中,蛋白和聚合物的重量百分比可以为约 41 重量%~约 49 重量%的蛋白和约 33 重量%~约 40 重量%的聚合物。

[0040] 如图 1C 的部分 (c) 中所示, PEO 分子 136 缠绕在蛋白产品的细链网络结构中。SPI 蛋白链被具有链状构造的 PEO 分子 136 包围,而不是进行蛋白-蛋白接触。PEO 分子 136 中的“富电子”位置吸附于锂离子或与蛋白链 132 的带正电的氨基键合。前述结构域特征高度干扰 PEO 分子 136 的有序化,引起高度非晶态的结构。同时, PEO 与 SPI 之间的交联或缠绕对于高机械柔性有贡献,例如所述机械柔性为约 50%~约 700%。此处所使用的术语“柔性”一般指在一定容限内(例如,在约 5%、约 10%、约 15% 或其他适当的百分比值内)材料可

以恢复原始尺寸和形状而通常不发生损坏时的变形百分比。

[0041] 尽管所述 SPE 在上文中被描述为基于含有锂盐的 PEO 和 SPI 的混合物,但在其他一些实施方式中, SPE 可以包含其他适当的聚合物、盐和 / 或具有下述结构和官能团的生物聚合物产品。在另一些实施方式中, SPE 也可以包含填充剂材料、加强材料 (stiffener material)、载体材料和 / 或其他适当的材料。另外, SPE 可以形成为膜、块、球团 (pellet) 和 / 或其他适当的几何构型。

[0042] 图 2 是显示制造适于本技术的实施方式的图 1A 和图 1B 的电子装置的固态导体的方法的流程图。如图 2 所示,该方法的阶段 202 可以包括向溶液或溶剂添加蛋白产品,以形成蛋白分散体。溶剂通常可以是任何溶剂,如水性溶剂或非水性溶剂。溶剂可以是单一溶剂或两种以上溶剂的共溶剂组合 (如水与如甲醇或乙醇等醇)。在一些实例中,溶剂是水。在另一些实例中,溶剂是水与一种以上溶解的物质 (如盐、缓冲剂、酸和碱等)。该方法还包括在阶段 204 使蛋白分散体中的蛋白产品变性。如上所述,在某些实施方式中,可以通过在某 pH 值和温度下加热蛋白分散体一段目标时间来使蛋白产品变性。在其他一些实施方式中,也可以通过声处理、照射和 / 或其他适当的技术来使蛋白产品变性。然后,在阶段 206 可以将聚合物溶解于蛋白分散体中,以形成聚合物 - 蛋白混合物。然后在阶段 208 可以将聚合物 - 蛋白混合物铸造 (cast)、喷雾干燥、焙烘和 / 或进行其他加工,以形成固态导体。

[0043] 如图 2 所示,该方法可以可选地还包括基于固态导体的目标电导率或机械柔性中的至少一种,来调整溶剂的 pH、处理温度、处理时间或其他适当的变性条件 210 中的至少一种。据认为蛋白化学涉及许多相互作用,包括静电相互作用和氢键合、疏水性相互作用、共价键合和离子键合。在变性过程中蛋白结构改变,使蛋白与聚合物中的极性基团之间和蛋白与盐之间发生相互作用。结果,通过调整变性条件中的至少一种,可以获得目标形态。目标形态可以是约 50% 非晶态、约 60% 非晶态、约 70% 非晶态、约 80% 非晶态、约 90% 非晶态、约 95% 非晶态、约 100% 非晶态,或者是在这些值中任意两者之间的范围。

[0044] 为制造和测试根据本技术的方面的 s-SPE 进行了数个实验。在这些实验过程中,利用溶液铸造技术制备了具有生物弹性的导电性材料。蛋白分散体通过以下步骤制备:在 60ml pH 为约 10 的高氯酸锂 ( $\text{LiClO}_4$ ) 溶液中磁力搅拌适量蛋白 (例如, SPI),然后声处理约 1 小时。在约 95°C 加热所获得的分散体约 10 小时。将 1g PEO 粉末溶解在以上分散体中,并磁力搅拌该混合物。在铸造之前,声处理该混合物另一小时。将混合物在光滑的聚乙烯基板上铸造以使溶剂蒸发。之后,获得 s-SPE 膜。溶剂可以通过各种方法蒸发。实例包括加热、暴露于减压下、通风和被动蒸发。

[0045] s-SPE 膜的弹性通过拉伸试验和纳米压痕进行检验。图 3A 是显示拉伸过程中 s-SPE 膜的四张系列照片。平均极限拉伸强度  $\sigma_u$  为  $0.98 \pm 0.07 \text{MPa}$ ;弹性模量 (E) 为  $0.08 \pm 0.02 \text{MPa}$ ;并且断裂伸长率大于约 740%。相反,纯 PEO 类电解质 (p-SPE) 膜太粘以致于不能无损地从基板上剥离。因此,采用纳米压痕法来比较 s-SPE 与 p-SPE 的机械性能。

[0046] 图 3B 显示的是 s-SPE 膜比 p-SPE 膜具有高得多的弹性。图 3B 显示的是以  $\mu\text{N}$  为单位的载荷 (y 轴) 与以 nm 为单位的深度 (x 轴) 之间的关系图,其中向下并向右的移动表明弹性更大。p-SPE 膜由实线表示,而 s-SPE 膜由虚线表示。不受理论限制,认为 s-SPE 膜的高柔性与其微结构相关。利用偏振光图像,在 p-SPE 中可以看到清晰的球晶 (spherulite)。添加变性 SPI 则未观察到球粒,表明接近非晶态的状态的 s-SPE 膜。机械测试的结果显示

在下表中。

[0047]

样品	极限应力 (MPa)	模量 (MPa)	断裂点应变 (%)
p-SPE	$0.31 \pm 0.05$	$14.50 \pm 6.45$	$305.50 \pm 208.42$
s-SPE	$0.98 \pm 0.53$	$0.06 \pm 4.42$	$742.62 \pm 11.53$

[0048] 图 3C 和 3D 显示的是针对 p-SPE 膜 (图 3C ; 方形标记) 和 s-SPE 膜 (图 3D ; 圆形标记) 获得的阻抗谱。s-SPE 膜的体电阻 ( $R_b$ ) (约 0.1) 与 p-SPE 膜的体电阻 ( $R_b$ ) (约 10.5) 相比明显较低。因此, 在与 p-SPE 膜比较时, 观察到 s-SPE 膜的电导率得到显著增强。不受理论限制, 认为这种增强是由电荷载体和离子移动性都增加或提高所致。例如, 具有螺旋结构的大豆蛋白分子通常包含大量极性官能团。变性后, 折叠的蛋白结构转变为展开的线状构造, 这有利于锂盐离解。非晶态 s-SPE 膜在高于  $T_g$  (例如,  $-40^\circ\text{C}$ ) 下提供高度的聚合物链段移动性, 从而为离子输送提供了有利环境。

[0049] 图 3E 显示的是具有纳米颗粒 (如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和多面体低聚倍半硅氧烷 (POSS)) 的 PEO 纳米复合材料和聚合物共混物 (添加至 PEO (PCL) 中的聚 ( $\epsilon$ -己内酯)) 与 s-SPE 膜 (SPI) 的测定的电导率结果的柱状图比较。除 SPI 以外的材料的电导率结果取自所报道的文献。s-SPE 膜的电导率增强为其他技术的至少约八倍。

[0050] 图 3F 显示的是原始样品的、拉伸的和回缩的 s-SPE 膜的频率依赖性离子电导率。方形标记表示原始样品的 s-SPE 膜; 圆形标记 (上方的线) 表示 100% 拉伸的 s-SPE 膜; 并且三角形标记 (基本在最下方的线) 表示回缩的 s-SPE 膜。如图 3F 所示, s-SPE 膜伸长至 100% 并放松而未损失离子电导率, 因为原始样品的和回缩的膜的线 (下方的一对线) 基本重合。

[0051] 图 4 显示的是根据图 2 中的方法的实施方式制备的 PEO 膜和 s-SPE 膜的示例性的电导率与频率的关系的图。两种材料中  $\text{LiClO}_4$  的浓度均为约 22 重量 %。如图 4 所示, 两种材料的电导率随着频率的升高而升高。在 SPI/PEO/ $\text{LiClO}_4$  系统 (上方的曲线; 圆形标记) 中, 电导率值比不具有 SPI 时的电导率值高两个数量级 (下方的曲线; 方形标记)。不受理论限制, 认为 SPE 中的电导率、阳离子和阴离子的迁移以及迁移电荷的数量受盐与极性基体之间的相互作用影响。这种相互作用包括氢键合、偶极子-偶极子、离子-偶极子、电荷转移或过渡金属络合。变性的 SPI 可以具有选多极性基团, 因此认为 SPI 的添加促进了锂盐的离解。结果, 自由电荷载体的数量增加。

[0052] 由以上可知, 出于说明的目的, 在此已描述了公开内容的特定实施方式, 但可以进行各种修改而不背离本公开内容。另外, 一个实施方式的许多要素可以与其他实施方式结合, 无论其为其他实施方式以外的要素还是其替代要素。因此, 本技术仅受所附权利要求的限制。

[0053] 本公开内容不限于所描述的特定系统、装置和方法, 它们可以变化。描述中国所使用的术语目的仅在于描述特定形式或实施方式, 而不意在限制范围。

[0054] 在以上具体实施方式中, 参照构成其一部分的附图。附图中, 除非另有上下文指出, 否则相似的附图标记通常是指相似的组件。具体实施方式、附图和权利要求中所描述的

说明性实施方式并不意在起限制作用。可以采用其他实施方式,并可进行其他改变,而不背离此处所提出的主题的精神或范围。容易理解的是,可以以各种各样的不同配置,对如本文所一般性描述的及如附图所说明的本公开内容的方面进行安排、取代、组合、分离和设计,所有这些在此都得到明确预期。

[0055] 本公开内容不限于本申请中所述的特定实施方式,所述特定实施方式意在说明各个方面。对于本领域技术人员显而易见的是,可以进行许多修改和变化而不背离其精神和范围。除此外所列举的内容之外,由以上描述,在本公开内容范围内的功能等效的方法和设备对于本领域技术人员而言是显而易见的。所述修改和变化意在落在所附权利要求的范围内。本公开内容仅受所附权利要求的各项连同这些权利要求所赋予权利的等效方案的全部范围的限制。可以理解的是,本公开内容不限于具体的方法、试剂、化合物、组合物或生物系统,它们当然可以变化。还应理解,此处所使用的术语仅出于描述具体的实施方式的目的,而不意在作出限制。

[0056] 除非上下文明确指出,否则本文件中所使用的单数形式“一种”和“该”(“a”、“an”和“the”)包括复数指称。除非另有限定,否则本文中所使用的所有科技术语具有与本领域技术人员通常理解的相同的含义。本公开内容中的任何内容均不被认作承认本公开内容所描述的实施方式不具有先于根据现有技术所此类公开内容的资格。本文件中所使用的术语“包括”是指“包括但不限于”。

[0057] 尽管各种组合物、方法和装置被描述为“包括”各种组件或步骤(解释为指“包括但不限于”),但是所述组合物、方法和装置也可以“基本上”由各种组件和步骤“构成”或由各种组件和步骤“构成”,这一术语应被解释为限定了基本上封闭的组成部分的组。

[0058] 关于本文中基本上任何复数和 / 或单数术语的使用,在适合上下文和 / 或应用的情形下,本领域技术人员可以将复数转化为单数和 / 或将单数转化为复数。清楚起见,本文中可明确阐述各种单数 / 复数转换。

[0059] 本领域技术人员将会理解,一般而言,本文中、特别是所附权利要求(例如,所附权利要求的主体分)中所使用的术语通常意在作为“开放式”术语(例如,术语包括\_(including)应理解为“包括但不限于”,术语“具有”应理解为“至少具有”,术语“包括(includes)”应理解为“包括但不限于”,等等\_)。本领域技术人员将进一步理解,如果意图在所介绍的权利要求叙述(introduced claim recitation)中使用明确的数量,则这样的意图将在权利要求中进行明确地陈述,且如果没有这样的叙述,则表明没有这样的意图。例如,为帮助理解,以下所附的权利要求可能包含对介绍性短语“至少一个”和“一个或多个”的使用,以介绍权利要求叙述。然而,这种短语的使用不应解释为暗指:由不定冠词“一(a或an)”介绍的权利要求叙述会使包含这种所介绍的权利要求叙述的任何特定权利要求限于包含仅一个这种叙述的实施方式,即使当同一权利要求包括介绍性短语“一个或多个”或“至少一个”和如“一(a或an)”等不定冠词时亦如此(例如“一(a和 / 或an)”应解释为“至少一个”或“一个或多个”的意思);这同样适用于对介绍权利要求叙述的不定冠词的使用。另外,即使是在所介绍的权利要求叙述中明确地陈述了确定的数量,本领域技术人员也将认识到这种叙述应解释为至少为所陈述的数量的意思(例如,没有其他修饰语的两个叙述撰这种单纯的叙述是至少两个叙述或者两个以上叙述的意思)。此外,在其中采用类似于“A、B和C等中的至少一种”的惯用说法的那些情形中,通常这类修辞意指本领域技术人员

所理解的该惯用说法（例如，“具有 A、B 和 C 中至少一种的系统”包括但不限于只具有 A 的系统、只具有 B 的系统、只具有 C 的系统、同时具有 A 和 B 的系统、同时具有 A 和 C 的系统、同时具有 B 和 C 的系统、或同时具有 A、B 和 C 的系统）。在其中采用类似于“A、B 或 C 等中的至少一种”的惯用说法的那些情形中，通常这类修辞意指本领域技术人员所理解的该惯用说法（例如，“具有 A、B 或 C 中至少一种的系统”包括但不限于只具有 A 的系统、只具有 B 的系统、只具有 C 的系统、同时具有 A 和 B 的系统、同时具有 A 和 C 的系统、同时具有 B 和 C 的系统、或同时具有 A、B 和 C 的系统）。本领域技术人员还应理解，提出两个以上可选择的项目的转折连词和 / 或短语，无论是在说明书、权利要求书还是附图中都应被理解为考虑包括这些项目之一、这些项目中的任一个或者全部这些项目的可能。例如，短语“A 或 B”将被理解为包括“A”或“B”或者“A”和“B”的可能。

[0060] 此外，当根据马库什集合描述公开内容的特征或方面时，本领域技术人员会意识到，公开内容还由此根据马库什集合的任何单个成员和成员的子集进行描述。

[0061] 本领域技术人员同样明白的是，用于任何和所有目的，如在提供书写描述的方面，本文公开的所有范围也包括任何和所有可能的子范围和其中子范围的组合。任意列出的范围可以容易地被认为是足以描述并能够给出分开为至少两等份、三等份、四等份、五等份、十等份等的相同范围。作为非限制性实例，本文公开的每个范围可以容易地分开为下面的三分之一、中间的三分之一和上面的三分之一，等等。如本领域技术人员也将明白的是，所有语言例如“高达”、“至少”等包括所叙述的数目，并且使之可以随后分开为如上所述的子范围的范围。最终，如本领域技术人员将明白的是，范围包括每个单独的成员。因此，例如具有 1 ~ 3 个单元的组是指具有 1、2 或 3 个单元的组。类似地，具有 1 ~ 5 个单元的组是指具有 1、2、3、4 或 5 个单位的组，以此类推。

[0062] 可将各种以上公开的其他的特征和功能或者其替代物结合至许多其他不同系统或应用中。其中各种目前未预见或未预料到的替代物、修改、改变或改进可以在由本领域技术人员在以后进行，它们也意在包括于所公开的实施方式之内。

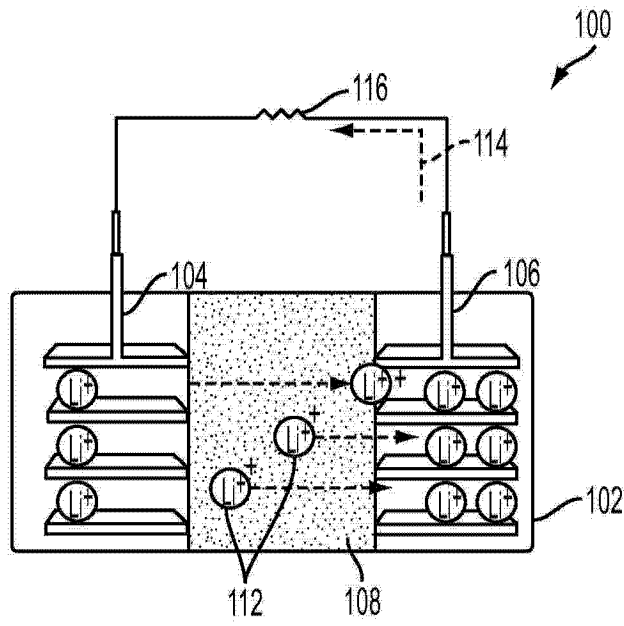


图 1A

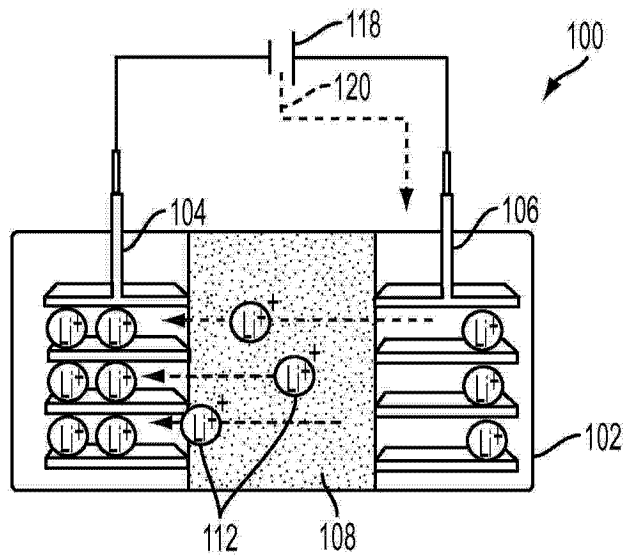


图 1B

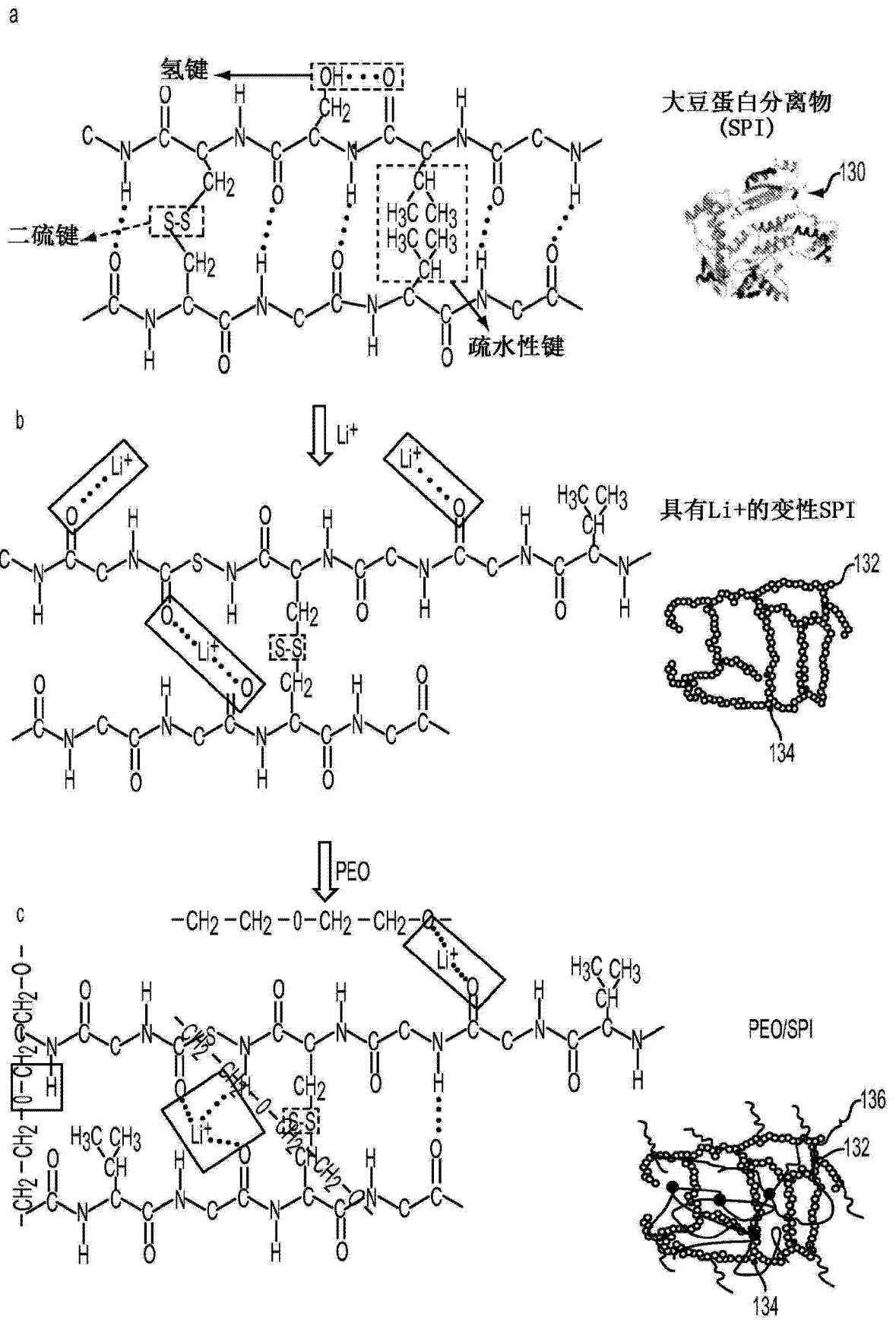


图 1C

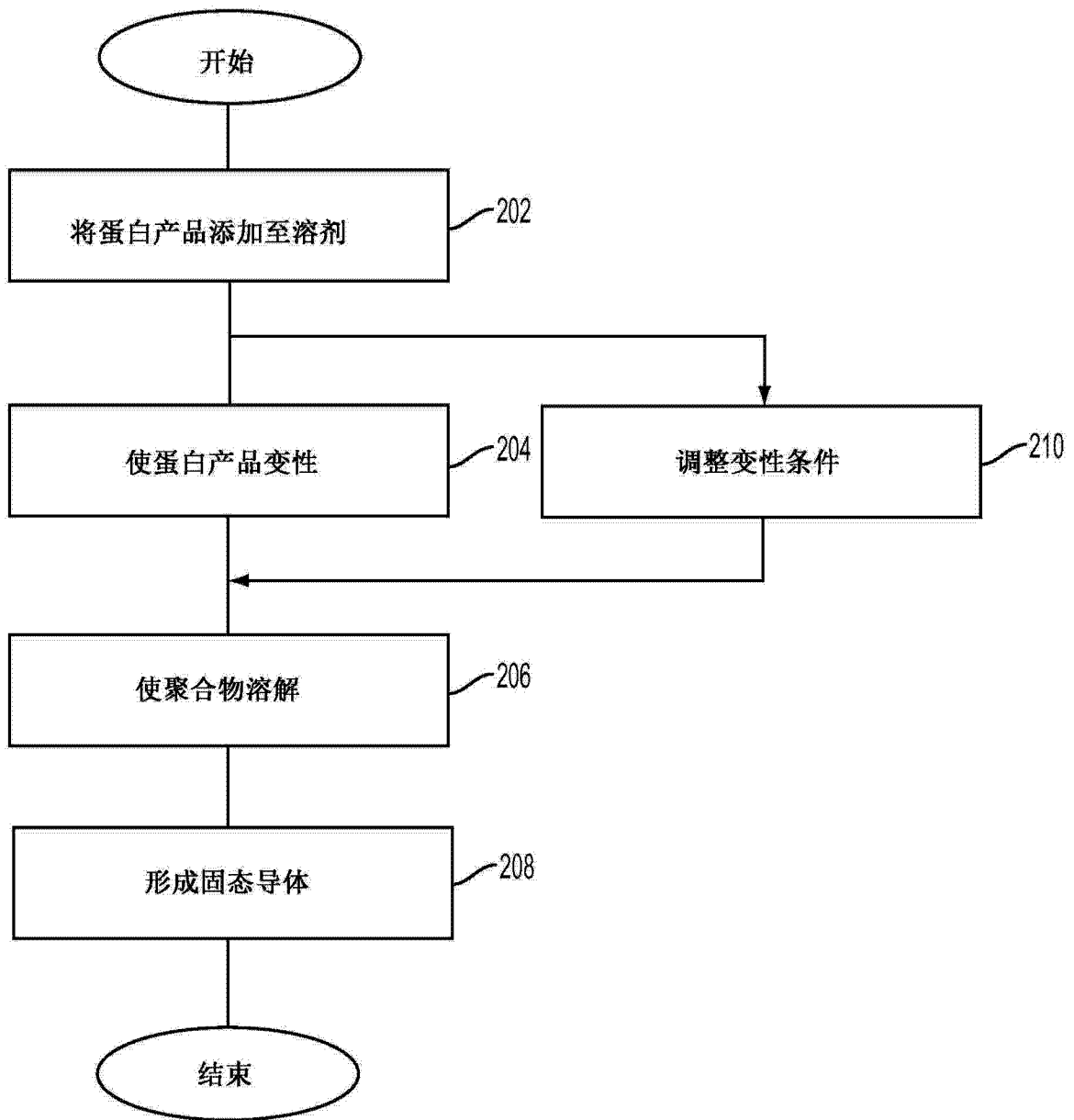


图 2



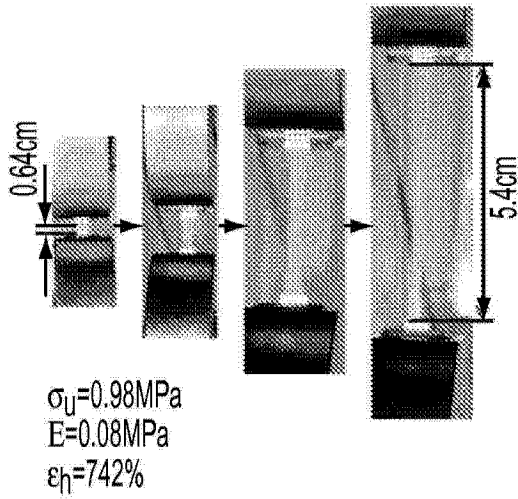


图 3A

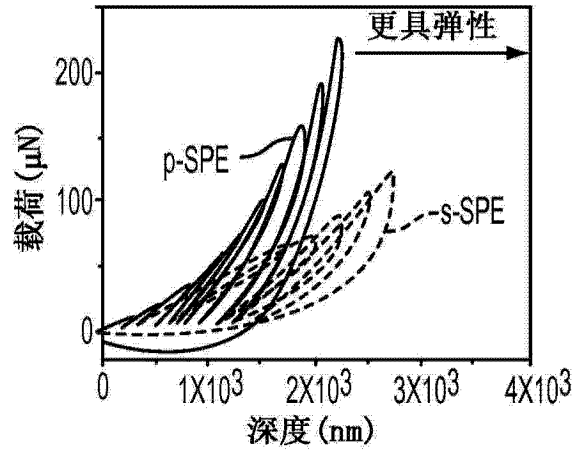


图 3B

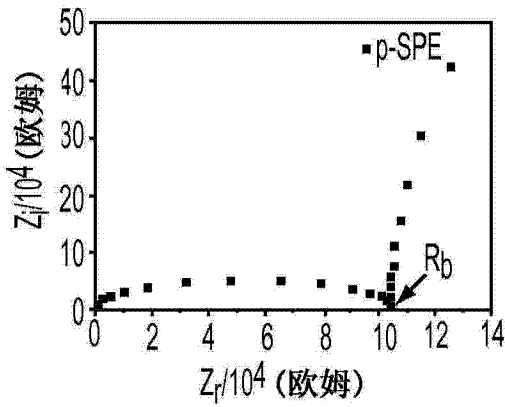


图 3C

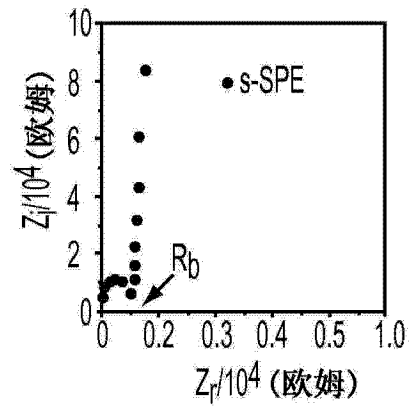


图 3D

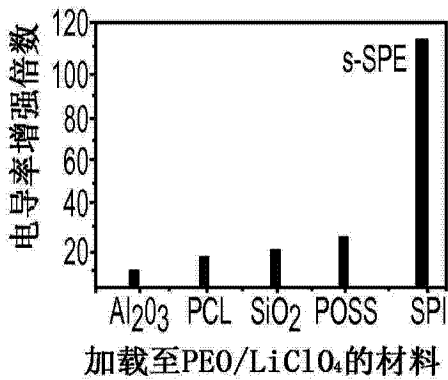


图 3E

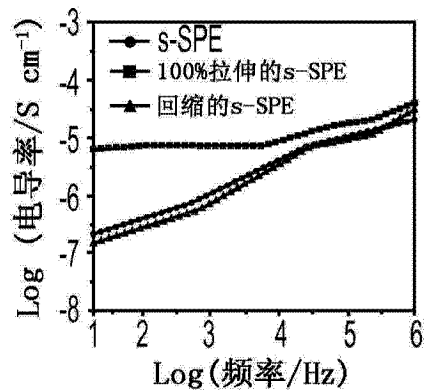


图 3F

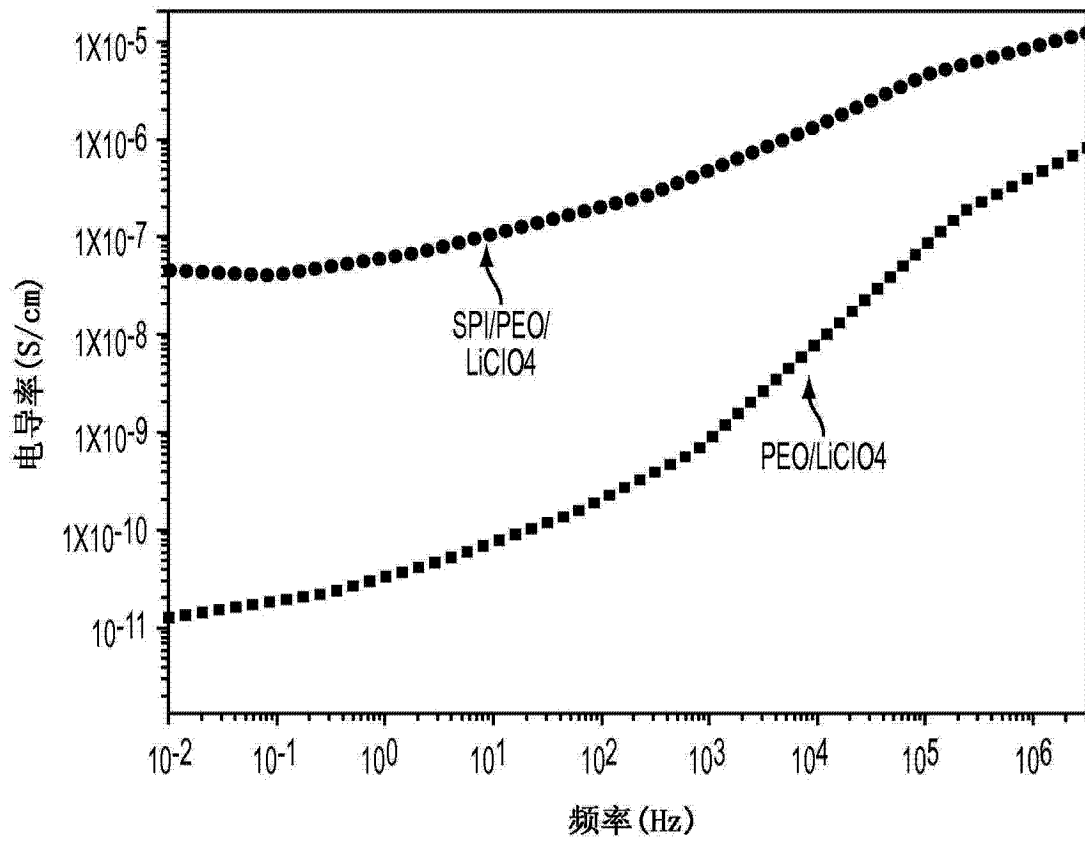


图 4