



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110071328 B

(45) 授权公告日 2021.02.12

(21) 申请号 201910336089.1

H01G 9/20 (2006.01)

(22) 申请日 2019.04.24

C08G 73/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08F 283/00 (2006.01)

申请公布号 CN 110071328 A

C08F 222/20 (2006.01)

(43) 申请公布日 2019.07.30

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 79/02 (2006.01)

(73) 专利权人 中国科学院广州能源研究所
地址 510640 广东省广州市天河区五山能源路2号

(56) 对比文件

US 2002160271 A1, 2002.10.31

CN 103441299 A, 2013.12.11

(72) 发明人 张灵芝 方应军

审查员 刘枫

(74) 专利代理机构 广州科粤专利商标代理有限公司 44001

代理人 蒋欢妹 莫瑶江

(51) Int. Cl.

H01M 10/0565 (2010.01)

H01G 11/56 (2013.01)

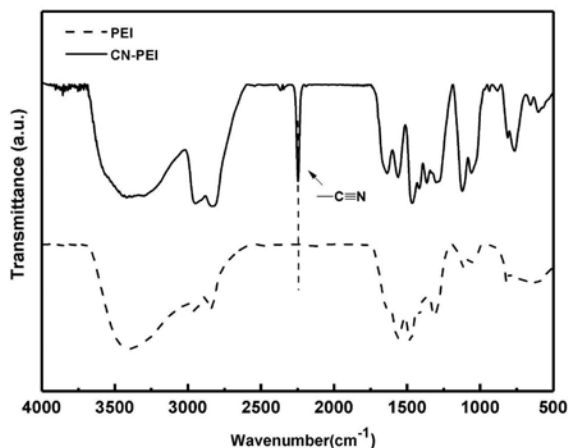
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种交联型聚合物固态电解质,其原料包括改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐,由改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐经加热交联反应形成互穿网络型材料;具有更高的热稳定性和离子电导率和电化学窗口,可广泛应用于锂离子电池、超级电容器或太阳能电池等电化学储能器件。



1. 交联型聚合物固态电解质,其特征在于,由改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐经加热交联反应形成互穿网络型聚合物固体电解质;所述交联剂占改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐总质量的2%~15%,所述锂盐占改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐总质量的5%~45%;加热交联反应温度为70~140℃;交联剂选自烷基二酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸及其钠盐、含多双键的聚合物单体中的一种以上;含多双键的聚合物单体选自二缩三丙二醇二丙烯酸酯、1,6-乙二醇二丙烯酸酯中的任一种;所述改性聚乙烯亚胺通过迈克尔加成反应将改性单体引入聚乙烯亚胺得到,具体包括以下步骤:加入聚乙烯亚胺和溶剂,惰性气体保护下搅拌下加入改性单体,升温至50~100℃,反应10~12h得到改性聚乙烯亚胺;改性单体选自丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸和丙烯酸丁酯中的一种以上;所述聚乙烯亚胺的重复单元与改性单体的摩尔比为1:1~11。

2. 根据权利要求1所述交联型聚合物固态电解质,其特征在于,所述交联剂占改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐总质量的3~8%,所述锂盐占改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐总质量的5~20%。

3. 根据权利要求1或2所述交联型聚合物固态电解质,其特征在于,锂盐选自四氟硼酸锂、六氟磷酸锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、二草酸硼酸锂、三氟甲基磺酸锂中的一种以上。

4. 权利要求1或2所述的交联型聚合物固态电解质的应用,其特征在于,应用于电化学储能器件或太阳能电池。

5. 根据权利要求4所述的交联型聚合物固态电解质的应用,其特征在于,所述电化学储能器件包括锂离子电池、超级电容器、锂硫电池。

交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质及其应用

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种交联型聚合物固态电解质及其制备方法。

背景技术：

[0002] 目前,随着移动电子设备、电动汽车和储能电网系统的飞速发展,人们对锂离子电池的性能和安全性要求越来越高。电解质作为锂离子电池中必不可少的组成部分,其在电池的正负极之间起着传输锂离子的作用,对锂离子电池的性能和安全性有着深远的影响。然而,目前广泛使用的锂离子电池中的电解液大多含有易燃易爆、易挥发、易泄漏的碳酸酯类有机溶剂,使锂离子电池存在一定安全隐患。为了使锂离子电池达到安全环保的要求,固态电解质应运而生。

[0003] 一般来说,根据组成成分的不同,固态电解质又分为无机固态电解质和聚合物固态电解质两类。前者通常具有较高的离子电导率和机械强度等特点,但依然存在成膜性差、脆性大和电极相容性差等缺点;后者是以有机聚合物为基体,再复合锂盐形成的固态电解质体系,其具有安全性好、质量轻、与电极接触润湿性好等优点,并可将电池制成各种形状,从而使电池具有抗压、耐冲击、易于加工等优点,近年来获得了越来越多的关注。但是传统聚合物固态电解质使用的聚合物基体大多是聚氧化乙烯(PEO),由于锂离子的迁移主要发生在聚合物基体的非晶区,而PEO在室温下存在较大的结晶区阻碍了锂离子的迁移,导致其室温电导率偏低(10^{-7} S/cm),为了抑制聚合物的结晶行为,人们尝试了各种方法,比如添加无机纳米粒子作为填料、将PEO与其他聚合物复合等。这些方法虽然一定程度上提升了聚合物电解质的离子电导率,但是经常导致电解质的机械性能显著降低。另外,还有人尝试用提高使用温度的方法来避免锂离子电导率偏低的问题,但是PEO在60℃左右会发生软化,较差的热稳定性也限制了其在锂离子电池中的应用。

[0004] 此外,还有人尝试了其他聚合物作为固态电解质的基体,例如聚碳酸酯(PC)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚偏氯乙烯(PVC)等,但也仍存在着室温电导率偏低、成膜性差、与集流体相容性差等问题。因此,制备一种新型的聚合物固态电解质材料对开发新一代安全高效的锂离子电池体系有着重大意义。

发明内容：

[0005] 本发明的目的是提供一种交联型聚合物固态电解质及其应用,解决了现有聚合物固态电解质离子电导率低、成膜性差、热稳定性差的问题。

[0006] 本发明是通过以下技术方案予以实现的：

[0007] 交联型聚合物固态电解质,其原料包括改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐,由改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐经加热交联反应形成聚合物固体电解质;所述改性聚乙烯亚胺通过迈克尔加成反应将改性单体引入聚乙烯亚胺(PEI)得到,改性单体选自丙烯腈(AN)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MA)和丙烯酸丁酯(BA)中的一种以上;聚乙烯亚胺数均分子量 M_n 为5000~100000。

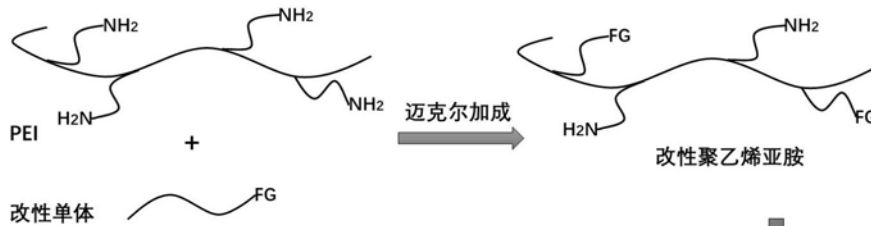
[0008] 优选地,所述聚乙烯亚胺的重复单元与改性单体的摩尔比为1:1~11,所述交联剂占改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐总质量的2%~15%,所述锂盐占改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐总质量的5%~45%,加热交联反应温度为70-140℃。

[0009] 更优选地,所述交联剂占改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐总质量的3-8%,所述锂盐占改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐总质量的5-20%。

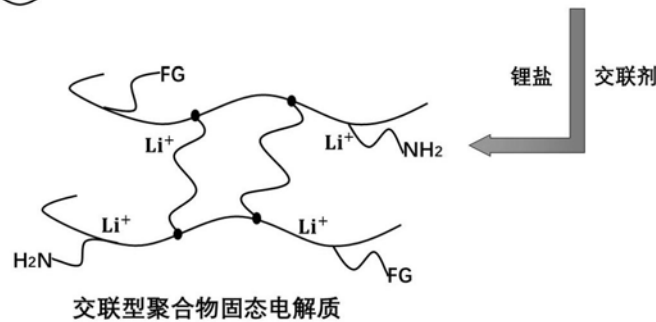
[0010] 交联剂选自烷基二酸(如己二酸(Aa))、柠檬酸(CA)、乙二胺四乙酸及其钠盐(EDTA)、以及含多双键的聚合物单体(如二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、1,6-乙二醇二丙烯酸酯(HDDA)的一种以上。

[0011] 锂盐选自四氟硼酸锂(LiBF₄)、六氟磷酸锂(LiPF₆)、双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)、二草酸硼酸锂(LiBOB)、三氟甲基磺酸锂(LiTf)的一种或以上。

[0012] 交联型聚合物固态电解质的制备方法,反应方程如下:



[0013]



[0014] 具体包括以下步骤:

[0015] 1) 通过迈克尔加成反应对聚乙烯亚胺进行改性合成改性聚乙烯亚胺:加入聚乙烯亚胺和溶剂,惰性气体保护下搅拌下加入改性单体,升温至50-100℃,反应10~12h得到改性聚乙烯亚胺;改性单体选自丙烯腈(AN)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MA)和丙烯酸丁酯(BA)中的一种以上;所述聚乙烯亚胺的重复单元与改性单体的摩尔比为1:1~11;

[0016] 2) 改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐经加热交联反应形成的互穿网络型材料:称取改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂,室温下搅拌均匀,然后将混合溶液浇注在聚四氟乙烯模具中,70-140℃进行干燥与交联,冷却后脱模得到交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质;交联剂选自己二酸(Aa)、柠檬酸(CA)、乙二胺四乙酸及其钠盐(EDTA)、以及含多双键的聚合物单体(如二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)、1,6-乙二醇二丙烯酸酯(HDDA)的一种以上;所述交联剂占改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐总质量的2%~15%,优选为3-8%,所述锂盐占改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐总质量的5%~45%,优选为5-20%。

[0017] 优选地,所述步骤2)中称取改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂,室温下搅拌均匀,然后将混合溶液浇注在聚四氟乙烯模具中,先自然挥发10~15h,再转入鼓风干燥箱中逐渐升温至70~140℃,最后再转入真空干燥箱,温度为70~140℃,保温时间为3~5h。

[0018] 本发明还保护所述的交联型聚合物固态电解质的应用,应用于电化学储能器件,

所述电化学储能器件包括锂离子电池、超级电容器、锂硫电池和太阳能电池。

[0019] 本发明的有益效果如下：

[0020] 1) 相比传统液态电解液，本发明的交联型聚合物固态电解质具有更高的安全性和热稳定性，热分解温度达到200℃以上，此外，本发明的交联型聚合物固态电解质具有高达5V的电化学窗口，可以满足更多高压正极材料的电池设计需求，从而为进一步提高锂离子电池的能量密度提供基础。此外，制备过程和所用材料安全无污染，符合绿色环保的生产要求。

[0021] 2) 与传统PEO基固态电解质相比，本发明提出的交联型聚合物固态电解质没有结晶区，其链段运动能力和自由体积较PEO均有明显提升，并且，其氮原子与PEO中氧原子类似可以与锂离子形成络合作用，这都有利于锂离子的传输。此外，其在200℃以下没有明显的热效应，解决了PEO基聚合物电解质在60℃左右发生软化的问题，具有更好的热稳定性。

[0022] 3) 通过迈克尔加成反应将丙烯腈引入聚合物链段进一步提高了离子电导率，这是因为丙烯腈中具有极性较强的氰基，不仅增强了锂盐的解离能力，还可以与锂离子络合，增加了锂离子的传输位点。

[0023] 4) 通过交联反应改善了聚乙烯亚胺的成膜性，制得了表面平整且柔韧性优良的交联型聚合物固态电解质，并且可以做成各种形状，极大的丰富了锂离子电池的应用场景。

[0024] 5) 本发明提出的交联型聚合物固态电解质的离子迁移数达到0.5以上，较传统液体电解液有了明显的提升，有效降低了锂离子的极化效应和电池内阻，将有利于提升锂离子电池的使用寿命。

[0025] 6) 可广泛应用于锂离子电池、超级电容器或太阳能电池等电化学储能器件。

附图说明：

[0026] 图1是实施例1步骤(1)所述丙烯腈改性聚乙烯亚胺(CN-PEI)与聚乙烯亚胺(PEI)的红外对比谱图。

[0027] 图2是实施例1步骤(1)所述丙烯腈改性聚乙烯亚胺(CN-PEI)的热失重曲线。

[0028] 图3是实施例1所述交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质的离子电导率随温度变化的曲线。

[0029] 图4是实施例1所述交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质的电化学窗口测试曲线。

[0030] 图5是实施例1所述交联型改性聚乙烯亚胺与未交联的改性聚乙烯亚胺的柔韧性测试对比曲线。

[0031] 图6是实施例2所述改性聚乙烯亚胺(CN-PEI)固态电解质与聚乙烯亚胺(PEI)固态电解质的离子电导率随温度变化的对比曲线。

[0032] 图7是实施例2所述交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质的电化学窗口测试曲线。

[0033] 图8是实施例3步骤(1)所述丙烯酸改性聚乙烯亚胺(N-CEPEI)与聚乙烯亚胺(PEI)的红外对比谱图。

[0034] 图9是实施例3步骤(1)所述丙烯酸改性聚乙烯亚胺(N-CEPEI)的热失重曲线。

[0035] 图10是实施例5、6和7所述的三种交联型聚乙烯亚胺的DSC对比曲线。

具体实施方式：

[0036] 以下是对本发明的进一步说明，而不是对本发明的限制。

[0037] 本实施方式交联型聚合物固态电解质由改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂制成，其中，聚乙烯亚胺的改性比例为1:1~11，交联剂的质量为改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐总质量的2%~15%，锂盐的质量为改性聚乙烯亚胺、交联剂和锂盐总质量的5%~45%。

[0038] 实施例1：

[0039] 步骤(1)合成改性聚乙烯亚胺：用电子天平称取4g聚乙烯亚胺和4.45g无水乙醇。其中，聚乙烯亚胺为聚乙烯亚胺水溶液，数均分子量为20000。将聚乙烯亚胺和无水乙醇置于带有通气阀门的三口瓶中，其中，所述三口瓶上接冷凝管并插入温度计，以构成反应器。向烧瓶中通入氩气并用磁力搅拌器进行搅拌2h以上，搅拌均匀后用注射器加入0.45g丙烯腈，升高反应瓶中的温度至60℃，500rpm搅拌，反应12h后得到丙烯腈改性的聚乙烯亚胺(CN-PEI)；

[0040] 步骤(2)制备交联型聚合物固态电解质：用电子天平称取改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂，其中，聚乙烯亚胺的改性比例为1:2，锂盐(LiTFSI)的质量为改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂总质量的5%，交联剂(TPGDA)的质量为改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂总质量的5%。并在室温下用磁力搅拌器搅拌均匀；将混合溶液浇注在聚四氟乙烯模具中，在一定加热程序下进行干燥与交联，所述加热程序为：先自然挥发12h，再转入鼓风干燥箱中逐渐升温至85℃，升温速率为10℃/h，最后再转入真空干燥箱，温度为90℃，保温时间为4h。冷却后脱模，得到厚度约为0.3mm的交联型聚合物固态电解质薄膜，记为CN-PEI/LiTFSI/TPGDA。

[0041] 为了验证实施例1丙烯腈已成功引入到聚乙烯亚胺的高分子链上，本发明对实施例1中步骤(1)的产物和纯聚乙烯亚胺做了红外扫描测试。实施例1步骤(1)所述丙烯腈改性聚乙烯亚胺(CN-PEI)和纯聚乙烯亚胺(PEI)的红外光谱对比图请参照图1。

[0042] 对比二者的红外吸收光谱可以发现，步骤(1)的产物在波数为2246 cm^{-1} 处出现明显氰基的吸收峰，这说明经过本发明步骤(1)中的一系列实验操作，丙烯腈已成功引入聚乙烯亚胺链段上，步骤(1)产物即为改性聚乙烯亚胺。

[0043] 对实施例1所述交联型聚合物固态电解质薄膜进行热稳定性测试实验：测试方法为热失重测试(TG)，测试仪器为美国沃特斯公司SDT650，测试条件为0~700℃(10℃/min)。

[0044] 实施例1所述交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质的热失重曲线请参照图2。结果表明，纯聚乙烯亚胺的热分解温度达到300℃以上，具有较高的热稳定性，通过对聚乙烯亚胺改性和交联后，热分解温度虽有所降低，但仍能达到200℃以上，并且在分解温度以下没有明显的热效应，相比PEO在60℃发生软化，交联型改性聚乙烯亚胺聚合物固态电解质具有更优异的热稳定性。

[0045] 将实施例1所述交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质薄膜用裁片机裁剪成16mm的圆片，平整置于两片直径为16mm的不锈钢片之间，以构成不锈钢/电解质/不锈钢阻塞电极，再封装于CR2025扣式电池中。用CHI604C电化学工作站的交流阻抗法测试电解质的离子电导率，频率扫描范围为1~100kHz之间，交流激励信号为5mV，用高低温烘箱对电池温度进行控制。

[0046] 结果表明，通过丙烯腈改性和交联剂交联后，得到的交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质的室温离子电导率接近 10^{-4}S/cm ，较传统PEO基电解质提升了3个数量级。这是因为相

比于PEO基电解质,聚乙烯亚胺没有结晶区且含有大量氨基,其链段运动能力和自由体积较PEO均有明显提升,并且,其氮原子与PEO中的氧原子类似,能够与锂离子形成络合作用,这都有利于锂离子的传输。另外,通过丙烯腈改性后进一步提高了离子电导率,这是因为丙烯腈中具有极性较强的氰基,不仅增强了锂盐的解离能力,还可以与锂离子络合,增加了锂离子的传输位点。

[0047] 实施例1所述所述交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质的离子电导率随温度变化的曲线请参照图3。

[0048] 为了测试实施例1所述交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质的电化学稳定性,使用线性伏安扫描法(LSV)测试了其电化学窗口。测试方法如下:将16mm的交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质薄片平整置于不锈钢片和锂片之间,以构成锂片/电解质/不锈钢半阻塞非对称电极,再封装于CR2025扣式电池中。扫描速度0.1mV/s,电压范围3~6V。

[0049] 结果表明,交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质具有较宽的电化学窗口,达到4.25V(vsLi/Li⁺),相比传统液态电解液有一定提升。实施例1所述所述交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质的电化学稳定窗口测试曲线请参照图4。

[0050] 对实施例1所述交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质薄膜进行了柔韧性测试,测试方法为LSM001_通用拉伸试验方法,测试仪器为BAB-5MT,测试标准为GB1040-92。

[0051] 实施例1所述交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质薄膜的柔韧性测试曲线请参照图5。结果表明,未交联的改性聚乙烯亚胺的弹性模量为4.67Mpa,经过交联反应后,薄膜的断裂伸长率和拉伸强度均有一定提升,弹性模量达到5.60Mpa,提升了近20%,与橡胶的7.80Mpa接近。说明交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质薄膜具有良好的柔韧性,有利于提高电化学储能器件的整体机械强度。

[0052] 实施例2:

[0053] 步骤(1)与实施例1的步骤(1)相同,区别在于步骤(2)。

[0054] 步骤(2)制备交联型聚合物固态电解质:用电子天平称取改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂,其中,聚乙烯亚胺的改性比例为1:2,锂盐(LiTFSI)的质量为改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂总质量的10%,交联剂(Aa)的质量为改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂总质量的8%。并在室温下用磁力搅拌器搅拌均匀;将混合溶液浇注在聚四氟乙烯模具中,在一定加热程序下进行干燥与交联,所述加热程序为:先在鼓风干燥箱中逐渐升温至85℃,升温速率为5℃/h,最后再转入真空干燥箱,温度为110℃,保温时间为2h。冷却后脱模,得到厚度约为0.4mm的淡黄色交联型聚合物固态电解质薄膜,记为CN-PEI/LiTFSI/Aa。

[0055] 实施例2所述改性聚乙烯亚胺(CN-PEI)与聚乙烯亚胺(PEI)聚合物固态电解质的离子电导率随温度变化的对比曲线请参照图6。结果表明,经过丙烯腈(AN)改性后的聚乙烯亚胺具有更高的离子电导率。此外,通过Arrhenius方程 $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/RT)$ 可以计算出聚合物固态电解质体系的离子迁移活化能,其中, σ 是聚合物电解质的离子电导率, σ_0 是与载流子数目相关的指前因子, E_a 是锂离子迁移的表观活化能, T 是测试温度, R 是理想气体常数。对比纯聚乙烯亚胺电解质(0.792eV)和交联型改性聚乙烯亚胺电解质(0.556eV)的离子迁移活化能可以发现,经过丙烯腈改性后的聚合物固态电解质活化能降低了30%,表明锂离子在改性聚乙烯亚胺固态电解质中更容易发生迁移。

[0056] 同样的,通过线性伏安扫描法测试了实例2所述的交联型改性聚乙烯亚胺固态电

解质的电化学窗口。实施例2所述交联型改性聚乙烯亚胺基固态电解质的电化学窗口测试图请参照图7。

[0057] 结果表明,交联型改性聚乙烯亚胺固态电解质具有较宽的电化学窗口,达到5.0V (vsLi/Li⁺),相比传统液态电解液的有较大的提升,可以满足更多高压正极材料的电池设计需求,从而进一步提高锂离子电池的能量密度。

[0058] 实施例3:

[0059] 步骤(1)合成改性聚乙烯亚胺:用电子天平称取4g聚乙烯亚胺和4.45g去离子水,其中,聚乙烯亚胺为聚乙烯亚胺水溶液,数均分子量为5000。将聚乙烯亚胺和去离子水置于带有通气阀门的三口瓶中,在三口瓶上接冷凝管并插入温度计,以构成反应器。通入氩气搅拌2h后用注射器加入0.65g丙烯酸,升高反应瓶中的温度至55℃,转速800rpm持续搅拌反应10h后得到丙烯酸改性的聚乙烯亚胺(N-CEPEI);所述聚乙烯亚胺的重复单元与改性单体的摩尔比为1:3。

[0060] 步骤(2)制备交联型聚合物固态电解质:用电子天平称取改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂,其中,聚乙烯亚胺的改性比例为1:3,锂盐(LiBF₄)的质量为改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂总质量的12%,交联剂(TPGDA)的质量为改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂总质量的6%。并在室温下用磁力搅拌器搅拌均匀,将混合溶液浇注在聚四氟乙烯模具中,在一定加温程序下进行干燥与交联,所述加温程序为:先在鼓风干燥箱中逐渐升温至80℃,升温速率为10℃/h,最后再转入真空干燥箱,温度为90℃,保温时间为3h。冷却后脱模,得到厚度约为0.4mm的淡黄色交联型聚合物固态电解质薄膜,记为N-CEPEI/LiBF₄/TPGDA。

[0061] 实施例4:

[0062] 步骤(1)与实施例3相同,区别在于步骤(2)。

[0063] 步骤(2)制备交联型聚合物固态电解质:用电子天平称取改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂,其中,聚乙烯亚胺的改性比例为1:3,锂盐(LiBF₄)的质量为改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂总质量的20%,交联剂(Aa)的质量为改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂总质量的7%。并在室温下用磁力搅拌器搅拌均匀,将混合溶液浇注在聚四氟乙烯模具中,然后在真空干燥箱中加热交联,温度为110℃,保温时间为5h。冷却后脱模,得到厚度约为0.5mm的淡黄色交联型聚合物固态电解质薄膜,记为N-CEPEI/LiBF₄/Aa。

[0064] 为了验证实施例3和实施例4的步骤(1)的产物即为丙烯酸改性聚乙烯亚胺(N-CEPEI),对其进行了红外测试,对比产物与未改性的PEI的红外光谱可以发现,在1720cm⁻¹处出现明显的C=O伸缩振动,这说明通过迈克尔加成反应,丙烯酸单体已成功接枝到聚乙烯亚胺链段上,即实施例3和实施例4的产物即为丙烯酸改性聚乙烯亚胺(N-CEPEI)。

[0065] 实施例3和4步骤(1)所述的丙烯酸改性聚乙烯亚胺(N-CEPEI)与未改性的聚乙烯亚胺(PEI)的红外光谱对比图请参照图8。

[0066] 为了验证丙烯酸改性聚乙烯亚胺(N-CEPEI)的热稳定性,使用TG测试了其热失重曲线,结果表明,经过丙烯酸改性后的聚乙烯亚胺具有较好的热稳定性,热分解温度达到300℃以上,在180℃左右出现失重可能是丙烯酸中的羧基(-COOH)与聚乙烯亚胺中的胺基(-NH₂)发生了交联反应,生成了小分子水(H₂O)。

[0067] 实施例3和4步骤(1)所述的丙烯酸改性聚乙烯亚胺(N-CEPEI)的热失重曲线请参照图9。

[0068] 实施例5:

[0069] 步骤(1)合成改性聚乙烯亚胺:用电子天平称取4g聚乙烯亚胺和4.45g去离子水,其中,聚乙烯亚胺为聚乙烯亚胺水溶液,数均分子量为10000。置于密封的三口瓶中,混合均匀后加入0.40g甲基丙烯酸,升高反应瓶中的温度至70℃,搅拌反应12h后得到甲基丙烯酸改性的聚乙烯亚胺(N-MCEPEI);

[0070] 步骤(2)制备交联型聚合物固态电解质:用电子天平称取改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂,其中,锂盐(LiBOB)的质量为改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂总质量的20%,交联剂(Aa)的质量为改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂总质量的5%。并在室温下用磁力搅拌器搅拌均匀;将混合溶液浇注在聚四氟乙烯模具中,在一定加热程序下进行干燥与交联,所述加热程序为:在鼓风干燥箱中逐渐升温至130℃,升温速率为10℃/h,并保温4h,冷却后脱模,得到厚度约交联型聚合物固态电解质薄膜,记为N-MCEPEI/LiBOB/Aa。

[0071] 实施例6:

[0072] 步骤(1)合成改性聚乙烯亚胺:用电子天平称取4g聚乙烯亚胺和4.45g无水乙醇。其中,聚乙烯亚胺为聚乙烯亚胺水溶液,数均分子量为7000。搅拌均匀后用注射器加入0.55g丙烯酸丁酯,升高反应瓶中的温度至65℃,转速800rpm持续搅拌反应10h后得到丙烯酸丁酯改性的聚乙烯亚胺(BA-PEI);

[0073] 步骤(2)制备交联型聚合物固态电解质:用电子天平称取改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂,锂盐(LiTf)的质量为改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂总质量的18%,交联剂(CA)的质量为改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂总质量的3%。搅拌均匀后注入聚四氟乙烯模具中,在一定加热程序下交联成膜,所述加热程序为:先在鼓风干燥箱中逐渐升温至90℃,升温速率为10℃/h,最后再转入真空干燥箱,温度为120℃,保温时间为3h,冷却后脱模,得到交联型聚合物固态电解质薄膜,记为BA-PEI/LiTf/CA。

[0074] 实施例7:

[0075] 步骤(1)与实施例1的步骤(1)相同,区别在于步骤(2)。

[0076] 步骤(2)制备交联型聚合物固态电解质:用电子天平称取改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂,其中,聚乙烯亚胺的改性比例为1:2,锂盐(LiPF₆)的质量为改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂总质量的20%,交联剂(EDTA)的质量为改性聚乙烯亚胺、锂盐和交联剂总质量的8%。并在室温下用磁力搅拌器搅拌均匀;将混合溶液浇注在聚四氟乙烯模具中,在一定加热程序下进行干燥与交联,所述加热程序为:在鼓风干燥箱中逐渐升温至140℃,升温速率为10℃/h,并保温3h,冷却后脱模,得到厚度约为0.4mm的淡黄色交联型聚合物固态电解质薄膜,记为CN-PEI/LiPF₆/EDTA。

[0077] 为了对比实施例5,6和7中使用的三种交联剂的起始交联温度,将聚乙烯亚胺(PEI)分别与实施例5,6和7中使用交联剂混合,即己二酸(Aa)、柠檬酸(CA)和乙二胺四乙酸及其钠盐(EDTA),再测试PEI与交联剂混合后的DSC曲线。结果表明,三种交联体系的起始交联温度分别为130℃、120℃和140℃。

[0078] 实施例5、6和7所述的三种交联型聚乙烯亚胺的DSC对比曲线请参照图10。

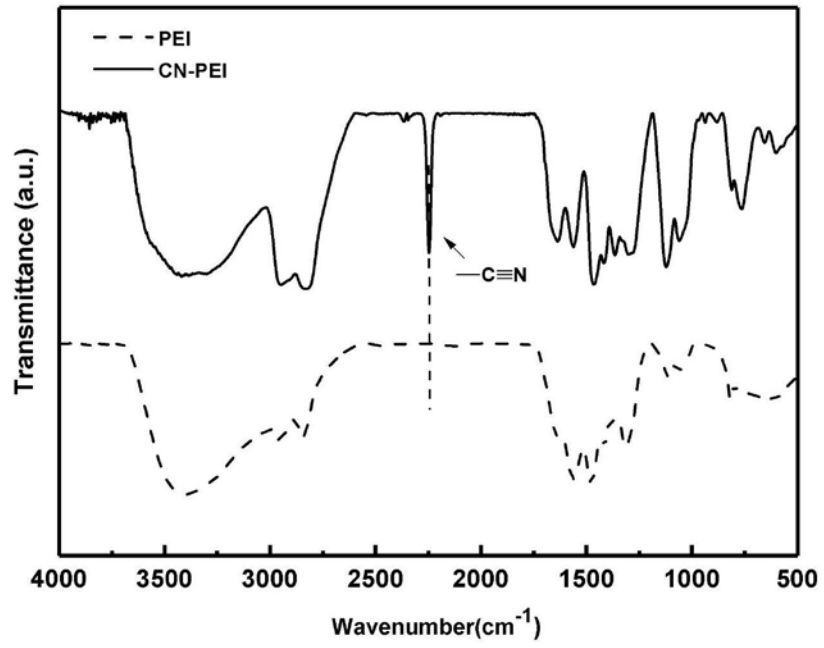


图1

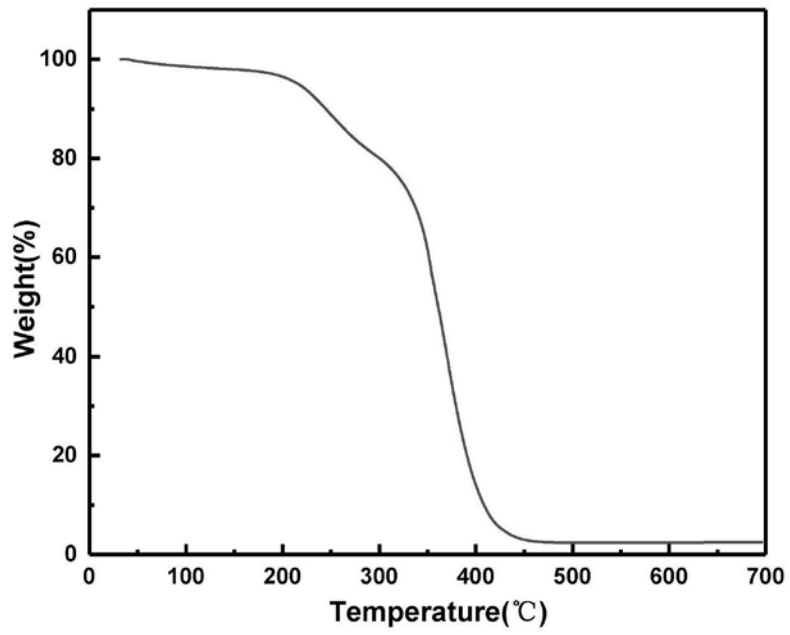


图2

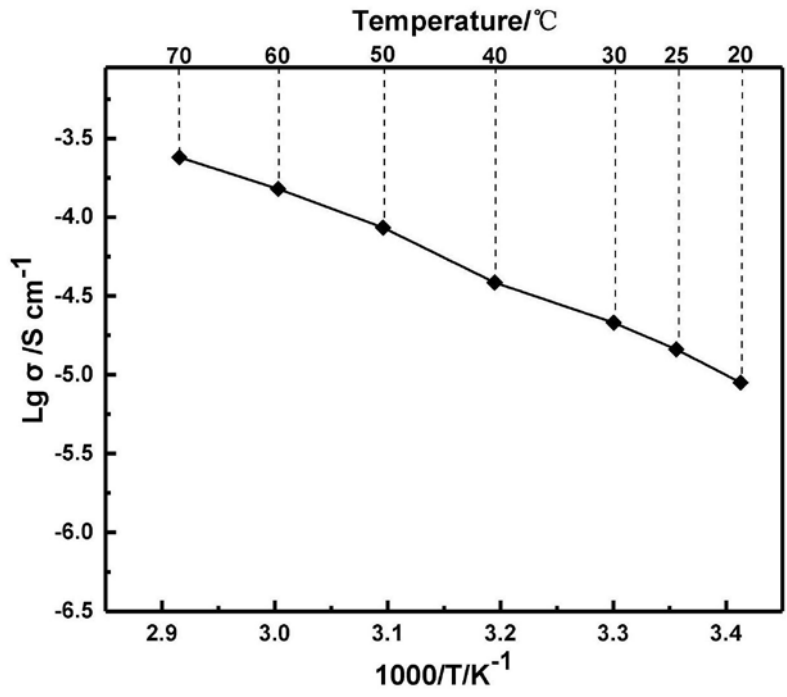


图3

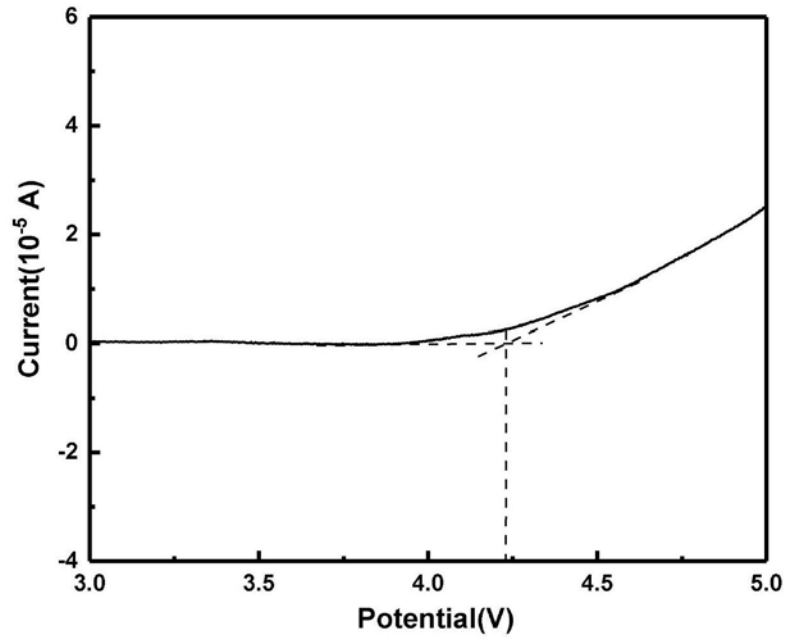


图4

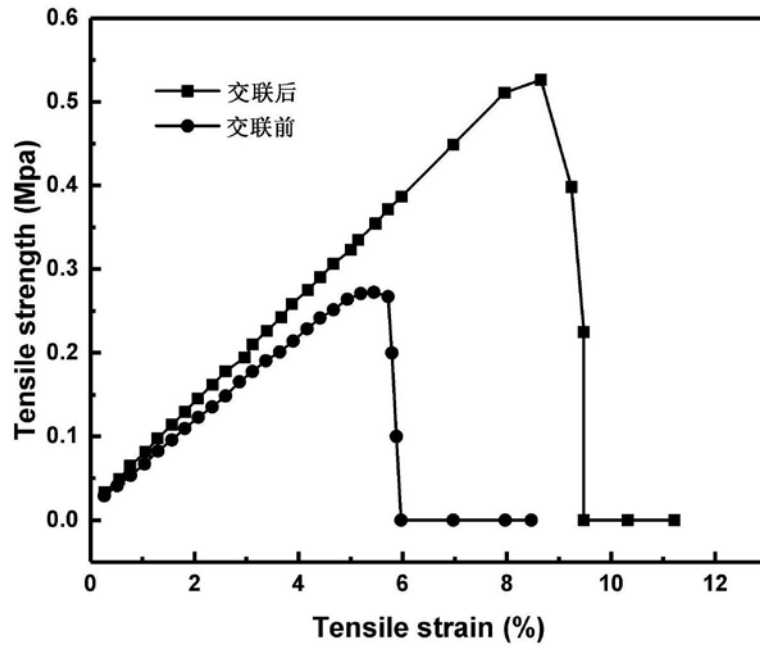


图5

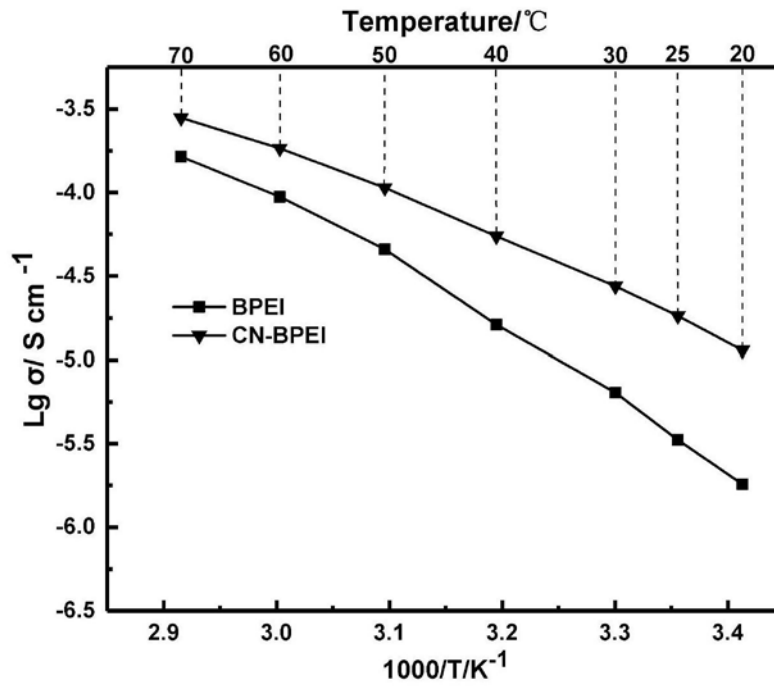


图6

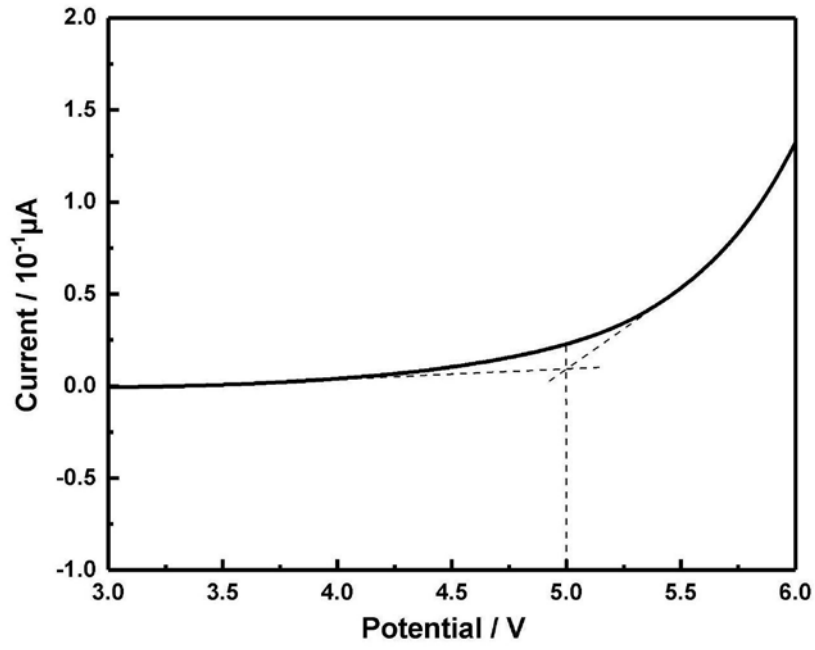


图7

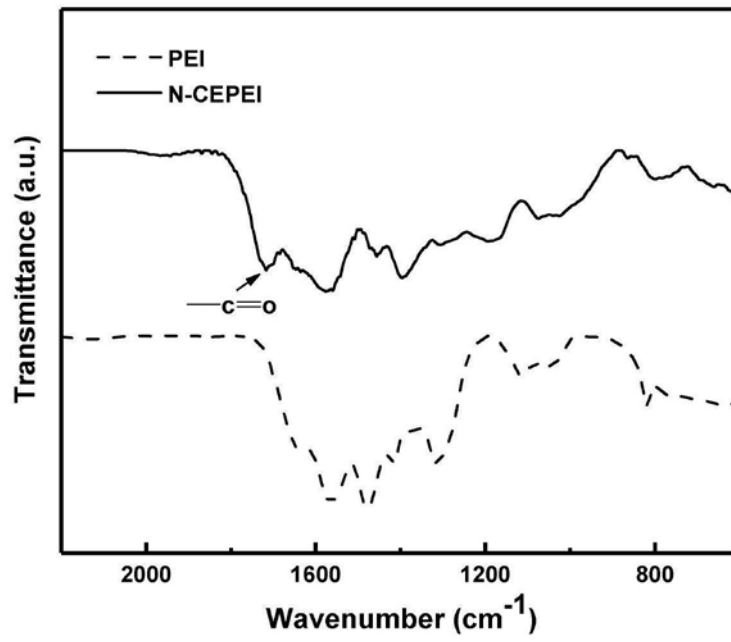


图8

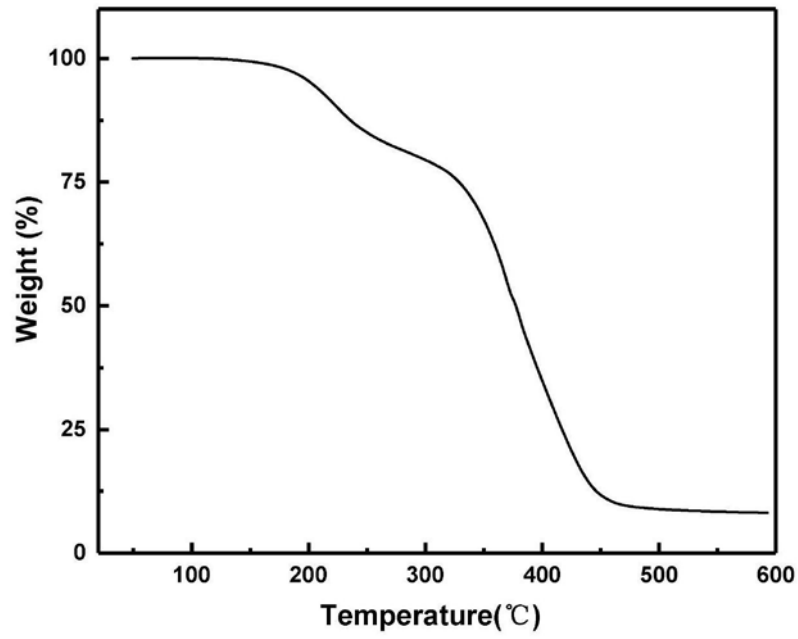


图9

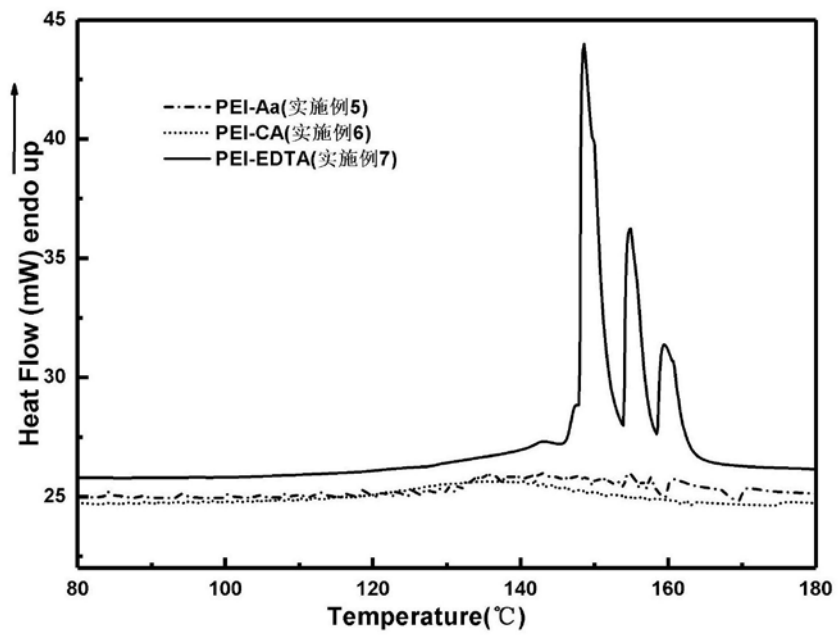


图10