



(21) 申请号 202110070660.7

(22) 申请日 2021.01.19

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112759727 A

(43) 申请公布日 2021.05.07

(73) 专利权人 中科南京绿色制造产业创新研究
院

地址 211135 江苏省南京市麒麟科创园创
研路266号人工智能产业园5号楼1-2
层

专利权人 中国科学院过程工程研究所

(72) 发明人 郑鹏轩 赵炜珍 宋婷 赵高峰

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

专利代理师 巩克栋

(51) Int.Cl.

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

C08F 228/02 (2006.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

审查员 项睿

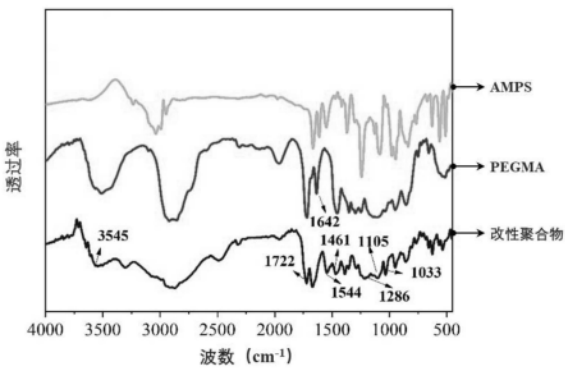
权利要求书4页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

一种改性聚合物、聚合物电解质及其制备方
法和应用

(57) 摘要

本发明提供一种改性聚合物、聚合物电解质及其制备方法和应用,所述改性聚合物通过甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯和改性单体反应得到;改性单体为含有乙烯基和磺酸基的化合物。所述改性聚合物中形成柔性支链结构,有利于在聚合物电解质中形成更加稳定的聚合网络,并增强锂盐的解离程度,从而得到离子电导率更高、机械性能和稳定性更好的聚合物电解质。使用所述改性聚合物的聚合物电解质中,改性聚合物和交联剂发生聚合反应,在聚合物电解质的内部形成致密稳定的三维交联网络,将锂盐电解质溶液限制于聚合物结构中,解决了漏液和短路的问题,同时具有优异的柔韧性、机械强度和稳定性,尤其适用于高性能的电致变色器件。



1. 一种聚合物电解质,其特征在于,所述聚合物电解质通过前驱体溶液聚合反应得到;所述前驱体溶液包括交联剂、改性聚合物、锂盐电解质溶液和光引发剂的组合物;以所述交联剂和锂盐电解质溶液的总质量为100%计,所述改性聚合物的质量为5~25%;

所述交联剂为含有丙烯酸酯基团的聚乙二醇类化合物;

所述改性聚合物通过甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯和改性单体反应得到,所述甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯与改性单体的摩尔比为(0.5~2):1;所述改性单体为含有乙烯基和磺酸基的化合物。

2. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,所述甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯的数均分子量为300~1000 g/mol。

3. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,所述改性单体包括2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基磺酸盐、烯丙基磺酸盐、乙烯基苯磺酸、乙烯基苯磺酸盐或对苯乙烯磺酸盐中的任意一种或至少两种的组合。

4. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,所述改性聚合物的数均分子量为500~1500 g/mol。

5. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,所述甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯和改性单体的反应在引发剂的引发下进行。

6. 根据权利要求5所述的聚合物电解质,其特征在于,所述引发剂为热引发剂。

7. 根据权利要求6所述的聚合物电解质,其特征在于,所述热引发剂包括有机过氧化物、偶氮类化合物、过硫酸盐、过氧化氢中的任意一种或至少两种的组合。

8. 根据权利要求7所述的聚合物电解质,其特征在于,所述有机过氧化物包括过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢或过氧化苯甲酸叔丁酯中的任意一种或至少两种的组合。

9. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,所述改性聚合物的制备方法包括如下步骤:

(1) 甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯在引发剂存在下进行聚合反应,得到预聚物;

(2) 改性单体与步骤(1)得到的预聚物混合后进行反应,得到所述改性聚合物。

10. 根据权利要求9所述的聚合物电解质,其特征在于,步骤(1)所述引发剂为热引发剂。

11. 根据权利要求10所述的聚合物电解质,其特征在于,所述热引发剂包括有机过氧化物、偶氮类化合物、过硫酸盐、过氧化氢中的任意一种或至少两种的组合。

12. 根据权利要求11所述的聚合物电解质,其特征在于,所述有机过氧化物包括过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢或过氧化苯甲酸叔丁酯中的任意一种或至少两种的组合。

13. 根据权利要求9所述的聚合物电解质,其特征在于,以所述甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯和改性单体的总质量为100%计,所述引发剂的质量为0.01~1%。

14. 根据权利要求9所述的聚合物电解质,其特征在于,步骤(1)所述聚合反应在溶剂存在下进行。

15. 根据权利要求14所述的聚合物电解质,其特征在于,所述溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或二甲基亚砷中的任意一种或至少两种的组合。

16. 根据权利要求9所述的聚合物电解质,其特征在于,步骤(1)所述聚合反应的温度为40~100℃。

17. 根据权利要求9所述的聚合物电解质,其特征在于,步骤(1)所述聚合反应的时间为20~60 min。

18. 根据权利要求9所述的聚合物电解质,其特征在于,步骤(1)所述聚合反应在保护气氛中进行。

19. 根据权利要求18所述的聚合物电解质,其特征在于,步骤(1)所述聚合反应在保护气氛中进行,所述保护气氛为氮气。

20. 根据权利要求9所述的聚合物电解质,其特征在于,步骤(2)所述改性单体通过滴加的方式与预聚物混合。

21. 根据权利要求9所述的聚合物电解质,其特征在于,步骤(2)所述反应的温度为40~100℃。

22. 根据权利要求9所述的聚合物电解质,其特征在于,步骤(2)所述反应的时间为4~7 h。

23. 根据权利要求9所述的聚合物电解质,其特征在于,步骤(2)所述反应在保护气氛中进行。

24. 根据权利要求23所述的聚合物电解质,其特征在于,步骤(2)所述反应在保护气氛中进行,所述保护气氛为氮气。

25. 根据权利要求9所述的聚合物电解质,其特征在于,步骤(2)所述反应完成后还包括后处理的步骤。

26. 根据权利要求25所述的聚合物电解质,其特征在于,所述后处理的方法包括:将反应产物与沉淀剂混合,沉淀,将下层物质浓缩、干燥,得到所述改性聚合物。

27. 根据权利要求26所述的聚合物电解质,其特征在于,所述沉淀剂为甲苯和正己烷的混合物。

28. 根据权利要求27所述的聚合物电解质,其特征在于,所述甲苯与正己烷的体积比为1:(1.1~1.7)。

29. 根据权利要求26所述的聚合物电解质,其特征在于,所述沉淀的时间为12~36 h。

30. 根据权利要求9所述的聚合物电解质,其特征在于,所述制备方法具体包括如下步骤:

(1) 将甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯和溶剂混合,得到混合液;向所述混合液中加入引发剂,在保护气氛中40~100℃反应20~60 min,得到预聚物;

(2) 在保护气氛中向步骤(1)得到的预聚物中滴加改性单体的溶液,滴加结束后40~100℃反应4~7 h;反应结束后将产物与沉淀剂混合,沉淀12~36 h,将下层物质浓缩、干燥,得到所述改性聚合物;所述沉淀剂为甲苯和正己烷以体积比为1:(1.1~1.7)的混合物。

31. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,所述交联剂包括甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯和/或聚乙二醇二丙烯酸酯。

32. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,所述交联剂为甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯和聚乙二醇二丙烯酸酯的组合物。

33. 根据权利要求32所述的聚合物电解质,其特征在于,所述交联剂中的甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯与聚乙二醇二丙烯酸酯的质量比为(1~5):1。

34. 根据权利要求31或32所述的聚合物电解质,其特征在于,所述交联剂中的甲氧基聚

乙二醇单甲基丙烯酸酯的数均分子量为300~1000 g/mol。

35. 根据权利要求31或32所述的聚合物电解质,其特征在于,所述聚乙二醇二丙烯酸酯的数均分子量为200~2000 g/mol。

36. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,所述锂盐电解质溶液包括锂盐和有机溶剂。

37. 根据权利要求36所述的聚合物电解质,其特征在于,所述锂盐包括六氟磷酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、三氟甲基磺酸锂、二(三氟甲基磺酸)亚胺锂或三(三氟甲基磺酰)甲基锂中的任意一种或至少两种的组合。

38. 根据权利要求36所述的聚合物电解质,其特征在于,所述有机溶剂包括链状碳酸酯和/或环状碳酸酯。

39. 根据权利要求36所述的聚合物电解质,其特征在于,所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸甲乙酯中的任意一种或至少两种的组合。

40. 根据权利要求1或36所述的聚合物电解质,其特征在于,所述锂盐电解质溶液中锂盐的质量百分含量为25~35%。

41. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,所述锂盐电解质溶液与交联剂的质量比为1:(0.2~0.5)。

42. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,所述光引发剂包括2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮和/或苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧磷。

43. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,以所述交联剂、改性聚合物和锂盐电解质溶液的总质量为100%计,所述光引发剂的质量为0.05~0.5%。

44. 一种如权利要求1~43任一项所述的聚合物电解质的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括如下步骤:

(A) 将交联剂、改性聚合物和锂盐电解质溶液混合,得到混合液;

(B) 将光引发剂与步骤(A)得到的混合液混合,得到前驱体溶液;

(C) 将步骤(B)得到的前驱体溶液进行聚合反应,得到所述聚合物电解质。

45. 根据权利要求44所述的制备方法,其特征在于,步骤(A)所述混合在搅拌条件下进行。

46. 根据权利要求44所述的制备方法,其特征在于,步骤(A)所述混合的时间为0.5~2 h。

47. 根据权利要求44所述的制备方法,其特征在于,步骤(B)所述混合在避光条件下进行。

48. 根据权利要求44所述的制备方法,其特征在于,步骤(B)所述混合的时间为0.5~2 h。

49. 根据权利要求44所述的制备方法,其特征在于,步骤(B)所述混合后还包括脱泡的步骤。

50. 根据权利要求44所述的制备方法,其特征在于,步骤(C)所述聚合反应在紫外光辐照下进行。

51. 根据权利要求50所述的制备方法,其特征在于,所述紫外光的波长为300~400 nm。

52. 根据权利要求44所述的制备方法,其特征在于,步骤(C)所述聚合反应的时间为5~

60 s。

53. 一种电致变色器件, 其特征在于, 所述电致变色器件包括依次设置的第一柔性电极层、电致变色层、电解质层、离子储存层和第二柔性电极层; 所述电解质层的材料包括如权利要求1~43任一项所述的聚合物电解质。

54. 根据权利要求53所述的电致变色器件, 其特征在于, 所述第一柔性电极层、第二柔性电极层的材料为PET-ITO导电薄膜。

55. 根据权利要求53所述的电致变色器件, 其特征在于, 所述电致变色层的材料包括无机电致变色材料和/或有机电致变色材料。

56. 根据权利要求55所述的电致变色器件, 其特征在于, 所述无机电致变色材料包括 WO_3 、 NiO 或 Ta_2O_5 中的任意一种或至少两种的组合。

57. 根据权利要求55所述的电致变色器件, 其特征在于, 所述有机电致变色材料包括紫精类化合物、聚吡咯类化合物、聚苯胺类化合物或聚噻吩类化合物中的任意一种或至少两种的组合。

58. 根据权利要求53所述的电致变色器件, 其特征在于, 所述离子储存层的材料包括聚(3,4-乙烯二氧噻吩)和聚苯乙烯磺酸盐的组合物。

一种改性聚合物、聚合物电解质及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于聚合物材料技术领域,具体涉及一种改性聚合物、聚合物电解质及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 电致变色是指材料在交替的高低或正负外电场的作用下,通过注入或抽取电荷(离子或电子),在低透射率的着色状态和高透射率的褪色状态之间产生可逆变化的特殊现象,在外观性能上表现为颜色及透明度的可逆变化。基于电致变色的材料制备的器件为电致变色器件(Electrochromism Device,ECD),因其相对较低的工作电压、较短的颜色切换时间和较高着色效率,ECD被广泛应用于智能窗、显示器、智能墨镜、汽车防眩光后视镜以及国防科技中的智能伪装等领域。

[0003] 电解质是电致变色器件中不可或缺的组成部分,电解质为ECD提供离子和离子传输通道,使离子在两电极之间进行嵌入和脱出,实现从化学能到电能的转换。电解质不仅承担在两极之间输送和传导电流的作用,而且在很大程度上决定器件的工作机制,影响电致变色器件整体的安全性能、循环使用寿命和生产成本等。

[0004] 电解质按照物理状态可分为液体电解质、凝胶电解质和全固态电解质。其中,液体电解质离子电导率高,但安全性差;固体电解质拥有更好的安全系数和机械强度,其组分一般为碱金属盐在聚合物中的固溶体,不易燃,而且化学稳定性好。例如CN106410269A公开了一种全固态复合型聚合物电解质及其制备方法,所述全固态复合型聚合物电解质由超支化或星形聚合物基体、锂盐以及有机或无机小分子或其他线性或支化聚合物组成,可通过溶液浇注法成膜,其室温电导率近 10^4S/cm ,可应用于二次锂离子电池、超级电容器、传感器、电致变色器件等电化学器件中。但是,固体聚合物电解质中离子输送主要是依靠锂离子与聚合物链段上给电子基团不断的结合和解离,聚合物的链段运动能力有限,对锂盐的解离程度远远不及有机溶剂,因而固体聚合物电解质的离子电导率较小,在制备器件时固体界面不利于离子的传输,存在界面问题,难以实现规模化应用。

[0005] 凝胶聚合物电解质含有少量溶剂,本身结晶性比较低,可以实现高离子导电率,并能实现一定的力学性能和安全性能,在产业化器件中被广泛应用。凝胶聚合物电解质中通常包括碳酸亚乙酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)等小分子增塑剂,使锂离子的传导方式由单一的链段运动变成增塑剂传导为主,链段运动传导为辅,从而提高离子电导率,同时电解质的柔韧性也能得到一定程度的改善。例如CN110208996A公开了一种凝胶电解质及其制备方法和应用,所述凝胶电解质包括电解液、聚合物基体和疏水性纳米气相二氧化硅;其中,聚合物基体为聚偏氟乙烯-六氟丙烯和聚甲基丙烯酸甲酯中的至少一种,以电解液的质量为100wt%,聚合物基体的含量为5~30wt%,疏水性纳米气相二氧化硅的含量为0.1~1.0wt%;该凝胶电解质均匀、附着力良好,解决了电解液易渗漏、易腐蚀污染环境的缺点,能够提高电致变色器件的光调制幅度。然而,上述凝胶聚合物电解质的粘性和流动性较大,封装过程中容易产生气泡或溢出,进而造成短路;而且凝胶电解质的厚度难以控制,强度和

韧性欠佳,离子电导率也具有很大的提升空间。

[0006] 因此,开发一种离子电导率高、机械强度高、柔韧性佳的电解质材料以及聚合物电解质,以满足电致变色器件的应用要求,是本领域的研究重点。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种改性聚合物、聚合物电解质及其制备方法和应用,通过含有磺酸基团的改性单体对甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯进行改性,使所述改性聚合物形成支链结构,有利于在聚合物电解质中形成更加稳定的聚合网络,并增强锂盐的解离程度,从而得到离子电导率更高、机械性能和稳定性更好的聚合物电解质。

[0008] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

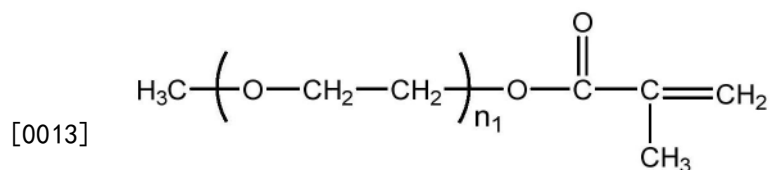
[0009] 第一方面,本发明提供一种改性聚合物,所述改性聚合物通过甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯和改性单体反应得到;所述改性单体为含有乙烯基和磺酸基的化合物。

[0010] 本发明中,所述磺酸基为 $\ast-\text{S}(\text{O})_2\text{OH}$ 和/或 $\ast-\text{S}(\text{O})_2\text{O}^-\text{M}^+$ 其中, $\ast$ 代表基团的

连接位点; M^+ 代表正离子,示例性地包括但不限于:钾离子、钠离子、锂离子或铵离子等。下文涉及相同描述时,均具有相同的含义。

[0011] 本发明提供的改性聚合物通过甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(PEGMA)和改性单体的反应得到,含有磺酸基的改性单体通过化学键与PEGMA连接,破坏了PEGMA的链段规整性,使所述改性聚合物上含有柔性支链结构,降低玻璃化转变温度,将其应用于聚合物电解质时,能够形成更加稳定的三维聚合网络,防止漏液和短路,改善机械性能;同时,所述改性聚合物的侧链上引入磺酸基,有助于进一步解离锂盐,提高聚合物电解质的离子电导率。

[0012] 本发明中,所述甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(PEGMA)具有如式I所示结构:



式 I。

[0014] 式I中, n_1 代表重复单元的数目,选自1~50的整数,例如可以为2、5、8、10、12、15、18、20、22、25、28、30、32、35、38、40、42、45或48,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0015] 优选地,所述甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯的数均分子量为300~1000g/mol,例如可以为320g/mol、350g/mol、380g/mol、400g/mol、420g/mol、450g/mol、470g/mol、500g/mol、550g/mol、600g/mol、630g/mol、650g/mol、680g/mol、700g/mol、750g/mol、800g/mol、850g/mol、900g/mol、950g/mol或980g/mol,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0016] 优选地,所述改性单体包括2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、乙烯基磺酸、乙烯基磺酸

盐、烯丙基磺酸盐、乙烯基苯磺酸、乙烯基苯磺酸盐或对苯乙烯磺酸盐中的任意一种或至少两种的组合。

[0017] 优选地,所述乙烯基磺酸盐包括乙烯基磺酸钠和/或乙烯基磺酸钾;所述烯丙基磺酸盐包括烯丙基磺酸钠和/或烯丙基磺酸钾;所述乙烯基苯磺酸盐包括乙烯基苯磺酸钠和/或乙烯基苯磺酸钾;所述对苯乙烯磺酸盐包括对苯乙烯磺酸钠和/或对苯乙烯磺酸钾。

[0018] 优选地,所述甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯与改性单体的摩尔比为(0.5~2):1,例如可以为0.6:1、0.8:1、1:1、1.1:1、1.2:1、1.3:1、1.4:1、1.5:1、1.6:1、1.7:1、1.8:1或1.9:1等。

[0019] 作为本发明的优选技术方案,所述甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯与改性单体的摩尔比为(0.5~2):1,使所述改性聚合物具有适宜的柔性支链结构,并提高锂盐的解离程度,从而使包含其的聚合物电解质具有更好的综合性能。如果改性单体的摩尔量过低,则改性效果不明显;如果改性单体的摩尔量过高,得到的改性聚合物溶解性欠佳,不利于后期应用。

[0020] 优选地,所述改性聚合物的数均分子量为500~1500g/mol,例如可以为550g/mol、600g/mol、650g/mol、700g/mol、750g/mol、800g/mol、850g/mol、900g/mol、950g/mol、1000g/mol、1100g/mol、1200g/mol、1300g/mol、1400g/mol或1450g/mol,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0021] 优选地,所述反应在引发剂的引发下进行。

[0022] 优选地,所述引发剂为热引发剂。

[0023] 优选地,所述热引发剂包括有机过氧化物、偶氮类化合物(如偶氮二异丁腈等)、过硫酸盐(如过硫酸铵)、过氧化氢、氯化铁或氯化亚铁中的任意一种或至少两种的组合。

[0024] 优选地,所述有机过氧化物包括过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢或过氧化苯甲酸叔丁酯中的任意一种或至少两种的组合。

[0025] 第二方面,本发明提供一种如第一方面所述的改性聚合物的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0026] (1) 甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯在引发剂存在下进行聚合反应,得到预聚物;

[0027] (2) 改性单体与步骤(1)得到的预聚物混合后进行反应,得到所述改性聚合物。

[0028] 本发明中,所述改性聚合物的制备过程中,PEGMA首先进行一定程度的自聚反应,得到的预聚物进一步与改性单体反应,得到目标产物。上述制备方法能够将改性单体与PEGMA通过共价键结合,形成具有适宜支链结构和分子量的改性聚合物;如果将PEGMA和改性单体直接在引发剂存在下进行反应,则反应过程难以控制,容易发生爆聚。

[0029] 优选地,步骤(1)所述引发剂为热引发剂。

[0030] 优选地,所述热引发剂包括有机过氧化物、偶氮类化合物、过硫酸盐、过氧化氢、氯化铁或氯化亚铁中的任意一种或至少两种的组合。

[0031] 优选地,所述有机过氧化物包括过氧化苯甲酰、叔丁基过氧化氢或过氧化苯甲酸叔丁酯中的任意一种或至少两种的组合。

[0032] 优选地,以所述甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯和改性单体的总质量为100%计,所述引发剂的质量为0.01~1%,例如可以为0.02%、0.05%、0.08%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%或0.9%,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出

于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0033] 优选地,步骤(1)所述聚合反应在溶剂存在下进行。

[0034] 优选地,所述溶剂包括N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)或二甲基亚砜(DMSO)中的任意一种或至少两种的组合。

[0035] 优选地,步骤(1)所述聚合反应的温度为40~100℃,例如可以为45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃或95℃,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0036] 优选地,步骤(1)所述聚合反应的时间为20~60min,例如可以为22min、25min、28min、30min、32min、35min、38min、40min、42min、45min、48min、50min、52min、55min或58min,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0037] 优选地,步骤(1)所述聚合反应在保护气氛中进行,所述保护气氛优选为氮气。

[0038] 优选地,步骤(2)所述改性单体通过滴加的方式与预聚物混合。

[0039] 优选地,步骤(2)所述反应的温度为40~100℃,例如可以为45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃或95℃,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0040] 优选地,步骤(2)所述反应的时间为4~7h,例如可以为4.2h、4.5h、4.8h、5h、5.2h、5.5h、5.8h、6h、6.2h、6.5h或6.8h,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0041] 优选地,步骤(2)所述反应在保护气氛中进行。

[0042] 优选地,所述保护气氛为氮气。

[0043] 优选地,步骤(2)所述反应完成后还包括后处理的步骤。

[0044] 优选地,所述后处理的方法包括:将反应产物与沉淀剂混合,沉淀,将下层物质浓缩、干燥,得到所述改性聚合物。

[0045] 优选地,所述沉淀剂为甲苯和正己烷的混合物。

[0046] 优选地,所述甲苯与正己烷的体积比为1:(1.1~1.7),例如可以为1:1.15、1:1.2、1:1.25、1:1.3、1:1.35、1:1.4、1:1.45、1:1.5、1:1.55、1:1.6或1:1.65等。

[0047] 优选地,所述沉淀的时间为12~36h,例如可以为13h、15h、16h、18h、20h、22h、24h、26h、28h、30h、32h或34h,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0048] 优选地,所述制备方法具体包括如下步骤:

[0049] (1) 将甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯和溶剂混合,得到混合液;向所述混合液中加入引发剂,在保护气氛中40~100℃反应20~60min,得到预聚物;

[0050] (2) 在保护气氛中向步骤(1)得到的预聚物中滴加改性单体的溶液,滴加结束后40~100℃反应4~7h;反应结束后将产物与沉淀剂混合,沉淀12~36h,将下层物质浓缩、干燥,得到所述改性聚合物;所述沉淀剂为甲苯和正己烷以体积比为1:(1.1~1.7)的混合物。

[0051] 第三方面,本发明提供一种聚合物电解质,所述聚合物电解质通过前驱体溶液聚合反应得到;所述前驱体溶液包括交联剂、如第一方面所述的改性聚合物、锂盐电解质溶液和光引发剂的组合物。

[0052] 本发明提供的聚合物电解质为准固态(凝胶)聚合物电解质,通过前驱体溶液聚合反应得到,所述前驱体溶液中包括交联剂、本发明提供的改性聚合物、锂盐电解质溶液和光引发剂;其中,改性聚合物中含有聚乙二醇(PEO, $-O-CH_2-CH_2-$)重复单元,能够溶解大量锂盐,而且改性聚合物的侧链上含有磺酸基,可以解离更多锂盐,赋予聚合物电解质更高的离子电导率;同时,改性聚合物和交联剂中含有可固化的结构单元,能够在光引发剂的存在下紫外辐照发生聚合反应,在聚合物电解质中形成致密稳定的交联网络,将锂盐电解质溶液限制于聚合物结构中,防止发生漏液和短路的问题,并提高了柔韧性、强度等机械性能和稳定性。

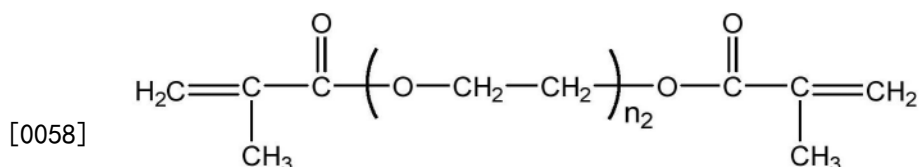
[0053] 优选地,以所述交联剂和锂盐电解质溶液的总质量为100%计,所述改性聚合物的质量为5~25%,例如可以为6%、8%、10%、11%、13%、15%、17%、19%、20%、21%、23%或24%,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0054] 作为本发明的优选技术方案,以交联剂和锂盐电解质溶液的总质量为100%计,所述改性聚合物的质量为5~25%,特定含量的改性聚合物使所述聚合物电解质具有优异的离子电导率、柔韧性和机械强度。如果改性聚合物用量过少,会使聚合物电解质的柔韧、强度和离子电导率下降,使用性能降低;如果改性聚合物用量过多,改性聚合物为黄色,会导致聚合物电解质的颜色较深,进而影响电致变色器件的颜色和光学性能。

[0055] 优选地,所述交联剂为含有丙烯酸酯基团的聚乙二醇类化合物。

[0056] 优选地,所述交联剂包括甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(PEGMA)和/或聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)。

[0057] 本发明中,所述甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(PEGMA)具有如式I所示结构,此处不再赘述;所述聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)具有如式II所示结构:



式 II。

[0059] 式II中, n_2 代表重复单元的数目,选自1~50的整数,例如可以为2、5、8、10、12、15、18、20、22、25、28、30、32、35、38、40、42、45或48,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0060] 优选地,所述交联剂为甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯和聚乙二醇二丙烯酸酯的组合物。

[0061] 优选地,所述甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯与聚乙二醇二丙烯酸酯的质量比为(1~5):1,例如可以为1.2:1、1.5:1、1.8:1、2:1、2.2:1、2.5:1、2.8:1、3:1、3.2:1、3.5:1、3.8:1、4:1、4.2:1、4.5:1或4.8:1等;二者以特定质量比复配,并与改性聚合物相互协同,能够使聚合物电解质在柔韧性、机械性能、循环稳定性和离子电导率方面取得更好的平衡。

[0062] 优选地,所述甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯的数均分子量为300~1000g/mol,例如可以为320g/mol、350g/mol、380g/mol、400g/mol、420g/mol、450g/mol、470g/mol、

500g/mol、550g/mol、600g/mol、630g/mol、650g/mol、680g/mol、700g/mol、750g/mol、800g/mol、850g/mol、900g/mol、950g/mol或980g/mol,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0063] 优选地,所述聚乙二醇二丙烯酸酯的数均分子量为200~2000g/mol,例如可以为250g/mol、300g/mol、350g/mol、400g/mol、450g/mol、500g/mol、550g/mol、600g/mol、620g/mol、650g/mol、680g/mol、700g/mol、720g/mol、750g/mol、780g/mol、800g/mol、850g/mol、900g/mol、950g/mol、1000g/mol、1100g/mol、1200g/mol、1300g/mol、1400g/mol、1500g/mol、1600g/mol、1700g/mol、1800g/mol或1900g/mol,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0064] 优选地,所述锂盐电解质溶液包括锂盐和有机溶剂。

[0065] 优选地,所述锂盐包括六氟磷酸锂、六氟砷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂、三氟甲基磺酸锂、二(三氟甲基磺酸)亚胺锂或三(三氟甲基磺酰)甲基锂中的任意一种或至少两种的组合。

[0066] 优选地,所述有机溶剂包括链状碳酸酯和/或环状碳酸酯。

[0067] 优选地,所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸甲乙酯中的任意一种或至少两种的组合;所述组合的方式示例性地包括但不限于:碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯的组合,碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯的组合,碳酸丙烯酯和碳酸二甲酯的组合,碳酸丙烯酯和碳酸二乙酯,碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯的组合等。

[0068] 优选地,所述锂盐电解质溶液中锂盐的质量百分含量为25~35%,例如可以为25.5%、26%、26.5%、27%、27.5%、28%、28.5%、29%、29.5%、30%、30.5%、31%、31.5%、32%、32.5%、33%、33.5%、34%或34.5%,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0069] 优选地,所述锂盐电解质溶液与交联剂的质量比为1:(0.2~0.5),例如可以为1:0.22、1:0.25、1:0.28、1:0.3、1:0.32、1:0.35、1:0.38、1:0.4、1:0.42、1:0.45或1:0.48等。

[0070] 优选地,所述光引发剂包括2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮(光引发剂1173)和/或苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰)氧磷(TPO)。

[0071] 优选地,以所述交联剂、改性聚合物和锂盐电解质溶液的总质量为100%计,所述光引发剂的质量为0.05~0.5%,例如可以为0.06%、0.08%、0.1%、0.12%、0.15%、0.18%、0.2%、0.22%、0.25%、0.28%、0.3%、0.32%、0.35%、0.38%、0.4%、0.42%、0.45%或0.48%,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0072] 作为本发明的优选技术方案,所述前驱体溶液中还包括石墨烯、其他功能性聚合物或其他无机纳米填料中的任意一种或至少两种的组合,从而实现聚合物电解质的功能化。

[0073] 第四方面,本发明提供一种如第三方面所述的聚合物电解质的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0074] (A) 将交联剂、改性聚合物和锂盐电解质溶液混合,得到混合液;

[0075] (B) 将光引发剂与步骤(A)得到的混合液混合,得到前驱体溶液;

[0076] (C) 将步骤(B)得到的前驱体溶液进行聚合反应,得到所述聚合物电解质。

[0077] 优选地,步骤(A)所述混合在搅拌条件下进行。

[0078] 优选地,步骤(A)所述混合的时间为0.5~2h,例如可以为0.6h、0.8h、1h、1.1h、1.3h、1.5h、1.7h或1.9h,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0079] 优选地,步骤(B)所述混合在避光条件下进行。

[0080] 优选地,步骤(B)所述混合的时间为0.5~2h,例如可以为0.6h、0.8h、1h、1.1h、1.3h、1.5h、1.7h或1.9h,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0081] 优选地,步骤(B)所述混合后还包括脱泡的步骤。

[0082] 优选地,步骤(C)所述聚合反应在紫外光辐照下进行。

[0083] 优选地,所述紫外光的波长为300~400nm,例如可以为310nm、320nm、330nm、340nm、350nm、360nm、365nm、370nm、380nm或390nm,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值;所述紫外光的波长可以根据光引发剂的种类进行适应性调整。

[0084] 优选地,步骤(C)所述聚合反应的时间为5~60s,例如可以为6s、8s、10s、12s、15s、18s、20s、22s、25s、28s、30s、32s、35s、38s、40s、42s、45s、48s、50s、52s、55s或58s,以及上述点值之间的具体点值,限于篇幅及出于简明的考虑,本发明不再穷尽列举所述范围包括的具体点值。

[0085] 优选地,所述聚合反应在固化箱(2.3kW)中进行。

[0086] 本发明提供的聚合物电解质可以应用于电致变色器件、锂离子电池、传感器、超级电容器或电致发光器件等。

[0087] 第五方面,本发明提供一种电致变色器件,所述电致变色器件包括依次设置的第一柔性电极层、电致变色层、电解质层、离子储存层和第二柔性电极层;所述电解质层的材料包括如第三方面所述的聚合物电解质。

[0088] 优选地,所述第一柔性电极层、第二柔性电极层的材料为PET-ITO导电薄膜。

[0089] 优选地,所述电致变色层的材料包括无机电致变色材料和/或有机电致变色材料。

[0090] 优选地,所述无机电致变色材料包括 WO_3 、NiO或 Ta_2O_5 中的任意一种或至少两种的组合。

[0091] 优选地,所述有机电致变色材料包括紫精类化合物、聚吡咯类化合物、聚苯胺类化合物或聚噻吩类化合物中的任意一种或至少两种的组合。

[0092] 优选地,所述离子储存层的材料包括聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)和聚苯乙烯磺酸盐(PSS)的组合物。

[0093] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0094] (1) 本发明提供的改性聚合物中,通过含有磺酸基的改性单体对PEGMA进行改性,破坏了PEGMA的链段规整性,使所述改性聚合物上含有柔性支链结构,将其应用于聚合物电解质时,能够形成更加稳定的三维聚合网络,防止漏液和短路,改善机械性能和循环稳定性;同时,所述改性聚合物的侧链上引入磺酸基,有助于进一步解离锂盐,提高聚合物电解质的离子电导率。

[0095] (2) 本发明提供的聚合物电解质通过前驱体溶液的聚合反应得到,所述前驱体溶

液中包含改性聚合物、交联剂、锂盐电解质溶液和光引发剂；改性聚合物可以溶解大量锂盐，并促进锂盐的解离，使聚合物电解质具有更高的离子电导率，可以达到 $2.274 \times 10^{-3} \sim 2.468 \times 10^{-3} \cdot \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；而且，改性聚合物和交联剂发生聚合反应，在聚合物电解质的内部形成致密稳定的三维交联网络，将锂盐电解质溶液限制于聚合物结构中，解决了漏液和短路的问题，同时具有优异的柔韧性、机械强度和循环稳定性。

[0096] (3) 包含所述改性聚合物和聚合物电解质的电致变色器件表现出良好的综合性能，其光学调制率为38.05~39.01%，循环400次后的光学调制率为32.22~34.42%，变化率低至11.69~15.32%，循环稳定性优异，能够充分满足高性能电致变色器件的应用要求。

附图说明

[0097] 图1为实施例1提供的改性聚合物的红外谱图；

[0098] 图2为应用例1提供的聚合物电解质的交流阻抗谱图；

[0099] 图3为应用例1提供的电致变色器件的光学图；

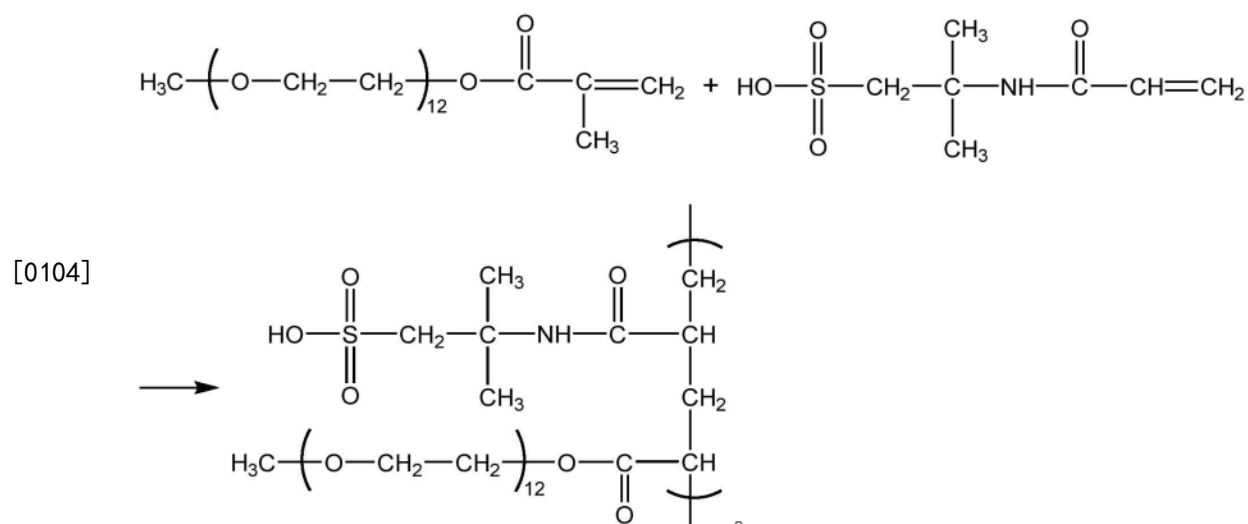
[0100] 图4为应用例3提供的电致变色器件的循环性能测试图。

具体实施方式

[0101] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本发明，不应视为对本发明的具体限制。

[0102] 实施例1

[0103] 一种改性聚合物A1，通过甲氧基聚乙二醇单甲基丙烯酸酯 (PEGMA，数均分子量为630g/mol) 和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 反应得到；PEGMA与AMPS的摩尔比为2:1；反应式为：



[0105] 具体制备方法如下：

[0106] (1) 在氮气氛围下，在三口瓶中将6.09g PEGMA溶于N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中，混合搅拌1.5h，得到均匀的混合液；随后将0.036g溶解好的偶氮二异丁腈 (AIBN) 通过针管注入三口瓶内，在氮气氛围内60℃反应30min，得到预聚物；

[0107] (2) 将1g AMPS溶于DMF中，通过滴液漏斗将其滴加入步骤(1)得到的预聚物中，滴加结束后60℃反应4h，关闭加热，冷却产物；

[0108] (3) 按照甲苯:正己烷=1:1.5 (体积比) 的比例配置沉淀剂,将步骤(2)得到的产物缓慢倒入1000mL沉淀液中,搅拌沉淀24h,取下层油状物;将下层油状物60℃旋蒸,之后置于80℃真空烘箱内干燥48h,得到淡黄色的改性聚合物A1。

[0109] 通过傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 380)对本实施例提供的改性聚合物A1进行表征,分辨率能力为 0.09cm^{-1} ,扫描范围为 $4000\sim 400\text{cm}^{-1}$,得到的红外谱图如图1所示,从图1中可知,与原料PEGMA和AMPS相比,PEGMA中与丙烯酸酯基团相关的C=C键(1642cm^{-1})的特征峰减弱,表明聚合反应的发生。所述改性聚合物A1分别在 3545cm^{-1} (N-H)、 1722cm^{-1} (C=O)处出现明显的吸收峰,同时 1644cm^{-1} 和 1461cm^{-1} 处出现O=C-N的特征吸收峰, 1286cm^{-1} 处出现C-O的特征吸收峰, 1105cm^{-1} 和 1033cm^{-1} 也出现对应O=S=O的特征吸收峰。这些吸收带的出现证实了AMPS-PEGMA聚合物的形成。

[0110] 实施例2

[0111] 一种改性聚合物A2,通过PEGMA(数均分子量为 630g/mol)和AMPS反应得到;PEGMA与AMPS的摩尔比为1:1;具体制备方法如下:

[0112] (1) 在氮气氛围下,在三口瓶中将6.09g PEGMA溶于DMF中,混合搅拌1.5h,得到均匀的混合液;随后将0.04g溶解好的AIBN通过针管注入三口瓶内,在氮气氛围内60℃反应30min,得到预聚物;

[0113] (2) 将2g AMPS溶于DMF中,通过滴液漏斗将其滴加入步骤(1)得到的预聚物中,滴加结束后60℃反应4h,关闭加热,冷却产物;

[0114] (3) 按照甲苯:正己烷=1:1.5 (体积比) 的比例配置沉淀剂,将步骤(2)得到的产物缓慢倒入1000mL沉淀液中,搅拌沉淀24h,取下层油状物;将下层油状物60℃旋蒸,之后置于80℃真空烘箱内干燥48h,得到淡黄色的改性聚合物A2。

[0115] 实施例3

[0116] 一种改性聚合物A3,通过PEGMA(数均分子量为 630g/mol)和AMPS反应得到,PEGMA与AMPS的摩尔比为1:2;具体制备方法如下:

[0117] (1) 在氮气氛围下,在三口瓶中将6.09g PEGMA溶于DMF中,混合搅拌1.5h,得到均匀的混合液;随后将0.06g溶解好的AIBN通过针管注入三口瓶内,在氮气氛围内60℃反应30min,得到预聚物;

[0118] (2) 将4g AMPS溶于DMF中,通过滴液漏斗将其滴加入步骤(1)得到的预聚物中,滴加结束后60℃反应5h,关闭加热,冷却产物;

[0119] (3) 按照甲苯:正己烷=1:1.5 (体积比) 的比例配置沉淀剂,将步骤(2)得到的产物缓慢倒入1000mL沉淀液中,搅拌沉淀24h,取下层油状物;将下层油状物60℃旋蒸,之后置于80℃真空烘箱内干燥48h,得到淡黄色的改性聚合物A3。

[0120] 实施例4

[0121] 一种改性聚合物A4,通过PEGMA(数均分子量为 630g/mol)和AMPS反应得到,PEGMA与AMPS的摩尔比为3:1。其制备方法与实施例1的区别仅在于,步骤(2)中AMPS的用量为0.67g;其他原料、用量及工艺步骤均与实施例1相同。

[0122] 实施例5

[0123] 一种改性聚合物A5,通过PEGMA(数均分子量为 630g/mol)和AMPS反应得到,PEGMA与AMPS的摩尔比为1:3。其制备方法与实施例1的区别仅在于,步骤(2)中AMPS的用量为6g;

其他原料、用量及工艺步骤均与实施例1相同。

[0124] 实施例6

[0125] 一种改性聚合物A6,通过PEGMA(数均分子量为630g/mol)和乙烯基磺酸反应得到,PEGMA与乙烯基磺酸的摩尔比为2:1。具体制备方法如下:

[0126] (1)在氮气氛围下,在三口瓶中将6.30g PEGMA溶于DMF中,混合搅拌1.5h,得到均匀的混合液;随后将0.037g溶解好的AIBN通过针管注入三口瓶内,在氮气氛围内60℃反应40min,得到预聚物;

[0127] (2)将1.08g乙烯基磺酸溶于DMF中,通过滴液漏斗将其滴加入步骤(1)得到的预聚物中,滴加结束后60℃反应5h,关闭加热,冷却产物;

[0128] (3)按照甲苯:正己烷=1:1.2(体积比)的比例配置沉淀剂,将步骤(2)得到的产物缓慢倒入1000mL沉淀液中,搅拌沉淀36h,取下层油状物;将下层油状物60℃旋蒸,之后置于80℃真空烘箱内干燥48h,得到淡黄色的改性聚合物A6。

[0129] 应用例1

[0130] 一种聚合物电解质,通过前驱体溶液聚合反应得到;所述前驱体溶液包括0.4g改性聚合物A1(实施例1)、1.5g PEGMA(数均分子量为630g/mol)、0.5g聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA,数均分子量为750g/mol)、6g六氟磷酸锂电解质溶液(六氟磷酸锂的质量百分含量为30%,溶剂为碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯体积比1:1的混合物)和0.01g光引发剂1173(2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮)的组合物;具体制备方法如下:

[0131] (1)在室温下将改性聚合物A1、PEGMA、PEGDA和六氟磷酸锂电解质溶液混合,磁力搅拌2h,到均匀的混合液;

[0132] (2)在避光状态下将光引发剂1173加入到步骤(1)得到的混合液中,持续搅拌0.5h,室温下置于真空烘箱中脱泡,得到前驱体溶液;

[0133] (3)将步骤(2)得到的前驱体溶液置于固定容器中,在UV主峰为365nm的固化箱(2.3kW)下聚合反应30s,得到准固态(凝胶态)的聚合物电解质。

[0134] 一种电致变色器件,包括依次设置的第一柔性电极层0.175mm、电致变色层0.010mm、电解质层5mm、离子储存层0.010mm和第二柔性电极层0.175mm;其中,电解质层的材料为本应用例提供的聚合物电解质。

[0135] 该电致变色器件的具体制备方法如下:

[0136] (A)将PET-ITO导电薄膜依次放入无水乙醇和去离子水中超声清洗10min,并在60℃的烘箱中干燥,置于洁净的工作台中密封存放;

[0137] (B)配制PVB(聚乙烯醇缩丁醛酯)-氯仿溶液(PVB浓度为10mg/mL),PVB需要缓慢加入到氯仿中,边搅拌边添加,防止PVB结块难以溶解均匀;将电致变色材料丙烯二氧噻吩-苯撑交替共聚物(可参考现有技术得到,“Propylenedioxythiophene(ProDOT)-phenylene copolymers allow a yellow-to-transmissive electrochrome”,Chad M.A.等,Polymer Chemistry,2011,2,812-814页)溶解于PVB-氯仿溶液中,超声后形成均匀黄色油墨(电致变色材料的浓度为10mg/mL);用10μm线棒在PET-ITO膜上刮涂黄色油墨成膜,并在室温下干燥,裁剪为5cm×4cm尺寸;

[0138] (C)用10μm线棒在另一片经过清洗的PET-ITO导电薄膜上刮涂聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐油墨(PEDOT:PSS)作为离子储存层,裁剪为5cm×4cm尺寸;

[0139] (D) 利用酒精和去离子水,在步骤(B)得到的变色膜和步骤(C)得到的离子储存膜上分别擦拭出规整的 $3\text{cm}\times 2\text{cm}$ 区域;将厚度为 5mm 的3M双面胶带裁剪成 $4\text{cm}\times 3\text{cm}$ 的小样,粘附到离子储存层的边缘;将变色膜和离子储存层对向放置,粘附到一起,边缘采用环氧树脂胶密封;将本应用例提供的前驱体溶液真空注入,采用UV胶封口,置于固化箱中固化 30s ,得到所述电致变色器件。

[0140] 本应用例提供的电致变色器件的光学图如图3所示,其在褪色态为亮黄色,着色态为灰蓝色。

[0141] 应用例2

[0142] 一种聚合物电解质,通过前驱体溶液聚合反应得到;所述前驱体溶液包括 0.8g 改性聚合物A1(实施例1)、 1.5g PEGMA(数均分子量为 630g/mol)、 0.5g PEGDA(数均分子量为 750g/mol)、 6g 六氟磷酸锂电解质溶液(六氟磷酸锂的质量百分含量为 30% ,溶剂为碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯体积比 $1:1$ 的混合物)和 0.01g 光引发剂1173的组合物;该聚合物电解质的制备方法与实施例1相同。

[0143] 一种电致变色器件,其与应用例1中电致变色器件的区别仅在于,电解质层的材料为本应用例提供的聚合物电解质。

[0144] 应用例3

[0145] 一种聚合物电解质,通过前驱体溶液聚合反应得到;所述前驱体溶液包括 0.4g 改性聚合物A2(实施例2)、 1.5g PEGMA(数均分子量为 630g/mol)、 0.5g PEGDA(数均分子量为 750g/mol)、 6g 六氟磷酸锂电解质溶液(六氟磷酸锂的质量百分含量为 30% ,溶剂为碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯体积比 $1:1$ 的混合物)和 0.01g 光引发剂1173的组合物;该聚合物电解质的制备方法与实施例1相同。

[0146] 一种电致变色器件,包括依次设置的第一柔性电极层 0.175mm 、电致变色层 0.010mm 、电解质层 5mm 、离子储存层 0.010mm 和第二柔性电极层 0.175mm ;其中,电解质层的材料为本应用例提供的聚合物电解质。

[0147] 该电致变色器件的具体制备方法如下:

[0148] (A) 将PET-ITO导电薄膜依次放入无水乙醇和去离子水中超声清洗 10min ,并在 60°C 的烘箱中干燥,置于洁净的工作台中密封存放;

[0149] (B) 配制PVB-氯仿溶液(PVB浓度为 10mg/mL),将红色电致变色材料聚噻吩类化合物(可参考现有技术得到,“Completing the color palette with spray-processable polymer electrochromics”,Dyer A.L.等,ACS Applied Materials & Interfaces,2011,3,6,1787-1795页)溶解于PVB-氯仿溶液中,超声后形成均匀红色油墨(电致变色材料的浓度为 10mg/mL);用 $10\mu\text{m}$ 线棒在PET-ITO膜上刮涂红色油墨成膜,并在室温下干燥,裁剪为 $5\text{cm}\times 4\text{cm}$ 尺寸;

[0150] (C) 用 $10\mu\text{m}$ 线棒在另一片经过清洗的PET-ITO导电薄膜上刮涂聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐油墨(PEDOT:PSS)作为离子储存层,裁剪为 $5\text{cm}\times 4\text{cm}$ 尺寸;

[0151] (D) 利用酒精和去离子水,在步骤(B)得到的变色膜和步骤(C)得到的离子储存膜上分别擦拭出规整的 $3\text{cm}\times 2\text{cm}$ 区域;将厚度为 5mm 的3M双面胶带裁剪成 $4\text{cm}\times 3\text{cm}$ 的小样,粘附到离子储存层的边缘;将变色膜和离子储存层对向放置,粘附到一起,边缘采用环氧树脂胶密封;将本应用例提供的前驱体溶液真空注入,采用UV胶封口,置于固化箱中固化 30s ,得

到所述电致变色器件。

[0152] 应用例4

[0153] 一种聚合物电解质,其与应用例1的区别仅在于,将前驱体溶液中的改性聚合物A1用等质量的改性聚合物A3(实施例3)替换;其他物料的种类、配比及制备方法均与应用例1相同。

[0154] 一种电致变色器件,其与应用例1中电致变色器件的区别仅在于,电解质层的材料为本应用例提供的聚合物电解质。

[0155] 应用例5

[0156] 一种聚合物电解质,其与应用例1的区别仅在于,将前驱体溶液中的改性聚合物A1用等质量的改性聚合物A4(实施例4)替换;其他物料的种类、配比及制备方法均与应用例1相同。

[0157] 一种电致变色器件,其与应用例1中电致变色器件的区别仅在于,电解质层的材料为本应用例提供的聚合物电解质。

[0158] 应用例6

[0159] 一种聚合物电解质,其与应用例1的区别仅在于,将前驱体溶液中的改性聚合物A1用等质量的改性聚合物A5(实施例5)替换;其他物料的种类、配比及制备方法均与应用例1相同。

[0160] 一种电致变色器件,其与应用例1中电致变色器件的区别仅在于,电解质层的材料为本应用例提供的聚合物电解质。

[0161] 应用例7

[0162] 一种聚合物电解质,其与应用例1的区别仅在于,将前驱体溶液中的改性聚合物A1用等质量的改性聚合物A6(实施例6)替换;其他物料的种类、配比及制备方法均与应用例1相同。

[0163] 一种电致变色器件,其与应用例1中电致变色器件的区别仅在于,电解质层的材料为本应用例提供的聚合物电解质。

[0164] 应用例8

[0165] 一种聚合物电解质,其与应用例1的区别仅在于,前驱体溶液中改性聚合物A1的质量为2g;其他物料的种类、配比及制备方法均与应用例1相同。

[0166] 一种电致变色器件,其与应用例1中电致变色器件的区别仅在于,电解质层的材料为本应用例提供的聚合物电解质。

[0167] 应用例9

[0168] 一种聚合物电解质,其与应用例1的区别仅在于,前驱体溶液中改性聚合物A1的质量为0.3g;其他物料的种类、配比及制备方法均与应用例1相同。

[0169] 一种电致变色器件,其与应用例1中电致变色器件的区别仅在于,电解质层的材料为本应用例提供的聚合物电解质。

[0170] 应用例10

[0171] 一种聚合物电解质,其与应用例1的区别仅在于,前驱体溶液中改性聚合物A1的质量为2.5g;其他物料的种类、配比及制备方法均与应用例1相同。

[0172] 一种电致变色器件,其与应用例1中电致变色器件的区别仅在于,电解质层的材料

为本应用例提供的聚合物电解质。

[0173] 对比例1

[0174] 一种聚合物电解质,其与应用例1的区别仅在于,将前驱体溶液中的改性聚合物A1用等质量的PEGMA(数均分子量为630g/mol)替换;其他物料的种类、配比及制备方法均与应用例1相同。

[0175] 一种电致变色器件,其与应用例1中电致变色器件的区别仅在于,电解质层的材料为本对比例提供的聚合物电解质。

[0176] 性能测试:

[0177] (1) 离子电导率

[0178] 利用电化学工作站测试应用例提供的聚合物电解质的交流阻抗谱图,以此计算聚合物电解质的离子电导率。具体方法如下:

[0179] 将待测的聚合物电解质组装成阻塞电池,工作电极与对电极均使用不锈钢,即组装成“不锈钢||电解质||不锈钢”的电池,利用电化学工作站对阻塞电池进行交流阻抗测试,测试的频率范围为1~10⁶Hz,扰动电压为5mV,得到交流阻抗谱图。

[0180] 应用例1提供的聚合物电解质的交流阻抗谱图如图2所示,横坐标Z'为实部阻抗(Ω),纵坐标-Z''为虚部阻抗(Ω)。

[0181] 离子电导率 σ (单位为 $S \cdot cm^{-1}$)按照如下公式进行计算: $\sigma = \frac{d}{R_b \cdot S}$;其中,d表示电池电解质的厚度(cm); R_b 表示电解质的本体电阻(Ω);S表示不锈钢电极的面积(cm^2)。

[0182] (2) 机械性能

[0183] 利用500g的砝码测试聚合物电解质的挤压强度,具体方法如下:

[0184] 将待测的聚合物电解质切割成直径380mm的圆形(与砝码直径一致),用500g的砝码压住电解质,观察电解质是否有明显的形变;

[0185] 聚合物电解质的柔韧性通过将其弯折45°后观察电解质的断裂情况进行表征。

[0186] (3) 透过率和光学调制率

[0187] 以基体为对比,通过紫外可见分光光度计,在波长480~700nm处测试电致变色器件的最大透过率和最小透过率,即对应了电致变色器件的褪色态透过率和着色态透过率;光学调制率即在特定波长下褪色态透过率与着色态透过率的差值。

[0188] (4) 循环稳定性

[0189] 通过电化学工作站和紫外可见分光光度计联测的方法对器件稳定性进行了表征。在测试过程中,将波长固定在640nm处,利用计时电量法给电致变色器件施加2.5V和-2.5V的电压并分别维持5s,通过观察着色态和褪色态之间最大透过率的变化来衡量器件的光学稳定性。将电致变色器件循环400次后,按照上述透过率和光学调制率的测试方法测试循环后的光学调制率;应用例3提供的电致变色器件的循环性能测试图如图4所示,横轴为循环400次的测试时间,共4000s,纵轴为透过率(%)。

[0190] 通过循环前后光学调制率的变化率来表征聚合物电解质及电致变色器件的循环稳定性,具体计算方法为:稳定性(%) = 100% × (循环后光学调制率 - 初始光学调制率) / 初始光学调制率;得到的数值越小,代表循环稳定性越好。

[0191] 具体测试结果如表1所示。

[0192] 表1

	离子电导率 ($10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	机械性能	初始 (%)			循环 400 次 (%)	
			褪色态透过率	着色态透过率	光学调制率	光学调制率	稳定性
应用例 1	2.382	无明显形变与裂纹	63.14	24.17	38.97	33.97	12.83
应用例 2	2.468	略有形变, 无明显裂纹	64.25	25.61	38.64	33.42	13.51
应用例 3	2.323	无明显形变与裂纹	55.38	20.43	38.64	33.02	14.54
[0193]	应用例 4	无明显形变与裂纹	63.94	24.93	39.01	34.42	11.69
	应用例 5	凝胶状, 不可弯折	63.72	25.06	38.66	32.80	15.12
	应用例 6	无明显形变与裂纹	63.21	24.43	38.78	33.72	15.23
	应用例 7	无明显形变与裂纹	63.88	25.34	38.54	33.53	12.44
	应用例 8	略有形变, 略有流动性, 可弯折	60.21	22.16	38.05	32.22	15.32
	应用例 9	无明显形变与裂纹	69.78	31.49	38.29	32.37	15.73
[0194]	应用例 10	有明显溢出, 凝胶状, 不可弯折	54.28	20.54	33.74	27.17	19.47
	对比例 1	有明显溢出, 凝胶状, 不可弯折	74.64	46.75	27.89	22.64	18.82

[0195] 从表1的数据可知, 本发明提供的改性聚合物应用于聚合物电解质中, 通过改性聚合物、交联剂以及锂盐电解质的相互协同, 得到的准固态 (凝胶) 聚合物电解质具有良好的机械强度、柔韧性和稳定的循环性能。所述改性聚合物通过特定摩尔比的PEGMA与含有磺酸基的改性单体反应得到, 磺酸基团的引入有助于解离更多锂盐, 改善聚合物电解质的离子电导率, 使离子电导率达到 $2.274 \times 10^{-3} \sim 2.468 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 如果改性聚合物中改性单体AMPS的比例过少 (应用例5), 则改性效果不明显, 聚合物电解质的离子电导率较低, 器件的循环稳定性较差; 如果改性单体AMPS的比例过高 (应用例6), 则改性聚合物的溶解性变差, 导致离子电导率下降, 进而影响器件循环性能。

[0196] 本发明所述改性聚合物为淡黄色,会在一定程度上影响聚合物电解质的颜色和电致变色器件的透过率,但电致变色器件的综合性能好,光学调制率为38.05~39.01%,循环400次后的光学调制率为32.22~34.42%,变化率低至11.69~15.32%,循环稳定性优异。同时,通过调节改性聚合物的添加量及其与交联剂和锂盐电解质溶液的比例,能够实现聚合物电解质在柔韧性、成型性和离子电导率方面的可控;改性聚合物的用量过低(应用例9),则对于聚合物电解质和电致变色器件的性能改善不显著,电导率偏低,循环稳定性欠佳;而改性聚合物的过量添加(应用例10)则会导致体系中非晶结构过多,无法成型,同时改性聚合物的溶解性有限,也会影响器件的循环性能。对比例1为不含改性聚合物的聚合物电解质及电致变色器件,由于缺乏支化结构和磺酸基团的解离作用,离子电导率和循环性能都比较差。

[0197] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的一种改性聚合物、聚合物电解质及其制备方法和应用,但本发明并不局限于上述工艺步骤,即不意味着本发明必须依赖上述工艺步骤才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明所选用原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

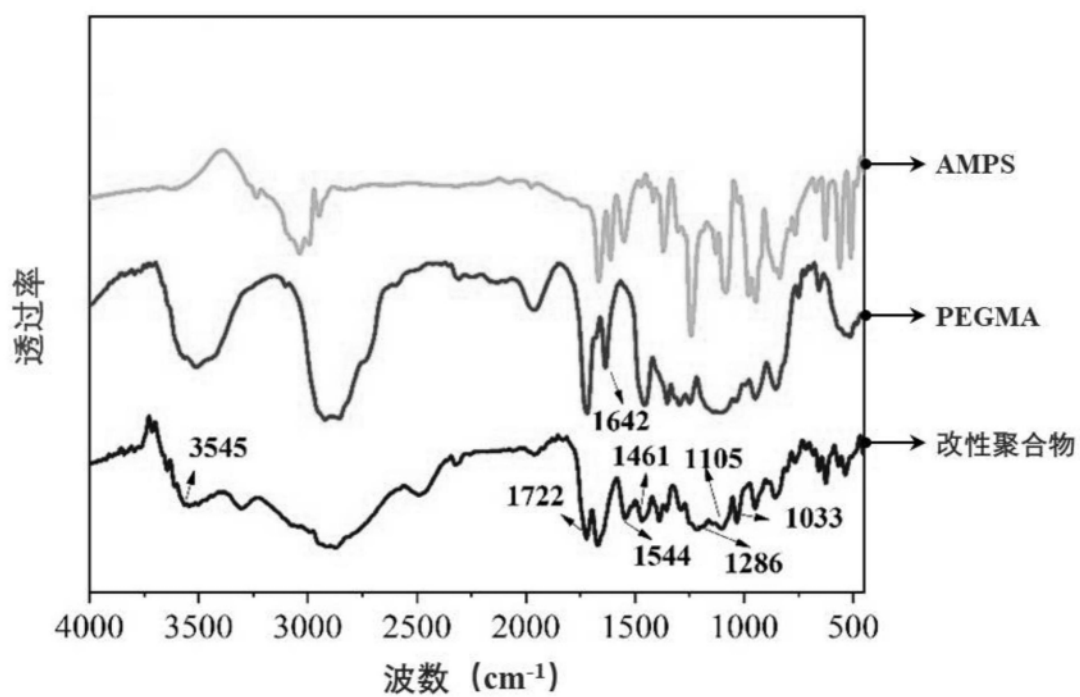


图1

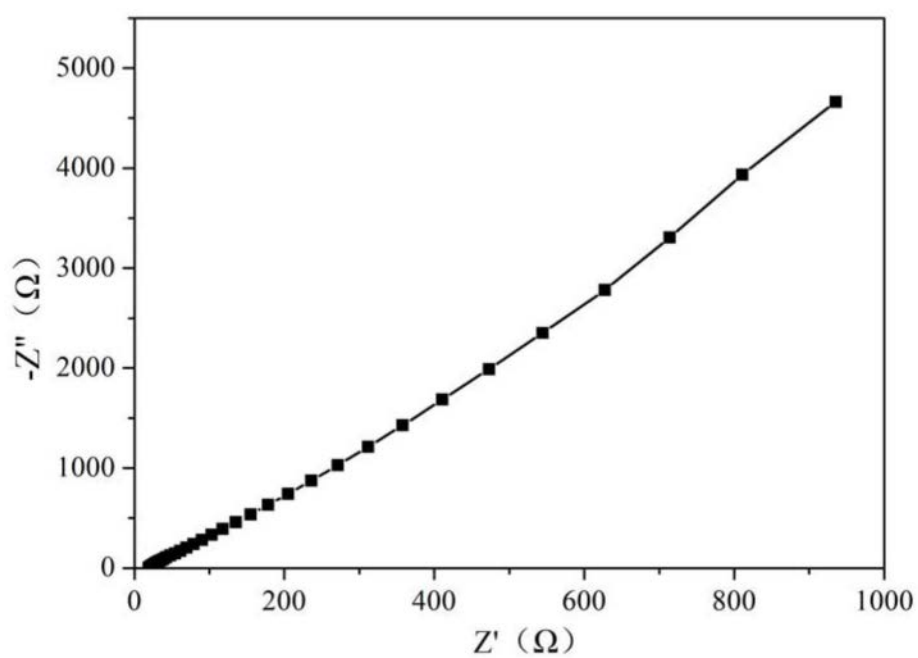


图2

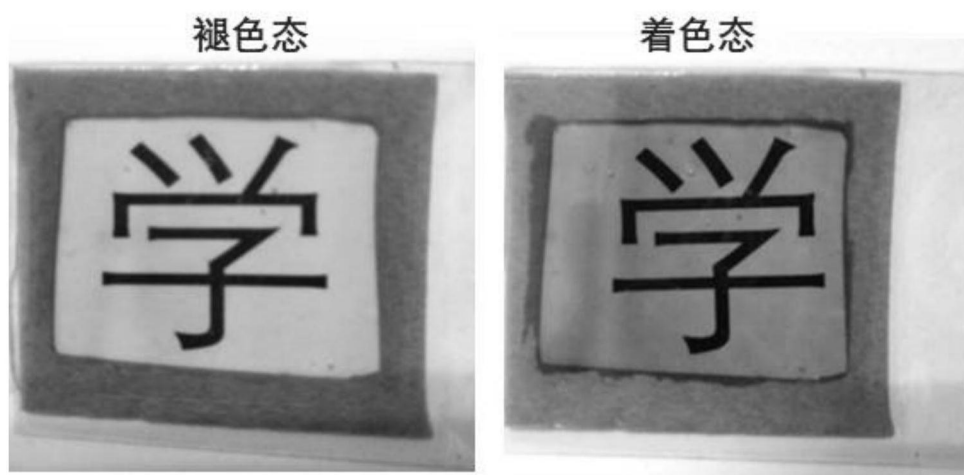


图3

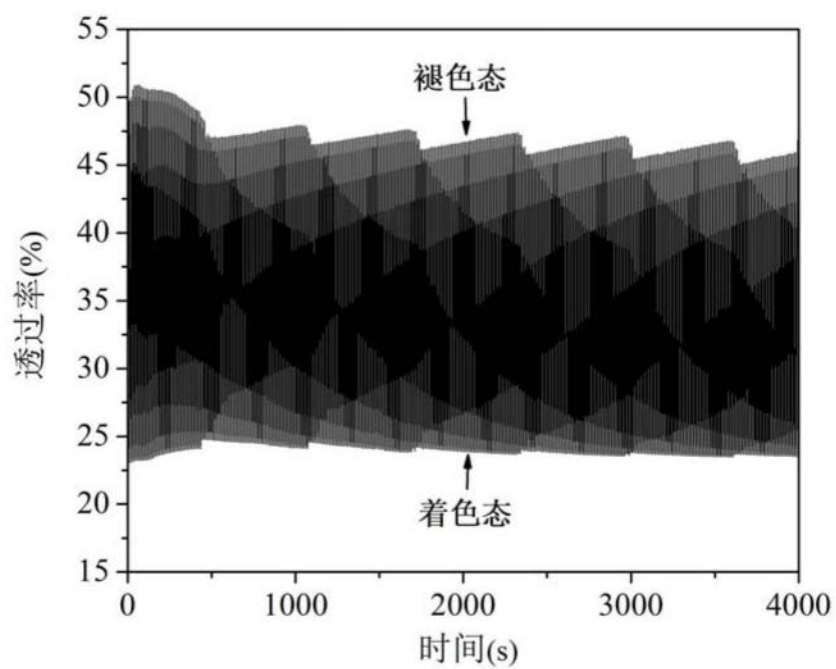


图4