



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114709476 B

(45) 授权公告日 2025.01.28

(21) 申请号 202210317418.X

(22) 申请日 2022.03.29

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114709476 A

(43) 申请公布日 2022.07.05

(73) 专利权人 成都翊昂科技有限公司
地址 610500 四川省成都市龙泉驿区成都
经济技术开发区(龙泉驿区)成龙大道
二段1666号C3栋4层9号

专利权人 四川蜀工粘合剂有限公司

(72) 发明人 刘潇 韩宇 罗容 李扬波
邓正华

(74) 专利代理机构 成都极纬知识产权代理有限
公司 51320

专利代理师 梁鑫 高芸

(51) Int.Cl.

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 101630760 A, 2010.01.20

JP 2000294284 A, 2000.10.20

CN 113563531 A, 2021.10.29

审查员 周围

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

凝胶聚合物电解质基体材料、电解质及电池

(57) 摘要

本发明涉及凝胶聚合物电解质基体材料、电解质及电池,属于凝胶电解质技术领域。本发明解决的技术问题是提供一种凝胶聚合物电解质基体材料。该凝胶聚合物电解质基体材料,由有机磺酸盐接枝聚乙烯醇和反应单体自由基聚合而成,其中,所述反应单体包括N,N-二乙基丙烯酰胺。本发明凝胶聚合物电解质基体材料,可以采用普通方法浇注成膜,所得膜用有机电解质溶液浸渍后,得到凝胶聚合物电解质膜,其吸液率小、离子电导率高并具有良好机械强度,可用做聚合物电解质,替代液态电解质以改善锂离子电池的安全性能。

1. 凝胶聚合物电解质基体材料,其特征在於:由有机磺酸盐接枝聚乙烯醇和反应单体自由基聚合而成,其中,所述反应单体包括N,N-二乙基氰丙烯酰胺;N,N-二乙基氰丙烯酰胺的重量为有机磺酸盐接枝聚乙烯醇重量的50~200%;有机磺酸盐接枝聚乙烯醇中,有机磺酸盐单体重量为聚乙烯醇重量的5~150%,聚乙烯醇的聚合度为500~4000。

2. 根据权利要求1所述的凝胶聚合物电解质基体材料,其特征在於:N,N-二乙基氰丙烯酰胺的重量为有机磺酸盐接枝聚乙烯醇重量的100~150%。

3. 根据权利要求1所述的凝胶聚合物电解质基体材料,其特征在於:所述有机磺酸盐接枝聚乙烯醇采用以下方法制备而成:聚乙烯醇辐照活化后,与有机磺酸盐单体进行接枝反应,得到有机磺酸盐接枝聚乙烯醇。

4. 根据权利要求3所述的凝胶聚合物电解质基体材料,其特征在於:有机磺酸盐单体重量为聚乙烯醇重量的15~50%。

5. 根据权利要求3所述的凝胶聚合物电解质基体材料,其特征在於:聚乙烯醇的水解度为50%~99%。

6. 根据权利要求5所述的凝胶聚合物电解质基体材料,其特征在於:聚乙烯醇的聚合度为1500~2800,水解度为70%~90%。

7. 根据权利要求3所述的凝胶聚合物电解质基体材料,其特征在於:辐照活化的辐射源为 ^{60}Co γ 射线或电子束,辐照活化的剂量为5~50kGy。

8. 根据权利要求3所述的凝胶聚合物电解质基体材料,其特征在於:接枝反应的温度为30~90°C,时间为4~24小时。

9. 根据权利要求3所述的凝胶聚合物电解质基体材料,其特征在於:有机磺酸盐单体包括乙烯基磺酸钠、烯丙基磺酸钠、甲基丙烯磺酸钠、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸钠中的至少一种。

10. 根据权利要求1所述的凝胶聚合物电解质基体材料,其特征在於:所述反应单体还包括丙烯酸酯类单体。

11. 根据权利要求8所述的凝胶聚合物电解质基体材料,其特征在於:所述丙烯酸酯类单体化学通式为 $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{COOR}_2$ 中的至少一种,其中 R_1 为-H或- CH_3 , R_2 为- $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $n=0\sim 12$ 。

12. 根据权利要求11所述的凝胶聚合物电解质基体材料,其特征在於:丙烯酸酯类单体的重量为N,N-二乙基氰丙烯酰胺重量的10~60%。

13. 凝胶聚合物电解质,包括聚合物基体和电解质锂盐,其特征在於:所述聚合物基体为权利要求1~12任一项所述的凝胶聚合物电解质基体材料。

14. 凝胶聚合物电池,包括正极、负极和电解质,其特征在於:所述电解质为权利要求13所述的凝胶聚合物电解质。

凝胶聚合物电解质基体材料、电解质及电池

技术领域

[0001] 本发明涉及凝胶聚合物电解质基体材料、电解质及电池,属于凝胶电解质技术领域。

背景技术

[0002] 目前市场上锂离子电池主要是使用有机电解质溶液作为锂离子传导介质,当电池出现过充电、过热、短路、撞击时,易发生燃烧爆炸等安全事故。

[0003] 为了提高锂离子电池的安全性,使用聚合物电解质替代液态电解质作为锂离子传导介质,这是改善锂离子电池的安全性行之有效的技术方案。这种聚合物电解质制备的电池,其电池电活性物质及工作原理与液态锂离子电池的基本相同,但采用的不是游离的电解液,而是固态或者是半固态的聚合物电解质,克服了液体电解质电池存在的易漏液、短路、安全性差等问题。

[0004] 全固态聚合物电解质主要是把锂盐溶于高分子量的聚合物如聚氧化乙烯或聚氧化丙烯中制成,这类聚合物电解质通常用溶剂挥发涂膜技术制备,聚合物基质主要包括聚醚以及聚醚与聚硅烷、聚磷化物均聚物或共聚物。由于这种聚合物电解质中离子导电是通过聚合物分子的链段运动来实现,因此其室温下离子电导率低,一般不超过 10^{-5}Scm^{-1} ,目前还不具备商业应用价值。

[0005] 凝胶聚合物电解质通常由聚合物基体、增塑剂和电解质锂盐组成,电解质溶液的有机溶剂和电解质锂盐一起被固化在聚合物基体的网络结构中,以此来实现离子传导。凝胶聚合物电解质的离子电导率随所含电解质溶液的含量增加而提高,在较高电解质溶液含量情况下,电导率可接近液体电解质的离子电导率,且远高于全固态聚合物电解质的电导率。高电解质溶液含量的凝胶聚合物电解质虽有助于提高电池性能,但导致凝胶聚合物电解质机械强度变差,无助于改善电池的安全性能,散失了凝胶聚合物电解质改善锂电池安全性的初衷。凝胶聚合物电解质离子电导率与力学性能存在的此消彼长的矛盾是凝胶聚合物电解质发展亟待解决的重要问题。

[0006] 凝胶聚合物电解质通常都是选用溶解度参数与电解液的有机溶剂溶解度参数相近的聚合物为基体,使用浓度为 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 电解液对聚合物基体进行浸渍溶胀而获得。聚合物电解质离子电导率与单位体积中自由离子数有关,只有在较高的单位体积自由离子浓度情况下,聚合物电解质才能达到较高的离子电导率。聚合物电解质要达到满足电池使用的电导率,有机电解液的吸收量则需为聚合物基体自身重量的300~500%,在如此高的电解液的吸收量,又由于电解液的溶剂亦是聚合物基体的良溶剂且相互相溶,在良溶剂的作用下聚合物基体内聚能降低,导致聚合物电解质的机械强度迅速下降、力学性能变差。

发明内容

[0007] 针对以上缺陷,本发明解决的技术问题是提供一种凝胶聚合物电解质基体材料,该聚合物电解质只需吸收少量的有机电解液,就能显现较高的离子电导率,同时并保特良

好的机械强度。

[0008] 本发明凝胶聚合物电解质基体材料,由有机磺酸盐接枝聚乙烯醇和反应单体自由基聚合而成,其中,所述反应单体包括N,N-二乙基氰丙烯酰胺。

[0009] 在本发明的一个实施方式中,N,N-二乙基氰丙烯酰胺的重量为有机磺酸盐接枝聚乙烯醇重量的50~200%。在优选的实施例中,N,N-二乙基氰丙烯酰胺的重量为有机磺酸盐接枝聚乙烯醇重量的100~150%。

[0010] 在本发明的一个实施方式中,所述有机磺酸盐接枝聚乙烯醇采用以下方法制备而成:聚乙烯醇辐照活化后,与有机磺酸盐单体进行接枝反应,得到有机磺酸盐接枝聚乙烯醇,有机磺酸盐单体重量为聚乙烯醇重量的5~150%。

[0011] 在一个优选的实施方式中,有机磺酸盐单体重量为聚乙烯醇重量的15~50%。

[0012] 在一个具体实施方式中,聚乙烯醇的聚合度为500~4000,水解度为50%~99%;优选的,聚乙烯醇的聚合度为1500~2800,水解度为70%~90%。

[0013] 在一个具体实施方式中,辐照活化的辐射源为⁶⁰Co γ 射线或电子束,辐照活化的剂量为5~50KGy。

[0014] 在一个具体实施方式中,接枝反应的温度为30~90°C,时间为4~24小时。

[0015] 在一些实施例中,有机磺酸盐单体包括乙烯基磺酸钠、烯丙基磺酸钠、甲基丙烯酸磺酸钠、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸钠中的至少一种。

[0016] 进一步的,本发明所述反应单体还包括丙烯酸酯类单体。

[0017] 在一些实施例中,所述丙烯酸酯类单体化学通式为 $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{COOR}_2$ 中的至少一种,其中 R_1 为-H或- CH_3 , R_2 为-(CH_2)_n- CH_3 ,n=0~12中的整数。

[0018] 在一些具体实施例中,丙烯酸酯类单体的重量为N,N-二乙基氰丙烯酰胺重量的10~60%。

[0019] 本发明还提供一种凝胶聚合物电解质。

[0020] 本发明凝胶聚合物电解质,包括聚合物基体和电解质锂盐,所述聚合物基体为本发明所述的凝胶聚合物电解质基体材料。

[0021] 本发明还提供一种凝胶聚合物电池。

[0022] 本发明凝胶聚合物电池,包括正极、负极和电解质,所述电解质为本发明所述的凝胶聚合物电解质。

[0023] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0024] 常规的凝胶聚合物电解质制备方法,无论是采用商品化聚合物基材,还是从单体出发聚合所需的聚合物基材,都要使用大量的有机溶剂作为介质,这对生产环境产生不可避免的污染。本发明聚合物电解质的生产过程都是以水为介质,对环境无污染和对操作生产人员身体健康无伤害,是一种绿色环保的生产技术。

[0025] 本发明凝胶聚合物电解质基体材料,可以采用普通方法浇注成膜,所得膜用有机电解质溶液浸渍后,得到凝胶聚合物电解质膜,其吸液率小于200%、离子电导率 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ 并具有良好机械强度,可用做聚合物电解质,替代液态电解质以改善锂离子电池的安全性能。

[0026] 本发明凝胶聚合物电解质基体材料,其原料成本较低,制备方法简单,无需依赖特殊设备,成本较低,有利于工业生产。

具体实施方式

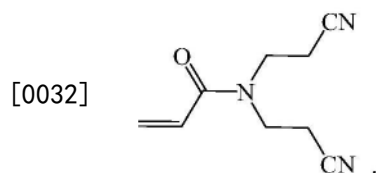
[0027] 解决凝胶聚合物电解质离子电导率与力学性能此消彼长矛盾的技术途径:首要的重点是要提高聚合物基体自身应含有大量的可离解的离子源;其次是聚合物基体中应含有对金属离子具有可络合或螯合的组分,金属络合物或螯合物在溶剂作用下有利于生成自由离子;再次是聚合物基体应为强极性聚合物,与溶剂相亲而不相溶,以避免溶剂的作用导致材料力学性能大幅下降。

[0028] 基于上述解决聚合物电解质力学性能的技术途径,本发明提供一种聚合物电解质材料及其制备方法,该聚合物电解质只需吸收少量的有机电解液,就能显现较高的离子电导率,同时并保持良好的机械强度。

[0029] 本发明凝胶聚合物电解质基体材料,由有机磺酸盐接枝聚乙烯醇和反应单体自由基聚合而成,其中,所述反应单体包括N,N-二乙基氰丙烯酰胺。

[0030] 本发明凝胶聚合物电解质基体材料,可以采用普通方法浇注成膜,所得膜用有机电解质溶液浸渍后,得到凝胶聚合物电解质膜,其吸液率小于200%、离子电导率 $10^{-4} \sim 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ 并具有良好机械强度,可用做聚合物电解质,替代液态电解质以改善锂离子电池的安全性能。

[0031] 其中,N,N-二乙基氰丙烯酰胺(简称为BCEAM)的结构式为:



[0033] BCEAM可以采用本领域常用的合成方法制备得到,在一个具体的实施方式中,BCEAM以丙烯酰胺与丙烯腈为原料,采用迈克尔加成反应合成。本发明中引入BCEAM有益的作用是BCEAM单体的腈基有未成键的孤对电子,它对金属离子具有较强的配位能力而形成络合物,这种腈基与金属离子络合物自身具备离子导电性,对提高聚合物电解质导电性是十分有利的。

[0034] 在本发明的一个实施方式中,N,N-二乙基氰丙烯酰胺的重量为有机磺酸盐接枝聚乙烯醇重量的50~200%。在优选的实施例中,N,N-二乙基氰丙烯酰胺的重量为有机磺酸盐接枝聚乙烯醇重量的100~150%。

[0035] 在本发明的一个实施方式中,所述有机磺酸盐接枝聚乙烯醇采用以下方法制备而成:聚乙烯醇辐照活化后,与有机磺酸盐单体进行接枝反应,得到有机磺酸盐接枝聚乙烯醇,有机磺酸盐单体重量为聚乙烯醇重量的5~150%。

[0036] 通过辐照接枝在聚乙烯醇分子链上引入有机磺酸盐支链,在溶剂化作用下磺酸盐易发生电离,生成自由金属离子,有利于增加聚合物电解质的单位体和自由离子浓度。

[0037] 在一个优选的实施方式中,有机磺酸盐单体重量为聚乙烯醇重量的15~50%。

[0038] 本发明所述的聚乙烯醇,简称为PVA,优选其聚合度为500~4000,水解度为50%~99%。更优选聚乙烯醇的聚合度为1500~2800,水解度为70%~90%。本发明所选择的PVA在有机碳酸酯类溶剂中无溶解性,作为聚合物电解质的基体,能提供较高力学强度支撑。

[0039] 在一个具体的实施方式中,辐照活化的辐射源为 $^{60}\text{Co}\gamma$ 射线或电子束,辐照活化的剂量为5~50KGy。

[0040] 在本发明的一个实施方式中,接枝反应的温度为30~90℃,时间为4~24小时。

[0041] 本领域常用的有机磺酸盐单体均适用于本发明,在一个具体的实施方式中,所述有机磺酸盐单体包括乙烯基磺酸钠、烯丙基磺酸钠、甲基丙烯磺酸钠、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、苯乙烯磺酸钠中的至少一种。

[0042] 进一步的,所述反应单体还包括丙烯酸酯类单体。在聚合物中增加丙烯酸酯类单体,可以调节聚合物电解质膜的电解质溶液吸收量和聚合物电解质膜的柔韧性。

[0043] 本领域常用的丙烯酸酯类单体均适用于本发明。在一些具体实施方式中,所述丙烯酸酯类单体化学通式为 $\text{CH}_2=\text{CR}_1\text{COOR}_2$ 中的至少一种,其中 R_1 为-H或- CH_3 , R_2 为- $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, $n=0\sim 12$ 中的整数。在一些具体实施例中,所述丙烯酸酯类单体包括丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、醋酸乙烯酯、丙烯异辛酯等中的至少一种。

[0044] 在一些具体实施例中,丙烯酸酯类单体的重量为N,N-二乙基氰丙烯酰胺重量的10~60%。

[0045] 本发明凝胶聚合物电解质基体材料,可以采用普通聚合方法得到。在一个具体实施方式中,采用如下方法制备得到:

[0046] 首先将市售的PVA用高能辐射源进行辐照活化,以形成自由基活性中心;再将去离子水和含有磺酸盐基团的有机单体加入装有搅拌、加热与冷凝装置的玻璃反应瓶中再加入辐照活化的PVA在温度30~90℃进行接枝反应4~24小时,制得有机磺酸盐单体接枝PVA水溶液;然后在磺酸盐有机单体接枝PVA的水溶液中加入N,N-二乙基氰丙烯酰胺(BCEAM)单体进行自由基引发聚合,从而获得BCEAM聚合乳液;或加入酯类单体的任一种或多种进行共聚合,从而获得聚BCEAM-酯类单体共聚乳液;即为凝胶聚合物电解质基体材料乳液。

[0047] 在一个优选的实施方式中,将所合成的聚BCEAM乳液或BCEAM-酯类单体共聚乳液浇铸成膜,烘干水分并真空加热干燥,即得凝胶聚合物电解质基体材料膜。用有机电解质溶液浸渍该膜可得吸液率小于200%、离子电导率 $10^{-4}\sim 10^{-3}\text{Scm}^{-1}$ 并具有良好机械强度的聚合物电解质膜。

[0048] 具体的,采用如下方法制备:

[0049] 1. BCEAM的合成:将丙烯酰胺加入三口瓶反应瓶中,再加入二氧六环溶剂进行搅拌直到完全溶解,加入氢氧化钠作为催化剂,然后缓慢的滴加丙烯腈,反应温度控制在30-50℃范围,最终产物是淡黄透明的粘稠液体。

[0050] 2. 有机磺酸盐接枝PVA水溶液的制备方法:先将市售的PVA用高能辐射源进行辐照活化,以形成自由基活性中心;将去离子水和有机磺酸盐单体加入装有搅拌、加热与冷凝装置的玻璃反应瓶中,再加入辐照活化的PVA,在温度30~90℃进行接枝反应4~24小时。

[0051] 3. BCEAM聚合乳液的制备方法:在(2)步接枝反应完成后,按计量加入BCEAM单体或同时加入BCEAM与酯类单体进行搅拌混合,调节反应温度至60~85℃,然后加入过硫酸铵引发聚合6~36小时。

[0052] 4. 取部分所制备的BCEAM聚合乳液倒入塑料器皿中,先在80~90℃鼓风烘箱中烘干水份,然后转移至真空烘箱中于85~90℃真空干燥24hr。真空干燥后的样品保存在干燥器中备用。

[0053] 本发明还提供一种凝胶聚合物电解质。

[0054] 本发明凝胶聚合物电解质,包括聚合物基体和电解质盐,所述聚合物基体为本发

明所述的凝胶聚合物电解质基体材料。

[0055] 所述电解质盐可以为本发明常用的电解质盐,比如锂盐。在本发明的一个具体实施方式中,所述电解质盐为LiTFSI(双三氟甲基磺酸亚酰胺锂)、LIFSI(双氟磺酸亚酰胺锂)、LiPF₆(六氟磷酸锂)、LiBF₄(四氟硼酸锂)、LiBOB(二草酸硼酸锂)、LiDFOB(草酸二氟硼酸锂)、LiPF₂O₂(二氟磷酸锂)等。

[0056] 本发明所述凝胶聚合物电解质采用常规方法制备。在本发明的一个实施例中,将凝胶聚合物电解质基体材料浇注成膜,然后浸入电解液中,经电解液70°C浸泡24hr后,即得。所述电解液为本领域常规电解液,包括但不限于LiTFSI/PC(碳酸丙烯酯)电解液。

[0057] 本发明还提供一种凝胶聚合物电池。

[0058] 本发明凝胶聚合物电池,包括正极、负极和电解质,所述电解质为本发明所述的凝胶聚合物电解质。

[0059] 其中,所述凝胶聚合物电池可以为锂蓄电池,常用的锂电池的正极和负极均适用于本发明。

[0060] 下面结合实施例对本发明的具体实施方式做进一步的描述,并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。

[0061] 实施例1

[0062] 1、BCEAM的合成:将800g二氧六环、432g丙烯酰胺和2g氢氧化钠加入装有搅拌、加热与冷凝装置的玻璃反应瓶中,加热升温至40°C,当温度恒定后开始滴加640g丙烯腈,滴加时间6~8hr,反应温度控制在40~50°C范围,待丙烯腈滴加完毕继续恒温45°C反应16hr,最终产物转化率为约95.0%,浓度为54.3%,所获得的BCEAM二氧六环溶液为黄色粘稠物。

[0063] 2、BCEAM聚合乳液的制备:将400g水、60g浓度25%的乙烯基磺酸钠水溶液加入装有搅拌、加热与冷凝装置的玻璃反应瓶中,通氮气除氧2.5hr后,加入辐照活化的45g聚合度为2400的PVA,升温至50°C反应12hr。然后再加入步骤1合成的BCEAM溶液110g和引发剂过硫酸铵10%水溶液10g,将反应温度调至75°C并继续反应4hr,得固含量为19.0%的浅黄色聚合物乳液。

[0064] 3、称取10g聚合物乳液倒入塑料器皿中,先在80~90°C鼓风烘箱中烘干水份,再转移至真空烘箱中于85~90°C干燥24hr,然后将厚度约0.5mm左右的样品浸入LiTFSI/PC电解液中,经电解液70°C浸泡24hr后,所测定的聚合物电解质膜的吸液率与电导率如表1所示。

[0065] 其中,聚合物电解质膜电解液的吸液率测定:

[0066] 将真空干燥后的样品称量后浸渍在双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)浓度为30%的碳酸丙烯酯(PC)电解液中,经70°C浸泡24hr后取出称量。样品吸液率:

[0067] 吸液率% = (浸泡后重量 - 浸泡前重量) / 浸泡前重量 × 100%。

[0068] 聚合物电解质膜的电导率测定:

[0069] 将已吸收了电解液的聚合物电解质膜,采用电化学阻抗仪测试其离子电导率。

[0070] 实施例2

[0071] 将450g水、15g苯乙烯磺酸钠加入装有搅拌、加热与冷凝装置的玻璃反应瓶中,通氮气除氧2.5小时后,加入辐照活化的45g聚合度为2400的PVA,升温至50°C反应12hr。然后再加入实施例1合成的BCEAM溶液110g和引发剂过硫酸铵10%水溶液10g,将反应温度调至75°C并继续反应4hr,得固含量为18.5%的乳白色聚合物乳液。

[0072] 称取10g聚合物乳液倒入塑料器皿中,先在80~90°C鼓风烘箱中烘干水份,再转移至真空烘箱中于85~90°C干燥24hr,然后将厚度约0.5mm左右的样品浸入LiTFSI/PC电解液中,经电解液70°C浸泡24hr后,所测定的聚合物电解质膜的吸液率与电导率如表1所示。

[0073] 实施例3

[0074] 将450g水、15g 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸加入装有搅拌、加热与冷凝装置的玻璃反应瓶中,通氮气除氧2.5hr后,加入辐照活化的45g聚合度为2400的PVA,升温至50°C反应12hr后用3.5g氢氧化锂中和至pH~7左右。然后再加入实施例1合成的BCEAM溶液110g和引发剂过硫酸铵10%水溶液10g,将反应温度调至75°C并继续反应4hr,得固含量为18.2%的浅黄色聚合物乳液。

[0075] 称取10g聚合物乳液倒入塑料器皿中,先在80~90°C鼓风烘箱中烘干水份,再转移至真空烘箱中于85~90°C干燥24hr,然后将厚度约0.5mm左右的样品浸入LiTFSI/PC电解液中,经电解液70°C浸泡24hr后,所测定的聚合物电解质膜的吸液率与电导率如表1所示。

[0076] 实施例4

[0077] 将570g水、15g 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸加入装有搅拌、加热与冷凝装置的玻璃反应瓶中,通氮气除氧2.5hr后,加入辐照活化的45g聚合度为2400的PVA,升温至50°C反应12hr后用3.5g氢氧化锂中和至pH~7左右。然后再加入实施例1合成的BCEAM溶液110g、丙烯酸甲酯26g和引发剂过硫酸铵10%水溶液10g,将反应温度调至75°C并继续反应4hr,得固含量为17.8%的乳白色聚合物乳液。

[0078] 称取10g聚合物乳液倒入塑料器皿中,先在80~90°C鼓风烘箱中烘干水份,再转移至真空烘箱中于85~90°C干燥24hr,然后将厚度约0.5mm左右的样品浸入LiTFSI/PC电解液中,经电解液70°C浸泡24hr后,所测定的聚合物电解质膜的吸液率与电导率如表1所示。

[0079] 实施例5

[0080] 本实施例聚合物电解质膜的制法与组成比例同于实施例4,唯一不同的是,以醋酸乙烯酯替代丙烯酸甲酯。

[0081] 实施例6

[0082] 本实施例聚合物电解质膜的制法与组成比例同于实施例4,唯一不同的是,以丙烯酸异辛酯替代丙烯酸甲酯。

[0083] 实施例7

[0084] 本实施例聚合物电解质膜的制法与组成比例同于实施例1,唯一不同的是,加入实施例1合成的BCEAM溶液165g。

[0085] 实施例8

[0086] 本实施例聚合物电解质膜的制法与组成比例同于实施例1,唯一不同的是,加入实施例1合成的BCEAM溶液140g。

[0087] 实施例9

[0088] 本实施例聚合物电解质膜的制法与组成比例同于实施例2,唯一不同的是,PVA用量为52g,苯乙烯基磺酸钠用量为8g。

[0089] 实施例10

[0090] 本实施例聚合物电解质膜的制法与组成比例同于实施例2,唯一不同的是,PVA用量为40g,苯乙烯基磺酸钠用量为20g。

[0091] 表1聚合物电解质膜电解液吸收率和电导率

实施例	电解液吸收率%	电导率 Scm^{-1}
实施例1	89.4	1.47×10^{-4}
实施例2	70.8	1.05×10^{-4}
实施例3	82.7	1.35×10^{-4}
实施例4	143.5	6.56×10^{-4}
实施例5	160.3	4.75×10^{-4}
实施例6	128.2	5.56×10^{-4}
实施例7	118.6	3.24×10^{-4}
实施例8	105.2	2.63×10^{-4}
实施例9	68.6	0.96×10^{-4}
实施例10	75.2	1.21×10^{-4}

[0093] 众所周知,增塑型聚合物膜力学强度随增塑剂含量增加而下降。由聚偏乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯等高分子材料制备的凝胶聚合物电解质,需吸收电解质溶液为聚合物重量的500%以上,电导率才能达 10^{-4}Scm^{-1} ,此时凝胶聚合物电解质机械强度很低,抗撕性能很差。表1聚合物电解质膜电解液吸收率和电导率的测试结果表明:本发明的聚合物电解质电解液吸收率小于200%以下,其电导率就可高达 $6.56 \times 10^{-4}\text{Scm}^{-1}$,此时的聚合物电解质膜具有优异的机械强度和弹性形变。