



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111129583 B

(45) 授权公告日 2022.12.13

(21) 申请号 201911331264.4

H01M 10/058 (2010.01)

(22) 申请日 2019.12.21

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111129583 A

(56) 对比文件

US 2015080531 A1, 2015.03.19

(43) 申请公布日 2020.05.08

审查员 赵晗青

(73) 专利权人 河南电池研究院有限公司

地址 453000 河南省新乡市华兰大道与牧
野大道交叉口东南角

专利权人 河南师范大学

(72) 发明人 杨书廷 王伟民 岳红云 李娟

(74) 专利代理机构 北京挺立专利事务所(普通

合伙) 11265

专利代理师 叶树明

(51) Int. Cl.

H01M 10/0565 (2010.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

一种凝胶电解质及含有该电解质的锂离子
电池的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种凝胶电解质,包括非水电解液、聚合物单体和引发剂,所述聚合物单体为无机含氧酸与烯醇酯化而成的酯。本发明还公开了含有上述凝胶电解质的锂离子电池的制备方法,包括以下步骤:步骤一:聚合物单体合成:将无机含氧酸加入烯醇中酯化得到酯;步骤二:凝胶电解质的配制:将步骤一得到的酯溶解到非水电解液中,加入引发剂溶解;步骤三:将所述凝胶电解质注入电芯中,封口,搁置,化成,50-90℃下聚合,除气,得锂离子电池。本发明的凝胶电解质,使用无机含氧酸与烯醇酯化而成的酯为聚合物单体,单体中的杂原子打破了凝胶电解质的界面封闭,形成了锂离子传输的均匀孔洞通道,提高了电池中锂离子的传导能力,提高了锂离子电池的电性能。

1. 一种凝胶电解质,包括非水电解液、聚合物单体和引发剂,其特征在于,所述聚合物单体为无机含氧酸与烯醇酯化而成的酯,所述无机含氧酸为钼酸和/或钨酸,所述烯醇的化学式为 $C=C-R_1-OH$ 或 $R_2-C=C-R_3-OH$,其中, R_1 、 R_2 和 R_3 为 C_1-C_{16} 的烃基。

2. 如权利要求1所述的凝胶电解质,其特征在于,以所述凝胶电解质质量为基准,所述聚合物单体的质量百分含量为1-9%,所述引发剂的质量百分含量为0.05-1%。

3. 如权利要求1所述的凝胶电解质,其特征在于,所述非水电解液为浓度0.9-2mol/L的锂盐非水溶液。

4. 如权利要求1所述的凝胶电解质,其特征在于,所述引发剂为偶氮二异丁腈。

一种凝胶电解质及含有该电解质的锂离子电池的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,尤其涉及一种凝胶电解质及含有该电解质的锂离子电池的制备方法。

背景技术

[0002] 在日常生活中,锂离子电池已经成为越来越重要的能量存储器件。在智能手机、电动汽车、电动自行车和航天航空等领域已获得市场的主导地位。锂离子电池所用电解液一般分为液态、固态和凝胶态。目前,商业化锂离子电池大部分采用液态电解液。由于采用流动性较好的液态电解液,导致锂离子电池一旦发生泄漏,就会腐蚀电子电器,严重者可引起锂离子电池燃烧或者爆炸。存在较大的安全隐患,这也是制约锂离子电池大面积推广使用的一个重要原因。然而,全固态电解质还存在室温电导率低等缺陷,远远不能达到实际应用的需求。相比之下,凝胶电解液不仅拥有液体电解液的高离子电导率,而且高分子凝胶骨架可以把液态电解液束缚在其中,减少了游离态溶剂,进而降低了电解液泄漏的风险,降低了电池系统燃烧爆炸的可能性,提高电池的安全性能。

[0003] 近年来,人们投入大量的精力来研究开发凝胶电解液,概括起来主要有原位聚合法和涂布热压法两种。其中原位聚合由于简单易行而被多数凝胶电池企业选用,所谓原位聚合,是将高分子聚合物单体溶解在液态电解液中,通过一般注液的方式注入电池中,之后在电芯中通过热聚合形成凝胶电池。但是,原位聚合存在自身的缺点。在原位聚合过程中,由于想获得较为理想的外观及尺寸,一般都会选用热压聚合。现有技术中的凝胶电解质在聚合后会出现凝胶电解质界面封闭的现象,导致离子传导困难、凝胶电解质与正负极之间的界面活性差,由此使得电池的电导率低,电化学性能差。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种凝胶电解质,该凝胶电解质在聚合后不会出现界面封闭,电导率高。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种凝胶电解质,包括非水电解液、聚合物单体和引发剂,所述聚合物单体为无机含氧酸与烯醇酯化而成的酯。

[0007] 本发明的聚合物单体采用无机含氧酸与烯醇酯化而成的酯,在其分子结构中引入了碳氢以外的杂元素,从而使得聚合物凝胶中引入杂元素,这些杂元素的原子半径与碳的原子半径不同,且均匀地分散在聚合物的骨架中,从而使得凝胶电解质在聚合时电解质界面封闭被打破,为离子的传输提供更多的孔洞通道,进而提高了锂离子的传导能力,增强电解质离子电导率。另外,在本发明中杂原子是在酸中以与烯醇酯化而成酯的形式存在,所以,杂原子在凝胶电解质中分布时,由于酯能在与非水电解液中的有机相充分相溶,可以使杂原子在电解液中的分散更加均匀,提高凝胶电解质的机械强度,增强电池的抗形变能力。

[0008] 优选地,所述无机含氧酸为钼酸、钨酸、磷酸、硅酸或硼酸中的一种或多种。

[0009] 在现有技术的凝胶电解质中,在小分子单体聚合过程中,由于溶剂等的存在会引起聚合物链的转移和链的终止,这样就造成聚合物基体的平均分子量不高,聚合物基体的内聚强度低,由此所制备的电芯机械强度不高,那么在循环的过程中电芯易发生膨胀等形变问题,进而影响电池的循环性能。在本发明中,使用以钼酸形成的酯为聚合单体,由于钼与其它原子之间的作用力大于碳与其它原子之间的作用力,因此,钼酸酯单体聚合而成的凝胶聚合物的机械强度大于由有机酸酯化而成的单体聚合而成的凝胶聚合物的机械强度,因此,这样的聚合物形成的三维网络结构的凝胶电解质在电池的循环过程中具有更强的抗形变能力,不易膨胀变形,因此,电池的循环性能好。另外,根据相似相溶原理,钼元素在钼酸酯单体的携带下与非水电解液中的溶剂相溶而得到充分分散,使得由杂原子形成的孔洞通道均匀,机械强度也均匀。

[0010] 同样,由钨酸、磷酸、硅酸和硼酸形成的酯聚合而成的凝胶聚合物的机械强度也具有较强的抗形变能力,可以有效对抗电池在充放电过程中反复出现的膨胀形变,提高凝胶电池容量保持率,延长电池循环寿命;也同样在凝胶聚合物中存在均匀的锂离子孔洞通道。

[0011] 优选地,所述烯醇的化学式为 $C=C-R_1-OH$ 或 $R_2-C=C-R_3-OH$,其中, R_1 、 R_2 和 R_3 为 C_1-C_{16} 的烃基。

[0012] 优选地,以所述凝胶电解质质量为基准,所述聚合物单体的质量百分含量为1-9%,所述引发剂的质量百分含量为0.05-1%。

[0013] 优选地,所述非水电解液为浓度0.9-2mol/L的锂盐非水溶液。所用溶剂可以为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯中的一种或多种的组合,比如可以为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)以体积比1:1:1的混合。所用锂盐可以为 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBOB$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $Li(CF_3SO_2)_3$ 任意一种或一种以上的组合。

[0014] 优选地,所述引发剂为偶氮二异丁腈。

[0015] 本发明的另一个目的是提供含有上述凝胶电解质的锂离子电池的制备方法,包括以下步骤:

[0016] 步骤一:聚合物单体合成:将无机含氧酸加入到烯醇中,加热酯化得到酯;

[0017] 步骤二:凝胶电解质的配制:将步骤一得到的酯溶解到非水电解液中,加入引发剂充分溶解;

[0018] 步骤三:将所述凝胶电解质注入电芯中,封口,搁置,化成,50-90℃加热聚合4-12小时,除气,得锂离子电池。

[0019] 优选地,所述无机含氧酸与所述烯醇的摩尔比为1:5-1:100。

[0020] 优选地,所述无机含氧酸与所述烯醇的摩尔比为1:5、1:50、1:80或1:100。在酯化反应中使醇的摩尔量大于酸的摩尔量,可以防止由于酯化反应生成的水降低醇的浓度而对酯化反应的削弱,过量的烯醇更有利于反应的正向进行。

[0021] 本发明的有益效果为:

[0022] 本发明的凝胶电解质,使用无机含氧酸与烯醇酯化而成的酯为聚合物单体,由于单体分子结构中引入了与碳原子半径不同的杂原子且均匀分布于聚合物的骨架中,使得凝胶电解质的界面封闭被打破,形成了锂离子传输的均匀的孔洞通道,提高了电池中锂离子的传导能力,增强了电解质离子电导率。含有本发明的凝胶电解质的锂离子电池制作简单,

且电性能好。

具体实施方式

[0023] 下面结合实施例对本发明做详细说明。

[0024] 实施例1

[0025] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0026] 1、合成聚合物单体

[0027] 将硅酸置于丙烯醇中,醇与酸的摩尔比为5:1,120℃加热使其发生酯化反应,得到丙烯醇硅酸酯,洗涤干燥待用。

[0028] 2、配制凝胶电解质

[0029] 取浓度为1mol/L的非水电解液,所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合,三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的丙烯醇硅酸酯,充分溶解后,加入偶氮二异丁腈,充分溶解,得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为:非水电解液90%,丙烯醇硅酸酯9%,偶氮二异丁腈1%。

[0030] 3、电池制作

[0031] 制备待注液电池的电芯:

[0032] 以LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂为正极活性材料、以石墨为负极活性材料,分别再加入导电剂乙炔黑、粘接剂PVDF之后,经过搅拌得到正极浆料和负极浆料,将正极浆料涂覆于铝箔上、将负极浆料涂布于铜箔上、经过冷压、分条、焊接等工序得到正负极片;将制备好的正负极片与聚乙烯(PE)隔膜一起卷绕得到4542120裸电芯;将其装入锂离子电池包装袋中,再使用铝塑膜为包装袋进行顶侧封,之后置于烘烤炉中烘烤直至含水量低于200PPM。

[0033] 注液及电芯成型:将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中,封口,40℃搁置24h。然后电池进行化成,化成结束后进行加热聚合,加热温度为70℃,聚合时间为6h,之后再抽气封,裁掉气囊,得到凝胶锂离子电池。

[0034] 4、电导率测试:

[0035] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间,装入锂离子电池包装袋中,封口,加热至70℃,聚合6h。然后,进行交流阻抗测试,测试频率为 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^6$ Hz,振幅为5mV。测得聚合物电解质的本体阻抗R_b,根据式(1)计算得到离子电导率:

$$[0036] \quad \sigma = L / (R_b \cdot S) \quad (1)$$

[0037] 式(1)中: σ 为离子电导率;L为聚合物电解质的厚度;R_b为电解质的本体阻抗;S为电极的接触面积。测试结果见表1。

[0038] 实施例2

[0039] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0040] 1、合成聚合物单体

[0041] 将硅酸置于丙烯醇中,醇与酸的摩尔比为100:1,120℃加热使其发生酯化反应,得到丙烯醇硅酸酯,洗涤干燥待用。

[0042] 2、配制凝胶电解质

[0043] 取浓度为2mol/L的非水电解液,所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯

酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合, 三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的丙烯醇硅酸酯, 充分溶解后, 加入偶氮二异丁腈, 充分溶解, 得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为: 非水电解液98.5%, 丙烯醇硅酸酯1%, 偶氮二异丁腈0.5%。

[0044] 3、电池制作

[0045] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0046] 注液及电芯成型: 将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中, 封口, 40℃搁置24h。然后电池进行化成, 化成结束后进行加热聚合, 加热温度为50℃, 聚合时间为4h, 之后再抽气封, 裁掉气囊, 得到凝胶锂离子电池。

[0047] 4、电导率测试:

[0048] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间, 装入锂离子电池包装袋中, 封口, 加热至50℃, 聚合4h。按照和实施例1相同的方法测试电导率, 测试结果见表1。

[0049] 实施例3

[0050] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0051] 1、合成聚合物单体

[0052] 将硅酸置于丙烯醇中, 醇与酸的摩尔比为50:1, 120℃加热使其发生酯化反应, 得到丙烯醇硅酸酯, 洗涤干燥待用。

[0053] 2、配制凝胶电解质

[0054] 取浓度为0.9mol/L的非水电解液, 所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合, 三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的丙烯醇硅酸酯, 充分溶解后, 加入偶氮二异丁腈, 充分溶解, 得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为: 非水电解液90.95%, 丙烯醇硅酸酯9%, 偶氮二异丁腈0.05%。

[0055] 3、电池制作

[0056] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0057] 注液及电芯成型: 将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中, 封口, 40℃搁置24h。然后电池进行化成, 化成结束后进行加热聚合, 加热温度为90℃, 聚合时间为12h, 之后再抽气封, 裁掉气囊, 得到凝胶锂离子电池。

[0058] 4、电导率测试:

[0059] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间, 装入锂离子电池包装袋中, 封口, 加热至90℃, 聚合12h。按照和实施例1相同的方法测试电导率, 测试结果见表1。

[0060] 实施例4

[0061] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0062] 1、合成聚合物单体

[0063] 将钨酸置于2-丁烯醇中, 醇与酸的摩尔比为40:1, 150℃加热使其发生酯化反应, 得到2-丁烯醇钨酸酯, 洗涤干燥待用。

[0064] 2、配制凝胶电解质

[0065] 取浓度为1.0mol/L的非水电解液, 所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 的混合, 三者的体积比为1:1:1.1:1。向该

非水电解液中加入上述制备的2-丁烯醇钨酸酯,充分溶解后,加入偶氮二异丁腈,充分溶解,得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为:非水电解液98.5%,2-丁烯醇钨酸酯1.4%,偶氮二异丁腈0.1%。

[0066] 3、电池制作

[0067] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0068] 注液及电芯成型:将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中,封口,40℃搁置24h。然后电池进行化成,化成结束后进行加热聚合,加热温度为70℃,聚合时间为6h,之后再继续进行抽气封,裁掉气囊,得到凝胶锂离子电池。

[0069] 4、电导率测试:

[0070] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间,装入锂离子电池包装袋中,封口,加热至70℃,聚合6h。按照和实施例1相同的方法测试电导率,测试结果见表1。

[0071] 实施例5

[0072] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0073] 1、合成聚合物单体

[0074] 将钨酸置于2-丁烯醇中,醇与酸的摩尔比为100:1,150℃加热使其发生酯化反应,得到2-丁烯醇钨酸酯,洗涤干燥待用。

[0075] 2、配制凝胶电解质

[0076] 取浓度为2.0mol/L的非水电解液,所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合,三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的2-丁烯醇钨酸酯,充分溶解后,加入偶氮二异丁腈,充分溶解,得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为:非水电解液90.0%,2-丁烯醇钨酸酯9%,偶氮二异丁腈1%。

[0077] 3、电池制作

[0078] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0079] 注液及电芯成型:将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中,封口,40℃搁置24h。然后电池进行化成,化成结束后进行加热聚合,加热温度为90℃,聚合时间为12h,之后再继续进行抽气封,裁掉气囊,得到凝胶锂离子电池。

[0080] 4、电导率测试:

[0081] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间,装入锂离子电池包装袋中,封口,加热至90℃,聚合12h。按照和实施例1相同的方法测试电导率,测试结果见表1。

[0082] 实施例6

[0083] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0084] 1、合成聚合物单体

[0085] 将钨酸置于2-丁烯醇中,醇与酸的摩尔比为5:1,150℃加热使其发生酯化反应,得到2-丁烯醇钨酸酯,洗涤干燥待用。

[0086] 2、配制凝胶电解质

[0087] 取浓度为1.5mol/L的非水电解液,所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合,三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的2-丁烯醇钨酸酯,充分溶解后,加入偶氮二异丁腈,充分溶解,得

到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为：非水电解液95.2%，2-丁烯醇钨酸酯4%，偶氮二异丁腈0.8%。

[0088] 3、电池制作

[0089] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0090] 注液及电芯成型：将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中，封口，40℃搁置24h。然后电池进行化成，化成结束后进行加热聚合，加热温度为50℃，聚合时间为4h，之后再抽气封，裁掉气囊，得到凝胶锂离子电池。

[0091] 4、电导率测试：

[0092] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间，装入锂离子电池包装袋中，封口，加热至50℃，聚合4h。按照和实施例1相同的方法测试电导率，测试结果见表1。

[0093] 实施例7

[0094] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0095] 1、合成聚合物单体

[0096] 将钨酸置于异戊烯醇中，醇与酸的摩尔比为60:1，150℃加热使其发生酯化反应，得到异戊烯醇钨酸酯，洗涤干燥待用。

[0097] 2、配制凝胶电解质

[0098] 取浓度为1.5mol/L的非水电解液，所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合，三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的异戊烯醇钨酸酯，充分溶解后，加入偶氮二异丁腈，充分溶解，得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为：非水电解液98.0%，异戊烯醇钨酸酯1.5%，偶氮二异丁腈0.5%。

[0099] 3、电池制作

[0100] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0101] 注液及电芯成型：将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中，封口，40℃搁置24h。然后电池进行化成，化成结束后进行加热聚合，加热温度为70℃，聚合时间为6h，之后再抽气封，裁掉气囊，得到凝胶锂离子电池。

[0102] 4、电导率测试：

[0103] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间，装入锂离子电池包装袋中，封口，加热至70℃，聚合6h。按照和实施例1相同的方法测试电导率，测试结果见表1。

[0104] 实施例8

[0105] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0106] 1、合成聚合物单体

[0107] 将钨酸置于异戊烯醇中，醇与酸的摩尔比为5:1，150℃加热使其发生酯化反应，得到异戊烯醇钨酸酯，洗涤干燥待用。

[0108] 2、配制凝胶电解质

[0109] 取浓度为0.9mol/L的非水电解液，所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合，三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的异戊烯醇钨酸酯，充分溶解后，加入偶氮二异丁腈，充分溶解，得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为：非水电解液98.0%，异戊烯醇钨

酸酯1.4%，偶氮二异丁腈0.6%。

[0110] 3、电池制作

[0111] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0112] 注液及电芯成型：将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中，封口，40℃搁置24h。然后电池进行化成，化成结束后进行加热聚合，加热温度为50℃，聚合时间为4h，之后再抽气封，裁掉气囊，得到凝胶锂离子电池。

[0113] 4、电导率测试：

[0114] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间，装入锂离子电池包装袋中，封口，加热至50℃，聚合4h。按照和实施例1相同的方法测试电导率，测试结果见表1。

[0115] 实施例9

[0116] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0117] 1、合成聚合物单体

[0118] 将钼酸置于异戊烯醇中，醇与酸的摩尔比为100:1，150℃加热使其发生酯化反应，得到异戊烯醇钼酸酯，洗涤干燥待用。

[0119] 2、配制凝胶电解质

[0120] 取浓度为2.0mol/L的非水电解液，所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合，三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的异戊烯醇钼酸酯，充分溶解后，加入偶氮二异丁腈，充分溶解，得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为：非水电解液98.0%，异戊烯醇钼酸酯1.8.0%，偶氮二异丁腈0.2%。

[0121] 3、电池制作

[0122] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0123] 注液及电芯成型：将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中，封口，40℃搁置24h。然后电池进行化成，化成结束后进行加热聚合，加热温度为90℃，聚合时间为12h，之后再抽气封，裁掉气囊，得到凝胶锂离子电池。

[0124] 4、电导率测试：

[0125] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间，装入锂离子电池包装袋中，封口，加热至90℃，聚合12h。按照和实施例1相同的方法测试电导率，测试结果见表1。

[0126] 实施例10

[0127] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0128] 1、合成聚合物单体

[0129] 将磷酸置于苯丙烯醇中，醇与酸的摩尔比为30:1，130℃加热使其发生酯化反应，得到苯丙烯醇磷酸酯，洗涤干燥待用。

[0130] 2、配制凝胶电解质

[0131] 取浓度为0.9mol/L的非水电解液，所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合，三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的苯丙烯醇磷酸酯，充分溶解后，加入偶氮二异丁腈，充分溶解，得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为：非水电解液98.4%，苯丙烯醇磷酸酯1.5%，偶氮二异丁腈0.1%。

[0132] 3、电池制作

[0133] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0134] 注液及电芯成型:将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中,封口,40℃搁置24h。然后电池进行化成,化成结束后进行加热聚合,加热温度为70℃,聚合时间为12h,之后再抽气封,裁掉气囊,得到凝胶锂离子电池。

[0135] 4、电导率测试:

[0136] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间,装入锂离子电池包装袋中,封口,加热至70℃,聚12h。按照和实施例1相同的方法测试电导率,测试结果见表1。

[0137] 实施例11

[0138] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0139] 1、合成聚合物单体

[0140] 将磷酸置于苯丙醇中,醇与酸的摩尔比为5:1,130℃加热使其发生酯化反应,得到苯丙醇磷酸酯,洗涤干燥待用。

[0141] 2、配制凝胶电解质

[0142] 取浓度为0.9mol/L的非水电解液,所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合,三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的苯丙醇磷酸酯,充分溶解后,加入偶氮二异丁腈,充分溶解,得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为:非水电解液98.95%,苯丙醇磷酸酯1.0%,偶氮二异丁腈0.05%。

[0143] 3、电池制作

[0144] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0145] 注液及电芯成型:将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中,封口,40℃搁置24h。然后电池进行化成,化成结束后进行加热聚合,加热温度为50℃,聚合时间为4h,之后再抽气封,裁掉气囊,得到凝胶锂离子电池。

[0146] 4、电导率测试:

[0147] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间,装入锂离子电池包装袋中,封口,加热至50℃,聚合4h。按照和实施例1相同的方法测试电导率,测试结果见表1。

[0148] 实施例12

[0149] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0150] 1、合成聚合物单体

[0151] 将磷酸置于苯丙醇中,醇与酸的摩尔比为100:1,150℃加热使其发生酯化反应,得到苯丙醇磷酸酯,洗涤干燥待用。

[0152] 2、配制凝胶电解质

[0153] 取浓度为1.5mol/L的非水电解液,所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合,三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的苯丙醇磷酸酯,充分溶解后,加入偶氮二异丁腈,充分溶解,得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为:非水电解液94.5%,苯丙醇磷酸酯5.0%,偶氮二异丁腈0.5%。

[0154] 3、电池制作

[0155] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0156] 注液及电芯成型:将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中,封口,40℃搁置24h。然后电池进行化成,化成结束后进行加热聚合,加热温度为80℃,聚合时间为8h,之后再抽气封,裁掉气囊,得到凝胶锂离子电池。

[0157] 4、电导率测试:

[0158] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间,装入锂离子电池包装袋中,封口,加热至80℃,聚合8h。按照和实施例1相同的方法测试电导率,测试结果见表1。

[0159] 实施例13

[0160] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0161] 1、合成聚合物单体

[0162] 将磷酸置于苯丙醇中,醇与酸的摩尔比为60:1,130℃加热使其发生酯化反应,得到苯丙醇磷酸酯,洗涤干燥待用。

[0163] 2、配制凝胶电解质

[0164] 取浓度为2.0mol/L的非水电解液,所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合,三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的苯丙醇磷酸酯,充分溶解后,加入偶氮二异丁腈,充分溶解,得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为:非水电解液90.0%,苯丙醇磷酸酯9.0%,偶氮二异丁腈1.0%。

[0165] 3、电池制作

[0166] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0167] 注液及电芯成型:将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中,封口,40℃搁置24h。然后电池进行化成,化成结束后进行加热聚合,加热温度为90℃,聚合时间为12h,之后再抽气封,裁掉气囊,得到凝胶锂离子电池。

[0168] 4、电导率测试:

[0169] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间,装入锂离子电池包装袋中,封口,加热至90℃,聚12h。按照和实施例1相同的方法测试电导率,测试结果见表1。

[0170] 实施例14

[0171] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0172] 1、合成聚合物单体

[0173] 将硼酸置于丙醇中,醇与酸的摩尔比为90:1,150℃加热使其发生酯化反应,得到丙醇硼酸酯,洗涤干燥待用。

[0174] 2、配制凝胶电解质

[0175] 取浓度为1.0mol/L的非水电解液,所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合,三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的丙醇硼酸酯,充分溶解后,加入偶氮二异丁腈,充分溶解,得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为:非水电解液90.0%,丙醇硼酸酯9.0%,偶氮二异丁腈1.0%。

[0176] 3、电池制作

[0177] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0178] 注液及电芯成型:将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中,封口,40℃搁置24h。然后电池进行化成,化成结束后进行加热聚合,加热温度为90℃,聚合时间为12h,之后再抽气封,裁掉气囊,得到凝胶锂离子电池。

[0179] 4、电导率测试:

[0180] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间,装入锂离子电池包装袋中,封口,加热至90℃,聚合12h。按照和实施例1相同的方法测试电导率,测试结果见表1。

[0181] 实施例15

[0182] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0183] 1、合成聚合物单体

[0184] 将硼酸置于苯丙烯醇中,醇与酸的摩尔比为80:1,150℃加热使其发生酯化反应,得到苯丙烯醇硼酸酯,洗涤干燥待用。

[0185] 2、配制凝胶电解质

[0186] 取浓度为2.0mol/L的非水电解液,所述非水电解液的锂盐为 LiPF_6 、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合,三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的苯丙烯醇硼酸酯,充分溶解后,加入偶氮二异丁腈,充分溶解,得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为:非水电解液94.0%,丙烯醇硼酸酯5.2%,偶氮二异丁腈0.8%。

[0187] 3、电池制作

[0188] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0189] 注液及电芯成型:将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中,封口,40℃搁置24h。然后电池进行化成,化成结束后进行加热聚合,加热温度为90℃,聚合时间为12h,之后再抽气封,裁掉气囊,得到凝胶锂离子电池。

[0190] 4、电导率测试:

[0191] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间,装入锂离子电池包装袋中,封口,加热至90℃,聚合12h。按照和实施例1相同的方法测试电导率,测试结果见表1。

[0192] 实施例16

[0193] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0194] 1、合成聚合物单体

[0195] 将硼酸置于油醇(顺-9-十八烯醇)中,醇与酸的摩尔比为50:1,150℃加热使其发生酯化反应,得到油醇硼酸酯,洗涤干燥待用。

[0196] 2、配制凝胶电解质

[0197] 取浓度为1.0mol/L的非水电解液,所述非水电解液的锂盐为 LiPF_6 、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合,三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的油醇硼酸酯,充分溶解后,加入偶氮二异丁腈,充分溶解,得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为:非水电解液94.5%,丙烯醇硼酸酯5.0%,偶氮二异丁腈0.5%。

[0198] 3、电池制作

[0199] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0200] 注液及电芯成型:将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中,封口,40℃搁置24h。然

后电池进行化成,化成结束后进行加热聚合,加热温度为90℃,聚合时间为12h,之后再再进行抽气封,裁掉气囊,得到凝胶锂离子电池。

[0201] 4、电导率测试:

[0202] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间,装入锂离子电池包装袋中,封口,加热至90℃,聚合12h。按照和实施例1相同的方法测试电导率,测试结果见表1。

[0203] 实施例17

[0204] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0205] 1、合成聚合物单体

[0206] 将硅酸置于油醇(顺-9-十八烯醇)中,醇与酸的摩尔比为100:1,120℃加热使其发生酯化反应,得到油醇硅酸酯,洗涤干燥待用。

[0207] 2、配制凝胶电解质

[0208] 取浓度为1.0mol/L的非水电解液,所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合,三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的油醇硅酸酯,充分溶解后,加入偶氮二异丁腈,充分溶解,得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为:非水电解液98.5%,丙烯醇硅酸酯1%,偶氮二异丁腈0.5%。

[0209] 3、电池制作

[0210] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0211] 注液及电芯成型:将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中,封口,40℃搁置24h。然后电池进行化成,化成结束后进行加热聚合,加热温度为50℃,聚合时间为4h,之后再再进行抽气封,裁掉气囊,得到凝胶锂离子电池。

[0212] 4、电导率测试:

[0213] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间,装入锂离子电池包装袋中,封口,加热至50℃,聚合4h。按照和实施例1相同的方法测试电导率,测试结果见表1。

[0214] 实施例18

[0215] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0216] 1、合成聚合物单体

[0217] 将钨酸置于油醇(顺-9-十八烯醇)中,醇与酸的摩尔比为100:1,150℃加热使其发生酯化反应,得到2-丁烯醇钨酸酯,洗涤干燥待用。

[0218] 2、配制凝胶电解质

[0219] 取浓度为1.0mol/L的非水电解液,所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合,三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的油醇钨酸酯,充分溶解后,加入偶氮二异丁腈,充分溶解,得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为:非水电解液98.5%,油醇钨酸酯1.4%,偶氮二异丁腈0.1%。

[0220] 3、电池制作

[0221] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0222] 注液及电芯成型:将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中,封口,40℃搁置24h。然后电池进行化成,化成结束后进行加热聚合,加热温度为70℃,聚合时间为6h,之后再再进行

抽气封,裁掉气囊,得到凝胶锂离子电池。

[0223] 4、电导率测试:

[0224] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间,装入锂离子电池包装袋中,封口,加热至70℃,聚合6h。按照和实施例1相同的方法测试电导率,测试结果见表1。

[0225] 实施例19

[0226] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0227] 1、合成聚合物单体

[0228] 将钼酸置于油醇(顺-9-十八烯醇)中,醇与酸的摩尔比为100:1,160℃加热使其发生酯化反应,得到油醇钼酸酯,洗涤干燥待用。

[0229] 2、配制凝胶电解质

[0230] 取浓度为1.0mol/L的非水电解液,所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合,三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的油醇钼酸酯,充分溶解后,加入偶氮二异丁腈,充分溶解,得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为:非水电解液98.0%,油醇钼酸酯1.5%,偶氮二异丁腈0.5%。

[0231] 3、电池制作

[0232] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0233] 注液及电芯成型:将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中,封口,40℃搁置24h。然后电池进行化成,化成结束后进行加热聚合,加热温度为70℃,聚合时间为6h,之后再抽气封,裁掉气囊,得到凝胶锂离子电池。

[0234] 4、电导率测试:

[0235] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间,装入锂离子电池包装袋中,封口,加热至70℃,聚合6h。按照和实施例1相同的方法测试电导率,测试结果见表1。

[0236] 实施例20

[0237] 制备一种凝胶电解质锂离子电池。

[0238] 1、合成聚合物单体

[0239] 将磷酸置于油醇(顺-9-十八烯醇)中,醇与酸的摩尔比为100:1,130℃加热使其发生酯化反应,得到油醇磷酸酯,洗涤干燥待用。

[0240] 2、配制凝胶电解质

[0241] 取浓度为1.0mol/L的非水电解液,所述非水电解液的锂盐为LiPF₆、溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)的混合,三者的体积比为1:1:1。向该非水电解液中加入上述制备的油醇磷酸酯,充分溶解后,加入偶氮二异丁腈,充分溶解,得到凝胶电解质。凝胶电解质中各组分的重量百分比含量为:非水电解液98.4%,油醇磷酸酯1.5%,偶氮二异丁腈0.1%。

[0242] 3、电池制作

[0243] 用和实施例1相同的方法制备待注液的电池的电芯。

[0244] 注液及电芯成型:将上述凝胶电解质注入烘烤后的电芯中,封口,40℃搁置24h。然后电池进行化成,化成结束后进行加热聚合,加热温度为70℃,聚合时间为12h,之后再抽气封,裁掉气囊,得到凝胶锂离子电池。

[0245] 4、电导率测试：

[0246] 将上述配制的凝胶电解质置于两对称的不锈钢片之间，装入锂离子电池包装袋中，封口，加热至70℃，聚合12h。按照和实施例1相同的方法测试电导率，测试结果见表1。

[0247] 对比例1

[0248] 在本对比例中，将实施例1中所用聚合物单体由丙烯醇硅酸酯替换为丙烯醇乙酸酯配制凝胶电解质，凝胶电解质中各组分重量百分比为：非水电解液90%，丙烯醇乙酸酯9%，偶氮二异丁腈1%。

[0249] 凝胶电池制备方法同实施例1。

[0250] 电导率测试：

[0251] 按照和实施例1相同的方法测试电导率，测试结果见表1。

[0252] 对比例2

[0253] 在本对比例中，将实施例1中所用聚合物单体由丙烯醇硅酸酯替换为丙烯醇乙酸酯配制凝胶电解质。此外，在配制凝胶电解质时，加入纳米二氧化硅颗粒。凝胶电解质中各组分重量百分比为：非水电解液90%，丙烯醇乙酸酯和纳米二氧化硅共9%（其中凝胶电解质中硅元素的加入量与实施例1中硅元素的加入量相同），偶氮二异丁腈1%。

[0254] 凝胶电池制备方法同实施例1。

[0255] 电导率测试：

[0256] 按照和实施例1相同的方法测试电导率，测试结果见表1。

[0257] 对比例3

[0258] 在本对比例中，将实施例6中所用聚合物单体由2-丁烯醇钨酸酯替换为2-丁烯醇乙酸酯配制凝胶电解质。此外，在配制凝胶电解质时，加入纳米三氧化钨。凝胶电解质中各组分重量百分比为：非水电解液95.2%，2-丁烯醇乙酸酯和纳米三氧化钨共4%（其中凝胶电解质中钨元素的加入量与实施例6中钨元素的加入量相同），偶氮二异丁腈0.8%。

[0259] 凝胶电池制备方法同实施例6。

[0260] 电导率测试：

[0261] 按照和实施例6相同的方法测试电导率，测试结果见表1。

[0262] 对比例4

[0263] 在本对比例中，将实施例7中所用聚合物单体由异戊烯醇钼酸酯替换异戊烯醇乙酸酯配制凝胶电解质。此外，在配制凝胶电解质时，加入纳米三氧化钼。凝胶电解质中各组分重量百分比为：非水电解液98.0%，异戊烯醇乙酸酯和纳米三氧化钼共1.5%（其中凝胶电解质中钼元素的加入量与实施例4中钼元素的加入量相同），偶氮二异丁腈0.5%。

[0264] 凝胶电池制备方法同实施例7。

[0265] 电导率测试：

[0266] 按照和实施例7相同的方法测试电导率，测试结果见表1。

[0267] 对比例5

[0268] 在本对比例中，将实施例10中所用聚合物单体由苯丙烯醇磷酸酯替换为苯丙烯醇乙酸酯配制凝胶电解质。此外，在配制凝胶电解质时，加入纳米五氧化二磷。凝胶电解质中各组分重量百分比为：非水电解液98.4%，苯丙烯醇乙酸酯和纳米五氧化二磷共1.5%（其中凝胶电解质中磷元素的加入量与实施例10中磷元素的加入量相同），偶氮二异丁腈

0.1%。

[0269] 凝胶电池制备方法同实施例10。

[0270] 电导率测试：

[0271] 按照和实施例10相同的方法测试电导率，测试结果见表1。

[0272] 对比例6

[0273] 在本对比例中，将实施例16中所用聚合物单体由油醇硼酸酯替换为油醇乙酸酯配制凝胶电解质。此外，在配制凝胶电解质时，加入纳米氧化硼。凝胶电解质中各组分重量百分比为：非水电解液94.5%，油醇乙酸酯和纳米氧化硼共5.0%（其中凝胶电解质中硼元素的加入量与实施例16中硼元素的加入量相同），偶氮二异丁腈0.5%。

[0274] 凝胶电池制备方法同实施例16。

[0275] 电导率测试：

[0276] 按照和实施例16相同的方法测试电导率，测试结果见表1。

[0277] 性能测试：

[0278] 对以上各实施例及各对比例所制备的电池在45℃恒温箱中0.05C充电240min化成，用游标卡尺测量电池厚度，记为初始厚度 H_1 ，然后进行电性能测试。

[0279] 1、循环性能测试

[0280] 25℃下，电池进行0.5C充电、0.5C放电，充放电电压范围3.0-4.2V，循环600周，测试600周容量保持率，结果见表1。

[0281] 2、电池初始厚度和厚度变形率测试

[0282] 电池循环600周后，测试电池厚度，用游标卡尺测量电池厚度，记录循环后电池厚度 H_2 ，根据式(2)计算电池厚度形变率 ε ：

[0283] $\varepsilon = (H_2 - H_1) / H_1$ (2)

[0284] 式(2)中： ε 为电池厚度形变率； H_1 为电池初始厚度； H_2 为电池循环600周后电池厚度

[0285] 表1

实例	凝胶电解质电导率 (mS/cm)	25℃循环 600 周容量保持率 (%)	凝胶电池机械性能	
			电池初始厚度 (mm)	厚度形变率 (%)
实施例 1	7.04	85.4	4.0	3.75
实施例 2	7.18	86.5	3.99	3.76
实施例 3	7.11	84.9	4	4.5
实施例 4	8.75	89.2	3.98	11.81
实施例 5	7.25	83.1	4.01	4
实施例 6	8.32	85.2	4.02	5.75
实施例 7	8.4	93.1	4.01	5.25
实施例 8	8.42	92.6	4	9.25
实施例 9	8.32	92.7	3.99	7.27
实施例 10	8.37	88.4	4.01	6.23
实施例 11	8.51	90.2	4.01	13.21
[0286] 实施例 12	8.33	87.5	4.02	4.97
实施例 13	8.16	86.2	4.01	4.75
实施例 14	8.31	86.6	4.02	3.84
实施例 15	8.22	88.3	4.01	5.22
实施例 16	8.16	88.5	4.01	5.25
实施例 17	8.12	87.5	3.99	4.85
实施例 18	8.34	88.9	4.00	5.33
实施例 19	8.31	90.1	4.02	4.94
实施例 20	8.15	86.3	4.01	5.22
对比例 1	6.65	78.2	4.04	10.5
对比例 2	6.84	82.5	4.01	8.2
对比例 3	8.27	83.2	4.02	7.83
对比例 4	8.23	85.1	3.99	8.12
对比例 5	8.29	84.6	4.01	8.65
对比例 6	8.11	84.2	4.01	9.45

[0287] 由以上结果可以看出,在本发明中杂元素的加入可以增大凝胶电解质的离子电导率,并且本发明的使用无机含氧酸酯单体制备的凝胶电解质电导率大于传统的将无机物颗粒加入的方法制备的凝胶电解质的电导率。这是由于本发明中得到的凝胶电解质中杂元素的加入以单体分子中元素的方式加入,杂元素可以均匀地分散在凝胶电解质中,在凝胶电

解质聚合时形成了均匀且较多的孔洞通道,为离子传输提供更多的路径,打破原位聚合相对封闭的界面,因而提高离子电导率。

[0288] 由表1中电导率测试结果可知,在聚合物单体制备过程中,醇与酸的摩尔比越大,最后得到的凝胶电解质电导率越大,这是由于该酯化反应过程中生成水,水会降低醇的浓度,进而影响酯化反应的顺利进行,影响酯化反应产物的纯度。因此,该聚合物单体的合成要在尽量高的醇浓度环境下进行。

[0289] 由表1中结果还可以看出,杂元素的加入可以降低凝胶电池的厚度形变率,并且本发明提供方法制备的凝胶电池形变率小于传统的直接将无机物颗粒加入的方法制备的凝胶电池。这主要是因为本发明中,杂元素可以均匀分布在聚合物骨架中,形成具有机械强度的三维结构,进而增强电池在循环过程中的抗形变能力,提高凝胶电池容量保持率,延长电池循环寿命。

[0290] 在此需要说明的是,对于这些实施方式的说明用于帮助理解本发明,但并不构成对本发明的限定。此外,以上所描述的本发明各个实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互结合。以上仅为本发明的部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明中的实施例,本技术领域技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。比如,本说明书中的引发剂仅列举了使用偶氮二异丁腈的实例,而在本发明的其它一些实例中使用了偶氮二异丁酸二甲酯、偶氮异丁腈基甲酰胺和过氧化苯甲酰等做引发剂,也达到了同样的效果。做为本技术领域的技术人员知道,能做引发剂的还有很多,使用其它的引发剂用在本发明中制备凝胶电解质,只要使用了无机含氧酸与烯醇酯化而成的酯做为聚合单体同样也可以达到相同的效果。在制作凝胶电解质电池时,本说明书仅中使用碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸甲乙酯(EMC)以体积从1:1:1的溶剂配制电解液,在本发明的其它一些实例中,采用了碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、乙酸乙酯和丙酸乙酯单独使用或几种混合使用做为非水电解液的溶剂,均达到了相同的技术效果,只要使用了引入与碳不同半径的杂原子的单体结构,均能起到打破凝胶电解质界面封闭、增强电解质离子电导率的作用。另外,做为聚合物单体,可以单独使用,也可以组合使用,本说明书中仅给出了一些单独使用聚合物单体的实例,而在本发明的其他一些实例中也采用了两种和两种以上无机含氧酸烯醇酯聚合物单体制作凝胶电解质的技术方案,不同聚合物单体的组合使用,同样也达到了在聚合物中加入不同于碳的杂原子,打破凝胶电解质界面封闭、增强电解质离子电导率的作用。还有,本发明中的各实施例中正极材料使用NCM811来制作电池,仅是为了对本发明的举例说明,本发明的凝胶电解质同样适用于其他体系的锂离子电池,如磷酸铁锂、硅碳或富锂锰基等为正极材料的锂离子电池,这里不再枚举。