



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103700797 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201210373315. 1

(22) 申请日 2012. 09. 27

(71) 申请人 比亚迪股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号

(72) 发明人 刘荣华 单军

(51) Int. Cl.

H01M 2/16(2006. 01)

H01M 10/0565(2010. 01)

H01M 10/058(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

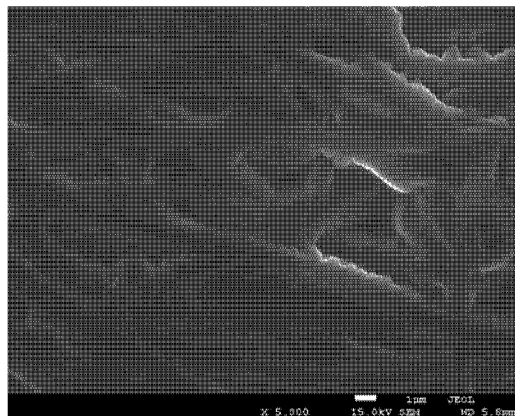
权利要求书2页 说明书11页 附图11页

(54) 发明名称

聚合物电解质及其制备方法和包括该聚合物电解质的电池

(57) 摘要

本发明提供了一种聚合物电解质及其制备方法和包括该聚合物电解质的电池。该聚合物电解质含有支撑相及吸附在支撑相上的离子导电相,所述支撑相为静电纺丝纤维薄膜,所述离子导电相包括能络合锂离子的聚合物和锂盐,所述能络合锂离子的聚合物含有醚氧官能团,得到了力学强度高、柔韧性好、离子电导率高、热稳定性好、界面稳定性高及电化学稳定性好的双连续相复合电解质薄膜,并且制备工艺简单,成本低,所制备的材料广泛应用于手机、笔记本电脑等移动设备以及电动汽车等领域,对电池工业的发展具有较强的实际意义,且本发明的聚合物电池,不同于液态或凝胶态电池,不含有增塑剂,不会产生漏液等安全隐患,因而可以在高温环境中使用,不会有燃烧、爆炸等隐患。



1. 一种聚合物电解质,其特征在于,该聚合物电解质含有支撑相及吸附在支撑相上的离子导电相,所述支撑相为静电纺丝纤维薄膜,所述离子导电相包括能络合锂离子的聚合物和锂盐,所述能络合锂离子的聚合物含有醚氧官能团。

2. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,支撑相上所述离子导电相的吸附量为 $0.015 \text{ g/cm}^3 - 0.060 \text{ g/cm}^3$ 。

3. 根据权利要求2所述的聚合物电解质,其特征在于,支撑相上所述离子导电相的吸附量为 $0.035 \text{ g/cm}^3 - 0.050 \text{ g/cm}^3$ 。

4. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,所述静电纺丝纤维薄膜选自聚苯乙烯静电纺丝纤维薄膜、聚苯醚静电纺丝纤维薄膜、聚偏氟乙烯静电纺丝纤维薄膜、聚(苯乙烯-co-甲基丙烯酸甲酯)静电纺丝纤维薄膜、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)静电纺丝纤维薄膜或聚苯乙烯与聚偏氟乙烯混合物静电纺丝纤维薄膜中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,所述静电纺丝纤维薄膜的材料的重均分子量为 $2 \times 10^5 \text{ g/mol} \sim 6.25 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 。

6. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,所述静电纺丝纤维薄膜的厚度为 $90 \mu\text{m} - 120 \mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,所述能络合锂离子的聚合物选自聚氧化乙烯、聚氧化丙烯或聚磷嗪中的一种或几种。

8. 根据权利要求7所述的聚合物电解质,其特征在于,所述能络合锂离子的聚合物为聚氧化乙烯,所述锂盐与聚氧化乙烯中氧化乙烯结构单元的摩尔比为 $1:8 \sim 20$ 。

9. 根据权利要求8所述的聚合物电解质,其特征在于,锂盐与聚氧化乙烯中氧化乙烯结构单元的摩尔比为 $1:8 \sim 12$ 。

10. 根据权利要求1所述的聚合物电解质,其特征在于,所述能络合锂离子的聚合物的重均分子量为 $5 \times 10^5 \text{ g/mol} \sim 3 \times 10^6 \text{ g/mol}$,所述锂盐为 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 中的一种或几种。

11. 一种如权利要求1所述聚合物电解质的制备方法,其特征在于,该方法包括:在静电纺丝纤维薄膜上吸附含有能络合锂离子的聚合物和锂盐的溶液,后除去溶剂得吸附有离子导电相的支撑相。

12. 根据权利要求11所述的制备方法,其特征在于,所述在静电纺丝纤维薄膜上吸附含有能络合锂离子的聚合物和锂盐的溶液包括将含有能络合锂离子的聚合物和锂盐的溶液滴加到静电纺丝纤维薄膜上。

13. 根据权利要求11所述的制备方法,其特征在于,所述除去溶剂后还包括抽真空使离子导电相填充到支撑相的孔隙中。

14. 根据权利要求11所述的制备方法,其特征在于,重复在静电纺丝纤维薄膜上吸附含有能络合锂离子的聚合物和锂盐的溶液,除去溶剂、抽真空的步骤1-5次,最后真空 $40^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ 下干燥 $24 \text{ h} - 72 \text{ h}$ 。

15. 根据权利要求11所述的制备方法,其特征在于,所述静电纺丝纤维薄膜采用静电纺丝法制备,包括将支撑相聚合物溶液纺丝,再真空干燥得多孔的静电纺丝纤维薄膜。

16. 根据权利要求15所述的制备方法,其特征在于,所述支撑相聚合物溶液的质量浓度为 $10 \text{ wt}\% - 20 \text{ wt}\%$,纺丝的流速为 $0.6 \text{ mL/h} \sim 4 \text{ mL/h}$,纺丝的电压为 $8 \text{ kV} \sim 20 \text{ kV}$,纺丝

的竖直高度为 8 cm ~ 14 cm。

17. 根据权利要求 11 所述的制备方法,其特征在于,所述能络合锂离子的聚合物为聚氧化乙烯,所述能络合锂离子的聚合物和锂盐的溶液中聚氧化乙烯中氧化乙烯结构单元与锂盐的摩尔比为 8 ~ 20;形成聚氧化乙烯和锂盐的溶液的溶剂选自乙腈、四氢呋喃或二氯甲烷中的一种或几种。

18. 一种聚合物电池,该聚合物电池包括正极、负极和聚合物电解质,所述聚合物电解质位于正极和负极之间,其特征在于,所述聚合物电解质为权利要求 1-10 中任意一项所述的聚合物电解质。

19. 根据权利要求 18 所述的聚合物电池,其中,所述聚合物电解质的用量为 1-5 克 / 安时。

聚合物电解质及其制备方法和包括该聚合物电解质的电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚合物电解质和该聚合物电解质的制备方法,以及包括该聚合物电解质的电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池是目前广泛使用的二次电池,其具有比能量高、工作电压高、自放电率低、循环寿命长、无污染等优点。广泛应用于电动工具、电动汽车等领域。现有大规模使用的锂离子电池一般为液体锂离子电池,即离子型导电物质一般为液态电解液,它在锂电池的应用过程中,逐渐暴露出易生长枝晶、漏液、安全性差等问题。现有研究有聚合物电解质,相比于传统的有机电解液,聚合物薄膜可塑性强,可制成大面积的超薄薄膜,避免泄露,并且可根据需要做成不同的几何形状。同时它又具有一些优异的性能如柔顺性好,极大地改善了电极在充放电过程中对压力的承受能力,降低了与电极反应的活性,避免了高温熔融盐电解质因高温操作引起的腐蚀及热能消耗,提高了安全性能,具有重要的应用价值。

[0003] 目前研究的固态电解质一般包括聚合物基体及与聚合物基体络合的锂盐,其中,聚合物基体为能络合锂盐的聚合物,一般为具有柔性的高分子量的聚合物,例如聚氧化乙烯(PEO, $T_g = -64^\circ\text{C}$)、聚氧化丙烯(PPO, $T_g = -60^\circ\text{C}$)、聚二(甲氧基乙氧基乙氧基)膦嗪(PMEP, $T_g = -83^\circ\text{C}$)、聚二甲基硅氧烷(PDMS, $T_g = -127^\circ\text{C}$)等。其中,PEO主链上的氧化乙烯基团($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$)赋予主链高度的柔性,醚氧基团($-\text{O}-$)的给电子特性可使锂盐溶解,但PEO是一个半晶态的聚合物,其结晶度为70~85%,熔点(T_m)为65 $^\circ\text{C}$,结晶态的PEO不但阻碍了离子迁移,同时还减少了体系的弹性,使PEO-锂盐复合物的室温电导率很低($< 10^{-8} \text{ S/cm}$),单独使用不能满足SPEs性能的基本要求。PPO主链与PEO类似,但PPO的介电常数很低,其侧基甲基增加了空间位阻,限制了部分链段的运动,抑制了醚氧与阳离子的络合,PPO中盐的溶解性远低于PEO,离子电导率也很低。PMEP和PDMS高分子链具有高度的柔性,但其溶解锂盐的能力也较差,离子电导率也不理想。

[0004] 现有研究有对聚合物基体进行接枝改性,来提高聚合物电解质的离子电导率,能够达到 $\sim 10^{-4} \text{ S/cm}$,但却降低了聚合物电解质的力学强度。

[0005] 现有研究将嵌段共聚物引入SPEs(全固态聚合物电解质)中,它是先合成嵌段共聚物,再与锂盐混合后液浇注到聚四氟乙烯模具中,然后在30-100 $^\circ\text{C}$ 下干燥10-48小时后得聚合物电解质膜,此类嵌段共聚物的特点在于其主链上包含有化学组成、结构和性质不同的嵌段(如聚苯乙烯与聚氧化乙烯嵌段共聚物),这些不相容的嵌段之间的排斥会诱导内部发生相分离,即“微观相分离”,随着不同嵌段相对含量的变化,共聚物能够通过自组装形成一系列微观有序的形态结构,如层状相、回旋体、棒胶束的六边形相、球胶束的立方体相等,能使聚合物电解质的电化学性能和力学强度均得到优化,但这种方法合成过程复杂,相分离结构表征周期长,而且电化学性能和力学性能并没有达到理想要求。

发明内容

[0006] 本发明是为了克服现有技术中的聚合物电解质的力学强度低的缺陷,提供了一种力学强度高、离子电导率高、热稳定性好、界面稳定性高及制备条件简单、成本低,易于实现工业化的聚合物电解质及其制备方法和包括该聚合物电解质的电池。

[0007] 本发明的第一个目的是提供一种聚合物电解质,该聚合物电解质含有支撑相及吸附在支撑相上的离子导电相,所述支撑相为静电纺丝纤维薄膜,所述离子导电相包括能络合锂离子的聚合物和锂盐,所述能络合锂离子的聚合物含有醚氧官能团。

[0008] 本发明的第二个目的是提供一种聚合物电解质的制备方法,其中,该方法包括:在静电纺丝纤维薄膜上吸附含有能络合锂离子的聚合物和锂盐的溶液,后除去溶剂得吸附有离子导电相的支撑相。

[0009] 本发明的第三个目的是提供一种聚合物电池,该聚合物电池包括正极、负极和聚合物电解质,所述聚合物电解质位于正极和负极之间,其中,所述聚合物电解质为本发明提供的聚合物电解质。

[0010] 本发明采用静电纺丝纤维薄膜作为力学骨架,再吸附能络合锂离子的含有醚氧官能团聚合物和锂盐到静电纺丝纤维薄膜的多孔孔隙中,能够增强聚合物电解质膜的力学强度,同时又能改善聚合物电解质的电化学性能,得到了力学强度高、柔韧性好、离子电导率高、热稳定性好、界面稳定性高及电化学稳定性好的双连续相复合电解质薄膜,并且制备工艺简单,成本低,所制备的材料广泛应用于手机、笔记本电脑等移动设备以及电动汽车等领域,对电池工业的发展具有较强的实际意义。且本发明的聚合物电池,不同于液态或凝胶态电池,不含有增塑剂,不会产生漏液等安全隐患,因而可以在高温环境中使用,不会有燃烧、爆炸等隐患。

附图说明

[0011] 图1为本发明实施例1制备的静电纺丝纤维薄膜的SEM图,其放大倍数为5000倍。

[0012] 图2为本发明实施例1制备的聚合物电解质膜的SEM图,其放大倍数为5000倍。

[0013] 图3为本发明实施例2制备的静电纺丝纤维薄膜的SEM图,其放大倍数为1000倍。

[0014] 图4为本发明实施例2制备的聚合物电解质膜的SEM图,其放大倍数为10000倍。

[0015] 图5为本发明实施例5制备的静电纺丝纤维薄膜的SEM图,放大倍率为1000倍。

[0016] 图6为本发明实施例6制备的静电纺丝纤维薄膜的SEM图,放大倍率为2000倍。

[0017] 图7为本发明实施例1制备的静电纺丝纤维薄膜(曲线a)与聚合物电解质膜(曲线b)的应力-应变曲线图。横坐标(应变,%)代表伸长率,纵坐标(应力,MPa)代表抗拉强度。

[0018] 图8为本发明实施例2制备的静电纺丝纤维薄膜(曲线a)与聚合物电解质膜(曲线b)的应力-应变曲线图。横坐标(应变,%)代表伸长率,纵坐标(应力,MPa)代表抗拉强度。

[0019] 图9为本发明实施例2制备的聚合物电解质膜(曲线c)及纯PEO(曲线a)、添加有LiClO₄的PEO(曲线b)的差热分析图。

[0020] 图10为本发明实施例2制备的聚合物电解质膜电化学阻抗测试图。

[0021] 图11为本发明实施例2制备的聚合物电解质膜的电导率与温度的关系图。

具体实施方式

[0022] 本发明提供了一种聚合物电解质,该聚合物电解质含有支撑相及吸附在支撑相上的离子导电相,所述支撑相为静电纺丝纤维薄膜,所述离子导电相包括能络合锂离子的聚合物和锂盐,所述能络合锂离子的聚合物含有醚氧官能团。

[0023] 优选,支撑相上离子导电相的吸附量为 0.015 g/cm^3 - 0.060 g/cm^3 ,进一步优选为 0.035 g/cm^3 - 0.050 g/cm^3 ,更进一步优选为 0.045 g/cm^3 ,能络合锂离子的聚合物和锂盐可以吸附在静电纺丝纤维薄膜的多孔结构中,也可以吸附在静电纺丝纤维薄膜的表面,本发明可以优选在制备的时候通过真空条件下的吸附并循环此操作,有利于能络合锂离子的聚合物完全填充到静电纺丝纤维薄膜的多孔结构中,达到其作为一个连续相的目的。其中,能络合锂离子的聚合物上的醚氧官能团与锂离子络合,通过聚合物链段的热运动及锂离子在聚合物链上的迁移,从而形成离子导电相。

[0024] 一般静电纺丝纤维薄膜为采用静电纺丝法制备的多孔聚合物纤维薄膜,孔隙率可以为 50% - 85%,进一步优选为 75%,静电纺丝纤维薄膜选自聚苯乙烯静电纺丝纤维薄膜、聚苯醚静电纺丝纤维薄膜、聚偏氟乙烯静电纺丝纤维薄膜、聚(苯乙烯-co-甲基丙烯酸甲酯)静电纺丝纤维薄膜、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)静电纺丝纤维薄膜或聚苯乙烯与聚偏氟乙烯混合物的静电纺丝纤维薄膜中的一种或几种,静电纺丝纤维薄膜均匀连续稳定,孔隙分布均匀,进一步提高填充在静电纺丝纤维薄膜孔隙中的离子导电相分布均匀。

[0025] 优选,静电纺丝纤维薄膜的材料的重均分子量为 $2 \times 10^5 \text{ g/mol} \sim 6.25 \times 10^5 \text{ g/mol}$,进一步优化支撑相聚合物溶液的粘度,优化静电纺丝纤维薄膜的力学强度和均匀连续稳定性。

[0026] 优选,静电纺丝纤维薄膜的厚度为 $90 \mu\text{m} - 120 \mu\text{m}$ 。进一步优化聚合物电解质膜的性能,不仅能避免静电纺丝纤维薄膜在填充导电相时发生卷曲,而且能优化离子导电率,优化离子传导路径。

[0027] 优选,能络合锂离子的聚合物选自聚氧化乙烯、聚氧化丙烯或聚磷嗪中的一种或几种。进一步优选为聚氧化乙烯。为了使获得的聚合物电解质具有更高的锂离子迁移数和室温电导率,优选,锂盐与聚氧化乙烯中氧化乙烯结构单元的摩尔比为 $1:8 \sim 20$,进一步优选为 $1:8 \sim 12$ 。

[0028] 另外,在本发明中,对于能络合锂离子的聚合物的分子大小也没有特别地限定,为了使获得的聚合物电解质的锂离子迁移数和室温电导率更高,优选,能络合锂离子的聚合物的重均分子量为 $5 \times 10^5 \text{ g/mol} \sim 3 \times 10^6 \text{ g/mol}$ 。

[0029] 此外,在本发明中可以使用本领域技术人员公知的各种锂盐来实现本发明的目的,为了使获得的聚合物电解质具有更高的室温电导率,所述锂盐优选为 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 中的一种或几种的混合物,更优选为 LiClO_4 和 / 或 LiPF_6 。

[0030] 在本发明提供的聚合物电解质中,离子导电相除了含有聚氧化乙烯、锂盐之外,还可以含有其他改性掺杂剂,例如硫化物,硫化钠、硫化氢、硫化钾等,用于改善聚氧化乙烯的非结晶相,增加离子导电相的导电率。本发明没有限制,可以根据需要添加本领域公开的一些添加剂。

[0031] 本发明还提供了一种聚合物电解质的制备方法,其中,该方法包括:在静电纺丝纤

维薄膜上吸附含有能络合锂离子的聚合物和锂盐的溶液,后除去溶剂得吸附有离子导电相的支撑相。

[0032] 其中,在静电纺丝纤维薄膜上吸附含有能络合锂离子的聚合物和锂盐的溶液的方法本发明可以采用本领域公知的各种方法,例如,浸渍、涂覆、喷涂等,优选,在静电纺丝纤维薄膜上吸附含有能络合锂离子的聚合物和锂盐的溶液包括将含有能络合锂离子的聚合物和锂盐的溶液滴加到静电纺丝纤维薄膜上,方法简单易操作,而且制备的聚合物电解质更均匀,填充更好,且不会对静电纺丝纤维薄膜本体造成影响,一般滴加的量 20 mL/cm^3 。

[0033] 除去溶剂可以采用本领域公知的各种方法,可根据溶剂的种类进行选择,例如干燥或者室温慢慢挥发等。本发明优选,在除去溶剂后还包括抽真空,使离子导电相更能完全充分的填充到支撑相的孔隙中。优选抽真空在 50°C 条件下,抽真空的时间为 $30\text{ min} - 3\text{ h}$,使膜表面及内部的绝大部分溶剂挥发。

[0034] 优选,重复在静电纺丝纤维薄膜上吸附能络合锂离子的聚合物和锂盐的溶液,除去溶剂、抽真空的步骤1-5次,最后真空 $40^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ 下干燥 $24\text{ h} - 72\text{ h}$,使内部的溶剂挥发更完全。

[0035] 其中,静电纺丝纤维薄膜采用静电纺丝法制备,包括将支撑相聚合物溶液纺丝,再真空干燥得多孔的静电纺丝纤维薄膜。其中,静电纺丝法为本领域技术人员公知,纺丝的设备可采用现有设备,步骤可参照现有工艺步骤,优选,真空干燥的温度为 $50^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$,时间为 $12\text{ h} - 48\text{ h}$ 。本发明进一步对纺丝条件进行了优化,使制备的静电纺丝纤维薄膜纤维度更好,均匀连续性更优,与离子导电相结合后意外得到力学强度更高、柔韧性更好、离子电导率更高、热稳定性更好、界面稳定性更高及电化学稳定性更好的聚合物电解质,优选支撑相聚合物溶液的质量浓度为 $10\text{ wt}\% - 20\text{ wt}\%$,纺丝的流速为 $0.6\text{ mL/h} \sim 4\text{ mL/h}$,纺丝的电压为 $8\text{ kV} \sim 20\text{ kV}$,纺丝的竖直高度为 $8\text{ cm} \sim 14\text{ cm}$ 。其中支撑相聚合物溶液中的支撑相聚合物可以选自PS(聚苯乙烯)、PPE(聚苯醚)、PVdF(聚偏氟乙烯)、P(S-co-MMA)(聚(苯乙烯-co-甲基丙烯酸甲酯))、P(VdF-HFP)(聚(偏氟乙烯-六氟丙烯))或PS与PVdF的共混聚合物等,形成支撑相聚合物溶液的溶剂可以为乙腈、四氢呋喃或二氯甲烷中的一种或几种。静电纺丝纤维薄膜的制备具体可以为:(1)根据支撑相聚合物分子量设计支撑相聚合物溶液的质量浓度,例如对于PVdF(M_w 370 000 g/mol),优选,PVdF的质量浓度为 $13\text{ wt}\% \sim 22\text{ wt}\%$,较佳情况下,进一步优选为 $17\text{ wt}\% \sim 20\text{ wt}\%$,选用溶剂可以为 $V_{\text{丙酮}}:V_{\text{N,N-二甲基甲酰胺}}=2:8$ (丙酮6 mL,N,N-二甲基甲酰胺14 mL)的混合溶剂,将支撑相聚合物与混合溶剂搅拌混匀。(2)将支撑相聚合物溶液加入到注射器中,采用注射器泵推进支撑相聚合物溶液,一般选用的注射器为10 mL注射器,插入的针头直径为0.8 mm,针头的移动速率为6 mm/s,调节注射速率,优选注射速率为 $0.5\text{ mL/h} \sim 2.5\text{ mL/h}$,较佳情况下,进一步优选为 $0.6\text{ mL/h} \sim 1.0\text{ mL/h}$ 。(3)采用直流高压发生器作为产生高压静电场的装置,柱状滚筒接收板上包裹一层铝箔,根据支撑相聚合物溶液的浓度及粘度调节电压,优选电压为 $8\text{ kV} \sim 18\text{ kV}$,较佳情况下,进一步优选为 $10\text{ kV} \sim 12\text{ kV}$,优选,接收板的转速为500 rpm/min,针头到接收板的竖直高度为 $8\text{ cm} \sim 16\text{ cm}$,进一步优选为 $8\text{ cm} \sim 10\text{ cm}$,常温下纺丝 $4\text{ h} - 7\text{ h}$ 。(4)纺丝完后静电纺丝纤维薄膜在滚筒上 $40^\circ\text{C} - 60^\circ\text{C}$ 下加热固化 $10\text{ min} - 40\text{ min}$,再在真空条件下 $50^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$ 干燥 $12\text{ h} - 36\text{ h}$ 。

[0036] 在本发明中,能络合锂离子的聚合物例如聚氧化乙烯和锂盐的溶液的配置方法为

现有技术,此处不再赘述。优选,能络合锂离子的聚合物为聚氧化乙烯,能络合锂离子的聚合物和锂盐的溶液中聚氧化乙烯中氧化乙烯结构单元与锂盐的摩尔比为 $8 \sim 20$;形成聚氧化乙烯和锂盐的溶液的溶剂选自乙腈、四氢呋喃或二氯甲烷中的一种或几种。

[0037] 本发明还提供了一种聚合物电池,该聚合物电池包括正极、负极和聚合物电解质,所述聚合物电解质位于正极和负极之间,其特征在于,所述聚合物电解质为本发明提供的聚合物电解质。

[0038] 相对于每安时的电池容量,所述聚合物电解质的含量优选为 1-5 克。

[0039] 由于本发明主要是对聚合物电池中的聚合物电解质进行改进,对形成聚合物电池的正极、负极和电池壳以及它们的结构关系没有特别的限定,所述正极和负极可以为本领域技术公知的用于聚合物电池中的各种正极和负极。

[0040] 例如,所述正极包括正极集流体和负载在正极集流体上的正极活性物质,所述正极集流体可以为铝箔,所述正极活性物质可以为 LiFePO_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_2 和 LiAlO_2 中的一种或几种,且正极活性物质在所述正极集流体上负载的量为本领域技术人员公知的;所述负极包括负极集流体和负载在负极集流体上的负极活性物质,所述负极集流体可以为铜箔,所述负极活性物质可以为锂金属、锂合金、石墨、碳纤维或硬碳,且负极活性物质在所述负极集流体上负载的量为本领域技术人员公知的。

[0041] 本发明对于聚合物电池的制备方法没有特别的限定,可以将事先制备的聚合物电解质薄膜粘附在正极片和负极片的一个表面,然后在使两个聚合物电解质膜的表面相对的情况下将粘附有聚合物电解质膜的正极片和粘附有聚合物电解质膜的负极片叠置或卷绕,形成极芯,然后将极芯置于电池壳体内,经过密封、化成、封口、包装即可;也可以将制备聚合物电解质的混合溶液涂覆在电池正极片和负极片的一个表面,然后通过去除溶剂从而在正极片和负极片表面形成聚合物电解质膜,之后在使两个聚合物电解质膜的表面相对的情况下将包括聚合物电解质膜的正极片和包括聚合物电解质膜的负极片叠置或卷绕,形成极芯,然后将极芯置于电池壳体内,经过密封、化成、封口、包装即可;还可以将制备的聚合物电解质的混合溶液涂覆在电池正极片和负极片的一个表面,然后通过去除溶剂从而在正极片和负极片表面形成聚合物电解质膜,之后在粘附有聚合物电解质的正极片的一侧和粘附有聚合物电解质的负极片的一侧之间添加制备好的聚合物电解质并卷绕密封,然后经过化成、封口、包装即可,其中所述添加的聚合物电解质不仅仅包括文中制备的聚合物电解质,其它聚合物电解质及电池用隔膜的使用也在保护范围之内。所述封口和化成的操作已为本领域技术人员所公知,在此不再赘述。

[0042] 以下实施例将对本发明进行进一步地说明。

[0043] 实施例 1

本实施例用于说明本发明提供的聚合物电解质及其制备方法。

[0044] 1、静电纺丝纤维薄膜的制备

(1) 在 $V_{\text{丙酮}} : V_{\text{N,N-二甲基甲酰胺}} = 2 : 8$ (丙酮 6 mL, N,N-二甲基甲酰胺 14 mL) 的混合溶剂中加入 PVdF (M_w 370 000 g/mol) 搅拌溶解,配置质量浓度为 17 wt% 的支撑相聚合物溶液。

[0045] (2) 将上述支撑相聚合物溶液加入到 10 mL 的注射器中,插入的针头直径为 0.8 mm,针头的移动速率为 6 mm/s,采用注射器泵推进聚合物溶液,注射速率为 0.8 mL/h,采用直流高压发生器作为产生高压静电场的装置,柱状滚筒接收板上包裹一层铝箔,根据支撑

相聚合物浓度及粘度调节电压,电压为 12 kV,接收板的转速为 500 rpm/min,针头到接收板的竖直高度为 10 cm,常温下纺丝 6 h。

[0046] (3) 纺丝完后聚合物纤维薄膜在滚筒上 60°C 下加热固化 30 min,再在真空条件下 50°C 干燥 24 h 得静电纺丝纤维薄膜。

[0047] 采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL, JSM-7600FE)对上述静电纺丝纤维薄膜进行表面形貌分析,SEM 图如图 1,从图 1 可以看出制备的静电纺丝纤维薄膜直径均匀,约为 500 nm。

[0048] 2、聚合物电解质的制备

将 0.324 g 的 PEO (M_w 600 000 g/mol) 与 LiClO_4 按摩尔比 $\text{EO/Li} = 8:1$,加入到 20 mL 乙腈中搅拌溶解 24 h 得含有 PEO 和锂盐的溶液。将上述含有 PEO 和锂盐的溶液滴加到上述制备的静电纺丝纤维薄膜上,每次滴加 1 mL (20 mL/cm^3) 到面积为 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 的 PVdF 膜表面,滴加一次后在空气中使溶剂挥发后,抽真空使离子导电相填充到支撑相的孔隙中,再滴加,此操作重复 3 次,最后在 50°C 下真空干燥 48 h,得聚合物电解质样品 S1。

[0049] 采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL, JSM-7600FE)对上述静电纺丝纤维薄膜进行表面形貌分析,SEM 图如图 2,从图 2 可以看出 PVdF 静电纺丝纤维薄膜的多孔结构几乎观察不到,说明孔隙已被导电相填充,但填充后的聚合物电解质膜的表面还能观察到一些纤维的痕迹。

[0050] 实施例 2

本实施例用于说明本发明提供的聚合物电解质及其制备方法。

[0051] 1、静电纺丝纤维薄膜的制备

(1) 在 $V_{\text{丙酮}}: V_{\text{N,N-二甲基乙酰胺}}=2:8$ (丙酮 6 mL, N,N-二甲基乙酰胺 14 mL) 的混合溶剂中加入 PVdF (M_w 625 000 g/mol) 搅拌溶解,配置质量浓度为 12 wt% 的支撑相聚合物溶液。

[0052] (2) 将上述支撑相聚合物溶液加入到 10 mL 的注射器中,插入的针头直径为 0.8 mm,针头的移动速率为 6 mm/s,采用注射器泵推进聚合物溶液,注射速率为 1.0 mL/h,采用直流高压发生器作为产生高压静电场的装置,柱状滚筒接收板上包裹一层铝箔,根据支撑相聚合物浓度及粘度调节电压,电压为 12 kV,接收板的转速为 500 rpm/min,针头到接收板的竖直高度为 12 cm,常温下纺丝 6 h。

[0053] (3) 纺丝完后聚合物纤维薄膜在滚筒上 60°C 下加热固化 30 min,再在真空条件下 50°C 干燥 24 h 得静电纺丝纤维薄膜。

[0054] 采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL, JSM-7600FE)对上述静电纺丝纤维薄膜进行表面形貌分析,SEM 图如图 3,从图 3 可以看出得到的静电纺丝纤维薄膜纤维直径均匀。

[0055] 2、聚合物电解质的制备

将 0.324 g 的 PEO (M_w 600 000 g/mol) 与 LiClO_4 按摩尔比 $\text{EO/Li} = 10:1$,加入到 20 mL 乙腈中搅拌溶解 24 h 得含有 PEO 和锂盐的溶液。将上述含有 PEO 和锂盐的溶液滴加到上述制备的静电纺丝纤维薄膜上,每次滴加 1 mL (20 mL/cm^3) 到面积为 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 的静电纺丝 PVdF 膜表面,滴加一次后在空气中使溶剂挥发后,抽真空使离子导电相填充到支撑相的孔隙中,再滴加,此操作重复 3 次,最后在 50°C 下真空干燥 48 h,得聚合物电解质样品 S2。

[0056] 采用扫描电子显微镜(SEM, JEOL, JSM-7600FE)对上述静电纺丝纤维薄膜进行表

面形貌分析, SEM 图如图 4, 从图 4 可以看出 PVdF 静电纺丝纤维薄膜的多孔结构几乎观察不到, 说明孔隙已被导电相填充, 但填充后的聚合物电解质膜的表面具有一定的褶皱。

[0057] 实施例 3

本实施例用于说明本发明提供的聚合物电解质及其制备方法。

[0058] 1、静电纺丝纤维薄膜的制备

(1) 在 $V_{\text{丙酮}} : V_{\text{N,N-二甲基甲酰胺}} = 2 : 8$ (丙酮 6 mL, N,N-二甲基甲酰胺 14 mL) 的混合溶剂中加入 PS (M_w 400 000 g/mol) 搅拌溶解, 配置质量浓度为 14 wt% 的支撑相聚合物溶液。

[0059] (2) 将上述支撑相聚合物溶液加入到 10 mL 的注射器中, 插入的针头直径为 0.8 mm, 针头的移动速率为 6 mm/s, 采用注射器泵推进聚合物溶液, 注射速率为 1.2 mL/h, 采用直流高压发生器作为产生高压静电场的装置, 柱状滚筒接收板上包裹一层铝箔, 根据支撑相聚合物浓度及粘度调节电压, 电压为 10 kV, 接收板的转速为 500 rpm/min, 针头到接收板的竖直高度为 12 cm, 常温下纺丝 5 h。

[0060] (3) 纺丝完后聚合物纤维薄膜在滚筒上 60°C 下加热固化 30 min, 再在真空条件下 80°C 干燥 24 h 得静电纺丝纤维薄膜。

[0061] 2、聚合物电解质的制备

将 0.324 g 的 PEO (M_w 900 000 g/mol) 与 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 按摩尔比 $\text{EO}/\text{Li} = 12 : 1$, 加入到 20 mL 乙腈中搅拌溶解 24 h 得含有 PEO 和锂盐的溶液。将上述含有 PEO 和锂盐的溶液滴加到上述制备的静电纺丝纤维薄膜上, 每次滴加 1.2 mL ($25 \text{ mL}/\text{cm}^3$) 到面积为 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 的静电纺丝 PS 膜表面, 滴加一次后在空气中使溶剂挥发后, 抽真空使离子导电相填充到支撑相的孔隙中, 再滴加, 此操作重复 3 次, 最后在 50°C 下真空干燥 48 h, 得聚合物电解质样品 S3。

[0062] 实施例 4

本实施例用于说明本发明提供的聚合物电解质及其制备方法。

[0063] 1、静电纺丝纤维薄膜的制备

(1) 在 20 mL 氯仿溶剂中加入 PPE (M_w 300 000 g/mol) 搅拌溶解, 配置质量浓度为 20 wt% 的支撑相聚合物溶液。

[0064] (2) 将上述支撑相聚合物溶液加入到 10 mL 的注射器中, 插入的针头直径为 0.8 mm, 针头的移动速率为 6 mm/s, 采用注射器泵推进聚合物溶液, 注射速率为 1.5 mL/h, 采用直流高压发生器作为产生高压静电场的装置, 柱状滚筒接收板上包裹一层铝箔, 根据支撑相聚合物浓度及粘度调节电压, 电压为 13 kV, 接收板的转速为 500 rpm/min, 针头到接收板的竖直高度为 12 cm, 常温下纺丝 5 h。

[0065] (3) 纺丝完后聚合物纤维薄膜在滚筒上 60°C 下加热固化 30 min, 再在真空条件下 80°C 干燥 24 h 得静电纺丝纤维薄膜。

[0066] 2、聚合物电解质的制备

将 0.405 g 的 PEO (M_w 500 000 g/mol) 与 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 按摩尔比 $\text{EO}/\text{Li} = 10 : 1$, 加入到 20 mL 乙腈中搅拌溶解 24 h 得含有 PEO 和锂盐的溶液。将上述含有 PEO 和锂盐的溶液滴加到上述制备的静电纺丝纤维薄膜上, 每次滴加 0.8 mL ($15 \text{ mL}/\text{cm}^3$) 到面积为 $4 \text{ cm} \times 4 \text{ cm}$ 的静电纺丝 PPE 膜表面, 滴加一次后在空气中使溶剂挥发后, 抽真空使离子导电相填充到支撑相的孔隙中, 再滴加, 此操作重复 3 次, 最后在 50°C 下真空干燥 48 h, 得聚合物电

解质样品 S4。

[0067] 实施例 5

本实施例用于说明本发明提供的聚合物电解质及其制备方法。

[0068] 1、静电纺丝纤维薄膜的制备

(1) 在 $V_{\text{丙酮}} : V_{\text{N,N-二甲基甲酰胺}} = 2 : 8$ (丙酮 6 mL, N,N-二甲基甲酰胺 14 mL) 的混合溶剂中加入 P(S-co-MMA) (M_w 450 000 g/mol) 搅拌溶解, 配置质量浓度为 18 wt% 的支撑相聚合物溶液。

[0069] (2) 将上述支撑相聚合物溶液加入到 10 mL 的注射器中, 插入的针头直径为 0.8 mm, 针头的移动速率为 6 mm/s, 采用注射器泵推进聚合物溶液, 注射速率为 1.8 mL/h, 采用直流高压发生器作为产生高压静电场的装置, 柱状滚筒接收板上包裹一层铝箔, 根据支撑相聚合物浓度及粘度调节电压, 电压为 14 kV, 接收板的转速为 500 rpm/min, 针头到接收板的竖直高度为 12 cm, 常温下纺丝 5 h。

[0070] (3) 纺丝完后聚合物纤维薄膜在滚筒上 60°C 下加热固化 30 min, 再在真空条件下 80°C 干燥 24 h 得静电纺丝纤维薄膜。

[0071] 采用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL, JSM-7600FE) 对上述静电纺丝纤维薄膜进行表面形貌分析, SEM 图如图 5, 从图 5 可以看出得到的 P(S-co-MMA) 静电纺丝纤维薄膜的纤维直径约为 3 μm 。

[0072] 2、聚合物电解质的制备

将 0.405 g 的 PEO (M_w 500 000 g/mol) 与 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 按摩尔比 $\text{EO/Li} = 12 : 1$, 加入到 20 mL 乙腈中搅拌溶解 24 h 得含有 PEO 和锂盐的溶液。将上述含有 PEO 和锂盐的溶液滴加到上述制备的静电纺丝纤维薄膜上, 每次滴加 0.8 mL (15 mL/cm³) 到面积为 4 cm × 4 cm 的静电纺丝 P(S-co-MMA) 膜表面, 滴加一次后在空气中使溶剂挥发后, 抽真空使离子导电相填充到支撑相的孔隙中, 再滴加, 此操作重复 3 次, 最后在 50°C 下真空干燥 48 h, 得聚合物电解质样品 S5。

[0073] 实施例 6

本实施例用于说明本发明提供的聚合物电解质及其制备方法。

[0074] 1、静电纺丝纤维薄膜的制备

(1) 在 20 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺中加入 P(VdF-HFP) (M_w 200 000 g/mol) 搅拌溶解, 配置质量浓度为 20 wt% 的支撑相聚合物溶液。

[0075] (2) 将上述支撑相聚合物溶液加入到 10 mL 的注射器中, 插入的针头直径为 0.8 mm, 针头的移动速率为 6 mm/s, 采用注射器泵推进聚合物溶液, 注射速率为 2.0 mL/h, 采用直流高压发生器作为产生高压静电场的装置, 柱状滚筒接收板上包裹一层铝箔, 根据支撑相聚合物浓度及粘度调节电压, 电压为 16 kV, 接收板的转速为 500 rpm/min, 针头到接收板的竖直高度为 8 cm, 常温下纺丝 5 h。

[0076] (3) 纺丝完后聚合物纤维薄膜在滚筒上 60°C 下加热固化 30 min, 再在真空条件下 80°C 干燥 24 h 得静电纺丝纤维薄膜。

[0077] 采用扫描电子显微镜 (SEM, JEOL, JSM-7600FE) 对上述静电纺丝纤维薄膜进行表面形貌分析, SEM 图如图 6, 从图 6 可以看出得到的 P(VdF-HFP) 共聚物静电纺丝纤维薄膜的纤维直径在 500 nm ~ 1.5 μm 左右。

[0078] 2、聚合物电解质的制备

将 0.486 g 的 PEO (M_w 300 000 g/mol) 与 Li (CF₃SO₂) 按摩尔比 E0/Li = 12 : 1, 加入到 20 mL 乙腈中搅拌溶解 24 h 得含有 PEO 和锂盐的溶液。将上述含有 PEO 和锂盐的溶液滴加到上述制备的静电纺丝纤维薄膜上, 每次滴加 0.6 mL (12 mL/cm³) 到面积为 4 cm × 4 cm 的静电纺丝 P(VdF-HFP) 膜表面, 滴加一次后在空气中使溶剂挥发后, 抽真空使离子导电相填充到支撑相的孔隙中, 再滴加, 此操作重复 3 次, 最后在 50°C 下真空干燥 48 h, 得聚合物电解质样品 S6。

[0079] 实施例 7

本实施例用于说明本发明提供的聚合物电解质及其制备方法。

[0080] 1、静电纺丝纤维薄膜的制备

(1) 在 20 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺中加入 PVdF 与 PS 的共混聚合物 (M_w PVdF 370 000 g/mol, M_w PS 400 000 g/mol, 质量比 1: 1) 搅拌溶解, 配置质量浓度为 18 wt% 的支撑相聚合物溶液。

[0081] (2) 将上述支撑相聚合物溶液加入到 10 mL 的注射器中, 插入的针头直径为 0.8 mm, 针头的移动速率为 6 mm/s, 采用注射器泵推进聚合物溶液, 注射速率为 1.5 mL/h, 采用直流高压发生器作为产生高压静电场的装置, 柱状滚筒接收板上包裹一层铝箔, 根据支撑相聚合物浓度及粘度调节电压, 电压为 15 kV, 接收板的转速为 500 rpm/min, 针头到接收板的竖直高度为 10 cm, 常温下纺丝 5 h。

[0082] (3) 纺丝完后聚合物纤维薄膜在滚筒上 60°C 下加热固化 30 min, 再在真空条件下 80°C 干燥 24 h 得静电纺丝纤维薄膜。

[0083] 2、聚合物电解质的制备

将 0.486 g 的 PEO (M_w 300 000 g/mol) 与 LiClO₄ 按摩尔比 E0/Li = 10 : 1, 加入到 20 mL 乙腈中搅拌溶解 24 h 得含有 PEO 和锂盐的溶液。将上述含有 PEO 和锂盐的溶液滴加到上述制备的静电纺丝纤维薄膜上, 每次滴加 0.6 mL (12 mL/cm³) 到面积为 4 cm × 4 cm 的静电纺丝 PVdF 与 PS 的共混聚合物膜表面, 滴加一次后在空气中使溶剂挥发后, 抽真空使离子导电相填充到支撑相的孔隙中, 再滴加, 此操作重复 3 次, 最后在 50°C 下真空干燥 48 h, 得聚合物电解质样品 S7。

[0084] 实施例 8

采用与实施例 1 相同的方法制备聚合物电解质样品 S8, 不同的是离子导电相的吸附量为 0.03 g/cm³。

[0085] 实施例 9

采用与实施例 1 相同的方法制备聚合物电解质样品 S9, 不同的是离子导电相的吸附量为 0.05 g/cm³。

[0086] 实施例 10

采用与实施例 1 相同的方法制备聚合物电解质样品 S10, 不同的是离子导电相的吸附量为 0.06 g/cm³。

[0087] 对比例 1

取 0.078 g LiClO₄ 和 0.50 g PEO 与 PS 的嵌段共聚物 (PEO-b-PS) (M_w PEO 200 000 g/mol, M_w PS 300 000 g/mol) 按摩尔比 E0/Li = 8 : 1, 加入到 20 mL 的乙腈中, 室温下搅拌 24 h

后,在聚四氟乙烯中浇铸成膜,再在 50℃ 下真空烘烤 48 h 得聚合物电解质 DS1。

[0088] 性能测试

导电相吸附量: 吸附前,先称取静电纺丝薄膜的质量,当三次循环吸附完成,再真空抽走溶剂后称取膜的总质量,两者的差异即为吸附量。

[0089] **静电纺丝纤维薄膜的厚度**: 采用金相显微镜(CMM-55E, 上海长方)在放大 200 倍的条件拍照,再根据显微镜在此倍率下的标尺计算出薄膜的实际厚度。

[0090] **静电纺丝纤维薄膜的孔隙率**: 聚合物多孔薄膜的孔隙率采用液浸法测试,正丁醇作为吸收溶剂,平行测试 8 个样品,通过称量吸液前后薄膜质量的变化(孔隙率 (P) = 吸收溶剂的体积 / 原始体积) 得到平均孔隙率。

[0091] **电导率**: 先在手套箱内分别将实施例 1-10 和对比例 1 中制备的聚合物电解质膜样品 S1-S10 和 DS1 夹于两平行的不锈钢片之间(有效面积为 2 cm²),从而形成的电池模型为“不锈钢 | 聚合物电解质膜 | 不锈钢”,然后利用交流阻抗技术,采用上海辰华仪器公司的 CHI660B 型电化学工作站,测量电解质膜的电导率,测试频率范围为 1-100 kHz,扰动信号为 5 mV,测量温度为 25℃。测得的奈奎斯特曲线(Nyquist plot) 与实轴的交点即为聚合物电解质膜的本体电阻 (R_b),然后根据下式计算聚合物电解质膜的电导率 σ :

$$\sigma = l / (A \cdot R_b)$$

其中: l 为聚合物电解质膜的厚度; A 为聚合物电解质膜与电极的接触面积。其结果示于表 1 中。

[0092] 先在手套箱内将实施例 2 制备的聚合物电解质膜样品 S2 夹于两平行的不锈钢片之间,从而形成的电池模型为“不锈钢 | 聚合物电解质膜 | 不锈钢”,然后利用交流阻抗技术,采用上海辰华仪器公司的 CHI660B 型电化学工作站,测量电解质膜的电导率,测试频率范围为 1-100 kHz,扰动信号为 5 mV,测量温度分别为 20℃、30℃、40℃、50℃、60℃、70℃、80℃。测得的奈奎斯特曲线(Nyquist plot) 与实轴的交点即为聚合物电解质膜的本体电阻 (R_b),然后根据下式计算聚合物电解质膜的电导率 σ :

$$\sigma = l / (A \cdot R_b)$$

其中: l 为聚合物电解质膜的厚度; A 为聚合物电解质膜与电极的接触面积。计算得到不同温度下聚合物电解质膜 S2 的电导率,其计算结果如图 11。

[0093] **抗拉强度和断裂伸长率**: 抗拉强度测试采用常规的拉力测试仪器(深圳君瑞),样品为哑铃状,其尺寸为 4 mm × 10 mm,仪器的应变速率为 20 mm/min。测试结果如表 1 和图 7、8。

[0094] **结晶度与玻璃化转变温度**: 采用配有低温系统(FT100)的差分扫描量热仪(DSC, METTLER, DSC823e),采用钢标准物校正,样品重量为 8-10 mg,温度范围从 -70℃ ~ 100℃,加热速率为 5℃ /min,冷却速率为 2℃ /min.,分别记录聚合物电解质膜样品 S1-S10 及 DS1 的结晶度和玻璃化转化温度,聚合物电解质膜样品 S2 的差热分析图如图 9。

[0095] **电化学阻抗**: 测试频率从 1 Hz 到 1 MHz。采用恒温恒湿箱调节温度,温度范围从 20℃ ~ 80℃,测试结果如表 1,聚合物电解质膜样品 S2 的电化学阻抗图如图 10。

[0096] 表 1

	吸附量 (g/cm ³)	孔隙率(%)	厚度 (μm)	离子电导率 (S/cm 室温)	断裂拉伸率 (%)	抗拉强度 (MPa)	电化学阻抗 (R _b)	结晶度 (%)	玻璃化转变温度 (°C)
实施例1	0.045	83	102	1.3×10 ⁻⁵	137	5.43	390	0	-17
实施例2	0.045	79	105	1.5×10 ⁻⁵	220	12.41	350	2	-27
实施例3	0.055	76	98	8.4×10 ⁻⁶	85	2.45	580	30	-16.5
实施例4	0.060	72	95	9.5×10 ⁻⁶	128	4.56	500	32	-25
实施例5	0.040	64	110	1.05×10 ⁻⁵	164	6.25	520	38	-32
实施例6	0.045	68	105	1.12×10 ⁻⁵	174	5.84	470	42	-29
实施例7	0.045	61	107	9.5×10 ⁻⁶	152	7.15	560	25	-19
实施例8	0.03	83	102	7.5×10 ⁻⁶	119	4.46	680	0	-17
实施例9	0.05	83	102	1.1×10 ⁻⁵	141	5.87	460	0	-17
实施例10	0.06	83	102	9.2×10 ⁻⁶	148	6.02	550	0	-17
对比例1	-	-	120	5.4×10 ⁻⁶	58	0.87	1100	0	-23

[0097] 本发明制备的聚合物电解质膜力学强度高、柔韧性好、离子电导率高、热稳定性好、界面稳定性高及电化学稳定性好，并且制备工艺简单，成本低，所制备的材料广泛应用于手机、笔记本电脑等移动设备以及电动汽车等领域，对电池工业的发展具有较强的实际意义。且本发明的聚合物电池，不同于液态或凝胶态电池，不含有增塑剂，不会产生漏液等安全隐患，因而可以在高温环境中使用，不会有燃烧、爆炸等隐患。

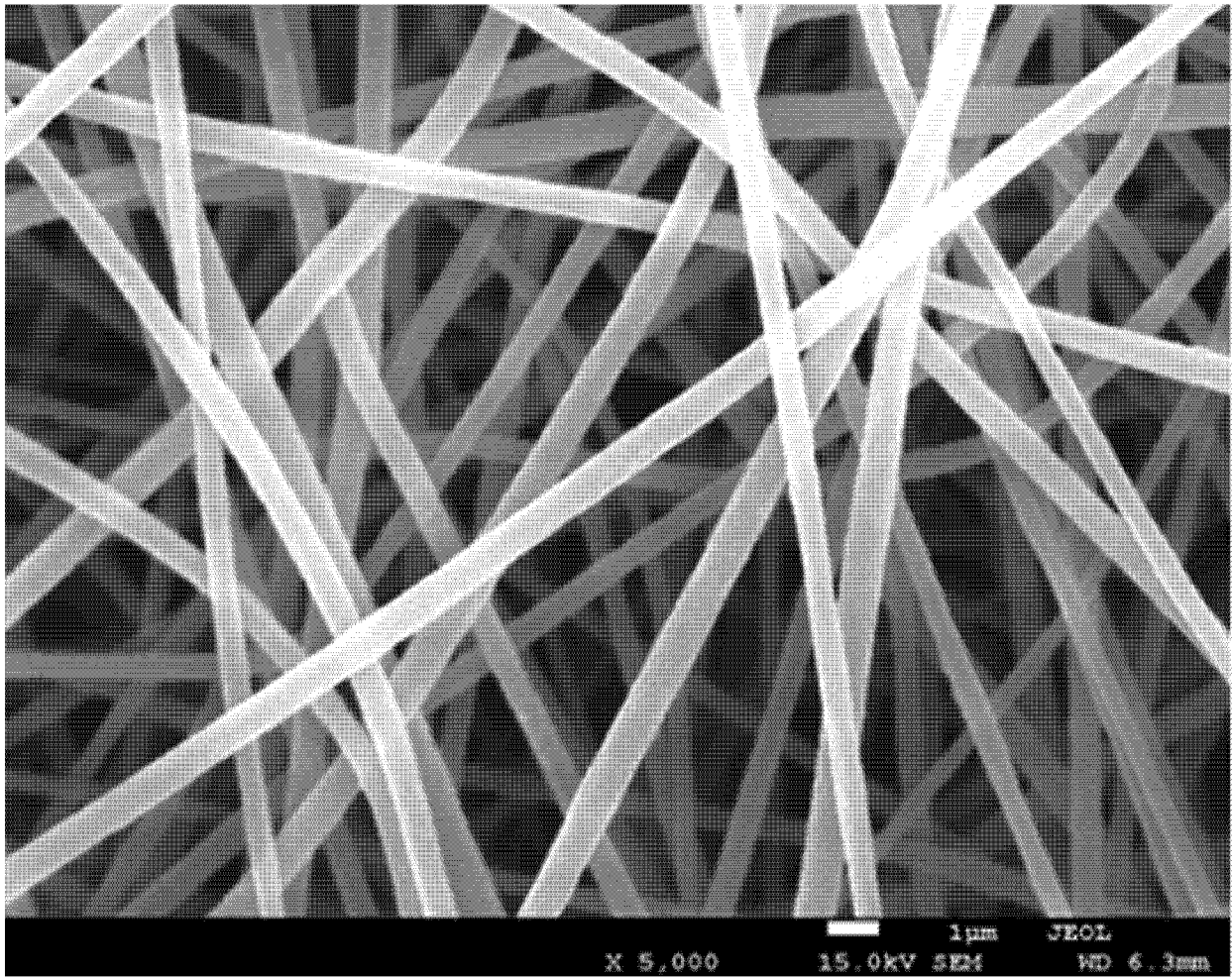


图 1

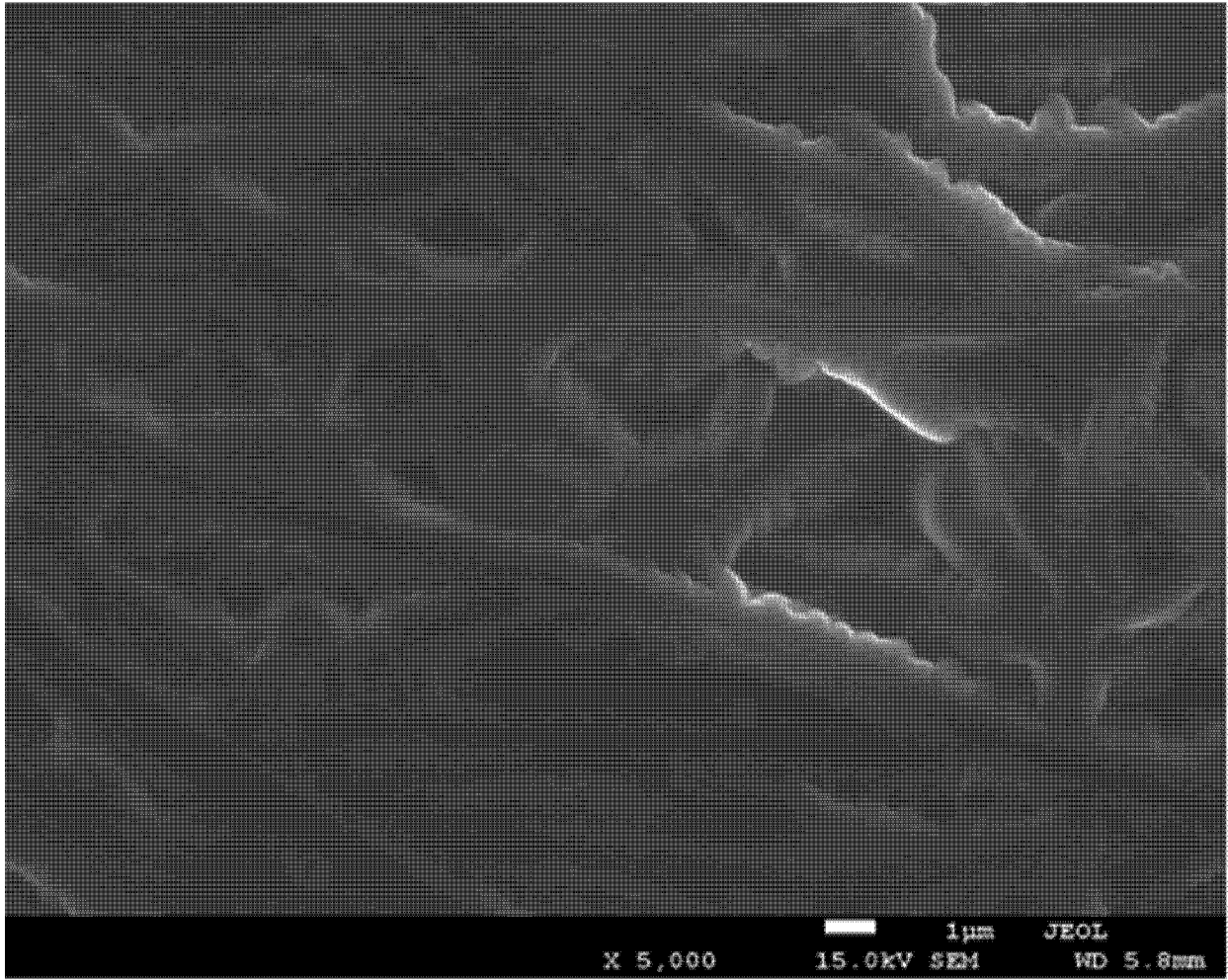


图 2

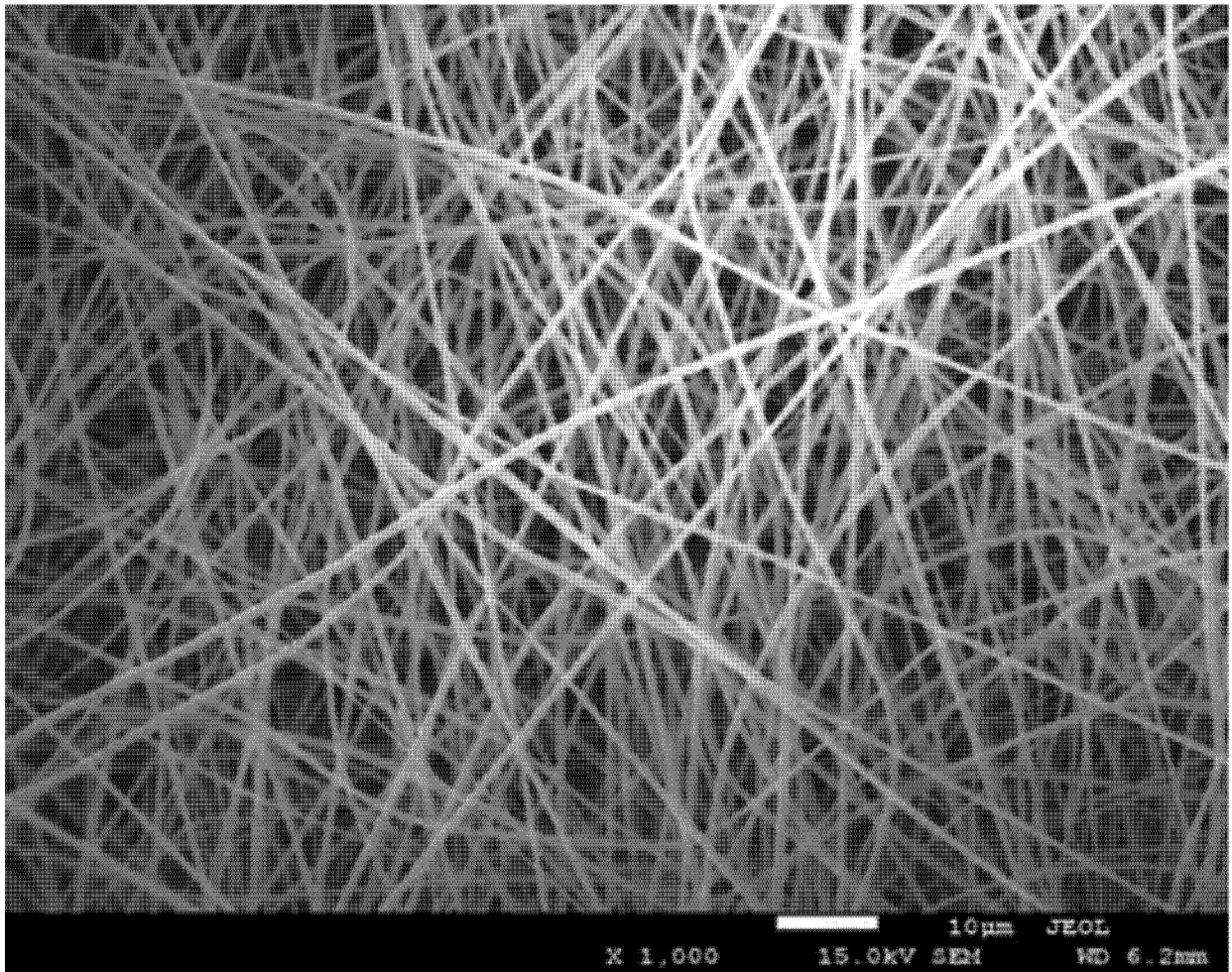


图 3

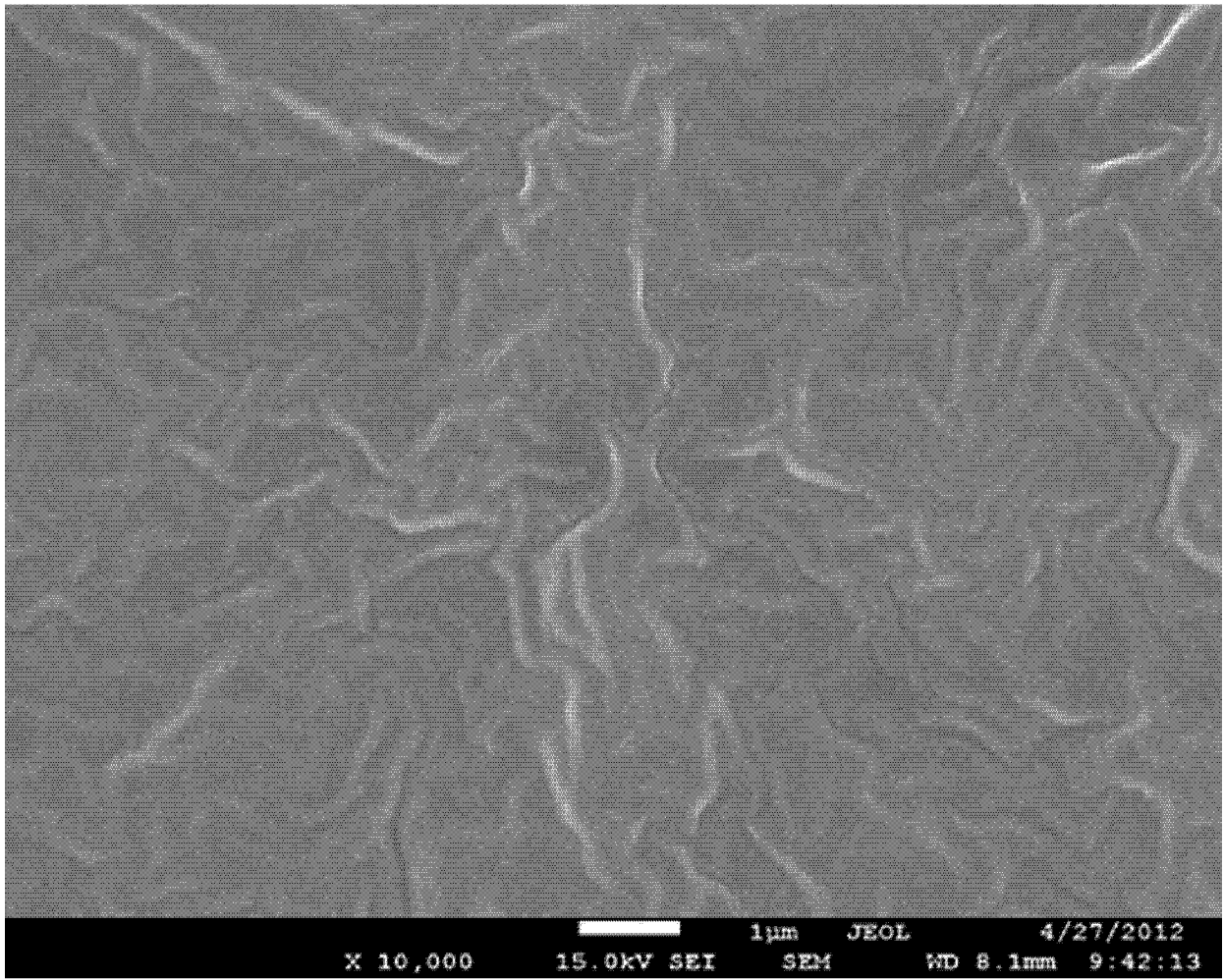


图 4

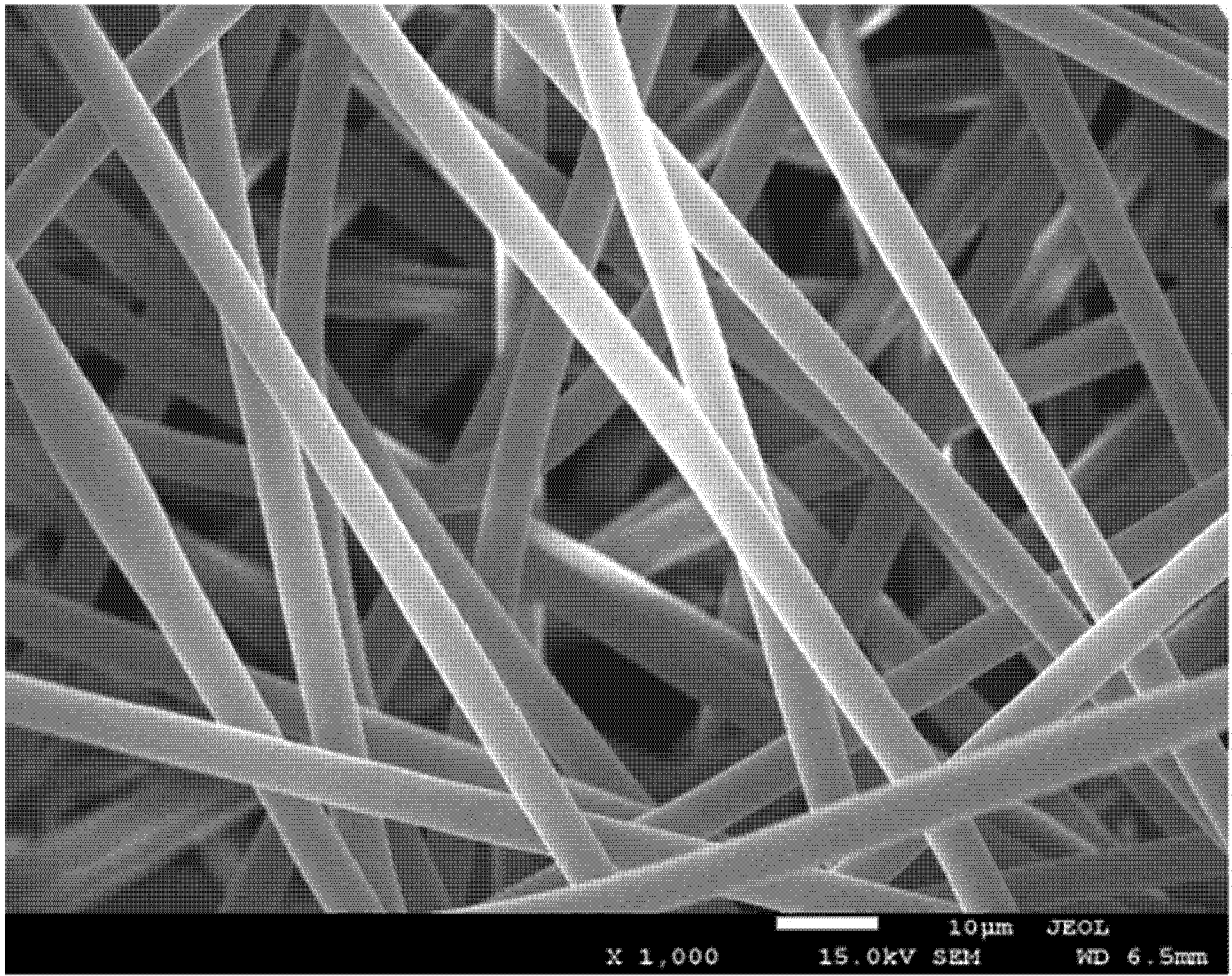


图 5

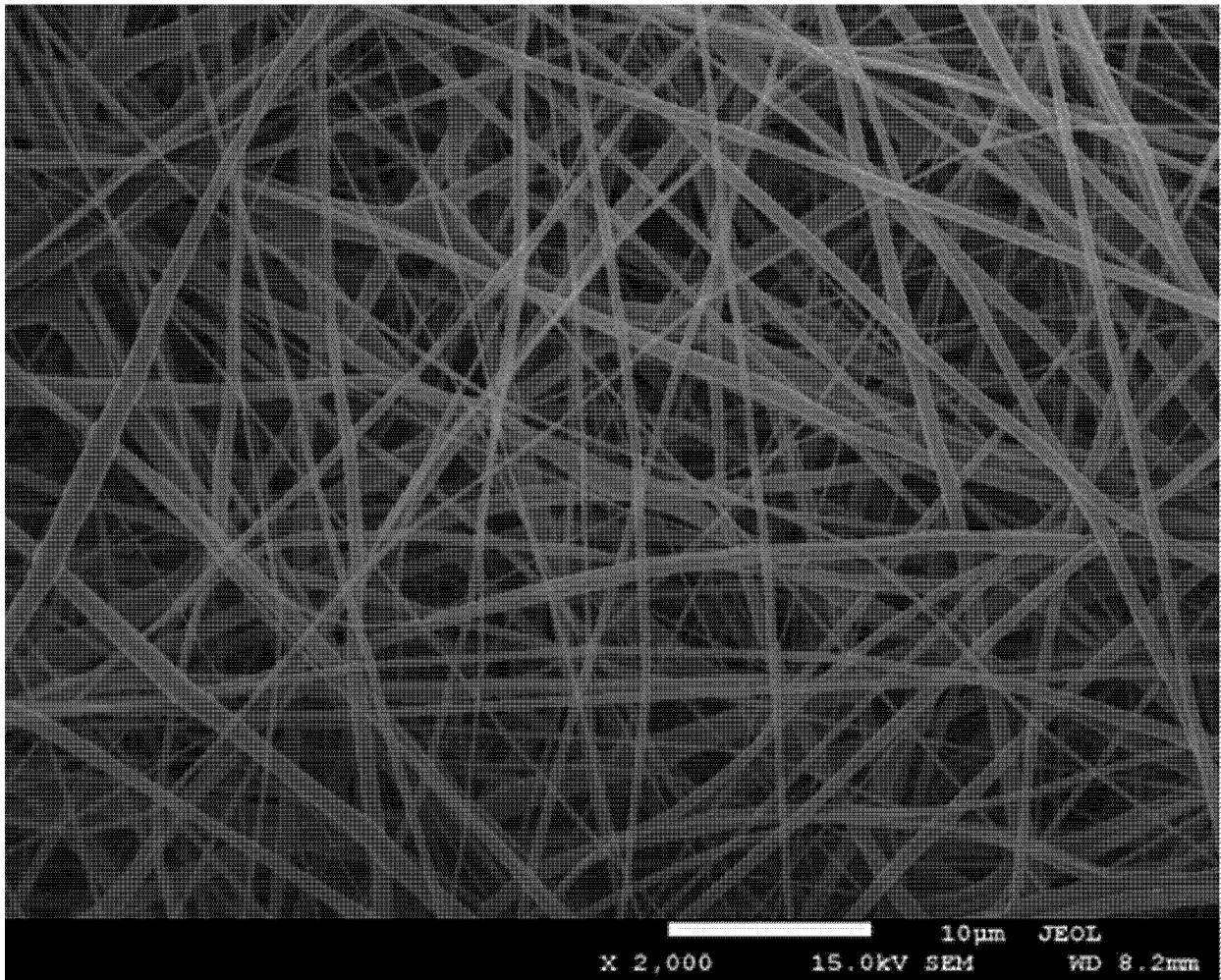


图 6

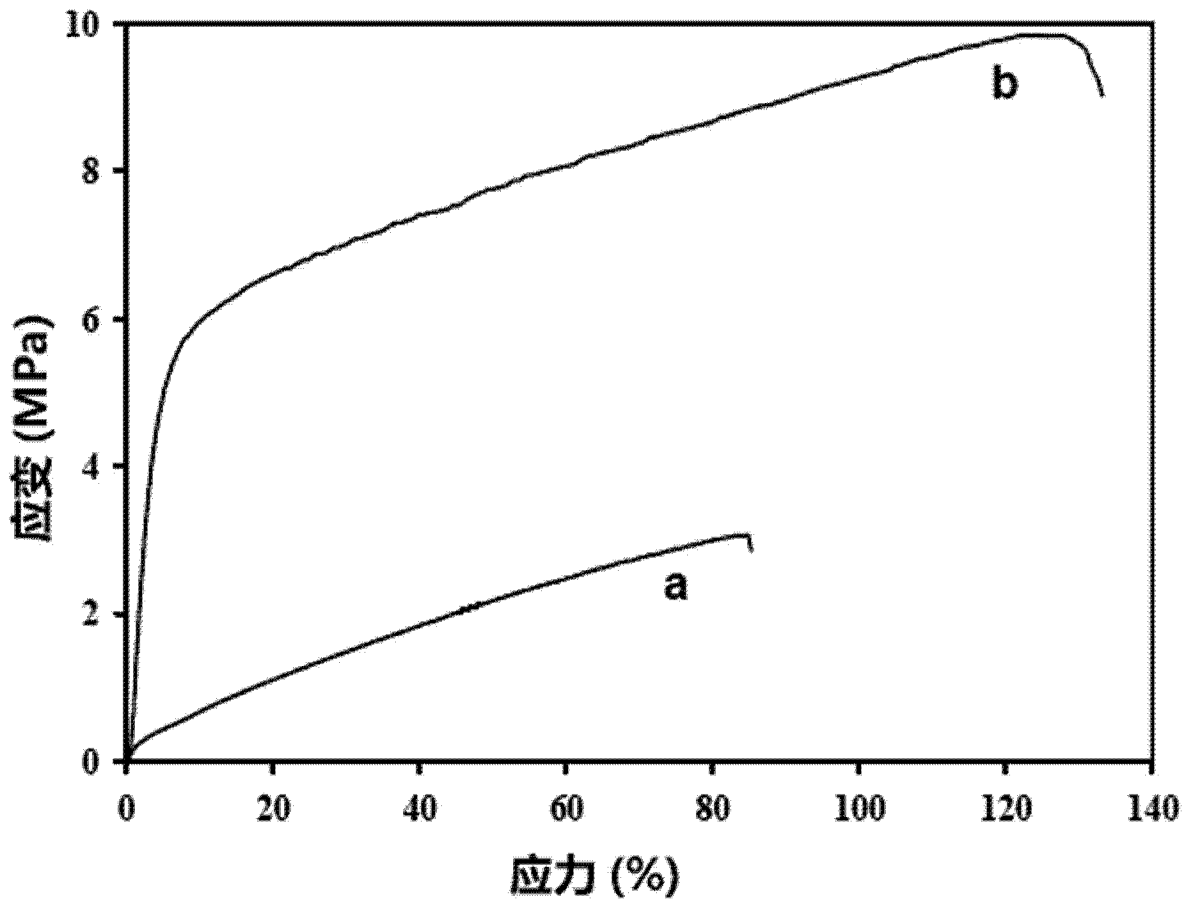


图 7

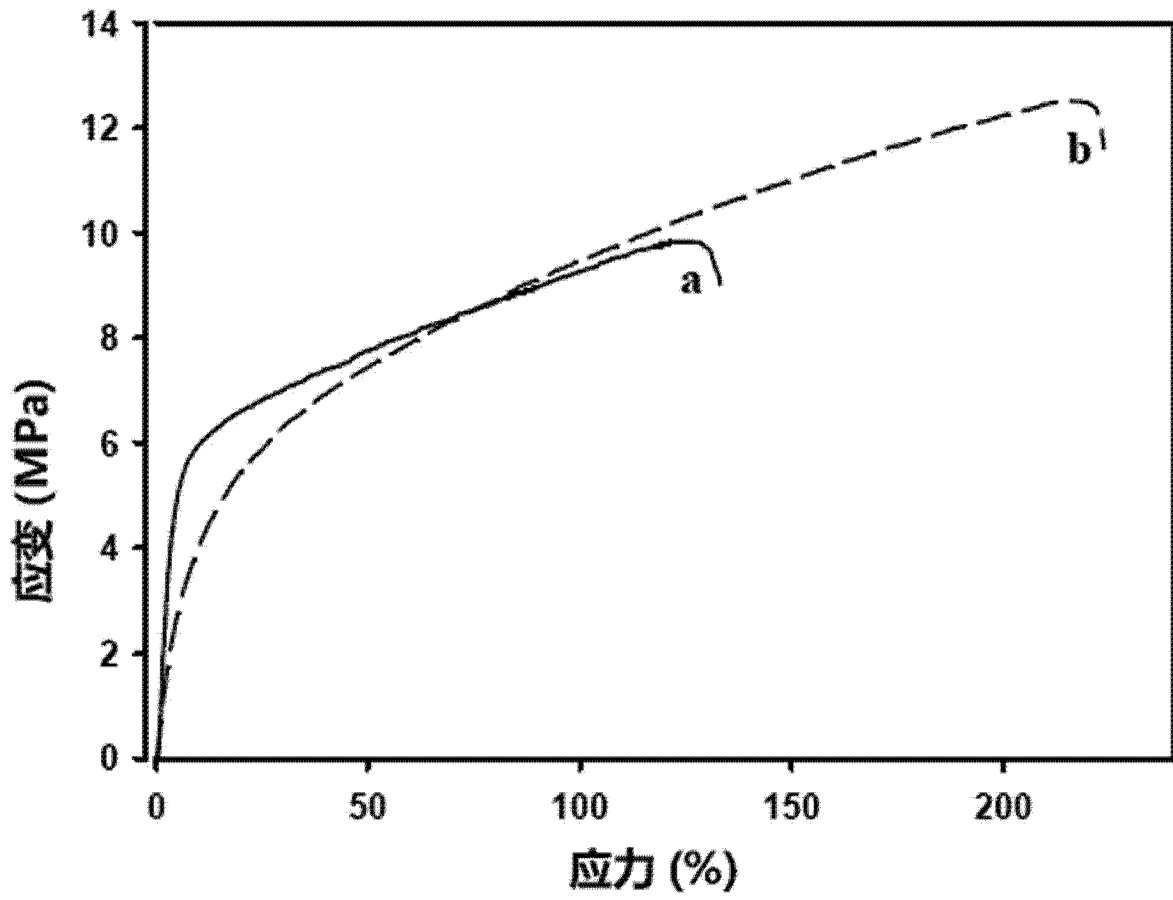


图 8

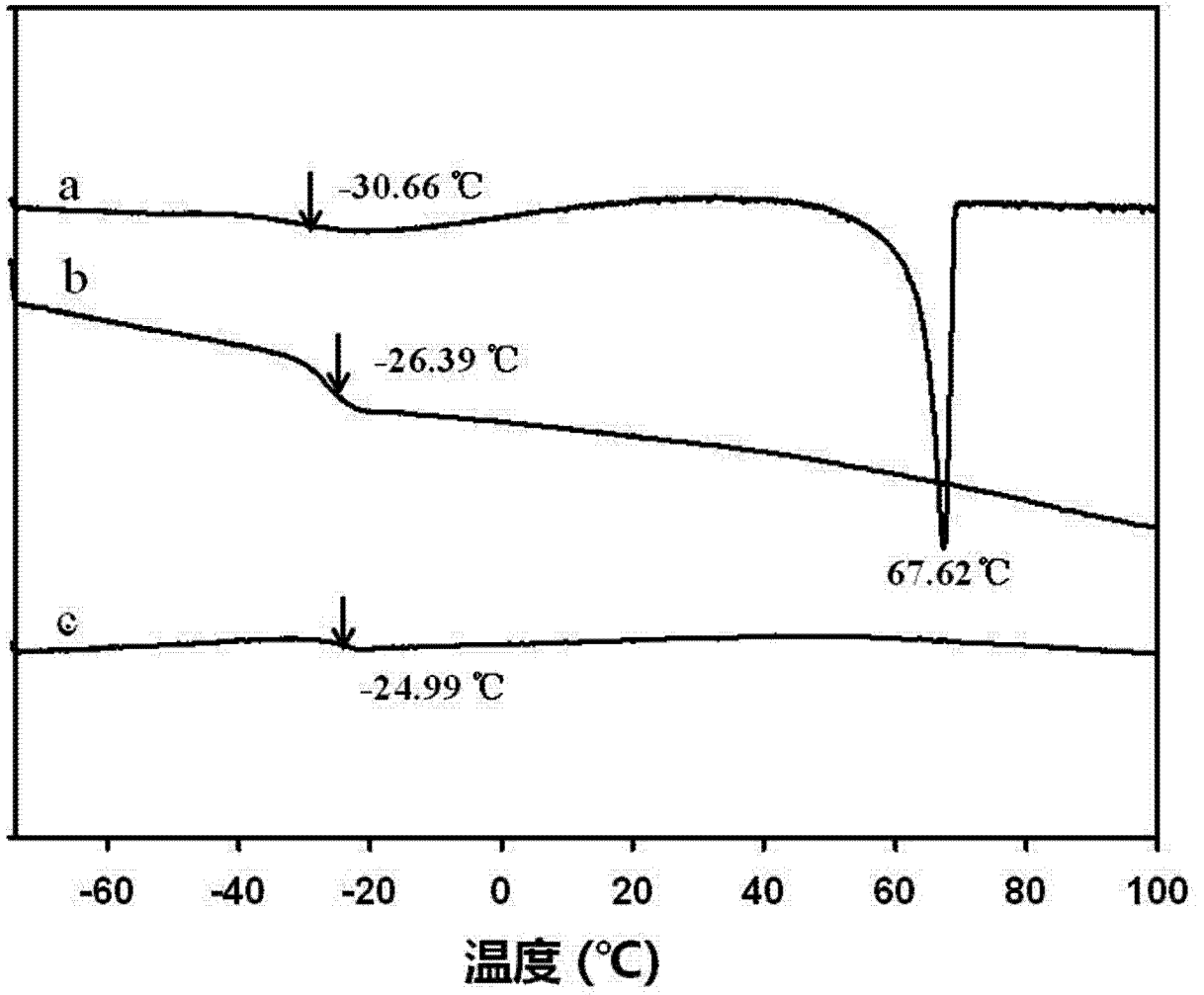


图 9

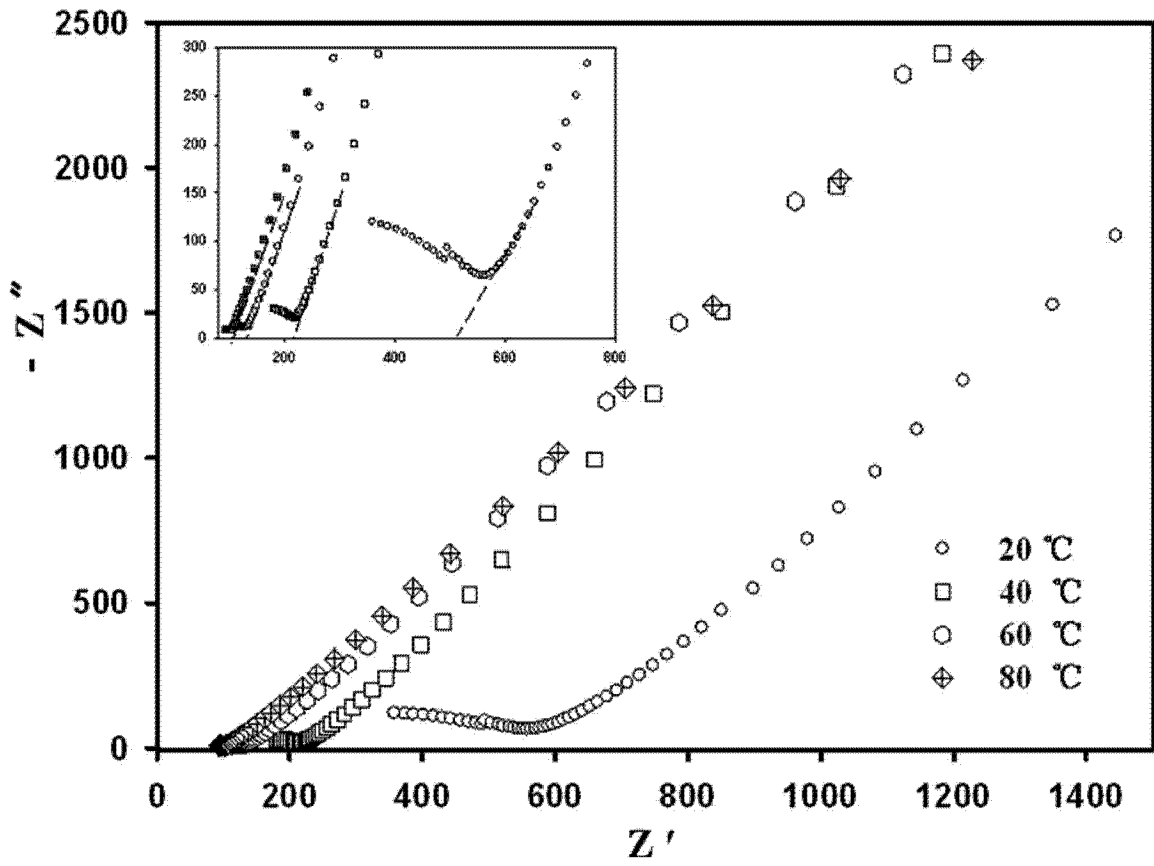


图 10

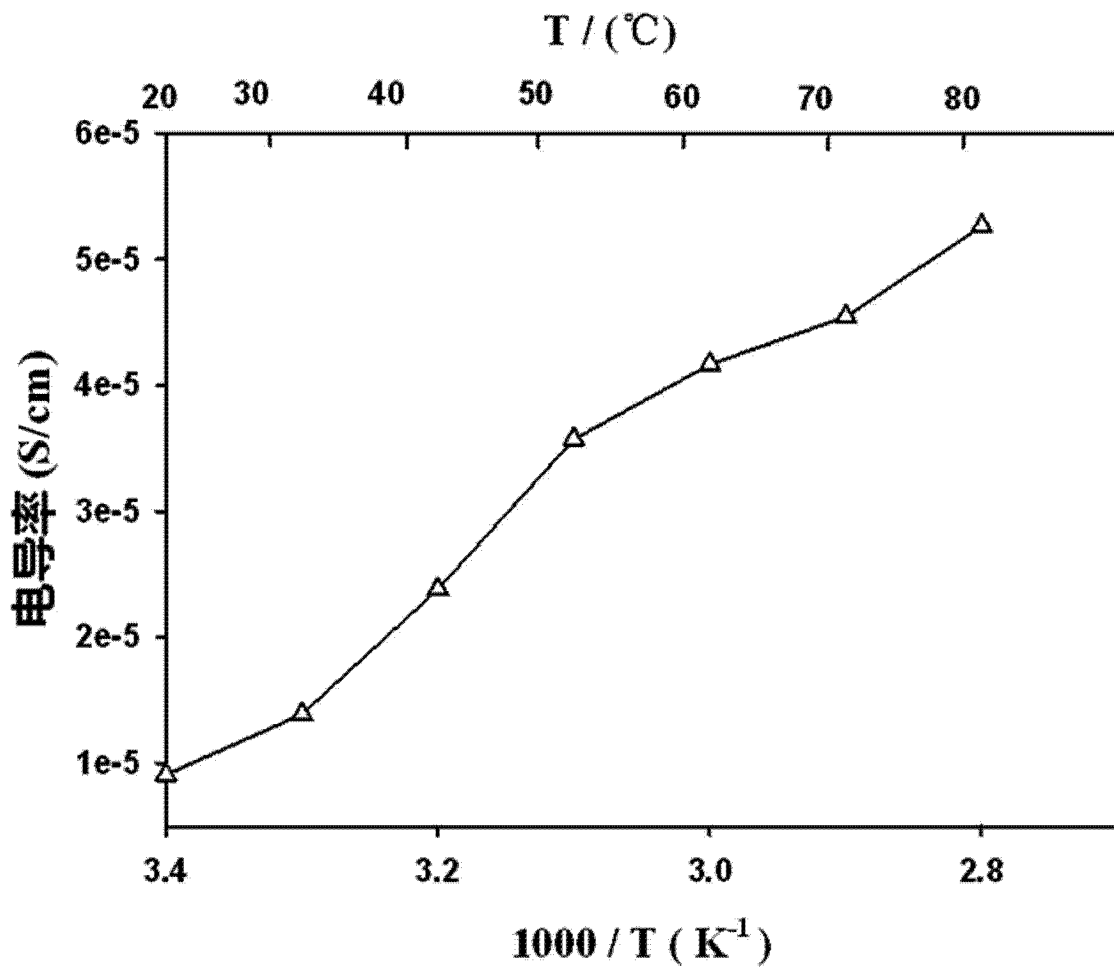


图 11