文章编号：1008－8857(2022)01－0008－08 **DOI**: 10.13259/j.cnki.eri.2022.01.002

PEO/PS/PMMA 聚合物电解质膜的制备及性能研究

郑成日[1]，芦 津[2]，徐苏云[2]
（1. 平北工业大学 日用化工学院，新义州 999093，朝鲜民主主义人民共和国；2. 上海理工大学 环境与建筑学院，上海 200093）

摘 要：聚合物电解质是解决锂离子电池安全性问题的有效途径之一。考察了由聚环氧乙烷（PEO）、聚苯乙烯（PS）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚乙二醇（PEG）和双三氟甲烷磺酰亚胺锂盐（LiTFSI）组成的固体聚合物电解质膜的性能。采用聚合物共混技术制备了一系列复合聚合物电解质膜，通过扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 对膜的形态和晶体结构进行了分析，并详细考察了离子电导率、孔隙率和吸液率等性能。PS 和 PMMA 的加入降低了 PEO 的结晶度，提高了它的拉伸强度。结果表明，当 PEO/PS/PMMA 膜中各组成质量比为 75:10:15 时，聚合物电解质膜具有优良的性能，膜的离子电导率为 3.56×10^{-4} S·cm^{-1}，拉伸强度为 11.56 MPa，孔隙率达到 57.6%，吸液率高达 164.3%。

关键词：离子电池；聚合物电解质；离子电导率；聚环氧乙烷；聚苯乙烯；聚甲基丙烯酸甲酯
中图分类号：TK02 **文献标志码**：A

Performance of composite polymer electrolyte membrane prepared by PEO/PS/PMMA

JEONG Seong Il[1]，LU Jin[2]，XU Suyun[2]
(1. Institute of Daily Chemistry, Pyong Buk University of Technology, Sinuizu 999093, Democratic People's Republic of Korea; 2. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Polymer electrolyte is one of the effective ways to solve the safety problem of lithium ion battery. In this paper, the performance of solid electrolyte membrane composing of polyethylene oxide (PEO), polystyrene (PS), polymethyl methacrylate (PMMA), polyethylene glycol (PEG) and bistrifluoromethanesulfonimide lithium salt (LiTFSI) was evaluated. A series of

收稿日期：2020－12－04
第一作者：郑成日（1984—），男，高级进修生。研究方向：有机化工材料、导电聚合物制备。
E-mail：a18616817967@163.com
通信作者：徐苏云（1983—），女，副教授。研究方向：固体废物处理与资源化利用。
E-mail: xusy@usst.edu.cn

composite polymer electrolyte membranes were prepared by polymer blending technology. Their morphology and crystal structure were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Their properties such as ionic conductivity, porosity, and absorbency were investigated. PS and PMMA can reduce the crystallinity of PEO, which increases its tensile strength. The results show that when the mass ratio of PEO/PS/PMMA is 75:10:15, the polymer electrolyte membrane has excellent performance with ionic conductivity of 3.56×10^{-4} S·cm^{-1}, tensile strength of 11.56 MPa, porosity of 57.6%, and absorbency of 164.3%.

Keywords: lithium ion battery; polymer electrolyte; ionic conductivity; polyethylene oxide; polystyrene; polymethyl methacrylate

随着对移动电话、笔记本电脑等便携式电子设备需求的增加，锂离子电池（LIBS）因高能量密度、柔软、轻便的设计而被广泛地关注和研究[1–2]。选择合适的电解质，对于提高 LIBS 的离子电导率并延长其使用寿命非常重要。包含适量锂盐的固体聚合物电解质具有良好的锂离子选择透过性，且离子电导率和机械强度性能优越[3–5]，因而被作为液体电解质的替代品得以广泛采用[6]。在聚合物中添加锂盐（如 $LiClO_4$）后，虽然离子电导率增强，但机械强度下降[7]。

迄今为止，已有各类聚合物用于固体电解质的制备，如聚环氧乙烷（PEO）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚甲基丙烯酸乙酯（PEMA）、聚乙烯醇（PVA）、聚丙烯酸（PAA）、聚偏二氟乙烯（PVdF）、聚氯乙烯（PVC）、聚丙烯腈（PAN）、聚偏二氟乙烯–六氟丙烯（PVdF–HFP）[8]。其中，PEO 具有最稳定的电化学性能（室温离子电导率一般为 1×10^{-7} S·cm^{-1}），且与其他聚合物相容性良好；然而 PEO 结晶度较高，在室温下的离子电导率差，因而限制了其在聚合物固体电解质中的使用[9]。因此，研究人员提出了许多改进的方法来降低 PEO 的结晶度并提高其离子电导率，例如聚合物共混、添加纳米无机填料和增塑剂等[10–13]。聚合物共混是通过共混两种或多种聚合物来改变聚合物的微观结构和某些物理性质的技术，该方法可用于优化聚合物电解质的性能[14]。例如，Dhatarwal 等[15]采用的 PEO/PMMA 聚合物共混体系达到了较好的性能优化效果；也有研究报道了利用 PEO 混合聚苯乙烯来降低结晶度的方法，以及 PVdF/PEMA、PVC/PMMA、PMMA/PVdF、多元共混物 PVdF/PEO/PS 和 PVdF–HFP/PMMA/PEO 等其他共混物[16–21]。

此外，增塑剂的选择和掺入对聚合物电解质膜的性能影响也较大。添加增塑剂可降低熔融温度，增加链段运动并改善离子电导率[22]。聚乙二醇（PEG）和碳酸乙酯（EC）易渗透到聚合物基质中，降低聚合物链之间的内聚力；PEG 不仅在固体电解质膜制备中可用作增塑剂，而且还可以用作表面活性剂来改善聚苯乙烯（PS）与 PMMA 的相容性。迄今为止，以 PMMA 和 PS 作为添加剂制备 PEO 基聚合物电解质的研究报告鲜有报道。本研究采用 PMMA、PS 和双三氟甲烷磺酰亚胺锂盐（LiTFSI）共混制备 PEO 基聚合物电解质，并对其性能和结构进行分析，旨在评估 PEO、PS 和 PMMA 的相容性，并在制造高分子电解质膜时最大化其离子电导率和拉伸强度。

1　实验部分

1.1　实验材料

PEO（相对分子质量 8 000）、PMMA（相对分子质量 100 000）、PS、LiTFSI、PEG、EC、碳酸丙烯酯（PC）、正丁醇和二甲基乙酰胺（DMAC）等试剂，均购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2　聚合物电解质膜的制备

采用溶液浇铸法制备聚合物电解质膜。将 PEO、PS 和 PMMA 分别以 12% 的固体质量分数溶解至 DMAC 溶液中，然后分别按照如下质量比将 3 种溶液混合：85:15:0、85:10:5、80:10:10、75:10:15、70:10:20、70:5:25。3 种溶液掺混后，

在 80 ℃ 下磁力搅拌 24 h；然后依次添加一定量的 PEG 和 LiTFSI，并在 80 ℃ 下搅拌 12 h。搅拌聚合物溶液直至均匀，然后将溶液平铺在玻璃板上，于 100 ℃ 下真空干燥 24 h，即可制得 PEO/PS/PMMA 聚合物电解质膜。不同掺入量制备的聚合物电解质膜记作：100[PEO/PS/PMMA]−*x*[LiTFSI]−20[PEG] [取 *x*=4、6、8、10、12，分别表示 LiTFSI 掺入量（质量分数）为 4%、6%、8%、10%、12%]。制备好的聚合物膜的厚度为 100～200 μm。

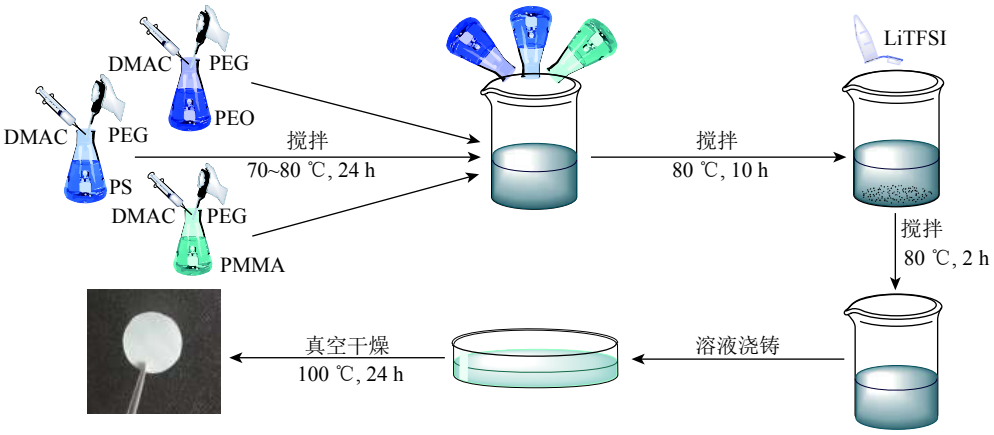


图 1 聚合物电解质的制备

Fig. 1 Preparation of polymer electrolyte

1.3 聚合物电解质膜的性能表征

根据 ASTM D−882 标准[23]，在环境温度 25 ℃ 下以 5 mm·min^{-1} 的拉伸速度测试电解质膜的拉伸强度（拉力试验机，LDS−5，长春试验机研究所）；使用粉末 X 射线衍射仪表征膜的晶体结构（X 射线衍射仪，Bruker D8 Advance，USA），其中 CuKα 辐射的扫描电流和电压分别为 40 kV，40 mA，扫描速率为 0.2 °·min^{-1}，扫描范围为 5°～80°；先对电解质膜进行喷金处理，然后利用扫描电子显微镜（Nova Nano SEM 450，USA）观察其表面形态。

利用电化学工作站（CHI600 型，上海辰华仪器有限公司）确定聚合物电解质膜的交流电阻，离子电导率为

$$\sigma = \frac{d}{R_b \times S} \tag{1}$$

式中：σ 为固体聚合物电解质膜的离子电导率，S·cm^{-1}；d 为固体聚合物电解质膜的厚度，cm；R_b 为本体电阻，Ω；S 为电极面积，cm^2。

测定频率范围为 0.01～10 000 Hz，测试电压为 0.1 V，温度范围为 25～80 ℃。

将所制备的聚合物膜浸入正丁醇中 2 h，然后除去膜表面多余的液体。孔隙率 p 为

$$p = \frac{m_1 - m_2}{\rho V} \times 100\% \tag{2}$$

式中：m_1 、 m_2 分别为沉积前、后膜的质量，g；ρ 为正丁醇的密度，g·cm^{-3}；V 为膜的体积（根据膜的直径和厚度得到），cm^3。

薄膜吸液率的测试方法：将已称重的薄膜在 1 mol·L^{-1} LiTFSI/PEG 电解液中充分浸泡，然后用滤纸吸去薄膜表面多余的电解液，再次称重。薄膜浸泡后增加的质量除以薄膜浸泡前的质量再乘以 100%，即为薄膜吸液率。

2 结果与讨论

2.1 PEO/PS/PMMA 各组成质量比对电解质膜性能的影响

影响聚合物电解质膜的拉伸强度和离子电导率的主要因素包括三元共混聚合物、PEG 和锂盐。通过调节混合比例得到一系列 PEO/PS/PMMA 三元共混聚合物电解质膜，膜的拉伸强度和离子电导率如表 1 所示。从表中可以看出，当 PEO、PS、PMMA 质量比为 75:10:15 时，电

解质膜的拉伸强度和离子电导率达到最高。由于 PMMA 的力学性能良好，初始时随着 PMMA 的加入，电解质膜的拉伸强度增加；但是，当 PMMA 的质量分数大于 20% 时，PEO/PS/PMMA 膜的拉伸强度降低。这可能是因为 PEO 和 PMMA 的相容性不佳。PEO 为结晶性聚合物，PMMA 为无定形聚合物，因此两组分之间存在相界面；对于 PEO/PMMA 共混体系，一定质量分数以上的 PMMA 聚合物易造成共混物发生相分离。当 PEO/PS/PMMA 膜中 PS 的质量分数为 15% 时，其离子电导率最高。与文献[24–25]相比，基于 PEO/PS/PMMA(75:10:15)复合材料的聚合物电解质膜的离子电导率比纯 PEO 或 PEO/PMMA 膜更高。测试结果充分说明，PEO 与 PS、PMMA 复合大大提高了 PEO 聚合物电解质的离子电导率。图 2 为 PEO/PS/PMMA 共混聚合物的链接机理模型。由图中可见，无规结构的 PS 和 PMMA 链以分支形状连接到线性聚合物的 PEO 主链上，由于共混聚合物分子链中分支多，因此降低了PEO 的结晶度。固体聚合物电解质的无定形相有助于锂离子在聚合物网络中快速移动，从而提高离子电导率。

表 1　不同 PEO、PS、PMMA 质量比对聚合物电解质膜的拉伸强度和离子电导率的影响

Tab. 1　Influence of PEO, PS, PMMA mass ratio on tensile strength and ionic conductivity of polymer electrolyte membrane

PEO、PS、PMMA质量比	拉伸强度/MPa	伸长率/%	离子电导率/(S·cm^{-1})	参考文献
85:15:0	8.82	116.50	4.02×10^{-5}	本文
85:10:5	9.40	135.10	4.68×10^{-5}	本文
80:10:10	9.65	146.48	7.29×10^{-5}	本文
75:10:15	11.56	218.80	1.02×10^{-4}	本文
70:10:20	8.58	122.56	9.10×10^{-6}	本文
70:5:25	6.82	123.10	1.21×10^{-6}	本文
85:0:15	—	—	2.50×10^{-5}	文献[24]
100:0:0	—	—	1.51×10^{-6}	文献[25]

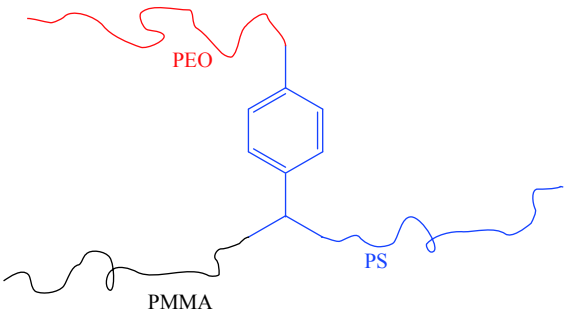


图 2　PEO/PS/PMMA 共混聚合物的链接机理模型

Fig. 2　Chaining mechanism model for PEO/PS/PMMA polymer blends

2.2　LiTFSI 添加量对聚合物电解质膜性能的影响

LiTFSI 添加量对聚合物电解质膜力学性能的影响如表 2 所示。拉伸强度是 LIBS 体系中聚合物电解质膜所需的特性之一，其对于延长电解质膜的使用寿命非常重要。从表 2 中可知，LiTFSI 质量分数越高，聚合物电解质膜的拉伸强度越低。这是由于聚合物中存在 LiTFSI，该盐可能会降低 PEO/PS/PMMA 三元混合物的相容性，因为 LiTFSI 在 PMMA 或 PS 中的分散性不佳，因此会干扰链的规则性。

表 2 LiTFSI 添加量对聚合物电解质膜力学性能的影响

Tab. 2 Effect of LiTFSI addition on mechanical properties of polymer electrolyte membrane

LiTFSI添加量(质量分数)/%	拉伸强度/MPa	伸长率/%
4	10.96	216.10
6	10.52	215.56
8	8.85	187.82
10	8.86	152.61
12	8.10	129.18

图 3 为不同 LiTFSI 添加量的 PEO/PS/PMMA 聚合物电解质的离子电导率随温度 T 的变化。从图中可以看出，随着温度上升，离子电导率相应增加。由于随着温度上升，聚合物在黏流状态下具有更强的链段运动能力，因此固体电解质膜的离子电导率增加。100[PEO/PS/PMMA]−10[LiTFSI]−20[PEG] 在 25 ℃ 下的离子电导率达到 2.00×10^{-4} S·cm^{-1}，80 ℃ 时离子电导率达到 3.98×10^{-3} S·cm^{-1}。而纯 PEO 基电解质在室温条件下的电导率仅为 6.18×10^{-6} S·cm^{-1}，80 ℃ 时离子电导率可提升至 1.08×10^{-3} S·cm^{-1} [26]。LiTFSI 是一种具有较大阴离子体积的锂盐，温度升高有利于增强其在 PEO 基体中的溶解性，进而提高聚合物电解质的离子电导率。

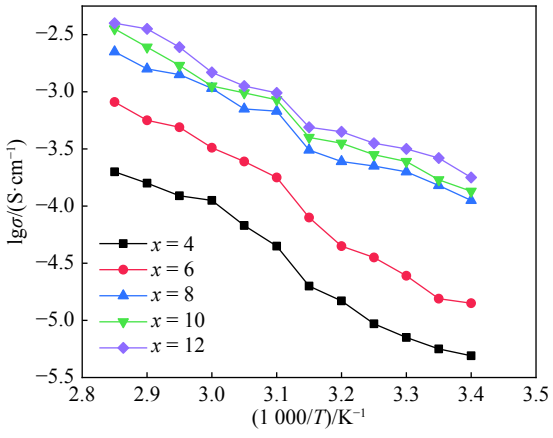


图 3 100[PEO/PS/PMMA] −x[LiTFSI]−20[PEG] 电解质膜的离子电导率与温度的关系

Fig. 3 Relationship between ionic conductivity of 100[PEO/PS/PMMA]-x[LiTFSI]-20[PEG] and temperature

2.3 增塑剂对聚合物电解质膜性能的影响

以不同增塑剂类型制备的聚合物电解质膜，其拉伸强度和离子电导率如表 3 所示。由表中可以看出，随着增塑剂的添加，聚合物电解质膜的拉伸强度趋于降低。这是因为当增塑剂渗透到聚合物分子链中时，链之间的距离增加，造成相互作用力减弱。但是由于增塑剂可以降低聚合物的结晶度，提高链段运动能力和锂盐的解离度，因此随着增塑剂的添加，聚合物电解质膜的离子电导率增加。当 PEG 用作增塑剂时膜的离子电导率最高，表明 PEG 在改善聚合物材料(PEO、PS、PMMA)的相容性方面优于碳酸乙烯酯或碳酸丙烯酯。这是因为其较高的介电常数有利于离子电导率的提升。与其他聚合物电解质(例如，PEO/PMMA/$AgNO_3$/PEG[27]和PEO/$LiCF_3SO_3$/PEG[28]等)相比，本研究制得的聚合物电解质膜具有更好的离子电导率和拉伸强度。

表 3 增塑剂类型对聚合物电解质膜拉伸强度和离子电导率的影响

Tab. 3 Influence of plasticizer type on tensile strength and ionic conductivity of polymer electrolyte membrane

类型	增塑剂质量分数/%	拉伸强度/MPa	T=298 K时离子电导率/(S·cm^{-1})	参考文献
PEG	10	5.30	1.33×10^{-5}	[28]
	15	4.20	1.71×10^{-5}	
	20	3.90	8.73×10^{-6}	
PEG	10	10.98	9.18×10^{-5}	本文
	15	10.86	1.80×10^{-4}	
	20	9.80	3.56×10^{-4}	
EC	10	10.50	3.18×10^{-6}	本文
	15	9.96	8.56×10^{-5}	
	20	8.82	9.64×10^{-4}	
PC	10	10.50	3.18×10^{-6}	本文
	15	9.80	1.26×10^{-5}	
	20	8.20	6.18×10^{-5}	

2.4 聚合物电解质膜的孔隙率和吸液率

图 4(a) 为纯 PEO 膜和 75PEO−25[PS/PMMA] 膜的孔隙率。结果表明，当聚合电解质膜中 PMMA 的质量分数高于 15%时，聚合物电解质

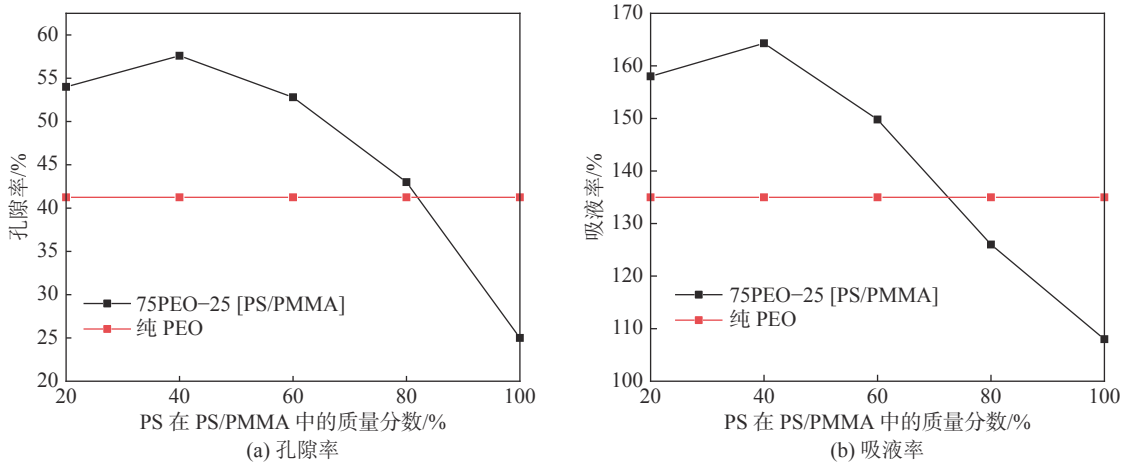


图 4　纯 PEO 膜和 75PEO−25[PS/PMMA] 膜的孔隙率、吸液率

Fig. 4　The porosity and the absorbency of pure PEO membrane and 75PEO−25[PS/PMMA]membrane

膜的孔隙率变小，这主要是因为 PEO 和 PMMA 的相容性不好。固定聚合物电解质膜（75PEO−25[PS/PMMA]）中 PEO 质量分数为 75%、PS 与 PMMA 的总质量分数为 25%，改变 PS 和 PMMA 的比例，研究膜的孔隙率、吸液率的变化。图 4(b) 为 75PEO−25[PS/PMMA] 膜随着 PS 在 PS/PMMA 中质量分数改变时吸液率的变化情况，并与纯 PEO 膜进行比较。随着 PMMA质量分数增加、PS 质量分数减少，膜的孔隙率增加，因此吸液率也增加。当 PS/PMMA 中 PS 的质量分数达到 40%时，膜的吸液率达到 164.3%。

当 PEO、PS、PMMA 质量比为 75:10:15 时，膜的孔隙率和吸液率最高。聚合物电解质膜的功能是传输离子并防止正极和负极短路，因此膜的吸液率直接影响锂离子迁移率的大小。添加 PS 和 PMMA 所产生的孔洞一方面提高了薄膜的孔隙率，另一方面增加了薄膜对电解液的吸附，从而提高了薄膜的离子电导率。

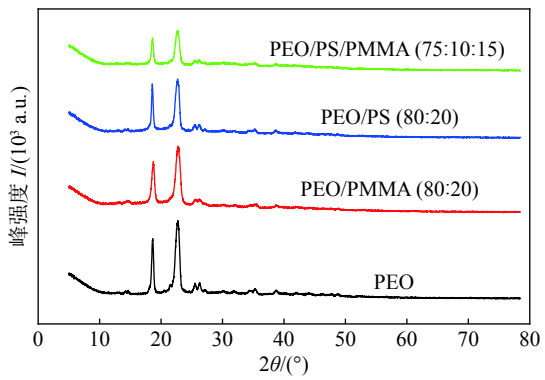


图 5　共混聚合物电解质膜的 XRD 图谱

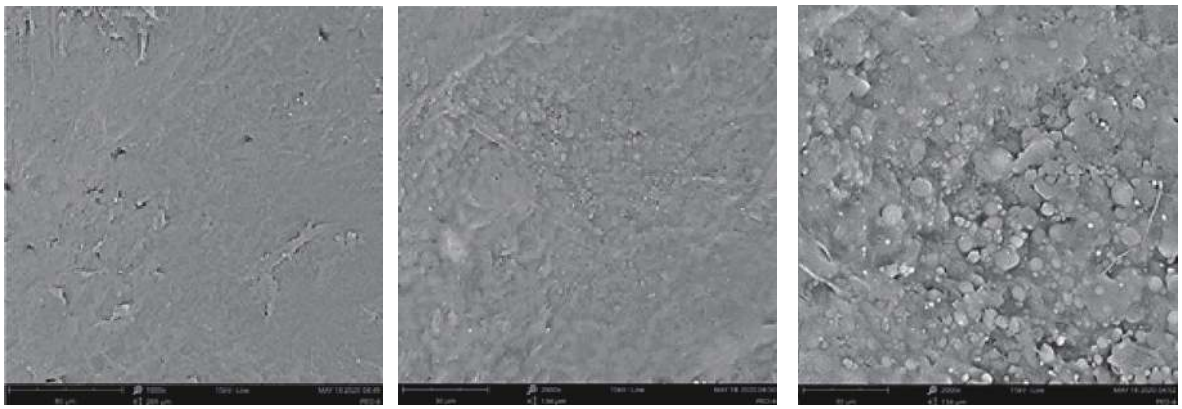
Fig. 5　XRD patterns of polymer electrolyte membrane

2.5　聚合物电解质膜的 XRD 测试结果

PEO 基聚合物电解质膜的 XRD 图谱如图 5 所示。由图中可见，PEO 在衍射角（2θ）分别为 18.64°和 22.78°时具有明显的峰，表明该材料结晶性较强。与 PEO/PMMA(80:20) 共混聚合物电解质相比，PEO/PS(80:20) 共混聚合物电解质膜的衍射峰强度更低。然而，添加 PS 和 PMMA 后，相应的衍射峰的位置没有改变，表明该材料的晶体结构可能没有改变。PEO/PS/PMMA(75:10:15) 共混聚合物电解质膜的衍射峰强度有所降低，说明 PS 和 PMMA 的加入可降低 PEO 基质的结晶度并提高电解质材料的离子电导率。这是因为 PS 和 PMMA 的结晶度较低，增强了 PEO 链的无序化。结果表明，PEO/PS/PMMA 共混聚合物电解质膜的离子电导率比 PEO 基聚合物电解质膜的更高。

2.6　聚合物电解质膜的 SEM 分析

PEO 基聚合物电解质膜的 SEM 图谱如图 6 所示。图 6(a) 显示了 PEO 基 PEG/LiTFSI 聚合物电解质膜的表面粗糙，并带有一些微孔，这些微孔在采用溶液浇铸法制备的 PEO 聚合物电解质膜中很常见，这些微孔是由制备膜的过程中溶剂的快速蒸发引起的。随着 PEO 浓度增加到 PMMA，表面形态从平滑到粗糙的变化[29]。PEO



(a) PEO (b) PEO/PS/PMMA (75:10:15) (c) PEO/PS/PMMA (70:10:20)

图 6 PEO 基 PEG/LiTFSI 固体聚合物电解质膜的 SEM 显微照片

Fig. 6 SEM images of PEO based PEG/LiTFSI solid polymer electrolytes

基聚合物电解质膜表面上的粗糙形貌，说明 PEO 的结晶度较高。为了提高离子电导率，需要通过形成 Li^+ 迁移通道来提高 Li^+ 的迁移速率。Li^+ 的迁移是由聚合物链段运动引起的，Li^+ 的迁移主要是在聚合物的非晶区中进行。因此，如果聚合物电解质平面粗糙，则有更多的结晶区，离子电导率降低。对聚合物电解质表面粗糙程度可通过 SEM表征来说明，如图 6(b) 和 6(c) 显示了基于 PEO/PS/PMMA 共混物的固体聚合物电解质膜的 SEM 照片。当 PEO/PS/PMMA 各组分质量比为 75:10:15时，膜表面稍微粗糙、没有任何孔，没有任何相分离，表明该比例条件下聚合物基质之间具有较好的混溶性；然而当 PEO/PS/PMMA 共混聚合物各组分质量比为 70:10:20 时，聚合物电解质膜的表面不均匀，表明当 PMMA 掺入过量时，会使聚合物电解质膜发生相分离，从而导致离子电导率降低。

3 结 论

利用溶液浇铸法成功制备了尺寸稳定的 PEO/PS/PMMA−PEG/LiTFSI 共混聚合物电解质。PS 和 PMMA 的加入能有效改善共混聚合物电解质膜的离子电导率和拉伸强度。LiTFSI 的添加能改善聚合物电解质膜的离子电导率，但会使膜的拉伸强度趋于降低。当 PEO/PS/PMMA 膜中各组分的质量比为 75:10:15 时，聚合物电解质膜具有较好的性能，在室温下 PEO/PS/PMMA 共混聚合物电解质膜的离子电导率为 $3.56 \times 10^{-4}\ S \cdot cm^{-1}$。当 PEG 用作增塑剂时，膜的离子电导率和拉伸强度最高。本文所制备的 PEO/PS/PMMA 聚合物电解质膜为制造锂电池提供了研究基础。

参考文献：

[1] GUO M K, ZHOU B H, HU J, et al. Porous polymer electrolyte based on poly(vinylidene fluoride)/comb-liked polystyrene via ionic band functionalization[J]. Journal of Membrane Science, 2018, 564: 663 − 671.

[2] 刘旭燕, 孙超, 韩艳, 等. 锂离子电池二氧化锡负极材料研究进展 [J]. 上海理工大学学报, 2018, 40(4): 342 − 350.

[3] DHATARWAL P, SENGWA R J. Dielectric relaxation, Li-ion transport, electrochemical, and structural behavi our of PEO/PVDF/$LiClO_4$/TiO_2/PC-based plasticized nanocomposite solid polymer electrolyte films[J]. Com posites Communications, 2020, 17: 182 − 191.

[4] LI T Y, CUI Y, FAN L L, et al. A self-healing liquid metal anode with PEO-Based polymer electrolytes for rechargeable lithium batteries[J]. Applied Materials Today, 2020, 21: 100802.

[5] BANITABA S N, SEMNANI D, HEYDARI-SOURESHJANI E, et al. The effect of concentration and ratio of ethylene carbonate and propylene carbonate plasticizers on characteristics of the electrospun PEO-based electrolytes applicable in lithium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2020, 347: 115252.

[6] BERGFELT A, RUBATAT L, MOGENSEN R, et al. d_8-poly(methyl methacrylate)-poly[(oligo ethylene glycol) methyl ether methacrylate] tri-block-copolymer electrolytes: Morphology, conductivity and battery

performance[J]. Polymer, 2017, 131: 234 − 242.
[7] ROCHLIADI A, BUNDJALI B, ARCANA I M, et al. Polymer electrolyte membranes prepared by blending of poly(vinyl alcohol)-poly(ethylene oxide) for lithium battery application[C]//Proceedings of the Joint Inter national Conference on Electric Vehicular Tech nology and Industrial, Mechanical, Electrical and Chemical Engineering (ICEVT & IMECE). Surakarta, Indonesia Surakarta, Indonesia: IEEE, 2015: 370 − 373.
[8] DHATARWAL P, SENGWA R J. Dielectric and electrical characterization of (PEO-PMMA)-LiBF$_4$-EC plasticized solid polymer electrolyte films[J]. Journal of Polymer Research, 2017, 24: 135.
[9] 刘辉, 崔新宇, 顾大明, 等. PEO 基聚合物电解质的制备 [J]. 哈尔滨工业大学学报, 2014, 46(10): 124 − 128.
[10] TSAO C H, KUO P L. Poly(dimethylsiloxane) hybrid gel polymer electrolytes of a porous structure for lithium ion battery[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 489: 36 − 42.
[11] SENGWA R J, DHATARWAL P. Predominantly chain segmental relaxation dependent ionic conductivity of multiphase semicrystalline PVDF/PEO/LiClO$_4$ solid polymer electrolytes[J]. Electrochimica Acta, 2020, 338: 135890.
[12] SHI J, XIONG H G, YANG Y F, et al. Nano-sized oxide filled composite PEO/PMMA/P(VDF-HFP) gel polymer electrolyte for rechargeable lithium and sodium batteries[J]. Solid State Ionics, 2018, 326: 136 − 144.
[13] WANG W W, FANG Z Q, ZHAO M, et al. Solid polymer electrolytes based on the composite of PEO-LiFSI and organic ionic plastic crystal[J]. Chemical Physics Letters, 2020, 747: 137335.
[14] SHARMA P, KANCHAN D K, GONDALIYA N, et al. Jayswal, Conductivity relaxation in Ag^+ ion conducting PEO-PMMA-PEG polymer blends[J]. Ionics, 2013, 19(2): 301 − 307.
[15] DHATARWAL P, CHOUDHARY S, SENGWA R J. Electrochemical performance of Li^+-ion conducting solid polymer electrolytes based on PEO-PMMA blend matrix incorporated with various inorganic nanoparticles for the lithium ion batteries[J]. Composites Communi cations, 2018, 10: 11 − 17.
[16] 桑威纳, 邓纯, 任世杰, 等. PVDF/PEO/PS 交联复合型凝胶聚合物电解质薄膜的制备及性能测试 [J]. 塑料工业, 2017, 45(5): 112 − 115.
[17] FRANCIS K M G, SUBRAMANIAN S, SHUNMUGAVEL K, et al. Lithium ion-conducting blend polymer electrolyte based on PVA-PAN doped with lithium nitrate[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2016, 55(1): 25 − 35.
[18] PONGSUK P, PUMCHUSAK J. Effects of halloysite nanotubes on ionic conductivity, morphology, crystall inity and mechanical properties of PEO-based solid polymer electrolyte[J]. MaterialsToday:Proceedings, 2019, 17: 1956 − 1963.
[19] RAJENDRAN S, KANNAN R, MAHENDRAN O. An electrochemical investigation on PMMA/PVdF blend-based polymer electrolytes[J]. Materials Letters, 2001, 49(3-4): 172 − 179.
[20] WANG H, LIN C, YAN X H, et al. Mechanical property-reinforced PEO/PVDF/LiClO$_4$/SN blend all solid polymer electrolyte for lithium ion batteries[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 869: 114156.
[21] TAN S M, JOHAN M R. Effects of MnO_2 nano-particles on the conductivity of PMMA-PEO-LiClO$_4$-EC polymer electrolytes[J]. Ionics, 2011, 17(6): 485 − 490.
[22] KUMAR M, SEKHON S S. Role of plasticizer' s dielectric constant on conductivity modification of PEO–NH_4F polymer electrolytes[J]. European Polymer Journal, 2002, 38(7): 1297 − 1304.
[23] ASTM D-822, Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting [S]. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995.
[24] YAP Y L, YOU A H, TEO L L. Preparation and characterization studies of PMMA– PEO-blend solid polymer electrolytes with SiO_2 filler and plasticizer for lithium ion battery[J]. Ionics, 2019, 25(7): 3087 − 3098.
[25] DAS S, GHOSH A. Effect of plasticizers on ionic conductivity and dielectric relaxation of PEO-LiClO$_4$ polymer electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2015, 171: 59 − 65.
[26] 赵嫣然, 陈少杰, 陶益成, 等. 新型 PEO/LPOS 复合聚合物电解质的制备与性能研究 [J]. 储能科学与技术, 2016, 5(5): 730 − 734.
[27] SHARMA P, KANCHAN D K. A comparison of effect of PEG and EC plasticizers on relaxation dynamics of PEO-PMMA-$AgNO_3$ polymer blends[J]. Ionics, 2013, 19(9): 1285 − 1290.
[28] KLONGKAN S, PUMCHUSAK J. Effects of nano alumina and plasticizers on morphology, ionic conductivity, thermal and mechanical properties of PEO-LiCF_3SO_3 solid polymer electrolyte[J]. Electrochimica Acta, 2015, 161: 171 − 176.
[29] REDDY M R, SUBRAHMANYAM A R, REDDY M M, et al. X-RD, SEM, FT-IR, DSC studies of polymer blend films of PMMA and PEO[J]. MaterialsToday: Proceedings, 2016, 3(10): 3713 − 3718.