



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104167563 B

(45) 授权公告日 2016.05.11

(21) 申请号 201410401755.2

CN 101814628 A, 2010.08.25,

(22) 申请日 2014.08.15

审查员 李瑶

(73) 专利权人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街 5 号

(72) 发明人 孙克宁 王振华 郝晓明

(74) 专利代理机构 北京理工大学专利中心

11120

代理人 杨志兵 付雷杰

(51) Int. Cl.

H01M 10/0565(2010.01)

H01M 2/16(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101039744 A, 2007.09.19,

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种复合固态电解质薄膜、制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种复合固态电解质薄膜、制备方法和应用,属于锂离子二次电池领域。所述薄膜以聚对苯撑苯并双噁唑纤维为骨架,交联剂和液体电解质存在于骨架中,厚度为3~40微米。制备方法为:一、制备聚对苯撑苯并双噁唑溶液,二、步骤一得到的溶液经过真空脱泡处理后,在异戊烷气氛中采用流延的方法将上述溶液铺展成膜,得到薄膜素坯;三、将薄膜素坯进行溶剂交换,得到凝胶态薄膜;四、去除凝胶态薄膜中的醇类溶剂;五、采用紫外诱导聚乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯单体聚合,并将液体电解质封存在薄膜内部,得到所述复合固态电解质薄膜。该复合固态电解质薄膜离子电导率得到大幅度提高,更加有益于锂离子电池的工作性能。

1. 一种复合固态电解质薄膜,其特征在于,所述薄膜以聚对苯撑苯并双噁唑纤维为骨架,交联剂和液体电解质存在于骨架中;薄膜厚度为3~40微米;

其中,交联剂为聚乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;液体电解质是浓度为1mol/L的六氟磷酸锂溶液、1mol/L的三氟甲基磺酸锂溶液或1mol/L的双氟磺酰亚胺锂溶液。

2. 根据权利要求1所述的一种复合固态电解质薄膜,其特征在于,所述液体电解质的溶剂是碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的混合溶剂,体积比碳酸乙烯酯:碳酸丙烯酯=1:1,或者是碳酸乙烯酯,碳酸二甲酯和碳酸丙烯酯的混合溶剂,体积比碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸丙烯酯=3:5:2。

3. 一种如权利要求1或2所述的复合固态电解质薄膜的制备方法,其特征在于,所述方法步骤如下:

步骤一:将分子量为105,000或110,000的聚对苯撑苯并双噁唑纤维加入到溶剂1中,室温干燥条件下搅拌至固体完全溶解,得到质量百分比为1~15%的聚对苯撑苯并双噁唑溶液;

所述溶剂1为烷基磺酸和含氟羧酸的混合溶剂;

步骤二:步骤一得到的溶液经过真空脱泡处理后,在异戊烷气氛中采用流延的方法将上述溶液铺展成膜,得到聚对苯撑苯并双噁唑薄膜素坯;

步骤三:将所述薄膜素坯取下后浸入温度为-10℃~10℃的交换溶剂中4~24小时,进行溶剂交换,取出,得到聚对苯撑苯并双噁唑的凝胶态薄膜;

其中,所述交换溶剂为水和无水醇类有机溶剂中的一种或多种;

步骤四:将步骤三得到的凝胶态薄膜浸没到溶液1或溶液2中24小时,以使醇类溶剂去除完全;

其中,溶液1是碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的混合溶液;溶液2是碳酸乙烯酯,碳酸二甲酯和碳酸丙烯酯的混合溶液;

步骤五:将步骤四处理后的凝胶态薄膜取出后浸没到光引发剂2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮,乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和液体电解质的混合溶液中,浸没24小时后,在紫外光源下曝光,引发乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯聚合,并将液体电解质封存在薄膜内部,得到所述复合固态电解质薄膜;

其中光引发剂2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮和乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的摩尔比的范围为1:9~1:99,乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和液体电解质的体积比的范围为15:85~25:75;

步骤五需在干燥条件下进行,水含量小于1.0ppm。

4. 根据权利要求3所述的复合固态电解质薄膜的制备方法,其特征在于,步骤一中所述烷基磺酸和含氟羧酸的体积比为7:3~2:8;烷基磺酸为甲基磺酸,含氟羧酸为三氟乙酸。

5. 根据权利要求3所述的复合固态电解质薄膜的制备方法,其特征在于,步骤三中所述无水醇类有机溶剂为乙醇,甲醇,丙醇和异丙醇中的一种或多种。

6. 根据权利要求3所述的复合固态电解质薄膜的制备方法,其特征在于,步骤三中所述溶剂交换过程为一次或多次。

7. 根据权利要求6所述的复合固态电解质薄膜的制备方法,其特征在于,多次溶剂交

换时交换溶剂不同。

8. 根据权利要求 3 所述的复合固态电解质薄膜的制备方法,其特征在于,步骤四所述溶液 1 中体积比碳酸乙烯酯:碳酸丙烯酯=1:1,溶液 2 中体积比碳酸乙烯酯:碳酸二甲酯:碳酸丙烯酯=3:5:2。

9. 根据权利要求 3 所述的复合固态电解质薄膜的制备方法,其特征在于,步骤五所述紫外光源功率为 400W,曝光时间为 40 秒钟。

10. 一种如权利要求 1 或 2 所述的复合固态电解质薄膜的应用,其特征在于,所述薄膜作为电池隔膜,应用于锂离子二次电池中。

一种复合固态电解质薄膜、制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合固态电解质薄膜、制备方法和应用,具体涉及一种聚对苯撑苯并双噁唑 (PBO),聚乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (PETPTA) 与液态电解质复合的固态电解质薄膜、制备方法和应用,属于锂离子二次电池领域。

背景技术

[0002] 目前,具有高比容量,高电压,高能量密度的电池均使用的是各种液态有机电解液。在所有使用液态有机电解液的电池中,必须使用多孔聚合物隔膜,隔膜的作用是在物理隔绝正负极活性材料的同时允许离子通过。

[0003] 聚乙烯或聚丙烯薄膜作为电池的隔膜存在以下问题:其耐热性差,同时,为了使薄膜具有足够的强度,薄膜必须具有一定的厚度下限,这就限制了电池容量的进一步提高。如果单纯的降低薄膜厚度,将会造成薄膜的局部强度不足,同时在高温下会造成形态缺陷,所以,这些薄膜厚度的降低空间是有限的。

[0004] 另一方面,由于近年来无闪点的电解液的出现,使得电池的抗燃安全性得到了提高,因此在保证离子渗透率的前提下,可以一定程度上降低隔膜的厚度。

[0005] 同时,有机电解液二次电池需要进一步缩小体积,提高比容量和电压,因此也需要进一步减小隔膜的厚度。

[0006] 对于应用于纯电动车,混合动力车以及燃料电池汽车的二次电池的隔膜来说,在行驶过程中引擎室的温度会上升,而且电池在较高温度下工作可以获得更高的输出性能。因此隔膜需要更高的耐热性。

[0007] 基于以上认识,发明人已申请专利,一种用聚对苯撑苯并双噁唑 (PBO) 制造的多孔薄膜 (CN 103746086 A),此多孔薄膜具有强度高,耐高温,耐腐蚀的特点,适于应用于锂离子二次电池领域。本发明是基于上述专利的基础上,对其进一步的改进。

[0008] 由于聚对苯撑苯并双噁唑 (PBO) 多孔薄膜孔隙率略小于商用的 PP(聚丙烯)、PE(聚乙烯)等商业隔膜,导致其离子电导率相对较低,一定程度上影响了电池的性能,因此有必要在不牺牲聚对苯撑苯并双噁唑 (PBO) 薄膜强度高,耐高温,耐腐蚀等优点的基础上,提高其离子电导率。

发明内容

[0009] 针对现有的聚对苯撑苯并双噁唑 (PBO) 薄膜离子电导率相对较低的问题,本发明的目的在于提供一种复合固态电解质薄膜、制备方法和应用。本发明以聚对苯并苯撑双对噁唑 (PBO) 薄膜为基体,采用紫外诱导聚乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA) 单体聚合的方法,制备了聚对苯撑苯并双噁唑 (PBO),聚乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (PETPTA) 与液态电解质三元复合的固态电解质薄膜,该复合固态电解质薄膜在保持了聚对苯撑苯并双噁唑 (PBO) 薄膜高强度,耐高温,耐腐蚀等优点的基础上,离子电导率得到大幅度提高,更加有益于锂离子电池的工作性能。

[0010] 本发明的目的由以下技术方案实现：

[0011] 一种复合固态电解质薄膜，所述薄膜以聚对苯撑苯并双噁唑纤维为骨架，交联剂和液体电解质存在于骨架中；薄膜厚度为 3 ~ 40 微米；

[0012] 其中，交联剂为聚乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯；液体电解质是浓度为 1mol/L 的六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶液、1mol/L 的三氟甲基磺酸锂 (LiCF_3SO_2) 溶液或 1mol/L 的双氟磺酰亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) 溶液，其中溶剂是碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 的混合溶剂，优选体积比 EC:PC = 1:1，或者是碳酸乙烯酯 (EC)，碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 的混合溶剂，优选体积比 EC:DMC:EMC = 3:5:2。

[0013] 本发明所述复合固态电解质薄膜的制备方法，步骤如下：

[0014] 步骤一：将分子量 (M_w) 为 105,000 或 110,000 的聚对苯撑苯并双噁唑 (PBO) 纤维加入到溶剂 1 中，室温干燥条件下搅拌至固体完全溶解，得到质量百分比为 1 ~ 15% 的聚对苯撑苯并双噁唑 (PBO) 溶液；

[0015] 所述溶剂 1 为烷基磺酸和含氟羧酸的混合溶剂，烷基磺酸和含氟羧酸的体积比优选为 7:3 ~ 2:8；烷基磺酸优选甲基磺酸 (MSA)，含氟羧酸优选为三氟乙酸 (TFA)。

[0016] 步骤二：步骤一得到的溶液经过真空脱泡处理后，在异戊烷气氛中采用流延的方法将上述溶液铺展成膜，得到聚对苯撑苯并双噁唑薄膜素坯。

[0017] 步骤三：将所述薄膜素坯取下后浸入温度为 $-10^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$ 的交换溶剂中 4 ~ 24 小时，进行溶剂交换，取出，得到聚对苯撑苯并双噁唑的凝胶态薄膜；

[0018] 其中，所述交换溶剂为水和无水醇类有机溶剂中的一种或多种，所述无水醇类有机溶剂优选为乙醇，甲醇，丙醇和异丙醇中的一种或多种；所述溶剂交换过程可以是一次或多次，多次溶剂交换时交换溶剂可不同。

[0019] 步骤四：将步骤三得到的凝胶态薄膜浸没到溶液 1 或溶液 2 中 24 小时，以使醇类溶剂去除完全。

[0020] 其中，溶液 1 是碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 的混合溶液，碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的体积比优选为 1:1；溶液 2 是碳酸乙烯酯 (EC)，碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 的混合溶液，碳酸乙烯酯，碳酸二甲酯和碳酸丙烯酯的体积比优选为 3:5:2。

[0021] 步骤五：将步骤四处理后的凝胶态薄膜取出后浸没到光引发剂 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (HMPP)，乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA) 和液体电解质的混合溶液中，浸没 24 小时后，在紫外光源下曝光，引发乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA) 聚合，并将液体电解质封存在薄膜内部，得到所述复合固态电解质薄膜。

[0022] 其中光引发剂 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (HMPP) 和乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA) 的摩尔比的范围为 1:9 ~ 1:99，乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA) 和液体电解质的体积比的范围为 15:85 ~ 25:75。

[0023] 步骤五需在干燥条件下进行，水含量小于 1.0ppm。

[0024] 所述紫外光源功率优选为 400W，曝光时间优选为 40 秒钟。

[0025] 一种本发明所述的复合固态电解质薄膜的应用，所述薄膜可作为电池隔膜，应用于锂离子二次电池和动力电池中。

[0026] 有益效果

[0027] 1、本发明制备的复合固态电解质薄膜，离子电导率高 (1.2 ~ 7.8 毫西门子 / 厘

米),拉伸强度高(高达700兆帕),所述薄膜耐热性能好(250℃下收缩率小于等于0.4%),穿刺强度大于现有技术中电池隔膜的穿刺强度(Celgard薄膜的穿刺强度为0.5~0.65kg/mm),可作为锂离子二次电池的隔膜,即使在250℃高温下也不会发生电池短路现象。因而本发明提供的复合固态电解质薄膜可用于高容量,快充放电的动力电池中。

[0028] 2、本发明所述复合固态电解质薄膜的制备过程所采用的设备都是常规的,原料易得,且制备方法简单,适合于批量生产。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施例来详述本发明,但不限于此。

[0030] 以下实施例和对比例中采用的测试方法如下:

[0031] 拉伸强度:采用GB1040-79的塑料拉伸实验法来测试聚对苯撑苯并双噁唑(PBO),聚乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(PETPTA)与液态电解质复合的复合电解质薄膜的拉伸强度,任意取样品上的5个部分,并取平均值。

[0032] 穿刺强度:采用穿刺强度测试仪HY(WE)30060测试样品的穿刺强度,任意取样品上的5个点,并取平均值。

[0033] 收缩率:采用薄膜热收缩测试仪RetraTech来测试聚对苯撑苯并双噁唑(PBO),聚乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(PETPTA)与液态电解质复合的复合电解质薄膜的热收缩率,任意取样品上的5个点,并取平均值。

[0034] 脱泡的具体方法如下:将所述聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)溶液加入500毫升烧杯中,烧杯置于真空脱泡机中,在真空状态下机械搅拌30分钟,即得到脱泡后的聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)溶液。

[0035] 流延的具体方法如下:根据所设计需要的聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)多孔膜的厚度调整好流延机刮刀的高度,将脱泡后的聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)溶液倒入浆料槽中,开启流延机,膜带以0.3米/分钟的速度前进,得到的聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)薄膜素坯。

[0036] 组装锂离子二次电池步骤如下:

[0037] 步骤一:制备正极

[0038] 首先将5.75克正极活性物质 LiCoO_3 与0.31克导电剂乙炔黑混合均匀,再加入6.39克质量分数为5%的聚偏氟乙烯(PVDF)溶液(溶剂为N-甲基-2-吡咯烷酮),搅拌形成均匀的正极料浆。

[0039] 将该料浆均匀的涂布在铝箔上,然后在120℃下烘干,辊压,冲片制得半径为12毫米和厚度80微米的圆型正极片,其中含有17.6毫克活性成分 LiCoO_3 。

[0040] 步骤二:制备负极

[0041] 将4.74克负极活性物质天然石墨与0.10克导电剂乙炔黑混合均匀,再加入2.55克质量分数为10%的聚偏氟乙烯(PVDF)溶液(溶剂为N-甲基-2-吡咯烷酮),搅拌形成均匀的负极料浆。

[0042] 将负极料浆均匀的涂布在铜箔上,然后在120℃下烘干,辊压,冲片制得半径为14毫米和厚度为70微米的圆形负极片,其中含有11.9毫克活性成分的天然石墨。

[0043] 步骤三:组装电池

[0044] 采用实施例 1-3 制备得到的薄膜的电池组装方法如下：

[0045] 将上述得到的正极、隔膜和负极依次叠层并装入纽扣电池中（电池型号为 2032），按照常规方法陈化，密封即得到锂离子二次电池。

[0046] 采用对比例 1 商业化聚烯烃隔膜的电池组装方法如下：

[0047] 将上述得到的正极、隔膜（商业化聚烯烃隔膜）和负极依次叠层并装入纽扣电池中（电池型号为 2032），将 0.5ml1mol/L 的六氟磷酸锂的电解液，注入上述电池中，陈化，密封即得到锂离子二次电池。所述电解液的溶剂是碳酸乙烯酯（EC）和碳酸丙烯酯（PC）的混合溶剂，碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的体积比为 1:1。

[0048] 电池的耐高温性能测试方法如下：将电池进行 1C 充电到 100% 充电状态，放置在烘箱中，烘箱温度以 5℃ / 分钟从室温升高到 250℃，其中电池电压跌落大于 0.2 伏特视为短路。

[0049] 电池寿命测试方法如下：在 25±5℃ 下，将电池进行循环充放电 250 次，记录剩余电量，剩余电量越高，电池寿命越长。

[0050] 实施例 1

[0051] 将分子量为 105,000 的聚对苯撑苯并双噁唑（PBO）纤维加入到甲基磺酸（MSA）和三氟乙酸（TFA）（体积比 MSA:TFA = 7:3）的混合溶剂中，在室温干燥的条件下搅拌至固体完全溶解，形成质量百分比为 1% 的 PBO 溶液。

[0052] 溶液经过真空脱泡处理后，在异戊烷气氛中采用流延的方法将上述溶液铺展成膜，得到聚对苯撑苯并双噁唑薄膜素坯。将素坯取下后浸入无水乙醇中交换 4 小时，该过程中温度保持 -10℃，随后再将素坯取出浸入无水异丙醇中再次溶剂交换 4 小时，该过程中温度保持在 10℃，无水异丙醇交换过程重复 3 次使无水乙醇去除完全，取出后得到聚对苯撑苯并双噁唑的凝胶态薄膜。将此凝胶态薄膜浸没到碳酸乙烯酯（EC）和碳酸丙烯酯（PC）的混合溶液中 24 小时后取出，该步骤重复 3 次，以使异丙醇溶剂去除完全。

[0053] 其中，碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯的体积比为 1:1。

[0054] 然后将膜取出浸没到光引发剂 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮（HMPP），乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（ETPTA），液体电解质的混合溶液中，浸没 24 小时后。在紫外光源下曝光 40 秒钟，引发乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（ETPTA）聚合，并将液体电解质封存在薄膜内部，得到所述复合固态电解质薄膜。该过程需在干燥条件下进行，水含量小于 1.0ppm。

[0055] 其中光引发剂 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮（HMPP）和乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（ETPTA）的摩尔比为 1:9，乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（ETPTA）和液体电解质的体积比为 25:75。

[0056] 所述液体电解质为 1 摩尔每升的六氟磷酸锂（LiPF₆）溶液，其中溶剂为碳酸乙烯酯（EC）和碳酸丙烯酯（PC）的混合溶剂，体积比 EC:PC = 1:1。

[0057] 所述光源功率为 400W。

[0058] 对所述复合固态电解质薄膜进行表征，结果如表 1 所示，对所述复合固态电解质薄膜进行锂离子二次电池测试，结果如表 2 所示。

[0059] 实施例 2

[0060] 将分子量为 110,000 的聚对苯撑苯并双噁唑（PBO）纤维加入到甲基磺酸（MSA）和

三氟乙酸 (TFA) (体积比 MSA :TFA = 2:8) 的混合溶剂中,在室温干燥的条件下搅拌至固体完全溶解,得到质量百分比为 15% 的 PBO 溶液。

[0061] 溶液经过真空脱泡处理后,在异戊烷气氛中流延成膜,将膜取出浸入去离子水中溶剂交换 24 小时,该过程中温度保持 10℃,取出,得到聚对苯撑苯并双噁唑的凝胶态素坯。随后再将素坯取出浸入到无水的异丙醇中处理 4 小时,该过程中,温度保持为 10℃,取出后得到聚对苯撑苯并双噁唑的凝胶态薄膜。无水异丙醇的溶剂交换过程重复 3 次,以使水分子去除完全,水含量小于 1ppm。

[0062] 将此凝胶态薄膜浸没到碳酸乙烯酯 (EC),碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 的溶液中 24 小时后取出,该步骤重复 3 次,以使异丙醇去除完全。

[0063] 其中,碳酸乙烯酯 (EC),碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 的体积比 EC:DMC:PC = 3:5:2。

[0064] 然后将膜取出浸没到光引发剂 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (HMPP),乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA),液体电解质的混合溶液中,浸没 24 小时后。在紫外光源下曝光 40 秒钟,引发乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA) 聚合,并将液体电解质封存在薄膜内部,得到所述复合固态电解质薄膜。该过程需在干燥条件下进行,水含量小于 1.0ppm。

[0065] 其中光引发剂 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (HMPP) 和乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA) 的摩尔比为 1:99,乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA) 和液体电解质的体积比为 15:85。

[0066] 所述液体电解质为 1 摩尔每升的三氟甲基磺酸锂 (LiCF_3SO_2) 溶液,其中溶剂为碳酸乙烯酯 (EC),碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 的混合溶剂,体积比 EC:DMC:PC = 3:5:2。

[0067] 所述光源功率为 400W。

[0068] 对所述复合固态电解质薄膜进行表征,结果如表 1 所示,对所述复合固态电解质薄膜进行锂离子二次电池测试,结果如表 2 所示。

[0069] 实施例 3

[0070] 将分子量为 105,000 的聚对苯撑苯并双噁唑 (PBO) 纤维加入到甲基磺酸 (MSA) 和三氟乙酸 (TFA) (体积比 MSA :TFA = 1:1) 的混合溶剂中,在室温干燥的条件下搅拌至固体完全溶解,形成质量百分比为 10% 的 PBO 溶液。

[0071] 溶液经过真空脱泡处理后,在异戊烷气氛中流延成膜,得到聚对苯撑苯并双噁唑薄膜素坯。将素坯取出浸入去离子水:乙醇体积比为 1:1 的混合溶剂中进行溶剂交换 12 小时,该过程中温度保持在 5℃。取出,得到聚对苯撑苯并双噁唑的凝胶态薄膜。

[0072] 随后再将凝胶态薄膜取出浸入到无水的异丙醇中处理 24 小时,该过程中温度保持在 10℃,取出后得到聚对苯撑苯并双噁唑的凝胶态薄膜。无水异丙醇的溶剂交换过程重复 3 次,以使水分子去除完全,水含量小于 1ppm。

[0073] 再将以上得到的凝胶态薄膜浸没到碳酸乙烯酯 (EC),碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 的混合溶液中 24 小时,该步骤重复 3 次,以使异丙醇去除完全。

[0074] 其中,碳酸乙烯酯 (EC),碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 的体积比 EC:DMC:PC = 3:5:2。

[0075] 然后将膜取出浸没到光引发剂 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (HMPP), 乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA), 液体电解质的混合溶液中, 浸没 24 小时后。在紫外光源下曝光 40 秒钟, 引发乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA) 聚合, 并将液体电解质封存在薄膜内部, 得到所述复合固态电解质薄膜。该过程需在干燥条件下进行, 水含量小于 1.0ppm。

[0076] 其中光引发剂 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮 (HMPP) 和乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA) 的摩尔比为 1:19, 乙氧基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (ETPTA) 和液体电解质的体积比为 20:80。

[0077] 所述液体电解质为 1 摩尔每升的双氟磺酰亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) 溶液, 其中溶剂为碳酸乙烯酯 (EC), 碳酸二甲酯 (DMC) 和碳酸丙烯酯 (PC) 的混合溶剂, 体积比 EC:DMC:EMC = 3:5:2。

[0078] 所述光源功率为 400W。

[0079] 对所述复合固态电解质薄膜进行表征, 结果如表 1 所示, 对所述复合固态电解质薄膜进行锂离子二次电池测试, 结果如表 2 所示。

[0080] 对比例 1

[0081] 采用商业化的聚烯烃隔膜 Celgard2400 作为对比, 所得结果列于表 1。

[0082] 从表 1 的结果可以看出, 采用本发明提供的方法制备的复合固态电解质薄膜具有耐高温, 较高的电导率和高机械强度, 符合锂离子电池电解质的要求, 从实施例 1-3 与对比例 1 的测试结果可以看出, 商业化的聚烯烃隔膜耐收缩率和横向拉伸强度都很差。

[0083] 表 1

[0084]

实施例	厚度 (微米)	电导率(毫西门子/厘米)	拉伸强度 (兆帕)	穿刺强度 (千克/毫米)	收缩率 (%, 250°C)
实施例 1	40	7.8~1.2	60	0.7	0.4
实施例 2	3	7.8~1.2	700	15.5	<0.1
实施例 3	15	7.8~1.2	240	8.4	0.2
对比例 1	25	10.2	135	0.5	60

[0085] 将用实施例 1-3 所制得的复合固态电解质薄膜和对比例 1 中商业化隔膜制作成的电池, 进行电池耐高温性能和寿命测试, 所得结果列于表 2 中。

[0086] 从表 2 的结果可以看出, 用本发明的固态电解质薄膜制备的锂离子电池具有更好的安全性能和更长的使用寿命。

[0087] 表 2

[0088]

样品号	耐高温测试	剩余电量 (%)
	250°C	
实施例 1	无短路	70
实施例 2	无短路	84
实施例 3	无短路	78
对比例 1	短路	0

[0089] 本发明包括但不限于以上实施例,凡是在本发明精神的原则之下进行的任何等同替换或局部改进,都将视为在本发明的保护范围之内。