(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2020 年 6 月 25 日 (25.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/125519 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0565 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) *C08F 120/14* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/124602

(22) 国际申请日: 2019 年 12 月 11 日 (11.12.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811543127.2 2018年12月17日 (17.12.2018) CN

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 陈佳华 (CHEN, Jiahua); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 陆子恒 (LU, Ziheng); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 羿井司 (YI, Jingsi); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 杨铮 (YANG, Zheng); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。 杨春雷 (YANG, Chunlei); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市铭粤知识产权代理有限公司 (MING & YUE INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM); 中国广东省深圳市南山区南山街道前海路泛海城市广场2栋604室, Guangdong 518066 (CN)。

WO 2020/125519 A1

(54) **Title:** FLAME-RETARDANT POLYMER GEL ELECTROLYTE AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM BATTERY

(54) 发明名称: 阻燃聚合物凝胶电解质及其制备方法、锂电池

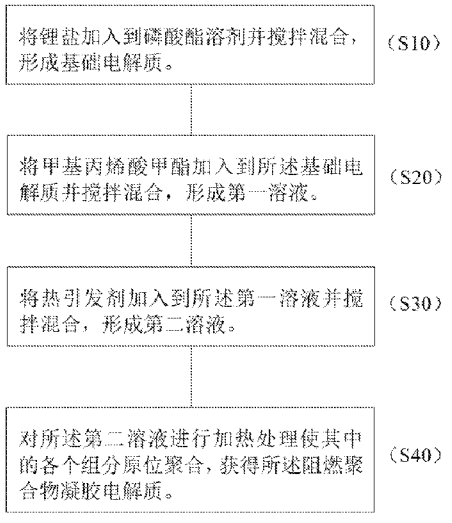


图 1

(S10) Add a lithium salt to a phosphate ester solvent and stir and mix to form a base electrolyte.
(S20) Add methyl methacrylate to the base electrolyte and stir and mix to form a first solution.
(S30) Add a thermal initiator to the first solution and stir and mix to form a second solution.
(S40) Perform a heating treatment on the second solution so that the components therein are in-situ polymerized to obtain a flame-retardant polymer gel electrolyte.

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention is a flame-retardant polymer gel electrolyte, comprising an in-situ polymerized: base electrolyte formed by dissolving a lithium salt in a phosphate ester solvent, methyl methacrylate, and thermal initiator. A method for preparing the flame-retardant polymer gel electrolyte comprises the steps of: S10, adding a lithium salt to a phosphate ester solvent and stirring and mixing to form a base electrolyte; S20, adding methyl methacrylate to the base electrolyte and stirring and mixing to form a first solution; S30, adding a thermal initiator to the first solution and stirring and mixing to form a second solution; and S40, performing a heating treatment on the second solution so that the components therein are in-situ polymerized to obtain the flame-retardant polymer gel electrolyte. The flame-retardant polymer gel electrolyte provided by the present invention is applied to a lithium battery, may improve the flame-retardant performance of the lithium battery, and may also effectively improve the cycle stability of the lithium battery.

[见续页]

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：本发明公开了一种阻燃聚合物凝胶电解质，其包括原位聚合的：将锂盐溶解于磷酸酯溶剂形成的基础电解质、甲基丙烯酸甲酯以及热引发剂。所述阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法包括步骤：S10、将锂盐加入到磷酸酯溶剂并搅拌混合，形成基础电解质；S20、将甲基丙烯酸甲酯加入到所述基础电解质并搅拌混合，形成第一溶液；S30、将热引发剂加入到所述第一溶液并搅拌混合，形成第二溶液；S40、对所述第二溶液进行加热处理使其中的各个组分原位聚合，获得所述阻燃聚合物凝胶电解质。本发明提供的阻燃聚合物凝胶电解质应用于锂电池中，可以提升锂电池的阻燃性能，并且还可以有效地提高锂电池的循环稳定性。

阻燃聚合物凝胶电解质及其制备方法、锂电池

技术领域

本发明属于锂电池技术领域，尤其涉及一种阻燃聚合物凝胶电解质及其制备方法，还涉及包含所述阻燃聚合物凝胶电解质的锂电池。

背景技术

锂电池具有工作温度范围宽，放电电压平稳，自放电率低，使用寿命长等优点，已被广泛应用于各种领域，特别是航天航空、军事、长寿命仪器仪表、物流追踪、汽车电子、移动数码产品等领域。

锂电池通常是由正极、负极、隔膜、电解质、结构壳体等部分组成。电解质，作为其最重要组成部分之一，不仅担负着在电极间离子传输的作用，而且决定着储能器件的使用电压、循环性能、安全性能以及造价成本等。然而，目前大多数商业化锂电池采用的是液态有机电解质，由于其闪点低，蒸气压低，流动性强，易发生泄漏，且其分解电压低，高压下易发生分解，甚至发生燃烧、爆炸等，存在非常大的安全隐患，因而也限制了其在储能装置方面的应用。

因此，在锂电池技术领域，将液体电解质向凝胶化以及固态化发展并且增强其阻燃性等安全性能是十分必要的。

发明内容

鉴于现有技术存在的不足，本发明提供了一种阻燃聚合物凝胶电解质及其制备方法，其可以提升锂电池的阻燃性能，并且还可以有效地提高锂电池的循环稳定性。

为实现上述发明目的，本发明采用了如下技术方案：

一种阻燃聚合物凝胶电解质，其包括原位聚合的：将锂盐溶解于磷酸酯溶剂形成的基础电解质、甲基丙烯酸甲酯以及热引发剂。

具体地，所述阻燃聚合物凝胶电解质中，所述基础电解质的质量百分比为

71.23%~74.81%，所述甲基丙烯酸甲酯的质量百分比为24.94%~28.53%，所述热引发剂的质量百分比为0.14%~0.28%。

具体地，所述基础电解质中，所述锂盐的摩尔分数为3mol/L~7mol/L。

具体地，所述锂盐选自双（氟磺酰）亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂和双乙二酸硼酸锂中的一种或两种以上。

具体地，所述磷酸酯溶剂选自磷酸三甲酯和磷酸三乙酯中的一种或两种。

具体地，所述热引发剂选自偶氮二异丁腈和过氧苯甲酰中的一种或两种。

本发明还提供了一种如上所述的阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法，其包括步骤：

S10、将锂盐加入到磷酸酯溶剂并搅拌混合，形成基础电解质；

S20、将甲基丙烯酸甲酯加入到所述基础电解质并搅拌混合，形成第一溶液；

S30、将热引发剂加入到所述第一溶液并搅拌混合，形成第二溶液；

S40、对所述第二溶液进行加热处理使其中的各个组分原位聚合，获得所述阻燃聚合物凝胶电解质。

具体地，将锂盐加入到磷酸酯溶剂时，在15℃~25℃的温度下搅拌0.5~3h；将甲基丙烯酸甲酯加入到所述基础电解质时，在15℃~25℃的温度下搅拌0.5~2h；将热引发剂加入到所述第一溶液时，在0℃~25℃的温度下搅拌0.5~2h。

具体地，对所述第二溶液进行加热处理时，加热温度为50℃~70℃，加热时间为6~10h。

本发明的另一方面是提供一种锂电池，其包括正极、负极以及设置在所述正极与负极之间的隔膜和电解质，其中，所述电解质采用如上所述的阻燃聚合物凝胶电解质。

本发明实施例提供的阻燃聚合物凝胶电解质及其制备方法，通过将甲基丙烯酸甲酯在高浓度锂盐的磷酸酯溶液中原位聚合获得凝胶电解质，其应用于锂电池中，由此可以提升锂电池的阻燃性能，并且还可以有效地提高锂电池的循环稳定性。

附图说明

图 1 是本发明实施例的阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法的工艺流程图；

图 2 是本发明实施例的阻燃聚合物凝胶电解质进行燃烧测试的照片图示；

图 3 和图 4 示出了本发明实施例的电池样品在 0.2C 倍率下充放电循环测试曲线图。

具体实施方式

为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚，下面结合附图对本发明的具体实施方式进行详细说明。这些优选实施方式的示例在附图中进行了例示。附图中所示和根据附图描述的本发明的实施方式仅仅是示例性的，并且本发明并不限于这些实施方式。

针对目前锂电池采用液态有机电解质存在的易燃易爆等安全隐患的问题，本发明实施例提供了一种阻燃聚合物凝胶电解质，其包括原位聚合的：将锂盐溶解于磷酸酯溶剂形成的基础电解质、甲基丙烯酸甲酯以及热引发剂。通过将甲基丙烯酸甲酯在高浓度锂盐的磷酸酯溶液中原位聚合获得凝胶电解质，由此提升其阻燃性能，提高锂电池的安全性能。

在具体的技术方案中，所述阻燃聚合物凝胶电解质中，所述基础电解质的质量百分比为 71.23%~74.81%，所述甲基丙烯酸甲酯的质量百分比为 24.94%~28.53%，所述热引发剂的质量百分比为 0.14%~0.28%。

其中，所述基础电解质中，所述锂盐的摩尔分数为 3mol/L~7mol/L。

其中，所述锂盐选自双（氟磺酰）亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂和双乙二酸硼酸锂中的一种或两种以上。

其中，所述磷酸酯溶剂选自磷酸三甲酯和磷酸三乙酯中的一种或两种。

其中，所述热引发剂选自偶氮二异丁腈和过氧苯甲酰中的一种或两种。

本发明实施例提供了如上所述的阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法，如图 1 所示，所述制备方法包括步骤：

S10、将锂盐加入到磷酸酯溶剂并搅拌混合，形成基础电解质。

在具体的方案中，将锂盐加入到磷酸酯溶剂时，在 15℃~25℃的温度下搅拌 0.5~3h，使得锂盐完全溶解，形成高盐溶比的基础电解质。优选地，所述基础电

解质中锂盐的摩尔浓度为 3~7mol/L。

S20、将甲基丙烯酸甲酯加入到所述基础电解质并搅拌混合，形成第一溶液。

在具体的方案中，将甲基丙烯酸甲酯加入到所述基础电解质时，在 15℃~25℃的温度下搅拌 0.5~2h，使得甲基丙烯酸甲酯均匀混合到所述基础电解质中。

S30、将热引发剂加入到所述第一溶液并搅拌混合，形成第二溶液。

在具体的方案中，将热引发剂加入到所述第一溶液时，在 0℃~25℃的温度下搅拌 0.5~2h，使得热引发剂均匀分散在到所述第一溶液中。

S40、对所述第二溶液进行加热处理使其中的各个组分原位聚合，获得阻燃聚合物凝胶电解质。

在具体的方案中，可以是将所述第二溶液涂覆到隔膜上，然后加热处理使其中的各个组分原位聚合，由此所述阻燃聚合物凝胶电解质直接制备形成在隔膜上，方便后续进行电池组装。其中，所述隔膜可以选择为无纺布隔膜、纤维素隔膜或者是聚丙烯隔膜，优选使用无纺布隔膜。

其中，对所述第二溶液进行加热处理时，加热温度为 50℃~70℃，加热时间为 6~10h。

如上阻燃聚合物凝胶电解质，通过将甲基丙烯酸甲酯在高浓度锂盐的磷酸酯溶液（基础电解质）中原位聚合获得凝胶电解质，其应用于锂电池中，由此可以提升锂电池的阻燃性能，并且还可以有效地提高锂电池的循环稳定性。所述阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法工艺过程简单、易于实现的优点，适于大规模工业化生产。

实施例 1

本实施例提供的阻燃聚合物凝胶电解质包括按照重量比计的以下组分：71.33%的基础电解质、28.53%的甲基丙烯酸甲酯以及 0.14%的偶氮二异丁腈，通过加热处理使得以上各个组分原位聚合形成所述阻燃聚合物凝胶电解质。其中，所述基础电解质是将双（氟磺酰）亚胺锂溶解于磷酸三甲酯溶剂形成的基础电解质，所述基础电解质中，双（氟磺酰）亚胺锂的摩尔分数为 7mol/L。

本实施例中的阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法如下：

（1）、将 3.3g 双（氟磺酰）亚胺锂溶于 2.5mL 的磷酸三甲酯溶剂中，在 20℃的温度下搅拌 1h 至所述双（氟磺酰）亚胺锂完全溶解形成高浓度锂盐的基础电解质，所述基础电解质中，双（氟磺酰）亚胺锂的摩尔浓度为 7mol/L。

（2）、将 1g 甲基丙烯酸甲酯加入到 2.5g 的所述高浓度锂盐的基础电解质中，在 25℃的温度下搅拌 0.5h，直至甲基丙烯酸甲酯均匀混合到所述基础电解质中形成第一溶液。

（3）、将 0.005g 偶氮二异丁腈加入到所述第一溶液中，在 25℃的温度下搅拌 15min，直至偶氮二异丁腈均匀分散在到所述第一溶液中形成第二溶液。

（4）、对所述第二溶液进行加热处理使其中的各个组分原位聚合，获得阻燃聚合物凝胶电解质。本实施例中，为了方便后续进行电池组装，首先将所述第二溶液涂覆到隔膜（无纺布隔膜）上，然后加热处理使其中的各个组分原位聚合，由此所述阻燃聚合物凝胶电解质直接制备形成在无纺布隔膜上，加热温度为 50℃，加热时间为 10h。

图 2 是本实施例制备获得的阻燃聚合物凝胶电解质进行燃烧测试的照片图示，经过试验，本实施例提供的阻燃聚合物凝胶电解质具有很好的阻燃性能。

实施例 2

本实施例提供的阻燃聚合物凝胶电解质包括按照重量比计的以下组分：71.23%的基础电解质、28.49%的甲基丙烯酸甲酯以及 0.28%的偶氮二异丁腈，通过加热处理使得以上各个组分原位聚合形成所述阻燃聚合物凝胶电解质。其中，所述基础电解质是将双三氟甲烷磺酰亚胺锂溶解于磷酸三乙酯溶剂形成的基础电解质，所述基础电解质中，双三氟甲烷磺酰亚胺锂的摩尔分数为 5mol/L。

本实施例中的阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法如下：

（1）、将 2.3g 双三氟甲烷磺酰亚胺锂溶于 2.5mL 的磷酸三乙酯溶剂中，在 15℃的温度下搅拌 3h 至所述双三氟甲烷磺酰亚胺锂完全溶解形成高浓度锂盐的基础电解质，所述基础电解质中，双三氟甲烷磺酰亚胺锂的摩尔浓度为 5mol/L。

（2）、将 1g 甲基丙烯酸甲酯加入到 2.5g 所述高浓度锂盐的基础电解质中，在 20℃的温度下搅拌 1h，直至甲基丙烯酸甲酯均匀混合到所述基础电解质中形成第一溶液。

（3）、将 0.010g 偶氮二异丁腈加入到所述第一溶液中，在 25℃的温度下搅

拌 0.5h，直至偶氮二异丁腈均匀分散在到所述第一溶液中形成第二溶液。

（4）、对所述第二溶液进行加热处理使其中的各个组分原位聚合，获得阻燃聚合物凝胶电解质。本实施例中，为了方便后续进行电池组装，首先将所述第二溶液涂覆到隔膜（无纺布隔膜）上，然后加热处理使其中的各个组分原位聚合，由此所述阻燃聚合物凝胶电解质直接制备形成在无纺布隔膜上，加热温度为 60℃，加热时间为 8h。

实施例 3

本实施例提供的阻燃聚合物凝胶电解质包括按照重量比计的以下组分：74.81%的基础电解质、24.94%的甲基丙烯酸甲酯以及 0.25%的热引发剂，通过加热处理使得以上各个组分原位聚合形成所述阻燃聚合物凝胶电解质。其中，所述基础电解质是将双乙二酸硼酸锂溶解于磷酸酯溶剂（磷酸三甲酯与磷酸三乙酯按照体积比 1:1 的比例混合）形成的基础电解质，所述基础电解质中，双乙二酸硼酸锂的摩尔分数为 7mol/L；所述热引发剂是偶氮二异丁腈与过氧苯甲酰按照质量比 1:1 的比例混合。

本实施例中的阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法如下：

（1）、将 2.80g 双乙二酸硼酸锂溶于 5mL 的磷酸酯溶剂（磷酸三甲酯与磷酸三乙酯按照体积比 1:1 的比例混合）中，在 25℃的温度下搅拌 0.5h 至所述双乙二酸硼酸锂完全溶解形成高浓度锂盐的基础电解质，所述基础电解质中，双乙二酸硼酸锂的摩尔浓度为 3mol/L。

（2）、将 1g 甲基丙烯酸甲酯加入到 3g 所述高浓度锂盐的基础电解质中，在 15℃的温度下搅拌 2h，直至甲基丙烯酸甲酯均匀混合到所述基础电解质中形成第一溶液。

（3）、将 0.010g 热引发剂（偶氮二异丁腈与过氧苯甲酰按照质量比 1:1 的比例混合）加入到所述第一溶液中，在 20℃的温度下搅拌 1h，直至热引发剂均匀分散在到所述第一溶液中形成第二溶液。

（4）、对所述第二溶液进行加热处理使其中的各个组分原位聚合，获得阻燃聚合物凝胶电解质。本实施例中，为了方便后续进行电池组装，首先将所述第二溶液涂覆到隔膜（无纺布隔膜）上，然后加热处理使其中的各个组分原位聚合，由此所述阻燃聚合物凝胶电解质直接制备形成在无纺布隔膜上，加热温度为 70℃，加热时间为 6h。

本发明实施例将以上提供的阻燃聚合物凝胶电解质组装在锂电池中，以进行电化学测试，具体如下：

具体电池结构可以采用纽扣式电池，其包括正极、负极以及设置在所述正极与负极之间的隔膜和电解质。其中，正极的电极片采用在铝箔集流体上涂覆磷酸铁锂形成的电极片，负极的电极片采用锂金属电极或者是在铜箔集流体上涂覆石墨、石墨烯、碳纳米管、碳纳米带、多孔碳等负极材料形成的电极片，隔膜和电解质采用以上实施例 1~3 在无纺布隔膜制备形成的阻燃聚合物凝胶电解质，总共制备获得 2 个电池样品进行电化学测试，获得以下性能参数表（表 1）。

表 1 电化学性能测试参数表

样品	0.2C 倍率下循环 100 次后容量保持率（%）	室温离子电导率 (S/m)
实施例 1 样品（P1）	93.7	3×10^{-4}
实施例 2 样品（P2）	97.3	2×10^{-4}
实施例 3 样品（P3）	94.2	2.3×10^{-4}

图 3 示出了本实施例的电池样品 P1 在 0.2C 倍率下充放电循环测试曲线图，从图 3 可以看出，电池样品 P1 在 0.2C 倍率下循环 100 次后容量保持率达到 93.7%，库伦效率达到 98.6%。图 4 示出了本实施例的电池样品 P2 在 0.2C 倍率下充放电循环测试曲线图，从图 4 可以看出，电池样品 P2 在 0.2C 倍率下循环 100 次后容量保持率达到 97.3%，库伦效率达到 99.3%。

综上所述，本发明实施例提供的阻燃聚合物凝胶电解质及其制备方法，通过将甲基丙烯酸甲酯在高浓度锂盐的磷酸酯溶液中原位聚合获得凝胶电解质，其应用于锂电池中，由此可以提升锂电池的阻燃性能，并且还可以有效地提高锂电池的循环稳定性。

以上所述仅是本申请的具体实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也应视为本申请的保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种阻燃聚合物凝胶电解质，其中，包括原位聚合的：

将锂盐溶解于磷酸酯溶剂形成的基础电解质；

甲基丙烯酸甲酯；以及，

热引发剂。

2、根据权利要求 1 所述的阻燃聚合物凝胶电解质，其中，所述阻燃聚合物凝胶电解质中，所述基础电解质的质量百分比为 71.23%~74.81%，所述甲基丙烯酸甲酯的质量百分比为 24.94%~28.53%，所述热引发剂的质量百分比为 0.14%~0.28%。

3、根据权利要求 2 所述的阻燃聚合物凝胶电解质，其中，所述基础电解质中，所述锂盐的摩尔分数为 3mol/L~7mol/L。

4、根据权利要求 1 所述的阻燃聚合物凝胶电解质，其中，所述锂盐选自双（氟磺酰）亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂和双乙二酸硼酸锂中的一种或两种以上。

5、根据权利要求 1 所述的阻燃聚合物凝胶电解质，其中，所述磷酸酯溶剂选自磷酸三甲酯和磷酸三乙酯中的一种或两种。

6、根据权利要求 1 所述的阻燃聚合物凝胶电解质，其中，所述热引发剂选自偶氮二异丁腈和过氧苯甲酰中的一种或两种。

7、一种阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法，其中，包括步骤：

S10、将锂盐加入到磷酸酯溶剂并搅拌混合，形成基础电解质；

S20、将甲基丙烯酸甲酯加入到所述基础电解质并搅拌混合，形成第一溶液；

S30、将热引发剂加入到所述第一溶液并搅拌混合，形成第二溶液；

S40、对所述第二溶液进行加热处理使其中的各个组分原位聚合，获得所述阻燃聚合物凝胶电解质。

8、根据权利要求 7 所述的阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法，其中，将锂盐加入到磷酸酯溶剂时，在 15℃~25℃的温度下搅拌 0.5~3h；将甲基丙烯酸甲酯

加入到所述基础电解质时，在15℃~25℃的温度下搅拌0.5~2h；将热引发剂加入到所述第一溶液时，在0℃~25℃的温度下搅拌0.5~2h。

9、根据权利要求7所述的阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法，其中，对所述第二溶液进行加热处理时，加热温度为50℃~70℃，加热时间为6~10h。

10、根据权利要求7所述的阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法，其中，所述阻燃聚合物凝胶电解质中，所述基础电解质的质量百分比为71.23%~74.81%，所述甲基丙烯酸甲酯的质量百分比为24.94%~28.53%，所述热引发剂的质量百分比为0.14%~0.28%。

11、根据权利要求10所述的阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法，其中，所述基础电解质中，所述锂盐的摩尔分数为3mol/L~7mol/L。

12、根据权利要求7所述的阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法，其中，所述锂盐选自双（氟磺酰）亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂和双乙二酸硼酸锂中的一种或两种以上。

13、根据权利要求7所述的阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法，其中，所述磷酸酯溶剂选自磷酸三甲酯和磷酸三乙酯中的一种或两种。

14、根据权利要求7所述的阻燃聚合物凝胶电解质的制备方法，其中，所述热引发剂选自偶氮二异丁腈和过氧苯甲酰中的一种或两种。

15、一种锂电池，包括正极、负极以及设置在所述正极与负极之间的隔膜和电解质，其中，所述电解质为阻燃聚合物凝胶电解质，所述阻燃聚合物凝胶电解质包括原位聚合的：

将锂盐溶解于磷酸酯溶剂形成的基础电解质；

甲基丙烯酸甲酯；以及，

热引发剂。

16、根据权利要求15所述的锂电池，其中，所述阻燃聚合物凝胶电解质中，所述基础电解质的质量百分比为71.23%~74.81%，所述甲基丙烯酸甲酯的质量百分比为24.94%~28.53%，所述热引发剂的质量百分比为0.14%~0.28%。

17、根据权利要求16所述的锂电池，其中，所述基础电解质中，所述锂盐的摩尔分数为3mol/L~7mol/L。

18、根据权利要求 15 所述的锂电池，其中，所述锂盐选自双（氟磺酰）亚胺锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂和双乙二酸硼酸锂中的一种或两种以上。

19、根据权利要求 15 所述的锂电池，其中，所述磷酸酯溶剂选自磷酸三甲酯和磷酸三乙酯中的一种或两种。

20、根据权利要求 15 所述的锂电池，其中，所述热引发剂选自偶氮二异丁腈和过氧苯甲酰中的一种或两种。

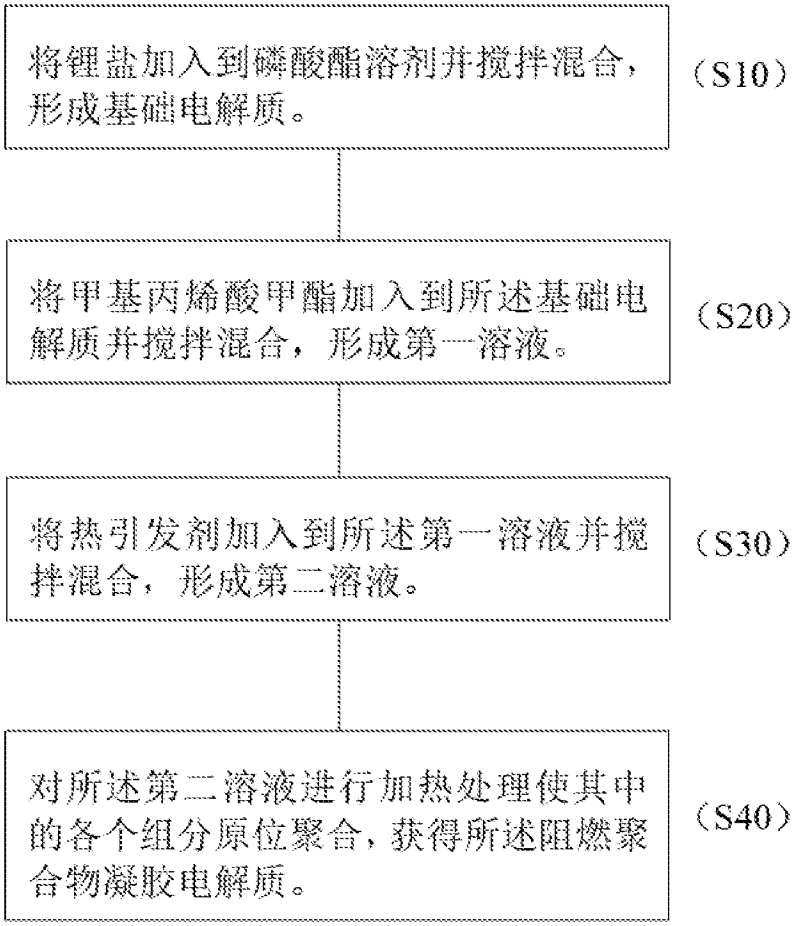

将锂盐加入到磷酸酯溶剂并搅拌混合，形成基础电解质。
（S10）
将甲基丙烯酸甲酯加入到所述基础电解质并搅拌混合，形成第一溶液。
（S20）
将热引发剂加入到所述第一溶液并搅拌混合，形成第二溶液。
（S30）
对所述第二溶液进行加热处理使其中的各个组分原位聚合，获得所述阻燃聚合物凝胶电解质。
（S40）

图 1

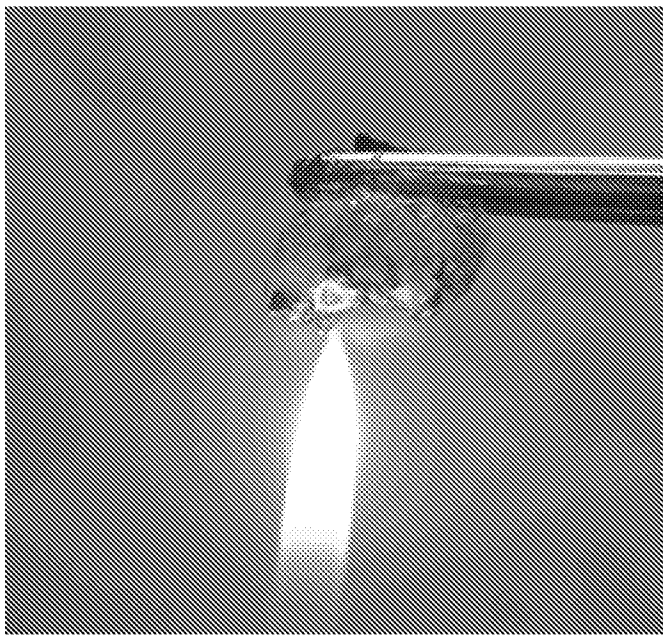


图 2

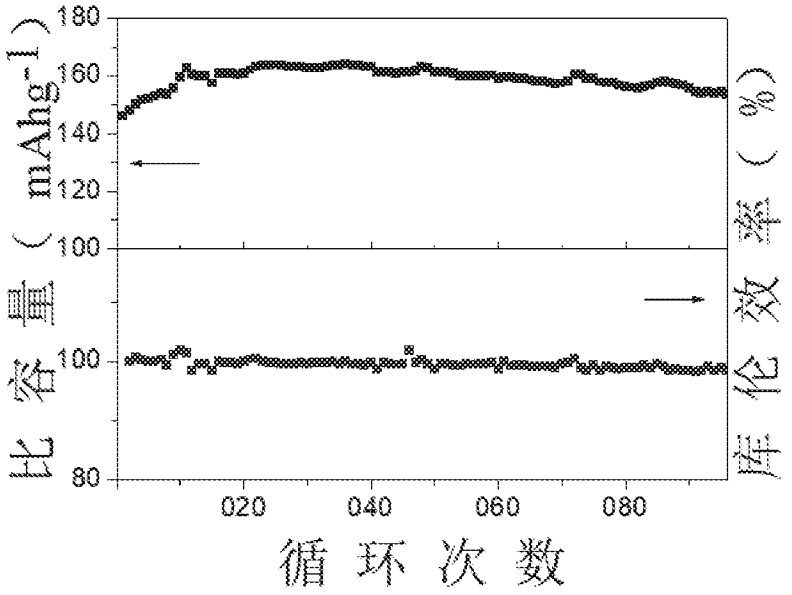

比容量（mAhg-1）
180
160
140
120
100
100
80
020
040
060
080
循环次数
库伦效率（%）

图 3

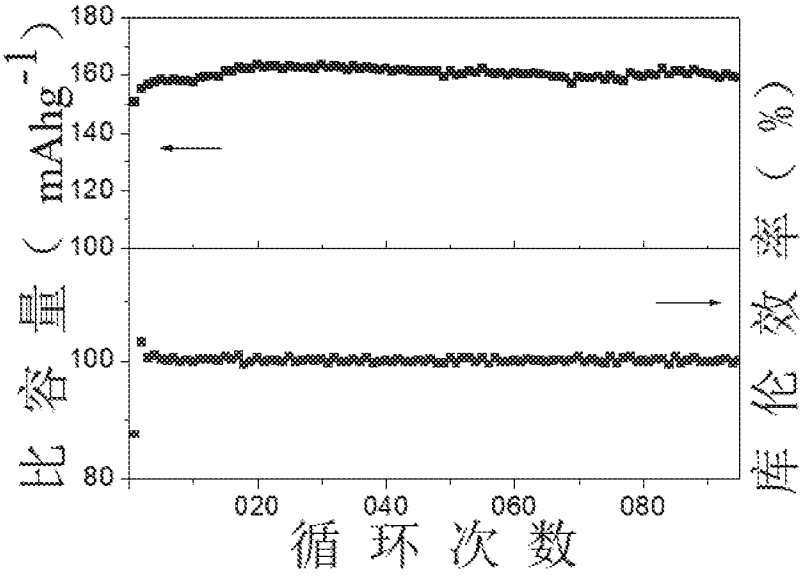

比容量（mAhg-1）
180
160
140
120
100
100
80
020
040
060
080
循环次数
库伦效率（%）

图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/124602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0565(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; C08F 120/14(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M;C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; EPTXT; WOTXT; USTXT; ISI: 甲基丙烯酸甲酯, 异丁烯酯, 锂盐, 凝胶, 电解质, 电解液, 磷酸酯, 引发剂, 阻燃, 不可燃, 原位聚合, 现场聚合, MMA, gel, electrolyte, phosphate, methyl methacrylate, initiator, flame, retardant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109671977 A (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) 23 April 2019 (2019-04-23) claims 1-10, and description, paragraphs [0026]-[0065]	1-20
X	CN 106450442 A (HUNAN SHANSHAN ADVANCED MATERIAL CO., LTD.) 22 February 2017 (2017-02-22) description, paragraphs [0007]-[0022]	1-20
X	CN 1267683 A (OYAMA NOBORU) 27 September 2000 (2000-09-27) description, page 9, paragraph 5 and page 11, paragraphs 1 and 2	1-20
X	CN 108183028 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 19 June 2018 (2018-06-19) description, paragraphs [0004]-[0022]	1-20
A	CN 103996869 A (DONGGUAN AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) 20 August 2014 (2014-08-20) entire document	1-20
A	CN 108352569 A (LG CHEMICAL, LTD.) 31 July 2018 (2018-07-31) entire document	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 January 2020	**28 February 2020**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088** **China**	
Facsimile No. **(86-10)62019451**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2019/124602

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 109671977 A	23 April 2019	None	
CN 106450442 A	22 February 2017	None	
CN 1267683 A	27 September 2000	CN 1167751 C	22 September 2004
		EP 1037294 A2	20 September 2000
		EP 1037294 A3	30 July 2003
		CA 2301414 A1	17 September 2000
		DE 60024345 D1	05 January 2006
		KR 20010006825 A	26 January 2001
		US 6509122 B1	21 January 2003
		EP 1037294 B1	30 November 2005
		AU 2233100 A	28 September 2000
		US 7105254 B2	12 September 2006
		US 2003082458 A1	01 May 2003
		AU 770639 B2	26 February 2004
		DE 60024345 T2	27 July 2006
		JP 2001189166 A	10 July 2001
		KR 594516 B1	03 July 2006
CN 108183028 A	19 June 2018	None	
CN 103996869 A	20 August 2014	CN 103996869 B	22 March 2017
CN 108352569 A	31 July 2018	EP 3361546 A1	15 August 2018
		EP 3361546 A4	12 September 2018
		KR 20180026358 A	12 March 2018
		US 2018342767 A1	29 November 2018
		WO 2018044129 A1	08 March 2018

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/124602

A. 主题的分类

H01M 10/0565(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; C08F 120/14(2006.01)n

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M;C08F

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS;CNTXT;CNKI;VEN;EPTXT;WOTXT;USTXT;ISI：甲基丙烯酸甲酯，异丁烯酯，锂盐，凝胶，电解质，电解液，磷酸酯，引发剂，阻燃，不可燃，原位聚合，现场聚合，MMA，gel，electrolyte，phosphate，methyl methacrylate，initiator，flame，retardant

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 109671977 A (深圳先进技术研究院) 2019年 4月 23日 (2019-04-23) 权利要求第1-10项，说明书第[0026]-[0065]段	1-20
X	CN 106450442 A (湖南杉杉能源科技股份有限公司) 2017年 2月 22日 (2017-02-22) 说明书第[0007]-[0022]段	1-20
X	CN 1267683 A (小山昇) 2000年 9月 27日 (2000-09-27) 说明书第9页第5段，第11页第1、2段	1-20
X	CN 108183028 A (中南大学) 2018年 6月 19日 (2018-06-19) 说明书第[0004]-[0022]段	1-20
A	CN 103996869 A (东莞新能源科技有限公司) 2014年 8月 20日 (2014-08-20) 全文	1-20
A	CN 108352569 A (株式会社LG化学) 2018年 7月 31日 (2018-07-31) 全文	1-20

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2020年 1月 13日	2020年 2月 28日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 胡彦玲 电话号码 （86-512）88995664

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/124602

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	109671977	A	2019年 4月 23日	无			
CN	106450442	A	2017年 2月 22日	无			
CN	1267683	A	2000年 9月 27日	CN	1167751	C	2004年 9月 22日
				EP	1037294	A2	2000年 9月 20日
				EP	1037294	A3	2003年 7月 30日
				CA	2301414	A1	2000年 9月 17日
				DE	60024345	D1	2006年 1月 5日
				KR	20010006825	A	2001年 1月 26日
				US	6509122	B1	2003年 1月 21日
				EP	1037294	B1	2005年 11月 30日
				AU	2233100	A	2000年 9月 28日
				US	7105254	B2	2006年 9月 12日
				US	2003082458	A1	2003年 5月 1日
				AU	770639	B2	2004年 2月 26日
				DE	60024345	T2	2006年 7月 27日
				JP	2001189166	A	2001年 7月 10日
				KR	594516	B1	2006年 7月 3日
CN	108183028	A	2018年 6月 19日	无			
CN	103996869	A	2014年 8月 20日	CN	103996869	B	2017年 3月 22日
CN	108352569	A	2018年 7月 31日	EP	3361546	A1	2018年 8月 15日
				EP	3361546	A4	2018年 9月 12日
				KR	20180026358	A	2018年 3月 12日
				US	2018342767	A1	2018年 11月 29日
				WO	2018044129	A1	2018年 3月 8日