

一种聚合物及其应用

技术领域

5 本申请实施例涉及一种聚合物及其应用，属于能源技术领域。

背景技术

在上世纪 90 年代，锂离子电池由索尼公司成功实现产业化，在数十年的发展过程中，锂离子电池已经广泛渗透到社会的各行各业中，如 3C 电子产品、
10 电动汽车领域、储能领域以及航空航天领域。当前锂离子电池采用醚类、碳酸酯类等有机电解液作为锂离子传输的媒介，但有机电解液存在易挥发、易漏液以及易燃易爆等安全问题。并且，锂离子电池在循环过程中，负极界面的不均匀锂沉积会引发锂枝晶的形成与生长，锂枝晶会刺穿电池隔膜，造成电池短路而引发电池热失控或电池起火燃烧等安全问题。

15 无机固态电解质由于具有良好的电化学稳定性、热稳定性及良好的机械强度，被广泛用于解决锂离子电池的安全问题。然而，无机固态电解质存在脆性大的性能缺陷，在应用过程中容易发生开裂而导致电池内阻增大甚至失效；并且，无机固态电解质与电池正负极之间存在的不良的固固接触界面也会使锂离子电池的内阻较大，从而导致锂离子电池容量及性能的急速下降。
20 为了克服无机固态电解质的缺陷，聚合物电解质应运而生，聚合物电解质具有良好的可加工性、柔韧性和良好的机械强度，可以很好的弥补无机固态电解质的性能缺陷，但是其通常室温离子电导率较低。

发明内容

25 本申请提供一种聚合物，该聚合物特殊的分子结构使得其在应用于聚合物电解质时具有优异的室温离子电导率。

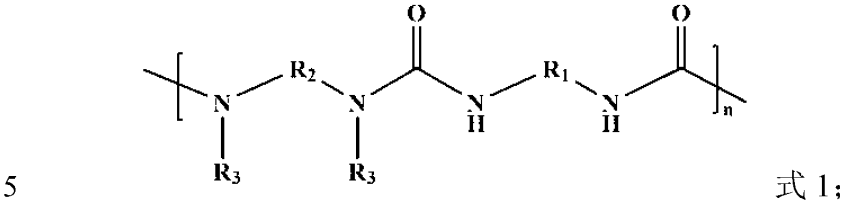
 本申请提供一种聚合物电解质，具有优异的室温离子电导率，可以广泛应用于电池，以提高电池的电化学性能。

 本申请提供一种隔膜，该隔膜包括上述的聚合物或聚合物电解质，因此

在应用于电池时，可以提高电池的电化学性能。

本申请的电池，由于包括上述的聚合物、聚合物电解质以及隔膜中的任一者，因此具有优异的电化学性能。

本申请提供一种聚合物，其中，所述聚合物至少包括式 1 所示的结构式；



式 1 中，R₁ 选自取代或未取代的 C1~C30 的烷基、取代或未取代的 C6-C60 的芳基；

R₂ 选自取代或未取代的聚醚基、取代或未取代的 C1-C30 的烷基、取代或未取代的 C1~C30 烷氧基、*-b1-S-S-b2-*；b1、b2 各自独立地选自取代或未取代的 C2~C15 的链烷基、取代或未取代的 C6-C60 的芳基；R₃ 为离子液体基团；
10 n≥1 且为整数。

如上所述的聚合物，其中，

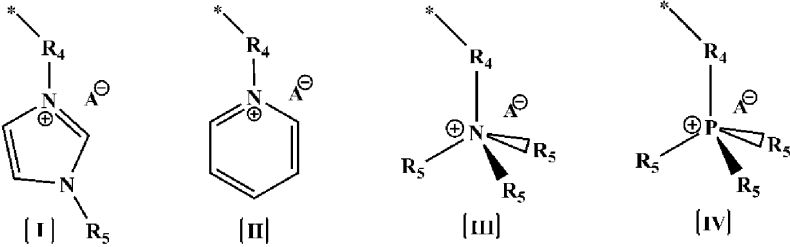
当所述聚合物中包括多个所述式 1 结构式时，所述 R₃ 选自相同的离子液体基团。

15 如上所述的聚合物，其中，当所述聚合物中包括多个所述式 1 结构式时，至少满足以下一项：

- a) 多个所述式 1 结构式中的所述 R₁ 选自相同的基团；
- b) 多个所述式 1 结构式中的所述 R₂ 选自相同的基团。

如上所述的聚合物，其中，所述 R₃ 选自咪唑类离子液体基团、吡啶类离子液体基团、季铵类离子液体基团或季磷类离子液体基团中的一种。

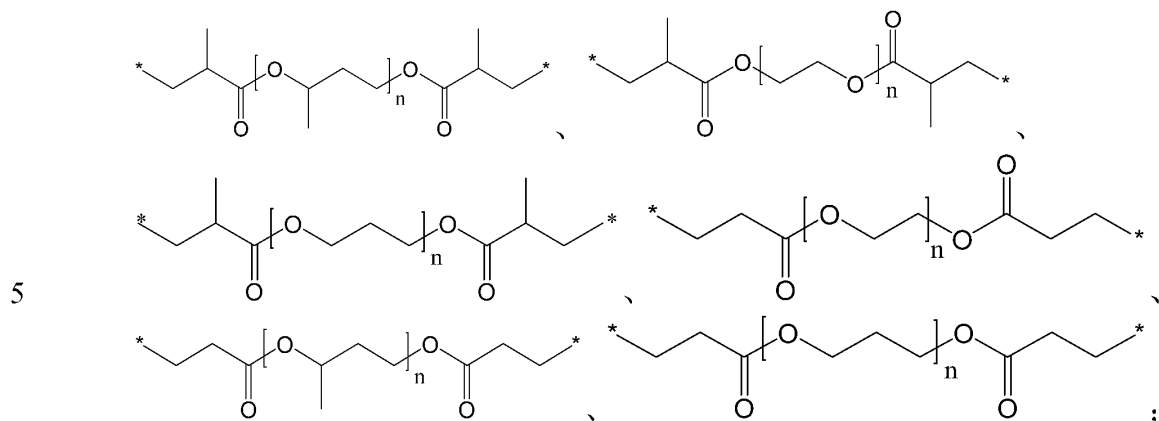
20 如上所述的聚合物，其中，所述 R₃ 选自以下基团中的任一个；



其中，R₄ 选自取代或未取代的 C1~C30 的烷基、取代或未取代的 C1~C30

的烷氧基； R_5 选自取代或未取代的C1~C10的烷基；A选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、TFSI $^-$ 、OTf $^-$ 、DCA $^-$ 或TOS $^-$ 。

如上所述的聚合物，其中，所述 R_2 选自以下基团中的任一个；



其中， n 为正整数。

如上所述的聚合物，其中，至少满足以下之一：

- 10 a) 所述 R_1 为环状结构；
b) 所述 R_2 为链状结构。

如上所述的聚合物，其中，

所述聚合物通过亚胺基离子液体与二异氰酸酯类化合物反应得到。

本申请提供一种聚合物电解质，其中，所述聚合物电解质包括锂盐以及如上所述的聚合物。

- 15 如上所述的聚合物电解质，其中，所述聚合物电解质中，锂盐的质量百分含量为5~30%，聚合物的质量百分含量为70~95%。

本申请提供一种隔膜，其中，包括多孔基体，和设于所述多孔基体的至少部分表面和/或所述多孔基体的至少部分孔隙中的如上所述的聚合物或如上所述的聚合物电解质。

- 20 本申请提供一种电池，其中，包括如上所述的聚合物；
或，包括如上所述的聚合物电解质；
或，包括如上所述的隔膜。

- 25 本申请的聚合物，包括式1所示的结构式，该聚合物中的离子液体基团与阴离子基团能够发生良好的相互作用，从而将阴离子固定，使锂离子能够快速解离，提高电解质中可自由迁移的锂离子浓度，有利于提升聚合物电解

质的离子电导率和离子迁移数；同时，该聚合物的结构较为整齐，离子液体可以在聚合物中较为均匀地分散，有利于提高锂离子在电解质中的快速传导，降低锂离子的传输阻力，提高聚合物电解质的电化学性能。

本申请的聚合物电解质，包括上述的聚合物，该聚合物电解质具有优异的室温离子电导率以及机械强度，可以广泛应用于电池，以提高电池的电化学性能。

本申请的隔膜，包括上述的聚合物或聚合物电解质，因此在应用于电池时，可以提高电池的电化学性能。

本申请的电池，由于包括上述的聚合物、聚合物电解质以及隔膜中的任一者，因此具有优异的电化学性能。

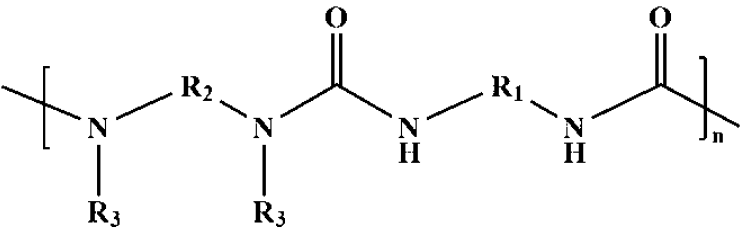
附图说明

图 1 为本申请实施例 1 中的聚合物的红外谱图。

具体实施方式

为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

本申请的第一方面提供一种聚合物，聚合物至少包括式 1 所示的结构式：



式 1；

式 1 中，R₁ 选自取代或未取代的 C₁~C₃₀ 的烷基、取代或未取代的 C₆-C₆₀ 的芳基；R₂ 选自取代或未取代的聚醚基、取代或未取代的 C₁~C₃₀ 的烷氧基、取代或未取代的 C₁-C₃₀ 的烷基、*-b₁-S-S-b₂-*；b₁、b₂ 各自独立地选自取代

或未取代的 C2~C15 的链烷基、取代或未取代的芳基；R₃ 为离子液体基团；

n≥1 且为正整数。

具体地，R₁ 选自取代或未取代的 C1~C30 的烷基（例如，可以为直链烷基、支链烷基、环烷基、取代直链烷基、取代支链烷基、取代环烷基），取代或未取代的 C6-C60 的芳基（例如，可以为取代苯基、未取代苯基、取代联苯基、未取代联苯基）。

R₂ 选自取代或未取代的聚醚基（例如，可以为取代链状聚醚基、未取代链状聚醚基）、取代或未取代的 C1-C30 的烷基（例如，可以为直链烷基、支链烷基、环烷基、取代直链烷基、取代支链烷基、取代环烷基）、取代或未取代的 C1~C30 烷氧基（例如，可以为取代支链烷氧基、取代直链烷氧基、取代环状烷氧基、未取代直链烷氧基、未取代支链烷氧基、未取代环状烷氧基）、*-b1-S-S-b2-*（b1、b2 各自独立地选自取代或未取代的 C2~C15 的链烷基，链烷基可以为直链烷基或支链烷基；取代或未取代的 C6-C60 的芳基，芳基可以为未取代苯基、取代苯基、取代联苯基、未取代联苯基；*为与式 1 中主链连接的位置）。

本申请对 R₁ 以及 R₂ 中的取代基不做特别限定，取代基可以为本领域常用的取代基。示例性地，取代基可以选自取代或未取代的 C1~C30 的烷基、取代或未取代的 C2~C30 的烯基、取代或未取代的 C3-30 的炔基、酯基、取代或未取代的 C1~C30 的烷氧基、取代或未取代的 C6-C60 的芳基或卤素。

R₃ 中的离子液体基团指的是含有阳离子和阴离子的有机基团。

n 为聚合度，为正整数；进一步地，50≤n≤800。

本申请的聚合物，包括式 1 所示的结构式，该聚合物中的离子液体基团与阴离子基团能够发生良好的相互作用，从而将阴离子固定，使锂离子能够快速解离，提高电解质中可自由迁移的锂离子浓度，有利于提升聚合物电解质的离子电导率和离子迁移数；同时，该聚合物的结构较为整齐，离子液体可以在聚合物中较为均匀地分散，有利于提高锂离子在电解质中的快速传导，降低锂离子的传输阻力，提高聚合物电解质的电化学性能。值得一提的是，离子液体基团还可以提高聚合物的阻燃性能，从而使包括该聚合物的聚合物电解质具有优异的阻燃性能，进而提高电池的安全性能。

可以理解，本申请的聚合物中，式 1 所示的结构中的 R₁、R₂、R₃ 可以分

别选自相同的基团，也可以分别选自不相同的基团，即当聚合物中包括多个式 1 结构时 ($n \geq 2$ 时)，多个式 1 结构中的 R_1 可以相同或不相同，多个式 1 结构中的 R_2 可以相同或不相同，多个式 1 结构中的 R_3 可以相同或不相同。

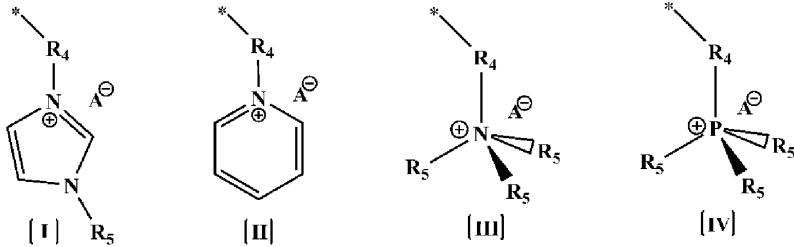
在本申请的一些实施方式中，当聚合物中包括多个式 1 结构时，多个式 1 结构中的 R_3 选自相同的离子液体基团，相同的离子液体基团有利于提高离子传导的均一性，使聚合物的离子电导率进一步提高。

在本申请的一些实施方式中，当聚合物中包括多个式 1 结构时，多个式 1 结构中的 R_1 选自相同的基团以及多个式 1 结构中的 R_2 选自相同的基团，相同的基团有利于提高聚合物的结构均一性，进一步提高聚合物的机械性能和离子电导率。

在本申请的一些实施方式中， R_3 选自咪唑类离子液体基团、吡啶类离子液体基团、季铵类离子液体基团或季磷类离子液体基团中的一种。

本申请中，包括上述离子液体基团的聚合物在应用于聚合物电解质时，能够具有更为优异的室温离子传导率以及阻燃性能，并且用于形成上述离子液体基团的离子液体容易获得，价格相对较低，有助于节约生产成本。

进一步地， R_3 选自以下基团中的任一个；



其中， R_4 选自取代或未取代的 C1~C30 的烷基、取代或未取代的 C1~C30 的烷氧基； R_5 选自取代或未取代的 C1~C10 的烷基；A 选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $TFSI^-$ 、 OTf^- 、 DCA^- 或 TOS^- 。

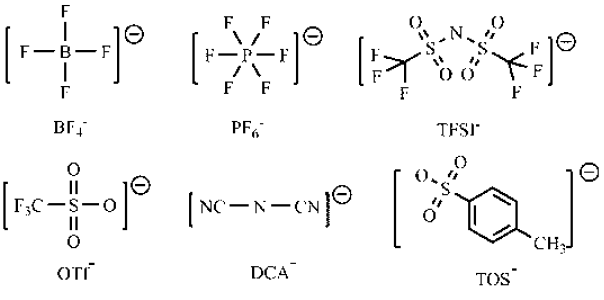
具体地，上述结构式中的*指的是与式 1 所示的主链相互连接的位置。

R_4 选自取代或未取代的 C1~C30 的烷基（例如，可以为取代直链烷基、取代支链烷基、取代环烷基、未取代支链烷基、未取代直链烷基或未取代环烷基）、取代或未取代的 C1~C30 的烷氧基（例如，可以为取代直链烷氧基、取代环状烷氧基、取代支链烷氧基、未取代环状烷氧基、未取代直链烷氧基、未取代支链烷氧基）； R_5 选自取代或未取代的 C1~C10 的烷基（例如可以为

取代直链烷基、取代支链烷基、取代环烷基、未取代支链烷基、未取代直链烷基或未取代环烷基)。

其中，阴离子基团的形成可以通过相对应的盐解离得到，示例性地，四氟硼酸根离子通过四氟硼酸锂的解离得到，六氟磷酸根离子通过六氟磷酸锂的解离得到。本申请各阴离子基团的结构如下所示：

5

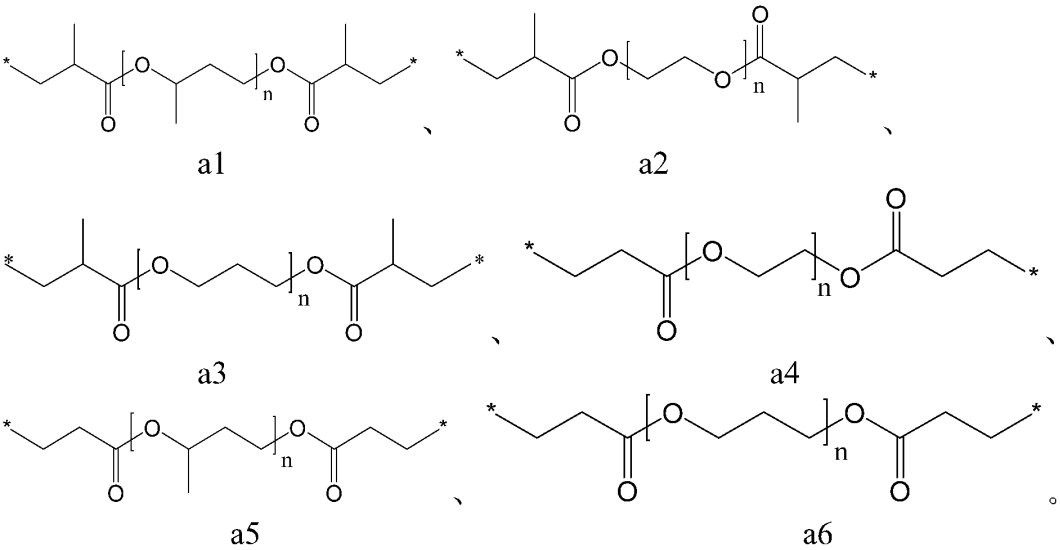


本申请对 R_4 以及 R_5 中的取代基不做特别限定，取代基可以为本领域常用的取代基。示例性地，取代基可以选自取代或未取代的 $\text{C}1\sim\text{C}30$ 的烷基、取代或未取代的 $\text{C}2\sim\text{C}30$ 的烯基、取代或未取代的 $\text{C}3\sim\text{C}30$ 的炔基、酯基、取代或未取代的 $\text{C}1\sim\text{C}30$ 的烷氧基、取代或未取代的 $\text{C}6\sim\text{C}60$ 的芳基以及卤素中的至少一种。

当 R_3 选自上述的结构式时，能够进一步在提高电池的电化学性能以及阻燃性能的情况下，降低生产成本。

在本申请的一些实施方式中， R_2 选自以下基团中的任一个，但并不限于如下所示结构；

15



20

R_2 中的 n 为聚合度, 可以为 1-30 中的正整数, 本申请中每个结构式中的聚合度可以相同, 也可以不同; *指的是与式 1 所示的主链连接的位置。

当 R_2 选自上述的结构式时, 可以进一步提高电池的电化学性能。

在本申请的一些实施方式中, R_1 为环状结构。即, R_1 选自取代或未取代的 C1~C30 的环烷基 (例如, 可以为取代环烷基、未取代环烷基)。

当 R_1 为环状结构时, 有助于提高聚合物的刚性以及热性能, 进而提高聚合物电解质的机械性能以及耐热性能, 延长电池的使用寿命。

进一步地, R_2 为链状结构。即, R_2 选自取代或未取代的链状聚醚基 (例如, 可以为取代直链聚醚基、取代支链聚醚基、未取代直链聚醚基、未取代支链聚醚基)、取代或未取代的 C1~C30 的链状烷氧基 (例如, 可以为取代支链烷氧基、取代直链烷氧基)、*-b1-S-S-b2-* (b1、b2 各自独立地选自 C2~C15 的链烷基, 该烷基为直链烷基或支链烷基)。

本申请中, 当 R_2 为链状结构时, 可以调控锂离子在离子液体结构之间的传输性能, 提高聚合物电解质的锂离子传输效率。

尤其是, 当聚合物中 R_1 为环状结构且 R_2 为链状结构时, 该聚合物的结构式刚柔并济, 可以使聚合物电解质兼具优异的机械性能以及锂离子传输性能, 进而提高电池的电化学性能, 延长电池的使用寿命。

本申请对聚合物的制备原料及制备方法没有特别限制, 只要聚合物能满足上述各种特征的范围, 则可自由选择与目的相应的原料及制造方法。

在本申请的一些实施方式中, 聚合物通过亚胺基离子液体与二异氰酸酯类化合物反应得到。

本申请对亚胺基离子液体不做特别限定, 可以为本领域常用的含有亚胺基的离子液体, 亚胺基离子液体可以通过商业购买获得, 也可以通过实验室自制获得。

本申请对二异氰酸酯类化合物不做特别限定, 二异氰酸酯类化合物可以为本领域常用的含有两个异氰酸酯基的化合物, 示例性地, 二异氰酸酯类化合物可以选自异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、1,3-二异苯氰酸酯、2,6-二异氰酸甲苯酯、间苯二甲基异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯以及 4,4'-二异氰酸酯二环己基甲烷中的至少一种。

本申请中, 亚胺基离子液体与二异氰酸酯类化合物反应, 亚胺基离子液

体用于形成 R_2 、 R_3 基团，二异氰酸酯类化合物用于形成 R_1 基团。

本申请通过上述过程制备聚合物，不仅可以得到综合性能优异的聚合物，而且制备方法简单，适用于推广应用。

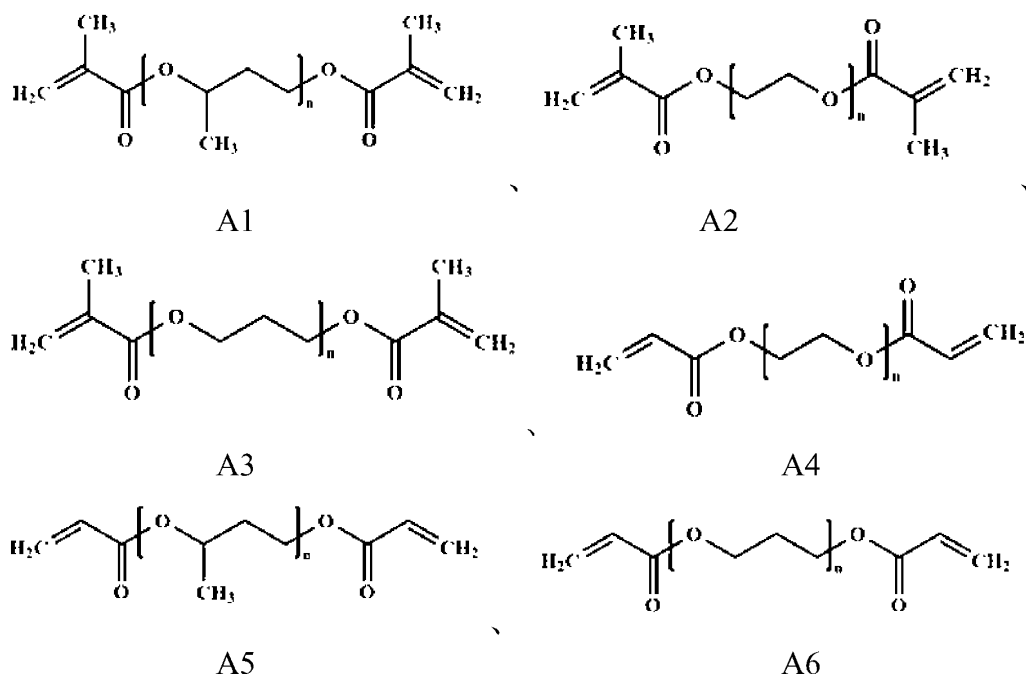
本申请对亚胺基离子液体与二异氰酸酯类化合物的具体反应条件不做特别限定，通常情况需要使二异氰酸酯类化合物的使用量不少于亚胺基离子液体的使用量，主要目的是使亚胺基离子液体中的亚胺基发生完全的化学反应。进一步地，适度过量的异氰酸酯基可以在得到的聚脲聚合物电解质中形成潜在的化学反应位点，与聚合物电解质中的其他组分发生化学交联反应，提高聚脲聚合物电解质的交联密度。示例性地，剩余的异氰酸酯基可以继续与含胺基或含羟基的化合物进行反应，提高聚合物电解质的交联密度；且适度过量的异氰酸酯基可以与水发生反应，可以适当消除水分对聚脲聚合物电解质性能的不利影响。在一些实施方式中，亚胺基离子液体中的亚胺基与二异氰酸酯类化合物中的异氰酸酯基的摩尔比可以为 1: (1.0~1.2)。

在一些实施方式中，当亚胺基离子液体与二异氰酸酯类化合物的反应过程中，温度为 40℃-80℃，时间为 30min-24h 时，可以得到性能更优异的聚合物。并且在亚胺基离子液体与二异氰酸酯类化合物的反应过程中可以添加催化剂，催化剂可以为有机锡类催化剂、醇胺类催化剂，并且催化剂的用量可以为单体总量（亚胺基离子液体与二异氰酸酯类化合物的用量之和）的 0.2~3 mol%。

在一些实施方式中，如式 2 所示，可以通过胺基离子液体与二烯基化合物发生加成反应制备亚胺基离子液体；

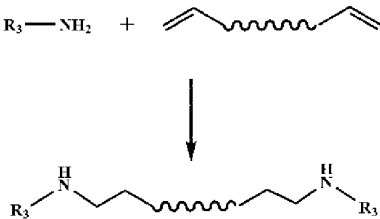
其中，胺基离子液体可以为本领域常用的含有胺基的离子液体，胺基离子液体可以通过商业购买获得，也可以通过实验室自制获得；

二烯基化合物可以为本领域常用的含有两个烯基的化合物，示例性地，二烯基化合物可以选自聚(乙二醇)二丙烯酸酯、聚(乙二醇)二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四(乙二醇)二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚(丙二醇)二甲基丙烯酸酯、双(2-甲基丙烯)乙氧基二硫、二烯丙基二硫中的至少一种，所述的部分二烯基化合物的结构式如下；



其中，上述的结构中 n 表示聚合度，为正整数。

如式 2 所示，胺基离子液体与二烯基化合物反应时，二烯基化合物用于形成 R₂，胺基离子液体用于形成 R₃，从而得到包括 R₃、R₂ 的亚胺基离子液体。



式 2

具体地，A1 化合物形成 a1 基团，A2 化合物可以形成 a2 基团，A3 化合物可以形成 a3 基团，A4 化合物可以形成 a4 基团，A5 化合物可以形成 a5 基团，A6 化合物可以形成 a6 基团。

本申请对胺基离子液体与二烯基化合物的具体反应条件不做特别限定，胺基离子液体适度过量，主要目的是保证二烯基化合物与胺基能够发生完全的化学反应。进一步地，胺基离子液体中的胺基与二烯基化合物中的烯基的摩尔比可以为 (1.0~1.2) :1。在一些实施方式中，胺基离子液体与二烯基化合物反应过程中，温度为 40℃-90℃，时间为 8h~24h 时，有助于得到综合性能优异的聚合物。

本申请的第二方面提供一种聚合物电解质，聚合物电解质包括锂盐以及本申请第一方面的聚合物。

其中，锂盐用于传输锂离子，聚合物为聚合物电解质的骨架，锂盐镶嵌在聚合物骨架中。

5 本申请对锂盐不做特别限定，可以选自本领域常用的锂盐，示例性地，锂盐可以选自双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)、双三氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、四氟硼酸锂(LiBF₄)以及六氟磷酸锂(LiPF₆)中的至少一种。本申请的聚合物电解质由于包括第一方面的聚合物，因此在应用于电池时，可以提高电池的 electrochemical performance 以及延长电池的使用寿命。

10 可以理解，本申请中锂盐的加入，可以在聚合物电解质的制备过程中直接添加对应的锂盐，也在电池制备过程中以电解液的形式添加对应的锂盐。

在一些实施方式中，可以将第一方面的聚合物与锂盐以及溶剂混合均匀后，除去溶剂，形成包括第一方面的聚合物以及锂盐的聚合物电解质。

15 在另一些实施方式中，聚合物电解质通过包括锂盐、亚胺基离子液体以及二异氰酸酯类化合物的原料体系反应得到。

具体地，可以将溶剂、锂盐、亚胺基离子液体以及二异氰酸酯类化合物混合后得到原料体系，使原料体系发生反应，亚胺基离子液体与二异氰酸酯类化合物会反应形成包括式 1 结构的聚合物，而锂盐与溶剂形成的电解液会镶嵌在聚合物中，经干燥除去溶剂后，得到包括锂盐以及第一方面的聚合物的聚合物电解质。

20 本申请对聚合物电解质的制备方法没有特别限制，本领域技术人员可自由选择与目的相应的制造方法。

25 在一些实施方式中，聚合物电解质可以通过自支撑成膜得到，如可以通过聚合物电解质的原料体系施加于载体（如离型膜、极片、电池壳体内）上，引发原料体系聚合得到聚合物电解质，也可以将聚合物体系浇注于离型膜上固化成膜后剥离得到，还可以通过将聚合物体系挤出成膜得到。

在一些实施方式中，聚合物电解质可以通过包括以下步骤的方法制备得到：

30 将聚合物加入于第一溶剂中得到第一混合液；向第一溶液中加入锂盐，搅拌均匀得到聚合物体系；将聚合物体系浇注于离型膜的表面，然后除去第

一溶剂，与离型膜进行分离后得到复合电解质。

本申请对第一溶剂不做特别限制，可选自常用的溶剂，例如 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮、甲醇、乙醇等。

本申请对多孔基体的厚度不做特定限制，例如可以优选为 5-50 μm 。本申请对多孔基体中的孔径和孔隙率也不做特定限制，例如可以分别优选为 0.2-100 μm 和 10-99%，进一步可以分别优选为 0.5-50 μm 和 30-70%。

在本申请的一些实施方式中，当聚合物电解质中，锂盐的质量百分含量为 5%-30%，聚合物的质量百分含量为 70%-95%时，该聚合物电解质具有更为优异的室温离子传导率以及机械性能，在应用于电池时，可以进一步提高电池的电化学性能，延长电池的使用寿命。

本申请的第三方面提供一种隔膜，包括多孔基体，和设于多孔基体的至少部分表面和/或多孔基体的至少部分孔隙中的第一方面的聚合物或第二方面的聚合物电解质。

可以理解，本申请的隔膜中，聚合物可以设置在多孔基体的部分表面或整个表面，也可以设置在多孔基体的部分孔隙或整个孔隙中；或聚合物电解质可以设置在多孔基体的部分表面或整个表面，也可以设置在多孔基体的部分孔隙或整个孔隙中。

本申请不限定具体的设置方式，可以采用本领域常用的设置方式将聚合物或聚合物电解质设置于多孔基体的至少部分表面和/或多孔基体的至少部分孔隙中形成隔膜。

在一些实施方式中，可以通过将聚合物电解质的原料体系涂布在隔膜上，引发原料体系聚合，固化得到隔膜，也可以通过将自成膜的聚合物电解质与多孔基体热压或辊压复合得到隔膜，还可以将聚合物体系涂覆于隔膜上固化得到隔膜。其中，隔膜具有多孔基体，多孔基体可以为常规的用于电池隔膜的任意多孔基体。例如，多孔基体可以为任意一种下述的聚合物形成的膜或织物基体，聚合物例如可以选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚缩醛、聚酰胺、聚碳酸酯、聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚醚砜、聚苯醚、聚苯硫醚、聚乙烯萘、聚偏氟乙烯、聚环氧乙烷、聚丙烯腈、四氟丙烯共聚物、六氟丙烯共聚物中的至少一种；也可以选自丙烯、

1-丁烯、戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、1-癸烯的共聚物、均聚物及其衍生物中的至少一种。

5 在一些实施方式中，可以通过包括以下步骤的方法制备得到：将聚合物加入第一溶剂中得到第一混合液；向第一溶液中加入锂盐，搅拌均匀得到聚合物体系；将聚合物体系浇注于多孔基体的至少部分表面，然后除去第一溶剂，得到隔膜。

本申请对第一溶剂不做特别限制，可选自常用溶剂，例如 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮、甲醇、乙醇等。

10 在一些实施方式中，隔膜的制备方法还可以包括以下步骤：干燥后得到的隔膜进行辊压处理，使得聚合物电解质与多孔基体的结合更紧密。

本申请的隔膜，由于包括上述的聚合物或聚合物电解质，在应用于电池时，可以提高电池的电化学性能，拓宽电池的应用场景。

本申请的第四方面一种电池，包括第一方面的聚合物；
15 或，包括第二方面的聚合物电解质；
或，包括第三方面的隔膜。可以理解，本申请的电池还包括正极片、负极片以及外包装。

20 在一些实施方式中，可以将聚合物与电解液组合形成凝胶电解液应用于电池中。即，正极片、聚合物（或隔膜）以及负极片层叠设置，得到电极组件，将电极组件置于外包装中，注入电解液后经密封得到电池。

在另一些实施方式中，可以将正极片、聚合物电解质（或包含聚合物电解质的隔膜）以及负极片层叠设置，得到电极组件，将电极组件置于外包装中，经密封得到电池。

25 本申请的电池由于包括上述的聚合物电解质，因此具有优异的电化学性能，用户体验感优异，适用于广泛推广应用。

以下，通过具体实施例对本申请的技术方案进行详细的介绍。

30 实施例和对比例中部分组分来源如下，实施例或对比例中未注明具体实验步骤或条件的组分，按照本领域现有技术所描述的常规实验步骤的操作或条件即可获得。

(一) 胺基离子液体:

(1) 1-胺乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐(CAS: 1384979-21-8)和 1-胺丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(CAS: 914770-49-3)皆购自青岛奥立科新材料科技有限公司。

5 (2) (6-胺基己基)三苯基溴化磷双三氟甲磺酰亚胺盐: 通过实验室制备得到, 其制备过程如下:

10 将(6-胺基己基)三苯基溴化磷氢溴酸盐(购自 Sigma-Aldrich)溶解于无水乙醇(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)中, 搅拌至充分溶解, 然后逐步加入双三氟甲磺酰亚胺银(购自 Sigma-Aldrich), 持续搅拌并有溴化银(AgBr)沉淀生成, 然后通过过滤的方式除去沉淀, 并通过真空旋蒸的方法除去无水乙醇, 加热干燥后即可得到(6-胺基己基)三苯基溴化磷双三氟甲磺酰亚胺盐。

 (二) 三乙二醇二丙烯酸酯: 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

 (三) 4,4'-二异氰酸酯二环己基甲烷: 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

15 (四) 二月桂酸二丁基锡: 购自 Sigma-Aldrich。

 (五) 六亚甲基二异氰酸酯: 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

 (六) 1,4-环己烷二甲醇二乙烯醚: 购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

 (七) 间苯二甲基异氰酸酯: 购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

20 (八) 聚乙二醇二丙烯酸酯(Mn=575): 购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

 (九) 对苯二异氰酸酯: 购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

 (十) 二烯丙基二硫: 购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

25 实施例 1

 本实施例的电池通过包括以下步骤的方法制备得到:

1) 聚合物的制备

 使胺基离子液体与二烯基化合物进行第一反应, 得到亚胺基离子液体;

 使亚胺基离子液体与二异氰酸酯类化合物进行第二反应, 得到聚合物;

30 其中, 胺基离子液体为 1-胺乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐,

二烯基化合物为三乙二醇二丙烯酸酯，二异氰酸酯类化合物为 4，4'-二苯基甲烷二异氰酸酯；

第一反应中，胺基离子液体中胺基的摩尔含量与二烯基化合物中烯基的摩尔含量之比为 1:1，温度为 60°C，时间为 12h；

5 第二反应中，亚胺基离子液体中亚胺基的摩尔含量与二异氰酸酯类化合物中异氰酸酯基的摩尔含量之比为 1:1，温度为 60°C，时间为 12h，催化剂为二月桂酸二丁基锡，催化剂的用量为亚胺基离子液体与二异氰酸酯类化合物的用量之和的 0.2mol%。

10 2) 聚合物电解质的制备

将溶剂、锂盐以及步骤 1) 的聚合物混合后，经干燥，得到聚合物电解质；其中，锂盐为六氟磷酸锂，溶剂为 NMP；

聚合物电解质中，锂盐的质量百分含量为 10%，聚合物的质量百分含量为 90%。

15

3) 电池的制备

将正极片、聚合物电解质以及负极片层叠设置得到电解组件，将电解组件置于铝塑膜中，经密封得到电池；

20 其中，正极片包括铝箔以及设置在铝箔的表面的正极活性层，正极活性层包括钴酸锂、导电剂 Super P、粘结剂 PVDF，钴酸锂、导电剂以及粘结剂的质量比为 96：2：2；

负极片包括铜箔以及设置在铜箔的表面的负极活性层，负极活性层包括掺硅石墨、导电剂 Super P、粘结剂 PAA，掺硅石墨、导电剂以及粘结剂的质量比为 95：2：3。

25

实施例 2

本实施例的电池的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于，

1) 聚合物的制备

二异氰酸酯类化合物为六亚甲基二异氰酸酯。

30

实施例 3

本实施例的电池的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于，

1) 聚合物的制备

胺基离子液体为 1-胺丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐，二烯基化合物为 1,4-
5 环己烷二甲醇二乙烯醚，二异氰酸酯类化合物为间苯二甲基二异氰酸酯。

实施例 4

本实施例的电池的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于，

1) 聚合物的制备

10 胺基离子液体为 1-胺丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐，二烯基化合物为聚乙
二醇二丙烯酸酯(Mn=575)，二异氰酸酯类化合物为对苯二异氰酸酯。

实施例 5

本实施例的电池的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于，

15 1) 聚合物的制备

胺基离子液体为 1-胺丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐，二烯基化合物为二烯
丙基二硫，二异氰酸酯类化合物为对苯二异氰酸酯。

实施例 6

20 本实施例的电池的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于，

1) 聚合物的制备

胺基离子液体为(6-胺基己基)三苯基溴化磷双三氟甲磺酰亚胺盐，二烯基
化合物为聚乙二醇二丙烯酸酯(Mn=575)，二异氰酸酯类化合物为对苯二异氰
酸酯。

25 第一反应中，胺基离子液体中胺基的摩尔含量与二烯基化合物中烯基的
摩尔含量之比为 1.2:1；

第二反应中，亚胺基离子液体中亚胺基的摩尔含量与二异氰酸酯类化合
物中异氰酸酯基的摩尔含量之比为 1:1.2。

30 实施例 7

本实施例的电池的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于：
聚合物电解质通过包括以下步骤的方法制备得到：
使胺基离子液体与二烯基化合物进行第一反应，得到亚胺基离子液体；
使亚胺基离子液体、二异氰酸酯类化合物、锂盐以及溶剂进行第二反应，
5 经干燥，得到聚合物电解质；

其中，胺基离子液体为 1-胺乙基-3-甲基咪唑双（三氟甲烷磺酰）亚胺盐，
二烯基化合物为三乙二醇二丙烯酸酯，二异氰酸酯类化合物为 4,4'-二异氰酸
酯二环己基甲烷；

第一反应中，胺基离子液体中胺基的摩尔含量与二烯基化合物中烯基的
10 摩尔含量之比为 1:1，温度为 60℃，时间为 12h；

第二反应中，亚胺基离子液体中亚胺基的摩尔含量与二异氰酸酯类化合
物中异氰酸酯基的摩尔含量之比为 1:1，温度为 60℃，时间为 12h，催化剂为
二月桂酸二丁基锡，催化剂的用量为亚胺基离子液体与二异氰酸酯类化合物的
用量之和的 0.2mol%；

15 锂盐为六氟磷酸锂，溶剂为 NMP；
聚合物电解质中，锂盐的质量百分含量为 10%，聚合物的质量百分含量
为 90%。

实施例 8

20 本实施例的电池的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于：
2) 聚合物电解质的制备
聚合物电解质中，锂盐的质量百分含量为 40%，聚合物的质量百分含量
为 60%。

25 实施例 9

本实施例的电池的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于：
2) 聚合物的制备
胺基离子液体包括 1-胺乙基-3-甲基咪唑双（三氟甲烷磺酰）亚胺盐、1-
胺丙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐和(6-胺基己基)三苯基溴化磷双三氟甲磺酰亚
30 胺盐，其中，1-胺乙基-3-甲基咪唑双（三氟甲烷磺酰）亚胺盐、1-胺丙基-3-

甲基咪唑四氟硼酸盐和(6-氨基己基)三苯基溴化磷双三氟甲磺酰亚胺盐的摩尔比为 1: 1: 1。

实施例 10

5 本实施例的电池的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于：

2) 聚合物的制备

二烯基化合物包括三乙二醇二丙烯酸酯、1,4-环己烷二甲醇二乙烯醚以及聚乙二醇二丙烯酸酯(Mn=575)，其中，三乙二醇二丙烯酸酯、1,4-环己烷二甲醇二乙烯醚以及聚乙二醇二丙烯酸酯的摩尔比为 1: 1: 1。

10

实施例 11

本实施例的电池的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于：

2) 聚合物的制备

15 二异氰酸酯类化合物包含对苯二异氰酸酯和间苯二甲基二异氰酸酯，其中，对苯二异氰酸酯和间苯二甲基二异氰酸酯的摩尔比为 1: 1。

对比例 1

本对比例的电池的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于，

聚合物电解质通过包括以下步骤的方法制备得到：

20 将聚醚胺 D230、六亚甲基二异氰酸酯、锂盐以及溶剂混合后，在温度为 60°C 下进行反应，反应时间为 12h，然后干燥除去溶剂，得到聚合物电解质。

在上述反应中，聚醚胺 D230 的胺基的摩尔含量与六亚甲基二异氰酸酯的异氰酸基的摩尔含量之比为 1.1:1。

25 对比例 2

本对比例的电池的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于，

聚合物电解质通过包括以下步骤的方法制备得到：

30 将 1-胺乙基-3-甲基咪唑双（三氟甲烷磺酰）亚胺盐、4,4'-二异氰酸酯二环己基甲烷、锂盐以及溶剂混合后，在温度为 60°C 下进行反应，反应时间为 12h，然后干燥除去溶剂，得到聚合物电解质；

在上述反应中，1-胺乙基-3-甲基咪唑双（三氟甲烷磺酰）亚胺盐的胺基的摩尔含量与六亚甲基二异氰酸酯的异氰酸基的摩尔含量之比为 1:2，催化剂为二月桂酸二丁基锡，催化剂的用量为亚胺基离子液体与二异氰酸酯类化合物的用量之和的 0.2mol%。

5

对比例 3

本对比例的电池的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于，
聚合物电解质通过包括以下步骤的方法制备得到：

将 1-胺乙基-3-甲基咪唑双（三氟甲烷磺酰）亚胺盐、三乙二醇二丙烯酸酯、锂盐以及溶剂混合后，在温度为 60℃下进行反应，反应时间为 12h，然后干燥除去溶剂，得到聚合物电解质；

在上述反应中，1-胺乙基-3-甲基咪唑双（三氟甲烷磺酰）亚胺盐的胺基的摩尔含量与三乙二醇二丙烯酸酯的乙烯基的摩尔含量之比为 1:2，催化剂为二月桂酸二丁基锡，催化剂的用量为亚胺基离子液体与二异氰酸酯类化合物的用量之和的 0.2mol%。

15

对比例 4

本对比例的电池的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于，

1) 聚合物的制备

将胺基离子液体、二烯基化合物和二异氰酸酯类化合物加入到反应容器中，进行第一反应（胺基离子液体和二异氰酸酯类化合物优先发生反应形成脲类中间化合物）；

加入催化剂后二烯基化合物的烯基与脲类中间化合物的亚胺基进行第二反应，得到聚合物；

其中，第一反应中，胺基离子液体中胺基的摩尔含量、二烯基化合物中烯基的摩尔含量以及二异氰酸酯类化合物中异氰酸酯基的摩尔含量之比为 1: 1: 1，温度为 60℃，时间为 2h；

第二反应中，催化剂为二月桂酸二丁基锡，催化剂用量为胺基离子液体、二烯基化合物和二异氰酸酯类化合物的用量之和的 0.2mol%，温度为 60℃，时间为 12h。

30

性能测试

对实施例以及对比例中的聚合物、聚合物电解质或电池分别进行以下性能测试，测试结果见表 1；

5 1、红外测试

对实施例 1 中的聚合物进行红外测试，从图 1 可以看出，实施例 1 的聚合物的红外谱图中，3308 cm^{-1} 和 1642 cm^{-1} 处的吸收峰分别来自于脲基中的 N-H 和 C=O 键的振动吸收；在 1228 cm^{-1} 处的吸收峰为 C-N 键的伸缩振动吸收峰，在 1373 cm^{-1} 处的吸收峰来自于叔胺的振动吸收，表明聚合物结构中存
10 在叔胺基；1453 cm^{-1} 、1506 cm^{-1} 和 1594 cm^{-1} 处的吸收峰来自于苯环的伸缩振动吸收；在 1537 cm^{-1} 处的吸收峰为咪唑环的骨架振动吸收，1178 cm^{-1} 处的吸收峰则来自于咪唑环的伸缩振动吸收；2860~2930 cm^{-1} 为甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰；1102 cm^{-1} 处的吸收峰来自于聚合物结构中醚键的伸缩振动吸收。证明本申请实施例 1 成功制备了包括式 1 所示结构式的聚合物。

15

2、室温离子电导率

采用《动力电池薄膜离子电导率的测试方法》(行业标准 NB/T 10827-2021)中所规定的方法进行测试。

20 3、电池循环性能

按照国家标准 GB/T31486-2015 《电动汽车用动力蓄电池电性能要求及试验方法》中所规定的方法进行测试。

4、极限氧指数

25 按照 GB/T2406.1-2008 《塑料用氧指数法测定燃烧行为第 1 部分：导则》和 GB/T2406.2-2009 《塑料用氧指数法测定燃烧行为第 2 部分：室温试验》中所规定的方法进行测试。

5. 拉伸强度测试

30 按照 ASTM D638-14 《塑料拉伸性能标准测试方法》的标准试验方法，用

于测量聚合物电解质的拉伸强度。

表 1

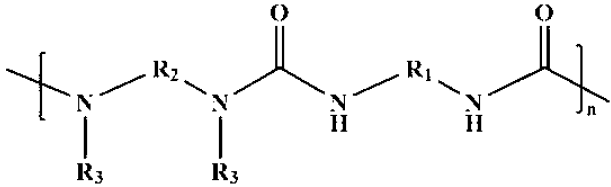
	室温离子电导率 /(mS/cm)	电池容量保持率 (1C/1C, 300 圈)	极限氧指数	拉伸强度/MPa
实施例 1	0.71	96.3%	35%	12.2
实施例 2	0.62	95.1%	33%	10.4
实施例 3	0.43	92.3%	36%	12.4
实施例 4	0.60	94.2%	34%	11.8
实施例 5	0.54	95.4%	35%	12.3
实施例 6	0.46	92.2%	40%	12.3
实施例 7	0.55	93.8%	31%	11.6
实施例 8	0.44	91.1%	31%	10.3
实施例 9	0.33	90.7%	35%	10.2
实施例 10	0.35	91.5%	32%	10.7
实施例 11	0.31	92.2%	37%	11.4
对比例 1	0.10	86.4%	17%	9.7
对比例 2	0.28	88.7%	30%	9.4
对比例 3	0.27	88.2%	29%	8.8
对比例 4	0.09	79.8%	27%	6.1

5 由表 1 可知，本申请实施例的产品具有优异的室温离子电导率、电池容量保持率以及极限氧指数，其性能优异，可以广泛应用。

10 最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本申请的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本申请进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围。

权利要求书

1.一种聚合物，其中，所述聚合物至少包括式 1 所示的结构式；



式 1；

式 1 中，R₁ 选自取代或未取代的 C1~C30 的烷基、取代或未取代的 C6-C60 的芳基；

R₂ 选自取代或未取代的聚醚基、取代或未取代的 C1-C30 的烷基、取代或未取代的 C1-C30 的烷氧基、*-b1-S-S-b2-*；b1、b2 各自独立地选自取代或未取代的 C2~C15 的链烷基、取代或未取代的 C6-C60 的芳基；

R₃ 为离子液体基团；

n≥1 且为整数。

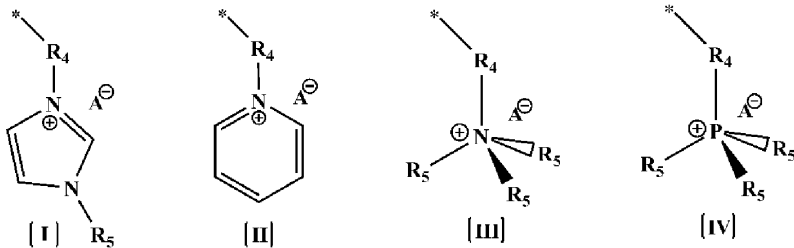
2.根据权利要求 1 所述的聚合物，其中，当所述聚合物中包括多个所述式 1 结构式时，所述 R₃ 选自相同的离子液体基团。

3.根据权利要求 1 所述的聚合物，其中，当所述聚合物中包括多个所述式 1 结构式时，至少满足以下一项：

- a) 多个所述式 1 结构式中的所述 R₁ 选自相同的基团；
- b) 多个所述式 1 结构式中的所述 R₂ 选自相同的基团。

4.根据权利要求 1 所述的聚合物，其中，所述 R₃ 选自咪唑类离子液体基团、吡啶类离子液体基团、季铵类离子液体基团或季磷类离子液体基团中的一种。

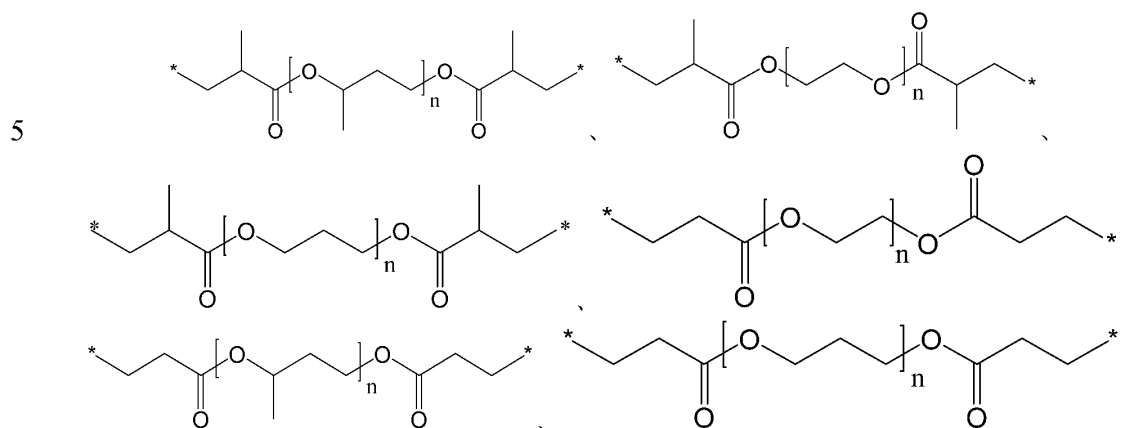
5.根据权利要求 4 所述的聚合物，其中，所述 R₃ 选自以下基团中的任一个；



其中，R₄ 选自取代或未取代的 C1~C30 的烷基、取代或未取代的 C1~C30

的烷氧基；R₅选自取代或未取代的C₁~C₁₀的烷基；A选自BF₄⁻、PF₆⁻、TFSI⁻、OTf⁻、DCA⁻或TOS⁻。

6.根据权利要求1-5任一项所述的聚合物，其中，所述R₂选自以下基团中的任一个；



其中，n为正整数。

7.根据权利要求1-6任一项所述的聚合物，其中，至少满足以下之一：

- 10
- a) 所述R₁为环状结构；
 - b) 所述R₂为链状结构。

8.根据权利要求1-7任一项所述的聚合物，其中，所述聚合物通过亚胺基离子液体与二异氰酸酯类化合物反应得到。

9.一种聚合物电解质，其中，所述聚合物电解质包括锂盐以及权利要求15 1-8任一项所述的聚合物。

10.根据权利要求9所述的聚合物电解质，其中，所述聚合物电解质中，锂盐的质量百分含量为5~30%，聚合物的质量百分含量为70~95%。

11.一种隔膜，其中，包括多孔基体，和设于所述多孔基体的至少部分表面和/或所述多孔基体的至少部分孔隙中的权利要求1-8任一项所述的聚合物或权利要求9-10任一项所述的聚合物电解质。

12.一种电池，其中，包括权利要求1-8任一项所述的聚合物；

或，包括权利要求9-10任一项所述的聚合物电解质；

或，包括权利要求11所述的隔膜。