

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

无机固态电解质具有出色的离子电导率、高能量密度、高机械强度和高安全性，被认为在电池中具有广阔的市场应用潜力。然而无机固态电解质存在材料质脆性高和柔韧性差等缺点，其制备工艺复杂，并且无机固态电解质与电池的极片之间的界面接触极差，导致了固态电池的内阻较高。

10 为了克服无机固态电解质的缺陷，现有技术通过向无机固态电解质中引入聚合物电解质制备有机-无机固态复合电解质，由于聚合物具有优异的柔韧性和加工性能，因此得到的有机-无机固态复合电解质具有较为优异的柔韧性以及加工性能。然而，聚合物电解质存在机械强度偏低、室温离子电导率差、离子迁移数低等问题，容易影响有机-无机固态复合电解质的机械性能以及电

15 化学性能，并且有机-无机固态复合电解质中，聚合物电解质与无机固态电解质之间容易存在界面相容性不良的问题，影响有机-无机固态复合电解质的综合性能。

20

发明内容

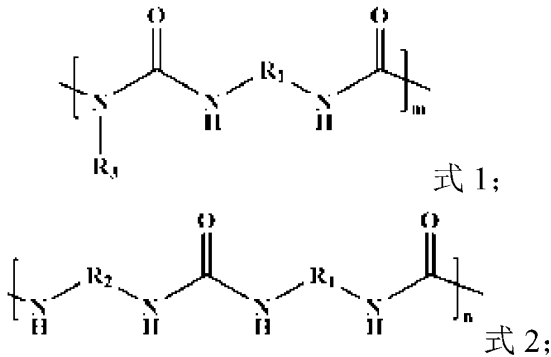
本申请提供一种聚合物，该聚合物特殊的分子结构使得其在应用于复合电解质时具有优异的电化学性能以及机械强度。

25 本申请提供一种复合电解质，具有优异的电化学性能以及机械强度，可以广泛应用于电池，以提高电池的综合性能。

本申请提供一种隔膜，该隔膜包括上述的聚合物或复合电解质，因此应用于电池时，可以提高电池的综合性能。

本申请的电池，由于包括上述的聚合物、复合电解质以及隔膜中的任一者，因此具有优异的综合性能。

本申请提供一种聚合物，其中，所述聚合物包括式 1 所示的第一嵌段以及式 2 所示的第二嵌段；



- 5 其中， R_1 选自取代或未取代的 $C1\sim C30$ 的烷基、取代或未取代的聚醚基、取代或未取代的 $C1\sim C30$ 的烷氧基、取代或未取代的 $C6\sim C60$ 的芳基；
- R_2 选自取代或未取代的聚醚基、取代或未取代的 $C1\sim C30$ 的烷基、取代或未取代的 $C1\sim C30$ 的烷氧基、取代或未取代的 $C6\sim C60$ 的芳基、 $^*-b1-S-S-b2-^*$ ； $b1$ 、 $b2$ 各自独立地选自取代或未取代的 $C2\sim C15$ 的链烷基或取代或未取代的 $C6\sim C60$ 的芳基；
- 10 R_3 为含离子液体基团；

$m \geq 1$ ， $n \geq 1$ ，且均为整数。

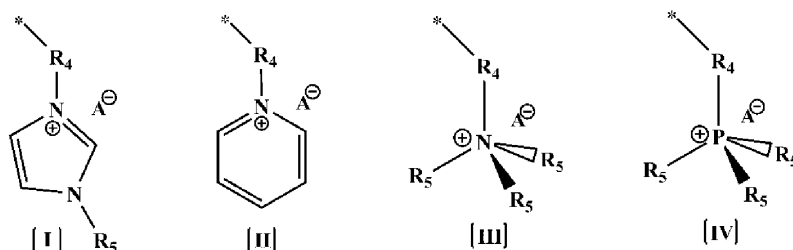
如上所述的聚合物，其中，当所述聚合物包括多个所述式 1 的第一嵌段时，至少满足以下一项：

- 15 a) 多个所述第一嵌段中的 R_3 选自相同的离子液体基团；
- b) 多个所述第一嵌段中的 R_1 选自相同的基团。

如上所述的聚合物，其中，当聚合物中包括多个所述式 2 的第二嵌段时，所述多个第二嵌段中的 R_1 选自相同的基团以及所述多个第二嵌段中的 R_2 选自相同的基团。

- 20 如上所述的聚合物，其中，所述 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。

如上所述的聚合物，其中， R_3 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⁻。

5 如上所述的聚合物，其中，至少满足以下之一：

- a) 所述第一嵌段中的R₁为链状结构；
- b) 所述第二嵌段中的R₂包含环状结构。

如上所述的聚合物，其中，

所述聚合物通过包括以下步骤的方法制备得到：

10 将氨基离子液体与二异氰酸酯类化合物进行第一反应，得到第一中间化合物；

将所述第一中间化合物与二胺类化合物以及二异氰酸酯类化合物进行第二反应，得到所述聚合物。

15 本申请提供一种复合电解质，其中，所述复合电解质包括无机固态电解质以及如上所述的聚合物。

如上所述的复合电解质，其中，基于所述复合电解质的总质量，所述聚合物的质量百分含量为10~30%。

如上所述的复合电解质，其中，还包括锂盐，基于所述复合电解质的总质量，所述锂盐的质量百分含量为1~10%。

20 如上所述的复合电解质，其中，还包括塑晶，基于所述复合电解质的总质量，所述塑晶的质量百分含量为1~10%。

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复合电解质。

25 本申请提供一种电池，其中，包括如上所述的聚合物；
或，包括如上所述的复合电解质；

或，包括如上所述的隔膜。

本申请的聚合物，包括式 1 以及式 2 所示的结构式，该聚合物在应用于复合电解质（包括无机固态电解质以及聚合物电解质）中时，能够提高复合电解质的电化学性能以及机械性能。

5 本申请的复合电解质，包括上述特殊分子结构的聚合物，该复合电解质具有优异的电化学性能以及机械强度，可以广泛应用于电池，以提高电池的电化学性能以及延长电池的使用寿命。

本申请的隔膜，包括上述的聚合物或复合电解质，因此在应用于电池时，可以提高电池的电化学性能，延长电池的使用寿命。

10 本申请的电池，由于包括上述的聚合物、复合电解质以及隔膜中的任一者，因此具有优异的电化学性能以及较长的使用寿命。

附图说明

图 1 为本申请实施例 2 中的聚合物的红外测试曲线图。

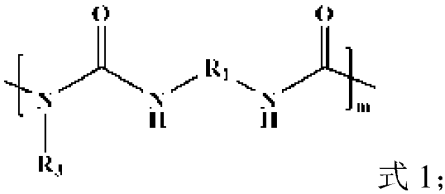
15

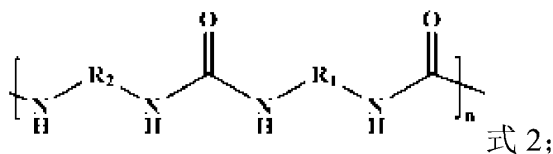
具体实施方式

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
20 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，聚合物包括式 1 所示的第一嵌段以及式 2 所示的第二嵌段；

25





其中， R_1 选自取代或未取代的 C1~C30 的烷基、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 C6-C60 的芳基；

R_2 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、取代或未取代的 C6-C60 的芳基、*-b1-S-S-b2-*；
b1、b2 各自独立地选自取代或未取代的 C2~C15 的链烷基或取代或未取代的 C6-C60 的芳基；

R_3 为含离子液体基团；

$m \geq 1$ ， $n \geq 1$ 。

10 本申请的聚合物包括式 1 所示的第一嵌段以及式 2 所示的第二嵌段，本申请不限定聚合物中第一嵌段的数量以及第二嵌段的数量，第一嵌段的数量和第二嵌段的数量可以相同，也可以不相同。本申请也不限定第一嵌段以及第二嵌段的排布方式，第一嵌段和第二嵌段可以依次排布（示例性地，聚合物的结构式包括依次连接的第一嵌段、第一嵌段、第二嵌段、第二嵌段）；
15 第一嵌段和第二嵌段可以交替排布（示例性地，聚合物的结构式包括依次连接的第一嵌段、第二嵌段、第一嵌段、第二嵌段）；第一嵌段和第二嵌段也可以不规则排布（示例性地，聚合物的结构包括依次连接的第一嵌段、第二嵌段、第一嵌段、第一嵌段、第二嵌段）。

具体地， R_1 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、取代环状聚醚基、未取代环状聚醚基）、取代或未取代的 C1~C30 烷基（例如，可以为未取代直链烷基、未取代支链烷基、未取代环烷基、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，可以为取代链状烷氧基、未取代链状烷氧基、取代环状烷氧基、未取代环状烷氧基）、取代或未取代的 C6-C60 的芳基（例如，可以为取代苯基、取代联苯基、未取代苯基、未取代联苯基）；
20 25

R_2 选自取代或未取代的 C1~C30 的烷基（例如，可以为未取代直链烷基、未取代支链烷基、未取代环烷基、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 的烷氧基（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)、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、取代环状聚醚基、未取代环状聚醚基)、取代或未取代的 C6-C60 的芳基(例如,可以为取代苯基、取代联苯基、未取代苯基、未取代联苯基)、*-b1-S-S-b2-*(b1、b2 各自独立地选自取代或未取代的 C2~C15 的链烷基或取代或未取代的芳基, *为与式 1 (或式 2) 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、卤素、氨基。

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。

m 和 n 为正整数。本申请的聚合物可以用于与无机固态电解质进行复合,制备包括聚合物电解质与无机固态电解质的复合电解质,本申请的聚合物中的离子液体基团具有良好的离子传导性,可以实现离子在复合电解质中的快速传输;并且该聚合物中的脲基(-NH-CO-NH-)具有强极性作用,可以使聚合物电解质与无机固态电解质发生很强的物理相互作用,使无机固态电解质与聚合物电解质能够紧密结合,提升无机固态电解质与聚合物电解质之间的界面相容性;同时,由于本申请的聚合物包括含有离子液体基团的第一嵌段和含有脲基基团的第二嵌段,是一种类嵌段结构的聚合物,其中,含有离子液体基团的第一嵌段可以使锂离子在聚合物电解质中的传输效率更高,而含有脲基的第二嵌段与无机固态电解质之间具有优异的界面相互作用,可以降低复合电解质的内界面阻抗,提高锂离子在复合电解质之间的传输,进而提高复合电解质的电化学性能。

并且,聚合物中的脲基之间具有强氢键作用,包括该聚合物的复合电解质中具有庞大的动态氢键结构网络,动态氢键网络在变形过程中的不断打开与形成,可以耗散因材料变形而产生的能量,使复合电解质表现出良好的机械柔韧性能。值得一提的是,聚合物中的离子液体基团还具有优异的阻燃性能,可以显著提高复合电解质的阻燃性能,进而提高电池的安全性能。

可以理解,本申请的聚合物中,第一嵌段中的 R₁ 和第二嵌段中的 R₁ 可以相同,也可以不相同;并且当聚合物中包括多个第一嵌段时(m≥2),多个第

一嵌段中的 R_1 可以相同，也可以不相同，多个第一嵌段中的 R_3 可以相同，也可以不相同；当聚合物中包括多个第二嵌段时 ($n \geq 2$)，多个第二嵌段中的 R_1 可以相同，也可以不相同，多个第二嵌段中的 R_2 可以相同，也可以不相同。

在本申请的一些实施方式中，当聚合物中包括多个式 1 所示的第一嵌段时 ($m \geq 2$)，多个第一嵌段中的 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，使聚合物具有较高的离子电导率。

在本申请的一些实施方式中，当聚合物中包括多个式 1 所示的第一嵌段时 ($m \geq 2$)，多个第一嵌段中的 R_1 选自相同的基团，相同的基团有利于提高聚合物的规整性，从而可进一步提高离子传导的均一性和稳定性。

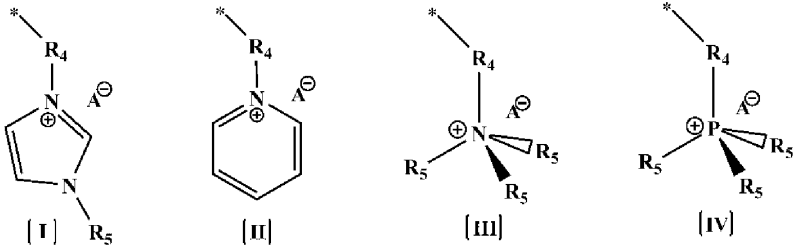
在本申请的一些实施方式中，当聚合物中包括多个式 2 所示的第二嵌段时 ($n \geq 2$)，多个第二嵌段中的 R_1 选自相同的基团以及 R_2 选自相同的基团，相同的基团有利于提高第二嵌段结构的均一性，从而有利于提高聚合物分子链间作用位点的均一性分布，并提高聚合物的物理性能。

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复合电解质时，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；

20



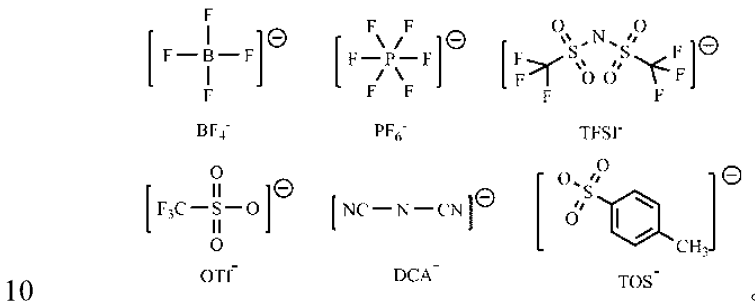
其中， R_4 选自取代或未取代的 $C1 \sim C30$ 的烷基、取代或未取代的 $C1 \sim C30$ 的烷氧基； R_5 选自取代或未取代的 $C1 \sim C10$ 的烷基； A 选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $TFSI^-$ 、 OTf^- 、 DCA^- 或 TOS^- 。

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 $C1 \sim C30$ 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); R₅ 选自取代或未取代的 C1~C10 的烷基(例如可以为
 5 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:



10

本申请对 R₄ 以及 R₅ 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 的芳基以及卤素中的至少
 15 一种。

当 R₃ 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,第一嵌段中的 R₁ 为链状结构。即,第一嵌
 段中的 R₁ 选自取代或未取代的链状聚醚基、取代或未取代的链状 C1~C30 的
 20 烷基、取代或未取代的链状 C1~C30 的烷氧基。

当第一嵌段中的 R₁ 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,提高复合电解质的锂离子传输效率。

在本申请的一些实施方式中,第二嵌段中的 R₂ 包括环状结构。即,第二
 嵌段中的 R₂ 选自取代或未取代的环状聚醚基、取代或未取代的 C6~C60 的芳
 25 基、*-b1-S-S-b2-* (b1、b2 各自独立地选自取代或未取代的 C6~C60 的芳基)、

取代或未取代的环状 C3-C30 的烷基、取代或未取代的环状 C3-C30 的烷氧基。

当第二嵌段中的 R_2 包括环状结构时，有助于提高聚合物的刚性以及热性能，进而提高复合电解质的机械性能以及耐热性能，延长电池的使用寿命。

尤其是，当聚合物中第一嵌段中的 R_1 为链状结构且第二嵌段中的 R_2 包括环状结构时，该聚合物的结构式刚柔并济，不仅有利于提高第二嵌段的物理性能，而且可以增加第二嵌段的分子链结构的柔韧性，使其与无机固态电解质相互作用时发生分子链形态调整，从而有利于增加第二嵌段与无机固态电解质粒子之间的相互作用位点，从而提高聚合物与无机固态电解质的界面结合性能，有利于降低复合固态电解质的内部界面阻抗，从而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，聚合物通过包括以下步骤的方法制备得到：
将氨基离子液体与二异氰酸酯类化合物进行第一反应，得到第一中间化合物；

将第一中间化合物与二胺类化合物以及二异氰酸酯类化合物进行第二反应，得到聚合物。

具体地，聚合物的制备方法包括：将氨基离子液体与二异氰酸酯类化合物进行第一反应，第一反应中，氨基离子液体中的氨基会与二异氰酸酯类化合物中的异氰酸酯基反应，形成包括第一嵌段的第一中间化合物，第一嵌段中的 R_3 基团来自于氨基离子液体，第一嵌段中的 R_1 基团来自于二异氰酸酯类化合物；

将第一中间化合物与二胺类化合物以及二异氰酸酯类化合物进行第二反应，第二反应中，二胺类化合物中的氨基会与二异氰酸酯类化合物中的异氰酸酯基反应，形成包括脲基的第二嵌段，而第二嵌段会与第一中间化合物相互连接形成包括第一嵌段以及第二嵌段的聚合物，第二嵌段中的 R_1 基团来自于二异氰酸酯类化合物，第二嵌段中的 R_2 来自于二胺类化合物。

本申请对氨基离子液体不做特别限定，可以为本领域常用的氨基离子液体，氨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聚乙二醇二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷 4,4' -二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、1,4-二异氰酸酯丁烷、
5 1,3-二异苯氰酸酯、1,12-二异氰酸根十三烷、甲苯二异氰酸酯-聚丙二醇共聚物、1,6-二异氰酸基-2,2,4-三甲基己烷、2,6-二异氰酸甲苯酯、6-(4-异氰酸基苯氧基)-己酸 2-[6-(4-异氰酸基苯氧基)-己酰氧基]-乙酯、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。

本申请对二胺类化合物不做特别限定，可以为本领域中两个氨基的化合物，示例性地，二胺类化合物可以选自聚醚胺、脲胺、二(3-胺丙基)二硫、
10 4,4' -二氨基二环己基甲烷、六亚甲基二胺、4,7,10-三氧-1,13-十三烷二胺、4,4' -二氨基二苯基甲烷、对苯二胺、聚乙二醇二胺、4,9-二噁-1,12-十二烷二胺、4,4'-二氨基二苯二硫、二(6-胺己基)二硫以及 O,O' -二(2-氨基丙基)聚丙二醇-嵌段-聚乙二醇-嵌段-聚丙二醇中的至少一种。

15 本申请不限定第二反应中各原料的添加顺序，可以使第一中间化合物、二胺类化合物以及二异氰酸酯类化合物混合后，发生第二反应；也可以先使二胺类化合物与二异氰酸酯类化合物混合后，再添加至第一中间化合物中，发生第二反应；还可以先使第一中间化合物与二胺类化合物混合，然后再与二异氰酸酯类化合物发生第二反应。

20 本申请对第一反应的具体参数不做特别限定，只要可以使氨基离子液体中的氨基与二异氰酸酯类化合物中的异氰酸酯基反应即可，在一些实施方式中，第一反应中，温度为 0-10℃，时间为 5-180min。

本申请对第二反应的具体参数不做特别限定，只要可以使二胺类化合物中的氨基与二异氰酸酯类化合物的异氰酸酯基反应，使第二嵌段与第一嵌段
25 相互连接即可，在一些实施方式中，第二反应中，温度为 0-10℃，时间为 5-300min。

在一些实施方式中，可以通过包括以下步骤的方法制备聚合物：将氨基离子液体与二异氰酸酯化合物在 0~10℃下进行反应 5~180min，得到第一中间化合物；再逐渐加入二胺类化合物，然后再逐渐加入二异氰酸酯化合物，并
30 在 0~10℃下进行反应 5~300min。

本申请对各原料的添加量不做特别限定，可以根据实际需求进行选择。在一些实施方式中，第一反应中，二异氰酸酯类化合物过量可以使氨基离子液体中的氨基能够发生完全的化学反应，从而形成第一嵌段结构，且二异氰酸酯类化合物过量可以得到两端含有可反应的异氰酸酯基团的第一中间化合物，从而使第一中间化合物能够直接进行第二反应；在第二反应中，通过调整第一中间化合物、二胺类化合物以及二异氰酸酯类化合物的摩尔配比，使异氰酸酯基的摩尔含量与氨基的摩尔含量相接近，可以较好地控制聚合物的分子量分布变化，避免因异氰酸酯基过量或氨基过量，对聚合物的聚合度产生较大的影响，使聚合物的分子量分布变化过大，从而影响聚脲聚合物的理化性能。

进一步地，在一些实施方式中，第一反应中，氨基离子液体与二异氰酸酯类化合物的摩尔比为 1:(2.0~2.1)；第二反应中，第一中间化合物、二胺类化合物以及二异氰酸酯类化合物的摩尔比为 1:(1.5~1.7):(0.5~0.6)，即第二反应中异氰酸酯基与氨基的摩尔比约为 1:(1.0~1.1)。

本申请通过上述制备方法制备聚合物，不仅可以得到综合性能优异的聚合物，而且该制备方法操作简单，适用于大规模生产制备。

本申请的第二方面提供一种复合电解质，复合电解质包括无机固态电解质以及本申请第一方面的聚合物。

本申请对无机固态电解质不做特别限定，无机固态电解质可以为本领域常用的无机固态电解质，示例性地，无机固态电解质可以选自锂镧锆氧(LLZO)、锂镧锆钽氧(LLZTO)、磷酸钛铝锂(LATP)以及磷酸锆铝锂(LAGP)中的至少一种。

本申请中，聚合物可以形成聚合物电解质，从而使复合电解质包括无机固态电解质与聚合物电解质。

现有技术所制备的复合电解质膜中，聚合物电解质的聚合物通常是聚丙烯腈(PAN)、聚氧化乙烯(PEO)、聚偏氟乙烯(PVDF)及聚甲基丙烯酸酯(PMMA)等，该复合电解质的离子电导率和机械强度较低；并且，聚合物电解质与无机固态电解质之间的界面相容性差，会导致复合电解质内部产生明显的界面阻抗，影响锂离子在聚合物电解质与无机固态电解质之间的传输，从而使复

合电解质的电化学性能下降。与现有技术相比，本申请的复合电解质包括第一方面具有特殊结构的聚合物以及无机固态电解质，具有优异的离子电导率以及机械强度，并且复合电解质中聚合物电解质与无机固态电解质之间的界面相容性优异，因此该复合电解质可以显著提升电池的电化学性能，延长电
5 池的使用寿命。

进一步地，在本申请的一些实施方式中，当基于复合电解质的总质量，聚合物的质量百分含量为 10~30%，无机固态电解质的质量百分含量大于 0% 且为 90%以下时，能够在节约聚合物的情况下，充分发挥聚合物的作用，提高复合电解质的总质量。

10 在本申请的一些实施方式中，复合电解质还包括锂盐；基于复合电解质的总质量，锂盐的质量百分含量为 1~10%。

当复合电解质还包括锂盐时，锂盐可以与聚合物更好的复合形成聚合物电解质，得到包括聚合物电解质与无机固态电解质的复合电解质。该复合电解质具有更为优异的离子迁移率以及离子电导率。尤其是当复合电解质中，
15 锂盐的质量百分含量为 1-10%时，可以在节约锂盐的情况下，使锂盐与聚合物更好的作用，提高复合电解质的离子迁移率以及离子电导率。

在一些实施方式中，当复合电解质中，聚合物的质量百分含量为 10~30%，锂盐的质量百分含量为 1~10 %，无机固态电解质的质量百分含量为 60~89%，该复合电解质具有更优异的综合性能。

20 本申请对锂盐不做特别限定，可以为本领域常用的锂盐。示例性地，锂盐可以选自双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、双草酸硼酸锂(LiBOB)及双二氟磺酰亚胺锂(LiFSI)中的至少一种。

可以理解，本申请可以在复合电解质的制备过程中直接添加锂盐，也可
25 以在电池的制备过程中以电解液的形式添加锂盐。

在本申请的一些实施方式中，复合电解质还包括塑晶，基于复合电解质的总质量，塑晶的质量百分含量为 1~10%。

本申请对塑晶不做特别限定，塑晶可以为本领域常用的塑晶，示例性地，塑晶可以为丁二腈。

30 本申请利用丁二腈与复合电解质中的富电子组分(如氧元素、酯基等)发生

良好的物理相互作用，提高复合电解质中的动态键网络结构，使复合电解质具有更好的物理机械强度；并且，丁二腈的使用还可以进一步提升有机电解质与无机固态电解质的界面结合性，降低复合固态电解质的内部阻抗，提高锂离子在界面处的传输；同时，丁二腈与聚脲的强极性作用，能够对阴离子基团产生良好的吸附，降低阴离子基团在复合电解质中的迁移，使锂离子在复合电解质中的传输阻力更小，实现快速的传输。进一步地，当复合电解质中，塑晶的质量百分含量为 1-10%时，能够在节约塑晶的情况下，使塑晶与锂盐和/或无机固态电解质更好的作用，提高复合电解质的综合性能。在一些实施方式中，当复合电解质中，聚合物的质量百分含量为 10~30%，无机固态电解质的质量百分含量为 50~88%，塑晶的质量百分含量为 1~10%，锂盐的质量百分含量为 1~10 %时，该复合电解质具有更为优异的综合性能。

本申请对复合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。

本申请中，复合电解质可以通过自支撑成膜得到，如可以通过将原料体系浇注于离型膜上固化成膜后剥离得到，还可以通过将原料体系挤出成膜得到。

在一些实施方式中，复合电解质可以通过包括以下步骤的方法制备得到：将无机固态电解质加入第一溶剂中，得到第一混合液；将聚合物加入第二溶剂中得到第二混合液；将第一混合液和第二混合液完全混合得到第三混合液；将第三混合液作为原料体系浇注于离型膜的表面，然后除去第一溶剂和第二溶剂，与离型膜进行分离后得到复合电解质。

本申请对第一溶剂和第二溶剂没有特别限制，可分别选自常用的溶剂，例如 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮、甲醇、乙醇等。

在一些实施方式中，复合电解质的制备方法还可以包括以下步骤：在第一混合液和第二混合液完全混合后得到的第三混合液中加入锂盐，充分搅拌得到混合均匀的原料体系。

在一些实施方式中，复合电解质的制备方法还可以包括以下步骤：在第一混合液和第二混合液完全混合后得到的第三混合液中加入锂盐和塑晶，充分搅拌得到混合均匀的原料体系。

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复合电解质。

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；或复合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复合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，可以通过将聚合物或复合电解质的原料体系涂布在多孔基体上固化得到隔膜，也可以通过将自成膜的聚合物或复合电解质与多孔基体热压或辊压复合得到隔膜，其中，多孔基体为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。

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：将无机固态电解质加入第一溶剂中，得到第一混合液；将聚合物加入第二溶剂中得到第二混合液；将第一混合液和第二混合液完全混合得到第三混合液；将第三混合液作为原料体系涂覆于多孔基体的至少部分表面，然后加热干燥除去第一溶剂和第二溶剂，得到隔膜。

本申请对第一溶剂和第二溶剂没有特别限制，可分别选自常用溶剂，例如 N-甲基吡咯烷酮(NMP)、丙酮、甲醇、乙醇等。

在一些实施方式中，隔膜的制备过程还可以包括以下步骤：在第一混合液和第二混合液完全混合后的第三混合液加入锂盐，充分搅拌得到混合均匀的原料体系。

在一些实施方式中，隔膜的制备过程还可以包括以下步骤：在第一混合液和第二混合液完全混合后的第三混合液加入锂盐和塑晶，充分搅拌得到混合均匀的原料体系。

5 在一些实施方式中，隔膜的制备过程还可以包括以下步骤：干燥后得到的隔膜进行辊压处理，使得聚合物或复合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复合电解质，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。

10 本申请的第四方面提供一种电池，包括第一方面的聚合物；
或，包括第二方面的复合电解质；
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。

本申请中，可以将正极片、复合电解质（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，经密封得到电池。

15 本申请的电池由于包括上述的复合电解质，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。

20 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。

(1) 氨基离子液体：

1-胺丙基-3-甲基咪唑双（三氟甲烷磺酰）亚胺盐（CAS:1013932-26-7）；

1-胺乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐（CAS：897965-53-6）；

25 上述氨基离子液体均购自青岛奥立科新材料科技有限公司。

(2) 二异氰酸酯类化合物：

六亚甲基二异氰酸酯（CAS：822-06-0）；

二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯（CAS：101-68-8）；

30 1,12-二异氰酸根十三烷（CAS：13879-35-1）；

上述二异氰酸酯类化合物均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

(3) 二胺类化合物:

聚醚胺 D230 (CAS: 9046-10-0);

5 2,2'-二硫代二乙胺 (CAS: 56-17-7);

4,4'-二氨基二环己基甲烷 (CAS: 1761-71-3)

上述二胺类化合物均购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

(4) 塑晶材料:

10 丁二腈 (CAS: 110-61-2)

上述塑晶材料均购自上海麦克林生化科技股份有限公司。

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:

15 1) 聚合物的制备

将氨基离子液体与二异氰酸酯化合物进行第一反应, 得到第一中间化合物; 再逐渐加入二胺类化合物, 然后再逐渐加入二异氰酸酯化合物, 进行第二反应, 得到聚合物;

20 其中, 氨基离子液体为 1-胺丙基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐, 二异氰酸酯类化合物为六亚甲基二异氰酸酯, 二胺类化合物为 4,4'-二氨基二苯基甲烷;

在第一反应中, 氨基离子液体与二异氰酸酯类化合物的摩尔比为 1:1.05, 反应温度为 5°C, 反应时间为 120min;

25 在第二反应中, 第一中间产物、二异氰酸酯类化合物和二胺类化合物的摩尔比为 1:1.5:0.5。反应温度为 5°C, 反应时间为 240min;

2) 复合电解质的制备

将无机固态电解质分散于 NMP 溶剂中, 得到第一分散液;

将步骤 1) 的聚合物溶解于 NMP 溶剂中得到第一溶液;

将第一分散液和第一溶液完全混合得到第二溶液;

30 随后向第二溶液中加入丁二腈和锂盐, 搅拌 1 小时, 得到混合均匀的原

料体系；

将原料体系涂覆于多孔基体的至少部分表面，然后加热干燥除去 NMP 溶剂，得到复合电解质；

其中，无机固态电解质为 LATP，锂盐为六氟磷酸锂，多孔基体为 PET
5 无纺布多孔膜；

复合电解质中，无机固态电解质的质量百分含量为 60%，锂盐的质量百分含量为 5%，塑晶的质量百分含量为 5%，聚合物的质量百分含量为 30%。

3) 电池的制备

将正极片、复合电解质以及负极片层叠设置得到电极组件，将电极组件
10 置于铝塑膜中，经密封得到电池；

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
15 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。

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，
20

1) 聚合物的制备

二异氰酸酯类化合物为二苯基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯。

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，
25

1) 聚合物的制备

二胺类化合物为聚醚胺 D230。

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，
30

1) 聚合物的制备

氨基离子液体为 1-胺乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐，二异氰酸酯类化合物为 1,12-二异氰酸根十三烷，二胺类化合物为 2,2'-二硫代二乙胺。

实施例 5

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，

1) 聚合物的制备

在第一反应中，氨基离子液体为 1-胺乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐，二异氰酸酯类化合物为 1,12-二异氰酸根十三烷；

10 在第二反应中，二胺类化合物为聚醚胺 D230，二异氰酸酯类化合物为二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。

实施例 6

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

15 在第一反应中，二异氰酸酯类化合物为六亚甲基二异氰酸酯和 1,12-二异氰酸根十三烷（六亚甲基二异氰酸酯和 1,12-二异氰酸根十三烷的摩尔比为 1:1）；

在第二反应中，二胺类化合物为 4,4'-二氨基二环己基甲烷，二异氰酸酯类化合物为二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。

20

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，

2) 复合电解质的制备

不添加丁二腈；

25 复合电解质中，无机固态电解质的质量百分含量为 65%，锂盐的质量百分含量为 5%，聚合物的质量百分含量为 30%。

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，

30 1) 聚合物的制备

将氨基离子液体、二异氰酸酯类化合物和二胺类化合物同时加入到反应容器中，通过一锅法制备得到聚合物；

其中，氨基离子液体、二异氰酸酯类化合物和二胺类化合物的摩尔比为 1:2.1:1.1；

5 反应温度为 5℃，反应时间为 240min。

对比例 2

本对比例的电池的制备方法与对比例 1 基本相同，不同之处在于，

1) 聚合物的制备

10 二异氰酸酯类化合物为二苯基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯。

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，

1) 聚合物的制备

15 不包含氨基离子液体，直接使二异氰酸酯类化合物与二胺类化合物进行反应，得到聚合物；

其中，二异氰酸酯类化合物与二胺类化合物的摩尔比为 1： 1.1，反应温度为 5℃，反应时间为 240min。

20 对比例 4

本对比例的电池的制备方法与对比例 1 基本相同，不同之处在于，

2) 复合电解质的制备

不添加塑晶材料；

25 复合电解质中，无机固态电解质的质量百分含量为 65%，锂盐的质量百分含量为 5%，聚合物的质量百分含量为 30%。

性能测试

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

30 1、红外测试

图 1 为本申请实施例 2 中的聚合物的红外测试曲线图。如图 1 所示，本申请实施例 2 的聚合物的红外测试曲线中，3304cm⁻¹ 和 1637 cm⁻¹ 处的吸收峰

分别是脲基中的 N-H 和 C=O 的伸缩振动吸收；1508 cm^{-1} 和 1593 cm^{-1} 的吸收峰来自于苯环的振动吸收；3033 cm^{-1} 处的吸收峰是苯环上 C-H 键的伸缩振动吸收，839 cm^{-1} 处的强吸收峰来自于苯环中 C-H 键的面外弯曲振动吸收，且苯环为 1,4 对位取代；在 1537 cm^{-1} 处的吸收峰来自于咪唑环的骨架振动吸收，
5 1177 cm^{-1} 处的峰为咪唑环的伸缩振动吸收峰；2856 cm^{-1} 和 2931 cm^{-1} 处的吸收峰为甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰；在 1408 cm^{-1} 处的吸收峰来自于叔胺键的振动吸收，在 1230 cm^{-1} 的吸收峰为 C-N 键的伸缩振动吸收，出现在 1304 cm^{-1} 处的吸收峰为芳香胺中的 C-N 键的振动吸收。证明本申请实施例 2 成功制备了包括式 1 和式 2 所示结构式的聚合物。

10

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。

15

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

20

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、内部阻抗

25

按照 TSPSTS 019-2021《固态锂电池用固态电解质性能要求及测试方法-无机氧化物固态电解质》和 TSPSTS 020-2021《固态锂电池用固态电解质性能要求及测试方法-聚合物及复合固态电解质》中的电化学阻抗测试方法对电池的内部阻抗进行表征。

30

6、拉伸强度

按照 ASTM D638-14《塑料拉伸性能标准测试方法》的标准试验方法，测量复合电解质的拉伸强度。

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	内部阻抗/ Ω	拉伸强度 /MPa
实施例 1	0.32	96.6%	32%	326	13.1
实施例 2	0.23	93.9%	35%	388	14.2
实施例 3	0.29	95.3%	30%	345	10.5
实施例 4	0.26	96.1%	30%	350	11.4
实施例 5	0.29	95.9%	31%	331	12.0
实施例 6	0.27	95.1%	30%	348	12.6
实施例 7	0.21	93.1%	30%	367	12.1
对比例 1	0.19	91.1%	30%	421	11.7
对比例 2	0.13	90.2%	31%	435	11.3
对比例 3	0.10	88.6%	20%	477	11.9
对比例 4	0.12	89.6%	29%	460	11.5

5

由表 1 可知，本申请实施例的聚合物制得的复合电解质具有优异的室温离子电导率、极限氧指数以及拉伸强度，该复合电解质在应用于电池时，可以提高电池的容量保持率，降低电池的内部阻抗，使电池具有优异的综合性能；

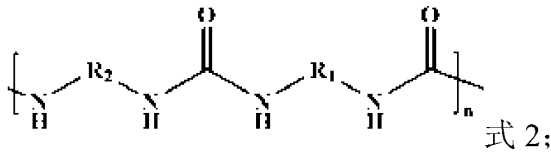
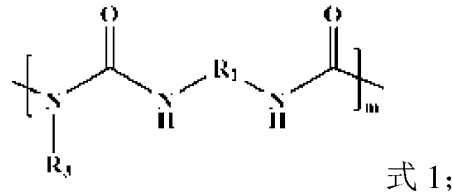
10 进一步地，根据实施例 1 和对比例 1 可以看出，本申请包括式 1 所示的第一嵌段与式 2 所示的第二嵌段的聚合物制备得到的复合电解质（实施例 1）的离子电导率比无序结构的聚合物得到的复合电解质（对比例 1）的离子电导率更好，并且在应用于电池时，实施例 1 中的电池具有更为优异的循环容量保持率，以及更低的内部阻抗，表明具有更高的规整性以及嵌段结构性的聚
15 合物有助于提高复合电解质的综合性能，进而提高电池的综合性能。

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，所述聚合物包括式 1 所示的第一嵌段以及式 2 所示的第二嵌段；



其中， R_1 选自取代或未取代的 C1~C30 的烷基、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 C6-C60 的芳基；

R_2 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、取代或未取代的 C6-C60 的芳基、*-b1-S-S-b2-*；

b1、b2 各自独立地选自取代或未取代的 C2~C15 的链烷基或取代或未取代的 C6-C60 的芳基； R_3 为含离子液体基团；

$m \geq 1$ ， $n \geq 1$ ，且均为整数。

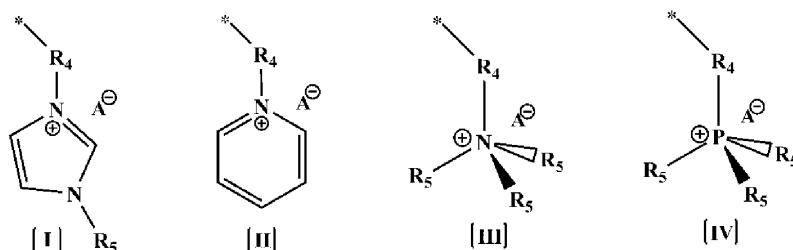
2.根据权利要求 1 所述的聚合物，其中，当所述聚合物包括多个所述式 1 的第一嵌段时，至少满足以下一项：

- a) 多个所述第一嵌段中的 R_3 选自相同的离子液体基团；
- b) 多个所述第一嵌段中的 R_1 选自相同的基团。

3.根据权利要求 1 所述的聚合物，其中，当聚合物中包括多个所述式 2 的第二嵌段时，所述多个第二嵌段中的 R_1 选自相同的基团以及所述多个第二嵌段中的 R_2 选自相同的基团。

4.根据权利要求 1-3 任一项所述的聚合物，其中，所述 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。

5.根据权利要求 4 所述的聚合物，其中， 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^- 。

5 6.根据权利要求 1-5 任一项所述的聚合物, 其中, 至少满足以下之一:

- a) 所述第一嵌段中的 R_1 为链状结构;
- b) 所述第二嵌段中的 R_2 包含环状结构。

7.根据权利要求 1-6 任一项所述的聚合物, 其中, 所述聚合物通过包括以下步骤的方法制备得到:

10 将氨基离子液体与二异氰酸酯类化合物进行第一反应, 得到第一中间化合物;

将所述第一中间化合物与二胺类化合物以及二异氰酸酯类化合物进行第二反应, 得到所述聚合物。

8.一种复合电解质, 其中, 所述复合电解质包括无机固态电解质以及权利要求 15 要求 1-7 任一项所述的聚合物。

9.根据权利要求 8 所述的复合电解质, 其中, 基于所述复合电解质的总质量, 所述聚合物的质量百分含量为 10~30%, 所述无机固态电解质的质量百分含量大于 0%且为 90%以下。

10.根据权利要求 8 或 9 所述的复合电解质, 其中, 还包括锂盐, 基于所述复合电解质的总质量, 所述锂盐的质量百分含量为 1~10%。

11.根据权利要求 10 所述的复合电解质, 其中, 还包括塑晶, 基于所述复合电解质的总质量, 所述塑晶的质量百分含量为 1~10%。

12.一种隔膜, 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 1-7 任一项所述的聚合物或权利要求 8-11 任一项所述的复合电解质。

13.一种电池, 其中, 包括权利要求 1-7 任一项所述的聚合物;

或，包括权利要求 8-11 任一项所述的复合电解质；
或，包括权利要求 12 所述的隔膜。