



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102653624 A

(43) 申请公布日 2012. 09. 05

(21) 申请号 201210120357. 4

H01M 10/0565(2010. 01)

(22) 申请日 2012. 04. 23

(71) 申请人 西北工业大学

地址 710072 陕西省西安市友谊西路 127 号

(72) 发明人 马晓燕 宋颖

(74) 专利代理机构 西北工业大学专利中心

61204

代理人 王鲜凯

(51) Int. Cl.

C08L 53/00(2006. 01)

C08K 9/04(2006. 01)

C08K 3/34(2006. 01)

C08F 293/00(2006. 01)

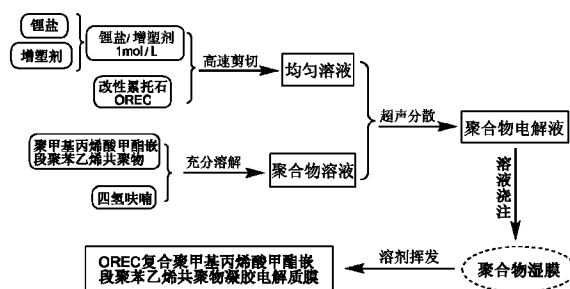
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质及其制备方法,其特征在于原料组份为:嵌段共聚物基体和有机累托石粘土总质量分数为 30%~60%,增塑剂与锂盐总质量分数为 40%~70%;所述有机累托石粘土与嵌段共聚物基体质量比 1:200~1:10;所述锂盐在增塑剂中的浓度为 1mol/L;所述嵌段共聚物基体中聚甲基丙烯酸甲酯与聚苯乙烯链段摩尔比为 1:0.5~1:4。本发明提出的有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质具有令人满意的电导率,且工艺制备所需条件简单,是一种直接、适用性广、操作简单的制备凝胶聚合物电解质的方法。



1. 一种有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质,其特征在于原料组份为:嵌段共聚物基体和有机累托石粘土总质量分数为 30%~60%,增塑剂与锂盐总质量分数为 40%~70%;所述有机累托石粘土与嵌段共聚物基体的质量比为 1:200~1:10;所述锂盐在增塑剂中的浓度为 1mol/L;所述嵌段共聚物基体中聚甲基丙烯酸甲酯与聚苯乙烯链段摩尔比为 1:0.5~1:4。

2. 根据权利要求 1 所述的有机累托石改性复合凝胶型电解质,其特征在于所述有机累托石粘土是通过表面活性剂 C12-C18 的长链季铵盐改性的有机累托石粘土。

3. 根据权利要求 1 所述有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质,其特征在于所述增塑剂为碳酸丙烯酯、碳酸乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、邻苯二甲酸二丁酯中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1 所述有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质,其特征在于所述锂盐为高氯酸锂、六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂或双(三氟甲基磺酰)亚胺锂中的一种或多种。

5. 一种制备权利要求 1~4 任一项所述的有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质,其特征在于步骤如下:

步骤 1 制备带溴端基的聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA-Br 大分子引发剂:将单体甲基丙烯酸甲酯 MMA、引发剂 2-溴异丁酸乙酯及催化体系溴化亚铜-五甲基二乙烯基三胺混合,反应溶剂四氢呋喃的加入量为反应原料总质量的 1~3 倍,经冷冻抽真空-充氮至真空度为零 3~6 次,然后在氮气氛围下反应 4~6 个小时,反应温度为 50~70℃;反应结束后,溶液过中性氧化铝柱,过完柱子后旋蒸溶剂,然后甲醇洗涤沉淀,抽滤,最后将产物放入真空烘箱 40℃干燥至恒重,得到白色 PMMA-Br 大分子引发剂;

步骤 2 制备嵌段共聚物聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯:将反应单体苯乙烯 St、步骤 1 合成的 PMMA-Br 及催化体系溴化亚铜-五甲基二乙烯基三胺混合,反应溶剂 N,N-二甲基甲酰胺的加入量为反应原料总质量的 1~3 倍,氮气氛围下反应 8~12h,反应温度为 70~110℃;反应结束后,将反应液用四氢呋喃稀释,过中性氧化铝柱,旋蒸溶剂,然后用甲醇沉淀、经过抽滤后,将产物放入真空烘箱 40℃干燥至恒重,得到嵌段共聚物聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯;

步骤 3:将锂盐溶解在增塑剂中,配成浓度为 1mol/L 的溶液;

步骤 4:采用高速剪切仪将有机累托石均匀分散在步骤 3 中浓度 1mol/L 锂盐的增塑剂溶液;

步骤 5:将步骤 2 得到的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物溶于四氢呋喃,待聚合物充分溶解后,加入步骤 4 所得的溶液,室温下超声分散 30~60min 使溶液混合均匀,然后溶液浇铸法制膜,室温下静置 12h,待四氢呋喃挥发后置入 40℃烘箱中烘 10~30h,制得有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征为:所述步骤 1 中所需单体甲基丙烯酸甲酯、引发剂 2-溴异丁酸乙酯、催化剂氯化亚铜及配体五甲基二乙烯基三胺四种物质的摩尔比为 60:1:1:2~100:1:1:2。

7. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征为:所述步骤 2 中所需单体苯乙烯、带溴端基的聚甲基丙烯酸甲酯、催化剂氯化亚铜及配体五甲基二乙烯基三胺四种物质的摩尔比

为 50 : 100 : 1 : 2 $\sim$ 400 : 100 : 1 : 2。

有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质及其制备方法。

背景技术

[0002] 凝胶聚合物电解质 (GPE) 是由聚合物、电解质盐及增塑剂复合而成的体系。在 GPE 中, 离子主要是在增塑剂液相中传递, 固体聚合物起一个成膜的骨架支撑作用, 所以 GPE 不仅具有液态电解质的高离子电导率特点, 而且具有固态电解质的稳定和干态特点, 因此在锂离子电池、太阳能电池、电容器以及电致变色器件等诸多领域展现出良好的应用前景。

[0003] 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 结构单元中的羰基侧基与碳酸酯类增塑剂中的氧有很强的相互作用, 能够包容大量的液体电解质, 可赋予 GPE 很好的离子传输性能, 再加上 PMMA 原料丰富, 价格便宜, 对锂电极的界面稳定性好, 故成为凝胶聚合物电解质研究较多的基体之一。但是, 纯 PMMA 基 GPE 的力学强度、热稳定性以及成膜性能较差, 影响了其工程化应用。

[0004] 在凝胶聚合物电解质领域, 人们正在努力通过各种方法开发同时具有高离子电导率及较好热、机械性能的凝胶聚合物电解质。目前研究方向主要集中在将不同聚合物材料共混、共聚, 或通过添加无机纳米填料或介孔分子筛等制备复合聚合物电解质。凝胶聚合物电解质中添加无机纳米粒子得到无机纳米复合凝胶聚合物电解质, 不但可以提高其力学性能, 改善其稳定性, 对结晶型聚合物还可以通过破坏聚合物分子链的规整性, 降低结晶高聚物玻璃化温度及结晶度, 提高离子电导率; 另一种研究方向就是研制新的聚合物体系, 如在聚合物分子链上接枝制备梳状聚合物, 或在聚合物链间插入另一分子制备嵌段聚合物电解质, 这是因为超支化聚合物体系和嵌段聚合物分子的特殊结构更利于离子的传导。

发明内容

[0005] 要解决的技术问题

[0006] 为了避免现有技术的不足之处, 本发明提出一种有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质及其制备方法, 从合成嵌段共聚物聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯基体出发, 添加有机累托石制备纳米复合凝胶聚合物电解质。

[0007] 技术方案

[0008] 一种有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质, 其特征在于原料组份为: 嵌段共聚物基体和有机累托石粘土总质量分数为 30%~60%, 增塑剂与锂盐总质量分数为 40%~70%; 所述有机累托石粘土与嵌段共聚物基体的质量比为 1:200~1:10; 所述锂盐在增塑剂中的浓度为 1mol/L; 所述嵌段共聚物基体中聚甲基丙烯酸甲酯与聚苯乙烯链段摩尔比为 1:0.5~1:4。

[0009] 所述增塑剂为碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、邻

苯二甲酸二丁酯中的一种或多种。

[0010] 所述锂盐为高氯酸锂、六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂或双(三氟甲基磺酰)亚胺锂中的一种或多种。

[0011] 所述有机累托石粘土是通过表面活性剂 C_{12} - C_{18} 的长链季铵盐改性的有机累托石粘土。

[0012] 一种制备有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质的方法,其特征在于步骤如下:

[0013] 步骤1 制备带溴端基的聚甲基丙烯酸甲酯 PMMA-Br 大分子引发剂:将单体甲基丙烯酸甲酯 MMA、引发剂 2-溴异丁酸乙酯及催化体系溴化亚铜-五甲基二乙烯基三胺混合,反应溶剂四氢呋喃的加入量为反应原料总质量的 1~3 倍,经冷冻抽真空-充氮至真空度为零 3~6 次,然后在氮气氛围下反应 4~6 个小时,反应温度为 50~70℃;反应结束后,溶液过中性氧化铝柱,过完柱子后旋蒸溶剂,然后甲醇洗涤沉淀,抽滤,最后将产物放入真空烘箱 40℃干燥至恒重,得到白色 PMMA-Br 大分子引发剂;

[0014] 步骤2 制备嵌段共聚物聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯:将反应单体苯乙烯 St、步骤1合成的 PMMA-Br 及催化体系溴化亚铜-五甲基二乙烯基三胺混合,反应溶剂 N,N-二甲基甲酰胺的加入量为反应原料总质量的 1~3 倍,氮气氛围下反应 8~12h,反应温度为 70~110℃;反应结束后,将反应液用四氢呋喃稀释,过中性氧化铝柱,旋蒸溶剂,然后用甲醇沉淀、经过抽滤后,将产物放入真空烘箱 40℃干燥至恒重,得到嵌段共聚物聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯;

[0015] 步骤3:将锂盐溶解在增塑剂中,配成浓度为 1mol/L 的溶液;

[0016] 步骤4:采用高速剪切仪将有机累托石均匀分散在步骤3中浓度 1mol/L 锂盐的增塑剂溶液;

[0017] 步骤5:将步骤2得到的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物溶于一定量的四氢呋喃,待聚合物充分溶解后,加入步骤4所得的溶液,室温下超声分散 30~60min 使溶液混合均匀,然后溶液浇铸法制膜,室温下静置 12h,待四氢呋喃部分挥发后置入 40℃烘箱中烘 10~30h,制得有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质。

[0018] 所述步骤1中所需单体甲基丙烯酸甲酯、引发剂 2-溴异丁酸乙酯、催化剂氯化亚铜及配体五甲基二乙烯基三胺四种物质的摩尔比为 60:1:1:2~100:1:1:2。

[0019] 所述步骤2中所需单体苯乙烯、带溴端基的聚甲基丙烯酸甲酯、催化剂氯化亚铜及配体五甲基二乙烯基三胺四种物质的摩尔比为 50:100:1:2~400:100:1:2。

[0020] 有益效果

[0021] 本发明提出的一种有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质,同时结合制备嵌段共聚物体系和添加纳米粒子两方面来改善 PMMA 基凝胶聚合物电解质的热、力学稳定性和电导率。聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物中的刚性聚苯乙烯链段在凝胶体系中起物理交联的支撑作用,为凝胶电解质提供较强的热、力学稳定性,从而使柔性聚甲基丙烯酸甲酯链段与液体电解质有较好的结合,为凝胶电解质提供较高的离子传导性能;改性后的有机累托石与嵌段聚合物有良好的相容性,将其添加至凝胶电解质中,嵌段聚合物能够插入其层间形成插层或部分解离结构的纳米复合凝胶聚合

物电解质 (NGPE), 这种特殊的结构会赋予 NGPE 优异的导电性能。

[0022] 本发明提出的有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质具有令人满意的电导率, 能满足作为锂离子电池电解质对离子电导率的要求。该凝胶电解质的工艺制备所需条件简单, 普通实验室即可达到, 是一种直接、适用性广、操作简单的制备凝胶电解质的方法。

附图说明

[0023] 图 1: 为本发明凝胶电解质基体聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物合成路线;

[0024] 图 2: 为本发明基体聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物后处理流程图;

[0025] 图 3: 为本发明有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质的制备工艺流程图;

[0026] 图 4: 为本发明有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质 ((高氯酸锂/碳酸丙烯酯: 1mol/L)) 中添加不同量有机累托石的交流阻抗谱图。

具体实施方式

[0027] 现结合实施例、附图对本发明作进一步描述:

[0028] 实施例 1:

[0029] 步骤 1 带溴端基的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA-Br) 大分子引发剂的合成: 单体甲基丙烯酸甲酯 MMA、引发剂 2- 溴异丁酸乙酯、催化体系溴化亚铜 -PMDETA, 四种物质摩尔比为 60 : 1 : 1 : 2 ~ 100 : 1 : 1 : 2, 置于三口烧瓶后, 加入一定量的四氢呋喃, 经冷冻 抽真空 - 充氮 3 ~ 6 次后, 在氮气氛围下反应 4 ~ 6 个小时, 反应温度为 50 ~ 70℃。反应结束后, 溶液过中性氧化铝柱, 过完柱子后旋蒸掉一部分溶剂, 然后甲醇洗涤沉淀, 抽滤, 最后将产物放入真空烘箱 40℃干燥至恒重, 得到白色 PMMA-Br 大分子引发剂。

[0030] 步骤 2 聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物基体的合成: 反应单体苯乙烯 St、步骤 1 合成的 PMMA-Br、催化体系溴化亚铜 -PMDETA, 四者摩尔比为 50 : 100 : 1 : 2 ~ 100 : 100 : 1 : 2, 反应溶剂为 N, N- 二甲基甲酰胺, 氮气氛围下反应 8 ~ 12h, 反应温度为 70 ~ 110℃。反应结束后, 将反应液用四氢呋喃稀释, 过中性氧化铝柱, 旋蒸掉部分溶剂, 然后用甲醇沉淀、经过抽滤后, 将产物放入真空烘箱 40℃干燥至恒重, 得到聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物。

[0031] 步骤 3: 将高氯酸锂溶解在碳酸丙烯酯中, 配成浓度为 1mol/L 的溶液。

[0032] 步骤 4: 称取 0.006g 有机累托石, 采用高速剪切仪将其均匀地分散在 0.909g 步骤 3 的浓度为 1mol/L 高氯酸锂的碳酸丙烯酯溶液中。

[0033] 步骤 5: 称取 0.6g 聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物并将其溶解于 4 ~ 6mL 的四氢呋喃中, 待充分溶解后, 加入步骤 4 的溶液, 在室温下超声 30 ~ 60min 使溶液混合均匀, 然后用溶液浇铸法制膜, 室温下静置 12h, 待四氢呋喃部分挥发后置入 40℃烘箱中烘 24h, 制得有机累托石含量为 1phr, 固含量 (聚合物基体、有机累托石两者的质量分数) 为 40% 的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质。

[0034] 实施例 2:

[0035] 步骤 1、步骤 2 和步骤 3 与实施例 1 一样。

[0036] 步骤 4：称取 0.012g 有机累托石，采用高速剪切仪将其均匀地分散在 0.918g 步骤 3 的浓度为 1mol/L 高氯酸锂的碳酸丙烯酯溶液中。

[0037] 步骤 5：与实施例 1 基本类似，取 0.6g 的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物将其溶解于 4～6mL 的四氢呋喃中，待充分溶解后，加入步骤 4 的溶液，在室温下超声 30～60min 使溶液混合均匀，然后用溶液浇铸法制膜，室温下静置 12h，待四氢呋喃部分挥发后置入 40℃烘箱中烘 24h，制得有机累托石含量为 2phr，固含量（聚合物基体、有机累托石两者的质量分数）为 40% 的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质。

[0038] 实施例 3：

[0039] 步骤 1、步骤 2 和步骤 3 与实施例 1 一样。

[0040] 步骤 4：称取 0.018g 有机累托石，采用高速剪切仪将其均匀地分散在 0.927g 步骤 3 的浓度为 1mol/L 高氯酸锂的碳酸丙烯酯溶液中。

[0041] 步骤 5：与实施例 1 基本类似，取 0.6g 的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物将其溶解于 4～6mL 的四氢呋喃中，待充分溶解后，加入步骤 4 的溶液，在室温下超声 30～60min 使溶液混合均匀，然后用溶液浇铸法制膜，室温下静置 12h，待四氢呋喃部分挥发后置入 40℃烘箱中烘 24h，制得有机累托石含量为 3phr，固含量（聚合物基体、有机累托石两者的质量分数）为 40% 的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质。

[0042] 实施例 4：

[0043] 步骤 1、步骤 2 和步骤 3 与实施例 1 一样。

[0044] 步骤 4：称取 0.024g 有机累托石，采用高速剪切仪将其均匀地分散在 0.936g 步骤 3 的浓度为 1mol/L 高氯酸锂的碳酸丙烯酯溶液中。

[0045] 步骤 5：与实施例 1 基本类似，取 0.6g 的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物将其溶解于 4～6mL 的四氢呋喃中，待充分溶解后，加入步骤 4 的溶液，在室温下超声 30～60min 使溶液混合均匀，然后用溶液浇铸法制膜，室温下静置 12h，待四氢呋喃部分挥发后置入 40℃烘箱中烘 24h，制得有机累托石含量为 4phr，固含量（聚合物基体、有机累托石两者的质量分数）为 40% 的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质。

[0046] 实施例 5：

[0047] 步骤 1、步骤 2 和步骤 3 与实施例 1 一样。

[0048] 步骤 4：称取 0.030g 有机累托石，采用高速剪切仪将其均匀地分散在 0.945g 步骤 3 的浓度为 1mol/L 高氯酸锂的碳酸丙烯酯溶液中。

[0049] 步骤 5：与实施例 1 基本类似，取 0.6g 的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物将其溶解于 4～6mL 的四氢呋喃中，待充分溶解后，加入步骤 4 的溶液，在室温下超声 30～60min 使溶液混合均匀，然后用溶液浇铸法制膜，室温下静置 12h，待四氢呋喃部分挥发后置入 40℃烘箱中烘 24h，制得有机累托石含量为 5phr，固含量（聚合物基体、有机累托石两者的质量分数）为 40% 的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质。

[0050] 实施例 6：

[0051] 步骤 1 和步骤 2 与实施例 1 一样。

[0052] 步骤 3：将六氟磷酸锂溶解在碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯（两者体积比 1：1）中，配成浓度为 1mol/L 的溶液。

[0053] 步骤4:称取0.006g有机累托石,采用高速剪切仪将其均匀地分散在0.909g步骤3的浓度为1mol/L六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯溶液中。

[0054] 步骤5:称取0.6g聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物并将其溶解于4~6mL的四氢呋喃中,待充分溶解后,加入步骤4的溶液,在室温下超声30~60min使溶液混合均匀,然后用溶液浇铸法制膜,室温下静置12h,待四氢呋喃部分挥发后置入40℃烘箱中烘24h,制得有机累托石含量为1phr,固含量(聚合物基体、有机累托石两者的质量分数)为40%的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质。

[0055] 实施例7:

[0056] 步骤1、步骤2和步骤3与实施例6一样。

[0057] 步骤4:称取0.012g有机累托石,采用高速剪切仪将其均匀地分散在0.918g步骤3的浓度为1mol/L六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯溶液中。

[0058] 步骤5:与实施例6基本类似,称取0.6g聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物并将其溶解于4~6mL的四氢呋喃中,待充分溶解后,加入步骤4的溶液,在室温下超声30~60min使溶液混合均匀,然后用溶液浇铸法制膜,室温下静置12h,待四氢呋喃部分挥发后置入40℃烘箱中烘24h,制得有机累托石含量为2phr,固含量(聚合物基体、有机累托石两者的质量分数)为40%的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质。

[0059] 实施例8:

[0060] 步骤1、步骤2和步骤3与实施例6一样。

[0061] 步骤4:称取0.018g有机累托石,采用高速剪切仪将其均匀地分散在0.927g步骤3的浓度为1mol/L六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯溶液中。

[0062] 步骤5:与实施例6基本类似,称取0.6g聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物并将其溶解于4~6mL的四氢呋喃中,待充分溶解后,加入步骤4的溶液,在室温下超声30~60min使溶液混合均匀,然后用溶液浇铸法制膜,室温下静置12h,待四氢呋喃部分挥发后置入40℃烘箱中烘24h,制得有机累托石含量为3phr,固含量(聚合物基体、有机累托石两者的质量分数)为40%的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质。

[0063] 实施例9:

[0064] 步骤1、步骤2和步骤3与实施例6一样。

[0065] 步骤4:称取0.024g有机累托石,采用高速剪切仪将其均匀地分散在0.936g步骤3的浓度为1mol/L六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯溶液中。

[0066] 步骤5:与实施例6基本类似,称取0.6g聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物并将其溶解于4~6mL的四氢呋喃中,待充分溶解后,加入步骤4的溶液,在室温下超声30~60min使溶液混合均匀,然后用溶液浇铸法制膜,室温下静置12h,待四氢呋喃部分挥发后置入40℃烘箱中烘24h,制得有机累托石含量为4phr,固含量(聚合物基体、有机累托石两者的质量分数)为40%的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质。

[0067] 实施例10:

[0068] 步骤1、步骤2和步骤3与实施例6一样。

[0069] 步骤4:称取0.030g有机累托石,采用高速剪切仪将其均匀地分散在0.945g步骤3的浓度为1mol/L六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯溶液中。

[0070] 步骤5:与实施例6基本类似,称取0.6g聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物

并将其溶解于 4 ~ 6mL 的四氢呋喃中,待充分溶解后,加入步骤 4 的溶液,在室温下超声 30 ~ 60min 使溶液混合均匀,然后用溶液浇铸法制膜,室温下静置 12h,待四氢呋喃部分挥发后置入 40℃烘箱中烘 24h,制得有机累托石含量为 5phr,固含量(聚合物基体、有机累托石两者的质量分数)为 40%的聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质。

[0071] 实施例 1 ~ 5 所得的有机累托石复合聚甲基丙烯酸甲酯嵌段聚苯乙烯共聚物凝胶聚合物电解质膜的电性能如表 1 所示。

[0072]

OREC 含量(phr)	0	1	2	3	4	5
电导率 (S/cm)	3.01×10^{-5}	9.09×10^{-5}	2.09×10^{-4}	2.47×10^{-4}	1.90×10^{-4}	5.22×10^{-5}

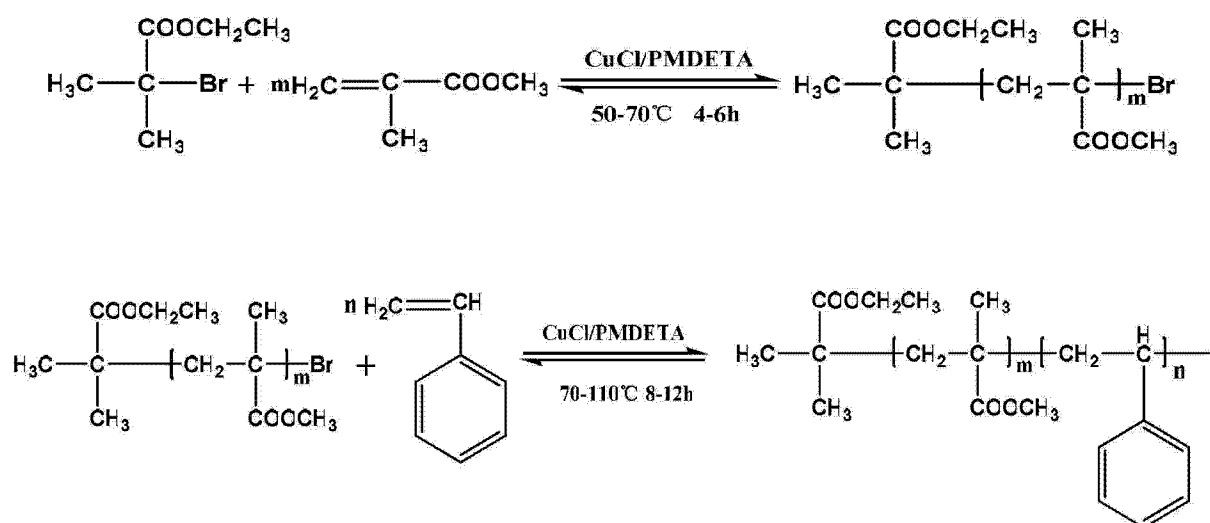


图 1

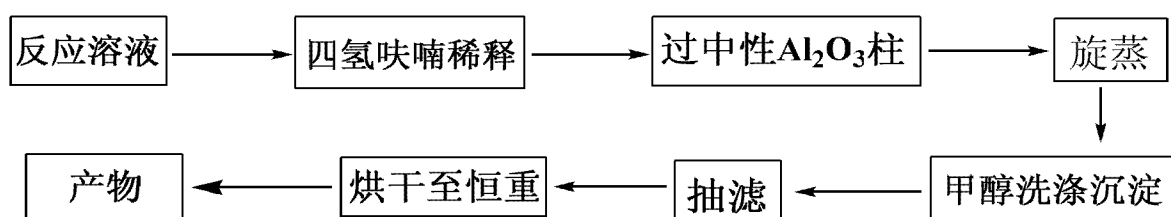


图 2

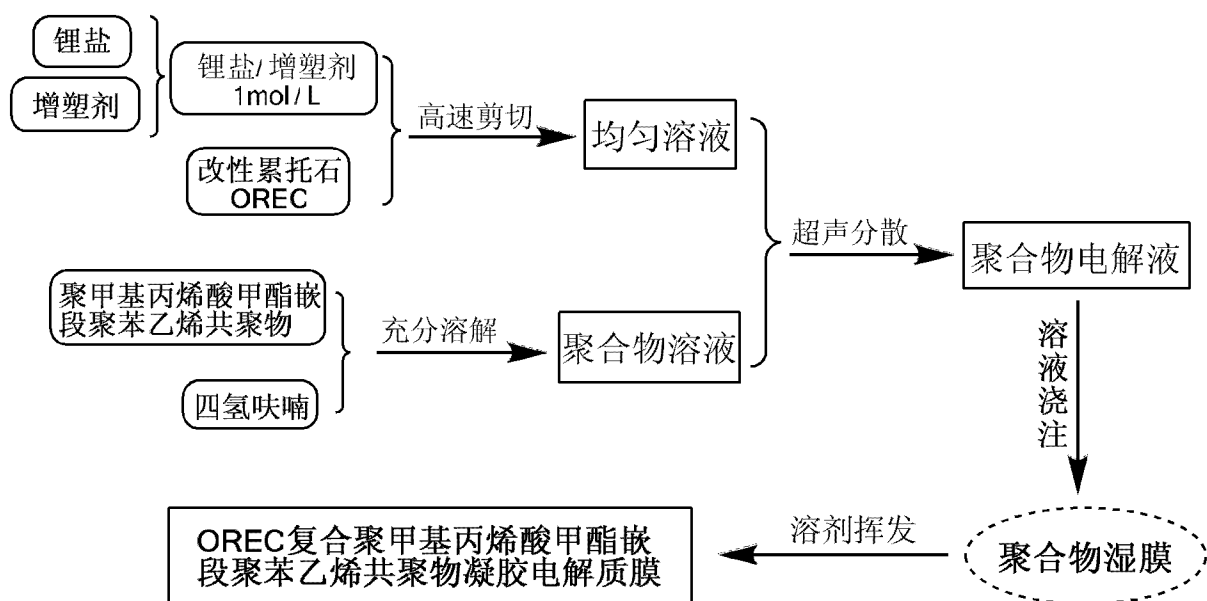


图 3：

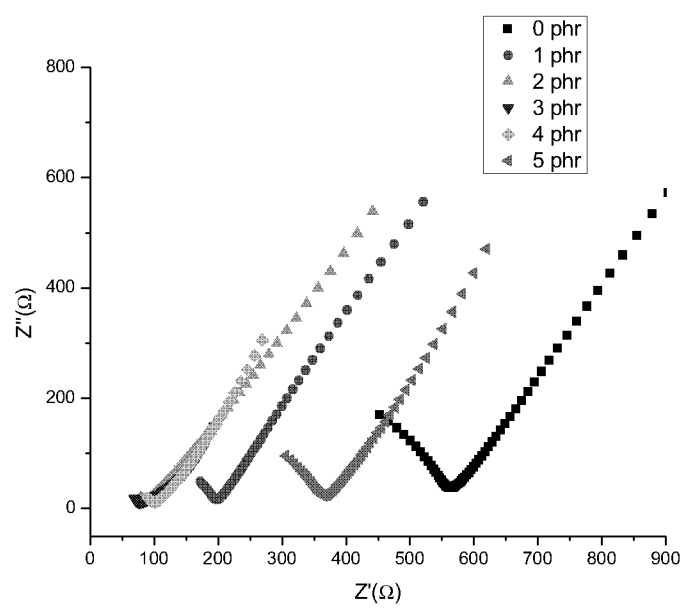


图 4