

# 聚环氧乙烷/ $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ 纳米复合材料的制备及性能

Preparation and Property of Polyethylene  
Oxide/ $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  Nanocomposite

肖 泳, 胡克鳌, 吴人洁 (上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200030)

XIAO Yong, HU Ke-ao, WU Ren-jie  
(National Key Laboratory of Metal Matrix Composite,  
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

**摘要:** 介绍了聚环氧乙烷 (PEO) / $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  纳米复合材料的制备工艺过程。X-射线衍射、示差扫描量热分析的结果表明, PEO 大分子插入到 $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  片层间, 形成纳米复合材料。此外, PEO 插层 $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  后, 材料的电学性能得到改善。

**关键词:** 聚环氧乙烷; 纳米复合材料; 三氧化钼

中图分类号: TB332; TB383 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 03-0007-03

**Abstract:** PEO/ $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  nanocomposite was prepared by solution intercalation method. Powder X-ray diffraction and differential scanning calorimetry show that PEO chains are intercalated into  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  galleries. Electrochemical Property of  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  is improved after PEO intercalation.

**Key words:** polyethylene oxide; nanocomposite; molybdenum trioxide

由于纳米复合材料是把一种或多种组分以纳米尺寸或分子水平均匀地分散在另一组分的基体中, 从而表现出纳米尺寸效应及较强的界面相互作用, 因此, 给材料的物理和化学性能带来特殊的变化, 使其具有不同于一般复合材料的特性。

聚合物/层状无机物纳米复合材料是目前研究较多的一类纳米复合材料。材料中层状无机物可碎裂成纳米尺寸的结构微区, 其片层间距离一般小于 2nm。聚合物/层状无机物纳米复合材料的制备方法一般采用溶液插层复合法, 即在溶液介质中把聚合物大分子插入到无机物纳米尺寸的夹层空间中。这时, 无机物层间距增大, 但其整体结构并未改变, 仍是有规则的层状排列, 这种纳米复合材料通常被称为“嵌入型纳米复合材料”。但有些情况下, 无机物片层被聚合物大分子完全撑开, 使无机物片层均匀分散在聚合物基体中, 无机物的结构发生变化, 也不再是层与层间的规整排列, 即形成了所谓的“剥离型纳米复合材料”。

目前, 对纳米复合材料的研究已经受到广泛关注。其中, 尼龙/蒙脱土纳米复合材料的研究已日趋成熟, 在日本已经实现了工业化生产<sup>[1]</sup>。无机材料的加入大大改善了聚合物基体的性能。除此之外, 纳米复合材料在功能性复合材料(如导电、磁性复合材料)方面的应用也引起了人们的极大兴趣<sup>[2~5]</sup>。

研究发现, 除像蒙脱土这类硅酸盐具有层状结构外, 过渡金属氧化物(如 $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ 等)、二硫属化物(如 $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ 等)等无机材料也具有类似的层状结构。而且当这些材料插入锂离子之后作成电池电极, 解决了锂金属表面长出树状锂晶而引起的短路问题, 通常是制备锂二次电池电极的理想材料。但是这种电极具有开路电压低, 电池容量小, 锂离子在无机材料中的扩散速率低等缺点。若把这类材料与聚合物复合制成纳米复合材料, 则可以提高阳离子的迁移能力, 从而提高其电池容量。聚合物插入到层状无机物中之所以可提高阳离子迁移能力, 通常认为是由于插入聚合物分子后, 扩大了无机物片层间距离, 为阳离子迁移提供了更多的空间。另外, 像 PEO 这类能较好地溶解碱金属盐的聚合物插层后, 可以提高阳离子的迁移能力。

PEO 是水溶性聚合物中分子结构最简单的一种。它可以溶解碱金属盐, 是制备固体电解质典型的一种聚合物<sup>[6]</sup>。 $\text{MoO}_3$  是具有层状结构的过渡金属氧化物, 并具有一定导电性能, 可与锂发生插层反应, 锂离子在其中具有一定的迁移能力, 因此被认为是用于制作电池阴极的理想材料。由于氧原子较大的电负性, 锂离子与 $\text{MoO}_3$  层间氧原子间强烈的静电吸引, 使锂离子运动受到一定阻碍。当 $\text{MoO}_3$  层间插入 PEO 分子

时,可提高锂离子的运动能力,从而改善这类电极材料的性能。本工作主要研究 PEO/ $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  纳米复合材料的制备方法。

## 1 实验方法

在 500mL 的烧瓶中加入 5g  $\text{MoO}_3$  和 500mL 蒸馏水,通入氮气保护,室温下搅拌 30min,把 2g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  和 43g  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  均匀混合并分成 4~5 份,每隔约 15min 加入到烧瓶中,持续反应 4h 后,取出反应物,抽滤得到蓝色粉末状固体,用蒸馏水清洗后,真空干燥,得到  $\text{Na}_x\text{MoO}_3$ 。 $\text{Na}_x\text{MoO}_3$  与 1M 的 LiCl 溶液进行离子交换后,最后得到的产物为  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ 。保存于干燥器中。

将适量  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  加入到水中,用超声波振荡 10min,使其均匀分散,再把 PEO 配成水溶液,加入到  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  悬浮液中,一定温度下搅拌 5h (在搅拌过程中加适量甲醇)。整个反应过程均在氮气气氛中进行。反应完毕,经抽滤得到最后产物。产物经烘箱干燥后,避光保存在干燥器中。

热重分析 (TGA 1000M) 及示差扫描量热 (DSC-SP) 测试条件: 氮气保护,其流速为  $20\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,升温速率均为  $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,其中 TGA 加热温度范围是室温至  $600^\circ\text{C}$ ,DSC 加热温度范围是  $15^\circ \sim 120^\circ\text{C}$ ;元素分析采用电感耦合等离子体发射光谱 (ICP/IRIS Advantage) 测量 Li, Mo 的含量;X 射线衍射测试采用日本的 D/MaX-3A X 射线衍射仪,测试条件: 室温,  $\text{Cu}, \text{K}\alpha$  辐射 ( $\lambda = 0.15415\text{nm}$ ),管电压 35kV,电流 25mA,扫描速度  $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,扫描范围 ( $2\theta$ )  $3^\circ \sim 30^\circ$ ;红外光谱实验采用 EQUINOX55 红外光谱测试仪,试样用 KBr 压片,含量 0.5wt%;电导率测试采用 BD-半导体电阻率测试仪;充放电曲线采用 BTI-10 蓝电电池测试系统,测试条件:  $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$  (恒电流),电解液为 PC DEC EC=1:1:1,氮气保护。

## 2 实验结果与讨论

通过电感耦合等离子体发射光谱进行元素分析和热重实验分析可知,  $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y\text{MoO}_3$  层间除了含有  $\text{Li}^+$  外,还含有大量的层间水,其中,  $\text{Li}^+$  的含量为  $x = 0.6$ ,层间水的含量为  $y = 3.0$ 。溶液插层复合法制备的  $\text{Li}_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{PEO})_z\text{MoO}_3$  纳米复合材料中,  $x = 0.1$ ,  $y = 3.4$ ,  $z = 0.7$ 。PEO 分子插层  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  后,尽管可以取代层间部分水分子和  $\text{Li}^+$ ,但在插层反应之前,PEO 大分子在水溶液中与水分子结合 (形成氢键)<sup>[7]</sup>,因此,在 PEO 分子插层反应过程中可能又带

入少量水分子,使材料中的水分子含量增加。另外,由于在实验过程中用大量水冲洗,使得锂的含量损失较大。

因为  $\text{MoO}_3$  在插层前后均保持规整的层间排列结构<sup>[8]</sup>,所以可通过 X 射线衍射来判断插层前后的层间距的变化。图 1 为  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  和 PEO/ $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  纳米复合材料的 X 射线衍射图,前者在衍射角  $2\theta = 9.7^\circ$  的位置上出现很强的衍射峰,后者在  $2\theta = 5.4$  的位置上出现强的衍射峰,根据 Bragg 方程可以计算出无机物片层之间的距离。

$$2d\sin\theta = \lambda$$

式中,  $\lambda$  为入射 X 射线波长,  $\theta$  为半衍射角,  $d$  为无机物片层间的距离。因此  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  片层间的距离为  $d_1 = 0.91\text{nm}$ ,PEO 插层后的层间距  $d_2 = 1.64\text{nm}$ ,与插层前的  $\text{MoO}_3$  相比 ( $\text{MoO}_3$  层间距为  $0.71\text{nm}$ ),  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  层间距增大了  $0.2\text{nm}$  左右,而当  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  与 PEO 大分子反应后,其层间距增大到  $1.64\text{nm}$ ,  $\Delta d = 0.73\text{nm}$ 。这表明 PEO 大分子插入到  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  片层间,并增加了其层间距。

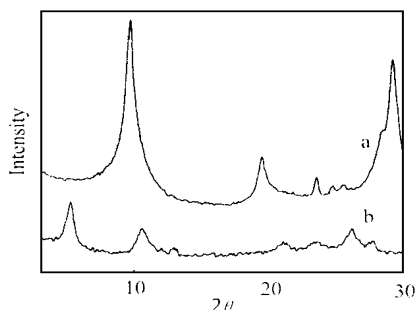


图 1  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  插层前后的 X 射线衍射图 (a)  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ ; (b) PEO ( $3 \times 10^5$ ) /  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  纳米复合材料

Fig. 1 Powder X ray diffraction data for oriented film of (a)  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$ ; (b) PEO ( $3 \times 10^5$ ) /  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  nanocomposite

另外,PEO 插层  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  也可以通过 DSC 分析实验来证实。未插层试样的 DSC 曲线呈现明显的吸热峰 (PEO 结晶熔融吸热所致)。其中,分子量为  $3 \times 10^5$  的 PEO 结晶熔融峰的位置为  $61^\circ\text{C}$  左右。当 PEO 插层后,该熔融峰完全消失 (PEO 插层  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  后的 DSC 曲线与 PEO /  $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  的摩尔用量比有关,这里的 PEO / 摩尔用量比为 7:1),这说明 PEO 大分子插层后,阻碍了其分子运动,导致结晶能力下降,因此在该温度未出现熔融峰。

本实验选用四种不同分子量的 PEO ( $M_w = 1 \times 10^5, 3 \times 10^5, 2 \times 10^6, 5 \times 10^6$ ) 来制备 PEO/ $\text{Li}_x\text{MoO}_3$  纳米复合材料,研究不同聚合物分子量对纳米复合材料加工工艺及插层后材料层间距大小的影响。随 PEO

分子量的增加 (PEO 用量相同时),  $\text{PEO}/\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  纳米复合材料的层间距呈增大的趋势。当 PEO 分子量达到一定值后, 纳米复合材料的层间距基本保持不变。当 PEO 分子量为  $5 \times 10^6$  时, 纳米复合材料层间距在  $1.84\text{nm}$  左右 (见图 2)。另外, 随 PEO 分子量增大, 溶液粘度增加, 当分子量为  $5 \times 10^6$  的 PEO 水溶液与  $\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  悬浮液混合时, 出现大量凝胶沉淀, 随搅拌时间延长, 凝胶状沉淀逐渐分散, 形成均匀分散的悬浮液。

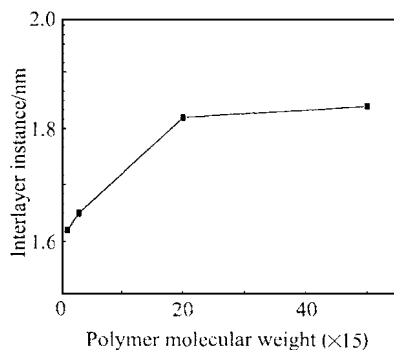


图 2 PEO 插层后  $\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  层间距随 PEO 分子量变化曲线

Fig 2 Variation of interlayer spacing as a function of polymer molecular weight of PEO

利用二电极法对 PEO 插层前后的  $\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  在室温下的导电性进行了测试。插层前的  $\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  室温电导率为  $1.25 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ , 而  $\text{PEO}/\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  纳米复合材料的室温电导率为  $4.2 \times 10^{-4} \text{ s/cm}$ 。PEO 插层使  $\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  的室温导电性降低可能是由于 PEO 本身为电子绝缘性高分子, 而  $\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  室温下的导电性主要由电子导电性所决定, 因此, PEO 的插入使整个材料的导电性能下降。这一点可由随 PEO 用量的增多纳米复合材料的导电性逐渐减小得到证明。

纯  $\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  的反复充放电性能比较差, 可能是由于的  $\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  层间距较小以及氧原子较大的电负性的缘故。但 PEO 插层  $\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  制备成纳米复合材料后, 其反复充放电性能得到较大的改善。图 3 为  $\text{PEO}/\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  纳米复合材料的放电曲线 (图中 1 表示第一次放电, 6 表示第六次放电)。从图中可以看到, 试样的初始工作电压为  $3.15\text{V}$ , 在恒电流下持续放电  $15\text{h}$  后, 工作电压降为  $1.8\text{V}$  左右。经过 5 次反复充放电之后, 初始工作电压略有下降, 不过随着放电时间延长, 工作电压下降比较明显, 但连续放电  $6\text{h}$  后, 工作电压仍为  $1.9\text{V}$ 。反复充放电后工作电压的明显下降是由于在充放电过程中,  $\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  的结构可能发生一定程度的改变, 影响了  $\text{Li}^+$  的插入和排出。 $\text{PEO}/\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  纳米复合材料与  $\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  相比, 电学性能已经有较大

程度的改善, 这可能是由于 PEO 插层  $\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  后, 一方面增大了层间距, 另一方面 PEO 在  $\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  层间起到了屏蔽作用, 减弱了氧原子的电负性对  $\text{Li}^+$  的影响。另外, 试样分别经过持续放电  $15\text{h}$  及  $6\text{h}$  之后, 放电曲线没有出现突降现象, 这表明试样并没有放电完毕, 还可以继续放电。

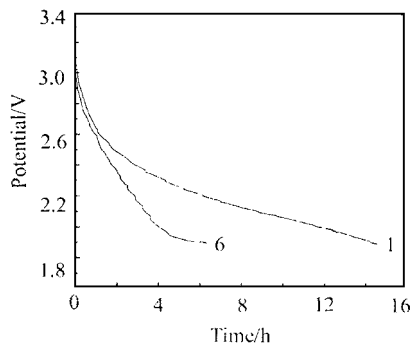


图 3  $\text{PEO} (3 \times 10^5) / \text{纳米复合材料}$  材料的恒电流放电曲线

Fig. 3 Chronopotentiometric curves for the reduction at constant current density of  $\text{PEO} (3 \times 10^5) / \text{Li}_x\text{V}_2-\delta\text{O}_4-\delta \text{ nanocomposite}$

### 3 结论

利用溶液插层法制备了  $\text{PEO}/\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  纳米复合材料, PEO 插层  $\text{Li}_x\text{M}_x\text{O}_3$  后, 其结晶能力受到一定限制, 尽管纳米复合材料的室温电导率有所下降, 但其反复充放电性能明显提高。

#### 参考文献

- [1] 宋国君, 舒文艺. 材料导报. 1996, 2 (4): 57-60.
- [2] C R Kannewurf, M G Kanatzidis. Chem Mater, 1991, 3 (6): 992-994.
- [3] L Wang, J Schindler, J Albritton et al. Chem Mater, 1995, 7: 1753-1755.
- [4] L F Nazar, Z Zhang, D Zinkweg. J Am Chem Soc, 1992, 114: 6239-6240.
- [5] R Bissessur, D C DeGroot et al. J Chem Soc Commun, 1993, 687-689.
- [6] 杨兰生, 单忠强, 邹建梅. 天津大学学报, 1995, 28 (4): 503-508.
- [7] G G Hammes, P B Roberts. J Am Chem Soc, 1968, 90: 7119-7124.
- [8] D Thomas, E M clarron. Mater Res Bull, 1986, 21: 945-960.

收稿日期: 1999-12-24

作者简介: 肖泳 (1972-), 男, 湖北武汉市人, 现主要从事树脂基复合材料方面的研究, 联系地址: 上海交通大学复合材料研究所 (200030)

本文编辑: 杨 雪