

## 聚合物 - 锂改性蒙脱石复合材料离子迁移\*

陈 文 徐 庆 袁润章

(武汉工业大学材料科学与工程学院, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

任海兰 岳 勇 叶朝辉

(中国科学院武汉物理与数学研究所, 武汉 430072)

**摘要** 以聚合物(PEO, PEO-PMMA)和锂改性蒙脱石作为主要原料, 采用聚合物粉末直接熔融嵌入的方法, 制备聚合物-蒙脱石复合材料. 利用 NMR、AC 阻抗等分析方法探讨了复合材料中聚合物链对  $\text{Li}^+$  离子迁移的影响. 结果表明, 聚合物(PEO)嵌入蒙脱石层间, 层间聚合物链的无序度增大, 有利于  $\text{Li}^+$  离子迁移. PMMA 引入对 PEO 链的改性, 进一步加大聚合物链的无序度, 更易于层间  $\text{Li}^+$  离子迁移; 复合材料的常温离子电导率接近  $10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 且具有良好的温度稳定性.

**关键词:** 聚合物, 嵌入, 蒙脱石, 离子迁移

**学科代码:** B031100

蒙脱石是一类含水的铝硅酸盐矿物, 具有 2:1 型的层状结构, 其层结构的可插入性和层间阳离子的可交换性, 是它的两个重要特性. 近来利用蒙脱石层间作为化学反应场所研制新型材料已引起人们的关注. 其中聚合物-蒙脱石基复合材料的制备与应用最为引人注目<sup>[1-3]</sup>.

Hitzky 等人<sup>[4]</sup>将聚氧乙烯(PEO)嵌入到钠改性和锂改性蒙脱石层间, 发现嵌入 PEO 的蒙脱石具有比原蒙脱石高的离子电导率, 在 300 ~ 600K 温度范围内, 其离子电导率随温度升高而增加. PEO-蒙脱石复合材料在较宽温度范围内具有好的热稳定性和维持高离子电导率的特性. Krawiec<sup>[5]</sup>和 Vaia<sup>[6]</sup>等人利用聚合物熔融嵌入的方法合成了 PEO-蒙脱石复合材料, 发现蒙脱石层间 PEO 链的无序排列有利于层间阳离子的迁移, 具有比其它方法制备的 PEO-蒙脱石复合材料更高的离子电导率和更好的各向同性, 再加上其本身的单离子导电性, PEO-蒙脱石复合材料可作为有发展前途的新型离子导体而得到广泛应用.

本文在此基础上, 选择聚合物(PEO、PMMA)和锂改性蒙脱石(Li-M)作为主要组成, 采用聚合物粉末直接熔融嵌入制备了蒙脱石基复合材料. 利用固态 NMR、AC 阻抗等测试方法探讨了聚合物-锂改性蒙脱石复合材料中聚合物链(PEO)以及 PMMA 改性的 PEO 链对层间锂离子迁移的影响.

## 1 实验和方法

### 1.1 原料

1998-09-28 收到初稿, 1998-12-28 收到修改稿; 联系人: 陈 文 \* 国家自然科学基金(59802009)及武汉市“晨光”计划资助项目

聚氧乙烯(PEO)原料是美国 Aldrich 化学公司生产的化学试剂粉末, PEO 粉末是结晶度很高的半晶态物质, 熔融温度  $70^{\circ}\text{C}$ . 聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)原料为上海珊瑚化工厂生产的粉末化工原料, PMMA 是一种非晶态物质, 其玻璃化转变温度  $T_g$  约为  $105^{\circ}\text{C}$ . PMMA 与 PEO( $n/n=1:9$ )可以相容, 其熔融温度与 PEO 相近. 锂改性蒙脱石是由湖北太和钠膨润土经提纯和锂离子交换处理得到的. 锂改性蒙脱石含量大于 91% (质量分数), 蒙脱石层间吸附  $\text{Li}^+$  离子占整个层间吸附阳离子数量的 95% 以上.

## 1.2 样品制备

聚合物粉末(PEO 和 PEO-1/9PMMA)与锂改性蒙脱石按 1:3 比例配比、称量, 置于玛瑙钵中充分研磨、混匀, 在 20MPa 压力下压制成( $\Phi 10\text{mm} \times 1 \sim 2\text{mm}$ )圆片, 放入真空炉内(真空度 1.3Pa), 于  $90^{\circ}\text{C}$  温度下进行 10h 的热处理, 然后自然冷却至室温. 得到的样品经 XRD、DSC 测试分析发现蒙脱石层间距增大, 聚合物晶相衍射峰消失以及聚合物熔融或玻璃转变吸热峰消失, 证实了聚合物嵌入蒙脱石层间, 形成了 PEO(PEO-PMMA)-锂改性蒙脱石复合材料.

## 1.3 方法分析

PEO(PEO-PMMA)-锂改性蒙脱石复合材料样品磨成粉末, 均匀、密实地装入  $\text{ZrO}_2$  转子, 在 Bruker MSL-400 超导核磁谱仪上进行固态 NMR 实验. NMR 实验采用魔角旋转(magic angle spinning, MAS)固体高分辨技术, 相对磁场强度为 9.4T.  $^7\text{Li}$  共振频率为 155.45MHz, 单脉冲检测, 脉冲长  $3 \mu\text{s}$ , 相当于脉冲角约  $45^{\circ}$ , 重复时延 500 ms, 以 LiCl 溶液作为化学位移参照. 核磁谱仪探头为 Doty 探头, 采用直径为 3.0 mm 的  $\text{ZrO}_2$  转子, MAS 转速 6 ~ 7 kHz.  $^{13}\text{C}$  共振频率为 100.63 MHz, 采用  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  交叉极化技术, 脉冲长  $4 \mu\text{s}$ , 接触时间 1 ms, 重复时延 1.5 s, 以六甲基苯为化学位移参照, 核磁谱仪探头为 MAS 探头, 采用直径为 7.0mm 的  $\text{ZrO}_2$  转子, MAS 转速 4 kHz, 并用 TOSS 法消边带. NMR 测试是在室温下进行的.

离子电导率的测量在美国产 4192A LF IMPEDANCE ANALYZER 仪器上进行, 测量频率范围为 5 Hz ~ 13 MHz, 测量电压为 10 mV, 将试样放入专用夹具内, 以 Pt 丝作为引线. 测量温度范围为  $20 \sim 250^{\circ}\text{C}$ , 用 TA-091 型电子温度仪控制炉温, 控温精度  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ , 测量是在空气环境中进行的.

## 2 实验结果与分析

NMR 谱线的线宽主要由核的自旋-自旋弛豫时间( $T_2$ )所决定(如果考虑了磁场不均匀因素, 则以  $T_2^*$  来表示). 不管何种相互作用, 只要在受激核所在处产生涨落的磁场和电场, 都会导致受激核的弛豫, 引起谱线的增宽. 在液体样品中, 分子作快速随机运动, 这些相互作用的平均值几乎为零, NMR 谱线线宽仅为 0.1 ~ 10 Hz. 但对于固体物质, 核与周围环境的相互作用较强, 引起  $T_2$  变短, 表现出较大的谱带, 可达  $10^4 \sim 10^5$  Hz. 若材料中某种离子的化学环境无序度增加, 可导致谱线变宽. 另一方面, 若材料中某种离子的迁移能力较强, 由于离子位置的改变, 它所经历的局部场是各位置上的局部场的平均, 从而使谱线变窄, 这一现象称为运动窄化. NMR 谱线愈窄, 离子与周围环境的相互作用愈弱, 反映了受激核的迁移能力愈强.

图 1 显示了 PEO 晶体、PEO-Li-M 和 PEO-PMMA-Li-M 复合材料样品的  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 积分谱, 由图 1 可看出, PEO 晶体的谱线为一个尖锐的峰, 半线宽仅为 380 Hz, PEO(PEO-PMMA)-Li-M 复合材料中碳的化学位移无变化, 但半线宽显著增大. PEO-Li-M 复合材料的  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 谱线的半线宽增加到 2520 Hz, 说明 PEO 进入蒙脱石层间后, 由

于 PEO 的 CH<sub>2</sub> 基团受到硅酸盐层的静电吸引作用,抑制了 PEO 链的调整,使得层间 PEO 链中碳的化学环境无序度增大,PEO 有从未嵌入的结晶度良好的晶态转变到层间的无序非晶态的倾向. PEO-PMMA-Li-M 复合材料样品的 <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C CP/MAS NMR 谱线的半线宽增加到 3040Hz,说明 PMMA-PEO 在熔融嵌入蒙脱石层间的过程中,PMMA 与 PEO 链发生共聚,起到了对 PEO 链改性的作用,使得聚合物碳周围化学环境无序度进一步增大,其聚合物更倾向于无序的非晶态形式. 这一分析结果与 IR 光谱的结果一致<sup>[7]</sup>.

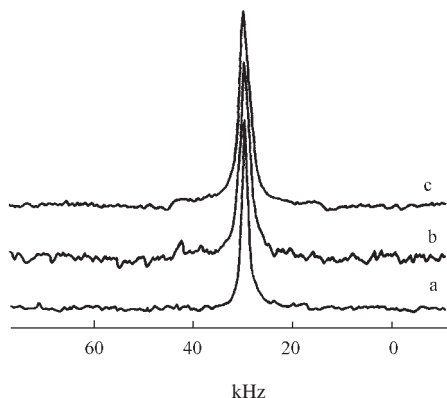


图 1 晶态 PEO 和聚合物-蒙脱石复合材料的 <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C CP/MAS NMR 积分谱

Fig. 1 <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C CP/MAS NMR spectra of crystal line PEO and polymer-Li-M composites  
(a)crystalline PEO; (b)PEO-Li-M  
(c)PEO-PMMA-Li-M

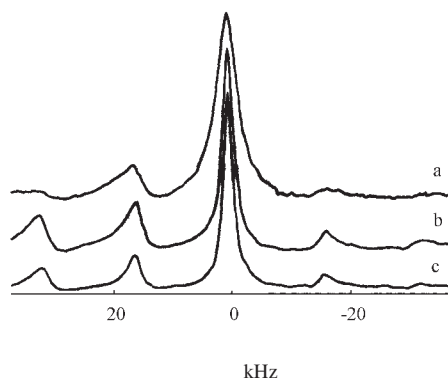


图 2 锂改性蒙脱石和聚合物-蒙脱石复合材料的 <sup>7</sup>Li MAS NMR 积分谱

Fig. 2 <sup>7</sup>Li MAS NMR spectra of Li-M and polymer-Li-M composites  
(a)Li-M; (b)PEO Li-M  
(c)PEO-PMMA-Li-M

图 2 表示了 Li-M、PEO-Li-M 和 PEO-PMMA-Li-M 复合材料的 <sup>7</sup>Li MAS NMR 积分谱. 所有 <sup>7</sup>Li MAS NMR 实验结果均为一个单峰,化学位移 200 Hz,说明该信号主要来自于蒙脱石层间 Li<sup>+</sup>离子信息. <sup>7</sup>Li MAS NMR 谱线的半线宽由层间水化 Li<sup>+</sup>离子的 4360 Hz 窄化至层间 PEO 基质中 Li<sup>+</sup>离子的 2320 Hz 和层间 PEO-PMMA 基质中 Li<sup>+</sup>离子的 1800 Hz. <sup>7</sup>Li MAS NMR 谱线半线宽的窄化,反映了层间 Li<sup>+</sup>离子的偶极矩和电四极矩与周围环境的相互作用减弱. 层间 Li<sup>+</sup>离子受到二个方面的相互作用. 一个是来自硅酸盐负氧层的静电吸引力,另一个来自层间聚合物链的作用. Li-M 的层间 Li<sup>+</sup>离子主要受到硅酸盐负氧层的作用;而 PEO 链进入层间后,引起蒙脱石层间距增大,同时 PEO 链在层间对负氧层的静电吸引力起到屏蔽作用,大大削弱了硅酸盐负氧层对层间 Li<sup>+</sup>离子的静电作用,层间 Li<sup>+</sup>离子主要是受 PEO 链的作用;由于层间 PEO 链的无序排列,使得 Li<sup>+</sup>离子与周围环境的相互作用小于水化 Li<sup>+</sup>离子与周围环境的相互作用,从而导致了 <sup>7</sup>Li MAS NMR 谱线的半线宽窄化. 随着 PMMA 对 PEO 链的改性,<sup>7</sup>Li MAS NMR 谱线的半线宽进一步窄化,说明 Li<sup>+</sup>离子与周围环境的相互作用进一步减弱,聚合物链的无序度继续增大,层间 Li<sup>+</sup>离子处在无序态或类似熔体的聚合物基质中, Li<sup>+</sup>离子易于迁移. 由此表明,PMMA 改性作用进一步增强了 Li<sup>+</sup>离子的迁移能力.

Li<sup>+</sup>离子迁移的难易程度还可以从材料的离子电导率和离子电导激活能反映出来. 图 3 为 Li-M、PEO-Li-M 和 PEO-PMMA-Li-M 复合材料在 20~250℃ 温度范围内离子电导率随

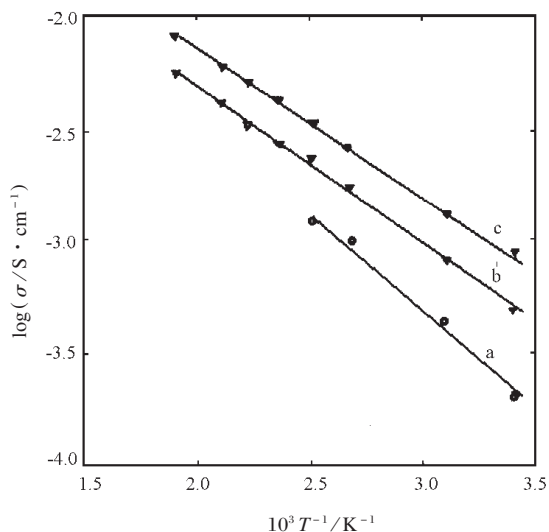


图3 锂改性蒙脱石, 聚合物-蒙脱石复合材料离子电导率与温度变化的关系曲线

Fig. 3 Temperature dependence on ionic conductivities of Li-M and polymer-Li-M composites

(a) Li-M; (b) PEO-Li-M; (c) PEO-PMMA-Li-M

温度变化的关系曲线. 其中略去 Li-M 样品中 125℃ 以上因层间吸附水的排出导致离子电导率降低的点. 室温下, Li-M 的离子电导率仅为  $2.03 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 而 PEO-Li-M 和 PEO-PMMA-Li-M 复合材料的室温离子电导率分别达到了  $4.94 \times 10^{-4}$  和  $8.64 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 说明 PEO 嵌入蒙脱石层间以及 PMMA 对 PEO 链的改性, 均能有效地提高聚合物-蒙脱石复合材料的室温离子电导率, 也印证了 PEO 嵌入以及 PMMA 对 PEO 链的改性有利于层间  $\text{Li}^+$  离子迁移的结果. 另外, 图中还可以观察到, 三个样品的  $\log \sigma$  与  $1/T$  之间呈直线关系, 符合阿累尼乌斯公式:  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ ; 根据图中直线斜率可以分别计算出各样品在 20~250℃ 温度范围内的离子电导激活能, 如表 1 所示. PEO-Li-M 和 PEO-PMMA-Li-M 复合材料的离子电导激活能均小于 Li-M 的离子电导激活能.

说明 PEO 嵌入以及 PMMA 对 PEO 链的改性, 降低了层间  $\text{Li}^+$  离子迁移的势垒, 有利于  $\text{Li}^+$  离子的迁移. 与  $^7\text{Li MAS NMR}$  分析的结果一致. 同时, 由图中测量数据知, 聚合物嵌入蒙脱石层间, 能使聚合物-蒙脱石复合材料在较高温度下维持较高的离子导电性, 这对于这类离子导体材料的应用具有实际意义.

表 1 20~250℃ 温度范围内样品的离子电导激活能  $E_a/\text{eV}$

Table 1 The ionic conductive activation energies  $E_a/\text{eV}$  of samples at 20~250℃

	Li-M	PEO-Li-M	PEO-PMMA-Li-M
$E_a/\text{eV}$	0.21	0.14	0.13

### 3 结论

聚合物(PEO)熔融嵌入蒙脱石层间后, 聚合物链与硅酸盐层发生相互作用, 抑制了聚合物的晶化趋势, 增大了聚合物链的无序度, 减弱了层间  $\text{Li}^+$  离子与周围环境的相互作用, 降低了离子迁移势垒, 有利于聚合物-蒙脱石复合材料层间  $\text{Li}^+$  离子的迁移. PMMA 引入对 PEO 的改性进一步增大了聚合物链的无序度, 层间  $\text{Li}^+$  离子与周围环境的相互作用进一步减弱和离子迁移势垒进一步降低, 更加有利于  $\text{Li}^+$  离子的迁移. 其复合材料的常温离子电导率接近  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 且具有良好的温度稳定性, 是一种有应用前景的新型锂离子导体材料.

## 参 考 文 献

- 1 Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, *et al. J. Mater. Res.*, **1993**, *8*(5): 1179
- 2 Melirotra V, Giannelis E P. *Solid State Communications*, **1991**, *77*(2): 155
- 3 Aranda P, Hitzky E R. *Acta. Polymer*, **1994**, *45*: 59
- 4 Hitzky E R, Aranada P. *Adv. Mater.*, **1990**, *2*(11): 545
- 5 Krawiec W, Scanlon L G, Fellner J P, *et al. J. Power Sources*, **1995**, *54*: 310
- 6 Vaia R A, Vasudevan S, Krawiec W, *et al. Adv. Mater.*, **1995**, *7*(2): 154
- 7 Chen Wen(陈 文). Ph. D Dissertation (博士学位论文), Wuhan(武汉): Wuhan University of Technology(武汉工业大学), 1998

## Study on the Ionic Transport of Polymer – Lithium Exchanged Montmorillonite Composites\*

Chen Wen      Xu Qing      Yuan Runzhang

(*Institute of Materials Science & Engineering, State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070*)

Ren Hailan      Yue Yong      Ye Chaohui

(*Wuhan Physics and Mathematics Institute, Chinese Academy of Science, Wuhan 430072*)

**Abstract** The effects of polymer chains on  $\text{Li}^+$  ionic transport were investigated using NMR, AC impedance in polymer-montmorillonite composites synthesized by melt intercalation of polymer in lithium-exchanged montmorillonite. The results show that the intercalation of polymer(PEO) in montmorillonite increases the random arrangement of polymer chains which is beneficial to the mobility of interlayer  $\text{Li}^+$  ions. PMMA intercalation and modification of PEO with PMMA bring about more random arrangement of polymer chains which are more beneficial to  $\text{Li}^+$  ionic transport. The ionic conductivity of composites is about  $10^{-3} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  at room temperature and there is good temperature stability of electrical properties.

**Keywords:** Polymer, Intercalation, Montmorillonite, Ionic transport

---

Received 1998-09-28, revised 1998-12-28. Correspondent: Chen Wen.  
Foundation

\* The Project supported by NSFC and Wuhan Youth