

聚合物自由基锂二次电池正极材料的合成与电化学性能*

邓凌峰** 李新海 肖立新 张云河

(中南大学冶金科学与工程学院冶金物理化学系 长沙 410083)

摘 要 合成了一种聚合物自由基聚 4-甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氮氧自由基酯(PTMA),并用红外光谱(IR)、紫外光谱(UV)、电子顺磁共振(ESR)等证实了 PTMA 的结构. PTMA 的循环伏安曲线(扫描速度为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)显示通过阳极的氧化电量和阴极的还原电量相等且氧化峰电流等于还原峰电流,表明 PTMA 的氧化还原反应可逆性很好. PTMA 的氧化峰电位(E_{ox}) = 3.66 V versus Li/Li^+ 与还原峰电位(E_{red}) = 3.58 V 之差为 80 mV ,比其它锂二次电池的有机正极材料(如有机二硫化物)小得多,因此 PTMA 的氧化还原反应速度比较快. PTMA 的最大放电比容量为 $78.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (以 0.2 C 充放电),是它理论比容量($111 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)的 70.6% ,它的充放电曲线分别在 3.65 V 和 3.56 V 处有一个很平稳的平台,经过 100 次充放电循环后电池的放电比容量相对于最大放电比容量只衰减了 2% ,表明 PTMA/锂扣式电池具有优良的循环稳定性. 这些研究结果显示 PTMA 是一种非常有发展前景的有机聚合物自由基锂二次电池正极材料.

关键词 聚合物, 稳定自由基, 锂二次电池, 电化学性能

自从 1956 年发现稳定自由基以来^[1],在生物化学中已被广泛地用作自旋标记物^[2,3].目前稳定自由基在新领域中的应用正引起人们的广泛兴趣^[4].对单体和二聚体稳定自由基在水溶液和非水溶液中的电化学性能人们研究得比较多^[5-8].然而,聚合物自由基的电化学性能到现在为止还很少有人研究.聚合物自由基作为一种全新的锂二次电池正极材料体系,不象有机硫化物在充放电循环过程中会发生 S—S 键的断裂,也不象无机层状过渡金属氧化物在充放电时由于锂离子的嵌入与嵌出,使它们的结构不稳定,导致在充放电循环过程中容量衰减和快速充放电性能不好,聚合物自由基在充放电循环过程中反复发生氧化还原反应即与集电体之间发生电子转移反应而它的分子链结构不发生变化,而且在氧化还原过程中不产生单个的阴离子和阳离子自由基,因此,具有优良的电化学稳定性、可逆性和快速充放电性能.且原材料资源丰富、价廉和无毒,与电解液相容性好、具有生物降解性,容易通过变换其中有机基团的组成与结构,或者与几种预计结构特征的有机化合物共聚或共混来改善其物理与化学性能,将成为最有应用前景的一类新型储能材料.

本文以甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇(HTMP)为原料,通过酯化交换法

制备 4-甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯(MTMP),以 MTMP 为单体, AIBN(偶氮二异丁腈)作引发剂通过自由基聚合合成聚 4-甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶酯(PMTMP);再氧化为每个单元的侧链都带有氮氧稳定自由基的聚合物聚 4-甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氮氧自由基酯(PTMA).通过研究 PTMA 的电化学性能,试图开辟聚合物自由基在能源领域中的应用,特别是作为锂二次电池的正极材料的应用.

1 实验部分

HTMP(分析纯), MMA(分析纯),二甲苯和苯(分析纯),对苯二酚(分析纯), AIBN(分析纯), *N*-甲基吡咯烷酮(NMP pyrrolidone)和电解液为 $1 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$ (EC 为碳酸乙烯酯;DMC 为碳酸二甲酯,其体积比为 1:1)为锂电池级分析纯试剂.

将 5 g 重结晶的 HTMP 置于 250 mL 三口瓶中,加入二甲苯/苯(3:1,体积比)混合溶剂 150 mL ,待 HTMP 溶解后,加入 8 mL MMA 和 75 mg 对苯二酚,再加入一小粒金属钠,加热回流.反应 $4 \sim 5 \text{ h}$ 后,蒸出多余的 MMA 和溶剂得 MTMP^[9].粗产品经丙酮-水重结晶,得 5.8 g MTMP,为白色针状晶体, $\text{mp } 52 \sim 53^\circ\text{C}$,产率为 81% .

将 2 g MTMP, 6 mL 甲苯和 4 mg 引发剂 AIBN

* 2003-01-07 收稿, 2003-02-24 修稿; ** 通讯联系人

加入 50 mL 带真空活塞的磨口瓶中,在氩气保护和一定温度下反应 5~8 h,至反应物呈粘稠状,然后倾入约 5 倍体积的乙醚中,立即沉淀出白色胶状物,即为粗产品 PMTMP^[10, 11].粗产品通过甲醇和乙醚重结晶,经真空干燥,得 1.6 g PMTMP 白色粉末,产率为 80%.

在一个 250 mL 的锥形瓶中放一粒搅拌子,加入 20 mL 水和 20 mL 甲醇,0.30 g 钨酸钠,0.20 g EDTA,然后加入 1 g PMTMP,待 PMTMP 溶解后,再分批加入 30% 过氧化氢,室温下搅拌反应 30 h.在反应过程中,PTMA 作为橙红色固体从溶液中分离出来.粗产品经 THF 和水纯化,得 1 g PTMA^[10, 11],产率为 95%.

用溴化钾压片法在 NEXUS-470 型 FT-IR 红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)上进行红外光谱分析;紫外光谱用 Shimadzu UV-240 型仪器测定;熔点用 PHMK79/2454 型熔点仪测定;ESR 用 BRUKER ER 200 D-SRC 型顺磁共振波谱仪测试;元素分析用 Carlo Erba 1106 型元素分析仪.

将 0.5 g PTMA、35 mg 聚偏二氟乙烯(PVDF)和 50 mg 乙炔黑溶于 0.5 g NMP 中,搅拌均匀,得到黑色的粘稠液体,取一定量的此液体均匀涂布于铂片和铝箔上,然后在 65℃ 下真空干燥 24 h 得 PTMA 铂电极和 PTMA 铝箔电极.

三电极模拟电池以 PTMA 铂电极为工作电极、金属锂片为对电极和参比电极;二电极扣式电池以 PTMA 铝箔电极为正极、金属锂片为负极.电解液为 1 mol/L LiPF₆/EC-DMC (体积比为 1:1).电池的组装在充满氩气的手套箱中进行.三电极模拟电池在 3.2~4.0 V 之间以 5 mV·s⁻¹ 的扫描速度在 CHI660A 电化学工作站进行循环伏安测试.在 BS9300 电池性能测试仪上,以 0.2C 充放电测扣式电池的容量,以 1 C 充放电测扣式电池的循环寿命,截止电压分别为 4.0 V 和 2.5 V.

2 结果与讨论

2.1 PTMA 的合成与结构分析

PTMA 的合成路线如图 1 所示.

在苯和二甲苯溶液中用金属钠作催化剂通过酯交换法由 HTMP 和 MMA 制得 MTMP,红外光谱显示 MTMP 的官能团在 3400 cm⁻¹ (N—H), 1630 cm⁻¹ (C=C), 1705 cm⁻¹ (C=O) 处有吸收峰^[10, 11] 如图 2,结果列于表 1.

在甲苯溶剂中用 AIBN 作引发剂进行 MTMP

Table 1 Yield and properties of MTMP

Monmer	Yield(%)	Appearance	<i>T</i> _{mp} (°C)
MTMP	86	White rhombic crystals	52~54

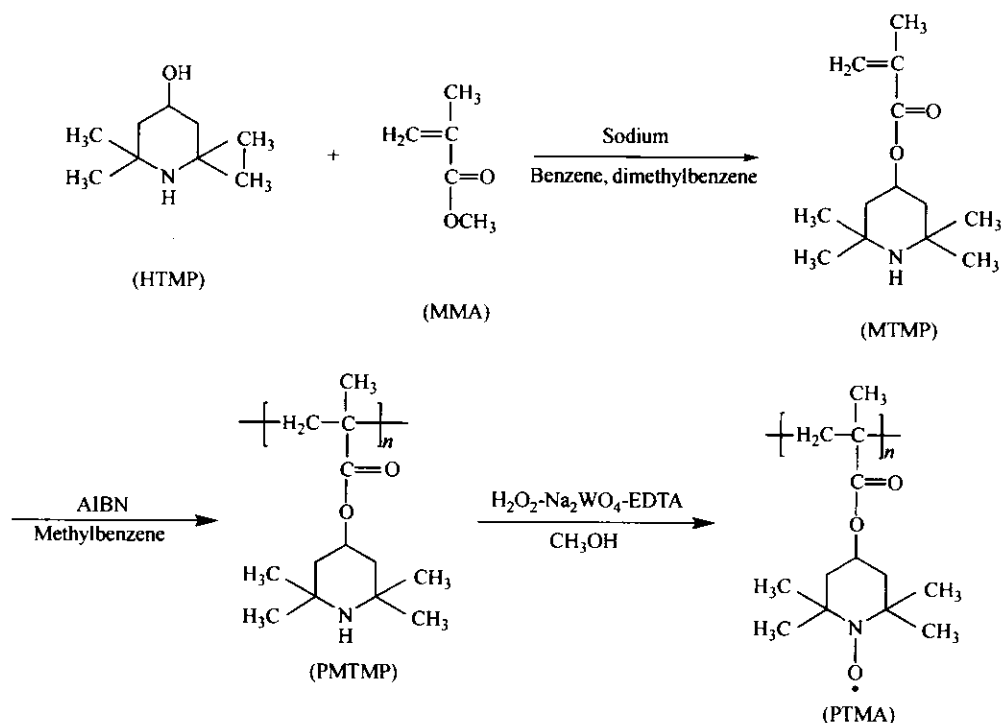


Fig. 1 Reaction route of PTMA

的自由基聚合反应,反应条件与结果列于表 2. 红外光谱显示 PMTMP 的官能团在 3400 cm^{-1} (N—H), 1720 cm^{-1} (C=O) 处有吸收峰^[10,11] 如图 2,同时 PMTMP 的官能团在 1630 cm^{-1} (C=C) 处的吸收峰消失,说明 MTMP 的自由基聚合反应是通过 C=O 键的自由基加成聚合反应,而 N—H 键没有参与反应.合成条件和结果如表 2.

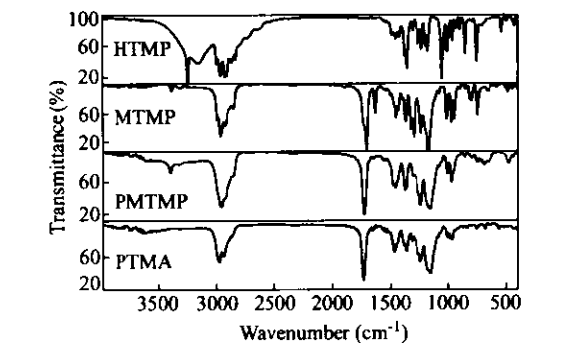


Fig. 2 Infrared spectra of HTMP, MTMP, PMTMP and PTMA

Table 2 Radical polymerization of MTMP

Solvent	AIBN	Polymerization conditions			Yield
	(%)	Reaction time(h)	T(℃)	Atmosphere	
Methyl benzene	0.2	30	60	Ar	95

PTMA 的合成采用过氧化氢和 PMTMP 的甲醇溶液及少量催化剂钨酸钠和 EDTA 在室温下反应制得. 红外光谱显示 PTMA 的官能团在 1720 cm^{-1} (C=O), 1360 cm^{-1} ($\text{N—O}\cdot$) 处有吸收峰如图 2,与 PMTMP 的红外谱图相比,PTMA 的官能团(N—H)在 3400 cm^{-1} 处吸收峰消失,而其它官能团的吸收峰没有变化,这表明在氧化反应过程中 C=O 键和 C—C 键没有受到影响,仅仅官能团(N—H)被氧化为自由基基团 $\text{N—O}\cdot$. 紫外-可见光谱显示 PTMA 在 $230\sim250\text{ nm}$ 和 $410\sim450\text{ nm}$ ($\text{N—O}\cdot$) 有吸收峰如图 3, 这和以前文献报道一致^[10, 11].

PTMA 的 ESR 谱如图 4, PTMA 有一个宽的单峰,这和以前文献报道一致^[10,11]. ESR 定量检测 16 mg PTMA 中自旋数为 4.0×10^{22} 个,得聚合物 PTMA 中每个单体上有 1.00 个氮氧稳定自由基. 前驱体聚合物 PMTMP 和聚合物自由基 PTMA 元素分析的计算值和实验值如表 3. 由表 3 的元素分析结果,知 PMTMP 和 PTMA 中碳元素、氢元素、氮元素和氧元素的计算值和实验值基本相符,这充分说明了前驱体聚合物 PMTMP 经过 30~40 h

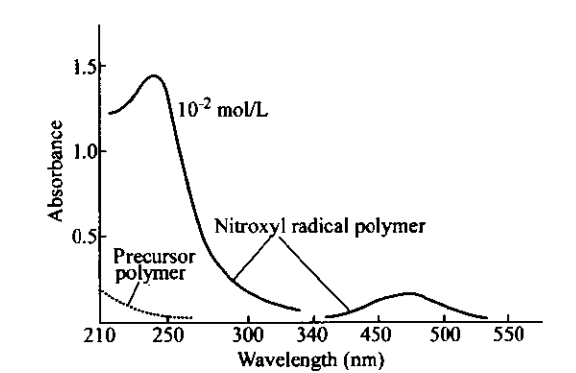


Fig. 3 Ultraviolet-visible spectra of PTMA and the corresponding precursor polymer in methanol

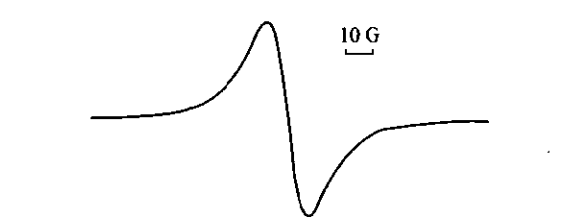


Fig. 4 Electron spin resonance spectrum of PTMA

Table 3 The results of elemental analysis of PMTMP and PTMA

		C	H	O	N
PMTMP	Theoretic value	69.29	10.29	14.20	6.22
	Experimental value	69.39	10.37	14.08	6.16
PTMA	Theoretic value	64.97	9.23	19.97	5.83
	Experimental value	65.43	9.02	19.79	5.76

的氧化能够定量地转变为聚合物自由基 PTMA, 如图 1.

2.2 PTMA 的电化学性能

图 5 是 PTMA 三电极模拟电池在 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (体积比为 1:1) 电解液中及扫描速度为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的循环伏安曲线. 从图 5 可以看出由 3.2 V 向 4.0 V 正扫的伏安曲线形状与在同样电压范围内反扫时的形状相同,通过阳极的氧化电量和通过阴极的还原电量几乎相等,且氧化峰电流等于还原峰电流,这表明 PTMA 在 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ 中具有优良的氧化还原反应可逆性. PTMA 的充放电曲线也被进一步证实 PTMA 具有优良的循环可逆性(如图 6). PTMA 的氧化峰出现在 $E_{\text{ox,p}}=3.66\text{ V}$ (versus Li/Li^+),这是由于 PTMA 的 $\cdot\text{O—N}$ 基团被氧化失去一个电子转变为 $\text{O=N}^+\oplus$ 基团,对应于电池的充电过程, PTMA 的还原峰出现在 $E_{\text{re,p}}=3.58\text{ V}$ (versus Li/Li^+),这是由于 PTMA 的 $\text{O=N}^+\oplus$ 基团被还原得到一个电

换法制备 MTMP, 然后以 MTMP 为单体经聚合、氧化合成了侧链带有氮氧稳定自由基的聚合物 PTMA, 并用红外光谱、紫外光谱、ESR 等证实了 PTMA 的结构. 循环伏安测试表明 PTMA 具有优良的可逆性、稳定性和氧化还原反应速度比较快. 充

放电实验表明 PTMA 的最大比容量为 $78.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 库仑效率为 95%, 且具有良好的循环稳定性和很平坦的充放电平台. 这些研究结果显示 PTMA 是一种非常具有发展前景的有机聚合物自由基锂二次电池正极材料.

REFERENCES

- 1 Johnson D, Rogers M, Trappe G. *J Chem Soc*, 1956, 10: 1093 ~ 1095
- 2 Rohde O, Van S P, Kester W R, Griffith O H. *J Amer Chem Soc*, 1974, 96 (17): 5311 ~ 5318
- 3 Glarum S H, Marshall J H. *J Chem Phys*, 1967, 15: 1374 ~ 1378
- 4 Dagonneau M. *Synthesis*, 1984, 12: 895 ~ 916
- 5 Kaifer A E, Nard A J. *J Phys Chem*, 1986, 90: 868 ~ 873
- 6 Fish J R, Swarts S G. *J Phys Chem*, 1988, 92: 3745 ~ 3751
- 7 Krzyczmonik P, Scholl H. *J Electroanal Chem*, 1992, 335: 233 ~ 251
- 8 Park S G, Aoki K, Matsuda H, Tokuda K. *J Electroanal Chem*, 1985, 195: 157 ~ 163
- 9 Wang Yukun(王玉琨). *J Xi'an Petro Inst Mar* (西安石油学院学报), 1997, 12(2): 47 ~ 49
- 10 Toshikazu K, Osamu T, Makoto O. *J Polym Sci: Polym Chem*, 1972, 10: 3295 ~ 3310
- 11 Toshikazu Kurosaki, Osamu Takahashi, Makoto Okawara. *J Polym Sci: Polym Chem*, 1974, 12: 1407 ~ 1420
- 12 Cohen A H, Hoffman B M. *J Phys Chem*, 1974, 78(13): 1313 ~ 1321

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF POLYRADICAL CATHODE MATERIALS FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES

DENG Lingfeng, LI Xinhai, XIAO Lixin, ZHANG Yunhe

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083)

Abstract Poly (2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxymethacrylate) (PTMA) was synthesized from 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine and methyl methacrylate by the reaction of esterification, polymerization and oxidation, and its structure was determined by infrared, ultraviolet-visible, and ESR spectroscopy. Cyclic voltammograms (scan rate: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$) of PTMA showed that the oxidation peak current was equal to the corresponding reduction peak current and the oxidation charge passed during the anodic cycle was almost equal to the reduction charge released during the following cathodic cycle. These results suggest that PTMA possesses excellent reversibility, and the difference of the anodic ($E_{a,p} = 3.66 \text{ V}$ versus Li/Li^+) and cathodic ($E_{c,p} = 3.58 \text{ V}$) peak potentials is estimated as 80 mV, which is extremely smaller than that of the other electroactive organic materials in lithium secondary batteries such as disulfide compounds, which leads to the fast electrode reaction rate of PTMA in the charging and discharging processes of the battery. The maximum discharge specific capacity of PTMA is $78.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at a constant discharge current of 0.3 mA (0.2 C), the coulombic efficiency is about 95%. In the charging/discharging curves, there are obvious voltage plateaus at 3.65 V and 3.56 V, respectively. The charging/discharging specific capacity of the batteries was almost unchanged after 100 cycles, the decay ratio is about 2% of the maximum specific capacity of PTMA. PTMA/Li button batteries exhibited an excellent stability in the charging-discharging processes. These results show that PTMA is a promising polyradical cathode materials for lithium secondary batteries.

Key words Polymer, Stable radical, Lithium secondary battery, Electrochemical property