

聚 1,5-二氨基蒽醌二次锂电池正极材料研究*

徐国祥 其 鲁** 闻 雷 刘国强 慈云祥

(北京大学化学与分子工程学院应用化学系 北京 100871)

摘 要 采用化学氧化方法合成了聚 1,5-二氨基蒽醌(PDAAQ)并用于二次锂电池.借助红外光谱确定其分子结构,实验测得材料的平均粒径为 $7.9\ \mu\text{m}$,比表面积为 $8.9\ \text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,具有 $0.8\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的电导率,符合作为电极材料使用的基本要求;电化学测试表明,作为二次锂电池正极材料使用时,聚合物重复单元中除了醌基团与 Li^+ 所发生的电化学氧化还原反应外,聚苯胺导电骨架也对 PDAAQ 的能量密度和循环性产生贡献.充放电曲线则进一步确定了聚苯胺骨架与醌基团协同作用的存在,实验表明,在 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N/PC} + \text{DGDM}$ 电解液中,基于活性材料 PDAAQ 的首次放电容量达到 $221\ \text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,经过 40 次充放电循环,容量保持率为 80%,因此聚 1,5-二氨基蒽醌具有较大应用潜力.

关键词 聚 1,5-二氨基蒽醌, 正极, 锂电池

电化学领域中对聚合物材料的研究已经十分普遍,在以锂离子电池为代表的化学电源领域更是受到广泛的重视^[1-8].随着人们对锂离子电池研究的深入,不论是用于二次电池和电化学电容器的 π 共轭聚合物^[9-14],还是具有高能量密度的氧化还原型聚硫化物材料^[15-17],近年来作为锂电池正极材料的研究都备受关注.但是,由于电子导电聚合物充放电容量主要由材料本身的掺杂-去掺杂过程提供,因此能量密度无法满足实用化的要求;而高能量密度的聚硫化物又存在循环性差的缺点,从而使聚合物电极材料在化学电源领域的应用受到很大挑战.在上述基础上,作者尝试将兼有电子导电性和电化学氧化还原性的聚合物应用于锂电池正极材料^[18-19]以使性能得到一定改进.

蒽醌的电化学氧化还原性能同它的弱导电性一样已经被广泛认识,为了改善并使之能够应用于二次锂电池,人们采用高导电性聚苯胺对其掺杂以提高电化学性能^[20,21],作者亦合成了具有良好使用性能的聚 1-氨基蒽醌(PAAQ)正极材料^[22],在上述基础上,本文合成了聚 1,5-二氨基蒽醌(PDAAQ)正极材料,实验证明 PDAAQ 作为二次锂电池正极材料,具有能量密度高,循环性能良好等诸多优点,具有很大的研究价值和应用前景.

1 实验部分

1.1 PDAAQ 的制备

按照 1:2:2:2 摩尔比称取定量的 1,5-二氨基蒽醌(DAAQ)、高氯酸(1 mol/L)及过氧化氢(饱和水溶液)和重铬酸钾,前 3 种物质于乙腈溶剂中混合均匀后缓慢滴加重铬酸钾的饱和水溶液.整个反应在搅拌,氩气保护,35℃ 条件下进行 72 h 后得到棕色沉淀,经减压抽滤、去离子水洗涤、80℃ 真空干燥 24 h 后得到粉末状 PDAAQ 正极材料.

1.2 物理化学性能测试

使用 KBr 压片的方法,采用 BIO-RAD FTS3000 型红外光谱测试仪对 PDAAQ 进行官能团结构分析.使用 KYKY-2800 型扫描电子显微镜(中国科学院北京科学仪器研制中心)对材料的微观形貌进行分析.SX-1934 型数字式四探针测试仪被用于测试聚合产物的电导率.PDAAQ 材料的颗粒尺寸通过英国 MALVERN 仪器有限公司生产的 MASTERSIZER2000 型激光粒度测试仪测试得到.粒度表示方式为 $d_{0.5}$ (样品中小于该粒径的颗粒量占颗粒总量的 50%,即 50% 颗粒粒径小于此值).PDAAQ 的比表面积由美国 QUANTA CHROME 公司生产的 CHEMBET-3000 型脉冲化学吸附测试仪测定.

1.3 电化学性能测试

循环伏安测试由 SOLARTRON1470-BATTERY

TEST UNIT 电化学工作站完成. 充放电测试在 MACCOR 2300 型电池测试仪上进行. 工作电极由 75% PDAAQ、15% 乙炔黑和 10% 聚四氟乙烯 (PTFE) 压于铝箔得到, 对电极与参比电极为金属锂, 采用 1 mol/L 的 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N/PC}$ (环状碳酸 1, 2-丙烯酯) + DGDM (二甘醇二甲醚) (体积比 1:1) 电解液体系, 在手套箱中 (型号为 MB-150B-G) 装配成扣式电池进行实验. 电流密度 $0.06 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 充放电循环 40 次, 电压 1.5 ~ 3.5 V.

2 结果与讨论

合成的 PDAAQ 材料外观为棕色固体粉末, 在常规有机溶剂中不溶解, 空气环境中能够稳定存在. 采用红外光谱测试技术对其分子结构进行分析, 测试结果如图 1 所示, 图中 3324.24、3317.92、1613.43、1545.01、1491.89、1272.53、1121.58 cm^{-1} 等处出现了不同的吸收峰, 它们分别对应着不同的官能团结构.

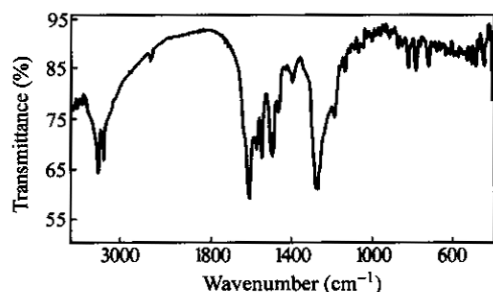


Fig. 1 The IR spectrum of PDAAQ

将吸收峰的位置及其所对应的官能团列于表 1.

Table 1 Main IR peaks of PDAAQ and its possible assignments

IR peaks (cm^{-1})	Possible assignments
3424.24 3317.92	N—H stretch
1613.43	C=O (quinone)
1545.01	C=N stretch
1491.89	N—H deformation
1272.53	C—N stretch
1121.58	ClO_4^- (dopant anion)
808.75 770.52 709.70	C—H out-of-plane bending vibration

从表中数据分析, 合成的 PDAAQ 结构兼有 1,4-苯醌基团和聚苯胺导电骨架 (ClO_4^- 作为掺杂离子位于聚苯胺骨架附近); 将所得聚合物用氨水进行处理后, 所得中性态聚合物的红外光谱中 1121.58 cm^{-1} 处吸收峰消失, 表明 ClO_4^- 被除去, 其它部分变化较小. 采用四探针法测得材料的电

导率为 $0.8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 可见由于聚苯胺骨架作为分子级别导电剂存在可以使醌基团的电化学性能得到优化, 因此 PDAAQ 有望被用作电极活性物质.

作为电极材料, 颗粒的大小及其分布影响着电池的循环性能, 颗粒尺寸过大、分布不均将会导致电化学反应进行过程中电极活性物质的脱落, 使电池使用寿命降低. 测试表明 PDAAQ 的 BET 比表面积为 $8.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 而由粒度测试得到 PDAAQ 的颗粒直径 $d_{0.5} = 7.9 \mu\text{m}$, 分布均匀, 与图 2 所示的 SEM 测试结果相符合, 从图中可以看到, PDAAQ 颗粒形状以球形和椭球形为主, 颗粒大小相近, 因此在反复进行的电化学氧化还原过程中能够有效地保持容量, 提高电池的使用寿命. 从材料的 SEM、比表面积及粒度测试结果看, PDAAQ 适合作为二次锂电池正极材料使用.

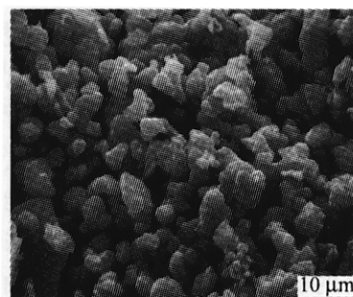


Fig. 2 The SEM picture of PDAAQ

为考察 PDAAQ 在锂电池体系中的电化学特性, 本文对其进行循环伏安测试, 以 PDAAQ 作为工作电极, 金属锂作为辅助电极和参比电极, 电解液为 1 mol/L 的 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N/PC} + \text{DGDM}$, 电位阶跃速度 $0.3 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描范围 1.75 ~ 3.30 V, 测试结果如图 3 所示.

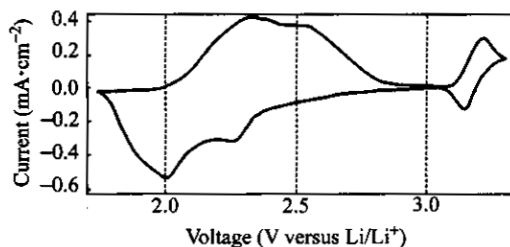
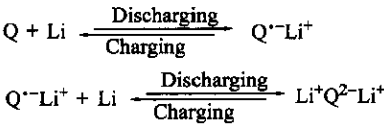


Fig. 3 The cyclic voltammogram of PDAAQ

在图 3 中, 醌基团 (Q) 的还原与再氧化过程体现于 1.80 ~ 2.70 V 的电位区间内, 阴极扫描中从 2.70 V 即开始发生 Q 的电化学还原反应, 分别在 2.28 V 和 2.01 V 达到峰值, 这是 Q 得到电子并与 Li^+ 结合, 生成 Q^- 及 Q^{2-} 的反应过程. 上述过程

中 Q^- 和 Q^{2-} 的形成体现着还原反应的进行,电解液中的 Li^+ 作为抗衡离子存在于 Q^- 和 Q^{2-} 附近以保持电荷平衡. 阳极扫描的过程中, Q^{2-}/Q^- 和 Q^-/Q 的转变反应体现在 2.33 V 和 2.53 V 两个电流峰附近;而聚苯胺的电化学掺杂/去掺杂反应则体现于 3.0~3.3 V 电位区间内出现的电流峰.

综合上述测试并参考相关文献^[23,24],本文认为除聚苯胺导电骨架本身可以发生如图 4 所示的掺杂-去掺杂反应外,PDAAQ 分子中醌基团也可以与锂发生如图 5 所示的反应成为正极能量的另一个来源. 醌基团 Q 与锂的反应简式如示意图 1 所示.



Scheme1 Speculated redox reactions for the quinone group with Li

电池放电时,每个重复单元中的 C=O 通过两次电化学还原反应分别与 Li^+ 结合,失去两个

电子;而在充电过程中,放电反应形成的还原产物则重新得到电子并释放 Li^+ ,完成二次锂电池的充放电循环.

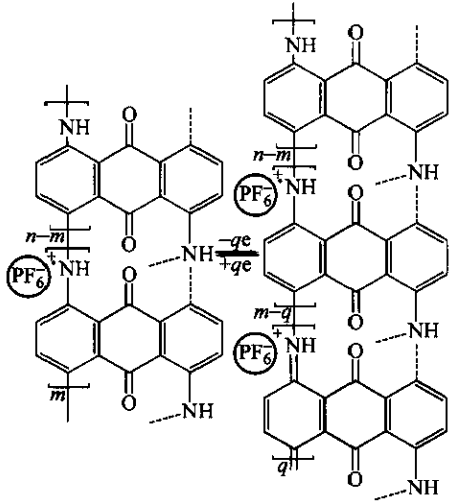


Fig. 4 The doping-dedoping reaction of polyaniline skeleton in PDAAQ

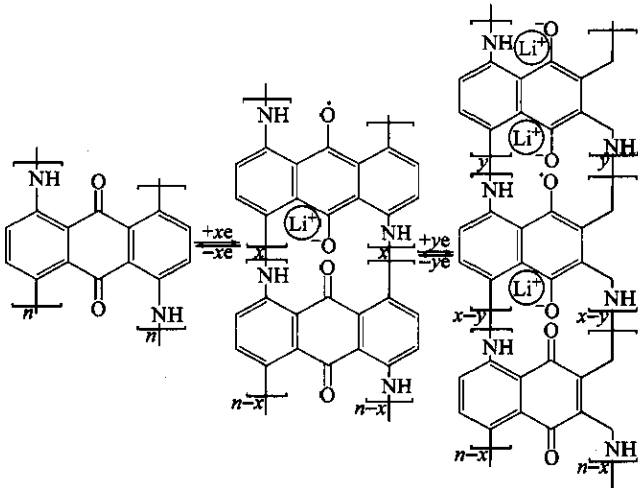


Fig. 5 The electrochemical redox reaction of quinone group in PDAAQ

为考察 PDAAQ 作为电极材料使用的充放电性能,将其与金属锂组成二次电池进行实验,选用 1 mol/L 的 $Li(CF_3SO_2)_2N/PC + DGDM$ 电解液,进行充放电循环,将截止电压限定为 1.5~3.5 V,电流 $0.06 mA \cdot cm^{-2}$,循环 40 次以考察电池的放电容量和循环性能.

由图 6 可见,电池的开路电压在 3.4 V 左右,基于电极活性物质 PDAAQ 的首次放电、充电容量都超过了商用锂离子电池正极材料,分别为 $221 mAh \cdot g^{-1}$ 和 $215 mAh \cdot g^{-1}$,循环效率较高(97.3%). 由于 PDAAQ 的能量来源由两部分提供,即醌基团

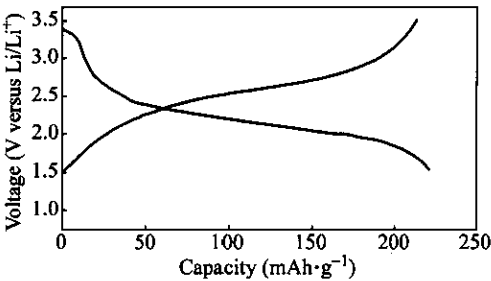


Fig. 6 The first charging-discharging curve of PDAAQ with 1 mol/L $Li(CF_3SO_2)_2N/PC-DGDM$ electrolyte

的电化学氧化还原反应和聚苯胺骨架的电化学掺杂-去掺杂过程,因此,电池的放电行为从 3.4 V 开始出现,本文认为是聚苯胺骨架的电化学掺杂-去掺杂过程对容量产生贡献,当放电至 2.7 V 附近时,具有电化学氧化还原特性的醌(Q)通过电化学还原反应提供能量来源,由于聚苯胺及醌基团的放电反应在同一聚合物分子中进行,因此放电曲线中电位下降的比较缓慢,充电过程则对应着聚苯胺及醌基团的电化学氧化过程,由图中充放电曲线可知,聚苯胺与醌基团协同作用的存在使电极反应的可逆性较好,充放电效率较高。

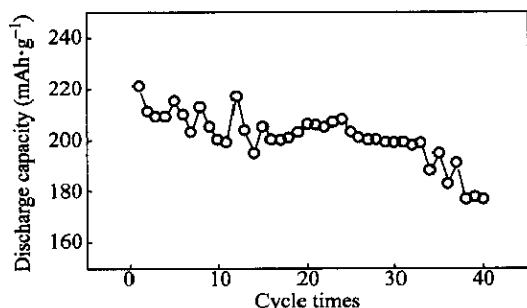


Fig. 7 The cycling performance of PDAAQ

作为二次电池电极材料使用,循环性能是非常重要的参数,考察 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N/PC} + \text{DGDM}$ 电解液中 PDAAQ 经过 40 次充放电循环的情况,如图 7 所示,图中横坐标为循环次数,纵坐标为每次循环基于 PDAAQ 的放电容量.从图中可以看出 PDAAQ 材料经过 40 次充放电循环后放电容量能够保持在 $177 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,约为初始放电容量的 80%,由于 PDAAQ 中导电能力较差的醌基团与双聚苯胺导电骨架能够共处于一个分子链中,因而在增加电极容量的同时也使得材料的导电能力得

到了有效的提高,循环性得以保持;经过计算(Cambridge Chem 3D Ultra6.0)得到醌基团中的羰基碳与相邻碳原子形成的键长为 $0.1423 \sim 0.1517 \text{ nm}$,而羰基双键键长为 0.1208 nm ,这样的空间足以允许锂离子($r = 0.076 \text{ nm}$)的自由进出,因此不会对材料的能量密度与循环能力造成明显影响。

从 PDAAQ 的分子结构(Cambridge Chem 3D Ultra6.0)考虑,聚合物的单体并不处于同一平面,而是三维立体形式,以此形成的聚合物分子空间结构将更加复杂,使得聚合物颗粒内部具有更多的空隙,因此能够保证材料与电解液比较充分的接触,活性物质利用程度较高,从能量密度和循环能力考虑,这样的立体结构适合作为电极材料使用。

需要指出,PDAAQ 材料具有良好的化学与电化学稳定性,经过 6 个月储存的材料物理化学与电化学性能几乎不发生变化;不过与锂离子电池相比,虽然 PDAAQ 材料具有较大的能量密度,但由于本身缺少锂源,就使阳极的选择基本上限制在金属锂上,这就不可避免地存在例如锂枝晶形成等一些缺陷,因此,如何优化电极材料使 PDAAQ 电池能够达到商业应用的需要成为下一步工作的目标。

综上所述,本文采用化学方法合成了聚 1,5-二氨基蒽醌并作为二次锂电池正极材料使用,结合不同测试手段对 PDAAQ 的官能团特点和电化学性能进行了分析与研究,实验表明,聚苯胺骨架与醌基团的协同作用使材料具有较好的能量密度与循环能力,适合作为二次锂电池正极使用,具有很高的应用潜力。

REFERENCES

- 1 Yu Mingxin(于明昕), Shi Qiao(石桥), Zhou Xiao(周啸), Yan Yushun(严玉顺), Wan Chunrong(万春荣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (5): 665 ~ 669
- 2 Yu Mingxin(于明昕), Shi Qiao(石桥), Zhou Xiao(周啸), Yan Yushun(严玉顺), Wan Chunrong(万春荣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (1): 38 ~ 42
- 3 Yang Xinhe(杨新河), Li Changjiang(李长江), Wang Wencai(王文才). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1998, (2): 139 ~ 143
- 4 Shi Qiao(石桥), Huang Wei(黄薇), Zhou Xiao(周啸), Yan Yushun(严玉顺), Wan Chunrong(万春荣). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (3): 350 ~ 354
- 5 Shi Qiao(石桥), Zhou Xiao(周啸). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (1): 114 ~ 120
- 6 Chen Guorong(陈国荣), Shi Pengfei(史鹏飞), Bai Yongping(白永平), Fan Taibing(范太柄). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (6): 879 ~ 982
- 7 Wang Zhanliang(王占良), Tang Zhiyuan(唐致远). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (6): 847 ~ 851
- 8 Tang Aidong(唐爱东), Pan Chunyue(潘春跃), Zhao Xiaona(赵晓娜), Li Cuihong(卢翠红). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (5):

636 ~ 640

- 9 Deng Lingfeng(邓凌峰), Li Xinhai(李新海), Xiao Lixin(肖立新), Zhang Yunhe(张云河). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2004, (1): 8 ~ 12
- 10 Laforge A, Simon P, Sarraïn C. *J Power Sources*, 1999, 80: 142 ~ 148
- 11 Hong J I, Yeo I H, Paik W K. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(2): A156 ~ A163
- 12 Belanger D, Ren X M, Davey J. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(8): 2923 ~ 2929
- 13 Fusalba F, Gouerec P, Villers D. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(1): A1 ~ A6
- 14 Mastragostino M, Arbizzani C, Paraventi R. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(2): 407 ~ 412
- 15 Oyama N, Tsuma T, Sotomura T. *Journal of Power Sources*, 1997, 68: 135 ~ 138
- 16 Naoi K, Kwawase K I, Inoue Y. *J Electrochem Soc*, 1997, 155(6): L170 ~ L172
- 17 Yu L, Wang X H, Li J. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(9): 3230 ~ 3233
- 18 Tang Zhiyuan(唐致远), Xu Guoxiang(徐国祥). *Chinese Journal of Applied Chemistry*(应用化学), 2002, 19(6): 548 ~ 551
- 19 Tang Zhiyuan(唐致远), Xu Guoxiang(徐国祥). *Journal of Tianjin University*(天津大学学报), 2002, 35(4): 413 ~ 415
- 20 Nishiyama T, Kurihara J, Harada G. US patent, C08g, 6248474B1. 2001-6-19
- 21 Tasaka Y, Hashitume K, Kobayashi K. US patent, C09g, 6280854B1. 2001-8-28
- 22 Tang Zhiyuan(唐致远), Xu Guoxiang(徐国祥). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报), 2003, 19(4): 307 ~ 310
- 23 Naoi K, Suematsu S, Manago A. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(2): 420 ~ 426
- 24 Haringer D, Novak P, Haas O, Piro B, Pham M C. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(7): 2393 ~ 2396

POLY(1,5-DIAMINOANTHRAQUINONE) AS CATHODE MATERIAL IN RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES

XU Guoxiang, QI Lu, WEN Lei, LIU Guoqiang, CI Yunxiang

(Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Poly(1,5-diaminoanthraquinone) (PDAAQ) was synthesized by a chemical oxidation method and used as cathode material in rechargeable lithium batteries. IR spectrum confirms its molecular constitute. Experiment results show that the particle size $d_{0.5}$ is $7.9 \mu\text{m}$ and PDAAQ has the specific surface area of $8.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, also its conductivity is $0.8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. All of these properties satisfy the requirement of being used as cathode material. When used in rechargeable lithium batteries, the capacity and cycle performance are contributed by the cooperating effect of the quinone group and polyaniline skeleton, which is proved through the charge-discharge experiment. It is found that in $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N/PC-DGDM}$ electrolyte system PDAAQ's first discharge capacity is $221 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ which reduces to $177 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ with 80% capacity retention after 40 cycles. Therefore PDAAQ is a very promising cathode material for rechargeable lithium batteries.

Key words Poly(1,5-diaminoanthraquinone), Cathode, Lithium batteries