

无机聚合物正极材料聚三硫代磷氮烯的制备与表征*

徐国祥 其 鲁** 闻 雷

(北京大学化学与分子工程学院应用化学系 北京 100871)

摘 要 合成了无机化合物聚三硫代磷氮烯 $[\text{NPS}_3]_n$,借助红外光谱与元素分析测试确定了聚合物的重复单元结构;并通过比表面积分析、粒度测试和扫描电子显微镜观察了无机聚合物材料的微观形貌;热重分析测试表明材料在 300℃ 以下能够稳定使用;循环伏安实验发现,作为锂二次电池正极材料使用,聚三硫代磷氮烯的电化学还原反应在 2.25 V (versus Li/Li^+) 发生,其可逆的电化学氧化反应在 2.51 V (versus Li/Li^+) 进行;充放电测试显示这种无机材料具有 $745.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的首次放电容量,与理论值 ($759.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 十分接近,经过 60 次充放电循环后放电容量保持在 $708.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,容量保持率 95.1%,循环性能优秀.

关键词 聚三硫代磷氮烯,无机聚合物,正极,锂电池

从 20 世纪 90 年代初开始,人们对锂二次电池的研究热情有增无减^[1-8],随着便携式电子设备的大量使用,具有高能量密度特点的锂二次电池在化学电源领域具有举足轻重的地位.随着石油危机的加剧与环境保护意识的推广,使用零排放的化学电源作为交通工具的动力来源成为近年来电池领域极为重要的研究工作,应用锂二次电池作为动力的纯电动车 (EV) 及混合动力车 (HEV) 被认为极有可能得到实际应用.

作为锂二次电池主要组成部分的正极材料极为重要,目前多采用无机金属氧化物作为正极使用^[9,10],但这类材料的比容量普遍低于 $200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,能量密度难以得到进一步的提高,因此开发新型高能量密度正极材料的工作是十分必要的.

元素硫作为锂二次电池正极材料具有极高的理论容量 ($1672 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),因此大量的研究工作集中于锂硫电池的开发^[11-13],但严重的自放电现象和不断恶化的循环性能阻碍了锂硫电池的实际应用.许多研究人员尝试将二(多)硫基桥接于各种有机化合物中,从而得到有机二(多)硫化物正极材料,或者将有机硫化物结合导电聚合物使用.为进一步提高正极材料的使用性能,有机硫化物材料逐渐发展到聚硫化物正极材料研究阶段,目前所研究的有机硫化物、聚硫化物种类很多^[14-17],但与锂硫电池相比循环性能没有明显提高,而材料比容量还有所下降.此外,不论是元素硫、有机硫化物还是聚硫化物材料,它们无一例外

的由 C、H、O 和 S 元素组成,因此具有可燃性,在作为电动车动力电源使用方面存在严重的安全隐患.

磷氮烯类材料的阻燃性早已得到广泛的应用,在上述研究工作的基础上,本文尝试将 S—S 交联于聚磷氮烯分子中,得到一类新型的无机化合物聚三硫代磷氮烯.由于聚合物分子中氮、磷元素的大量存在,材料具有阻燃自熄性;而聚合物分子链中共轭双键与氮磷原子上孤对电子的存在,使材料的导电性得到有效保障.因此,这类新型正极材料在具有高能量密度及优秀循环性能的同时也具有阻燃自熄性,大大提高了正极材料乃至整体电池的安全性,有望得到实际应用.

1 实验部分

1.1 材料的合成

用 240 mL 的对称四氯乙烷溶解 20.85 g 的五氯化磷 PCl_5 ,将此 PCl_5 溶液滴加到沸腾状态的氯化铵 NH_4Cl (5.35 g) 的对称四氯乙烷 (100 mL) 溶液中.滴加过程持续 6 h.反应体系在具有气体导出装置的回流设备中进行回流反应,经过 24 h 回流后,得到浅黄色透明溶液,经 80℃ 减压蒸馏除去溶剂对称四氯乙烷,得到中间产物 $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ 的粗产物.

用乙醚溶解上述产物并过滤除去杂质,经室温减压干燥除去乙醚溶剂,然后用正庚烷重结晶 3 次,得到 6.80 g 纯化状态中间产物,产率

58.6%.

将纯化后的 $P_3N_3Cl_6$ 放入干燥的耐热玻璃管中,用干燥氮气冲洗 0.5 h 后将玻璃管一端熔封,另一端与真空泵连接,抽真空至 0.109 MPa,维持 20 min,立即熔封,将此玻璃管置一管式炉中缓慢升温至 250℃,用温控仪控温反应 9 h,冷却至室温,妥善打破封管,取出产物,呈灰白色橡胶状固体,得到聚氯化磷氮烯,称重 6.03 g,产率 88.6%.

将上述聚氯化磷氮烯溶解于 400 mL 的 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)中,得到黄色透明溶液.

将 3.32 g 硫粉与 4.05 g 无水硫化钠置于 200 mL 的 DMF 中,回流 5 h 后得到蓝黑色的 Na_2S_2 溶液,对此沸腾溶液滴加上述聚氯化磷氮烯的 DMF 溶液,滴加过程持续 4 h,滴加完成后继续回流 16 h 后结束反应.减压蒸馏除去溶剂 DMF 后,用去离子水洗涤所剩棕黄色固体,经 $AgNO_3$ 检验确认 $NaCl$ 完全除掉后,对所得产物进行 80℃ 真空干燥 24 h,得到干燥聚合物粉末 $[NPS_3]_n$.

上述所有合成过程均在氩气保护的条件下进行.

1.2 表征

采用溴化钾 KBr 压片方法,使用 Shimadzu 公司的 FTIR-8400 型傅立叶转换红外光谱测试仪测试得到聚合物材料的红外光谱.

使用 VAEIO EL 测试系统 (Elmentar Analysensysteme Gob) 确定所合成聚合物材料的分子元素组成.

合成产物的比表面积由 CHEMBET23000 脉冲化学吸附分析系统 (Quanta Chrom E) 测试确定.

合成材料的颗粒大小及分布由 Mastersizer2000 粒度测试仪 (Malvern Instruments) 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).

使用 JSM-5600LV 扫描电子显微镜 (Jeol) 观察合成材料的微观形态和表面形貌.

聚合物材料的热稳定性测试由 Pyris Diamond TG/DTA 热重分析仪 (Perkin Elmer Instruments) 实现.

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.

1.3 电池制做

按质量比将 70 份 $[NPS_3]_n$ 产物、20 份乙炔黑

和 10 份聚氧化乙烯 ($M_w = 2 \times 10^5$) 在去离子水中搅拌 8 h,得到混合均匀的正极浆料,将此浆料涂覆于集流体铝箔 (厚度 20 μm) 上,经 60℃ 真空干燥 24 h 后得到所需锂电池正极.

在氩气手套箱中向装有 156 g $LiCF_3SO_3$ 的容器中加入等体积比的乙二醇二甲醚(DME)和二乙二醇二甲醚(DG)的混合溶剂至体积为 1000 mL,待 $LiCF_3SO_3$ 完全溶解后得到浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 测试电池所需的 $LiCF_3SO_3$ /DME + DG 电解质溶液.

将上述电池正极、电解质溶液、金属锂片 (厚度 100 μm) 和 Celgard2400 隔膜在氩气手套箱中装配成电池待用.

1.4 循环伏安测试

以 1.3 节中所制备电池正极为研究电极,以金属锂片作为参比电极和辅助电极,在上述 $LiCF_3SO_3$ /DME + DG 电解质溶液中使用 Solartron1470-Battery Test Unit 工作站进行循环伏安测试,电位扫描速度 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,电位扫描范围 0 ~ 3.75 V.

1.5 充放电循环实验

将 1.3 节中的锂电池进行充放电测试,充放电电流 $35 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,电压范围 1.50 ~ 3.50 V,循环 60 次.

2 结果与讨论

2.1 分子结构与组成

合成材料的红外光谱图中具有明显而简单的吸收峰,如图 1 所示,在 1384.5 cm^{-1} 附近出现的吸收峰表明了 $P=N$ 结构的存在,在 1073.5 cm^{-1} 和 839.5 cm^{-1} 处出现的是 $P-N$ 基团的吸收峰, $P-S$ 基团在 667.6 cm^{-1} 处产生吸收峰,而 $S-S$ 结构的吸收峰在 466.6 cm^{-1} 附近体现出来.元素含量测试结果给出合成聚合物的主要元素组成与含量为 P 22.0%,N 9.9%,S 68.1%.

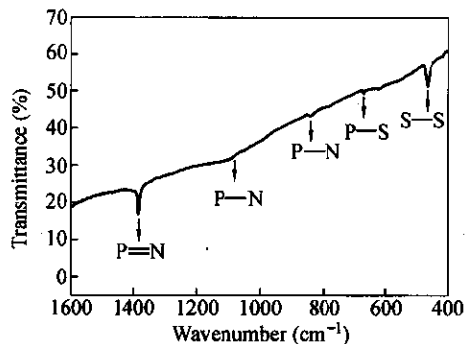


Fig. 1 The IR spectrum of $[NPS_3]_n$ polymer

由红外光谱和元素含量分析结果可以确定,合成聚合物分子具有简单而有序的重复结构,分子中基本只含有 N、P、S 元素,分子式为 $[\text{NPS}_3]_n$.

$[\text{NPS}_3]_n$ 的合成过程及聚合产物分子的重复单元结构如图 2 所示.

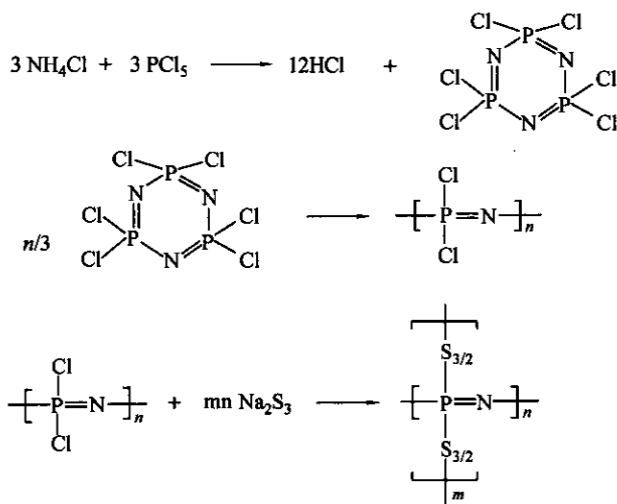


Fig. 2 The synthesis process and molecular structure of $[\text{NPS}_3]_n$.

表 1 给出了 $[\text{NPS}_3]_n$ 分子的重复单元中部分键长与键角数值 (Cambridge Chem3D), 实际上 $[\text{NPS}_3]_n$ 分子并不是简单的平面结构, 而是具有三维扩展的网型空间状态, 这样的特点有利于锂离子 ($r = 0.076 \text{ nm}$) 的反复迁移以及材料与电解液组分的充分接触, 使材料在反复进行的充放电过程中具有较高的活性利用率和容量保持能力.

Table 1 The data for some bond lengths and bond angles of $[(\text{NPS}_3)_3]_n$ molecule

Bond	Length (nm)	Bond	Angle ($^\circ$)
P—N	0.1770	N—P—S	109.472
P—N	0.1770	N—P—N	109.470
P—S	0.2114	P—S—S	109.470
S—S	0.2024	P=N—P	120.000

2.2 物化性能

标准 BET 方法测得 $[\text{NPS}_3]_n$ 材料的比表面积为 $28.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 粒度测试表明 $[\text{NPS}_3]_n$ 材料平均粒径 $d_{0.5} = 6.2 \mu\text{m}$, 与扫描电镜照片相符, 如图 3 所示.

在图 3 所示的 SEM 照片中, 可以看到 $[\text{NPS}_3]_n$ 聚合物材料呈珊瑚状颗粒均匀分布, 聚合物颗粒具有较大的比表面积和较短的颗粒间距, 这些特点有利于 $[\text{NPS}_3]_n$ 在作为电极活性物质使用时, 在反复进行的充放电过程中与电解液充分接触, 保持高活性利用率和循环性, 不会由于颗粒尺寸不均导致充放电过程中发生材料脱落,

影响电化学性能.

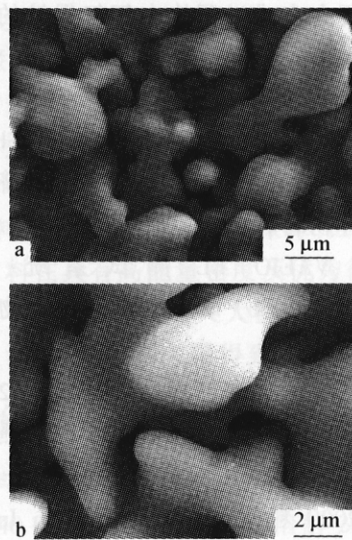


Fig. 3 The SEM images of $[\text{NPS}_3]_n$ polymer

本文以 $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度对 $[\text{NPS}_3]_n$ 进行热重扫描实验, 材料的质量变化情况如图 4 所示.

在图 4 中, $[\text{NPS}_3]_n$ 在 300°C 以内的温度范围内没有发生明显的失重反应, 质量损失从 300°C 开始出现, 在 430°C 时失去全部质量, 完全热分解. 因此, $[\text{NPS}_3]_n$ 具有较高的使用温度范围, 在 300°C 以下能够稳定存在.

明火点燃实验表明, 材料具有较好的阻燃性, 基本不发生燃烧. 四探针法测得材料的电导率为

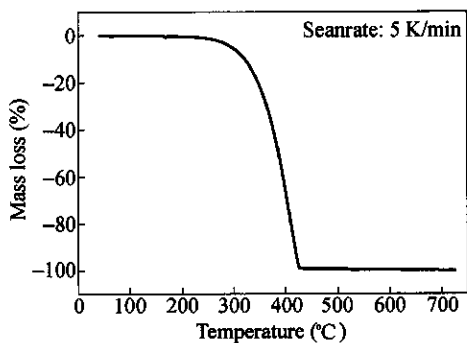


Fig. 4 The thermogram curve of $[\text{NPS}_3]_n$ material

$0.48 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 具有较好的导电能力. 本文认为, 聚合物分子中大量存在的 N、P 元素使 $[\text{NPS}_3]_n$ 具有优异的阻燃安全性能, N、P 原子中孤对电子的存在和聚合物分子中共轭双键的作用使聚合物具有一定的导电性.

综合 $[\text{NPS}_3]_n$ 材料的比表面积、粒度、SEM 及热重分析结果, 认为此聚合物适合作为锂二次电池正极材料使用.

2.3 电化学性能

本文以 $[\text{NPS}_3]_n$ 作为电极活性材料制作工作电极, 以金属锂作为辅助电极和参比电极, 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3/\text{DME} + \text{DG}$ 电解质溶液中进行循环伏安测试, 电位扫描速度 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 扫描范围 $0 \sim 3.75 \text{ V}$, 得到如图 5 所示的伏安曲线.

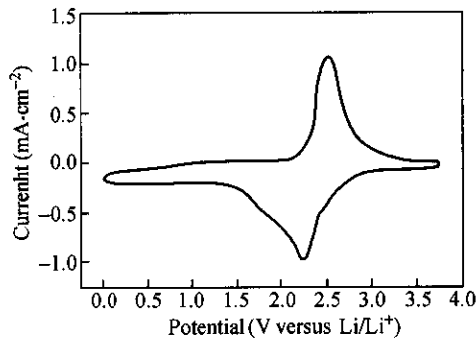


Fig. 5 The cyclic volt-ampere curve of $[\text{NPS}_3]_n$ cathode

图 5 中, 在电位的负向扫描过程中, 于 2.25 V (versus Li/Li^+) 附近出现明显的还原电流峰, 与此相对应的氧化电流峰在正向扫描过程中于 2.51 V (versus Li/Li^+) 出现. 图中出现的还原、氧化电流峰表明了材料在放电、充电过程中分子中 $\text{S}—\text{S}—\text{S}$ 结构的断裂与重合过程. 氧化还原电流峰间距较小, 说明 $[\text{NPS}_3]_n$ 作为电极活性材料使用时具有

较好的电化学氧化还原可逆性, 从而保证了材料具有较高的活性利用率和循环性能.

在组装成电池进行充放电循环的测试中, $[\text{NPS}_3]_n$ 显示出了良好的活性利用率. 图 6 给出了电池首次充放电情况, 材料的容量保持情况则如图 7 所示. 图 6、7 中, 首次充放电基于 $[\text{NPS}_3]_n$ 的放电容量达到 $745.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 与理论容量 ($759.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 十分接近, 充电容量 $766.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 当循环 30 次后, 放电、充电容量分别为 $722.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $739.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而经过 60 次循环后, 放电与充电容量保持在 $708.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $722.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.

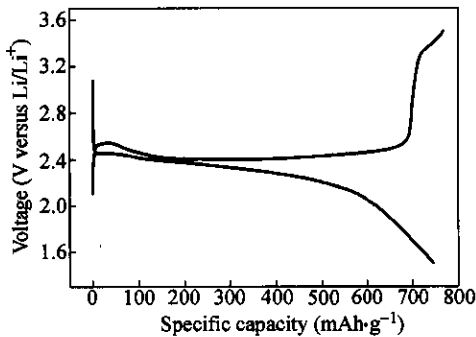


Fig. 6 The first discharge/charge plot of $[\text{NPS}_3]_n$ cathode

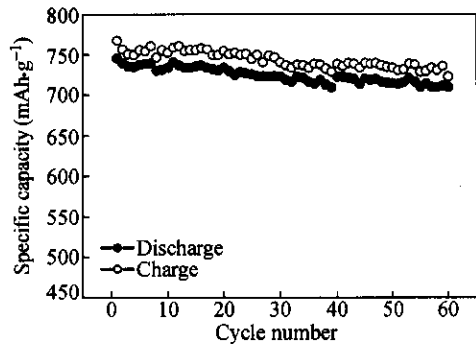


Fig. 7 The cycle performance of $[\text{NPS}_3]_n$ cathode

由图 6 的测试曲线可见, $[\text{NPS}_3]_n$ 作为电极活性物质使用, 具有很高的活性利用率, 充放电容量相当高. 而图 7 的数据则进一步表明聚合物正极材料具有优秀的容量保持能力, 经过 60 次循环后放电容量仍然保持为初始值的 95.1%, 循环性出众. 本文认为, 从分子结构考虑, $\text{S}—\text{S}—\text{S}$ 基团是以交联的形式接枝在聚磷氮烯主链上的. 一方面, 交替存在的活性 $\text{S}—\text{S}—\text{S}$ 基团之间存在着足够的空隙容纳(溶剂化)锂离子参与电化学还原、

氧化反应;另一方面,聚合物分子中 N、P 原子上孤对电子的存在和聚磷氮烯链上共轭双键的存在使聚合物的导电能力优于同类材料.因此,材料的实际放电、充电容量与理论值接近并且具有优秀的循环性能.

需要指出, $[\text{NPS}_3]_n$ 材料经过 6 个月的储存后化学、电化学性能没有发生变化,说明材料具有良好的化学、电化学稳定性.组装成电池后进行的静置实验没有观察到自放电现象,说明 S—S—S 在聚磷氮烯链上的成功交联有效避免了在有机硫电极材料中存在的自放电问题的出现.不过, $[\text{NPS}_3]_n$ 材料稳定的充放电工作电压比普通的锂钴氧材料或锂锰氧材料低 1.5 V,这可能对该正极材料在现有用电设备中的实际使用有一定的制

约,需要加以考虑;另外,虽然 $[\text{NPS}_3]_n$ 材料本身的阻燃性能使电池体系的安全性有所提高,由于影响锂离子电池可燃性的因素主要是所采用的有机溶剂和负极,因此对这些方面的改进与提高也是十分必要的.

综上所述,合成了聚三硫代磷氮烯无机正极材料,对材料的分子结构,物理化学性质和电化学性能进行了分析与讨论.在作为锂二次电池正极活性材料使用时, $[\text{NPS}_3]_n$ 显示出很高的充放电容量和优异的循环能力.由于材料具有特殊的分子结构与元素组成,因此表现出良好的化学、电化学稳定性并具有阻燃特性.聚三硫代磷氮烯无机聚合物在锂二次电池领域具有巨大的应用潜力.

REFERENCES

- 1 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
- 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), 2001, (5): 665 ~ 669
- 3 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
- 4 Tang Aidong(唐爱东), Pan Chunyue(潘春跃), Zhao Xiaona(赵晓娜), Lu Cuihong(卢翠红). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (5): 636 ~ 640
- 5 Wang Zhanliang(王占良), Tang Zhiyuan(唐致远). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (6): 847 ~ 851
- 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 ~ 882
- 7 Shi Qiao(石桥), Zhou Xiao(周啸). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (1): 114 ~ 120
- 8 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
- 9 Huang Yudai(黄玉代), Li Juan(李娟), Jia Dianzeng(贾殿赠). Chinese J Inorg Chem(无机化学学报), 2004, 20(7): 837 ~ 841
- 10 Wang Jian(王剑), Qi Lu(其鲁), Ke Ke(柯克), Chen Hui(晨辉). Chinese J Inorg Chem(无机化学学报), 2004, 20(6): 635 ~ 641
- 11 Wang J. L., Wang Y. W., He X. M., Ren J. G., Jiang C. Y., Wan C. R. J Power Sources, 2004, 138: 271 ~ 273
- 12 Lee Y. M., Choi N. S., Park J. H., Park J. K. J Power Sources, 2003, 119 ~ 121: 964 ~ 972
- 13 Zhu X. J., Wen Z. Y., Gu Z. H., Lin Z. X. J Power Sources, 2005, 139: 269 ~ 273
- 14 Yu L., Wang X. H., Li J. Electrochem Soc, 1999, 146(9): 3230 ~ 3233
- 15 Li Yanjing(李燕京), Cao Gaoping(曹高萍), Yang Yusheng(杨裕生), Wu Feng(吴锋), Wang Guoqing(王国庆). Battery Bimonthly(电池), 2002, 32(5): 253 ~ 254
- 16 Wang Weikun(王维坤), Wang Anbang(王安邦), Cao Gaoping(曹高萍), Yang Yusheng(杨裕生). Acta Phys-Chim Sin(物理化学学报), 2004, 20(12): 1440 ~ 1444
- 17 Ning Yanan(宁雅楠), Wang Weikun(王维坤), Huang Yaqin(黄雅钦), Wang Anbang(王安邦), Cao Gaoping(曹高萍), Huang Mingzhi(黄明智). Chemical Industry and Engineering Progress(化工进展), 2004, 23(6): 650 ~ 653

THE PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLY(PHOSPHAZENE TRISULFIDE) AS AN INORGANIC POLYMER CATHODE MATERIAL

XU Guoxiang, QI Lu, WEN Lei

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

Abstract A novel inorganic compound poly(phosphazene trisulfide) was synthesized. The polymer's molecular structure was determined by element content analysis and IR spectrum. It's microscopic morphology was characterized by specific surface area, granularity analysis and scanning electron microscopy (SEM). The effective working temperature is under 300°C, which is ascertained by thermogravimetric analysis. In cycle volt-ampere experiments, the reversible electrochemical redox reaction occurred at 2.25 V (versus Li/Li⁺ for the reduction process) and 2.51 V (versus Li/Li⁺ for the oxidation process). The first discharge capacity of the polymer is 745.2 mAh·g⁻¹, and the polymer can hold the discharge capacity at 708.8 mAh·g⁻¹ after 60 repeated cycles. Taking into consideration the incombustibility, the conductivity, high capacity density and excellent cycle ability of this polymer, poly(phosphazene trisulfide) is a promising cathode material and has a huge application potential.

Key words Poly(phosphazene trisulfide), Inorganic polymer, Cathode, Lithium battery