

空心微球聚苯胺二次锂氧电池正极材料研究^{*}

路 崎 赵 强 张红明 李 季 王献红^{**} 王佛松

(中国科学院长春应用化学研究所 生态环境高分子材料重点实验室 长春 130022)

摘 要 以铁氰化钾为氧化剂,在水溶液中引发苯胺单体聚合生成具有较高电导率的空心微球结构的聚苯胺. 电化学测试结果表明,这种廉价易得的高分子材料能够作为锂氧电池的正极材料独立高效地催化电池反应的发生. 在首次充放电过程中,该正极材料的能量密度能够达到 2631 mAh/g PANI,是常规非空心聚苯胺材料的 2 倍左右,而在最初的 5 次循环过程中发生了较明显的能量密度衰减之后,其在后续的 25 次充放电循环过程中保持了较为理想的循环稳定性,能量密度仅衰减了 5% 左右. 该空心微球聚苯胺材料具有较高的能量密度和较好的循环稳定性.

关键词 聚苯胺, 空心微球, 锂氧电池, 正极

在对能量存储和转化需求日益增长的今天,锂氧电池因为具有很高的电池容量、适中的电池电势,且电池反应原料来源简单、丰富,而日益受到各国研究人员的关注^[1-5]. 锂氧电池的电池反应是通过锂单质和氧气生成氧化锂或者过氧化锂而实现的,该反应对电池的正极材料提出了有别于传统锂离子电池正极材料的要求,即多孔性和高催化活性. 前者是满足氧气在充放电过程中自由出入电池的必要条件,而后者则是改善锂氧电池大电流放电性能的有效途径^[6-12].

目前,对于锂氧电池正极材料的开发多集中在以石墨烯为代表的碳材料上面^[8,9]. 聚苯胺具有良好的导电性能,能够在电池充放电过程中传输电子. 此外,它还具有独特的电化学氧化还原活性,极有可能能够自催化锂氧电池反应的发生^[13-19]. 但是由于普通方法合成的聚苯胺粉末微观形貌单一,比表面积较小,不能很好地满足锂氧电池正极材料的要求,因此研制具有高比表面积的聚苯胺材料是拓展其在锂电池等能源器件领域应用范围的有效途径.

本文以铁氰化钾为氧化剂,在水溶液中引发苯胺单体聚合形成电导率为 10^{-3} S/cm 的具有空心微球结构的聚苯胺. 借助 FTIR, XPS 和 SEM 等表征手段对产物的化学结构和物理形貌进行了深

入的研究. 电化学测试表明,这种廉价易得的材料能够作为锂氧电池的正极材料独立高效地催化电池反应的发生. 该材料具有的较好的能量密度和循环稳定性,在锂氧电池正极材料上具有很大的应用潜力.

1 实验部分

1.1 原材料

苯胺(北京化学试剂公司),经减压蒸馏后使用;铁氰化钾(上海凌峰化学试剂有限公司);氨水(国药集团化学试剂有限公司);甲醇(天津化学试剂公司);无水乙醇(天津化学试剂公司);环状碳酸酯(国药集团化学试剂有限公司),经减压蒸馏后使用;四氟硼酸锂(国药集团化学试剂有限公司);锂箔(英国 Alfa 化学试剂有限公司);导电炭黑(成都有机化学有限公司);阳离子水性聚氨酯胶黏剂(广州众生化工有限公司);电池用玻璃微纤维隔膜(美国 Whatman 有限公司);带孔 2032 型纽扣电池外壳(太原力之源电池有限公司).

1.2 空心微球状聚苯胺的合成

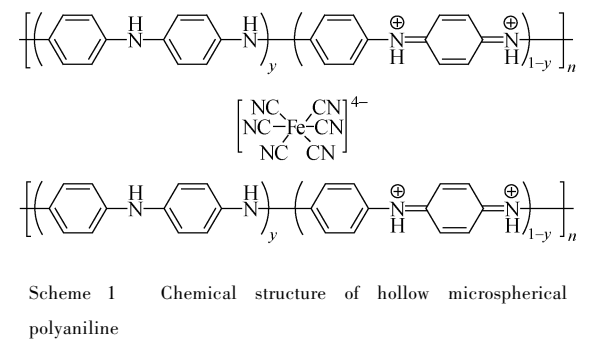
将 1.5 mmol 苯胺单体在室温下加入到 10 mL 去离子水中搅拌 30 min. 之后,缓慢向其中滴加含有 7.5 mmol 铁氰化钾的 10 mL 去离子水. 混

* 2012-11-27 收稿,2013-01-09 修稿;国家自然科学基金(基金号 51021003)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: xhwang@ciac.jl.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12379

合溶液在 0 ~ 5 ℃ 的温度范围内继续搅拌 24 h. 反应完毕后,将溶液过滤,滤渣用去离子水、甲醇、无水乙醇顺序洗涤至滤液为无色. 将所得产物在 40 ℃ 下真空干燥 48 h,得到空心微球状聚苯胺(化学式见示意图 1).



上述掺杂态聚苯胺经过量氨水洗涤至滤液呈中性,得到去掺杂态空心微球聚苯胺.

1.3 锂氧电池正极的制备及电池的组装

将 7.5 mg 空心微球聚苯胺,1.5 mg 导电炭黑和 1 mg 阳离子水性聚氨酯胶黏剂加入到 0.2 g 去离子水中,室温下搅拌 24 h. 将该混合物全部均匀地涂于泡沫镍电极表面,在 55 ℃ 下真空干燥 72 h,得到表面覆盖有空心微球聚苯胺的锂氧电池正极.

在充有氩气的手套箱中,将锂箔、玻璃纤维隔膜和锂氧电池正极按顺序放入到 2032 型纽扣电池外壳之中,正极靠近电池外壳带孔一侧. 然后用注射器将 1 mol/L 的四氟硼酸锂的环状碳酸酯溶液注入到该电池体系中至电解液充满正极. 组装完成的锂氧电池在测试之前用四氟乙烯密封带封存于手套箱中.

1.4 测试与表征

空心微球聚苯胺的拉曼光谱采用法国 JY 公司的 T64000 拉曼光谱仪测得. XPS 图谱采用 VG ESCALAB MkII 光电子能谱仪测得,X 射线源为 AlKα (1486.5 eV),入射角为 90°,所得峰位以 Cl1s(284.6 eV)作为参照进行标定. 场发射扫描电镜照片在 FEI XL30 仪器上完成. 电池正极的循环伏安测试采用标准的三电极体系,铂电极为对电极,锂电极为参比电极,扫描电压范围为 2.25 ~ 4.25 V,扫描速率为 50 mV/s,数据记录由 Solartron SI 1287 型电化学工作站完成. 锂氧电池的电化学性能测试全部在纯氧气氛下进行,循环充放电实验由蓝光全自动电池测试系统控制完成. 空心微球聚苯胺的电导通过标准四探针法进

行测量.

2 结果与讨论

2.1 空心微球聚苯胺的表征

图 1 是掺杂态空心微球聚苯胺的拉曼光谱图. 其中 1169 cm⁻¹处的特征峰对应于醌环中 C—H 的伸缩振动和苯环中 C—H 的伸缩振动. 在 1338 cm⁻¹处的特征峰对应于聚合物中掺杂态的自由基正离子—C—N⁺—的伸缩振动. 在 1480 cm⁻¹左右的特征峰对应于聚合物中的醌式氮结构. 而在 1590 cm⁻¹处的特征峰对应于醌环中 C = C 的伸缩振动. 有关空心微球聚苯胺掺杂度的定量分析可以由后续 XPS 测量数据获得.

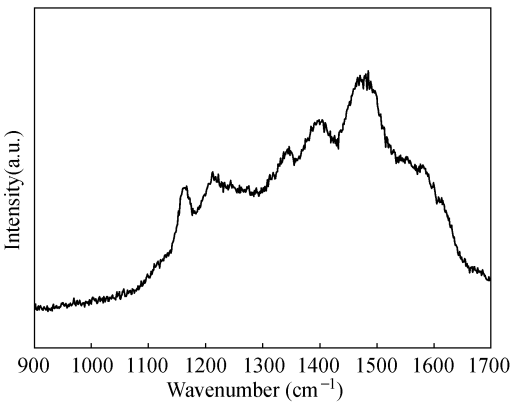


Fig. 1 Raman spectrum of the hollow microspherical polyaniline

光电子能谱可以分辨出元素的不同价态,帮助分析化合物内部的组成及分子间相互作用. 图 2 是聚苯胺样品中碳元素和氮元素的 X 射线光电子能谱图. 从图 2(a)中可以清楚地看到,样品中的碳元素具有 3 种不同的形态. 其中,电子结合能为 284.5 eV 的碳原子对应于聚苯胺中苯环上 C—C 和 C = C 上的碳,电子结合能为 285.7 eV 的碳原子对应于聚苯胺中与氮原子相连的碳原子,而电子结合能为 283.7 eV 的碳原子则对应于铁氰根离子中的碳原子. 从图 2(b)中可以清楚地看到,样品中的氮元素也具有 3 种不同的形态. 电子结合能为 397.8 eV 的氮原子对应于醌式氮,电子结合能为 399.5 eV 的氮原子对应于苯胺结构单元中的氮原子,而电子结合能为 401.2 eV 的氮原子对应于掺杂之后形成阳离子的醌式氮. 通过计算和比较 3 种氮原子的积分面积,可以得到该聚苯胺样品的掺杂度约为 15%. 结合样品的 FTIR 数据不难看出,该聚苯胺具有如示意图 1 所示的

化学结构.

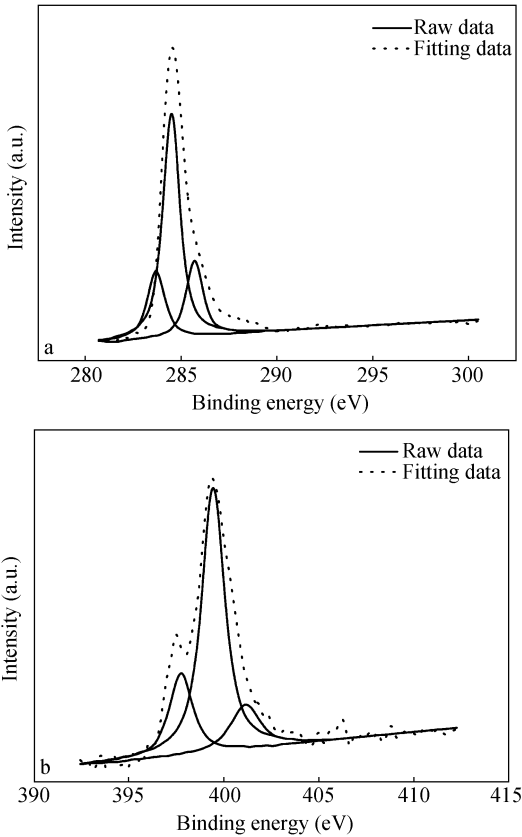


Fig. 2 XPS curves of hollow microspherical polyaniline (a) C1s spectrum and (b) N1s spectrum

作为锂氧电池的电极材料,聚苯胺的形貌和聚集方式很大程度上影响着电池的充放电性能.图 3 是聚苯胺粉末的场发射扫描电镜照片,从图 3 中可以看到上述方法合成的聚苯胺具有空心微球结构,其直径在 200 ~ 700 nm 范围内,而球壳厚度也在 10 ~ 50 nm 范围内. 2011 年美国太平洋西北国家实验室的研究小组报道了具有相似空心微球结构的石墨烯材料能够独立高效地催化锂氧电池反应的发生,其正极放电容量达到 12000 mAh/g 石墨烯^[8].他们认为与其它形状相比较,球状结构能够使氧气更为自由地出入其中,空心球状结构则能够为氧气与锂离子提供更多的反应催化位点,并能够为反应生成的氧化锂或者过氧化锂提供充足的储存空间.与该类型石墨烯相比,尽管放电容量较低,但是空心微球聚苯胺无论是在合成难度方面还是在制造成本方面都具有极为明显的优势,更有利于锂氧电池走向最终的实际应用.

2.2 锂氧电池的电化学表征

图 4 是空心微球聚苯胺电极的循环伏安曲线.由图 4 中可以看到,聚苯胺电极在 3.8 V

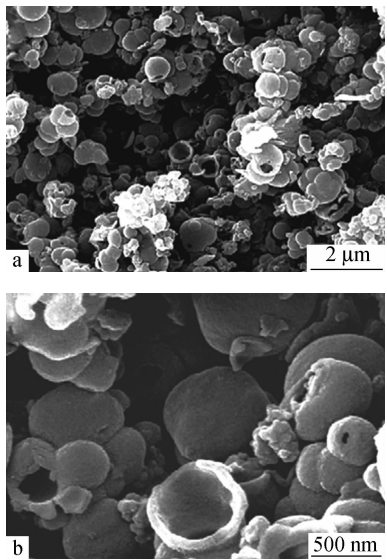


Fig. 3 SEM images of hollow microspherical polyaniline (a) large area SEM image and (b) high-magnification SEM image

(versus Li/Li^+) 左右具有较强的氧化峰电流,在 4.25 V (versus Li/Li^+) 内均具有电化学活性. 由于锂氧电池的放电电势为 3 V,充电电势为 4 V 左右,因此,该空心微球聚苯胺完全满足锂氧电池正极材料的工作参数要求.当然,为了保证聚苯胺在电池充电过程中不发生明显的过氧化反应,电池的最高充电窗口不应超过 4.25 V (versus Li/Li^+).

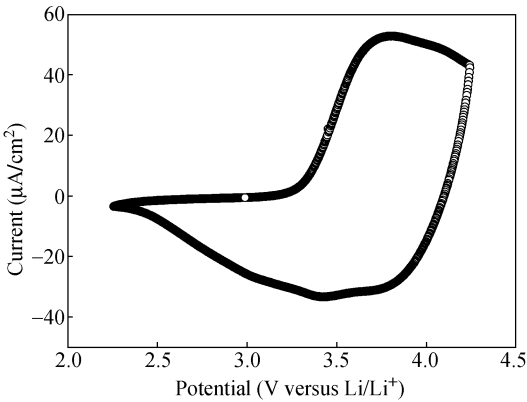


Fig. 4 Cyclic voltammogram of the hollow microspherical polyaniline electrode

图 5 是以空心微球聚苯胺作为正极材料的锂氧电池在 1.75 ~ 4.2 V 充放电窗口间的首次充放电曲线.从图 5 中可以看到,电池的开路电压在 3 V 左右,这与非水溶液型锂氧电池的理论电池电势(3 V)极为吻合.电池正极材料的首次放电容量达到了 2631 mAh/g,这一数值大大超过了绝大

多数锂离子电池的放电容量,体现了锂氧电池在高容量方面所拥有的巨大优势和潜力.同时,这一数据和常规非空心聚苯胺材料相比也有近 1 倍的提升.在充电过程中,充电电压与放电电压之间的过电势远大于锂离子电池充放电过程中的过电势,而锂氧电池这种较差的充放电效率正是目前该研究领域中普遍面临的难题.有报道称该过电势可能来源于电池反应的非均相本质,然而围绕这一假设所提出的众多解决办法依然没有使问题得到明显的改观^[2,4].在获得了电池高放电容量的基础上,如何通过改进电池结构和优化正、负极组成逐步减小锂氧电池的充放电过电势将是下一步工作的重点.

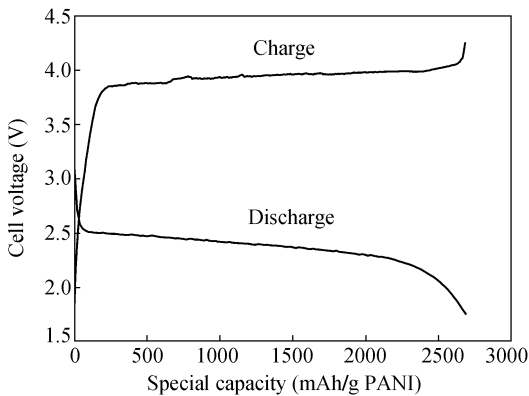


Fig. 5 The first charging-discharging curve of lithium-oxygen battery based on hollow microspherical polyaniline cathode

对于二次电池而言,循环性能是其极为重要的考察参数.图 6 是锂氧电池在 0.05 mA/cm² 的电流密度下经过 30 次充放电循环的情况,图中横坐标为充放电循环次数,纵坐标为每次放电过程中基于聚苯胺的放电容量.由图中可以看出,空心微球聚苯胺作为锂氧电池正极材料,其放电容量在最初的 5 次循环过程中从 2631 mAh/g 迅速衰减至 1748 mAh/g.这一现象很可能是由于一部分

暴露在氧气中的聚苯胺被氧化分解所致,更为深入和细致的研究有待今后完成.在随后的 25 次循环中,聚苯胺正极材料表现出了较为理想的电化学循环稳定性,其放电容量仅发生了 5% 左右的小幅衰减.考虑到该电池的负极选取的是锂单质而非传统的锂-碳复合物,而锂单质在充电过程发生的枝晶析出现象又会破坏电池整体的循环稳定性,空心微球聚苯胺正极在经历了 30 次循环后仍然能够保持如此高的放电容量是相当不错的结果.

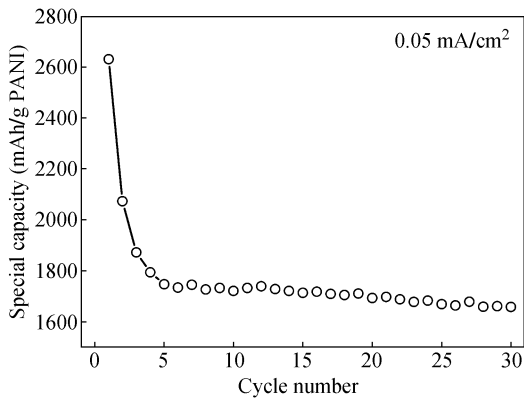


Fig. 6 Discharge capacity versus cycle number for the lithium-oxygen battery based on hollow microspherical polyaniline cathode at 0.05 mA/cm²

3 结论

本文借助铁氰化钾作为氧化剂,在水溶液中引发苯胺单体聚合生成具有空心微球结构的聚苯胺.借助 FTIR,XPS 和 SEM 等表征手段对产物的化学结构和物理形貌进行了深入的研究.电化学测试表明,这种材料能够作为锂氧电池的正极材料独立高效地催化电池反应的发生.该材料所具有的较好的能量密度和循环稳定性使其在锂氧电池领域具有很大的应用潜力.

REFERENCES

- 1 Truong T, Qin Y, Ren Y, Chen Z, Chan M, Greeley J, Amine K, Sun Y. *Adv Mater*,2011,23(42):4947~4952
- 2 Sandhu S, Fellner J, Brutchen G. *J Power Sources*,2007,164(1):365~371
- 3 Kitaura H, Zhou H. *Adv Energy Mater*,2012,2(7):889~894
- 4 Shao Y, Park S, Xiao J, Zhang J, Wang Y, Liu J. *ACS Catal*,2012,2(5):844~857
- 5 Truong T, Liu Y, Ren Y, Trahey L, Sun Y. *ACS Nano*,2012,6(9):8067~8077
- 6 Lu Y, Xu Z, Gasteiger H, Chen S, Hamad-Schifferli K, Shao-Horn Y. *J Am Chem Soc*,2010,132(35):12170~12171
- 7 Laoire C, Mukerjee S, Abraham K. *J Phys Chem C*,2009,113(46):20127~20134
- 8 Xiao J, Mei D, Li X, Xu W, Wang D, Graff G, Bennett W, Nie Z, Saraf L, Aksay I, Liu J, Zhang J. *Nano Lett*,2011,11(11):5071~5078

- 9 Wang Z, Xu D, Xu J, Zhang L, Zhang X. *Adv Funct Mater*, 2012, 22(17): 3699 ~ 3705
- 10 Girishkumar G, McCloskey B, Luntz A, Swanson S, Wilcke W. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1(14): 2193 ~ 2203
- 11 Zhang D, Li R, Huang T, Yu A. *J Power Sources*, 2010, 195(4): 1202 ~ 1206
- 12 Zhang Y, Rutledge G. *Macromolecules*, 2012, 45(10): 4238 ~ 4246
- 13 Nemzer L, Schwartz A, Epstein A. *Macromolecules*, 2010, 43(9): 4324 ~ 4330
- 14 Zhang H, Li Y, Wang X, Li J, Wang F. *Polymer*, 2011, 52(19): 4246 ~ 4252
- 15 Cohen Y, Aurbach D. *J Phys Chem B*, 2000, 104(51): 12282 ~ 12291
- 16 Nanda J, Bilheux H, Voisin S, Veith G, Archibald R, Walker L, Allu S, Dudney N, Pannala S. *J Phys Chem C*, 2012, 116(15): 8401 ~ 8408
- 17 Xu Guoxiang(徐国祥), Qi Lu(其鲁), Wen Lei(闻雷), Liu Guoqiang(刘国强), Ci Yunxiang(慈云祥). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (6): 795 ~ 799
- 18 Sun Minqiang(孙敏强), Zhu Zhongze(朱忠泽), Li Xingwei(李星玮), Wang Gengchao(王庚超). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (6): 639 ~ 644
- 19 Dai Guoliang(代国亮), Xiao Hong(肖红), Wang Hao(王昊), Shi Meiwei(施楣梧), Xu Jian(徐坚), Li Xin(李昕). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2011, (11): 1284 ~ 1290

HOLLOW MICROSPHERICAL POLYANILINE AS CATHODE MATERIALS IN RECHARGEABLE LITHIUM-OXYGEN BATTERY

Qi Lu, Qiang Zhao, Hong-ming Zhang, Ji Li, Xian-hong Wang, Fo-song Wang

(Key Laboratory of Polymer Eco-materials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract A facile method to prepare the hollow microspherical polyaniline was developed utilizing potassium hexacyanoferrate (Ⅲ) as the oxidant for polymerization of aniline in aqueous condition without any acid or alkali or organic solvent, and the doped polyaniline with electrical conductivity of 10^{-3} S/cm could be directly obtained with hexacyanoferrate (Ⅱ) anion surrounding imine and amine atoms in polyaniline main-chain. And this value was almost seven orders of magnitude higher than the polyaniline hollow spheres synthesized in alkaline medium. This product was then characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and scanning electron microscopy (SEM). A systematic and careful electrochemical test was carried out to deeply investigate its potential application for lithium-oxygen battery. The experimental results show that, this low cost and easily produced material could catalyze the battery discharge reaction independently, and its first discharge capacity is almost twice as high as that for the cathode made by traditional bulk polyaniline material. After an initial degradation from 2631 to 1748 mAh/g PANI during the first 5 cycles at a current density of 0.05 mA/cm^{-1} , its discharge capacity kept relatively stable in the next 25 cycles with only 5% loss, which may provide a new choice for fabrication of high-capacity rechargeable lithium-oxygen battery for practical application.

Keywords Polyaniline, Hollow microsphere, Lithium-oxygen battery, Cathode