

聚吡咯/蒽醌-2-磺酸盐复合体系的制备及其在锂离子电池中的应用

张春明^{*,a} 黄昭^b 杨扬^a 王丹^a 何丹农^{*,a,b}^(a) 纳米技术及应用国家工程研究中心 上海 200241^(b) 上海交通大学材料科学与工程学院 上海 200240

摘要 以苯酐为起始原料,采用改进的苯酐法及磺化方法,首先通过硫酸氧化合成蒽醌,再通过发烟硫酸磺化在蒽醌的侧位上引入磺酸根,从而制备了含有电子转移活性的可溶于水的高纯度蒽醌-2-磺酸盐,然后通过电化学聚合反应在集流体上原位得到聚吡咯复合材料(PPy/AQS)。最后,将得到的PPy/AQS复合材料作为锂离子电池的有机电极材料,在常规的有机电解液中形成稳定的电池体系,具备储存和释放锂离子的能力,具有良好的充放电性能及循环稳定性。

关键词 聚吡咯;蒽醌-2-磺酸盐;锂离子电池;正极材料

Preparation of Polypyrrole/Anthraquinone-2-sulfonate Nanocomposite and Application in Li-Ion Battery

Zhang, Chunming^{*,a} Huang, Zhao^b Yang, Yang^a Wang, Dan^a He, Dannong^{*,a,b}^(a) National Engineering Research Center for Nanotechnology, Shanghai 200241^(b) School of Material Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240

Abstract Anthraquinone-2-sulfonate (AQS) was prepared from phthalic anhydride by modified phthalic anhydride method and sulphonation method. Anthraquinone was synthesized by oxidation of sulfuric acid and phthalic anhydride. Then sulfonic acid group was introduced to the anthraquinone with fuming sulfuric acid to form AQS. And then polypyrrole (PPy)/AQS composite was synthesized by electrochemical *in-situ* polymerization reaction on current collector from the aqueous solution containing pyrrole and AQS. The prepared PPy/AQS composite material exhibited good charge/discharge property and cycling stability in the conventional organic electrolyte as organic electrode in lithium ion batteries.

Keywords polypyrrole; anthraquinone-2-sulfonate; Li-ion battery; cathode material

目前,锂离子二次电池由于其高能量和功率密度得到广泛应用,特别是在便携式电子设备领域。另外,相比其它类型的二次电池,锂离子电池兼顾了电动汽车所需的比能量、比功率、安全和寿命等特性以及相对低的成本,在新储能发电体系发展成熟以前,锂离子电池是发展电动汽车最好的选择。现阶段锂离子电池正极材料一般采用钴酸锂、三元材料、锰酸锂和磷酸铁锂等^[1~4]。大规模的生产和应用过渡金属基正极材料(如 Mn, Fe, Co, Ni)会引发资源和环境问题,其开采和制备都需要消耗大量能量,因此,需要开发比容量更高、在自然界中储量更为丰富的绿色能源材料。在通过采用新材料实现高性能绿色锂离子电池的候补技术中,关注度最高的是

有机充电电池。与传统的电极材料相比,正极采用有机化合物的有机二次电池拥有理论比容量高、原料丰富资源限制少、不使用重金属从而成本低、重量轻、容易加工设计等优点。正是这些优势使其在锂离子电池^[5~7]和太阳能电池^[8]等新能源领域都得到了广泛的应用。

事实上,在1969年科学家已经尝试将有机化合物作为电池的电极材料。早期的有机正极材料主要是导电聚合物材料,包括聚苯胺、聚吡咯、聚乙炔和聚噻吩等。其中聚吡咯由于其快速的反应动力学、高导电率、柔韧性、易加工性和环境友好等特点,作为正极材料在锂离子电池中有着广阔的应用前景,但是由于聚吡咯自身含有的无电化学活性的掺杂剂,理论容量较低;另一类研

* E-mail: zhangchm2003@163.com; hdn_nercn@163.com

Received June 10, 2014; revised June 14, 2014; published online July 1, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21171116), the International Science & Technology Cooperation Program of China (No. 2012DFG11660), the Shanghai Natural Science Funds (No. 14ZR1429500), and the Shanghai Rising Star Program (No. 14QB1402900).

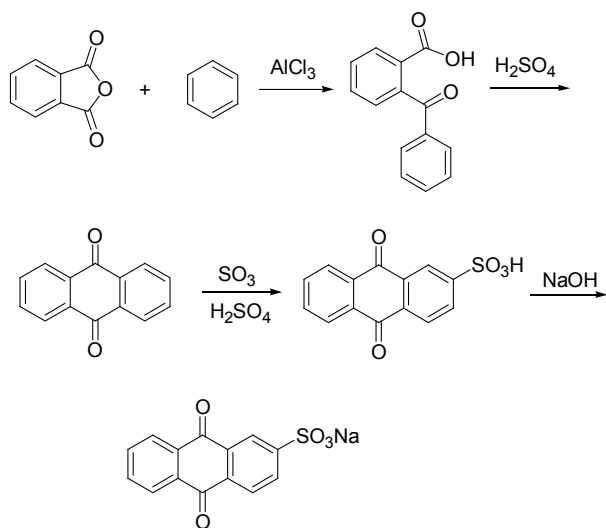
国家自然科学基金(No. 21171116)、国家国际科技合作专项(No. 2012DFG11660)、上海市自然科学基金(No. 14ZR1429500)和上海市启明星计划(No. 14QB1402900)资助项目。

究较多的有机正极材料有有机含硫化合物、氮氧自由基化合物和羰基化合物等^[9,10], 其中有机羰基化合物是一类新兴的电极材料, 该材料统称为醌类化合物, 它的典型特征是拥有较大的共轭体系, 同时还有多于两个的羰基官能团, 从材料结构上决定了该类材料具有比无机正极材料更高的比容量以及更快的反应动力学^[6,11].

醌类化合物与传统无机材料一样, 为锂离子从电极脱开与嵌入的“锂穿梭(Shuttle)”型, 但容易实现高容量. 为了实现材料的高容量化, 人们着眼于能尽量在小构造中存储电子, 而且是由不易受资源限制的碳(C)和氧(O)构成的醌. 不过, 醌在存储一个电子的状态下不稳定, 所以研究人员着眼于连接 2 个醌形成环状结构的环状 1,2-二醌(醌).

但是, 醌类物质是电绝缘材料, 导电性能极差, 易于溶解在有机溶剂, 但不溶于水, 理论比容量高, 这些特性正好与聚吡咯材料相反, 因此我们将高导电的聚吡咯与醌类结合, 形成一种既具有导电性又有具有氧化还原中心的聚合物材料. 之前已经有科学家报道将醌类化合物与聚(3,4-乙烯二氧噻吩)物理混合, 材料的导电性得到了改善^[7]. 但是这种方法无法充分利用醌类化合物的高比容量, 且没有提高材料在电解液中的稳定性.

本文中, 我们首先采用改进的苯酐法制备了不溶于水的蒽醌, 再通过磺化反应形成带负电荷的易溶于水的蒽醌磺酸盐(Scheme 1). 所得到的磺化产物与蒽醌相比不仅可以溶解于水溶液中, 而且还可以作为聚吡咯的掺杂剂固定在聚吡咯链段中, 达到分子层面的结合. 然后通过电化学聚合反应得到聚吡咯(PPy)/蒽醌-2-磺酸盐(AQS)复合材料. 该复合材料不仅表现出优异的导电性, 充分发挥醌类化合物的高比容量, 而且具有优秀的循环稳定性, 可望大规模用于锂离子电池中.



Scheme 1

1 结果与讨论

1.1 AQS 的合成

根据改进的苯酐法和磺化法制备了蒽醌-2-磺酸盐(AQS)粉体, 利用廉价易得的原料苯酐与苯进行傅克反应生成邻苯甲酰苯甲酸, 接着通过硫酸氧化合成蒽醌, 再通过发烟硫酸磺化在蒽醌中引入带负电的磺酸根, 最后与碱反应制备了含有电子转移活性的高纯度 AQS. AQS 的结构通过 ^1H NMR, ^{13}C NMR 和 FT-IR 得到表征. 在 AQS 的氢谱(图 1A)中, δ 8.04 和 7.98 处的峰 c 和 e 分别对应于 AQS 中磺酰基邻位的苯环氢; 峰 d (δ 7.83) 是 AQS 中磺酰基间位的苯环氢; 峰 a (δ 7.53) 和 b (δ 7.61~7.65) 分别是 AQS 中另一边的苯环氢. 在 AQS 的碳谱(图 1B)中, 可以看到 14 个碳的特征峰, 其中 δ 182.7 和 182.6 处的峰分别是 AQS 中的两个羰基碳, δ 148.0 的峰对应于与磺酰基相连的碳. 在 AQS 的红外谱图(图 3A)中, 可以看到羰基的伸缩振动峰(1669 cm^{-1}), 苯环的特征峰($1590, 705\text{ cm}^{-1}$ 等). 以上结果表明 AQS 的成功合成. AQS 可以溶解于水中, 接着我们将 AQS 作为聚吡咯的掺杂剂固定在聚吡咯链段中.

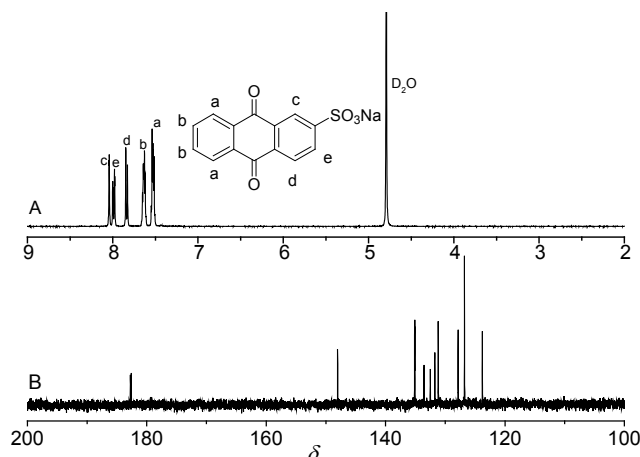


图 1 AQS 在重水中的核磁共振谱(A)和碳谱(B)

Figure 1 ^1H NMR (A) and ^{13}C NMR (B) spectra of AQS in D_2O

1.2 PPy/AQS 的合成

将不锈钢网放入含有吡咯单体和 AQS 的水溶液中进行恒电流电化学聚合反应, 产物经去离子水重复洗涤, 真空烘干后得到生长在不锈钢网表面的 PPy/AQS 复合材料. 首先, 通过 X 射线衍射(XRD), 我们对比了 AQS 与 PPy/AQS 的堆积结构, 在其 XRD 图(图 2)中, AQS 呈现出明显的衍射峰, 说明其结晶度很高. 而 PPy/AQS 只在 26.9° 有一个相对较宽的衍射峰, 这是一个典型的聚吡咯非晶衍射峰, 说明通过电化学聚合反应 AQS 晶体完全被聚吡咯包覆. 在 PPy/AQS 的红外谱图

(图 3B)中, AQS 特征峰(羰基特征峰和苯环特征峰等)完全消失, 出现了 PPy 的特征峰(1600 cm^{-1} 为碳碳双键和单键的伸缩振动的组合吸收峰和 1242 cm^{-1} 为 C—N 的伸缩振动吸收峰), 但由于表面聚合物的量相对薄, 吸收峰较弱. 这进一步证实了 XRD 的结果, PPy 完全包覆在 AQS 晶体表面.

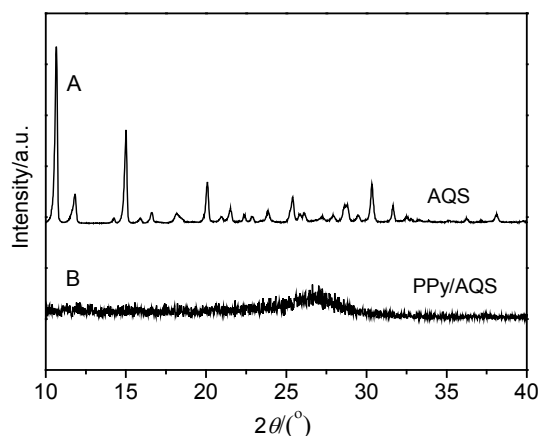


图 2 AQS (A)和 PPy/AQS (B)的 XRD 图像
Figure 2 XRD images of AQS (A) and PPy/AQS (B)

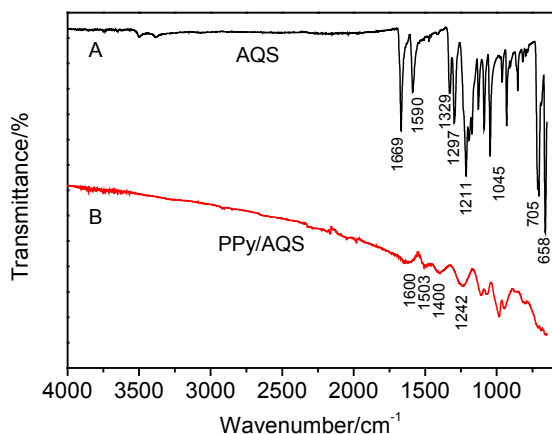


图 3 AQS (A)和 PPy/AQS (B)的红外谱图
Figure 3 FT-IR spectra of AQS (A) and PPy/AQS (B)

比较 AQS 和 PPy/AQS 的 Raman 光谱图(图 4)可以看到, 在 AQS 的拉曼光谱(图 4A)中, AQS 中羰基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动峰 1663 cm^{-1} , 苯环的双键($\text{C}=\text{C}$)的伸缩振动峰在 $1600, 1177\text{ cm}^{-1}$ 对应于碳碳单键的伸缩振动峰, 而 694 和 480 cm^{-1} 为骨架的弯曲振动峰. 但在 PPy/AQS 对应的谱图(图 4B)中, AQS 的特征峰($1663, 1600, 694$ 和 480 cm^{-1})完全消失, 而在 1568 cm^{-1} 处出现聚吡咯中碳碳双键和单键的伸缩振动组合吸收峰, 1370 cm^{-1} 为 C—N 的伸缩振动吸收峰等^[12,13]. 因此, 经过吡咯在溶液中的原位聚合后, AQS 完全被 PPy 包裹.

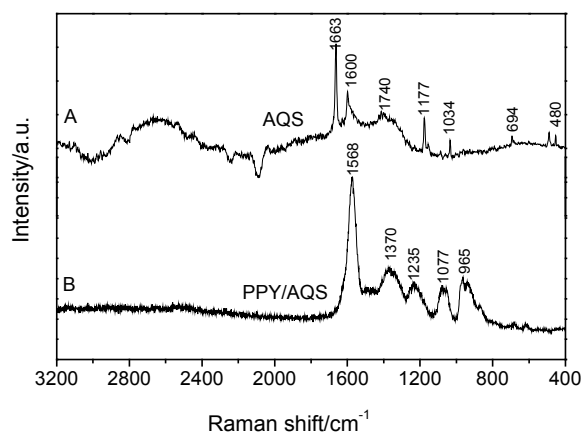


图 4 AQS (A)和 PPy/AQS (B)的拉曼光谱
Figure 4 Raman spectra of AQS (A) and PPy/AQS (B)

我们进一步用场发射扫描电镜(SEM)来观察 AQS 和 PPy/AQS 的微观表面形貌. 从 AQS 的 SEM 图(图 5)中可以看出, AQS 颗粒表现出不规则的片状结构, 而生

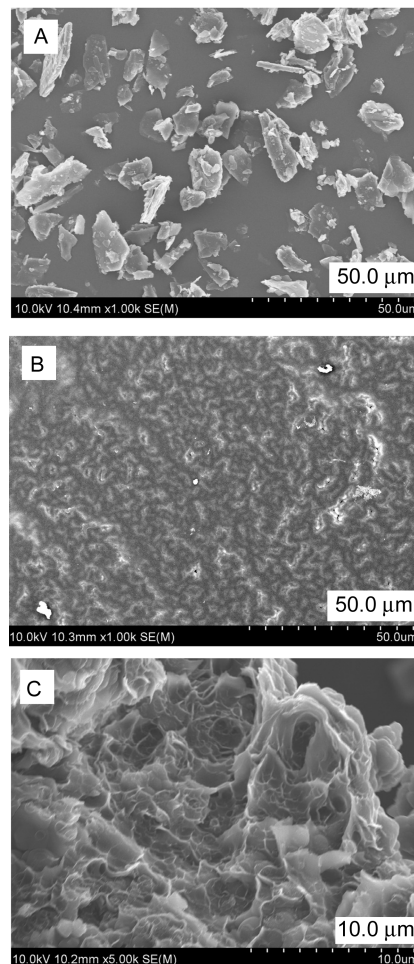


图 5 AQS(A)和 PPy/AQS[表面(B)和断面(C)]的 SEM 图像
Figure 5 The surface SEM images of AQS (A) and PPy/AQS (B) and cross section image of PPy/AQS (C)

长在不锈钢网上的 PPy/QAS 复合材料呈现出菜花状的连续膜结构. 由于 PPy 具有优良的导电性能, 因此基于这种连续导电网络有助于提升 AQS 材料的导电性, 再加上 AQS 的高容量特性, 能够在一定程度上弥补 PPy 单个材料的比容量, 有望在锂离子电池中展现出比 PPy 稍高的比容量和测试稳定性.

1.3 PPy/QAS 纳米复合材料在锂离子电池中的应用

通过电池的组装和测试, 我们对 AQS 与 PPy/QAS 的电化学性能进行研究. 图 6 是 AQS 和 PPy/QAS 的充放电曲线图, 比容量根据整个电极质量计算, 包括活性物质、粘结剂、导电剂. $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, AQS 出现非常明显的充放电平台, 这是由于共轭羧基化合物典型的电化学氧化还原电对所造成的. AQS 的首圈充放电容量分别为 120 和 $96 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 虽然 AQS 的理论比容量有 $184 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但是加入的导电剂、粘结剂大大降低了整个电极的容量. 而 PPy/QAS 的首次放电比容量为 $119 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 远远高于之前文献所报道的聚吡咯容量 ($78 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$), 这是由于在聚合物中的具有电化学活性的 AQS 提高了整个复合材料的比容量. 另外, 库伦效率也是电极材料评价的一个重要性能指标. 我们知道首次库伦效率不高会过多消耗电解液中的 Li, 造成电解液粘滞性增大, Li^+ 扩散系数降低, 影响电化学性能. 本文中聚吡咯的导电网络为 AQS 提供了良好的导电环境, 也在一定程度上提升了复合材料的首次库伦效率, 经计算达到 93%, 远高于纯 AQS 的 80%.

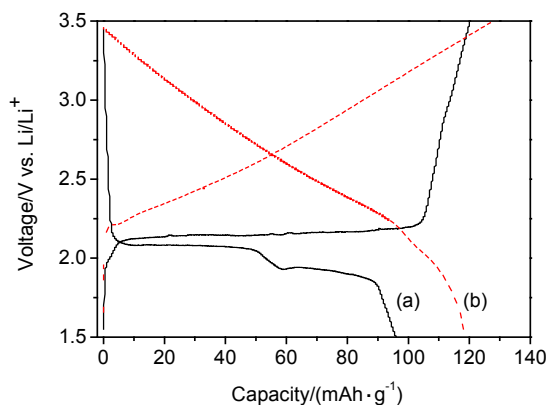


图 6 AQS (a) 和 PPy/QAS (b) 作为锂离子电池正极材料的首圈充放电曲线

Figure 6 Charge/discharge curves of AQS (a) and PPy/QAS (b) as cathode materials in lithium ion batteries

最后, 我们研究了 AQS 和 PPy/QAS 在锂离子电池中的循环稳定性(图 7). 从图 7 中可以发现, AQS 在 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下经 50 次循环后容量保持率降到了 20%, 而 PPy/QAS 在相同条件下容量保持率达到了 97%. AQS 循环容量的大幅度下降是我们推测是 AQS 溶

解于有机电解液所造成的, 而对于 PPy/QAS 来说, AQS 作为掺杂剂稳定地固定在聚吡咯的链段中, 没有溶解在电解液中, 将 AQS 和 PPy 材料的优势统一在复合材料中, 从而表现出了优异的循环稳定性.

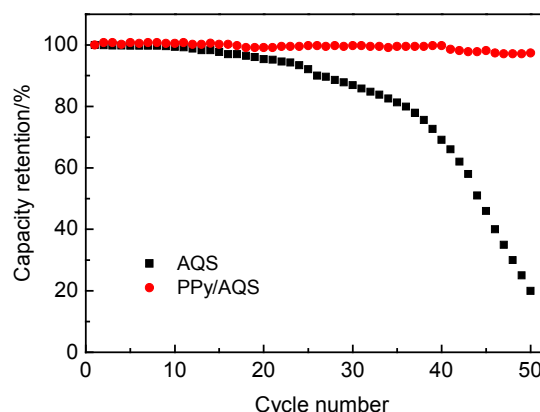


图 7 AQS 和 PPy/QAS 作为锂离子电池正极材料的循环性能
Figure 7 Cycling performance of AQS and PPy/QAS as cathode materials in lithium ion batteries

2 结论

用改进的苯酐法和磺化法制备了 PPy/QAS 的复合电极膜材料, 通过硫酸氧化合成蒽醌, 再通过发烟硫酸磺化在蒽醌中引入带负电的磺酸根, 从而制备了含有电子转移活性的高纯度蒽醌-2-磺酸盐, 所制备的磺化产物不仅可以溶解于水溶液中, 而且还可以作为聚吡咯的掺杂剂固定在聚吡咯链段中. 然后常温下通过电化学聚合反应在集流体上原位得到聚吡咯复合材料(PPy/QAS). 最后, 将得到的 PPy/QAS 复合材料作为锂离子电池的正极材料, 在常规的有机电解液中形成稳定的电池体系, 具备储存和释放锂离子的能力, 具有良好的充放电性能及循环稳定性.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

核磁共振(^1H NMR): Bruker AM-300, 溶剂为氘水, 四甲基硅(TMS)为内标; 红外光谱(FT-IR): Nicolet AVATAR-360, 所有红外谱图累加 32 次, 分辨率为 4.0 cm^{-1} ; 拉曼光谱(RAMAN): Jobin Yvon LabRAM HR 800 UV 共聚焦拉曼显微镜, 激发波长为 514.5 nm , 粉末样品经干燥后室温下直接平铺在载玻片上进行观察; 场发射扫描电镜(SEM): JEOL-6930 型透射电子显微镜; X射线衍射仪(XRD): 样品晶体结构利用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪测量, 其中 Cu K α 靶的入射波波长 $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, 测试电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA , 扫描速率

$2\theta=10$ ($^{\circ}$)/s, 扫描角度范围是从 $10^{\circ}\sim 40^{\circ}$; 超声处理: 采用 DS-3510 型水浴超声仪进行超声, 频率为 40 kHz; 电池充放电性能使用深圳新威 BTS-3000 型电化学测试仪测量, 电流密度为 $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$, 进行电化学测试前, 所有的电池均需在开路状态下静置 10 h.

反应所用水均为去离子水. 苯酐、苯、三氯化铝、浓盐酸、氢氧化钠、无水硫酸镁、浓硫酸、乙醇、发烟硫酸、硫酸汞、吡咯(国药集团化学试剂有限公司), 乙炔黑(日本狮王株式会社), 聚偏二氟乙烯(PVDF, 美国苏威), 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP, 国药集团化学试剂有限公司), 除吡咯需预先蒸馏外, 其它试剂均未经处理直接使用.

3.2 实验方法

3.2.1 蒽醌的合成

向装有恒压滴液漏斗、电磁加热搅拌器和回流冷凝管的 100 mL 三颈烧瓶中迅速加入研细的 12.0 g 无水三氯化铝和 16.0 mL 无水苯. 在电磁搅拌下自滴液漏斗慢慢滴加 5 mL 苯酐(加 5 mL 苯溶解), 滴加速度以烧瓶稍热为宜. 加完后(约需 10~15 min), 水浴加热回流, 温度控制在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 反应时间 4.5 h, 直到不再有氯化氢气体逸出为止. 将反应混合物冷却到室温, 在搅拌下倒入 30 mL 浓盐酸和 30 g 碎冰的烧杯中. 若仍有固体不溶物, 可补加适量浓盐酸使之完全溶解. 将混合物转入分液漏斗中, 分出有机层, 水层用 30 mL 苯萃取 2 次, 合并有机层, 依次用 50 mL 10% 氢氧化钠、50 mL 水洗涤, 有机层用无水硫酸镁干燥. 在将干燥后的剩余物中加入浓硫酸 10 mL, 搅拌均匀, 加热到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 30 min, 冷却加入 100 mL 水, 同样的方法分液、萃取、洗涤, 有机层用无水硫酸镁干燥. 旋转蒸发除去苯, 最后用乙醇重结晶得到蒽醌, 真空干燥至恒重. ^1H NMR (400 MHz; CDCl_3) δ : 7.81~7.84 (m, 4H), 8.32~8.35 (m, 4H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 127.3, 133.6, 134.1, 183.2.

3.2.2 蒽醌-2-磺酸钠的合成

在 100 mL 三颈烧瓶中迅速加入研细的 10.4 g 蒽醌, 5 g 硫酸汞和 50 mL 硫酸混合均匀, 再缓慢加入 50 mL 发烟硫酸(SO_3 含量 25%), 在 $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 1 h, 然后小心加入 50 mL 水终止反应, 加入 10 g NaOH 成盐, 得到固体过滤, 最后将滤饼用 5% 的乙醇重结晶, 得到蒽醌-2-磺酸钠, 真空干燥至恒重. ^1H NMR (400 MHz; CDCl_3) δ : 7.53 (dd, $J=6.0, 3.6\text{ Hz}$, 2H), 7.61~7.65 (m, 2H), 7.84 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 1H), 7.99 (dd, $J=8.0, 2.0\text{ Hz}$, 1H), 8.04 (d, $J=1.2\text{ Hz}$, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 123.8, 126.8,

127.8, 131.2, 131.8, 132.5, 133.6, 135.0, 135.1, 148.0, 182.6, 182.7.

3.2.3 PPy/AQS 电极的制备

将不锈钢网放入含有 0.1 mol/L 的吡咯单体, 0.005 mol/L 的 AQS 水溶液中进行恒电流电化学聚合反应, 电流密度为 $0.5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 通过电荷为 $1.2\text{ C}\cdot\text{cm}^{-2}$, 产物经去离子水重复洗涤, 在真空 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干, 得到 PPy/AQS 复合材料. 将聚合反应前后的不锈钢网称量, 质量之差即为得到的 PPy/AQS 复合材料的质量.

3.2.4 AQS 电极的制备和电池的组装

将 AQS、乙炔黑和 PVDF 按 4:5:1(质量比)的比例研磨混合, 加入适量 NMP 作为稀释剂调制成浆料, 均匀涂于铝箔集流体上, 晾干后于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥制成正极片. 以不锈钢网上的 PPy/AQS 膜或 AQS 电极片作为正极, 以锂片为负极, 以 Celgard2400 膜为隔膜, 采用 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1 体积比, 国泰华荣)溶液为电解液, 在高纯氩气气氛手套箱中组装成模拟电池.

辅助材料(Supporting Information) 提供了蒽醌-2-磺酸盐(AQS)的原始核磁氢谱和碳谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Wang, Y.; Yi, J.; Xia, Y. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 830.
- [2] Zhu, C.; Yu, Y.; Gu, L.; Weichert, K.; Maier, J. *Angew. Chem., Int. Edit.* **2011**, 50, 6278.
- [3] Goodenough, J. B. *Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 14.
- [4] Wu, F.; Tan, G.; Lu, J.; Chen, R.; Li, L.; Amine, K. *Nano Lett.* **2014**, 14, 1281.
- [5] Zhao, L.; Wang, W. K.; Wang, A. B.; Yu, Z. B.; Chen, S.; Yang, Y. *S. Prog. Chem.* **2010**, 12, 2 (in Chinese). (赵磊, 王维坤, 王安邦, 余仲宝, 陈实, 杨裕生, 化学进展, **2010**, 12, 2.)
- [6] Liang, Y.; Tao, Z.; Chen, J. *Adv. Energy Mater.* **2012**, 2, 742.
- [7] Song, Z. P.; Zhou, H. S. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 2280.
- [8] Zou, W. W.; Liu, Y.; Jia, Q. M.; Ge, Z. Y. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, 33, 1522 (in Chinese). (邹文武, 刘颖, 贾庆明, 葛子义, 有机化学, **2013**, 33, 1522.)
- [9] Novák, P.; Mäler, K.; Santhanam, K. S. V.; Haas, O. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 207.
- [10] Huang, Y. H.; Park, K. S.; Goodenough, J. B. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 153, A2282.
- [11] Liang, Y.; Zhang, P.; Chen, J. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1330.
- [12] Qu, L. T.; Shi, G. Q.; Chen, F.; Zhang, J. X. *Macromolecules* **2003**, 36, 1063.
- [13] Han, G. Y.; Yuan, J. Y.; Shi, G. Q.; Wei, F. *Thin Solid Films* **2005**, 474, 64.

(Qin, X.)