

# 聚 1- 氨基蒽醌在二次锂电池正极材料中的应用 \*

唐致远 徐国祥

(天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要** 采用化学方法合成聚 1- 氨基蒽醌并用于二次锂电池正极材料, 通过红外光谱、扫描电镜、粒度测试、循环伏安以及充放电测试等方法对材料的官能团结构、微观形貌、颗粒大小以及电化学性能等进行了研究与分析。实验表明, 与金属锂组成二次锂电池后, 聚 1- 氨基蒽醌达到了  $218.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的首次放电容量, 经过 25 次循环后仍可保持较高的充放电效率。由于材料具有较高的能量密度且不含对环境有污染的元素 S, 因此是二次锂电池非常有希望的正极材料。

**关键词:** 聚 1- 氨基蒽醌, 正极材料, 充放电, 循环, 二次锂电池

**中图分类号:** O646

在当今信息化社会中, 化学电源逐渐受到人们的广泛重视, 其中, 锂(离子)电池由于工作电压高、能量密度大、对环境的污染小而成为众多便携式电子设备的能源。不仅如此, 环境保护意识的增强也使得二次锂(离子)电池有希望成为电动汽车动力系统的绿色能源。在对锂离子电池的研究中, 聚合物正极材料引起了广大科研人员的重视, 其中硫化物更被认为是具有广泛应用前景的电极材料。然而, 不论是有机硫化物与导电聚合物的结合使用<sup>[1-10]</sup>, 还是聚硫化物电极材料的使用<sup>[11-15]</sup>, 都存在着对环境的污染问题, 而且金属锂与元素硫直接接触会发生激烈的放热反应<sup>[16]</sup>, 所以硫化物电池的使用也存在着一定的缺陷。而分子链骨架中不含有元素硫的聚 1- 氨基蒽醌(简称 PANQ)材料由于同时具有导电聚苯胺骨架和醌氧化还原活性基团, 因此有望用于二次锂电池正极材料。本文从开发新型能源的角度着手, 将 1- 氨基蒽醌(ANQ)作为单体进行聚合并应用于二次锂电池, 从而为锂(离子)电池的开发提供信息。

## 1 实验方法

### 1.1 聚合物正极材料 PANQ 的合成及物理化学性能分析

向 1- 氨基蒽醌(ANQ, 99.5%)的乙腈(>99%)溶剂中依次滴加等摩尔比的  $\text{HClO}_4$ (分析纯, 70%水

溶液)、 $\text{H}_2\text{O}_2$ (分析纯, 30%水溶液)、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (>98%)的饱和水溶液, 反应在氩气保护、搅拌条件下进行, 反应温度  $0^\circ\text{C}$ , 36 h 后得到黑褐色沉淀, 经过去离子水、乙醇洗涤后,  $80^\circ\text{C}$  真空干燥 24 h, 得到 PANQ 黑褐色粉末。

使用 KBr 压片方法, 采用 BIO-RAD FTS3000 型红外光谱测试仪对 PANQ 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。PANQ 材料的颗粒尺寸由英国 MALVERN 仪器有限公司生产的 MASTERSIZER2000 型激光粒度测试仪测得。

### 1.2 PANQ 的电化学性能测试

测试电极按质量比 75% PANQ、15% 导电碳黑(Super-P)、和 10% 聚四氟乙烯乳液, 混合成膏状后, 在 4 MPa 压力下压于集流体 Al 箔上, 经  $80^\circ\text{C}$  真空干燥后使用。电池对电极为金属锂, 电解液为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯(EC)-碳酸二乙酯(DEC)混合溶液(其体积比为 1:1), 隔膜为 Cellgard 2400 微孔隔膜, 使用扣式电池进行实验。电池的装配在充满氩气的手套箱(型号为 MB-150B-G)中进行。

使用 SOLARTRON1470-BATTERY TEST UNIT 电化学工作站进行循环伏安实验, 对材料在二次锂电池体系使用的电压区域进行测试, 观察是否有电化学反应发生。选用金属锂为对电极, 锂电

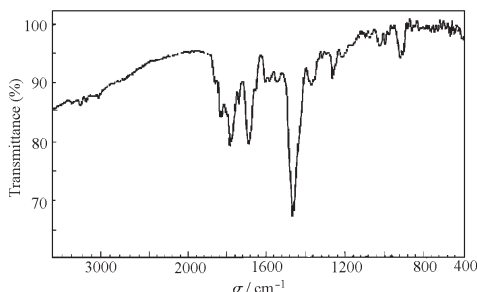


图1 PANQ的红外光谱图

Fig. 1 The IR spectrum of PANQ

为参比电极, 电位扫描范围 1.5 ~ 3.0 V, 扫描速度  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . 材料的充放电实验在 MACCOR 2300 型电池测试仪上进行, 充放电电流为  $7 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , 循环 25 次, 电压 1.5 ~ 3.5 V (*vs*  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 PANQ 的官能团结构与微观形貌分析

图 1 给出了 PANQ 的红外光谱图, 图中吸收峰的位置及所对应的官能团列于表 1. 从 IR 测试的结果看,  $3429, 3314 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰表现了  $-\text{NH}$  结构的伸缩振动,  $3072 \text{ cm}^{-1}$  则对应于  $=\text{C}-\text{H}$  结构: 在  $1636, 1589, 1492$  以及  $1264 \text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰分别对应于  $\text{C}=\text{O}$  (醌)、 $\text{C}=\text{O}$  (伸缩)、 $-\text{NH}$  和  $\text{C}-\text{N}$  结构: 而取代苯环上  $\text{C}-\text{H}$  的面外弯曲震动则体现在  $831, 802$  和  $726 \text{ cm}^{-1}$  处, 掺杂离子  $\text{ClO}_4^-$  在  $1068 \text{ cm}^{-1}$  产生吸收峰.

表 1 PANQ 的主要 IR 吸收峰及对应官能团

Table 1 Main IR peaks of PANQ and its assignments

$\sigma/\text{cm}^{-1}$	Assignment
3429, 3314	$-\text{NH}$ (stretch)
3072	$=\text{C}-\text{H}$
1636	$\text{C}=\text{O}$ (quinone)
1589	$\text{C}=\text{O}$ (stretch)
1492	$\text{N}-\text{H}$ (deformation)
1264	$\text{C}-\text{N}$ (stretch)
1068	$\text{ClO}_4^-$ (dopant anion)
831, 802, 726	$\text{C}-\text{H}$ out-of-plane bending vibration

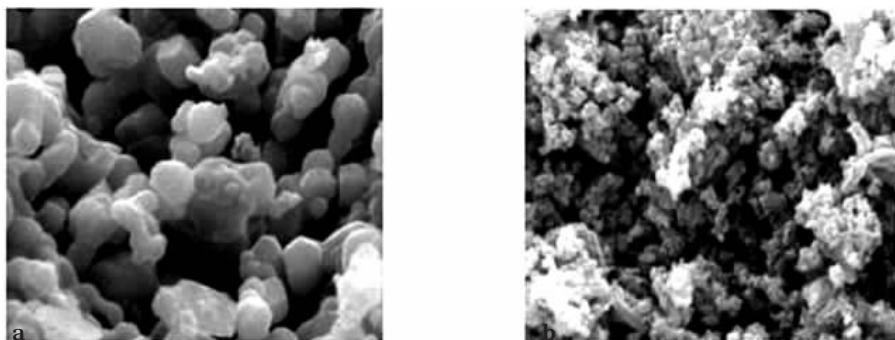


图 2 PANQ 材料的扫描电镜照片

Fig. 2 The SEM of PANQ (KYKY-2800, 20 kV), a)  $\times 10000$ ; b)  $\times 2000$ 

由红外测试的分析结果, 证明 PANQ 具有蒽醌基团与聚苯胺骨架相结合的分子结构, 而且在聚合过程中使用的氧化剂使 PANQ 的聚苯胺链上分布着一定数量的正电荷,  $\text{ClO}_4^-$  作为掺杂离子位于这些正电荷附近以保持电荷平衡.

经过粒度测试得到 PANQ 的平均颗粒直径  $d_{0.5}$  为  $4.878 \mu\text{m}$  且分布比较均匀, 材料的表面形貌由 SEM 测试得到. 如图 2 所示, PANQ 材料颗粒大小分布均匀且内部具有较多的孔隙, 由于颗粒尺寸变化不大, 在制作电极进行电化学测试的过程中可以保持比较稳定的性能, 不会因为材料尺寸的不均一而对实验重现性产生影响. 此外, PANQ 具有的孔隙可以使电解质溶液比较容易地到达电极内部, 在组装成为电池进行测试时, 能够保证电极反应进行完全, 从而得到 PANQ 活性物质的真实能量密度.

### 2.2 PANQ 电化学性能的测试与分析

为分析 PANQ 分子中聚苯胺骨架和蒽醌基团的电化学反应特点, 将循环伏安测试曲线列于图 3.

由图可见, 蒽醌 (Q) 基团在 1.82 ~ 2.10 V 电位区间发生了还原/再氧化反应. 负向扫描中 2.04 V 和 1.82 V 附近分别对应着醌/醌自由基阴离子 ( $\text{Q}/\text{Q}^{\bullet-}$ ) 和醌自由基阴离子/二价阴离子 ( $\text{Q}^{\bullet-}/\text{Q}^{2-}$ ) 的形成过程; 在电位正向扫描中,  $\text{Q}^{2-}$  经过 2 个失电子反应后重新形成蒽醌基团. 阳极过程中在 1.95 V 出现的电流峰很小, 这是由于不稳定的  $\text{Q}^{2-}$  在溶液中通过化学过程转化为  $\text{Q}^{\bullet-}$ , 进而使 2.07 V 附近  $\text{Q}^{\bullet-}/\text{Q}$  的反应过程产生较大电流峰. PANQ 中聚苯胺骨架所发生的电化学反应  $p$ -型掺杂/脱掺杂反应体现于 2.65 ~ 2.90 V 区间内, 曲线正、负向扫描中均出现两个电流峰, 说明导电骨架的掺杂/脱掺杂过程是分两步进行的.

由四探针法测量得到 PANQ 粉末压片电导率为  $0.9 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 表明材料导电性较好. 结合循环

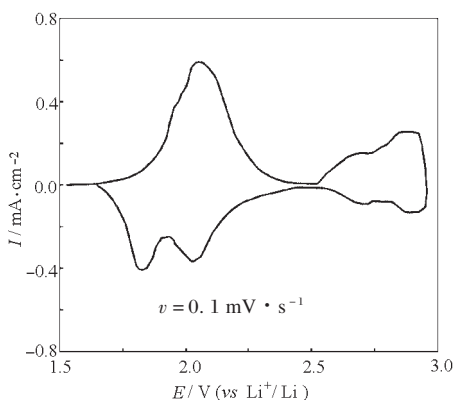
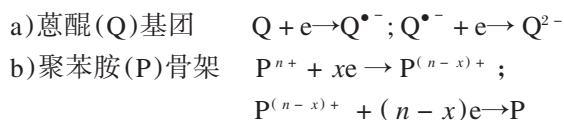


图3 PANQ的循环伏安曲线

Fig. 3 The CV curve of PANQ

伏安测试结果, 可以认为通过化学氧化方法合成的 PANQ 分子链中保留了 *p*-型掺杂状态的聚苯胺骨架, 在分子级别上提高了蒽醌基团的导电性能和电化学反应活性。

由上述分析可见, PANQ 锂电池在充放电过程中发生两种类型的电化学反应, 即聚苯胺骨架  $\pi$  共轭系统的掺杂/脱掺杂反应及醌结构的氧化还原反应。PANQ 放电过程如下(反向为充电过程):



由反应式 a、b 可见, 伴随电化学还原反应的发生, 将有一部分 Q 被还原为  $\text{Q}^{\bullet-}$ 。当电位进一步下降,  $\text{Q}^{\bullet-}$  会被还原为  $\text{Q}^{2-}$ 。这样, 在 PANQ 分子链的重复单元中, Q、 $\text{Q}^{\bullet-}$ 、 $\text{Q}^{2-}$  分别占有一定的比例。而伴随着 PANQ 的电子转移变化, 溶液中的  $\text{Li}^+$  将到达 PANQ 分子附近以保持电荷平衡。

在反应式 b 中可以看到 PANQ 聚合物分子中  $\pi$  共轭结构的氧化还原反应, 这是因为合成 PANQ 的过程中使用了多种强氧化剂, 我们认为产物的分子链骨架上存在一定数量的正电荷, 即处于 *p*-型掺杂状态, 溶液中的  $\text{PF}_6^-$  离子则处于聚苯胺骨架的正电荷附近保持电荷平衡, 随着电压的下降, 处于 *p*-型掺杂状态的导电骨架在得到电子发生还原反应的过程中, 正电荷不断被中和, 聚苯胺骨架从而逐渐转变为非掺杂状态, 即中性态。

可见, PANQ 电极材料的电化学反应实际上就是材料本身导电骨架的掺杂/脱掺杂过程与蒽醌单元的得失电子过程。由于上述过程在同一个分子单元中发生, 这样的反应特性将有利于优化 PANQ 电极材料的充放电过程。

以 PANQ 作为正极材料在二次锂电池中进行充放电测试, 可知 PANQ 具有  $218.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的首次放电容量, 当放电结束后, 恒流条件下材料的充电容量可以达到  $201.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 充放电效率 (92.17%) 较高。在充放电过程中 PANQ 所发生的不同种类的电化学反应, 使材料充放电曲线中没有十分明显的平台。不过, 由于电压下降(上升)得十分缓慢, PANQ 的这种充放电特性并不会对其在二次锂电池领域的应用产生影响。

经过对 PANQ 循环效率的测试可知, PANQ 经过 25 次充放电循环后仍然能够保持很高的循环效率 ( $\geq 85\%$ ), 这说明在充放电过程中  $\text{Li}^+$  在 PANQ 中的嵌入与脱嵌是比较容易的, 阻力较小; 而且, 由于聚苯胺导电骨架与具有氧化还原活性的蒽醌基团位于同一个聚合物分子链的同一个重复单元中, 因此, 蒽醌分子的导电性会得到一定程度的改善, 从而对材料的放电速率和循环性能有利。

实际上, ANQ 分子并不处于一个平面内, 而且在考虑 PANQ 发生电化学反应时, PANQ 每两个重复单元中的空隙大小决定了  $\text{Li}^+$  是否可以嵌入到 PANQ 分子链中, 图 4 给出了 PANQ 单体分子的立体结构图。从图 4 的分子结构和原子标识顺序来看, 一方面 PANQ 每个重复单元中, 任意两个六元环均不共面, 因而得到的 PANQ 分子并不是简单的二维平面扩展, 而是三维立体的空间结构, 使其具有很好的物理与化学稳定性; 另一方面, 对于  $\text{Li}^+$  ( $0.073 \text{ nm} \leq r \leq 0.106 \text{ nm}$ ) 来说, 在蒽醌基团  $=\text{O}$  附近的空隙足以使其被容纳而与 O<sup>-</sup> 保持电荷平衡。由此可进一步判断 PANQ 所发生的电化学反应过程。

作为二次锂电池正极材料, 能量密度是非常重要的因素, 从结构来看, 影响 PANQ 正极材料能量密度的因素主要有两个: 能够发生还原反应的蒽醌基团的数量和聚苯胺骨架中发生 *p*-型掺杂的程度, 以放电过程为例, 发生还原反应的蒽醌基团越多, 聚苯胺骨架的 *p*-型掺杂程度越高, 则材料的放电容量

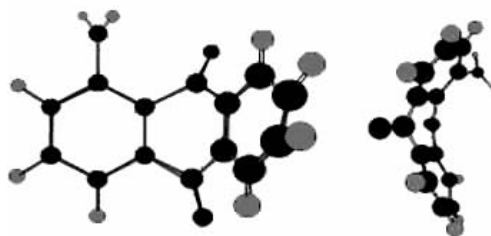


图4 ANQ分子的立体结构图(a-侧视; b-俯视)  
Fig. 4 The three-dimensional picture of ANQ  
(a-side glance; b-planform)

越大, 能量密度越高, 反之越低. 因此, 如何最大限度地优化 PANQ 中参加反应的蒽醌分子数, 以及在合成 PANQ 的过程中提高聚苯胺骨架的 *p*-型掺杂程度, 是决定 PANQ 电极材料能量密度的关键.

另外, 在对 PANQ 在 1.5 ~ 3.0 V 电位区间内进行循环伏安测试时, 我们并没有完全确定在不同电位区间内 PANQ 所发生的确切的电化学反应, 如何准确判断 PANQ 分子单元中活性基团的电化学反应特性, 有待于以后的工作中继续研究.

### 3 结 论

通过化学方法合成了聚 1-氨基蒽醌, 即 PANQ, 并结合 IR、SEM、粒度测试、循环伏安以及充放电实验等测试手段对材料的物理化学及电化学性能进行了分析与讨论. 结果表明, 在作为二次锂电池正极材料使用时, PANQ 具有高于常规锂(离子)电池正极材料的能量密度和较高的循环效率, 是二次锂电池非常有希望的正极材料.

#### References

- 1 Sotomura, S.; Uemachi, H.; Takeyama, K.; Naoi, K.; Oyama, N. *Electrochimica Acta*, **1992**, *37*(10): 1851
- 2 Doeff, M. M.; Lerner, M. M.; Visco, S. J.; DeJonghe, L. C. *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, *139*(8): 2077
- 3 John, B.; Terje, S. *J. Power Sources*, **1997**, *65*: 213
- 4 Naoi, K.; Lwamizu, Y.; Mori, M.; Naruoka, Y. *J. Electrochem.*

- Soc.*, **1997**, *144*(4): 1185
- 5 Naoi, K.; Kawase, K.; Lnoue, Y. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*(6): L170
- 6 Oyama, N.; John, M. P.; Sotomura, T. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*(4): L47
- 7 Oyama, N.; Tatsuma, T.; Sotomura, T. *J. Power Sources*, **1997**, *68*: 135
- 8 Naoi, K.; Kawase, K.; Mori, M.; Komiyama, M. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, *144*(6): L173
- 9 Yu, L.; Wang, X. H.; Li, J.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *J. Power Sources*, **1998**, *73*: 261
- 10 Yu, L.; Wang, X. H.; Li, J.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*(9): 3230
- 11 Terje, A. S.; Shoreham, N. Y. High capacity cathodes for secondary cells. U. S. Patent, 5460905. 1995
- 12 Zhang, H. S.; Cheng, S. Electrochemical cells with cationic polymers and electroactive sulfur compounds. U. S. Patent, 6110619. 2000
- 13 Tang, Z. Y.; Xu, G. X. *J. Tianjin University*, **2002**, *35*(4): 413 [唐致远, 徐国祥. 天津大学学报 (*Tianjin Daxue Xuebao*), **2002**, *35*(4): 413]
- 14 Uemachi, H.; Iwasa, Y.; Mitani, T. *Electrochimica Acta*, **2001**, *46*: 2305
- 15 Sung, H. K.; Kim, H. J.; Lee, K. Sulfurated hydrocarbon materials having high capacity and secondary cells using same. U. S. Patent, 6335118. 2002
- 16 Guo, B. K.; Li, X. H.; Yang, S. Q. Chemistry power——The principle and fabrication technology of batteries. Changsha: Mid-south Technical University Press, 2000: 312 [郭炳琨, 李新海, 杨松青. 化学电源——电池原理及制造技术. 长沙: 中南工业大学出版社, 2000: 312]

## The Application of Poly(1-aminoanthraquinone) for Positive Electrode Material in Lithium Secondary Battery\*

Tang Zhi-Yuan      Xu Guo-Xiang

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** Poly(1-aminoanthraquinone) is synthesized by chemical method and used as positive electrode in rechargeable lithium battery. Using the techniques of infrared (IR) spectrum, scan electronic microscopy (SEM), granularity, cyclic voltammograms (CVs) and charge-discharge, the function group, microscopic structure, particulate size and the electrochemical performance of the polymer are studied and analyzed. When used in lithium second battery with lithium, the initial discharge capacity of poly(1-aminoanthraquinone) is 218.3 mAh · g<sup>-1</sup>, it can keep excellent cycle efficiency after 25 charge-discharge cycles. In virtue of its high energy density and good cycling capability, the poly(1-aminoanthraquinone) is a promising positive electrode material for lithium secondary battery.

**Keywords:** Poly(1-aminoanthraquinone), Positive electrode material, Charge-discharge, Cycle, Lithium secondary battery