

导电含硫材料/聚苯胺复合物作为镁二次电池的正极材料

冯真真 努丽燕娜 杨 军*

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 使用通过简单加热聚丙烯腈(PAN)和硫单质而得到的导电含硫材料(conductive sulfur-containing material, CSM)及其与聚苯胺(PAn)的复合物作为镁二次电池的正极材料. X射线衍射(XRD)和傅立叶红外光谱(FT-IR)测试表明, 导电含硫材料的结构由类似石墨的微晶相及无定形相所组成, 材料骨架为含有S—S键的脱水嘧啶型基质. 该导电含硫材料与聚苯胺复合并掺杂Cu(II)后, 其放电比容量和电化学可逆性大大提高, 放电比容量可达117.3 mAh·g⁻¹, 22次循环后容量保持大约78%(相对于第二次放电容量). 聚苯胺不仅起到电化学催化剂的作用, 同时也是电极活性物质, 并且在分子水平上改善了活性材料的导电性能. 该复合物研究结果为镁二次电池正极材料结构设计的开发提供了新的思路.

关键词: 镁二次电池; 正极材料; 导电含硫材料; 聚苯胺; 复合物

中图分类号: O646

Conductive Sulfur-Containing Material/Polyaniline Composite for Cathode Material of Rechargeable Magnesium Batteries

FENG Zhen-Zhen NULI Yan-Na YANG Jun*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, P. R. China)

Abstract: Conductive sulfur-containing material (CSM), synthesized by simply heating a mixture of polyacrylonitrile (PAN) and elemental sulfur, and its composite with polyaniline (PAn) were used as the cathode material for rechargeable magnesium batteries. X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy measurements showed that the CSM consisted of a graphite-like microcrystal phase and an amorphous phase, with a dehydraprimidine-type matrix containing S—S bonds. When polyaniline was incorporated with CSM and Cu(II) was doped into the CSM/PAn composite, the specific discharge capacity and electrochemical reversibility were enhanced significantly. The composite exhibited a discharge capacity of 117.3 mAh·g⁻¹ and the capacity retention remained at about 78% after twenty-two cycles, based on the second cycle discharge capacity. Here PAn functioned as both electrocatalyst and cathode material. At the same time, it improved the conductivity of the active CSM at a molecular level. The results of this study provided a new thought for structure design and development of a potential cathode material for rechargeable magnesium batteries.

Key Words: Rechargeable magnesium batteries; Cathode material; Conductive sulfur-containing material; Polyaniline; Composite

镁二次电池是一种有良好应用前景的化学电源. 镁的自然资源非常丰富, 价格比锂低得多, 安全性更高, 而且理论比容量(2205 mAh·g⁻¹)较大^[1-3]. 对镁二次电池的研究, 主要集中于可实现镁可逆沉积

的非水电解液及可嵌入Mg²⁺的正极材料. Aurbach等^[4-7]研究开发了可用于镁二次电池的新型电解液, 其中以Mg(AlCl₂BuEt)₂/THF(0.25 mol·L⁻¹)的性能最好, 极大地推进了镁二次电池的发展. 正极材料方

Received: September 6, 2006; Revised: October 8, 2006. English edition available online at www.sciencedirect.com

*Corresponding author. Email: yangj723@sjtu.edu.cn; Tel: +8621-54747667.

教育部“新世纪优秀人才支持计划”及国家自然科学基金(20603022)资助项目

面, 主要尝试的是过渡金属的硫化物或氧化物等^[1,8-15]. 因为 Mg^{2+} 电荷密度较大, 具有很强的溶剂化现象, Mg^{2+} 比 Li^+ 嵌入的速率也就更低^[16]. 研究开发可用于镁二次电池的新型正极材料很有必要.

众所周知, 单质硫的比容量可达 $1672 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 是人们目前所了解的锂电池正极材料中比容量最高的. 20 世纪 90 年代开始, 聚有机二硫化物电极材料的研究越来越受到普遍重视. 聚有机二硫化物分子中含有巯基($-SH$), 在充放电过程中, $-SH$ 和 $S-S$ 之间可逆地相互转化, 分子结构上表现为聚合和解聚, 由此来实现储能和放能. 但其室温下的电化学氧化还原反应非常缓慢, 不能满足电池室温工作的要求^[17]. 近来, 将通过加热聚丙烯腈和硫的混合物而合成的一种新型导电含硫材料用作二次锂电池正极材料, 因其含有大 π 键以及 $C-S-S-C$ 共价键而呈现出明显提高的氧化还原速率和循环稳定性^[18]. 镁在元素周期表中与锂处于对角线位置, Li^+ 和 Mg^{2+} 的离子半径相近, 从空间角度来考虑, 可能具有相似的电化学嵌入过程. 因此, 我们考虑将这种含有 $S-S$ 键的含硫复合材料作为镁二次电池的新型正极材料, 检验其电化学活性.

1 实验部分

1.1 试剂

聚丙烯腈粉末, Aldrich 公司; 草酸铜(>97%), 上海绿源精细化工厂; 苯胺, 分析纯(>99.5%), 上海凌峰化学品有限公司; $MgBu_2$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的己烷溶液)、 $AlCl_3Et$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的庚烷溶液), 购买于 Aldrich 公司; 高纯 THF 由实验室自组装设备重蒸纯化制得; NMP(1-甲基-2-吡咯烷酮)、升华硫、过硫酸铵、盐酸等, 国药集团化学试剂有限公司, 均为化学纯.

1.2 导电含硫材料的制备

导电含硫材料(CSM)是在氩气保护下, 将聚丙烯腈粉末和升华硫的混合物在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 加热 6 h 而得到. 聚苯胺的合成方法见文献[19].

称取导电含硫材料 60 mg、聚苯胺 40 mg、草酸铜 12 mg. 将导电含硫材料分散于溶剂 NMP 中, 然后依次加入预先球磨过的草酸铜及聚苯胺, 搅拌, 使之混合均匀, 得到墨汁状粘稠液体. 将其均匀涂布在铜箔上, 真空 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥烘干, 即可制得草酸铜掺杂的 CSM/PAn 复合正极材料.

1.3 导电含硫材料的测试及表征

电化学性能通过组装 CR2016 型钮扣电池的充

放电实验进行测试, 对电极采用新鲜镁片, 正负极间为标准的 Entek PE 隔膜, 电解液为 $Mg(AlCl_3EtBu)_2/THF$ ($0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 制备方法见文献[20]). 电池的组装在氩气气氛的手套箱中进行(氧气和水分的含量均小于 $1 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). 整个测试过程采用的是 Land 充放电测试体系, 测量的电流密度为 $0.25 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 充放电截止电压控制在 2.0 和 0.3 V (*vs* Mg/Mg^{2+}). 而考察在 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $Mg(AlCl_3EtBu)_2/THF$ 电解液中负极可逆性的实验中, 将新鲜打磨抛光过的银片作为沉积基质, 新鲜镁片作为对电极, $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 恒电流沉积金属镁 1 h, 相应沉积镁的溶出则由电压控制, 上限为 0.3 V.

傅立叶红外光谱(983型 FT-IR 仪)测试采用 KBr 压片, 使用 Perkin-Elmer(L-710)光度计. 粉末 X 射线衍射(SHIMADZU XRD-6000) 使用 $Cu K\alpha$ 射线, 波长为 0.15406 nm , 扫描速率为 $6 \text{ (}^\circ\text{)} \cdot \text{min}^{-1}$.

2 结果与讨论

2.1 导电性含硫材料的结构分析

对反应合成的导电含硫材料进行 FT-IR 测试, 对元素硫在材料中的存在状态进行表征, 结果如图 1 所示. 由图可见, $1600-1200 \text{ cm}^{-1}$ 区域及 800 cm^{-1} 处均出现很强的吸收峰, 表明该材料为含有 $C=C$ 及 $C=N$ 双键的六元环状结构^[18]. 具体归属如下: 1502 cm^{-1} 为 $C=C$ 的对称伸缩振动峰(其不对称伸缩振动峰非常弱, 大约在 1550 cm^{-1} 处, 图中没有标出), 1430 及 1248 cm^{-1} 为 $C=N$ 不对称及对称伸缩振动峰, 1364 cm^{-1} 处的峰对应于 $C-C$ 的变形振动, 而 800 cm^{-1} 的峰由六元环的弹性振动引起. 由于分子中 $C=C$ 及 $C=N$ 双键的相互共轭, 形成了很大的共轭体系, 而含有孤对电子的硫原子与双键也引

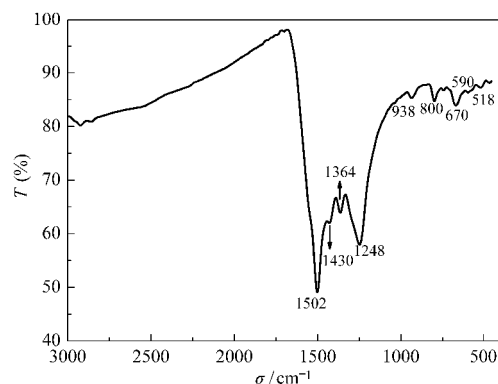


图 1 导电性含硫材料的 FT-IR 光谱图

Fig.1 FT-IR spectrum of the conductive sulfur-containing material (CSM)

起类似的共轭作用. 共轭效应使共轭体系中的电子云密度平均化, 结果使原来的双键伸长, 力常数减小, 振动频率降低. 因此, C=C 及 C=N 双键的伸缩振动频率均有所下降. 同时, 低频区 938、670、518 cm^{-1} 处的弱峰可称之为该导电含硫材料的特征峰, 因为这在纯聚丙烯腈的热解物及单质硫的红外谱图中都不会出现. 考虑到 C—S 键的特征谱带在 705–570 cm^{-1} 之间^[21], 而在 670 和 590 cm^{-1} 都出现了伸缩振动的吸收峰, 说明导电含硫材料中形成了 C—S 键^[22]. 同时, S—S 的特征谱带在 520–430 cm^{-1} 之间^[21], 制备出的材料在这个区间有弱峰出现, 因此 518 cm^{-1} 处的峰可以归为材料中 S—S 键的伸缩振动峰^[23]. 而 938 cm^{-1} 处的峰为含 S—S 键侧链的环的弹性振动峰^[24], 受六元环和硫原子耦合的影响, 该峰向低场移动较大.

X 射线衍射进一步检测了该导电含硫材料的结构, 结果如图 2 所示. 可以看出, $2\theta=25.0^\circ$ 处有一很明显的(002)衍射宽峰, 与聚丙烯腈热解物的 XRD 图谱很相近^[18,25]. 这表明所合成的导电含硫材料的晶体类型主要是类似石墨的微晶相及无定形相. 通过 Scherrer 方程^[26]估算了微晶的大小, 约为 1.7 nm.

由以上结果可以判断, 将聚丙烯腈和单质硫的混合物在 450 $^\circ\text{C}$ 加热的过程中, 二者发生了化学反应, 聚丙烯腈脱氢环化, 同时形成了 C—S 及 S—S 化学键. 单质硫加速了聚丙烯腈的脱氢反应, 同时在 S_8 环分裂的过程中所产生的硫自由基会与聚合物基质中电正性极化的碳原子化学键合.

2.2 充放电测试

为了检测该材料作为镁二次电池正极材料的实际性能, 以导电含硫材料为正极, 新鲜镁条为负极组装成扣式电池, 并对其进行充放电测试. 其中, 放电

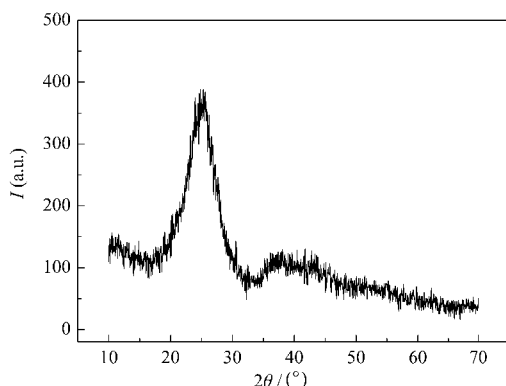


图2 导电性含硫材料的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of the CSM

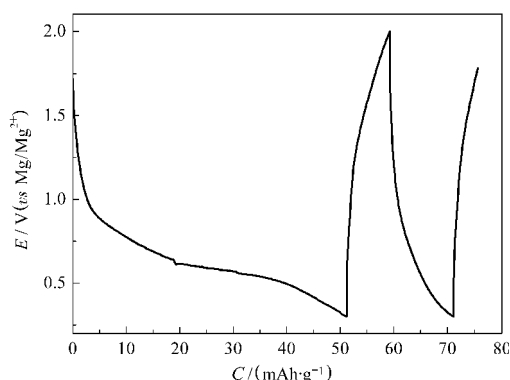


图3 Mg-CSM 扣式电池前两次充放电曲线
Fig.3 Discharge-charge cycles of Mg-CSM coin-type cell for the first two cycles
The electrolyte is 0.25 mol·L⁻¹ Mg(AlCl₂BuEt)₂ in THF.

是指镁的电化学嵌入反应, 充电则对应镁的脱出. 前两次的充放电循环结果见图 3.

从图 3 的实验结果来看, 正如我们所料, 该导电含硫材料对镁具有电化学活性. S—S 键的断裂及键合可能是电池主要的放电和充电反应, 有关的反应机理还有待进一步研究. 图 3 表明, 在第一次放电过程中, 放电比容量可达 51.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. 但是, 电池的再充电却存在问题, 可能是继续循环会有更多的镁由于动力学原因被锁在正极材料中无法脱出而失去活性, 是否存在硫键断裂和多硫离子的溶解仍有待考察, 这些结果都会导致电池容量迅速衰减, 而且使第一次放电过程中本来就不明显的电压平台在后续的循环过程中完全消失, 出现类似电容器在恒电流条件下的电压变化曲线. 因此, 单独的导电含硫材料难以用作镁二次电池正极材料.

考虑到正极和负极的极化都会对电池性能造成不良影响, 我们考察了镁在 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ (0.25 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 电解质溶液中的电化学沉积-溶出特性, 图4为镁在银基质上的沉积-溶出的前五次循环曲线, 放电时采用恒电流(0.5 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)放电 1 h, 充电时采用恒电流电压控制, 当电压升高至极限控制电压后即进行下一个循环, 充放电间隔静置 30 s. 从图 4 可明显看出, $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{EtBu})_2/\text{THF}$ (0.25 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 电解液中, 镁在金属银基质上沉积-溶出循环可逆性很好, 循环库仑效率很高(首次循环库仑效率为 94.6%, 后续的循环效率接近 100%); 镁沉积-溶出的过电位很小, 首次沉积过电位约 -0.1 V (vs Mg/Mg^{2+}). 该实验结果表明, Mg-CSM 扣式电池中, 负极镁的充放电可逆性很好, 极化过电位很低. 因此, Mg-CSM 电池的电化学性能好坏主要取决于正极材料.

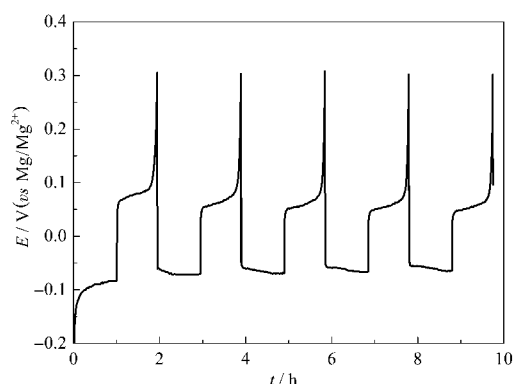


图4 银基质上镁沉积-溶出的前五次循环测试

Fig.4 The first five cycles of magnesium deposition-dissolution on Ag substrate

The electrolyte is $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2$ in THF.

长期以来,电子导电聚合物一直是众多科研工作者致力研究的对象.有研究发现,聚苯胺(PAn)能明显改善2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMcT)室温下的氧化还原能力^[19].聚苯胺和DMcT的混合方法对所得复合材料的电化学性能也有很大影响,溶液混合比机械研磨所得产物的放电容量大得多,而且循环性能也得到改善.在这里聚苯胺不仅本身能够提供部分放电容量,而且PAn和DMcT极好的分子间接触也可能充分发挥了PAn对DMcT的氧化还原过程的电催化性能.而铜离子的加入以及铜箔集流体的使用,可以在电极体系中引入 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 电对的氧化还原反应,在DMcT与PAn之间可逆的电子交换反应过程中起催化作用,加快了PAn和DMcT的电子转移反应^[27-29].

为了提高导电含硫材料作为镁电池正极材料的电化学活性,将其与聚苯胺复合.另外,在CSM/PAn复合材料中加入草酸铜,并使用铜箔作为集流体.图5(a)显示了CSM/PAn作为正极的充放电曲线,为了比较,单独使用聚苯胺作为正极的充放电曲线显示于图5(b).有报道^[30]表明,聚苯胺可以在中性镁盐水溶液作电解液的镁电池中充当正极材料.而本文的实验结果表明,聚苯胺也可以在以 $\text{Mg}(\text{AlCl}_2\text{BuEt})_2/\text{THF}$ 为电解液的电池中显示良好的电化学活性.从聚苯胺作为正极材料的充放电曲线(图5b)中可以看出,在第一和第二个循环中,放电容量分别达到了 42.1 和 $40.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$.当PAn和CSM复合后,PAn/CSM复合材料显示了显著提高的容量(首次放电容量从 42.1 提高到 $117.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$),放电电压平台有所升高(从 1.00 V 上升到 1.35 V),而且充放电电压平台

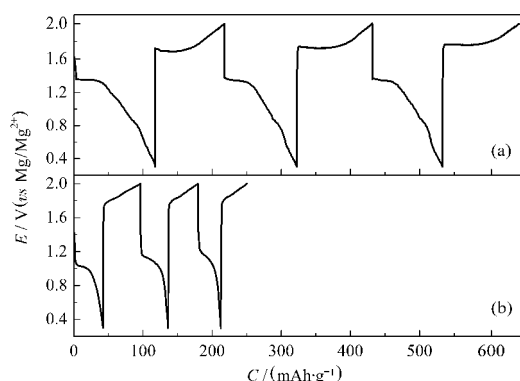


图5 正极材料分别为CSM/PAn(a)和PAn(b)扣式电池的电容量-电压曲线

Fig.5 Typical voltage-capacity curves of coin-type cells with (a) CSM/PAn composite and (b) PAn as cathode materials

之差减小(从 0.80 V 降低到 0.35 V).充放电电压平台之间比较大的差别(0.35 V)主要归因于强的极化作用.实验中我们发现如果提高电流密度,电压出现平台的时间会变短,极化作用会变强,这可能是该复合物中 Mg^{2+} 迁移率比较低所致.

2.3 循环性能测试

单纯CSM及CSM/PAn复合物为正极的扣式电池放电容量随循环次数的变化曲线如图6所示.与单独的导电性含硫材料相比,CSM/PAn复合物的充放电循环性能大大提高.其第一次、第二次及第22次循环的放电容量分别为 117.3 、 93.0 和 $72.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,22次循环之后,容量保持在第二次放电容量的78%.当然,和锂离子电池相比,该复合物显示了较慢的 Mg^{2+} 插入速率和较低的放电比容量,可能是二价的镁离子有强的极化作用所致,有待于进一步深入研究.

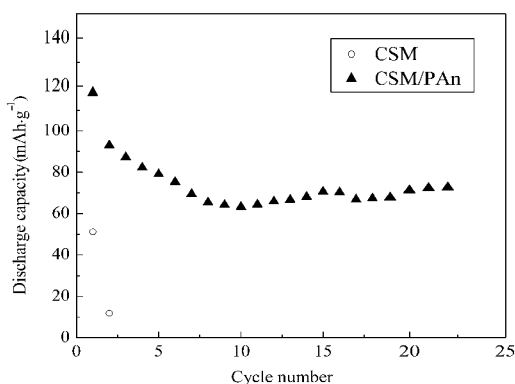


图6 单纯CSM及CSM/PAn复合材料为正极的扣式电池放电容量随循环次数变化曲线

Fig.6 Typical discharge capacity vs cycle number curves for CSM and CSM/PAn cathode materials

3 结 论

价格便宜、环境友好的导电含硫材料与聚苯胺的复合物(CSM/PAn)可以作为镁二次电池的正极材料. 与单纯 CSM 相比, CSM/PAn 复合物表现出更高的电极容量和较好的充放电循环性能, 电池放电容量可达 $117.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 22 次循环后容量仍能维持在第二次容量的 78%. 这仅是开发此材料的第一步. 进一步的工作是要通过改进复合材料的组成和结构, 优化电极制作工艺以及选择合适的电解液来提高正极材料的比容量和循环稳定性.

References

- Aurbach, D.; Lu, Z.; Schechter, A.; Gofer, Y.; Gizbar, H.; Turgeman, R.; Cohen, Y.; Moshkovich, M.; Levi, E. *Nature*, **2000**, **407**: 724
- Besenhard, J. O.; Winter, M. *ChemPhysChem*, **2002**, **3**: 155
- Yuan, H. T.; Wu, F.; Wu, X. L.; Li, Q. *Battery Bimonthly*, **2002**, **32**(S1): 14 [袁华堂, 吴 锋, 武绪丽, 李 强. 电池, **2002**, **32**(S1): 14]
- Aurbach, D.; Gofer, Y.; Lu, Z.; Schechter, A.; Chusid, O.; Gizbar, H.; Cohen, Y.; Ashkenazi, V.; Moshkovich, M.; Turgeman, R.; Levi, E. *J. Power Sources*, **2001**, **97-98**: 28
- Aurbach, D.; Cohen, Y.; Moshkovich, M. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2001**, **4**(8): A113
- Aurbach, D.; Turgeman, R.; Chusid, O.; Gofer, Y. *Electrochem. Commun.*, **2001**, **3**: 252
- Aurbach, D.; Gizbar, H.; Schechter, A.; Chusid, O.; Gottlieb, H. E.; Gofer, Y.; Goldberg, I. *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, **149**(2): A115
- Chusid, O.; Gofer, Y.; Gizbar, H.; Vestfrid, Y.; Levi, E.; Aurbach, D.; Riech, I. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**: 627
- Spahr, M. E.; Novák, P.; Haas, O.; Nesper, R. *J. Power Sources*, **1995**, **54**: 346
- Le, D. B.; Passerini, S.; Coustier, F.; Guo, J.; Soderstrom, T.; Owens, B. B.; Smyrl, W. H. *Chem. Mater.*, **1998**, **10**: 682
- Novák, P.; Scheifele, W.; Haas, O. *J. Power Sources*, **1995**, **54**: 479
- Kumagai, N.; Komaba, S.; Sakai, H.; Kumagai, N. *J. Power Sources*, **2001**, **97-98**: 515
- Makino, K.; Katayama, Y.; Miura, T.; Kishi, T. *J. Power Sources*, **2001**, **99**: 66
- Makino, K.; Katayama, Y.; Miura, T.; Kishi, T. *J. Power Sources*, **2001**, **97-98**: 512
- Novák, P.; Imhof, R.; Haas, O. *Electrochim. Acta*, **1999**, **45**: 351
- Gregory, T. D.; Hoffman, R. J.; Winterton, R. C. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, **137**: 775
- Yu, L.; Wang, X. H.; Li, J.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**: 1712
- Yu, X. G.; Xie, J. Y.; Yang, J.; Huang, H. J.; Wang, K.; Wen, Z. S. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, **573**: 121
- Oyama, N.; Tatsuma, T.; Sato, T.; Sotomura, T. *Nature*, **1995**, **373**: 598
- Feng, Z. Z.; Nuli, Y. N.; Wang, J. L.; Yang, J. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, **153**(10): C689
- Yao, X. S. Spectrometric identification of organic compounds. Beijing: People's Medical Publishing House, 1981: 128 [姚新生. 有机波谱分析. 北京: 人民卫生出版社, 1981: 128]
- Xue, L. J.; Li, J. X.; Hu, S. Q.; Zhang, M. X.; Zhou, Y. H.; Zhan, C. M. *Electrochem. Commun.*, **2003**, **5**: 903
- Uemachi, H.; Iwasa, Y.; Mitani, T. *Electrochim. Acta*, **2001**, **46**: 2305
- Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. San Diego, CA: Academic Press, 1990
- Jung, Y. J.; Suh, M. C.; Lee, H.; Kim, M.; Lee, S. L.; Shim, S. C.; Kwak, J. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**: 4279
- Zheng, T.; Liu, Y.; Fuller, E. W.; Tseng, S.; Sacken, U. V.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, **142**: 2581
- Oyama, N.; Pope, J. M.; Sotomura, T. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**: L47
- Matsumoto, F.; Ozaki, M.; Inatomi, Y.; Paulson, S. C.; Oyama, N. *Langmuir*, **1999**, **15**: 857
- Chi, Q. J.; Tatsuma, T.; Ozaki, M.; Sotomura, T.; Oyama, N. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, **145**: 2369
- Kumar, G.; Sivashanmugam, A.; Muniyandi, N.; Dhawan, S. K.; Trivedi, D. C. *Synthetic Metals*, **1996**, **80**: 279