

表面活性剂在电池材料中的应用

宋金梅, 张玉秀, 朱书全, 王一卉, 朴春爱

(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要:表面活性剂可以改变金属氧化物的晶型, 抑制析氢、枝晶生长和腐蚀, 延缓电极钝化, 其制成的乳液可以充当“微反应器”和防止纳米颗粒的团聚作用等。综述了表面活性剂在电池材料制备和废旧电池回收利用中的研究进展。

关键词:表面活性剂; 电池材料; 应用

中图分类号: 069

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)01-0028-04

Application of surfactant in battery material

SONG Jin-mei, ZHANG Yu-xiu, ZHU Shu-quan, WANG Yi-hui, PIAO Chun-ai

(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining & Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Surfactant plays an important role in changing crystal form of metal oxide, inhibiting the hydrogen evolution, passive growth of dendrite and suppressing corrosion, and it can delay the electrode passivation, and emulsion prepared by surfactant and can act as a micro-reactor and prevent the agglomeration of nanoparticles and so on. The advance in application of surfactant in preparation of battery material and recycling of waste batteries is indicated.

Key words: surfactant; battery material; application

随着全球能源的减少和环境的恶化, 开发环保的新能源受到广泛关注。其中, 新能源材料起到了很大的引导和支撑作用。电池材料主要涉及正极、负极、电解液和相隔膜等, 是蓄电、供电的重要部分。目前电池材料向纳米级发展, 纳米材料具有特殊的微观形貌及结构、嵌锂容量及能量密度高和循环寿命长等特点^[1]。然而纳米颗粒团聚和大小的控制, 电极材料与电解液接触面积小, 电解液的缓蚀效果等问题的解决都需用到表面活性剂。表面活性剂的分子由疏水基和亲水基组成, 其在溶液中可以形成有序组合体——胶团、反胶束、囊泡等, 有序组合体可以作为“微反应器”制备纳米粒子。表面活性剂能使载体形成定向排列, 从而防止纳米微粒的团聚, 控制纳米微粒大小, 提高所制电极的电性能等。表面活性剂在制作电池催化剂、电极材料, 作为缓蚀剂和电池的回收等方面发挥了重要的作用。

1 在电池催化剂制作上的应用

表面活性剂在制作离子交换膜燃料电池催化剂方面发挥着重要的作用, 制作方法以微乳法为主。微乳法有正胶团微乳液体系和反胶团微乳液体系。微乳法制电池催化剂所用表面活性剂列于表 1。

表 1 微乳法制电池催化剂常用表面活性剂

表面活性剂	助表面活性剂	油相	水相	还原剂	所制催化剂
AOT	—	正庚烷	水	硼氢化物	Au _x Co _{100-x} /C ^[2]
AOT	—	环己烷	水	硼氢化物	Pt-Ru/C ^[3]
AOT	—	环己烷	水	—	Pt-Sn/C ^[4-5]
Triton X-100	正己醇	正庚烷	乙醇	—	Pt-C ^[6]
Triton X-100	异丙醇	环己烷	水	—	Pt-Ru, Pt-Co, Pt-Ru-Co ^[7]
Triton X-100	异丙醇	环己烷	水	—	Pd-Co-Mo ^[8]
月桂醇聚氧乙烯醚	—	正庚烷	水	硼氢化物	铂基催化剂 ^[9]

在正庚烷/Triton X-100(聚乙二醇辛基苯基醚)/正己醇/水体系, 用微乳法合成了一系列 Pt 黑催化剂。该催化剂平均粒径可控制在 2~4 nm, 分散性好, 电化学活性与商业品相当^[6]。用水/AOT(2-二乙基己基磺基琥珀酸钠)/正庚烷体系, 用硼氢化物为还原剂合成了 Au_xCo_{100-x}/C 催化剂。因其成本低, 催化活性高而成为非常有前景的催化剂^[2]。正胶团微乳液体系的主要缺点是颗粒很难从微乳液中分离、提纯, 再有在制作过程中消耗大量表面活性剂^[10]。

收稿日期: 2010-09-02; 返回日期: 2010-11-09

基金项目: 国家“863”项目(2009AA06Z320); 自然科学基金项目(50874112)资助项目

作者简介: 宋金梅(1975-), 女, 博士生, 主要从事分散剂研究; 张玉秀(1962-), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事表面活性剂和环境污染治理研究, 010-62331792, zhangyuxiu@cumtb.edu.cn, yxzhang9@sina.com。

反胶束法用在制作质子交换膜燃料电池电催化剂中,与其他化学法相比,制备的粒子不易聚结,大小可控,分散性好。该方法设备和工艺简单,是一种具有良好发展前途的纳米粒子制备方法。表面活性剂在反胶束法制备纳米粒子中的作用主要有:①形成反胶束体系,控制粒子尺寸;②减小粒子团聚;③控制粒子的形状和晶型等^[11]。LIU等^[3]首次用AOT,油相为环己烷、水相为 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + \text{RuCl}_3$ 溶液和 NaBH_4 溶液,反胶束方法制备出Pt-Ru/C催化剂。研究发现,Pt颗粒粒径分布窄,颗粒粒径可由水与表面活性剂浓度之比来控制。用3种不同表面活性剂CTAB、SDS和Triton X-100制备Pt/C电催化剂^[12]。反胶束粒径和Pt/C电催化剂中Pt晶粒的粒径按TritonX-100 > CTAB > SDS的顺序递减^[12]。比较所制备的Pt/C电催化剂的电化学性能,在相同的电流密度下,电池电压按TritonX-100 < CTAB < SDS的顺序递增^[12]。

2 在制备电极材料中的应用

在制备电极材料中目前用到的表面活性剂主要有CTAB、2-乙基己烷磺基琥珀酸钠、壬基酚聚氧乙烯醚(NPE)、环氧乙烷(EO)与环氧丙烷(PO)三嵌段共聚物 $\text{EO}_{100}\text{PO}_{70}\text{EO}_{100}$ 、 $\text{P}_{123}(\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20})$ 、 PEO_{600} 、吐温80、Span、TritonX-100、失水山梨醇单油酸酯、SDBS、SDS、环己烷和氟代烷基季铵盐、油酸和4-苯乙烯磺酸钠等。常用的方法有相转移法、沉淀法、自组装法、模板法、溶胶-凝胶法等。

2.1 制作正极材料

用SDBS、CTAB、Triton X-100和Brij56 $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_8\text{H}]$ 可以制得不同结构和电化学性能的 MnO_2 。用SDBS为模板制得的 MnO_2 对电池循环性能有阻碍作用,CTAB只是轻微地提高电池的循环性能,Triton X-100有较好的放电容量和循环性能^[13],而用Brij56作为电解液,用电沉淀法制得纳米级 MnO_2 正极材料表现出很好的循环性能和很高的放电容量^[14]。

P123、4-苯乙烯磺酸钠,CTAB、油酸和煤油混合熔融液分别可用于制备锂电池正电极材料。P123为模版,用溶胶-凝胶法制得 LiCoO_2 电极有很好的循环性能,工艺简单,成本低^[15]。用4-苯乙烯磺酸钠为模版, FeCl_3 为氧化剂,制得硫-聚吡咯(S-PPy)复合材料,用作电池Li/S-PPy的正极,循环性能、放电容量有很好的提高^[16]。用CTAB为模版,水热法制得的 LiFePO_4 作电池正极时其放电容量提高,成本降低,毒性减小^[17]。用油酸和煤油混合熔融液制得 LiFePO_4 与纳米级 TiO_2 /石墨复合材料组成 $\text{LiFePO}_4/\text{TiO}_2$ 复合电极,较传统锂电池有较低的能量密度,循环700次中几乎没有损失,电流效率可达100%,经久耐用,成本低和安全性好^[18]。

由上可知,表面活性剂在制备正极材料中起到了很大的作用,尤其是油酸和煤油混和熔融液活性剂制备的 $\text{LiFePO}_4/\text{TiO}_2$ 复合电极性能良好。

2.2 制作负极材料

表面活性剂不仅可以控制颗粒大小,使晶体排列有序,还可以控制孔隙度,提高所制电极的电性能。

Ulagappan等^[19]最早成功利用阳离子表面活性剂2-乙基己烷磺基琥珀酸钠为模板剂合成了锡基介孔材料,孔径为3.2 nm。经阴离子表面活性剂CTAB修饰过的CuO表面,结构呈有序针状晶型,增大CuO和电解液的接触面积^[20]。调节CTAB的量可控制锡-磷酸盐材料孔隙度,提高电池循环性能^[21]。

复合表面活性剂具有缓蚀协同作用。用Triton X-100和正己醇的用量控制Cu-Sn颗粒的大小,制得的Cu-Sn纳米粒子组装成锂离子电池阳极,有着较高的循环容量和可逆比容量^[22]。含聚氧乙烯基的非离子表面活性剂和氢氧化铟复合添加剂能够明显减缓电池的自放电,同时改善可充碱锰电池的电化学性能^[23]。用含P123的乙醇溶液中制得纳米二氧化锡/碳复合材料和纳米锡基氧化物/碳复合材料,将其作为锂离子电池负极和一般纳米锡基材料相比,显示出更加优良的循环性能^[24]。

(上接第27页)

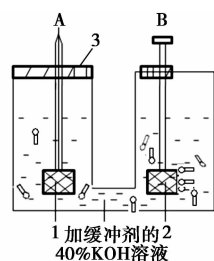
- [29] Nagura M, Nomura Y, Gotok Y, *et al.* Anti-thrombogenicity of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer grafted with poly(ethylene glycol)s[J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113(4): 2462 - 2476.
- [30] Ramesan M T, Mathew G, Kuriakose B, *et al.* Role of dichlorocarbene modified styrene butadiene rubber in compatibilisation of styrene butadiene rubber and chloroprene rubber blends[J]. *Eur Polym J*, 2001, 37(4): 719 - 728.
- [31] Fu H Y, Xie L D, Dou D Y, *et al.* Storage stability and compatibility

of asphalt binder modified by SBS graft copolymer[J]. *Construction and Building Materials*, 2007, 21(7): 1528 - 1533.

- [32] Coltelli M-B, Maggiore I D, Savi S, *et al.* Modified styrene-butadiene-styrene block copolymer as compatibiliser precursor in polyethylene/poly(ethylene terephthalate) blends[J]. *Polym Degrad Stab*, 2005, 90(2): 211 - 223.
- [33] Guo H G, He J D, Fu Z. Study on SBR grafted with maleic anhydride(SBR-MAH) as compatibilizer in the blend of PVC/SBR[J]. *Hecheng Shuzhi Ji Suliao/China Synthetic Resin and Plastics*, 1998, 15(1): 38 - 40. ■

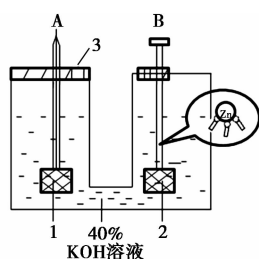
3 用于有机代汞缓蚀剂

碱锰电池中锌电极的自放电是影响电池工作寿命的主要原因之一。现在人们一般都采用汞或汞盐来抑制自放电。汞不但有剧毒,严重危害环境,而且还会加速锌电极的变形。因此,必须设法消除或取代电池中有毒的汞。目前碱锰电池无汞化主要采取的措施有 2 种(图 1、图 2):缓蚀剂加入电解液中中和锌负极上添加缓蚀剂。研究用缓冲剂主要有无机缓蚀剂和有机代汞缓蚀剂,其中有机代汞缓蚀剂以具有防腐性的表面活性剂为主(见表 2)。



1—正电极;2—锌电极;3—通气孔

图 1 碱锰电池无汞化措施一



1—正电极;2—锌电极;3—通气孔

图 2 碱锰电池无汞化措施二

表 2 用作电池缓蚀剂表面活性剂及其作用

表面活性剂类型	化合物	作用
阳离子表面活性剂	季胺盐型(CTMB)	缓蚀、抑制析氢和枝晶生长,提高电化学性能
	烷基三甲基溴化铵	
阴离子表面活性剂	CTAB	抑制析晶,提高电池电性能
	SDBS	
	烷基乙氧基硫酸酯	
非离子表面活性剂	烷基酚聚氧乙烯醚	缓蚀
	月桂醇聚氧乙烯	
	Tween-20	抑制腐蚀
	癸烷基(八)氧乙烯醚磷酸酯钾	提高循环寿命
特种表面活性剂	含氟表面活性剂	缓蚀、抗氧化能力

通过研究了 6 种不同亲水链表面活性剂对锌在 KOH 溶液中的缓蚀性能,其中癸烷基(八)氧乙烯醚磷酸酯钾盐可使锌粉析氢量减少 70.6%,缓蚀效率可达 78.7%^[25]。然而单一的添加剂很难使锌电极电化学性能有显著地提高,目前大多数研究者主要致力于寻找高效的复配添加剂的研究,并取得很好的效果。通过比较有机添加剂 YLZX(烷基数在 12~16 的烷基三甲基溴化铵)、YZ(烷基数在 10~17 的烷基酚聚氧乙烯醚与烷基乙氧基硫酸酯的复配)、月桂醇聚氧乙烯和烷基乙氧基硫酸酯的复配、PEO₄₀₀、SDS、Tween-20 对锌电极的缓蚀效果,可知 YLZX 和 YZ 有明显抑制析氢和枝晶的作用,且不影响锌电极的放电性能^[26]。SDBS 和 Tween-20 复配体系具有优良的抑制腐蚀、延缓钝化效果和明显的协同效应,锌电极放电容量得到显著提高,在最佳复配添加量下,缓蚀效率达到 83.26%^[27]。

以上是缓蚀剂加在电解液中对锌电极缓蚀效果的研究情况,而加在电极材料中的研究比较少。目前对 SDBS 和 CTAB 加在锌粉中进行了研究,同时添加两者更明显提高了电池的充放电效率和容量保持率,延长了其循环寿命,但是有机缓蚀剂在负极中的添加能够减小锌镍电池的自放电,仍然无法满足锌镍电池商品化的要求^[28]。

4 在电池回收中的应用

表面活性剂形成乳状液,以提高某些金属的迁移率。用(煤油)、表面活性剂(Span 80)、载体和内水相氨水形成的乳状液膜分离富集废旧镍镉电池中的镉离子,并进行 100L 反应釜的工业放大实验,镉的迁移率可达 93.3%,而镍的迁移率仅为 14.6%。此方法能较好地实现镉镍离子的分离^[29]。

表面活性剂也可降低碳和氧化锰界面反应的活化能,对还原速度影响很大。将废电池分选后,破碎和筛分,其中二氧化锰与还原剂碳制成球团,烧结后在感应炉中还原锰,制成锰钢。实验结果表明,在铸钢生产中可以直接应用该工艺处理废电池^[30]。

5 结语和展望

表面活性剂在电池中具有重要的应用,可以改变金属氧化物的晶型,抑制析氢和枝晶生长,起到缓蚀作用,制成的乳液可以充当“微反应池”,防止团聚等。所用表面活性剂主要有阴离子型、阳离子型、非离子型和特种表面活性剂,主要用在质子交换膜燃料电池、锂离子电池、碱锰电池、锌空气电池、镍镉

电池上。油酸和煤油混和熔融液活性剂制备的复合电极是比较理想的。用含 P123 的乙醇溶液中制得纳米锂离子电池负极显示出更加优良的循环性能,但仍然存在一些问题。表面活性剂虽然在电极的循环性能及充放电效率上有所提高,但离实用仍有一定的距离,如充放电效率仍有很多电极达不到 99.5% 以上。表面活性剂在电池回收方面的应用力度还不够,事实上表面活性剂本身可以作捕收剂、抑制剂、浮选剂等,而电池回收上完全可以用浮选法分选金属,今后表面活性剂能在电池回收再利用方面将发挥更大的作用。另外表面活性剂也以常规的为主,而且其成本高,新型的表面活性剂研究太少,如具有很好分散性能的新型聚羧酸系、萘系和生物表面活性剂等,在电池材料中的电性能都无人研究。

参考文献

- [1] 尤金跨,杨勇,舒东,等. 锂离子电池纳米电极材料研究[J]. 电化学,1998,4(1):94-97.
- [2] Pei F, Wang Y, Wang X Y. Performance of supported Au-Co alloy as the anode catalyst of direct borohydride-hydrogen peroxide fuel cell[J]. International Journal of hydrogen energy, 2010, 35(15): 8136-8142.
- [3] Liu Y C, Qiu X P, Chen Z G, *et al.* A new supported catalyst for methanol oxidation prepared by a reverse micelles method[J]. Electrochemistry Communications, 2002(4): 550-553.
- [4] 白玉霞,吴建军,邱新平,等. 反胶束法制备直接甲醇燃料电池 Pt-Sn/C 催化剂及其表征[J]. 化学学报, 2006, 64(6): 527-531.
- [5] Raghuvver V, Ferreira P J, Manthiram A. Comparison of Pd-Co-Au electrocatalysts prepared by conventional borohydride and microemulsion methods for oxygen reduction in fuel cells[J]. Electrochemistry Communications, 2006, 8(5): 807-814.
- [6] 蒋庆来,王要武,王树博,等. 微乳法制备燃料电池铂黑催化剂[J]. 电源技术, 2007, 8: 622-624.
- [7] Zhang X, Zhang F, Chan K Y. Preparation of Pt-Ru-Co trimetallic nanoparticles and their electrocatalytic properties[J]. Catalysis Communications, 2004, 5: 749-753.
- [8] Venkateswara Rao C, Viswanathan B. Carbon supported Pd-Co-Mo alloy as an alternative to Pt for oxygen reduction in direct ethanol fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 3002-3007.
- [9] Vidal-iglesias F J, Solla-gullon J, Rodriguez P, *et al.* Shape-dependent electrocatalysis: Ammonia oxidation on platinum nanoparticles with preferential (100) surfaces[J]. Electrochemistry Communications, 2004(6): 1080-1084.
- [10] Chaudhuri R G, Paria S T. Synthesis of sulfur nanoparticles in aqueous surfactant solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 343: 439-446.
- [11] 章莉娟,古国榜,邵庆辉. W/O 微乳液法制备铂纳米粒子[J]. 华南理工大学学报:自然科学版, 2002, 30(6): 9-13.
- [12] 朱科,张继炎,陈延禧. 反胶束法制备 PEMFC 电催化剂的研究[J]. 电源技术, 2005, 29(11): 730-733.
- [13] Ghaemia M, Khosravi-Farda L, Neshati J. Improved performance of rechargeable alkaline batteries via surfactant-mediated electrosynthesis of MnO₂ [J]. Journal of Power Sources, 2005, 141: 340-350.
- [14] Liu P, Lee S H, Yan Y F, *et al.* Nanostructured manganese oxides as lithium battery cathode materials [J]. Journal of Power Sources, 2006, 158: 659-662.
- [15] Wu Q, Li W R, Cheng Y, *et al.* Homogenous LiCoO₂ nanoparticles prepared using surfactant P123 as template and its application to manufacturing ultra-thin-film electrode [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 91: 463-467.
- [16] Wang J, Chen J, Konstantinov K, *et al.* Sulphur-polypyrrole composite positive electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Electrochimica Acta, 2006, 51: 4634-4638.
- [17] Sun M G, Zhang S C, Jiang T, *et al.* Nano-wire networks of sulfur-polypyrrole composite cathode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10: 1819-1822.
- [18] Choi D W, Wang D H, Viswanathan V V, *et al.* Li-ion batteries from LiFePO₄ cathode and anatase/graphene composite anode for stationary energy storage [J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12: 378-381.
- [19] Ulagappan N, Rao C N R. Evidence of supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica [J]. Chem Commun, 1996, 24: 2759-2760.
- [20] Xiang J Y, Tu J P, Zhang L, *et al.* Simple synthesis of surface-modified hierarchical copper oxide spheres with needle-like morphology as anode for lithium ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 1820-1824.
- [21] Lee J G, Son D Y, Kim C J, *et al.* Electrochemical properties of tin phosphates with various mesopore ratios [J]. Journal of Power Sources, 2007, 172: 908-912.
- [22] Ren J G, He X M, Wang L, *et al.* Nanometer copper-tin alloy anode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52: 2447-2452.
- [23] 贾铮,周德瑞,张翠芬. 无汞可充碱锰电池负极复合添加剂的研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2003, 35(11): 1344-1346.
- [24] 范杰. 介孔材料结构与孔道的模板合成及其在生物和电池中的应用[D]. 上海: 复旦大学, 2004.
- [25] 孟凡桂,唐有根,蒋金枝,等. 碱锰电池有机汞缓蚀剂的研究[J]. 电源技术, 2004, 28(3): 137-140.
- [26] 杨子运,郭炳琨,徐微,等. 锌电极有机汞缓蚀剂的研究[J]. 电池, 2000, 30(6): 251-253.
- [27] 卜雪涛. 碱性锌空气电池负极性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2006.
- [28] 迟伟伟,杨占红,王升威,等. 有机缓蚀剂对密封锌镍电池性能的影响[J]. 电源技术, 2010(2): 171-173.
- [29] 张延霖,成文,李来胜,等. 乳状液膜法分离富集废旧镍镉电池中的镉[J]. 精细化工, 2008, 25(5): 471-474.
- [30] 唱鹤鸣,丁建东. 废电池中氧化锰还原冶炼锰钢的实验研究[J]. 环境工程学报, 2007, 8(1): 111-113. ■