

## 科研与开发

# 聚苯胺包覆对提高单质硫正极材料的性能研究

马萍, 张宝宏, 徐宇虹, 巩桂英

(哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

**摘要:**采用原位聚合法合成了聚苯胺包覆硫复合材料,并分析了产品的晶体结构和表面形貌。苯胺的聚合倾向于在单质硫颗粒表面进行,形成聚苯胺包覆的硫复合材料。以 $0.2\text{ mA/cm}^2$ 电流密度充放电,含聚苯胺为15%的聚苯胺/硫复合材料的首次放电容量为 $1\ 134.01\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,比未改性硫电极增加了82.42%;充放电循环30次后放电容量为 $526.89\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。当充放电电流密度提高到 $0.3, 0.4\text{ mA/cm}^2$ 时,聚苯胺/硫复合材料的放电容量分别为 $704.81, 194.77\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。改性后的聚苯胺/硫复合材料的电化学性能得到了较大的改善。

**关键词:**锂离子电池;单质硫;聚苯胺;电化学性能

中图分类号:TM912.9

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2007)03-0030-04

## Study on improving properties of elemental sulfur cathode materials by coating PANi

MA Ping, ZHANG Bao-hong, XU Yu-hong, GONG Gui-ying

(College of Material Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 50001, China)

**Abstract:** Polyaniline/sulfur composites were synthesized by the in-situ polymerization, and then characterized. The aniline is preferentially polymerized on the surface of sulfur particles to form a layer of polyaniline on the sulfur surface. When the cathode materials are cycled at  $0.2\text{ mA/cm}^2$ , the polyaniline/sulfur composites containing 15% of polyaniline can delivered  $1\ 134.01\text{ mA}\cdot\text{h/g}$  at the first discharge which is 82.42% higher than that of bare sulfur. The capacity was still  $526.89\text{ mA}\cdot\text{h/g}$  after 30 cycles of charge-discharge. When the discharge current density reaches up to  $0.3\text{ mA/cm}^2$  and  $0.4\text{ mA/cm}^2$ , the capacity of polyaniline/sulfur composites are  $704.81\text{ mA}\cdot\text{h/g}$  and  $194.77\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ , respectively.

**Key words:** lithium ion battery; elemental sulfur; polyaniline; electrochemical performance

单质硫作为一种锂离子电池正极材料,其理论容量可高达 $1\ 675\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,是目前已知锂离子正极材料中理论比容量最高的,且储量丰富、无毒性,是下一代锂离子正极材料的最佳候选品,但由于单质硫本身的低导电性和放电中间产物在液体电解液中的溶解性,导致活性物质利用率低和循环性能衰减。研究者采取一些措施来改善锂/硫电池的电化学性能,包括:在电解质的选择方面,选用凝胶聚合物<sup>[1]</sup>、固态聚合物电解质<sup>[2]</sup>或离子液体电解液<sup>[3]</sup>来有效解决放电中间产物溶失的问题;在硫正极方面,由于单质硫在室温下离子电子绝缘的性质,因此在正极材料中用物理或化学方法加入活性炭、碳纳米管、金属氧化物、导电聚合物等导电剂<sup>[4-7]</sup>,结果证实对提高其电化学性能很有效。在众多的导电高分子中聚苯

胺(PANi)具有原料易得、合成简便、稳定性好、在不同氧化态之间能够进行可逆的氧化还原反应以及能储存高密度的电荷等优点,但其理论容量只有 $294\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ <sup>[8]</sup>,若将二者结合起来,将聚苯胺均匀包覆在单质硫周围,一方面由于聚苯胺具有较高的导电率能提高单质硫的导电性;另一方面增加粒子间的接触,这样有望得到良好电化学性能的正极材料。原位聚合法能制备出包覆良好的复合材料,具有原料成本低、工艺简单、操作简便、对设备要求低等优点,目前已经被用来合成的电极材料有导电聚苯胺/二氧化锰、聚苯胺/二氧化硅、聚苯胺/碳纳米管、聚苯胺/石墨等复合材料<sup>[9-12]</sup>。目前国内外尚无聚苯胺包覆硫的研究报道,笔者首次采用原位聚合法合成了聚苯胺/硫复合材料,研究了其电化学性能。

收稿日期:2006-11-15

基金项目:哈尔滨工程大学基础研究基金(HEUF04064)资助

作者简介:马萍(1981-),女,博士生;张宝宏(1944-),男,教授,博士生导师,研究方向为化学电源,通讯联系人,0451-82518720。

## 1 实验部分

### 1.1 掺杂态聚苯胺的合成及原位包覆硫的制备

将一定质量的单质硫装入 250 mL 的三口烧瓶中,再投入一定量的盐酸,超声波震荡 1 h 后,加入一定比例的溶有苯胺单体的盐酸水溶液,磁力搅拌,在  $N_2$  气保护下用滴液漏斗以一定的速度滴加过硫酸胺溶液作为氧化剂,使反应进行 6 h 后停止搅拌,在整个过程中,反应温度在室温下进行。反应结束,将产物进行离心分离,并在超声波作用下用去离子水洗涤产物,直到洗液无色,最终产物在 80℃ 真空干燥 24 h 后即得到聚苯胺和单质硫的复合材料(简称为 PANi/S)。

### 1.2 电极制备和模拟电池的装配

以乙醇为溶剂,依次加入 LA132 粘合剂、乙炔黑、PANi/S, 比例为  $m(\text{LA132}) : m(\text{乙炔黑}) : m(\text{PANi/S}) = 10 : 10 : 80$ 。浆料充分搅拌 3 h 后静置一段时间,然后把浆料均匀地涂敷在 Al 箔基体上。将湿电极片在 80℃ 的烘箱中烘干以后在双轴滚压机上碾压至一定厚度,然后在 85℃ 的真空干燥箱中干燥 12 h 以上,待冷却后取出,经剪裁、称重、计算,制成直径 1.3 cm 的圆片电极待用。

模拟电池的装配在干燥的空气手套箱(湿度小于 10%)中完成。采用自制的两电极体系模具,对电极为金属锂,电解质选用 PVDF-PEO 微孔聚合物浸泡在液体电解液为 1 mol/L 的  $\text{LiPF}_6/(\text{EC} + \text{DMC})$  (体积比 1:1) 中 30 min 后形成的凝胶聚合物电解质(GPE)。模拟电池装配完成后静置 24 h, 然后进行测试。

### 1.3 性能测试

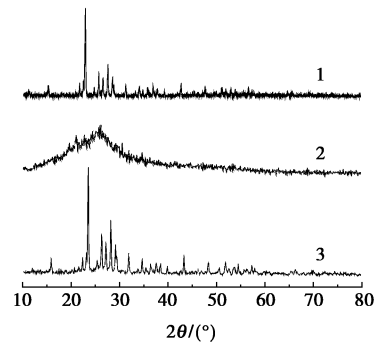
采用日立 S-4700 型扫描电子显微镜进行样品形貌测试,在丹东奥龙 Y-2000 型 X 射线衍射仪上完成样品的结构表征。模拟电池的恒电流充放电及循环性能测试,在广州蓝奇 BK-6016AR/2 充放电源

池测试系统上完成。电池的交流阻抗测试在 IMe6 电化学工作站上完成,交流阻抗测试频率为 0.1 ~ 10 MHz,扰动信号是 5 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面形貌

图 1 是 3 种物质的 X 射线谱图,单质硫的衍射峰主要分布在  $2\theta = 22.9^\circ$  和  $27.4^\circ$ ,属于斜方晶型衍射峰;聚苯胺在  $2\theta = 26.0^\circ$  出现宽衍射峰,表示盐酸掺杂的聚苯胺为无定型结构;而复合材料可分辨出明显的单质硫特征峰,除了单质硫与聚苯胺的衍射峰,未发现其他杂质峰,这说明 PANi 包覆单质硫,只是物理包覆,未影响硫的斜方晶体结构。



1—单质硫;2—聚苯胺;3—聚苯胺/硫复合材料

图 1 3 种样品的 X 射线衍射图

图 2(a)扫描电镜形貌图也可证明这点,室温下的单质硫为斜方硫,其表面光滑,没有其他异相粒子存在。图 2(b)中盐酸掺杂的产物聚苯胺的形貌呈颗粒状,一次颗粒的粒径基本上在  $1 \mu\text{m}$  以下,其二次颗粒则由多个一次颗粒集结而成。进一步观察可以发现,它的一次颗粒由多个微小薄片叠合而成,具有多层次结构,因而具有较大的比表面积。

图 2(c)是聚苯胺/硫复合物的扫描电镜形貌图,单质硫表面变得粗糙,均匀黏附着聚苯胺,普遍认为溶解在盐酸中的苯胺单体所聚合的苯胺阳离子

(上接第 29 页)

[32] Carotta M C, Ferroni M, Guidi V, *et al.* Preparation and characterization of nanostructured titania thick films[J]. *Adv Mater*, 1999, 11: 943 - 946.

[33] Zhang D, Yoshida T, Minoura H. Low-temperature fabrication of efficient porous titania photoelectrodes by hydrothermal crystallization at the solid-gas interfacial[J]. *Adv Mater*, 2003, 15: 814 - 817.

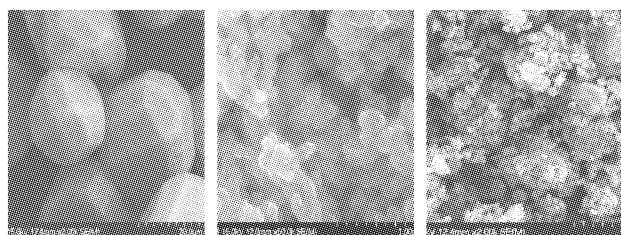
[34] Zhang D, Yoshida T, Oekermann T, *et al.* Room-temperature synthesis of porous nanoparticulate  $\text{TiO}_2$  films for flexible dye-sensitized solar cells[J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 1228 - 1234.

[35] Gutiérrez-Tauste D, Zumeta I, Vigil E, *et al.* New low-temperature preparation method of the  $\text{TiO}_2$  porous photoelectrode for dye-sensitized solar cells using UV irradiation[J]. *J Photochem Photobiol A*, 2005, 175: 165 - 171.

[36] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, *et al.* Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. *Science*, 2001, 293: 269 - 271.

[37] Wu K R, Ting C H, Liu W C, *et al.* Successive deposition of layered titanium oxide/indium tin oxide films on unheated substrates by twin direct current magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 500: 110 - 116. ■

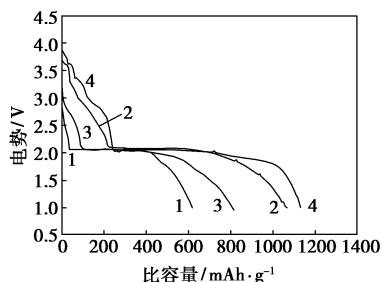
自由基吸附在粒子表面,聚合反应就首先从这些初级成核中心开始,而且基体表面一旦聚合苯胺二聚体、三聚体或 PANi 大分子,它们都会催化加速苯胺单体的氧化聚合,导致粒子表面上的苯胺单体比周围酸介质中的聚合发生得更容易<sup>[10]</sup>。因此实验过程中苯胺是在硫表面上逐渐发生聚合反应生长起来的,从而在硫表面上形成电活性的修饰层,表面覆盖得比较完全,这将会增加 2 种物质的反应面积,改善电池的循环性能以及提高硫的利用率。



(a) 单质硫 (b) 聚苯胺 (c) 聚苯胺/硫复合材料的 SEM 形貌

图 2 单质硫和聚苯胺及复合材料的 SEM 形貌

图 3 是掺杂不同含量 PANi 的电极材料的首次放电曲线。电流密度为  $0.2 \text{ mA/cm}^2$ , 电压为  $1.0 \sim 4.2 \text{ V}$ 。经计算,当 PANi 质量分数为 0%、5%、10%、15% 时,材料的首次放电比容量依次为  $1\ 134.01$ 、 $1\ 064.23$ 、 $811.43$ 、 $621.64 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。由此可见当 PANi 质量分数为 15% 时,复合材料达到最高放电比容量。PANi 包覆后放电比容量提高的原因,可能是由于具有层状结构的聚苯胺生长在硫的表面,充分与其接触,提高了材料的导电性。以下以含 PANi 为 15% 的样品为研究对象。



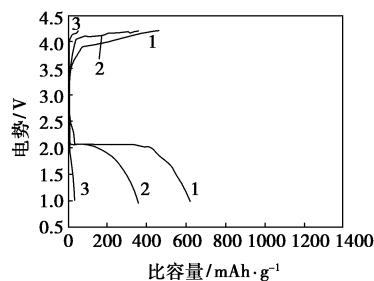
PANi 质量分数: 1—0%; 2—5%; 3—10%; 4—15%

图 3 不同 PANi 含量的电极首次放电曲线

## 2.2 电极材料性能

容量随电流密度的变化是考察电池性能的重要因素,因为在便携式电子设备中,其充电时间依赖于  $\text{Li}^+$  嵌入-脱嵌的速率。包覆前后硫电极的容量与电流密度的关系见图 4 和图 5,充放电电压范围  $1.0 \sim 4.2 \text{ V}$ 。图 4 是单质硫电极材料的首次充放电

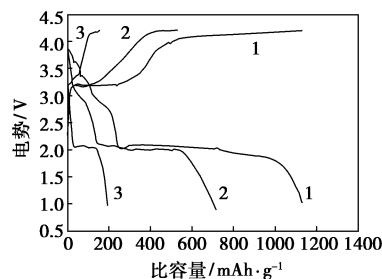
曲线,电池的放电行为与相关报道(室温下 Li/S 电池)相一致<sup>[13]</sup>。未改性单质硫在充放电电流密度为  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  时,首次放电比容量为  $621.64 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,首次放电曲线有 2 个放电平台,分别位于  $2.4 \text{ V}$  和  $2.0 \text{ V}$  左右,第 1 个平台电位较高,表现为一条斜线,所占容量为  $35.88 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,第 2 个平台为  $300.41 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,且电位集中在  $2.0 \text{ V}$  左右,比较平缓。随着充放电电流密度增加到  $0.3 \text{ mA/cm}^2$ ,放电比容量为  $356.53 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,与  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  时放电曲线比较可知,电位较高的放电平台没有出现,整个放电容量减少到  $115.55 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ,当放电电流密度为  $0.4 \text{ mA/cm}^2$  时,放电比容量仅为  $36.86 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。



电流密度/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ : 1—0.2; 2—0.3; 3—0.4

图 4 未改性硫电极在不同电流密度下的充放电曲线

图 5 是 PANi 质量分数为 15% 时 PANi/S 复合材料在不同电流密度下的充放电曲线,当电流密度分别为  $0.2$ 、 $0.3$ 、 $0.4 \text{ mA/cm}^2$  时,放电容量分别为  $1\ 134.01$ 、 $704.81$ 、 $194.77 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。与图 4 比较可以发现,3 种电流密度下 PANi 包覆后容量普遍提高,容量减幅随电流密度变化减小。当充放电电流密度为  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  时,充电平台电压较低,对应的放电平台较高。当电流密度增大,充放电平台之间宽度逐渐增大。



电流密度/ $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ : 1—0.2; 2—0.3; 3—0.4

图 5 聚苯胺/硫复合材料在不同电流密度下的充放电曲线

图 6 对比了 PANi/S 和未改性硫在充放电电流密度为  $0.2 \text{ mA/cm}^2$  时的循环性能。从图中可以看出, PANi/S 复合材料前 4 次放电比容量分别为  $1\ 134.01$ 、

981.83、943.22、948.43 mA·h/g,之后的容量衰减减缓,第30次容量为526.89 mA·h/g。未改性的单质硫首次放电比容量为621.64 mA·h/g,第2次放电比容量急剧减少到426.72 mA·h/g,第3次以后容量衰减开始减缓,与PANi包覆后相比,容量衰减速率较大,30次循环后容量为135.28 mA·h/g。PANi包覆后硫电极不仅初始比容量有较大提高,而且循环性也有一定的改善。Li/S电池容量衰减的原因可能是由于硫在转化为硫化锂的过程中,先要转化为聚硫化锂,这种放电反应中间产物是在液体电解液中的溶解性造成的,另外活性物质在循环过程中团聚,与导电剂脱离<sup>[14]</sup>,电池内阻增加<sup>[15]</sup>。聚苯胺存在于单质硫粒子的周围,减少了活性物质与电解液的接触面积,从而减少了聚硫化物的溶解,另外,作为优良Li<sup>+</sup>导电剂,可以使粒子之间锂离子的传输更容易。

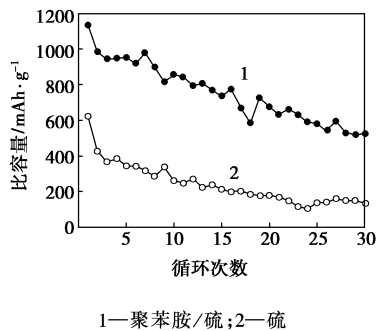


图6 聚苯胺/硫和硫电极的容量和循环次数关系图

图7给出了聚苯胺包覆前后的交流阻抗谱和相应的Nyquist图。交流阻抗谱图由高频区的一个半圆和低频区的一条直线组成,高频区的半圆代表电极和表面层间电荷传递阻抗,斜线部分则代表了锂离子在固相的扩散过程,从阻抗谱线可以看出,PANi包覆前后,半圆直径相差大约1067Ω,即代表电化学反应的电荷传递阻抗明显减少,充分证明了PANi的包覆能大幅度提高硫电极的导电性,有利于阻抗的降低,提高了电化学性能。

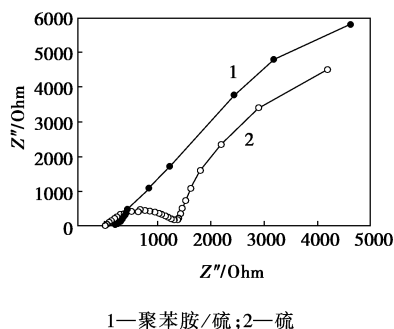


图7 单质硫和聚苯胺/硫复合材料的Nyquist图

### 3 结语

采用原位聚合的方法制备了PANi/S复合材料,对材料进行了性能测试。在原位制备过程中,苯胺的聚合倾向于在硫表面进行,使聚苯胺可以很好地包覆在硫的表面,大大降低了电池体系的电荷传递阻抗以及活性物质区域的接触电阻。当复合材料含的首次放电比容量和循环30次后放电比容量比包覆前的均有显著提高,说明聚苯胺包覆后硫的电化学性能得到了明显的改善。

### 参考文献

- [1] Wang J L, Liu L, Ling Z J, *et al.* Polymer lithium cells with sulfur composites as cathode materials [J]. *Electrochemical Acta*, 2003, 48: 1861 - 1867.
- [2] Hayashi A, Ohtomo T, Mizuno F, *et al.* All-solid-state Li/S batteries with highly conductive glass-ceramic electrolytes [J]. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5: 701 - 705.
- [3] Yuan L X, Feng J K, Ai X P, *et al.* Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8: 610 - 614.
- [4] Wang J L, Yang J, Xie J X, *et al.* Sulfur-carbon nano-composite as cathode for rechargeable lithium battery based on gel electrolyte [J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4: 499 - 502.
- [5] Zheng W, Liu Y W, Hu X G, *et al.* Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries [J]. *Electrochemical Acta*, 2006, 51: 1330 - 1335.
- [6] Gorkovenko A, Skotheim T A, Xu Z S, *et al.* Cathodes comprising electroactive sulfur materials and secondary batteries using same: US, 6210831 [P]. 2001 - 04 - 03.
- [7] Wang J, Chen J, Konstantinov K, *et al.* Sulphur-polypyrrole composite positive electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(22): 4634 - 4638.
- [8] Kang E T, Neoh K G, Tan K L. Polyaniline: a polymer with many interesting intrinsic redox states [J]. *Prog Polym Sci*, 1998, 23: 277 - 324.
- [9] 生瑜, 陈建定, 朱德钦. 导电聚苯胺/二氧化锰复合材料原位化学合成制备及表征 [J]. *复合材料学报*, 2004, 21(4): 1 - 7.
- [10] 井新利, 王杨勇, 张东华. 二氧化硅/聚苯胺复合粒子的制备与性能 [J]. *材料工程*, 2004(1): 20 - 24.
- [11] Luo X L, Killard A J, Morrin A, *et al.* Enhancement of a conducting polymer-based biosensor using carbon nanotube-doped polyaniline [J]. *Analytical Chimica Acta*, 2006, 575: 39 - 44.
- [12] Bourdo S E, Viswanathan T. Graphite/Polyaniline (GP) composites: Synthesis characterization [J]. *Carbon*, 2005, 43: 2983 - 2988.
- [13] Jin B, Kim J U, Gu H B. Electrochemical properties of lithium-sulfur batteries [J]. *J Power Sources*, 2003, 177: 148 - 152.
- [14] 王维坤, 王安邦, 曹高萍, 等. 锂电池阴极材料多硫代聚苯撑的制备及电化学性能 [J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26: 918 - 921.
- [15] 李丽, 吴锋, 陈实, 等. 锂离子蓄电池容量衰减的研究 [J]. *现代化工*, 2006, 26(增刊2): 204 - 206. ■