

Study of the Electrochemical Properties of the DMcT Cathode Material

Bao-an Wu, Guo-gang Li, Jian-sheng Wang, Xiao-liang Yang

Chongqing Instrument Materials Research Institute, Chongqing•Beibei, China, 400700

Email: wubaoan@163.com

Abstract: This paper researches the electrochemical properties of the DMcT by emulsion polymerization. The CV method was adopted to study the redox reversible performance; The AC Impedance method was adopted to study the catalysis effect of PAn, PMOT, CuC_2O_4 and the charge-discharge capacity of PAn/DMcT was tested. The results show that The fluid collection of Cu foil for DMcT can greatly improve the electrochemical activity; The effect of PAn on the electrochemical activity of DMcT is very obviously, reducing the AC Impedance to 20% and the initial discharge capacity of PAn/DMcT reaches up to $225 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, compared with $135 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ of DMcT.

Keywords: 2,5-dimercaptor-1,3,4-thiadiazole; Emulsion polymerization; A.C Impedance; Charge and discharge capacity

有机二硫化物 DMcT 正极材料的电化学性能研究

吴保安, 李国纲, 汪建胜, 杨晓亮

重庆仪表材料研究所, 重庆•北碚, 中国, 400700

Email: wubaoan@163.com

摘要: 对乳液聚合得到的 DMcT 进行了电化学研究。利用循环伏安法研究了 DMcT 的氧化还原可逆性能, 采用交流阻抗法研究了 PAn、PMOT、 CuC_2O_4 对 DMcT 的电催化作用, 测试了 PAn/DMcT 复合正极材料的充放电性能。研究表明: Cu 箔为集流体时可大大提高 DMcT 的电化学活性; PAn 对 DMcT 的电催化作用明显, 使其阻抗从 1280Ω 减小至 270Ω ; PAn/DMcT 复合正极材料首次放电比容量为 $225 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 与 DMcT 的 $135 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 相比, 放电比容量有明显提高。

关键词: (DMcT) 2, 5-二巯基-1, 3, 4 噻二唑; 乳液聚合; 交流阻抗; 充放电性能

1 引言

近年来, 研究发现有机二硫化物 (organodisulfide) 作为锂二次电池的正极活性材料具有非常高的比能量, 因此被认为是最有发展前途的活性物质之一^[1-3]。Liu M^[4] 对一系列的聚有机二硫化物正极材料进行过研究, 在众多的有机硫化物中, 2, 5-二巯基-1, 3, 4 噻二唑 (简称 DMcT) 熔点较低, 熔体的导电率也较高, 具有较高的理论比容量 ($362 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。高永建^[5] 等用硫酸脲和二硫化碳合成 (DMcT), 但产率较低。吕军文^[6] 等用水合肼和二硫化碳合成 DMcT, 产率较高。但由于这类物质在室温下的电化学氧化还原非常缓慢, 因而没有实际应用^[7]。因此寻找合适的电催化剂来提高 DMcT 的氧化还原反应速度成了目前的主要研究方向^[8-9]。S.J.Visco^[10-12] 等使用过渡金属的酞菁化合物及一些导电聚合物来提高 DMcT 的电化学性能, DMcT 的电化学性能有所改善。本文主要对用乳液聚合法合成的 DMcT 进行不同载流体的循环伏安测试, 并进行掺杂, 研究其交流阻抗,

初步探讨电催化机理, 寻找较好的电催化剂, 并测试其充放电曲线。

2 DMcT 的合成

在三颈烧瓶中加入 200ml 蒸馏水, 然后在室温下加入一定量的氢氧化钠, 搅拌溶解冷却至 $6\sim 8^\circ\text{C}$, 加入 25ml 的水合肼, 摇匀。再加入一定量的乳化剂, 再加入按配料关系设定的二硫化碳, 搅拌反应之后, 静置 2 小时。在恒温磁力搅拌器上加热反应, 温度控制在 $75\sim 85^\circ\text{C}$ 。反应 3h, 反应停止后冷却至室温, 用硫酸进行酸化, pH 值控制在 0.6~1 之间, 陈化 2 小时, 抽滤、水洗, 用四氢呋喃重结晶提纯, 在真空干燥箱中 85°C 烘干得到针状淡黄色 DMcT 产品。

3 DMcT 电化学性能研究

3.1 DMcT 的循环伏安曲线

图 1 为 DMcT 电极在 $1\text{mol}/\text{LLiPF}_6/\text{EC-DMC}$ 电解液中以 $10\text{mv}/\text{s}$ 的速度扫描的循环伏安曲线。DMcT 电

极的 CV 曲线在 3.45V 和 3.75V 出现两个氧化峰，第一个氧化峰相对于 DMcT 的-S-氧化为-S₂，然后-S₂快速的结合生成含有-S-S-键的 (DMcT)₂，第二个氧化峰是二聚体 (DMcT)₂ 中的-SH 氧化为-S₂，然后-S₂快速的相互结合生成含有-S-S-的聚合物 (DMcT)_n，相应的在 2.5V 和 2.65V 则出现两个还原峰，只是没有完全的分开。氧化还原峰电位差分别为 0.95V 和 1.1V。氧化还原反应可逆较差，这可能与室温下其氧化还原反应速度慢有关。

3.2 DMcT 在不同集流体上的循环伏安性能

在目前的锂离子电池的研究过程中，主要的正极材料为过渡金属氧化物，一般采用 Al 箔为集流体，此时 Al 箔纯作为电子转移的载体而已，但在聚合物正极材料的研究中也有些采用不同的集流体来研究，并得出 DMcT 在不同的集流体上会有不同的电化学行为，以下分别采用 Al、Cu 和 Ni 为载流体来研究 DMcT 的循环伏安行为。

图 2、3 和 4 分别为 DMcT 在 Al、Cu 和 Ni 集流体上的循环伏安曲线，由以上三图可知，以 Al 箔为集流体时，DMcT 在 2.28V 处出现了还原峰，但整个曲线显示，没有出现氧化峰，即循环性能较差，基本属于不可逆过程；以泡沫镍为集流体时，基本上就没有氧化还原反应的发生，以 Cu 箔为集流体时，DMcT 在 3.92V 和 3.02V 分别出现氧化还原峰，峰电位相差较大，虽然可逆性能比较差，但在 Cu 集流体有氧化还原反应发生，且首次充放电效率可以达到 54%。以上研究结果表明，相比 Al 和 Ni 作为 DMcT 的集流体，Cu 箔为集流体时大大提高了 DMcT 的电化学活性，观察经过数次循环后的铜电极，其表面变为一层紫红色，且难以剥离。表明此时 DMcT 与铜基体已不再是简单的附着，而有可能是 DMcT 与铜发生化学反应所致，但其具体的机理还有待进一步的研究。

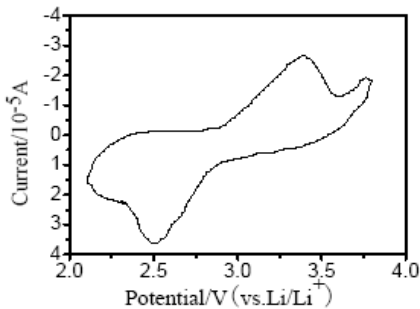


Figure.1 The CV curves of DMcT
图 1 DMcT 的循环伏安曲线

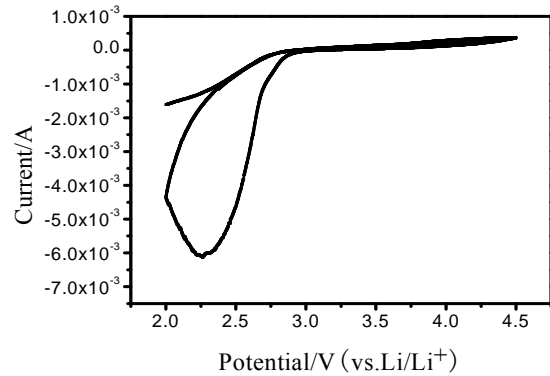


Figure.2 The CV curves taking Al as current collectors
图 2 DMcT 在 Al 集流体上的的循环伏安曲线

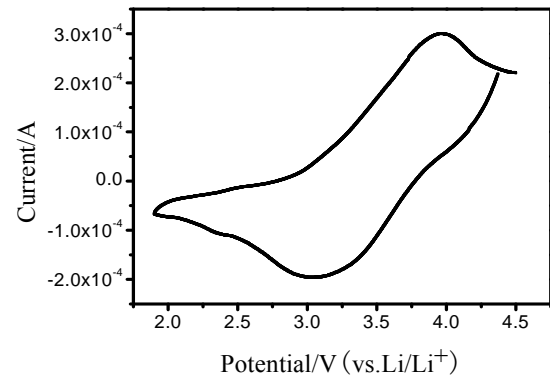


Figure.3 The CV curves taking Cu as current collectors
图 3 DMcT 在 Cu 集流体上的的循环伏安曲线

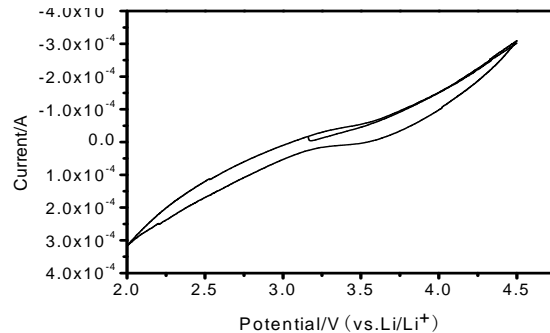


Figure.4 The CV curves of DMcT taking Ni as current collectors
图 4 DMcT 在 Ni 集流体上的的循环伏安曲线

3.3 DMCT 产品及其掺杂后交流阻抗

图 5 为 DMcT 中分别掺入 PAn、PMOT、CuC₂O₄ 复合正极材料交流阻抗复数平面图。由图 5 结果可知，在 DMcT 及 DMcT 中掺入 PAn、PMOT、CuC₂O₄ 均在高频阶段呈现一个较明显的半圆，在低频阶段呈现一条直线，从中可以看出掺杂后电化学阻抗都明显减小，特别是掺入 PAn 后电化学阻抗由原来的 1280Ω 减小至 270Ω。

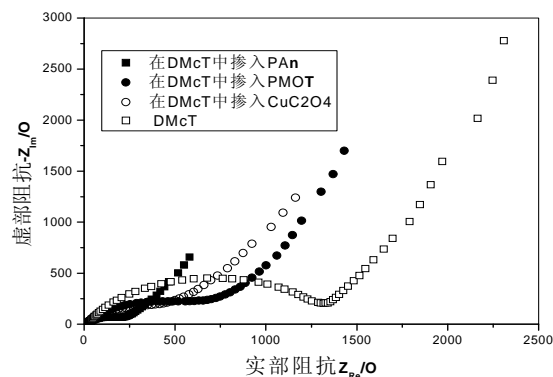


Figure.5 The A.C impedance plots of DMcT with diffent adulterations

图 5 不同掺杂 DMcT 正极交流阻抗复数平面图

DMcT 中掺入 PMOT 后相互作用形成电子给体-受体复合物, 促进了 DMcT 的氧化还原反应, 并使得 DMcT 的电化学阻抗减小^[12]

DMcT 中掺入少量 CuC_2O_4 后, 生成二聚体 $(\text{DMcT})_2$, 其中 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , Cu^+ 离子和 DMcT 给电子的配体形成一维线性配合物, 使其氧化还原电位降低, 从而加快电化学反应^[13].

DMcT 中掺入 PAN 后形成的复合材料 PAN/DMcT 中两者存在电子转移^[14]等反应。PAN 作为分子集流体在充电(氧化)过程中, 还原态的 DMcT 把电子传给氧化态的 PAN 而发生氧化聚合反应, 在放电(还原)过程中氧化态的 DMcT (即 DMcT 聚合物) 从还原态的 PAN 那里得到电子而发生还原解聚反应。这样 PAN 和 DMcT 之间通过电子或者 DMcT 的巯基与 PAN 的亚胺相互作用而发生分子与分子之间的电荷转移, 所以电子的传递作用很容易发生, 导致 DMcT 在 PAN 分子集流体上氧化还原反应加快^[15-16]。

3.4 DMcT 和 PAN/DMcT 充放电性能

由图 6 可知, DMcT 首次充放电的比容量分别为 $250 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $135 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次充放电效率为 54%, 而以 PAN/DMcT 为正极材料的首次充放电比容量如图 7 所示, 分别为 $252 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $225 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 首次充放电效率为 89.3%, 经过 20 次循环之后放电比容量衰减至 $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 放电比容量相对于首次放电比容量衰减了 24.4%。事实上在放电过程 DMcT 中有些基团的可逆性比较差, 不是完全放电, 故放电比容量较低; 当加入 PAN 后, PAN 与 DMcT 达到了分子水平的融合, PAN 对 DMcT 有了明显的电催化作用, 使得这些基团的电化学活性提高, 从而提高了 PAN/DMcT 复合正极材料的循环寿命。

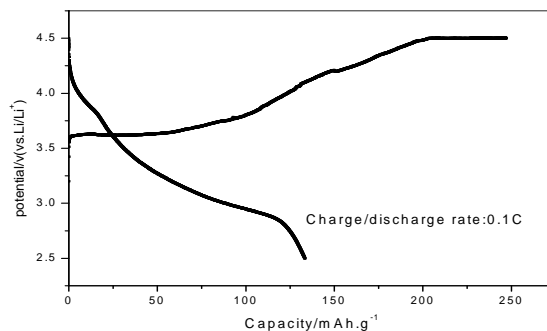


Figure.6 Initial charge/discharge curves of DMcT-Li battery

图 6 DMcT-Li 电池的首次充放电曲线

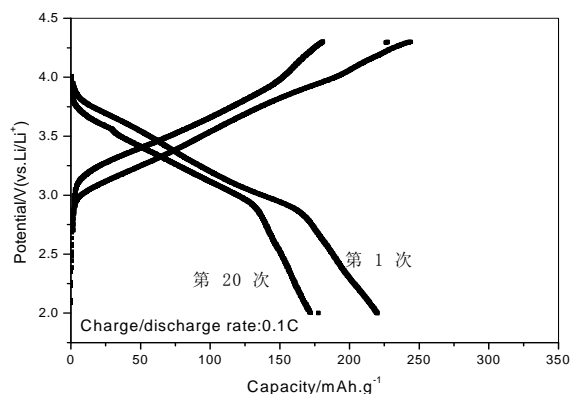


Figure.7 Charge/discharge curves of PAN/DMcT-Li battery

图 7 PAN/DMcT-Li 电池的充放电曲线

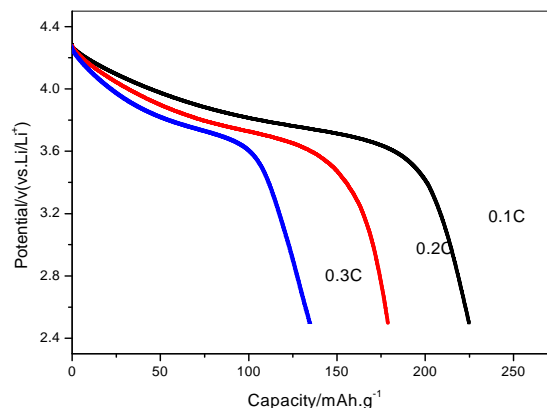


Figure.8 Rate discharge curves of DMcT-Li battery

图 8 PAN/DMcT-Li 电池的倍率放电曲线

图 8 是 PAN/DMcT-Li 扣式电池在不同倍率放电速度下的放电曲线。由图 8 可知, PAN/DMcT-Li 扣式电池的放电比容量随着放电电流的增大而减少, 以 0.1C、0.2C、0.3C 的电流放电时, PAN/DMcT-Li 的放电比容量分别为 $225 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $179 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $135 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这是由于充放电电流增大时, 电极极化也增大, 由于极化作用的影响, 使电池充放电不完全, 造成放电比容量的减少。

4 结论

(1) DMCT的氧化还原曲线有两对氧化还原峰,峰电位差分别为0.95V和1.1V。研究了DMcT在Al、Cu和Ni集流体上的循环伏安性能,研究表明,以Al、Ni和Cu作为DMcT的集流体时,Cu箔为集流体时大大提高了DMcT的电化学活性。

(2) 对 DMcT 及 掺杂后的交流阻抗进行了研究,结果显示:相比 PMOT 和 CuC_2O_4 , PAn 对 DMCT 有良好的电催化作用,使其电化学阻抗减小至原来的 1/5; DMCT-Li 扣式电池以 0.1C 充放电时,首次充放电容量分别为 $250 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $135 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次充放电效率为 54%, PAn/DMcT-Li 扣式电池以 0.1C 充放电时,首次充放电容量分别为 $252 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $225 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,首次充放电效率为 89.3%,经过 20 次循环之后放电比容量衰减至 $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,放电比容量相对于首次放电比容量衰减了 24.4%,可见, PAn/DMcT-Li 扣式电池放电比容量有明显提高,但大电流放电时由于极化作用使得放电比容量减少。

References (参考文献)

[1] SU Yu-zhi. Studies of the electrochemical properties of organic disulfides and their polymer storage materials [J]. Chemistry Online,2001,64 (2): 295-298.
苏育志. 聚有机二硫化物储能材料的电化学性能研究[J]. 化学通报 2001, 64(2): 295-298.

[2] Visco S J, Maihe C C, Jonghel C D, et al. A novel class of organo sulfur electrodes energy storage [J]. Electrochem Soc,1989,136(3):661-664.

[3] Liu M, Visco S J, Jonghel C D. Electrode kinetics of organo-disulfide cathodes for storage batteries [J]. Electrochem Soc,1990, 137 (3):750-759.

[4] Liu M, Viso S J, De Jonghe L C, et al. Electrochemical properties of organic disulfide/thiolate redox couples [J]. Electrochem Soc, 1989,136 (9):2570-2575.

[5] GAO Yong-jian, ZANG Zhi-jun, XUE Qun-ji. Synthesis of thiadiazole and ramification[J].Chemical Study, 1997, 8 (3) :60~63.
高永建, 张治军, 薛群基. 噻二唑及其衍生物的制备[J]. 化学研究, 1997,8 (3) :60-63.

[6] LU Jun-wen CAO Shun-an, LOU Ti-fang, et al. An improved method for the synthesis of 2,5-dimercapto -1,3,4- thiadiazole[J].Chemical Engineer,2003, 98 (5) : 26-27.
吕文军, 曹顺安, 楼台芳, 等. 2, 5-二巯基-1, 3, 4 噻二唑合成方法改进[J]. 化学工程师, 2003, 98 (5) :26-27.

[7] Kaminaga A, Tatsuma T. Reactivation and reduction of electrochemically inactivated polyaniline by 2,5-dimercapto -1,3,4-thiadiazole [J]. Electrochem Soc.1995, 142 : 47-49.

[8] Yama N, Tatsuma T, Satot T, et al. Dimercaptan-polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density [J]. Nature, 1995, 373: 598-660.

[9] Oyama M, Popej M, Sotomuta T. Effects of adding copper(II) salt to organosulfur cathodes for rechargeable lithium batteries [J]. Electrochem Soc, 1997, 144(4) : 47-51.

[10] FU Lei, LIU Lin, QIAN Jian-hua. Study on the synthesis condition of 2,5-dimercapto -1,3,4-thiadiazole[J]. Liaoning Chemical Industry, 2004, 33 (12) : 695-696.
付蕾, 刘琳, 钱建华. 2, 5-二巯基-1, 3, 4 噻二唑的合成条件研究[J]. 辽宁化工, 2004, 33 (12) : 695-696.

[11] WANG Da-xi, LI Shu-yuan, YU Ying, et al. Theoretical and Experimental Studies of structure and inhibition efficiency of imidazole derivatives [J]. Corrosion Science, 1999, 41(10): 1911-1919.

[12] ZHANG Jing-hua, QI Lu, SHU Dong, et al. Study on the electrochemical performance of improvement 2,5-dimercapto -1,3,4-thiadiazole(DMcT) by poly(3-methoxythiophene(PMOT)) [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2006, 42 (1) : 19-21.
张敬华, 齐鲁, 舒东, 等. 聚 3-甲氧基噻吩对二巯基噻二唑的电化学改性研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2006, 42 (1) : 19-21.

[13] Chi Q, Tatsuma T, Ozaki M, et al. Electrochemical behavior and surface morphologic changes of copper substrates in the presence of 2,5-dimercapto -1,3,4-thiadiazole [J]. Electrochem Soc, 1998, 145(7):2369-2377.

[14] Tatsuma T, Matsui H. Reversible electron transfer reaction between polyaniline and thiol/disulfide couples [J]. Phys Chem, 1996, 100: 14016.

[15] DENG Ling-feng, LI Xin-hai, XIAO Li-xin, et al. Electrochemical properties of PAn/DMcT compound film cathode [J]. Materials Review, 2004, 18(1): 89-90.

[16] 邓凌峰, 李新海, 肖立新, 等. PAn/DMcT 复合膜电极的电化学性能[J]. 材料导报, 2004, 18(1): 89-90.

[17] XIAO Li-xin, HOU Tao-li, GUO Bing-kun, et al. Influence of Nanocarbon on Electrochemical Properties of DMcT-PAn Cathode [J]. J. Cent. South Univ. (Science and Technology), 2004, 35(5):775-777.
肖立新, 侯桃丽, 郭炳焜, 等. 纳米碳对 DMcT-PAn 正极材料电化学性能的影响 [J]. 中南大学学报(自然科学版), 2004, 35(5):775-777.