

DOI:10.16356/j.1005-2615.2015.05.015

聚酰亚胺在不同电解液体系中的储钠性质

盛琦 聂平 窦辉

(南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 211106)

摘要: 共轭羰基化合物以其高理论比容量与多电子参与等优势成为当前最具研究吸引力的有机电极材料之一。本文以茈四甲酸二酐(PTCDA)与尿素进行缩聚反应制备含有共轭多羰基单元的聚酰亚胺(PI), 采用傅里叶变换红外光谱分析仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)、X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)等测试方法对其进行了表征, 并将所制备的材料用作钠离子电池正极材料, 研究了其在 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{DMC}$ 和 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$ 两种电解液体系中的嵌钠性质。结果表明: 在 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$ 中, PI 的初始比容量最高, 循环稳定性最好; 在电流密度为 0.3 C ($1\text{ C}=118\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 时, 循环 100 次后放电容量可达 $124\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。优异的电化学性质主要归因于 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$ 高的离子电导率, 因而 PI 在其中具有较好的动力学性能, 进而表现出更优的电化学性能。

关键词: 聚酰亚胺; 共轭羰基衍生物; 电解液; 正极; 钠离子电池

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号: 1005-2615(2015)05-0719-06

Sodium Storage Properties of Polyimide in Different Electrolytes

Sheng Qi, Nie Ping, Dou Hui

(College of Material Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: The conjugated carbonyl compounds have emerged as an interesting option as organic electrode materials for rechargeable batteries due to their unique advantages including high theoretical capacity and multi-electron reactions. A conjugated carbonyl-based polyimide (PI) is synthesized through the imidization reaction of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) and urea. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscope (SEM) are performed to characterize their morphologies and structures. The electrochemical performance of PI is studied in two different electrolytes, $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{DMC}$ and $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$, respectively. As a cathode material for sodium-ion batteries, PI exhibits a better specific capacity and cyclic stability in $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$. At a current density of 0.3 C ($1\text{ C}=118\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$), the stable discharge capacity of $124\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 100 charging/discharging cycles can be achieved. The improved electrochemical performance of the PI electrode is attributed to the high ionic conductivity of $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$, thus PI has the better dynamic performance in $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$.

Key words: polyimide; conjugated carbonyl derivatives; electrolyte; cathode; sodium-ion batteries

基金项目: 国家自然科学基金(21103091, 21173120, 51372116)资助项目; 国家重点基础研究发展计划(“九七三”计划)(2014CB239701)资助项目; 江苏省自然科学基金(BK2011030)资助项目; 南京航空航天大学博士学位论文创新与创优基金(BCXJ14-12)资助项目; 江苏高校优势学科建设工程资助项目。

收稿日期: 2015-07-05; **修订日期:** 2015-08-30

通信作者: 窦辉, 女, 副教授, E-mail: dh_msc@nuaa.edu.cn。

锂离子电池因其操作电压高、比能量高和工作温度范围广等优点成为便携式电子产品的理想电源^[1-5]。但是锂离子电池也存在很多问题,比如其成本较高、锂资源短缺及安全性问题等^[6-8]。为了满足绿色和可持续能源存储的要求,钠离子电池由于矿产资源丰富和成本低廉等特点引起了人们广泛的研究兴趣^[9-16]。

相对于无机材料,有机化合物作为电极材料具有成本较低、环境友好、种类丰富等特点^[17-18]。其中共轭羰基化合物由于具有高理论比容量、多电子参与、稳定性好等优势,成为当前最具研究吸引力的有机电极材料之一^[19-24]。Hong等^[25]对共轭羰基类有机盐对苯二甲酸二钠($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$)作为钠离子电池负极材料的可逆储钠行为进行了研究,发现该材料在电解液中的高溶解性导致电极较差的循环稳定性。以聚合物作为电极材料,可以降低电极材料在电解液中的溶解度,提高电极的循环稳定性^[26-27]。Zhang等^[26]利用均苯四甲酸二酐(PMDA)、萘四甲酸二酐(NTCDA)、茚四甲酸二酐(PTCDA)与二胺合成了聚酰亚胺作为钠离子电池正极材料,其中PTCDA基聚酰亚胺的循环稳定性最好,首圈放电比容量为 $112 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,150圈的充放循环后比容量保持在 $93 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Hariharan等^[27]利用PTCDA与尿素合成的聚酰亚胺作为锂离子电池正极材料,在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下初始放电比容量为 $80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,50圈充放循环后获得 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 稳定比容量。

不同电解液体系对有机电极材料,尤其是共轭羰基化合物,如聚酰亚胺,在钠离子电池中的电化学性能影响的研究还没有专门的报道^[28-30]。本文以共轭多羰基化合物和尿素为原料,采用一步缩聚法合成了含有共轭多羰基单元的聚酰亚胺(PI)钠离子电池正极材料,并且研究了其在 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{DMC}$ 与 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$ 两种不同的电解液体系中的电化学性能。

1 实验部分

1.1 材料合成

实验中所用的试剂均为分析纯。将 0.05 mg

尿素(1 mmol)和 392.32 mg PTCDA(1 mmol)加入 20 ml 间甲酚和 5 ml 异喹啉混合溶液中,在 $185 \text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌反应 5 h 。冷却到室温后过滤,并用去离子水和乙醇反复洗涤,所得产物于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h 。

1.2 材料表征

采用德国Bruker公司D8 advance-X射线粉末衍射仪对所制备的样品进行晶体结构分析;使用Nicolet 750 FT-IR傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscope, FT-IR)KBr压片法对制备的样品进行红外表征;采用德国LEO公司生产的1430VP型扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)表征样品的微观形貌;采用EC215电导率仪测试电解液的电导率值;采用SV-10粘度计测试电解液溶剂的粘度值。

1.3 电化学测试

将活性材料、导电剂(乙炔黑)以及粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比 $6:3:1$ 在N-甲基-2-吡咯烷酮中混合,均匀地涂覆在预处理后的圆形铝箔上,随后在真空干燥箱中于 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 12 h 。正极为含活性物质PI的电极片,负极为金属钠片,电解液为 $1 \text{ mol NaClO}_4/\text{EC}:\text{DMC}$ 与 $1 \text{ mol NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$ (体积比 $1:1$)。隔膜为Whatman公司的玻璃纤维。在充满氩气的手套箱内装配电池,最后由扣式电池(CR2023)封装机进行封装。循环伏安测试在电化学工作站(上海辰华仪器公司CHI660型)上进行,扫描速度为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描范围为 $1.0\sim 3.5 \text{ V}$ 。恒流充放电、倍率及循环寿命测试均在Land测试仪上进行,电位区间为 $1.0\sim 3.5 \text{ V}$ 。交流阻抗测试在CHI660电化学工作站进行,频率为 $10^5\sim 10^{-2} \text{ Hz}$,振幅为 5 mV 。

2 结果与讨论

2.1 材料的制备及表征

PTCDA具有稳定的芳香环和两个二酐基团,如图1所示,PI由PTCDA和尿素经过亚胺化反应合成。

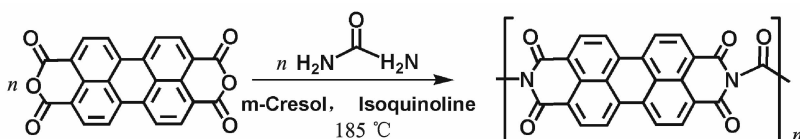
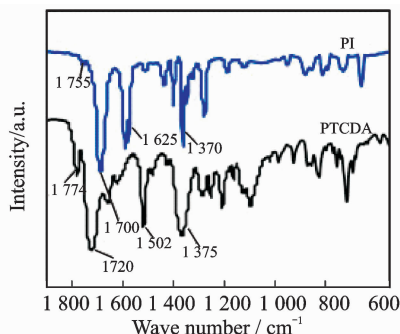


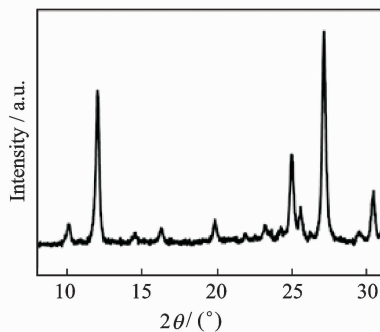
图1 PI的合成路线

Fig. 1 Synthetic route for PI

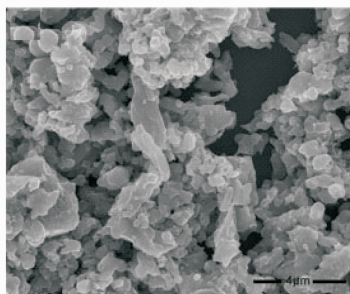
图 2(a)为 PTCDA 和 PI 的 FT-IR 图。在 PTCDA 的 FT-IR 谱中,1 502,1 375 cm^{-1} 处的吸收峰为 PTCDA 中苯环的骨架振动吸收峰,1 720,1 774 cm^{-1} 处的两个峰分别归属于二酞类羰基的对称与非对称伸缩振动吸收峰。在 PI 的 FT-IR 中,1 625,1 370 cm^{-1} 处的吸收峰为 PI 中苯环的骨架振动吸收峰;同时,二酞类羰基的吸收峰消失,在 1 700 cm^{-1} 处出现了酰胺类羰基的尖峰。此外,在 1 755 cm^{-1} 处出现了来自于尿素的连接共轭酰亚胺单元的羰基的弱吸收峰。以上结果表明 PTCDA 与尿素一步完成亚胺化反应^[26],且 PI 保留了 PTCDA 的苯环骨架结构。图 2(b)所示为 X 射线粉末衍射(X-ray diffraction, XRD),图中显示出尖锐衍射峰,表明材料的结晶性很好。图 2(c)为 PI 的 SEM 图,图中显示 PI 主要由亚微米级颗粒以及部分类似于片状的微米级颗粒组成。



(a) PTCDA和PI的FT-IR谱图



(b) PI的XRD谱图



(c) PI的SEM图

图 2 PTCDA 和 PI 的测试结果

Fig. 2 Test results of PTCDA and PI

2.2 材料的电化学性能

以 NaClO_4 为溶质,DMC、PC、EC/DMC 和 EC/PC 为溶剂配制了 4 种电解液体系: $\text{NaClO}_4/\text{DMC}$ 、 NaClO_4/PC 、 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{DMC}$ 与 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$,其离子电导率如表 1 所示。 NaClO_4 基电解液体系的离子电导率与溶剂有关,溶剂 EC 的加入提高了电解液的离子电导率。因此本文选择 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{DMC}$ 、 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$ 这两种电解液研究 PI 的电化学性能。

表 1 不同电解液体系的电导率值

Tab. 1 Conductivities of different electrolytes

Electrolyte (1 mol)	(mS · cm ⁻¹)			
	$\text{NaClO}_4/\text{DMC}$	NaClO_4/PC	$\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{DMC}$	$\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$
Conductivity	1.1	4.1	7.6	8.5

图 3 为 0.3 C($1\text{ C}=118\text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 电流密度下 PI 在 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{DMC}$ 与 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$ 两种电解液体系中的恒电流充放电曲线。在 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{DMC}$ 中,PI 的放电电压平台稳定在 1.7 V 附近。其中,第 2 圈的充电电压平台为 2.2 V;第 5,10,15 圈时,充电电压平台下降至 2.0 V 附近;第 50 圈时,PI 的充电电压平台上升到 2.2 V 左右(图 3(a))。在 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$ 中,PI 的放电平台均稳定在 1.7 V 附近,第 2,5,10,15 圈时的充电电压平台稳定在 2.0 V 左右;第 50 圈时的放电电压平台在 2.1 V 附近,充电电压平台在 2.2 V 左右(图 3(b))。从以上充放电循环曲线比较可以得出,PI 在两种电解液中具有相同的充放电行为,其充放电机理由图 4 所示。放电时,PI 上的一对羰基基团获得两个电子并伴随着两个钠离子的嵌入,同时形成烯醇化钠,对应嵌钠过程;充电时,烯醇化钠上的钠离子可逆地脱出,对应脱钠过程(图 4(a))。两个钠离子的嵌入分步进行,羰基基团首先形成一价自由基吸收一个钠离子,第二步形成二价自由基再吸收一个钠离子(图 4(b))。

图 5 为电流密度 0.3 C 时,PI 在两种电解液体系中的循环稳定性。在 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{DMC}$ 体系中,PI 的首次放电比容量仅为 $78\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;但在第二圈时升至 $96\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,第 10 圈时达到 $115\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,21 圈之后呈现出逐渐衰减的趋势,循环至第 100 圈时比容量达为 $75\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与首次放电比容量相比较,第 100 圈时的容量保持率为 96.2%。在 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$ 中,PI 的首次放电比容量为 $110\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,高于 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{DMC}$ 体系。第 10 圈时为 $101\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;第 100

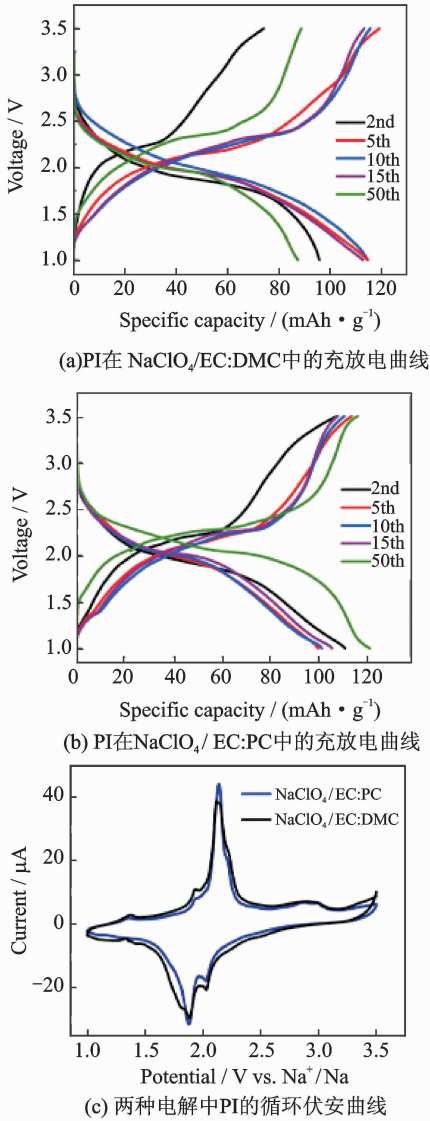


图3 PI在不同电解液体中的测试结果(电压区间为1.0~3.5 V,扫描速率为0.1 m·s⁻¹)

Fig. 3 Test results of PI in different electrolytes in 1.0—3.5 V at scanning velocity of 0.1 m·s⁻¹

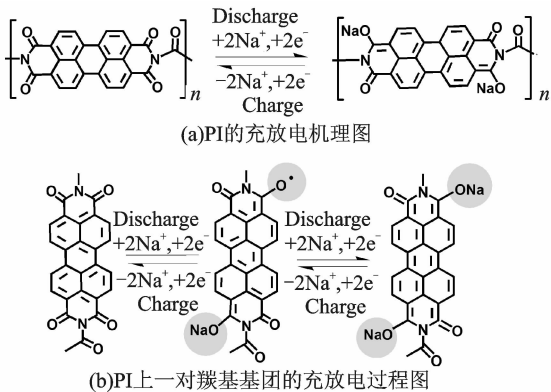


图4 PI的充放电机理图

Fig. 4 Schematic diagram for proposed reversible electrochemical redox mechanism of PI

圈时的比容量为 123 mAh·g⁻¹。此外,第 29 圈后比容量始终高于在 NaClO₄/EC:DMC 中的放电比容量,并且 31 圈之后,比容量呈现出上升的趋势。总体来说,PI 在 NaClO₄/EC:PC 中的可逆比容量及循环稳定性均较好。

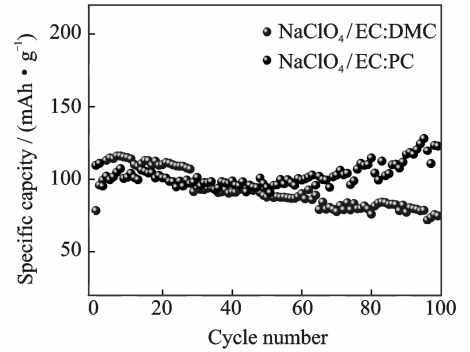


图5 PI在 NaClO₄/EC:DMC 和 NaClO₄/EC:PC 体系中的放电循环性能图(电压区间为1.0~3.5 V,电流密度0.3 C)

Fig. 5 Discharge cycling performance of PI in NaClO₄/EC:DMC and NaClO₄/EC:PC galvanostatically cycled in 1.0—3.5 V at current density of 0.3 C

为了进一步分析 PI 在两种电解液中的电化学行为,图 6 给出了 PI 在 NaClO₄/EC:DMC 与 NaClO₄/EC:PC 中的交流阻抗图。电化学阻抗谱是由高频区半圆(电荷传递阻抗 R_{ct})和低频区斜线(扩散阻抗 Z_w)组成。结果表明,PI 在 NaClO₄/EC:DMC 中的界面阻抗大于在 NaClO₄/EC:PC 中,表明 PI 在 NaClO₄/EC:PC 中具有更好的动力学性能。以上阻抗结果与表 1 中两种电解液体系的离子电导率结果相一致。

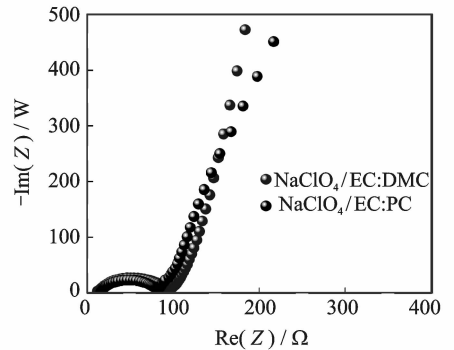


图6 PI在两种电解液中的交流阻抗图

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra of PI in NaClO₄/EC:DMC and NaClO₄/EC:PC

3 结束语

采用一步缩聚法,以 PTCDA 和尿素为原料,

合成了具有高共轭羰基单元的聚酰亚胺材料 PI, 研究了其在两种电解液体系 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{DMC}$ 与 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$ 中的嵌钠性能。聚酰亚胺材料在两种电解液体系中表现出了不同的可逆比容量和循环稳定性。在 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$ 中, PI 表现出更高的初始容量 ($110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 及更优的循环稳定性。由于 $\text{NaClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$ 高的离子电导率, 因而 PI 在其中具有更好的动力学性能, 进而表现出更优的电化学性能。

参考文献:

- [1] Chen Haiyan, Armand M, Demailly G, et al. From biomass to a renewable $\text{Li}_x\text{C}_6\text{O}_6$ organic electrode for sustainable Li-ion batteries [J]. *Chem Sus Chem*, 2008, 1:348.
- [2] 刘子利, 闫新春, 刘希琴. 制备方法对 $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}+200\%\text{Ni}$ 储氢合金电化学性能的影响[J]. *南京航空航天大学学报*, 2011, 43(6):827-831.
Liu Zili, Yan Xinchun, Liu Xiqin. Effects of preparing methods on electrochemical properties of $\text{LaMg}_{11}\text{Zr}+200\%\text{Ni}$ hydrogen storage alloys[J]. *Journal & of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2011, 43(6):827-831.
- [3] Yuan Lixia, Wang Zhaohui, Zhang Wuxing, et al. Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4:269.
- [4] Ponrouch A, Palacin M R. Optimisation of performance through electrode formulation in conversion materials for lithium ion batteries: Co_3O_4 as a case example [J]. *J Power Sources*, 2012, 212:233.
- [5] Nie Ping, Shen Laifa, Luo Haifeng, et al. Prussian blue analogues: A new class of anode materials for lithium ion batteries [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2:5852.
- [6] Tarascon J M. Key challenges in future Li-battery research [J]. *Philos Trans R Soc A*, 2010, 368:3227.
- [7] Ponrouch A, Taberna PL, Simon P, et al. On the origin of the extra capacity at low potential in materials for Li batteries reacting through conversion reaction [J]. *Electrochim Acta*, 2012, 61:13.
- [8] Zhao Lei, Wang Weikun, Wang Anbang, et al. A MC/AQ parasitic composite as cathode material for lithium battery [J]. *J Electrochem Soc*, 2011, 158:A991.
- [9] Pan Huilin, Hu Yongsheng, Chen Liqian. Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage [J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6:2338.
- [10] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: A battery of choices [J]. *Science*, 2011, 334:928.
- [11] Slater M D, Kim D, Lee E, et al. Sodium-ion batteries [J]. *Adv Funct Mater*, 2013, 23:947.
- [12] Jian Zelang, Zhao Liang, Pan Huilin, et al. Carbon coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as novel electrode material for sodium-ion batteries [J]. *Electrochem Commun*, 2012, 14:86.
- [13] Yabuuchi N, Kajiyama M, Iwatate J, et al. P2-type $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ made from earth-abundant elements for rechargeable Na batteries [J]. *Nat Mater*, 2012, 11:512.
- [14] Cao Yuling, Xiao Lifeng, Wang Wei, et al. Reversible sodium ion insertion in single crystalline manganese oxide nanowires with long cycle life [J]. *Adv Mater*, 2011, 23:3155.
- [15] Qian Jianfeng, Zhou Min, Cao Yuliang, et al. Nanosized $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{C}$ composite as a low-cost and high-rate cathode material for Sodium-ion batteries [J]. *Adv Energy Mater*, 2012, 2:410.
- [16] Liu Yihang, Xu Yunhua, Zhu Yujie, et al. Tin-coated viral nanoforests as sodium-ion battery anodes [J]. *ACS Nano*, 2013, 7:3627.
- [17] Zhao Liang, Zhao Junmei, Hu Yongsheng, et al. Disodium terephthalate ($\text{Na}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$) as high performance anode material for low-cost room-temperature sodium-ion battery [J]. *Adv Energy Mater*, 2012, 2:962.
- [18] Zhu Limin, Shen Yifei, Sun Mengying, et al. Self-doped polypyrrole with ionizable sodium sulfonate as a renewable cathode material for sodium-ion batteries [J]. *Chem Commun*, 2013, 49:11370.
- [19] 黄宗令, 王丽平, 牟成旭, 等. 对苯二甲酸镁作为钠离子电池的有机负极材料[J]. *物理化学学报*, 2014, 30(10):1787.
Huang Zongling, Wang Liping, Mou Chengxu, et al. Magnesium terephthalate as an organic anode material for sodium ion batteries [J]. *Acta Phys -Chim Sin*, 2014, 30(10):1787.
- [20] Morita Y, Nishida S, Murata T, et al. Organic tailored batteries materials using stable open-shell molecules with degenerate frontier orbitals [J]. *Nat Mater*, 2011, 10:947.
- [21] Liang Yanliang, Zhang Peng, Yang Siqi, et al. Fused heteroaromatic organic compounds for high-power electrodes of rechargeable lithium batteries [J]. *Adv Energy Mater*, 2013, 3:600.
- [22] Song Zhiping, Zhou Haoshen. Towards sustainable

- and versatile energy storage devices; An overview of organic electrode materials [J]. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2280.
- [23] JunáKim D, HyunáJe S, WookáChoi J. Effect of n-substitution in naphthalenediimides on the electrochemical performance of organic rechargeable batteries [J]. *RSC Adv*, 2012, 2: 7968.
- [24] Yi Zonghui, Han Xiaoyan, Ai Changchun, et al. Reversible lithium intercalation in disordered carbon prepared from 3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxylic dianhydride [J]. *J Solid State Electrochem*, 2008, 12: 1061.
- [25] Park Y, Shin D S, Woo S H, et al. Sodium terephthalate as an organic anode material for sodium ion batteries [J]. *Adv Mater*, 2012, 24: 3562.
- [26] Wang Hengguo, Yuan Shuang, Ma Delong, et al. Tailored aromatic carbonyl derivative polyimides for high-power and long-cycle sodium-organic batteries [J]. *Adv Energy Mater*, 2014, 4: 1301651.
- [27] Sharma P, Damien D, Nagarajan K, et al. Perylene-polyimide-based organic electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 3192.
- [28] Xu Kang. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries [J]. *Chem Rev*, 2004, 104: 4303.
- [29] Bhide A, Hofmann J, Katharina D A, et al. Electrochemical stability of non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries and their compatibility with $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16: 1987.
- [30] Ponrouch A, Marchante E, Courty M, et al. In search of an optimized electrolyte for Na-ion batteries [J]. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 8572.

