

MnO₂/聚苯胺复合材料的制备和性能

张启卫^{*,1} 彭小红¹ 黄行康² 肖旺钊¹ 王仁章¹ 杨 勇²

(¹ 三明学院化学与生物工程系, 三明 365004)

(² 厦门大学化学系, 厦门 361005)

摘要: 以 δ -MnO₂ 为前驱体, 通过酸处理后引入苯胺并聚合, 得到了 MnO₂/聚苯胺复合材料。经 XRD 分析表明, 在本研究条件下, 经酸处理后的 δ -MnO₂ 晶型由 δ 型转变为 α 型, 而在随后的苯胺引入及其聚合步骤中 MnO₂ 晶型均不再改变。以 200 mA·g⁻¹ 的电流进行恒电流充放电性能测试, 结果显示, MnO₂/聚苯胺复合材料的充放电容量达到 160.2 mA·g⁻¹, 与酸处理后得到的 α -MnO₂ 接近 (160.9 mA·g⁻¹), 但比前驱体 δ -MnO₂ 高 (125.8 mA·g⁻¹); 更为重要的是, MnO₂/聚苯胺复合材料与前驱体及酸处理得到的样品相比, 其循环性能得到了较大的提高。

关键词: MnO₂; 聚苯胺; 复合材料; 制备; 电化学性能

中图分类号: O614.111

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)04-0600-05

Preparation and Properties of MnO₂/polyaniline Composite

ZHANG Qi-Wei^{*,1} PENG Xiao-Hong¹ HUANG Xing-Kang²

XIAO Wang Chuang¹ WANG Ren-Zhang¹ YANG Yong²

(¹Department of Chemistry and Biology Engineering, Sanming University, Sanming, Fujian 365004)

(²Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005)

Abstract: MnO₂/polyaniline composite was prepared by polymerization of aniline in α -MnO₂ from the acid-treating precursor of δ -MnO₂. XRD results showed that during acid treatment the precursor of δ -MnO₂ was transformed into α -MnO₂, and this in α -MnO₂ polymorph kept unchanged in the subsequent processes, as intercalation and polymerization of aniline. Comparison of charge-discharge performances among the precursor, its acid-treated form and the final composite, showed that at current density of 200 mA·g⁻¹ the discharge capacity of the composite was 160.2 mA·g⁻¹, which is close to that of the acid-treated material (160.9 mA·g⁻¹) but higher than that of the precursor (125.8 mA·g⁻¹). More important, the MnO₂/polyaniline composite showed a much better cyclic performance than the precursor and its acid-treated form.

Key words: MnO₂; polyaniline; composites; preparation; electrochemical property

目前, MnO₂ 已广泛应用于一次电池, 包括碱锰和锂锰电池中, 其合成研究尤其是特殊形貌 MnO₂ 的合成更是研究的热点之一^[1,2]。随着人们环境保护意识的增强及对资源可再生利用要求的提高, MnO₂ 的可充性研究也倍受关注。 δ -MnO₂ 具有良好的层状结构, 有着较好的放电性能^[3,4], 但因其充放电过

程中结构不稳定, 循环性能表现不佳而未得到推广应用。因此采取措施改善 MnO₂ 的循环性能具有重要意义^[5-7]。近年来, 有关于有机胺嵌入 MnO₂ 晶格内^[8,9]或者包覆在 MnO₂ 表面形成复合物^[10,11]来提高 MnO₂ 的电化学性能的报道。本课题组多年来致力于 δ -MnO₂ 的制备及其改性的研究^[12]。本工作采用先

收稿日期: 2007-10-29。收修改稿日期: 2008-02-15。

福建省高新技术重点项目(No.2005H071); 三明市重点科技项目(No.2005-G-9)。

*通讯联系人。E-mail: zhangqiweisamin@163.com

第一作者: 张启卫, 男, 52 岁, 教授; 研究方向: 无机化学教学、无机/有机杂化材料。

酸处理,再直链胺嵌入、苯胺交换,然后聚合的方法,制备了 MnO_2 /聚苯胺复合材料,并对产物进行了结构表征和电化学性能的测试研究,为改善 MnO_2 电极材料的性能提供实验数据。

1 实验部分

1.1 样品制备

1.1.1 $\delta\text{-MnO}_2$ 的酸处理

$\delta\text{-MnO}_2$ 的制备详见文献^[12]。称取 3 g 的 $\delta\text{-MnO}_2$ 于碘量瓶中,加入 100 mL $2.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 ,磁力搅拌 72 h,静置过滤,洗涤至滤液呈中性,沉淀置于 60°C 烘箱中恒温干燥 6 h,得到的样品记为 HMO。

1.1.2 正丁胺嵌入 HMO 复合材料的合成

将制得的 HMO 置于碘量瓶中,倾入 100 mL 的正丁胺在 70°C 下回流 5 d,静置过滤,并用无水乙醇洗涤 3 次,产物于 60°C 恒温干燥 6 h 后密封保存,该样品记为 AMO。

1.1.3 苯胺嵌入 AMO 复合材料的合成

将制得的 AMO 置于碘量瓶中,倾入 100 mL 苯胺/乙醇(1:1 体积比)溶液,于 50°C 下回流 2 d,静置过滤,用无水乙醇洗涤 2 次, 60°C 恒温干燥 6 h 后密封保存,该样品记为 AnMO。

1.1.4 苯胺的聚合

将所制得苯胺嵌入 $\delta\text{-MnO}_2$ 的复合材料置于 HNO_3 溶液液面上放置 2 d。通过 HNO_3 蒸气引发 An 聚合,得 MnO_2/PAn 复合材料,记为 PAnMO。

1.2 样品的表征与测试

1.2.1 二氧化锰中锰的价态分析

样品中锰的价态分析,采用马子川等^[13]提出的两步法联合滴定分析,同时测出 $\delta\text{-MnO}_2$ 和 MnO_2 /聚苯胺复合材料中锰的含量和锰的平均价态。测试结果 $\delta\text{-MnO}_2$ 试样中锰的价态可表示为 $\text{MnO}_{1.92}$;而 MnO_2 /聚苯胺复合材料试样中锰的价态表示为 $\text{MnO}_{1.79}$ 。

1.2.2 X 射线衍射表征

采用荷兰 Philips 公司的 PANalytical X'Pert 粉末 X 射线衍射仪对样品进行物相分析,管电流 30 mA,管电压 40 kV, Cu 靶 $K\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154187 \text{ nm}$), Ni 滤波片 ($20 \mu\text{m}$)。测试步长 0.0167° ,每步停留 15 s,采用超能检测器统计衍射强度。

1.2.3 形貌观测

采用 LEO-1530 型扫描电子显微镜(德国)观察

样品的形貌。

1.2.4 红外光谱分析

采用 Nicolet 公司生产的 Nicolet Avatar 360 型傅里叶变换红外光谱仪测试试样的红外光谱, KBr 压片法。

1.2.5 恒电流充放电性能测试

按 $m_{\text{样品}}:m_{\text{乙炔黑}}:m_{\text{粘结剂}}=85:10:5$ 比例称取各物质,球磨混均后涂在已处理后的铝箔上于 120°C 烘干,在 20 MPa 下压制成型,得到正极片。将该电极片与金属锂负极、电解液(含 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ LiClO_4 的 PC/DME (1:1 V/V)溶液)和隔膜(Cellgard 2400)在充有氩气手套箱($\rho_{\text{H}_2\text{O}} < 4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)内组装成 2025 型扣式电池。电池的充放电电压范围为 2.0~4.2 V,充放电电流为 $200 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

本实验所用的前驱体 $\delta\text{-MnO}_2$ 的 XRD 图如图 1a 所示,在 12.2° 和 24.6° 附近的衍射峰为单斜相层状 MnO_2 的 (001) 和 (002) 衍射特征峰(PDF No.43-1456; $\text{Na}_{0.55}\text{Mn}_2\text{O}_4\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$),与文献^[14,15]报道的层状 MnO_2 类似;同时,该样品的 (001) 峰较为尖锐且峰宽较窄,表明试样为结晶良好的层状 MnO_2 。该 $\delta\text{-MnO}_2$ 经过 $2.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液处理 72 h 后,结构发生了明显的变化(见图 1b),在 18° 附近出现了衍射峰,该峰对应于四方相的 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的衍射特征峰(PDF No.42-1348)。图 1c 和 1d 还示出了引入苯胺 (AnMO) 和苯胺聚合后的 MnO_2 /聚苯胺复合物的 XRD 图。由图可知,所得到的 MnO_2 /聚苯胺复合材料与 HMO 的 XRD 图无显著差别,且没有检测到任

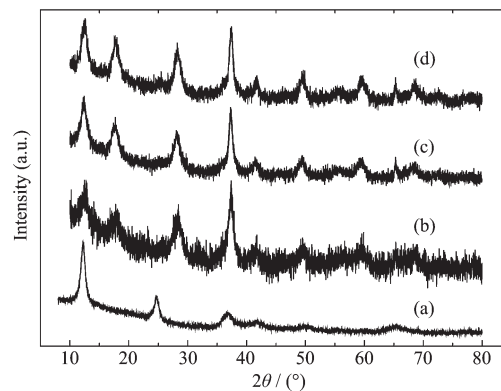


图1 $\delta\text{-MnO}_2$ (a), HMO (b), AnMO (c)和 PAnMO (d) 的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of (a) $\delta\text{-MnO}_2$, (b) HMO, (c) AnMO and (d) PAnMO

何新相的生成,表明苯胺的引入及随后的聚合均不改变 α - MnO_2 的结构。

2.2 形貌观察

图 2a 和 2b 分别为 δ - MnO_2 和经苯胺改性的 MnO_2 复合材料(PAnMO)的扫描电镜图。由图可见, δ - MnO_2 为棱角分明的块状形貌,而 PAnMO 则为类球状粉末,表明 MnO_2 在改性过程中形貌发生了明显变化。

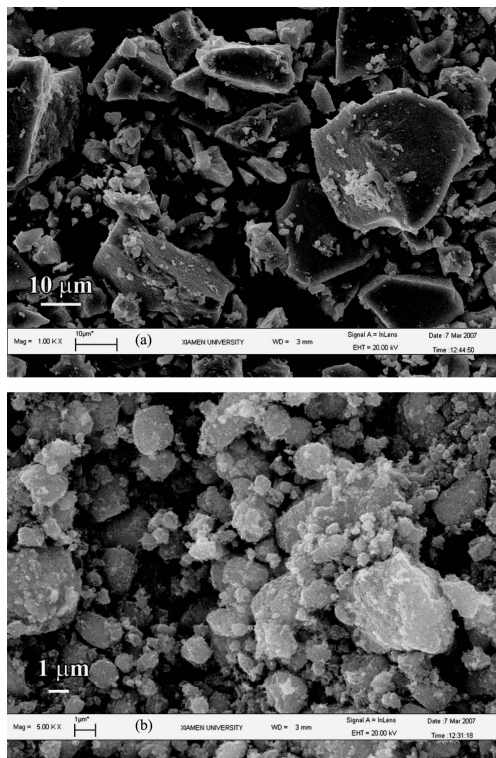


图 2 δ - MnO_2 (a) 和 PAnMO (b) 的扫描电镜照片
Fig.2 SEM images of (a) δ - MnO_2 and (b) PAnMO

2.3 红外分析

苯胺的引入及其聚合是否成功,可以用红外技术进行分析。图 3 给出了 PAnMO 和 AnMO 的红外图谱,由图观测到 1400 cm^{-1} 附近的特征峰,这是苯胺的 C-N 振动峰,表明了苯胺的成功引入;而在苯胺聚合后,该峰明显向低波数移动,这是因为苯胺上的 C-N 振动峰由于苯胺聚合而变弱所致。结合 XRD 实验及红外实验结果,可知本实验在不改变 HMO 结构的同时已成功地得到了 MnO_2 /聚苯胺复合材料。文献报道了 MnO_2 与有机胺形成的聚合物,当 MnO_2 为 δ 晶型(层间距约为 0.7 nm)时,以嵌入为主,主要表现为其层间距明显增大^[8,9];当 MnO_2 为 γ 晶型(为 $0.23\text{ nm}\times 0.46\text{ nm}$ 与 $0.23\text{ nm}\times 0.23\text{ nm}$ 交替生长隧道结构)时,生瑜等根据透射电镜观察认为

是以苯胺包裹 MnO_2 颗粒为主^[10,11]。对于本文中的 α - MnO_2 而言,它具有 $0.46\text{ nm}\times 0.46\text{ nm}$ 的隧道结构,苯胺引入后所处的位置,可能存在嵌入和包覆在 MnO_2 表面的两种形式。

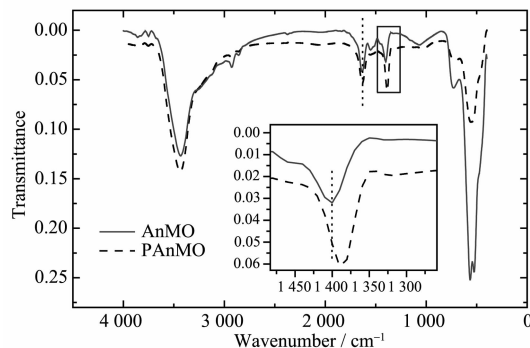


图 3 样品 AnMO 和 PAnMO 的红外光谱图
Fig.3 FTIR spectra of AnMO and PAnMO

2.4 充放电性能

将所制备的 MnO_2 及其复合材料作为锂电池正极材料,制成 2025 型扣式电池,测试其充电及其循环性能。图 4 给出了 δ - MnO_2 的首次放电及充电曲线,表明层状 MnO_2 在 $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电流下放电,获得 $125.8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量,第 2 循环容量增大到 $164.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,这一现象主要是 δ - MnO_2 中 Mn 的价态约为 $+3.84$,它在首次充电过程可被氧化至 $+4$ 价,因此第 2 循环的放电容量要高于第 1 循环;随后, δ - MnO_2 的放电容量随着循环的进行快速衰退,至第 40 次循环时,放电容量已衰减至 $80.6\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (如图 5 所示)。酸处理后的 HMO,放电容量与 δ - MnO_2 相近,为 $160.9\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环性能略有改善,经过 40 次循环后放电容量为 $86.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,约为其可逆容量($\sim 156\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)的 55.6%(见图 5)。与之形成对比,如图 6 所示, MnO_2 /聚苯胺复合材料的首次放电容量为 $160.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,经过 1 次充电后的放电

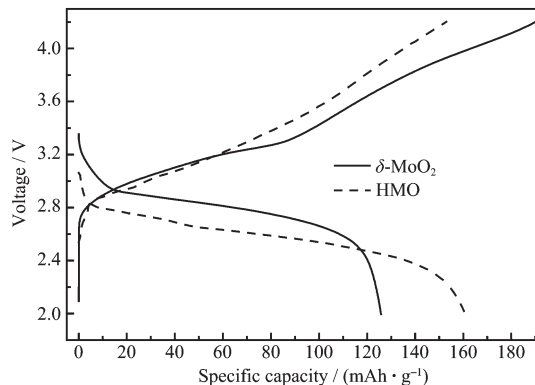


图 4 MnO_2 的充放电曲线($200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$)
Fig.4 Discharge/charge curves of MnO_2 at $200\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$

容量为 $135.0 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有较大的首次不可逆容量,但在随后的充放电循环过程中则显示出良好的循环性能(如图7所示),在循环次数达40次时,放电容量仍可达 $103 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 约为可逆容量的76.3%。

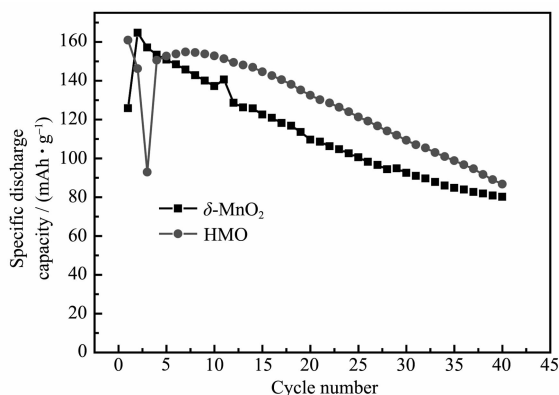


图5 MnO_2 的循环性能(充放电电流为 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)

Fig.5 Cyclic performances of MnO_2 at $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

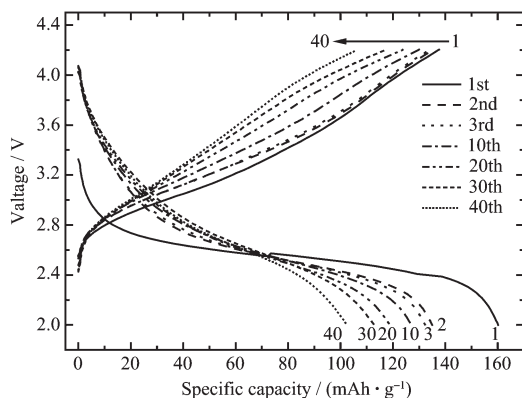


图6 MnO_2/PAn 的充放电曲线($200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)

Fig.6 Discharge/charge curves of MnO_2/PAn at $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

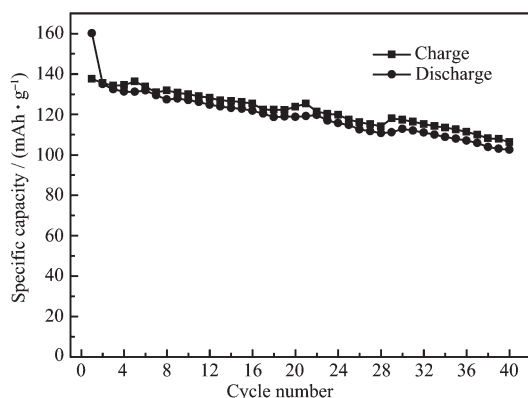


图7 MnO_2/PAn 的循环性能(充放电电流为 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)

Fig.7 Cyclic performance of MnO_2/PAn at $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

可见, 无论相对于前驱体 $\delta\text{-MnO}_2$ 还是酸处理得到的 HMO, 所制备的 MnO_2 /聚苯胺复合材料其循环性能得到了明显的提高。原因之一是: 当苯胺嵌

入 MnO_2 结构中并聚合后有助于稳定 MnO_2 的结构, 在充放电过程中, 抑制了因锂离子嵌入造成结构的破坏, 从而改善了 MnO_2 的循环性能; 另一方面, 如果苯胺包裹在 MnO_2 表面, 则有利于抑制 MnO_2 在充放电过程中 Mn 的溶解, 从而也能改善电极的循环性能。此外, 因为聚苯胺具有较高的电导率, 也有助于改善 MnO_2 电极的导电性^[16], 从而改善电极在较大电流下的充放电性能。

3 结 论

以 $\delta\text{-MnO}_2$ 为前驱体, 通过酸处理后再直链胺嵌入, 苯胺交换并聚合, 获得 MnO_2 /聚苯胺复合材料。XRD 结构表征表明, 经酸处理后的 $\delta\text{-MnO}_2$ 转变为 $\alpha\text{-MnO}_2$, 随后的苯胺嵌入及聚合并不改变 MnO_2 的结构。红外分析表明, 在 MnO_2 中成功引入了苯胺并聚合形成 MnO_2 /聚苯胺复合材料, 苯胺在复合物中可能以嵌入 MnO_2 结构中和包覆在其表面的两种形式存在。该 MnO_2 /聚苯胺复合物与前驱体 $\delta\text{-MnO}_2$ 及酸处理后得到 $\alpha\text{-MnO}_2$ 相比, 尽管其放电容量没有明显变化, 但其循环性能却得到了较大的改善。

参考文献:

- [1] SONG Xu-Chun(宋旭春), YANG E(杨 娥), ZHENG Yi-Fan(郑遗凡), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, *23*(5):919~922
- [2] LI Juan(李 娟), XIA Xi(夏 熙), LI Qing-Wen(李清文). *Chem. J. Chinese. Univ. (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **1999**, *20*(9):1434~1437
- [3] Bach S, Pereira-Ramos T P, Baffier N. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*(11):3429~3434
- [4] Ching S, Landrigan J A, Jorgeuse M L. *Chem. Mater.*, **1995**, *7*:1604~1606
- [5] Zhang G Q, Zhang X G. *Solid State Ionics*, **2003**, *160*(1~2): 155~159
- [6] Zhan H, Zhou Y H, Wang C G, et al. *Mater. Chem. Phys.*, **2005**, *90*(2~3):353~360
- [7] Feng R X, Dong H, Wang Y D, et al. *Electrochemist. Comm.*, **2005**, *7*(4):449~452
- [8] Wortham E, Bonnet B, Jones D J, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*(1):121~126
- [9] Nakayama M, Konishi S, Tagashira H, et al. *Langmuir*, **2005**, *21*(1):354~359
- [10] SHEN Yu(生 瑜), CHEN Jian-Ding(陈建定), ZHU De-Qin(朱德钦). *Chinese J. Funct. Poly. (Gongneng Gaofenzhi*

- Xuebao*, **2004**,**17**(1):5~10
- [11]SHEN Yu(生 瑜), CHEN Jian-Ding(陈建定), ZHU De-Qin (朱 德 钦). *Chinese J. Funct. Poly. (Gongneng Gaofenzhi Xuebao)*, **2004**,**17**(1):11~15
- [12]ZHANG Qi-Wei(张启卫), ZHONG Jian-Sheng(钟建生), HUANG Xing-Kang(黄行康), et al. *Chinese J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2005**,**22**(8):908~911
- [13]MA Zhi-Chuan(马子川), XIE Ya-Bo(谢亚勃), ZHANG Xue-Rong(张雪荣). *J. Hebei Normal Univ. (Hebei Shifan Daxue Xuebao)*, **2001**,**25**(1):83~85
- [14]Golden D C, Chen C C, Dixon J B. *Clays and Clay Minerals*, **1987**,**35**(4):271~280
- [15]Cai J, Liu J, Suib S L. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**(5):2071~2077
- [16]YANG Zhen-Yu(杨镇宇), WANG Geng-Chao(王庚超), LI Xing-Wei(李星玮). *Chinese J. Funct. Mate (Gongneng Cailiao)*, **2006**,**37**(12):5~10