

共轭聚合物/层状二氧化锰相嵌电极材料的混杂效应机制

Mechanism of the Coordination Effects of Conjugated Polymer/Layered Manganese Dioxide Intercalated Electrode Materials

项目批准号: 59873007

章永化^{1*}、沈辉²、苏育志³、许德雄¹、熊红兵¹、陈守明¹、龚克成¹

1: 华南理工大学高分子科学系, 2: 中国科学院广州能源研究所, 3: 广州大学化学系

层状结构的二氧化锰具有良好的电化嵌-脱锂性能, 可以作为良好可逆性的锂离子二次电池的阴极活性材料。但二氧化锰本身不导电, 在作为电极使用时, 需与导电炭黑进行复合。本课题以层状结构的 δ -MnO₂、脂肪胺和苯胺等为原料, 采用多步插层复合聚合技术制备共轭聚合物/ δ -MnO₂混杂材料, 研究混杂材料中 δ -MnO₂和共轭聚合物的结构与性能的变化、界面结构及其相互作用, 研究混杂材料作为锂离子电池正极材料的电化学性能, 从中阐明混杂材料中主、客体之间的协同效应及其机制, 为开发高性能电极材料提供理论基础。

阶段性研究进展

1. 用过硫酸铵氧化氢氧化锰法合成了层状结构的 δ -MnO₂, δ -MnO₂的晶格夹层间具有可交换的钠离子, 并研究了 δ -MnO₂的结构、热稳定性及其影响因素。
2. 由 δ -MnO₂与不同结构的脂肪胺盐酸盐直接离子交换或多步置换, 可以得到有机胺与 δ -MnO₂的相嵌纳米复合物, 表征了其结构与热稳定性(图1)。
3. 利用多步置换法, 进而利用MnO₂本身的氧化性, 制备了聚苯胺等共轭聚合物/ δ -MnO₂混杂材料(图1), 并研究了混杂材料中聚合物和 δ -MnO₂各自的结构与性能变化。发现聚苯胺的热分解温度由320°C提高到568°C以上, 而 δ -MnO₂在400°C的晶型转变已消失(图2), 说明聚苯胺与 δ -MnO₂形成混杂材料后, 前者热稳定性提高, 后者的晶体类型稳定性提高, 具有良好的协同效应。

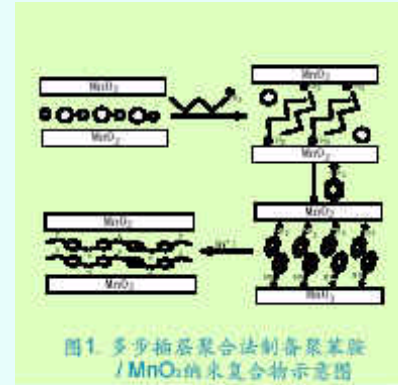


图1 多步插层聚合法制备聚苯胺/MnO₂纳米复合物示意图

4. 循环伏安法对比研究了用质子交换的 δ -MnO₂、聚苯胺/ δ -MnO₂混杂材料、表面氧化聚合的聚苯胺/ δ -MnO₂复合物的电化学性能。发现聚苯胺/ δ -MnO₂混杂材料氧化还原峰值靠近, 氧化还原的电量基本相同, 经多次循环后, 循环伏安曲线基本不变(图3), 说明具有良好的氧化还原可逆性。

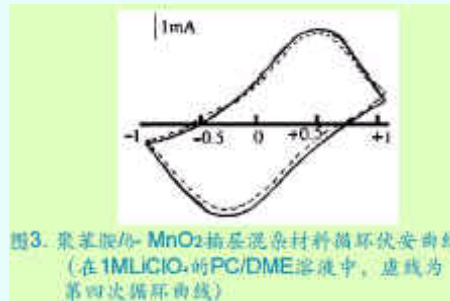


图3 聚苯胺/ δ -MnO₂插层混杂材料循环伏安曲线(在1M LiClO₄的PC/DME溶液中, 虚线为第四次循环曲线)

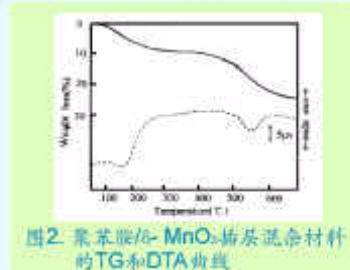


图2 聚苯胺/ δ -MnO₂插层混杂材料的TG和DTA曲线

主要研究成果

1. 申请了发明专利一项: "聚合物纳米复合材料的制备方法", 中国专利申请号: 98104787, 公告号: 1192444。
2. "Synthesis and Properties of Conjugated Polymer-Layered Manganese Dioxide Intercalates", submitted to "Chemistry of Materials"
3. "Electrochemical Properties of Different Conjugated Polymer-layered Manganese Dioxide Complexes", submitted to "Electrochim. Acta"
4. "Synthesis and Properties of Poly(ethylene oxide)-Layered Manganese Dioxide Intercalates", submitted to "Solid State Ionics"

工程与材料科学部、国际合作局 主办
数理科学部、化学科学部 协办