文章编号:1674-2869(2024)03-0280-05

对苯二酚树脂的制备及其电化学性能研究

胡鹏涛,周立民,陈 龙,刘 雨,郭雅妮*
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:以对苯二酚、甲醛和对甲基苯酚为原料,在酸性条件下通过缩聚反应合成了一种对苯二酚树脂。通过傅里叶变换红外光谱和紫外-可见吸收光谱表征了所得聚合物的结构,采用热失重分析考察了聚合物的热稳定性能,利用循环伏安测试和恒电流充放电测试研究了聚合物的电化学性能。结果表明:合成的聚合物为目标产物,且拥有良好的热稳定性;在0.5 mol/L的Na_2SO_4溶液中,聚合物发生了可逆的氧化还原反应。在5 mV/s的扫描速率下,其比容量为69.72 (mA·h)/g;在0.5 A/g的电流密度下,其比容量为78.23 (mA·h)/g,经过100次充放电后,电容量保持率为66.2%,说明具有较高的循环使用寿命。

关键词:对苯二酚;对甲基苯酚;甲醛;对苯二酚-甲醛树脂;电化学性能
中图分类号:O646 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202310008

Preparation of hydroquinone resin and its electrochemical properties

HU Pengtao, *ZHOU Limin*, *CHEN Long*, *LIU Yu*, *GUO Yani**
School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Using hydroquinone, formaldehyde and *p*-methylphenol as raw materials, a hydroquinone resin was synthesized through a polycondensation reaction under acidic conditions. The structure of the obtained polymer was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and ultraviolet-visible absorption spectroscopy. Thermal stability of the polymers was investigated through thermogravimetric analysis. The electrochemical performance of the polymers was evaluated by cyclic voltammetry and constant current charge and discharge tests. The results show that the synthesized polymer is the target product with excellent thermal stability. In a 0.5 mol/L Na_2SO_4 solution, the polymer undergoes a reversible redox reaction. At a scanning rate of 5 mV/s, the specific capacity is 69.72 (mA·h)/g. At a current density of 0.5 A/g, the specific capacitance is 78.23 (mA·h)/g, and after 100 charge-discharge cycles, the capacitance retention rate is 66.2%, demonstrating a high cycle life.

Keywords: hydroquinone; *p*-methylphenol; formaldehyde; hydroquinone-formaldehyde resin; electrochemical property

煤、石油和天然气在内的传统化石燃料的大量使用导致环境污染和全球变暖,这对社会发展和人类健康造成了不利影响,因此,需要开发清洁和可持续的能源替代化石燃料以缓解能源短缺的问题[1]。尽管锂离子电池主导着能源存储市场,但是钠离子电池具有钠资源丰富和成本低廉等特点,吸引了国内外研究者的广泛关注[2]。目前,在锂离子和钠离子电池的开发中,无机正极材料得到广泛使用,如氧化钴锂[3]、氧化镍锂[4]、氧化锰锂[5]、磷酸铁锂[6]、磷酸钒钠[7]、氧化钴钠[8]等及其

收稿日期:2023-10-16
基金项目:武汉工程大学第十四届研究生教育创新基金(CX2022222)
作者简介:胡鹏涛,硕士研究生。Email:1046161995@qq.com
***通信作者**:郭雅妮,博士,副教授。Email:guoyni@163.com
引文格式:胡鹏涛,周立民,陈龙,等. 对苯二酚树脂的制备及其电化学性能研究[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(3):280-284.

改性材料，这些材料的性能受到制造过程中能耗高、环境污染、理论容量有限、资源不足、回收困难和原材料成本高的限制[9]。与无机正极材料相比，有机正极材料则具有环保、成本低、丰富易得、理论容量高和安全性高等优势[10]，另外，有机材料具有分子可设计性，通过分子设计可以实现出色的比容量。此外，通过聚合手段，还能够显著延长其循环稳定性，以及增加其耐用性。由于卓越的电化学性能，有机材料在钠离子电池的正极材料研究中展现出潜力[11]。因此，有机电极材料的钠离子电池会成为未来研究的热点。

根据结构的多样性，有机正极材料可大致分为导电聚合物[12]、有机自由基聚合物[13]、羰基化合物[14]。其中，醌类化合物因其出色的电化学性能而备受青睐[15]，而对苯二酚具有较强的还原性，在电子转移中，容易被氧化生成对苯醌，实现醌类与酚类的相互转化，因此被视为钠离子电池中最具前景的有机活性材料之一[16]。本研究以对苯二酚、甲醛和对甲基苯酚为原料，通过缩聚反应合成了一种对苯二酚树脂，并对其结构进行了表征，同时测试了其电化学性能。

1　实验部分

1.1　实验原料

甲醛（质量分数37%，分析纯，天津博迪化工股份有限公司），正丁胺、对甲基苯酚、浓硫酸、丙酮、乙醇、硫酸钠（分析纯，国药集团化学试剂有限公司），聚四氟乙烯（天津市化学试剂三厂），导电炭黑（美国卡博特公司，BP2000），泡沫镍（常德力源新材料有限公司）。

1.2　对苯二酚树脂的制备

以摩尔比为1∶1∶1的甲醛、对苯二酚和对甲基苯酚为原料，以稀硫酸为催化剂，在90 ℃、pH值为5的条件下，反应1 h，趁热加入15 mL的丙酮和水体积比为1∶3的混合液，冷却后固体析出，将固体于60 ℃下真空干燥24 h，产物为棕黑色固体。具体反应流程如图1所示。

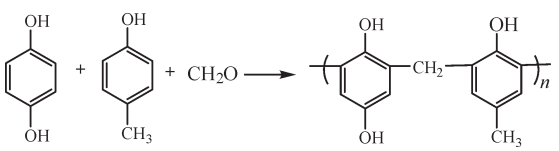

图1　对苯二酚树脂的合成反应

Fig. 1　Synthesis reaction of hydroquinone resin

1.3　电极的制备

按照8∶1∶1的质量比称取总质量为0.008 1 g的对苯二酚树脂、导电炭黑和聚四氟乙烯。将对苯二酚树脂和导电炭黑在研钵中充分研磨均匀混合，再将聚四氟乙烯加入5 mL无水乙醇超声30 min后，将对苯二酚树脂和导电炭黑的混合物逐渐加入聚四氟乙烯混合液中，并在室温下搅拌24 h。然后将之均匀涂抹在泡沫镍上，60 ℃下真空干燥24 h，最后压片制备工作电极。

1.4　表征方法

采用傅里叶变换红外光谱（Fourier transform infrared spectrometer，FTIR）仪（Spectrum Two型，美国PerkinElmer公司）和紫外可见吸收光谱（ultraviolet-visible absorption spectroscopy，UV-Vis）仪（RV-1100型，中科瑞捷科技有限公司）表征对苯二酚树脂的结构。FTIR的扫描范围为4 000~400 cm^{-1}，溴化钾压片法；UV扫描范围为200~700 nm，溶剂为氢氧化钠溶液。采用综合热分析（thermogravimetric analysis，TGA）仪（STA 409 PC型，德国Netzsch公司）分析对苯二酚树脂的热稳定性。温度范围为40~800 ℃，升温速率为20 ℃/min，氮气氛围。

采用电化学工作站（CHI-760E，上海辰华仪器有限公司）测试对苯二酚树脂的电化学性能。测试项目：循环伏安（cyclic voltammetry，CV）测试和恒电流充放电（galvanostatic charge/discharge，GCD）测试。室温下，采用三电极体系，工作电极为制备电极，对电极为铂电极，参比电极为Ag/AgCl电极，电解液为0.5 mol/L的Na_2SO_4溶液，测试前向电解液中通入氮气10 min。CV测试条件：电压范围为−0.8~0.6 V，扫描速率为5、10、20、50、100、200 mV/s。GCD测试条件：室温，电压范围为0~1.0 V，电流密度为0.5、1、2、4、8、10、20 A/g。

CV测试中比容量计算如式（1）[17]所示：

$$C_m = \frac{1}{mv\Delta V}\int I\mathrm{d}V \tag{1}$$

式（1）中：C_m（F/g）、m（g）、v（mV/s）、ΔV（V）、I（A）分别为单电极的质量比容量、活性物质的质量、扫描速率、电压区间以及电流。

GCD下比容量的计算如式（2）[17]所示：

$$C_m = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \tag{2}$$

式（2）中：Δt（s）、ΔV（V）分别为单电极的充电时间及对应放电时间下的电势差。

C_m乘以ΔV再除以3.6，即可等效转化为比容量。

2　结果与讨论

2.1　对苯二酚树脂的FTIR分析

图2（a）为对苯二酚树脂的FTIR图：3 260 cm^{-1}处宽而强的吸收峰为多聚体羟基（—OH）的伸缩

振动峰；在2 930 cm^{-1}处的弱吸收峰为亚甲基CH_2的伸缩振动，1 430 cm^{-1}处为亚甲基的弯曲振动峰；1 610和1 510 cm^{-1}处为苯环的骨架振动，810 cm^{-1}处为苯环上C—H的面内弯曲振动峰；1 210 cm^{-1}处为酚羟基C—O的伸缩振动峰。

2.2 对苯二酚树脂的UV-Vis分析

图2(b)为对苯二酚树脂的UV-Vis谱图，220和300 nm处出现的双重峰是聚合物中存在芳香族π-π*电子跃迁，为苯环的特征峰，表明合成了目标产物对苯二酚树脂。

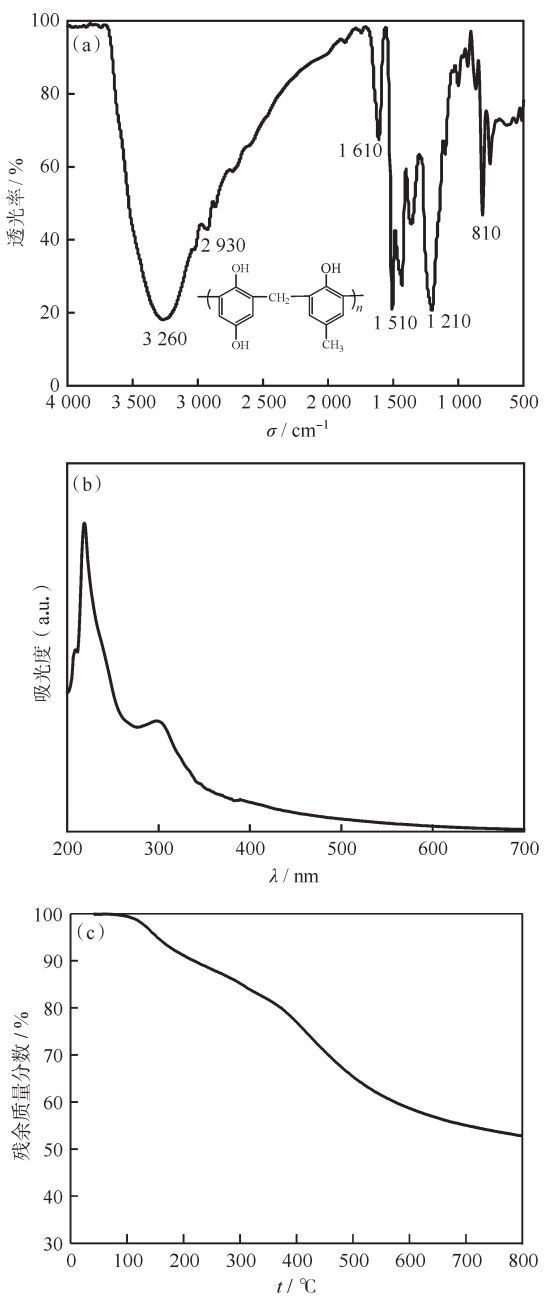

图2 对苯二酚树脂：(a)FTIR图，(b)UV-Vis谱图，(c)TG曲线

Fig. 2 Hydroquinone resin: (a)FTIR spectrum, (b)UV-Vis spectrum, (c)TG curve

2.3 对苯二酚树脂的TG分析

图2(c)为对苯二酚树脂的TG曲线：起始分解温度为110 ℃左右，在110~380 ℃之间的质量减少约20%，可能的原因是聚合物的苯环之间含有甲氧醚键，温度升高会形成亚甲基键，释放出1个甲醛分子，造成部分质量损失；在380~500 ℃之间的质量减少约15%，这是由自由基裂解和分子链断裂导致的；在500~800 ℃之间，分解速率缓慢，质量趋于稳定，质量减少约12%，为聚合物炭化的过程，在800 ℃时的残留质量约为53%，说明聚合物有良好的热稳定性。

2.4 对苯二酚树脂的CV分析

图3为对苯二酚树脂的CV曲线，在−0.8~0.6 V电压范围内，对苯二酚树脂只有1对对称性良好的氧化还原峰。

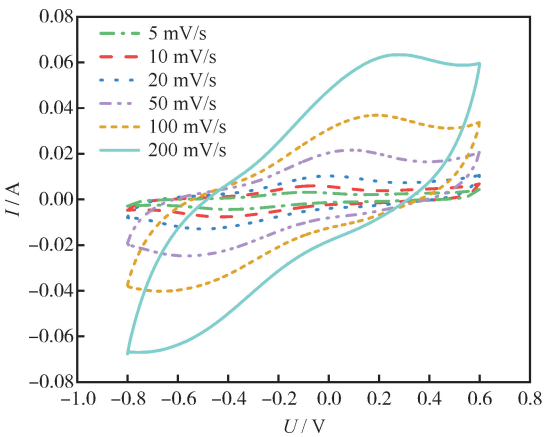

图3 对苯二酚树脂在不同扫描速率下的CV曲线

Fig. 3 CV curves of hydroquinone resin at different scanning rates

在扫描速率为5 mV/s时，氧化峰电流为0.003 A，氧化峰电势为−0.097 V，表示对苯二酚树脂失去电子的过程，对应阳极反应，这时聚合体系从酚类转变为醌类。阳极上的电化学反应式如图4(a)所示。相同扫描速率下，还原峰电流为−0.004 A，还原峰电势为−0.388 V，表示对苯二酚树脂得到电子的过程，对应阴极反应，这时聚合体系从醌类转变为酚类。阴极的电化学反应式如图4(b)所示。

当扫描速率达到200 mV/s时，电势差由0.29 V增加到1.00 V，电势差明显增大，这表明随着扫描速率的增加，对苯二酚树脂的电化学可逆性会降低。

2.5 对苯二酚树脂的GCD分析

图5为对苯二酚树脂的GCD曲线，由图5可知：在0.5 A/g的电流密度下，充电时间为563.3 s，随着电流密度的增大，放电时间不断减少，在20 A/g的电流密度下，充电时间为10.3 s。这是因为随着

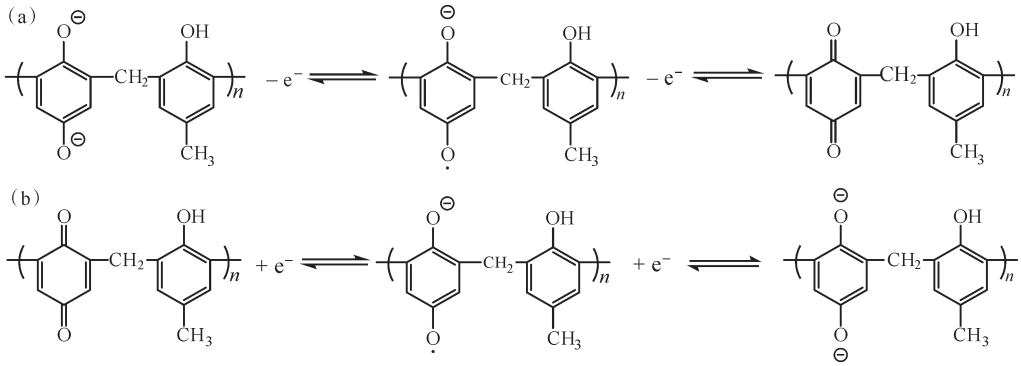

图4　对苯二酚树脂的阳极电化学反应(a)和阴极电化学反应(b)

Fig. 4　Anodic electrochemical reaction (a) and anodized electrochemical reaction (b) of hydroquinone resin

电流密度的增加，电子迁移效率增加，导致充放电时间减少。

图6为对苯二酚树脂在0.5 A/g的电流密度下循环100次的比容量循环保持率。对苯二酚树脂的初始比容量为78.23 (mA·h)/g，随着循环次数的增加，比容量会不断减少，循环100次后，比容量为51.85 (mA·h)/g，减少了26.38 (mA·h)/g，比容量保持率为66.2%。这是由于随着测试次数的增加，聚合物微溶于电解液中，导致聚合物的充放电效率降低。

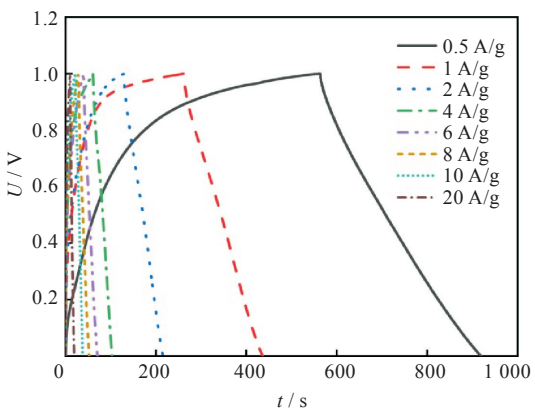

图5　对苯二酚树脂在不同电流密度下的GCD曲线

Fig. 5　GCD curves of hydroquinone resin at different current densities

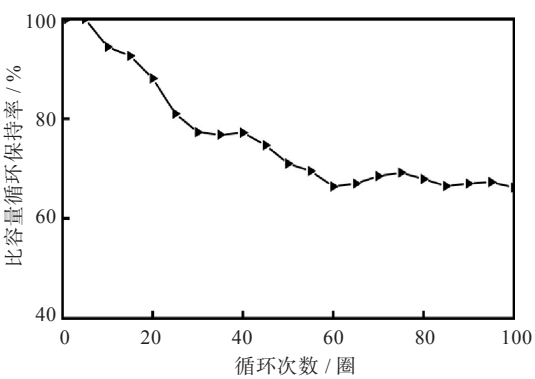

图6　对苯二酚树脂在0.5 A/g时的比容量循环保持率

Fig. 6　Specific capacity cycle retention rate of hydroquinone resin at 0.5 A/g

2.6　对苯二酚树脂的比容量

对图3中CV曲线的峰面积进行积分，可以得到对苯二酚树脂的比容量，如图7(a)所示。当扫描速率为5 mV/s时，对苯二酚树脂的比容量为69.72 (mA·h)/g。当扫描速率达到200 mV/s时，比容量仅为25.71 (mA·h)/g，明显低于理论值。这是由于随着扫描速率的增大，电子转移效率不断提升，导致电极的极化程度增加，表现为比容量减小。

对图5中的GCD曲线进行分析，可以得到对苯二酚树脂的比容量，如图7(b)所示。通过分析，

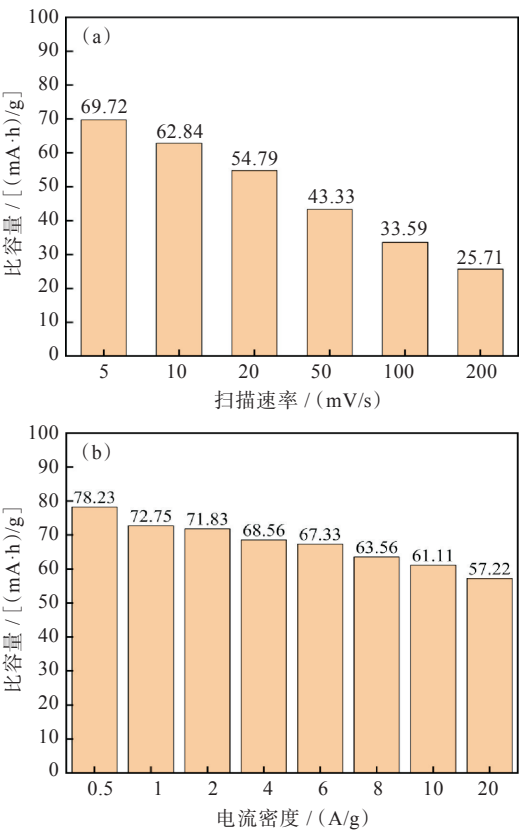

图7　对苯二酚树脂的比容量：(a)不同扫描速率下，(b)不同电流密度下

Fig. 7　Specific capacitance of hydroquinone resin: (a) at different scanning rates, (b) at different current densities

对苯二酚树脂在0.5 A/g的电流密度下，首次充放电的比容量为78.23（mA·h)/g，而在20 A/g的电流密度下，比容量为57.22（mA·h)/g。

3 结 论

以对苯二酚、甲醛和对甲基苯酚为单体，合成了热稳定性良好的对苯二酚树脂。CV结果显示，在0.5 mol/L的Na_2SO_4溶液中，对苯二酚树脂发生了可逆的氧化还原反应，在5 mV/s的扫描速率下，比容量为69.72（mA·h)/g；GCD结果表明，对苯二酚树脂在0.5 A/g和20 A/g的电流密度下，首次充放电的比容量分别为78.23（mA·h)/g和57.22（mA·h)/g。在0.5 A/g的电流密度下，经过100次循环后，比容量为51.85（mA·h)/g，比容量保持率为66.2%，说明具有较高的循环使用寿命。

参考文献

[1] HÄUPLER B, WILD A, SCHUBERT U S. Carbonyls: powerful organic materials for secondary batteries [J]. Advanced Energy Materials, 2015, 5(11): 1402034.

[2] QIAN G L, WANG P. Development status and trend of lithium-ion cathode materials [J]. Academic Journal of Science and Technology, 2022, 4(1): 7-12.

[3] HU S, WANG C H, ZHOU L, et al. Hydrothermal-assisted synthesis of surface aluminum-doped $LiCoO_2$ nanobricks for high-rate lithium-ion batteries [J]. Ceramics International, 2018, 44(13): 14995-15000.

[4] LI Y J, DENG S Y, CHEN Y X, et al. Dual functions of residue Li-reactive coating with $C_4H_6CoO_4$ on high-performance $LiNiO_2$ cathode material [J]. Electrochimica Acta, 2019, 300: 26-35.

[5] CAI Z J, OUYANG B, HAU H M, et al. In situ formed partially disordered phases as earth-abundant Mn-rich cathode materials [J]. Nature Energy, 2024, 9(1): 27-36.

[6] 张克宇，姚耀春. 锂离子电池磷酸铁锂正极材料的研究进展[J]. 化工进展，2015，34(1)：166-172.

[7] 邹义琪，胡朴，窦林涛，等. 钠离子电池正极材料$Na_{3.5}Mn_{0.5}V_{1.5}(PO_4)_3$的制备和电化学性能[J]. 武汉工程大学学报，2022，44(4)：412-416.

[8] SHIPRATH K, MANJUNATHA H, VENKATA NADH R, et al. Synthesis and electrochemical characterization of $NaCoO_2$ as cathode material in 2 M NaOH aqueous electrolyte [J]. Chemistry Select, 2021, 6(8): 1874-1881.

[9] TARASCON J M. Key challenges in future Li-battery research [J]. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2010, 368(1923): 3227-3241.

[10] LARCHER D, TARASCON J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage [J]. Nature Chemistry, 2015, 7(1): 19-29.

[11] POIZOT P, DOLHEM F. Clean energy new deal for a sustainable world: from non-CO_2 generating energy sources to greener electrochemical storage devices [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(6): 2003-2019.

[12] 杨清银，吕彦，李成，等. 聚苯胺水凝胶衍生碳/二氧化锰复合材料的合成与电化学性能[J]. 武汉工程大学学报，2021，43(5)：514-519.

[13] LIN H C, LI C C, LEE J T. Nitroxide polymer brushes grafted onto silica nanoparticles as cathodes for organic radical batteries [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(19): 8098-8103.

[14] HANYU Y, GANBE Y, HONMA I. Application of quinonic cathode compounds for quasi-solid lithium batteries [J]. Journal of Power Sources, 2013, 221: 186-190.

[15] HAN C P, LI H F, SHI R Y, et al. Organic quinones towards advanced electrochemical energy storage: recent advances and challenges [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(41): 23378-23415.

[16] PARK J, KIM J, KIM Y J, et al. Enhancement of electrochemical performance of tin-based anode in lithium ion batteries by polyimide containing amino benzoquinone [J]. Electrochimica Acta, 2017, 235: 429-436.

[17] 米娟，李文翠. 不同测试技术下超级电容器比电容值的计算[J]. 电源技术，2014，38(7)：1394-1398.

本文编辑：苗 变