

文章编号:1006-3471(2001)04-0465-07

新型电活性聚(2,2'-二氨基苯氧基二硫化物)的电化学合成

苏育志^{*1}, 饶燕雯¹, 杨熠¹, 陈梅冰¹, 邱银玲¹, 章永化², 龚克成²

(1. 广州大学化学系, 广东 广州 510405; 2. 华南理工大学高聚物结构与改性研究室, 广东 广州 510641)

摘要: 在 Pt 电极上, LiClO_4 和不同酸的乙腈/四氢呋喃溶液中, 通过动电位连续扫描法合成了新型电活性聚(2,2'-二氨基苯氧基二硫化物) (PDAPD), 研究了电解质 LiClO_4 及不同酸 (HCl 、 CF_3COOH 、 CCl_3COOH 、 CH_3COOH) 的浓度对合成产物的影响. 实验结果表明: 浓度为 0.1 mol/L 的 LiClO_4 及浓度在 0.05 ~ 0.5 mol/L 之间的 HCl 是获得高电活性的聚合物导电膜的最佳实验条件.

关键词: 聚(2,2'-二氨基苯氧基二硫化物); 电化学合成; 导电聚合物; 电活性

中图分类号: TQ 151; O 646

文献标识码: A

目前国内外锂离子电池的正极材料大多是采用过渡金属氧化物或硫化物, 但这种材料存在着生产工艺相对复杂、成本高及比能量低等不足. Visco^[1~3]等首次提出利用有机二硫化物作钠、锂或锂离子电池的正极材料, 随后 Naoi^[4,5]等也对有机二(多)硫化物及其聚合物电池正极材料进行了大量研究. 此一新型电极材料虽具有能量密度高、工作温度低、无毒及价廉等优点. 但由于该物质的氧化还原反应速度慢, 且可逆性差, 从而限制了它的实际应用. 目前, 大多利用聚苯胺、聚吡咯等导电聚合物对聚有机二硫化物所具有的电催化作用来制备其复合正极材料^[6~8], 意在改善上述不足. 但复合物中主体与客体之间系宏观的非化学作用复合, 从而限制了导电聚合物的电催化效率; 另外复合材料的导电率不高, 虽可通过加入大量的碳粉来改善, 但却降低了材料的利用率. 这些不利因素严重影响了聚有机二硫化物正极材料产业化的实现.

本文通过合成新型聚(2,2'-二氨基苯氧基二硫化物) (PDAPD), 将双硫键直接接在导电聚苯胺的侧链上, 目的在于提高主链聚苯胺对支链二硫键氧化还原反应的电催化效率, 改善双硫键的氧化还原反应的可逆性及提高其动力学反应速率.

1 实验部分

1.1 2,2'-二氨基苯氧基二硫化物(DAPD)单体合成

参见文献[9].

收稿日期: 2000-12-12, 修订日期: 2001-03-26

* 通讯联系人, Tel. 020-86237533.

基金项目: 国家自然科学基金(59836232)资助项目

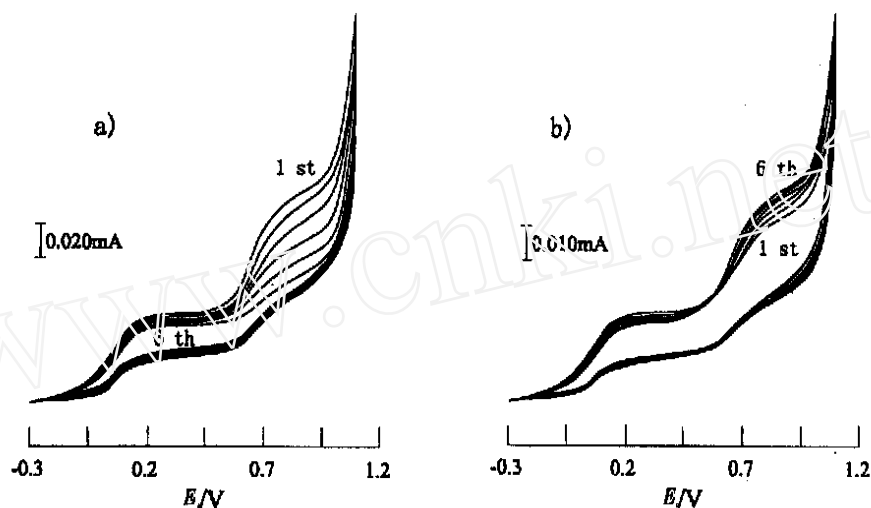


图 1 Pt 电极上在 0.05 mol/L DAPD 单体和 0.1 mol/L HCl 的 AN/THF 溶液中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms for electropolymerization of DAPD in AN/THF solutions containing 0.05 mol/L DAPD monomer, 0.1 mol/L HCl at Pt (1 cm²), Scan rate 50 mV s⁻¹
a) no containing LiClO₄, b) 0.02 mol/L LiClO₄

1.2 试剂

将含结晶水的高氯酸锂(分析纯)于真空中 100℃ 下除水并干燥 24 h;乙腈(AN)为分析纯试剂,使用前减压蒸馏 1 次;三氟乙酸(TFA)合成级试剂,日本株式会社产品;三氯乙酸(TCA)、乙酸、盐酸及其它溶剂均为国产分析纯试剂,使用前未经处理。

1.3 电化学测量仪器

电化学测量在标准三电极二室电解槽中进行,辅助电极为光谱纯石墨;参比电极为 Ag/AgCl(饱和 KCl 溶液);工作电极为铂丝(直径有 0.5 mm 或 1 mm,长约 10 mm),使用前经浓硝酸浸泡,再分别用蒸馏水和丙酮冲洗。电化学合成及其分析测试采用 HDV-7C 型恒电位仪和 DCD-3 型低频超低频函数信号发生器,循环伏安曲线(CV)由 80386 X-Y 记录仪记录。电解质溶液的组成为 0.1 mol/L LiClO₄ 的乙腈(AN)/四氢呋喃(THF)混合溶液。用于电化学合成和分析的所有电解质溶液于测量前通氮 10 min,测量过程中向电解质溶液液面继续通氮。

2 结果与讨论

2.1 电解质对 DAPD 电聚合的影响

以 Pt 为研究电极,对 AN/THF 空白溶液(0.1 mol/L LiClO₄和 0.1 mol/L HCl)进行循环伏安(CV)测试,在 -0.3 ~ 1.1 V 电势范围内,CV 曲线并未出现氧化峰与还原峰,表明空白溶液在此电势范围内不发生氧化还原反应^[9]。图 1a、b 分别是在不含和含有 0.02 mol/L LiClO₄ 电解质时,于 0.05 mol/L DAPD 单体和 0.1 mol/L HCl 的 AN/THF 溶液中的循环伏安曲线,

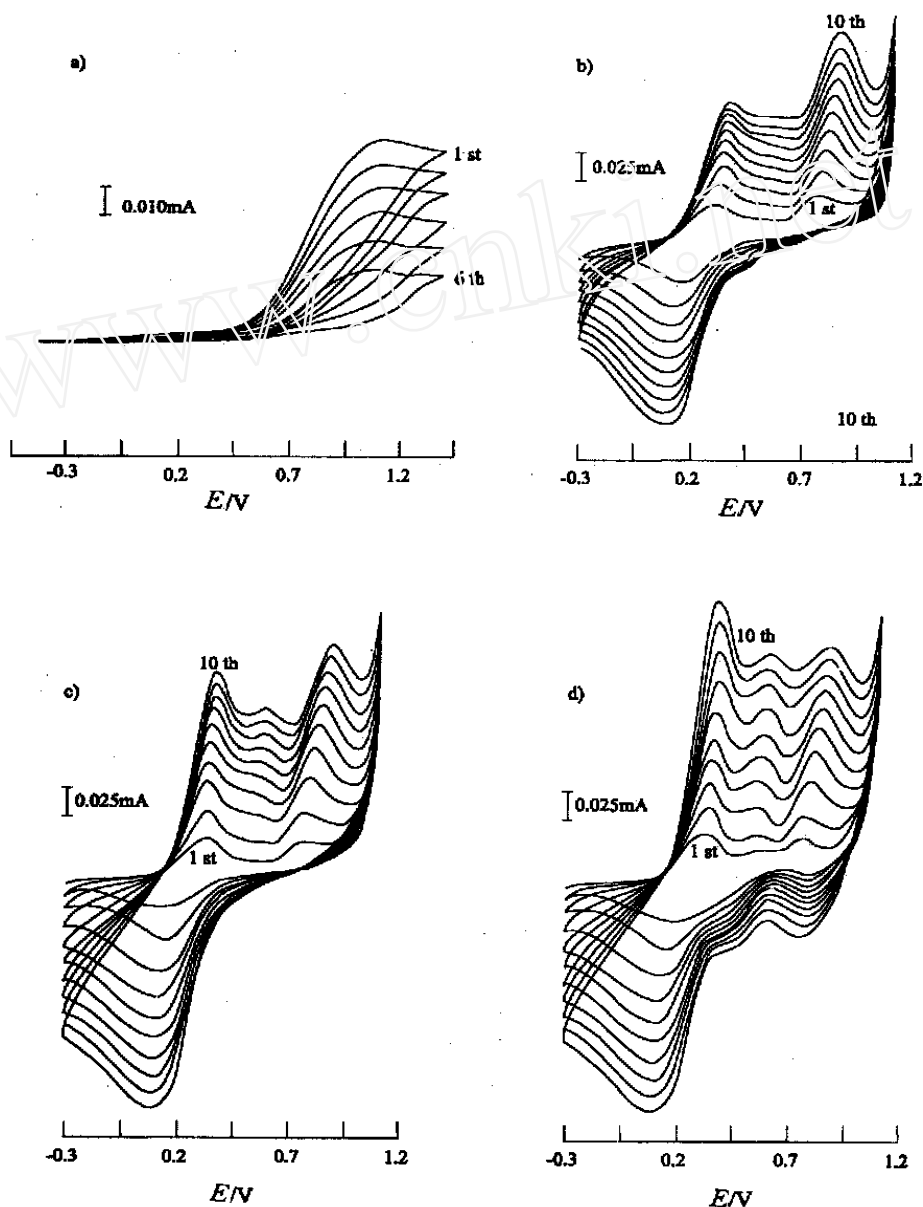


图2 Pt电极上在含有0.025 mol/L DAPD、0.1 mol/L LiClO₄和不同HCl浓度的AN/THF溶液循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms for electropolymerization of DAPD in AN/THF solutions containing 0.025 mol/L DAPD monomer, 0.1 mol/L LiClO₄ and various molarity of HCl at Pt electrode, scan rate 50 mV s⁻¹. HCl concentration/mol L⁻¹: a) 0, b) 0.05, c) 0.1, d) 0.2 mol/L

图1a示出,随着扫描次数的增加,两个氧化波的电流也随之下降,且第2波的电流下降幅度很大,而第1波的下降幅度相对较少,这表明在不含LiClO₄电解质溶液中,其导电率低,难以发

生氧化聚合反应,因而在电极上成膜难度大.图 1b 中,第 1 个氧化波与第 2 个氧化波的电流均随循环次数的增加而略有增加,可以说明此时有导电膜在电极上开始形成.毕竟由于电解质溶液中 LiClO_4 浓度低、电导率增加不大,氧化聚合成膜量受到限制,后面的实验结果已经说明了当 LiClO_4 的浓度增至 0.05 mol/L 时,具有良好的导电性能的膜在铂电极上能顺利形成.因此,要制备导电性能好的 PDAPD 膜,电解质 LiClO_4 的浓度不能低于 0.05 mol/L .

2.2 盐酸浓度对 DAPD 电聚合的影响

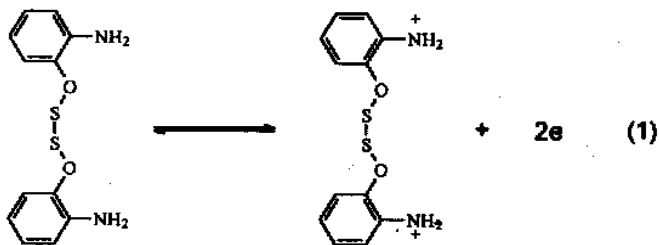
现有的研究表明,无论是利用化学法还是利用电化学法合成聚苯胺或其衍生物等导电聚合物,质子酸掺杂是影响产物导电性能的重要条件.Osaka 等^[10,11]在有机介质中利用有机酸三氟乙酸(CF_3COOH)及三氯乙酸(CCl_3COOH)成功地合成了导电性能良好的聚苯胺.而 Yamada 等^[12]报导了非水溶液中在无质子的情况下合成了导电聚苯胺.

图 2 是在含有 0.025 mol/L DAPD 及不同浓度的 HCl 溶液在 Pt 电极上的 CV 图.对图 2a,不含 HCl ,故未出现属于酸掺杂-反掺杂的氧化峰^[11](在 $-0.2 \sim 0.4 \text{ V}$ 电势范围内),而且图中所显示的不可逆氧化峰也随循环次数的增加而急剧下降,表明 DAPD 单体在无质子酸时几乎不可能合成导电聚合物 PDAPD.而在图 2b-d 中,随着 HCl 浓度逐渐增加,氧化还原峰的电势不断增加,尤其是酸掺杂-反掺杂氧化峰(第 1 个峰)的增加幅度较大.此外,还发现随着扫描次数的增加,Pt 电极表面逐渐失去光泽,颜色由蓝色到深紫色慢慢加深,膜的厚度不断增加.因此,在酸的浓度较大时有利于形成导电性能良好的 PDAPD 膜.必须指出在电聚合过程中要严格控制 HCl 的浓度,否则,由于 DAPD 单体在高浓度的质子酸中容易发生分解反应,其结果是引起氧硫键断裂,经多次实验测试表明,盐酸的浓度最好控制在 $0.05 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ 之间.

图 3 是 DAPD 单体在铂电极上,于不同浓度盐酸溶液中电聚合的循环伏安曲线(CV),其中 LiClO_4 浓度为 0.1 mol/L ,DAPD 的浓度为 0.05 mol/L ,扫描速度为 10 mV s^{-1} .图 3 示出,第 1 个氧化峰和相应的还原峰的电势几乎与电解质溶液的 pH 值无关,第 2 个氧化峰和相应的还原峰电势随溶液中 HCl 浓度的增加而正移,第 2 个氧化峰电势 E_p 与溶液的 pH 值的关系见图 4.

另外,在上述同样的条件下对苯胺的电聚合过程进行了循环伏安测试,并比较 PDAPD 与 PAN 两者的 CV 曲线特性图,结果表明,PDAPD 电聚合时的两个氧化峰电势($E_{ox1} = 0.25 \sim 0.35 \text{ V}$, $E_{ox2} = 0.70 \sim 0.80 \text{ V}$) (vs $\text{Ag/AgCl}(\text{sat. KCl})$ 下同)比苯胺电聚合时两个峰电势($E_{ox1} = 0.30 \sim 0.38 \text{ V}$, $E_{ox2} = 0.75 \sim 0.83 \text{ V}$)稍负.在电聚合过程中普遍认为苯胺基阳离子的形成(如反应 1)是整个聚合反应的决速步,由于在苯胺的邻位存在具有供电子基的-S-O-键有利于稳定这一阳离子,从而使 PDAPD 的聚合相对于聚苯胺(PAN)来说要容易一些,即如:

图 2d 还示出,在两个主要的氧化峰之间还存在一个很小的氧化峰,



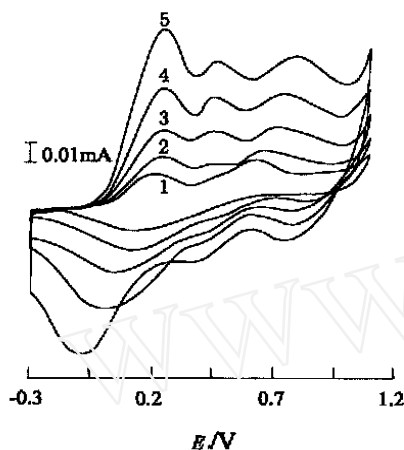


图3 Pt电极上,在含有0.025 mol/L DAPD、0.1 mol/L LiClO_4 和不同HCl酸度的AN/THF溶液的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms for electropolymerization of DAPD monomer in AN/THF solutions containing 0.05 mol/L DAPD, 0.1 mol/L LiClO_4 and different concentration of HCl /mol L^{-1} : 1) 0.025, 2) 0.05, 3) 0.1, 4) 0.2, 5) 0.4, scan rate 10 mV s^{-1}

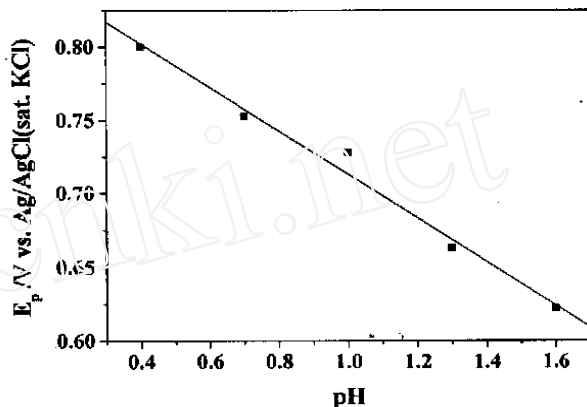


图4 图3中第二个氧化峰的 $E_{1/2}$ 与相应的pH值关系图

Fig. 4 Relation between $E_{1/2}$ of the second redox process and pH in the HCl solution

当盐酸浓度较高时,这一小峰更加明显.根据 Genies 等^[13]对苯胺及其衍生物的电聚合伏安研究结果可以推知,此峰对应于 PDAPD 的降解反应,这可能是由于单体自身生成了小分子的杂环结构,不利于聚合物产物膜的进一步增长.并且,当溶液酸度增加时,此峰变得更为明显,显示酸离子(也包括阴离子 Cl^-)对产物的降解也能产生影响.

综上所述,在有机介质 AN/THF 溶液中,要制备高电活性的 PDAPD 导电膜,电解质 LiClO_4 的浓度当在 0.05 mol/L 以上, HCl 掺杂剂控制在 0.05 ~ 0.5 mol/L 的范围内,若 LiClO_4 及 HCl 的浓度太低,则在 Pt 电极上难以形成 PDAPD 导电膜;若 HCl 的浓度太高,则可能引起 DAPD 单体中的 -O-S- 键的断裂.此外,本文还分别就 DAPD 单体在 Pt 电极上于三氟乙酸,三氯乙酸和乙酸等适当浓度的溶液中之电聚合成膜能力作了详细对比研究,结果表明,在这些不同的有机酸溶液中,其成膜能力顺序为: $\text{HCl} > \text{CF}_3\text{COOH} > \text{CCl}_3\text{COOH} > \text{CH}_3\text{COOH}$, 此与它们可提供质子的能力是一致的.

Electrosynthesis of A New Electroactive Poly(2,2'-Diaminophenyloxydisulfide)

SU Yu-zhi¹, RAO Yan-wen¹, YANG Ye¹, CHEN Mei-bing¹,
QIU Yin-ling¹, ZHANG Yong-hua², GONG Ke-cheng²

(1. Dept. of Chem., Guangzhou Univ., Guangzhou, 510405 China; 2. Polymer Structure & Modification Research Lab., South China Univ. of Tech., Guangzhou, 510641 China)

Abstract: A new electroactive poly(2,2'-diaminophenyloxydisulfide) (PDAPD) was successfully synthesized from acetonitrile (AN)/tetrahydrofuran (THF) solutions containing the supporting electrolyte (LiClO₄) and the various kinds of acids (HCl, CF₃COOH, CCl₃COOH) on Pt electrode by consecutive cyclic voltammetry. The effects of the concentrations of supporting electrolyte (LiClO₄) and acid (HCl, CF₃COOH, CCl₃COOH) on electrodeposition of PDAPD film were investigated. The best experimental conditions for electrosynthesis of a highly electroactive conducting polymer film are that the concentrations are 0.1 mol/L and between 0.05 mol/L ~ 0.5 mol/L, respectively for LiClO₄ and HCl.

Key words: Poly(2,2'-diaminophenyloxydisulfide), Electrosynthesis, Conducting polymer, Electroactivity

References:

- [1] Visco S J, De Jonghe L C. Ionic conductivity of organosulfur melts for advanced storage electrodes[J]. J. Electrochem. Soc., 1988, 135, 2 905 ~ 2 909.
- [2] Visco S J, Liu M, Armand M B, et al. Solid redox polymerization electrodes and their use in all solid-state batteries[J]. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1990, 190, 185 ~ 195.
- [3] Doeff M M, Visco S J, De Jonghe L C. Thin film rechargeable room temperature batteries using solid redox polymerization electrodes[J]. J. Electrochem. Soc., 1992, 139, 1 808 ~ 1 812.
- [4] Naoi K. A new concept of energy storage-A rechargeable battery using polymerization/depolymerization of disulfide compounds[J]. Denki Kagaku, 1993, 61, 135 ~ 136.
- [5] Naoi K, Oura Y, Iwamizu Y. Electrochemistry of disulfide compounds: Electrochemical polymerization/depolymerization process of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole[J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 142, 354 ~ 360.
- [6] Oyama N, Pope J M, Sotomura T. Effects of adding copper() salt to organosulfur cathodes for rechargeable lithium batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1997, 144, L47-L51.
- [7] Ma Wen-Shi, Ph D Thesis. South China University of Technology[J]. Guangzhou, 1996 (in Chinese).
- [8] Yu Lei, Wang Xian-Hong, Li Ji, Jing Xi-Bing, Wang Fu-Song. Soluble 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole/Poly(otoluidine) electroactive composite[J]. J. Electrochem. Soc., 1999, 146, 1 712 ~ 1 716.

- [9] Su Yuzhi, Chen Meibing, Qiu Yinling, Gong Kecheng. Electrosynthesis of poly(2,2'-diaminophenyl oxydisulfide), Abstracts of the 10th[J]. National Conference on Electrochemistry, 1999:H033.
- [10] Osaka T, Ogano S, Naoi K, Oyama N. Electrochemical polymerization of electroactive polyaniline in non-aqueous solution and its application in rechargeable lithium batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1989, 136, 306 ~ 309.
- [11] Osaka T, Nakajima T, Naoi K, Owens B B. Electroactive polyaniline film deposited from nonaqueous organic media[J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137, 2 139~ 2 142.
- [12] Yamada K, Teshima K, Kobayashi N. Electropolymerization of aniline derivatives in nonaqueous solution without a proton donor[J]. J. Electroanal. Chem., 1995, 394, 71 ~ 79.
- [13] Genies E M, Laplowski M, Penneau L F. Cyclic voltammetry of polyaniline: interpretation of the middle peak [J]. J. Electroanal. Chem., 1988, 249, 97 ~ 107.