

稀土聚乙炔电池及其电化学

俞陆平* 乔亦男 沈之荃

(浙江大学化学系, 杭州)

聚乙炔作为合成的有机金属具有极大的应用潜力。MacDiarmid 等^[1]发现可用电化学方法对聚乙炔进行可逆掺杂,使其电导率达到金属的水平,而且聚乙炔本身具有一个由微纤维组成的网状结构,有很大的表面积^[2](~60 m²/g),因此适合于作二次电池的电极。人们已在实验室制备了各种类型的聚乙炔电池,它们具有重量轻、能量密度高、功率密度大、可充电等特点^[1,3],因而具有研究价值。

沈之荃等^[4]曾应用稀土配合催化剂合成了高含量顺式的、热稳定性较高的和抗氧化稳定性的聚乙炔。本文报道稀土聚乙炔电池及其电化学的研究工作。结果表明:稀土聚乙炔电池的开路电压可达 3.5 V,短路电流达 10 mA,平均功率密度达 160 W/kg,具有进一步开发研究的前景。

实 验

电极材料 本文所用稀土聚乙炔系用 Nd(P₅₀₇)₃-AlEt₃-P₂₀₄^{**} 催化体系制备,以甲苯为溶剂,按文献[4]合成。阳极用 Li,纯度大于 99.9%,集电极为 Ni 网,纯度大于 99.9%,隔膜材料用滤纸。电解液为 0.3 M LiClO₄ 的丙二醇碳酸酯(PC)溶液,LiClO₄ 为分析纯。

聚乙炔的电化学掺杂分别在 KI 水溶液(0.5 M)或 LiClO₄ 的 PC 溶液中进行,以 Pt 为阴极,聚乙炔为阳极。外加电压为 4 伏和 6 伏。

电池的制备在干燥箱中进行,电池加工成长方体(2.5 cm × 1 cm × 0.4 cm),制成的电池总重约为 3.0 克。

各种性能的测试按常规方法进行,结果记录在 XY 记录仪上。

结 果 和 讨 论

稀土聚乙炔电池 研究了下述四种类型的电池:

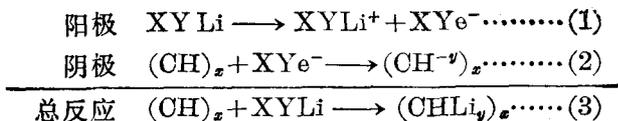
- (1) (CH)_x|LiClO₄, PC|Li, (2) [(CH)_y]_x|LiClO₄, PC|Li,
(3) [CH(ClO₄)_y]_x|LiClO₄, PC|Li, (4) (CH)_x|LiClO₄, PC, I₂|Li.

1984 年 7 月 31 日收到。本工作得到中国科学院科学基金资助。

* P₅₀₇ = *i*C₈H₁₇P(O)(O-*i*-C₈H₁₇)O⁻

** P₂₀₄ = [CH₃(CH₂)₃CH(C₂H₅)CH₂-O]₂P(O)OH

(1) $(\text{CH})_x|\text{LiClO}_4, \text{PC}|\text{Li}$, 其开路电压最高可达 2.6 伏, 短路电流 1 mA. 其放电反应如下:



当处于充电状态时, 这类电池是极为稳定的, 开路电压不随时间发生变化(见图 1c).

图 2 显示了恒流放电特性. 由图中可见这类电池的放电电压下跌很快. 求得这类电池的平均功率密度为 54 W/kg.

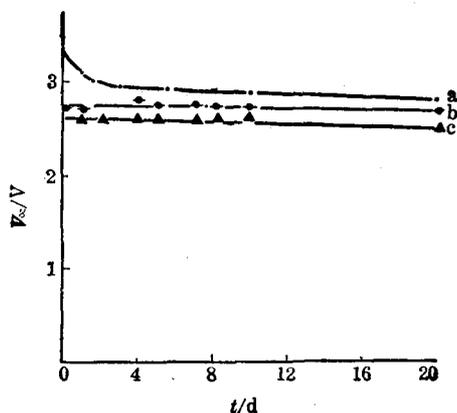


图 1 开路电压 V_{00} 与时间 t 的关系
a—第二类电池, b—第三类电池, c—第一类电池

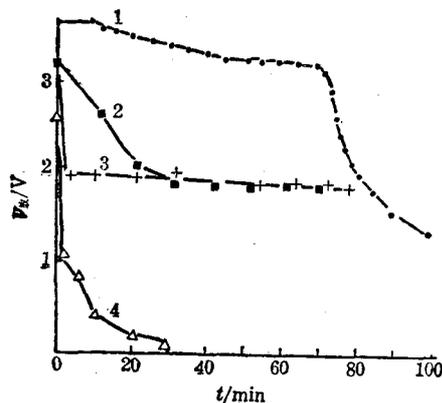


图 2 各类电池的放电曲线
①—第四类电池 ②—第二类电池
③—第三类电池 ④—第一类电池
恒流放电电流 $I_d = 0.06 \text{ mA}$

(2) $(\text{CHLi}_y)_x|\text{LiClO}_4, \text{PC}|\text{Li}$, 聚乙炔在 0.5 M KI 水溶液中电化学掺杂后, 得 $(\text{CHLi}_y)_x$ (其中 y 值以增重法测得, 约在 6~7%)。这类电池的开路电压初始可达 3.3~3.5 V, 短路电流达 7.5 mA, 比第一类电池大得多. 开路电压与时间的关系见图 1a, 在初始阶段, 开路电压随时间下降, 达一定值后, 与第一类电池一样保持不变. 这类电池的恒流放电曲线见图 2 ②, 在前半小时放电电压随时间逐渐下降, 然后维持长时间的恒压, 求得平均功率密度为 100 W/kg.

(3) $[\text{CH}(\text{ClO}_4)_y]_x|\text{LiClO}_4, \text{PC}|\text{Li}$, 聚乙炔用 0.3 M 的 LiClO_4 -PC 溶液, 在 6 伏外加电压下进行电化学掺杂, 得到 $[\text{CH}(\text{ClO}_4)_y]_x$. 实验发现掺杂较难进行, y 值较小(约在 0.005~0.009 之间). 但用这种掺杂过的聚乙炔作电池阴极, 电池的开路电压(图 1b)和放电电压(图 2 ③)都较稳定, 在较长时间内电池以 1.82 伏恒流放电, 求得平均功率密度 90 W/kg.

(4) $(\text{CH})_x|\text{LiClO}_4, \text{PC}, \text{I}_2|\text{Li}$, 在第二类电池中, 可以看到以 $(\text{CHLi}_y)_x$ 作电极可以使开路电压升高, 放电性能变为稳定, 实验证明在电解质溶液中加入 I_2 而达到同样的结果. 在 0.3 M LiClO_4 的 PC 溶液中加入少量 I_2 , 则 $(\text{CH})_x|\text{LiClO}_4, \text{PC}, \text{I}_2|\text{Li}$ 电池的开路电压可达 3.5 伏, 短路电流提高到 10 mA, 平均功率密度上升到 160 W/kg, 放电电压在较长时间内维持较高值. 图 2 ① 表明放电经过 70 分钟后才有显著的电压下降, 可以认为这时 $(\text{CH})_x$ 才开始进行明显的还原反应. 另一个与 $(\text{CH})_x|\text{LiClO}_4, \text{PC}|\text{Li}$ 电池明显不同的特性是经完全放电后, 每次开路放置一短段时间后, 电压都迅速回升到 3.05 V(图 3)有自充电的特性.

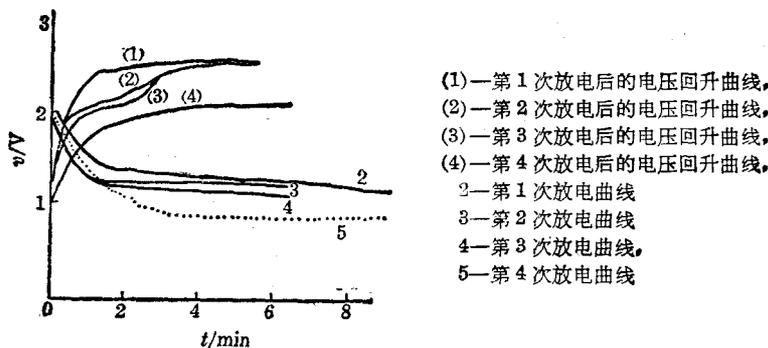


图3 (CH)_x|LiClO₄, PC, I₂|Li 电池的自充电特性

在这类电池中游离的碘起了化学掺杂剂的作用, 推测有下面的反应:

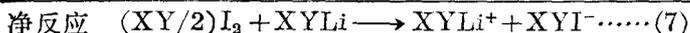
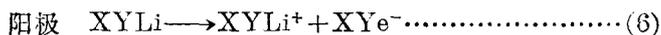
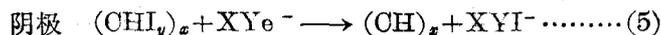
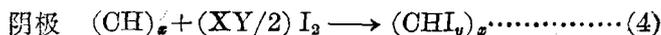


图2①中的平坦部分可以认为主要是上述反应, 随着放电的进行, 聚乙炔周围的 I₂ 消耗到一定程度便开始了 (CH)_x 的还原。

表1 电化学掺杂和化学掺杂聚乙炔的电导率

组成 Y[(CHI) _y] _x	电导率 (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	Y[(CHI) _y] _x ^[5]	电导率 Ω ⁻¹ cm ⁻¹ [5]
0	3 × 10 ⁻¹⁸		
0.036	0.75	0.04	14.5
0.066	3.30	0.09	300
0.073	4.30	0.10	420
0.094	2.11		

电化学掺杂聚乙炔的表征 实验表明用 KI 水溶液进行电化学掺杂所得聚乙炔电导率比 I₂ 的正己烷溶液掺杂所得的膜要低得多(表1)。可能是水和其它杂质使掺杂聚乙炔的电导降低。实验还发现不论用 KI 还是用 LiClO₄, PC 溶液掺杂, 高电压下的长时间掺杂会使聚乙炔变性发脆, 因此聚乙炔电池充电电压不可太高。

X 衍射研究表明, 碘掺杂的聚乙炔与纯聚乙炔比较, 在大晶面距(d~7.76 Å)处出现了一个新的反射峰(图4), 电化学和化学掺杂的结果一样。这可被解释为两个掺杂剂分子层(或富掺杂剂层)之间的距离, 这些层之间被紧密配置的聚乙炔链平面隔开。

从图中还可以看出除了这个峰外, 其它峰的位置保持不变, 但强度减弱, 说明掺杂是不均匀的, 掺杂膜中同时存在着掺杂区和未掺杂区, 因此扩散在掺杂和电池的充放电过程中均可能有影响。

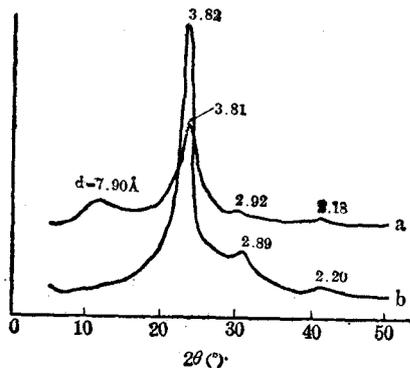


图4 掺杂和未掺杂聚乙炔的 X 衍射度
a—I₂ 掺杂 b—未掺杂 (cis % > 90)

参 考 文 献

- [1] Nigrey, P. J.; MacDiamid, A. G.; Heeger, A. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 594.
- [2] MacDiamid, A. G.; Heeger, A. J., *Synthetic Metals*, **1980**, 1, 101.
- [3] Nigrey, P. J.; MacInnes, D. Jr.; Nains, D. P.; MacDiamid, A. G.; Heeger, A. J., *J. Electrochem. Soc.*, **1981**, 128(8), 1651.
- [4] (a) 沈之奎, 杨慕杰, 蔡一平, 石明孝, 中国科学, B 辑, **1983**, 2, 120. (b) Shen Z.-Q.; Yang M.-J.; Cai Y.-P.; Shi M.-X., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1982**, 20, 411.
- [5] Shen Z-Q; Yu L.-P.; Yang M.-J., *Inorg. Chim. Acta f-Block Elements*, **1985**, 109(1), 52.

ELECTROCHEMISTRY OF RARE EARTH POLYACETYLENE BATTERY

YU LU-PING* QIAO YI-NAN SHEN ZHI-QUAN

(Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou)

ABSTRACT

The electrochemistry of rare earth polyacetylene and four types of rare earth polyacetylene battery were studied. It was shown that the battery of $(\text{CH})_x | \text{LiClO}_4 \text{ PC} | \text{Li}$ has open circuit voltage (V_{OC}) of 2.6 V, short circuit current (I_{SC}) 1mA and average power density 54 W/kg with rather fast working voltage drop. On adding a small amount of iodine to the electrolyte solution of the battery, its V_{OC} can be raised to 3.5 V, I_{SC} to 10 mA, average power density to 160 W/kg, and the working voltage drop can be retarded. The function of iodine was discussed.