

文章编号: 1001-7453(1999)02-0076-04

# 化学氧化法制备碳纤维-聚吡咯-二巯基硫杂茂复合膜

沙兆林

(南通工学院化工系, 江苏南通 226007)

摘要: 用化学氧化法将聚吡咯沉积到碳纤维上, 制得聚吡咯-碳纤维复合膜 (PPy-CF), 对复合膜进行了表征. 在复合膜上再沉积一层二巯基硫杂茂 (DMCT), 得到 PPy-DMCT-CF 复合膜, 测试了该膜的电化学性能. 该复合膜具有  $160 \text{ m A}^\circ \text{ h/g}$  的高储荷能力, 可作为全固态锂电池的正极材料.

关键词: 复合膜; 聚吡咯; 正极材料; 锂电池

中图分类号: TQ316.65 文献标识码: A

导电高分子可充电电池以其无污染、高能量的特点越来越受到人们的关注. 在国外已有聚苯胺-锂可充电电池销售<sup>[1]</sup>, 国内在这一领域内也有不少研究<sup>[2-3]</sup>. 但由于化学氧化法制得的聚苯胺为粉末状, 需用价格昂贵的溶剂 (N-甲基吡咯烷酮等) 溶解加工, 使其应用受到限制<sup>[4-5]</sup>. 采用聚吡咯膜作为电池材料至今未见报道, 因为通常聚吡咯膜是由电化合成而得, 条件比较苛刻, 力学强度低<sup>[6]</sup>; 而化学氧化制得的聚吡咯一般为粉末状 (称吡咯黑), 具有不熔不溶的特性, 难以用常规的方法加工成型<sup>[7]</sup>. 近几年来人们对在非导电性聚合物的表面形成聚吡咯导电层制备聚吡咯复合膜进行了大量的研究, 如 Niwa 等<sup>[8]</sup>通过电解聚合制 PPy-PVC (聚氯乙烯) 导电性复合膜; Miyata 等用气相聚合法制 PPy-PVA (聚乙烯醇) 导电性复合膜; 毕先同等用电化学氧化聚合法制得 PPy-PU (聚氨酯)、PPy-Nylon6 (聚己内酰胺) 等导电性复合膜. 本文介绍用化学氧化法将聚吡咯沉积在碳纤维上, 制得 PPy-CF 复合膜, 该膜具有较高的导电性和强度. 在该膜上再沉积一层 DMCT (理论储荷能力为  $360 \text{ m A}^\circ \text{ h/g}$ ), 其充电放电能力能得到显著提高. 该复合膜可作为全固态锂电池的理想正极材料.

## 1 实验

### 1.1 原料

吡咯 (99%) 由 Aldrich 公司提供; 三氯化铁、乙腈、甲醇、三氯甲烷、高氯酸锂、二巯基硫

收稿日期: 1997-11-12; 修订日期: 1999-03-21

作者简介: 沙兆林 (1963 年 10 月生), 男, 江苏如皋人, 工程师.

杂茂均为分析纯,使用前经过脱水处理;碳纤维( $\varnothing$  5~ 6 $\mu$  m),使用前用无水乙醇浸泡 2 h,干燥后使用.

表 1 PPy-DMCT-CF复合膜制备 操作条件

1.2 PPy-CF复合膜的制备

取 10 cm $\times$  5 cm聚四氟乙烯 (Teflon)板,依次用铬酸洗液、蒸馏水进行洗涤,待其干燥后,将碳纤维平铺于 Teflon板上,两端用胶带纸固定,在充满氮气的手套箱中进行循环操作,见表 1(步骤 1~ 7).经过 20次循环操作,可制得厚为 100~ 150 $\mu$  m的复合膜,60 $^{\circ}$ C下真空干燥 24 h.

| 步骤 | 操作                        | 介质                                 | 时间 /s |
|----|---------------------------|------------------------------------|-------|
| 1  | 单体溶液                      | 10% 吡咯三氯甲烷溶液                       | 5     |
| 2  | 干燥                        | 微弱氮气流                              | 300   |
| 3  | 浸入氧化剂溶液                   | 1 mol/L FeCl <sub>3</sub> 甲醇溶液     | 5     |
| 4  | 聚合后应                      | 微弱氮气流                              | 300   |
| 5  | 一次洗涤                      | 甲醇溶液                               | 10    |
| 6  | 二次洗涤                      | 乙腈溶液                               | 10    |
| 7  | 干燥                        | 微弱氮气流                              | 300   |
| 8  | 浸入 Li <sub>2</sub> DMCT溶液 | 0.1 mol/L Li <sub>2</sub> DMCT乙腈溶液 | 10    |
| 9  | 干燥                        | 微弱氮气流                              | 300   |
| 10 | 浸入氧化剂溶液                   | 0.2 mol/L 碘的甲醇溶液                   | 10    |
| 11 | 聚合反应                      | 微弱氮气流                              | 300   |
| 12 | 洗涤                        | 甲醇                                 | 10    |
| 13 | 干燥                        | 微弱氮气流                              | 300   |

注:在室温下进行操作

1.3 PPy-DMCT-CF复合膜的制备

配制 0.1 mol/L DMCT的乙腈溶液,加入适量的 LiOH使 DMCT完全溶解.取已称重、厚度为 120 $\mu$  m 碳纤维质量分数为 1%的 PPy-CF复合膜进行表 1中 8~ 13的循环操作,分别经过 15 20 25 30次循环,可以得到 PPy-DMCT-CF复合膜,取出置于真空干燥箱中,于 60 $^{\circ}$ C干燥 24 h,称重.

1.4 PPy-CF复合膜的表征

电导率由 SDY-1型四探针式电导率仪测得.拉伸强度通过 WD-1电子拉伸仪,以 5 cm/min的速度拉伸测得.动力学测试在动态粘弹计 (Rheovibron DDV II-EA)上进行,测度频率为 3.5 Hz,容量密度在 Model 270 计算机控制的电化学分析仪 (爱尔兰 EC& E Princeton Applied Research CO.)上进行,锂片为对电极,聚吡咯复合膜为工作电极,电解质为 0.1 mol/L的 LiCl 1,4丙二醇碳酸酯 (PC)溶液,在氩气保护下以 0.075 mA/cm<sup>2</sup>的电流进行放电.

1.5 PPy-DMCT-CF复合膜的循环伏安及容量密度的测定

循环伏安 (CA)在 Mode 1270电化学分析仪上进行,电解质为 0.1 mol/L的 LiCl<sub>4</sub>-PC 溶液,扫描速度为 5 mV/s (Ag/AgCl为参比).容量密度的测定方法与 PPy-CF膜相同,电解质为聚甲基丙烯酸甲酯 (PMM A) 高氯酸锂 -1,2丙二醇碳酸酯 (PC) 碳酸亚乙酯 (EC)的固体电解质,它们的摩尔比为 13.1 $\div$  3.8 $\div$  44.1 $\div$  38.7.

2 结果与分析

所制得的 PPy-DMCT-CF复合膜为表面粗糙多孔的黑色薄膜,碳纤维的质量分数为 1%,电导率为 8 S/cm,这与相似体系化学合成的吡咯黑的电导率接近.沿着纤维方向的拉伸强度为 220~ 270 kg/cm<sup>2</sup>,这与一般聚苯乙烯 聚丙烯塑料的强度相似,而用相似体系的化学氧化法只能得到粉末状的吡咯黑.这说明碳纤维在复合膜中被聚吡咯包裹,起支撑作用,它没有提高复合膜的导电性,但大大提高了复合膜的强度.从 PPy-CF复合膜的动态力学测试图 (图 1)可以看出:室温下沿纤维方向时,此值几乎不变.从曲线还可以看出,损耗模量 (E'')和损耗角 ( $\Delta$ ) 在 200~ 250 $^{\circ}$ C的温度范围内无转变,损耗模量约为 200 MPa,在此温

度范围内模量只有较小损失,说明该复合膜具有高模量和断裂时的低伸长 (< 1%)。

从图 2, PPy-CF 复合膜为正极和锂电池放电曲线看出,厚度为 120μm 碳纤维质量分数为 1% 的 PPy-CF 复合膜的放电能力为 91 mA·h/g。

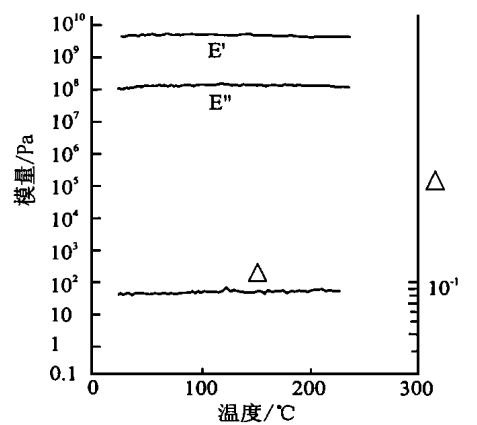
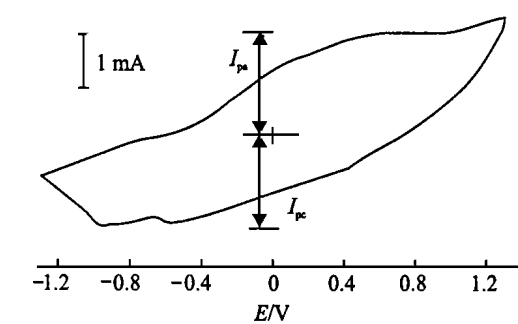


图 1 PPy-CF 复合膜 (120μm) 沿纤维方向的动态力学测试图

碳纤维质量分数为 1% 的 PPy-CF 复合膜经过 Li<sup>+</sup> DMCT 沉积操作 (表 1 之 8~ 13), 所得复合膜的 DMCT 的含量、电导率和储荷能力见表 2。

从表 2 可以看出,随着 DMCT 沉积操作循环次数的增多,复合膜中 DMCT 的含量不断增加,但复合膜的电导率明显下降,复合膜中 DMCT 的含量达到某一值导致复合膜不能完全放电。图 3 为 PPy-DMCT-CF 复合膜的循环伏安 (CV) 图,氧化峰 (- 0.3 ~ 1 V) 与电化学合成的聚吡咯膜的氧化峰 (- 0.2~ 0.9 V) 形状相似,从图中的氧化峰、还原峰电流 ( $I_{pa}$  /  $I_{pc}$ ) 可以知道,这种复合膜可以作为二次电池的正极材料。

图 4 为 PPy-DMCT-CF 复合膜作为正极材料的全固态锂电池的放电曲线,从图 4 可以看出电池的开路电压为 3.3 V,截止电压为 2.0 V,平均放电电压为 2.5 V,计算得复合膜的放电能力为 160 mA·h/g。



扫描速度为 5 mV /s (Ag / AgCl 为参比)

图 3 PPy-DMCT-CF 复合膜的循环伏安图

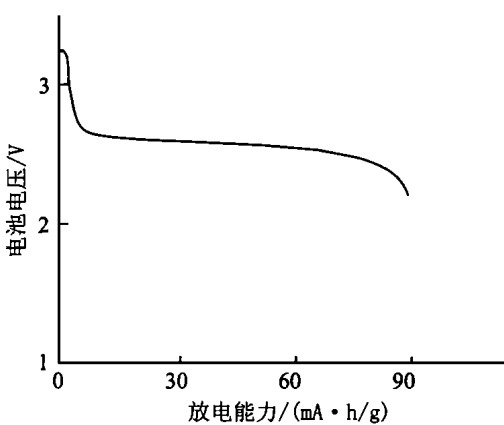


图 2 PPy-CF 复合膜作为正极的锂电池放电曲线

表 2 不同循环操作所得 PPy-DMCT-CF 复合膜的 DMCT 的含量、电导率和储荷能力

| 循环次数 | DMCT 质量分数 % | 电导率 / (S/cm) | 储荷能力 / (mA·h/g) |
|------|-------------|--------------|-----------------|
| 15   | 31.4        | 3.5          | 142             |
| 20   | 38.0        | 1.7          | 160             |
| 25   | 43.5        | 0.14         | 123             |
| 30   | 48.9        | 0.0032       | —               |

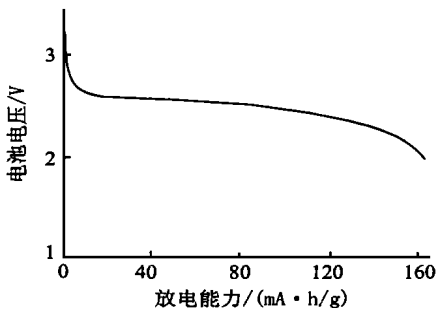


图 4 PPy-DMCT-CF 复合膜作为正极的锂电池放电曲线

### 3 结 论

采用这种无支持高性能的复合膜作为电池的正极材料,正极受流体直接由碳纤维承担,不需要其它连接引线,所需膜的大小能根据实际需要任意裁剪,并且由于该复合膜具有  $160 \text{ m A}^\circ \text{ h/g}$  的高储荷能力,在电池中所需膜的面积较小,这样就可以降低整个电池的质量和体积,这一点在全固态锂电池中尤其显得重要.

### 参考文献:

- [1] NADAJIMA T, KAWAGOE T. Facile synthesis of 1-Oxo-1 H-pyrazolo [1, 2-a] pyrazol-4-ium-3-olats-M et[J]. **Synth Met**, 1989, 28 629
- [2] 沙兆林,石高全,梁映秋.聚苯 锂电池放电行为的理论分析 [J].功能高分子学报, 1997,(4): 508~ 512
- [3] 杨兰生,陈卫祥,单忠强.聚苯胺复合正极膜固态锂电池 [J].应用化学, 1996,(3): 7~ 11
- [4] WUDL F, ANGUS R O. Poly(*p*-phenyleneamineimine): Synthesis and comparison to polyaniline[J]. **J Chem Soc**, 1987, 109 3677
- [5] 顾庆超,徐飞,莫天麟.化学聚合制备的透明导电性聚苯胺 聚对苯二甲酸乙二酯复合薄膜 [J].南京大学学报, 1994,(3): 458~ 463
- [6] KANAZAWA K K, DIZA A F, GEISS R H T, et al. Organic metals Polypyrrole, a stable synthetic metallic polymerr J Chem Soc [J]. **Chem Commun**, 1987 135
- [7] GALRIN M E, WNEK G E. Electrically conductive polymer composites polymerization of acetylene in polyethylene[J]. **Polym commun**, 1982, 23 795
- [8] NIWA O, TAMAMURA T. Electrochemical polymerization of pyrrole on polymer-coated electrodes [J]. **J Chem Soc Commun**, 1984, 817~ 818

## Chemical Osidation for the Preparation of the PPy-DMCT-CF Composite Film

SHA Zhao-lin

(Chemical Engineering Department, Nantong Institute of Technology, Jiangsu Nantong 226007)

**Abstract** Polypyrrole-carbon fiber (PPy-CF) composite film was prepared by using chemical oxidation method at the surface of CF, and its properties were also characterized. The PPy-DMCT-CF composite film was prepared by polymerizing dimercaptothiodiazole on the surface of PPy-CF, and the electrochemical properties were determined. Results show that the capacity of PPy-DMCT-CF gets  $160 \text{ m A}^\circ \text{ h/g}$ , and the film can be used as a positive material for solid state lithium battery.

**Key words** polypyrrole; composite film; positive material; lithium battery