

[会议论文]

www.whxb.pku.edu.cn

## 聚 3,4-乙撑二氧噻吩对锂离子二次电池正极材料 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的电化学改性

张敬华<sup>1</sup> 张永生<sup>3</sup> 郑绵平<sup>3</sup> 其鲁<sup>1,2,\*</sup> 冯波<sup>1</sup> 李立<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 中信国安盟固利新能源科技有限公司, 北京 102200; <sup>2</sup> 北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 新能源材料与技术实验室, 北京 100871; <sup>3</sup> 中国地质科学院矿产资源所, 北京 100037)

**摘要:** 电聚合物聚 3,4-乙撑二氧噻吩(PEDOT)对锂离子电池正极材料 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMcT)的氧化还原反应具有很好的电催化性能. 通过掺杂一定量的电催化剂 PEDOT, DMcT 的电化学性能得到了很大改善. 在包覆有 PEDOT 的 Pt 电极上, DMcT 的循环伏安实验显示出良好的电化学性能, 表明 DMcT 的氧化还原反应动力学性能得到了提高. 充放电实验结果表明, 与 DMcT 膜电极相比, DMcT/PEDOT 复合物膜电极显示出了较高的放电容量和较慢的容量衰减.

**关键词:** 聚 3,4-乙撑二氧噻吩; 膜电极; 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑; 电化学催化作用  
中文分类号: O646

## 2,5-Dimercapto-1,3,4-Thiadiazole for Lithium Batteries by Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

ZHANG Jing-Hua<sup>1</sup> ZHANG Yong-Sheng<sup>3</sup> ZHENG Mian-Ping<sup>3</sup> QI Lu<sup>1,2,\*</sup> FENG Bo<sup>1</sup> LI Li<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>CITIC GUOAN MGL New Materials and Technology Research Co. Ltd., Beijing 102200, P. R. China;

<sup>2</sup>New Energy Material and Technology Laboratory, Department of Applied Chemistry, Department of Applied Chemistry, College of Chemistry & Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China;

<sup>3</sup>Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, P. R. China)

**Abstract:** High electrocatalytic activity of an electropolymerized film of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) was reported toward the redox reaction of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole (DMcT) as a promising cathode material for the lithium ion battery. Electrochemical performance of DMcT was improved by adding an appropriate quantity of PEDOT. Cyclic voltammetry showed improved electrochemical performance of DMcT on PEDOT-coated Pt electrode, indicating accelerated redox kinetics. Moreover, charge-discharge tests exhibited higher discharge capacity and slower capacity fading of the PEDOT-doped DMcT composite cathode compared with pure DMcT.

**Key Words:** Poly(3,4-ethylenedioxythiophene); Film electrode; 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole; Electrocatalytic effect

有机二硫化物, 如 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑 (DMcT, structure 1)因有两个巯基, 可以在电化学氧化还原反应过程中反复地聚合、解聚. 与其他无机锂离子二次电池正极材料, 如 LiCoO<sub>2</sub>、LiNiO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 等相比, DMcT 具有较好的热稳定性和较

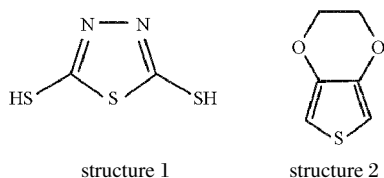
高的理论容量(1070 Ah·kg<sup>-1</sup>), 但在室温条件下DMcT的氧化还原反应速率较慢、电导率较差<sup>[1,2]</sup>. 因此近年来众多科研者对 DMcT 进行了大量的研究, 尤其是对 DMcT 的催化改性进行了深入的研究. 曾报道, 导电聚合物如 Pan、PPy 等, 作为电催化剂可以

\*Corresponding author. Email: qilu@pku.edu.cn; Tel: +8610-62755290.

西藏扎布耶盐湖卤水制取碳酸锂精矿工业化试验研究(2004BA602B-02)资助项目

提高DMcT的氧化还原反应速率. 例如 Visco<sup>[3]</sup>和 Oyama<sup>[4]</sup>等报道, PAn 作为电催化剂可以改善 DMcT 在室温下的氧化还原反应动力学过程. Park 等<sup>[5-7]</sup>也曾报道, DMcT 的充放电迁移速率可以通过掺杂 Ag 或 Pd 的纳米粉末而得到提高. 作为导电聚合物, 聚 3,4-乙撑二噻吩(PEDOT, structure 2)具有良好的物理化学稳定性, 较高的氧化还原反应电压和较高的电子传导率, 其导电区间为  $1-100 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; 且 PEDOT 的传导率较稳定, 甚至在  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  下其传导率也能保持  $1000 \text{ h}^{[8-10]}$ . 此外作为电子供体, 3-, 4-位的烷氧基取代基, 能够防止导电聚合物在高电压下的过氧化和低电压下不发生氧化反应, 并增强聚合物氧化型态的稳定性<sup>[11,12]</sup>.

基于以上原因, 本文研究了 PEDOT 对 DMcT 氧化还原反应的电催化性能. 实验结果表明, 作为导



电聚合物噻吩的衍生物 PEDOT, 在 DMcT 氧化还原反应过程中显示出了良好的电催化性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

3,4-乙撑二噻吩(EDOT)购自 Fluka 公司, 为分析纯试剂, 直接使用; DMcT 购自 Aldrich 化学试剂公司, 分析纯, 用 THF/正己烷(体积比 1:1)重结晶后使用; 配制溶液均用去离子水; 其他试剂均为分析纯, 直接使用.

### 1.2 膜电极的制备

PEDOT 在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDOT 和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4$  的乙腈(AN)混合溶液中恒电压下电聚合制得<sup>[13]</sup>. 制备时电压为  $1.8 \text{ V}$ , 对电极为 Pt 电极, Pt 片使用前先用 600 目的金相砂纸打磨, 并用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉抛光成镜面, 聚合前溶液先通高纯  $\text{N}_2$ , 20 min 除去氧气. 将所聚合的聚合物过滤, 并在真空气氛中室温下干燥得到所需要的 PEDOT. 然后将一定量的 PEDOT 溶于 *N,N*-二甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中所制得的浆液, 涂到 Pt 电极上; 将涂有 PEDOT 的 Pt 电极放在真空中  $24 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥, 制得所需要的 PEDOT 膜电极.

### 1.3 循环伏安实验

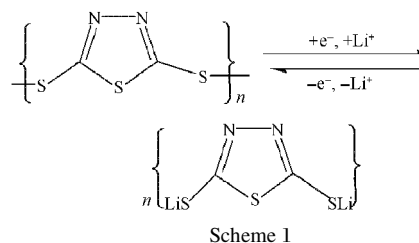
将  $0.1 \text{ mol}$   $\text{LiClO}_4$  加入到  $1 \text{ L}$  的乙腈(AN)中配制成电解液, 向电解液中加入  $0.5 \text{ mol}$  的 DMcT, 电解液在使用前用高纯  $\text{N}_2$  除氧 20 min. 分别以 Pt 和 PEDOT 膜电极为工作电极, 对电极为 Pt 片, 使用前先用 600 目的金相砂纸打磨, 然后用氧化铝粉抛光成镜面; 参比电极为 Ag/AgCl 电极. 循环伏安(CV)曲线由瑞士(AUTOLAB-PGSTAT30, Switzerland Metrohm Ltd.)恒电位仪测定, 扫描速率为 20、40、60、80、100  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; 扫描区间为  $-0.8-0.8 \text{ V}$ .

### 1.4 电池的制备与测试

充放电实验在  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4$ 、碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC)(体积比 1:1)电解液中进行. 将 DMcT、或 DMcT 与 PEDOT 的混合物溶于 NMP 中制得粘稠溶液, 将该溶液涂到 Pt 片上并在真空中  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥, 辊压制得 DMcT 和 DMcT/PEDOT 复合物膜电极. PEDOT 在 DMcT/PEDOT 复合物膜电极中占 2%(w). 膜电极约为  $40 \text{ } \mu\text{m}$ , 密度为  $1.4 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 分别以膜电极为工作电极, 锂片为对电极和参比电极, 组装成模拟电池. 其中 DMcT 电极的电压扫描区间为  $2.4-4.0 \text{ V}$ , DMcT/PEDOT 复合物膜电极的电压扫描区间为  $2.5-4.5 \text{ V}$ . 在电流密度为  $0.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  进行充放电实验. (由于 PEDOT 的加入, 增加了 DMcT 的反应电压, 故增大了相应的扫描电压, 并扩大了扫描区间)

## 2 结果与讨论

图 1a 为铂工作电极在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  DMcT+ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiClO}_4$  的 AN 溶液中不同扫描速率下的 CV 曲线. 由图所示, 当扫描速率为  $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 氧化还原峰对应的电位分别为  $0.36$  和  $-0.49 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl), 相对应的峰电流分别为  $0.35$  和  $-1.26 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ . 通常, 氧化与还原峰的峰间距与电化学的极化有关, 随着扫描速率的增大, 电化学极化增强, 峰电流和峰间距也随着增大. 氧化还原反应过程中, DMcT 的电化学反应见 Scheme 1. 还原反应过程中聚合二硫化物  $\text{DMcT}_n$  会还原形成硫醇盐单体  $\text{DMcT}^{2-}$ , 氧化反应过程中则重新聚合成聚合二硫化



Scheme 1

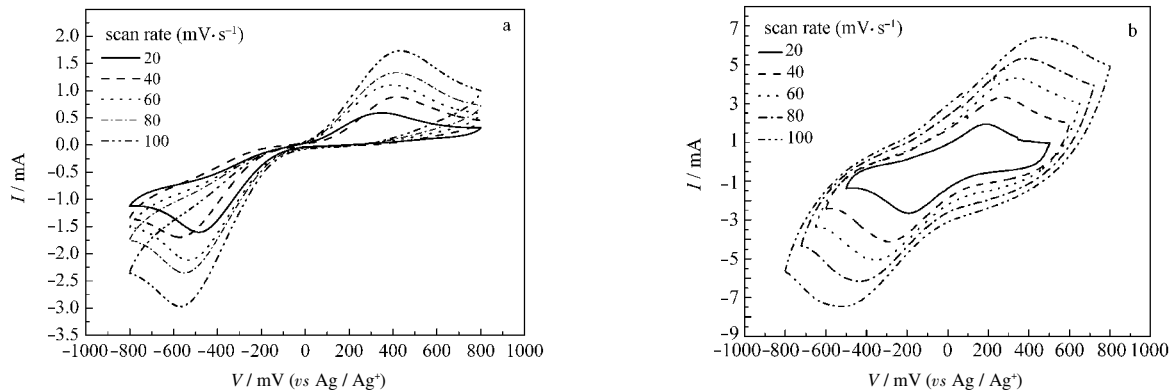


图 1 不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig.1 CV curves at different scan rates  
a) bare Pt electrode; b) PEDOT-coated film Pt electrode

物.

实验中采用 PEDOT 作为电催化剂改善 DMcT 的氧化还原反应活性,涂布 PEDOT 的铂电极在  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  DMcT+ $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  LiClO<sub>4</sub> 的 AN 溶液中不同扫描速率下的 CVs 曲线如图 1b 所示,其中 PEDOT 层厚度约为  $15 \mu\text{m}$ .与图 1a 相比,可以看出涂布有 PEDOT 的铂电极则显示出了更好的对称性.这说明由于 PEDOT 的加入,改善了 DMcT 氧化还原反应的可逆性.在不同扫描速率下的峰电流与峰间距的数据见图 2 所示.从图 2 可以看出,与未涂布 PEDOT 的 Pt 电极相比,涂布有 PEDOT 的铂的阳极峰电流是增加的,这说明由于 PEDOT 的催化性能而改善了 DMcT 氧化还原反应速率;而峰间距的减少同样也意味着 DMcT 的极化反应降低.

从图 2 还可以看出,阴极的峰电流一直高于阳极的峰电流.通常情况下产生这种现象的原因是,如

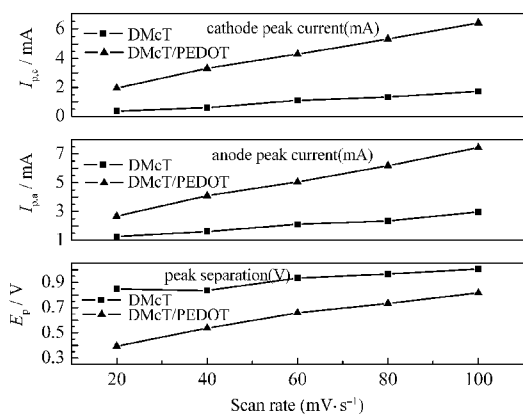


图 2 不同工作电极的氧化还原反应的峰电流和峰间距与扫描速率的关系

Fig.2 Redox peak currents and separation linear change at different electrodes

果实验前溶液中氧气没有除净,放电容量会变得很大,反之则多余的放电容量在有机电解液中会消失.因此,我们将多余的放电容量归因于溶液中残余的氧气将 DMcT 化学聚合所引起的.此外,进一步研究了 PEDOT 膜厚度对 DMcT 的氧化还原反应的影响,结果见图 3.可以看出,DMcT 的氧化还原反应峰对称性较好、峰形圆滑.将实验中峰电流和峰间距的数据总结归纳于图 4,可以看出,峰间距随着 PEDOT 膜厚度的增加而明显增加,但数值却比没有添加 PEDOT 的 DMcT 的数值小得多.当 PEDOT 膜厚度达到  $20 \mu\text{m}$  时,该复合物电极峰电流达到了 DMcT 的 4 倍多,而峰间距却仅为没有掺杂 PEDOT 的 DMcT 峰间距的三分之一.因此可认为, PEDOT 膜导致 DMcT 的传导率和氧化还原反应活性的增加,DMcT 在涂布有 PEDOT 的铂电极上的电化学性能会有很大的改善.而循环伏安实验也进一步证

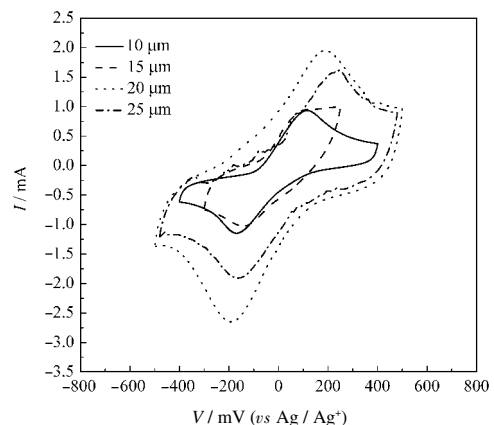


图 3 PEDOT 的掺杂量对  $0.5 \text{ mol DMcT}$  的氧化还原反应的影响

Fig.3 Mass effect of dopted PEDOT on  $0.5 \text{ mol DMcT}$   
scan rate:  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

明, 在 DMcT 的氧化还原反应的电位区间内, 覆盖着 PEDOT 膜的 Pt 电极的在 DMcT 溶液中是非电活性物质; 且 PEDOT 化学结构中的噻吩共轭链能够吸附或解吸电荷, 因此在 DMcT 氧化还原反应过程中, PEDOT 充当着电催化剂和电活性物质的作用。

依据 Scheme 1, 理论放电容量( $C_{\text{theo}}$ )与 poly-DMcT 聚合程度( $n$ )之间的关系可以由(1)推导出。

$$C_{\text{theo}} = \frac{362(n-1)}{n} \quad (1)$$

由式(1)可计算出, 当  $n$  为 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10,  $\infty$  时,  $C_{\text{theo}}$  分别为 181, 241, 271, 290, 301, 310, 317, 322, 326, 362  $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 可见, 当聚合程度较低时, 放电容量也较低, 可以说明, DMcT 的放电容量与聚合程度有着很大的关系. Oyama 等<sup>[4]</sup>认为, DMcT 的较高充电电压导致了较高的放电容量. 这种现象可以解释为, 较高的充电电压引起了 poly-DMcT 聚合程度的提高. 而较高的聚合程度又影响了 poly-DMcT 的放电容量. 因此可以说明, poly-DMcT 的聚合程度的提高不利于本身的氧化还原反应的进行, 但是却有利于充放电容量的提高<sup>[15]</sup>. 而由于 PEDOT 的加入加快了 poly-DMcT 在较高聚合程度下的氧化还原反应速率, 因此同时提高了 DMcT 的充放电容量和循环性能。

图 5 为 DMcT 与 DMcT/PEDOT 复合物膜电极的循环性能曲线图. 由图可见, DMcT 的首次放电容量非常低, 并且随着循环次数的增加放电容量衰减很快; 首次放电容量为  $69 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 50 次循环后放

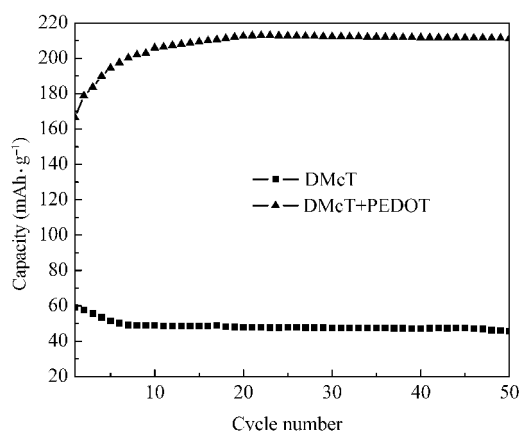


图 5 DMcT 电极和 DMcT/PEDOT 复合物电极放电容量与循环次数的关系图

Fig.5 Discharge capacity vs cycle number of a test cell with DMcT, DMcT/PEDOT

电容量衰减到了  $45.45 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 由于 DMcT 没有掺杂任何导电催化剂, 致使 DMcT 膜电极如此低的放电容量, 且放电效率较低, 仅为 82% 左右. 因此我们通过掺杂 PEDOT 对 DMcT 进行催化改性, 使 DMcT 的放电性能有了很大改善. DMcT/PEDOT 复合物膜电极的首次放电容量达到了  $142 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 大大高于 DMcT 的首次放电容量. 特别在起始的几次循环中, 随着循环次数的增加, 放电容量也随着迅速增加, 在 22 次循环达到了最大值  $212.88 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 放电效率达到了 94% 以上. 针对这个现象, 我们认为在不断的往复循环过程中, 由于 DMcT 持续的聚合解聚, DMcT 与 PEDOT 之间由最初的颗粒接触达到了分子接触, 改善了 PEDOT 的催化作用. 从 22 次循环开始, DMcT/PEDOT 复合物膜电极的放电容量开始缓慢衰减, 但 50 次循环后仍保持着  $211.28 \text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的放电容量. 很显然, 通过掺杂 PEDOT, DMcT 的放电容量和循环稳定性都得到了明显的改善。

### 3 结论

在 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(DMcT)氧化还原反应过程中, 聚 3,4-乙撑二氧噻吩是一个非常有效的电催化剂. 循环伏安 CVs 曲线显示, 通过掺杂 PEDOT, DMcT 在电化学反应过程中, 其氧化还原峰的对称性得到了较大的改善, 氧化还原峰的峰电流得到了提高, 峰间距随之变小. 通过降低 PDMcT 的聚合程度, 通过掺杂适量的 PEDOT 能够改善 DMcT 的循环稳定性. 反之随着 PEDOT 掺杂量的增加, PDMcT 的聚合度随之增大, 氧化还原峰峰电

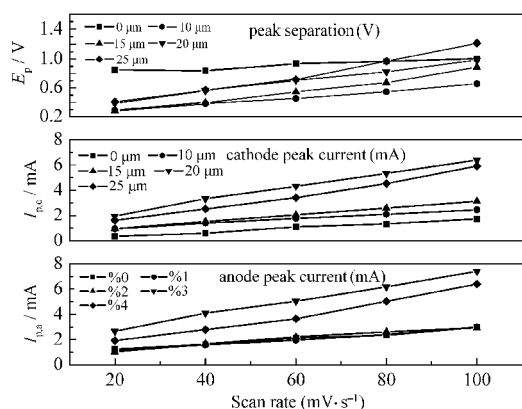


图 4 不同扫描速率下 PEDOT 的掺杂量对 0.5 mol DMcT 的氧化还原反应的影响

Fig.4 Different effect on DMcT of different mass doped PEDOT at different scan rate

a) peak separate; b) cathode peak current; c) anode peak current

流与峰间距也随着增大,极化反应相应地加剧.此外 DMcT/PEDOT 复合物膜电极的放电容量和循环稳定性的明显改善,说明了 DMcT 与 PEDOT 之间由最初的颗粒接触达到了分子接触,提高了 PEDOT 的催化性能的缘故.

#### References

- 1 Visco, S. J.; Catherine, C. M.; Lutgard, C. D. *J. Electrochem. Soc.*, **1989**, **136**(3): 661
- 2 Doeff, M. M.; Lerner, M. M.; Visco, S. J.; de Jonghe, L. C. *J. Electrochem. Soc.*, **1992**, **139**(8): 2077
- 3 Liu, M.; Visco, S. J.; Dejonghe, L. C. *J. Electrochem. Soc.*, **1991**, **138**: 1896
- 4 Oyama, N.; Tatsuma, T.; Sato, T.; Sotomura, T. *Nature*, **1995**, **373** (16): 598
- 5 Park, J. E.; Park, S.; Koukitu, G. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150** (7): A959
- 6 Park, J. E.; Hatozaki, O.; Oyama, N. *Chemistry Letters*, **2003**, **32** (2): 138
- 7 Park, J. E.; Park, S. G.; Koukitu, A.; Hatozaki, O.; Oyama, N. *Synthetic Metals*, **2004**, **140**: 121
- 8 Hitoshi, Y.; Masaki, O.; Wolfgang, W. *J. Electroanalytical Chemistry*, **1995**, **397**: 163
- 9 Yi, J.; Xie, Y. S.; Su, G. *J. Electronic Components and Materials*, **2003**, **22**(8): 42 [易捷, 谢原寿, 苏国钧. 电子元件与材料, **2003**, **22**(8): 42]
- 10 Soumyadeb, G.; Olle, I. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**(5): 1872
- 11 Michael, D.; Jiugeo, H. *J. Electroana. Chem.*, **1994**, **369**: 87
- 12 Fall, M.; Aaron, J. J.; Dieng, M. M.; Parkanyi, C. *Polymer*, **2000**, **41**: 4047
- 13 Franz, H. H.; Julia, S. P.; Joachim, W. S.; Stephan, W.; Christian, S. *Electrochimica Acta*, **2001**, **46**: 3973
- 14 Oyama, N.; Yasuyuki, K.; Osamu, H. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2003**, **6**(12): A286
- 15 Yu, L.; Wang, X. H.; Li, J.; Jing, X. B.; Wang, F. S. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**(9): 3230