



(12) 实用新型专利申请说明书

[21] 申请号 88207383.4

[51] Int.Cl⁴
C25B 3/00

[43] 公告日 1989年2月8日

[22] 申请日 88.6.18
 [71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
 地址 吉林省长春市斯大林大街 109 号
 [72] 设计人 李长志 王宝忱

[74] 专利代理机构 中科院长春专利事务所
 代理人 曹桂珍 廖玉珍

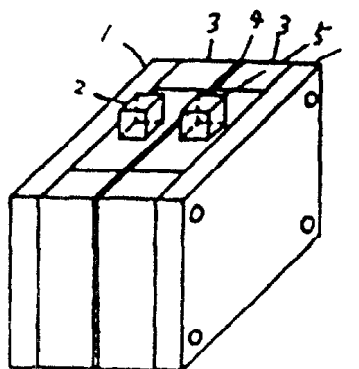
C08G 73/02

说明书页数: 5 附图页数: 1

[54] 实用新型名称 合成聚苯胺粉末用隔膜型电解槽

[57] 摘要

本设计属于合成塑料电池中使用的电极活性材料导电聚苯胺粉末用隔膜型电解槽。它由有机玻璃或聚氯乙烯的端板和框架、石墨板或铂片阳极和阴极、聚三氟乙烯离子交换膜或 Nafion 离子交换膜组成。饱和甘汞电极作为参考电极。阳极室和阴极室中为同一种无机酸溶液, 阳极室电解液中加入计算量的苯胺。恒电位电解和恒电流电解分别用恒电位仪和直流稳流器控制。合成的聚苯胺粉末纯度高, 导电性好, 氧化还原电量, 适用于塑料电池的电极材料。



<25>

权 利 要 求 书

1、一种合成聚苯胺粉末用隔膜型电解槽，是由1 端板、2 阳极、3 框架、4 隔膜和5 阴极组成，本设计的特征在于电解槽的端板和框架用有机玻璃或聚氯乙烯制作，阳极和阴极为石墨板，隔膜为聚三氟氯乙烯离子交换膜，在合成聚苯胺粉末时，在阳极室和阴极室加入同一种无机酸水溶液，阳极室中加入计算量的苯胺，放入饱和甘汞电极作为参考电极，恒电位电解时，阳极电位用恒电位仪控制在 $+0.8 \sim +0.9$ 伏(VS·SCE)，恒电流电解时，用直流稳流器控制通过阳、阴极之间的电流。

合成聚苯胺粉末用隔膜型电解槽

本设计属于合成塑料电池中使用的电极活性材料导电聚苯胺粉末用隔膜型电解槽。

迄今，导电塑料聚苯胺的合成分为化学法和电化学法两种。电化学法合成又分为动电位扫描，恒电流电解和恒电位电解。

Diaz等用单室电解槽，在 $-0.2 \sim +0.8$ 伏之间连续动电位扫描，在铂基底上制备聚苯胺膜 (J. Electroanal. Chem. 1980. 111. 111)。左藤正春等在 $-0.2 \sim +1.0$ 伏连续动电位扫描，同样在铂上合成聚苯胺膜 (公开特许公报，昭61—97332, 1986)。上述两例不能大量合成聚苯胺粉末。

Kobayashi等用恒电流 (0.1 mAcm^{-2}) 电解，在铂片上氧化沉积聚苯胺 (J. Electroanal. Chem. 1984, 177, 281; 177, 293)。这种方法要通过调解电流大小控制阳极电位，恒定电流越大，阳极电位越正。若超过 $+1.0$ 伏，可能形成不同结构的苯胺聚合物，其电化学性能较差。

田春英雄等采用多孔陶瓷隔板，将玻璃电解槽的阳极室和阴极室隔开，恒电位 $+0.7$ 伏以下，在铂或碳电极上合成聚苯胺膜（公开特许公报，昭60—235831，1985）。使用多孔陶瓷隔板，虽然能避免阳极和阴极之间短路，但通常电阻较大，电解合成时耗电量较大。陶瓷隔板在电解槽上不易装配和密封，工业上应用比较困难。阳极电位恒定在 $+0.7$ 伏以下，生成聚苯胺的速度较慢，合成聚苯胺的量不会多。因此，这种电解槽只能在实验室使用，不足以扩大到实用。

本设计的目的是采用组合式隔膜型电解槽，通过恒电位电解或恒电流电解，制备出纯度高，导电性好氧化还原电量大的聚苯胺粉末，用作为塑料电池的电极活性材料。使用聚三氟氯乙烯离子交换膜或Nafion离子交换膜，电阻小，耗电量少，容易扩大和装配。

本设计的内容如下：

合成聚苯胺粉末用隔膜型电解槽的结构如图1所示。主要由1端板、2阳极、3框架、4隔膜和5阴极组成。端板和框架用有机玻璃或聚氯乙烯制成。阳极和阴极为石墨板或铂片，隔膜为聚三氟氯乙烯离子交换

膜或Nafion离子交换膜。阳极室和阴极室加入同一种无机酸溶液，阳极室加入计算量的苯胺，放入饱和甘汞电极作为参考电极。恒电位电解时，用恒电位仪控制阳极电位在 $+0.8 \sim +0.9$ 伏(VS·SCE)。恒电流电解时，用直流稳流器控制通过阳、阴极之间的电流。该电流值以使阳极电位保持低于 $+0.8$ 伏(VS·SCE)为宜。这两种方法都能合成聚苯胺粉末。

这种隔膜型电解槽不仅在工业上容易制造，而且使用方便，容易扩大或装配成组合式的。合成聚苯胺粉末可加工成任何形状和大小的电极。这种粉末导电性好，氧化还原电量。从循环伏安曲线的积分得出，在 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{HClO}_4$ 、 H_3PO_4 、 H_2SiF_6 、 H_2SO_4 、 HBF_4 、 HCl 中恒电位合成的聚苯胺粉末(10 mg)在每种相应酸中的氧化还原电量分别为 2.66 、 2.70 、 3.24 、 3.46 、 5.52 、 5.89 。

本设计附图的图面说明如下：

图1为本设计的合成聚苯胺粉末用隔膜型电解槽结构示意图。图2为分解示意图，图中1端板、2阳极、3框架、4隔膜、5阴极。端板和框架用有机玻璃或聚

氯乙烯制成。阳极和阴极为石墨板或铂片。隔膜为聚三氟氯乙烯离子交换膜或Nafion离子交换膜。电解槽用4—6个螺杆固定起来。

使用本设计的电解槽合成聚苯胺粉末时如下操作：首先在阳极室和阴极室加入同一种无机酸水溶液，再往阳极室电解液中加入计算量的苯胺。将阳极和阴极分别放入阳极室和阴极室。放入阳极室的饱和甘汞电极作为参考电极。恒电位电解合成时，将阳极、阴极和参考电极的引线分别与恒电位仪的工作、辅助和参考接线柱连接。阳极电位恒定在 $+0.8 \sim +0.9$ 伏 (VS · SCE)。恒电流电解合成时，将阳极和阴极的引线分别与直流稳流器的正、负接线柱连接。数字电压表的正负引线分别与阳极、参考电极连接。根据电极面积大小，选择和控制适当的电流密度，使阳极电位保持在 $+0.8$ 伏以下。电解一定时间以后，用刮刀将阳极表面上形成的泥状聚苯胺刮下来，连同脱落在电解液中的聚苯胺一起，用玻璃砂漏斗抽滤，然后真空 90°C 干燥。

本设计的实施例如下：

使用聚三氟氯乙烯离子交换膜电解槽。石墨板(40 mm×50 mm×厚2 mm)作为阳极和阴极,饱和甘汞电极作为参考电极,阳极室和阴极室分别加入 80 ml 1 mol dm⁻³HCl。阳极室电解液中加入4 ml 苯胺。

恒电位电解时, 阳极电位通过恒电位仪恒定在 +0.8 伏(VS·SCE)。恒电流电解时, 通过阳极的电流用直流稳流器恒定在300 mA, 阳极电位在 +0.8 ~ +0.7 伏(VS·SCE)。

在电解液中苯胺的浓度变化不大的情况下, 通电电量与合成聚苯胺的量成正比关系。例如, 在1 mol dm⁻³HCl 中电解合成时, 通电电量为10、20、30、40 C, 合成聚苯胺的量分别为10.0、20.5、30.0、39.5 mg。用有机玻璃刮刀将石墨阳极表面上形成的聚苯胺刮下来, 连同脱落在电解液中的聚苯胺一起, 在玻璃砂漏斗中抽滤, 然后在真空烘箱中90℃干燥。

说明书附图

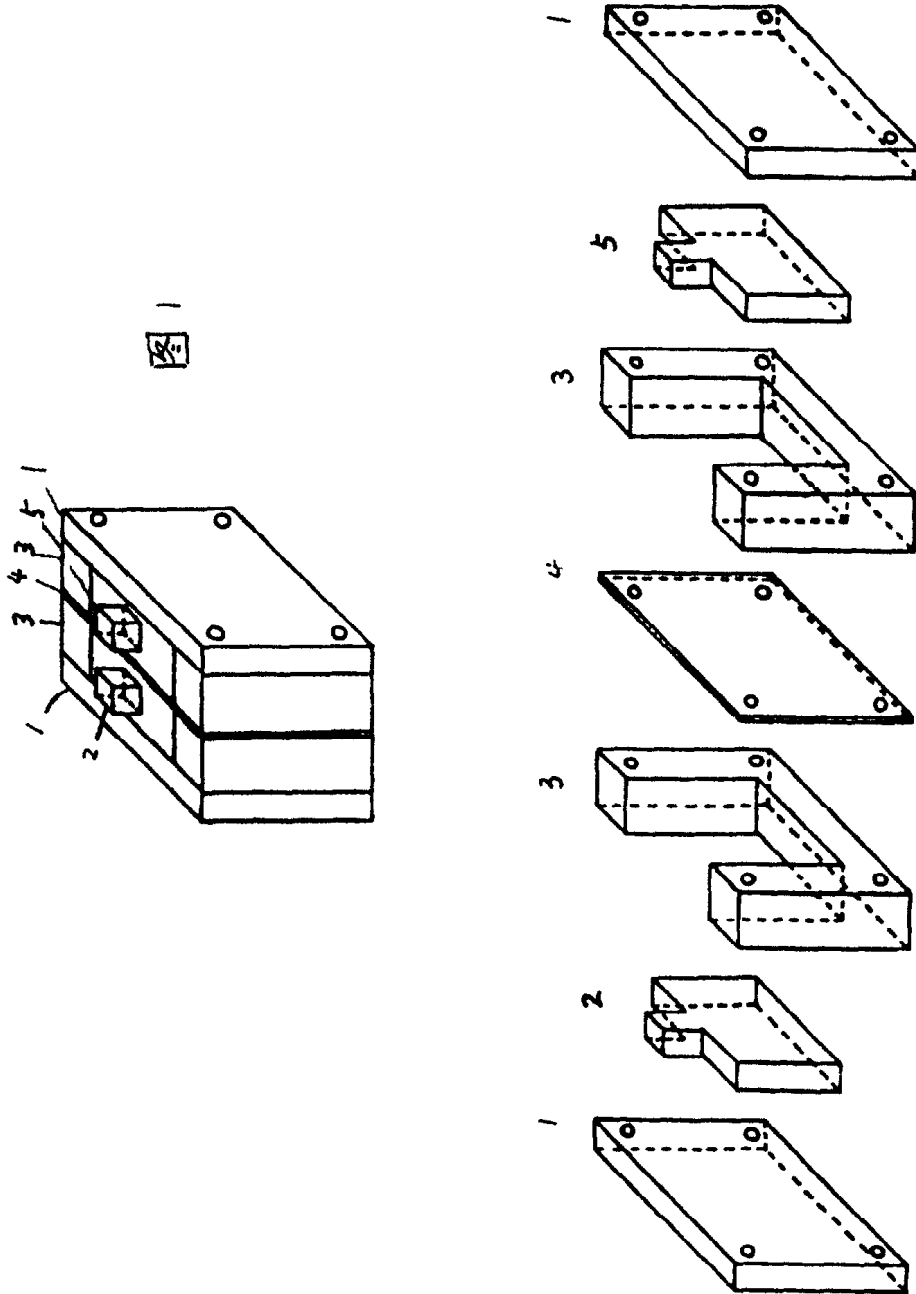


图 2