

# 以 1,3-氮氧杂环戊-2-酮系列衍生物为基础的有机电解质材料性能研究

陈人杰<sup>1,2</sup>, 吴 锋<sup>2</sup>, 李 丽<sup>2</sup>, 邱新平<sup>1</sup>, 陈 实<sup>2</sup>, 王国庆<sup>2</sup>

(1. 清华大学化学系, 北京 100084; 2. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

**摘要:** 合成制备了 OZO(1,3-氮氧杂环戊-2-酮)的系列衍生物作为有机溶剂, 对添加不同锂盐的电解液的电化学性能进行了比较研究, 结合量化计算分析表明各有机分子由于取代基团的不同而物化性能存在一定差异。其中 0.75 mol/L LiPF<sub>6</sub>/N-乙基-4-甲基-1,3-氮氧杂环戊-2-酮(EMOZO)的离子电导率最大, 25℃时为 3.05 × 10<sup>-3</sup> S/cm, 80℃为 9.73 × 10<sup>-3</sup> S/cm。将该类电解液应用到活性炭双电层电容器中, 表现出典型的电容特性, 并具有良好的可逆性和循环特性。

**关键词:** 1,3-氮氧杂环戊-2-酮; 衍生物; 电解液; 电容器

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)04-0034-04

## Study on performance of organic electrolyte based on ramifications of 2-oxazolidinone

CHEN Ren-jie<sup>1,2</sup>, WU Feng<sup>2</sup>, LI Li<sup>2</sup>, QIU Xin-ping<sup>1</sup>, CHEN Shi<sup>2</sup>, WANG Guo-qing<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The electrochemical performance of the organic electrolytes based on ramifications of 2-oxazolidinone containing different lithium salts are studied with AC impedance spectroscopy. The quantum chemistry calculations with nonlocal density function theory (DFT) indicated that the substitution group of organic molecules influences the ionic conductivity of electrolyte. Of all the electrolytes, 0.75 mol/L LiPF<sub>6</sub>/N-ethylene-4-methyl-2-oxazolidinone(EMOZO) shows the highest ionic conductivity, 3.05 × 10<sup>-3</sup> S/cm at 25℃ and 9.73 × 10<sup>-3</sup> S/cm at 80℃. In order to evaluate the performance of the electrolyte in practical electrochemical devices, an electric double layer capacitor is assembled with 0.75 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EMOZO. The experiments show that the capacitor has the typical capacitance characteristics and good reversibility and cycle ability.

**Key words:** 2-oxazolidinone; ramification; electrolyte; capacitor

电解质的物化性能特别是电化学性能的优劣对电池的容量、工作温度范围、安全性能和循环性能等特性都有着重要的影响<sup>[1-4]</sup>。其中溶剂是电解液的主体成分, 溶剂的许多指标参数与电解液的性能密切相关, 优良的溶剂是实现锂离子电池低内阻、长寿命和安全性的重要保证。有效改善电解液性能的新型有机溶剂的开发始终是该领域的研究热点之一<sup>[5-6]</sup>。笔者曾在先前的研究中合成了 1,3-氮氧杂环戊-2-酮(OZO)<sup>[7]</sup>, 该有机分子为稳定五元环状氨基甲酸酯类结构, 在其环上 2 位羰基的基础上, 3 位上又引入一个氧原子, 由于杂原子电负性差异, 进一步降低了分子结构对称性, 电荷离域范围加大, 将其与锂盐复合得到室温熔盐电解质材料, 表现出良好的热稳定性和化学稳定性, 并具有较高的电导率

和较宽的电化学窗口。在此基础上, 笔者又合成得到了系列 OZO 衍生物, 对其添加不同锂盐的电化学性能进行了比较研究, 在探讨不同有机分子构效关系的基础上, 对性能优良的电解液在超级电容器中的应用进行了系统研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

LiTFSI, 纯度 99%, 美国 3M 公司; LiClO<sub>4</sub>, 分析纯, 比利时 Acros 公司; LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, 纯度 99%, 比利时 Acros 公司; LiPF<sub>6</sub>, 纯度 99%, 北京星恒公司, 于 140℃ 真空干燥 12 h; 4-甲基-1,3-氮氧杂环戊-2-酮(MOZO)、N-乙基-4-甲基-1,3-氮氧杂环戊-2-酮(EMOZO)、N-乙氧甲酰-4-甲基-1,3-氮氧杂环戊-

收稿日期: 2007-01-29

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2002CB211800)资助项目

作者简介: 陈人杰(1976-), 男, 博士, 主要从事电化学与绿色能源材料的研究; 吴锋(1951-), 男, 教授, 博士生导师, 研究方向为应用化学与功能材料, 通讯联系人, 010-68912508, wufeng863@vip.sina.com。

2-酮(CEMOZO),蒸馏提纯,并用4A分子筛脱水,70℃真空干燥12h。

分别配制了MOZO、EMOZO与4种不同锂盐(LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiTFSI和LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)0.75 mol/L的非水电解质溶液,并配置了0.75 mol/L LiClO<sub>4</sub>的CEMOZO的非水电解质溶液,体系稳定。所有的制备过程均在氩气气氛的手套箱(Labmaster 130,德国MBRAUN公司)中进行。

## 1.2 测试

离子电导率由交流阻抗谱拟合得到,交流阻抗谱使用电化学工作站(CHI660A,上海辰华仪器公司)测定,频率范围为1 Hz~100 kHz。所用电极为铂亮电导电极,电导池常数由标准KCl溶液在室温下校准。在手套箱中将室温熔盐电解质装在玻璃试管中,插入铂亮电导电极后密封取出。在高低温箱中测量,每升降温一次,恒温0.5 h以达到热平衡。

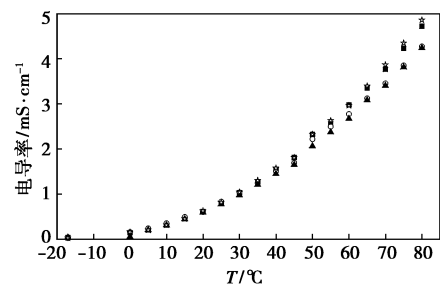
量子化学计算利用Cerius 2软件的Dmol 3程序完成。结构优化和能量计算选用密度泛函理论(DFT)中BLYP方法,基组选用DNP。

活性炭电极的制备和双电层电容器的装配及测试:按质量比85:10:5称取活性炭粉末(AC)、镍粉及粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF),混合、调浆、涂覆、压片,真空烘干后用作电极;在氩气气氛手套箱中,以0.75 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EMOZO为电解液,组装得到活性炭电极/隔膜/活性炭电极的双电层电容器。在Land电池程控测试仪上对模拟电容器进行恒电流充放电,充放电电压范围为0~2.0 V。

电容器的电容量按公式 $C = I \times t / U$ 计算,其中 $C$ 为电容器的电容量(F), $I$ 为放电电流(A), $t$ 为电容器从2.0 V放电至0 V的时间(s), $U$ 为放电电压(2.0 V)。若单个电极的质量为 $m$ (g),活性物质的质量分数为 $w$ ,则活性炭的单电极质量比容量 $C_m$ (F/g)为: $C_m = 3C / (m \times w)$ 。循环伏安采用两电极在电化学工作站(CHI660a)上测量。在循环性能测试中,对模拟电容器在0~2.0 V进行恒流充放电,按上述公式计算出每个循环的放电容量,其与首次放电容量的比值为该循环的容量保持率。

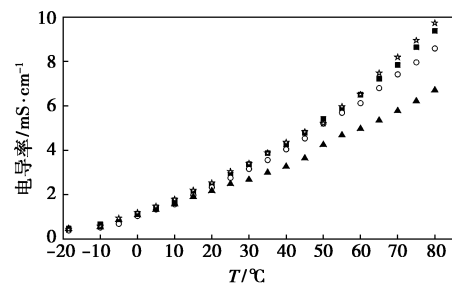
## 2 结果与讨论

图1和图2分别给出了以MOZO为基和以EMOZO为基的不同锂盐的非水电解液在不同温度下的离子电导率,可以看出两组电解液样品的离子电导率都随着温度的下降而减少。



■ 0.75 mol/L LiCl<sub>4</sub>/MOZO; ○ 0.75 mol/L LiTFSI/MOZO;  
▲ 0.75 mol/L LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/MOZO; ☆ 0.75 mol/L LiPF<sub>6</sub>/MOZO

图1 以MOZO为基的不同锂盐的非水液体电解液在不同温度下的离子电导率



■ 0.75 mol/L LiCl<sub>4</sub>/EMOZO; ○ 0.75 mol/L LiTFSI/EMOZO;  
▲ 0.75 mol/L LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/EMOZO; ☆ 0.75 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EMOZO

图2 以EMOZO为基不同锂盐的非水液体电解液在不同温度下的离子电导率

比较可知,在MOZO为基的电解液体系中,0.75 mol/L LiPF<sub>6</sub>/MOZO样品具有最高的电导率,其室温(25℃)离子电导率为 $0.82 \times 10^{-3}$  S/cm,80℃为 $4.86 \times 10^{-3}$  S/cm。同样,0.75 mol/L LiPF<sub>6</sub>/EMOZO的样品在EMOZO为基的体系中离子电导率也是最大,室温和80℃下的离子电导率分别达到 $3.05 \times 10^{-3}$  S/cm和 $9.73 \times 10^{-3}$  S/cm。其次为LiClO<sub>4</sub>/MOZO(或EMOZO),最小为LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/MOZO(或EMOZO)。

对于各类有机碳酸酯类有机溶剂,配制不同锂盐的电解液的离子电导率大小顺序具有如下的普遍规律:LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub> > LiClO<sub>4</sub>, LiTFSI > LiBF<sub>4</sub> > LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> > LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>,这与上述以OZO系列衍生物为基电解液体系的离子电导率的变化是一致的。

对OZO 3种衍生物进行结构分析可知,MOZO是OZO五元环4位碳的一个H原子被甲基取代,而EMOZO和CEMOZO除了五元环4位碳上这一甲基取代基外,五元环N原子上的H原子分别被乙基和乙氧甲酰基所取代(见表1)。比较可知,五元环N原子上的取代消除了分子间的氢键作用;而五元环4位碳上的甲基,导致分子不对称性增强,分子空间

位阻增大,显著削弱了分子间的库仑作用力。根据分子轨道理论,最高占据轨道(HOMO)能级的大小可以判断化合物失电子能力的强弱,其值越高,失电子能力越强,越容易被氧化;最低未占据轨道(LUMO)能级的大小可以判断化合物得电子能力的强弱,其值越低,得电子能力越强,越容易被还原。

表 1 1,3-氮氧杂环-戊-2-酮系列衍生有机物的名称与结构



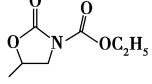
化学名称	结构	缩写
4-甲基-1,3-氮氧杂环戊-2-酮		MOZO
N-乙基-4-甲基-1,3-氮氧杂环戊-2-酮		EMOZO
N-乙氧甲酰-4-甲基-1,3-氮氧杂环戊-2-酮		CEMOZO

表 2 给出了量化计算的 OZO 及其各衍生物的总能、HOMO 和 LUMO 轨道、能级差及其偶极矩的值。比较可知,OZO 和 MOZO 虽然相差一个甲基取代基,但二者的 HOMO 和 LUMO 值相差较小,表明甲基的取代对五元环上羰基氧的电荷密度影响并不十分明显。而五元环氨基上的取代影响较大,EMOZO 具有最高的 HOMO 值,表明其最容易失去电子被氧化,易于与锂盐作用;而 CEMOZO 具有最低的 LUMO 值,其具有较强的得电子能力,易于被还原。二者之间的差异,主要归因于氨基上取代基团的差异。

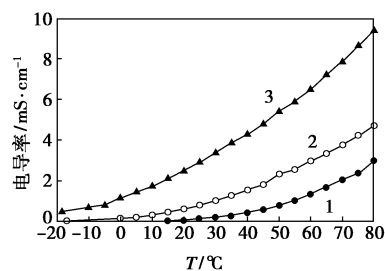
表 2 1,3-氮氧杂环戊-2-酮及其衍生物的 LUMO、HOMO、总能及偶极矩

$E_T/\text{Ha}$	前线分子轨道能/Ha			偶极矩/ Debye	
	$E_{\text{HOMO}}$	$E_{\text{LUMO}}$	$\Delta E_g^{\text{①}}$		
MOZO	-361.9030764	-0.2299	-0.0019	0.2280	5.4329
EMOZO	-440.5070383	-0.2162	0.0016	0.2178	5.2901
CEMOZO	-629.1350478	-0.2334	-0.0410	0.1924	7.0874

注:① $\Delta E_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ 。

从图 3 对 OZO 3 个衍生物为基的电解液离子电导率随温度变化的比较来看,0.75 mol/L  $\text{LiClO}_4/\text{EMOZO}$  表现出最优的电化学性能。特别是样品具有较好的低温性能,在  $-20^\circ\text{C}$  附近样品仍保持稳定均一的液态,且离子电导率为  $0.48 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。而 CEMOZO 由于 N-乙氧甲酰取代基结构复杂,分子基团较大,体系黏度较高,配置得到电解液后不利于锂

离子迁移,导致体系离子电导率偏低。



1—0.75 mol/L  $\text{LiClO}_4/\text{CEMOZO}$ ; 2—0.75 mol/L  $\text{LiClO}_4/\text{MOZO}$ ; 3—0.75 mol/L  $\text{LiClO}_4/\text{EMOZO}$

图 3 OZO 衍生物为基的非水液体电解质在不同温度下的离子电导率

基于上述的构效分析,选用了室温下离子电导率最优的 0.75 mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{MOZO}$  的样品作为双层电容器的电解液,组装到活性炭电极双电层模拟电容中,对其进行循环伏安测试和恒流充放电测试。

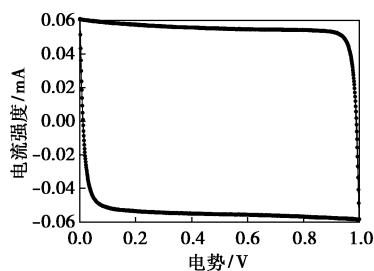


图 4 活性炭电容在 0.75 mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{MOZO}$  电解液中的循环伏安曲线(扫速 1 mV/s)

图 4 为模拟电容器在电位范围为 0 ~ 1.0 V、扫速为 1 mV/s 的循环伏安行为,可以看出其循环伏安曲线呈对称的矩形,表现为典型的双电层电容特性。对模拟电容器在 0.1 mA 电流下在 0 ~ 2.0 V 进行恒流充放电,由充放电曲线(图 5)可以看出,电压与时间呈线性,再次证实了其典型的电容特性。充电曲线和放电曲线呈等腰三角形对称分布,显示出良好的充放电可逆性。

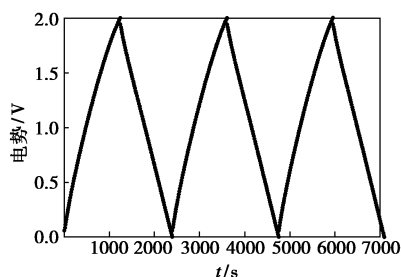


图 5 活性炭电容在 0.75 mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{MOZO}$  电解液中的恒流充放电特征曲线

由放电曲线可以计算出活性炭电容的比容量为

65.5 F/g。以 0.1 mA 的电流对模拟电容器在 0 ~ 2.0 V 进行恒流充放电,其放电容量随循环次数的变化如图 6 所示,可知模拟电容器具有非常好的循环性能,循环充放电 365 次后其容量损失仅 2% 左右。可以证实,0.75 mol/L LiPF<sub>6</sub>/MOZO 的电解液在活性炭双电层电容体系中具有稳定的电化学行为,作为独立电解质材料可以得到有效的应用。

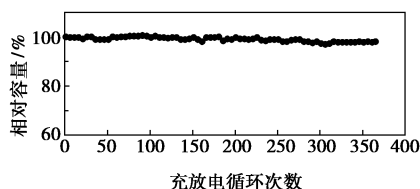


图 6 活性炭电容在 0.75 mol/L LiPF<sub>6</sub>/MOZO 电解液中的循环性能

### 3 结语

通过对 OZO 衍生物为基的非水电解液电化学性能的比较研究,以 EMOZO 为基的非水电解液体系具有最优的电化学性能指标,特别是不同锂盐的样品均具有良好的低温导电性,与量化计算显示的 EMOZO 具有较强的失电子能力、容易被氧化及易于

与锂盐作用的结果是一致的。将 0.75 mol/L LiPF<sub>6</sub>/MOZO 电解液应用于活性炭双电层电容器中表现出良好的电容特性,具有稳定的电化学行为和良好的循环性能,表明该类电解液适宜作为独立电解质材料。

### 参考文献

- [1] Edman L. Ion association and ion solvation effects at the crystalline-amorphous phase transition in PEO-LiTFSI[J]. J Phys Chem: B, 2000, 104(31): 7254 - 7258.
- [2] Li W, Dahn J R, Wainwright D S. Rechargeable lithium batteries with aqueous-electrolytes[J]. Science, 1994, 264(5162): 1115 - 1118.
- [3] Edman L, Ferry A, Doeff M. Slow recrystallization in the polymer electrolyte system poly(ethylene oxide)<sub>n</sub>-LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[J]. M J Mater Res, 2000, 15(9): 1950 - 1954.
- [4] Johansson P, Jacobsson P. New lithium salts on the computer: fiction or fact[J]. Electrochim Acta, 2001, 46(10/11): 1545 - 1552.
- [5] Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. Chem Rev, 2004, 104(10): 4303 - 4417.
- [6] Whittingham M S. Lithium batteries and cathode materials[J]. Chem Rev, 2004, 104(10): 4271 - 4301.
- [7] 陈人杰, 吴峰, 栾和林, 等. 中性分子 1,3-氮氧杂环戊-2-酮与二(三氟甲基磺酰)亚胺锂形成的新型室温熔盐[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(11): 2116 - 2118. ■

### 朗盛青岛新建润滑油添加剂生产厂

2007年3月5日,世界领先化工企业朗盛集团在其总部德国勒沃库森宣布目前正在山东青岛新建一家润滑油添加剂生产厂,这一项目是朗盛集团亚洲战略的一个组成部分。该厂隶属于朗盛集团子公司莱茵化学公司,投资规模为数百万欧元,预计最迟将于2008年第四季度正式投产,员工数最初将为50人。

中国润滑剂市场的年交易量为440万t,约是德国的4倍,年增长率约为8%。工业润滑剂是莱茵化学的一个重要业务领域,现在每年产量增加100万t,这一业务今后将以当前甚至更高的速度增长,到2012年工业润滑剂的产量可望增长1倍。

新工厂将主要生产专门定制的润滑油添加剂。这些产品不仅能提高应用性能、延长使用周期,同时在环境保护方面也会有出色表现,因为它们还能取代国内尚在使用、不利于环保的同类产品。

莱茵化学在青岛已经拥有一家合资公司,自1999年开始生产橡胶助剂。2006年,随着第二生产车间的投入使用,“莱茵能”(Rhenogran)品牌的聚合物类化学品的产量更是翻了1倍。

亚太区是朗盛的重点业务区域,朗盛在亚太区的销售额增长率2004年为15.8%,2005年为21%,在2006年的前9个月保持持续强劲的增长态势。通过在亚太地区建设新工厂、扩展产能,朗盛集团取得了在这一地区的业务增长。

仅在中国市场,2006年朗盛集团就有3家新的生产基地投入生产。未来,朗盛集团将继续把在亚太市场实现盈利性业务增长作为重点朗盛在青岛投资兴建新生产基地。(刘静)

### 朗盛增塑剂 Mesamoll® II 将大有所为

世界领先化工企业朗盛集团的 Mesamoll® II 增塑剂最近获得美国食品及药物管理局(FDA)的认可,确认可用于与水基食品直接接触的材料中。Mesamoll® II 是一种通用的增塑剂,化学名称为烷基磺酸苯酯,适用于聚氨酯(PU)、丁腈橡胶(NBR)、聚氯乙烯(PVC)等聚合物。朗盛集团功能化学品业务部全球主管迈克尔·高斯博士(Dr. Michael Gauss)表示:“获得FDA的认可对我们来说是一个重要的里程碑,我们现在可以为玩具等这样的特种商品提供增塑剂解决方案了。”

对于塑料加工业来说, Mesamoll® II 是一种非常有用的产品,因为它与标准的增塑剂相比,胶凝速度更快,而且所要求的加工温度相对较低,这种特性可以大大缩短生产和加工时间,并降低生产成本。Mesamoll® II 还具有较好的抗皂化特点,从而延长 PVC 的使用寿命。此外, PVC 薄膜中如果含有 Mesamoll® II,就会具有出色的热合性能。与许多传统的增塑剂相比,产品中如果含有 Mesamoll® II 成分,会有很好的抗风化功能,而且也会呈现较好的印刷效果。

Mesamoll® II 可作为很多产品的化学添加剂,包括玩具、手套、水床内膜、建筑行业用的密封剂和铸模成分,以及游泳圈、橡胶长统靴等。(刘静)