

新型亚硫酸丁烯酯有机溶剂电解液的 电化学应用研究

李 丽^{1,2}, 吴 锋^{1,2}, 陈入杰^{1,2}, 李月娇¹

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081)

摘要: 合成制备了一种新的环状亚硫酸酯——亚硫酸丁烯酯(BS), 对添加不同锂盐以 BS 为基电解液的物理化学性能进行了比较研究, 测试表明其具有良好热稳定性、电导率高等特点。将 1mol/L LiClO₄/BS 电解液应用到活性炭双电层电容器中, 研究显示模拟电容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: 亚硫酸丁烯酯; 有机溶剂; 电解液; 电化学; 超级电容器

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)10-0046-03

Studies on electrochemical applications of novel electrolytes based on butylene sulfite organic solvent

LI Li^{1,2}, WU Feng^{1,2}, CHEN Ren-jie^{1,2}, LI Yue-jiao¹

(1. School of Chemical Engineering and Environment Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. National Development Center of High Technology Green Materials, Beijing 100081, China)

Abstract: As a novel organic solvent electrolyte material, sulfites possess high antioxidation and electrochemical stability, butylene sulfite with cyclic structure has been synthesized. This study also showed that the liquid organic electrolyte system based on butylene sulfite containing different lithium salt had the excellent thermal stability and electrochemical properties. In order to evaluate the performance of the electrolyte in practical electrochemical devices, an electric double-layer capacitor was assembled with 1 mol/L LiClO₄/BS. The experiments showed that the capacitor had typical capacitance characteristics and better reversibility and cycle ability.

Key words: butylene sulfite; organic solvent; electrolyte; electrochemistry; supercapacitor

新型电解液体系的开发一直是电化学研究中一个活跃的领域, 其目标是热性能好、化学性能稳定、环保无毒、应用于电源装置(如锂离子电池、超级电容器等)具有良好的安全性和电化学性能, 其中有效改善电解液性能的新型有机溶剂的开发始终是研究热点之一^[1-2]。经过多年的研究与筛选, 具有优良的电化学稳定性、较高闪点和较低熔点的碳酸酯类有机溶剂作为主要非水液体电解质溶剂已得到人们的普遍认可。而与碳酸酯有类似结构的亚硫酸酯同样可以单独用作电解质^[3], 也有对亚硫酸酯类有机溶剂作为电解液添加剂进行的初步研究^[4-6]。笔者研究了一种新的环状亚硫酸酯——亚硫酸丁烯酯(BS), 针对添加不同锂盐以 BS 为基的电解液, 对其物理化学性能进行了比较研究, 并对其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

亚硫酸丁烯酯(BS), 纯度 99.8%, 无色透明液体, 使用前用处理过的 4Å 分子筛浸泡脱水。LiTFSI (纯度 99%, 美国 3M 公司)、LiClO₄ (AP, 比利时 Acros 公司)、LiCF₃SO₃ (纯度 99%, 比利时 Acros 公司) 和 LiPF₆ (纯度 99%, 北京星恒公司), 均于 140℃ 真空干燥 12 h, 之后将所有药品置于氩气气氛的手套箱中。

在亚硫酸丁烯酯中分别加入不同锂盐如 LiTFSI、LiClO₄、LiCF₃SO₃、LiPF₆ 配制得到浓度为 1 mol/L 的电解液。

1.2 测试部分

1.2.1 热学测试

样品热学性质使用 DSC2010(美国 TA 公司)差

收稿日期: 2005-07-31

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2002CB211800); 国家基础研究重大项目前期研究专项(2001CCA05000)资助

作者简介: 李丽(1977-), 女, 讲师, 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, 主要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。

示扫描量热仪(DSC)测定。在手套箱中,先称量大约为2 mg样品密封于专用测量液体样品的铝坩埚中,然后取出密封压制,此操作应避免样品与空气接触。测量时先用液氮降温至约 -100°C ,然后以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率升温至 300°C ,氮气流保护下测量。

1.2.2 电化学测试

电导率由交流阻抗谱拟合得到。交流阻抗谱由CHI 660A(上海辰华)电化学工作站测定,测量频率为 $100\text{ kHz}\sim 1\text{ Hz}$ 。所用电极均为铂亮电极,电导池常数由标准KCl溶液校订。在手套箱中将电解质装在玻璃试管中,插入铂亮电极后密封取出。置于高低温箱内在 $0\sim 85^{\circ}\text{C}$ 的范围内测量,每升降温一次,至少恒温20 min以上达到热平衡。

1.2.3 活性炭电极的制备和双电层电容器的装配及测试

将比表面大于 $1300\text{ m}^2/\text{g}$ 的活性炭粉末(AC)、镍粉及粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)以 $85:10:5$ 的质量比混合,再添加适量溶剂N-甲基吡咯烷酮充分搅拌成浆料,均匀涂覆于铝箔衬底之上,在红外灯下除去水分和溶剂,然后用油压机在 6 MPa 的压力下压实,得到一定厚度的薄膜,最后置于真空烘箱中以 55°C 干燥24 h以上,制得活性炭电极。将活性炭薄膜裁成 $8\text{ mm}\times 8\text{ mm}$ 的方形电极,以 1 mol/L 的 LiClO_4/BS 溶液为电解质,隔膜选用celgard[®] 2300 PVDF膜,在氩气手套箱内将活性炭电极、隔膜依次放入圆形测试模具,滴加一定量的电解质后用不锈钢圆芯将极片等顶紧,拧上外盖,最后将测试模具置于充满氩气的玻璃瓶中并引出正负极。所有操作过程都在氩气气氛的手套箱中进行。模拟电容器组装好后,静置24 h,之后从手套箱中取出在LAND电池测试系统进行恒流充放电实验及大电流性能测试。循环伏安测试表明, $1\text{ mol/L LiClO}_4/\text{BS}$ 电解质溶液电化学窗口较宽、分解电压较高,因此双电层电容的充放电区间定为 $0.001\sim 2.0\text{ V}$ 。测试中逐渐增大充放电电流,观察电容器充放电特征及充放电容量的

变化,以评估体系的大电流充放电性能,并在一定电流下对模拟电容进行循环性能测试。

2 结果与讨论

图1是BS的DSC测试曲线,可以判定 -23°C 附近BS产生相变,在 $-20\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,样品为稳定均一的液体, -23°C 对应于BS的熔点。 212°C 附近为BS的沸点。总体来看,BS液相范围较宽($-23\sim 212^{\circ}\text{C}$),热学性质稳定,具有较宽的热稳定范围。

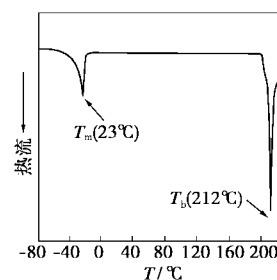


图1 BS的DSC曲线

对于 1 mol/L 不同锂盐(LiTFSI 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiPF_6)配置的BS电解液分别进行了DSC测试,研究表明,溶液在 -100°C 到 180°C 的区间内都保持稳定的液态,没有出现任何吸热和放热峰,可见锂盐的加入显著降低了亚硫酸丁烯酯的熔点。其中 $1\text{ mol/L LiClO}_4/\text{BS}$ 的电解液在 190°C ,DSC曲线出现一个明显的吸热峰,体系在此温度发生热解;而 $1\text{ mol/L LiPF}_6/\text{BS}$ 的电解液样品则在 188°C 有一个明显的吸热峰,体系发生热解。同样 $1\text{ mol/L LiTFSI}/\text{BS}$ 和 $1\text{ mol/L LiCF}_3\text{SO}_3/\text{BS}$ 电解液在 200°C 附近发生热解。比较可知不同电解液的热解温度略有差异,这主要与溶液体系中所含的锂盐有关。

总体来看,以BS为基配置不同锂盐的电解液的DSC曲线在 $-100\sim 180^{\circ}\text{C}$ 的温度区间没有任何吸热放热峰出现,表明各电解液在此温度范围内不存在任何相变,以稳定的液态存在,表明以亚硫酸丁烯酯为基的有机电解液具有良好的热学稳定性。

(上接第45页)

[7] 聂非,李宗孝.[J].精细化工中间体,2004,34(1):6-7.
 [8] 刘红,潘红春.[J].膜科学与技术,1998,18(3):10-14.
 [9] 莫启武,王向德,等.[J].现代化工,1999,19(5):24-26.
 [10] Yang G H, Li M Y, Tang Q H, et al. [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 1997, 13(4): 401-405.
 [11] 李明玉,王向德,万印华,等.[J].高等学校化学学报,1998,19(1):103-106.
 [12] Draxler J, Furst W, Marr R. [J]. J Membr Sci, 1988, 38: 281-293.

[13] Wang C C, Bunge A L. [J]. J Membr Sci, 1990, 53(1-2): 71-103.
 [14] 李明玉,燕启社,唐启红,等.[J].化工学报,2003,54(6):836-840.
 [15] 李明玉,燕启社,方建章,等.[J].化工学报,2003,54(11):1650-1653.
 [16] 李明玉,牛谦,方建章,等.[J].膜科学与技术,2004,24(2):16-19.
 [17] 张瑾,刘阳生,刘志岩,等.[J].环境化学,2000,19(2):131-135.

图 2 给出了以 BS 为基配置不同锂盐电解液 (LiTFSI/BS、LiClO₄/BS、LiCF₃SO₃/BS, 均为 1 mol/L) 的离子电导率与温度的 Arrhenius 关系。

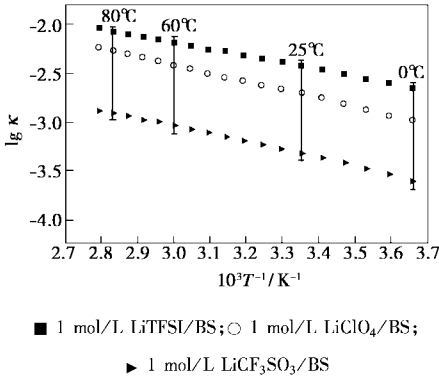


图 2 以 BS 为基的电解液离子电导率与温度的 Arrhenius 关系

可以看出,随着温度的升高,各电解液的离子电导率逐渐增大,与温度成线性相关,符合 Arrhenius 方程。比较可知,其中 1 mol/L LiTFSI/BS 电解液的离子电导率最大,25℃时电导率为 $3.92 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 60℃时电导率为 $6.56 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 而且热稳定性优良的 LiTFSI 也增强了电解液体系的低温稳定性能,在 -38℃仍具有较高的离子电导率,为 $0.51 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 其次为 1 mol/L LiClO₄/BS, 25℃时电导率为 $2.05 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 60℃时电导率为 $3.84 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

文献[1]中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:LiPF₆ 及 LiAsF₆ > LiClO₄ 及 LiTFSI > LiBF₄ > LiCF₃SO₃ > LiC₄F₉SO₃, 这与上述以 BS 为基电解液体系的离子电导率的变化一致。

笔者选用了 1 mol/L LiClO₄/BS 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,对其进行恒流充放电测试和大电流性能测试,并应用商业化非水液体电解液 1 mol/L LiPF₆ 的 EC/DEC (碳酸乙酯/碳酸二乙酯,体积比 1:1)溶液的双电层电容器电化学性能进行比较。

图 3 为应用 1 mol/L LiClO₄/BS 电解液与商业化非水液体电解液 1 mol/L LiPF₆ 的 EC/DEC (体积比 1:1)溶液的模拟电容在 0.1 mA 电流下的恒流充放电特征曲线。可知应用 1 mol/L LiClO₄/BS 作为电解液的模拟电容的充放电曲线表现出良好的电容特性,如线形保持较好、对称性也比较理想等。与应用 1 mol/L LiPF₆/EC/DEC 的模拟电容相比,具有相近的充放电容量。以上测试证实,以亚硫酸酯类有机溶剂-B S 为基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应用。

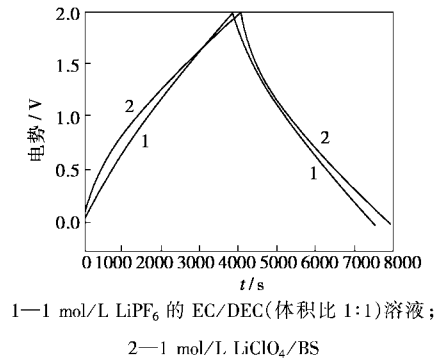


图 3 活性炭双电层模拟电容在 0.1 mA 电流下的充放电曲线

为了验证 BS 在大电流充放电下的电化学行为,笔者对应用 1 mol/L LiClO₄/BS 电解液的模拟电容样品在不同电流密度条件下进行了充放电测试。

图 4 为该模拟电容在 0 ~ 2 V 电压范围内不同电流下的充放电曲线。随着充放电电流的增大,双电层模拟电容器的容量呈现不同程度的衰减,但充放电曲线仍然保持较好的电容特性。从图 5 的模拟电容单电极比容量随电流密度变化曲线可以看出,随着电流密度的增大,单电极比容量略有下降,体系显示出较好的大电流性能,也表明了以 BS 为基的电解液在大电流充放电条件下具有稳定的电化学性能(表 1)。

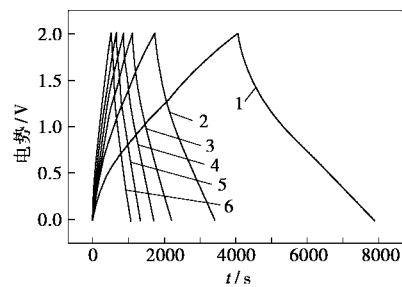


图 4 应用 1 mol/L LiClO₄/BS 电解液的双电层模拟电容器在不同电流下的充放电曲线

图 5 应用 1 mol/L LiClO₄/BS 电解液的双电层模拟电容单电极比容量随电流密度变化曲线

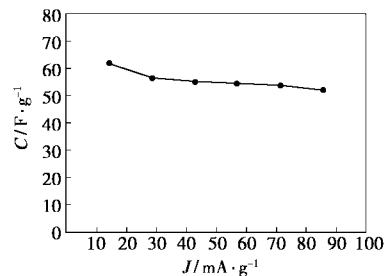


图 5 应用 1 mol/L LiClO₄/BS 电解液的双电层模拟电容单电极比容量随电流密度变化曲线

(下转第 50 页)

床新技术^[4-8],可有效抑制流化床中的气体返混^[1-3,9-11],增加了硝基苯转化的推动力,促进了硝基苯的深度转化,在一个反应器中达到高效转化硝基苯、制备高纯度苯胺的目的。

1 原理介绍与试验过程

新型流化床的直径为 4.5 m,高 30 m,生产能力为 7 万 t/a,见图 1(b)。主要技术是采用高压降的变质量流环管式气体分布器(阻力降约 15 kPa),8、9、10 层装有开孔率为 50% 的脊型构件,换热面积为 500~700 m² 的换热器、旋风分离器以及两段流化床结构^[6-8]。在流化床中部安装二次分布板(阻力降约为 2~3 kPa),在高速气流的作用下,部分催化剂被携带至二次气体分布板上方。控制二次分布板的开孔率,在其上方形成一个催化剂密相区^[4-7]。其催化剂密相区的高度由设置在流化床外侧的外置溢流管[通量为 300~400 kg/(m²·s)]控制,多余的催化剂会沿着外置溢流管返回反应器底部的催化剂密相区^[6]。这样在一个流化床中就同时存在 2 个高度不同的催化剂密相区。控制反应器底部的催化剂的密相区高为 6~7 m,平均温度为 250~290℃;而控制反应器上部的催化剂密相区高为 1 m,温度为 210~220℃。本文通过改变床内温度、催化剂的量及气速,详细考察了新型流化床反应器中硝基苯的转化及催化剂的失活情况。

试验所用的新鲜氢气由甲烷水蒸气转化及水煤气变换过程得到,经变压吸附装置后,纯度达 98% 以上。硝基苯由苯硝化及精制而得,纯度 > 99.6%。

反应器入口压力 0.08~0.09 MPa,出口压力为 0.03~0.04 MPa。试验过程中硝基苯的投料量为 10~11 m³/h,氢气与硝基苯的摩尔比为(12~14):1,多余的氢气经压缩机循环使用。粗苯胺中的硝基苯用极谱法测量。

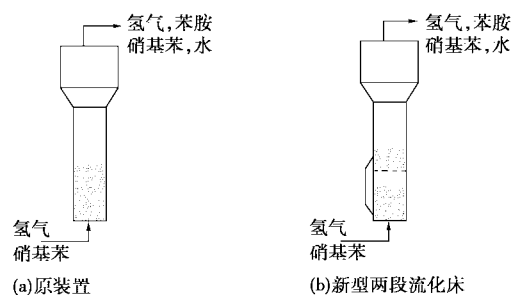


图 1 不同结构的苯胺流化床反应器

催化剂为工业用 Cu/SiO₂ 催化剂,平均粒径为 290 μm,堆积密度为 650 kg/m³,铜质量分数为 16%~18%。不同试验状态下,催化剂的装填量不同,可由硝基苯的投料量及硝基苯的重量、空速进行反算。

由于硝基苯加氢制备苯胺的转化率较高,所以本文中用粗苯胺中硝基苯的浓度来表示催化剂的活性。一般来说,粗苯胺产品中的硝基苯浓度越低,说明硝基苯转化率越高。当粗苯胺产品中的硝基苯含量低于 50~100 mg/kg 时,经过简单的精制,就能够达到制备 MDI 级苯胺的要求。

为了详细说明不同结构流化床的效果,本文将新装置与原装置(直径为 3 m,高为 25 m,生产能力为 2 万 t/a,图 1)的操作状态进行了对比。由于 2 个反应器的直径与高度不同,本文采用高径比(L/D)来对比在不同轴向位置的温度分布情况。

(上接第 48 页)

表 1 应用 1 mol/L LiClO₄/BS 电解液的活性炭电极不同电流密度下的比容量

电流/mA	电流密度/m·Ag ⁻¹	放电容量/mA·h	比容量/F·g ⁻¹
0.1	14.29	0.105	62.1
0.2	28.57	0.095	56.2
0.3	42.86	0.093	55.0
0.4	57.14	0.092	54.4
0.5	71.43	0.091	53.8
0.6	85.71	0.088	52.0

3 结语

亚硫酸丁烯酯作为新型亚硫酸酯类有机溶剂具有良好的热学属性和电化学性能,应用于活性炭双电层电容器中表现出良好的电容特性,具有高的充

放电容量和较好的大电流性能,表明以亚硫酸丁烯酯 BS 为基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。

参考文献

- [1] Xu K. [J]. Chem Rev, 2004, 104(10): 4303-4417.
- [2] Whittingham M S. [J]. Chem Rev, 2004, 104(10): 4271-4301.
- [3] Union Carbide Corp. Nonaqueous battery with ethylene glycol sulfite electrolyte solvent [P]. US 3547703, 1970-12-15.
- [4] Wrodnigg G H, Wrodnigg T M, Besenhard J O, et al. [J]. Electrochem Commun, 1999, 1(3-4): 148-150.
- [5] Wrodnigg G H, Besenhard J O, Winter M. [J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(2): 470-472.
- [6] Wrodnigg G H, Besenhard J O, Winter M. [J]. J Power Sources, 2001, 97-98: 592-594. ■