• 研究论文 •

LiPF₆/三氟乙酰胺室温熔盐的制备及在碳-碳电容器中的性能

左晓希^a 李 奇^a 刘建生^b 肖 信^a
范成杰^a 南俊民^{*,a}

(^a 华南师范大学化学与环境学院 广州 510006)

(^b 广州天赐高新材料股份有限公司 广州 510760)

摘要 利用 LiPF₆ 和三氟乙酰胺为前驱物, 制备了低共熔温度约为 -62 °C 的室温熔盐, 并测试了该熔盐作为碳-碳电化学电容器(EDLCs)电解液时的性能。其中, 使用差示扫描量热法(DSC)和红外光谱法(FTIR)分析了不同 LiPF₆ 和三氟乙酰胺配比熔盐的热稳定性, 拟制了该二元组分的共熔相图, 认为 LiPF₆ 和三氟乙酰胺极性基团间的氢键作用促成了室温熔盐的形成。循环伏安(CV)、交流阻抗(EIS)和电导等测定结果表明, 所制备的 LiPF₆/三氟乙酰胺电解液的室温电导率为 1.30 mS/cm, 电化学窗口大于 5.6 V, 大于 60 °C 的使用温度, 作为电解液可满足碳-碳 EDLCs 的使用要求。

关键词 室温熔盐; LiPF₆; 三氟乙酰胺; 热性能; 电化学性能

Preparation and Performances of Room Molten Salt as Electrolyte in Carbon-carbon Capacitor Based on LiPF₆ and Trifluoroacetamide

Zuo, Xiaoxi^a Li, Qi^a Liu, Jiansheng^b Xiao, Xin^a
Fan, Chengjie^a Nan, Junmin^{*,a}

(^a School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006)

(^b Guangzhou Tinci Materials Technology Co., Ltd., Guangzhou 510760)

Abstract A novel room molten salt with an eutectic temperature of about -62 °C is prepared using LiPF₆ and trifluoroacetamide as precursors. And then its performances are evaluated in carbon-carbon electrochemical double layer capacitor (EDLC) as electrolyte. The thermal properties of the complex electrolyte with different molar ratios are characterized and then the liquid-solid phase diagram is presented by using differential scanning calorimeter (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The hydrogen bonding interaction between LiPF₆ and trifluoroacetamide molecules is attributed to the formation of the as-prepared molten salt. In addition, the results of cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and conductance tests show that the as-prepared LiPF₆/trifluoroacetamide electrolyte has a maximum conductance at room temperature, *i.e.* 1.30 mS/cm, a stable electrochemical window of *ca.* 5.6 V, an applicable temperature of more than 60 °C, suggesting it is a promising electrolyte candidate for carbon-carbon EDLCs.

Keywords room molten salt; LiPF₆; trifluoroacetamide; thermal property; electrochemical performance

* E-mail: jmnan@scnu.edu.cn

Received October 21, 2011; revised November 29, 2011; accepted November 30, 2011.

Project was supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (No. 21003045), the Department of Guangdong Province produced in academic and research projects (No. 2009B090300389) and Huangpu District, Guangzhou Science and Technology Project, 2011.

国家自然科学基金青年基金(No. 21003045)、广东省产学研计划(No. 2009B090300389)及 2011 广州市黄埔区科技计划资助项目。

室温离子液体又叫室温熔盐, 具有宽的电化学窗口、极低的蒸气压、不可燃等优良性能, 作为超级电容器电解液有很好的应用前景^[1]. 但由于现有的大部分室温熔盐体系存在合成较困难且价格昂贵等问题, 所以用简单方法来制备性能优良的室温熔盐新体系受到了特别的重视^[2~16]. 近年的研究表明, 酰胺类化合物与其它有机或者无机化合物作用, 可形成具有高介电常数和离解常数的低共熔体系. 研究人员利用锂盐 LiX ($\text{X} = \text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$, CF_3SO_3^- , ClO_4^- , $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, I^-) 和含有酰胺基团的有机物分子相互作用, 已制备了多种粘度、导电性、高低温性能各异的酰胺基熔盐^[1,4~16]. 在这些熔盐体系中, $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ -酰胺化合物表现出了较好的综合性能, 但该体系极易腐蚀集流体, 这主要是由于 Al^{3+} , Cu^{2+} 和 Fe^{2+} 等的 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 盐都极易溶解于许多有机溶剂, 阻止了盐在集流体材料表面的沉积钝化^[17]. 其它体系也在可使用温度范围和导电性等方面存在或多或少的问题, 从而使这些体系的应用受到了一定限制.

LiPF_6 在锂离子电池中的普遍应用已表明其在有机溶剂中有较好的溶解度, 与有机溶剂配制的电解液在集流体上能形成有效钝化可防止集流体的腐蚀问题, 并且形成的电解液还具有电导率高、电化学稳定窗口较宽和环境友好等优点. 我们尝试了用机械混合的方法, 把 LiPF_6 分别与尿素、甲基脲、1,3-二甲基脲、乙酰胺和三氟乙酰胺作用来制备熔盐电解液. 实验表明, 控制合适的配比, LiPF_6 能与三氟乙酰胺作用形成室温熔盐. 本工作使用示差扫描热量法(DSC)分析了所制 LiPF_6 -三氟乙酰胺室温熔盐的热稳定性, 并拟制了简易相图, 借助红外(IR)光谱分析了熔盐中各极性基团间的相互作用; 同时, 使用循环伏安(CV)、交流阻抗(EIS)等实验手段, 评价了该室温熔盐作为电化学电容器(EDLC)电解液的性能.

1 实验

1.1 仪器和药品

LiPF_6 (Stella Inc., 99.9%)和三氟乙酰胺(3M Inc., 99.9%)购买得到. 用水分测试仪(DL37KF coulometer, Mettler Toledo)测量所制得样品中的水分含量. 使用示差扫描量热分析仪(DSC; DSC200PC, NETZSCH)来表征样品的热稳定性. DSC的测试方法为将约 10 mg 样品放入铝坩埚中, 用液氮冷却至 $-100\text{ }^\circ\text{C}$, 然后在氮气气氛中以 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从 $-100\text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 空铝坩埚作参比. 采用傅立叶变换红外光谱仪(FTIR; IR200, Nicolet)测试不同熔盐中分子间的相互作用. 红外吸收

光谱测试范围为 4000 cm^{-1} 至 400 cm^{-1} , 分辨率为 2 cm^{-1} .

使用玻碳电极为工作电极, 利用 CHI650B 电化学工作站(上海辰华)来测试样品的电化学窗口, 锂片和铂电极分别为参比电极和对电极. 把所制备的电解液加入模拟电池中, 测试其在电池中的性能. 其中, 模拟电池所用碳电极的制备方法为, 将活性碳、羧甲基纤维素钠(CMC)和丁苯橡胶(SBR)按照质量比 85:5:10 混合均匀, 然后将浆料均匀地涂覆在铝箔上, 再在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥 12 h 得到活性炭电极. 在氮气手套箱中组装模拟电池, 其电性能测试在 Land 充放电仪(武汉金诺公司)上进行, 交流阻抗测试在 CHI650B 电化学工作站上完成.

1.2 熔盐的制备

将 LiPF_6 和三氟乙酰胺固体粉末首先分别在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下真空干燥, 然后在充满氮气的手套箱中, 在室温下用机械的方法将不同物质的量之比的 LiPF_6 和三氟乙酰胺进行混合, 得到组成在 20:80 至 60:40 之间的系列样品. 参照 GB6283《化工产品中水分含量的测定》给出的方法, 使用 Karl-Fischer 滴定法测试所得样品中的水分. 结果表明, 各样品中的水分含量均小于 2×10^{-5} , 可以满足实验使用要求.

2 结果与讨论

2.1 熔盐的热性能分析和红外光谱表征

在室温条件下, 当把 LiPF_6 和三氟乙酰胺混合搅拌后发现, 如果二者的物质的量的比例控制在 4:6 附近时, 混合物中很快就可以出现均一透明的液体, 而与该比例偏差较大时, 则还需要通过辅助加热到 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时才可形成均一的液体. 使用 Karl-Fischer 滴定法测试所得样品的水分, 结果表明各样品中的水分含量均小于 2×10^{-5} , 可以满足无水使用要求. 使用示差扫描热量法(DSC)测试 LiPF_6 /三氟乙酰胺在不同物质的量之比时生成物的热性能.

图 1 给出了三种典型配比的 DSC 曲线. 可以看出, 不同配比时所得曲线的热性能有所差异. 其中, 物质的量之比为 32.5:67.5 (曲线 a) 和 42.5:57.5 (曲线 c) 时所得产物分别在 $-63.44\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $-60.94\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现了吸热峰, 而物质的量之比为 37.5:62.5 熔盐(曲线 b)的 DSC 曲线上仅在 $-61.94\text{ }^\circ\text{C}$ 出现了一个吸热峰. 所有混合物的 DSC 曲线上都在 $-62\text{ }^\circ\text{C}$ 附近处出现吸热峰, 根据二元混合物物相转变的特征, 认为 $-62\text{ }^\circ\text{C}$ 左右应对应为该二元组分的低共熔温度(T_0), 远低于 LiI /乙酰胺体系的低共熔温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 LiBOB /乙酰胺体系的低共熔温度

42 °C^[4,10]. LiPF₆和三氟乙酰胺的熔点分别为 200 °C和 81 °C, 所有比例的 LiPF₆ 和三氟乙酰胺混合物的低共熔温度都显著低于纯 LiPF₆ 和三氟乙酰胺各自的熔点, 满足低共熔二元组分的相变特征. 同时, 图 1 的曲线 a 和 b 都有另外一个吸热峰, 它对应于液相线温度(T_l), 其它体系的 DSC 曲线也存在类似的吸热峰. 另外, 大部分该室温熔盐体系的 DSC 曲线还出现了一个放热峰, 可把它归结为结晶化放热温度(T_c), 类似的体系同样也存在这样的放热峰^[18,19]. 将所有体系的低共熔温度(T_c)和液相线温度(T_l)绘制在 n - T 图中, 可拟制得到二元组分低共熔相图, 如图 2 所示.

图 1 不同物质的量之比的 LiPF₆/三氟乙酰胺生成物的 DSC 曲线

Figure 1 DSC curves with different molar ratio of LiPF₆/trifluoroacetamide resultant

Molar ratio of LiPF₆/trifluoroacetamide (a) 32.5 : 67.5; (b) 37.5 : 62.5; (c) 42.5 : 57.5

图 2 LiPF₆/三氟乙酰胺二元组分的低共熔相图

Figure 2 Liquid-solid phase diagram of LiPF₆/trifluoroacetamide mixture

熔盐的形成来源于 LiPF₆ 和三氟乙酰胺混合后二者分子之间的相互作用, 这种相互作用可通过 FTIR 来表征. 在所使用的测试波数范围内(4000~400 cm⁻¹), 1550

到 1850 cm⁻¹ 范围内的谱峰表明了三氟乙酰胺分子中羰基基团的变化, 也反映了两种前驱物分子之间的相互作用, 因此, 在图 3 中给出了该波数范围内不同物质的量之比 LiPF₆/三氟乙酰胺熔盐的红外谱图.

图 3 不同物质的量之比的 LiPF₆/三氟乙酰胺熔盐的红外谱图
Figure 3 FTIR spectra of LiPF₆/trifluoroacetamide mixture with different molar ratios

(1) 2,2,2-Trifluoroacetamide; (2) 20.0 : 80.0; (3) 30.0 : 70.0; (4) 32.5 : 67.5; (5) 35.0 : 65.0; (6) 37.5 : 62.5; (7) 40.0 : 60.0; (8) 45.0 : 55.0; (9) 50.0 : 50.0; (10) 60.0 : 40.0

图 3 中 1 为三氟乙酰胺的红外谱图, 1678 cm⁻¹ 出现的峰对应于羰基的伸缩振动峰. 在三氟乙酰胺中加入一定比例的 LiPF₆ 后, 羰基的振动峰有两个明显变化: 一是 1678 cm⁻¹ 的谱带变宽同时发生红移; 另外, 随着加入 LiPF₆ 量的增加, 在 1612 cm⁻¹ 处出现新的光谱带. 1678 cm⁻¹ 峰的红移和宽化可能是由于三氟乙酰胺分子中羰基氧原子电负性(鲍林标度, 3.44)强于羰基碳的电负性(鲍林标度, 2.55)而带有负电荷, 羰基氧与 LiPF₆ 中带正电荷的 Li⁺发生了强烈的相互作用. 在 1612 cm⁻¹ 新谱峰的出现, 可能是三氟乙酰胺分子中羰基 C=O 的伸缩振动峰由一种方式变为对称和不对称两种振动方式所引起的. 另外, 在室温下三氟乙酰胺分子之间因有氢键(N—H···O)的作用, 这使得其以固体形式存在, 但随着 LiPF₆ 的加入, 形成了 Li⁺—O 配位作用, 其和三氟乙酰胺分子之间的氢键(N—H···O)竞争羰基氧原子, 这种竞争关系削弱甚至破坏了三氟乙酰胺分子之间的氢键(N—H···O). 同时, LiPF₆ 和三氟乙酰胺分子间的相互作用也大大削弱了 LiPF₆ 分子间原有的离子键, 从而能得到室温熔融状态的离子液体. 图 4 描述了 LiPF₆ 和三氟乙酰胺可能的相互作用过程示意图.

2.2 熔盐电解液的电化学性能

从图 2 所示的低共熔相图可知, LiPF₆ 和三氟乙酰胺的物质的量之比为 37.5 : 62.5 时, 所得熔盐体系有最低

图4 LiPF_6 和三氟乙酰胺相互作用形成熔盐的过程示意图
Figure 4 Schematic interaction of LiPF_6 and trifluoroacetamide in the mixture

共熔温度(约为 $-62\text{ }^\circ\text{C}$). 考虑到其具有最宽的液态温度使用范围, 同时, 在此配比附近所得样品的粘度、密度和电导率等物理化学参数及电化学性能差别可以忽略, 以下选用在此配比附近的 LiPF_6 和三氟乙酰胺来制备熔盐, 并测试其电化学性能. 图5给出了所制 LiPF_6 和三氟乙酰胺室温熔盐电解液的温度-电导率关系曲线. 可以看出, 制备熔盐的室温电导率达到 1.30 mS/cm , 高于 LiBOB /乙酰胺体系的室温电导率, 其在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的电导率只能达到 $10^{-8}\text{ mS/cm}^{[10]}$. 并且, 从图5可以看出, 随着温度的升高, 电导率逐渐增加. 实验结果也表明, 在高温条件下体系的物理性质保持稳定, 从而为在电容器中使用打下基础.

图5 LiPF_6 和三氟乙酰胺电解液的温度-电导率关系曲线
Figure 5 Temperature-dependent of conductivity of LiPF_6 /trifluoroacetamide electrolyte

图6给出了玻碳电极在电解液中的线性扫描曲线以及使用 LiPF_6 /三氟乙酰胺熔盐电解液组装的碳-碳模拟电池的循环伏安曲线. 因为电池的能量密度与其电压的平方成正比, 因此电解液具有较宽的电化学稳定窗口非常重要. 从图6a可知, 该熔盐电解液在 $0.5\sim 5.6\text{ V}$ 范围内都非常稳定, 电化学窗口远大于水溶液电解液体系. 在使用的扫描电位范围内, 碳-碳模拟电池的循环伏安曲线都能保持较好的矩形和镜面对称性能, 如图6b所示, 具有理想的电容器性能特征. 使用该类型室温熔盐

电解液电池的工作电压能够达到 2.75 V , 是水系 EDLC 理论工作电压的两倍.

图6 (a)玻碳电极在 LiPF_6 /三氟乙酰胺电解液中的线性扫描曲线(扫描速率为 $0.5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)及(b)使用 LiPF_6 /三氟乙酰胺电解液的模拟电容器在不同电压范围的循环伏安曲线

Figure 6 (a) The linear sweep voltammetry curve of the glassy carbon electrode in LiPF_6 /trifluoroacetamide electrolyte (scan rate= $0.5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), and (b) the cyclic voltammograms of the analog cell with LiPF_6 /trifluoroacetamide electrolyte at different potential ranges

为了进一步表征所制备熔盐在不同温度条件下的性能, 测试了模拟电容器在不同温度条件下的电化学阻抗谱, 结果由图7给出.

图7 使用 LiPF_6 /三氟乙酰胺电解液的模拟电容器的交流阻抗图
Figure 7 Nyquist plots of the analog capacitor using the LiPF_6 /trifluoroacetamide electrolyte at different temperatures

结果表明,在测试温度范围内,模拟电容器除了在测得的阻抗图形上有所差别外,模拟电池表现出了很好的稳定性,表明所制备熔盐作为电解液使用时有较好的温度稳定性.从不同温度条件下所得阻抗谱来看, Nyquist 图高频区为半圆形,反映了电极过程的纯电阻行为,然而随着频率的降低,能够观察到多孔电极活性材料的离子迁移,在低频区为近似垂直的直线,电阻虚部迅速增加,显示出了电容双电层行为^[20]. 30 °C 时 Nyquist 图在高频到中频区域的倾斜角约为 45°斜线,表明扩散控制是电极动力学的主要控制步骤,此时具有较大的扩散电阻^[21]. 当温度升高到 40 °C 时,倾斜角增加,同时 45°斜线区域长度迅速变小,温度升高到 60 °C 时几乎观察不到斜线区域,说明扩散内阻随着温度升高逐渐降低.此外,等效内阻(ESR)也随着温度而发生变化,它从 30 °C 的 78.2 Ω 降低到 60 °C 的 14.3 Ω.

结合图 6 可知,随着温度的升高,扩散内阻和 ESR 逐渐降低,这主要是由于熔盐的电导率升高的缘故.随着温度的升高,模拟电容器的比容量提高,ESR 降低,表明模拟电容器在高温下具有更高的功率密度和能量密度.因此,综合模拟电容器在不同温度条件下所表现出的性能,认为所制备的熔盐电解液适合应用于碳基超级电容器中.

3 结论

将 LiPF₆ 和三氟乙酰胺按照一定的物质的量之比混合,可以制得常温下为液体的室温熔盐,该室温熔盐体系的低共熔温度约为 -62 °C. 示差扫描热量和红外光谱等实验结果表明, LiPF₆ 加入到三氟乙酰胺中可改变原有分子间的氢键作用,进而形成室温熔盐.电化学性能测试表明,该室温熔盐的电化学窗口为 ~5.6 V,拥有较高的电导率,同时随着温度的升高,使用所制备熔盐电解液的碳基模拟电容器比容量提高,ESR 降低.综合所制备熔盐电解液在不同温度条件下所表现出的性能,认为其适合应用于碳基超级电容器中.

References

- 1 Chang, J. K.; Lee, M. T.; Cheng, C. W.; Tsai, W. T.; Deng, M. J.; Sun, I. W. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*,

- A19.
- 2 McManis, G.; Fletcher, A.; Bliss, D.; Miles, M. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *190*, 171.
- 3 Caldeira, M. O. S. P.; Sequeira, C. A. C. *Molten Salt Forum* **1993**, *1*, 407.
- 4 Yu, Z.; Li, H.; Li, K.; Qin, D.; Deng, M.; Li, D. *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 895.
- 5 Xu, B.; Wu, F.; Chen, R.; Cao, G.; Chen, S.; Yang, Y. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 2118.
- 6 Liang, H.; Li, H.; Wang, Z.; Wu, F.; Chen, L.; Huang, X. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9966.
- 7 Li, Z.; Liu, L.; Cao, Q.; Wang, J.; Yan, T. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2007**, *23*, 983 (in Chinese).
(李姝, 刘磊, 曹臻, 汪继强, 言天英, 物理化学学报, **2007**, *23*, 983.)
- 8 Chen, R.; Wu, F.; Liang, H.; Mao, L. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2004**, *20*, 323 (in Chinese).
(陈人杰, 吴锋, 梁宏莹, 毛立彩, 物理化学学报, **2004**, *20*, 323.)
- 9 Chen, R.; Wu, F. *Acta Phys. Chim. Sin.* **2005**, *21*, 177 (in Chinese).
(陈人杰, 吴锋, 物理化学学报, **2005**, *21*, 177.)
- 10 Xie, B.; Li, L.; Li, H.; Chen, L. *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 688.
- 11 Chang, J. K.; Lee, M. T.; Cheng, C. W.; Tsai, W. T.; Deng, M. J.; Hsieh, Y. C.; Sun, I. W. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 3732.
- 12 Wu, F.; Chen, R.; Li, L.; Xu, B.; Chen, S.; Wang, G. *J. Power Sources* **2008**, *184*, 402.
- 13 Huang, J.; Sumpter, B. G.; Meunier V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 520.
- 14 Chen, R.; Wu, F.; Xu, B.; Li, L.; Qiu, X.; Chen, S. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A703.
- 15 Chen, R.; Wu, F.; Li, L.; Xu, B.; Qiu, X.; Chen, S. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 5184.
- 16 Chen, R.; Wu, F.; Li, L.; Qiu, X.; Chen, L.; Chen, S. *Vib. Spectrosc.* **2007**, *44*, 297.
- 17 Song, S. W.; Richardson, T. J.; Zhuang, G. V.; Devine, T. M.; Evans, J. W. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 1483.
- 18 Chen, R.; Wu, F.; Liang, H.; Li, L.; Xu, B. *J. Electrochem. Soc.* **2005**, *152*, A1979.
- 19 Li, Q.; Zuo, X.; Liu, J.; Xiao, X.; Shu, D.; Nan, J. *Electrochim. Acta* **2011**, *58*, 330.
- 20 De Levies, R. *Electrochim. Acta* **1963**, *8*, 751.
- 21 Okajima, K.; Ohta, K.; Sudoh, M. *Electrochim. Acta* **2005**, *50*, 2227.

(A1110212 Zhao, C.)