

## 高氯酸锂 - 乙酰胺 / 乙烯脲体系的二元熔盐电解质 \*

陈人杰<sup>1,2</sup> 吴 锋<sup>1,2</sup> 梁宏莹<sup>2</sup> 毛立彩<sup>1,2</sup><sup>1</sup>北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; <sup>2</sup>国家高技术绿色材料发展中心, 北京 100081

**摘要** 制备了高氯酸锂与乙酰胺和乙烯脲形成的二元低温熔盐电解质, 采用差示扫描量热法、交流阻抗法和循环伏安法分别对其热学、电化学性质进行了研究. 测试结果表明, 高氯酸锂 - 乙酰胺体系具有较好的热稳定性和高的电导性, 配比  $n(\text{LiClO}_4) : n(\text{Acetamide}) = 1.0 : 5.5$  的样品室温 (25 °C) 电导率为  $1.25 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 80 °C 电导率为  $1.15 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ; 其电化学稳定电位窗近 3 V 左右.

**关键词:** 熔盐电解质, 热学性质, 离子电导率, 高氯酸锂, 乙酰胺, 乙烯脲

**中图分类号:** O646

20 世纪 80 年代出现了一类由酰胺与碱金属硝酸盐或硝酸铵组成的低温熔盐, 研究发现, 尿素 ( $x = 0.591$ )- $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $x = 0.409$ ) ( $T_m = 63.5 \text{ °C}$ )、尿素 - 乙酰胺 -  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $T_m = 7 \text{ °C}$ ) 等硝酸盐与短链脂肪胺形成的熔盐具有明显的过冷倾向, 过冷熔体在  $-20 \text{ °C}$  下都能保持液态数日乃至数月<sup>[1-2]</sup>.

尿素 - 乙酰胺 - 碱金属硝酸盐体系的室温电导率高于  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 电化学窗口约为 2 V, 可作为电池如常温锂电池或钛和钛合金阳极氧化等表面处理的电解质, 但体系不稳定, 易析出晶体<sup>[3]</sup>. MacFarlane 等<sup>[4-6]</sup>设计出的新型低温熔盐为塑晶网络, 此种晶格具有旋转无序性且存在空位, 锂离子掺杂其中后可快速移动, 60 °C 电导率为  $2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ . 本文制备了  $\text{LiClO}_4$  与乙酰胺、乙烯脲形成的熔盐电解质, 热学、电化学性能研究表明体系具有较好的热稳定性和优良的电化学性能, 与本实验室已研究的  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiClO}_4$  为基的尿素及其衍生物<sup>[7-9]</sup>等新型室温熔融盐电解质相比,  $\text{LiClO}_4$ -乙酰胺体系具有更高的导电性, 室温下电导率为  $1.25 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和样品制备

乙酰胺 (AP,  $T_m = 81 \text{ °C}$ , 比利时 Acros 公司)、乙烯脲 ( $w > 97\%$ ,  $T_m = 132 \text{ °C}$ , 日本东京化成工业株式会社) 于  $55 \text{ °C}$  真空干燥 10 h. 无水高氯酸锂

( $\text{LiClO}_4$ , AP,  $T_m = 236 \text{ °C}$ , 比利时 Acros 公司) 于  $140 \text{ °C}$  真空干燥 12 h. 所有样品按不同摩尔配比在室温下混合, 加热到一定温度 (依不同配比而定) 形成均一液体, 然后自然冷却到室温 (25 °C) 得到低温熔盐样品. 在  $\text{LiClO}_4$ -乙酰胺体系中某些摩尔配比的样品于室温下经搅拌充分混合, 可缓慢形成液体. 所有的制备过程均在氩气气氛的手套箱 (Labmaster 130, 德国 M. 布劳恩公司) 中进行.

### 1.2 仪器及测量

熔点测定使用差示扫描量热仪 (DSC2010, 美国 TA 公司). 在手套箱中, 先将约 10 mg 样品密封于专用测量液体样品的铝坩埚中, 然后取出测量. 测量时先用液氮降温至约  $-100 \text{ °C}$ , 然后以  $5 \text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率升温至  $150 \text{ °C}$ , 在氮气流保护下测量. 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, 所用电极均为铂亮电极, 电导池常数由标准 KCl 溶液校准, 在手套箱中将样品装在玻璃试管中, 插入铂亮电极密封取出, 置于恒温箱中, 在选定温度范围内进行测量. 电化学窗口的测量采用三电极体系, 不锈钢薄片 (99.9%) 作为工作电极, 金属锂片 (99.9%) 作为对电极,  $\text{Li}/\text{Li}^+$  为参比电极. 在 CHI660A 电化学工作站上选用循环伏安方法测试, 扫描速率  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 测量温度为  $25 \text{ °C}$ , 在手套箱内将样品装入特制的三电极玻璃管中密封取出.

## 2 结果与讨论

### 2.1 热学性质分析

将不同摩尔比的  $\text{LiClO}_4$  (白色颗粒) 与乙酰胺 (无色晶体) 混合, 观察到两种物质接触面很快润湿, 并有微小液滴在称量瓶壁生成, 其中  $n(\text{LiClO}_4): n(\text{乙酰胺}) = 1.0: 5.5$  的样品经充分搅拌后形成均一液体, 在手套箱内密封保存, 可长时间保持液体状态, 体系稳定. 低于该配比的样品需在一定温度 (依不同配比而定) 下加热而形成均一液体, 自然冷却到室温后, 摩尔比  $1.0: 3.0 \sim 1: 5.0$  之间的样品在室温下静置, 可长时间保持液态, 但体系并不稳定, 略微震动或搅拌, 样品即形成固体, 这表明样品为不稳定的过冷态液体; 对于摩尔比  $1.0: 3.0$  以下的样品, 静置保存数日后, 全部变成固体; 摩尔比高于  $1.0: 6.0$  的样品, 静置  $1 \sim 2$  日后, 析出有规则外形的透明晶体, 其拉曼光谱与乙酰胺的一致.

图 1 为  $\text{LiClO}_4$  与乙酰胺体系不同配比的 DSC 曲线, 其中曲线 (1) 表示  $n(\text{LiClO}_4): n(\text{乙酰胺}) = 1.0: 2.0$  的样品, 在  $60^\circ\text{C}$  开始出现吸热趋势, 对应于样品的熔融, 在  $92.15^\circ\text{C}$  出现一个尖锐的吸热峰, 为样品的熔化温度, 此温度以上样品为液体. 曲线 (2)、(3)、(4) 分别为摩尔比  $1.0: 3.3$ 、 $1.0: 4.0$ 、 $1.0: 4.5$  的样品, 三个样品大约在  $15^\circ\text{C}$  左右开始出现吸热趋势, 分别在  $50.31^\circ\text{C}$ 、 $52.35^\circ\text{C}$  和  $53.81^\circ\text{C}$  出现尖锐的吸热峰, 为各自样品的熔化温度. 可以看出在这一摩尔比范围内样品的热学性质相近似, 体系相对稳定. 曲线 (5) 为摩尔比  $1.0: 5.5$  的样品, 在  $-35 \sim -13^\circ\text{C}$  的范围内出现一组相邻、叠加的放热峰, 是样品不同晶型形成结晶的结果. 在  $0^\circ\text{C}$  左右, 该样品开始出现吸热趋势, 在  $33.86^\circ\text{C}$  和  $45.37^\circ\text{C}$  出现

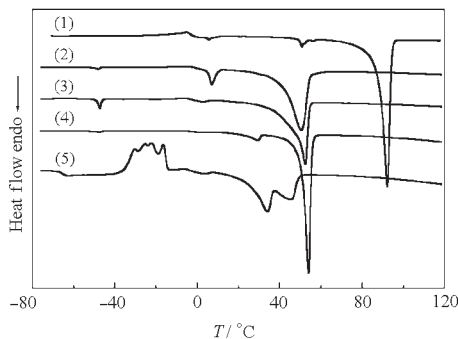


图 1  $\text{LiClO}_4$ -乙酰胺不同摩尔配比样品的 DSC 曲线  
Fig. 1 DSC curves for  $\text{LiClO}_4$ -acetamide at various molar ratios

$n(\text{LiClO}_4): n(\text{acetamide})$ : (1) 1.0: 2.0, (2) 1.0: 3.3, (3) 1.0: 4.0, (4) 1.0: 4.5, (5) 1.0: 5.5

两个相叠加的、宽而弱的吸热峰, 是不同晶形液相转变的结果,  $50^\circ\text{C}$  以上该样品全部转变为液体. 上述分析表明, 在不同摩尔配比范围内的  $\text{LiClO}_4$  与乙酰胺混合的样品, 其热学性质存在一定的差异, 但生成物质的熔融温度均显著低于二者的熔点, 结合拉曼光谱分析, 表明适宜配比的  $\text{LiClO}_4$  与乙酰胺混合后可以形成有新化合物生成的低共熔体系.

将不同摩尔配比的  $\text{LiClO}_4$  与乙烯脲 (白色颗粒) 混合, 观察到样品形成细小团簇, 接触面略有润湿, 加热到一定温度 (依不同配比而定) 形成均一液体, 然后自然冷却到室温得到样品. 室温下静置, 样品可保持液态达数日, 但最终变成固体. 图 2 为  $\text{LiClO}_4$  与乙烯脲体系不同配比的 DSC 曲线, 其中曲线 (1) 为  $n(\text{LiClO}_4): n(\text{乙烯脲}) = 1.0: 3.3$  的样品, 由于样品不同晶形转变的差异, 该曲线在  $60 \sim 90^\circ\text{C}$  范围内出现一组相间的尖锐弱峰, 并在  $119.15^\circ\text{C}$  出现一尖锐吸热强峰, 此温度以上样品为液体. 曲线 (2) 为配比  $1.0: 4.0$  的样品, 在  $85.48^\circ\text{C}$  出现一尖锐强吸热峰, 对应着样品的熔融; 在  $101.98^\circ\text{C}$  又出现一个宽而弱的吸热峰, 此温度以上样品形成液体, 与配比  $1.0: 3.3$  的样品相比, 熔融温度明显降低. 曲线 (3)、(4) 分别为摩尔比  $1.0: 4.5$  和  $1.0: 5.5$  的样品, 分别在  $70.14^\circ\text{C}$ 、 $69.59^\circ\text{C}$  出现尖锐的放热强峰, 对应于各自样品的熔融温度. 测试结果显示,  $\text{LiClO}_4$  与乙烯脲混合后生成新化合物的熔融温度均远远低于二者的熔点, 表明二者同样形成低共熔体系, 而且随着摩尔配比的不断增加, 该体系样品的热学性质逐渐趋于稳定.

由上述 DSC 测试结果可以看出,  $\text{LiClO}_4$ -乙酰胺体系的共熔温度低于  $\text{LiClO}_4$ -乙烯脲体系, 这与

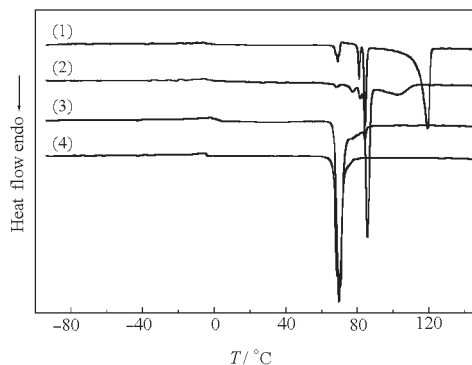


图 2  $\text{LiClO}_4$ -乙烯脲不同摩尔配比样品的 DSC 曲线  
Fig. 2 DSC curves for  $\text{LiClO}_4$ -ethyleneurea at various molar ratios

$n(\text{LiClO}_4): n(\text{ethyleneurea})$ : (1) 1.0: 3.3, (2) 1.0: 4.0, (3) 1.0: 4.5, (4) 1.0: 5.5

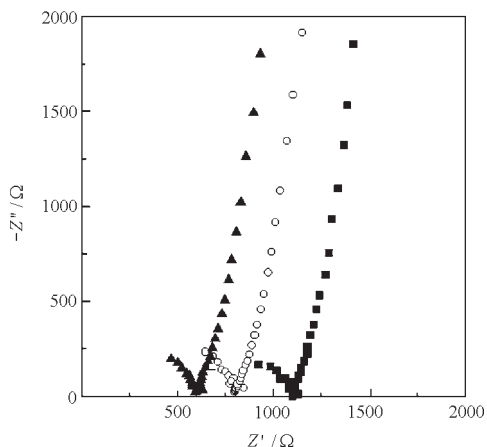


图3  $\text{LiClO}_4$ -乙酰胺不同摩尔比样品的交流阻抗谱图  
Fig. 3 AC impedance spectra for  $\text{LiClO}_4$ -acetamide at various molar ratios ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ )

$n(\text{LiClO}_4) : n(\text{acetamide})$ : (■) 1.0: 4.0, (○) 1.0: 4.5, (▲) 1.0: 5.5

$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ -乙酰胺/乙烯脲体系相同。乙酰胺分子中,其羰基氧呈负电性,通过与 $\text{Li}^+$ 配位而使 $\text{LiClO}_4$ 的离子键打开,形成大的配位阴阳离子,削弱库伦作用力,形成室温熔融盐。而乙烯脲分子较之乙酰胺分子,其分子间作用力强、空间位阻大,不利于与 $\text{Li}^+$ 配位,且配位形成的阳离子对称性高,因而 $\text{LiClO}_4$ -乙烯脲体系的熔融温度较高。但在实验过程中发现, $\text{LiClO}_4$ -乙酰胺/乙烯脲熔盐体系中某些摩尔配比的样品具有明显的过冷倾向,在低于熔融温度近 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的范围内均可长时间保持液态。

## 2.2 电化学性质分析

图3为 $\text{LiClO}_4$ -乙酰胺体系不同摩尔配比样品的交流阻抗谱图,测量频率范围为 $1\text{ Hz} \sim 100\text{ kHz}$ ,其中摩尔配比 $n(\text{LiClO}_4) : n(\text{乙酰胺}) = 1.0 : 5.5$ 的样品电导率最大,室温( $25\text{ }^\circ\text{C}$ )电导率为 $1.25 \times 10^{-3}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , $80\text{ }^\circ\text{C}$ 电导率为 $1.15 \times 10^{-2}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。图4列出了 $\text{LiClO}_4$ -乙酰胺体系电导率与温度的关系。由图4可以看出,三个配比样品随着温度的升高,电导率皆增大,在 $20 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$  ( $10^3 \cdot T^{-1}$  值为 $2.8 \sim 3.45$ )的测量范围内,电导率的对数与 $T^{-1}$ 成线性关系,符合Arrhenius关系。

图5给出了摩尔比 $n(\text{LiClO}_4) : n(\text{乙脲}) = 1.0 : 4.0$ 样品电导率与温度的Arrhenius关系。该样品在 $85.48\text{ }^\circ\text{C}$ 出现尖锐强吸热峰, $101.98\text{ }^\circ\text{C}$ 以上全部成为液体,在手套箱内配制后组装到电导电极中,密封取出置于恒温箱内进行交流阻抗谱测试。在整个测试过程中,样品始终处于亚稳态(也称过冷

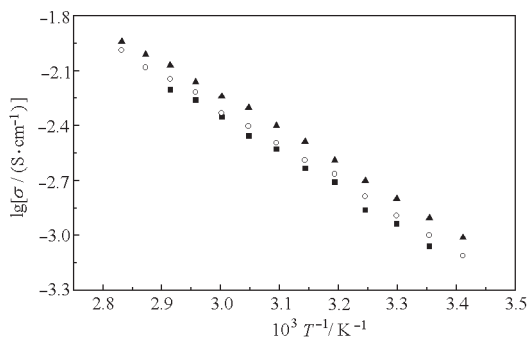


图4  $\text{LiClO}_4$ -乙酰胺不同摩尔配比样品的电导率与温度的Arrhenius关系

Fig. 4 The Arrhenius plots of conductivity for  $\text{LiClO}_4$ -acetamide composite at various molar ratios

$n(\text{LiClO}_4) : n(\text{acetamide})$ : (■) 1.0: 4.0, (○) 1.0: 4.5, (▲) 1.0: 5.5

态),为液体和晶体的混合物, $35\text{ }^\circ\text{C}$ 以下样品全部形成固态结晶。图中直线是对测量数值线性拟合的结果,可以看出在 $40 \sim 95\text{ }^\circ\text{C}$  ( $10^3 \cdot T^{-1}$  值为 $2.7 \sim 3.2$ )测量区间内电导率与温度的Arrhenius关系呈线性相关。经测试,该样品 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 电导率为 $6.42 \times 10^{-5}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , $95\text{ }^\circ\text{C}$ 电导率为 $2.80 \times 10^{-3}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。较之同等摩尔配比的 $\text{LiClO}_4$ -乙酰胺样品,电导率有所降低。与乙酰胺分子相比,乙脲分子是稳定的五元环结构,虽同样具有两个 $\text{N}-\text{H}$ 键,但分子间作用力要强于乙酰胺分子,且空间位阻大,离子迁移速率降低,因而 $\text{LiClO}_4$ -乙脲体系的粘度要大,电导率相应低些。

图6为摩尔比 $n(\text{LiClO}_4) : n(\text{乙脲}) = 1.0 : 5.5$ 样品的循环伏安曲线。其第一周氧化电位为

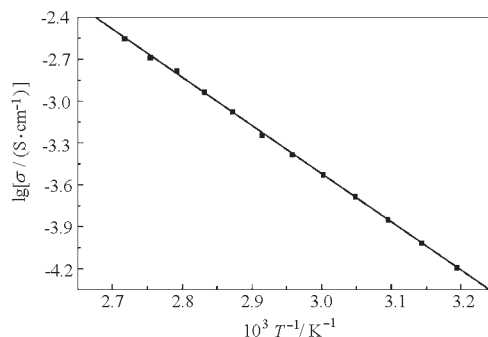


图5  $\text{LiClO}_4$ -乙脲摩尔比1.0:4.0样品的电导率与温度的Arrhenius关系

Fig. 5 The Arrhenius plots of conductivity vs temperature for  $\text{LiClO}_4$ -ethyleneurea composite at molar ratio 1.0: 4.0

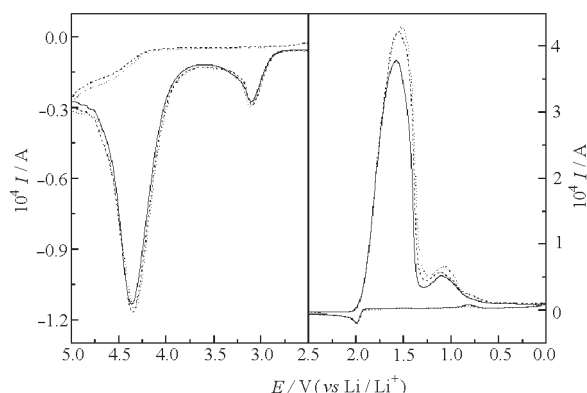


图6  $\text{LiClO}_4$ -乙酰胺摩尔配比 1.0:5.5 样品的循环伏安曲线

Fig. 6 Cyclic voltammogram for  $\text{LiClO}_4$ -acetamide at a molar ratio of 1.0:5.5 with stainless steel as the working electrode and Li foil as the reference and counter electrodes

scan rate:  $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

4.37 V (*vs*  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), 还原电位为 1.58 V (*vs*  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), 随着扫描周数的增加, 氧化峰电位逐渐稳定于 4.35 V 附近, 还原电位略有降低, 稳定于 1.5 V 左右, 体系逐渐趋于稳定. 其电化学稳定电位窗近 3 V 左右.

### 3 结论

研究表明,  $\text{LiClO}_4$ -乙酰胺、 $\text{LiClO}_4$ -乙烯脲体系适宜摩尔配比的样品具有较好的热稳定性和电化

学性能. 由于乙烯脲分子间作用力强、空间位阻大, 因而  $\text{LiClO}_4$  与乙酰胺形成熔盐体系的共熔温度略低, 离子迁移速率较高, 具有高的电导率及稳定的电化学电位窗. 可见,  $\text{LiClO}_4$ -乙酰胺体系作为完全由离子组成的液态电解质, 通过复合相关材料可开发出具有良好热稳定性、高电导率的新型电解质材料, 在锂离子电池、电容器等的电化学应用研究方面具有非常广阔的前景和价值.

### References

- 1 McMains, G. E.; Fletcher, A. N.; Bliss, D. E.; Miles, M. H. *J. Electroanal. Chem.*, **1985**, *190*: 171
- 2 Seddon, K. R. *J. Chem. Biotechnol.*, **1997**, *68*: 351
- 3 Caldeira, M. O. S. P.; Sequeira, C. A. C. *Molten. Salt. Forum.*, **1993**, (1-2): 407
- 4 MacFarlane, D. R.; Huang, J. H.; Forsyth, M. *Nature*, **1999**, *402* (16): 792
- 5 Forsyth, M.; Huang, J. H.; MacFarlane, D. R. *J. Mater. Chem.*, **2000**, (10): 2259
- 6 MacFarlane, D. R.; Forsyth, M. *Adv. Mater.*, **2001**, *13*: 957
- 7 Liang, H. Y.; Li, H.; Wang, Z. X.; Wu, F.; Chen, L. Q.; Huang, X. J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*: 9966
- 8 Liang, H. Y.; Wu, F.; Chen, L. Q.; Huang, X. J. *Chem. J. Chinese Univ.*, **2003**, *24*(2): 305 [梁宏莹, 吴锋, 陈立泉, 黄学杰. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2003**, *24*(2): 305]
- 9 Liang, H. Y.; Wu, F.; Chen, L. Q.; Huang, X. J. *Battery Bimonthly*, **2002**, *32*: 47 [梁宏莹, 吴锋, 陈立泉, 黄学杰. 电池 (*Dianchi*), **2002**, *32*: 47]

## Binary Molten Salt Electrolytes Based on $\text{LiClO}_4$ with Acetamide or Ethyleneurea\*

Chen Ren-Jie<sup>1,2</sup> Wu Feng<sup>1,2</sup> Liang Hong-Ying<sup>2</sup> Mao Li-Cai<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup>School of Chemical Engineering and Environment Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081;

<sup>2</sup>National Development Center of High Technology Green Materials, Beijing 100081)

**Abstract** Thermal and electrochemical properties of new low-temperature molten salt electrolytes based on  $\text{LiClO}_4$  with acetamide or ethyleneurea have been studied by differential scanning calorimetry, ac impedance spectroscopy and cyclic voltammetry, respectively. These electrolytes appear as liquid at room temperature through they are composed of two solids. DSC analysis shows that the  $\text{LiClO}_4$ -acetamide electrolyte has the preferable thermal stability. The conductivity of  $\text{LiClO}_4$ -acetamide electrolyte with a molar ratio of 1.0:5.5 is  $1.25 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  at  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $1.15 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  at  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , and the electrochemical window of it is about 3 V.

**Keywords:** Molten salt electrolytes, Thermal properties, Ionic conductivity, Lithium perchlorate, Acetamide, Ethyleneurea

Received: September 5, 2003; Revised: November 3, 2003. Correspondent: Wu Feng (E-mail: wufeng863@vip.sina.com; Tel: 010-68912508;

Fax: 010-68451429). \*The Project Supported by NKBRP(G2002CB211800) and the National Key Program for Basic Research of China (G2001CCA05000)