

2, 5-二巯基-1, 3, 4 噻二唑正极材料的合成及其电化学性能

吴保安, 陈白珍, 肖立新, 胡拥军, 袁 艳

(中南大学 冶金科学与工程学院, 湖南 长沙, 410083)

摘要: 以水合肼、二硫化碳为原料, 三乙胺为催化剂, 氢氧化钠为转换剂, 硫酸为酸化剂, 在 85 °C 乳液聚合得到 2, 5-二巯基-1, 3, 4 噻二唑(DMcT), 用红外光谱鉴定产物的结构; 采用交流阻抗法研究 PAn, PMOT 和 CuC_2O_4 对 DMcT 的电催化作用, 测试 PAn/DMcT 复合正极材料的充放电性能。研究表明, 最佳反应条件为: $n(\text{二硫化碳}):n(\text{氢氧化钠}):n(\text{水合肼})=3.5:1.5:1$, 酸化 pH 值控制在 0.6~1.0, 此时, 产率达到 92%; PAn 对 DMcT 的电催化作用明显, 使其阻抗从 1.28 k Ω 减小至 270 Ω ; PAn/DMcT 复合正极材料首次放电比容量为 225 mA·h/g, 与 DMcT 的 135 mA·h/g 相比, 放电比容量有明显提高。

关键词: 2, 5-二巯基-1, 3, 4 噻二唑; 乳液聚合; 交流阻抗; 充放电性能

中图分类号: TQ252.5

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2009)02-0305-06

Synthesis and electrochemical properties of cathode material of 2, 5-dimercaptor-1, 3, 4-thiadiazole

WU Bao-an, CHEN Bai-zhen, XIAO Li-xin, HU Yong-jun, YUAN Yan

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: 2, 5-dimercaptor-1, 3, 4-thiadiazole was synthesized by emulsion polymerization method at 85 °C with triethylamine as the accelerating agent, sodium hydroxide as the convert agent, sulfuric acid as the acidulant. The structure of the product was analyzed by infrared spectrum. The AC impedance method was adopted to study the catalysis effect of PAn, PMOT, CuC_2O_4 and the charge-discharge capacity of PAn/DMcT was tested. The results show that under the optimum reaction condition, i.e. $n(\text{CS}_2):n(\text{NaOH}):n(\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O})=3.5:1.5:1$ and the acidulant pH=0.6-1.0, the yield reaches up to 92%. The effect of PAn on the electrochemical activity of DMcT is very obvious, and the initial discharge capacity of PAn/DMcT reaches up to 225 mA·h/g, compared with 135 mA·h/g of DMcT.

Key words: 2, 5-dimercaptor-1, 3, 4-thiadiazole; emulsion polymerization; AC impedance; charge and discharge capacity

有机二硫化合物作为锂二次电池的正极活性材料具有非常高的比能量, 被认为是最有发展前途的活性物质之一^[1-3]。Liu 等^[4]对一系列的聚有机二硫化物正极材料进行研究, 认为在众多的有机硫化物中, 2, 5-二巯基-1, 3, 4 噻二唑(简称 DMcT)熔点较低, 熔体的

导电率也较高, 具有较高的理论比容量 (362 mA·h/g)。高永建等^[5]用硫酸肼和二硫化碳合成 DMcT, 但产率较低。吕军文等^[6]用水合肼和二硫化碳合成 DMcT, 产率较高。但由于这类物质在室温下的电化学氧化还原非常缓慢, 因而没有得到实际应用^[7]。因此, 寻找

收稿日期: 2008-06-02; 修回日期: 2008-09-11

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(06JJ2008)

通信作者: 陈白珍(1947-), 女, 湖北武汉人, 教授, 博士生导师, 从事电化学及电池正极材料研究; 电话: 0371-8877352; E-mail: yhschen@mail.csu.edu.cn

合适的电催化剂来提高 DMcT 的氧化还原反应速度成了目前的主要研究方向^[8-9]。本文作者通过乳液聚合法合成 DMcT, 并得到最佳反应条件。对 DMcT 进行掺杂, 研究其交流阻抗, 探讨电催化机理, 以寻找较好的电催化剂, 并测试其充放电曲线。

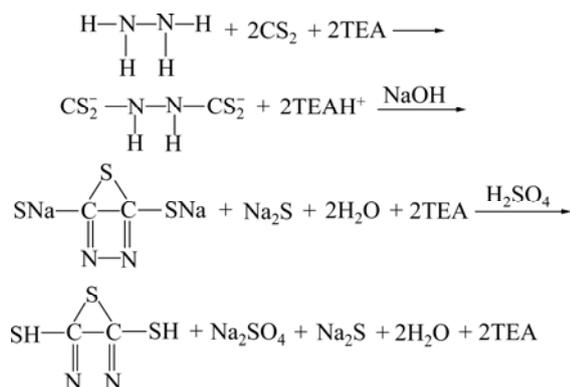
1 实验

1.1 实验原料与试剂

实验原料和试剂有: 水合肼(AR, 湖南汇虹试剂有限公司生产); 二硫化碳(AR, 国药集团化学试剂有限公司生产); 三乙胺(AR, 天津市大茂化学试剂厂生产); 氢氧化钠 (AR, 天津市风船化学试剂有限公司生产); PVDF(AR ElfAtochem, Kynar2801); NMP(南京京龙化工厂生产); Celgard 2400 微孔聚丙烯膜 (Celgard Inc.USA 生产); 1 mol/L LiPF₆/EC-DMC(深圳新宙帮化工厂生产)。

1.2 反应机理

2 个二硫化碳分子在有 3 个三乙胺存在的情况下分别取代水合肼中的 2 个氢原子, 生成中间产物 {H(CS₂)NN(CS₂)H}²⁻与 2 个 TEAH⁺; 中间产物在有强碱的条件下脱硫、氢转位; 再用稀硫酸酸化生成 DMcT。合成途径如下:



其中: TEA 即为 C₆H₁₅N(三乙胺)。

1.3 DMcT 的合成

在三颈烧瓶中加入 200 mL 蒸馏水, 然后, 在室温下加入一定量的氢氧化钠, 搅拌溶解冷却至 6~8 °C, 加入 25 mL 的水合肼, 摇匀。再加入一定量的乳化剂, 加入按配料关系设定的二硫化碳, 搅拌反应之后, 静置 2 h。在恒温磁力搅拌器上发生加热反应, 温度控制在 75~85 °C。反应 3 h, 反应停止后冷却至室温, 用硫酸进行酸化, pH 值控制在 0.6~1.0, 陈化 2 h, 抽滤、

水洗, 用四氢呋喃重结晶提纯, 在真空干燥箱中于 85 °C 烘干得到针状淡黄色产品。

1.4 电化学性能与分析测试

将 DMcT 和 PAn/DMcT 复合材料分别为正极材料与乙炔黑和 PVDF 按质量比 8:1:1 混合并研磨均匀后, 加入适量的有机溶剂 NMP 研磨成均匀糊状物后涂于铝箔上, 在 85 °C 真空干燥 12 h, 然后, 制成正极片, 以金属锂片为负极, 1 mol/L LiPF₆/EC-DME 为电解液, Celgard 2400 微孔聚丙烯膜为隔膜, 在真空手套箱中组装成 2032 型扣式电池。

使用上海辰华仪器公司的 CHI660B 型电化学工作站, 在交流信号振幅为 5 mV, 频率为 10 mHz 至 100 kHz, 于室温(25 °C)进行交流阻抗测试。使用 BTS-51 型二次电池性能检测仪(深圳新威尔多电子设备有限公司) 在室温(25 °C)测试充放电性能。

红外光谱测试在 WQF-310 傅里叶变换红外光谱仪上进行, 波数为 400~4 000 cm⁻¹, 分辨率为 2 cm⁻¹; C, H 和 N 元素采用 CHN-O-RAPID 元素分析仪(德国 Heraeus 公司生产)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 乳化剂对产率的影响

不同乳化剂对反应产率的影响如表 1 所示。由表 1 可知, 不同乳化剂对反应产率具有很大的影响, 且三乙胺和其他乳化剂相比, 在乳化剂用量相同时, 反应产物的产率较高。在实验过程中还发现, 三乙胺在碱性水溶液中有较好的溶解性, 乳化能力较强, 能加速反应, 可在 3 h 内完成反应, 且反应条件温和, 操作简便。而且以三乙胺作乳化剂, 氢氧化钠的用量可显著减少, 这是因为三乙胺能加速中间产物的生成, 从而使脱硫和氢转位易于进行^[10]。

表 1 不同乳化剂对反应的影响

Table 1 Effects of different emulsifying agent on reaction

种类	用量/mg	产率/%	熔点/°C
四丁基溴化胺	40	72.3	154~157
二乙胺	40	88	158~160
三乙胺	40	92	158~160
三丁胺	40	90	158~160

2.2 配料比与收率的关系

以三乙胺作乳化剂,在 85 °C 时水合肼和二硫化碳反应合成 DMcT,总反应时间为 3 h,二硫化碳与水合肼的摩尔比与收率的关系如图 1 所示。从图 1 可以看出,随着二硫化碳和水合肼摩尔比的增加,收率逐渐上升;当二硫化碳与水合肼的摩尔比为 3.5 时,收率最高;摩尔比继续增加,收率却下降。这是由于二硫化碳易挥发,增大二硫化碳和水合肼的摩尔比,有利于水合肼和二硫化碳的充分反应从而使收率增加;但摩尔比过高,易形成副产物多硫化物,使收率反而下降。故最佳摩尔比为 3.5。

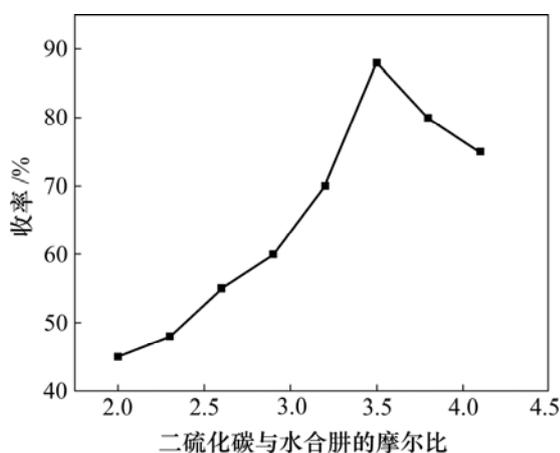


图 1 二硫化碳与水合肼的摩尔比与收率的关系

Fig.1 Relationship between mole rate of CS_2 to $N_2H_4 \cdot H_2O$ and yield

2.3 反应温度与收率的关系

以三乙胺作乳化剂,二硫化碳和水合肼(3.5:1)反应合成 DMcT,反时间为 3 h,其反应温度与收率的关系如图 2 所示。由图 2 可知,随着温度的升高,收率逐渐上升,当温度达到 85 °C 时,收率最高;继续升高温度,收率反而下降。这是由于反应是吸热加成反应,温度高有利于反应的进行,但温度过高又产生副反应,使收率下降。故反应温度以 85 °C 为宜。

2.4 反应时间与收率的关系

以三乙胺作乳化剂,在 85 °C 时二硫化碳水与合肼(3.5:1)反应合成 DMcT,其反应时间与收率的关系如图 3 所示。从图 3 可以看出,随着反应时间的增加,收率上升,在 3.5 h 时收率最高;随着时间进一步增加,收率反而下降。这是由于随着时间的增加,水合肼与二硫化碳反应接触充分,收率提高,但若时间过长,副反应发生,收率反而下降。故反应时间以 3.5 h 为宜。

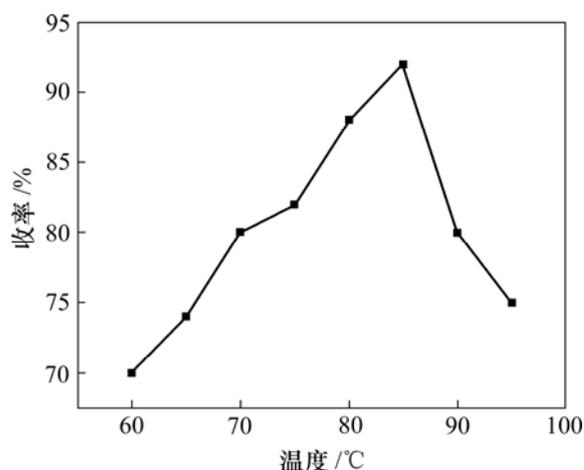


图 2 反应温度与收率的关系

Fig.2 Relationship between reaction temperature and yield

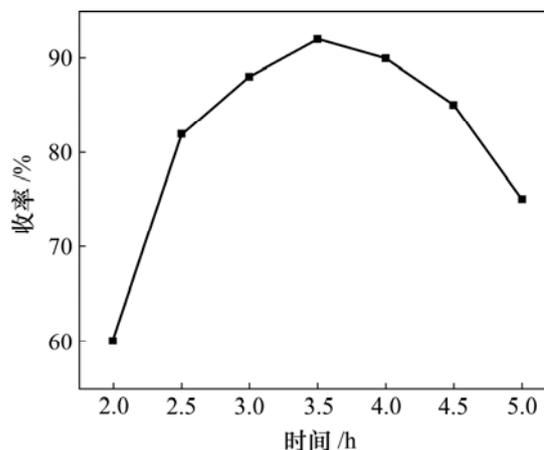


图 3 时间与收率的关系

Fig.3 Relationship between time and yield

以上结果表明,最佳的反应条件为:以三乙胺作乳化剂,反应温度为 85 °C,反应时间为 3.5 h, $n(\text{二硫化碳}):n(\text{水合肼})=3.5:1$, $n(\text{氢氧化钠}):n(\text{水合肼})=1.5:1$,酸化 pH 值为 0.6~1.0。此时,收率稳定在 92%。

2.5 DMcT 产品的红外光谱测试结果

红外光谱测试先以 KBr 压片,进行本底测试。然后,将测试样品充分磨细,取少量粉末与 KBr 混匀后压成片,进行透射光谱采集。红外光谱测试结果如图 4 所示。由表 2 及图 4 可知,合成产品红外光谱及其归属位置与标准值基本一致^[11]。

2.6 DMcT 产品元素结果

DMcT 产品的元素分析及理论计算值如表 3 所示。由表 3 可知,C,H 和 N 元素分析的试验含量(质

表 2 DMcT 的红外光谱的归属位置(标准值)

Table 2 Affiliation position of IR spectrum of DMcT (standard value)

IR 吸收位置/cm ⁻¹	3 200~2 700	2 483	1 508	1 448	1 279
归属	(N—H)	(S—H)	(C—N—H)	(C=N)	环的震动模式
IR 吸收位置/cm ⁻¹	1 083	941	712	656	
归属	(N—H)	(C=S)	(C—S—C)	(C—S—C)	

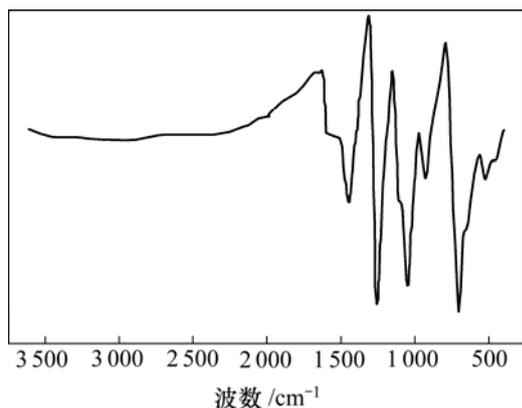


图 4 DMcT 产品的红外光谱

Fig.4 IR spectrum of DMcT

表 3 DMcT 的元素分析

Table 3 Elements analysis of DMcT w/%

分析项目	计算值	粗品试验值	重结晶后的 实验值
C	15.99	16.01	15.97
H	1.34	1.35	1.33
N	18.65	18.42	18.54

量分数,下同)与理论含量基本一致。

2.7 DMcT 产品及其掺杂后交流阻抗

图 5 所示为 DMcT 中分别掺入 PAn, PMOT 和 CuC₂O₄ 复合正极材料交流阻抗复数平面图。其中: Z_{Re} 为实部阻抗; Z_{Im} 为虚部阻抗。由图 5 可知, 在 DMcT 产品及 DMcT 中掺入 PAn, PMOT 和 CuC₂O₄ 的样品均在高频阶段呈现 1 个较明显的半圆, 在低频阶段呈现一条直线; 掺杂后电化学阻抗都明显减小, 特别是掺入 PAn 后电化学阻抗由原来的 1.28 kΩ 减小至 270 Ω。

DMcT 中掺入 PMOT 后, 两者相互作用形成电子给体-受体复合物, 促进了 DMcT 的氧化还原反应, 并使得 DMcT 的电化学阻抗减小^[12]。

DMcT 中掺入少量 CuC₂O₄ 后, 生成二聚体

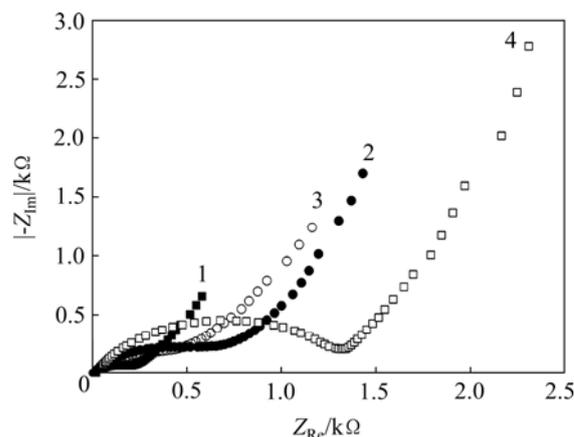
1—掺入 PAn; 2—掺入 PMOT; 3—掺入 CuC₂O₄; 4—纯 DMcT

图 5 不同掺杂 DMcT 正极交流阻抗复数平面图

Fig.5 A.C impedance plots of DMcT with different adulterations

(DMcT)₂, 其中, Cu²⁺还原为 Cu⁺, Cu⁺与 DMcT 给电子的配体形成一维线性配合物, 使其氧化还原电位降低, 从而加快电化学反应^[13]。

DMcT 中掺入 PAn 后形成的复合材料 PAn/DMcT 中两者存在电子转移^[14]等反应。PAn 作为分子集流体在充电(氧化)过程中, 还原态的 DMcT 把电子传给氧化态的 PAn 而发生氧化聚合反应, 在放电(还原)过程中, 氧化态的 DMcT(即 DMcT 聚合物)从还原态的 PAn 那里得到电子而发生还原解聚反应。这样, PAn 和 DMcT 之间通过电子或者 DMcT 的巯基与 PAn 的亚胺相互作用而发生分子与分子之间的电荷转移, 所以, 电子的传递作用很容易发生, 导致 DMcT 在 PAn 分子集流体上氧化还原反应加快^[15-16]。

2.8 DMcT 和 PAn/DMcT 充放电性能

DMcT-Li 电池的首次充放电曲线如图 6 所示。由图 6 可知, DMcT 首次充放电的比容量分别为 250 和 135 mA·h/g, 首次充放电效率为 54%, 而以 PAn/DMcT 为正极材料的首次充放电比容量如图 7 所示。从图 7 可知, PAn/DMcT 首次充放电的比容量分别为 252 和

225 mA·h/g, 首次充放电效率为 89.3%, 经过 20 次循环, 放电比容量衰减至 170 mA·h/g, 放电比容量相对于首次放电比容量衰减了 24.4%。事实上, 在放电过程 DMcT 中有些基团的可逆性比较差, 不是完全放电, 故放电比容量较低; 当加入 PAn 后, PAn 与 DMcT 达到了分子水平的融合, PAn 对 DMcT 有了明显的电催化作用, 使得这些基团的电化学活性提高, 从而提高了 PAn/DMcT 复合正极材料的循环寿命。

图 8 所示为 PAn/DMcT-Li 扣式电池在不同倍率放电速度下的放电曲线。由图 8 可知, PAn/DMcT-Li 扣式电池的放电比容量随着放电电流的增大而减少, 以 0.1C, 0.2C, 0.3C 的倍率放电时, PAn/DMcT-Li 的放电比容量分别为 225, 179 和 135 mA·h/g。这是由于充放电电流增大时, 电极极化也增大, 由于极化作用的影响, 使电池充放电不完全, 造成放电比容量减少。

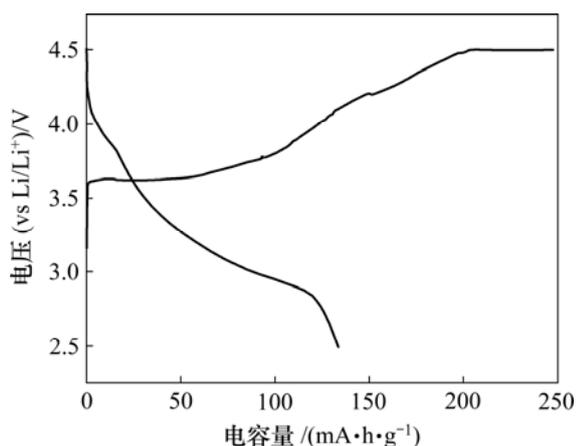
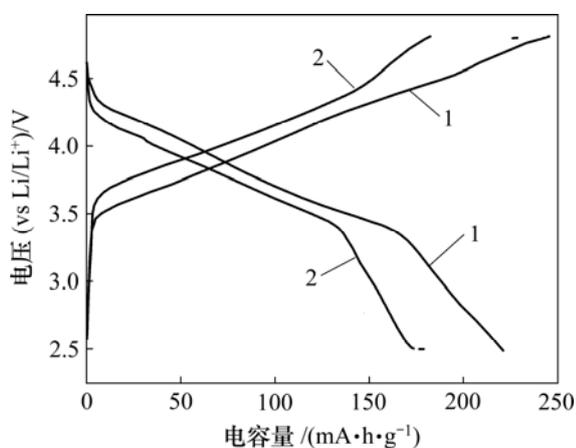


图 6 DMcT-Li 电池的首次充放电曲线(0.1C)

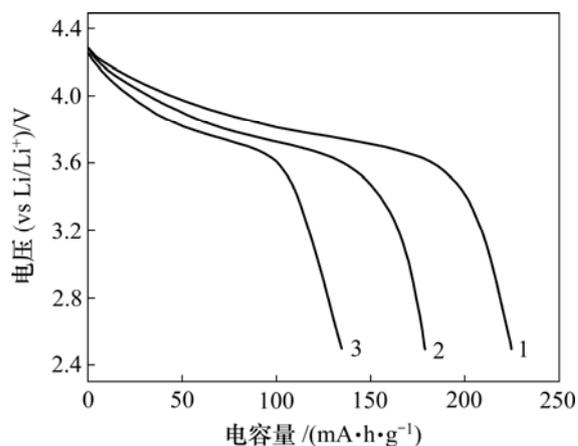
Fig.6 Initial charge/discharge curves of DMcT-Li battery



1—第 1 次; 2—第 20 次

图 7 PAn/DMcT-Li 电池的充放电曲线(0.1C)

Fig.7 Charge/discharge curves of PAn/DMcT-Li battery



1—0.1C; 2—0.2C; 3—0.3C

图 8 PAn/DMcT-Li 电池的倍率放电曲线

Fig.8 Rate discharge curves of DMcT-Li battery

3 结 论

a. 以水合肼、二硫化碳为原料, 以三乙胺为催化剂, 氢氧化钠为转换剂, 配料摩尔比为 $n(\text{二硫化碳}):n(\text{水合肼})=3.5:1$; $n(\text{氢氧化钠}):n(\text{水合肼})=1.5:1$, 硫酸为酸化剂, 酸化 pH 值控制在 0.6~1.0, 乳液聚合得到的 2, 5-二巯基-1, 3, 4-噻二唑(DMcT)产率稳定在 92%; 产品红外光谱及其归属位置与标准值基本一致; C, H 和 N 元素分析的试验值与理论值基本一致。

b. 与 PMOT 和 CuC_2O_4 相比, PAn 对 DMCT 有良好的电催化作用, 使其电化学阻抗减小至原来的 1/5; DMcT-Li 扣式电池以 0.1C 充放电时, 首次充放电容量分别为 250 和 135 mA·h/g, 首次充放电效率为 54%, PAn/DMcT-Li 扣式电池以 0.1C 充放电时, 首次充放电容量分别为 252 和 225 mA·h/g, 首次充放电效率为 89.3%, 经过 20 次循环后, 放电比容量衰减至 170 mA·h/g, 放电比容量相对于首次放电比容量衰减了 24.4%, 可见, PAn/DMcT-Li 扣式电池放电比容量有明显提高, 但大放电倍率下, 由于极化作用, 放电比容量减少。

参考文献:

- [1] 苏育志. 聚有机二硫化物储能材料的电化学性能研究[J]. 化学通报, 2001, 64(2): 295-298.
SU Yu-zhi. Studies of the electrochemical properties of organic disulfides and their polymer storage materials[J]. Chemistry Online, 2001, 64(2): 295-298.

- [2] Visco S J, Maihe C C, Jonghel C D, et al. A novel class of organo sulfur electrodes energy storage[J]. *Electrochem Soc*, 1989, 136(3): 661–664.
- [3] Liu M, Visco S J, Jonghel C D. Electrode kinetics of organodisulfide cathodes for storage batteries[J]. *Electrochem Soc*, 1990, 137(3): 750–759.
- [4] Liu M, Viso S J, De Jonghe L C, et al. Electrochemical properties of organic disulfide/thiolate redox couples[J]. *Electrochem Soc*, 1989, 136(9): 2570–2575.
- [5] 高永建, 张治军, 薛群基. 噻二唑及其衍生物的制备[J]. *化学研究*, 1997, 8(3): 60–63.
GAO Yong-jian, ZANG Zhi-jun, XUE Qun-ji. Synthesis of thiadiazole and ramification[J]. *Chemical Study*, 1997, 8(3): 60–63.
- [6] 吕文军, 曹顺安, 楼台芳, 等. 2, 5-二巯基-1, 3, 4 噻二唑合成方法改进[J]. *化学工程师*, 2003, 98(5): 26–27.
LÜ Jun-wen, CAO Shun-an, LOU Tai-fang, et al. An improved method for the synthesis of 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole[J]. *Chemical Engineer*, 2003, 98(5): 26–27.
- [7] Kaminaga A, Tatsuma T, Sotomura T, et al. Reactivation and reduction of electrochemically inactivated polyaniline by 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole[J]. *J Electrochem Soc*, 1995, 142(4): 47–49.
- [8] Oyama N, Tatsuma T, Satot T, et al. Dimercaptan-polyaniline composite electrodes for lithium batteries with high energy density[J]. *Nature*, 1995, 373(6515): 598–660.
- [9] Oyama M, Pope J M, Sotomuta T. Effects of adding copper(II) salt to organosulfur cathodes for rechargeable lithium batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(4): 47–51.
- [10] 付蕾, 刘琳, 钱建华. 2, 5-二巯基-1, 3, 4 噻二唑的合成条件研究[J]. *辽宁化工*, 2004, 33(12): 695–696.
FU Lei, LIU Lin, QIAN Jian-hua. Study on the synthesis condition of 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2004, 33(12): 695–696.
- [11] WANG Da-xi, LI Shu-yuan, YU Ying, et al. Theoretical and Experimental Studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives[J]. *Corrosion Science*, 1999, 41(10): 1911–1919.
- [12] 张敬华, 齐鲁, 舒东, 等. 聚 3-甲氧基噻吩对二巯基噻二唑的电化学改性研究[J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 2006, 42(1): 19–21.
ZHANG Jing-hua, QI Lu, SHU Dong, et al. Study on the electrochemical performance of improvement 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole(DMcT) by poly(3-methoxythiophene(PMOT))[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2006, 42(1): 19–21.
- [13] Chi Q, Tatsuma T, Ozaki M, et al. Electrochemical behavior and surface morphologic changes of copper substrates in the presence of 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole[J]. *Electrochem Soc*, 1998, 145(7): 2369–2377.
- [14] Tatsuma T, Matsui H, Shouji E, et al. Reversible electron transfer reaction between polyaniline and thiol/disulfide couples[J]. *Phys Chem*, 1996, 100(33): 14016–14021.
- [15] 邓凌峰, 李新海, 肖立新, 等. PAN/DMcT 复合膜电极的电化学性能[J]. *材料导报*, 2004, 18(1): 89–90.
DENG Ling-feng, LI Xin-hai, XIAO Li-xin, et al. Electrochemical properties of PAN/DMcT compound film cathode[J]. *Materials Review*, 2004, 18(1): 89–90.
- [16] 肖立新, 侯桃丽, 郭炳焜, 等. 纳米碳对 DMcT-PAN 正极材料电化学性能的影响[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2004, 35(5): 775–777.
XIAO Li-xin, HOU Tao-li, GUO Bing-kun, et al. Influence of nanocarbon on electrochemical properties of DMcT-PAN cathode[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2004, 35(5): 775–777.