

# 超级电容器用离子液体电解质的研究进展

李凡群，赖延清，高宏权，张治安

(中南大学冶金科学与工程学院，湖南长沙 410083)

摘要：离子液体具有热稳定性好、不挥发、电导率高、电化学窗口宽等优点，在超级电容器中作为电解质有着很好的应用前景。对离子液体作为超级电容器电解质的最近研究进展进行了介绍。

室温离子液体是一类由于阴、阳离子极不对称和空间阻碍，导致离子静电势较低，完全由离子组成的液态物质，简称为离子液体。三氯化铝和卤化乙基吡啶离子液体是第一代室温离子液体；S.John等合成出电化学稳定性更好的二烷基咪唑阳离子盐后，离子液体迅速成为研究热点。

超级电容器的比能量比锂离子电池低，在保持高比功率的同时，提高比能量是急需解决的问题。提高单体超级电容器的比能量，需要在提高工作电压的同时，提高比电容。工作电压与电解液的分解电压有关。目前，超级电容器的电解液主要有水系和有机系两种。水系电解液为硫酸溶液或氢氧化钾溶液，腐蚀性较强，且制备的单体超级电容器的工作电压低(只有约1V)。有机系电解液为四氟硼酸四乙基铵盐等电解质的有机溶液，制备的单体超级电容器的工作电压在2.5V以上；但存在有机溶剂易挥发、电导率和工作电压提高困难、有安全隐患及对环境有影响等问题。

离子液体可直接作为超级电容器的液态电解质，也可溶于有机溶剂中作为电解质盐，还可引入固体聚合物电解质，以改善相关性能。

## 1 液态电解质

离子液体的阴离子主要由二(三氟甲基磺酰)亚胺(TFSI<sup>-</sup>)、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>和PF<sub>6</sub><sup>-</sup>等构成。离子液体的阳离子主要由咪唑类、吡咯类及短链脂肪季胺盐类等有机大体积离子构成。

### 1.1 咪唑类离子液体

咪唑类离子液体的黏度低、电导率高。自1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(EMIBF<sub>4</sub>)后，咪唑类离子液体发展迅速。

1-丁基-3-甲基咪唑类(BMI<sup>+</sup>)离子液体由于黏度低、电导率相对较高，易合成，得到了广泛的研究。B.Andrea等用1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIPF<sub>6</sub>)和1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMIBF<sub>4</sub>)作为活性炭(AC)/聚三甲基噻吩(pMeT)混合电容器的电解液。与有机电解液(PC-EtNBF<sub>4</sub>)电容器相比，离子液体电容器在60 °C时的比能量、功率密度及电流效率较高。

高黏度是离子液体走向工业化应用的主要障碍之一。在低温下具有相当高的电导率和低黏度的1-乙基-3-甲基咪唑氟化盐(EMIF 2.3HF)用于超级电容器电解质的研究较多。U.Makoto等用EMIF 2.3HF作为电解液，与1mol/L Et<sub>3</sub>MeNBF<sub>4</sub>/PC电解液进行对比实验。在25 °C下，前者的电导率可达100mS/cm，后者为13mS/cm。采用EMIF 2.3HF离子液体的超级电容器，内阻相对较低(在水系和有机系电解液之间)，电容即使在低温时都高于常见的EMIBF<sub>4</sub>离子液体超级电容器。EMIF 2.3HF的分解电压仅为2V左右，导致能量密度过低；在70 °C以上时，循环性能和热稳定性(约77 °C开始失重)不理想，再加上HF的毒性，作为工业电解质的应用受到限制。

为了进一步提高咪唑类离子液体电解质的电导率，并降低黏度，同时保持较高的电化学窗口，咪唑类离子液体结合疏质子有机溶剂PC和EC作为混合电解液得到了较多的研究。A.B.McEwen等将2mol/L的EMIPF<sub>6</sub>溶解于AN中，作为超级电容器电解液，最高电导率可达60mS/cm。

咪唑类离子液体除了对阴、阳离子的选择外，阳离子的取代和阴离子的氟化也得到了一定的研究。从阳离子的取代来看，EMI<sup>+</sup>咪唑环上2号位上的H活性比较强，当H被稳定性较强的烷基取代后，离子液体的稳定性也得到了增强。Z.Zhou等用全氟离子液体[EMI]R<sub>2</sub>BF<sub>3</sub>作为超级电容器的电解质，发现稳定性和循环性能较差，尤其是循环性能损失较大(2d损失50%)，限制了实际应用。J.Barisci等采用离子液体电解质，对碳纳米管(CNT)电极进行了研究，发现CNT具有较好的活性和比电容。

L.Kavan等以BMIBF<sub>4</sub>作为电解质，对单壁CNT、双壁CNT及富勒烯电极的电化学性能进行了研究，结果表明：这些

电极材料具有明显的超级电容器特征。H.T.Liu等对以BMIPF6为电解液、中孔镍基混合稀土氧化物为阳极材料、AC为负极材料的混合电容器进行研究，电容器呈现出较高的比功率(458W/kg)和比能量(50Wh/kg)，500次循环后，电容没有明显的衰减。

离子液体还被应用于合成超级电容器聚合物电极材料的研究中。C.Arbizzani等用恒流极化法制备了P型掺杂聚合体pMeT，反应池中的溶液为EMITFSI，通过添加HTFSI而不消耗离子液体，其中的H<sup>+</sup>被还原为H<sub>2</sub>，在负极生成(MeT<sub>0.3</sub>+TFSI-0.3)<sub>n</sub>聚合体。以这种聚合体为电极材料、EMITFSI为电解质的混合电容器，呈现出250F/g的高比电容。

### 1.2吡咯烷类离子液体

吡咯烷类离子液体属于环状季铵盐，由于吡咯烷阳离子取代的不对称性而具有较低的熔点，电导率较高。

N-丁基-N-甲基吡咯二(三氟甲基磺酰)亚胺盐(PYR14 TFSI)在高温下的电化学和热稳定性优良，受到了广泛的关注。A.Balducci等用PYR14TFSI离子液体作为AC/pMeT混合超级电容器电解质，电容器在60 °C、10mA/cm<sup>2</sup>及1.5~3.6V的条件下充放电16000次后，综合性能较好，尤其是高温电容保持能力。

离子液体的能量密度和功率密度较高，说明吡咯烷类离子液体可提高混合电容器在高温(60 °C)下的电压窗口和循环寿命。A.Balducci等对使用离子液体PYR14TFSI的微孔活性炭对称电容器电解液进行了研究，电容器的电阻在40000次循环后基本没有变化(9 Ω·cm<sup>2</sup>)，60 °C时的电压窗口为3.5V，电极材料的比电容为60F/g。这种超级电容器可以作为高温电容器，在实际中使用。

M.Lazzari等研究了离子液体电解质PYR14TFSI和EMITFSI与AC界面的作用，发现阴极充电时，碳电极的电容很大程度上决定于离子液体阳离子的极化性，即取决于影响双电层的介电性和阳离子的种类；碳的多孔及界面的化学性质，也是影响电导率和离子液体极化性的重要因素。

### 1.3短链脂肪季胺盐类离子液体

短链脂肪季胺盐类离子液体最大的优点是对高比面积的活性炭稳定，比咪唑类和吡咯烷离子液体具有更高的稳定性。

T.Sato等研究了N,N-二甲基-N-乙基-N-2-甲氧基乙基铵二(三氟甲基磺酰)亚胺盐(DEMENTf2)作为超级电容器电解质的综合性能。EMENTf2呈现出很宽的液态范围，循环伏安曲线表明：电压窗口可达6V(铂电极)，室温下的电导率为4.8mS/cm，与传统有机电解液相比，比电容和库仑效率较高。Y.Kanako等发现：DEMEBF4和MEMPF4(阳离子为N-甲基-N-2-甲氧基乙基吡咯)电解质的稳定性能、高低温性能较好，电导率较高。这种离子液体和用同样的阳离子与TFSI-阴离子合成的离子液体，可提高超级电容器的高温安全性能。

## 2聚合物固态电解质

离子液体聚合物电解质兼具聚合物力学性能好以及离子液体电导率高的优点，同时提高了电容器的安全性和稳定性。一般离子液体聚合物电解质可分为两类：含离子液体的聚合物电解质；在聚合物分子上引入离子液体结构，得到离子液体/聚合物电解质。

聚合物基质主要由聚氧乙烯(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚乙烯醇(PVA)等构成。A.Lewandowska等研究了EMIBF4、EMINTf2、BMIBF4和BMIPF6等离子液体-聚合物电解质的电化学特性，发现：采用高比表面积活性炭材料时，比电容为45~180F/g。

A.Lewandowska等用上述离子液体作为超级电容器电解质，通过加入环丁砜(TMS)作为增塑剂和离子液体稀释剂，提高了电解质的电导率，其中，PAN-EMIBF4-TMS的电导率为15mS/cm(相同条件下，纯EMIBF4离子液体的电导率为13.8mS/cm)。A.Lewandowska等将PYR14TFSI、EMIBF4和BMIPF6作为离子源，分别引入PAN、PEO及PVA聚合物基质中，制成三元固体电解质。在25 °C下，不同比例聚合物体系的电导率最高可达15mS/cm，电化学窗口为3V。

A.Lewandowska等将离子液体1-甲基-3-乙基咪唑三氟甲磺酸(EMImTf)引入不同基质中，在25 °C下，电导率最高值为16.2mS/cm。J.Reiter等研究了两种聚合物电解质：聚2-乙氧基乙基-异丁烯酸酯(PEOEMA)-PC-BMIPF6和PEOEMA-PC/EC-BMIPF6。这两种聚合物电解质的电导率较高电压窗口在玻璃碳电极上为4.3~4.4V，热稳定温度可达150 °C以上，具有很好的热稳定性。

### 3结束语

咪唑类离子液体的电导率高、黏度低，在超级电容器电解质中得到了广泛的研究，但仍然需要提高部分离子液体的稳定性和循环性能；吡咯类离子液体的电化学性能优良，在高温下的循环性能和热稳定性能优异，可应用于高温电容器中；短链脂肪四元季胺盐类离子液体对大比表面积活性炭性质稳定，但是一般常温下不能构成离子液体，通过附着含氧烷基基团(如甲氧基乙基)，可降低其熔点。这类离子液体具有很宽的电压窗口、较高的电导率及很好的稳定性、高低温性能，可提高超级电容器的高温安全性能和稳定性。

研发适合用作超级电容器电解质的、性能优良的离子液体是实现离子液体超级电容器电解质工业化的重要途径。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/98794.html>