

# 一种新型有机硅离子液体电解液在超级电容器中的应用

仲皓想 赵春宝 骆 浩 张灵志\*

(中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

**摘要:** 设计合成了一种新型有机硅室温离子液体(SiN1IL), 并对其化学结构和电化学窗口进行表征, 通过与具有高介电常数的丙烯碳酸酯(PC)/低粘度的乙腈(AN)匹配组成电解液, 其离子电导率达到商业实际应用的要求( $19.6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。对以活性炭(AC)为对称电极的超级电容器的电化学性能测试表明, SiN1IL基电解液与活性炭有很好的界面相容性, 其高倍率充放电、阻抗性能优于商用四乙基四氟硼酸铵( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ )/PC电解液, 在电流密度为 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的条件下, 工作电压为 $2.7 \text{ V}$ , 其比电容为 $108 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

**关键词:** 有机硅; 离子液体; 超级电容器; 电解液; 活性炭

中图分类号: O646

## Novel Organosilicon Ionic Liquid Based Electrolytes for Supercapacitors

ZHONG Hao-Xiang ZHAO Chun-Bao LUO Hao ZHANG Ling-Zhi\*

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China)

**Abstract:** A novel room temperature organosilicon ionic liquid (SiN1IL) was synthesized and its chemical structure and electrochemical window were characterized. The ionic conductivity of SiN1IL/propylene carbonate (PC)/acetonitrile (AN) solution was  $19.6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ , comparable with the commercial electrolytes currently used in supercapacitors. The electrochemical performance of the cells using activated carbon as electrodes and SiN1IL-based formula with PC/AN as electrolytes was systematically evaluated. SiN1IL/PC electrolyte exhibited superior rate capability and lower impedance compared to a conventional electrolyte (tetraethylammonium tetrafluoroborate ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ )/PC). Upon applying a working voltage of  $2.7 \text{ V}$ , the SiN1IL/PC cell had a specific capacitance of  $108 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$  at a current density of  $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Key Words:** Organosilicon; Ionic liquid; Supercapacitor; Electrolyte; Activated carbon

### 1 引言

超级电容器作为一种新型储能元件, 因其功率密度大、循环寿命长和环境友好等优点, 在新能源发电、电动汽车、信息技术、航空航天等领域有广阔的应用前景。<sup>1-3</sup> 超级电容器的能量密度 $E$ 由材料的电容 $C$ 和电压 $U$ 决定( $E=0.5C/U^2$ ), 一般通过提高电

极材料的比容量和工作电压两种方法来改进超级电容器的能量密度。我们在致力于合成新型高比容量电极材料、改进传统电极材料、提高电极材料比容量的同时, 也开发合成了具有化学稳定好、电化学窗口宽的新型电解液来提高电容器工作电压, 它对提高电容器的比能量具有重要的意义。<sup>4,5</sup>

Received: July 2, 2012; Revised: July 18, 2012; Published on Web: July 18, 2012.

\*Corresponding author. Email: lzzhang@ms.giec.ac.cn; Tel: +86-20-37246025.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (50973112), Science and Technology Plan Project of Guangzhou Municipality, China (11A44061500), Chinese Academy of Sciences-Guangdong Collaboration Program (2010(8)), and Hundred Talents Program of Chinese Academy of Sciences.

国家自然科学基金(50973112), 广州市科技计划项目(11A44061500), 中国科学院院地合作项目(2010(8))和中国科学院百人计划项目资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

超级电容器的电解质可分为液体电解质和固体电解质,其中液体电解质根据所用的溶剂分为水系电解质和非水系电解质(绝大多数为有机电解质),固体电解质又分为有机类和无机类。水系电解液多为导电性较好的硫酸或氢氧化钾溶液,但因腐蚀性强、电化学窗口较窄等缺点而限制了其商业应用。<sup>6-8</sup>电化学窗口相对较宽的有机电解质在超级电容器中具有较高的工作电压和比能量等优点成为当今的研究热点。<sup>9,10</sup>

目前离子液体主要由二(三氟甲基磺酰)亚胺( $\text{TSI}^-$ )、 $\text{BF}_4^-$ 和 $\text{PF}_6^-$ 等阴离子与咪唑类、吡咯类及短链脂肪季胺盐类等有机阳离子构成,<sup>11,12</sup>它具有不易挥发、热稳定性好、电导率较高及电化学窗口宽等特点,在超级电容器的高安全性电解质材料中具有广阔的应用前景。传统的咪唑类或吡咯类离子液体存在电化学稳定性较差等缺点。因此,近年来愈来愈多的研究倾向于改善离子液体复合有机溶剂(PC、AN等)的物理和化学性能。<sup>13-19</sup>

我们设计合成了一种新型有机硅基季铵盐类室温离子液体(SiN1IL),并对其化学结构和电化学窗口进行了分析表征。以SiN1IL与丙烯碳酸酯(PC)/乙腈(AN)匹配组成电解液,组装为活性炭电极超级电容器。通过循环伏安(CV)、恒电流充放电、阻抗、漏电及其自放电等方式对其电化学性能进行了系统研究。

## 2 实验

### 2.1 SiN1IL离子液体的合成

SiN1IL离子液体的合成方法见文献<sup>20</sup>,其结构式见图1。核磁数据如下。

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3.79 (m, 2H, N—C—CH<sub>2</sub>—O), 3.50 (m, 2H, N—CH<sub>2</sub>—C—O), 3.18 (s, 9H, —N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 3.16 (s, 2H, Si—CH<sub>2</sub>—O), 0.02 (s, 9H, —Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)。

<sup>13</sup>C-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 122.98, 120.85, 118.72, 116.60, 68.76, 66.27, 66.12, 4.49, -3.31。

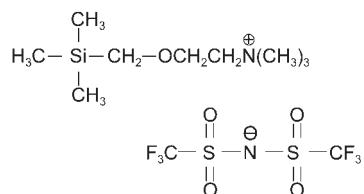


图1 SiN1IL离子液体的化学结构式

Fig.1 Chemical structure of SiN1IL ionic liquid

### 2.2 电极的制备与扣式电容器的组装

电容器的正负极活性物质均采用南京先锋材料有限公司提供的比表面积为 $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的活性炭,导电剂为深圳微峰电子公司提供的乙炔黑,粘结剂选用上海名列化工科技有限公司提供的聚四氟乙烯(PTFE),隔膜为上海汇普工业化学品有限公司提供的多孔聚丙烯隔膜,离子液体电解质(自制),PC(99.9%)和AN试剂(99.9%)由广州市金华大化学试剂有限公司提供。超级电容器的制备方法为:按85:10:5的质量比,称取活性炭、乙炔黑和60%PTFE乳液,加入适量无水乙醇,在玛瑙研钵中研磨混合,调成糊状浆料,用玻璃棒于铝箔衬底之上涂成适宜厚度的薄片,60 °C烘至半干,用辊压机压平,得到20–30 μm厚的薄膜,切割成直径16 mm的电极片,在100 °C下真空干燥10 h,然后转移至手套箱中备用。以SiN1IL/PC或SiN1IL/PC/AN为电解液,多孔聚丙烯为隔膜,组装成对称型超级电容器。将组装好的超级电容器放置8 h后,使得电解液充分润湿电极,对其进行电化学性能测试。

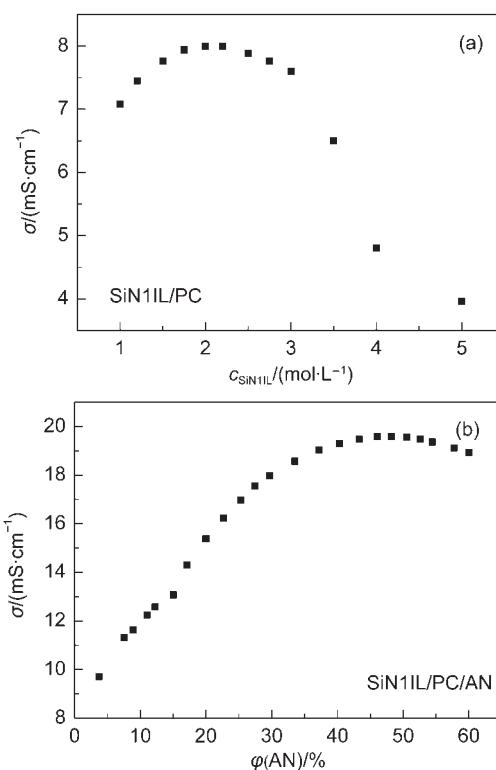


图2 (a) SiN1IL/PC体系的离子电导率与SiN1IL浓度的关系曲线; (b) SiN1IL/PC/AN体系中AN体积含量与离子电导率的关系曲线

Fig.2 (a) Plot of conductivity with different SiN1IL concentrations in SiN1IL/PC system; (b) plot of conductivity with volume fraction of AN in SiN1IL/PC/AN system

### 2.3 电化学性能测试

电导率的测定使用 DDS-310 型电导率仪(广州北锐精密仪器), 在室温条件下, 以铂黑为电极, 对不同浓度的 SiN1IL/PC 和 SiN1IL/PC/AN 进行电导率测试。核磁共振在 Bruker DSX600 (Germany) 仪器上测试。线性扫描伏安(LSV)、循环伏安(CV)和交流阻抗测试在 IM6 (Germany) 电化学工作站上进行。线性电位扫描测试采用三电极系统, 铂为工作电极, 锂片为对电极和参比电极, 扫速为  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 电压扫描区间在  $-0.5 - 5.5 \text{ V}$ 。循环伏安电位扫描区间为  $0 - 3.0 \text{ V}$ 。交流阻抗测试采用的交流信号频率范围为  $0.01 \text{ Hz} - 100 \text{ kHz}$ , 交流电位幅值为  $5 \text{ mV}$ 。在电池性能测试仪(中国深圳新威尔)上进行恒流充放电测试计算材料的比电容, 电压范围为  $0.01 - 2.70 \text{ V}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 SiN1IL/PC 和 SiN1IL/PC/AN 的电导率

PC 具有高的介电常数( $64.9$ ), 通过添加 PC 有助于离子液体正负离子的离解, 从而提高电解液的离子电导性能。<sup>21</sup> 考察了不同摩尔浓度 SiN1IL/PC 的室

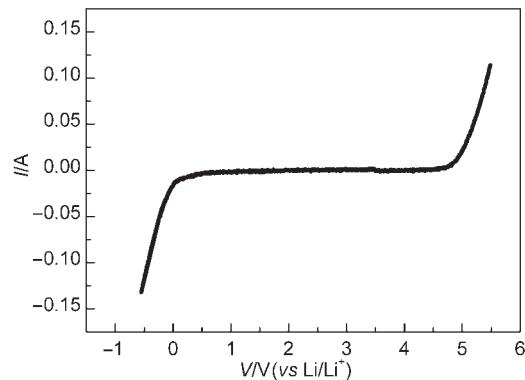


图3 SiN1IL 体系线性扫描伏安曲线

Fig.3 Linear sweep voltammograms of SiN1IL system

温离子电导率, 当 SiN1IL/PC 浓度为  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, SiN1IL/PC 的电导率达到最大( $8.0 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 图 2(a))。因此, 以下所有的测试选择在  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  SiN1IL/PC 来进行。为了进一步改善其电导性能, 以  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  SiN1IL/PC 为基础, 考察了添加低粘度 AN 对其电导率的影响(图 2(b)), 随着 AN 添加量的增加, 离子电导率随之增大; 当添加体积分数为  $48\%$  的 AN 时, SiN1IL/PC 的电导率达到最大值( $19.6 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), 已达到商业超级电容器对电解液电导率

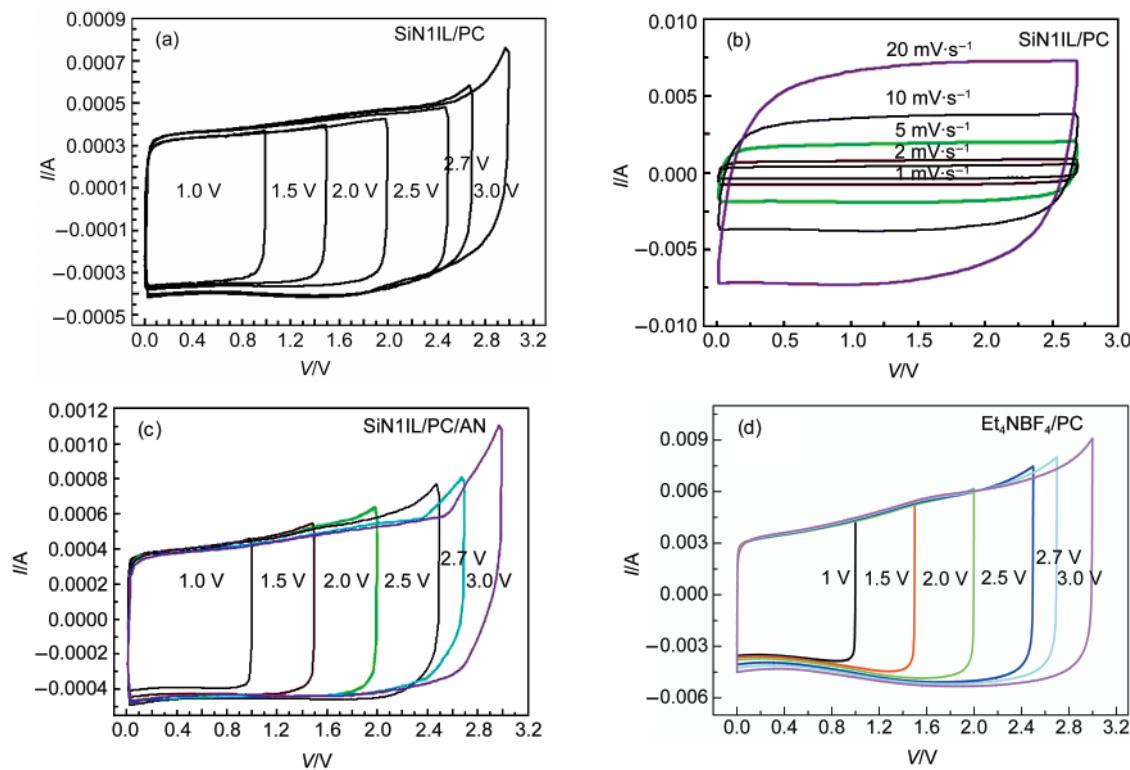


图4 不同电解液中活性炭(AC)电极的循环伏安曲线

Fig.4 Cyclic voltammogram (CV) curves of active carbon (AC) electrode in different electrolytes

- (a) CV curves of capacitor with cut-off voltages from 1.0 to 3.0 V in SiN1IL/PC;
- (b) CV curves of capacitor in SiN1IL/PC at different scan rates;
- (c) CV curves of capacitor with cut-off voltages from 1.0 to 3.0 V in SiN1IL/PC/AN;
- (d) CV curves of capacitor with cut-off voltages from 1.0 to 3.0 V in  $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$

的要求.

### 3.2 纯 SiN1IL 的线性电位扫描

电化学稳定性是硅基离子液体作为电解液的重要特征. 图3是纯硅基离子液体SiN1IL的线性电位扫描曲线, 其中Pt作为工作电极, 锂片作为对电极和参比电极. 从图中可知, 硅基离子液体阳离子的还原电位在0.0 V (vs Li/Li<sup>+</sup>), 接近于锂的还原电势, 阴离子的氧化电位在4.7 V (vs Li/Li<sup>+</sup>), SiN1IL的电化学窗口达到4.7 V.

### 3.3 循环伏安性能

我们研究了SiN1IL/PC电解液组装的超级电容器, 在不同截止电压(1–3 V)内的循环伏安性能(图4). 以1 mV·s<sup>-1</sup>扫速扫描, 当电位升高到2.7 V, 循环伏安曲线仍呈对称的矩形, 说明活性炭电极具有很好的可逆性, 显示出良好的双电层电容特性(图4(a)). 此外, 以SiN1IL/PC为电解液, 在0–2.7 V电压范围内, 以1–20 mV·s<sup>-1</sup>扫描速率进行了循环伏安测试(图4(b)), CV曲线都能保持较好的矩形形状, 表现出良好的倍率性能. 以SiN1IL/PC/AN为电解液, 在不同截止电压范围(1–3 V)内, 以1 mV·s<sup>-1</sup>扫速扫描, 当电位升高到2.7 V, 循环伏安曲线仍呈对

称的矩形, 表现为典型的双电层电容特性(图4(c)), 与商用四乙基四氟硼酸胺(Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>)/PC电解液在相同测试条件下的循环伏安特性相近(图4(d)).<sup>22</sup>

### 3.4 倍率及循环性能

倍率性能是反应电容器质量性能的一个重要指标. 当电流密度为20 mA·g<sup>-1</sup>时, SiN1IL/PC为电解液, 活性炭电极的比电容为120 F·g<sup>-1</sup>; 电流密度增大到1000 mA·g<sup>-1</sup>时, 比电容仍能达到108 F·g<sup>-1</sup>(图5(a)), 表现非常好的大电流充放电性能. SiN1IL/PC/AN电解液在20和1000 mA·g<sup>-1</sup>电流密度下的比电容分别为114和102 F·g<sup>-1</sup>(图5(b)). 作为对比实验, Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC电解液在电流密度为20 mA·g<sup>-1</sup>时, 活性炭电极的比电容达到150 F·g<sup>-1</sup>; 当电流密度为1000 mA·g<sup>-1</sup>时, 比电容仅为82 F·g<sup>-1</sup>. 可见, 有机硅离子液体电解液体系比商用Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC具有更好的大电流充放电性能. 当电流密度为200 mA·g<sup>-1</sup>, SiN1IL/PC电解液活性炭电容表现出优良的循环性能, 260次充放电循环后比电容保持在100 F·g<sup>-1</sup>, 库仑效率为97%, 与Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC电解液电化学性能相近(图5(c, d)).<sup>23</sup>

### 3.5 交流阻抗

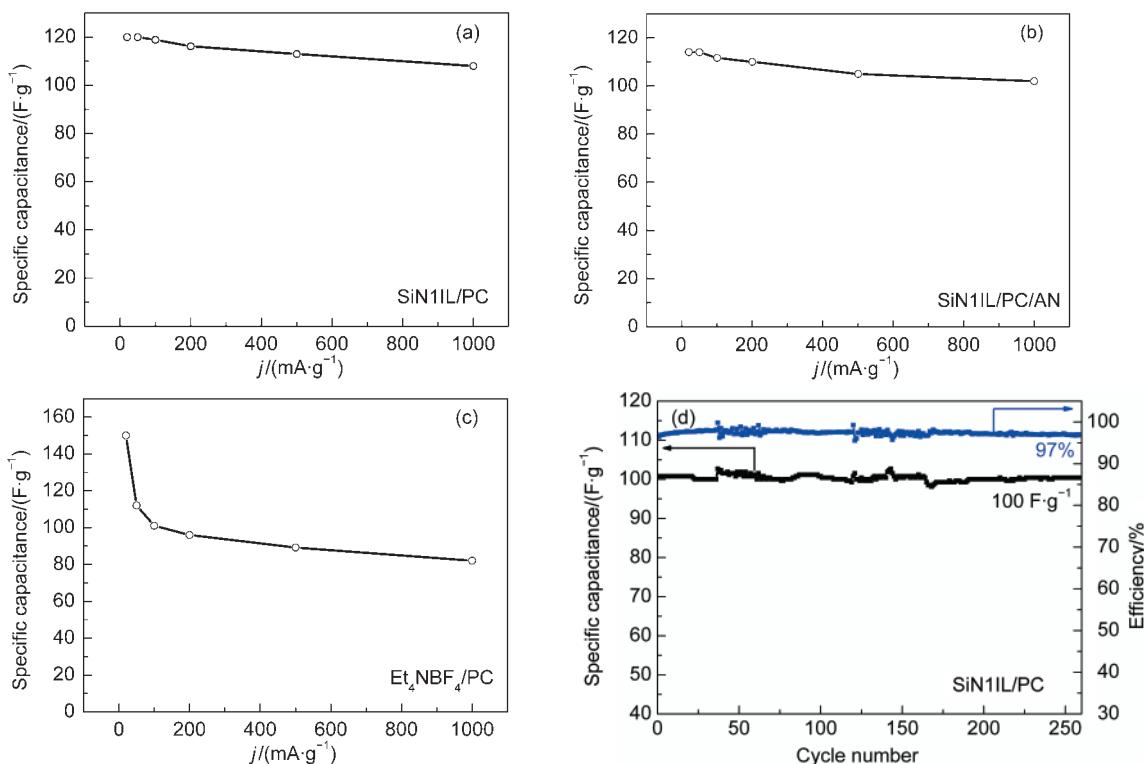


图5 不同电解液中活性炭电极的倍率性能(a–c)和SiN1IL/PC活性炭电极的循环稳定性曲线(d)

Fig.5 Rate capability of AC electrode at different electrolytes (a–c) and cycle curves of AC electrode in SiN1IL/PC electrolytes (d)

图6是在开路状态下, 活性炭电极在不同电解液的Nyquist曲线。高频段半圆弧的直径代表电荷转移电阻( $R_{ct}$ )。 $R_{ct}$ 反映的是电位恒定时, 电极极化过程中电荷穿过电极和电解质溶液界面过程的难易程度,  $R_{ct}$ 数值愈小, 电荷转移过程愈容易进行。<sup>24</sup>活性炭电极在SiN1IL/PC和SiN1IL/PC/AN中的 $R_{ct}$ 分别为8.5、10 Ω, 都小于活性炭电极在Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC中的 $R_{ct}$ (15 Ω)。由于电极材料相同, 电子传递阻抗的差别可以消除, 极化电阻如此大的差异只能来源于电解液的不同, 可能的原因是有机硅离子液体SiN1IL是有机/无机双亲性化合物, 使得电解液与电极材料有良好的界面相容性, 有利于电解液在电极表面形成

双电层。<sup>21,25</sup>

### 3.6 漏电性能

电容器的漏电流是一个非常重要的性能指标, 用来表征电容器的绝缘安全性能。在恒压条件下, 漏电时间为180 min, 测试电容器的电流-时间曲线, 确定其漏电流。SiN1IL/PC和SiN1IL/PC/AN电解液组装的电容器漏电流分别为0.06和0.021 mA(图7(a, b))。而Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC作为电解液组装的电容器漏电流为0.037 mA(图7(c))。相对于Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC或SiN1IL/PC, SiN1IL/PC/AN电解液在超级电容应用中有更好的绝缘安全性能。

### 3.7 自放电性能

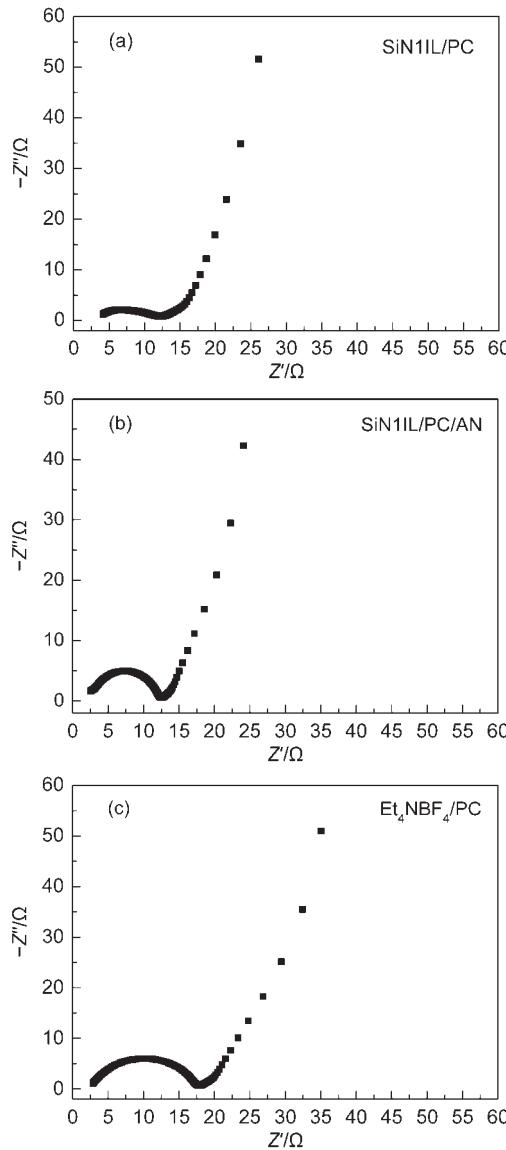


图6 不同电解液中AC电极的交流阻抗

Fig.6 Nyquist plots of AC electrode in different electrolytes

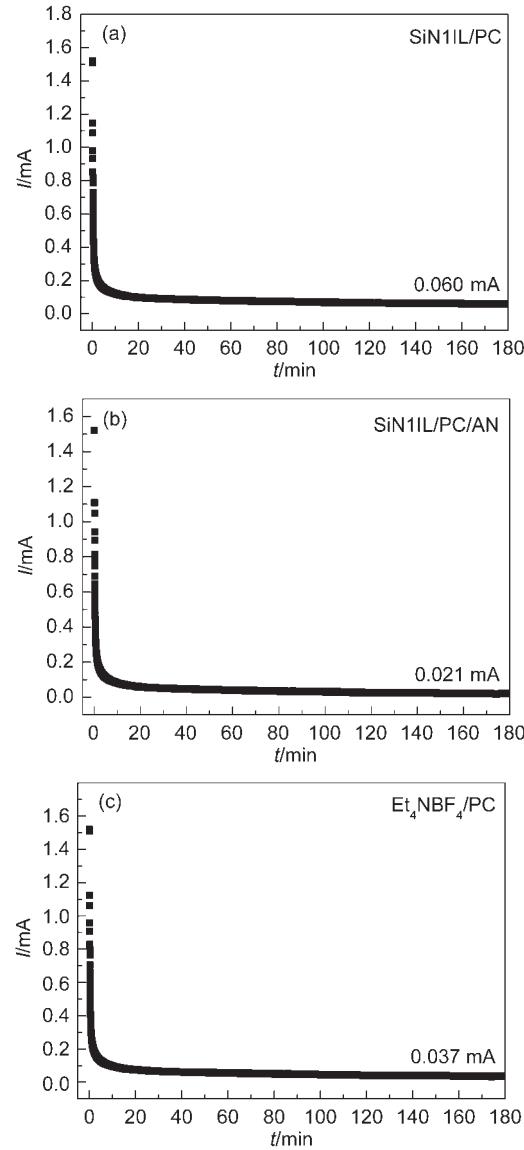


图7 AC电极在不同电解液中的漏电性能

Fig.7 Leakage current of AC electrode in different electrolytes

不加任何负载条件下, 测试电容器的电压-时间曲线, 自放电时间 120 min, 得自放电曲线。电容器的自放电电压越高或自放电时间越长, 表明电容器贮存电荷的能力越强。通过测量电容器的自放电电压, 可以对比不同电容器之间贮存电荷的能力, 这样能更好地反映电容器的可靠性。经过 120 min 自放电, SiN1IL/PC 和 SiN1IL/PC/AN 电解液组装的电容器的电压分别为 2.20 和 2.54 V(图 8(a, b))。而 Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC 作为电解液组装的电容器, 经过 120 min 自放电, 电容器电压为 2.2 V(图 8(c))。可见, SiN1IL/PC/AN 电解液的保压性能要优于 SiN1IL/PC 或 Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC, 与其漏电流小于 SiN1IL/PC 和 Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC。

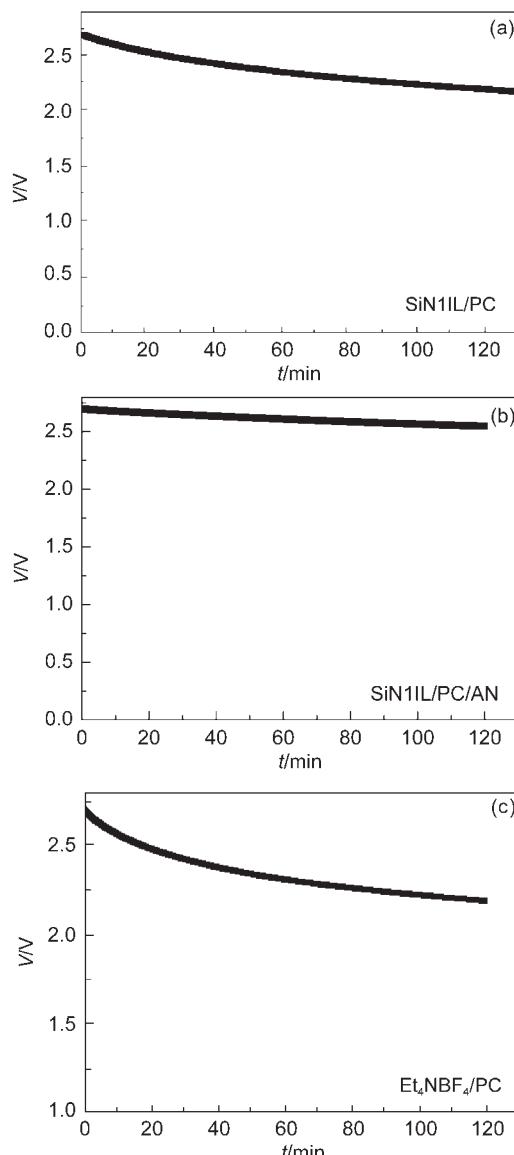


图 8 活性炭电极在不同电解液中的自放电性能  
Fig.8 Self-discharge of AC electrode in different electrolytes

PC 的结果是一致的。

#### 4 结 论

设计合成了一种新型有机硅离子液体 SiN1IL, 并与高介电常数丙烯碳酸酯(PC)匹配用于超级电容器。结果表明 SiN1IL/PC 电解液在高倍率充放电、阻抗方面优于目前商用的 Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC 电解液, 其中 SiN1IL/PC 电解液在 1000 mA·g<sup>-1</sup> 电流密度下比电容达到 108 F·g<sup>-1</sup>, 而商用 Et<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>/PC 电解液比电容仅为 82 F·g<sup>-1</sup>。此外, 通过对该电解质与 PC/AN 匹配成电解液组装的超级电容性能研究, 发现 SiN1IL/PC 在倍率性能和阻抗方面优于 SiN1IL/PC/48% AN; 而在绝缘安全性及自放电性能方面 SiN1IL/PC/48% AN 优于 SiN1IL/PC。本文设计合成的离子液体 SiN1IL 与 PC 或 AN 能很好地匹配, 用于超级电容器电解液有着较好的应用前景。

#### References

- (1) Aricò, A. S.; Bruce, P.; Scrosati, B.; Tarascon, J. M.; Schalkwijk, W. V. *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366. doi: 10.1038/nmat1368
- (2) Pandolfo, A. G.; Hollenkamp, A. F. *J. Power Sources* **2006**, *157*, 11. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.02.065
- (3) Arbizzani, C.; Mastragostino, M.; Soavi, F. *J. Power Sources* **2001**, *100*, 164. doi: 10.1016/S0378-7753(01)00892-8
- (4) Arulepp, M.; Permann, L.; Leis, J.; Perkson, A.; Rumma, K.; Jänes, A.; Lust, E. *J. Power Sources* **2004**, *133*, 320. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.03.026
- (5) Ding, M. S.; Xu, K.; Zheng, J. P.; Jow, T. R. *J. Power Sources* **2004**, *138*, 340. doi: 10.1016/j.jpowsour.2004.06.039
- (6) Lazzari, M.; Mastragostino, M.; Soavi, F. *Electrochim. Commun.* **2007**, *9*, 1567. doi: 10.1016/j.elecom.2007.02.021
- (7) Jayalakshmi, M.; Rao, M.; Choudary, B. M. *Electrochim. Commun.* **2004**, *6*, 1119. doi: 10.1016/j.elecom.2004.09.004
- (8) Wang, Y. G.; Xia, Y. Y. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 3223. doi: 10.1016/j.electacta.2005.09.013
- (9) Wang, H. Q.; Li, Z. S.; Huang, Y. G.; Li, Q. Y.; Wang, X. Y. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3883. doi: 10.1039/c000339e
- (10) Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R. S. *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3498. doi: 10.1021/nl802558y
- (11) Balducci, A.; Bardi, U.; Caporali, S.; Mastragostino, M.; Soavi, F. *Electrochim. Commun.* **2004**, *6*, 566. doi: 10.1016/j.elecom.2004.04.005
- (12) Wu, F.; Chen, R. J.; Wu, F.; Li, L.; Xu, B.; Chen, S.; Wang, G. *Q. J. Power Sources* **2008**, *184*, 402. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.04.062
- (13) Li, F. Q.; La, Y. Q.; Gao, H. Q.; Zhang, Z. A. *Battery* **2008**, *38*, 63. [李凡群, 赖延清, 高宏权, 张治安. 电池, **2008**, *38*, 63.]

- (14) Chen, R. J.; Zhang, H. Q.; Wu, F. *Prog. Chem.* **2011**, *23*, 366.  
[陈人杰, 张海琴, 吴 锋. 化学进展, **2011**, *23*, 366.]
- (15) Xu, K. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303. doi: 10.1021/cr030203g
- (16) Thamra, A.; Daniel, L.; Bénédicte, C. M. *J. Power Sources* **2012**, *201*, 353. doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.115
- (17) Krause, A.; Balducci, A. *Electrochem. Commun.* **2011**, *13*, 814. doi: 10.1016/j.elecom.2011.05.010
- (18) Lalia, B. S.; Yoshimoto, N.; Egashira, M.; Morita, M. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 7426. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.05.040
- (19) Kühnel, R. S.; Böckenfeld, N.; Passerini, S.; Winter, M.; Balducci, A. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 4092. doi: 10.1016/j.electacta.2011.01.116
- (20) Zhang, L. Z.; Zhao, X. Y.; Luo, H. Organosilicon Based Ionic Liquids as Electrolytes for Electrochemical Energy Storage Devices. China Patent 201010265833.2, 2012-03-14. [张灵志, 赵欣悦, 骆 浩. 有机硅醚室温离子液体电解质材料及其在电化学储能器件中的应用: 中国, 201010265833.2[P], 2012-03-14]
- (21) Tse, K. Y.; Zhang, L. Z.; Baker, S. E.; West, R.; Hamers, R. J. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5734. doi: 10.1021/cm0714842
- (22) Lazzari, M. *Electrode Materials for Ionic Liquid Based-Supercapacitors*. Ph. D. Dissertation, Università di Bologna, Bologna, 2010.
- (23) Cazorla-Amoro, D.; Lozano-Castello, D.; Morallon, E.; Bleda-Martinez, M. J.; Linares-Solano, A.; Shiraishi, S. *Carbon* **2010**, *48*, 1451. doi: 10.1016/j.carbon.2009.12.039
- (24) Balducci, A.; Dugas, R.; Taberna, P. L.; Simon, P.; Plée, D.; Mastragostino, M.; Passerini, S. *J. Power Sources* **2007**, *165*, 922. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.12.048
- (25) Frackowiak, E.; Lota, G.; Pernak, J. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 164104. doi: 10.1063/1.1906320