BF₄⁻和 TFSI⁻系列室温离子液体绿色电解液的电化学性能

章正熙 高旭辉 杨立*

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240. * 联系人, E-mail: liyangce@sjtu.edu.cn)

摘要 选择亲水型甲基烷基咪唑四氟硼酸盐和憎水型甲基烷基咪唑二(三氟甲基磺酰)亚胺盐两个系列的离子液体作为电解液, 系统研究了纯离子液体及离子液体/混合有机溶剂 EC-DMC-DEC(1:1:1, 质量比)体系的电化学性能. 实验发现: 对于纯离子液体, 在较低的温度范围内(298 ~ 323 K), 电导率与温度的关系符合 Arrhenius 方程, 在更广的温度范围内, 四氟硼酸盐系列离子液体符合 VTF 方程, 而二(三氟甲基磺酰)亚胺盐系列有偏差. 两个系列的离子液体的电化学窗口都在 4 V 左右. 对于离子液体/有机溶剂混合体系, 随着浓度的增加, 电导率有一最大值出现.

关键词 室温离子液体 甲基烷基咪唑四氟硼酸盐 甲基烷基咪唑二(三氟甲基磺酰)亚胺盐 电解液 电化学性能

随着高度信息化、环境共生以及老龄化社会的到来, 对可移动的清洁能源有更大的期待. 由于有机溶剂与无机盐组成的传统电解液的固有缺陷使其无法适应发展的需要, 因此寻找新型的电解液迫在眉睫. 室温离子液体(room temperature ionic liquid)也称为室温熔融盐(room temperature molten salt), 即在较宽的温度范围(包括室温)内完全由离子组成的液体物质, 具有一系列优异的特性, 比如高的离子电导率, 宽的电化学窗口, 极低的蒸气压及热稳定性等, 极有可能成为下一代新型绿色电解液. 氯化铝负离子(AlCl₄⁻)系列是被最早研究的室温离子液体^[1], 但由于其对水和空气敏感, 最近非氯化铝负离子室温离子液体的研究成为了热点^[2-12]. 目前研究的离子液体一般采用杂环作为阳离子骨架, 其中甲基咪唑阳离子类离子液体电解液电导率最高, 其次是甲基咪唑类离子液体电解液^[6]. 但是, 甲基咪唑价格昂贵, 故甲基咪唑类被认为是最有应用前景的离子液体. 阴离子的种类很多, 比如 BF₄⁻, PF₆⁻, F(HF)_n⁻, TFSI⁻ 等. 其中含 F(HF)_n⁻ 的离子液体电导率很高, 但其合成条件苛刻^[5], 人们对其他阴离子更为关注. Watanabe 等人^[8,11]还对不同阴离子系列的离子液体电化学性能进行了半定量研究. 尽管如此, 对离子液体电化学性能的研究多数仅为定性研究^[2-7,9-10,12], 还不够系统. 在本文中, 我们选择亲水型甲基烷基咪唑四氟硼酸盐和憎水型甲基烷基咪唑二(三氟甲基磺酰)亚胺盐两个系列的室温离子液体, 采用 Arrhenius 方程和 VTF 方程对其

电化学性能进行了系统的半定量研究, 意在探讨不同阳离子对离子液体电化学性能的影响. 同时, 为了探索其作为电解液应用的可能性, 选择目前锂离子电池中最常用的溶剂 EC-DMC-DEC(1:1:1, 质量比), 组成混合型电解质, 并初步研究了其电化学性能.

1 实验

() 试剂. 1-甲基咪唑(Acros 公司, 纯度 99%); 溴乙烷、1-溴丙烷、溴代正丁烷(化学纯, 国药集团化学试剂有限公司), 蒸馏收集稳定馏分; 氟硼酸铵(化学纯, 上海试剂三厂); 二(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI, 分析纯, 森田化学工业株式会社); 碳酸乙烯酯 EC, 碳酸二甲酯 DMC, 碳酸二乙酯 DEC(电池级, 国泰华荣化工新材料有限公司), 其他所用试剂均为分析纯.

() 离子液体性能测定. 本文研究的离子液体如表 1 所示.

上述离子液体采用二步法制备^[2,9-11], 路线如图 1.

产物经提纯后, 在 80 °C 下真空干燥 12 h, 最后加入 4A 分子筛放于干燥器中备用. 离子液体的结构由 ¹H NMR (Mercury Yplus 400)表征, 表征数据与所期望的结构组成相符.

离子液体水含量根据卡尔·费休法由水分测定仪(Metrohm 73KF Coulometer)测定, 其中, TFSI⁻系

表 1 研究的离子液体

离子液体	阳离子	阴离子
EMIBF ₄		BF ₄ ⁻
PMIBF ₄		BF ₄ ⁻
BMIBF ₄		BF ₄ ⁻
EMITFSI		TFSI ⁻
PMITFSI		TFSI ⁻
BMITFSI		TFSI ⁻

图 1 离子液体制备路线

列水含量均在 30×10^{-6} 以下; 而 BF₄⁻ 系列亲水, 即使在真空干燥一段时间后, 水含量仍在 $(300 \sim 500) \times 10^{-6}$ 之间, 在现有条件下继续减少其水含量是困难的, 因为在更高的温度下, BF₄⁻ 和残留水分容易发生水解反应。

电导率采用 DDS-11A 型数字电导率仪在 N₂ 气氛下测量。电导电极 of DJS-1C 型(黑), 电极常数为 0.95/298 K。温度使用水浴槽控制, 控温精度为 ± 1 K。

离子液体的密度采用比重计测量; 黏度采用 $\Phi 2.0$ mm 品氏黏度计测量。电化学窗口采用 HSV-100 电化学工作站及三电极体系测量。三电极体系中工作电极和对电极为 $\Phi 2$ mm 铂盘电极, 参比电极为铂丝电极。每次测量前电极用 $0.3 \mu\text{m}$ α -氧化铝粉打磨, 用二次蒸馏水洗净, 干燥后使用。上述测量均在氩气氛的手套箱中进行($[\text{O}_2] < 1 \times 10^{-6}$, $[\text{H}_2\text{O}] <$

1×10^{-6})。

2 结果与讨论

2.1 离子液体的电导率

本文研究的离子液体的物理性能测定结果列于表 2。

离子液体电导率可由下式表示^[2]:

$$\sigma = \frac{yF^2d}{6\pi N_A M_w \eta} [(\zeta_a r_a)^{-1} + (\zeta_c r_c)^{-1}],$$

σ : 离子电导率; y : 离解度 ($0 < y < 1$); F : 常数; d : 密度; M_w : 分子量; η : 黏度; ζ_a, ζ_c : 阴、阳离子的微黏度因子; r_a, r_c : 阴、阳离子半径。

可见, 离子液体电导率与黏度、分子量、密度以及离子半径有关。

表2 离子液体的物理性能^{a)}

离子液体	分子量/g·mol ⁻¹	密度/g·cm ⁻³	黏度/mPa·s	离子电导率/ms·cm ⁻¹	玻璃化转变温度/K	活化能/kJ·mol ⁻¹
EMIBF ₄	197.84	1.26	32	4.69	181 ^[9]	6.87
PMIBF ₄	211.87	1.22	89	3.64	185 ^[9]	8.14
BMIBF ₄	225.90	1.20	165	2.94	188 ^[9]	8.80
EMITFSI	391.09	1.50	26	3.87	186 ^[8]	11.13
PMITFSI	405.12	1.45	39	3.01	—	7.54
BMITFSI	419.15	1.42	45	2.23	186 ^[11]	11.42

a) 密度、黏度以及电导率均在 298 K 下测量

由表 2 可知, 对于相同的阴离子系列(BF₄⁻及 TFSI⁻)离子液体来说, 随着阳离子中烷基链长度增加, 阳离子半径增大, 分子量增加, 黏度增加, 同时密度变化不大, 故电导率下降. 对于相同阳离子系列离子液体而言, 比如BMIBF₄和BMITFSI, 虽然BMIBF₄黏度比BMITFSI大, 但其分子量小, 并且BF₄⁻体积(48 Å³)^[4]比TFSI⁻体积(143 Å³)^[4]小, 所以其电导率反而比BMITFSI大.

电导率与温度的关系如图 2 所示.

图2 离子液体电导率与温度的关系

随着温度增加, 电导率增大. 在较低的温度范围内(298~323 K), 电导率与温度的关系符合 Arrhenius 方程($\sigma = Ae^{-E_a/RT}$), 如图 3 所示. 较低的温度范围内线性 Arrhenius 区域的电导率活化能见表 2. 随着阳离子中烷基链长度的增加, 对于 BF₄⁻系列离子液体来说, 活化能增大; 但对于 TFSI⁻系列而言, 活化能先减后增, 有关原因有待深入研究.

据报道, Vogel-Tammann-Fulcher(VTF)曲线^[4,8]适合于在较宽的温度范围内研究电解液. 因此, 我们也探讨了上述离子液体电导率的VTF曲线, 结果如图 4

所示. VTF方程为: $\sigma = AT^{-1/2}\exp[-B/(T-T_0)]$, 其中 A (Sm⁻¹·K^{1/2})、 B (K)及 T_0 (K)为常数. 一般 $T_0 \leq T_g$, 这里取 $T_0 = T_g$. VTF参数列于表 3.

由图 4 和表 3 可知, 在所研究的温度范围(298~353 K)内, BF₄⁻系列离子液体电导率与温度的关系较

图3 离子液体电导率的 Arrhenius 曲线

图4 离子液体电导率的 VTF 曲线

表 3 离子液体电导率的 VTF 方程参数

离子液体	$A/10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{1/2}$	$B/10^2 \text{ K}$	$T_0/10^2 \text{ K}$	R
EMIBF ₄	2.67	1.38	1.81	0.9954
PMIBF ₄	2.53	1.57	1.85	0.9995
BMIBF ₄	2.66	1.83	1.88	0.9992
EMITFSI	3.26	1.74	1.86	0.9914
PMITFSI	—	—	—	—
BMITFSI	1.73	1.65	1.86	0.9915

图 5 离子液体的线性扫描伏安曲线

为符合 VTF 方程(尤其是 PMIBF₄ 和 BMIBF₄), 而 TFSI⁻系列离子液体电导率与温度的关系与 VTF 方程有较大偏差.

2.2 离子液体的电化学窗口

从电化学窗口曲线(图 5)以及表 4 可以看出, 对于同一阴离子系列的离子液体来说, 阳离子种类对

氧化和还原电位影响不大. BF₄⁻及TFSI⁻系列离子液体电化学窗口分别为 3.5 V和 4.0 V左右. 对于相同阳离子而言, TFSI⁻系列均比BF₄⁻大, 这可能是由于TFSI⁻体积更大、更弥散的缘故^[4].

2.3 离子液体/有机溶剂混合体系电化学性能

通常将离子液体与有机溶剂混合以降低黏度, 提高电导率. 目前对于离子液体与单有机溶剂(PC, GBL, DMC, DEC等)混合体系电导率的研究较多^[4,9], 与多种有机溶剂混合体系的研究鲜见报道, 而现有的电化学器件中往往采用混合溶剂. 考虑到 EC-DMC-DEC(1:1:1, 质量比)三元混合溶剂常用于锂电池体系, 故选择它作为研究溶剂. 图 6和 7为离子液体与EC-DMC-DEC混合体系电导率与浓度的关系.

由图可见, 随着浓度的变化, 混合体系电导率有一最大值. 对于BF₄⁻系列混合体系来说, 其最大电导

表 4 离子液体的电化学窗口

离子液体	还原电位/V	氧化电位/V	电化学窗口/V
EMIBF ₄	-1.9	1.7	3.6
PMIBF ₄	-1.8	1.7	3.5
BMIBF ₄	-1.9	1.7	3.6
EMITFSI	-2.0	2.1	4.1
PMITFSI	-2.0	2.1	4.1
BMITFSI	-1.9	2.0	3.9

图6 BF_4^- 系列离子液体/EC-DMC-DEC(1:1:1, 质量比)混合体系电导率与浓度的关系

图7 TFSI^- 系列离子液体/EC-DMC-DEC(1:1:1, 质量比)混合体系电导率与浓度的关系

率对应的浓度相同($3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 而对于 TFSI^- 系列而言, 随着阳离子中烷基链变长, 最大电导率对应的浓度变小。

3 结论

(1) 在较低的温度范围内(298~323 K), 电导率与温度的关系符合 Arrhenius 方程, 在更广的温度范围内, 四氟硼酸盐系列离子液体符合 VTF 方程, 而二(三氟甲基磺酰)亚胺盐系列有偏差。

(2) 离子液体的电化学窗口都在 4 V 左右; 对于相同阳离子而言, TFSI^- 系列的电化学窗口均比 BF_4^- 大。

(3) 对于离子液体/混合有机溶剂 EC-DMC-DEC (1:1:1, 质量比)体系, 随着浓度的增加, 电导率有一

最大值出现。对于 BF_4^- 系列混合体系来说, 其最大电导率对应的浓度相同($3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$); 而对于 TFSI^- 系列而言, 随着阳离子中烷基链变长, 最大电导率对应的浓度变小。

参 考 文 献

- 1 Watanabe M, Yamada S I, Ogata N. Ionic conductivity of polymer electrolytes containing room temperature molten salts based on pyridium halide and aluminium chloride. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(13-14): 2285~2288[DOI]
- 2 Bonhote P, Dias A P, Papageorgiou N, et al. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg Chem*, 1996, 35: 1168~1178[DOI]
- 3 Fuller J, Carlin R T, Osteryoung R A. The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: electrochemical couples and physical properties. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(11): 3881~3885
- 4 McEwen A B, Ngo H L, LeCompte K, et al. Electrochemical properties of imidazolium salt electrolytes for electrochemical capacitor applications. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(5): 1687~1695[DOI]
- 5 Hagiwara R, Hirashige T, Tsuda T, et al. Acidic 1-ethyl-3-methylimidazolium fluoride: a new room temperature ionic liquid. *J Fluorine Chem*, 1999, 99: 1~3[DOI]
- 6 Hirao M, Sugimoto H, Ohno H. Preparation of novel room-temperature molten salts by neutralization of amines. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(11): 4168~4172[DOI]
- 7 Huddleston J G, Visser A E, Reichert W M, et al. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, 2001, 3: 156~164[DOI]
- 8 Noda A, Hayamizu K, Watanabe M. Pulsed-gradient spin-echo ^1H and ^{19}F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 4603~4610[DOI]
- 9 Nishida T, Tashiro Y, Yamamoto M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte. *J Fluor Chem*, 2003, 120: 135~141
- 10 Lewandowski A, Galinski M. Carbon-ionic liquid double-layer capacitors. *J Phys Chem Solids*, 2004, 65: 281~286
- 11 Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, et al. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. variation of anionic species. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 16593~16600[DOI]
- 12 高旭辉, 朱明杰, 章正熙, 等. 二烷基取代咪唑系列室温离子液体电解质的研究. *化学世界(增刊)*, 2004, 45: 156~157

(2005-01-06 收稿, 2005-03-31 收修改稿)

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/972005-31>