

# The Recent Application Progress of Novel Ionic Liquid Electrolyte

Xinman Miao<sup>1</sup>, Shimeng Wang<sup>2</sup>, Shuang Zheng<sup>2</sup>, Kun Qian<sup>3</sup>, Chungang Fu<sup>3</sup>, Dianshen Yang<sup>3</sup>, Xiaofeng Zhang<sup>3</sup>

<sup>1</sup>School of Basic Medical Science, Jinzhou Medical University, Jinzhou Liaoning

<sup>2</sup>First Clinical Medical College, Jinzhou Medical University, Jinzhou Liaoning

<sup>3</sup>School of Public Foundation, Jinzhou Medical University, Jinzhou Liaoning

Email: 2314917414@qq.com

Received: Feb. 24<sup>th</sup>, 2020; accepted: Mar. 9<sup>th</sup>, 2020; published: Mar. 16<sup>th</sup>, 2020

---

## Abstract

Energy storage battery is an indispensable part of people's future life. With the continuous consumption of energy and the severe situation of environmental problems, people begin to pay more attention to the research of new "green battery". The research on energy storage battery is constantly innovating and developing, but there are still many problems in its application. In recent years, explosion accidents often occur because of charging batteries. The safety performance of batteries is closely related to the electrolyte of batteries. As a new electrolyte material, ionic liquid has a good prospect. This review focuses on the theoretical and practical feasibility of ionic liquids used in electrolyte.

## Keywords

Ionic Liquids, Electrolytes, Secondary Batteries

---

# 新型离子液体式电解液的最新应用进展

缪馨漫<sup>1</sup>, 王诗梦<sup>2</sup>, 郑爽<sup>2</sup>, 钱昆<sup>3</sup>, 付纯刚<sup>3</sup>, 杨殿深<sup>3</sup>, 张晓枫<sup>3</sup>

<sup>1</sup>锦州医科大学基础医学院, 辽宁 锦州

<sup>2</sup>锦州医科大学第一临床医学院, 辽宁 锦州

<sup>3</sup>锦州医科大学公共基础学院, 辽宁 锦州

Email: 2314917414@qq.com

收稿日期: 2020年2月24日; 录用日期: 2020年3月9日; 发布日期: 2020年3月16日

## 摘要

储能电池是人们未来生活中不可或缺的一部分。随着能源的不断消耗以及环境问题的严峻形势,使得人们开始不断关注研究新型的“绿色电池”。关于储能电池的研究正在不断的创新与发展,但电池的应用仍存在诸多问题。近些年,因为充电电池而发生的爆炸事故时常发生,电池的安全性能与电池的电解液有着密不可分的关系。离子液体作为新兴的电解液材料具有很好的发展前景。本综述围绕离子液体用于电解液的理论及实际可行性方面展开叙述。

## 关键词

离子液体, 电解液, 二次电池

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

离子液体是一类离子型化合物。其结构具有可设计性,经常应用在萃取、杀菌、催化等领域。萃取是在工业中常见的提取过程,一般的萃取剂都是有机溶剂,但有机溶剂毒性大、易挥发和爆炸,给我们带来了许多问题。离子液体稳定的性质和较强的溶解性在萃取中能够发挥重要作用,李进龙等人通过实验[1]证明了乙腈和水混合物的共沸性在一定条件下可被离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑乙醇酸盐 ([EMIM][GAC])消除。Leonor Maria 等经过实验[2]得出功能化离子液体对镧系元素的提取起到一定的作用。在抗菌领域,R. Rama 等合成了一种新型的离子液体并对其进行了抗菌测试,结果发现该离子液体对细菌和真菌均有较好的抑制作用[3]。

21 世纪是一个信息化的时代,各种电子产品早已进入我们的日常生活。电池是为电子产品提供能源的装置,随着技术发展对其要求与标准越来越高。电解液作为电池的一部分与电池的安全性能密切相关,目前大多数电池的电解液使用的都是具有高导电性的液体电解液,存在很大的安全隐患,而固体电解液的各方面还有待研究与开发。1914 年 Walden 等人报道出第一个在室温下呈液态的有机盐硝酸乙基胺 ([EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>])的离子液体[4],它是由浓硝酸与乙胺反应生成的,但由于其不稳定、易爆炸等特点,一直没有引起人们的重视[5]。近些年来因离子液体具有蒸汽压低、溶解性强和化学性质稳定等优良性能而受到广泛关注。研究者对离子液体不断地进行改进与创新,关于新型离子液体的研究从未停止。

## 2. 锂离子电池

### 2.1. 构成

锂离子电池具备循环寿命较长、能量密度大,自放电小等特点,由正负极材料、电解液和隔膜组成。

图 1 工作原理图[6]。

### 2.2. 电解液

电解液在电池中起到运输电荷的作用,为了保证电池的安全性能、使用寿命和能量密度等,电解液应具备电化学窗口宽、电导率高、热稳定性强等特点。

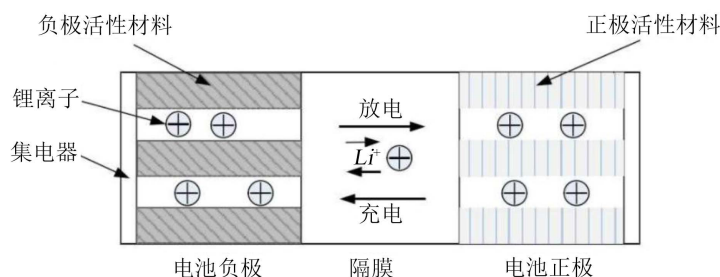


Figure 1. Schematic diagram of lithium ion operation  
图 1. 锂离子工作原理图

LiPF<sub>6</sub>是目前商业化常用的锂盐，作为电解质盐有着电导率高，制作成本低的优点，但易分解，在非常温状态下循环性能较差；添加剂应具有高还原电位，当发生反应时可以迅速形成一个性质稳定的固体电解质界面膜(SEI)，用来抑制锂枝晶生成和保护电极；作为电解液的主体部分，有机溶剂一般以碳酸酯类(EC、DMC等)为主，且为达到协同作用经常混合使用，但这些溶剂大多性质不稳定，存在易燃易爆的风险[7]。一般来说，离子液体的粘度较大，电导率较小，因此一般不单独应用在电解液中，常常与有机溶剂(如碳酸乙烯酯)等混合使用，即降低了电解液的粘度，增加了电导率，又降低了有机溶剂易燃易爆的风险，使得电池的性能得到了提升。

### 3. 有关电解液溶剂

表 1 对几类常用的电解液成分进行了简单对比。

Table 1. Comparison of common electrolyte components

表 1. 常见的电解液成分比较

电解液成分	水	碳酸乙烯酯	咪唑类离子液体	腈类
优点	兼容性好，室温可用	沸点、粘度较高，较强的溶解能力	蒸汽压低，高燃点，高闪点，电导率高	温度范围广、电化学窗口宽、耐高压
缺点	易挥发；电化学窗口窄，易发生反应	电化学窗口窄；不耐高压	与电极相容性较差，熔点较低，粘度大，循环稳定性差	成本高，毒性大；更容易挥发

#### 3.1. 离子液体电解液的衡量标准

电化学领域中离子液体因其电化学稳定性高等诸多优势大受关注。表 2 列举了几种常见的离子液体类型。

Table 2. Ionic liquids used in electrolytes [8]

表 2. 几种应用在电解液中的离子液体[8]

种类	咪唑类离子液体	季铵类离子液体	吡咯类离子液体	哌啶类离子液体
熔点/°C	-15	-14	-6.3	8.7
粘度/mPa·s (25°C)	34	83	85	117
电导率/mS·cm <sup>-1</sup> (25°C)	87	12	22	15

##### 3.1.1. 粘度

粘度是衡量电解质物理性质的重要指标。

室温下离子液体一般粘度很大, 主要与氢键的存在和范德华力有关。

温度的高低影响着作用力的大小, 温度越高作用力越小, 粘度越小。根据赵大川等人的数据研究[9]以及对温度的分别作图, 发现了温度在 300 K 以下时, 粘度随着温度的上升而大幅度下降; 当在 300 K 以上时, 下降的走势略为平缓。除此之外, 离子大小、形状、分子量[10]、烷基侧链长度、杂质等也决定着粘度的强弱。

### 3.1.2. 电导率

由公式(3-1)可知电导率由离子液体的粘度  $\delta$ 、密度  $d$ 、分子量  $M_w$ 、离子的大小和性质等决定[11] [12] [13], 电导率与粘度、体积成反比, 与密度成正比[14]。在室温离子液体(RTILs)中, 离子主要以阴阳离子、离子对和中性粒子集团的形式存在。赵赫等人通过分析发现室温下电导率与烷基链长的倒数成线性关系[10]。A. Noda 等人以高导电性的聚合物电解质为目的, 研究出室温熔融盐, 其具有高离子导电性, 同时在熔融盐中对乙烯基单体进行了原位聚合[15]。

$$\sigma = \frac{yF^2d}{6\delta N_A M_w \eta} \left[ (\zeta_a r_a)^{-1} + (\zeta_c r_c)^{-1} \right] \quad (3-1)$$

### 3.1.3. 添加剂

少量的添加剂有着明显的作用效果, 可弥补电解液的不足, 提升电池性能。

杨培霞[16]等人通过测试发现, 在电解质中加入 EC-PC (第一类添加剂)后, 电解质与电极之间的界面稳定性得到了提高, 这类添加剂能够使电极形成良好的 SEI 膜, 因而提高电极的稳定性。阻燃剂做添加剂(第二类), 可以提升电极和电解液的热稳定性。过充保护添加剂(第三类)一般有良好的溶解性、稳定性, 人们通过加入此类添加剂, 利用氧化还原电位或电聚合电位来控制过充电时电压。

## 3.2. 离子液体聚合物电解质

聚合物电解质尽管具有不流动等一系列优势, 但其电导率很低。1973 年, Wright 等[17]第一次发现了聚氧乙烯与碱金属盐配位具有离子导电性。离子液体作为电解液存在着漏液的安全问题, 故将离子液体与聚合物电解质进行“组装”, 这样得到的离子液体聚合物具有二者的优点。

蒋春花等人[18]通过自由基接枝共聚反应, 合成了一种高密度电荷咪唑鎓阳离子电解质。H. Nakagawa 等[19]将 EMIBF<sub>4</sub> 与 LiBF<sub>4</sub> 混合, 再进行一系列化学反应, 形成凝胶聚合电解质, 并组装电池。在 350°C 的高温下稳定性较好, 电导率更是达到 10<sup>-3</sup> S/cm。结果表明, 该电池有望提高锂电池的温度工作范围, 延长寿命以及降低使用风险[20]。谢晔, 韩布兴等人[21]将 N-乙基咪唑与氯代正丁烷反应生成咪唑盐, 然后通过将带乙烯基的咪唑盐与二乙烯苯自由基共聚合的方法将离子液体固定在高分子固体上。

杨凯华等人[22]将离子液体聚合物和锂盐复合制成了一种全固态电解质, 并采用热重分析等技术对其进行表征, 测试结果表明, 在一定范围内, 通过调节 P<sub>11</sub>FSI 含量可以改善电解质的离子电导率, P<sub>11</sub>FSI-PILFSI-LiFSI 和锂有极好的界面相容性。

## 3.3. 咪唑类离子液体

咪唑类离子液体是离子液体中较为常见的一类, 因其电导率高等特性而被广泛应用在电解液的研究中。由带等量电荷的阴离子和阳离子组成, 作为溶剂具有良好的溶解性。

### 3.3.1. 性质

王斌等[23]合成了新型的功能化苯并咪唑类离子液体, 并分析了它们在一般有机溶剂中的溶解性, 通过实验发现溶剂的极性越大, 咪唑类离子液体的溶解性越强。和一般的分子溶剂不同, 咪唑类离子液体

的液态温度范围较广。

### 3.3.2. 合成方法

#### 1) 直接合成

用路易斯酸与咪唑离子的卤素化合物直接反应。

#### 2) 两步合成法

第一步，通过一系列化学反应制出含有目标阳离子的卤盐。第二步，阴离子的置换。合成过程见图 2:

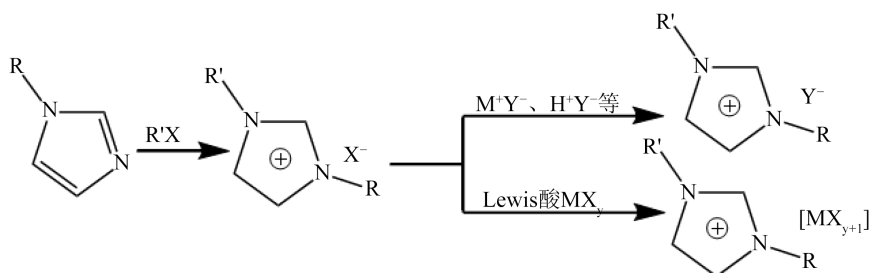


Figure 2. Two-step synthesis process

图 2. 两步合成法合成过程

Paul 等[24]将[bmim]Cl 和  $\text{HPF}_6$  混合，制得[bmim][ $\text{PF}_6$ ]离子液体，该方法缩短了时间，没有副产物，但高温下  $\text{HPF}_6$  易分解，后来用  $\text{KPF}_6$  代替，合成 N,N 二烷基咪唑六氟磷酸盐[25]。薛慧婷等[26] [27]发表的综述中利用两步法先将 N-甲基咪唑(分析纯)与 1,4-丁烷磺酸内酯(分析纯)合成内鎊盐，再与浓硫酸反应制得离子液体。

#### 3) 其他方法

包括微波法、超声波法等(本文只以微波法为例)

微波合成的优势在于不需要有机溶剂、污染小，反应时间短。自从 1986 年 Gedye 等[28]发现微波辐射可以加快反应速度，微波法开始被广泛的应用到有机合成领域。李昌家等人[29]通过实验测试表证得出结论：微波法合成咪唑类离子液体所需时间短，效率高；水浴加热法在第二步合成反应中有利于阴离子的置换，故将二者结合会有良好的效果。

## 4. 关于二次电池的最新研究进展

全固态锂电池作为具有潜力的下一代电池而备受关注，与普通电池相比，由三个主要部分组成：正、负极和锂固体电解质。现在，硫化物固体电解质有良好电导率与可塑性，但易产生有毒气体。在 Kunimitsu KATAOKA [30]的文章中，采用了 AD 法的电极形成技术在石榴石型锂固体电解质单晶的研究中取得了进展。

戴宏杰院士、孙浩[31]等人以无机物和有机氯化物为主要材料，合成出一种具有良好导电性和不易燃性且能在负极表面形成稳定 SEI 的离子液体电解液，该电解液由  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、[Emim]Cl 以及两种添加剂而制成，可应用于金属钠电池中。由此制得的钠离子电池的库伦效率几乎达到 100%，当 700 次循环后电池容量仍为原来的 90%以上，放电电压、能量密度、循环寿命等方面均比之前离子液体做电解液的钠离子电池有较大提升。

锌离子电池具有容量大、安全性高、能够快速充放电等优良性质受到关注。金属锌凭借其良好的导电性、低平衡电势、无毒等优势被应用于锌离子电池中，现阶段针对于如何抑制锌晶枝生长、增强循环可逆性等方面研究取得了重大进展，但缺少提高锌负极稳定性的新思路与方法[32]。

## 5. 结语

科技发展飞快的今天, 二次电池的研究与创新从未停止, 无论是锂离子电池, 钠离子电池或是其他新型的能源电池, 电池的安全性仍是需要研究者们快速解决的问题。离子液体的可设计性极大地提高了二次电池的安全性能, 可能在未来为人类的生活提供更多便利条件。

## 致 谢

钱昆, 锦州医科大学, 副教授, 药物分析学硕士研究生导师, 研究方向, 无机功能微孔材料的合成, 表征与应用研究。国家自然科学基金项目批准号: 21701069。辽宁省自然科学基金指导计划, 2019-ZD-0607。大学生创新创业项目, 《复合材料的制备及分离天然产物分子的应用研究》, 2019054; 《分子筛孔道限域的离子液体载药前体制备技术》, 201910160028; 《纳米孔 ITQ-44 分子筛限域合成碳量子点的研究》, 2019048; 《水解扩散限域作用协同药物释放模型的应用研究》, 2019049。

## 参考文献

- [1] 李进龙, 石俸铭, 李婷婷, 疏其朋. 离子液体萃取剂辅助分离乙腈+水共沸物[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2020, 32(1): 14-21.
- [2] Maria, L., Cruz, A., Carretas, J.M., *et al.* (2020) Improving the Selective Extraction of Lanthanides by Using Functionalised Ionic Liquids. *Separation and Purification Technology*, **237**, Article ID: 116354. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116354>
- [3] Rama, R. and Meenakshi, S. (2020) Synthesis of Trialkylammonium Naphthylacetate Ionic Liquid: Its Antimicrobial and Chromium Extraction Study. *Journal of Molecular Structure*, **1204**, Article ID: 127490. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127490>
- [4] Sugden, S. and Wilkins, H. (1929) The Parachor and Chemical Constitution. Part XII. Fused Metals and Salts. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, 1291-1298. <https://doi.org/10.1039/JR9290001291>
- [5] 周雅文, 邓宇, 尚海萍, 等. 离子液体的性质及其应用[J]. 杭州化工, 2009, 39(3): 7-10.
- [6] 卢杰祥. 锂离子电池特性建模与 SOC 估算研究[D]: [硕士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [7] 陈仕谋, 秦虎, 刘敏. 锂离子电池电解液标准解读[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(6): 1253-1260.
- [8] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G. and Aurbach, D. (2011) Challenges in the Development of Advanced Li-Ion Batteries: A Review. *Energy & Environmental Science*, **4**, 3243-3262. <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>
- [9] 赵大川. 离子液体的粘度数据库研究[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- [10] 赵赫. 室温离子液体电导率的研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京邮电大学, 2010.
- [11] Bonhote, P., Dias, A.P., Papageorgiou, N., *et al.* (1996) Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorganic Chemistry*, **35**, 1168-1178. <https://doi.org/10.1021/ic951325x>
- [12] Kanazawa, A., Tsutsumi, O., Ikeda, T., *et al.* (1997) Novel Thermotropic Liquid Crystals without a Rigid Core Formed by Amphiphiles Having Phosphonium Ions. *Journal of the American Chemical Society*, **119**, 7670-7675. <https://doi.org/10.1021/ja963959o>
- [13] Holzapfel, M., Jost, C., Prodi-Schwab, A., *et al.* (2005) Stabilisation of Lithiated Graphite in an Electrolyte Based on Ionic Liquids: An Electrochemical and Scanning Electron Microscopy Study. *Carbon*, **43**, 1488-1498. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.01.030>
- [14] 崔闻宇. 锂离子电池用离子液体型电解质的制备及其性能研究[D]: [博士学位论文]. 黑龙江: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [15] Noda, A. and Watanabe, M. (2000) Highly Conductive Polymer Electrolytes Prepared by *In Situ* Polymerization of Vinyl Monomers in Room Temperature Molten Salts. *Electrochimica Acta*, **45**, 1265-1270. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00330-8](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00330-8)
- [16] 杨培霞, 崔闻宇, 邢东军, 等. 添加剂对离子液体凝胶聚合物电解质电化学性能的影响[J]. 无机化学学报, 2011, 27(11): 2143-2149.
- [17] Fenton, D.E., Parker, J.M. and Wright, P.V. (1973) Complexes of Alkali Metal Ions with Poly(Ethylene Oxide). *Polymer*, **14**, 589. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90146-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90146-8)

- [18] 蒋春花, 王宏宇, 齐力, 等. PVA 接枝离子液体聚合物电解质的制备及性能[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(1): 231-235.
- [19] Nakagawa, H., *et al.* (2003) Liquid and Polymer Gel Electrolytes for Lithium Batteries Composed of Room-Temperature Molten Salt Doped by Lithium Salts. *Journal of The Electrochemical Society*, **150**, A695 -A700. <https://doi.org/10.1149/1.1568939>
- [20] 蒋晶, 苏光耀. 离子液体聚合物电解质的研究进展[J]. 电池, 2005, 35(6): 474-476.
- [21] 中国科学院化学研究所. 一种负载有离子液体的聚合物及其制备方法与应用: CN200710065100 [P]. 2008-10-08.
- [22] 杨凯华, 廖柱, 黎雪松, 等. 锂离子电池用离子塑性晶体-离子液体聚合物全固态电解质[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(6): 1113-1119.
- [23] 王斌, 刘晨江, 王吉德, 等. 功能化苯并咪唑类离子液体的合成及性质[J]. 高等学校化学学报, 2012, 33(1): 76-81.
- [24] Paul, A., Mandal, P.K. and Samanta, A. (2005) How Transparent Are the Imidazolium Ionic Liquids? A Case Study with 1-Methyl-3-Butylimidazolium Hexafluorophosphate, [Bmim][PF<sub>6</sub>]. *Chemical Physics Letters*, **402**, 375-379. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.12.060>
- [25] 董社英, 王远, 黄廷林, 等. 咪唑类离子液体的合成及其在分析化学中的应用[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(1): 13-17.
- [26] 薛慧婷, 冯志, 陈力, 等. 酸性离子液体[SO<sub>3</sub>H-Bmim]HSO<sub>4</sub> 作电解质的甲醇燃料电池性能研究[J]. 工业催化, 2017, 25(10): 64-69.
- [27] 周星, 陈立功, 李新亮, 杨鑫. [SO<sub>3</sub>H-Bmim][HSO<sub>4</sub>]离子液体在高酸值餐饮废油制备生物柴油中的应用[J]. 石油学报(石油加工), 2010, 26(S1): 258-263.
- [28] Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., *et al.* (1986) The Use of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis. *Tetrahedron Letters*, **27**, 279-282.
- [29] 李昌家, 李景印, 李娜, 等. 咪唑类离子液体的微波水浴合成及性能研究[J]. 河北科技大学学报, 2012, 33(4): 300-304.
- [30] Kataoka, K., Akao, T., Nagata, H., *et al.* (2019) Development of a Compact All-Solid-State Lithium Secondary Battery Using Single-Crystal Electrolyte. *Synthesiology English Edition*, **12**, 29-40. [https://doi.org/10.5571/syntheng.12.1\\_29](https://doi.org/10.5571/syntheng.12.1_29)
- [31] Sun, H., Zhu, G.Z., Xu, X.T., Liao, M., Li, Y.-Y., Michael, A., Gu, M., Zhu, Y.M., Hung, W.H., Li, J.C., Kuang, Y., Meng, Y.T., Lin, M.-C., Peng, H.S. and Dai, H.J. (2019) A Safe and Non-Flammable Sodium Metal Battery Based on an Ionic Liquid Electrolyte. *Nature Communications*, **10**, 3302. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11102-2>
- [32] 王福慧, 刘辉彪. 水系锌离子二次电池锌负极的研究进展[J]. 无机化学学报, 2019, 35(11): 1999-2012.