论文

新型质子离子液体/硅凝胶电解质的制备及其性能

王赞, 刘艳, 刘洪涛*

中南大学化学化工学院化学电源与材料研究所; 中南大学教育部有色金属资源化学重点实验室; 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083

*通讯作者, E-mail: liuht@csu.edu.cn

收稿日期: 2011-07-27; 接受日期: 2011-11-01; 网络版发表日期: 2012-07-02

doi: 10.1360/032011-488

摘要 采用一步溶胶-凝胶法首次将质子型离子液体固定于纳米多孔硅骨架中, 合成了表面光滑、柔软、透明的质子增强型固态复合凝胶电解质. 研究表明, 该凝胶电解质结合了无机硅骨架和质子离子液体的双重优点, 具有高的热稳定性($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)、宽的电化学稳定窗口($> 2.8\text{ V}$)和优异的中低温导电性($11.25 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$). 可望作为一种新型固态电解质应用于先进储能器件.

关键词离子液体
多孔硅
凝胶电解质
质子导电性
先进储能

1 引言

国家新能源战略的实施必将推动新型储能电池和动力电池的研制和开发. 电解质是电池的重要组成部分, 其性能的优劣关系到高能电池研制的成败. 目前, 市场上高能电池主要采用有机液体电解质, 但它们能量密度低、安全性差、有漏液的缺陷, 固态电解质能够解决这些缺陷. 目前固态电解质主要是聚合物膜电解质, 然而导电盐粒子被有机骨架固定以后, 导电率会下降几个数量级^[1], 还不能达到实用的程度. 凝胶电解质是在固态聚合物电解质中加入增塑剂(EC、PC、DMC等)形成的三元凝胶态电解质^[2], 导电率有了很大提高, 性质介于液体电解质和固态电解质之间. 然而凝胶聚合物电解质中增塑剂的挥发性随温度的升高而增加, 导致导电率下降, 并且挥发的增塑剂存在安全隐患. 离子液体是完全由离子组成的、在常温下呈液态的低温熔盐. 它具有热稳定性好、无蒸汽压、不易燃烧、导电率高、电化学窗口宽($> 5\text{ V}$)等^[3]优点. 无蒸汽压提高了安全性, 导电率高可以提高倍率充放性能, 电化学窗口宽可以提高电池的工作电压范围和电容器的容量($Q = 1/2CU^2$)^[4],

因此离子液体增塑的凝胶聚合物电解质成为研究的热点. Fuller等^[5, 6]首次合成了离子液体/有机高分子聚合物电解质(离子液体既作为增塑剂又提供导电粒子), 研究了其导电率、电化学窗口等性质. 随后Lewandowski等^[7]把二元离子液体聚合物电解质用于超级电容器(对导电粒子的种类没有要求, 无需使用与电极材料相同的金属离子), 扩大了工作电化学窗口, 使能量密度有了很大的提高. Nakagawa等^[8]合成了离子液体/导电锂盐/聚合物三元凝胶电解质(离子液体做溶剂)并用于锂离子二次电池, 随后相关研究大量见诸文献^[9-12]. 质子离子液体(PIL)是离子液体的一个亚种类^[13], 具有合成简单的优点, 最早用在燃料电池膜电解质中, 用来替代 Nafion 膜中的水作为质子载体. 这种质子离子液体在高温($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)时也不挥发, 是中温质子交换膜燃料电池的理想质子载体. 虽然离子液体/有机高分子聚合物电解质的出现初步解决了电解质的安全问题, 但有机高分子聚合物基体本身的热稳定性成为制约其发展的瓶颈^[14]. 大多高分子聚合物基体在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右就开始软化变形甚至分解. 为此科技工作者提出了很多改进方法, 如交联, 掺杂, 基体改性, 使聚合物基体的耐高温性

能有了提高,但不能根本解决基体材料的高温稳定性问题。

2005 年, Neouze 等^[15, 16]合成了中性离子液体/硅凝胶电解质。该种电解质采用无机硅基体,将离子液体固定于多孔硅骨架中。无机硅相对于有机聚合物,其骨架结构更稳定,高温性能更突出,并且复合电解质的热稳定性不再取决于基体骨架本身,因而电解质的使用温度范围更宽。继 Neouze 等之后,研究者改变无机基体材料^[17]或改变中性离子液体的种类^[18],制备了一系列中性离子液体/无机凝胶电解质。这些中性离子液体/无机凝胶电解质的应用范围很广,不仅可用来做储能材料,还可用于发光^[19]、催化^[20]和生物传感材料^[21]。离子液体/无机凝胶电解质正成为当前储能和新材料领域中最重要研究热点之一。

上述研究工作无一例外地采用了中性离子液体作为导电介质。这是因为,一方面,中性离子液体可以提供充足的导电离子来传输电荷;另一方面,中性离子液体热稳定高,便于拓宽凝胶电解质在高温环境下的应用。然而,在以质子导电为基本工作机制的体系,如质子交换膜燃料电池,这些性质稳定的、大的有机阴、阳离子却贡献甚微。为解决这一问题,本文拟采用质子型离子液体来取代中性离子液体,并将其引入到无机多孔硅骨架结构中,形成一种新型的质子离子液体/硅凝胶复合电解质。目前,国内外尚无相关工作报道。

质子型离子液体除具有一般离子液体的基本优良特点外,它还能提供额外的质子,其质子导电性较中性离子液体高,黏度较中性离子液体低,尤其适合在质子交换膜燃料电池中应用。本文合成了质子离子液体[HMIM]HSO₄,并和前驱体硅酸四乙酯(TEOS)在有机弱酸催化条件下,通过溶胶-凝胶法进行原位复合,制备了质子离子液体/硅凝胶固态复合电解质。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

NICOLET6700 傅立叶红外光谱仪(美国尼高力公司); CHI660D 电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); TGA-SDTA851E 型热分析仪(瑞士梅特勒公司); ASAP2020 气体吸附仪(美国 Micromeritics 公司); 液压式压片机(湘潭市第二机械厂); DF-101S 型集热式

恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司); DZF-6030 型真空干燥箱(上海精宏实验设备有限公司)。

N-甲基咪唑,阿法埃莎(Alfa Aesar, 99%); 浓硫酸,衡阳市凯信化工试剂有限公司(98%); 硅酸四乙酯(TEOS),汕头市西陇化工厂(AR 级); 乙氰,国药集团化学试剂有限公司(AR 级); 丙酮,衡阳市凯信化工试剂有限公司(AR 级); 乙醚,天津市大茂化学试剂厂(AR 级); 无水乙醇,长沙市有机试剂厂(AR 级); 甲酸(FA),天津市福晨化学试剂厂(AR 级)。

2.2 质子离子液体/硅凝胶电解质的制备

采用酸碱中和法^[22],将等摩尔浓硫酸(98%)在 0 °C 下缓慢滴入经预处理的 *N*-甲基咪唑中,搅拌反应 24 h,得到均匀透明的粘质液体。将粘质液体在 90 °C 下进行真空干燥 12 h 后得到如图 1 所示的 [HMIM]HSO₄ 质子离子液体(PIL)。

采用原位溶胶-凝胶法^[16],用有机弱酸催化水解,合成质子离子液体/硅凝胶电解质。在室温下把质子离子液体(PIL)与甲酸(FA)混合均匀,在磁力搅拌下缓慢加入适量硅酸四乙酯(TEOS)。搅拌反应 2 h 后,静置溶胶,约 1 h 左右凝胶开始形成。室温下老化 5~7 天,得到粗制的质子离子液体/硅凝胶电解质。将粗制的质子离子液体/硅凝胶电解质在 90 °C 下真空干燥 24 h,除去催化剂甲酸和反应中产生的水、醇、酯等,获得实验用质子离子液体/硅凝胶电解质。本工作合成了 3 种不同摩尔比的质子离子液体/硅凝胶电解质,即 TEOS: FA: PIL=1: 6: *x* (*x* = 0.5, 1, 1.5)。

2.3 质子离子液体/硅凝胶电解质的表征测试

用 NICOLET6700 傅立叶红外光谱仪对纯离子液体和硅凝胶电解质进行红外光谱表征,用溴化钾于 15 Mpa 下压片,把质子离子液体均匀涂覆于溴化钾片上,把硅凝胶电解质直接在 5 Mpa 下压片测试。用 TGA-SDTA851E 型热分析仪在氮气气氛中对离子液体和质子导电性硅凝胶电解质进行热分析,升温速率 5 °C/min。用压片机将质子离子液体/硅凝胶电解质置于模具中制成特定薄片,夹在两不锈钢阻塞电

图 1 合成的质子离子液体结构

极之间组成三明治结构, 用 CHI660D 电化学工作站进行电化学性能测试. 交流阻抗测试频率为 $10^5 \sim 1$ Hz, 交流振幅为 5 mV, 循环伏安测试范围为 $-2.5 \sim 2.5$ V, 扫描速度为 5 mV/s. 用 ASAP2020 气体吸附仪测定除去离子液体后的多孔硅骨架的 N_2 吸/脱附等温线. 其中, 质子离子液体/硅凝胶电解质用丙酮和乙醇的混合溶剂(体积比 1:1)在索氏提取器中抽提 36 h (80 $^{\circ}\text{C}$) 洗去离子液体, 在 90 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 12 h 后得到多孔硅骨架.

3 结果和讨论

3.1 硅骨架、纯质子离子液体和质子离子液体/硅凝胶电解质的红外光谱图

所合成的质子离子液体[HMIM]HSO₄ 红外光谱如图 2 所示. 在 3400 和 3149 cm^{-1} 处出现了游离 O-H 伸缩振动峰^[23]和 N-H 的伸缩振动峰, 表明该离子液体吸收了微量水分, 咪唑环上有饱和 N-H 键存在. 2868 cm^{-1} 是饱和甲基上 -C-H 的伸缩振动峰, 1636 和 1586 cm^{-1} 则对应于咪唑环骨架振动, 1454 cm^{-1} 处出现的峰对应于 -C-H 的弯曲振动, 600 cm^{-1} 为 =C-H 面外弯曲振动峰^[24]. 1281, 1188 和 1048 cm^{-1} 对应的是硫酸氢根的红外吸收峰, 852 cm^{-1} 为 S-O 的伸缩振动峰^[25]. 由以上数据并结合后面的热稳定性分析, 证明合成的物质为离子液体单相化合物, 而不是 N-甲基咪唑和硫酸的简单混合物.

图 3 为硅骨架, 纯质子离子液体和质子离子液体/硅凝胶电解质的红外光谱对比图. 曲线 A 在 1050

图 2 合成的质子离子液体[HMIM]HSO₄ 的红外光谱

图 3 硅骨架 A、纯质子离子液体 B 和质子离子液体/硅凝胶电解质 C 的红外光谱图

cm^{-1} 处为二氧化硅的 Si-O 的伸缩振动峰. 曲线 C 复合物电解质的 Si-O 的伸缩振峰在 1060 cm^{-1} 处, 并且硅孔道中的硫酸氢根的红外吸收峰和纯质子离子液体相比移向 1220 cm^{-1} . 在 3400 cm^{-1} 处为 O-H 伸缩振动峰, 离子液体和硅骨架都在此处出峰, 复合电解质的峰比二者的叠加还要强, 可能因为硅孔道内壁除了固定的羟基外, 还有部分吸附的水没有除尽. 从以上分析可知, 复合电解质中硅骨架和被固定的质子离子液体的红外吸收峰均发生了位移, 可以说明质子离子液体和硅骨架间确实发生了某种相互作用.

3.2 凝胶电解质的硅骨架孔道

质子离子液体/硅凝胶电解质的导电介质是由硅骨架孔道中的离子液体提供的. 一般而言, 太大的骨架孔道(如大于几百纳米)难以使离子液体完全填充, 可能造成较大的相界阻抗; 太小的孔道(如小于几纳米)则可能阻碍离子液体间的连通, 引起局部电流密度过大. 因此, 对于具有较大尺寸半径的离子液体而言, 处于介孔大小(2~50 nm)的骨架孔道可能更为适合. 图 4 是复合凝胶电解质在去除离子液体后得到的无机硅骨架的 N_2 吸/脱附等温线, 可以明显地看到在吸脱附过程中, 介孔作用使气体分子在较高压力下产生的迟滞回环. 表 1 为 3 种复合电解质的硅骨架的孔结构参数, 结合内插的孔径分布图来看, 孔道大部分处于 2~4 nm 间, 孔道分布均匀, 孔径范围窄, 平均孔径分布基本一致, 但孔容积明显不同. 这个结果与文献[26]报道的骨架孔径随中性离子液体含量增加

表 1 质子离子液体/硅凝胶电解质多孔硅骨架的孔结构参数

[HMIM]HSO ₄ /TEOS	比表面积 (m ² /g)	孔容 (cm ³ /g)	平均孔径 (nm)
0.5	697	0.46	2.57
1	814	0.54	2.54
1.5	946	0.71	2.59

图 4 质子离子液体/硅凝胶电解质多孔硅骨架的 N₂ 吸脱附等温线. 内插图用 BJH 法计算脱附线得到的孔径分布线

而增大不同,可能与质子离子液体本身并不参与硅骨架的形成有关.在硅骨架形成纳米孔道的同时,纳米毛细管较大的表面作用力可以将离子液体牢牢固定其中,因此其性能不同于一般的物理混合凝胶电解质.离子液体/物理凝胶电解质是在离子液体中加入纳米二氧化硅后形成的准固态电解质,常用作染料敏化太阳电池的电解质^[27],是热力学不稳定体系.而离子液体/硅凝胶电解质是通过凝胶化过程进行原位复合形成的相对稳定体系,离子液体固定于纳米硅孔道后基本性质会发生一些变化^[28],如离子液体的熔点降低,粘度减小等.但是,离子液体/硅凝胶电解质的电导率不会有明显的降低.

3.3 质子离子液体/硅凝胶电解质的表现性征

经真空干燥后质子离子液体/硅凝胶复合电解质未出现分相,但随离子液体含量的不同,电解质的外观色泽会发生变化.如图 5 所示,随着离子液体含量的增加凝胶电解质明显由白色不透明状过渡到半透明,直到最后完全透亮.这是因为当质子离子液体含量很低时,硅骨架为主体,其颜色呈现为白色不透明状;当离子液体含量增加时,硅骨架孔逐渐被离子液

图 5 质子离子液体/硅凝胶电解质的光学照片(从左到右摩尔比依次为[HMIM]HSO₄:TEOS = 0.5, 1, 1.5)

体填充,凝胶电解质的颜色呈现为半透明状;随着质子离子液体将硅骨架孔道充满,硅固体骨架和离子液体互相贯通形成稳定均一的凝胶结构,整个质子离子液体/硅凝胶电解质呈现为无色透明状.但是硅骨架容纳的质子离子液体有个最大限量,当离子液体的含量过高(如摩尔比[HMIM]HSO₄:TEOS > 2)时,多余的质子离子液体将从硅骨架孔道渗出,包围在固体骨架表面,呈现为非凝胶状流态.

3.4 质子离子液体/硅凝胶电解质的热稳定性

纯质子离子液体和质子离子液体/硅凝胶电解质的热重曲线如图 6 所示.纯质子离子液体在 300 °C 左右开始分解,到 370 °C 分解基本完全,表现出一离子液体所具有的热稳定性(曲线 A).质子离子液体/硅凝胶电解质与纯质子离子液体的失重曲线相似,但 300 °C 以前仅有少量损失.一方面是由于合成质子离子液体/硅凝胶电解质时采用有机酸催化溶胶-凝胶法,在无机硅骨架形成过程中会包含少量的水、醇、酸、酯等小分子副产物^[29].另一方面,硅骨架孔道内壁存在的-OH, -COOH 等官能团也会在这一温度范围内分解失重.另外,相对于纯质子离子液体(曲线 A),复合凝胶电解质完全分解温度扩展到 400 °C(曲线 B, C, D),表明硅骨架的存在可以部分抑制离子液体的热分解,这对于储能器件在接近极限温度条件下的安全使用具有重要意义.从热重曲线计算出质子离子液体/硅凝胶电解质中离子液体的质量含量分别为 57.4%, 68.6%, 75.3%, 这个结果和按加入的不同摩尔比原料计算的结果 59.9%, 75.0%, 81.8% 基本一致(误差可能来自于测量仪器的误差和反应副产物的残留).可以推断出骨架前驱体硅酸四乙酯(TEOS)在催化水解的过程中反应比较彻底,并且质子离子液体完全进入了硅骨架的孔道.

图 6 质子离子液体/硅凝胶电解质的热重曲线

质子离子液体/无机硅凝胶电解质与离子液体/有机高分子聚合物电解质在热稳定性方面存在显著差异: 在离子液体/有机高分子聚合物电解质中, 随着离子液体含量的增加, 聚合物链段之间的作用力减弱, 聚合物的热分解温度降低. 离子液体/有机高分子聚合物电解质使用的最高温度在 150 °C 左右, 超过这个温度聚合物基体就开始软化分解^[30]. 从图 6 的热重曲线可以看到, 无机硅骨架在整个温度范围内孔道结构非常稳定, 没有分解失重产生. 因此, 离子液体/无机硅凝胶体系从根本上拓宽了凝胶电解质的可适用温度范围, 这在动力电池、染料敏化太阳能电池和中温质子交换膜燃料电池对电解质温度要求高时应用更为重要.

3.5 质子离子液体/硅凝胶电解质的电化学稳定性

质子离子液体[HMIM]HSO₄ 和质子离子液体/硅凝胶电解质均具有较宽的电化学稳定窗口(图 7). 纯质子离子液体的电化学窗口(曲线 A)约为 3.3 V, 比非质子型离子液体的电化学窗口稍小一些, 这主要是由含活性质子的阴离子引起的. 质子离子液体/硅凝胶电解质的电化学窗口约为 2.8 V, 比纯质子离子液体缩小 0.5 V, 这与无机凝胶形成过程中硅骨架包埋的一些活性小分子杂质有关. 对比曲线 B, C, D 可以看出, 在一定范围内质子离子液体的含量对无机复合凝胶电解质电化学窗口的影响不大, 表明离子液体在硅骨架中已经形成了良好的质子传输通道.

3.6 质子离子液体/硅凝胶电解质的电导率

图 8 为质子离子液体/硅凝胶电解质([HMIM]

HSO₄/TEOS = 1.5, 20 °C)典型的交流阻抗谱. 通过谱线与实轴的截距可由式(1)计算得到不同比例复合电解质的电导率.

$$\sigma = \frac{d}{R_b S} \quad (1)$$

其中, σ 为质子离子液体/硅凝胶电解质的电导率, 单位为 S/cm; R_b 为质子离子液体/硅凝胶电解质的本体电阻, 单位为 Ω ; d 为质子离子液体/硅凝胶电解质膜的厚度, 单位为 cm; S 为不锈钢阻塞电极和电解质膜的接触面积, 单位为 cm². 纯质子离子液体和质子离子液体/硅凝胶复合电解质在 20 和 80 °C 的电导率计算结果列于表 2 中.

由表 2 可知, 在 20 和 80 °C 下质子离子液体/硅

图 7 质子离子液体[HMIM]HSO₄ 和质子离子液体/硅凝胶电解质的线性扫描伏安曲线 图 8 质子离子液体/硅凝胶电解质([HMIM]HSO₄: TEOS = 1.5, 20 °C)的交流阻抗谱

表2 纯离子液体和质子离子液体/硅凝胶电解质的电导率

[HMIM]HSO ₄ /TEOS	电导率 σ (S cm ⁻¹ , 20 °C)	电导率 σ (S cm ⁻¹ , 80 °C)
纯离子液体	8.53×10^{-3}	19.34×10^{-3}
0.5	1.42×10^{-3}	2.40×10^{-3}
1	1.99×10^{-3}	3.05×10^{-3}
1.5	5.24×10^{-3}	11.25×10^{-3}

凝胶电解质的电导率都随离子液体含量的增加而增大. 主要可归结为两方面原因: 一是离子液体含量的增多客观上增加了复合电解质的导电质子数; 另一方面, 在硅酸四乙酯(TEOS)凝胶化过程中, 质子离子液体起着软模板的作用, 诱导多孔硅骨架的形成, 离子液体含量越多, 硅骨架中产生闭孔的可能性就越小^[31], 所以电导率就高. 此外可以看到, 质子离子液体/硅凝胶电解质的电导率和纯质子离子液体电导率基本处于同一个数量级, 而离子液体/有机高分子聚合物电解质通常都会由于聚合物链段的引入显著降低复合电解质的电导率, 如离子液体/PMMA 聚合物电解质, 当甲基丙烯酸甲酯在离子液体中进行原位聚合以后, 复合电解质的电导率下降了2~3个数量级^[32]. 可能的原因是聚合物链具有弹性, 骨架通道会发生形变, 在局部会阻碍离子液体的移动, 而无机硅骨架是一种刚性结构, 形成的有序孔道不会发生形变, 因而质子离子液体/硅凝胶电解质的电导率和纯离子液体相比下降并不多, 基本处于同一数量级.

质子离子液体/硅凝胶电解质的电导率随温度变化的关系曲线如图9所示. 电导率随温度的升高(20~180 °C)逐渐增大, 并且质子离子液体含量较高的复合凝胶电解质增大的幅度更大. 这主要是因为离子液体的粘度随温度升高而降低. 这个结果也表

图9 质子离子液体/硅凝胶电解质的电导率随温度变化曲线

明, 在保证复合凝胶电解质稳定性前提下, 高质子离子液体含量的硅凝胶电解质应用于较高温环境时, 其性能将更佳.

4 结论

制备的质子离子液体/硅凝胶电解质呈现为光滑、柔软、透明的凝胶态. 质子离子液体被固定在硅骨架的纳米孔道中, 具有非流动性和无漏液的优点. 刚性的硅骨架和纳米孔道效应, 使质子离子液体/硅凝胶电解具有和液态离子液体相比拟的导电性, 室温时电导率达到 $5.24 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$. 无机硅骨架可以耐受比有机聚合物更高的分解温度, 使质子离子液体/硅凝胶电解质更适宜于较高的温度环境. 基于质子离子液体/硅凝胶电合成方法简单并具有高导电性、非流动性和耐高温性等特点, 在中温质子交换膜燃料电池、超级电容器、染料敏化太阳能电池、氢分离膜和高温质子传感器中具有潜在的应用市场.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(20976198, 21071153)、湖南省自然科学基金(10JJ2004)、教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20090162120012)、中南大学中央高校基本科研业务费专项资金(2011JQ024)以及粉末冶金国家重点实验室开放课题基金资助, 特此致谢.

参考文献

- Feuillade G, Perche P. Ion conductive macromodular gels and membranes for solid lithium cells. *J Appl Electrochem*, 1975, 5(1): 63–69
- 李忠阳, 戴晓兵, 付人俊, 陈红征, 汪芒. PMMA 基凝胶聚合物电解质研究进展. *功能材料*, 2004, 35(z1): 2057–2061
- Armand M, Endres F, Macfarlane DR, Ohno H, Scrosati B. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat Mater*, 2009, 8: 621–629
- Lewandowski A, Swiderska A. Solvent-free double-layer capacitors with polymer electrolytes based on 1-ethyl-3-methyl-imidazolium

- triflate ionic liquid. *Appl Phys A*, 2006, 82(4): 579–584
- 5 Fuller J, Breda AC, Carlin RT. Ionic liquid-polymer gel electrolytes. *J Electrochem Soc*, 1997, 144(4): L67–L70
 - 6 Fuller J, Breda AC, Carlin RT. Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids. *J Electroanal Chem*, 1998, 459(1): 29–34
 - 7 Lewandowski A, Swiderska A. Electrochemical capacitors with polymer electrolytes based on ionic liquids. *Solid State Ionics*, 2003, 161(3-4): 243–249
 - 8 Nakagawa H, Izuchi S, Kuwana K, Nukuda T, Aihara Y. Liquid and polymer gel electrolytes for lithium batteries composed of room-temperature molten salt doped by lithium salt. *J Electrochem Soc*, 2003, 150(6): A695–A700
 - 9 Shin JH, Henderson WA, Passerini S. Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes. *Electrochem Commun*, 2003, 5(12): 1016–1020
 - 10 Shobukawa H, Tokuda H, Susan MA, Watanabe M. Ion transport properties of lithium ionic liquids and their ion gels. *Electrochim Acta*, 2005, 50(19): 3872–3877
 - 11 Cheng H, Zhu CB, Huang B. Synthesis and electrochemical characterization of PEO-based polymer electrolytes with room temperature ionic liquids. *Electrochim Acta*, 2007, 52(19): 5789–5794
 - 12 Ye H, Huang J, Xu JJ, Khalfan A, Greenbaum SG. Li ion conducting polymer gel electrolytes based on ionic liquid/PVDF-HFP blends. *J Electrochem Soc*, 2007, 154(11): A1048–A1057
 - 13 Greaves TL, Drummond CJ. Protic ionic liquids: Properties and applications. *Chem Rev*, 2008, 108(1): 206–237
 - 14 Lee UH, Kudo T, Honma I. High-ion conducting solidified hybrid electrolytes by the self-assembly of ionic liquids and TiO₂. *Chem Commun*, 2009, 21: 3068–3070
 - 15 Neouze MA., Bideau JL, Vioux A. Versatile heat resistant solid electrolytes with performances of liquid electrolytes. *Prog Solid State Chem*, 2005, 33(2-4): 217–222
 - 16 Neouze MA, Bideau JL, Leroux F, Vioux A. A route to heat resistant solid membranes with performances of liquid electrolytes. *Chem Commun*, 2005, 1082–1084
 - 17 Bellayer S, Viau L, Tebby Z, Bideau JL, Vioux A. Immobilization of ionic liquids in translucent tin dioxide monoliths by sol-gel processing. *Dalton Trans*, 2009, 8: 1307–1313
 - 18 Echelmeyer T, Meyer HW, Wullen L. Novel ternary composite electrolytes: Li ion conducting ionic liquids in silica glass. *Chem Mater*, 2009, 21(11): 2280–2285
 - 19 Lunstroot K, Driesen K, Nockemann P, Gorller-walrand C, Binnemans K. Luminescent ionogels based on europium-doped ionic liquids confined within silica-derived networks. *Chem Mater*, 2006, 18(24): 5711–5715
 - 20 Liu Y, Wang MJ, Li J, Li ZY, He P, Liu HT, Li JH. Highly active horseradish peroxidase immobilized in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate room-temperature ionic liquidbased sol-gel host materials. *Chem Commun*, 2005, 1778–1780
 - 21 Oter O, Ertekin K, Derinkuyu S. Photophysical and optical oxygen sensing properties of tris(bipyridine)ruthenium(II) in ionic liquid modified sol-gel matrix. *Mater Chem Phys*, 2009, 113(1): 322–328
 - 22 Belieres JP, Angell C. Ionic liquids: Preparation, characterization, and proton free energy level representation. *J Phys Chem B*, 2007, 111(18): 4926–4937
 - 23 马江华, 李玉平, 李会泉, 张懿. [EMIM]HSO₄ 离子液体的合成及其在氧化铝电解中的应用. *过程工程学报*, 2007, 7(6): 1083–1088
 - 24 孙华, 李胜清, 陈浩, 刘俊超, 刘汉兰. 1-烷基-3-甲基咪唑硫酸氢盐的物理性状研究. *化学研究*, 2008, 19(3): 32–35
 - 25 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学. 第二版. 北京: 科学出版社, 2000. 317
 - 26 Neouze MA, Bideau JL, Leroux F, Gaveau P, Bellayer S, Vioux A. New materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks. *Chem Mater*, 2006, 18(17): 3931–3936
 - 27 Wang P, Zakeeruddin SM, Comte P, Exnar I, Gratzel M. Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(5): 1166–1167
 - 28 Singh MP, Singh RK, Chandra S. Properties of ionic liquid confined in porous silica matrix. *ChemPhysChem*, 2010, 11(9): 2036–2043
 - 29 Sharp KG. A two-component, non-aqueous route to silica gel. *J Sol-Gel Sci Technol*, 1994, 2: 35–41
 - 30 苏光耀, 李朝晖, 王霞瑜, 高德淑. 离子液体增塑的聚合物电解质. *应用化学*, 2004, 21(9): 900–904
 - 31 Zhang J, Ma YB, Shi F, Liu LQ, Deng YQ. Room temperature ionic liquids as templates in the synthesis of mesoporous silica via a sol-gel method. *Micropor Mesopor Mater*, 2009 119(1-3): 97–103
 - 32 Noda A, Watanabe M. Highly conductive polymer electrolytes prepared by *in situ* polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts. *Electrochim Acta*, 2000, 45(8-9): 1265–1270

A novel protic ionic liquid/silica gel electrolyte and its properties

WANG Zan, LIU Yan, LIU HongTao^{*}

Key laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, Ministry of Education; State Key Laboratory of Powder Metallurgy; College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

^{*}Corresponding author (email: liuht@csu.edu.cn)

Abstract: A novel protic ionic liquid/silica gel electrolyte has been prepared by in-site one-step sol-gel method. The as-prepared proton-conductivity composite gel electrolyte is smooth, transparent, and flexible. It is shown that this composite gel electrolyte has good thermal stability ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), wide electrochemical window ($> 2.8\text{ V}$), and high proton conductivity ($11.25 \times 10^{-3}\text{ S cm}^{-1}$, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$). It is expected to use the as-prepared proton-enhancing gel electrolyte for advanced energy-storage applications.

Keywords: ionic liquid, porous silica, gel electrolyte, proton conductivity, advanced energy storage