arXiv:2301.01023v1 [physics.comp-ph] 3 Jan 2023

基于PEO的凝胶聚合物和离子液体电解质超级电容器的性能研究：分子动力学模拟

Nasrin Eyvazi, † Davood Abbaszadeh, † Morad Biagooi, ‡ 和 SeyedEhsan Nedaaee Oskoee*,†,¶

†物理系，基础科学高等研究院（*IASBS*），伊朗赞詹 *45137-66731*

‡*Intelligent Data Aim*有限公司（*IDA Ltd*），基础科学高等研究院科学与技术园，伊朗赞詹 *45137-65697*

¶基础科学与现代技术研究中心（*RBST*），基础科学高等研究院（*IASBS*），伊朗赞詹 *45137-66731*

电子邮箱：nedaaee@iasbs.ac.ir

电话：(+98) 241-415-2217。传真：(+98) 241-415-2104

摘要

鉴于超级电容器在电子存储设备中的重要作用，提升其效率已成为许多研究人员关注的课题之一。为超级电容器选择合适的电解质，是影响其性能的最重要因素之一。本文通过分子动力学模拟，对两类电解质进行比较，即液体电解质（离子液体电解质）和固体电解质（聚合物电解质）。我们考察了线性和网络构型的聚合物电解质。结果表明，

尽管离子液体基超级电容器具有较大的微分电容，但由于其工作电压较低，储存的能量少于聚合物电解质基超级电容器。此外，我们的研究表明，聚合物电解质基超级电容器具有更好的机械稳定性。因此，它们可被视为液体电解质基超级电容器的一种非常合适的替代方案，既不存在已知的液体电解质问题，性能也更佳。

引言

超级电容器（SCs），又称电双层电容器（EDLCs），近年来在电能储存领域受到广泛关注。就能量密度和功率密度而言，超级电容器填补了电池与传统电容器之间的空白。超级电容器由浸没在电解质中的两个多孔电极构成。由于电极之间存在电势差，带电电极会排斥电解质中的同号离子，同时吸引反离子，从而产生电荷分离并实现电荷存储。

由于多孔电极具有较大的表面积和较小的电荷分离距离，超级电容器的能量密度高于传统电容器。[1]此外，与电池相比，超级电容器具有功率密度更高、充放电速率快（以秒计）、循环寿命长（4,100,000 次）以及功率密度高等优点。[1] 尽管功率密度更高，超级电容器的储能量仍不及电池。[1] 为解决相关问题并满足性能需求，人们投入了大量精力开展研究，致力于将超级电容器的能量密度提高至 20–30 Wh/L。[2–4] 根据关系式 $E = \frac{1}{2}CV^2$，超级电容器的能量密度（E）与电容（C）及电压（V）的平方成正比。因此，提高电池单体的电容或电压，均可有效提升能量密度。[2]

超级电容器的效率主要取决于电解质和电极结构。电极的孔径和表面积、离子电导率以及电解质工作电压窗口，对开发高性能柔性超级电容器起着重要作用。[5] 尤其是

液态电解质用于柔性超级电容器时存在一些缺点，例如有毒且具有腐蚀性，[2] 制造时需要采用成本高昂的封装，还存在泄漏问题。[2,6] 一般而言，理想电解质应具备以下关键特性：(1) 较宽的电压和温度窗口；(2) 较高的离子电导率；(3) 较高的化学稳定性和机械稳定性；(4) 与电解质材料良好匹配；(5) 挥发性和可燃性低；(6) 安全；(7) 加工简单且成本低。[6–8]

为克服液态电解质的局限性，人们引入了聚合物电解质（PEs）。1970年，Armand 首次将聚合物电解质应用于锂离子电池（LIBs），并提出了效率和能量密度更高的锂离子电池。[9] 聚合物电解质由溶解在低黏度、高介电常数有机溶剂中的大分子基体构成。[9] 聚合物电解质具有诸多优点，例如可避免液体泄漏和腐蚀问题、离子电导率良好、化学稳定性和机械稳定性高、能量密度高、安全、可在无溶剂条件下使用、重量轻、成本低且制造工艺简单。[6–9]

由于聚合物电解质具有诸多优点，因此是用作超级电容器电解质的理想候选材料。超级电容器用聚合物电解质可分为三类：（1）固态聚合物电解质，（2）凝胶聚合物电解质，以及（3）聚电解质。固态聚合物电解质由聚合物（如聚氧化乙烯）和盐（如 LiCl）组成，不含任何溶剂。固态聚合物电解质中的离子通过聚合物[2,5] 传输，而聚合物则充当离子移动的主体基体。[2,10] 相比之下，凝胶聚合物电解质由聚合物主体（如 PVA）以及液体电解质或溶解在溶剂中的导电盐组成。[2,11] 凝胶聚合物电解质中的聚合物被溶剂溶胀，并充当动态移动基体。离子通过溶剂而非聚合物相传导。[2,11] 在凝胶聚合物电解质中，液体电解质通常提供参与提高电导率的自由离子，同时也充当导电介质。此外，聚合物通过提高电解质的黏度，提供出色的机械稳定性。[5] 最近，研究人员发现，使用离子液体能够提高离子电导率和电池电压，从而改善凝胶聚合物电解质的电化学性能。[5] 离子液体通过软化聚合物链，能够提高

电解质的离子电导率并促进离子传输。[5] 基于离子液体和线性聚合物的凝胶聚合物电解质通常力学性能较差，包括强度和柔韧性不足，这是因为小分子将为数不多的聚合物链缠结彼此隔开。[12] 近年来，人们提出了交联策略以构建聚合物网络。聚合物凝胶的行为和性能很大程度上取决于构成凝胶的聚合物网络结构，这是由于网络与溶剂之间存在相互作用。[5] 凝胶通常具有较高的迁移率，因为聚合物网络中溶入了大量被困溶剂。[5]

在聚电解质中，离子电导率由带电聚合物链产生。[12] 事实证明，这些固态电解质各有优缺点。通常，在三种固态电解质中，凝胶聚合物电解质的离子电导率最高。[5,12] 由于凝胶聚合物电解质中存在液相，其离子电导率显著高于干态固态聚合物电解质。因此，目前凝胶聚合物电解质基超级电容器在固体电解质基超级电容器产品中占据主导地位。研究人员已探索多种聚合物基体作为制备凝胶聚合物电解质的主体聚合物，包括：聚乙烯醇（PVA）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸钾（PAAK）、聚氧化乙烯（PEO）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚醚醚酮（PEEK）以及聚偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物（PVDF-HFP）。[2]

除了所有这些实验成果之外，[6, 13–16] 在不同物理条件下对电化学双层电容器进行建模，将有助于深入了解系统的物理特性。对微观结构进行建模，可以揭示电荷载流子的相关动力学过程如何发生。迄今为止，已有大量研究针对基于液态电解质的超级电容器，探讨不同类型此类超级电容器的性能，以及电极结构及其孔径的影响。[17–20] 我们此前的工作[21] 对第三类聚合物电解质（聚电解质）进行了建模。本研究考虑到凝胶聚合物电解质相较于其他聚合物电解质的优势及其广泛应用，采用分子动力学模拟方法研究了凝胶聚合物电解质基超级电容器的行为。本文比较了离子液体电解质基超级电容器与凝胶聚合物电解质基超级电容器，

以探究在离子液体电解质中加入主体聚合物的影响。第一部分介绍了不同条件下的模拟方法。基于模型所得结果，我们讨论了在超级电容器中使用凝胶聚合物电解质和离子液体电解质的优缺点。

方法

体系模型和力场参数

分子动力学（MD）模拟已广泛用于描述超级电容器的行为。我们利用分子动力学模拟，在各种条件下比较了基于液态电解质的超级电容器与聚合物电解质基超级电容器。模拟使用 CAVIAR 软件包进行。[22]我们研究了三种不同体系的性能，这些体系的电极相似，但电解质不同。电解质被限制在两个电极之间，电极采用单狭缝孔几何结构，彼此相距 15 nm。这种称为狭缝孔模型的模型由 Breitsprecher 等人[18,23] 提出，用于模拟多孔介质。

狭缝孔长度设为 15 nm，以便与体相区域进行比较；孔宽为 2.5 nm（大于两个离子粒子的尺寸），因此至少有两个离子粒子可以通过该孔。[24]

为比较电解质的作用，我们模拟了上述孔结构，并采用了不同的电解质体系：液体电解质（系统 A）、线性聚合物电解质（系统 B）和聚合物网络电解质（系统 C）。通过比较结果，我们可以探讨不同电解质的影响和作用。

系统A：液体电解质基超级电容器

我们的第一个模型包含受限于上述电极之间的离子液体电解质。我们采用离子液体的粗粒化模型，其中离子是直径为 $d_{cation} = d_{anion} = 1$ nm、价态为 $q = \pm 1$（以元电荷为单位）的软球。其质量为

阳离子和阴离子的质量分别为 $\mathrm{m}_{\mathrm{cation}} = 117.17\frac{g}{mol}$ 和 $\mathrm{m}_{\mathrm{anion}} = 86.81\frac{g}{mol}$，对应于 EMIM^{+}和 $BF4^{-}$。

所有粒子之间均通过非键合的 Lennard-Jones（LJ）势相互作用：

$$V_{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij}[(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^{12} - (\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}})^{6}] & ; \quad r \leq r_{cut} \\ 0 & ; \quad r \geq r_{cut} \end{cases} \tag{1}$$

其中，r_{ij} 表示每对粒子之间的相对距离，ε 和 σ 分别表示长度参数和能量参数。在计算 LJ 势时，$r_{cut} = \sqrt[6]{2}\ \sigma$ 为截断长度，用于确保在任意距离下均存在短程排斥力。此外，带电粒子还通过静电非键合势相互作用：

$$V_C(r_{ij}) = \sum_i \sum_{i<j} \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \tag{2}$$

ϵ 和 e 分别表示介电常数和电荷。$z = \pm 1$ 表示离子的价态。对于静电相互作用，我们采用 $\epsilon = 10$的介电常数；这是离子液体在 $300\ ^{\circ}K$时的典型值。[17]

系统B：线性聚合物电解质基超级电容器

在系统B中，我们在系统A的基础上加入聚合物主体，以模拟凝胶聚合物电解质基超级电容器。通过比较这两个体系的行为，我们可以了解哪一个更具优势。我们的模拟采用聚氧化乙烯（PEO）作为主体聚合物，其分子式为$H_3C\text{-}O\text{-}(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n\text{-}CH_3$,[25] 。聚氧化乙烯是高分子化学领域中最常用、应用范围广泛的聚合物之一，[26] 生物技术领域和[27]医学领域也广泛应用，[9,28] 。我们采用类MARTINI粗粒化模型模拟聚氧化乙烯。[25,28] 图1展示了PEO2的粗粒化模型。

通常，MARTINI势由键、角、LJ、静电和扭转项组成。在我们的系统中，每条链上的两个相邻珠子由一个谐和势拉伸弹簧连接，其势能为：

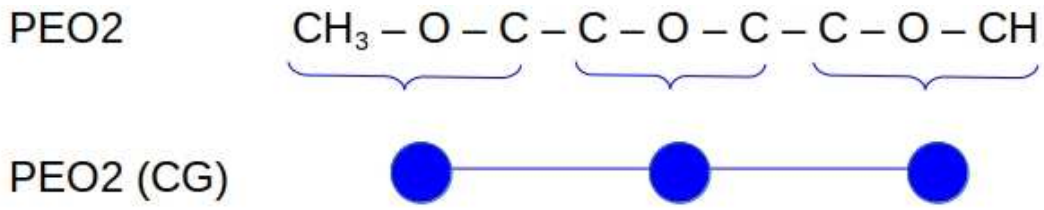


图1：PEO2及其粗粒化模型。

势能取为以下形式的拉伸弹簧：

$$V_{bond}(r) = \frac{1}{2}K_b(r - r_0)^2 \tag{3}$$

其中， K_b 是键力常数， r 是键的瞬时长度， r_0 是键的平衡长度。键角是至少跨越两个键的三个原子之间形成的角，可表示为：

$$V_{angle}(\theta) = \frac{1}{2}K_\theta(cos\theta - cos\theta_0) \tag{4}$$

扭转角（也称二面角）则定义为涉及4个原子的3个连续键所形成的角：

$$V_{dihedral}(\phi) = \sum_{n=1}^{4} K_{\phi,n}(1 + cos(n\phi - \phi_n)) \tag{5}$$

其中， n 和 ϕ 分别为 n 个独立二面角项的重数和偏移量。这些成键相互作用的力常数列于表 1。[25]

表1：用于构建粗粒化PEO模型的成键相互作用参数。

Bond		角		二面角		
r_0(埃)	K_b($\frac{kJ}{mol\ nm^2}$)	θ_0 (deg)	K_θ ($\frac{kJ}{mol}$)	ϕ_n (deg)	K_ϕ ($\frac{kJ}{mol}$)	n
3.30	17000	130	85	180	1.96	1
				0	0.18	2
				0	0.33	3
				0	0.12	4

公式 1 中粗粒化 PEO 珠子的 LJ 参数设为 $\sigma_{ij} = 5$ 埃和 $\varepsilon_{ij} = 3.375\ \frac{kJ}{mol}$。粗粒化 PEO 建模中的每条链由 25 个球形珠子连接而成，质量为 $\mathrm{m_{PEO}}$ =60.05376 $\frac{g}{mol}$ 。

系统 C：基于网络聚合物电解质的超级电容器

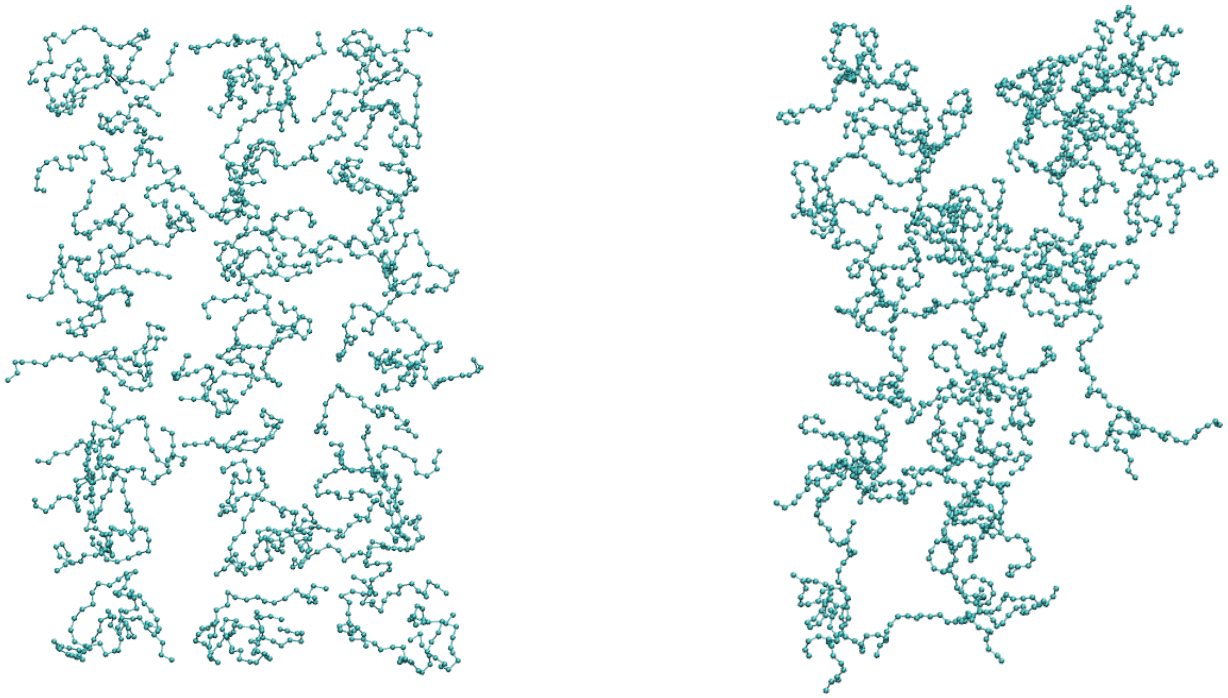
如今，聚合物网络凭借其特性受到广泛关注，并已应用于各种领域。[29] 在网络聚合物结构中，所有聚合物链都直接或间接地相互连接。将聚合物链交联成复杂网络，是提升凝胶聚合物电解质机械强度并使其在高温下保持尺寸稳定性的有效策略[30] ，对此已有广泛研究。[29]作为聚合物网络的模型，我们考虑如下线性链交联结构。首先，我们将一些单体标记为交联点。当交联点之间的距离小于 $r_0 = 3.30$埃时，交联剂之间便会形成新的永久键，使这些单体相互交联。[29] 达到平衡后，在模拟中即可用聚合物网络取代线性聚合物。图 2a 展示了模拟中作为系统B的线性聚合物，图 2b 则展示了系统 C 中的交联聚合物。

模拟细节与电极模型：

模拟采用朗之万恒温器来保持温度恒定。因此，系统的运动方程根据朗之万关系式计算：

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_i U(\{\ \mathbf{r}_j(t)\}) - \gamma m\dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{F}_i. \tag{6}$$

第一项描述粒子之间的确定性力（由相互作用势作用于原子i 的力），后两项则通过将系统与朗之万恒温器耦合，隐含地考虑溶剂的影响；该恒温器可维持恒定的



(a) (b)

图2：（a）系统B中线性聚合物的分布；（b）系统 C中的交联聚合物。

系统平均温度。参数 γ 是摩擦系数，而$\mathbf{F}_i$ 是高斯分布随机力，其[31]

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{F}_i(t) \rangle &= 0 \\ \langle \mathbf{F}_i(t) \mathbf{F}_j(t') \rangle &= 6 k_B T m \gamma \delta_{ij} \delta(t - t'). \end{aligned} \tag{7}$$

我们的模拟盒包含 630 个带电粒子，其中一半为阳离子，其余为阴离子，另有 1575 个单体。体相区域的密度设为$1.07 \frac{1}{nm^3}$ ，三个指定体系的孔径相同。为简化单位，采用约化LJ单位。长度以离子尺寸 $\tilde{l} = \sigma = 5$ 埃为基准进行缩放，质量单位为 $\tilde{m} = 144 \ \frac{g}{mol}$。能量单位和电荷单位分别为 $\tilde{\varepsilon} = 1 \ \frac{kJ}{mol}$ 和 $\tilde{q} = e$。通过应用 $\tilde{t} = \sqrt{\frac{\tilde{m}\sigma^2}{\tilde{\varepsilon}}}$ ，得到时间单位 $\tilde{t} = 5 \ ps$。此外，温度

~ ~和电压分别按 $\tilde{T} = \frac{\varepsilon}{k_B} = 120.267\ ^\circ K$ 和 $\tilde{V} = \frac{q}{\tilde{\varepsilon}} = 0.01036\ V$进行缩放。温度为 $k_B T = 2.5\ \varepsilon$，对应于实际单位中的 $300\ ^\circ K$。朗之万方程中的摩擦系数设为 $\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{\tilde{t}}$，时间步长为 $\Delta t = 0.0005\ \tilde{t}$，等于 $6\ fs$。

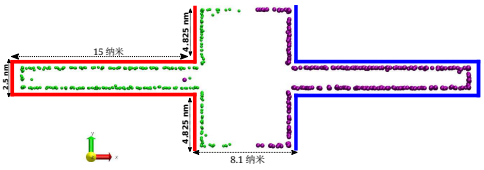
电极由碳原子构成，参数如下： $\sigma_C = 3.37$埃和$\varepsilon_C = 1\ \frac{kJ}{mol}$。此处采用 CAVIAR 软件包中近期开发的泊松到拉普拉斯变换（PLT）方法，[22] 电极为恒电势表面。XY 平面采用周期性边界条件，并使用一维 Ewald 算法处理长程库仑相互作用，[32] 静电相互作用的截断距离为 $R_C = 15\ \sigma$。在电极之间施加了 17 种不同的电势差，对体系进行模拟：0、0.25、0.5、0.75、1、1.25、1.5、1.75、2、2.25、2.5、2.75、3、3.25、3.5、3.75、4 V。待体系达到平衡后进行计算。

结果与讨论

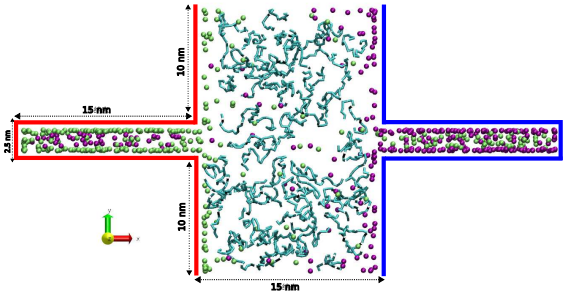
我们首先通过三个已定义体系的快照展开讨论。图3展示了 $\Delta V = 2\ V$在平衡条件下系统构型和离子分离横截面的快照。为了了解这三个体系中的电荷分离过程及其行为，有必要进行大量计算和测量。我们将在下文对此进行讨论。

充电与微分电容

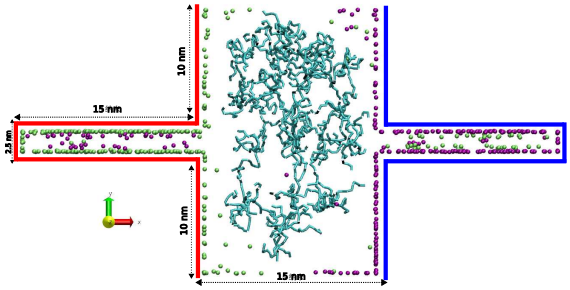
首先，我们讨论充电过程的结果。图 4 展示了三个体系中电极表面的平均电荷密度累积随电极间施加的电势差变化的情况。从图中可以看出，电势差增大时，电极表面的反离子浓度也随之升高。因此，平均感应电荷随着施加电势的增大而增加，直至达到饱和。对于系统A，其感应电荷高于另外两个体系。根据



(a)



(b)



(c)

图3： $\Delta V = 2V$ 平衡后系统构型：(a) 系统A；(b) 系统B；(c) 系统 C。

图中数据，系统A的饱和电压为 $\Delta V = 2\ V$，系统 B 和 C 的饱和电压为$\Delta V = 3.5\ V$。由于基于离子液体的超级电容器在较低电压下便达到饱和，其工作电压窗口也较小。

对于系统 B 和 C，在电压 $\Delta V < 1.25\ V$ 下，电极上的感应电荷几乎相同。在电压 $\Delta V > 1.25\ V$ 下，系统 C 中的感应电荷大于系统 B，直到两个体系在 $\Delta V = 3.5\ V$ 达到饱和。

另一方面，超级电容器中的电荷存储由微分电容 C_d（V）和能量密度等关键量描述。C_d（V）是电极表面电荷相对于电极之间施加的电势差的导数：[33]

$$C_d(V) = \frac{dq}{dV}. \tag{8}$$

根据方程式 8， C_d（V）是图 4 中曲线的导数。图 5 通过对 q（V）的平滑曲线进行数值微分得到，展示了三个体系的 C_d（V）图。

基于 Kor　对大多数离子液体而言， C_d(V)呈钟形，在

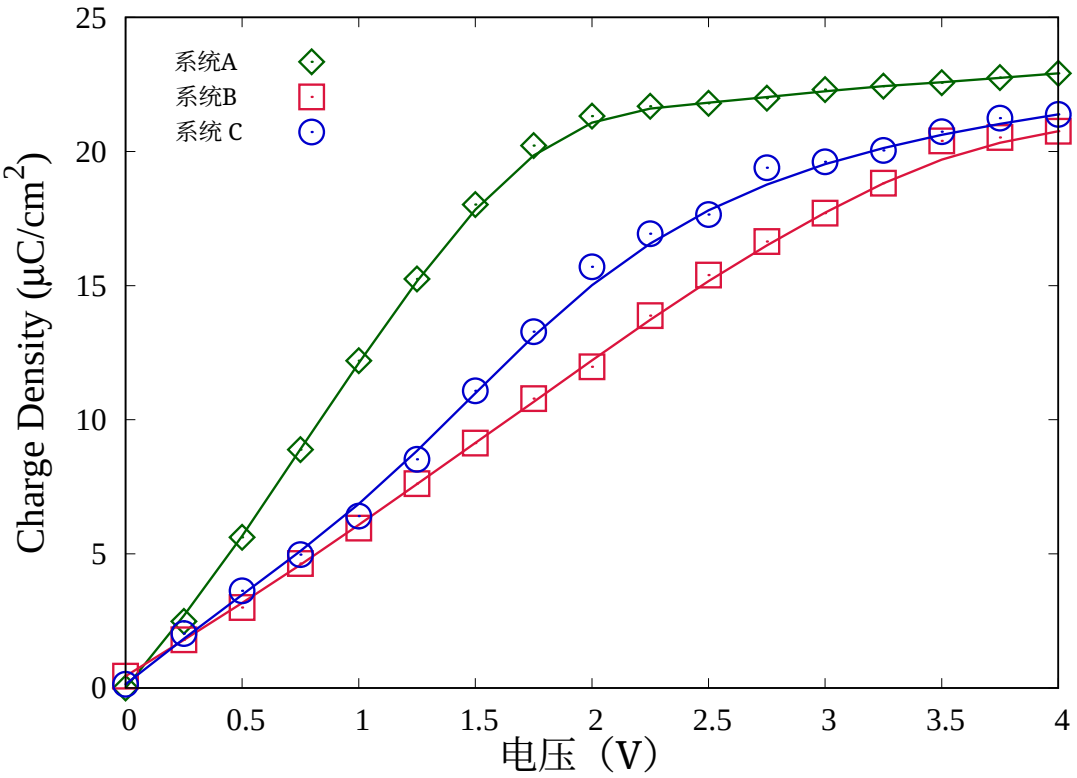


图 4：电极表面的平均感应电荷密度。图中的点表示模拟数据，曲线图中的实线表示平滑数据。

零电荷电势（PZC）处达到最大值；或者呈现有两个峰的骆驼形。在这两种情况下，当电势差较大时， $C_d(V)$都会降低。这是因为双电层中的离子堆积密度存在上限。因此，随着电势差增大，电极表面附近的离子浓度达到最大值，而有效扩散层厚度实际上会增大，导致 $C_d(V)$降低。[34,34]图 5 展示了三个体系的 $C_d(V)$曲线，均呈骆驼形。系统 B 的 $C_d(V)$曲线变化有限，这表明随着电势增大，系统 B 的表面电荷密度变化较缓。相比之下，系统 C 的 $C_d(V)$曲线在$\Delta V = 1.5\ V$处出现峰值，这说明与系统 B 相比，系统 C 的电极表面能够凝聚更多反离子。系统 A 的 $C_d(V)$峰值高于系统 B 和系统 C。图 4 和图 5 展示了 Korneyshev 理论的结果。在系统 A、B 和 C 中，饱和电压分别为 2、3 和 3.5

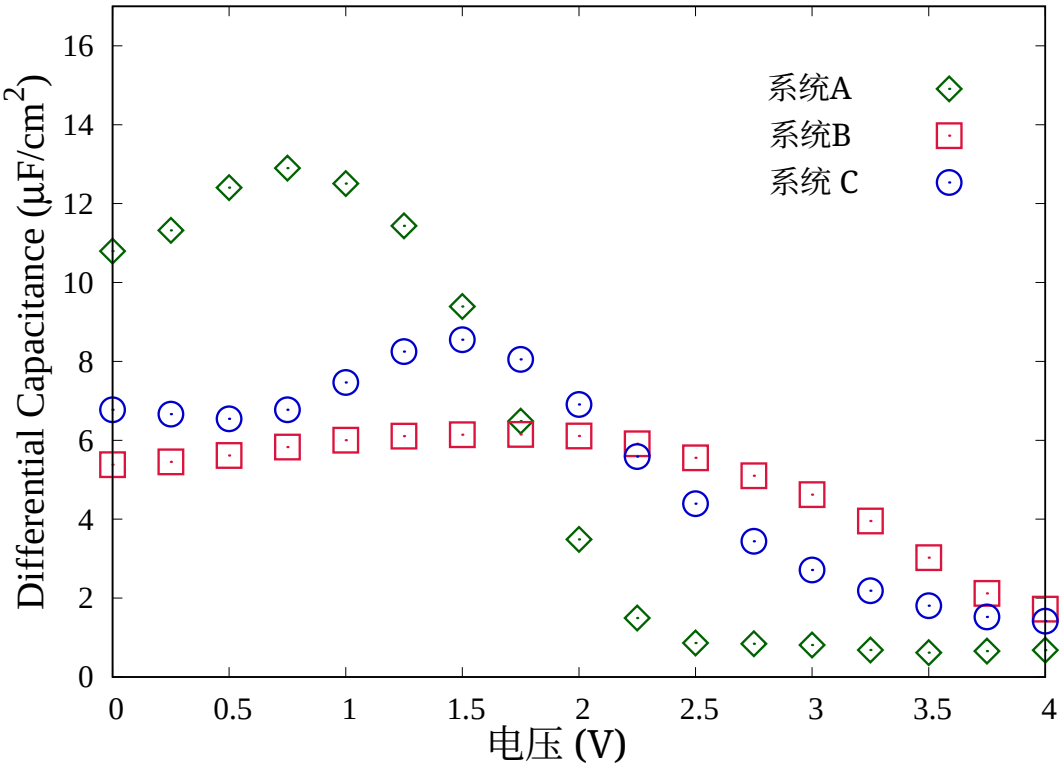


图5：三个体系的微分电容。

V. D 因此，在 $C_d(V)$ 图中，电压高于这些值时，微分电容会下降 S.

如前所述，能量密度是另一个体现超级电容器效率的重要参数。能量密度较高的超级电容器在电气设备中效率更高。超级电容器的储能密度可通过以下公式计算：[35]

$$E(V) = \int_0^V V\ C_d(V)\ dV \tag{9}$$

根据上述方程，计算并绘制了三个体系的能量密度曲线，如图 6 所示。根据该图，在 $\Delta V < 2\ V$ 下，系统A的能量密度高于系统 B 和 C。在 $\Delta V > 2\ V$ 下，系统 B 和 C 的能量密度更高，这表明在较高电势差下，基于凝胶聚合物电解质的超级电容器比基于离子液体的超级电容器效率更高。

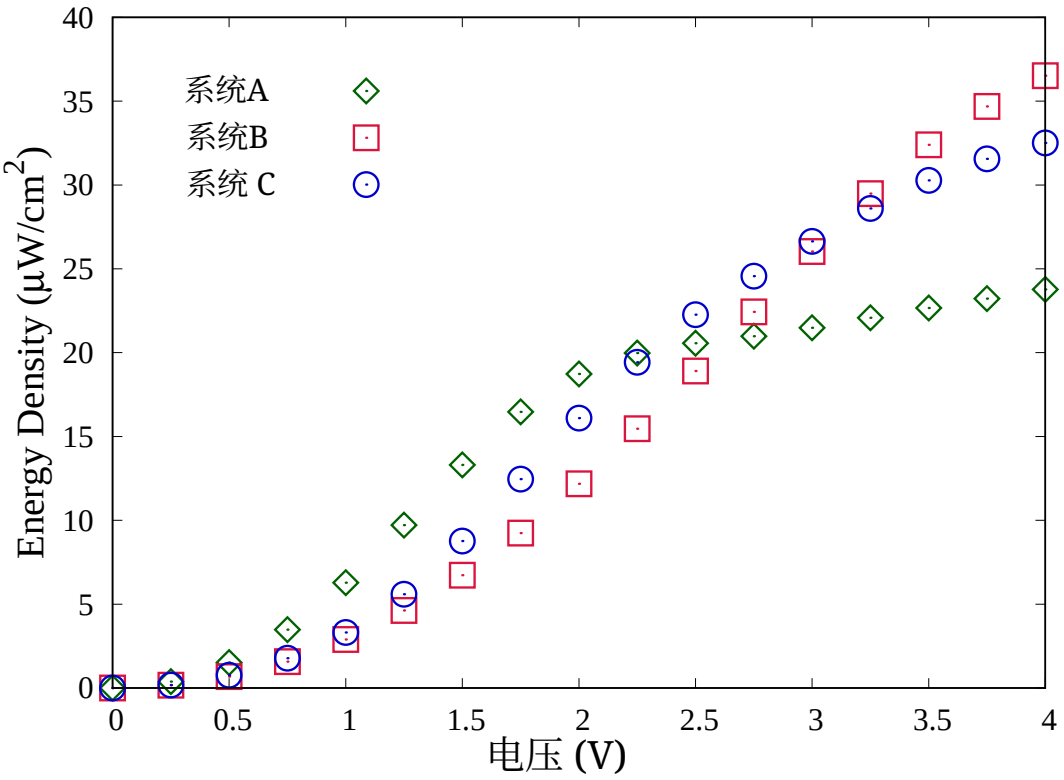
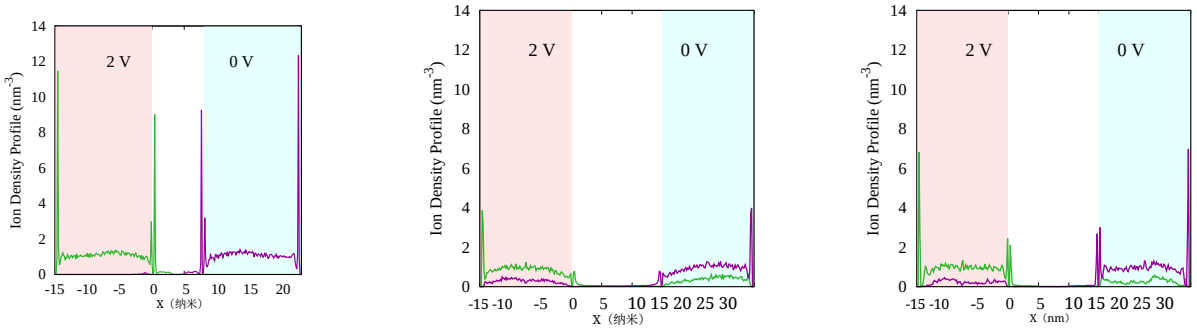


图 6：三个体系中的储能密度。

结构研究：离子密度分布

本节进一步探究电极表面附近的离子结构。由于三个体系的密度均保持恒定，系统A的电极间体相区域比系统 B 和 C 更小。预计基于离子液体的超级电容器中，带电表面附近的离子密度分布会发生振荡，[34] 如图 7a 所示，其中 $\Delta V = 2\ V$。图 7b 和图 7c 展示了系统 B 和 C 在 $\Delta V = 2\,V$达到平衡后的离子密度分布。与离子液体类似，这些体系的离子密度分布在电极表面附近呈现层状结构和振荡。导电电极会排斥同号离子并吸引反离子，但孔隙内仍可观察到同号离子。图 7a 中的最高峰出现在孔隙的入口和末端，这使电极表面产生了较高的感应电荷。图 7c 所示的系统 C 的离子密度分布，与系统 B 的分布相似，在孔隙入口处呈现更高的峰值。这会产生更多感应电荷



(a) (b) (c)

图7：三个体系沿 x 轴的离子密度分布：（a）系统A，（b）系统B 和（c）系统 C。绿色和红色曲线分别表示正离子和负离子。

位于电极表面，并最终实现更高的能量密度。

在线性聚合物中，聚合物既可位于系统B的电极表面附近，也可位于体相空间中；与之相反，系统 C 中的聚合物网络仅位于体相空间。因此，电极表面附近离子的可达空间减少。相应地，系统B在孔入口处的离子密度低于系统A和系统 C。

动力学研究：均方位移和扩散系数

含交联聚合物的凝胶表现出更高的迁移率。[5] 由于离子的迁移率与扩散系数（D）成正比，因此我们需要计算扩散系数。离子扩散系数可根据均方位移（MSD）曲线，利用三维扩散关系求得：

$$MSD \equiv < \Delta \mathbf{r}(t)^2 > = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} < \mathbf{r}_i(t)^2 - \mathbf{r}_i(0)^2 >, \tag{10}$$

其中， N 表示粒子数。扩散系数可使用以下方程计算；

$$D = \lim_{t \to \infty} \frac{< \Delta \mathbf{r}(t)^2 >}{6t}. \tag{11}$$

根据上述方程（也称为爱因斯坦关系），[36] 粒子的自扩散由均方位移曲线随时间变化的斜率计算得出。

我们计算了系统 B 中线性聚合物团簇和系统 C 中交联聚合物的均方位移。根据图 8，线性聚合物和交联聚合物均表现出超扩散运动。另一方面，考虑均方位移的斜率可知，交联聚合物的扩散系数大于线性聚合物，因此交联聚合物的迁移率更高。图 9 也展示了这一结果。该图显示了两种聚合物在相等时间间隔 $\Delta t = 10$ timestep 下的两个快照。图 9a 显示的迁移率（线性聚合物）低于图 9b（交联聚合物）。

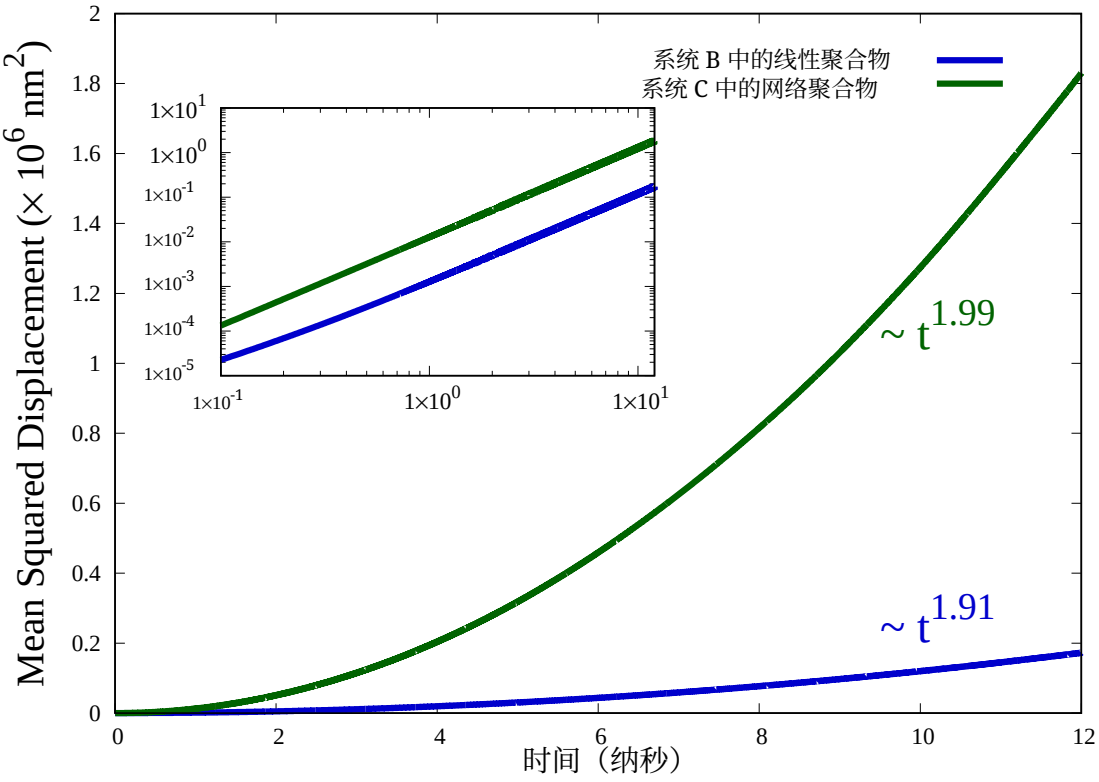
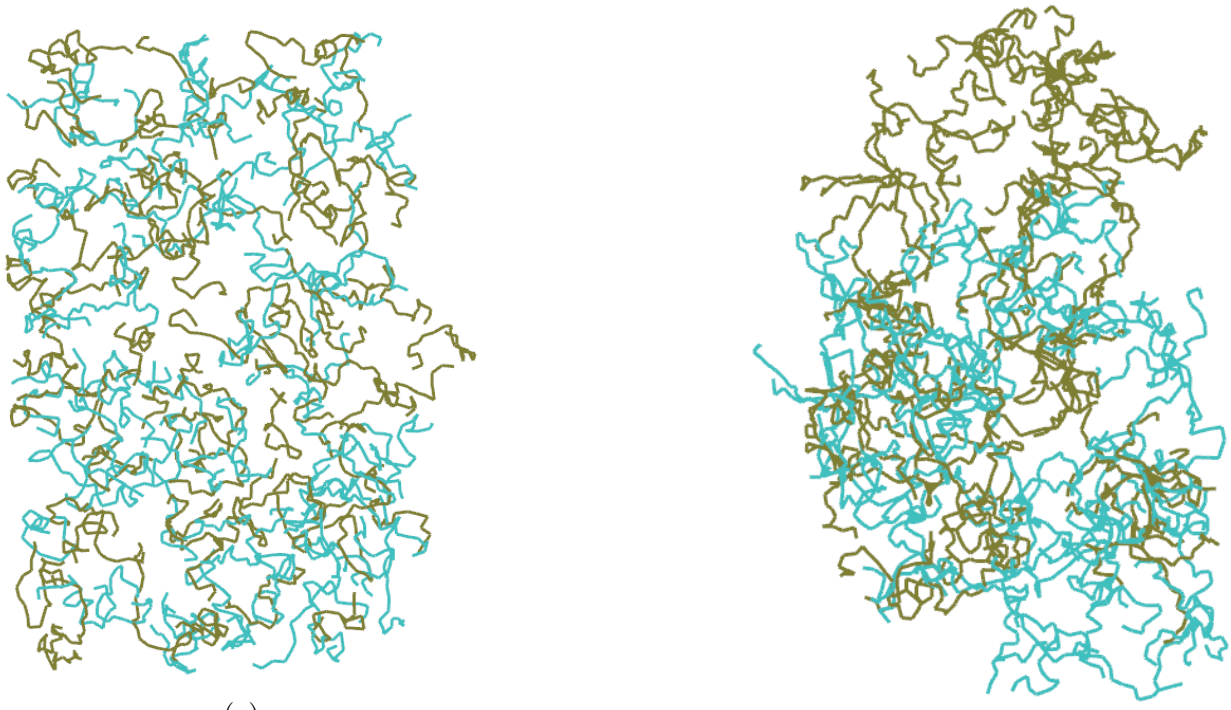


图 8：无电场时系统 B 和 C 中聚合物的均方位移。内图展示了相同结果的对数刻度图，表明均方位移具有幂律行为。

此外，我们还获得了所有体系中阳离子和阴离子的均方位移。由于体积效应以及交联聚合物的高迁移率，与系统B中的线性聚合物相比，这些聚合物为系统C中的带电粒子提供的迁移路径有限。因此



(a)

(b)

图9：聚合物的两种不同快照：（a）系统B中的线性聚合物；（b）系统 C中的交联聚合物。

如图10所示，系统C中带电粒子的扩散低于系统A和系统B。由于较低的扩散系数与较高的黏度相关，因此系统C的黏度高于系统A和系统B。因此，提高电解质的黏度可增强其机械稳定性。相应地，系统C的机械稳定性高于系统A和系统B。

此外，值得注意的是，由于质量差异，阳离子和阴离子的结果略有不同。与阳离子相比，阴离子的重量较轻，因此其均方位移图显示的数值较高。

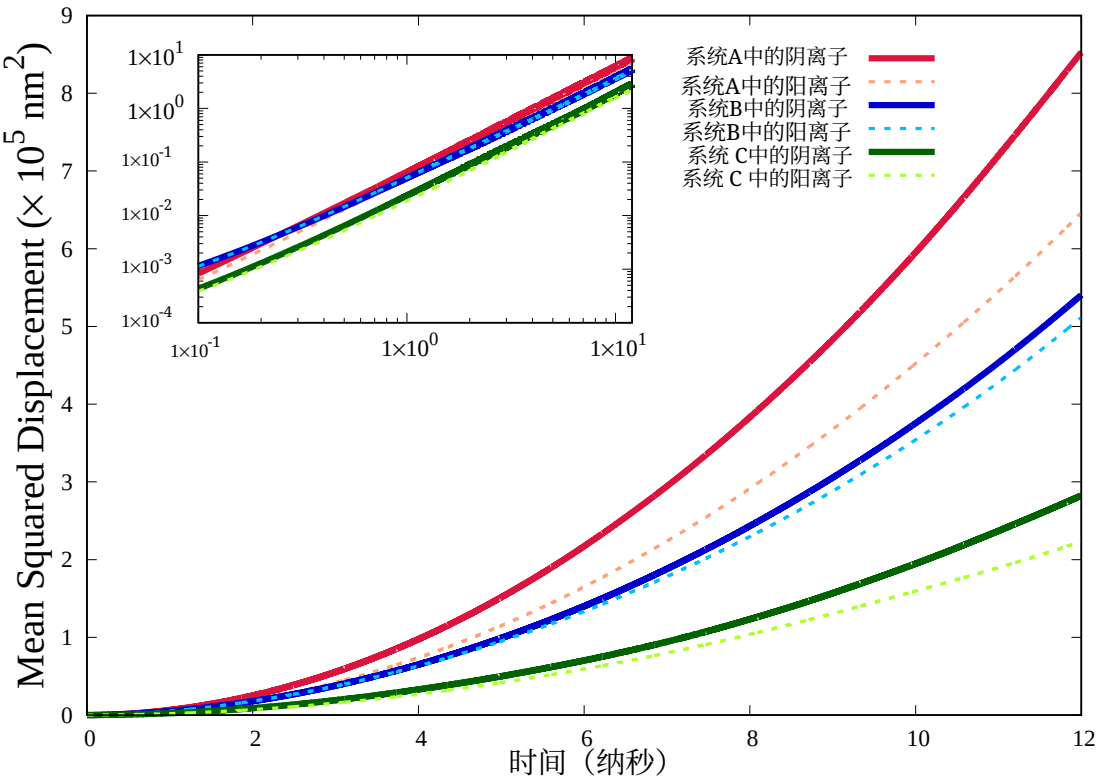


图 10： $\Delta V = 2\ V$ 时三种体系中离子的均方位移。内嵌图与外图相同，但采用对数刻度。

结论

总之，模拟表明，超级电容器中两种电解质（即液态电解质和固态电解质）的性能存在差异。使用固态电解质是为了替代液态电解质，从而减少与液态电解质相关的问题。因此，对这两类电解质进行模拟和比较，可以让我们清楚地了解如何提高超级电容器的效率。

液体电解质基超级电容器的工作电压窗口较小，因此储存的能量较少。聚合物电解质可视为线性聚合物的集合，也可视为交联聚合物，其中线性聚合物相互连接，形成网络。在线性聚合物中，由于聚合物可能存在于电极壁面附近以及孔隙内部，电极附近可供离子利用的空间会减少。相反，在聚合物网络中，聚合物的运动是集体性的，

因此聚合物只能存在于体相空间中。这样，两个电极表面附近及孔隙内部可供离子利用的空间便会增加。因此，电极中储存的电荷量以及超级电容器的效率都会提高。

参考文献

(1) Sharma, P.; Kumar, V. 超级电容器的当前技术：综述。《电子材料杂志》**2020年**, *49*，3520–3532。

(2) Zhong, C.; Deng, Y.; Hu, W.; Qiao, J.; Zhang, L.; Zhang, J. 电化学超级电容器电解质材料及组成综述。《化学学会评论》**2015年**，*44*，7484–7539。

(3) Naoi, K.; Ishimoto, S.; Miyamoto, J.-i.; Naoi, W. 第二代“纳米混合超级电容器”：电容储能器件的演进。《能源与环境科学》**2012年**，*5*，9363–9373。

(4) Lu, M. 超级电容器：材料、体系与应用；约翰·威立父子出版公司，2013。

(5) Alipoori, S.; Mazinani, S.; Aboutalebi, S. H.; Sharif, F. 柔性固态超级电容器中基于PVA的凝胶聚合物电解质综述：机遇与挑战。《能源存储杂志》**2020年**，*27*, 101072。

(6) Zhang, Y.; Sun, X.; Pan, L.; Li, H.; Sun, Z.; Sun, C.; Tay, B. K. 用于电化学超级电容器的碳纳米管–氧化锌电极和凝胶聚合物电解质。《合金与化合物杂志》**2009年**,*480*, L17–L19.

(7) Du, H.; Wu, Z.; Xu, Y.; Liu, S.; Yang, H. 基于聚（3, 4-乙撑二氧噻吩）的固态聚合物超级电容器及其离子液体凝胶聚合物电解质。聚合物**2020年**, *12*,297.

(8) Shaplov, A. S.; Marcilla, R.; Mecerreyes, D. 基于聚离子液体的创新型聚合物电解质最新进展。《电化学学报》**2015年**, *175*, 18–34.

(9) Arya, A.; Sharma, A. 锂离子电池用聚合物电解质：一项批判性研究。《离子学》**2017年**,*23*, 497–540.

(10) Aziz, S. B.; Woo, T. J.; Kadir, M.; Ahmed, H. M. 关于聚合物电解质与离子传输模型的概念性综述。 *Journal of Science: Advanced Materials andDevices* **2018年**,*3*, 1–17.

(11) Lin, K.-J.; Maranas, J. K. 聚环氧乙烷基单离子导体中的阳离子配位与运动。*Macromolecules* **2012年**, *45*, 6230–6240。

(12) Taghavikish, M.; Subianto, S.; Gu, Y.; Sun, X.; Zhao, X.; Choudhury, N. R. 一种用于高效全固态电化学双电层电容器的聚离子液体凝胶电解质。《科学报告》**2018年**, *8*, 1–10。

(13) Liew, C.-W.; Ramesh, S.; Arof, A. K. 离子液体基聚乙烯醇聚合物电解质用于超级电容器的良好前景：优异的电学、电化学和热性能。*International Journal of Hydrogen Energy* **2014年**, *39*, 2953–2963。

(14) Karaman, B.; Bozkurt, A. 硼酸掺杂PVA-H2SO4凝胶聚合物电解质体系超级电容器性能的提升。*International Journal of HydrogenEnergy* **2018年**, *43*, 6229–6237。

(15) Kumar, Y.; Pandey, G.; Hashmi, S. 基于凝胶聚合物电解质的电双层电容器：采用多壁碳纳米管和活性炭电极的比较研究。*The Journal of Physical Chemistry C* **2010年**, *116*, 26118–26127。

(16) Pandey, G.; Hashmi, S.; Kumar, Y. 基于活性炭的电双层电容器与离子液体凝胶聚合物电解质的性能研究。*Energy &fuels* **2010年**, *24*, 6644–6652。

(17) Breitsprecher, K.; Košovan, P.; Holm, C. 离子液体基电容器的粗粒化模拟：I. 密度、离子尺寸和价态的影响。*Journal of Physics: CondensedMatter* **2014年**, *26*, 284108。

(18) Breitsprecher, K.; Abele, M.; Kondrat, S.; Holm, C. 有限孔长度对离子结构和充电的影响。《化学物理学杂志》**2017年**，*147*，104708。

(19) Paek, E.; Pak, A. J.; Hwang, G. S. 关于极化效应对预测离子液体中类石墨烯电极界面结构和电容的影响。《化学物理学杂志》**2015年**, *142*, 024701.

(20) Yang, H.; Zhang, X.; Yang, J.; Bo, Z.; Hu, M.; Yan, J.; Cen, K. 多层石墨烯边缘电双层电容的分子起源。《物理化学快报》**2017年**,*8*, 153–160.

(21) Eyvazi, N.; Biagooi, M.; Nedaaee Oskoee, S. 聚电解质基超级电容器充电过程的分子动力学研究。《科学报告》**2022年**,*12*, 1–9.

(22) Biagooi, M.; Samanipour, M.; Ghasemi, S. A.; Nedaaee Oskoee, S. CAVIAR：用于导电边界包围环境中带电粒子的模拟软件包。《*AIP*进展》**2020年**, *10*, 035310.

(23) Breitsprecher, K.; Holm, C.; Kondrat, S. 慢慢给我充电，我赶时间：优化纳米多孔超级电容器的充放电循环。《*ACS*纳米》 **2018年**，*12*，9733–9741。

(24) Kondrat, S.; Georgi, N.; Fedorov, M. V.; Kornyshev, A. A. 纳米多孔双电层电容器中的超离子态：蒙特卡罗模拟的见解。《物理化学化学物理》 **2011年**，*13*，11359–11366。

(25) Lee, H.; de Vries, A. H.; Marrink, S.-J.; Pastor, R. W. 聚氧化乙烯和聚乙二醇的粗粒化模型：构象与流体动力学。《物理化学杂志*B*辑》 **2009年**，*113*，13186–13194。

(26) Croce, F.; Appetecchi, G.; Persi, L.; Scrosati, B. 用于锂电池的纳米复合聚合物电解质。《自然》**1998年**，*394*，456–458。

(27) Allen, T.; Hansen, C.; Martin, F.; Redemann, C.; Yau-Young, A. 含有聚乙二醇合成脂质衍生物的脂质体在体内显示出延长的循环半衰期。生物化学与生物物理学报（*BBA*）-生物膜**1991**，*1066*，29–36。

(28) Ma, S.-M.; Zhao, L.; Wang, Y.-L.; Zhu, Y.-L.; Lu, Z.-Y. 大多极水（BMW）和 MARTINI 框架中聚环氧乙烷和聚环氧丙烷均聚物及泊洛沙姆的粗粒化模型。《物理化学化学物理》《物理化学化学物理》**2020年**，*22*，15976–15985。

(29) Wu, R.; Li,T.; Nies, E. 将链交联形成聚合物网络的朗之万动力学模拟。大分子理论与模拟**2012年**，*21*，250–265。

(30) Lehmann, M. L.; Yang, G.; Nanda, J.; Saito, T. 精心设计的交联聚合物电解质可实现高离子电导率并增强盐溶剂化。《电化学学会杂志》《电化学学会杂志》**2020年**，*167*，070539。

(31) Kotelyanskii, M.; Theodorou, D. N.聚合物模拟方法；CRC出版社，2004年。

(32) Lee, H.; Cai, W. 周期性超胞中库仑相互作用的埃瓦尔德求和。讲义，斯坦福大学**2009年**，*3*，1–12。

(33) Bossa, G. V.; Caetano, D. L.; de Carvalho, S. J.; Bohinc, K.; May, S. 利用平均场理论和蒙特卡罗模拟，模拟微分电容从骆驼形到钟形的转变。欧洲物理学杂志*E* **2018年**，*41*，1–9。

(34) Frischknecht, A. L.; Halligan, D. O.; Parks, M. L. 基于密度泛函理论研究熔盐中的电双层和微分电容。《化学物理学杂志》**2014年**，*141*，054708。

(35) Bi, S.; Banda, H.; Chen, M.; Niu, L.; Chen, M.; Wu, T.; Wang, J.; Wang, R.; Feng, J.; Chen, T. 等。关于

采用 MOF电极和离子液体电解质的超级电容器中电荷存储与充电动力学的分子层面理解。《自然·材料》**2020年**，*19*，552–558。

(36) Son, C. Y.; Wang, Z.-G. 小分子和聚合物电解质中的离子传输。《化学物理学杂志》**2020年**, *153*, 100903.