

# 離子液體之電容特性研究

## The Study of Ionic Liquids as Electrolytes for Supercapacitors

呂玟綾、潘思蓉、林有銘

工業技術研究院南分院奈米材料中心

\*Email: wenlinglui@itri.org.tw

### 摘要

市售電超級容器電解質材料都是以液態的水溶液或有機溶劑為主，其分解電壓低(水溶液為 1 V，有機溶劑為 2.7 V)，導致無法提升電容器之能量密度(< 5 Wh/kg)，因而限制了超級電容之應用。本研究是以自行合成離子液體作為超級電容器的電解質，分別探討 Pyridinium 系列、四級胺系列、Imidazole 系列三種離子熔鹽系統，實驗結果顯示，Imidazole 系列之離子液體 [Emi][TFSI] 具有相當優越的電解質性質，室溫中導電度可達 10.39 mS/cm，電位窗大於 3.6 V。此離子液體與本實驗室開發之奈米孔洞碳材組裝成超級電容元件時，以循環伏安法在低掃描速率 10 mV/s 電容值為 238.89 F/g，定電流充放電分析結果計算出之電容值在放電速率為 2 mA/s 時電容值為 143.48F/g，而能量密度最高可高達 50.39 Wh/kg，[Emi][TFSI] 是相當具有潛力之離子液體電解質材料。

Keywords: Ionic Liquids、Electrolytes、Supercapacitors

### 一、前言

超級電容是由碳電極(正極與負極)、集電板、電解質與分隔膜組成，其中碳電極為主要儲存電荷之材料，電解質則為傳輸電荷與忍受電壓衝擊之材料，在超級電容結構扮演關鍵材料的角色。超級電容又稱為電雙層電容器(double-layer capacitor)，主要運作機構是利用電極與電解質溶液之間庫倫靜電力造成電荷分離的現象，進而形成電雙層來達到儲存電能的目的，由於電位改變造成電極表面電子能量改變，電雙層的排列也相對地改變，因此形成與電容器完全相同的電荷分離現象，由於這種電容器實際上在電極與電解質溶液之間沒有電荷轉移，因此並沒有法拉第電流產生，只靠非法拉第程序(non-Faradaic process)的靜電力吸引或排斥，造成電荷分離而儲存電能。

目前國內外在超級電容器方面的研究集中在電極

材料的開發，其中奈米孔洞碳材是主要研究方向，調整電極材料的孔洞結構及提高比表面積，以達到提升能量密度及電容量的目的。電解質材料方面的研究由於電解液對超級電容有加速離子傳導、作為離子源以補充離子、對電極粒子有黏著作用，在選擇電解液需考慮解離之離子濃度是否足夠提供正、負離子；且須具備高導電性，以降低整體電容元件的阻抗，電解質不可與電極材料和元件封裝材料發生化學反應。此外基於使用環境考量則希望有較大的電位、溫度範圍，由於超級電容的能量密度與電壓成平方正比關係( $E = 1/2 CV^2$ )，電解質材料可承受的電壓的大小，是影響超級電容元件操作電壓高低的關鍵。因此電解質發展的方向已漸漸由耐受電壓低的水相電解質，改為耐受電壓較高的溶劑相電解質，甚至已有以高分解電壓的離子液體作為電解質的相關研究。

由陰離子及陽離子所組成的有機熔鹽組合方式可超過一兆種。此種鹽類的熔點範圍可高達 801 °C 或低到 -96 °C，通常把熔點低於 100 °C 的熔鹽稱為室溫離子液體(room temperature ion liquids-RTILs)，簡稱為離子液體(IL)，目前所發現的離子液體已超過200多種。離子液體在超級電容器的應用，可為直接作為超級電容器的液態電解質，也可溶於有機溶劑中作為電解質之鹽類，亦可引入固體聚合物電解質以改善相關性能。

本研究是以自製多孔碳材為電極材料，以離子液體作為電解質，探討此組合元件之電容性質。

### 二、實驗方法及儀器

#### 2.1 碳材製備

碳材A與C碳材製備方法為，將適量的F127溶於水中攪拌溶解，加入酚醛樹脂做為碳源充分攪拌分散後，加入適量LUDOX及矽酸鈉水溶液充分攪拌，滴入H2SO4溶液調整pH值至6，攪拌約10分鐘使其反應，過

濾烘乾即得到碳矽複合材料。置入800℃高溫爐內進行碳化反應，以5%的HF水溶液將碳化後碳材中之SiO<sub>2</sub>移除，過濾並用大量去離子水洗至中性，烘乾後即完成。碳材B是以碳材A經配方調製的電極材料。碳材A、B及C之碳材孔洞特性係利用氮氣吸附/脫附恆溫線分析儀(Micromeritics TriStarII 3020)進行檢測，藉由Brunauer - Emmett - Teller (BET) 模式計算出孔洞碳材之比表面積，以及藉由Barrett-Joyner-Halenda (BJH)模式計算孔洞大小分布等特性。

## 2.2 電容元件組成及電容測定

以自製碳材A、B及C及60% PTFE水分散溶液製備碳電極，組裝超級電容元件時，所有材料皆須精準秤重。

### 2.2.1 電容元件組裝

將上述碳電極塗裝在不鏽鋼箔上作為集電板，在兩片電極間加上隔離層熱壓後，灌入離子液體[EMI][TFSI]作為電解質。

### 2.2.2 電容性質測定：

將組裝完成之電容元件以鐵氟龍夾具固定，Metrohm Autolab 302N進行EIS、CV (cyclic voltammetry) 及charging and Discharging 量測。

## 三、結果與討論

自製孔洞碳材量測結果如表 1 所示碳材，比表面積分別為 1,479 及 1,598m<sup>2</sup>/g，平均孔洞大小為 10.8 及 7.1nm，孔洞體積為 3.98 及 2.82 cm<sup>3</sup>/g，而此二碳材孔洞形式主要為中孔，比例分別為 73.6 及 61.6%。

表 1:碳材的孔洞性質分析結果

	比表面積 m <sup>2</sup> /g	平均孔洞大小, nm	孔洞體積 cm <sup>3</sup> /g
碳材A	1,479	10.8	3.98
碳材C	1,598	7.1	2.82
	微孔洞體積比例 %	中孔洞體積比例 %	大孔洞體積比例 %
碳材A	8.5	73.6	17.9
碳材C	15.0	61.6	23.3

在電容元性質量測結果發現碳材 A、B 及 C 與離子液體[EMI][TFSI] 匹配佳，由 EIS 結果發現元件阻抗極小(如圖 1,2,3)所示。定電流充放電量測操作條件為由 0 V 充電至 3.6 V，並由 3.6 V 放電回 0 V。定電流速率分別有 1、2、4、9 和 19 mA 等，將其放電電量及放電電位降等數據可用來計算此電容器的電容量、能量密度及功率密度，計算結果如表 2 所示。當此元件在 2mA/s 放電速度下 A 碳材電容元件測出之電容為 143.48 F/g，B 碳材電容元件測出之電容為 129.69 F/g，C 碳

材電容元件測出之電容為 124.83 F/g，而 A 碳材的能量密度可達到 36.87 Wh/kg，B 碳材能量密度可達到 47.35 Wh/kg，C 碳材可達 52.39 Wh/kg 而，功率密度在放電速率為 19mA/s 下 A 碳材可達到 11783 W/kg，B 碳材可達到 14799 W/kg，C 碳材可達到 28842 W/kg。能量密度及功率密度畫出關係圖如圖 4 所示。

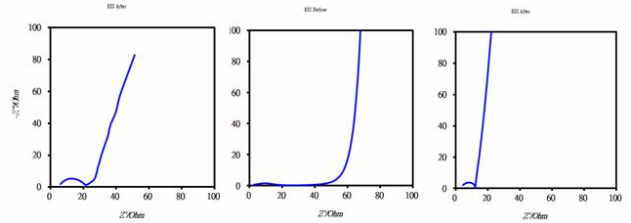


圖 1:A 碳材電容元件之 EIS 結果

圖 2:B 碳材電容元件之 EIS 結果

圖 3:C 碳材電容元件之 EIS 結果

表 2: 定電流充放電量測計算結果

Sample	A				B				C			
	Discharge rate (mA/s)	Capacitance (F/g)	Energy density (Wh/Kg)	Power density (W/Kg)	Capacitance (F/g)	Energy density (Wh/Kg)	Power density (W/Kg)		Capacitance (F/g)	Energy density (Wh/Kg)	Power density (W/Kg)	
1		145.13	29.58	625	124.25	43.74	838		131.61	46.17	1590	
2		143.48	36.87	1395	129.69	47.35	1707		124.83	52.39	3477	
4		140.53	36.75	2815	133.36	47.32	3365		123.76	50.44	6852	
9		136.52	32.98	6089	135.97	45.9	7385		122.4	44.49	14559	
19		129.29	26.18	11783	138.62	42.13	14799		125.17	40.06	28842	

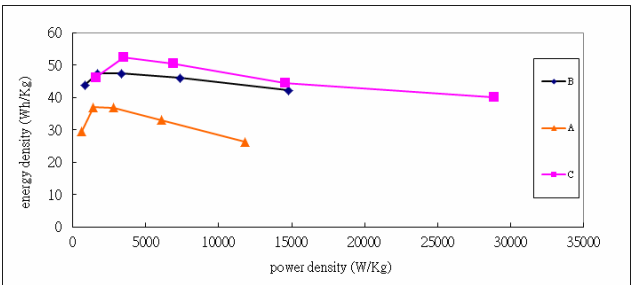


圖 4: 能量密度及功率密度關係圖

在循環伏安法電化學測試時，電化學循環伏安法所使用的操作條件為：電位窗 -3.6 V ~ 3.6 V，掃描速率為 5、10、50、100、200 和 500 mV/s，掃描結果如表所示。由 CV 圖形得到的面積比值，可用來計算電容量，計算結果如表 3 所示。當此元件在 10mV/s 掃描速率下 A 碳材電容元件電容可達到 238.89 F/g，B 碳材電容元件電容可達到 196.35 F/g，C 碳材電容元件電容可達到 137.64 F/g。

表 3：循環伏安法電化學測試結果

掃描速率(mV/s)	A 電容(F/g)	B 電容(F/g)	C 電容(F/g)
5	258.4	192.98	117.22
10	238.89	196.35	137.64
20	214.74	187.24	149.44
50	171.78	166.36	146.64
100	138.45	146.23	135.97
200	103.87	124.94	122.84
500	68.24	97.10	102.23

#### 四、結論

離子液體在超級電容應用上具有相當優越的電解質性質，且與本實驗室開發之中孔洞碳材有良好的匹配性，其優異的能量密度及功率密度表現，非常適合商業應用。

#### 五、參考文獻

- [1]Liu H T, He P,Li Z Y,et al. , *Electrochim Acta*,2006,51(10):1925-1931
- [2]Bariaci J, Wallace G, MacFarlane D, et al. ,*Electrochem Commun*,2004,6(1):22-27
- [3]Andrea B, Bardi U, Caporali S, et al. , *Electrochem Commun*, 2004, 6(6):566-570
- [4]Balducci A, Wesley A H, Mastmgostlno M, et al, *Electrochim Acta*,2005,50(11):2233-2237
- [5]Balducci A, Dugas R, Taberna P L, et al, *J Power Sources*,2007,165(2):922-927