

國立交通大學

材料科學與工程學系

博士論文

超級電容器與空氣電極材料製備分析及其電化學性質研究

Materials Synthesis, Characterization and Electrochemical

Analysis for Supercapacitor and Gas Diffusion Electrode

研究生：吳成有

指導教授：林鵬教授

吳樸偉副教授

中華民國九十九年十一月

超級電容器與空氣電極材料製備分析及其電化學性質研究

Materials Synthesis, Characterization and Electrochemical

Analysis for Supercapacitor and Gas Diffusion Electrode

研究生: 吳成有

Student: Cheng-Yeou Wu

指導教授: 林 鵬教授

Advisor: Professor Pang Lin

吳樸偉副教授

Associate professor Pu-Wei Wu

國立交通大學



A Thesis

Submitted to Department of Materials Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

In Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of

Doctor of Philosophy

in

Materials Science and Engineering

November 2010

Hsinchu, Taiwan, ROC

中華民國九十九年十一月

摘要

本研究進行了超級電容器以及空氣電極材料的製備、鑑定，以及電化學性能的分析量測。我們設計了一種能鈦金屬孔罅電極 (Titanium Cavity Electrode; TCE) 來加速測試程序的進行，該電極只需要使非常少量的材料樣品，就能夠迅速地呈現出試樣本質的電化學特徵。因此，能夠清楚地用來評估該材料使用於超級電容器的可行性。所研究的材料除了奈米碳膠囊 (Carbon NanoCapsules; CNCs) 之外，尚包括了可取得的商業化碳黑產品，諸如 BP2000 以及 Vulcan XC72R 等。另外，我們也利用 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -CNCs 和奈米顆粒之 Ag-CNCs 材料製成電極獲得了偽電容 (pseudocapacitance) 和空氣電極的相關性質。

TCE 是從原始設計用來量測粉體材料電化學性質的孔罅微電極 (Cavity Microelectrode; CME) 改良而成的一種電極結構，TCE 不僅保有使用微量的粉體之優點又能精確地控制粉體重量。因此，TCE 的實驗再現性令人滿意，能用來有效地過篩出可供選用的碳基材料。在所進行研究的幾種碳材之中，CNCs 具有糾結相通的石墨烯層以及中空結構，意味著將具有較佳的導電性以及高質量密度特質，這是讓我們特別感興趣。CNCs 是在缺氧的氣氛之下，使用乙炔和氧的混合氣體以火焰燃燒法所製備而成的奈米材料。初合成的 CNCs 直徑約為 10~25nm 之間，BET 比表面積大約 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 。經過適當的處理之後，表面積可提高到 $2019 \text{ m}^2/\text{g}$ 且中巨孔比表面積佔 92.6%。實驗結果發現，在 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 電解液中其比電容值落於 $60 \sim 200 \text{ Fg}^{-1}$ 範圍。

以共沈澱法所製備之 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ /CNCs，於 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 電解液中比電容值可達到 490 F/g 。然而，不管在大氣中或者是在水熱環境中進行後續處理，其循環壽命依然呈現出明顯衰減的情形。Ru-Ta/Ti 電極中的 Ru-Ta 二元複合氧化物材料其比電容性能的表現優於純 Ru 氧化物。其中金屬元素莫耳比為 8:2(Ru : Ta) 時所製備之氧化物塗層具有最高的比電容值，其比電容值約為 350 F/g 。RuTa 二

元複合氧化物電容材料與碳簇電容材料最大的差異在於其更為優異的導電度以及高功率充放電性質。相反地，PANI/Ti 具有很高的比電容值，在低掃描速率時甚至可達到 600 F/g 以上，但卻受到掃描速率的影響非常顯著，循環壽命也短。這意味著 PANI 電容材料雖然具有高比電容值，但在仍侷限於法拉第反應的限制，並不適合在高功率的應用。

以 BP2000 商品、經表面改質處理之後的自製 CNCs 材料、 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料等電容材料，添加 2.5% 石墨為導電材料、10% PTFE 及 2.5% PVA 為粘著劑為能夠兼顧電極結構強度、電解液親和性以及導電性能的配方組合。所製備 4x5 cm 尺寸的二極式超級電容器，其性質相較於可取得市售超級電容性商品在等效串聯電阻值(Equivalent Series Resistance; ESR)及自放電率兩個參數遠優於自製的電容器，不過在單位面積比電容及洩漏電流性能上自製的電容器則有較佳的表現。



Abstract

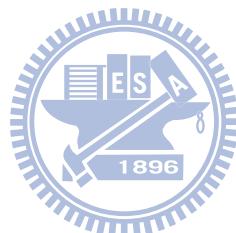
This study is concerned with the synthesis, characterizations, and electrochemical analysis of materials for supercapacitors and gas diffusion electrodes applications. To expedite the testing process, we design a titanium cavity electrode (TCE) that employs a relatively small amount of samples for quick determination on essential electrochemical parameters so their prospects on supercapacitors can be evaluated fairly. The samples under study include carbon nanocapsules (CNCs) and commercially available carbon blacks such as BP2000 and Vulcan XC72R. In addition, we prepare electrodes made of $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -CNCs and nanoparticulate Ag-CNCs and obtain relevant properties for pseudocapacitance and gas diffusion electrodes.

The TCE is a modified version of cavity microelectrode, which is originally designed for determining the electrochemical properties of powders. The TCE not only retains advantages of using a minute amount of powders but also provides a better control in sample weighting. Therefore, the TCE enables impressive experimental reproducibility for efficient screening of promising carbonaceous candidates. Among many materials under studies, the CNCs are of particular interests because it composes entangled grapheme layers encapsulating a hollow core which infers better electrical conductivity and higher energy density per unit mass. The CNCs are prepared by a flame combustion method using a mixture gas of C_2H_2 and O_2 . The diameter for the as-synthesized CNCs is in the range of 10–25 nm with a BET surface area of $300 \text{ m}^2/\text{g}$. After appropriate treatments, the surface area can be further increased to $2019 \text{ m}^2/\text{g}$ with mesopores surface area of 92.6%. As a result, the specific capacitance in 1 N H_2SO_4 electrolyte is ranged between 60 to 200 F/g.

The $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -CNCs is synthesized from the coprecipitation method which reveals a capacitance of 490 F/g in 1 N H_2SO_4 electrolyte. However, the $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -CNCs demonstrates serious decline in life cycle regardless of post-treatments in air or hydrothermal environments. In contrast, the specific capacitance of Ru-Ta binary oxide compound in the Ru-Ta/Ti electrode is much superior to pure Ru oxides. With a molar ratio of 8:2 (Ru:Ta), the sample displays the highest specific capacitance around 350 F/g. We realize that the notable advantage of Ru-Ta binary compound oxide over conventional carbonaceous capacitor materials is its improved electrical conductivity enabling facile charging and discharging in high power mode. In contrast, the PANI/Ti has a high specific capacitance (600 F/g) at relatively low scan rate but its value declines considerably with increasing scan rates along with deteriorating life cycles. This indicates that the contributing current for

capacitance is limited by Faradaic reaction so its adoption in high power applications is rather slim.

The recipes of using BP2000, modified-CNCs, or $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -CNCs as a capacitor material, with the addition of 2.5 wt% graphite for conductive improvement, 10 wt% PTFE and 2.5 wt% PVA to fabricate porous electrodes is able to combine strength, electrolyte affinity and conductive properties. For comparison purpose, the $4 \times 5 \text{ cm}^2$ two-pole type supercapacitors are prepared and evaluated along with commercialized supercapacitor products in both specific capacitance and leakage current. Unfortunately, the ESR and self-discharge rate for our samples are inferior to those from commercial products.



誌謝

經過了二十個年頭之後再度重返校園，著實需要很大的勇氣以及背後支持的力量。年屆五十之齡，記憶力、耐力及視力都面臨著嚴苛的考驗，慶幸的是即將告一段落。在這四年多的學習歷程中，何其幸運能接受林鵬及吳樸偉兩位老師共同指導，林鵬老師在課堂中以及實驗規畫上給了我很大的啟發，讓我的多角度思考邏輯有長足的進步。吳樸偉老師總是在最關鍵的時刻助我一臂之力，年輕、聰明、思路清晰、學習能力超強，一直讓我欽佩不已。雲閔、勝結、玉塵、育淇、筱琳、亮余在實驗及工作聯繫上給了我很大的幫忙，讓我的研究進度順遂許多，謝謝你們。也感謝實驗室的學長、學弟妹容忍我因工作關係，無法參與常規的會議，分擔實驗室的責任及義務。

台電公司的長官費副總經理昌仁、劉副所長志放、蒯副所長光陸、涂副所長世達、邱主任善得以及郭主任淑德，都是我所尊敬的長官，在我必需兼顧課業與工作之際，給了我完全的信任與支援。綜合研究所的伙伴藍啟仁博士、鄭錦榮博士、李文台先生，許讚全先生，阿旺、書維、安庭、富彬在我分身乏術之時不吝伸出援手給予關懷，都讓我銘感五內。最後，一定要感謝的是永遠在背後支持我的至愛玲蘭，聰明的女兒濡安、貼心的兒子拓遠，以及親愛的家人老媽、兄嫂、弟妹、俐穎、冠璋、柏潤，你們的支持讓我對一切充滿了信心，戰鬥意志堅強。

~ 原來可以寫誌謝時，感覺竟是如此的美好! ~



目錄

摘要	I
ABSTRACT	III
誌謝	V
目錄	VI
圖表目錄	IX
第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 超級電容器概述	2
1.3 電雙層電容器材料的研究	6
1.3.1 活性碳(Acivated Carbon)	6
1.3.2 碳氣凝膠(Carbon Aerogel)	7
1.3.3 碳黑(Carbon Black)	9
1.3.4 奈米碳管(Carbon Nanotube)	10
1.3.5 碳基材料的活化與改質	11
1.4 偽電容器材料的研究	11
1.4.1 金屬氧化物材料	12
1.4.2 導電性高分子材料	13
1.5 鹼性空氣電池發展概述	15
1.6 鋅空氣電池研究發展概述	16
第二章 分析方法和原理	21
2.1 粉體比表面積及孔隙結構分析	21
2.1.1 N_2 吸附-脫附等溫線	21
2.1.2 BET 比表面積	22
2.1.3 BJH 中孔孔徑分佈	23
2.1.4 t-plot 法外比表面積和中/微孔孔容積	23
2.2 形貌及化學組成分析	24
2.2.1 掃描式電子顯微鏡	24
2.2.2 穿透式電子顯微鏡	25
2.2.3 X-光繞射分析	25
2.2.4 Raman 光譜	25
2.2.5 FTIR 紅外線光譜	26
2.2.6 XPS 光譜	27
2.3 電化學性能分析	27
2.3.1 循環伏安法	28
2.3.2 交流阻抗法	30

2.3.3 恒電流充放測試法	34
第三章 TCE 電容性質評估技術.....	41
3.1 前言	41
3.2 實驗方法	41
3.3 結果討論	43
3.4 結論	48
第四章 奈米碳膠囊的製備.....	58
4.1 前言	58
4.2 實驗方法	58
4.2.1 CNCs 製備	58
4.2.2 分析方法及使用儀器	59
4.3 結果討論	59
4.3.1 乙炔/氧流量比對奈米碳膠囊孔隙結構的影響	59
4.3.2 乙炔/氧流量比對奈米碳膠囊形貌及化學組成的影響	60
4.3.3 乙炔/氧流量比對奈米碳膠囊電容性質的影響	60
4.4 結論	62
第五章 奈米碳膠囊的改質.....	72
5.1 前言	72
5.2 實驗方法	72
5.2.1 CNCs 材料製備	72
5.2.2 CNCs 物理法改質	73
5.2.3 CNCs 化學法改質	73
5.2.4 CNCs 性質量測	73
5.3 結果討論	74
5.3.1 CNCs 物理改質法	74
5.3.2 CNCs 化學改質法	80
5.4 結論	82
第六章 $\text{RUO}_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}/\text{CNCS}$ 複合電極材料.....	105
6.1 前言	105
6.2 實驗方法	106
6.3 結果與討論	106
6.3.1 熱重分析	106
6.3.2 XRD 分析	107
6.3.3 SEM 微結構分析	108
6.3.4 電化學性質分析	108
6.4 結論	111
第七章 偽電容器電極製備.....	123
7.1 前言	123

7.2 實驗方法	124
7.2.1 Ti 金屬電極前處理及含貴金屬氧化物塗層製備	124
7.2.2 含貴金屬氧化物塗層製備	124
7.2.3 PANI/Ti 電極製備	125
7.3 結果與討論	125
7.3.1 RuTaO _x /Ti 二元複合電極	125
7.3.2 PANI/Ti 複合電極	126
7.4 結論	128
第八章 空氣電極製備與電化學性能分析	139
8.1 前言	139
8.2 實驗方法	140
8.2.1 電極材料製備	140
8.2.2 電極製備	142
8.2.3 電極材料分析及電極性能量測	143
8.3 結果與討論	143
8.3.1 塗佈法空氣電極製程	143
8.3.2 滾壓法 GDE 製程	145
8.4 結論	148
第九章 超級電容器製備及性能量測與分析	160
9.1 前言	160
9.2 實驗方法	160
9.2.1 電極製備	161
9.2.2 超級電容器性能測試	161
9.3 結果與討論	162
9.3.1 電極製備參數最適化探討	162
9.3.2 超級電容器性能測試	163
9.4 結論	165
第十章 總結與未來研究方向	172
參考資料	174
攻讀博士學位期間發表論文及專利申請	187

圖表目錄

圖 1.1 多孔性碳材固液界面的電雙層結構示意圖.....	19
圖 1.2 電雙層電容器工作的原理.....	19
圖 1.3 間苯二酚與催化劑莫耳(R/C)與固體成分百分比(M)與碳氣凝膠材組織形貌的關係.....	19
圖 1.4 鹼性燃料電池示意圖.....	20
圖 1.5 鋅空氣電池示意圖.....	20
圖 2.1 吸附-脫附等溫線類型	35
圖 2.2 碳基多孔性材料所最常見的IV型 N ₂ 吸附-脫附等溫線	35
圖 2.3 第 n 組的孔半徑為 r _{pn} 、Kelvin 孔半徑為 r _{kn} 、t _n 為吸附層的厚度.....	36
圖 2.4 電子束與試片間的交互作用所產生之各種類型電子.....	36
圖 2.5 Rayleigh 與 Raman 散射示意圖.....	36
圖 2.6 碳材表面可能存在的含氧官能基種類.....	37
圖 2.7 碳材表面官能基於出 IR 圖譜中相對應的波峰位置及受熱分解產物.....	37
圖 2.8 電化學阻抗圖譜概念.....	38
圖 2.9 電化學系統的等效電路圖.....	38
圖 2.10 電化學系統的等效電路簡化.....	38
圖 2.11 典型的電荷轉移控制系統的 Nyquist Plot.....	39
圖 2.12 典型的擴散控制系統的等效電路.....	39
圖 2.13 典型的混合控制系統的等效電路.....	39
圖 2.14 碳基超電容材料的典型 Nyquist Plot	40
圖 2.15 碳基超電容材料的典型 Bode Plot.....	40
圖 3.1 TCE 結構圖 (a) 試樣製備(b) 電化學量測	51
圖 3.2 初合成 CNCs 的組織形貌(a) 高解析度 TEM (b) SEM, 以及用 CO ₂ 處理 CNCs 的組織形貌(c) 高解析度 TEM (d) SEM.	51
圖 3.3 CNCs 、XC72R 、BP2000 、MWCNTs 和 AC1100 的 N ₂ 吸/脫附等溫線	52
圖 3.4 CNCs 於不同掃描電壓範圍之 CV (a) 0-0.6 , (b) 0-0.8 , (c) 0-1 V , 與 未填充碳材之空 TCE 於 0-1V 區間 (d) , 掃描速率 20 mV/s.	52
圖 3.5 CNCs 分別於掃描速率 5, 10, 20, 50, and 100 mV/s 時所得之 CV 圖	53
圖 3.6 CNCs 、XC72R 、BP2000 、MWCNTs 和 AC1100 的 CRC 圖 , 電壓範圍 0-1 V , 電流密度 ±1 A/g	53
圖 3.7 CRC 法量測所得 CNCs 比電容值隨循環次數變化情形,0-1V 電壓範圍內, 電流密度 ±1 A/g 進行 5000 次循環.....	54
圖 3.8 (a) CNCs 、XC72R 、BP2000 、MWCNTs 和 AC1100 的 Nyquist plots , 於 OCP 頻率範圍 0.1 ~20k Hz (b)用以模擬各碳材交流阻抗行為之等效電路圖 , (a)內插圖為 CNCs 交流阻抗圖模擬結果	55

圖 3.9 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 的比電容值與 S_{Micro} 、 S_{Ext} 及 S_{BET} 表面積的對比.....	55
圖 3.10 接觸角量測之光學影像(a) CNCs, (b) XC72R, (c) BP2000, and (d) MWCNTs	56
圖 3.11 CNCs C_{1s} XPS 圖	56
圖 3.12 TCE 法與添加 5~10 wt% 黏結劑之 TFEs 薄膜電極來量測 CNCs 電化學特徵比對(a) CV 圖 (b)交流阻抗圖	57
圖 4.1 奈米碳膠囊的製程設備實體照片	65
圖 4.2 不同氧流量條件所製備奈米碳膠囊之 N_2 吸-脫附等溫曲線	65
圖 4.3 不同氧流量條件所製備奈米碳膠囊之孔徑分佈.....	66
圖 4.4 於不同氧流量條件所製備奈米碳膠囊的 SEM 照片(倍率 50K).....	66
圖 4.5 奈米碳膠囊 AO207 樣品的 TEM 照片	67
圖 4.6 不同氧流量條件所製備奈米碳膠囊的 XRD 圖譜	67
圖 4.7 所製備的幾種奈米碳膠囊樣品的 Ramann 圖譜	68
圖 4.8 不同氧氣流量所製備的奈米碳膠囊的 TCE 浸置於 1N H_2SO_4 溶液中前 600 秒的開路電壓值.....	68
圖 4.9 不同氧氣流量所製備的碳米碳球於 1N H_2SO_4 溶液中的 CV 圖，電壓範圍 0~1 V，掃描速率 20 mV/s.....	69
圖 4.10 AO207 於 1N H_2SO_4 溶液中，在 0~0.6V, 0~0.8V 及 0~1V 電壓範圍的 CV 圖，掃描速率 20 mV/s	69
圖 4.11 AO207 於 1N H_2SO_4 溶液中在不同掃描速率下的 CV 圖，電壓範圍 0~1V，20 mV/s.....	70
圖 4.12 $v^{-1/2}$ 對 C 圖，材料 AO207	70
圖 4.13 $v^{-1/2}$ 對 $1/C$ 圖，材料 AO207	71
圖 4.14 AO207 等四種試樣以 $\pm 1 A/g$ 的恆電流充放電測試所得的電位-時間充放電曲線.....	71
圖 5.1 初合成的 CNCs 於 80% O_2 +20% N_2 (air) 及 CO_2 環境氣體下之 TGA 圖譜	90
圖 5.2 以 CO_2 改質之 CNCs 樣品的 N_2 吸-脫附等溫曲線	90
圖 5.3 以 CO_2 改質之 CNCs 樣品的孔徑分佈	91
圖 5.4 初合成的 CNCs(a) 以及 CC-2H (b) 的 SEM 影像	92
圖 5.5 CC-2H 樣品的 C_{1s} XPS 圖譜	92
圖 5.6 CO_2 處理後 CNCs 樣品的 XRD 圖譜	93
圖 5.7 CO_2 處理後 CNCs 樣品 10 min 的開路電位	93
圖 5.8 CO_2 處理後 CNCs 樣品 0~1 V 電壓範圍 CV 圖，掃描速率 20 mV/s	94
圖 5.9 CO_2 處理後 CNCs 樣品 0~1 V 電壓範圍 CRC 圖，電流密度 $\pm 1 A/g$	94
圖 5.10 CO_2 處理後 CNCs 樣品於開路電壓 Nyquist 圖，頻率範圍 $0.1 \sim 10^5 Hz$	95
圖 5.11 CO_2 處理後 CNCs 樣品於開路電壓 Bode 圖，頻率範圍 $0.1 \sim 10^5 Hz$	95

圖 5.12 以空氣改質之 CNCs 樣品的 N_2 吸-脫附等溫曲線.....	96
圖 5.13 以空氣改質之 CNCs 樣品的孔徑分佈.....	96
圖 5.14 以空氣改質之 CNCs 樣品的 SEM 影像.....	97
圖 5.15 以空氣改質之 CNCs 樣品的 XRD 圖譜	97
圖 5.16 以空氣改質之 CNCs 樣品 10 min 的開路電位.....	98
圖 5.17 以空氣改質之 CNCs 樣品 0~1 V 電壓範圍 CV 圖，掃描速率 20 mV/s..	98
圖 5.18 以空氣改質之 CNCs 樣品 0~1 V 電壓範圍 CRC 圖，電流密度 ± 1 A/g ...	99
圖 5.19 以空氣改質之 CNCs 樣品於開路電壓 Nyquist 圖，頻率範圍 $0.1\sim 10^5$ Hz	99
.....	99
圖 5.20 以空氣改質之 CNCs 樣品於開路電壓 Bode 圖，頻率範圍 $0.1\sim 10^5$ Hz.	100
圖 5.21 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品的 N_2 吸-脫附等溫曲線	100
圖 5.22 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品的孔徑分佈	101
圖 5.23 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品的 SEM 影像	101
圖 5.24 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品的 XRD 圖譜.....	102
圖 5.25 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品 10 min 的開路電位	102
圖 5.26 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品 0~1 V 電壓範圍 CV 圖，掃描速率 20 mV/s	103
.....	103
圖 5.27 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品 0~1 V 電壓範圍 CRC 圖，電流密度 ± 1 A/g	103
.....	103
圖 5.28 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品於開路電壓 Nyquist 圖，頻率範圍 $0.1\sim 10^5$ Hz	104
.....	104
圖 5.29 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品於開路電壓 Bode 圖，頻率範圍 $0.1\sim 10^5$ Hz	104
.....	104
圖 6.1 CP-20Ru 與 CP-20Ru-H200 樣品之 TGA 圖， N_2 氣體環境	114
圖 6.2 CP-xRu 樣品之 TGA 圖，空氣環境	114
圖 6.3 CNCs 碳材與 CP-20Ru 複合材料的 XRD 圖譜	115
圖 6.4 CP-20Ru 在大氣環境中分別以 150 °C, 175 °C 及 200 °C 的溫度退火處理 2 小時樣品的 XRD 圖譜	115
圖 6.5 CP-20Ru 在 175 °C 及 200 °C 水熱環境中退火處理 2 小時樣品的 XRD 圖譜	116
.....	116
圖 6.6 CP-20Ru 在 175 °C 及 200 °C 水熱環境中退火處理 24 小時樣品的 XRD 圖譜	116
.....	116
圖 6.7 以 SEM 觀察 CP-20Ru 樣品所得之二次電子影像	117
圖 6.8 以 SEM 觀察 CP-20Ru 樣品的穿透電子所得之影像	117
圖 6.9 CP- Ru 樣品在 $1NH_2SO_4$ 電解液中於 0~1 V 的電壓範圍 CV 圖，掃描速率 20 mV/s.....	118
圖 6.10 CP- Ru 樣品在 $1NH_2SO_4$ 電解液中於 0~1 V 的電壓範圍 CV 圖，電流密度 ± 1 A/g.....	118

圖 6.11 本研究中所製備的 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料於不同的 Ru 擔量之下測得的比電容值與其它研究人員所得到的數據的比較(a)複合材料(b)單含 Ru 部份.....	119
圖 6.12 CP- xRu Nyquist 圖，DC 偏壓+400mV，頻率範圍 $0.1\sim 10^5\text{Hz}$	120
圖 6.13 CP- 20Ru Nyquist 圖之模擬，內圖為用來解析所得之實驗數據的等效電路.....	120
圖 6.14 CP- xRu Bode 圖，DC 偏壓+400mV，頻率範圍 $0.1\sim 10^5\text{Hz}$	121
圖 6.15 CP-20Ru 樣品及經過不同熱處理方法後的 CV 圖，掃描速率 20 mV/s	121
圖 6.16 CP-20Ru 樣品及經過不同熱處理方法後的 CRC 圖，電流密度 $\pm 1\text{ A/g}$..	122
圖 6.17 CP-20Ru 與 CP-20Ru-H200 樣品之循環壽命，電流密度 $\pm 1\text{ A/g}$	122
圖 7.1 實驗用鈦金屬電極尺寸圖.....	132
圖 7.2 不同 Ru/Ta 莫耳比的塗佈液所製備的 Ru-Ta 氧化物/Ti 複合電極 CV 圖， 1N H_2SO_4 電解液，掃描速率 20 mV/s	132
圖 7.3 7Ru3TaCV 圖，掃描速率 $5\sim 100\text{ mV/s}$	133
圖 7.4 不同 Ru/Ta 莫耳比的塗佈液所製備的 Ru-Ta 氧化物/Ti 複合電極 V-t 曲線圖， 充放電電流 $\pm 1\text{ A/g}$	133
圖 7.5 8Ru2Ta-30 wt% 塗佈液 CV 圖， 1N H_2SO_4 電解液，掃描速率 5 mV/s 塗佈 2~8 回	134
圖 7.6 8Ru2Ta-30 wt% 塗佈液 V-t 曲線圖圖，1N H_2SO_4 電解液,充放電電流 $\pm 1\text{ A/g}$ ， 塗佈 2~8 回	134
圖 7.7 塗佈 8 回的 8Ru2Ta 試樣 SEM 影像(上)、EDX 圖譜(下).....	135
圖 7.8 塗佈 8 回的 8Ru2Ta 試樣 XRD 圖譜	135
圖 7.9 CV 法製備 PANI/Ti i-V 曲線圖，電鍍液： 0.1M aniline.....	136
圖 7.10 樣品 CV1~CV3 CV 圖， 1N H_2SO_4 溶液，掃描速率 20 mV/s	136
圖 7.11 樣品 CV1~CV3 V-t 曲線， 1N H_2SO_4 溶液，充放電電流 $\pm 1\text{ A/g}$	137
圖 7.12 樣品 PS1~PS5 CV 圖， 1N H_2SO_4 溶液，掃描速率 20 mV/s	137
圖 7.13 樣品 PS1~PS5 V-t 曲線圖， 1N H_2SO_4 電解液，充放電電流 $\pm 1\text{ A/g}$	138
圖 8.1 滾壓法製備空氣電極.....	151
圖 8.2 滾壓法製備空氣電極.....	151
圖 8.3 所合成之 CNCs HRTEM 照片	151
圖 8.4 EVT-GDL(noncatlyted GDE)和分別塗佈 CNCs、XC-72R 及 VGCF 2.52 g/cm^2 碳材做為觸媒於 30% KOH 電解液中的 i-V 極化曲線圖，掃描速率 1 mA/sec	152
圖 8.5 所合成之 Ag/CNCs 觸媒之 XRD 圖譜	152
圖 8.6(a) 所合成之 Ag/CNCs 觸媒之 SEM 照片	153
圖 8.6(b) 所合成之 Ag/CNCs 觸媒之 TEM(b) 照片	153

圖 8.7 EVT-GDL(noncatlyted GDE)和塗佈 Ag-CNCs、EVT-Mn、EVT-MnCo 及 La _{0.6} CaCo _{0.4} O ₃ 等 2.52 g/cm ² 觸媒於 30% KOH 電解液中的 i-V 極化曲線圖	154
圖 8.8 塗佈 Ag-CNCs 觸媒 1.26~2.52 mg/cm ² 之空氣電極於 30% KOH 電解液中的 i-V 極化曲線圖，掃描速率 1 mA/sec	154
圖 8.9 Ag-CNCs 觸媒塗佈量 6.32 mg/cm ² 之空氣電極於 30% KOH 電解液中，10 分鐘的定電流放電曲線圖，放電速率 10~200 mA/cm ²	155
圖 8.10 以 CNCs-x% PTFE 為觸媒層之空氣電極於 30% KOH 電解液中的 i-V 極化曲線圖，x 值分別為 10, 15, 20 及 40。	155
圖 8.11 以 60%CNCs 為載體，20% PTFE 為粘結劑，添加 20% Ag/CNCs、MnO _x /CNCs 及 La _{0.6} Ca _{0.4} CoO ₃ 觸媒材料為觸媒層之空氣電極與 EVT-MnCo、未添加觸媒之 CNCs-40%PTFE 空氣電極 i-V 極化曲線圖。	156
圖 8.12 以 60%CNCs 為載體，20% PTFE 為粘結劑，20% Ag/CNCs 為觸媒層，分別以 BP2000-40%PTFE、XC72R-40%PTFE、CNCs-40%PTFE 及 EVT-GDL 為氣體擴散層之空氣電極的 i-V 極化曲線圖。	156
圖 8.13 BP2000, XC72R 及 CNCsX (其中 X 為表示 CNCs 的比表面積)為載體製備含 10.7 wt% Ag 的觸媒層之空氣電極的 i-V 極化曲線圖	157
圖 8.14 Ni 網、發泡鎳網及鈦網做為集電網時所得到的 i-V 曲線圖	157
圖 8.15 控制觸媒層中 Ag 的重量百分比 2~10.7% 所得到的 i-V 曲線圖，Ag 來源為 Ag/CNCs 觸媒	158
圖 8.16 控制觸媒層中 Ag 的重量百分比 3~10% 所得到的 i-V 曲線圖，Ag 來源為奈米金屬銀商品	158
圖 8.17 放電電流密度 200 mA/cm ² 時觸媒擔量與電極電壓的關係	159
圖 9.1 超電容器材料二極式測試槽照片	169
圖 9.2 超電容器電容量及 ESR 的測試程序圖	169
圖 9.3 Nesscap-2.7V 100F 商品，不同電流密度下進行定電流充放電之 V-t 曲線，幾何面積 200 cm ²	170
圖 9.4 Cooper-2.5V 100F 商品，不同電流密度下進行定電流充放電之 V-t 曲線，幾何面積 230 cm ²	170
圖 9.5 商業化超電容器產品之電容量及 ESR 的測試程曲線	171
表 1.1 目前世界上主要的超電容器生產製造的廠商及其產品	18
表 3.1 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 的 N ₂ 吸/脫附法所之孔隙結構參數	49
表 3.2 不同電壓範圍下 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 由 CV 法測得之比電容值，掃描速率 20 mV/s	49

表 3.3 不同掃描速率下 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 由 CV 法測得之比電容值，電壓範圍 0-1 V	49
表 3.4 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 由 CRC 法測得之比電容值，電壓範圍 0-1 V	49
表 3.5 等效電路模擬 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 於開路電壓下交流阻抗圖之參數表.....	50
表 3.6 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 由 CRC 法分別以單位重量及單位面積為基礎所計算出之比電容值.....	50
表 3.7 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 所含官能基 C=C， C-C， C-OH， COOH， C=O， and aromatic ring 之波峰面積比率	50
表 4.1 CNCs 製備條件及其產量及產率.....	64
表 4.2 於不同氧流量條件所製備之奈米碳膠囊孔隙結構參數.....	64
表 4.3 填充四種不同氧流量製備之奈米碳膠囊 TCE 於 1N H ₂ SO ₄ 溶液，由不同掃描速率下所得到的 CV 圖計算所得比電容值	64
表 4.4 AO207 等四種試樣以 ± 1 A/g 的恆電流充放電測試所得比電容值與 iR drop 等數值.....	64
表 5.2 以 CO ₂ 改質之 CNCs 樣品所含官能基 C=C， C-C， C-OH， COOH， C=O， and aromatic ring 之波峰面積比率	85
表 5.3 以 CO ₂ 改質之 CNCs 樣品，由不同掃描速率下所得到的 CV 圖計算所得比電容值.....	85
表 5.4 以 CO ₂ 改質之 CNCs 樣品以 ± 1 A/g 的恆電流充放電測試所得比電容值與 iR drop 等數值	86
表 5.5 以 CO ₂ 改質之 CNCs 樣品的於開路電壓下交流阻抗圖之參數表	86
表 5.6 以空氣改質之 CNCs 樣品的孔隙結構參數.....	86
表 5.7 以空氣改質之 CNCs 樣品所含官能基 C=C， C-C， C-OH， COOH， C=O， and aromatic ring 之波峰面積比率	87
表 5.8 以空氣改質之 CNCs 樣品，由不同掃描速率下所得到的 CV 圖計算所得比電容值.....	87
表 5.9 以空氣改質之 CNCs 樣品以 ± 1 A/g 的恆電流充放電測試所得比電容值與 iR drop 等數值	87
表 5.10 以空氣改質之 CNCs 樣品的於開路電壓下交流阻抗圖之參數表	88
表 5.11 以 HNO ₃ 改質之 CNCs 樣品的孔隙結構參數	88
表 5.12 以 HNO ₃ 改質之 CNCs 樣品所含官能基 C=C， C-C， C-OH， COOH， C=O， and aromatic ring 之波峰面積比率	88
表 5.13 以 HNO ₃ 改質之 CNCs 樣品，由不同掃描速率下所得到的 CV 圖計算所得比電容值.....	89
表 5.14 以 HNO ₃ 改質之 CNCs 樣品以 ± 1 A/g 的恆電流充放電測試所得比電容值與 iR drop 等數值	89

表 5.15 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品的於開路電壓下交流阻抗圖之參數表	89
表 6.2 CP-xRu 由 CRC 法測得之比電容值，電壓範圍 0-1 V.....	112
表 6.3 等效電路模擬 CP-5Ru、CP-10Ru、CP-20Ru 及 CP-40Ru 樣品於 DC 偏壓 400mV 下交流阻抗圖之參數表.....	112
表 6.4 不同掃描速率下 CP-20Ru 樣品及經過不同熱處理後由 CV 法測得之比電容 值，電壓範圍 0-1 V	113
表 6.5 CP-20Ru 樣品及經過不同熱處理由 CRC 法測得之比電容值，電壓範圍 0-1 V	113
表 7.1 Ru-Ta/Ti 二元塗佈液配方	129
表 7.2 CV 法製備 PANI/Ti 實驗條件表	129
表 7.3 局部還原定電位法製備 PANI/Ti 實驗條件表	129
表 7.4 不同 Ru-Ta 莫耳比電極，由各掃描速率的 CV 圖計算所得比電容值 ...	129
表 7.5 不同 Ru-Ta 莫耳比複合電極，以 $\pm 1 \text{ A/g}$ 的恆電流充放電測試所得比電容值 與 iR drop 等數值，電壓範圍 0-1 V	130
表 7.6 試樣 8Ru2Ta 依塗佈次數比電容值的變化.....	130
表 7.7 CV 法製備 PANI/Ti 樣品，經由不同掃描速率下所得到的 CV 圖計算所得 比電容值.....	130
表 7.8 CV 法製備 PANI/Ti 樣品，以 $\pm 1 \text{ A/g}$ 的恆電流充放電測試所得比電容值與 iR drop 等數值	131
表 7.9 定電壓還原控制法(750 mV-0 mV)製備 PANI/Ti 樣品，經由不同掃描速率 下所得到的 CV 圖計算所得比電容值	131
表 7.10 定電壓還原控制法(750 mV-0 mV)製備 PANI/Ti 樣品，以 $\pm 1 \text{ A/g}$ 的恆電流 充放電測試所得比電容值與 iR drop 等數值	131
表 8.1 滾壓法觸媒層薄膜配方	149
表 8.2 空氣電極組成及實驗目的表.....	150
表 9.1 超電容器電極配方	166
表 9.2 BP2000 製備 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 尺寸不同 PTFE 含量薄膜電極，組成半電池其電容性 質量測結果.....	166
表 9.3 BP2000 製備 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 尺寸不同粘結劑配比薄膜電極，組成半電池其電容性 質量測結果.....	166
表 9.4 BP2000 製備 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 尺寸不同石墨粉添加量薄膜電極，組成半電池其電容 性質量測結果.....	167
表 9.5 BP2000 為活性物質所製備 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 尺寸單電池其電容性能測試結果 ...	167
表 9.6 CC-4H 為活性物質(比表面積為 $1142 \text{ m}^2/\text{g}$)所製備 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 尺寸單電池其電 容性能測試結果.....	167
表 9.7 不同比表面積 CNCs 為活性物質所製備 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 尺寸單電容器其電容性能 測試結果.....	168

表 9.8 RuO ₂ · xH ₂ O/Carbon 為活性物質所製備 4×5 cm ² 尺寸單電池其電容性能測試結果.....	168
表 9.9 市售 100F 產品性能表	168



第一章 緒論

1.1 前言

石油的日益枯竭及二氧化碳排放造成溫室效應將是這個世紀所面臨最為嚴重的能源及環境問題，生存環境遭受文明的破壞與能源的過渡消耗與不當使用息息相關，人們逐漸感受到能源缺乏及生活環境劣化的警訊。因此，積極開拓無污染的綠色能源成為同時解決這二項問題的最妥善對策方案。近年來太陽能、風能開發成為全球性的議題，原因就在於其具有”用之不盡，取之不竭”的特性深深吸引科學家的矚目，然而在能源的開發過程卻發現仍潛存著許多無法突破的瓶頸，諸如太陽能與風能的不穩定性和發電成本昂貴等。所以，許多的科學家轉而嘗試從提高能源使用的效率的策略來著手，希望將不穩定的再生能源與基載電源加以整合運用，以期降低對特定能源的依賴程度並降低能源使用成本。在此一領域的研究中最為關鍵的技術在於電力儲存技術，太陽能與風能分別經過太陽光電池及風力發電機的轉換成為人們可資利用的電力，經由電網的傳輸供應照明及日常生活所需，透過電力儲存裝置的設計將使得這些不穩定的再生能源能夠被有效的應用。

談到電力儲存裝置，當以抽蓄發電為最典型的代表，也是目前世界上最為成熟儲電技術之一。然而，受到地理環境的限制，可供做為抽蓄發電的廠址相當稀少，在台灣也僅有日月潭符合抽蓄發電廠址的要件。除了抽蓄發電之外，最被寄予厚望的當屬蓄電池組，不論是燃料電池或著各種形式的二次式電池都曾是熱門的研究焦點。二次電池從傳統的鉛酸電池開始，其發展已有百年以上的歷史，在日常生活之中更是隨處可見。所謂的二次電池即為可再次充電重複使用的蓄電池，因此理所當然是被考慮用來做為電力儲存裝置的理想選擇，只可惜電池的循環壽命最高也只有數千個循環次數，再加上瞬間的輸出功率小，成了技術發展上的瓶頸。超電容器的誕生燃起了無窮的希望，超電容器是一種容許快速充放電的電荷貯存裝置，經由電荷的重新排列完成充放電的程序，因此理論上具有無窮盡的循環壽命，此一特性正好彌補了二次電池的缺點。所以，二次電池與超電容的混成系統(hybrid system)近年來已然成為電力貯存裝置中新興的焦點。燃料電池是一種將化學能轉變為電能的裝置，由於其反應過程不涉及燃燒，所以不受到卡諾循環(Carnot cycle)的限制，因而能量轉化率高。除此之外，反應產物對於環境無污染、燃料多樣化以及噪音低的優點，是近年來可移動式動力電源和高效能源轉化裝置發展的重點之一。然而，關鍵材料掌握在少數廠商、需以貴金屬材料為觸媒以及造價昂貴發電成本高等，造成了無法普及的重要因素。

碳材料具有資源廣、重量輕、耐腐蝕、導熱、導電、價格低以及易加工的

特點。此外，其形態多樣諸如塊材、薄膜、球形、粉體、絲狀等應有盡有。因而，其應用性十分廣泛，無論是超電容器、燃料電池還是傳統或先進的二次電池，碳基材料都扮演著重要的角色。最早出現的超電容器即是採高比表面積的活性碳做為電極材料，利用其高比表面積與電解液界面形成的電荷貯存空間。在質子交換膜燃料電池 (Proton Exchange Membrane Fuel Cell; PEMFC) 中也不例外，迄今為止碳材料普遍應用在 PEMFC 的氣體擴散層、觸媒層以及雙極板中，PEMFC 常用 Pt 及少量 IrRu 等貴金屬及其合金做為催化劑，由於 Pt 等鉑系貴金屬價格昂貴資源匱乏，所以高比表面的材料為載體或特殊的催化劑沉積技術使 Pt 微粒高度分散以減少 Pt 的用量降低電池成本是為重要的研究題材。由此可見，從電極材料發展的觀點來看，無論是燃料電池(尤其是低溫型的 PEMFC 、 AFC 或 DMFC 或者超電容器，碳基材料無庸置疑是為最關鍵的材料之一。

本研究的想法是從碳材的合成為起點，經由表面改質技術進行碳材孔隙結構的調控，加上觸媒材料的佈植技術製備出合宜的電極材料，最終以塗佈或滾壓的製程方法研製出應用於超電容器、鹼性燃料電池或者空氣電極的電極元件。研究的過程以發展快速的粉體電化學量測技術為輔助，進行有效率的碳材、複合材料的篩選，並製備出各種適合於實驗室研究用的量測模組以得到再現性高的實驗數據，在研究的後期則以製備出接近於商業化規格的產品，來驗證所開發的電極材料性能。

1.2 超級電容器概述



超電容器(supercapacitor, ultracapacitor)是一種具有高功率密度的儲電裝置，也稱為電化學電容器(electrochemical capacitor)。此一儲電裝置具有充放電速率快，循環壽命長的特質。依儲電機制的不同有電雙層電容器(Electrical Double Layer capacitor; EDLC)及偽電容(pseudocapacitor)兩種型態[1]。電雙層電容器的儲能方式與傳統電解電容器(electrolytic capacitor)相類似，傳統的電解電容器是由相互平行的正負兩個電極與及其中間所充填的介電物質所構成，在兩極之間施加電壓 V 時，在電極的界面可以儲存符號相反的電荷，所儲存的電量與所施加電壓的比值即為電容值，電容值的大小受到介電物質及電極面積與電雙層厚度的影響，它們之間的關係如方程式 1-1 所表示。

$$C = \frac{Q}{V} = \varepsilon \frac{A}{d} \quad (1-1)$$

式中 C 為電容(法拉第)，Q 為電量(庫侖)，V 為施加的電壓(v)， ε 為介質的介電常數值(真空的介電常數值為 8.854×10^{-12} C/V.m，介電常數值愈大表示對電場的遮蔽效果愈佳)，A 為電極極板的面積，d 為電雙層厚度。

電雙層電容器大都由多孔性碳電極與電解質溶液所組成，電極表面已不復以平行板電容器的模式所能描述，再加上電解質溶液除帶了電荷離子之外也有極性分子存在，粒子間除了靜電力之外，也存在著分子熱運動及濃度擴散的交互作

用，所以電極與電解質界面結構比傳統電解電容器要複雜許多。電雙層電容器中有關電極與電解質間的固液界面結構有多種模型被提出來。最早的電雙層電容的理論可追溯到 1853 年德國物理學家 Helmholtz 所提出的電雙層模型，Helmholtz 認為固液界面是由電極側的單層電子和溶液側的單層離子構成，所形成的雙電層結構與平板電容器類似，電雙層的厚度 d 為電解質離子半徑。電極側的過剩電荷密度等於溶液側的過剩電荷密度，電荷密度與雙電層所產生的介面電位差成正比，即

$$q = \frac{\epsilon}{4\pi d} V \quad (1-2)$$

電雙層電容以微分型式表示：

$$C_d = \frac{\partial q}{\partial V} = \frac{\epsilon}{4\pi d} \quad (1-3)$$

而電雙層的電位分佈為：

$$\frac{d\phi(x)}{dx} = -\frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1-4)$$

其中 $\sigma = \frac{q}{A}$ 為界面所累積的電荷密度 coulomb/cm²

界面的電位分佈 $\phi(x)$ 依公式 1-4，邊界條件 at $x=0$ $\phi(x) = \phi_0$ 及 at $x=d$ $\phi(x) = 0$ ，解得 $\sigma = -\frac{\epsilon\phi_0}{d}$ 。

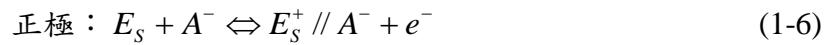
由式 1-3 及 1-4 可知，在 Helmholtz 模型中微分電容為一常數，且在電雙層中電位分佈隨著與電極表面的距離呈線性變化。然而，實驗的結果卻發現， C_d 並非常數，它隨著電位、電解質濃度相異而改變，追究原因是 Helmholtz 模型僅僅考慮了靜電引力，而忽略了離子熱運動的影響。後來的學者 Gouy，Chapman，Stern，Bockris，Devanathan，Muller 等人陸續提出了 Gouy-Chapman 模型(考慮分子熱運動，固液界面的電位分佈隨遠離電極表面呈指數遞減)，Stern 模型(同時考慮靜電作用與熱運動，以吸附離子中心連線所形成的假想面為 Stern 面，在 Stern 面與電極之間為界內層，其厚度約為水合離子半徑。距離體表面約一個分子或離子直徑大小處稱為滑動面，在滑動面內層為固定層，可視為固體的一部份，外層為擴散層)，以及 BDM 模型(電雙層由緊密層和擴散層所組成，緊密層又可分為內緊密層和外緊密層。其中內緊密層是由非溶劑化的異號離子緊貼固體表面，不均勻亦不連續，外緊密層則由溶劑化的水合離子所構成的)。這些模型的提出，使得電雙層固液界面結構的解析更趨於完善[2][3]。因此，把電雙層的界面結構看成是由內層緊密層和外層分散層構成的想法已被普遍接受，所以電雙層電容 C_d 是由緊密層電容 C_1 與分散層電容 C_2 所串聯而成，可以表示成：

$$\frac{1}{C_d} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \quad (1-5)$$

若在較濃的電解質溶液中，特別是在施加電壓較大的情況下，分散層電容

C_2 相對於大，因而雙電層電容 C_d 近似等於 C_1 。因此，電雙層電容器常以最簡單的 Helmholz 模型來表示。另外從式 1-1 可以看出電雙層的厚度及電極表面積是影響電容值大小的主要因素，由於電雙層的厚度僅為幾個 angstrom，再加上一般電雙層電容器是以高比表面積的多孔性碳材做為電極材料，因而可以預見電雙層電容器儲存能量的能力會比傳統的電解電容器大得多，也因此稱之為超電容器。又因為電雙層厚度僅有幾個 angstrom，因此充放電非常快速，又因為不涉及氧化還原反應所以其充放電循環理論上可達到無限多次，唯受限於電極活性物質比表面積的大小，所以其能量密度不高，所使用的電極材料以高比表面積的活性碳最為常見圖 1.1 說明多孔性碳材的示意圖及在固液界面的電雙層結構。

實體的電雙層電容器結構是由兩個多孔碳電極與電解液所構成，電極的形式至少有平板式以及捲繞成圓筒式兩種。不論平板式或者圓筒式，從微觀的角度來看都可以看成是由兩相對的電極與電解液所組成，多孔碳電極雖導電性良好仍遠遜於金屬材料，為減少電極的極化阻抗縮短電子傳導的路徑，集流體是電極重要的一部份。電解液可採用固體或液體電解液，也可以是水溶液或者有機溶液。電雙層電容器通常沒有正、負極性，其工作時的電化學過程可以寫成[4]：



式中 E_S 表示電極表面， $//$ 表示雙電層， A^- 與 C^+ 分別表示電解液中的正、負離子。圖 1.2 說明了電雙層電容器工作的原理。圖中說明充電前的電雙層電容器在多孔電極表面帶有微量的正電荷，電解質溶液中帶負電荷的離子受到靜電力吸引而接近多孔碳電極表面，此時兩個電極之間的電位分佈如左圖下方的分佈曲線，在固液界面有較大的電位差，且兩個電極的電位接近，槽電壓接近零。當由外部對電容器施加不使電解液分解的電壓時電子迅速累積於連接到負極的多孔碳電極表面，接到正極端的多孔碳電極則因電子流向負極端而帶大量的正電荷。因此電解液中的電荷重新分佈排列，帶負電荷的負極會吸引溶液中的正離子，帶正電荷的正極會吸引溶液中的負離子，形成兩個雙電層。但需注意的是，在電極與電解液界面所累積的電荷並不通過固液界面而轉移。此時兩個電極之間的電位分佈如右圖下方的分佈曲線，且兩個電極的電位產生明顯的差距。隨著外加電壓的提高差距拉大，其極限值即為電解液的分解電壓。所以電雙層電容器的工作電壓與電解液的種類有密不可分的關係。在充電時電子是通過外電源從正極傳到負極，同時電解液本體中的正負離子分開並移動到電極表面，在放電時電子則通過負載從負極流到正極，正負離子則從電極表面釋放並移動返回電解液中，回到初始的狀態。

偽電容器是在充放電過程中電極活性物質本身發生氧化還原反應，充電時

電解液中帶正電荷的離子以嵌入的方式與活性物質結合而使其氧化數提高，並產生法拉第電流，在固定電流大小之下電壓會隨時間而線性昇高類似於純電容的現象。此種反應機制有別於電池活性物質的氧化還原反應是發生於某一特定的電壓條件下，故以法拉第偽電容器(psudocapacitor)稱呼，以貴金屬氧化物 RuO₂ 及導電性聚合物 poly aniline 為電極材料所製備的電容器為典型的代表。不論是電池或者電容器，電子的傳導都是經由外接的導線，從高電子密度的一端傳向低電子密度的一端，而帶電荷離子的傳導則經由電解質受到異種電荷的相吸及同種電荷的相斥而遷移。這兩者之間的差異僅在於電容器的電荷不通過電極與電解液界面轉移，只有電荷的重新排列。也因此其能量密度遠低於電池，電池經由物質的轉換源源不絕的進行電量的貯存，直到活性物質用完為止。

上述兩種超電容器類型中以 EDLC 出現較早，現今市面上的產品也大部份為 EDLC。有關於 EDLC 的報導最早出現於 H.I. Becker 及他所屬的 General Electric 公司在 1957 年所公開的美國專利資料 (U.S. Patent 2,800,616)，至於商業化產品則到了 1970 年才由 Standard Oil Company of Ohio; SOHIO 所發表。1978 日本電器 NEC 的超電容器產品經 SOHIO 授權下，正式將超電容器產品導入市場。從此之後 NEC 便積極投入產品的研發製造，1980 年即開始量產 FA 系列的產品，到了 1996 年 NEC 所推出的 FK 系列超電容器其能量密度已達 600 W/kg，功率密度也達到 0.75 kW/kg[5]。到了 2000 年時功率密度更提昇到 5-10 kW/kg[6]，NEC 公司在過去的數十年間於超電容器產業佔有重要的地位，其超電容器的品牌名稱自 2002 年以後以 NEC-Tokin 上市。在日本，除了 NEC 之外松下電器 (panasonic) 早在 1978 年也投入超電容器的製造生產行列，有別於 NEC 的超電容器以水溶液為電解質，其電極採用塗佈式 (pasted electrod) 的雙極式電池 (Bipolar cell) 設計，松下電器自行開發出以非水溶液電解質/非塗佈式電極的超電容器”金電容” (goldcap)，金電容超電容器的設計有鈕扣型 (coin cell) 及纏繞式 (spiral-wound) 兩種，1980 年代鈕扣型超電容器與太陽光電手錶的搭配深受使用者的歡迎，主要原因在於超電容器幾無壽命限製所以不僅可在製造手錶時同時植入，更可方永久不需更換。1990 年代松下電器有大型的超電容器推出，單元電容耐電壓達 2.3 V 其容量已高達 1500 F。到了 1999 年配合於混合電動車的應用推出了”UpCAP”，單元電容耐電壓 2.3V 其容量提昇到 2000F。1990 之後世界上有許多的廠商陸續投入超電容器製造的產業例如美國 Maxwell、Cooper、蘇聯 ESMA 及韓國 Ness 等，經過 30 幾年來的發展超電容器的生產技術已日趨成熟，應用的領域為寬廣。表 1.1 整理出目前世界上主要的超電容器生產製造的廠商及其產品相關資訊，有助於瞭解此一產業未來的發展。

由於 S.Trasatti 等及 B.E. Conway[5]等研究發現 RuO₂ 具有典型偽電容的行為特徵且比電容量為同樣比表面積碳材的 10~100 倍，導電率高兩個量級。而開啟了偽電容器的發展。但以 RuO₂ 做為電極活性物質的超電容器製品直到 1988 年才於美國 Pinnacle 研究院被製造出來，當時是以”PRI Ultracapacitor”命名。但由於材料昂貴，所以目前大多於航空、國防領域的應用。

1.3 電雙層電容器材料的研究

電雙層電容器所使用的電極材料居多，碳基材料具有優良的導電性能，質量密度低重量輕，製造成本相對低廉，比表面積大且具有可調變性是主要的因素。再加上碳基材料產品依製造方法的不同可以是粉末、塊材[7]、纖維狀或編織成布等多樣形態。單以碳元素的結構又有鑽石(diamond，sp₃)石墨(graphite, sp₂)、直鏈乙炔碳(carbyne，sp₁)、富勒烯(fullerenes，sp₂)等結構[8]，也可以經後續的處理程序而產製石墨化程度不同的材料或者在表面接枝官能基，故被廣泛應用於電化學、水處理及吸附劑領域。理論上來說，碳電極材料的比表面積越大，EDLC 的比電容越高，但實際的研究發現比電容與其比表面積並沒有良好的線性關係[9-11]，主要的原因在於碳電極材料中孔洞的大小並非完全一致，孔隙結構及表面形貌均有所不同。依照 IUPAC 的分類把孔徑小於 2 nm 孔洞稱為微孔 (micropores)，大於 50 nm 以上的稱為巨孔 (macropores)，界於 2~50 nm 的孔洞稱為中孔(mesopores)[12]。對大多數的多孔碳材料而言，巨孔所提供的比表面積通常是低於 2 m²/g，相較於中微孔的比表面積幾乎可以忽略不計，所以常把微孔所佔的比表面之外的比表面積稱之為外比表面積(external surface area)。Hang Shi[9]以活性碳及活性碳纖維為對象發現活性碳中，微孔對於電容值的貢獻約在 15~20 μF/cm² 範圍，所得到的結果與在潔淨的石墨表面所量得的電雙層電容值約為 20 μF/cm² 相吻合，而外比表面積對於電容值的貢獻則與碳材種類、孔隙結構和表面形貌有很大的關係，尤其碳材的種類不同甚至會有好幾倍的差距，同時也提出水合離子無法進入小於 0.5 nm 的孔洞之內的看法。所以在研究電雙層電容器的領域中，研究人員不僅驚力於探索比表面積的提昇技術，對於新碳材的發展更是不乏遺力。現今已知可使用來做為電雙層電容器活性材料所的碳基材料大致上即有活性碳粉、碳黑、活性碳纖維、碳氣凝膠和奈米碳管等多種。

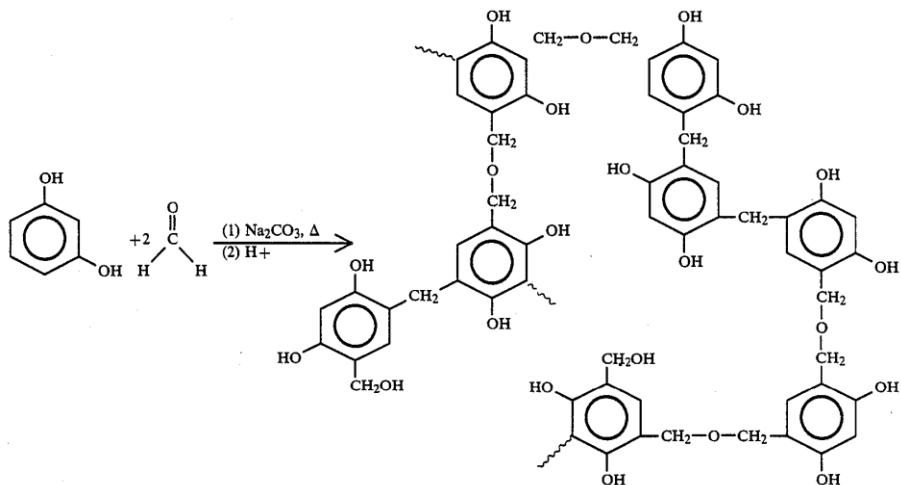
1.3.1 活性碳(Acivated Carbon)

有關於活性碳做為 EDLC 電極材料的研究一直以來都受到許多研究人員關注，活性碳不僅是雙電層電容器最早採用，也是使用最多的電極材料。最重要的原因是製備活性碳的原料來源相當豐富，製備技術成熟完善。依照所使用的原料可分瀝青(石油或煤焦)、天然植物纖維(竹子、木材、椰殼)及高分子聚合物(主要為酚醛樹酯)三大項。雖然使用的原料不同，但製備方法相近。一般而言，活性碳製備程序至少包括乾燥、碳化、活化、研磨、篩分等。在乾燥程序中，溫度通常在 100 °C 附近維持數小時到數天的時間，主要的目的在於去除原料中所含的水份。碳化程序通常在惰性氣體保護下，於 700~1000 °C 溫度持溫數個小時，在碳化過程中原料中除了碳以外的元素如氫、氧均被分解殆盡，只留下碳元素。活化是影響活性碳孔隙結構與表面形貌最重要的步驟，其目的是調整活性碳粉的

物理、化學性能諸如表面官能基的接枝或者比表面積的提昇。常用的活化方法有物理活化和化學活化兩種，前者是在高溫條件下以 CO_2 ，空氣或水蒸汽為活化劑 [13-14]，後者則以 ZnCl_2 ， KOH 或 HNO_3 等為活化劑[13-14]。瀝青(pitch)是製備活性碳的主要原料之一，較為常用的有煤焦瀝青和石油瀝青兩種。煤焦瀝青是煉焦的副產品，即焦油蒸餾後殘留在蒸餾釜內的黑色物質，石油瀝青是原油蒸餾後的殘渣。Adachi 等[15]以石油瀝青為原料製備出比表面積 $2500\sim3000\text{ m}^2/\text{g}$ 活性碳，但以其為電極材料的 EDLC 的性能並不理想。T.C.Weng 等[16]以煤焦瀝青為原料， KOH 為活化劑，製得了比表面積達 $2860\text{ m}^2/\text{g}$ 的活性碳，在 $1\text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ 溶液中其比電容僅約 130 F/g ，M .Endo 等[17]以中間相瀝青為原料，採用與 Weng 等人近似的方法製備活性碳，其在 $\text{Et}_4\text{NBF}_4/\text{PC}$ (四氟硼酸四乙基銨/碳酸丙烯酯)溶液中，比電容 141 F/g 。除了瀝青之外，粗纖維的天然植物常用來製備活性碳，Wu 等[18]以木材為原料，採用 3 ml/min 流量之水蒸汽為活化劑於 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 處理 7 小時製得比表面積 $1131\text{ m}^2/\text{g}$ 的活性碳，在 $1\text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ 溶液中其比電容約為 142 F/g 。Rufford 等[19-20]分別以甘蔗渣及加啡豆渣為原料，採用 ZnCl_2 做為活化劑製得比表面積分別是 $1788\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1019\text{ m}^2/\text{g}$ 的活性碳，在 $1\text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ 溶液中分別測得比容量高達 300 F/g 和 368 F/g ，作者認為由於孔隙結構及表面官能基衍生的偽電容效應，使其比電容值比典型的活性碳在有機電解質中約 $100\sim120\text{ F/g}$ ，在水溶液電解質中的比電容可達 $150\sim300\text{ F/g}$ [20-22]來得高。高分子聚合物做為碳源具有較高純度、碳化灰燼少、及孔隙結構的控制範圍寬廣等的優點，所以也是製備活性碳相當重要的原料。H.Teng 等[23]以合成酚醛樹脂為原料， KOH 為活化劑， $700\text{ }^\circ\text{C}$ 活化 2h 製備得到比表面積 $1900\text{ m}^2/\text{g}$ ，的活性碳，但在 $1\text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ 溶液中其比電容僅有 100 F/g 。Zhang 等 [24]以間苯二酚和甲醛為原料以六亞甲基四胺(Hexamethylenetetramine; HMTA)為架橋劑，在 R/ HMTA 莫耳比為 $1/50$ 時製得的聚合物碳化後，未經任何活化即可得到比表面積 $825\text{ m}^2/\text{g}$ 的碳材，於在 $30\% \text{ KOH}$ 溶液中測得比電容值達 200 F/g 。活性碳材料與電雙層電容器的發展有著密不可分的的連動性，新型高比表面積活性碳材料的發展可從多個角度來著手，不論是從原料或製備條件優化都能得到高比表面積、孔隙結構合理，適用於電雙層電容器的材料，使其於儲能領域的應用愈臻於成熟。

1.3.2 碳氣凝膠(Carbon Aerogel)

碳氣凝膠是廿世紀八十年代末期新發展的無定形多孔碳基材料，具有獨特的連續 3-D 網絡結構。R.W Pekala 等[25-26]首先採用間苯二酚 (resorcinol) 和甲醛 (formaldehyde) 為原料，以 Na_2CO_3 為催化劑，兩者在鹼性環境下發生縮聚反應，於是形成間苯二酚一甲醛有機凝膠(RF 有機凝膠) 其反應方程式如下所示。



為了維持網狀結構不會在乾燥過程中，因毛細力與表面張力的作用而使得 3-D 網絡崩解，RF 有機凝膠在乾燥之前採用表面張力低的溶劑如丙酮來置換有機凝膠中所含的水份，再採用 CO_2 超臨界乾燥法脫除有機凝膠孔隙內的溶劑製得 RF 氣凝膠，最後於惰性氣體保護下碳化而得到碳氣凝膠。由於碳氣凝膠具有比表面積高、密度變化範圍廣、孔隙結構可調整、導電率高，也可以製成塊材等特點，非常適合做為電極材料。有關於碳氣凝膠於電雙層電容器的應用研究方向大致上從反應物配比、催化劑濃度和熱裂解溫度等方面著手，以探討碳氣凝膠的反應機制和對孔隙結構的影響。RF 系凝膠一直都是碳氣凝膠的主流且 RF 的莫耳比大致上均維持 1:2 的比例[25-26]，使用最多的催化劑為 Na_2CO_3 。因此，固定了 RF 莫耳比及所使用的催化劑種類之後，孔隙結構與表面形貌則經由催化劑濃度及反應物濃度等兩項參數來調控。Scherdel 等[27]研究發現，RF 碳氣凝膠在反應物濃度低於 25% 時，隨著催化劑濃度(即 R/C，間苯二酚與催化劑莫耳比)變化，碳材組織形貌有很大的不同，圖 1.3 說明這兩個參數調配與碳材組織形貌的關係。

除了在催化劑及反應物濃度調整之外，也透過活化處理尋求更廉價的原料、或者更簡化的乾燥方法來製備碳氣凝膠，以縮減製程降低成本的方向做努力。Zhu 等[28]以 KOH 為活化劑進行碳化後 RF 有機凝膠的活化，在 RF 與 KOH 質量比為 1:4 時碳材比表面積由 $522 \text{ m}^2/\text{g}$ 提高到 $2760 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔容積從 $0.304 \text{ cm}^3/\text{g}$ 提高到 $1.347 \text{ cm}^3/\text{g}$ ，做為電雙層電容器材料時在 30% KOH 溶液中充放電條件 1 mA/cm^2 測得比電容達 294 F/g 。Zhu 等[29]也另外以廉價的苯酚(phenol)與甲苯酚(cresol)同分異構物的混合物和甲醛為原料，KOH 為觸媒，在常壓下乾燥製備出 CmF 碳氣凝膠，經以 900°C 的 CO_2 活化 2 小時後得到比表面積由 $245 \text{ m}^2/\text{g}$ 提高到 $1418 \text{ m}^2/\text{g}$ ，以其做為電雙層電容器材料時在 30% KOH 溶液中充放電條件 1 mA/cm^2 測得比電容達到 146 F/g 。由於碳氣凝膠是經聚縮合反應所製備，在形成固體形態之前先驅物質具有流動性。因此，許多的研究人員在製備過程中嘗試引入各種類形的支撐物來提昇其機械強度。R. Petricevic 等[30]和 C. Schmitt 等[83]分別在製備 RF 有機凝膠的先驅物質的溶液中添加纖維和碳布以提高有機凝膠的機械強度，使得有機凝膠在乾燥過程中有承受毛細力與表面張力作用的能力。因

此，在常壓之下進行乾燥時能保有原有機凝膠的 3-D 網結構不被破壞。以常壓乾燥取代超界乾燥是近年來製備碳氣凝膠重要的課題，Li 等[31]在控制適當的 R/C 之下以常壓乾燥條件製得的碳氣凝膠在 6M KOH 溶液中測得比電容值達 183.6 F/g。佈植具有偽電容特性的的金屬氧化物於活性碳材料中，以製成複合活性電極材料的方法，也同樣地被應用在碳氣凝膠材料。R.W Pekala 等[26]將製備所得的碳氣凝膠再經化學蒸氣佈植(chemical vapor impregnation)奈米釤金屬化合物，所得的複合材料做為超電容器的材料，於 1.0 M H₂SO₄ 電解質中以 CV 法測得其比電容值由原來的碳氣凝膠的 95 F/g 提高到 268 F/g (50% Ru)。碳氣凝膠的製備參數對其組織形貌及孔隙結構影響甚鉅，連帶其電雙層電容比容量也有很大的差異性。目前，在市面上已可以買到以碳氣凝膠製備 EDLC 的商品，但是仍還是受到碳氣凝膠製備程序複雜，製備時間長等因素的限制，成本較高。

1.3.3 碳黑(Carbon Black)

碳黑(carbon black)是在缺氧的氣氛之下，以碳氫化合物為原料，經不完全燃燒後所得到的產物，其外觀為細微的黑色粉末。傳統的碳黑材料主要的用途是做為橡膠的添加劑，目的在於增加橡膠製品之硬度、抗張強度及耐磨性。因此，在輪胎製造業中使用最多。工業上碳黑的製造方法可分為熱分解法及不完全燃燒法兩種，乙炔黑(Acetylene Black)是採不完全燃燒法製備的典型代表，是以乙炔氣體做為碳源，控制燃燒條件於缺氧氣氛，製得碳黑產品。爐黑(Furnace Black)是經由熱分解法來製備的碳黑產品，是採用原油蒸餾後留在蒸餾塔底的重質油或鋼鐵廠於高爐煉鋼過程中之燒結煉焦所產生的雜酚油(creosote oil)在高溫爐或電弧爐熱裂解而得到。目前市售的碳黑有 95% 是來自爐黑，主要因其生產效率高、可連續生產以及製程的控制容易等。

近年來，碳黑於觸媒工業及電化學領域的應用逐漸受到關注，除了做為氫燃料池[32]、金屬-空氣電池[33-34]、及鋰離子電池的電極材料[35]之外，也被用來做為電雙層電容器的電極材料[36]。用之於電池或電容器，碳黑除了做為結構材料也可做為觸媒的支撐材料(supporting material)，最主要的原因在於其比表面積高、質量輕、導電率高以及表面具有含氧官能基團的特性，其中表面官能基團的存在會影響碳黑的物理化學性質，諸如親水性、導電性及安定性等。典型碳黑的導電率約在 $10^{-1} \sim 10^2 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ 範圍[8]，由於碳黑微粒間是以群聚方式糾結，因此碳黑的導電率不僅受到材料本質導電性的影響也受到粒子間距離的影響，故以其為材料的電極在製備時，碳黑的負載/loading 量是影響導電率的重要因素之一。碳黑的使用量過低時，由於群聚的粒子團間的距離過大，將使得電子無法躍過其間距(gap)，使得所製備的電極導電度差。隨著碳黑用量提高，當達到一適當值時電極的導電度會有顯著提昇，此即為最低臨界值。商品化的碳黑其 BET 比表面積範圍廣泛 $10 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ (例如 Cabot 所生產的 Black pearls 2000 其比表面積即達 $1475 \text{ m}^2/\text{g}$)，加上碳黑材料內的孔洞結構來自於群聚粒子團內部以及群

聚粒子團之間的孔隙，所以一般認為會比其它高比表面積的碳材更容易讓帶電荷的離子接觸，非常適合於做為電雙層電容器的材料，以之做為電雙層電容器的活性材料時，其比電容可達 250 F/g ，相當於單位面積電容值在 $10\text{~}16 \mu\text{F/cm}^2$ [37]。

1.3.4 奈米碳管(Carbon Nanotube)

奈米碳管是一種由單層或多層石墨層捲曲而成的中空管狀碳基材料，具有高表面積和良好的導電特性。理論上來說，奈米碳管比活性碳材料更適於做為電雙層電容器的材料，其原因在於活性炭材料中大量的微孔是形成高比表面積的主要來源，但對於電雙層電容量基本上沒有多大的貢獻，因而限制了其電容量。然而，奈米碳管的孔洞是由石墨層與石墨層之間或者中空的內管所形，孔徑尺寸大多落在 $2\text{~}5 \text{ nm}$ 的範圍，是屬於對電雙層電容最具有貢獻度的中孔範圍，使得碳表面積的利用率提高許多，再加上石墨化程度高具有遠優於活性碳材料的導電度，所以被認為是電化學電容器的理想電極材料。一般而言，單壁奈米碳管通常成束存在、管腔的開口率低、以及管徑狹長。所以，若做為電雙層電容器的材料時，其比表面積使用率低，相應地降低比容量。而多壁奈米碳管內徑約在 $4\text{~}6 \text{ nm}$ ，外徑約在 $15\text{~}30 \text{ nm}$ 且開孔率較高，故多壁奈米碳管更適合做雙電層電容器的電極材料[38-39]。Frackowiak 等[40]以鈷為觸媒，乙炔為碳源製得 BET 比表面積 $411 \text{ m}^2/\text{g}$ 的多壁奈米碳管，以其製成 EDLC 電極於 6 M KOH 電解質溶液中測得到比電容約在 70 F/g ，經過硝酸純化處理可提高到 120 F/g 。與導電性聚合物如聚苯胺(polyaniline, PANI)、聚吡咯(polypyrrole, PPy)、以及聚乙烯基雙氧噻吩 poly-3,4-ethylenedioxythiophene, PEDOT)等製成複合電極時於 $1 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ 比電容則可達 $100\text{~}330 \text{ F/g}$ [41]。Niu 等[42]所製備表面積為 $430 \text{ m}^2/\text{g}$ 的奈米碳管薄膜電極在 $38 \text{ wt \% H}_2\text{SO}_4$ 電解質溶液中於頻率 1Hz 和 100 Hz 時量得比電容值分別為達到 102 和 49 F/g 。截至目前的文獻資料，顯示以奈米碳管做為電雙層電容器材料於水溶液中可得到的最高比電容值約為 180 F/g [22]。Liu[43]等以電弧法製備 SWCNTs，在 6 M KOH 溶液中再以電化學氧化方法來控制電極電位於 1.5 V ，經歷 24 小時後，所製備的 SWCNTs 其表面積由原來的 $46.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 提高到 $109.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ，在 6 M KOH 溶液中比電容提高了 3 倍達到 60 F/g 。Ye 等[44]研究了在 $0\text{~}2 \text{ M HNO}_3$ 中對多壁奈米碳管以掃描速率 50 mV/s 在電壓範圍 $1\text{~}2 \text{ V}$ 之間做多次掃描來進行電化學氧化，探討此一方法對雙電層電容器性能的影響。結果發現電化學氧化後的 MWCNTs 其比電容顯著的提高，在 $1 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ 中比電容可達 335 F/g ，超過了一般的 MWCNTs 10 倍以上，他們認為是 MWCNTs 管端的開管所致。雖然雖然有關於奈米碳管在電化學電容器中的應用研究一直很熱門，也獲致不錯的結果。然而，仍舊存在製造成本高、價格昂貴及管端開孔率不高等問題尚待克服，目前在市面上也尚未有以奈米碳管做為電雙層電容器的產品問世。

1.3.5 碳基材料的活化與改質

以超電容器為應用端而發展的碳基材料，不論是做為 EDLC 的電極材料亦或是複合電極的基底材料(supporting material)，碳材的比表面積、孔隙結構以及表面官能基的性質，對其電容性質有著決定性的影響。因此，除了開拓新型的碳基材料之外，利用活化與改質的方法來提昇比表面積，調整孔隙結構，控制表面官能基團的種類與數量也是項備受關注課題。碳基材料的活化技術源始於活性碳的製備技術，依據碳源的不同採用不同的活化劑來得到比表面積更大、孔徑分佈更合理的活性炭產品。在活化初始期，活化劑與碳材原料之間發生化學反應形成大量的孔隙，隨著反應時間的進行初始孔隙進一步擴展，最後是孔隙間的合併與連通。這樣的反應過程使得比表面積的尺度及孔徑分佈是可經由實驗的設計來進行調控的。改質通常伴隨活化程序而進行，碳基材料的改質主要發生在碳表面，碳原子與氫、氧、氮原子結合產生官能基團。

活化的方法大致可分成物理活化法(有時也稱為熱活化法，thermal activation)和化學活化法兩種。其中，物理活化法即是在高溫下用以氧化性氣體如二氧化碳[45]、水蒸氣[18]等對經碳化的材料進行活化，由於碳基材料的碳化溫度通常在700~1000 °C溫度範圍，所以碳化之前必然經歷諸如200 °C以下的脫水反應，200 °C~400 °C的碳氫化合物分解反應，400~700 °C的氧鍵斷裂反應，以及700~1000 °C的去氧反應等反應階段。因此，碳材原料無論是具直鏈狀分子脂肪烴還是具環狀分子的芳香烴物質，大多數都會形成具三維網狀結構的炭化物。由於碳化及返回到室溫的過程之中內部細孔組織組容易被堵塞或者表面吸附其它物質，所以其比表面積較低。活化的目的即是將吸附物質去除並使被堵塞的細孔開放，並通過進一步活化，使原來的細孔和通路擴大。隨後，再經由炭質結構中高反應活性位置的選擇性氧化而形成了孔隙組織。化學活化法，通常是將原料與活化劑溶液混合，攪拌，加熱升溫。混合後的原料經乾燥後置於高溫爐中加熱，進行熱分解反應。熱分解之後所得到的產物冷卻之後，以去離子水反覆清洗來去除活化劑。在化學活化法中，廣泛採用的活化劑有氯化鋅、磷酸、硫酸、氯化鈣、氫氧化鈉、氫氧化鉀等對原料有脫水作用或浸蝕作用的化學試劑。這些活化劑對原料的作用各不相同，但共同的特點是添加這些活化劑，可以使原料中的碳氫化合物中所含有的氫與氧以水的形態分解脫離，能顯著地降低碳化溫度，除去活化劑以後所得到的活性碳便具有高比表面積，以含有特殊表面官能基團具有其獨特的性質。

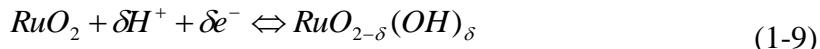
1.4 偽電容器材料的研究

偽電容器儲電機制與電雙層電容器不同，從反應的機制來看與電池的貯電模式接近，但從充放電的 i-V 曲線型態來看卻又與電雙層電容器或傳統電解電容器相仿。所以從材料的觀點而言，適於做為偽電容器的材料自成一個獨特的系統。

部份的金屬氧化物及導電性高分子材料是理想的偽電容器材料，其中氧化釤及聚苯胺是此一系統中最為典型的代表。

1.4.1 金屬氧化物材料

偽電容器儲電機制是涉及法拉第反應的氧化還原反應，因此物質與電能的轉換必須滿足庫侖定律。以結晶態 RuO_2 的電極反應過程[21]：



由上式可知 δ 的最大值為 2，也就是說 Ru 是從氧化數IV還原成為II。因此在工作電壓為 1 V 時 RuO_2 的比電容量可依下式計算得知：

$$C_s = \frac{Q}{m_{\text{RuO}_2} \Delta V} = \frac{96500 \times 2}{133 \times 1} = 1450 (\text{F/g}) \quad (1-10)$$

當活性物質為水合氧化釤 $\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 時其電極反應過程則為[46]：

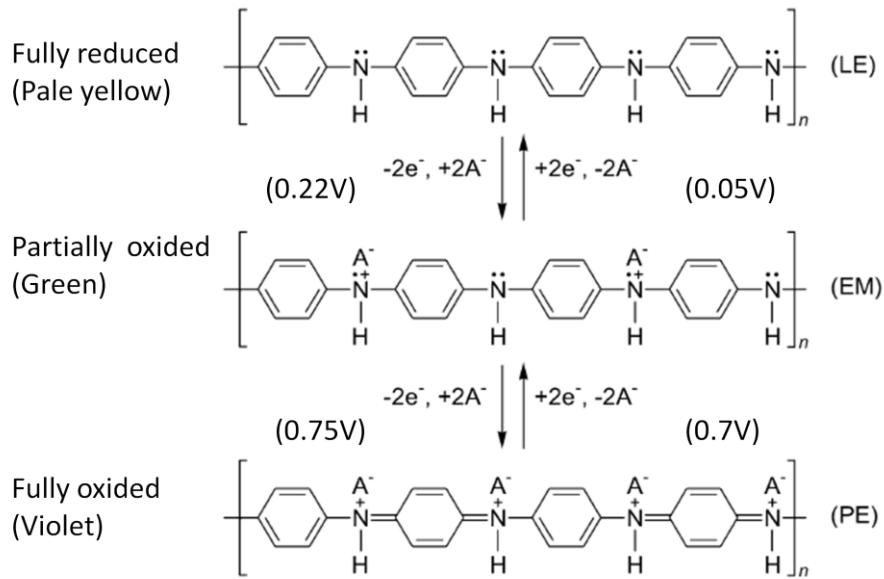


所以在水溶液中以氧化釤做為電容器材料其理論比容量值高達 1450 F/g。但實際上卻很難達到，主要的原因可能是由電解液不易進入電極內部，質子反應只能在 RuO_2 表面進行，使得 RuO_2 的使用率受到限制所致。Hu 等[47]以鈦金屬板為基材，在含釤氯化物溶液中於-200~1000mV 範圍以掃描速率 50 mV/s 條件進行循環伏安電沉積法，所製備出的 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 在 0.5 mol/ dm³ H_2SO_4 溶液中測得比容量為 103.5 F/g。Hu 等[48]也以鈦金屬板為基材，在含 10 mM $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 電鍍液中添加醋酸鈉並控制於 1 V 定電壓進行電化學沈積的方法製備 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，除電化學沈積之前以水熱法預處理塗佈薄膜 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 外，在進行比電容量測之前先經過 2 小時 200 °C 的退火處理，結果在 0.5 M H_2SO_4 溶液中測得比容量為 760~505 F/g，比容量的大小隨著沈積厚度增加而減少。Hu 等[49]更進一步以 AAO 為模板以電化學沈積方法製備出 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 奈米管其比電容量達 740 F/g，當以 200 °C 退火處理 2 小時後甚至高達 1300 F/g。截至目前，文獻所報導的資料之中 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 最高比電容值為 1580 F/g，同樣是來自於 Hu 等[46]的研究結果，他們以活性碳混合 10 % 用 sol-gel 法製備的 $\text{RuO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 為電極活性材料不鏽鋼集流體鍍金為基材製備 AC-RuO_x/RuO_x/Au/SS 電極，中間層的 RuO_x 是來自於水熱法製備的薄膜材料。Zheng 等採用 sol-gel 法[50]制各的無定形 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 比容量達到 768 F/g。一般而言， RuO_2 做為偽電容器材料以無定形態 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 遠優於結晶態的 RuO_2 ，主要的原因是電解液易於進入電極內部，氫離子可經由擴散而到電極內部而發生氧化還原反應，使得材料的利用率提高。只是無定形態 $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的導電度較差，所以通過適當的退火後處理可提高導電度並得到奈米結構較佳的氧化釤，能有效提高其比容量。除了 RuO_2 之外， MnO_2 以其低廉

的價格而倍受部份研究者所觀注, Chou 等[51]利用電化學沉積的方法在鎳片上製備出似楊桃形狀結構(carambola - like) 的納米級 γ MnO₂ 薄膜, 在 0.1 mol/l Na₂SO₄ 電解質溶液中於電流密度 1 mA/cm² 時測得比容量可達到 240 F/g。Li 等[52]以共沈澱法製備 MnO₂ · xH₂O/炭氣凝膠複合電極, 在 MnO₂ · xH₂O 質量百分比 60 % 時, 比電容量達到 226.3 F/g, 2 倍於單純炭氣凝膠電極的比電容值 112 F/g。Subramanian 等[53]以 MnSO₄ and 和 KMnO₄ 為原料, 在 140 °C 恒溫 6 小時的水熱法製備條件下, 得到比表面積 132 m²/g 的奈米級 MnO₂ 在 1 M Na₂SO₄ 電解質溶液中測得比電容值可達 168 F/g。Patil 等[54]以化學沈積方法製備 NiO 奈米結晶薄膜, 在 2 M KOH 電解質溶液中測得比電容為 167 F/g。Wu 等[55]以 SnO₂ 為基底再以化學電鍍的方法製備出 SnO₂-Fe₃O₄ 電極, 在 1M Na₂SO₄ 溶液中於掃描速率 50 mV/s 條件下, 測得比電容值為 33 F/g。

1.4.2 導電性高分子材料

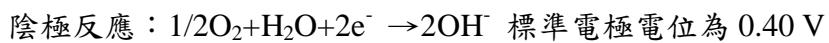
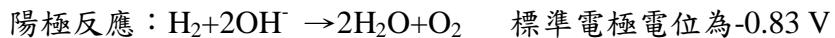
具有共軛雙鍵的聚合物適合做為偽電容器的電極材料, 共軛雙鍵中的 π 電子經由摻雜(doping)與去摻雜(dedoping)作用, 而產生氧化還原過程。摻雜可分為 P 型和 N 型兩種, P 型摻雜是指聚合物中最高佔有分子軌道(Highest Occupied Molecular Orbital; HOMO)的 π 電子移出, N 型摻雜則是電子注入其最低空分子軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital; LUMO), LUMO 與 HOMO 的能階差即相當於 N 型摻雜和 P 型摻雜開始時的電位差。P 型摻雜(氧化)時, 導電性高分子電子移出而帶正電荷, N 型摻雜(還原)時, 導電性高分子接受電子帶負電。大多數聚合物都可以進行 P 型摻雜和相應的去摻雜過程, 且摻雜電位大多位於離子型電解液的分解電壓範圍內。聚苯胺(polyaniline; PANI)是常見的 P 型摻雜聚合物, 在 H₂SO₄ 溶液中 PANI 所發生的摻雜和去摻雜反應(電化學氧化還原機理)如下圖所示。PANI 有三種不同氧化態組態, leucoemeraldine(LE)為完全還原之組態呈淡黃色, pernigranilin(PE)為完全氧化態呈暗紫色, emeraldine(EM)為部份氧化態呈綠色[56]。這三種型態以 EM 具較佳的導電性。陽極極化的過程中, 電位 0.2 V 左右出現一個對應於 leucoemeraldine 轉化為 emeraldine 的氧化峰, 在這個反應中 LE 失去兩個電子, 同時吸附兩個 HSO₄⁻。當電位提高到 0.75 V 左右時, 出現第二個氧化峰則是對應於 emeraldine 轉化為 pernigraniline[56-57], 在這個反應中 EM 失去兩個電子, 同時吸附兩個 HSO₄⁻, 此即為 PANI 的摻雜過程。去摻雜過程即為摻雜過程的逆反應, PANI 的組態由 PE→EM→LE。[58]



Rudge 等[59]將導電性高分子製備的電容器分為三類類型，兩電極採用同一種 P 型摻雜聚合物的對稱型電容器為第 I 型，兩電極採用不同的 P 型摻雜聚合物的非對稱型電容器為第 II 型，第 III 型是指兩電極採用能同時進行 P 型或 N 型摻雜聚合物的對稱電電容器。由於兩電極採用了同一種聚合物，所以第 I 型聚合物電容器的電極具有相同的氧化還原電位。因此，這種電容器在充滿電時兩個電極就分別處於摻雜與去摻雜的狀態。常用於 I 型聚合物電容器的聚合物有聚苯胺，聚吡咯(Polypyrrole; Ppy)和聚 3,4-二氧乙烯基噻吩(Poly 3,4-Ethylenedioxythiophene; PEDOT)等。II 型聚合物電容器的兩個電極雖然都為 P 型摻雜，但因二者自然電位的差距使得電容器的工作電位範圍得以有效提高，也提高了電容器的能量密度。III 型聚合物電容器的電極聚合物既可以在高電位下可逆地進行 P 型摻雜，又可以在低電位下進行 N 型摻雜，使電容器的工作電位範圍、能量密度更高。只是能進行 N 型可逆摻雜的聚合物種類很少，摻雜過程往往在極高的陰極還原電位下發生，導致電解液分解。導電聚合物是一類極具發展潛力的電化學電容器電極材料，具有高比能量、高比功率和對環境無污染等特點，但目前已開發的導電聚合物材料導電率及循環壽命都還不甚理想，距實用化還有一段距離。導電聚合物電容器目前的研究方向主要有兩個，一是繼續開發新型導電聚合物，不斷提高其比容量；二是將導電聚合物薄膜修飾在高比表面材料(如活性炭等)上，組成複合電極，以充分發揮兩者的優點。Chen 等[60]於 1 M H_2SO_4 電解質溶液中於-0.2~0.8 V 範圍使用 0.3 mV/s 的掃描速率，利用電化學聚合 PANI 的方法將 PANI 佈植於多孔性碳電極上，使原有的多孔性碳電極的比電容值由 92 F/g 提高到 180 F/g。Frackowiak[41]等將三種導電聚合物 PANI、Ppy、PEDOT 與多壁炭納米管混合，製成的 MWNT/PPy - MWNT/PANI 所組成的第 II 型聚合物電容器，在 1 mol/ 1 H_2SO_4 電解質溶液中測得比容量能夠達到 320 F/g。Mi 等[61]以模板法製備出 Ppy 奈米管，再以化學氧化聚合 PANI 的方法在 Ppy 奈米管上，製成 PPy/PANI 複合電極材料，在 1 M H_2SO_4 電解質溶液中測得比容量能夠達到 416 F/g。

1.5 鹼性空氣電池發展概述

鹼性燃料電池 (Alkaline Fuel Cell) 是最早研發成功的燃料電池，早在 20 世紀 60 年代就被用於太陽神阿波羅號太空船上。鹼性燃料電池的構造如圖 1.4 所示，所使用的電解液為 KOH 或 NaOH 等鹼性溶液，負極(陽極)為燃料極所使用的燃料為純的氫氣，正極(陰極)為空氣極可使用空氣或純氧做為氧化劑。在貴金屬 (如 Pt、Ag 等) 或過渡金屬 (如 Ni 等) 等觸媒作用下氫氣和氧氣分別進行氧化與還原反應，陽、陰極以及總反應方程式如下所列：



鹼性燃料電池與其他燃料電池相比具有較高的電效率 (60~90 %)、可以在室溫下快速啟動、電池的本體材料選擇廣泛、無需隔離膜，以及電池造價較低等優點。因此，在可攜式電源和交通工具用動力電源的應用具有潛力。然而，鹼性燃料電池在實際使用中，往往採用空氣作為氧化劑，空氣中的 CO₂ 會與鹼性電解液反應生成碳酸根離子，對電池的效率和使用壽命造成影響，使得鹼性燃料電池系統需要額外的 CO₂ 去除裝置，造成鹼性燃料電池系統的複雜化是其主要的缺點。

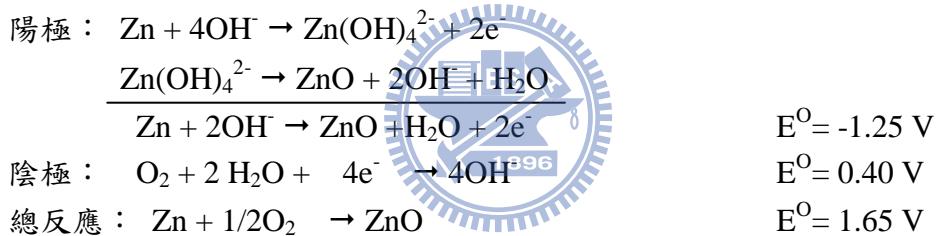
近年來，許多汽車製造廠商都投入低溫燃料電池作為汽車動力的可行性的研究。由於低溫鹼性燃料電池存在易受 CO₂ 毒化等缺陷，使其在汽車上的應用受到限制，因此，除少數機構還在研究鹼性燃料電池外，大多數汽車廠商和研究機構都在質子交膜燃料電池 (PEMFC) 和直接甲醇燃料電池 (DMFC) 上尋求突破。然而 PEMFC 和 DMFC 都採用 Pt 做為觸媒，一旦 PEMFC 和 DMFC 達到真正的大量生產階段，將被迫面臨 Pt 匮乏的問題。此外，質子交換膜技術掌握在少數廠商手上，使得成本居高不下造成無法普及的窘境。由於鹼性燃料電池不僅可以採用非鉑系媒作催化劑亦不受隔離膜制肘，所以如果能克服 CO₂ 毒化的致命弱點，鹼性燃料電池將有機會應用於汽車工業。因此，鹼性燃料電池領域近年的研究重點即是 CO₂ 毒化解決方法和替代貴金屬的催化劑開發。

針對 CO₂ 毒化問題許多的研究人員分別嘗試諸如空氣進口加裝過濾器、採用電化學方法消除 CO₂、循環淨化電解質、純氧做為氧化劑，以及開發新電極製備技術等尋求解決之道。在替代貴金屬的催化劑方面，近年的研究則致力於提高非貴金屬催化劑的穩定性和電極性能提昇，或者開發與貴金屬複合的多元催化劑來提高貴金屬利用率、降低貴金屬負載量等。

1.6 鋅空氣電池研究發展概述

鋅空氣電池是一種非常環保的綠色乾淨能源，它結合了鹼性電池中的鋅陽極技術和燃料電池中的空氣極技術組合而成，主要優點是有很高的能量密度大約 200 Wh/kg 左右，低電流密度放電時穩定持久。雖然功率密度可達到 100~120 W/kg，但當放電電流增加時其輸出電壓會快速隨之降低，因而限制了其在高功率方面的應用。鋅空氣電池的構造如圖 1.5 所示，所使用的電解液為 KOH 或 NaOH 等鹼性溶液，負極(陽極)為金屬鋅電極等同於燃料電池的燃料電極，正極(陰極)為空氣極可使用空氣或純氧做為氧化劑。空氣陰極由集電網(current collector)/氣體擴散層(gas-diffusion layer)/觸媒層(catalyst layer)所組成。集電網一般採用發泡鎳網或銅網，氣體擴散層由 PTFE 和 Acetylene black 所製成，具疏水性以防止電解質水溶液滲出，觸媒層則由催化劑，活性炭，PTFE，SiO₂ 等粉體所製成。

氧氣經氣體擴散層進入觸媒層後在貴金屬(如 Pt、Ag 等)或過渡金屬(如 Ni 等)表面進行還原反應，陽、陰極以及總反應方程式如下所列：



鋅-空氣電池根據電解質的性質來分，可分成微酸性電池及鹼性電池兩種，以空氣供應的型式來分，可分成內氧式電池及外氧式電池兩種。最常見的分類是依陽極的充電型式來區分為一次電池及二次電池兩種。鈕扣式鋅-空氣電池是最早商業化的一次式鋅空氣電池，被廣泛使用於助聽器商品。其中的鋅極佔絕大部分的空間，主要為增加其比能量之密度，陰極大致可分為空氣分佈層、擴散層、催化層、金屬網和隔離膜。並在陰極外殼上打孔，讓氣體能順利自由進出。氣體分佈層主要的目的為讓空氣能均勻分佈進入催化層並進行電的催化反應，擴散層主要目的為防止電解液外漏。而金屬網則用來當作集電網。

二次式鋅-空氣電池的又可分為兩極式與三極式設計兩種，兩極式的設計與一般二次電池並不相同，電池中包含了兩個空氣極和鋅極。當放電時，陽極鋅溶於電解液，而空氣則藉由壓縮機使其進入到陰極中，反應完後將含有氧化鋅之電解液和未反應的空氣藉由泵浦加壓循環，首先以空氣分離器將空氣去除，氧化鋅則存放在儲藏槽中，剩餘電解液則循環使用。充電時，將原本存放在儲存槽之氧化鋅及電解液藉由泵浦循環至電池之內部，施予相反電壓，金屬鋅則會重新附著於陽極上，進而再使用。三極式設計與兩極式的主要不同處為充電時利用惰性金

屬替代空氣電極當第三電極，主要目的是防止充電時對空氣電極所產生之結構破壞，延長電池其使用壽命。鋅空氣電池的發展不僅與鹼性燃料電池面臨的難題，諸如 CO_2 對電解液毒化。更增添了鋅電極的膨脹及針狀結構刺穿的問題尚待克服。不過，基於同燃料電池與金屬-空氣電池的研究已超過數十年，許多的技術經驗都可直接應用於鋅-空氣電池的發展上。因此，鋅空氣電池的發展可謂隨波逐流。

近年來鋅空電池的研究重點空氣電極部份著重於新觸媒的開發，使用高效率的觸媒將氧分子快速還原為 OH^- 離子，以及空氣電極組織結構的改善促使氧氣能快速擴散到催化劑顆粒上，以增進其氧氣還原速率。鋅電極部份則是著重於如何降低或減少鋅陽極的變形(shape change)、避免針狀鋅(dendrite)的形成。關於觸媒的研究方面，許多的文獻陸續報導過渡金屬氧化物具有不錯的觸媒效果。例如鈣鈦礦的典型化合物 BaTiO_3 系列[3-6]。可經由他種過渡元素的摻雜、代換產生極為多數的衍生化合物。未來催化效能改善空間很大。這類的氧化物觸媒價格相對低廉，對未來高效能鋅燃料電池極有應用潛力。另外奈米化也提供催化劑寬廣的改善空間。包括奈米載體以及奈米催化粉體的應用。由於單位重量催化劑表面積的提升，以及奈米載體的良好分散，使得催化劑含量得以減低而仍能保持足夠之催化效能。在二次鋅空氣電池的循環壽命，主要受限於鋅陽極的嚴重極化和電極變形。許多研究者提出不同方法改善鋅電極的電性增加它的循環壽命，例如以 ZnO 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在一定比例下於水的媒介中使用機械球磨法或由化學沉澱法製備得到的 calcium zinate 活性物質來取代 ZnO ，可以有效的降低放電後產物在 KOH 溶液中的溶解度，被認為能有效的改善鋅電極的變形問題[30, 31, 34, 35]。或者在鹼性電解質中添加有機抑制劑如 (Polyethylene Glycol; PEG) , (Polyethylene Glycol Bis-Carboxymethyl Ether; PEG-BCME) , (Ethoxylated Polyflouro Alcohol; FPEA) , (Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate; SDBS) [38-41] 或無機酸 phosphoric acid (磷酸)、succinic acid (琥珀酸)、tartaric acid (酒石酸)、citric acid (檸檬酸)等[47]均可有效改善鋅二次電極之針狀鋅形成，及氣過電壓提升降低鋅電極的自放電率。另外，在電極中添加諸如纖維素(cellulose)及氧化鉛(PbO) [32,45]或者透過 ZnO 奈米化[50, 51]技術也使得鋅電極的性能得以改善。

表 1.1 目前世界上主要的超電容器生產製造的廠商及其產品[8]

公司名稱	商品名稱	電容(F)	電壓(V)	電極材料	電解質
Asahi Glass	EDLC	500-2000	3,14,42	Carbon	aqueous
AVX	Bestcap	0.022-0.56	3.5-12	Carbon	aqueous
Cap-XX	Supercapacitor	0.09-2.8	2.25-4.5	Carbon	non-aqueous
Cooper	Powerstor	0.47-50	2.3-5	Aerogel	non-aqueous
ELNA	Dynacap	0.333-100	2.5-6.3	Carbon	non-aqueous
Epcos	Ultracapacitor	5-500	2.3,2.5	Carbon	non-aqueous
Evans	Capattery	0.01-1.5	5.5,11	Carbon	aqueous
Maxwell	Boostcap	1.8-2600	2.5	Carbon	non-aqueous
NEC	Supercapacitor	0.01-6.5	3.5-12	Carbon	aqueous
Nippon chemi-con	DLCAP	300-3000	2.3,2.5	Carbon	non-aqueous
Ness	NessCap	3-5000	2.3,2.7	Carbon	organic
Panasonic	Gold capacitor	0.1-2500	2.3-5.5	Carbon	organic
ECOND	Supercapacitor	0.13-160	14-300	Carbon	aqueous



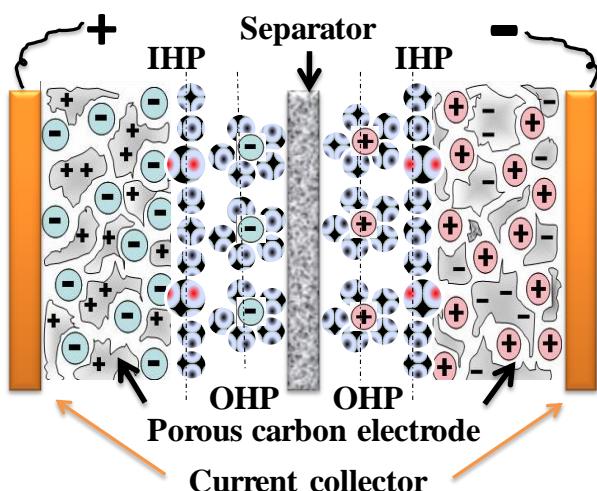


圖 1.1 多孔性碳材固液界面的電雙層結構示意圖

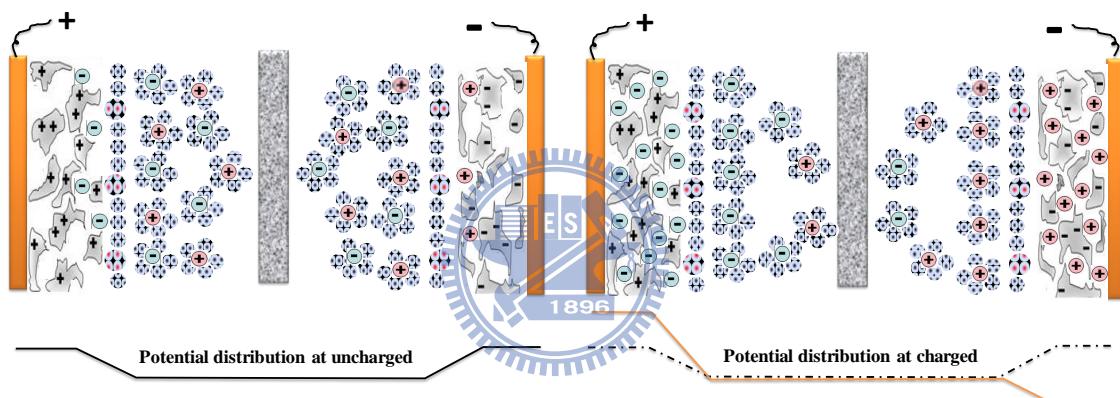


圖 1.2 電雙層電容器工作的原理

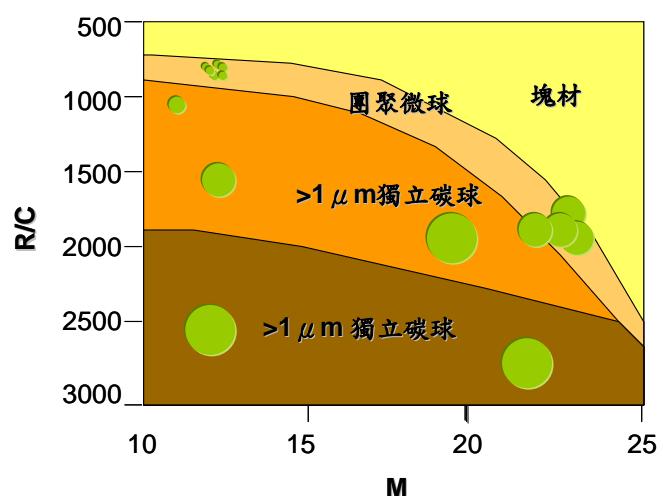


圖 1.3 間苯二酚與催化劑莫耳(R/C)與固體成分百分比(M)與碳氣凝膠材組織形貌的關係

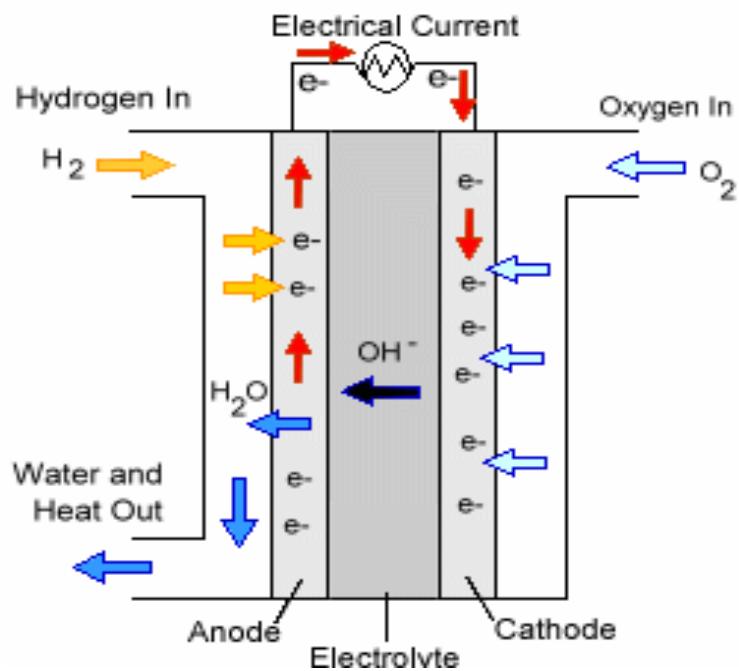


圖 1.4 鹼性燃料電池示意圖

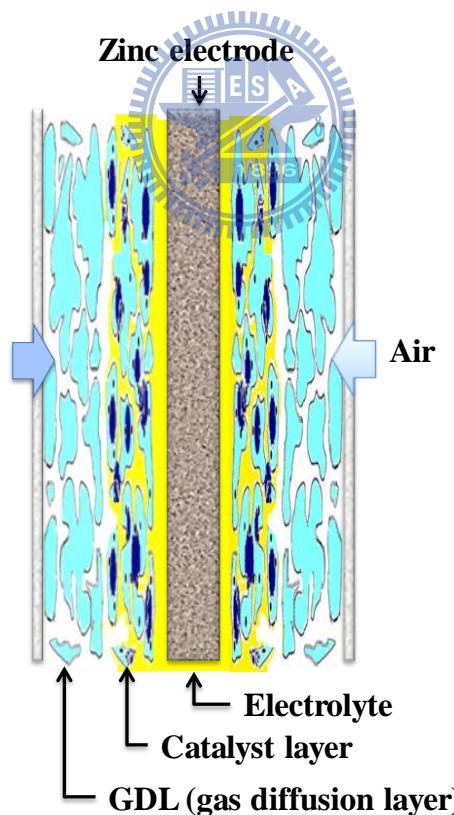


圖 1.5 鋅空氣電池示意圖

第二章 分析方法和原理

在本研究中所合成的電極活性材料有奈米碳膠囊(Carbon Nanocapsules; CNCs)、碳空氣凝膠等碳基材料，水合 RuO_2 及 MnO_2 等金屬氧化物材料以及 Ag/CNCs 、 RuO_2/CNCs 等複合材料。為了實驗的比較，採購了商業化的碳基材料如 Cabot 所生產的 XC72、XC72R 及 BP2000 等導電性碳黑及 Aldrich 所生產的多壁奈米碳管(Multiwall Carbon Nanotubes; MWCNTs)。為提昇所合成的碳基材料於空氣電池及超電容器的應用性，除了對碳基材料合成的參數進行最適化探討之外，同時也進行了碳基材料的表面改質處理。首先，為了能瞭解所製備的活性材料的物理化學性質，因此進行了比表面積及孔隙結構分析、形貌分析、表面官能基分析。接著，透過了粉末電極及多孔電極的製備進行電極親(疏)水性、毛細流孔徑分佈，四點探針導電性量測及半電池電化學性能的量測以明瞭電極本身及其與電解液間的界面前電化學行為。最後將正、負極材料組裝成空氣電池與超電容器進行充放電循環壽命試驗。這些實驗的所涉及之共同性分析方法的基本原理、於本研究相關重點的應用，將逐一的說明於底下的章節中。

2.1 粉體比表面積及孔隙結構分析



碳基材料的比表面積及孔隙結構與其做為電雙層電容器時的比電容有密切的關係，同時也是決定空氣電極氣液固三相反應活性點數量的關鍵性質。對於多孔性材料的孔隙結構分析可以經由對 N_2 吸附-脫附等溫線、BET 比表面積、中/微孔徑分佈、內/外比表面積和中/微孔孔容積等數據得以窺其全貌。國際理論與應用化學組織 (International Union of Pure and Applied Chemistry; IUPAC) 依孔徑的大小定義寬度大於 50 nm 的孔洞為巨孔(macropores)，小於 2 nm 的孔洞為微孔(micropores)，介於 2 nm 和 50 nm 間的孔洞則稱之為中孔(mesopores)[62]。微孔構成多孔性材料的內表面(internal surface)，外表面(external surface)則由巨孔與中孔所構成。在本研究中所使用的儀器為 Micromeritics ASAP2010 氮氣為吸附氣體。

2.1.1 N_2 吸附-脫附等溫線

根據 IUPAC 的分類，物理性吸附-脫附等溫線(adsorption-desorption isotherm curve)可概分為六種類型，如圖 2.1 所示，吸-脫附等溫線即大致提供了材料的孔隙結構重要訊息。此六種類型的等溫線分別以 I 型，II 型，III 型，IV 型，V 型及 VI 型吸附-脫附等溫線來稱呼，其中 I ~ III 型具可逆性吸附與脫附曲線完全重合，III、IV 型有脫附遲滯現象。I 型等溫線的特徵是於相當低的相對壓力(p/p_0)時氣體吸附量急遽昇高，隨著 p/p_0 的增加很快的達到一極限值而維持恆定。此一特徵

說明多孔性材料的孔隙結構係以微孔為主，外表面積對比表面積的貢獻極微，以活性碳、分子篩沸石及特定的氧化物為代表。對於非多孔性、僅具巨孔結構的材料或者吸附介質與吸附劑之間有強交互作用則展現Ⅱ型等溫線的特徵，圖中的 B 點為單層吸附與多層吸附的轉折，相對壓力低於 B 時吸附量與 p/p_0 呈線性關係是為單層吸附的特性，因此相對壓力高於 B 點之後即發生了多層吸附現象。Ⅲ型的特徵是在整個的相對壓力區間呈曲面向上拋物線表示吸附介質與吸附劑之間交互作用薄弱，曲線中並沒有明確的 B 點可觀察得到，此種類型的材料並不多見，氮氣在聚乙烯(polyethylene)表面的吸附為其中的一個例子。Ⅳ型等溫線在低壓區段與Ⅱ型等溫線具有同樣的單層吸附特徵並可觀察到開始發生多層吸附的 B 點，唯高壓區段因為在中孔處發生了毛細冷凝(capillary condensation)，而展現出脫附遲滯現象。Ⅴ型等溫線除了脫附遲滯現象外與Ⅲ型等溫線具有相同的趨勢，脫附遲滯現象說明材料與吸附氣體間的交互作用微弱。Ⅵ型等溫線表示吸附氣體在均勻的非多孔性材料表面的多層吸附行為，每一階梯平台代表一層的吸附量，氮氣在石墨化碳黑的吸附行為即為其中的一個例子。對於 I 、Ⅳ及Ⅴ型等溫線而言，當相對壓力趨近於 1 時吸附量趨於一極限值，表示此時多孔性材料的孔洞被已完全被吸附氣體所充滿，因此可依據此極限值來推算所有孔洞體積的總和，在本論文中採用一點法，取相對壓力為 0.98 時的吸附量計算樣品的總孔容積。圖 2.2 是碳基多孔性材料所最常見的Ⅳ型 N_2 吸附-脫附等溫線，對於曲線各個區域所代表的意涵做了簡要的敘述，對於多孔性材料的孔隙結構分析提供了很大的幫助。



2.1.2 BET 比表面積

對於使用物理吸附方法量測固體材料比表面積的表示方法常用的有 Langmuir 比表面積及 BET 比表面積。其中，Langmuir 比表面積係根據 1918 年 Langmuir 的單層等溫吸附理論為基礎，認為吸附氣體向固體表面的凝聚速率和氣體自固體表面蒸發的速率相等時就達到吸附平衡狀態，此時所量得的單層吸附為 Langmuir 比表面積。而 BET 比表面積係 Bnmauer、Emmett 和 Teller 在 Langmuir 的單層等溫吸附理論基礎上於 1938 年提出了多分子層吸附的 BET 模型，在 BET 模型中吸附氣體的吸附與脫附只發生在直接暴露於氣相的表面上，且吸附可以是多分子層的，並且不一定完全鋪滿單層後再鋪第二層；所有的吸附層都與氣相之間建立吸附平衡。其相應的吸附等溫式如下式所示：

$$\frac{1}{n(\frac{p}{p_0} - 1)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2-1)$$

$$C = e^{(q_l - q_L)/RT}$$

式中， n 為吸附質在相對壓力 p/p_0 時的吸附量， n_m 為吸附質的氮分子層吸附量， C 為 BET 常數取決於所使用的吸附氣體及固體材料的種類， $(q_l - q_L)$ 為淨吸附熱。

在本論文中對炭材料的 BET 比表面積的計算，採用的 p/p_0 範圍為 0.05~0.3 之間。

2.1.3 BJH 中孔孔徑分佈

對於氣體於固體表面的吸附/脫附過程而言，脫附具有較低的自由能。因此，多孔性材料的孔徑分佈常依據脫附等溫線來計算，下式的 Kelvin 方程是最常用以計算孔徑分佈的方程式：

$$r_K = \frac{-2\gamma V_L}{RT \ln(p/p_0)} \quad (2-2)$$

其中 r_K 為孔的 Kelvin 半徑， γ 為 N_2 在其沸點(-196 °C)時的表面張力， V_L 為液態氮的莫耳體積(34.73 cm^3/mol)， R 為氣體常數。

當吸附氣體隨著相對壓力的降低進行脫附程序之際，其先後次序是按著孔徑大小順序逐步發生的，亦即當相對壓力由 1.0 降至 p_1/p_0 、 p_2/p_0 、 $p_3/p_0 \dots$ 時吸附氣體逐步脫離孔隙，如果把相對壓力由 1.0 降至 p_1/p_0 稱為第 1 組，那麼在第 n 組的孔半徑為 r_{pn} 、Kelvin 孔半徑為 r_{kn} 、 t_n 為吸附層的厚度(如圖 2.3 所示)、 Δt_n 為吸附層厚度的減少量。Barrett、Joyner 及 Halenda 據此建立計算多孔材料孔徑分佈的 BJH 方程式：

$$V_{pn} = \left(\frac{r_{pn}}{r_{kn} + \Delta t_n / 2} \right)^2 \left(\Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \right) \quad (2-3)$$

其中 V_{pn} 為第 n 組孔的孔體積， ΔV_n 為第 n 組孔毛細凝聚物的脫去量， $\Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j$ 為半徑大於 r_{pn} 的前面各組孔因吸附層厚度減少導致的吸附氣體脫去量。

2.1.4 t-plot 法外比表面積和中/微孔孔容積

常用來計算多孔材料比外表面(external surface area)和微孔孔容積(micropores pore volume)的 t-plot 法是 1965 年 Lippens 和 de Bore 所提出[63]，由於大多數多孔材料在同一相對壓力時有相同的吸附層厚度 t ，因此，可以將吸附量與相對壓力之間的關係轉換成吸附量與吸附層厚度之間的關係來作圖，所得到的圖即為 t-plot。依據 de Boer 計算公式，吸附層厚度 t 與相對壓力(p/p_0)有底下方程式的關係：

$$t = \left(\frac{13.99}{0.034 + \log\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-4)$$

以吸附層厚度-吸附量作圖繪製成 t-plot，利用 curve fitting 的工具可得到其直線

方程式，再由直線的斜率即可推算出外比表面積 S_{ext} ，由截距可知材料的微孔孔容 V_{micro} 。外比表面包括巨孔比表面和中孔比表面，對多孔炭材料來說，巨孔比表面相對於中孔比表面可忽略不計，所以中孔孔容積 $V_{meso}=V_{total}-V_{micro}$ 。

2.2 形貌及化學組成分析

電池活性材料的形貌主要是經由掃描式電子顯微鏡及穿透式電子顯微鏡來進行影像及顯微組織的觀察，化學組成分析則利用 X-光繞射、拉曼光譜、EDX 等手段來進行，更表面的分析則有賴於 XPS 的解析以資研判表層的微量吸附物質種類或者官能基的鑑定。在本研究中所使用的分析儀器廠牌型號及常用的分析操作條件是：

SEM：掃描式顯微鏡 Hitachi S4800 來進行分析觀察，SEM 觀察的倍數為 30K，
加速電壓 20 KV。

TEM：穿透式顯微鏡 JEOL JEM-2010

XRD：D5000 (Siemens, Germany) 光源為 Cu $K\alpha= 1.54 \text{ \AA}$ 2θ 角掃描範圍
10~90°) 掃描速度 0.05°/sec

Raman：HR800 (HORIBA Jobin Yvon, France) 使用的雷射光光源波長 514 nm
及 50x 長工作距離接目鏡

FTIR：Digilab Inc. FT3000MX

ESCA：Thermo Scientific K-Alpha



2.2.1 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡由於景深大，所以對於研究物體的形貌深具功效，是材料合成、改質及破損分析不可或缺的工具之一。若結合電子微探儀(Electron Probe Microanalyzer; EPMA)或能量散佈分析儀(Energy Dispersive Spectrometer; EDS)，則除了顯微組織的觀察外也可具備微區成份定性及定量分析能力。掃描式電子顯微鏡是在高真空狀態之下，利用電子束撞擊試片表面所產生的訊號來瞭解試片組織形貌。依電子束與試片間的交互作用行為是否有能量損失，可區分成彈性碰撞與非彈性碰撞兩類。所謂的非彈性碰撞係指入射電子束會在碰撞過程將部份能量傳給試片，因而產生了諸如二次電子、背向散射電子、auger 電子、特性 X 光、陰極發光及因生成過多電子—電洞對而產生電子束引致電流(圖 2.4)等。當高能量的電子束撞擊試片時，電子束將部份的能量傳給了原子內的價電子(valence electrons)而使該電子自試片表面脫離，該電子即稱為二次電子。其能量都低於 50 eV 且 90% 以上低於 10 eV，絕大多數落在 2~5 eV 的範圍。二次電子脫逃縱深 (escape depth)取決於電子動能大部份的在 2~5 nm 的範圍。背向散射電子由入射電子反彈回來，其能量與入射電子相當，auger 電子能量約在 50 eV-2k eV 之間。其中可供 SEM 運用者有二次電子、背向散射電子、特性 X 光、電子束引致電流

(Electron Beam Induced Current; EBIC)、陰極發光(cathode luminescence)及試片電流(電子束電流減去二次電子及背向散射電子電流)等。

2.2.2 穿透式電子顯微鏡

穿透式電子顯微鏡分析主要偵測穿透物質的穿透電子(transmitted electron) , 或彈性散射電子(elastic scattering electron)成像, 或取得電子繞射圖樣 (Diffraction Pattern; DP), 來做微細組織和晶體結構的研究。當電子束照射到質量、密度大的樣品時, 主要的成像是來自於彈性散射電子。樣品上質量、密度大的地方對電子的散射角大, 通過的電子較少, 成像的亮度較暗。電子束被樣品繞射後, 樣品不同位置的繞射波振幅分佈對應于樣品中晶體各部分不同的繞射能力, 當出現晶體缺陷時, 缺陷部分的繞射能力與完整區域不同, 從而使繞射體的振幅分佈不均勻, 反映出晶體缺陷的分佈。當樣品薄至 100 \AA 以下時, 電子可以穿透過樣品, 波的振幅變化可以忽略, 成像來自於相位的變化。

2.2.3 X-光繞射分析

X-光繞射分析是利用 X-光照射到試片後產生繞射現象經由偵測器的檢測分析來研判試片化學組成、結晶性及晶面間距、晶面指數等晶格參數的分析方法。對於結晶物質而言會於特定的繞射峰位置 2θ 觀察到尖銳的繞射峰, 繞射的產生是由於入射的 X-光在晶體中相鄰的兩晶面所產生的散射波彼此相位相同, 光程差為波長的整數倍, 因而產生建設性干涉。滿足此一條件便可產生繞射, 此即為布拉格定律(Bragg's law) :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2-5)$$

式中 d_{hkl} 是米勒指數為 (hkl) 的晶面族的晶面間距, n 為繞射級數。所以從繞射峰位置即可獲得晶體之晶胞形狀大小的資料, 又從繞射峰的強度可進一步得到晶體內部組成原子種類的資訊。每種晶體都有其特定的繞射圖譜(diffraction pattern) , 對於碳材的分析而言, X-光繞射圖譜主要觀察的繞射角在於 2θ 角為 26° 及 46° 度處分別緣自 (002) 及 (100) 晶面的兩個繞射波峰。

2.2.4 Raman 光譜

當光照射到物質上時, 除了穿透與被物質吸收之外, 部份的光子會與物質粒子因碰撞而產生散射現象, 而有散射光的產生。如果散射光與入射光具有相同的波長, 這種散射光稱作 Rayleigh 散射, 這是由於光子與物質粒子彈性碰撞所致。然而, 有少部份的散射光與入射光波長並不相同, 這是光子與物質粒子非彈性碰撞, 使得光子有一部份的能量轉移到物質上所造成, 如果這些能量是以分子轉動、

振動或電子躍昇的形式存在於物質中，則這種散射光即稱作為 Raman 散射。因此，從 Raman 光譜中可以得到分子振動能階與轉動能階結構的知識，由於 Raman 散射非常弱，所以一直到 1928 年才被印度物理學家 C. V. Raman 所發現，Raman 也因此獲得 1930 年諾貝爾物理獎。從量子理論觀點可以使用虛擬能階的概念來說明 Raman 效應，當物質粒子受到入射光照射時，所引起分子的極化可以看作為虛擬的吸收。如果分子原處於基態能階 E_0 ，受光子($h\nu_0$)照射後躍遷到虛態(Virtual state)，隨即躍遷回到基態，則放出能量為 $h\nu_0$ 的 Rayleigh 散射光。但若分子吸收了部份能量 $h\nu$ ，則放出的 Raman 散射光能量為 $h(\nu-\nu_0)$ ，這種譜線稱為 Stokes 譜線。假如分子原先處於振動態 E_1 ，受激發後由虛態躍遷回到基態，則 Raman 散射光能量為 $h(\nu+\nu_0)$ 這種譜線即稱為 Anti Stokes 線，如圖 2.5 之說明。Rayleigh 與 Raman 譜線的波數差稱為 Raman shift，即為分子振動能階的直接量測。

由於單以碳元素構成的碳基材料即有許多的種類及形態，因此在 Raman 光譜上顯現出很大的差異性。Tuinstra and J. L. Koenig[64]研究石墨的拉曼光譜發現，單晶石墨在 1575 cm^{-1} 處出現了唯一的強峰，至於其他如活性碳，碳黑等石墨化的碳材，除了 1575 cm^{-1} 處之外，也會在 1355 cm^{-1} 附近出現另一強峰，其強度隨樣品中的碳原子無定形化而增加，且石墨結晶顆粒愈小其強度也愈大。1993 年 Hiura 測量多壁奈米碳管、高定向石墨及玻璃碳的拉曼光譜，即發現多壁碳管分別於 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 處出現強峰與高定向石墨相當類似，但與玻璃碳有較大的差異。因此認為多壁奈米碳管與高定向石墨在結構上相類似都是碳原子以 sp^2 鍵結形成六角最密堆積結構，兩層間距 0.34 nm 。兩者的差異只在於石墨為平面層狀結構，多壁奈米碳管是以微米級的石墨烯片沿著某一軸而捲曲的同軸套管。因此，以拉曼光譜來分析碳材時 1350 cm^{-1} 和 1580 cm^{-1} 處的兩個特徵峰即為關注的焦點，在 1580 cm^{-1} 附近的特徵峰稱為拉伸振動模式(G-band)，是由於碳材中的石墨結晶狀結構所造成的以解釋為石墨化程度的表徵；而在 1350 cm^{-1} 附近的特徵峰可稱為缺陷振動模式(D-band)，是緣於碳材上無序結構之碳的不純物、結構缺陷、石墨片彎曲、晶格扭曲、或差排等無定形特徵[64]所產生的。

2.2.5 FTIR 紅外線光譜

一般紅外線範圍依波數被分為 $13300\text{~}4000\text{ cm}^{-1}$ Near-Infrared、Mid-Infrared $4000\text{~}400\text{ cm}^{-1}$ 以及 Far-Infrared $400\text{~}10\text{ cm}^{-1}$ 三個部份。紅外線分析光譜學通常使用在 Mid-Infrared 或基本振動的範圍內。紅外光光譜儀是用來鑑定有機與無機化合物最有效的儀器之一，尤其對於官能基的確認有很大的助益。當紅外線光束穿過樣品時，某些特定頻率的能量會被樣品所吸收，使得樣品分子被激發從一個振動或交替到其他層次。將吸收強度對時間的關係圖，經傅立葉轉換成吸收強度對頻率的關係圖即為 FTIR 紅外線光譜圖。碳材表面含氧官能基種類與數量深受碳源種類、製備方法及後處理程序所影響，甚至在冷卻或者儲存過程中與空氣中的

H、O 原子的接觸均可能導致表面官能基的生成，圖 2.6 顯示碳材表面可能存在 的含氧官能基種類[65]，這些官能基在真空或者惰性氣體環境之下當溫度達 1000 °C 時大多會被完全破壞。

除了 XPS 之外 FTIR 是另項分析表面官能基的有用技術，但卻侷限於高氧化 的碳材才能觀察到可資判讀的吸收或穿透波峰。Fanning[66]以 Diffuse Reflectance FTIR; DRIFTS 在氧化進行中監測碳材表面官能基的演化並歸納出 IR 圖譜中相對 應的波峰位置，Figueiredo [67]也對這些官能基團中何者受熱分解成 CO 或 CO₂ 的對應性做整理，兩者彙整如圖 2.7 所示。尚有其它的研究者闡述 IR 圖譜中碳 材表面官能基吸收波峰位置有：carbonyl groups (1695 cm^{-1})、quinone (1585 cm^{-1}) 及 CO species (1195 cm^{-1})[68]； 1580 和 1630 cm^{-1} 被認為分別是 C=C 拉伸以 及 C=O 振動， 1720 cm^{-1} 則推測是奈米纖維表面的 COOH 中 C=O 鍵振動所致 [69]。

2.2.6 XPS 光譜

當光照射物質時，物質原子的內層電子會被激發游離，接近物體表面的游離 電子可逃逸進入真空中，是為光電子，此即光電效應(photoelectric effect)。 $E_K = h\nu - E_B \Rightarrow E_B = h\nu - E_K$ 光電子因物質元素成份及化學態的不同而具有特定的動能， 因此可藉以判定物質表面的元素成份與化學態。

一般真空紫外光的能量約在 $20\text{~}40\text{ eV}$ ，能量較小只能激發外層的電子或者 共價鍵 valence band 電子。但用來激發 core level 電子的 X 光能量約在 1500 eV ， 光電子檢測縱深與 auger 相近約在 $50\text{~}100\text{ \AA}$ 範圍。分子內異種原子在形成鍵結 時因電負度不同會產生極化，因此有電荷轉移的現象。受到極化現象的影響，於 是形成靜電場，也因為所產生的靜電場，所以內層電子的 energy level 因而改變， 改變量與靜電場強度 q 關係是： $\delta E = e \delta q/r$ ， q 愈大則 chemical shift 愈大。

碳基材料所表面表面官能基的種類，常藉助於 XPS 表面分析能力。由於不 同的改質方法導致接上碳基材的官能基團種類有所不同，因此碳材中的碳原子即 受到表面官能基的影響而處於不相同的環境，以致於內部核電子(core electron) C_{1s} 受到的束縛能(binding energy)大小有所不同，由文獻資料[65, 70-71] 知在碳表 面所存在的官能基團主要以羥基或酚基(hydroxyl groups, -OH or phenolic groups,)、羰基(carbonyl groups, -CO)及 羥基(carboxyl groups, -COOH)為主，其 C_{1s} 核電子所對應的束縛能分別是 $286.2 \pm 0.2\text{ eV}$ 、 $287.5 \pm 0.2\text{ eV}$ 及 $288.9 \pm 0.2\text{ eV}$ 。

2.3 電化學性能分析

本研究中的電化學性能分析是經由恆電位/電流儀連接由工作電極(working electrode)、參考電極(reference electrode)及輔助電極(auxiliary electrode)所組成的 三極式電化學反應容器來進行特定電解質溶液下材料的電化學性質探討。所使用

的技術有開路電壓(Open Circuit Potential; OCP)，循環伏安法(Cyclic Voltammetry; CV)，定電流充放電法(�流 Reversal Chronopotentiometry; CRC)，以及交流阻抗法(Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)法。所使用的儀器為 Solarton 1281B 定電位/電流儀。.

2.3.1 循環伏安法

循環伏安法係指控制工作電極電位於恆定的變化速率，從一起始電位往正電位或負電位方向掃描，達到目標電位之後改變掃描方向以相同速率掃原啟始電位完成一循環，在電位控制條件下，量測通過電極的響應電流做成 i-V 曲線，以資分析工作電極上參與電化學反應之活性物質特性的方法，所得到的 i-V 曲線稱為循環伏安曲線(cyclic voltammogram)。循環伏安法常被用於研究一個未知的系統中可能發生的電化學反應，因為在伏安曲線上出現正電流波峰表示電極發生了氧化反應，而負電流波峰的出現則表示電極發生了還原反應。且電流波峰所出現的電位範圍可資判斷是那一種電化學反應。循環伏安法也可以用來判斷電極反應的可逆性，假若發生電流峰值的電位 E_p 不隨著掃描速率的變化而變化則此一電極反應為可逆反應，反之則 E_p 隨著掃描速率的變化而變化即為不可逆反應。對超電容器的研究領域，CV 圖概略提供了在所控制的電位區間內有可能進行的氧化還原反應的種類的相關訊息。例如 V.V. Panic 以商業化的碳黑材料做為超電容器材料的研究[72-73] 時，即利用控制掃描範圍的方法，得知其於 H_2SO_4 水溶液電解液中的工作電壓在 0~1 V 範圍。當掃描的範圍控制在 0~0.5 V 時，CV 圖是呈現上下對稱的矩形形狀是為典型的雙電層電容器特徵。當掃描的範圍控制在 -0.2~0.7 V 時發現在 -0.15 V 有明顯的還原波峰出現，但卻在除氧的條件下消失，因而判斷是水溶液中溶氧的還原反應所致。當掃描的電位高於 0.6 V 以上時，觀察到氧化電流有增加的趨勢，尤其在接近 1.0 V 時更為顯著，Sullivan 等[73-74] 認為是緣於是碳材表面氧化形成 carbonyl 及 carboxyl 含氧官能基所致，並可以在對應的 0.15 V 位置觀察到對應的還原電流波峰。CV 法也用來定量的計算電雙層、偽電容及其複合材料的比電容值[1, 48]，對於純材料：

$$C_s = \frac{C}{W} = \frac{Q}{\Delta E \times W} = \frac{\int i(t) dt}{\Delta E \times W} \quad (2-6)$$

其中的 C_s 、 C 、 W 、 Q 及 ΔE 分別表示比電容(F/g)、電容值(F)、重量(g)、放電區域(或者還原電流區域)的電量積分值(庫侖)以及掃描電位(V)的範圍。

如果電極材料是複合的材料，例如 RuO_2 /活性碳可以底下的式子來計算[75]：

$$C_{s,T} = \frac{Q^*}{2 \times \Delta E \times W} \quad (2-7)$$

其中的 $C_{s,T}$ 、 Q^* 、 W 及 ΔE 分別表示複合材料的比電容(F/g)、充放電區域(即一個循環)的電量積分絕對值(庫侖)、複合材料重量(g)以及掃描電位(V)的範圍。若

要單獨計算複合材料中對於比電容值的貢獻則依底下的式子來計算：

$$C_{s,RuO_2} = \frac{C_{s,T} - (1 - w_{RuO_2})C_{s,AC}}{w_{RuO_2}} \quad (2-8)$$

其中的 w_{RuO_2} 和 $C_{s,AC}$ 分別表示佔的重量百分比及活性碳的比電容值。

如果再經過適當的實驗設計，例如控制掃描速率於兩個極端的條件，還可以用 CV 來探討在多孔性材料中直接與電解液接觸的外表面積以及必須經過帶電荷離子擴散才可達到的內表面積的比例。Panic 對碳薄膜電極的電容性質的研究[72-73] 即利用這樣的技巧。以不同的掃描速率 v 求得 CV 圖時利用積分的方法得到比電容 C ， C 與掃描速率 v 的關係是：

$$C = C_s + \frac{k}{\sqrt{v}} \quad (2-9)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_s} + k' \sqrt{v} \quad (2-10)$$

當 $v \rightarrow \infty$ 時 $C \rightarrow C_s$ 得到直接與電解液接觸的外表面所貢獻的比電容值 C_s 。

當 $v \rightarrow 0$ 時 $\frac{1}{C} \rightarrow \frac{1}{C_s}$ 得到總比電容值 C_T 。

$C_U = C_T - C_s$ 即表示必須經過帶電荷離子擴散才可達到的內表面的貢獻。在以上的解析過程中都做了一個基本的假設，就是以理想的電容器來做考量。然而，真實的系統中電極的內阻是必然存在的。所以，以 RC 等效電路考量真實的超電容器應是較為合理的想法。因此，對於任一時間超電容器的電壓 $E(t)$ 應可表示成：

$$E(t) = i(t)R + E_C(t) \quad (2-11)$$

$$i(t) = \frac{dQ}{dt} = \frac{d(C \times E_C(t))}{dt} = C \frac{dE_C(t)}{dt} \quad (2-12)$$

$$E_C(t) = \frac{1}{C} \int_0^t i(t)dt \quad (2-13)$$

$$E(t) = i(t)R + \frac{1}{C} \int_0^t i(t)dt \quad (2-14)$$

兩邊微分得到：

$$\frac{dE(t)}{dt} = \frac{di(t)}{dt} R + \frac{1}{C} i(t)dt \quad (2-15)$$

由於 CV 法中 $\frac{dE(t)}{dt} = v$ 為固定值

$$\text{所以 } i(t) = Cv(1 - e^{\frac{-t}{RC}}) \quad (2-16)$$

式(2-16)表示對超電容器系統輸入一線性變化的電壓信號時，響應電流隨時間的變化。由式中可以看出，當 RC 值愈小系統愈接近於理想電容器，其響應電流能立刻變化到恆定電流，也就時 CV 曲線為對稱於 x 軸的矩形。而 RC 愈大時則須更多的遲滯時間才能達到一恆定電流值，因此 CV 曲線偏離矩形愈大。利用此一特性就可以判定所開發的材料是否具備電容特質，尤其是在瞬間大電流操作條件之下若能維持 CV 曲線為矩形形態，即表示材料的內阻低，功率特性佳。當然，電位掃描的區間範圍亦為影響是否能確保 CV 曲線為矩形形態的重要因素，所以 CV 曲線也對於超電容器的工作電壓範圍提供有用的資訊。

2.3.2 交流阻抗法

交流阻抗法是以微小振幅正弦波通過電化學系統，測量相對應的電流、電壓或系統阻抗值隨時間變化，透過等效電路的模擬來解析電化學系統的反應機制的方法。交流阻抗的方法包括電化學阻抗圖譜和交流伏安法(AC voltammetry)兩類技術，前者是在將系統控制於一特定的直流極化電位條件下(特別是在平衡電位)來研究電化學系統的交流阻抗值隨頻率的變化。後者是控制某干擾源在某一特定的頻率之下，探討電化學系統的振幅和相位隨直流極化電位的變化關係。其中的電化學阻抗圖譜是較常被用來解析電化學系統的電極界面、結構及所發生的反應的方法，其基本概念可以從圖 2.8 來做說明，對於一個未知的物理系統受到外來的擾動訊號(perturbation)X 的影響時，系統產生因應的響應訊號(responces)Y，則兩者之間的關係可以 $Y=GX$ 來表示，其中 G 稱為傳輸函數(transfer function)。通過對傳輸函數的研究，可以研究物理系統的性質，獲得關於這個系統內部結構的有用訊息。如果此物理系統為一電化學反應系統，X 為一個與角頻率 ω 有關的正弦波電流訊號 $I(\omega)$ ，而 Y 為與角頻率 ω 有關正弦波電壓訊號 $E(\omega)$ ，則 G 稱為系統的阻抗值也必然與角頻率 ω 有關，用 $Z(\omega)$ 來表示。亦即 $E(\omega)=Z(\omega)I(\omega)$ 。

真實的電化學反應系統經由實體化的由電路基本元件，如電阻、電容、電感或其組合電路來表達構成電化學反應系統的參數諸如電極內阻(inner resistance)、電解質阻抗、固液界面電雙層電容(double layer capacitance)、極化阻抗(polarization resistance)及擴散阻抗等物理性質時的電子電路即稱之為一等效電路(an equivalent circuit)，對於一個簡單的電極反應 $O + ne^- \rightleftharpoons R$ 來說，至少具有(1)反應物 O 自溶液擴散至電極表面及生成物質 R，自電極表面擴散至溶液的擴散(或稱質量傳送)過程(diffusion process or mass transfer process)、(2)發生電化學反應的電荷轉移過程(charge transfer process)、(3)電極界面電雙層充電過程(charging process of electric double layer)及(4)電荷的電遷移過程(migration process)、等四個基本過程。系統可以表示成如圖 2.9 的等效電路，其中 R_Ω 、 C_d

及 Z_f 分別表示電解質溶液的歐姆電阻、界面電雙層電容及法拉第阻抗。

如果在測量的頻率範圍之內電化學速率決定步驟(rate determine step)為電荷轉移過程，則此一電化學系統稱之為電荷轉移控制系統(charge transfer controlled system)，也就是在這樣的系統中參與反應的物質擴散速率很快，電雙層充電過程迅速，電解質具有很好的離子傳導速率。因此，電化學系統的等效電路可以簡化(如圖 2.10 所示)由於等效電路的組成元件只有電容與電阻，所以等效電路可進一步簡化成 R_s 與 C_s 串聯電路。因此，電化學系統的阻抗值 Z 表示可以表示成：

$$Z = R_\Omega + \frac{1}{j\omega C_d + \frac{1}{R_{Ct}}} = R_s - \frac{1}{j\omega C_s} \quad (2-17)$$

整理後可得到：

$$Z = R_\Omega + \frac{R_{Ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{Ct}^2} - j \frac{\omega C_d R_{Ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{Ct}^2} = Z' - jZ'' \quad (2-18)$$

由上式可知當 $\omega \rightarrow \infty$ 時 $Z' = R_\Omega$ ，當 $\omega \rightarrow 0$ 時 $Z' = R_\Omega + R_{Ct}$

電化學系統的阻抗值 Z 的實部為：

$$Z' = R_\Omega + \frac{R_{Ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{Ct}^2} = R_s \quad (2-19)$$

電化學系統的阻抗值 Z 的虛部為：

$$Z'' = \frac{\omega C_d R_{Ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{Ct}^2} = \frac{1}{\omega C_s} \quad (2-20)$$

由以上兩個式子可以得到：

$$\omega C_d R_{Ct} = \frac{Z''}{Z' - R_\Omega} \quad (2-21)$$

$$Z' = R_\Omega + \frac{R_{Ct}}{1 + \left(\frac{Z''}{Z' - R_\Omega}\right)^2} \quad (2-22)$$

$$(Z' - R_\Omega)^2 - R_{Ct}(Z' - R_\Omega) + (Z'')^2 = 0 \quad (2-23)$$

$$(Z' - R_\Omega)^2 - R_{Ct}(Z' - R_\Omega) + \frac{R_{Ct}^2}{4} + (Z'')^2 = \frac{R_{Ct}^2}{4} \quad (2-24)$$

$$(Z' - R_\Omega - \frac{R_{Ct}}{2})^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_{Ct}}{2}\right)^2 \quad (2-25)$$

由上式可以看出來此方程式是在複數平面上以 $(R_\Omega + \frac{R_{Ct}}{2}, 0)$ 為圓心，半徑 $\frac{R_{Ct}}{2}$ 的圓方程式，且當 $\omega \rightarrow \infty$ 時與橫軸的交點為 $(R_\Omega, 0)$ ，當 $\omega \rightarrow 0$ 時與橫軸的交點為 $((R_\Omega + R_{Ct}), 0)$ 。所以典型的電荷轉移控制系統的 Nyquist Plot 即如圖 2.11 所示。

如果在測量的頻率範圍之內電化學速率決定步驟為物質擴散過程，則此一電化學系統稱之為擴散控制系統(diffusion controlled system)，此時在電極界面附近物質具有一定的濃度梯度。因此，電化學系統的等效電路可以表示如圖 2.12，其中 Z_W 是擴散阻抗也稱為 Warburg 阻抗。真實的電化學系統更為複雜，不再是單純的電荷轉移或者擴散控制系統，而是呈現混合控制的系統，圖 2.13 是較為接近真實電化學系統的混合控制等效電路。

對於超電容器而言甚至於可以將 RC 串聯的等效電路進一步簡化成純電容系統來解析其性質，此時系統的阻抗值 $Z(\omega)$ 可以表示成：

$$Z(\omega) = R(\omega) + \frac{1}{jC(\omega) \times \omega} = \frac{1}{jK(\omega)\omega} \quad (2-26)$$

其中的 $K(\omega)$ 稱之為系統的超電容值，其與 RC 之間的關係可以表示成：

$$K(\omega) = \frac{C(\omega)}{1 + jR(\omega) \times C(\omega) \times \omega} \quad (2-27)$$

以實部及虛部來表示，可以得到以下的結果：

$$K(\omega) = \frac{C(\omega)}{1 + R^2(\omega) \times C^2(\omega) \times \omega^2} - \frac{iC^2(\omega) \times R(\omega) \times \omega}{1 + R^2(\omega) \times C^2(\omega) \times \omega^2} = C'(\omega) - jC''(\omega) \quad (2-28)$$

所以超電容值的實部與 RC 間的關係式可以表示成：

$$C'(\omega) = \frac{C(\omega)}{1 + R^2(\omega) \times C^2(\omega) \times \omega^2} \quad (2-29)$$

超電容值的虛部與 RC 間的關係式可以表示成：

$$C''(\omega) = \frac{iC^2(\omega) \times R(\omega) \times \omega}{1 + R^2(\omega) \times C^2(\omega) \times \omega^2} \quad (2-30)$$

另外，也可以由系統的阻抗值來求得其與超電容值的關係，同樣地簡化的 RC 等效電路之系統阻抗值可以表示成：

$$Z(\omega) = R(\omega) + \frac{1}{jC(\omega) \times \omega} \quad (2-31)$$

系統阻抗值以複數的型式表示成：

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (2-32)$$

若同樣將整個的電化學系統看成一超電容，其超電容值以 $K(\omega)$ 來表示，那麼

$$K(\omega) = \frac{C(\omega)}{\omega \times (jZ'(\omega) - Z''(\omega))} = \frac{-(Z''(\omega) + jZ'(\omega))}{\omega |Z(\omega)|^2} = C'(\omega) - jC''(\omega) \quad (2-33)$$

所以超電容值的實部與系統阻抗值的大小 $|Z(\omega)|$ 及系統阻抗值的實部間的關係式可以表示成：

$$C'(\omega) = \frac{-Z''(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad (2-34)$$

而超電容值的虛部與系統阻抗值的大小 $|Z(\omega)|$ 及系統阻抗值的實部間的關係式可以表示成：

$$C''(\omega) = \frac{Z'(\omega)}{\omega|Z(\omega)|^2} \quad (2-35)$$

在交流阻抗電化學實驗中，相位差、系統阻抗值及其實部與虛部數值都是可以量測或解析的實驗數據，並受激發源頻率的影響。所以，利用 $Z'(\omega)$ ， $Z''(\omega)$ ， $|Z(\omega)|$ ， $C'(\omega)$ ， $C''(\omega)$ 做圖或對頻率 f 作圖，即可得到一系列的圖譜，稱之為電化學交流阻抗圖譜。EIS 至少有 Nyquist plot、Bode plot、phase angle plot 及個別衍生的圖譜。這些圖譜之中，以阻抗值實部位(即 Z')為橫軸，虛部(即 $-Z''$)為縱橫的 Nyquist plot；及以頻率 f 為橫軸，取阻抗值絕對值(即 $|Z|$)為縱橫的 Bode plot 最常被使用來探討於特定電解質環境中活性材料的電化學性質，諸如等效串聯電阻(Equivalent Series Resistance; ESR)、離子的擴散速率及等。圖 2.14 是一碳基超電容材料的典型 Nyquist plot[28]，圖中具明顯差異性的區域共有三個可供解析應用，首先出現在高頻區部份的是為一半圓形或弧形曲線並與橫軸相交於 R_s ， R_s 所代表的意義大部份的學者認為是活質本質上的材料電阻、其與 current collector 的接觸電阻以及電解質電阻的總合，而圓的半徑大小則為 R_p ，是為法拉第反應的極化阻抗值。因此， R_s+R_p 即為電化學系統的總阻抗值，部份的學者以低頻阻抗(low frequency resistance) 來稱呼，並以 R_{LF} 來表示(對曲線為半圓形的電化學系統，半圓與橫軸除 R_s 外的另一交點即為 R_{LF})， R_{LF} 值愈小則電化學系統在氧化還原(或者充放電)過程的能量損失就愈小。再者，出現在低頻區垂直於橫軸的直線乃是理想電容的特徵，出現傾斜是緣於多孔性及非均一的孔洞分佈所致，其原因是 AC 激發源穿透能力受到孔徑大小的影響對巨型孔洞而言較為深入，微孔則較為淺層。至於介於兩者之間的區域則以橫軸中 R_{LF} 點為起點呈 45° 向上延伸與低頻區的直線銜接，此一區域表示出離子在孔隙內部的遷移受到擴散速率的影響，所以對於微孔將出現較為顯著的擴散速率影響區域。

Bode plot 的解析能夠提供電化學系統的反應時間常數(time constant, τ)，對於電容器而言大部份的活性物質會在某一特定的頻率 f_0 下出現電容值虛部極大值(如圖 2.15 所示)， f_0 倒數即為因 τ 值，而 τ 所代表的即是在能維持良好的電容性質下充電或放電所需的時間，值愈小表示電容器的充放電速率愈快，其功率密度愈高[68, 76]。

2.3.3 恒电流充放测试法

恒电流充放测试是指在恒电流控制下进行电极材料(或半电池)、电池或超电容器的充电与放电测试，在充放电过程中记录电位值相对于时间的變化，依电化学反应的系统组分分别设定充电与放电截止电压条件。实验之设计可以执行充放电循环之模式，可據以瞭解充放电库伦效率、能量效率的變遷以資評估电极、电池及超电容器的壽命。也可以經由不同大小的恒电流条件控制來研判其功率特性。對於理想的电容器的研究而言，恒电流的充放电电位-时间曲線為等腰三角形，可以從曲線數據來計算比电容值，又充电轉向為放电的瞬间出現的 iR drop 的大小正比於系統的 ESR。

根据实验装置的不同对于比电容的表示是基於电极或者电容器應有所界定，一般活性材料的比电容係以三極式的电化学装置进行量測。也就是將待量測的物质製備成工作电极，加上輔助电极(通常為白金电极)、参考电极(Ag/AgCl 等)及电解液組成实验装置，這是一種半电池的量測方式。因此，得到的比电容乃基於电极，其比电容值根据底下的公式來計算：

$$C_s = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta E} \quad (2-36)$$

最大能量密度則由下的公式來計算：

$$W_{\max} = \frac{1 \times C \times E_{\max}^2}{2m} \quad (2-37)$$



其中 E_{\max} 指最高工作電壓

最大功率密度則由下的公式來計算：

$$P_{\max} = \frac{W_{\max}}{\Delta t \times m} \quad (2-38)$$

其中 m 為电极中活性物质的質量， I 為放电電流， ΔE 為放电區間的電壓降。由於商品化的對稱型超电容器是由兩個电极所構成，故可以看成是兩個平行板电容串聯而成。因此，电容器的比电容 C 與电极的比电容值 C_s 的關係為：

$$\frac{1}{(m_1 + m_2) \times C} = \frac{1}{m_1 C_{s1}} + \frac{1}{m_2 C_{s2}} \quad (2-39)$$

若电容器的兩個电极採相同重量的同種類电极材料，亦即 $m_1=m_2$ 且 $C_{s1}=C_{s2}$ 則

$$C = \frac{1}{4} C_s \quad (2-40)$$

由此可知，假若已知比电容量為 100 F/g 的活性碳製成對稱型超电容器時，超电容器的比电容值最高只能達到 25 F/g。相反的，如果利用二極式的活性碳超电容器試驗裝置，測得比电容為 25 F/g 時，那麼活性碳的比电容為 100 F/g。

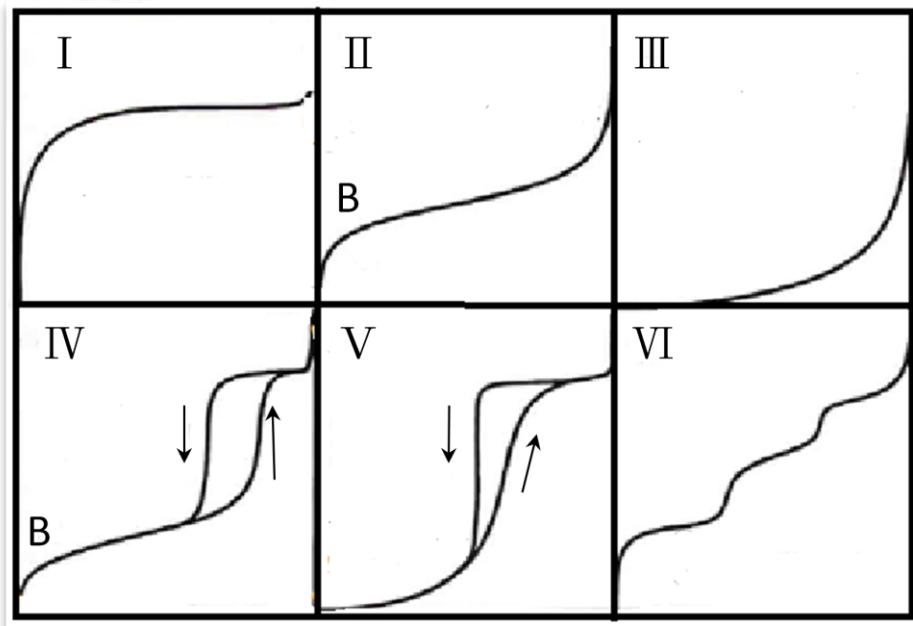


圖 2.1 吸附-脫附等溫線類型

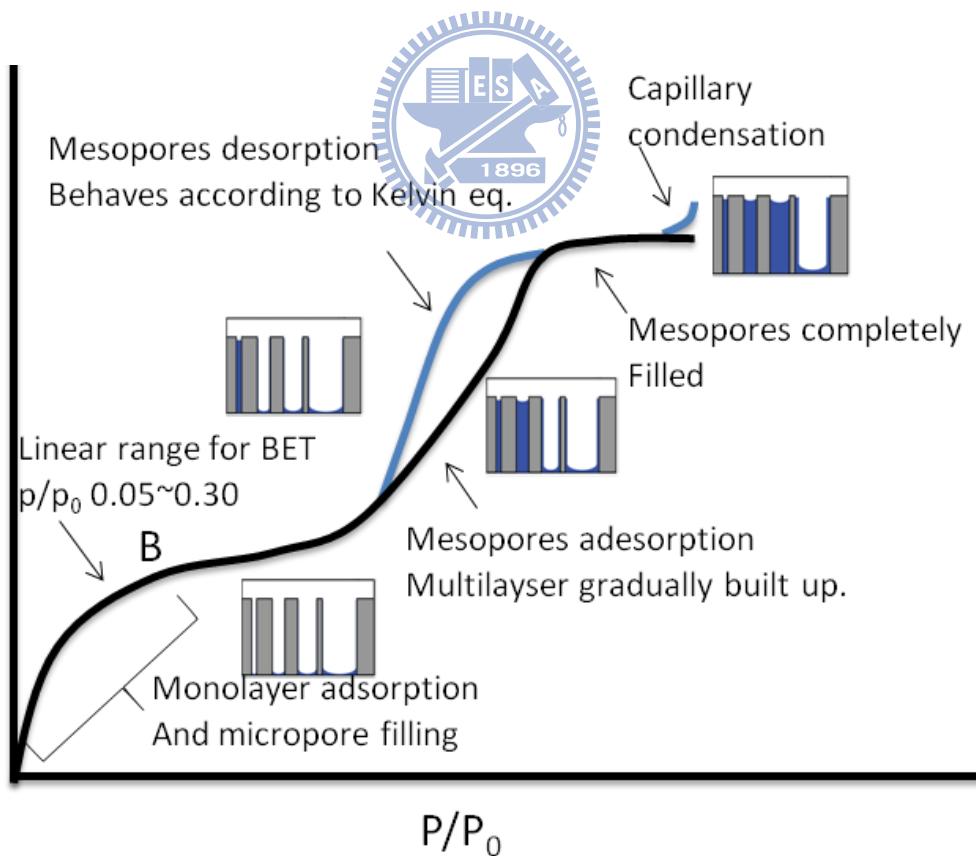


圖 2.2 碳基多孔性材料所最常見的IV型 N2 吸附-脫附等溫線

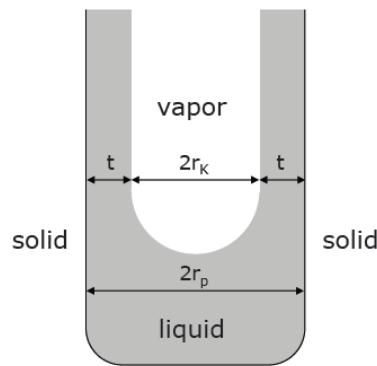


圖 2.3 第 n 組的孔半徑為 r_{pn} 、Kelvin 孔半徑為 r_{kn} 、 t_n 為吸附層的厚度

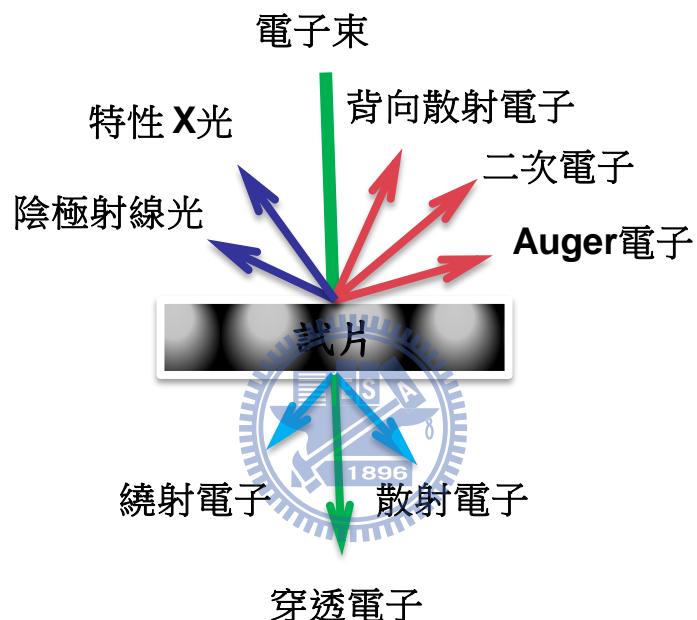


圖 2.4 電子束與試片間的交互作用所產生之各種類型電子

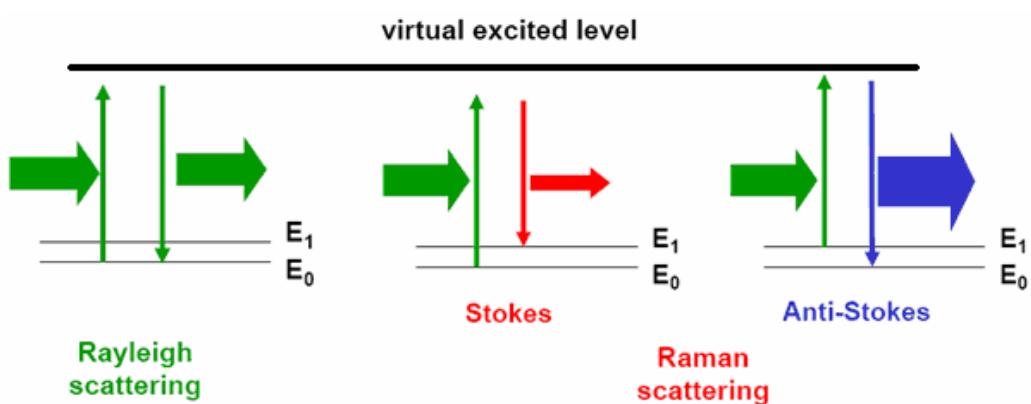


圖 2.5 Rayleigh 與 Raman 散射示意圖

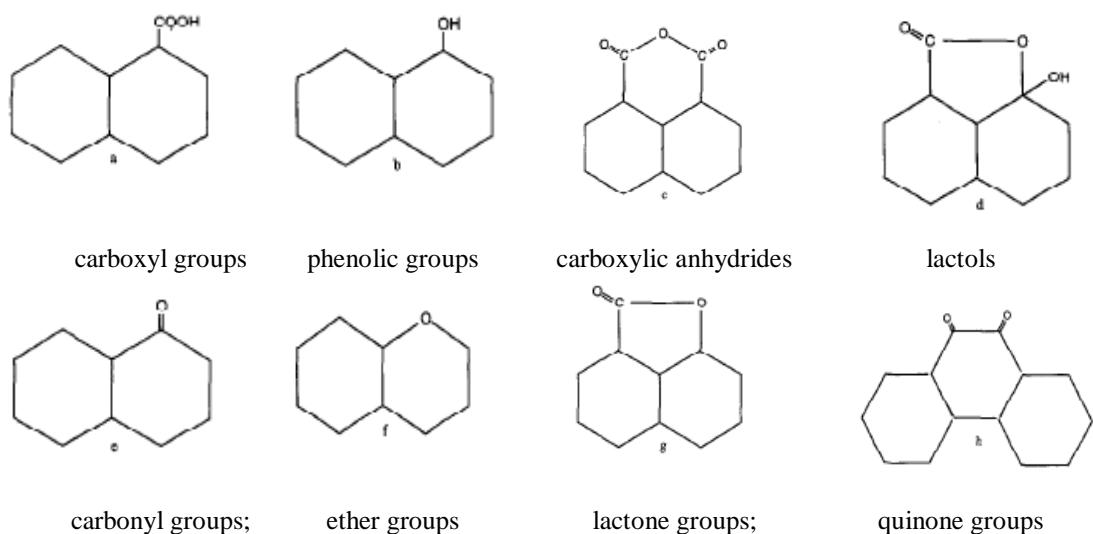


圖 2.6 碳材表面可能存在的含氧官能基種類

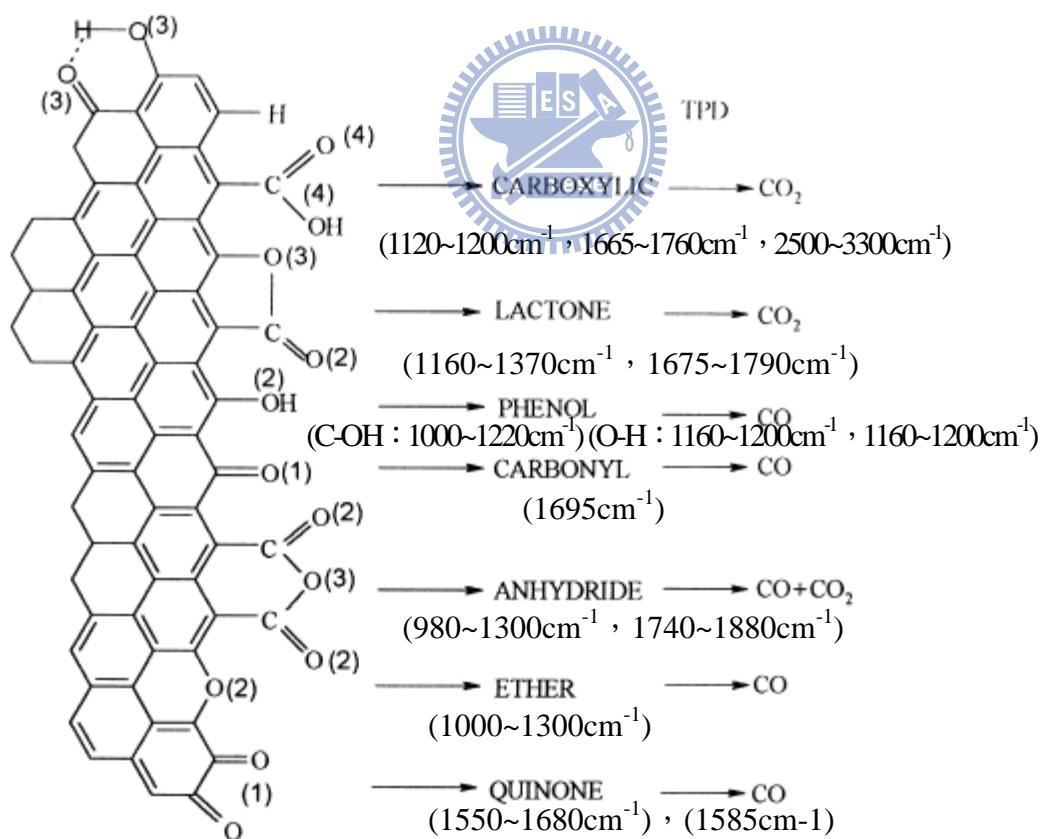


圖 2.7 碳材表面官能基於出 IR 圖譜中相對應的波峰位置及受熱分解產物

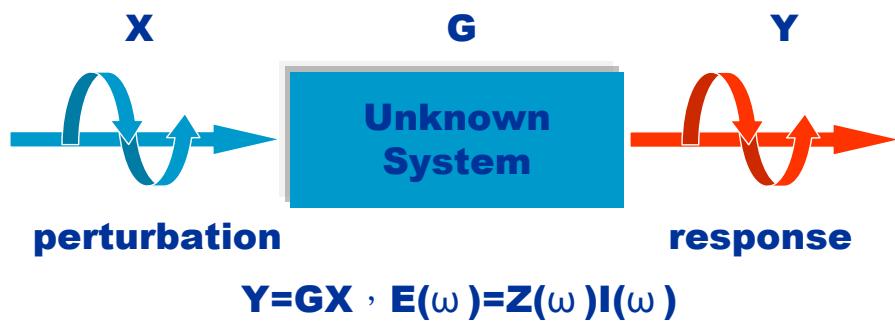


圖 2.8 電化學阻抗圖譜概念

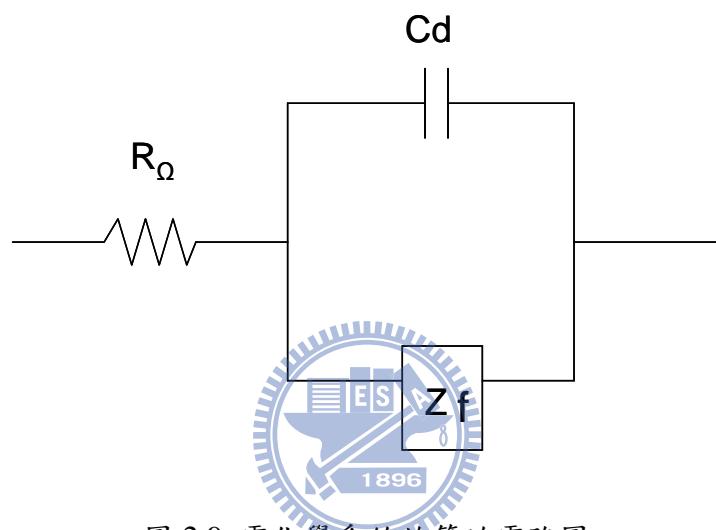


圖 2.9 電化學系統的等效電路圖

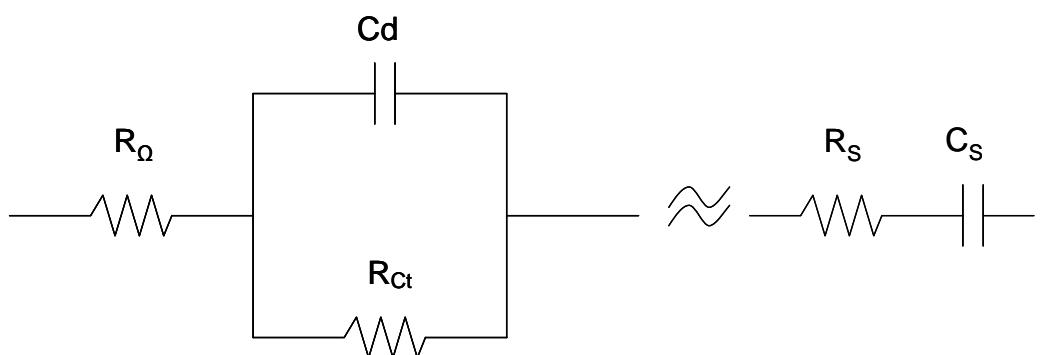


圖 2.10 電化學系統的等效電路簡化

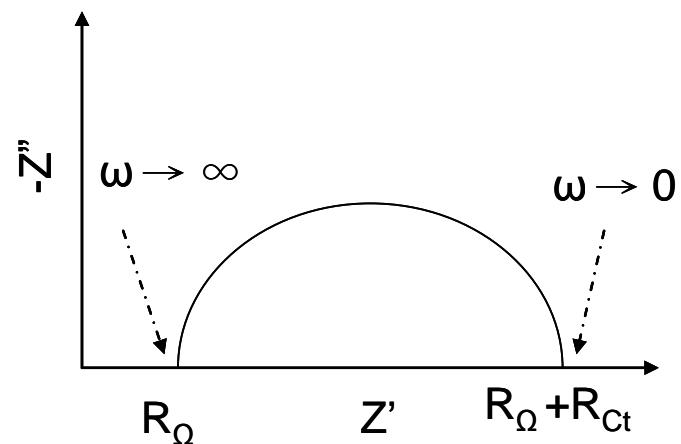


圖 2.11 典型的電荷轉移控制系統的 Nyquist plot

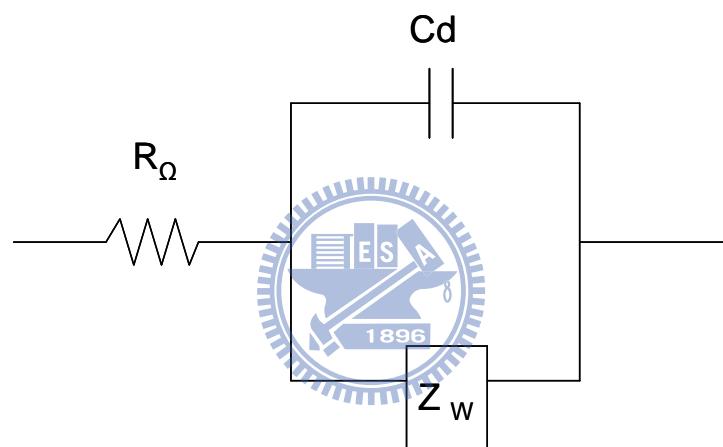


圖 2.12 典型的擴散控制系統的等效電路

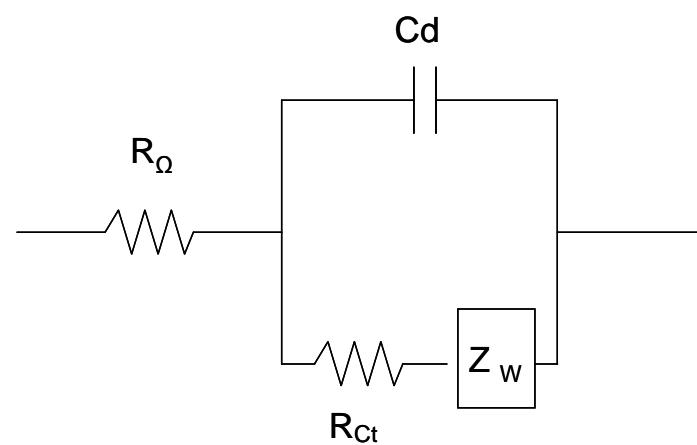


圖 2.13 典型的混合控制系統的等效電路

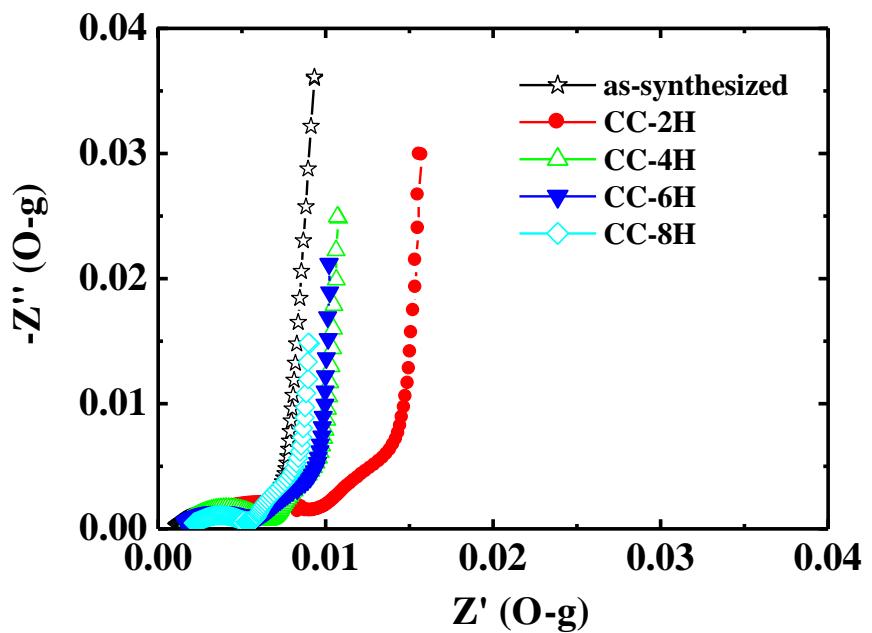


圖 2.14 碳基超電容材料的典型 Nyquist plot

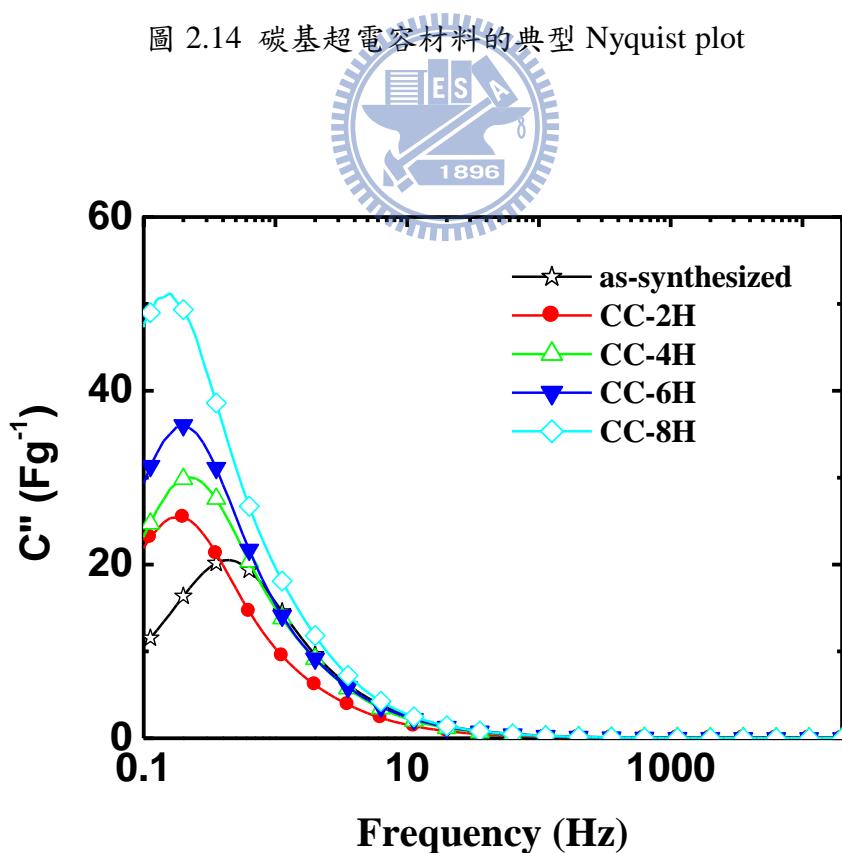


圖 2.15 碳基超電容材料的典型 Bode plot

第三章 TCE 電容性質評估技術

3.1 前言

EDLCs 電極的電容性質不僅取決於所使用的碳材種類，亦深受電極的製備方法的不同所影響[77-78]，因此在文獻中出現許多的數據差異性存在。對於使用在電化學電容器碳基材料的研究中，研究人員以其為素材使用各種方法來製備電極，大致上可以歸納成(1) 多孔性複合電極法 porous composite electrode [73, 79-81]：除了所研究的碳材之外，添加 5-15% PTFE 做為黏結劑以及低表面積的導電性碳增加電極的導電性，這些物質混合均勻之後製成多孔性薄膜，再與導電金屬網以熱壓方式製成測試用電極。(2)塗佈電極法 coating electrode[70, 82]：將碳材分散於電解質或著界面活性劑中，再添加約 5-10% PVdF 及 NMP 均勻混合成 Slurry 之後塗佈在處理過的 glassy carbon 電極上，經過烘乾之後做為測試用電極。(3)造錠電極法 pellet electrode[69]：碳材置於模具之中經過加壓製成粒錠，接上導電棒之後做為測試用電極。(4)研磨電極 Abrasive microelectrode[83]：使用試驗條件之下不發生反應的金屬材料做為基材，經過研磨拋光及酸洗之後以磨墨的方式欲研究的物質沾黏在金屬表面來進行試驗。(5)孔穴微電極法 Cavity microelectrode[84-88]：鑲埋於玻棒中直徑 25-50 μm 的白金絲經過研磨拋光後，以王水酸洗約 30 min，在頂端形成結小的孔穴。以擠壓的方式將碳材侷限於小孔之中，做為測試用的電極。在前面的二種方法中，電極的製備需添加高分子材料做為黏結劑，因此增加了電極的電阻值並降低了碳材與電解液的接觸面積，使得研究標的材料的電容性質受到顯著影響，且有電極製備耗時及再現性較難控制的缺點。造錠電極的方法為能維持粉末狀碳材具有固定的外形，必需施加很大的壓力造成電極內阻的提昇且影響電解液離子的擴散。至於後二兩種方法，雖然解決了額外添加結合劑的不良影響，但仍存在實驗過程中活性物質脫落及使用量過低，碳材重量無法精確量測的缺點[85]。在本文中，設計了一種鈦金屬孔穴電極 (Titanium Cavity Electrode ; TCE)，其具有製備容易、量測快速及碳材用量適當可以精確稱重的優點，非常適合於新電池材料及粉末觸媒的開發，在本文除了使用自製的 CNCs 奈米碳材之外，也以市售的碳基材料如導電性奈米碳黑 BP2000，XC72R，多壁奈米碳管 MWCNTs 以及活性碳 AC1100 為比對的對象，探討以 TCE 做為工作電極，驗證其做為超電容材料的電化學性質量測工具之可行性。

3.2 實驗方法

CNCs 是以 C_2H_2 和 O_2 的混合氣體為原料，在缺氧的狀態之下進行不完全燃燒於反應腔體中所得搜集的產物。詳細的合成方法除了可參考許多的文獻記載

[33, 89-90]之外，在本論文下一章節中亦將詳細的介紹。初製備的 CNCs 素材其顆粒直徑約在 10–20 nm 範圍，接著以置於石英管中在氮氣保護之下以 10 °C/min 的昇溫速率至 950 °C，再以 0.6 SLM/min 的流量通入 CO₂ 氣體於 950 °C 持溫 1 小時加以活化。其它供比對的碳材如 XC72R 與 BP2000 為 Cabot 公司的產品，AC1100 與 MWCNTs 則是購自 Sigma-Aldrich 的商品。

CNCs 材料表面形貌及顯微結構分別採用掃描式顯微鏡 Hitachi S4800，穿透式顯微鏡 JEOL JEM-2010 來進行分析觀察。碳材的表面官能基則藉由 X-ray photoelectron spectroscope (Thermo Scientific K-Alpha) 來進行解析。使用低溫下之等溫氮氣吸/脫附，進行碳材的 BET 比表面積及孔徑分佈與孔隙結構的分析，分析儀器為 Micromeritics ASAP 2010。圖 3.1 說明 TCE 的結構圖，J 型的 TCE 以直徑 2 mm 長度 200 mm 的鈦金屬棒為基材，在底端部份以精密車床鑿出直徑 1 mm 深度 1 mm 的圓孔。除了底端之外鈦金屬棒之外，電極以 0.2 mm 厚度的 Teflon 做披覆。電極製備時，首先以刮勺取少量之待測粉體樣品置於潔淨的玻璃上，取以 Teflon 包覆之 J 型 TCE 電極並精確稱量重量，手持電極並保持電極末端之穴孔垂直於樣品。以上下壓擠及左右研磨方式使樣品充填於填實於 TCE 底端的微孔內，再次稱量電極重量，據此計算樣品重量。接著，將電極轉正並以透水性的試紙覆蓋於電極末端，最後，套上 Teflon 環完成電極的製備。覆蓋透水性的試紙後，可避免試驗進行中樣品粉體逸出。由於鈦金屬於實驗所採用之 1N H₂SO₄ 電解質溶液中為呈鈍態，不進行反應。因此，工作電極即由 TCE 鈦棒底端未披覆的鈦金屬與碳粉所構成。碳粉的重量可以精密度 10 μg 的精密天秤精確的稱量，又能在實驗過程中維持固定重量，以此做為比電容計算的基準，可得正確的比電容值。

電化學性能分析採用 1 N H₂SO₄ 溶液為電解質在 26 °C 下進行，電化學反應槽為分別以 Pt/Ti 棒為輔助電極， Ag/AgCl 為參考電極的三極式反應裝置。電化學試驗的方法包括循環伏安法，定電流充放電法，以及交流阻抗法。所使用的儀器為 Solarton 1281B 定電位/電流儀。CV 法分別進行 5, 10, 20, 50, 和 100 mV/s 等不同掃描速率以及 0-0.6, 0-0.8, 和 0-1 V 等不同工作電位區間的試驗。CRC 法則採充放電電流密度為 ± 1 A/g 的條件來進行充放電試驗。EIS 的分析是在開路電壓之下來進行，交流訊號為振幅 10 mV 頻率範圍 0.1-20k Hz 之間，數據的分析採用 ZView® 分析軟體來進行。CNCs 碳材的循環壽命是以 CRC 法以 ± 1 A/g 的條件在電位 0-1 V 的區間來進行評估。為了量測碳材的親水性質及導電性質，在本文中將碳粉製成薄膜電極(Thin film electrodes; TFEs)來進行液滴法接觸角(FACE CA-V150)以及四點探針法表面電阻值(Jiehan SRS4060)的量測。首先取 0.9 g 的碳材與 0.167 g 之 PEFE 懸浮溶液(Dupont, PTFE-30J 60 wt%)均勻混合於 50g 無法酒精中，再以行星式混合器(THINKY ARE-250)經過混合 15 min 結合脫泡 15 min 的程序製得糰狀混合物，接著以木棒輾壓成薄膜狀並與鈦集電網壓合製備成 1×2 cm² 薄膜電極。

3.3 結果討論

圖 3.2(a) 所顯示的是初合成的 CNCs 高解析度 TEM 照片，如照片中所看到 CNCs 呈現出以 10-20 層同軸之石墨烯層圍繞著中空的軸心之結構，且部份的 CNCs 彼此糾結相連，以不規則形狀堆疊在一起。 CNCs 的 SEM 影像呈現於圖 3.2(b)，可清楚地看見 CNCs 是由尺度約 10-20 nm 大小均勻 之次微粒形成類泡沫(foam-like)的微結構，粒子內部及彼此之間存在著大量的孔洞。 圖 3.2(c) 和 圖 3.2(d)提供經以 CO_2 活化處理後的 CNCs 影像，照片中可以看出 CNCs 顆粒除了尺寸略微縮小之外仍維持著原有的形貌外觀，但石墨烯層出現些許的改變，推測可能是緣於局部的侵蝕所致。以 CO_2 活化處理後的 CNCs 的其 BET 比表面積由原來的 299 顯著提高到 $471 \text{ cm}^2/\text{g}$ 。

一般而言，碳等粉體材料的孔徑分佈可依孔徑的大小概分成三個層級分別是微孔($<2 \text{ nm}$)，中孔($2\text{-}50 \text{ nm}$)以及巨孔($>50 \text{ nm}$)，以氮氣為介質經以等溫吸/脫附方法可以估算出碳材中孔徑的分佈情形及於各層級的相對量，圖 3.3. 即為實驗中所使用碳材的 BJH 等溫吸/脫附曲線。由圖中可明顯的發現這幾種碳材之中僅 AC1100 展現出 type I 吸/脫附行為，顯示出其孔隙結構係以微孔為主。然而，其它之試樣則顯現 type IV 形態的吸/脫附曲線，意味著其具有介孔結構並與 N_2 有較強的吸附力。其它各種碳材相關的孔隙結構參數包括總孔容積(V_{Pore})，微孔容積(V_{Micro})，BET 比表面積(S_{BET})，微孔比表面積(S_{Micro})，外比表面積(S_{Ext})，及平均孔徑直徑(D_p)等條列於表 3.1 中。從表 3.1 數據和悉 BP2000 具有最大的孔容積和比表面積值，而 XC72R 則是其中孔容積和比表面積值最低的一種材料。因而，預料 XC72R 的比電容值將最低。一般而言，碳材孔隙結構中存在巨孔對於離子的擴散阻礙較低，有利於提高 EDLC 比電容值。然而，大量的巨孔卻會導致電雙層結構的不安定性導致比電容的降低；相對地，大量微孔的存在雖提高材料的比表面積，卻不利於離子的擴散。因此，適當的孔徑的分佈對於 EDLC 材料的電容性質而言相當重要。從表 3.1， $S_{\text{Ext}} \text{ ratio}$ 也如同圖 3.2 所展現，說明 CNCs、XC72R 及 BP2000 的孔隙結構以中巨孔較多，AC1100 的孔隙則主要微孔所組成。

圖 3.4 顯示 CNCs 分別在 0~0.6 V，0~0.8 V 以及 0~1 V 三種電壓範圍的 CV 圖，我們亦同時量測未填充碳材之空的 TCE，在 0~1 V 電壓範圍於硫酸電解液中進行電化反應的速率。從電流值的記錄發現，填充 CNCs 的 TCE 百倍於空的 TCE。從圖中可以看到相對於充填 CNCs 的 TCE，空的 TCE 其電流值的變化幾乎呈水平直線平貼於 X 軸。因此，當 TCE 充填所欲量測電化學性質之粉體碳材時，來自於裸露鈦金屬材料的影響是可以忽略不計的。此外，從圖中可以看出在 0~0.6 V 的電壓範圍 CV 圖呈現矩形的形狀，此為一理想電容器的 CV 曲線。然而，工作電壓擴充到 0~0.8 V 時，當電壓值一超過 0.6V 氧化電流即有明顯的昇高現象，同時在逆向掃描的 0~0.4 V 區間有一寬廣的還原電流波形出現。如果將

工作電壓擴充到 0~1 V 時這樣的現象更為顯著。由此可知，當電壓值超過 0.6 V 時 CNCs 已不復單純的進行電荷累積於電極表面的電容行為，應是摻雜了法拉第反應而產生氧化電流，同時於 0~0.4 V 區間有一還原反應與之相對應。這樣的現象，一般認為是緣自於碳材處在酸性溶液中，高氧化電位時在其表面生成 carbonyl 或 carboxyl 官能基團所致，這此官能基團在後續的逆向掃描時被還原成原來的狀態[27]。

根據圖 3.4 所得的結果依式(2-5)計算得到的比電容值數據列於表 3.2 中，以 XC72R 為例，因掃描電壓範圍的不同，其比電容值介於 16~26 F/g 範圍。以 TCE 方法所量得 XC72R 材料的比電容值與文獻中其它研究人員如 Panic 等人以 Centeno 和 Stoeckli 等人將其製備成多孔性電電極(porous composite electrodes)或者薄膜電極(TFEs)所得到的結構相一致 [15,28]，此結果驗證了 TCE 方法的正確性及用之於超電容器材料評選的可信賴度。比表面積與 XC72R 相近的 CNCs 用 TCE 方法量測得到的比電容值約在 30~65 F/g 範圍，高出預期許多。在所測量的碳基材料之中以具有最高比表面積的 BP2000 其比電容值最高可達 78~130 F/g。相對而言，AC1100 比較不受到電位範圍的影響，其比電容值約在 75~88 F/g 範圍。

許多的研究都證實以 CV 法來計算碳材的比電容值時，比電容值的大小受到電位掃描速率的影響[29]。在圖 3.5 中說明了 CNCs 於不同的電位掃描速率時在 0~1 V 電位區間的 CV 圖。圖中顯示出隨著掃描速率的增加，在相同的電位之下所對應的電流值有增加的趨勢。此外，CV 圖的形態隨著掃描速率的增加，也呈現出與表示電容特徵的距形 CV 曲線有所偏差，其緣故應是受到離子在碳材微孔中的擴散行為效應在高掃描速率時更為彰顯所致。對於其它的 XC72R，BP2000，MWCNTs，以及 AC1100 等碳材也出現同樣的現象。表 3.3 列出了這些碳材依據不同的掃描速率之下所得到的 CV 圖，並利用式(2-5)所計算出的比電容值。結果如同所預期，所有的材料之比電容值都隨著掃描速率的提高而變小，只是影響程度上不同而已。例如 CNCs 在掃描速率 100 mV/s 時，計算所得之比電容值僅為 5 mV/s 時 67%而已。同樣地，在相同的比較條件之下 XC72R，BP2000，MWCNTs，以及 AC1100 分別能保有 64，39，68，以及 24%的比電容。CNCs 與 XC72R，MWCNT 所受到的影響程度相近，但比起 BP2000 和 AC1100 則減緩了許多。由此可見，掃描速率提高時，對於以微孔結構為主的 AC1100 有最為嚴重的影響。

CRC 技術(或稱定電流充放電測試)是另一種量測電容材料比電容值的方法，CRC 技術是在暨定的電位區間之內，控制工作電極與輔助電極間維持於某一固定的電流密度值，交替地進行充放電的電化學技術，以參考電極來記錄工作電極的電極電位隨時間的電流密的變遷數據。由於 CRC 法是在固定電流度之下進行，因此，計算所得到的比電容值即明確地對應於該電流密度，不會如同 CV 法是在電流密度處於變動條件下所得到的數據，也較接近於超電容器商品的使用模式。一般而言，理想電容器材料的比電容值無論是從 CV 法或 CRC 法都會相當的接

近，若非如此則與電容性質已有偏差。在圖 3.6 中顯示我們所選擇的這幾種碳材於 0-1 V 的電位區間，以電流密度 ± 1 A/g 進行定電流充放電所得到的 V-t 曲線。從圖中可以明顯的看出，CNCs， XC72R， 和 MWCNTs， 等樣品的 V-t 曲線大致以 1 V 為界呈現出對稱的鏡面影像，顯示出其為理想電容器材料的特徵。相對的，BP2000 和 AC1100 充電及放電曲線都有略微扭曲變形的現象，推測應是高於 0.8 V 之後發生額外的法拉第反應所造成。CRC 法的 V-t 曲線提供了有關等效串聯電阻 ESR 的訊息。ESR 可經由充放電反轉，亦即電流的極性相反的瞬間 iR drop 的大小來取得關聯。串聯電阻一般認為是電極材料與集電網的接觸電阻、電解質溶液以及電極材料的本質電阻所串接而成的，從此一訊息能得知電極在充放電過成緣自於電阻的耗損，是發展超電容材料的重要指標。至於由 CRC 法計算電比容值的方法則可依照式(2-36)，計算得到的比電容值數據列於表 3.4 中，如同表中所呈現的，CNCs 和 MWCNTs 的 iR drop 低於 XC72R， BP2000， 以及 AC1100。如先前所預期的 CNCs 和 MWCNTs 有較佳的導電性質。這些樣品之中 BP2000 和 AC1100 佔有高比表面積的優勢所以有較高的比電容值。為了評估 CNCs 的使用壽命，我們採用了 CRC 法於 0-1 V 的電位區間，以電流密度 ± 1 A/g 進行定電流充放電。經歷 5000 次的充放電循環，比電容值的變化呈現於圖 3.7。可以看到在實驗的期間比電容值幾乎維持在 69 F/g 的固定數值，此一結果說明了 CNCs 具有做為 EDLC 活性材料所需的穩定壽命性質。

交流阻抗的分析技術已被公認為是探討超電容器電極材料基本電化學行為的重要方法之一 [1,15,30-34]. 圖 3.8(a) 顯示這幾重樣品在開路電位時以振幅 10 mV、頻率範圍 $0.1\sim 10^5$ Hz 所測得的 Nyquist plot 相當類似。圖中顯示出隨著頻率的改變出現三個明確的區域，在高頻的區域中可以觀察到被壓擠的半圓形曲線，隨後在中等頻率區間出現斜率約呈 45° 的直線，最終於低頻區為垂直於橫軸的直線。在高頻區曲線與 Z' axis 的交點代表了緣自於電解質、電極材料以及電極材料與集電網間的接觸電阻等幾種型態電阻之總和。半圓形的區域通常是伴隨著法拉第反應以及多孔性電極的特徵 45° 的直線是緣自於離子擴散所造成的 Warburg 阻抗。對於理想的電容性質材料於低頻區域預期會出現與 X 軸垂直的鉛直線，不過可惜的是出現了傾斜於 X 軸的直線的。以上這三個特徵區域說明了此組樣品之多孔性電極性質，離子擴散效應在整個反應中不可被忽略，電極表面的不平整性，以及電極表面有寬廣的孔洞分佈的特性。由 Nyquist plot 圖形的觀察分析可知圖 3.8(b)包含 R_s (ohmic resistance)、 CPE_p (constant phase element for charge transfer reaction)、 R_{CT} (charge transfer resistance)、 W (Warburg impedance)及 CPE_{EDL} (constant phase element for electrochemical double layer)等元件之電路為一適當的等效電路，電路中之 R_s 可提供試樣、電解質與集電導體間的串聯電阻值訊息， CPE_p 、 R_{CT} 及 W 等元件可用以說明涉及法拉第電流反應的現象，而電雙層的電容效應則可以用 CPE_{EDL} 元件來解析。依據實驗數據進行模擬解析，發現實驗值與計算值能完全吻合。各樣品以等效電路進行模擬解析。對於 CPE_p a CPE_{EDL} ，它們可進一表示成公式(3-1) [35]

$$Z = \frac{1}{T(j\omega)^q} \quad (3-1)$$

其中的 Z ， T ， ω ，和 q 分別表示阻抗值，該元件的電容值，AC 信號的角頻率以及用來模擬用介於 0 與 1 之的指數數。 $q=1$ 即 代表該元件為一理想的平行板電容器。介於 0 與 1 之間所代表的是為一具有多孔性結構的電容器電極 [34]。

以等效電路來模擬 CNCs 交流阻抗圖譜的結果置於圖 3.8(a)內圖之中，等效電路各元件的參數與其它的樣品一同列於表 3.5 之中。表中的數據顯示出 CNCs 樣品之 R_s 值與 MWCNTs 相當，但比 XC72R，BP2000，以及 AC1100 都要來得低，由此可知 CNCs 材料本身具備較佳的導電性質。 CPE_p -T，W-T，和 CPE_{EDL} -T 參數分別表示 CPE_p ，Warburg impedance，和 CPE_{EDL} 元件的電容性質，對所有的樣品來言 CPE_p 元件的 q 均低於 1，可見得這些樣品具典型多孔性電極的特徵。W 元件 q 值也都相同低於 1，呈現出在中孔及微孔中離子擴散速率受到侷限。較值得注意的是 CNCs 和 AC1100 樣品的 CPE_{EDL} 元件的 q 等於 1，說明了 CNCs 與 AC1100 同樣的呈現出理想電雙層電容材料的特點。

為探討比電容值與孔隙結構之間的關連性，將各樣品以 CRC 法得到的比電容值與其相應的 BET 比表面積(S_{BET})，微孔比表面積(S_{Micro})以及非微孔比表面積(S_{Ext})繪製於圖 3.9 中做一比較。如同圖中所顯示的結果，比電容值與 BET 比表面積大小呈現一致的趨勢。在表 3.6 中進一步列出分別以 S_{BET} 和 S_{Ext} 為基礎所計算出的單位面積比電容值 C_{BET} 與 C_{Ext} 。如表中所列，CNCs 樣品具有最高的 C_{BET} 值，顯示出 CNCs 表面的使用率遠高於其它的材料。另外，表中也顯示出所選擇的這幾種碳材的 C_{BET} 值均落於 $11\text{--}16 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 的範圍與 Frackowiak 和 Beguin 等人 [36] 研究結果相吻合。更早之前 Shis 等人研究了不同比表面積的活性碳和碳纖維，發現這些材料的比電容值緣自於微孔表面及非微孔表面的貢獻度不盡相同，緣自於微孔結構的碳表面的比電容值為一固定值，其值在 $15\text{--}20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 範圍 [37]。然而，緣自於非微孔結構的碳表面的比電容值為則受到碳材的種類及製備方法影響而有極大的差異。依循 Shi 等人的法則，以 S_{Micro}/S_{Ext} 值做為橫座標，以 C_s/S_{Ext} 值做為縱座標。我們的這幾種樣品也間呈現了線性關係(線性方程式可表示成 $y = 0.1419X + 0.1155$)，此結果表示緣自於微孔結構的碳表面的比電容值為 $11.55 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，較之於 Shi 等人所獲致的數值略低，推測可能原因是比表面積推算及電化學量測方法不同所導致的結果。

許多的研究證實碳表面的親水性與所含的表面官能基，對於碳基材料的電容行為有深遠。在圖 3.10 中展示了 CNCs，XC72R，BP2000，和 MWCNTs 等材料製成薄膜電極之後，測量其與水滴接觸角的光學影像。由於 AC1100 在製備薄膜電極的程序中無法成膜，因此其接觸角的資訊無法獲得。在圖 3.10 中可以看出 BP2000 的接觸角最小，CNCs 和 XC72R 的接觸角相近，如所預期的 MWCNTs 的親水性較差因此顯示最大的接觸角。薄膜電極可經由四點探針的方法，很容易地量測得膜電阻值，CNCs，XC72R，BP2000，和 MWCNTs 的

膜電阻分別是 3.245, 6.934, 3.384, 以及 $2.715 \Omega\text{-cm}$ 。如同所預期的結果，MWCNTs 和 CNCs 的導電性質優於 XC72R 和 BP2000。其結果與使用電化學的方法所得到的結論相同，此為 MWCNTs 和 CNCs 所具有的獨特性質，應與多層的石墨結構有關。

圖 3.11 提供了 CNCs 的 C_{1s} XPS 圖譜及其解析的結果，圖中顯示 C_{1s} 波峰分別由 $C=C$ (carbon sp^2 structure), $C-C$ (carbon sp^3 structure), $C-OH$, $C=O$, $COOH$, 和 aromatic ring 等 6 個波所合成，對應的鍵結能量(Binding energy)分別是在 284.5, 285.1, 286.2, 287.5, 289, 和 291 eV [38-39]，各組分的強度列於表 3.7 中。根據 Nian 和 Teng 等人的研究認為表面官能基對於電容性質的影響依其種類而定，並不是所有的官能基都是有助益[35]。例如，在碳材表面含有 $C-OH$ 和 $C=O$ 官能基則能提高該材料的比電容值，但若含有 $COOH$ 官能基反而會降低比電容值。從表 3. VII 可以看出我們選擇的這幾種樣品 $C-C$ 和 $C=C$ 的原子比率約佔 63-81 %，主要的表面官能是為 $C-OH$ 。除了 AC1100 含有較多量的 $C=O$ 之外，CNCs, XC72R, BP2000, 和 MWCNTs 等所含的其它種類之的官能基並無太大的差異。

從以上的分析結果，顯示出 CNCs 確實為適合應用於 EDLC 的良好材料，與其它幾種碳材做比較，其結合了良好導電性質、適合的孔隙結構，以及較佳的親水性。最重要的是，CNCs 合成方法簡單得以低廉成本大量生產，所以在 EDLC 的應用相當具有潛力。

為了進一步展示 TCE 法比傳統的 TFE 法更具方便性及可靠度，我們以 CNCs 為材料分別製備 TCE 粉末電極及 TFE 薄膜電極，將所得到的電化學數據放在一起做比較。圖 3.12 所提供的是 CV 圖以及交流阻抗圖的比較，包括了 TCE 及 PTFE 粘結劑含量 5, 10, 和 15 wt% 含量不等的 TFE 薄膜電極。如圖 3.12(a) 所顯示的結果 CV 圖的外形非常接近，當 PTFE 的含量增加時在同一電位之下氧化與還原之電流密度均有減少的趨勢。這樣的變化顯示出 PTFE 添加降低了電化學的活性位置使得碳材有效的比表面積減少，以致於添加量愈高比電容值愈低。縱使 PTFE 的添加量僅有 5 wt% TFE 薄膜電極的比電容值卻驟減到 TCE 粉末電極的 54 %。另外，從圖 3.12(b)的交流阻抗圖也顯示出，添加 PTFE 之後材料的阻抗值顯著提高，這樣的結果推測是 TFE 薄膜電極因為 PTFE 添加量提高導致了串聯電阻 ESR 以及 R_{CT} 的增加。從 圖 3.12 的說明，我們得到了一個重要的結論，即 TCE 粉末電極更能正確的將電容材料的本質特性呈現出來，不會受到添加了額外的粘結劑而受到影響。除此之外，對於如同 AC1100 等難以製成薄膜的碳基材料 TCE 亦能輕易的來進行其電化學性質的探討。然而，我們需加以說明的是，在 TCE 的方法中所填充的活性材料重量約在 100-500 毫克，遠高於 CME 的數毫克重量，所以 TCE 並不適合於進行高速率掃描的性質探討。不過卻能得到精確的重量讀值，對於需以重量為單位的電容性質研究具有極大的優勢，並且 TCE 的製備方法快速簡單，其便利性及實驗的再現性均遠優於 TFE。

3.4 結論

CNCs 是以一種經由火焰燃燒法所合成，再經過 CO_2 活化的奈米碳材。在本文之中我們利用所設計的 TCE 粉末電極對 CNCs 的電容性質進行評估。為了驗證 TCE 的效用以及互相參照，所以在實驗中亦選擇一些常見的商業用碳基材例如 XC72R, BP2000, MWCNTs 和 AC1100 等，按造相同的程序來製備成 TCE 粉末電極。首先，透過 SEM 和 TEM 影像觀察發現，CNCs 是由許多徑 10-20 nm 左右的不規則形狀粒子所組成，組所成的粒子在外觀上呈現中空結構，在中空的粒子內層週圍有數層的石墨烯層環繞於四週。又從 BET 分析的結果得知 CNCs 的比表面積以及孔徑結構介於 XC72R 和 BP2000 兩者之間，經由 XPS 解析得知 CNCs 表面主要的官能基是為 C-OH。而從接觸角的觀察則發現其與 XC72R 相似，但其導電度則高出許多。最後，從比電容值計算以及做為超電容器材料的循環壽命的角度來探討其電容性質，所使用的電化學分析方法包括 CV, CRC，和交流阻抗圖譜。從比電容值的計算發現，在所選擇的樣品之中，以重量為單位（即 F/g ）時，BP2000 具有最高的比電容值，而以單位碳材比表面積為單位（即 $\mu\text{F/cm}^2$ ）時，CNCs 則呈現最高的比電容值。另外在循環壽命評估方面，CNCs 歷經 5000 次的測試，其電容值亦不見明顯衰減的情形，由此可見 CNCs 為適當的電雙層電容器活性材料。以將粉體材料成 TCE，對其電化學性質測具有極大的便利性，不僅製作方法簡單，只需少許的材料，更重要的是其再現性高，無論是 CV, CRC，或交流阻抗法所得的數據都具有良好的一致性，與文獻資料對照結果也驗證了 TCE 的正確性。

表 3.1 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 的 N_2 吸/脫附法所之孔隙結構參數。

	CNCs	XC72R	BP2000	MWCNTs	AC1100
$V_{\text{Pore}} (\text{cm}^3/\text{g})$	0.691	0.333	2.197	0.723	0.736
$V_{\text{Micro}} (\text{cm}^3/\text{g})$	0.067	0.035	0.225	0.013	0.277
$S_{\text{BET}}^1 (\text{m}^2/\text{g})$	471	238.7	1542	298.2	964.7
$S_{\text{Micro}} (\text{m}^2/\text{g})$	148.7	76.7	505.5	32	597.7
$S_{\text{Ext}}^2 (\text{m}^2/\text{g})$	322.3	162	1036.5	266.1	367
$D_p (\text{\AA})$	58.7	55.8	57	97	30.5
$S_{\text{Ext}} \text{ ratio}^3 (\%)$	68.4	67.9	67.2	89.2	38

¹ $S_{\text{BET}} = S_{\text{Micro}} + S_{\text{Ext}}$

² S_{Ext} is the surface area including mesopores and macropores

³ $S_{\text{Ext}} \text{ ratio} = S_{\text{Ext}}/S_{\text{BET}}$

表 3.2 不同電壓範圍下 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 由 CV 法測得之比電容值，掃描速率 20 mV/s

	CNCs	XC72R	BP2000	MWCNTs	AC1100
0-0.6 V	29.71	16.42	78.03	25.41	74.96
0-0.8 V	42.48	18.67	94.03	28.03	80.79
0-1 V	65.34	25.68	130.32	33.06	88

表 3.3 不同掃描速率下 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 由 CV 法測得之比電容值，電壓範圍 0-1 V

mV/s	CNCs	XC72R	BP2000	MWCNTs	AC1100
5 ^(a)	76.78	32.03	169.76	37.58	128.48
10	71.22	29.52	152.97	35.37	111.19
20	65.34	25.68	130.32	33.06	88
50	57.55	23.28	95.51	30.44	51.28
100 ^(b)	51.39	20.51	66.78	25.72	30.87
(b/a) (%)	66.93	64.03	39.34	68.44	24.03

表 3.4 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 由 CRC 法測得之比電容值，電壓範圍 0-1 V

	CNCs	XC72R	BP2000	MWCNTs	AC1100
Q (coulomb)	69.76	24.78	178	32.31	111.89
E^+ (V)	1	1	1	1	1
E^- (V)	0.974	0.965	0.964	0.979	0.885
iR drop (mV)	26	35	36	21	115
C_s (F/g ¹⁾	71.62	25.68	184.6	33	126.4

表 3.5 等效電路模擬 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 於開路電
壓下交流阻抗圖之參數表

	CNCs	XC72R	BP2000	MWCNTs	AC1100
$R_S (\Omega/g)$	0.0014	0.0039	0.0021	0.0013	0.0046
CPE_P	$T (F/g)$	0.23	0.08	0.99	0.72
	q	0.69	0.72	0.50	0.56
$R_{CT} (\Omega/g)$	0.004	0.0075	0.0124	0.0048	0.0356
W	$R (\Omega/g)$	0.0096	0.0148	0.0063	0.0077
	$T (F/g)$	0.44	0.29	0.62	0.16
	q	0.42	0.49	0.53	0.51
CPE_{EDL}	$T (F/g)$	45.62	18.12	82.85	20.2
	q	1	0.98	0.95	0.99
					1

表 3.6 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 由 CRC 法分別以單位重
量及單位面積為基礎所計算出之比電容值

	CNCs	XC72R	BP2000	MWCNTs	AC1100
$C_s (F/g)$	71.62	25.68	184.6	33	126.4
$C_{Ext} (\mu F/cm^2)$	22.22	18.74	17.81	12.4	34.44
$C_{BET} (\mu F/cm^2)$	15.21	11.64	11.97	11.07	13.1

表 3.7 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 所含官能基 C=C， C-C，
C-OH， COOH， C=O， and aromatic ring 之波峰面積比率

	C=C	C-C	C-OH	COOH	C=O	Aromatic ring
CNCs	6.6	59.8	18.1	5.3	3.7	6.6
XC72R	5.3	62.6	16.9	3.5	5.7	6.1
BP2000	4.5	58.4	20.2	6.2	4.7	6.1
MWCNTs	5.2	61.4	19.7	3.8	3.2	6.9
AC1100	35.2	45.5	9.5	1.6	8.2	not detec

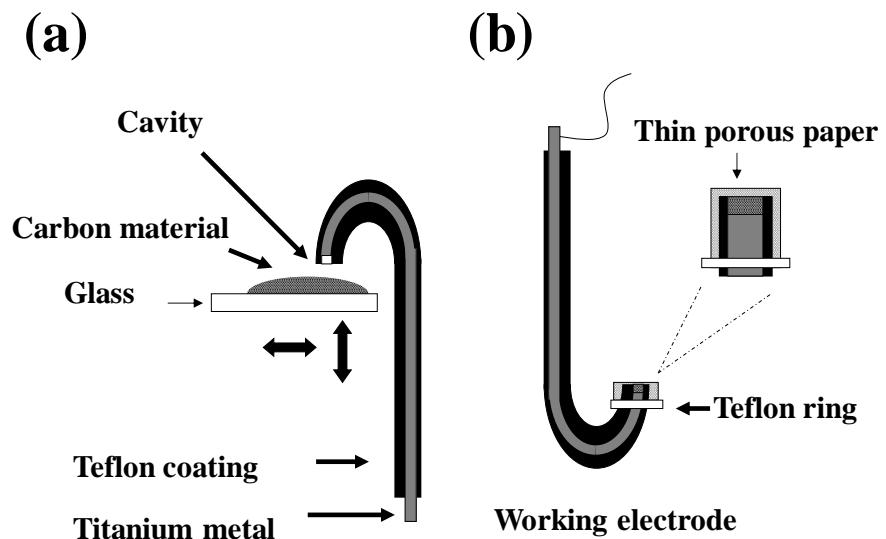


圖 3.1 TCE 結構圖 (a) 試樣製備(b) 電化學量測

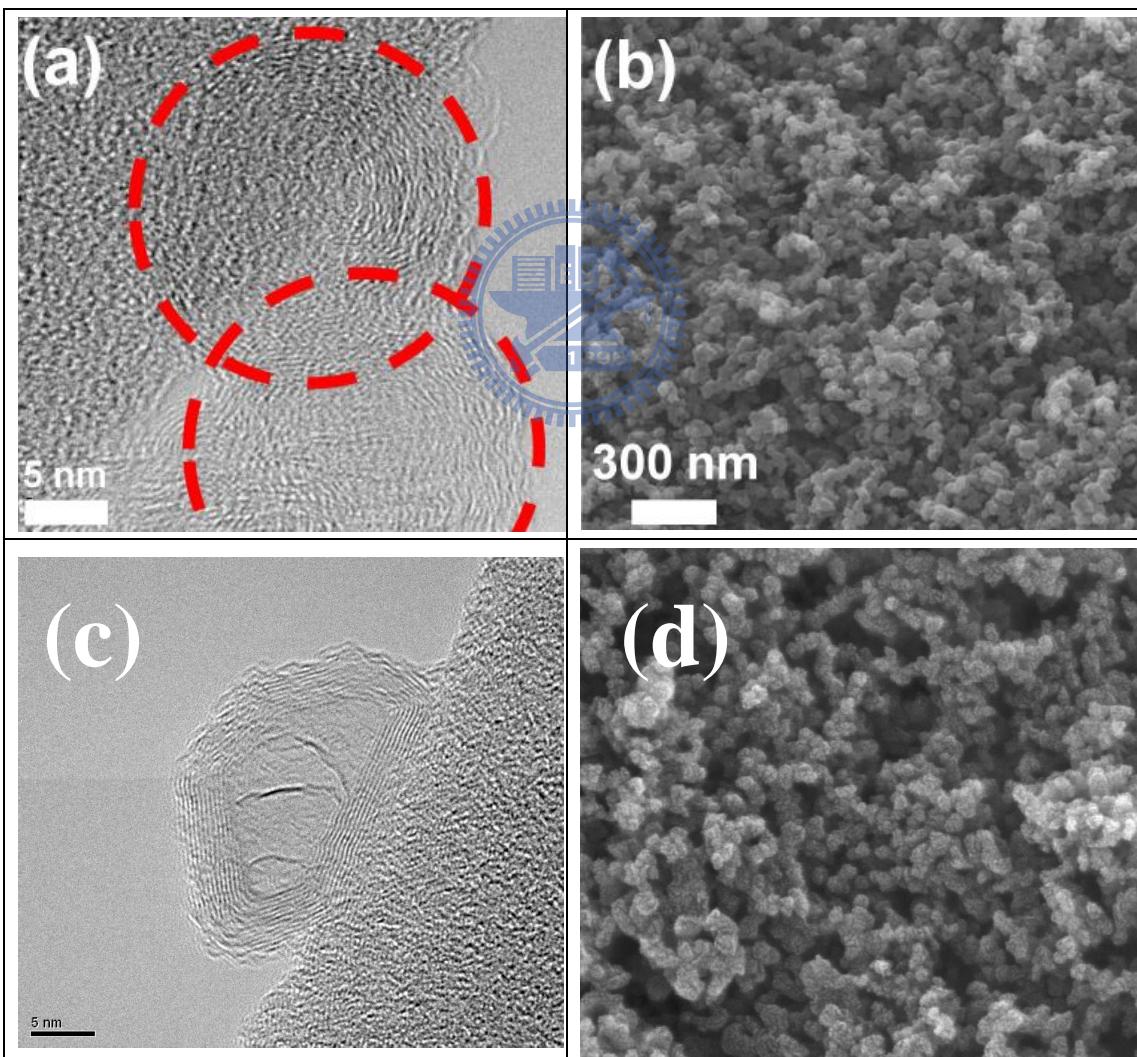


圖 3.2 初合成 CNCs 的組織形貌(a) 高解析度 TEM (b) SEM， 以及用 CO_2 處理 CNCs 的組織形貌(c) 高解析度 TEM (d) SEM.

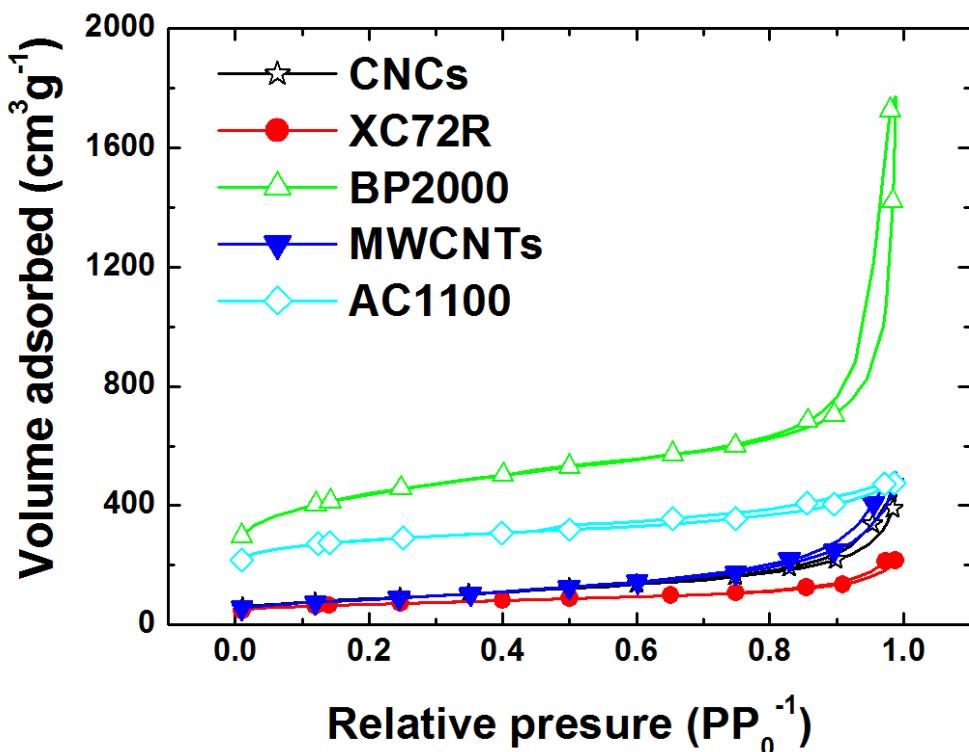


圖 3.3 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 的 N_2 吸/脫附等溫線

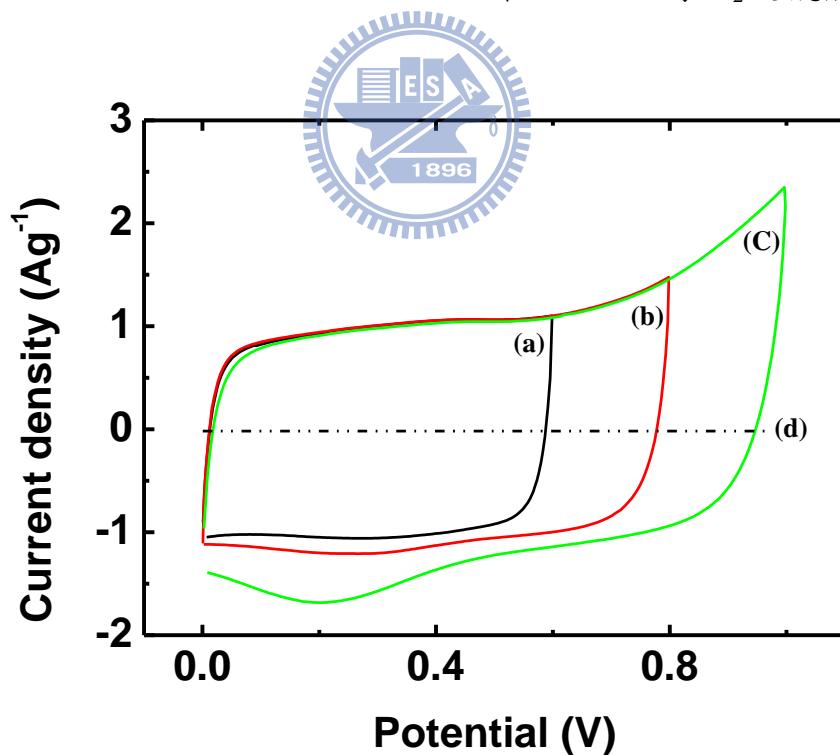


圖 3.4 CNCs 於不同掃描電壓範圍之 CV 圖(a) 0-0.6, (b) 0-0.8, (c) 0-1 V, 與
未填充碳材之空 TCE 於 0-1V 區間 (d), 掃描速率 20 mV/s.

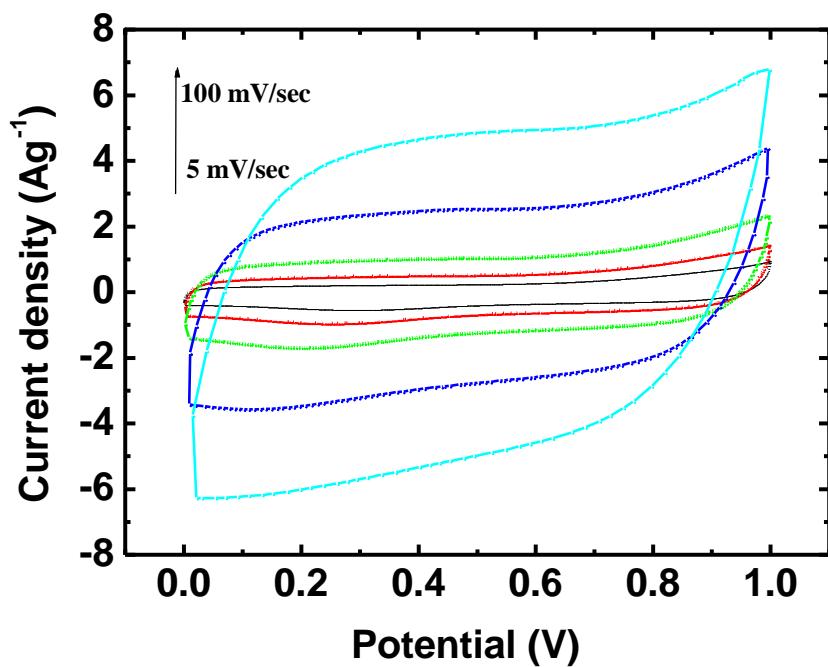


圖 3.5 CNCs 分別於掃描速率 5, 10, 20, 50, and 100 mV/s 時所得之 CV 圖

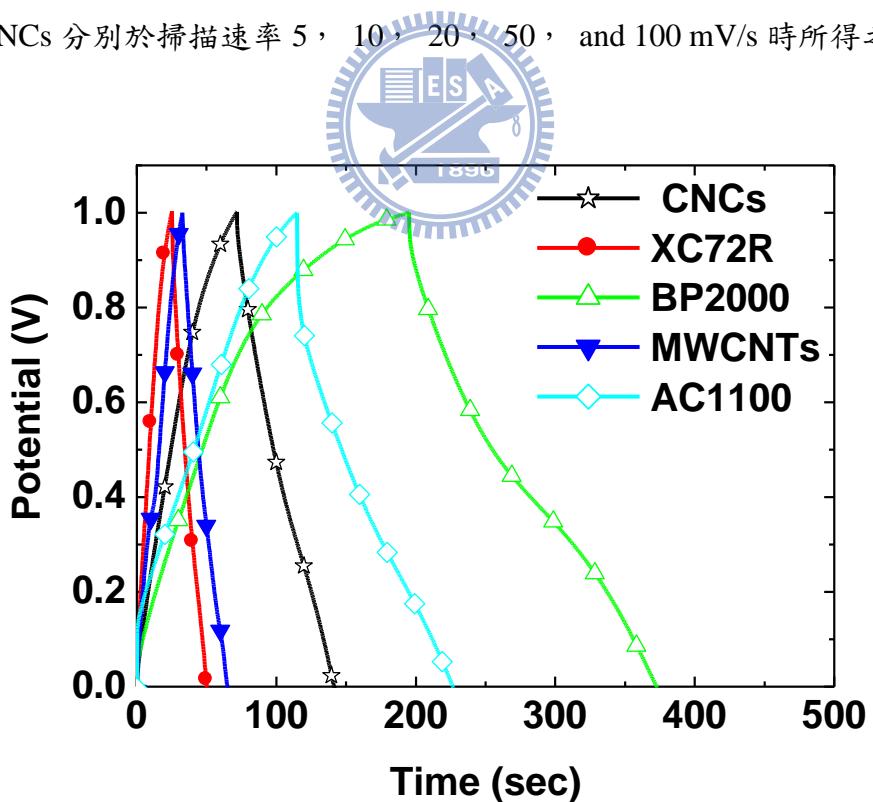


圖 3.6 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 的 CRC 圖，電壓範圍 0-1 V，電流密度 ± 1 A/g

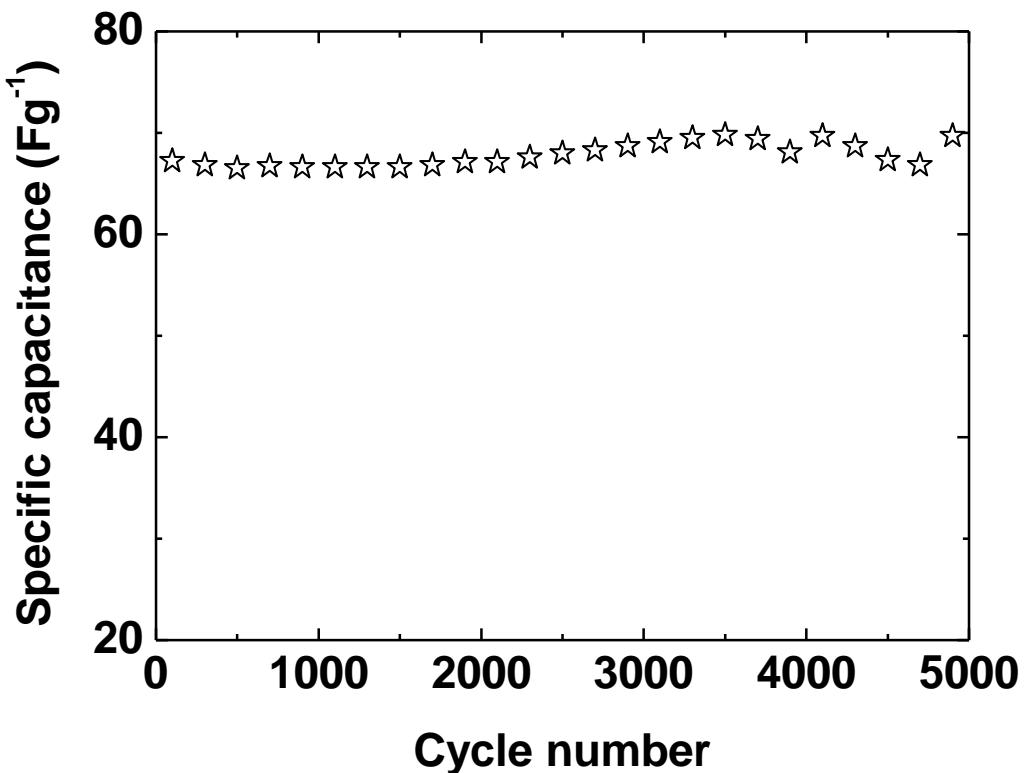
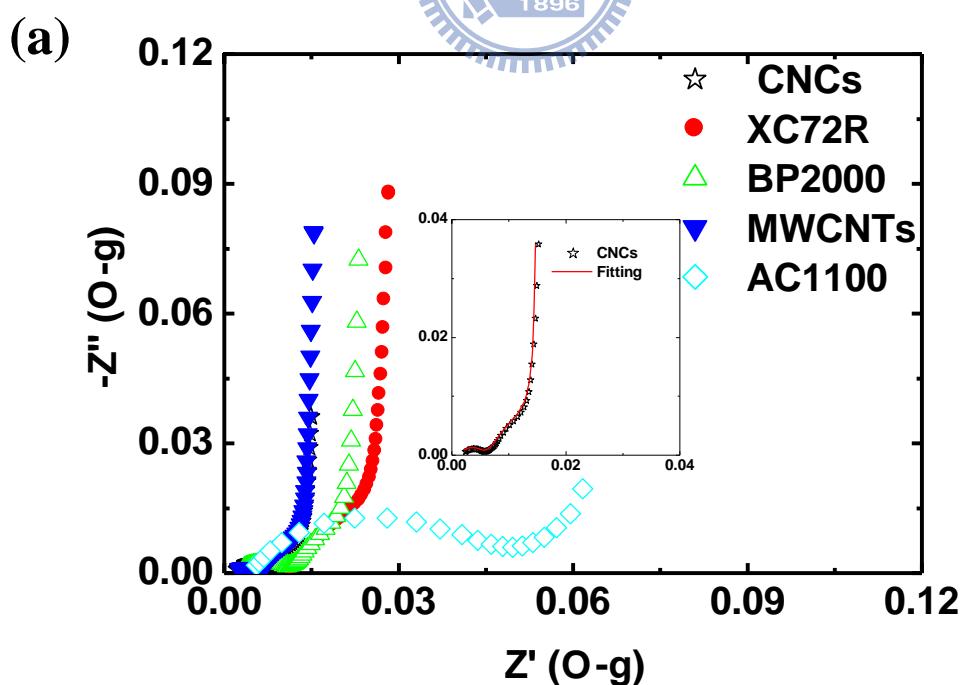


圖 3.7 CRC 法量測所得 CNCs 比電容值隨循環次數變化情形, 0-1V 電壓範圍內,
電流密度 ± 1 A/g 進行 5000 次循環



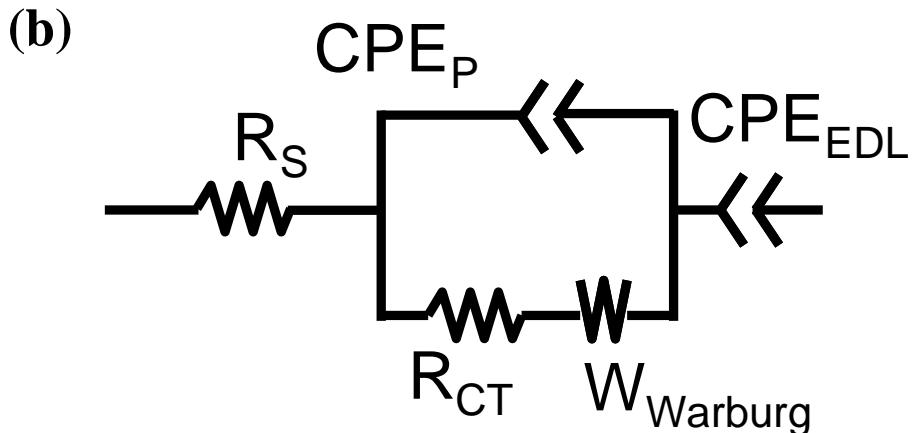


圖 3.8 (a) CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 的 Nyquist plots，於 OCP 頻率範圍 0.1 ~20k Hz (b) 用以模擬各碳材交流阻抗行為之等效電路圖，(a)內插圖為 CNCs 交流阻抗圖模擬結果

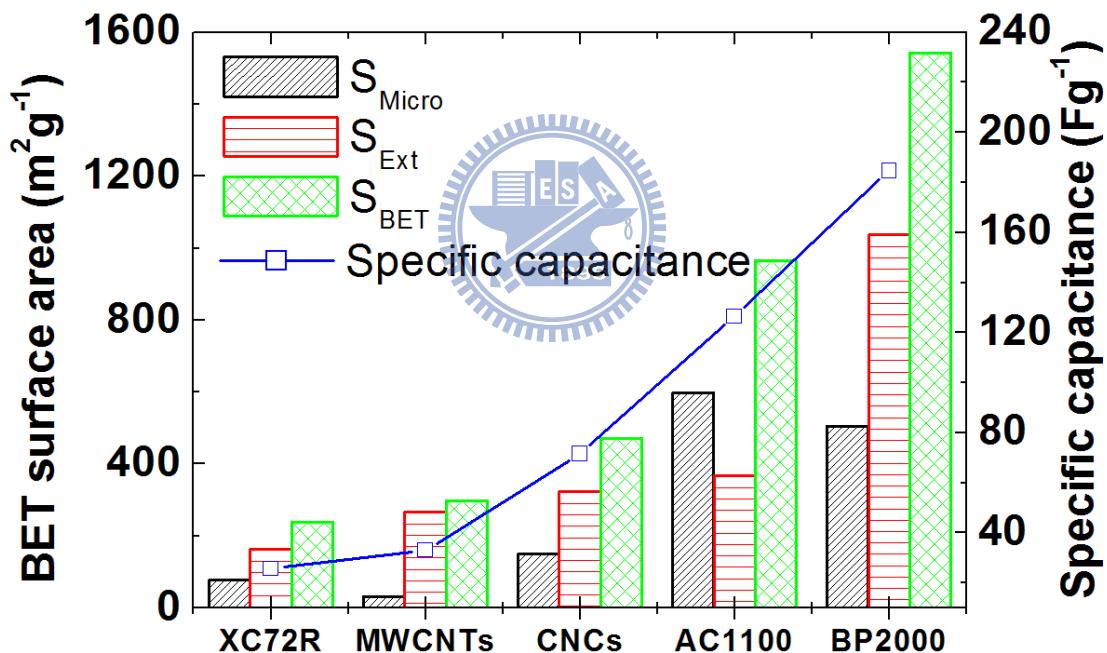


圖 3.9 CNCs、XC72R、BP2000、MWCNTs 和 AC1100 的比電容值與 S_{Micro} 、 S_{Ext} 及 S_{BET} 表面積的對比

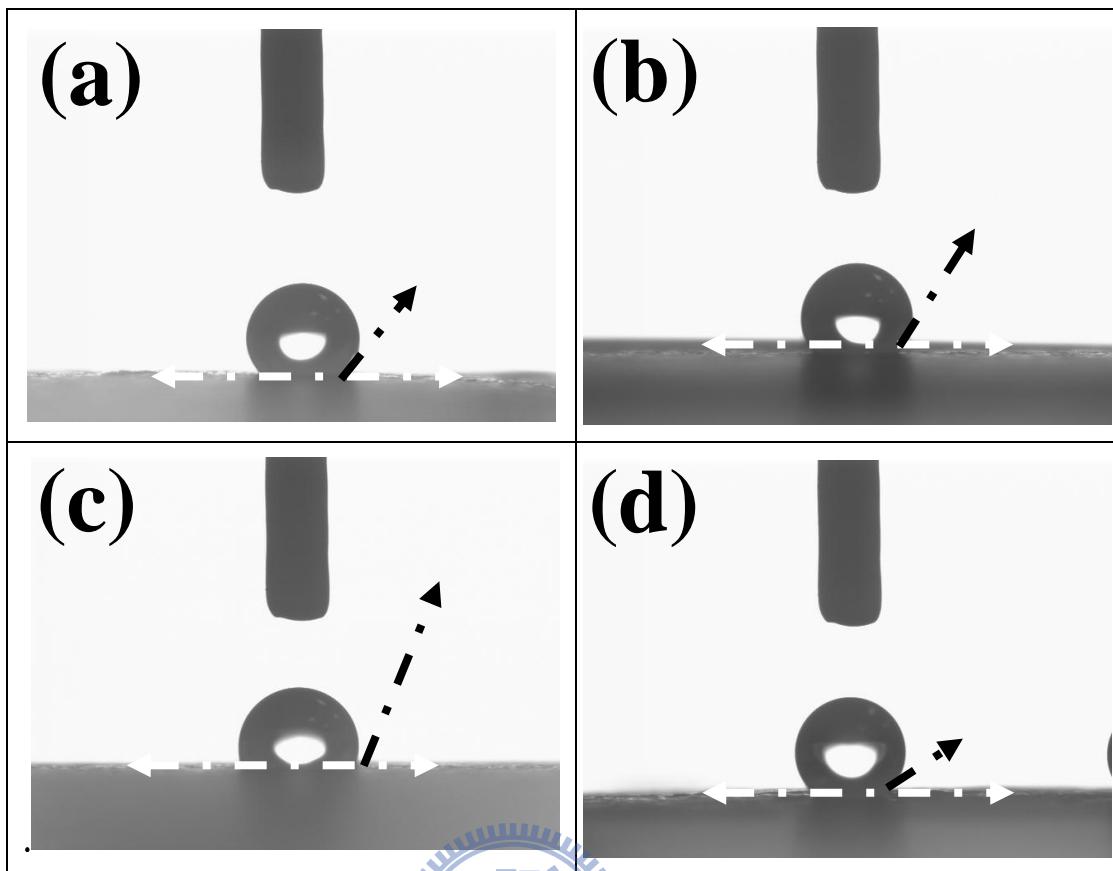


圖 3.10 接觸角量測之光學影像 (a) CNCs, (b) XC72R, (c) BP2000, and (d) MWCNTs

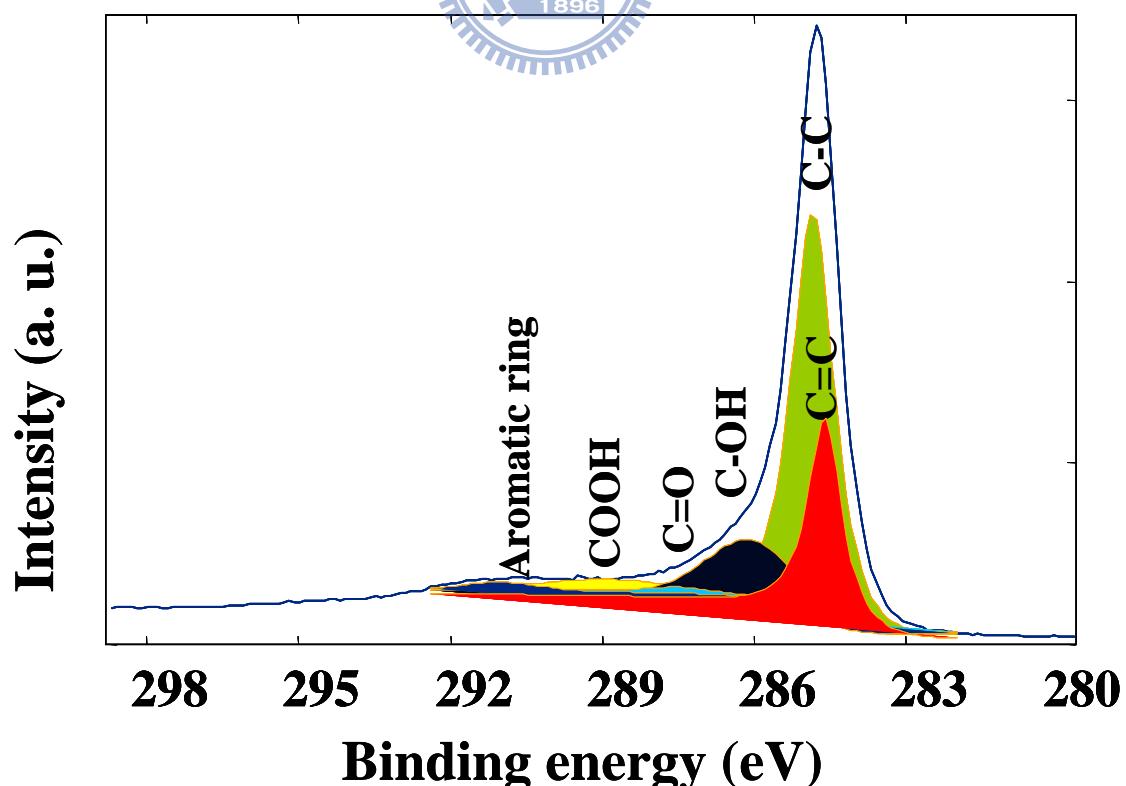
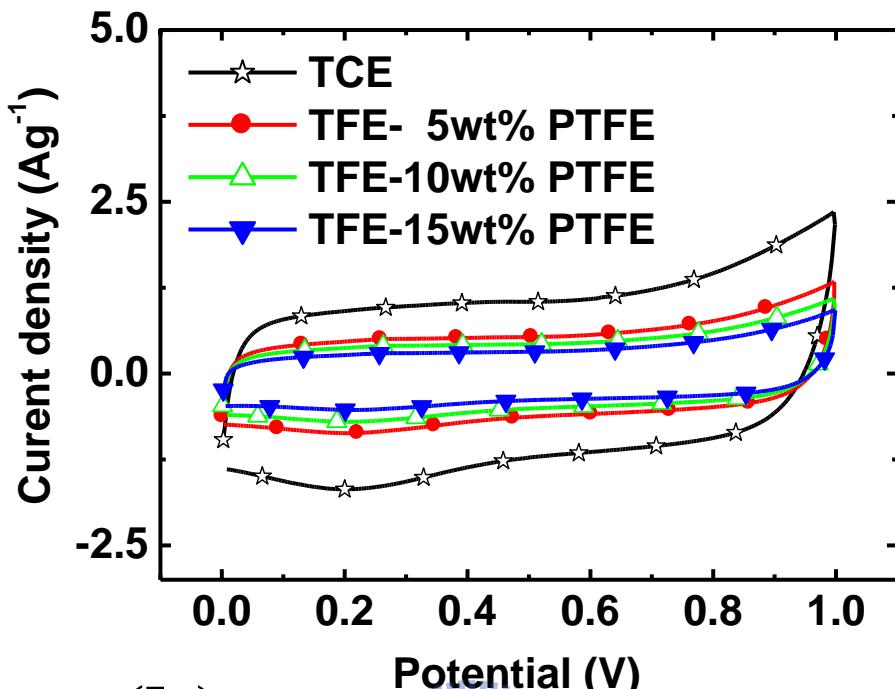


圖 3.11 CNCs C_{1s} XPS 圖

(a)



(b)

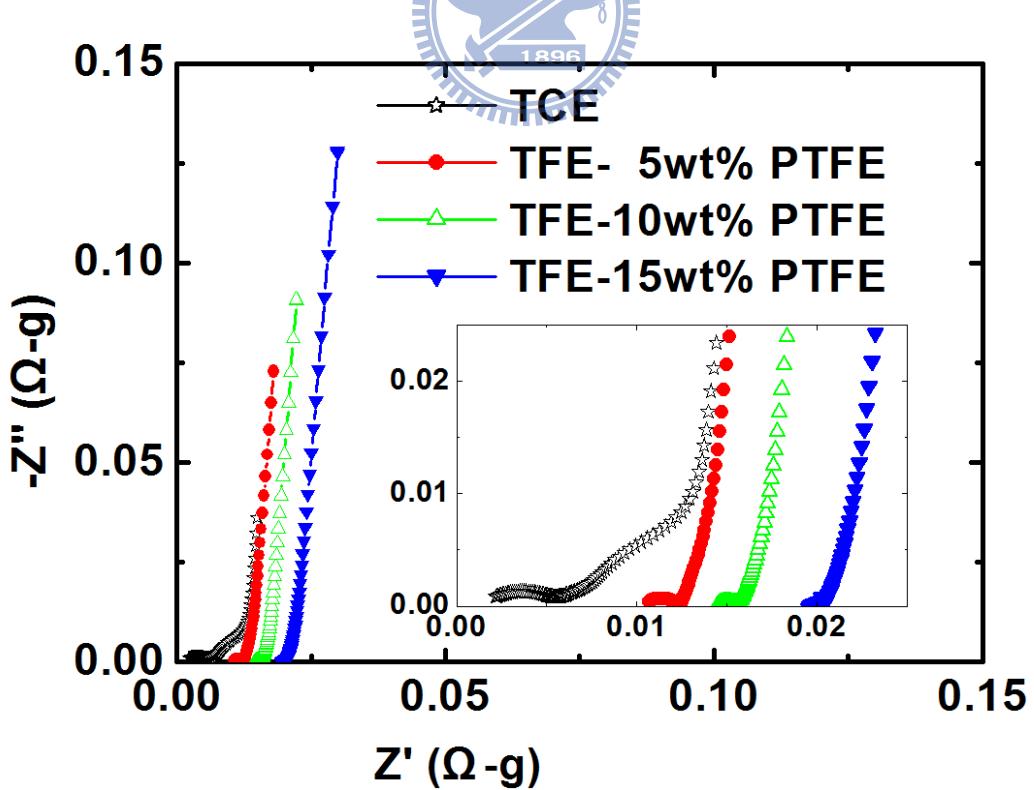


圖 3.12 TCE 法與添加 5~10 wt% 黏結劑之 TFEs 薄膜電極來量測 CNCs 電化學特徵比對(a) CV 圖 (b)交流阻抗圖

第四章 奈米碳膠囊的製備

4.1 前言

CNCs 是經由乙炔/氧為原料，在缺氧氛圍下以火焰燃燒法所合成具有及石墨烯層狀與中空結構的一種奈米尺寸的碳基材料[89]，其屬性與多壁奈米碳管及奈米碳黑相近。由於具有石墨烯層狀結構，所以具備良好的導電性質，而中空的結構使得此一材料質輕密度低。再加上採用火焰燃燒法來製備材料，因此具有價格便宜、可以大量生產的商業化製造條件。雖然，目前以 CNCs 為結構材料的商業化產品尚未問世，但基於如此優越的材料性質，相信未來在空氣電極、超電容器及水質處理的應用方面將極具潛力。近年來，在我們的研究中採用 CNCs 製備鋅空氣電極、鹼性燃料電池的氣體擴散層及觸媒層[33, 90]，已確認其所具備的優良的電池材料性能。在本文中將對 CNCs 合成的條件做一系統性的研究，並從孔隙結構、形貌與化學組成及電化學性質的分析，探討其於超電容器的應用性。

影響 CNCs 性質的製程參數主要是乙炔與氧氣的配比，利用火焰燃燒法製備 CNCs 時，是先控制乙炔的進氣流量於一固定值，改變氧氣的進氣量則促使乙炔的燃燒氛圍形成程度不等的缺氧狀態，因而獲得性質相異的 CNCs 素材(raw material)。

4.2 實驗方法

4.2.1 CNCs 製備

選擇使用乙炔氧焰燃燒反應生成奈米碳基材料。火焰槍腔體通入乙炔及氧氣氣體進行預混動作形成混合氣體，混合氣體於火焰槍頭末端噴嘴流出並經由點火而形成乙炔氧焰。乙炔流量控制於 2.0 SLM，氧氣流量分別控制於 0.1、0.3、0.5 及 0.7 SLM 進行不完全燃燒，於距離噴嘴 5 公分處分別利用一不鏽鋼板為靶，不完全燃燒之火焰伴隨著大量的碳材堆積於表面，以固定時間 1 min 轉動一次之旋轉軸將碳材刮落於下方收集盤中，收集不同氧氣流量的產物各 1 小時的製備時間，稱量產物重量計算產率。圖 4.1 說明奈米碳膠囊製程設備的實體照片，在穩定的狀況之下當氧氣的流量控制在 0.5 SLM 時火焰的長度約在 22 cm 左右，以紅外線溫度量測出火口的溫度約為 1200 °C，離火口愈遠火焰溫度愈低在火焰末端的溫度大約在 450 °C 左右。表 4.1 為乙炔氧焰燃燒在反應 1 小時、乙炔流量固定於 2.0 SLM，氧氣流量分別控制於 0.1、0.3、0.5 及 0.7 SLM 時碳材的產量及產率，樣品編號依序為 AO201、AO203、AO205、以及 AO207。產率之計算係以 $\text{CH}_4 + \text{O}_2$

$\rightarrow C + 2H_2O$ 之反應為依據計算碳產量。因此，在乙炔流量為 2.0 SLM 的條件下碳的理論產量為 $2/24.5 \times 12 \times 60 = 58.8\text{g/hr}$ 。由表中結果可以看出碳材的產量隨氧氣流量增加而減少，意味著燃燒反應隨氧氣流量增加而趨於完全。由實驗的觀察得知，在低氧流量之條件下火焰呈暗紅之色，隨著氧氣量提高火焰亮度提高，同時靶上碳材愈來愈為疏鬆。

4.2.2 分析方法及使用儀器

碳基材料的孔隙結構分析是以氮氣為吸附氣體，所使用的分析儀器為 ASAP 2010 (Micrometrics, USA)，分析的項目有 N_2 吸-脫附等溫線，BJH 法中孔孔徑分佈， t -plot 法計算微孔孔容。碳基材料的形貌觀察經由掃描式電子顯微鏡 S4800 (Hitachi, Japan) 及穿透式電子顯微鏡 JEM-2010 (JEOL, Japan)，SEM 觀察的倍數為 30K，加速電壓 20KV。碳基材料的化學組成分析使用了 X-ray D5000 (Siemens, Germany) 光源為 $Cu K\alpha = 1.54 \text{ \AA}$ 角掃描範圍 $10\text{--}90^\circ$ 掃描速度 $0.05^\circ/\text{sec}$ 。拉曼分析儀 HR800 (HORIBA Jobin Yvon, France) 使用的雷射光光源波長 514 nm，並配合 50x 長工作距離接目鏡進行試樣分析。

4.3 結果討論



4.3.1 乙炔/氧流量比對奈米碳膠囊孔隙結構的影響

圖 4.2 為固定乙炔流量，改變氧氣流量時所製備之奈米碳膠囊 AO201~AO207 的 N_2 吸附-脫附等溫線，等溫曲線呈 IV 型的形態。IV 型等溫線的特徵是在低壓區段發生單層吸附，隨著壓力升高可觀察到開始發生多層吸附的 B 點，高壓區段因為在中孔處發生了毛細冷凝，而展現出脫附遲滯現象。由等溫線的形態判斷，所製備的奈米碳膠囊均屬於與 N_2 有強交互作用之多孔性材料，且隨著製備時氧氣流量的增加 N_2 吸附量明顯上升，推測氧氣流量提高時將獲得較高比表面積的奈米碳膠囊。圖 4.3 為所製備的奈米碳膠囊的孔徑分佈，圖中的兩條垂直虛線之間表示奈米碳膠囊於中孔區段 (mesopore region, $20 \text{ \AA} < D_p < 500 \text{ \AA}$) 的孔洞分佈，由曲線分佈形態得知，所製備的奈米碳膠囊均是以中孔為主的多孔性材料。其中 AO205 與 AO207 的中孔數明顯高出 AO201 與 AO203 許多，且兩者的孔徑分佈在 25 \AA 附近出現最高量。彙整不同氧流量條件所製備奈米碳膠囊孔隙結構參數其結果列於表 4.2，從表列數據可看出，隨氧氣流量的增加能製得比表面積大的奈米碳膠囊材料，在氧流速控制於 0.7 SLM 時可以製得比表面積 $289.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、中孔率約在 85.6%、孔洞平均孔徑為 85.5 \AA 、於 25 \AA 附近呈最大分佈的中孔多孔性碳材。此一特性的材料適合於做為超電容器及空氣電極的材料，若經適當的表面改質處理後可預期將具備更佳的電池材料性質。

4.3.2 乙炔/氧流量比對奈米碳膠囊形貌及化學組成的影響

圖 4.4 顯示出以場發射掃描式電子顯微鏡在放大倍率 50,000 倍時，觀察到不同氧流量條件所製備奈米碳膠囊的表面形貌。由照片看到奈米碳膠囊呈現類泡沫 (foam-like) 的球形外觀及其聚集堆積的情形，由外觀上來看氧流量提高時對於奈球顆粒大小並沒有顯著的影響，顯示出在各種製備條件之下所製得的奈球其尺寸均非常的接近。

圖 4.5 是以高解析穿透電子顯微鏡觀察 AO207 樣品所得到的照片，從照片中可以看到奈米碳膠囊的石墨烯片 (graphene) 及其所圍繞而成的圓球形構造並存在中空的結構，單顆粒的奈米碳膠囊直徑約為 10~20 nm。由於具備石墨烯片的結構因此預期導電性佳，又由於中空結構所以質輕密度低，做為電極材料時具有提高單位質量能量密度的優點。

圖 4.6 是於不同氧流量條件所製備奈米碳膠囊的 XRD 圖譜，在 XRD 圖譜中可以觀察到在 2θ 角為 26° 及 46° 度處分別緣自 (002) 及 (100) 晶面的兩個繞射波峰，說明所製備的奈米碳膠囊具有石墨微晶的結構存在，而寬廣的波峰則認為是與典型的石墨晶體的 XRD 尖銳波峰不同，應是無定形亂層結構所致。此外，(002)、(100) 晶面之 2θ 角位置也呈現較典型的石墨晶體小的趨勢。石墨微晶的晶粒尺寸可以 Scherrer 公式來計算：

$$d = \frac{K\lambda}{b \cos \theta}$$



其中 d 晶面間距， K 為常數 ($=0.9$)， λ 為 X-ray 波長， b 為半高峰寬度， θ 為繞射角度。故由 (002) 晶面可計算出奈米碳膠囊石墨微晶的晶面距離約 0.339 nm ，與石墨晶體的 0.34 nm 幾乎相同。

圖 4.7 繼所製備的幾種奈米碳膠囊樣品的 Ramann 圖譜，圖中觀察到於 Ramann fit 在波數 1335 cm^{-1} 及 1580 cm^{-1} 位置有明顯的波峰呈現。計算 AO201、AO203、AO205 及 AO207 之 I_D/I_G 比值分別是 0.991 、 1.080 、 1.089 及 1.238 。從 I_D/I_G 比值的變化趨勢顯示出 AO201 石墨化的程度優於 AO207，由此一結果得知低氧流量有利於奈米碳膠囊石墨化，對於碳材的導電性質將有所助益。

4.3.3 乙炔/氧流量比對奈米碳膠囊電容性質的影響

圖 4.8 記錄填充了不同氧氣流量所製備的奈米碳膠囊的 TCE 浸置於 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 溶液中前 600 秒的開路電壓值，圖中顯示出隨著製備條件中氧氣流量的變化具有規律性，即開路電壓值 $\text{AO201} > \text{AO203} > \text{AO205} > \text{AO207}$ 。又以電壓值隨時間的變化而言，AO201 較之於 AO207 平穩。在與硫酸電解液接觸的初期 AO207 與 AO201 的電位值有 150mV 左右的差值，隨著浸漬時間的加長，兩者差距逐步縮短至 50mV 左右。此一現象說明這些樣品本質上的差異不大，但在微結構上有

所不同，推測 AO207 開路電位的變遷是緣於電解液滲入碳材內部的速率較為緩慢，此應為 AO207 微孔比例高出 AO201 甚多所致。

圖 4.9 是填充了不同氧氣流量所製備的碳米碳球的 TCE 於 1N H₂SO₄ 溶液中，在電壓範圍 0~1 V 之間掃描速率 20 mV/s 時所得到的 CV 圖。圖中顯示出不同的試樣具備相同形態的 CV 圖，同樣的在氧化電壓值超過 0.6V 之後氧化電流有較為明顯的上昇現象，並對應於 0.25V 附近產生一還原電流波峰。因此研判當電位高於 0.6V 時碳材發生氧化反應，Panic[73]認為是 quinonic groups 在碳材表面生成所造成的結果，而 Sullivan[74]則認為是 carbonyl 和 carboxylic groups 在陽極活化過程中於碳材表面生成的緣故。另外，圖中也顯示出隨著氧氣流量的提高矩形面積隨之增加，表示樣品的比電容值的順序是 AO207 >AO205> AO203>AO201，此一結果呼應其比表面積的排序。再者，從逆向掃描時是 CV 曲線與 X 軸的交點位置來看呈現 AO201 內阻最低，AO207 內阻最高的現象。這也說明了 AO207 的孔隙結構中微孔比例較高不利於電解液中離子的擴散，以及石墨化微晶量較低導電度相對較差的結論。計算電流值為負的還原電流區(或者稱之為放電區)之積分電量值，得到 AO201、AO203、AO205 及 AO207 的比電容值分別是 13.88、19.04、34.32、60.04 F/g。

圖 4.10 是 AO207 填充的 TCE 於 1N H₂SO₄ 溶液中，在三個電壓範圍內掃描速率為 20 mV/s 時所得到的 CV 圖。實驗的目的在驗證奈米碳膠囊做為超電容器材料時可用的工作電壓範圍，以及還原電流區於 0.25V 附近的波峰是否緣於碳材氧化所致。由實驗結果知，當電壓範圍控制在 0~0.6V 時 CV 圖呈現對稱的矩形是單純的電容效應，當掃描範圍擴充到 0~0.8V 時，雖在電位超過 0.6V 有氧化電流上昇，但在還原電流區並未有相對應的波峰出現。可見 0.25V 附近的還原電流波峰，確是緣於 0.8~1 V 間碳材陽極極化所生成的物質還原所造成的。另外，從三個電壓範圍的 CV 圖形態得知，所製備的奈米碳膠囊做為超電容器材料時 0~0.8 的工作電壓範圍能確保為單純的電雙層電容器，具有使用壽命長以及自放電率低的特質，而 0~1 V 的工作電壓範圍由於有物質的氧化還原反應發生多了項法拉第反應，使得比電容值因而提高。但是，可以預期的是增加偽電容的效應時自放電率將因而提高[1]。這三個電壓範圍計算得到的比電容值分別是 53.1 F/g (0~0.6V)、54.2 F/g (0~0.8V) 及 60.04 F/g(0~1 V)。

圖 4.11 是 AO207 於不同掃描速率所得到的 CV 圖，圖中顯示出隨著掃描速率提高，有電流密度提高、逆向掃描時 CV 曲線與 X 軸的相交點電位降低以及的 CV 圖扭曲較為嚴重的現象。其它三種樣品也具有相同的現象，計算在不同掃描條件之下他們的比電容值列於表 4.3。

依據 Panic 對碳薄膜電極的電容性質的研究[72-73]方法，以不同的掃描速率 v 得到一組的 CV 圖，並以積分的方法計算出比電容 C ， C 與掃描速率 v 的關係是：

$$C = C_s + \frac{k}{\sqrt{v}}$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_T} + k \sqrt{v}$$

當 $v \rightarrow \infty$ 時 $C \rightarrow C_s$ 得到直接與電解液接觸的外表面所貢獻的比電容值 C_s 。

當 $v \rightarrow 0$ 時 $\frac{1}{C} \rightarrow \frac{1}{C_T}$ 得到總比電容值 C_T 。

$C_U = C_T - C_s$ 即表示必須經過帶電荷離子擴散才可達到的內表面的貢獻。

因此，分別以 $v^{-1/2}$ 對 C 及 $v^{1/2}$ 對 $1/C$ 作圖得到圖 4.12 及圖 4.13，並以內插的方法計算出奈米碳膠囊的 C_T 、 C_s 及 C_U 分別是 94.07、53.73 及 40.34。此一數據說明，AO207 材料中可直接與電解液接觸的外表面與必須經過帶電荷離子擴散才可達到的內表面，對於比電容值的貢獻度相近。也說明了 AO207 使用於大功率放電時比電容量會有較大幅度的衰減現象，必須加以留意。

理想電容器材料在以恆電流進行充放測試時將會呈現等腰三角形的電位-時間曲線，與電池材料所出現的寬廣恆電位平台大不相同，因此恆電流下的電位-時間充放電曲線是判斷材料是否具有製備電容器特質的重要依據，亦可以從曲線數據來計算比電容值，又因充電轉向為放電的瞬間出現的 iR drop 的大小正比於系統的等效串聯電阻。因此，從恆電流下的電位-時間充放電曲線可獲得製備電容器材料相當有用的資訊。圖 4.14 是 AO207 等四種試樣以 ± 1 A/g 的恆電流充放電測試所得的電位-時間充放電曲線，並計算比電容值與電位轉向時的壓降值列於表 4.4。



4.4 結論

使用乙炔做為碳源以火焰燃燒法所製備具中空結構與石墨烯層的奈米碳材，從孔徑分布得知所製備的奈米碳膠囊是以中孔結構(孔徑介於 $20 \text{ \AA} < D_p < 500 \text{ \AA}$)為主的多孔性材料。CNCs 的產率及其比表面積受到製程中氧氣流量所影響，氧氣流量愈高 CNCs 產率愈低，但 BET 比表面積愈高。以乙炔流量 2.0 SLM 的氣源而言，氧氣流量控制於 0.7 SLM 可以得到產率約 26% 的碳材，其 BET 比表面積約 $290 \text{ m}^2/\text{g}$ 是能兼顧產率的最佳製備條件。從 SEM 與 TEM 觀結其組織形貌得知 CNCs 為圓球形結構的碳球，碳顆粒的奈米碳膠囊直徑約為 10~20 nm，碳球彼此間的石墨烯層糾結相通。由於具備石墨烯片的結構因此預期導電性佳，又由於中空結構所以質輕密度低，做為電極材料時具有提高單位質量能量密度的優點。XRD 圖譜中可觀察到在各氧流量條件之下所合成的 CNCs 在 2θ 角於 26° 及 46° 度處出現分別緣自 (002) 及 (100) 晶面的兩個繞射波峰，說明所製備的奈米碳膠囊具有石墨微晶的結構存在，而寬廣的波峰則認為是與典型的石墨晶體的 XRD 尖銳波峰不同，應是無定形亂層結構所致。經 Ramann 圖譜觀察知於 Ramann Sfit 波數 1335 cm^{-1} 及 1580 cm^{-1} 位置有明顯的波峰呈現， I_D/I_G 比值介於 0.99~1.24 之間，其變化趨勢顯示低氧流量有利於奈米碳膠囊石墨化。

以 TCE 法於 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 溶液中量測 CNCs 材料的電化學性質得知，以不同氧

流量所製備的樣品在 0-0.8V 電壓範圍時其 CV 圖與 CRC 圖分別維持矩形與對稱三角形圖形，是為典型的電容材料形態。但於 0~1 V 的工作電壓範圍則增加了氧化還原對波峰，顯示出有法拉第反應進行，雖然提高了比電容值但是可以預期贊電容效應的存在將會提高自放電率。整體而言，樣品的比電容值隨著氣流量增加而提高，其結果呼應比表面積的排序，樣品中以 AO207 比電容值 60.04 F/g 最高。

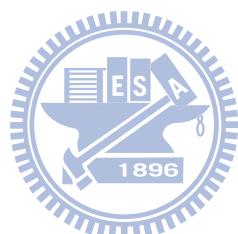


表 4.1 CNCs 製備條件及其產量及產率

樣品代號	乙炔流量(SLM)	氧氣流量(SLM)	產量(g/hr)	產率(%)
AO201	2.0	0.1	34.236	58.2
AO203	2.0	0.3	30.323	51.6
AO205	2.0	0.5	16.426	27.9
AO207	2.0	0.7	15.205	25.9

表 4.2 於不同氧流量條件所製備之奈米碳膠囊孔隙結構參數

	AO201	AO203	AO205	AO207
V_{Pore} (cm ³ /g)	0.186	0.294	0.548	0.617
V_{Micro} (cm ³ /g)	0.003	0.008	0.013	0.018
S_{BET} ¹ (m ² /g)	89.14	148.37	257.79	289.60
S_{Micro} (m ² /g)	7.69	20.22	31.35	41.75
S_{Ext} ² (m ² /g)	81.45	128.15	226.44	247.85
D_p (Å)	83.30	79.30	85.10	85.20
S_{Ext} ratio ³ (%)	91.37	86.37	87.84	85.58

¹ $S_{BET} = S_{Micro} + S_{Ext}$

² S_{Ext} is the surface area including mesopores and macropores

³ S_{Ext} ratio =

S_{Ext}/S_{BET}



表 4.3 填充四種不同氧流量製備之奈米碳膠囊 TCE 於 1N H₂SO₄ 溶液，由不同掃描速率下所得到的 CV 圖計算所得比電容值

mV/s	AO201	AO203	AO205	AO207
5	17.42	21.68	38.59	67.94
10	15.62	20.27	36.45	64.16
20	13.88	19.04	34.32	60.04
50	11.50	17.54	31.98	54.59
100	9.19	18.01	28.84	51.1

表 4.4 AO207 等四種試樣以±1 A/g 的恆電流充放電測試所得比電容值與 iR drop 等數值

	AO201	AO203	AO205	AO207
Q (coulomb)	11.28	18.86	35.78	65.12
E^+ (V)	1.0	1.0	1.0	1.0
E^- (V)	0.983	0.982	0.981	0.988
iR drop(mV)	17	18	19	12
C_s (F/g)	11.48	19.20	36.49	65.92

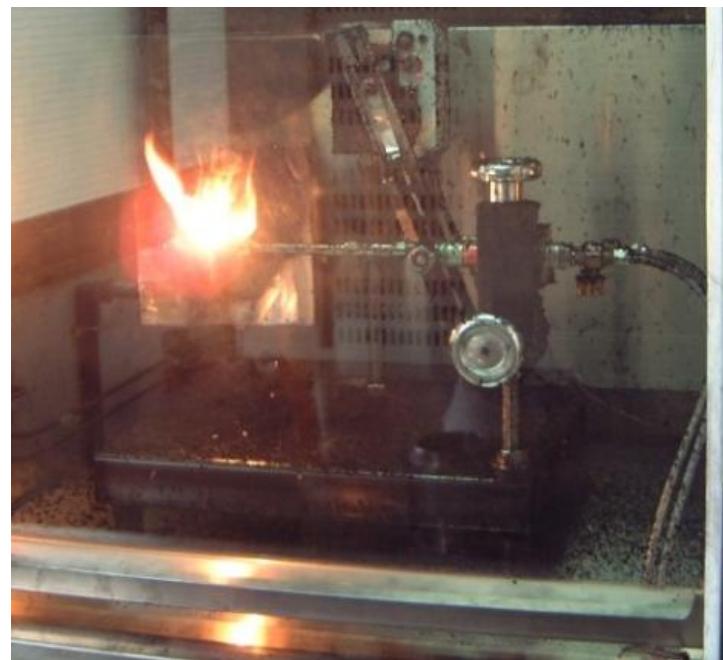


圖 4.1 奈米碳膠囊的製程設備實體照片

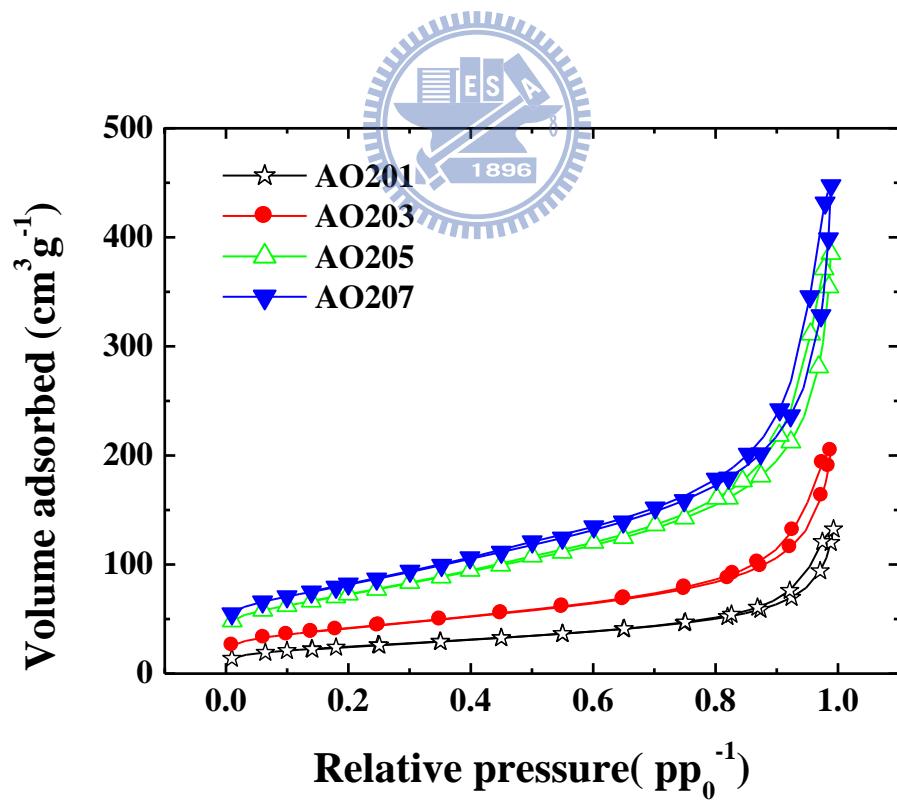


圖 4.2 不同氣流量條件所製備奈米碳膠囊之 N_2 吸-脫附等溫曲線

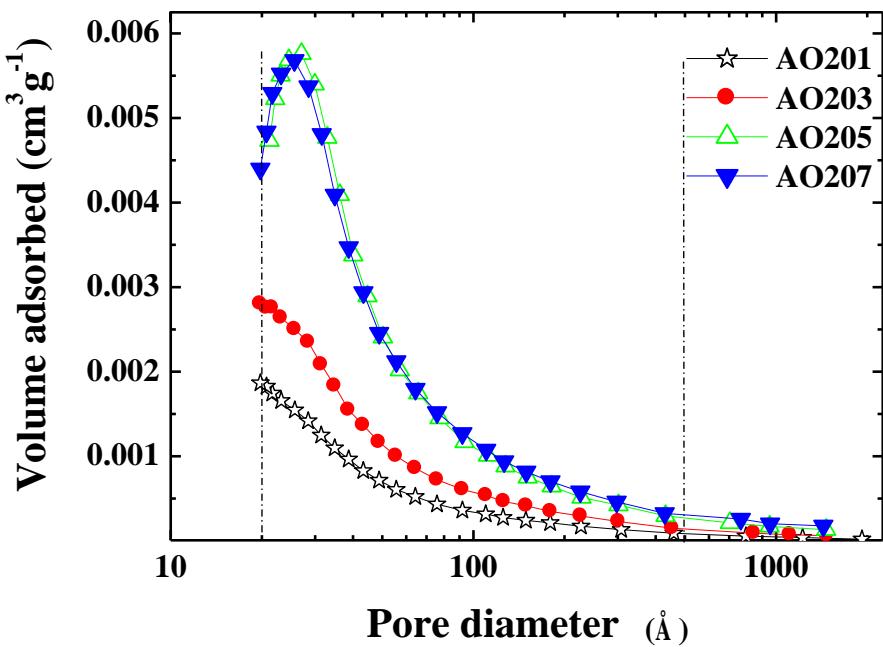


圖 4.3 不同氧流量條件所製備奈米碳膠囊之孔徑分佈

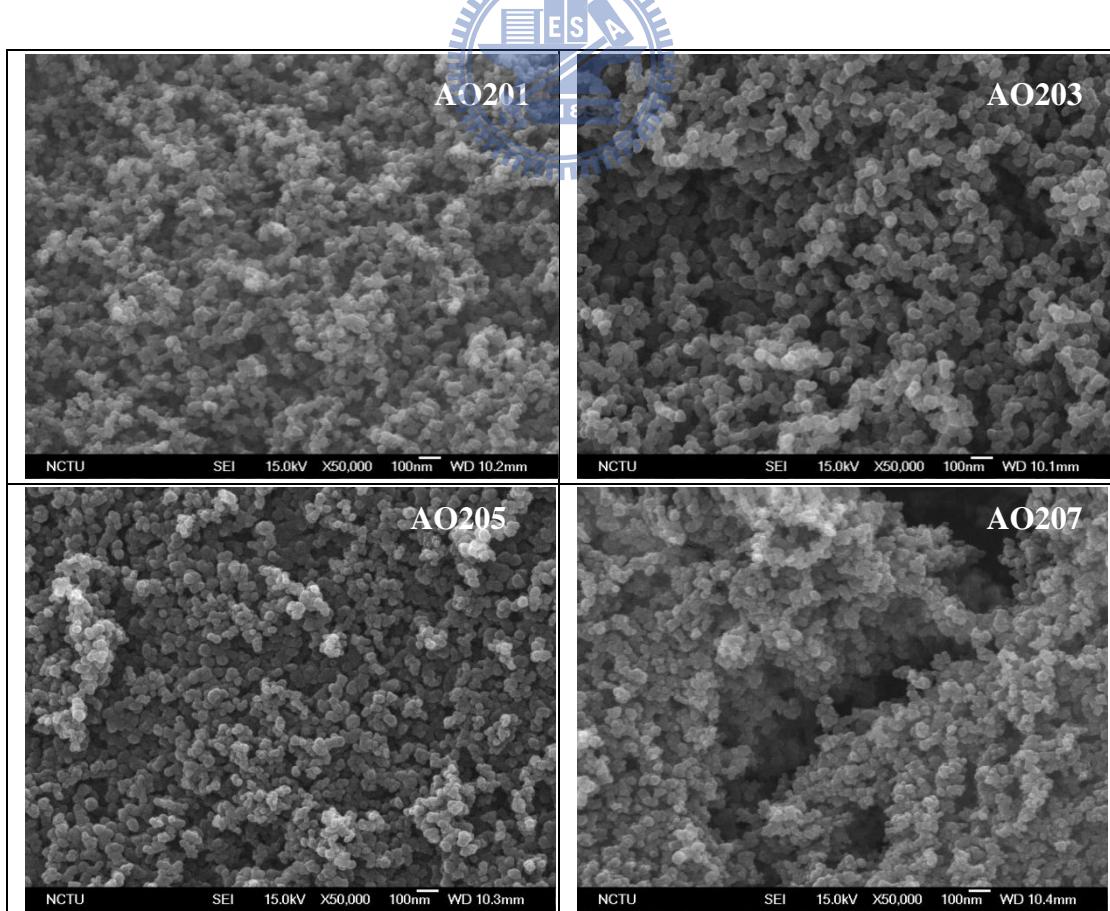


圖 4.4 於不同氧流量條件所製備奈米碳膠囊的 SEM 照片(倍率 50K)

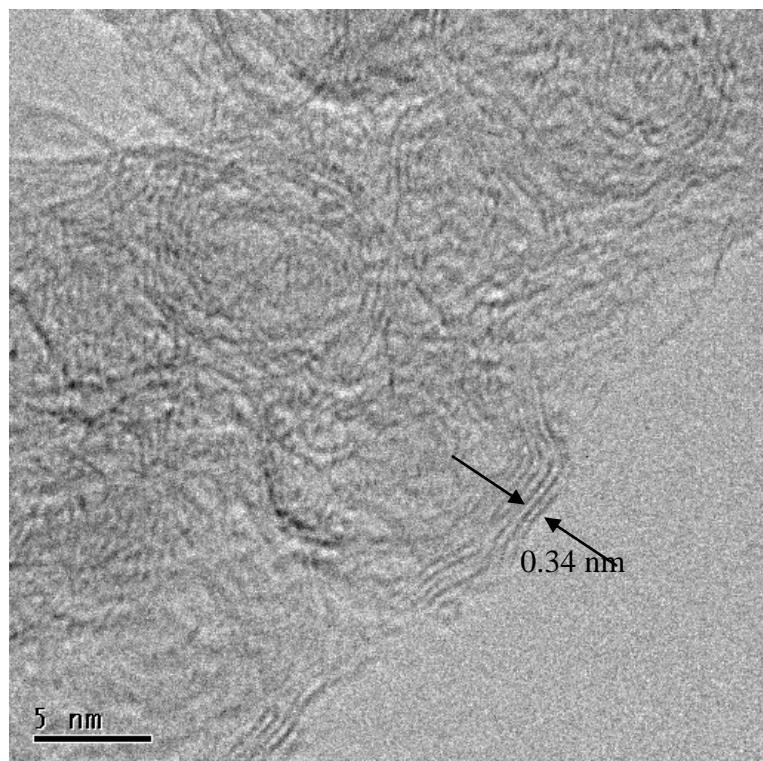


圖 4.5 奈米碳膠囊 AO207 樣品的 TEM 照片

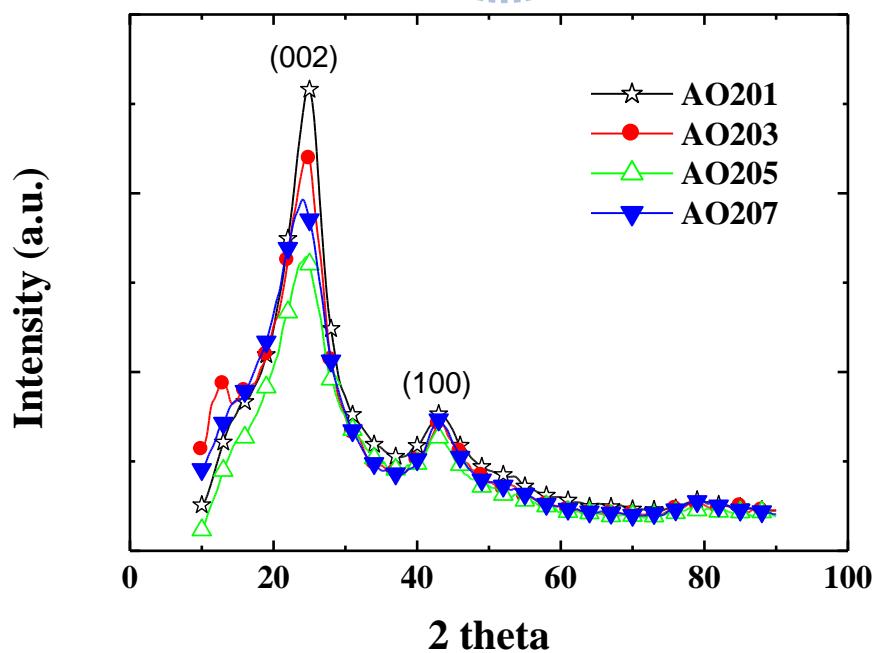


圖 4.6 不同氧流量條件所製備奈米碳膠囊的 XRD 圖譜

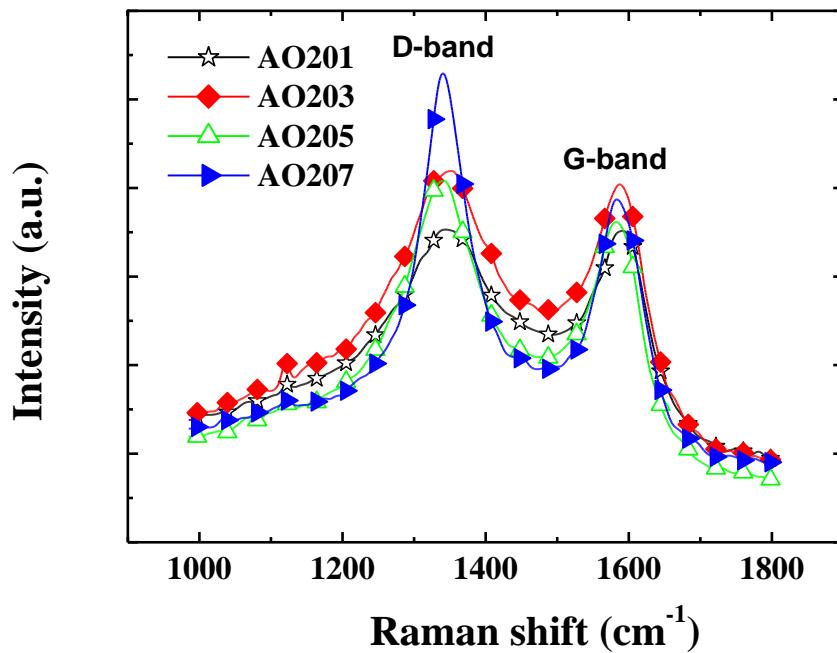


圖 4.7 所製備的幾種奈米碳膠囊樣品的 Ramann 圖譜

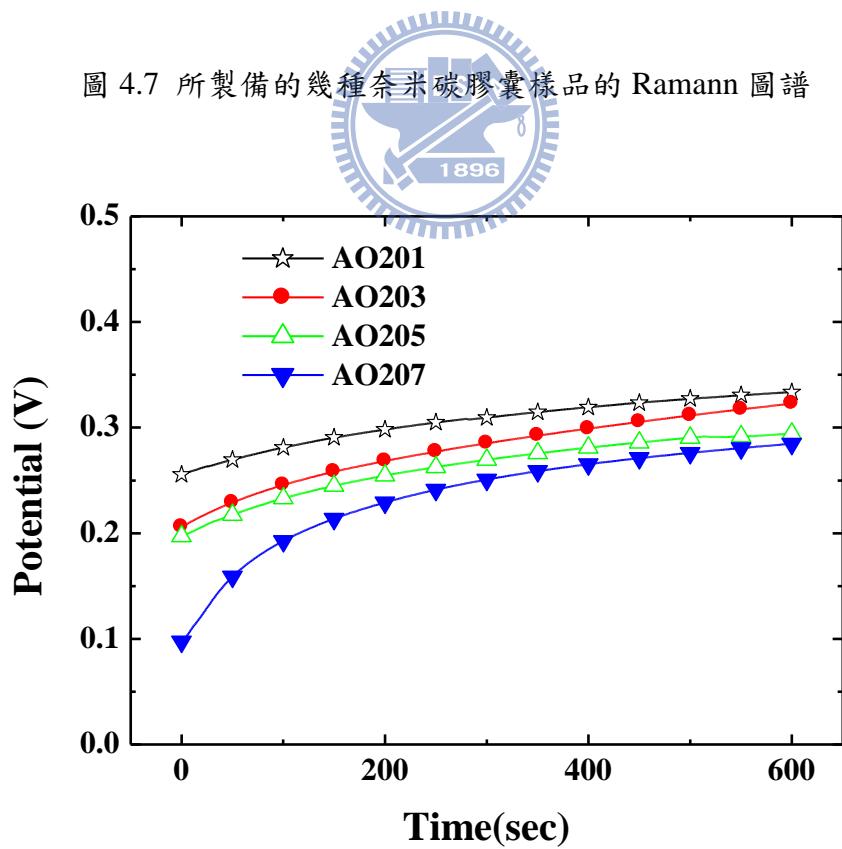


圖 4.8 不同氧氣流量所製備的奈米碳膠囊的 TCE 浸置於 1N H_2SO_4 溶液中前 600 秒的開路電壓值

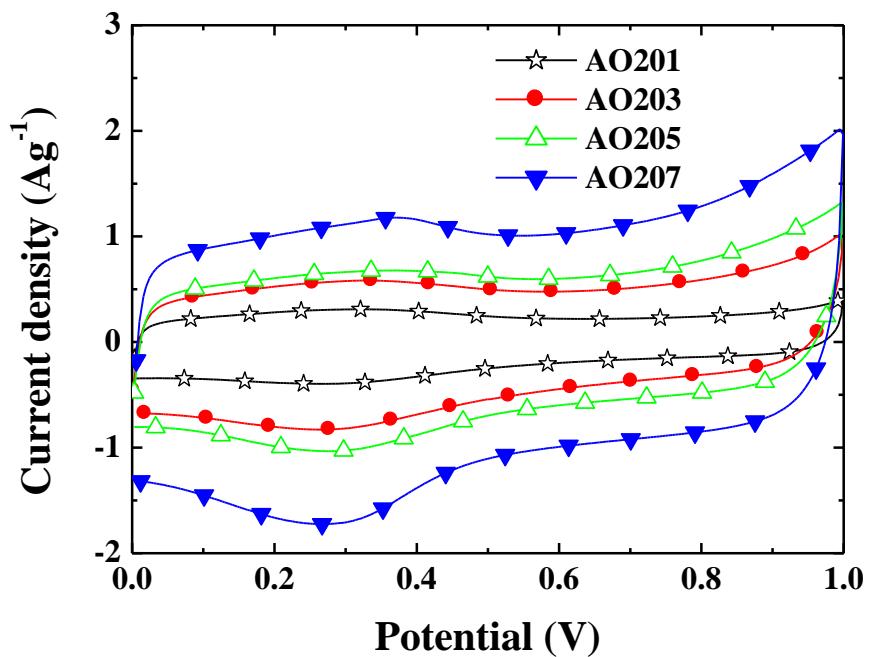


圖 4.9 不同氧氣流量所製備的碳米碳球於 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的 CV 圖，電壓範圍 $0\sim 1\text{ V}$ ，掃描速率 20 mV/s

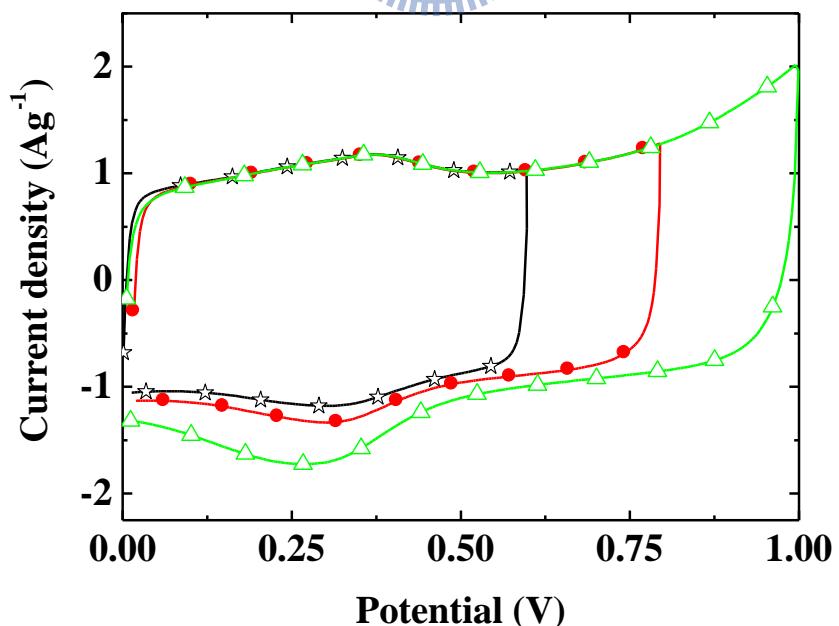


圖 4.10 AO207 於 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 溶液中，在 $0\sim 0.6\text{V}$ ， $0\sim 0.8\text{V}$ 及 $0\sim 1\text{V}$ 電壓範圍的 CV 圖，掃描速率 20 mV/s

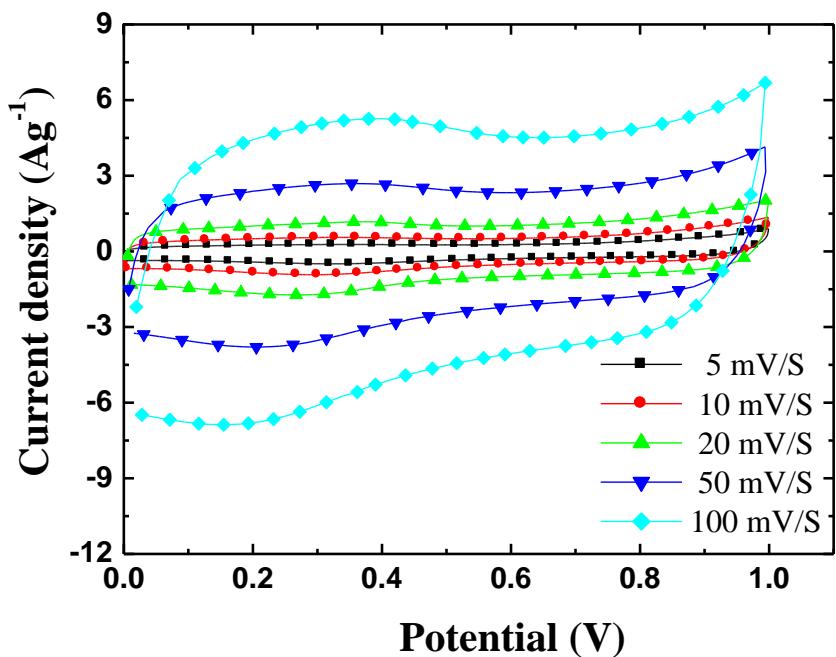


圖 4.11 AO207 於 1N H_2SO_4 溶液中在不同掃描速率下的 CV 圖，電壓範圍 0-1V，
20 mV/s

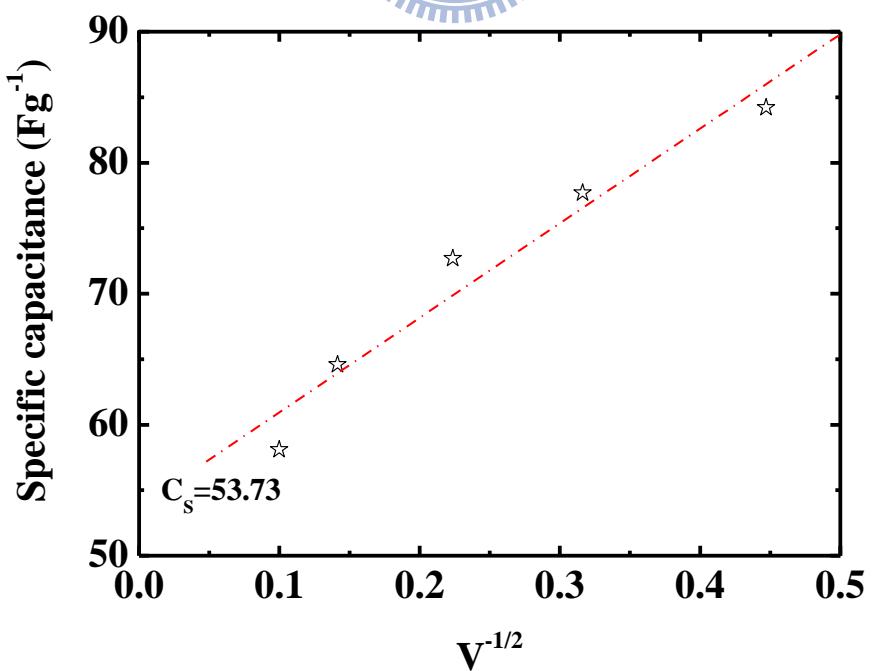


圖 4.12 $\text{V}^{-1/2}$ 對 C 圖，材料 AO207

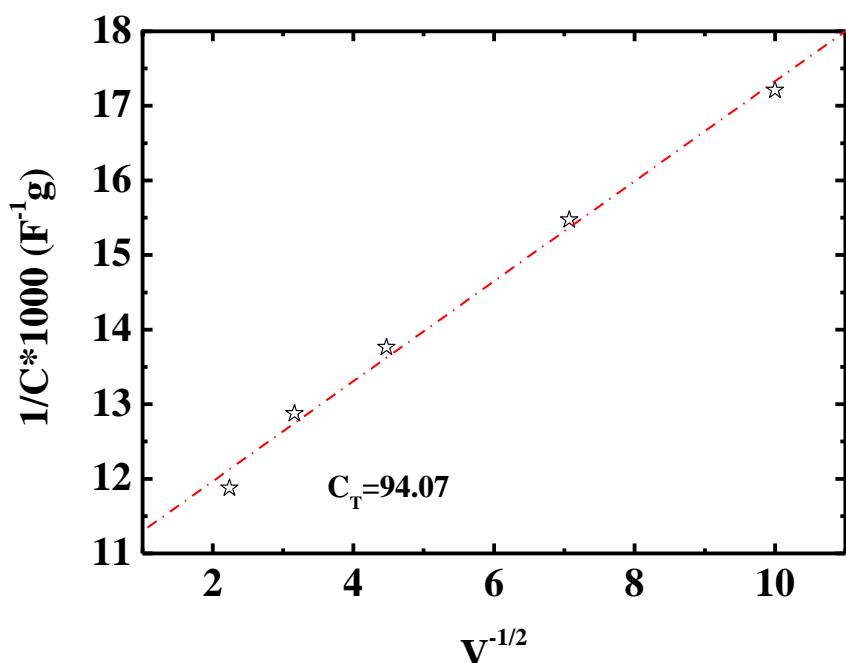


圖 4.13 $V^{-1/2}$ 對 $1/C$ 圖，材料 AO207

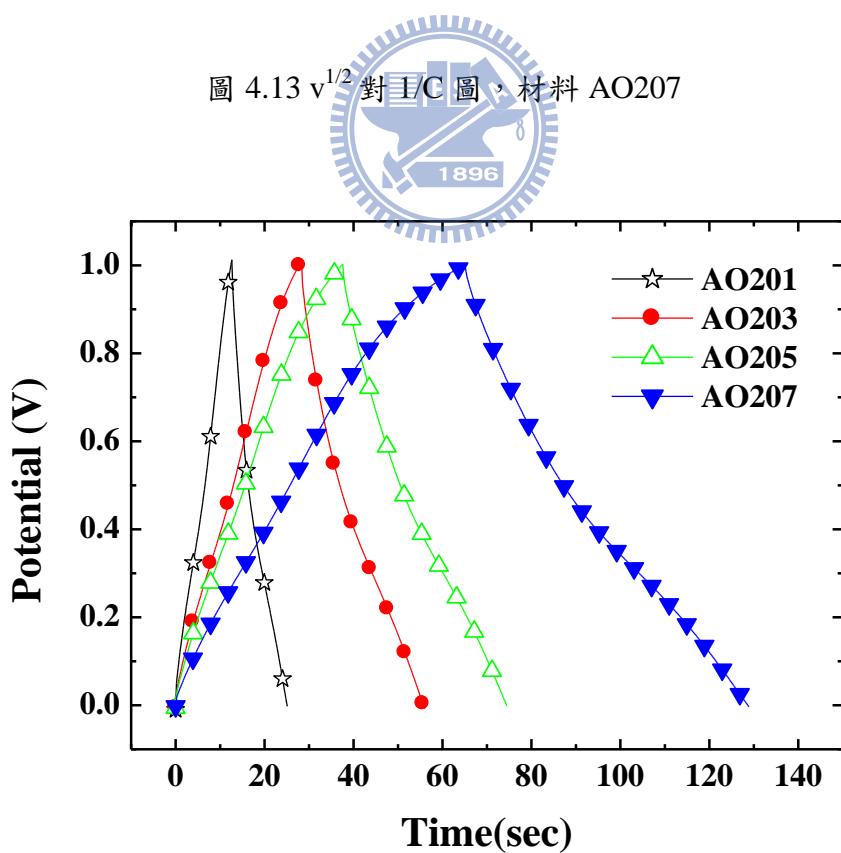


圖 4.14 AO207 等四種試樣以 ± 1 A/g 的恆電流充放電測試所得的電位-時間充放電曲線

第五章 奈米碳膠囊的改質

5.1 前言

許多的研究也指出許多的碳基材料諸如奈米碳管、活性碳、碳氣凝膠、碳纖維、奈米碳黑等[91-96]，皆因具有高比表面積的特性而成為電雙層電容器的理想材料。然而，受到碳源及製備程序的影響仍普遍存在部份碳材導電較低或者孔隙結構以微孔為主以致於電解液無法滲入的缺點，使得高功率的電容性質無法確保。因此，經由製備程序的開發，再配合改質程序的改良來提高材料本質導電性以獲得較高的中孔結構實為發展 EDLC 材料的主要方向之一。以火焰燃燒法合成的 CNCs 素材雖然具有良好的導電性質，唯其比表面積僅達 $250\text{--}300\text{ m}^2/\text{g}$ ，在 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 電解液中所測得比電容值約在 $30\text{--}50\text{ F/g}$ ，顯然是受到了比表面積的限制。在本文中將對所合成的 CNCs 素材以物理及化學改質的方法來進行改質處理並探討其於超級電容器的應用性。

活性碳是碳基材料中應用最廣泛、歷史最為悠久的材料之一，所以其合成方法與表面改質技術有許多的研究見諸文獻[13, 97-99]，可供 CNCs 改質處理的參考。基本上，改質至少包括了以下的四個目的：(1)改善碳基材料的導電性，降低其等效串聯內阻。(2)改善碳基材料的親水性，增加電解質離子的吸附與傳導。(3)降低碳基材料的雜質與灰分，改善電化學性能。(4)調整孔隙結構，增加比表面積，提昇電化學反應活性點。為了達到改質的目的而採行的方法大致可分為物理與化學方法，物理法係利用氧化性氣體與碳基材料反應，將其表面局部侵蝕或者將封閉的孔隙打開，藉以提高比表面積的方法，常使用的反應氣體有 CO_2 、 O_2 、水蒸氣和空氣等[13-14]；化學方法指以化學試劑如 HNO_3 、 HCl 、 NaOH 、 H_2O_2 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 及 ZnCl_2 為改質劑[71, 100-104]，於適當的溫度、反應時間與濃度配比條件下與多孔碳基材料進行化學反應達到提純、侵蝕碳材表面提高比表面積或者使碳材表面吸附-OH、-COOH 等親水性官能基以改善其親水性的目的。

5.2 實驗方法

5.2.1 CNCs 材料製備

CNCs 以 C_2H_2 和 O_2 混合氣體做為燃料，兩者流量分別控制於 2.0 L/min 及 0.7 L/min ，經點火引燃之後的燃燒狀態為缺氧氣氛。詳盡的合步驟於第三章或已於文獻資料[33, 89-90]中做闡述。初合成的 CNCs 材料之粒徑大小約在 $10\text{--}20\text{ nm}$ 範圍，BET 比表面積約在 $230\text{ m}^2/\text{g}$ 左右。.

5.2.2 CNCs 物理法改質

稱取 10 克之 CNCs 置於船型陶瓷載器中，將船型陶瓷載器推至石英管高溫爐中央位置關閉兩端的 endcap，自一端通入氮氣並自另外一端接引排氣到水浴容器中，待氮氣充滿高溫爐腔體內並自水浴容器冒出氣泡之後，以溫昇速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫到 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，當溫度到達 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之後關閉氮氣，改通入 CO_2 並控制流量為 0.6 SLM，持溫 2~8 小時。待持溫終了關閉加熱器電源，關閉 CO_2 改通入氮氣，待爐冷至室溫後取出樣品稱重，計算其重量變化。樣品以 CC-xH 來標記，x 表示在 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持溫時間。另外，再分別稱取 10 克之 CNCs 置於船型陶瓷載器中，將船型陶瓷載器推至石英管高溫爐中央位置封住端口，通入空氣並控制流量為 0.6 SLM，以溫昇速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升溫到 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。於 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持溫 5/10/15/20 分鐘。待持溫終了關閉加熱器電源，爐冷至室溫後取出樣品稱重，計算其重量變化。樣品以 CA-xm 來標記，x 表示在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持溫時間。

5.2.3 CNCs 化學法改質

以上下可分離之 500 ml 五口反應器盛裝 200 ml 之濃硝酸溶液，加入 1 克之 CNCs，蓋上五口反應器上蓋並加上冷凝管、溫度計及固定夾後置於 Hot Plate 上加熱至 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 並持溫 1~8 小時後關掉加熱器開關放置到室溫。酸洗後的奈米碳膠囊以去離子水重複清洗使 pH 值達 7.0 左右，以濾紙過濾再移到 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中置放隔夜乾燥，計算其重量變化。樣品以 CN-xH 來標記，x 表示在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 持溫時間。

5.2.4 CNCs 性質測量

CNCs 材料表面形貌及顯微結構分別採用掃描式顯微鏡 Hitachi S4800，穿透式顯微鏡 JEOL JEM-2010 來進行分析觀察。碳材的表面官能基則藉由 X-ray photoelectron spectroscope (Thermo Scientific K-Alpha) 來進行解析。碳材的 BET 比表面積及孔徑分佈與孔隙結構的分析使用低溫下之等溫氮氣吸/脫附來進行分析儀器為 Micromeritics ASAP 2010。電化學性能的分析採用 TCE 粉末電極，電化學性能分析採用 1 N H_2SO_4 溶液為電解質在 $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下進行，電化學反應槽為分別以 Pt/Ti 棒為輔助電極，Ag/AgCl 為參考電極的三極式反應裝置。電化學試驗的方法包括循環伏安 CV，定電流充放電 CRC 法，以及交流阻抗 EIS 法。所使用的儀器為 Solarton 1281B 恆電位/電流儀。在 CV 法中分別進行 5, 10, 20, 50, 和 100 mV/s 等不同掃描速率，以及 0-0.6, 0-0.8, 和 0-1 V 等不同工作電位區間的試驗。CRC 法則採充放電電流密度為 $\pm 1\text{ A/g}$ 的條件來進行充放電試驗。EIS 的分析是在開路電壓之下進行，交流訊號為振幅 10 mV 頻率範圍 0.1-20k Hz 之間，數據的分析採用 ZView® 分析軟體來進行。

5.3 結果討論

圖 5.1 為初合成的 CNCs 於 80%O₂+20%N₂ (air) 及 CO₂ 環境氣體下之 TGA 圖譜。由圖得知初合成的 CNCs 於 80%O₂+20%N₂ 環境氣體下，當溫度達 500 °C 以上時重量損失速率加快，表示碳材受到 O₂ 侵蝕發生分解反應，而在 CO₂ 環境氣體下則高於 900 °C 之後才有顯著的重量損失發生。因此，以 Air 及 CO₂ 做奈米碳膠囊的表面改質處理時反應溫度分別選擇在 550 °C 及 950 °C。

5.3.1 CNCs 物理改質法

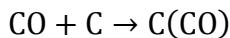
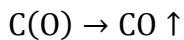
5.3.1.1 以 CO₂ 為改質劑

圖 5.2 說明 CNCs 置於密閉石英管高溫爐中，於 N₂ 氣體保護下控制溫昇速率 10 °C/min 由室溫昇高到 950 °C，達 950 °C 後改通入 0.6 L/min CO₂ 進行改質處理 2~8 小時之後所量得之 N₂ 吸-脫附等溫曲線，圖中說明以 CO₂ 改質之 CNCs 在不同的改質時間下其 N₂ 吸-脫附等溫曲線均呈現IV型的形態，高壓區段因為在中孔處發生了毛細冷凝，而展現出脫附遲滯現象。隨著改質時間的加長，氣體吸附量及遲滯迴圈大小有明顯增加的趨勢。此一結果說明，CNCs 的比表面積隨著改質時間的加長而顯著提高，且孔隙的發展是以中孔為主。此現象與活性碳在改質過程，孔隙的發展是以微孔為主大不相同，由孔徑分佈知其孔徑分佈大部份落於 20~100 Å 之間(圖 5.3)。

闡述各個樣品孔隙結構之重要參數列於表 5.1 中，由表 5.1 的數據說明隨著改質時間的增加 CNCs 的孔容積及比表面積均如預期呈現大幅度的提高，然而中巨孔佔總比表積的比率 S_{Ext} ratio 却呈現出先降後昇的有趣現象。這樣的結果說明以 CO₂ 做為 CNCs 的改質劑時，孔隙的發展是 CO₂ 侵蝕短膠囊狀的 CNCs 碳顆粒表層而產生許多微孔，隨著處理時間的延長整個的 CNCs 碳顆粒被完全分解而移除，以致於中巨孔的數量大幅度的增加。因此， CNCs 比表面積的大小以及孔隙結構即可藉由改質時間長短來做適當的控制，經過 8 小時的改質處理之後，不僅比表面積可高達 2019 m²/g，且中巨孔比表面積佔 92.6%。這樣的孔隙結構對於要求高比表面積以及帶電荷離子傳導容易之電雙層電容器材料來說是非常理想的材料。

圖 5.4(a)及圖 5.4(b)分別為初合成的 CNCs 以及 CC-2H 的 SEM 影像，由圖 5.4(a)可以看到短膠囊形狀的 CNCs 顆粒團聚情形，尤其在內部更為顯著。經以 CO₂ 做為改質劑於 950 °C 高溫處理後的 CC-2H 樣品，如圖 5.4(b)所顯現除了一次粒子的尺寸變小之外，顆粒團聚情形亦顯著減少，此一現象與孔隙結構分析的結果相吻合。經改質後的 CNCs 除了孔隙結構發生變化之外，表面的官能基團組

成也發生些許的變化，圖 5.5 為 CC-2H 樣品的 C_{1S} XPS 圖譜，圖中可以看出此一圖譜可以解析成由 6 個不同束縛能的波峰所組合而成，分別表示碳原子所處的環境。其中 C=C 表示兩個碳原子的鍵結為 sp₂ 結構，C-C 表示兩個碳原子的鍵結為 sp₃ 結構，aromatic ring 表示兩個碳原子間的 $\pi-\pi^*$ 鍵結，而 C-OH、C=O、及 COOH 則是碳原子表面的含氧官能基團，其相對應的束縛能分別是 284.5、285.1、286.2、287.5、289、和 291 eV [65, 70-71]。表 5.2 條列出初合成及在 950 °C CO₂ 環境中進行 1~8 小時改質的 CNCs 樣品 C_{1S} XPS 解析的結果。由表 5.2 的數據可以看出初合成的 CNCs，其 C-C 及 C=C 的鍵結比率隨著 CO₂ 處理時間的增長呈現出遞減的趨勢，比率由原來的 72.68% 降到 68.6%。而 C-OH 和 C=O 的比率則呈現出遞增的趨勢，分別由原來的 12.63% 提昇到 14.45%，以及由 3.0 增加到 5.0%。至於其它的鍵結則是大致維持著原來的比率，此一結果符合文獻 [105] 中對其可能的反應機制的說明：



此一反應機制說明碳與 CO₂ 的反應是一不可逆反應，CO₂ 在 950 °C 的高溫條件下侵蝕 C-C 及 C=C 的鍵結生成 CO，部份反應生成的 CO 吸附在碳的活性點上阻礙了反應的進行，於是在碳表面形成 C=O 鍵結。由於 CO₂ 侵蝕 C-C 及 C=C 鍵結，推測 CNCs 石墨結構中的(002)晶面將受到破壞。圖 5.6 為不同處理時間的樣品以 X 光繞射分析的結果，圖中可以明顯看到(002)晶面之波峰強度隨著處理時間的增長而降低的情形，驗證了上述的想法。

圖 5.7~11 是分別說明 as-synthesized CNCs、CC-2H、CC-4H、CC-6H 及 CC-8H 於 0.1N H₂SO₄ 溶液中的電化學性能試驗結果。圖 5.7 為前 10 min 的開路電位的變化曲線，圖中顯示初合成的 CNCs 樣品其開路電位值落於 0.225~0.275V 的範圍。經以 950 °C CO₂ 處理後，各個樣品的開路電位值往較低的方向偏移，大約落於 0.1~0.2 V 區間。隨著處理時間的增長，開路電位值呈現愈小的數值。這樣的結果說明，經過 CO₂ 改質處理之後碳材，其表面性質發生改變，以致於在硫酸溶液所形成的固-液界面性質產生差異，在開路電極值上呈現。Pakula 等[106]的研究發現碳材表面所含氧官能基的數量愈多則開路電位愈趨於正值，並意味著其發生還原反應的趨勢愈高，Cheng 等[103]的研究亦發現碳表面官能基的含量亦受處理溫度的直接影響，熱處理溫度愈高其含量愈少。由此可見，在 950 °C 的高溫條件之下，CNCs 處於 CO₂ 環境中時間愈長，其表面所含氧官能基的數量愈少、開路電位愈趨於負值是為相當合理的現象。

圖 5.8 所說明在電壓範圍 0~1 V 之間掃描速率 20 mV/s 時所得到的 CV 圖。圖中顯示出各個樣品的 CV 曲線形態相似，基本上維持著接近於理想電容器的矩形外觀，唯在 0.6V 以上出現了較為明顯的氧化電流，並在逆向掃描時低於 0.4V 之後出現與之相對應的還原電流。隨著 CO₂ 處理時間的加長，矩形的面積隨之顯著的增加。此一結果表示，經 CO₂ 處理的 CNCs 樣品，其比電容值獲得有效的

提昇，且處理的時間愈長，比電容值愈高並呼應比表面積的排序。在不同的電位掃描速率時依據所得到的 CV 曲線所計算的比電容值結果列於表 5.3 之中，在表 5.3 中也同時列出經 CO_2 處理的 CNCs 樣品，其重量損失以及 BET 比表面積的變化數據供比對。除此之外，也把掃描速率分別在 100 mV/s 與 5 mV/s 之下所計算得到的比電容值相除，以百分比 $b/a(\%)$ 來表示掃描速率提高時所造成比電容值降低的程度。從表 5.3 的數據得知，由 CV 曲線計算之比電容值會受到掃描速率的影響，掃描速率愈快時計算所得的比電容值愈低，並且在 CO_2 處理的時間愈長時愈為明顯，以此組樣品的 b/a 值約略在 $50\text{~}65\%$ 的範圍之內，這樣的結果說明帶電荷離子的擴散行為是影響電容性質的不可忽略因素。對同一個掃描速率而言，比電容值均呈現出 CO_2 處理的時間愈長比電容值愈高的趨勢，其變化趨勢與 BET 比表面積相吻合。初合成的 CNCs 比表面積僅有 $230 \text{ m}^2/\text{g}$ ，比電容值亦只有 $30\text{~}50 \text{ F/g}$ ，經過 CO_2 處理 8 小時之後比表面積提高到 $2019.3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，比電容值達到 200 F/g 以上。可見以 CO_2 處理 CNCs 的方法的確在比電容值或著 BET 比表面積的提昇都獲致長足的進展。雖然如此，值得注意的是 CNCs 的燒失量卻也大幅度的增加，處理 6 小時之後燒失量已超過了 50%。

圖 5.9 是另外一種固定電流進行充放電的電化學測試方法，實驗中是以碳材的重量為依據，以 $\pm 1 \text{ A/g}$ 的電流密度進行充放電。圖中顯示出與理想電容器所呈現等腰三角形的 $V-t$ 曲線略有不同，其原因即為摻雜了法拉第反應所造成的效果。計算比電容值與 iR drop 的數據詳列於表 5.4 中，表 5.4 的數據顯示所得到的比電容值數據與 CV 法所得相吻合。 iR drop 的數據與材料的串聯電阻有密切的關係，實驗的結果說明 CO_2 處理的時間愈長 iR drop 值有愈低的趨勢，也就是說在相同的充放電電流密度之下 CC-8H 樣品的電阻值最低。

圖 5.10 顯示在開路電位時以振幅 10mV 、頻率範圍 $0.1\text{~}10^5 \text{ Hz}$ 所測得的 Nyquist plot。圖中顯示出隨著頻率的改變出現三個明確的區域，在高頻的區域中可以觀察到被壓擠的半圓形曲線，隨後在中等頻率區間出現斜率約呈 45° 的直線，最終於低頻區為垂直於橫軸的直線。這三個特徵區域說明此組樣品之多孔性電極性質，離子擴散效應在整個反應中不可被忽略，及電極表面的不平整以及電極表面有寬廣的孔洞分佈的特性。由 Nyquist plot 圖形的觀察分析可知圖 3.8(b) 包含 R_S 、 CPE_P 、 R_{CT} 、 W 及 CPE_{EDL} 等元件之電路為一適當的等效電路，電路中之 R_S 可提供試樣、電解質與集電導體間的串聯電阻值訊息， CPE_P 、 R_{CT} 及 W 等元件可用以說明涉及法拉第電流反應的現象，而電雙層的電容效應則可以用 CPE_{EDL} 元件來解析。依據實驗數據進行模擬解析，發現實驗值與計算值能完全吻合。各樣品以等效電路進行模擬解析，所得到結果條列於表 5.5 中。由表中的數值可以看出本組各樣品的 R_S 值差異不大，顯示各試樣之串聯電阻值相近，從 CPE_P 與 CPE_{EDL} 兩個元件 T 值得知比電容主要是來自於電雙層效應， CPE_P 元件之 q 值為介於 $0.4\text{~}0.7$ 間的數值可見其為平面粗糙的多孔性電極，相同的特徵顯示於 W 元件的 q 值，至於 CPE_{EDL} 元件則都在 0.98 附近，顯示則其為較接近理想的平板電容器。 R_{CT} 元件提供各樣品間較為明顯的關聯性，數值顯示隨著 CO_2

處理時間的增長 R_{CT} 有逐漸降低的趨勢。根據等效電路中各元件參數的變化，推測碳材的比電容是來自於中孔表面的貢獻，而碳材中含官能基團的位置受到分子立體空間的阻礙，微孔位置受到孔徑的侷限，所以無論是進行法拉第反應或者離子的擴散均與理想狀態產生偏移，經以 CO_2 來進行表面改質時可能由於諸如中孔比率的提高等孔隙結構的改變而有所改善。

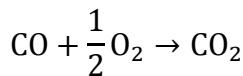
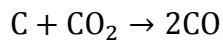
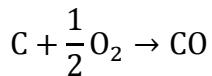
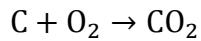
圖 5.11 是以虛部電容值(C'')對應頻率做出的 Bode 圖，最大虛部電容值 as-synthesized、CC-2H、CC-4H、CC-6H 及 CC-8H 樣品所對應之頻率分別是：0.448、0.2、0.224、0.2 及 0.159Hz。此一結果說明 CO_2 處理的結果微幅的降低了 CNCs 的功率密度，此結果與 CV 曲線計算比電容值時演算出的 $b/a(\%)$ (表 5.3) 趨勢一致，都是說明 CO_2 處理之後的 CNCs 在高功率放電的性能會受到微幅度的影響。

5.3.1.2 以 Air 為改質劑

圖 5.12 說明 CNCs 置於密閉石英管高溫爐中，於控制溫昇速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 由室溫昇高到 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，達 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 後通入 $0.6\text{ L}/\text{min}$ air 進行改質處理 5~20 分鐘之後所量得之 N_2 吸-脫附等溫曲線，圖中說明以空氣改質之 CNCs 在不同的改質時間下其 N_2 吸-脫附等溫曲線均呈現 IV 型的形態，高壓區段因為在中孔處發生了毛細冷凝，而展現出脫附遲滯現象。隨著改質時間的加長，氣體吸附量及遲滯迴圈大小在 5~15 分鐘有明顯增加的趨勢，但在 20 分鐘時則不再增加。圖 5.13 為孔徑分佈的變化，由圖可以看出經改質處理後的樣品於中孔區域的孔徑分佈有明顯提高的趨勢，說明各個樣品孔隙結構之重要參數列於表 5.6 中，由表 5.6 的數據說明，隨著改質時間的增加 CNCs 的孔容積及比表面積均如預期逐漸提高，然而中巨孔佔總比表積的比率 S_{Ext} ratio 也如同以 CO_2 處理時一樣地呈現出先降後昇的現象。可見以空氣做為 CNCs 的改質劑時，孔隙的發展模式應與 CO_2 相近。因此，CNCs 比表面積的大小以及孔隙結構同樣可藉由改質時間長短來做適當的控制。雖然以空氣為改質劑較之於 CO_2 有溫度較低及時間較的優點，但超過 20 分鐘之後卻無獲得更高的比表面積，最高也只能達到 $730\text{ m}^2/\text{g}$ 左右。此為以空氣為改質劑的一項缺點。雖然如此，但以 CA-20m 而言，其中巨孔比表面積亦佔 86.8% 的高比率，亦為理想的電容材料。

圖 5.14 為 CA-15m 的 SEM 影像，與圖 5.4(a)初合成之 CNCs 比較可以看到一次粒子的尺寸變小，短膠囊形狀的顆粒團聚情形也有減少的現象，此一現象與孔隙結構分析的結果相吻合。經改質後的 CNCs 除了孔隙結構發生變化之外，表面的官能基團組成也發生些許的變化，表 5.7 條列出初合成及在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ air 環境中進行 5~20 分鐘改質的 CNCs 樣品 C_{1s} XPS 解析的結果。由表 5.7 的數據可以看出初合成的 CNCs 其 C-C 及 C=C 的鍵結比率隨著 air 處理時間的增長呈現出遞減的趨勢由原來的 72.68% 降到 62.48%，而 C-OH、COOH、C=O 和 aromatic ring 的比例則呈現出遞增的趨勢分別由原來的 12.63% 提昇到 16.86%，5.04 提高到 7.64%，3.0 增加到 4.2%，以及 6.63 提高到 8.80。依據文獻[107-108]中對碳的

燃燒的反應機制：



可知碳與 O_2 的反應是 $C-C$ 及 $C=C$ 的鍵結在高溫條件被氧化生成了 CO 以及 CO_2 ，部份反應生成的 CO 或 CO_2 均有可能吸附在碳的活性點，於是在碳表面形成 $C=O$ 鍵結與 COO 的鍵結。圖 5.15 為不同處理時間的樣品以 X 光繞射分析的結果，圖中可以明顯看到(002)晶面及(100)晶面之波峰強度在隨著處理時間內並無明顯的改變，推測碳材顆粒在 O_2 的侵蝕下是整個的顆粒被氧化，而非如同 CO_2 侵蝕(002)晶面。

圖 5.16~20 是分別說明 as-synthesized CNCs、CA-5m、CA-10m、CA-15m 及 CA-20m 於 1N H_2SO_4 溶液中的電化學性能試驗結果。圖 5.16 為前 10 min 的開路電位的變化曲線，圖中顯示初合成的 CNCs 樣品其開路電位值落於 0.225~0.275V 的範圍，經以 550 °C air 處理後各個樣品的開路電位值往較正的電位值方向偏移，大約落於 0.3~0.35V 區間。隨著處理時間的增長，開路電位值呈現愈高的數值。這樣的結果說明，碳材表面所含氧官能基的數量愈多，並意味著其發生還原反應的趨勢愈高[106]。

圖 5.17 所說明在電壓範圍 0~1 V 之間掃描速率 20 mV/s 時所得到的 CV 圖。圖中顯示出各個樣品的 CV 曲線形態相似，基本上維持著接近於理想電容器的矩形外觀，唯在 0.4V 附近出現了較為明顯的氧化電流波峰，另外在超過 0.6V 之後也有較為明顯的氧化電流產生，並在逆向掃描時低於 0.25V 附近出現與之相對應的還原電流波峰。隨著 CO_2 處理時間的加長，除了矩形的面積隨之增加外，氧化還原對的波峰也愈趨明顯，但並沒有新的還原電流波峰出現，可見在 0.25V 處與 0.6V 以後所進行的氧化反應，其所生成的物質可能為相同的物質。此一結果表示，經 air 處理的 CNCs 樣品有較多的含氧官能基團，且其數量隨處理時間增加而增加，提高了偽電容的效應。當然，比表面積提高也促使比電容值因而增加。在不同的電位掃描速率時，依據所得到的 CV 曲線所計算的比電容值結果列於表 5.8 之中，在表 5.8 中也同時列出經 air 處理的 CNCs 樣品，其重量損失以及 BET 比表面積的變化數據供比對。除此之外，也把掃描速率分別在 100 mV/s 與 5 mV/s 之下所計算得到的比電容值相除，以百分比 $b/a(%)$ 來表示掃描速率提高時所造成比電容值降低的程度。從表 5.8 的數據得知，由 CV 曲線計算之比電容值會受到掃描速率的影響，掃描速率愈快時計算所得的比電容值愈低，並且在 air 處理的時間愈長時愈為明顯，以此組樣品的 b/a 值約略在 60% 附近，這樣的結果說明帶電荷離子的擴散行為是影響電容性質的不可忽略因素。對同一個掃描速率而言，比電容值均呈現出 air 處理的時間愈長比電容值愈高的趨勢，其變化趨勢與 BET

比表面積相吻合。初合成的 CNCs 比表面積僅有 $230 \text{ m}^2/\text{g}$ ，比電容值亦只有 $30\sim50 \text{ F/g}$ ，經過 air 處理 15 分鐘時達到最高值 $852.93 \text{ m}^2/\text{g}$ ，比電容值達到 110 F/g 以上。可見以 air 處理 CNCs 的方法的確在比電容值或著 BET 比表面積的提昇都獲致長足的進展。雖然如此，但值得注意的是 CNCs 的燒失量卻也大幅度的增加，處理 15 分鐘之後燒失量已超過了 50%。

圖 5.18 是固定電流進行充放電的電化學測試方法，實驗中是以碳材的重量為依據，以 $\pm 1 \text{ A/g}$ 的電流密度進行充放電。圖中顯示出與理想電容器所呈現等腰三角形的 V-t 曲線略有不同，其原因即為摻雜了法拉第反應所造成的結果。計算比電容值與 iR drop 的數據詳列於表 5.9 中，表 5.9 的數據顯示與 CV 法所得的結果相吻合。iR drop 的數據與材料的串聯電阻有密切的關係，實驗的結果說明 air 處理的時間愈長 iR drop 值有愈低的趨勢，在相同的充放電電流密度之下 CA-20m 樣品的電阻值最低。

圖 5.19 顯示在開路電位時以振幅 10 mV 、頻率範圍 $0.1\sim10^5 \text{ Hz}$ 所測得的 Nyquist plot。圖中顯示出隨著頻率的改變出現三個明確的區域，在高頻的區域中可以觀察到被壓擠的半圓形曲線，隨後在中等頻率區間出現斜率約呈 45° 的直線，最終於低頻區為垂直於橫軸的直線。這三個特徵區域說明此組樣品之多孔性電極性質，離子擴散效應在整個反應中不可被忽略，及電極表面的不平整以及電極表面有寬廣的孔洞分佈的特性。由 Nyquist plot 圖形的觀察分析可知圖 3.8(b)包含 R_s 、 CPE_p 、 R_{CT} 、 W 及 CPE_{EDL} 等元件之電路為一適當的等效電路，電路中之 R_s 可提供試樣、電解質與集電導體間的串聯電阻值訊息， CPE_p 、 R_{CT} 及 W 等元件可用以說明涉及法拉第電流反應的現象，而電雙層的電容效應則可以用 CPE_{EDL} 元件來解析。依據實驗數據進行模擬解析，發現實驗值與計算值能完全吻合。各樣品以等效電路進行模擬解析，所得到結果條列於表 5.10 中。由表中的數值可以看出本組各樣品的 R_s 值差異不大，顯示各試樣之串聯電阻值相近，從 CPE_p 與 CPE_{EDL} 兩個元件 T 值得知比電容主要是來自於電雙層效應， CPE_p 元件之 T 值並未如預期的有隨著處理時間加長而增加的趨勢，推測應是 EIS 的 DC 電壓值是設定於開路電位所致， CPE_p 元件之 q 值為介於 $0.4\sim0.6$ 間的數值可見其為平面粗糙的多孔性電極，相同的特徵顯示於 W 元件的 q 值，至於 CPE_{EDL} 元件則都在 0.90 附近，顯示則其為較接近理想的平板電容器。隨著 air 處理時間的增長 CPE_p - T 及 R_{CT} 、兩項參數有逐漸降低的趨勢，其它的參數沒有明顯的趨勢，大致上都差異不大。根據等效電路中各元件參數的變化，推測碳材的比電容是來自於中孔表面的貢獻，而碳材中含官能基團的位置受到分子立體空間的阻礙，微孔位置受到孔徑的侷限，所以無論是進行法拉第反應或者離子的擴散均與理想狀態產生偏移，經以 air 來進行表面改質時可能由於諸如中孔比率的提高等孔隙結構的改變而有所改善，但受到表面含氧官能基團增加的影響其改善的效果不如 CO_2 。

圖 5.20 是以虛部電容值(C'')對應頻率做出的 Bode 圖，as-synthesized、CA-5m 的最大虛部電容值所對應之頻率分別是： 0.448 、 0.1416 ，CA-10m、CA-15m 及

CA-20m 樣品則低於 0.1Hz。此一結果說明 air 處理的結果微幅的降低了 CNCs 的功率密度，此結果與 CV 曲線計算比電容值時演算出的 $b/a(\%)$ (表 5.8)趨勢一致，都是說明 air 處理之後的 CNCs 在高功率放電的性能會受到微幅度的影響。

5.3.2 CNCs 化學改質法

圖 5.21 說明 CNCs 與濃硝酸溶液均勻混合後昇溫到 90 °C 進行改質處理 2~8 小時之後的樣品，測量所得之 N_2 吸-脫附等溫曲線，圖中說明以 HNO_3 改質之 CNCs 在不同的改質時間下其 N_2 吸-脫附等溫曲線均呈現IV型的形態，高壓區段因為在中孔處發生了毛細冷凝，而展現出脫附遲滯現象。經改質的碳材其氣體吸附量較之初合成的 CNCs 素材略有提昇，但隨著改質時間的加長並無明顯的改變，此一結果說明 CNCs 的比表面積並不會有太大的變化。圖 5.22 為此組樣品的孔徑分佈，由圖知以濃硝酸做為改質劑時 CNCs 的孔徑的變化分成三個區域，在低於 25 Å 範圍的孔徑有隨反應時間長而增加的現象，但在 25~90 Å 的範圍的分佈則有減少現象。此外，在大於 90 Å 的孔徑分佈隨著處理時間的加長除了 CN-2H 其它樣品並無太大的差異。表 5.11 列出此組各個樣品孔隙結構之重要參數，由表 5.11 的數據說明以濃硝酸做為改質劑經 2~8 小時的處理，使得 CNCs 的孔容積及比表面積微幅提高，幅度約 25%。隨著改質時間的增加對孔隙結構並無顯著的改變，中巨孔佔總比表積的比率 $S_{ext} ratio$ 有降低的現象。這樣的結果說明以濃硝酸做為改質劑對於 CNCs 的孔隙調整不容易，也難以有效提昇其比表面積。

圖 5.23 為 CN-2H 的 SEM 影像，與圖 5.4(a)初合成之 CNCs 比較可以看到一次粒子的尺寸變化不大，短膠囊形狀的顆粒團聚情形略有減少的現象，此一現象與孔隙結構分析的結果相吻合，比表面積改變量很少。經改質後的 CNCs 孔隙結構變化不大，但表面的官能基團組成發生較大的變化，表 5.12 條列出初合成及在 90 °C 濃硝酸進行 2~8 小時改質的 CNCs 樣品 C_{1s} XPS 解析的結果。由表 5.12 的數據可以看出初合成的 CNCs 其 C-C、C=C 及 aromatic ring 的鍵結比率隨著 HNO_3 處理時間的增長均呈現出遞減的趨勢，而 C-OH、COOH 和 C=O 的比例則呈現出遞增的趨勢。此一結果說明， HNO_3 在 90 °C 的溫度之下已足夠具有侵蝕 CNCs C-C、C=C 及 aromatic ring 等結構鍵結的能力。卻也在侵蝕過程中使得表面含氧官能基發生變化，其中 C-OH 和 C=O 呈現明顯的增加的趨勢，而 COOH 的含量顯示微量的降低。依據 Nian 等人[71]對於以 HNO_3 處理活性碳的研究，他們認為碳表面的含氧官能基對於比電容的效益並不相同，例如 C-OH 和 C=O 官能基被認為可以提昇碳材料的比電容值，但 COOH 官能基的存在反而有害，據此推斷以 HNO_3 來進行 CNCs 的改質處理對於其比電容質的增加應有所助益。

圖 5.24 為不同處理時間的樣品以 X 光繞射分析的結果，圖中可以明顯看到以 HNO_3 處理後(002)晶面及(100)晶面之波峰半高寬縮小波形較為陡峭，隨著處

理時間增長無更明顯的改變，推測以 HNO_3 處理侵蝕部份結晶性較差的碳材，使碳材的結晶性提昇。

圖 5.25~29 是分別說明 as-synthesized CNCs、CN-2H、CN-4H、CN-6H 及 CN-8H 於 0.1N H_2SO_4 溶液中的電化學性能試驗結果。圖 5.25 為前 10 min 的開路電位的變化曲線，圖中顯示初合成的 CNCs 樣品其開路電位值落於 0.225~0.275V 的範圍，經以 90 °C HNO_3 處理後各個樣品的開路電位值往較正的電位值方向偏移。隨著處理時間的增長，開路電位值呈現出不穩定的變化趨勢，但大約落於 0.5~0.6V 區間。可見，碳材表面所含氧官能基的數量應高出合成的 CNCs 許多，並意味著其具有發生還原反應的高趨勢[106]。

圖 5.26 所說明在電壓範圍 0~1 V 之間掃描速率 20 mV/s 時所得到的 CV 圖。圖中顯示出各個樣品的 CV 曲線形態相似，但與理想電容器的矩形外觀有較大的偏差，主要是在 0.5V 附近出現了相當明顯的氧化電流波峰，在逆向掃描時低於 0.25V 附近出現與之相對應的還原電流波峰。與初合成的 CNCs 比較，在超過 0.6V 之後的氧化電流已不再出現。隨著 HNO_3 處理時間的加長，內部矩形的面積幾乎沒有改變，但氧化還原對的波峰愈趨明顯。此一結果表示，經 HNO_3 處理的 CNCs 樣品有較多的含氧官能基團，且其數量隨處理時間增加而增加，提高了偽電容的效應。在不同的電位掃描速率時依據所得到的 CV 曲線所計算的比電容值結果列於表 5.13 之中，在表 5.13 中也同時列出經 HNO_3 處理的 CNCs 樣品，其重量損失以及 BET 比表面積的變化數據供比對。除此之外，也把掃描速率分別在 100 mV/s 與 5 mV/s 之下所計算得到的比電容值相除，以百分比 $b/a(\%)$ 來表示掃描速率提高時所造成比電容值降低的程度。從表 5.13 的數據得知，由 CV 曲線計算之比電容值會受到掃描速率的影響，掃描速率愈快時計算所得的比電容值愈低，並且在 HNO_3 處理的時間愈長時愈為明顯，CN-8H 樣品甚至低於 40%，這樣的結果說明帶電荷離子的擴散行為是影響電容性質的不可忽略因素。對同一個掃描速率而言，比電容值均呈現出 HNO_3 處理的時間愈長比電容值愈高的趨勢。初合成的 CNCs 比表面積僅有 $230 \text{ m}^2/\text{g}$ ，比電容值亦只有 $30\sim50 \text{ F/g}$ ，經過 HNO_3 處理比表面積增加不多，但比電容值達到 100 F/g 以上。可見以 HNO_3 處理 CNCs 造成比電容值提高的主要原因並非來自於 BET 比表面積的提昇，而是偽電容效應的提高。

圖 5.27 是固定電流進行充放電的電化學測試方法，實驗中是以碳材的重量為依據，以 $\pm 1 \text{ A/g}$ 的電流密度進行充放電。圖中顯示出與理想電容器所呈現等腰三角形的 V-t 曲線有較大的偏差出現，底部呈現出支撐平台的現象，其原因即為摻雜了法拉第反應所造成的結果。計算比電容值與 iR drop 的數據詳列於表 5.14 中，表 5.14 的數據顯示與 CV 法所得的結果相吻合。iR drop 的數據與材料的串聯電阻有密切的關係，實驗的結果說明 HNO_3 處理的時間愈長 iR drop 值有愈高的趨勢。

圖 5.28 顯示在開路電位時以振幅 10 mV 、頻率範圍 $0.1\sim10^5 \text{ Hz}$ 所測得的 Nyquist plot。圖中顯示出隨著頻率的改變出現三個明確的區域，在高頻的區域中

可以觀察到被壓擠的半圓形曲線，圖中可看出改質處理後的樣品其半圓形半徑明顯變大，隨後在中等頻率區間出現斜率約呈 45° 的直線，最終於低頻區為垂直於橫軸的直線。這三個特徵區域說明此組樣品之多孔性電極性質，法拉第反應的阻值趨於明顯，離子擴散效應在整個反應中不可被忽略，以及電極表面的不平整以及電極表面有寬廣的孔洞分佈的特性。由 Nyquist plot 圖形的觀察分析可知圖 3.8(b)包含 R_S 、 CPE_P 、 R_{CT} 、 W 及 CPE_{EDL} 等元件之電路為一適當的等效電路，電路中之 R_S 可提供試樣、電解質與集電導體間的串聯電阻值訊息， CPE_P 、 R_{CT} 及 W 等元件可用以說明在開路電位時試樣所涉及之法拉第電流反應現象，而電雙層的電容效應則可以用 CPE_{EDL} 元件來解析。依據實驗數據進行模擬解析，發現實驗值與計算值能完全吻合。各樣品以等效電路進行模擬解析，所得到結果條列於表 5.15 中。由表中的數值可以看出改質處理後的樣品，其 R_S 值顯著提高，顯示這些試樣之串聯電阻值提高了。從 CPE_P 與 CPE_{EDL} 兩個元件 T 值得知比電容主要是來自於電雙層效應且隨著 HNO_3 處理時間的增長有逐漸增加的趨勢， CPE_P 元件之 T 值並未如預期的有隨著處理時間加長而增加的趨勢，推測應是 EIS 的 DC 電壓值是設定於開路電位所致， CPE_P 元件之 q 值為介於 0.4~0.6 間的數值可見其為平面粗糙的多孔性電極，相同的特徵顯示於 W 元件的 q 值其數值更小，至於 CPE_{EDL} 元件則都在 0.90 附近，顯示則其為較接近理想的平板電容器。隨著 HNO_3 處理時間的增長 R_{CT} 有逐漸增加的趨勢，意味著法拉第反應阻抗提高。其它的參數沒有明顯的規格性出現，大致上都差異不大。根據等效電路中各元件參數的變化，推測碳材的比電容是來自於中孔表面的貢獻，而碳材中含官能基團的位置受到分子立體空間的阻礙，微孔位置受到孔徑的侷限，所以無論是進行法拉第反應或者離子的擴散均與理想狀態產生偏移，經以 HNO_3 來進行表面改質時可能難以對孔隙結構有所改善，主要在於偽電容效應的提高。

圖 5.29 是以虛部電容值(C'')對應頻率做出的 Bode 圖，由圖看出經改質的樣品其最大虛部電容值所對應之頻率均低於 0.1Hz。此一結果說明 HNO_3 處理的結果由於偽電容效應增加了比電容值，但卻不利於高功率放電的性能。

5.4 結論

初合成之 CNCs 採用物理法的高溫氣體氧化法及化學的酸蝕法進行表面改質，利用 TGA 分析得知於 $80\%O_2+20\%N_2$ 環境氣體下溫度高於 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 時樣品重量損失速率加快，表示碳材受到 O_2 侵蝕發生分解反應，而在 CO_2 環境氣體下則高於 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 之後才有顯著的重量損失發生，空氣與 CO_2 氧化法的反應溫度分別於 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 及 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 。以 CO_2 為改質劑時對於 CNCs 的性質所產生的影響是：

1. 比表面積隨著改質時間的加長而顯著提高，且孔隙的發展是以中孔為主，此現象與一般活性碳在改質過程，孔隙的發展是以微孔為主大不相同。經過 8 小時的改質處理之後，不僅比表面積可高達 $2019\text{ m}^2/\text{g}$ ，且中巨孔比表面積佔 92.6%。這樣的孔隙結構對於要求高比表面積以及帶電荷離子傳導容易之電雙

層電容器材料來說是非常理想的材料。

2. CNCs 除了孔隙結構發生變化之外，表面的官能基團組成也發生些許的變化，C-OH、C=O、及 COOH 則是碳原子表面的含氧官能基團。隨著反應時間的增加 C-OH 和 C=O 的比例則呈現出遞增的趨勢分別由原來的 12.63% 提昇到 14.45%，以及 3.0 增加到 5.0%，COOH 則大致維持著原來的比率。
3. 初合成的 CNCs 樣品其開路電位值落於 0.225~0.275V 的範圍，經以 950 °C CO₂ 處理後各個樣品的開路電位值往較低的電位值方向偏移，大約落於 0.1~0.2V 區間。隨著處理時間的增長，開路電位值呈現愈小的數值，可能原因是其表面所含氧官能基的總量減少所致。
4. 經 CO₂ 處理的 CNCs 樣品其比電容值獲得有效的提昇，經過 CO₂ 處理 8 小時之後，比電容值達到 200F/g 以上。雖然如此，但值得注意的是 CNCs 的燒失量卻也大幅度的增加，處理 6 小時之後燒失量已超過了 50%，處理的時間愈長，比電容值愈高並呼應比表面積的排序。
5. 交流阻抗法的 Nyquist 圖顯示出隨著頻率的改變出現三個明確的區域，在高頻的區域中可以觀察到被壓擠的半圓形曲線，隨後在中等頻率區間出現斜率約呈 45°的直線，最終於低頻區為垂直於橫軸的直線。這三個特徵區域說明此組樣品之多孔性電極性質，離子擴散效應在整個反應中不可被忽略，及電極表面的不平整以及電極表面有寬廣的孔洞分佈的特性。Bode 圖顯示 CNCs 以 CO₂ 處理的結果微幅的降低了 CNCs 的功率密度，此結果與 CV 曲線計算比電容值時演算出的 b/a(%)一致。

以 air 為改質劑對於 CNCs 的性質所產生的影響是：

1. 隨著改質時間的增加 CNCs 的孔容積及比表面積均如預期逐漸提高，然而中巨孔佔總比表積的比率呈現出先降後昇的現象。以空氣做為 CNCs 的改質劑時，孔隙的發展模式應與 CO₂ 相近。雖然以空氣為改質劑較之於 CO₂ 有溫度較低及時間較的優點，但超過 20 分鐘之後卻無獲得更高的比表面積，最高也只能達到 730 m²/g 左右。
2. CNCs 除了孔隙結構發生變化之外，表面的官能基團組成也發生些許的變化，隨著反應時間的增加 C-OH、COOH 和 C=O 的比例則呈現出遞增的趨勢分別由原來的 12.63% 提昇到 16.86%，5.04 提高到 7.64%。
3. 不同處理時間的樣品以 X 光繞射分析的結果，圖中可以明顯看到(002)晶面及(100)晶面之波峰強度在隨著處理時間內並無明顯的改變，推測碳材顆粒在 O₂ 的侵蝕下是整個的顆粒被氧化，而非如同 CO₂ 侵蝕(002)晶面。
4. 經以 550 °C air 處理後各個樣品的開路電位值往較正的電位值方向偏移，大約落於 0.3~0.35V 區間。隨著處理時間的增長，開路電位值呈現愈高的數值。這樣的結果說明，碳材表面所含氧官能基的數量愈多。
5. 經過 air 處理 15 分鐘時達到最高值 852.9 3 m²/g，比電容值達到 110 F/g 以上。可見以 air 處理 CNCs 的方法的確在比電容值或著 BET 比表面積的提昇都獲致長足的進展。雖然如此，但值得注意的是 CNCs 的燒失量卻也大幅度的增

加，處理 15 分鐘之後燒失量也已超過了 50%。

6. 根據等效電路中各元件參數的變化，推測碳材的比電容是來自於中孔表面的貢獻，而碳材中含官能基團的位置受到分子立體空間的阻礙，微孔位置受到孔徑的侷限，所以無論是進行法拉第反應或者離子的擴散均與理想狀態產生偏移，經以 air 來進行表面改質時可能由於諸如中孔比率的提高等孔隙結構的改變而有所改善，但受到表面含氧官能基團增加的影響其改善的效果不如 CO_2 。Bode 圖顯示 CNCs 以 air 處理的結果微幅的降低了 CNCs 的功率密度，此結果與 CV 曲線計算比電容值時演算出的 $b/a(\%)$ 一致。

以濃硝酸溶液為改質劑時對於 CNCs 的性質所產生的影響是：

1. 隨著改質時間的增加對孔隙結構並無顯著的改變，中巨孔佔總比表積的比率有降低的現象，說明以濃硝酸做為改質劑對於 CNCs 的孔隙調整並不容易，也難以有效提昇其比表面積
2. 經改質後的 CNCs 孔隙結構變化不大，但表面的官能基團組成發生較大的變化。 HNO_3 在 90°C 的溫度之下已足夠具有侵蝕 CNCs C-C、C=C 及 aromatic ring 等結構鍵結的能力。卻也在侵蝕過程中使得表面含氧官能基發生變化，其中 C-OH 和 C=O 呈現明顯的增加的趨勢，而 COOH 的含量顯示微量的降低。
3. 不同處理時間的樣品以 X 光繞射分析的結果，可以明顯看到以 HNO_3 處理後 (002) 晶面及 (100) 晶面之波峰半高寬縮小波形較為陡峭，隨著處理時間增長無更明顯的改變，推測以 HNO_3 處理侵蝕部份結晶性較差的碳材，使碳材的結晶性提昇。
4. 經以 90°C HNO_3 處理後各個樣品的開路電位值往較正的電位值方向偏移。隨著處理時間的增長，開路電位值呈現出不穩定的變化趨勢，但大約落於 $0.5\sim0.6\text{V}$ 區間。可見，碳材表面所含氧官能基的數量應高出合成的 CNCs 許多，並意味著其具有發生還原反應的高趨勢。
5. 經過 HNO_3 處理比表面積增加不多，但比電容值達到 100F/g 以上。可見以 HNO_3 處理 CNCs 造成比電容值提高的主要原因並非來自於 BET 比表面積的提昇，而是偽電容效應的提高。
6. 由等效電路之解析發現，隨著 HNO_3 處理時間的增長 R_{CT} 有逐漸增加的趨勢，意味著法拉第反應阻抗提高。其它的參數沒有明顯的規格性出現，大致上都差異不大。根據等效電路中各元件參數的變化，推測碳材的比電容是來自於中孔表面的貢獻，而碳材中含官能基團的位置受到分子立體空間的阻礙，微孔位置受到孔徑的侷限，所以無論是進行法拉第反應或者離子的擴散均與理想狀態產生偏移，經以 HNO_3 來進行表面改質時可能難以對孔隙結構有所改善，主要在於偽電容效應的提高。Bode 圖顯示以 HNO_3 處理的結果由於偽電容效應增加了比電容值，但卻不利於高功率放電的性能。

表 5.1 以 CO_2 改質之 CNCs 樣品的孔隙結構參數

	as-synthesized	CC-2H	CC-4H	CC-6H	CC-8H
$V_{\text{Pore}} (\text{cm}^3/\text{g})$	0.412	0.9	1.062	1.636	3.188
$V_{\text{Micro}} (\text{cm}^3/\text{g})$	0.022	0.129	0.082	0.048	0.053
$S_{\text{BET}}^1 (\text{m}^2/\text{g})$	227.4	735.0	959.0	1328.7	2019.3
$S_{\text{Micro}} (\text{m}^2/\text{g})$	49.8	284.2	193.2	130.0	149.5
$S_{\text{Ext}}^2 (\text{m}^2/\text{g})$	177.6	451.1	766.2	1198.7	1869.8
$D_p (\text{\AA})$	72.5	49.1	44.3	49.3	63.1
$S_{\text{Ext}} \text{ ratio}^3 (\%)$	78.1	61.4	79.9	90.2	92.6

¹ $S_{\text{BET}} = S_{\text{Micro}} + S_{\text{Ex}}$

² S_{Ext} is the surface area including mesopores and macropores

³ $S_{\text{Ext}} \text{ ratio} = S_{\text{Ext}}/S_{\text{BET}}$

表 5.2 以 CO_2 改質之 CNCs 樣品所含官能基 C=C, C-C, C-OH, COOH, C=O, and aromatic ring 之波峰面積比率

	as-synthesized	CC-2H	CC-4H	CC-6H	CC-8H
C-C& C=C	72.68	70.46	70.38	68.60	66.51
C-OH	12.63	13.57	13.78	14.45	15.88
COOH	5.04	5.36	5.18	5.80	5.50
C=O	3.02	2.97	3.03	4.00	5.09
Aromatic ring	6.63	7.63	7.62	7.14	7.00

表 5.3 以 CO_2 改質之 CNCs 樣品，由不同掃描速率下所得到的 CV 圖計算所得比電容值

mV/s	as-synthesized	CC-2H	CC-4H	CC-6H	CC-8H
5 ^(a)	49.4	95.6	120.3	144.4	225.0
10	46.1	87.9	109.6	132.0	203.4
20	42.7	79.4	99.1	119.9	179.8
50	36.8	67.4	83.6	99.9	145.1
100 ^(b)	31.2	57.7	70.2	84.9	117.5
b/a(%)	63.3	60.3	58.4	58.8	52.2
loss (wt%)	-	23.7	48.1	55.1	86.4
S_{BET}	227.4	735.3	959.4	1328.7	2019.3

表 5.4 以 CO_2 改質之 CNCs 樣品以 $\pm 1 \text{ A/g}$ 的恆電流充放電測試所得比電容值與 iR drop 等數值

	as-synthesized	CC-2H	CC-4H	CC-6H	CC-8H
Q (coulomb)	41.8	87.9	114.1	142.9	235.2
E^+ (V)	1	1	1	1	1
E^- (V)	0.967	0.976	0.975	0.979	0.989
iR drop (mV)	33	24	25	21	11
C_s (F/g)	43.2	90.0	117.1	145.9	237.9

表 5.5 以 CO_2 改質之 CNCs 樣品的於開路電壓下交流阻抗圖之參數表

	as-synthesized	CC-2H	CC-4H	CC-6H	CC-8H
R_s (Ω/g)	0.0010	0.0015	0.0014	0.0013	0.0018
CPE_p	T (F/g)	1.63	1.25	0.36	0.73
	q	0.44	0.54	0.70	0.66
R_{CT} (Ω/g)	0.0122	0.0085	0.0052	0.0044	0.0037
W	R (Ω/g)	0.0091	0.0049	0.0034	0.0043
	T (F/g)	0.26	0.28	0.35	0.26
	q	0.50	0.51	0.50	0.46
CPE_{EDL}	T (F/g)	30.7	53.49	64.1	76.04
	q	0.98	0.98	0.98	0.99
					0.97

表 5.6 以空氣改質之 CNCs 樣品的孔隙結構參數

	as-synthesized	CA-5m	CA-10m	CA-15m	CA-20m
V_{Pore} (cm^3/g)	0.412	0.843	0.973	1.234	1.273
V_{Micro} (cm^3/g)	0.022	0.077	0.079	0.068	0.045
S_{BET}^1 (m^2/g)	227.4	596.3	716.9	852.9	840.1
S_{Micro} (m^2/g)	49.8	172.1	180.0	158.3	111.1
S_{Ext}^2 (m^2/g)	177.6	424.2	536.9	694.6	729.0
D_p (\AA)	72.5	56.5	54.3	57.9	60.6
S_{Ext} ratio ³ (%)	78.1	71.1	74.9	81.4	86.8

表 5.7 以空氣改質之 CNCs 樣品所含官能基 C=C, C-C, C-OH, COOH, C=O, and aromatic ring 之波峰面積比率

	as-synthesized	CA-5m	CA-10m	CA-15m	CA-20m
C=C	6.76	6.05	5.99	4.68	4.46
C-C	65.92	64.94	60.15	59.72	58.02
C-C& C=C	72.68	70.99	66.14	64.40	62.48
C-OH	12.63	13.12	15.50	16.21	16.86
COOH	5.04	5.94	6.36	7.04	7.64
C=O	3.02	2.71	3.71	3.70	4.20
Aromatic ring	6.63	7.24	8.28	8.65	8.80

表 5.8 以空氣改質之 CNCs 樣品，由不同掃描速率下所得到的 CV 圖計算所得比電容值

mV/s	as-sythesized	CA-5m	CA-10m	CA-15m	CA-20m
5 ^(a)	49.4	75.2	99.7	110.8	118.6
10	46.1	70.4	94.3	104.9	113.0
20	42.7	65.6	88.2	98.6	106.8
50	36.8	56.7	76.0	84.9	93.2
100 ^(b)	31.2	47.3	62.9	66.5	72.4
b/a(%)	63.3	62.9	63.1	60.0	61.0
loss(wt%)	-	20.2	36.1	54.8	61.3
S_{BET}	227.4	596.3	716.9	852.9	840.1

表 5.9 以空氣改質之 CNCs 樣品以 ± 1 A/g 的恆電流充放電測試所得比電容值與 iR drop 等數值

	as-sythesized	CA-5m	CA-10m	CA-15m	CA-20m
Q (coulomb)	41.8	67.9	93.8	105.8	114.4
E^+ (V)	1	1	1	1	1
E^- (V)	0.967	0.974	0.970	0.972	0.975
iR drop(mV)	33	26	30	28	25
C_s (F/g)	43.2	69.7	96.7	108.9	117.3

表 5.10 以空氣改質之 CNCs 樣品的於開路電壓下交流阻抗圖之參數表

	as-synthesized	CA-5m	CA-10m	CA-15m	CA-20m
$R_S (\Omega/g)$	0.0010	0.0016	0.0021	0.0013	0.0017
CPE_P	$T (F/g)$	1.63	1.25	0.50	0.28
	q	0.44	0.50	0.57	0.59
$R_{CT} (\Omega/g)$	0.0122	0.0109	0.0088	0.0076	0.0083
W	$R (\Omega/g)$	0.0091	0.0053	0.0049	0.0063
	$T (F/g)$	0.26	0.44	0.55	0.63
	q	0.50	0.60	0.59	0.55
CPE_{EDL}	$T (F/g)$	30.70	48.89	62.72	73.23
	q	0.98	0.94	0.92	0.91

表 5.11 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品的孔隙結構參數

	as-synthesized	CN-2H	CN-4H	CN-6H	CN-8H
$V_{Pore} (cm^3/g)$	0.412	0.53	0.46	0.43	0.42
$V_{Micro} (cm^3/g)$	0.022	0.043	0.046	0.046	0.043
$S_{BET}^1 (m^2/g)$	227.4	284.4	295.5	297.1	292.5
$S_{Micro} (m^2/g)$	49.8	95.6	102.7	103.4	95.8
$S_{Ext}^2 (m^2/g)$	177.6	188.8	192.8	193.7	196.8
$D_P (\text{\AA})$	72.5	74.13	62.6	57.6	57.3
$S_{Ext} \text{ ratio}^3 (%)$	78.1	66.4	65.3	65.2	67.3

表 5.12 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品所含官能基 C=C, C-C, C-OH, COOH, C=O, and aromatic ring 之波峰面積比率

	as-synthesized	CN-2H	CN-4H	CN-6H	CN-8H
C-C& C=C	72.68	67.43	65.3	64.49	63.81
C-OH	12.63	16.29	18.02	19.03	19.24
COOH	5.04	4.19	3.5	3.61	3.26
C=O	3.02	6.6	8.05	8.94	8.76
Aromatic ring	6.63	5.49	5.12	3.94	4.93

表 5.13 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品，由不同掃描速率下所得到的 CV 圖計算所得比電容值

mV/s	As-synthesized	CN-2H	CN-4H	CN-6H	CN-8H
5 ^(a)	49.4	77.6	80.3	87.4	101.0
10	46.1	72.4	74.7	80.9	93.3
20	42.7	66.7	67.6	73.4	82.4
50	36.8	54.5	53.0	53.8	59.8
100 ^(b)	31.2	41.5	36.6	39.0	39.6
a/b(%)	63.3	53.5	45.6	44.6	39.3
loss(wt%)	-	5.6	3.7	2.6	1.1
S_{BET}	227.4	284.4	295.5	297.1	292.5

表 5.14 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品以 $\pm 1 \text{ A/g}$ 的恆電流充放電測試所得比電容值與 iR drop 等數值

	as -synthesized	CN-2H	CN-4H	CN-6H	CN-8H
Q (coulomb)	41.8	69.4	72.4	79.6	92.7
E^+ (V)	1	1	1	1	1
E^- (V)	0.967	0.955	0.941	0.940	0.930
iR drop(mV)	33	45	59	60	70
C_s (F/g)	43.2	72.7	77.0	84.6	99.7

表 5.15 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品的於開路電壓下交流阻抗圖之參數表

	as-synthesized	CNCs-N2	CNCs-N4	CNCs-N6	CNCs-N8
R_s (Ω/g)	0.0010	0.0029	0.0034	0.0029	0.0028
CPE_p	T (F/g)	1.63	0.25	0.12	0.10
	q	0.44	0.61	0.67	0.64
R_{CT} (Ω/g)	0.0122	0.0220	0.0260	0.0270	0.0280
W	R (Ω/g)	0.0091	0.0012	0.0052	0.0067
	T (F/g)	0.26	0.58	0.69	0.41
	q	0.50	0.57	0.21	0.31
CPE_{EDL}	T (F/g)	30.70	53.97	61.33	67.99
	q	0.98	0.89	0.92	0.96

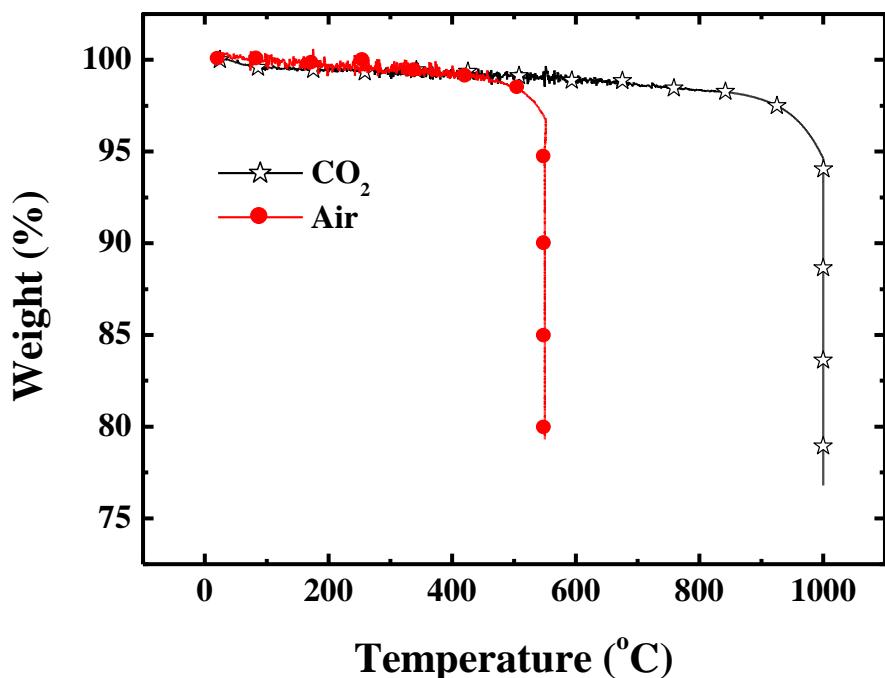


圖 5.1 初合成的 CNCs 於 80% O₂+20% N₂ (air) 及 CO₂ 環境氣體下之 TGA 圖譜

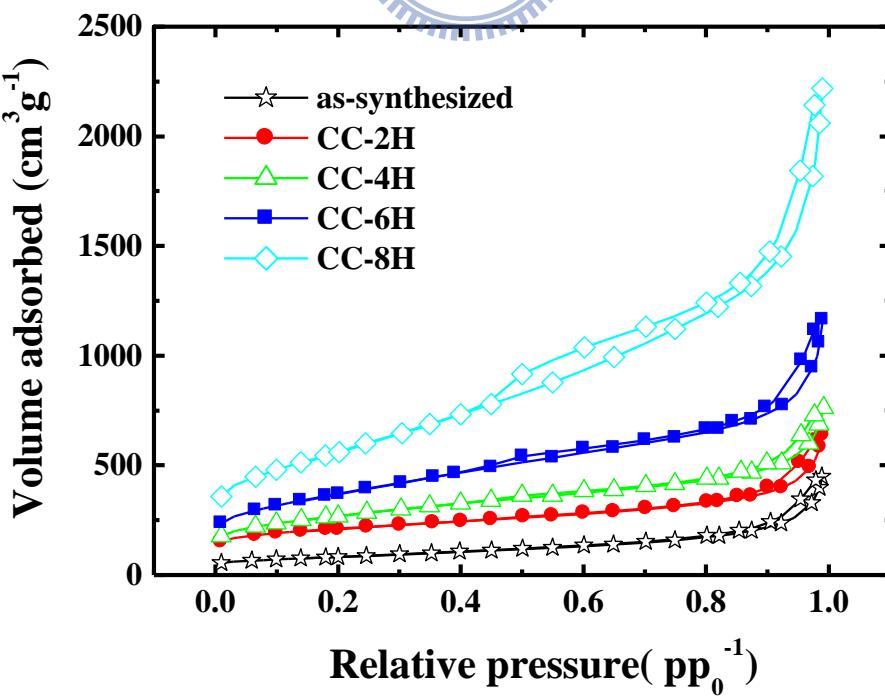


圖 5.2 以 CO₂ 改質之 CNCs 樣品的 N₂ 吸-脫附等溫曲線

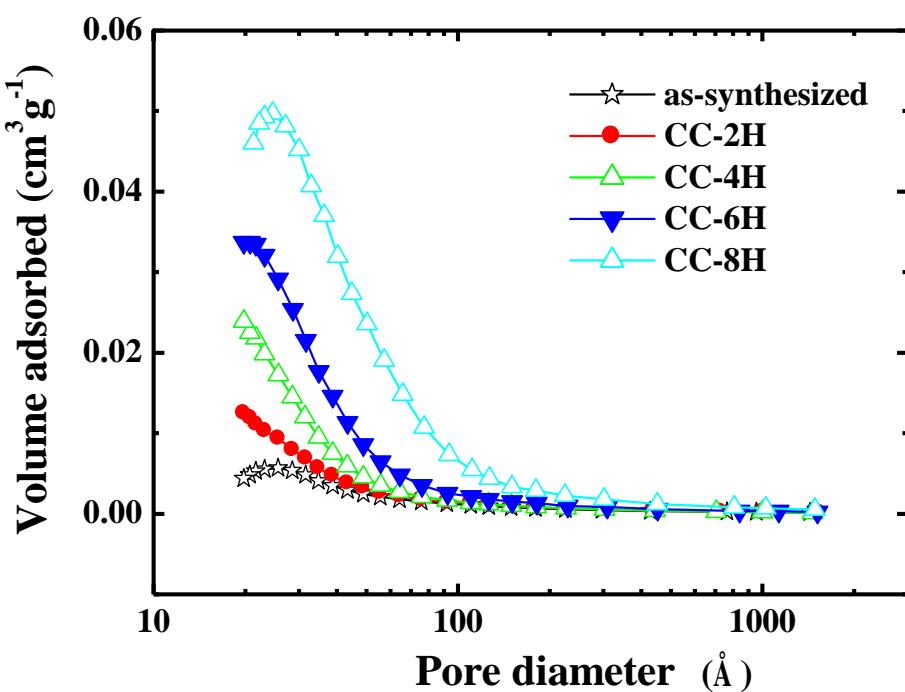
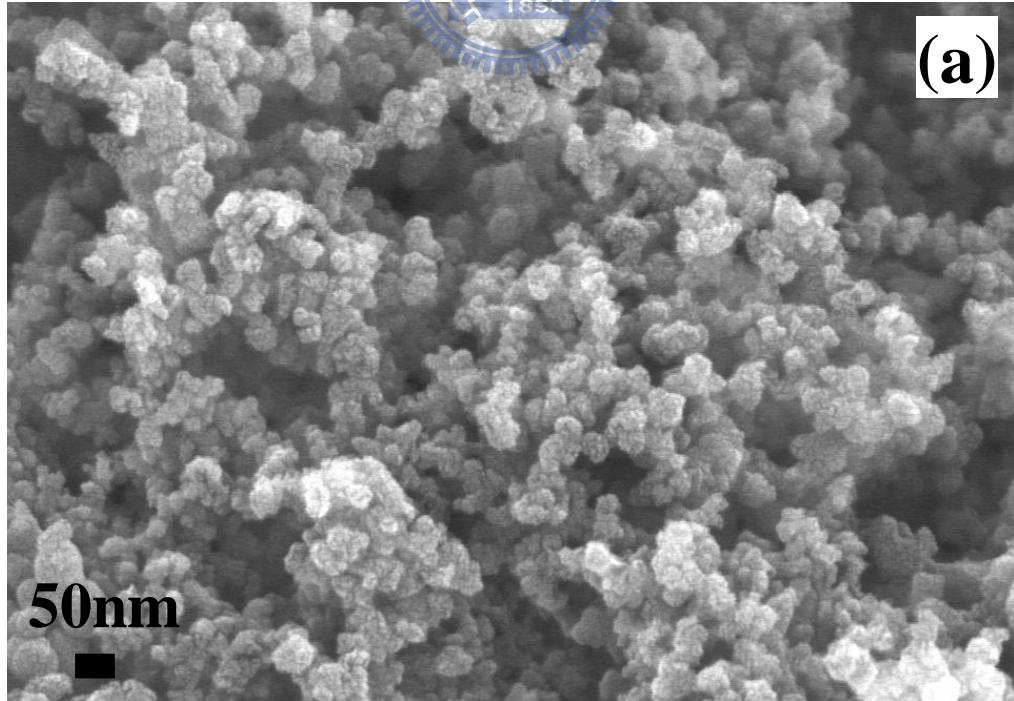


圖 5.3 以 CO_2 改質之 CNCs 樣品的孔徑分佈



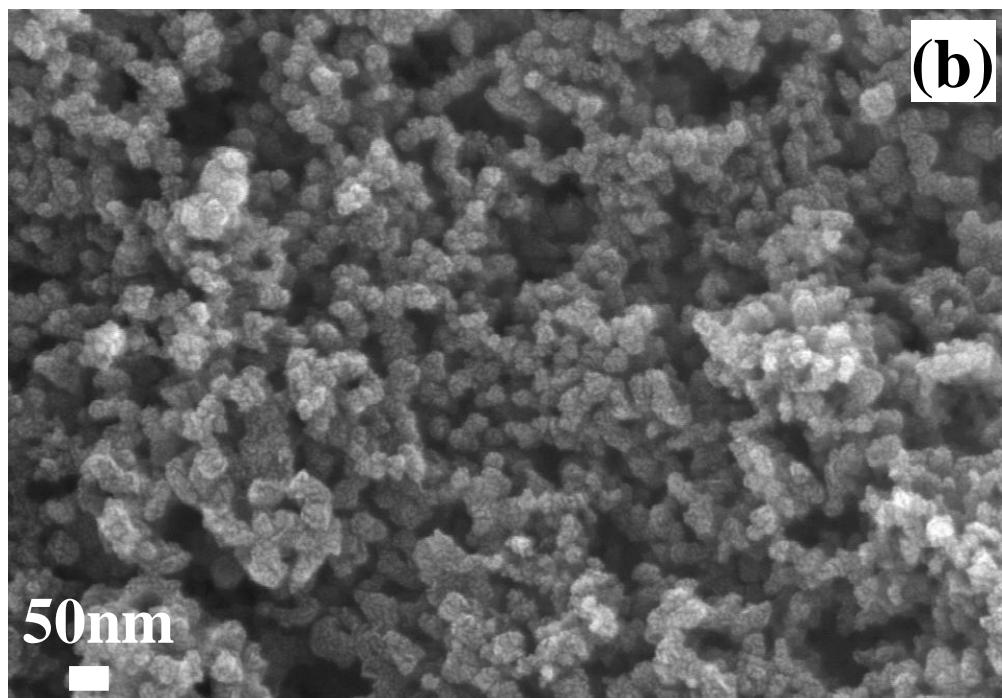


圖 5.4 初合成的 CNCs(a)以及 CC-2H (b)的 SEM 影像

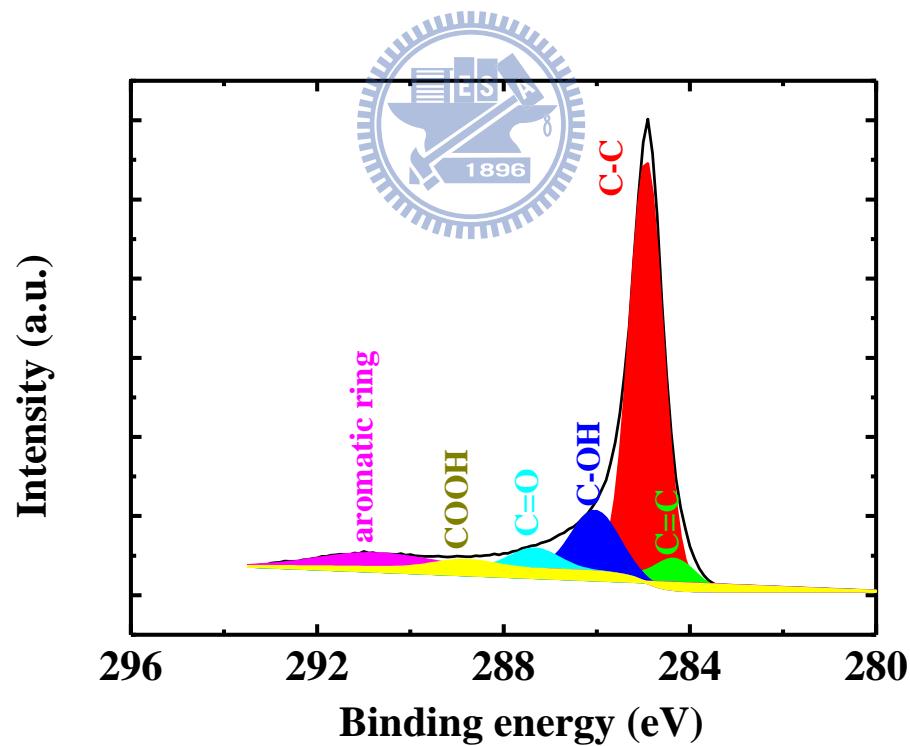


圖 5.5 CC-2H 樣品的 C_{1s} XPS 圖譜

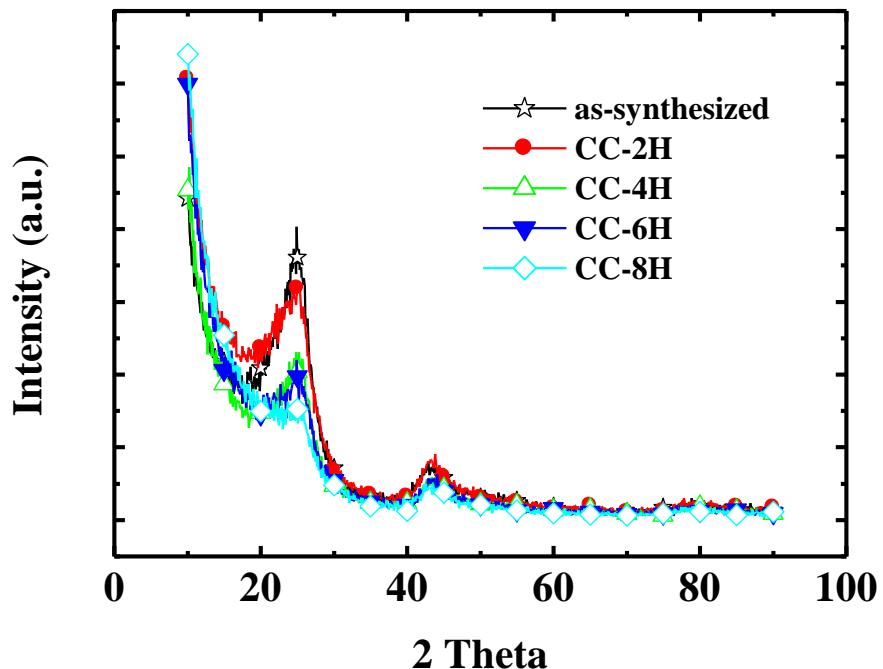


圖 5.6 CO_2 處理後 CNCs 樣品的 XRD 圖譜

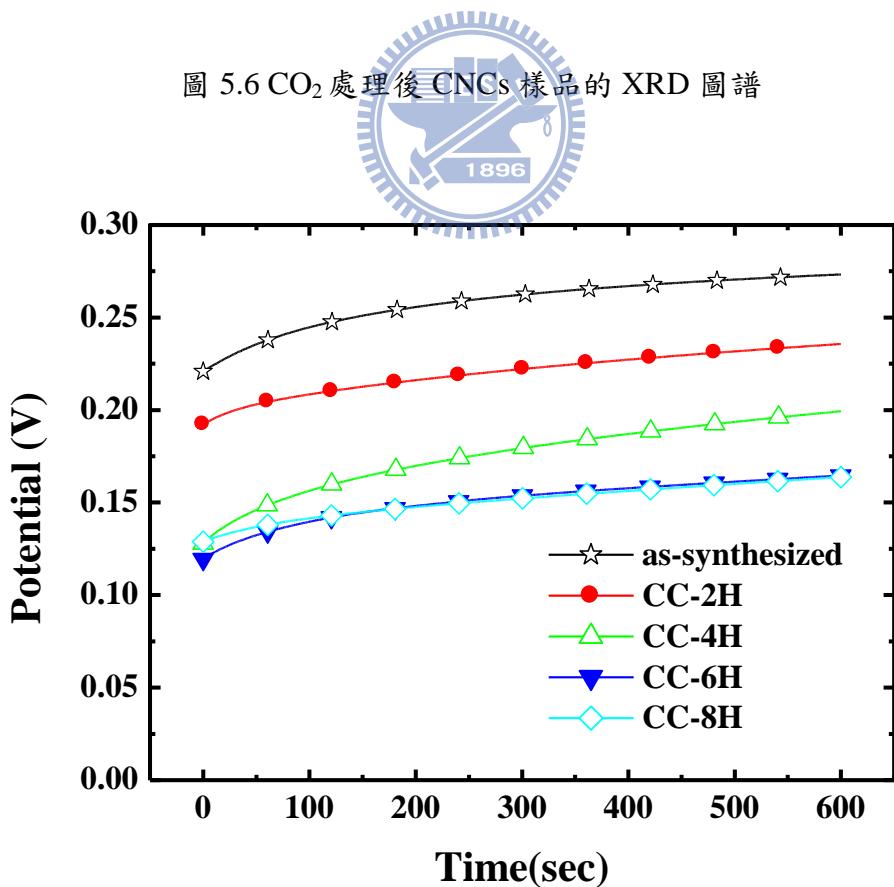


圖 5.7 CO_2 處理後 CNCs 樣品 10 min 的開路電位

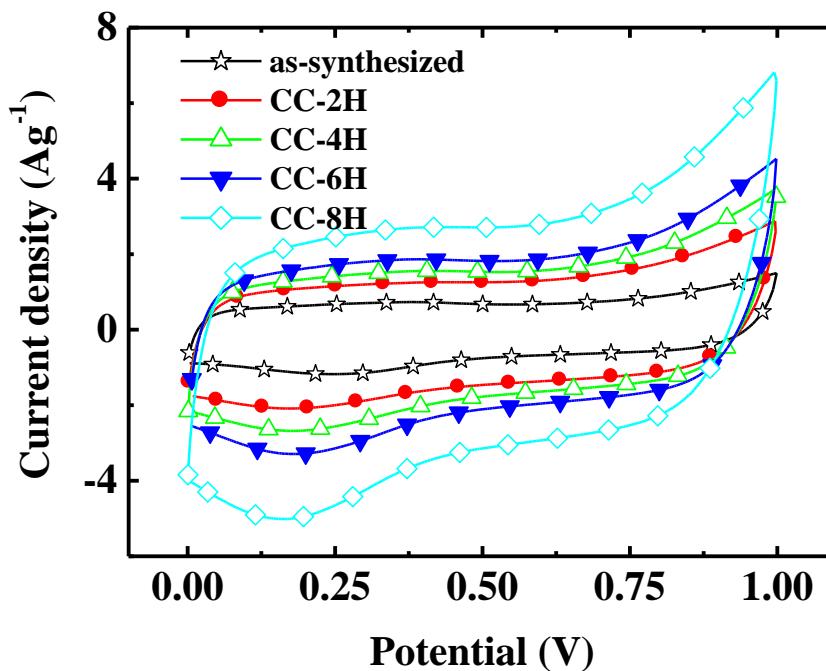


圖 5.8 CO_2 處理後 CNCs 樣品 0~1 V 電壓範圍 CV 圖，掃描速率 20 mV/s

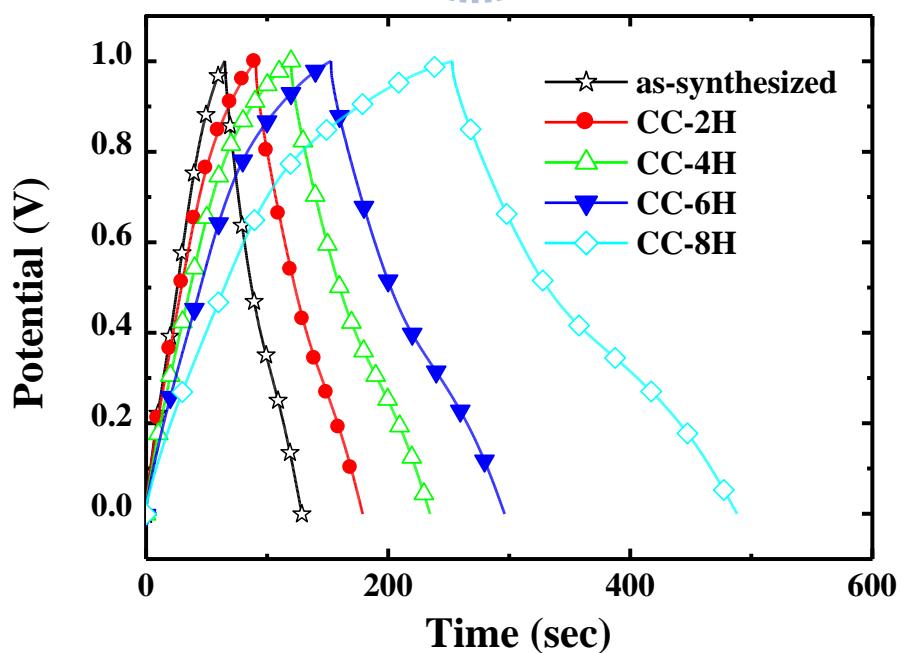


圖 5.9 CO_2 處理後 CNCs 樣品 0~1 V 電壓範圍 CRC 圖，電流密度 $\pm 1 \text{ A/g}$

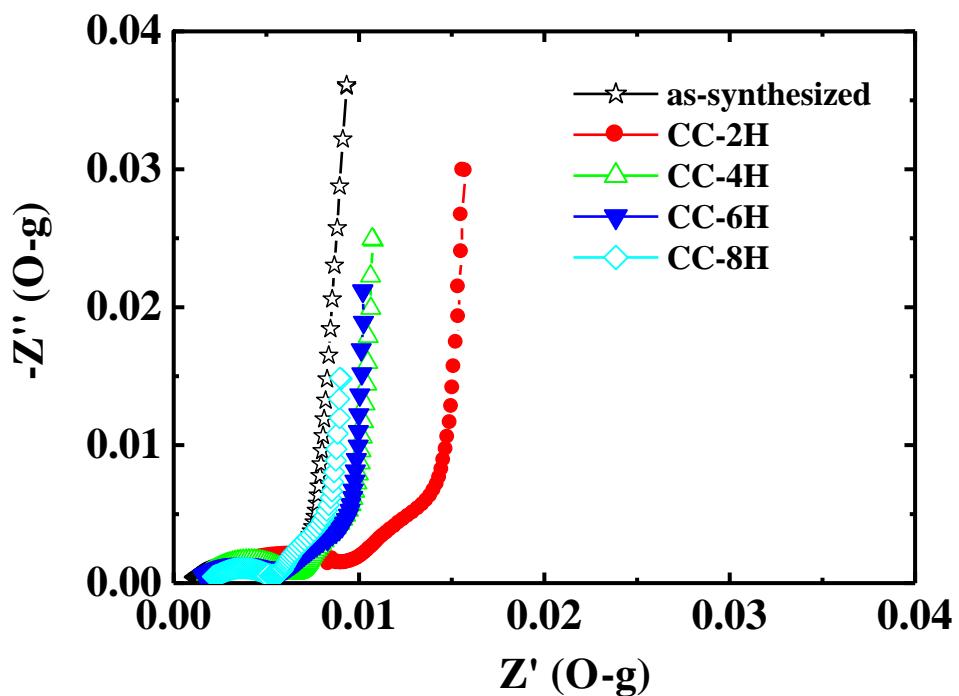


圖 5.10 CO_2 處理後 CNCs 樣品於開路電壓 Nyquist 圖，頻率範圍 $0.1\text{~}10^5\text{Hz}$

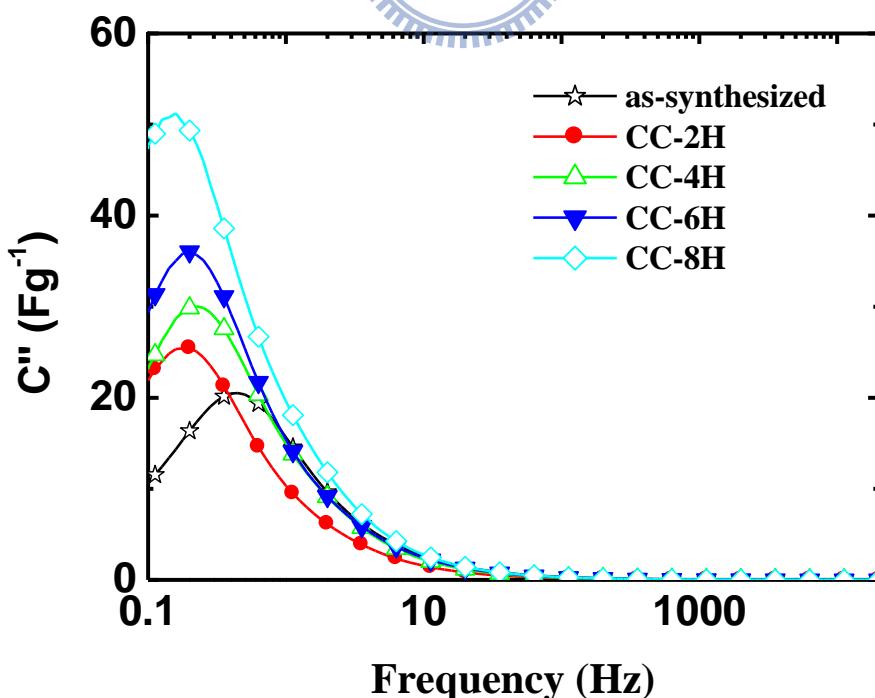


圖 5.11 CO_2 處理後 CNCs 樣品於開路電壓 Bode 圖，頻率範圍 $0.1\text{~}10^5\text{Hz}$

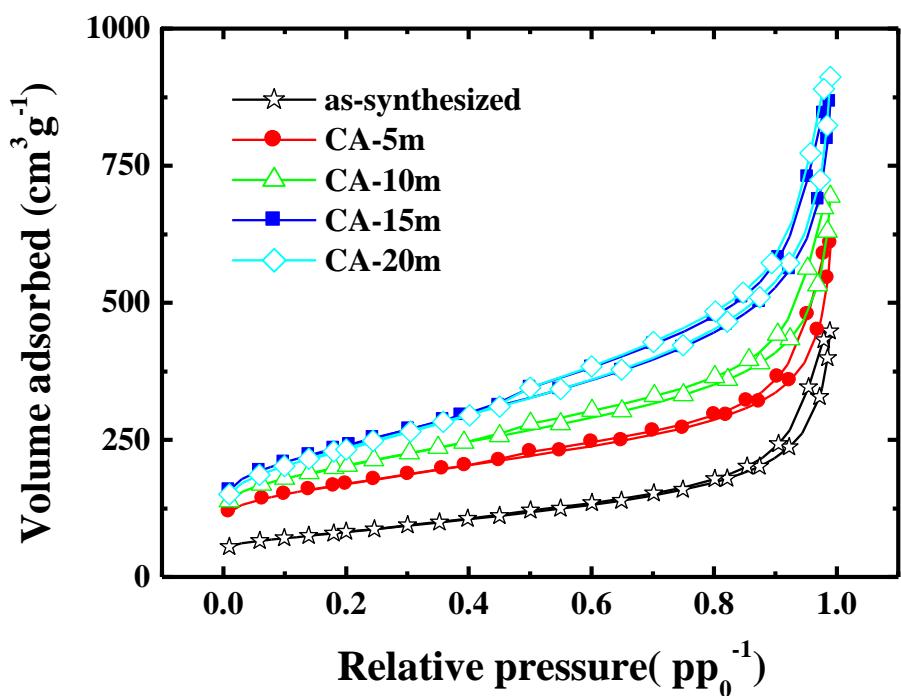


圖 5.12 以空氣改質之 CNCs 樣品的 N_2 吸-脫附等溫曲線

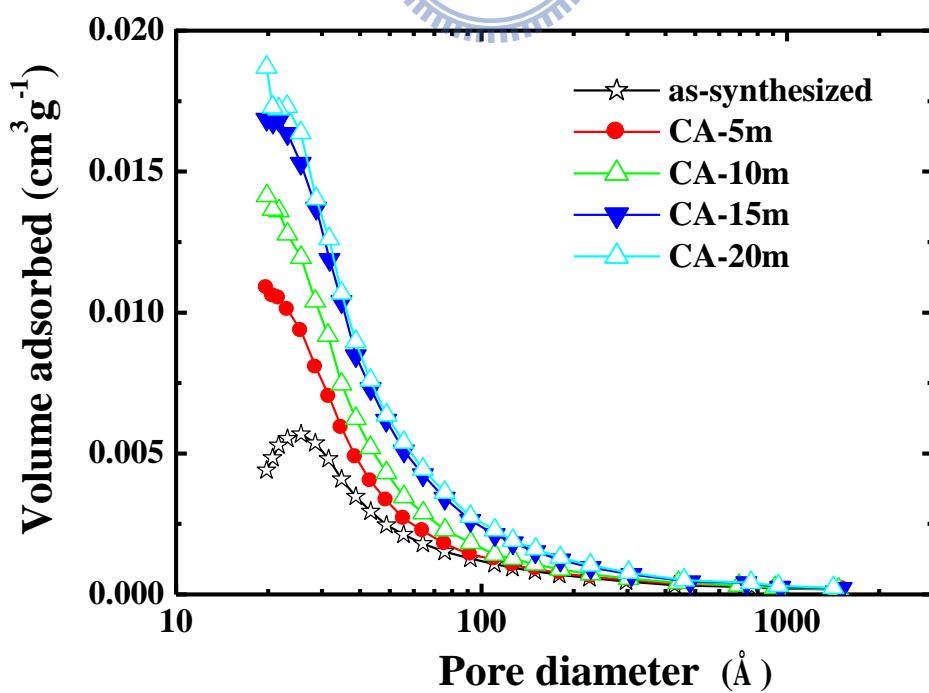


圖 5.13 以空氣改質之 CNCs 樣品的孔徑分佈

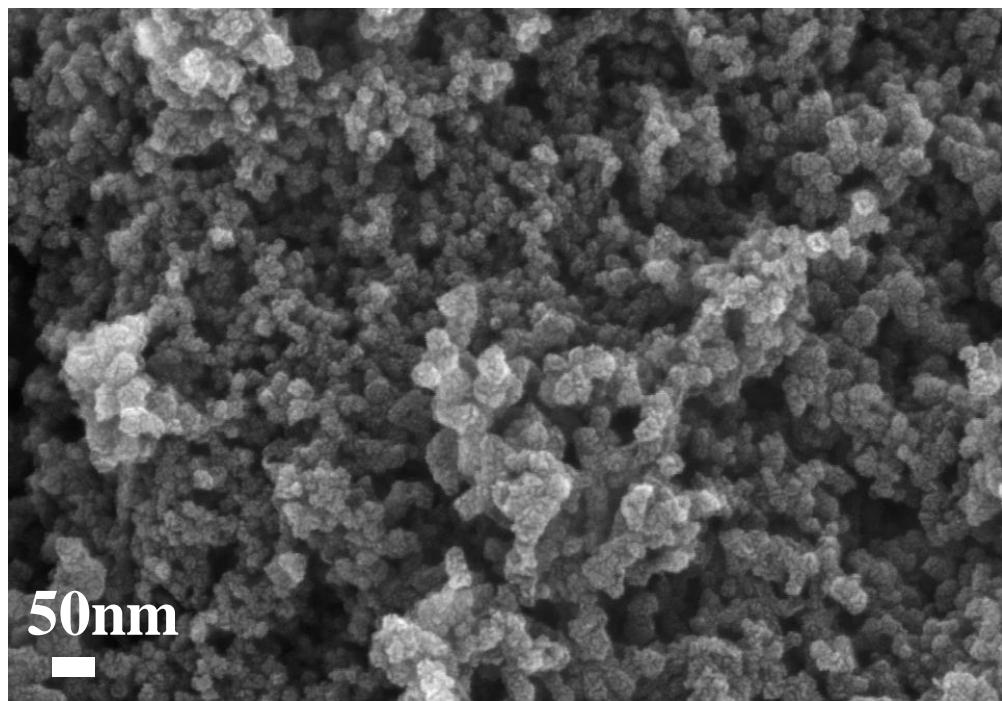


圖 5.14 以空氣改質之 CNCs 樣品的 SEM 影像

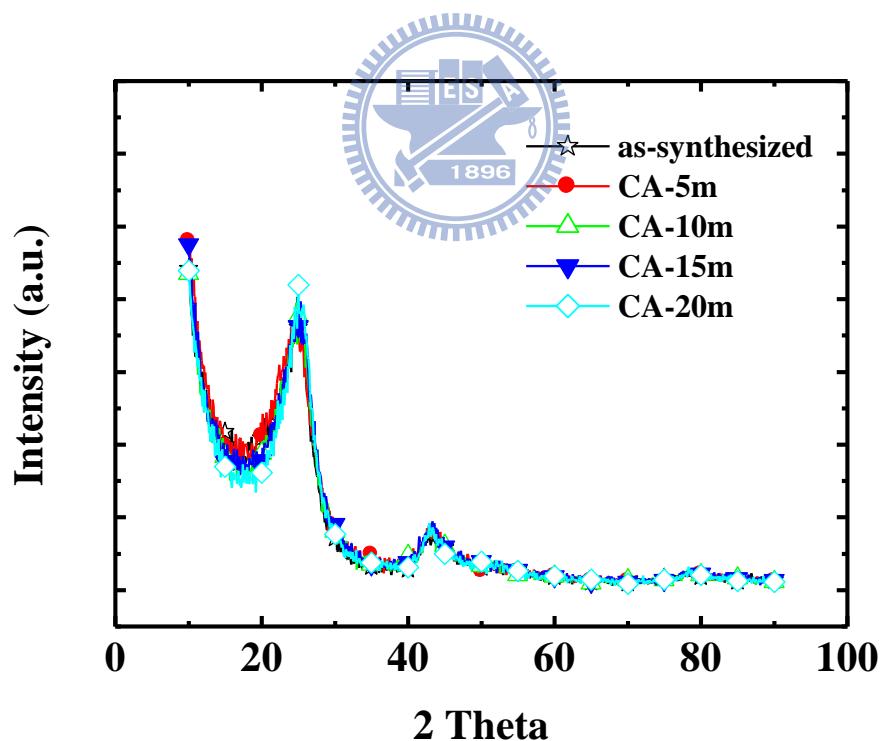


圖 5.15 以空氣改質之 CNCs 樣品的 XRD 圖譜

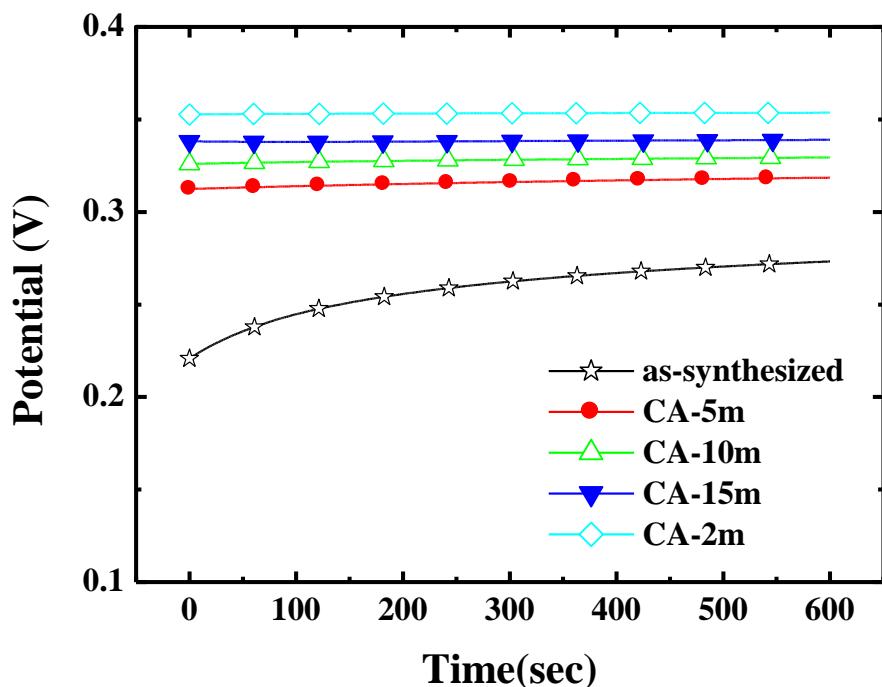


圖 5.16 以空氣改質之 CNCs 樣品 10 min 的開路電位

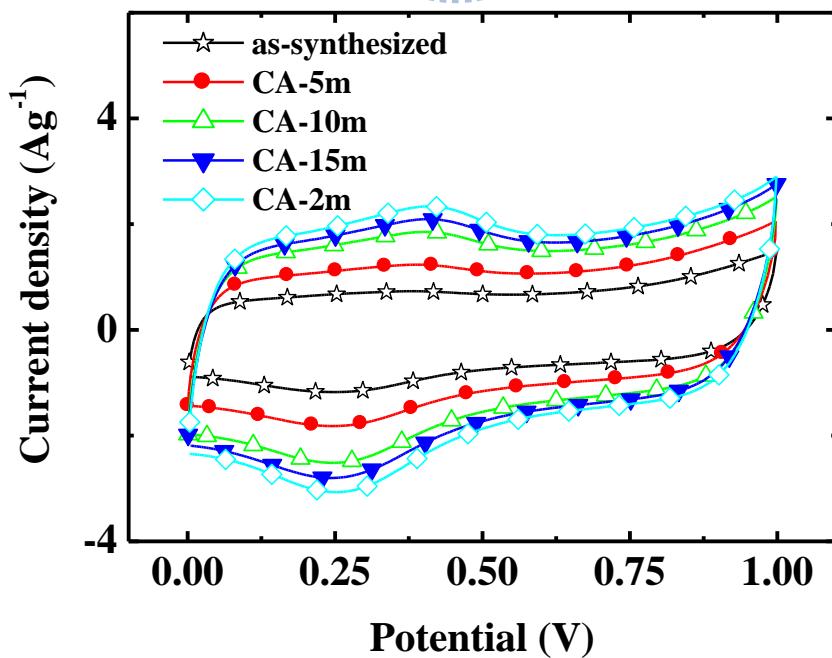


圖 5.17 以空氣改質之 CNCs 樣品 0~1 V 電壓範圍 CV 圖，掃描速率 20 mV/s

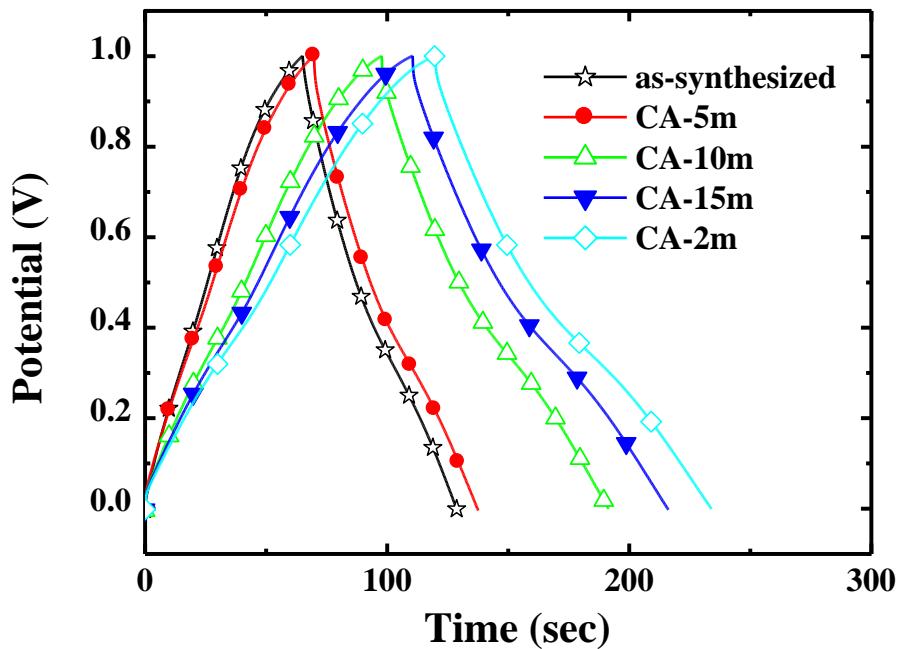


圖 5.18 以空氣改質之 CNCs 樣品 0~1 V 電壓範圍 CRC 圖，電流密度 ± 1 A/g

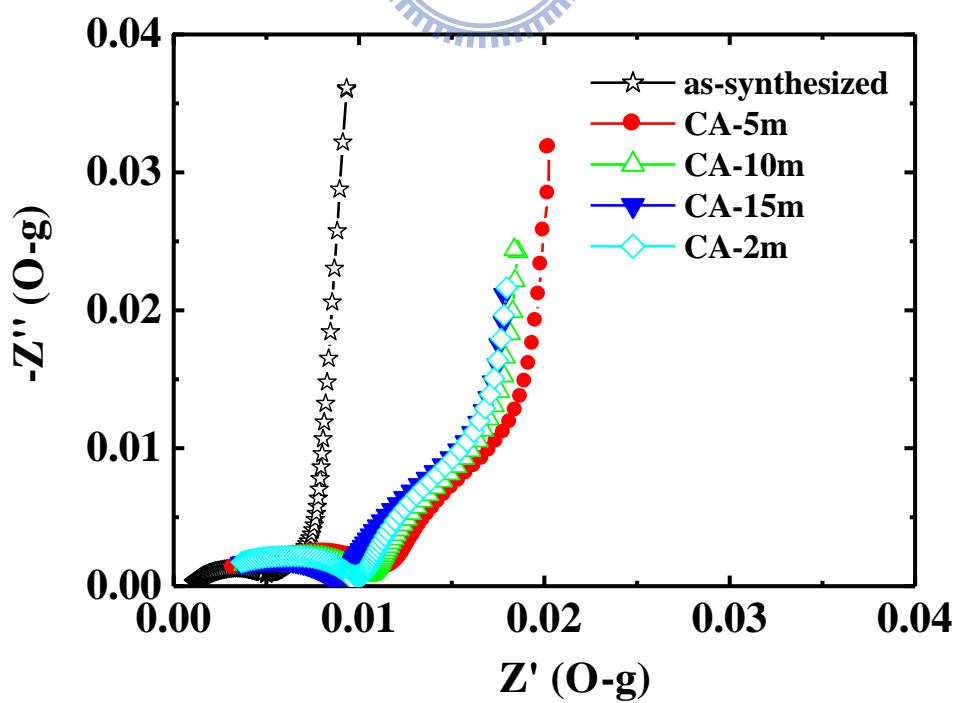


圖 5.19 以空氣改質之 CNCs 樣品於開路電壓 Nyquist 圖，頻率範圍 $0.1\sim 10^5$ Hz

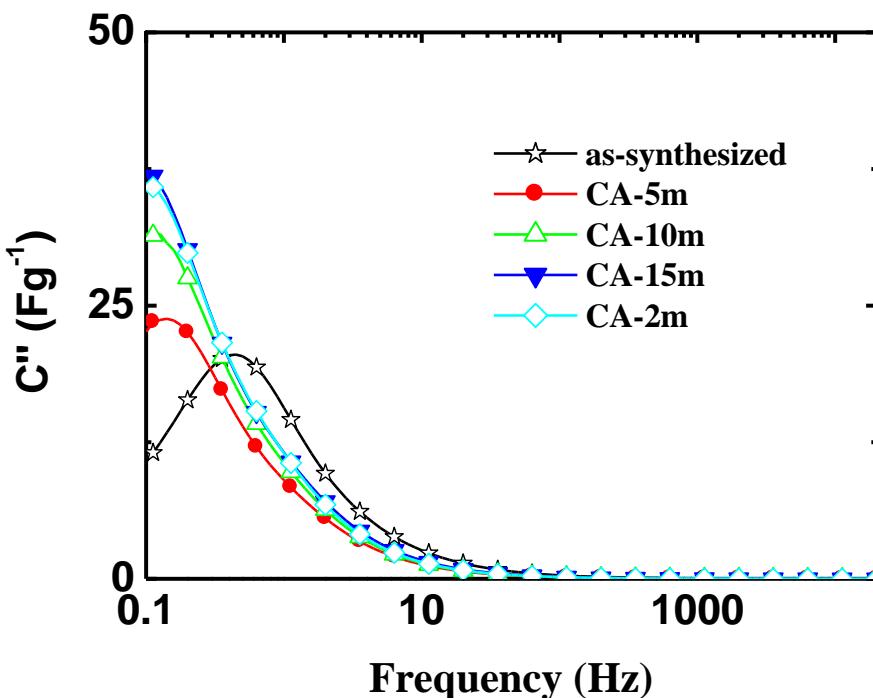


圖 5.20 以空氣改質之 CNCs 樣品於開路電壓 Bode 圖，頻率範圍 $0.1\sim10^5$ Hz

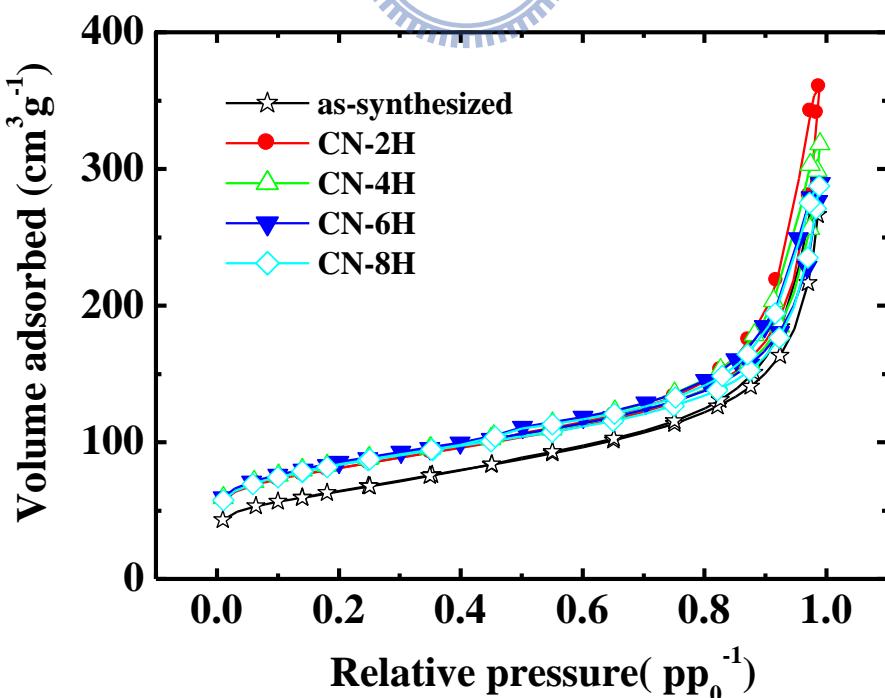


圖 5.21 以 HNO₃ 改質之 CNCs 樣品的 N₂ 吸-脫附等溫曲線

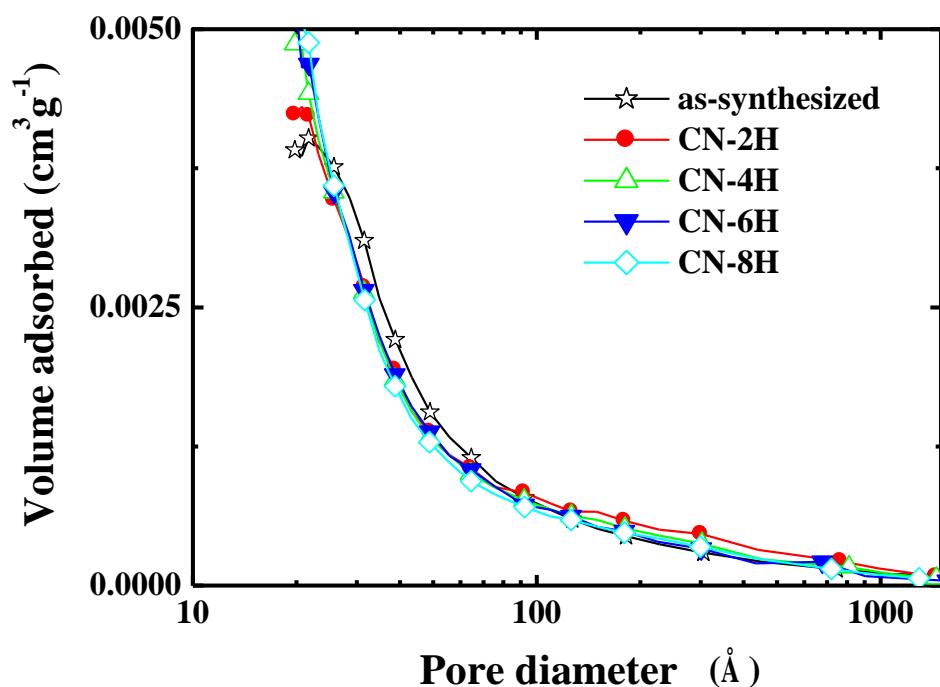


圖 5.22 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品的孔徑分佈

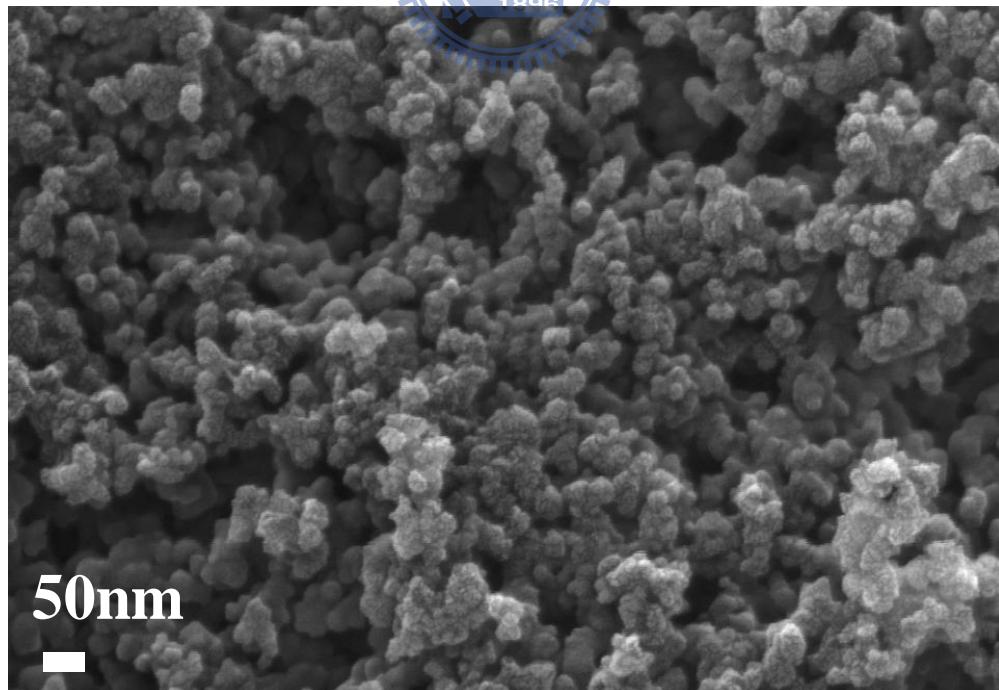


圖 5.23 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品的 SEM 影像

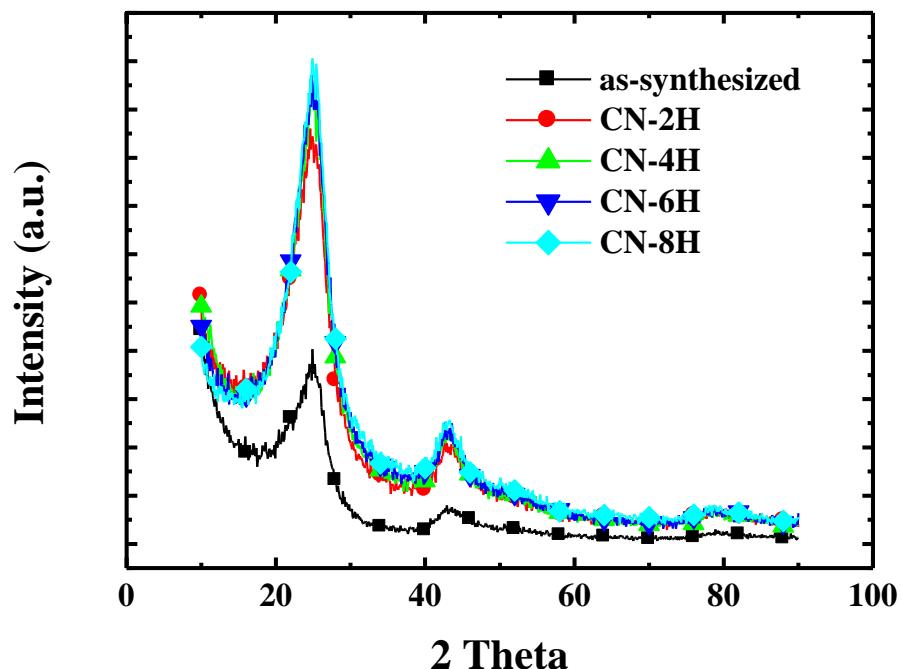


圖 5.24 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品的 XRD 圖譜

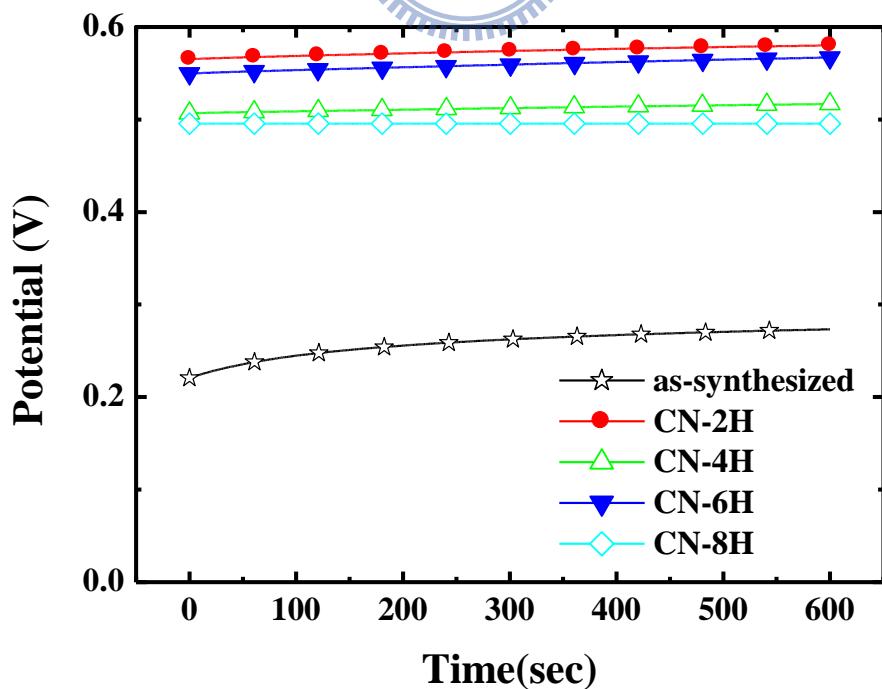


圖 5.25 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品 10 min 的開路電位

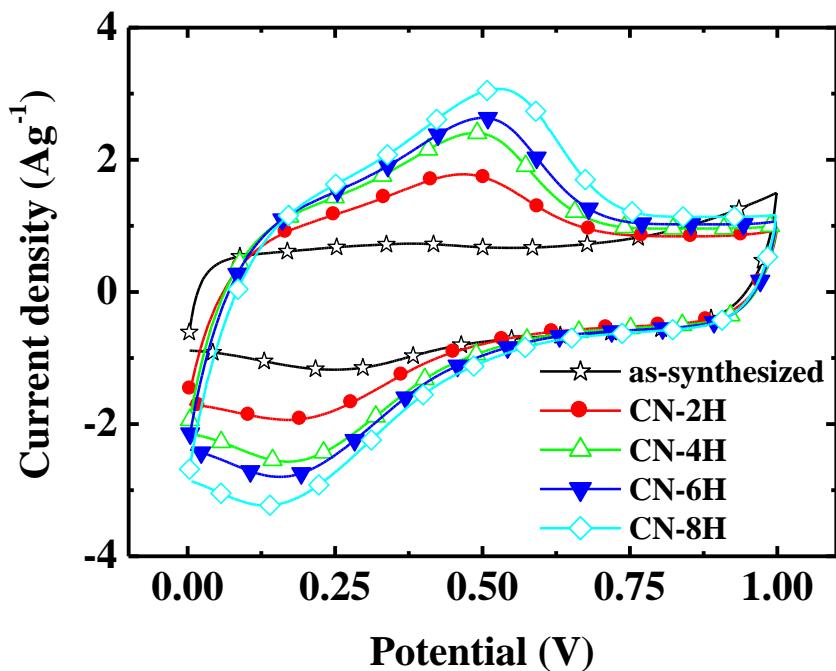


圖 5.26 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品 0~1V 電壓範圍 CV 圖，掃描速率 20 mV/s

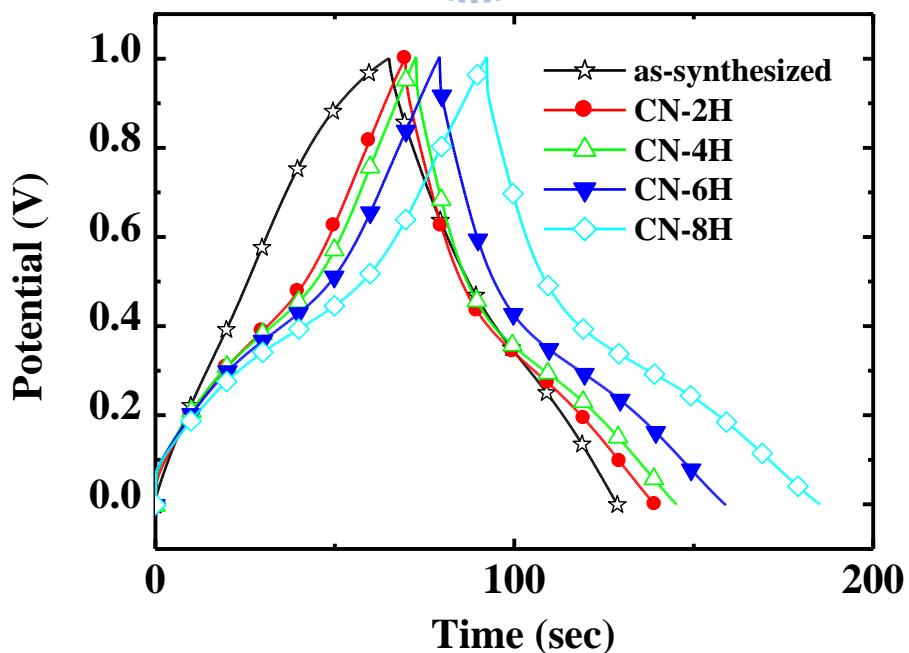


圖 5.27 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品 0~1 V 電壓範圍 CRC 圖，電流密度 $\pm 1 \text{ A/g}$

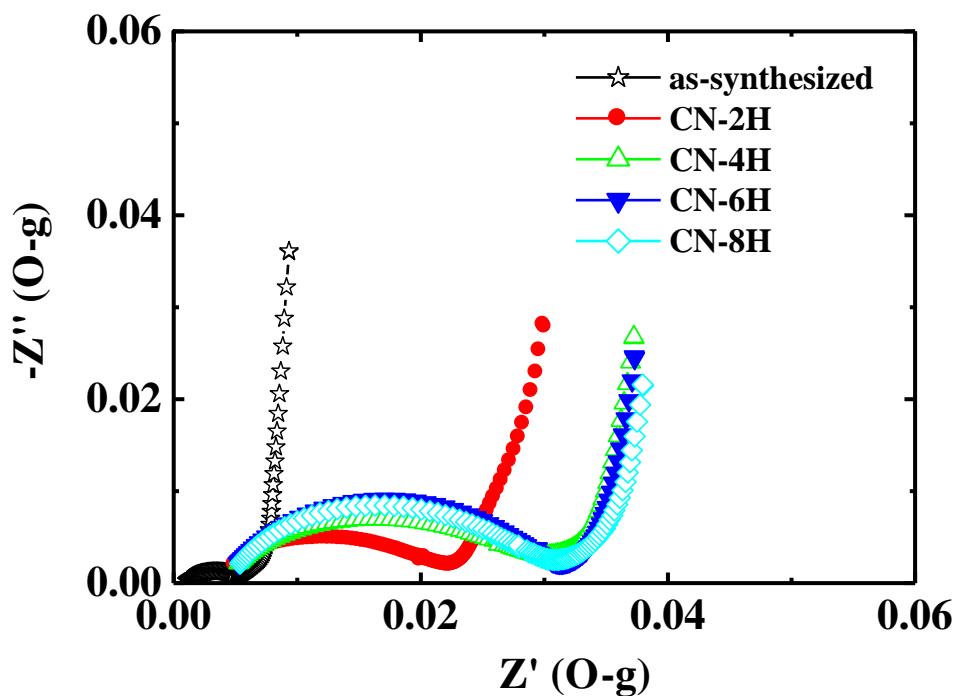


圖 5.28 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品於開路電壓 Nyquist 圖，頻率範圍 $0.1\text{~}10^5\text{ Hz}$

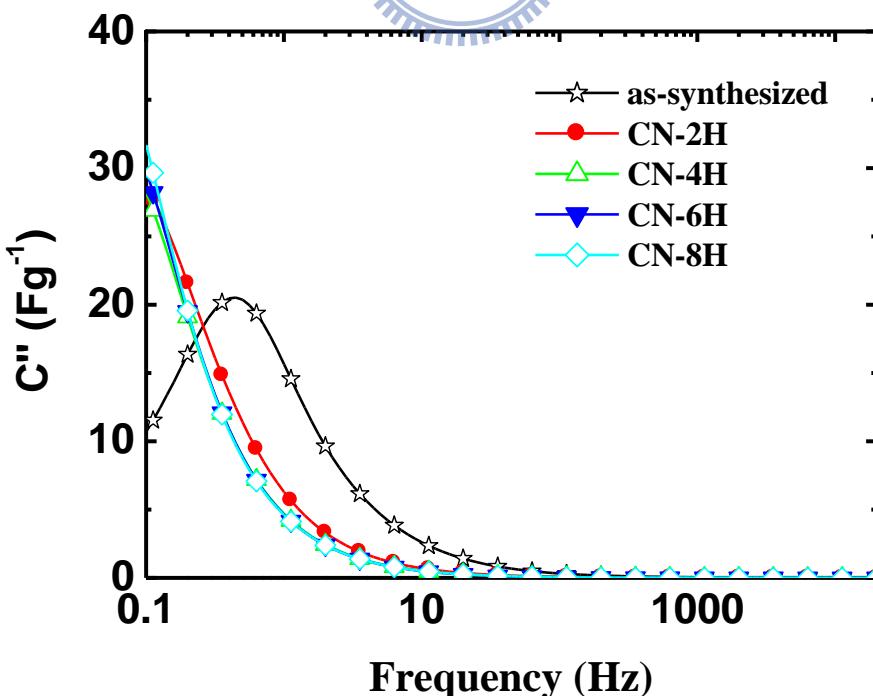


圖 5.29 以 HNO_3 改質之 CNCs 樣品於開路電壓 Bode 圖，頻率範圍 $0.1\text{~}10^5\text{ Hz}$

第六章 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合電極材料

6.1 前言

在尺寸安定性陽極(Dimensional Stable Anode; DSA)的發展過程中 Trasatti 等[109]即已發現 RuO_2 具有很優異的偽電容特性，後來的研究發現無定形態的水合氧化物如 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 無論是以 sol-gel 法[50, 110] 或以固相合成法(solid state synthesis) [111]來製備，在 0.5M H_2SO_4 溶液中其比電容分別高達 720 F/g 及 655 F/g ($\text{RuO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 理論值為 1360 F/g)，均比碳基材料高出數倍之多，主要的原因是諸如 RuO_2 等金屬氧化物可在酸性溶液中與 H^+ 的電化學質子化(electrochemical protonation)反應進行電荷的貯存[110]。反應方程式如式(1-9)所示，然而諸如 RuO_2 等貴金屬氧化物成本過高，使得商業化生產的契機受到侷限，所以如何提高貴金屬氧化物的利用率，以降低電極製造的成本即成為研究的焦點。有許多的研究人員將 RuO_2 以薄膜形態沈積於粗糙面，沈積於諸如活性碳[46, 98, 112-113]、碳黑[114]、碳氣凝膠[96, 115]及碳纖維[69]等高比表面積的材料表面，也有人藉由摻雜其它金屬元素製成二元氧化物電極材料[116-117]，以提高混合氧化物的比表面積。所使用的方法包括利用高比表面積的碳基材料為基材經由化學蒸汽植入(chemical vapor impregnation)[115]、無電鍍沈積法(electroless deposition)[112] sol-gel 法[78, 98, 118-119]、以及熱分解法[120]來製備 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Carbon}$ 複合材料，均獲得不錯的成果。近年來相關的研究有著長足的進展[75, 96, 113, 118, 121]，截至目前文獻中所報導的最高比電容值為 Min 等所製備之 647 F/g，並計算出來自於 RuO_2 的貢獻值達 988 F/g，即 RuO_2 的使用率達到 72.6%。若是依照重量的配比來單獨計算 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的比電容，Sato[113]及 Hu[46] 均得到超過 1000 F/g 的高比電容 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 材料，已經非常接近理論的極限值。由此可見，以高比表面積的碳基材料為擔體，確實可以得到比電容遠高於 EDLC 的複合電極材料，以 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的觀點來看也提高了其使用率。由於初合成的 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 具無定形特性，因此經過熱處理之後結構會產生較大的變異，大部份的研究者都發現，由水相合成的 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 在 150~200 °C 的空氣中經過 2 小時左右的退火後處理可使比電容大幅度的提高，但若是熱處理溫度高於 200 °C 時會使得 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 結晶化，反而使其偽電容性質急劇降低[46, 78]。另外，複合電極的比電容隨著 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 負載量增加而增加，但低負載量時 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的使用率較高 [119] 也是大部份的研究人員所共同獲致的結論。

水熱合成法(hydrothermal synthesis)也曾被用來製備 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，由於其具有特殊的奈米結晶構造，所以於在 0.5 M H_2SO_4 溶液中以高達 2000 mV/s 的掃描速率時其比電容仍可達 210 F/g[122]。在本研究中我們以自行合成的 CNCs 做為擔體(比表面積 767 m^2/g)，採用共沈澱法來合成含 Ru 重量比 5~40 wt% 之 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。

$x\text{H}_2\text{O/CNCs}$ 的複合電極材料，接著分別於 150 °C 空氣環境中，及於水熱反應器中以 150/175/200 °C 的溫度退火 2 小時的方法進行後續的熱處理。採用共沈澱法乃著眼於其合成的程序簡單且易於控制，設備成本相對低廉具備商業化量產的基本條件。考慮在水熱反應器中進行後續熱處理的目的在於，希望能製備出較多的結晶水又兼具高結晶性的奈米 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O/C}$ 複合材料。預測此法將有別於其它學者[50]藉由置於空氣中以 150 °C 退火 2 小時的後處理方式，可使 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 兼具有高導電率及高偽電容性質。

6.2 實驗方法

- 1、稱取 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (分子量以 225.5 計算) 0.89 g，加入約 5 ml 乙醇後再加去離子水到 300 ml，製備 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶液。
- 2、稱取 1.6 g CNCs(比表面積 $767 \text{ m}^2/\text{g}$)加到 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶液中，充份攪拌。
- 3、使用滴定儀以 0.1 M NaOH 進行酸鹼滴定，當 pH 值達 8.0 時即終止。靜置一段時間之後含 Ru 化合物之碳材共沈澱於燒杯底部，上方溶液為澄清液體。
- 4、抽掉澄清溶液，將燒杯底部沈澱物倒入較大容器中，以清水稀釋並反複清洗後過濾直到過濾液的 pH 值達約 7.0 附近。
- 5、最終沈澱物質以濾紙過濾之後，連同濾紙置於 80 °C 烘箱隔夜烘乾。
- 6、得到樣品(Ru 含量 $= 0.89 \times 101/225.5 = 0.4\text{g}$ 複合材料中有 Ru 20%)。
- 7、改變 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 與碳材的重量比重複步驟 1~7 製備 Ru 含量 5%、10%、20%、40% 及 60% 的複合材料，經以 80 °C 隔夜烘乾後以 CP-xRu 來做標記，例如 CP-5Ru 即表示複合材料中含有 5% Ru，95% CNCs。
- 8、取 CP-20% Ru 部份樣品置之於石英管形爐中，在大氣環境中分別在 150 °C、175 °C、和 200 °C 溫度下進行退火處理 2 小時，所得的樣品以 CP-20Ru-A150 CP-20Ru-A175 及 CP-20Ru-A200 來標記。
- 9、另取 CP-20% Ru 部份樣品置之於水熱反應器中，分別在 150 °C、175 °C，和 200 °C 溫度下進行退火處理 2 小時，所得的樣品經過濾及 80 °C 烘箱隔夜烘乾後分以 CP-20Ru-H150，CP-20Ru-H175 及 CP-20Ru-H200 來標記。

6.3 結果與討論

6.3.1 熱重分析

以共沈澱法所製備之 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O/CNCs}$ 複合材料經 80 °C 隔夜加熱之後 (sample CP-20Ru)，以 TGA 分析熱重損失之結果如圖 6.1 所示，圖中顯示樣品在 N_2 氣體環境中隨著溫度上升，其重量在 350 °C 前呈現遞減的趨勢，在 400 °C 之

後其重量即趨於一固定值此時重量為原來樣品之 88.6 wt%，在樣品的減重過程中出現兩個斜率較為陡峭之處，分別是在 100 °C 附近及 200 °C 附近，前者可能是緣於樣品所吸附的空氣中的水份[75]，溫度高 100 °C 之後才是結晶水的分解。因此，依照以下的公式計算出結晶水含量 x 約為 0.53。

$$\frac{xM_{H_2O}}{xM_{H_2O} + M_{RuO_2}} \times 100 = W \quad (6-1)$$

其中 M_{RuO_2} 與 M_{H_2O} 分別為 RuO_2 及 H_2O 的分子量，W 則為樣品中結晶水重量百分比(%)

增加 200 °C 水熱反應器 2 小時退火處理的樣品(CP-20Ru-H200)其熱重損失與 CP 相近，兩者相異之處在於 150 °C 之後的重量變化速率不同，CP-HT150C 結晶水的分解速率較之 CP 減緩許多。

圖 6.2 為 CP-xRu 樣品在空氣環境下以 TGA 分析熱重損失之結果，從圖中可以明顯的看出兩種形態相異的曲線，除了 CP-5Ru 和 CP-80Ru 樣品的重量隨著溫度的昇高呈較為連續性的變化之外，其它的樣品在 150~250 °C 的區間重量有急劇下降的現象，其中 CP-10Ru 與 CP-20Ru 發生於 220 °C 附近，CP-40Ru 與 CP-60Ru 發生於 160 °C 附近。重量急劇下降的原因，根據實驗的觀察發現是由於複合材料的急劇燃燒類似突沸現象所造成的結果，至於 CP-5Ru 和 CP-80Ru 樣品推測是兩種組成成份的比例差異較大，呈現單一成份之性質較為顯著，反而無急劇燃燒的現象。實驗結束之後 CP-5Ru、CP-10Ru、CP-20Ru、CP-40Ru、CP-60Ru 和 CP-80Ru 樣品的殘留重量分別為 8.6%、13.5%、23.1%、14.6%、8.9% 及 70.7%。由此可知共沈澱法所製備的樣品大致能掌握 $RuO_2 \cdot xH_2O/CNCs$ 複合材料中所含 $RuO_2 \cdot xH_2O$ 的重量比例。

6.3.2 XRD 分析

圖 6.3 顯示 CNCs 碳材與 CP-20Ru 複合材料的 XRD 圖譜，圖中的 CNCs 分別於 2θ 角 25° 及 43.4° 位置出現明顯的繞射波峰，分別是石墨結構的(002)及(100)晶面[123-124]。CP-20Ru 複合材料仍保有 CNCs 原有的基本形態，但在 25° 之後呈現形態上的差異，但並無其它明顯的繞射波峰出現，由此可見共沈澱所產生的 CP-20Ru 樣品經過 80 °C 烘箱隔夜烘乾之後內含的 RuO_2 為無定形態，其它含不同 Ru 比例的樣品也得到同樣的結果。圖 6.4 是 CP-20Ru 在大氣環境中分別以 150 °C，175 °C 及 200 °C 的溫度退火處理 2 小時的樣品之 XRD 圖譜，在圖中我們可以清楚地看到，經 175 °C 及 200 °C 處理的樣品中出現金紅石結構(rutile structure)的 RuO_2 結晶相，其繞射波峰位置標示在圖中。因此，判定所合成的複合材料組成確為 $RuO_2 \cdot xH_2O/CNCs$ 。然而，若將 CP-20Ru 樣品置於水熱反應器之中進行後續退火處理，以 X 光繞射分析卻發現縱然於 200 °C(圖 6.4)或者處理時間從 2 小時(圖 6.5)增加到 24 小時(圖 6.6)CP-20Ru 樣品仍然維持無定形態。對於以 RuO_2 做為偽電容器材料而言， RuO_2 結晶形態的出現無疑勢必大幅降低其比電容值，

因此，利用水熱反應來減緩加熱過程中 RuO_2 所含結晶水的分解確有其成效。

6.3.3 SEM 微結構分析

圖 6.7 為以 SEM 觀察 CP-20Ru 樣品所得之二次電子影像，圖中可看到 CNCs 顆粒的球形外觀和球形表面所呈現的多孔性形貌，以及其團聚成類似葡萄串的結構。另外，在 CNCs 顆粒表面可以看到許多亮度較高的微小粒子附著，這樣的情形未曾出現在單純的 CNCs 材料表面，推測是 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 沈積於 CNCs 表面所致。圖 6.8 則是以 SEM 觀察 CP-20Ru 樣品的穿透電子所得之影像，所得的結果有類似 TEM 的效果，圖中可以很清楚的看到許多未被電子穿透的微小粒子均勻分佈於碳球的表面，可以判斷是為 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 無誤。從 SEM 影像的觀察可以瞭解，以共沈澱法製備 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料的過程不僅能保持 CNCs 完整的原有結構且 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 分佈亦相當均勻，因此這類型的複合材料具有兩種材料原有的優點而具有高的比電容及優良的導電性質。

6.3.4 電化學性質分析

6.3.4.1 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 擔量效應



圖 6.9 所顯示的是以共沈澱法合成的 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料，在 1N H_2SO_4 電解液中，於 0~1 V 的電壓範圍之內以掃描速率 20 mV/s 進行循環掃描所得到的 CV 圖，圖中顯示含有不同比例 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的複合材料除了 CP-40Ru 樣品有較大的變形之外，其它幾個樣品均呈現出典型 EDLCs 材料類-矩形的 CV 圖型態。相較於純 CNCs 材料，複合材料在 0.4~0.7 V 的電壓範圍可觀察到較為明顯的氧化電流波峰，在 0.75~1 V 電壓區間氧化電流呈現較為持平的現象，至於在電流密度為負值的放電區域則在 0.2~0.3 V 的電壓範圍出現還原電流波峰。這樣的現象說明了 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料具有偽電容的效應，所含的 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 成份在充放電過程摻雜了包含電子轉移的法拉第反應。除此之外，圖中亦呈現出隨著複合材料中 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 含量的提高 CV 圖類-矩形的面積隨之增大，意味著其比電容值亦將隨之增加，表 6.1 列出 CNCs 與 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 含量不同的樣品分別在 5~100 mV/s 的掃描速率之下，以循環伏安法計算出的比電容值，同時也把最高(100 mV/s)與最低(5 mV/s)兩種掃描速率下所得比電容值相除，計算兩者的比值以百分比表示於最底下一個欄位中。從表 6.1 的數據可以清楚的看出所有的樣品以 CV 法所計算得到的比電容值均受到掃描速率的影響，呈現出掃描速率愈快比電容值愈小的共同趨勢，但在相同的掃描速率下比電容的最高值所出現的 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 含量並不相同，較低的掃描速率時出現於較高 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 含量的樣品，隨掃描速率提高最高值移向較低含量的樣品，由此可見 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

的存在對複合材料在電容的應用不利於功率密度。值得注意的是，含 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的複合材料 $a/b(\%)$ 百分比都在 50% 以下，且有隨著 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 含量增加而減小的趨勢。這樣的結果說明雖然 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的存在提高了複合材料的比電容值，然而卻衍生出了高功率時比電容衰減較為嚴重的現象。

圖 6.10 是在固定充放電電流為 $\pm 1 \text{ A/g}$ 的條件之下，上述各個樣品隨著時間的演進，其電位值的變化曲線。圖中的曲線型態屬典型超電容器材料的充放電曲線，在定電流充電過程中電位值呈線性遞增，放電過程中電位值則呈線性遞減，因此充放電曲線呈等腰三角形的型態。等腰三角形的面積愈大意味該材料的比電容值就愈高，由圖中可以看出 CP-40Ru 樣品比電容值最高，CNCs 比電容值為最低，結果與 CV 法所得一致。另外，對於複合材料而言，個別材料的比電容值也可以按照底下公式分別計算。

$$C_{S,AB} = x \times C_{S,A} + (1 - x)C_{S,B} \quad (6-2)$$

其中 x 表示 AB 複合材料中所含物質 A 的比率

在充放電反轉之際，電位的落差值稱為 iR drop，iR drop 展現出材料本質上的導電性質，其值愈大意味該材料的導電性較差。由圖 6.10 的充放電曲線所計算出的比電容值、iR drop 值以及 $C_{S,\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}}$ 分別列於表 6.2 之中。從表 6.2 的數據可以看出比電容的變化趨勢與 CV 法所得相一致，而複合材料的 iR drop 值變化不太，大致上有隨著 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 含量增加而遞減的趨勢，由此可見 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 亦具有與 CNCs 相近且相當不錯的導電性質。另外，從表中 $C_{S,\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}}$ 的數值變化也看出與其它研究人員所觀察到的同樣現象，亦即隨著 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 含量的增加其對於比電容的貢獻度或者稱之 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 使用率有逐漸降低的趨勢。當 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 含量只佔複合材料 5% 時，其比電容值高達 1178 F/g 已非常接近 $\text{RuO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 的理論值， $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 使用率達到 87%。圖 6.11 為本研究中所製備的 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料於不同的 Ru 擔量之下測得的比電容值與其它研究人員所得到的數據的比較，在圖 6.11(a)之中可以看到我們以快速簡便的 TCE (titanium cavity electrode) 量測方法所得到的結果，無論在比電容值或 Ru 擔量效應的趨勢演變上均與其它研究人員相近。在圖 6.11(b)中更可以看到在低 Ru 擔量時 CP-5Ru 樣品的極佳電容性質。

交流阻抗分析技術被公認為判斷超電容器材料電化學性質的重要的工具之一[10, 68, 73, 125-128]，圖 6.12 顯示在直流電壓偏差 $+400 \text{ mV}$ 時以振幅 10mV 、頻率範圍 $0.1 \sim 10^5 \text{ Hz}$ 條件之下量測上述這些樣品的得到的 Nyquist plot，量測點設在直流電壓偏差 $+400\text{mV}$ 的原因在於， $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料在充電過程中具有法拉第反應，從 CV 圖形的觀察知在 $+400\text{mV}$ 附近位置有較明顯的氧化波峰。圖中顯示出所測試的這些樣品得到外形上不相同的圖形，但基本上仍可以概分成三個明顯的區域，在高頻的區域中可以觀察到被壓擠的半圓形曲線，隨後在中等頻率區間出現斜率約呈 45° 的直線，最終於低頻區為垂直於橫軸的直線。這三個特徵區域分別提供了碳基材料的重要電化學性質，由高頻區半圓形與 Z' 軸的交點可計算得知來自於電解液、活性材料本身以及活性材料與集電網(板)間所

導致的串聯電阻值總合，半圓形也意味著法拉第反應或者電極的多孔特性質，半圓形的直徑與法拉第反應阻抗有關，直徑愈大表示法拉第反應的速率愈低，被擠壓的半圓形代表與平板電極的偏離，是為多孔電極的特徵。中等頻率區斜率呈 45° 的直線說明離子擴散效應在整個反應中不可被忽略，是源自於 Warburg 阻抗。對於理想電容器而言，在低頻區會出現與 Z' 軸呈 90° 的直線，產生傾斜的現象是緣自於電極表面的不平整以及電極表面有寬廣的孔洞分佈所導致[10]。圖 6.13 內圖為用來解析所得之實驗數據的等效電路，等效電路中包括(1)電解液、集電網及固-液相間的歐姆電阻 R_S ，(2)碳基材部份包括了偽電容阻抗 CPE_{Carbon} 、電荷轉移阻抗 R_{CT} (charge transfer resistance)、表示離子擴散效應的 Warburg 阻抗值 $W_{(Warburg)}$ 以及電雙層阻抗值 CPE_{EDL} 等，(3)RuO₂ 偽電容阻抗 C_{RuO_2} 與其電荷轉移阻抗 R_P 等三個部份所組成。其中的 CPE_{Carbon} 以及 CPE_{EDL} 是一種稱為 constant phase 的元件[129]，其本質為一電容元件。唯其表面粗糙並非如一般之平板電容器，該元件係由二個參數 T 與 q 所構成，其阻抗值可以底下的方程式(3-1)來表示，當 $q = 1$ 時則表示該元件係電容值為 T 的理想平板電容元件，介於 0~1 間的數值顯示出具有多孔性電極的特徵[128]。以等效電路模擬 CP-20Ru 的結果如圖 6.13 所顯示，由圖可以看到實驗值與等效電路模擬結果相當吻合，以同樣的方法來模擬其它的樣品，得到了如表 6.3 所陳列的數據。

除了 Nyquist 圖之外，以虛部電容值(C'')對應頻率做出的 Bode 圖有助於對於活性材料功率密度之討論，圖中的最大虛部電容值所對應的頻率為電容性質與法拉第反應的分野，頻率愈高則意味愈適合於高功率的充放電。圖 6.14 所說明的是填充了 CNCs、CP-5Ru、CP-10Ru、CP-20Ru 及 CP-40Ru 樣品依交流阻抗法量得之阻抗值計算虛部電容值(C'')，並據以對應頻率做出的 Bode 圖，各樣品最大虛部電容值所對應之頻率值僅有 CNCs 在所量測之最低頻率 0.1 Hz 以內，其餘的樣品均低於 0.1 Hz。此一結果說明 RuO₂ · xH₂O/CNCs 複合材料雖然大幅提高比電容量，但值得留意的是功率密度將受到影響，此一現象於 CV 法量測複合材料的比電容值時(表 6.1)得到同樣的結論。

6.3.4.2 热處理效應

圖 6.15 所顯示的是以共沈澱法合成的 CP-20Ru 樣品及經過熱處理的 CP-20Ru-A175、CP-20Ru-A200、CP-20Ru-H175、CP-20Ru-H200 等樣品，在 1N H₂SO₄ 電解液中於 0~1 V 的電壓範圍之內以掃描速率 20 mV/s 進行循環掃描所得到的 CV 圖，圖中顯示不管是在大氣或者是在水熱環境中進行熱處理，均同樣的造成比電容值有明顯下降的情形，尤其是在大氣環境中更為明顯，這樣的結果與的某些研究人員的發現相同[118, 130]，但與部份研究人員[46, 78]所獲得的結果相左。計算各個樣品在不同的掃描速率之下所得到的比電容值列於表 6.4，表 6.4 的數據顯示出經過熱處理之後的樣品其(a/ b)值均有明顯提高的現象，尤其是在大氣環境之下的熱處理方法。然而，其比電容值卻只剩下原來的 20 % 左右。這

樣的結果說明 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 結晶化的結果確實造成材料在高功率性能的提昇，卻使得比電容值的大幅度下降。圖 6.16 是以在固定充放電電流為 $\pm 1 \text{ A/g}$ 的條件之下，上述各個樣品隨著時間的演進，其電位值的變化曲線，比電容的計算列於表 6.5 中。所得到的結果與 CV 法大致相同。

圖 6.17 是 CP-20Ru 與 CP-20Ru-H200 兩個樣品以 $\pm 1 \text{ A/g}$ 定電流充放電條件進行循環壽命測試的結果，圖中顯示出隨著循環試驗的進行 CP-20Ru 有較大幅度的衰減情形，當循環次數達 500 次時比電容值由原來的 248 降到 182 F/g，降幅約為 26.6%，推測應是 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 溶出所致；經過水熱法熱處理的樣品 CP-20Ru-H200 雖然在試驗初期比電容值較低，然而隨著循環試驗的進行比電容值僅微幅下降，當循環次數達 500 次時比電容值由原來的 177 降到 163 F/g，降幅約為 8%。由此可見 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料後續的熱處理仍有其必要性，雖然水合物質的結晶化造成比電容值的下降，但較能確保循環壽命。

6.4 結論

以共沈澱法所製備之 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料經 80 °C 隔夜加熱之後，以 TGA 分析熱重損失推估結晶水含量 x 約為 0.53。由 CNCs 碳材與 CP-20Ru 複合材料的 XRD 圖譜得知複合材料仍保有 CNCs 原有的基本形態，並無其它明顯的繞射波峰出現，由此可見共沈澱所產生的樣品經過 80 °C 烘箱隔夜烘乾之後內含的 RuO_2 為無定形態，而在大氣環境中以 175 °C 以上的溫度退火處理 2 小時之後則樣品中出現金紅石結構的 RuO_2 結晶相。若在水熱反應器之中進行後續退火處理，發現縱然於 200 °C 處理時間從 2 小時增加到 24 小時仍然維持無定形態。

從 SEM 影像的觀察可以瞭解，以共沈澱法製備 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料的過程不僅能保持 CNCs 完整的原有結構且 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 分佈亦相當均勻，因此這類型的複合材料具有兩種材料原有的優點而具有高的比電容及優良的導電性質。

相較於純 CNCs 材料， $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料於硫酸溶液中的 CV 圖顯示有較為明顯的氧化電流波峰在 0.4~0.7V 的電壓範圍出現，由此可見此複合材料具有更為顯著的偽電容特性。從 CRC 法的試驗結果來看 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料比電容值介於單純的 CNCs 與 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 之間約在 90~490 F/g 範圍，雖然 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的存在提高了複合材料的比電容值，然而卻衍生出了高功率時比電容衰減較為嚴重的現象。共沈澱法製備的試樣經後續不同的熱處理程序發現，不管是在大氣或者是在水熱環境中進行熱處理，均同樣的造成比電容值有明顯下降的情形，尤其是在大氣環境中更為明顯。雖然如此，但提高功率密度以及循環壽命，經過 200 °C 水熱處理的試樣經 500 Cycle 循環充放電之後比電容值僅短縮約 8% 高出未經後處理的 26.6% 許多。

表 6.1 不同掃描速率下 CP- xRu 由 CV 法測得之比電容值，電壓範圍 0-1 V

mV/s	CNCs	CP-5Ru	-10Ru	-20Ru	-40Ru	-60Ru	-80Ru	-100Ru
5 ^(b)	95.6	165.6	193.4	256.0	333.8	413.1	360.2	351.8
10	87.9	155.0	181.5	242.7	300.2	346.2	248.9	211.3
20	79.4	140.1	165.8	219.4	242.8	251.9	152.2	112.1
50	67.4	116.8	130.8	164.4	143.8	131.6	76.3	49.6
100 ^(a)	57.7	82.6	93.9	107.7	82.8	69.2	38.0	25.9
a/b(%)	60.3	49.9	48.5	42.0	24.8	16.7	10.5	7.4

表 6.2 CP- xRu 由 CRC 法測得之比電容值，電壓範圍 0-1 V

	CNCs	CP-5Ru	-10Ru	-20Ru	-40Ru	-60Ru	-80Ru	-100Ru
Q (coul.)	87.9	162.7	191.7	253.7	336.6	448.19	434.7	439.1
E ⁺ (V)	1	1	1	1	1	1	1	1
E ⁻ (V)	0.976	0.977	0.978	0.980	0.968	0.96	0.923	0.896
iR (mV)	24	23	22	20	32	40	77	104
C _S (F/g)	90.0	166.5	196.0	258.8	347.6	466.9	471.0	490.1
C _{S,RuO₂.xH₂O}	1178.3	844.2	690.5	548.1	536.8	428.7		

表 6.3 等效電路模擬 CP-5Ru、CP-10Ru、CP-20Ru 及 CP-40Ru 樣品於 DC 偏壓 400mV 下交流阻抗圖之參數表

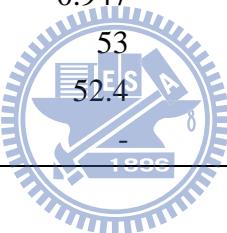
	CP-5Ru	CP-10Ru	CP-20Ru	CP-40Ru
R _S (Ω/g)	0.0024	0.0029	0.0035	0.0032
CPE _{EDL}	T (F/g)	103.30	106.50	98.86
	q	0.75	0.73	0.57
CPE _{carbon}	T (F/g)	0.0054	0.0269	0.0450
	q	1.00	0.87	0.79
R _{CT} (Ω/g)	0.0007	0.0016	0.0031	0.0058
W	R (Ω/g)	0.0052	0.0052	0.0034
	T (F/g)	0.0038	0.0044	0.0049
	q	0.28	0.26	0.36
CPE _{RuO₂}	83.65	158.50	360.40	311.30
R _p (Ω/g)	0.0034	0.0051	0.0058	0.0251

表 6.4 不同掃描速率下 CP-20Ru 樣品及經過不同熱處理後由 CV 法測得之比電容值，電壓範圍 0-1 V

mV/s	CP-20Ru	-A175	-A200	-H175	-H200
5 ^(b)	256.0	56.2	44.0	170.6	173.7
10	242.7	53.9	41.8	170.7	162.2
20	219.4	51.3	39.1	154.4	145.9
50	164.4	45.8	30.5	123.2	114.2
100 ^(a)	107.7	35.2	22.4	85.4	78.3
a/b(%)	42.0	62.7	50.9	50.1	45.1

表 6.5 CP-20Ru 樣品及經過不同熱處理由 CRC 法測得之比電容值，電壓範圍 0-1 V

	CP-20Ru	-A175	-A200	-H175	-H200
Q (coulomb)	253.7	49.6	36.66	177.22	168.59
E ⁺ (V)	1	1	1	1	1
E ⁻ (V)	0.980	0.947	0.956	0.98	0.972
iR drop(mV)	20	53	44	20	28
C _S (F/g)	258.8	52.4	38.3	180.8	173.4
C _{S,RuO₂.xH₂O}	690.5	-	-	413..	387.0



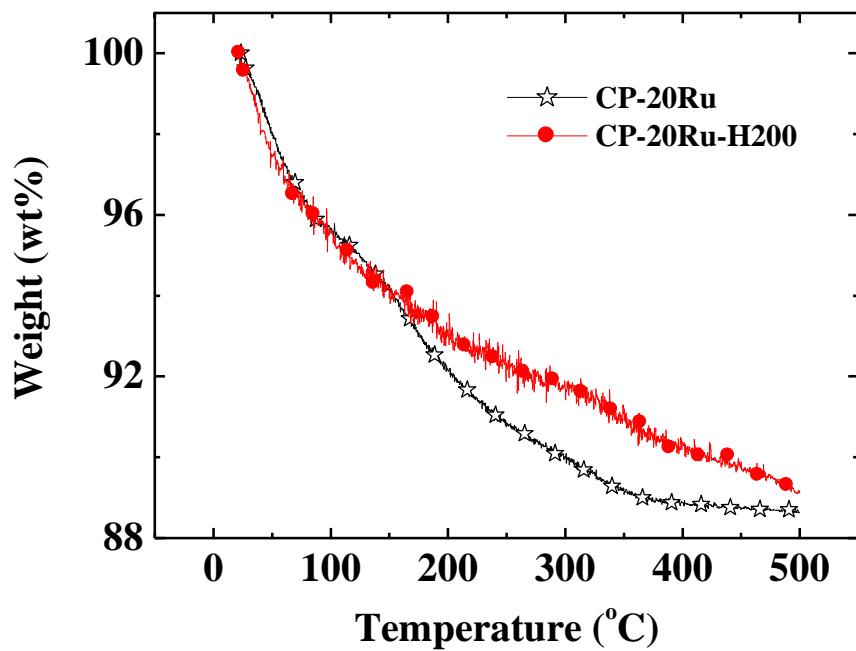


圖 6.1 CP-20Ru 與 CP-20Ru-H200 樣品之 TGA 圖， N_2 氣體環境

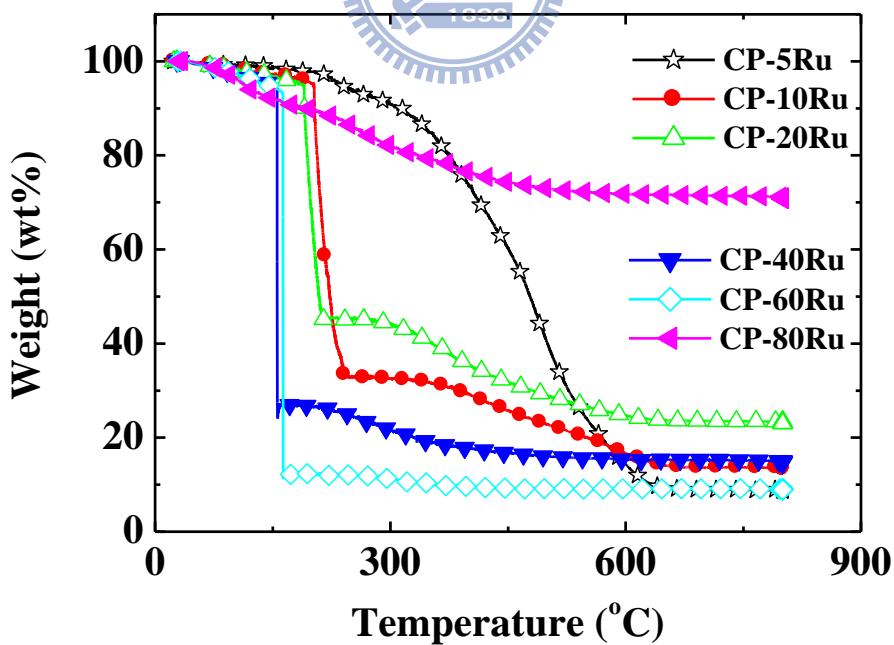


圖 6.2 CP-xRu 樣品之 TGA 圖，空氣環境

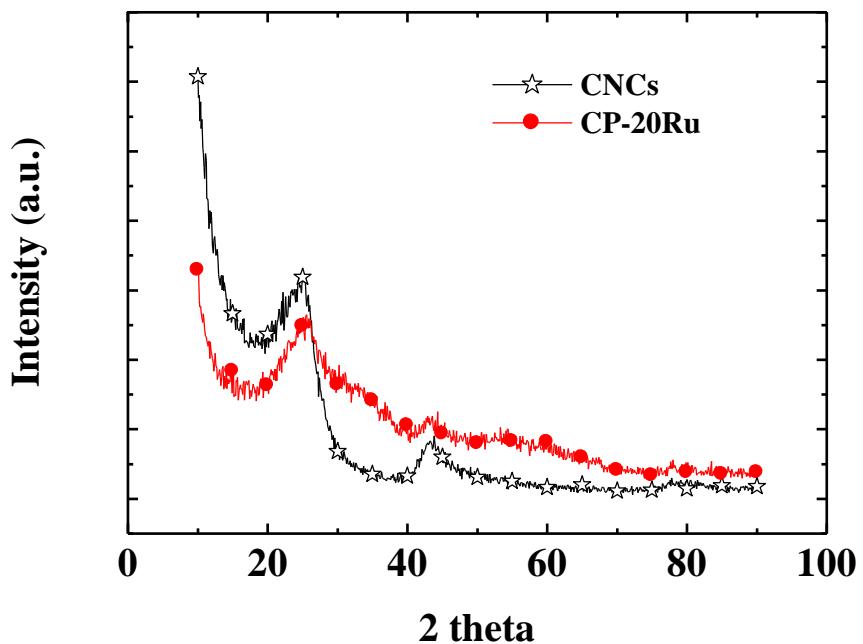


圖 6.3 CNCs 碳材與 CP-20Ru 複合材料的 XRD 圖譜

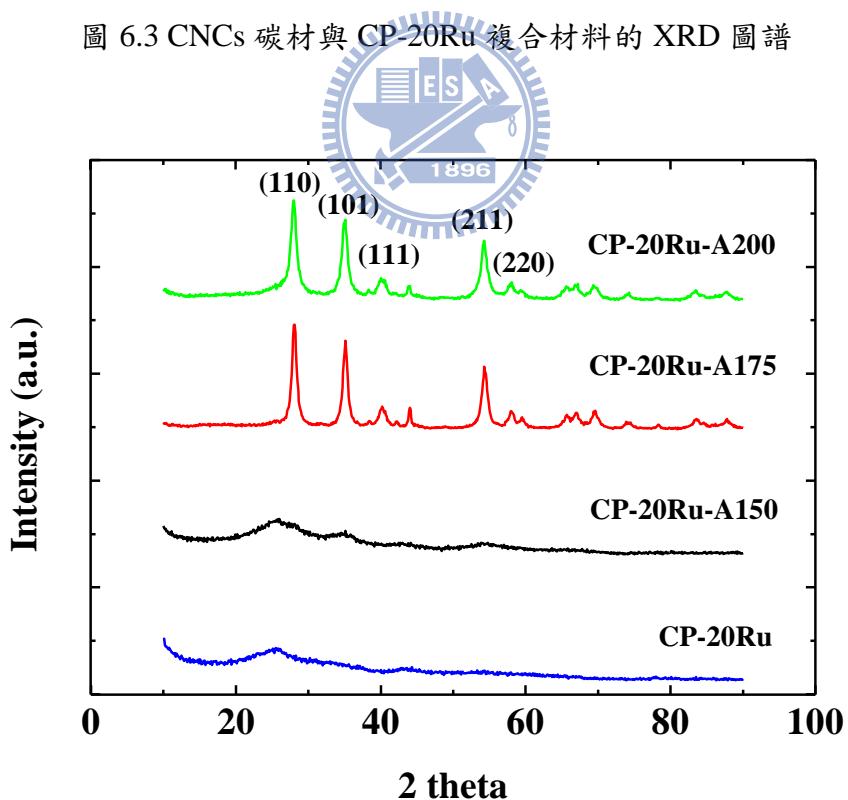


圖 6.4 CP-20Ru 在大氣環境中分別以 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的溫度退火處理 2 小時樣品的 XRD 圖譜

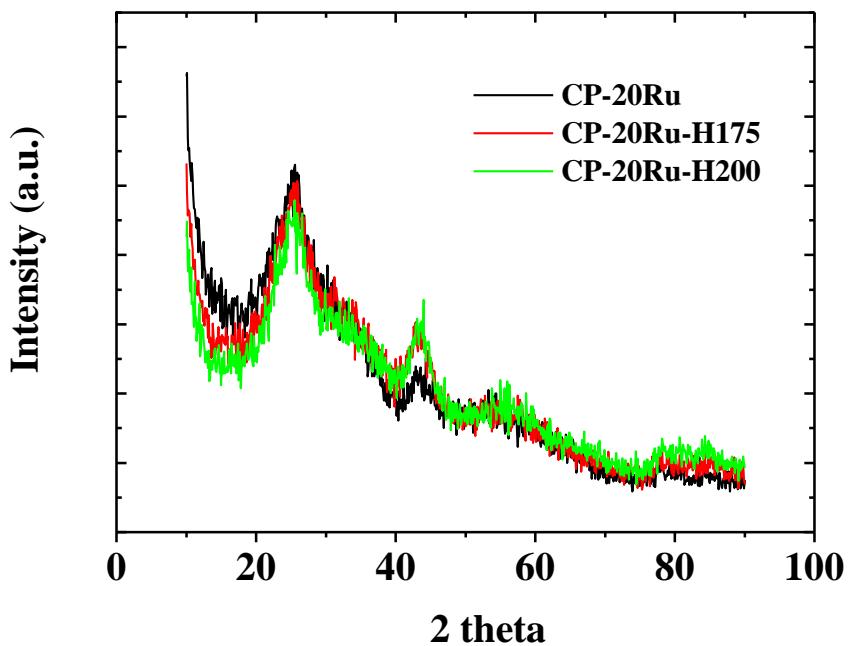


圖 6.5 CP-20Ru 在 175 °C 及 200 °C 水熱環境中退火處理 2 小時樣品的 XRD 圖譜

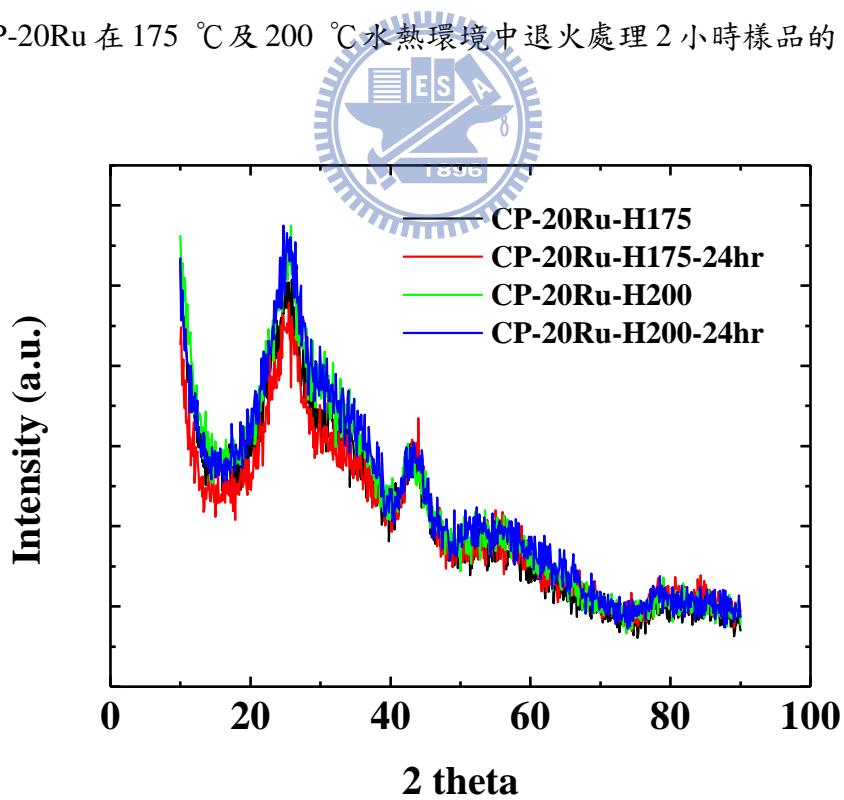


圖 6.6 CP-20Ru 在 175 °C 及 200 °C 水熱環境中退火處理 24 小時樣品的 XRD 圖譜

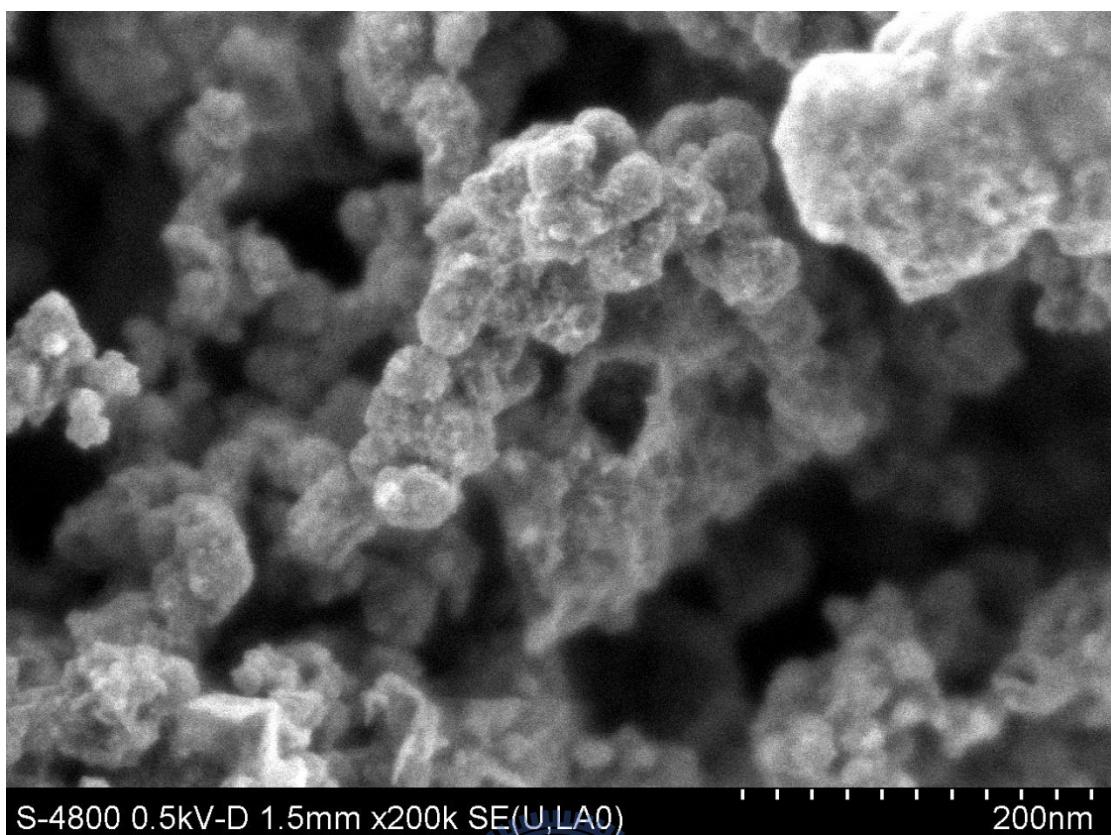


圖 6.7 以 SEM 觀察 CP-20Ru 樣品所得之二次電子影像

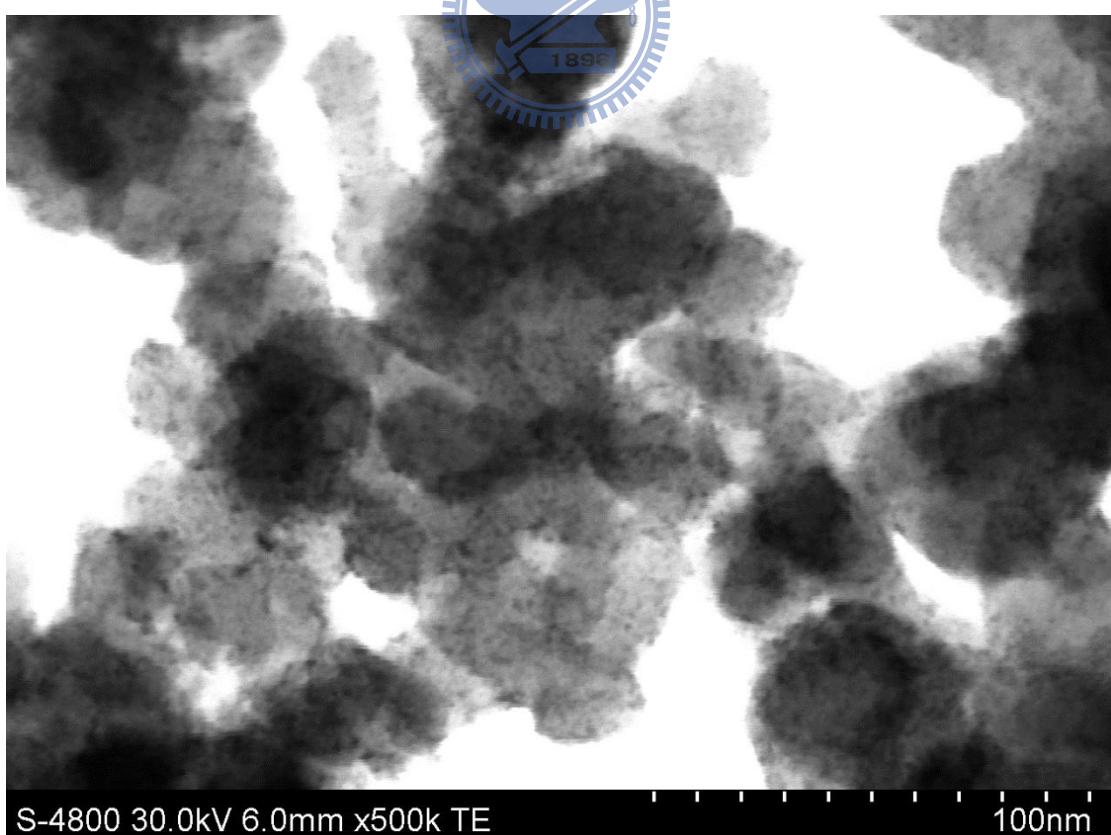


圖 6.8 以 SEM 觀察 CP-20Ru 樣品的穿透電子所得之影像

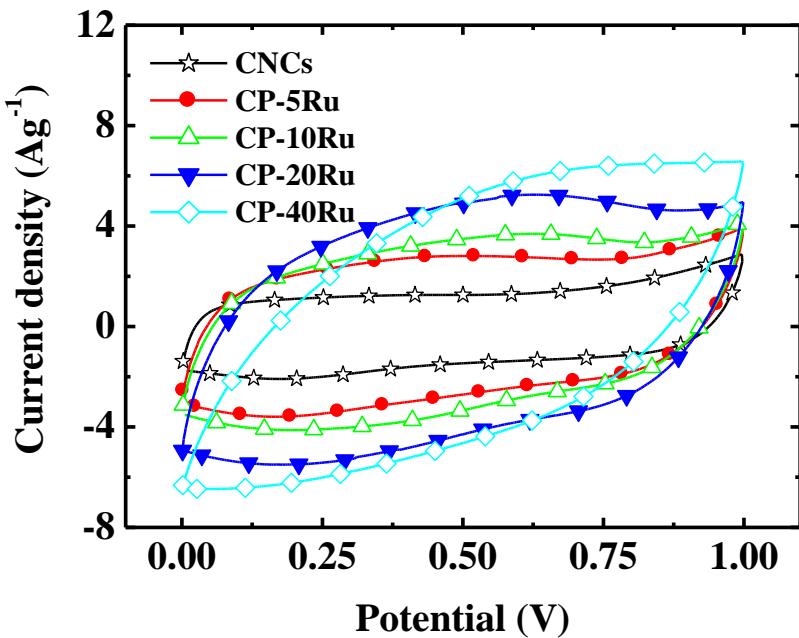


圖 6.9 CP- Ru 樣品在 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 電解液中於 0~1 V 的電壓範圍 CV 圖，掃描速率 20 mV/s

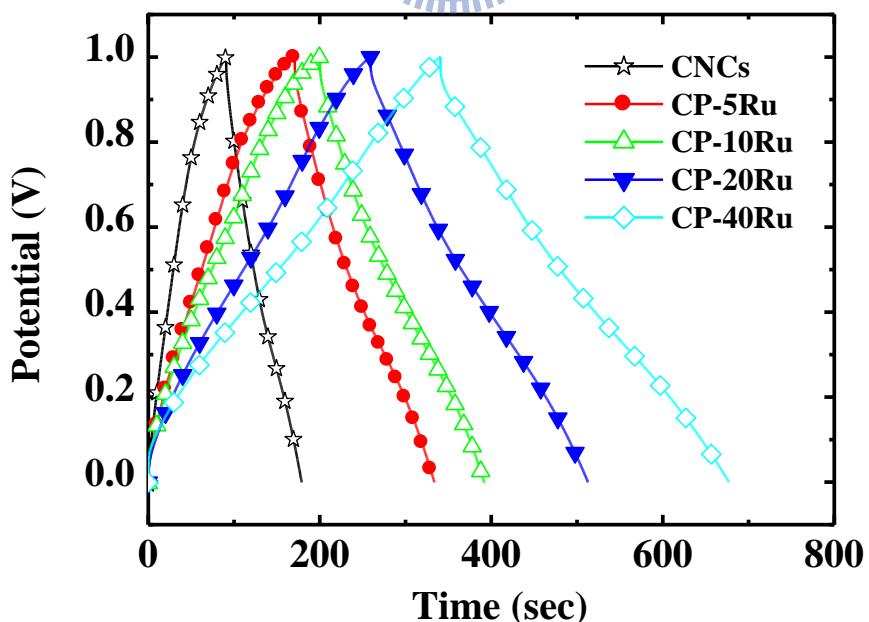


圖 6.10 CP- Ru 樣品在 $1\text{NH}_2\text{SO}_4$ 電解液中於 0~1 V 的電壓範圍 CV 圖，電流密度 $\pm 1 \text{ A/g}$

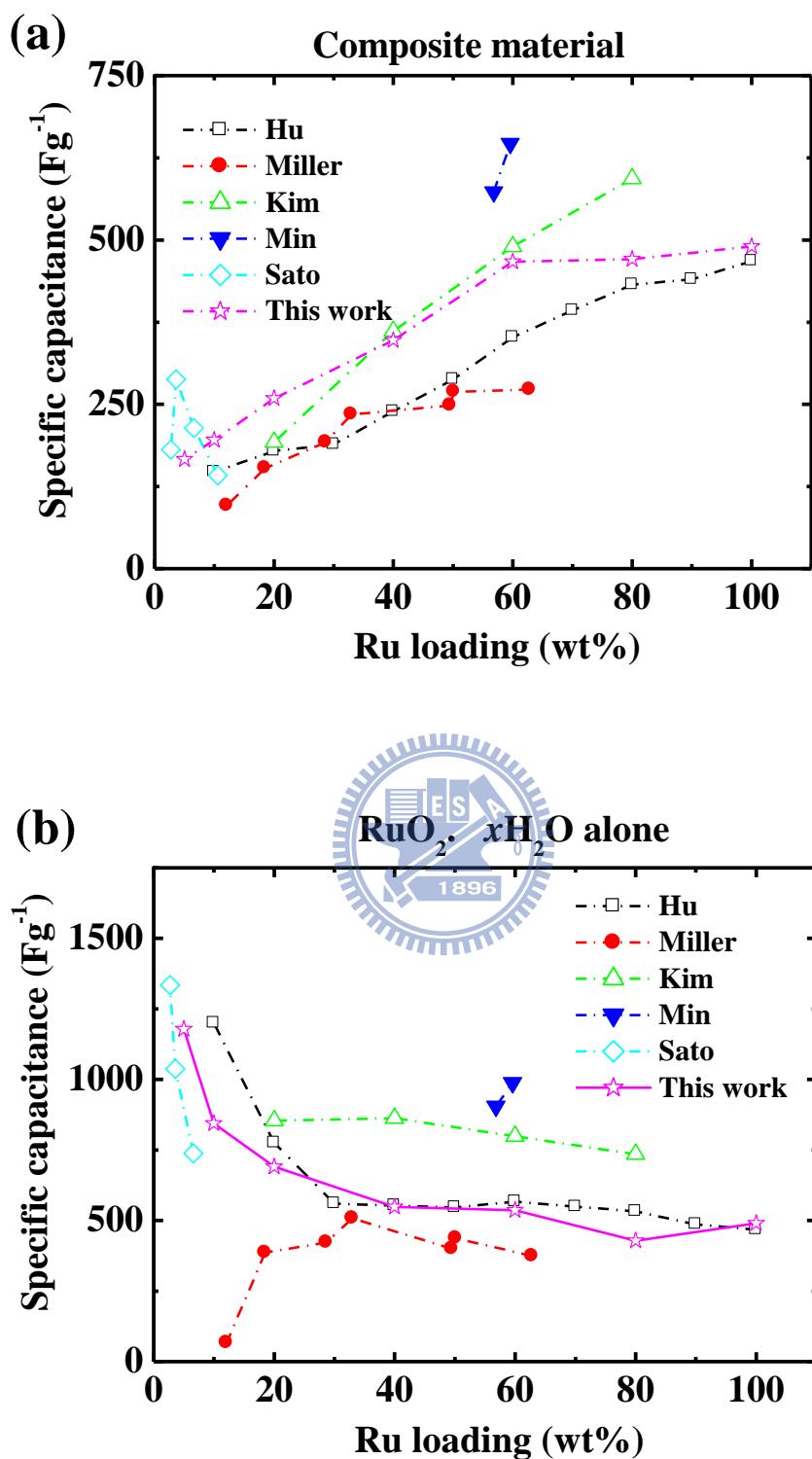


圖 6.11 本研究中所製備的 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料於不同的 Ru 擔量之下測得的比電容值與其它研究人員所得到的數據的比較(a)複合材料(b)單含 Ru 部份

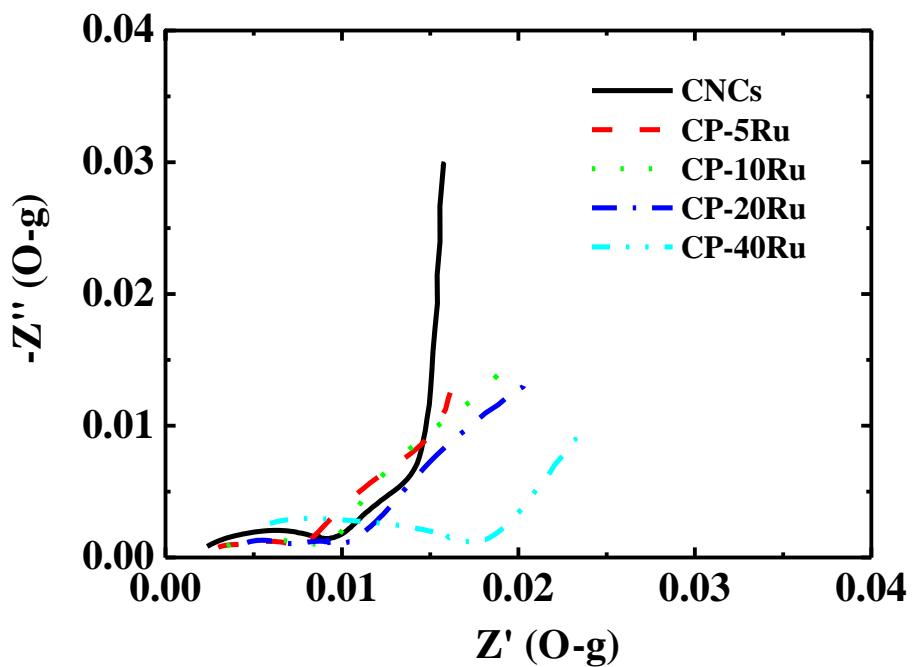


圖 6.12 CP- xRu Nyquist 圖，DC 偏壓+400 mV，頻率範圍 $0.1\sim10^5$ Hz

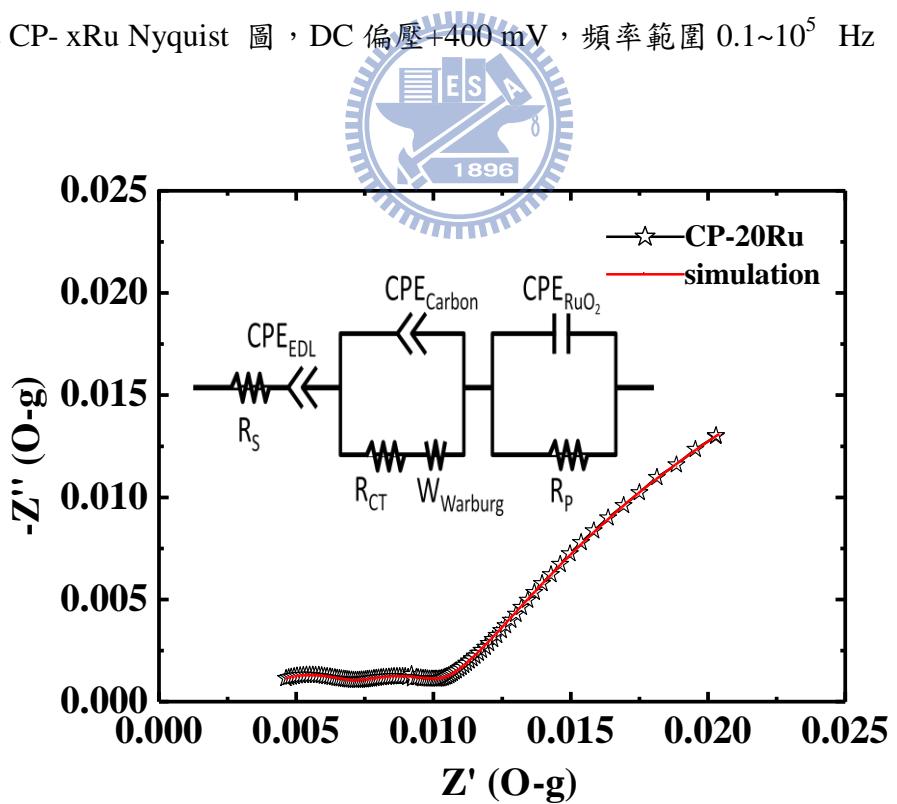


圖 6.13 CP- 20Ru Nyquist 圖之模擬，內圖為用來解析所得之實驗數據的等效電路

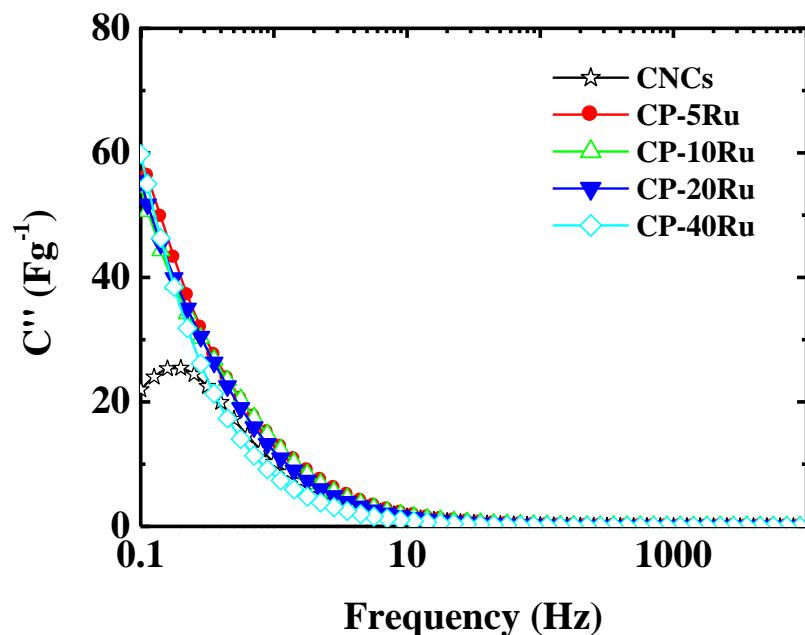


圖 6.14 CP- xRu Bode 圖，DC 偏壓+400 mV，頻率範圍 0.1~ 10^5 Hz

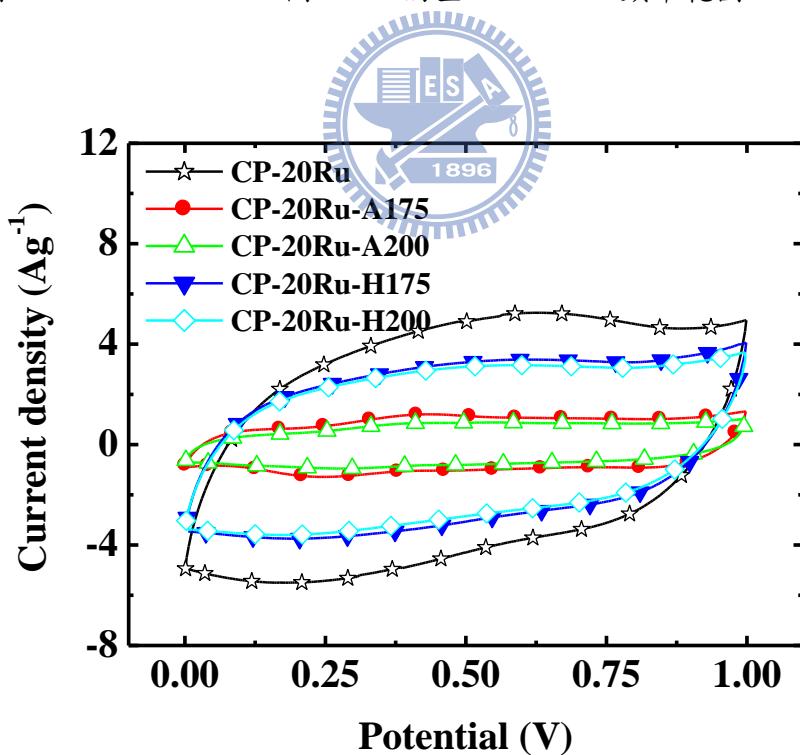


圖 6.15 CP-20Ru 樣品及經過不同熱處理方法後的 CV 圖，掃描速率 20 mV/s

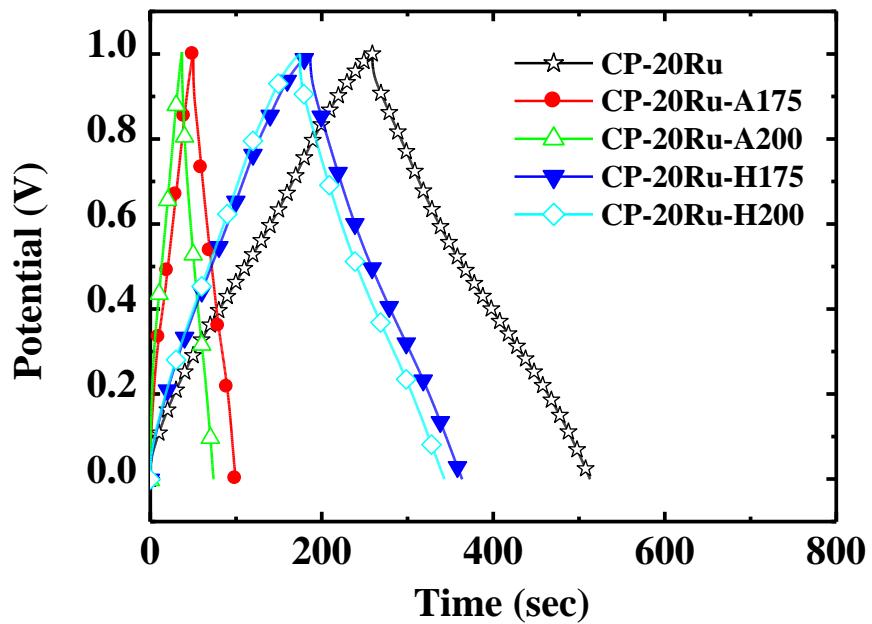


圖 6.16 CP-20Ru 樣品及經過不同熱處理方法後的 CRC 圖，電流密度 ± 1 A/g

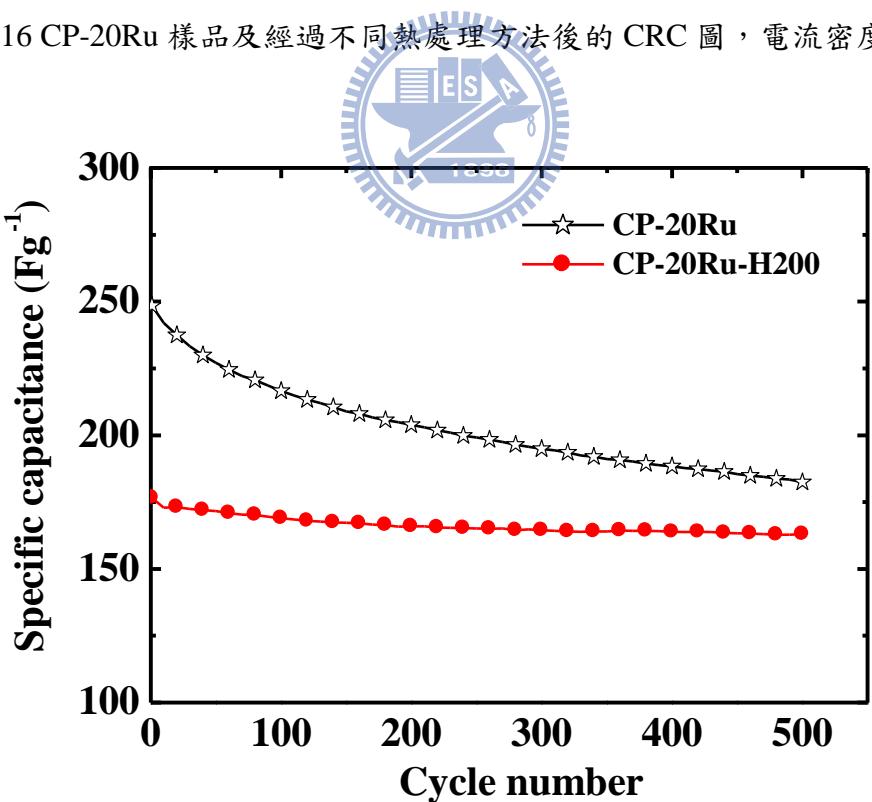


圖 6.17 CP-20Ru 與 CP-20Ru-H200 樣品之循環壽命，電流密度 ± 1 A/g

第七章 假電容器電極製備

7.1 前言

以導電性聚合物做為超電容器之電極材料具有高比電容、合成技術成熟以及成本低廉等優勢，但卻普遍存在著導電度較差、工作電壓範圍較低以及壽命較短的缺點。因此，目前的研究方向主要有兩個，一是繼續開發新型導電聚合物，並透過奈米化技術，增加與電解液接觸的面積，縮短離子傳導的路徑，同時提高材料導電性及比容量；二是將導電聚合物薄膜修飾在高比表面材料(如活性炭等)上，組成複合電極，以充分發揮兩者的優點。Chen 等[60]於 1 M H₂SO₄ 電解質溶液中於-0.2~0.8 V 範圍使用 0.3 mV/s 的掃描速率，利用電化學聚合 PANI 的方法將 PANI 佈植於多孔性碳電極上，使原有的多孔性碳電極的比電容值由 92 F/g 提高到 180 F⁻¹，在 1 mA(電極面積 1 cm²)充放電條件之經過 2100 cycles 測試後仍維持比電容值在 160 F/g 以上。Frackowiak[41]等將三種導電聚合物 PANI、Ppy、PEDOT 與多壁炭納米管混合，製成的 MWNT/PPy - MWNT/PANI 所組成的第 II 型聚合物電容器，在 1 mol/1 H₂SO₄ 電解質溶液中測得比容量能夠達到 320 F/g。Mi 等[61]以模板法製備出 Ppy 奈米管，再以化學氧化聚合 PANI 的方法在 Ppy 奈米管上，製成 PPy/PANI 複合電極材料，在 1 M H₂SO₄ 電解質溶液中測得比容量能夠達到 416 F/g。Gupta[131]等選用不鏽鋼為電極在 0.75V 定電壓條件製備 PANI-NWs/SS (polyaniline nanowires/SS)，在 1 M H₂SO₄ 電解液中以掃描速率 10 mV s⁻¹ 測得比電容值 775 F/g。經過 1500 cycles 測試後比電容值衰減量在 10% 以內。Horng[132]等以碳布為基材經過電化學合成方法製備出 PANI-NWs/CC (polyaniline nanowires/carbon cloth)，在 1 M H₂SO₄ 電解質溶液中於 0~0.7 V 工作電壓範圍量得其比電容值達到 1079 F/g，電極單位幾何面積電容值 1.8 F/cm²，在 8.65A/g 充放電條件之下經 2100 cycles 測試後仍維持 86% 電容量等優異的電容性質。

金屬氧化物電極成功的應用在工業界，是近四十年來電化領域中最重大成就之一。其中最具代表性的是以 RuO₂ 做為活性電極材料的尺寸安定性陽極，DSA 是 1968 年義大利 De Nora 公司所發展出的專利商品，是以鈦金屬為基材多層塗佈 RuO₂ 的析氯電極。1975 年 O.De Nora, G.Bianchi 等人[133]申請的複合金屬氧化物電極專利公佈，二元貴金屬氧化物塗層以其更優越壽命及耐氧化性而備受重視。在各種組合的二元塗層研究中發現 IrO₂–Ta₂O₅ (Ir/Ta 莫耳比 70:30) 是目前在電解環境中最佳的活性塗層組合[134-139]。塗層的組成中 IrO₂ 扮演電化學活性物質，Ta₂O₅ 則在陽極極化過程中提升了 IrO₂ 的化學安定性[140]。透過加速壽命腐蝕試驗的推估 Ti/ IrO₂–Ta₂O₅ 塗層甚至在酸性電解液環境中都有 5 到 10 年的長效壽命[136]。

本研究與以往研究人員不同之處在於我們採用在酸性電解液環境中抗蝕性質優越的貴金屬氧化物做為電極的中間介層，鈦金屬板經過噴砂及酸蝕程序之後，金屬表面呈現 3-D 的立體結構，可以增加電極與電解液接觸的表面積，又為避免在電化學合成 polyaniline 過程中鈦金屬基材的鈍化，所以在製備 polyaniline 之前所有的鈦金屬基材均先以高溫燒結的方法塗佈一層 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (Ir/Ta 金屬莫耳比 7:3)的貴金屬氧化物複合塗層。除了可大幅提高電極導電度之外，也較能符合單元超電容器模組化設計的需求。以電化學合成 PANI 的方法有 CV 法，定電流法及定電位法。一般認為 CV 法所得到的鍍層與基材有較佳的結合力[141]。在本研究中我們採用電化學脈衝電鍍的方法來製備 PANI/Ti 複合電極，用以製備超電容器。

此外也製備 $\text{RuTaO}_x\text{/Ti}$ 複合電極，探討不同的 Ru/Ta 莫耳比所得到的塗層在電容性質的表現。

7.2 實驗方法

7.2.1 Ti 金屬電極前處理及含貴金屬氧化物塗層製備

- 1、裁切：取經噴砂處理後的鈦金屬板，裁切成底部尺寸 $2 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 的電極，電極上方保留寬 2 mm 長 5 cm 之細長條金屬板做為電極的導電棒之用，加工後的電極形狀如圖 7.1 所示。
- 2、酸洗：取濃鹽酸 100 ml 倒入 250 ml 燒杯中，蓋上錫玻璃置於加熱板上昇溫到沸騰，取裁好的鈦金屬板放入沸騰的濃鹽酸溶液中加熱 10 min。此時溶液呈淡紫色，表示鈦金屬板表層氧化物溶解於酸中，淡紫色為鈦離子的顏色。

7.2.2 含貴金屬氧化物塗層製備

PANI/Ti 電極抗氧化層製備：按 Ir/Ta 金屬莫耳比 7:3 配比，分別稱取試藥級 $\text{IrCl}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、無水 TaCl_5 及無水酒精，配製成固體成份含量 20 wt% 的塗佈液。取出酸洗後的鈦金屬電極以浸泡方式置入塗佈液中，取出充份浸泡的鈦金屬電極於大氣環境中經過 100 °C 烘箱烘乾 20 min，550 °C 高溫爐燒結 20 min 的程序之後得到具抗氧化塗層的鈦金屬電極，供 PANI/Ti 電極製備之用。

$\text{RuTaO}_x\text{/Ti}$ 複合電極製備：按 Ru/Ta 金屬莫耳比 2:8，3:7，5:5，7:3 以及 8:2 的配比，分別稱取試藥級 $\text{RuCl}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ (分子量 225.5)、無水 TaCl_5 (分子量 358.4) 及無水酒精，配製成固體成份含量 10 wt% 的塗佈液。取出酸洗後的鈦金屬基板以浸泡方式置入塗佈液中，取出充份浸泡的鈦金屬基板於大氣環境中經過 100 °C 烘箱烘乾 20 min，350 °C 高溫爐燒結 20 min 的程序之後得到 $\text{RuTaO}_x\text{/Ti}$ 複合電極，重複塗佈、烘乾及燒結程序以得到所需要的塗層厚度，塗佈液的配方如表

7.1 所列。

7.2.3 PANI/Ti 電極製備

首先稱取 aniline sulfate($C_6H_5NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$ 分子量 284.33)28.4g 及 1N H_2SO_4 溶液，配製濃度為 0.1M 的電鍍液。接著於電鍍槽中加入 100 ml 步驟 1 所配製的電鍍液，以飽和甘汞電極(Saturated Camel Electrode; SCE)為參考電極，直徑 2 cm 之 Pt/Ti 棒狀電極為輔助電極，已製備好的具抗氧化塗層的鈦金屬電極做為工作電極。電鍍的方法分別採用 CV 法及還原控制的定電壓法來進行，其實驗條件如表 7.2 及表 7.3 的說明。

7.3 結果與討論

7.3.1 RuTaO_x/Ti 二元複合電極

圖 7.2 顯示以不同 Ru/Ta 莫耳比的塗佈液所製備的 RuTaO_x/Ti 複合電極在 1N H_2SO_4 電解液中掃描速率 20 mV/s 時所呈現的 CV 圖。圖中顯示出偽電容型態電容器的典型特徵，從圖中可看到除了呈現矩形對稱的氧化還原電流之外，在電位 0.1~0.6V 之間多出了一組寬廣的氧化還原對波峰。隨著塗佈液中 Ru 含量的提高，所獲得的氧化物塗層其 CV 曲線所形成的矩形面積愈見增加，由此可對於材料電容值的主要貢獻是來自於 Ru 氧化物。然而，純 Ru 氧化物的比電容值卻遠低於 8Ru2Ta，僅與 3Ru7Ta 相近，由此可知 Ta 亦扮演重要的角色，RuTa 二元複合氧化物材料在比電容性能的表現優於純 Ru 氧化物。根據不同的掃描速率所得到的 CV 圖計算出比電容值的變化如表 7.4 所列，由表中數據可以看出在所有的掃描速率之下，8RuTa 樣品具有最高的比電容值。此外，從 a/b 列的數據得知所有樣品中以 5Ru5Ta 樣品的 85.6% 為最高值，往左及往右均呈現下降現象。雖然如此，8Ru2Ta 仍保有 80% 以上的比率。由此可知，RuTa 二元複合氧化物做為電容材料具有絕佳的高功率放電性質，適合於高功率充放電的應用。圖 7.3 即為 7Ru3Ta 於掃描速率 5~100 mV/s 範圍內的 CV 圖，由圖可以看出 CV 圖之形態受到掃描速率的影響程度遠小於以碳材為活性物質的 EDLC，在高掃描速率時並無顯著扭曲變形的現象，仍保持電容矩形外觀。

圖 7.4 是以 $\pm 1 A/g$ 定電流充放電方法所得到的 V-t 曲線圖，並依據該法所獲得的數據計算出 iR drop 及比電容等資料詳如表 7.5 所列。從表中所列出的 iR drop 數據資料看出 RuTa 二元複合氧化物具有相當優越的導電性質，表中最末一列是以 RuTa 二元複合氧化物中 Ru 氧化物所佔的重量為基準計算比電容值，該比電容值能顯示出的 Ru 氧化物使用率。隨著 RuTa 二元複合氧化物中 Ru 氧化物所佔比率的提高，Ru 氧化物使用率有隨之提高的情形，當 Ru 達 70% 時達最高值，

隨後略有下降的情形。綜合以上的分析得知，RuTa 二元複合氧化物中以 Ru 與 Ta 的莫耳比為 7:3 時所得到塗層具有最佳的電容性質。從表 2 所得到的結果來看 7Ru3Ta 試樣中 Ru 的使用率最高，活性物質的比電容值達 332.7F/g，8Ru2Ta 也達到 346.9F/g 的比電容值。不過由於塗層薄，活性物質的重量僅數毫克，若依單位面積來計算比電容值來計算則不到 0.1 F/cm²，故欲做為超電容器電極顯然不具實用價值。因此，提高單位面積的活性物質的塗佈量是實用化必然的途徑。圖 7.5 是將 8Ru2Ta 塗佈液中的固體成份的重量百分比提高到 30 wt% 來配置塗佈液，塗佈 2~8 回之後於 1N H₂SO₄ 電解液中所到掃描速率為 5 mV/s 的 CV 圖。圖中顯示 CV 圖的矩形面積隨著塗佈次數的增加逐漸縮小，表示比電容值有下降的趨勢。同樣的現象發生於以 ± 1 A/g 定電流充放電方法所得到的 V-t 曲線圖中如圖 7.6，所得到的電容性質參數列於表 7.6。在表 7.6 的末欄中同時列出表 7.5 中的 8Ru2Ta 數據做為比對，比對的結果發現如同預期，增厚的塗層使得以重量為基準計算的比電容值大幅度的下降，這樣的結果說明較厚的塗層其內層的活性物質未被有效利用。雖然如此，但按單位面積為基準而計算的比電容值卻呈現大幅度的提昇，以塗佈 8 回的電極為例其比電容值達到 0.82 F/cm²，已接近實用化的價值。

圖 7.7 是塗佈 8 回的 8Ru2Ta 試樣的 SEM 影像及 EDX 圖譜，SEM 影像顯示出該試樣的微結構為典型 DSA 的表面形貌，經多層塗佈的貴金屬前驅物質經高溫燒結氧化過程，受到內應力的作用使得表層呈現出不規則裂紋，裂紋的存在並不影響塗層的穩定性反而有提高表面積的優點。下方的 EDX 圖譜說明該塗層的組成元素為 Ru、Ta 及 O，未發現 Cl 元素。由此可見，氯化物前驅物質已完全轉化為氧化物的型態。圖 7.8 為該塗層的 XRD 圖譜，比對繞射峰位置得知，除了 Ti 基材之外塗層的氧化物質為 RuO₂ 和 TaO₂。

7.3.2 PANI/Ti 複合電極

圖 7.9 為以 0.1M aniline 為電鍍液，採 CV 法以不同的掃描速率在 -0.2~0.8 V 進行電鍍的 i-V 曲線圖，由圖中看到氧化電流發生於電位值高於 0.5 V 之後，隨著電位的提高氧化電流急速提昇，表示電鍍液中的 aniline 在 Ti 電極表面進行電化學聚合反應。逆向掃描之時，也在低於 0.5 V 之後才開始有還原電流產生，尤其在 0.4 V 與 0 V 左右的位置有還原波峰產生。從電化學聚合反應的過程觀察發現，電極表面的色澤會因所處電位不同而異，最為顯著之處在於電位高於 0.5 V 之後電極表面呈現暗紫色，-0.2~0.2 V 間電極表面呈現深綠色。此一現象主要是由於 PANI 具有不同組態所導致，因此透過電位的控制便能輕易獲得不同組態的 PANI 聚合物。由此可見，PANI 以電化學方法製備的便利性，然而相對的其穩定性則備受考驗。在圖 7.9 之中我們可以看到以 CV 法製備 PANI 過程中，至少出現了 3 個氧化-還原對的波峰，氧化波峰分別出現在 290(A1)，535(A2) 及 800mV(A3) 位置，對應的還原波峰分別出現在 -30(C1)，385(C2) 及 600 mV(C3) 位置。其中 A1 即為對應於 leucoemeraldine(淺黃色) 轉化為 emeraldine(綠色) 的氧化

峰，在這個反應中 LE 失去兩個電子，同時吸附兩個 HSO_4^- 。A3 則是對應於 emeraldine 轉化為 pernigraniline(暗紫色)[57]，在這個反應中 EM 失去兩個電子，同時吸附兩個 HSO_4^- ，此即為 PANI 的摻雜過程。去摻雜過程即為摻雜過程的逆反應，PANI 的組態由 $\text{PE} \rightarrow \text{EM} \rightarrow \text{LE}$ [58]。至於 A2/C2 氧化還原對則尚未清楚地被界定出來，有些的學者[57]認為是緣於 PANI 水解的產物 p-benzoquinone 和 hydroquinone 間的氧化還原所致。

圖 7.10 說明採用了不同掃描速率的 CV 法所製備的 CV-1、CV-2 及 CV-3 試樣於 1N H_2SO_4 溶液中在掃描速率 20 mV/s 條件下的 CV 圖。CV-1 與 CV-2 有相近的比電容值，而 CV-3 的比電容值有明顯差異。整理在各個掃描速率之下所計算出的比電容值如表 7.7 所列示，從數據內容得知 CV 法所製備之 PANI 試樣具有很高的比電容值，在低掃描速率時甚至可達到 600 F/g 以上，但卻受到掃描速率的影響非常顯著，意味著 PANI 電容材料雖然具有高比電容值，但在仍侷限於法拉第反應的限制，並不適合在高功率的應用。另外，有趣的是三種樣品都是採用 CV 法製備 PANI，但 CV-3 樣品卻呈現出明顯較低的比電容，原因所在頗值得進一步來探究。首先，從試樣的外觀發現，三種試樣在製備完成之初均呈現出鮮綠色澤，經過 80 真空烘乾之後，CV-1 與 CV-2 試樣的色澤呈綠色，但 CV-3 試樣呈現出深紫色。依據色澤來判斷，CV-1 與 CV-2 樣品為 emeraldine 組態的 PANI，而 CV-3 樣品則為 pernigraniline 組態的 PANI。另外，從圖 7.9 的 i-V 曲線也可以看出 CV-3 樣品其氧化電流值遠高於還原電流值，表示 CV-3 樣品應為高氧化態的 pernigraniline 組態。至於 CV-1 與 CV-2 經過幾個循環次數之後氧化電流與還原電流值已相當接近，應為 emeraldine 組態。圖 7.11 是以 $\pm 1 \text{ A/g}$ 定電流充放電方法所得到的 V-t 曲線圖，並依據該法所獲得的數據計算出 iR drop 及比電容等資料詳如表 7.8 所列。從表中所列出的 iR drop 數據資料看出 PANI 塗層具有相當不錯的導電性質，在 0~0.8 V 的工作電壓範圍內 iR drop 在 20 mV 以內。

圖 7.12 說明了採用定電位的電化學合成方法所製備的 PANI 電容材料在 1N H_2SO_4 溶液中掃描速率 20 mV/s 條件下的 CV 圖。實驗之中除了控制氧化電位於 750 mV 維持 300 秒以得到 PANI 鍍層之外，也採用了不等時間比例的還原反應控制方法來得到其它可能組態的鍍層。此一方法是待鈦電極表面的 PANI 鍍層在 750 mV 的電位之下沈積 10 秒鐘之後，改將反應的電極電位控制於 0 mV 維持 10~40 秒的時間。此時，原本沈積於電極表面的 PANI 鍍層將進一步進行還原反應，如此重複進行 30 次循環。如同圖 7.12 所顯示的結果，使用了還原反應控制的方法所製備的 PANI 塗層其比電容值明顯的提高許多。其中又以 PS-1 試樣最為顯著。表 7.9 整理了不同的掃描速率下，依據 CV 圖計算所得的比電容值。表中顯示出各種試樣均出現了隨著掃描速率的提高，比電容隨著下降的現象。表中末欄的 a/b 值落在 50~70% 的範圍，相較於 8Ru2Ta 而言低了許多，意味著其高功率充放電的性質較差一些。

圖 7.13 是以 $\pm 1 \text{ A/g}$ 定電流充放電方法所得到的 V-t 曲線圖，並依據該法所獲得的數據計算出 iR drop 及比電容等資料詳如表 7.10 所列。從表中所列出的 iR

drop 數據資料看出 PANI 塗層具有相當不錯的導電性質，在 0~0.8 V 的工作電壓範圍內 iR drop 在 20 mV 以內。從表中也可以看到，採用還原反應控制方法所得到的塗層，其比電容值約為固定電位於 750 mV 的單純氧化法所得塗層 2 倍以上。從塗層的色澤可以明顯看出還原反應控制方法所得到的塗層為呈現鮮綠色的 emeraldine 組態，單純氧化之塗層為呈現深藍色的 pernigraniline 組態。這幾種試樣之中又以 PS-2(還原時間與氧化時間相同)與 PS-3(其還原時間 2 倍於氧化時間)試樣的比電容值最高。

不論以 CV 法或者是還原反應控制定電壓法製備的 PANI 電容材料，都得到了共同的結論，電化學法所製備的 PANI 塗層其組態直接受到氧化還原電流的影響出現至少 2 種的明顯的組態，其中 emeraldine 組態的比電容性質遠大於 pernigraniline 組態，此結果與 Jamadade[56]等人研究獲得類似的結果。

7.4 結論

RuTa 二元複合氧化物材料在比電容性能的表現優於純 Ru 氧化物。其中 Ru : Ta 金屬元素莫耳比為 8:2 時所製備之氧化物塗層具有最高的比電容值，依 CRC 法所得，其比電容值約為 350 F/g，若單獨計算 Ru 氧化物部份其比電容值約為 430 F/g。RuTa 二元複合氧化物電容材料與碳基電容材料最大的差異在於其更為優異的導電度以及高功率充放電性質，從不同掃描速率的 CV 圖可以看出其形態受到掃描速率的影響程度遠小於以碳材為活性物質的 EDLC，在高掃描速率時並無顯著扭曲變形的現象，仍保持電容矩形外觀。比電容值在 100 mV/s 掃描速率時仍能保持在 5 mV/s 掃描速率時 80 % 以上的比率，CRC 法量測出之 iR drop 在 2mV 左右遠低於碳基材料。

隨著塗層厚度的提高，RuTa 二元複合氧化物材料的比電容值有顯著下降的趨勢，顯示活性物質的利用率隨著塗層增厚而降低。雖然如此，商業化的超電容器電極製備仍以追求高單位面積的電容量為重要參數。因此，藉著塗層加厚以提升高同樣尺寸電極的電容量是必要的手段，經 8 回塗佈所製得的電極以單位面積計算的比電容質達到 0.82 F/cm^2 已然接近實用化的階段。

以 CV 法所製備之 PANI 試樣具有很高的比電容值，在低掃描速率時甚至可達到 600 F/g 以上，但卻受到掃描速率的影響非常顯著，意味著 PANI 電容材料雖然具有高比電容值，但在仍侷限於法拉第反應的限制，並不適合在高功率的應用。利用定電位脈衝法來控制局部還原反應的方法製備之 PANI 塗層經以 CV 法測量比電容發現，使用了還原反應控制的方法所製備的 PANI 塗層其比電容值明顯的提高許多，主要的原因在於 PANI 組態不同所致，不論從塗層的色澤或 Raman 分析都可看出塗層的差異。PANI/Ti 塗層有價格低廉、比電容高的優點，但由 CV 圖分析得知比電容值在 100 mV/s 掃描速率時僅能保持在 5 mV/s 掃描速率時的 50~70 % 範圍的比率，CRC 法量測出之 iR drop 在 20 mV 左右高出 RuTaO_x/Ti 二元複合電極許多。此外，循環壽命低也是較為致命性的缺點。

表 7.1 Ru-Ta/Ti 二元塗佈液配方

樣品代號	Ru:Ta 莫耳比	RuCl ₃ .H ₂ O	TaCl ₅	ethanol
2Ru8Ta	2:8	0.5	3.183	33
3Ru7Ta	3:7	1.0	3.714	42
5Ru5Ta	5:5	1.5	2.387	35
7Ru3Ta	7:3	2.0	1.364	30
8Ru2Ta	8:2	2.5	0.995	31

表 7.2 CV 法製備 PANI/Ti 實驗條件表

sample	Potential range	Cycle number	Scan rate
CV-1	-0.2~0.8V	10	10 mV/s
CV-2	-0.2~0.8V	5	5 mV/s
CV-3	-0.2~0.8V	1	1 mV/s
CV4	-0.2~0.8V	10	5 mV/s
CV5	-0.2~0.8V	15	5 mV/s

表 7.3 局部還原定電位法製備 PANI/Ti 實驗條件表

sample	V1(mV)	T1(sec)	V2(mV)	T2(sec)	cycle
PS 1	750	300	-	-	-
PS 2	750	10	0	10	30
PS 3	750	10	0	20	30
PS 4	750	10	0	30	30
PS 5	750	10	0	40	30

表 7.4 不同 Ru-Ta 莫耳比電極，由各掃描速率的 CV 圖計算所得比電容值

mV/s	2Ru8Ta	3Ru7Ta	5Ru5Ta	7Ru3Ta	8Ru2Ta
5 ^(b)	20.6	83.0	214.0	331.1	342.0
10	17.4	77.2	209.0	319.6	328.1
20	15.0	71.4	205.5	310.0	314.1
50	12.3	62.8	195.8	292.2	298.4
100 ^(a)	10.5	53.1	183.2	272.2	279.7
a/b(%)	51.2	63.9	85.6	82.2	81.8

表 7.5 不同 Ru-Ta 莫耳比複合電極，以 ± 1 A/g 的恆電流充放電測試所得比電容值與 iR drop 等數值，電壓範圍 0-1 V

	2Ru8Ta	3Ru7Ta	5Ru5Ta	7Ru3Ta	8Ru2Ta
Q (coulomb)	11.3	72.8	212.61	332	346.2
E^+ (V)	1	1	1	1	1
E^- (V)	0.963	0.989	0.997	0.998	0.998
iR drop(mV)	37	11	3	2	2
C_s (F/g)	11.7	73.6	213.2	332.7	346.9
C_s^{Ru} (F/g)	58.6	245.4	426.5	475.2	433.6

表 7.6 試樣 8Ru2Ta 依塗佈次數比電容值的變化

	2 回	4 回	6 回	8 回	8Ru2Ta
Q (coulomb)	162.3	150.97	143.99	137.09	346.2
E^+ (V)	1	1	1	1	1
E^- (V)	0.985	0.978	0.959	0.943	0.998
iR drop(mV)	15	22	41	57	2
weight (g)	0.0146	0.0283	0.0408	0.0566	0.0026
C_s (F/g)	164.8	154.4	150.1	145.4	346.9
C_s (F/cm ²)	0.24	0.44	0.61	0.82	0.09
C_s^{Ru} (F/g)	206.0	193.0	187.7	181.7	433.6

表 7.7 CV 法製備 PANI/Ti 樣品，經由不同掃描速率下所得到的 CV 圖計算所得比電容值

mV/s	CV-1	CV-2	CV-3
5 ^(b)	590.1	631.8	203.4
10	544.3	589.1	191.1
20	457.8	536.0	178.3
50	262.9	394.4	152.4
100 ^(a)	141.6	273.6	111.6
a/b(%)	24.0	43.3	54.8

表 7.8 CV 法製備 PANI/Ti 樣品，以 ± 1 A/g 的恆電流充放電測試所得比電容值與 iR drop 等數值

	CV-1	CV-2	CV-3
Q (coulomb)	388.7	375.3	136.2
E^+ (V)	0.8	0.8	0.8
E^- (V)	0.768	0.777	0.763
iR drop(mV)	32	23	37
weight	0.0167	0.0121	0.027
C_s (F/g)	506.1	483.0	178.5
F/cm ²	0.85	0.58	0.48

表 7.9 定電壓還原控制法(750 mV- 0 mV)製備 PANI/Ti 樣品，經由不同掃描速率下所得到的 CV 圖計算所得比電容值

mV/s	PS-1	PS-2	PS-3	PS-4	PS-5
5 ^(b)	186.3	459.9	463.0	356.0	413.4
10	176.0	436.0	437.3	337.7	390.5
20	164.7	409.1	406.5	317.6	364.4
50	149.7	363.1	329.2	278.0	311.4
100 ^(a)	127.0	286.4	233.8	219.6	227.0
a/b(%)	68.2	62.3	50.5	61.7	54.9

表 7.10 定電壓還原控制法(750 mV- 0 mV)製備 PANI/Ti 樣品，以 ± 1 A/g 的恆電流充放電測試所得比電容值與 iR drop 等數值

	PS-1	PS-2	PS-3	PS-4	PS-5
Q (coulomb)	130.4	296.9	305.0	246.5	263.6
E^+ (V)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
E^- (V)	0.781	0.787	0.783	0.787	0.782
iR drop(mV)	19	13	17	13	18
weight	0.022	0.0125	0.0132	0.0154	0.0127
C_s (F/g)	166.9	377.2	389.6	313.2	337.1
F/cm ²	0.37	0.47	0.51	0.48	0.43

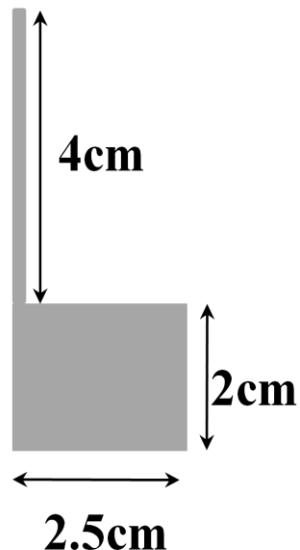


圖 7.1 實驗用鈦金屬電極尺寸圖

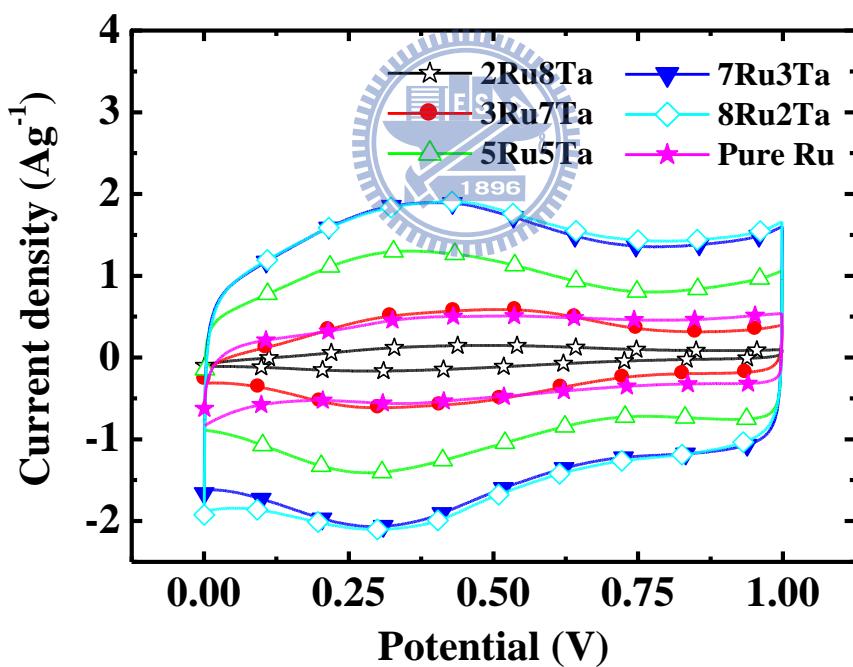


圖 7.2 不同 Ru/Ta 莫耳比的塗佈液所製備的 Ru-Ta 氧化物/Ti 複合電極 CV 圖，
 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 電解液，掃描速率 20 mV/s

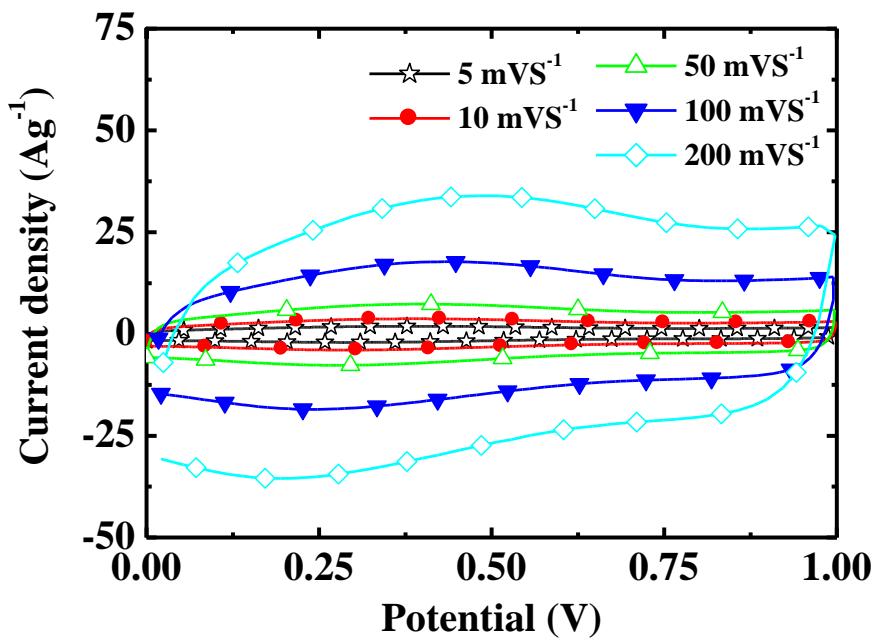


圖 7.3 7Ru3TaCV 圖，掃描速率 5~100 mV/s

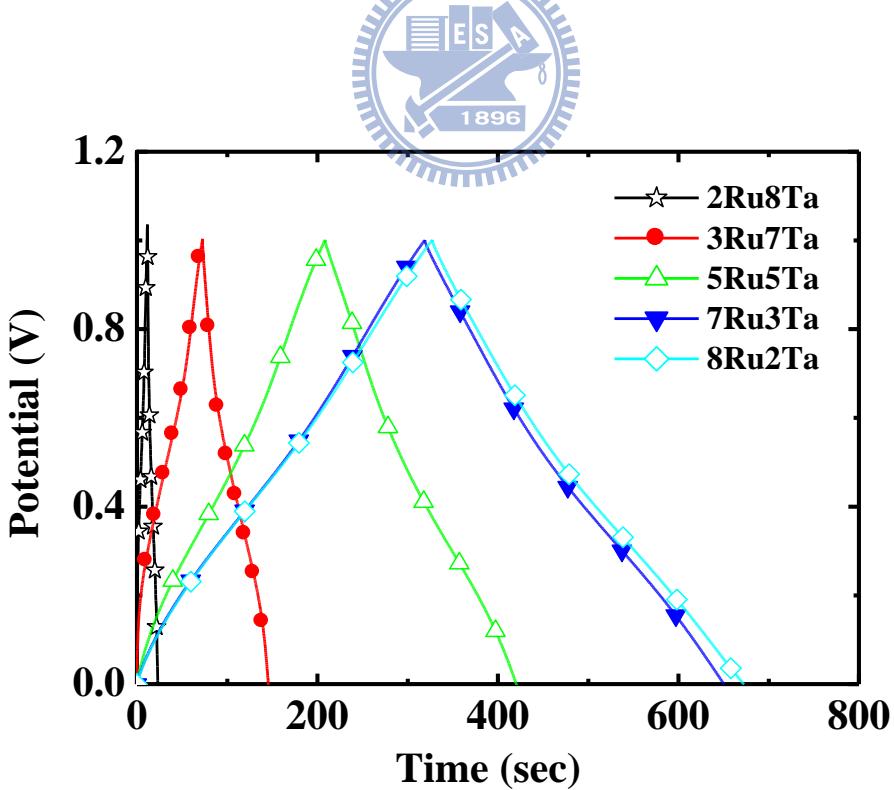


圖 7.4 不同 Ru/Ta 莫耳比的塗佈液所製備的 Ru-Ta 氧化物/Ti 複合電極 V-t 曲線圖，充放電電流 $\pm 1 \text{ A/g}$

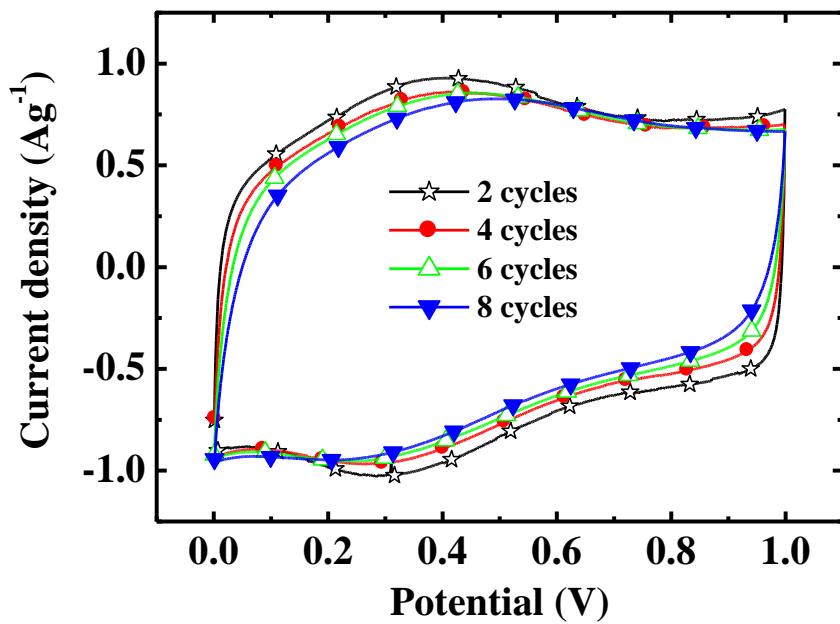


圖 7.5 8Ru2Ta-30 wt% 塗佈液 CV 圖， $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 電解液，掃描速率 5 mV/s 塗佈 2~8 回

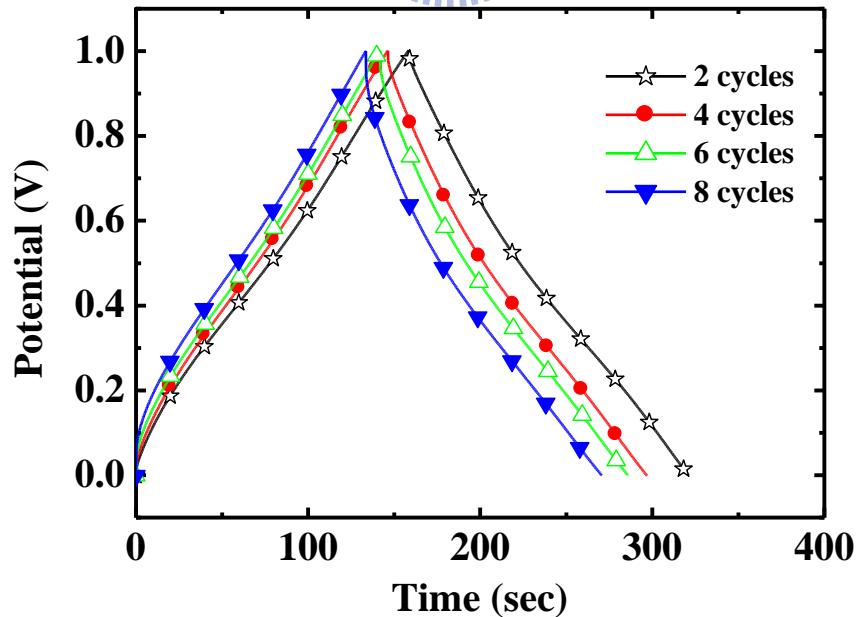


圖 7.6 8Ru2Ta-30 wt% 塗佈液 V-t 曲線圖圖， $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 電解液，充放電電流 $\pm 1\text{ A/g}$ ，塗佈 2~8 回

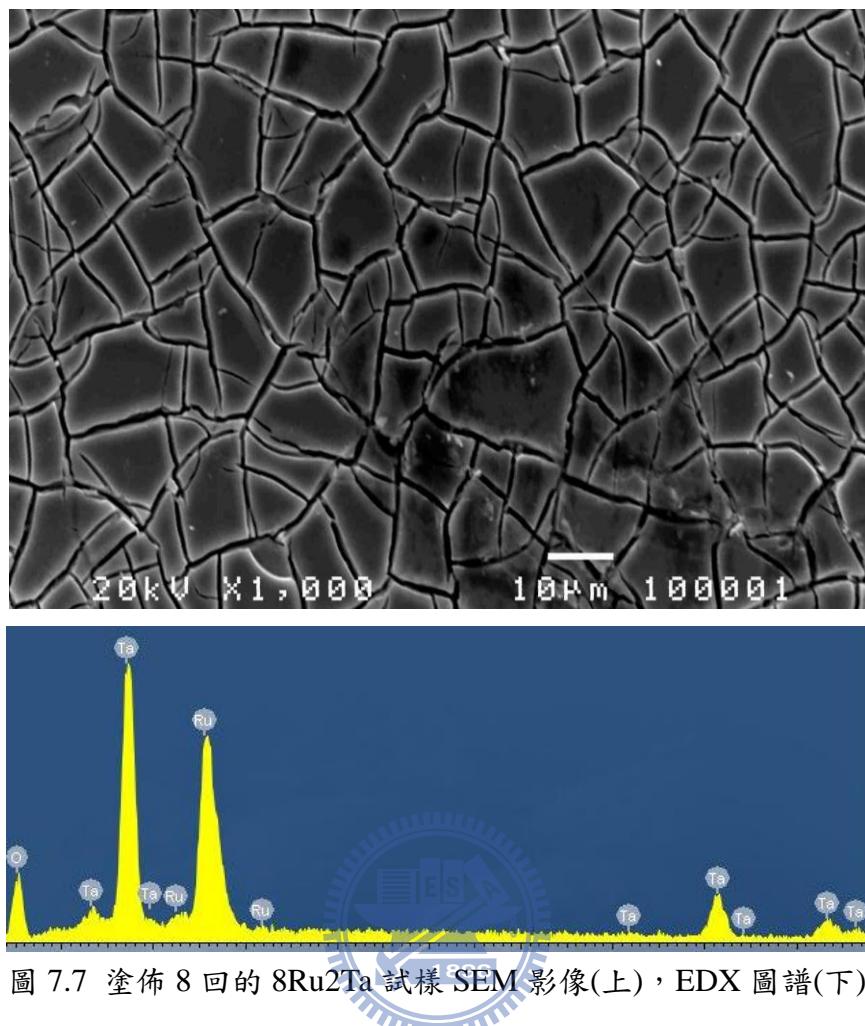


圖 7.7 塗佈 8 回的 8Ru2Ta 試樣 SEM 影像(上), EDX 圖譜(下)

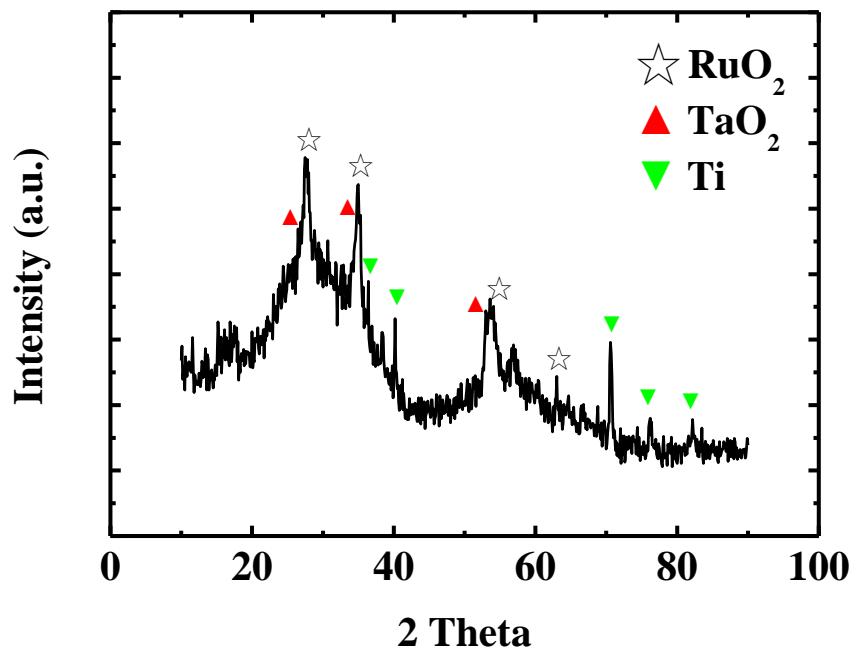


圖 7.8 塗佈 8 回的 8Ru2Ta 試樣 XRD 圖譜

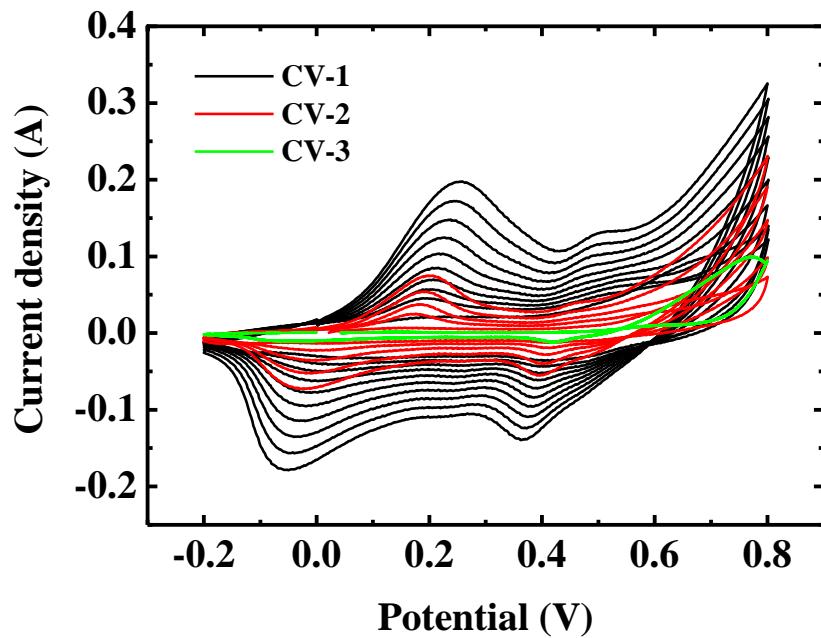


圖 7.9 CV 法製備 PANI/Ti i-V 曲線圖，電鍍液：0.1M aniline

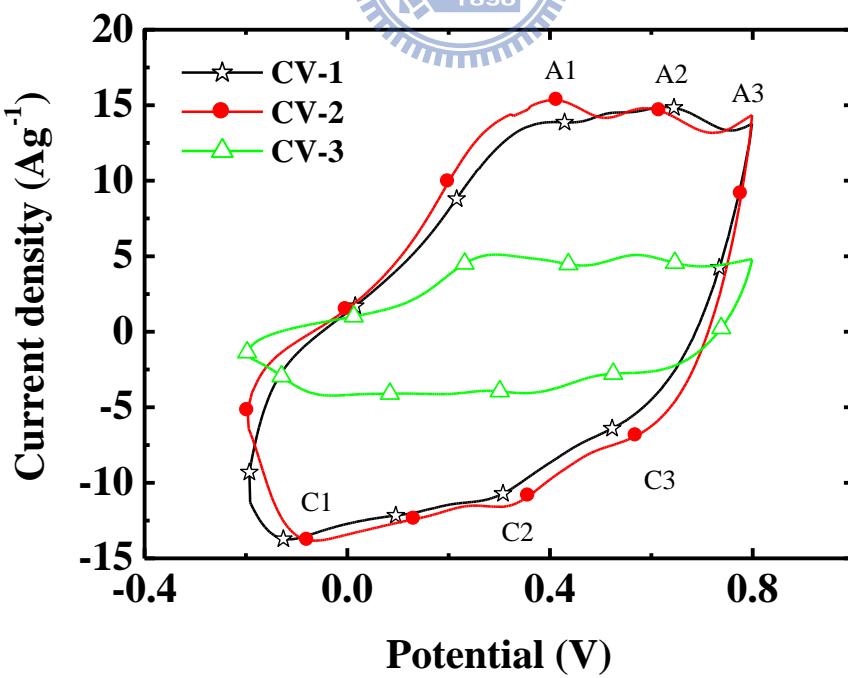


圖 7.10 樣品 CV1~CV3 CV 圖， 1N H_2SO_4 溶液，掃描速率 20 mV/s

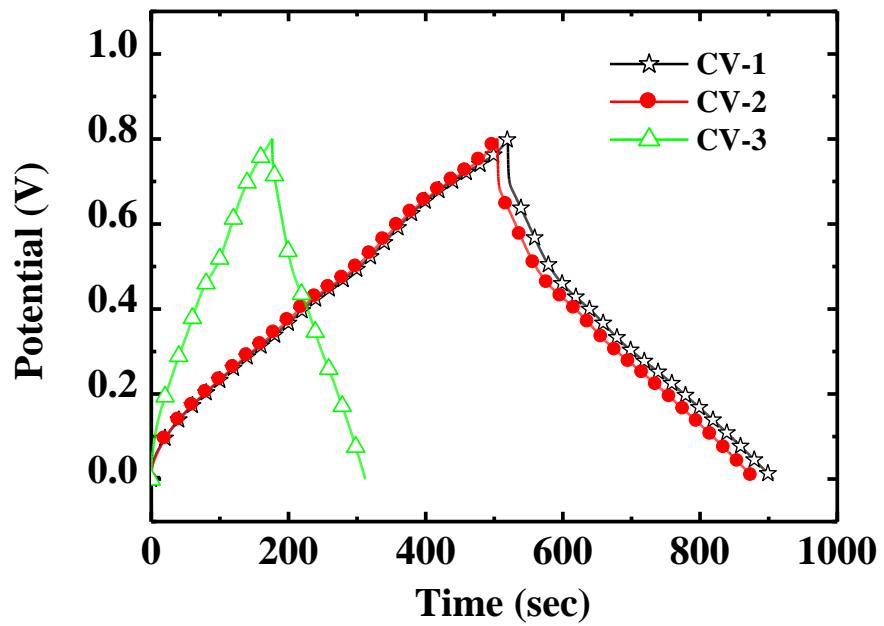


圖 7.11 樣品 CV1~CV3 V-t 曲線， $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 溶液，充放電電流 $\pm 1\text{ A/g}$

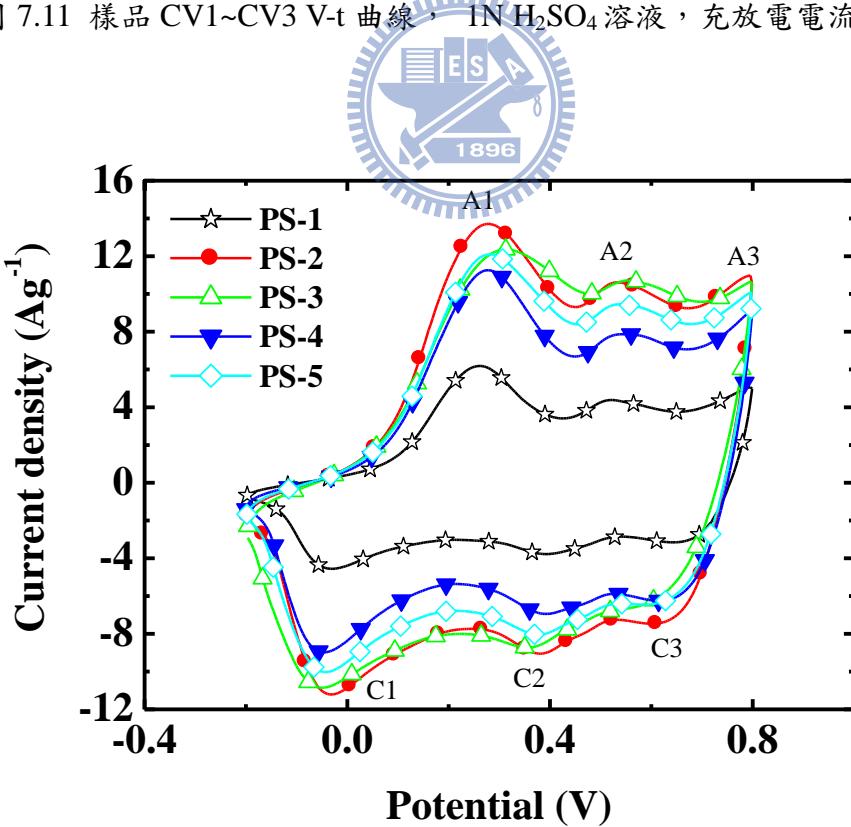


圖 7.12 樣品 PS1~PS5 CV 圖， $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 溶液，掃描速率 20 mV/s

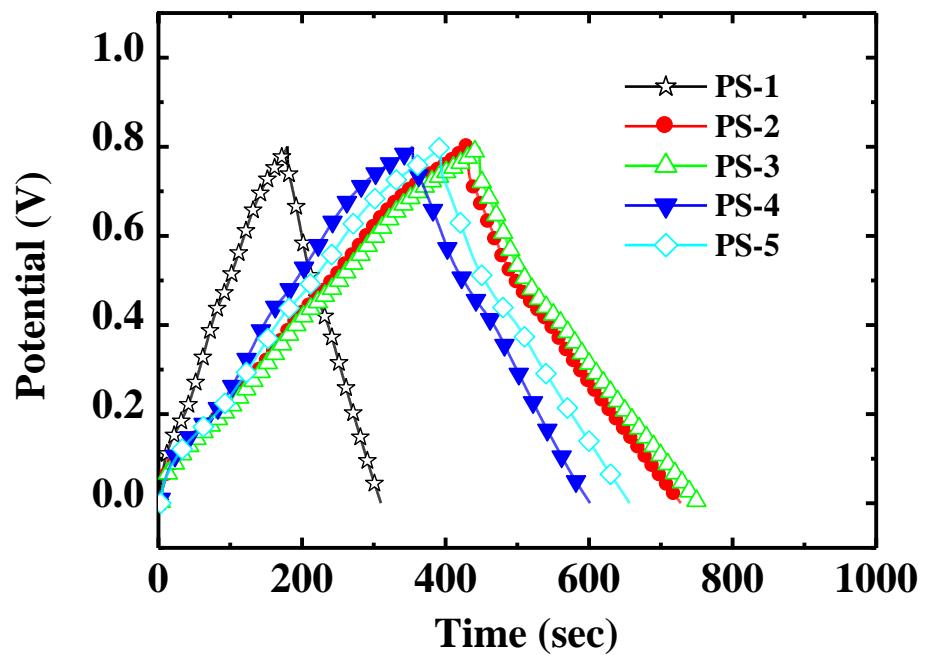


圖 7.13 樣品 PS1~PS5 V-t 曲線圖， $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 電解液，充放電電流 $\pm 1\text{ A/g}$



第八章 空氣電極製備與電化學性能分析

8.1 前言

氣體擴散電極(Gas Diffusion Electride; GDE)是燃料電池, 金屬-空氣電池或者電解器中相當關鍵的元件, 對其性能有重要的影響[142-144]。GDE 的結構中通常包括了疏水性的鐵氟龍 (Polytetrafluoroethylene; PTFE) 樹脂, 集流體以及佈置適當催化劑的碳基材料。若依功能性區分, GDE 至少會包含提供反應氣體通道的氣體擴散層(gas diffusion layer)以及進行電化學反應的觸媒層(catalyst layer)兩個部份。觸媒層中所採用的催化劑材料常見的有鉑系貴金屬(如 Pt, PtRu)、金屬氧化物(如 MnO_2 , RuO V-t 曲線圖)以及鈣鈦礦結構的 $LaCoO_3$ 等, 這些的催化劑材料在酸性或鹼性的電解質之中具有良好的觸媒性質, 因而有許多的研究出現在文獻資料中[145-149]。GDE 的多孔性質提供了反應物可以緊密接觸的三相反應介面, 藉以提高反應速率。這樣的電化學反應平台提供了具有高效率的化學能轉換為電能途徑。

由於溫室效對於環境衝擊日益嚴重, 因此替代性的潔淨能源技術的開發備受觀注[150]。對於燃料電池以及金屬-空氣電池而言, 空氣電極是電池性能是瓶頸所在, 主要的原因在於氧氣於空氣電極所進行的還原反應其極化損失相當嚴重, 以致於造成了電池在放電過程中電池電壓的下降量非常顯著。因此降低空氣電極的電化學反應的極化阻抗, 提高反應速率是相當重要的課題。影響空氣電極電催化性能的因素有許多, 由於碳基材料是 GDE 中使用量最多的結構材料, 所以選用導電性良好且在腐蝕性電解液中抗蝕性良好的碳基材料是為最重要, 也是最基本的要求。催化劑的選擇除了合理的成本之外, 能夠有效的破壞氧分子鍵結進行還原反應是重要的訴求。為了兼顧電極的強度以及提供氣體反應物與電解液的接觸面積, 所以 GDE 內部的孔隙結構也是一項重要的因素。除此之外, 為了防止電解液的洩漏問題, GDE 疏水性的調校也不容忽略。綜合以上的各項因素, 可以確認碳基材料以及催化劑的種類對於空氣電極電催化性能最有決定性的影響。有許多種類的碳基材料不僅本質上具有電催化性能, 更具備做為其它電催化劑的基底材料的特性諸如具有良好的電子傳導性, 高比表面積及親水性等。Maja 等人[151]即曾對 XC72R, Black Pearls 3700, Shawiningan Black 等常見商用碳基材料的使用壽命及電化學進行研究, 結果發現碳基材料的物理性質是決定 GDE 性能與壽命的最重要條件。其它種類的碳基材料諸如玻璃碳(glassy carbon)和硬碳(hard carbon)雖未能得到很好的結果, 也有許的研究在進行[152-153]。另外, Che 等人[154]以及 Lafuente 等人[155]也分別報導了不同結構型態的奈米碳管呈現出獨特的電催化性質, 他們的研究結果也引起了許多研究人員在製備複合碳基材料方面的興趣[156-157]。同樣地, 有關於電催化觸媒的研究也同樣在進行著, 期望

達到所需要的催化效益。在鹼性電解質中氧還原反應(Oxygen Reduction Reaction; ORR)的路徑大致可分成 2 個電子以及 4 個電子參與反應的機制[158-159]。迄今為止，已有許多的材料包括 MnO_2 ， Ag ， $LaCaO_3$ 等均顯示具有良好的 ORR 催化性能[147, 159-163]。不過它們的催化性質卻深深受到製備方法所影響，不同的製備方法所得到的觸媒不僅具有相異的微結構，其表面的狀態亦有所不同。近年來研究的焦點有朝向於發展混合二種成份的雙觸媒的趨勢，期望達到發揮雙觸媒的協同效果(synergic effect)[164]。

擁有良好的結構、觸媒與粘結材料之後，GDE 電極的製備程序無疑地扮演最為關鍵的角色。由於在空氣電極的氧氣還原反應(Oxygen Reduction Reaction; ORR)是在氣固液三相界面所進行的反應，因此空氣電極的製備以能建構最大固體反應表面，促使電解液能以薄膜形態與其形成氧氣分解的界面，以利氧氣擴散迅速到觸媒表面進行反應為目的。為達此一目的，空氣電極的構造設計成多層式結構。商業化 GDE 產品的製備程序至少可區分成滾壓法及塗佈法兩種製程，兩種方式所使用的電極材料大致相同，只是在製程施作方法有所差異各有其優缺點，兩者均有代表性的商業化產品可供參考。

滾壓法製備空氣電極的製程如圖 8.1 所示，空氣電極之催化層與透氣層係經由活性物質與不同配比的聚合物黏結劑(polymer binder)，分別調製成糰狀物經過反覆滾壓之後，製成厚度約 1mm 厚度的薄膜，再與集電網以熱壓合方式製成空氣電極。

塗佈法製備空氣電極的製程如圖 8.2 所示，空氣電極之催化層與透氣層係經由活性物質與聚合物黏結劑(polymer binder)分別經高速攪拌及均質機分散製成漿料物，在製程中以噴塗方式塗佈於發泡鎳集電網上，經熱壓成型依序製成氣體擴散層以及催化層，最後以熱壓合方式於集電網背面貼上 PTFE 薄膜，此一製程具有可連續生產的優點。

8.2 實驗方法

8.2.1 電極材料製備

奈米碳膠囊(CNCs)

CNCs 以 C_2H_2 和 O_2 混合氣體做為燃料，兩者流量分別控制於 2.0 L/min 及 0.7 L/min，經點火引燃之後的燃燒狀態為缺氧氣氛。詳盡的合步驟於第三章或已於文獻資料[89]中做闡述。此一批式初合成的 CNCs 材料之粒徑大小約在 10–20 nm 範圍，BET 比表面積約在 $333\text{ m}^2/\text{g}$ 左右，材料用於塗佈法製備空氣電極，CNCs624 是經 CO_2 處理後的 CNCs 材料用於滾壓法製備空氣電極，其比表面積達 $624\text{ m}^2/\text{g}$ 。

銀-奈米碳膠囊型觸媒($Ag/CNCs$)

1. 製備 5 wt% 之 Triton X100 solution. 30 ml
2. 秤取 1.8 g CNCs624，並加入上述之 Triton X100 溶液中。使之均勻攪拌
3. Carbon : Ag 重量比為 9:1 的比例秤取 AgNO₃，加至 10 ml 的去離子水徹底溶解。(Ag 0.2g， AgNO₃=0.2*170/108=0.315g)
4. 將步驟三之硝酸銀水溶液緩慢加入正在攪拌中的均勻分散的 Carbon 溶液中，而後攪拌放置約 1 小時。
5. 取 8.4 ml 之 HCl (37%，Density=1.18 g/cm³)，與去離子水 10 ml 稀釋濃度即為 HCl 水溶液
6. 將 HCl 水溶液緩慢滴入步驟四溶液中。之後均勻攪拌放置 6 小時
7. 將步驟 5 之水溶液放置於 70 °C 烘箱中烘乾。
8. 烘乾並，置於爐管中，通入 5% 氢氣/95% 氮氣，以升溫速率 5 °C/min 加熱至 700 °C，持溫 4 小時。
9. 至爐冷後取出至於保存罐中儲存。

La_{0.6}CaCo_{0.4}O₃觸媒

1. 依莫耳比分別稱取 LaNO₃ 、CaNO₃ 及 CoNO₃ 粉末加入 DI-Water 和 Citric acid 水溶液得到(La、Ca、Co)(NO₃)_n 先驅物，其中 Metal-NO₃ 和 Citric acid 的重量比維持 1:1。
2. 以加熱板加熱器加熱到 70 °C 持續約 24 小時使產生凝膠態物質。
3. 置於 125 °C 烘箱乾燥約 12 小時後以研砵研磨成細粉，並以 200mesh 篩網過篩。
4. 將所得到的粉體置入 650 °C 高溫爐中，通入 5% H₂+95% N₂ 還原氣體燒結 30 min 得到所需觸媒，再經研砵研磨成及 200mesh 篩網過篩後貯存備用。

MnO_x-奈米碳膠囊型觸媒(MnO_x/CNCs)

1. 稱取乙炔氧焰法製備之奈米碳膠囊 1 克置入圓底燒瓶中，加入 2.0 M 過錳酸鉀溶液。
2. 置於 100 °C 水浴中以磁石攪拌加熱 3 小時。
3. 取反應後溶液在離心機中設定轉速 13000 rpm，時間 30 分鐘，重覆 8 次以去除殘液。
4. 離心結束後，將剩餘溶液收集並於 100 °C 烘箱中烘乾即得粉體產物。

金屬奈米銀(Nanopowder Ag)

為購自 Sigma-Aldrich, Germany 的商業產品，其粒徑<100 nm 純度 99.5% metal basis。

8.2.2 電極製備

8.2.2.1 塗佈法製備空氣電極

為了評估 CNCs 以及 Ag-CNCs 的電催化性能，採用未添加觸媒之 GDE(EVT: eVionyx-Taiwan Inc.)做為起始的基質材料。此一未添加觸媒之 GDE(0.56mm)是以添加 PTFE 的碳基材料塗佈於發泡鎳網所製成，發泡鎳網也同時做為集流體。所有的觸媒材料先製成油墨狀塗佈液之後再用刷塗的方式均勻的塗佈在 GDE 基質材表面，接著烘乾壓平之後進行電化學性質量測。每一批次的塗佈液是由 0.1g PVA(MW = 2,000-120,000)、0.3g PTFE (Dupont PTFE-30J) 、0.6g 觸媒材料，以及含 0.2 wt% Triton X100 之水溶液 19 g 所均勻混合而成。電極是取 $5 \times 10 \text{ cm}^2$ 的 GDE 經多次的塗佈所製成，每次的塗佈量均使用約為 1g 的塗佈液，再於 80 °C 烘箱中烘乾。塗佈量達到所需要的重量時電極置於 350 °C 高溫爐中通入惰性保護氣體進行 30 min 热處理。最後稱量所增加的重量值以確認觸媒的負載量單位為 mg/cm^2 。為了瞭解 CNCs 以及 Ag-CNCs 的電催化性能，一方面選用了市售的碳材包括 XC72R(Cabot Corp.), Vapor Growth Carbon Fiber; VGCF(Showa Denko Corp.)以及自製的 $\text{La}_{0.6}\text{CaCo}_{0.4}\text{O}_3$ 觸媒依照同樣的程序來製備電極。此外，也取得 EVT GDE-Mn 與 EVT GDE-MnCo 兩種 EVT 所販售的含觸媒 GDE 做為比對的標準。

塗佈觸媒後的 GDE 其電化學性能分析包括 i-V 極化曲線以及定電流放電二種方法，所使用的儀器為 Solartron 1287B。電化學實驗裝置為三極式電化學反應槽，工作電極為含觸媒 GDE，輔助陽極為表面塗佈 $\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$ 之鈦網，純鋅棒(99.98%)做為參考電極，以 30 wt% KOH 做為電解液。以純鋅棒做為參考電極除了其在系統中的穩定性之外，主要的考量是基於所量測的電壓值能直接對應於 Zn-air 電池的操作電壓變化。工作電極中含觸媒面與電解液接觸，其背面則直接與空氣接觸。i-V 極化是以電流動態掃描方式進行，其掃描速率為 1 mA/sec，定電流放電之電流密度則分別控制於 10~200 mA/cm²，放電的週期均為 10 min。CNCs 以及 Ag-CNCs 粉末的 TEM 結構分析、SEM 顯微結構分析分別採用用 Jeol TEM-2010 與 Hitachi S4800 來進行。此外，也以 X-ray (Cu K α = 1.54 Å)來進行 Ag-CNCs 粉末的結晶相的辨識。

8.2.2.2 滾壓法製備空氣電極

採用滾壓法製備空氣電極時，先製備出氣體擴散層薄膜與集電網壓合之半成品，氣體擴散層薄膜的結構材料為碳材及 PTFE 兩重。為實驗目的，碳材選用 CNCs、BP2000 以及 XC72R 等 3 種，並以 EVT-GDL 為比較對象。所製備的氣

體擴散層均一組成為 60% Carbon - 40%PTFE，1g 重的氣體擴散層薄膜的製備之方法如下所敘述：

1. 先秤取 0.67 g PTFE-30J(60 wt% 固體成份)加到混煉容器中，加入 80 ml 藥用酒精以玻棒攪拌均勻。
2. 秤取 0.6 g Carbon 加到混煉容器中，蓋好上蓋後稱量總重量。
3. 置於行星式混煉脫泡機中進行 15 min/2000 rpm mixing 及 15 min/2000 rpm deforming。
4. 取出混煉容器，開蓋後倒掉上層澄清液，取出糰狀試樣。將糰狀試樣以三滾筒試料混合器進行捏合混鍊，直到混輪上出現連續膜(若無法下料，直接以輥壓棒捍壓)。取出捏合後之試樣，以輥壓棒捍壓成薄膜至表面具有光澤且有收縮情形，捍壓時力道不可太大使膜破損(捍壓時可滴 IPA 使膜保持濕潤)，膜以酒精浸泡貯存備用。
5. 裁剪所需尺寸與集電網壓合，再以以小型滾壓機壓逐次捍到適當厚度。置入 80 °C 烘箱烘乾 1 小時後即成。

催媒層薄膜的製備程序與氣體擴散層薄膜相同，輥壓成型的觸媒層薄膜貼合於空氣電極半成品上使氣體擴散層-集電網-觸媒層成為三明治結構的空氣電極。在觸媒層薄膜之中除了碳材及 PTFE 外，分別添加了所合成的 Ag/CNCs、MnO_x/CNCs、La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃ 以及奈米銀粉等觸媒材料，並以 EVT-Mn 及 EVT-MnCo 為比較對象。

為了探討碳材及觸媒材料對空氣電極性能的影響，觸媒層薄膜配方如表 8.1 所列，表 8.2 為進行試驗的空氣電極組成表。



8.2.3 電極材料分析及電極性能量測

電極性能量測是於自製的反應槽中進行，反應槽是由壓克力材質所製成，反應槽中以柱狀鈦鍍白金電極做為輔助電極，純鋅金屬(99.5%)電極做為參考電極，待測之空氣電極做為工作電極，電解液採用 30% KOH。以 Solartron 1287B 定電位/電流儀進行實驗控制，以 Corrware 軟體進行數據擷取分析。以定電流掃描方式取得 i-V 極化曲線，掃描速率控制於 1 mA/sec。

8.3 結果與討論

8.3.1 塗佈法空氣電極製程

圖 8.3 顯示了所合成的 CNCs 材料的高解析度穿透電式電子顯微鏡(HRTEM)影像。照片之中明確顯示出 CNCs 顆粒直徑約為 15 nm，內部中空的直徑約為 5 nm，週圍的石墨烯層清晰可見。在以往的研究中，曾以 Raman 光譜分析知悉其 G/band

與 D/band 的比例約為 0.7，此一結果與多壁奈米碳管極為接近[89]，而所合成的 CNCs 粉體材料其顆粒尺寸更為均一，大小在 10-20 nm 範圍。基於均一的顆粒尺寸有利於填充緻密，石墨烯層結構具有較佳的導電性。因此，我們相信 CNCs 應是用來佈植具電催化性質的觸媒絕佳的基質材料。再者，CNCs 中空的結構意味著低質量密度，用來製備 GDE 將會有可能使其具有較高的能量密度(W/g)，以 BET 量測出所合成的 CNCs 的比表面積為 $333\text{ m}^2/\text{g}$ ，XC-72R 以及 VGCF 粉體的比表面積分別是 254 和 $15\text{ m}^2/\text{g}$ 。我們針對 CNCs、XC-72R 及 VGCF 進行了 i-V 實驗來瞭解其電催化性質，並以未添加觸媒的商業產品 EVT-GDE (noncatalyzed GDE) 做為比對。圖 8.4 所顯示的是以碳材視為觸媒並控制擔量於 2.52 mg/cm^2 時所得到的結果。在 i-V 曲線中顯示電壓起始於 1.24V 附近，當放電電流提高時則電壓值亦呈現逐步下降的趨勢。相較於 EVT-GDE，以 CNCs 當作觸媒的 GDE 電催化性質有明顯的提昇。從 i-V 的關係得知當放電電流密度提高到 200 mA/cm^2 時 CNCs 仍能維持在 0.8V，比起 noncatalyzed GDE 提高了 200 mV 的電壓。相反地，XC-72R 及 VGCF 反而造成電壓值下降，在 200 mA/cm^2 時只能維持電壓於 0.40-0.50V。較差的電催化性能顯示出 XC-72R 與 VGCF 不僅未具有觸媒性質，也可能造成由於 XC-72R 與 VGCF 的塗佈反而造成 noncatalyzed GDE 原有的活性性質受到遮蔽。從圖 8.4 的結果，可獲得 CNCs 相較於常見的 XC-72R 與 VGCF 電池材料更具備獨特的電催化性質。

CNCs 證實自身即具有電催化效能，從其顯微結構也認為是良好的觸媒載體，因此，我們嘗試將已熟知具備觸媒性質的材料佈植到 CNCs 表面。先前的研究者 Yang 及 Zhou 等人[165]曾利用奈米銀做為 ORR 的電催化觸媒進行相關的研究，由於 Ag 離子的來源多樣且還原的程序有許多的文獻資料可供參考，因此製備 Ag-CNCs 應該並不困難。在本實驗中，我們採用結合水相沈澱法及氣相還原的標準方法來製備 Ag-CNCs。適量的 Ag^+ 溶解於 CNCs 分散良好的水溶液中充分攪拌以確保 Ag^+ 完全吸附於 CNCs 表面，當溶液中加入 HCl 之際 AgCl 能夠立即發生沈澱。原因就在於 Ag^+ 和 Cl^- 的濃度分別是 0.16 以及 1.77M ，這樣的濃度遠高於 AgCl 的溶解度積極限值($1.6 \times 10\text{ mol}^2/\text{L}^2$)[166]。在後續的氫氣還原反應過程， AgCl 即被還原成金屬 Ag 微粒子。圖 8.5 說明了所合成的 Ag-CNCs 觸媒的 XRD 圖譜，從所顯示的繞射圖譜可知 Ag 晶體為面心立方結構，相關的晶面標識於圖面上。在 25 度角位置所呈現寬廣的波峰是源自於 CNCs。

圖 8.6 顯示所合成的 Ag-CNCs 的 SEM 以及 TEM 的影像，如圖 8.6a 所顯示，圖中白色亮點即為 Ag 粒子，其直徑約為 150 nm 。這些粒子各自分散並無連結的現。相反的，可觀察到 CNCs 聚集呈現出泡沫狀的基底。從此影像得知 CNCs 扮演支撐 Ag 顆粒的平台，此結果也說明了 Ag-CNCs 的 BET 比表面積減少為 $275\text{ m}^2/\text{g}$ 的原因。由於 Ag 與 CNCs 的重量比為 1 : 3，Ag 粒子質量重 CNCs 質量輕所以表面觀測到的大多份是團聚的 CNCs 顆粒。圖 8.6b 所顯示的是 Ag-CNCs 的 TEM 影像，在影像中單獨的 CNCs 粒子清晰可見，其大小亦非常均一。此外，團聚的 CNCs 也形成了如同葡萄串般的二次粒子，相對的 Ag 粒子為獨立的球狀

體直徑約為 150 nm。

欲評估 Ag-CNCs 的電催化性質，可藉著比較商業化樣品及自製的 $\text{La}_{0.6}\text{CaCo}_{0.4}\text{O}_3$ 觸媒材料的 i-V 放電曲線來得知。有關於 $\text{La}_{0.6}\text{CaCo}_{0.4}\text{O}_3$ 觸媒材料的合成製備可參閱我們以往的報導[167-168]。為了同樣的比較基準，進行實驗的試樣的觸媒擔量均維持在 5.04 mg/cm^2 。圖 8.7 呈現實驗所得到的 i-V 曲線，圖中可清楚看出在這些試樣之中以 Ag-CNCs 為觸媒的 GDE 具有最佳的電催化性能，在 50 mA/cm^2 的放電速率之下電池電壓可維持在 1.20V ，高達 200 mA/cm^2 之際也還能維繫於 0.99V 的電壓值，確實讓未添加觸媒的 GDE 在電催化性質上有長足的進展。反觀 $\text{La}_{0.6}\text{CaCo}_{0.4}\text{O}_3$ 則未盡如意，僅微幅的提昇其電催化效益。至於 EVT-MnCo 及 EVT-Mn 則略低於 Ag-CNCs，在 200 mA/cm^2 的時的電壓值分別是 0.94 及 0.8V 。此一結果顯示由於 Ag-CNCs 的存在大幅度增進 ORR 的反應速率。

從生產電池成本的觀點來看，電極中觸媒的最適當添加量是值得研究的課題。Ag-CNCs 的使用量可經由刷塗的次數來做控制。在圖 8.8 中顯示了 Ag-CNCs 的添加量自 1.26 到 5.04 mg/cm^2 所得到的 i-V 曲線圖。在圖中顯示如我們所預期的，觸媒量愈少時電極的電催化性能將逐步衰減，尤其在高放電速率時將更為明顯，但在低放電速時則無太大的差異。不過，增加 5 倍的觸媒量催化性能並無法等量的提昇。從 i-V 曲線圖對 Ag-CNCs 在不同放電速率所呈現的性質有所認知之後，下一個步驟的實驗可以經由設定於某一固定的電流密度，用較長的時間週期來瞭解電壓隨著時間的變化情形。圖 8.9 顯示了在放電電流密度為 10 、 50 、 100 ，以及 200 mA/cm^2 下，以 6.32 mg/cm^2 的 Ag-CNCs 為觸媒之 GDE 在 10 min 的實驗期間，其電壓值的變化情形，圖中所顯示的結果與 i-V 曲線所得的結果相一致，在實驗期間 Ag-CNCs 維持穩定的電催化性質。

較早之前 Kinoshita 等人[169] 曾報導 Ag 和碳基材料一起使用具較佳的電催化性質，主要的原因是碳材本身具備觸媒性質，有利於氧進行 2 個電子反應的還原反應機制，但過氧化物中間產物的蓄積使得電極的安定性受到危害。因此，添加了諸如銀等可促進過氧化物分解的觸媒，對提昇 ORR 電極的性能必然有所助益。Ag-CNCs 的電催化性能預期會優於 Ni 及 Pt，Yang 等人[170]的研究發現鍍 Ag 的發泡鎳材料其 i-V 極化性質獲得顯著的提昇，在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 的條件之下經歷 120 小時定電流放電電壓值並無明顯的改變。經初步試驗 Ag-CNC 以定電流 200 mA/cm^2 進行定電流放電，經 80 小時之後有微幅的變化。而在鹼性溶液中以 Pt 為觸媒的 ORR 則有中間產物不易溶解的情形，以致於電極的安定性受到較嚴重的影響。[171]

8.3.2 滾壓法 GDE 製程

對於滾壓法製備空氣電極的製程開發而言，需從幾項參數的調整以得到最佳的電極性能。由於空氣電極係由集電網、氣體擴散層以及觸媒層三個主要元件所購成，主要的材料包括金屬集電網、碳材、觸媒材料以及粘結劑等。因此，這些

電極材料的種類或其於氣體擴散層與觸媒層中所佔的配比即為影響電極性能的重要參數，其中尤以觸媒材料預期最為關鍵。在本章節後續的討論中除了特別強調之外都以 CNCs-40% PTFE 製成氣體擴散層來探討電極的性質，其中 CNCs 碳材是改質過的 CNCs，其 BET 比表面積為 $624\text{ m}^2/\text{g}$ 。

圖 8.10 顯示樣品 C1~4 的 i-V 曲線，這組觸媒層樣品除了 PTFE 粘結劑之外僅含有 CNCs 碳材並未添加任何其它觸媒材料。圖中顯示，各個電極樣品的電壓值均隨著放電電流密度的增加而逐步降低，起始的電壓值均在 1.4V 左右，終止電壓則受 PTFE 的添加量不同而有差異。從 i-V 曲線型態來看，四個試樣呈現出兩種不同的型態，其一為添加 10% 及 15% PTFE 的兩個試樣，在電流密度高於 -0.15 A/cm^2 時電壓呈現較大幅度的下降；另外一種是添加 20% 與 40% PTFE 的兩個樣品，其電壓值呈現穩定下降的趨勢。再從各個試樣的電位值關係來看，在低放電電流密度時，電極的壓降隨 PTFE 添加量增加，呈現愈來愈大的趨勢。然而，隨著放電電流密度的增加，樣品的壓降關係有所改變。除了 20% PTFE 樣品之外，在放電電流密度低於 180 mA/cm^2 時，大致上保持著添加 PTFE 愈多，其電位值愈低的趨勢。這樣的結果說明了 PTFE 的導電性較差，導致在相同的放電電流密度之下，電極的電壓降會較為明顯。然而，若 PTFE 的添加量不足，在較高的放電電流密度時會有電壓驟降的現象，推測應是觸媒層中 PTFE 與碳材所形成的三相反應表面不足而造成空氣擴散速率限制。因此，在觸媒層中添加適當的 PTFE 量才可兼顧電極導電性及反應所需的三相反應面積。在本實驗中發現，添加 20% PTFE 於 CNCs 碳材中是較為適當的添加量。

圖 8.11 為試樣 C5~7 的 i-V 曲線並把 C3 以及 EVT-MnCo 樣品加入進行比較，這組樣品主要用來探討觸媒層中所添加的觸媒種類對於空氣電極電化學性質的影響，C5~7 試樣的觸媒層均以 20wt % PTFE 為粘結劑，以 60% CNCs 為載體中。由圖中的 i-V 曲線可以看出以 CNCs 為載體添加觸媒之後，電極的電位值普遍獲得提昇，尤其在高放電電流密度時更為顯著，所採用的觸媒中以含 5% Ag 的 Ag/CNCs 觸媒具有最佳的性能，已優於商業化的 EVT-MnCo 樣品，MnO_x/CNCs 觸媒次之，La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃ 觸媒較差與未添加時差異不大，此一結果與採用塗佈法製備空氣電極的結論相一致。

除了觸媒層之外，可以預期氣體擴散層也會對空氣電極的性能有所影響。圖 8.12 顯示以 60% CNCs 為載體，20% PTFE 為粘結劑，20% Ag/CNCs 為觸媒層，分別以 BP2000-40% PTFE、XC72R-40% PTFE、CNCs-40% PTFE 及 EVT-GDL 為氣體擴散層之空氣電極的 i-V 極化曲線圖。圖中顯示，以 XC72R-40% PTFE 或 EVT-GDL 為氣體擴散層都出現了高放電電流密度時電壓值驟降的情形，BP2000-40% PTFE、CNCs-40% PTFE 為氣體擴散層則無此現象。兩者之中又以 CNCs-40% PTFE 做為氣體擴散層時電極有較高的電壓值，推測是由於 CNCs 疏水性優於 BP2000，製成氣體擴散層有利於空氣的傳輸所致。

圖 8.13 所顯示的 i-V 曲線圖是以不同的碳材包括 BP2000、XC72R 及 CNCsX (其中 X 表示 CNCs 的比表面積，例如 1184 即表示其 BET 比表面積為 $1184\text{ m}^2/\text{g}$)

為載體製備含 10.7 wt% Ag 的觸媒層，在相同的氣體擴散層時所得到的結果。圖中的結果顯示 BP2000 為觸媒載體時在中放電電流密度時即呈現出電壓驟降的情形，其它的碳材則能維持著穩定下降的趨勢。這幾種的碳材中以 CNCs624 為載體時得到具最佳的電催化性能，XC72R 則優於 BP2000。有趣的是，BP2000 的 BET 比表面積約 $1400 \text{ m}^2/\text{g}$ 是這幾種碳材最高的一種，而且同樣的 CNCs 碳材也出現了表面積愈高反而電催化性能愈差的趨勢。這樣的現象與既有的思維，認為觸媒載體具較高的比表面積有利於促進電化學反應活性，似有相違背之處，真實的原因值得進一步探討。相信除了比表面積之外，碳材的孔隙結構及親疏水性質等應會造成不等的影響。

集電網在空氣電極中扮演電子傳輸的角色，材質本身的導電性及在電解質溶液中的抗腐蝕性為重要的考量。在鹼性電池系統中發泡鎳網(Nickel foam)是最為常用的材料，此外網狀材料如鎳網、銅網或鈦網亦時有所見。在本實驗中比較了 Ni 網、發泡鎳網及鈦網做為集電網時所得到的 i-V 曲線圖(如圖 8.14 所示)。由圖中的結果顯示鈦網在高電流密度時有極化較為嚴重的趨勢，鎳基材料則無此一現象。推測是鈦網氧化所造成的結果，而發泡鎳網具有較大的接觸面積如所預期優於鎳網。

從以上的實驗探討得知，Ag/CNCs 複合型觸媒具有最佳的 ORR 電催化性質，接下來所要探討的課題是，Ag 擔量以及 Ag 的來源問題。圖 8.15 是控制觸媒層中 Ag 的重量百分比 2~10.7% 所得到的 i-V 曲線圖，Ag 的最原始來源是從 AgNO_3 經 HCl 轉化再於還原氣氛中進行還原，最終吸附 CNCs 表面所獲致的 Ag/CNCs 複合型觸媒。由圖中的 i-V 曲線看出觸媒層中 Ag 含量為 5% 時得到最佳的 ORR 電催化效能，含量 2% 時效能最差，兩者間最大的電位差異約 0.10V，發生於最大的放電電流密度時前者為 0.89V，後者為 0.79V。另外，從曲線的相對關係來看，發現在 Ag 添加量低於 5% 時各放電電流密度下電壓值有隨著添加量增加而提高的趨勢，於 5% 時達到最高值。但是，當添加量高於 5% 時，Ag 添加量增加電壓值反而出現降低的現象。此一結果說明，Ag 觸媒的添加對 ORR 的催化效果影響有其最適量值，過高的添加量除了提高成本，不僅無法得到預期的效果反而降低了電極的效能。奈米金屬銀是很容易獲得的商品，因此在本實驗中也嘗試直接添加奈米金屬銀到以 CNCs 為載體的觸媒層之中，控制 3~10% 的添加量來探討其電催化性質，圖 8.16 即為所得到的結果。實驗的結果發現直接添加奈米金屬銀亦具提昇 ORR 反應速率的功效，而且 Ag 擔量效應與 Ag/CNCs 觸媒完全相同，同樣的在 5% Ag 含量時得到最佳的催化效能。在 200 mA/cm^2 的放電電流密度下以 Ag wt% 為橫軸，電壓值為縱軸得到如圖 8.17 的結果。圖中顯示無論 Ag/CNCs 觸媒或者奈米金屬銀均以 5 % 的添加量為最佳，但 Ag/CNCs 觸媒有性質較穩定的情形，催化性能受到 Ag 擔量的影響較小。

8.4 結論

碳基材料在空氣電極中扮演著重要的角色，不僅可做為結構材料、導電材料、觸媒材料的載體，本質上亦具有觸媒材料的性能，可降低氧氣分解的過電壓。相較於常見的空氣電極用碳材如 XC-72R、VGCF、CNCs 具備更佳的電催化性質，實驗數據顯示塗佈 CNCs 2.52 mg/cm^2 在市售的 noncatalyzed GDE 在放電電流密度 200 mA/cm^2 時 CNCs 仍能維持在 0.8V ，比起 noncatalyzed GDE 提高了 200mV 的電壓。相反地，XC-72R 及 VGCF 反而造成電壓值下降，在 200 mA/cm^2 時只能維持電壓於 $0.40\text{--}0.50\text{V}$ 。較差的電催化性能顯示出 XC-72R 與 VGCF 不僅未具有觸媒性質，也可能造成由於 XC-72R 與 VGCF 的塗佈反而造成 noncatalyzed GDE 原有的活性性置受到遮蔽。

結合水相沈澱法及氣相還原的方法所製備的 Ag-CNCs 複合型觸媒材料具備絕佳的電催化性能，實驗數據顯示塗佈 Ag-CNCs 5.04 mg/cm^2 在市售的 noncatalyzed GDE 在放電電流密度 200 mA/cm^2 之際也還能維繫於 0.99V 的電壓值，相較於市售的商業化產品如 EVT-MnCo 及 EVT-Mn 之性能毫不遜色，由此可見奈米銀觸媒在高比表面積 CNCs 擔體中獲致很好的應用。如我們所預期的，觸媒量愈少時電極的電催化性能將逐步衰減，尤其在高放電速率時將更為明顯，但在低放電速時則無太大的差異。不過，增加 5 倍的觸媒量催化性能並無法等量的提升。

滾壓法是除了塗佈法之外另外一種的空氣電極製程，所採用的碳材、觸媒材料以及粘結劑等電極材料的種類或其於氣體擴散層與觸媒層中所佔的配比是影響電極性能的重要參數。從定電流掃描實驗結果得知，在同樣的放電條件下 CNCs-40%PTFE 氣體擴散層性能優於 BP2000-40%PTFE，且沒有 XC72R-40% PTFE 或 EVT-GDL 在高放電電流密度時電壓值驟降的情形，是較佳的選擇。觸媒層中 10% 及 15%PTFE 的添加量在高放電電流密度時電壓呈現較大幅度的下降，添加量達 40% 時則有過高的電阻，整體電壓較低的現象，顯然添加 20%PTFE 做為黏著劑是適當的添加量。觸媒層中所採用的各類型觸媒催化性能的次序為 Ag/CNCs > EVT-MnCo > MnO_x/CNCs > La_{0.6}Ca_{0.4}CoO₃，以 Ag/CNCs 的催化性能最佳。Ag/CNCs 為觸媒材料所製備觸媒層中總體 Ag 含量低於 5% 時，各放電電流密度下電壓值有隨著添加量增加而提高的趨勢，於 5% 時達到最高值，過高的添加量無法得到預期的效果。直接採用奈米金屬銀做為觸媒材料得到相近的功效，唯其性能遜於 Ag/CNCs。在空氣電極中氣體擴散層、觸媒層中組成相同的條件之下實驗結果發現 CNCs624 為載體時得到具最佳的電催化性能優於 BP2000、XC72R 及更高比表面積的 CNCs 系列的碳材，可見除了碳材種類之外，表面積的大小也對觸媒層的催化性能有所影響。集電網在空氣電極中扮演電子傳輸的角色，在常見的集電網如 Ni 網、發泡鎳網及鈦網中以發泡鎳網為較佳的選擇。

表 8.1 滾壓法觸媒層薄膜配方

Catalyst Layer					
碳載體	重(g)	觸媒材料	重(g)	粘結劑	重(g)
CNCs624	1.8 g			10%PTFE	0.33g
CNCs624	1.7			15%PTFE	0.5g
CNCs624	1.6 g			20%PTFE	0.67g
CNCs624	1.2 g			40%PTFE	1.33g
CNCs624	3.0g	Ag25%/CNCs(5% Ag)	1g	PTFE	1.67g
CNCs624	0.9g	Ag25%/CNCs(8.3% Ag)	0.6g	PTFE	0.5g
CNCs624	0.9g	Ag25%/CNCs(10.7% Ag)	0.9g	PTFE	0.5g
CNCs624	0.9g	Ag25%/BP2000(10.7% Ag)	0.9g	PTFE	0.5g
CNCs624	0.9g	Ag15%/CNCs (3% Ag)	0.3g	PTFE	0.5g
CNCs624	0.9g	Ag10%/CNCs (2% Ag)	0.3g	PTFE	0.5g
CNCs1184	0.9g	Ag25%/CNCs	0.3g	PTFE	0.5g
CNCs1406	0.9g	Ag25%/CNCs	0.3g	PTFE	0.5g
XC72R	3.0g	Ag25%/CNCs	1g	PTFE	1.67g
BP2000	3.0g	Ag25%/CNCs	1g	PTFE	1.67g
CNCs624	0.9g	La _{0.6} Ca _{0.4} CoO ₃	0.3g	PTFE	0.5g
CNCs624	0.9g	MnOx/CNCs	0.3g	PTFE	0.5g
CNCs624	1.125g	Nano Ag (5 %)	0.075g	PTFE	0.5g
CNCs624	1.1g	Nano Ag (6.6%)	0.10g	PTFE	0.5g
CNCs624	1.05g	Nano Ag (10%)	0.15g	PTFE	0.5g
CNCs624	1.155g	Nano Ag (3%)	0.045g	PTFE	0.5g

表 8.2 空氣電極組成及實驗目的表

代號	氣體擴散層		觸媒層			實驗目的
	碳材	PTFE	載體(60%)	觸媒(20%)	PTFE	
C1	CNCs624	40%	CNCs624	-	10%	觸媒層中PTFE含量
C2	CNCs624	40%	CNCs624	-	15%	
C3	CNCs624	40%	CNCs624	-	20%	
C4	CNCs624	40%	CNCs624	-	40%	
C5	CNCs624	40%	CNCs624	$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$	20%	觸媒種類
C6	CNCs624	40%	CNCs624	Ag25%/CNCs(5% Ag)	20%	
C7	CNCs624	40%	CNCs624	MnOx/CNCs	20%	
C8	CNCs624	40%	CNCs624	Nano Ag(10%)	20%	
C9	BP2000	40%	CNCs624	Ag25%/CNCs(10.7% Ag)	20%	氣體擴散層種類
C10	XC72R	40%	CNCs624	Ag25%/CNCs(10.7% Ag)	20%	
C11	EVT-GDL		CNCs624	Ag25%/CNCs(10.7% Ag)	20%	
C12	CNCs624	40%	BP2000	Ag25%/CNCs(5% Ag)	20%	載體種類
C13	CNCs624	40%	CNCs1184	Ag25%/CNCs(5% Ag)	20%	
C14	CNCs624	40%	CNCs1406	Ag25%/CNCs(5% Ag)	20%	
C15	CNCs624	40%	XC72R	Ag25%/CNCs(5% Ag)	20%	
C16	CNCs624	40%	CNCs624	Ag15%/CNCs(3% Ag)	20%	Ag觸媒擔量
C17	CNCs624	40%	CNCs624	Ag10%/CNCs(2% Ag)	20%	
C18	CNCs624	40%	CNCs624	Ag25%/CNCs(8.3% Ag)	20%	
C19	CNCs624	40%	CNCs624	Ag25%/CNCs(10.7% Ag)	20%	
C20	CNCs624	40%	CNCs624	Nano Ag(5%)	20%	
C21	CNCs624	40%	CNCs624	Nano Ag(6.7%)	20%	
C22	CNCs624	40%	CNCs624	Nano Ag(3%)	20%	
C23	CNCs600	40%	CNCs624	Ag25%/BP2000(10.7% Ag)	20%	
C24	EVT-GDL		CNCs624	Ag25%/BP2000(10.7% Ag)	20%	EVT-GDL氣體擴散層
C25	EVT-GDL		CNCs624	Nano Ag(3%)	20%	
C26	EVT-GDL		CNCs624	Ag15%/CNCs (3% Ag)	20%	
C27	CNCs600	40%	BP2000	Ag25%/BP2000(25% Ag)	20%	

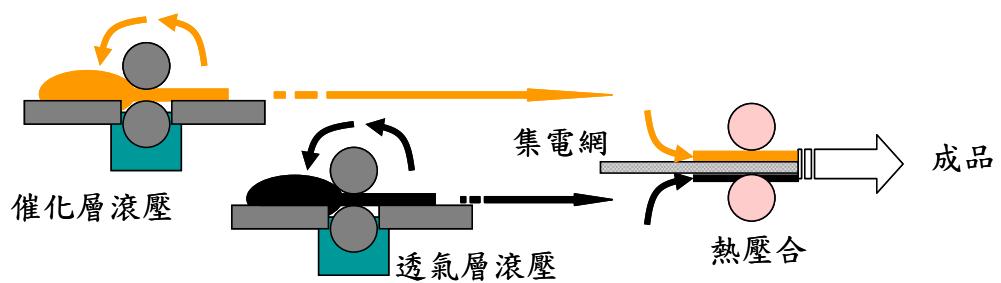


圖 8.1 滾壓法製備空氣電極

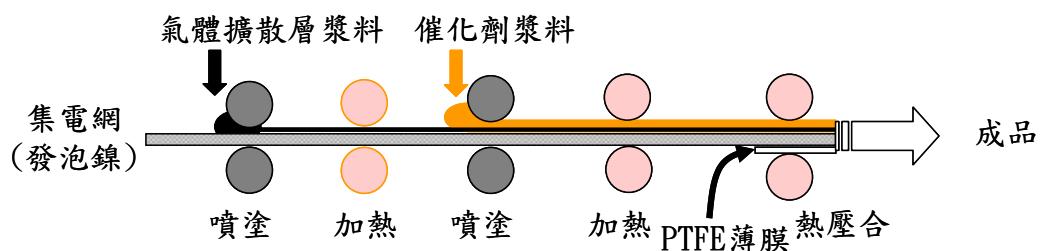


圖 8.2 滾壓法製備空氣電極



圖 8.3 所合成之 CNCs HRTEM 照片

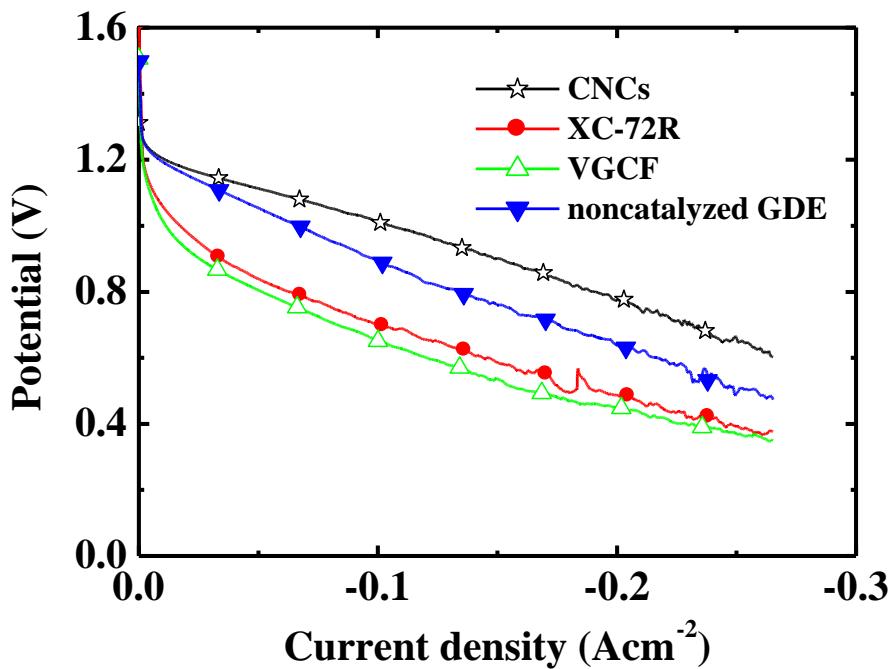


圖 8.4 EVT-GDL(noncatlyted GDE)和分別塗佈 CNCs、XC-72R 及 VGCF $2.52\text{g}/\text{cm}^2$ 碳材做為觸媒於 30% KOH 電解液中的 i-V 極化曲線圖，掃描速率 1 mA/sec

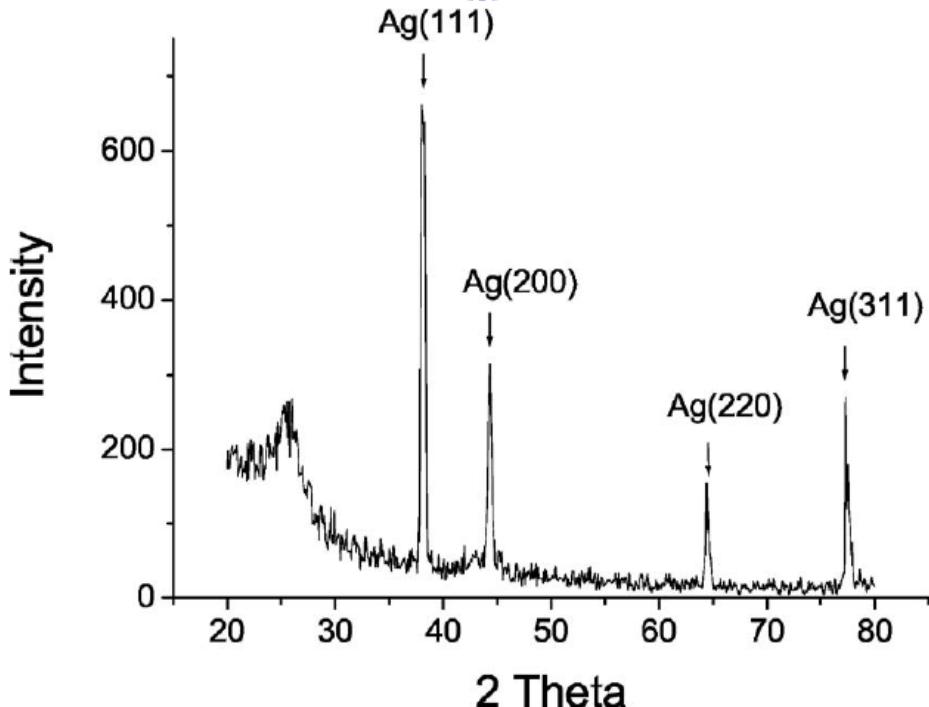


圖 8.5 所合成之 Ag/CNCs 觸媒之 XRD 圖譜

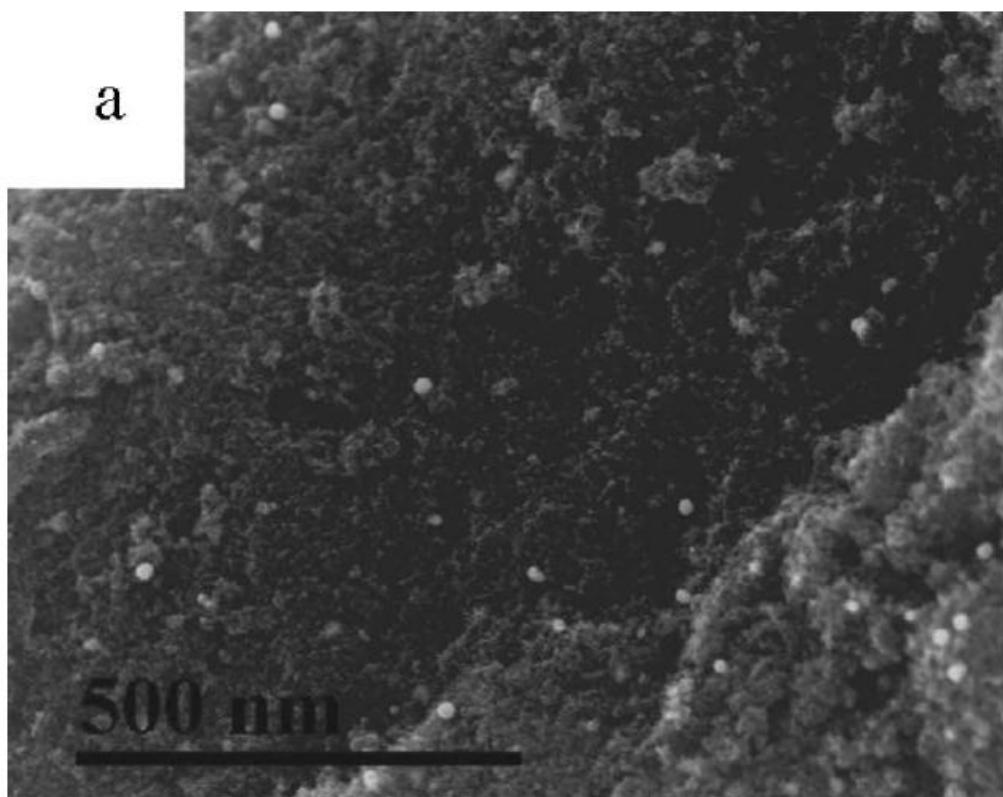


圖 8.6(a) 所合成之 Ag/CNCs 觸媒之 SEM 照片

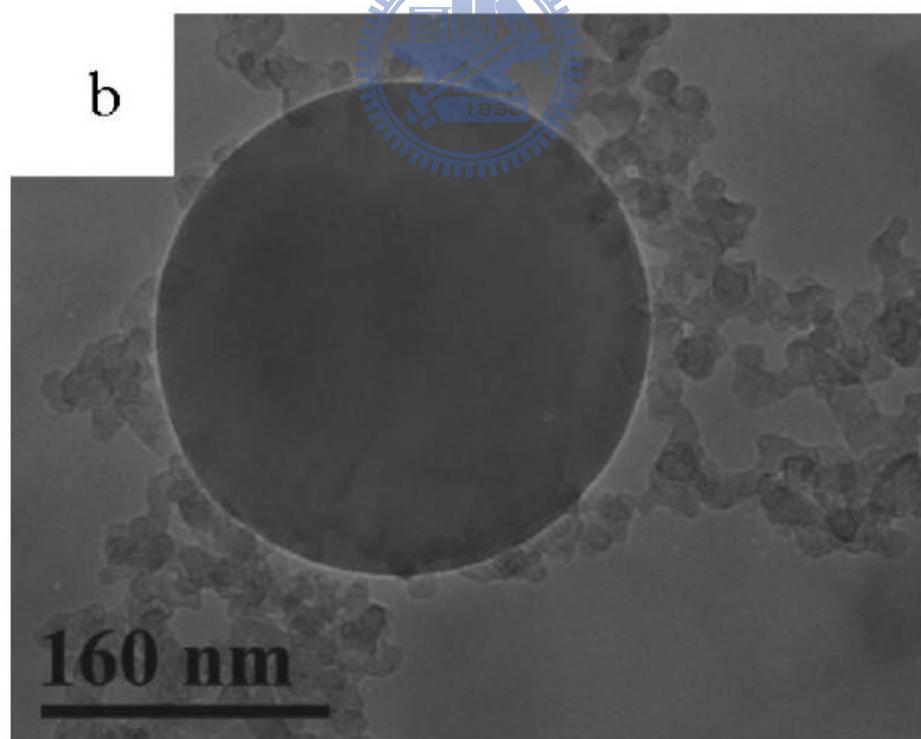


圖 8.6(b) 所合成之 Ag/CNCs 觸媒之 TEM(b) 照片

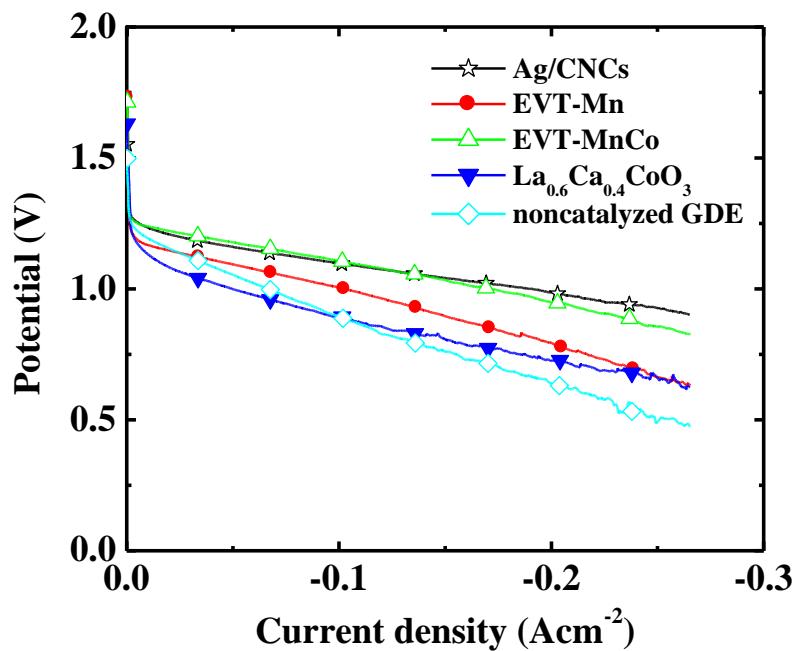


圖 8.7 EVT-GDL(noncatlyted GDE)和塗佈 Ag/CNCs 、EVT-Mn、EVT-MnCo 及 $\text{La}_{0.6}\text{CaCo}_{0.4}\text{O}_3$ 等 $2.52\text{g}/\text{cm}^2$ 觸媒於 30% KOH 電解液中的 i-V 極化曲線圖

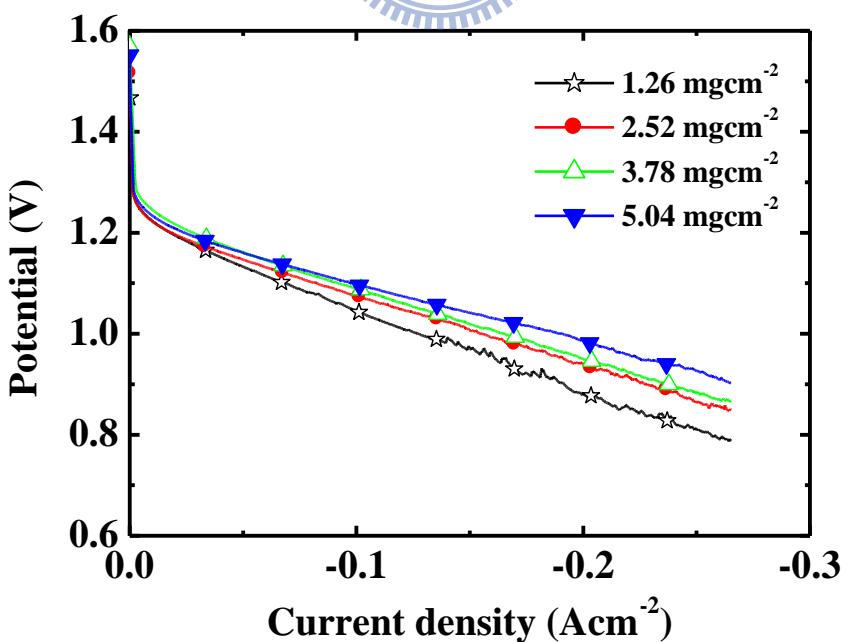


圖 8.8 塗佈 Ag/CNCs 觸媒 $1.26\sim 2.52\text{ mg}/\text{cm}^2$ 之空氣電極於 30% KOH 電解液中的 i-V 極化曲線圖，掃描速率 1 mA/sec

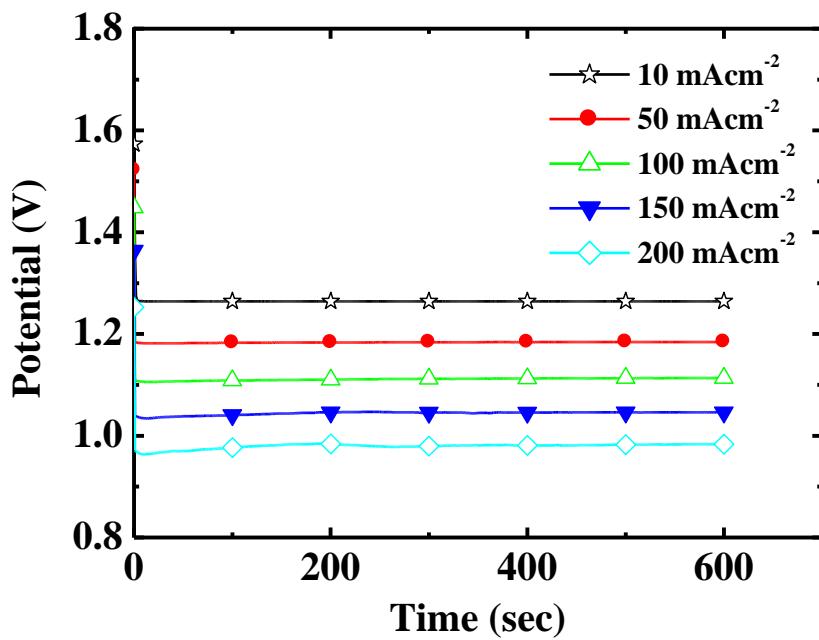


圖 8.9 A g-CNCs 觸媒塗佈量 6.32 mg/cm^2 之空氣電極於 30% KOH 電解液中，10 分鐘的定電流放電曲線圖，放電速率 $10\text{~}200 \text{ mA/cm}^2$

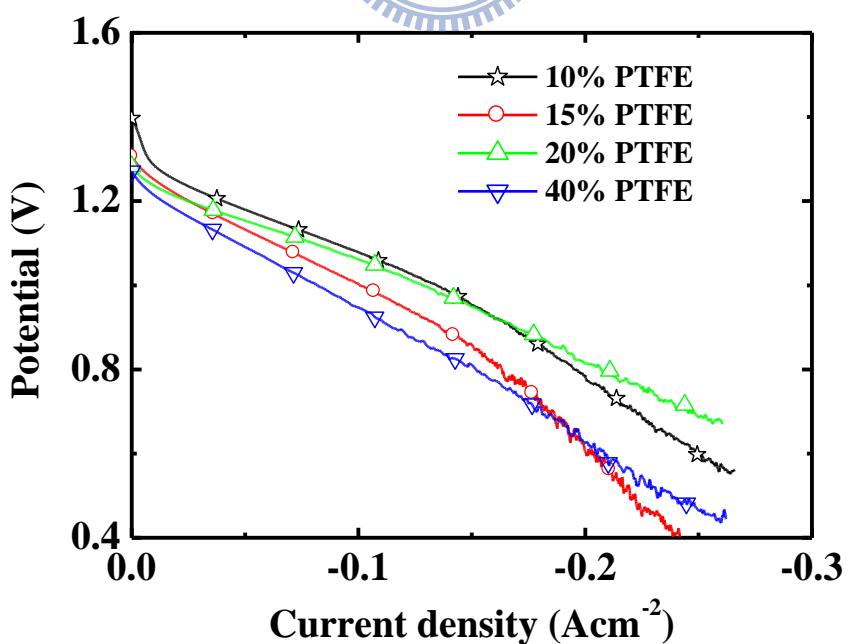
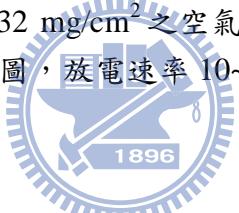


圖 8.10 以 CNCs-x% PTFE 為觸媒層之空氣電極於 30% KOH 電解液中的 i-V 極化曲線圖，x 值分別為 10, 15, 20 及 40。

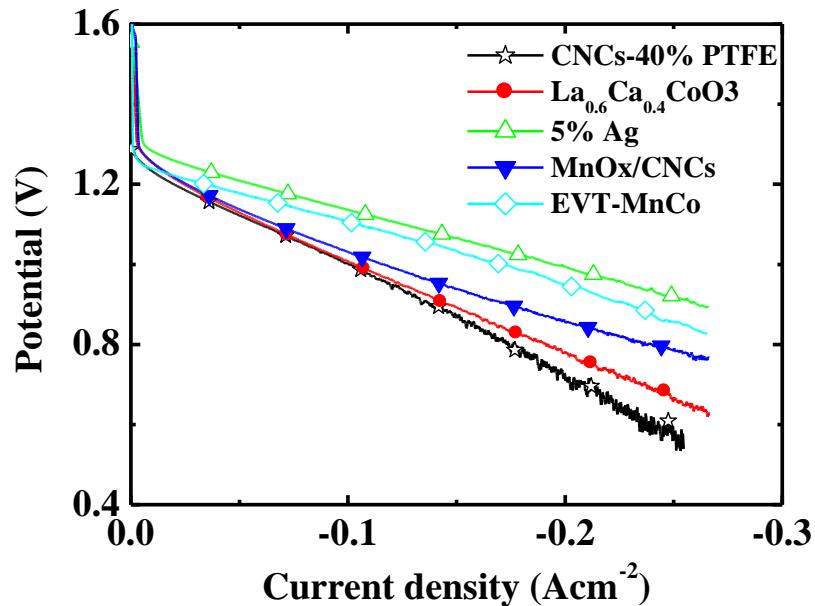


圖 8.11 以 60%CNCs 為載體，20% PTFE 為粘結劑，添加 20% Ag/CNCs、MnOx/CNCs 及 $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 觸媒材料為觸媒層之空氣電極與 EVT-MnCo、未添加觸媒之 CNCs-40%PTFE 空氣電極 i-V 極化曲線圖。

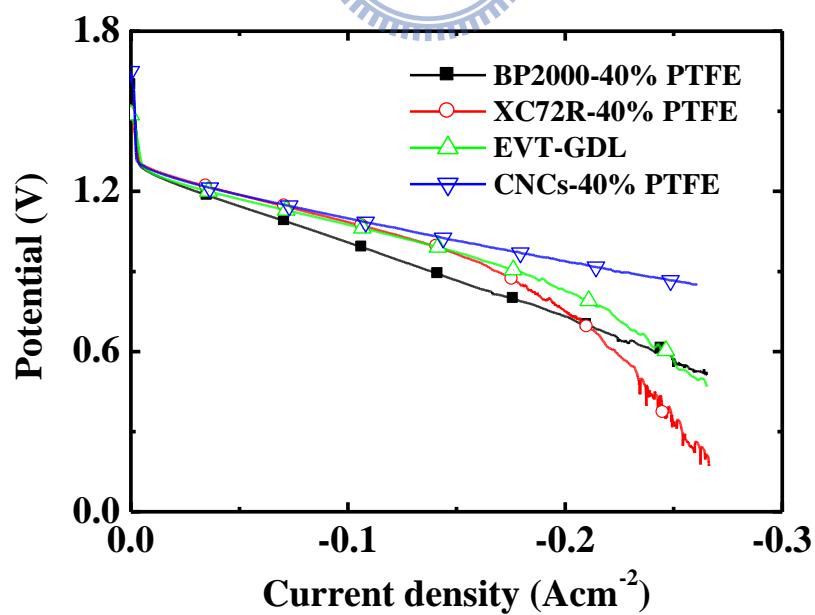


圖 8.12 以 60%CNCs 為載體，20% PTFE 為粘結劑，20% Ag/CNCs 為觸媒層，分別以 BP2000-40%PTFE、XC72R-40%PTFE、CNCs-40%PTFE 及 EVT-GDL 為氣體擴散層之空氣電極的 i-V 極化曲線圖。

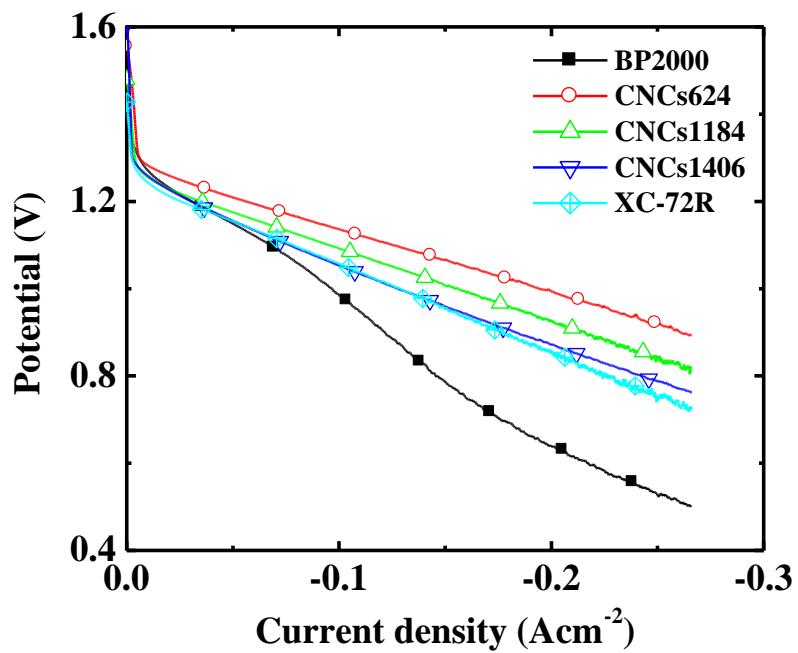


圖 8.13 BP2000, XC72R 及 CNCsX (其中 X 為表示 CNCs 的比表面積)為載體製備含 10.7 wt% Ag 的觸媒層之空氣電極的 i-V 極化曲線圖

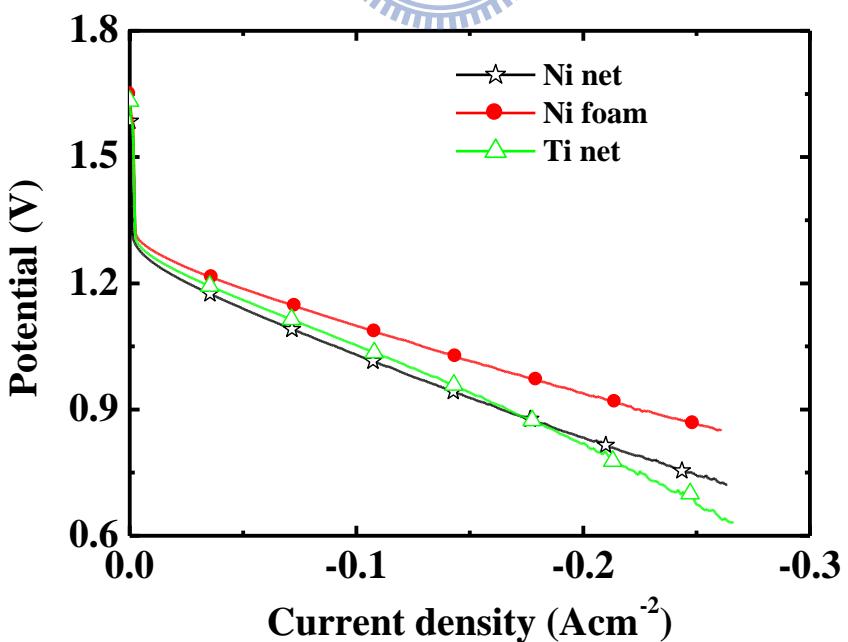


圖 8.14 Ni 網、發泡鎳網及鈦網做為集電網時所得到的 i-V 曲線圖

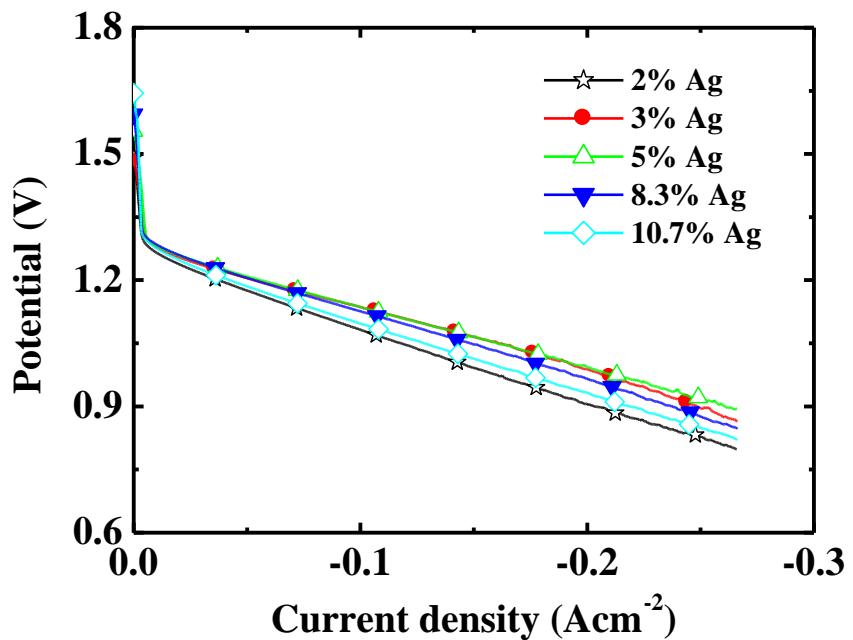


圖 8.15 控制觸媒層中 Ag 的重量百分比 2~10.7% 所得到的 i-V 曲線圖，Ag 來源為 Ag/CNCs 觸媒

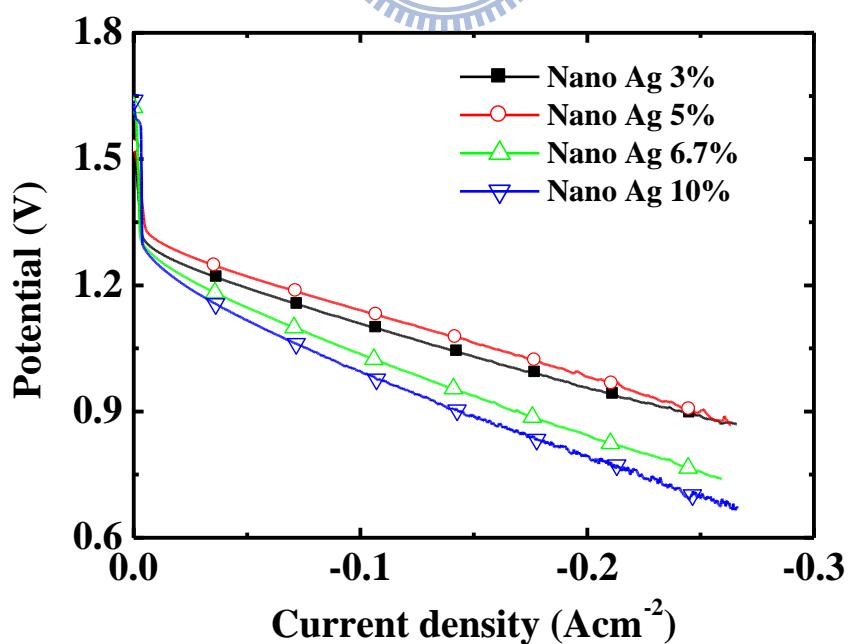


圖 8.16 控制觸媒層中 Ag 的重量百分比 3~10 % 所得到的 i-V 曲線圖，Ag 來源為奈米金屬銀商品

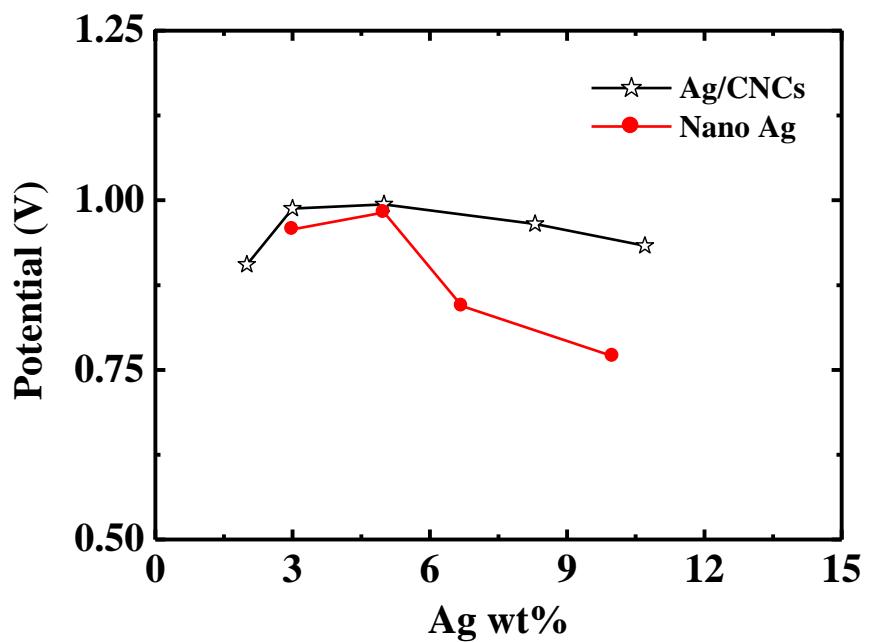
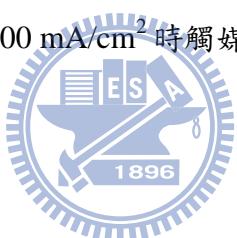


圖 8.17 放電電流密度 200 mA/cm^2 時觸媒擔量與電極電壓的關係



第九章 超級電容器製備及性能量測與分析

9.1 前言

市售的超電容器有許多不同的類型，從外觀形狀來看大致可分成平板型超電容器與圓柱型電容器兩種，前者是將電極製成長方形平板或者圓形薄片形狀，經由多層積疊方式將電極串聯組合而成的高壓超電容器，有些的商品甚至可以達到300V以上的工作電壓；後者採用電極材料塗覆在質地柔軟的集流體上，經過繞捲得到，這類電容器通常具有較大的電容量和較高的功率密度。依電荷的貯存原理則可分為電雙層型超電容器和偽電容型超電容器兩種，電雙層型超電容器以高比表面積的碳基材料為原料，偽電容型超電容器則使用了包括 RuO_2 、 NiO_x 、 MnO_2 、 V_2O_5 等金屬氧化物或是 PPY、PTH、PANI、PAS、PFPT 等經 P 型或 N 型或 P/N 型摻雜之高分子聚合物做為電極材料。若按電解質類型則可以分為水性電解質和有機電解質兩種類型的超電容器。水性的電解質中最為常見的是酸性的 H_2SO_4 水溶液，亦有採用如 KOH、NaOH 等鹼性或 KCl、NaCl 等中性水溶液做為電解質者；有機電解質通常採用的是 LiClO_4 為典型代表的鋰鹽以及 Tetraethylammonium Tetrafluoroborate; TEABF₄ 作為典型代表的季胺鹽等作為電解質，有機溶劑則是採用如 PC、ACN、GBL、THL 等作為溶劑，配製接近於飽和溶解度的電解液。此外，也可以依電解質的相態，區分成液體電解質超電容器、固體電解質超電容器及凝膠電解質超電容器等。

超電容器的結構與一般二次電池極為相近，組成的元件通常包含雙電極、電解質、集流體、隔離膜等四個部份，雙電極的活性材料決定了電容器諸如能量密度、功率密度、比電容等基本性質，電解質的種類則影響單電容的電壓值。這些元件中雙電極的性能至為關鍵，也是各家廠商技術發展的重點。典型的超電容器的製備流程至少包括：配料→混漿→電極成型→裁切→電極組裝→注入電解液→封裝→活化→品質檢測→包裝。除了電極活性物質配方外，電極成型的技術對於超電容器性能具有關鍵性的影響。在本章中我們利用研究中所合成的電極材料，嘗試進行較大尺寸的電極製備，製備程序中的粘結劑種類、粘結劑摻和比以及集流體材料的最適化是為探討重點。為了比較上的目的，採購小型的市售超電容器商品進行性能比較，希望經由經驗的累積能製備出具有實用性的產品。

9.2 實驗方法

以購自 Cabot 的碳黑 Black pearl 2000 (BP2000)為材料，進行多孔性薄膜電極製備參數最適化探討，以得到製備多孔性薄膜電極的最佳配方。再以所合成之 CNCs、 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 以及 PANI/CNCs 等材料按照最佳配方製備多孔性薄膜

電極進行電容量及 ESR、洩漏電流及自放電率等超電容器之性能測試。

9.2.1 電極製備

電極製備方法與滾壓法製備空氣電極相近只是碳材與粘結劑的配比不同，製備的程序包括 配料→混漿→電極成型→裁切等程序，所製備之電極經組裝完成後注入電解液進行性能測試。在本實驗中均採用鈦網做為集電網，所製備的電極有 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 及 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 兩種尺寸， $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 電極進行三極式的 half cell 的測試。2 片 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 尺寸電極則加入隔離膜後以平板壓克力夾具固定(圖 9.1)後進行二極式的 single cell 測試。活性材料除了 BP2000 之外也包括自製的奈米碳膠囊 CNCs 以及 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 、PANI/CNCs 等複合材料，粘結劑是使用 PTFE 及 PVA 兩種高分子材料進行調配，為提高電極的導電度也同時加入適量的石墨材料。

9.2.2 超級電容器性能測試

電容性能測試所使用的儀器為 Solartron 1287B，所得數據以 Corrware 軟體進行分析。超電容器的性能分別以額定電容量、ESR，洩漏電流，自放電速率等幾個參數來判定。理想的超電容器應具備在高容量下低 ESR、洩漏電流低以及自放電率等條件。

額定電容量及 ESR 的測試程序參考 Maxwell 公司之技術資料[172]如圖 9.2 所示，完整的測試程序共有 6 個步驟說明如下：

1. 靜置於開路電壓 10 秒後，記錄時間並量取最終之電流及電壓值(t_1, I_1, V_1)
2. 以 75 mA/F 為基準依額定電容值計算充放電電流值，進行充電至額定電壓值 V_0 ，記錄時間並量取最終之電流及電壓值(t_2, I_2, V_2)
3. 靜置於開路電壓 5 秒後，記錄時間並量取最終之電流及電壓值(t_3, I_3, V_3)
4. 靜置於開路電壓 10 秒後，記錄時間並量取最終之電流及電壓值(t_4, I_4, V_4)
5. 進行放電至 $1/2 V_0$ ，記錄時間並量取最終之電流及電壓值(t_5, I_5, V_5)
6. 靜置於 5 秒後，記錄時間並量取最終之電流及電壓值(t_6, I_6, V_6)
7. 再重覆 1~6 步驟，但後為安全考量於最後將電容放電至低於 0.1V，完成測試。

根據第二次循環所得到的數據，按照底下的公式來計算超電容器的電容值及 ESR：

$$C_{ch} = I_2 \times (t_2 - t_1) / (V_2 - V_1)$$

$$R_{ch} = (V_2 - V_3) / I_2$$

$$C_{dh} = I_5 \times (t_5 - t_4) / (V_5 - V_4)$$

$$R_{dh} = (V_5 - V_6) / I_5$$

計算所得之 C_{dh} ， R_{dh} 即分別是超電容器的電容值及 ESR 值

電容器的洩漏電流(leakage current)是指維持電容器於某一特定電壓值時所

需的充電電流，一般而言持續的時間愈長，電容器所需的充電電流愈低，且洩漏電流的大小也受到環境溫度、持壓電壓值、測試的歷程與使用的時間所影響。本文中的洩漏電流數據是指是在室溫條件之下維持在電容器於額定電壓值 30 分鐘後所需的充電電流值。

自放電速率(self-discharge rate)是指電容器於充飽狀態之後，其電壓值自然衰減的速率。衰減的速率亦受到環境溫度、持壓電壓值、測試的歷程與使用的時間所影響。自放電率數據是在室溫條件之下維持在電容器於額定電壓 V_0 歷經 1 小時以確保電容器是在充飽狀態，接著於開路條件之下歷經 30 分鐘之後量測電容器電壓值 V ，自放電率(%) 即為 $100 \times (V_0 - V) / V_0$ 計算所得到的數值。

9.3 結果與討論

9.3.1 電極製備參數最適化探討

電容器的電極主要是由碳材、導電劑和粘結劑所組成，添加粘結劑主要是為了增加電極的強度，防止電極在充放電過程中活性物質的脫落。常被使用的材料有羧甲基纖維素(CMC)、聚乙烯醇(PVA)、聚偏氟乙烯 (PVdF) 以及聚四氟乙烯 (PTFE) 等。在實驗中發現單獨以 CMC 和 PVdF 做為粘結劑時，縱使添加量高達 20 wt% 時仍然難以製備出多孔性的薄膜電極，僅能得到膏狀的混合物。雖然經塗佈在集流體上亦能保有固定形狀，但經加熱乾燥之後電極呈現嚴重的脫粉現象，故不予以考慮使用。推測主要的原因之是緣於所採用的碳基材料表面積過大，因此 CMC 和 PVdF 並非適當的粘結劑。雖然 PVA 具有親水性的優點，但單獨以 PVA 做為粘結劑時，在輥壓的過程中時常出現魚鱗狀的表面狀態使得碳膜斷裂，難以得到具連續性的皮膜。PTFE 除了疏水性的缺點之外，做為粘結劑時只需添加 5~15% 即能製備出均勻平整的薄膜。表 9.2 是以 BP2000(比表面積 1542 m²/g) 為活性物質，添加 5~20 wt% PTFE 製備 1×2 cm² 電極，以鈦網做為集流體。在 1N H₂SO₄ 電解液中以 CRC 法控制充放電速率為 ±1 A/g 的條件之下，所測量得到的比電容值及電極的 iR drop 數據。從表中的數據可以看出電極的比電容值隨著 PTFE 的添加量增加而呈現下降的趨勢，但單獨以活性物質來計算時，卻於添加 10 wt% PTFE 時出現最大值，主要的原因是添加 5 wt% PTFE 的電極稍有脫粉的現象。從 iR drop 數據發現添加 15 wt% PTFE 時出現最小值。最右一欄列出以 TCE 粉末電極所量得的數據供比對，其結果與薄膜電極法相近，依據實驗的經驗得知，當活性材料的比表面積較高時 TCE 所得的數據會與薄膜電極法較為接近，若活性材料的比表面積較小時會有較大的差異存在。

有鑑於 PVA 為一親水性粘結劑材料，所以在維持粘結劑 15 wt% 前題之下，將 PTFE 與 PVA 混合使用，所得到的結果如表 9.3 所顯示。表 9.3 的數據說明 10% PTFE 與 5% PVA 混合的粘結劑配方，無論 iR drop 或比電容值均優於 15% PTFE

或者 5% PTFE 與 10% PVA 的配方。此一結果說明以 PTFE 為主，添加適量的 PVA 具有提昇電極比電容值，降低電極電阻的效益，但若 PVA 添加量太多時反而適得其反，不僅電極電阻增高，也影響到電極的比電容值。

BP2000 具有高比表面積及導電性佳的優點，是工業上常使用的碳黑。以其做為 EDLC 活性材料是否需額外添加其它如石墨或乙炔黑等常用的導電性材料，是頗值得探究的問題，由表 9.1 的配方與其相對應的比電容值與 iR drop 數據知悉，以 5% 的石墨取代 BP2000 時結果如同所預期一般，添加之後電極的導電度獲得提昇。值得注意的是電極的比電容值及活性物質的比電容值並沒有因而減少。當石墨的添加量達 10% 時電極的導電度稍有提昇，但電極的比電容值反而下降，此一結果說明添加適量的石墨粉除了增進電極的導電度之外，亦能提昇活性物質的使用率，不過對於電極整體的比電容值而言，有一適當的添加量。在表 9.4 的最右一欄是依據以上實驗結果所選用的最適當配比，由所測得的數據確能符合添加 10% PTFE 可得到足夠皮膜強度，添加適量 PVA 與石墨可提高活性物質使用率以及增加電極導電性的想法。

9.3.2 超級電容器性能測試

9.3.2.1 自製超電容器



以 BP2000 為活性物質添加 2.5% 石墨為導電材料，以 10% PTFE 及 2.5% PVA 為粘結劑。採用滾壓法製備 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 薄膜，以鈦網為集電網製成電極。電極厚度為 $600 \mu\text{m}$ (含集流網)，2 片薄膜電極扣除集流網之後重量分別為 336 mg, 418 mg 以及 514 mg。分別以 1N H_2SO_4 或 Et_4NBF_4 為電解液，組裝成平板電極後進行電容量、ESR、洩漏電流以及自放電速率等電容性質量測，所得到的結果整理於表 4。按照實驗的結果來計算 $\text{Cs}(\text{F/g})$ 時可以很明顯的看出，二極式仿單電池量測的結果與三極式仿半電池量測所得，有相當大的差異性存在，二極式僅達到三極式所得的 1/2 左右的比電容值。造成這樣的結果推測是電極的配置所造成，可能的原因是採二極式量測時僅有單面的電極有正負極相面對的機會，電極的背面無法形成電荷貯存的空間。因此，每片電極中僅有 1/2 的活性物質可供利用，所以比電容值僅能達到預期的 1/2 左右。

由表 9.5 得知相同面積尺寸的電容器其電容值、洩漏電流以及自放電速率等均隨電極中的活性物質增加而增加，只有 ESR 相差不大。比較不同的電解質可明顯看出在 1M Et_4NBF_4 電解液中除了額定電壓之外電極的 ESR 及洩漏電流有大幅提高的情形，電容值與自放電率則無顯著的變化。

以自製奈米碳膠囊 CC-4H 為活性物質(比表面積為 $1142 \text{ m}^2/\text{g}$)添加 2.5% 石墨為導電材料，以 10%PTFE 及 2.5%PVA 為粘結劑。採用輥壓法製備 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 薄膜，以鈦網為集電網製成電極。電極厚度為 $600 \mu\text{m}$ (含集流網)，2 片薄膜電極

扣除集流網之後重量分別為 279 mg 以及 520 mg。此外，也製備 $5 \times 20 \text{ cm}^2$ 薄膜 2 片扣除集流網之後重量為 1700 mg。分別以 1N H_2SO_4 或 Et_4NBF_4 為電解液，組裝成平板電極後進行電容量、ESR、洩漏電流以及自放電速率等電容性質量測，所得到的結果整理於表 9.6。由表 9.6 得知以 CC-4H 為活性物質，所製備之相同面積尺寸的電容器其電容值、洩漏電流以及自放電速率等均隨電極中的活性物質增加而增加，ESR 反而有降低的現象。比較不同的電解質可明顯看出在 1M Et_4NBF_4 電解液中除了額定電壓之外電極的 ESR 及洩漏電流有大幅提高的情形，電容值與自放電率則無顯著的變化，這些結果與使用 BP2000 為碳材時所得到的結論相近。

自製的 CNCs 的奈米碳材經過 CO_2 活化之後可以製得不同比表面積的碳材，在表 9.7 之中說明，以不同比表面積 CNCs 為活性物質所製備 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 尺寸單電池其電容性能測試結果，從表中可以看出隨著 CNCs 比表面積的增加，比電容值及 ESR 都有增加的趨勢，而洩漏電流與自放電率都呈現下降的趨勢。這些參數的變遷趨勢恰好與電極單位面積上活性物質重量的變化具一致性(表 9.6)，也就是說碳材比表面積提高與減低薄膜的厚度對電容器的性能具有相同的影響。

以碳材為載體採用共沈澱法製備 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Carbon}$ 複合材料做為活性物質，可以使電極的比電容大幅度的提高。表 9.8 所列為含 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Carbon}$ (分別以 BP2000 和 CNCs992 為載體，內含 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，金屬 Ru 重量比為 20%) 為活性物質所製備 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 尺寸單電池其電容性能測試結果。結果顯示比起單一碳材為活性物質時比電容值有明顯的提昇，但 ESR、洩漏電流與自放電率等也都提高許多。

9.3.2.2 市售超電容器

商品化超電容器的取得並不困難，除了單一顆電容器之外，市面上已有模組化的商品流通。以 Nesscap 為例現今單電池規格從 2.3V/5F~2.7V/5000F，標準模組化的產品則有 5V/1.5F~48V/166F，客製化的產品甚至達 340V/51F 的規格，產品的規格已然非常的多樣化。Cooper 是少數採用 Aerogel 為活性物質的產品，其單顆電容器的規格約在 2.5V/0.47F~100F 範圍。為了進行實驗的比對，我們分別取得了 Nesscap-2.7V 100F(電極幾何面積約 200 cm^2) 及 Cooper-2.5V 100F(電極幾何面積約 230 cm^2) 兩種市售超電容器進行性能的量測。受到量測設備的限制，無法依原廠商所建議的方法來進行量測，所以仍按自製電器性能量測方法來進行評估。圖 9.3 和圖 9.4 分別為 Nesscap-2.7V 100F 與 Cooper-2.5V 100F 單顆電容器進行定電流充放電所得到的 V-t 曲線圖，從 V-t 曲線圖可以看出兩者均呈現對稱三角形之型態，為典型電容器的充放電曲線。隨著充放電電流密度的提昇，充放電時間隨之短縮，由 V-t 曲線計算所得之參數列於表 9.9 中。由表 9.9 的數據看出，市售的產品在 ESR 及自放電率兩個參數遠優於自製的電容器，不過在比電容及洩漏電流性能上自製的電容器則有較佳的表現。

9.4 結論

實用化的超電容器除了電容材料的性能要求之外，適當的電極規模是必要的考慮之一。因此，評選出了具備優良電容性質的材料之後所面臨的將是克服大型化過程所遭遇到的問題。BP2000 商品、經表面改質處理之後的自製 CNCs 材料、 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料等都具有高比電容的特性。以 BP2000 商品為材料製備 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 尺寸的超電容電極得知以 2.5% 石墨為導電材料、10%PTFE 及 2.5%PVA 為粘結劑為能夠兼顧電極結構強度、電解液親和性以及導電性能的配方組合。所製備的活性物質 10.4 g/cm^2 的二極式電容器在 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 溶液中可以達到比電容 0.42 F/cm^2 ，在 $1\text{M Et}_4\text{NBF}_4$ 可以達到比電容 0.40 F/cm^2 ，規格分別為電壓 1V 或 2.5V 電容值為 8F 的超電容器，但後者的串聯電阻 ESR 為前者之 $7\sim 8$ 倍，洩漏電流為前者 $2\sim 3$ 倍的大小。以 CC-4H 為活性物質(比表面積為 $1142 \text{ m}^2/\text{g}$)製備同樣尺寸的超電容器，在 $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ 溶液中可以達到比電容 0.33 F/cm^2 ，在 $1\text{M Et}_4\text{NBF}_4$ 可以達到比電容 0.39 F/cm^2 ，規格分別為電壓 $1\text{V}/6.7\text{F}$ 及 $2.5\text{V}/7.7\text{F}$ 的超電容器，但後者的串聯電阻 ESR 為前者之 $6\sim 7$ 倍，洩漏電流為前者 $2\sim 3$ 倍的大小。以不同比表面積 CNCs 為活性物質來製備 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 尺寸單電容器 ESR 有隨著 BET 比表面積增加而昇高的趨勢，但單位面積的比電容值有增加的趨勢。以碳材為載體採用共沈澱法製備 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Carbon}$ 複合材料做為活性物質，比起單一碳材為活性物質時比電容值有明顯的提昇甚至可以達到 1.07 F/cm^2 ，但 ESR、洩漏電流與自放電率等也都提高許多。

可取得市售超電容性商品如 Nesscap- $2.7\text{V } 100\text{F}$ 、Cooper- $2.5\text{V } 100\text{F}$ 在 ESR 及自放電率兩個參數遠優於自製的電容器，不過在單位面積比電容及洩漏電流性能上自製的電容器則有較佳的表現。

表 9.1 超電容器電極配方

活性材料	PTFE-30J	PVA	石墨粉
BP2000	5%	-	-
BP2000	10%	-	-
BP2000	15%	-	-
BP2000	20%	-	-
BP2000	10	5	-
BP2000	5	10	-
BP2000	10	-	5
BP2000	10	-	10
BP2000	10%	2.5%	2.5%
CNCs-600(2H)	10%	2.5%	2.5%
CNCs-1142(4H)	10%	2.5%	2.5%
CP20Ru	10%	2.5%	2.5%
CP20PANI	10%	2.5%	2.5%

表 9.2 BP2000 製備 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 尺寸不同 PTFE 含量薄膜電極，組成半電池其電容性
質量測結果

	5% PTFE	10% PTFE	15% PTFE	20% PTFE	TCE
Q (coulomb)	149.4	157.7	142.63	116.23	178
E^+ (V)	1	1	1	1	1
E^- (V)	0.855	0.928	0.933	0.91	0.964
iR drop(mV)	145	72	67	90	36
C_s (F/g)-electrode	174.7	169.9	152.9	127.7	184.6
C_s (F/g)-active material	183.9	188.8	179.8	159.7	184.6

表 9.3 BP2000 製備 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 尺寸不同粘結劑配比薄膜電極，組成半電池其電容性
質量測結果

	15% PTFE	10% PTFE	5% PTFE
	5%PVA	10%PVA	
Q (coulomb)	142.63	163.03	119.11
E^+ (V)	1	1	1
E^- (V)	0.933	0.943	0.859
iR drop(mV)	67	57	141
C_s (F/g)-electrode	152.9	172.9	138.7
C_s (F/g)-active material	179.8	203.4	163.1

表 9.4 BP2000 製備 $1 \times 2 \text{ cm}^2$ 尺寸不同石墨粉添加量薄膜電極，組成半電池其電容性質測量結果

	10% PTFE	10% PTFE 5% Graphite	10% PTFE 10% Graphite	10% PTFE 2.5% PVA	2.5% Graphite
Q (coulomb)	157.7	172.09	152.44	167.15	
E^+ (V)	1	1	1	1	
E^- (V)	0.928	0.951	0.959	0.935	
iR drop(mV)	72	49	41	65	
C_s (F/g)-electrode	169.9	181.0	159.0	178.8	
C_s (F/g)-active material	188.8	201.1	198.7	210.3	

表 9.5 BP2000 為活性物質所製備 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 尺寸單電池其電容性能測試結果

Electrolyte	1N H_2SO_4	1N H_2SO_4	1N H_2SO_4	1M Et_4NBF_4
weight of electrode(g)	0.3364	0.4175	0.5140	0.4175
V_0 (Volt)	1.00	1.00	1.00	2.5
$C_{\text{calculated}}$ (F)	6.9	8.3	10.7	7.9
ESR (mΩ)	390.00	362.00	412.00	2737
I_{leakage} (mA)	1.16	3.77	4.21	10.7
Self-discharge (%)	10.2	23.3	29.4	25.5
C_s (F/cm ²)	0.35	0.42	0.54	0.40
C_s (F/g)	82.2	79.5	83.3	75.7

表 9.6 CC-4H 為活性物質(比表面積為 $1142 \text{ m}^2/\text{g}$)所製備 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 尺寸單電池其電容性能測試結果

Electrolyte	1N H_2SO_4	1N H_2SO_4	1N H_2SO_4	1M Et_4NBF_4
weight of electrode(g)	0.2793	0.5196	1.7000	0.5196
V_0 (Volt)	1.00	1.00	1.00	2.5
$C_{\text{calculated}}$ (F)	4.0	6.7	20.0	7.7
ESR (mΩ)	330.20	284.40	172.00	1679
I_{leakage} (mA)	1.35	4.90	6.08	11.8
Self-discharge (%)	22.8	36.8	18.4	27.5
C_s (F/cm ²)	0.20	0.33	0.20	0.39
C_s (F/g)	56.7	51.5	47.1	59.3

表 9.7 不同比表面積 CNCs 為活性物質所製備 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 尺寸單電容器其電容性能測試結果

BET surface area(m^2/g)	600	992	1142	1406
weight of electrode(g)	0.7087	0.4572	0.5196	0.4052
V_0 (Volt)	1.0	1.00	1.00	1.00
$C_{\text{calculated}}$ (F)	5.2	5.4	6.7	7.0
ESR($\text{m}\Omega$)	138	143.00	284.40	236.00
I_{leakage} (mA)	6.9	4.17	4.90	3.59
Self-discharge(%)	70.0	48.2	36.8	31.1
$C_s(\text{F}/\text{cm}^2)$	0.26	0.27	0.33	0.35
$C_s(\text{F}/\text{g})$	29.3	47.2	51.5	69.1

表 9.8 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{Carbon}$ 為活性物質所製備 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 尺寸單電池其電容性能測試結果

Carrier material	CNCs-992			BP2000	
	0	5	10	20	20
Ru(%)	0.4572	0.75	0.61	0.8070	0.51
weight of electrode(g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
V_0 (Volt)	5.4	11.8	10.9	21.4	16.9
$C_{\text{calculated}}$ (F)	143.0	160.0	385.0	220.2	151.0
ESR($\text{m}\Omega$)	4.17	5.60	12.91	16.80	6.10
I_{leakage} (mA)	48.2	30.7	48.5	42.4	24.40
Self-discharge(%)	0.27	0.59	0.55	1.07	0.85
$C_s(\text{F}/\text{cm}^2)$	47.2	62.8	71.1	106.3	133.4
$C_s(\text{F}/\text{g})$					

表 9.9 市售 100F 產品性能表

	Cooper	Nesscap
V_0 (Volt)	2.5	2.7
C_{nominal} (F)	100	100
$C_{\text{calculated}}$ (F)	87.84	94.53
ESR($\text{m}\Omega$)	29.78	10.49
I_{leakage} (mA)	10.81	6.84
Electrode area cm^2	230	200
$C_s(\text{F}/\text{cm}^2)$	0.43	0.50
Self-discharge(%)	4.22	2.65

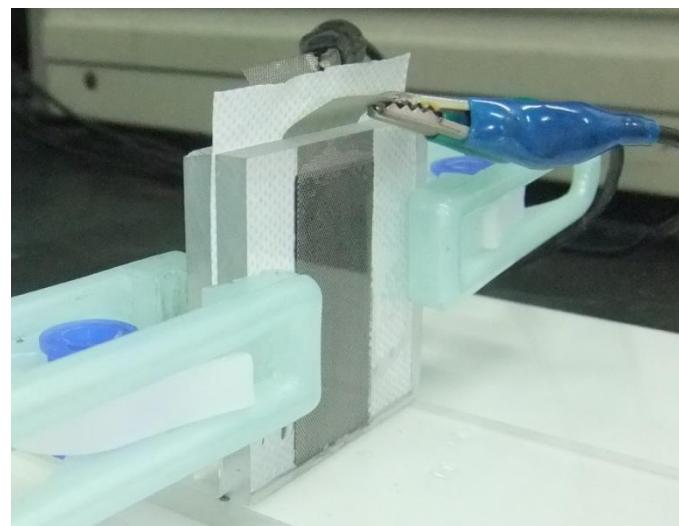


圖 9.1 超電容器材料二極式測試槽照片

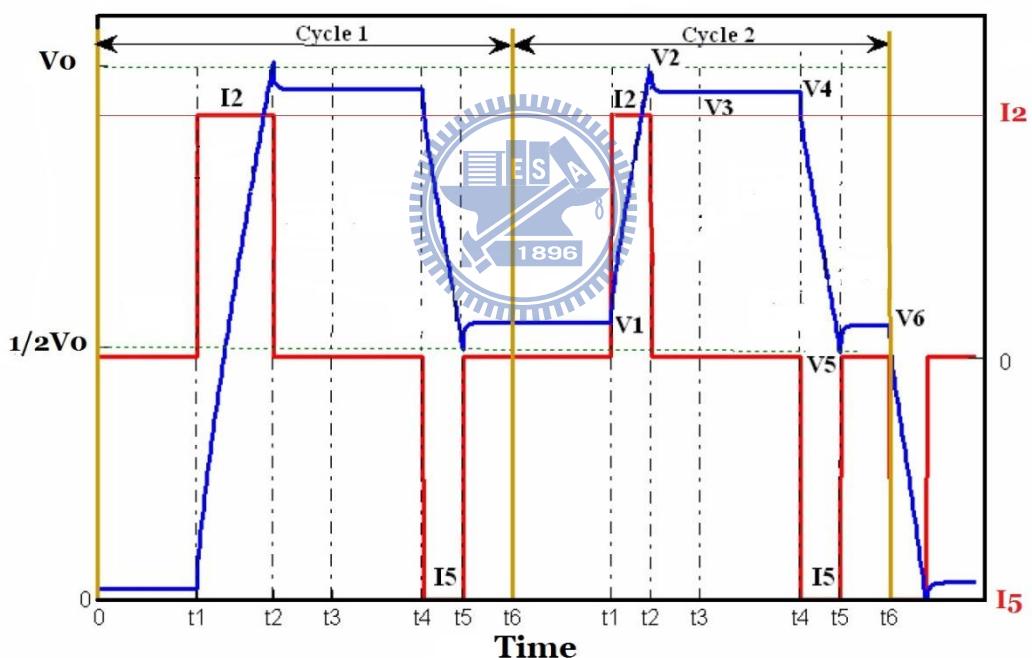


圖 9.2 超電容器電容量及 ESR 的測試程序圖

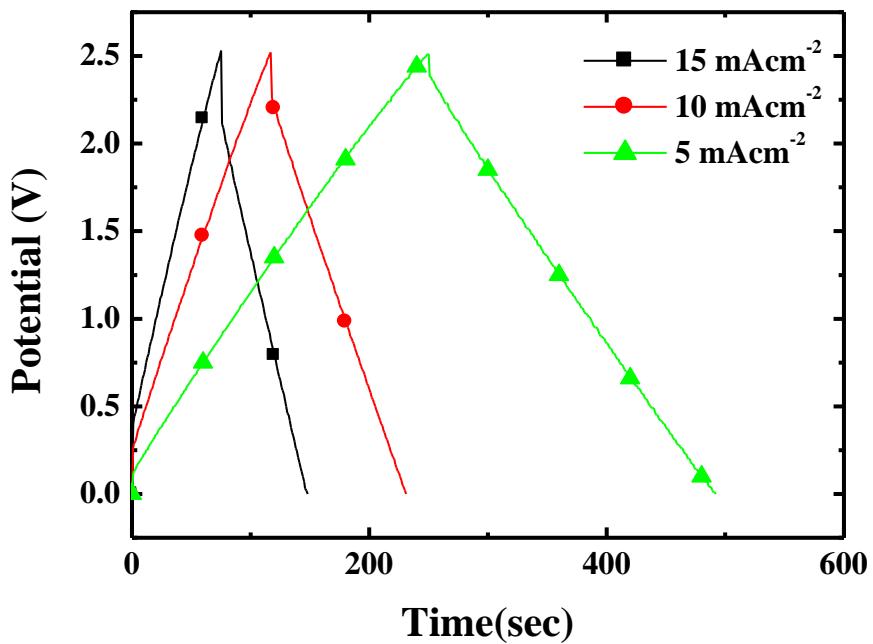


圖 9.3 Nesscap-2.7 V 100 F 商品，不同電流密度下進行定電流充放電之 V-t 曲線，
幾何面積 200 cm^2

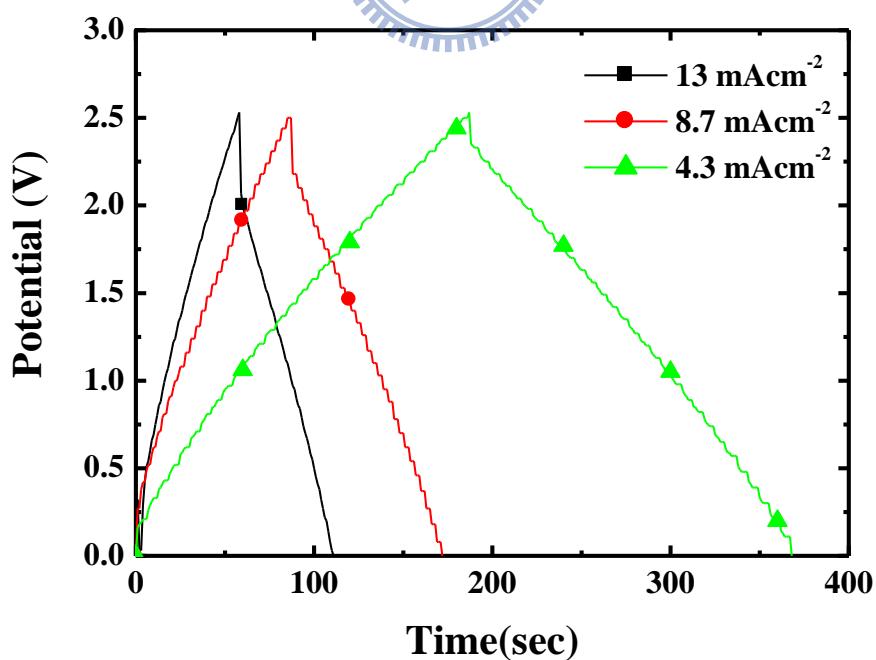


圖 9.4 Cooper-2.5 V 100 F 商品，不同電流密度下進行定電流充放電之 V-t 曲線，
幾何面積 230 cm^2

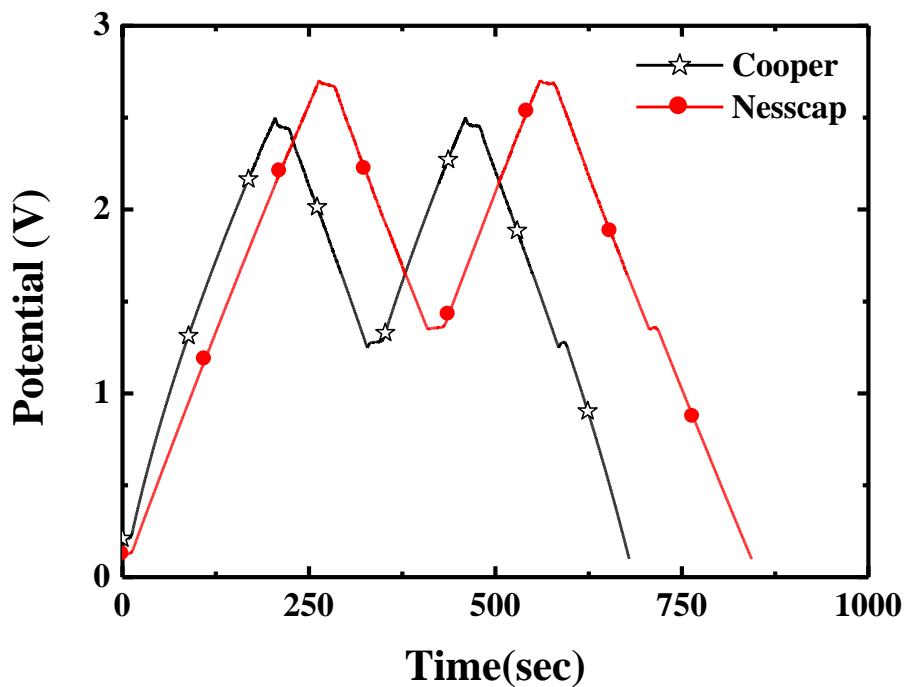


圖 9.5 商業化超電容器產品之電容量及 ESR 的測試程曲線



第十章 總結與未來研究方向

受到能源枯竭與環境變遷的影響，新能源的開發及既有能源的有效利用成為眾所矚目的研究課題。不論是超電容器或者燃料電池的材料開發都在此領域佔有重要的一席之地，在本文中從基礎碳材的合成、表面改質、觸媒材料佈植到電極製程的探討做了一系列的研究，也發展出迅速便捷的 TCE 量測方法。雖然，最終的成品與達到具有商品化價值的目標尚有一段不小的差距，不過在研究過程中卻獲致許多珍貴的數據，也累積了許多寶貴的實務經驗。重要的結論包括：

1. 以將粉體材料製成 TCE，對其電化學性質量測具有極大的便利性，不僅製作方法簡單，只需少許的材料，更重要的是其再現性高，無論是 CV， CRC， 或交流阻抗法所得的數據都有具有良好的一致性，與文獻資料對照也驗證了 TCE 的正確性，是本研究所新發展出獨特的粉體材料電化學量測方法。
2. CNCs 是在缺氧的氣氛之下，使用乙炔做為碳源以火焰燃燒法所製備具中空結構與石墨烯層的奈米碳材，從孔徑分布得知所製備的奈米碳膠囊是以中孔結構(孔徑介於 $20\text{ \AA} < D_p < 500\text{ \AA}$)為主的多孔性材料。以乙炔流量 2.0 SLM 的氣源而言，氧氣流量控制於 0.7 SLM 可以得到產率約 26 % 的碳材，其 BET 比表面積約 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 是能兼顧產率的最佳製備條件。碳顆粒的奈米碳膠囊直徑約為 10~25 nm，碳球彼此間的石墨烯層糾結相通。由於具備石墨烯片的結構因此預期導電性佳，又由於中空結構所以質輕密度低，做為電極材料時具有提高單位質量能量密度的優點。
3. 初合成之 CNCs 採用物理法的高溫氣體氧化法及化學的酸蝕法進行表面改質，以 $950\text{ }^\circ\text{C}$ CO_2 氣體經過 8 小時的改質處理之後，表面積可高達 $2019\text{ m}^2/\text{g}$ ，且中巨孔比表面積佔 92.6 %。在 1N H_2SO_4 比電容值可由原來的 60 F/g 提高到 200 F/g 以上。以空氣做為 CNCs 的改質劑時，孔隙的發展模式應與 CO_2 相近，亦可依處理時間來調控表面積的大小。以空氣為改質劑較之於 CO_2 有溫度較低及時間較短的優點，經過 air 處理 15 分鐘時達到最高值 $852.93\text{ m}^2/\text{g}$ ，比電容值達到 110 F/g 左右。以濃硝酸溶液為改質劑的化學改質法，對於 CNCs 的孔隙調整並不容易，也難以有效提昇其比表面積，水相的反應造成表面的官能基團組成發生較大的變化，改質後的 CNCs 比電容值達到 100 F/g 左右。但因造成比電容值提高的主要原因是偽電容效應的提高之故，不利於高功率放電的性能。
4. 以共沈澱法所製備之 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料於硫酸溶液中的 CV 圖顯示在 0.4~0.7 V 的電壓範圍有較為明顯的氧化電流波峰出現，由此可見此複合材料具有更為顯著的贊電容特性。 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料比電容值可達到 490 F/g，雖然如此，但在高功率時比電容衰減較為嚴重的現象。共沈澱法製備的試樣經後續不同的熱處理程序發現，不管是在大氣或者是在水熱環境中進行熱處理，均同樣的造成比電容值有明顯下降的情形，尤其是在大氣環境

中更為明顯，但可提高功率密度以及循環壽命。

5. RuTa 二元複合氧化物材料在比電容性能的表現象優於純 Ru 氧化物。其中 Ru : Ta 金屬元素莫耳比為 8:2 時所製備之氧化物塗層具有最高的比電容值，依 CRC 法所得，其比電容值約為 350 F/g，若單獨計算 Ru 氧化物部份其比電容值約為 430 F/g。RuTa 二元複合氧化物電容材料與碳基電容材料最大的差異在於其更為優異的導電度以及高功率充放電性質，比電容值在 100 mV/s 掃描速率時仍能保持在 5 mV/s 掃描速率時 80% 以上的比率，CRC 法量測出之 iR drop 在 2 mV 左右遠低於碳基材料。隨著塗層厚度的提高，RuTa 二元複合氧化物材料的比電容值有顯著下降的趨勢。雖然如此，商業化的超電容器電極製備仍以追求高單位面積的電容量為重要參數。因此，藉著塗層加厚以提昇高同樣尺寸電極的電容量是必要的手段，經 8 回塗佈所製得的電極以單位面積計算的比電容質達到 0.82 F/cm^2 已然接近實用化的階段。
6. 以 CV 法所製備之 PANI 試樣具有很高的比電容值，在低掃描速率時甚至可達到 600 F/g 以上，但卻受到掃描速率的影響非常顯著，意味著 PANI 電容材料雖然具有高比電容值，但在仍侷限於法拉第反應的限制，並不適合在高功率的應用。此外，循環壽命低也是較為致命性的缺點。
7. 以 BP2000 商品、經表面改質處理之後的自製 CNCs 材料、 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CNCs}$ 複合材料等電容材料，添加 2.5 % 石墨為導電材料、10% PTFE 及 2.5 % PVA 為粘結劑，為能夠兼顧電極結構強度、電解液親和性以及導電性能的配方組合。所製備 $4 \times 5 \text{ cm}^2$ 尺寸的二極式超電容器，其性質相較於可取得市售超電容性商品如 Nesscap-2.7 V 100 F、Cooper-2.5 V 100 F，其 ESR 及自放電率兩個參數遠優於自製的電容器，不過在單位面積比電容及洩漏電流性能上自製的電容器則有較佳的表現。

除了對新型碳氣凝膠、活性碳材等材料進行製備技術開發之外，為達實用化的價值，製程條件的改良、自動化製程開發以及成本的降低將是下一階段的重要工作之一。我們的研究已建立相當完整的材料製備、篩選、改質以及製程優化的研究離型，對於相關領域的研究都具有參考的價值，期望在最近幾年之內，台灣能有更多超級電容器的產業興起。另外，碳基材料在能源產業應用性的拓展也相當值得投入，例如以碳基材料做為貯氫媒介、 CO_2 吸附劑、抗氧化型的貴金屬觸媒載體製備以及引入 N, Si 元素以提昇 PANI 壽命等，都是我們在研究過程中曾涉及但受限於時間而無法深入探討的課題，希望在未來的幾年可以有更為充裕的時間與人力投入，在現今的研究基礎上有更進一步的成果展現。

參考資料

- [1] Conway BE. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific, Fundamentals and Technological Applications*. 1999.
- [2] Ashtiani C, Wright R, Hunt G. Ultracapacitors for automotive applications. *Journal of Power Sources*. 2006;154(2):561-6.
- [3] Huang J, Sumpter BG, Meunier V. A universal model for nanoporous carbon supercapacitors applicable to diverse pore regimes, carbons, and electrolytes. *Chem Eur J*. 2008;14:6614-26.
- [4] Zheng JP, Huang J, Jow TR. The Limitations of Energy Density for Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997;144(6):2026-31.
- [5] Conway BE, Birss V, Wojtowicz J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 1997;66(1-2):1-14.
- [6] Burke A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology. *Journal of Power Sources*. 2000;91(1):37-50.
- [7] Ruiz V, Blanco C, Santamaria R, Ramos-Fernandez JM, Martinez-Escandell M, Sep-veda-Escribano A, et al. An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors. *Carbon*. 2009;47(1):195-200.
- [8] Pandolfo AG, Hollenkamp AF. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2006;157(1):11-27.
- [9] Shi H. Activated carbons and double layer capacitance. *Electrochimica Acta*. 1996;41(10):1633-9.
- [10] Gamby J, Taberna PL, Simon P, Fauvarque JF, Chesneau M. Studies and characterisations of various activated carbons used for carbon/carbon supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2001;101(1):109-16.
- [11] Qu D, Shi H. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors. *J Power Sources*. 1998;74:99-107.
- [12] SING KSW. Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl Chem* 1985;57(4):603-19.
- [13] Ahmadpour A, Do DD. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. *Carbon*. 1996;34(4):471-9.
- [14] Teng H, Wang S-C. Preparation of porous carbons from phenol-formaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon*. 2000;38(6):817-24.
- [15] Adachi K, Kuroaki, Takeo, Iwashima, Yoshinori Double layer capacitor

- with high capacitance carbonaceous material electrodes US Patent. 1995;5,430,606.
- [16] Weng T-C, Teng H. Characterization of High Porosity Carbon Electrodes Derived from Mesophase Pitch for Electric Double-Layer Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001;148(4):A368-A73.
 - [17] Endo M, Kim YJ, Ohta H, Ishii K, Inoue T, Hayashi T, et al. Morphology and organic EDLC applications of chemically activated AR-resin-based carbons. *Carbon*. 2002;40(14):2613-26.
 - [18] Wu F-C, Tseng R-L, Hu C-C, Wang C-C. Physical and electrochemical characterization of activated carbons prepared from firwoods for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2004;138(1-2):351-9.
 - [19] Rufford TE, Hulicova-Jurcakova D, Khosla K, Zhu Z, Lu GQ. Microstructure and electrochemical double-layer capacitance of carbon electrodes prepared by zinc chloride activation of sugar cane bagasse. *Journal of Power Sources*. 2010;195(3):912-8.
 - [20] Rufford TE, Hulicova-Jurcakova D, Zhu Z, Lu GQ. Nanoporous carbon electrode from waste coffee beans for high performance supercapacitors. *Electrochemistry Communications*. 2008;10(10):1594-7.
 - [21] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nat Mater*. 2008;7(11):845-54.
 - [22] Obreja VVN. On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material--A review. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2008;40(7):2596-605.
 - [23] Teng H, Chang Y-J, Hsieh C-T. Performance of electric double-layer capacitors using carbons prepared from phenol-formaldehyde resins by KOH etching. *Carbon*. 2001;39(13):1981-7.
 - [24] Zhang L, Liu H, Wang M, Chen L. Structure and electrochemical properties of resorcinol-formaldehyde polymer-based carbon for electric double-layer capacitors. *Carbon*. 2007;45(7):1439-45.
 - [25] Pekala RW. Low density, resorcinol-formaldehyde aerogels US Patent 4,873,218. 1989.
 - [26] Pekala RW, Farmer JC, Alviso CT, Tran TD, Mayer ST, Miller JM, et al. Carbon aerogels for electrochemical applications. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998;225(1):74-80.
 - [27] Scherdel C, Scherb T, Reichenauer G. Spherical porous carbon particles derived from suspensions and sediments of resorcinol-formaldehyde particles. *Carbon*. 2009;47(9):2244-52.
 - [28] Zhu Y, Hu H, Li W, Zhang X. Resorcinol-formaldehyde based porous carbon as

- an electrode material for supercapacitors. *Carbon*. 2007;45(1):160-5.
- [29] Zhu Y, Hu H, Li W-C, Zhang X. Cresol-formaldehyde based carbon aerogel as electrode material for electrochemical capacitor. *Journal of Power Sources*. 2006;162(1):738-42.
- [30] Petricevic R, Glora M, Fricke J. Planar fibre reinforced carbon aerogels for application in PEM fuel cells. *Carbon*. 2001;39(6):857-67.
- [31] Li J, Wang X, Wang Y, Huang Q, Dai C, Gamboa S, et al. Structure and electrochemical properties of carbon aerogels synthesized at ambient temperatures as supercapacitors. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354(1):19-24.
- [32] Dicks AL. The role of carbon in fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;156(2):128-41.
- [33] Wu C-Y, Wu P-W, Lin P, Li Y-Y, Lin Y-M. Silver-Carbon Nanocapsule Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction. *Journal of The Electrochemical Society*. 2007;154(10):B1059-B62.
- [34] Neburchilov V, Wang H, Martin JJ, Qu W. A review on air cathodes for zinc-air fuel cells. *Journal of Power Sources*. In Press, Corrected Proof.
- [35] Shin HC, Cho WI, Jang H. Electrochemical properties of carbon-coated LiFePO₄ cathode using graphite, carbon black, and acetylene black. *Electrochimica Acta*. 2006;52(4):1472-6.
- [36] Richner R, Müller S, Wokaun A. Grafted and crosslinked carbon black as an electrode material for double layer capacitors. *Carbon*. 2002;40(3):307-14.
- [37] Beck F, Dolata M, Grivei E, Probst N. Electrochemical supercapacitors based on industrial carbon blacks in aqueous H₂SO₄. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2001;31(8):845-53.
- [38] Frackowiak E, Jurewicz K, Delpeux S, Béguin F. Nanotubular materials for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2001;97-98:822-5.
- [39] Barisci* JN, Wallace* GG, Baughman RH. Electrochemical studies of single-wall carbon nanotubes in aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2000;488(2):92-8.
- [40] Frackowiak E, Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*. 2001;39(6):937-50.
- [41] Frackowiak E, Khomenko V, Jurewicz K, Lota K, Beguin F. Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites. *Journal of Power Sources*. 2006;153(2):413-8.
- [42] Niu C, Sichel EK, Hoch R, Moy D, Tennent H. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. *Applied Physics Letters*. 1997;70(11):1480-2.

- [43] Liu CG, Fang HT, Li F, Liu M, Cheng HM. Single-walled carbon nanotubes modified by electrochemical treatment for application in electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*. 2006;160(1):758-61.
- [44] Ye J-S, Liu X, Cui HF, Zhang W-D, Sheu F-S, Lim TM. Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors. *Electrochemistry Communications*. 2005;7(3):249-55.
- [45] Rodriguez-Reinoso F, Molina-Sabio M, Gonzalez MT. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*. 1995;33(1):15-23.
- [46] Hu C-C, Chen W-C. Effects of substrates on the capacitive performance of RuO_x.H₂O and activated carbon-RuO_x electrodes for supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2004;49(21):3469-77.
- [47] Hu C-C, Huang Y-H. Cyclic Voltammetric Deposition of Hydrous Ruthenium Oxide for Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*. 1999;146(7):2465-71.
- [48] Hu C-C, Liu M-J, Chang K-H. Anodic deposition of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors: Effects of the AcO⁻ concentration, plating temperature, and oxide loading. *Electrochimica Acta*. 2008;53(6):2679-87.
- [49] Hu C-C, Chang K-H, Lin M-C, Wu Y-T. Design and Tailoring of the Nanotubular Arrayed Architecture of Hydrous RuO₂ for Next Generation Supercapacitors. *Nano Letters*. 2006;6(12):2690-5.
- [50] Zheng JP, Cygan PJ, Jow TR. Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*. 1995;142(8):2699-703.
- [51] Chou S, Cheng F, Chen J. Electrodeposition synthesis and electrochemical properties of nanostructured [gamma]-MnO₂ films. *Journal of Power Sources*. 2006;162(1):727-34.
- [52] Li J, Wang X, Huang Q, Gamboa S, Sebastian PJ. A new type of MnO₂·xH₂O/CRF composite electrode for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2006;160(2):1501-5.
- [53] Subramanian V, Zhu H, Wei B. Nanostructured MnO₂: Hydrothermal synthesis and electrochemical properties as a supercapacitor electrode material. *Journal of Power Sources*. 2006;159(1):361-4.
- [54] Patil UM, Salunkhe RR, Gurav KV, Lokhande CD. Chemically deposited nanocrystalline NiO thin films for supercapacitor application. *Applied Surface Science*. 2008;255(5, Part 2):2603-7.
- [55] Wu NL. Nanocrystalline oxide supercapacitors. *Mater Chem Phys*.

- 2002;75:6-11.
- [56] Jamadade VS, Dhawale DS, Lokhande CD. Studies on electrosynthesized leucoemeraldine, emeraldine and pernigraniline forms of polyaniline films and their supercapacitive behavior. *Synthetic Metals*. 2010;160(9-10):955-60.
 - [57] Hu C-C, Chen E, Lin J-Y. Capacitive and textural characteristics of polyaniline-platinum composite films. *Electrochimica Acta*. 2002;47(17):2741-9.
 - [58] Fusalba F, Gouerec P, Villers D, Belanger D. Electrochemical Characterization of Polyaniline in Nonaqueous Electrolyte and Its Evaluation as Electrode Material for Electrochemical Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001;148(1):A1-A6.
 - [59] Rudge A, Davey J, Raistrick I, Gottesfeld S, Ferraris JP. Conducting polymers as active materials in electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*. 1994;47(1-2):89-107.
 - [60] Chen W-C, Wen T-C, Teng H. Polyaniline-deposited porous carbon electrode for supercapacitor. *Electrochimica Acta*. 2003;48(6):641-9.
 - [61] Mi H, Zhang X, Ye X, Yang S. Preparation and enhanced capacitance of core-shell polypyrrole/polyaniline composite electrode for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2008;176(1):403-9.
 - [62] SIEMIENIEWSKA KSWSDHERAWHLMRAPJRT. Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & App! Chem* 1985;57(4).
 - [63] Lippens BC, de Boer JH. Studies on pore systems in catalysts : V. The t method. *Journal of Catalysis*. 1965;4(3):319-23.
 - [64] Tuinstra F, Koenig JL. Raman Spectrum of Graphite. *The Journal of Chemical Physics*. 1970;53(3):1126-30.
 - [65] Lahaye J. The chemistry of carbon surfaces. *Fuel*. 1998;77(6):543-7.
 - [66] Fanning PE, Vannice MA. A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation. *Carbon*. 1993;31(5):721-30.
 - [67] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Orfao JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999;37(9):1379-89.
 - [68] Toupin M, Belanger D, Hill IR, Quinn D. Performance of experimental carbon blacks in aqueous supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2005;140(1):203-10.
 - [69] Pico F, Ibanez J, Lillo-Rodenas MA, Linares-Solano A, Rojas RM, Amarilla JM, et al. Understanding RuO₂xH₂O/carbon nanofibre composites as supercapacitor electrodes. *Journal of Power Sources*. 2008;176(1):417-25.
 - [70] Huang C-W, Wu Y-T, Hu C-C, Li Y-Y. Textural and electrochemical

- characterization of porous carbon nanofibers as electrodes for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2007;172(1):460-7.
- [71] Nian Y-R, Teng H. Nitric Acid Modification of Activated Carbon Electrodes for Improvement of Electrochemical Capacitance. *Journal of The Electrochemical Society*. 2002;149(8):A1008-A14.
- [72] Panic V, Vidakovic T, Gojkovic S, Dekanski A, Milonjic S, Nikolic B. The properties of carbon-supported hydrous ruthenium oxide obtained from RuO_xHy sol. *Electrochimica Acta*. 2003;48(25-26):3805-13.
- [73] Panic VV, Stevanovic RM, Jovanovic VM, Dekanski AB. Electrochemical and capacitive properties of thin-layer carbon black electrodes. *Journal of Power Sources*. 2008;181(1):186-92.
- [74] Sullivan MG, Kotz R, Haas O. Thick Active Layers of Electrochemically Modified Glassy Carbon. *Electrochemical Impedance Studies*. *Journal of The Electrochemical Society*. 2000;147(1):308-17.
- [75] Hu C-C, Chen W-C, Chang K-H. How to Achieve Maximum Utilization of Hydrous Ruthenium Oxide for Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*. 2004;151(2):A281-A90.
- [76] Taberna PL, Simon P, Fauvarque JF. Electrochemical Characteristics and Impedance Spectroscopy Studies of Carbon-Carbon Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*. 2003;150(3):A292-A300.
- [77] Hu C-C, Chen W-C. Effects of substrates on the capacitive performance of RuO_x.H₂O and activated carbon-RuO_x electrodes for supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2004;49(21):3469-77.
- [78] Chen W-C, Hu C-C, Wang C-C, Min C-K. Electrochemical characterization of activated carbon-ruthenium oxide nanoparticles composites for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2004;125(2):292-8.
- [79] Xu C, Li B, Du H, Kang F, Zeng Y. Electrochemical properties of nanosized hydrous manganese dioxide synthesized by a self-reacting microemulsion method. *Journal of Power Sources*. 2008;180(1):664-70.
- [80] Liu X, Pickup PG. Ru oxide supercapacitors with high loadings and high power and energy densities. *Journal of Power Sources*. 2008;176(1):410-6.
- [81] Machefaux E, Brousse T, Belanger D, Guyomard D. Supercapacitor behavior of new substituted manganese dioxides. *Journal of Power Sources*. 2007;165(2):651-5.
- [82] Hu C-C, Wang C-C, Chang K-H. A comparison study of the capacitive behavior for sol-gel-derived and co-annealed ruthenium-tin oxide composites. *Electrochimica Acta*. 2007;52(7):2691-700.
- [83] Fiedler DA, Besenhard JO, Fooken MH. Rapid electrochemical characterization

- of battery electrode materials in the solid state. *Journal of Power Sources*. 1997;69(1-2):157-60.
- [84] Vivier V, Cachet-Vivier C, Cha CS, Nedelec JY, Yu LT. Cavity microelectrode for studying battery materials: application to polyaniline powder. *Electrochemistry Communications*. 2000;2(3):180-5.
- [85] Vivier V, Cachet-Vivier C, Wu BL, Cha CS, Nedelec JY, Yu LT. Cavity Microelectrode for Studying Powder Materials at a High Potential Scan Rate. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 1999;2(8):385-7.
- [86] Vivier V, Cachet-Vivier C, Michel D, Nedelec JY, Yu LT. Voltamperometric study of chemically made polyaniline powder with cavity microelectrode technique. *Synthetic Metals*. 2002;126(2-3):253-62.
- [87] Cachet-Vivier C, Vivier V, Cha CS, Nedelec JY, Yu LT. Electrochemistry of powder material studied by means of the cavity microelectrode (CME). *Electrochimica Acta*. 2001;47(1-2):181-9.
- [88] Portet C, Chmiola J, Gogotsi Y, Park S, Lian K. Electrochemical characterizations of carbon nanomaterials by the cavity microelectrode technique. *Electrochimica Acta*. 2008;53(26):7675-80.
- [89] Liu T-C, Li Y-Y. Synthesis of carbon nanocapsules and carbon nanotubes by an acetylene flame method. *Carbon*. 2006;44(10):2045-50.
- [90] Lin Y, Chang Y, Wu P, Lin P, Li Y, Wu C, et al. Carbon nanocapsules as an electrocatalyst support for the oxygen reduction reaction in alkaline electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2008;38(4):507-14.
- [91] Zhu W, Miser DE, Geoffrey Chan W, Hajaligol MR. HRTEM investigation of some commercially available furnace carbon blacks. *Carbon*. 2004;42(8-9):1841-5.
- [92] Niu J, Pell WG, Conway BE. Requirements for performance characterization of C double-layer supercapacitors: Applications to a high specific-area C-cloth material. *Journal of Power Sources*. 2006;156(2):725-40.
- [93] Boskovic BO, Golovko VB, Cantoro M, Kleinsorge B, Chuang ATH, Ducati C, et al. Low temperature synthesis of carbon nanofibres on carbon fibre matrices. *Carbon*. 2005;43(13):2643-8.
- [94] Tashima D, Kurosawatsu K, Uota M, Karashima T, Otsubo M, Honda C, et al. Space charge distributions of an electric double layer capacitor with carbon nanotubes electrode. *Thin Solid Films*. 2007;515(9):4234-9.
- [95] Sun D, Zhu L, Zhu G. Glassy carbon ceramic composite electrodes. *Analytica Chimica Acta*. 2006;564(2):243-7.
- [96] Miller JM, Dunn B. Morphology and Electrochemistry of Ruthenium/Carbon Aerogel Nanostructures. *Langmuir*. 1999;15(3):799-806.

- [97] Shin S, Jang J, Yoon SH, Mochida I. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR. *Carbon*. 1997;35(12):1739-43.
- [98] Zhang J, Jiang D, Chen B, Zhu J, Jiang L, Fang H. Preparation and Electrochemistry of Hydrous Ruthenium Oxide/Active Carbon Electrode Materials for Supercapacitor. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001;148(12):A1362-A7.
- [99] Mui ELK, Ko DCK, McKay G. Production of active carbons from waste tyres--a review. *Carbon*. 2004;42(14):2789-805.
- [100] Kamegawa K, Nishikubo K, Yoshida H. Oxidative degradation of carbon blacks with nitric acid (I)--Changes in pore and crystallographic structures. *Carbon*. 1998;36(4):433-41.
- [101] Moreno-Castilla C, Lopez-Ramon MV, Carrasco-Marin F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*. 2000;38(14):1995-2001.
- [102] Kamegawa K, Nishikubo K, Kodama M, Adachi Y, Yoshida H. Oxidative degradation of carbon blacks with nitric acid : II. Formation of water-soluble polynuclear aromatic compounds. *Carbon*. 2002;40(9):1447-55.
- [103] Cheng P-Z, Teng H. Electrochemical responses from surface oxides present on HNO₃-treated carbons. *Carbon*. 2003;41(11):2057-63.
- [104] Lillo-Rodenas MA, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*. 2003;41(2):267-75.
- [105] Si Chongdian GQ. Progress Research on Activation Mechanism and Regeneration of Activated Carbon. *China Powder Science and Technology*. 2008;14(05).
- [106] Pakula M, Biniak S, Swiatkowski A, Neffe S. Influence of progressive surface oxidation of nitrogen-containing carbon on its electrochemical behaviour in phosphate buffer solutions. *Carbon*. 2002;40(11):1873-81.
- [107] Zeng T, Fu WB. The ratio CO/CO₂ of oxidation on a burning carbon surface. *Combustion and Flame*. 1996;107(3):197-210.
- [108] Zhuang Q, Kyotani T, Tomita A. Dynamics of Surface Oxygen Complexes during Carbon Gasification with Oxygen. *Energy & Fuels*. 1995;9(4):630-4.
- [109] S.Trasatti GB. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1971; 29 (App):1.
- [110] Zheng JP, Jow TR. A New Charge Storage Mechanism for Electrochemical Capacitors. *Journal of The Electrochemical Society*. 1995;142(1):L6-L8.
- [111] Liang Y-Y, Li HL, Zhang X-G. Solid state synthesis of hydrous ruthenium oxide for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2007;173(1):599-605.

- [112] Ramani M, Haran BS, White RE, Popov BN. Synthesis and Characterization of Hydrous Ruthenium Oxide-Carbon Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*. 2001;148(4):A374-A80.
- [113] Sato Y, Yomogida K, Nanaumi T, Kobayakawa K, Ohsawa Y, Kawai M. Electrochemical Behavior of Activated-Carbon Capacitor Materials Loaded with Ruthenium Oxide. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2000;3(3):113-6.
- [114] Min M, Machida K, Jang JH, Naoi K. Hydrous RuO₂/Carbon Black Nanocomposites with 3D Porous Structure by Novel Incipient Wetness Method for Supercapacitors. *Journal of The Electrochemical Society*. 2006;153(2):A334-A8.
- [115] Miller JM, Dunn B, Tran TD, Pekala RW. Deposition of Ruthenium Nanoparticles on Carbon Aerogels for High Energy Density Supercapacitor Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*. 1997;144(12):L309-L11.
- [116] Hu C-C, Chang K-H, Wang C-C. Two-step hydrothermal synthesis of Ru-Sn oxide composites for electrochemical supercapacitors. *Electrochimica Acta*. 2007;52(13):4411-8.
- [117] Wu N-L, Kuo S-L, Lee M-H. Preparation and optimization of RuO₂-impregnated SnO₂ xerogel supercapacitor. *Journal of Power Sources*. 2002;104(1):62-5.
- [118] Kim H, Popov BN. Characterization of hydrous ruthenium oxide/carbon nanocomposite supercapacitors prepared by a colloidal method. *Journal of Power Sources*. 2002;104(1):52-61.
- [119] He XJ, Geng YJ, Oke S, Higashi K, Yamamoto M, Takikawa H. Electrochemical performance of RuO_x/activated carbon black composite for supercapacitors. *Synthetic Metals*. 2009;159(1-2):7-12.
- [120] Lee BJ, Sivakkumar SR, Ko JM, Kim JH, Jo SM, Kim DY. Carbon nanofibre/hydrous RuO₂ nanocomposite electrodes for supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2007;168(2):546-52.
- [121] Min M, Machida K, Jang JH, Naoi K. Hydrous RuO₂/carbon black nanocomposites with 3D porous structure by novel incipient wetness method for supercapacitors. *J Electrochem Soc*. 2006;153:A334-A8.
- [122] Chang K-H, Hu C-C. Hydrothermal Synthesis of Hydrous Crystalline RuO₂ Nanoparticles for Supercapacitors. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2004;7(12):A466-A9.
- [123] Dandekar A, Baker RTK, Vannice MA. Characterization of activated carbon, graphitized carbon fibers and synthetic diamond powder using TPD and DRIFTS. *Carbon*. 1998;36(12):1821-31.

- [124] Li P, Zhao T-J, Zhou J-H, Sui Z-J, Dai Y-C, Yuan W-K. Characterization of carbon nanofiber composites synthesized by shaping process. *Carbon*. 2005;43(13):2701-10.
- [125] Bonnefoi L, Simon P, Fauvarque JF, Sarrazin C, Sarrau JF, Dugast A. Electrode compositions for carbon power supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 1999;80(1-2):149-55.
- [126] Qu D. Studies of the activated carbons used in double-layer supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2002;109(2):403-11.
- [127] Conway BE, ed.: Plenum, New York 1999.
- [128] Song H-K, Hwang H-Y, Lee K-H, Dao LH. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes. *Electrochimica Acta*. 2000;45(14):2241-57.
- [129] Nian Y-R, Teng H. Influence of surface oxides on the impedance behavior of carbon-based electrochemical capacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2003;540:119-27.
- [130] Kim I-H, Kim J-H, Lee Y-H, Kim K-B. Synthesis and Characterization of Electrochemically Prepared Ruthenium Oxide on Carbon Nanotube Film Substrate for Supercapacitor Applications. *Journal of The Electrochemical Society*. 2005;152(11):A2170-A8.
- [131] Gupta V, Miura N. High performance electrochemical supercapacitor from electrochemically synthesized nanostructured polyaniline. *Materials Letters*. 2006;60(12):1466-9.
- [132] Horng Y-Y, Lu Y-C, Hsu Y-K, Chen C-C, Chen L-C, Chen K-H. Flexible supercapacitor based on polyaniline nanowires/carbon cloth with both high gravimetric and area-normalized capacitance. *Journal of Power Sources*. 2010;195(13):4418-22.
- [133] O.De Nora GB, A. Nidola, G. Trisoglio Anode for oxygen evolution. US Patent 3,878,083. 1975.
- [134] Bock C, Spinney H, MacDougall B. A study of the deactivation and service life of Ir oxide anodes supported on Al substrates. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2000;30(5):523-32.
- [135] Xu LK, Scantlebury JD. Electrochemical Surface Characterization of IrO_2 - Ta_2O_5 Coated Titanium Electrodes in Na_2SO_4 Solution. *Journal of The Electrochemical Society*. 2003;150(6):B288-B93.
- [136] Mráz R, Krýsa J. Long service life $\text{IrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ electrodes for electroflotation. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1994;24(12):1262-6.
- [137] Comninellis C, Vercesi GP. Characterization of DSA® -type oxygen evolving electrodes: Choice of a coating. *Journal of Applied Electrochemistry*.

- 1991;21(4):335-45.
- [138] Rolewicz J, Comninellis C, Plattner E, Hinden J. Characterisation des electrodes de type DSA pour le degagement de O₂--I. L'electrode Ti/IrO₂--Ta₂O₅. *Electrochimica Acta*. 1988;33(4):573-80.
- [139] Xu LK, Scantlebury JD. A study on the deactivation of an IrO₂-Ta₂O₅ coated titanium anode. *Corrosion Science*. 2003;45(12):2729-40.
- [140] Martelli GN, Ornelas R, Faita G. Deactivation mechanisms of oxygen evolving anodes at high current densities. *Electrochimica Acta*. 1994;39(11-12):1551-8.
- [141] Bhadra S, Khastgir D, Singha NK, Lee JH. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Progress in Polymer Science*. 2009;34(8):783-810.
- [142] Steele BCH. Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems. *Journal of Materials Science*. 2001;36(5):1053-68.
- [143] Arai H, Muller S, Haas O. AC Impedance Analysis of Bifunctional Air Electrodes for Metal-Air Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*. 2000;147(10):3584-91.
- [144] Kiros Y, Pirjamali M, Bursell M. Oxygen reduction electrodes for electrolysis in chlor-alkali cells. *Electrochimica Acta*. 2006;51(16):3346-50.
- [145] Kongkanand A, Kuwabata S, Girishkumar G, Kamat P. Single-Wall Carbon Nanotubes Supported Platinum Nanoparticles with Improved Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction. *Langmuir*. 2006;22(5):2392-6.
- [146] Tsai M-C, Yeh T-K, Tsai C-H. An improved electrodeposition technique for preparing platinum and platinum-ruthenium nanoparticles on carbon nanotubes directly grown on carbon cloth for methanol oxidation. *Electrochemistry Communications*. 2006;8(9):1445-52.
- [147] Yang J, Xu JJ. Nanoporous amorphous manganese oxide as electrocatalyst for oxygen reduction in alkaline solutions. *Electrochemistry Communications*. 2003;5(4):306-11.
- [148] Ardizzone S, Falciola M, Trasatti S. Effect of the Nature of the Precursor on the Electrocatalytic Properties of Thermally Prepared Ruthenium Oxide. *Journal of The Electrochemical Society*. 1989;136(5):1545-50.
- [149] Karlsson G. Perovskite catalysts for air electrodes. *Electrochimica Acta*. 1985;30(11):1555-61.
- [150] Chalk SG, Miller JF. Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems. *Journal of Power Sources*. 2006;159(1):73-80.
- [151] Maja M, Orecchia C, Strano M, Tosco P, Vanni M. Effect of structure of the

- electrical performance of gas diffusion electrodes for metal air batteries. *Electrochimica Acta*. 2000;46(2-3):423-32.
- [152] Wlodarczyk R, Chojak M, Miecznikowski K, Kolary A, Kulesza PJ, Marassi R. Electroreduction of oxygen at polyoxometallate-modified glassy carbon-supported Pt nanoparticles. *Journal of Power Sources*. 2006;159(2):802-9.
- [153] Yang R, Qiu X, Zhang H, Li J, Zhu W, Wang Z, et al. Monodispersed hard carbon spherules as a catalyst support for the electrooxidation of methanol. *Carbon*. 2005;43(1):11-6.
- [154] Che G, Lakshmi BB, Fisher ER, Martin CR. Carbon nanotubule membranes for electrochemical energy storage and production. *Nature*. 1998;393(6683):346-9.
- [155] E. Lafuente ErM, A. M. Benito, W. K. Maser, M. T. Martínez, F. Alcaide, L. Ganborena, I. Cendoya, O. Miguel, J. Rodríguez, E. P. Urriolabeitia, R. Navarro Single-walled carbon nanotube-supported platinum nanoparticles as fuel cell electrocatalysts. *J Mate Res* 2006;21:2841.
- [156] Watanabe M, Makita K, Usami H, Motoo S. New preparation method of a high performance gas diffusion electrode working at 100% utilization of catalyst clusters and analysis of the reaction layer. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1986;197(1-2):195-208.
- [157] Huang H, Zhang W, Li M, Gan Y, Chen J, Kuang Y. Carbon nanotubes as a secondary support of a catalyst layer in a gas diffusion electrode for metal air batteries. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005;284(2):593-9.
- [158] Wiesener K. N4-chelates as electrocatalyst for cathodic oxygen reduction. *Electrochimica Acta*. 1986;31(8):1073-8.
- [159] Mao L, Zhang D, Sotomura T, Nakatsu K, Koshiba N, Ohsaka T. Mechanistic study of the reduction of oxygen in air electrode with manganese oxides as electrocatalysts. *Electrochimica Acta*. 2003;48(8):1015-21.
- [160] Zhang GQ, Zhang XG. MnO₂/MCMB electrocatalyst for all solid-state alkaline zinc-air cells. *Electrochimica Acta*. 2004;49(6):873-7.
- [161] Tang Z, Liu S, Dong S, Wang E. Electrochemical synthesis of Ag nanoparticles on functional carbon surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2001;502(1-2):146-51.
- [162] Wu N-L, Liu W-R, Su S-J. Effect of oxygenation on electrocatalysis of La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_{3-x} in bifunctional air electrode. *Electrochimica Acta*. 2003;48(11):1567-71.
- [163] Wang X, Sebastian PJ, Smit MA, Yang H, Gamboa SA. Studies on the oxygen reduction catalyst for zinc-air battery electrode. *Journal of Power Sources*. 2003;124(1):278-84.

- [164] Hu F-P, Zhang X-G, Xiao F, Zhang J-L. Oxygen reduction on Ag-MnO₂/SWNT and Ag-MnO₂/AB electrodes. *Carbon*. 2005;43(14):2931-6.
- [165] Yang Y, Zhou Y. Particle size effects for oxygen reduction on dispersed silver + carbon electrodes in alkaline solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995;397(1-2):271-8.
- [166] Pauling L. *General Chemistry*. New York: Dover; 1988.
- [167] Wang X, Zhou Y. Low-temperature chemical synthesis of lanthanum copper oxide. *Journal of Materials Science*. 2001;36(13):3277-82.
- [168] A. Chakraborty PSD, S. Roy, and H.S. Maiti. Low-temperature synthesis of ultrafine La_{0.84}Sr_{0.16}MnO₃ powder by an autoignition process. *J Mater Res*. 1994;9:986.
- [169] Kinoshita K. *Carbon*. New York Wiley; 1988.
- [170] Yang W, Yang S, Sun W, Sun G, Xin Q. Nanostructured silver catalyzed nickel foam cathode for an aluminum-hydrogen peroxide fuel cell. *Journal of Power Sources*. 2006;160(2):1420-4.
- [171] Kinoshita K. *Electrochemical Oxygen Technology*. New York: Wiley; 1992.
- [172] Application note "Maxwell Technologies' Test Procedures for Capacitance, ESR, Leakage Current and Self-Discharge Characterizations of Ultracapacitors"



攻讀博士學位期間發表論文及專利申請

1. **Cheng-Yeou Wu**, Pu-Wei Wu*, and Pang Lin, “Evaluation on Carbon Nanocapsules for Supercapacitors Using a Titanium Cavity Electrode”, *Journal of Power Sources*, Vol. 195, No. 15, p. 5122-5129 (2010). SCI
2. **Cheng-Yeou Wu**, Pu-Wei Wu*, Pang Lin, Yuan-Yao Li, and Ying-Mei Lin, “Silver-Carbon Nanocapsule Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 154, No. 10, p. B1059-B1062 (2007). SCI [selected for Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology, September 3, 2007]
3. Sheng-Chieh Lin, Yu-Fan Chiu, Pu-Wei Wu*, Yi-Fan Hsieh, and **Cheng-Yeou Wu**, “Templated Fabrication of Nanostructured Ni Brush for Hydrogen Evolution Reaction”, *Journal of Materials Research*, Vol. 25, No. 10, p.2001-2007 (2010). SCI
4. Yun-Min Chang, Yin-Fang Chang, Pu-Wei Wu*, **Cheng-Yeou Wu**, and Pang Lin, “Synthesis and Characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ru}_{0.2}\text{O}_3$ for Oxygen Reduction Reaction in an Alkaline Electrolyte”, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 157, No. 6, p. B900-B905 (2010). SCI
5. Yun-Min Chang, Pu-Wei Wu*, **Cheng-Yeou Wu**, and Yu-Chi Hsieh, “Synthesis of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Ir}_{0.2}\text{O}_3$ Perovskite for Bi-functional Catalysis in an Alkaline Electrolyte”, *Journal of Power Sources*, Vol. 189, No. 2, p. 1003-1007 (2009). SCI
6. Ying-Mei Lin, Yun-Min Chang, Pu-Wei Wu*, Pang Lin, Yuan-Yao Li, **Cheng-Yeou Wu**, Chih-Fang Tsai, and Kung-Yu Yeh, “Carbon Nanocapsules as an Electrocatalyst Support for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Electrolyte”, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 38, No. 4, p. 507-514 (2008). SCI
7. Yun-Min Chang, Pu-Wei Wu*, **Cheng-Yeou Wu**, Yi-Fan Hsieh, and Jing-Yu Chen, “Mechanical Alloying Preparation of $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoIr}_{0.25}\text{O}_{3.5-\delta}$ as a Bifunctional Electrocatalyst in Alkaline Electrolyte”, *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 11, No. 4, p. B47-B50 (2008). SCI [selected for Virtual Journal of Nanoscale Science and Technology, February 11, 2008].
8. Chun-Chen Yang, Wen-Chen Chien, Ching Li Wang, **Cheng-Yeou Wu** “Study the effect of conductive fillers on a secondary Zn electrode based on ball-milled ZnO and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mixture powders”, *Journal of Power Sources*, 172, 435-445 (2007).
9. Chun-Chen Yang, Jen Ming Yang, **Cheng-Yeou Wu** “Poly (vinyl alcohol)

- /poly(vinyl chloride) composite polymer membranes for secondary zinc electrodes”, Journal of Power Sources ,191, 669-677 (2009).
10. Chun-Chen Yang, Chien, W.-C., Chen, P.-W. **Cheng-Yeou Wu** “Synthesis and characterization of nano-sized calcium zincate powder and its application to Ni-Zn batteries.”, Journal of Applied Electrochemistry, 39, 39-44, (2009).
11. 吳樸偉, 林鵬, 李元堯, 吳成有 “銀-奈米碳膠囊催化劑之製備方法” , 中華民國專利公開號 200841930.

