

三、不銹鋼成長奈米碳管電極之製作及研究

3.1 實驗概述

由於碳材料具有多種同素異型體（如石墨、鑽石、奈米碳管...），多種不同的型態（如粉末狀、纖維狀、複合材...）以及不同石墨化程度所產生的微結構差異（規則、不規則排列），因此在電化學方面適合作為電能儲存方面的應用性材料。

碳管具有與石墨同等級而優良的特性，如高比表面積、耐高溫、耐腐蝕、良好的導電性及導熱性、高溫強度、不易對環境造成污染以及自有的潤滑性等諸多綜合性能，更加適用於電雙層電容器之儲能的材料。過去已有利用奈米碳管製備電雙層電容器的研究及發展，但鮮少採用在電極材料上直接成長的模式，本文利用 316 型不銹鋼片（厚度 0.2mm）作集電板，於微波電漿化學沉積系統（MWCVD）上利用 VLS 成長模式^[26, 27]直接在不銹鋼材上成長奈米碳管，如此不但簡化電極層的製備過程，同時降低電極與集電板間的電阻。

除此之外以 316 型不銹鋼作為集電板，則不銹鋼本身既是成長奈米碳管的觸媒源，故有自我催化的作用，實驗中主要探討不經酸化以及酸化的各個不種條件下，所產生的電極材料物性與結構的變化，並評估製成電化學電容器時，對於電容效應的影響。

3.2 實驗流程

本實驗主要分成兩個部份：(1) 材料物性及結構分析 (2) 電性量測

材料物性及結構分析如圖 3.1：

(一) 材料物性及結構分析

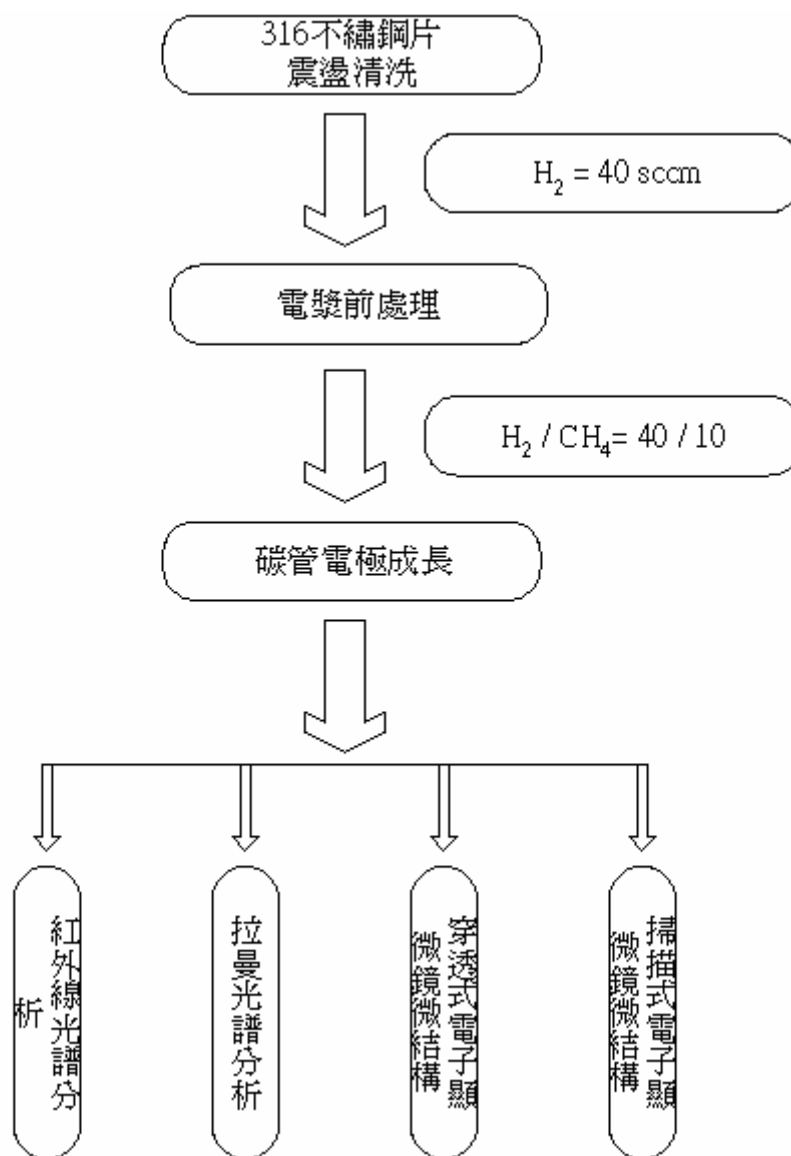


圖 3.1 實驗流程圖一

單電容器 (single cell) 的電性量測如下圖 3.2 :

(二) 電性量測

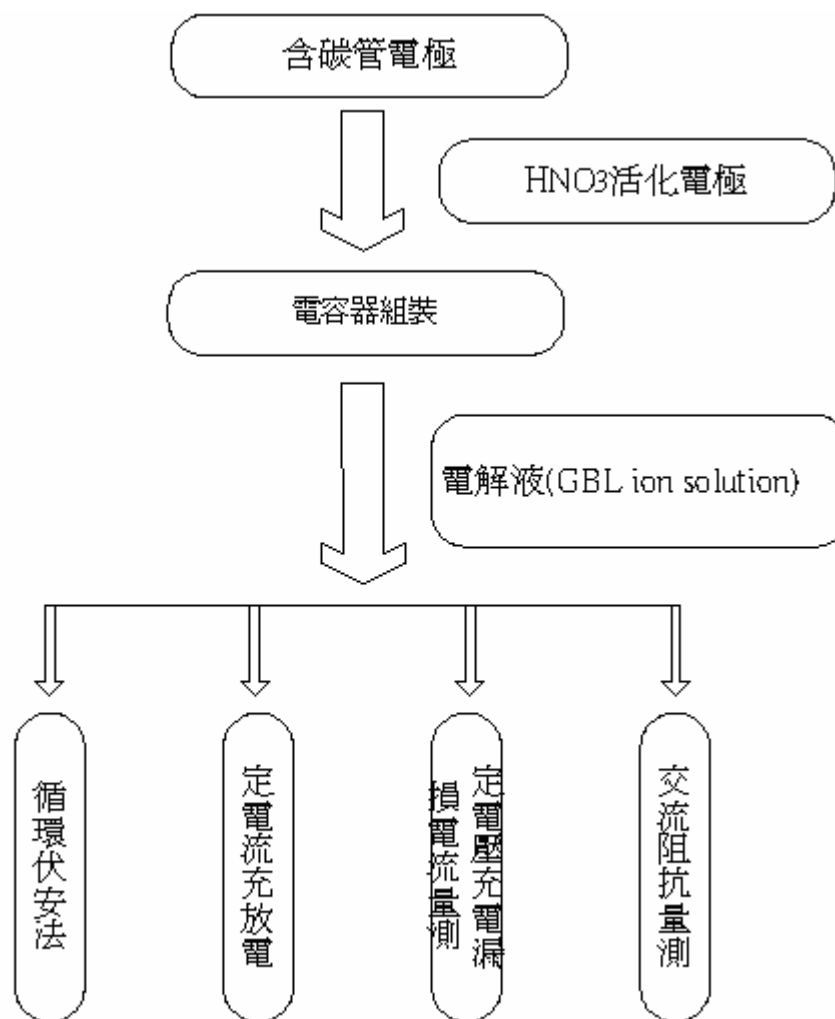


圖 3.2 實驗流程圖二

3.3 實驗材料

本實驗所採用的碳管為實驗室微波電漿化學沉積系統（圖 3.3）所自行製備，集電板及觸媒源是採用可耐酸鹼之 316 不鏽鋼片（厚度 0.2mm），隔離膜為市面一般的宣紙。所採用的電解液為含有 GBL（gamma-hydroxybutyric acid）的離子溶液。

3.4 實驗設備

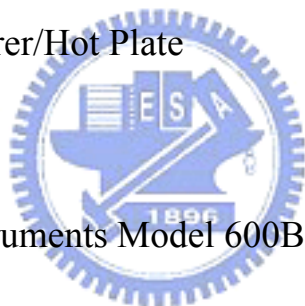
微波電漿化學氣相沉積系統：IDX 東京電子（株）

超音波震盪器：DELTA D150H

加熱器：CORNING Stirrer/Hot Plate

恆溫控制器：ANC-607

電化學測試儀：CH Instruments Model 600B Series



3.5 實驗藥品

硝酸（ HNO_3 ），島久藥品株式會社，EP1級，純度67~71%

酒精（Alcohol），和光純藥工業株式會社，EP1級，清潔用

丙酮（Acetone），和光純藥工業株式會社，EP1級，清潔用

GBL ion solution，IP2 嘉茂

氫氣，洽隆企業有限公司，純度95%

甲烷，洽隆企業有限公司，純度99.99%

3.6 實驗製作說明

3.6.1 碳管電極製作

不鏽鋼底材在系統真空的條件下，通入氫氣40sccm，微波功率300W，壓力10torr，氫電漿前處理10分鐘；再通入 $H_2/CH_4=40/10$ ，功率400W，壓力15torr，偏壓條件分別是DC 0V、+200V、-200V，成長奈米碳管電極。在溫度80°C的條件下，利用硝酸（ HNO_3 ）進行酸化處理，進行時間分別是30min、60min、90min、2Hr。

表3-1 碳電極樣本之製備條件；

樣品編號	成長條件
S10	$H_2/CH_4=40/10$ -200bias
S15	$H_2/CH_4=40/10$ -200bias
S30	$H_2/CH_4=40/10$ -200、0、+200 bias
S30A0.5	$H_2/CH_4=40/10$ -200bias
S30A1	$H_2/CH_4=40/10$ -200bias
S30A1.5	$H_2/CH_4=40/10$ -200bias
S30A2	$H_2/CH_4=40/10$ -200bias

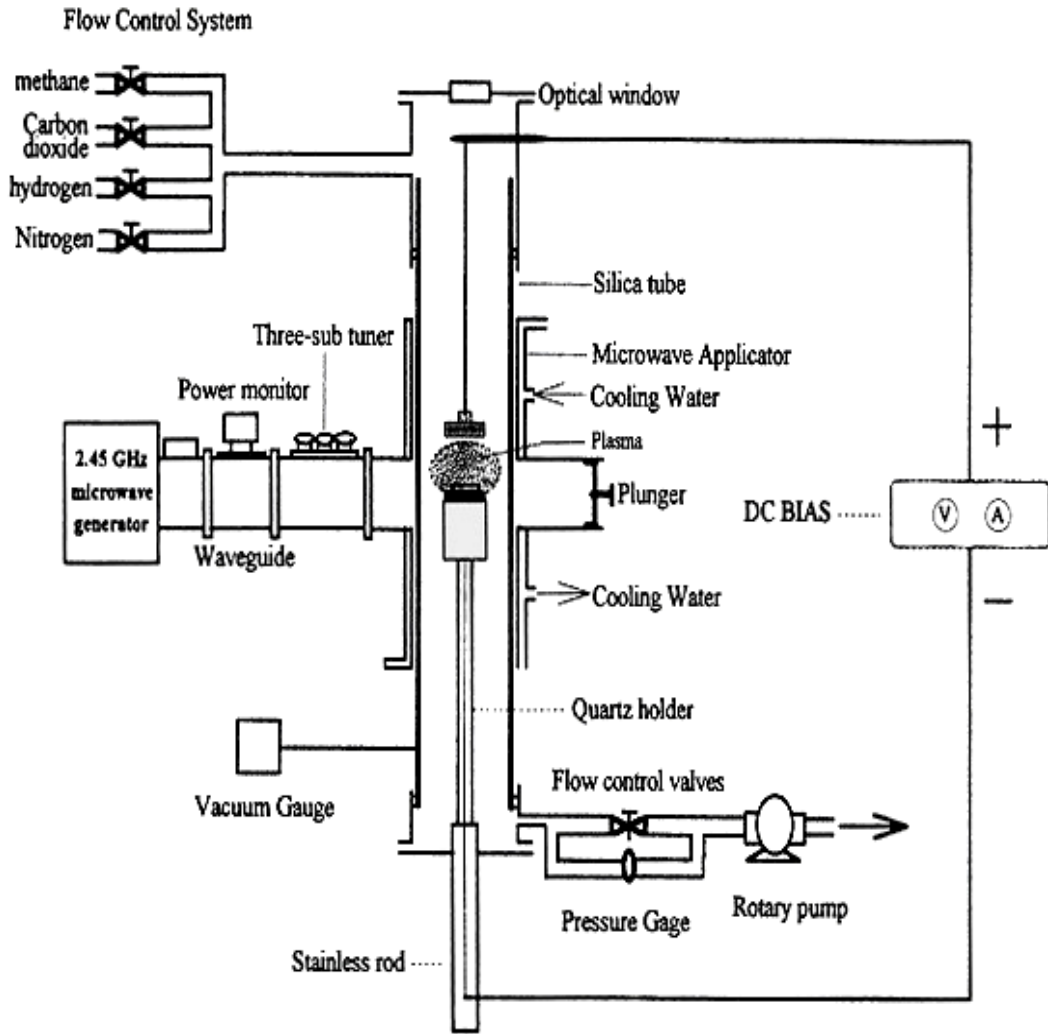


圖3.3 微波電漿化學氣相沉積系統示意圖

3.6.2 材料物性及結構分析

1.SEM 結構分析

設備：交通大學材料所，型號 Thermal Field Emission Scanning

Electron Micrope JSM-6500F

方法：

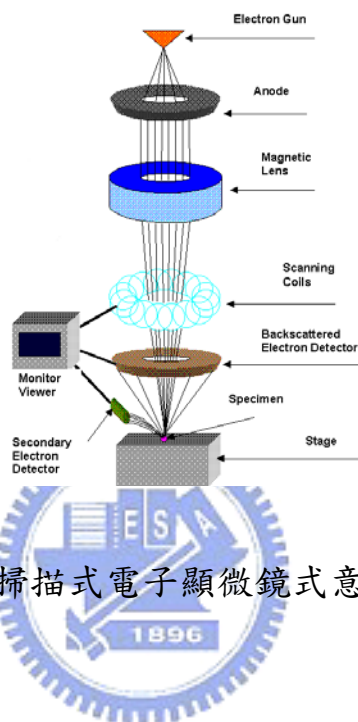


圖3.4 掃描式電子顯微鏡式意圖

2.TEM 結構分析

設備：清華大學工科所，型號 JOEL 2000FS

方法：

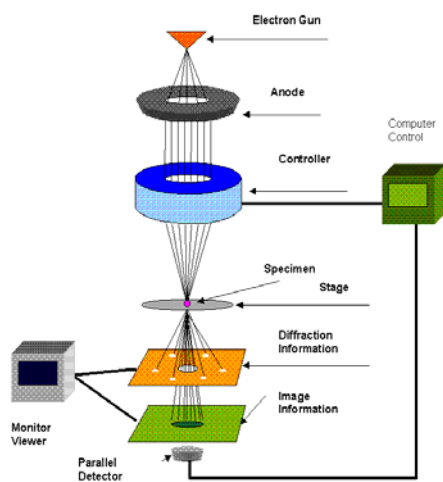


圖 3.5 穿透式電子顯微鏡式意圖

3. Raman 光譜分析

設備：交通大學材料所，型號 Renishaw Raman microscope, RS800,

方法：以光波長 514.5 nm 之氬雷射，功率為 20 mW，對試片選取的位置進行掃描，可得到材料的拉曼光譜；進而可求出其石墨化程度值

$$R = I_D / I_G$$

I_D ：D mode 積分強度

I_G ：G mode 積分強度

R：石墨化程度值

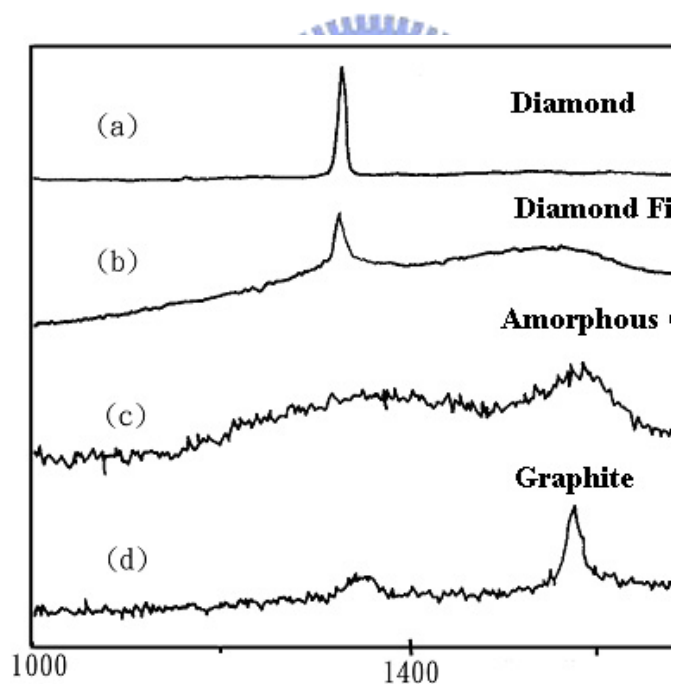


圖 3.6 Raman shift (a) 鑽石, (b) 鑽石膜, (c) 非晶質碳, (d) 石墨

3. FTIR 光譜分析

紅外線光譜學是研究某一化學物種如分子、離子、或自由基等，因吸收紅外線電磁波的能量（指紅外線吸收光譜）或在受激態時發射紅外線輻射（指紅外線發射光譜），所產生此化學物種在電子基態時純轉動、純振動或轉動-振動的能量變化。由於紅外線光譜能提供分子特性的資料，而且除了光學異構物外，幾乎沒有二個有機化合物的光譜完全一樣。因此藉助紅外線光譜的研究，我們可以決定分子的結構，分子振動鍵的性質以及了解某些分子性質，同時也可以鑑定或分析某一化合物的存在與含量，應用範圍甚廣。

紅外線光譜涵蓋的範圍為 $12800\sim 10\text{cm}^{-1}$ ，但視實際應用與儀器組件的不同，光譜區域略可粗分為三：一、從 $12800\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 的範圍為近紅外線區（near-infrared region），可觀測分子的某些組合譜帶

（ combination band ）及倍頻（ overtone ）的吸收，尤其是涉及—OH及—NH的伸縮振動。二從 $4000\sim 200\text{cm}^{-1}$ 的範圍，則是中紅外線區（ middle infrared region ），也就是一般所指的紅外線光譜區域，而此區域可再依分子振動的特性，在 1300cm^{-1} 以上畫分為特性頻率區（ characteristic group frequency region ）以顯現分子內一些特性原子團的吸收；在 1300cm^{-1} 以下則稱為指紋區（ fingerprint region ）以顯現分子結構的差異。三、在 $200\sim 10\text{cm}^{-1}$ 的範圍則是遠紅外線區

(far-infrared region)，可探討分子中涉及重原子的伸縮或彎曲振動模式、晶格振動、扭轉振動模式 (torsional vibrational mode) 或分子轉動能的改變。

在室溫以下，大部分的分子通常是以最低的振動能階存在著。當分子吸收恰當的能量而被激發到更高的振動能階時，分子振動的振幅也隨著加大。然而並非所有的基本振動都能出現於紅外線光譜中，實際上，基本振動譜帶出現的數目取決於選擇法則 (selection rules)，而選擇法則要求分子吸收光量子時，振動模式必須伴隨著偶極矩的改變，否則無法呈現於紅外線光譜中。其實，偶極矩之能否改變，可由分子 (或振動模式) 的對稱性來加以判斷^[37]。

然而 FTIR 便是分析這些吸收光譜，進而了解其結構，當光源經過 Michelson 干涉儀後便產生干涉光譜，若經某些數學上的處理，可將干涉光譜轉換為傳統光譜，而可快速的取得無背景螢光之樣品吸收光譜。

3.6.3 奈米碳管活化

於不鏽鋼上成長奈米碳管後，在電容器組裝前先進行不同條件的酸化處理，其酸化處理的條件如表3-3所示：

表3-2 碳管電極酸化處理條件：

樣品編號	酸化處理條件	
S30A0.5	T=80°C t=30min	HNO ₃ 溶液 67~71%
S30A1	T=80°C t=60min	HNO ₃ 溶液 67~71%
S30A1.5	T=80°C t=90min	HNO ₃ 溶液 67~71%
S30A2	T=80°C t=120min	HNO ₃ 溶液 67~71%

3.6.4 單電容器組裝

製作好的不鏽鋼碳管電極面積為 1 cm^2 大小的測試電極，取兩片分別作為電容器的正負電極。在兩電極的中間以市售的宣紙當做隔離層分隔，並在外側以 PP 塑膠板加以固定，成為三明治狀的電容器。將電容器置入裝有GBL ion solution電解液的燒杯中，並使電解液完全淹沒電容器(圖3.7)，最後再以鱷魚夾將電容器兩端分別與電化學測試儀器的工作電極和輔助電極連接進行電化學測試。

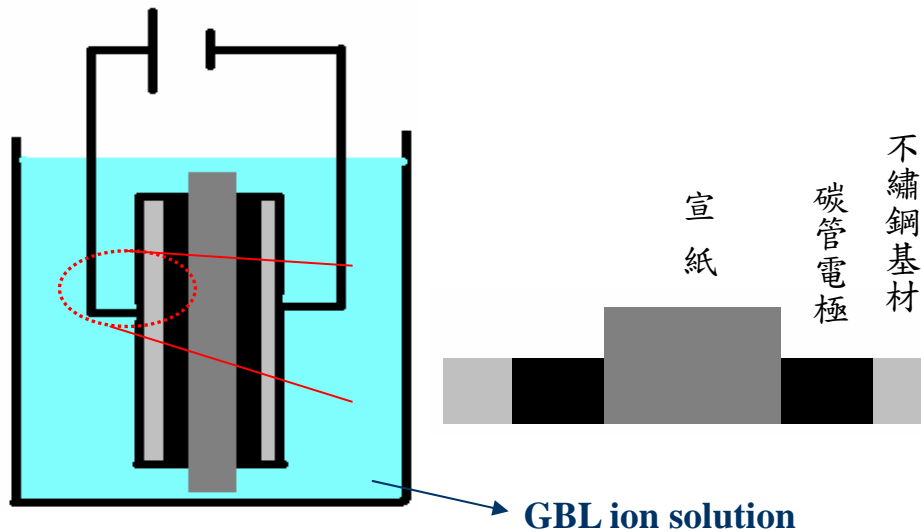


圖3.7 電容器之組裝示意圖^[28]

3.6.5 電容器電性量測

3.6.5.1 循環伏安法



將電壓從起始電壓(E_i)以固定的電壓掃瞄速率 v ($V s^{-1}$)增加至 E_λ 後，再將電壓從 E 以固定的電壓掃瞄速率 v ($V s^{-1}$)減少至 E_i 。其電壓(E)對時間(t)作圖會是一三角形波，而若將循環次數增加，最後會變成一穩定狀態。電容將可由其穩定電流 vC_d 求得，如圖 3.9^[24]。而當使用不同電壓掃描速率 v ($V s^{-1}$) 進行循環掃描所得之氧化電流 (I_a) 和還原電流(I_c)差($I_a - I_c$)對不同掃瞄電壓作圖，從圖中的斜率就可得知電容大小，如圖。

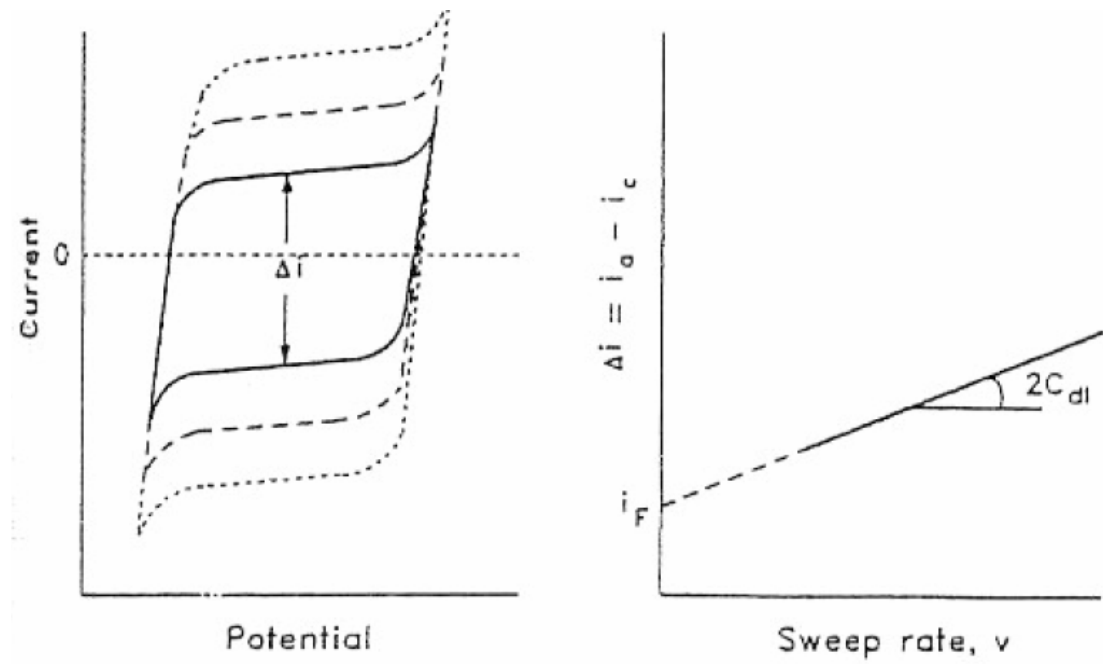


圖3.8 一系統具有法拉第電流及電雙層充電電流情形下，在不同電位掃瞄速度所得 E-I 圖。圖中使用 ΔI 而不用個別 I_a 和 I_c 可消除在計算 C_{dl} 時，由於法拉第反應所造成的誤差。



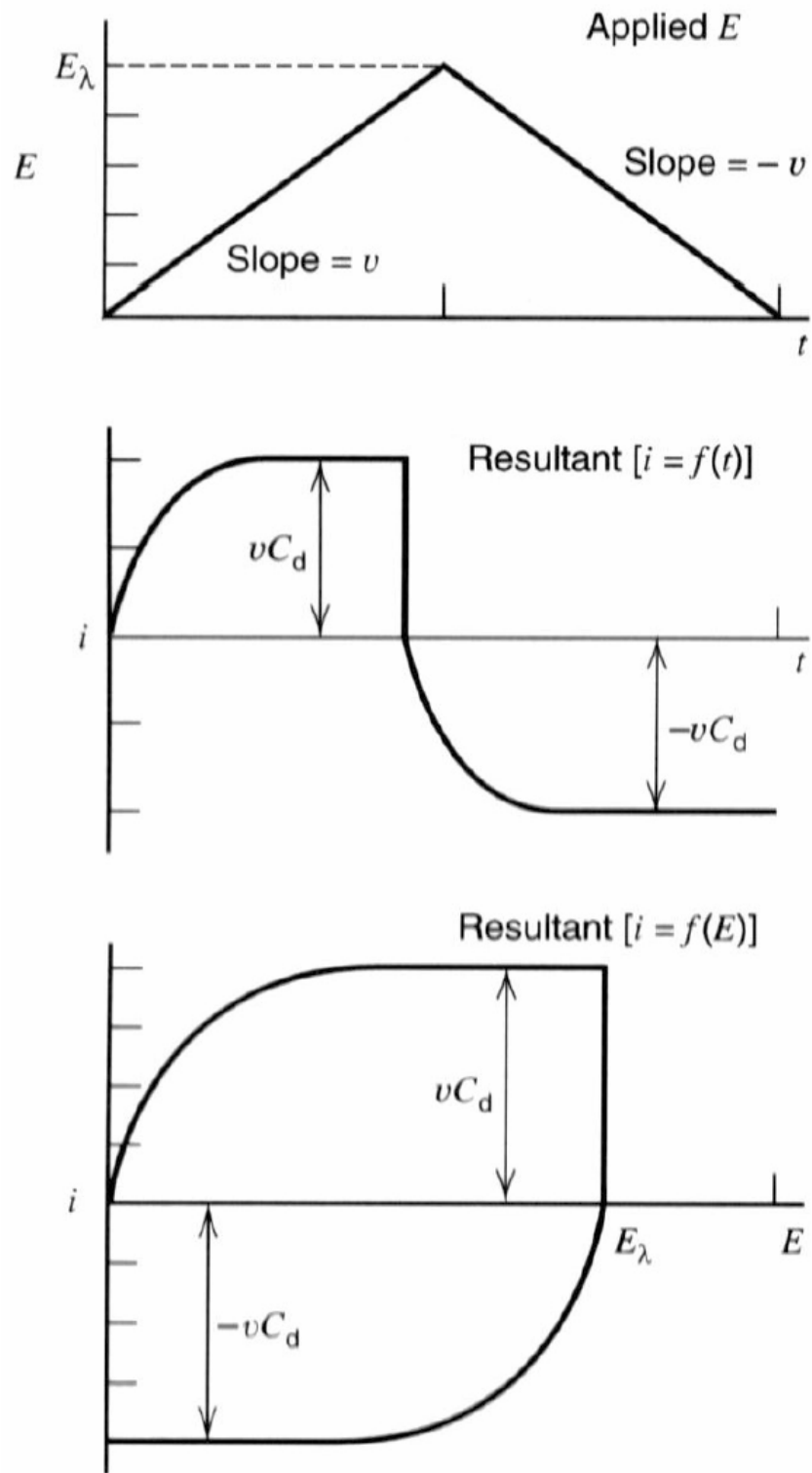


圖3.9 從一循環線性電壓掃瞄，電流(i)對時間(t) 和電流⁽ⁱ⁾ 對電壓(V)
 作圖。[24]

先取不鏽鋼基板在電解質中進行循環伏安測試，藉此可得到此集電板在電解質中的穩定電位窗 (Potential Window) ^[29]，再對碳管電極作同樣的循環伏安量測；工作電極為碳電極，為了方便計算，將不鏽鋼片剪裁成 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的大小，掃描速度為 $10 \text{ mV/s} \sim 10 \text{ V/s}$ 。

3.6.5.2 定電流充放電測試

將電容器以 1 mA 定電流充電至容許的充電電壓 0.5 V ，再以定電流的方式放電至 -0.5 V 。

3.6.5.3 漏損電流量測

以電壓 0.5 V 對電容器於定電壓下充電數個小時，利用這些充電曲線即可以觀察並得到此電容器的漏損電流量。

3.6.5.4 交流阻抗量測

交流阻抗分析之操作條件是在三極式系統中，交流振幅為 10 mV ，操作頻率範圍為 $1 \text{ Hz} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 。