

國防科技學術合作協調小組研究計畫成果報告

金屬膜表面特性對電極材料附著力的影響研究

計畫編號： NSC 91-2623-7-009-014

執行期間： 91 年 1 月 1 日至 91 年 12 月 31 日

計畫主持人：曾 俊 元

共同主持人：

執行單位：國立交通大學電子工程系所

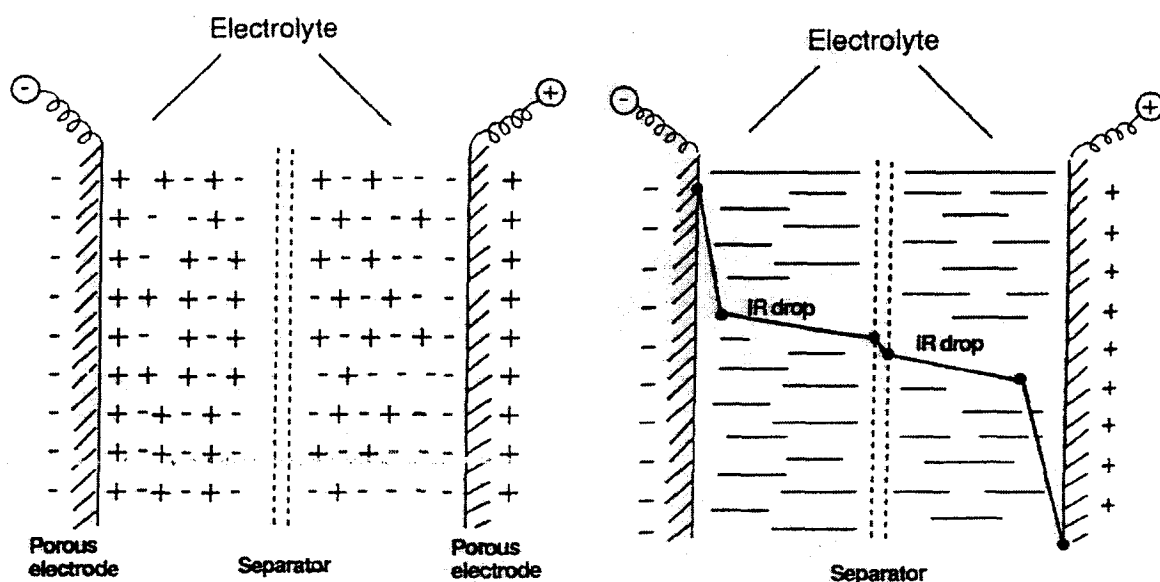
中華民國 92 年 2 月 11 日

一、簡介：

本計畫在上半年度已完成二氧化錳微粒凝膠的製備，並以沉浸塗佈將二氧化錳微粒塗佈在鎳箔集電板上，進行初步的物性檢驗

(TEM、SEM、XRD)，以驗證以此方法所得二氧化錳微粒的性質。因本計畫的總目標是製作比電容值大於 600 F/g 的二氧化錳電極薄膜，薄膜的電容值是最重要的性質，因此本計畫下半年度的重點在於建立薄膜電容量測設備，並以此檢驗二氧化錳電極薄膜的電容，初步建立製程條件與電性間的相關性。

超電容（又稱電化學電容）的工作原理可分為兩類(1)電雙層電容（double-layer capacitor）、(2)假電容（pseudocapacitor）。電雙層電容的起源可回溯至 1957 年 Becker 的專利，此專利描述將多孔性的碳電極置於電解液中，在固、液界面會形成電雙層而儲存電荷，圖一為固、液界面電雙層與超電容結構的示意圖，利用此結構可儲存電能，作為儲能元件。電雙層電容 C_{dl} 由靜電力引起，電解液中的正、負離子會累積在固體電極與液體電解液的接面形成電雙層。當外加的電壓



圖一、(a) 電雙層超電容結構

(b) 超電容放電反應電位分佈

越大，固液界面間累積的電荷量越多，但 dQ/dV 的值固定，亦即電容值 C (dQ/dV) 不會隨電壓而改變。超電容的電容值常以比電容值 (F/g) 表示，即單位質量的電極材料所含的電容值。對電雙層電容而言，其電荷分離不涉及氧化還原反應，故其電容值取決於電極材料的表面積與電解液的種類。早期的超電容皆是以此原理製成，以碳為電極材料，若使用水溶液為電解液，電容值約為 $75\sim 175 F/g$ ；以有機溶液為電解液，電容值約 $40\sim 100 F/g$ 。電雙層電容儲存能量為 $1/2 CV^2$ ，與電壓平方成正比。因此，電容結構能負荷的電壓越高，儲存的能量越大。通常有機溶劑能負荷的電壓比水溶液高，故常選擇有機溶劑為電解質，以增加儲存能量。

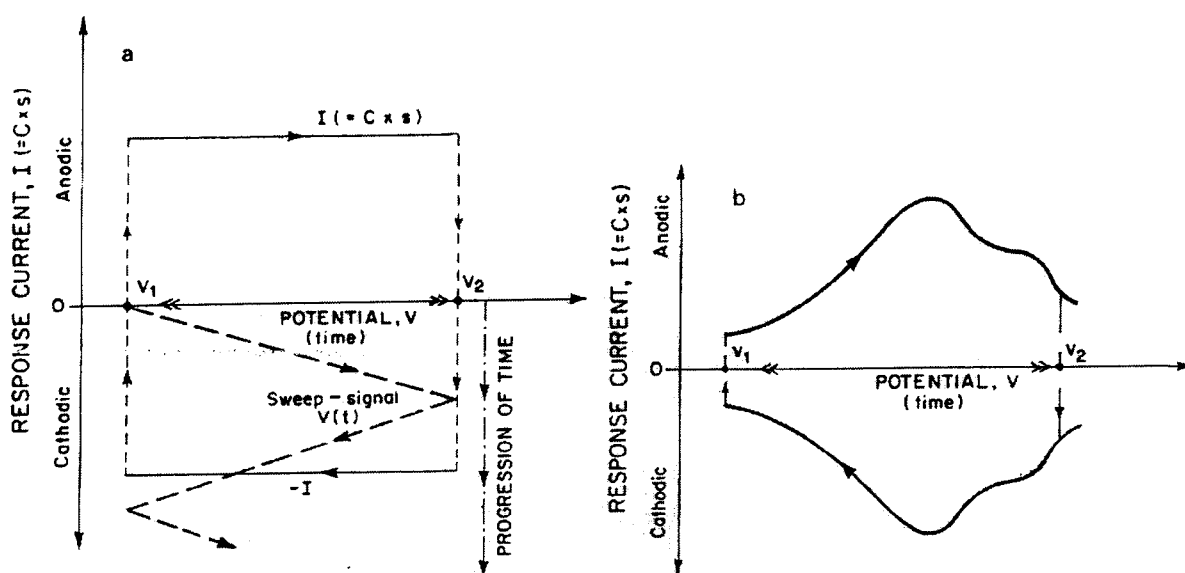
1975 年 Conway 提出不同的儲能原理：假電容(pseudo- capacitor) C_ϕ 。在假電容結構中，正、負電荷（或正、負離子）會穿過固、液界面間的電雙層，而在電極材料的表面或近表面處發生氧化還原反應，由熱力學的觀點，氧化還原反應所造成的電荷轉移會隨著電極電位而改變，而電荷隨電位改變的量可表示成電容值，即 $C_\phi=dQ/dV$ 。與電雙層電容不同的是假電容並不是因介電質中電荷分離所造成，而是因法拉第反應與電位的相依性所造成。一般發生在假電容電極表面的法拉第反應可分為三類。(1)電極材料表面吸附電解液中的離子，(2)電解液中離子發生氧化還原反應，(3)導電聚合物（電極材料）的參雜。前兩項反應主要發生在電極表面，因此電極材料的表面積越大，比電容值越大；第三項主要取決於電極材料本身的特性，但表面積越大亦可增加比電容值。假電容與電雙層電容並不會單獨發生，以碳為電極材料的電雙層電容通常有 1-5 % 的電容值是由電極表面的氧化還原反應貢獻，視碳電極的前處理條件而定；而假電容在電極與電解液界面也會形成電雙層，貢獻的電容值與電極表面積成正比，約為 5-10 %。

電化學電容，不論是電雙層產生或是氧化還原反應造成，其電容值可表示為：

$$C = C_{dl} + C_{\phi} = dQ/dV = I/(dV/dt)$$

常用的量測方法有(1)循環伏安法 (cyclic voltammetry)，(2)計時電位法 (constant current discharge reaction)。

循環伏安法常用於電化學分析，用來研究電極與電解液中發生的氧化還原反應。量測訊號如圖二 (a) 所示，電位掃描速率 $s = dV/dt$ ，使工作電極與參考電極的電位差由起始電位 V_1 以 s 的速率增加（或減少）至終點電位 V_2 ，再由 V_2 以 $-s$ 的速率減少（或增加）至 V_1 ，完成一次掃描。如此反覆的將工作電極的電位（相對於參考電極）由 V_1 掃至 V_2 ，再由 V_2 掃回 V_1 ，觀察工作電極的電流與電壓間的關係，如圖二 (b) 所示。當 s 大於零時，工作電極發生陽極反應（氧化反應），電子由工作電極流出至外電路；反之，當 s 小於零時，工作電極發生陰極反應（還原反應），電子由外電路流入至工作電極。定義陽極電流為正，陰極電流為負。因此，若取 s 大於零，在完成一次掃描後，電極與電解液介面會先發生氧化反應，電極表面聚集大量氧化物，電流為正；而後發生還原反應，將氧化物還原，電流為負。由上述電容公式：



圖二、(a) 循環伏安法量測訊號

(b) 氧化還原反應與電位相依

$$C = I/(dV/dt) = I/s$$

電位掃描速率 dV/dt 為定值 s ，因此反應電流 I 除以掃描速率 s 即為電極與電解液組合所得的電容值。

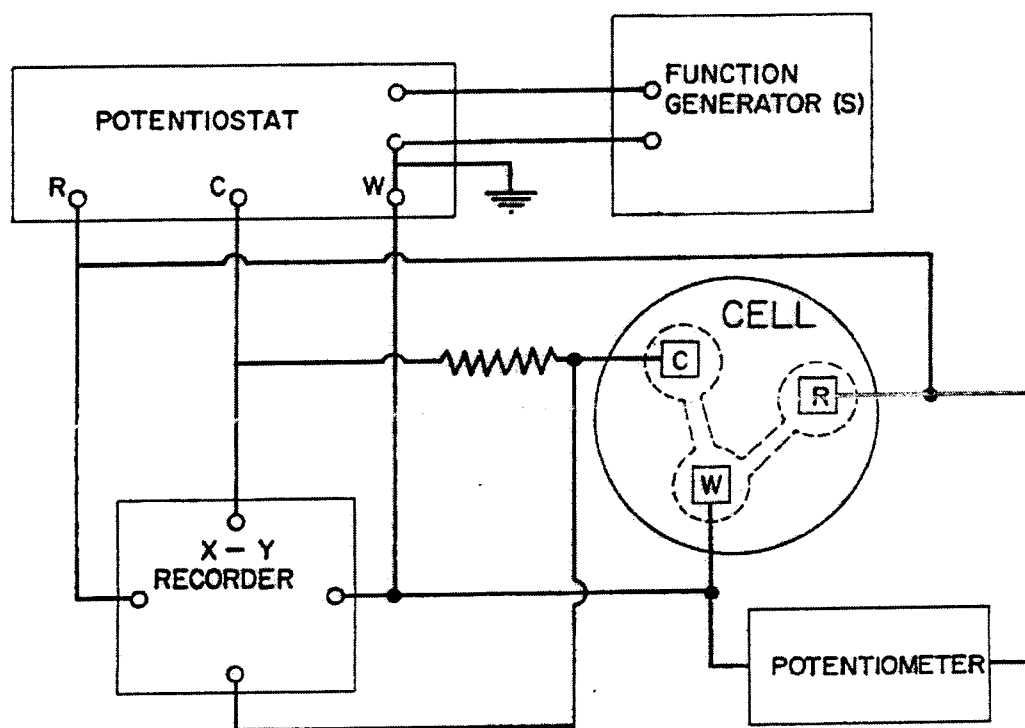
計時電位法在工作電極加一固定的電流，陽極電流（大於零）或陰極電流（小於零）皆可，觀察工作電極的電位（相對於參考電極）隨著時間的關係。此量測法觀察電極表面與電解液的氧化反應或還原反應。通常在加定電流前會先在工作電極加一定電壓，使電極表面先佈滿適當的反應物，以利後續氧化還原反應的進行。由上述電容公式：

$$C = I/(dV/dt) = I/\text{slope}$$

此時電流為定值，電流除以電位-時間關係圖的斜率即為該電位下的電容值。

本計畫以上述兩種方法量測電容值，儀器配置如圖三。各個方塊的功能如下所述：

1、恆電位儀（POTENTIOSTAT） 保持參考電極與計數電極電位相等，



圖三、超電容電性量測儀器配置示意圖

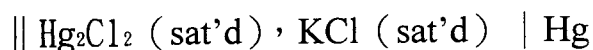
將掃描訊號輸出至工作電極與參考電極。

2、函數產生器 (FUNCTION GENERATION) 依量測功能需求，輸出特定波形至恆電位儀。

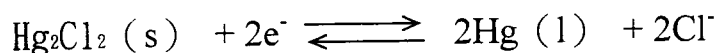
3、伏特計 (POTENTIOMETER) 量測工作電極與參考電極間的電位差。

4、記錄器 (X-Y RECORDER) 記錄輸入訊號與輸出訊號。

5、三端電化學電池 (THREE-TERMINAL CELL) 包含三支電極，工作電極 (WORK ELECTRODE) 為待測的電容結構 (MnO_2/Ni)；參考電極 (REFERENCE ELECTRODE) 如圖四作為量測時的標準電位，常用的參考電極有 (1) 飽和甘汞電極 (SCE)，



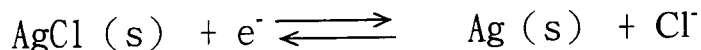
半反應式如下：



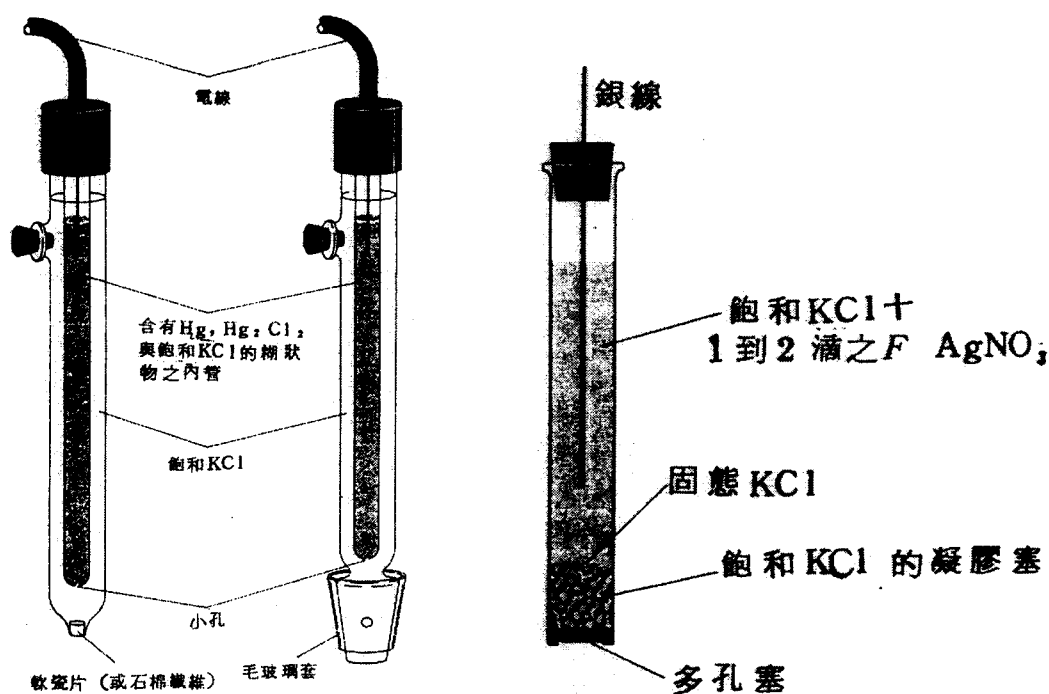
相對於標準氫電極 (SHE) 電位為+0.241 V，(2) 銀/氯化銀電極，



半反應式如下：



相對於標準氫電極 (SHE) 電位為+0.197 V；前述循環伏安法或計時電位法所指的電位即為工作電極與參考電極間的電位差，而隨著不同的輸入電位或電流，工作電極表面即會發生氧化或還原反應；計數電



圖四、(a) 飽和乾汞電極 (SCE)

(b) 銀/氯化銀電極

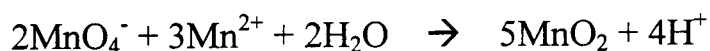
極 (COUNT ELECTRODE)，又稱輔助電極，一般參考電極的內電阻很大，輸入的電壓大部分會消耗在參考電極內，因此外加一輔助電極以構成電流迴路，通常選擇不易發生氧化還原的金屬如 Pt 作為輔助電極。

二、實驗流程：

本次實驗所用的二氧化錳電極薄膜採用兩種方法製備：(1) 溶膠-凝膠法 (sol-gel)、(2) 電化學沉積法。集電板選擇厚度 0.15 mm 的鎳箔，鍍膜前先洗淨鎳箔表面，清洗步驟為：清潔劑+去離子水→去離子水→乙醇→去離子水。每個步驟以超音波輔助持續 15 分鐘，以清除沾附在表面的油漬、有機物，雜質粒子等，避免影響集電器與電極材料間的導電度。

以溶膠-凝膠法製備含有二氧化錳微粒的膠狀溶液。起始原料選擇高錳酸鉀 KMnO_4 (potassium permanganate) 與氯化錳 MnCl_2

(manganous perchlorate)，在鹼性水溶液中，兩者會反應產生二氧化錳的膠體粒子，化學反應式如下：



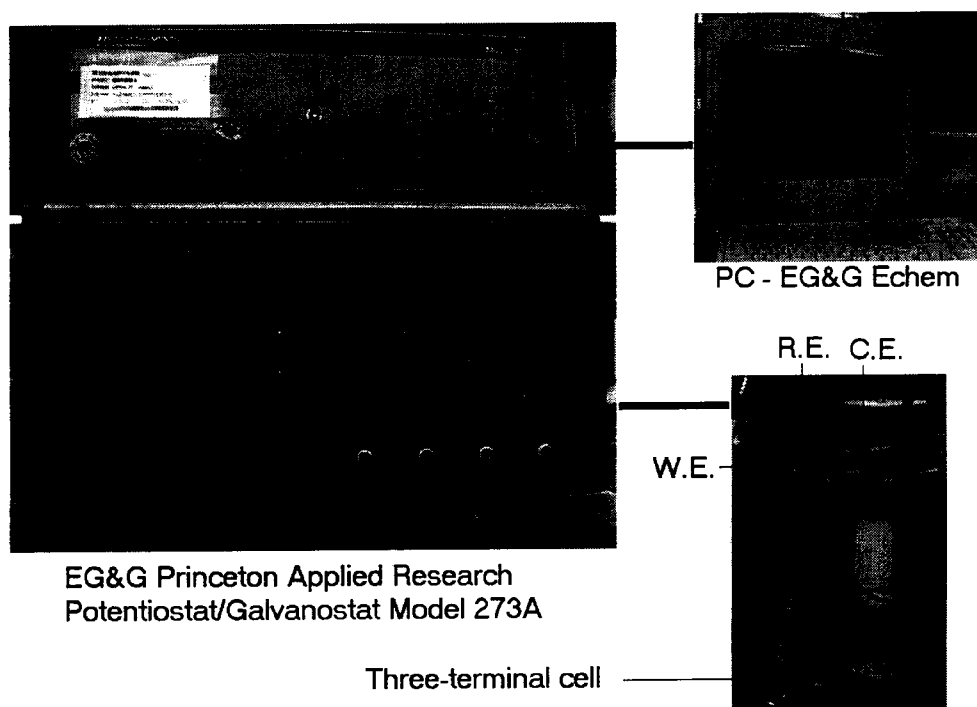
以製備 0.2M MnO_2 溶膠為例，程序如下：

- (1) 取高錳酸鉀 KMnO_4 0.506 公克溶於 40 毫升的去離子水中，配成 0.08M 的高錳酸鉀水溶液，攪拌均勻後溶液呈深紫色。
- (2) 在高錳酸鉀水溶液中加入 1g 的甲基纖維素，以增加塗佈時膠狀溶液與集電板間的附著力，甲基纖維素不易溶於水，需較長的時間攪拌，使其均勻溶於高錳酸鉀水溶液中。
- (3) 以氫氧化鈉水溶液滴定高錳酸鉀溶液，使高錳酸鉀溶液呈鹼性，pH 值等於 10.5 ± 0.1 。
- (4) 取氯化錳 ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.950 公克，在室溫下加入快速攪拌的高錳酸鉀水溶液，高錳酸根離子 (MnO_4^-) 馬上與二價錳離子 (Mn^{2+}) 反應產生二氧化錳 (MnO_2) 的懸浮微粒，反應在數秒內即完成，溶液由深紫色變成暗褐色。

本次實驗所用二氧化錳凝膠的濃度分別為 0.2 M 及 0.2 mM，將此膠狀溶液塗佈在鎳箔上，分別以 100 °C、200 °C、300 °C 燒結一小時。

電化學沉積法以 0.1 M 的醋酸錳 (manganous acetate) 與 0.1 M 硫酸鈉 (sodium sulfate) 混合水溶液為電解液，將 1.5 cm² 的鎳箔置於電化學電池的工作電極，以飽和甘汞電極為參考電極，1.5 cm² 的白金箔為輔助電極。在工作電極端加 +0.4 V (相對於飽和甘汞電極)，沉積時間分別為 300 秒、600 秒、1200 秒，再以 DI water 清淨、吹乾後置於加熱板上分別以 100 °C、200 °C、300 °C 燒結一小時。

上述製備的電極薄膜以循環伏安法與計時電位法量測其電容值。所用的儀器設備如圖五 (位於奈米實驗室三樓)，恆電位儀為 EG&G Princeton Applied Research Potentiostat/Galvanostat Model



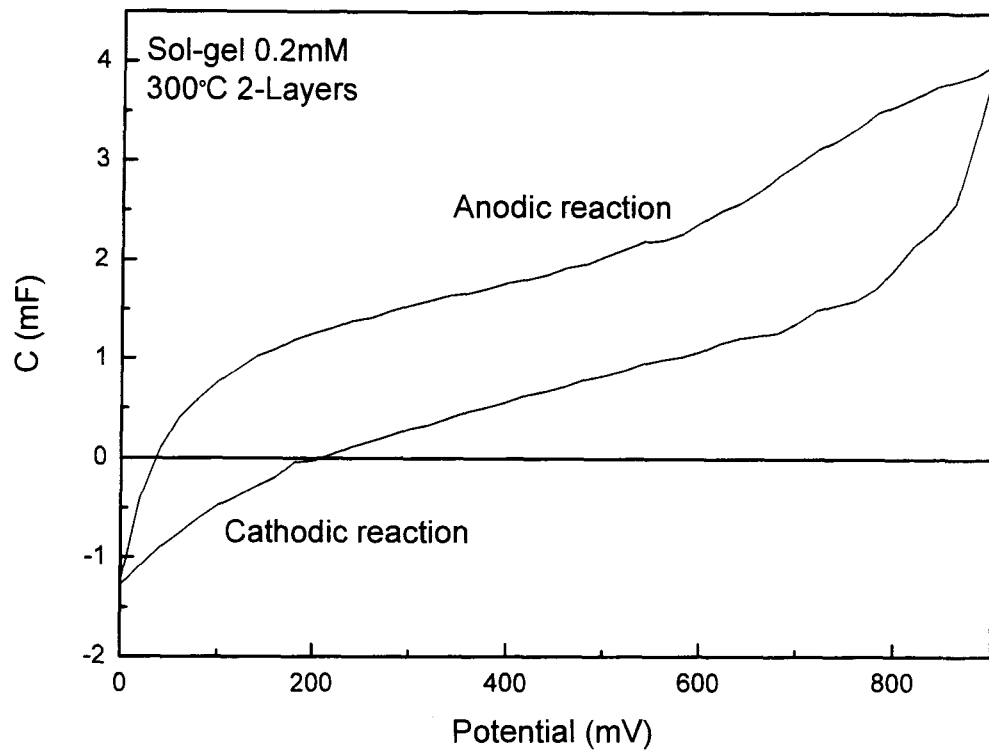
圖五、超電容電性量測儀器設備

273A；工作電極面積 0.5 cm^2 ；以飽和乾汞電極為參考電極；輔助電極為 1.5 cm^2 的白金箔。循環伏安法電位由 0 V 掃至 0.9 V （氧化反應），掃描速率為 50 mV/s ；再以相同掃描速率，由 0.9 V 掃至 0 V （還原反應），記錄電位與電流值，循環次數由 5 至 10 次不等。

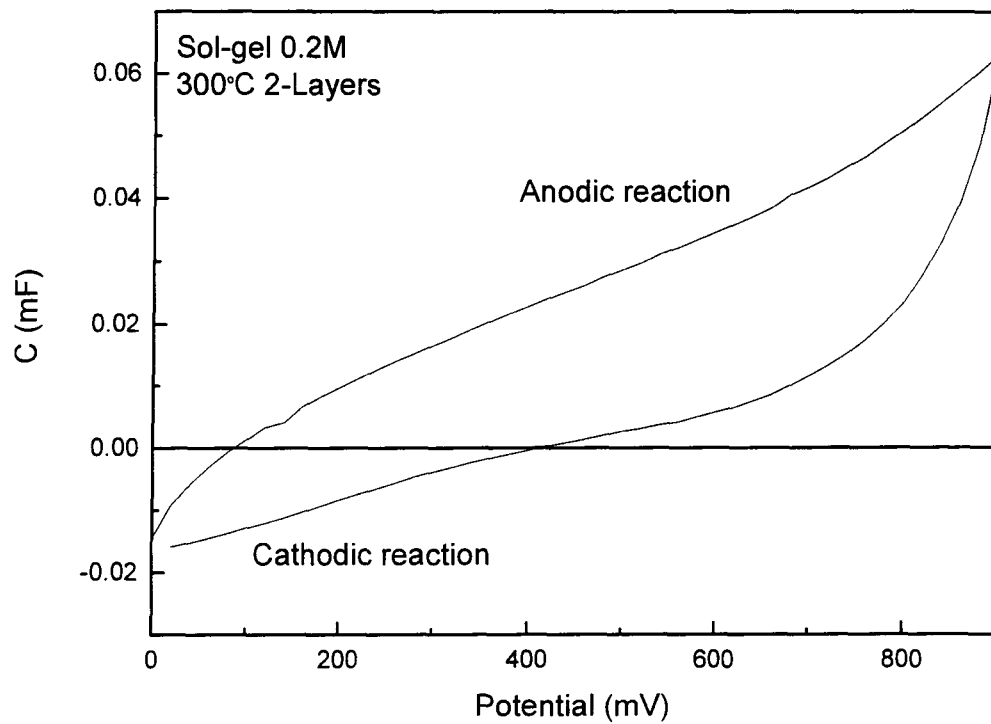
計時電位法使用相同儀器設備，先在工作電極加正偏壓 0.9 V 持續 30 秒，再以陰極電流 0.1 mA 進行放電反應，記錄時間對電流的關係。

三、實驗結果：

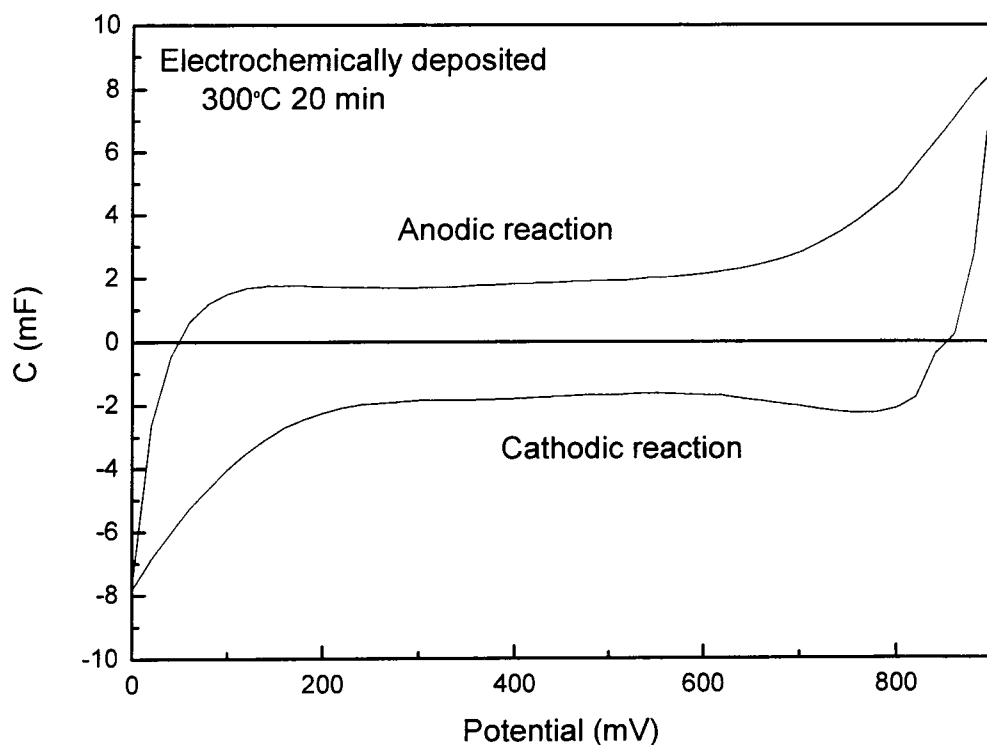
電容的定義： $C = dQ/dV = I/s$ ，以循環伏安法量測可得陰極、陽極反應電流與電位的關係，除以掃描速率 s ，即可得該試片的電容對電位的關係曲線。圖六比較三種不同鍍膜方法所得電極薄膜（a）sol-gel 法（濃度 0.2 mM ，2 層），（b）sol-gel 法（濃度 0.2 M ，2 層）及（c）電化學沉積法（沉積時間 20 分鐘）在相同的燒結條件， 300°C 一小時，的電容-電位關係曲線。由電化學沉積所得的電極薄



圖六 (a)、sol-gel 沉積電極薄膜 (0.2 mM、2 層) 電容-電位曲線



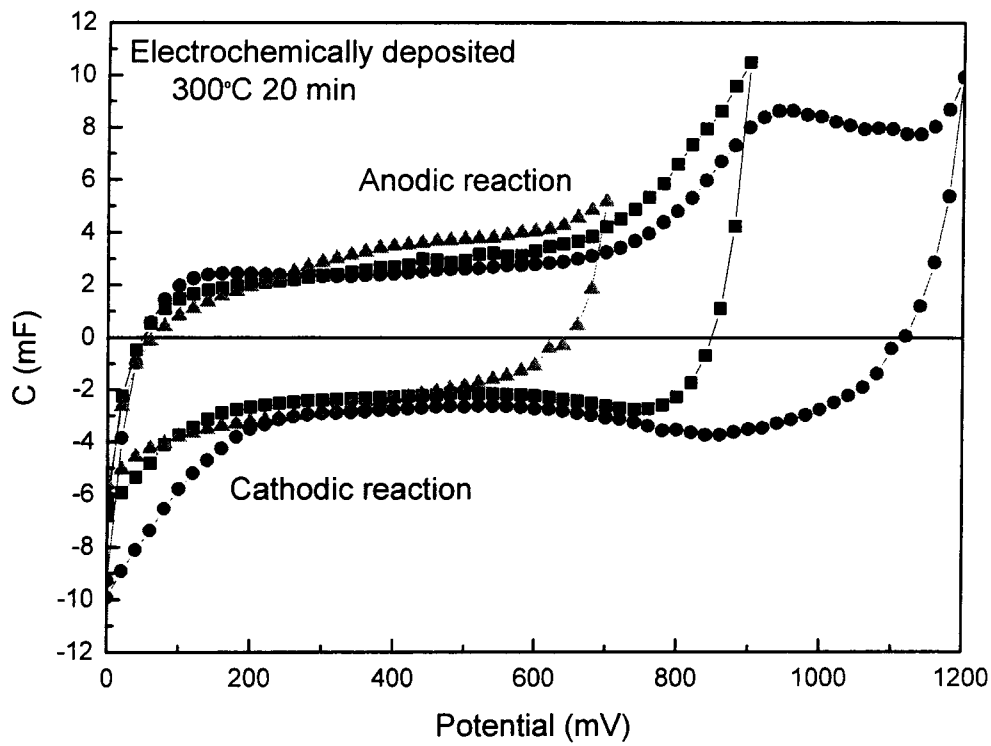
圖六 (b)、sol-gel 沉積電極薄膜 (0.2 M、2 層) 電容-電位曲線



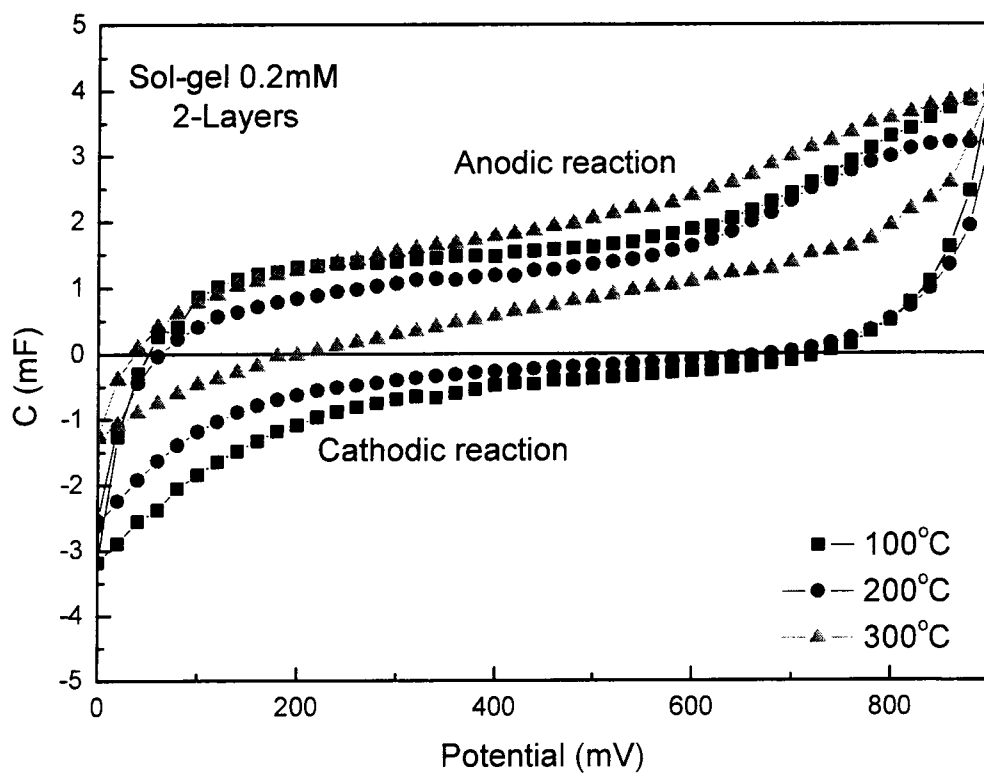
圖六 (c)、電化學沉積電極薄膜 (20 min) 電容-電位關係曲線

膜在電位 200 mV 與 700 mV 間電容曲線呈上下對稱，即在此電位區間的陰極反應與陽極反應屬可逆反應。在超電容的應用上，可逆的氧化還原反應是很重要的要素。一般超電容的兩極都是用相同的電極材料，當充電時，電容的正極進行氧化反應，負極則是進行還原反應；放電時，兩者相反。如果正、負極進行的氧化還原反應不可逆，電容充、放電幾次後，電極材料即被消耗完而無法再儲存電能。圖七是相同的試片（電化學沉積 20 min）改變不同的終點電位（700、900、1200 mV）所得的電容-電位曲線，可逆反應發生的區間相同，大於 900 mV 後，可能有其他的氧化反應發生。由圖六 (c)、圖七，以電化學沉積 20 min 的試片電容值約 2 mF，此試片面積約 1 cm^2 。

圖六 (a)、(b) 的電容曲線圖並沒有圖六 (c) 的對稱性，表示發生在電極表面的氧化還原反應為不可逆。而由圖八，0.2 mM sol-gel 溶液鍍膜經 100°C、200°C、300°C 燒結所得的電容-電位曲線，陽極電



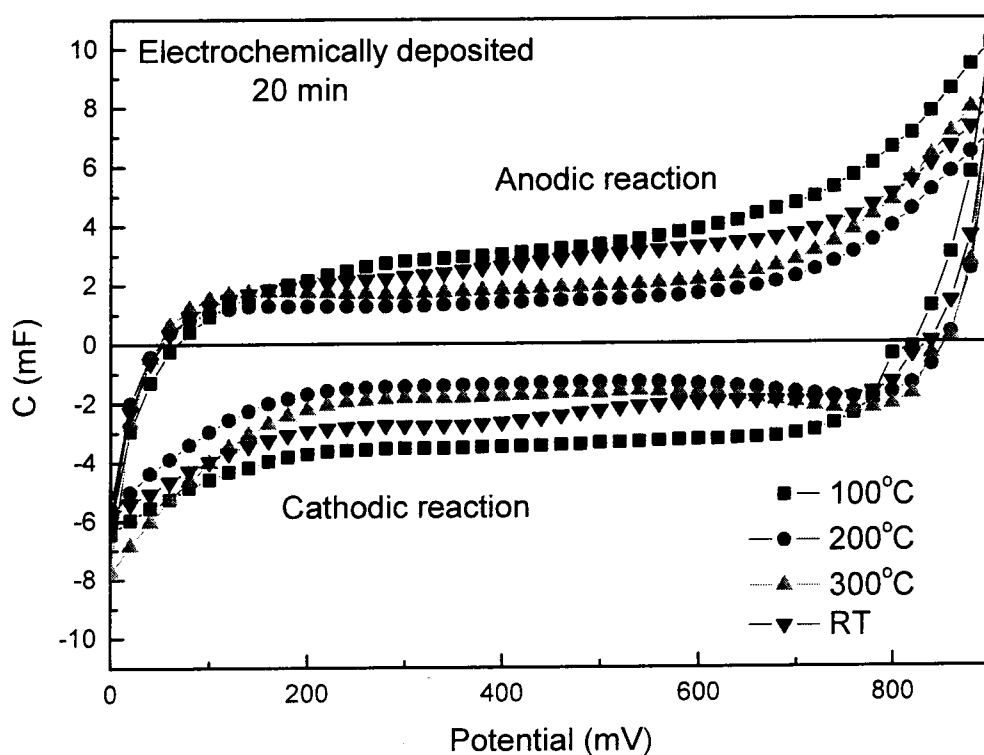
圖七、電化學沉積電極薄膜 (20 min) 電容-電位關係曲線



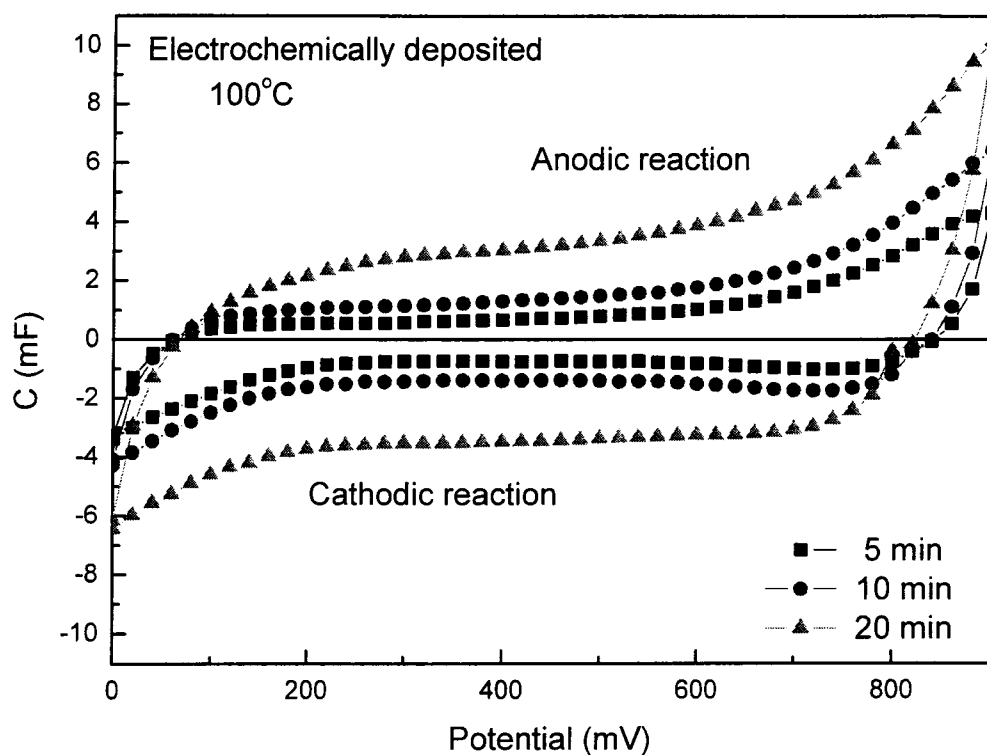
圖八、Sol-gel 法製備電極薄膜電容-電位關係曲線

流皆比陰極電流大。二氧化錳氧化還原反應主要是質子置入，屬於可逆反應，以此 sol-gel 溶液鍍膜所得的電極薄膜可能含有錳的次氧化物，使反應為不可逆，不適合用作超電容的電極材料。

電化學沉積電極薄膜 (20 min) 在不同的燒結溫度下的電容-電位關係如圖九，可逆反應的區間相同，電容值分別為 3.5、2.7、1.8、1.4 mF (@400mV, cathodic reaction)。圖十為電化學沉積電極薄膜在不同沉積時間下的電容-電位關係曲線，電容值分別為 3.5、1.4、0.8 mF (@400mV, cathodic reaction)，隨著沉積時間增加而增加。圖十一是電極薄膜表面的 SEM 照片，由圖十一 (a)、(b)、(c)，沉積時間增加，鍍箔表面的電極材料沉積量增加，且薄膜為多孔狀結構，沉積量越多，參與氧化還原的物質就越多，使電容值增加。圖十一 (c)、(d) 顯示 100°C 與 300°C 燒結的電極薄膜表面結構在電子顯微



圖九、電化學沉積電極薄膜 (20 min) 電容-電位關係曲線

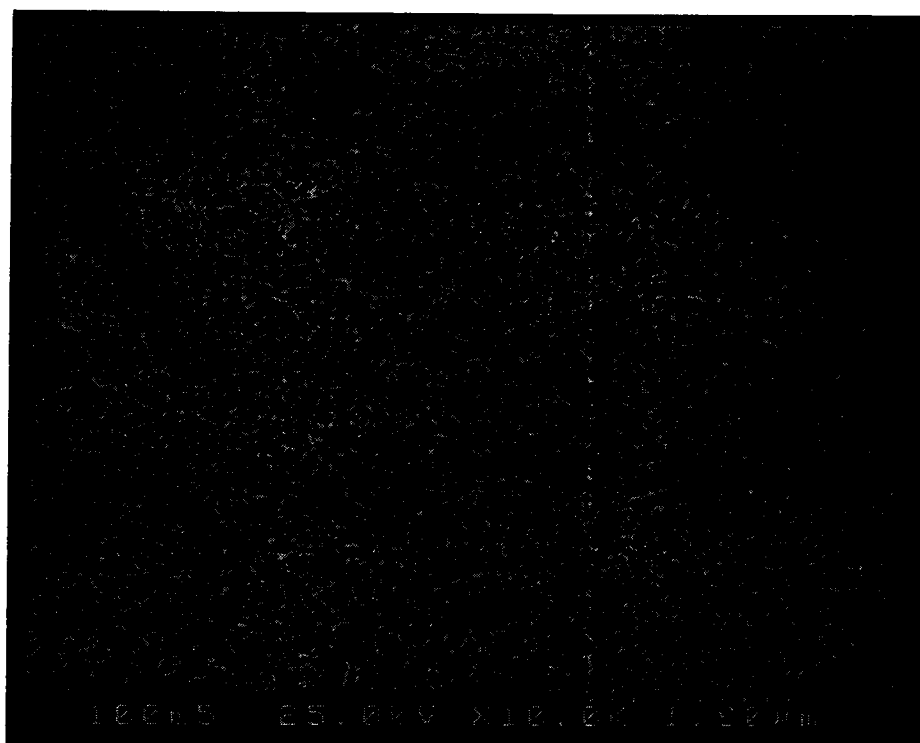


圖十、電化學沉積電極薄膜電容-電位關係曲線

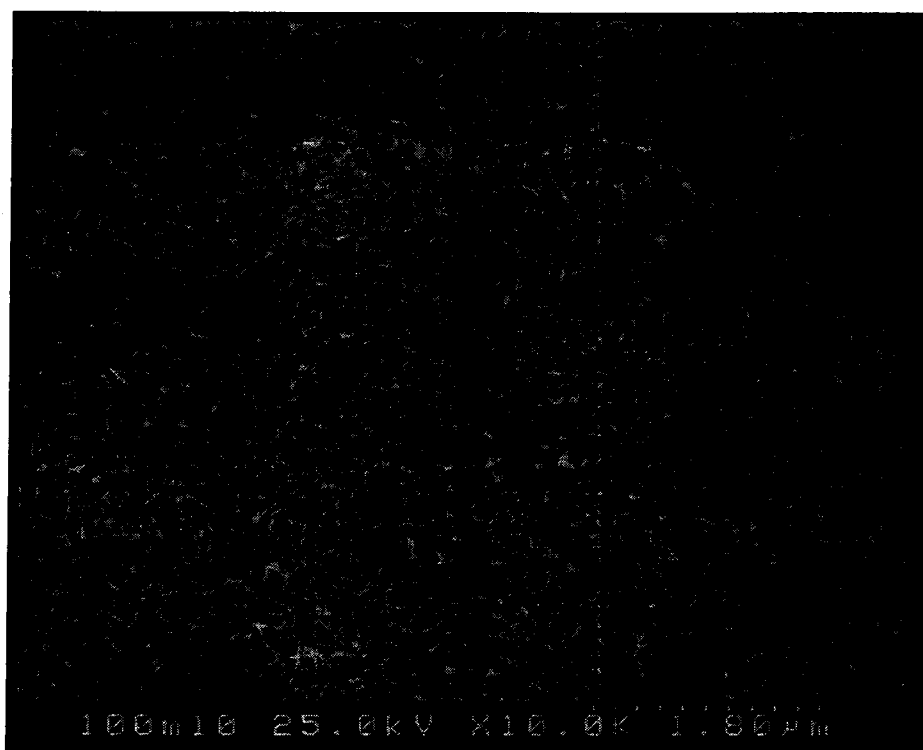
鏡下看起來相同，沒有因燒結溫度增加，而有較緻密的現象。

電極薄膜在進行循環伏安法量測時，可能會損耗部份電極材料，使電容值下降。如圖十二所示，比較未燒結（RT）與 300°C 燒結的電極薄膜在十次循環伏安測試下的電容-電位曲線，未燒結的電極薄膜電容值下降的幅度比經 300°C 燒結的電極薄膜大，表示其電極材料損耗的量較多，且隨著循環次數增加損耗量也跟著增加，但經 300°C 燒結後，電極材料損耗的現象較不明顯。雖然燒結與未燒結的電極薄膜在 SEM 圖上看不出有明顯不同，但經燒結後，可以改善電極材料的附著力，使其電容值不會隨著電容充、放電而下降。比較不同的燒結溫度，100°C 燒結可得到最佳電容值與可逆區間的電極薄膜。

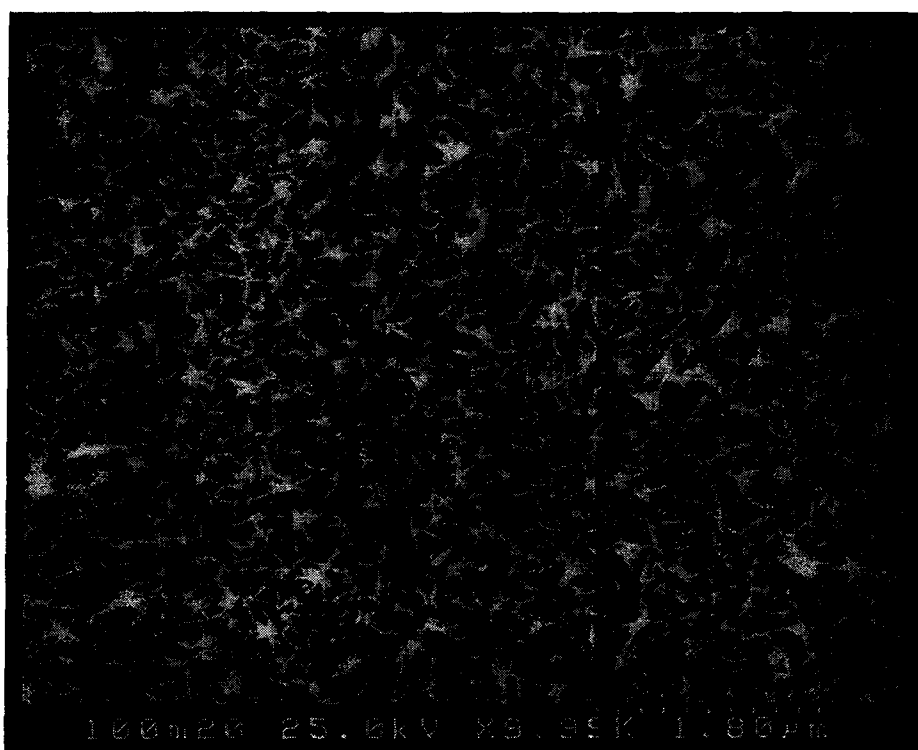
以計時電位法量測電容值可得電位對時間的關係圖。由電容的定義 $C = I/(dV/dt)$ ，將電流值除以電位對時間曲線的平均斜率即可得試



圖十一 (a)、電化學沉積電極薄膜表面 5 min 100°C



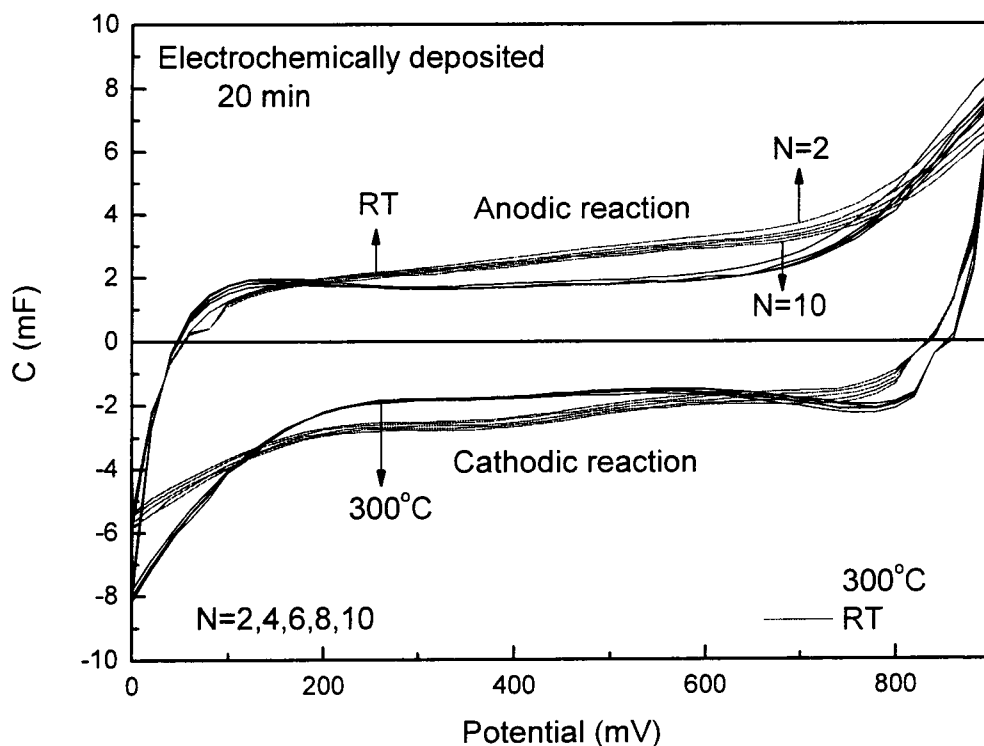
圖十一 (b)、電化學沉積電極薄膜表面 10 min 100°C



圖十一 (c)、電化學沉積電極薄膜表面 20 min 100°C



圖十一 (d)、電化學沉積電極薄膜表面 20 min 300°C



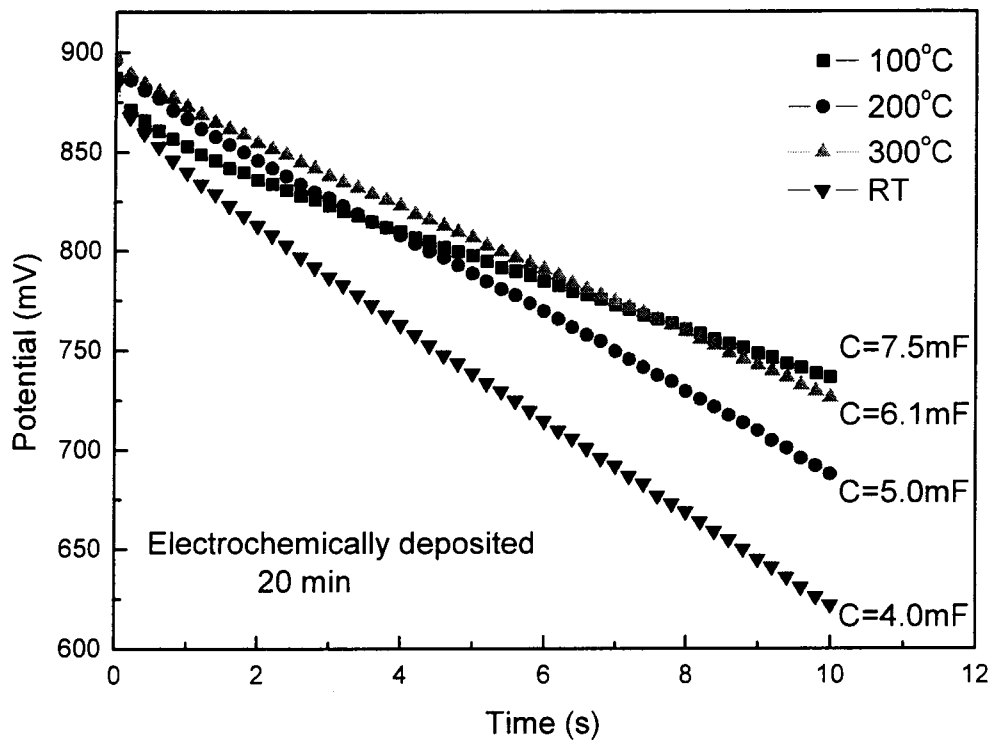
圖十二、電化學沉積電極薄膜電容-電位關係曲線

片的電容值。圖十三（a）為電化學沉積所得試片在不同的燒結條件下的電容值，比循環伏安法所得的值大，（試片面積 1 cm^2 ）。

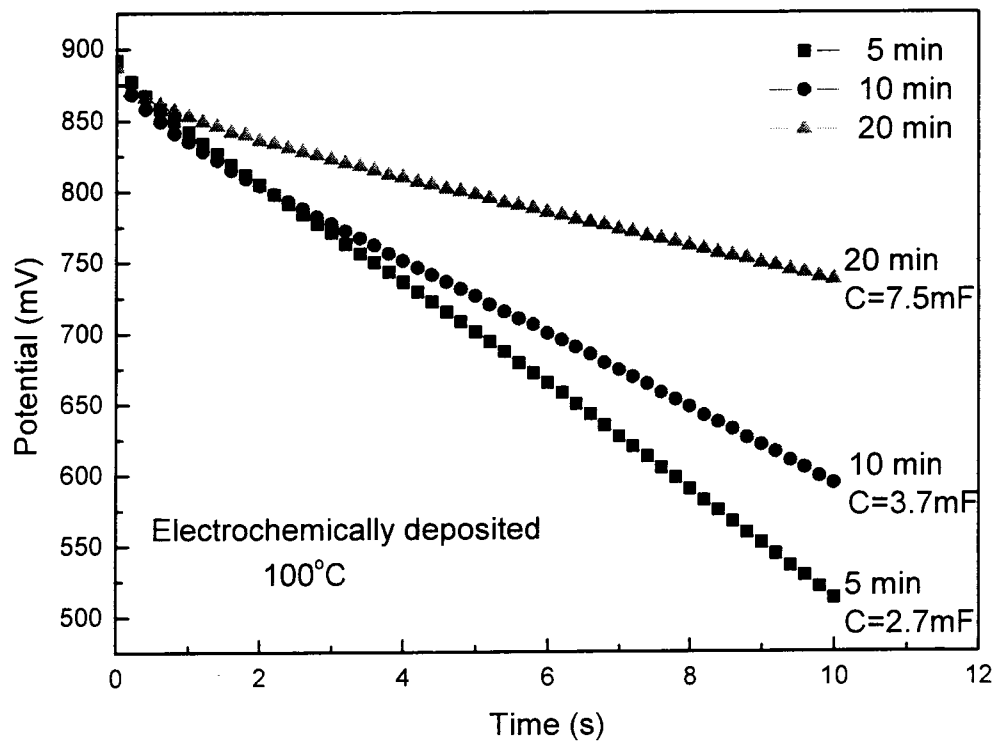
圖十三（b）是不同沉積時間所得的電容值，沉積時間越長，電容值越大。圖十三（c）是以 sol-gel 法製備電極薄膜所的電容值。

圖十四是電極薄膜的 X-ray 特性曲線，以溶膠-凝膠法及電化學沉積法在燒結溫度 300°C 內只出現鎳的相而沒有二氧化錳的相。

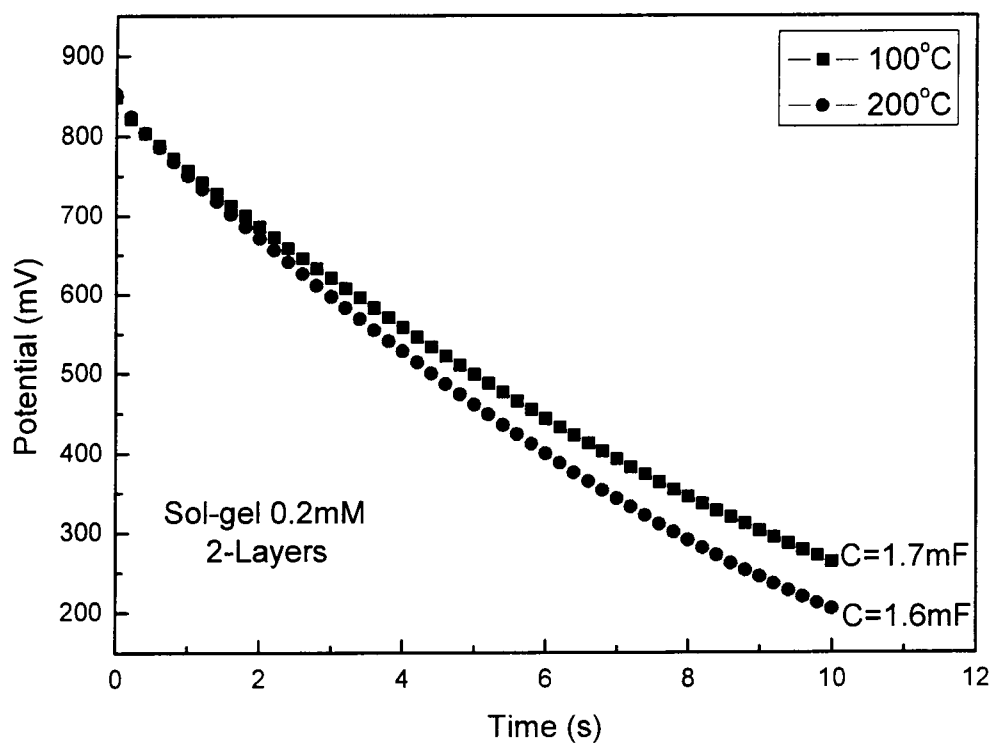
二氧化錳作為超電容的電極時。除了電雙層貢獻少部份的電容外，大部份的電容值由電極材料表面的氧化還原反應產生。二氧化錳電極表面發生的氧化還原反應類似二氧化鈦屬於質子置入。還原反應（陰極反應）發生時，質子（ H^+ ，由電解液提供）伴隨著電子（ e^- ，由外電路提供）進入 MnO_2 的晶格中，使二氧化錳 MnO_2 還原成 MnOOH ，隨著反應進行，質子不斷進入二氧化錳晶格中，使二氧化錳的晶格常數變大，最後形成非晶相的 MnOOH 。相反的，氧化反應



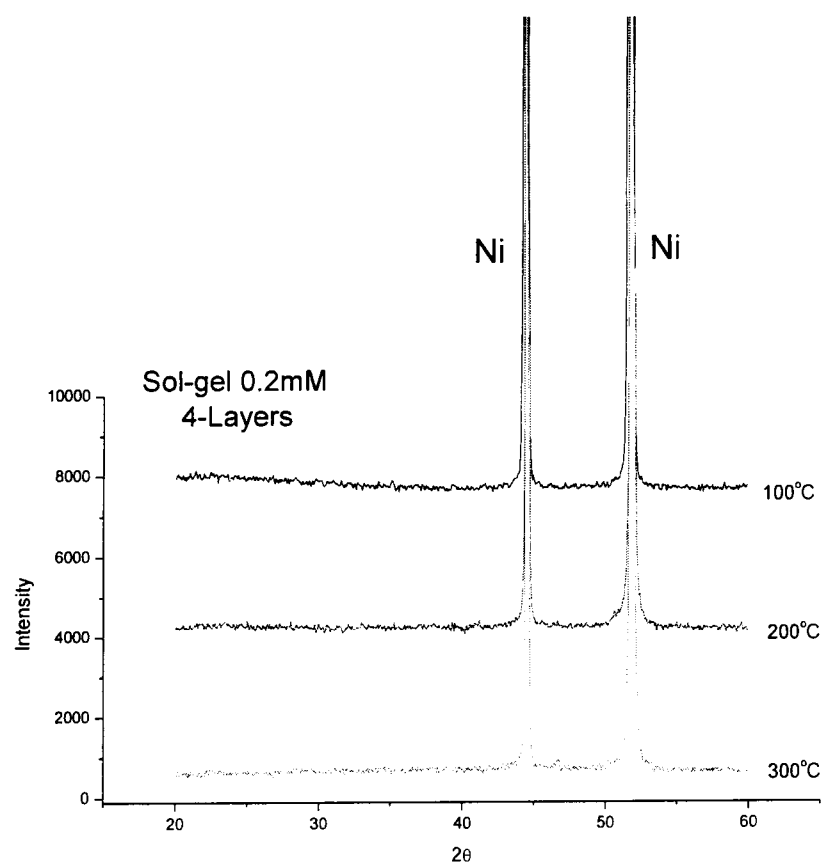
圖十三 (a)、電化學沉積電極薄膜電位-時間關係曲線



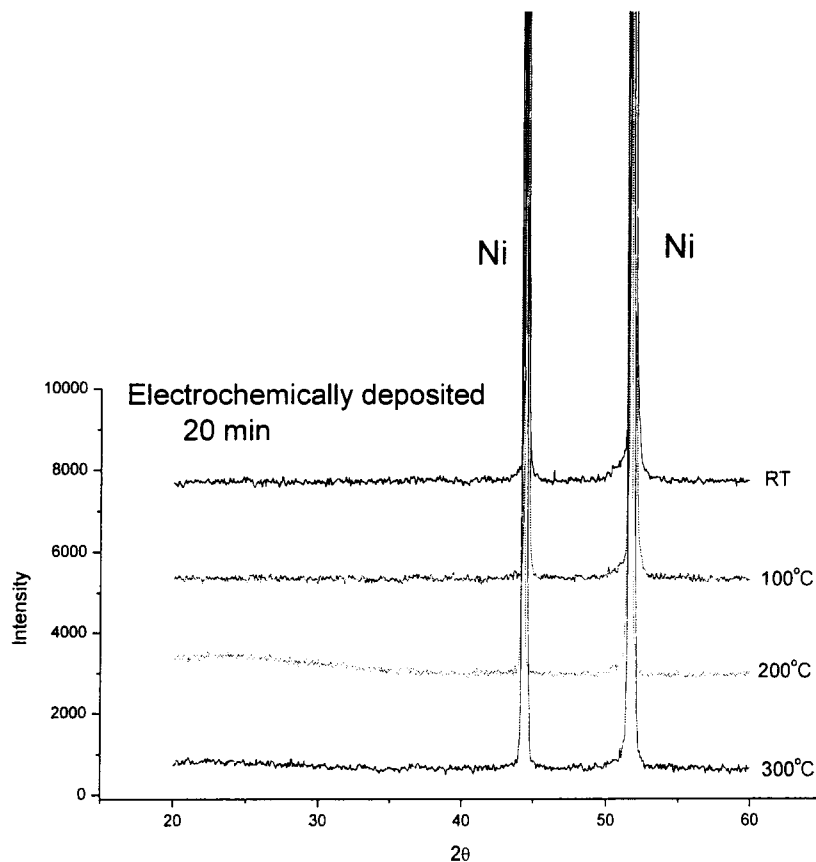
圖十三 (b)、電化學沉積電極薄膜電位-時間關係曲線



圖十三 (c)、Sol-gel 製備電極薄膜電位-時間關係曲線

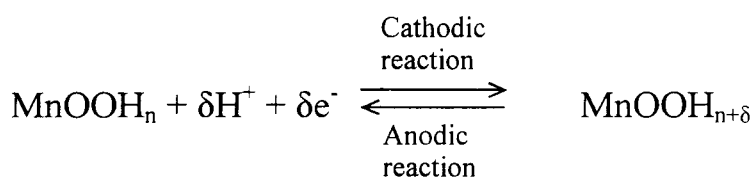


圖十四 (a)、溶膠-凝膠法製備電極薄膜 XRD

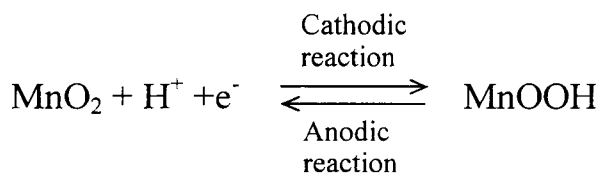


圖十四 (b)、電化學沉積電極薄膜 XRD

(陽極反應) 發生時，二氧化錳 (MnOOH) 晶格中的質子進入電解液，電極氧化成 MnO_2 ，而電子則進入外電路，構成迴路。反應式如下所示：



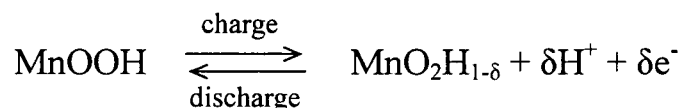
當 $n=0$ ， $\delta=1$



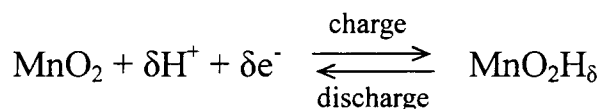
上述的氧化還原反應不僅限於二氧化錳電極表面，藉由質子擴散可使反應深入電極內部，因此二氧化錳電極可以儲存很大的能量。

在超電容中，兩個電極用的是相同的材料。以二氧化錳為電極的超電容在電解液中充、放電反應可表示如下：

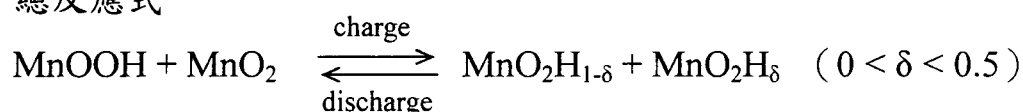
正極：



負極：



總反應式



假設所有的氧化還原反應皆發生在電極，則一莫耳的質子置入可置換出一莫耳的二氧化錳，此反應不涉及相轉變，因此具有很好的可逆性與使用週期。但若電極材料中含有錳的其他氧化物，如 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ， Mn_2O_3 ， Mn_3O_4 ， Mn_5O_8 等，可能會發生不可逆的氧化還原反應，不適合用於超電容電極材料。

四、結論：

本計畫在第一年完成以溶膠凝膠法及電化學沉積法製備二氧化錳電極薄膜，並以循環伏安法及計時電位法量測其電容值，實驗結果發現以電化學沉積法製備之電極薄膜具有良好的可逆性，可作為超電容的電極材料，以循環伏安法測試電容值可達 3.5 mF/cm^2 ($@400\text{mV}$)，而以計時電位法測量電容可達 7.5 mF/cm^2 ($@400\text{mV}$)。但溶膠凝膠法所製備的電極薄膜不具有可逆性，可能含有錳的次氧化物，產生不可逆的氧化還原反應，不適合用在超電容的電極材料。

未來的工作在薄膜製程方面，調整溶膠凝膠的製程條件，使塗佈

後的薄膜能符合超電容電極材料的要求。另外，繼續以電化學沉積法製備電極薄膜，改變沉積條件，如：電解液種類、濃度，反應電位等，應用循環伏安法及計時電位法量測電容值，找出最佳的沉積條件。

目前，本實驗以硫酸鈉為電解液，鎳箔為集電板，未來可使用不同的電解液（水溶液或有機溶液）填充在電極間，或以不同的金屬（如鈦箔）作為集電板鍍膜，測試其電解液種類或不同金屬界面與超電容電容值間的關係。

在電容值量測方面，超電容的電容值一般以比電容值（C/g，單位克重電極材料的電容值）表示。目前得到的電容值是單位電極面積的電容值，須要知道電極材料重量與電極面積的比值，才能換算成常用的比電容值。因電極薄膜與集電板的重量差別很大，若以精密天平量測鍍膜前後的重量差會有很大的誤差，文獻中有提到以 ICP 測出個別元素的重量比，再換算成薄膜的重量，如此可得到精確的電極材料重量與電極面積比值，即可得超電容電極的比電容值。

最後，在建立二氧化錳電極材料相關的電性、物性資料庫後，找出最佳的製程條件。依此條件鍍膜，並將電極、電解液整合、封裝，製成完整的超電容結構。

參考資料：

- (1) J.P.Zheng , J.Huang , and T.R. Jow , J.Electrochem. Soc 144 , 2026 (1997)
- (2) S. Sarangapani , B.V. Tilak and C.P. Chen , J.Electrochem. Soc 143 , 3791 (1996)
- (3) J.P. Zheng , P.J. Cygan and T.R. Jow , J.Electrochem. Soc 142 , 2699 (1995)
- (4) S.C. Pang , M.A. Anderson , and T.W. Chapman , J.Electrochem. Soc 147 , 444 (2000)
- (5) J. Prakash et al. , US patent No. 5,841,627 (1998)
- (6) B.E. Conway , J.Electrochem. Soc 138 , 1538 (1991)
- (7) F. Cao and J. Prakash , J. Power Source , 92,37 (2001)
- (8) A. Burke , J. Power Source , 91,37 (2000)
- (9) J.P. Zheng , and T.R. Jow , J.Electrochem. Soc 142 , L6 (1995)
- (10) V. Srinivasan and J. W. Weidner , J.Electrochem. Soc 144 , L20 (1997)
- (11) S.H. Kim , S.J. Kim , and S.M. Oh , Chem. Mater. 11 , 557 (1999)
- (12) P.A. Barbic , L. Binder , S. Voss , F. Hofer , and W. Grogger , J. Power Source 79 , 271 (1999)
- (13) B. E. Conway , Electrochemical Supercapacitors-Scientific Fundamentals and Technological Applications , Kluwer Academic/Olenum Publishers , New York (1999)
- (14) Skoog. West 著 , 賀孝雍譯 , 儀器分析 , 曉園出版社 (1980)