

超高電容器氧化物電極電容特性 與微結構關係的探討

Relations Between Microstructures and Performance of Oxide Electrodes in
Electrochemical Double Layer Capacitors

計畫編號：NSC 89-2114-E-002-016

執行期間：88/ 08/ 01 ~ 89/ 07/ 31

主持人：吳乃立

台灣大學化工系教授

一、中文摘要

影響二氧化錫電極之比電容量包含了三大因素：粉體之表面積、粉體之孔洞分布、粉體之結晶度。隨著熱處理溫度之升高，粉體之晶粒大小亦隨之成長，較高結晶度有助於粉體導電度之提高。其孔徑大小逐漸變大，較大之孔洞有助於電解質中離子之傳導。但此過程中，可供離子吸附以產生電荷分離之比表面積卻隨之減少。此三因素之間相互影響，並無法同時兼顧，因此其中必定存在一個最適當之條件。由實驗結果，我們可得知的是，在最適溫度 500°C 下進行熱處理，可以取得最大的可供電化學反應表面積。

關鍵詞：超高電容器，二氧化錫

Abstract

This research focuses on the preparation of sol-gel derived Sb-doped SnO₂ xerogel and aerogel with high surface area. By mixing these powders with binder and then coating on substrate, the performance of the film electrode of a supercapacitor in conjunction with KOH electrolyte have been evaluated. Powders heat-treated at temperatures below 400°C exhibited strongly distributed-capacity phenomenon due to their small pores. Powders heat-treated at temperatures above 600°C have low capacity due to their small

surface area. The optimum heat-treatment temperature for maximum capacitance is ~ 500°C

Keywords: Supercapacitor, Stannic oxide

二、緣由與目的

在現今能源需求不斷增加，環保意識逐漸抬頭的時代，如何開發新能源，或是尋找替代性的低污染性能源，便成為研究發展的重點。因此，各方紛紛嘗試開發無空氣污染的電動車，以期能使其普及化。由於電動車乃是完全藉由電池所儲存的電能來供給行車時所需的動力，其一次充電後之行車距離將與電池的性能、所儲存的能量多寡、壽命的長短等有著密切的關聯。因此，目前各式電池系統的研發，皆朝向能量密度的提高、功率密度的提昇、使用壽命的增長及增加使用安全可靠度的方向來進行。由於二次電池乃是藉由電池內部活性物質的氧化還原反應，將化學能轉變為可輸出的電能。但通常此類氧化還原的反應速率有限，因此一般的電池皆需要較長的充放電時間。若要提供電動車爬坡或加速時的馬力，必須有瞬間的大功率輸出，這在一般二次電池上是不可能的。如果勉強為之，將造成電極的化學反應來不及供應而加速電極的衰竭，因而影響電池的使用壽命。為了解決此一困境，近年來的研究指出，若使用能提供瞬間大電流

的 超 高 電 容 器 (supercapacitor 或 ultracapacitor)與二次電池並聯使用，便能有助於二次電池的效能與壽命的提高。超高電容器是一種新型的儲電元件，其能量密度較傳統電容器為高，且具有較電池為高之功率密度及較長之循環壽命。其具有電容器能在瞬間充放電的特性，同時亦能儲存相當可觀的能量。若欲與二次電池搭配使用做為電動車的動力來源，則需要使用大電容量、高功率的超高電容器。超高電容器的儲電方式有兩種。其一是藉由正負離子的分離，即當外加一直流電壓於電容器時，電極極板分別帶正負電，會吸引電解質中電性相反的離子分別向兩極靠近，形成規則排列的離子列，各離子列又吸引另一電性相反的離子列而電性中和。此兩層離子的排列，正如當外加電壓於一平行板電容器而分別使兩平行板帶正負電一般，因此這種超高電容器又被稱為電雙層電容器(Electric Double Layer Capacitor，簡稱EDLC)。

此一研究計劃的主要內容在於探討經由溶膠-凝膠法製得之 SnO_2 粉體的微結構與其電極功能之間的關係。這些結果不但有助於釐清氧化物材料的儲電機制，並可作為選擇最適熱處理條件的依據。過程中了解膠體材料在受熱過程中脫水，結晶及燒結機制的演變過程與溫度的關係。並對該膠體粉體製成之超高電容器作完整的電性測試。

三、實驗

1. 摻雜Sb之 SnO_2 乾凝膠粉末之製備

將70.2克 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶於去離子水中，配成總體積為2000ml的水溶液。將氨水(28%)緩緩滴入此溶液中，同時並強烈攪拌，在此期間，有白色溶膠沉澱物生成。直至pH值為2.0時，停止加入氨水。生成的沉澱物以靜置沉降 - 移除澄清液 - 置換去離子水步驟清洗數次，直至澄清液pH值約等於4.0。此時移除上層澄清液，留下底部之白色二氧化錫沉澱。接下來再加入氨水(28%)，並同時攪拌，直到pH值等於9.0。在經過24小時靜置後，此時溶膠粒子被分

散變成透明溶膠。將2.91克 SbCl_3 先溶於50ml的甲醇內，將此配製完成 SbCl_3 之甲醇溶液緩緩倒入上述的二氧化錫溶膠中，同時強烈攪拌使其均勻混合，隨即有黃色溶膠沉澱物生成，此時的pH值約等於2.5。為了除去 NH_4^+ 及 Cl^- ，同樣以上述靜置沉降 - 移除澄清液 - 置換去離子水之方法清洗沉澱物，直至澄清液pH值約等於4.0。接下來將沉澱物在室溫下過濾除去部分水份，再倒入開放容器中，置於室溫下進行乾燥。待其完全乾燥之後，便可得到摻雜銻之二氧化錫乾凝膠。將此乾凝膠研磨成均勻之粉末，即完成電極材料所需粉體之製備。為了瞭解熱處理溫度對乾凝膠粉末性質的影響，我們將乾凝膠粉末分別在不同溫度下熱處理一小時，並對各樣品做X光繞射分析、BET 氮氣吸附法表面積分析、BJH 孔洞分布分析。

電容器測試單元之組成與製作包括將鈦片浸入6M HCl中，於 75°C 進行蝕刻30分鐘，使鈦片的表面粗糙度增加。之後將鈦片取出，以去離子水沖洗乾淨，並烘乾備用。分別取經不同溫度熱處理1小時後之乾凝膠與氣凝膠粉末，將95%的乙醇加入其中做為溶劑，並加入PTFE懸浮液做為黏結劑，攪拌使其均勻混合成漿狀。其中活性材料粉末與黏結劑之重量比為95:5。將混合後之漿料塗布於先前清潔完成之鈦片上，使其成為一均勻薄膜，其厚度約為250 μm 。塗布完成之極片，必須在 120°C 的溫度下，於空氣中乾燥12小時。乾燥完成之極片經剪裁成一定尺寸後，電容器之電極即製作完成。將兩片完全相同的電極，使其相互面對，並將一分隔片(separator)置於兩電極之間，用以隔開兩者避免其互相接觸。將各元件施以壓力並夾在一起成為層狀，即完成測試單元之組合。我們採用1M的KOH水溶液做為電解液。將測試單元浸入電解液中，並靜置24小時，使極片能夠完全被電解液浸潤。此時，以導線分別連接兩電極之導電柄，即可進行測試。本研究採用Eco Chemie PGSTAT30對電極之電化學性質進行研究。

四、結果與討論

圖 1 顯示在各加熱溫度停留 1 小時之乾凝膠的晶粒尺寸。在未經熱處理前的乾凝膠與氣凝膠，其繞射峰很寬廣，顯示其結晶度並不高，多呈現非晶質相。隨著加熱溫度的升高，所得的繞射峰越尖，代表晶粒大小會隨著加熱溫度的升高而逐漸成長變大。尤其在溫度大於 400°C 以上，開始有明顯的結晶相生成。

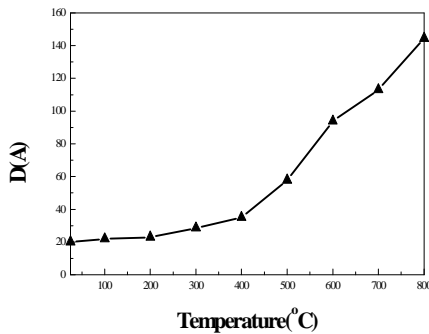


圖 1：在各加熱溫度停留一小時之乾凝膠之晶粒尺寸

圖 2 顯示乾凝膠之比表面積隨加熱溫度變化的情形。其比表面積在 300°C 以下變化很小；在 300°C 以上，比表面積開始有大幅度的下降。圖 3 是乾凝膠的孔徑分布隨溫度變化的情形。在 300°C 之前幾乎都是小於 20Å 的微孔洞(micropore)。在 400°C 以上，孔徑分布開始向孔徑較大的方向移動，而落在中孔洞的範圍內。

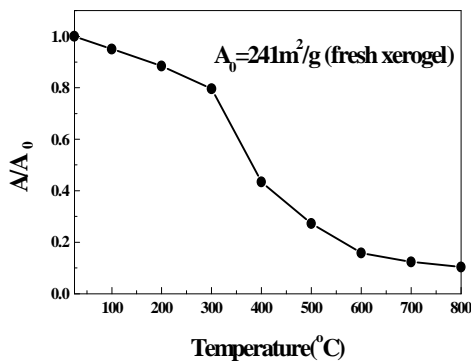


圖 2：經不同溫度熱處理一小時後之乾凝膠比表面積對熱處理溫度之變化圖

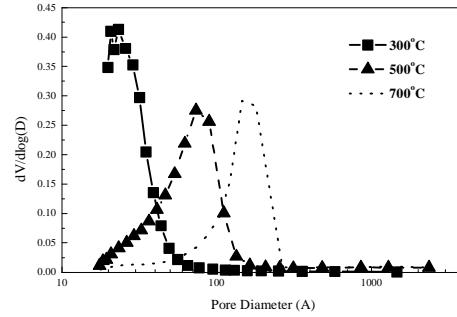


圖 3：經不同溫度熱處理一小時後之乾凝膠之孔徑分布圖

圖 4 顯示的是經不同溫度熱處理之乾凝膠電極比電容量隨掃描速率變化之情形，圖 5 則是 500°C 乾凝膠粉末在掃描速率為 4、20、100mV/sec 之下的循環伏安圖。由圖中可以發現，對於不同溫度熱處理之乾凝膠樣品，在掃描速率為 4mV/sec 時可以分別得到較大之比電容量；然而，隨掃描速率的升高，電極比電容量卻逐漸減少。所得到之 CV 圖，其形狀皆趨向一紡錘型。這些是由於在過高的掃描速率，電極表面比電極內部更快速的充電，電極內部相較於表面產生應答延遲而造成分布電容現象。在此情況下，電解液並無法深入電極內部之孔洞形成電雙層，使得樣品中所具備之表面積無法貢獻於電容量之上，我們所看到的只是純粹由電極外部面積所造成之應答效果而已。

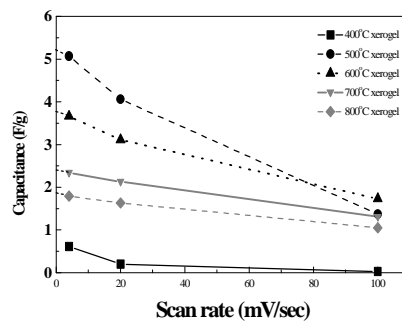


圖 4：不同熱處理溫度乾凝膠，其比電容量和掃描速率之關係圖

在此一系統中，掃描速率對於電極之比電容量有很大的影響。從掃描速率與比

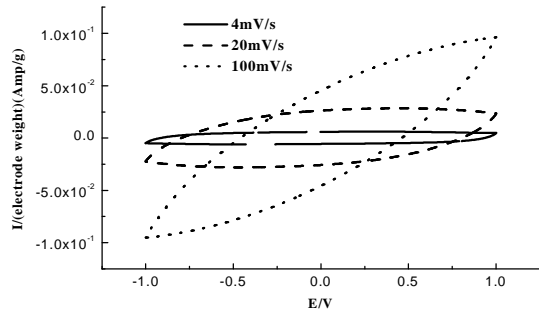


圖 5：經 500°C 熱處理一小時乾凝膠粉末在不同掃描速率下之循環伏安圖

電容量值之變化關係來看，我們若以無限小的掃描速率來進行測試，使系統得以維持在平衡狀態，理論上應該可以得到最大之比電容量值。即若將圖4中不同溫度熱處理之曲線外插至掃描速率為零時，可得到此一電極所具有的本徵電容量。其數值較在4mV/sec所得者只略高出約4%，因此我們選擇在4mV/sec的掃描速率下進行測試，且已經可以得到相當接近電極本徵電容量之結果。我們發現，隨熱處理溫度的升高，在500 時可得最大之比電容量。此後，隨著熱處理溫度的再升高，所得之比電容量卻逐漸的變小。

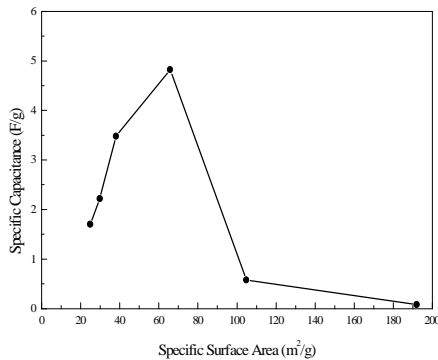


圖6：乾凝膠粉末之比電容量和比表面積之關係圖

圖6為乾凝膠之比電容量和其粉體之比表面積之關係。我們發現，在較低熱處理溫度下，粉體雖然具有較大之比表面積，但其比電容量卻很小。在500°C之下，粉體之比表面積只有74m²/g，但卻可得到最大之比電容量。此一結果，與我們所了解之電雙層電容量與電極之比表面積成正比的概念似乎有所衝突。直到在高於500°C

的熱處理溫度之下，粉體已具有較佳之結晶度，但由於其比表面積已經大幅減少，故比電容量便隨著比表面積之減少而變小。此時，電雙層電容量與電極之比表面積成正比之關係才能成立。

當熱處理溫度較低時，粉體之結晶度不高，此時樣品中多為微孔洞結構，致使電解液中的離子並不容易進入這些微孔洞，因此對於離子之傳遞形成阻力，以致於無法將這些微孔洞所造成大表面積的效應反應在電容量上。一般而言，小於8 Å之孔洞，並無法對電雙層電容量造成貢獻。隨著熱處理溫度的升高，粉體之結晶度增加時，其孔徑也隨之變大，使得離子之傳輸所受之阻力減少，較容易進入孔洞中。此時，分散電容的現象雖可因較大的孔洞而獲得改善，可是卻伴隨著犧牲了原本之大比表面積。

五、結論

影響二氧化錫電極之比電容量包含了三大因素：粉體之表面積、粉體之孔洞分布、粉體之結晶度。隨著熱處理溫度之升高，粉體之晶粒大小亦隨之成長，較高結晶度有助於粉體導電度之提高。其孔徑大小逐漸變大，較大之孔洞有助於電解質中離子之傳導。但此過程中，可供離子吸附以產生電荷分離之比表面積卻隨之減少。此三因素之間相互影響，並無法同時兼顧，因此其中存在一個最適當之條件。由實驗結果，我們可得知最適溫度500°C下進行熱處理，可以取得最大的可供電化學反應表面積。

六、參考文獻

- [1] B.E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539 (1991).
- [2] S. Sarangapani, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3791 (1996).
- [3] S. Sarangapani, et al., *J. Power Sources*, **29**, 355 (1990).
- [4] J. P. Zheng et al., *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L6 (1995).
- [5] J. P. Zheng, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2699 (1995).