

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

高功率超高電容器之研發(1/2)

Development of high power electrochemical capacitors

計畫編號：NSC 90-2214-E-002-009

執行期間：90/08/01~91/07/31

主持人：吳乃立

台灣大學化工系教授

摘要 (關鍵詞: 超高電容, 氧化錫, 氧化鈦, 薄膜電極)

第一年本研究是利用溶膠-凝膠法製備摻雜銻之二氧化錫溶膠, 並且利用水熱法處理(Hydrothermal Process)進而獲得具有高結晶度的溶膠, 以此一溶膠製備電化學電容電極。再不加入任何黏著劑(binder)的條件下探討在不同條件對於電極性質之影響。之後, 再利用此一電極為基材進行處理以改變其電化學特性。摻雜銻之二氧化錫電極具有半導體電極的性質同時其電極呈現典型的電雙層電容器之特性, 其電容量受到表面電荷、結晶度、比表面積與孔洞微結構之影響。二氧化錫電極之電化學表現深受粉體結晶性的影響, 因此我們發現以 500°C 進行熱處理, 為最適之熱處理溫度。同時在真空的條件下以 500°C 進行熱處理其比電容為大氣熱處理時之兩倍, 呈現典型半導體電容之特性。我們以 500°C 熱處理具有良好結晶性之電極為基材利用熱解法及循環伏安法在電極上形成 RuO_2 , 使其由傳統的EDL電容變為具有氧化還原能力的偽電容(pseudocapacitance)。

Abstract (Keywords: Supercapacitor, tin oxide, ruthenium oxide, thin-film electrode)

In the first year, we prepared highly crystallized antimony doped Tin oxide (ATO) sol, by using sol-gel process followed by hydrothermal process. The highly crystallized sol was used to prepare electrochemical capacitor electrode without adding any binder, which insist to characterize the properties of these electrodes in different conditions, and we have also used the ATO thin film electrodes as current-collector to increase the capacitance in various methods. The performance of ATO thin film electrodes exhibited not only typical double-layer capacitance, but also semiconducting nature. It was found that the performance of capacitance was strongly affected by space charge, crystallization, specific surface area and the pore microstructure. It was also found the optimum heat-treated temperature was 500°C , and at this temperature, the oxide thin film was fully crystallized. The capacitance in vacuum at the optimum heat-treat temperature was observed double to the capacitance in air at the same temperature. We finally used the fully crystallized ATO thin film electrode as current-collector, and formed RuO_2 on the electrodes via two methods: 1. Thermal pyrolysis 2. Cyclic voltammetry. Its behavior changed from typical EDLC to pseudocapacitance.

一、緒論

由於科技發展進步快速, 尤其是3C產業發展對於穩定性高、循環壽命長、容量大之電容器需求最為殷切。而高容量電雙層電容最大的優點正是可作為能源儲存之用, 在電力缺乏的偏遠地區更可搭太陽能電池以供應所需的電能。電動車的主要能量來源為二次電池, 但是, 若能搭配具有快充快放特性的電雙層電容器進而形成一混成電源, 對於電池的使用效率及其壽命均有很大幫助。電雙層電容最初為美國太空總局應用於太空衛星的產品, 由於它具有高穩定性、重量輕、快速充放電、安全、環

保等特性, 因此逐漸被工業界引用至無線通訊、馬達發電機、手提式電動工具、UPS、醫療器材及所有須運用電池或是電容器的產品後, 都有相當大的利基, 因此, 對於產業之應用影響深遠。在我們可預測的未來高容量電雙層電容將成為下一世紀電容產品之主流。

超高電容儲電方式有兩種。一種是藉由施予一外加電壓使兩邊電極分別為正極與負極, 此時溶液中的正負離子因為受到靜電力之作用, 而分別向電性相反的兩極移動, 這種利用正負離子的分離, 所形成電雙層(electric double layer)來儲電的電容, 我們稱之為電雙層電容器(Electric Double Layer Capacitor)。此種電雙層電容, 在電極與電解質介面之間不涉及電荷轉移的行為, 因此並沒有法拉第電流(Faradaic current)之產生。另外一種形式之電化學電容我們稱之為表面法拉第電容(Faradaic capacitance)或是偽電容

(pseudocapacitance)。它主要是利用電極活性物質在溶劑分解電壓範圍內, 在其表面進行電吸附/脫附(electrosorption/desorption)或是氧化還原, 藉由此種法拉第反應所造成的電容量, 可達電雙層電容量之數 $20\sim 200$ 倍以上。不管是電雙層電容或是偽電容, 這兩種儲電方式均只在電極活性物質表面發生, 使電荷傳遞能快速的進行, 有異於電池化學反應必須深入活性物質的內部, 因此能達成瞬間充電、放電的特性。

Ru 金屬具有多個氧化態, 利用 RuO_2 作為電極材料, 在其表面可進行氧化/還原反應, 進而產生法拉第電流, 同時經由適當製程更可獲得具有高比表面積之氧化物, 所以, RuO_2 電極可提供比一般金屬氧化物高的電容量。一般來說, RuO_2 電極的製造方式大致上可分為: 以Sol-Gel方法合成 RuCl_3 之粉體, 再以熱裂解方式合成 RuO_2 或是以電化學方式在一般電極表面形成非結晶態 Ru 金屬氧化物。

對於超高電容而言, 活性電極材料一直是研究的重點, 因為它對於超高電容器的性能表現有決定性的影響。目前有許多電極材料研究均專注於碳系材料上, 雖然它具有高的比表面積, 但是確有內電阻過高的缺點; 對於金屬氧化物, RuO_2 而言, 雖然它具有偽電容的現象使得它擁有較大的比電容量, 但是原料價格過高, 故一直無法被廣泛的應用。

在許多電極製備過程中常添加一些黏著劑(binder), 以加強其附著力。但是, 此一添加物, 也許對於電極表面性質會造成一些影響。所以, 本研究期望在沒有添加任何黏著劑的情況下, 能夠對於電極表面及其基本電化學性質有進一步的瞭解。我們以 SnCl_4 及 SbCl_3 為先驅物, 以溶膠-凝膠法合成摻雜銻的二氧化錫溶膠, 並且利用水熱法處理(Hydrothermal Process), 進而獲得具有高結晶度的溶膠, 以此一溶膠製備電化學電容電極。再將此二氧化錫薄膜電極經由不同條件下之熱處理, 探討熱處理條件對於表面活性材料及電化學性質的影響, 並且我們希望找到一個最合適的處理條件。本研究的第二個目的, 期望利用二氧化錫薄膜電極的優點, 並且以其為Current-collector, 利用熱裂解法及循環伏安電鍍法在電極中形成 RuO_2 , 製備一複合電極($\text{RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{Ti}$)。

二、實驗

取 Sb:Sn 莫耳比為 0.06 的三氯化銻固體，均勻溶於甲醇，再將甲醇溶液緩慢倒入先前製備完成的純二氧化錫溶膠，再倒入過程中以攪拌棒快速攪拌。混合完成後靜待黃色凝膠生成，在室溫下，待凝膠生成沈澱至底部後，再抽取上層澄清液，置換去離子水，然後用攪拌棒攪拌，並再度靜置，此靜置沈降一抽取澄清液，重複數次，直到氯離子濃度小於 $10^{-5}M$ 。此時再抽取掉上層澄清液，留下黃色凝膠即摻雜銻之二氧化錫凝膠，再加入氨水至此黃色凝膠中，均勻攪拌至 pH 值達到 9。經過一天靜置，凝膠分散呈黃色透明溶膠，此即實驗所需摻雜銻之二氧化錫溶膠。

量取適量的摻雜銻之二氧化錫溶膠置入高壓釜中，如圖 1 所示，設定溫度以 $4^{\circ}C/min$ 上升，至 $260^{\circ}C$ 持溫 1 小時，然後再降至室溫。經由水熱處理後之摻雜銻之二氧化錫溶膠由原來的黃色變成深藍色，此時此一溶膠已具有良好結晶。然後，將此一具有良好結晶之溶膠以大氣乾燥法至適合塗佈的黏度。

我們將經由水熱處理後具有高結晶度的溶膠以大氣乾燥法乾燥至適宜塗佈的黏度，接下來再以鈦片為基材進行旋轉塗佈，如此，可獲得無摻雜任何添加劑 (binder) 之二氧化錫電化學電容薄膜電極。

以鈦片為基材，先將鈦片經由丙酮清洗，再把鈦片置於 $75^{\circ}C$ 之 6M 的鹽酸中進行 30 分鐘的酸洗程序，接下來再利用去離子水清洗基材表面，經過此一處理後鈦片的表面粗糙度會增加。把經由清潔後之鈦片剪裁至適合之大小 ($1 \times 1cm^2$)，以適當方式黏貼於玻璃板 ($2 \times 2cm^2$) 上，以此作為塗佈之基材。我們以乾燥至適當黏度的溶膠作為材料，利用旋轉塗佈方式，塗佈於基材上。以下是電極的詳細製備過程：將原始的 Sb/SnO₂ 溶膠置於高壓釜中，進行水熱處理，並且以 $4^{\circ}C/min$ 之加熱速率，由室溫加熱至 $260^{\circ}C$ ，持溫一小時後，再以 $4^{\circ}C/min$ 降至室溫，然後將此具有高結晶性的溶膠利用大氣乾燥法逐漸濃縮至適合塗佈的黏度，利用旋轉塗佈機 (spin coater)，先以 500rpm 旋轉 5 秒，再以 1500rpm 旋轉 20 秒，塗佈在 $1cm \times 1cm$ 的鈦片基材上，形成一均勻的薄膜。然後在將此一薄膜置入 $50^{\circ}C$ 之烘箱中，將薄膜中濕氣完全帶走，冷卻至室溫，再繼續重複上面鍍膜的步驟，直到鍍到 8 層膜為止。此後我們稱此一薄膜為二氧化錫電化學電容電極。

我們將經由不同熱處理條件後的二氧化錫電極剪裁成每片面積為 $1cm \times 1cm$ 的大小。取兩片完全相同的電極，使其相互面對，置入我們設計的測試單元中，如圖 2 所示。我們將測試單元浸入電解液中，並靜置 30 分鐘，使電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線柄，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，在我們所有的測試中皆使用二極式測試單元 (two-electrode cell)。將經由不同熱處理條件之二氧化錫電極，利用循環伏安法 (Cyclic Voltammetry)，藉由改變電位的方式，量測其對應之電流變化，以觀察電極之電化學行為特性。我們分別選擇以 $50mV/s$ 、 $100mV/s$ 、 $200mV/s$ 的固定掃描速率 (scan rate)，在 $-1.0V \sim 1.0V$ 的電位範圍之內進行測試，以尋求最適處理條件的電極。由所得之循環伏安圖 (Cyclic Voltammogram) 其中電流和電壓之關係，我們可以初步計算求得電極之電容量。

三、結果與討論

在持溫一小時的條件下，我們首先得到溫度 $260^{\circ}C$ 對於摻雜銻的二氧化錫溶膠而言為最適之水熱處理條件。但是對於結晶性的探討，文我們把水熱處理 ($260^{\circ}C$ ，持溫 1 小時) 後之摻雜銻的二氧化錫溶膠進行 TEM 分析其結晶性，我們選擇一微小區域進行選區繞射 (selected area diffraction) 進行觀察，如圖 3 所示。由圖中發現水熱處理後之溶膠其光譜為圓盤狀 (disk-shape)，此即為多晶相

(polycrystalline) 之存在。同時，選擇其中一個繞射圈做暗視野觀察，如圖 4-5，分別為明視野 (bright-field image) 及暗視野 (dark-field image) 之 TEM 照片。我們發現經由水熱處理後摻雜銻之二氧化錫溶膠絕大部份已為充分結晶之晶體。

如圖 6 所示，我們可知道隨著熱處理溫度的升高，其平均晶粒也隨之成長，SnO₂ 乾凝膠在 $400^{\circ}C$ 至 $500^{\circ}C$ 之間晶粒成長最為快速，相對而言，水熱粉體晶粒大小變化並不大。我們可根據燒結理論來加以解釋，當一晶粒被加熱時，不論有無 primary recrystallization，其平均晶粒尺寸一定會增大，而該驅動力來自細晶粒材料與粗晶粒材料間的能量間距。對於水熱處理後的晶粒而言，由於平均晶粒分佈大小較乾凝膠平均，所以，晶粒間的燒結驅動力較小，因此，水熱粉體在進行高溫熱處理下不易受燒結效應的影響。這也說明了經過水熱處理之粉體在接下來的燒結過程中，除了能使粉體結晶性增加外還能保有粉體晶粒的均勻性及一致性。

圖 7 至 9 為經由不同熱處理溫度所得的二氧化錫薄膜電極之循環伏安圖，我們以 $1M$ KOH 作為電解液，並且分別以 $50mV/s$ 、 $100mV/s$ 、 $200mV/s$ 為掃描速率，在 $\pm 1V$ 間做電位掃描。我們可發現隨著熱處理溫度的增加，圖形逐漸形成一理想電容器之對稱矩形，熱處理溫度在小於 $300^{\circ}C$ 時其電容效應幾乎不存在，而其所顯示的並非一理想電容器的行為。隨熱處理溫度的升高，在 $500^{\circ}C$ 或更高時電極才能得到較大的迴圈，此時所呈現一類似理想電容之矩型。這顯示，當熱處理溫度大於 $500^{\circ}C$ 時，具有最大的電容量。

電解液對於電雙層電容器而言，它提供了離子傳輸及導電的途徑，所以，對於一個電容器而言，電解液的選擇是十分重要的。因此，我們選擇以水系電解液為主，分別為 KOH 與 KCl 其濃度範圍分別為： $0.1M$ 、 $0.5M$ 、 $1.0M$ ，我們利用 $500^{\circ}C$ 熱處理，具有較佳結晶性的電極作測試，以 $100mV/s$ 之掃描速率，在 $\pm 1V$ 間做電位掃描。如圖 10。我們發現隨著濃度變化電容量幾乎沒有太大的改變。

因為二氧化錫薄膜電極具有半導體電極的特性，對於半導體而言根據 Mott-Schottky 關係得知，當我們把電荷濃度增加時同時也能提高空間電荷電容。增加空間電荷的方式有二，一為增加摻雜的數量，但是對於我們所使用的銻 (Sb) 而言，它有一定的飽和量，約為 $6mol\%$ ，太多的量會造成散射效應使得電阻增加。而另一個為利用在真空中燒結增加氧化物中氧的空缺，進而增加電荷濃度。如圖 11，將二氧化錫薄膜電極分別在大氣及真空 (約為 $0.1torr$) 中以 $500^{\circ}C$ 進行熱處理，接下來進行循環伏安測試，我們以 $1M$ 的 KOH 作為電解液，同時以 $100mV/s$ 之掃描速率，在 $\pm 1.0V$ 間行電位掃描。我們可發現在真空中熱處理的電容量約是大氣熱處理的 2 倍 (空氣燒結： $8 \mu F/cm^2$ ，真空燒結： $16 \mu F/cm^2$)。同時，我們嘗試將摻雜銻的二氧化錫溶膠以旋轉塗佈方式塗佈於氧化鋁基板上並進行四點量測分析，量測電阻值 R ，我們可得到在大氣進行熱處理的平均電阻值約為 $2.4 \Omega \cdot cm$ ，而在真空中進行熱處理的平均電阻值約為 $0.72 \Omega \cdot cm$ 。我們可發現大氣處理的電阻率大約為真空處理的 4 倍。我們知道空間電容的平方和電荷濃度成正比，同時電荷濃度約和電阻率成反比，因此空間電容平方的倒數和電阻率成正比，

$$C_{space}^2 \propto C_D \propto \frac{1}{R}$$

所以，由以上之結果可確定二氧化錫薄膜電極在真空中處理可增自由電子的數量，同時，更可增加約 2 倍之電容量。

我們將經過 $500^{\circ}C$ 熱處理的薄膜電極，分別以下列方式在電極上形成 RuO₂：

1. 方法一：熱裂解法

配製 RuCl₃ 溶液，同時我們將我們的薄膜電極利用浸漬法將 RuCl₃ 加入電極中。接下來將此一電

極置入高溫爐中，以 200°C 進行熱處理 15 分鐘，經由熱處理後可使 $\text{RuCl}_3 \rightarrow \text{RuO}_2$ 。此時我們可獲得 $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{Ti}$ 複合電極，我們稱此一電極為熱解電極。

2. 方法二：電鍍法

首先我們配製電鍍液：分別配製 $5 \times 10^{-3} \text{M}$ RuCl_3 ， 0.1M KCl ， 0.01M HCl ，並且各取出同體積進行混合，混合後之電鍍液，其 pH 約為 2.3。我們分別以鈦片 ($1 \text{cm} \times 1 \text{cm}$) 及二氧化錫薄膜電極以循環伏安法 (C.V. method) 進行電鍍。我們分別以 50mV/s 及 10mV/s 作為電鍍掃描速率，並且在 $\pm 1 \text{V}$ 進行電鍍，在電鍍進行的同時，電鍍液的溫度需保持在 50°C 而且需要以磁石攪拌。電鍍後之電極置於大氣中進行乾燥。由此電鍍的方法，我們無須經過高溫處理的製程就能夠直接在電極上形成 RuO_2 ，我們稱此一電極為電鍍電極。鈦片經由電鍍後其顏色由銀灰色變至深褐色。

如圖 12 所示，利用將熱裂解電極以 100mV/s 進行電位掃描所得的循環伏安圖。為了比較二氧化錫薄膜電極及熱解電極之差異，我們利用循環伏安圖估計兩者之電容值，對於薄膜電極而言，其電容值約為 2.4F/g ，而熱解電極，其電容值約為 43.5F/g 。對於電鍍法，我們分別利用鈦片及二氧化錫薄膜電極為基材進行電鍍。如圖 13，我們以鈦片為基材，並且以 50mV/s 之電鍍速率，在 $\pm 1 \text{V}$ 間進行電鍍，由圖中可發現隨著循環次數的增加，其對應電流值也隨之增加。隨著循環次數的增加，在同一電位下能夠達到的比電流值均不同，而其中以 50 個電鍍次數具有較接近理想電容之矩形，同時在電位轉換點時 (V_{reverse})，能夠較快到達平坦之電位視窗 (Voltage Windows)。我們認為，隨著電鍍次數的增加，在電極表面的活性物質厚度也隨之增加，因此造成離子在進行電化學吸附/脫附時之阻礙，而引起應答時間之增加。

我們將二氧化錫薄膜電極置於 RuCl_3 電鍍液中，並且在 $\pm 1 \text{V}$ 間，設定 10mV/s 為電鍍掃描速率進行電鍍。接下來，我們分別將電鍍 30、60 及 90 次之複合電極置於 1M KOH 中並以 50mV/s 在 $\pm 1 \text{V}$ 間進行循環伏安測試，如圖 14 所示。由圖中可發現在 60~90 電鍍循環次數時，其電容的增加率小於 30~60 間。我們認為這可能是在電鍍 60 次以後，在電極表面的二氧化錫已被所形成的 RuO_2 所覆蓋，因此在電鍍液中的 Ru^{+3} 無法深入 SnO_2 電極層中形成 RuO_2 ，所以在電鍍次數 60 次以後， RuO_2 之生成僅於電極表面。此外，圖 15，分別以鈦片及以二氧化錫薄膜電極為基材以 10mV/s 進行電鍍 30 個循環後，置於 1M 的 KOH 中以 50mV/s 進行電位掃描。我們可發現以薄膜電極為 Current-collector 之電容量約較鈦片電極大 2 倍，這是因為二氧化錫薄膜電極提供了具有高導電性的比表面積，所以在進行電鍍時能夠在電極表面形成較多的 RuO_2 。

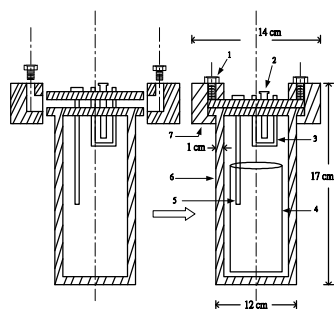


圖 1 水熱裝置簡圖

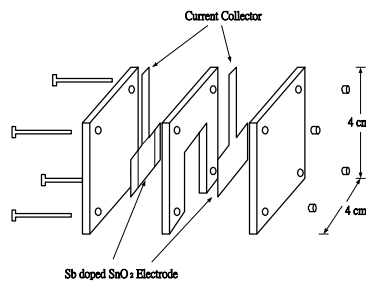


圖 2 試單元電極

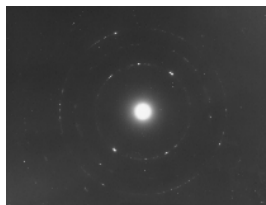


圖 3 經水熱處理後溶膠之 TEM 繞射光譜

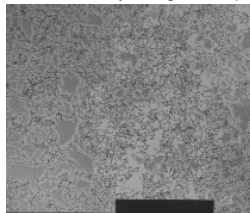


圖 4 經水熱處理後溶膠之 TEM 明視野影像



圖 5 經水熱處理後溶膠之 TEM 暗視野影像

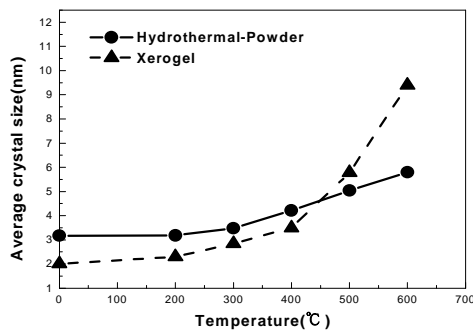


圖 6 經不同熱處理溫度之水熱粉末和乾凝膠

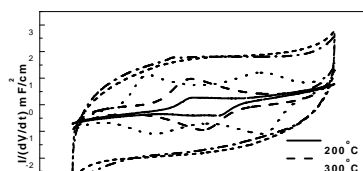


圖 7 不同熱處理溫度之電極，以 50mv/s 掃描速率之循環伏安圖

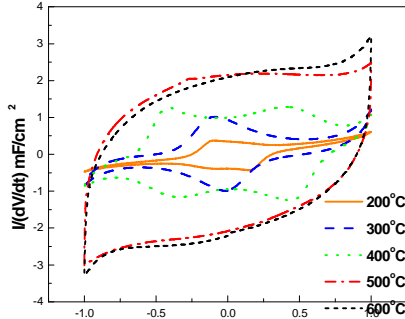


圖 8 不同熱處理溫度之電極，以 100mv/s 掃描速率之循環伏安圖

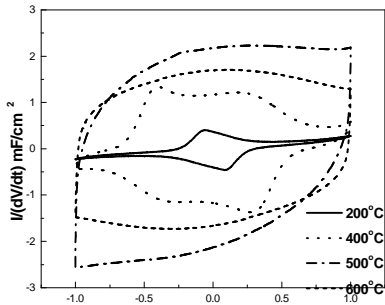


圖 9 不同熱處理溫度之電極，以 200mv/s 掃描速率之循環伏安圖

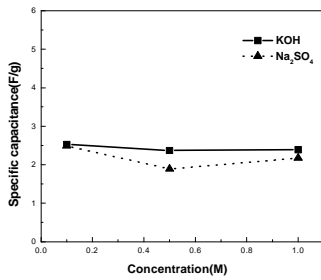


圖 10: 分別在不同濃度電解液下之比電容

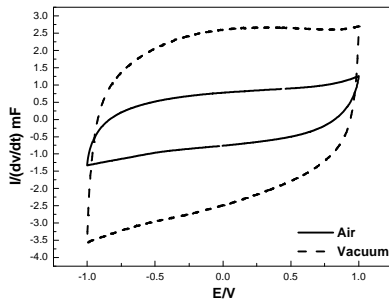


圖 11 不同熱處理氣氛下以 500°C 進行熱處理 15 分鐘

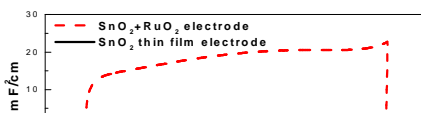


圖 12 熱解電極和二氧化錫薄膜電極之循環伏安圖

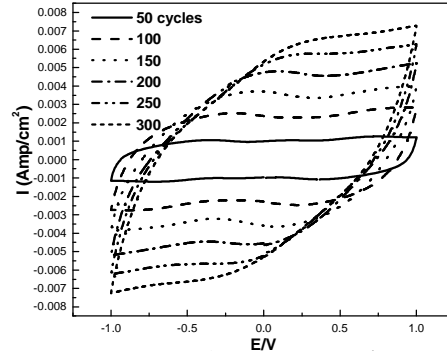


圖 13 利用電鍍法在不同電鍍次數所得的循環伏安圖

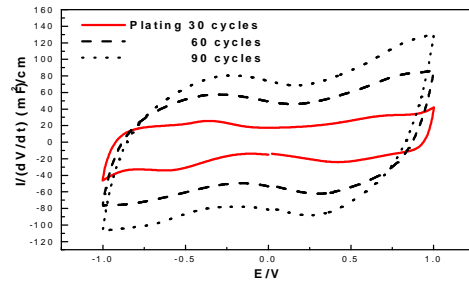


圖 14 以 RuO₂/SnO₂/Ti 為電極置於 1MKOH 中，以 50mv/s 之掃描速率進行電位掃描之循環伏安圖

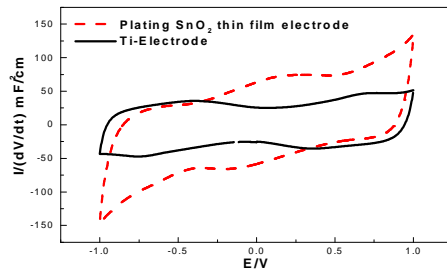


圖 15 分別以電鍍 30 個循環之 RuO₂/Ti 及 RuO₂/SnO₂/Ti 為電化學電容電極，在 1M KOH 中以 50mv/s 之掃描速率進行電位掃描之循環伏安圖

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).