

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(2/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2214-E-002-010-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：吳乃立

計畫參與人員：吳乃立

報告類型：完整報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 10 月 20 日

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(2/2)

Research and design of high power supercapacitors

計畫編號：NSC 91-2214-E-002-010

執行期間：91/08/01~92/07/31

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)

超高電容器電極材料之製備是以一具高導電性、高比表面積之多孔性二氧化錫為基材, 利用循環伏安法在電極上形成二氧化鈦。經最適溫度 (150 °C) 之結晶熱處理程序, 其操作在 1 M 之硫酸系統中將可致使 RuO₂ 成分之比電容量高達 930 F/g, 且複合電極在比功率 1.5 kW/kg 之操作下可得比能量約為 0.5 Wh/kg。其他對照之研究指出, 此一複合電極比 RuO₂ 電鍍在平整之鈦片或是多孔性導電碳黑時擁有更佳之電容表現。

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

A supercapacitor electrode was synthesized by cyclic voltammetric plating of RuO₂ onto a porous and highly conductive, Sb (6 mol %)-doped SnO₂ particulate substrate that possessed a large surface area (75 m²/g). A specific capacitance of 930 F/g for the RuO₂ component in 1 M H₂SO₄(aq) and an overall specific energy of ~0.5 Wh/kg at a specific power ≥ 1.5 kW/kg were achieved by an optimized crystallization protocol (150 °C). Comparative studies demonstrated that this composite electrode exhibited a far superior performance to electrodes having RuO₂ similarly plated onto either smooth Ti or porous conductive carbon black.

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。電化學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配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化學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。

超高電容器儲電方式共有兩種, 其中一種電化學電容器為電雙層電容器, 而另一種我們則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) 或是氧化還原反應, 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 ~ 200 倍以上。

在本研究中, 我們合成並分析一種高功率、高能量的二氧化鈦-二氧化錫複合電極 (簡稱 RuSnO)。此乃結合二氧化錫具高化學穩定性及高導電率的優點, 以及二氧化鈦的高比電容量之特性。我們利用電鍍法將二氧化鈦均勻地鍍在具高導電度、高比表面積之二氧化錫基材上, 再經最適化之熱處理程序, 使其複合電極可在 1 M 之硫酸電解液中表現其高功率之特性以及優異之循環穩定性, 並可致使 RuO₂ 之比電容量高達 930 F/g。

二、實驗

二氧化錫溶膠是利用溶膠-凝膠法製備而成的。將五氯化錫固體溶於水中, 經水解縮合後並滴加氨水直至凝膠生成。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, 直到氯離子濃度小於 10⁻⁵M。滴加氨水以進行分散, 即可得二氧化錫之溶膠。

取 Sb:Sn 莫耳比為 0.06 的三氯化錫固體, 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, 在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, 重複置換水之步驟。此時再抽取掉上層澄清液, 留下黃色凝膠即摻雜錫之二氧化錫凝膠, 經乾燥後可得實驗所需二氧化錫粉體。

爾後, 將二氧化錫粉體置於六甲基二矽胺 (HMDS; (Si(CH₃)₂)₂NH) 蒸氣中經 130 °C 反應一小時。此一表面處理程序將允許粉體在高溫結晶並維持相當之表面積。最後, 於空氣氣氛中經 800 °C 熱處理一小時並於真空中做最後熱處理, 以完成粉體製備。

為製備電鍍所需的電極，在 NMP 溶劑中將經煨燒之二氧化錫粉體和 5% 的 PVDF 混合，並使其在鈦片上均勻成膜，並於真空環境中 120 熱處理 5 小時。爾後，經由循環伏安沈積程序將二氧化鈦電鍍在二氧化錫電極上，其電鍍液內含 5mM RuCl₃、0.01M HCl 及 0.1M KCl。而電鍍程序是以雙極組裝之方式並控制在 50 環境中操作，在電壓範圍± 1V 以 20mV/s 之掃描速率進行之。而經電鍍之電極在接續的選定溫度中熱處理。

X 光繞射 (XRD) 使用 MacScience/MXP 繞射儀並選用 Cu K α 輻射；表面型態分析則使用掃描式電子顯微鏡 (SEM, Hitachi s-2400)；電極內 Ru 成分之定量則使用耦合式電漿原子發散光譜 (ICP-AES) 進行分析。循環伏安分析及充放電分析則使用電化學分析儀 (Eco Chemie PGSTAT30)，選用雙極測試並於 1 M H₂SO₄(aq) 電解液中進行量測。

三、結果

二氧化錫粉體之微結構性質列表於表一，其中包含了經 HMDS 處理及未經 HMDS 處理兩系列粉體的結果。為簡化之，字首 H 代表經 HMDS 處理之粉體，而 U 則表示未經 HMDS 處理。根據分析數據，HMDS 處理所造成之抑制成長效果清楚可見。H 粉體在 500 熱處理具有比表面積 133 m²/g，其值為 U 粉體的二倍。值得注意的是，H 粉體經 800 燒結維持了和 U 粉體經 500 燒結之比表面積 (75 m²/g) 及結晶尺寸 (~4.0 nm)。其抑制之效果主要可歸因於沿晶界形成含矽之二次粒子，此將延遲晶界在燒結過程中之移動。

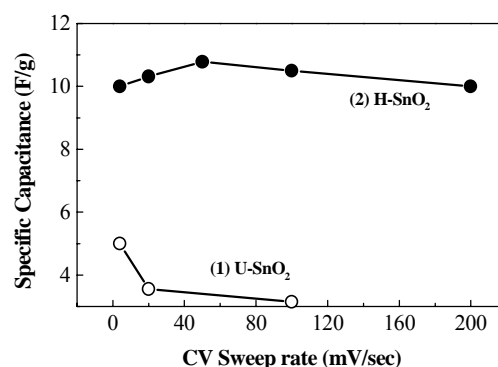
表一 摻雜錫之二氧化錫為結構性質

		結晶溫度 ()			
		500	600	700	800
H粉體 ^a	^b 比表面積 m ² /g	133	102	103	75
	^c 結晶尺寸 nm	3.2	3.3	3.6	4.2
U粉體 ^a	^b 比表面積 m ² /g	66	38	30	25
	^c 結晶尺寸 nm	5.8	9.4	11.3	14.4

a: H 粉體代表乾凝膠在煨燒前先經 HMDS 處理，U 粉體則未經 HMDS 處理

b: 比表面積代表由氮氣吸附所測之 BET 表面積

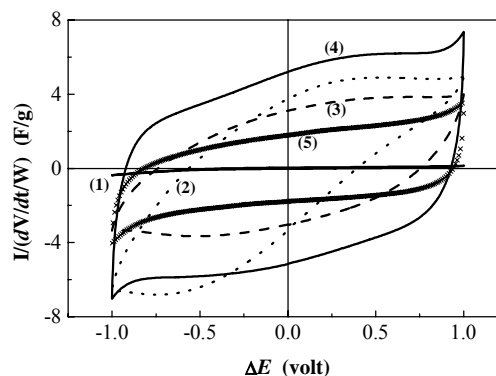
c: 結晶尺寸結果由 XRD 分析所決定，其使用(110)繞射峰之半高寬並根據 Debye-Scherrer 公式計算之



圖二 循環伏安掃描速率對比電容量之影響：(1)U 粉體；(2)H 粉體

如圖一所示，對經 HMDS 處理之粉體而言，在 1 M KOH 電解液中以 20mV/s 的掃描速率量測，經 500 燒結之粉體的比電容量幾可忽略，儘管其擁有很高之比表面積。而一具電容特性之循環伏安圖形僅發生在煨燒溫度高於 700 (曲線 3)。比電容量在 800 燒結(曲線 4)時達到最大值(約為 10.5 F/g)，其值約為 U 粉體(500 曲線 5)經最佳化熱處理的三倍。而當煨燒溫度超過 800 時，其電容將隨溫度上升而呈遞減之趨勢。

圖二說明掃描速率對電容之效應，包含 U-500 及 H-800 二種粉體。當掃描速率僅由 4mV/s 升到 20mV/s 時，空白未經 HMDS 處理之粉體顯示了一大於 30% 的急遽電容衰減；但另一方面，經 HMDS 處理過之粉體則幾乎維持一定之電容量(10F/g)，儘管掃描速率從 4mV/s 到 200mV/s 變化達 50 倍之多。由於 HMDS 處理所造成之電容改善是清楚可見的，尤其當增加充放電速率時更為顯著。在 200mV/s 之速率

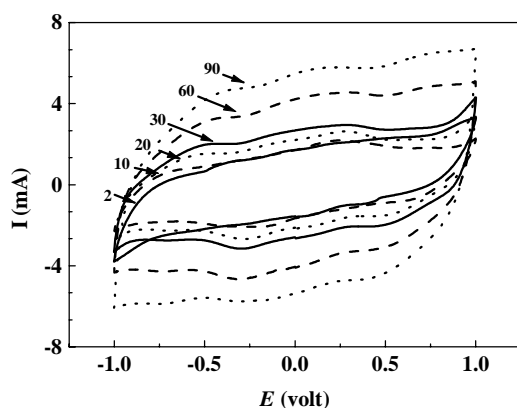


圖一 經 HMDS 處理之粉體所製備二氧化錫電極在不同煨燒溫度之循環伏安圖：(1)500；(2)600；(3)700；(4)800。(5)U 粉體於 500 煨燒。(電解液：1 M KOH_{aq}；掃描速率：20mV/s)

時，其釋放之最大功率約為 1W/g。

如先前所指出，主要影響 SnO_2 基材電容量的因素有二，即比表面積和結晶性。但比表面積會隨著結晶性的增加而遞減，所以，此二彼此競爭的因素將使電容量有最適化條件之存在。而空白之未經 HMDS 處理之粉體在 500 燒結時得到最佳電容表現。而穿透式電子顯微鏡亦證實由溶膠凝膠法製備之二氧化錫晶粒在此溫度下已完全結晶。而 HMDS 的表面改質程序，則是利用矽烷基將 SnO_2 表面之羥基取代，可以限制高溫處理所伴隨之燒結情形，也可延緩比表面積之損失，如此將可得到較佳之電容表現。相同情況在經 HMDS 處理之粉體也被預期可能會發生，但由於 HMDS 在表面所形成之含矽物質可能會影響二氧化錫晶粒間之連結，熱處理溫度勢必須要提昇以使其為微結構達到最適化。此也為為何經 HMDS 處理之粉體需要一較高之最適結晶溫度 (800)以達最佳比電容量的原因。當兩經最適化之粉體(U-500 及 H-800)擁大致相同之比表面積和結晶尺寸，但經 HMDS 處理之粉體顯示其較高的電容量。其電容量之改善或許可歸因於較高之煅燒溫度導致較少之晶粒間缺陷。由於有效載子濃度及載子移動率的增加，氧化物的導電率將會因為缺陷密度的降低而增加，相信此一因素在高掃描速率時之電容增加扮演相當大的角色。

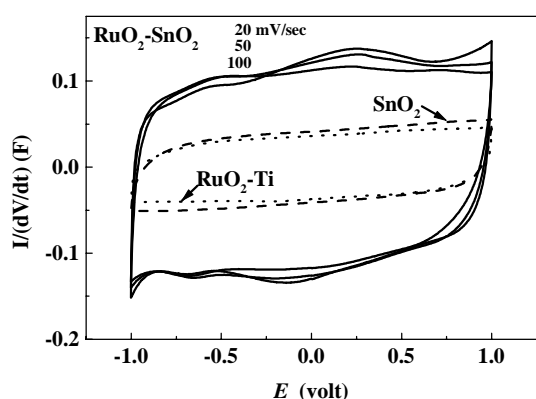
圖三則為電鍍 RuO_2 過程時不同電鍍循環次數之循環伏安圖形。從圖可發現，其電流在前十個循環中並無明顯之變化，而接續的 80 個循環中則幾乎呈現性之增加。由鍛燒溫度之研究顯示，當電極在經 100 以下熱處理並不穩定，且其電容值隨放電速率快速衰減，在數個循環中即出現大於 20%之衰減；而當熱處理溫度大於 200 時，則由於 RuO_2 微結晶之燒結 (sintering) 現象使其電容值大幅減小，同樣的現象已由 Zhang 等人所發現。本研究中，經 150 熱處理後之電極呈現穩定及最佳之電容性質。此外， RuO_2 之負載量對於電極的穩定性有相當重要的影響，當電鍍循環次數大於 60 時，其結果則顯示發生崩解之情形。而本研究中，電化學特性主要是針對經電



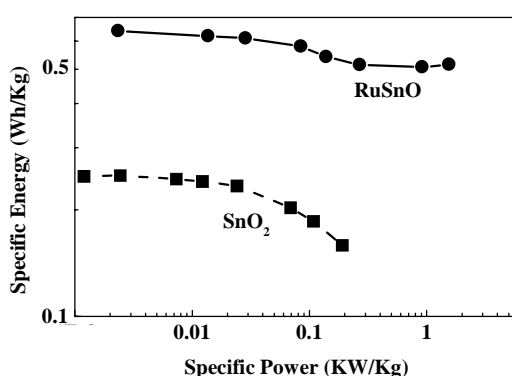
圖三 電鍍過程中不同循環次數之循環伏安圖

鍍 30 個循環的所形成之複合電極作一分析，根據 ICP 分析，其複合電極之 RuO_2 之負載量約為 1.5%。

圖四則為 RuSnO 複合電極經電鍍 30 個循環及 150 熱處理後所得之循環伏安圖形。此一電極幾乎呈現鏡像之理想電容圖形；另外，因 RuO_2 偽電容效應導致電極電容增加之情形亦相當明顯。在 3 mA/cm^2 之定電流充放電測試中，複合電極顯示其總電容值約為 24 F/g 。而在經相同熱處理之空白 SnO_2 電極則僅有 10 F/g 之電容量。如此，藉由扣除 SnO_2 基材之電容貢獻，可推算 RuO_2 之比電容量約為 930 F/g 。



圖四 含 1.5%RuO₂ 並經 150 熱處理之 RuSnO 複合電極之循環伏安圖 (電解液: 1 M H₂SO₄)



圖五 RuSnO 複合電極及空白 SnO₂ 電極之 Ragone 圖

如圖五之 Ragone 圖所示,此一電容器顯示在比功率(specific power)為 2.5×10^{-3} 到 1.5 KW/kg 的範圍內幾乎可提供 0.5 Wh/Kg 之比能量(specific energy)。一循環穩定性之測試顯示,以 $3\text{mA}/\text{cm}^2$ 之充放電電流操作,電容量在前 500 個循環有 5 %之損耗,且在接續的 1000 個循環中僅再增加 2.5 %的損耗。而庫倫效率(Coulombic efficiency),即放電電量和充電電量之比值,在前 1000 個循環中幾乎維持 100 %。其實際操作電壓範圍在 1.03V,其漏電流小於 0.1mA/F。

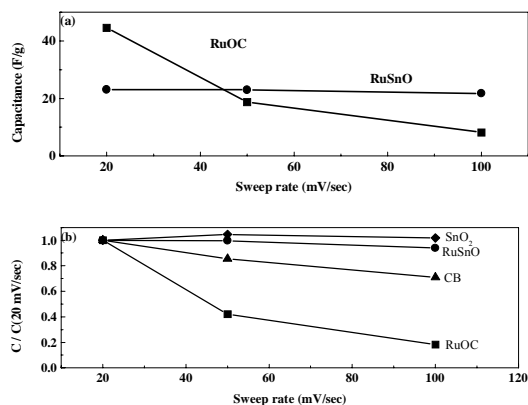
如圖六所示,相關之比對實驗則可從另兩種複合電極進行,其目的在於瞭解不同基材在經過相同 Ru 之處理過程的特性變化。其中, RuOTi 是將 RuO₂ 電鍍在平整之 Ti 箔上,其表現之電容值僅為 RuSnO 的三分之一,且 RuO₂ 部分的比電容量約為 670 F/g。SEM 分析顯示, RuO₂ 在 Ti 箔上形成一緻密層,而不似其在 SnO₂ 基材上是以小於 0.2 μm 之顆粒形式分散其中,此將影響到 RuO₂ 表面偽電容之使用效率。

另一複合電極 RuOC 則採用具高比表面積之碳黑(CB, Vulcan XC72, Cabot Corp., USA)為基材,由於其高表面積之特性致使相同處理過程的 RuO₂ 負載量可達 2.8 %。在 20mV/s 的掃描速率下, RuO₂ 的比電容可達 890 F/g,但其隨著速率的增加而大幅遞減,且在掃描速率大於 50mV/s 的操作條件下,其電極整體之電容將小於 RuSnO 電極。由 BET 分析顯示, CB 的表面積有超過一半為其之微孔洞之貢獻,離子在微孔洞的擴散阻抗將導致電容在高充放電速率下的遞減情形。相信這也是複合電極出現此一效應之主因。另外,數據顯示 RuO₂ 之電鍍過程中將部分孔洞封住,而產生更高之離子阻抗,此也導致電容出現比 CB 基材更快的遞減速率。

以高導電度之中孔洞二氧化錫為基材，並電鍍高度分散之二氧化鈦的電化學電容複合電極已被合成並分析。此一複合電極在 1 M 之硫酸電解液操作可致使 RuO_2 之比電容量高達 930 F/g，其並可在比功率為 1.5 KW/kg 時提供 0.5 Wh/Kg 之比能量。

四、參考文獻

1. B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1539 (1991).



圖六 CV 掃描速率對電容之影響。(a)RuSnO 和 RuOC 複合電極之電容；(b)不同電極之電容比值。C(20mV/s)表示電極在 20mV/s 之電容

2. J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, 142, L6 (1995).
3. J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 2699 (1995).
4. I. R. Raistrick, in *The electrochemistry of semiconductors and electrodes, Processes and Devices*, J. McHardy and F. Ludwig, Editors, 297, Noyes, park Ridge, NJ (1992).
5. J. W. Long, K. E. Swider, C. I. Merzbacher, and D. E. Rolison, *Langmuir*, 15, 780 (1999).
6. N. L. Wu, S. L. Kuo, and M. H. Lee, *J. power sources*, 104, 62 (2002).
7. Y. Sato, K. Yomogida, T. Nanaumi, K. Kobayakawa, Y. Ohsawa, and M. Kawai, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 113 (2000).
8. M. Ramani, B. S. Haran, R. E. White, and B. N. Popov, *J. Electrochem. Soc.*, 148, 374 (2001).
9. Y. Takasu, T. Nakamura, H. Ohkawauchi, and Y. Murakami, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 2601 (1997).
10. Y. Takasu, W. Sugimoto, T. Ohnuma and Y. Murakami, *Proc. 10th Int. Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Deerfield Beach, FL, USA, 4-6 Dec. 2000.
11. N. L. Wu, S. Y. Wang, and I. A. Rusakova, *Science*, 285, 1375 (1999).
12. C. C. Hu and Y. H. Huang, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 2465 (1999).
13. N. L. Wu, C. Y. Han, and S. L. Kuo, *J. power sources*, 109, 418 (2002).
14. S. L. Kuo and N. L. Wu, *Electrochem. Solid St.*, 6, A75 (2003).