

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

氧化鐵超高電容材料表面性質之鑑定與電容性能的提昇

(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC92-2214-E-002-024-

執行期間：92年08月01日至93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

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 93 年 5 月 24 日

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

氧化鐵超高電容材料表面性質之鑑定與電容性能的提昇(1/3)

Research on pseudocapacitance mechanism and performance improvement for magnetite supercapacitor

計畫編號：NSC 92-2214-E-002-024

執行期間：92/08/01~93/07/31

主持人：吳乃立

台灣大學化工系教授

摘要

(關鍵字: 超高電容, 氧化鐵, 偽電容)

經由電鍍的方法所製得的薄膜 Fe_3O_4 電極，因其導電性較佳的原因，在 1 M $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ 下的電容值可達 130 F/g，為了探討 Fe_3O_4 在 $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ 中的偽電容機制，我們結合 CV 和 EQCM 的測試，此方法提供我們瞭解可逆的氧化和還原反應的路徑，在此發現 SO_3^{2-} 離子會吸附在 Fe_3O_4 表面結構的 Fe 原子上，而且在還原的過程中會脫氧轉變成吸附之 S^{2-} 離子；在氧化的過程中， S^{2-} 離子會再變回原本的 SO_3^{2-} 離子。另一方面， Fe_3O_4 表面結構於氧化或還原的過程中，也可能轉換為另一 Fe_2O_3 相，不管是 SO_3^{2-} 離子的反應或是 Fe_3O_4 的相變化均發生在 Fe_3O_4 表面結構上，這結果將使得此偽電容電容器為可逆的反應。

Abstract

(Keywords: Supercapacitor, iron oxide, Pseudocapacitance)

The specific capacitance of thin film magnetite possess 130 F/g in 1 M $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ which is due to higher conductivity and dispersion by electroplating process. In order to explore the pseudocapacitive mechanism of magnetite in $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$, combined use of CV and EQCM offers a route to obtain the reversible oxidation and reduction reaction. We found that SO_3^{2-} ions adsorbed on Fe_3O_4 surface and transformed into adsorbed S^{2-} upon reduction. During the oxidation process, S^{2-} ions returned to SO_3^{2-} ion on Fe_3O_4 .

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[1]。

在本研究中，我們藉由電鍍的方法所製成的 Fe_3O_4 薄膜，在電解液為 $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ 下其穩定的電容值可達 130 F/g，但在其它電解液中其電容值均較

小十倍左右，因此推斷 Fe_3O_4 與 SO_3^{2-} 離子應有牽涉到表面之氧化還原反應，為探討其偽電容的性質，利用電化學石英晶體微量天平 (Electrochemical quartz crystal microbalance, EQCM) 儀器可同步量測在循環伏安下之電極表面重量變化的情形，以及 SO_3^{2-} 離子在 Fe_3O_4 表面結構吸脫附的情形，再配合電化學方程式的推導，進而可以推測其可能的可逆氧化還原反應機制。在此發現 SO_3^{2-} 離子會吸附在 Fe_3O_4 表面結構的 Fe 原子上，而且在還原的過程中會脫氧轉變成吸附之 S^{2-} 離子，在氧化的過程中， S^{2-} 離子會再變回原本的 SO_3^{2-} 離子。另一方面， Fe_3O_4 表面結構於氧化或還原的過程中，也可能轉換為另一 Fe_2O_3 相，不管是 SO_3^{2-} 離子的反應或是 Fe_3O_4 的相變化均發生在 Fe_3O_4 表面結構上，這結果將使得此偽電容電容器為可逆的反應。

二、實驗

以白金片做基材，首先將白金片做前處理：將白金片浸於王水中三十秒，去除表面氧化物後，再以去離子水沖洗乾淨，並烘乾後備用。

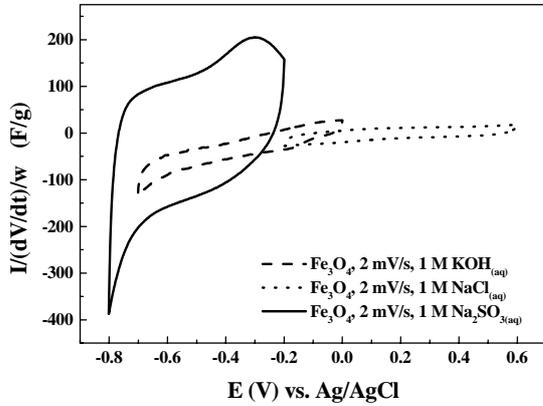
電鍍液的製備：將電鍍液 1M FeCl_2 (50 ml) 和 1.6 M $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (200 ml) 混合，再將此混合液用 5 M NaOH 調整 pH 值至我們欲操作條件 pH = 9.5 下，然後再用 N_2 氣體發泡於混合液 5 分鐘，將其氧氣去除，此時可明顯觀察出，電解液由原來的深黃褐色漸漸變成深藍綠色，而將此溶液之操作溫度為室溫下，將正、負極各分別接上白金片，然後外接一電源供應器以定電流 0.01 或 0.03 A 方式，分別施予所需的電鍍時間後取出，將極片浸於去離子水稍微搖晃，去除因電鍍液吸附在極片表面上鬆散之薄膜，然後再行乾燥即可得之 Fe_3O_4 薄膜電極。

X 光繞射 (XRD) 使用 MacScience/MXP 繞射儀並選用 $\text{Cu K}\alpha$ 輻射；表面型態分析則使用掃描式電子顯微鏡 (SEM, 1350)；電極內 Fe_3O_4 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)。

目前我們所使用的電化學石英晶體微量天平 (EQCM, CHI 440)，所使用三極式之參考電極為 $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{Sat}^-\text{KCl}(\text{aq}))$ ，其電極片為黃金片，所用的基頻為 7.995-MHz，經過 Sauerbrey[2] 方程式換算後得知，吸附或脫附在石英晶體的表面的材料每淨改變 1Hz，其相對應的淨質量改變為 1.34 ng (-1.34 ng/ Hz)。

三、結果與討論

取電鍍環境在定電流 0.01 A 和電鍍時間為 30 分鐘下，所製得的較穩定 Fe_3O_4 薄膜結晶，其導電度較高且電容值可達 130 F/g [3]。另外，分別在 $1 \text{ M KOH}_{(\text{aq})}$ 和 $1 \text{ M NaCl}_{(\text{aq})}$ 電解液中作 CV 的分析，如圖一所示，可知這兩種電解液的電容值均小於在 $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3_{(\text{aq})}$ 中的 $1/10$ 左右，因此 Fe_3O_4 薄膜在 $\text{Na}_2\text{SO}_3_{(\text{aq})}$ 電解液中具有偽電容機制，但在其它電解液則屬於電雙層效應。



圖一 電鍍環境在 0.01 A、30 分鐘下之 Fe_3O_4 薄膜電極，分別在 $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3_{(\text{aq})}$ 、 $1 \text{ M KOH}_{(\text{aq})}$ 和 $1 \text{ M NaCl}_{(\text{aq})}$ 中之循環伏安圖。

將 SO_3^{2-} 離子經反應所生成的離子鎖定在經氧化反應的 SO_4^{2-} (+6 價數) 及還原反應下的 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ 及 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (-2 ~ +3 價數)，並逐一列出 Fe_3O_4 與 SO_3^{2-} 離子所有可能相關的反應或 SO_3^{2-} 離子自身氧化還原的機制。經由所查得的反應電化學還原電位或平衡常數 ($\log K$) 值，再藉由電化學 (Nernst equation, $E = E^\circ - 0.0591/n \cdot \log K$) 與熱力學 (自由能 $G = G^\circ + RT \cdot \ln K$ ，平衡時 $G = 0$ ，可得 Michael Faraday 關係式， $G^\circ = -nFE^\circ$) 的關係，進而推算出反應電位 (E°)，又因為 $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3_{(\text{aq})}$ 的 pH 值經量測後等於 10，所以 $[\text{OH}^-] = 10^{-4} \text{ (M)}$ ，因此其反應電位 (E°) 再作一番修正後，可得知下列 21 個可能之反應方程式。

總電量 Q 乃是電壓的函數，因此我們將它表示為 $Q(V)$ ，而經由循環伏安法 (CV) 計算的公式如下：

$$Q(V) = \int_{V_o}^V i \, dV \quad (\text{式 1})$$

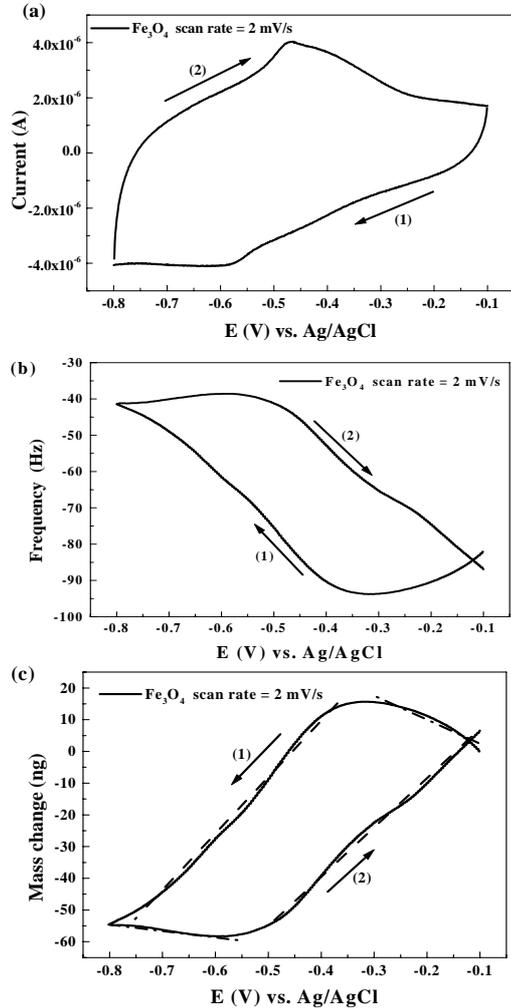
其中， i 為在 CV 圖上之氧化或還原反應電流， s 是在 CV 測量時所設定的掃描速率，而 m 可藉由上述的 $Q(V)$ (式 1) 再經過下列的運算得知：

$$m = \frac{Q(V)}{Fn} \quad (\text{式 2})$$

(式 2) 中之 F 為法拉第常數 $96500 \text{ (Coul/mole)}$ ， n 為電極材料與電解液進行氧化/還原反應的電子轉移數， M 則為氧化或還原反應前後其分子量的變化量。

如圖二(a)和(b)所示，而圖二(a)中的箭頭(1)表示起始掃描方向及所對應圖二(b)的頻率方向(1)，並將頻率的起始值平移至原點的位置，進而將頻率增加的關係換算成重量減少的對應方向(1)，如圖二(c)所示。當 Fe_3O_4 薄膜電極在 $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3_{(\text{aq})}$ 中

進行還原反應時 ($A + e^- \rightarrow A^-$)，積分後的電量值以 $Q(r)$ 表示 (式 1)，所對應的頻率為增加的趨勢，換句話說，電極表面的重量呈減少的趨勢，則其 $m(r)$ 為負值。相反地，當 Fe_3O_4 薄膜電極在 $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3_{(\text{aq})}$ 中進行氧化反應時 ($A^- \rightarrow A + e^-$)，其現象則與為還原反應時相反，電量值以 $Q(o)$ 表示，電極表面的重量是增加的趨勢，其 $m(o)$ 為正值。



圖二 電鍍 Fe_3O_4 薄膜在 $1 \text{ M Na}_2\text{SO}_3_{(\text{aq})}$ 中之 (a) 循環伏安圖，(b) 所對應之電極表面頻率變化的情形，其掃描速率為 2 mV/s ，圖中之 (1) 和 (2) 為掃描之先後順序。

除此之外，因為在進行氧化與還原反應的過程中，在操作電壓的兩個端點附近會出現應答延遲的現象，其頻率變化則出現平緩的趨勢，但當反應發生於氧化還原電位附近時，就會有明顯的頻率變化，如圖二(b)所示。而圖二(c)則是我們取反應發生於氧化還原電位附近的斜率範圍，從(式 2)中之重量變化與電量的斜率 $m/(Q/F) = M/n$ ，進而推得 M/n 的關係，當還原反應其值均為負值，而氧化反應則為正值，這些值均列表一，其值分別為 -10 和 11。

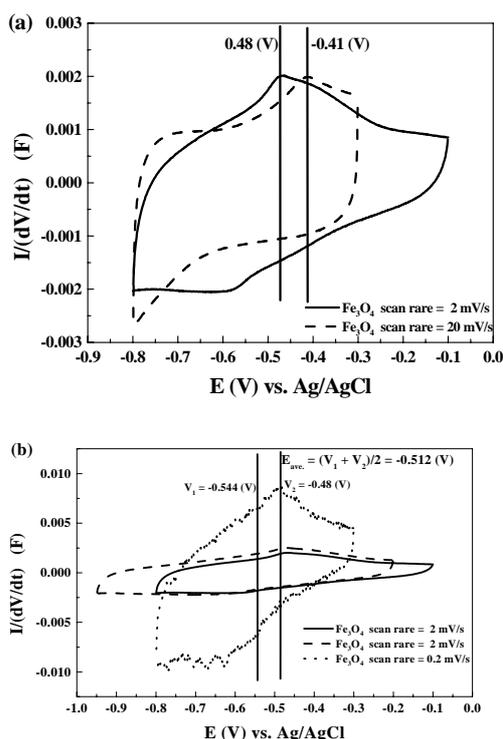
如圖三(a)在掃描速率為 20 mV/s 和 2 mV/s 下，所呈現的電位會有應答延遲的現象；而真正的反應電位，理論上應以較低的掃描速率所表現的反應電位最為接近，圖三(b)當掃描速率在 0.2 mV/s 時，其氧化還原反應之電位 $E_{\text{ave}} = (V_1 + V_2)/2 = -0.512 \text{ (V)}$ ，此反應電位值幾乎與在掃描速率為 2

表一 在不同掃描速率與操作電壓下之各種計算值，其中標號之(r)表示於還原反應部分，(o)表示於氧化反應部分。

掃描速率 (操作電壓)	Q _(r) (Coul.) Q _(o) (Coul.)	m _(r) (ng) m _(o) (ng)	斜率 M/n _(r) 比值 斜率 M/n _(o) 比值
2 mV/s (-0.8~-0.1)	5.27 x 10 ⁻⁴ 4.10 x 10 ⁻⁴	-57.2 47.3	-10 11
20 mV/s (-0.8~-0.3)	6.28 x 10 ⁻⁴ 8.75 x 10 ⁻⁴	-48.3 62.9	-7.4 7
2 mV/s (-0.95~-0.2)	5.47 x 10 ⁻⁴ 5.52 x 10 ⁻⁴	-51.4 44.3	-7.7 9.1

mV/s 下的相同，因此當掃描速率低於 2 mV/s 以下，其氧化還原反應之電位 E_{ave} 是相同的，所以我們則以此定為反應電位 E^0 ，當作推測 Fe_3O_4 薄膜電極在 1 M $Na_2SO_3(aq)$ 其偽電容機制探討的重要根據。

在探討這偽電容的現象前我們應先對 Fe_3O_4 在 1 M $Na_2SO_3(aq)$ 下，其 Fe_3O_4 與 SO_3^{2-} 離子的吸附與脫附的情形有所了解，並需先驗證一番，如此才有助於判斷其氧化或還原反應前後之分子量的變化量 (M)，進而得知斜率 M/n 比值，藉此值可更精確的判斷 M 和電子轉移數的關係，進而推測出其反應機制。利用 EQCM 我們設計了一個實驗來證明 SO_3^{2-} 離子與 Fe_3O_4 的吸附關係，如圖四(a)



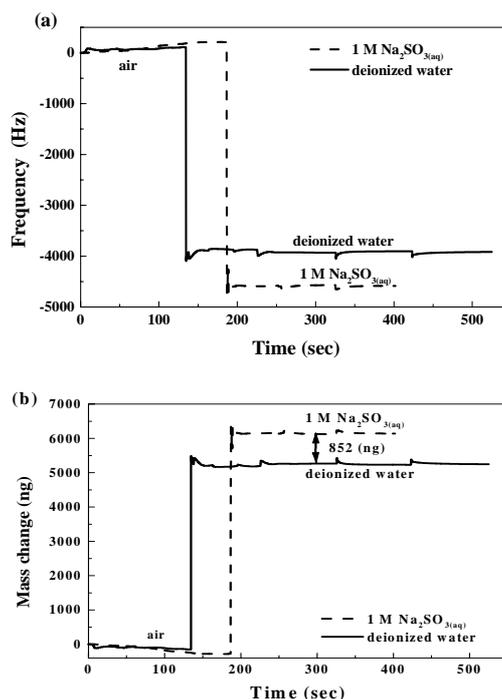
圖三 電鍍 Fe_3O_4 薄膜在 1 M $Na_2SO_3(aq)$ 中，(a)和(b)不同掃描速率與操作電壓下之循環伏安圖。

所示，首先將 Fe_3O_4 薄膜以電鍍方式，電鍍在石英片上之黃金電極，再將它裝入測試單元中。先於空氣中靜置約一百多秒的時間，並同時偵測其頻率的變化，如圖中實線部分的前段部分(130 秒內)所示，除了空氣的擾動所造成的誤差值以外，可知其頻率幾乎為一定值；但在 130 秒時，將準備好之去離子水，先行滴入一滴在薄膜電極表面，並全部覆

蓋整個電極。因為在石英片上之 Fe_3O_4 薄膜黃金電極重量增加，所以頻率瞬間下降，待其頻率達穩定值後，再重複試驗之，其頻率不受體積的影響而會達到一穩定值，此現象則表示無任何離子吸附於 Fe_3O_4 薄膜電極表面；另外，將配置好的 1 M $Na_2SO_3(aq)$ 電解液，以上述的方法逐步滴入電極表面，可知當有 SO_3^{2-} 離子存在時，則電極表面的頻率變化較大，如圖四(b)所示，1 M $Na_2SO_3(aq)$ 電解液比去離子水的重量變化多 852 ng，因此，如果假設 Na^+ 離子並沒有吸附在 Fe_3O_4 表面的現象，則在電極表面所增加的重量則皆來自 SO_3^{2-} 離子吸附在 Fe_3O_4 表面，這個實驗也證實了 SO_3^{2-} 離子會吸附在 Fe_3O_4 表面上。

由以上說明，主要是用來判定 Fe_3O_4 在 1 M $Na_2SO_3(aq)$ 其偽電容的機制。總和來說，有下列三個主要條件，需同時成立：

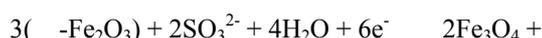
- (1) 利用循環伏安法，可知相對於 $Ag/AgCl(Sat'KCl(aq))$ 其氧化還原反應電位 $E_{ave} = -0.512$ (V)，換算成相對於 NHE 則電位 $E_{ave} = -0.315$ (V)。
- (2) 以 EQCM 方法，當還原反應時其 M/n 比值介於 -7.4 ~ -10 之間，而氧化反應之斜率 M/n 比值介於 7 ~ 11 之間。
- (3) SO_3^{2-} 離子會吸附在 Fe_3O_4 表面上，並進行可逆

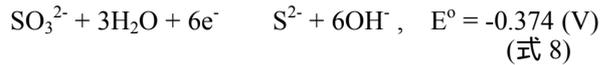
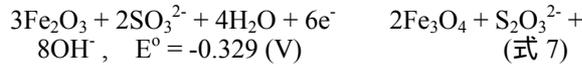
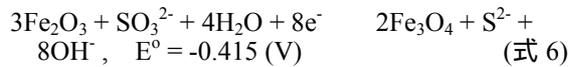
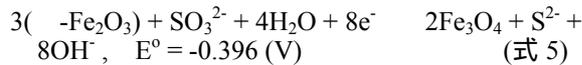
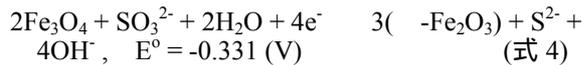
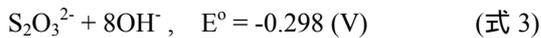


圖四 Fe_3O_4 薄膜表面於空氣中，分別在一定的間隔時間下，依序滴入 1 M $Na_2SO_3(aq)$ 和去離子水數滴後，其(a)頻率的變化情形，(b)所對應之電極表面重量的變化情形。

之氧化還原反應。

首先，從所推導的 21 個可能的氧化還原反應，與條件(1)中的反應電位 $E_{ave} = -0.315$ (V) 進行比對，在此電位附近較為可能的反應，分別為(式 3、4、5、6、7、8 和 9)七個反應如下：





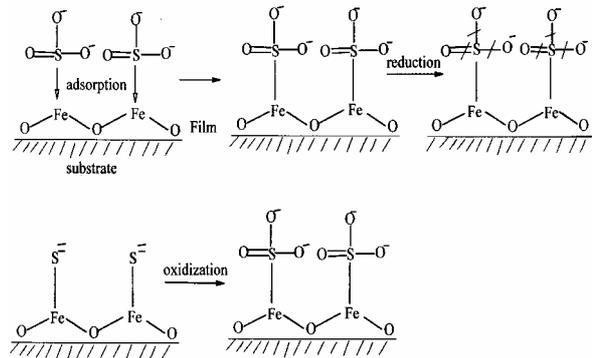
因為 Fe_3O_4 結晶顆粒其表面容易氧化成穩定態的 Fe_2O_3 ，但其氧化的情形僅能發生在 Fe_3O_4 的表面；因 Fe_2O_3 則是不導電的絕緣體，所以當電鍍好的 Fe_3O_4 和 SO_3^{2-} 離子經氧化反應形成的 Fe_2O_3 ，會阻絕內層 Fe_3O_4 的繼續氧化而形成保護層；還原反應回到 Fe_3O_4 ，因此此偽電容也被限制僅能在表面產生氧化還原反應。由(式 4)個反應可知，以此觀點更能解釋出為何 Fe_3O_4 是屬於表面氧化還原反應

表二 每個可能的反應對理論值與實驗值之比對，找出最能成立的反應，表中所標號的(r)表示還原反應，而(o)則表示氧化反應。

第 n 反應	$M_{(r)}$ 理論值 $M_{(o)}$ 理論值	$M_{(r)/n}$ 理論值 $M_{(o)/n}$ 理論值	$M_{(r)/n}$ 實驗值 $M_{(o)/n}$ 實驗值	成立與否
3	16 -16	16/6=2.7 -16/6=-2.7	-7.4~-10 7.0~11	否
4	32 -32	-32/4=-8 32/4=8	-7.4~-10 7.0~11	是
5	-64 64	-64/8=-8 64/8=8	-7.4~-10 7.0~11	是
6	-64 64	-64/8=-8 64/8=8	-7.4~-10 7.0~11	是
7	16 -16	16/6=2.7 -16/6=2.7	-7.4~-10 7.0~11	否
8	-48 48	-48/6=-8 48/6=8	-7.4~-10 7.0~11	是
9	32 -32	32/4=8 -32/4=-8	-7.4~-10 7.0~11	否

的偽電容特性。另外，(式 5)與(式 6)因為 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 Fe_2O_3 假設所指的是同一種結構且在價數上均屬於 +3 價，因此可合併為同一個反應，而此氧化反應則說明，倘若電鍍好的 Fe_3O_4 顆粒表面已經在空氣中被氧化為 Fe_2O_3 ，相同的道理，也是僅能在表面發生反應。綜合以上所說，電鍍好的 Fe_3O_4 無論其表層是否有被氧化成穩定的 Fe_2O_3 ，(式 4)和(式 5)個反應式均可能有偽電容性質。從上述之三個氧化還原反應，不管是哪一個均可看出吸附在 Fe_3O_4 表面的 SO_3^{2-} 離子，其還原的型態一定是 S^{2-} 離子(脫氧，deoxidization)，且也吸附在 Fe_3O_4 表面上。(式 4)或(式 5)反應式均代表著還原反應下之 SO_3^{2-} 離子還原成 S^{2-} 離子，氧化反應下之 S^{2-} 離子氧化成 SO_3^{2-} 離子，而 Fe_3O_4 與 Fe_2O_3 也都同時參與氧化還原的

反應。(式 8)個反應式中，假設 Fe_3O_4 或 Fe_2O_3 均未參與此氧化還原反應，僅 SO_3^{2-} 離子單獨發生氧化還原的反應，如圖五中之機制模型所示。



圖五 在氧化還原反應下，其 SO_3^{2-} 與 S^{2-} 離子吸附在 Fe_3O_4 表面的 Fe 離子的偽電容模型機制。

如上述所說，如果再深入分析，我們將從(式 4、5 和 8)中推斷進一步可能的機制，在此同時，因我們在進行這個實驗時，乃將之控制在缺氧之環境下進行[4]，如果假設電鍍好的 Fe_3O_4 薄膜完全不受氧化的影響，所以在 $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ 電解液下，其 Fe_3O_4 的表面應會反應生成一層很薄的絕緣層 Fe_2O_3 結構相，此時很薄的 Fe_2O_3 相將會限制其 SO_3^{2-} 和 S^{2-} 離子的反應在表面結構上產生氧化還原反應，而不是屬於全面性的反應。除此條件外，再配合實驗值之氧化還原電位 $E^0 = -0.315 \text{ (V)}$ ，最接近(式 4)中的理論氧化還原電位，所以此雙重因素的配合下，我們推斷 Fe_3O_4 應該有參與反應。換句話說， Fe_3O_4 薄膜在電解液 $\text{Na}_2\text{SO}_3(\text{aq})$ 中的偽電容機制，除了 SO_3^{2-} 離子會吸附在 Fe_3O_4 表面之 Fe 原子外，並會發生氧化或還原反應， SO_3^{2-} 離子會脫氧產生 S^{2-} 離子，且同時也吸附在 Fe 原子上；另一方面，在此過程中 Fe_3O_4 也扮演了表面結構的相轉換角色，變成表面絕緣的 Fe_2O_3 相結構，使得反應僅能在表面上進行，因此在 Fe_3O_4 與 SO_3^{2-} 離子兩者雙重產生了表面彼此互相氧化和還原之偽電容機制，並同時發生了四個電子轉移數，如(式 4)所示。

四、參考文獻

1. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitor*, Kluwer Academic /Plenum Publisher, New York (1999).
2. G. Z. Sauerbrey, *Verwendung von Schwingquarz -en zur Wägung dünner Schichten Und zur Mikrowägung*, Z. Phys., **155**, 206 (1959).
3. N. L. Wu, S. Y. Wang, C. Y. Han, D. S. Wu, and L. R. Shiue, *Electrochemical Capacitor of Magnetite in Aqueous electrolytes*, J. Power Sources, 113, 173 (2003).
4. S. Y. Wang and N. L. Wu, *Operating Characteristics of Aqueous Magnetite Electrochemical Capacitors*, J. Appl. Electrochem., **33**, 345 (2003).