

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

碳奈米管及氧化鈦複合超電容電極製備及成長機制之研究 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 97-2221-E-216-001-
執行期間：97年08月01日至98年07月31日
執行單位：中華大學機械工程學系

計畫主持人：林育立

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：潘威仁
博士班研究生-兼任助理人員：黃厚升

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 98 年 10 月 01 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

* 碳奈米管及氧化鈦複合超電容電極製備及成長機制之研究 *

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 97-2221-E-216-001

執行期間：97 年 8 月 1 日至 98 年 7 月 1 日

計畫主持人：林育立

共同主持人：

計畫參與人員：黃厚升、潘威仁

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：中華大學機械工程學系

中 華 民 國 98 年 9 月 30 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

計畫類別：■ 個別型計畫 □ 整合型計畫

計畫編號：NSC 97-2221-E-216-001

執行期間：97 年 8 月 1 日至 98 年 7 月 1 日

題目：碳奈米管及氧化鈦複合超電容電極製備及成長機制之研究

計畫主持人：林育立

計畫參與人員：黃厚升、潘威仁

中文摘要：本研究利用陰極沈積法，進行鈦氧化物/碳奈米管超電容電極的製備。由於陰極沈積法的製程步驟較容易控制，同時也可藉由電位/電流的改變來控制鍍層的結構與性質，因此本研究採用陰極沈積法。本研究另外添加碳奈米管於鍍浴之中，由實驗結果得知添加碳奈米管可以明顯的提升超電容電極的電容量。實驗結果也顯示提供電容量之來源以擬電容為主體，碳奈米管所能提供之電雙層在本次實驗中僅佔非常少之比例；本研究中，最佳的製程參數以添加 0.05wt% 的碳奈米管，沈積 60 分鐘，所測得到電容量 718.8 F/g 為最高。而從結構觀察可以發現，鈦氧化物鍍層是以奈米晶粒夾雜非晶結構為構成之主體，奈米晶粒大小約在 2nm 左右。在沉積時間較短的條件，奈米晶粒以 Ru 及 RuO₂ 為主；隨沉積時間的增長則發現奈米晶粒全部為 RuO₂。

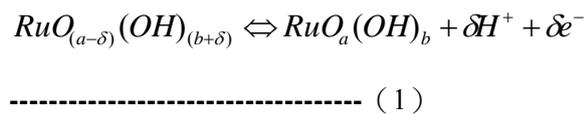
關鍵詞：陰極沈積、碳奈米管、超電容電極、電容量

1. 前言

在現今市場中，能夠提供功率平佈功能的元件以電容器最為普遍。然而，一般電容器所能提供的功率密度有限，無法適用於啟動時需高功率密度的器具。對這些電器而言，若能藉由材料的研究，開發超大容量之電容器，將可有效解決上述問題，同時提供另一種能量儲存模式。超電容除了必須兼顧輕、薄、短、小等優勢條件外。在製程上也必須尋找出新的方法，以取代製造超電容傳統繁瑣的步驟，以增進元件量化的生產速度。超電容，或稱為電化學電容器（Ultracapacitor、Supercapacitor、

Electrochemical Capacitor），是一種性能介於二次電池與傳統電容之間的電能儲存器。超電容與二次電池相比，具有更高的功率密度與更長的充放電循環使用壽命，與傳統電容相比則具有更大的能量密度，此外還具有免維護，高可靠性的優點。且具有高瞬時功率，又不會佔據許多空間。超電容的種類依其工作原理分為：一、電雙層，二、擬電容。電雙層超電容是利用電極與電解液之間的庫侖靜電力造成電荷分離現象進而達到儲存電能之目的。碳-超電容為電雙層型超電容的代表。至於擬電容，不僅具備有電雙層效應，更因表面反應的

電荷轉移而形成的法拉第電流，因而有比電雙層超電容大5~10 倍的電容量。擬電容常使用的材料又可分兩大類：一、金屬氧化物；二、導電高分子薄膜。RuO 為擬電容在金屬氧化物裡的材料的典型範例。含水鈳化物 $RuO_x \cdot (OH)_y$ ， H^+ 離子容易在其體相中傳輸，而含水鈳化物中的 Ru^{4+} 也能起作用，因而可提升電容量。另外，再加上Ru 本身有多組氧化態，可自身進行氧化還原反應 (Redox)，再加上電吸附 / 脫附 (Electro sorption / Desorption) 的可逆反應，因此在含水鈳化合物超電容中水和無定型RuO 是很好的活性物質型態，其電荷的儲存遠大於傳統的電容器與電雙層電容器。化學式(1)可以用來說明 RuO 的氧化還原機構：



其中 $RuO_{(a-\delta)}(OH)_{(b+\delta)}$ 為低氧化態的活性鈳， $RuO_a(OH)_b$ 為高氧化態的活性鈳

此外，碳奈米管有著高比表面積以及高導電性著稱，而碳奈米管本身亦可以提供電雙層電容的效應。所以本次實驗就利用水合鈳氧化物一同混合碳奈米管，取其各自所長，發展出更好的電容電極。文獻中常見的金屬氧化物電極製備方法有下列幾種：熱分解法 (Thermal Decomposition)【1~3】、溶膠-凝膠法 (Sol-Gel Process)【4~6】、循環伏安沈積法 (Cyclic Voltammetric Deposition)【7~9】、陽極氧化法 (Anodizing)【10~12】、陰極沈積法 (Cathodic Deposition)【13~15】、化學氣相沈積 (Chemical Vapor Deposition)【16~18】、濺鍍法 (Sputtering)【19~21】和蒸鍍法 (Vaporization Deposition)【22~24】等方式，不同的方法可以得到不同性質的氧化物電極。

由於陰極沈積法的製程步驟較為容易控制，可以降低所得試片的誤差值同時也可藉由電位/電流的改變來控制鍍層的結構與性質，嘗試著製作出高品質的超電容材料。此外，碳奈米管有著高比表面積以及高導電性著稱，而碳奈米管本身亦可以提供電雙層電容的效應。所以本次實驗就利用水合鈳氧化物一同混合碳奈米管，取其各自所長，發展出更好的電容電極。為了有效的增加元件之表面積與實用性，本研究則將奈米碳管與電鍍技術作結合，期望能藉由碳奈米管的優異特性，有效的將超電容元件各項功能提升至更優質的地位。

2. 實驗步驟

本實驗基材是選用 99.99% 的塊狀純鈳金屬，先行浸泡在丙酮中，藉此以達到去除基材上油脂的目的。將去脂後的鈳金屬基材置於重量百分濃度 5% 的氫氟酸水溶液中 5 分鐘，進行第一階段的粗腐蝕。此階段腐蝕的目的，是為了將鈳金屬先腐蝕出有較大的腐蝕孔洞，形成粗糙的表面。再將粗蝕後的鈳基材置於體積百分濃度 50% 的鹽酸中，且均勻加溫攪拌至 90°C 並且維持 15 分鐘，進行第二階段的細腐蝕。如此一來在鈳金屬表面有更多，更緻密的孔洞，進而使披覆物能在基材表面，有更多的接觸面積，進而產生更強的機械性附著力【25~27】。再將經過腐蝕程序完成的鈳金屬基材，置放於酒精與去離子水和丙酮所混成的溶液中，此步驟的目的是為了降低鈳金屬與空氣接觸的機會。

碳奈米管除了有高比表面積的特性之外，其本身可以亦視為一種良導體。所以在添加碳奈米管後，可以預期鍍液的導電度將會有提升的效用。另外由於碳奈米層有團聚之現象，因此必須將碳奈米管均勻地散佈於電鍍液當中。本研究使用界面活性劑與高功率的超音波震盪兩種方式進行。

接著取氯化鈦加入上述溶液中，並依據所需的量添加不同濃度的碳奈米管，比例各為 0.1wt%，0.05wt%，0.025wt% 以及 0.0125wt%。至於調整鍍液酸鹼度的部分，本實驗則是使用 HCl 與 KOH 的水溶液將其酸鹼度調整至實驗所需。在上述流程完成後，最後再直接加入鹽類 KCl 粉末於該鍍液中。

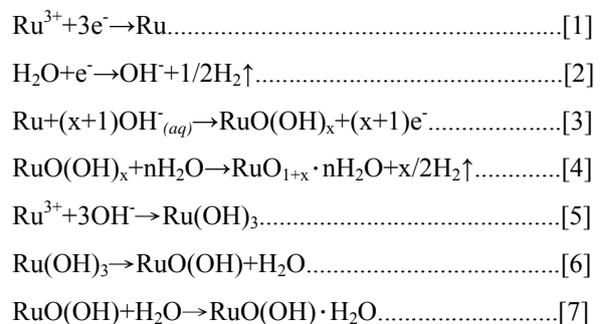
本研究之檢測方式可分為兩個層面，其一為鍍層的特性與結構分析；其二是電化學特性分析。鍍層的特性與結構分析部分主要為利用掃描式電子顯微鏡(SEM)、穿隧式電子顯微鏡(TEM)等儀器來界定該鍍層的微觀特性。而電化學特性分析部分則有電容量計算、極化曲線、波第圖、電容界定及電化學阻抗等。

3. 實驗結果與討論

圖一為添加四種不同的碳奈米管濃度與在不同沈積時間之製程條件下所得之電容量趨勢線，從圖中可以發現，電容量之測量值雖隨著碳奈米管的添加量而有增加的趨勢，但碳奈米管的添加量到達一定限度後其電容量反而有下降的現象。其原因可能為添加的碳奈米管過多，使得沈積的鈦化合物與碳奈米管的合成物質重量過重。在四種不同的添加碳奈米管濃度中又以添加 0.05wt% 碳奈米管沈積時間中 60 分鐘的試片可以得到最高的電容量 718.8 F/g。

圖二至圖六為添加 0.05wt% 碳奈米管，沈積時間分別為 5、10、15、30 及 60 分鐘試片經由 SEM 觀察之結果。從 SEM 觀察可以明顯的發現沈積時間 5 分鐘之試片，鈦化合物就可以均勻的鍍在碳奈米管。SEM 受限於解析度，因此無法獲得顯微結構方面之資訊。因此本次實驗我們又使用穿隧式電子顯微鏡(TEM)來觀察顯微結構。圖七至圖十一依序分別為添加

0.05wt% 碳奈米管，沈積時間分別為 5、10、15、30 及 60 分鐘試片經由 TEM 觀察之結果。從結構觀察可以發現，鈦氧化物鍍層是以奈米晶粒夾雜非晶結構為構成之主體，奈米晶粒大小約在 2nm 左右。在沈積時間較短的條件，奈米晶粒以 Ru 及 RuO₂ 為主；隨沈積時間的增長則發現奈米晶粒全部為 RuO₂。原因可能為本次實驗是利用定電流方式進行。在定電流的條件下，反應電位會隨時間而有所變化，而在每一個反應電位會生成出不同的鍍層物質。而本研究所使用之材料-鈦 (Ru)，在元素週期表中，是有著最多價數種類的原子。其價數可從 0 到 8⁺。由於在製程中鈦元素會不停的發生自身氧化還原反應，所生的 e⁻ 電子相對的也會產生。然而純 Ru 無法生成多組氧化還原對，因為其本身是一種相當穩定的金屬物質。所以本實驗所得到的鍍層結構主要是以 RuO₂ 為主的相關產物，如 RuO_{1+x}·nH₂O。而這兩種物質的生成可以如 [1]~[7] 化學方程式【28】：



在方程式[1]中，可以簡單的說明純 Ru 物質如何生成。而 RuO₂ 相關產物，RuO_{1+x}·nH₂O 則是有兩種不同管道合成。其一，是從方程式 [1] 變化而來，也就是指從純 Ru 開始發展；方程式 [1] 所生成的純 Ru 因取得了方程式 [2] 中從鍍浴中的水的 OH⁻ 部分，因此在方程式 [3] 中可生成 RuO(OH)_x 與 (x+1) 個電子。最後，RuO(OH)_x 再與鍍浴中的水分子 H₂O 化合，生成 RuO_{1+x}·nH₂O 與氫氣。其二，是從 Ru 離子態所合成，如方程式 [5] 所示。本研究所使用

的原料溶解於鍍液後，會生成 Ru^{3+} 並且可以和水中的 OH^- 生成 $Ru(OH)_3$ 。而 $Ru(OH)_3$ 則可以解離成 $RuO(OH)$ 與 H_2O ，如方程式[6] 所示。 $RuO(OH)$ 與 H_2O 再反應就可以得到 $RuO(OH) \cdot H_2O$ ，如方程式[7]所示。這種 RuO_2 的相關產物是一種水合無定型的物質，是一種相當不穩定的水合鈦化合物。也就是這種不穩定的特性，才能擷取到大量的電子，產成電容效應。

另外，從 Butler-Volmer 公式【29】：

$$i = i_0 \cdot A [e^{-\alpha n \eta} - e^{(1-\alpha)n \eta}] \dots \dots \dots [8]$$

其中 i ：電流大小

i_0 ：交換電流密度

A ：作用面積

α ：電荷轉移係數

η ：反應過電位

f ： $F / (RT)$

F ：法拉第常數； R ：氣體常數； T ：絕對溫度

在 i_0 ， α 參數不變下，相較於平面電極（表面積較小）。當作用面積相當大時，要生成相同電流，所需的反應過電位自然減少許多。如此可知交換電流密度與作用面積成反比，所以當作用面積越大該交換電流密度所需越小。而添加碳奈米管以後，鈦化合物可沈積的作用面積變的相當巨大，這也就是為什麼添加碳奈米管以後，可以在短時間之下順利的完成沈積的動作。這部份可以利用極化曲線來做佐證，如圖十三所示。另外，從圖十三的極化曲線亦說明當添加碳奈米管以後，該鍍浴的電阻值會下降。而較低的電阻值，不止可以幫助鈦氧化物的沈積行為，亦將所需的沈積時間縮短。

本實驗另依重點即是要了解鍍層之電容來源是擬電容或電雙層電容的效應。在鑑別電容來源之前，我們必須要取得電極表面所生成

的電流。一般電極若通以一個電流或電壓，其表面會有電荷聚集，而與電解液之間的界面層會有相對的電荷產生。若在負極，電極本身即是帶負電荷，則界面層則帶正電荷，此為電雙層的原理。而更詳細的說法是在靠近電極附近依照電子分佈有許多的層面，就以最靠近電極的層做基礎，分隔其他層面的交界稱做 Helmholtz 或是 Stern 層。最靠近電極表面的 Helmholtz 層稱作 IHP (Inner Helmholtz Plane)，此為電雙層主要的架構所在。從 IHP 層到第二個靠近電極的層面，稱作 OHP (Outer Helmholtz Plane)；其他 OHP 以外的層面統稱為 Diffuse Layer。若 IHP 與電極之間的電流密度為 σ^i ，IHP 到 Diffuse Layer 的電流密度為 σ^d ，溶液的電流密度總和為 σ^S ，那可以得到如方程式[9]之結果：

$$\sigma^S = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M \dots \dots \dots [9]$$

σ^M ：電極表面的電流密度

而電極表面上的電容乃是表示電極作用表面，在一定的電位下相對應的電荷儲存能力。可以定義為一個微小的電位變化所造成的微小電荷密度變化， C_d 為一個定值。而由於本實驗試片表面為一種多孔性的表面，且碳奈米管之間會有所謂的電毛細現象發生，這部分又與電雙層電容效應有所關連。因為電雙層電容就是電極表面的電容效應，其效應概括了表面電荷濃度、表面積、施加的電壓等等。而電荷濃度又與表面電荷特有的毛細現象有關，此種毛細現象則稱做電毛細，如 Jae Hong Lim 等人【30】所提出的電毛細方程式如方程式[10]：

$$-dy = \sigma^M dE + \Gamma_{H^+ (H_2O)} d\mu_{KCl} + \Gamma_{M(H_2O)} d\mu_M \dots \dots [10]$$

Γ ：表面過剩濃度

而從電毛細現象，可以點出電荷會附著在電極表面的型態，其中，氫離子對於表面的濃

度過剩量為：

$$\Gamma H^+_{(H_2O)} = \frac{-1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a_{H_2SO_4}} \right)_{E, \mu M} \dots\dots\dots [11]$$

而氫離子的濃度，我們則可以將其當作表面的電雙層電流。此外，在 C. Arbizzani 等人所發表之論文【31】中所提到，電雙層的電容量乃決定於電位的衰退斜率，所以 $(d\eta/dt)_{t=0}$ ，法拉第電流會通過電極與電解液的界面，可以從方程式[8]轉換成：

$$j(\eta) = j_0 \exp[(\alpha\eta F)/(RT)] \dots\dots\dots [12]$$

j_0 ：交換電流密度

α ：電荷轉移係數。

當交換電流的時間為零時，其電位將會相對的衰退，可得到 $-C(d\eta/dt)=j(\eta)$ ，再與方程式[12]結合，則得到

$$-C(d\eta/dt) = j_0 \exp[(\alpha\eta F)/(RT)] \dots\dots\dots [13]$$

C：電解液與電極界面的電容量。

若將前式整合，C 為固定函數則得到，

$$\eta(t) = a - b \log(t + \tau) \dots\dots\dots [14]$$

τ ：短暫地釋放電壓時間，當 t 遠大於 τ 時候。

$$C = \frac{j(t-0)}{(-d\eta/dt)_{t=0}} \dots\dots\dots [15]$$

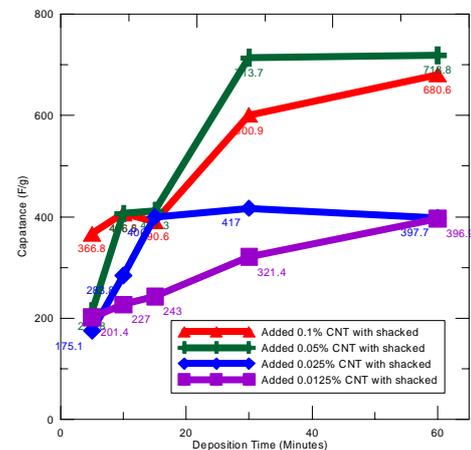
利用以上的原理，將所製作之複合電極通一段時間的電量，藉此將其電極充以飽和的電荷。再確認其電極之電荷飽和以後，利用降電壓方式釋放電極上的電流，其電流會依照電壓的遞減而漸漸降低。而在電壓為零的剎那間，可以偵測到一個殘存瞬間的微小電流，此為電雙層的電荷電流。如以方程式表示則電極總體的電流值 I_{total} 為：

$$I_{total} = I_{frard} + I_{double\ layer} \dots\dots\dots [16]$$

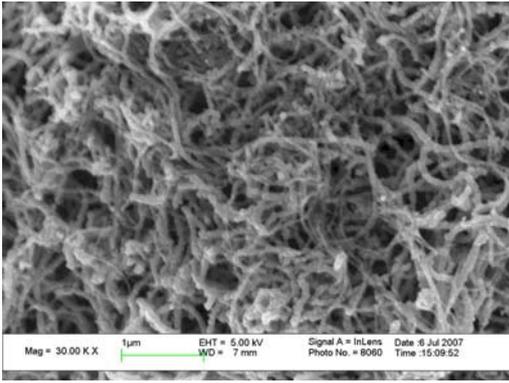
如果 I_{frard} 為 0，則儀器上所顯示的電流值 I_{total} 就是 $I_{double\ layer}$ 。由此則可以得知

$$C_{double\ layer} = I_{double\ layer} \cdot \Delta t / \Delta V \dots\dots\dots [17]$$

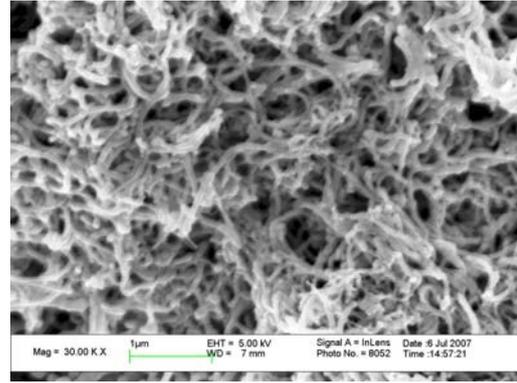
因此在求得電雙層電容量之後，將總電容扣除電雙層電容之後就可以得到擬電容的電容量。圖十四為瞬間斷電的結果，並取得當下的瞬時微弱電流。黑線為實際的線圖，紅線則是該趨勢走向。經過計算以後，可得到的電雙層電容值為每單位面積是 0.31754 mF。因為這部份的數據並非與鈦化物內部有所相關，所以是利用單位面積來做基準而非以重量當基準。如此可知，電雙層效應就本研究而言是相當的微弱，可以說所有的電容值都是來自於水合鈦化物所生成的擬電容。



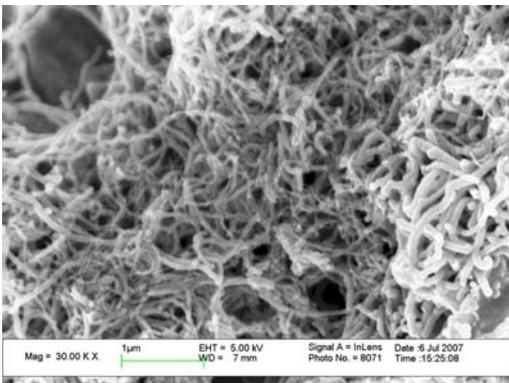
圖一 各個濃度與不同時間所呈現的實際電容量曲線圖



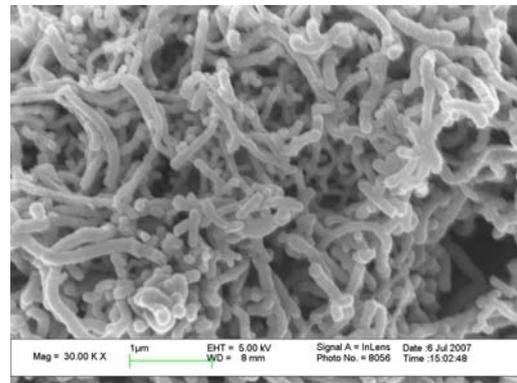
圖二 添加 0.05wt%碳奈米管沈積時間 5 分鐘後之鍍層結構。



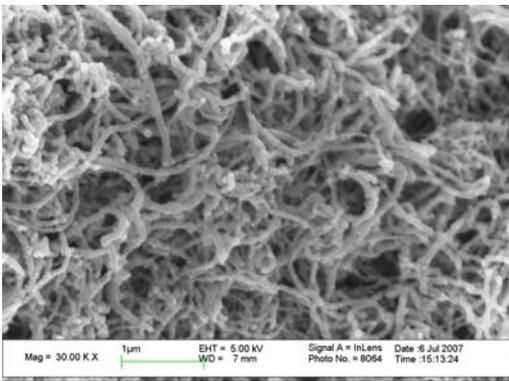
圖五 添加 0.05wt%碳奈米管沈積時間 30 分鐘後之鍍層結構。



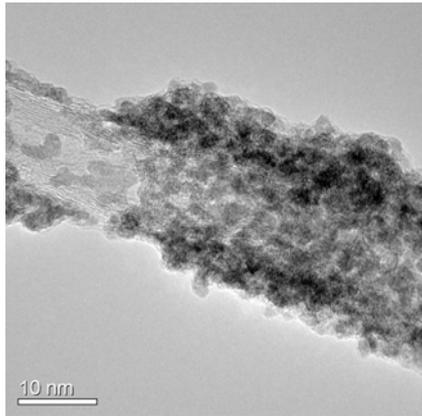
圖三 添加 0.05wt%碳奈米管沈積時間 10 分鐘後之鍍層結構。



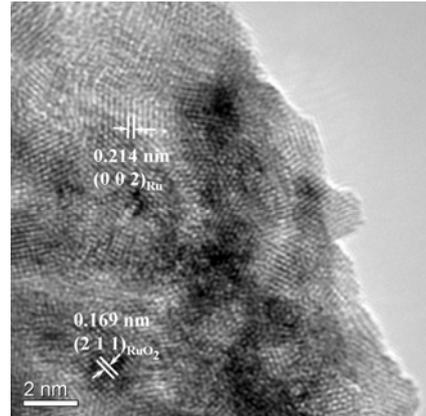
圖六 添加 0.05wt%碳奈米管沈積時間 60 分鐘後之鍍層結構。



圖四 添加 0.05wt%碳奈米管沈積時間 15 分鐘後之鍍層結構。

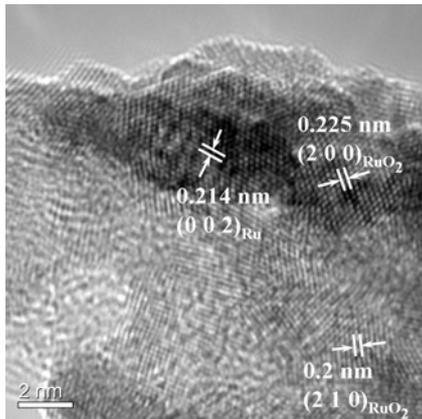


(a)



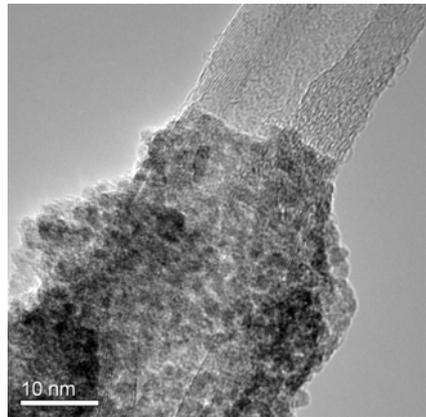
(b)

圖八 添加 0.05wt%碳奈米管，沈積時間 10 分鐘後之鍍層結構圖。(a)為較低倍率下之結構觀察，(b) 為(a)圖之放大。

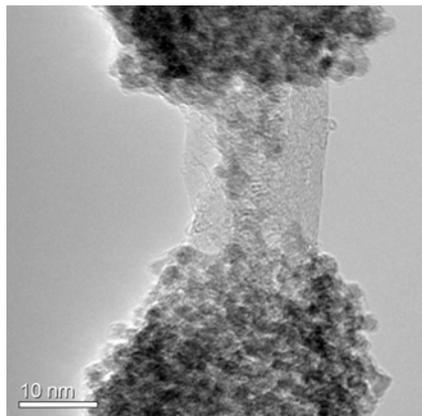


(b)

圖七 添加 0.05wt%碳奈米管，沈積時間 5 分鐘後之鍍層結構圖。(a)為較低倍率下之結構觀察，(b) 為(a)圖之放大。

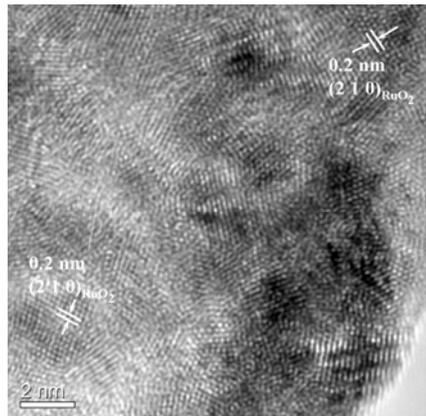


(a)



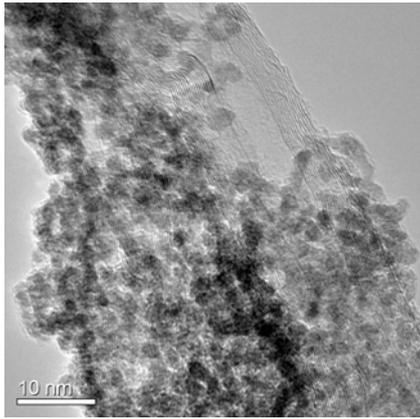
(a)

圖八 添加 0.05wt%碳奈米管，沈積時間 10 分鐘後之鍍層結構圖。(a)為較低倍率下之結構觀察，

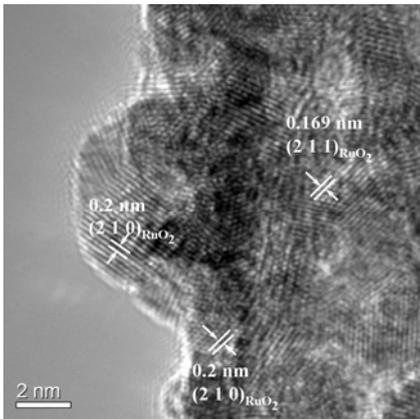


(b)

圖九 添加 0.05wt%碳奈米管，沈積時間 15 分鐘後之鍍層結構圖。(a)為較低倍率下之結構觀察，(b) 為(a)圖之放大。

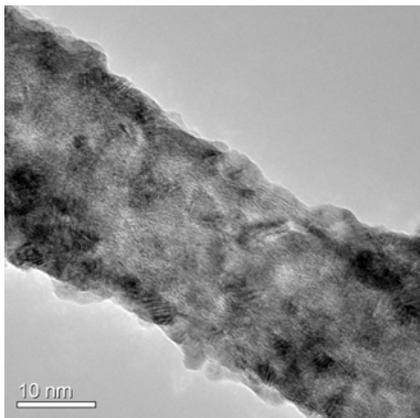


(a)



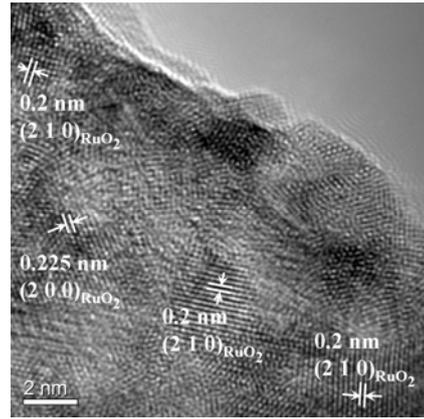
(b)

圖十 添加 0.05wt%碳奈米管，沈積時間 30 分鐘後之鍍層結構圖。(a)為較低倍率下之結構觀察，(b) 為(a)圖之放大。



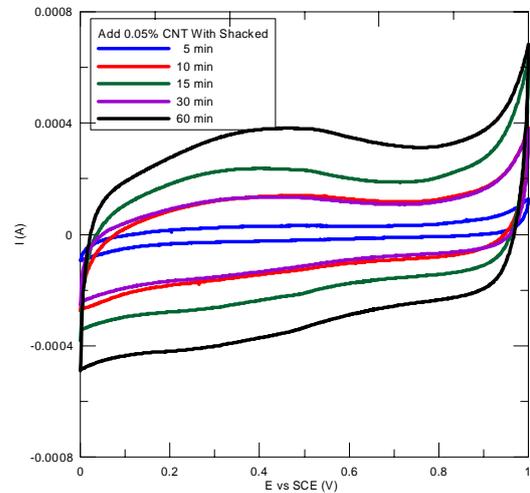
(a)

圖十一 添加 0.05wt%碳奈米管，沈積時間 60 分鐘後之鍍層結構圖。(a)為較低倍率下之結構觀察，

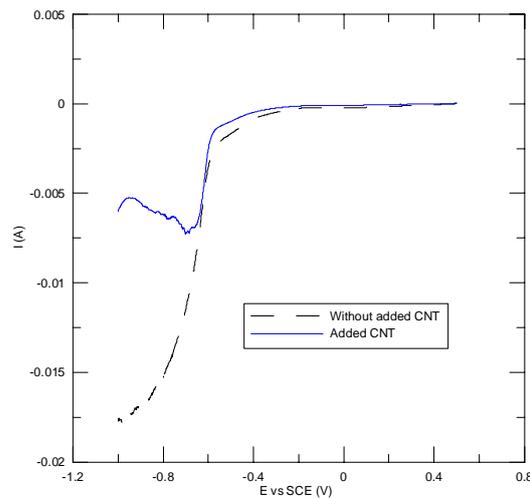


(b)

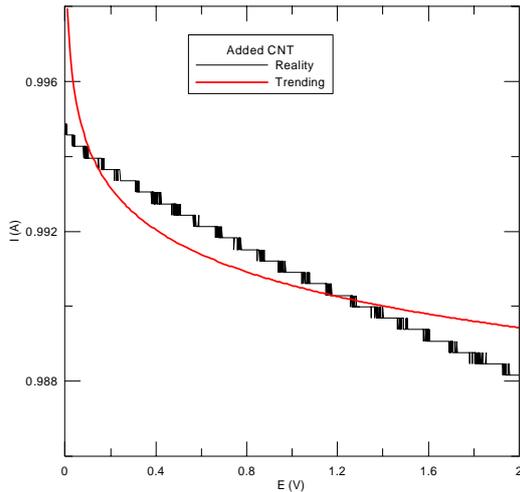
圖十一 添加 0.05wt%碳奈米管，沈積時間 60 分鐘後之鍍層結構圖。(b) 為(a)圖之放大。



圖十二 添加 0.05wt%碳奈米管於各個不同時間所呈現的實際電容曲線圖



圖十三 鍍浴添加碳奈米管0.05wt%與無添加碳奈米管之極化曲線比較圖。



圖十四 電雙層電容曲線圖，黑色為實際曲線，紅色為趨勢線

4. 結論

1. 添加 CNT 於鍍浴之中，可以明顯的提升電容量。而電容量的來源是因為鈎化物的多組氧化還原對，進而生成大量的電子，而最有效用的鈎化物結構是水合不定型。
2. 添加碳奈米管以後，電容量的提升是因為有更多的環境可以提供沈積水合鈎化物，並非電雙層電容。
3. 本研究中，最佳化的參數為添加 0.05wt% 的碳奈米管，並且沈積 60 分鐘，可得到 718.8 F/g。

5. 參考文獻

1. **Amorphous Ruthenium-Chromium Oxides for Electrochemical Capacitors.** T. U. Jeong and A. Manthiram. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3 (5) 205-208 (2000).
2. **Material and Electrochemical Characterization of Tetrapropylammonium Manganese Oxide Thin Films as Novel Electrode Materials for Electrochemical Capacitors.** Suk-Fun Chin, Suh-Cem Pang, and Marc A. Anderson. *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (4) A379-A384 (2002).
3. **Annealing Effects on the Physicochemical Characteristics of Hydrous Ruthenium and Ruthenium-Iridium Oxides for Electrochemical Supercapacitors.** Chi-Chang Hu, Yao-Huang Huang, Kwang-Huei Chang. *Journal of Power Sources* 108 (2002) 117-127.
4. **Electrochemical Properties of Ruthenised Electrodes in the Oxide Layer Region.** V. Horvat-Radošević, K. Kvastek, M. Vuković, D. Čukman. *Journal of Electrochemical Chemistry* 482 (2000) 188-201.
5. **Ruthenium Oxide Thin Film Electrodes for Supercapacitors.** II -Hwan Kim and Kwang-Bum Kim. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (5) A62-A64 (2001).
6. **Conducting Polymer with Metal Oxide for Electrochemical Capacitor Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) RuOx Electrode.** Jong-in Hong In-Hyeong Yeo and Woon-kie Paik. *Journal of The Electrochemical Society* 148 (2) A156-A163 (2001).
7. 循環伏安法製備含水鈎氧化物於電化學電容器之應用 黃耀煌，胡啟章。國立中正大學化學工程研究所 87 年碩士論文。
8. 循環伏安及電鍍法製備鈎電極在電化學電容器的應用 江鴻儒，胡啟章。國立中正大學化學工程研究所 89 年碩士論文。
9. **Effects of Preparation Variables on the Deposition Rate and Physicochemical Properties of Hydrous Ruthenium Oxide for Electrochemical Capacitors.**

- Chi-Chang Hu, Yao-Huang Huang.
Electrochemical Acta 46 (2001)
3431-3444.
10. 含水氧化錳電極之製備與擬電容特性研究 張仍奎, 蔡文達
(NSC-90-2216-E-006-070)。2002 年材料年會 PE-17。
 11. **Ruthenium Oxide Films for Selective Coatings.** Ulises Morales-Ortiz, Alejandro Avila-García, and V. Hugo Lara C. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 832-840.
 12. **Ru Oxide Supercapacitors with High Loadings and High Power and Energy Densities.** Xiaorong Liu, and Peter G. Pickup. *Journal of Power Sources* 176 (2008) 410–416.
 13. **Composite Supercapacitor Containing Tin Oxide and Electroplated Ruthenium Oxide,** Shin-Liang Kuo and Nae-Lih Wu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6 (5) A85-A87 (2003).
 14. **Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Electrodeposited Ruthenium,** Marijan Vuković and Dunja Čukman, *Journal of Electrochemical Chemistry*.
 15. **Carbon Nanotubes with a Triangular Cross-section, Fabricated Using Anodic Porous Alumina as the Template.,** T. Yanagishita, M. Sasaki, K. Nishio and H. Masuda, *Advance Materials*. 16, pp. 429-432, 2004.
 16. **Supercapacitor Performance of Hydrous Ruthenium Oxide Electrodes Prepared by Electrophoretic Deposition.** Jong H. Jang, Akiko Kato, Kenji Machida, and Katsuhiko Naoi, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2) A321-A328 (2006).
 17. **Solid State Supercapacitor Materials: Layered Structures of Yttria-Stabilized Zirconia Sandwiched Between Platinum/ Yttria-Stabilized Zirconia Composites.** M. G. H. M. Hendriks, M. J. G. W. van Zyl, J. E. ten Elshof, and H. Verweij. *Journal of Applied Physics*, Volume 90, Number 10, 15 November 2001.
 18. **Design of Oxide Electrodes with Large Surface Area.** Y. Takasu, Y. Murakami. *Electrochemical Acta* 45 (2000) 4135-4141.
 19. **Pt-Ru Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes as Methanol Fuel Cell Catalysts.** Liang Li and Yangchuan Xing. *Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111, 2803-2808.
 20. **Pt-Ru Supported on Double-Walled Carbon Nanotubes as High-Performance Anode Catalysts for Direct Methanol Fuel Cells.** Wenzhen Li, Xin Wang, Zhongwei Chen, Mahesh Waje, and Yushan Yan. *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110, 15353-15358.
 21. **Ru Oxide Supercapacitors with High Loadings and High Power and Energy Densities.** Xiaorong Liu, Peter G. Pickup. *Journal of Power Sources* 176 (2008) 410-416.
 22. **Sintered $\text{Mo}_x\text{S}_y(\text{CO})_n$ and $\text{Mo}_x(\text{CO})_n$: Application in Oxygen Reduction Reaction, Hydrogen Evolution and Supercapacitors.** P.J. Sebastian, Ana Lilia Ocampo, and J. Moreira. *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001)

- 139-143.
23. **Supercapacitors Using Carbon Nanotubes Films by Electrophoretic Deposition.** Chunsheng Du, Ning Pan. *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1487-1494.
 24. **Supercapacitors Using Carbon Nanotubes Films by Electrophoretic Deposition.** Chunsheng Du and Ning Pan. *Journal of Power Sources* 160 (2006) 1487-1494.
 25. **Materials Properties Handbook-Titanium Alloys.** ASM-INTERNATIONAL. *The Materials Information Society*, p130, p163, p259, p489.
 26. **Titanium a Technical Guide, Second Edition.** Matthew J. Donachie, Jr. ASM-INTERNATIONAL. *The Materials Information Society*, Chapter 8.
 27. **Effects of Nb and Zr Alloying Additions on the Activation Behavior of Ti in Hydrochloric Acid.** S. Y. Yu, C. W. Brodrick, M. P. Ryan, and J. R. Scully. *Journal of The Electrochemical Society* 146 (12) 4429-4438 (1999).
 28. **Thin Film Supercapacitors Using a Sputtered RuO₂ Electrode.** Jae Hong Lim, Doo Jin Choi, Han-Ki Kim, Won Il Cho, and Young Soo Yoon. *Journal of The Electrochemical Society* 148 (3) A275-A278 (2001).
 29. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications, Second Edition.** Allen J. Bard and Larry R. Faulkner. *John Wiley and Sons, INC.*
 30. **Thin Film Supercapacitors Using a Sputtered RuO₂ Electrode.** Jae Hong Lim, Doo Jin Choi, Han-Ki Kim, Won Il Cho, and Young Soo Yoon. *Journal of The Electrochemical Society* 148 (3) A275-A278 (2001).
 31. **Characterization by Impedance Spectroscopy of a Polymer-Based Supercapacitor.** C. Arbizzani, M. Mastragostino and L. Meneghello. *Department of Chemistry "G. Ciamician", Electrochemical Acta, Vol 40, No. 132 14, pp. 2223 2228 1995.*

6. 自評

本計畫執行成果豐碩，不僅達成原有之目標且有超前，本計畫之成果也已投稿國內期刊論文一篇及國外一篇及參加研討會發表三篇論文。