

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

利用先進鍍膜技術以製造新一代超高容量儲能元件之開發
及其特性探討

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC93-2212-E-216-009-

執行期間：93年08月01日至94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：蔡宗憲, 郭俊宏

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 94 年 9 月 7 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫成果報告

「利用先進鍍膜技術以製造新一代超高容量儲能元件之開發 及其特性探討」

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 93-2212-E-216-009

執行期間： 93 年 8 月 1 日至 94 年 7 月 31 日

計畫主持人：林育立

共同主持人：

計畫參與人員：蔡宗憲、郭俊宏

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 94 年 9 月 7 日

利用先進鍍膜技術以製造新一代超高容量儲能元件之開發 及其特性探討

計畫編號：NSC 93-2212-E-216-009

執行期間： 93 年 8 月 1 日至 94 年 7 月 31 日

計畫主持人：林育立

摘要

本研究利用陰極沈積法將含水鈦化合物沈積在鈦基材上，利用循環伏安法探討鍍層的電容特性，SEM 觀察鍍層形貌，以及利用 XRD 分析鍍層之晶體架構。並探討鍍層在不同陽極氧化條件下之電容特性。

結果顯示，陰極沈積法比其它方法更快速有效地製作含水鈦化合物鍍層，此鍍層之電容量可達 428F/g (或 0.323F/cm²)。鍍層經不同條件陽極氧化處理後，其電容量均下降。

關鍵字：含水鈦化合物，陰極沈積法，陽極氧化。

Summary

Hydrous ruthenium oxide was deposited on Ti substrate utilizing cathodic deposition method. The electric capacity characteristics of the deposits were examined by cyclic voltammetry. The surface morphology of coatings was examined by SEM and XRD analysis. Effects of electric capacity and structure upon heat treatment and anodizing on coating were also observed.

A coating layer of hydrous ruthenium oxides produced through cathodic deposition was found to be faster and effectively than any other methods. The coating layer made by cathodic deposition in this study maximum electric capacity i.e. 428F/g (0.323F/cm²). However, the electric capacity was found decreased when coating layer was anodizing.

Key word: supercapacitor, hydrous ruthenium oxides, cathodic deposition, cyclic voltammetric, heat treatment, anodizing.

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 [1]。

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[2]。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 [3, 4]。RuO₂ 為擬電容在金屬氧化物裡的材料的典型範例。

含水鈦化物 RuO₂·xH₂O，H⁺ 離子容易在其體相中傳輸，而含水鈦化物中的 Ru⁴⁺ 也能起作用，從而大大提升電容量。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，因此在含水鈦化合物超電容中水和無定型 RuO₂ 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 RuO₂ 的氧化還原機構 [3]：



其中，RuO_{a-δ}(OH)_{b+δ} 為低氧化態的活性鈦，
RuO_a(OH)_b 為高氧化態的活性鈦。

2. 金屬化合物電極的製備方法

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)、溶膠-凝膠法 (Sol-Gel Process)、循環伏安沈積法 (Cyclic Voltammetric Deposition)、陽極氧化法 (Anodizing)、陰極沈積法 (Cathodic Deposition)、化學氣相沈積 (Chemical Vapor Deposition)、濺鍍法 (Sputtering) 和蒸鍍法 (Vaporization Deposition) 等方式，不同的方法可以得到不同性質的氧化物電極 [5]。

本研究選擇陰極沈積法來製備鈦氧化物。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。

3. 實驗方法與步驟

3.1 基材前處理

選用 99.99% 的鈦塊，先用丙酮去脂，再用重量百分濃度 5% 的氫氟酸 (HF) 水溶液中進行第一階段的粗腐蝕，5 分鐘。再將粗蝕後的鈦基材置

於體積百分濃度 50% 的鹽酸 (HCl, Merck) 中，加溫至 90°C 且均勻攪拌維持 15 分鐘，進行第二階段的細腐蝕。此便在鈦金屬表面獲得更多，更緻密的孔洞，進而使鍍層能在基材表面，具有更多的接觸面積，產生更強的附着力。

3.2 鈦化物陰極沈積

將測重後的鈦基材接於電源供應器之陰極，以白金板作為相對陽極，裝置圖如圖 1 所示，電極置入含 RuCl₃ 的酸性鍍浴中，施以固定的電流通電 1~2 小時，依照所需調整實驗條件。

運用恆電位儀，以循環伏安掃描法來檢測所得電極之電容量。測試裝置如圖 2 所示，為典型三極式電化學分析槽。參考電極 (Reference Electrode, R.E) 選用甘汞電極 Hg/Hg₂Cl₂ (Saturated Calomel Electrode, S.C.E)，對應電極 (Counter Electrode, C.E) 為白金板，工作電極 (Working Electrode, W.E) 則為有鍍鈦化物鍍層的鈦金屬，電解質為 0.5M 的硫酸水溶液，電位掃描範圍在 0V~1V 之間，掃描速度 25mV/sec。完成後將基材低溫(40°C)吹乾，避免溫度過高而使鍍層發生變化，也避免因為含有水分而測重失準，再用精密電子微量天平測電鍍後的重量，並分別計算單位重量與單位面積之電容量。

3.3 鈦化物陽極處理

陽極氧化程序是將鍍好之試片置於陽極，以定電流方式，電流密度大小設定為 5, 10, 15 毫安培 (mA/cm²)，通電 5 分鐘後，進行各式分析。

陽極處理所得之電極，同樣以 CV 法檢視其電容量之變化，並以 SEM 及 XRD，觀察表面型態及結構之變化。

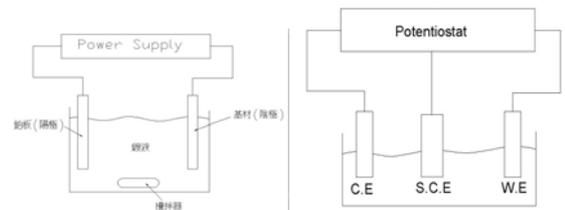


圖 1、電鍍過程示意圖

圖 2、C.V 掃描示意圖

3.4 鈦化物的沈積與電容量計算

在一定時間內，藉由固定電流完成超電容的

沈積製作。在沈積的過程中，可以清楚的觀察到鈦化合物會漸漸附著於基材上（此時基材會從原本的銀灰色轉變成黑色的表面如圖 3 所示），代表在其表面有鍍上一層物質。接著清洗乾淨後，便可以進行鈦化合物的電容特性測量與觀測。

理論上而言，對一電容器進行 CV 掃瞄，所得到的圖形會是一個矩形的封閉曲線，如圖 4 所示，矩形的一半面積便是所得的電容量大小。方程式(2)定義，電容為在某一個電壓範圍內，所能儲存的電量(其中 C 代表電容，單位法拉、 Q 代表電量，單位為庫倫，而 V 則是施加的電壓，單位為伏特)。

$$C = \frac{Q}{V} \text{----- (2)}$$

然而實際上，實際鈦化合物電容器，在掃描過程中，電極上的鈦化合物進行著氧化還原反應，因而會得到是一種不規則逆 S 形的封閉曲線，如圖 5 所示。將曲線下面積積分就可得到電量，如此便可以計算電容大小。若對方程式(2)的分子與分母分別對時間作微分，則可延伸出電流對掃描速度的關係式(3)，取圖 5 中較平緩之電流部分為 i 值除以其掃描速度，此時所得的 C 即是電容量。方程式(2)對 t 做積分可得：

$$C = \frac{dQ/dt}{dV/dt} = \frac{i}{v} \text{ (} i \text{ 為電流), (} v \text{ 為掃描速度)--(3)}$$



圖 3、鈦化合物附著於基材上

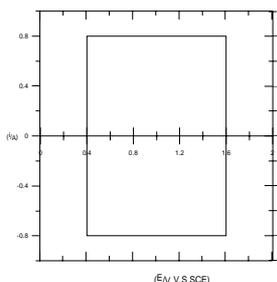


圖 4、理論狀態 CV 圖

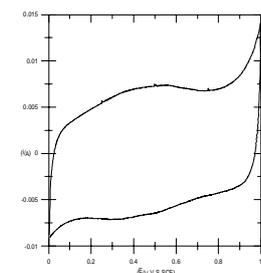


圖 5、實際狀態 CV 圖

4. 結果與討論

4.1 沈積條件對電容量的影響

控制電流密度是電鍍製程中最常用的方法，在電流密度較大時，可以快速得到沈積物，得到大量的沈積物。但是，快速沈積會導致鈦化合物的結構鬆散，附著性較差、容易脫落。一旦電流密度過大時，鍍液中的氯離子反而會被還原成氯氣，會造成鍍液快速消耗。因此，在 1cm^2 的電極上把電流密度控制在 $10\sim 15\text{ mA/cm}^2$ 較為恰當。

4.1.1 添加劑的影響

本研究曾嘗試以甲醇、乙醇、乙二醇、丙醇等添加劑。以提高水的分解電位，促進含水鈦化合物的析鍍。但經實驗發現僅有乙醇有顯著的改善，其他的醇類並無增進效能。

圖 6 顯示，添加乙醇後電容量明顯大於沒有添加者，從 0.1068 F/cm^2 增加至 0.2384 F/cm^2 ，單位面積的電容量增加 1 倍；單位重量的電容量，從 255 F/g 增加至 428 F/g ，重量從 0.418mg 增加至 0.557mg 。電容量增加的原因，推測如下：1.是乙醇加入後，電鍍的有效電流增加，促使氧化物沉積增加，換言之，未加入乙醇的鍍浴鍍出之成分可能有一大部分為鈦金屬。2.製作出電鍍物後，剛開始的表面可能太過緊密，空孔太小，而導致電解液無法透過，乙醇的加入，使鍍層結構呈多孔性，增加鈦化合物的利用率。

經陽極氧化處理後，鍍層重量略為改變，顯示可能有部分化合物進一步被氧化，而其 CV 圖如圖 7 所示，單位面積電容量沒有明顯增加。檢視含乙醇鍍浴所得的電極，經陽極氧化後，因氧原子加入降低了單位質量之電容量 ($428\text{ F/g} \rightarrow 381\text{ F/g}$)，因此上述兩種推測，以後者較為合理。但陽極氧化處理後之 CV 曲線變得較為方正，較接近理論之電容行為。

添加界面活性劑為最常用來控制沉積物多寡的方式。在本實驗中使用界面活性劑 Triton X-100，觀察其對於鈦化合物電極的影響。Triton X-100 具潤濕性有利於鍍層的附著，比較電極 C (鍍液中含有界面活性劑) 上的鈦化合物重量 0.926mg 明顯多於電極 D (鍍液中未含界面活性劑) 0.55mg ，界面活性劑的確有助於化合物的沉積，然而其單位面積上的電容量卻未隨著增加比

例增加，只有 $343 F/g$ (如圖 8 所示)。顯示電極 C 上的鈦化合物形成的鍍層過於緊密，因此利用率偏低。陽極氧化對其電容量的改變影響有限(如圖 9 所示)。

4.1.2 pH 值的影響

pH 值的控制，對於鍍浴管理而言是另一項重要的因素， $RuCl_3$ 溶液必須保持在酸性，一旦 pH 大於 1.5 時，在鍍液中會出現黑色之懸浮顆粒，且電鍍上基材的鈦化合物沉積物偏低。最好將鍍液的 pH 控制為 1.5 以下。以下比較鍍液在 pH=1.0 及 pH=1.5 時，鈦化合物電極的電容量變化。發現在相同的沉積電流與時間下 pH=1.0 時， $1 cm^2$ 的電極上沉積了 $0.510mg$ 鈦化合物；而在 pH=1.5 時沉積量則是 $0.782mg$ 。單位面積電容量分別為 $0.0844 F/cm^2$ 比 $0.2612 F/cm^2$ 。顯示 pH=1.5 時可以產生較多的鈦化合物，而可利用率也比較高(如圖 10 所示)。

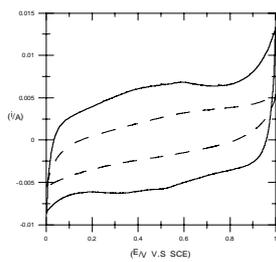


圖 6、添加酒精與否之 CV 曲線，(實線為添加 虛線無添加)

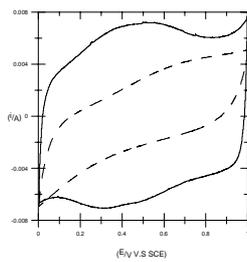


圖 7、添加酒精與否 陽極氧化 CV 曲線 (實線為添加後，虛線 為無添加)

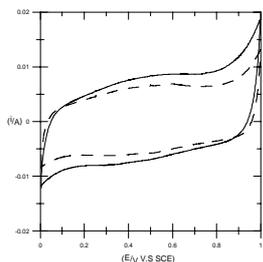


圖 8、添加界面活性劑 與否的 CV 曲線 (實線為添加後， 為無添加)

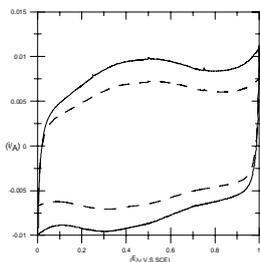


圖 9、添加界面活性 與否的陽極氧化 CV 曲線(實線為添加後， 虛線為無添加)

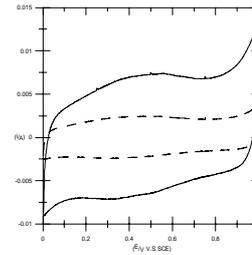


圖 10 pH 值大小的 CV 曲線實線 (實線為 pH:1.5，虛線為 pH:1.0)

4.2 陽極處理對電容量的影響

張仍奎[6]等曾利用陽極氧化製作較為穩定的電化學電容器。在鈦化合物後處理上，嘗試以陽極氧化來進行改進研究。

從實驗結果顯示出：在 $5 mA/cm^2$ 陽極氧化的電容量，單位面積的電容量從 $0.2095 F/cm^2$ 降至 $0.15 F/cm^2$ (下降 28%)；單位重量的電容量則是從 $390.85 F/g$ 減至 $390.625 F/g$ (下降 0.05%)；因為在處理前鍍層重量 $0.536 mg$ 、處理後 $0.384 mg$ ，質量銳減，故在單位重量的下降比例不像單位面積來的多(如圖 11、12 所示)。而陽極氧化 $10 mA/cm^2$ 後的電容量，單位面積的電容量從 $0.184 F/cm^2$ 降至 $0.1352 F/cm^2$ (下降 26%)；單位重量的電容量則是從一直維持在 $353 F/g$ 沒有減少(如圖 11、12 所示)。陽極氧化 $15 mA/cm^2$ 後的電容量，單位面積的電容量從 $0.1628 F/cm^2$ 降至 $0.12 F/cm^2$ (下降 26%)；單位重量的電容量則是從 $367.49 F/g$ 減至 $345.821 F/g$ ，下降 (5%) (如圖 11、12 所示)。

從 SEM 的觀察，發現經過陽極處理後的鍍層表面均有裂縫的產生。電流值越大，其表面的裂紋也越明顯，但是電容行為卻都有著相近的行為(如圖 13~16 所示)。

綜合陽極氧化，結果顯示，陽極氧化會有趨向理論電容行為之趨勢，有如適當的熱處理一般。然而，熱處理必須在適當的加溫處理，才可以發揮作用。相形之下，含水鈦化合物只需小單位的電流密度進行陽極氧化，即可以理論電容行為。經過陽極處理後的含水鈦化合物，因其鍍層脫落故質量會明顯地減輕，相形之下，單位重量所呈現的電容量減少的百分比相當稀少，甚至在

10 mA/cm² 下沒有改變。故陽極氧化具有增加鈦化合物的使用率的作用，因而達到輕量化的目的。在陽極處理含水鈦化合物 CV 掃描趨勢曲線圖中可知(如圖 17 所示)，陽極處理未必一定需要大電流，小電流一樣可以有其功效。

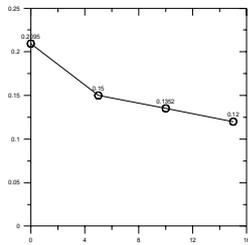


圖 11、陽極處理後單位面積電容量走勢

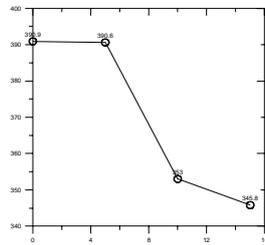


圖 12、陽極處理後單位重量電容量走勢

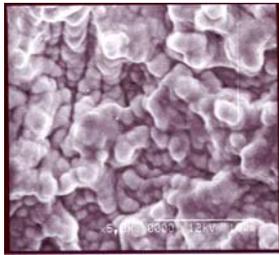


圖 13、原始試片之表面結構

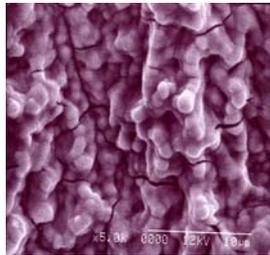


圖 14、陽極處理 5 mA/cm² 後之表面結構

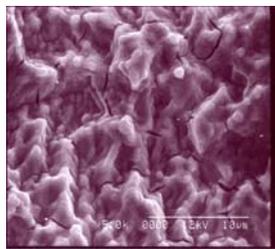


圖 15、陽極處理 10 mA/cm² 後之表面結構

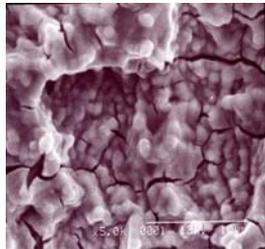


圖 16、陽極處理 15 mA/cm² 後之表面結構

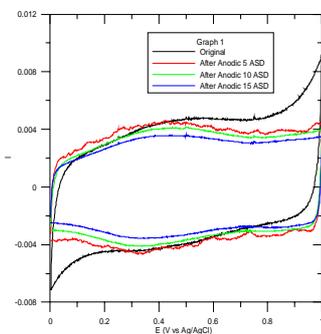


圖 17、RuO₂·xH₂O 陽極處理後 CV 趨勢曲線

4.3 XRD 檢測

分別取原始試片、陽極氧化 5 mA/cm² 後試片

作 XRD 檢測。結果(圖 18 所示)原始試片並未生成 RuO₂，而在熱處理 200°C 後之試片才發現有 RuO₂ 的存在。原始試片及陽極氧化後之試片其 RuO₂ 呈現之狀態為鍍非晶態(amorphous)(圖 19 中，2θ= 35 可得到丘陵狀訊號，在 2θ= 35 與 41 附近也出現有強烈的波峰值，其原因可能因為鍍層的裂開而測到晶相結構的金屬 Ti 基材，所以會有顯著的晶相結構的特徵。

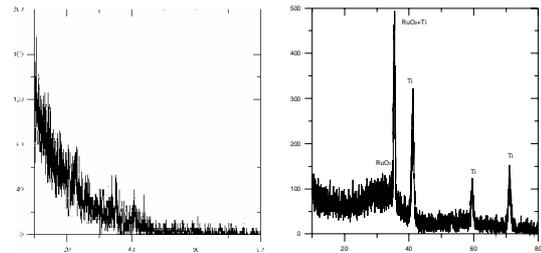


圖 18、原始試片的 XRD 圖 19、陽極氧化 5 mA/cm² 後的 XRD

4.4 充放電檢測

充放電檢測是為了模擬電極材料，製作成電容器後所必須進行的檢測。因為製作出的電極，必須要經過真正循環性的充放電，才可以作為電容器材料。利用定電流模式，在電流為 0.0001A、時間各為 2500s、最大電壓為 1V、最小電壓為 0V，測試後 3.3 節中公式(3)來計算其電容量，再與未經過充放電試片的電容量相比。

實驗結果得知在 5 mA/cm² 陽極氧化條件下具有提高電容量最大效應，所以分別取原始的試片、5 mA/cm² 陽極氧化，來進行測試與討論。

原始試片，在起始第一圈充放過程中，充入 0.61 F/cm²、才釋放出 0.24 F/cm²；在第二至第四圈充進去的電容量則在 0.24~0.23 F/cm² 之間，放的電容量則在 0.23~0.24 F/cm² (如圖 20 所示)。而第一圈與第二至第四圈所需的充電量會相差如此之多，是因為剛開始的電極本身為飽和、半飽和狀態，故必須先行消耗本身電容量，其後的充放電測試才較為準確，往後的測試標準也是如此。圖 21 為將其繼續將其作充放電測試 100 圈後之結果，其充入電容量為 0.22 F/cm²，釋放出 0.25 F/cm²；圖 22 所示，是電極 100 圈後所呈現的 CV 圖形，電容量為 0.185 F/cm²。

在陽極氧化後之試片，以 5 mA/cm² 氧化後作測試，其充入電容量為 0.213~0.226 F/cm² 左右，

而釋放出 $0.241 \sim 0.245 F/cm^2$ (如圖 23 所示)。圖 24 為將其作充放電 $5 mA/cm^2$ 測試 100 圈後之結果，其所需充入的電容量為 $0.22 F/cm^2$ ，釋放出 $0.22 F/cm^2$ 。而圖 25，則是第 1、50、100 圈的 CV 曲線變化，電容量從 $0.192 F/cm^2$ 升高變化到 $0.204 F/cm^2$ ，且 CV 曲線與熱處理的相比，其形狀更為方正更像理論的電容模式。

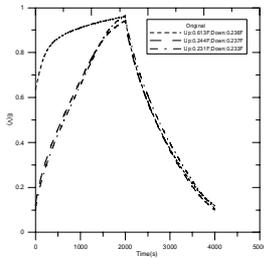


圖 20、原始試片起始之充放電曲線

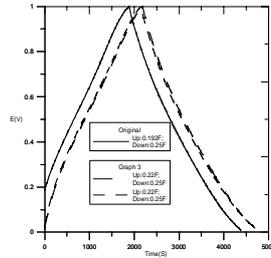


圖 21、原始試片充放電 100 次後之曲線

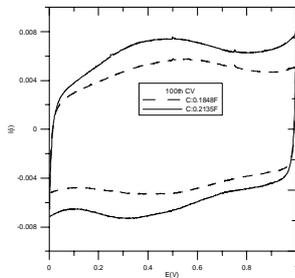


圖 22、原始試片充放 100 圈前後的 CV 曲線 (實線為充放前，虛線為充放後)

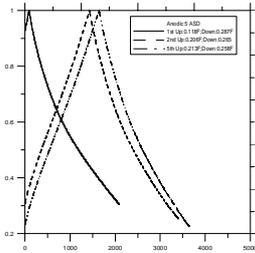


圖 23、陽極氧化 $5 mA/cm^2$ 試片首五圈之充放電曲線

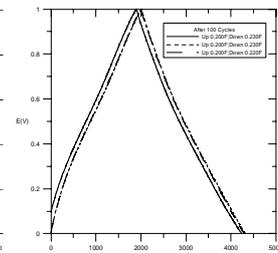


圖 24、陽極氧化 $5 mA/cm^2$ 試片充放電 100 次後之曲線

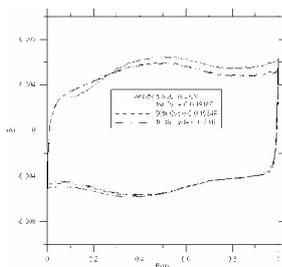


圖 25、陽極氧化 $5 mA/cm^2$ 充放 100 次後的 CV 曲線

5 結論

- (一) 利用陰極沈積法析鍍得到含水鈦化合物，可以成功地快速鍍在 Ti 基材上面。
- (二) 陰極沈積所得氧化鈦鍍層電極的電容量最高為 $428 F/g$ (或 $0.3252 F/cm^2$)。
- (三) 陽極氧化的過程中，單位面積電容量從 $0.2095 F/cm^2$ 降至 $0.15 F/cm^2$ ，降低了 28%；單位重量電容量則是從 $390.85 F/g$ 降至 $390.625 F/g$ ，下降 0.05%。此種方式比熱處理來的省時、方便。
- (四) 電極經過陽極氧化處理後，電容量雖然沒有剛沈積出來時大，但是電容型態卻是較吻合於理論電容。

6.感謝

本項研究感謝國科會(NSC 93-2212-E 216-009)提供資助才得以完成。

7.參考文獻

1. 超高容量電容及電池混合店員模組之應用，陳元杰，廖秋峰。工業材料雜誌 178 期 p100~106，90 年 10 月。
2. Electrochemical Capacitors Utilizing Low Surface Area Carbon Fiber. Stephen M. Lipka. *IEEE AES Systems Magazine*, July 1997.
3. 鈦氧化物超高電容材料特性簡介，黃孟娟，張榮錡，工業材料雜誌 182 期 p120~128，91 年 2 月。
4. The Specific Influence of Hydrogen Ions on Poly (Pyrrole) Potentionmetry. Agata Michalska, Krzysztof Maksymiuk. *Electrochimical Acta* 44 (1999) 2125-2129.
5. 超高電容器製程技術簡介，高志勇，陳耿陽，吳富其，江萬爵，賴志坤。工業材料雜誌 166 期 p113~119，89 年 10 月。
6. 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。

8.自評

本計畫執行成果豐碩，不僅達成原有之目標且有超前，本計畫之成果也以投稿國內期刊論文二篇及國外一篇及參加研討會發表二篇論文。