

東海大學化學研究所

碩士學位論文

利用氧化還原添加劑硫酸氧釩來增進氧化釩/石
墨烯複合電極的穩定性與電容表現

**Enhancing the Stability and Capacitance of
Vanadium Oxide / Graphene Composite
Electrode by Using Redox Additive of VOSO_4**

研究生：王艾茵

指導教授：林宗吾博士

中華民國 106 年 11 月

中文摘要

本研究以水熱合成法合成出金屬鈮氧化物和碳的複合材料並應用於電化學超級電容器之電極材料。氧化鈮/碳複合材可作為超級電容器的正極材料，電極操作電壓範圍為 0-1V，在 1 mA/cm² 電流密度下具有 400 mF/cm² 以上的面積電容，但其在 KCl 水溶液中，循環穩定性不佳，故在電解液中添加氧化還原添加劑 VOSO₄，並藉由緩衝溶液控制溶液中的酸鹼值，在循環穩定測試同時電沉積使其維持電極之穩定性之餘同時增加電容整體表現，在經過實驗測試後我們得到在 0.5M KCl 水性電解液中加入 0.5g VOSO₄ 添加劑並結合 0.25M Glycine 緩衝溶液，pH 值等於 2.60 時有相對最佳表現，其不僅能有效維持電極之穩定性，同時改善電容整體表現，並能有效控制電沉積上電極之重量，同時也因溶液內部離子濃度增加，使離子傳導更加快速，進而降低整體電阻，使電極整體表現相較於在單純 KCl 水溶液都有明顯的成長。另外為了檢驗氧化鈮/碳複合材電極及氧化還原添加劑 VOSO₄ 在全電池裝置的電容性能，以氧化鈮/碳複合材作為正極電極，還原氧化石墨烯作為負極材料，將兩電極組成非對稱式超級電容器，所製備的裝置操作電壓範圍為 0~1.6 V，在 0.25 A/g 下有 44.8 F/g 的比電容值。其在功率密度 952.68W/kg 時，可提供最大電能量密度 22.17Wh/kg。此外，該裝置在 1 A/g 下進行恆電流充放電測試 4000 次後仍可維持初始電容量的 95.8%。

關鍵詞：超級電容器、鈮氧化物、硫酸氧鈮

Abstract

In this study, the composites consisting of vanadium metal oxide and three dimensional graphene ($\text{VO}_x\text{-3DG}$) were synthesized using the hydrothermal method and the as-synthesized composites were used as the electrode materials for supercapacitors. $\text{VO}_x\text{-3DG}$ can be used as a cathode material for supercapacitors and shows the specific capacitance of 400 mF/cm^2 at 1 mA/cm^2 current density in 0.5M KCl electrolyte, with a poor cycling stability. Therefore, electrochemical properties have been examined by using redox additive VOSO_4 (0.5 g) in 0.5M KCl at a controlled pH (2.60) using Glycine buffer (0.25M) to maintain the stability of electrode with electrodeposition. Thus, redox additive VOSO_4 has improved the overall performance of the capacitor by controlling the effective electrode weight and ion conduction more quickly. In that way, the overall resistance has been reduced and the overall performance of the electrode increased as compared to pure KCl solution. To examine the capacitive performance of the composite electrode in a full-cell configuration, an asymmetric supercapacitor device is fabricated by using the $\text{VO}_x\text{-3DG}$ composite as the cathode and reduce graphene oxide as the anode. The asymmetric supercapacitor device has been operated reversibly from 0 to 1.6V , and a high specific capacitance of 44.8 F/g at 0.25 A/g has been observed. It delivers a maximum energy density of 22.17 Wh/kg at a power density of 952.68 W/kg . Furthermore, the asymmetric supercapacitor retains 95.8% of its initial capacitance after a consecutive 4000 cycles of galvanostatic charge-discharge at a current density of 1 A/g .

Keywords : Supercapacitors, Vanadium oxide, Vanadium sulfate

總目錄

東海大學化學研究所

中文摘要	I
Abstract	II
總目錄	III
圖目錄	VII
表目錄	X
誌謝	XI
第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	3
2-1 電容器簡介	3
2-2 超級電容器簡介	7
2-2-1 電雙層電容	8
2-2-2 擬電容	9
2-3 超級電容器電極材料	10
2-3-1 含碳材料	10
2-3-2 金屬氧化物	13
2-3-3 金屬氧化物複合材	15
2-3-4 高分子材料	16
2-4 過渡金屬鈮氧化物及其複合材作為超級電容器之電極	17
2-4-1 電極合成及其應用	18
2-5 超級電容器電解液之氧化還原添加劑	23
2-6 非對稱超級電容器	30

2-7 研究動機.....	32
第三章 實驗方法與步驟	33
3-1 電極製備方法	33
3-1-1 電極製備流程.....	33
3-1-2 電極基材之選擇與製備.....	34
3-1-3 水熱法合成氧化鈮奈米線石墨烯.....	35
3-2 電極材料分析.....	36
3-2-1 材料鑑定分析.....	36
3-2-2 拉曼光譜分析.....	37
3-2-3 表面形貌與結構分析.....	38
3-2-4 X 光光電子能譜儀.....	39
3-2-5 紫外/可見光吸收光譜分析.....	39
3-3 電極之電化學性質.....	40
3-3-1 電化學檢測裝置.....	40
3-3-2 電解液配製.....	41
3-3-3 循環伏安曲線量測.....	42
3-3-4 計時電位曲線量測.....	42
3-4 電化學電容器之電容計算.....	43
3-4-1 計時電位法.....	44
3-4-2 循環伏安法.....	44
3-5 電化學電容器之功率能量密度值計算.....	45
3-6 交流阻抗分析.....	45
3-7 超級電容器組成.....	46
3-7-1 非對稱式超級電容器.....	46
3-7-2 兩極電荷平衡計算.....	47

3-8 藥品資訊.....	48
第四章 結果與討論	49
4-1 氧化釩三維石墨烯電極.....	49
4-1-1 材料鑑定	49
4-1-2 結構鑑定	51
4-1-3 電極循環伏安曲線分析	52
4-1-4 電極恆電流充放電曲線.....	53
4-1-5 電化學穩定性.....	54
4-2 使用 VO_2 電沉積 VO 於 3DG	56
4-3 利用 VO_2 作為助電解液改善 VO/3DG 的電極表現.....	58
4-4 電沉積後材料、結構鑑定	60
4-4-1 材料鑑定	60
4-4-2 結構鑑定	62
4-5 影響電沉積之參數設定.....	63
4-5-1 VO_2 濃度變化對電容與穩定表現的影響.....	63
4-5-1-1 電沉積 100 圈後形貌鑑定.....	69
4-5-1-2 pH 值變化對電容與穩定表現的影響.....	71
4-5-1-2-1 電沉積 100 圈後形貌鑑定.....	77
4-5-2 電解液內緩衝溶液濃度影響.....	79
4-5-3 電化學循環穩定性測試.....	82
4-5-4 交流阻抗分析	84
4-5-5 小結	86
4-6 非對稱式超級電容器.....	87
4-6-1 負極材料.....	87
4-6-2 全電池循環伏安曲線分析.....	88

4-6-3 全電池恆電流充放電曲線與電化學穩定性.....	89
4-6-4 經長時間恆電流充放電後形貌鑑定.....	92
4-6-5 結語.....	92
第五章 結論與未來工作	93
第六章 參考文獻	94



圖目錄

圖 2-1 靜電電容、電解電容和電雙層電容儲電原理示意圖。.....	4
圖 2-2 各種儲能原件之能量儲存與轉換功率的示意圖。.....	5
圖 2-3 電雙層電容之充放電原理及結構示意圖。.....	8
圖 2-4 擬電容器運作機制示意圖。.....	9
圖 2-5 還原氧化石墨烯之表面形貌、結構影像圖及電化學循環伏安圖。.....	12
圖 2-6 氧化鈦($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ NTs)之表面形貌、結構影像圖及電化學循環伏安圖。.....	14
圖 2-7 陽極沉積法生成氧化鈦之循環伏安曲線圖形。.....	19
圖 2-8 淬火法合成氧化鈦之循環伏安圖形及電容、循環穩定表現圖形。.....	20
圖 2-9 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Carbon}$ 複合材 SEM 圖。.....	21
圖 2-10 在電解液中添加氧化還原添加劑之電化學循環伏安圖、充放電圖及交流阻抗圖形。.....	27
圖 2-11 水溶液中($\text{pH} < 4$)鈦物質電位 vs. pH 關係圖。.....	28
圖 2-12 25mM VO_2^+ 溶液以 5mV s^{-1} 測量的 LSV 曲線。.....	29
圖 2-13 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3//\text{AC}$ 非對稱式超級電容器電化學圖譜。.....	31
圖 3-1 氧化鈦石墨烯電極製備流程圖。.....	33
圖 3-2 三維石墨烯生長之裝置示意圖。.....	35
圖 3-3 電化學裝置三電極系統測量之示意圖。.....	40
圖 4-1 氧化鈦三維石墨烯組成鑑定圖。.....	49
圖 4-2 氧化鈦三維石墨烯複合材 XPS 圖譜。.....	50
圖 4-3 氧化鈦三維石墨烯形貌及結構影像圖。.....	51
圖 4-4 氧化鈦三維石墨烯電極於 0.5M KCl 水溶液中循環伏安曲線圖型。.....	52

圖 4-5 氧化鈮三維石墨烯電極於 0.5M KCl 水溶液中恆電流充放電曲線圖，其充放電電位區間為 0~1V。	53
圖 4-6 氧化鈮石墨烯電極 1000 圈充放電循環穩定性維持率。	55
圖 4-7 3DG 電沉積空白測試。	56
圖 4-8 電沉積合成氧化鈮之循環穩定性維持率圖形。	57
圖 4-9 氧化鈮石墨烯電極在添加 VO_2 後其電化學測試圖形。	58
圖 4-10 氧化鈮石墨烯電極在添加 VO_2 之氯化鉀水溶液中進行電化學循環穩定性測試圖形。	59
圖 4-11 電沉積後氧化鈮三維石墨烯組成鑑定圖。	60
圖 4-12 電沉積後氧化鈮三維石墨烯複合材 XPS 圖譜。	61
圖 4-13 氧化鈮三維石墨烯電沉積後形貌鑑定。	62
圖 4-14 溶液在相同的 pH 值(pH=2.60)但溶液中 VO_2 濃度不同所得結果分析圖。	67
圖 4-15 在經過 100 圈恆電流充放電後溶液在相同 pH 值(pH=2.60)但溶液中 VO_2 濃度不同，溶液電容佔總電容的百分比圖。	68
圖 4-16 溶液 pH 值(pH=2.60)固定，但不同 VO_2 濃度(0.0123、0.0245、0.0368、0.0491M)在進行恆電流充放電 100 圈測試後 SEM 影像圖。	70
圖 4-17 在溶液中 VO_2 濃度相同(0.50g，0.0245M)但溶液 pH 值不同的形況下所得結果分析圖。	75
圖 4-18 在溶液中 VO_2 濃度相同(0.50g，0.0245M)但溶液 pH 值不同的形況下，溶液電容佔總電容的百分比圖。	76
圖 4-19 VO_2 濃度(0.0245M)固定，但不同溶液 pH 值(pH=1.80、2.20、2.60、3.00)在進行恆電流充放電 100 圈測試後 SEM 影像圖。	78
圖 4-20 在不同緩衝溶液濃度、不同條件下所得結果比較圖。在溶液 pH 值(pH=2.60)固定，但不同 VO_2 濃度下進行測試。	80

圖 4-21 比較各條件在不同濃度的緩衝溶液下經過 100 圈恆電流充放電循環穩定性測試後其恆電流充放電圖形。.....	81
圖 4-22 在不同條件下經 500 圈恆電流充放電循環穩定性測試後圖形。.....	83
圖 4-23 氧化鈮石墨烯在不同溶液下的交流阻抗圖。.....	85
圖 4-24 非對稱超級電容器負極材料還原氧化石墨烯在 0.5M KCl 水溶液之電化學測試圖形。.....	87
圖 4-25 非對稱超級電容器電化學循環伏安圖。.....	88
圖 4-26 非對稱超級電容器電化學圖譜。.....	90
圖 4-27 全電池裝置在經過 4000 次恆電流充放電測試後正極氧化鈮三維石墨烯形貌鑑定。.....	92



表目錄

表 2-1 各式儲能元件之特性表。.....	6
表 2-2 在電解液中加入不同的氧化還原添加劑其應用表現。.....	25
表 3-1 水熱法合成金屬氧化物使用之藥品及用量。.....	35
表 3-2 配置電解液使用之藥品及用量。.....	41
表 3-3 實驗所使用的藥品之廠牌及規格。.....	48
表 4-1 在 0.5M KCl + 0.25g(0.0123M) VOSO ₄ pH=2.60 下所得各項數據。.....	64
表 4-2 在 0.5M KCl + 0.50g(0.0245M) VOSO ₄ pH=2.60 下所得各項數據。.....	64
表 4-3 在 0.5M KCl + 0.75g(0.0368M) VOSO ₄ pH=2.60 下所得各項數據。.....	65
表 4-4 在 0.5M KCl + 1.00g(0.0491M) VOSO ₄ pH=2.60 下所得各項數據。.....	65
表 4-5 在 0.5M KCl + 0.50g VOSO ₄ pH=1.80 下所得各項數據。.....	72
表 4-6 在 0.5M KCl + 0.50g VOSO ₄ pH=2.20 下所得各項數據。.....	72
表 4-7 在 0.5M KCl + 0.50g VOSO ₄ pH=2.60 下所得各項數據。.....	73
表 4-8 在 0.5M KCl + 0.50g VOSO ₄ pH=3.00 下所得各項數據。.....	73
表 4-9 氧化釩三維石墨烯在不同溶液下的等校電路之各參數。.....	85
表 4-10 非對稱式超級電容器(氧化釩石墨烯電極//還原氧化石墨烯)在不同溶 液、不同電流密度經由恆電流充放電圖型所測得之電容值。.....	91

誌謝

兩年多的碩士研究生活終於在此畫下句點，兩年多的時光，說長不長，說短不短，首先我要謝謝我的指導教授林宗吾老師，在這兩年多的碩士生活裡，老師不僅在研究上培養我們獨立思考及解決問題的能力，更常常關心我們的日常生活，正所謂一日為師終生為父，我想老師真的當之無愧；也謝謝我的口試委員莊旻傑老師及林正裕老師，謝謝兩位老師抽空蒞臨指導，讓我碩士論文更加完善；另外我還要感謝賴英煌老師，謝謝老師在我實驗遇到瓶頸時，給了我很多有用的建議及鼓勵。

謝謝在實驗室一起奮鬥的夥伴，閔謙學長以及從大學到研究所六年多的同窗鴻齊、俊哲，這段時間裡，有歡笑、有淚水、有午夜苦中作樂消夜火鍋臥替的時光、也有看到黎明升起的喜悅，因為有你們一起努力、一起進步、互相鼓勵、互相扶持，某些意志消沉歇斯底里的漫漫長夜才得以安然度過，我想以後一定會想念和你們相處的那些看似痛苦，回憶起來卻又格外有趣的點點滴滴；還有實驗室的學弟妹們廷宇、岱均、星儒、信昌、宜儒、彥貞實驗室因為有你們帶來一點點新的活力與朝氣，未來也要持續努力，讓實驗室越來越茁壯喔！

謝謝我最親愛的家人，爸爸王志明先生、媽媽張月惠女士及弟弟斯坦，沒有你們，沒有今天的我，因為你們的支持，讓我能毫無後顧之憂地在學校衝刺，在無數個想放棄的夜晚，也因為你們的”動之以情、誘之以利”得以堅持到現在，你們是我最堅強的後盾，愛你們喔！

在研究所的這兩年多，要謝的人真的太多了，謝謝那些曾經在這條路上幫助過我的每一個人，在研究生活的這段期間裡，哪怕只是一句簡短的问候，都可能是讓我堅持下去的動力，謝謝你們。

最後，老話一句，祝福老師、學弟妹們一切順利！

王艾茵的東海研究生活，下台一鞠躬。

第一章 前言

隨著科技日新月異的進步，日常生活中產品的蓬勃發展，例如：手機、平板、數位相機、筆記型電腦、電動車等產品，大家對其功能及效能的要求越來越高，伴隨而至的是耗電量亦日與俱增，因此在科技發展的同時，如何和近年全球暖化、溫室效應及能源危機日益嚴重等問題，讓能源的使用與環境保護得到應有的平衡是現今人類最重大的課題之一，為了使資源有效的被運用，低汙染零碳排放的綠色能源開始被人類所重視，像是太陽能發電、風力發電、潮汐發電等等，隨著綠色能源技術的成熟，如何讓這些綠色能源所產生的能源有效率地被儲存或提供給大眾使用，因此儲能系統的開發便成為我們的主要目標。傳統電池受限於充放電速度、功率及使用壽命等技術方面的限制，已逐漸被淘汰，要如何將電源供應裝置達到高電量儲存、高功率、更輕巧及延長其使用壽命甚至是擴大工作環境的使用範圍(溫度、pH 值等)，都是儲能裝置研究上的重要目標。

目前攜帶式儲能源元件中已擁有相當理想的電容量，但其電能與化學能之間的轉換會受電極材料氧化還原的限制，無法承受大電流的充放電。傳統的介電質電容器，在介電質與電極板之間儲存的電荷可以瞬間被釋放即瞬間提供的供電率極高，但電極板之間所能儲存的電量卻相當有限，作為實際供電用途的儲能裝置並不多見。而現今重要的儲能元件之一鋰離子電池，雖然具備高的能量密度，但無法快速充放電且無法在較嚴苛的環境中使用。因此，具有高功率、直接儲存電能、使用壽命長及相對安全等特性的超級電容器受到高度的重視。

雖同為儲能裝置，超級電容器和電池本身特性上有些相異之處，簡單來說超級電容器在特性上介於電池和傳統電容器之間，電容器跟電池的最大分別，是兩者的儲電原理截然不同。我們手機常用的鋰離子電池，所用的是化學原理。充電時，電力改變電池內物料的化學結構，當放電時，化學能將轉化成電能，提供電力，當電池耗盡後，只要進行充電，電力又可以把化學能還原，循環再用。不過，

在充、放電的過程中，電池的化學結構將有所損耗，令電池充電數百次以後便報銷；電容器的充電原理採用物理方式，內有兩個電極，中間由絕緣體隔開，可以儲存電荷。充電時，電荷分別在兩個電極上累積，把電能儲存。放電時，電極把電荷釋放，便產生電力。過程中，只有電荷的累積，並沒有化學轉變，因此電容比電池更耐用，雖然其能量密度不及電池，比起傳統電容，超級電容器擁有更高的功率密度和較大的能量密度，且其充電時間短、使用循環壽命長及體積輕巧等優點，因此可應用在攜帶型儲能裝置、動力電源系統及許多電子設備上。

現今超級電容器常用來作為備用電源或記憶保護用途，也使用在短時間內需要提供大功率電源的場合，包括啟動裝置、提供電子裝置在執行某些特定功能時的高電流，例如：跑車的瞬間加速、電動車、高速鐵路的啟動、筆記型電腦讀取光碟等等，其中又以高雄輕軌捷運為最佳範例。超級電容器的功率可以瞬間拉高、充放電快速，加上充放電次數高達數萬次，所以非常適合用於每站間隔不長的大眾運輸交通工具。但是超級電容器的缺點是能量密度較低。若能將鋰電池與超級電容器結合並做有效的電源供應系統，兩者便能互補發揮出優異的性能，因此未來的電源組合不僅可以提供瞬間高功率的電能輸出，亦能減緩電池快速充放電時而導致使用壽命短暫的問題。

第二章 文獻回顧

2-1 電容器簡介

電容器技術研究法展始於 1745 年萊頓瓶(Leiden jar)的發明。起初只要用於電器產品中，其後逐漸應用於各種工業範疇，像是汽車、飛機、電腦和電源電路等領域。

電容器 (Capacitor) 是兩金屬板之間存在絕緣介質的一種電路元件，其單位為法拉(F)。電容器利用二個導體之間的電場來儲存能量，二導體所帶的電荷大小相等，但正負相反，是一可儲存微法拉電量且具有協助濾波功能之基本電路元件，可應用於微型計算機的備份電路、定時器電路在使用期間對電池充電或放電，亦可應用於濾波或是消除特定瓶頻率。

在電容器的發展過程中，具代表性的幾個重要電容器類型依序可分為靜電電容器(Electrostatic capacitor)、電解電容器(Electrolytic capacitor)、以及超級電容器，其中超級電容器又可細分為電雙層電容器(Electrical double layer capacitor, EDLC)和擬電容器(Pseudocapacitor)。

靜電電容器是平行版電容器之儲電行為，其儲存的正負電荷等量分布於兩塊平行板上，基本組成是由兩片平行的導電電極板中夾著絕緣的介電質(Dielectric)，其中介電質材料包括水、紙、陶瓷、塑膠等，當通以直流電壓時，兩平行板及介電質會產生電荷分離的現象，因電子不均匀分布於兩導電平行板上而產生電位差，藉此達到儲存電荷之機制，是電容器的基本原型，如圖 2-1 所示。

電解電容器，在兩片金屬電極中加入含有高濃度的離子液體或溶膠之電解質，而金屬與電解質的介面會形成絕緣氧化層，成為以此氧化薄層作為介電質的電容器，如圖 2-1 所示，電解電容器以其正電極的不同又可分為鋁電解電容器(Aluminum electrolytic capacitor)及鉭電解電容器(Tantalum electrolytic capacitor)。

鋁電解電容是由浸泡過電解質溶液的薄紙或電解質聚合物構成其負極；而鉭電解電容是使用二氧化錳固態電解質將電極包覆，因為皆是由電解質作為負極，故稱之為電解電容器。

超級電容器由於儲能機構不同又可分為：(1)電雙層電容器，其利用高比面積的電極材料與電解質間的電荷受到庫倫靜電力，造成正負電荷分離形成電雙層來儲存電荷；(2)擬電容器，利用電極表面材料與電解液之間產生快速的可逆法拉第反應來儲存電荷，由於其牽涉到電荷轉移，因此能量密度為電雙層電容器之數十倍至數百倍，被認為是很有潛力的超級電容器。由圖 2-2 可得知各種儲能原件之能量儲存與轉換功率。雖然兩者儲存電能的機制不相同，但並不相互排斥，現今研究中，為了提高超級電容器的性能，經常將兩者混合使用，製作結合兩者效果之超級電容器。

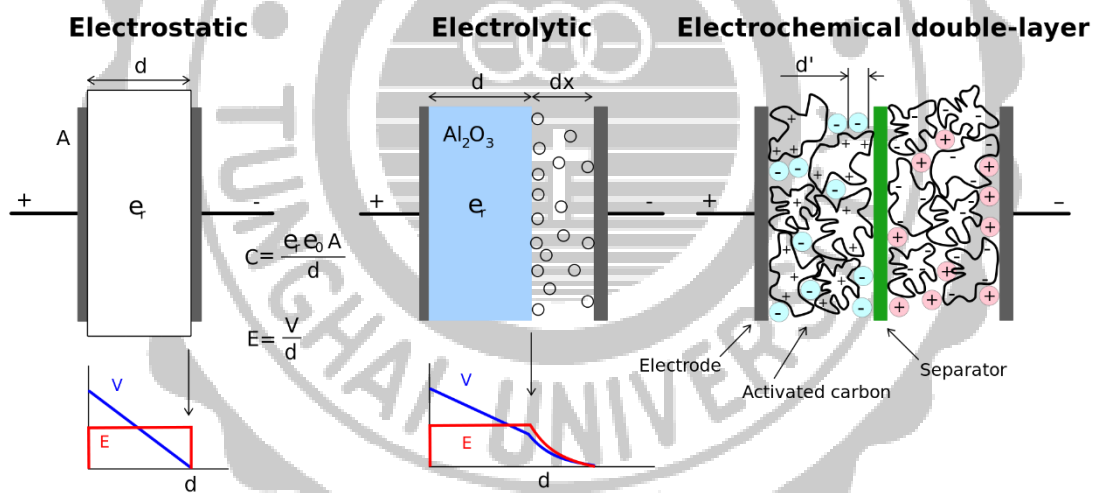


圖 2-1 靜電電容、電解電容和電雙層電容儲電原理示意圖¹。

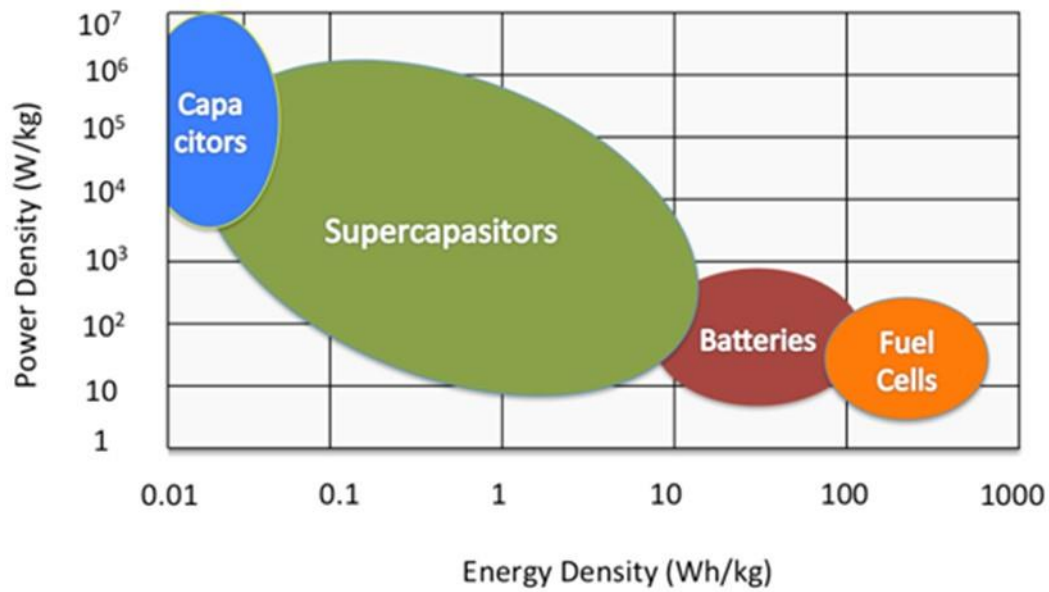


圖 2-2 各種儲能原件之能量儲存與轉換功率的示意圖²。

相較於一般電池(Battery)或鋰電池(Lithium battery)，電化學電容器有較高的功率密度(Power density)、較長時間使用性(Cycle life)、好的可逆性(Reversibility)及電化學穩定性(Electrochemical stability)，唯一的缺點就是能量密度較一般傳統電池低。表 2-1 為各式儲能元件之特性表。

表 2-1 各式儲能元件之特性表³。

	電容器	超級電容器	二次電池
能量密度 (Wh/kg)	< 0.1	0.1~10	10~100
功率密度 (W/kg)	5 ~ 10000	500 ~ 10000	0.005 ~ 0.4
放電時間	10^{-6} ~ 10^{-3} s	s~ min	0.3 ~ 3h
充電時間	10^{-6} ~ 10^{-3} s	s~ min	1 ~ 5 h
充放電效率 (%)	50 ~ 95%	~ 100%	70 ~ 85%
Cycle 壽命	> 100000 cycle	> 500000 cycle	150 ~ 1500 cycle
使用溫度	-20 ~ 100°C	-40 ~ 85°C	-20 ~ 65°C
重量	1g ~ 10 Kg	1g ~ 2g	1g ~ 10 Kg 以上
電容量決定 因子	電極面積與介電層	電極微結構與電解液	活性物質與熱力學 穩定性

2-2 超級電容器簡介

依據儲能機制的不同，超級電容器目前可分為兩大類，即先前所提到的電雙層電容器及擬電容器。電雙層所使用之電極多為具備高導電性、電化學穩定性、高比表面積、高孔隙之碳材料，例如活性碳(Activated carbon)、碳纖維(Carbon fibers)等；擬電容電極材料大致可分為兩種，一是導電聚合物(Conducting polymers)，因其具高度可撓性質而有許多的研究討論，但其比電容值與循環穩定性較差等缺點；另一種則為過渡金屬氧化物，因其價態間的轉換可提供良好的可逆氧化還原反應，使其在電容的研究上扮演不可或缺的角色。



2-2-1 電雙層電容

電雙層電容器是藉由電極與電解質間電荷排列所形成的電雙層來儲存電荷。

圖 2-3 為電雙層電容之充放電原理及結構示意圖，將二電極施加一電壓時(此為充電過程)，電解液中陰陽離子會各自吸附於正負電極表面，電極與電解液的介面間形成電雙層而達到電荷分離的效果，電極本身不參與氧化還原反應，因此屬於物理性儲存電荷；而進行放電時，電雙層原先所累積的電荷便會往溶液中移動，使電荷中和並釋放出能量。在充/放電時，只是將溶液中的電荷吸/脫附在電極表面上，並無伴隨任何的化學反應發生，所以可以使用大電流來進行快速充/放電。此外，由於電能是儲存於電極與電解質之界面，因此電雙層電容的表面積越大則能儲存更多的電荷，其電容量也會相對提升許多。

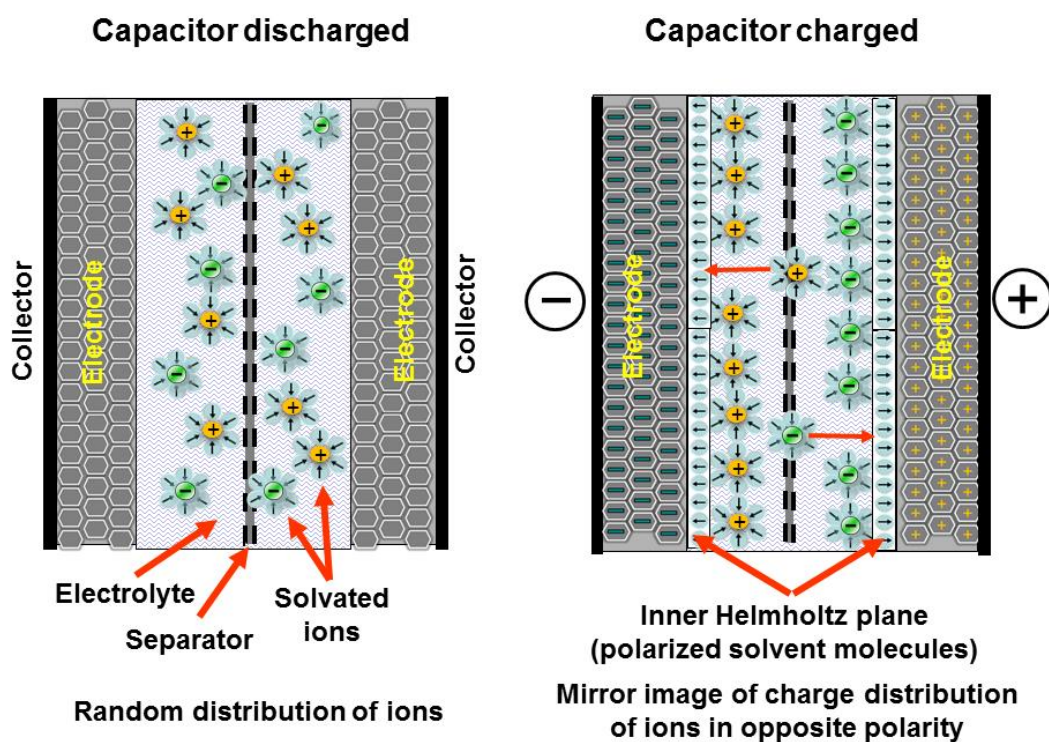


圖 2-3 電雙層電容之充放電原理及結構示意圖。

2-2-2 擬電容

利用電極本身的活性物質與電解液間進行連續且快速的法拉第氧化還原反應，造成的電荷轉移來儲存電量，其快速充放電的特性使得擬電容器能應用於需要瞬間高功率之產品，圖 2-4 為電擬電容器運作機制示意圖。因牽涉整體活性物質的法拉第電荷轉移，故每單位面積之電極表面可儲存的電容量遠高於電雙層電容。擬電容器的電極材料多為金屬氧化物，因其金屬本身就具備多種且可變的價數，可使擬電容器在一定的電位範圍內進行快速、連續的可逆電化學反應。因此電極表面的活性物質在一定的電位區間內能否進行大量、快速、連續性的可逆電化學反應成為擬電容器之活性物質優劣的重要課題。

Pseudocapacitance with specifically adsorbed ions

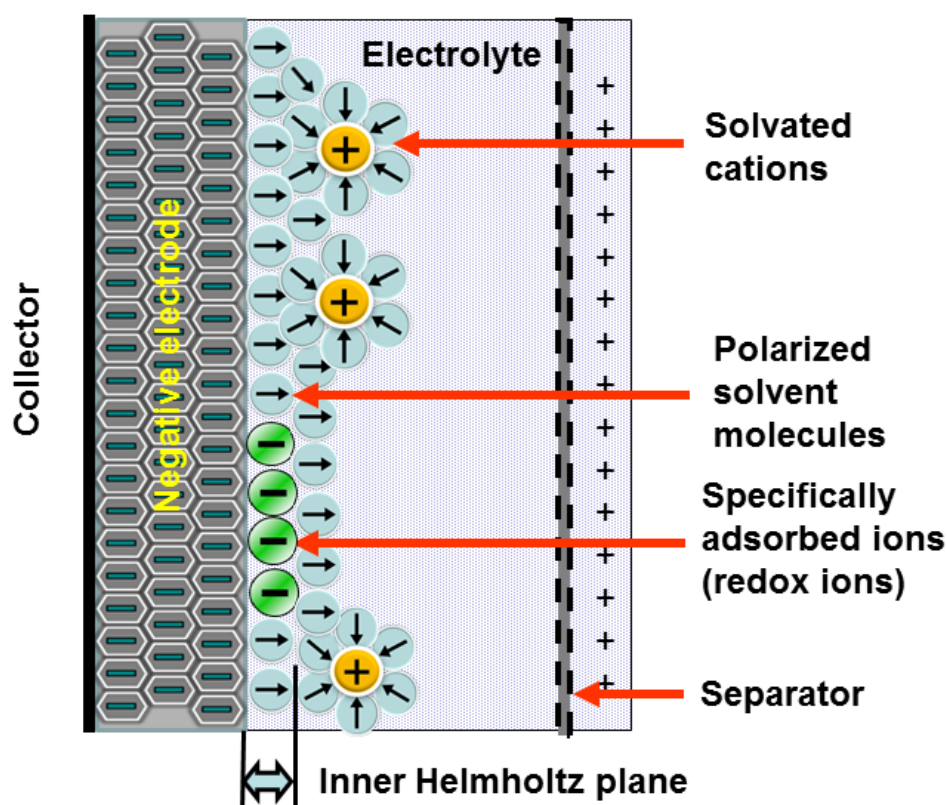


圖 2-4 擬電容器運作機制示意圖。

2-3 超級電容器電極材料

超級電容器的表現和電極材料的選擇有很大的關係，選擇適當的材料作為超級電容器的電極是研究超級電容器重要的課題。一般而言，要做為電極材料物質必須具備良好的化學穩定性、物理穩定性以及良好的電化學氧化還原可逆性，目前常見的電極材料於以下說明介紹。

2-3-1 含碳材料

碳基材料由於其相對低成本且成熟的工業生產過程使其廣泛應於許多科學研究中，良好的導電性、化學穩定性高不易與電解液發生反應以及其高比表面積等優點，使得碳基材料被當作電極材料應用於超級電容器。像是活性碳(Active carbon)、奈米碳管(Carbon nanotubes)、石墨烯(Graphene)、玻璃碳(Glassy carbon)或活性碳纖維(Active carbon fibers) 是目前較常被使用的電極材料。

由於活性碳高比表面積($\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$)和相對而言低成本，是目前被應用在超級電容器電極最廣泛使用的活性物質。含碳有機材料如木材、煤、穀殼等在活化爐中，經過高溫 and 一定壓力下通過熱解作用被轉換成活性碳，活化過程中，巨大的表面積和複雜的孔隙結構逐漸形成。在 2001 年 Gamby 等人測試了 PICA 各式的活性碳，比較其比電容及電池電阻等超級電容器之性能差異，製備不同孔隙度之電極以便充分了解這些活性碳之電化學行為，其中 PICTACTIF SC 活性碳之比電容高達 125 F/g^4 。

奈米碳管(Carbon nanotubes)是一種管狀結構的碳分子，管上每個碳原子採 sp^2 排列，碳-碳相互之間以 σ 鍵結合，形成由六邊形組成的蜂窩狀結構作為奈米碳管骨架。按照其層數不同，可分為單壁奈米碳管和多壁奈米碳管。奈米碳管擁有高的可接觸表面積以及良好的導電性，但由於其疏水性，純的奈米碳管粉末比電容值大在落在 $20 \sim 80\text{ F/g}^5$ ；經過氧化處理後對其表面改質，引入額外擬電容

功能化表面其比電容可增至 130 F/g^{6,7}。

石墨烯以化學剝離法合成可獲得大量且低成本的氧化石墨烯(Granphene oxide, GO)，但其導電性差，不過只要將氧化石墨烯經過還原，讓氧化石墨烯表面上的含氧官能基脫去形成還原氧化石墨烯(Reduced graphene oxide, rGO)便可使導電性接近於原本的石墨烯。在 2008 年 Ruoff 等人以化學剝離法所合成的氧化石墨烯以聯胺(Hydrazine monohydrate)還原氧化石墨烯上的含氧官能團，形成還原氧化石墨烯。此 rGO 以比表面積分析儀(Brunauer-Emmett-Teller, BET)分析下具有高的比表面積(705 m²/g)，在 5.5 MKOH 水溶液中的比電容值具有 135 F/g，而有機相溶液的比電容值有 99 F/g，故可做為超級電容器的電極⁸。圖 2-5 (a)還原氧化石墨烯的 SEM 圖，可以看到還原氧化石墨烯是以片狀聚集的形貌，圖 2-5 (b)是還原氧化石墨烯的 TEM 圖，可以看到還原氧化石墨烯是薄片狀且有皺摺的結構，圖 2-5 (c)還原氧化石墨烯在氫氧化鉀水溶液中不同掃速下的循環伏安圖，可以看到曲線所包覆的面積圖形呈現矩形，故在超級電容器中的機制為電雙層電容器。

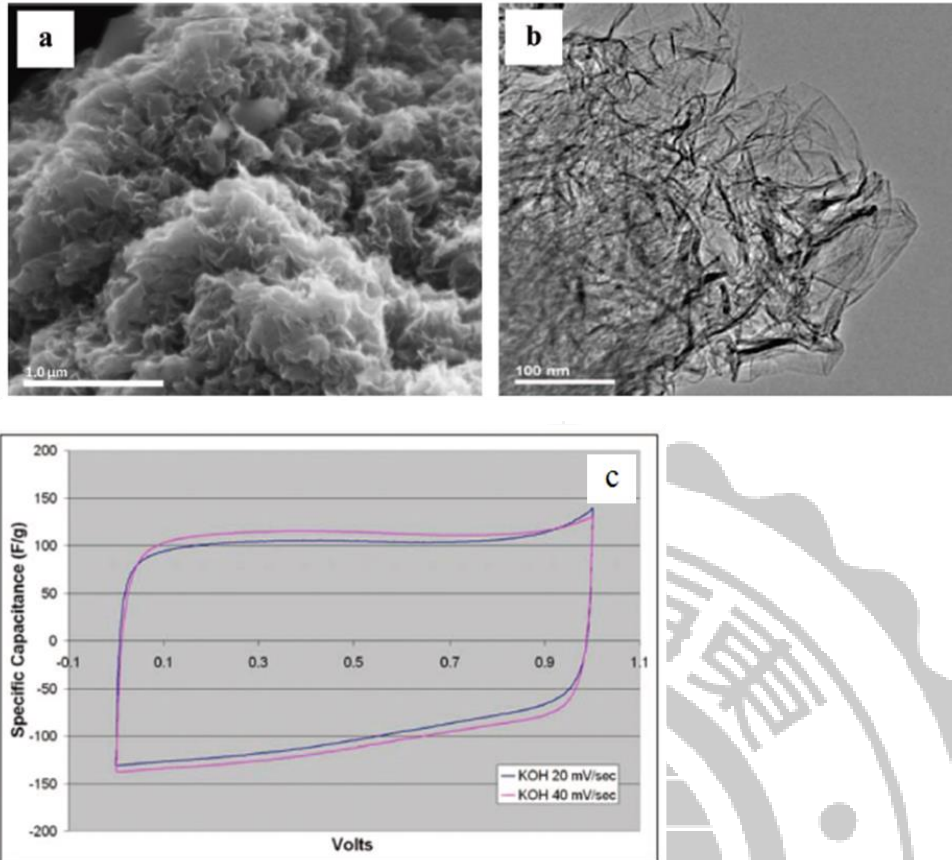


圖 2-5 還原氧化石墨烯之表面形貌、結構影像圖及電化學循環伏安圖。(a)還原氧化石墨烯的 SEM 圖，(b)還原氧化石墨烯的 TEM 圖，(c)還原氧化石墨烯在氫氧化鉀水溶液中不同掃速下的循環伏安圖。

2-3-2 金屬氧化物

金屬氧化物材料多為過渡金屬之氧化物，因為過渡金屬具有半滿或空的 d 軌域，因此較容易吸附電解液中的帶電離子，並且進行氧化還原反應形成多種價態的形式，因為其儲存機制屬擬電容，故其電容量遠高於電雙層電容器。

氧化鈦為金屬氧化物中最受矚目的電極材料，從許多文獻中可以發現 Ru 金屬作為電極材料的電容器，相較其他金屬作為電極的電容器效率還要好，其理論電容約在 2000 F/g，具有非常優異的化學穩定性⁹⁻¹¹。圖 2-6 (a) 氧化鈦($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ NTs) 的 SEM 圖，可以看到氧化鈦是以棍棒狀聚集的形貌，圖 2-6 (b) 是氧化鈦($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ NTs) 的 TEM 圖，可以看到氧化鈦($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ NTs) 是薄片狀的結構，圖 2-6 (c) 氧化鈦($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ NTs) 在 1M 硫酸溶液中不同掃速下的循環伏安圖，可以看到曲線所包覆的面積圖形呈現矩形，顯示了在這些氧化物 NT 上的法拉第氧化還原轉變其完美的電化學可逆性。但 Ru 為貴金屬，相對成本過高，故無法大量使用在超級電容器中。

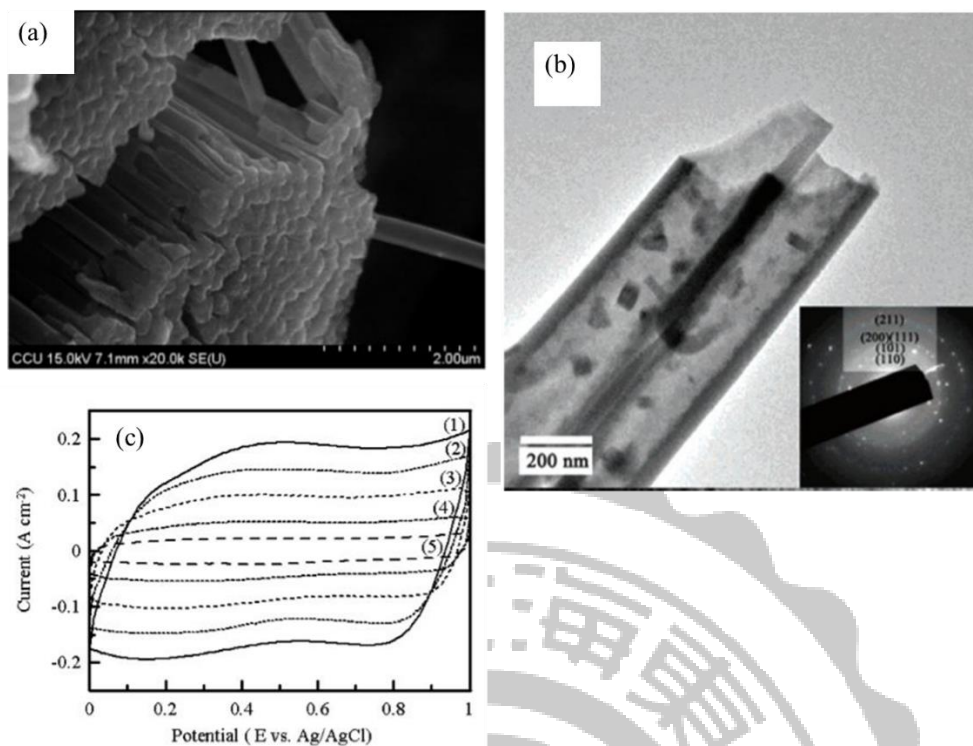


圖 2-6 氧化鈦($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ NTs)之表面形貌、結構影像圖及電化學循環伏安圖。
 (a)氧化鈦($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ NTs)的 SEM 圖，(b)氧化鈦($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ NTs)的 TEM 圖，
 (c)氧化鈦($\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ NTs)在 1M 硫酸溶液中不同掃速下的循環伏安圖¹²。

2-3-3 金屬氧化物複合材

至今科學家已探索了許多種金屬氧化物的電極材料，如氧化鈮、氧化鉬、氧化鎢及氧化鈷等等，這些材料都可被作為超級電容器的電極，因為其成本低、對環境較無污染的性質且具有良好的氧化還原行為。但還是有一些阻礙，使其難應用作為良好的電容器材料，因為這些材料的導電性差且容易自身團聚。為了要改善這些電極材料的缺點，科學家也朝向在合成時添加導電碳材如石墨烯，因此可合成出複合材料均具有片層結構。複合材料的石墨烯可提供的幾項功能：(1) 增加表面積，利用石墨烯的高比表面積可防止活性材料自身的聚集並且使奈米或微米尺寸的活性物質能夠均勻分佈或成長於石墨烯表面上，因此可增加活性物質與電解液的接觸面積同時增加電極表面電雙層電荷吸附量進而提升反應效率。(2) 增加電極內部孔隙度，使電解質之帶電離子更容易滲入。(3) 增加導電性，如果活性物質本身的導電性不佳時，電子的傳導便可利用高導電性的石墨烯來幫忙快速傳送電子至另一個活性材料，大幅提升電子傳遞之效率，故石墨烯與過渡金屬氧化物所製作之複合電極可展現更優異的循環穩定性和電容值表現。

2-3-4 高分子材料

導電性高分子是一種新型材料，利用導電聚合物在充放電過程中的氧化還原反應，快速產生 n 型或 p 型摻雜，使其儲存高密度的電荷，進而形成很大的法拉第電容。施加正電壓的情況下，導電高分子鍊釋出電子而帶正電荷，電解液中之陰離子會與這些正電荷形成離子對，稱為 p-doping；反之，如果施加電壓為負電壓之情況則為 n-doping。這些過程牽涉分子鍊之氧化還原且有良好的可逆性，因此導電高分子材料為近期熱門的儲能材料¹³。研究發現聚吡咯（Polypyrroles, PPY）、聚噻吩（Polythiophenes, PTH）、聚苯胺（Polyaniline, PANI）等可用做超級電容器電極材料。在水溶液與有機電解液中，PANI 的比電容值達 150~190 F/g¹⁴⁻¹⁶，PPy 則有 80~100 F/g¹⁷⁻¹⁸。然而高分子與電解液間陰離子的交換經常對電荷密度、開關速度、循環壽命造成負面影響，是導電高分子需要改進的重點問題。

2-4 過渡金屬鈮氧化物及其複合材作為超級電

容器之電極

金屬鈮被廣泛用於製造化學物品，對環境污染的減少也有很大的貢獻，鈮化合物存在各種礦物、煤和石油中。鈮的核外電子結構為 $3d^34s^2$ ，其具有多種價數 ($2+ \sim 5+$)，鈮氧化物的形式就多達數十種，如 VO 、 VO_2 、 V_2O_3 、 V_2O_5 、 V_3O_7 、 V_6O_{13} 等，隨著形式的不同，其氧化物也擁有不同之結構。

鈮氧化物具有出色的物理和化學性質。不同價數的鈮離子有著不同顏色的表現 (V^{2+} ：紫藍色； V^{3+} ：藍綠色； V^{4+} ：寶藍色； V^{5+} ：黃綠色)，使鈮氧化物常常應用到色變領域。此外，鈮氧化物具有良好的催化效果、光電效果，以及寬廣的價數範圍等特性，因此，有關鈮氧化物的研究，如超級電容器、光致色變、光觸媒、氣體感測器等不勝枚舉。由於鈮氧化物在電池上有不錯之表現，擁有充、放電性能好、安全性高、成本低等優點，使鈮氧化物在電化學電容器上受到廣大的矚目。

此外，電極材料的微觀形貌也決定著其超電容性能，鈮化合物電極材料通過在材料表面產生擬電容而實現電荷的儲存，電極材料必需具有大的比表面積、良好的導電性、微觀形貌穩定等特點，以便產生較高的比容量與較長的循環壽命，欲獲得良好導電性，可通過調節材料化學成分來實現，欲獲得高比表面積，則可通過製備奈米材料實現，而特殊形貌的奈米材料還可以有效地釋放電極材料反應過程所產生的內應力、增強材料的形貌穩定性、提高循環壽命等，因此，電極材料形貌與化學成分的設計顯得尤為重要。目前研究者們針對超級電容器用電極材料主要進行了以下兩方面的研究：1、材料的奈米化，採用特定製備方法將材料製備為奈米形貌，具有奈米形貌的材料比表面積相對較大，具有更多的電化學活性位點，離子傳輸/擴散路徑更短，電極/電解質界面間的內部電阻更低。2、材料的複合化，將不同化學成分或者不同形貌的材料互相結合，利用它們之間的協同

效應，對各材料的缺點進行規避，優點加以利用，從而實現材料的優勢互補，提高複合電極材料的性能。此外，可對電極材料同時進行奈米化和複合化，製備具有奈米形貌的複合電極材料，通過對材料奈米形貌的設計與開發，以及不同形貌/化學成分之間的結合，拓展材料形貌與成分的多樣性，對電極材料性能的開發提供了無限的可能。

2-4-1 電極合成及其應用

水熱法(Hydrothermal Method)

水熱法：反應在密閉高壓釜(autoclave)中進行，利用水、水溶液或蒸氣因高溫、高壓條件而達到臨界點時，因而達到加速反應進行或氧化反應的效果。水熱法的優點在於以水為主要溶劑，因此較環保，對自然環境之危害較小。此外水熱條件能加速溶液中離子反應和促進水解反應，使溶解度提高系統的擴散係數和反應速率也隨之增加¹⁹。Chen 等人的研究指出，將 HCl、NH₄VO₃ 與介面活性劑混合均勻後，進行水熱反應得到氧化鈮粉末，再將所得粉末製成電極。在 1 M Na₂SO₄ 電解液工作電位範圍為 -0.9 ~ 0.8V (vs. Ag/AgCl)，電容值達 146 F/g²⁰。

陽極沉積法(Anodic Deposition)

陽極沉積法：其原理是將電流通入可導電之電解液中，離子會藉由擴散(diffusion)、對流(convection)和遷移(migration)等方式傳送到電極附近，在電極上產生金屬沉積，是電化學重要的應用之一。不但設備簡單、方便、效率高的製程，以單一步驟就可完成電極製備，非常具有發展潛力的電極製作方式。相較於其他製程，電化學製程另外的優點是鍍層厚度能被有效控制、產物性質變異性小，且析鍍物的特性可利用電化學參數（如電壓、電流、鍍液溫度流速等）來加以調整。

Li 等人利用電沉積法合成 VO_x · yH₂O 作為陰極而 WO₃ · zH₂O 為陽極所組成非對稱性的超級電容器²¹，使用的電解液為 LiCl，並控制不同退火時間對其鋰

離子嵌入/嵌出能力的影響，在退火 300°C 並持溫 3 小時，雖然增強了鋰離子嵌入/嵌出能力同時也擁有最高的電容值 (389 F/g)，卻也發現兩對明顯的氧化還原峰如圖 2-7 (a) 所示。考慮到其電化學可逆性，因此選用持溫一小時的 $\text{VO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 來做為非對稱性電容器的陰極材料。值得注意的是， $\text{VO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 的電容值在 12M LiCl 可達到 737 F/g，如圖 2-7 (b) 所示。作者判斷在 0.4V 形成之高度多孔性氧化鈮若在濃度較低的 LiCl 中，會因為 Li 離子的缺乏導致電容值降低，當電解質的濃度提高為 12M 時，就有足夠的 Li 離子嵌入/嵌出以進行法拉第反應。值得注意的是飽和的 LiCl 溶液並不會提升更高的電容值，推測為濃度太高導致黏性增加，不利於 Li 離子嵌入/嵌出所造成。

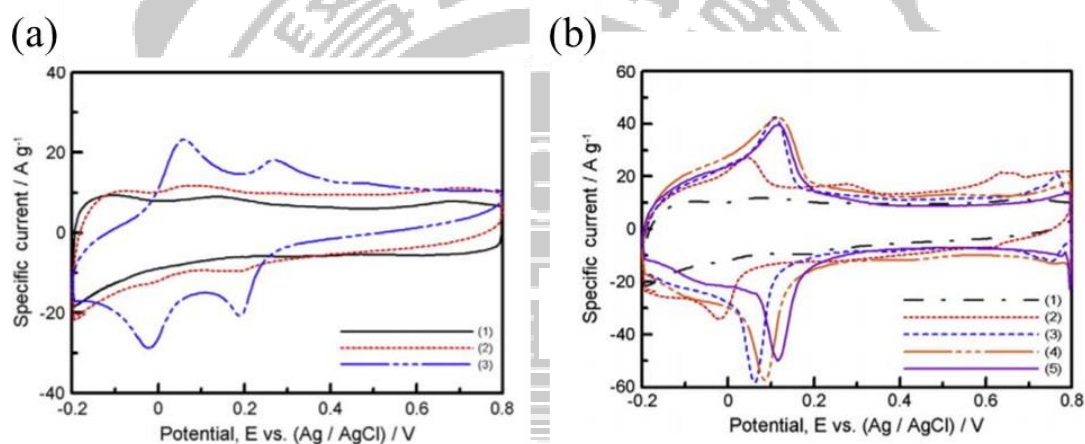


圖 2-7 陽極沉積法生成氧化鈮之循環伏安曲線圖形，(a) 在 3 M LiCl 25 mVs⁻¹ 下 (1) 未退火的 $\text{VO}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ，(2)(3) 分別為在空氣中退火 300°C 1 小時和 3 小時的循環伏安曲線圖形；(b) 氧化鈮電極在不同濃度 LiCl (1) 3M；(2) 7 M；(3) 10 M；(4) 12 M 及 (5) 14M 的循環伏安曲線圖形。

淬火法(Quenching)

Lee 等學者將 V_2O_5 粉末加熱至 950°C 持溫 30 分鐘後，隨即放入去離子水中淬火，所得粉末經鑑定後為非晶含水的氧化鈮。再將粉末、聚四氟乙烯 (PTFE)、導電劑 (Acetylene Black) 以分式球磨使其均勻混合，再加壓製備成薄膜便完成電極。以循環伏安法檢測電極電容特性，發現在相同濃度 (2M KCl) 的電解液中，掃描的結果會隨不同工作電位範圍以及 pH 值改變，如圖 2-8 (a) 所示。該篇研究

中氧化鈮電極，隨著不同工作電位範圍有不同的電容值，其中在工作電位範圍為 $-0.2 \sim 0.8\text{V}$ 時，擁有最高的電容值。另外，隨著 pH 值的不同，循環壽命也會受其影響，圖 2-8 (b) 氧化鈮電極在不同電解液及不同工作電位範圍下其電容值及其循環穩定性表現，發現工作電位範圍 $0 \sim 0.8\text{V}$ 、中性(pH 6.67)的電解液中循環穩定性較為優異²²。

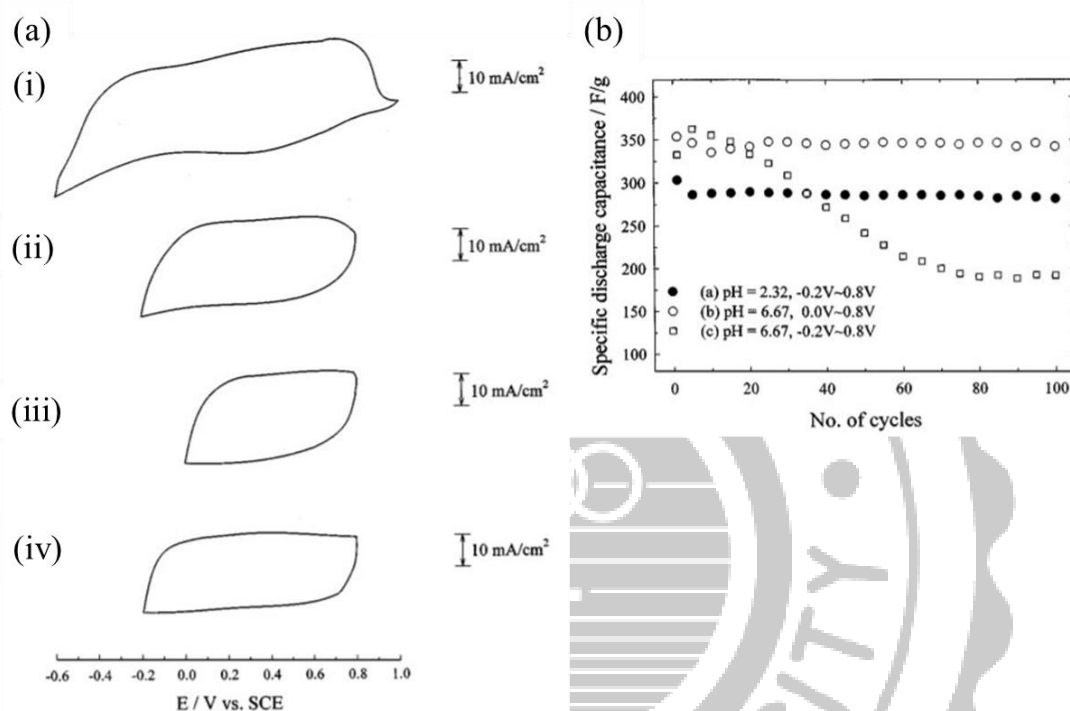


圖 2-8 淬火法合成氧化鈮之循環伏安圖形及電容、循環穩定表現圖形，(a)在 2M KCl 水溶液下以 5 mV s^{-1} 比較不同工作電位範圍、不同 pH 值的循環伏安圖形，(i) 在 pH=6.67， $0.6 \sim 1.0\text{V}$ ，(ii) 在 pH=6.67， $-0.2 \sim 0.8\text{V}$ ，(iii) 在 pH=6.67， $0.0 \sim 0.8\text{V}$ ，(iv) 在 pH=2.32， $-0.2 \sim 0.8\text{V}$ ，(b) 氧化鈮電極在不同電解液及不同工作電位範圍下其電容值及其循環穩定性表現。

噴霧熱解法(Spray Pyrolysis)

噴霧熱解法在商業具有很大的優勢，原因是可以連續生產粉末。主要將先驅物溶於液體或酒精中將其分散均勻，由造霧機霧化接著經由熱裂解方式產生氧化物粉體並沉積在沉積器上以便收集；此外噴霧熱解法所產生的氧化物粉體大多呈球狀。Wang 等人研究發現，以噴霧熱解所產的氧化物粉末，為 $V_2O_5/Carbon$ 。再將其製備成電極，在掃描速率為 5 mV/s、2 M KCl 電解液中，以熱裂解溫度 450°C 所製備的電極擁有最高電容值 295 F/g。經由噴霧熱解所產生的粉體，形貌呈中空圓球狀，如圖 2-9 所示，擁有很大的比表面積，對於電容特性的提升有很大的幫助²³。

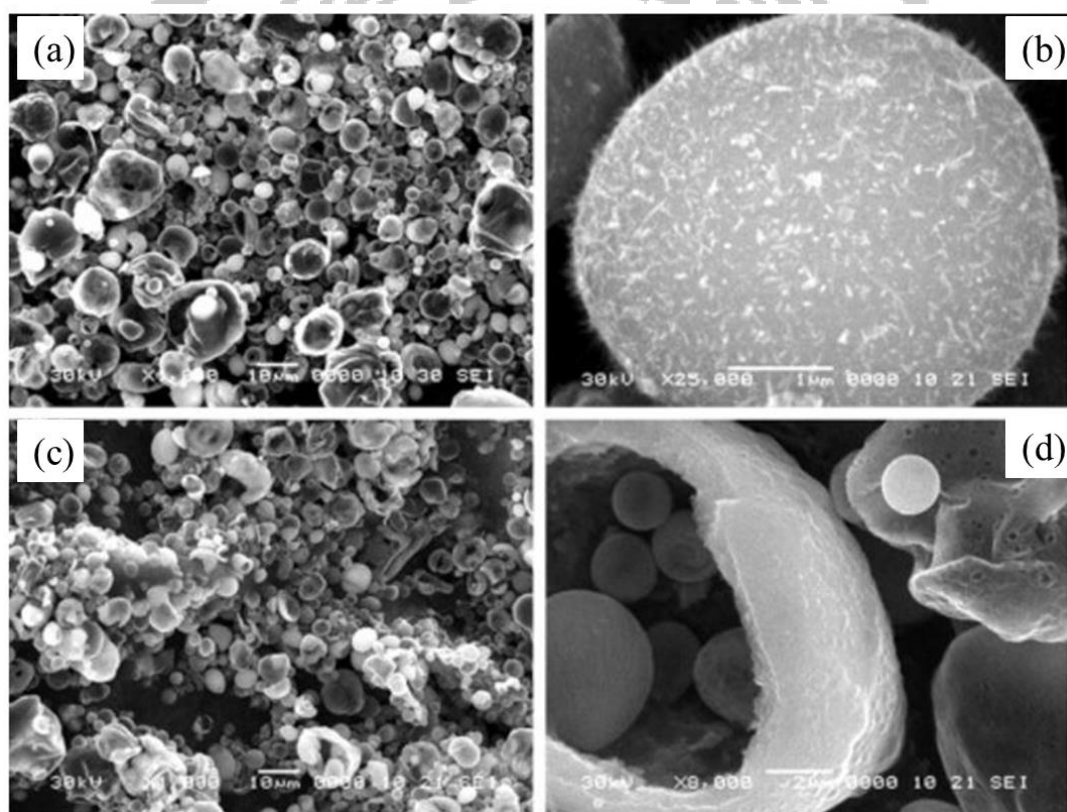


圖 2-9 $V_2O_5/Carbon$ 複合材 SEM 圖，(a)、(b)為溫度 450°C ；(c)、(d)為溫度 500°C 熱裂解。

溶膠凝膠法(Sol-gel)

溶膠凝膠法：將有機類和醇類混合，靜置一段時間使其成為凝膠狀液體，將膠體解膠後分散之膠體加以交鏈化或金屬前驅物經水解(Hydrolysis)、縮合(Condensation)以及聚合反應(Polymerization)而得的網狀結構物；也可以將膠體經由熱處理將多餘的有機物去除留下所需的氧化物粉體。影響實驗因素有添加水量的多寡：在含水量不足的情形下，會造成水解反應的不完全、金屬烷氧物；pH 值的影響：在酸性環境下，水解速率比縮合速率快，生成粒子偏小且為網狀結構，相反在鹼性環境下縮合速率比水解快，易生成大粒徑且顆粒狀的粒子。反應中的變因會直接影響粒子的尺寸、相態及反應時間。

根據 Yuan 等人研究將 V_2O_5 粉末放置陶瓷坩鍋中，並加熱至 900°C ，隨後將熱處理後的產物快速澆入低溫的 DI 水(約 20°C)內，便形成紅棕色膠狀。利用旋轉塗布法將產物塗在 SiO_2/Si wafer 上，完成電極製備²⁴。熱處理中還原過程推測為： $V_2O_5 \rightarrow V_3O_7 \rightarrow V_4O_9 \rightarrow V_6O_{13} \rightarrow VO_2$ ，namely from V_nO_{2n+1} ($n=2-4,6$) to VO_2 該研究將 V_2O_5 粉末進行不同熱處理溫度、持溫時間及壓力下對 V_2O_5 的價數變化進行研究，在 $400 \sim 450^\circ\text{C}$ 、 $1-2 \text{ Pa}$ 空氣下持溫 20 分鐘就可以得到 VO_2 相。此篇藉由熱處理條件不同，產生許多不同價數的釩氧化物。

2-5 超級電容器電解液之氧化還原添加劑

電解液(electrolyte)，即電解質加上溶劑，是組成超級電容器的關鍵之一，其提供離子導電，進而促進電池中電極上的電荷補償。超級電容器內的電解液不僅在電雙層的形成(DELC)及電荷儲存的可逆氧化還原過程(擬電容)有著基本作用，更決定了超級電容器的性能。

電解液的選擇包括(1)離子類型和大小；(2)離子濃度和溶劑；(3)離子和溶液間的相互作用；(4)電解液和電極材料的相互作用；(5)電位工作窗口(對 EDLC、擬電容其能量/功率密度都受影響)。另外超級電容器其 ESR 和電解液的離子導電度息息相關，對能量/功率密度有很大的影響；離子和溶劑間以其電解液和電極材料間相互作用也都可能會影響超級電容器的循環壽命和自放電。

通常液態電解液可以進一步分成水性電解液、有機電解液和離子液體(ILs)，而固態或膠態電解液可以大致分為有機電解液和無機電解液。迄今為止，還沒有完美的電解液，每種電解液都有自己的優點和缺點。例如，使用含水電解液的超級電容器具有高導電率和電容，但它們的工作電位範圍受到水性電解液的窄分解電位的限制。雖然有機電解液和 ILs 可以在較高的電位範圍下工作，但它們通常具有低的離子導電率。固態電解液可以避免液體電解液潛在的洩漏問題，但它們也具有低導電性。為了克服電解液的缺點，科學家們一直致力於探索新的電解液材料以改善整體超級電容器的性能。在這方面，已經採取了幾種不同的方法，包括：(1)開發新的高性能電解液，以形成更寬的工作電位窗口、更高的離子導電率、更寬的工作溫度範圍等；(2)探討電解液對超級電容器性能的影響，如電容、能量和功率密度、熱穩定性和自放電過程²⁵。

最近有研究發現在電解液中加入氧化還原添加劑，可透過電解液自身氧化還原的擬電容貢獻來增加超級電容器的電容。在電解液發生的法拉第反應，可以使超級電容器產生額外的電容。在這種情況下，擬電容不僅由擬電容電極材料本身

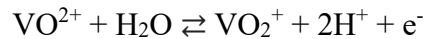
提供，並且可以藉由電解液(來自電解液中氧化還原介體的氧化/還原)增加其電容貢獻。例如，在 H_2SO_4 中加入氫醌(hydroquinone)，其中氫醌是氧化還原添加劑。這些氧化還原添加劑或化合物直接參與電子轉移氧化還原反應，而超級電容器的性能通過其在電極-電解液界面處的表面擬電容貢獻提升。已經有滿多研究使用不同的材料作為氧化還原添加劑(氫醌、KI、 VOSO_4 等)，如 表 2-2。



表 2-2 在電解液中加入不同的氧化還原添加劑其應用表現。

Electrode material	Redox additive electrolyte	Specific capacitance	Energy density	Ref.
Activated carbon	H ₂ SO ₄ + CuSO ₄ + FeSO ₄	223 mA h g ⁻¹	—	26
Co–Al layered double hydroxide	KOH + K ₄ Fe(CN) ₆	317 F g ⁻¹ at 2 A g ⁻¹	—	27a
	KOH + K ₃ Fe(CN) ₆	712 F g ⁻¹ at 2 A g ⁻¹	—	27a
CuS	KOH + Na ₂ S + S	2175 F g ⁻¹ at 15 A g ⁻¹	592 W h kg ⁻¹	27b
Activated carbon	H ₂ SO ₄ + KI	912 F g ⁻¹ at 2 mA cm ⁻²	19.04 W h kg ⁻¹	28a
	H ₂ SO ₄ + KBr	572 F g ⁻¹ at 2 mA cm ⁻²	11.6 W h kg ⁻¹	
Activated carbon	H ₂ SO ₄ + VO(SO ₄) ₂	630.6 F g ⁻¹ at 1 mA cm ⁻²	13.7 W h kg ⁻¹	28b
Activated carbon	H ₂ SO ₄ + hydroquinone	901 F g ⁻¹ at 2.65 mA cm ⁻²	31.33 W h kg ⁻¹	29
Activated carbon	H ₂ SO ₄ + hydroquinone	220 F g ⁻¹ at 2.65 mA cm ⁻²	30.6 W h kg ⁻¹	30a
Polyaniline–graphene	H ₂ SO ₄ + hydroquinone	553 F g ⁻¹ at 1 A g ⁻¹	—	30b
MnO ₂	KOH + <i>p</i> -phenylenediamine	325.24 F g ⁻¹ at 1 A g ⁻¹	10.12 W h kg ⁻¹	31
Activated carbon	KOH + <i>p</i> -phenylenediamine	605.22 F g ⁻¹ at 1 A g ⁻¹	19.86 W h kg ⁻¹	32a
SWCNT	KOH + <i>p</i> -phenylenediamine	162.66 F g ⁻¹ at 1 A g ⁻¹	4.23 W h kg ⁻¹	32b
MWCNTs	KOH + <i>m</i> -phenylenediamine	78 F g ⁻¹ at 0.5 A g ⁻¹	—	33
MWCNTs	H ₂ SO ₄ + indigo carmine	50 F g ⁻¹ at 0.88 mA cm ⁻²	1.7 W h kg ⁻¹	34
Activated carbon	H ₂ SO ₄ + methylene blue	23 F g ⁻¹	—	35

VOSO₄ 由於其可逆的氧化還原反應(VO²⁺ / VO₂⁺)可在電極-電解液介面作用，能有效提升超級電容器儲能性能，外加其良好的溶解性、豐富性(abundance)、經濟性(economical)使其成為常用的氧化還原添加劑之一。以碳材為電極的超級電容器為例在 1M H₂SO₄ 電解液中加入 VOSO₄，使原本僅有的 EDLC 性能增加了 (VO²⁺ / VO₂⁺)的氧化還原反應，反應是如下：



在 1mA cm⁻² 與原始的 1M H₂SO₄ (440.6 F g⁻¹)相比，提高到了 630.6F g⁻¹ 的比電容，增加約 43%；能量密度也從 9.3 增加到 13.7Wh kg⁻¹。在 1M H₂SO₄ 中加入 VOSO₄ 後，內阻(IR)或 ESR 值也降低，同時獲得 4000 次循環的良好循環穩定性(保持率為 97.57%)。圖 2-10 在電解液中添加氧化還原添加劑之電化學循環伏安圖、充放電圖及交流阻抗圖形。(a)在 5 mV s⁻¹ 下比較在不同電解液中(1M VOSO₄、1M H₂SO₄ 和 VOSO₄ + 1M H₂SO₄)的 CV 曲線，可以看到再添加 VOSO₄ 後的 CV 圖形面積，相較 1M H₂SO₄ 大出許多，(b)放大 1M VOSO₄ 電解液的 CV 曲線，可以看到其有一對明顯的氧化還原反應(VO²⁺ / VO₂⁺)，(c)在 1 mA cm² 下不同電解液中(1M H₂SO₄ 和 VOSO₄ + 1M H₂SO₄)的充放電比較，可以發現再添加 VOSO₄ 後充放電時間明顯增加，間接代表其電容表現相對提升，(d)在不同電解液中(1M H₂SO₄ 和 VOSO₄ + 1M H₂SO₄)其交流阻抗圖形及等校電路圖，再添加 VOSO₄ 後不管是內阻或 ESR 值都明顯降低²⁸。

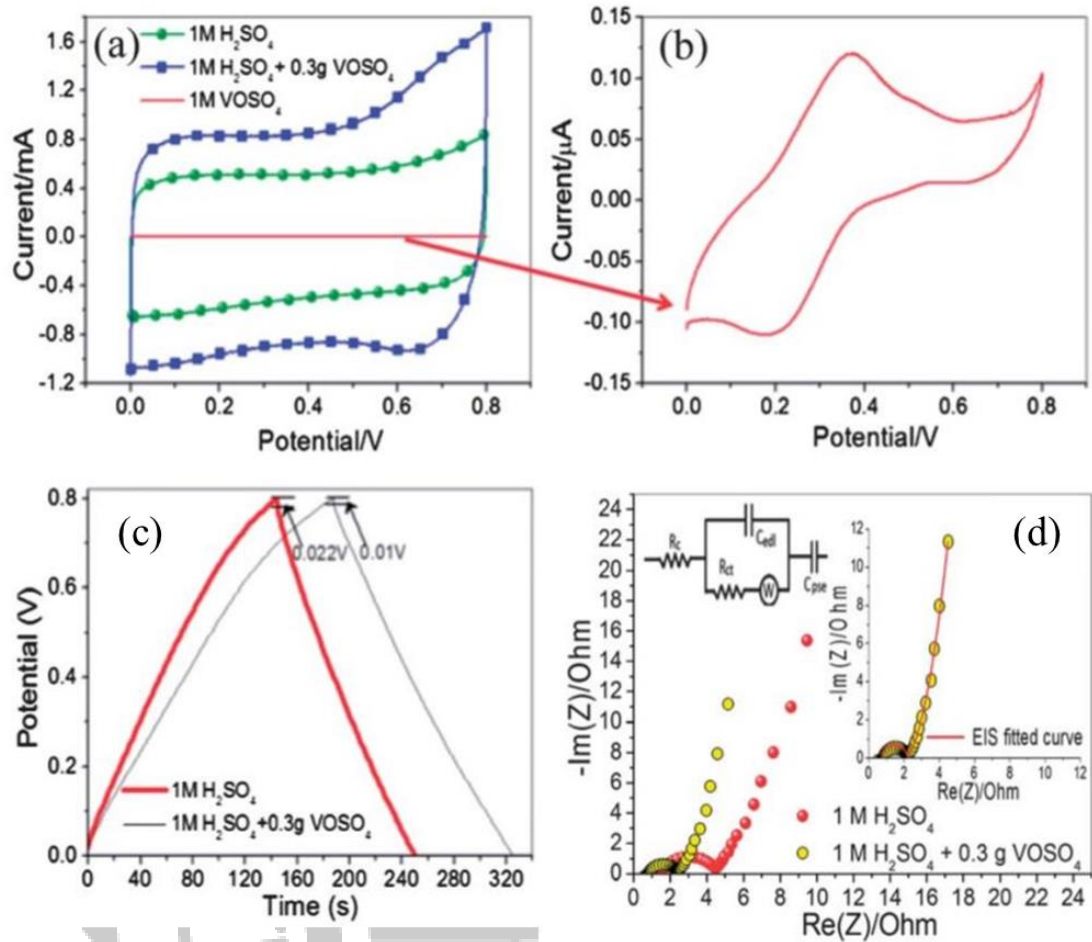


圖 2-10 在電解液中添加氧化還原添加劑之電化學循環伏安圖、充放電圖及交流阻抗圖形。(a)在 5 mV s^{-1} 下比較在不同電解液中(1M VOSO_4 、 $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{VOSO}_4 + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$)的 CV 曲線，(b)放大 1M VOSO_4 電解液的 CV 曲線，(c)在 1 mA cm^2 下不同電解液中($1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{VOSO}_4 + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$)的充放電比較，(d)在不同電解液中($1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{VOSO}_4 + 1\text{M H}_2\text{SO}_4$)其交流阻抗圖形及等校電路圖²⁸。

此外氧化還原添加劑 VOSO_4 也可應用在鈮氧化物的電沉積上。電沉積 (Electrodeposition) 亦稱電鍍，其原理是將電流通入可導電之電解液中，離子會藉由擴散(diffusion)、對流(convection)和遷移(migration)等方式傳送到電極附近，在電極上產生金屬沉積，是電化學重要的應用之一。Potiron 等人³⁶ 研究指出，氧化鈮沉積和氧氣的生成必定同時發生，因為其沉積始於 1.5V (vs. SHE)，其沉積電位高於 OER 的 1.229V(vs. SHE)。通過改變沉積條件-沉積電位、沉積溶液環境 (pH 值) 等，能進一步控制電極表面 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 的離子比，進而影響氧化鈮生成的速率及其結構。圖 2-11 水溶液中(pH < 4)鈮物質電位 vs. pH 關係圖³⁷，從圖中可得到反應式如下：

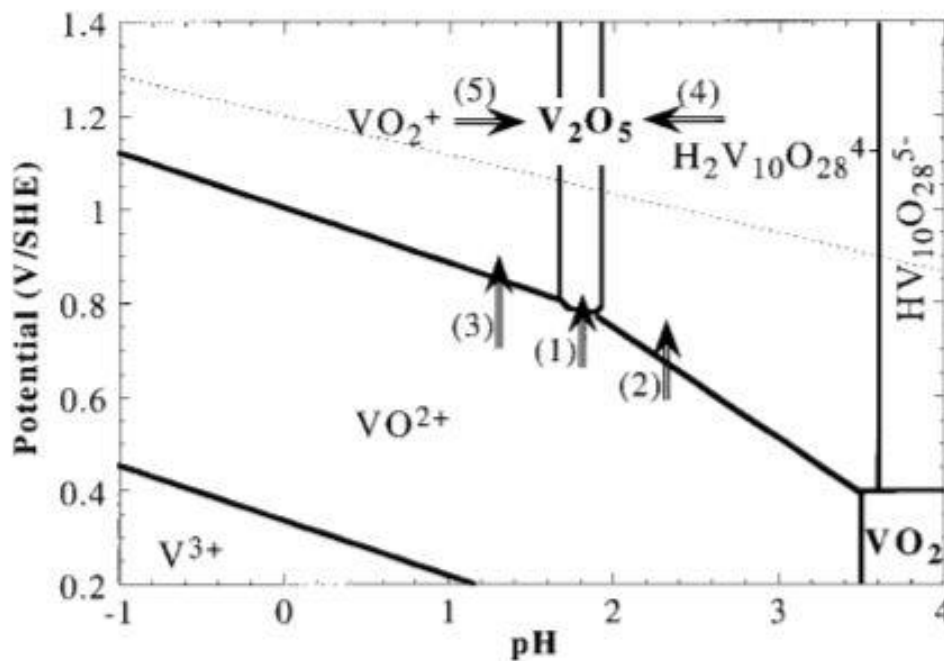
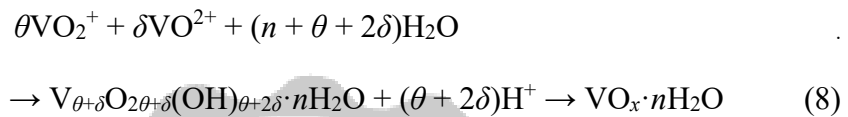
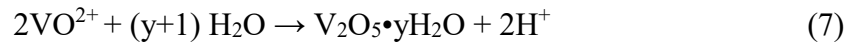
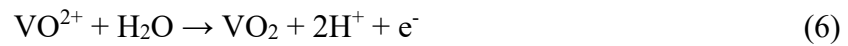


圖 2-11 水溶液中(pH < 4)鈮物質電位 vs. pH 關係圖。

另外 Li 等人³⁸也證實利用 25mM VOSO₄ 並控制溶液的 pH 值在 2.70 電沉積所產生之陽極沉積鈮氧化物(VO_x · nH₂O)為 V⁴⁺、V⁵⁺、oxy-及 hydroxyl 的共同沉澱，其反應式如下：



其電極表面附近的 V⁵⁺是鈮氧化物在陽極沉積的關鍵，該研究依據 LSV、XPS 等檢測推測其最終產物為四價鈮離子及五價鈮離子兩種不同價數組成的鈮氧化物。

圖 2-12 為 25mM VOSO₄ 溶液以 5mV s⁻¹ 測量的 LSV 曲線，可以發現其電沉積區間約在 0.35V ~ 0.7V(vs. Ag/AgCl)。

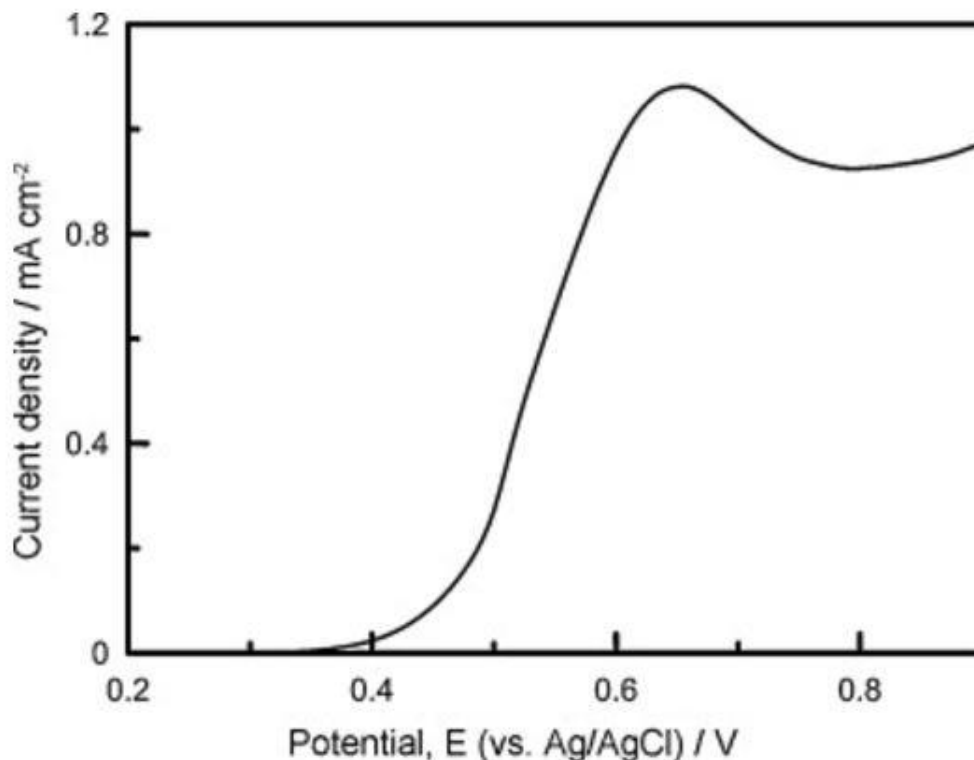


圖 2-12 25mM VOSO₄ 溶液以 5mV s⁻¹ 測量的 LSV 曲線。

2-6 非對稱超級電容器

非對稱式超級電容器是一種兼具高功率密度與高能量密度的新型儲能元件，主要是利用正極與負極材料之工作電位範圍的不同而獲得更寬的工作電位區間，並結合電雙層電容與擬電容兩者之優點，進一步提高能量密度與功率密度，因此成為近年來儲電儲能的熱門研究之一。

以 α - Bi_2O_3 作為負極，活性碳(AC)作為正極， Li_2SO_4 當作電解液，組成非對稱式超級電容器。此非對稱式超級電容器工作範圍為 $0 \sim 1.6\text{V}$ ，為了提高此超級電容器之性能，通過在 Li_2SO_4 電解液中加入 KI 作為氧化還原添加劑，使原始電容僅有 29 F g^{-1} 、能量密度 10.2 Wh kg^{-1} 提升至 99.5 F g^{-1} 及 35.4 Wh kg^{-1} 。圖 2-13 α - Bi_2O_3 //AC 非對稱式超級電容器電化學圖譜。(a)在 20 mV s^{-1} 下 α - Bi_2O_3 及 AC 的 CV 曲線，負極 α - Bi_2O_3 電位工作範圍為 $-0.8 \sim 0\text{V}$ 有一對氧化還原峰；正極 AC 電位工作範圍為 $0 \sim 0.8\text{V}$ ，(b)在 50mV s^{-1} 下，ASCs($\text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{Li}_2\text{SO}_4 / \text{AC}$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{KI} / \text{AC}$)的 CV 曲線的比較，在加入氧化還原添加劑 KI 後 CV 圖形面積相較原來大出很多，且有明顯的氧化還原峰出現，(c)在 1.5 mA cm^2 下 ASCs($\text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{Li}_2\text{SO}_4 / \text{AC}$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{KI} / \text{AC}$)的充放電比較，在加入氧化還原添加劑 KI 後充放電時間明顯增加，間接代表其電容表現相對提升，(d)在 4mA cm^2 下 ASCs($\text{Bi}_2\text{O}_3 / \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{KI} / \text{AC}$)的循環穩定性測試(及其前 10 個循環，第一次循環 1000 次循環後的比較)，經過 1000 次循環穩定性測試後，其仍有 72% 的維持率³⁹。

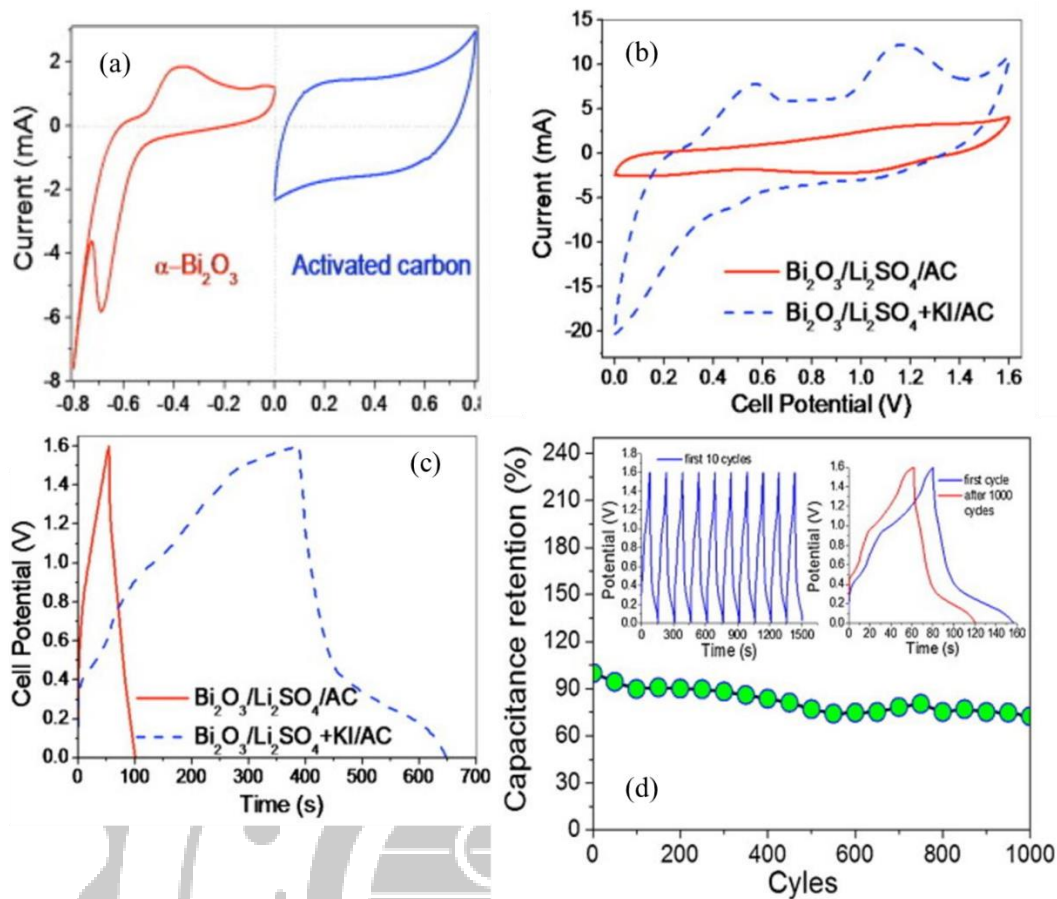


圖 2-13 α - $\text{Bi}_2\text{O}_3//\text{AC}$ 非對稱式超級電容器電化學圖譜。(a)在 20 mV s^{-1} 下 α - Bi_2O_3 及 AC 的 CV 曲線，(b)在 50 mV s^{-1} 下，ASCs($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{KI}/\text{AC}$) 的 CV 曲線的比較，(c)在 1.5 mA cm^{-2} 下 ASCs($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ 和 $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{KI}/\text{AC}$) 的充放電比較，(d)在 4 mA cm^{-2} 下 ASCs($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{KI}/\text{AC}$) 的循環穩定性測試(及其前 10 個循環，第一次循環 1000 次循環後的比較) ³⁹。

2-7 研究動機

超級電容器為近年來出現的一種新型能源元件，與傳統電容器不同，其電容量可達法拉級甚至數千法拉，且具備傳統電容器功率密度大的優點，可快速充放電、壽命長，是未來能量儲存裝置的明星元件之一，但超級電極電容器的缺點能量密度較低，為了提高超級電容器的能量密度，可由改善電極材料來著手，具有層狀結構的石墨烯是近年來最熱門的超級電容器材料，其具備極高的比表面積、高電子遷移率、可撓性及良好的化學穩定性，而同樣具有層狀結構的金屬鈮氧化物也逐漸受到注意，然而相關研究指出氧化鈮長時間循環定性不佳是鈮氧化物最令人詬病的問題，該不穩定性主要由兩個原因引起：一、長時間的充放電循環伴隨離子插入和嵌出的電荷累積改變氧化鈮的形貌和晶體結構，最終造成結構崩塌或粉化；二、氧化鈮在水性電解液持續充放電過程中會緩慢形成水溶性的各種鈮氧離子，這兩者均導致氧化鈮在長時間工作時逐漸流失，造成電極受損電容衰退⁴⁰⁻⁴²。

在本論文中，我們研究以氧化鈮作為超級電容器的電極材料，利用無毒性的綠色化學方法合成出奈米結構的氧化鈮/碳複合材，讓材料具有優異的電容表現，並在循環穩定性測試時結合氧化還原添加劑 VOSO_4 及緩衝溶液穩定其酸鹼值以改善氧化鈮長時間循環穩定性不佳的問題，同時利用 VOSO_4 電沉積增加其電極電容表現，使氧化鈮長時間循環穩定性不佳的問題得以改善，並提升其電容整體表現。

第三章 實驗方法與步驟

3-1 電極製備方法

3-1-1 電極製備流程

本研究將合成金屬鈮化物結合三維石墨烯(3D Graphene-3DG)之複合材料電極進行電化學量測與分析。電極製備分為兩個步驟，首先，先在發泡鎳網表面以化學氣相沉積法(Cheical Vapor Deposition, CVD)成長三維石墨烯結構，隨後將發泡鎳網骨架去除；第二步驟再將氧化鈮合成在石墨烯表面，經抽氣過濾、烘乾即為電極材料。

本研究藉由水熱反應生成氧化鈮奈米線結構直接合成在三維石墨烯表面，和一般電極相比可以不避使用混漿塗覆於基板的步驟，使電極之電性表現可以更完整的呈現出來。圖 3-1 為合成步驟與方法簡易流程圖如下：

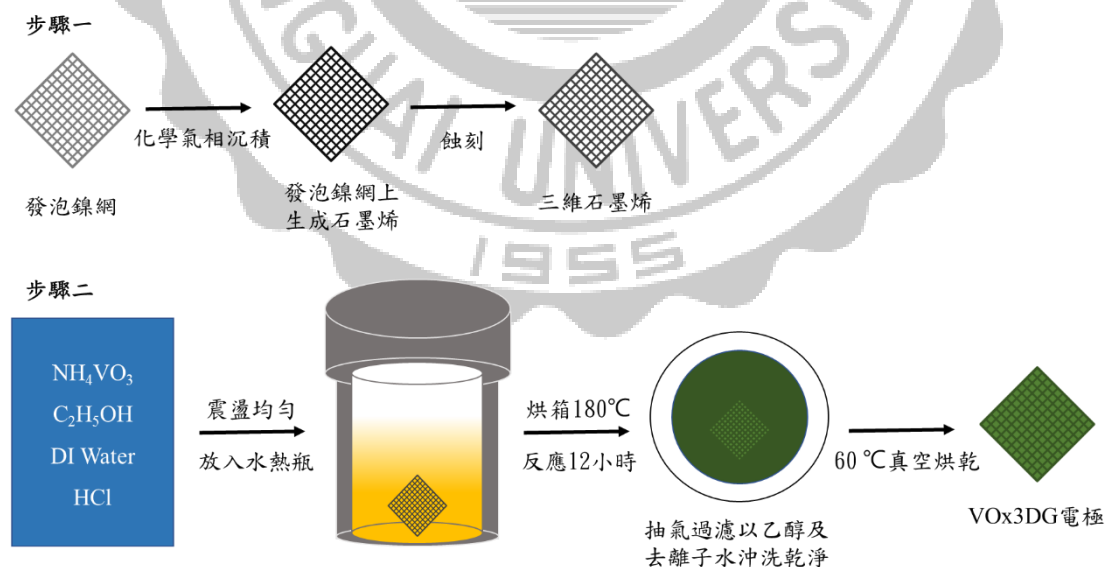


圖 3-1 氧化鈮石墨烯電極製備流程圖。

3-1-2 電極基材之選擇與製備

由於基材的表面積大小與超級電容器的電性表現息息相關，本研究選用三維石墨烯作為電極基材，相較一般平面電極除了其多孔表面提供大量的表面積外，石墨烯本身亦有良好的導電性並可提供其作為生長骨架。首先，先將發泡鎳網裁切成一公分乘一公分，將發泡鎳網至於陶瓷舟上放入石英管內高溫爐正中心中，通入 10% H₂/Ar 混合氣 70sccm 五分鐘，使管中充滿 H₂/Ar 混合氣，隨後開始升溫，升溫至 1000°C 維持一小時，以去除發泡鎳網表面的氧化物，使表面還原成為金屬鎳，待其降至室溫後，在管前端添加 0.5 mL C₂H₅OH，通入 10% H₂/Ar 混合氣 25sccm 五分鐘，使管中充滿 H₂/Ar 混合氣，隨後開始升溫，升溫至 1000°C 維持二十分鐘，隨後以 65°C 的水加熱乙醇，並通入 10% H₂/Ar 混合氣 45sccm 十分鐘，待乙醇完全汽化後，通入 10% H₂/Ar 混合氣 70sccm 三分鐘，隨後即可降至室溫。

接著進行蝕刻發泡鎳網骨架，配置 3M HCl 50 mL 並加入 200 μ l 1M FeCl₃·6H₂O 作為催化劑，將所合成完畢的三維石墨烯@發泡鎳網至於溶液中，將溶液溫度調控在約 65°C，開始進行蝕刻七小時，結束後，撈起來放入 DI-water 中浸泡三十分鐘，在放置培養皿中烘乾秤重。所製備之三維石墨烯重量約在 2~3mg 間。圖 3-2 為三維石墨烯生長之裝置圖如下：

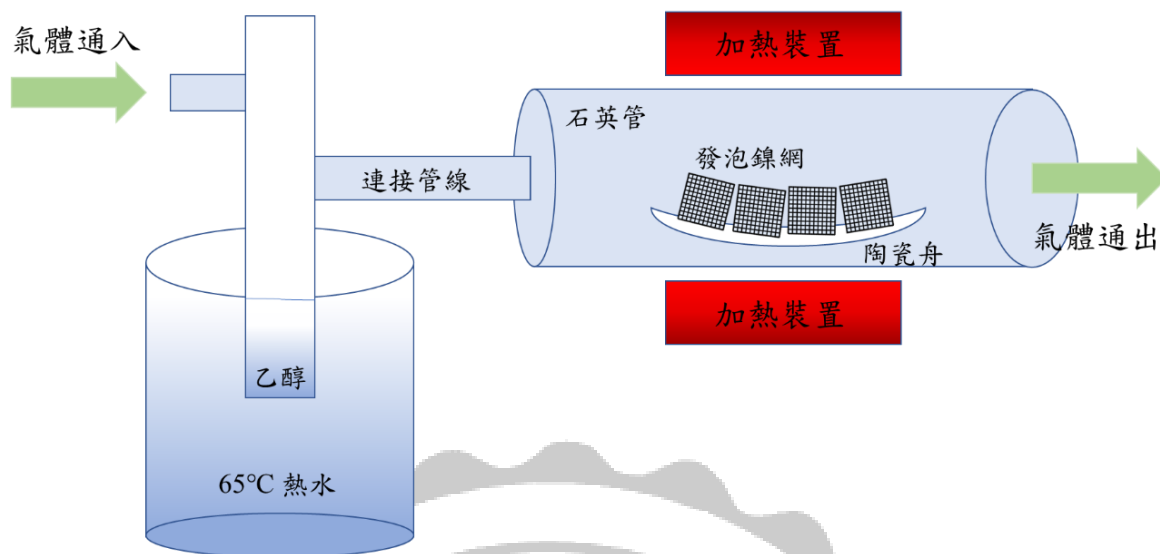


圖 3-2 三維石墨烯生長之裝置示意圖。

3-1-3 水熱法合成氧化釩奈米線石墨烯

將前述步驟完成之三維石墨烯直接放置進高壓釜中，將在水熱過程中合成之金屬釩氧化物直接吸附在三維石墨烯表面，使其完成反應後之電極不需要再經過混漿等後續處理，可直接作為電極使用。合成金屬釩氧化物之配方於表 3-1 所列，先將偏釩酸銨溶於乙醇和去離子水的混合溶劑中，經超聲波震盪至完全溶解於溶劑中，隨後以 1M HCl 調整 pH 值至 6.00，將呈現勻相之混合液置入放置三維石墨烯之高壓釜中，隨後抽氣半小時，使三維石墨烯完全浸潤至溶液中，在 180°C 中進行十二小時水熱反應。反應完成後將金屬釩氧化物/三維石墨烯先以去離子水沖洗後，再以乙醇沖洗，除去表面未確實吸附之反應物，將其至於真空烘箱中以 60°C 烘烤十二小時便完成本研究之電極製備。

表 3-1 水熱法合成金屬氧化物使用之藥品及用量。

藥品	用量
偏釩酸銨 NH_4VO_3	60 mg
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.5 ml
DI-WATER	13.5 ml

3-2 電極材料分析

3-2-1 材料鑑定分析

製作完成的材料，首先需對水熱合成之材料結晶結構有所了解。本研究使用 X 光繞射分析(Glancing Angle X Ray Diffraction, XRD)來判斷樣品的組成，藉由高能電子撞擊銅鈹所釋放出的 X-ray 照射樣品產生散射現象，而散射波之間會產生建設性與破壞性的干涉並造成繞射光，可以鑑別樣品的晶型。儀器的型號為 PHILIPS X'PERT Pro MPD，操作電壓 40 kV，電流 30 mA，X-Ray 波長 0.154 nm，掃描角度 5-90 deg，掃速 2 deg/min，將所測得之繞射峰與 JCPDS Card 資料比對，進而確定樣品的結晶結構與成分組成。另外，可以藉由 Scherrer formula 來估算材料的粒徑大小。

$$\text{Scherrer formula: } D = 0.94\lambda / B \cos \theta \quad (3-1)$$

D：平均粒徑大小(A)

B：繞射峰之半高寬(radian)

θ ：布拉格繞射角(Bragg angle)

λ ：X-ray 的波長(1.54056)

3-2-2 拉曼光譜分析

拉曼光譜(Raman spectroscopy)用來研究晶格及分子的震動模式、旋轉模式和在一系統裡的其他低頻模式的一種分光技術。當光線照射到分子並且和分子中的電子雲及分子鍵結產生交互作用，就會發生拉曼效應。對於自發拉曼效應，光子將分子從基態激發到一個虛擬的能量狀態，當激發態的分子放出一個光子後並返回到一個不同於基態的旋轉或震動狀態，在基態與新狀態間的能量差會使得釋放光子的頻率與激發光線的波長不同。

除了 X 光繞射分析以外，也可利用拉曼光譜再次佐證樣品的結構組成。本研究使用儀器為共焦拉曼顯微鏡光譜系統(Horiba Jobin Yvon IHR550)進行拉曼光譜量測，光柵 600gr/mm，雷射波長 532nm 並搭配 50x 的物鏡聚焦，主要用於結構鑑定，訊號峰位移的大小、強度以及訊號峰的形狀是進行鑑定結晶結構重要的依據。

3-2-3 表面形貌與結構分析

製作完成的材料，需對合成之形貌結構有所了解，本研究使用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope , SEM)及高解析穿透式電子顯微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope , HR-TEM)來進行表面形貌的觀察與分析。

SEM 的主要工作原理為電子槍透過熱游離或是場發射原理產生高能電子束，經過電磁透鏡組後，可以將電子束聚焦至試片上，利用掃描線圈偏折電子束，在試片表面上做二度空間的掃描。當電子束與試片作用時，會產生各種不同的訊號，如二次電子、背向散射電子、吸收電子、歐傑電子、特徵 X 光……等。在一般掃描式電子顯微鏡偵測系統上，主要為偵測二次電子及背向散射電子成像，這些訊號經過放大處理後即可成像觀察⁴³。(本實驗使用儀器型號為 JEOL JSM-6510，其最大加速電壓為 30 KV。)

HR-TEM 的主要工作原理是利用穿透電子去觀察晶體中經加工處理後的差排結構，而且能直接觀測到次經(Submarine)、在結晶、潛變、多相晶體中差排與析出物交互作用等與物質機械性質有密切關係的現象。利用高解析度電子顯微鏡可得到材料內部形態及晶體原子結構，另外也可作為材料成分分析，能量分散光譜儀可用來觀測樣品元素的組成及分布(Line scanning 或 Mapping)⁴⁴。(本實驗使用儀器型號為 JEOL JSM-2100F。)

3-2-4 X 光光電子能譜儀

X 光光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)是利用 X 射線去輻射樣品，使原子或分子的內層電子或價電子受機發射出來。被光子激發出來的電子稱為光電子。可以測量光電子的能量，以光電子的動能/束縛能 Binding energy, ($E_b = h\nu$ 光能量 - E_k 動能 - W 功函數)為橫坐標，相對強度為縱座標可做出光電子能譜圖。從而獲得式樣有關訊息。本研究使用型號為 VG Scientific ESCALAB 250，利用 XPS 能譜辨別樣品的分子組態以及價數。

3-2-5 紫外/可見光吸收光譜分析

光透過某一物質時，某些波長的光被該物質吸收，主要是由於部分光子能量符合物質的電子躍遷能量所造成光吸收現象；而不同的物質其吸收光譜不同，這取決於物質的分子、原子結構等等，因此可用吸收光譜作為定性分析來鑑別物質；同時吸收光譜的強弱和物質的濃度有關，符合比爾定律(3-2)，這個性質可用來做定量分析。本研究使用型號 UV-1800 Shimadzu，主要藉此測定溶液中之離子濃度。

比爾定律： $A = \epsilon bc$ (3-2)

A：吸收度

ϵ ：莫耳吸收係數($M^{-1}cm^{-1}$)

b：光通過路徑長(cm)

c：溶液濃度(M)

3-3 電極之電化學性質

3-3-1 電化學檢測裝置

本研究使用電化學測量儀器為 CH Instruments 635A 電化學分析儀，電化學裝置是三電極系統，其中參考電極(Reference electrode, RE)使用銀/氯化銀電極，輔助電極(Counter electrode, CE)為白金絲，工作電極(Working electrode, WE)為本研究合成之氧化鈮三維石墨烯電極。圖 3-3 為電化學裝置三電極系統測量示意圖如下：

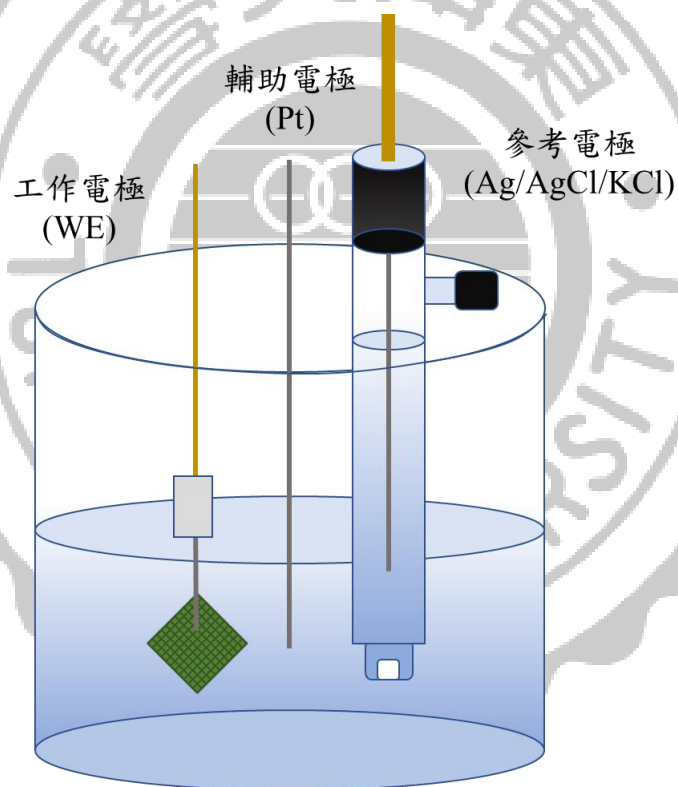


圖 3-3 電化學裝置三電極系統測量之示意圖。

3-3-2 電解液配製

本研究使用電解液之配方於表 3-2 所列，先配置 Glycine 緩衝溶液(0.05、0.25M)，以 HCl 調整其溶液 pH 值，隨後加入 KCl 及 VOSO_4 ，即完成配製。

表 3-2 配置電解液使用之藥品及用量。

	電解液一	電解液二	電解液三
Glycine	-	0.469g	2.346g
H ₂ O	125 mL	125mL	125mL
HCl	-	~調製所需 pH 值	~調製所需 pH 值
KCl	4.659g	4.659g	4.659g
VOSO_4	-	0.25、0.5、 0.75、1.0g	0.25、0.5、 0.75、1.0g

3-3-3 循環伏安曲線量測

循環伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)為藉由控制電位，並偵測電化學反應的電流技術。於設定的電位區間內，電位從原電位線性增加或減少至某一設定值後，再反向減少或增加至原電位。其電位改變的其間若有氧化還原反應發生，到達氧化電位的位置時電流即會產生明顯的增大；反之當到達還原電位的位置時電流亦會產生明顯的增大，藉此可了解電極之氧化還原電位。

本實驗將製備完成氧化釩三維石墨烯電極作為工作電極置於電解液中以循環伏安法進行電化學性質的評估，其討論的電位範圍為 0.0~1.0 V(vs. Ag/AgCl)，電性掃描速率則由 5 mV/s 紀錄至 10 mV/s。

3-3-4 計時電位曲線量測

計時電位法(Chronopotentiometry)又稱恆電流充放電，對工作電極施加一固定電流下，測定其工作電極在固定電位範圍內對時間的變化情形。藉由此方法所測量得到之數據可以直接計算本研究之複合電極在不同充放電電流下之電容值。實驗中以不同電流在特定電位區間內對電極進行測試，並可藉由此方法進行多次反覆充放電測試，以評估電極電化學性能之循環穩定性。

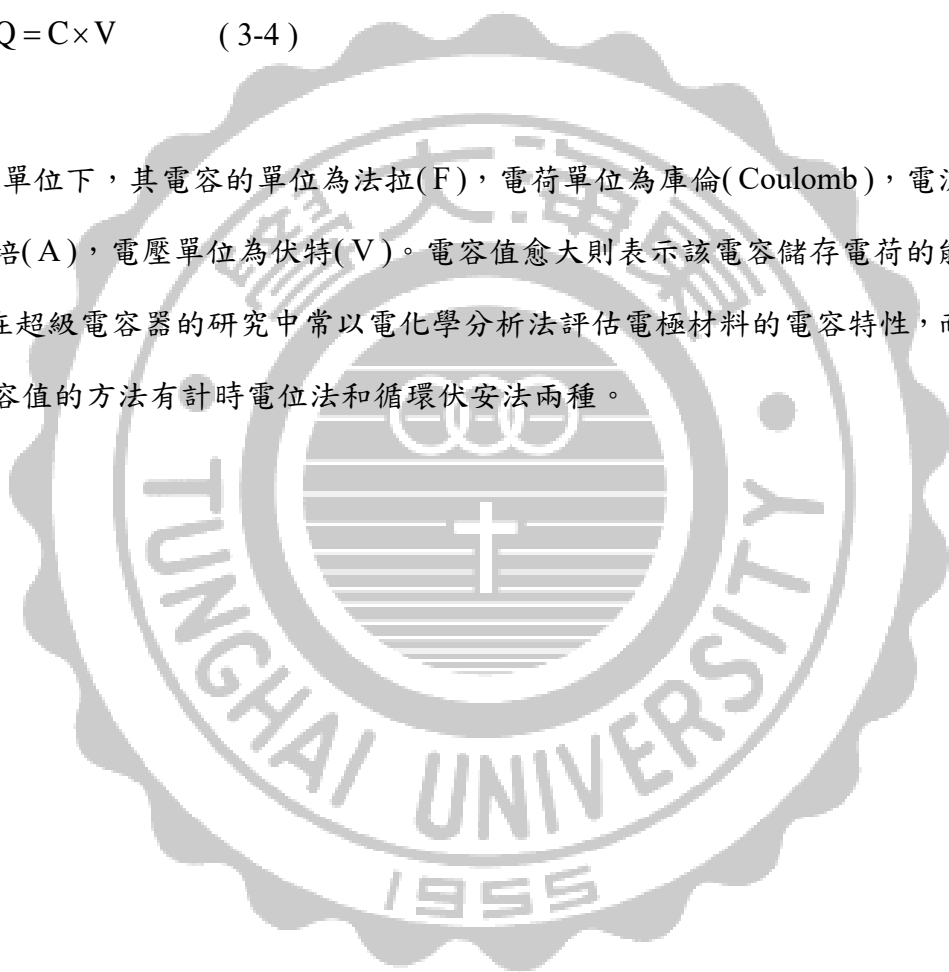
本實驗將製備完成氧化釩三維石墨烯電極作為工作電極置於電解液中以恆電流充放電進行電化學性質的評估，其討論的電位範圍為 0.0 ~ 1.0 V (vs. Ag/AgCl)，電流大小則由 1 mA/cm² 紀錄至 4 mA/cm²。

3-4 電化學電容器之電容計算

當電容器充電後，兩平行面板（Plate）間會帶有大小相同、符號相反的電量 $+Q$ 和 $-Q$ 。兩面板會有一電位差 V ，電容器的電容 C 。電容器所充的電荷 Q 與電位差 V 會成正比，從下方程式描述其物理意義：

$$Q = C \times V \quad (3-4)$$

在 SI 單位下，其電容的單位為法拉(F)，電荷單位為庫倫(Coulomb)，電流單位為安培(A)，電壓單位為伏特(V)。電容值愈大則表示該電容儲存電荷的能力愈佳，在超級電容器的研究中常以電化學分析法評估電極材料的電容特性，而在計算電容值的方法有計時電位法和循環伏安法兩種。



3-4-1 計時電位法

計時電位法 (Chronopotentiometry) 是對電極施加一固定電流(I)，在設定好的電位區間，量測工作電極之電位(V)對時間(t)的變化情形。而在整個充放電的過程中，電流為定值，電荷量(Q)則為電流與時間之乘積，如下(3-5)公式。將電流(I)、活性材之重量(m)以及電位差(ΔV)代入下式(3-6)中，便可計算出電容器之比電容值；另外如果將活性材之重量更改為活性材之面積及即可計算出電容器之面積電容值。

$$Q = I \times t \quad (3-5)$$

$$C_m = \frac{I \times t}{\Delta V \times m} \quad (3-6)$$

3-4-2 循環伏安法

循環伏安法 (Cyclic Voltammetry) 為在選定的電位範圍內，以固定的速率對電位進行來回掃描，並同時記錄掃描電位的區間所反應出的電流值。其中，電荷量(Q)為循環伏安曲線圖所包圍的面積之電流(I)對電位(V)積分，如下列公式(3-7)所示，再代入定義式(3-6)即可推得利用循環伏安法所計算出的比電容值之公式為式(3-8)。

$$Q = \int I dV \quad (3-7)$$

$$C_m = \frac{\int I dV}{\Delta V \times m} \quad (3-8)$$

3-5 電化學電容器之功率能量密度值計算

超級電容器需為高的功率密度與良好的能量密度，其能量密度(3-9)與功率密度(3-10)公式如下：

$$E = \frac{1}{2} \times C_m \times (\Delta V)^2 \quad (3-9)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (3-10)$$

3-6 交流阻抗分析

交流阻抗分析法又稱為電化學阻抗頻譜法(Electrochemical Impedance Spectroscopy，簡稱 EIS)，在電化學電容器中，交流阻抗分析常被用來分析介面電化學之反應特性，其研究範圍涵蓋了材料導電性、電荷傳導性以及反應動力學常數等特性。其原理是對量測槽之電極施加小振幅之正弦波電壓，電流會藉由電解液中離子的移動而流經整個量測槽通過測定這些擾動對電極產生的擾動訊號來對電極在溶液中之電子轉移行為進行分析。在交流電的領域中除了電阻會阻抗電流外，電容與感應電流(電感)也會阻礙電流的流動，這種作用稱之為電抗，分別稱之為電容抗與電感抗。電抗大小與交流電的頻率有關，頻率高電容抗小電感抗大，反之亦然。阻抗則是電阻與電抗在向量上的合。因此交流阻抗可以反應電極材料在電極與溶液界面的電荷傳遞和物質擴散方面的動力學細節。可以計算出電容器的等效串聯電阻、溶液電阻、材料與電解液介面電雙層電容和擬電容等，本實驗分析測量的頻率範圍從 10^7 Hz 至 0.01 Hz⁴⁵。

3-7 超級電容器組成

3-7-1 非對稱式超級電容器

利用兩種不同的電極材料分別作為正負極，使得正負極產生的電容分別是電雙層電容和法拉第擬電容，其行為與蓄電池有相似之處，但又具有電容器的特點，這種工作原理的超級電容器稱為非對稱超級電容器。在充電過程中，法拉第電容材料通過法拉第還原過程累積電荷，不但增加了非對稱超級電容器的電容，還會拓寬電容器的工作電壓；電雙層電容材料則可以提高電容器的快速充放電性能。非對稱超級電容器是一種結合了電解電容器和電化學電容器優點的新型電容器，其具有高的能量密度⁴⁶⁻⁴⁸。

本實驗使用還原的氧化石墨烯作為負極材料，在加入碳黑、聚偏二氟乙烯(PVDF)及 N-甲基吡咯烷酮溶劑(NMP)混合為漿後塗覆於 2 公分乘 2 公分之鈦板網上，即可得到本實驗之負極電極。

3-7-2 兩極電荷平衡計算

對於一個非對稱超級電容器，其電容值計算方式為：

$$\frac{1}{C_{\text{total}}} = \frac{1}{C_{\text{cathode}}} + \frac{1}{C_{\text{anode}}} \quad (3-11)$$

然而正極與負極的電荷儲存量應為相同，即 $Q^+ = Q^-$ ，由於個別電極之比電容值計算分別於不同的電位區間，要使電荷儲存量達到一致，則需透過兩電極之個別電極重量調節，其電荷平衡質量比⁴⁹可由下式計算：

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{C_- \times \Delta V_-}{C_+ \times \Delta V_+} \quad (3-12)$$

本研究所組成之超級電容器使用 3.53mg 氧化鈮石墨烯作為正極，3.71mg 還原氧化石墨烯作為負極，其兩極個別電容值分別為 184.40、131.21 F/g，電位範圍分別為 0~1V、-1~0V，代入上述公式(3-12)可計算其匹配程度為 134%。

3-8 藥品資訊

表 3-3 實驗所使用的藥品之廠牌及規格。

藥品名稱	供應商	規格
偏鈮酸銨 (NH_4VO_3)	Alfa Aesar	99%
乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	Uni-onward	95%
鹽酸 (HCl)	Sigma Aldrich	37%
氯化鉀 (KCl)	J.T.Baker	99%
硫酸氧鈮 (VO_2SO_4)	Alfa Aesar	99%
甘氨酸 (Glycine)	Calbiochem	99%

第四章 結果與討論

4-1 氧化鈮三維石墨烯電極

4-1-1 材料鑑定

圖 4-1 (a) 氧化鈮電極的 XRD 光譜圖，此氧化鈮結晶程度差僅有平面 (001)、(003)、(004)、(005) 的晶面繞射峰， 2θ 角度分別為 8.7、26.5、34.9、44.36，其標示結晶面之位置證明其為沿著 (001) 平面生長之層狀結構⁵⁰，可對到 JCPDS card No. 43-1050 V_6O_{13} 。圖 4-1 (b) 氧化鈮電極的拉曼光譜圖， 694cm^{-1} 是由於具有三個氧原子的鈮原子的配位， 428cm^{-1} 和 520cm^{-1} 為 V-O-V 拉伸模式，而 265cm^{-1} 和 151cm^{-1} 分別是 V-O-V 彎曲模式和外部模式(彎曲/擺動)⁵¹⁻⁵³，另外此材料是氧化鈮與碳的複合材，因此在 1578cm^{-1} 會有碳的 G band 及 2720cm^{-1} 的 2D band 特徵峰。

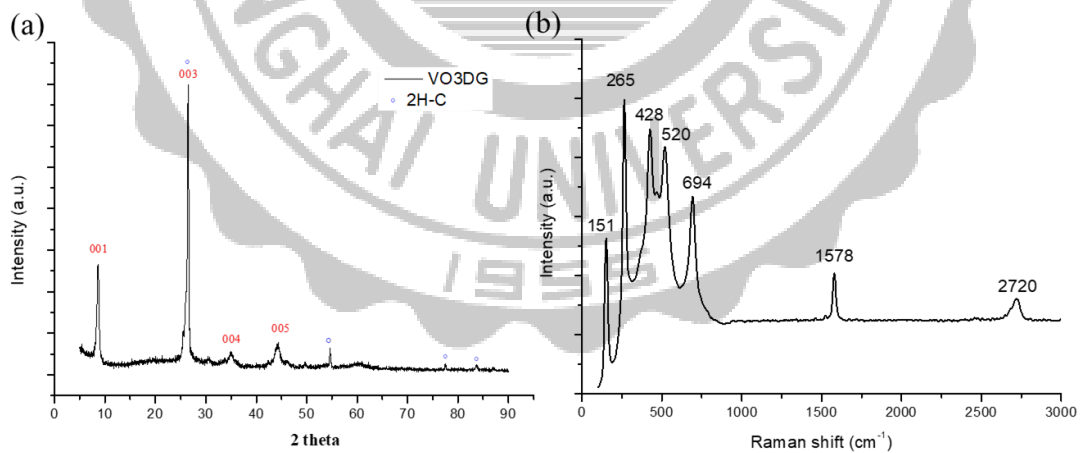


圖 4-1 氧化鈮三維石墨烯組成鑑定圖。(a) 氧化鈮電極的 XRD 光譜圖；(b) 氧化鈮電極的拉曼光譜圖。

圖 4-2 為氧化鈦三維石墨烯複合材其碳、鈦、氧原子的 X 射線光電子能譜 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)。從圖 4-2 (a) 全譜中得知此樣品的組成含有碳、鈦、氧。圖 4-2 (b) 為碳之 X 射線光電子能譜細掃圖譜，在波峰值 284.6、285.6eV 分別為碳-碳鍵結及碳-氧-碳鍵結⁵⁴，圖 4-2 (c) 為鈦之 X 射線光電子能譜細掃圖譜，在波峰值 516.8、524.0eV 為 V^{4+} 之訊號，而波峰值 517.9、525.5eV 為 V^{5+} 之訊號⁵⁵，其面積比可推測 V^{4+} 和 V^{5+} 比為 2.06 比 1，另外可在波峰值 517.4eV 發現一 V^{5+} 之衛星峰 (Satellite)，圖 4-2 (d) 為氧之 X 射線光電子能譜細掃圖譜在波峰值 530.1、530.8、532.1 及 533.2eV 分別為鈦-氧-鈦、鈦-氧-氫、氫-氧-氫及碳-氧-碳鍵結^{56,57}，另外藉由鈦氧面積比可推測鈦氧比為 1 : 3.21。由這 XRD、拉曼及 XPS 這三種鑑定方式可確定樣品為氧化鈦石墨烯複合材。

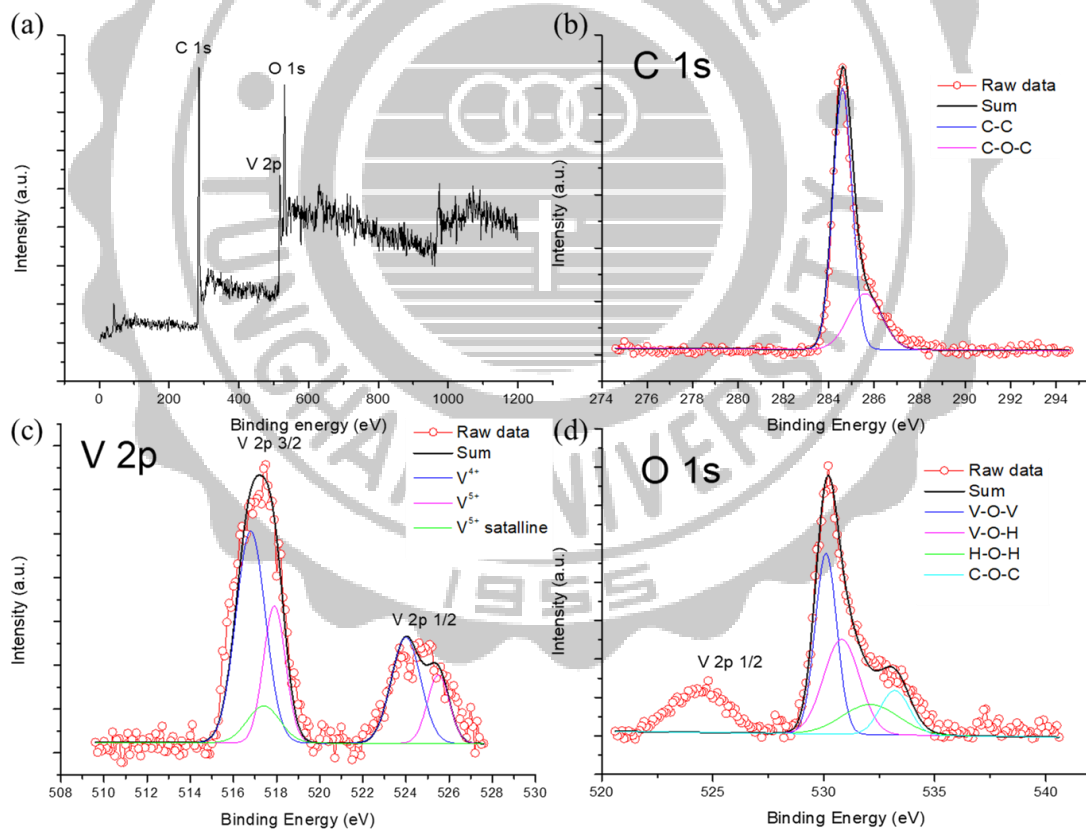


圖 4-2 氧化鈦三維石墨烯複合材 XPS 圖譜。(a) 能量散射全譜；(b) C 1s 圖譜；(c) V 2p 圖譜；(d) O 1s 圖譜。

4-1-2 結構鑑定

圖 4-3 為氧化釩三維石墨烯形貌及結構影像圖。(a) ~ (f) 為小倍率至大倍率 SEM 影像圖，從圖形可發現，氧化釩奈米線寬約 300~500nm，長則為數百奈米，奈米線交織平鋪於石墨烯上。

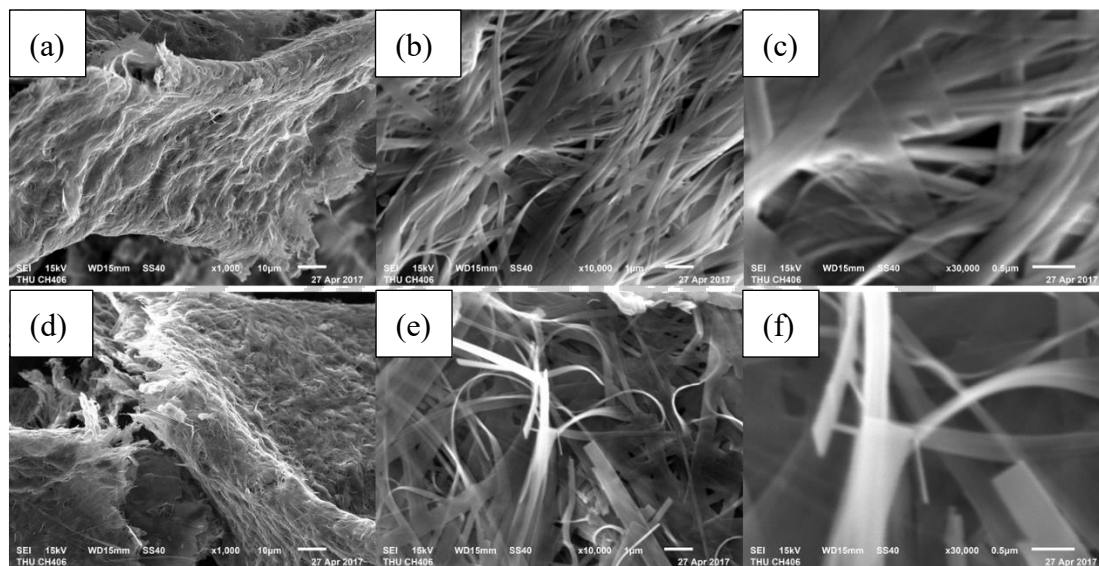
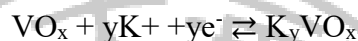


圖 4-3 氧化釩三維石墨烯形貌及結構影像圖。(a)~(c)、(d)~(f)小倍率至大倍率 SEM 影像圖。

4-1-3 電極循環伏安曲線分析

將製備完成的氧化鈮石墨烯電極，在 0.5M 氯化鉀水溶液中進行電化學測試，藉由循環伏安法可以提供初步且快速的了解與評估，圖 4-4 顯示了，在 5、10mV/s 不同掃速下，氧化鈮石墨烯電極所測得之循環伏安曲線圖型，圖中可以發現其電位區間在 0~1.0V，圖形中雖然有氧化還原峰，但不是非常明顯，推測其和 K⁺離子插入和嵌出氧化鈮晶格及氧化鈮結構不同的價態有關^{58,59}，K⁺離子插入和嵌出可由下列方程式表示：



(y 是 K⁺離子插入和嵌出的莫爾數)

顯示此材料可能同時擁有擬電容及電雙層之儲電行為，且其氧化還原反應相當對稱，顯示此電極材料擁有理想的電容特性及化學可逆性。

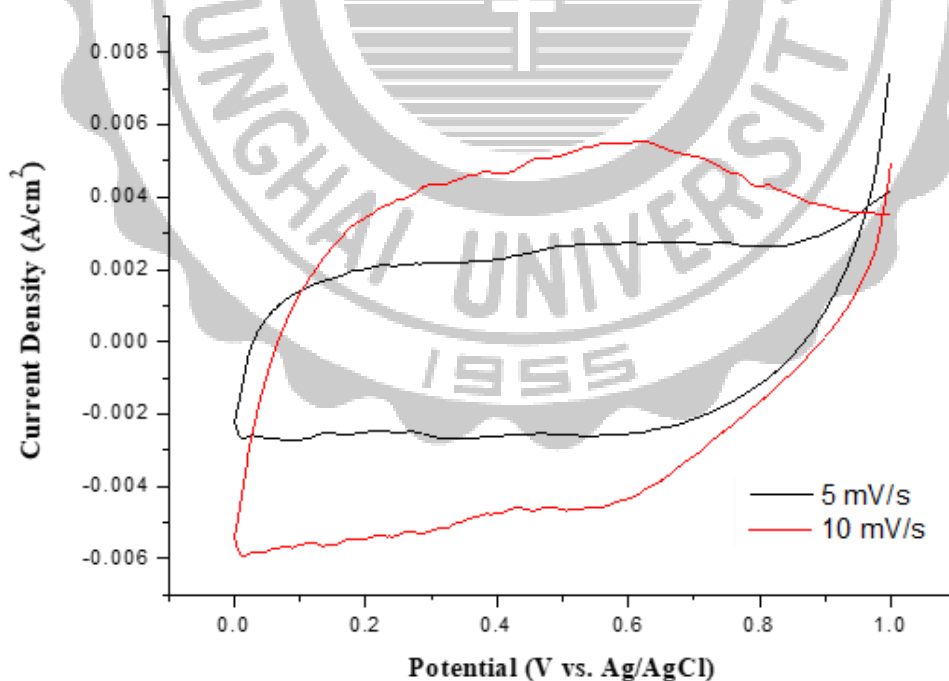


圖 4-4 氧化鈮三維石墨烯電極於 0.5M KCl 水溶液中循環伏安曲線圖型。

4-1-4 電極恆電流充放電曲線

將製備完成的氧化鈮石墨烯電極，在 0.5M 氯化鉀水溶液中進行電化學恆電流充放電測試，圖 4-5 顯示了，在不同電流密度下，氧化鈮石墨烯電極於 0~1V 電位區間內之充放電行為，根據電容計算公式 $C_m = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V}$ ，當充放電電流為 1、2、4 mA/cm² 時，計算其面積電容分別為 331.0、272.4、210.0 mF/cm²，其比電容分別為 157.6、129.7、100.0 F/g，當電流密度由 1mA/cm² 增加至 4mA/cm² 時其電容值仍維持原來之 63.4%。另外，電極的整體表現和電極上活化材的附載量有很大的關係，活性材的負載量越大，其面積電容就會相對提升，整體平均而言其比電容約在 150~170 F/g。

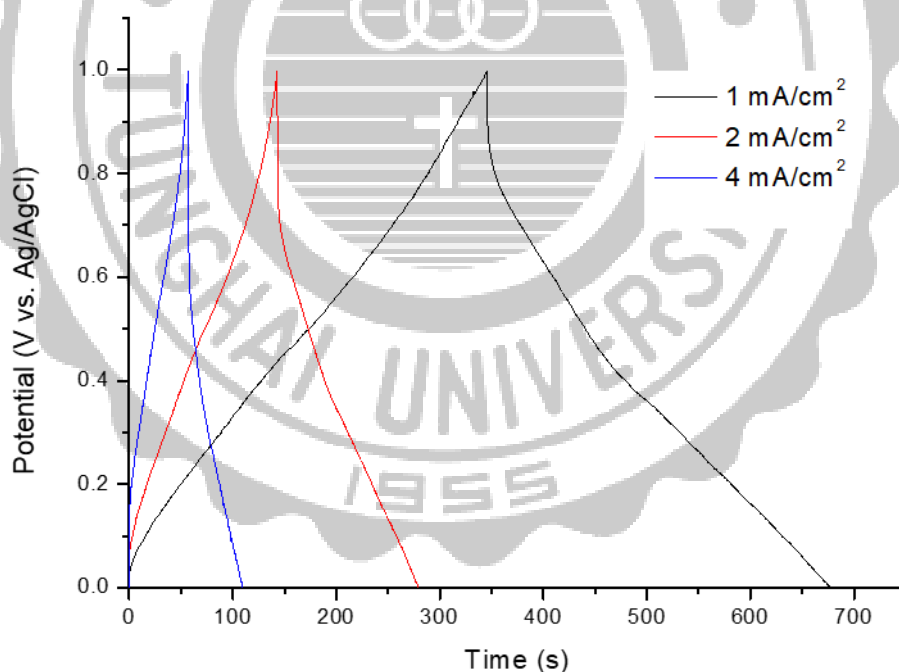


圖 4-5 氧化鈮三維石墨烯電極於 0.5M KCl 水溶液中恆電流充放電曲線圖，其充放電電位區間為 0~1V。

4-1-5 電化學穩定性

將製備完成的氧化鈮石墨烯電極，在 0.5M 氯化鉀水溶液中以電化學恆電流充放電充放 1000 圈作為電化學穩定性之測試，測試結果圖 4-6 (a)在經過 1000 圈充放電後，其電容值相較原來初始電容僅剩 0.3%的維持率；圖 4-6 (b)嘗試使用多種方法來延長電極之穩定性，(1)~(3)藉由改變水溶液之濃度、pH 值，(4)利用 PVA 膠體電解液，(5)、(6)在電極外層塗覆 Nafion 及碳層，(7)在電極外部塗覆碳層並結合 PVA 膠體電解液，皆無法有效延長氧化鈮石墨烯電極之循環穩定性壽命。相關研究指出氧化鈮長時間循環定性不佳是鈮氧化物最令人詬病的問題，該不穩定性主要由兩個原因引起：一、長時間的充放電循環伴隨離子插入和嵌出的電荷累積改變氧化鈮的形貌和晶體結構，最終造成結構崩塌或粉化；二、氧化鈮在水性電解液持續充放電過程中會緩慢形成水溶性的各種鈮氧離子，這兩者均導致氧化鈮在長時間工作時逐漸流失，造成電極受損電容衰退⁴⁰⁻⁴²。圖 4-6 (c)、(d)從 SEM 影像圖中可發現氧化鈮石墨烯電極在 0.5M 氯化鉀水溶液經過 1000 圈恆電流充放電後，其形貌和結構確實有崩塌或粉化的現象，另外也可發現其石墨烯些許地方因氧化鈮剝落而裸露出現，可證實氧化鈮石墨烯電極會因離子插入和嵌出造成結構改變，也可能因為充放電過程中形成水溶性的鈮氧離子，進而影響電極表現。

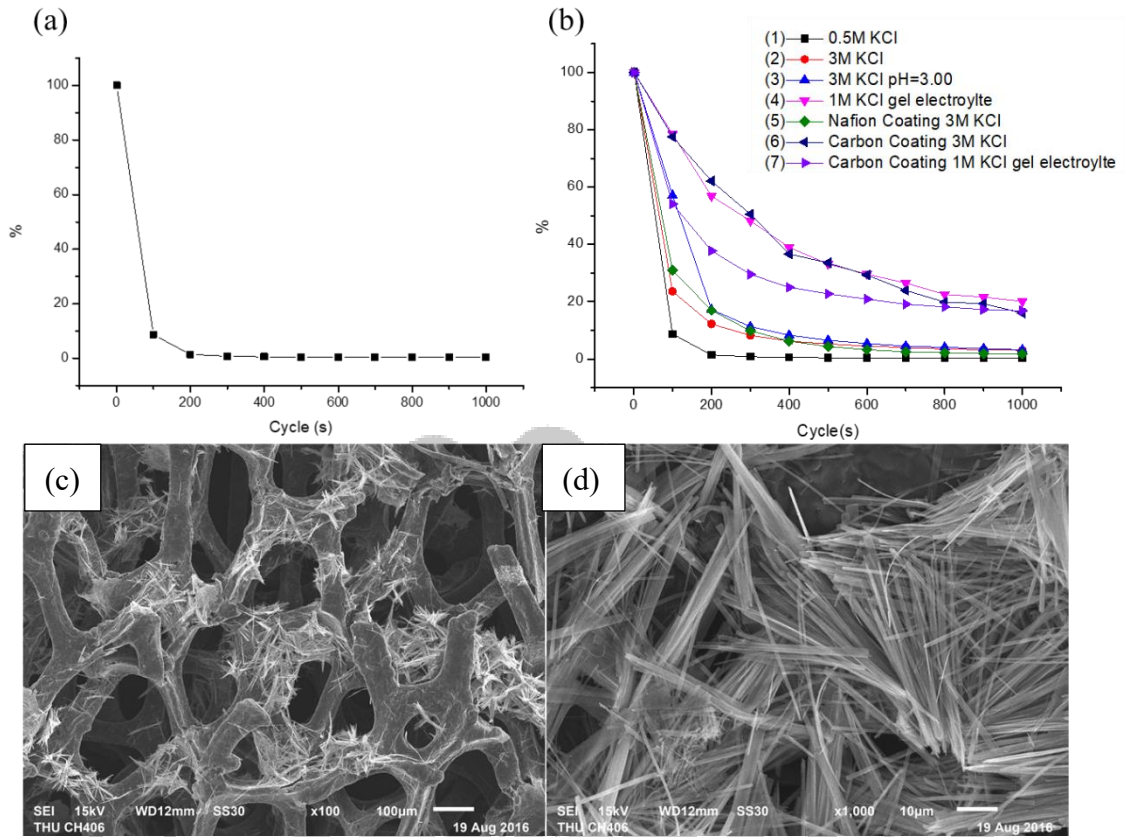


圖 4-6 氧化鈮石墨烯電極 1000 圈充放電循環穩定性維持率。(a)在 0.5M 氯化鉀水溶液中以電化學恆電流充放電充放 1000 圈電化學穩定性維持率，(b)利用多種方法藉以改善氧化鈮石墨烯電極之電化學穩定性維持率，(c)、(d)經過 1000 圈後 SEM 影像圖。

因此本研究藉由在水性電解液氯化鉀中添加 VO_2 藉以改善氧化鈮石墨烯電極之電化學穩定性並同時進行電沉積有效增加其整體電容表現。

4-2 使用 VO_2 電沉積 VO 於 3DG

在 0.5M 氯化鉀水性電解液中加入添加劑 VO_2 並結合 0.05M Glycine Buffer 使其 pH 值維持在 2.70，其電沉積的電位區間約在 0-1V(相對銀/氯化銀電極)。使用 3D 石墨烯做電沉積空白測試發現，如圖 4-7 (a)經過電沉積(CP 充放電)1000 圈後，在 0.5M KCl 溶液下做測試，會發現 CV 面積相較原本而言大幅提升。圖 4-7 (b)由 CP 圖形計算其電容值，其電容在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 時，相較原本 3DG 本身提升了 196.4 倍($137.51\text{mF}/\text{cm}^2$)。圖 4-7 (c)、(d)利用 SEM 觀察其表面形貌，明顯看出原本 3DG 骨架中有針狀材料電沉積。另外，和原來水熱法合成氧化鈮相比，電沉積所形成之材料其循環穩定性較佳，其初始電容為 $374.22\text{mF}/\text{cm}^2$ (經過電沉積 CP 充放電 2000 圈)，但其經過 1000 次恆電流充放電後在 KCl 中其維持率也僅剩 $35.20\text{mF}/\text{cm}^2$ (9.4%)，如圖 4-8。

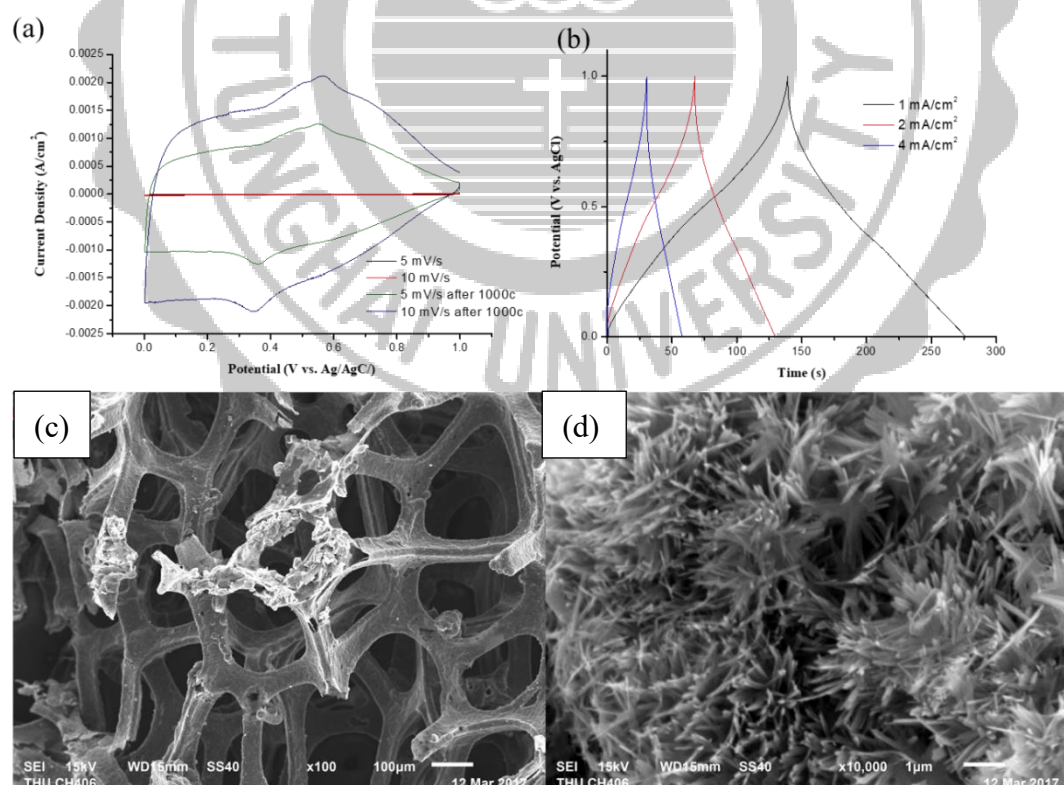


圖 4-7 3DG 電沉積空白測試。(a)電沉積前後，在 0.5M KCl 下循環伏安曲線圖形，(b)電沉積後不同電流密度下恆電流充放電曲線圖，(c)、(d)SEM 影像圖。

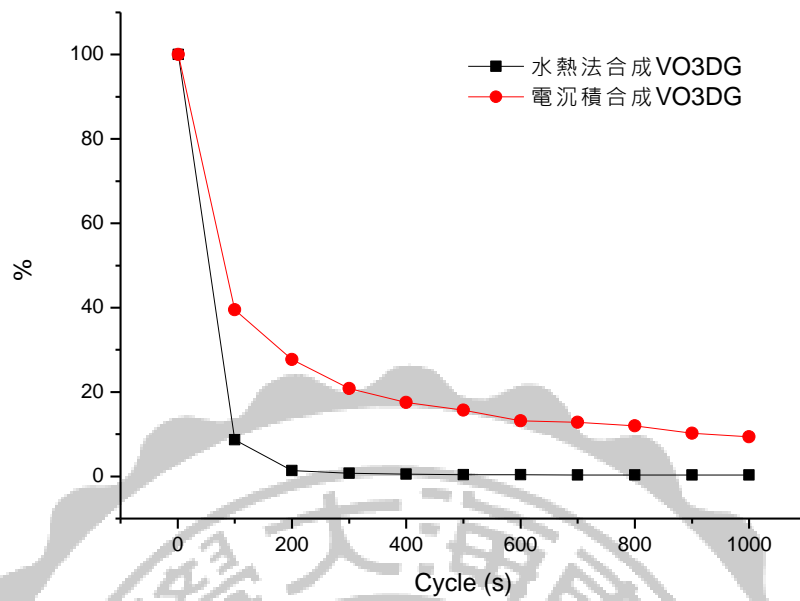
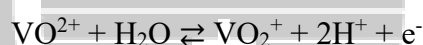


圖 4-8 電沉積合成氧化鈮之循環穩定性維持率圖形。

4-3 利用 VOSO_4 作為助電解液改善 VO/3DG 的電極表現

利用氧化鈮石墨烯電極在添加氧化還原添加劑之氯化鉀水溶液中進行電化學測試，圖 4-9 (a)電極分別在 0.5M KCl 及添加 VOSO_4 的溶液下進行循環伏安法測試，發現其圖形形狀沒有明顯的改變，但其面積明顯增大，證明 VOSO_4 添加至電解液中有顯著的效果，圖 4-9 (b)電極分別在 0.5M KCl 及添加 VOSO_4 的溶液下進行恆電流充放電測試，並計算其電容值，發現相較單純 KCl 溶液下，充放電時間明顯增加，其電容值在 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 下提升了 84.40%(從原本的 445.49 提升至 $821.48\text{ mF}/\text{cm}^2$)，在不同電流密度下，其維持率也較單純 KCl 溶液下來得高 ($1\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $4\text{mA}/\text{cm}^2$ 維持率從原本的 68.8%到 83.6%)，加入 VOSO_4 作為助電解液不僅可藉由溶液內部離子的氧化還原所提供的溶液電容增加其電容表現，反應方程式如下：



同時也可藉由電沉積 VO 於電極上提升電極本身的電容表現，進而改善其總體表現。

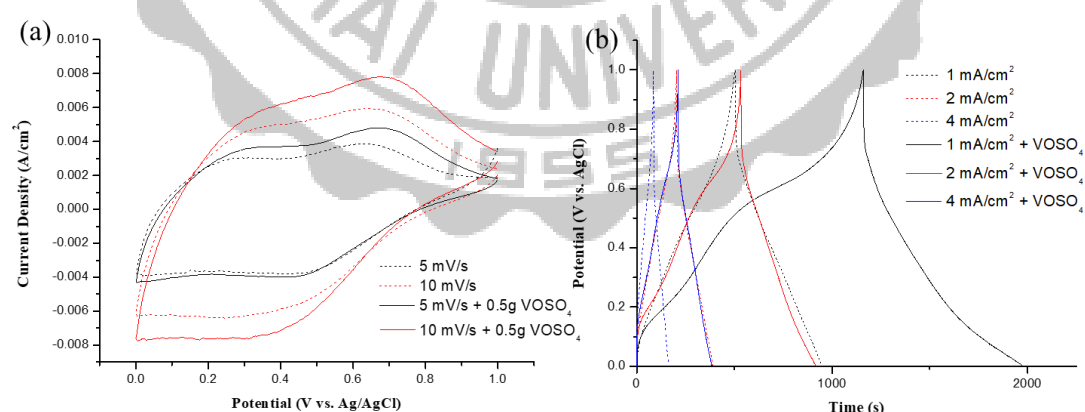


圖 4-9 氧化鈮石墨烯電極在添加 VOSO_4 後其電化學測試圖形。(a)在不同溶液下電極循環伏安曲線圖形，(b)電極在不同溶液下不同電流密度之恆電流充放電曲線圖。

然而在長時間循環穩定性測試發現其循環穩定性並不如預期，如圖 4-10 (a) 在前 100 圈其電容值維持不僅沒有減少，甚至有增加的情形，說明其電沉積反應是能有效維持其電容並藉由電沉積增加電極表面之活性材以增加電容表現，但在 200 圈後，其電容值維持持續下降，在經過 1000 圈測試後，雖然維持率相較單純氯化鉀下來得高，但維持率也僅剩 15.3%。在循環穩定性測試進行中，抽取溶液進行 UV 吸收光譜測試，以了解其溶液內部離子之變化，並量測溶液之 pH 值，如圖 4-10 (b) 發現其溶液內部 V^{4+} 離子隨圈數增加而漸少(760nm)， V^{5+} 離子隨圈數增加而增加(300nm~500nm)，但 pH 值隨圈數增加而下降，在經過 100 圈測試後 pH 值從原本的 2.40 下降至 1.61，說明其在 V^{4+} 轉換成 V^{5+} 的同時， H^+ 也隨之增加，造成 pH 值改變，影響化學沉積反應，在進行循環穩定性測試時，無法同時藉由電沉積補充氧化鈮活性材，進而影響整體電容表現。

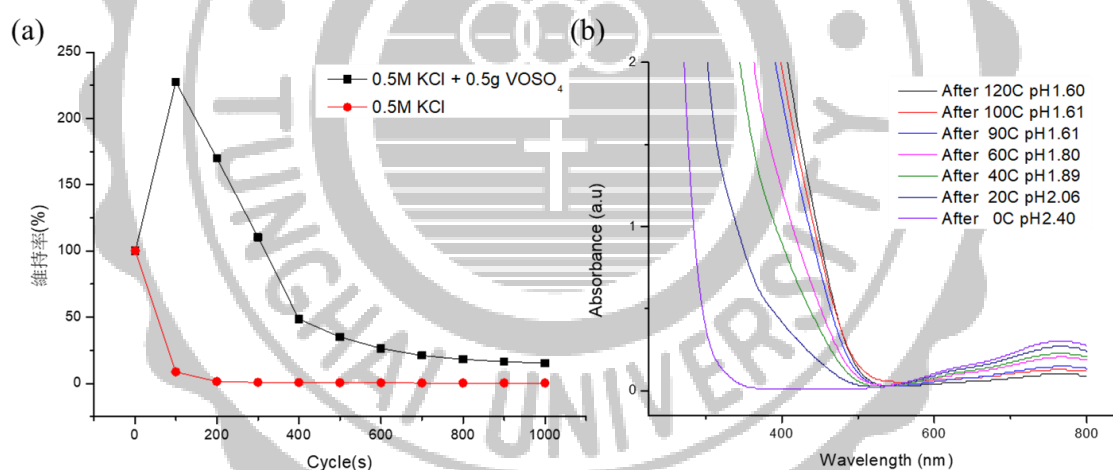


圖 4-10 氧化鈮石墨烯電極在添加 $VOSO_4$ 之氯化鉀水溶液中進行電化學循環穩定性測試圖形。(a)以電化學恆電流充放電充放 1000 次電化學穩定性維持率，(b)在不同圈數下溶液 UV 吸收光譜。

在上述實驗研究中發現，電解液 pH 值會因為 V^{4+}/V^{5+} 轉換產生氫離子而下降，影響電沉積電位區間，進而影響電極整體電容表現，因此如何在實驗進行中穩定 pH 值成為重要的問題。本研究使用 Glycine 緩衝溶液，藉以控制電解液 pH 值變化及電沉積電位區間。

4-4 電沉積後材料、結構鑑定

4-4-1 材料鑑定

氧化鈮石墨烯電極在 0.5M 氯化鉀水性電解液中加入添加劑 0.5g VOSO_4 並結合 0.05M Glycine 緩衝溶液穩定其酸鹼值使用 HCl 調整其 pH 值至 2.40 開始進行測試，在經過 CP 充放電電沉積 257 圈後，將電極取出鑑定，使用 XRD 鑑定其材料組成，圖 4-11 (a)發現相較於原本水熱法所合成之氧化鈮石墨烯，其組成有些許的變化，其 XRD 圖譜多出幾個晶面繞射訊號，圖 4-11 (b)對照 JCPDS card No.發現，其電沉積後氧化鈮石墨烯電極晶面繞射訊號和 JCPDS card No. 27-1318 V_6O_{13} 、45-1074 V_2O_5 、27-1318 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ 相符。

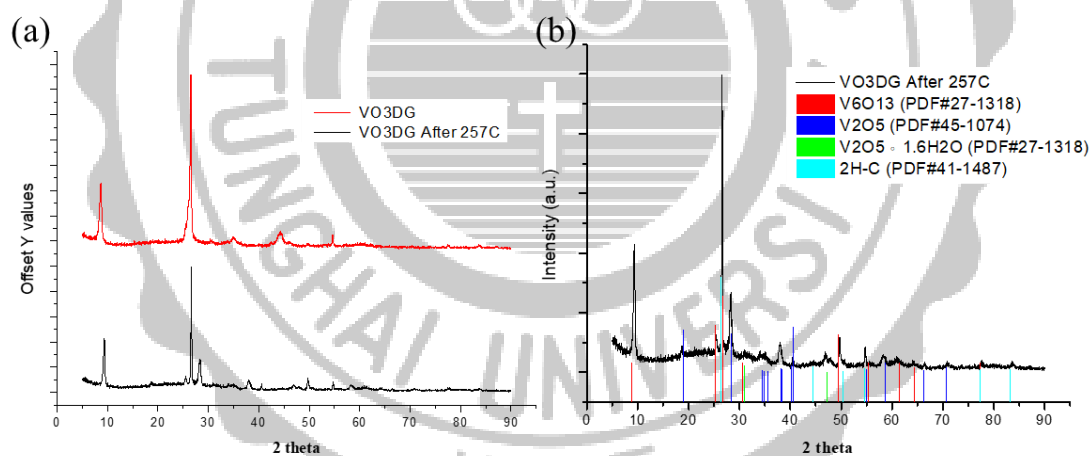


圖 4-11 電沉積後氧化鈮三維石墨烯組成鑑定圖。(a)電沉積前後氧化鈮電極的 XRD 光譜圖型比較，(b)電沉積後氧化鈮電極的 XRD 光譜圖。

圖 4-12 為電沉積後氧化鈎三維石墨烯複合材 X 射線光電子能譜(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)。從圖 4-12 (a)全譜中得知此樣品的組成依然為碳、鈎、氧。圖 4-12 (b)為碳之 X 射線光電子能譜細掃圖譜，發現相較於水熱法合成之氧化鈎石墨烯，除了原本就有的碳-碳鍵結、碳-氧-碳鍵結(波峰值為 284.6、285.5eV)，另外還多出了碳=氧鍵結及氧-碳=氧兩個訊號峰，其峰值分別為 287.0 及 289.0 eV，圖 4-12 (c)為鈎之 X 射線光電子能譜細掃圖譜，在波峰值 516.8、523.9eV 為 V^{4+} 之訊號，而波峰值 517.7、525.3eV 為 V^{5+} 之訊號，由其面積比可推測 V^{4+} 和 V^{5+} 比為 1 比 1.63，另外可在波峰值 517.3eV 發現一 V^{5+} 之衛星峰，和原本水熱法合成之氧化鈎石墨烯相比電沉積後 V^{5+} 面積相對提升，圖 4-12 (d)為氧之 X 射線光電子能譜細掃圖譜在波峰值 530.3、531.0、532.2 及 533.5eV 分別為鈎-氧-鈎、鈎-氧-氫、氫-氧-氫及碳-氧-碳鍵結，另外藉由鈎氧面積比可推測鈎氧比為 1 : 3.51，和原本水熱法合成之氧化鈎石墨烯相比氧的含量稍微提高。

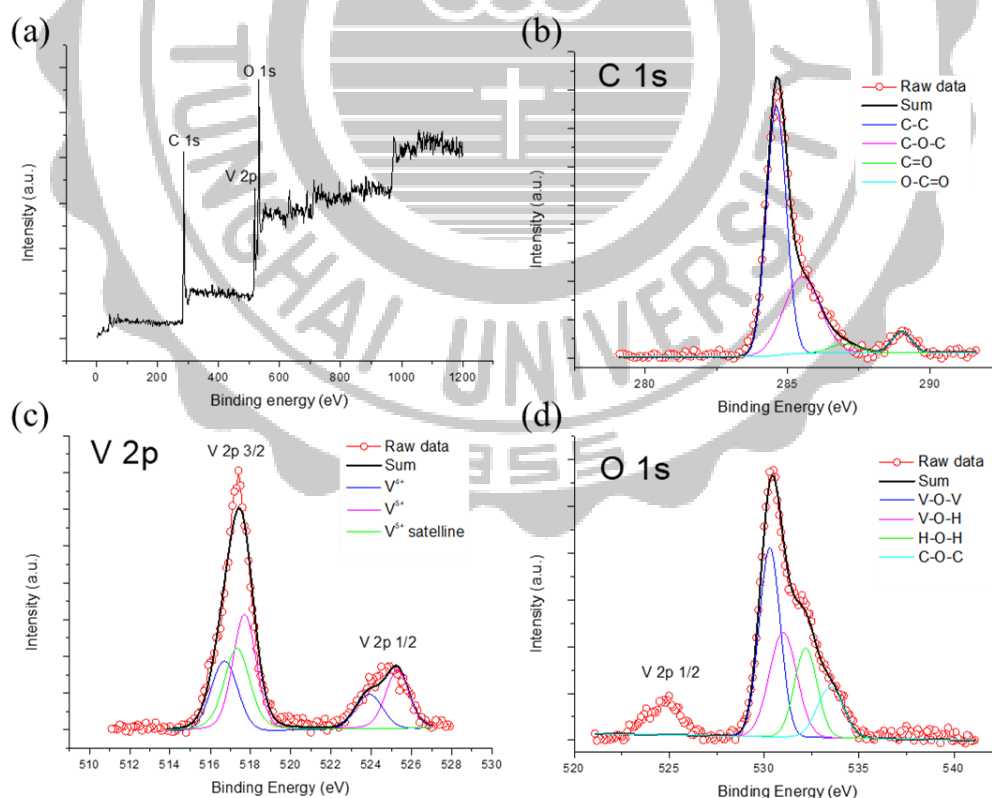


圖 4-12 電沉積後氧化鈎三維石墨烯複合材 XPS 圖譜。(a)能量散射全譜；(b)C 1s 圖譜；(c)V 2p 圖譜；(d)O 1s 圖譜。

4-4-2 結構鑑定

使用 SEM 及 TEM 鑑定其外觀結構，從圖 4-13 中可以發現，確實有東西電沉積上去原本水熱法生成的 VO₃DG 上，電沉積上去的氧化鈮相較原本水熱法生成的 VO₃DG 而言，電沉積生成的氧化鈮較細小，且由 SAED Pattern 可發現，水熱法生成之氧化鈮為單晶結構，而電沉積法所得之氧化鈮則為多晶結構。

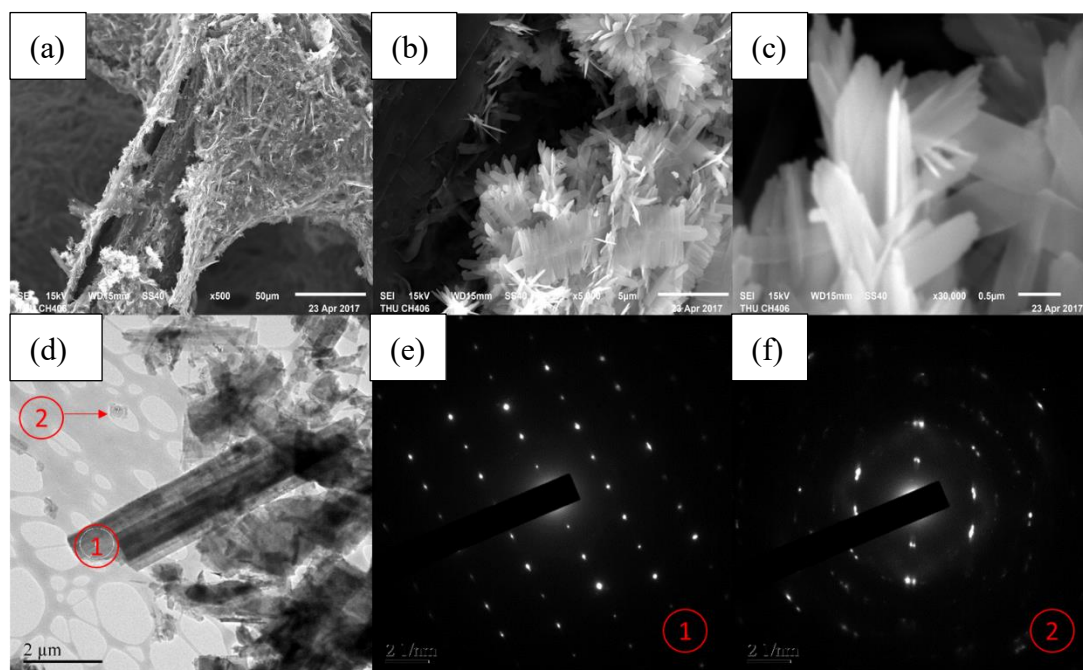


圖 4-13 氧化鈮三維石墨烯電沉積後形貌鑑定，(a)、(b)、(c)SEM 小倍率至大倍率形貌圖形，(d)TEM 圖形，(e)電沉積之氧化鈮之 SAED Pattern，(f)水熱法合成氧化鈮之 SAED Pattern。

4-5 影響電沉積之參數設定

4-5-1 VOSO_4 濃度變化對電容與穩定表現的影響

在溶液 pH 值(pH=2.60)固定，但不同 VOSO_4 濃度下進行測試，會先在單純 KCl 下進行循環伏安及恆電流充放電測試，隨後再將電極換至利用 0.25M Glycine 緩衝溶液控制其 pH 值且含有不同 VOSO_4 濃度之電解液中，進行循環伏安及恆電流充放電測試，最後在電流密度 2 mA/cm^2 下，以恆電流充放電作為其穩定性測試，並在每 20 圈後取出電極，將電極放置於單純 KCl 進行恆電流充放電測試，計算其電容值，以評估電沉積後所增加的電容量，所得數據如下列各表，表 4-1 在 $0.5\text{M KCl} + 0.25\text{g}(0.0123\text{M}) \text{VOSO}_4$ pH=2.60、表 4-2 在 $0.5\text{M KCl} + 0.50\text{g}(0.0245\text{M}) \text{VOSO}_4$ pH=2.60、表 4-3 在 $0.5\text{M KCl} + 0.75\text{g}(0.0368\text{M}) \text{VOSO}_4$ pH=2.60、表 4-4 在 $0.5\text{M KCl} + 1.00\text{g}(0.0491\text{M}) \text{VOSO}_4$ pH=2.60。

表 4-1 在 0.5M KCl+0.25g(0.0123M) VOSO₄pH=2.60 下所得各項數據(電容值單位：mF/cm²)。

	總電容值	維持率	0.5M KCl 電容	溶液電容
1	649.70	100.00%	462.83	180.87
20	706.88	108.80%	489.29	217.59
40	747.74	115.09%	502.28	245.46
60	749.94	115.43%	519.88	230.06
80	795.18	122.39%	534.06	261.12
100	812.90	125.12%	572.06	240.84

表 4-2 在 0.5M KCl+0.50g(0.0245M) VOSO₄pH=2.60 下所得各項數據(電容值單位：mF/cm²)。

	總電容值	維持率	0.5M KCl 電容	溶液電容
1	1126.40	100.00%	664.20	425.60
20	1280.00	113.64%	784.00	496.00
40	1380.00	122.51%	842.40	537.60
60	1460.00	129.62%	902.20	557.80
80	1480.00	131.39%	975.60	504.40
100	1500.00	133.17%	1012.40	487.60

表 4-3 在 0.5M KCl+0.75g(0.0368M) VOSO₄pH=2.60 下所得各項數據(電容值單位：mF/cm²)。

	總電容值	維持率	0.5M KCl 電容	溶液電容
1	823.19	100.00%	504.22	319.98
20	982.40	119.34%	646.04	336.36
40	1162.40	141.21%	659.24	505.16
60	1216.80	147.82%	701.82	514.98
80	1363.80	165.67%	796.40	567.40
100	1482.60	180.10%	875.20	607.40

表 4-4 在 0.5M KCl+1.00g(0.0491M) VOSO₄pH=2.60 下所得各項數據(電容值單位：mF/cm²)。

	總電容值	維持率	0.5M KCl 電容	溶液電容
1	2374.00	100.00%	739.00	1945.00
20	3140.00	132.27%	1302.00	1838.00
40	3400.00	143.22%	1372.00	2028.00
60	3940.00	147.82%	1482.00	2458.00
80	4160.00	165.67%	1878.00	2282.00
100	4580.00	180.10%	2240.00	2340.00

在相同的 pH 值(pH=2.60)但溶液中 VOSO_4 濃度不同的形況下，將實驗所得之數據進一步分析，在圖 4-14 (a)中可發現在經過 100 圈恆電流充放電後，計算氧化鈮的重量增加百分比如下式所示：

$$\frac{(\text{電沉積 100 圈後氧化鈮的總重} - \text{初始水熱法生成氧化鈮的重量})}{\text{初始水熱法生成氧化鈮的重量}} * 100\%$$

隨溶液內 VOSO_4 濃度增加而增加，增加的百分比分別為 21.62、80.65、108.05、316.67%，圖 4-14 (b)進一步分析在經過 100 圈恆電流充放電後氧化鈮重量增加百分比和氧化鈮電容增加百分比(計算氧化鈮電容增加百分比如下式所示)

$$\frac{(\text{100 圈後在 0.5M KCl 電容} - \text{0.5M KCl 第一圈電容})}{\text{0.5M KCl 第一圈電容}} * 100\%$$

之關係會發現兩者息息相關，當氧化鈮重量增加幅度越大，氧化鈮電容增加幅度也會隨之增加，濃度由低至高氧化鈮重量增加百分比分別為 21.62、80.65、108.05、316.67%，而其氧化鈮電容增加百分比為 23.60、52.43、73.58、203.11%，經過線性分析後，發現其 r^2 值高達 0.998，圖 4-14 (c)在經過 100 圈恆電流充放電後計算其總電容與原始電容增加的百分比如下式所示：

$$\frac{(\text{100 圈後總電容值} - \text{0.5M KCl 第一圈電容})}{\text{0.5M KCl 第一圈電容}} * 100\%$$

也隨溶液內 VOSO_4 濃度增加而增加，增加的百分比分別為 75.64、125.84、194.04、519.76%，圖 4-14 (d)分析氧化鈮在經過恆電流充放電後每 20 圈電容增加的百分比(計算每 20 圈電容增加百分比如下式所示)

$$\frac{(\text{每 20 圈後在 0.5M KCl 電容} - \text{0.5M KCl 第一圈電容})}{\text{0.5M KCl 第一圈電容}} * 100\%$$

會發現，其增加幅度會也隨濃度增加而增加，經過上述所得之結果推測為因溶液內 V^{4+} 離子含量較多，同一時間內 V^{4+} 轉換為 V^{5+} 的機會也相對較多，因此氧化鈮電容增加的幅度會隨濃度增加而增加。

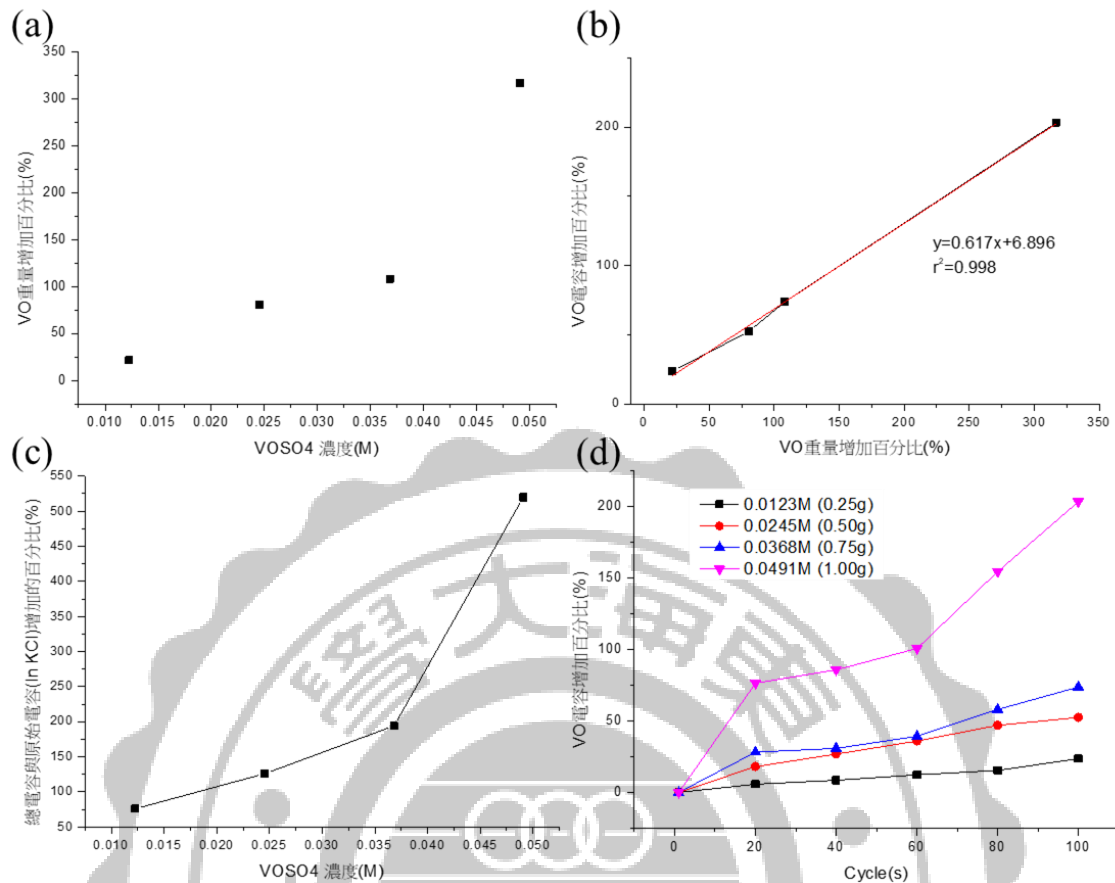


圖 4-14 溶液在相同的 pH 值(pH=2.60)但溶液中 VOSO₄ 濃度不同所得結果分析圖。(a)在經過 100 圈恆電流充放電後，氧化釩的重量增加百分比，(b)經過 100 圈恆電流充放電後氧化釩重量增加百分比和氧化釩電容增加百分比之關係，(c)在經過 100 圈恆電流充放電後其總電容較原始電容增加的百分比，(d)分析氧化釩在經過恆電流充放電後每 20 圈電容增加的百分比。

觀察溶液電容佔總電容的百分比公式如下：

$$\frac{100 \text{ 圈溶液電容} (= \text{總電容} - \text{在 } 0.5\text{M KCl 下電容})}{\text{總電容值}} * 100\%$$

會發現圖 4-15，在經過 100 圈恆電流充放電後溶液電容會隨溶液濃度增加而增加，分別為 29.63、32.51、40.97、51.09%。

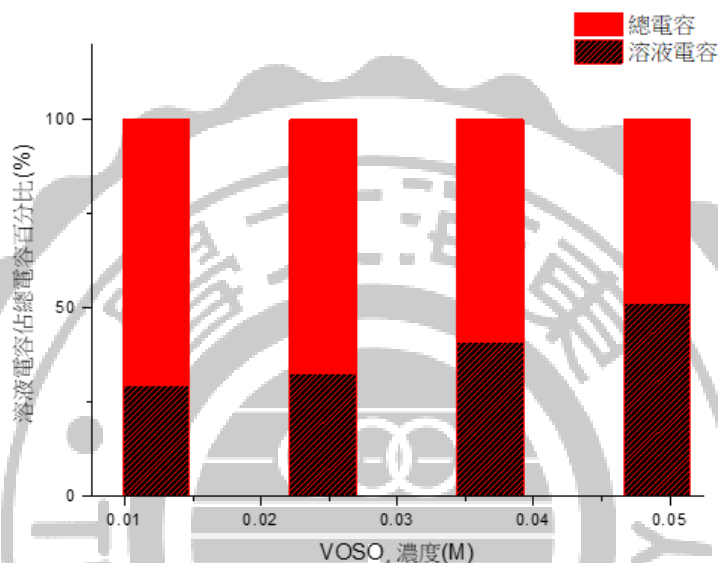


圖 4-15 在經過 100 圈恆電流充放電後溶液在相同 pH 值(pH=2.60)但溶液中 VOSO₄ 濃度不同，溶液電容佔總電容的百分比圖。

綜合上述結果可以發現，雖然在經過 100 圈恆電流充放電後，會隨 VOSO₄ 濃度越高，氧化鈮重量增加的百分比、總電容較原始電容增加百分比、溶液電容佔總電容百分比也都會隨之增高，但隨著濃度變高，氧化鈮重量的增加及氧化鈮電容的增加都會變得相對較難以控制(參照 4-5-3 可進一步解釋，在電極附載量過多的情況下，會有 IR drop 的產生如圖 4-21，在圖 4-21 (c)在 0.25M Glycine 緩衝溶液中所有條件都沒有明顯的 IR drop 產生，但在圖 4-21 (a)0.05M Glycine 緩衝溶液中 0.75g、1.00g VOSO₄ 兩條件中有明顯的 IR drop 產生，溶液內 V⁴⁺ 離子含量較多，同一時間內 V⁴⁺ 轉換為 V⁵⁺ 的機會也相對較多，因此電沉積上電極的重量也會相對較多，我們藉由低濃度緩衝溶液之實驗預測實驗之後之發展)，因此最後選用相對穩定的條件，0.5g VOSO₄ 這個條件。

4-5-1-1 電沉積 100 圈後形貌鑑定

上述實驗參數在進行恆電流充放電 100 圈測試後觀測其個別形貌結構發現溶液 pH 值(pH=2.60)固定，但不同 VO_2 濃度(0.0123、0.0245、0.0368、0.0491M) 下如圖 4-16，從一開始濃度(a)~(c)0.0123M 之後按照濃度順序依序排列，(d)~(f)0.0245M、(g)~(i)0.0368M、(j)~(l)0.0491M，會發現在 0.0123M 及 0.0245M 時，在原本氧化鈮奈米線上有針狀突起，針狀突起會隨濃度提升而變密集，雖然有活性材電沉積上原本的氧化鈮奈米線上，但原始水熱法生成之氧化鈮奈米線骨架都還清晰可見，在濃度 0.368M 下，會發現其電沉積活性材之針狀突起幾乎完全覆蓋原始奈米線骨架，且其遠看會形成像菌落般團聚，當濃度在 0.0491M 時，電沉積活性材已經完全覆蓋原始奈米線骨架，並形成球狀團聚。藉由 SEM 影像圖型我們可以證實和先前實驗結過一致，在 VO_2 濃度越高的情況下電沉積上電極的活性材就會增加。

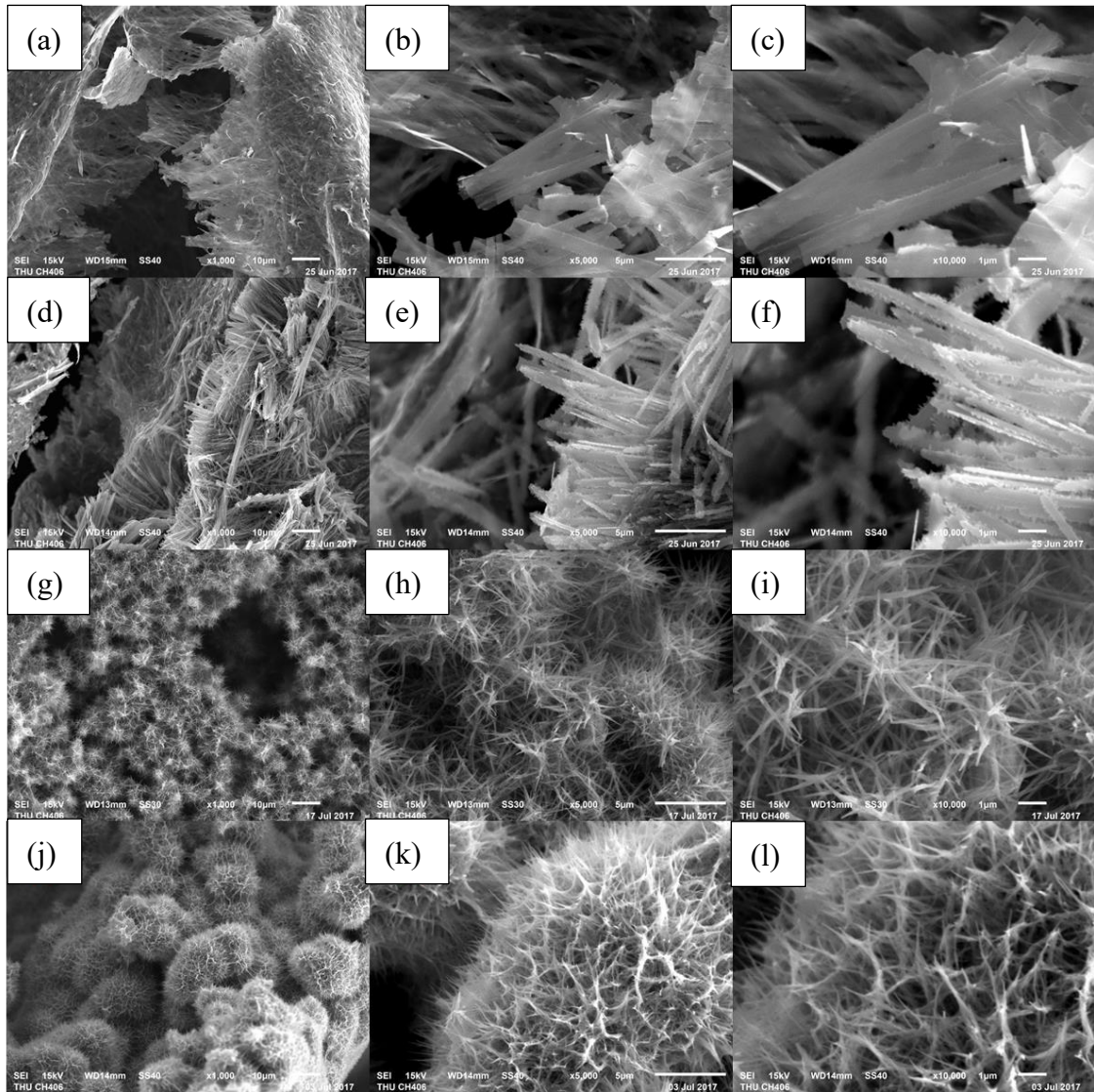


圖 4-16 溶液 pH 值(pH=2.60)固定，但不同 VOSO_4 濃度(0.0123、0.0245、0.0368、0.0491M)在進行恆電流充放電 100 圈測試後 SEM 影像圖。(a)~(c)0.0123M、(d)~(f)0.0245M、(g)~(i)0.0368M、(j)~(l)0.0491M，分別由小倍率至大倍率影像圖。

4-5-2 pH 值變化對電容與穩定表現的影響

在 VOSO_4 濃度(0.5g, 0.0245M)固定，但不同溶液 pH 值下進行測試，會先在單純 KCl 下進行循環伏安及恆電流充放電測試，隨後再將電極換至利用 0.25M Glycine 緩衝溶液控制其 pH 值且含有相同 VOSO_4 濃度之電解液中，進行循環伏安及恆電流充放電測試，在電流密度 2 mA/cm^2 下，以恆電流充放電作為其穩定性測試，並在每 20 圈後取出電極，將電極放置於單純 KCl 進行恆電流重放電測試，計算其電容值，以評估電沉積後所增加的電容量，所得數據如下列各表，表 4-5 在 $0.5\text{M KCl} + 0.50\text{g VOSO}_4$ pH=1.80、表 4-6 在 $0.5\text{M KCl} + 0.50\text{g VOSO}_4$ pH=2.20、表 4-7 在 $0.5\text{M KCl} + 0.50\text{g VOSO}_4$ pH=2.60、表 4-8 在 $0.5\text{M KCl} + 0.50\text{g VOSO}_4$ pH=3.00。

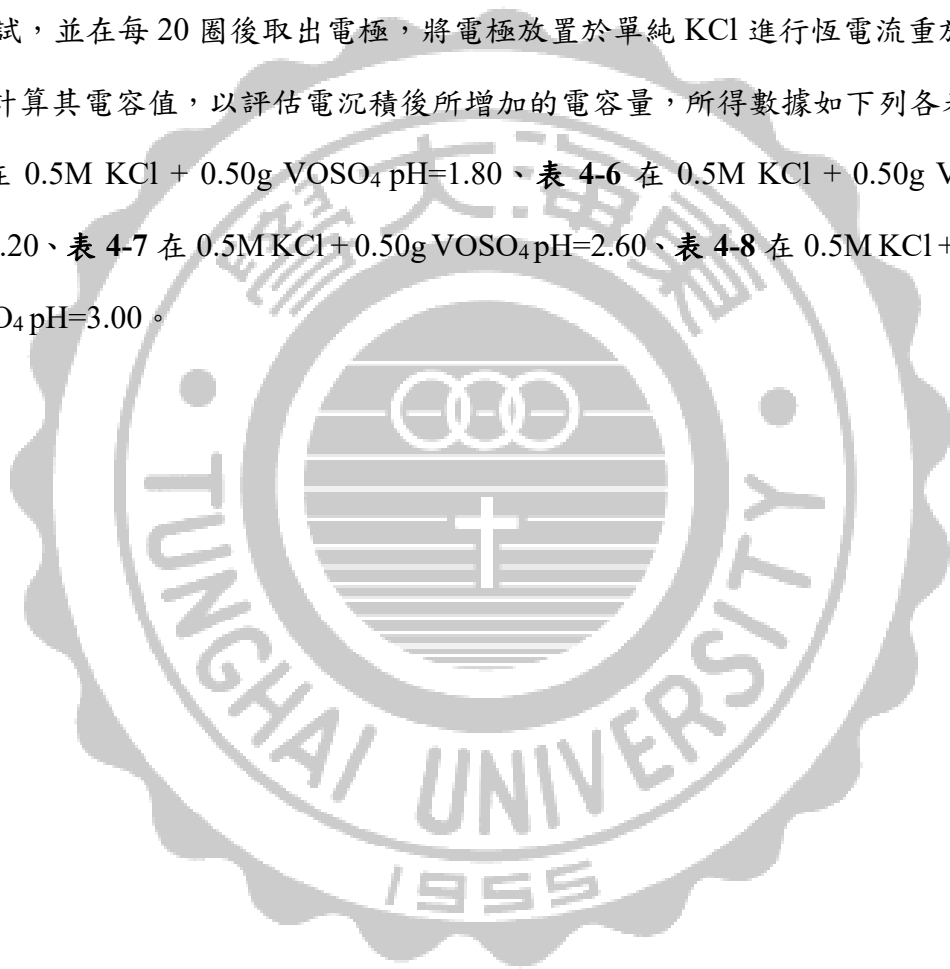


表 4-5 在 0.5M KCl + 0.50g VOSO₄ pH=1.80 下所得各項數據(電容值單位：
mF/cm²)。

	總電容值	維持率	0.5M KCl 電容	溶液電容
1	955.00	100.00%	863.20	152.80
20	796.00	83.35%	632.00	164.00
40	712.00	74.55%	544.60	167.40
60	689.00	72.15%	427.00	262.00
80	574.00	60.10%	405.00	169.00
100	550.00	57.59%	399.00	151.00

表 4-6 在 0.5M KCl + 0.50g VOSO₄ pH=2.20 下所得各項數據(電容值單位：
mF/cm²)。

	總電容值	維持率	0.5M KCl 電容	溶液電容
1	763.01	100.00%	595.66	160.76
20	875.96	114.80%	657.04	218.92
40	955.82	125.27%	693.62	262.20
60	1042.40	136.62%	772.42	269.98
80	1119.80	146.76%	842.20	277.60
100	1240.00	162.51%	861.80	378.20

表 4-7 在 0.5M KCl + 0.50g VOSO₄ pH=2.60 下所得各項數據(電容值單位：
mF/cm²)。

	總電容值	維持率	0.5M KCl 電容	溶液電容
1	1126.40	100.00%	664.20	425.60
20	1280.00	113.64%	784.00	496.00
40	1380.00	122.51%	842.40	537.60
60	1460.00	129.62%	902.20	557.80
80	1480.00	131.39%	975.60	504.40
100	1500.00	133.17%	1012.40	487.60

表 4-8 在 0.5M KCl + 0.50g VOSO₄ pH=3.00 下所得各項數據(電容值單位：
mF/cm²)。

	總電容值	維持率	0.5M KCl 電容	溶液電容
1	1062.28	100.00%	520.00	506.14
20	1335.70	125.74%	796.80	538.90
40	1492.40	140.49%	987.44	504.96
60	1777.00	167.28%	1097.68	679.32
80	1896.20	178.50%	1229.40	666.80
100	2056.40	193.58%	1364.54	691.86

在溶液中 VOSO_4 濃度相同(0.50g, 0.0245M)但 pH 值不同(pH=1.80、2.20、2.60、3.00)的形況下，將實驗所得之數據進一步分析，在圖 4-17 (a)中可發現在經過 100 圈恆電流充放電後，氧化釩的重量增加百分比隨溶液 pH 值增加而增加，增加的百分比分別為 5.50、56.52、80.65、141.00%，圖 4-17 (b)進一步分析在經過 100 圈恆電流充放電後氧化釩重量增加百分比和氧化釩電容增加百分比之關係會發現兩者息息相關，當氧化釩重量增加幅度越大，氧化釩電容增加幅度也會隨之增加，pH 值由低至高氧化釩重量增加百分比分別為 5.50、56.52、80.65、141.00%，而其氧化釩電容增加百分比為-53.78、44.68、52.42、162.41%，經過線性分析後，發現其 r^2 值約在 0.980，圖 4-17 (c)在經過 100 圈恆電流充放電後其總電容與原始電容增加的百分比也隨溶液 pH 值增加而增加，增加的百分比分別為-36.28、108.17、125.84、295.46%，值得一提的是在 pH=1.80 時，其總電容與原始電容增加的百分比及氧化釩電容增加百分比皆不增反減，推測可能的原因為 pH=1.80 其電沉積電位區間、 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 轉換區間過小(圖 2-11)，電沉積上電極的量及溶液內部自身 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 轉換皆有限，進而影響整體電容表現。圖 4-17 (d)分析氧化釩在經過恆電流充放電後每 20 圈電容增加的百分比會發現，其增加幅度會隨 pH 值增加而增加，推測原因和 pH=1.80 總電容不增反減原因相同，和其電沉積電位區間、 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 轉換區間有極大的關係，pH=2.20、2.60、3.00 三個條件都坐落在 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 轉換區間，但其轉換區會隨 pH 提高轉換區間也跟著變寬，因此單看上述分析 pH=3.00 其表現會相較其他條件下來的優異。

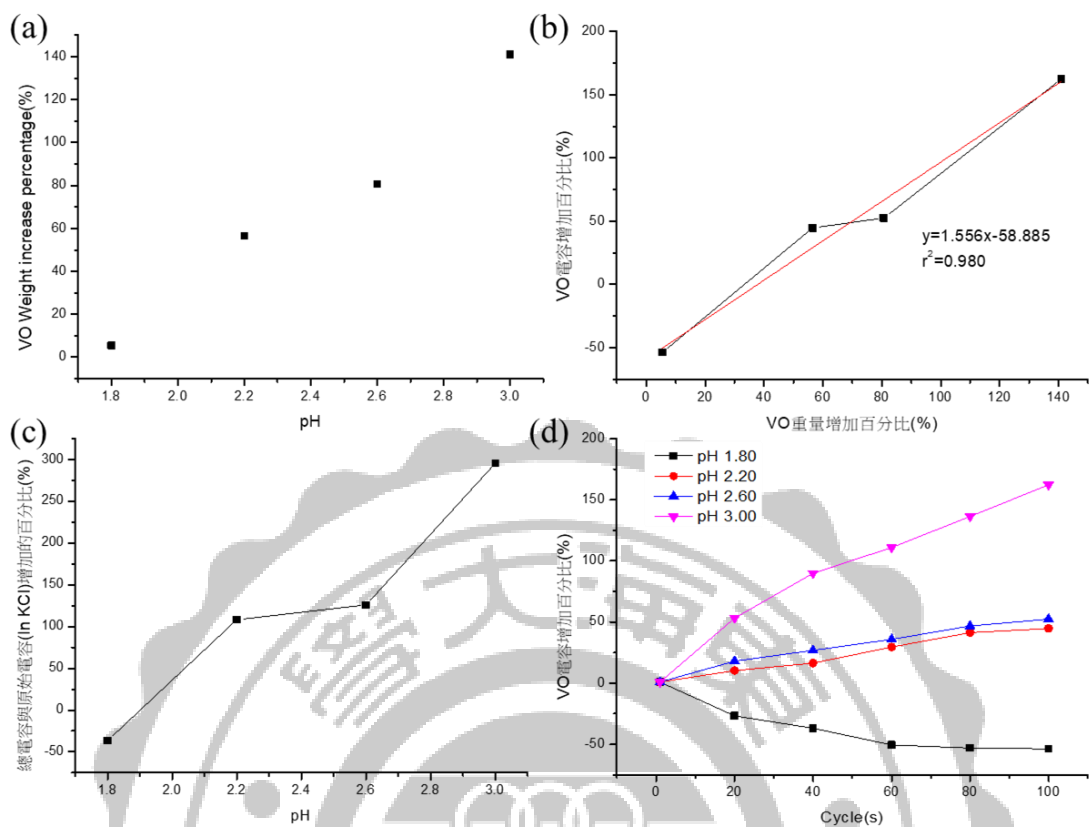


圖 4-17 在溶液中 VOSO_4 濃度相同(0.50g, 0.0245M)但溶液 pH 值不同的形況下所得結果分析圖。(a)在經過 100 圈恆電流充放電後，氧化釩的重量增加百分比，(b)經過 100 圈恆電流充放電後氧化釩重量增加百分比和氧化釩電容增加百分比之關係，(c)在經過 100 圈恆電流充放電後其總電容較原始電容增加的百分比，(d)分析氧化釩在經過恆電流充放電後每 20 圈電容增加的百分比。

觀察溶液電容佔總電容的百分比，圖 4-18 (a)會發現，在經過 100 圈恆電流充放電後溶液電容雖然會隨 pH 值增加而增加(分別為 27.45、30.50、32.51、33.64%)，但其變化並不明顯，另外分析第一圈溶液電容表現，圖 4-18 (b)發現趨勢變化非常明顯，溶液電容隨 pH 值增加而增加，分別為 16.00、21.07、37.78、47.65%，由此可證明因為溶液 pH 值會影響其電沉積電位區間及 V^{4+}/V^{5+} 轉換區間，會隨著溶液 pH 值增加區間也隨之變寬，在一開始因為溶液內 V^{4+} 離子濃度相同，因此其溶液電容會因為 V^{4+}/V^{5+} 轉換區間不同而有明顯的差別，但在經過 100 圈恆電流充放電後，其溶液內部 V^{4+} 離子濃度會因為部分轉換成 V^{5+} 離子抑或是電沉積上電極而降低，因此在經過 100 圈恆電流充放電後，雖然其 V^{4+}/V^{5+} 轉換區間不同但溶液電容佔總電容百分比會趨近相同。

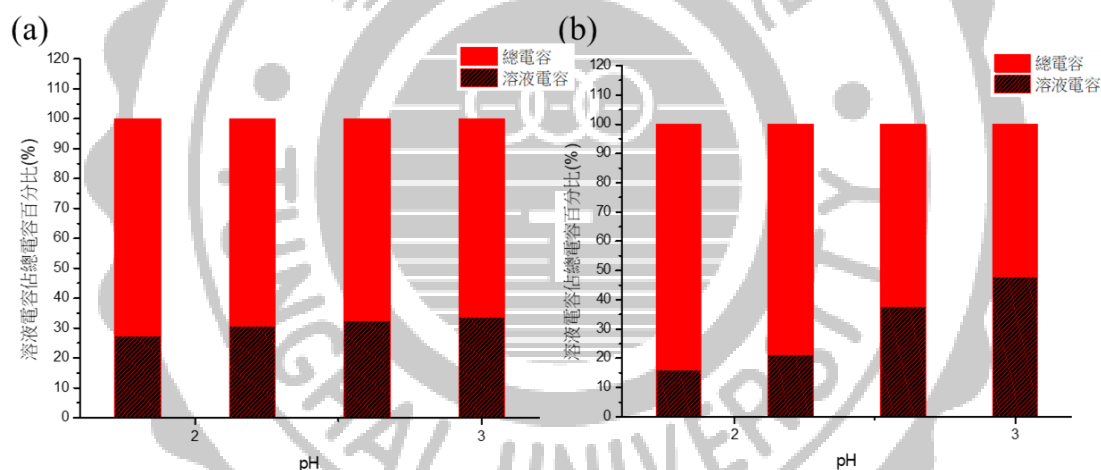


圖 4-18 在溶液中 $VOSO_4$ 濃度相同(0.50g, 0.0245M)但溶液 pH 值不同的形況下，溶液電容佔總電容的百分比圖。(a)在經過 100 圈恆電流充放電後所得溶液電容百分比，(b)第一圈所得溶液電容百分比。

綜合上述結果說明，溶液 pH 值的選擇會大大地影響整體實驗結果，因為溶液中 pH 值的選擇也等同在選擇 V^{4+}/V^{5+} 轉換的電位區間，當 pH=1.80 時，其總電容與原始電容增加的百分比及氧化釩電容增加百分比皆不增反減，其 V^{4+}/V^{5+} 轉換區間過小，因此直接排除此條件；當 pH=3.00 時，雖然在經過 100 圈恆電流充放電後，其氧化釩重量增加的百分比、總電容較原始電容增加百分比、溶液電

容佔總電容百分比都相對優異，但其氧化鈮重量的增加及氧化鈮電容的增加也相對較難以控制(可藉由 4-5-3 圖 4-21 作為輔助說明，pH=3.00 時雖然實驗結果都相對優異，但因為附載量過多易產生 IR drop 圖 4-21 (d)，進而影響電極表現圖 4-21 (b))，因此最後選定條件為 pH 值 2.60。

4-5-2-1 電沉積 100 圈後形貌鑑定

在 VO_2 濃度(0.0245M)固定，但不同溶液 pH 值(pH=1.80、2.20、2.60、3.00)下如圖 4-19，從一開始(a) ~ (c)pH=1.80 之後按照 pH 值順序依序排列，(d) ~ (f)pH=2.20、(g) ~ (i)pH=2.60、(j) ~ (l)pH=3.00，會發現在 pH=1.80 時，並沒有明顯針狀突起，且在小倍率圖形中甚至會看到 3DG 骨架裸露，pH=2.2 時，雖然有些許針狀突起出現，但分布稀疏，pH=2.60 時，已有明顯針狀突起生長於原本水熱法合成之氧化鈮奈米線骨架上，當 pH=3.00 時，和先前濃度提升一樣，其針狀突起已經完全覆蓋氧化鈮奈米線並行成球狀團聚。藉由 SEM 影像圖型我們可以證實和先前實驗結過一致，pH 值是影響其電沉積重要的參數之一，在 pH=1.80 時，影像中並沒有明顯電沉積突起，原本的氧化鈮奈米線甚至有脫落的現象，可推斷先前實驗，其在經過 100 圈恆電流充放電後電容不增反減可能的原因，而在 pH=2.20 到 pH=3.00 間，其會因為 pH 值提增，電沉積電位區間加寬，使其電沉積上電極的活性材增加。

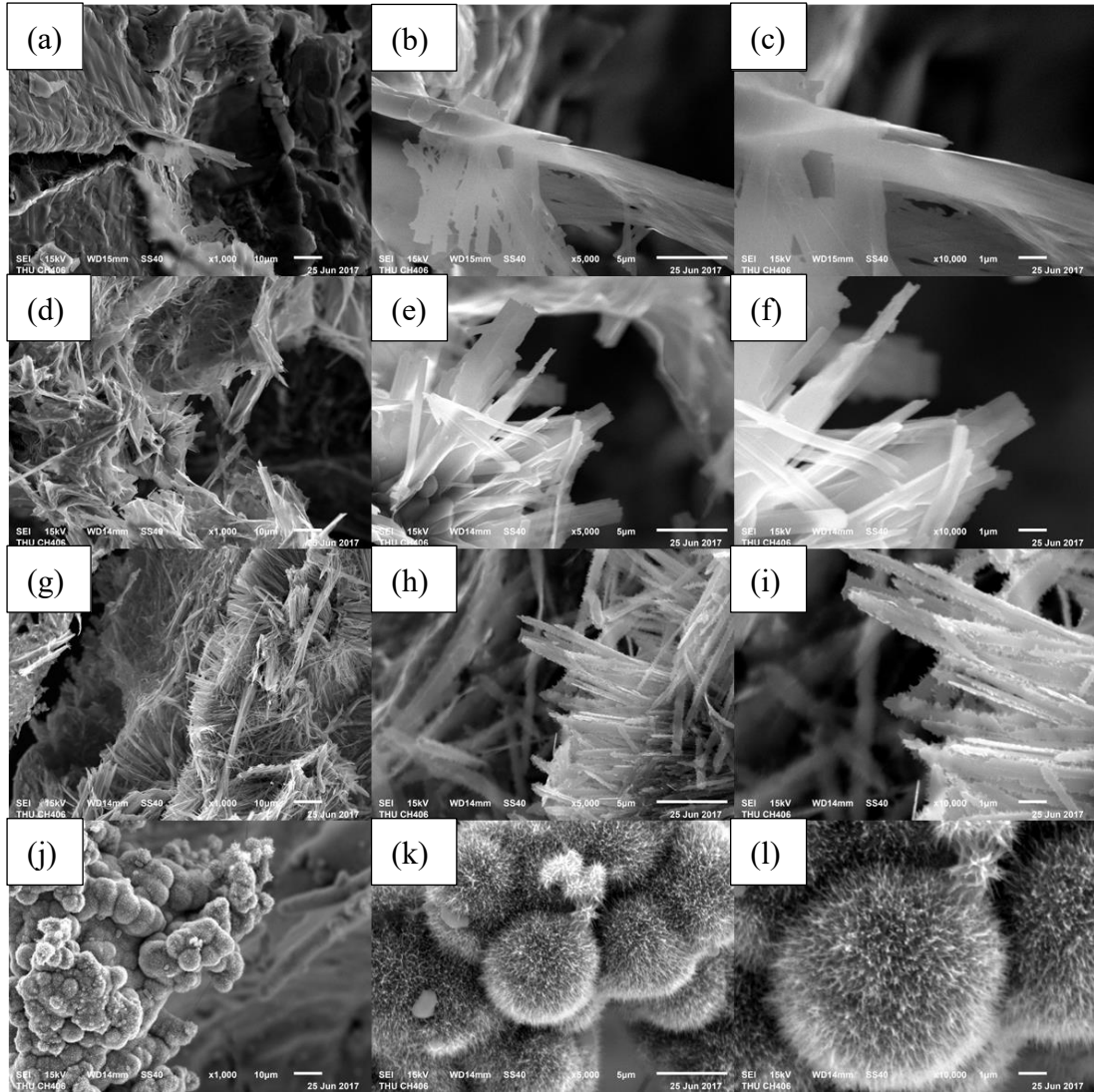


圖 4-19 VOSO_4 濃度(0.0245M)固定，但不同溶液 pH 值(pH=1.80、2.20、2.60、3.00)在進行恆電流充放電 100 圈測試後 SEM 影像圖。(a)~(c)pH=1.80、(d)~(f)pH=2.20、(g)~(i)pH=2.60、(j)~(l)pH=3.00，分別由小倍率至大倍率影像圖。

4-5-3 電解液內緩衝溶液濃度影響

利用調整 VOSO_4 濃度及溶液 pH 值並結合緩衝溶液找出最佳條件，確保其不論是在穩定性的維持或電沉積上都有不錯的表現，在一開始使用 0.05M Glycine 緩衝溶液做測試，但是緩衝溶液無法有效控制所有條件之酸鹼值 (pH=2.60, 0.75g VOSO_4 ; pH=2.60, 1.00g VOSO_4 ; pH=3.00, 0.50g VOSO_4 等三組實驗在經過 100 圈恆電流充放電測試後，無法有效控制其酸鹼值，pH 值有下降的現象)，因此提高緩衝溶液濃度五倍至 0.25M，以確保所有條件都能有效被討論，然而在提高緩衝溶液濃度的過程中發現，提高緩衝溶液濃度不僅能使所有條件之酸鹼值都能有效被控制，同時也能控制電沉積速率，減緩電沉積上電極的重量，能減少因重量負載太多造成 IR drop 的現象，也可有效延長電解液電沉積之壽命。比較不同緩衝溶液濃度所得到的數據，雖然低濃度之緩衝溶液無法有控制所有條件之酸鹼值，但仍可觀察其趨勢，如圖 4-20 (a)、(b) 在溶液 pH 值 (pH=2.60) 固定，但不同 VOSO_4 濃度下進行測試發現在不同緩衝溶液濃度下，圖 4-20 (a) 在不同濃度的緩衝溶液下會發現，在緩衝溶液濃度較低的情況下氧化鈮重量增加百分比相較緩衝溶液較高的情況下來的超出許多，圖 4-20 (b) 觀察溶液內 V^{4+} 的濃度變化，會發現溶液內 V^{4+} 濃度保留百分比會因為緩衝溶液濃度增加而增加；圖 4-20 (c)、(d) 在 VOSO_4 濃度 (0.5g, 0.245M) 固定，但不同溶液 pH 值下進行測試，圖 4-20 (c) 和不同 VOSO_4 濃度相同，在緩衝溶液濃度較低的情況下氧化鈮重量增加百分比相較緩衝溶液較高的情況下來的超出許多，圖 4-20 (d) 和不同 VOSO_4 濃度相同，溶液內 V^{4+} 的濃度保留百分比會因為緩衝溶液濃度增加而增加。從上述實驗得到結果溶液內 V^{4+} 保留百分比、氧化鈮重量增加百分比可證明緩衝溶液濃度會影響電沉積的速率，同時也能延長電解液電沉積之壽命，進而影響電極整體循環穩定性表現。

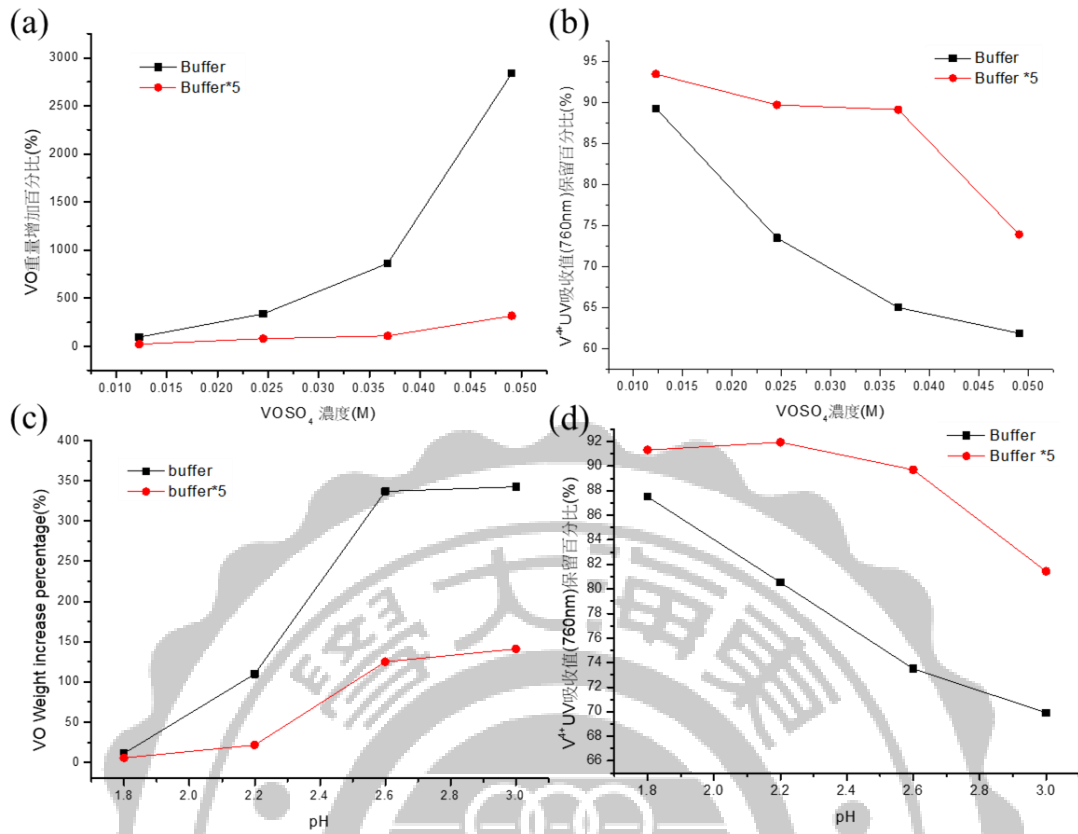


圖 4-20 在不同緩衝溶液濃度、不同條件下所得結果比較圖。在溶液 pH 值 (pH=2.60) 固定，但不同 VOSO₄ 濃度下進行測試，(a) 氧化釩重量增加百分比，(b) 溶液內 V⁴⁺ 保留百分比；在 VOSO₄ 濃度相同(0.50g, 0.0245M) 但溶液 pH 值不同下進行測試，(c) 氧化釩重量增加百分比，(d) 溶液內 V⁴⁺ 保留百分比。

比較各條件在不同濃度的緩衝溶液下經過 100 圈恆電流充放電循環穩定性測試後其恆電流充放電圖形圖 4-21 (a)、(b)不同條件在 0.05M Glycine 緩衝溶液下所得結果，圖 4-21 (c)、(d)不同條件在 0.25M Glycine 緩衝溶液下所得結果，從圖形中會發現有些條件下有明顯的 IR drop 產生，圖 4-21 (a)、(b)在 0.05M Glycine 緩衝溶液中 pH=2.60，0.75g VOSO₄、pH=2.60，1.00g VOSO₄、pH=3.00，0.50g VOSO₄ 三個條件下都出現明顯的 IR drop，而圖 4-21 (c)、(d)在 0.25M Glycine 緩衝溶液中 pH=3.00，0.50g VOSO₄ 下也有明顯的 IR drop。IR drop 的產生跟電極的負載量所造成的內電阻有明顯的關聯，在低濃度緩衝溶液下因為電沉積速率相對較快，IR drop 相對也較快出現，故藉由控制緩衝溶液進而影響電沉積速率，也是延長循環穩定性重要的參數之一。

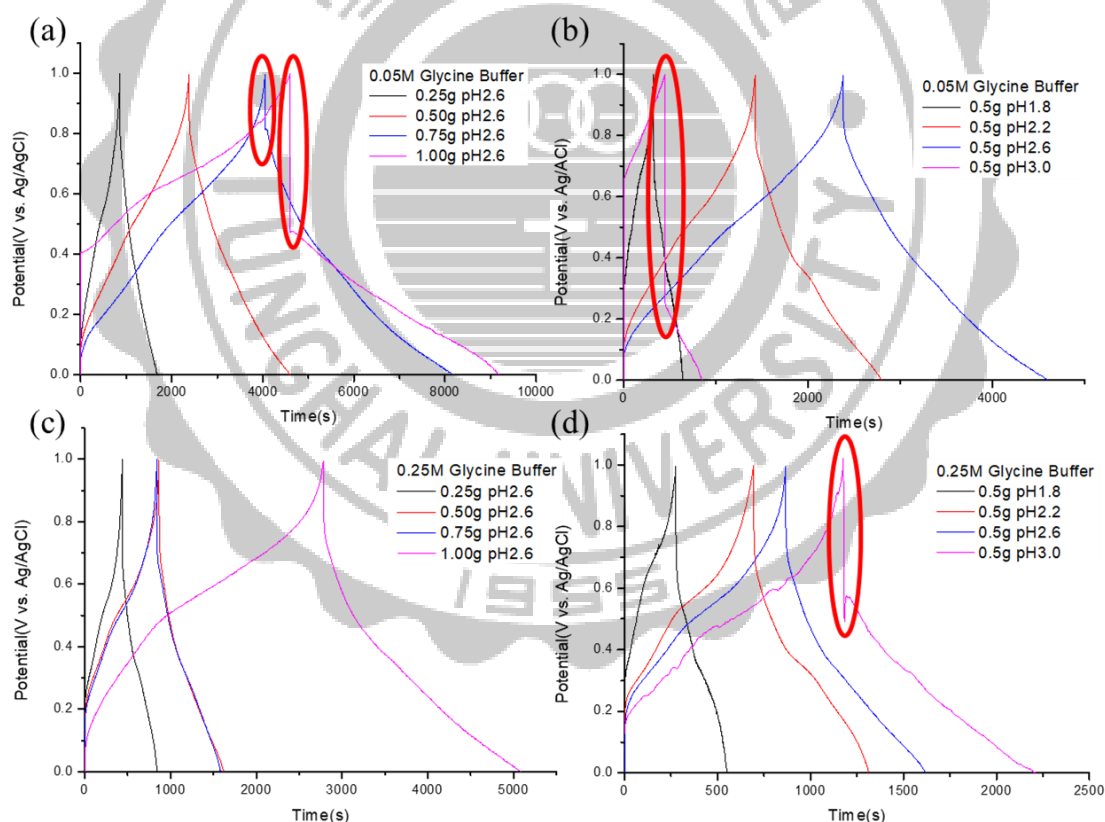


圖 4-21 比較各條件在不同濃度的緩衝溶液下經過 100 圈恆電流充放電循環穩定性測試後其恆電流充放電圖形。(a)、(b)在 0.05M Glycine 緩衝溶液下，(c)、(d)在 0.25M Glycine 緩衝溶液下。

4-5-4 電化學循環穩定性測試

比較氧化鈮石墨烯電極在 0.5M 氯化鉀水性電解液中加入添加劑 0.5g VOSO_4 並結合 0.05M Glycine 緩衝溶液穩定其酸鹼值使用 HCl 調整其 pH 值至 2.60 及相同條件下，緩衝溶液濃度提升至 0.25M，進行循環穩定性測試，會發現一開始在溶液中加入 VOSO_4 並結合緩衝溶液穩定其酸鹼值能有效提升氧化鈮石墨烯電極整體電容表現及增加其循環穩定性，以恆電流充放電 500 圈來比較，相較於原純的 KCl 溶液其原本維持率僅剩 0.4% 而言，再添加 VOSO_4 後，能將其維持率提升至 35.1%，在結合 0.05M Glycine Buffer 穩定其電沉積範圍後，能將其維持率提升至 441.4%，而在緩衝溶液提升至 0.25M 後，其維持率將提升至 718.5%，如圖 4-22 (a)，這說明了在電解液中結合 Buffer 後，其不僅能解決其穩定性的維持，更可提升其電極表現，使電極表現更為優異，而 Buffer 濃度提升能有效控制其維持率提升的幅度，延長整體壽命。然而在觀察 0.05M Glycine 緩衝溶液下恆電流循環穩定性圖型後(圖 4-22 (b))會發現，在其電容增加的過程中，也隨電極負載量增加而產稱 IR drop，且其 IR drop 會隨圈數增加而加寬，因此如何有效控制電沉積上電極之附載量成為此系統重要的課題之一。在觀察 0.25M Glycine 緩衝溶液下恆電流循環穩定性圖型圖 4-22 (c)可發現，提升緩衝溶液的濃度，能有效控制電沉積上電極之負載量，在經過 500 圈恆電流循環穩定性測試後，其圖形依然沒有明顯的 IR drop 產生，使其整體壽命因此提升。另外由圖 4-22 (d) ~ (f) 可以觀察到在 0.25M Glycine 緩衝溶液下進行恆電流充放電 500 圈後其外觀形貌變化，可以發現有無數的針狀結構電沉積上原本水熱所合成之奈米線。

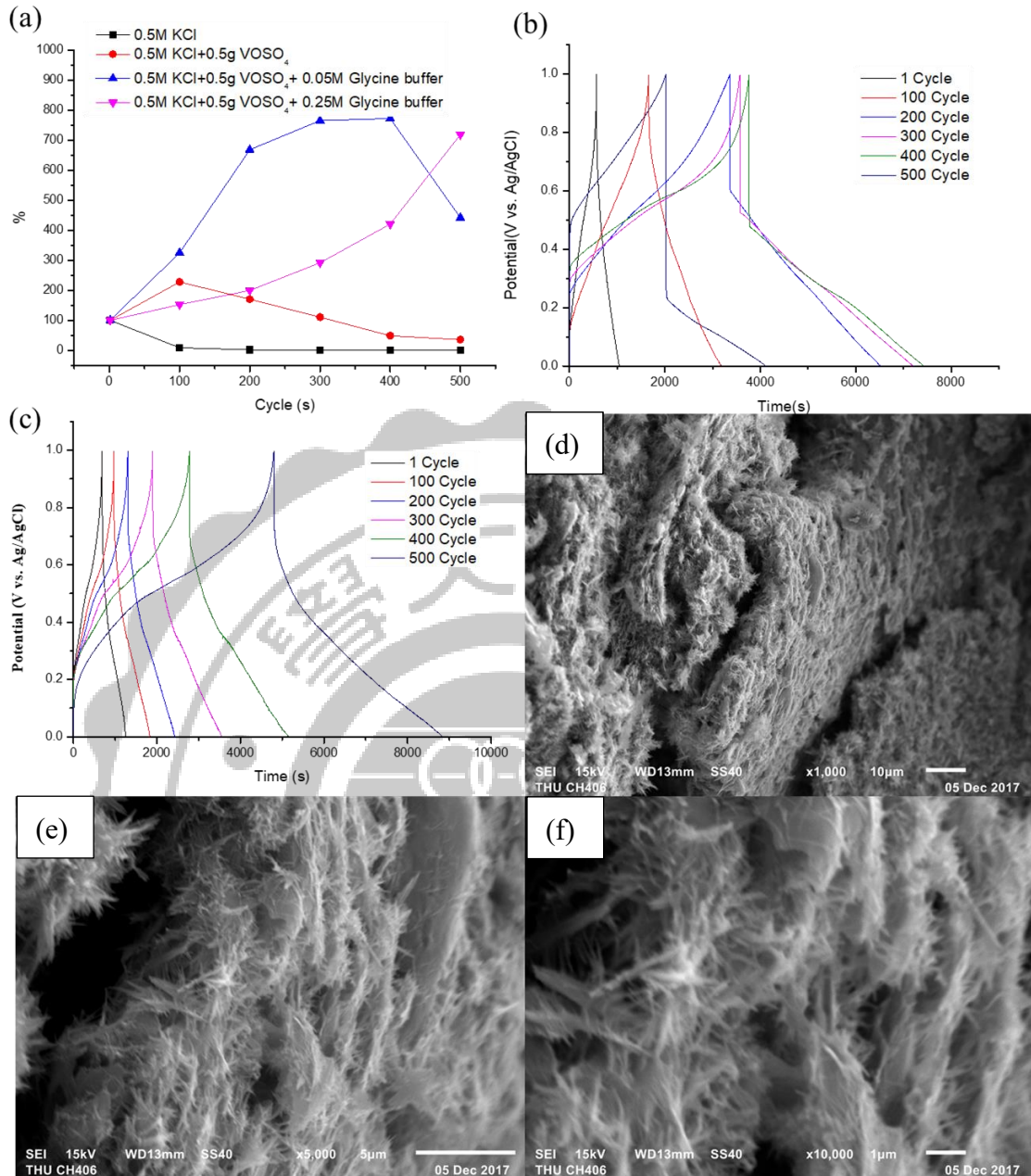


圖 4-22 在不同條件下經 500 圈恆電流充放電循環穩定性測試後圖形。(a)在不同條件下經恆電流充放電 500 圈後其每 100 圈穩定性維持率圖型，(b)在 0.05M Glycine buffer 下，每 100 圈恆電流充放電圖型，(c)在 0.25M Glycine buffer 下，每 100 圈恆電流充放電圖型，(d)、(e)、(f)在 0.25M Glycine buffer 下經恆電流充放電循環穩定性測試後小倍率到大倍率 SEM 圖型。

4-5-5 交流阻抗分析

將製備完成的氧化鈮石墨烯電極，在不同水溶液中進行電化學交流阻抗分析測試，使用同一片電極，其氧化鈮附載量為 4.63mg，分析測量的頻率範圍從 10^7 Hz 至 0.01 Hz。圖 4-23 (a) 顯示了氧化鈮在 KCl 及在 0.05M Glycine Buffer、0.25M Glycine Buffer 下添加 VO_2^+ 各別的交流阻抗圖，兩個曲線都包括高頻半圓形和沿著虛軸的低頻斜直線，這可通過圖 4-23 (b) 來模擬， R_s 表示與電解液的離子電阻相關的內部電阻(由高頻區域的 X 軸的交點計算)，為電極材料的固有電阻和電極材料界面的接觸電阻， R_{ct} 是電極/電解液界面處發生電荷轉移的電阻(沿 X 軸從高頻到低頻的半圓的跨度計算)， C_{dl} 和 C_L 分別為電雙層電容和極限電容，在低頻區域的半圓與長尾之間的過渡可以通過 Warburg 元素(W)來描述，W 是電解液中離子擴散到電極表面的結果。通過圖 4-23 (a) 和圖 4-23 (b) 相互模擬可得到表 4-9 個別參數所得到的數值，觀察到將 VO_2^+ 添加到溶液中，電解液內部會因離子的增加，使離子傳導更加快速，而電解液/電極界面會有離子 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 轉換，故使 R_s 和 R_{ct} 會隨溶液內部離子增加而減少。

另外值得一提的是，初始實驗時使用 0.05M Glycine Buffer 穩定溶液內部酸鹼值，但實驗後發現，0.05M Glycine Buffer 並無法有效穩定所有條件，因此提高 Buffer 之濃度，使所有條件都能有效被討論，在提高 Buffer 濃度的過程中發現，提高 Buffer 濃度不僅能有效穩定所有條件之酸鹼值，也能增加溶液內部離子濃度，使離子傳導更加快速，進而降低其整體電阻，使整體表現能有更明顯成長。

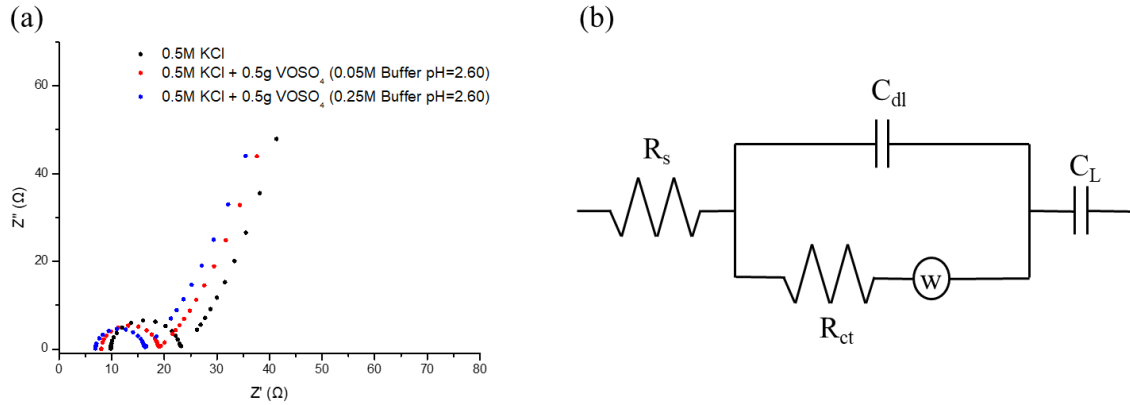


圖 4-23 氧化鈮石墨烯在不同溶液下的交流阻抗圖。(a)氧化鈮在 KCl(黑色曲線)、在 0.05M Buffer 下添加 VOSO₄(紅色曲線)及在 0.25M Buffer 下添加 VOSO₄(藍色曲線)之 Nyquist 圖，(b)模擬等校電路圖形。

表 4-9 氧化鈮三維石墨烯在不同溶液下的等校電路之各參數。

	R_s	C_{dl}	R_{ct}	W	C_L
0.5M KCl	9.83	3.61	13.0	86.6	176
0.5M KCl+0.5g VOSO ₄ (0.05M Buffer pH2.60)	8.04	4.35	10.7	102	299
0.5M KCl+0.5g VOSO ₄ (0.25M Buffer pH2.60)	6.93	3.73	9.13	99.8	305
單位	(Ω)	(μF)	(Ω)	(mMho)	(mF)

4-5-6 小結

藉由水熱法合成出氧化鈮石墨烯複合電極，在三電極系統中測試其電化學表現，在恆電流充放電測試中，電位範圍為 0~1.0V，其電化學表現有不錯的電容水準，在 1 mA/cm² 電流密度下具有 400 mF/cm² 以上的面積電容，但其在 KCl 水溶液中，循環穩定性不佳，故在電解液中添加氧化還原添加劑 VOSO₄，並藉由緩衝溶液控制溶液中的酸鹼值，在循環穩定測試同時電沉積使其維持電極之穩定性之餘同時增加電容整體表現，在經過實驗測試後我們得到在 0.5M KCl 水性電解液中加入 0.5g VOSO₄ 添加劑並結合 0.25M Glycine 緩衝溶液，pH 值等於 2.60 時有相對較佳的表現，其不僅能有效維持電極之穩定性，同時增加電容整體表現，並能有效控制電沉積上電極之重量，同時也因溶液內部離子濃度增加，使離子傳導更加快速，進而降低整體電阻，使電極整體表現相較於在單純 KCl 水溶液都有明顯的成長。

4-6 非對稱式超級電容器

為了使超級電容器之電極材料研究更接近實際操作，本實驗以氧化鈮石墨烯作為超級電容器之正極，還原的氧化石墨烯做為負極組成非對稱式超級電容器，並對其進行電化學測試。

4-6-1 負極材料

非對稱式超級電容器使用還原的氧化石墨烯作為負極材料，加入碳黑、聚偏二氟乙烯(PVDF)及 N-甲基吡咯烷酮溶劑(NMP)混合為漿後塗覆於鈦版網上，其電化學測試如圖 4-24 (a)氧化石墨烯其循環伏安曲線圖形在電位區間-1.0~0V 掃描範圍內成近似矩形之圖形，顯示其儲電行為主要為電雙層電容，圖 4-24 (b)由恆電流充放電曲線圖形可以計算出還原氧化石墨烯在電流密度 1 A/g 下其比電容值為 131.21F/g。

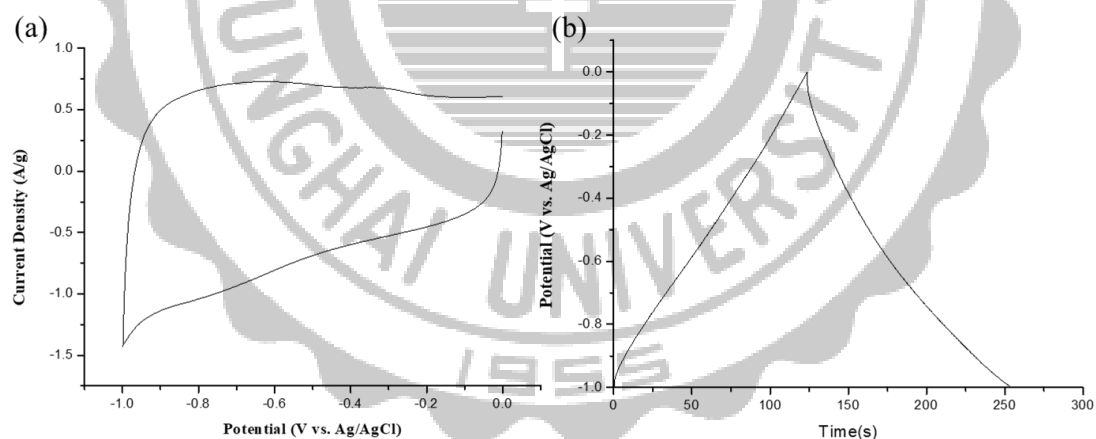


圖 4-24 非對稱超級電容器負極材料還原氧化石墨烯在 0.5M KCl 水溶液之電化學測試圖形。(a)在掃速 5mV/s 下之循環伏安曲線圖，(b)在電流密度 1A/g 下之恆電流充放電曲線圖。

4-6-2 全電池循環伏安曲線分析

本實驗以氧化鈮石墨烯作為超級電容器之正極，還原的氧化石墨烯做為負極組成非對稱式超級電容器，圖 4-25 (a)顯示非對稱式超級電容器兩電極各別之循環伏安圖型，其兩電極電位範圍為-1.0~1.0V。圖 4-25 (b)將此雙電極系統置於不同電解液中，可以發現在溶液中添加 VO_2 結合 0.25M Glycine 緩衝溶液並以 KCl 調整其 pH 值至 2.60 後，有明顯的氧化還原峰出線，推測其即為 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 轉換的電位，且其面積相較單純 KCl 溶液也明顯增大。

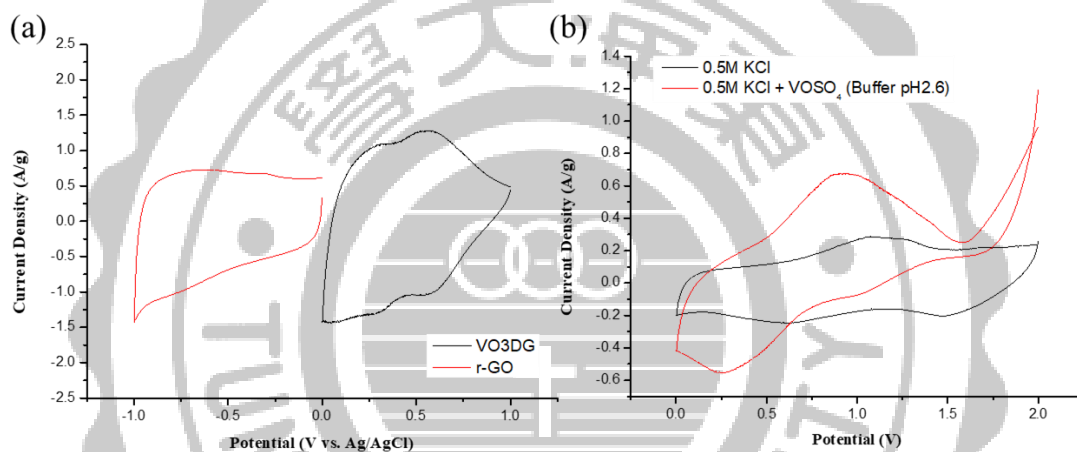


圖 4-25 非對稱超級電容器電化學循環伏安圖。(a)在掃描速率 5mV/s 下氧化鈮石墨烯電極和還原氧化石墨烯電極之 CV 曲線圖，(b)在掃描速率 5mV/s 下，不同電解液的循環伏安圖。

4-6-3 全電池恆電流充放電曲線與電化學穩定性

本實驗以氧化鈮石墨烯作為超級電容器之正極，還原的氧化石墨烯做為負極組成非對稱式超級電容器，以恆電流充放電測試，其充放電電位區間為 1.6V，圖 4-26 (a) 全電池裝置根據比電容計算公式 $C_m = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V}$ ，由於全電池的電容量是由正、負兩極共同提供，這裡的 m 為正負兩極重量的加總，經計算後在電流密度 0.25、0.5、1 及 2A/g 下，在單純 KCl 溶液中，其比電容值分別為 33.6、35.6、25.44 及 16.38F/g；在加入 $VOSO_4$ 溶液中，其比電容值增加至 44.8、41.9、35.9 及 24.9F/g。另外為了測試全電池裝置的電化學穩定性，在加入 $VOSO_4$ 並結合 0.25M Glycine 緩衝溶液中，將 pH 值控制在 2.60，以電流密度 1A/g 下進行 10000 次恆電流充放電測試，如圖 4-26 (b) 所示，在反覆充放電循環穩定性中先因電沉積而上升，後下降直至趨於穩定，在經過 10000 圈循環充放電後，其比電容維持率仍高達 88.2%，另外由附圖之恆電流充放電圖形可以看出，其 IR drop 會因為電沉積附載量增加而隨圈數增加。圖 4-26 (c) 為非對稱式超級電容器裝置功率密度與能量密度之 Ragone 曲線圖，其功率密度與能量密度由公式(3-9)及(3-10)計算出，在單純 KCl 溶液中，在電流密度 0.25A/g 下之能量密度為 11.95Wh/kg，功率密度為 200.43W/kg，當在溶液中加入 $VOSO_4$ 後其能量密度提升至 15.94Wh/kg，功率密度提升至 201.58W/kg。另外在經過每 1000 圈恆電流充放電循環測試後，將電極取出置於單純 KCl 溶液中在不同電流密度下進行恆電流充放電測試，氧化鈮電容確實有因為電沉積而提升，如表 4-10，而其在電流密度 0.25A/g 下之能量密度分別為 35.14、37.30、35.29 及 34.13 Wh/kg，功率密度則皆穩定維持在 200.00W/kg 上下，從圖表中發現其在電流密度 0.25、0.5A/g 下其所有表現都較原先來的優異許多，然而在經過 3000 圈恆電流充放電循環測試後會發現當電流密度提升其表現會不若低電流密度般優異甚至有衰退的情形，推測原因為當電流密度提升時 IR drop 也會隨之明顯，如圖 4-26 (d) 在經過 3000 圈恆電流充放電循

環測試後，將電極取出置於單純 KCl 溶液中，在不同電流密度下進行恆電流充放電測試，附圖為在電流密度 2A/g 下放大圖型。

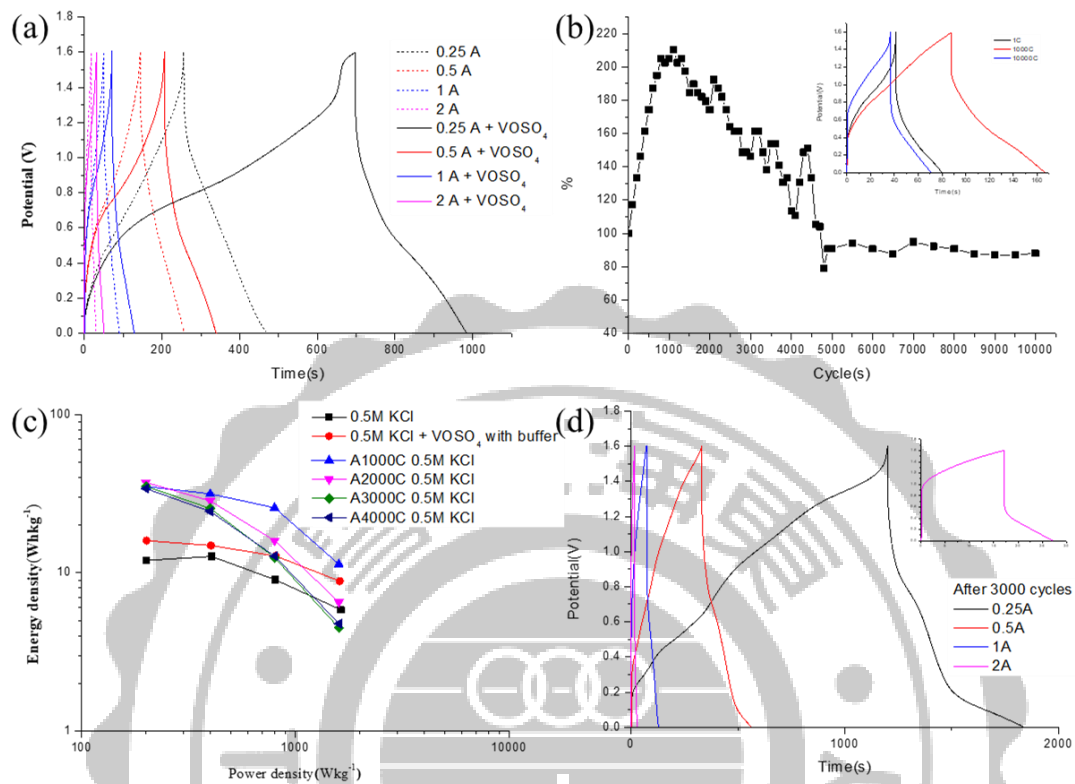
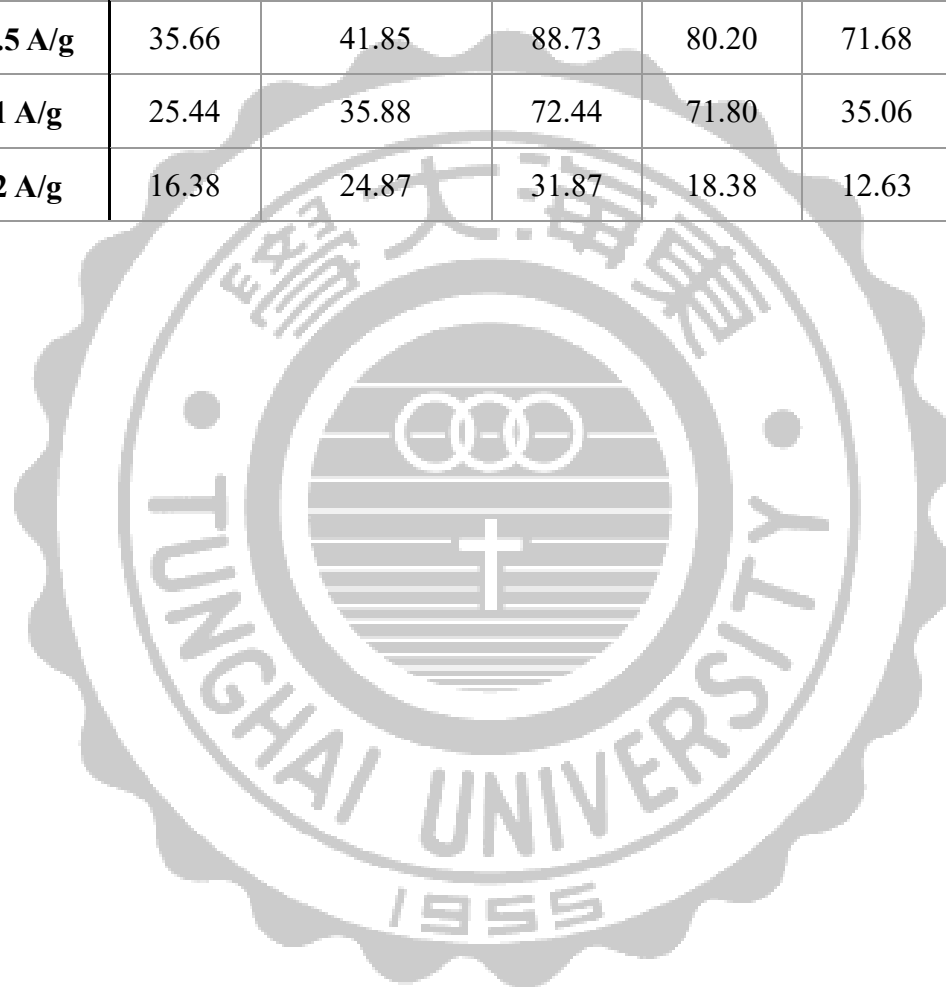


圖 4-26 非對稱超級電容器電化學圖譜。(a)非對稱式超級電容器(氧化鈮石墨烯電極//還原氧化石墨烯)在不同溶液、不同電流密度下進行恆電流充放電之曲線圖，(b)在添加 VOSO₄ 電解液下以電流密度 1A/g 進行 10000 次恆電流充放電計算出比電容值循環穩定性圖形，附圖為不同圈數下恆電流稱放電圖型，(c)在不同溶液、不同電流密度下其功率與能量密度之 Ragone 曲線，(d)在經過 3000 圈恆電流充放電循環測試後，將電極置於單純 KCl 溶液中，在不同電流密度下進行恆電流充放電測試，附圖為在電流密度 2A/g 下放大圖型。

表 4-10 非對稱式超級電容器(氧化鈮石墨烯電極//還原氧化石墨烯)在不同溶液、不同電流密度經由恆電流充放電圖型所測得之電容值。(電容單位:F/g)

	0.5M KCl	0.5M KCl +0.5g VOSO ₄ with 0.25M Glycine Buffer	0.5M KCl			
			After 1000 cycles	After 2000 cycles	After 3000 cycles	After 4000 cycles
0.25 A/g	33.60	44.83	98.83	104.91	99.24	95.99
0.5 A/g	35.66	41.85	88.73	80.20	71.68	68.62
1 A/g	25.44	35.88	72.44	71.80	35.06	35.87
2 A/g	16.38	24.87	31.87	18.38	12.63	13.38



4-6-4 經長時間恆電流充放電後形貌鑑定

全電池裝置在加入 VOSO_4 並結合 0.25M Glycine 緩衝溶液中以電流密度 1A/g 下進行 4000 次恆電流充放電測試後使用 SEM 鑑定其正極外觀結構，從圖 4-27 中可以發現，相較於原始水熱法合成之氧化鈮奈米線寬約 300~500 nm(如綠色框線所示)，經恆電流充放電測試 4000 次後有寬度較細的奈米線生成，推測其為電沉積後生成之氧化鈮奈米線，其寬度約為 100~200 nm(如紅色框線所示)。

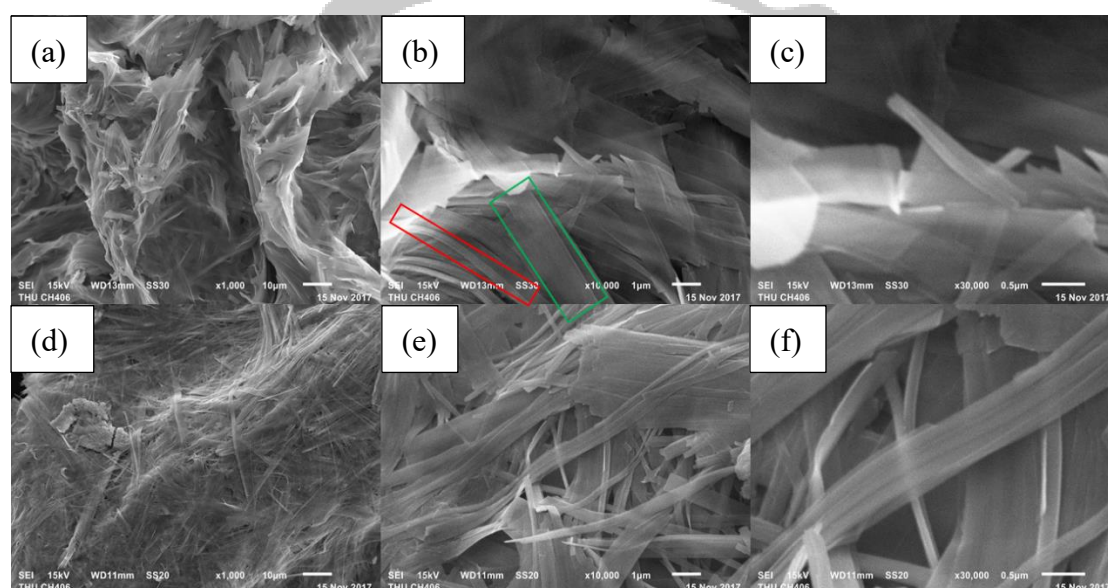


圖 4-27 全電池裝置在經過 4000 次恆電流充放電測試後正極氧化鈮三維石墨烯形貌鑑定，(a)~(c)、(d)~(f)小倍率至大倍率 SEM 影像圖。

4-6-5 結語

本實驗以氧化鈮石墨烯作為超級電容器之正極，還原的氧化石墨烯做為負極組成非對稱式超級電容器，其充放電電位區間為 1.6V，在 0.25 A/g 下有 44.8 F/g 的比電容值，在充放電過程中，其最高的能量密度可高達 22.17Wh/kg、功率密度 952.68W/kg。雙電極系統在反覆充放電循環穩定性中會先因電沉積而上升，後下降直至趨於穩定，在經過 10000 圈循環充放電後，其比電容維持率仍高達 88.2%。

第五章 結論與未來工作

本研究使用水熱法一步合成氧化鈮石墨烯複合材電極，此材料作為超級電容的正極時，有不錯的電容表現，在 1 mA/cm^2 電流密度下具有 400 mF/cm^2 以上的面積電容，但其在 KCl 水溶液中，循環穩定性不佳，故在電解液中添加氧化還原添加劑 VOSO_4 ，並藉由緩衝溶液控制溶液中的酸鹼值，在循環穩定測試同時電沉積使其維持電極之穩定性之餘同時增加電容整體表現。本研究對氧化鈮/碳複合材之循環穩定性有顯著的作用，且可以有效增進其整體電容表現，未來可應用在鈮系列相關研究中藉以改善鈮系列電極循環穩定性不佳的詬病。

另外為了檢驗氧化鈮/碳複合材電極及氧化還原添加劑 VOSO_4 在全電池裝置的電容性能，以氧化鈮/碳複合材作為正極電極，還原氧化石墨烯作為負極材料，將兩電極組成非對稱式超級電容器，所製備的裝置操作電壓範圍為 $0\sim 1.6 \text{ V}$ ，在 0.25 A/g 下有 44.8 F/g 的比電容值，在充放電過程中，其在功率密度 952.68 W/kg 時，可提供最大電能量密度 22.17 Wh/kg 。此外，雙電極系統在 1 A/g 下進行恆電流充放電測試 10000 次後仍可維持初始電容量的 88.2%。之後研究上可以嘗試更換其他負極材料與此氧化鈮石墨烯複合電極組合成非對稱式超級電容器並結合氧化還原添加劑與緩衝溶液使超級電容器有更好的整體表現，另外也可嘗試結合膠體電解液組成可撓式超級電容器使其能更靈活運用在日常生活中。

第六章 參考文獻

1. Stan Zure, *Maxwell Technologies*, 2006.
2. Marjan Aslani, *Electrochemical Double Layer Capacitors (Supercapacitors)*, Stanford University, 2012.
3. 洪悟清、張欽亮、王玉平，石墨烯於超級電容之應用研究，新季刊第四十二卷第一期。
4. J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque, M. Chesneau, *J. Power Sources*, 2001, **101**, 109-116.
5. S. Talapatra, S. Kar, S. K. Pal, R. Vajtai, L. Ci, P. Victor, M. M. Shaijumon, S. Kaur, O. Nalamasu and P. M. Ajayan, *Nat. Nano*, 2006, **1**, 112-116.
6. E. Frackowiak, F. Beguin, *Carbon*, 2001, **39**, 937-950.
7. E. Frackowiak, S. Delpeux, K. Jurewicz, K. Szostk, D. Cazorla-Amoros, F. Beguin, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **361**, 35-41.
8. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, 2008, **10**, 3498-3502.
9. B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 1539-1548.
10. J. P. Zheng, P. J. Cygan and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, 2699-2703.
11. C. C. Hu and W. C. Chen, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, 3469-3477.
12. C. C. Hu, K. H. Chang, M. C. Lin and Y. T. Wu, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2690-2695.
13. M. Mastragostino, C. Arbizzani, R. Paraventi and A. Zanelli, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 407-412.
14. F. Fusalba, P. Gouérec, D. Villers and D. Bélanger, *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**, A1-A6.

15. Y. K. Zhou, B. L. He, W. J. Zhou, J. Huang, X. H. Li, B. Wu and H. L. Li, *Electrochim. Acta*, 2004, **49**, 257-262.
16. B. Dong, B. L. He, C. L. Xu and H. L. Li, *Mater. Sci. Eng., B*, 2007, **143**, 7-13.
17. C. Arbizzani, M. Mastragostino and L. Meneghello, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 21-26.
18. K. H. An, K. K. Jeon, J. K. Heo, S. C. Lim, D. J. Bae and Y. H. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, A1058-A1062.
19. G.W. Morey, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1953, **36**, 279-285.
20. Z. Chen, Y. Qin, D. Weng, Q. Xiao, Y. Peng, X. Wang, H. Li, F. Wei and Y. Lu, *J. Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 3420-3426.
21. J. M. Li, K. H. Chang, C. C. Hu, *Electrochemistry Communications*, 2010, **12**, 1800-1803.
22. H.Y. Lee, J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, 1999, **148**, 81-84.
23. B. Wang, K. Konstantinov, D. Wexler, H. Liu, G. Wang, *J. Electrochimica Acta*, 2009, **54**, 1420-1425.
24. N. Yuan, J. Li, C. Lin, *Appl. Surf. Sci.*, 2002, **191**, 176-180.
25. C. Zhong, Y. Deng, W. Hu, J. Qiao, L. Zhang and J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 7484-7539.
26. Q. Li, K. Li, C. Sun and Y. Li, *J. Electroanal. Chem.*, 2007, **611**, 43-50.
27. (a) L. H. Su, X. G. Zhang, C. H. Mi, B. Gao and Y. Liu, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2009, **11**, 2195-2202; (b) L. Qian, X. Tian, L. Yang, H. Yuan and D. Xiao, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 1703-1708; (c) L. Z. Fan, Y. S. Hu, J. Maier, P. Adehelm, B. Smarsly and M. Antonietti, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, **17**, 3083-3087.
28. (a) S. T. S. Kumar, R. K. Selvan, Y. S. Lee and J. S. Melo, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 1086-1095; (b) S. T. S. Kumar, R. K. Selvan, N. Ponpandian, J. S. Melo and Y. S. Lee, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 7913-7919.

29. S. Roldan, C. Blanco, M. Granda, R. Menendez and R. Santamaria, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 1699-1701.
30. (a) S. Roldan, M. Granda, R. Menendez, R. Santamaría and C. Blanco, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 17606-17611; (b) W. Chen, R. B. Rakhi and H. N. Alshareef, *Nanoscale*, 2013, **5**, 4134-4138.
31. Y. H. Jun, W. J. Huai, F. L. Qing, L. Y. Zhen, C. S. Hong, C. Yuan, W. J. Li, H. M. Liang, L. J. Ming, L. Zhang and H. Y. Fang, *Sci. China: Chem.*, 2012, **55**, 1319-1324.
32. (a) J. Wu, H. Yu, L. Fan, G. Luo, J. Lin and M. Huang, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 19025-19030; (b) H. Yu, J. Wu, J. Lin, L. Fan, M. Huang, Y. Lin, Y. Li, F. Yu and Z. Qiu, *ChemPhysChem*, 2013, **14**, 394-399.
33. H. Yu, L. Fan, J. Wu, Y. Lin, M. Huang, J. Lin and Z. Lan, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 6736-6740.
34. S. Roldan, Z. Gonzalez, C. Blanco, M. Granda, R. Menendez and R. Santamaria, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 3401-3405.
35. S. Roldan, M. Granda, R. Menendez, R. Santamaría and C. Blanco, *Electrochim. Acta*, 2012, **83**, 241-247.
36. E. Potiron, A.L.G.L. Salle, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, *Electrochim. Acta*, 1999, **45**, 197-214.
37. E. Deltombe, N. de Zoubov, M. Pourbaix Gauthiers-Villars (Ed.), *Atlas d'Équilibres Electrochimiques*, 1963, 234-245.
38. J. M. Li, K. H. Chang, C. C. Hu, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 8600-8605.
39. S. T. Senthilkumar, R. K. Selvan, M. Ulaganathan, J. S. Melo, *Electrochim. Acta*, 2014, **115**, 518-524.
40. A. M. Engstrom, F. M. Doyle, *J. Power Sources*, 2013, **228**, 120-131.

41. G. Wang, X. Lu, Y. Ling, T. Zhai, H. Wang, Y. Tong, Y. Li, *ACS Nano*, 2012, **6**, 10296-10302.
42. M. Yu, Y. Zeng, Y. Han, X. Cheng, W. Zhao, C. Liang, Y. Tong, H. Tang, X. Lu, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 3534-3540.
43. 羅聖全，科學研習，2013年5月。
44. 汪建民，材料科學叢書：材料分析，89年，第九章。
45. 鐘琍菁，電化學阻抗頻譜分析技術及發展方向，材料世界網，2013年。
46. 劉辰光、劉敏、王茂璋，電化學電容器中碳電極的研究及開發，新型碳材料，(2002)7(2)：64-72。
47. 江奇、翟美臻、張伯蘭，電化學超級電容器電極材料的研究進展，無機材料學報，(2002) 17(4)：649-656。
48. S. T. Mayer, R. W. Pekala, J. Kaschmitter, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, 446-451.
49. X. Lu, M. Yu, T. Zhai, G. Wang, S. Xie, T. Liu, C. Liang, Y. Tong, Y. Li, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 2628-2633.
50. H. Phetmung, T. W. Kim, S. J. Hwang and J. H. Choy, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2008, **5**, 706-711.
51. J. Twu, C. Shih, T. Guo, K. Chen, *J. Mater. Chem.*, 1997, **7**, 2273-2277.
52. F.D. Hardeastle, I.E. Wach, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 5031-5041.
53. X. Wu, Y. Tao, L. Dong, Z. Wang, Z. Hua, *Mater. Res. Bull.*, 2005, **40**, 315-321.
54. XPS Interpretation of Carbon
55. T. Blanquart, J. Niinistö, M. Gavagnin, V. Longo, M. Heikkilä, E. Puukilainen, V. R. Pallem, C. Dussarrat, M. Ritala and M. Leskelä, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 1179-1185.
56. C. C. Hu, C. M. Huang, K. H. Chang, *J. Power Sources*, 2008, **185**, 1594-1597.
57. XPS Interpretation of Oxygen

58. D. H. Nagaraju, Qingxiao Wang, P. Beaujuge and H. N. Alshareef, *J. Mater. Chem. A.*, 2014, **2**, 17146-17152.
59. G. Wee, H. Z. Soh, Y. L. Cheah, S. G. Mhaisalkar and M. Srinivasan, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 6720-6725.

