

東海大學化學研究所

碩士學位論文

指導教授：林宗吾 博士

合成具層狀結構之過渡金屬硫化物

及其在電化學超級電容器的應用

**Synthesis of Transition Metal Sulfides with
Layered Structured and Their Application in
the Electrochemical Supercapacitors**

研究生：蕭閔謙 撰

中華民國 105 年 6 月

東海大學化學研究所

碩士學位論文

合成具層狀結構之過渡金屬硫化物
及其在電化學超級電容器的應用

**Synthesis of Transition Metal Sulfides with
Layered Structured and Their Application in
the Electrochemical Supercapacitors**

研究生：蕭閔謙

指導教授：林宗吾博士

中華民國一〇五年六月

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

化學系 碩士班 蕭閔謙 君所提之論文

合成具層狀結構之過渡金屬硫化物
及其在電化學超級電容器的應用

Synthesis of Transition Metal Sulfides with
Layered Structures and Their Applications
in the Electrochemical Supercapacitors

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 林泉亨 (簽章)

105 年 7 月 7 日

東 海 大 學 碩 士 班 研 究 生

論 文 口 試 委 員 審 定 書

化學系 碩士班 蕭閔謙 君所提之論文

合成具層狀結構之過渡金屬硫化物

及其在電化學超級電容器的應用

Synthesis of Transition Metal Sulfides with
Layered Structures and Their Applications
in the Electrochemical Supercapacitors

論文口試委員會 召集人 莊旻傑 (簽章)

委 員 林卓言

李 子 裕

中 華 民 國 105 年 7 月 7 日

中文摘要

本研究以水熱合成法合成出兩種金屬硫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。第一部分為利用水熱法合成二硫化鉬/未定型碳複合中空球(Hollow-MoS₂)，是以葡萄糖(D-Glucose)及十二烷基硫酸鈉(SDS)輔助形成中空碳球模板，然後片狀二硫化鉬自組裝於中空碳球表面來形成二硫化鉬/未定型碳複合中空球。二硫化鉬/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0~0.45 V，在0.5 A/g 電流密度下具有483 F/g 的比電容值。在大電流密度下具有良好的循環穩定性，在8 A/g 電流密度下恆電流充放電連續1000 次還可維持初始電容量的86.3%。為了檢驗二硫化鉬/未定型碳複合中空球複合電極在全電池裝置的電容性能，以二硫化鉬/未定型碳複合中空球作為正極電極與還原氧化石墨烯作為負極電極，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0-1.5 V，且在1 A/g 下有高的比電容43.35 F/g。在功率密度為630 W/kg 時，可提供最大能量密度為13.84 Wh/kg。此外，該裝置在4 A/g 電流密度下恆電流充放電連續5000 次循環後，維持初始電容量的66.3%。

第二部分為利用水熱法合成層狀二硫化釩(VS₂)，是以葡萄糖輔助使原本花狀的二硫化釩改變結構形成層狀二硫化釩。層狀二硫化釩可作為超級電容器的正極材料，電極操作電壓範圍為0~0.45 V，在0.5 A/g 電流下具有427 F/g 的比電容值且在大電流密度下具有良好的循環穩定性。在4 A/g 電流密度下恆電流充放電連續1000 次還可維持初始電容量的110.4%。

關鍵詞：超級電容器、二硫化鉬、二硫化釩、葡萄糖、十二烷基磺酸鈉

Abstract

In this study, the two types of the composites consisting of metal sulfides and carbon were synthesized using the hydrothermal method and the as-synthesized composites were used as the electrode materials for supercapacitors. In the first work, the thin flakes of molybdenum disulfide were inserted on the surface of carbon hollow spheres which were formed by the hydrothermal carbonization of D-glucose and sodium dodecyl sulfate (SDS). This composite with the structure of hollow sphere can be used as a cathode material for supercapacitors. The electrode can be operated in the range from 0 to 0.45 V, and shows the specific capacitance of 483 F/g at 0.5 A/g current density. Furthermore, the composite electrode shows a good cycling stability at a high current density. At a current density of 8 A/g, the device retains 83% of its initial capacitance after a consecutive 1000 cycles of galvanostatic charge-discharge. To examine the capacitive performance of the composite electrode in a full-cell configuration, an asymmetric supercapacitor device is fabricated by using the MoS₂ composite as the cathode and reduced graphene oxide as the anode. The asymmetric supercapacitor device can be operated reversibly from 0 to 1.5 V, and obtain a high specific capacitance of 43.35 F/g at 1 A/g, which delivers a maximum energy density of 13.84 Wh/kg at a power density of 630 W/kg. Furthermore, the asymmetric supercapacitor retains 66.3% of its initial capacitance after a consecutive 5000 cycles of galvanostatic charge-discharge at a current density of 4 A/g.

The second work involves the synthesis of the thin film consisting of the layered vanadium disulfide (VS₂) using the glucose-assisted hydrothermal method. The use of glucose in the hydrothermal synthesis may change the VS₂ structure from flower-shape to layered structure. The VS₂ composite can be used as a cathode material for supercapacitors. The electrode can be operated in the range from 0 ~ 0.45

V, and shows the specific capacitance of 427 F/g at 0.5 A/g current density. Furthermore, the composite electrode shows a good cycling stability at a high current density. At a current density of 4 A/g, the device retains 110 % of its initial capacitance after a consecutive 1000 cycles of galvanostatic charge–discharge.

Key word: Supercapacitors, Molybdenum disulfide, Vanadium disulfide, Glucose, Sodium dodecyl sulfate



總目錄

論文摘要.....	I
總目錄.....	II
圖目錄.....	III
表目錄.....	IV
致謝.....	1
第一章 前言.....	2
研究動機.....	3
第二章 實驗原理與文獻回顧.....	4
2-1 電容器之簡介.....	4
2-2 超級電容器的電化學原理.....	5
2-2-1 電雙層電容.....	7
2-2-2 擬電容.....	8
2-3 層狀結構的材料.....	9
2-3-1 含碳材料.....	9
2-3-2 過渡金屬硫化物.....	10
2-3-3 過渡金屬氧化物與氫氧化物.....	13

2-4 層狀結構的材料作為超級電容器之電極.....	16
2-4-1 電雙層電容方面	16
2-4-1-1 石墨烯	16
2-4-1-2 二硫化鉬	17
2-4-1-3 三氧化鉬	18
2-4-1-4 二硫化釩	20
2-4-2 擬電容方面	21
2-4-2-1 二硫化鉬	21
2-4-2-2 氫氧化鎳	22
2-4-2-3 三氧化鉬	23
2-4-2-4 三氧化鎢	25
2-5 層狀結構複合材之優點.....	26
2-5-1 α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯複合材	26
2-5-2 二硫化鎢/還原氧化石墨烯複合材	28
2-5-3 二硫化鉬/氧化石墨烯複合材	30
2-6 層狀結構之材料作為非對稱式超級電容器.....	31
2-6-1 α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯//還原氧化石墨烯.....	32
2-6-2 α -三氧化鉬//活性碳.....	33

2-6-3 二硫化鉬/氧化石墨烯//氧化石墨烯	34
第三章 實驗方法與步驟.....	36
3-1 電極製備.....	36
3-1-1 電極基材之選擇與前處理	38
3-1-2 水熱法合成二硫化鉬/未定型碳複合中空球	38
3-1-3 二硫化鉬/未定型碳複合中空球塗覆於發泡鎳網基材	39
3-1-4 水熱法合成層狀二硫化鉬	40
3-1-5 層狀二硫化鉬塗覆於發泡鎳網基材	40
3-2 電極材料分析.....	41
3-2-1 材料鑑定方法	41
3-2-2 表面形貌及結構分析	42
3-3 電極之電化學性質	43
3-3-1 電化學檢測測量裝置	43
3-3-2 循環伏安曲線量測	44
3-3-3 計時電位曲線量測	45
3-4 電化學電容器之比電容計算	45
3-4-1 計時電位法	46
3-4-2 循環伏安法	46

3-5 電化學電容器之功率能量密度計算	47
3-6 交流阻抗分析	48
3-7 非對稱式超級電容器組成	49
3-7-1 兩極電荷平衡計算	49
3-8 藥品資訊	48
第四章 結果與討論	49
4-1 二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極	49
4-1-1 材料鑑定	49
4-1-2 結構鑑定	50
4-1-3 形成二硫化鉬/未定型碳複合中空球的機制探討	51
4-1-4 二硫化鉬/未定型碳複合中空球結構之比較	56
4-1-5 電極的循環伏安曲線分析	57
4-1-6 電極的恆電流充放電曲線與電化學穩定性	61
4-1-7 交流阻抗分析	64
4-1-8 二硫化鉬/未定型碳複合中空球活化前後的電子能譜分析	66
4-1-9 非對稱式超級電容器組裝	68
4-1-9-1 負極材料	68
4-1-9-2 全電池的循環伏安曲線分析	69

4-1-9-3 全電池之恆電流充放電曲線與電化學穩定性.....	70
4-1-10 結語.....	74
4-2 層狀二硫化釩電極.....	75
4-2-1 材料鑑定.....	75
4-2-2 結構鑑定.....	76
4-2-3 二硫化釩與葡萄糖添加量對於形貌的探討.....	77
4-2-4 電極的循環伏安曲線分析.....	78
4-2-5 電極的恆電流充放電曲線與電化學穩定性.....	79
4-2-6 結語.....	81
第五章 結論與未來工作.....	82
第六章 參考文獻.....	83

圖目錄

圖 2-1 各種儲能原件之能量儲存與轉換功率的示意圖	6
圖 2-2 電雙層電容器之結構示意圖	7
圖 2-3 擬電容器運作機制之示意圖	8
圖 2-4 單層二維材料的種類	9
圖 2-5 石墨烯的平面二維結構	10
圖 2-6 單層過渡金屬二硫化物不同相的結構之示意圖	12
圖 2-7 鋰金屬誘導二硫化鉬結構轉變之結構示意圖	12
圖 2-8 單層二硫化鈮結構之結構示意圖	12
圖 2-9 各種不同三氧化鉬的結構示意圖	13
圖 2-10 層狀 α - MoO_3 的原子結構	14
圖 2-11 不同相的氫氧化鎳之結構示意圖	15
圖 2-12 雙層狀氫氧化物結構圖	15
圖 2-13 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 ...	17
圖 2-14 花狀二硫化鉬之形貌、結構影像圖及電化學圖譜	18
圖 2-15 三氧化鉬微米桿之形貌影像圖及電化學圖譜	19
圖 2-16 二硫化鈮之結構影像圖及電化學圖譜	20
圖 2-17 花狀二硫化鉬微米球之形貌、結構影像圖及電化學圖譜雙層狀氫 氧化物結構圖	22

圖 2-18 片狀氫氧化鎳及針狀氫氧化鈷之形貌影像圖及電化學圖譜	23
圖 2-19 三氧化鈾奈米片之表面形貌影像圖及電化學圖譜	24
圖 2-20 花狀三氧化鎢之表面形貌、結構影像圖及電化學圖譜	25
圖 2-21 氫氧化鎳/還原氧化石墨烯之結構影像圖及電化學圖譜	27
圖 2-22 二硫化鎢奈米片及二硫化鎢/還原氧化石墨烯及還原氧化石墨烯之 結構、形貌影像圖及電化學圖譜.....	29
圖 2-23 二硫化鈾奈米片、氧化石墨烯奈米片及二硫化鈾/氧化石墨烯之結構 影像圖及電化學圖譜.....	31
圖 2-24 α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯與還原氧化石墨烯非對稱超級電容器電 化學圖譜.....	33
圖 2-25 α -三氧化鈾//活性碳之非對稱超級電容器電化學圖譜.....	34
圖 2-26 二硫化鈾/氧化石墨烯//氧化石墨烯之非對稱超級電容器電化學圖譜	35
圖 3-1 二硫化鈾/未定型碳複合中空球電極製備流程圖	36
圖 3-2 層狀二硫化鈾電極製備流程圖	37
圖 3-3 電化學裝置的三電極系統之示意圖	43
圖 4-1 二硫化鈾/未定型碳複合中空球組成鑑定圖	51
圖 4-2 二硫化鈾/未定型碳複合中空球形貌及結構的影像圖	52
圖 4-3 碳球及中空碳球影像圖	54

圖 4-4 二硫化鉬/未定型碳複合中空球影像圖	55
圖 4-5 二硫化鉬球影像圖	55
圖 4-6 花狀二硫化鉬影像圖	56
圖 4-7 二硫化鉬球、花狀二硫化鉬及二硫化鉬/未定型碳複合中空球的形成 機制示意圖	57
圖 4-8 不同比例的鉬酸鈉及半胱胺酸所形成之二硫化鉬/未定型碳複合中空 球影像圖.....	58
圖 4-9 各種材料之電化學循環伏安圖	60
圖 4-10 各種材料之電化學充放電及穩定性圖	63
圖 4-11 二硫化鉬/未定型碳複合中空球活化前後的交流阻抗圖	65
圖 4-12 二硫化鉬/未定型碳複合中空球活化前後的電子能譜圖	67
圖 4-13 非對稱超級電容器負極材料還原氧化石墨烯在 3M 氫氧化鉀水溶液 中之電化學圖譜.....	68
圖 4-14 二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極與還原氧化石墨烯之非對稱超 級電容器成品.....	69
圖 4-15 非對稱超級電容器電化學循環伏安圖	70
圖 4-16 非對稱超級電容器之電化學圖譜	71
圖 4-17 層狀二硫化鉬電極組成鑑定圖	75
圖 4-18 層狀二硫化鉬形貌及結構的影像圖	76
圖 4-19 花狀二硫化鉬 SEM 影像圖	77
圖 4-20 層狀二硫化鉬 SEM 影像圖	77

圖 4-21 各式二硫化鈮材料之電化學循環伏安圖78

圖 4-22 各式材料之電化學充放電及穩定性圖80



表目錄

表 2-1 各式儲能元件之特性表	5
表 3-1 水熱法合成二硫化鉬/未定型碳複合中空球使用藥品之用量表	39
表 3-3 水熱法合成層狀二硫化鉬使用藥品之用量表	40
表 3-4 實驗所使用的藥品之規格及廠牌	50
表 4-1 不同的二硫化鉬結構在相同電位下的電容值比較表	65
表 4-2 二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極與還原氧化石墨烯組裝之非對稱性超級電容裝置於 4 A/g 電流密度下，進行 5000 次循環充放電之比電容值與庫倫效率數據.....	72



誌謝

這兩年的碩士班生活，讓我學到了大學時沒有學到的知識及更深入地去探討問題解決問題，經過了這些訓練心靈因此也成長很多。念碩士班對我來說是個很好的過程，讓我以學生的身分充分體驗到未來出社會的生活，更能讓我能預先做更充分的準備進入人生下一個階段。在研究生的生涯中，要感謝許多人給我的幫助、陪伴和支持，讓我在這兩年的期間，充滿精神及快樂，順利地完成碩士學位，以此文表達我的謝意。

首先，謝謝指導教授林宗吾老師這兩年辛苦的指導，老師常鼓勵我們多閱讀、多思考、多嘗試，培養了我們獨立思考及解決問題的能力，也提醒我們研究方面該注意的事情以及論文的撰寫。除此之外，還會關心及提醒我們生活上的大小事情，讓我們的生活感到了許多快樂。

接著要謝謝實驗室的各位。謝謝學長貫中、庭悌，在我還是懵懂的時候，帶領我逐漸瞭解實驗室的一切，在實驗上幫助了我很多，也謝謝學弟妹鴻齊、俊哲、艾茵、品瑜、麗娟，我們一起學習、努力、互相打氣以及抒發壓力的好夥伴，有你們的陪伴，讓我面對許多事情都能開心面對。

最後，感謝我最親愛的父母及妹妹，讓我無後顧之憂順利的完成學業，謝謝你們的照顧、支持和體諒。希望未來老師、學弟妹及家人都能順順利利、平平安安完成各自未完成的夢想。

第一章 前言

近幾年來全球的溫室效應及能源危機日益嚴重，開啟人們對環境保護的重視，為了讓能源的使用與環境的保護能夠有雙贏的局面，於是無污染及零碳排放的綠色能源發展更顯得重要，例如：太陽能發電、風力發電及潮汐發電等等。隨著這些綠能技術的成熟，如何讓這些綠能所產生的電能有效率地儲存或提供給人類使用，此時儲能系統的開發便是我們的主要目標。科技快速的進步讓日常生活中的電子產品蓬勃發展，例如手機、相機、筆記型電腦、電動車等產品，對其功能與效能的要求越來越高，因此對於電力的要求也逐漸增加。傳統的電池受限於充放電速度、輸出功率及使用壽命等技術方面的限制，逐漸地被淘汰。要如何使電源供應裝置達到高儲電量、高功率與小體積化，甚至是將使用壽命延長或讓工作的溫度範圍更加廣泛，以上便成為儲能裝置研究上的重要目標。

目前攜帶式儲能元件中已擁有相當理想的電容量，但其電能與化學能之間轉換會受電極材料氧化還原反應的限制，無法承受大電流的充放電。儲能元件之一的鋰電池，雖具備高的能量密度，但無法快速充放電且無法在較嚴苛的環境中使用。因此，當具有高功率、直接儲存電能、使用壽命長及安全等特性的超級電容器出現便受到高度的關注。

現今超高電容器常用來作為備用電源或記憶保護用途，此外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、電動車的啟動、筆記型電腦讀取光碟...等等），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成有效的電源供應系統，兩者便能互相補償發揮出最優異的性能。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，亦能減緩電池快速放電時而導致使用壽命短暫的問題。

研究動機

隨著科技日益進步，人類使用能源也逐漸地增加，化石能源的使用量眾多能源之冠，因此讓我們所居住的環境受到破壞。為了能讓科技發展及環境保護能夠並存，綠色能源的發展就變得很重要，所謂的綠色能源就是以環境保護為主要目的，利用乾淨且無污染的特性，製造各種能源材料，進而取代會汙染環境的能源。超級電容器是符合上述需求的新興儲能裝置。

超級電容器是一種新型的儲能裝置，具有高功率密度、短的充電時間、使用循環壽命長及體積小等優點，因此可應用在攜帶式儲能裝置、動力電源系統及許多電子設備上。然而超級電容器缺點為能量密度偏低而限制其應用範圍。為了提升超級電容器的能量密度，首先可從改善電極材料來著手。近幾年來，具有片狀結構的石墨烯為最為熱門的超級電容器電極材料，其具備極高的比表面積，高電子遷移率、高彎曲性及良好的化學穩定性。但擁有這些這些優點的材料並不是只有石墨烯而已，也同樣具有片狀結構的過渡金屬硫化物也逐漸受到注意的，這些材料也是具有良好的光、電與催化等特性！

在本論文我們研究二硫化鉬與二硫化鈮作為超級電容器的電極材料，利用無毒性的綠色化學法合成出奈米結構的二硫化鉬及二硫化鈮/碳複合材，讓材料具有優異的電容表現且良好的穩定性。

第二章 超級電容器工作原理與相關文獻回顧

2-1 電容器之簡介

近幾年來全世界發展綠能或替代能源的技術已經逐漸成熟，漸漸的這些非化石能源已可穩定的生產，此時替代能源的儲存成了一個很重要的議題。而超級電容器(Supercapacitor)是一種具有潛力的電化學能量儲存系統，也是電化學電容器(Electrochemical capacitor)中的一類，它最大的特點是能在一個微小的裝置中(小體積)可以擁非常高的電容值。其儲存電荷的機制不同於傳統的電容器，反而更接近於電池。傳統的電容器由導電性金屬箔片(Conductive foils)與電解質所組成，例如鈮質電解電容器(Tantalum Electrolytic Capacitor)、鋁質電解電容器(Aluminum Electrolytic Capacitor)、塑膠薄膜電容器(Plastic Film Capacitor)、陶瓷電容器(Ceramic Capacitor)等¹，此類電容器所使用的材料或製造方式的不同，會使在各方面電性的表現上也存在著相當大的差異。而相較於一般電池(Battery)或鋰電池(Lithium battery)，電化學電容器有較高的功率密度、有較長時間的使用性(Cycle life)、好的可逆性(Reversibility)及電化學穩定性(Electrochemical stability)，唯一缺點則是能量密度較一般傳統電池低。下表 2-1 為各式儲能元件之特性表。

	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	$10^{-6} \sim 10^{-3}$ s	s~ min	0.3 ~ 3h
充電時間	$10^{-6} \sim 10^{-3}$ 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

表 2-1 各式儲能元件之特性表。²

2-2 超級電容器的電化學原理

超級電容器依據電荷儲存的機制，又可分為兩類：第一類是利用電極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，此類稱為電雙層電容器(Electric Double Layer Capacitor, EDLC)；另一類則是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，此類稱為擬電容器(Pseudocapacitor)，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 2-1 可得知各種儲能元件之能量儲存與轉換功率。

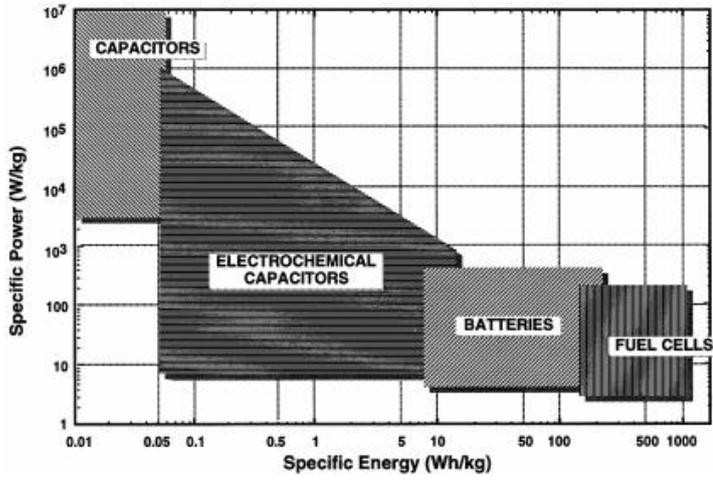


圖 2-1 各種儲能原件之能量儲存與轉換功率的示意圖。³



2-2-1 電雙層電容

圖 2-2 為電雙層電容之結構，是由兩片電極和兩電極片中間的離子滲透膜浸泡於電解液中所組成。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。由圖 2-2 可知電極的表面積大小將影響電荷吸附量，因此電極的表面積是影響電雙層電容量的重要因素。電雙層電容器之材料多為碳材，如活性炭(activated carbon)、碳纖維(carbon fibres)、碳奈米洋蔥(carbon onions)及碳布(carbon cloth)等。除了上述的碳材還有石墨烯(graphene)及碳奈米管(carbon nanotubes)是近年來最熱門的 EDLC 電極材料。在此以最早發現的活性炭為例，其比表面積可高達 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ ，電容值可達 $120 \sim 280 \text{ F/g}$ 。⁴ 碳材具有高的比表面積、良好的導電性、電化學穩定性及本身擁有獨特的化學、電學、熱學以及機械性質等等特性，因此在電化學領域中是非常受矚目的材料之一。

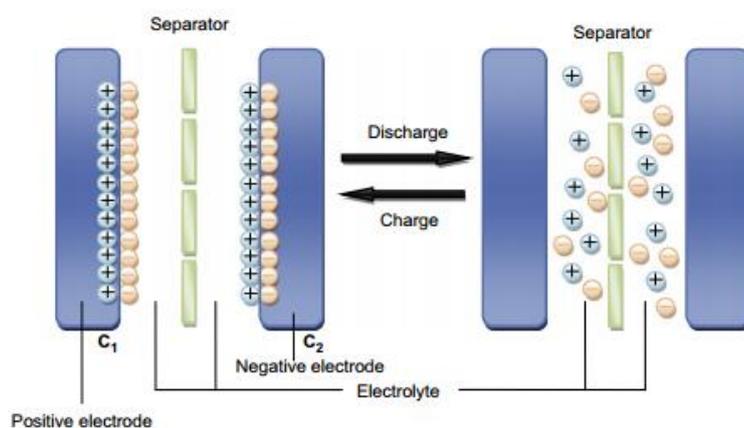


圖 2-2 電雙層電容器之結構示意圖。⁴³

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。另外，擬電容之充放電利用到法拉第反應產生的電荷轉移，故其電容儲存的能力較電雙層電容器來的高，是很有潛力的電容器。擬電容電容器的電極材料多為金屬氧化物，因為金屬本身具備多種及可變換的價數，可使擬電容電容器在一定電位窗範圍內進行快速、連續性且可逆的電化學反應。以最早發現的二氧化鈦為例，在 1971 年 Buzznaca 等人發現以熱分解法所製備 RuO_2 電極在循環伏安掃描，發現在電位範圍 $-0.2 \sim 1.4 \text{ V}$ 呈現矩形行為，這種矩形的循環伏安行為是非常適合當作電容材料。⁵ 因此開啟了二氧化鈦在電容器的發展，於是在 1995 年 Zheng 等人利用溶膠凝膠法 (Sol-gel Process) 製備出的二氧化鈦，在酸性電解液下其電容值可高達 720 F/g ⁶，其反應機制如圖 2-3，二氧化鈦材料在酸性電解液下進行可逆氧化與還原反應式：



雖然氧化鈦具有優異的電容表現，但因高成本而限制了它的實際發展，於是開啟了其他替代的材料發展，例如二氧化錳 (MnO_2) 及氧化鎳 (NiO) 其他金屬氧化物等。

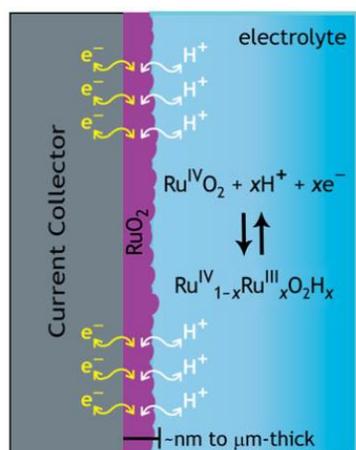


圖 2-3 擬電容器運作機制之示意圖。⁷

2-3 層狀結構的材料

對於單層二維材料來說其結構為平面薄片狀，材料本身具有特殊的電子傳導、熱導、光學和機械特性等，目前已知的各種單層二維材料種類，如圖 2-4 所示。此類材料包含具導體特性的石墨烯、有半導體能隙的過渡金屬二硫化物 (Transition Metal Dichalcogenides , TMDs) 及高介電係數的絕緣體氮化硼(BN) 等。⁸

Graphene family	Graphene	hBN 'white graphene'	BCN	Fluorographene	Graphene oxide
2D chalcogenides	MoS ₂ , WS ₂ , MoSe ₂ , WSe ₂		Semiconducting dichalcogenides: MoTe ₂ , WTe ₂ , ZrS ₂ , ZrSe ₂ and so on	Metallic dichalcogenides: NbSe ₂ , NbS ₂ , TaS ₂ , TiS ₂ , NiSe ₂ and so on	
				Layered semiconductors: GaSe, GaTe, InSe, Bi ₂ Se ₃ and so on	
2D oxides	Micas, BSCCO	MoO ₃ , WO ₃	Perovskite-type: LaNb ₂ O ₇ , (Ca,Sr) ₂ Nb ₃ O ₁₀ , Bi ₄ Ti ₃ O ₁₂ , Ca ₂ Ta ₂ TiO ₁₀ and so on	Hydroxides: Ni(OH) ₂ , Eu(OH) ₂ and so on	
	Layered Cu oxides	TiO ₂ , MnO ₂ , V ₂ O ₅ , TaO ₃ , RuO ₂ and so on		Others	

圖 2-4 單層二維材料的種類。

2-3-1 含碳材料

石墨烯(Graphene)是由 sp^2 碳原子與旁邊相鄰的碳原子形成鍵結，再向外延伸成六角蜂窩狀的平面結構，厚度約為一個碳原子的大小，其結構如圖 2-5。石墨烯具有獨特的能帶結構，其價帶與導帶相交於費米能階上，導致石墨烯具有零能隙半導體的特性。在室溫下電子在石墨烯平面上的遷移率可高達 10,000 cm^2/Vs 以上，此外，石墨烯也具有高比表面積(2630 m^2/g)⁹、高熱傳導性($\sim 5300 W/mK$)¹⁰ 與良好力學性質(Young's modulus $\sim 1.100 GPa$)等優點。常見的合成方法包含力學剝離法，化學剝離法和化學氣相沉積法(Chemical Vapor Deposition , CVD)，而後兩種方法可被用來大量合成石墨烯。



圖 2-5 石墨烯的平面二維結構。

2-3-2 過渡金屬硫化物

過渡金屬二硫化物(TMDs)為過渡金屬硫化物的其中一類，它大多為層狀的結構，因與石墨烯相似都具有原子級的薄片結構而引起注意，且具有優異的光、電、磁和催化等性能，因此引起了廣泛的研究興趣，如：二硫化鉬(MoS_2)和二硫化鎢(WS_2)。這些材料對比單層的石墨烯其結構為 MX_2 ，具有三角稜柱或八面體，分別稱為1H- MX_2 和1T- MX_2 ，如圖 2-6。以 MoS_2 為例，其厚度只有三個原子，以S-Mo-S排列，堆疊成六角結構形成層狀材料，層與層的間距為0.65 nm。單層二硫化鉬是具有直接能隙1.8 eV的半導體材料，可由塊材剝離或是化學氣相沉積製備。二硫化鉬此材料已經在電催化產氫的領域中已有大量的文獻被發表，許多文獻都指出讓二硫化鉬的結構由半導體型(2H)轉換形成金屬型(1T)，會有較好的活性。圖 2-7 顯示從結構上來觀察2H相的二硫化鉬屬於三角稜柱，而1T的二硫化鉬則是八面體的結構堆疊而成。從2H相轉變為1T相係將二硫化鉬粉末分散於正丁基鋰的溶液中，此時鋰離子插入 MoS_2 層與層之間，然後將 Li_xMoS_2 放入水中，利用產生的氣體將 MoS_2 層與層的間距撐大，因而分離獲得1T- MoS_2 。其機制是鋰離子的嵌入反應過程，由於電子與離子的共嵌入，金屬鉬的配位結構發生變化，由三角柱配位轉變為八面體配位，因而獲得1T- MoS_2 。¹¹

在之前的研究指出 2H-MoS₂ 產氫活性位置是在其邊緣上所暴露的鉬原子而在平面位置幾乎無任何活性。但經過相轉變之後的 1T-MoS₂ 除了二硫化鉬的邊緣具有產氫活性之外，其平面也具有產氫的活性。¹² 因此，1T-MoS₂ 較 2H-MoS₂ 有較高的產氫活性。由圖 2-8 可以看出單層的二硫化鉬是由兩個硫原子及一個鉬原子組成的結構。



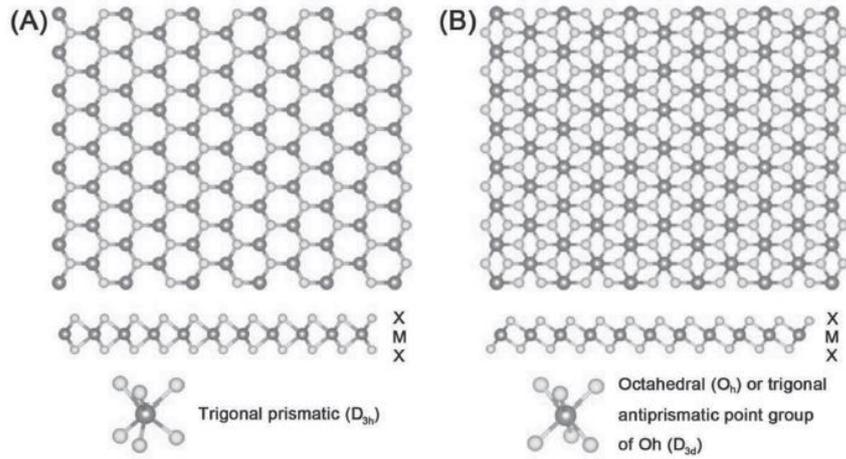


圖 2-6 單層過渡金屬二硫化物不同相的結構之示意圖。(a) $1H-MX_2$ 相，三角棱柱 (b) $1T-MX_2$ 相，八面體。¹³

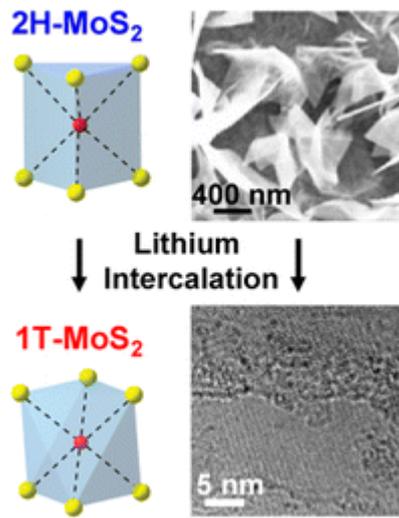


圖 2-7 鋰金屬誘導二硫化鉬結構轉變之結構示意圖。

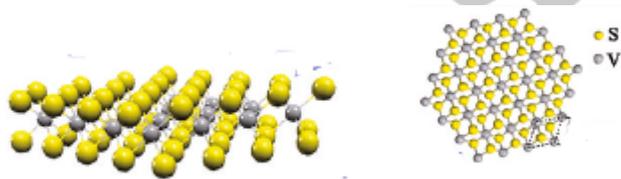


圖 2-8 單層二硫化鉬結構之結構示意圖。¹⁴

2-3-3 過渡金屬氧化物與氫氧化物

金屬氧化物的比電容相較於活性碳都還要高，其中以 Ru 最受注目，從許多的文獻中可以發現以 Ru 金屬作為電極的電容器，較其他金屬作為電極的電容器效率還要好。但是 Ru 為貴金屬、成本較高，從超級電容器生產的角度來看是不具吸引力的。便往其他的金屬如 Co、Ni 及 Mn 等過渡金屬來發展，雖然這些金屬氧化物導電性較差，但容易取得且價格相對便宜，若能提高其比電容，便能夠取代貴金屬的氧化物讓超級電容器的生產成本降低。在眾多過渡金屬化合物裡具有層狀結構的金屬氧化物或氫氧化物，如：三氧化鉬(MoO_3)、三氧化鎢(WO_3)及氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2$)等等。

三氧化鉬(MoO_3) 具有 α - MoO_3 、 β - MoO_3 和 h - MoO_3 三種晶體結構， α - MoO_3 是熱穩定性良好的 n 型半導體，具有各向異性的雙層狀結構，每一層的角會向 $[100]$ 和 $[001]$ 生長成 $[\text{MoO}_6]$ 的八面體雙層片狀結構，會以 $[010]$ 垂直的方向堆疊，這些結構很適合與較小的離子進行接觸。可由圖 2-9 得知不同三氧化鉬的晶體結構。¹⁵ 層狀的 MoO_3 可由圖 2-10 看出其原子排列的方式， $[100]$ 間距為 0.36 nm， $[001]$ 間距為 0.39 nm¹⁶， $[010]$ 間距為 1.4 nm。¹⁷

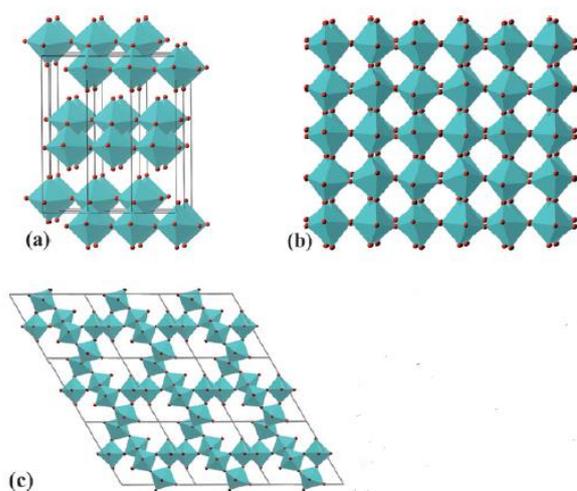


圖 2-9 各種不同三氧化鉬的結構示意圖。(a) 層狀的 α - MoO_3 ，(b) 立方體的 β - MoO_3 ，(c) 六邊形的 h - MoO_3 。

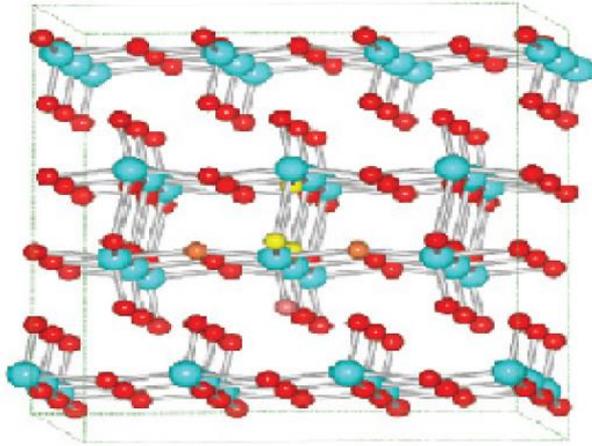


圖 2-10 層狀 α - MoO_3 的原子結構。¹⁸



氫氧化鎳($\text{Ni}(\text{OH})_2$)為一種典型的層狀材料，具有兩個不同的晶體結構， α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，為六角形的結晶結構。 α - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 是較不穩定的材料，在水或 KOH 溶液中浸泡一段時間後會自然轉變成 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 而失去原有的性質。如圖 2-11 當正電荷層脫水，陰離子轉變成 OH^- 離子後，層間距縮短為4.6埃，此即轉變成 β - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的基本形態。氫氧化鎳因其不同結晶形態而產生不同的電化學反應。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 是雙層狀的結構，由圖 2-12 可以看到雙層狀氫氧化物的原子排列及結構。

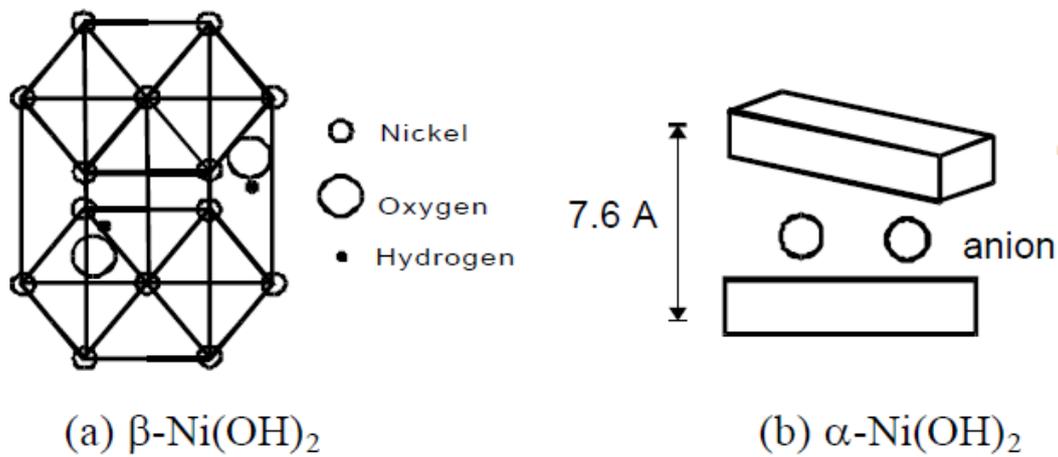


圖 2-11 不同相的氫氧化鎳之結構示意圖。¹⁹

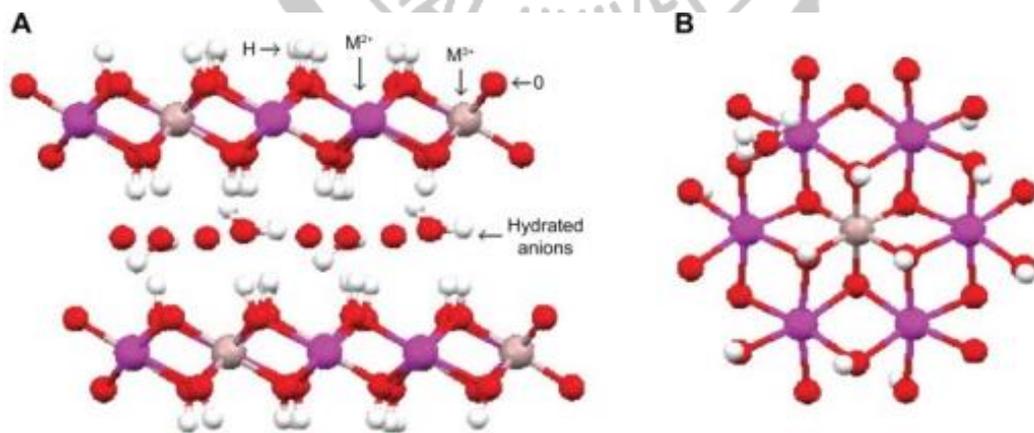


圖 2-12 雙層狀氫氧化物結構圖。(a) 側面結構，(b) 俯視的結構。²⁰

2-4 層狀結構的材料作為超級電容器之電極

2-4-1 電雙層電容器方面:

2-4-1-1 石墨烯:

石墨烯的合成以化學剝離法可獲得成本最低且大量的氧化石墨烯(Graphene oxide, GO),但其導電性較差。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。石墨烯應用在超級電容器,使於 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($705 \text{ m}^2/\text{g}$),在 5.5 M KOH 溶液中的比電容值具有 135 F/g ,而有機相溶液的比電容值也有 99 F/g ,故可做為超級電容器的電極¹⁰。圖 2-13 (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 2-13 (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 2-13 (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,可以看到曲線所包圍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。

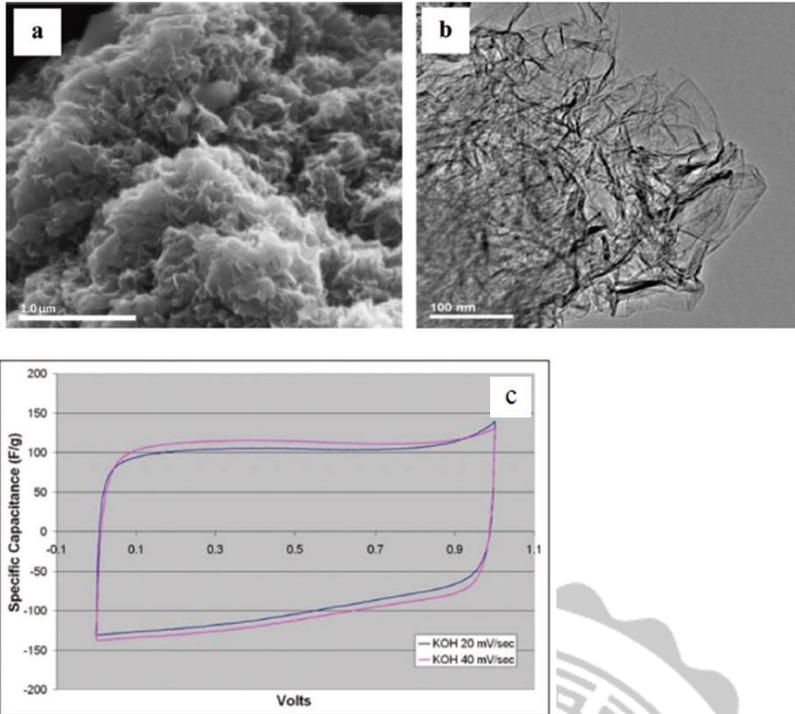


圖 2-13 還原氧化石墨烯之表面形貌、結構影像圖及電化學循環伏安圖。(a) 為還原氧化石墨烯的 SEM 圖，(b) 還原氧化石墨烯的 TEM 圖，(c) 還原氧化石墨烯在氫氧化鉀水溶液中不同掃速下的循環伏安圖。

2-4-1-2 二硫化鉬：

以二硫化鉬為例，Sun²¹ 等學者將塊材的二硫化鉬應用於超級電容器的電性量測，發現其電容值在 1 A/g 電流密度下只有 50 F/g，推測塊材二硫化鉬與電解液接觸的面積太小所造成。於是在 2014 年 Wang²² 等人利用水熱的方式以七鉬酸銨 ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$) 先合成出三氧化鉬奈米棒 (MoO_3 nanorods)，再以硫脲與三氧化鉬奈米棒各作為硫源及二硫化鉬 (MoS_2) 之前驅物進行水熱反應合成花狀二硫化鉬。圖 2-14 (a) 是花狀二硫化鉬的 SEM 圖，可以看出花狀的二硫化鉬是由許多二硫化鉬奈米片聚集所組成，圖 2-14 (b) 花狀二硫化鉬的 TEM 圖，可以看出是由許多二硫化鉬奈米片互相交錯堆疊所形成的花狀結構，圖 2-14 (c) 花狀二硫化鉬在氯化鉀水溶液中不同掃速下的循環伏安圖，圖中曲線所包覆的面積形狀為矩形，是標準的電雙層電容。圖 2-14 (d) 花狀二硫化鉬在氯化鉀水溶

液中不同電流密度下的充放電圖，在 1 A/g 電流密度下具有 168 F/g 的比電容。經過塊材轉變成奈米花，其結構上的改變使奈米化的二硫化鉬比表面積有所增加，因此花狀二硫化鉬的電容值相較於塊材二硫化鉬提升了許多。

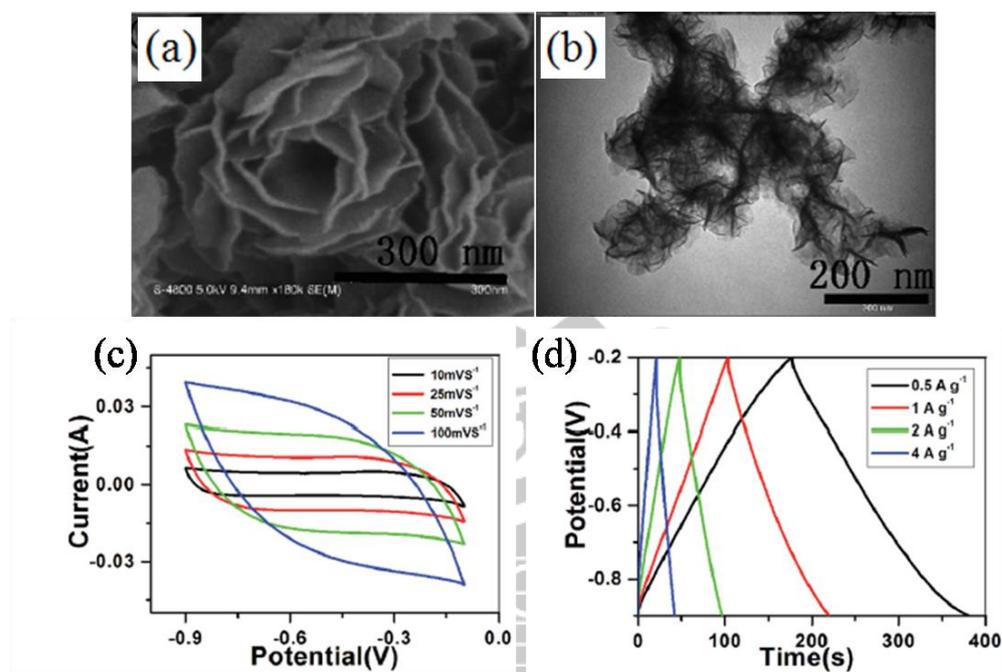


圖 2-14 花狀二硫化鉬之形貌、結構影像圖及電化學圖譜。(a) 花狀二硫化鉬的 SEM 圖，(b) 花狀二硫化鉬的 TEM 圖，(c) 花狀二硫化鉬在氯化鉀水溶液中不同掃速下的循環伏安圖，(d) 花狀二硫化鉬在氯化鉀水溶液中不同電流密度下的充放電圖。

2-4-1-3 三氧化鉬:

MoO₃ 其氧化物具有三種形式， α -MoO₃ 是斜方晶體的結構其熱力學相對穩定，另外還有 β -MoO₃ 和 h-MoO₃ 為單斜和六邊形晶體結構，因此鉬的氧化物具有相當多種類且有複雜的化學性質。在文獻中指出氧化鉬為 Mo-O 鍵結形成的八面體層狀結構，其特殊的層狀結構而有利於離子或電子的遷入遷出。Pujari 等學者利用化學水浴沉澱的方式將鉬酸鈉與硝酸加熱反應生成三氧化鉬沉澱於基材上。沉澱出的三氧化鉬是 h- 三氧化鉬的六面體晶體結構，其表面形貌為八面

體形的微米桿。圖 2-15 (a) 是三氧化鉬微米桿低倍率的 SEM 圖，可以看出是由許多三氧化鉬微米桿聚集所組成的薄膜，圖 2-15 (b) 三氧化鉬微米桿高倍率的 SEM 圖，可以看出是八面體形的微米桿，寬度約 5 μm 、長度約 20 ~ 50 μm 。圖 2-15 (c) 是三氧化鉬微米桿在硫酸鈉水溶液中不同掃速下的循環伏安圖，圖中曲線的形狀為矩形，是標準的電雙層電容，在掃速 5mV/s 下具有 194 F/g 的比電容，圖 2-15 (d) 是三氧化鉬微米桿不同電流密度下的充放電圖，在 10 mA/cm² 電流密度下具有 108 F/g 的比電容。²³

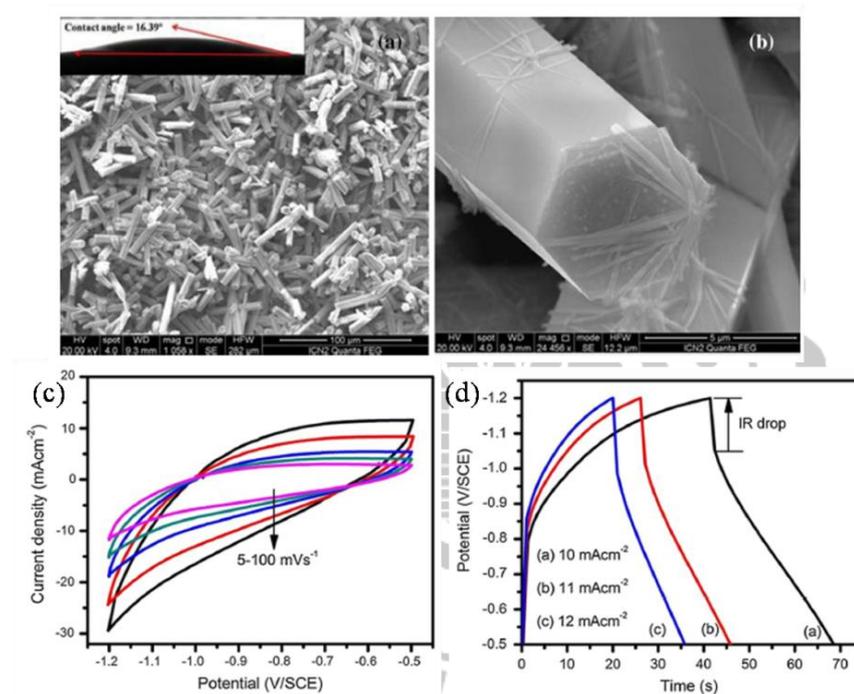


圖 2-15 三氧化鉬微米桿之形貌影像圖及電化學圖譜。(a) 三氧化鉬微米桿的低倍率 SEM 圖，(b) 三氧化鉬微米桿的高倍率 SEM 圖，(c) 三氧化鉬微米桿在硫酸鈉水溶液中不同掃速下的循環伏安圖，(d) 三氧化鉬微米桿在硫酸鈉水溶液中不同電流密度下的充放電圖。

2-4-1-4 二硫化鈮:

過渡金屬二硫屬化物(TMDS),有二硫化鉬、二硫化鎢與二硫化鈮等等這些材料的結構及性質類似石墨烯。從結構上看二硫化鈮是典型 TMDS 的成員,由兩個硫原子中夾著金屬鈮原子形成層狀結構,層與層之間是由凡德瓦爾相互作用堆疊而成。在 2011 年 Xie¹⁴ 等人利用水熱的方式以偏鈮酸銨(NH_4VO_3)與硫代以醯胺($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$)作為前驅物合成二硫化鈮·氮的化合物,再以超音波震盪的方式將二硫化鈮·氮剝離形成二硫化鈮奈米片。圖 2-16 (a) 是二硫化鈮·氮的 SEM 圖,可以看到是許多片狀結構聚集而成,片層的厚度約為 110 nm,圖 2-16 (b) 二硫化鈮奈米片高解析的 TEM 圖,圖中二硫化鈮的層距為 0.58 nm。圖 2-16 (c) 二硫化鈮奈米片在不同掃速下的循環伏安圖,圖中曲線的形狀皆為矩形,是標準的電雙層電容,圖 2-16 (d) 二硫化鈮奈米片在不同電流密度下的充放電圖,其比電容值為 $4760 \mu\text{m}/\text{cm}^2$ 。

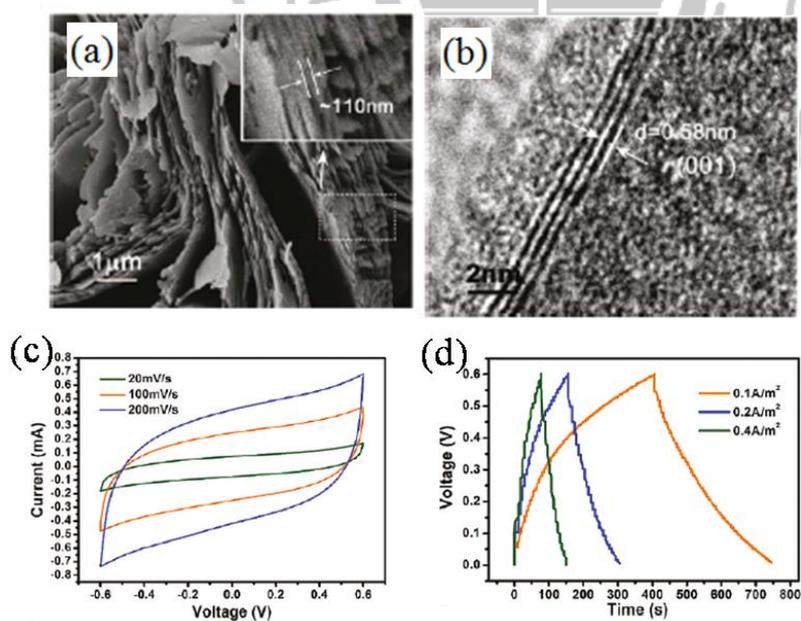


圖 2-16 二硫化鈮之結構影像圖及電化學圖譜。(a) 二硫化鈮·氮的 SEM 圖,(b) 二硫化鈮奈米片高解析的 TEM 圖,(c) 二硫化鈮奈米片不同掃速下的循環伏安圖,(d) 二硫化鈮奈米片在不同電流密度下的充放電圖。

2-4-2 擬電容器方面:

2-4-2-1 二硫化鉬

在前一小節中提到當二硫化鉬從塊材轉變成花狀的奈米二硫化鉬，因比表面積的增加讓電容值有所提升。隨後的研究都朝向合成不同奈米結構或形貌的二硫化鉬電極材料，探討這些不同形貌的二硫化鉬電極材料在不同電位或不同電解液中的電容特性表現。於是 Ma²⁴ 等學者使用一步水熱法合成二硫化鉬微米球，利用鉬酸鈉及硫脲作為二硫化鉬的前驅物，再利用海藻酸鈉此生物聚合物作為模板，合成出花狀二硫化鉬微米球。乾燥後為了提高二硫化鉬微米球的結晶度，將樣品放入石英管中通入 10% H₂/Ar 以 500 度高溫退火 2 hr。圖 2-17 (a) 是花狀二硫化鉬微米球的 SEM 圖可以看出是由一片一片的二硫化鉬奈米片聚集所組成的球體，圖 2-15 (b) 是花狀二硫化鉬微米球的 TEM 圖可以看出是由許多二硫化鉬奈米片互相交錯堆疊所形成的球狀結構，圖 2-17 (c) 是花狀二硫化鉬微米球在氫氧化鉀水溶液中不同掃速下的循環伏安圖，圖中的曲線具有一對氧化還原峰，這表示材料與電解液反應產生氧化還原的電荷轉移，此效應為擬電容，圖 2-17 (d) 是在不同電流密度下的充放電圖，在 1 A/g 電流密度下具有 225 F/g 的比電容。二硫化鉬經過結構些微改變，在正電位及鹼性電解液可發現二硫化鉬電極的電容有明顯的增加，其原因是當電極本身與電解液間進行法拉第氧化還原反應來儲存電量，由於牽涉電子轉移，所以其比電容值會遠高於 EDLC。

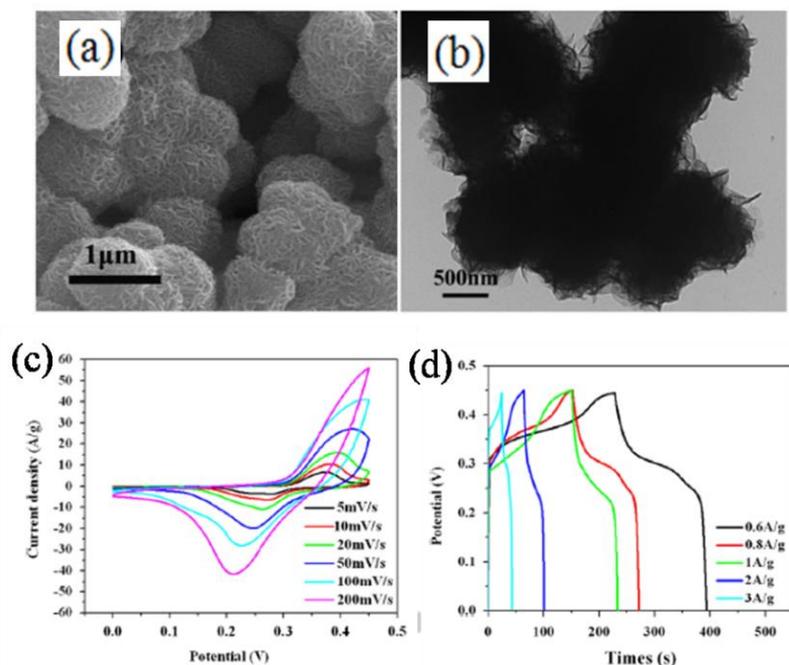


圖 2-17 花狀二硫化鉬微米球之形貌、結構影像圖及電化學圖譜。(a) 花狀二硫化鉬微米球的 SEM 圖，(b) 花狀二硫化鉬微米球的 TEM 圖，(c) 花狀二硫化鉬微米球在氫氧化鉀水溶液中不同掃速下的循環伏安圖，(d) 花狀二硫化鉬微米球在氫氧化鉀水溶液中不同電流密度下的充放電圖。

2-4-2-2 氫氧化鎳

在前一節中提到以 RuO_2 等貴金屬氧化物作為電極材料，其昂貴的價格限制了更廣泛的應用。於是積極尋求價格相對低同時又要具有法拉第擬電容的金屬氧化物。氫氧化鎳 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) 因其成本低、製備方法簡單等優點受到關注。Xu 等學者以微波結合水熱的方式將前驅物硝酸鎳 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、硝酸鈷 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 合成出氫氧化鎳奈米片、針狀氫氧化鈷奈米線等。圖 2-18 (a) 是花狀氫氧化鎳奈米片的 SEM 圖，其奈米片大小為 150 ~ 250 nm，圖 2-18 (b) 是針狀氫氧化鈷的 SEM 圖，可以看出是由許多針狀氫氧化鈷以放射狀排列所形成的海膽結構，圖 2-18 (c) 各式氫氧化物在氫氧化鉀水溶液中 10mV/s 掃速下的循環伏安圖，圖中 (b) 花狀氫氧化鎳奈米片，循環伏安圖中的曲線具有一對氧化還原峰，這表示材料與電解

液反應所產生的氧化還原電流。圖 2-18 (d) 氫氧化物在氫氧化鉀水溶液中 1 A/g 電流密度下的充放電圖，圖中 (b) 花狀氫氧化鎳奈米片具有 1807 F/g 的比電容。此花狀氫氧化鎳的比電容值比貴金屬 RuO_2 高出許多，是一個可取代貴金屬 RuO_2 的擬電容電容器材料。²⁵

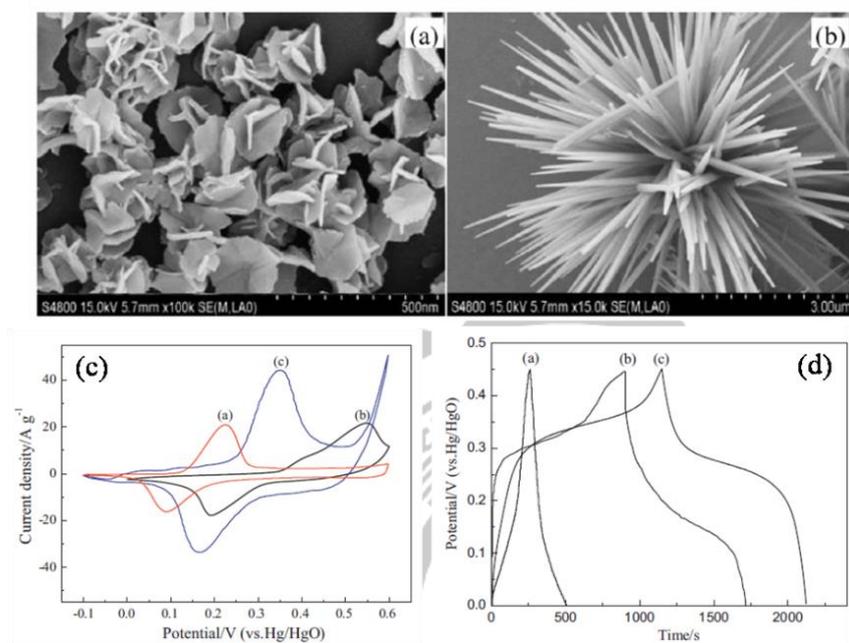


圖 2-18 片狀氫氧化鎳及針狀氫氧化鈷之形貌影像圖及電化學圖譜。(a) 花狀氫氧化鎳奈米片的 SEM 圖，(b) 針狀氫氧化鈷的 SEM 圖，(c) 各式氫氧化物在氫氧化鉀水溶液中 10mV/s 掃速下的循環伏安圖，(d) 氫氧化物在氫氧化鉀水溶液中 1 A/g 電流密度下的充放電圖。

2-4-2-3 三氧化鉬

在前一節中提到三氧化鉬以電雙層電容做為電極，同一種類的材料會因結構、電解液及電化學施加電位的不同等等，電容值就會有所差異。Manyala 等學者利用七鉬酸銨($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$)與二乙基二硫代胺基甲酸($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na}$)攪拌後反應生成三氧化鉬的前驅物 $\text{Mo}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2)_2\text{O}_2$ 。再將 $\text{Mo}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2)_2\text{O}_2$ 以水熱法合成出三氧化鉬，此三氧化鉬是 α - MoO_3 的晶體結構。圖 2-19 (a) 是三氧化鉬奈米片低倍率的 SEM 圖，可以看出是由許多奈米片狀三氧化鉬所聚集成的結

構，圖 2-19 (b) 是高倍率的 SEM 圖，可以看出三氧化鉬奈米片厚度約 20 ~ 85 nm，圖 2-19 (c) 是三氧化鉬奈米片在氫氧化鉀水溶液中不同掃速下的循環伏安圖，循環伏安圖中的曲線具有一對氧化還原峰，可判斷此材料為擬電容效應，圖 2-19 (d) 是三氧化鉬奈米片在氫氧化鉀水溶液中不同電流密度下的充放電圖，在 1A/g 電流密度下具有 150 F/g 的比電容。在此三氧化鉬是以法拉第氧化還原反應來儲存電量，有電子的轉移因此電容值會比 EDLC 來的高。²⁶

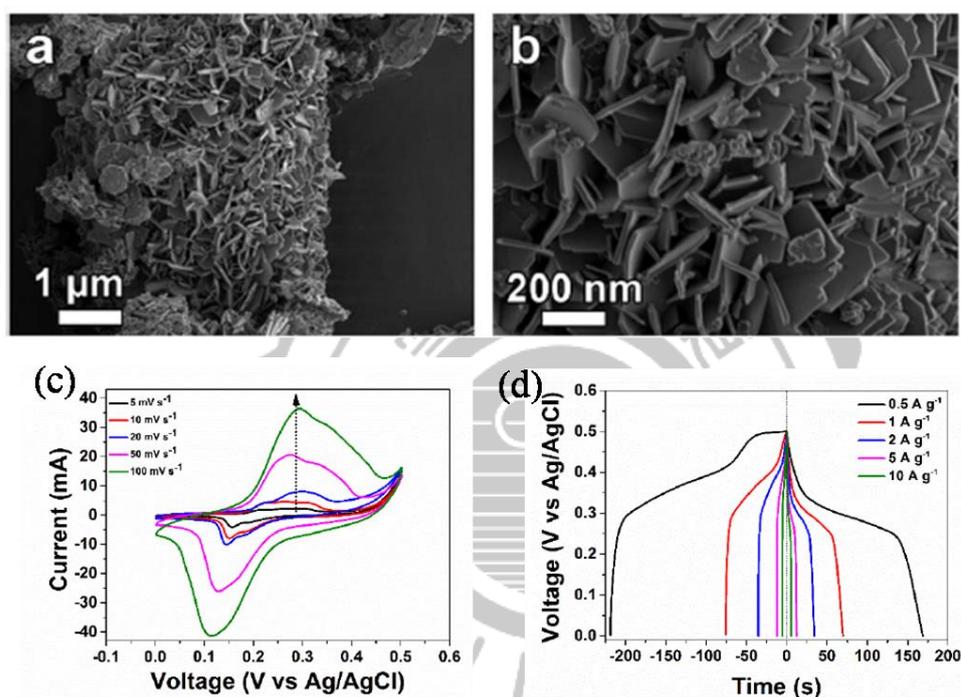


圖 2-19 三氧化鉬奈米片之表面形貌影像圖及電化學圖譜。(a) 三氧化鉬奈米片低倍率的 SEM 圖，(b) 三氧化鉬奈米片高倍率的 SEM 圖，(c) 三氧化鉬奈米片在氫氧化鉀水溶液中不同掃速下的循環伏安圖，(d) 三氧化鉬奈米片在氫氧化鉀水溶液中不同電流密度下的充放電圖。

2-4-2-4 三氧化鎢

氧化鎢本身具有其獨特特性，如較高的理論比容量、低成本、良好的電化學穩定性、高的導電性和無污染，有潛力作為超級電容器電極材料之一。Mai 等學者利用電化學沉積法將三氧化鎢沉積在鈦板上，隨著沉積時間的不同電容值會有所變化。圖 2-20 (a) 是花狀三氧化鎢低倍率及高倍率的 SEM 圖，可以看出是花狀三氧化鎢由許多片狀堆疊聚集成，圖 2-20 (b) 花狀三氧化鎢的 TEM 圖，可以看出由無數的三氧化鎢奈米片交錯堆疊形成的花狀三氧化鎢。圖 2-20 (c) 花狀三氧化鎢在硫酸水溶液中不同掃速下的循環伏安圖，循環伏安圖中的曲線雖然沒有明顯的氧化還原峰，但是 WO_3 的表面會與電解液進行電荷轉移，因此此材料算是擬電容，圖 2-20 (d) 是花狀三氧化鎢在硫酸水溶液中不同電流密度下的充放電圖，在 6 mA/cm^2 電流密度下具有 196 F/g 的比電容。²⁷

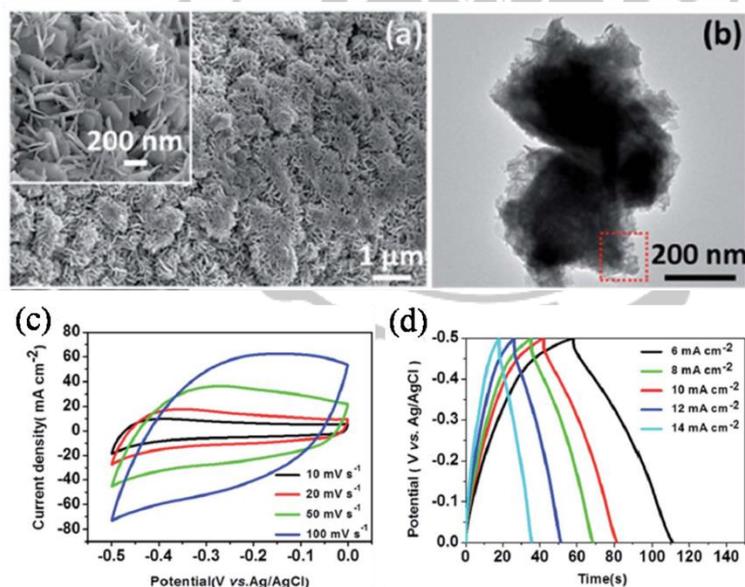


圖 2-20 花狀三氧化鎢之表面形貌、結構影像圖及電化學圖譜。(a) 花狀三氧化鎢低倍率及高倍率的 SEM 圖，(b) 花狀三氧化鎢的 TEM 圖，(c) 花狀三氧化鎢在硫酸水溶液中不同掃速下的循環伏安圖，(d) 花狀三氧化鎢在硫酸水溶液中不同電流密度下的充放電圖。

2-5 層狀結構複合材料之優點

至今科學家已探索了許多種的具層狀結構的電極材料，如氫氧化鎳、二硫化鉬、三氧化鎢及三氧化鉬等等，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兩項功能：(1) 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及反應位點，(2) 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。

2-5-1 α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯複合材

氫氧化鎳具有兩個不同的相(α 和 β)， α 相是層間具有水分子的插層結構，較大的層間距較可具有較高的理論比容量。在 2014 年 Raj 等學者利用油浴的方式合成 α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯(α -Ni(OH)₂/rGO)，將硝酸鎳、GO 及氫水均勻混合後，以加熱進行反應而得到的產物。圖 2-21 α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯之結構影像圖及電化學圖譜。圖 2-21 (a) α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯低倍率的 TEM 圖，可以看出是許多片狀堆疊聚的結構，圖 2-21 (b) α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯高倍率的 TEM 圖，可以看出還原氧化石墨烯片上有 α -氫氧化鎳的片狀結構，且圖中特定區域電子衍射(SAED)圖案證實單晶六方相的存在可說明是由 α -氫氧化鎳及還原氧化石墨烯混合而成，圖 2-21 (c) α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯、 α -氫氧化鎳、還原氧化石墨烯在氫氧化鉀水溶液中掃速 100 mV/s 下的循環伏安圖，圖中 (d) 的曲線為 α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯具有一對的氧化還原峰，因此此材料算是為擬電容的碳複合材，圖 2-21 (d) α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯在

氫氧化鉀水溶液中不同電流密度下的充放電圖，在 1 A/g 電流密度下具有 1671.7 F/g 的高比電容。此篇雖然沒特別表示單純的 α -氫氧化鎳的電容值，但也可以從圖 2-21 (c) 中 (b) α -氫氧化鎳來比較， α -氫氧化鎳的電流密度包覆的曲線並沒有比 α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯所包覆曲線面積來的大，因此將 α -氫氧化鎳與還原氧化石墨烯結合會大大的提升 α -氫氧化鎳的導電性與分散性，使電容值有所提升。²⁸

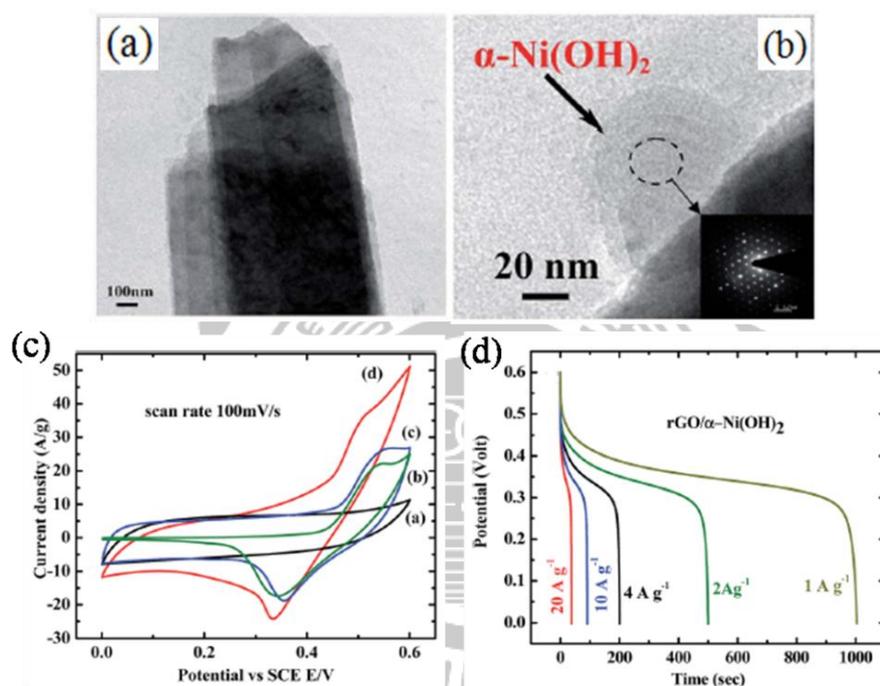


圖 2-21 氫氧化鎳/還原氧化石墨烯之結構影像圖及電化學圖譜。(a) α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯低倍率的 TEM 圖，(b) α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯高倍率的 TEM 圖，(c) α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯、 α -氫氧化鎳、還原氧化石墨烯在氫氧化鉀水溶液中掃速 100 mV/s 下的循環伏安圖，(d) α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯在氫氧化鉀水溶液中不同電流密度下的充放電圖。

2-5-2 二硫化鎢/還原氧化石墨烯複合材

二硫化鎢是一種天然存在的金屬硫化物，其單層結構以 S-W-S 形成，層與層的作用力為凡德瓦爾力。鎢原子具有廣泛的氧化態變化，從 +2 ~ +6 等價態，表示 WS₂ 可成為儲能的擬電容材料。在 2013 年 Rout 等人利用水熱合成的方式各別合成出還原氧化石墨烯、多層二硫化鎢奈米片及二硫化鎢/還原氧化石墨烯並在硫酸鈉水溶液進行電化學研究。圖 2-22 (a) 是二硫化鎢奈米片的 TEM 圖，可以看出是由二硫化鎢互相交錯堆疊聚集成的片狀結構，圖 2-22 (b) 是二硫化鎢奈米片的 SEM 圖，可以看出由許多的二硫化鎢奈米片堆疊聚集，圖 2-22 (c)、(d) 是二硫化鎢/還原氧化石墨烯的 TEM 圖，可以看出是由二硫化鎢分佈在還原氧化石墨烯上的片狀結構，圖 2-22 (e) 是二硫化鎢/還原氧化石墨烯在硫酸鈉水溶液中不同掃速下的循環伏安圖，循環伏安圖中的曲線雖然沒有明顯的氧化還原峰，但 WS₂ 的表面會與電解液進行電荷轉移其反應式為 $WS_2 + Na^+ + e^- = WS-Na^+$ ，圖 2-22 (f) 是還原氧化石墨烯、二硫化鎢奈米片及二硫化鎢/還原氧化石墨烯在硫酸鈉水溶液中不同掃速下的電容值圖，在掃速 2mV/s 下二硫化鎢/還原氧化石墨烯具有 350 F/g 的電容值，還原氧化石墨烯及二硫化鎢奈米片只具有 130 F/g 和 70 F/g 的電容值。從圖 2-22 二硫化鎢/還原氧化石墨烯的 TEM 及 SEM 影像中看出二硫化鎢是均勻分佈在還原氧化石墨烯上且裸露出邊緣的結構，相較於單純的二硫化鎢奈米片可具有更大的表面積與電解液中的離子接觸，因而使複合材的電容值比單純的還原氧化石墨烯及二硫化鎢奈米片各別提升了 3 倍及 5 倍。²⁹

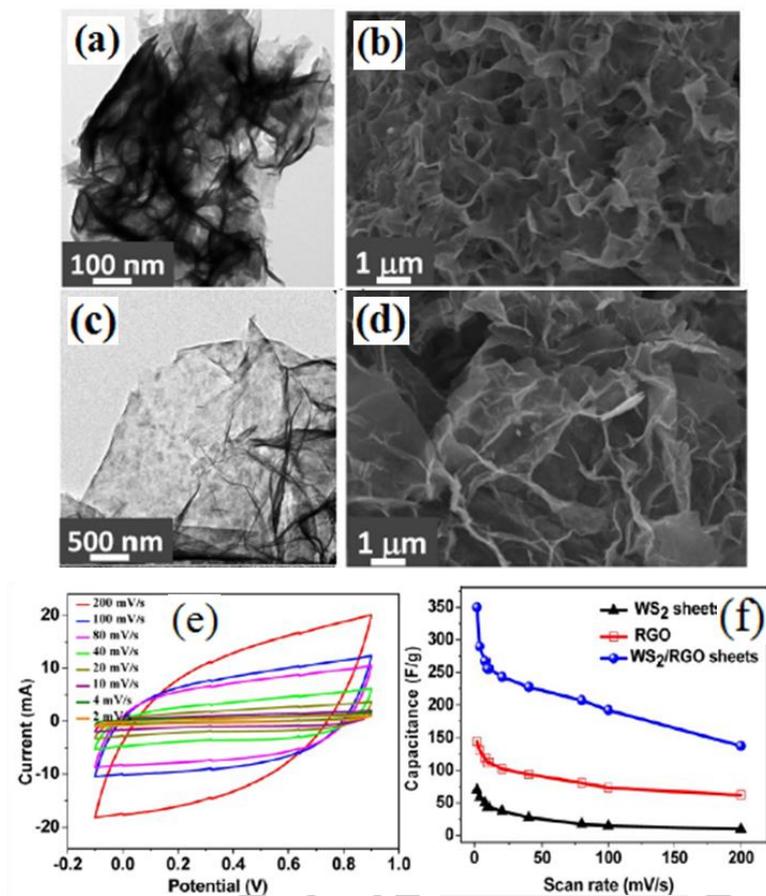


圖 2-22 二硫化鎢奈米片及二硫化鎢/還原氧化石墨烯及還原氧化石墨烯之結構、形貌影像圖及電化學圖譜。(a) 二硫化鎢奈米片的 TEM 圖，(b) 二硫化鎢奈米片的 SEM 影像圖，(c) 二硫化鎢/還原氧化石墨烯的 TEM 圖，(d) 二硫化鎢/還原氧化石墨烯的 SEM 圖，(e) 二硫化鎢/還原氧化石墨烯在硫酸鈉水溶液中不同掃速下的循環伏安圖，(f) 還原氧化石墨烯、二硫化鎢奈米片及二硫化鎢/還原氧化石墨烯在硫酸鈉水溶液中不同掃速下循環伏安的電容值圖。

2-5-3 二硫化鉬/氧化石墨烯複合材

將二硫化鉬與氧化石墨烯作結合，利用氧化石墨烯的高比表面積可讓二硫化鉬減少自身的聚集並且均勻分佈於氧化石墨烯表面上，因此可增加活性物質與電解液的接觸面積。Jun 等學者利用電泳沉積法，將二硫化鉬奈米片及氧化石墨烯奈米片沉積在鎳泡沫網，二硫化鉬奈米片及氧化石墨烯奈米片分散在乙腈溶液中，通入電壓使鎳網沉積上二硫化鉬/氧化石墨烯。此方法是無黏著劑合成且可直接做電性測量，不用像傳統電極製備需要以導電劑、黏著劑等等混漿塗覆於鎳網。

圖 2-23 (a) 是氧化石墨烯奈米片的 TEM 圖，可以看到氧化石墨烯是片狀結構且有些皺褶，其大小約 500 ~ 600 nm，圖 2-23 (b) 是二硫化鉬奈米片的 TEM 影像圖，可以看到二硫化鉬也是片狀結構，其片層較多層所以 TEM 的影像較暗，圖 2-23 (c) 是二硫化鉬/氧化石墨烯的低倍率 TEM 圖，可以看到片狀的二硫化鉬與片狀具皺摺的氧化石墨烯互相堆疊，圖 2-23 (d) 是二硫化鉬/氧化石墨烯的高倍率 TEM 圖，可以看到二硫化鉬與石墨烯互相緊密堆疊，表示此複合材可以讓電子有效的傳遞，圖 2-23 (e) 是二硫化鉬/氧化石墨烯在硫酸鈉水溶液中不同掃速下的循環伏安圖，在 25mV/s 掃速下具有 613 F/g 的電容值，圖 2-23 (f) 二硫化鉬/氧化石墨烯在硫酸鈉水溶液中不同電流密度下充放電圖，充放電的曲線並非線性表示此充放現象為擬電容。³⁰

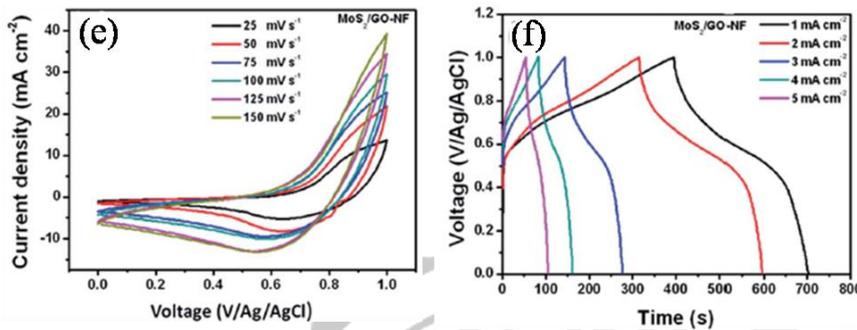
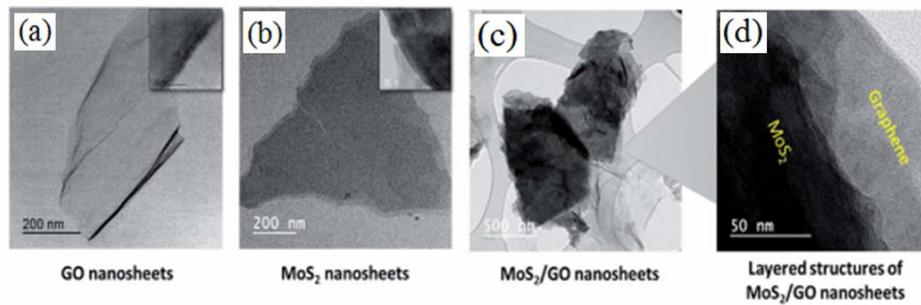


圖 2-23 二硫化鉬奈米片、氧化石墨烯奈米片及二硫化鉬/氧化石墨烯之結構影像圖及電化學圖譜。(a) 氧化石墨烯奈米片的 TEM 圖，(b) 二硫化鉬奈米片的 TEM 影像圖，(c) 二硫化鉬/氧化石墨烯的低倍率 TEM 圖，(d) 二硫化鉬/氧化石墨烯的高倍率 TEM 圖，(e) 二硫化鉬/氧化石墨烯在硫酸鈉水溶液中不同掃速下的循環伏安圖，(f) 二硫化鉬/氧化石墨烯在硫酸鈉水溶液中不同電流密度下充放電圖。

2-6 層狀結構之材料作為非對稱式超級電容器

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電元件，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高的工作電位，並且結合擬電容與電雙層電容兩者優點，一步提高能量密度與功率密度，因此成為近年來在儲電元件中熱門研究的議題。

2-6-1 α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯//還原氧化石墨烯

α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯與還原氧化石墨烯單電極具有良好的電容特性，因此可進一步分別作為非對稱超級電容器的正負極。由於非對稱超級電容器的兩極需要電荷匹配才能有最佳的比電容，因此正極的 α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯在基材上的附載量為 0.5 mg 其電容值為 1761 F/g，負極則為還原氧化石墨烯在基材上的附載量為 7 mg 其電容值為 126 F/g。圖 2-24 (a) 是非對稱式超級電容器的循環伏安圖，此電容器可以在 1.6 V 的電位區間承受不同掃速的掃描皆能維持相圖的圖形，圖 2-24 (b) 是非對稱超級電容器的不同電流密度下充放電圖，此非對稱式超級電容器可達到 1.6 V 的工作電壓，充放電曲線分別在 0.5、1、2 和 5 A/g 電流密度下計算出的電容值為 120、94、80 和 44 F/g，圖 2-24 (c) 是非對稱超級電容器在 20 A/g 電流密度下循環充放穩定性圖，經過連續 500 充放電循環後比電量的維持率為 100%。在 0.4 kW/kg 時具有 42.67 Wh/kg 能量密度及 0.42 kW/kg 時具有 15.64 Wh/kg 能量密度。²⁸

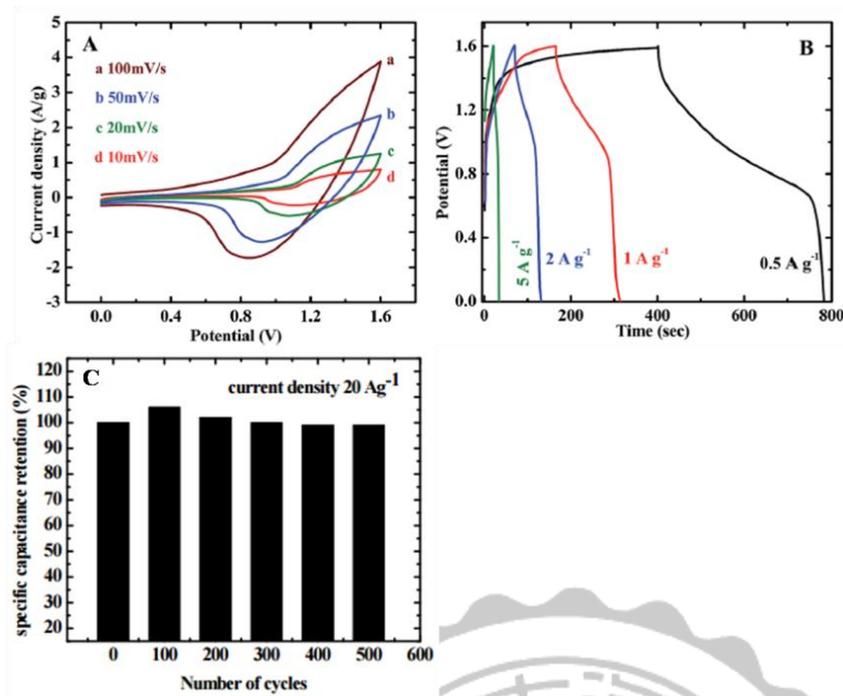


圖 2-24 α -氫氧化鎳/還原氧化石墨烯與還原氧化石墨烯非對稱超級電容器電化學圖譜。(a) 非對稱超級電容器的循環伏安圖，(b) 非對稱超級電容器的不同電流密度下充放電圖，(c) 非對稱超級電容器在 20 A/g 電流密度下循環充放穩定性圖。

2-6-2 α -三氧化鉬//活性碳

利用 α -三氧化鉬與活性碳作為超級電容器之正極及負極，其組裝成鈕扣式非對稱式超級電容器。正極的電位區間範圍為 0 ~ 0.6 V 而負極的電位區間範圍為 0 ~ -0.8 V，經過兩電極電荷的平衡配對後便將兩電極組成鈕扣式非對稱式超級電容器。圖 2-25 (a) 非對稱式超級電容器的循環伏安圖，不同掃速下的循環伏安曲線圖皆為矩形且圖形不會受到掃速的變化而改變，圖 2-25 (b) 是非對稱超級電容器的不同電流密度下充放電圖，此非對稱式超級電容器可達到 1.2 V 的工作電壓，圖 2-25 (c) 是非對稱超級電容器在不同電流密度下計算後的電容值及能量密度對功率密度圖，其充放電曲線在 0.5 A/g 電流密度下計算出的電容值為 179 F/g，且在 325 W/kg 時具有 16.75 Wh/kg 能量密度，圖 2-25 (d) 是非對稱超

級電容器在 2 A/g 電流密度下循環充放穩定性圖，循環充放電 10000 次後比電量的維持率為 98.8%。²⁶

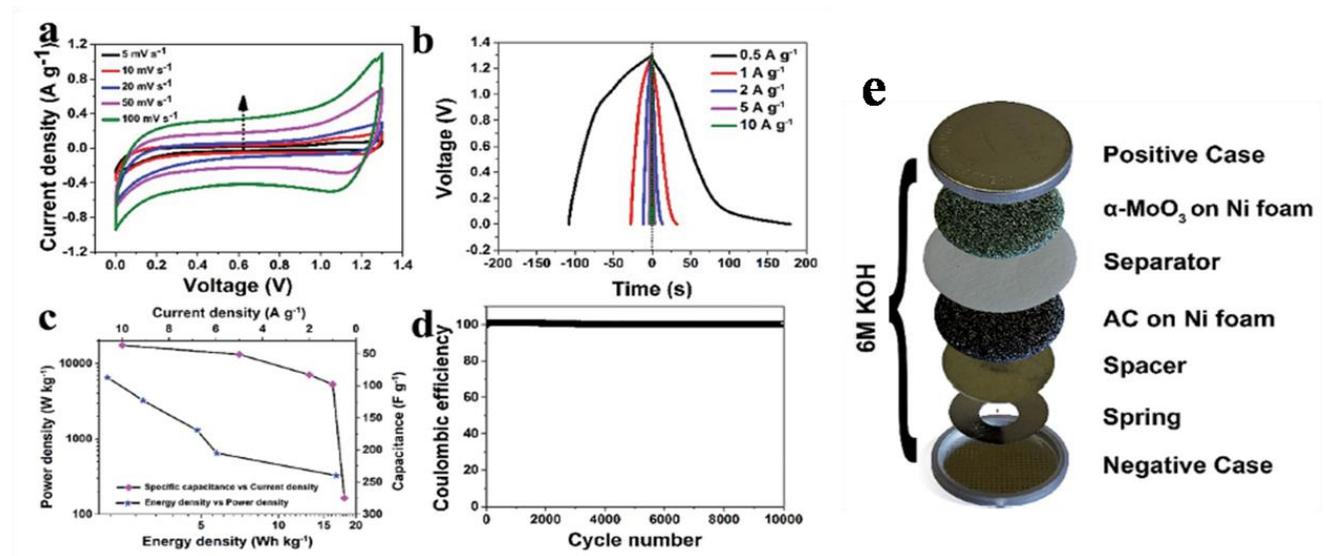


圖 2-25 α -三氧化鉬//活性碳之非對稱超級電容器電化學圖譜。(a) 非對稱超級電容器的循環伏安圖，(b) 為非對稱超級電容器的不同電流密度下充放電圖，(c) 非對稱超級電容器在不同電流密度下計算後的電容值及能量密度與功率密度圖，(d) 非對稱超級電容器在 2 A/g 電流密度下循環充放穩定性圖。

2-6-3 二硫化鉬/氧化石墨烯//氧化石墨烯

電泳沉積是利用電化學的方式，將二硫化鉬/氧化石墨烯及氧化石墨烯沉積於鎳泡沫網基材上，比起傳統電極製備的方式方便且快速。利用二硫化鉬/氧化石墨烯與氧化石墨烯作為超級電容器之正極及負極，其組裝成非對稱式超級電容器。圖 2-26 (a) 是非對稱式超級電容器，在 0 ~ 1.6 V 的電位區間不同掃速下的循環伏安曲線圖，其掃速於 25 mV/s 時比電容值為 184 F/g，圖 2-26 (b) 是非對稱超級電容器的不同電流密度下充放電圖，此非對稱式超級電容器可達到 1.6 V 的工作電壓，在 17 kW/kg 時具有 23 Wh/kg 能量密度。圖 2-26 (c) 是此非對稱超級電容器可驅動一顆 LED 及小型風扇的照片。³⁰

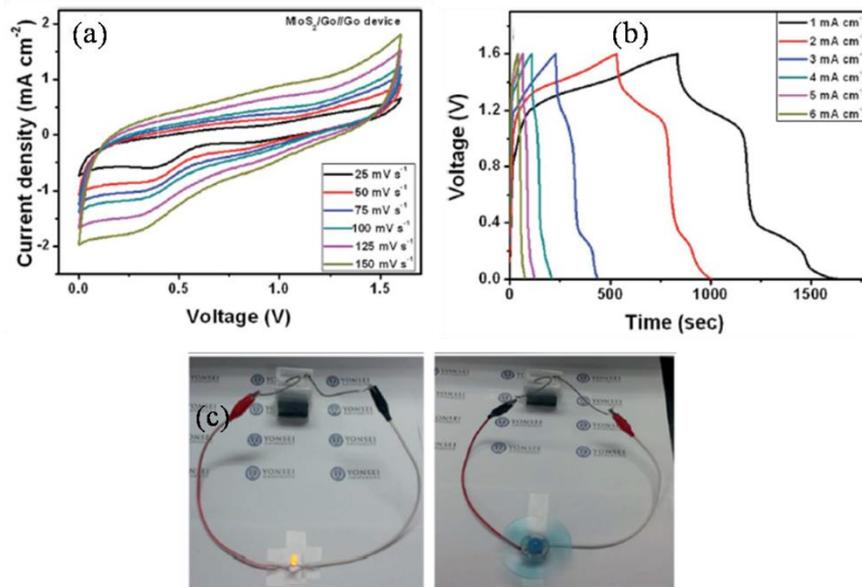


圖 2-26 二硫化鉬/氧化石墨烯//氧化石墨烯之非對稱超級電容器電化學圖譜。(a) 非對稱式超級電容器的循環伏安圖，(b) 非對稱超級電容器的不同電流密度下充放電圖，(c) 此非對稱超級電容器可驅動一顆 LED 及小型風扇的照片。

第三章 實驗方法與步驟

3-1 電極製備

本研究第一部分將合成二硫化鉬/未定型碳複合中空球之電極進行電化學量測與分析，電極製作分為兩個步驟，第一步驟為利用水熱法在高溫高壓下將葡萄糖及十二烷基硫酸鈉輔助形成中空碳球軟模板，片狀二硫化鉬自組裝於中空碳球表面形成二硫化鉬/未定型碳複合中空球。而第二步驟是將第一步驟所合成出二硫化鉬/未定型碳複合中空球利用塗覆的方式加入碳黑及聚偏二氟乙烯(PVDF)與 N-甲基吡咯烷酮溶劑(NMP)混合為漿狀塗覆於發泡鎳網上，烘乾去除溶劑後即為電極。圖 3-1 為合成步驟與方法簡易流程圖如下：

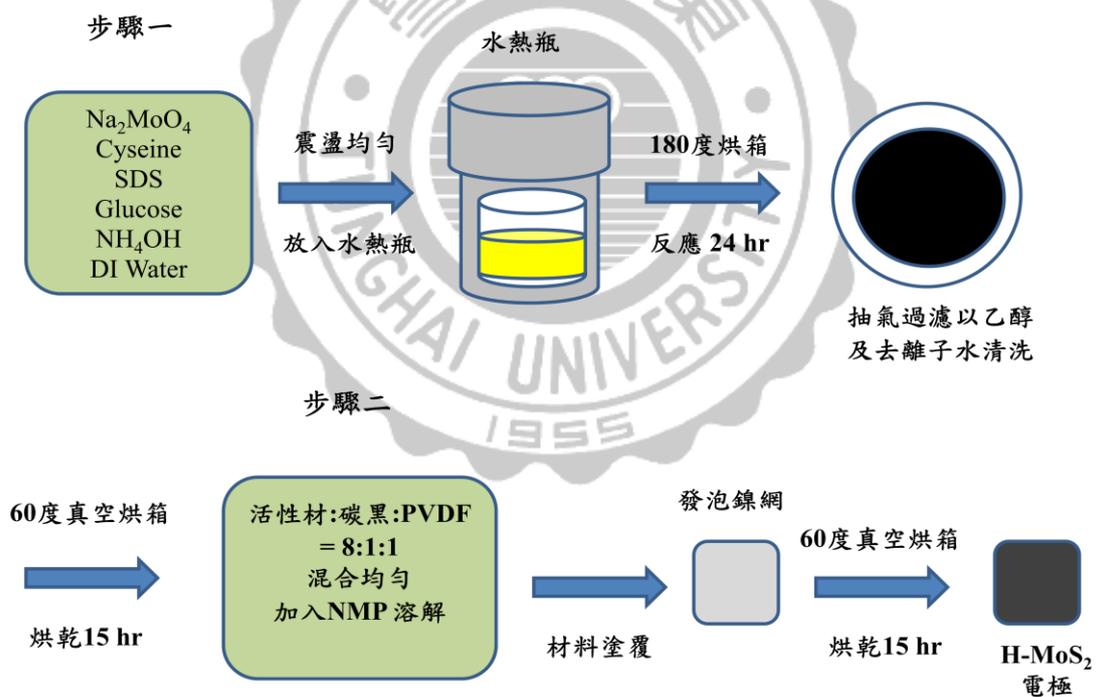


圖 3-1 二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極製備流程圖。

本研究第二部分將合成層狀二硫化釩之電極進行電化學量測與分析，電極製作分為兩個步驟，第一步驟為利用水熱法在高溫高壓下將葡萄糖形成模板，使層狀二硫化釩有序排列形成。而第二步驟是將第一步驟所合成出層狀二硫化釩利用塗覆的方式加入碳黑及聚偏二氟乙烯(PVDF)與 N-甲基吡咯烷酮溶劑(NMP)混合為漿狀塗覆於發泡鎳網上，烘乾去除溶劑後即為電極。層狀二硫化釩的電極製作方式與第一部分的相似。圖 3-2 為合成步驟與方法簡易流程圖如下：

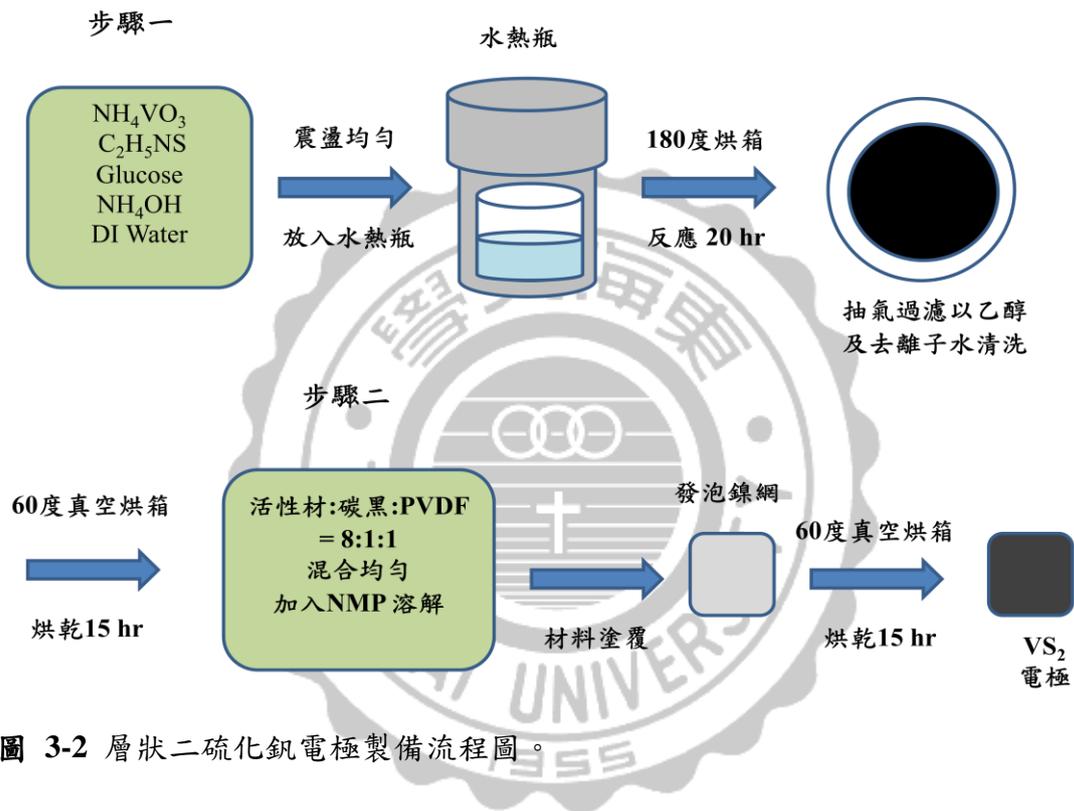


圖 3-2 層狀二硫化釩電極製備流程圖。

3-1-1 電極基材之選擇與前處理

由於基材的表面積大小會與超級電容器的電性表現息息相關，則本研究選用鎳泡沫網作為電極基材，首先會將基材裁切成 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 後，將鎳泡沫網放置於陶瓷舟上再放入石英管內高溫爐中心，通入 10% H_2/Ar 混合氣 5 分鐘，將管內氣體充滿混合氣後便開始進行升溫，升溫至 1000 度時維持 30 分鐘，以除去鎳基材表面上的氧化物，使鎳網表面還原為成鎳金屬。發泡鎳網相較於一般平面電極除了其多孔結構外還可提供較大的表面積且鎳金屬本身也具有良好導電性。隨後將電極材料壓入鎳泡沫網，再將發泡鎳網角落處鑽一小孔以連接白金絲導線，再利用焊錫將銅棒與鱷魚夾焊接，用鱷魚夾夾住白金導線，如此便完成電極製備之準備工作。

3-1-2 水熱法合成二硫化鉬/未定型碳複合中空球

將葡萄糖、十二烷基磺酸鈉、鉬酸鈉及半胱胺酸(Cysteine)直接置入鐵氟龍高壓釜。在水熱過程中，二硫化鉬奈米片插層在中空碳球表面形成二硫化鉬/未定型碳複合中空球，再經混漿處理後塗覆在發泡鎳網上，即得電極材料。合成中空二硫化鉬之藥品用量於

表 3-1 所示，先以去離子水作為混合的溶劑，加入鉬酸鈉、半胱胺酸、十二烷基磺酸鈉及葡萄糖以超音波震盪至均勻混合，將此混合溶液置入 20 毫升的高壓釜後加入氨水，進行水熱反應 180 度 24 個小時。反應完成後將中空二硫化鉬利用抽氣過濾的方式收集，以去離子水、乙醇多次清洗後，將濾膜放入烘箱 60 度 12 小時後刮下粉末即可得到二硫化鉬/未定型碳複合中空球。

根據 Li-Heng Kao³¹ 等學者的文獻中得知，合成的材料之水熱反應，利用葡萄糖在高溫高壓的環境中脫水形成的未定型碳球，再以陰離子表面活性劑十二烷基磺酸鈉作為犧牲模板使碳球形成中空碳球狀。本實驗之水熱反應即是應用此概念，以葡萄糖及十二烷基磺酸鈉作為中空碳球骨架，使二硫化鉬奈米薄片自組裝插在碳球表面上而形成中空二硫化鉬電極材料。

表 3-1 水熱法合成二硫化鉬/未定型碳複合中空球使用藥品之用量表。

藥品	二硫化鉬/未定型碳 複合中空球
鉬酸鈉	0.4660 mmole
半胱胺酸	2.150 mmole
十二烷基磺酸鈉	0.160 mmole
葡萄糖	0.528 mmole
去離子水	16 mL
氨水 (33%)	1 mL

3-1-3 二硫化鉬/未定型碳複合中空球塗覆於發泡鎳網

基材

將前述步驟完成之二硫化鉬/未定型碳複合中空球粉末利用調漿混合的方式，加入碳黑及 PVDF 以重量比 8:1:1 與 NMP 溶劑混合為漿狀均勻塗覆於發泡鎳網上，再以熱壓機壓力為 8.3 MPa 壓片，放入真空烘箱 60 度 12 小時去除溶劑後即為二硫化鉬/未定型碳複合中空球/發泡鎳網電極。

3-1-4 水熱法合成層狀二硫化鈮

合成層狀二硫化鈮之藥品用量於表 3-2 所示，先以去離子水及氫水作為混合的溶劑，加入偏鈮酸銨、硫代乙醯胺及葡萄糖以超音波震盪至均勻混合，將此混合溶液置入 20 毫升的高壓釜後，進行水熱反應 180 度 20 個小時。反應完成後層片狀二硫化鈮利用抽氣過濾的方式收集，以去離子水、乙醇多次清洗後，將濾膜放入烘箱 60 度 12 小時後刮下粉末即可得到層狀二硫化鈮。

表 3-2 水熱法合成層狀二硫化鈮使用藥品之用量表。

藥品	層狀二硫化鈮
偏鈮酸銨	2 mmole
硫代乙醯胺	10 mmole
葡萄糖	0.556 mmole
去離子水	15 mL
氫水 (33%)	3 mL

3-1-5 層狀二硫化鈮塗覆於發泡鎳網基材

將前述步驟完成之片狀二硫化鈮利用調漿混合的方式，加入碳黑及 PVDF 以重量比 8:1:1 與 NMP 溶劑混合為漿狀均勻塗覆於發泡鎳網上，再以熱壓機壓力為 8.3 MPa 壓片，放入真空烘箱 60 度 12 小時去除溶劑後即為得過片狀二硫化鈮/發泡鎳網電極。

3-2 電極材料分析

3-2-1 材料鑑定方法

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 10-90 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)

除了 X 光繞射分析也可以使用拉曼光譜儀再次佐證樣品的組成結構。拉曼光譜(Raman Spectroscopy)可以用來研究分子的振動模式、結構、官能基及化學鍵結等，不同樣品的分子會有特定的振動模式，透過雷射的照射會產生所屬的散射現象，因此可用來定性不同的物質。而本研究所使用的儀器為共聚焦拉曼光譜系統 (Horiba Jobin Yvon iHR550)，光柵為 600 gr/mm，搭配 532 nm 的雷射作為激發光源，以及使用 50x 的物鏡聚焦。

3-2-2 表面形貌及結構分析

可分為兩種儀器一種為場發射掃描式電子顯微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, 簡稱 SEM), 另一種為高解析穿透式電子顯微鏡(High Resolution Transmission Electron Microscope, 簡稱 HR-TEM)

第一種場發射掃描式電子顯微鏡(型號: JEOL JSM-7000F), 最大加速電壓為 30 KV。其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, 利用掃瞄線圈偏折電子束, 在試片表面上做二度空間的掃瞄。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。在一般掃瞄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, 另外特徵 X 光則可經由偵測器如: 能量分散光譜儀 (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) 系統, 則可以偵測材料之元素成分分析。藉由 SEM 影像可對本研究合成之電極進行表面形貌的觀察與分析。³²

第二種高解析穿透式電子顯微鏡(型號: JEOL JEM-2100F), 其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晶 (Submarine)、再結晶、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許多現象。利用高解析度電子顯微鏡則可提供材料內部的形態及晶體原子結構, 另外也可以做為材料的成分分析, 能量分散光譜儀可用來觀察樣品元素的組成及分佈 (Line scanning 或 Mapping)。本研究可利用 HRTEM 影像對合成之樣品進行內部型態的觀察、結晶性與元素分佈之分析。³³

3-3 電極之電化學性質

3-3-1 電化學檢測測量裝置

本研究使用之電化學測量儀器為 CH Instruments 635A 電化學分析儀，電化學裝置則是三電極系統，其參考電極 (Reference electrode, RE) 使用銀/氯化銀電極，輔助電極 (Counterelectrode, CE) 為白金電極，工作電極 (Working electrode, WE) 為本研究合成之二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極及層狀二硫化鈮電極。

圖 3-2 為電化學裝置的三電極系統示意圖如下：

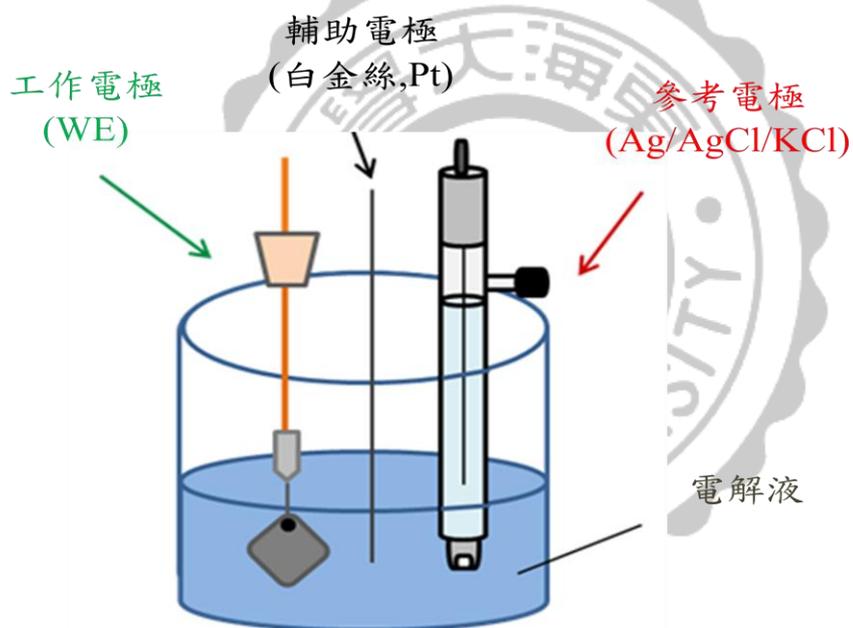


圖 3-2 電化學裝置的三電極系統之示意圖。

3-3-2 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。

以氧化還原對峰值對掃描速率的平方根作圖，若呈線性表示在電極表面的傳質過程主要為擴散作用，可逆反應的線性掃描峰的峰電流(I_p)可經由 Randles-Sevcik 方程式³⁴計算出其擴散係數，如下式：

$$I_p = Kn^{3/2}A(D)^{1/2}v^{1/2}C \quad (3-2)$$

其中 A 為電極面積 (cm^2)，D 為擴散係數 (cm^2/s)，C 為濃度 (M)，n 為交換電子數，v 為掃描速度 (V/s) 而 K 為方程式常數 2.69×10^5 。

將製備完成之二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極及層狀二硫化鈮電極作為工作電極分別置於 3M 氫氧化鉀水溶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 ~ 0.60 V (vs. Ag/AgCl)，電性掃描速率則由 5 mV/s 紀錄至 50 mV/s。

3-3-3 計時電位曲線量測

計時電位法(Chronopotentiometry)為施加固定電流的條件下，並在固定的電位區間內，量測工作電極之電位對時間的變化情形。藉此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比電容值。實驗中以 0.5A 至 8A 之充放電電流於 0 ~ 0.45 V 電位區間(vs. Ag/AgCl)，對電極進行一千次反覆的充放電測試以評估二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極及層狀二硫化鈮電極電化學性能之循環穩定性。

3-4 電化學電容器之比電容值計算

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：

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

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，而在計算比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)為對電極施加一固定電流(I)，在固定的電位區間範圍量測電位(V)隨時間(t)之變化。在充電與放電的過程中，由於電流為固定值，其過程中的電荷量(Q)即為給定電流值與時間乘積，如以下公式(3-4)。將固定電流(I)以及活性材料的重量(m)帶入下列公式(3-5)即可求得每單位重量活性材之比電容值(C_m)。

$$Q = I \times t \quad (3-4)$$

$$C_m = \frac{I \times t}{\Delta V \times m} \quad (3-5)$$

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(3-6)所示，再代入定義式(3-5)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(3-7)。

$$Q = \int I dV \quad (3-6)$$

$$C_m = \frac{\int I dV}{\Delta V \times m} \quad (3-7)$$

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(3-8)與功率密度(3-9)公式³⁵如下：

$$E = \frac{1}{2} \times C_m \times (\Delta V)^2 \quad (3-8)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad (3-9)$$



3-6 交流阻抗分析

交流阻抗分析法也稱為電化學阻抗譜法 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, 簡稱 EIS), 其原理為施加小振幅之正弦波電壓於量測槽之電極上, 則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礙電流外, 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, 而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、材料與電解液界面電雙層電容和擬電容等。³⁶



3-7 非對稱式超級電容器組成

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，基於這種工作原理的超級電容器稱為非對稱超級電容器。非對稱是超級電容器具有高的能量密度，是將正負極結合起來產生較廣的工作電壓因此能量密度可大於對稱式超級電容器。

3-7-1 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：

$$\frac{1}{C_{\text{total}}} = \frac{1}{C_{\text{cathode}}} + \frac{1}{C_{\text{anode}}} \quad (3-10)$$

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³⁷可由下式計算：

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{C_- \times \Delta V_-}{C_+ \times \Delta V_+} \quad (3-11)$$

3-8 藥品資訊

表 3-3 實驗所使用的藥品之規格及廠牌。

藥品	供應商	規格
葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$)	J.T.Baker	99%
氨水 (NH_3OH)	SIGMA-ALDRICH	33%
鉬酸鈉 (Na_2MoO_4)	SIGMA-ALDRICH	98%
十二烷基磺酸 ($NaC_{12}H_{25}SO_3$)	SIGMA-ALDRICH	98.5%
半胱胺酸 ($C_3H_7NO_2S$)	Alfa Aeser	98%
偏鈳酸銨 (NH_4VO_3)	Alfa Aeser	99%
硫代乙醯胺 (C_2H_5NS)	Alfa Aeser	98%
氫氧化鉀 (KOH)	SIGMA-ALDRICH	85%

第四章 結果與討論

4-1 二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極

4-1-1 材料鑑定

圖 4-1 (a) 二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極的 XRD 光譜圖，此二硫化鉬結晶度較差只有平面的(002)、(100)、(110)的晶面繞射峰，其標示結晶面之位置與 JCPDS card No. 37-1492 相符，圖中可以發現二硫化鉬之各晶面訊號峰有著較大的半高寬，並根據 Scherrer equation 關係式可以得知我們合出較小的二硫化鉬晶粒所導致。圖 4-1 (b) 二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極的拉曼光譜圖，紅色圈標記的是二硫化鉬於拉曼光譜中的特徵峰，訊號各別在 371cm^{-1} 及 400cm^{-1} 的位置，由於二硫化鉬/未定型碳複合中空球是與碳的複合材，因此在 1300cm^{-1} 會有碳的 D band 及 1600cm^{-1} 的 G band 特徵峰。以這兩種鑑定方法可確定樣品為二硫化鉬碳複合材。

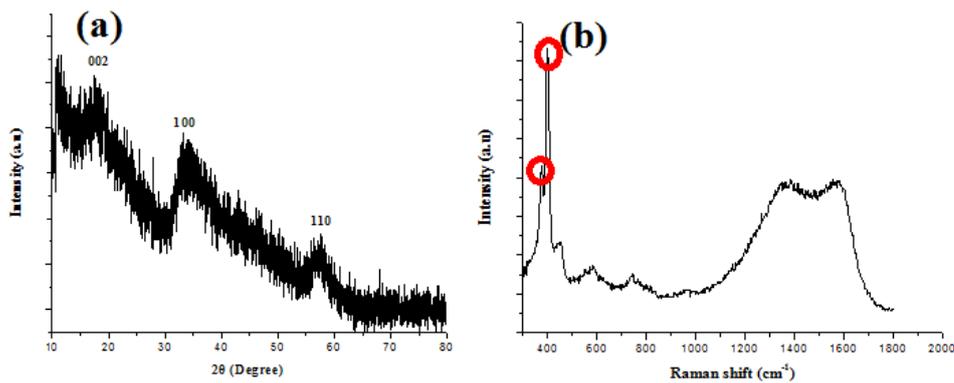


圖 4-1 二硫化鉬/未定型碳複合中空球組成鑑定圖。(a) 二硫化鉬/未定型碳複合中空球的 XRD 光圖譜，(b) 二硫化鉬/未定型碳複合中空球的拉曼光圖譜。

4-1-2 結構鑑定

圖 4-2 為二硫化鉬/未定型碳複合中空球形貌及結構的影像圖。圖 4-2 (a) SEM 影像圖，可以發現二硫化鉬以片狀的形式呈現一顆奈米球狀的結構，圖 4-2 (b) 低倍率及高倍率的 TEM 影像圖，在圖中可以觀察到單顆二硫化鉬/未定型碳複合中空球是以片狀二硫化鉬插層在碳球表面的中空結構，圖中的小圖為奈米碳球的粒徑分佈，經過計算此中空碳球的平均球徑為 $1.07 \mu\text{m}$ ，圖 4-2 (c) 二硫化鉬薄片交錯插層於碳球表面的放大圖，可以與 SEM 影像做對照表面裸露出許多二硫化鉬薄片，圖 4-2 (d) HRTEM 影像圖，可以觀察到二硫化鉬的晶格間距為 0.63 nm ，相當於二硫化鉬的(002)晶面。另外，圖 4-2 (h) TEM 能量色散 X-射線光譜分析，從圖中可以確認中空碳球的組成為 MoS_2 ，圖 4-2 (e)、(g) 為各個元素分佈圖，其中碳元素分部在球體的中央，鉬和硫這兩個元素分布與碳元素相似，主要分布於球體的表面，因此可確定二硫化鉬薄片是插層在碳球表面上形成的二硫化鉬/未定型碳複合中空球結構。

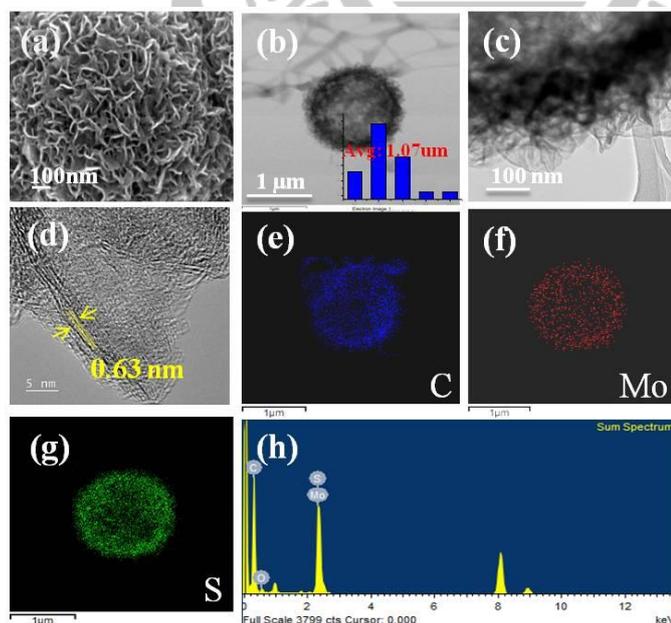


圖 4-2 二硫化鉬/未定型碳複合中空球形貌及結構的影像圖。(a) SEM 影像圖，(b)、(c) 低倍率及高倍率的 TEM 影像圖，(d) HRTEM 影像圖，(e)、(g) 分別為碳、鉬與硫元素的元素分佈圖譜，(h) EDS 全譜圖。

4-1-3 形成二硫化鉬/未定型碳複合中空球的機制探討

為了解二硫化鉬/未定型碳複合中空球的形成機制，本實驗合成碳球、中空碳球、二硫化鉬/未定型碳複合中空球及不同添加劑對二硫化鉬結構的影響。利用水熱的方法合成各式樣品，將葡萄糖放入高壓釜以 180 度下進行水熱反應 12 小時，因此得到了碳球。其形貌如圖 4-3 (a)，根據 Li 等學者的文獻³⁸指出在水熱法的系統下，葡萄糖會在 160 度至 180 度時進行脫水交聯，將葡萄糖分子轉變成多醣的分子最後碳化形成碳球，其粒徑大小會隨著時間的增加而增大。在合成中空碳球的文獻中，會使用有機或無機物質作為模板來合成，模板則分為軟模板及硬模板。軟模板有膠束(micelles)、氣泡；硬模板則有碳、二氧化矽和聚合物球等模板來製備中空球。中空腔尺寸和空心球的結構，會受到所使用模板的不同而有所影響。³¹因此在合成中空碳球時，我們是在葡萄糖的水溶液中添加介面活性劑十二烷基磺酸鈉來進行水熱合成，利用 SDS 做為軟模板，而葡萄糖在水熱反應時進行碳化所形成的碳則沉積於軟模板上軟模板成為外殼，故合成出了中空碳球，其形貌如圖 4-3 (b)。隨後嘗試合成二硫化鉬/未定型碳複合中空球，將鉬酸鈉、半胱胺酸、十二烷基磺酸鈉及葡萄糖放入鐵氟龍高壓釜中水熱合成。十二烷基磺酸鈉分子在水溶液中會形成微胞，當進行水熱反應時會因為溶液本身的擾動將微胞聚集或融合成更大的微胞後，葡萄糖分子經過高溫高壓脫水交聯形成未定型碳殼於軟模板上，同時二硫化鉬開始在碳殼的表面成核，漸漸地往二維方向成長，最終形成片狀的二硫化鉬鑲嵌在碳球的表面，其形貌如圖 4-4。圖 4-4 (a) 由片狀二硫化鉬所組成的中心鏤空的球體，其直徑大小為 1.6 μm 。圖 4-4 (b)、(c) 將倍率放大可以看到球體的表面具有許多二硫化鉬奈米片交錯相疊。圖 4-4 (d)、(e) 由 SEM 影像圖低倍率看出其形貌為球體，再以高倍率影像圖中可以清楚看到許多的二硫化鉬奈米片交錯生長在碳球表面上，與 TEM 的影像相符合。為了確定中空碳球的形成一定要具有軟模板的十二烷基磺酸鈉及葡萄糖兩者相

輔相成，因此我們將鉬酸鈉、半胱胺酸及十二烷基磺酸鈉進行水熱合成，其結構如圖 4-5。圖 4-5 (a) TEM 影像圖可以看出當鉬源及硫源的溶液中只有添加十二烷基磺酸鈉進行水熱反應時並未形成中空碳球，而是形成由二硫化鉬片層組成的實心球狀結構，二硫化鉬球體的直徑約為 0.6 μm 。圖 4-5 (b) 單顆的二硫化鉬球 TEM 影像圖可看出具有許多二硫化鉬奈米片所形成的球體。圖 4-5 (c) SEM 影像圖可看出表面具有許多二硫化鉬奈米片與 TEM 的影像相符。另外只添加鉬酸鈉、半胱胺酸及葡萄糖進行水熱合成，其結構如圖 4-6。圖 4-6 (a) 可以看出當在溶液中只有添葡萄糖時也未形成中空碳球，其形貌也是由片層二硫化鉬交錯組成的花狀結構，球體的直徑較小約為 300 nm，當溶液中具有葡萄糖時在高溫高壓下葡萄糖會脫水交聯形成未定型碳，二硫化鉬片層因此插層在未定型碳上而形成花狀結構。圖 4-6 (b) 表面也是具有許多二硫化鉬奈米片所形成的花狀二硫化鉬。在此實驗後得到結論，水熱法中空碳球的形成必須要具有葡萄糖及十二烷基磺酸，因為葡萄糖及十二烷基磺酸在反應中都扮演了重要的角色。Lin Ma 等學者也指出以一步水熱合成的二硫化鉬有無添加葡萄糖的影響，結果表明當有添加葡萄糖時會讓二硫化鉬片層整齊排列在碳球上而形成球狀二硫化鉬，而當不添加葡萄糖時只會有二硫化鉬片層的生成，片層長約 100 nm。²⁴ 若要形成二硫化鉬/未定型碳複合中空球就必須要有葡萄糖及十二烷基磺酸，這兩個前驅物是促使中空碳球形成的最重要角色因此缺一不可。

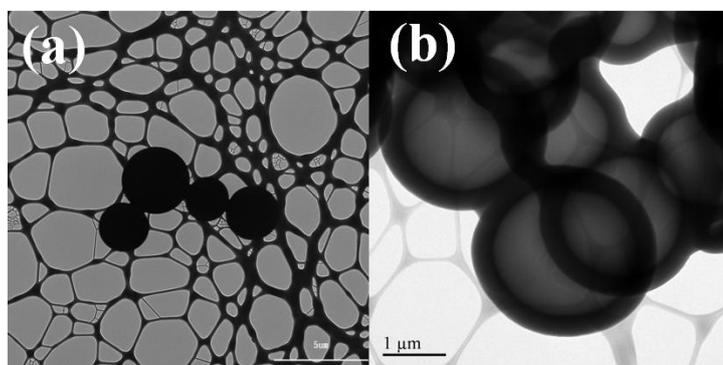


圖 4-3 碳球及中空碳球影像圖。(a) 添加葡萄糖合成出的碳球 TEM 圖，(b) 添加葡萄糖及十二烷基磺酸鈉合成出的中空碳球 TEM 圖。

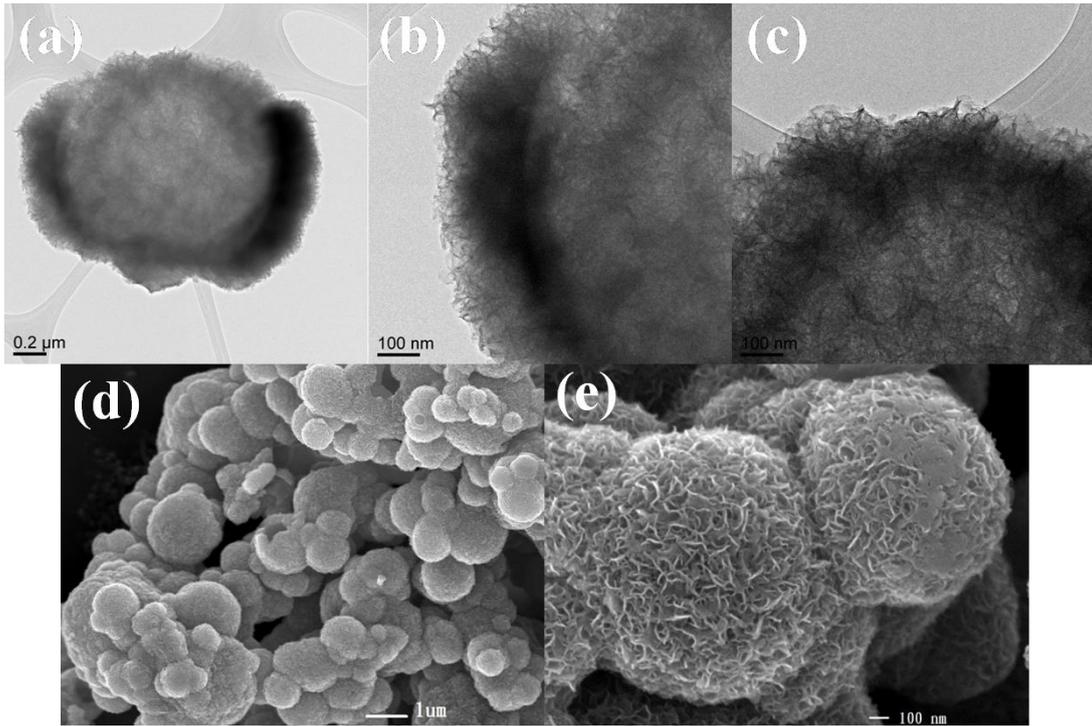


圖 4-4 二硫化鉬/未定型碳複合中空球影像圖。(a) 二硫化鉬/未定型碳複合中空球低倍率 TEM 影像圖，(b)、(c) 高倍率 TEM 影像圖，(d)、(e) 低倍率及高倍率 SEM 影像圖。

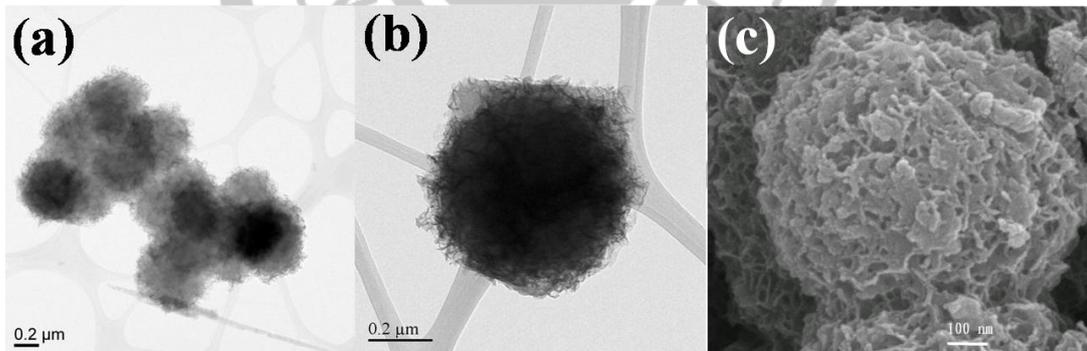


圖 4-5 二硫化鉬球影像圖。(a) 二硫化鉬球 TEM 影像圖，(b) 單顆二硫化鉬球 TEM 影像圖，(c) 二硫化鉬球 SEM 影像圖。

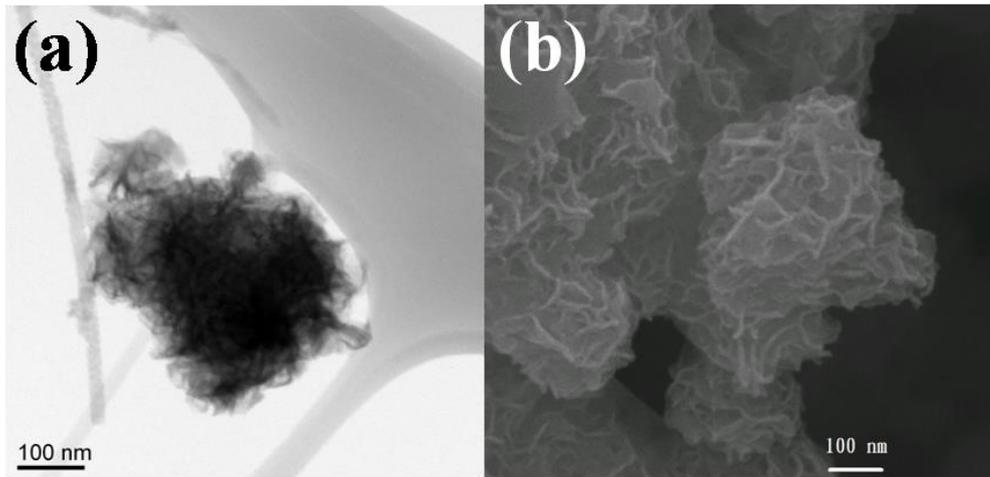


圖 4-6 花狀二硫化鉍影像圖。(a) 花狀二硫化鉍 TEM 影像圖，(b) 花狀二硫化鉍 SEM 影像圖。



以下為各別不同結構的二硫化鉬生長機制示意圖，如圖 4-7 所示。圖 4-7 (a) 二硫化鉬球是利用十二烷基磺酸鈉形成膠束，二硫化鉬片層隨著膠束的球狀結構插層形成二硫化鉬球。圖 4-7 (b) 花狀二硫化鉬是利用高溫高壓使葡萄糖脫水產生交聯作用形成碳球，使二硫化鉬片層鑲嵌在碳球表面上而形成的花狀二硫化鉬。圖 4-7 (c) 二硫化鉬/未定型碳複合中空球是利用十二烷基磺酸鈉形成的球狀膠束結構，葡萄糖分子在膠束表面上脫水交聯形成碳殼，二硫化鉬開始在碳殼的表面成核漸漸生長，最終成為二硫化鉬/未定型碳複合中空球。

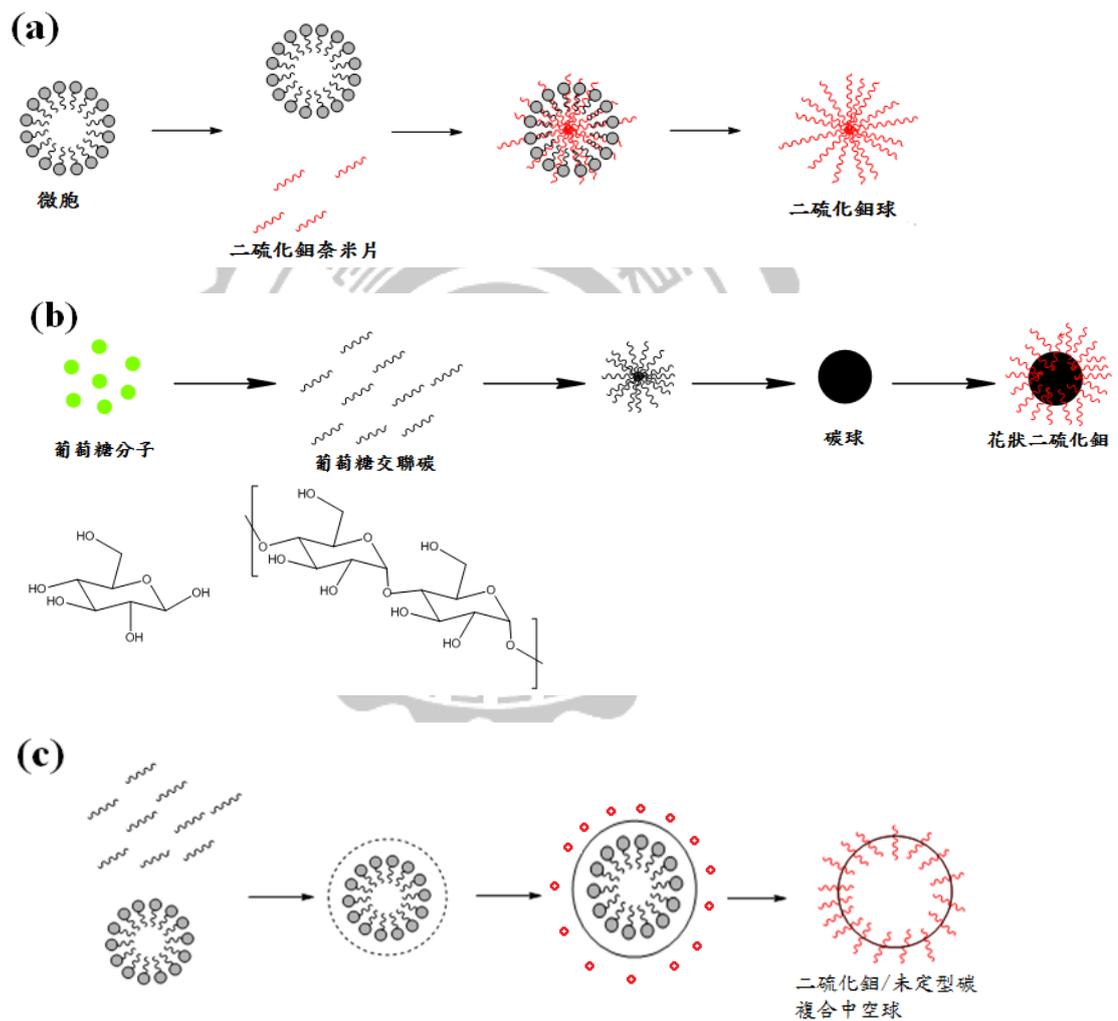


圖 4-7 二硫化鉬球、花狀二硫化鉬及二硫化鉬/未定型碳複合中空球的形成機制示意圖。(a) 二硫化鉬球，(b) 花狀二硫化鉬，(c) 二硫化鉬/未定型碳複合中空球。

4-1-4 二硫化鉬/未定型碳複合中空球結構之比較

經過二硫化鉬/未定型碳複合中空球機制的探討後，已經可以清楚了解中空碳球的形成及結構，接下來便開始探討二硫化鉬片層多寡是否對中空碳球的形貌或電化學特性具有影響。將鉬酸鈉及半胱胺酸的莫耳數減量，從原本的比例減少至四分之三，稱為 3/4 二硫化鉬/未定型碳複合中空球。由圖 4-8 可觀察不同比例的鉬酸鈉及半胱胺酸所形成的二硫化鉬/未定型碳複合中空球片層數量及密度的差異。圖 4-8 (a)、(b) 高倍率及低倍率的二硫化鉬/未定型碳複合中空球 SEM 影像圖，可以看出是球狀結構粒徑大小約為 1.10 μm 。圖 4-8 (c)、(d) 高倍率及低倍率的 SEM 影像圖，二硫化鉬/未定型碳複合中空球與減量的二硫化鉬/未定型碳複合中空球粒徑大致相同，唯一不同之處是當鉬酸鈉及半胱胺酸濃度提升時中空碳球上的二硫化鉬片層增多，二硫化鉬/未定型碳複合中空球表面上被碳覆蓋的數量也較少。圖 4-8 (e) 可以看出 3/4 二硫化鉬/未定型碳複合中空球中的二硫化鉬含量較少

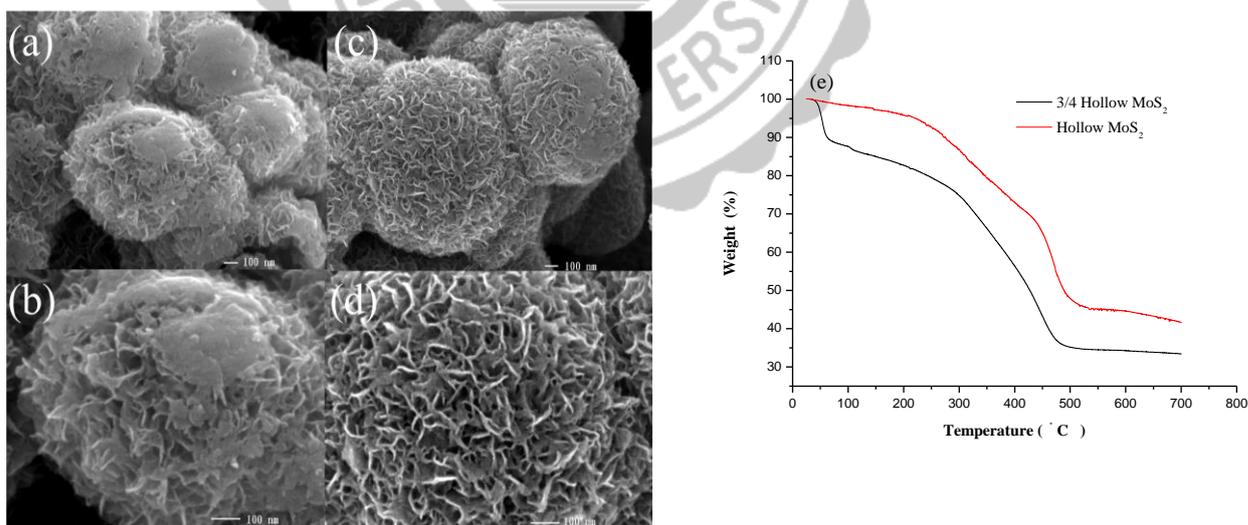


圖 4-8 不同比例的鉬酸鈉及半胱胺酸所形成之二硫化鉬/未定型碳複合中空球影像圖。(a)、(b)高倍率及低倍率的二硫化鉬/未定型碳複合中空球 SEM 影像圖，(c)、(d) 高倍率及低倍率 3/4 二硫化鉬/未定型碳複合中空球 SEM 影像圖，(e) 二硫化鉬含量分析。

4-1-5 電極的循環伏安曲線分析

將二硫化鉬/未定型碳複合中空球製作成電極後，以 3M 氫氧化鉀水溶液中進行電化學循環伏安法測試，如圖 4-9 (a) 所示電位區間為 0 ~ 0.6 V 在掃描範圍內具有一對氧化還原峰之圖形，顯示主要為擬電容之儲電行為。在進行電化學循環伏安法掃描時，發現在相同掃描速率下不同圈數時循環伏安圖的面積有越掃越大的趨勢，因此推測二硫化鉬/未定型碳複合中空球可具有活化的現象。根據 C. G. Salzmänn³⁹ 等學者研究氫氧化鉀可作為一種有效除去奈米碳管上的含碳材料，所以在此推論在 3M 氫氧化鉀水溶液中也可以將二硫化鉬/未定型碳複合中空球表面上的未定型碳移除，經過 100 次定電流充放電可以被視為二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極的活化過程。另外，根據先前的文獻⁴⁰ 中二硫化鉬的氧化還原峰是由於 $\text{Mo}^{4+} \leftrightarrow \text{Mo}^{3+}$ 的可逆氧化還原反應，其化學方程式可推論為下式：



對於電極的電化學特性，循環伏安法可以提供初步且快速的了解與評估，

圖 4-9 (b) 在室溫下 3M 氫氧化鉀水溶液電位為 0 ~ 0.6V，掃描速率為 5 ~ 50 mV/s，二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極活化過後所測得之循環伏安曲線圖。圖中可見一對明顯的氧化還原峰，在測試的電位範圍內，各電流掃速條件下陰陽極的反應相當對稱。圖 4-9 (c) 將活化後二硫化鉬/未定型碳複合中空球與圖 4-9 (g) 商用二硫化鉬的陰極電流密度與掃描速率平方根的函數圖，經過計算後活化後二硫化鉬/未定型碳複合中空球的擴散速率是商用二硫化鉬的 6.4 倍，表示中空結構的二硫化鉬具有更好的擴散速率。圖 4-9 (d) 不同比例的二硫化鉬/未定型碳複合中空球，可以看到當二硫化鉬片層較多的中空碳球，其掃速為 20mV/s 的循環伏安圖中電流密度包覆面積較大，表示電容值會較高。圖 4-9 (e) 鎳泡沫網、

商用二硫化鉬、中空碳球及二硫化鉬/未定型碳複合中空球的循環伏安圖掃速各為 20 mV/s，二硫化鉬/未定型碳複合中空球電流包覆的面積最大，具有最好的擬電容特性及電化學可逆性，基材鎳泡沫網所提供的電流非常小表示鎳泡沫網對於電容值的貢獻非常少，其中中空碳球具有的氧化還原峰對可能是自身所產生的，**圖 4-9 (f)** 商用二硫化鉬在不同掃速下的循環伏安曲線圖，具有擬電容特性及電化學可逆性，**圖 4-9 (h)** 中空碳球在不同掃速下的循環伏安曲線圖，具有擬電容特性及電化學可逆性。

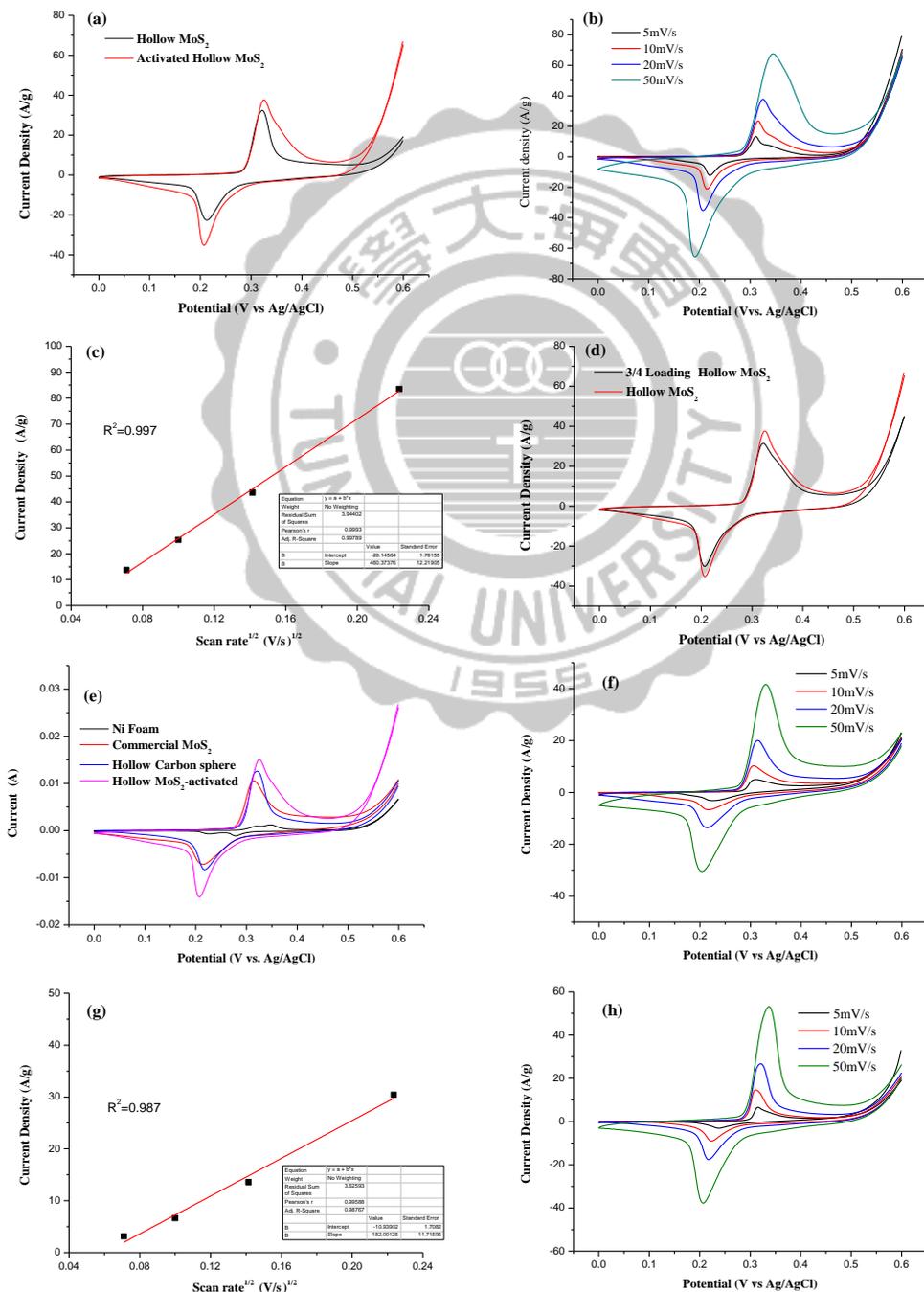


圖 4-9 各種材料之電化學循環伏安圖。(a) 活化前後二硫化鉬/未定型碳複合中空球掃速 20mV/s 的循環伏安曲線圖，(b) 活化後二硫化鉬/未定型碳複合中空球在不同掃速下的循環伏安曲線圖，(c) 活化後二硫化鉬/未定型碳複合中空球陰極電流密度與掃描速率的平方根的函數圖，(d) 不同片層多寡二硫化鉬/未定型碳複合中空球掃速 20 mV/s 的循環伏安曲線圖，(e) 鎳泡沫網基材、商用二硫化鉬、中空碳球及二硫化鉬/未定型碳複合中空球掃速各為 20 mV/s 的循環伏安曲線圖，(f) 商用二硫化鉬在不同掃速下的循環伏安曲線圖，(g) 商用二硫化鉬陰極電流密度與掃描速率的平方根的函數圖，(h) 中空碳球在不同掃速下的循環伏安曲線圖。(電化學實驗使用之電解液皆為 3M 氫氧化鉀水溶液)。

4-1-6 電極的恆電流充放電曲線與電化學穩定性

圖 4-10 (a) 不同比例的二硫化鉬/未定型碳複合中空球活化後在相同電流密度下的充放電曲線圖，可以看到片層密集的二硫化鉬/未定型碳複合中空球有較長的放電時間，表示此電極經過電容公式計算後會具有較高的電容值。可證明當增加二硫化鉬的片層有助於電化學反應的進行，二硫化鉬片層數量多可以增加電極的活性位點與電解液進行氧化還原反應使電容值增加。二硫化鉬/未定型碳複合中空球及減量的二硫化鉬/未定型碳複合中空球活化後，在 0.5 A/g 電流密度下的電容值分別 398.4 F/g 及 483.1 F/g。**圖 4-10** (b) 二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極於 0 ~ 0.45 V 電位區間內之放電曲線圖，由圖可見放電過程平緩下降之電位區範圍 (0.3 ~ 0.2 V) 即為二硫化鉬/未定型碳複合中空球之擬電容行為。根據式(3-5)之比電容計算公式 $C_m = I \times \Delta t / m \times \Delta V$ ，此處之 m 值為偵測電極上之二硫化鉬/未定型碳複合中空球重量 0.53 mg，當充放電電流為 0.5、1、2、4 及 8 A/g 時，計算的比電容值分別為 483.1、457.8、442.7、423.1 及 332.4 F/g。**圖 4-10** (c) 是商用二硫化鉬、中空碳球及二硫化鉬/未定型碳複合中空球在 1A/g 定電流密度下的充放電曲線，顯示單純只有二硫化鉬時電性並不是特別好的電極電容值

只為 187.3 F/g，碳球電極的電容值也只有 139.6 F/g，二硫化鉬/未定型碳複合中空球可以比中空碳球及商用二硫化鉬相加時的電容值還要高為 457.8 F/g，是因為此二硫化鉬具有中空結構。中空結構能讓二硫化鉬片層均勻的分佈在碳球上而不聚集，使二硫化鉬片層能有更多及更大的面積與電解液接觸進行氧化還原反應，讓電容值有更高的表現。圖 4-10 (d)、圖 4-10 (e) 是不同電流密度下的充放電圖，可看出兩樣品具有不同的放電時間，商用二硫化鉬的放電時間較長，因此所計算出的比電容值也會較中空碳球高。由表 4-1 可以看出二硫化鉬/未定型碳複合中空球與其他二硫化鉬樣品相比具有高的電容表現。穩定性測試是利用電流密度 8 A/g 進行連續充放電循環 1000 次來確認其二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極之電化學穩定性，結果如圖 4-10 (f) 所示，黑色線為活化後之二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極經過 1000 次充放電循環其比電容值仍可維持原本比電容值的 86.3%。此外，庫倫效率之定義為在單圈的充放電過程中 $[(Q_{\text{discharge}}/Q_{\text{charge}}) \times 100\%]$ ，其中 Q 表示總電荷量，表示每一次的氧化與還原過程之電子轉移效率，而總電荷量為電流與時間之乘積，在定電流充放電中由於電流為定值庫倫效率可直接視為放電時間與充電時間之比值，庫倫效率愈接近 100% 表示氧化和還原過程傳遞的電子數總量愈接近，電極的電荷轉移效率愈佳。藍色線為該電極在整個循環試驗中之庫倫效率，在第一次循環充放電開始掃描前庫倫效率較低，乃是因為氧化與還原反應還沒完全達到平衡，所以使第一次循環充放電之庫倫效率不高，對照庫倫效率的結果可說明二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極經充放電 100 圈以後，氧化與還原反應逐漸達到平衡，200 圈以後比電容值下降幅度趨緩，都有 90% 以上的庫倫效率。

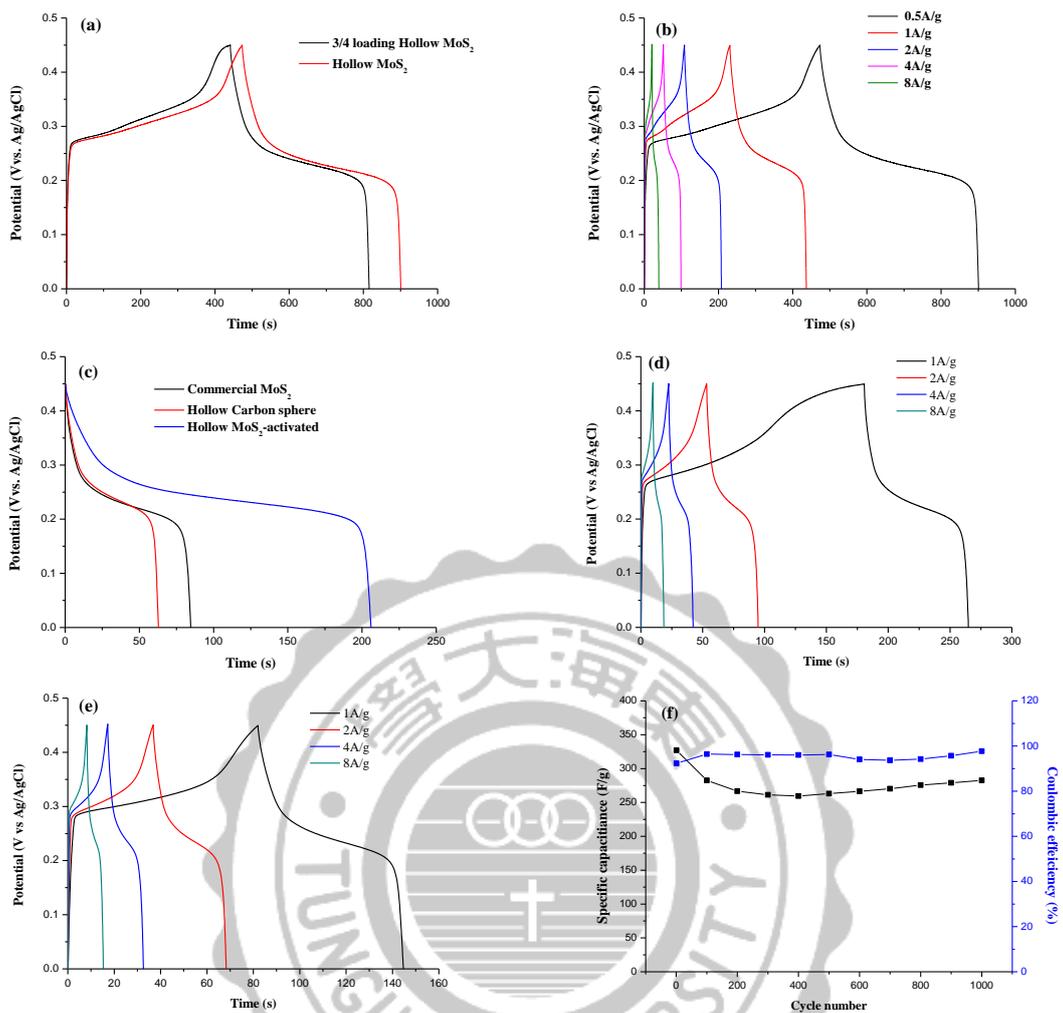


圖 4-10 各種材料之電化學充放電及穩定性圖。(a) 不同比例的二硫化鉬/未定型碳複合中空球活化後，在 0.5A/g 定電流密度下的充放電曲線圖，(b) 活化後二硫化鉬/未定型碳複合中空球在不同電流密度下的充放電曲線圖，(c) 商用二硫化鉬、中空碳球及二硫化鉬/未定型碳複合中空球在 1A/g 定電流密度下的充放電曲線，(d) 商用二硫化鉬在不同電流密度下的充放電曲線圖，(e) 中空碳球在不同電流密度下的充放電曲線圖，(f) 二硫化鉬/未定型碳複合中空球在 8A/g 定電流密度下的 1000 圈的循環充放電曲線及庫倫效率圖。(電化學實驗使用之電解液皆為 3M 氫氧化鉀水溶液)。

4-1-7 交流阻抗分析

圖 4-11 (a) 可以觀察到高頻區的半圓以及低頻區的直線，曲線在高頻端延伸與 Z' 軸交點數值為溶液的歐姆電阻 (Bulk solution resistance, R_s)，曲線高頻區形成的弧狀圖形，此圖形為半圓的一部份，圓直徑則對應了電荷轉移電阻 (Charge transfer resistance, R_{ct})，其中黑色曲線為二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極，其製備方式為將水熱合成之二硫化鉬/未定型碳複合中空球和碳黑以及 PVDF 以 8:1:1 的比例混合後，並使用 NMP 為溶劑調成漿料塗覆於發泡鎳網後壓片。紅色曲線為活化後二硫化鉬/未定型碳複合中空球複合電極，是以氫氧化鉀水溶液經來回充放電進行活化。為瞭解電容優異性能的機制，電化學交流阻抗圖譜測量的頻率範圍從 100 kHz 至 0.01 Hz。將高頻區放大如圖 4-11 (b) 所示，在高頻區部分，活化後二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極之 R_{ct} (0.544Ω) 值比活化前二硫化鉬/未定型碳複合中空球之 R_{ct} (9.60Ω) 值小約 17.6 倍，是因為二硫化鉬/未定型碳複合中空球表面附著未定型碳，經過活化後使二硫化鉬/未定型碳複合中空球表面的未定型碳被移除，讓電荷轉移電阻降低，使電極的導電性增加，活化後二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極之溶液接觸電阻要比活化前二硫化鉬/未定型碳複合中空球之溶液的接觸電阻來的小，這說明活化後的二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極有更好的離子擴散。活化後二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極表面上的未定型碳被移除，使二硫化鉬片層完全裸露出來，能讓電解液中的離子更容易與二硫化鉬片層進行反應。

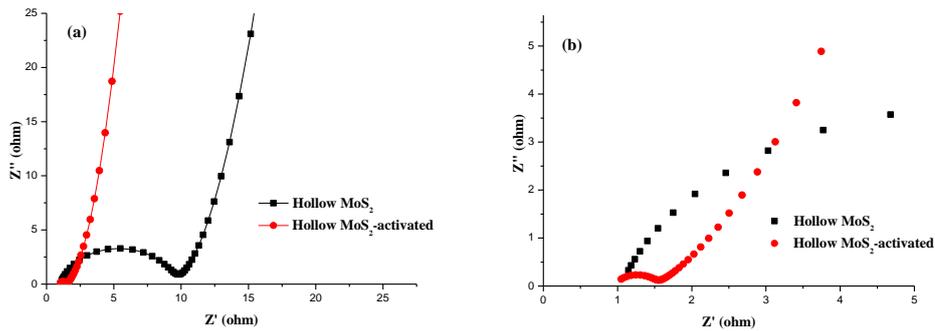


圖 4-11 二硫化鉬/未定型碳複合中空球活化前後的交流阻抗圖。(a) 活化前二硫化鉬/未定型碳複合中空球 (黑色曲線) 及活化後二硫化鉬/未定型碳複合中空球 (紅色曲線) 之 Nyquist 圖, (b) 活化前二硫化鉬/未定型碳複合中空球 (黑色曲線) 及活化後二硫化鉬/未定型碳複合中空球 (紅色曲線) 在高頻區放大之 Nyquist 圖。

表 4-1 不同的二硫化鉬結構在相同電位下的電容值比較表。

材料	電解液	電容值	維持率	參考文獻
Flower-like MoS ₂	3 M KOH	225 F/g at 1A/g	500 cycle at 3A/g (101.3%)	25
Porous tubular C/MoS ₂	3 M KOH	210 F/g at 1A/g	1000 cycle at 4A/g (105%)	22
Ni(OH) ₂ @MoS ₂	3 M KOH	516 F/g at 1A/g	1000 cycle at 3A/g (92%)	41
Hollow MoS ₂	3 M KOH	483 F/g at 0.5A/g	1000 cycle at 8A/g (86%)	This work

4-1-8 二硫化鉬/未定型碳複合中空球活化前後的 X 射

線光電子能譜分析

二硫化鉬/未定型碳複合中空球在剛開始進行電化學反應時電化學表現並不是特別好，於是讓此材料先進行 100 圈的定電流充放使電極活化。活化後的二硫化鉬/未定型碳複合中空球的電化學表現有提升的現象。從 SEM 影像中可觀察二硫化鉬/未定型碳複合中空球的表面有部分會被未定型碳所覆蓋，使二硫化鉬/未定型碳複合中空球表面上的二硫化鉬奈米片無法完全裸露與電解液接觸，因此其電化學表現較差。於是推測二硫化鉬/未定型碳複合中空球經過活化的過程後，其表面的未定型碳會剝落，能讓二硫化鉬奈米片與電解液充分接觸而進行氧化還原反應，因此使其材料的電化學表現有所提升。可以從 XPS 來分析其活化的原因。圖 4-12 (a) 是 XPS 的全譜，可以看到有鉬、硫、碳、氧的訊號。圖 4-12 (b) 是二硫化鉬/未定型碳複合中空球活化前的鉬譜，經由擬合後發現是由三個 doublets 所組成，在 229.3 eV 和 232.5 eV 分別是氧化數為 4+ 的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2}、在 232.5 eV 和 235.7 eV 則是 MoO₃ 的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 及在 230.7 eV 和 233.7 eV 則有氧化數為 5+ 的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 訊號位置。圖 4-12 (c) 是二硫化鉬/未定型碳複合中空球活化前的硫譜，可以擬合出兩支訊號分別在 162.3 eV 和 163.4 eV。圖 4-12 (d) 是二硫化鉬/未定型碳複合中空球活化後的鉬譜，經由擬合後也是由三個 doublets 所組成，在 229.3 eV 和 232.5 eV 分別是氧化數為 4+ 的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2}、在 233.1 eV 和 236.3 eV 則是 MoO₃ 的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 及在 230.7 eV 和 233.7 eV 則有氧化數為 5+ 的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2} 訊號位置。圖 4-12 (e) 是二硫化鉬/未定型碳複合中空球活化後的硫譜，可以擬合出兩支訊號分別在 162.3 eV 和 163.4 eV，活化前後的鉬譜及硫譜訊號並沒有特別位移。接著可由 X 射線光電子能譜中的鉬、硫及碳的原子數百分比得知活化前

後的差異。活化前的碳、鉬及硫的原子百分比分別為 79.4%、5.2% 及 11.3%，而活化後的碳、鉬及硫的原子百分比分別為 44.9%、10.6% 及 19.8%，可以看到鉬與硫的比例並沒改變還是二硫化鉬，而碳的百分比明顯的下降，表示活化是讓二硫化鉬/未定型碳複合中空球表面的未定型碳剝離，其組成並沒有改變。

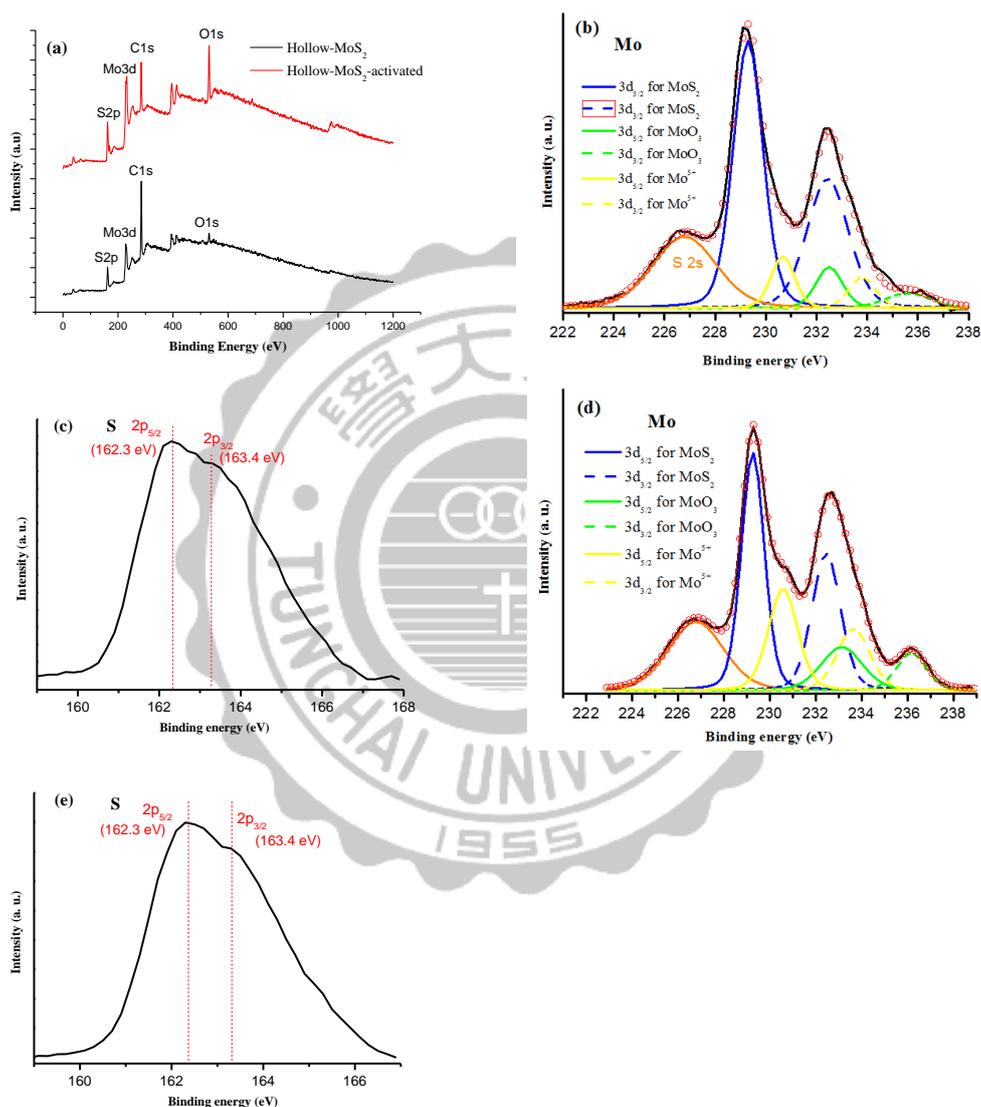


圖 4-12 二硫化鉬/未定型碳複合中空球活化前後的電子能譜圖。(a) 活化前後的二硫化鉬/未定型碳複合中空球電子能譜全譜圖，(b) 活化前的二硫化鉬/未定型碳複合中空球鉬譜，(c) 活化前的二硫化鉬/未定型碳複合中空球硫譜，(d) 活化後的二硫化鉬/未定型碳複合中空球鉬圖，(e) 活化後的二硫化鉬/未定型碳複合中空球硫圖。

4-1-9 非對稱性超級電容器組裝

為了使超電容電極材料的研究更接近實際應用，本研究以二硫化鉬/未定型碳複合中空球與還原氧化石墨烯電極進行非對稱超級電容器全電池的組裝與測試。

4-1-9-1 負極材料

非對稱超級電容器使用還原氧化石墨烯作為負極材料，其循環伏安曲線圖形如圖 4-13 所示，在電位區間 $-1.0 \sim 0 \text{ V}$ 掃描範圍內呈近似矩形之圖形，顯示主要為電雙層電容之儲電行為，由圖 4-13 恆電流充放電曲線圖可以計算出還原氧化石墨烯在電流密度為 1 A/g 下的比電容值為 154.11 F/g 。根據兩極電荷平衡計算匹配公式 $m_+/m_- = C_- \times \Delta E_- / C_+ \times \Delta E_+$ ， 0.50 mg 之二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極與 0.90 mg 之還原氧化石墨烯進行組裝，非對稱超級電容器成品如圖 4-14 所示。

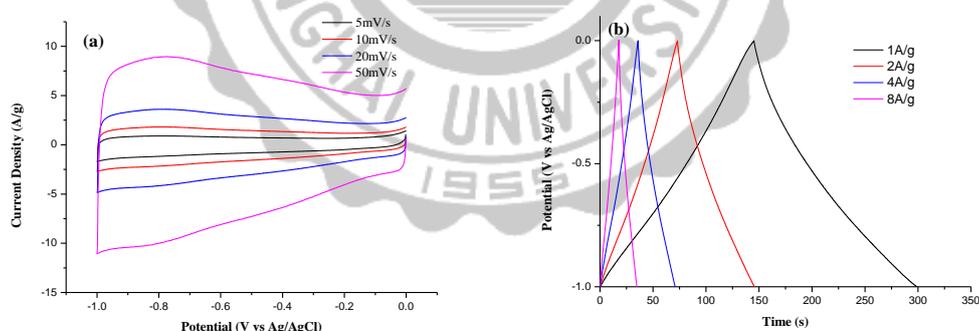


圖 4-13 非對稱超級電容器負極材料還原氧化石墨烯在 3 M 氫氧化鉀水溶液中之電化學圖譜。(a) 各掃描速率下之循環伏安曲線圖與 (b) 不同電流密度下之恆電流充放電曲線圖。

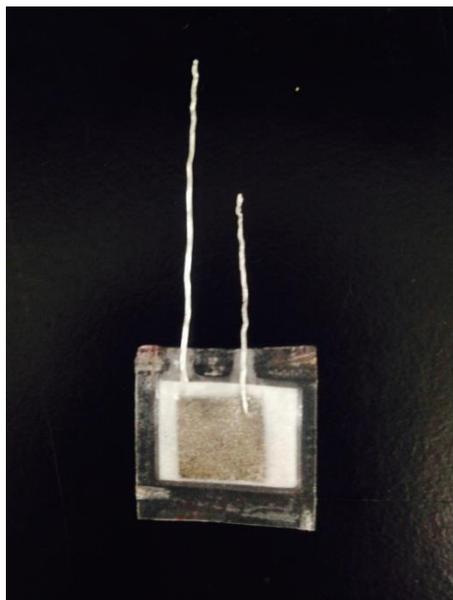


圖 4-14 二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極與還原氧化石墨烯之非對稱超級電容器成品。

4-1-9-2 全電池的循環伏安曲線分析

圖 4-15 (a) 圖中顯示非對稱超級電容器電壓是為二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極及還原氧化石墨烯電位範圍 0.5 至 -1.0 V 的總和。因此，非對稱超級電容器裝置(二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極//還原氧化石墨烯) 能夠達到 1.5 V 之工作電位。圖 4-15 (b) 在不同掃描速率下的循環伏安圖，圖中曲線在較低電位處之圖形較狹窄而愈往高電位可見電流密度差距愈大，顯示在較低電位之電荷儲存量主要由電雙層電容提供，即負極之還原氧化石墨烯，而在較高電位區間則由二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極提供擬電容量，另外，扭曲的矩形循環伏安曲線可能是由於擬電容的貢獻所造成。

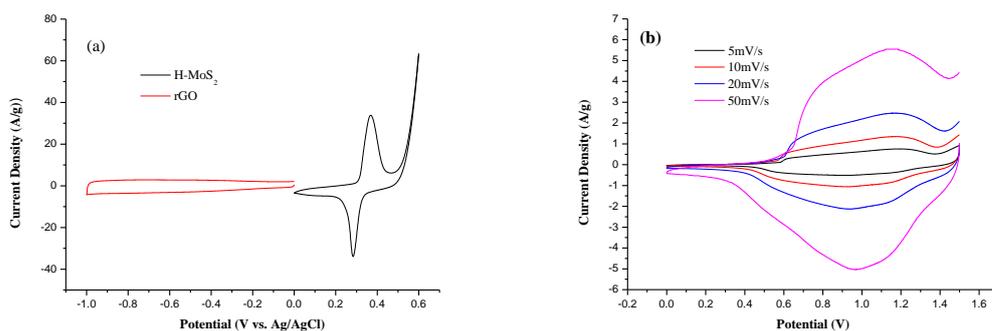


圖 4-15 非對稱超級電容器電化學循環伏安圖。(a) 在掃描速率 20mV/s 下二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極和還原氧化石墨烯電極之 CV 曲線圖，(b) 非對稱超級電容器(二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極//還原氧化石墨烯) 在不同掃描速率的循環伏安圖。

4-1-9-3 全電池之恆電流充放電曲線與電化學穩定性

根據圖 4-16 (a) 顯示出非對稱超級電容器裝置 (二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極//還原氧化石墨烯)其對稱和線性的充電與放電曲線有良好的電容特性。此外，全電池裝置根據比電容計算公式 $C_m = I \times \Delta t / m \times \Delta V$ ，由於全電池的電容量是由正負極共同提供，這裡的 m 為正負兩極重量加總，經計算後在電流密度 1、2、4 與 8 A/g 下的比電容值分別為 43.35、41.88、38.93 與 34.55 F/g。為了測試此全電池裝置的電化學穩定性，在電流密度 4 A/g 下進行 5000 次的恆電流充放電，如圖 4-16 (b) 所示，在經過 5000 次的恆電流充放電後其比電容值維持率仍有原本的 66.3%，且具有良好庫倫效率。圖 4-9 (c) 為非對稱超級電容器裝置功率密度與能量密度之 Ragone 曲線圖，其能量密度與功率密度由公式(3-8)與(3-9)計算出，該非對稱式超極電容器裝置在電流密度 1 A/g 下之能量密度為 13.84 Wh/kg，功率密度為 630 W/kg，當電流密度達到 8 A/g 時能量密度仍有 10.79 Wh/kg，且功率密度高達 4.9 kW/kg。

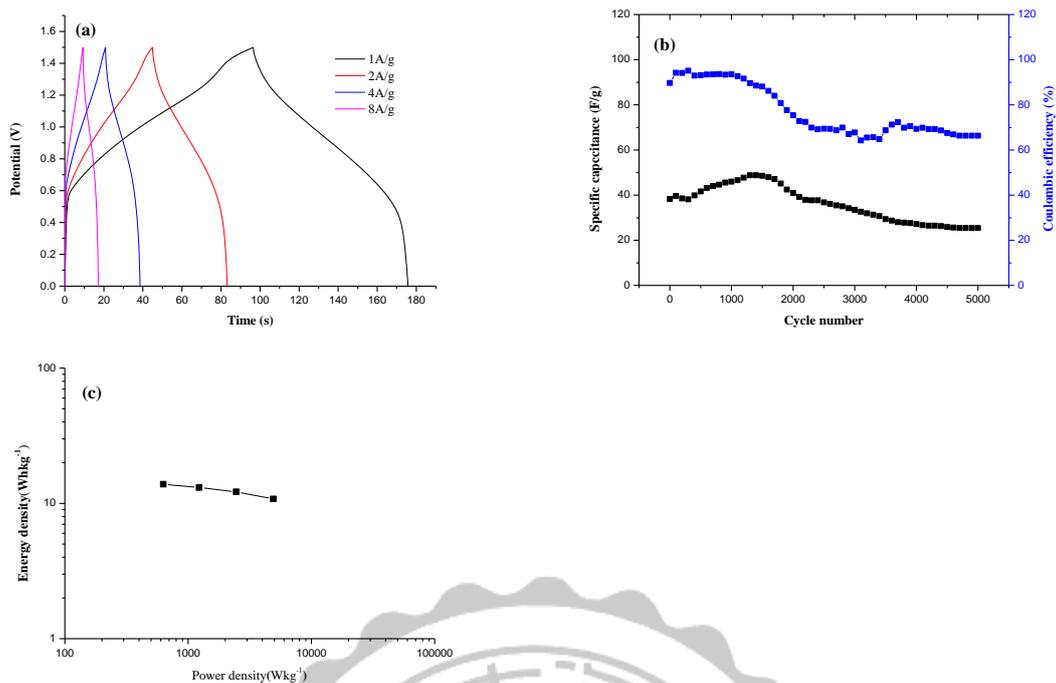


圖 4-16 非對稱超級電容器之電化學圖譜。(a) 非對稱超級電容器裝置（二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極//還原氧化石墨烯）在不同電流密度下進行恆電流充放電之曲線圖，(b) 非對稱超級電容器裝置在電流密度 4 A/g 下進行 5000 次恆電流充放電計算出比電容值與庫倫效率之折線圖，(c) 不同電流密度下計算功率與能量密度之 Ragone 曲線。

表 4-2 二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極與還原氧化石墨烯組裝之非對稱性超級電容全電池裝置於 4 A/g 電流密度下，進行 5000 次循環充放電之比電容值與庫倫效率數據。

掃描圈數	比電容值 (F/g)	庫倫效率 (%)
1	38.27	89.7
200	38.53	94.1
400	39.84	92.9
600	43.12	93.4
800	44.65	93.6
1000	45.96	93.5
1200	47.72	91.6
1400	48.81	88.5
1600	47.93	86.2
1800	45.09	80.8
2000	40.93	75.4
2200	37.88	72.4
2400	37.65	69.1
2600	36.10	69.3

2800	35.03	69.9
3000	33.48	67.7
3200	31.95	65.5
3400	30.64	64.8
3600	28.67	71.2
3800	27.79	69.8
4000	27.13	69.3
4200	26.48	71.6
4400	26.48	70.6
4600	25.61	71.3
4800	25.39	71.2
5000	25.39	67.8

4-1-10 結語

藉由水熱法合成出高效能的二硫化鉬/未定型碳複合中空球電極，由三電極系統測試其充放電，電位範圍為 0 ~ 0.45 V，其電化學表現具有高的比電容水準，0.5A/g 電流密度下比電容值為 483 F/g，且在 8 A/g 大電流密度下連續充放電 1000 次電容值還能有 80% 以上的維持率，可算是一個穩定的電極材料。此材料的結構非常特殊，是利用中空碳球讓二硫化鉬奈米片自組裝而成，使自身容易聚集的二維材料能均勻分散在碳的表面，使片層材料能夠充份發揮其效能。其機制是利用十二烷基磺酸鈉分子在水溶液中會形成微胞軟模板，葡萄糖分子經過高溫高壓脫水交聯形成未定型碳殼於軟模板上，同時二硫化鉬開始在碳殼的表面成核，最終形成片狀的二硫化鉬鑲嵌在碳球的表面。目前此特殊的中空結構較少應用於超級電容器的材料上，可算是一種新型的電容器材料，透過一步一步樣品上的合成，因此了解中空碳球的形成條件及各前驅物扮演的角色。利用效能良好的二硫化鉬/未定型碳複合中空球作為正極與還原氧化石墨烯作為負極所組成非對稱式超級電容器，其電化學表現在 4 A/g 電流密度下具有 38.93 F/g 的比電容值，經過循環充放電 5000 次之後比電容值維持率有 66.3%。之後會將其正極與負極的電荷比再次進行匹配，組成非對稱式超級電容器後進行電化學測試。希望未來能將其正極電極材料與其他特殊的負極材料組裝成非對稱超級電容器，並將其合成方法合成出各種中空碳球電極材料應用於超級電容器的領域。

4-2 層狀二硫化鈮電極

4-2-1 材料鑑定

圖 4-17 (a) 是層狀二硫化鈮電極的 XRD 光譜圖，標示結晶面之位置與 JCPDS card No. 36-1139 相符，繞射峰位置分別在 15.36° (001), 35.74° (101), 45.24° (102), 57.16° (110), 58.14° (103), 64.56° (004), 69.18° (201) 等七支繞射峰。因此可以確認此化合物為二硫化鈮。圖 4-17 (b) 是層狀二硫化鈮電極電極的拉曼光譜圖，被標記的是二硫化鈮於拉曼光譜中的特徵峰，訊號各別在 140 cm^{-1} 、 286 cm^{-1} 及 406 cm^{-1} 的位置。以這兩種鑑定方法可確定樣品為二硫化鈮。

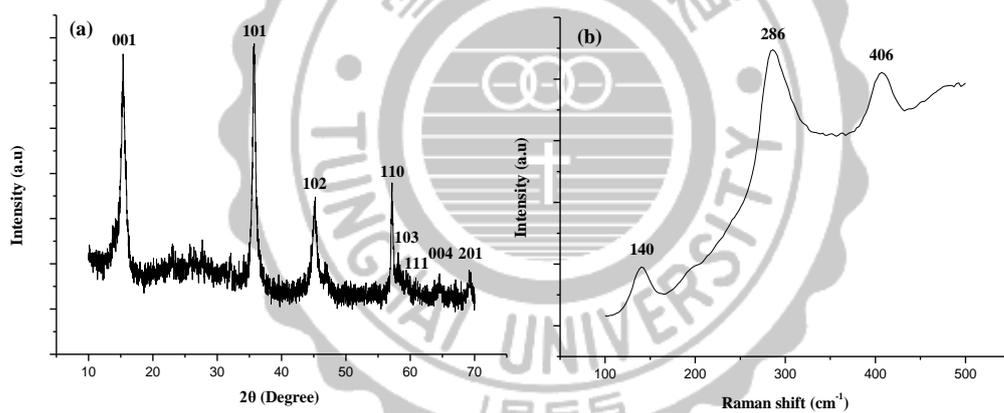


圖 4-17 層狀二硫化鈮電極組成鑑定圖。(a) 層狀二硫化鈮電極的 XRD 光圖譜，(b) 層狀二硫化鈮電極的拉曼光圖譜。

4-2-2 結構鑑定

圖 4-18 是層狀二硫化鈮形貌及結構的影像圖。圖 4-18 (a)、(b) 是層狀二硫化鈮的低倍率及高倍率 SEM 影像圖，可以發現二硫化鈮以層狀的形式依序排列的結構，其長度約 $10\ \mu\text{m}$ 、厚度約 $450\ \text{nm}$ ，圖 4-18 (c) 是層狀二硫化鈮的 TEM 影像圖，其結構為由許多片狀二硫化鈮堆疊形成的，其長度為 $4\ \mu\text{m}$ 。以 TEM 與 SEM 的影像做對照，層狀二硫化鈮的長度較短，可能是因為製備 TEM 與 SEM 製備的方法不同所致。製備 TEM 樣品時，層狀二硫化鈮分散在溶液中，因此剝離成片數堆疊較少的層狀二硫化鈮，圖 4-18 (d)、(e) 是 TEM 元素分析部位及元素分析的影像圖，可以從圖 4-18 (e) 看到具有鈮和硫這兩個元素，其原子比為 1:2，可再次印證此化合物為二硫化鈮。

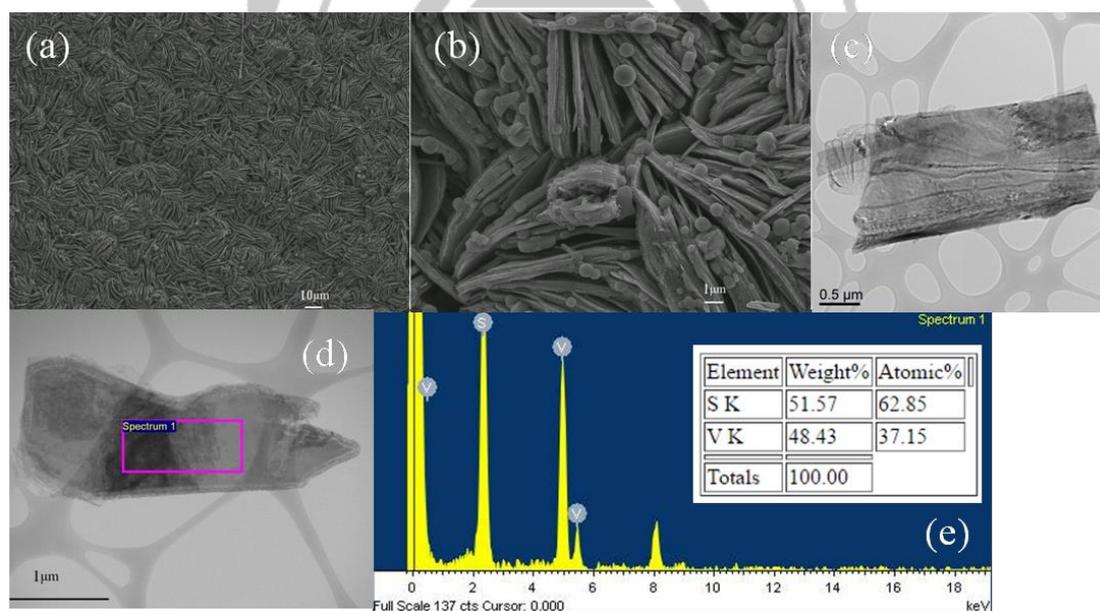


圖 4-18 層狀二硫化鈮形貌及結構的影像圖。(a) 層狀二硫化鈮的低倍率 SEM 影像圖，(b) 層狀二硫化鈮的高倍率 SEM 影像圖，(c) 層狀二硫化鈮的 TEM 影像圖，(d)、(e) TEM 元素分析部位及元素分析的影像圖。

4-2-3 二硫化釩與不同葡萄糖添加量對於形貌的探討

圖 4-19 (a)、(b) 是二硫化釩未添加葡萄糖的低倍率及高倍率 SEM 影像圖，可以發現二硫化釩以片狀的形式聚集排列呈現花狀的結構，其單一朵花大小約 $10\ \mu\text{m}$ 、厚度約 $250\sim 450\ \text{nm}$ 。圖 4-20 (a)、(b) 是二硫化釩添加 $50\ \text{mg}$ 葡萄糖的低倍率及高倍率 SEM 影像圖，可以發現葡萄糖的添加會使原本花狀的二硫化釩結構改變，形成的二硫化釩沒有特定的規則排列或特殊的結構。圖 4-18 (a)、(b) 是二硫化釩添加 $100\ \text{mg}$ 葡萄糖的低倍率及高倍率 SEM 影像圖，可以發現當把葡萄糖的添加量提升時，會讓原本無序的二硫化釩片層產生有序的排列最後形成層狀二硫化釩。

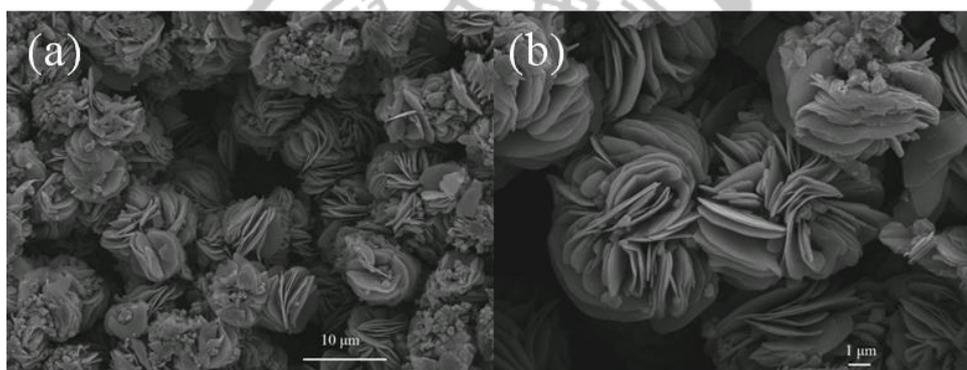


圖 4-19 花狀二硫化釩 SEM 影像圖。(a)、(b) 二硫化釩未添加葡萄糖之形貌的影像圖。

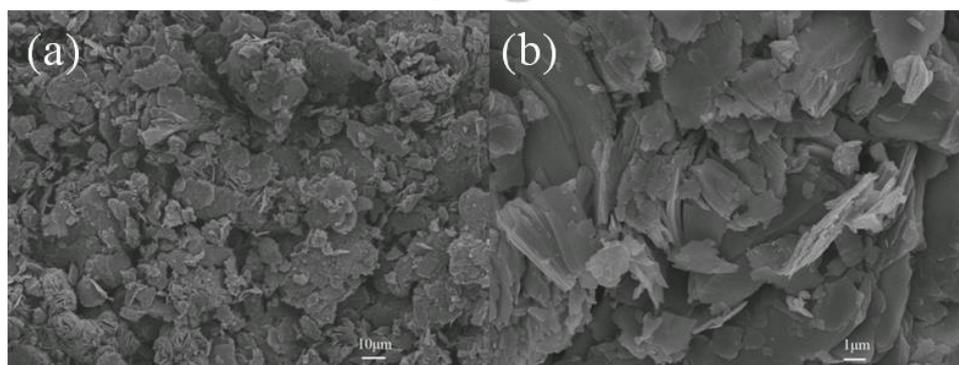


圖 4-20 無序層狀二硫化釩 SEM 影像圖。(a)、(b) 二硫化釩添加 $50\ \text{mg}$ 葡萄糖的低倍率及高倍率 SEM 影像圖。

4-2-4 電極的循環伏安曲線分析

將花狀二硫化釩、無序層狀二硫化釩及層狀二硫化釩製作成電極後，以 3M 氫氧化鉀水溶液中進行電化學循環伏安法測試，如圖 4-21 (a) 所示電位區間為 0 ~ 0.6 V 在掃描範圍內皆具有一對氧化還原峰之圖形，顯示二硫化釩主要為擬電容之儲電行為。另外，根據先前的文獻⁴²中二硫化釩的氧化還原峰是由於 $V^{4+} \leftrightarrow V^{3+}$ 的可逆氧化還原反應，其化學方程式可推論為下式：



對於電極的電化學特性，循環伏安法可以提供初步且快速的了解與評估，在室溫下 3M 氫氧化鉀水溶液電位為 0 ~ 0.6 V，掃描速率為 5 ~ 50 mV/s，層狀二硫化釩電極所測得之循環伏安曲線圖。圖中可見一對明顯的氧化還原峰，在測試的電位範圍內，各電流掃速條件下陰陽極的反應相當對稱。圖 4-21 (b) 花狀二硫化釩、無序層狀二硫化釩及層狀二硫化釩的循環伏安圖掃速各為 20 mV/s，層狀二硫化釩電流密度包覆的面積最大，表示其電性最佳。結果顯示層狀二硫化釩電極具有最好的擬電容特性及電化學可逆性。

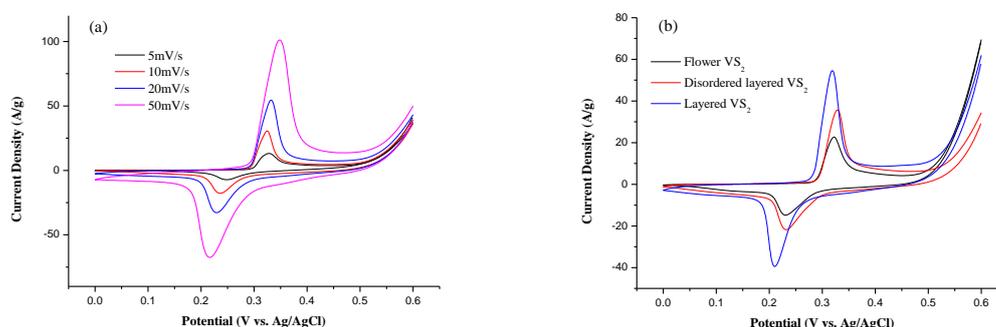


圖 4-21 各式二硫化釩材料之電化學循環伏安圖。(a) 層狀二硫化釩在不同掃速下的循環伏安曲線圖，(b) 花狀二硫化釩、無序層狀二硫化釩及層狀二硫化釩掃

速各為 20 mV/s 的循環伏安曲線圖。(電化學實驗使用之電解液皆為 3M 氫氧化鉀水溶液)。

4-2-5 電極的恆電流充放電曲線與電化學穩定性

圖 4-22 (a) 是層狀二硫化鈮電極於 0 ~ 0.45 V 電位區間內之放電曲線圖，由圖可見放電過程平緩下降之電位區範圍 (0.3 ~ 0.2 V) 即為層狀二硫化鈮之擬電容行為。根據式(3-5)之比電容計算公式 $C_m = I \times \Delta t / m \times \Delta V$ ，此處之 m 值為偵測電極上之層狀二硫化鈮重量 0.40 mg，當充放電電流為 0.5、1、2、4 及 8 A/g 時，計算的比電容值分別為 427.7、417.5、404.9、379.6 及 339.6 F/g。圖 4-22 (b) 是花狀二硫化鈮、無序層狀二硫化鈮及層狀二硫化鈮在 0.5 A/g 定電流密度下的充放電曲線，顯示只有花狀二硫化鈮時電性並不是特別好的電極電容值只為 178.5 F/g，無序層狀二硫化鈮電極的電容值也只有 352.2 F/g，層狀二硫化鈮電容值比上述兩者還要高為 427.8 F/g。穩定性測試是利用電流密度 4 A/g 進行連續充放電循環 1000 次來確認其層狀二硫化鈮電極之電化學穩定性，結果如圖 4-22 (c) 所示，藍色線為該電極在整個循環試驗中之庫倫效率，黑色線為該電極在整個循環試驗中之電容值，在第一次循環充放電開始掃描前庫倫效率較低，可能是因為氧化與還原反應還沒完全達到平衡。經過充放電 100 圈後，氧化與還原反應逐漸達到平衡，電容值有逐漸上升的趨勢，但上升的幅度沒有很大，經過 1000 次充放電循環其比電容值仍可維持原本比電容值的 110.4 %，而庫倫效率都有 95 % 以上的水準。

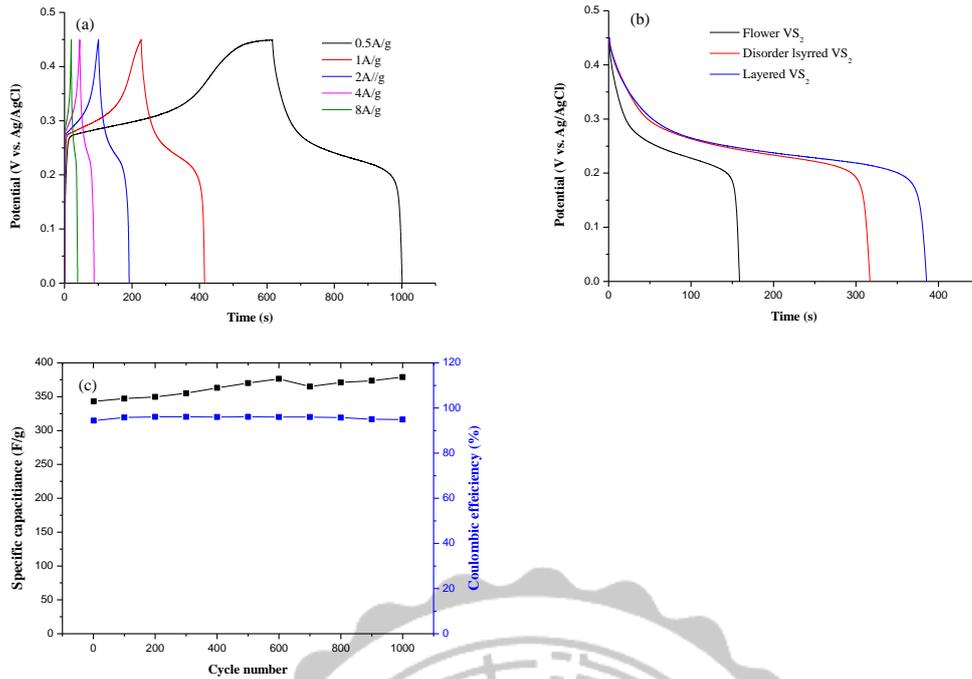


圖 4-22 各式材料之電化學充放電及穩定性圖。(a) 層狀二硫化釩在不同電流密度下的充放電曲線圖，(b) 花狀二硫化釩、無序層狀二硫化釩及層狀二硫化釩在 0.5 A/g 定電流密度下的充放電曲線，(c) 層狀二硫化釩在 4 A/g 定電流密度下的 1000 圈的循環充放電曲線及庫倫效率圖。(電化學實驗使用之電解液皆為 3M 氫氧化鉀水溶液)。

4-2-6 結語

藉由水熱法合成出高效能的層狀二硫化電極，由三電極系統測試其充放電，電位範圍為 0 ~ 0.45 V，其電化學表現具有高的比電容水準，層狀二硫化鈮於 0.5A/g 電流密度下比電容值為 427.8 F/g，且在大電流密度下連續充放電 1000 次電容值還能有 110 % 以上的維持率且有高的庫倫效率，是一個穩定的超級電容器材料。

目前二硫化鈮較少應用於超級電容器的材料上，可算是一種新的擬電容器材料，希望未來能將此正極電極材料與其他的負極材料組裝成非對稱超級電容器，讓開發中的超級電容器材料多一種選擇。



第五章 結論與未來工作

本研究使用水熱法分別製備了二硫化鉬/中空碳球複合電極與層狀二硫化鈮電極。二硫化鉬/未定型碳複合中空球的形成是利用十二烷基磺酸鈉分子在水溶液中會形成微胞軟模板，葡萄糖分子經過高溫高壓脫水交聯形成未定型碳殼於軟模板上，同時二硫化鉬開始在碳殼的表面成核，最終形成片狀的二硫化鉬鑲嵌在碳球的表面。由於二硫化鉬奈米片均勻分散在碳球的表面，使片層材料能夠充份接觸電解液來進行電化學反應。故此材料做為超電容的正極時，呈現高的比電容水準，在 0.5 A/g 電流密度下比電容值為 483 F/g，且在 8 A/g 大電流密度下連續充放電 1000 次電容值還能維持 80% 以上之比電容。為了使實驗更接近實際應用，本研究將二硫化鉬/未定型碳複合中空球複合電極結合還原氧化石墨烯組裝成非對稱超級電容器裝置，在電流密度 4 A/g 下經 5000 次之循環充放電後比電容值維持率為 66.3 %。該非對稱式超極電容器裝置在電流密度 1 A/g 下之能量密度為 13.84 Wh/kg，功率密度為 630 W/kg，當電流密度達到 8 A/g 時能量密度仍有 10.79 Wh/kg，且功率密度高達 4.9 kW/kg。之後研究上可以嘗試更換其他的負極材料再與高效能的二硫化鉬/未定型碳複合中空球複合電極組合成非對稱式超級電容器。

層狀二硫化鈮的形成是利用葡萄糖將原本花狀的二硫化鈮轉變成層狀有序排列的二硫化鈮。二硫化鈮結構上的改變，使電容值提升了兩倍之多，於 0.5A/g 電流密度下比電容值為 427.8 F/g，且在 4 A/g 大電流密度下連續充放電 1000 次電容值還能維持 110 % 以上之比電容。目前二硫化鈮較少應用於超級電容器的材料上，可算是一種新的電容器材料，未來工作可能將二硫化鈮進行結構的改變如中空碳球結構而讓電容值進一步提升，或是讓二硫化鈮電極作為負極材料。如果能成功將二硫化鈮改質成為負極材料，或許未來可將這兩種過渡金屬硫化物組裝成非對稱超級電容器。

第六章 參考文獻

1. 古明祥，大同大學材料工程研究所碩士論文，金屬添加物對碳系超級電容器特性之影響。
2. 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。
3. R. Ko'tz , M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochimica Acta* , 2000, 45, 2483–2498.
4. 鄧名傑、陳錦明，超級電池超級能耐，科學發展 2015年 10月 514期。
5. Dario Galizzioli, Franco Tantardini, Sergio Trasatti, Ruthenium dioxide: a new electrode material. I. Behaviour in acid solutions of inert electrolytes, *J. Appl. Electrochem.* 1974, 4, 57-67.
6. J. P. Zheng, P. J. Cygan and T. R. Jow, Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 1995, 142, 2699-2703.
7. Jeffrey W. Long , Daniel Belanger , Thierry Brousse , Wataru Sugimoto , Megan B. Sassin, and Olivier Crosnier, Asymmetric electrochemical capacitors—Stretching the limits of aqueous electrolytes, *MRS BULLETIN* , 2011, July, 36.
8. 蘇雅雯，神奇的二維材料 Graphene 與 MoS₂ ，奈米通訊 21 卷 No.2。
9. Alexander A. Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nanoletters*, 2008, 8, 902-907.
10. Meryl D. Stoller, Sungjin Park, Graphene-Based Ultracapacitors, *Nanoletters*, 2008, 10, 3498-3502.
11. Lifan Wang, Zhi Xu, Wenlong Wang, and Xuedong Bai, Atomic Mechanism of Dynamic Electrochemical Lithiation Processes of MoS₂ Nanosheets, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 6693–6697.

12. Mark A. Lukowski, Andrew S. Daniel, Fei Meng, Audrey Forticaux, Linsen Li, and Song Jin, Enhanced Hydrogen Evolution Catalysis from Chemically Exfoliated Metallic MoS₂ Nanosheets, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 10274–10277.
13. Manish Chhowalla, Hyeon Suk Shin, Goki Eda, The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, 2013, 5, 263–275.
14. Jun Feng, Xu Sun, Changzheng Wu, Yi Xie, Metallic Few-Layered VS₂ Ultrathin Nanosheets: High Two-Dimensional Conductivity for In-Plane Supercapacitors, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 17832–17838.
15. Natasha A. Chernova, Megan Roppolo, Layered vanadium and molybdenum oxides: batteries and electrochromics, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 2526–2552.
16. 蔡宜家，鎳氫電池正極活性材料，國立清華大學碩士論文。
17. David Di Yao, Jian Zhen Ou, Electrodeposited α - and β -Phase MoO₃ Films and Investigation of Their Gasochromic Properties, *Cryst. Growth Des.* 2012, 12, 1865–1870.
18. Rao M.C., Ravindranadh K., Structural Stoichiometry and Phase Transitions of MoO₃ Thin Films for Solid State Microbatteries, *Res. J. Recent Sci.* 2013, 2, 67-73.
19. David S. Hall, David J. Lockwood, Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties, *Proc. R. Soc. A* 471, 20140792.
20. Saifullah B, Hussein MZ, Inorganic nanolayers: structure, preparation, and biomedical applications, *International Journal of Nanomedicine* 2015, 10, 5609–5633.

21. Bingling Hu, Xiaoyun Qin, Synthesis of porous tubular C/MoS₂ nanocomposites and their application as a novel electrode material for supercapacitors with excellent cycling stability, *Electrochimica Acta*, 2013, 100, 24 – 28.
22. Xiuhua Wang, Juanjuan Ding, High supercapacitor and adsorption behaviors of flower-like MoS₂ nanostructures, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 15958.
23. R. B. Pujari¹, V. C. Lokhande, Hexagonal microrods architected MoO₃ thin film for supercapacitor application, *J Mater Sci: Mater Electron* 2015
24. Lin Ma, Li-Mei Xu, Xiao-Ping Zhou, Xu-Yao Xu, Biopolymer-assisted hydrothermal synthesis of flower-like MoS₂ microspheres and their supercapacitive properties, *Materials Letters*, 2014, 132, 291–294.
25. Juan Xu, Yuanzhu Dong, Microwave-incorporated hydrothermal synthesis of urchin-like Ni(OH)₂–Co(OH)₂ hollow microspheres and their supercapacitor applications, *Electrochimica Acta*, 2013, 114, 76– 82.
26. F. Barzegar, A. Bello, D. Y. Momodu, J. K. Dangbegnon, Asymmetric supercapacitor based on an α -MoO₃ cathode and porous activated carbon anode materials, *RSC Adv.*, 2015, 5, 37462.
27. Meijia Qiu, Peng Sun, WO₃ nanoflowers with excellent pseudo-capacitive performance and the capacitance contribution analysis, *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 7266.
28. Sourav Bag and C. Retna Raj, Layered inorganic–organic hybrid material based on reduced graphene oxide and α -Ni(OH)₂ for high performance supercapacitor electrodes, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 17848.
29. Satyajit Ratha and Chandra Sekhar Rout, Supercapacitor Electrodes Based on Layered Tungsten Disulfide- Reduced Graphene Oxide Hybrids Synthesized by a Facile Hydrothermal Method, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 11427–11433.

30. Umakant M. Patil, Min Sik Nam, Fabrication of ultra-high energy and power asymmetric supercapacitors based on hybrid 2D MoS₂/graphene oxide composite electrodes: a binder-free approach, *RSC Adv.*, 2016, 6, 43261–43271.
31. Li-Heng Kao, Yu-Chen Chang, Coupled synthesis and encapsulation in one-pot method for fabricating size-tunable hollow carbon spheres containing encapsulated Ag microparticles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2012, 410, 170–177.
32. 林智仁, 工業材料雜誌 181期 91年1月.
33. 汪建民, 材料科學叢書：材料分析 material analysis, 民89, 第九章.
34. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. Wiley, New York, 2001.
35. Lengyuan Niu, Zhangpeng Li, Simple Synthesis of Amorphous NiWO₄ Nanostructure and Its Application as a Novel Cathode Material for Asymmetric Supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 8044–8052.
36. 戴兆軒, 合成過渡金屬硫化物與碳材的複合材及其在電化學超級電容器的應用, 東海大學化學系碩士論文
37. Rutao Wang, abc Xingbin Yan, A hybrid supercapacitor based on flower-like Co(OH)₂ and urchin-like VN electrode materials, *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2, 12724–12732.
38. Xiaoming Sun, Yadong Li, Hollow carbonaceous capsules from glucose solution, *Journal of Colloid and Interface Science* 2005, 291, 7–12.
39. Salzmann, C. G.; Llewellyn, S. A.; Tobias, G.; Ward, M. A. H.; Huh, Y.; Green, M. L. H. The Role of Carboxylated Carbonaceous Fragments in the Functionalization and Spectroscopy of a Single-Walled Carbon-Nanotube Material, *Adv. Mater.* 2007, 19, 883-887.
40. Lianfu Jiang, Shengli Zhang, Sergei A. Kulinich, Optimizing Hybridization of 1T and 2H Phases in MoS₂ Monolayers to Improve Capacitances of Supercapacitors,

Materials Research Letters, 2015, 4, 177-183.

41. Chunxue Hao , Fusheng Wen, Controlled Incorporation of Ni(OH)₂ Nanoplates Into Flowerlike MoS₂ Nanosheets for Flexible All-Solid-State Supercapacitors, Adv. Funct. Mater. 2014, 24, 6700–6707.

42. Tshifhiwa M. Masikhwa, Farshad Barzegar, Asymmetric supercapacitor based on VS₂ nanosheets and activated carbon materials, RSC Adv., 2016, 6, 38990.

43. Xin Li , Bingqing Weia, Supercapacitors based on nanostructured carbon, Nano Energy 2013, 2, 159–173.

