

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期末報告

利用高分辨電子顯微鏡觀察奈米碳管/氧化鈦複合超電容之 顯微結構

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 101-2221-E-216-012-
執行期間：101年08月01日至102年07月31日
執行單位：中華大學機械工程學系

計畫主持人：林育立

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：馮采韻
博士班研究生-兼任助理人員：許政義

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

公開資訊：本計畫可公開查詢

中華民國 102年09月27日

中文摘要：本研究利用陰極沈積法，進行鈳氧化物/碳奈米管複合超電容電極的製備，並利用高分辨電子顯微鏡具高解析度之優勢來觀察鍍層之結構。由於陰極沈積法的製程步驟較為容易控制，同時也可藉由電位/電流的改變來控制鍍層的結構與性質。本研究添加碳奈米管於鍍浴之中是因為添加碳奈米管可以明顯的提升超電容電極的電容量。在本研究中添加 0.05wt% 的碳奈米管在鍍液中，沈積時間為 5、15 及 60 分鐘。從結構觀察可以發現，鈳氧化物鍍層是以奈米晶粒夾雜非晶結構為構成之主體，奈米晶粒大小約在 2nm 左右。在沉積時間較短的條件，奈米晶粒以 Ru 及 RuO₂ 為主；隨沉積時間的增長則發現奈米晶粒全部為 RuO₂。

中文關鍵詞：陰極沈積法、複合超電容電極、鈳氧化物/碳奈米管、鍍層結構

英文摘要：In this study, cathodic deposition was used to prepare the electrode of composite supercapacitor of hydrous ruthenium oxide mixed with carbon nanotube additive. High resolution microscopy was utilized to investigate the microstructure of coating due to its high resolution power. Cathodic deposition method was chosen because it is easy to manipulate. The coating characteristic can be easily controlled by changing the condition of coating processes. The purpose of adding carbon nanotube into deposition is to enhance the capacity of supercapacitor. In this study, 0.05wt% was added in deposition process. The time of deposition was set to be 5、15 and 60 minutes, respectively. From results, crystalline structure cathodic deposition, electrode of composite supercapacitor, hydrous ruthenium oxide/carbon nanotube, microstructure of coating

英文關鍵詞：Carbon Nanotube, charge-discharge cycles, Heat treatment, Supercapacitor, Hydrous Ruthenium Oxide, Microstructure

利用高分辨電子顯微鏡觀察奈米碳管/氧化鈦複合超電容之顯微結構

計畫類別：個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC101-2221-E-216-012-

執行期間：101年08月01日至102年07月31日

執行機構及系所：中華大學機械工程學系

計畫主持人：林育立

共同主持人：

計畫參與人員：許政義、馮采韻

本計畫除繳交成果報告外，另含下列出國報告，共 1 份：

移地研究心得報告

出席國際學術會議心得報告

國際合作研究計畫國外研究報告

處理方式：除列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權，一年二年後可公開查詢

中 華 民 國 102 年 10 月 31 日

目錄

中文摘要	III
英文摘要	III
前言	1
研究目的	1
文獻探討	2
實驗步驟	10
實驗結果與討論	12
參考文獻	16
計畫成果自評	22

中文摘要:

本研究利用陰極沈積法，進行鈳氧化物/碳奈米管複合超電容電極的製備，並利用高分辨電子顯微鏡具高解析度之優勢來觀察鍍層之結構。由於陰極沈積法的製程步驟較為容易控制，同時也可藉由電位/電流的改變來控制鍍層的結構與性質。本研究添加碳奈米管於鍍浴之中是因為添加碳奈米管可以明顯的提升超電容電極的電容量。在本研究中添加 0.05wt% 的碳奈米管在鍍液中，沈積時間為 5、15 及 60 分鐘。從結構觀察可以發現，鈳氧化物鍍層是以奈米晶粒夾雜非晶結構為構成之主體，奈米晶粒大小約在 2nm 左右。在沉積時間較短的條件，奈米晶粒以 Ru 及 RuO₂ 為主；隨沉積時間的增長則發現奈米晶粒全部為 RuO₂。

關鍵詞: 陰極沈積法、複合超電容電極、鈳氧化物/碳奈米管、鍍層結構

英文摘要:

In this study, cathodic deposition was used to prepare the electrode of composite supercapacitor of hydrous ruthenium oxide mixed with carbon nanotube additive. High resolution microscopy was utilized to investigate the microstructure of coating due to its high resolution power. Cathodic deposition method was chosen because it is easy to manipulate. The coating characteristic can be easily controlled by changing the condition of coating processes. The purpose of adding carbon nanotube into deposition is to enhance the capacity of supercapacitor. In this study, 0.05wt% was added in deposition process. The time of deposition was set to be 5、15 and 60 minutes, respectively. From results, crystalline structure combined with amorphous structure was coexisted. The grain size of these crystalline particles was measured about 2nm. Crystalline Ru and RuO₂ can be found in specimens with short deposition period. However, Crystalline RuO₂ can be found in specimens with long deposition period.

Key words: cathodic deposition, electrode of composite supercapacitor, hydrous ruthenium oxide/carbon nanotube, microstructure of coating

1.前言

隨著製造技術的進步，人類使用材料的從傳統的單相材料、合成材料進而至複合材料。然而自 1990 年代後，由於半導體快速的發展使得晶片體積越做越小、容量越來越大、功能越來越強，想要更進一步做到更精密功能更強大之半導體，則是越來越困難。不過由於科技的突飛猛進，尤其是奈米科技的突破性發展，使得除半導體業界競相開發奈米級的設計技術外，其他應用於化學、生化及製藥、電子零件、能源科技、商業印刷等奈米科技的產品也如雨後春筍般蓬勃發展，儘管從研發到商品上市仍有相當長的時間，而且有許多困難仍需克服，但因商機無限，仍吸引許多廠商競相投入。

在眾多發展之奈米科技中，又以奈米材料的研發為奈米科技發展中最重要的一環；奈米材料如以結構區分，可分為以顆粒體結構為主體之 0 維奈米材料、以線狀或管狀為主體之 1 維奈米材料、以面狀為主體之 2 維奈米材料及三維奈米材料及以前述幾項材料合成之奈米複合材料。而在眾多奈米材料中，又以碳元素所形成之奈米材料最受矚目，所能應用的範圍也最廣；尤其是自從 1991 年 NEC 基礎研究所的 Iijima 教授發表一篇有關碳奈米管（Carbon Nanotube）的文章後，碳奈米管這個名詞正式與世人見面。碳奈米管的外形為一具有奈米直徑與高深寬比的奈米管，管徑可由數 nm 到數十 nm，長度可由數微米至數十微米之間，管壁是由碳原子以 SP^2 鍵結的石墨片捲繞而成的無接縫中空管狀物，由於碳奈米管的尺寸可以小至數十甚至數奈米，加上碳奈米管還具備許多展新的性質，如高密度、高韌性、高表面積、高熱傳導性與高導電性等優異的條件，因此而衍生出廣泛的應用價值，如強化複合材料的添加劑、場發射顯示器、氫氣儲存、奈米探針、奈米導線、電晶體、奈米夾具等，近幾年非常熱門的生醫科技方面，也有一些如化學感測器、生物感測器、生物植入體等方面的應用。另外在能源科技方面如電池材料等應用也是未來十分看好之應用領域之一【1-8】。本計畫所要發展之超電容電池即是啟發於現正蓬勃發展之奈米技術，搭配未來潛力十足之能源科技應用，利用以碳奈米管所具備高表面積等特性為主體，搭配現有之鍍膜技術製備超電容電池。

2.研究目的

本計畫之動機即啟發於現今熱門的能源科技與奈米技術，搭配現有之鍍膜技術來製造超電容電池。計畫將以碳奈米管做為超高容量電容器之底材，藉由碳奈米管之優異特性，搭配計畫主持人現有利用陰極沈積法製作超電容電極之製作，製造出具競爭

優勢之超電容器之電極材料，而由以往之結果顯示出超電容器之電極材料之結構屬奈米結構之鍍層，而鈦之氧化物種類繁多，因此有必要作完整性的探討，因此本計畫的目的除製造出具競爭優勢之超電容器之電極材料外，也將重點放在超電容器之電極材料之結構觀察。

3 文獻探討

超高容量電容器的商業開發，早在1960年初便由美國 SOHIO (Standard Oil Co. of Ohio) 首先展開，發展出碳材/金屬的複合材料。其後日本兩家公司-松下電氣與 NEC 將該計技術引進，經過一段期間才商業化，並建立各自之材料系統。他們的產品目前主要用於 IC 電路中，作為耗電流在微安培 (μA) 水平之記憶體的備用電源。事實上功率平佈元件其應用市場分佈極廣，可使用於電子、通訊、航太、軍事、自動控制、電力供應及電動車輛等產業。然而針對不同之應用項目，超高容量電容器有其技術瓶頸必須突破，如超高容量電容器之電容 (法拉數, F) 如何有效提升、內電阻之降低，以及材料成本的再降低，都是其有待突破的地方，如表一所示。

表一、超高容量電容器之市場及技術分析

產 品	應 用 市 場	技 術 瓶 頸
低電壓 ($< 11\text{V}$)	<ul style="list-style-type: none"> ● 記憶體備用電源 ● 電腦周邊附件電源(如電腦風扇) ● 無線電通訊,攜帶式電動工具/檢測儀器 Pulse Power 電源 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 內電阻 (ESR) 須降低 ◆ 單位工作電壓須提升 ◆ 超高電容器的串聯須有良好的可靠度 ◆ 電路的體積須小，成本須低
高電壓 ($> 11\text{V}$)	<ul style="list-style-type: none"> ● 辦公室,工廠,醫院&住家之不斷電系統 (UPS) ● 含有啟動裝置之自動設備 ● 多種電動車輛 ● 交通信號,機場照明 ● 太陽能供電設施 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 電容量/電壓須提升 ◆ 內電阻 (ESR) 須降低 ◆ 材料成本須降低 ◆ 超高電容器串聯的數目須減少 ◆ 電源電路與傳動裝置間的連接須有 Real-Time 反應

(資料來源：工研院材料所)

目前市面上的超高容量電容器，其價格也是其發展的瓶頸之一。一般而言超高容量電容器的價格取決於電容 (法拉數, F) 及內電阻 (ESR)，其法拉數越高，內電阻

越低，售價則越昂貴。由於受限於材料本身性質（如一般常用之鈦金屬底材成本高）及製作技術瓶頸，大儲能（>0.1wh）的產品，目前尚無法量產化，因此每個元件單一價格昂貴。因此利用別種材料若及早開發超高容量電容器，並降低元件價格如嘗試製作碳奈米材料為底材之超高容量電容器，將可以獲得很大的市場競爭力。

在文獻中可找到的論文大都以如何提高電容量為主要研究對象，因此大部份之文獻皆稱此種元件為”超電容”。超電容，或稱為電化學電容器（Ultracapacitor、Supercapacitor、Electrochemical Capacitor），是一種性能介於二次電池與傳統電容之間的電能儲存器。超電容與二次電池相比，具有更高的功率密度與更長的的充放電循環使用壽命，與傳統電容相比則具有更大的能量密度，此外還具有免維護，高可靠性的優點。且具有高瞬時功率，又不會佔據許多體積與空間。超電容除了具有高功率密度特性外，由於其特有之電極材料表面特性，使其能量密度為傳統電容之數千至數萬倍，且具有長循環壽命。超電容是一種兼備電容與電池特性的新型元件，引起人們廣泛的注意並且大量的使用。

雖然電化學電容器的能量密度沒有電池般的強大，卻有著高功率密度。與電池混合可以當作電源供應，對於開拓能源應用市場有著極大的潛力。混合電力系統的有點在於利用高能量密度的電池維持長時間的使用電力，高功率密度的電化學電容器提供穩壓和所需脈波，可充電系統之穩壓功能只有在電路中需要脈衝電流時才會用到。如此一來，電池系統提供電路電流，電流會對電容元件，最後再由功率元件提供負載所需脈衝電流。混合電力系統可以設計永久使用功率元件搭配組合式之電池組使用，如此可以降低整體之成本，亦可以延長電池組的使用壽命【9-12】。

1887年，德國物理學家 Helmholtz 和 Perrin 提出了電雙層（Double-Layer）型式的”平板電容”模型。Helmholtz 在進行固/液界面現象研究時發現，將金屬板或其他導體插入電解質溶液時，由於庫倫靜電力、凡得瓦力或原子間作用力（共價力）的作用，使金屬表面出現穩定的雙層電荷，即為電雙層。這種結構，具有緊密結構，近似於平板電容器。由於此種模型簡單，故只適用於電解質濃度較大時的情形。事實上，電雙層電容器的結構並不像 Helmholtz 所認為的那樣緊密。1913年，Gouy 與 Chapman 提出了”分散電雙層”模型。該模型考慮了熱傳遞對於粒子的影響，按未能場中粒子的分散規律分佈在鄰近於界面的液層中，即形成的電荷”分散層”。1924年，Stern 綜合了上述兩種模型中合理的部分，建立了 Gouy-Chapman-Stern 模型（簡稱 GCS 模型）。雖然電雙層電容器原理早在 1887 年就已提出，但是其研究則在 20 世紀 60 年代才有大幅度的發展。1954 年美國通用電器公司成功製造出低電壓大容量的電雙層電容器。1965 年北美

羅克威爾公司研製出固體電雙層電容器。20 世紀 60 年代末到 70 年代初，美國在液體電雙層電容器的研究方面有了大量成果，成功製造出工作電壓 8V、電容量 0.2F 的計算機用電雙層電容器【4】。

電化學電容器最早產品化的產品是 1978 年，為松下電器（Panasonic）的村中孝義等人製造出名為 Gold Capacitor，1.6V、10F 的電容器【13】。以及 1980 年 NEC 生產之 0.5F Supercap 成功進入電子資料儲存系統之備用元件電源市場【14】。20 世紀 80 年代初期，松下電器公司又推出的 5.5V、0.1~0.3F 的產品【13】。

自 1990 年以來，電雙層電容器的研究與發展以相當猛烈的進度進行。美國與日本的許多公司都推出工作電壓為幾伏至數十伏、電容量為幾法拉至幾千法拉的電雙層電容器，如圖一及圖二所示。此後，為了進一步提高電容量，則更進一步研發出” 法拉第電容器”，或稱-擬電容（Pseudo-capacitor），因為此種電容器是利用氧化還原活性物質分佈在高比表面積基材上，進而使氧化還原物質的法拉第準電容最大化，而底下的基材表面亦可以提供電雙層電容量。



圖一 超電容實體元件 I



圖二 超電容實體元件 II

擬電容的材料以 RuO_2 為例，和碳系基材相比，雖然有高成本的缺點，但也有許多強勁的優勢。而利用 RuO_2 所製出的電容量是碳基材的 10 倍以上，這是因為由鈦離子（ Ru^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Ru^{4+} ）與 H^+ 離子之間的表面反應產生的法拉第電流所引起。Zheng 等人採用非晶 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 電極，其電容量可達到 720 F/g【15-16】。因此， RuO_2 成為很有吸引力的電化學電容器電極材料。Miller 等人在碳凝膠上沈積奈米尺寸的鈦顆粒，當表面沈積 35% 的鈦時，電容量達到 206 F/g【17-18】。Lin 等人也做出碳凝膠與鈦的複合電極，當表面鈦的質量比例為 13.3% 時，電容量為 197 F/g【19】。

超電容產品，雖然較晚出現，但是和其他儲能裝置相比有許多優點，如表二所示。說明電化學電容器、一般電容器與電池的比較。超電容器雖然具有良好前景，可運用的範疇也相當廣泛，小至個人電器用品，大至公共設施。但是，由於還有許多技術瓶

頸尚待克服、解決，故電化學電容器並沒有真正的普及化、量產化。

表二 電化學電容器與一般電容器、電池比較

	一般電容器	電化學電容器	電池	單位
放電時間	$10^{-6} \sim 10^{-3}$	1~60	1080~10800	Second
充電時間	$10^{-6} \sim 10^{-3}$	1~60	3600~18000	Second
能量密度	<0.1	1~10	20~100	Wh/kg
功率密度	>1000	1000~2000	50~200	W/kg
放電效率	≈ 100	90~95	70~85	%
循環壽命	∞	>500000	500~2000	Times

(資料來源：工研院材料所)

超電容最初使用於儲存器的後備電源，以及與電池作連結的功用。自 20 世紀 90 年代以來，個人電腦，通信設備以及各種電力產品日益廣泛的使用更為超電容提供一個巨大的市場【20-21】。

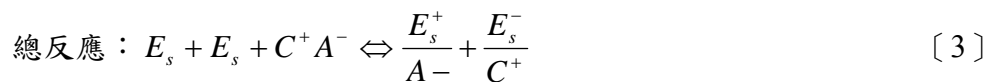
電子產品的高功能化，以及無線通訊日益發達，不但使 IC 製造往高階技術發展，而 IC 構裝也必須不斷的滿足 IC 發展的需求。訊號傳輸的高速高頻化，傳輸距離的縮短，相對的，被動元件與主動元件需求也大幅增加。根據 Motorola 的報告，使用埋入式被動元件技術，可以大幅減少 40% 的電路板面積，縮短組件間的佈線長度，同時也減少組裝元件的數量，相對的提高設備空間使用度，提升設備性能品質，最重要的是可以降低成本【22】。提高元件效能、減少被動元件數量、降低基板面積、將被動元件整合於基板上，成為現今被動元件一大課題。也就是將傳統獨立被動元件逐漸變成埋入式被動元件 (Embedded Passives)，把電容、電阻、電感放置於基板的內層板中，以取代傳統獨立式被動元件 (Discrete Passives) 藉此縮小基板面積。對整個構裝而言，走向系統整合式構裝，大量使用元件內埋化技術的系統整合縮裝將是必然的過程【23】。而超電容的特性正可以符合內埋式技術的應用，與傳統式電容器相比，其體積小、功率大、減少電容數目，對於內埋式構裝技術將是一大助力【24-32】。

環保亦是現代人所追求的目標，而電動式交通工具的研發，更是可以減少汽機車所排放的廢氣，增加空氣的清新。因此，除了應用於一般電子產品的後備電源外，數千法拉級的超電容亦可作為電動車的短時驅動電源。可提供電動車啟動、加速與上坡

時的尖峰馬力，消除電池過度放電的缺陷，增加電池壽命。此外，超電容在航太領域、潛艇等軍事領域中的應用範圍也相當廣泛【33-34】。

至於超電容的種類可依其工作原理分為：一、電雙層，二、擬電容，擬電容的能量密度約為電雙層種類的 5~10 倍。

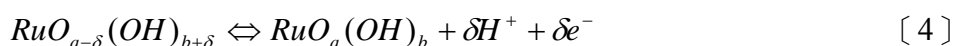
電雙層超電容是利用電極與電解液之間的庫倫靜電力造成電荷分離現象進而達到儲存電能，此現象可以下列方程式〔1~3〕表示之：



其中， E_s 為電極材料， C^+ 為陽離子， A^- 為陰離子。但此種形式，只可以產生庫倫靜電力，無法生成法拉第電流。當中"碳-超電容"為電雙層型超電容的代表，一般是用活性碳（Active Carbon）、玻璃碳（Glass Carbon）或活性碳纖維布為主【35-40】。

擬電容，不僅具備有電雙層效應，更因表面反應產生的電荷轉移所形成的法拉第電流，因此有比電雙層超電容大 5~10 倍的電容量。一般擬電容常使用的材料可分兩大類：一、金屬氧化物： RuO_2 、 IrO_3 、 Co_3O_4 、 MoO_3 、 WO_3 【41】；二、導電高分子薄膜，如 Polyaniline、Poly-pyrrole 和 Polythiopyene 等【42-46】。在這兩種類型裡，金屬氧化物裡的 RuO_2 為擬電容材料的典型範例。

製備的含水鈳化物 $RuO_2 \cdot xH_2O$ ， H^+ 離子容易在其體相中傳輸，而含水鈳化物中的 Ru^{4+} 也能起作用，從而大大提升電容量。另外，再加上 Ru 本身有多組氧化態，可自身進行氧化還原的反應（Redox），再加上電吸附/脫附（Electro sorption / Desorption）的可逆反應，此事實說明了，水和無定型 RuO_2 是很好的活性物質型態，其電荷的儲存遠大於傳統的電容器與電雙層電容器。下列化學式可以用來說明 RuO_2 的氧化還原機構【41】：



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

電雙層電容器比法拉第電容器低了一個等級。活性碳電極顆粒之間的接觸情形

差，碳緩慢氧化等原因而導致電容器內的等效串聯電阻值很高，因此需要開發低電阻率、高比表面積的新型電極材料。最好的材料為氧化還原活性物質分佈在高比表面積基材上，氧化還原物質可以最大化，剩下的基材底表面積可以作為電雙層，使電容器同時具有電雙層和可以氧化原過程產生的法拉第電容，進而提高電容器的能量密度【4】。

由於鈦氧化物具有顯著的擬電容性質，低電阻、高比表面積之特性。故本實驗將以其為研究對象，針對製備方法對其電容特性之影響，做一詳盡探討。文獻中常見的金屬氧化物電極製備方法有下列幾種：熱分解法（Thermal Decomposition）、溶膠-凝膠法（Sol-Gel Process）、循環伏安沈積法（Cyclic Voltammetric Deposition）、陽極氧化法（Anodizing）、陰極沈積法（Cathodic Deposition）、化學氣相沈積（Chemical Vapor Deposition）、濺鍍法（Sputtering）和蒸鍍法（Vaporization Deposition）等方式。表三為各項備製方式優缺點之綜合比較。

表三、金屬化合物電極製備方法的優缺點比較

	成本	備製速度	操作性	成品穩定度
陰極沈積	○	○	○	○
熱分解	△	○	○	×
陽極氧化	×	○	○	○
循環伏安	△	×	△	○
溶膠-凝膠	○	×	×	○
化學氣相沈積	×	○	×	○
濺鍍法	△	△	△	×
蒸鍍法	△	△	○	△

○：優、△：良、×：差

不同的方法可以得到不同性質的氧化物電極；以下就各種方法分別加以描述：

熱分解法：利用加熱高溫的方式將先驅物分解以製備複合材料。影響熱分解法製備的氧化物電極之因素很多，其中以熱分解溫度，氧化物的種類與組成，氧化物披覆量，基材與熱分解時的氧氣分壓以及披覆溶液的溶劑種類的影響最大。使用熱分解法製備的氧化物通常為無水且擁有結晶結構的氧化物，由於結晶的原因而使氧化物結構

過於細密，孔洞小，電子轉移作用只能在電極表面，無法有效的運用鍍層內部，故所能提供的電容量比不定型的氧化物少許多。Jeong 與 Manthiram 利用 $K_2Cr_2O_7$ 混合 $RuCl_3 \cdot xH_2O$ 在不同的酸鹼度下 (pH:6.5~12) 與成分比例的不同，將其沈積析出的顆粒運用熱分解法燒結出薄膜。在成分比例為鉀：1%，鈦：73%，鉻：27%、pH 為 6.5、烘烤溫度為 $150^\circ C$ 時有其最佳電容量 840 F/g。在成分比例為鉀：45%，鈦：91%，鉻：9%、pH 為 12、烘烤溫度為 $150^\circ C$ 時有其最低電容量 393F/g。由此可知，添加其他金屬物質作為混合型超電容材料也是一種可行的方法。且相較之下，其成本價格也會下降，對於製作出元件的條件又是一項佳音【47】。國內與各國都亦有其研究文獻【48-50】。

溶膠-凝膠法：水溶性鹽或油溶性醇鹽等前驅物質，溶於水或有機溶劑中形成均質溶液，溶質發生水解反應生成奈米級的粒子並形成溶膠，溶膠經蒸發乾燥轉變為凝膠。一般溶膠-凝膠法的優點是可以控制材料的結構，組成和均勻性等特性，可以製備出許多高純度和高均勻度的材料，並易於加工成形。反之，它的製程較其他方式瑣碎複雜且反應物種類眾多不易控制。以溶膠-凝膠法置備含水鈦氧化物的製備方法如下：使用 $RuCl_3$ 水溶液與 $NaOH$ 溶液混和，並調整 pH 為 7，會有 $Ru(OH)_3$ 沈澱物形成，再將沈澱物清洗、過濾後於高溫下鍛燒，使沈澱物轉變成含水形式的鈦氧化物粉末，其中發覺鍛燒溫度是決定最終結晶性與比電容的一重要因素，當操作溫度剛好低於結晶溫度時，可獲得最大比電容。Zheng 等人運用此法配製出含水鈦化物型 RuO_2 電極材料，加入黏結劑配製電極所得電極活性物質的電容量為 720 F/g (單電極)。此種方式備製的含水鈦化物 $RuO_2 \cdot xH_2O$ ， H^+ 很容易在內部作傳輸，且內部的 Ru^{4+} 也能起反應，進而大大提高比電容量。採用此法製出的電容器循環壽命和充放電性能也相當不錯，說明了含水鈦化物對於電容器是一種不錯的物質型態【16, 17, 51-54】。

循環伏安法：於一個電位範圍之內進行反覆掃瞄，一層一層的將鍍層鍍上。利用此法所製備的氧化物為含水的氧化物，且為非結晶相的結構。而相較於上述兩種方法，循環伏安法不但降低了許多的不必要的人為誤差，更可以依照提供的電鍍條件而控制鍍層厚度。胡啟章與其研究團隊，則致力於利用循環伏安法來配置電化學電容器，探討許多利用循環伏安法而製作的氧化物，其成長動作、電鍍環境、過程、分析、及性能探討。其中包含有：1. 配置含水鈦化物之電化學電容器。可得沈積物 $RuO_2 \cdot xH_2O$ 並得知 $RuO_2 \cdot xH_2O$ 擁有非結晶態結構與多孔性的表面；在適當的熱處理下， $RuO_2 \cdot xH_2O$ 會有接近理想電容的表現；在適當的酸鹼度中，可以快速的製作 $RuO_2 \cdot xH_2O$ 鍍層【54】。2. 製備鈦金屬電極。其電容量略遜於擁有良好氧化還原特性的含水鈦化

物 $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ；會隨著電位不同而，所做出的電極將會有所差異【55】。3. 製備錳-鎳氧化物對電化學電容器。在含有少量鎳成分最高可達 160 F/g，但是受限於錳的成長速率遠大於鎳，故無法得知當鎳的比例更高時的情況【56】。其它也可找到利用循環伏安法來從事超電容的研究與開發的例子【57-60】。

陽極氧化法：以金屬作為陽極材料，含浸於電解質中，利用陽極氧化處理，使金屬表面形成氧化物。另外，亦可先在基材上先利用電鍍法沈積金屬鍍層，再以陽極氧化法處理，使其轉變成氧化物，此種氧化物的特性與陰極沈積法，循環伏安法或溶膠-凝膠法製備的氧化物特性十分接近，也是一種含水的氧化物。張仍奎與蔡文達，則是在 25°C、0.25M 醋酸錳溶液之中，將含水之氧化錳直接沈積於碳基板上，而製成超高電容材料。然而，陽極化電位的高低卻會對氧化物的材料特性與電化學行為產生重要的影響。其電極在電壓達 0.8V 以上時，氧化物孔隙度會明顯降低，而在電極表面可以觀察到許多凸起之顆粒。陽極化電位為 0.5V 時可得到三價錳與四價錳的混合氧化物；而在較高電位時則可以主要以四價錳的氧化物為主【61】。

陰極沈積法：將基材作去脂、酸洗、蝕刻等前處理，使基材表面粗糙度增加，以提高機械性附著力。配合之前已調配的鍍液，將被鍍物（基材）置於陰極，陽極放置一個對應電極，一般是用白金片做為代表。此種方式的優點是可以快速的將其鍍層完成，且利用此法所製備的氧化物通常是含水的氧化物且為非結晶的結構【62-63】，利用陰極沉積法制備超電容電極其設備簡單製程快速，而更重要的是其所測量的電容量已可達 428F/g。

綜合上述的幾種方法中可知，含水鈦氧化物的電容量會比非含水鈦氧化物所得的電容量來的高，所以選擇時，先以可以生成多少電容量的大小來抉擇。再以方便性為第二抉擇。循環伏安法雖可以做出電容量高的電容器，但是製作時間過長，且所需設備，儀器複雜。溶膠-凝膠法正如上面所說的製程較複雜且不易控制，且要將溫度控制在材料之結晶溫度，這並不是一般可以輕易做到的。而陽極氧化法，則必須先購買一塊純金屬，因此所需的經費就相對昂貴，故也不採用。而熱分解法，更是第一選項就不符合我們所需的要求。另外從文獻結果也可得知超電容元件之電容量與其表面積成等比例的關係，因此如何選擇製程方式是本計畫的第一考驗；綜合所有文獻結果加上計畫主持人多年在鍍膜技術上之經驗，我們選擇陰極沈積法作為本次計畫研發的方式，採用此方法在實驗上花費較便宜，再者未來進入工廠量產時，製程也不會太過複雜，製程參數也較好控制。

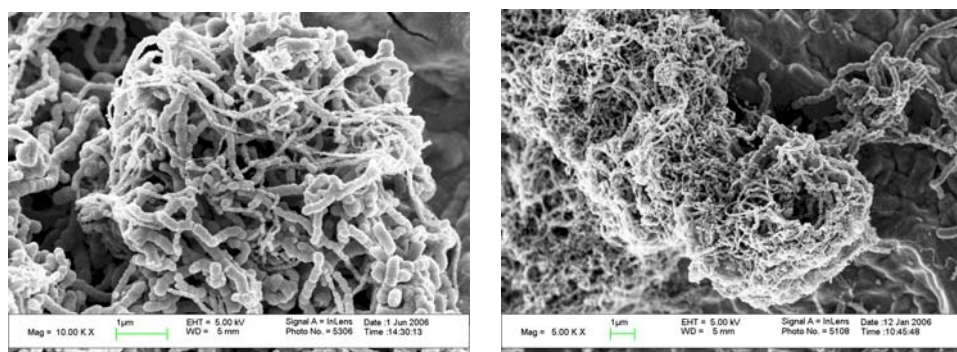
4. 實驗步驟

(一) 基材前處理：

- A. 鈦金屬置於體積百分濃度 50% 的鹽酸中，且加溫至攝氏 90 度，放置時間為 5-10 分鐘進行腐蝕。這一階段的腐蝕是為了能夠在鈦金屬表面產生很多緻密的孔洞，此步驟可加強披覆物能在基材表面有更強的機械性附著力，而不會輕易脫落。此部份應注意腐蝕時間的控制，藉此達到最佳的成效。
- B. 腐蝕程序完成的鈦金屬，浸泡於去離子水與酒精比例 1：1 的液體中，此步驟是為了將鈦金屬與空氣隔絕，以免造成鈦金屬表面的氧化，而影響基材表面。

(二) 碳奈米管分散於鈦化物電鍍液之製程：

添加碳奈米管後鈦化物鍍層雖可以沈積於碳奈米管上但碳奈米管有團聚的現象(如圖三所示)。因此若要將碳奈米層發揮更大效應的話，則必須將碳奈米管均勻地散佈於電鍍液當中。從文獻中可以發現，最有效率的方式莫過於添加界面活性劑與超音波震盪兩種。



圖三 添加碳奈米管後沈積鈦氧化物之結構圖

A. 添加界面活性劑：

可以選擇陽離子型界面活性劑與非離子型界面活性劑兩種。因為碳奈米管的表面有著些微的 OH^- 基，在陽離子界面活性劑的作用下，碳奈米管的表面將會附著一層帶有正電荷的界面活性劑；在碳奈米管之間，則是會有一股同性相斥的凡得瓦力，進而使得碳奈米管將會均勻的分散在鍍液中。

而非離子型界面活性劑，也是有如陽離子型界面活性劑一般會將碳奈米管均勻的分散。但是，非離子型界面活性劑終究無法提供陽離子而與碳奈米管表面 OH^- 基緊密接合，但是也是可以會讓碳奈米管不會凝結一起。即便如此，非離子型界面活性劑依舊會在碳奈米管表面形成一層濕潤的薄膜，這層薄膜，卻對鈦化物的沈積卻有著正面的導向，繼而使鈦化物較為容易沈積於碳奈米管上方。

B. 超音波分散：

另外分散碳奈米管所需類型之超音波儀器，有別於一般超音波洗淨器，那是一種直接且高功率的超音波儀器，如圖四所示（此儀器已於本計畫購買）。

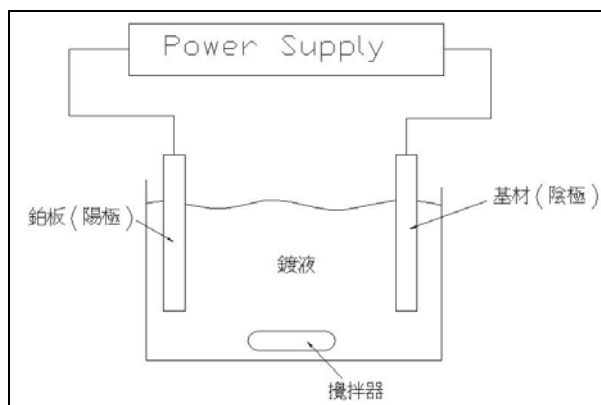


圖四 超音波震盪器

(三) 鈣化物混合碳奈米管之複合電鍍製程：

A. 基材烘乾，用精密電子微量天平測電鍍前基材的重量，單位 mg（至小數點第 3 位）。

B. 利用陰極沈積法（電源供應器陰極接於基材，陽極接白金板，此種方法可快速的電鍍），將含水鈣化物與碳奈米管的混合物鍍於基材上，鍍浴的成分依每次的配方而不同，此時每平方公分的電流量為 10~20 毫安培，其裝置如圖五所示。



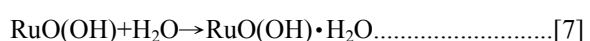
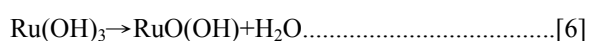
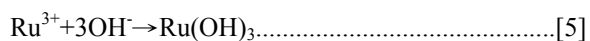
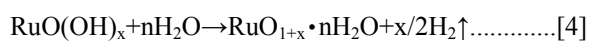
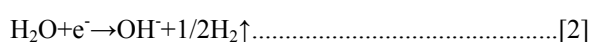
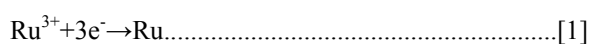
圖五 電鍍系統示意圖

(四) 超電容之鍍層結構觀察：

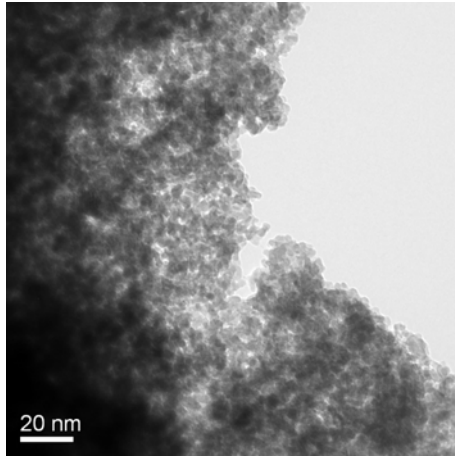
因本次鍍層結構是奈米級因此需高解析穿透式電子顯鏡。穿透式電子顯鏡可借用貴儀中心。

5. 實驗結果與討論

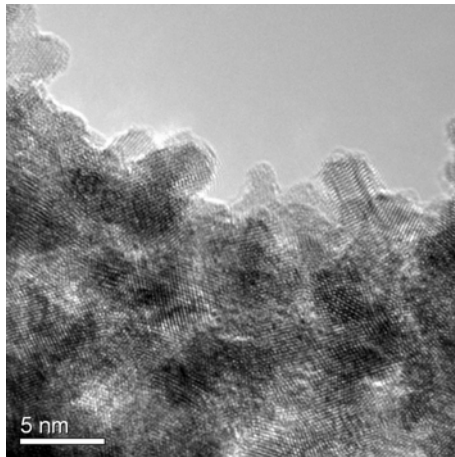
圖六至圖八依序分別為添加 0.05wt% 碳奈米管，沈積時間分別為 5、15 及 60 分鐘試片經由 TEM 觀察之結果。從結構觀察可以發現，鈦氧化物鍍層是以奈米晶粒夾雜非晶結構為構成之主體，奈米晶粒大小約在 2nm 左右。在沉積時間較短的條件，奈米晶粒以 Ru 及 RuO₂ 為主；隨沉積時間的增長則發現奈米晶粒全部為 RuO₂。原因可能為本次實驗是利用定電流方式進行。在定電流的條件下，反應電位會隨時間而有所變化，而在每一個反應電位會生成出不同的鍍層物質。而本研究所使用之材料-鈦 (Ru)，在元素週期表中，是有著最多價數種類的原子。其價數可從 0 到 8⁺。由於在製程中鈦元素會不停的發生自身氧化還原反應，所生的 e⁻ 電子相對的也會產生。然而純 Ru 無法生成多組氧化還原對，因為其本身是一種相當穩定的金屬物質。所以本實驗所得到的鍍層結構主要是以 RuO₂ 為主的相關產物，如 RuO_{1+x}·nH₂O。而這兩種物質的生成可以如 [1]~[7] 化學方程式【64】：



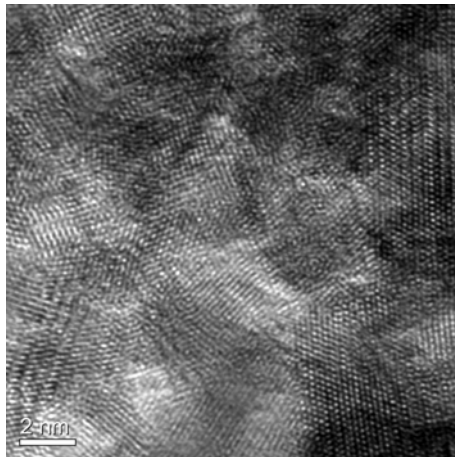
在方程式[1]中，可以簡單的說明純 Ru 物質如何生成。而 RuO₂ 相關產物，RuO_{1+x}·nH₂O 則是有兩種不同管道合成。其一，是從方程式[1]變化而來，也就是指從純 Ru 開始發展；方程式[1]所生成的純 Ru 因取得了方程式[2]中從鍍浴中的水的 OH⁻ 部分，因此在方程式[3]中可生成 RuO(OH)_x 與(x+1)個電子。最後，RuO(OH)_x 再與鍍浴中的水分子 H₂O 化合，生成 RuO_{1+x}·nH₂O 與氫氣。其二，是從 Ru 離子態所合成，如方程式[5]所示。本研究所使用的原料溶解於鍍液後，會生成 Ru³⁺ 並且可以和水中的 OH⁻ 生成 Ru(OH)₃。而 Ru(OH)₃ 則可以解離成 RuO(OH) 與 H₂O，如方程式[6] 所示。RuO(OH) 與 H₂O 再反應就可以得到 RuO(OH)·H₂O，如方程式[7]所示。這種 RuO₂ 的相關產物是一種水合無定型的物質，是一種相當不穩定的水合鈦化合物。也就是這種不穩定的特性，才能擷取到大量的電子，產成電容效應。



(a)

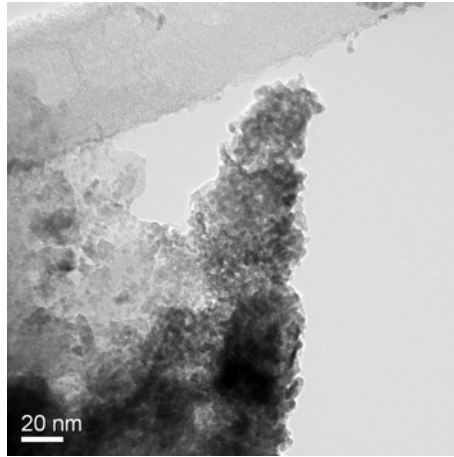


(b)

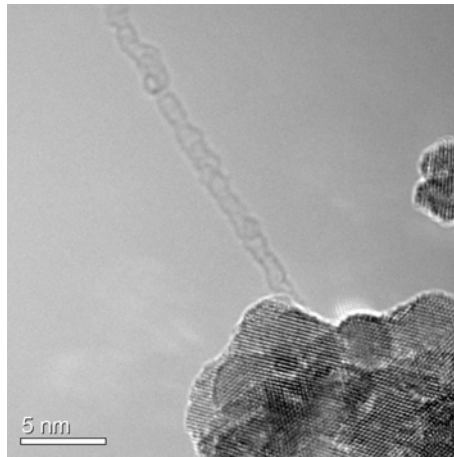


(c)

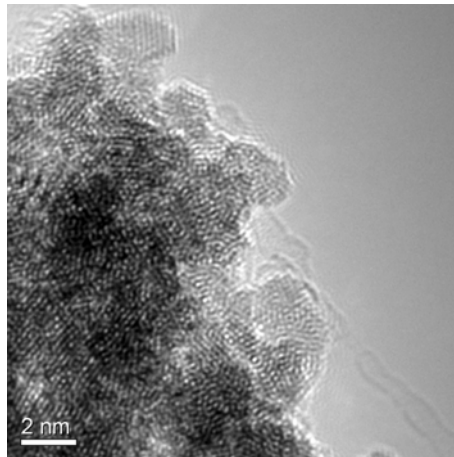
圖六 添加 0.05wt% 碳奈米管，沈積時間 5 分鐘後之鍍層結構圖，(a) 低倍之影像，(b) 及 (c) 為較高倍之影像顯示晶粒大小約為 2 nm。



(a)

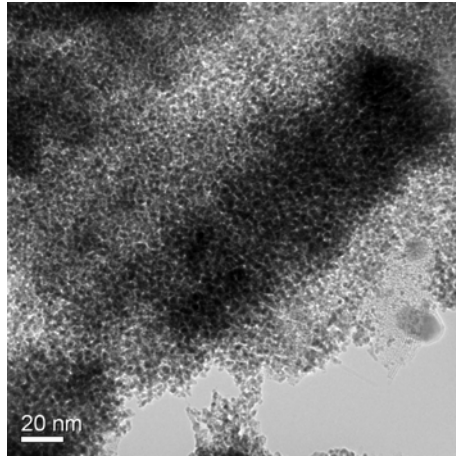


(b)

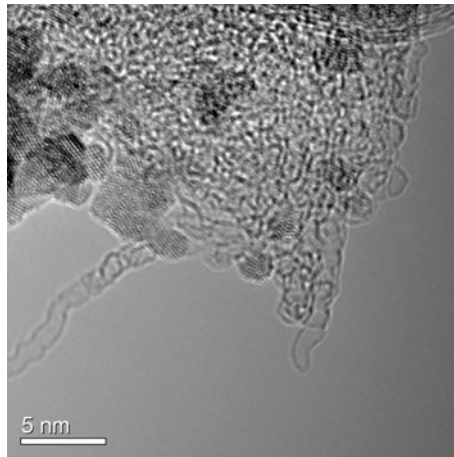


(c)

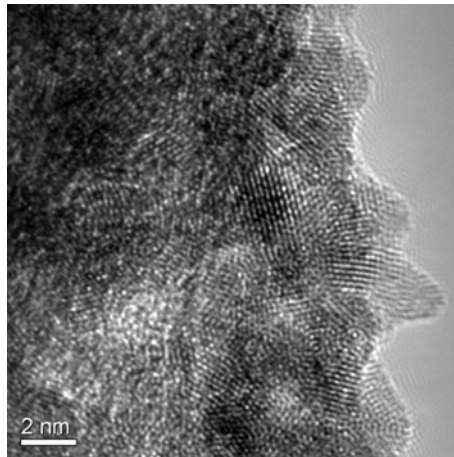
圖七 添加 0.05wt%碳奈米管，沈積時間 15 分鐘後之鍍層結構圖，(a)低倍之影像，(b)及(c)為較高倍之影像顯示晶粒大小約為 2nm。



(a)



(b)



(c)

圖八 添加 0.05wt% 碳奈米管，沈積時間 60 分鐘後之鍍層結構圖。(a) 為較低倍率下之結構觀察，(b) 及 (c) 為較高倍之影像顯示晶粒大小約為 2nm。

6. 參考文獻

1. **Helical Microtubules of Graphite Carbon**, Iijima. S., *Nature*, Vol. 345, pp. 56, 1991.
2. **Carbon Nanotubes**, Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Eklund, P., and Saito, R., *Physics World*, Vol. 11, pp. 33, 1998.
3. **Electrochemical performance of amorphous carbon nanotube as anode materials for lithium ion battery**, Liu, Y. , Li, T. and Zhao, X., *J. of Nanoscience and Nanotechnology*, v 10, n 6, p 3873-3877, June 2010.
4. **Silicon nanowire reinforced by single-walled carbon nanotube and its applications to anti-pulverization electrode in lithium ion battery**, Zang, J.-L and Zhao, Y.P, *Composites Part B: Engineering*, v 43, n 1, p 76-82, January 2012
5. **Fabrication and electrochemical properties of carbon nanitube film electrodes**, Jae Hong Kim, Kyung-Wan Nam, Sang Bok Ma, and Kwang Bum Kim, *Carbon*, v44 , p1963-1968, 2006.
6. **Vertically aligned carbon nanotube electrodes for lithium-ion batteries**, Qu, L., Taylor, B. and et.al, *Journal of Power Sources*, v 196, n 3, p 1455-1460, February 1, 2011.
7. **Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review**, Liu, X.-M, Huang Z.D. and et.al, *Composites Science and Technology*, 2011.
8. **A bio-inspired two-layer multiple-walled carbon nanotube-polymer composite sensor array and a bio-inspired fast-adaptive readout circuit for a portable electronic nose**, Wang, L.C., Tang k.T. and et.al, *Biosensors and Bioelectronics*, v 26, n 11, p 4301-4307, 15 July 2011.
9. **超高容量電容及電池混合店員模組之應用** 陳元杰，廖秋峰。工業材料雜誌 178 期 p100~106，90 年 10 月。
10. **Ultracapacitors for Use in Power Quality and Distributed Resource Applications**. Philip p Baker. *Power Engineering Society Summer Meeting, 2002 IEEE, Volume: 1, 21-25 July 2002 p 316 ~320 vol.1, IEEE 2002*.
11. **Chromium Redox Couples for Application to Redox Batteries**. C.-H. Bae, E.pL. Roberts, R.A.W. Dryfe. *Electrochimica Acta* 48 (2002) 279-287.

12. **Methanol-Tolerant Oxygen Reduction Catalysts Based on Transition Metal Sulfides and Their Application to the Study of Methanol Permeation.** R. W. Reeve, P. A. Christensen, A. J. Dickinson, A. Hamnett, K. Scott. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 4237-4250
13. **超高電容器製程技術簡介** 高志勇，陳耿陽，吳富其，江萬爵，賴志坤。工業材料雜誌166期 p113~119，89年10月。
14. **NEC Research and Development.** Sanada S., Hasokawa M., 1979, 55, p22~27.
15. **Hydrous Ruthenium Oxide as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors.** J. P. Zheng, P. J. Cygan, and T. R. Jow. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.142, No. 8, August 1995.
16. **Ruthenium Oxide-Carbon Composite Electrodes for Electrochemical Capacitors.** Jim P.Zheng. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (8) 359-361 (1999).
17. **Deposition of Ruthenium Nanoparticles on Carbon Aergels for High energy Density Supercapacitor electrodes.** Miller J M, Dunn B, Tran T D, Pekala R W. *Journal of Electrochemical Society*, 1997, 144 (12), 309~311.
18. **Morphology and Electrochemistry of Ruthenim/Carbon Aerogel Nanostructures.** Miller J M, Dunn B. *Langmuir*, 1999, 15 (3).
19. **Development of Carbon-Metal Oxide Supercapacitors from Sol-gel Derived Carbon-Rnthenim Xerogels.** Lin C, Ritter J A, Popov B N. *Journal of Electrochemical Society*, 1999, 146 (9).
20. **Supercapacitor thermal modeling and characterization in transient state for industrial applications,** Gualous H., Louahlia-Gualous H. and et.al, *IEEE Transactions on Industry Applications*, v 45, n 3, p 1035-1044, 2009.
21. **Thermal modeling and heat management of supercapacitor modules for vehicle applications,** Al Sakka, Monzer and et.al, *Journal of Power Sources*, v 194, n 2, p 581-587, December 1, 2009
22. **埋入式電容材料技術之發展趨勢** 劉淑芬。工業材料 200 期，p104~117，92 年 8 月。
23. **埋入式電阻材料技術之發展** 陳孟暉，劉淑芬。工業材料 200 期，p118~123，92 年 8 月。
24. **Characteristics and Performance of 500 F Asymmetric Hybrid Advanced**

- Supercapacitor Prototypes.** Aurelien Du Pasquier, Irene Plitz, John Gural, Serafin Menocal, Glenn Amatucci. *Journal of Power Sources 113* (2003) 62-71.
- 25. Thermal behavior of supercapacitor in constant current charge and discharge mode,** Qi, X. and et.al, *Gaodiyanya Jishu/High Voltage Engineering*, v 35, n 12, p 3048-3053, December 2009.
- 26. Electrochemical properties of hybrid supercapacitor with nanosized Fe₃O₄/activated carbon as electrodes,** Du, X., et.al, *Wuji Cailiao Xuebao/Journal of Inorganic Materials*, v 23, n 6, p 1193-1198, November 2008.
- 27. Effect of temperature on the capacitance of carbon nanotube supercapacitors,** Masarapu C. and et.al, *ACS Nano*, v 3, n 8, p 2199-2206, August 25, 2009.
- 28. The electrochemical characterization of electrochemically synthesized MnO₂-based mixed oxides for supercapacitor,** Ma, G. et.al, 2010 International Conference on Power System Technology: Technological Innovations Making Power Grid Smarter, POWERCON2010, October 24, 2010 - October 28, 2010.
- 29. New Shape Flattens Supercaps In Low-Profile Applications.** *Electronic Design*, p34, December 23, 2002.
- 30. Supercaps for Supercaches.** *EDN Europe*, January 2003, P16~P22.
- 31. Replacing Energy Storage with Carbon Aerogel Supercapacitors.** *Power Electronic Technology*, p32, p33, February 2003.
- 32. Ruthenium Bottom Electrode Prepared by Electroplating for a High Density DRAM capacitor.** Oh Joong Kwon, Seung Hwan Cha, Jae Jeong Kim. *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (2) C127-C132 (2004).
- 33. Transition from “Supercapacitor” to “Battery” Behavior in Electrochemical Energy Storage.** B. E. Conway. 1990, *Power Sources Symposium, 1990, Proceedings of the 34th International, 25-28 June 1990 Page (s) : 319 -327, IEEE*
- 34. Experimental Results of on-board Battery-Ultracapacitor System for Electric Vehicle Applications.** F. Gagliardi, M. Pagano. *Industrial Electronics, 2002. ISIE 2002. Proceedings of the 2002 IEEE International Symposium on, Volume: 1, 8-11 July 2002 Page (s) : 93 -98 vol.1, IEEE 2002*
- 35. Transient Analysis of Pulsed Charging in Supercapacitors.** N.Khan, N. Marium, M. Zaki and L. Dinesh. *TENCON 2000. Proceedings, Volume: 3, 24-27 Sept. 2000 Page (s) :*

36. **Electrochemical Capacitors Utilizing Low Surface Area Carbon Fiber.** Stephen M. Lipka. *IEEE AES Systems Magazine*, July 1997.
37. **Electrochemical Capacitor Technology for Actuator Applications.** M. F. Rose and S. A. Merryman. *Energy Conversion Engineering Conference, 1996. IECEC 96. Proceedings of the 31st Intersociety, Volume: 1, 11-16 Aug. 1996 Page(s): 245 -250 vol.1. 1996 IEEE.*
38. **碳化處理對以 Phenolic 系活性碳纖維布製程電雙層電容器之影響** 陳慶洪，柯澤豪，簡鴻裕，林世偉，蘇庭頤。2002 年材料年會 PE-1。
39. **Electrochemical supercapacitors based on carbon aerogels/Ni(OH)₂ composites and activated carbon,** Qin, C. et.al, *Pigment and Resin Technology*, v 38, n 4, p 230-235, 2009
40. **A Physical Based Model of Power Electric Double-Layer Supercapacitors.** F. Belhachemi, S. Raël, B. Davat. *Industry Applications Conference, 2000. Conference Record of the 2000 IEEE, Volume: 5, 8-12 Oct. 2000 Page (s) : 3069 -3076 vol.5, IEEE 2000.*
41. **鈦氧化物超高電容材料特性簡介** 黃孟娟，張榮錡，*工業材料雜誌* 182 期 p120~128，91 年 2 月。
42. **Fabrication and Evaluation of 450 F Electrochemical Redox Supercapacitors Using Inexpensive and High-Performance, Polyaniline Coated, stainless-Steel Electrodes.** K. Rajendra Prasad, N. Munichandriah. *Journal of Power Sources* 112 (2002) 443-451.
43. **New Trends in Electrochemical Supercapacitors.** C.Arbizzani, M. Mastragostino, F.soavi. *Journal of Power Sources* 110 (2001) 164-170.
44. **Hybrid supercapacitor based on polyaniline doped with lithium salt and activated carbon electrodes,** Fang, J. et.al, *Journal of Central South University of Technology (English Edition)*, v 16, n 3, p 434-439, June 2009.
45. **Ideally Capacitive Behavior and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Characterization of Polypyrrole, Effects of Polymerization Temperatures and Thickness/Coverage.** Chi-Chang Hu and Xi-Xun Lin. *Journal of Electrochemical Society* 149 (8) A1049-A1057 (2002).
46. **Preparation and characterization of polypyrrole films for three-dimensional micro**

- supercapacitor**, Sun, W. and Chen, X., *Journal of Power Sources*, v 193, n 2, p 924-929, September 5, 2009.
- 47. Amorphous Ruthenium-Chromium Oxides for Electrochemical Capacitors.** T. U. Jeong and A. Manthiram. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 3 (5) 205-208 (2000).
- 48. Material and Electrochemical Characterization of Tetrapropylammonium Manganese Oxide Thin Films as Novel Electrode Materials for Electrochemical Capacitors.** Suk-Fun Chin, Suh-Cem Pang, and Marc A. Anderson. *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (4) A379-A384 (2002).
- 49. Synthesis and Characterization of Hydrous Ruthenium Oxide-Carbon Supercapacitors.** Manikandan Ramani, Bala S.Haran, Ralph E. White, and Branko N. Popov. *Journal of the Electrochemical Society*, 148 (4) A374-A380 (2001).
- 50. Annealing Effects on the Physicochemical Characteristics of Hydrous Ruthenium and Ruthenium-Iridium Oxides for Electrochemical Supercapacitors.** Chi-Chang Hu, Yao-Huang Huang, Kwang-Huei Chang. *Journal of Power Sources* 108 (2002) 117-127.
- 51. Improvement of the performance for quasi-solid-state supercapacitor by using PVA-KOH-KI polymer gel electrolyte,** Yu, Haijun; Wu, Jihuai; Fan, Leqing; Xu, Kaiqing; Zhong, Xin; Lin, Youzhen; Lin, Jianming, *Electrochimica Acta*, v 56, n 20, p 6881-6886, August 1, 2011
- 52. Ruthenium Oxide Thin Film Electrodes for Supercapacitors.** Hwan Kim and Kwang-Bum Kim. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (5) A62-A64 (2001).
- 53. Asymmetric flexible supercapacitor stack,** Leela Mohana Reddy, Estaline Amitha, F.; Jafri, Imran; Ramaprabhu, S., *Nanoscale Research Letters*, v 3, n 4, p 145-151, April 2008.
- 54. Study of capacitive properties for LT-Li₄Mn₅O₁₂ in hybrid supercapacitor,** Hao, Yan-Jing; Wang, Yan-Ying; Lai, Qiong-Yu; Zhao, Yan; Chen, Lian-Mei; Ji, Xiao-Yang, *Journal of Solid State Electrochemistry*, v 13, n 6, p 905-912, June 2009
- 55. 循環伏安及電鍍法製備鈦電極在電化學電容器的應用** 江鴻儒，胡啟章 國立中正大學化學工程研究所 89 年碩士論文。
- 56. 循環伏安製備錳-鎳氧化物於電化學電容器的應用** 陳奕勳，胡啟章，2002 年材料年會 PE-1。

57. **Symmetric self-hybrid supercapacitor consisting of multiwall carbon nanotubes and Co-Al layered double hydroxides**, Su, Linghao; Zhang, Xiaogang; Yuan, Changzhou; Gao, Bo, Journal of the Electrochemical Society, v 155, n 2, p A110-A114, 2008
58. **A new way to manufacture a carbon nanotubes supercapacitor**, Hsieh, Tung-Feng; Chuang, Chia-Chih; Liu, Ming-Yang; Chou, Yu-Chuan; Shu, Chi-Min, Advanced Materials Research, v 79-82, p 47-50, 2009
59. **An asymmetrical supercapacitor based on CNTs/SnO₂ and CNTs/MnO₂ nanocomposites working at 1.7 V in aqueous electrolyte**, Ng, Kok Chiang; Zhang, Shengwen; Chen, George Z., ECS Transactions, v 16, n 1, p 153-162, 2008
60. **Effects of Preparation Variables on the Deposition Rate and Physicochemical Properties of Hydrous Ruthenium Oxide for Electrochemical Capacitors**. Chi-Chang Hu, Yao-Huang Huang. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3431-3444.
61. 陽極複合沉積鈦系氧化物電極材料於超級電容器之應用 王家偉，胡啟章 國立清華大學化學工程研究所 99 年碩士論文。
62. 含水鈦化物-奈米碳管複合電極在超電容之應用討 黃厚升、林育立，中華大學工程科學博士學位學程 98 年博士論文。
63. 單/多壁奈米碳管-含水鈦化物複合超電容電極在之製備 潘威仁、林育立，中華大學機械工程學系 99 年碩士論文。
64. **Standard Potentials in Aqueous solution Book Description**. Bard (Author), A.J. Bard and R.Parsons, CRC Press:/1985.

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文：已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利：已獲得 申請中 無

技轉：已技轉 洽談中 無

其他：（以 100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

本研究已利用陰極沈積法進行鈦氧化物/碳奈米管複合超電容電極的製備，並利用高分辨電子顯微鏡具高解析度之優勢來觀察鍍層之結構，計畫結果具學術價值，計畫中所製備之超電容屬綠色能源之一項，因此極具未來性，但產品要量產還需考量其成本，所研究所使用之鈦化物是昂貴之化學藥品，因此未來尚需尋找更便宜之材料才有可能在實用上有所突破，惟陰極沈積法是最為容易導入量產製程的方式之一，因此只要材料搭配得宜，本項產品還是有量產的可能性。

出席國際學術會議心得報告

計畫編號	NSC 101-2221-E-216-012
計畫名稱	利用高分辨電子顯微鏡觀察奈米碳管/氧化鈦複合超電容之顯微結構
出國人員姓名	林育立
服務機關及職稱	中華大學機械工程學系教授
會議時間地點	自 102 年 3 月 15 日至 102 年 3 月 17 日/本東京
會議名稱	第二屆工程與應用科學國際研討會 The 2 nd International Conference on Engineering and Applied Science (ICEAS)
發表論文題目	Characteristics of Supercapacitor of Hydrous Ruthenium Oxide/CNTs after Heat Treatment

一、參加會議經過

本次會議(第二屆工程與應用科學國際研討會 The 2nd International Conference on Engineering and Applied Science (ICEAS))於 102 年 3 月 15 日至 3 月 17 日共計三日,於日本東京 Toshi Center Hotel 舉行,筆者於 3 月 14 日搭乘長榮航空班機於下午二時許抵達東京成田國際機場,隨即搭車至新宿希爾頓旅館(本次會議筆者下榻之旅館),今天因無會議舉行,因此待在旅館稍作休息。筆者因報告的場次排在星期六早上,且久仰日本東京工業大學在日本工程界之地位,而且主校區位於東京都目黑區,交通非常方便,從網路上查到他們有冶金系、化學與材料系是與筆者之研究較為相近,因此利用星期五的時間拜訪此一高等學府。東京地鐵非常方便四通八達,因此很快就到達東京工業大學;拜訪過程中發現化學與材料系的 Ichiro YAMANAKA 教授的研究方向如奈米碳管之合成等,與筆者此次發表之題目有關,因此藉此機會做一交流,也得到很多的收獲。星期六早上搭乘地鐵至會議舉辦場所 Toshi Center Hotel,辦理報到手續;本次會議總共有五個研討會一起舉行,分別為 ISBSS(International Symposium on Business and Social Science)、ICEAS (The 2nd International Conference on Engineering and Applied Science)、LSBE(The International Conference on Life Science and Biological Engineering)、ACCMES(Asian Conference on Civil, Material and Environmental Sciences)及 ICEECS(The International Conference on Electrical Engineering and Computer Sciences)。這種舉辦研討會的模式現在非常盛行,但筆者是第一次參加這種研討會,可能是主辦單位擔心參加人數過於少,所以才集結五個研討會一起舉行。以前筆者參加者皆屬於單一研討會,因此主題明確,分類也較清楚。本次會議也吸引不少來自全世界之學者專家與會,臺灣來的人數甚多;場地是借用旅館(東京 Toshi Center Hotel)之會議室,該旅館除了可住宿外也負則辦理各項展演活動,因此十分方便;本次會議也分成口頭講演及論文展示二種。此次會議共有九個主題:(1)化學工程、(2)機械工程、(3)電機工程、(4)材料工程、(5)土木工程、(6)電腦工程、(7)環境工程、(8)生醫工程及、(9)奈米科技;如再加上別的研討會的主題那就更多了,主題多固然選擇變多,但同時會覺得無法聚焦在某項題目,這是主辦單位需要拿捏清楚的。本次筆者參與的部份是論文展示,論文展示與一般上台口頭報告不同,論文

展示可以放的東西比較多且展示時間也較長，加上作者可以在旁即時解釋及討論論文內容，而且同一時間有幾十篇論文同時展示，因此其重要性並不輸於比口頭報告。筆者的論文是星期六上午進行展示，從論文展示的題目及參與之觀眾可以約略看出現今較熱門之題目。而筆者因對於材料方面尤其是鍍層方面較有興趣，因此選擇的聽講題目大都在這個領域，此次會議可以發現奈米材料的應用範圍十分廣泛，尤其大會特別為奈米科技單獨列一主題，可見奈米之研究在世界各國還是十分熱門，其他學者專家的研究題目也可給我們作為未來研究的參考。因筆者這次發表的論文是奈米碳管與能源題材之結合，因此吸引不少來自世界各國研究者的目光與興趣，會議最後在十七日最後一場報告後劃下句點。

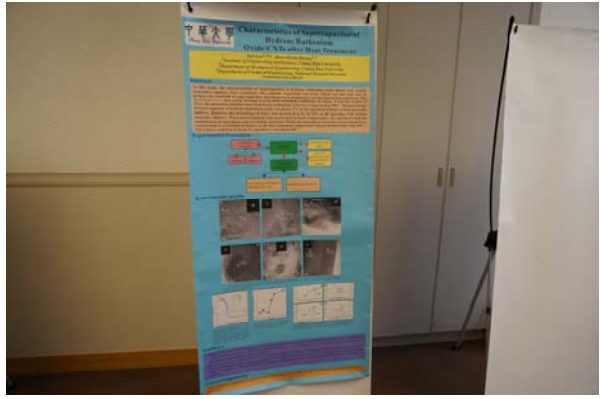
二、與會心得

本次會議因有五個研討會一起舉行，分別為 ISBSS(International Symposium on Business and Social Science)、ICEAS (The 2nd International Conference on Engineering and Applied Science)、LSBE(The International Conference on Life Science and Biological Engineering)、ACCMES(Asian Conference on Civil, Material and Enviromental Sciences)及 ICEECS(The International Conference on Electrical Engineering and Computer Sciences)，與筆者領域較為相關之會議為 ICEAS、ACCMES，因此雖然集結五個會議，但實際領域非常零散，因事前並不知此項會議是用這種方式辦理，以後有類似之研討會，筆者頃向不參加，另外筆者也發現此次會議之安排也有問題，一開始該會議即公布會議是從三月十四日至十七日共三天，當筆者訂好機票及旅館後，才從主辦單位的會議安排上得知此次會議實質只有三月十六日及十七日二天，還好後來筆者利用三月十五日的時間參訪東京工業大學，才弭補這一天的空缺，不過有這種機會看看優秀的研究學校及實驗室倒是從來沒有的經驗，也不失為另外一種收穫。此次會議也吸引不少來自全世界之學者專家與會，臺灣來的人數甚多，簡直用國語就能溝通；場地是借用旅館之會議室，該旅館除了可住宿外也負則辦理各項展演活動，因此十分方便，可給國內以後辦理大型研討會的很好的借鏡。本次會議沒有邀請大牌之演講者，是比較可惜之處。

三、攜回資料名稱及內容

1. Conference Program of IEEE International NanoElectronics Conference
2. Conference Proceedings of IEEE International NanoElectronics Conference

四、參與會議照片



國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2013/09/21

國科會補助計畫	計畫名稱: 利用高分辨電子顯微鏡觀察奈米碳管/氧化鈦複合超電容之顯微結構
	計畫主持人: 林育立
	計畫編號: 101-2221-E-216-012- 學門領域: 表面技術
無研發成果推廣資料	

101 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：林育立		計畫編號：101-2221-E-216-012-					
計畫名稱：利用高分辨電子顯微鏡觀察奈米碳管/氧化鈦複合超電容之顯微結構							
成果項目		量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）	
		實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數（含實際已達成數）	本計畫實際貢獻百分比			
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	1	1	100%	人次	
		博士生	2	2	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		
國外	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	1	1	100%		
		專書	0	0	100%		章/本
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		

<p>其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)</p>	<p>無</p>
--	----------

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科 教 處 計 畫 加 填 項 目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與(閱聽)人數	0	

國科會補助專題研究計畫成果報告自評表

請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況、研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）、是否適合在學術期刊發表或申請專利、主要發現或其他有關價值等，作一綜合評估。

1. 請就研究內容與原計畫相符程度、達成預期目標情況作一綜合評估

達成目標

未達成目標（請說明，以 100 字為限）

實驗失敗

因故實驗中斷

其他原因

說明：

2. 研究成果在學術期刊發表或申請專利等情形：

論文： 已發表 未發表之文稿 撰寫中 無

專利： 已獲得 申請中 無

技轉： 已技轉 洽談中 無

其他：（以 100 字為限）

3. 請依學術成就、技術創新、社會影響等方面，評估研究成果之學術或應用價值（簡要敘述成果所代表之意義、價值、影響或進一步發展之可能性）（以 500 字為限）

本研究已利用陰極沈積法進行鈦氧化物/碳奈米管複合超電容電極的製備，並利用高分辨電子顯微鏡具高解析度之優勢來觀察鍍層之結構，計畫結果具學術價值，計畫中所製備之超電容屬綠色能源之一項，因此極具未來性，但產品要量產還需考量其成本，所研究所使用之鈦化物是昂貴之化學藥品，因此未來尚需尋找更便宜之材料才有可能在實用上有所突破，惟陰極沈積法是最為容易導入量產製程的方式之一，因此只要材料搭配得宜，本項產品還是有量產的可能性。