

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

## 具競爭優勢之新一代超高功率密度電容器之開發及其特性 探討 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型  
計畫編號：NSC 94-2212-E-216-002-  
執行期間：94年08月01日至95年09月30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：博士班研究生-兼任助理：黃厚升  
碩士班研究生-兼任助理：林俊廷

報告附件：出席國際會議研究心得報告及發表論文

處理方式：本計畫可公開查詢

中華民國 95 年 12 月 14 日

行政院國家科學委員會補助專題研究計畫  成果報告  
 期中進度報告

具競爭優勢之新一代超高功率密度電容器之開發及其特性探討

計畫類別： 個別型計畫  整合型計畫

計畫編號：NSC94-2212-E-216-002-

執行期間：94年8月1日至95年9月30日

計畫主持人：林育立

共同主持人：

計畫參與人員：黃厚升、林俊廷

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告  完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

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

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

涉及專利或其他智慧財產權， 一年  二年後可公開查詢

執行單位：中華大學機械工程學系

中華民國 95 年 12 月 15 日

# 具競爭優勢之新一代超高功率密度電容器之開發及其特性探討

計畫類別：█ 個別型計畫 □ 整合型計畫

計畫編號：NSC94-2212-E-216-002-

執行期間：94年8月1日至95年9月30日

計畫主持人：林育立

## 摘要

本研究利用碳奈米管優良之比表面積的特性並結合陰極沉積法，成功的將氧化鈦鍍在金屬鈦及碳奈米管上；至目前為止的結果發現添加碳奈米管對於提升電容量有明顯的幫助，從實驗結果顯示最佳的狀態為添加 0.25wt.%碳奈米管及沉積時間為 10 分鐘時所得之電容量為 590 F/g，如將碳奈米管之重量去除則電容量更可提升為 655.5F/g。

**關鍵詞：**碳奈米管、陰極沉積法、超電容

## 1. 前言

高功率密度超電容元件的商業開發，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 ( $\mu\text{A}$ ) 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。

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。

## 2. 研究步驟

### (1) 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。

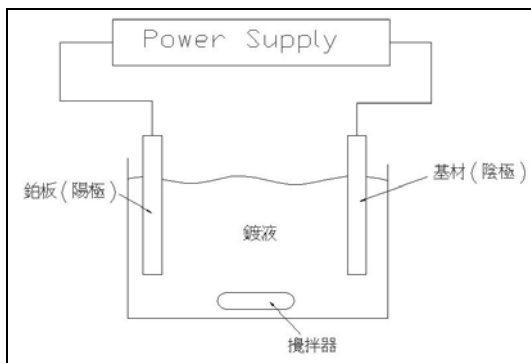
B. 腐蝕程序完成的鈦金屬，浸泡於去離子水與酒精比例 1:1 的液體中，此步驟是為了將鈦金屬與空氣隔絕，以免造成鈦金屬

表面的氧化，而影響基材表面。

(2) 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. 利用陰極沉積法 (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)，將含水鈦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，其裝置如圖四所示。此階段的碳奈米管由工研院材料與化工研究所提供。



圖四 電鍍系統示意圖

(c) 計算每平方公分可以提供多少的法拉 (F, 電容量)，以及每克可提供多少的法拉。

(4) 鍍層觀察與測試方面，主要為觀察鍍層與測試高功率密度的儲能元件之各項性質 (由其是其電容量)。

[1] 鍍層觀察：

(a) SEM、FESEM 結構觀察：

掃描式電子顯鏡是觀察鍍層顯微結構之常用之儀器，因其儀器可具有高倍率之鑑別率，因此初步的觀測可以藉此儀器來觀察，另外利用其上附有的化學元素分析器，亦可分析鍍層上微小區域之化學成份分析 (EDAX)。試片之準備也不是十分困難，所以擁有強大的應用性。

[2] 電容器之量測：

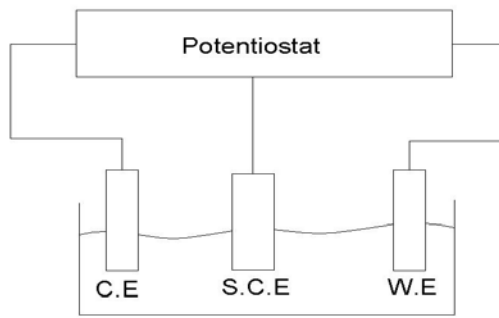
利用恆電位儀 (EG&G Instruments, 263A) 以循環伏安掃瞄法來檢測其電容量，測試所用的裝置如圖五所示，為典型三極式電化學分析槽。參考電極 (Reference Electrode, R.E) 選用含飽和 KCl 的甘汞電極  $Hg/Hg_2Cl_2$  (Saturated Calomel Electrode, S.C.E)，對應電極 (Counter Electrode, C.E) 為白金板，工作電極 (Working Electrode, W.E) 則為有鍍層的鈦金屬，電解質為 0.5M 的硫酸水溶液，電位掃瞄範圍在 0V~1V 之間，掃瞄速度 25 mV/sec。其步驟如下：

(a) 烘乾試片，並用精密電子微量天平測電鍍後的重量，單位 mg。

(b) 計算每平方公分可以提供多少的 F (電容量)，以及每克可提供多少的 F。用 C.V 掃瞄，電容 (C) 定義為單位電壓 (V) 所含電荷，如下式：電容的單位為法拉 (Farad)，而電荷 (Q) 的單位為庫倫 (Coulomb)，電壓 (V) 為伏特 (Volt)。

$$C = \frac{Q}{V} \text{ 又 } Q = I \times \Delta t \Rightarrow \text{對 } I \text{ 做積分} \Rightarrow$$

$$Q = \Delta t \times \int I di \Rightarrow \text{故 } C = \frac{\Delta t \times \int I di}{V}$$

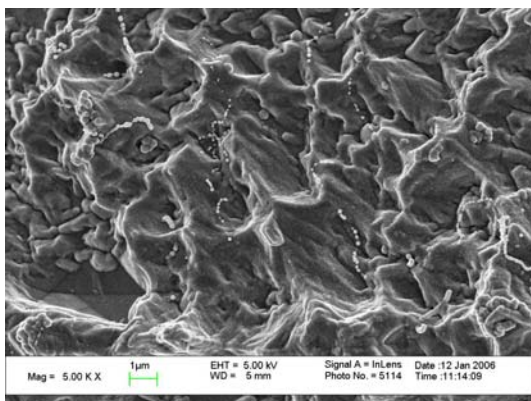


圖五 C.V 掃瞄示意圖

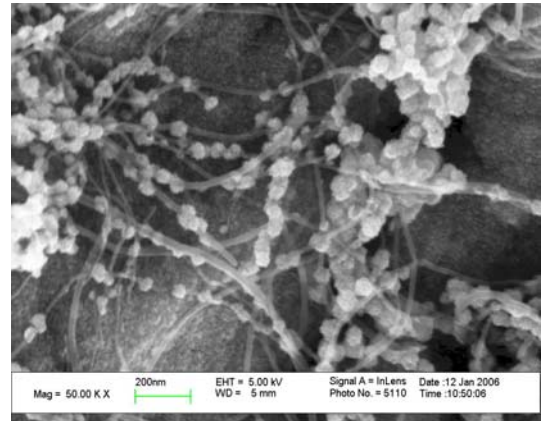
### 3. 結果與討論

圖一～圖五為添加碳奈米管後的基板沈積 SEM 圖。在此可以得知添加碳奈米管後，鈦化物不僅僅只附著在鈦金屬的表面，也會附著在碳奈米管上方。

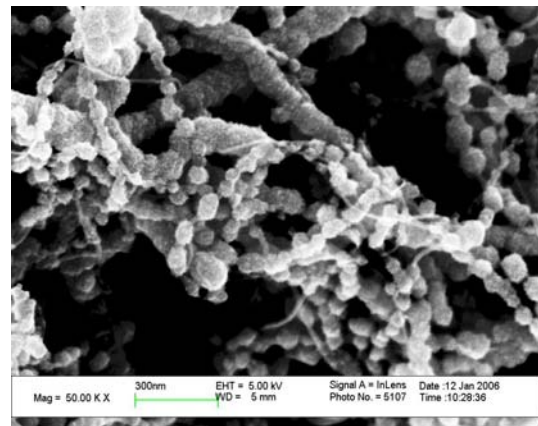
且附著在碳奈米管上方的鈦化物，其尺寸相當的細微。其尺寸範圍可到奈米尺寸。如此一來，可以使用的面積會倍增。而圖一～圖四也可以證明，電鍍的時間可以縮短，其原因，可以說是碳奈米管的功效。因為碳奈米管本身就具有導電與尖端放電的特質，而在碳奈米管，在一開始一起與鈦化物沈積到基板上時，其現象可以用圖一，五分鐘的情況來闡述。而基板的面積增大，所附著的量相對的增廣，所以才以縮短沈積時間。



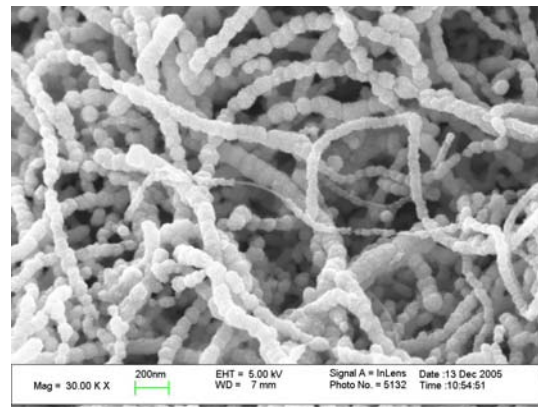
圖一 沉積時間 5 分鐘後(添加之碳奈米管)之氧化鈦鍍層結構



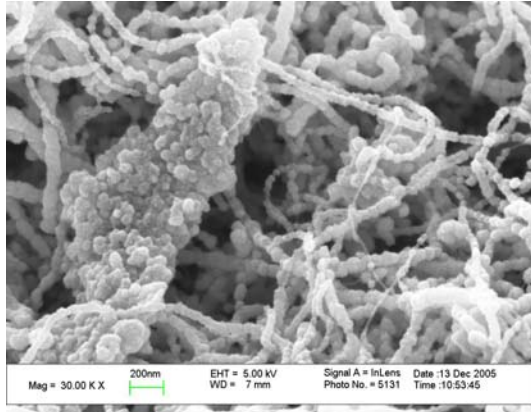
圖二 沉積時間 10 分鐘後(添加之碳奈米管)之氧化鈦鍍層結構



圖三 沉積時間 15 分鐘後(添加之碳奈米管)之氧化鈦鍍層結構

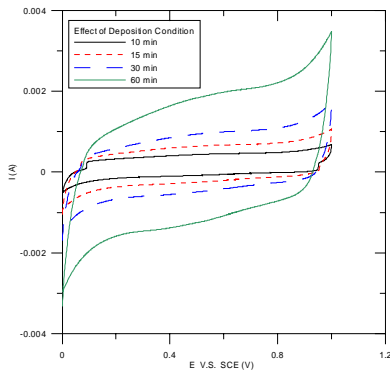


圖四 沉積時間 30 分鐘後(添加之碳奈米管)之氧化鈦鍍層結構

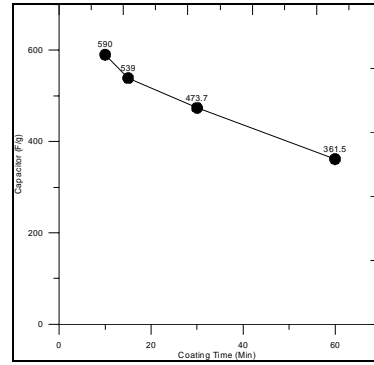


圖五 沉積時間 60 分鐘後(添加之碳奈米管)之氧化鈦鍍層結構

圖六為 10 分鐘、15 分鐘、30 分鐘與 60 分鐘，實際的 CV 掃描圖。可以得知，添加碳管後，其單位之電容量並不會依照沈積時間的增加而等比例增加。原因為沈積過多的碳奈米管，而那些多餘的部分，反而成為負擔。所以，必須要適當的時間與添加恰好的碳奈米管量，才可以達到最佳化的電極。



圖六 不同沉積時間所得之電容特性曲線圖



圖七 電容量相對於沉積時間之關係圖

#### 4. 結論

1. 本項計畫利用陰極沉積法成功將氧化鈦鍍在鈦金屬上，其電容量可達 428F/g。
2. 添加碳奈米管對於將氧化鈦鍍在鈦金屬上有顯著的幫助。
3. 添加碳奈米管對於提升電容量也有顯著的幫助，至目前為止最佳的狀態為添加 0.25wt.%碳奈米管及沉積時間為 10 分鐘時所得之電容量為 590 F/g，如將碳奈米管之重量去除則電容量更可提升為 655.5F/g。

#### 5. 自評

本計畫雖然至目前為止已有不錯的成果，但仍有許多項目是未來可繼續執行的，如添加碳奈米管之量及沉積時間等變數是值得探討的項目，另外底材的選擇也是另外一項考慮的重點，原則上如要製作輕薄之超電容元件，則現使用之金屬鈦需更換成別種材料，在眾多材料中以高分子材料最具競爭優勢，但在鍍膜技術上則須在研究其可行性，另外除添加碳奈米管外，現熱門的 AAO 材料也是可考慮的選擇。總之此計畫未來仍有很大的空

間可以發展。

本計劃至目前為止已刊登於 SCI 期刊達二篇，參加國際性研討會一篇，對於提升研究有極大助益：

(a) Yuli Lin and H.-S Hwang, “**Effect of Deposition Condition on Composite Supercapacitor of Hydrous Ruthenium Oxides and Carbon-Nanotube Coatings by Cathodic Deposition Method**”, **Microscopy and Microanalysis 12(Supp 2),2006, p.678. (SCI)**

(b) Yuli Lin and H.-S Hwang, “**Microstructure Investigation of Hydrous Ruthenium Oxides Coatings with Carbon-Nanotube Additive by Cathodic Deposition Method**”, **Microscopy and Microanalysis 12(Supp 2),2006, p.732. (SCI)**

(c) Yuli Lin and H.-S Hwang, “**Effect of Carbon-Nanotube Additives on the Capacitance of Hydrous Ruthenium Oxides Supercapacitor by Cathodic Deposition Method**”, paper presented at the 16<sup>th</sup> International Microscopy Congress.(Sep.2006, Japan)

# 行政院國家科學委員會補助國內專家學者出席國際學術會議報告

95 年 9 月 11 日

報告人姓名	林育立	服務機構 及職稱	中華大學機械系 副教授
時間 會議 地點	95 年 9 月 3 日 至 95 年 9 月 8 日 第十六屆國際顯微鏡會議 日本 札幌	本會核定 補助文號	NSC 94-2212-E-216-002
會議 名稱	(中文) 第十六屆國際顯微鏡會議 (英文)The 16 <sup>th</sup> International Microscopy Congress		
發表 論文 題目	(中文) 1.利用陰極沉積法探討添加碳奈米管對氧化鈦超電容之影響 2.利用陰極沉積法探討氧化鈦及石墨顆粒製作複合超電容之影響 (英文) 1.Effect of Carbon-Nanotube Additives on the Capacitance of Hydrous Ruthenium Oxides Supercapacitor by Cathodic Deposition Method 2.Composite Supercapacitor of Hydrous Ruthenium Oxides and Graphite Particles Coatings on Ti Substrate by Cathodic Deposition Method		

報告內容應包括下列各項：

## 一、參加會議經過

本次會議(第十六屆國際顯微鏡會議)於九十五年九月三日至九月八日共計六日，筆者由於班機的關係，因此於九月四日搭乘長榮航空班機於四日下午三時抵達北海道新千歲國際機場，隨即轉搭火車 JR 線至札幌喜來登飯店，稍作休息後即搭乘地下鐵赴本次會議之場所:札幌會議中心(Sapporo Convention Center)，因時間已晚因此辦完一切手續後就返回飯店。第二天一大早就到會場，因昨晚事先已擬妥今天要聽的場次，因此早上就聽了幾場有興趣的研究報告，每天下午的重頭戲就是海報展示，與一般上台口頭報告不同，海報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甚至上百篇論文同時展示，因此其重要性比口頭報告更來的有意義。本次會議特殊的安排是將星期三下午的議程完全排開，特別在札幌音樂廳(Kitara)安排一場演奏會，演奏會開場前主辦單位特別敦請日本天皇及皇后蒞臨發表談話。當天剛好日本紀子妃生下日本四十一年來首位皇室男孩，因此日本天皇在談話中也談及此事，不過另我印象深刻的是日本天皇談及他年輕時曾經使用過電子顯微鏡做過研究，也將其成果發表在期刊上，我想從其談話中可以體會出他對於顯微鏡的發展非常了解，也常關注此一領域的發展，更重的是他非常支持此一領域的發展，也認同此一領域將來對全世界的影響。



此次會議有來自全世界超過五十個國家的二千多位研究者及學者專家與會發表研究成果，各研究者所發表的論文之領域從生物方面、材料方面、地質方面等範圍十分廣闊，筆者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，筆者也發現雖然此次會議奈米材料的題材還是受到重視(可能是因為此次會議的主辦人是奈米碳管之發現者的關係)，不過奈米材料的發展好像也達到一定的瓶頸，最近此領域熱門的程度有下降的趨勢，隨著全球能源的愈來愈缺乏，最近對於能源材料方面的研究有漸趨熱絡的趨勢，這也可給我們作為未來研究的參考。筆者的論文為星期五下午一點十五分發表，此次以海報的方式發表兩篇論文，因筆者所研究不僅利用顯微鏡觀察材料之性質更結合奈米材料及能源方面的應用，因此吸引不少來自世界各國研究者的目光與興趣，雖然是研討會最後一天的論文研討，但仍吸引非常多人的圍觀，會議最後在下午五點所舉行的臨別晚會中劃下句點。四年後將由巴西里約熱內盧所舉辦。

## 二、攜回資料名稱及內容

1. Congress Program:
2. Proceeding of The 16<sup>th</sup> International Microscopy Congress:
3. Congress Ceremony Program
4. Catalog of New-development Microscope

## 三、與會心得

此次會議有超過來自全世界五十多個國家兩千多明學者專家與會，從會議的流程可發現主辦單位在各項安排都十分注重，可謂是成功的一次大型國際研討會，而且從會議的安排可以發現除了學術界的參與外，日本政府的支持及贊助也是此次會議可以成功很重要的因素之一，另外可以請到日本天皇夫婦蒞臨更可以看出日本對於主辦此次會議之重視程度，這些都可以作為以後台灣主辦類似大型國際研討會參考的地方。本次會議也有一些小缺點，如星期三下午之音樂會從札幌會議中心至札幌音樂廳之交通安排即不是非常適合，本來應該將參加音樂會之成員送至音樂廳才對，結果巴是只將參加者送至音樂廳周邊即離去，導致各國參與者須大費周章的尋找音樂廳的正確場所。再研究主題方面雖然此次會議奈米材料的題材還是受到重視(可能是因為此次會議的主辦人是奈米碳管之發現者的關係)，不過奈米材料的發展好像也達到一定的瓶頸，最近此領域熱門的程度有下降的趨勢，隨著全球能源的愈來愈缺乏，最近對於能源材料方面的研究有漸趨熱絡的趨勢，這也可給我們作為未來研究的參考。

## 四、建議

本次會議因是四年才舉行一次的會議，因此吸引來自全世界各國的學者專家到此，我看到國內清華大學、台灣大學等學校皆大舉出動，由老師帶領學生參加此一盛會。本校由於經費的關係，無法補助博士班學生參與甚為可惜。