

國立臺灣大學工學院應用力學研究所

碩士論文

Institute of Applied Mechanics

College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

常壓電漿快速製備鋰鎳金屬氧化物於可撓性鋰離子混合  
型超級電容之應用

Rapid atmospheric-pressure-plasma jet-processed Li-Ni metal oxides  
for flexible gel-electrolyte Li-ion hybrid supercapacitors

吳嘉翎

Chia-Ling Wu

指導教授：陳建彰 博士

陳建甫 博士

Advisor : Jian-Zhang Chen, Ph.D.

Chien-Fu Chen, Ph.D.

中華民國 112 年 6 月

June, 2023



國立臺灣大學碩士學位論文  
口試委員會審定書

常壓電漿快速製備鋰鎳金屬氧化物於可撓性  
鋰離子混合型超級電容之應用

Rapid atmospheric-pressure-plasma jet-processed  
Li-Ni metal oxides for flexible gel-electrolyte Li-  
ion hybrid supercapacitors

本論文係吳嘉翎君(學號:R10543038)在國立臺灣大學  
應用力學研究所完成之碩士學位論文,於民國 112 年 6 月 12  
日承下列考試委員審查通過及口試及格,特此證明

口試委員:

陳建彰 陳建彰 陳建甫 陳建甫  
(指導教授)

陳奕君 陳奕君

羅世強 羅世強

所 長 陳國慶

## 誌謝



轉眼間，研究所生活即將結束，雖然只有短短的兩年時間，卻讓我獲益匪淺，寫完論文的當下，不禁覺得自己成長了許多。

首先，我要感謝陳建彰老師，謝謝老師平時的指導，在實驗遇到困難時，給出了許多建議，使這項研究能夠順利完成。謝謝陳奕君老師，在每次的 Group meeting 仔細審視我們的研究，明確指出實驗的不足之處，並給予了豐富的建議和回饋。謝謝陳建甫老師，感謝老師您細心的栽培實驗室的大家，並提供完善的實驗環境，使我成長。另外也要感謝徐振哲老師以及其實驗室的同學，提供電漿設備以及協助，使本研究能順利的完成。

感謝維憶學姊、欣憫學姊、友茂學長與啓峰學長，在我碩一剛進來實驗室時，給予許多照顧與實驗上的幫助。感謝同屆的皓明、王瑋與敏志，在碩一時一起討論課業以及實驗，共同面對許多困難。感謝 105 實驗室的仁傑學長、忠岳學長、劉蓁學姊、鉦允學長、辰燦學長，儘管相處的時間不多，但在我踏入新的領域時，給予我很大的協助，使我能夠快速的步上軌道。也感謝同屆的家筠、英齊、定緯、韋瀚、宏愷、荻凱、佑鴻、庭維、哲銓與子凡，雖然我比較晚進入 105 實驗室，但大家都很親切的幫助我。也謝謝學弟妹們，佩伶、智麟、恆閔、昱倫與碩恩。除了實驗室的大家，還要謝謝和璞、亮亘、邱偉、良俊、子誠、千儀以及 106 的每一位學弟妹，帶給我許多的歡笑。另外，謝謝政宇，在我困難以及低潮時給予許多幫助與建議。認識你們，使我碩士班這兩年的時光變得格外豐富多彩。

最後，我要謝謝我的家人，謝謝他們花了許多時間以及精力栽培我，一直支持我所做的決定，使我能夠專心的完成我的學業。期許未來，我帶著在這所學到的知識，繼續努力。再次感謝這兩年所遇到的人、事、物，這些所有的經歷都使我有成長。

# 摘要



本研究將氯化鋰-硝酸鎳漿料以網版印刷的方式網印在碳布基材上後，利用大氣常壓電漿(Atmospheric-Pressure Plasma, APP)對網印部分進行短時間(10分鐘以內)的鍛燒，快速將其轉化成鋰鎳金屬氧化物，分析不同電漿處理時間對電極的物理特性與電化學特性的影響。同時混合硫酸鋰( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ )、聚乙烯醇粉末(PVA)與 1-丁基-3-甲基氯化咪唑鎧(BMIMCl)，均勻塗布在碳布電極上，以冷凍乾燥法製作出凝膠態電解質，組裝成具可撓性的鋰離子混合型超級電容。利用循環伏安法(CV)和恆電流充電/放電法(GCD)進行電化學量測，由 GCD 實驗結果發現，在 0.25mA 定電流下，經電漿處理 480 秒的鋰離子混合型超級電容其容量達到  $4.658 \mu\text{A h/cm}^2$ ，比經電漿處理 30 秒的鋰離子混合型超級電容的  $0.789 \mu\text{A h/cm}^2$  高出近 6 倍。為驗證本實驗之鋰離子混合型超級電容的可撓性，在掃描速率 200 mV/s 下進行不同曲率半徑的 CV 量測，其結果表明，經電漿處理 480 秒之鋰離子混合型超級電容在最大曲率  $2 \text{ cm}^{-1}$  下，其容量保持率仍大於 93 %。

**關鍵字：**大氣常壓電漿(APP)、快速合成、鋰離子混合型超級電容、鋰鎳金屬氧化物。

# Abstract



In this study, we screen-printed  $\text{LiCl} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  pastes on a carbon cloth substrate and then calcined using a nitrogen atmospheric-pressure-plasma jet (APPJ). After APPJ treatment converts the pastes into Li-Ni oxides (LNOs), we adopt PVA/ $\text{Li}_2\text{SO}_4$  as gel-electrolyte and the LNOs on carbon cloth are then used as the electrodes of flexible gel-electrolyte Li-ion hybrid supercapacitors (Li-ion HSCs). The Li-ion HSCs was measured by the cycle voltammetry (CV) and galvanostatic charging/discharging (GCD) under electrochemical test. As the result, the best areal capacity of  $4.658 \mu\text{A h}/\text{cm}^2$ , as measured by galvanostatic charging/discharging under a constant current of 0.25 mA, is achieved by Li-ion HSCs with APPJ treatment at  $620^\circ\text{C}$  for 480 s. This capacity is higher 6 time than APPJ treatment at  $620^\circ\text{C}$  for 30 s ( $0.789\mu\text{A h}/\text{cm}^2$ ). To test the flexibility of the gel-electrolyte Li-ion HSCs, we conduct the mechanical bending stability test and the capacity remains  $>93\%$  under bending with a curvature of up to  $2 \text{ cm}^{-1}$  for Li-ion HSCs with APPJ treatment at  $620^\circ\text{C}$  for 480 s [1].

**Keywords:** Atmospheric-pressure plasma (APP), Li-ion hybrid supercapacitors (Li-ion HSCs), lithium nickel oxide ( $\text{LiNiO}_2$ ).

# 目錄



|                            |          |
|----------------------------|----------|
| 口試委員審定書.....               | i        |
| 誌謝.....                    | ii       |
| 摘要.....                    | iii      |
| Abstract.....              | iv       |
| 目錄.....                    | v        |
| 圖目錄.....                   | viii     |
| 表目錄.....                   | xii      |
| <b>第一章 緒論.....</b>         | <b>1</b> |
| 1.1 前言.....                | 1        |
| 1.2 研究動機.....              | 2        |
| 1.3 論文大綱.....              | 3        |
| <b>第二章 文獻回顧以及理論介紹.....</b> | <b>4</b> |
| 2.1 基礎電漿介紹.....            | 4        |
| 2.1.1 電漿簡介.....            | 4        |
| 2.1.2 電漿原理介紹.....          | 5        |
| 2.1.3 各式常壓電漿種類介紹.....      | 9        |
| 2.2 超級電容.....              | 12       |



|            |                          |           |
|------------|--------------------------|-----------|
| 2.2.1      | 能源問題及儲能裝置發展.....         | 12        |
| 2.2.2      | 超級電容種類及其能量儲存原理.....      | 13        |
| 2.2.3      | 混合型超級電容.....             | 19        |
| 2.2.4      | 超級電容之電解液.....            | 20        |
| 2.3        | 鋰鎳金屬氧化物材料優勢.....         | 22        |
| <b>第三章</b> | <b>實驗步驟及各項儀器.....</b>    | <b>24</b> |
| 3.1        | 實驗材料及儀器.....             | 24        |
| 3.2        | 實驗步驟.....                | 27        |
| 3.2.1      | 配置氯化鋰-硝酸鎳之溶液.....        | 27        |
| 3.2.2      | 製作鋰鎳金屬氧化物電極於碳布基材.....    | 27        |
| 3.2.3      | 製作硫酸鋰凝膠態電解質.....         | 28        |
| 3.2.4      | 組裝鋰鎳金屬氧化物碳布電極.....       | 29        |
| 3.3        | 製程儀器介紹.....              | 31        |
| 3.3.1      | 氣壓式網版印刷機.....            | 31        |
| 3.3.2      | 旋轉濃縮機.....               | 31        |
| 3.4        | 分析儀器介紹.....              | 33        |
| 3.4.1      | 電化學工作站.....              | 33        |
| 3.4.2      | 水接觸角儀.....               | 38        |
| 3.4.3      | 掃描式電子顯微鏡.....            | 39        |
| 3.4.4      | X射線光電子能譜儀.....           | 40        |
| 3.4.5      | X射線繞射分析儀.....            | 42        |
| <b>第四章</b> | <b>結果與討論.....</b>        | <b>44</b> |
| 4.1        | 鋰鎳金屬氧化物碳布電極之親水性測試.....   | 44        |
| 4.2        | 鋰鎳金屬氧化物碳布電極之表面結晶型態.....  | 46        |
| 4.3        | 鋰鎳金屬氧化物碳布電極之表面結晶性量測..... | 49        |

|            |                              |           |
|------------|------------------------------|-----------|
| 4.4        | 鋰鎳金屬氧化物碳布電極之化學鍵結分析.....      | 50        |
| 4.5        | 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之循環伏安法分析.....  | 55        |
| 4.6        | 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之恆電流充放電分析..... | 58        |
| 4.7        | 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之電化學阻抗量測.....  | 61        |
| 4.8        | 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之長循環穩定性量測..... | 63        |
| 4.9        | 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之可撓性測試.....    | 66        |
| <b>第五章</b> | <b>結論.....</b>               | <b>68</b> |
|            | <b>參考文獻.....</b>             | <b>69</b> |



# 圖目錄



|   |    |
|---|----|
| 圖 2.1.1 物質不同狀態示意圖[38]。.....   | 4  |
| 圖 2.1.2-1 不同氣體之 Paschen 曲線[41]。.....  | 6  |
| 圖 2.1.2-2 電漿離子化示意圖[43]。.....  | 7  |
| 圖 2.1.2-3 激發-鬆弛示意圖[44]。.....  | 7  |
| 圖 2.1.2-4 電漿激發示意圖。.....   | 8  |
| 圖 2.1.2-5 電漿鬆弛示意圖。.....   | 8  |
| 圖 2.1.2-6 電漿解離示意圖。.....   | 9  |
| 圖 2.1.3-1 噴射式電漿示意圖[45]。.....  | 10 |
| 圖 2.1.3-2 介電質放電電漿示意圖[52]。.....  | 10 |
| 圖 2.1.3-3 電暈放電示意圖[54].....  | 11 |
| 圖 2.1.3-4 電漿炬。(a)電漿炬之結構、(b)實際工作示意圖[57]。.....  | 11 |
| 圖 2.2.2-2 石墨烯結構示意圖[75]。.....  | 15 |
| 圖 2.2.2-3 不同結構之奈米碳管示意圖。(a)多壁奈米碳管、(b)單壁奈米碳管[79]。<br>.....  | 16 |
| 圖 2.2.2-2 擬電容電荷儲存機制。(a)欠電位沉積(underpotential deposition)；(b)氧化還原擬電容(redox pseudocapacitance)；(c)嵌入擬電容(intercalation pseudocapacitance)[94]。..... | 17 |
| 圖 2.2.3 混合型超級電容儲能機制[105]。.....  | 20 |
| 圖 2.2.4 超級電容之常見電解液[113]。.....   | 21 |
| 圖 2.3-1 不同鋰含量之 LNO 結構[123]。.....  | 23 |
| 圖 3.2 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之電極組裝步驟示意圖[1]。.....   | 30 |
| 圖 3.3.1 網版印刷示意圖[125]。.....  | 31 |
| 圖 3.3.2 旋轉濃縮機示意圖[126]。.....   | 32 |
| 圖 3.4.1-1 電化學工作站量測示意圖。(a)二電極法、(b)三電極法。.....   | 33 |

|   |    |
|---|----|
| 圖 3.4.1-3 恆定電流充放電示意圖。(a)理想超級電容恆定電流充放電圖[129]、(b) Charge redistribution 恆定電流充放電圖[130]、(c) iR-drop 恆定電流充放電圖[131]。  | 37 |
| .....   |    |
| 圖 3.4.1-4 電化學阻抗分析等效電路圖[132-134]。  | 38 |
| 圖 3.4.2 水接觸角示意圖[135]。   | 39 |
| 圖 3.4.3 掃描式電子顯微鏡示意圖[140]。   | 40 |
| 圖 3.4.4-1 XPS 原理[141]。  | 41 |
| 圖 3.4.4-2 X 射線光電子儀[142]。  | 41 |
| 圖 3.4.5-1 布拉格定律示意圖[143]。  | 43 |
| 圖 3.4.5-2 Debye-Scherrer 結合照相法之 X 射線分析儀[144]。   | 43 |
| 圖 3.4.5-3 X 射線繞射分析儀示意圖[145]。  | 43 |
| 圖 4.1 水接觸角測試結果。(a)純碳纖維布、(b)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620 °C 電漿處理(c) 30 秒、(d) 60 秒、(e) 180 秒、(f) 480 秒[1]。                 | 45 |
| 圖 4.2-1 SEM 5,000 倍下之表面結構微影像圖。(a)純碳纖維布、(b)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620°C 電漿處理(c) 30 秒、(d) 60 秒、(e) 180 秒、(f) 480 秒 [1]。  | 47 |
| 圖 4.2-2 SEM 10,000 倍下之表面結構微影像圖。(a)純碳纖維布、(b)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620°C 電漿處理(c) 30 秒、(d) 60 秒、(e) 180 秒、(f) 480 秒 [1]。 | 47 |
| 圖 4.2-3 SEM 50,000 倍下之表面結構微影像圖。(a)純碳纖維布、(b)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620°C 電漿處理(c) 30 秒、(d) 60 秒、(e) 180 秒、(f) 480 秒。     | 48 |
| .....   |    |
| 圖 4.3 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容在不同電漿處理時間之 XRD 分析結果[1]。   | 49 |
| .....   |    |

圖 4.4-1 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之 XPS 全能譜圖。(a)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620 °C 電漿處理(b) 30 秒、(c) 60 秒、(d) 180 秒、(e) 480 秒[1]。

50

圖 4.4-2 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之 C1s 元素分析。(a)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620 °C 電漿處理(b) 30 秒、(c) 60 秒、(d) 180 秒、(e) 480 秒[1]。

52

圖 4.4-3 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之 Li1s 元素分析。(a)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620 °C 電漿處理(b) 30 秒、(c) 60 秒、(d) 180 秒、(e) 480 秒 [1]。

52

圖 4.4-4 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之 O1s 元素分析。(a)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620 °C 電漿處理(b) 30 秒、(c) 60 秒、(d) 180 秒、(e) 480 秒[1]。

53

圖 4.4-5 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之 Ni2p<sub>3/2</sub> 元素分析。(a)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620 °C 電漿處理(b) 30 秒、(c) 60 秒、(d) 180 秒、(e) 480 秒 [1]。

54

圖 4.5-1 不同掃描速率下之循環伏安法量測結果。(a) 200 mV/s, (b) 20 mV/s, (c) 2 mV/s[1]。

55

圖 4.5-2 鋰鎳金屬氧化物超級電容之充電行為分析結果。(a)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620 °C 電漿處理(b) 30 秒、(c) 60 秒、(d) 180 秒、(e) 480 秒與(f) b-value 分析[1]。

57

圖 4.6 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之恆電流充放電量測分析結果與拉格圖。(a)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620 °C 電漿處理(b) 30 秒、(c) 60 秒、(d) 180 秒、(e) 480 秒與(f) 不同電漿處理時間之拉格圖[1]。

60

圖 4.7 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之電化學電阻抗量。(a) 不同電漿處理時間下 EIS 量測結果、(b)等校電路圖[1]。

62

圖 4.8 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容在 20 mV/s 下進行 1000 次 CV 穩定性測試。經 620 °C 電漿處理(a)180 秒、(b)480 秒與(c)容量保持率趨勢圖[1]。..... 64

圖 4.9 (a)撓曲測試模型與(b)不同電漿處理時間下其面容量保持率趨勢圖[1]。 .66



# 表目錄



|         |  |    |
|---------|--|----|
| 表 2.3-1 | LNO 中各離子半徑。.....                                 | 23 |
| 表 3.1-1 | 碳布電極製作材料。.....                                   | 24 |
| 表 3.1-2 | Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 凝膠態電解質製作材料。..... | 25 |
| 表 3.1-3 | 實驗之製程與分析儀器。.....                                 | 26 |
| 表 4.4-1 | 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之 O1s 鍵結分析[1]。.....                | 53 |
| 表 4.4-2 | 鋰鎳金屬氧化物之 Ni <sup>3+</sup> 濃度[1]。.....            | 54 |
| 表 4.5-1 | 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容在不同掃描速率下，循環伏安法量測結果之容量[1]。.....     | 56 |
| 表 4.6-1 | 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容在恆電流充放電下之容量[1]。.....               | 60 |
| 表 4.7-1 | EIS 擬合參數[1]。.....                                | 62 |
| 表 4.8-1 | 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之每 100 次面積容量與容量保持率 [1]。.....       | 65 |
| 表 4.9-1 | 不同電漿處理時間下各個曲率其面容量保持率[1]。.....                    | 67 |

# 第一章 緒論



## 1.1 前言

與電池相比，超級電容(Supercapacitor)具有更高的功率輸出與循環壽命，比起傳統的電容器有更高的能量密度與穩定性，以及快速充放電等特性，因此不管是學術界還是工業界皆受到相當大的關注[2-6]。根據其儲能原理，可將超級電容分為以下二類：透過電極表面儲存電荷的電雙層電容(EDLC)[7, 8]，以及利用電解質與電極界面之間的離子吸附與解離儲存能量的擬電容(PC)[9, 10]。近年來隨著電雙層電容與擬電容的深入研究，混合型超級電容(HSCs)這一類儲能裝置也逐漸受到矚目[11]。

一般電雙層電容通常使用高比表面積的碳材做為電極材料，如：活性碳[12-14]、石墨烯[15-17]、奈米碳管[18-20]等，以增加在電極表面電荷儲存量；而擬電容則是使用金屬氧化物，如：氧化錳、氧化鎳等，做為電極材料，利用其氧化還原電位提升能量密度。而混合型超級電容結合了擬電容與電雙層電容儲能機制，同時兼具了兩者優點，具有高能量與功率密度、快速充放電與長循環壽命。混合型超級電容通常使用兩種或是多種不同的材料作為電極[21]，如： $\text{LiFePO}_4$ [22-24]、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [25-27]、 $\text{LiNiO}_2$ [28]、 $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ [29]等，互相結合其優點以達到更好的電化學性能(如：導電性、化學穩定性等)。其中， $\text{LiNiO}_2$ 具有高放電容量與低成本，且相較於其他 $\text{LiMO}_2$ ( $M = \text{Mn}, \text{Co}$ )型的化合物環境汙染程度較低，目前合成 $\text{LiNiO}_2$ 有固態合成法[30]、溶膠-凝膠法[31]、燃燒法[32]等，但大多需要在高溫以及高濃度氧氣下進行合成。因此，本研究利用氮氣常壓噴射式電漿製程進行合成鋰鎳金屬氧化物之混合型超級電容於碳纖維布基板上並比較其材料各項特性及電化學性能。

## 1.2 研究動機

超級電容擁有比電池還高的輸出功率與循環壽命，比起傳統的電容器有更高的能量密度以及穩定性，被視為極具潛力的新一代儲能裝置。近年來，由於科技的進步，可穿戴式裝置正快速地發展，引起了相當高的關注[33-35]，電池的彎曲性也備受挑戰。

超級電容根據儲能機制，可分為擬電容與電雙層電容，擬電容雖然有較高的功率密度，但在充放電時材料會發生變形，因此循環壽命短的問題；而電雙層雖然有較高的循環壽命，但能量儲存受限於材料比表面積，因此能量密度較低。為了解決上述問題，過去研究團隊將一般超級電容電極材料結合電池類型的材料，開發出混合型超級電容。這種混合型超級電容能有效提其高能量密度，並結合擬電容與電雙層電容各自的優點以解決他們的缺點。

先前本團隊已成功利用氮氣常壓噴射式電漿合成出還原氧化石墨烯-氧化錫以及原氧化石墨烯-氧化錳奈米複合材料做為超級電容電極材料[36, 37]。同時，根據之前的研究發現，比起爐管製程，在相同溫度條件下用電漿製程其超級電容值之皆較高。因此，基於本團隊先前的研究，本實驗同樣使用氮氣常壓噴射式電漿，將碳布上的鋰鎳前體轉化鋰鎳金屬氧化物，將其作為在混合型超級電容之電極，比較在不同電漿處理時間下其材料合成以及電化學表現差。最後，為了證明本實驗所開發混合型超級電容具有彎曲性，進行不同曲率半徑之撓曲測試。

## 1.3 論文大綱

### 第一章 緒論

本章節介紹超級電容與一般儲能元件之差異，並闡述所選材料特性及研究動機。

### 第二章 文獻回顧以及理論介紹

本章節介紹電漿基本背景知識，並回顧超級電容發展歷史並比較各類型超級電容差異。

### 第三章 實驗步驟及各項儀器

本章節介紹以鋰鎳金屬氧化物作為混合型超級電容電極材料所需藥品與製程方法，並對實驗中所使用到的製程儀器、量測儀器進行原理解說。

### 第四章 結果與討論

本章節分析以氮氣常壓噴射式電漿合成鋰鎳金屬氧化物特性，並探討以其作為電極材料之超級電容電化學性能。

### 第五章 結論

本章節根據上述實驗結果進行總結。



## 第二章 文獻回顧以及理論介紹



### 2.1 基礎電漿介紹

#### 2.1.1 電漿簡介

1879 年，英國科學家 Sir William Crookes 在自製的克魯克斯管(Crookes tube)中發現了電漿現象，便將此現象稱為「發光物質」，直到 1928 年，美國科學家 Irvine Langmuir 才正式將其命名為電漿(plasma)，此後電漿一詞才開始被使用。大自然中的閃電、極光，或是作為日常照明設備的日光燈等都是電漿的一種，在宇宙中被發現的物質有 99%物質被分類為電漿態。而電漿更被廣泛地運用在各個領域，不僅可以做為醫療器材殺菌功用，更可運用在半導體製程中的薄膜沉積以及蝕刻。

有別於以往我們對物質所認知的固、液、氣三態，電漿被分類在物質的第四態，是一種被離子化的氣體，由數量相當離子(ions)與電子(electrons)以及部分中性離子/分子(neutral atoms/molecules)所組成，呈電中性，可利用外部能源對氣體施加能量，增加氣體中電子的動能，撞擊其他中性原子中的電子，使其脫離軌道成為自由電子，並與離子繼續撞擊其他中性電子，形成更多的離子與電子。游離率(Ionization rate)作為計算電漿中電子的能量，為電子在整體離子的濃度，由公式 2.1.1 所示。而電漿的游離率大部分低於 0.0001%，少部分的高能電漿游離率可到 1~5%左右，而太陽中心游離率可到大約 100%。

$$\text{Ionization rate } (\eta) = \frac{n_e}{n_e + n_n} \quad (2.1.1)$$

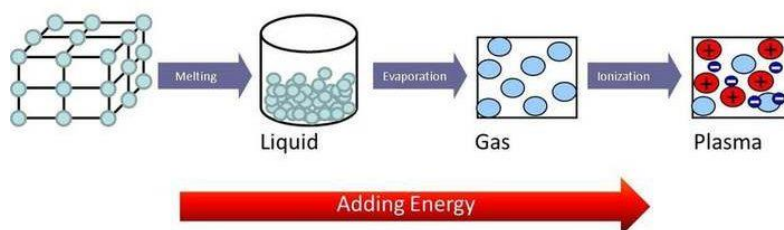


圖 2.1.1 物質不同狀態示意圖[38]。



## 2.1.2 電漿原理介紹

目前最簡單的電漿生成系統為在兩塊平行導電板接上電源並施加外部電場，電子由外部電場獲得動能，由於電子的平均自由徑(mean free path)比陽離子大，有足夠的距離進行加速，因此有較高的加速，撞擊其他分子與原子，以彈性碰撞(elastic collision)的方式傳遞動能，然而，彈性碰撞只有動能上的轉移，動能轉移率低且內能(internal energy)並無變化，而非彈性碰撞(inelastic collision)可以增加分子或原子的內能(internal energy)，因此主要以非彈性碰撞的方式轉移能量。

平均自由徑為氣體粒子在第一次碰撞後，在發生第二次碰撞前粒子所行經的路徑，在電漿中，若能有效的增加平均自由徑，表示電子能吸受更多能量加速碰撞，其公式(2.1.2-1)如下所示[39]：

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} * n * \sigma} \quad (2.1.2-1)$$

其中 $\lambda$ 為平均自由徑、 $n$ 為粒子密度、 $\sigma$ 為碰撞截面積，而由理想氣體方程式可知，平均自由徑會與氣體壓力成反比( $\lambda \propto \frac{1}{p}$ )，因此，許多的電漿系統會搭配真空設備提升平均自由徑。

目前產生電漿的電源供應方法除了直流放電(DC discharge)外，根據電源頻率的不同，也有不同的放電方式，頻率在數 kHz 到數 MHz 稱為低頻以及中頻放電、2.45 GHz 稱為微波放電，而頻率在 13.6MHz 的射頻(Radio frequency)放電為半導體製程中最常見的電源供應方式。各個不同的電源供應方式的共同目的為產生電場以達到氣體崩潰電壓 $V_b$ 後再形成電漿，而 $V_b$ 可由(2.1.2-2)所示[40]：

$$V_b = \frac{B(p \cdot d)}{\ln[A(p \cdot d)] - \ln\left[\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma_{se}}\right)\right]} \quad (2.1.2-2)$$

其中，A 與 B 為實驗常數、 $p \cdot d$  為氣體壓力與電極間距的乘積、 $\gamma_{se}$  為陰極之二次電子湯森係數。由上式可知，其氣體崩潰電壓 $V_b$ 與氣體壓力與電極間距的

乘積成正比，根據圖 2.1.2-1 常見電漿氣體的 $V_b$ 與 $p \cdot d$ 之 Paschen 曲線可知，不同氣體的崩潰電壓皆相對應的 $p \cdot d$ 值，適當的調整氣體壓力與電極間距即可用較低的電壓達到氣體崩潰電壓並形成電漿。

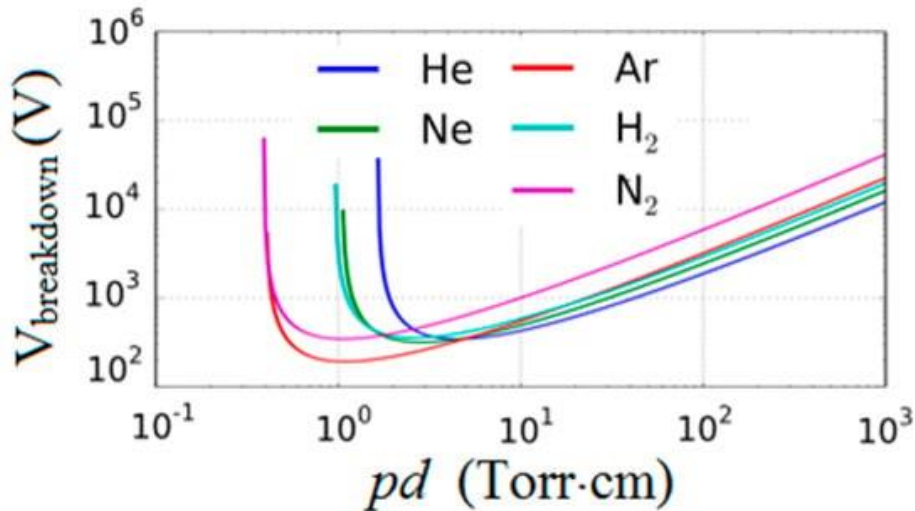


圖 2.1.2-1 不同氣體之 Paschen 曲線[41]。

如上所述，電漿的生成是透過粒子之間的碰撞而造成氣體解離，然而，電漿中的碰撞反應並非只有單單一種，以下介紹在電漿中所發生的碰撞反應[42]：

(1) 離子化 (Ionization)

如圖 2.1.2-2 所示，離子化為電子(electron)撞擊中性原子(neutral atom)或分子(neutral molecule)原子(A)軌域中的基態電子，被撞擊的基態電子脫離軌域變成自由電子，原子則轉為正電離子( $A^+$ )，其生成的自由電子形成連鎖反應(chain reaction)持續撞擊其他原子，最終產生電漿。其關係式(2.1.2-3)可由以下表示：



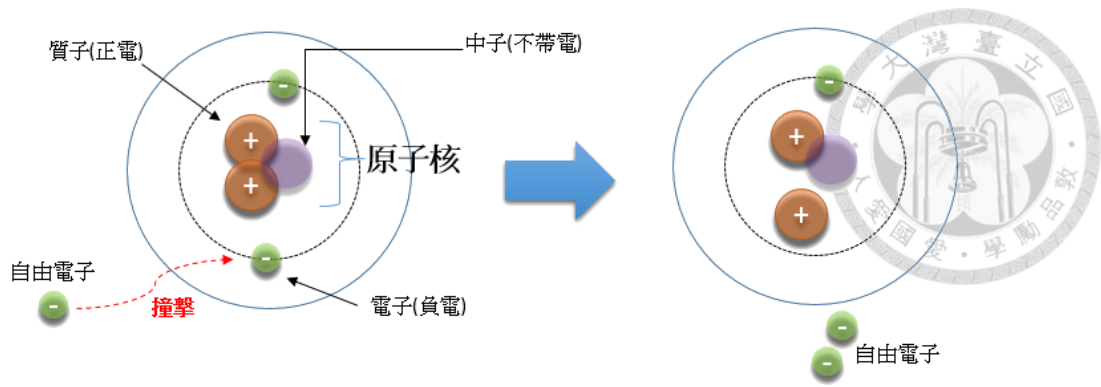


圖 2.1.2-2 電漿離子化示意圖[43]。

(2) 激發-鬆弛 (Excitation-Relaxation)

如圖 2.1.2-3~5 所示，激發-鬆弛分為兩個部分，當施加電場時，會使電子加速進而撞擊氣體中原子或分子中的基態電子，與離子化不同，基態電子經過撞擊後，並沒有脫離軌域變成自由電子，而是吸收其能量躍遷到更高能階，形成激發態(excited stage)，此前半過程稱為激發，處於激發態電子是一個不穩定的狀態，因此會透過放出光的方式釋放能量回到基態，此後半過程稱為鬆弛。

激發其關係式(2.1.2-4)可由以下表示：



而鬆弛其關係式(2.1.2-5)可由以下表示：



其中 $h\nu$ 為光子能量， $h$ 為普朗克常數、 $\nu$ 為光入射頻率。

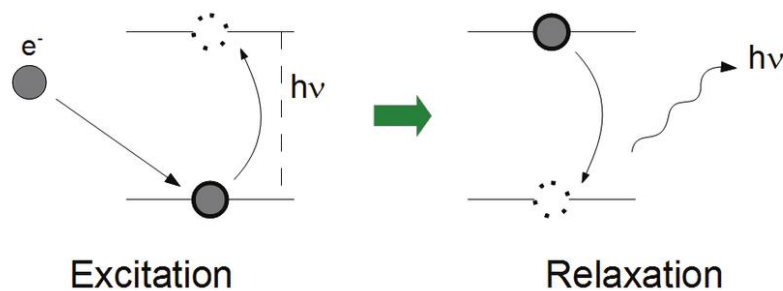


圖 2.1.2-3 激發-鬆弛示意圖[44]。

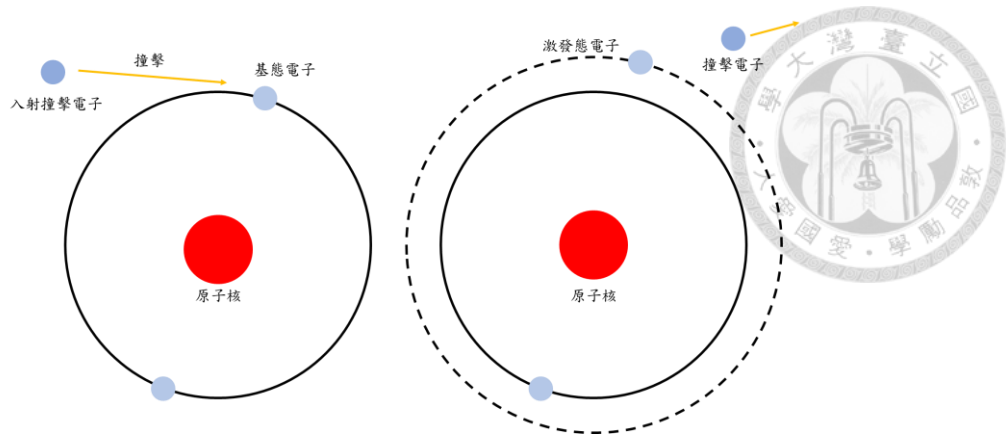


圖 2.1.2-4 電漿激發示意圖。

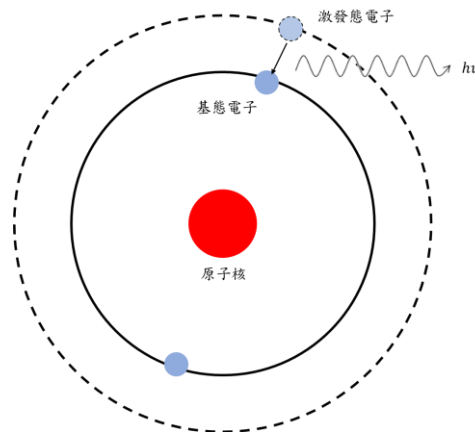
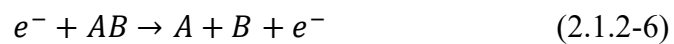


圖 2.1.2-5 電漿鬆弛示意圖。

### (3) 解離 (Dissociation)

如圖 2.1.2-6 所示，與離子化是藉由撞擊產生電子與離子不同，而解離是因為電場中的加速電子撞擊氣體中的分子(AB)後，使分子間的鍵結被打斷，形成自由基(free radical)，在半導體製程中的蝕刻與化學氣相沉積(chemical vapor deposition, CVD)扮演相當重要的角色。其關係式(2.1.2-6)可由以下表示：



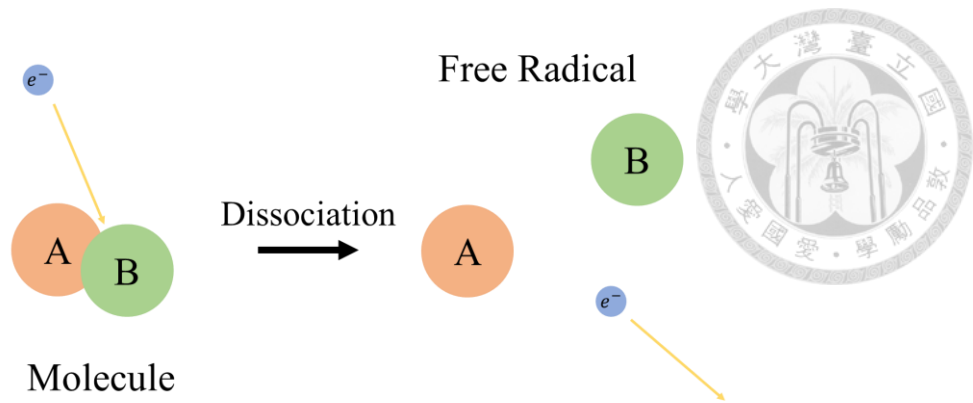


圖 2.1.2-6 電漿解離示意圖。

### 2.1.3 各式常壓電漿種類介紹

由圖 2.1.2-1 的 Paschen 曲線可知，氣體崩潰電壓和氣體壓力與電極間距的乘積成正比，而氣體崩潰電壓也直接影響了生成電漿所需的電場強度，因此，為了能在較低的電壓下生成電漿，許多的電漿系統會搭配真空裝置，以降低生成電漿所需電壓，如低壓電漿(low pressure plasma, LPP)。但抽真空耗時且真空設備與維護費昂貴，加工尺寸受限於腔體體積大小；相對的，常壓電漿(atmospheric pressure plasma, APP)不需要昂貴的真空系統，提升了加工尺寸上的限制，統操作上也相對容易，解決了低壓電漿的缺點，因此成為了目前學界正積極研究的重點。根據放電形式的不同，可將常壓電漿分為以下三種：

#### 1. 噴射式電漿 (Plasma jet)

圖 2.1.3-1 為噴射式電漿之結構，為一圓形電極中間置入圓柱電極，外部的圓形電極作為接地，內部圓柱電極連接電源通電，氣體由兩電極中間通道通入，並利用圓柱電極尖端以電弧放電的方式產生噴射式電漿。其所產生的電漿集中在一點，能量較為集中，相較於其他兩種常壓電漿處理效率較高，由於通入氣體管道屬於開放式空間，因此在加工過程中會消耗大量的氣體。本研究便是使用電漿是以通入氮氣作為工作氣體之噴射式電漿。

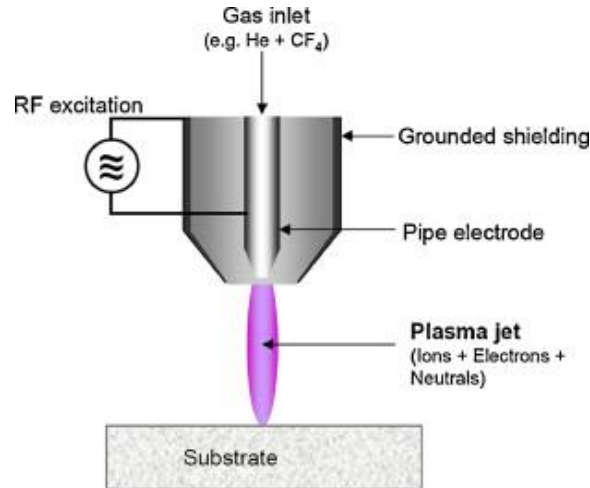


圖 2.1.3-1 噴射式電漿示意圖[45]。

## 2. 介電質放電電漿 (Dielectric barrier discharge)

圖 2.1.3-2 為介電質放電電漿之結構，是一種非高溫電漿(non-thermal plasma)，其結構簡單，由一端電極接地與一端電極連接高壓電電源，並在兩電極之間插入電介質，透過電介質控制電流流向，呈絲狀放電，使放電均勻分布在整個電極上。因其溫度低、可活化或是分解氣體等優勢，因此可用來如產生臭氧[46, 47]、表面改質[48, 49]、奈米材料合成[50, 51]等。儘管介電質放電電漿可運用範圍廣泛，但絲狀放電均勻度低，因此存在工作效率低的問題。

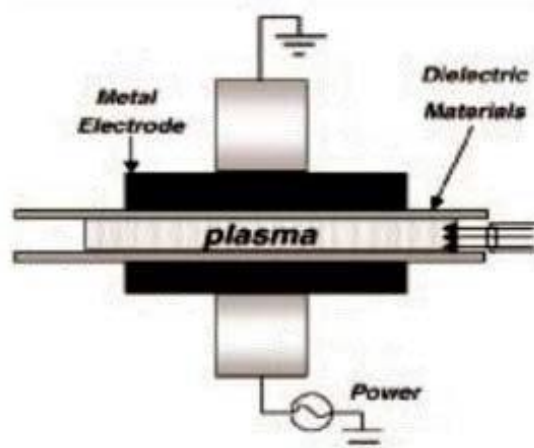


圖 2.1.3-2 介電質放電電漿示意圖[52]。

## 3. 電暈放電 (Corona discharge)

圖 2.1.3-3 為電暈放電之結構，其結構與介電質放電電漿類似，但是透過尖端電極產生電弧放電，電極尖端與接地電極間無介電質構造上相對簡單，由於放電區域僅針尖一點面積較小，相對電場強度，不需要太大的電壓便可達到使氣體電離的效果，具高經濟價值。但放電區域僅電極尖端因此電漿所能處理的面積小，且樣品表面易受其所產生的電弧破壞，所以一般作為空氣清淨機，或是增加塑料表面黏性[53]等功能。

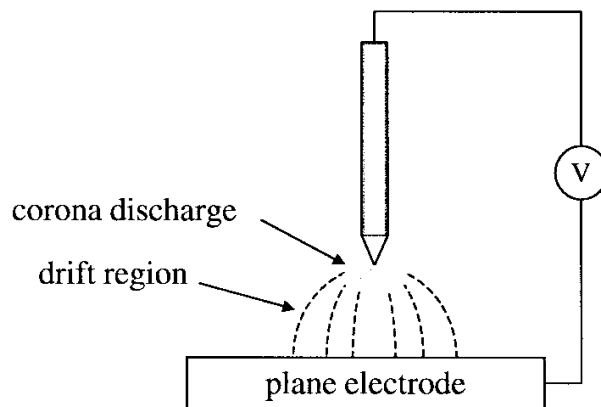


圖 2.1.3-3 電暈放電示意圖[54]。

#### 4. 電漿炬 (Plasma torch)

圖 2.1.3-4 為電漿炬之結構，其結構與噴射式電漿相似，差別在於工作氣體會在管內快速流動，再經由噴嘴或收縮管噴出，因此可以透過改變氣體流量與壓力，控制其噴射大小，其電漿溫度非常高( $>10,000$  K)，不適合作為表面改質，大多作為廢棄物清除[55]、金屬加工[56]等用途。

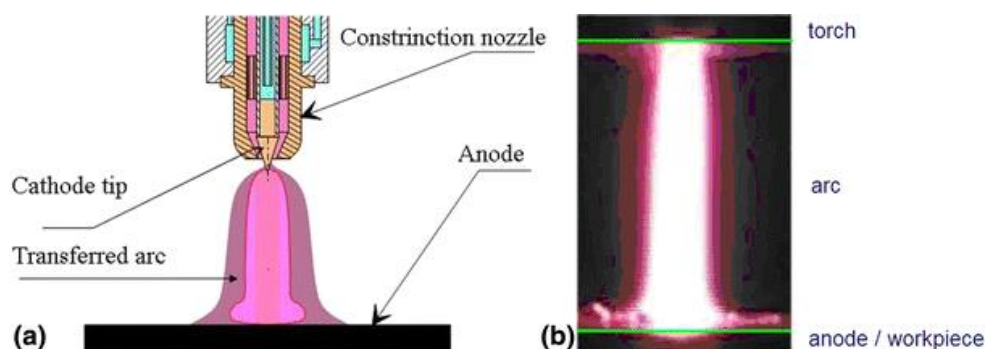


圖 2.1.3-4 電漿炬。(a)電漿炬之結構、(b)實際工作示意圖[57]。



## 2.2 超級電容

### 2.2.1 能源問題及儲能裝置發展

隨著人口快速成長以及工業革命，近年來大量的化石燃料如煤炭、石油天然氣等天然資源，正快速的被消耗[58-60]，在我們享受著科技所帶來便利的背後，除了造成生態環境的衝擊，未來天然資源的耗盡也是目前急需解決的問題。

再生能源(Renewable Energy)發電過程對環境污染低且補充速度快，被視為能替代即將枯竭的化石燃料的綠色能源(Green Energy)，如太陽能、風能、地熱能、水能等。然而，其發電效率容易受環境變化影響，例如：風力能是透過風力轉動風車葉片的機械能帶動發電機將其轉換成電力，但風速不夠無法轉動葉片無法進行發電；風速過快會自動進入停機以避免設備損壞，發電效率仰賴風力供應的穩定性，因此，開發能即時且高效的儲存再生能源發電所產生的電能的儲能裝置，也是當前再生能源可行性所面臨到的課題。

電池為目前技術較為成熟的電化學儲能裝置，已被運用在許多商業產品上，如：手機、筆記型電腦、電動汽車等，但電池所需充電時間長，且循環壽命短、功率密度低，未來還有相當大的發展空間。而相較於一般電池，超級電容(Supercapacitor)具有更高的功率輸出以及循環壽命的新型儲能裝置，且比傳統的電容器有更高的能量密度以及穩定性，被視為具有潛力的新型儲能裝置。

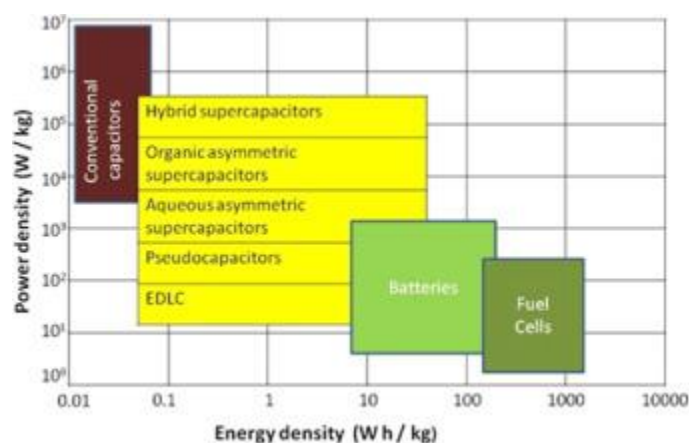
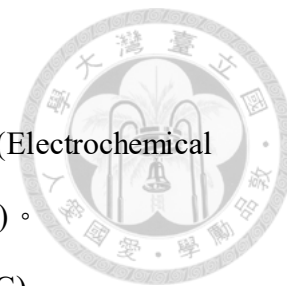


圖 2.2.1 不同儲能原件之 Ragone 圖[11]。

## 2.2.2 超級電容種類及其能量儲存原理



傳統的超級電容依據能量儲存原理分為二類：電雙層電容(Electrochemical double layer capacitance, EDLC)與擬電容(Pseudocapacitance, PC)。

### 1. 電雙層電容 (Electrochemical double layer capacitance, EDLC)

與電池的儲能機置不同，電池是以化學鍵儲存能量，而電雙層電容是透過電極與電解質之間的介面儲存電荷，一般常見的構造為在電解質中放入兩片電極，並在兩端電極施加電壓，電極間產生電位差，此時電解液中的正負離子會以靜電吸附方式累積在電極表面，並在電極與電解質之間形成電荷層，被稱為電雙層(electrical double layer, EDL)[61, 62]。最早的電雙層電容概念於 19 世紀由 Helmholtz 提出，當時他發現在電解質溶液中，電極會將不同電的離子吸附引至表面，形成了電雙層，並根據不同的結構，推導出以下公式(2.2.2-1~3)[62, 63]：

$$\text{平板電極之 } C_H: \quad C_H = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{H} \quad (2.2.2-1)$$

$$\text{半徑為 } R_0 \text{ 的圓柱電極之 } C_H: \quad C_H = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{R_0 \log(1 + H/R_0)} \quad (2.2.2-2)$$

$$\text{半徑為 } R_0 \text{ 的球型電極之 } C_H: \quad C_H = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{H} (1 + H/R_0) \quad (2.2.2-3)$$

其中  $C_H$  為 Helmholtz 每單位表面積比電容( $F/m^2$ )、 $\epsilon_0$  和  $\epsilon_r$  分別是電解質溶液的真空中之介電常數和相對介電常數、 $H$  為兩平面電極間距，可近似為溶劑化離子的半徑，當電極半徑足夠大時，可將公式(2.2.2-2)與(2.2.2-3)簡化成漸近式，即  $R_0 \approx H$ 。

之後，Gouy 和 Chapman 為解釋在電解液中離子移動時除了電極吸引正負電荷外，還受擴散力與靜電力耦合影響所驅動，因此改良 Helmholtz 模型，而此一過程被稱之為擴散層(diffuse layer)，其距離與擴散成反比，並可用 Poission-Boltzmann 方程式表示離子濃度分布。然而，由於 Gouy-Chapman 模型式假設點電荷可以無限接近電極表面，與實際情況不同，因

此，後來由 Stern 結合 Gouy-Chapman 模型和 Helmholtz 模型，建立另一套離子分布模型，在靠近電極表面會緊緊吸附離子，因此為 Stern layer(Helmholtz layer)，在 Stern layer 後則為 diffuse layer(Gouy-Chapman layer)，其離子動能與擴散層厚度有關，電雙層總電容 ( $C_{dl}$ )可視為將 Stern layer ( $C_H$ )與 diffuse layer ( $C_{diff}$ )兩電容串聯組合而成。公式(2.2.2-4)如下所示，其公式為平板電極之電雙層電容行為：

$$\frac{1}{C_{dl}} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{diff}} \quad (2.2.2-4)$$

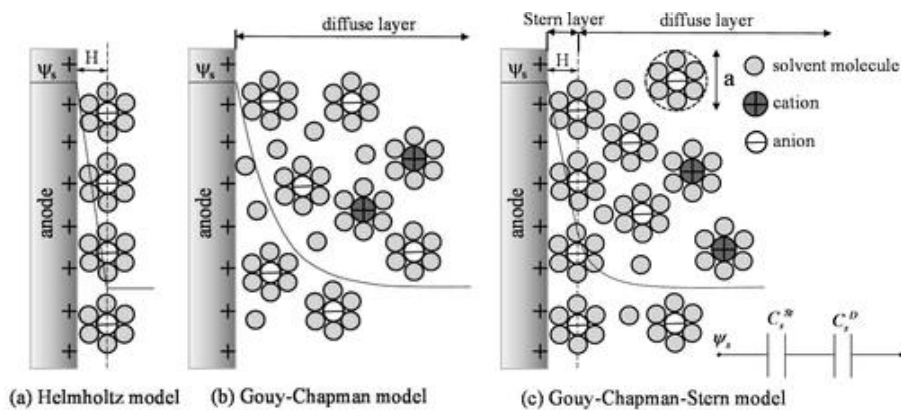


圖 2.2.2-1 電雙層電容模型。(a) Helmholtz 模型、(b) Gouy-Chapman 模型、(c) Stern 模型[62]。

由於電雙層電容是透過電荷以靜電吸附方式累積在電極表面，若電極比表面積愈大，愈有利於電荷累積在電極表面，因此大部分的電雙層電極採用多孔海綿狀的材料，其中，碳為最常見之電雙層電容電極材料，碳會因結構的不同，擁有不同的物理性質與化學性質，而多數的碳材具有耐腐蝕性、導電性高、低密度和低熱膨脹係數等特性，因此被廣泛運用在各個不同領域上，以下介紹常用於電雙層電容之電極碳材：

(1) 活性碳 ( Activated carbon, AC )

活性碳為一種具有高孔隙率與比表面積之無定形碳質材料[64]，因其成本低因此以被運用在商業化產品，可透過將天然有機材料活化

後取得並同時形成孔洞[65-68]，根據孔隙半徑可分為大孔(半徑大於 20,000 nm)、過渡孔(半徑 150-20,000 nm)與微孔(半徑小於 150 nm)。

## (2) 石墨烯 (Graphene)

石墨烯是一種二維碳基層狀材料，是由  $sp^2$  鍵結的碳原子所組成六邊形晶格結構，層與層之間受凡德瓦力影響，具有高導電性和化學穩定性，其優異的機械、熱學與光學性能[69-71]，在超級電容、有機太陽能電池[72]、氫能[73]、場發射裝置[74]皆有所發展。

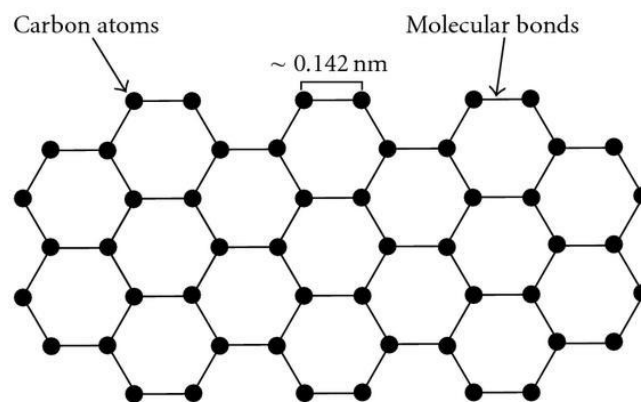


圖 2.2.2-2 石墨烯結構示意圖[75]。

## (3) 奈米碳管 (Carbon nanotubes, CNTs)

奈米碳管與石墨烯類似，可視為將石墨烯彎曲成圓管結構，兩端由富勒烯(Fullerene)半圓球帽將末端合起，不同的合成方式可以形成單壁奈米碳管(single walled carbon nanotubes, SWCNTs)與多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)，具有高比表面積以及優異的導電性與機械性質，同時兼具金屬與半導體性質[76-79]，被廣泛運用在超級電容、太陽能電池[80]、化學傳感器[81, 82]、氫能[83]等，更被視為未來具有替代矽以及其他半導體材料的潛力。

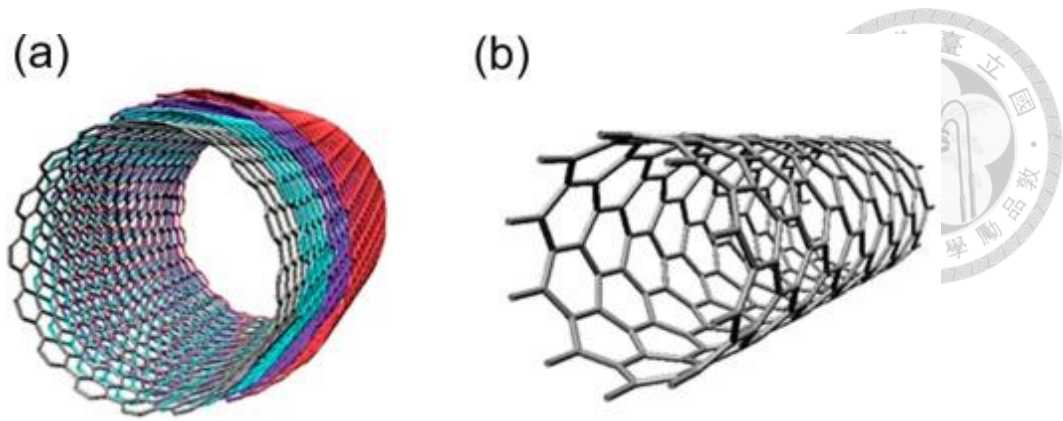


圖 2.2.2-3 不同結構之奈米碳管示意圖。(a)多壁奈米碳管、(b)單壁奈米碳管 [79]。

以上為電雙層電容常見碳材，大多數材料具有高孔隙率，若添加進其他材料也能提高導電度，具有高循環壽命與高功率密度，但由於電荷儲存在電極表面，因此能量密度低[84-86]。

## 2. 擬電容 (Pseudocapacitance, PC)

擬電容是利用電極表面化學物質進行快速且可逆的氧化還原反應，透過法拉第效應的電子轉移反應進行電荷儲存，其能量密度會比電雙層電容高出一個級數以上[87]。擬電容效應最早於 1960 年代初，由 Conway 和 Gileadi 提出，當時他們使用擬電容研究氫以及後續的其他金屬原子與表面吸附相關的電荷轉移反應[88, 89]。到了 1971 年，Buzzanca 和 Trasatti 研究了過渡金屬氧化物時，發現了  $\text{RuO}_2$  薄膜電極會因為表面的氧化還原反應出現電荷儲存的行為，並出現高度對稱的循環伏安法曲線[90]。隨後，Conway 便提出三種產生擬電容的機制：欠電位沉積 (underpotential deposition)、氧化還原擬電容 (Faradaic redox pseudocapacitance) 與嵌入擬電容 (intercalation pseudocapacitance)，如圖 2.2.2-2 所示。其中，欠電位沉積是指在電解的過程中，陽離子 ( $A^+$ ) 有較高的氧化還原電位，並吸附在金屬

電極( $M$ )表面上，可解釋為金屬陽離子此時更容易沉積在非該金屬離子表面[91]，其關係式(2.2.2-5)如下[92]：



而基於熱力理論可推導欠電位沉積的電位與電荷關係式(2.2.2-6)如下[93]：

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{1}{KC_A} \frac{\theta}{1-\theta} \right) \quad (2.2.2-6)$$

其中 $E$ 為氧化還原平衡電位、 $E^0$ 氧化還原標準電位、 $R$ 為理想氣體常數、 $T$ 為溫度、 $F$ 為法拉第常數、 $K$ 為沉積擬電容正反相反應速率比、 $C_A$ 為溶液之陽離子濃度以及 $\theta$ 為表面覆蓋率。而擬電容( $C_{pc}$ )值可由關係式(2.2.2-7)表示[92, 93]：

$$C_{pc} = q \left( \frac{d\theta}{dV} \right) \quad (2.2.2-7)$$

其中 $q$ 為法拉第電荷。

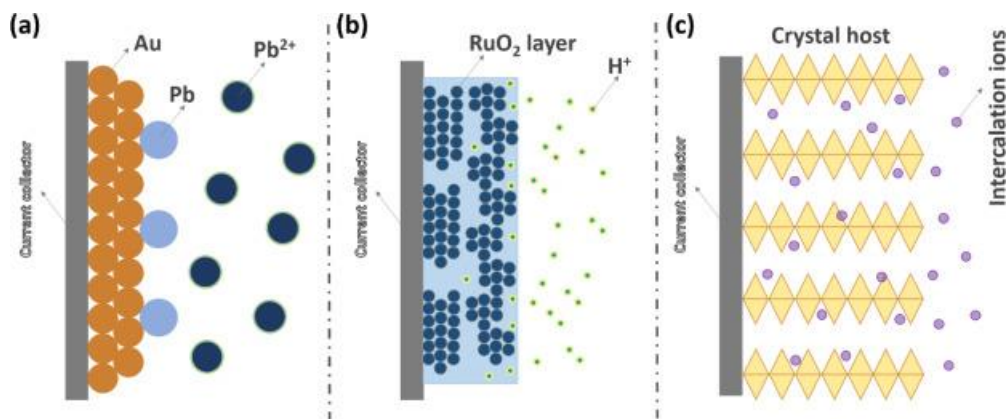


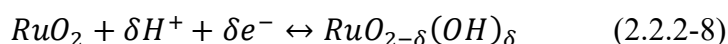
圖 2.2.2-2 擬電容電荷儲存機制。(a)欠電位沉積(underpotential deposition)；(b)氧化還原擬電容(redox pseudocapacitance)；(c)嵌入擬電容(intercalation pseudocapacitance)[94]。



由於擬電容的電荷儲存機制是透過氧化還原反應進行電和儲存，因此金屬氧化物為擬電容常見之材料，其低電阻以及高導電性能提高擬電容的能量密度，以下介紹常見於擬電容電極之金屬氧化物：

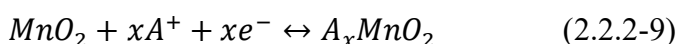
(1) 二氧化鈳 (Ruthenium oxide, RuO<sub>2</sub>)

含水的 RuO<sub>2</sub> 是最早作為擬電容電極材料之金屬氧化物，其高金屬導電性、良好的化學和熱穩定與高度可逆的氧化還原反應，擁有最大的擬電容值，同時具備長循環壽命等特性，是最常被作為研究的擬電容電極材料，但由於鈳的稀缺性和高成本，因此經濟效應低。其氧化還原的反應式(2.2.2-8)如下[95]：



(2) 二氧化錳 (Manganese oxide, MnO<sub>2</sub>)

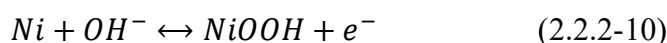
MnO<sub>2</sub> 是具有環境友好、成本低、毒性低的特性、理論比電容高，價格與 RuO<sub>2</sub> 相比程比相對低，這些優異的特性引起了大量的研究與關注。但由於實驗電容值遠低於理論值，且電導率低，造成循環穩定性差與能量密度低等問題，目前研究正致力於改善其電化學性能[96]。其氧化還原的反應式(2.2.2-9)如下[97]：



其中錳的氧化態在+4 及+3 之間發生，*A* 為電解液陽離子。

(3) 一氧化鎳(Nickle oxide, NiO)

NiO 具有低成本且易取得的金屬氧化物，且電容值比活性碳高出近三倍，而薄膜狀的一氧化鎳因其表面積大導電率高，被視為其中一種可以取代 RuO<sub>2</sub> 作為擬電容電極材料，目前已被運用在燃料電池[98, 99]、氣體感測器[100]、光纖材料[101]等領域。其氧化還原的反應式(2.2.2-10)如下[102]：



然而，由於擬電容雖然比電雙層有更高的能量密度，但功率性能相較於電雙層低，且由於充放電的過程牽扯到氧化還原反應，在充放電過程中可能會導致材料變形，因此存在循環壽命短與機械穩定性差的問題[103]。

### 2.2.3 混合型超級電容

混合型超級電容(Hybrid supercapacitors, HSCs)是一種新型的電化學儲能裝置，介於超級電容與電池之間的儲能裝置，旨在解決電雙層電容能量密度低以及擬電容循環壽命短的問題，同時由於，並達到電池的高能量密度。為達到更好的性能，混合型超級電容通常會使用非單一種材料做為電極，使用具電池效應的法拉第材料與非法拉第效應的材料合成的複合型材料。除了使用複合材料，以非對稱電極進行組裝也是混合型超級電容一大特色[11, 104-106]。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  為一種常見電池材料，其庫倫效率高且在充放電過程中體積變化小[107, 108]，但最大問題是功率低且  $\text{Li}^+$  擴散低；而纖維素奈米纖維(Cellulose Nanofiber, CNF)是一種常見 EDLC 材料，具有出色的導電性，其多孔結構有效的增強電子傳輸[109]，因此 Katsuhiko Naoi 等人將  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  與纖維素奈米纖維(Cellulose Nanofiber, CNF)結合，合成出 nc-  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /CNF 複合材料，將其作為混合型超級電容陰極，並以活性碳(AC)作為陽極，成功的解決本身的低  $\text{Li}^+$  擴散與電子導電行差的問題，並實現了  $7.5 \text{ kW L}^{-1}$  的高功率密度[110]。

近年來，鋅離子混合超級電容(Zn-ion hybrid supercapacitors, ZIHSC)受到相當大的關注。一般會將金屬鋅沉積在碳材上做為電極，另一極則為碳材，此結構結合了電雙層電容的特性與鋅本身的低還原電壓與高理論容量，成功提升功率與能量密度。除了單純利用金屬鋅做為電極材料，也有將鋅與其他過渡金屬結合而成的材料，例如  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ [111]。由於 ZIHSC 大多使用柔軟的碳材做為基板，在穿戴式裝置與便攜式電子產品等領域具有相當大的潛力[112]。

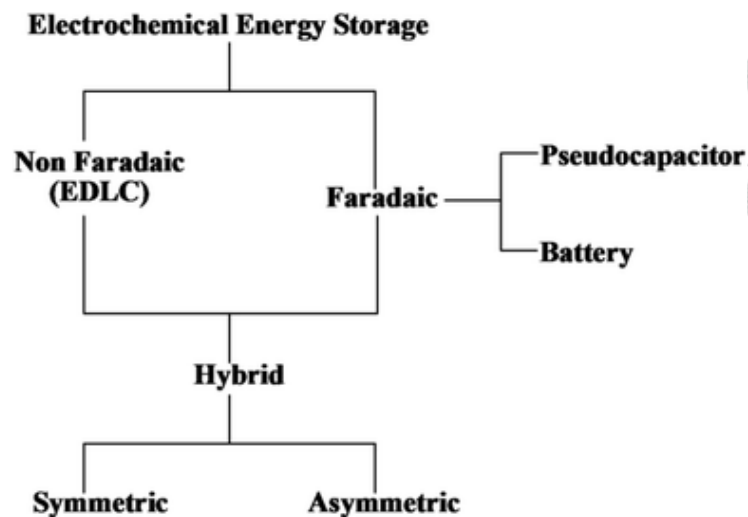


圖 2.2.3 混合型超級電容儲能機制[105]。

## 2.2.4 超級電容之電解液

電解液為電化學中電極間的導電媒介，一般為溶劑加上鹽類電解質。會根據電極材料、電解液離子大小與濃度等條件選擇最適合的電解液，同時電解液的選用對裝置的性能、能量和功率密度、循環壽命等。圖 2.2.4 為常見之電解液種類，主要分為三類：液態電解液、固態電解液與氧化還原活性電解液。目前仍無一種電解液可以符合所有上述之需求，每種電解液各有自己的優缺點，液態電解液具有高導電性，但工作電壓受限於水性電解質的窄分解電壓；有機電解液雖然工作電壓較高，但存在導電性低的問題；固態電解液需考慮液體洩漏的問題[113]。

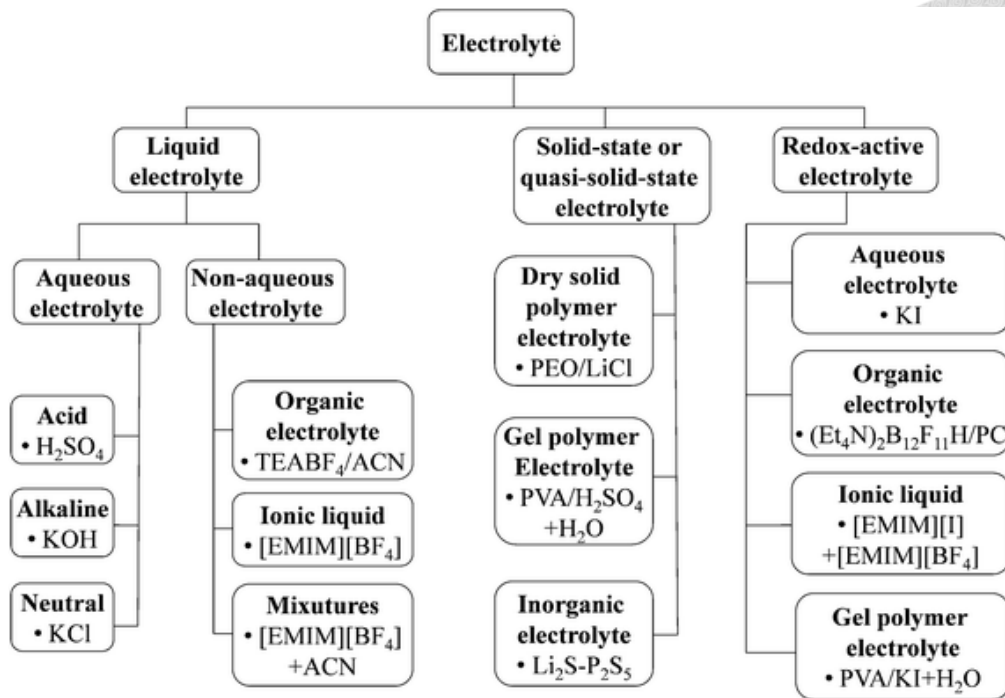


圖 2.2.4 超級電容之常見電解液[113]。

## 2.3 鋰鎳金屬氧化物材料優勢

在過去的研究中，已開發出各種  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}$ ) 型的化合物，然而  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) 是最早開始商用化的電及材料，其能量密度大，可工作溫度範圍廣(-10~100 °C)，具有最長的理論循環壽命[114]，雖然有上述其優點，但由於其高成本[115]與鈷對環境污染問題[116]，而  $\text{LiNiO}_2$  (LNO) 具有與 LCO 一樣的理论高能量密度，但成本相較起來較低[117]，對環境污染較小[118]，被視為可以取代 LCO 一種新的電極材料。

LNO 是一種層狀氧化物，具有立方最密堆積(cubic close-packed, CCP)結構的氧，而 LNO 中的  $\text{Ni}^{3+}$  易被還原成  $\text{Ni}^{2+}$ ，且  $\text{Li}^+$  與  $\text{Ni}^{2+}$  離子半徑相近，易產生陽離子混雜的問題，因此通常產生缺乏鋰無法化學計量的  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x^{2+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_2$ [119]。由圖 2.3-1 為不同 Li/Ni 晶格結構，其中綠色球和八面體為鋰，灰色球為鎳，紅球則為氧。在低鋰的情況下( $x > 0.38$ )，LNO 為岩鹽 (rock salt) 結構，與 NiO 類似；隨著 Li/Ni 比例增加，有足夠的  $\text{Ni}^{2+}$  被氧化成  $\text{Ni}^{3+}$ ，而  $\text{Li}^+$  與 Ni 因尺寸差異使 LNO 會發生結構相變，由立方分層轉為六方結構[120]，而分層結構使尺寸較大的 Li 位在鎳層之間，能有更好的穩定結構[121]，此時的 LNO 為斜方體(rhombohedral)結構，與  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  結構相似， $a=2.878\text{\AA}$ ， $c=14.19\text{\AA}$ ，其中  $c/a$  可以做為分析六方結構扭曲程度。最後，Thomas[122]等人曾對 LNO 進行低溫(150 °C)加熱時，會出現脫鋰現象，分層結構的 LNO 會不可逆的轉為尖晶石結構(spinel)，並再繼續以 300 °C 加熱結構會趨於穩定，而氧在尖晶結構與立方皆以面心立方堆積(CCP)的方式堆積，是由鎳遷移至鋰層，以及鋰遷移至四面體位點所導致，而化學式為  $\text{LiNi}_2\text{O}_4$ ，同時有研究指出將尖晶石結構在約 2 V 電位時會出現可逆吸附 Li(相對於  $\text{Li}^+/\text{Li}$ )[123, 124]。

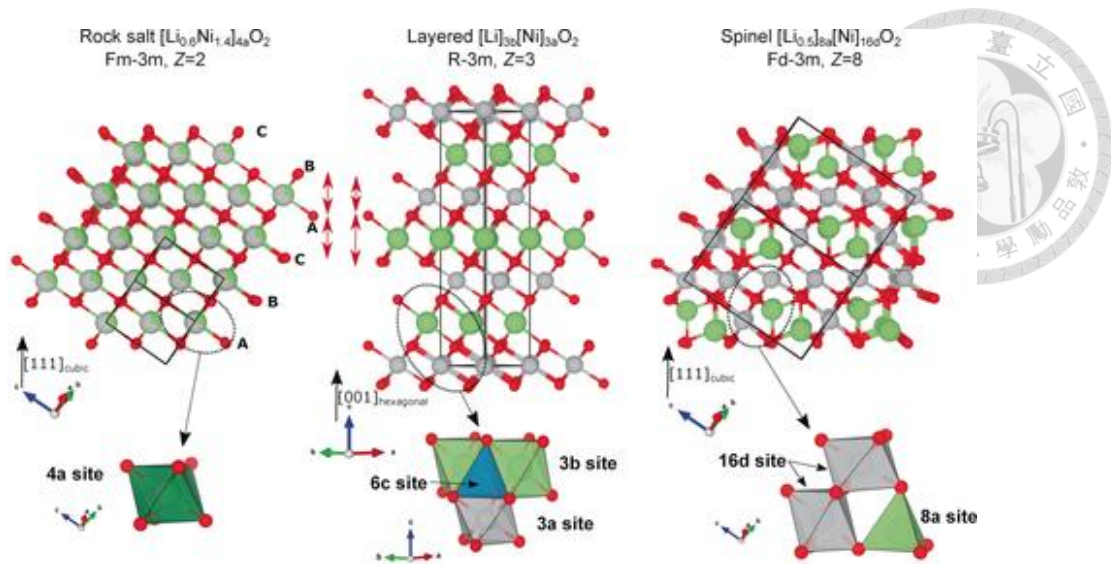


圖 2.3-1 不同鋰含量之 LNO 結構[123]。

表 2.3-1 LNO 中各離子半徑。

| 離子種類     | $Li^+$ | $Ni^{2+}$ | $Ni_{SL}^{3+}$ |
|----------|--------|-----------|----------------|
| 離子半徑 (Å) | 0.76   | 0.69      | 0.56           |

### 第三章 實驗步驟及各項儀器



#### 3.1 實驗材料及儀器

表3.1-1 碳布電極製作材料。

| 藥品                           | 化學式   | 廠商         | 備註  |
|------------------------------|---|------------|---|
| 碳纖維布<br>(Carbon cloth)       | C   | 碳能科技       | 厚度：0.33<br>mm   |
| 氯化鋰<br>(Lithium<br>chloride) | LiCl  | Alfa Aesar | 純度：99%  |
| 硝酸鎳<br>(Nickel nitrate)      | $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$          | Aldrich    | 純度：<br>99.999%  |
| 乙基纖維素<br>(Ethyl cellulose)   | $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]_n$ | Sigma      | 46070, 黏<br>度：5~15<br>mPa·s<br>46080, 黏<br>度：30~70<br>mPa·s |
| 酒精<br>(Ethanol)              | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$                               | 景明化工       | 純度：95%  |
| 萜品醇<br>(Terpineol)           | $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$                          | Aldrich    | 型號：86480<br>無水  |
| 氮氣<br>(Nitrogen)             | $\text{N}_2$  | 佑昇氣體       | 純度：<br>99.999%  |

表3.1-2 Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>凝膠態電解質製作材料。

| 藥品   | 化學式   | 廠商                | 備註                        |
|--|---|-------------------|---------------------------|
| 硫酸鋰<br>(Lithium sulfate)   | Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                 | Thermo Scientific | 純度：99%                    |
| 聚乙烯醇<br>(Polyvinyl alcohol, PVA)                                 | (CH <sub>2</sub> CHOH) <sub>n</sub>             | Aldrich           | MW：<br>85,000-<br>124,000 |
| 1-丁基-3-甲基氯化咪唑鎰<br>(1-butyl-3-methylimidazolium chloride, BMIMCl) | C <sub>8</sub> H <sub>15</sub> ClN <sub>2</sub> | TCI               | 純度<br>>98.0%              |

表3.1-3 實驗之製程與分析儀器。

| 儀器   | 型號   |
|--|--|
| 電子秤<br>(electronic balance)                              | (XS-125A, Precisa)                                     |
| 電磁加熱攪拌器<br>(Magnetic stirrer with heating)               | DLAB, AWE-86143101                                     |
| 迴旋濃縮機<br>(Rotary evaporator)                             | EYELA N-1200A  |
| 氣壓式網版印刷機<br>(Screen print machine)                       | Guger Industries Co., Ltd, WE-400F                     |
| 高溫烘箱<br>(Oven)   | YEONG SHIN DK-30                                       |
| 常壓噴射電漿系統<br>(Atmospheric pressure jet , APPJ)            | Click Sunshine Corp., AC-PG-E-02                       |
| 電化學工作站<br>(Electrochemical workstation)                  | ZAHNER-Elektrik ,ZENNIUM<br>Metrohm Autolab, PGSTAT204 |
| 水接觸角儀<br>(Water contact angle meter)                     | Sindatek Instruments Co., Ltd., Model<br>100SB         |
| 掃描式電子顯微鏡<br>(Scanning electron microscope,<br>SEM)       | JEOL, JSM-7800F Prime                                  |
| X 射線光電子能譜儀<br>(X-ray photoelectron spectroscopy,<br>XPS) | Thermo VG Scientific, Sigma probe                      |
| X 光繞射儀<br>(X-ray diffractometer)                         | Bruker, D2 phaser                                      |



## 3.2 實驗步驟

### 3.2.1 配置氯化鋰-硝酸鎳之溶液

本實驗電極材料透過氯化鋰-硝酸鎳前驅溶液轉化為鋰鎳金屬氧化物，其氯化鋰-硝酸鎳溶液配置方法為以下步驟：

1. 預先以乙基纖維素(#46070 / #46080)粉末和酒精以 1:9 之重量比加入 150 ml 血清瓶中，用磁石以 300 rpm 的轉速攪拌至粉末與酒精完全混合均勻至透明稠狀溶液。
2. 在抽風櫃中以電子磅秤分別秤量 0.05 g 之氯化鋰、0.291 g 之硝酸鎳、3.25 g 之萘品醇、1.5 g 之乙醇、1.75 g 之乙基纖維素(#46070)與 2.25 g 之乙基纖維素(#46080)，逐一加入 15 ml 閃爍瓶中。
3. 將攪拌磁石放入閃爍瓶中，在室溫下用電磁加熱攪拌器以 850 rpm 的轉速攪拌 24 小時。
4. 取出閃爍瓶中的攪拌磁石，取另外兩瓶閃爍瓶，將其溶液平均分裝成三等份，每瓶溶液約 4 ml。
5. 以迴旋濃縮機濃縮分裝好的溶液，待加熱鍋之水溫加熱至 55°C，將閃爍瓶旋入真空管中，計時 6 分 30 秒開始抽氣，即完成電極材料之氯化鋰-硝酸鎳前驅濃縮溶液。

### 3.2.2 製作鋰鎳金屬氧化物電極於碳布基材

為製作可撓性鋰離子混合型超級電容，本實驗利用碳布可撓性的特性，以碳布作為電極基材，其實驗步驟分為兩個部分，第一部份以網版印刷的方式將氯化鋰-硝酸鎳前驅濃縮溶液網印在碳布上後，如圖 3.2(a)~(b)所示，再透過氮氣常壓噴射式電漿將碳布表面氯化鋰-硝酸鎳前驅濃縮溶液轉換成鋰鎳金屬氧化物，其方法為以下步驟：



## 1. 網版印刷

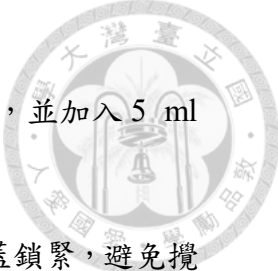
- (1) 將碳布裁切至適當大小，將氯化鋰-硝酸鎳前驅濃縮溶液印刷在碳布上，每片碳布印刷三次，其網印面積為 2 公分\*1.5 公分。
- (2) 為了完全去除表面溶劑，網印完成後，將碳布電極至入高溫烘箱中，以 100°C 的溫度烘乾 10 分鐘。
- (3) 從高溫烘箱中取出碳布電極，待碳布電極冷卻，再進行氮氣常壓噴射式電漿處理。

## 2. 利用氮氣常壓噴射式電漿將碳布電極上氯化鋰-硝酸鎳轉換成鋰鎳金屬氧化物

- (1) 以定點處理的方式，利用氮氣常壓噴射式電漿處理電極表面，其工作電壓為 275 V 直流脈衝電壓，7  $\mu$ s 作為工作週期。
- (2) 在電漿噴頭上套上長 4.8 公分、內徑 3 公分的石英管。
- (3) 將碳布電極置於石英管下方的載台，以絕熱膠帶固定。
- (4) 調整電漿噴頭與碳布電極之間間距，使其對準碳布上網印的部分，石英管與碳布電極間距維持在 1 mm 的高度，確保在進行電漿處理時，電漿氣體能從石英管與碳布間的空隙排出，如圖 3.2(c)所示。
- (5) 透過調整氮氣流量控制電漿溫度，將流量設定為 46 slm (Standard liter per minute)、溫度 620 °C，分別處理 30、60、180 和 480 秒。
- (6) 電漿處理完後，即完成以不同電漿處理時間之鋰鎳金屬氧化物碳布電極。

### 3.2.3 製作硫酸鋰凝膠態電解質

本實驗利用硫酸鋰( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ )、1-丁基-3-甲基氯化咪唑鎧(1-butyl-3-methylimidazolium chloride, BMIMCl)與聚乙烯醇(Polyvinyl alcohol, PVA)製作成凝膠態電解質組裝成二極電極，以達到可彎曲效果。

- 
1. 將 1 g 的 PVA 與 10 ml 去離子水(DI water)加入閃爍瓶中。
  2. 將 3 g 的 BMIMCl 與 1.65 g 的  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  倒入另一個閃爍瓶中，並加入 5 ml 的去離子水混合成 BMIMCl-  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  水溶液。
  3. 取兩個長 1 公分的磁石攪拌子分別放入閃爍瓶中，並將瓶蓋鎖緊，避免攪拌過程中溶液濺出。
  4. 另外準備一個大燒杯，將兩罐閃爍瓶放入至燒杯中，在燒杯中加水後置於電磁加熱攪拌器上，加熱溫度為  $90^\circ\text{C}$ ，攪拌速率為 300 rpm，以隔水加熱的方式確保閃爍瓶均勻受熱，攪拌至 PVA 與  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ -BMIMCl 兩罐水溶液瓶底底部無顆粒，整體攪拌時間約 2-3 小時。
  5. 將混合均勻的 PVA 與 BMIMCl-  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  兩罐閃爍瓶從燒杯中取出，並將  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ -BMIMCl 水溶液倒入裝有 PVA 水溶液瓶中，再將其放回燒杯，以相同的溫度與攪拌速率進行隔水加熱，攪拌至溶液呈澄清透明，整體攪拌時間約為 1 小時。
  6. 混合均勻後，結束加熱將閃爍瓶從燒杯中取出，在室溫下以 300 rpm 繼續攪拌溶液直到冷卻至室溫，便獲得 PVA-BMIMCl-  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  電解液。

### 3.2.4 組裝鋰鎳金屬氧化物碳布電極

圖 3.2(d)~(e)為組裝鋰鎳金屬氧化物碳布電極之實驗步驟。

1. 在碳布電極網印部分下方墊一塊略大於網印面積的透明塑膠版(約 2 公分\*3 公分)。
2. 以吸管抽取 0.5ml 的 PVA-BMIMCl- $\text{Li}_2\text{SO}_4$  電解液，將其均勻滴在碳布電極網印部分，確保網印部分有完全浸潤在電解液中。
3. 將滴完的碳布電極放入冷凍庫中 24 小時，以冷凍乾燥法使 PVA-BMIMCl- $\text{Li}_2\text{SO}_4$  由液態轉換為凝膠態。

4. 利用少量的電解液黏合兩片電極，同時確保電解液有阻隔兩片電極之間，避免造成短路。
5. 將黏合完後的電極放入至冷凍庫 12 小時，以冷凍乾燥法進行乾燥，即完成組裝。

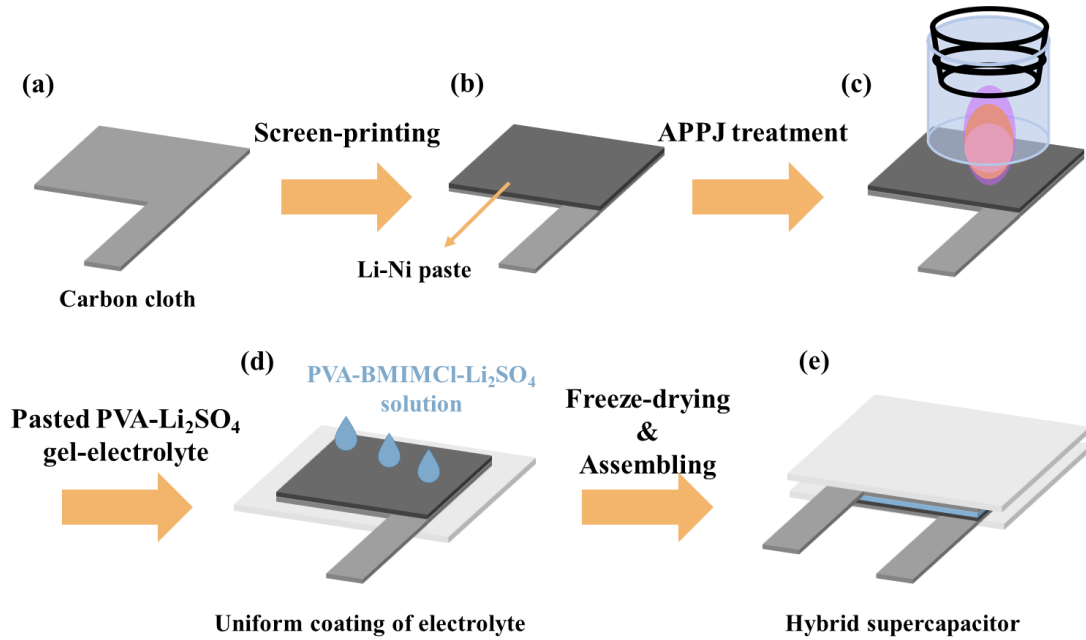


圖 3.2 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之電極組裝步驟示意圖[1]。



### 3.3 製程儀器介紹

#### 3.3.1 氣壓式網版印刷機

有別於平面、凸版與凹版印刷使用圓形滾筒印版沾取漿料，網版印刷主要是由刮刀擠壓網版上漿料，當刮刀擠壓至網版上網布時，漿料便會因擠壓通過網布上的孔洞，附著在基板上，藉由此方法轉印往版上的特定圖案。同時網版印刷因其精準度高、印刷速度快，且相較於平面、凸版與凹版印刷只能印刷在薄片材料上，網版印刷所能印刷的材料種類更多不受基板限制，因此被廣泛運用在市面上的一般印刷或是電極印刷。

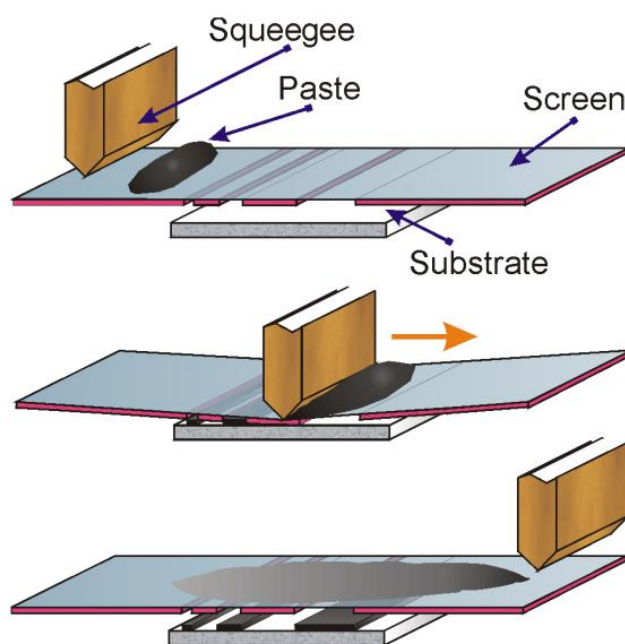


圖 3.3.1 網版印刷示意圖[125]。

#### 3.3.2 旋轉濃縮機

旋轉濃縮機(Rotary Evaporators)是一種在化學實驗中常見的蒸餾儀器，主要作為濃縮萃取液或分離溶劑與液體化合物等用途，主要由旋轉馬達、蒸發管、真空控制器、加熱水浴鍋、冷凝管與冷凝樣品收集瓶所組成，主要是用來分離

己烷、乙酸乙酯等低沸點的物質，但若是真空度夠，也能夠分離如水(大氣壓下沸點為 100°C)、二甲基甲醯胺(大氣壓下沸點為 153°C)等高沸點溶劑。主要是藉由真空控制器對樣品瓶抽真空，以達到降低蒸餾溶劑的沸點，並配合熱水浴鍋對樣品瓶進行加熱，提高蒸餾速率。蒸餾出來的溶劑蒸氣再透過冷凝管冷凝樣品，凝結後的液體再回收至冷凝樣品收集瓶中。而旋轉馬達用來旋轉樣品瓶，在旋轉的過程中樣品瓶內的溶液會在管壁上形成薄層，可有效的提升蒸發速率。

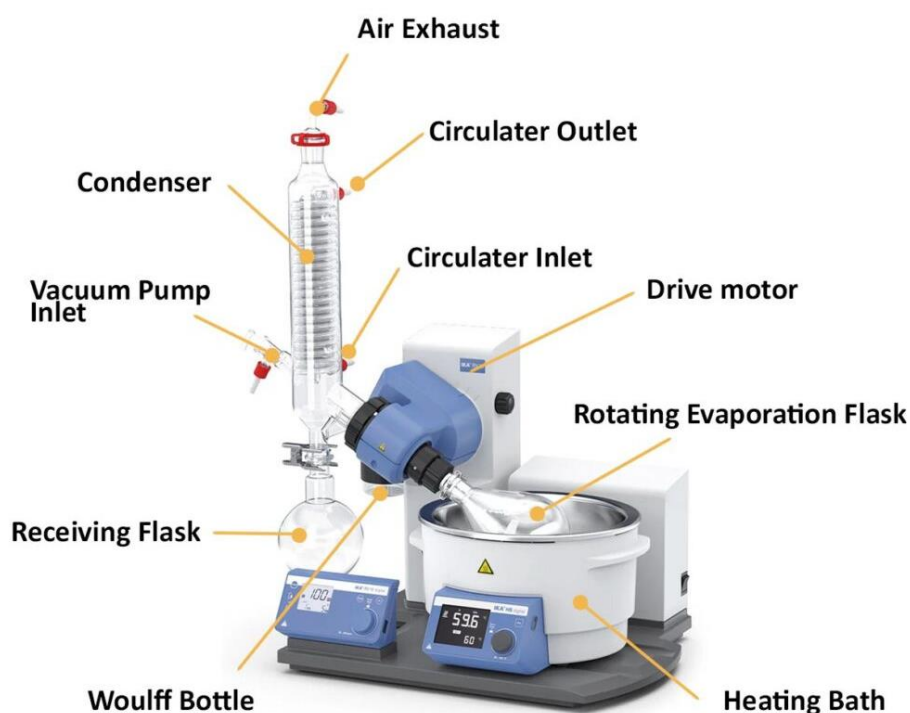


圖 3.3.2 旋轉濃縮機示意圖[126]。



### 3.4 分析儀器介紹

#### 3.4.1 電化學工作站

電化學工作站(Electrochemical workstation)為一種對樣品進行電化學分析之儀器，可提供不同種類的電訊號，如直流電、交流電、脈衝式等，透過控制通過待測樣品的電壓或電流，測量因電壓或是電流改變時，訊號所產生的改變分析其樣品的電化學性質，一般常見的分析方法有循環伏安法、恆電流充放電分析與電化學阻抗等。

電化學量測主要是將電極放置在電解質中，當施予電擊電壓時，由於電解質可導電，因此會解離出陰離子與陽離子，平衡陰極與陽極上的電量，而電解質可為液態或是固態，大多為具可溶性的酸、鹼、鹽類。電化學量測方法分為二電極法與三電極法，如圖 3.4.1-1 所示，二電極法主要由工作電極(working electrode, WE)與輔助電極(counter electrode, CE)所組成，一般工作電極為待測樣品，輔助電極與工作電極會分別進行相對應的氧化還原反應，當其中一邊進行氧化反應時，另一邊則會進行還原反應，其中輔助電極不參與整體反應，僅提供電荷平衡的功能，白金為目前最常見的輔助電極材質。而三電極法比二電極法多出一個參考電極(reference electrode, RE)，參考電極為一個已知的電位，主要作為量測的一個標準，不受電化學反應影響。

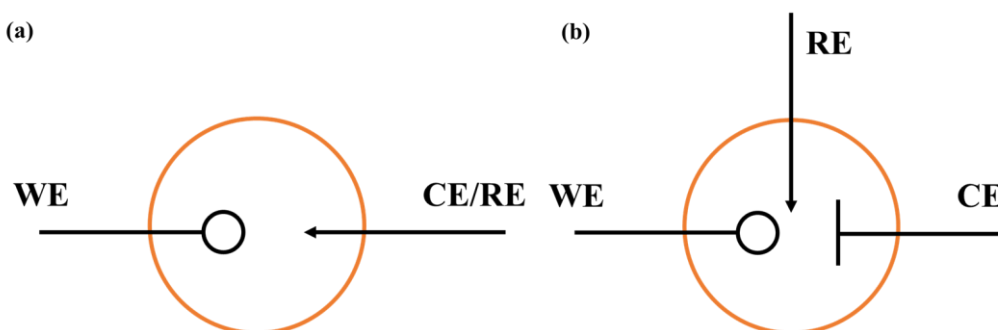


圖 3.4.1-1 電化學工作站量測示意圖。(a)二電極法、(b)三電極法。

1. 循環伏安法分析(cyclic voltammetry, CV)

循環伏安法是目前應用最為廣泛的電化學研究方式，對各式材料(如：生物材料、化合物等)進行電極表面電化學分析，是一種在固定的電位窗口下，利用穩定的電位掃描速率改變電位，先由低電位( $E_1$ )到高電位( $E_2$ )，量測樣品的氧化電流；再從高電位至低電位，量測樣品的還原電流，紀錄各個電位所對應的電流值，繪製成電流-電位關係圖，如圖 3.4.1-2 所示，以此作為樣品電化學性的初步檢測，並作為後續定性與定量的標準。

在固定掃描電位下，電流會受電極表面上電子轉移速率(electron transfer rate)與電活性物質傳至工作電極表面的速率所影響，若是電子轉移速率較慢，在電流-電位關係圖上波峰間距也會較為分離。一般而言，氧化峰電位與還原峰電位在電流-電位關係圖上會有  $180^\circ$  的對稱性。

另一方面，電位掃描速率快慢也會影響到峰值電流，也就是電流-電位關係圖上氧化峰與還原峰所對應的電流大小。在較快速的掃描速率下，因擴散層尺寸較小，未能完成完整化學反應電位循環便已經結束，電雙層所貢獻的電容量較少，因此在較慢的掃描速率下，會有較高的電容量，掃描速率的快慢，可作為電容中電雙層與擬電容貢獻的評估[127]。

同時，可利用循環伏安法所繪製出的電流-電壓圖來計算比電容值( $C_A$ )，計算公式因量測電極結構不同有所差異上，三電極法在結構上比二電極法少一片電極且多了一個參考電極，因此三電極法公式會是二電極法公式的二分之一倍。

二電極法：

$$C_A = \frac{S}{A \cdot \nu \cdot \Delta V} \quad (3.4.1-1)$$

三電極法：

$$C_A = \frac{S}{2 \cdot A \cdot \nu \cdot \Delta V} \quad (3.4.2-2)$$

其中  $A$  為電極面積、 $\nu$  為掃描速率、 $\Delta V$  為電位窗口、 $S$  為電流-電位關係圖的掃描面積，所計算的面積比電容單位為  $\text{mF}/\text{cm}^2$ 。本實驗是以二電極法進行量測並計算面積比電容值( $\text{mF}/\text{cm}^2$ )，為求得混合型超級電容之容量(capacity,  $Q_c$ )，會將面積比電容( $\text{mF}/\text{cm}^2$ )值乘上 0.8，以求得容量，其單位為  $\text{mC}/\text{cm}^2$ 。

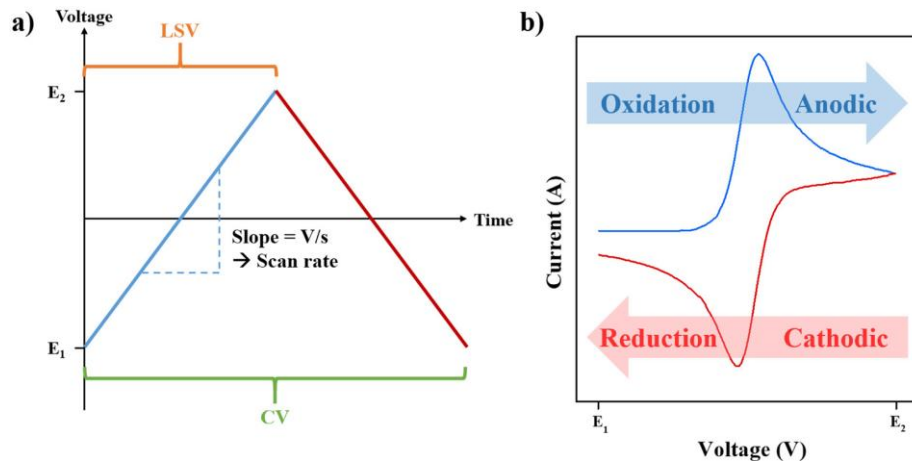


圖 3.4.1-2 循環伏安法示意圖[128]。

## 2. 恆定電流充放電分析(Galvanostatic charge/discharge, GCD)

恆定電流充放電為目前廣泛被應用在電化學性能評估的重要指標，施予恆定電流將電極從起始電位充電至最大電位(即目標電位)，並記錄在不同時間下的電壓值，繪製出恆電流充放電曲線圖。

圖 3.4.1-3 為典型的恆電流充放電曲線圖，如圖 3.4.1-3(a)，一般典型的電雙層超級電容充放電曲線圖式呈現一對稱三角形，電位改變與時間呈線性，而從圖 3.4.1-3(b)可以看到，充電與放電曲線呈現彎曲，是因為當材料進行充電或放電時，由於材料的活性層電位增加比其他部分快，形成一電位梯度，電荷為了平衡此電位梯度會透過薄膜移動，此一現象稱為電荷再分布(charge redistribution, CR)，擬電容較常出現此現象。另一方面，如圖 3.4.1-3(c)可以觀察到，在放電初期電壓出現一小段垂直降低，稱為  $iR$ -drop，主要是因為系統從充電模式切換成放電模式時，引發儲能元件發生

電壓降的現象，而電壓降與電流密度呈正比，可作為儲能元件等效電阻值的評估。

除了可以利用恆定電流充放電計算儲能元件的比電容值外，也可利用充放電時間計算功率密度、能量密度、庫倫效率等，與循環伏安法相同，其電容計算公式會因量測電極結構的不同而有所差異，三電極法公式會是二電極法的二分之一倍。

二電極法：

$$C_A = \frac{2I_d T_d}{A \Delta V} \quad (3.4.1-3)$$

三電極法：

$$C_A = \frac{I_d T_d}{A \Delta V} \quad (3.4.1-4)$$

其中 $I_d$ 為充放電之電流值、 $T_d$ 為電容之放電時間、 $A$ 為電極面積、 $\Delta V$ 為電位窗口，所計算的面積比電容單位為 $\text{mF}/\text{cm}^2$ ，本實驗以二極法進行量測，同理，為求得混合型超級電容之容量(capacity,  $Q_c$ )，其公式如(3.4.1-5)所示：

$$Q_c = C_A * \frac{0.8}{3600} * 1000 \quad (3.4.1-5)$$

其中 $C_A$ 為由公式(3.4.1-4)所算出來的電容值，單位為 $\text{mF}/\text{cm}^2$ ，將其乘上電位窗口 $0.8\text{V}$ ，並除上 $3600$ 將秒換算成小時，再乘上 $1000$ 將單位換成 $\mu$ ，最後得出度容量 $Q_c$ 單位為 $\mu\text{A h}/\text{cm}^2$ 。

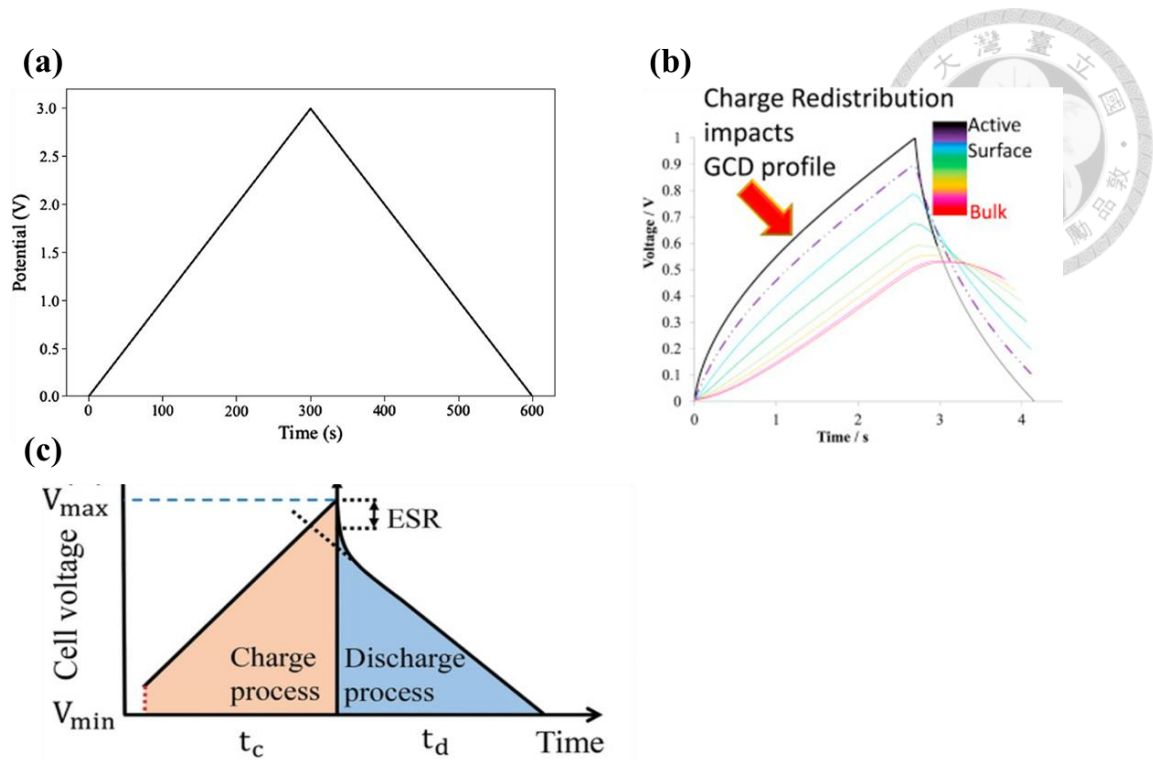


圖 3.4.1-3 恆定電流充放電示意圖。(a)理想超級電容恆定電流充放電圖[129]、(b) Charge redistribution 恆定電流充放電圖[130]、(c) iR-drop 恆定電流充放電圖[131]。

### 3. 電化學阻抗分析儀(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)

電化學阻抗分析又稱交流阻抗法，為分析電極反應動力學以及電極與電解液界面反應之電化學分析，利用對樣品輸入不同的正弦波頻率，分析電極電荷轉移與擴散的過程。本實驗利用恆電位模式進行量測，輸入之交流電壓為 5~50 mV，頻率範圍由 1 Hz 至 1 kHz，偵測其電流的變化與相位差。下列式(3.4.1-6~9)為電壓、電流、相位差與阻抗之間的關係式：

$$V_{out} = V_o \sin(\omega t) \quad (3.4.1-6)$$

$$I_{out} = I_o \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.4.1-7)$$

$$Z = \frac{V_{out}}{I_{out}} = \frac{V_o \sin(\omega t)}{I_o \sin(\omega t + \varphi)} = Z_o \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (3.4.1-8)$$

$$Z = Z_o \exp(j\varphi) = Z_o (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (3.4.1-9)$$

其中 $V_{out}$ 為輸出電壓、 $I_{out}$ 為輸出電流、 $\omega$ 為角頻率、 $t$ 為時間、 $\varphi$ 為相位差、 $V_o$ 為輸出電壓之振幅、 $I_o$ 為輸出電流、 $Z_o$ 為元件阻抗振幅大小、 $Z$ 為元件阻抗。透過以上公式可以繪製出奈氏圖(Nyquist Plot)，由公式(3.4.1-9)可以看出，其x軸為元件阻抗之實部阻抗，被稱為電阻，而x軸由左至右為掃描頻率由高頻至低頻；y軸為阻抗之虛部阻抗，被稱為電抗，用來量測電容及電感對電流的阻礙作用，而相位差即為角度。

在電化學反應的過程中，可以將其視為由多個電子元件，如：電阻、電容、電感所串聯或並聯組成，並根據不同電子元件的物理原理其所對應到的電化學反應，模擬一整個系統的等校電路。圖 3.4.1-4 為本實驗所使用到之等校電路圖，其中  $R_s$  為容液阻抗(Solution resistance)、 $R_{ct}$  為電荷轉移阻抗(Charge transfer resistance)、CPE1 為電雙層阻抗(The double-layer capacitance)與  $W1$  為 Warburg 阻抗(Warburg resistance)。在超級電容中，愈低電荷轉移阻抗，表示電解液中的離子轉移到電極表面所損失的能量愈少。

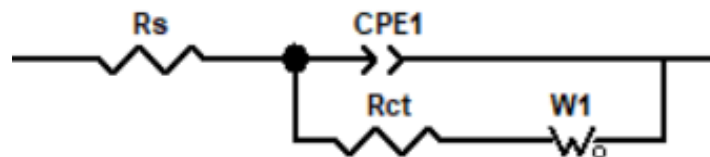


圖 3.4.1-4 電化學阻抗分析等校電路圖[132-134]。

### 3.4.2 水接觸角儀

水接觸角是藉由液體(水珠)、固體(物體表面)與氣體(空氣)三個不同介面的交互作用，接觸角為沿著其介面切線所得到之角度，可作為判斷物體表面的親疏水性，示意圖如圖 3.4.2 所示。接觸角(Contact angle)計算公式如公式 3.4.2 所示，其中， $\theta_c$ 為楊氏接觸角、 $\gamma_{SG}$ 為固體和液體之介面張力、 $\gamma_{LG}$ 為液體和氣體之介面張力、 $\gamma_{SL}$ 為固體和液體之介面張力[135]。從水接觸角公式可看出，當

物體表面能高，即固體和液體之介面張力( $\gamma_{SG}$ )高的情況下，其接觸角較小，反之，當物體表面能低時，其接觸角較大[136]。

$$\cos\theta_c = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (3.4.2)$$

為了解物體表面的親水性，可藉由水接觸角的大小進行判斷，接觸角角度愈大，則表示物體表面愈不親水；接觸角角度愈小，則表示物體表面愈親水，一般親疏水性以  $90^\circ$  作為分界，大於  $90^\circ$  稱為疏水，小於  $90^\circ$  則稱為親水。同時，根據水接觸角的角度大小，可再細分為以下四種： $0^\circ$  到  $30^\circ$  為超親水； $30^\circ$  到  $90^\circ$  為親水； $90^\circ$  到  $150^\circ$  為疏水，而  $150^\circ$  以上則稱為超疏水[137-139]。

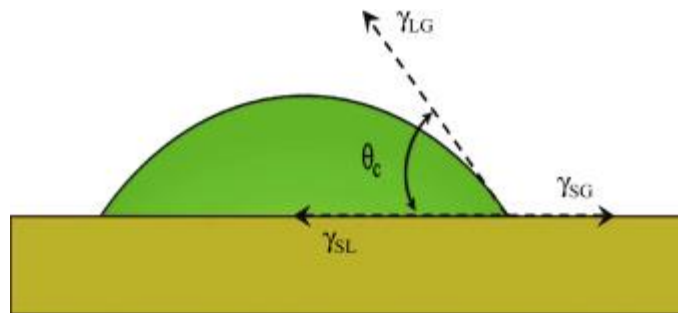


圖 3.4.2 水接觸角示意圖[135]。

### 3.4.3 掃描式電子顯微鏡

掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)是一種電子顯微鏡，解析度可達到奈米等級，是目前最被廣泛運用在觀察材料表面微結構的分析儀器。於 1935 年時便被提出掃描式電子顯微鏡的理論和構想，1942 年時，美籍俄裔發明家 Zworykin 團隊開發出第一台掃描式電子顯微鏡，但直到 1965 年才由英國 Cambridge 公司推出商業化的掃描式電子顯微鏡。主要使用特定的電子掃描光束聚焦在樣品上，再從樣品反射或從樣品近表面擊落的電子形成影像，可透過使用短波長光源或是增大透鏡折射率等方式增加樣品解析度。但由於使用電子束作為拍攝媒介，拍攝的解析度也會受樣品的導電度所影響，因此若是樣品導電度不夠時，測量前會在樣品表面鍍上如鉑或其他種類金屬提升導電度，

同時，為確保電子束路徑不會因外在環境干擾而被吸收或偏移，必須在真空的環境下進行拍攝。



### Scanning Electron Microscope

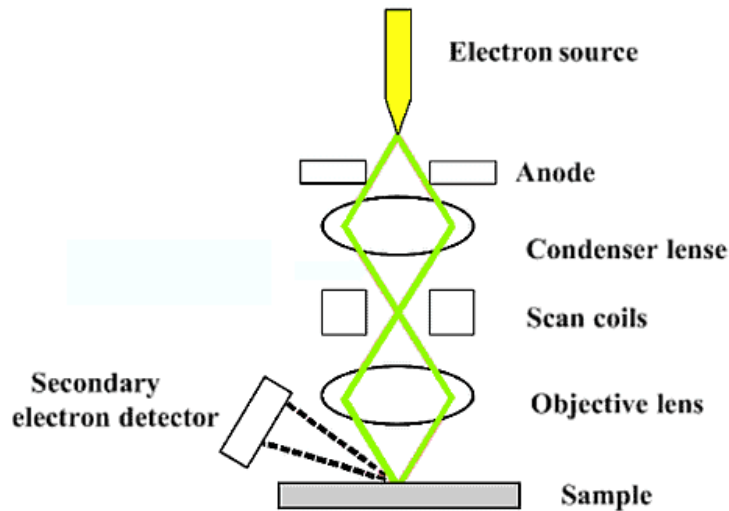


圖 3.4.3 掃描式電子顯微鏡示意圖[140]。

### 3.4.4 X 射線光電子能譜儀

X 射線光電子能譜儀(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)，是一種用來分析樣品表面化學組成，從中了解元素的化學鍵結的分析儀器，也可對樣品進行定量，由瑞典物理學家凱·西格巴恩(Kai Siegbahn)所提出的理論，於 1960 年代開始普遍使用，以光電效應為理論基礎，利用 X 射線照射樣品表面，使原子內層電子與價電子被激發成光電子，其碰撞過程根據動量守恆原理，可推論出以下方程式 3.4.4：

$$h\nu = E_{kinect} + E_{binding} + \varphi \quad (3.4.4)$$

其中， $h\nu$ 為入射光子之能量、 $h$ 為普朗克常數、 $\nu$ 為 X 射線之入射頻率、 $E_{kinect}$ 為電子的動能、 $E_{binding}$ 為電子的結合能、 $\varphi$ 為能譜儀器之功率函數。而不同元素與軌域會產生不同的光電子束縛能，因此可透過入射光電子能( $h\nu$ )減去光電

子的動能( $E_{kinect}$ )與能譜儀器之功率( $\varphi$ ,一般儀器常數為 4 eV), 推算出電子的結合能並得知其光電子是屬於哪一種元素與哪一層軌域。

一般 XPS 通常使用鎂或是鋁做為陽極靶材, 檢測深度約為樣品表面 1 nm 到 10 nm, 由於氫與氦只有一層電子層, 光電介面小, 因此 XPS 僅可偵測原子序大於等於 3 的元素(即鋰以及比鋰重的元素), 同時, 為了減少 X 射線與電子碰撞到大氣中氣體分子的機會與樣品表被腔體內殘餘的氣體汙染, 因此需在超高真空(約  $10^{-1} \sim 10^{-8}$  torr)下進行量測, 而腔室為了遮蔽外界磁場, 會使用磁導性較高的材料做為腔室材料。

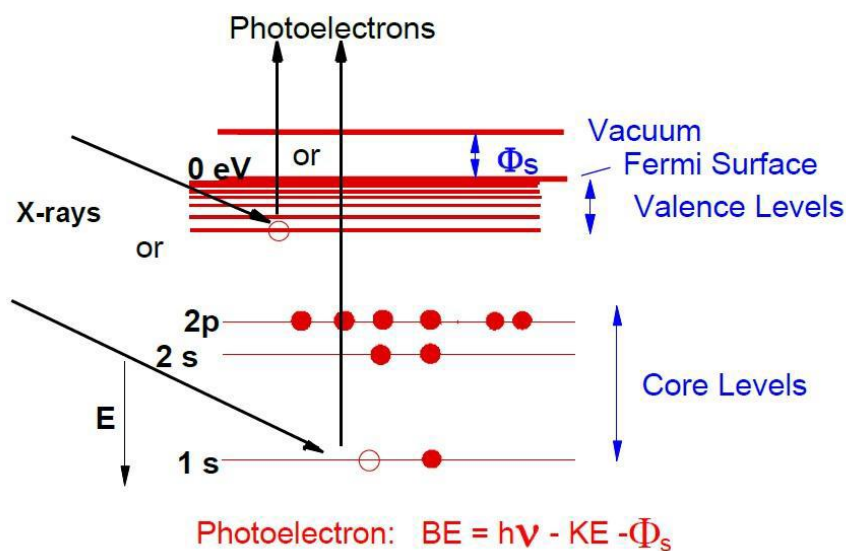


圖 3.4.4-1 XPS 原理[141]。

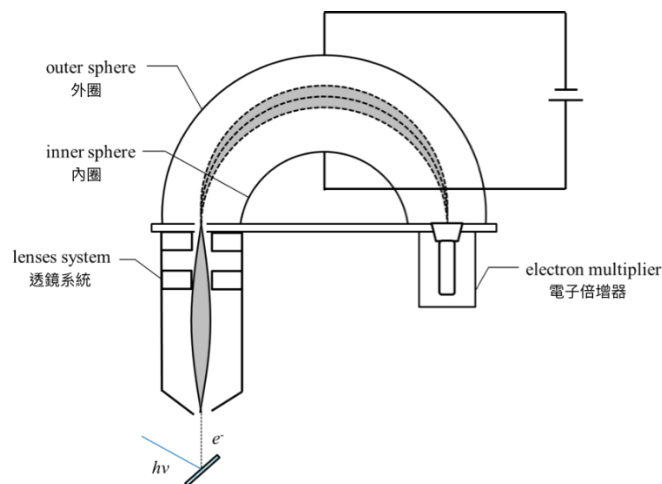


圖 3.4.4-2 X 射線光電子儀[142]。



### 3.4.5 X 射線繞射分析儀

X 射線繞射分析儀(X-ray diffraction, XRD)，是一種非破壞性分析固體晶體結構的方式，可作為鑑定與分析多晶形材料。1912 年，德國物理學家馬克斯·馮·勞厄(Max von Laue)發現了 X 射線在  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  晶體具有繞射的特性；隔年，英國物理學家威廉·勞倫斯·布拉格(William Lawrence Bragg)觀察到 X 射線經過 NaCl 晶體後，會散射出的波可能會互相抵銷或相長，可從散射出來的散射鋒判斷晶體結構，並將此現象稱為布拉格散射(Bragg's scattering)，於 1916 年由德國的 Debye 與 Scherrer 結合照相底片，發明了最早的 X 光繞射分析儀。

X 射線繞射分析儀主要是由電子束轟擊特定靶材後，所射出的 X 射線以不同角度射入晶體表面，由於樣品中各個原子會產生不同的散射波，每個原子所產生的散射波會互相干涉，頻率相同的散射波會產生建設性干涉；頻率相異的波會產生破壞性干涉，最終產生繞射現象，根據布拉格定理(如式 3.4.5 所示)：

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{式 } 3.4.5)$$

其中  $\lambda$  為光波長、 $n$  為任意正整數、 $d$  為層間距、 $\theta$  圍繞射角度，透過不斷改變入射角，當層間距等於波長數倍時，便會檢測出其所產生的建設性干涉，滿足此繞射條件的晶面隨著入射角改變便會陸續被檢測出並呈現在圖譜中，以此推斷樣品內部結構與大小。

不同靶材會因原子序不同，其外層電子分布也有所不同，因此會產生不同的特徵 X 光射線波長，波長約在 0.06 nm 到 20 nm 之間，一般常見的靶材有 Cr, Fe, Co, Cu 等，而不同的靶材會有不同的相對應適合分析元素，例如 Fe 靶適合分析含有 Fe, Co, Ni 元素，但不適合分析含有 Mn, Cr, V, Ti 元素，其中，Cu 為最常見的靶材，可分析晶格在 0.1nm 到 1nm 材料。

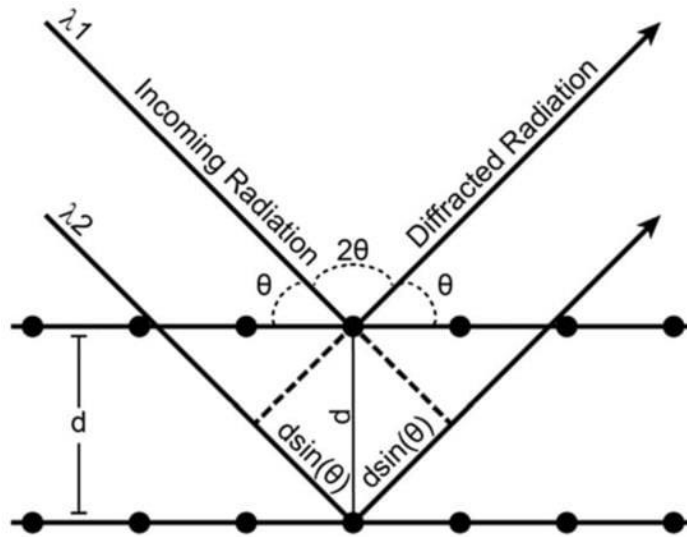


圖 3.4.5-1 布拉格定律示意圖[143]。

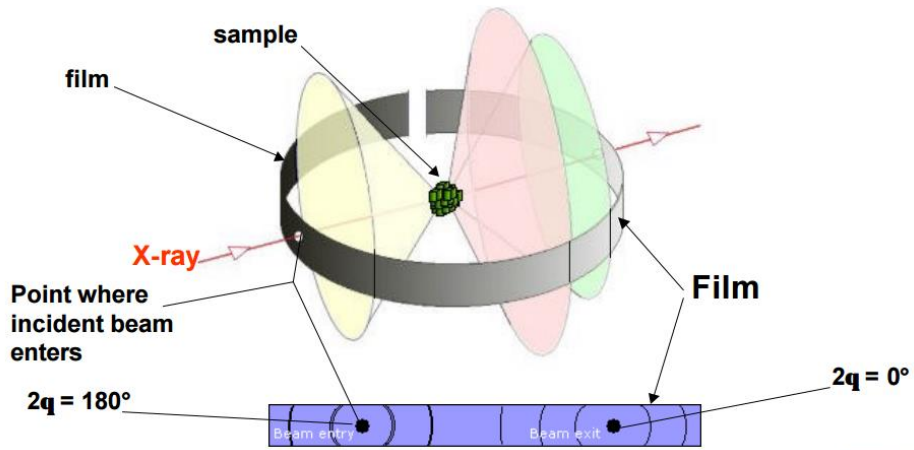


圖 3.4.5-2 Debye-Scherrer 結合照相法之 X 射線分析儀[144]。

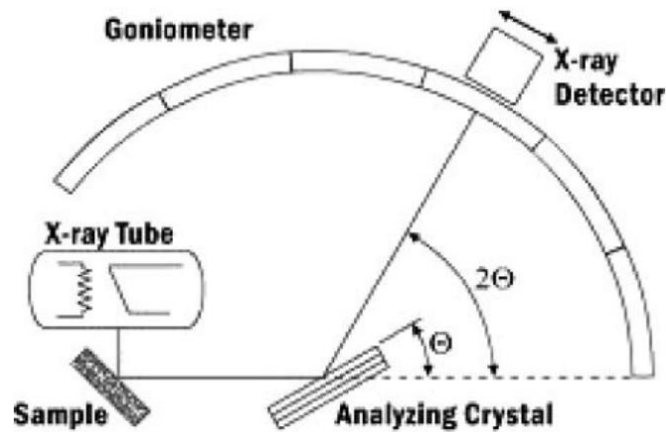


圖 3.4.5-3 X 射線繞射分析儀示意圖[145]。

## 第四章 結果與討論



### 4.1 鋰鎳金屬氧化物碳布電極之親水性測試

電極表面的親疏水性會間接影響超級電容的性能，如果電極表面，愈親水，代表電極吸收凝膠電解質能力愈好，進而增加電極表面與電解質的接觸，提升超級電容性能。本實驗利用針筒將水珠滴在預測試樣品表面上，再透過儀器之攝影鏡頭拍攝水珠與表面親疏水反應，最後利用 Drop Meter 軟體繪製水滴表面輪廓，量測其水接觸角角度。圖 4.2-1 比較純碳布、網印漿料後與經電漿處理的鋰鎳金屬氧化物之混合型超級電容親疏水性測試結果。如圖 4.2-1 (a)所示，未經網印的純碳布其表面與水接觸角為  $128.99^\circ$ ，呈現完全疏水。由圖 4.2-1 (b)看見，在網印上氯化鋰-硝酸鎳前驅濃縮溶液後，由於漿料中的乙基纖維素為兩親物質[146]，改質碳布表面，因此水珠滴在碳布電極上 15 秒鐘後便被碳布吸收。如圖 4.2-1 (c)-(f)所示，在經過電漿處理後，因為電漿所產生的瞬間高溫會破壞碳布表面，使碳布變得更加親水，水珠滴在碳布電極上便立刻被吸收。

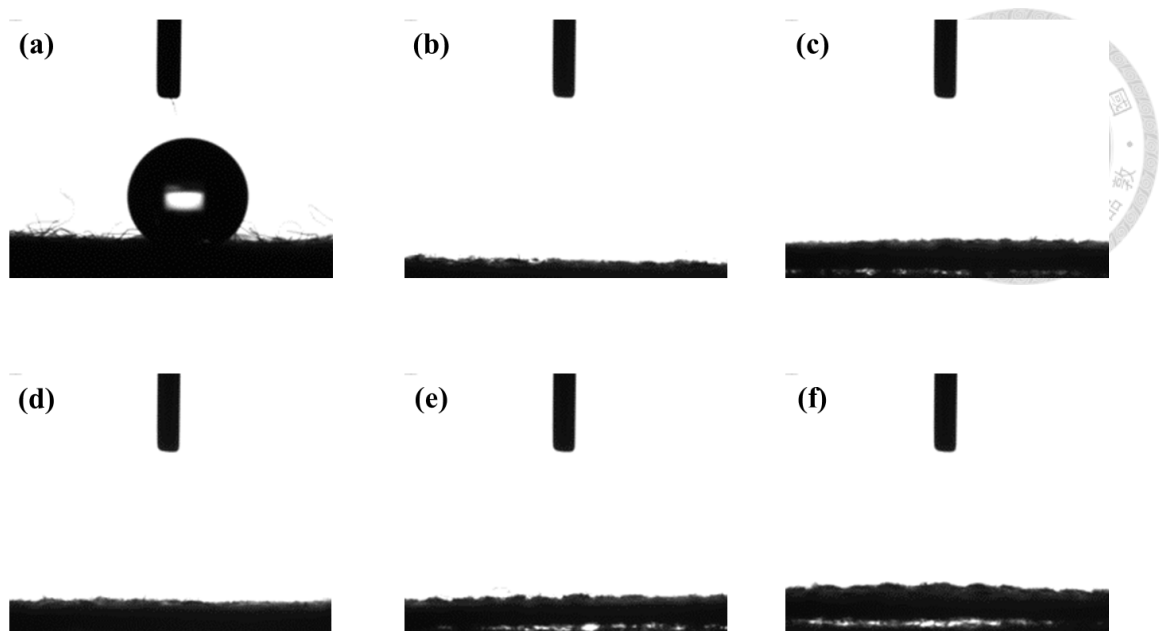


圖 4.1 水接觸角測試結果。(a)純碳纖維布、(b)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620 °C 電漿處理(c) 30 秒、(d) 60 秒、(e) 180 秒、(f) 480 秒[1]。

## 4.2 鋰鎳金屬氧化物碳布電極之表面結晶型態

本實驗利用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)分別觀察碳布以及電極在不同電漿處理時間下之表面微結構，並比較電漿處理時間與材料結晶程度之關係。

由圖 4.2-1 為放大 5,000 倍之顯微影像圖，可以觀察到隨著電漿處理時間增加，結晶由白色點狀顆粒，結晶狀況較差，隨著電漿處理時間增加，白色的顆粒有逐漸減少的趨勢，如圖 4.2-2 所示，在更大的放大倍率(10,000 倍)下，可以明顯的觀察到在電漿處理時間為 480 秒時，幾乎沒有白色的顆粒存在，取而代之的是岩鹽狀粉末。然而，其所觀察到的白色顆粒可能為燃燒不完全的氧化鎳(NiO)或氧化鋰(Li<sub>2</sub>O)[31, 147]。

圖 4.2-3 為更高的放大倍率(50,000 倍)之顯微影像圖，由圖 4.2-3(b)可以觀察到，比起純碳布圖 4.2-3(a)表面有明顯的乙基纖維素殘留[148]，而附著在碳布電極的乙基纖維素在進行電化學檢測時，會阻礙電解質中的離子吸附，先前的研究結果表明，乙基纖維素的分解溫度約在 300-350°C 之間，而網印過後的碳布電極僅經過 100°C 烘箱烘乾，所以部分的乙基纖維素殘留在碳布上。本實驗所使用之電漿溫度為 620°C，從圖 4.2-3(c)~(f)可觀察到，在經過電漿處理過後，碳布電極表面均無乙基纖維素殘留，而附著在碳布電極的乙基纖維素在進行電化學檢測時，會阻礙電解質中的離子吸附，透過電漿處理分解乙基纖維素便可提升電化學表現。

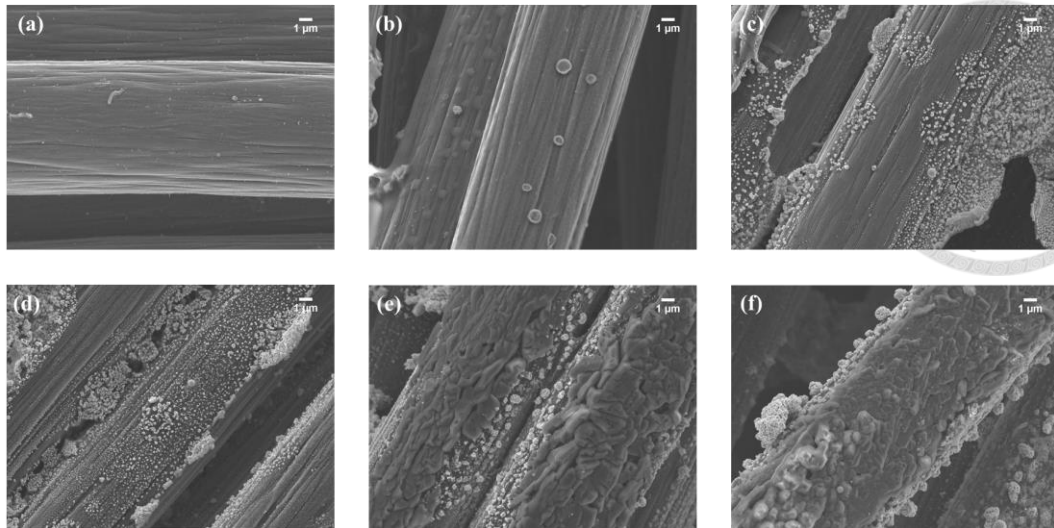


圖 4.2-1 SEM 5,000 倍下之表面結構微影像圖。(a)純碳纖維布、(b)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620°C 電漿處理(c) 30 秒、(d) 60 秒、(e) 180 秒、(f) 480 秒[1]。

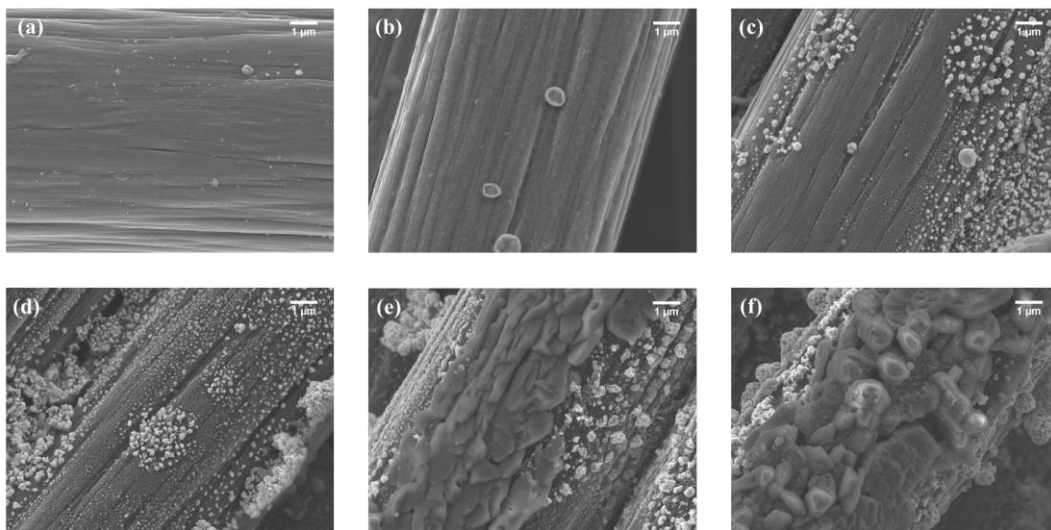


圖 4.2-2 SEM 10,000 倍下之表面結構微影像圖。(a)純碳纖維布、(b)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620°C 電漿處理(c) 30 秒、(d) 60 秒、(e) 180 秒、(f) 480 秒[1]。

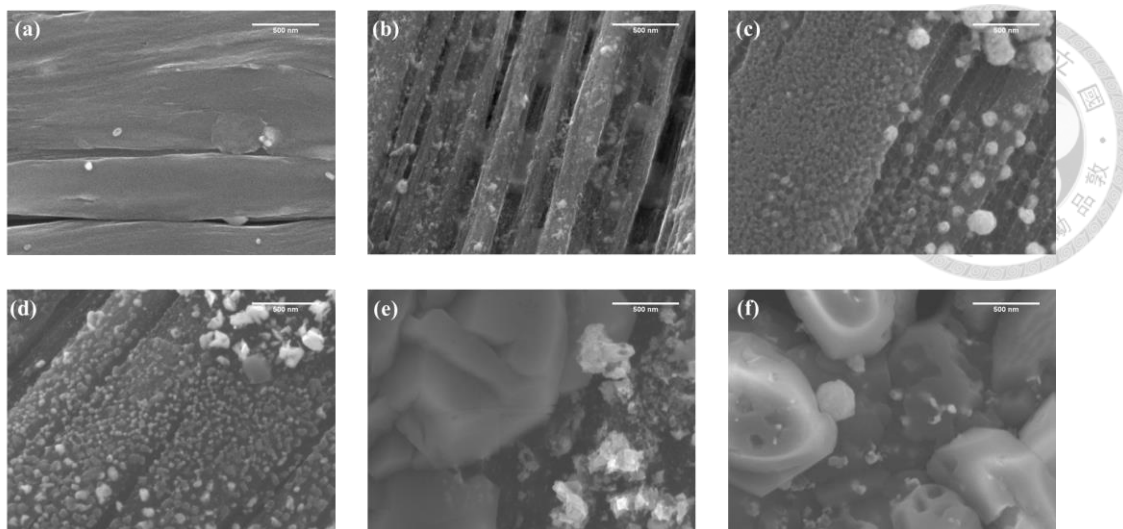


圖 4.2-3 SEM 50,000 倍下之表面結構微影像圖。(a)純碳纖維布、(b)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620°C 電漿處理(c) 30 秒、(d) 60 秒、(e) 180 秒、(f) 480 秒。

### 4.3 鋰鎳金屬氧化物碳布電極之表面結晶性量測

為瞭解材料之結晶性，本實驗利用 X 射線繞射分析(X-ray diffraction, XRD)，並比較不同電漿時間處理下結晶性差異。實驗所產生 X 光射線之陽極靶材為銅靶(Cu K $\alpha$ ,  $\lambda=0.154060$  nm)，量測角度範圍為  $10^\circ - 80^\circ$ 。

圖 4.3 顯示了不同電漿處理時間之鋰鎳金屬氧化物碳布電極的 XRD 圖譜。可以看到在  $2\theta=25.6^\circ$  時出繞射峰，根據先前的研究表明，其為碳布上的碳繞射峰[36, 37, 149, 150]，這個繞射峰在未經電漿處理以及被處理電極中均被檢測出。而在經過電漿處理後，可以看到在  $2\theta=44.8^\circ$  的地方出現一個繞射峰可對應到岩鹽結構的  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  的(104)平面，可對應到先前 SEM 所拍到的晶體結構。一般合成  $\text{LiNiO}_2$  需長時間且高溫的鍛燒，為在鍛燒過程中  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  與  $\text{NiO}$  固態反應所形成的，而非化學計量的  $\text{LiNiO}_2$  被視為在鍛燒過程中， $\text{Li}_2\text{O}$  與  $\text{NiO}$  反應所生成[147, 151, 152]，由於本實驗使用氮氣常壓噴射式電漿合成材料，在高溫下進行短時間的處理，所合成出的材料結晶較不理想，屬於非化學計量的  $\text{LiNiO}_2$ 。

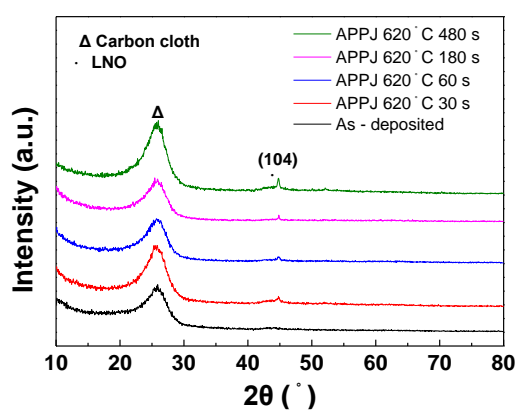


圖 4.3 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容在不同電漿處理時間之 XRD 分析結果 [1]。

## 4.4 鋰鎳金屬氧化物碳布電極之化學鍵結分析

為了解鋰鎳金屬氧化物之表面化學型態，本實驗利用 X 射線光電子能譜儀(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)來分析隨著不同的電漿處理時間，電極表面的化學鍵結形式差異，本次實驗儀器之 X 射線激發源為 Al-K $\alpha$ ，能量為 1486.6 eV。

圖 4.4-1 為 XPS 全能譜圖，作為分析碳布電極上的材料組成，分別可以觀察到 Li1s、Ni3p、Cl2p、C1s、N1s、O1s 與 Ni2p 所組成，其中 Cl2p 峰可能為氯原子與 sp<sup>2</sup> 碳鍵結的有機物[153]。

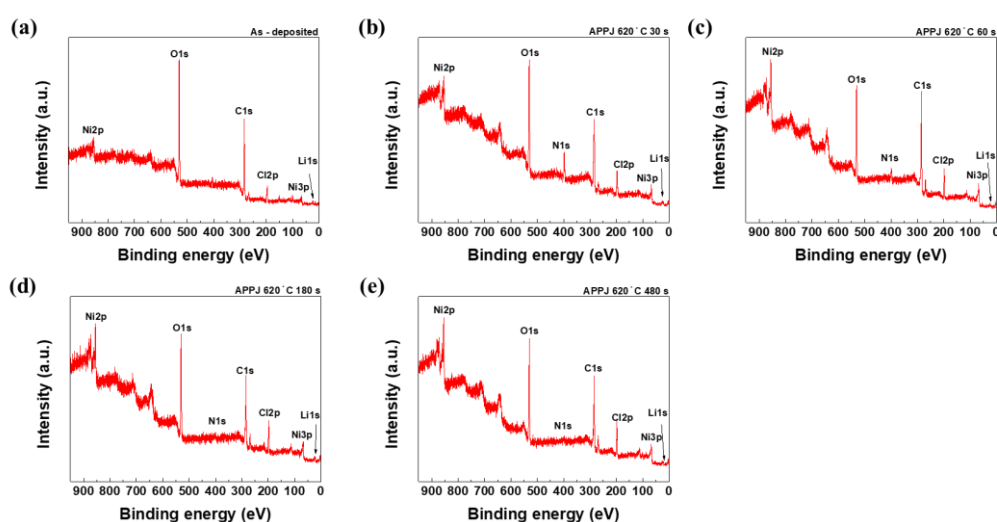


圖 4.4-1 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之 XPS 全能譜圖。(a)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620 °C 電漿處理(b) 30 秒、(c) 60 秒、(d) 180 秒、(e) 480 秒[1]。

圖 4.4-2~5 為鋰鎳金屬氧化物混合超級電容之 C1s、O1s、Li1s 和 Ni2p<sub>3/2</sub> XPS 光譜。由圖 4.4-2 之 C1s 光譜圖可以看出主要由五個峰所組成，主要由 C-C 鍵組成，鍵結能為 284.5 eV，主要來源為碳布基板，構成大部分 C1s 光譜圖的主峰，其他四個峰的鍵結能分別在 282.5 eV、286.2 eV、288 eV 與 292.5 eV 的 Ni-carbide、C-O、C=O 與 O-C=O[154-156]，其中 Ni-carbide 為

一種被碳化鎳，隨著電漿處理，可以觀察到 Ni-carbide 有逐漸減弱，表示電漿處理有助於鋰與鎳進行鍵結[157]。

圖 4.4-3 為 Li1s 光譜圖，由於 Li1s 軌域與 Ni3p 軌域相近，因此會出現兩個波峰，而在 55 eV 處出現一個金屬鋰的鍵結[158]，表示材料有成功的網印在碳布上。

圖 4.4-4 為 O1s 光譜圖，在 530 eV、531.4 eV、532.6 eV 與 533.4 eV 的晶格鎳、Ni-O-H、C-O 與 C=O 所組成，表 4.4-1 為各分峰比例，隨著電漿處理時間增加，晶格氧 Ni-O-Ni 比例也跟著增加，Ni-O-H 的分峰比例則減少，晶格氧源自於鎳酸鋰的層狀結構[114]，而 Ni-O-H 為表面氧的空缺，代表隨著電漿處理時間增加，能有效的提昇 Ni-O-Ni 結構並低材料表面缺陷。

圖 4.4-5 為 Ni2p<sub>3/2</sub> 光譜圖，可以看到 Ni2p<sub>3/2</sub> 由兩個峰組成，其中一個為 Main peak，由 Ni<sup>2+</sup> 與 Ni<sup>3+</sup> 貢獻；另一個為 Satellite，與 Ni<sup>2+</sup> 百分比有正相關 [159]，而鎳酸鋰主要是由 Ni<sup>3+</sup> 所組成，因此根據以下公式(4.5)可計算出 Ni<sup>2+</sup> 與 Ni<sup>3+</sup> 之間的比例[160]：

$$[Ni^{3+}] = 100 \times \frac{I(Ni2p_{3/2}) - 1.3I(satellite)}{I(Ni2p_{3/2})} \quad (4.5)$$

其中  $I(Ni2p_{3/2})$  為 Main peak 面積，而  $I(satellite)$  為 Satellite 面積，計算結果如表 4.4-2 所示，可以看到隨著電漿處理時間增加，Ni<sup>3+</sup> 百分比也有所增加，達到 45.39 %，以此可知電漿能有助於材料合成。

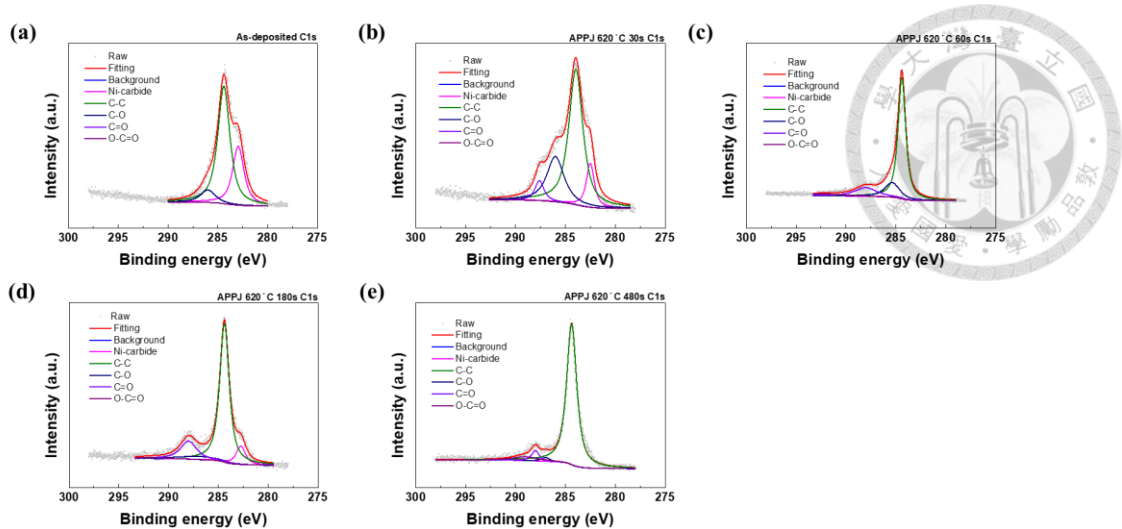


圖 4.4-2 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之 C1s 元素分析。(a)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620 °C 電漿處理(b) 30 秒、(c) 60 秒、(d) 180 秒、(e) 480 秒[1]。

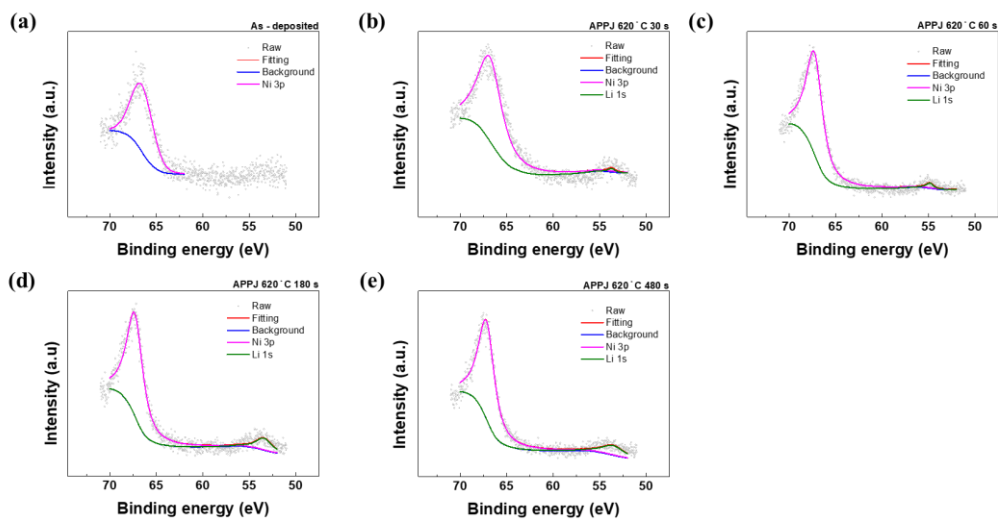


圖 4.4-3 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之 Li1s 元素分析。(a)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620 °C 電漿處理(b) 30 秒、(c) 60 秒、(d) 180 秒、(e) 480 秒[1]。

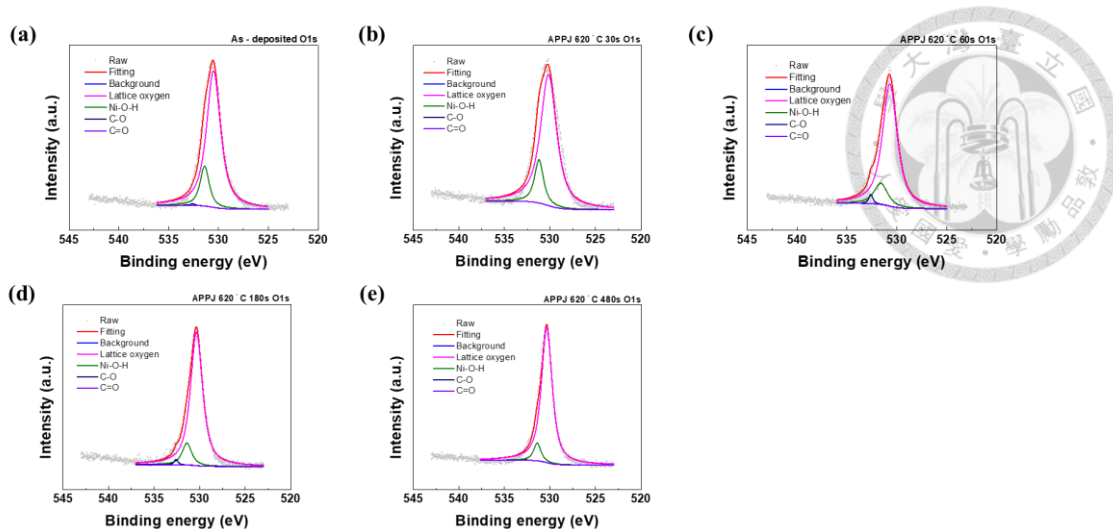


圖 4.4-4 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之 O1s 元素分析。(a)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620 °C 電漿處理(b) 30 秒、(c) 60 秒、(d) 180 秒、(e) 480 秒[1]。

表 4.4-1 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之 O1s 鍵結分析[1]。

| APPJ treat times (s) | Lattice oxygen  |                |             |             |
|----------------------|-----------------|----------------|-------------|-------------|
|                      | Ni-O-Ni (at. %) | Ni-O-H (at. %) | C-O (at. %) | C=O (at. %) |
| As-deposited         | 83.88           | 15.82          | 0.29        | -           |
| APPJ treatment 30s   | 84.35           | 15.65          | -           | -           |
| APPJ treatment 60s   | 84.71           | 13.48          | 1.81        | -           |
| APPJ treatment 180s  | 87.26           | 11.31          | 1.12        | 0.32        |
| APPJ treatment 480s  | 91.78           | 8.17           | 0.06        | -           |

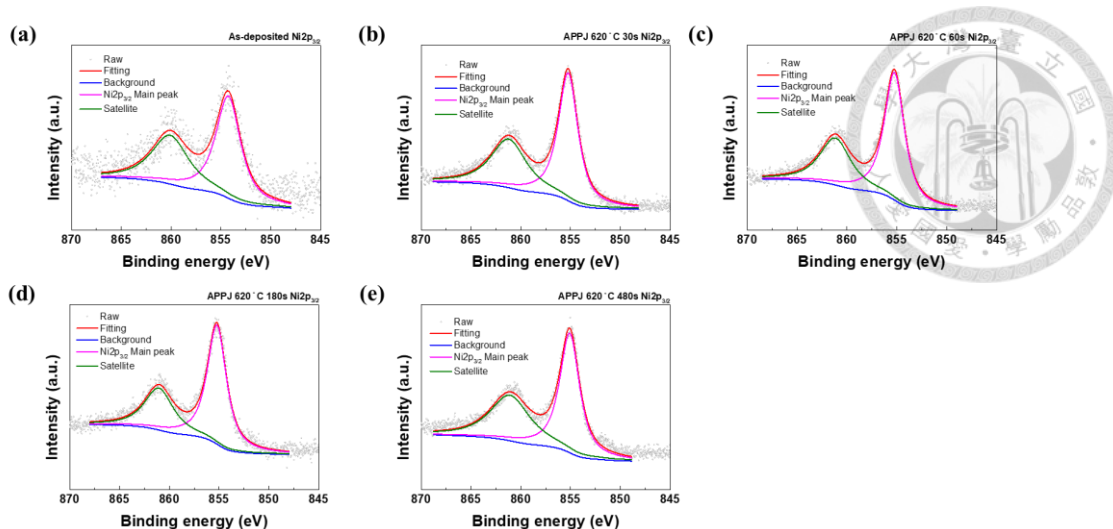


圖 4.4-5 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之  $\text{Ni}2p_{3/2}$  元素分析。(a)未經電漿處理之碳布電極，以及經  $620^\circ\text{C}$  電漿處理(b) 30 秒、(c) 60 秒、(d) 180 秒、(e) 480 秒[1]。

表 4.4-2 鋰鎳金屬氧化物之  $\text{Ni}^{3+}$  濃度[1]。

|                        | As-deposited | APPJ treatment 30s | APPJ treatment 60s | APPJ treatment 180s | APPJ treatment 480s |
|------------------------|--------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
| $[\text{Ni}^{3+}]$ (%) | 6.98         | 12.15              | 22.90              | 30.76               | 45.39               |

## 4.5 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之循環伏安法分析

本實驗透過電化學工作站，對鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容以二電極量測法，進行循環伏安法分析，其實驗掃描速率分別為 2、20、200 mV/s，掃描電位窗口在 0~0.8 V 之間，並利用 CV 量測結果計算混合型超級容量。

如圖 4.5-1 所示，可以看到相較於未經電漿處理之鋰離子混合型超級電容，隨著電漿處理時間增加，CV 量測結果曲線更加方正，其歸因於電雙層電容貢獻。電漿處理時間為 30 秒時，乙基纖維素因電漿高溫被去除，且電漿能有效提升碳布電極的濕潤性，加強碳布電極吸收凝膠態電解質，因此相較於未經電漿處理之鋰離子混合型超級電容，由表 4.5-1 可以看到，在不同掃描速率下容量皆有大幅度的提升，且在掃描速率為 20mV/s 下，提升近 20 倍，表示在短時間的電漿處理下，已能有效的改善效能。

當電漿處理時間為 480 秒，掃描速率為 2 mV/s 時，能達到最大容量 21.076 mC/cm<sup>2</sup>，與未經電漿處理之鋰離子混合型超級電容的容量 0.763mC/cm<sup>2</sup> 相比，效能提升了近 30 倍。

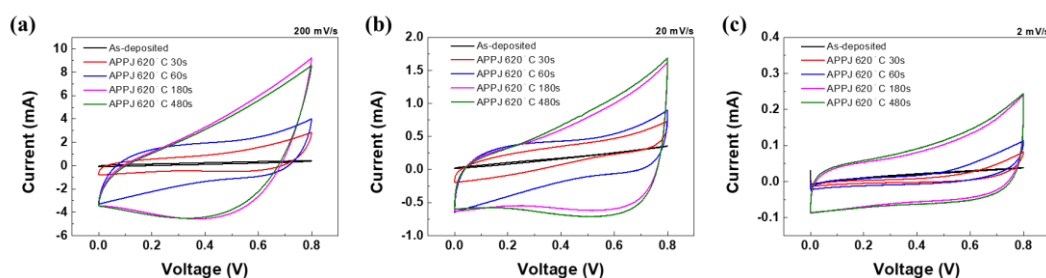


圖 4.5-1 不同掃描速率下之循環伏安法量測結果。(a) 200 mV/s, (b) 20 mV/s, (c) 2 mV/s[1]。

表4.5-1 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容在不同掃描速率下，循環伏安法量測結果之容量[1]。

| APPJ scan times (s) | Areal capacity (mC/cm <sup>2</sup> ) |        |        |
|---------------------|--------------------------------------|--------|--------|
|                     | Potential scan rate (mV/s)           |        |        |
|                     | 200                                  | 20     | 2      |
| As-deposited        | 0.163                                | 0.167  | 0.592  |
| APPJ treatment 30s  | 1.848                                | 3.552  | 3.848  |
| APPJ treatment 60s  | 4.184                                | 8.557  | 8.050  |
| APPJ treatment 180s | 8.227                                | 15.537 | 19.243 |
| APPJ treatment 480s | 7.751                                | 16.838 | 21.076 |

為了解本實驗之混合型超級電容之電容效應，如圖 4.6-2(a)~(e)，我們以不同掃描速率進行 b-value 分析，其 b-value 計算公式(4.6)如下[161]：

$$i = av^b \quad (4.5)$$

其中*i*為不同掃描速率之電位所對應到電流值，*a* 和 *b* 為可變參數，其中 *b* 由  $\log v - \log i$ 之斜率。當 *b* = 0.5時，表示電荷儲存受擴散作用影響，此時偏向電池材料；當 *b* ≈ 1時，表示是利用電容機制儲存電荷[105]。由圖 4.5-2(f)可以觀察到，在經過電漿處理後，在低電位時，受擴散作用主導，此時電荷儲存偏向電池材料；然而，當電位上升時，*b* 值會隨著增加，變得更接近電容效應。結合圖 4.5-1(c)可以觀察到，在經過電漿處理 180 秒與 480 秒後，CV 曲線圖較趨近矩形，在低電位時，出現電池效應；當電位高於 0.1 V 時，兩者 *b* 值均大於 0.5，表示電極材料有出現電池與電容的特性。

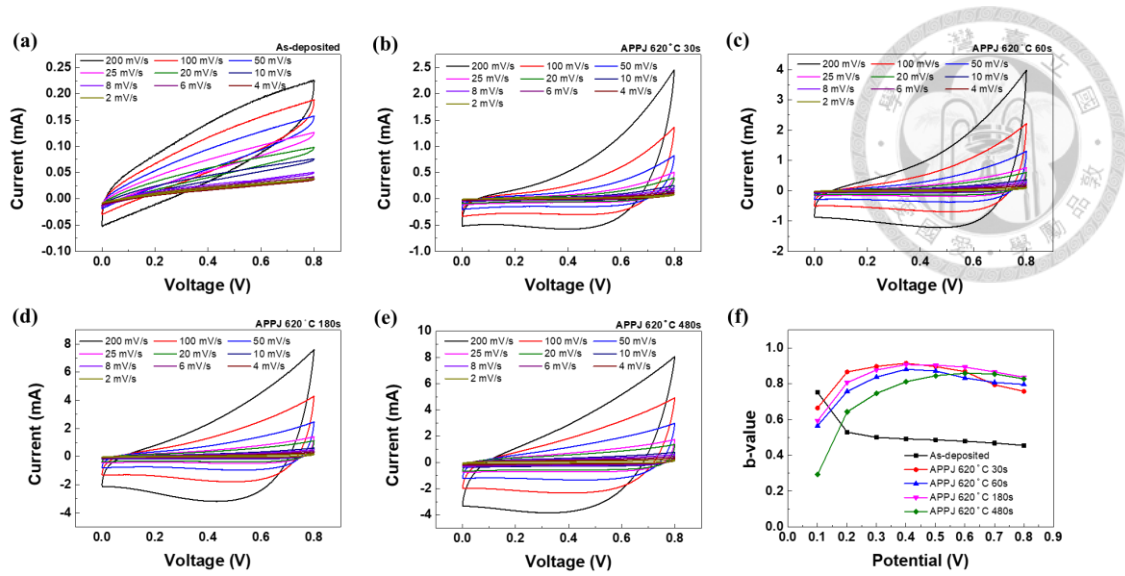


圖 4.5-2 鋰鎳金屬氧化物超級電容之充電行為分析結果。(a)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620 °C 電漿處理(b) 30 秒、(c) 60 秒、(d) 180 秒、(e) 480 秒與(f) b-value 分析[1]。

## 4.6 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之恆電流充放電分析



本實驗透過恆電流充放電(Galvanostatic charge/discharge, GCD)對鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容以二電極量測法，分別使用 0.25 mA、0.5 mA、1 mA、2 mA 與 4 mA 之電流進行定電流充電/放電，電位窗口為 0 — 0.8 V，其實驗結果如圖 4.6，根據式(3.4.1-5)計算容量，其計算結果如表 4.6 所示。

由圖 4.6 可看到，未經電漿處理之鋰離子混合型超級電容在進行小電流(0.25 mA)充放電時，有明顯的高原平台，根據以下公式(4.8)計算庫倫效率(coulombic efficiency)：

$$\eta = \frac{T_d}{T_c} \times 100\% \quad (4.6-1)$$

其中 $T_d$ 為放電時間， $T_c$ 為充電時間，出現了 29.18%的低庫倫效率，而充電所出現的高原平台可能為電荷再分配有關(Charge redistribution, CR)有關，而電荷再分配的現象可歸因於碳布上的孔隙，在充電的過程中，電荷可能會嵌入至碳布的孔隙中，隨著充放電的時間增加，嵌入至孔隙中的電荷增加，需要更多的時間進行電荷平衡[162, 163]，從掃描式電子顯微鏡的影像中可以看到，在較低的電漿處理時間下，其材料分布較不均勻，碳布面積較大，因此出現電荷在分布的情形。而隨著電漿處理時間增加，材料分布也較為均勻，因此先前充電時所出現的高原平台逐漸消失，當電漿處理時間為 480 秒時，達到 82.29%的高庫倫效率，達到  $4.658 \mu\text{A h/cm}^2$  的最高容量，如表 4.6-1 所示。有研究指出，LNO 中的比容量會因為鋰含量較低而降低，夾層中的  $\text{Ni}^{2+}$  會導致容量損失，而由表 4.4-2 可知，較長的電漿處理時間有較高的  $\text{Ni}^{3+}$  含量，相對  $\text{Ni}^{2+}$  含量減少，因此在較長的電漿處理時間下，能有較高的比容量[123]。

為比較在不同電漿處理時間下其鋰離子混合型超級電容儲能裝置之能量與功率，根據以下公式(4.6-2)與(4.6-3)計算其功率密度( $E_A$ ，單位為 $\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ )與能量密度( $P_A$ ，單位為 $\text{mW}/\text{cm}^2$ )：

$$E_A = \frac{C_A \times \Delta V^2}{7.2} \quad (4.6-2)$$

$$P_A = \frac{3.6 \times E_A}{T} \quad (4.6-3)$$

其中 $C_A$ 為面積比電容值( $\text{mF}/\text{cm}^2$ )、 $\Delta V$ 為電位窗、 $T$ 為在 GCD 曲線中的放電時間(s)，將其計算結果繪製成拉格圖(Ragone plot)。如圖 4.6(f)所示，經電漿處理 480 秒後，在充放電電流 0.25 mA 下有最高  $1.86 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$  的能量密度，與先前利用 GCD 計算之容量結果趨勢吻合。

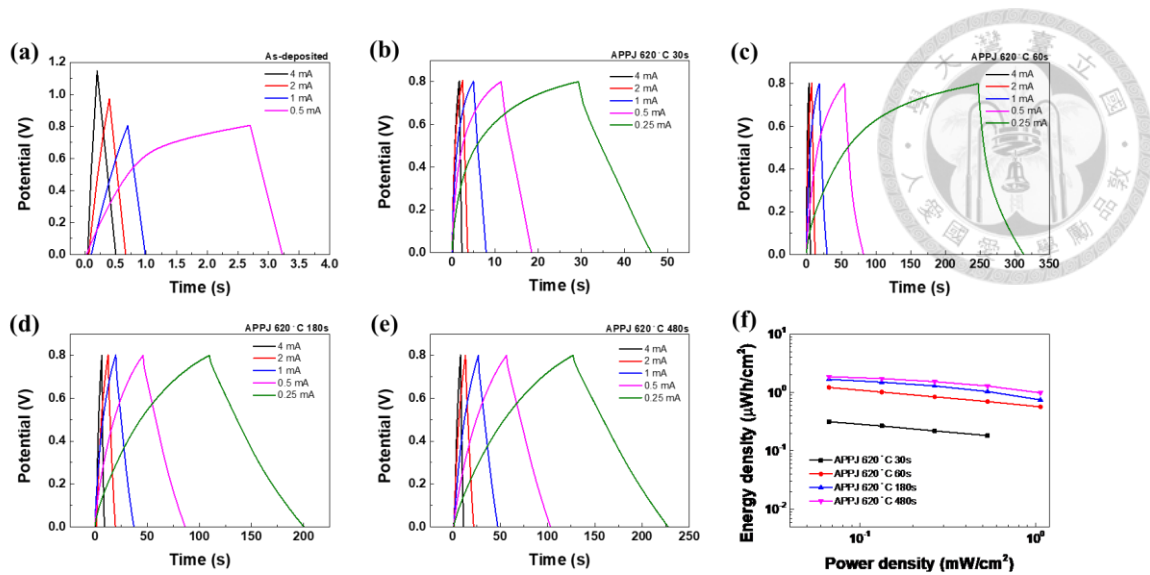


圖 4.6 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之恆電流充放電量測分析結果與拉格圖。(a)未經電漿處理之碳布電極，以及經 620 °C 電漿處理(b) 30 秒、(c) 60 秒、(d) 180 秒、(e) 480 秒與(f) 不同電漿處理時間之拉格圖[1]。

表 4.6-1 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容在恆電流充放電下之容量[1]。

| APPJ scan times     | Charging/Discharging current (mA) |       |       |       |       |
|---------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|                     | 4                                 | 2     | 1     | 0.5   | 0.25  |
| As-deposited        | N/A                               | N/A   | N/A   | N/A   | N/A   |
| APPJ 620 °C 30 sec  | N/A                               | 0.456 | 0.548 | 0.666 | 0.789 |
| APPJ 620 °C 60 sec  | 0.222                             | 1.747 | 2.104 | 2.534 | 3.047 |
| APPJ 620 °C 180 sec | 1.864                             | 2.592 | 3.228 | 3.746 | 4.199 |
| APPJ 620 °C 480 sec | 2.460                             | 3.215 | 3.825 | 4.313 | 4.658 |

## 4.7 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之電化學阻抗量測

為量測之元件阻抗，本實驗利用電化學工作站進行電化學阻抗量測，以正弦波電壓作為輸入訊號，掃描範圍由 1 MHz 至 1 Hz，交流電振幅為 10 mV，將量測出的奈奎氏圖(Nyquist plot)與波德圖(Bode plot)以 ZView 進行擬合出電化學阻抗譜(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)，如圖 4.7。

等效電路如圖 4.7(b)[132-134]， $R_s$  代表溶液阻抗(solution resistance)，為硫酸鋰凝膠態電解質的阻抗； $R_{ct}$  代表電荷轉移阻抗(charge transfer resistance)，為電荷通過電極與凝膠態電解質界面的過程，其電阻值大小也代表離子由電極表面通往凝膠態電解質的難易程度； $CPE1$  代表電雙層電容(double-layer capacitance)，與  $R_{ct}$  並聯，為電荷由電極表面通往凝膠態電解質介面的另一種過程； $W_1$  為擴散阻抗(Warburg resistance)，為離子在固體材料中所受到的阻力，用以擬和曲線低頻部分。

由於未經電漿處理與電漿處理 30 秒的鋰離子混合型超級電容表面乙基纖維素未完整移除，在 EIS 高頻的部分無明顯半圓，因此無法進行曲線擬合，故本實驗僅比較電漿處理時間高於 60 秒的鋰離子混合型超級電容的電荷轉移阻抗。由表 4.7 可知，隨著電漿處理時間增加，電荷轉移阻抗有逐漸降低的趨勢，當電漿處理時間至 480 秒時，有最小的電荷轉移阻抗 1.282  $\Omega$ ，表示電漿處理有效的降低鋰離子混合型超級電容的電荷轉移阻抗，提升其效能。

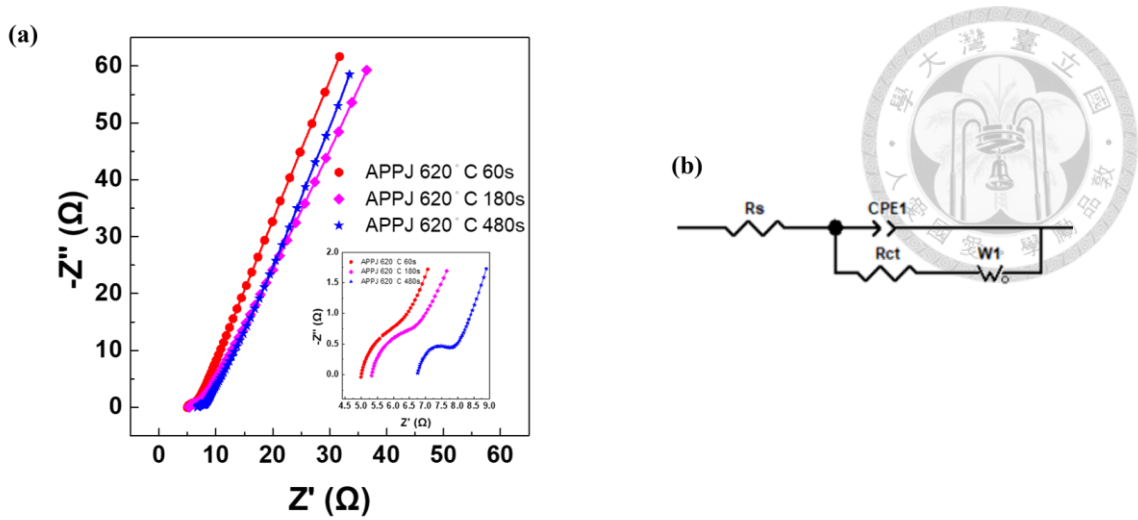


圖 4.7 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之電化學電阻抗量。(a) 不同電漿處理時間下 EIS 量測結果、(b)等校電路圖[1]。

表 4.7-1 EIS 擬合參數[1]。

| APPJ scans time (s) | $R_s$ ( $\Omega$ ) | $R_{ct}$ ( $\Omega$ ) |
|---------------------|--------------------|-----------------------|
| APPJ 620 °C 60s     | 4.974              | 3.049                 |
| APPJ 620 °C 180s    | 5.315              | 2.486                 |
| APPJ 620 °C 480s    | 6.81               | 1.282                 |

## 4.8 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之長循環穩定性量測



為驗證本研究之鋰離子混合型超級電容長時間下充放電的穩定性，本實驗利用循環伏安法進行穩定性測試，以掃描速率 20 mV/s 下掃描進行 1000 次的循環，其電位窗口為 0–0.8 V，以模擬在長時間的充放電下，鋰離子混合型超級電容的穩定性。如表 4.8-1 所示，在電漿處理 480 秒後的鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容，經 100 次循環後，面積容量保持率為 80.88%，而電漿處理 180 秒的鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容的面積容量保持率僅剩 74.58%，在初步循環下，較長的電漿處理時間有助於混合型超級電容的容量保持。隨著循環次數增加，彼此的容量保持率的差異也逐漸增加，在 1000 次循環後，電漿處理 480 秒的混合型超級電容保持率為 42.8%，電漿處理 180 秒的混合型超級電容保持率則為 30.12%，兩者差異從原本的 6.3%，增加到 12.68%，表示在長時間的循環下，較長的電漿處理時間的容量保持得更好，有最佳的化學穩定性。

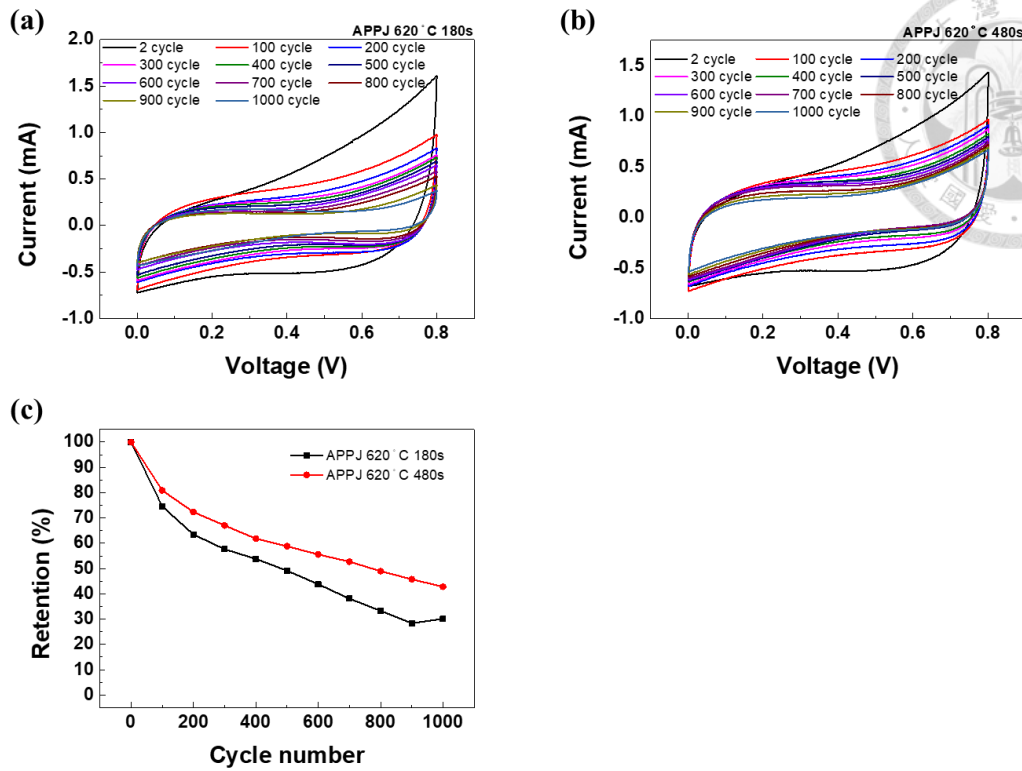


圖 4.8 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容在 20 mV/s 下進行 1000 次 CV 穩定性測試。經 620 °C 電漿處理(a)180 秒、(b)480 秒與(c)容量保持率趨勢圖[1]。

表4.8-1 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之每 100 次面積容量與容量保持率

[1]。

| Cycle number | APPJ 620°C 180s                   |                       | APPJ 620°C 480s                   |                       |
|--------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------|
|              | Capacity<br>(mC/cm <sup>2</sup> ) | Retention<br>rate (%) | Capacity<br>(mC/cm <sup>2</sup> ) | Retention<br>rate (%) |
| 100          | 20.52                             | 74.58                 | 22.46                             | 80.88                 |
| 200          | 17.46                             | 63.47                 | 20.10                             | 72.35                 |
| 300          | 15.86                             | 57.65                 | 18.62                             | 67.05                 |
| 400          | 14.81                             | 53.82                 | 17.17                             | 61.81                 |
| 500          | 13.53                             | 49.15                 | 16.34                             | 58.81                 |
| 600          | 12.06                             | 43.82                 | 15.44                             | 55.59                 |
| 700          | 10.48                             | 38.09                 | 14.64                             | 52.71                 |
| 800          | 9.15                              | 33.27                 | 13.60                             | 48.96                 |
| 900          | 7.80                              | 28.35                 | 12.70                             | 45.74                 |
| 1000         | 8.29                              | 30.12                 | 11.89                             | 42.80                 |

## 4.9 鋰鎳金屬氧化物混合型超級電容之可撓性測試

為驗證本研究之鋰離子混合型超級電容之可撓性，本實驗使用不同曲率模型彎折混合型電容，如圖 4.9(a)所示，左半部大圓凹槽曲率由外到內分別 0.25、0.5 與 0.8  $\text{cm}^{-1}$ ，而右半部曲率由上到下曲率分別為 1、1.33 與 2  $\text{cm}^{-1}$ ，先使用循環伏安法量測鋰離子混合型超級在未撓曲時電容之容量，之後再由曲率小至大對鋰離子混合型超級電容進型撓曲，每完成一次撓曲便進行一次量測，比較經電漿處理 180 秒與 480 秒之鋰離子混合型超級電容在不同曲率下其容量保持率，掃描速率為 200 mV/s 量測，電位窗口為 0 – 0.8 V 進行量測。

由圖 4.9(b)與表 4.9-1 可知，在小曲率彎折下，電漿處理 180 與 480 秒的鋰離子混合型超級電容面積容量保持率皆在 100%以上，隨著彎曲率增加，當彎曲率達到最大 2  $\text{cm}^{-1}$  時，電漿處理 480 秒之鋰離子混合型超級電容的面積容量保持率仍高達 99.99%，明顯比電漿處理 180 秒之鋰離子混合型超級電容的面積容量保持率 93.97% 高，且面積容量變化率不超過 5%，表示在經過長時間的電漿處理，能使鋰離子混合型超級電容有較好的電化學性能與機械性能表現。

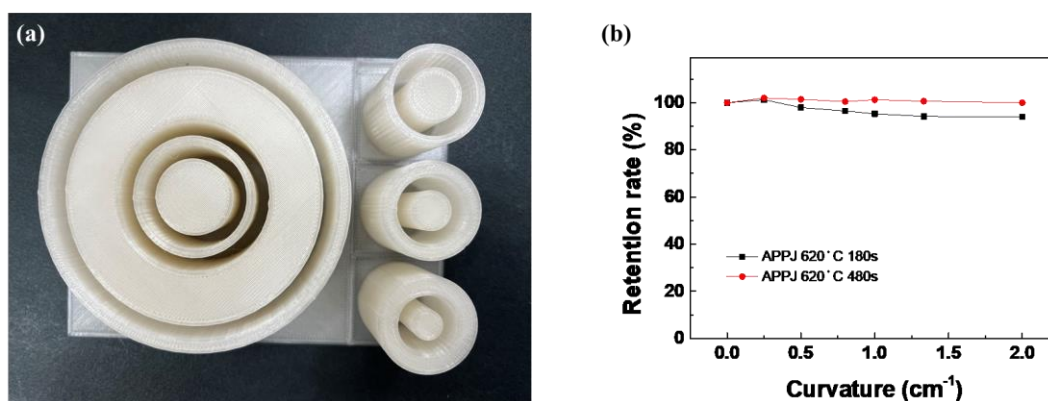


圖 4.9 (a)撓曲測試模型與(b)不同電漿處理時間下其面容量保持率趨勢圖[1]。

表4.9-1 不同電漿處理時間下各個曲率其面容量保持率[1]。

| APPJ<br>processing<br>time (s) | Curvature (cm <sup>-1</sup> ) |        |        |        |        |       |
|--------------------------------|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|
|                                | 0.25                          | 0.5    | 0.8    | 1      | 1.33   | 2     |
| 180s                           | 101.24                        | 97.93  | 96.50  | 95.29  | 94.22  | 93.97 |
| 480s                           | 101.99                        | 101.41 | 100.48 | 101.27 | 100.66 | 99.99 |

## 第五章 結論



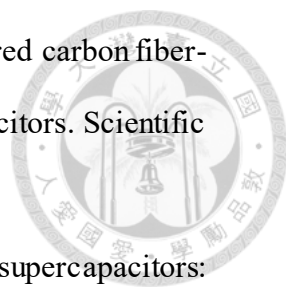
本實驗利用氮氣常壓噴射式電漿快速合成材料法，成功地將網印在碳布上的氯化鋰-硝酸鎳溶液轉化成與鎳酸鋰近似的鋰鎳金屬氧化物，同時利用碳布本身的可撓性，配合硫酸鋰凝膠態電解質，製作出可被彎曲的鋰離子混合型超級電容。並比較在不同電漿處理時間條件下，所合成出的鋰鎳金屬氧化物電結晶差異與電化學性質。

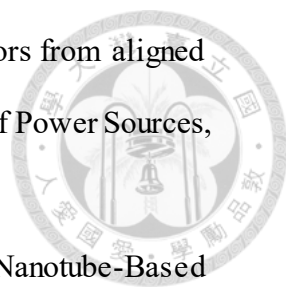
在氮氣常壓噴射式電漿溫度 620 °C 下，透過電化學工作站已循環伏安法進行電容量分析，可以發現隨著電漿處理時間增加至 480 秒，能有效的提升鋰離子混合型超級電容的電容量，透過 CV 圖可以發現，在掃描速率 2mV/s 下，得到最大的面積容量 21.067 mC/cm<sup>2</sup>，同時在恆電流充放電分析中，當充電電流為 0.25 mA 時，獲得最大的電容量 4.658 μA h/cm<sup>2</sup>。在 1000 圈掃描速率為 20mV/s 的 CV 穩定性測試中，儘管在循環 1000 後剩下 42.8 % 的面積容量保持率，但在 700 圈內仍有大於 50 % 的面積容量保持率，而電漿處理 180 秒的鋰離子混合型超級電容在 600 圈後僅剩 43.82%，表示在長時間循環下，仍有較好的循環穩定性。同時，電漿處理 480 秒的鋰離子混合型超級電容在撓曲測試(最大為彎曲率 2.0 cm<sup>-1</sup>)後，仍有高達 99.99 % 的容量保持率，其容量保持率變化低於 5%，小於電漿處理 180 之鋰離子混合型超級電容，表明長時間的電漿處理在機械性能與電化學性能上皆有較好的表現。藉由本研究證實，透過氮氣常壓噴射式電漿處理，能快速的合成出與鎳酸鋰近似的材料，提升材料表面的結晶程度，並有效的提升電化學性能與機械性能。

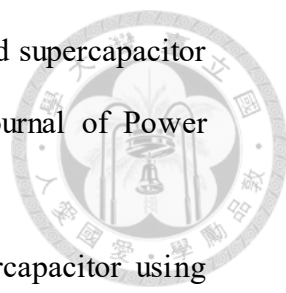
## 參考文獻

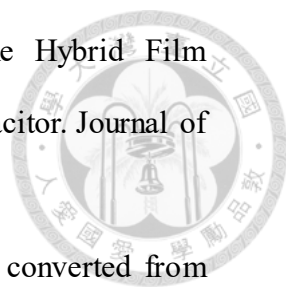


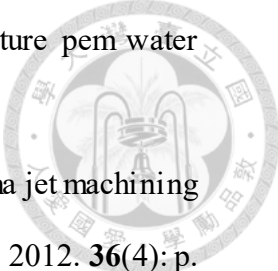
1. Wu, C.-L., et al., Li-Ni Metal Oxides Processed with Rapid Atmospheric-Pressure-Plasma Jet for Flexible Gel-Electrolyte Li-Ion Hybrid Supercapacitors. *ECS Advances*, 2023.
2. Xu, B., et al., Recent progress in metal-organic framework-based supercapacitor electrode materials. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020. **420**: p. 213438.
3. Dong, D., Ternary Composite MnO<sub>2</sub>@MoS<sub>2</sub>/Polypyrrole from In-situ Synthesis for Binder-free and Flexible Supercapacitor. *Journal of Bioresources and Bioproducts*, 2019. **4**(4): p. 242-250.
4. Šedajová, V., et al., Nitrogen doped graphene with diamond-like bonds achieves unprecedented energy density at high power in a symmetric sustainable supercapacitor. *Energy & Environmental Science*, 2022. **15**(2): p. 740-748.
5. Poonam, et al., Review of supercapacitors: Materials and devices. *Journal of Energy Storage*, 2019. **21**: p. 801-825.
6. Olabi, A.G., et al., Supercapacitors as next generation energy storage devices: Properties and applications. *Energy*, 2022. **248**: p. 123617.
7. Reddy, K.R., et al., A new one-step synthesis method for coating multi-walled carbon nanotubes with cuprous oxide nanoparticles. *Scripta Materialia*, 2008. **58**(11): p. 1010-1013.
8. Vivekchand, S.R.C., et al., Graphene-based electrochemical supercapacitors. *Journal of Chemical Sciences*, 2008. **120**(1): p. 9-13.
9. Simon, P. and Y. Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors. *Nature Materials*, 2008. **7**(11): p. 845-854.

- 
10. Li, W., et al., Facile synthesis of three-dimensional structured carbon fiber-NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Ni(OH)<sub>2</sub> high-performance electrode for pseudocapacitors. *Scientific reports*, 2015. **5**(1): p. 9277.
  11. Muzaffar, A., et al., A review on recent advances in hybrid supercapacitors: Design, fabrication and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019. **101**: p. 123-145.
  12. Bhattarai, R.M., et al., Activated carbon derived from cherry flower biowaste with a self-doped heteroatom and large specific surface area for supercapacitor and sodium-ion battery applications. *Chemosphere*, 2022. **303**: p. 135290.
  13. Itoi, H., et al., Non-polymeric hybridization of a TEMPO derivative with activated carbon for high-energy-density aqueous electrochemical capacitor electrodes. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018. **2**(3): p. 558-565.
  14. Heimböckel, R., F. Hoffmann, and M. Fröba, Insights into the influence of the pore size and surface area of activated carbons on the energy storage of electric double layer capacitors with a new potentially universally applicable capacitor model. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019. **21**(6): p. 3122-3133.
  15. Huang, X., et al., Graphene-based composites. *Chemical Society Reviews*, 2012. **41**(2): p. 666-686.
  16. Kim, K.S., et al., Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *nature*, 2009. **457**(7230): p. 706-710.
  17. Pumera, M., Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry. *Chemical Society Reviews*, 2010. **39**(11): p. 4146-4157.

- 
18. Lu, W., et al., High performance electrochemical capacitors from aligned carbon nanotube electrodes and ionic liquid electrolytes. *Journal of Power Sources*, 2009. **189**(2): p. 1270-1277.
19. Rangom, Y., X. Tang, and L.F. Nazar, Carbon Nanotube-Based Supercapacitors with Excellent ac Line Filtering and Rate Capability via Improved Interfacial Impedance. *ACS Nano*, 2015. **9**(7): p. 7248-7255.
20. Pint, C.L., et al., Three dimensional solid-state supercapacitors from aligned single-walled carbon nanotube array templates. *Carbon*, 2011. **49**(14): p. 4890-4897.
21. Afif, A., et al., Advanced materials and technologies for hybrid supercapacitors for energy storage – A review. *Journal of Energy Storage*, 2019. **25**: p. 100852.
22. Ortega, P.F.R., et al., LiFePO<sub>4</sub>/Mesoporous Carbon Hybrid Supercapacitor Based on LiTFSI/Imidazolium Ionic Liquid Electrolyte. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018. **122**(3): p. 1456-1465.
23. Singh, M.K. and S.A. Hashmi, Performance of solid-state hybrid supercapacitor with LiFePO<sub>4</sub>/AC composite cathode and Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> as anode. *Ionics*, 2017. **23**(10): p. 2931-2942.
24. Feng, J., et al., Effect of electrode charge balance on the energy storage performance of hybrid supercapacitor cells based on LiFePO<sub>4</sub> as Li-ion battery electrode and activated carbon. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018. **22**(4): p. 1063-1078.
25. Lee, B. and J.R. Yoon, Preparation and characteristics of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> with various dopants as anode electrode for hybrid supercapacitor. *Current Applied Physics*, 2013. **13**(7): p. 1350-1353.

- 
26. Jung, H.-G., et al., A high energy and power density hybrid supercapacitor based on an advanced carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  electrode. *Journal of Power Sources*, 2013. **221**: p. 266-271.
27. Lee, B.-G. and S.-H. Lee, Application of hybrid supercapacitor using granule  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /activated carbon with variation of current density. *Journal of Power Sources*, 2017. **343**: p. 545-549.
28. Karuppiah, D., et al., Cobalt-doped layered lithium nickel oxide as a three-in-one electrode for lithium-ion and sodium-ion batteries and supercapacitor applications. *International Journal of Energy Research*, 2020. **44**(9): p. 7591-7602.
29. Khaja Hussain, S. and J. Su Yu, Cobalt-doped zinc manganese oxide porous nanocubes with controlled morphology as positive electrode for hybrid supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*, 2019. **361**: p. 1030-1042.
30. Koutavarapu, R., et al., Structural and electrochemical properties of  $\text{LiNiO}_2$  cathodes prepared by solid state reaction method. *Ionics*, 2020. **26**(12): p. 5991-6002.
31. Chang, C.-C., J.Y. Kim, and P.N. Kumta, Implications of reaction mechanism and kinetics on the synthesis of stoichiometric  $\text{LiNiO}_2$ . *Journal of The Electrochemical Society*, 2002. **149**(3): p. A331.
32. Kalaiselvi, N., et al., Synthesis of optimized  $\text{LiNiO}_2$  for lithium ion batteries. *Ionics*, 2003. **9**(5): p. 382-387.
33. Xie, P., et al., Advanced carbon nanomaterials for state-of-the-art flexible supercapacitors. *Energy Storage Materials*, 2021. **36**: p. 56-76.
34. Agharezaei, P., H. Abdizadeh, and M.R. Golobostanfard, Flexible supercapacitor electrodes based on  $\text{TiO}_2/\text{rGO}/\text{TiO}_2$  sandwich type hybrids. *Ceramics International*, 2018. **44**(4): p. 4132-4141.

- 
35. Xu, L., et al., Highly Flexible and Durable Graphene Hybrid Film Electrode Modified with Aminated  $\beta$ -Cyclodextrin for Supercapacitor. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019. **166**(8): p. A1636.
36. Chang, J.-H., et al., Flexible rGO-SnO<sub>2</sub> supercapacitors converted from pastes containing SnCl<sub>2</sub> liquid precursor using atmospheric-pressure plasma jet. *Ceramics International*, 2021. **47**(2): p. 1651-1659.
37. Lai, J.-Y., C.-C. Hsu, and J.-Z. Chen, Comparison between atmospheric-pressure-plasma-jet-processed and furnace-calcined rGO-MnO<sub>x</sub> nanocomposite electrodes for gel-electrolyte supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022. **911**: p. 165006.
38. The Magnum Group. The Plasma Torch Guide. Available from: <https://themagnumgroup.net/Blog/plasma-torch-guide/>.
39. Chapman, S. and T.G. Cowling, The mathematical theory of non-uniform gases: an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases. 1990: Cambridge university press.
40. Burm, K., Calculation of the Townsend discharge coefficients and the Paschen curve coefficients. *Contributions to Plasma Physics*, 2007. **47**(3): p. 177-182.
41. Tabib-Azar, M. and P. Pai, Microplasma field effect transistors. *Micromachines*, 2017. **8**(4): p. 117.
42. Eliasson, B. and U. Kogelschatz, Nonequilibrium volume plasma chemical processing. *IEEE transactions on plasma science*, 1991. **19**(6): p. 1063-1077.
43. NARLabs 國家實驗研究院. 奇妙的電漿與電漿的應用. Available from: <https://www.narlabs.org.tw/xscience/cont?xsmsid=0I148638629329404252&qcat=0I164512522332344267&sid=0J123382852944198982>.

- 
44. Garcia, A.L.T., Transition metal carbides for high temperature pem water electrolysis. 2013.
45. Arnold, T. and G. Böhm, Application of atmospheric plasma jet machining (PJM) for effective surface figuring of SiC. Precision Engineering, 2012. **36**(4): p. 546-553.
46. Lee, J., et al., Fast and easy disinfection of coronavirus-contaminated face masks using ozone gas produced by a dielectric barrier discharge plasma generator. Environmental Science & Technology Letters, 2021. **8**(4): p. 339-344.
47. Homola, T., et al., Efficiency of ozone production in coplanar dielectric barrier discharge. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2019. **39**: p. 1227-1242.
48. Ojah, N., et al., Surface modification of core-shell silk/PVA nanofibers by oxygen dielectric barrier discharge plasma: Studies of physico-chemical properties and drug release behavior. Applied Surface Science, 2019. **475**: p. 219-229.
49. Knust, S., et al., Surface modification of ZnMgAl-coated steel by dielectric-barrier discharge plasma. RSC advances, 2019. **9**(60): p. 35077-35088.
50. Butt, F.A., M. Anwar, and U. Unal, Synthesis of metallic copper nanowires using dielectric barrier discharge plasma and their application in hydrogen evolution reaction. International Journal of Hydrogen Energy, 2021. **46**(36): p. 18866-18877.
51. Mehravani, B., et al., In situ synthesis of copper nanoparticles on dielectric barrier discharge plasma-treated polyester fabrics at different reaction pHs. ACS Applied Polymer Materials, 2022. **4**(5): p. 3908-3918.
52. Das, S., G. Dalei, and A. Barik. A dielectric barrier discharge (DBD) plasma reactor: An efficient tool to measure the sustainability of non-thermal

plasmas through the electrical breakdown of gases. in IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. IOP Publishing.

53. Chapter 3 - Material Surface Preparation Techniques, in Adhesives Technology Handbook (Second Edition), S. Ebnesajjad, Editor. 2009, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 37-46.

54. Schutze, A., et al., The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. IEEE transactions on plasma science, 1998. **26**(6): p. 1685-1694.

55. Chang, J.-S., Recent development of plasma pollution control technology: a critical review. Science and Technology of Advanced Materials, 2001. **2**(3-4): p. 571.

56. Gonzalez-Aguilar, J., et al., A theoretical study of a cutting air plasma torch. IEEE Transactions on plasma science, 1999. **27**(1): p. 264-271.

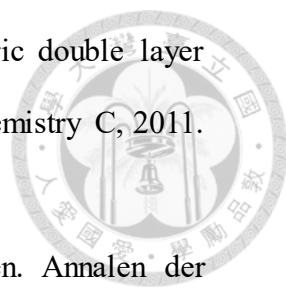
57. Trelles, J., et al., Arc plasma torch modeling. Journal of thermal spray technology, 2009. **18**: p. 728-752.

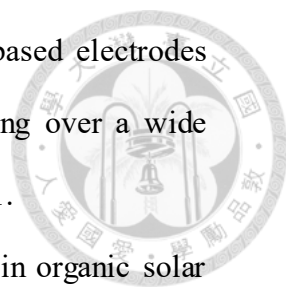
58. Chu, S. and A. Majumdar, Opportunities and challenges for a sustainable energy future. nature, 2012. **488**(7411): p. 294-303.

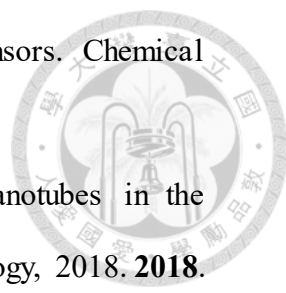
59. Wang, G., L. Zhang, and J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. Chemical Society Reviews, 2012. **41**(2): p. 797-828.

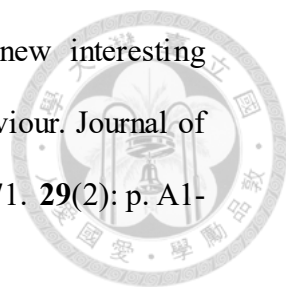
60. Jacobson, M.Z., Review of solutions to global warming, air pollution, and energy security. Energy & Environmental Science, 2009. **2**(2): p. 148-173.

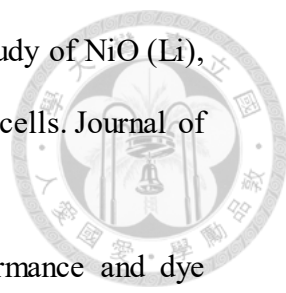
61. Ji, H., et al., Capacitance of carbon-based electrical double-layer capacitors. Nature communications, 2014. **5**(1): p. 3317.

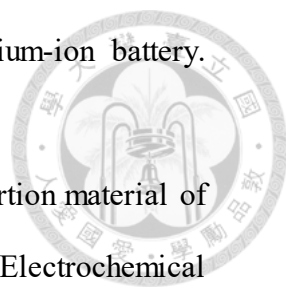
- 
62. Wang, H. and L. Pilon, Accurate simulations of electric double layer capacitance of ultramicroelectrodes. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. **115**(33): p. 16711-16719.
63. Helmholtz, H.v., Studien über electrische Grenzschichten. *Annalen der Physik*, 1879. **243**(7): p. 337-382.
64. Saleem, J., et al., Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2019. **9**: p. 775-802.
65. Fujishige, M., et al., Preparation of activated carbon from bamboo-cellulose fiber and its use for EDLC electrode material. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017. **5**(2): p. 1801-1808.
66. Itoi, H., et al., Synthesis of Polynorborene within the Pores of Activated Carbons: Effects on EDLC and Hydrogen Adsorption Performances. *Langmuir*, 2022. **38**(39): p. 12024-12034.
67. Wang, H., et al., From symmetric AC/AC to asymmetric AC/graphite, a progress in electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 2007. **169**(2): p. 375-380.
68. Simon, P. and A. Burke, Nanostructured carbons: double-layer capacitance and more. *The electrochemical society interface*, 2008. **17**(1): p. 38.
69. Kim, Y.H., et al., Compact graphene powders with high volumetric capacitance: Microspherical assembly of graphene via surface modification using cyanamide. *Energy Storage Materials*, 2020. **24**: p. 351-361.
70. Miller, J.R., R.A. Outlaw, and B.C. Holloway, Graphene electric double layer capacitor with ultra-high-power performance. *Electrochimica Acta*, 2011. **56**(28): p. 10443-10449.

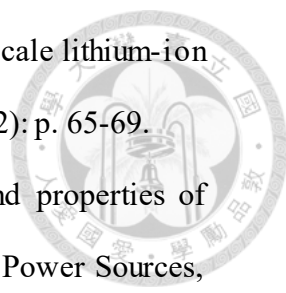
- 
71. Garakani, M.A., et al., Scalable spray-coated graphene-based electrodes for high-power electrochemical double-layer capacitors operating over a wide range of temperature. *Energy Storage Materials*, 2021. **34**: p. 1-11.
72. Wang, X., et al., Transparent carbon films as electrodes in organic solar cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008. **47**(16): p. 2990-2992.
73. Ma, L.-P., et al., Hydrogen adsorption behavior of graphene above critical temperature. *International journal of hydrogen energy*, 2009. **34**(5): p. 2329-2332.
74. Wu, Z.S., et al., Field emission of single-layer graphene films prepared by electrophoretic deposition. *Advanced Materials*, 2009. **21**(17): p. 1756-1760.
75. Roberts, M., et al., Continuum plate theory and atomistic modeling to find the flexural rigidity of a graphene sheet interacting with a substrate. *Journal of nanotechnology*, 2010. **2010**.
76. Jung, M., et al., EDLC characteristics of CNTs grown on nanoporous alumina templates. *Electrochimica Acta*, 2004. **50**(2): p. 857-862.
77. Yoneda, D., et al., Growth of vertically-aligned carbon nanotubes on graphite for electric double-layer capacitors. *Materials Research Express*, 2019. **6**(8): p. 086322.
78. Gogotsi, Y. and R.M. Penner, Energy storage in nanomaterials—capacitive, pseudocapacitive, or battery-like? 2018, ACS Publications. p. 2081-2083.
79. Maruyama, T., Chapter 6 - Carbon nanotubes, in *Handbook of Carbon-Based Nanomaterials*, S. Thomas, et al., Editors. 2021, Elsevier. p. 299-319.
80. Chen, M., et al., Controlled Synthesis of Nickel Encapsulated into Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes with Covalent Bonded Interfaces: The Structural and Electronic Modulation Strategy for an Efficient Electrocatalyst in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry of Materials*, 2017. **29**(22): p. 9680-9694.

- 
81. Schroeder, V., et al., Carbon Nanotube Chemical Sensors. *Chemical Reviews*, 2019. **119**(1): p. 599-663.
82. Janudin, N., et al., Effect of functionalized carbon nanotubes in the detection of benzene at room temperature. *Journal of Nanotechnology*, 2018. **2018**.
83. Fang, Z., et al., Hybrid NiO–CuO mesoporous nanowire array with abundant oxygen vacancies and a hollow structure as a high-performance asymmetric supercapacitor. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018. **6**(42): p. 21131-21142.
84. Wei, L., et al., Polypyrrole-derived activated carbons for high-performance electrical double-layer capacitors with ionic liquid electrolyte. *Advanced Functional Materials*, 2012. **22**(4): p. 827-834.
85. Schütter, C., S. Pohlmann, and A. Balducci, Industrial requirements of materials for electrical double layer capacitors: impact on current and future applications. *Advanced Energy Materials*, 2019. **9**(25): p. 1900334.
86. An, G.-H. and H.-J. Ahn, Excellent electrochemical stability of graphite nanosheet-based interlayer for electric double layer capacitors. *Applied Surface Science*, 2019. **473**: p. 77-82.
87. Conway, B. and W. Pell, Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2003. **7**: p. 637-644.
88. Conway, B.E. and E. Gileadi, Kinetic theory of pseudo-capacitance and electrode reactions at appreciable surface coverage. *Transactions of the Faraday Society*, 1962. **58**: p. 2493-2509.
89. Srinivasan, S. and E. Gileadi, The potential-sweep method: A theoretical analysis. *Electrochimica Acta*, 1966. **11**(3): p. 321-335.

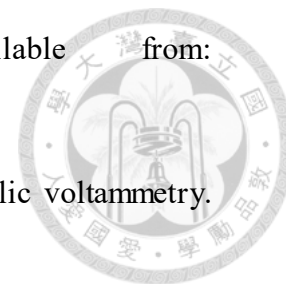
- 
90. Trasatti, S. and G. Buzzanca, Ruthenium dioxide: A new interesting electrode material. Solid state structure and electrochemical behaviour. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1971. **29(2)**: p. A1-A5.
91. Herrero, E., L.J. Buller, and H.D. Abruña, Underpotential deposition at single crystal surfaces of Au, Pt, Ag and other materials. *Chemical Reviews*, 2001. **101(7)**: p. 1897-1930.
92. Conway, B. and H. Angerstein-Kozłowska, The electrochemical study of multiple-state adsorption in monolayers. *Accounts of Chemical Research*, 1981. **14(2)**: p. 49-56.
93. Fleischmann, S., et al., Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials. *Chemical Reviews*, 2020. **120(14)**: p. 6738-6782.
94. Liu, Y., S.P. Jiang, and Z. Shao, Intercalation pseudocapacitance in electrochemical energy storage: recent advances in fundamental understanding and materials development. *Materials Today Advances*, 2020. **7**: p. 100072.
95. Lee, C.-Y. and A.M. Bond, Revelation of Multiple Underlying RuO<sub>2</sub> Redox Processes Associated with Pseudocapacitance and Electrocatalysis. *Langmuir*, 2010. **26(20)**: p. 16155-16162.
96. Yan, L., et al., Experimental and theoretical investigation of the effect of oxygen vacancies on the electronic structure and pseudocapacitance of MnO<sub>2</sub>. *ChemSusChem*, 2019. **12(15)**: p. 3571-3581.
97. Augustyn, V., P. Simon, and B. Dunn, Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage. *Energy & Environmental Science*, 2014. **7(5)**: p. 1597-1614.

- 
98. Makkus, R., K. Hemmes, and J. De Wit, A comparative study of NiO (Li), LiFeO<sub>2</sub>, and LiCoO<sub>2</sub> porous cathodes for molten carbonate fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 1994. **141**(12): p. 3429.
99. Zhong, D., et al., Enhanced electricity generation performance and dye wastewater degradation of microbial fuel cell by using a petaline NiO@ polyaniline-carbon felt anode. *Bioresource technology*, 2018. **258**: p. 125-134.
100. Dirksen, J.A., K. Duval, and T.A. Ring, NiO thin-film formaldehyde gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001. **80**(2): p. 106-115.
101. Singh, P. and S.K. Shukla, Opto-chemical glucose sensing over NiO/polyaniline hybrid matrix using optical fiber approach. *Optik*, 2018. **165**: p. 94-101.
102. Xia, X.-h., et al., Hierarchically porous NiO film grown by chemical bath deposition via a colloidal crystal template as an electrochemical pseudocapacitor material. *Journal of Materials Chemistry*, 2011. **21**(3): p. 671-679.
103. Zhu, Z.-z., et al., Fabrication and electrochemical characterization of polyaniline nanorods modified with sulfonated carbon nanotubes for supercapacitor applications. *Electrochimica Acta*, 2011. **56**(3): p. 1366-1372.
104. Shafi, P.M., et al., Sr- and Fe-substituted LaMnO<sub>3</sub> Perovskite: Fundamental insight and possible use in asymmetric hybrid supercapacitor. *Energy Storage Materials*, 2022. **45**: p. 119-129.
105. Chatterjee, D.P. and A.K. Nandi, A review on the recent advances in hybrid supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021. **9**(29): p. 15880-15918.
106. Najib, S. and E. Erdem, Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review. *Nanoscale Advances*, 2019. **1**(8): p. 2817-2827.

- 
107. Jansen, A.N., et al., Development of a high-power lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 1999. **81-82**: p. 902-905.
108. Ohzuku, T., A. Ueda, and N. Yamamoto, Zero-strain insertion material of Li [Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>] O<sub>4</sub> for rechargeable lithium cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 1995. **142**(5): p. 1431.
109. Tomboc, G.M. and H. Kim, Derivation of both EDLC and pseudocapacitance characteristics based on synergistic mixture of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and hollow carbon nanofiber: An efficient electrode towards high energy density supercapacitor. *Electrochimica Acta*, 2019. **318**: p. 392-404.
110. Naoi, K., et al., High-rate nano-crystalline Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> attached on carbon nano-fibers for hybrid supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2010. **195**(18): p. 6250-6254.
111. Lyu, L., et al., Defect engineering induced heterostructure of Zn-birnessite@spinel ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystal for flexible asymmetric supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, 2022. **430**: p. 133115.
112. Javed, M.S., et al., Recent progress in flexible Zn-ion hybrid supercapacitors: Fundamentals, fabrication designs, and applications. *Carbon Energy*, 2023. **5**(1): p. e271.
113. Zhong, C., et al., A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*, 2015. **44**(21): p. 7484-7539.
114. Moses, A.W., et al., Surface properties of LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub> and LiNi<sub>1-x</sub>CoxO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science*, 2007. **253**(10): p. 4782-4791.
115. Ceder, G., et al., Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations. *Nature*, 1998. **392**(6677): p. 694-696.

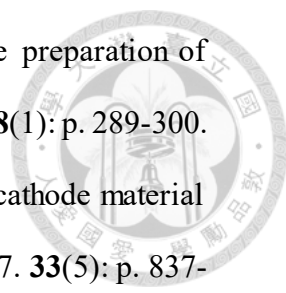
- 
116. Contestabile, M., S. Panero, and B. Scrosati, Laboratory-scale lithium-ion battery recycling process. *Journal of Power Sources*, 2001. **92**(1-2): p. 65-69.
117. Yamada, S., M. Fujiwara, and M. Kanda, Synthesis and properties of LiNiO<sub>2</sub> as cathode material for secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 1995. **54**(2): p. 209-213.
118. Ebner, W., D. Fouchard, and L. Xie, The LiNiO<sub>2</sub>/carbon lithium-ion battery. *Solid State Ionics*, 1994. **69**(3): p. 238-256.
119. Delmas, C., et al., On the behavior of the Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub> system: an electrochemical and structural overview. *Journal of Power Sources*, 1997. **68**(1): p. 120-125.
120. Rougier, A., et al., Effect of cobalt substitution on cationic distribution in LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> electrode materials. *Solid State Ionics*, 1996. **90**(1-4): p. 83-90.
121. Rougier, A., P. Gravereau, and C. Delmas, Optimization of the composition of the Li<sub>1-z</sub>Ni<sub>1+z</sub>O<sub>2</sub> electrode materials: structural, magnetic, and electrochemical studies. *Journal of The Electrochemical Society*, 1996. **143**(4): p. 1168.
122. Thomas, M., W. I. F. David, JB Goodenough and P. Groves. *Mat. Res. Bull*, 1985. **20**: p. 1137.
123. Bianchini, M., et al., There and back again—the journey of LiNiO<sub>2</sub> as a cathode active material. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019. **58**(31): p. 10434-10458.
124. Kanno, R., et al., Phase relationship and lithium deintercalation in lithium nickel oxides. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994. **110**(2): p. 216-225.
125. Tomchenko, A.A., Printed Chemical Sensors: From Screen-Printing to Microprinting\*. *Encycl. Sens*, 2006. **10**: p. 279-290.

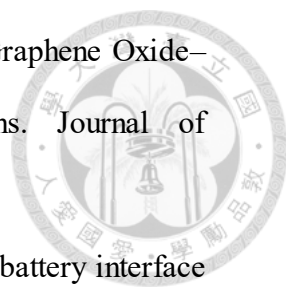
126. Asynt Ltd. Rotary Evaporator. Available from: <https://www.asynt.com/blog/what-is-a-rotary-evaporator/>.
127. Elgrishi, N., et al., A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *Journal of chemical education*, 2018. **95**(2): p. 197-206.
128. Kim, T., et al., Applications of voltammetry in lithium ion battery research. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 2020. **11**(1): p. 14-25.
129. Eleri, O.E., F. Lou, and Z. Yu, Characterization Methods for Supercapacitors, in *Nanostructured Materials for Supercapacitors*. 2022, Springer. p. 101-128.
130. Licht, F., M.A. Davis, and H.A. Andreas, Charge redistribution and electrode history impact galvanostatic charging/discharging and associated figures of merit. *Journal of Power Sources*, 2020. **446**: p. 227354.
131. Zhao, J. and A.F. Burke, Electrochemical capacitors: performance metrics and evaluation by testing and analysis. *Advanced Energy Materials*, 2021. **11**(1): p. 2002192.
132. Zhou, S., et al., An electrochromic supercapacitor based on an MOF derived hierarchical-porous NiO film. *Nanoscale*, 2020. **12**(16): p. 8934-8941.
133. Wang, J., et al., Construction of hierarchical Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>@ NiO synergistic microstructure for high-performance asymmetric supercapacitor. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021. **603**: p. 440-449.
134. Li, Z., et al., Facile Synthesis and Outstanding Supercapacitor Performance of Ternary Nanocomposite of Silver Particles Decorated N/S Dual-Doped Graphene and MoS<sub>2</sub> Microspheres Stabilized by Graphene Quantum Dots. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022. **169**(2): p. 020525.



135. Hebbar, R., A. Isloor, and A. Ismail, Contact angle measurements, in Membrane characterization. 2017, Elsevier. p. 219-255.
136. Huhtamäki, T., et al., Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. Nature protocols, 2018. **13**(7): p. 1521-1538.
137. Drelich, J. and E. Chibowski, Superhydrophilic and superwetting surfaces: definition and mechanisms of control. Langmuir, 2010. **26**(24): p. 18621-18623.
138. Drelich, J. and A. Marmur, Physics and applications of superhydrophobic and superhydrophilic surfaces and coatings. Surface Innovations, 2014. **2**(4): p. 211-227.
139. Jeevahan, J., et al., Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. Journal of Coatings Technology and Research, 2018. **15**: p. 231-250.
140. kctech Ltd. SEM. Available from: <https://www.kctech.com.tw/what-is-sem/>.
141. Sudhanshu, R., X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Technology. 2020, ResearchGate.
142. 科學 Online. XPS. Available from: <https://highscope.ch.ntu.edu.tw/wordpress/?p=72999>.
143. Stan, C.V., et al., X-ray diffraction under extreme conditions at the Advanced Light Source. Quantum Beam Science, 2018. **2**(1): p. 4.
144. PhysicsOpenLab. Power Diffraction. Available from: <https://physicsopenlab.org/2018/01/18/laue-diffraction/>.
145. Bunaciu, A.A., E.G. UdriŞtioiu, and H.Y. Aboul-Enein, X-ray diffraction: instrumentation and applications. Critical reviews in analytical chemistry, 2015. **45**(4): p. 289-299.



- 
146. Lin, Y., et al., A naturally tailored small molecule for the preparation of ethyl cellulose supramolecular composite film. *Cellulose*, 2021. **28**(1): p. 289-300.
147. Kim, B.-H., et al., Electrochemical properties of LiNiO<sub>2</sub> cathode material synthesized by the emulsion method. *Ceramics international*, 2007. **33**(5): p. 837-841.
148. Ouarga, A., et al., Development of anti-corrosion coating based on phosphorylated ethyl cellulose microcapsules. *Progress in Organic Coatings*, 2020. **148**: p. 105885.
149. Wei, Y., et al., Hierarchical molybdenum disulfide nanosheet arrays stemmed from nickel-cobalt layered double hydroxide/carbon cloth for highly-efficient hydrogen evolution reaction. *Journal of Energy Chemistry*, 2021. **57**: p. 587-592.
150. Yu, T., et al., Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> nanorods grown on carbon cloth as high performance flexible lithium-ion battery anodes. *RSC advances*, 2017. **7**(82): p. 51807-51813.
151. Hirano, A., et al., Relationship between non-stoichiometry and physical properties in LiNiO<sub>2</sub>. *Solid State Ionics*, 1995. **78**(1): p. 123-131.
152. Kalyani, P. and N. Kalaiselvi, Various aspects of LiNiO<sub>2</sub> chemistry: A review. *Science and technology of advanced materials*, 2005. **6**(6): p. 689.
153. Sun, H., et al., Recycling of carbon fibers from carbon fiber reinforced polymer using electrochemical method. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2015. **78**: p. 10-17.
154. Todea, M., et al., XPS investigation of new solid forms of 5-fluorouracil with piperazine. *Journal of Molecular Structure*, 2018. **1165**: p. 120-125.

- 
155. Liao, C.-Y., et al., Low-Temperature-Annealed Reduced Graphene Oxide–Polyaniline Nanocomposites for Supercapacitor Applications. *Journal of Electronic Materials*, 2018. **47**: p. 3861-3868.
156. Philippe, B., et al., Photoelectron spectroscopy for lithium battery interface studies. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015. **163**(2): p. A178.
157. Guzzi, L., et al., Methane dry reforming with CO<sub>2</sub>: A study on surface carbon species. *Applied Catalysis A: General*, 2010. **375**(2): p. 236-246.
158. Oswald, S., Binding energy referencing for XPS in alkali metal-based battery materials research (I): Basic model investigations. *Applied Surface Science*, 2015. **351**: p. 492-503.
159. Cherkashinin, G., D. Ensling, and W. Jaegermann, LiMO<sub>2</sub> (M= Ni, Co) thin film cathode materials: a correlation between the valence state of transition metals and the electrochemical properties. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(10): p. 3571-3580.
160. Bondarchuk, O., et al., On the X-ray photoelectron spectroscopy analysis of LiNixMnyCozO<sub>2</sub> material and electrodes. *Applied Surface Science*, 2021. **535**: p. 147699.
161. Wang, J., et al., Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO<sub>2</sub> (anatase) nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(40): p. 14925-14931.
162. Kaus, M., J. Kowal, and D.U. Sauer, Modelling the effects of charge redistribution during self-discharge of supercapacitors. *Electrochimica Acta*, 2010. **55**(25): p. 7516-7523.

163. Graydon, J.W., M. Panjehshahi, and D.W. Kirk, Charge redistribution and ionic mobility in the micropores of supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 2014. **245**: p. 822-829.



## 個人期刊發表

本篇主文(常壓電漿快速製備鋰鎳金屬氧化物於可撓性鋰離子混合型超級電容之應用)之實驗結果皆來自個人期刊發表”Li-Ni Metal Oxides Processed with Rapid Atmospheric-Pressure-Plasma Jet for Flexible Gel-Electrolyte Li-Ion Hybrid Supercapacitors”，此期刊論文已於 2023 年發表於 ECS Advances[1]。