

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's Thesis



常壓噴射電漿處理還原氧化石墨烯與鋰錳氧化物電極

於柔性非對稱超級電容器中的應用

Application of rGO and Lithium Manganese Oxide

Electrodes Processed by Atmospheric-Pressure Plasma

Jet in Flexible Asymmetric Supercapacitors

陳奇松

Ci-Song Chen

指導教授：陳建彰 博士

Advisor: Jian-Zhang Chen, Ph.D.

中華民國 114 年 6 月

June 2025

國立臺灣大學碩士學位論文

口試委員會審定書

MASTER'S THESIS ACCEPTANCE CERTIFICATE
NATIONAL TAIWAN UNIVERSITY

常壓噴射電漿處理還原氧化石墨烯與鋰錳氧化物電極於
柔性非對稱超級電容器中的應用

Application of rGO and Lithium Manganese Oxide
Electrodes Processed by Atmospheric-Pressure Plasma Jet
in Flexible Asymmetric Supercapacitors

本論文係陳奇松 (R12543008) 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 114 年 6 月 24 日承下列考試委員審查通過及口試及格，特此證明。

The undersigned, appointed by the Institute of Applied Mechanics on 24th June, 2025 have examined a Master's Thesis entitled above presented by CHEN, CI-SONG (student ID: R12543008) candidate and hereby certify that it is worthy of acceptance.

口試委員 Oral examination committee:

陳建彰 陳建彰 (指導教授 Advisor)

陳奕君 陳奕君

羅世強 羅世強

所長 Director: 陳瑞琳 陳瑞琳




致謝

時光飛逝，轉眼間兩年的碩士生涯即將劃下句點。回想當初，在同事與朋友們的建議下，我毅然決然辭去工作、選擇重返校園進修，對我而言，這無疑是人生中一個重大的轉捩點。兩年的研究所生活說長不長，說短也不短，從準備推甄入學開始，到如今即將畢業，這段歷程中經歷了許多大大小小的挑戰，也遇見了許多值得感謝的人。這段特別的經驗，相信將成為我人生中最難忘的回憶之一。

首先，要感謝我的指導教授陳建彰老師。當初能有機會加入這個由應力所與光電所共同組成的實驗室大家庭，完全是因緣際會，至今仍感到非常幸運與感激。建彰老師除了在研究上給予指導以外，更鼓勵我們撰寫期刊論文，並積極參與國內外的學術研討會，這些寶貴的經驗不僅提升了我的研究能力，更讓我獲得難得的國際交流機會，對我而言，這些經驗遠比課本上的知識還要來得珍貴。在課業與生活方面，老師也給予我們極大的自由與信任，不僅支持我們到日本參加研討會，甚至允許我們趁機安排短期旅遊放鬆身心。多虧如此，讓我能在研究與生活之間取得良好的平衡。同時也要特別感謝師母陳奕君老師。每次 Meeting 時，師母總是不吝給我研究上的建議，幫助我一步步優化並精進自己的研究成果。除此之外，師母也常以過來人的經驗教導我們待人處事的道理，並辛苦地協調實驗室日常大小事務，提供我們一個更安全、更完善的研究環境。這些寶貴的經驗，相信對我即將再次進入職場有很大的幫助。

接著，我要感謝我在中華汽車任職期間的同事宇宏、銘澤和陳毅。謝謝你們在工作上的照顧與指導，也感謝你們鼓勵我回到校園追求更長遠的發展。如果當初沒有你們的鼓勵與建議，或許就不會有今天的我。此外，也要感謝海大的同學們政宇、靚瑄還有嘉翎，從我準備推甄開始到研究所即將畢業的這段期間，你們的幫助始終無私，讓我在研究所階段能夠更順利地前行。

再來我要特別感謝 105A 實驗室的每一位夥伴。雖然我比同屆同學年長兩歲，



但大家在課業、實驗與生活上都給予我極大的協助與包容。感謝學長姐智麟、昱倫、佩玲、碩恩、恆閔，以及光電所的謹安、佑鴻、立豪、君翰、冠州，在各方面提供我許多指導與經驗分享，讓我研究所生活有了良好的起點。感謝同屆的智暉、振宸、柏彥、世勇，以及光電所的李恩、淇皓、世鵬、翔凱與子婷，謝謝大家一路上的互相扶持，陪我度過許多關卡與挑戰，也讓我的碩士生涯變得更加多采多姿。還有學弟妹律宏、幸真、睿妤、以德、立大，以及光電所的翊桓、宣佑和奕彤，感謝你們陪我們一起出遊、夜唱、運動、八卦，成為我紓解壓力的重要夥伴。感謝 DC 上的丞翔、宇翔、俊廷和祥瑜，在我下班後、回家後一起玩遊戲放鬆心情，是你們讓我在繁重的研究之餘依然能保持快樂。

最後，要由衷感謝我的父母與家人。當我提出辭職並回到學校進修的想法時，家人不僅沒有反對，反而全力支持我的決定，在經濟與生活上都給予我莫大的幫助與支持，讓我能夠全心專注於學業與研究，沒有後顧之憂。衷心感謝這兩年來曾經幫助、陪伴我的每一個人。正因為有你們的存在，這段特別的人生旅程才能圓滿落幕。未來的日子裡，我將帶著這份感恩與回憶繼續前行，也祝福大家都能朝自己的理想邁進。感謝大家，有緣再相見！

摘要



本研究提出一種應用於柔性非對稱超級電容(Asymmetric Supercapacitor, ASC)之製程方法,利用常壓噴射電漿(Atmospheric-Pressure Plasma Jet, APPJ)對還原氧化石墨烯(rGO)與鋰錳氧化物(LMO)電極進行表面改質,以調控其微觀結構並提升電化學性能。電極材料分別由 rGO-LiCl-Mn(NO₃)₂·4H₂O 複合漿料及純 rGO 漿料製備,透過網版印刷轉印至碳布基材後進行 APPJ 處理,最後與聚乙烯醇-硫酸鋰(PVA-Li₂SO₄)凝膠電解質組裝為三明治結構的柔性非對稱超級電容。

材料分析結果顯示,APPJ 處理顯著改變電極表面微觀結構與化學組成。SEM 影像觀察到表面形成多孔性奈米結構,提升了比表面積與電解質滲透性;接觸角量測結果顯示,電漿處理後的電極具備良好親水性,有助於提升與電解質的接觸效率。XRD 與 XPS 分析則確認電極表面生成 LiMnO₂與 LiMn₂O₄等具高理論電容的晶相,且表面含氧官能基與高價態錳比例上升,增強了法拉第反應活性與電荷儲存能力。

電化學測試結果顯示,經 APPJ 處理 300 秒之裝置(ASC-300s)在 1.6 V 操作電壓下,可達最大面積比電容 40.47 mF/cm²與能量密度 9.40 μWh/cm²。該裝置亦展現優異的循環穩定性,於 4000 次充放電後仍維持 96%電容,並在彎曲曲率 1 cm⁻¹下保有 89%電容,展現出良好的機械穩定性。Ragone plot 進一步顯示其具備優異的能量與功率密度平衡特性。

綜上所述,本研究成功運用 APPJ 技術進行柔性電極之表面改質,有效提升其界面特性與儲能表現,並成功製備具高性能、長壽命與良好可撓性的非對稱超級電容。此成果不僅拓展了常壓電漿於儲能材料領域的應用,也為穿戴式電子與便攜式能源系統提供具發展潛力的儲能解決方案[1]。

關鍵字：非對稱超級電容、常壓噴射電漿、還原氧化石墨烯、鋰錳氧化物

Abstract



This study presents a flexible asymmetric supercapacitor (ASC) fabricated through atmospheric-pressure plasma jet (APPJ) treatment to enhance the electrochemical performance of reduced graphene oxide (rGO) and lithium manganese oxide (LMO) electrodes. The electrode films were prepared by screen-printing a rGO–LiCl–Mn(NO₃)₂·4H₂O composite and pure rGO slurry onto carbon cloth substrates, followed by APPJ surface modification. The resulting electrodes were assembled into a sandwich-structured device using a PVA–Li₂SO₄ gel electrolyte.

Material characterization confirmed that APPJ treatment effectively tailored the electrode surface. SEM revealed porous nanostructures, contact angle measurements showed improved wettability, and XRD/XPS analyses identified the formation of LiMnO₂ and LiMn₂O₄ phases, along with increased oxygen functional groups and high-valence Mn—both of which contribute to enhanced faradaic activity and charge storage capability. The optimized device (ASC-300s) achieved an areal capacitance of 40.47 mF/cm² and energy density of 9.40 μWh/cm² at 1.6 V, with 96% retention over 4000 cycles and 89% retention under 1 cm bending radius. Ragone plot analysis further confirmed its balanced energy and power density.

Overall, APPJ provides a simple yet effective approach to enhance the interfacial and electrochemical properties of flexible electrodes, enabling the development of high-performance, durable, and mechanically resilient ASCs for wearable and portable energy storage applications[1].

Keywords: Asymmetric supercapacitor (ASC), Atmospheric-pressure plasma jet (APPJ), reduced graphene oxide (rGO), Lithium manganese oxide (LMO)

目次



致謝.....	i
摘要.....	iii
Abstract	iv
目次.....	v
圖次.....	viii
表次.....	xiv
1 第一章 緒論	1
1.1 前言	1
1.2 研究動機.....	2
1.3 論文大綱.....	3
2 第二章 文獻回顧與理論介紹	4
2.1 常壓電漿.....	4
2.1.1 電漿理論概述	4
2.1.2 常壓電漿的種類與應用.....	11
2.2 超級電容.....	16
2.2.1 超級電容與儲能裝置簡介.....	16
2.2.2 超級電容之種類與儲能機制	18
2.2.3 超級電容之電極材料.....	27
2.2.4 超級電容之電解質.....	34
2.3 鋰錳氧化物與還原氧化石墨烯	38
2.3.1 鋰錳氧化物	38
2.3.2 還原氧化石墨烯	40
3 第三章 實驗步驟與各項設備	41



3.1 實驗材料與實驗設備	41
3.1.1 實驗藥品與材料	41
3.1.2 實驗設備	43
3.2 製程設備	45
3.2.1 旋轉式真空濃縮機	45
3.2.2 氣壓式網版印刷機	46
3.2.3 常壓噴射電漿系統	47
3.3 實驗步驟	48
3.3.1 配製還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之網印漿料	48
3.3.2 配製還原氧化石墨烯電極之網印漿料	48
3.3.3 製作還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極與還原氧化石墨烯電極	49
3.3.4 製作硫酸鋰凝膠電解質	50
3.3.5 組裝柔性非對稱超級電容	51
3.4 分析設備	53
3.4.1 場發射鎗掃描式電子顯微鏡	53
3.4.2 接觸角量測儀	55
3.4.3 X 射線繞射分析儀	56
3.4.4 X 射線光電子能譜儀	57
3.4.5 電化學工作站	59
4 第四章 結果與討論	66
4.1 氮氣常壓噴射電漿之實驗參數設定	66
4.2 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容電極之表面形態分析	67
4.3 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容電極之親水性測試	70
4.4 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容電極之晶體結構分析	72
4.5 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容電極之表面化學型態表徵	74

4.6 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之電化學分析	83
4.6.1 電極之循環伏安法分析與恆電流充放電分析	83
4.6.2 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之循環伏安法與恆電 流充放電分析	88
4.6.3 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之 Trasatti 分析	92
4.6.4 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之 Ragone plot.....	94
4.6.5 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之電化學阻抗譜分析	96
4.6.6 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之穩定性測試.....	98
4.7 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱與對稱型超級電容之性能比較.....	100
4.8 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容與其他金屬氧化物材料非對 稱超級電容之性能比較	102
5 第五章 結論	103
6 第六章 附錄:利用常壓噴射電漿處理電化學沉積鋅錳氧化物電極於超級電容之 應用.....	104
6.1 摘要	104
6.2 實驗步驟.....	104
6.3 結果與討論.....	106
6.3.1 鋅錳氧化物超級電容之循環伏安法分析	106
6.3.2 鋅錳氧化物超級電容之恆電流充放電分析	108
6.3.3 鋅錳氧化物超級電容之循環穩定性測試.....	110
6.4 結論	111
7 參考文獻	112
8 個人期刊發表	125

圖次



圖 2.1-1 物質相態變化示意圖[12].....	4
圖 2.1-2 電子溫度 (T_e) 與氣體溫度 (T_g) 和環境壓力的函數關係圖[11].....	5
圖 2.1-3 離子化碰撞示意圖[16]	7
圖 2.1-4 激發過程示意圖[16]	8
圖 2.1-5 鬆弛過程示意圖[16]	8
圖 2.1-6 解離過程示意圖[16]	9
圖 2.1-7 各種常見氣體之 Paschen 曲線圖[20]	10
圖 2.1-8 非轉移電弧 (左) 與轉移電弧 (右) 的裝置示意圖[7].....	12
圖 2.1-9 電暈放電裝置示意圖[7].....	13
圖 2.1-10 介電質放電裝置示意圖[7].....	14
圖 2.1-11 常壓噴射電漿示意圖[7].....	14
圖 2.1-12 冷電漿炬裝置示意圖[7].....	15
圖 2.2-1 各種儲能裝置之 Ragone plot [42].....	17
圖 2.2-2 電雙層模型示意圖：(a) Helmholtz 模型、(b) Gouy-Chapma 模型、(c) Gouy-Chapman-Stern 模型[51].....	21
圖 2.2-3 偽電容機制示意圖：(a) 吸附偽電容 (Adsorption Pseudocapacitance)、(b) 氧化還原偽電容 (Redox Pseudocapacitance)、(c) 插層偽電容 (Intercalation Pseudocapacitance) [64]	23
圖 2.2-4 不同類型的混合型超級電容示意圖：(a) 複合材料混合電容、(b) 電池型混 合電容和(c) 非對稱超級電容[70].....	25
圖 2.2-5 不同超級電容之儲能機制示意圖：(a) 電雙層電容、(b) 偽電容和(c) 混合 型超級電容[71].....	26
圖 2.2-6 超級電容電極材料之分類[46].....	27

圖 2.2-7 單壁奈米碳管 (SWCNT) 與多壁奈米碳管 (MWCNT) 結構示意圖[76]	29
.....
圖 2.2-8 石墨烯碳基材料應用示意圖[80]	30
圖 2.2-9 不同晶型結構的二氧化錳示意圖[81]	31
圖 2.2-10 聚苯胺結構示意圖[84]	32
圖 2.2-11 MXenes 的合成方法、結構與元素示意圖[87]	33
圖 2.2-12 超級電容電解質之分類[88]	34
圖 2.3-1 多種鋰錳氧化物之晶體結構[102]	39
圖 2.3-2 石墨烯、氧化石墨烯與還原氧化石墨烯結構示意圖[106]	40
圖 3.2-1 旋轉式真空濃縮機示意圖[107]	45
圖 3.2-2 網版印刷法示意圖[108]	46
圖 3.2-3 本研究使用之常壓噴射電漿系統示意圖	47
圖 3.3-1 超級電容之碳布電極示意圖	50
圖 3.3-2 柔性非對稱超級電容製作流程圖[1]	52
圖 3.4-1 掃描式電子顯微鏡結構示意圖[110]	54
圖 3.4-2 接觸角示意圖[113]	55
圖 3.4-3 接觸角量測儀示意圖[115]	55
圖 3.4-4 X 射線繞射示意圖[118]	56
圖 3.4-5 X 射線光電子能譜儀示意圖[122]	57
圖 3.4-6 光電子激發過程示意圖[119]	58
圖 3.4-7 電化學量測電極配置示意圖：(a)兩電極系統、(b)三電極系統[123]	60
圖 3.4-8 典型的氧化還原 CV 曲線圖[127]	61
圖 3.4-9 不同類型材料的 CV 曲線示意圖：(a)電雙層電容、(b)表面氧化還原電容、(c)嵌入電容、(d)法拉第電池型[57]	61
圖 3.4-10 典型的電雙層電容 GCD 曲線示意圖[130]	62

圖 3.4-11 不同類型材料的 GCD 曲線示意圖：(a)電雙層電容、(b)表面氧化還原電容、(c)嵌入電容、(d)法拉第電池型[57]	63
圖 3.4-12 典型的電雙層電容電極或設備的奈奎斯特圖[132]	64
圖 3.4-13 常見之奈奎斯特圖及對應的等效電路模型[133]	65
圖 4.1-1 氮氣常壓噴射電漿設定氣體流量 46 slm 時之溫度量測結果	66
圖 4.2-1 非對稱超級電容電極之 SEM 影像圖（放大倍率：100x）：(a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1].....	68
圖 4.2-2 非對稱超級電容電極之 SEM 影像圖（放大倍率：1000x）：(a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1].....	68
圖 4.2-3 非對稱超級電容電極之 SEM 影像圖（放大倍率：5000x）：(a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1].....	69
圖 4.3-1 非對稱超級電容電極的親水性測試結果：(a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1]	71
圖 4.4-1 未經電漿處理及經過 APPJ 處理 180 秒與 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之 XRD 圖譜[1]	73
圖 4.4-2 未經電漿處理及經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極之 XRD 圖譜[1]	73

- 圖 4.5-1 非對稱超級電容電極之 XPS 全能譜圖：(a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1]..... 75
- 圖 4.5-2 非對稱超級電容電極之 C 1s 軌域元素分析：(a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1] 76
- 圖 4.5-3 非對稱超級電容電極之 O 1s 軌域元素分析：(a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1]..... 78
- 圖 4.5-4 非對稱超級電容電極之 N 1s 軌域元素分析：(a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1]..... 79
- 圖 4.5-5 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之 Mn 2p 軌域元素分析：(a)未經 APPJ 處理之電極和經過 APPJ 處理(b) 180 秒和(c) 300 秒之電極[1]..... 80
- 圖 4.5-6 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之 Mn 3s 軌域元素分析：(a)未經 APPJ 處理之電極和經過 APPJ 處理(b) 180 秒和(c) 300 秒之電極[1]..... 81
- 圖 4.5-7 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之 Li 1s (鄰近 Mn 3p) 軌域元素分析：(a)未經 APPJ 處理之電極和經過 APPJ 處理(b) 180 秒和(c) 300 秒之電極 [1]..... 82
- 圖 4.6-1 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極在不同掃描速率下的循環伏安曲線圖：(a) 200 mV、(b) 20 mV 和(c) 2 mV [1]..... 84

圖 4.6-2 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極在不同恆定電流下的恆電流充放電曲線 圖：(a)未經 APPJ 處理之電極和經過 APPJ 處理(b) 180 秒和(c) 300 秒之電極 [1].....	86
圖 4.6-3 還原氧化石墨烯電極之循環伏安法與恆電流充放電測試結果：(a)循環伏 安曲線、(b)恆電流充放電曲線[1].....	87
圖 4.6-4 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極與還原氧化石墨烯電極之循環伏安曲線 比較圖[1].....	88
圖 4.6-5 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容在不同掃描速率下的循環伏 安曲線圖：(a) 200 mV/s、(b) 20 mV/s 和(c) 2 mV/s[1].....	90
圖 4.6-6 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容在不同恆定電流下的恆電流 充放電曲線圖：(a) ASC-180s 和(b) ASC-300s[1].....	90
圖 4.6-7 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容在不同掃描速率下的循環伏 安法測試結果：(a) ASC-180s 和(b) ASC-300s[1].....	93
圖 4.6-8 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之 Trasatti plots：.....	93
圖 4.6-9 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之 Ragone plot [1].....	95
圖 4.6-10 (a)還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之奈奎斯特圖、(b)奈奎 斯特圖分析使用之等效電路模型[1].....	97
圖 4.6-11 (a)還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容在不同曲率下的彎曲測 試結果、(b)彎曲測試使用之量測模具[1].....	99
圖 4.6-12 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容的長循環穩定性測試結果 [1].....	99
圖 6.2-1 鋅錳氧化物超級電容之製作流程圖.....	105
圖 6.3-1 鋅錳超級電容及鋅錳氧化物超級電容在不同掃描速率下的循環伏安曲線 圖：(a) 200 mV、(b) 20 mV 和(c) 2 mV.....	107
圖 6.3-2 鋅錳超級電容與鋅錳氧化物超級電容在不同恆定電流下的恆電流充放電	

曲線圖：(a) 鋅錳超級電容、經過 APPJ 處理 (b) 90 秒和 (c) 180 秒之鋅錳氧化物超級電容 109

圖 6.3-3 鋅錳超級電容及鋅錳氧化物超級電容的長循環穩定性測試結果 111



表次



表 2.2-1 常見儲能裝置之特性比較[43, 44].....	17
表 2.2-2 電雙層電容、偽電容和混合型超級電容之特性比較表.....	26
表 3.1-1 實驗藥品及材料清單.....	41
表 3.1-2 實驗製程及分析設備清單.....	43
表 4.5-1 非對稱超級電容電極之 C 1s 軌域原子鍵結比例[1].....	77
表 4.5-2 非對稱超級電容電極之 O 1s 軌域原子鍵結比例[1].....	78
表 4.5-3 非對稱超級電容電極之 N 1s 軌域原子鍵結比例[1].....	80
表 4.5-4 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之表面原子比例[1].....	82
表 4.6-1 根據 CV 結果計算還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極的面積電容[1].....	85
表 4.6-2 根據 GCD 結果計算還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極的面積電容值[1].	86
表 4.6-3 還原氧化石墨烯電極根據 CV 以及 GCD 分析結果計算之面積電容值[1]	87
表 4.6-4 根據 CV 測試結果計算之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容的 面積電容[1].....	90
表 4.6-5 根據 GCD 測試結果計算之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容 的面積電容[1].....	91
表 4.6-6 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容由 Trasatti 分析獲得之電容 貢獻比例[1].....	93
表 4.6-7 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容在不同充放電電流下之能量 密度[1].....	95
表 4.6-8 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之電化學阻抗 R_s 、 R_{ct} 比較 [1].....	97
表 4.7-1 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱與對稱型超級電容之電化學性能比較	101




表 4.8-1 金屬氧化物非對稱超級電容之電化學性能比較.....	102
表 6.3-1 根據 CV 結果計算鋅錳超級電容及鋅錳氧化物超級電容之電容值	107
表 6.3-2 根據 GCD 結果計算鋅錳超級電容及鋅錳氧化物超級電容之電容值.....	109
表 6.3-3 鋅錳超級電容及鋅錳氧化物超級電容在不同充放電電流下之能量密度	110



第一章 緒論

1.1 前言

隨著可攜式電子產品與穿戴式裝置的快速發展，市場對於高效能、輕薄且具可撓性的儲能元件需求日益迫切。傳統儲能裝置如鋰離子電池雖具備高能量密度，然而其在功率密度、充放電速率、循環壽命與安全性方面仍有諸多限制。相較之下，超級電容 (SCs) 憑藉其高功率密度、快速充放電能力及超長循環壽命等特性，逐漸成為新一代儲能技術的重要研究方向[2, 3]。

在各類超級電容中，非對稱超級電容 (ASCs) 透過結合不同儲能機制的正、負極材料，能夠有效拓展工作電壓範圍，進而顯著提升裝置的能量密度，展現出極具潛力的應用前景。在眾多電極材料中，還原氧化石墨烯 (rGO) 因其優異的導電性、高比表面積與良好的化學穩定性，為極具潛力的碳基電極材料。而鋰錳氧化物 (LMO)，特別是具備尖晶石結構的 LiMn_2O_4 ，則因其成本低、環境友善且具備優異的偽電容特性，為高效能偽電容材料的重要代表。將這兩種材料結合應用於柔性非對稱超級電容，有望實現高能量密度與高功率密度的平衡，滿足新一代柔性電子裝置對儲能元件的複合性能需求[4-6]。為了進一步提升電極材料的性能並實現柔性化，製程技術的選擇至關重要。常壓噴射電漿 (APPJ) 技術作為一種具潛力的表面改質方法，具有常壓操作、無需真空系統、處理速度快及可大面積處理等優點，可快速進行材料表面改質與相工程調控，成為提升電極界面特性與整體性能的有效手段[7, 8]。

因此，本研究利用常壓噴射電漿技術，對還原氧化石墨烯與鋰錳氧化物複合材料碳布電極進行表面改質，並將其應用於構建高性能柔性非對稱超級電容。同時，進一步探討不同電漿處理時間對電極微觀結構、表面化學組成與超級電容儲能性能之影響。



1.2 研究動機

超級電容因具備高功率密度、極快充放電能力與長循環壽命等特性，成為新興儲能技術的重要研究重點。然而，傳統對稱型超級電容受限於電極材料相同所造成的電壓窗口窄與能量密度低等問題，已無法滿足實際應用需求。因此，發展非對稱超級電容成為突破瓶頸的有效途徑，其中如何選擇兼具導電性、比表面積、化學穩定性與法拉第反應能力的電極材料，是性能提升的關鍵[9]。

目前廣泛研究的還原氧化石墨烯具有高導電性與穩定性，但其層狀結構易於堆疊而降低活性面積，影響實際電容表現；而鋰錳氧化物具備良好的偽電容反應活性與理論比電容，但導電性偏低且在水系環境中容易發生錳離子溶出，導致電容衰減與結構不穩定。若能將還原氧化石墨烯與鋰錳氧化物複合使用，並透過表面結構優化與界面改質，有望實現材料間的優勢互補，提升其電化學性能。

然而，傳統的電極製備技術，例如高溫熱處理，往往難以適用於對溫度敏感的柔性基材，且難以精確調控材料表面微觀結構。因此，本研究引入常壓噴射電漿作為表面處理技術，作為一種高效、快速且適用於柔性基材的電極改質方法。常壓噴射電漿允許在常壓環境下進行材料表面改質，避免了複雜的真空系統，且其產生的電漿活性物種能量高，能夠在相對較低的基材溫度下引發材料表面的物理與化學變化，因此，本研究旨在開發一種利用常壓噴射電漿技術，於柔性碳布基材上製備還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物複合材料電極的方法，並將其應用於高性能柔性非對稱超級電容的開發。

本研究將探討不同電漿處理時間對還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物複合材料特性的影響，並將優化後的電極與凝膠電解質結合，製備具有高柔性、高穩定性與高性能的非對稱超級電容。透過深入探討電漿處理時間對非對稱超級電容性能的影響，本研究期望能為開發下一代高性能柔性儲能裝置提供創新的製程策略。



1.3 論文大綱

第一章 緒論

本章引述柔性儲能元件的需求，點出非對稱超級電容使用還原氧化石墨烯與鋰錳氧化物作為電極材料的潛力與挑戰，並提出利用常壓噴射電漿改質電極以提升超級電容性能作為本研究的核心目標與動機。

第二章 文獻回顧與理論介紹

本章回顧常壓電漿的基本原理、超級電容的儲能機制與關鍵組件，並介紹核心材料還原氧化石墨烯與鋰錳氧化物的特性、優勢與研究現況。

第三章 實驗步驟與各項設備

本章說明本研究製作之柔性非對稱超級電容的完整製作流程，包含使用之材料、電極與電解質的製備方法，以及元件的組裝步驟。同時亦將介紹本研究中使用之製程設備與各項材料分析儀器的操作原理與應用目的。

第四章 結果與討論

本章呈現了實驗結果並進行深入討論。首先闡述了選定氮氣常壓噴射電漿及特定操作參數的依據。接著通過材料分析探討經常壓噴射電漿處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極其在形貌、化學型態及晶相上的變化。隨後，藉由電化學測試分析不同電漿處理時間對單一電極及組裝後之柔性非對稱超級電容性能的影響。

第五章 結論

本章總結研究成果，確認常壓噴射電漿成功改質柔性還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極，改善了材料特性並有效提升了所製備之柔性非對稱超級電容之性能，證實了常壓噴射電漿技術在開發高性能柔性儲能裝置方面的有效性與應用潛力。

第二章 文獻回顧與理論介紹



2.1 常壓電漿

2.1.1 電漿理論概述

電漿 (Plasma) 被稱為物質的第四態，是除了固態、液態與氣態之外的一種基本物質狀態。其主要由帶正電的離子、帶負電的電子與中性粒子所組成，並且具有電中性與集體行為等特性。物質相態變化示意圖如圖 2.1-1 所示。當氣體獲得足夠的能量，例如電能、熱能或電磁輻射時，中性氣體的原子或分子會被激發，使電子脫離母體，形成帶電粒子與自由電子的混合體，進而進入電漿狀態。在自然界與日常生活中，電漿的存在十分廣泛，如閃電、極光與太陽等現象皆屬於電漿態，而在人造環境中，電漿則被廣泛應用於工業製程、電子技術及生物醫學領域。

電漿一詞最早由美國物理學家 Irving Langmuir 於 1928 年提出。他在研究電子於氣體放電中的行為時，觀察到帶電粒子與中性氣體所形成的電離態物質與生物體內的血漿 (plasma) 在行為上具有一定相似性，故首次將其命名為電漿 (Plasma)。此一命名方式沿用至今，並成為電漿物理學的基礎概念之一 [10, 11]。

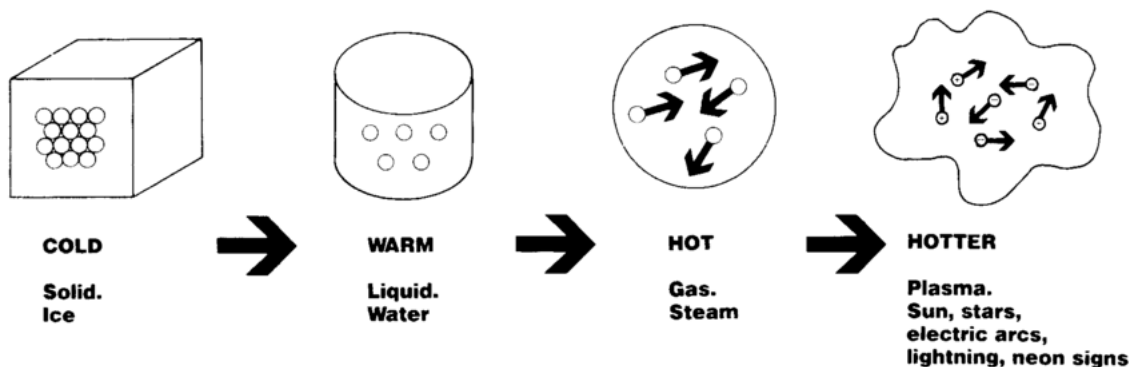


圖 2.1-1 物質相態變化示意圖 [12]

根據電漿中各粒子間的熱平衡狀態，可將電漿分為熱平衡電漿 (Local thermodynamic equilibrium plasma, LTE) 與非熱平衡電漿 (Non-local thermodynamic

equilibrium plasmas, Non-LTE) 兩種類型，如圖 2.1-2 所示。熱平衡電漿的特徵在於其電子、離子及中性粒子之間的溫度趨於一致，達成熱平衡狀態，通常於高溫(數千至數萬 K)、高壓的環境下生成，如電弧電漿與核融合電漿等。此類電漿的應用主要集中於高溫處理、金屬熔煉及切割等工業製程中[13]。相較之下，非熱平衡電漿的電子溫度遠高於離子與中性粒子的溫度，通常可達 10,000 K 以上，而氣體與離子的溫度則接近室溫，處於非熱平衡狀態。此類電漿通常在低溫、低壓或常壓環境中產生，如電暈放電與介質阻擋放電 (Dielectric Barrier Discharge, DBD) 等。由於非熱平衡電漿能在低溫環境下維持高能量電子，並有效促進化學反應，而不會對周圍材料造成熱損傷，因此被廣泛應用於生物醫學、材料表面改質與環境治理等領域[14, 15]。

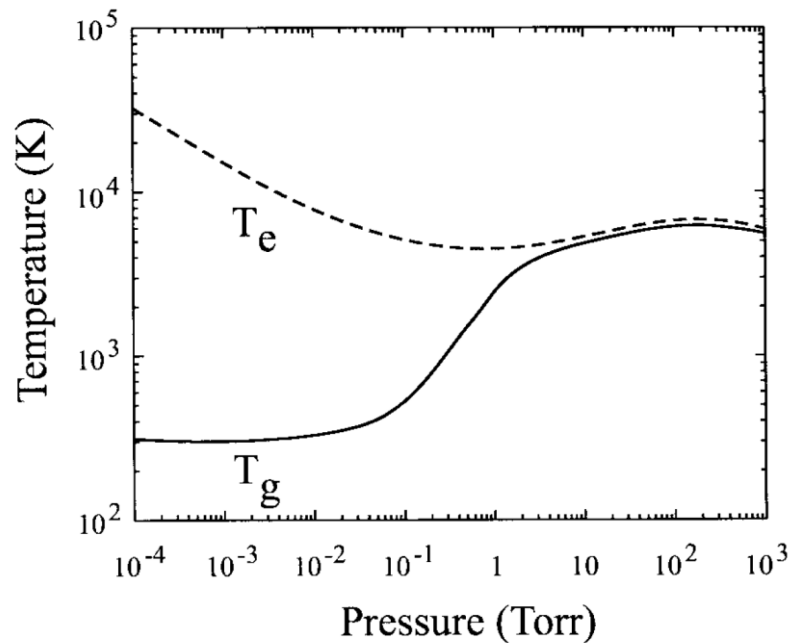



圖 2.1-2 電子溫度 (T_e) 與氣體溫度 (T_g) 和環境壓力的函數關係圖[11]

電漿主要由離子 (正電荷)、電子 (負電荷) 和中性粒子所組成，由於帶正電的離子與帶負電的電子總量大致相等，因此電漿會呈現電中性。游離率 (Ionization Rate) 作為衡量電漿中已電離粒子比例的重要參數，可用式(2.1.1)表示[16]：

$$\text{游離率} = \frac{n_e}{n_n + n_e} = \frac{n_i}{n_n + n_i} \quad (2.1.1)$$



其中， n_n 為中性粒子的濃度、 n_e 為帶負電的電子濃度、 n_i 為帶正電的離子濃度，由於電漿為電中性，因此 $n_e = n_i$ 。游離率主要受電子能量的影響，然而，電極間距、工作氣體種類、操作環境壓力及電漿裝置的設計等因素同樣會影響其大小。游離率的高低決定了電漿的導電性與化學反應特性，並進一步影響其在不同應用領域的適用性。目前人造電漿的游離率相對較低，通常僅達極小比例的粒子被電離。例如，在半導體製程中，電漿增強化學氣相沉積（Plasma-enhanced chemical vapor deposition, PECVD）所產生的電漿，其游離率不超過 0.0001%，而電漿蝕刻（Plasma Etching）製程反應室中的電漿游離率亦僅略高於 0.01%。這類低游離率的電漿適用於精細加工與高選擇性反應，能精準控制材料的蝕刻速率與鍍膜特性。然而，在極端高溫的環境下，如恆星內部的電漿狀態，游離率則大幅提升，例如太陽核心的電漿游離率接近 100%，幾乎所有的原子都處於完全電離狀態，使其成為高度導電且極具反應性的高溫電漿。由於不同應用對電漿的物理性質要求不同，如何透過調控電子能量與操作條件來最佳化游離率，成為電漿科學與工程技術領域的重要研究方向。

電漿的核心過程是電子與氣體分子或原子之間的碰撞。當外部能量源使電子獲得足夠的能量時，電子會與中性氣體分子發生碰撞，將能量傳遞給氣體分子，使其脫離原子或分子，從而產生離子和更多的自由電子。這一過程不斷發生，產生更多的帶電粒子，從而維持電漿狀態。在電漿中，碰撞可分為兩類：彈性碰撞與非彈性碰撞。在彈性碰撞中，粒子之間的動能保持不變，電子與氣體分子發生相互作用，但不會改變粒子的內部結構。而在非彈性碰撞中，電子會將能量傳遞給原子或分子，導致其激發或電離，這些過程是電漿形成的關鍵。電漿中電子與中性氣體分子的非彈性碰撞包含了三種主要的反應，包含離子化(Ionization)、激發-鬆弛(Excitation-Relaxation)以及解離(Dissociation)[17, 18]。

1. 離子化(Ionization)

離子化碰撞的示意圖如圖 2.1-3 所示。當高速運動的電子與中性氣體原子或分



子發生碰撞時，電子的能量轉移至氣體分子，使氣體分子的內部電子脫離束縛，形成帶正電離子與額外的自由電子，這一過程被稱為離子化，其主要的反應式可表示為式(2.1.2)：



其中， e^{-} 為帶負電的電子、 A 為中性原子或分子， A^{+} 為生成的正離子，而新產生的自由電子則可進一步參與後續的碰撞與電離過程。離子化的發生受電子能量影響，當電子的能量高於氣體分子的電離能時，離子化的機率將大幅提升，進而促進電漿的生成與穩定性。

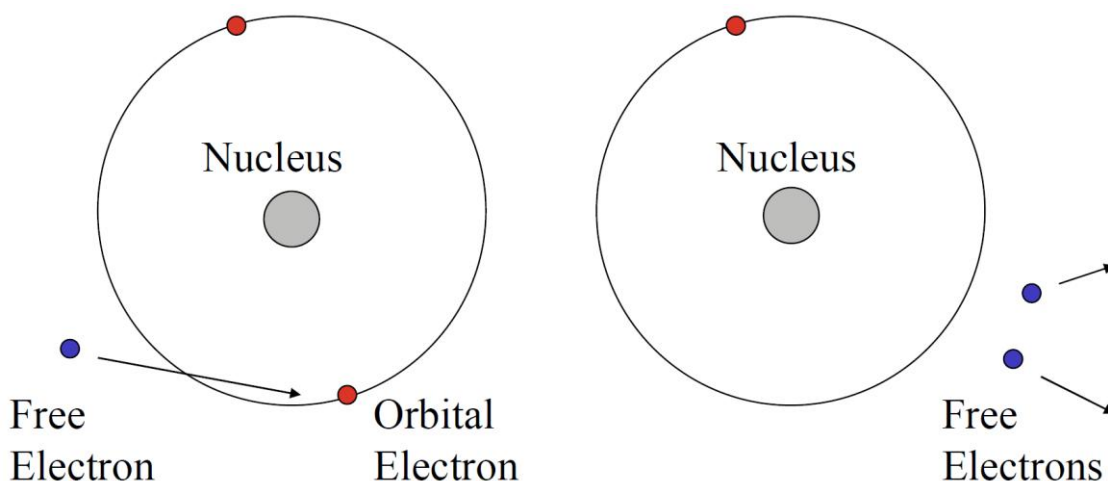


圖 2.1-3 離子化碰撞示意圖[16]

2. 激發-鬆弛(Excitation-Relaxation)

激發-鬆弛過程描述了電子與氣體原子或分子碰撞後的能量轉移機制。當電子的能量不足以使氣體分子的內部電子脫離，但足以使其內部電子躍遷至較高能階時，原子或分子便會進入激發態，此過程稱為激發(Excitation)，如圖 2.1-4 所示。其反應關係式可以式(2.1.3)表示：



其中 A^{*} 為吸收能量後處於較高能階的激發態原子或分子。然而，由於激發態能量較不穩定，因此內部電子會傾向釋放多餘的能量回復到較低能階的穩定狀態，這一能



量釋放過程稱為鬆弛 (Relaxation)，通常以光子的形式釋放能量，如圖 2.1-5 所示。

鬆弛的過程可以用式(2.1.4)來描述：

$$A^* \rightarrow A + h\nu \quad (2.1.4)$$

其中， h 為普朗克常數、 ν 為發光的頻率， $h\nu$ 則代表所釋放光子的能量。由於不同氣體的原子或分子具有不同的頻率，因此在放光的過程中，氣體會發出不同顏色的光。這一特性可應用於光譜分析與雷射技術，並廣泛運用於半導體製程中，如蝕刻與反應室清潔，透過發光顏色的變化來進行製程終點偵測，確保製程的準確性與穩定性。

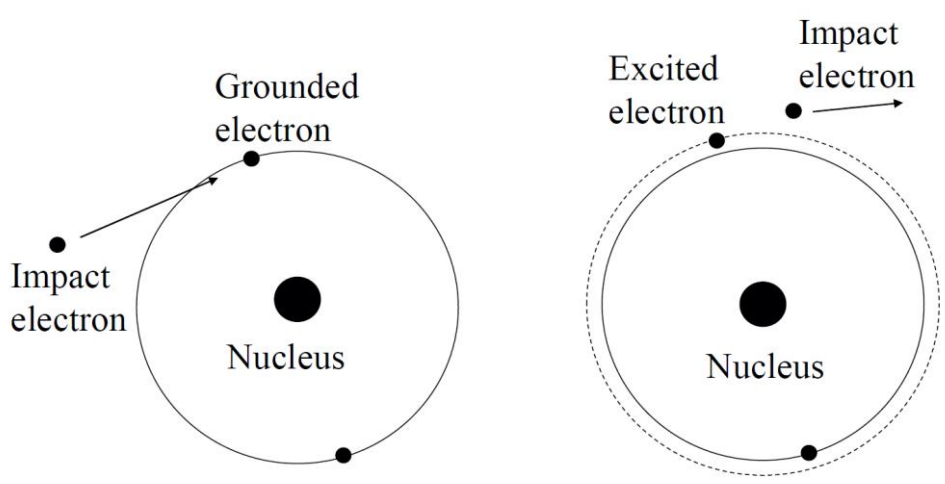


圖 2.1-4 激發過程示意圖[16]

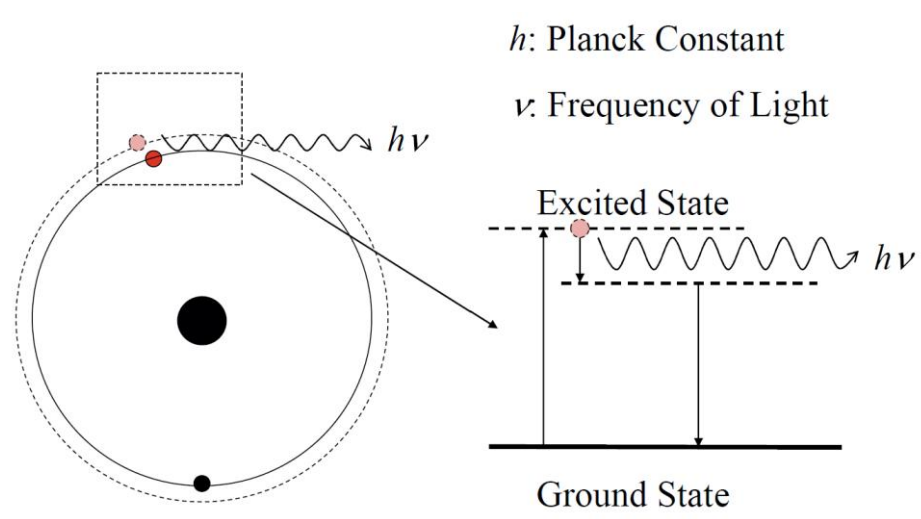


圖 2.1-5 鬆弛過程示意圖[16]



3. 解離(Dissociation)

解離過程主要發生於電子與多原子分子碰撞時，電子能量足以破壞分子內的化學鍵結，使分子解離成較小的自由基 (Radicals)，如圖 2.1-6 所示。解離的反應式可以用式(2.1.5)表示：



其中， AB 為分子、 A 和 B 為解離後產生的自由基，這些自由基通常具有至少一個不成對的電子，因此化學性質非常活潑，能夠迅速與其他物質發生反應。由於解離過程可改變反應氣體的化學性質，並促進後續的化學反應，因此在蝕刻 (Etching) 以及化學氣相沉積 (Chemical vapor deposition, CVD) 等製程中扮演關鍵的角色。

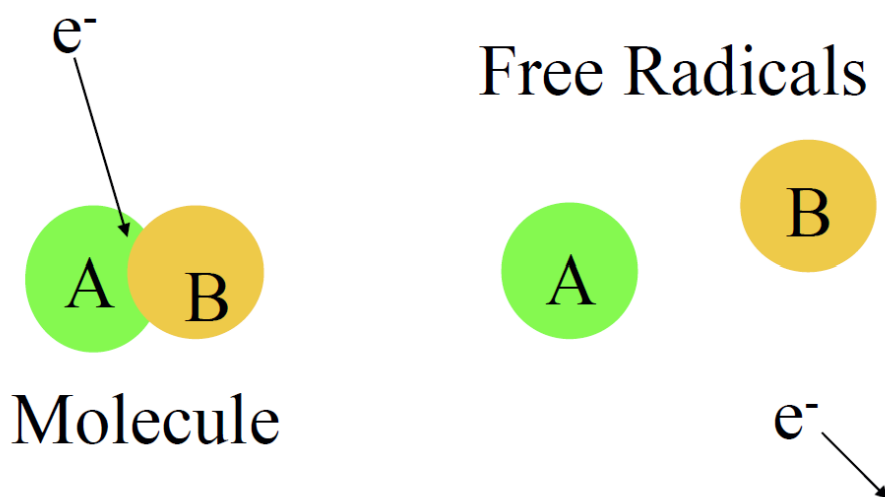


圖 2.1-6 解離過程示意圖[16]

電漿的生成與維持受到多種物理機制的影響，除了粒子間的碰撞過程外，氣體擊穿 (breakdown) 現象以及平均自由徑 (Mean Free Path, MFP) 亦是決定電漿形成的關鍵因素。當外加電場強度超過氣體的擊穿電壓時，氣體會由絕緣狀態迅速轉變為導電狀態，產生大量的自由電子與離子，進而形成穩定的電漿。氣體的擊穿特性受壓力與電場強度影響，而 MFP 則進一步決定了電子在發生碰撞前的平均運動距離。MFP 主要受氣體壓力、粒子密度及粒子大小的影響。在低壓條件下，氣體粒子密度較低，電子的平均自由徑較長，使其能夠在較少的碰撞次數下累積更多能

量，從而提高電離機率並促進電漿生成。相反地，在高壓環境下，粒子碰撞頻率增加，電子的平均自由徑縮短，使其難以累積足夠能量來觸發連鎖電離反應，影響電漿的穩定性。Paschen 定律描述了氣體擊穿電壓 (V_b) 與壓力 (p) 及電極間距 (d) 的關係，其關係式可以用式(2.1.6)來描述[19]：

$$V_b = \frac{B_p p d}{\left\{ \ln(A_p p d) - \ln \left[\ln \left(1 + \frac{1}{\gamma_{SE}} \right) \right] \right\}} \quad (2.1.6)$$

其中， A_p 和 B_p 為氣體常數、 p 為壓力、 d 為電極間距、 γ_{SE} 為二次電子發射係數。Paschen 定律表明，氣體的擊穿電壓與壓力和電極間距的乘積呈現非線性關係，並在特定條件下達到最低值，如圖 2.1-7 所示。因此，在常壓環境下，若要降低擊穿電壓以點燃電漿，需大幅縮小電極間距，以促使電子在較短的 MFP 內累積足夠能量並發生有效電離。此理論對於電漿放電裝置的設計具有相當重要的意義。

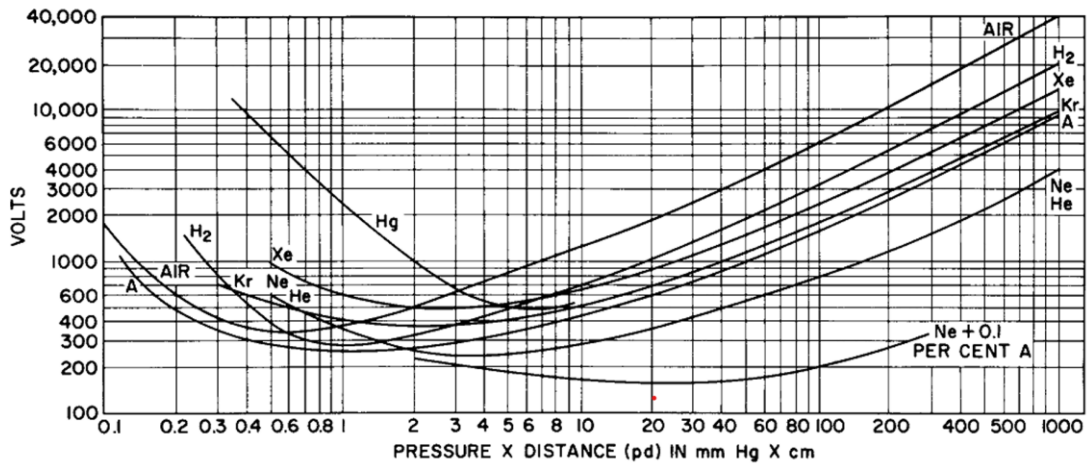


圖 2.1-7 各種常見氣體之 Paschen 曲線圖[20]



2.1.2 常壓電漿的種類與應用

常壓電漿 (Atmospheric-Pressure Plasma, APP) 又稱大氣電漿，係指在大氣壓力環境下所生成之電漿。相較於低壓電漿，常壓電漿無需昂貴的真空系統，能有效降低設備的維護成本。此外，由於不受真空腔體尺寸限制，常壓電漿可適用於大面積材料處理與製程，並提升製程效率。相較於低壓電漿，常壓電漿亦可避免樣本頻繁進出真空腔體及等待抽氣時間，使得製程時間顯著縮短，進而提升生產效率[8]。

如 2.1.1 節所述，電漿依據其內部粒子是否達到熱力學平衡，可分為熱平衡電漿 (LTE) 與非熱平衡電漿 (Non-LTE) 兩類。目前，常壓電漿技術的應用以非熱平衡電漿為主，故本章將重點介紹各種常壓非熱平衡電漿的基本原理與應用。本章涵蓋的常壓電漿類型包括：電弧放電 (Arc discharge)、電暈放電 (Corona discharge)、介電質放電 (Dielectric barrier discharge, DBD)、常壓噴射電漿 (Atmospheric pressure plasma jet, APPJ) 及冷電漿炬 (Cold plasma torch)。

2.1.2.1 電弧放電 (Arc discharge)

電弧放電是一種高溫、高能量密度的電漿形式，屬於熱平衡電漿，其工作溫度約可以達到數千至數萬 K。此類電漿的產生機制主要依賴於直流 (DC) 電壓，在陰極與陽極之間建立穩定的高溫電弧，進而激發氣體電離，形成具有高導電性與高能量密度的電漿。根據其放電形式，電弧放電可進一步分為轉移電弧 (Transferred arc) 與非轉移電弧 (Non-transferred arc) 兩種類型。轉移電弧的特點是電弧直接作用於導電工件，使工件本身作為陽極，通常用於金屬切割、焊接及熔煉等高溫加工。而非轉移電弧的電弧則維持在電極與噴嘴之間，電漿並不直接與工件接觸，而是透過電漿氣流將能量傳遞至目標材料，因此常用於電漿炬 (Plasma torch)、表面處理及材料改質等應用。轉移電弧與非轉移電弧的裝置示意圖如圖 2.1-8 所示[21-23]。

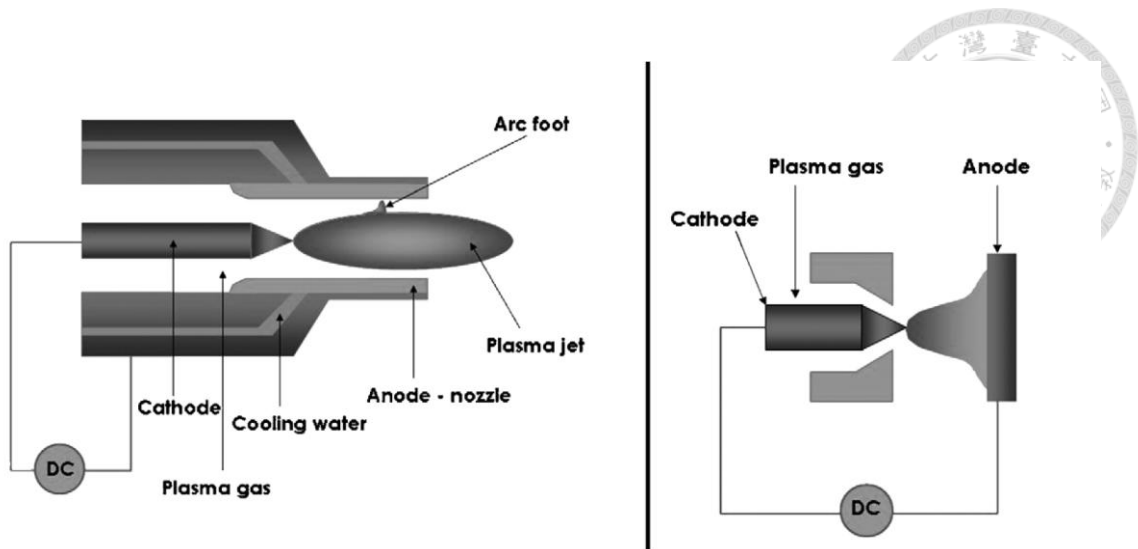


圖 2.1-8 非轉移電弧（左）與轉移電弧（右）的裝置示意圖[7]

2.1.2.2 電暈放電（Corona discharge）

電暈放電是一種發生於非均勻電場中的部分氣體放電現象，通常出現在針狀、線狀或邊緣銳利的電極附近。當局部電場強度超過氣體的擊穿電壓時，氣體分子發生部分電離，產生低溫的非熱平衡電漿[24]。電暈放電裝置的示意圖如圖 2.1-9 所示。當高電壓施加於電極時，氣體中的電子在電場作用下獲得足夠的能量，與中性氣體分子發生非彈性碰撞，導致自由電子數量迅速增加，進一步促進氣體的電離。此外，放電過程也會伴隨多種化學活性物質的生成，如臭氧(O_3)、氧分子離子(O_2^+)等。根據尖端電極的極性不同，電暈放電可分為正電暈（Positive Corona）與負電暈（Negative Corona）。當尖端電極為正極時，放電產生的正離子向負極漂移，形成正電暈；反之，當尖端電極為負極時，主要由電子與負離子向正極漂移，形成負電暈。

電暈放電主要包含兩個區域，即局部電離區（Ionization Region）與離子漂移區（Drift Region）。局部電離區位於電極尖端附近，該區域電場強度較高，氣體分子主要在此處發生電離。離子漂移區則位於遠離電極的區域，帶電粒子在較低電場中漂移，且不再進一步電離，最終形成穩定的電流。由於電暈放電具有低溫、低功耗的特性，因此廣泛應用於表面改質、靜電除塵及臭氧生成等領域[25, 26]。

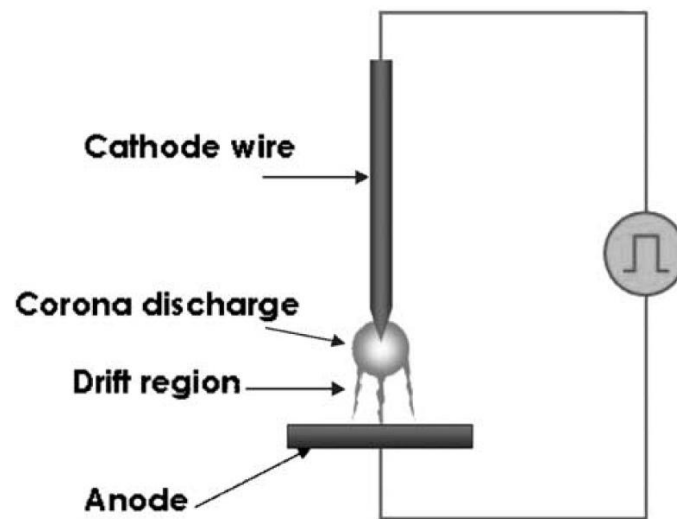


圖 2.1-9 電暈放電裝置示意圖[7]

2.1.2.3 介電質放電 (Dielectric barrier discharge, DBD)

介電質放電又稱為無聲放電(Silent discharge)或是常壓輝光放電(Atmospheric-pressure-glow discharge)，是一種典型的非熱平衡電漿。其特點是透過介電層(如玻璃、石英或陶瓷)限制放電，避免電漿轉變為電弧放電，從而維持穩定的放電模式。介電質放電通常發生於兩個平行金屬電極之間，且至少有一個電極覆蓋介電質層。為確保放電的穩定性，電極間距一般僅為數毫米。介電質放電的示意圖如圖 2.1-10 所示。當施加交流高電壓或脈衝電壓於電極間時，氣體會在局部電場強度超過擊穿電壓時發生微放電(Microdischarges)。由於介電質層的存在，電子無法自由通過電極，導致電荷累積在介電質表面，從而抑制放電電流的增加，避免氣體發生電弧擊穿，使得介電質放電可在連續或脈衝模式下穩定運行。

此外，介電質層的存在使得放電能夠隨機分佈於電極表面，從而形成均勻且穩定的電漿區域。由於介電質放電具備低溫、低功耗、高化學活性等特點，其應用涵蓋環境治理、生物醫學與材料表面改質等多個領域。如廢水淨化、臭氧生成、創傷治療、半導體與電子元件製造和高分子改質等[27-29]。

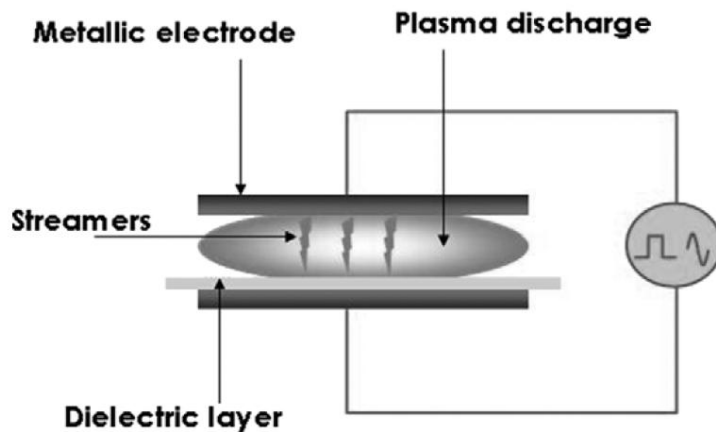


圖 2.1-10 介電質放電裝置示意圖[7]

2.1.2.4 常壓噴射電漿 (Atmospheric Pressure Plasma Jet, APPJ)

常壓噴射電漿是一種在大氣壓條件下運行的非熱平衡電漿，其典型裝置由兩個同心電極組成，並允許工作氣體（如氬氣、氫氣、氧氣或氮氣等）流經其中。常壓噴射電漿的示意圖如圖 2.1-11 所示。當對內部電極施加適當的射頻 (RF)、直流 (DC) 或微波 (MW) 功率時，氣體被電離並產生電漿。生成的電漿經由噴嘴釋放至周圍環境，形成電漿射流，可導向目標表面以進行各種材料處理與應用。APPJ 產生的電漿富含高能電子、帶電離子、自由基及激發態原子或分子等化學活性物質，這些活性種與目標表面作用時，能夠引發物理與化學變化，進而實現表面改質、材料處理及生物醫學應用等多種功能[11, 30, 31]。本研究即利用 APPJ 進行超級電容電極的表面改質與熱處理，以探討其對電極材料的影響並優化其電化學特性。

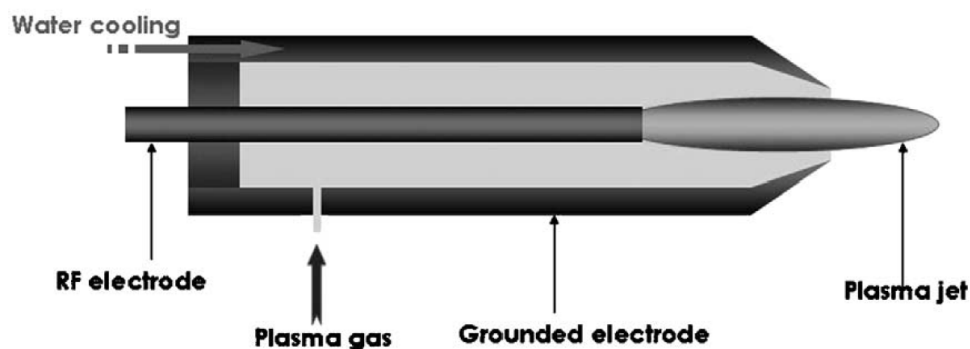


圖 2.1-11 常壓噴射電漿示意圖[7]



2.1.2.5 冷電漿炬 (Cold Plasma Torch)

冷電漿炬是一種常壓非熱平衡電漿裝置，最早由 Koinuma 等人於 1992 年提出 [32]。冷電漿炬的裝置示意圖如圖 2.1-12 所示。此裝置的設計結合了介電質屏障放電 (DBD) 與常壓電漿噴射 (APPJ) 的特性，使其能夠穩定產生低溫電漿，並透過氣流輸送至處理表面。在結構上，冷電漿炬的主電極通常為直徑約 1 mm 的針狀電極，該電極插入接地的金屬圓柱體內，而在陽極與陰極之間則放置了介電質材料，如石英管，以調控放電特性並抑制電弧產生。當外加電場(射頻、微波或直流脈衝)施加於該系統時，惰性氣體(如氦氣或氬氣)及其他混合氣體在金屬針狀電極與石英管之間發生電離，進而形成穩定的電漿射流。冷電漿炬因其具備低溫、可控性高以及適用於多種環境條件等特點，使其在材料處理、生物醫學及環境工程領域中皆展現出廣泛的應用潛力，如矽 (Si) 蝕刻、二氧化矽 (SiO_2) 與二氧化鈦 (TiO_2) 薄膜的沉積、細胞滅菌、癌細胞治療及傷口修復等[32-34]。

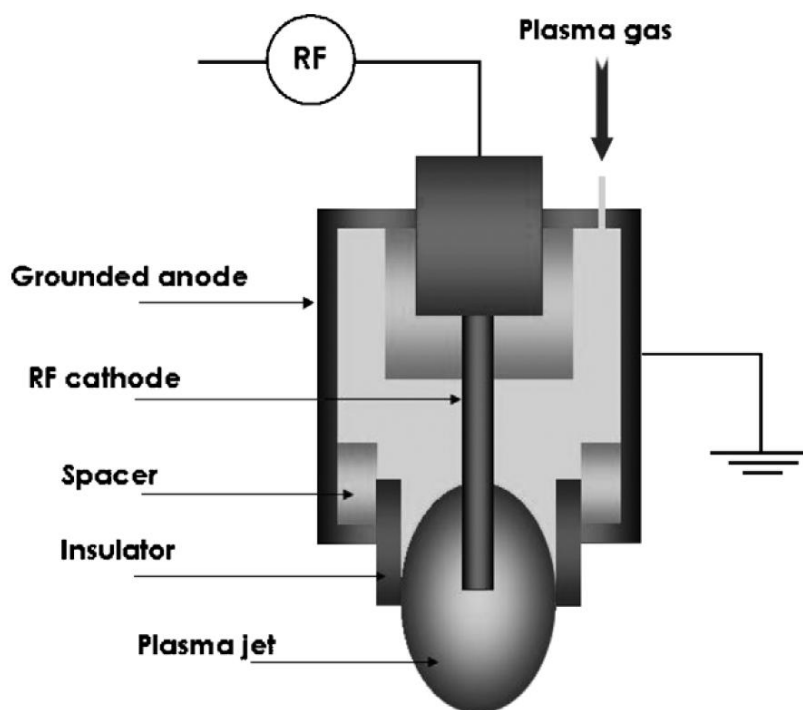


圖 2.1-12 冷電漿炬裝置示意圖[7]



2.2 超級電容

2.2.1 超級電容與儲能裝置簡介

隨著全球能源需求的持續增長與可再生能源技術的快速發展，高效儲能裝置成為現代電力系統與電子設備不可或缺的一部分。儲能技術從傳統電容器、鉛酸電池、鎳氫電池發展至鋰離子電池與超級電容，各類裝置在能量密度、功率密度、充放電速度與循環壽命上存在顯著差異，因此適用於不同場合。圖 2.2-1 顯示了各種儲能元件之 Ragone plot。超級電容因具備高功率密度、快速充放電與超長循環壽命，在短時能量供應、功率管理及高頻率充放電應用中展現潛力，廣泛應用於電動車、智慧電網及便攜式電子裝置。然而，相較於鋰離子電池，其能量密度仍然較低，限制了長時間儲能應用。但透過材料創新與結構優化，超級電容的應用正逐步拓展，成為未來能源技術發展的關鍵方向[9, 35, 36]。

傳統電容器主要用於電子電路的瞬時功率補償，但能量儲存能力極為有限。隨著技術發展，鉛酸電池、鎳氫電池與鋰離子電池陸續問世並廣泛應用。表 2.2-1 提供了常見儲能裝置的特性比較表。鉛酸電池成本低、技術成熟，但能量密度低且環保問題嚴重；鎳氫電池雖能量密度較高，環境友善性更佳，仍無法滿足電子設備與電動車對高效儲能的需求。鋰離子電池的發展突破了傳統電池在能量密度與循環壽命上的限制，成為目前主流儲能技術。然而，鋰離子電池在高功率應用中的表現仍有不足，如充放電速率較慢、長期循環導致容量衰減，影響使用壽命。此外，高倍率充放電可能導致電池過熱，甚至發生熱失控。對於需高功率輸出與頻繁充放電的應用，超級電容成為理想選擇。相較於鋰離子電池，超級電容可在數秒內完成充放電，循環壽命達百萬次以上，能量轉換效率接近 100%，且不涉及劇烈化學反應，安全性更高。但其能量密度仍遠低於鋰離子電池，限制了長時間儲能應用[37, 38]。

近年來，超級電容的研究重點包括新型電極材料的開發、電解質優化與裝置結構創新。例如，石墨烯與過渡金屬氧化物等材料的應用顯著提高了超級電容的比容

量，而離子液體電解質則有助於擴展工作電壓範圍，進一步提升其能量密度。隨著材料科學與製程技術的進步，超級電容有望在儲能市場發揮更大作用，與其他儲能技術互補，推動高效、可持續能源系統的發展[39-41]。

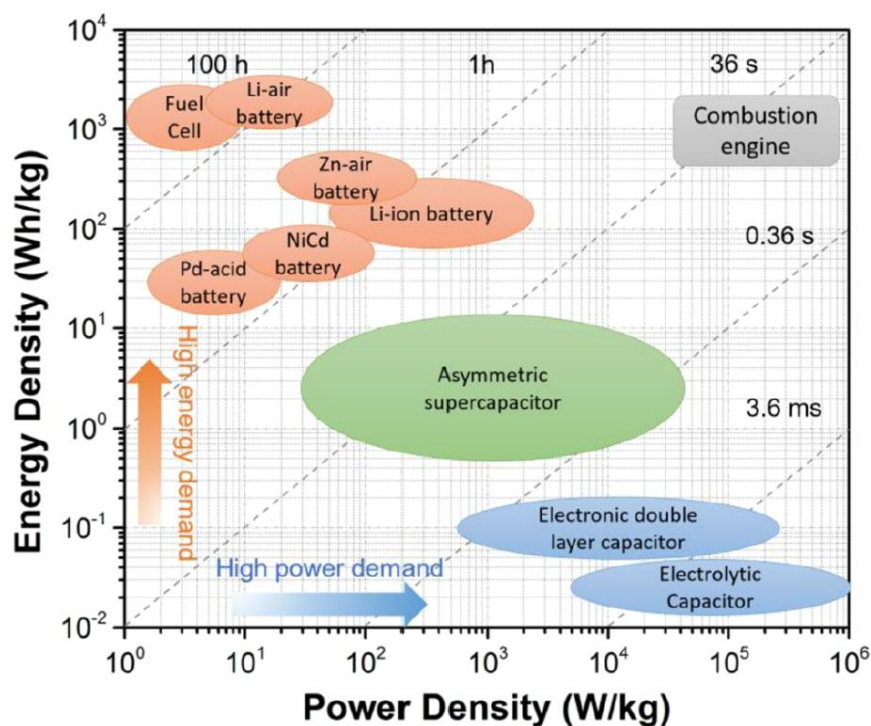


圖 2.2-1 各種儲能裝置之 Ragone plot [42]

表 2.2-1 常見儲能裝置之特性比較[43, 44]

特性	鉛酸電池	鋰離子電池	超級電容
能量密度 (Wh/L)	50-90	200-500	10-30
功率密度 (W/L)	10-400	1,500-10,000	>100,000
循環壽命 (次)	2000-4500	1500-4500	>1,000,000
壽命 (年)	5-15	5-15	10-20
能源效率 (%)	75-85	90-97	90-98
放電時間	秒-小時	秒-小時	秒-分鐘
自放電 (每日)	<0.1%	0.1-0.3%	5-10%
成本 (\$/kWh)	100-400	600-3800	300-2000



2.2.2 超級電容之種類與儲能機制

超級電容 (Supercapacitor)，又稱為電化學電容 (Electrochemical capacitor)，是一種介於傳統電容器與電池之間的新型儲能裝置。其特點為極高的功率密度、快速充放電能力與超長循環壽命，使其在瞬時功率補償、能量回收與高頻率充放電應用中具有獨特優勢。根據儲能機制與電極材料的不同，超級電容主要可分為電雙層電容 (Electric double-layer capacitor, EDLC)、偽電容 (Pseudocapacitor, PC) 及混合型超級電容 (Hybrid supercapacitor, HSC) 三大類[9, 36, 42]。

2.2.2.1 電雙層電容 (Electric double-layer capacitor, EDLC)

電雙層電容為最典型的超級電容類型，其儲能機制主要基於電極與電解質界面處的電雙層效應 (Electric double-layer effect)，並透過電荷的物理吸附而非化學反應來儲存能量。電雙層電容的理論最早在 19 世紀末時由 Helmholtz 提出，他認為當電場施加於電極時，電極表面會吸附與其電荷極性相反的離子，形成一個緊密排列的電荷層，與傳統平行板電容器相似，如圖 2.2-2(a)所示。因此，Helmholtz 盟行描述的電雙層電容可用式(2.2.1)來描述[45, 46]：

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2.2.1)$$

其中， C 為電容值， ϵ_r 為電解質的介電常數、 ϵ_0 為真空介電常數、 A 為電極的有效表面積、 d 為電雙層厚度。該模型提供了電雙層基本的儲能描述，並指出電容值可透過提升電極表面積與減少電雙層厚度來增加。然而，Helmholtz 模型假設電解質離子緊密排列於電極表面，並未考慮離子在溶液中的熱擴散效應，因此無法準確描述實際電雙層結構。

在 20 世紀初，Gouy 和 Chapman 針對 Helmholtz 模型的侷限性，提出了擴散層模型 (Diffuse layer model)，如圖 2.2-2(b)所示。當電極與電解質溶液接觸時，電極表面因外加電場的影響而帶電，相應的反離子 (counter-ions) 會被吸引至電極表面，而同離子 (co-ions) 則因庫倫排斥力而遠離。這些離子的分布決定了電雙層

的結構。在 Gouy-Chapman 模型中，電雙層不再被視為單純的固定離子層，而是一個具有擴散特性的電荷層，靠近電極表面的離子濃度較高，隨著與電極的距離增加，離子濃度呈指數衰減分布。擴散層的特徵長度可以用德拜長度 (λ_D) 來描述，其數學表達式如式(2.2.2)所示[47, 48]：

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I}} \quad (2.2.2)$$

其中， ε 為介電常數、 R 為氣體常數、 T 為絕對溫度、 F 為法拉第常數、 I 為離子強度。擴散層的厚度受溫度、電解質濃度與電場強度影響，當電解質濃度較低或溫度較高時，擴散層較厚；反之，電解質濃度較高或溫度較低時，擴散層則較薄。根據 Gouy-Chapman 理論，電雙層電容 (C_d) 可以表示為式(2.2.3)[49]：

$$C_d = \frac{\varepsilon}{\lambda_D} \cosh\left(\frac{ze\psi}{2k_B T}\right) \quad (2.2.3)$$

其中 ε 為介電常數、 λ_D 為德拜長度、 z 為離子價數、 e 為基本電荷、 ψ 為電極表面電位、 k_B 為波茲曼常數、 T 為絕對溫度。由式(2.2.3)可得知，當德拜長度較短時，電雙層電容較大；相反地，當德拜長度增加時，電雙層電容則較小。儘管 Gouy-Chapman 模型相較於 Helmholtz 模型更進一步考慮了電解質離子的擴散效應，能夠更準確地描述電雙層結構，但其仍存在一定的侷限性。該模型假設離子可無限制地接近電極表面，然而在實際情況下，離子與電極表面之間的吸附作用是有限的，因此該模型在高電場強度下無法準確描述電雙層的行為。

1924 年，Stern 結合 Helmholtz 與 Gouy-Chapman 理論，提出了 Gouy-Chapman-Stern 模型，以更準確地描述電雙層結構。在 Stern 的理論中，電雙層可劃分為兩個區域，分別是內層的 Stern 層 (Stern layer) 與外層的擴散層 (Diffuse layer)，如圖 2.2-2(c)所示。其中，Stern 層又進一步細分為內 Helmholtz 層 (Inner Helmholtz Plane, IHP) 與外 Helmholtz 層 (Outer Helmholtz Plane, OHP) [50]。IHP 是最接近電極表面的區域，由被物理或化學吸附的溶劑化離子所組成，這些離子與電極表面之間的相互作用較強，因此可視為部分或完全不可移動。而 OHP 則由未直接吸附但仍受電場影響的離子所構成，這些離子雖然受到庫侖力的吸引，但仍可在一定範圍內移

動。在 OHP 之外則是 Gouy-Chapman 擴散層，其內部的離子濃度隨著與電極表面的距離增加而指數遞減，反映了離子受電場影響的程度逐漸減弱的現象。Stern 模型將總電容 (C) 視為 Helmholtz 層電容 (C_H) 與擴散層電容 (C_D) 的串聯組合，其關係式可以用式(2.2.4)描述[51]：

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_D} \quad (2.2.4)$$

Helmholtz 層電容 (C_H) 可以使用式(2.2.5)描述[45]：

$$C_H = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{d_H} \quad (2.2.5)$$

其中， ε 為電解質之介電常數、 ε_0 為真空介電常數、 d_H 為 Helmholtz 層的厚度。而擴散層電容 (C_D) 則可以用式(2.2.6)描述[52-54]：

$$C_D = \frac{4zeN_A C_\infty \lambda_D}{\psi_D} \sinh\left(\frac{ze\psi_D}{2k_B T}\right) \quad (2.2.6)$$

其中 z 為離子價數、 e 為基本電荷、 N_A 為阿伏伽德羅數、 C_∞ 為電解質的莫爾濃度、 λ_D 為德拜長度、 ψ_D 為擴散層的電位、 k_B 為波茲曼常數、 T 為絕對溫度。從式(2.2.4)可知，當 Helmholtz 層與擴散層的電容不同時，較小的電容將主導整個電雙層的總電容。在高電解質濃度下， C_D 較大，使總電容接近 C_H ；而在低電解質濃度下， C_D 變小，擴散層的影響變得更顯著，導致總電容明顯降低。因此，Stern 模型成功彌補了 Gouy-Chapman 模型在高電位條件下的誤差，使得理論預測與實驗結果更加吻合。然而，Stern 模型仍然未能考慮溶劑效應、離子的具體結構以及表面電荷的局部變化。因此，後續發展出的改進模型，如 Grahame 修正、Bockris-Devanathan-Müller (BDM) 模型以及現代的分子動力學模擬，進一步提升了對電雙層行為的解釋[55, 56]。

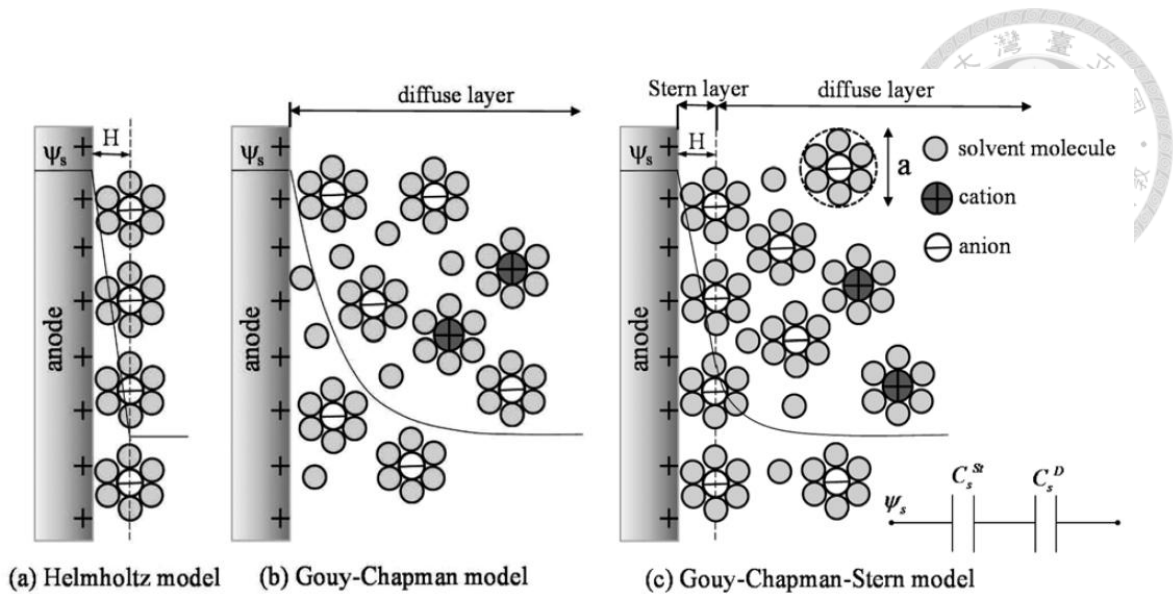


圖 2.2-2 電雙層模型示意圖：(a) Helmholtz 模型、(b) Gouy-Chapman 模型、(c) Gouy-Chapman-Stern 模型[51]

2.2.2.2 偽電容 (Pseudocapacitor, PC)

偽電容 (Pseudocapacitance) 一詞最早由 David C. Grahame 於 1941 年提出，用以描述與電雙層電容 (EDLC) 無關的可逆電化學反應。到了 1960 年代，Conway 和 Gileadi 在研究中進一步發展了這一概念，並以此探討與表面吸附相關的電化學反應機制，進而明確界定了偽電容的定義。偽電容是一種基於可逆法拉第氧化還原反應的儲能機制，其特性介於電雙層電容與電池之間。電雙層電容的能量儲存是純物理過程，主要依賴電極與電解質界面上的物理吸附來儲存電荷，並不涉及化學鍵的斷裂與形成，因此具備極高的功率密度與極長的循環壽命。然而，其能量密度受限於電極材料的比表面積及電雙層本身的電容值。相較之下，電池則是透過電極材料與電解質之間的法拉第化學反應來儲存電荷，具備較高的能量密度，但因反應動力學較慢及離子擴散速率有限，導致其功率密度較低。偽電容則介於兩者之間，其儲能機制為發生在電極材料表面或近表面區域的快速且可逆的法拉第反應，因此不僅擁有比電雙層電容更高的能量密度，也具備比傳統電池更優越的功率密度與循環壽命。Conway 根據偽電容的儲能機制大致將其歸納為三種類型，分別為吸附偽電容 (Adsorption Pseudocapacitance)、氧化還原偽電容 (Redox Pseudocapacitance)



與插層偽電容 (Intercalation Pseudocapacitance) [57-59]。

吸附偽電容 (Adsorption Pseudocapacitance) 是一類由快速、可逆的表面法拉第反應所產生的儲能機制，其主要特徵為反應侷限於電極材料表面或近表面區域，並且不涉及明顯的結構轉變或離子嵌入，因而具備接近電雙層電容的快速充放電能力，同時保有法拉第反應的高比電容特性，其示意圖如圖 2.2-3 (a) 所示。為提升吸附偽電容的反應活性與穩定性，欠電位沉積 (Underpotential Deposition, UPD) 即為吸附型擬電容的典型範例。透過欠電位沉積，可在導電基底 (如石墨烯或金屬導體) 上精準地沉積單原子層或亞單層的金屬修飾層 (如 Cu、Pb 等)，這些原子層可有效調控電極表面的電子結構與吸附能，進而促進離子的可逆吸附與法拉第反應，從而貢獻額外的擬電容，提升超級電容的電荷儲存能力 [59, 60]。

氧化還原偽電容 (Redox Pseudocapacitance) 則是目前研究最深入且應用最廣泛的一類，其電荷儲存來自於電極材料中可逆氧化還原反應所引發的電荷轉移，如圖 2.2-3 (b) 所示。此類機制常見於具多價態金屬中心的過渡金屬氧化物，如 RuO_2 、 MnO_2 、 NiO 與 Co_3O_4 等，這些材料能透過價態轉換實現電子與離子的協同儲存過程。其優勢在於高比電容與快速電化學響應，且常可在不產生劇烈結構變化的前提下進行高頻充放電操作。其循環伏安圖 (CV) 通常呈現近似矩形形狀，或伴隨鈍化而平滑的氧化還原峰，顯示其電流與掃描速率近似線性關係，是典型的偽電容行為表徵 [59-61]。

插層偽電容 (Intercalation Pseudocapacitance) 則是一種兼具鋰電池離子嵌入特性與超級電容快速響應的儲能機制，主要透過陽離子 (如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+) 在無顯著相變的情況下快速嵌入/脫出電極材料晶格中的近表面通道或空間結構，如圖 2.2-3 (c) 所示。此機制的關鍵在於晶體結構的穩定性與開放性，能夠支持快速離子擴散且維持材料完整性。此類偽電容常見材料包括 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\delta\text{-MnO}_2$ 與具有層狀結構的 MXenes (如 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) 等，其共通特徵為具備層狀或隧道狀開放晶格，可容納可逆插層的離子而不導致結構崩解。在循環伏安圖 (CV) 中，插層偽電容通常不



呈現尖銳的氧化還原峰，而是展現類似電雙層或表面反應型偽電容的平滑曲線。此儲能方式結合了高能量密度與高功率密度的特性，在快充應用中展現極大潛力。[60, 62, 63]。

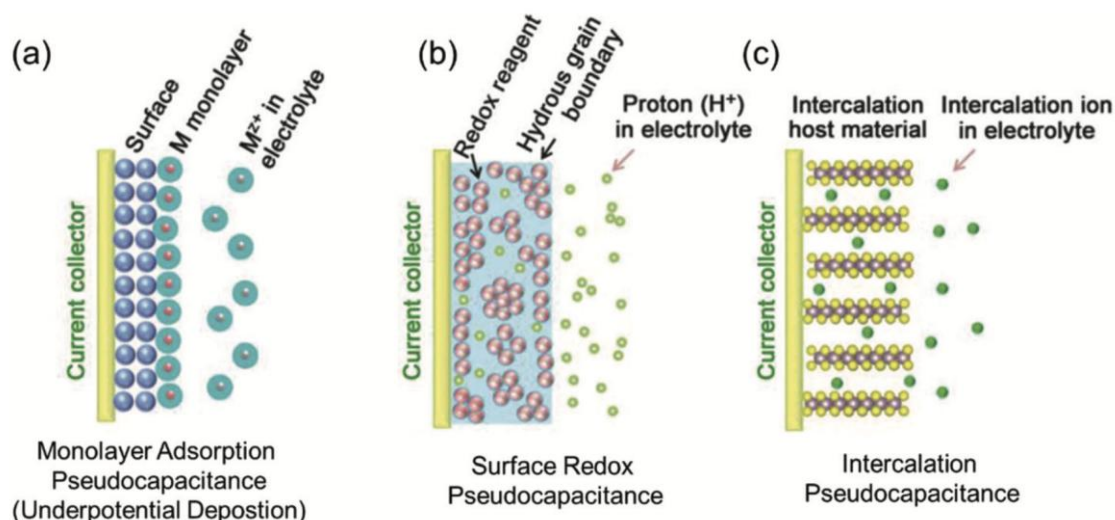


圖 2.2-3 偽電容機制示意圖：(a) 吸附偽電容 (Adsorption Pseudocapacitance)、(b) 氧化還原偽電容 (Redox Pseudocapacitance)、(c) 插層偽電容 (Intercalation Pseudocapacitance) [64]

2.2.2.3 混合型超級電容 (Hybrid supercapacitor, HSC)

混合型超級電容是一種先進的電化學儲能裝置設計策略，其核心理念在於整合不同儲能機制超級電容的優勢，突破能量密度與功率密度之間的瓶頸。傳統的超級電容主要分為兩類：電雙層電容 (EDLC) 與偽電容 (PC)。前者透過電極材料表面電荷的物理性吸附進行能量儲存，具備高功率密度、優異的可逆性與長循環壽命，但其能量儲存能力受限於電雙層的電荷容量。後者則藉由材料表面的快速法拉第氧化還原反應實現能量儲存，提供較高的能量密度，然而其化學反應可能影響循環穩定性與功率輸出。混合型超級電容的設計正是為了結合上述兩類儲能機制的優點，發展出兼具高能量密度與高功率密度的新型儲能器件。依據其電極配置與儲能策略，混合型超級電容可大致分為三類：非對稱超級電容 (Asymmetric Supercapacitor, ASC)、複合材料混合電容 (Composite Hybrid Capacitor) 以及電池

型混合電容 (Battery-type Hybrid Capacitor)，其示意圖如圖 2.2-4 所示。

非對稱超級電容 (Asymmetric Supercapacitor, ASC) 是混合型超級電容中定義較為廣泛的一種，其特色在於其正極與負極分別使用不同的電極材料，並搭配不同的儲能機制，以互補其性能差異。在一般 ASC 架構中，通常一個電極採用電雙層電容材料，如活性碳或石墨烯，透過電荷的物理性吸附儲能；另一個電極則使用具偽電容性質的材料，例如氧化錳 (MnO₂) 或其他過渡金屬氧化物，透過快速的表面氧化還原反應儲能。這種非對稱配置不僅可擴展工作電壓至 1.6~2.0 V，進而根據能量密度方程式 $E = \frac{1}{2}CV^2$ 有效提升超級電容的能量密度。還能在保有高功率輸出的同時，延長放電時間，提升整體儲能效能[9, 36, 42]。

複合材料混合電容 (Composite Hybrid Capacitor) 是目前超級電容研究的重要發展方向。其核心策略是將導電碳材 (如石墨烯、碳奈米管) 與偽電容材料 (如金屬氧化物或導電高分子) 進行結合，製備具備多孔結構、高比表面積與優異導電性的複合電極材料。這類結構可同時實現高比電容、優良的倍率性能與長期穩定性，有效提升整體裝置的能量密度與功率密度。此外，這類電容器的材料結構設計具高度彈性，可透過奈米尺度控制孔徑分布、介面導電性等方式，進一步優化電荷儲存與傳輸效率。不過，其主要挑戰包括材料合成程序複雜、界面穩定性難以控制以及量產性仍需進一步發展[65-67]。

電池型混合電容 (Battery-type Hybrid Capacitor) 是一種結合傳統電容器與電池特性的混合儲能裝置，可視為非對稱超級電容的延伸。與 ASC 結構相似，其亦採用不同材料作為正負電極，特別之處在於其中一個電極採用電池型材料 (如 Ni(OH)₂、Fe₂O₃ 等)，另一電極則為傳統的電容型材料 (如活性碳或石墨烯)。電池型電極的儲能機制仰賴固態氧化還原反應，涉及離子嵌入/脫出材料體相或整體化學轉換反應，儘管這類反應速率受到固態擴散限制，導致功率密度較低，但其比容量與能量密度通常較高。相對而言，電容型電極則維持高功率密度與快速響應特性。雖然電池型電極與偽電容電極都屬於法拉第儲能範疇，但兩者在反應位置、動力學

速率及電化學特徵上存在顯著差異。偽電容主要發生於電極與電解質接觸界面附近，反應區域侷限、離子擴散路徑短，故具快速且可逆的儲能能力；電池型材料則涉及體相反應，雖功率較低，但可提供更長時間的能量輸出。因此，須根據實際應用需求設計最適化的電極組合，以兼顧能量密度與功率密度的平衡[9, 68, 69]。

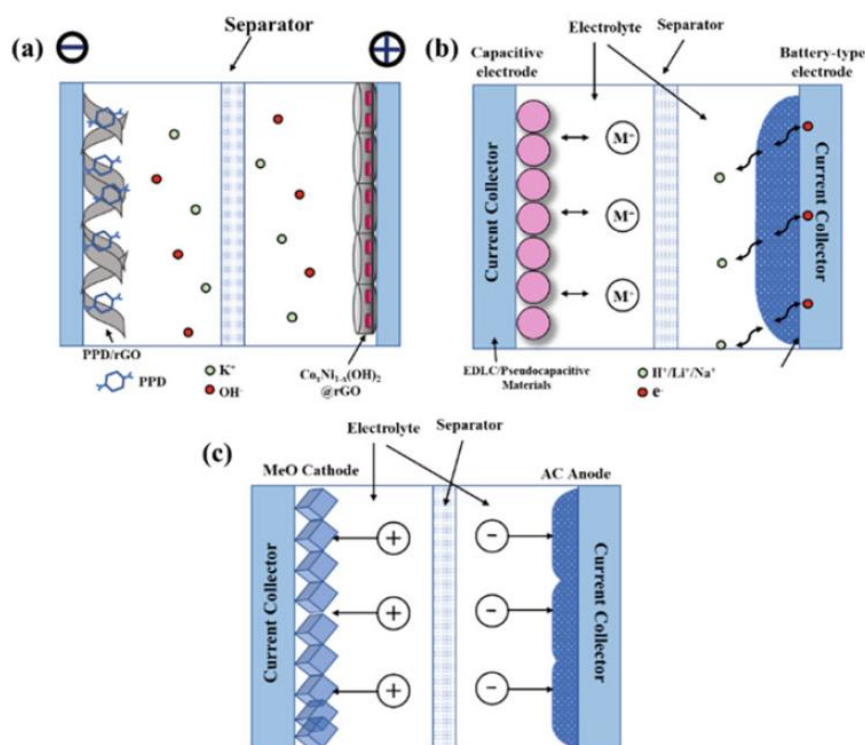


圖 2.2-4 不同類型的混合型超級電容示意圖：(a)複合材料混合電容、(b)電池型混合電容和(c)非對稱超級電容[70]

總之，電雙層電容、偽電容和混合型超級電容作為超級電容的三個主要分支，各自展現出獨特的儲能機制和性能特點，其儲能機制示意圖與特性比較表如圖 2.2-5 及表 2.2-2 所示。電雙層電容以其穩定性與高功率特性在市場上佔有一席之地，偽電容則以其優異的能量密度補足其不足，而混合型超級電容則致力於整合兩者之長處，透過材料創新與結構設計，實現高能量與高功率的最佳化儲能解決方案。未來，隨著材料科學與奈米技術的進步，超級電容的性能可望持續躍升，並在智慧電網、便攜裝置、電動車及可再生能源系統等領域展現更廣闊的應用前景。

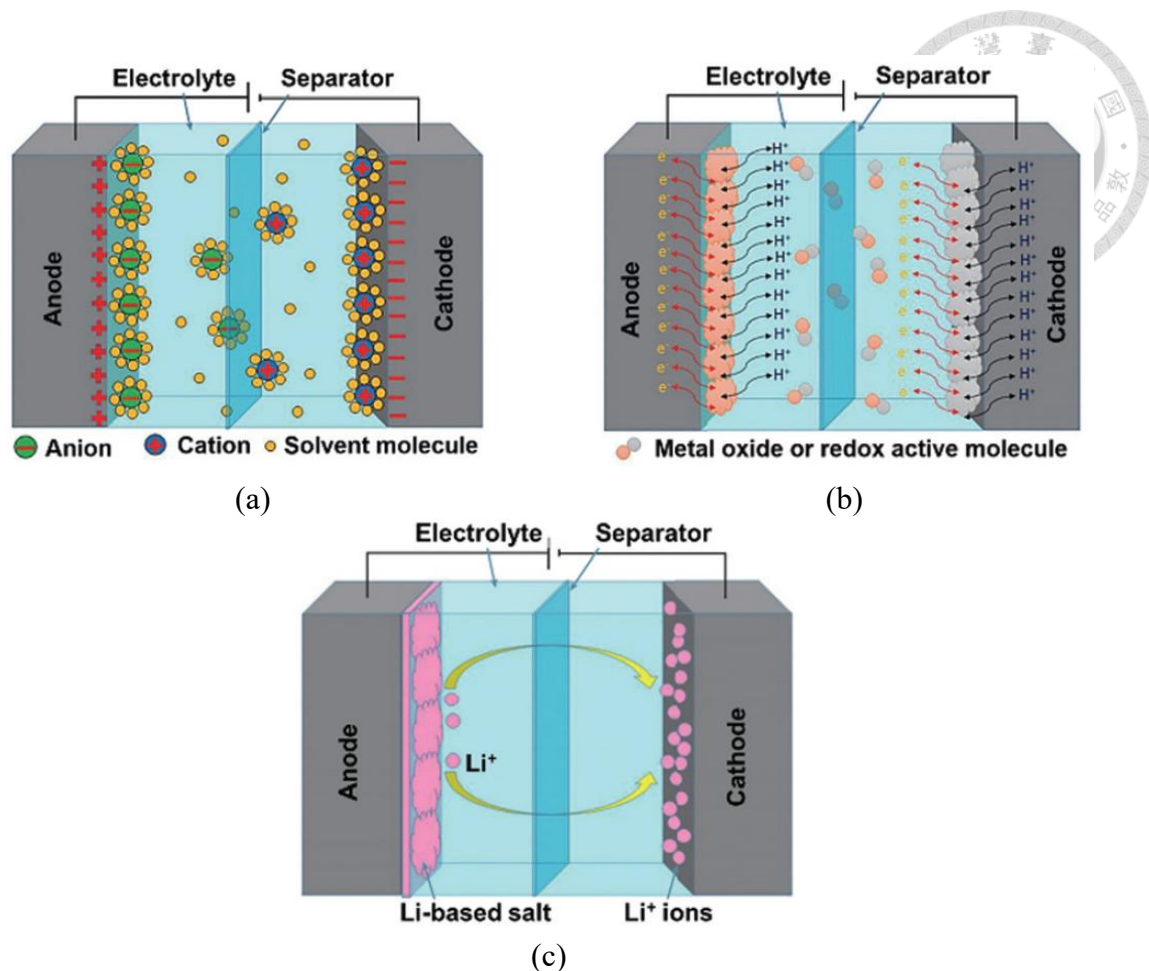


圖 2.2-5 不同超級電容之儲能機制示意圖：(a)電雙層電容、(b)偽電容和(c)混合型超級電容[71]

表 2.2-2 電雙層電容、偽電容和混合型超級電容之特性比較表

特性	電雙層電容	偽電容	混合型電容
儲能機制	表面離子靜電累積 (非化學反應)	電極表面快速氧化還原 反應 (法拉第)	靜電累積 + 表面氧化還 原反應
材料特性	高表面積碳材料	過渡金屬氧化物、導電 聚合物等	碳材料 + 偽電容材料
電化學特性	高功率密度，快速充 放電	較高能量密度，功率密 度可能較低	兼具高功率和較高能量
優點	極高功率，快速充放 電，較長壽命	能量密度較高	功率和能量密度可需求 調整，設計靈活
缺點	能量密度較低	功率密度可能較低，壽 命可能受限	系統複雜，設計製造具 挑戰性且成本可能較高



2.2.3 超級電容之電極材料

超級電容的電極材料作為其核心組件，其性能在很大程度上決定了整體電化學表現。因此，根據不同的儲能機制，深入探討並開發具備優異電化學特性的電極材料，已成為提升超級電容能量密度、功率密度與循環穩定性的關鍵。如 2.2.2 節所述，超級電容的儲能機制主要分為電雙層電容 (EDLC) 以及偽電容 (PC) 兩種，這兩種儲能機制分別對應不同類型的電極材料，其分類如圖 2.2-6 所示。本章將針對常見的超級電容電極材料進行分類整理，並綜述其材料特性、在超級電容應用中的研究發展現況，以及未來潛力與挑戰。

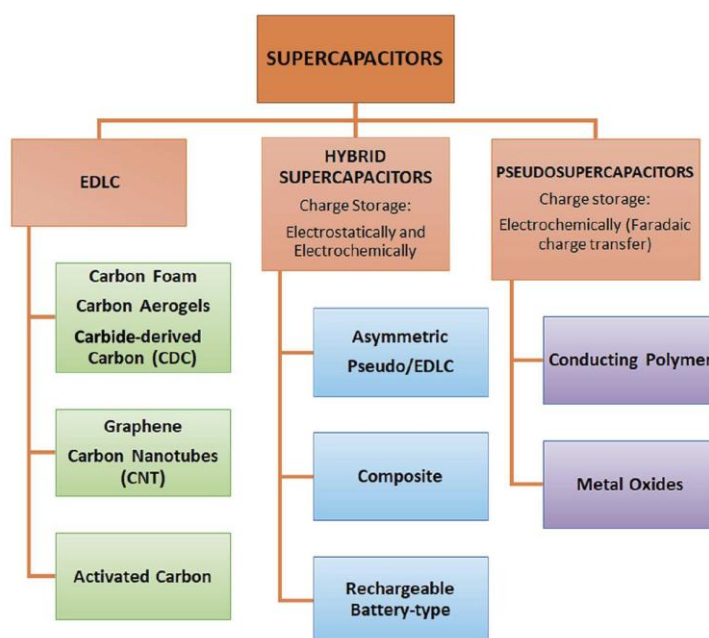


圖 2.2-6 超級電容電極材料之分類[46]

2.2.3.1 電雙層電容材料

電雙層電容的儲能機制是基於電解質中的離子在電極與電解液界面處形成的電雙層結構。這一過程屬於純物理性的吸附，並不涉及電荷轉移反應。因此，電雙層電容材料通常具有高比表面積、良好的導電性和適合的孔隙結構，從而提供充足的吸附面積並促進快速的離子傳輸。本節將介紹幾種常見的電雙層電容材料，包括活性碳 (AC)、奈米碳管 (CNTs) 以及石墨烯 (Graphene)。



(1) 活性碳 (Activated Carbon, AC)

活性碳由於其高比表面積、低成本和良好的電化學穩定性，成為目前商業化電雙層電容中最廣泛使用的電極材料。活性碳通常來自天然材料，如椰殼、木材或煤，或者經由合成高分子在高溫熱解後進行化學或物理活化處理製成。這些處理過程使其形成了高度多孔的結構，主要由微孔 (<2 nm) 組成，這些微孔提供了豐富的表面積，有助於電荷儲存，從而使其在電雙層電容中表現優異。由於活性碳的儲能機制依賴於非法拉第過程中的電雙層機制，它具有良好的循環穩定性和高功率密度。然而，活性碳基電雙層電容的能量密度受到純粹電雙層儲能機制和較低的電壓窗口的限制。為了克服這一挑戰，當前的研究主要集中在活性碳的孔徑工程、表面改質以及與偽電容材料的複合化方面[72, 73]。

(2) 奈米碳管 (Carbon Nanotubes, CNTs)

奈米碳管是一種一維碳基奈米結構，具有極高的機械強度、優異的電導性和出色的電化學性能。根據層數的不同，奈米碳管可分為單壁奈米碳管 (SWCNTs) 和多壁奈米碳管 (MWCNTs)，如圖 2.2-7 所示。單壁奈米碳管通常具有較高的比表面積，而多壁奈米碳管則更易於大規模生產。由於其特殊的結構和性能，奈米碳管被認為是超級電容中最具潛力的材料之一。奈米碳管基電極的儲能主要依賴於電雙層機制。雖然與活性碳相比，奈米碳管的比表面積較低，但其開放的管狀結構能有效地形成高效的電子傳輸網路，減少電極的內部電阻，從而提升超級電容的功率密度。此外，奈米碳管常用作複合材料的導電支架，與其他絕緣或脆弱的偽電容材料結合，能提供穩定的導電通道和結構支撐。然而，奈米碳管在實際應用中仍面臨一些挑戰，包括較高的合成成本、難以達到高純度與良好分散性，以及容易團聚的問題。為了解決這些問題，研究者正致力於開發各種化學功能化和複合材料，以改善其電化學性能[74, 75]。

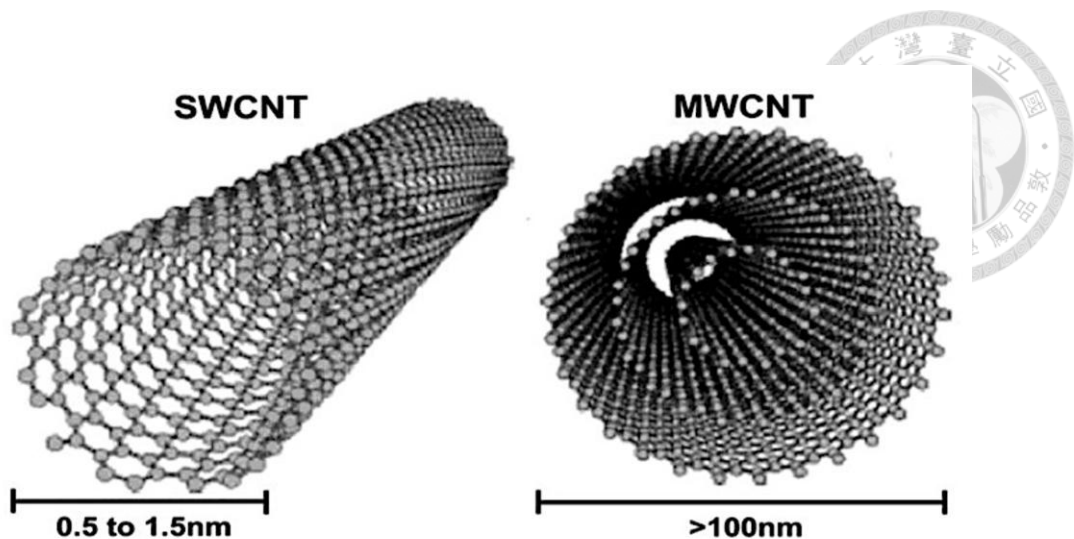


圖 2.2-7 單壁奈米碳管 (SWCNT) 與多壁奈米碳管 (MWCNT) 結構示意圖[76]

(3) 石墨烯 (Graphene)

石墨烯是一種單層的 sp^2 混成碳原子按蜂窩狀排列的二維結構。由於其卓越的導電性、機械強度、極高的比表面積和可調性，石墨烯在超級電容應用中展現了巨大的潛力。在石墨烯基電極中，石墨烯的二維結構有助於離子的快速擴散並降低電阻。儘管石墨烯的比表面積極高，但由於其平面結構可能導致片層間的疊層效應，限制了電解質的有效接觸。為了解決這個問題，研究者提出了各種三維石墨烯結構（如石墨烯氣凝膠或水凝膠），這些結構不僅防止了片層的重疊，同時也增加了電極與電解質的有效接觸。常見的石墨烯應用如圖 2.2-8 所示。此外，功能化或摻雜石墨烯（例如氮、氧摻雜）可以引入法拉第反應的活性位點，從而提升其部分偽電容行為並提高能量密度。石墨烯也可作為支架材料與其他偽電容材料複合，進一步提升超級電容的儲能性能。儘管石墨烯具有許多優勢，其應用仍面臨一些挑戰，如大規模生產的高成本、形態和表面化學的控制問題。隨著材料工程和合成技術的進步，石墨烯基超級電容的潛力將進一步發揮[77-79]。

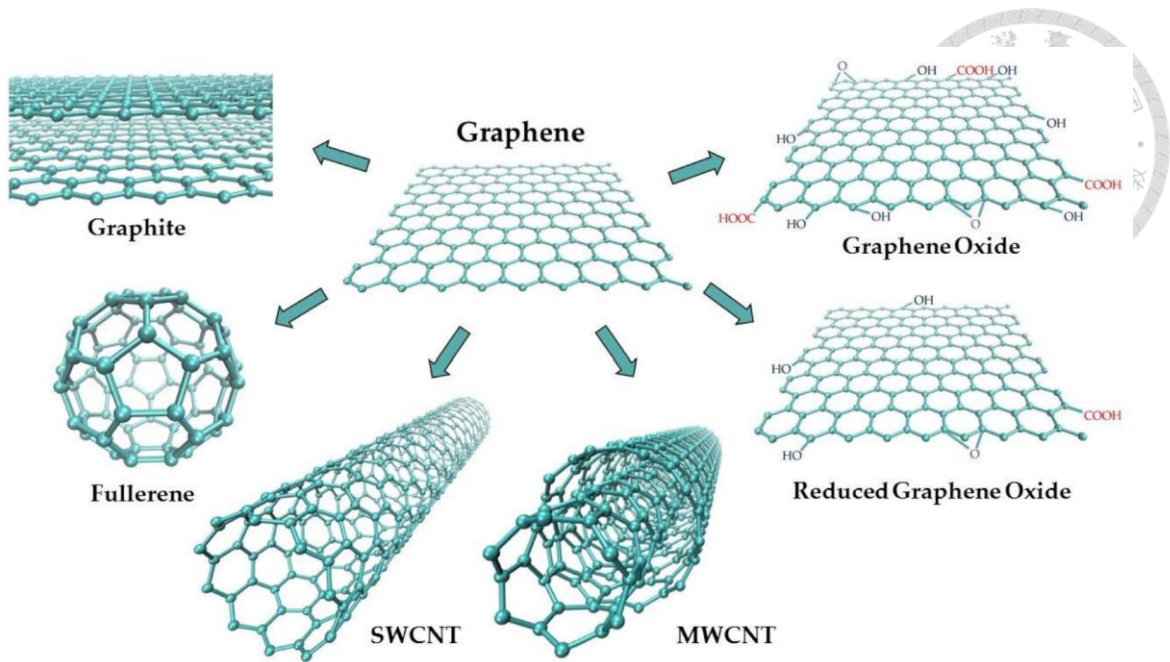


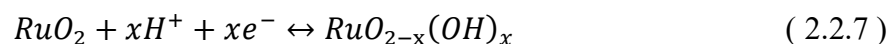
圖 2.2-8 石墨烯碳基材料應用示意圖[80]

2.2.3.2 偽電容材料

偽電容材料能透過表面或近表面的快速、可逆法拉第反應實現高能量密度的儲能行為，是發展高性能超級電容的關鍵材料之一。與電雙層電容僅依賴物理性離子吸附不同，偽電容材料通過電子與離子在材料中的協同傳輸，使其具備更高的比電容和能量密度。本節將介紹幾類常見的偽電容材料，包括過渡金屬氧化物（如 RuO_2 、 MnO_2 等）、導電高分子（如 PANI）以及新興的二維材料 MXenes，並探討它們的反應機制與材料特性。

(1) 氧化鈦（Ruthenium Dioxide, RuO_2 ）

氧化鈦作為最早被廣泛研究的偽電容材料之一，具有優異的導電性、水合性及化學穩定性。其偽電容行為主要來自於表面和近表面的可逆質子嵌入與氧化還原反應，其反應式可用式(2.2.7)描述：

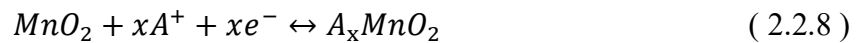


該反應可在中性或酸性電解質中進行，且表現出良好的倍率性能與循環穩定性。氧化鈦通常以水合形式存在（ $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ），其水合層結構能促進質子的擴散與反應，使其表現出接近理想偽電容的循環伏安（CV）曲線。此外，氧

化鈦具有高度的電荷儲存可逆性和低內阻特性，使其在高功率應用中表現尤為優異。然而，由於鈦的稀缺性和高昂的成本，這大大限制了氧化鈦在實際應用中的普及。目前的研究方向主要集中在設計低含量氧化鈦複合材料，以減少成本並提高其實際應用的可行性[59, 61]。

(2) 二氧化錳 (Manganese Dioxide, MnO_2)

二氧化錳作為氧化鈦的替代品，因其儲量豐富、成本低且環境友好，已成為研究最多的偽電容材料之一。其偽電容行為主要來自於 Mn^{3+}/Mn^{4+} 氧化還原對在材料表面的快速可逆反應，通常伴隨陽離子 A^+ (如 Li^+ , Na^+ , K^+) 的吸附或嵌入，其通用反應式為式(2.2.8)：



如圖 2.2-9 所示，二氧化錳存在多種晶型 (α , β , γ , δ , λ 等)，不同結構與孔隙特性對其電化學性能有顯著影響。此外，二氧化錳還具有良好的氧化催化能力和與電解質的相容性，使其能廣泛應用於多種水系超級電容。然而，二氧化錳的主要缺點是其本身的電導率較低，因此通常與石墨烯、碳奈米管等碳基材料或導電聚合物等形成複合材料，以提升其整體性能[40, 57]。

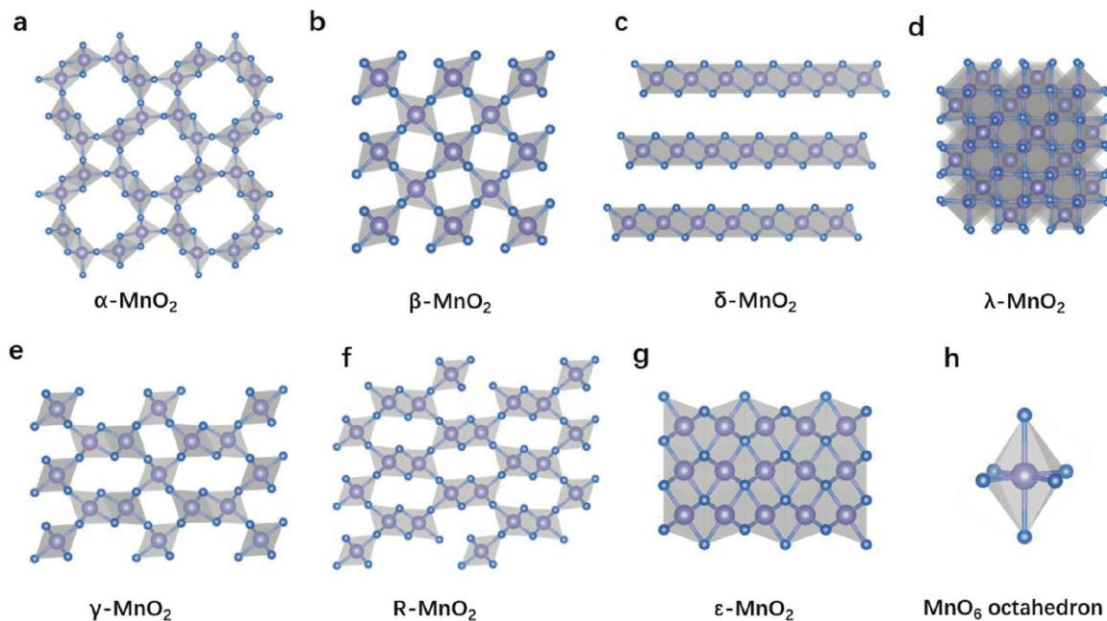


圖 2.2-9 不同晶型結構的二氧化錳示意圖[81]

過渡金屬層來製備，這一過程使其具備高比表面積和可調的電化學性質。然而，MXenes 的性能受合成方法、後處理、化學計量和表面官能團種類等多方面因素的影響，目前其在空氣中的穩定性仍然是一個挑戰，因此需要進行表面改性以提升其穩定性[85, 86]。

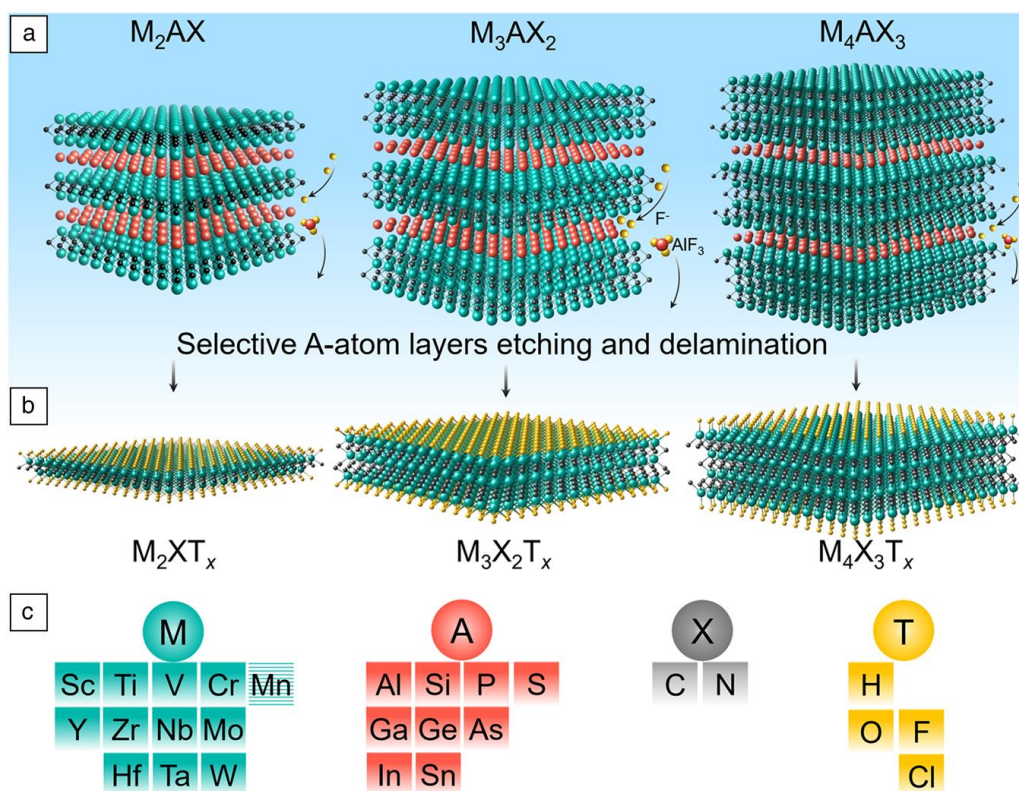


圖 2.2-11 MXenes 的合成方法、結構與元素示意圖[87]



2.2.4 超級電容之電解質

電解質作為超級電容不可或缺的核心組成之一，其物理化學性質對元件的整體性能有決定性影響。電解質的主要功能是提供離子傳導通道，以平衡充放電過程中電極上的電荷，其特性直接影響著超級電容的電容值、工作電壓、能量密度、功率密度以及循環壽命等關鍵指標。因此，對電解質材料的選擇、設計與優化是超級電容研究與開發中的重要環節。如圖 2.2-12 所示，超級電容常用的電解質體系主要可分為液態電解質 (Liquid electrolyte)、固態/準固態電解質 (Solid-state or quasi-solid-state electrolyte) 以及氧化還原活性電解質 (Redox-active electrolyte) 三大類 [88, 89]。

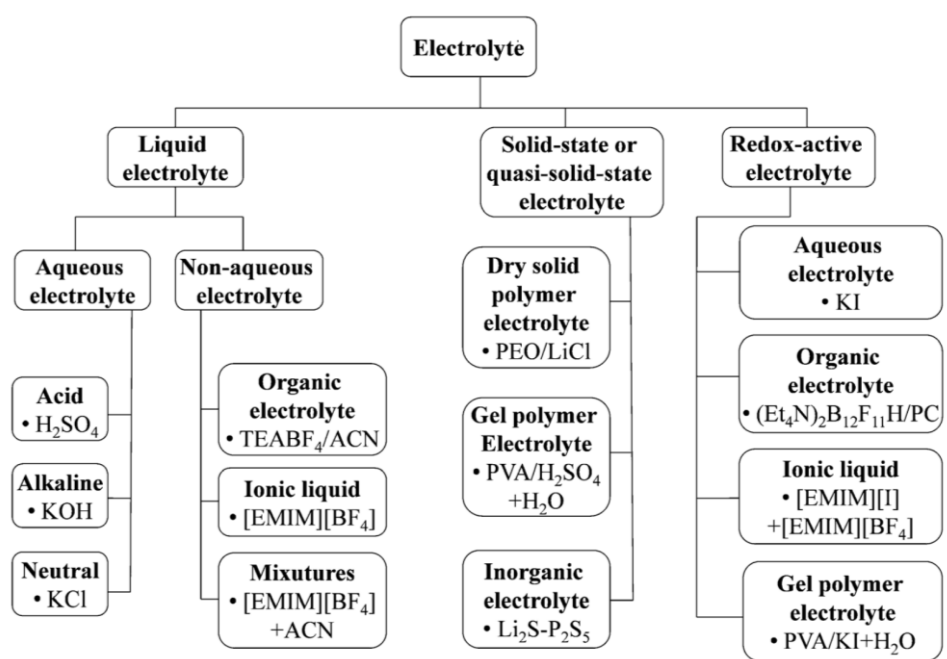
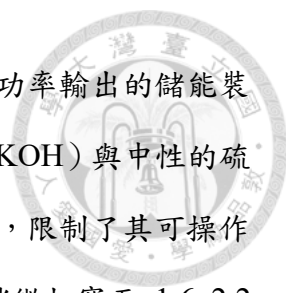


圖 2.2-12 超級電容電解質之分類[88]

1. 液態電解質 (Liquid electrolyte)

液態電解質是目前應用最廣泛的電解質類型，依所用溶劑與離子來源的不同，可分為三大類：水系電解質 (Aqueous electrolytes)、有機電解質 (Organic electrolytes) 與離子液體 (Ionic liquids)。

水系電解質以水作為溶劑，並溶解酸、鹼或中性鹽類形成導電溶液，具有




高離子電導率、低成本和良好安全性等優勢，特別適合於高功率輸出的儲能裝置。常見例子包括酸性的硫酸 (H_2SO_4)、鹼性的氫氧化鉀 (KOH) 與中性的硫酸鈉 (Na_2SO_4) 等。然而，水的電化學分解電壓僅約 1.23 V，限制了其可操作電壓範圍與能量密度的提升。儘管在使用中性電解質時可稍微拓寬至 1.6–2.2 V，但相較於非水系電解質，其電壓窗口仍偏窄[88, 90]。

有機電解質則由有機溶劑（如乙腈 ACN、碳酸丙烯酯 PC 等）與溶解其中的導電鹽（如四乙基四氟硼酸銨 TEABF_4 、六氟磷酸鋰 LiPF_6 等）組成。此類電解質的最大優勢為其較寬的電化學穩定窗口，通常可達 2.5–2.8 V，使得超級電容具備更高的工作電壓與能量密度。然而，有機電解質的離子電導率通常較水系電解質低，且其溶劑多具有易燃、易揮發、有毒及對濕氣敏感等缺點，需在嚴格控制環境下使用[59]。

離子液體 (ILs) 是由有機陽離子與有機或無機陰離子所構成的鹽類，在室溫或接近室溫下即呈液態。其電解質具備許多優點，包括極寬的電化學穩定窗口（可達 3.5–4.0 V 甚至更高）、幾乎無揮發性、良好的熱穩定性與化學穩定性，使其成為高電壓與高溫應用中的有力候選材料。然而，離子液體通常具有高黏度，導致離子電導率較低、功率性能受限，且其製備成本亦較高[91, 92]。

2. 固態/準固態電解質 (Solid-state or quasi-solid-state electrolyte)

固態/準固態電解質的發展，主要是為了解決傳統液態電解質在安全性與機械穩定性上的問題，特別針對柔性與可穿戴儲能裝置的需求。此類電解質通常兼具電解質與隔離膜的功能，具備無洩漏風險與良好機械整合性的特點。其中，凝膠聚合物電解質 (Gel polymer electrolytes, GPEs) 是目前研究和應用最為廣泛的固態電解質形式，也常被歸類為準固態電解質。GPEs 主要由高分子基體（如聚乙烯醇 PVA 等）與吸附於其中的液態電解質組成，後者可為水系、有機溶劑或離子液體。由於離子主要在凝膠中液相進行傳輸，GPEs 在固態體系中具有相對較高的離子電導率。跟據電解液的不同，GPEs 可分為水凝膠、




有機凝膠和離子凝膠三類。水凝膠通常以 PVA 為聚合物基體，搭配酸性（如 H_2SO_4 ）、鹼性（如 KOH）或中性（如 LiCl）電解質製備。其優勢在於製備簡單、成本低廉，但受限於水的分解電壓，操作電壓窗口相對較窄，本研究便是使用此類電解質作為非對稱超級電容的電解質。有機凝膠是以有機溶劑作為導電介質，可提供較寬的電壓穩定窗口，有助於提升能量密度。然而，需考量有機溶劑與聚合物基體間的相容性。離子凝膠以離子液體為電解質，兼具高熱穩定性與優異的電化學穩定性，適用於高電壓操作，但其材料成本相對較高 [93, 94]。

另一類重要的固態電解質為固態聚合物電解質 (Solid polymer electrolytes, SPEs)，其不含游離溶劑，僅由聚合物基體與溶解於其中的鹽類構成。離子傳導機制依賴於聚合物鏈段的運動，因此其離子電導率通常低於 GPEs。然而，SPEs 具備更高的機械強度與熱穩定性，在安全性方面表現更佳。此外，無機固態電解質(如氧化物陶瓷等)也備受關注，特別是在全固態鋰電池中的應用。此類材料通常具有優異的熱穩定性與機械強度，但在室溫下的離子電導率較低，且固體間的界面接觸阻抗較高，加上其本身的脆性限制了在柔性儲能裝置中的應用潛力 [71, 95]。

3. 氧化還原活性電解質 (Redox-active electrolyte)

氧化還原活性電解質 (RAEs) 是一類能在儲能過程中參與可逆氧化還原反應的特殊電解質，除了提供離子傳導功能，亦能額外貢獻電荷儲存能力。這類電解質中添加了可溶性的氧化還原電對（如 I^-/I_3^- 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 等），或其他有機分子氧化還原對。這些活性物質可在電極表面進行快速且可逆的法拉第反應，從而額外產生偽電容效應，有效提升超級電容的總電容與能量密度。RAEs 的優勢在於其可與碳材、導電高分子或偽電容材料協同作用，形成雙電容機制 (dual-capacitive mechanism)，結合法拉第反應與電雙層儲能特性，進一步提升儲能性能。然而，目前 RAEs 的發展仍面臨幾項挑戰，其中



最主要的是需有效抑制氧化態和還原態物質在兩極之間的穿梭效應，否則將導致顯著的自放電行為，降低儲能效率。此外，氧化還原電對的電化學穩定性與工作電位範圍也需謹慎設計與優化，以確保長期穩定運作[96, 97]。

綜上所述，電解質的選擇需權衡其電導率、電壓窗口、化學穩定性、成本和安全性等多方面因素。水系電解質適用於追求高功率、低成本的場合；有機電解質和離子液體則有利於提高裝置的能量密度；固態電解質是實現柔性、安全器件的關鍵；而氧化還原活性電解質則為進一步提升電容提供了新的途徑。因此，針對特定的應用需求，選擇或設計合適的電解質材料與組分，並深入理解電解質與電極之間的相互作用機制，是持續推動超級電容性能提升的關鍵所在。



2.3 鋰錳氧化物與還原氧化石墨烯

2.3.1 鋰錳氧化物

鋰錳氧化物 (Lithium manganese oxide, LMO) 是一類具有豐富結構多樣性與優異氧化還原活性的過渡金屬氧化物，其多樣的晶體結構如圖 2.3-1 所示。由於其具有成本低廉、環境友好、工作電壓高等優點，最初在鋰離子電池領域受到廣泛研究。近年來，鋰錳氧化物亦因其具備良好的偽電容特性，而逐漸受到超級電容研究領域的高度關注，展現出作為高效電極材料的潛力[98, 99]。

在眾多鋰錳氧化物中， LiMn_2O_4 是最具代表性的結構，其立方尖晶石結構 (空間群 $\text{Fd-}3\text{m}$) 由三維交錯的 Mn-O 框架組成，鋰離子可在晶格中快速遷移，提供優異的離子動力學響應與倍率能力。在超級電容應用中， LiMn_2O_4 儲能主要依賴偽電容機制，即材料表面或近表面發生的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 離子價態轉變的快速可逆氧化還原反應，能夠在短時間內快速釋放與儲存電荷，提供較高的理論比電容。此一特性使得 LiMn_2O_4 同時兼具高能量密度與高功率輸出。此外，與傳統 MnO_2 材料在鹼性水系電解液中易發生金屬溶出與結構劣化的問題相比，鋰錳氧化物在中性或弱酸性水系電解質中展現出更佳的化學穩定性與更長的循環壽命。這種良好的電解質相容性，對於提升整體裝置的穩定性與安全性具有重要意義。相較於其他常見的超級電容材料，鋰錳氧化物展現出多項明顯優勢。首先，其三維晶體結構提供穩定的離子擴散通道，使材料兼具結構穩定性與良好的倍率性能，可在維持高能量密度的同時達成快速充放電。其次，錳為地殼中含量豐富的元素之一，具備低成本、環境友善、無毒等特性，遠優於高成本且具毒性的 RuO_2 ，使得鋰錳氧化物在實用性與經濟性方面更具潛力[40, 88]。

儘管如此，鋰錳氧化物在實際應用中仍面臨一些挑戰。其一是材料本身的電子導電性較低，限制了在高功率條件下的效能表現；其二是在長時間循環過程中， Mn^{2+} 可能從晶格中溶出至電解液中，導致容量衰退與材料結構劣化。為解決上述

問題，已有多項策略被提出並證實有效。例如，可透過摻雜其他金屬陽離子（如 Ni^{2+} 、 Co^{3+} 、 Al^{3+} 等）以穩定晶體結構，減少 Mn^{3+} 含量，進而抑制 Jahn-Teller 扭曲並提升循環穩定性。另一方面，亦可將鋰錳氧化物與高導電性的碳材料（如碳奈米管、石墨烯）複合，增強電極的電子傳導效率，促進電荷快速遷移，同時有效緩解錳的溶出問題[100, 101]。

綜合來看，鋰錳氧化物憑藉其優異的偽電容反應能力、結構穩定性、低材料成本與環境永續性，在超級電容電極材料領域展現出廣泛的應用前景。儘管目前在導電性與穩定性方面仍存在一定挑戰，但透過摻雜修飾、導電材料複合與奈米結構設計等技術手段，其電化學性能已獲得顯著改善。未來研究將聚焦於進一步提升其能量密度、功率密度與循環壽命，開發具備低成本、高穩定性的新型鋰錳氧化物材料，以滿足日益增長的儲能市場需求。

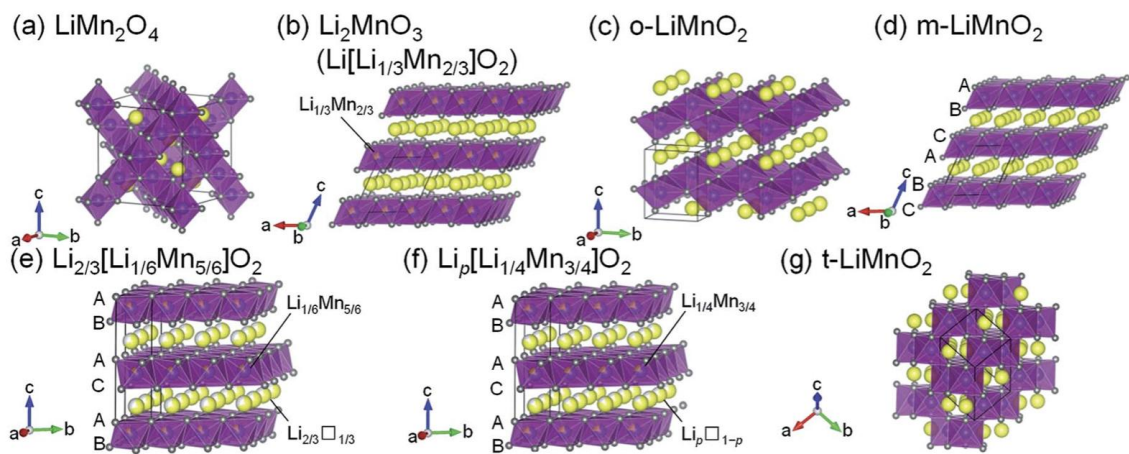


圖 2.3-1 多種鋰錳氧化物之晶體結構[102]



2.3.2 還原氧化石墨烯

由於高品質石墨烯 (Graphene) 的製備成本昂貴，限制了其在大規模儲能應用中的實際可行性。因此，一種具成本效益的替代策略，是先將石墨透過化學氧化法 (如 Hummers 法) 製備為含有大量含氧官能基的氧化石墨烯 (GO)，再透過還原處理去除部分含氧基團，恢復其部分 sp^2 共軛結構，最終形成還原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO)，其結構變化示意圖如圖 2.3-2 所示[103, 104]。

rGO 保留了石墨烯的導電結構，同時具備高比表面積、良好導電性、穩定性與低成本等優勢，且其富含缺陷與官能基團使其具備高度可調性，在實際應用中較石墨烯更具產業可行性。與活性碳 (AC) 相比，rGO 的導電性與比表面積更高，有助於提升功率密度；相較於碳奈米管 (CNTs)，其活性表面積與結構工程自由度更大；而與石墨烯相比，雖結構完整度較低，但更適合進行元素摻雜與複合設計。其中，氮摻雜被廣泛應用於提升 rGO 的導電性與表面活性，可引入法拉第反應位點，進一步增強偽電容貢獻。此外，rGO 亦常與金屬氧化物 (如 MnO_2 、 $NiCo_2O_4$) 或導電高分子 (如 PANI、PEDOT) 結合形成複合材料，實現電雙層電容與偽電容機制的整合，進一步提升能量密度與循環穩定性[105]。

總結而言，rGO 相較於其他碳基材料展現出優異的綜合性能與結構調控彈性，透過還原方式調控其結構、官能基與孔隙特性，再結合摻雜與複合策略，可有效提升其作為超級電容電極的應用潛力，成為儲能裝置中極具競爭力的材料方案。

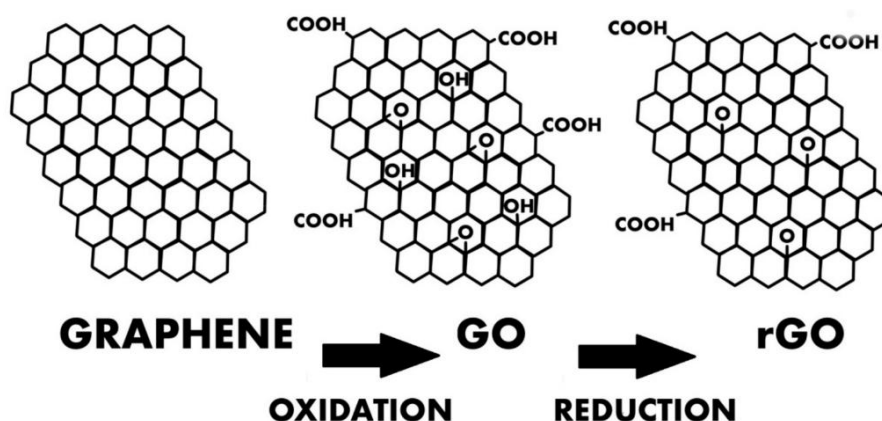


圖 2.3-2 石墨烯、氧化石墨烯與還原氧化石墨烯結構示意圖[106]

第三章 實驗步驟與各項設備



3.1 實驗材料與實驗設備

3.1.1 實驗藥品與材料

表 3.1-1 實驗藥品及材料清單

材料(藥品)名稱	化學式	廠商	備註
碳纖維布 (Carbon cloth)	C	碳能科技	厚度：0.33 mm
還原氧化石墨烯 (reduced Graphene Oxide, rGO)	C	高達光	厚度：<5 mm 片徑：0.1~5 μm 純度：>98%
硝酸亞錳(II).四水合物 (Manganese(II) nitrate tetrahydrate)	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Thermo scientific	純度：98%
氯化鋰 (Lithium chloride, LiCl)	LiCl	Alfa Aesar	純度：99%、無水
無水萜品醇 (Terpineol)	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	Aldrich	型號：86480、無水
乙醇 (Ethanol)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	景明化工	純度：95%

材料(藥品)名稱	化學式	廠商	備註
乙基纖維素 (Ethyl cellulose)	$[C_6H_7O_2(OC_2H_5)_3]_n$	Sigma	(1) 型號：46070 黏度：5~15 mPa·s (2) 型號：46080 黏度：30~70 mPa·s
聚乙烯醇 (Polyvinyl alcohol, PVA)	$(CH_2CHOH)_n$	Sigma- Aldrich	分子量： 85,000-124,000 水解度 99+%
1-丁基-3-甲基氯化咪唑鎓 (1-butyl-3- methylimidazolium chloride, BMIMCl)	$C_8H_{15}ClN_2$	TCI	純度：98%
硫酸鋰 (Lithium sulfate)	Li_2SO_4	Thermo scientific	純度：99% 超純級、無水
氮氣 (Nitrogen)	N_2	佑昇氣體	純度：99.999%

3.1.2 實驗設備

表 3.1-2 實驗製程及分析設備清單

設備名稱	型號與備註
電子秤 (Electronic balance)	XS-125A, Precisa
電磁加熱攪拌器 (Magnetic stirrer with heating)	DLAB, AWE-86143101
旋轉式真空濃縮機 (Rotary evaporator)	EYELA N-1200A
氣壓式網版印刷機 (Screen-printing machine)	Guger Industries Co., Ltd, WE-400F
烘箱 (Oven)	YEONG SHIN DK-30
溫度量測模組 (Thermocouple module)	National Instruments, NI-9211
常壓噴射電漿系統 (Atmospheric pressure plasma jet, APPJ)	Click Sunshine Corp., AC-PG-E-02

儀器	型號與備註
接觸角量測儀 (Contact angle goniometer)	Sindatek Instruments Co., Ltd., Model 100SB
高解析場發射鎗掃描式電子顯微鏡 (Field emission scanning electron microscope, FESEM)	JEOL, JSM-7800F Prime
電化學工作站 (Electrochemical workstation)	ZAHNER-Elektrik ,ZENNIUM Metrohm Autolab, PGSTAT204
電池充放電測試儀 (Battery charge-discharge tester)	Neware, CT-4008Tn-5V6A-S1-FU
X 射線光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectrometer)	Thermo VG Scientific, Sigma probe Al K α source (1486.6 eV)
高效能可變溫多功能 X 光繞射儀 (High performance low temperature and multi-function X-ray diffractometer)	Bruker, D8 Discover 使用 GIXRD 低掠角繞射室溫量測



3.2 製程設備

3.2.1 旋轉式真空濃縮機

旋轉式真空濃縮機 (Rotary Evaporator) 是一種化學實驗中廣泛應用的實驗儀器，主要功能在於高效的去除樣品中的溶劑。旋轉式真空濃縮機的結構如圖 3.2-1 所示，主要組成包括旋轉馬達、蒸發瓶、冷凝器、真空系統和加熱浴槽等。其原理是利用真空系統降低溶劑的沸點，使溶劑能夠在較低的溫度下蒸發，從而有效避免高溫對樣品造成的影響。操作時，樣品被置於蒸發瓶內並放入加熱浴槽中加熱，當蒸發瓶旋轉時，樣品會在瓶壁上形成薄膜，如此可以有效的增加蒸發的表面積，加速溶劑的蒸發。蒸發出的溶劑經過冷凝器冷卻後凝結成液體，最終收集至接收瓶中，達到了去除樣品溶劑的效果。在本研究中，使用旋轉式真空濃縮機去除超級電容電極網印漿料中的乙醇溶劑，溶劑去除後，網印漿料會變的更加黏稠，形成適合的漿料，便於後續使用氣壓式網版印刷機將電極材料漿料均勻的印刷於破布基板上。

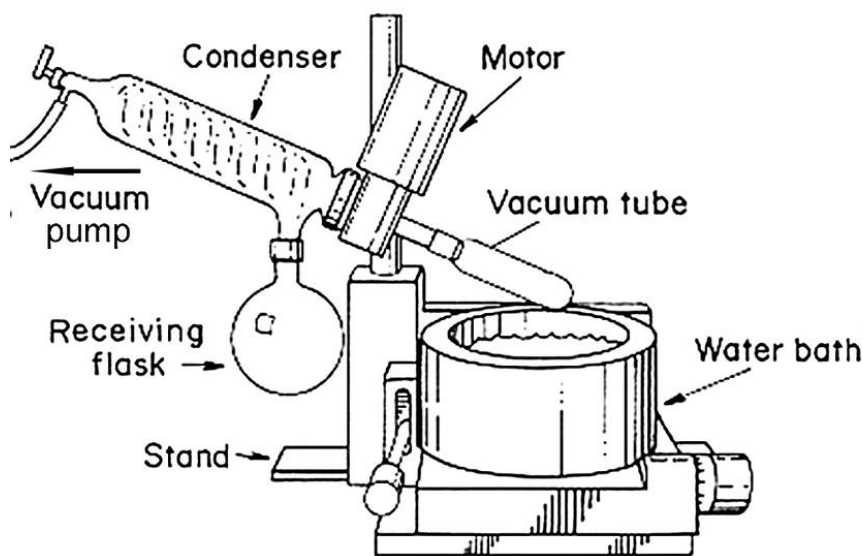


圖 3.2-1 旋轉式真空濃縮機示意圖[107]



3.2.2 氣壓式網版印刷機

網版印刷機 (Screen-printing machine) 是一種廣泛應用於印刷領域的設備，其主要原理是通過設計好的網版作為模板，再利用刮刀將印刷材料均勻地轉移至基材表面，形成特定圖案。網版印刷法的流程如圖 3.2-2 所示。網版是由細密的網布構成，其中需轉印的圖案部分為透孔區域，可以允許印刷材料通過；而非圖案區域則會被遮蔽以避免印刷材料通過。印刷過程中，刮刀施加壓力並推動印刷材料穿過網版的透孔區域，使其精確的沉積在基板表面。圖案沉積的分辨率和厚度會取決於印刷材料的黏度和網格的密度[108]。與其他印刷方法相比，網版印刷機具有高效、靈活性高等優點，適用於多種材料的印刷和圖案製作，特別是在電子元件製造、柔性電子設備和能源儲存裝置等領域的應用中表現突出。在本研究中，使用氣壓式的網版印刷機將非對稱超級電容的電極漿料網印於碳布基材上，以製作電極。

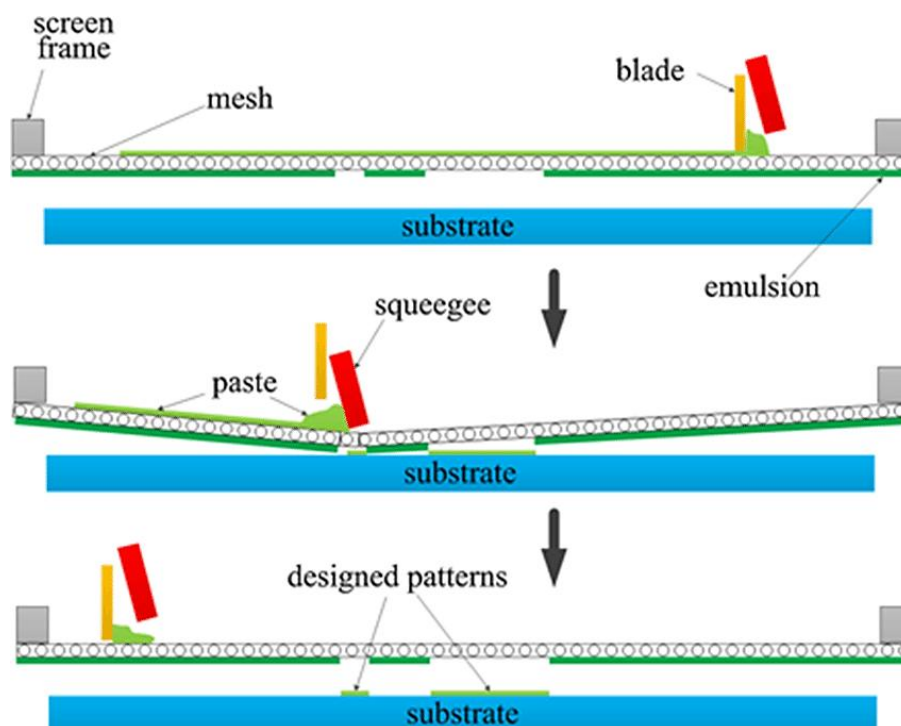


圖 3.2-2 網版印刷法示意圖[108]



3.2.3 常壓噴射電漿系統

在 2.1.2.4 節中已詳細介紹常壓噴射電漿 (Atmospheric-Pressure Plasma Jet, APPJ) 的基本原理及其應用。由於 APPJ 具備大範圍表面處理能力、操作簡單、設備成本低等優勢，且本實驗室團隊對其已有相當深入的研究，因此本研究選擇應用 APPJ 於超級電容電極的表面改質。

APPJ 產生的電漿包含電子、離子、自由基及激發態分子等多種活性粒子，這些活性物質能與材料表面發生交互作用，進而有效改變電極的物理與化學特性 [109]。影響 APPJ 放電與處理效果的關鍵參數包括氣體種類與流量、電極設計及電源頻率等。例如，氮氣可有效穩定電漿放電，而摻雜氧氣則可提升蝕刻效果 [11, 31]。

本研究利用氮氣 APPJ 進行非對稱超級電容電極的快速熱處理與表面改質，並探討不同 APPJ 處理時間對超級電容性能的影響，以優化其電化學特性。本研究使用之 APPJ 系統如圖 3.2-3 所示。



圖 3.2-3 本研究使用之常壓噴射電漿系統示意圖



3.3 實驗步驟

3.3.1 配製還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之網印漿料

本實驗使用還原氧化石墨烯粉末與鋰錳金屬鹽類藥品調配網印漿料，作為非對稱超級電容之正極材料，其詳細製作流程如下：

1. 取兩個 250 ml 的玻璃瓶，分別加入兩種乙基纖維素粉末(#46070、#46080)和酒精，並按照 1:9 的重量比混合。隨後加入磁性攪拌子，使用電磁加熱攪拌器以 300 rpm 的速度在室溫下攪拌直至充分混合，獲得兩罐透明且黏稠狀的乙基纖維素溶液(#46070、#46080)。
2. 準備一個 20 ml 之透明樣本瓶，並依序加入以下藥品：0.05 g 還原氧化石墨烯、0.3 g 硝酸亞錳四水合物、0.04 g 氯化鋰、1.5 g 乙醇、3.245 g 無水萆品醇、1.75 g 乙基纖維素溶液(#46070)和 2.25 g 乙基纖維素溶液(#46080)。隨後放入磁性攪拌子後以封膜密封瓶口，在室溫下使用電磁加熱攪拌器以 850 rpm 的速度攪拌 24 小時。
3. 待溶液攪拌均勻後，使用鑷子取出樣本瓶中的磁性攪拌子，接著使用滴管將樣本瓶內溶液平均分裝至 3 個相同大小樣本瓶內。
4. 使用旋轉式真空濃縮機，將分裝後的樣本瓶置於 55°C 的加熱浴槽中濃縮 6 分鐘，即完成還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物網印漿料的製作。

3.3.2 配製還原氧化石墨烯電極之網印漿料

本實驗使用還原氧化石墨烯粉末調配網印漿料，作為非對稱超級電容之負極材料，其製作流程與正極材料之網印漿料幾乎相同，詳細製作流程如下：

1. 準備一個 20 ml 之透明樣本瓶，並依序加入以下藥品：0.08 g 還原氧化石墨烯、1.5 g 乙醇、3.245 g 無水萆品醇、1.75 g 乙基纖維素溶液(#46070)和 2.25 g 乙基纖維素溶液(#46080)。隨後放入磁性攪拌子後以封膜密封瓶



- 口，在室溫下使用電磁加熱攪拌器以 850 rpm 的速度攪拌 24 小時。
2. 待溶液攪拌均勻後，使用鑷子取出樣本瓶中的磁性攪拌子，接著使用滴管將樣本瓶內溶液平均分裝至 3 個相同大小樣本瓶內。
 3. 使用旋轉式真空濃縮機，將分裝後的樣本瓶置於 55°C 的加熱浴槽中濃縮 6 分鐘，即完成還原氧化石墨烯網印漿料的製作。

3.3.3 製作還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極與還原氧化石墨

烯電極

本實驗使用碳布作為電極之基材，利用網版印刷法將前述配製的兩種網印漿料網印至基材上，再使用常壓噴射電漿進行處理來製作還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物 (rGO-LiMnO_x) 電極及還原氧化石墨烯 (rGO) 電極。詳細製作流程如下：

1. 將碳布裁切為如圖 3.3-1 所示之形狀，其中橘色的矩形區域作為超級電容之電極接腳使用；灰色長方形區域則為網版印刷漿料覆蓋的區域，其面積為 2 公分×1.5 公分。
2. 將還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物以及還原氧化石墨烯網印漿料利用氣壓式網版印刷機印刷至裁切好碳布上。每片碳布需印刷三次，以確保網印漿料均勻的沉積在碳布上。
3. 網版印刷完成後，將碳布電極放入烘箱中，以 100°C 的溫度烘烤 10 分鐘，以去除碳布上的殘留溶劑。
4. 待碳布電極乾燥冷卻後，將圖 3.3-1 中除網印區域及電極接腳外的白色區域裁切移除，以確保電極的反應面積皆為網印漿料之覆蓋區域。
5. 碳布裁切完成後，使用氮氣常壓噴射電漿對碳布電極的網印區域進行定點處理，還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極的處理時間為 180 秒及 300 秒；而還原氧化石墨烯電極的處理時間為 60 秒。氮氣常壓噴射電漿的系統工作電壓設定為直流脈衝電壓 275 V，開/關工作週期為 7/33 μs，氣體流量設定

為 46 slm (Standard liter per minute)，此流量的電漿溫度約可達到 620°C。為了避免電漿系統受外部環境影響，在電漿噴頭上安裝了一根長度為 4.8 公分、內徑 3 公分的透明石英管。進行碳布電極的電漿處理時，石英管開口與碳布電極表面保持 1 mm 的距離，以確保氮氣能順利排出，使電漿系統穩定運行。

6. 完成碳布電極的電漿處理後，即得到不同電漿處理時間的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極以及經電漿處理過的還原氧化石墨烯電極。

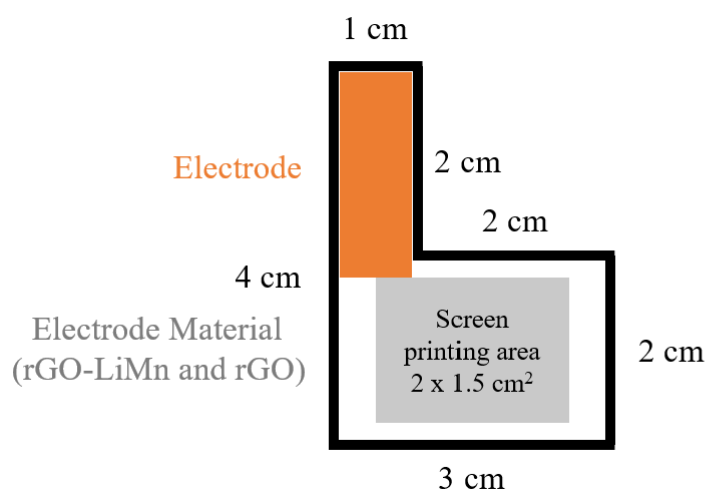


圖 3.3-1 超級電容之碳布電極示意圖

3.3.4 製作硫酸鋰凝膠電解質

為了將前述製作的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極與還原氧化石墨烯電極組裝成柔性非對稱超級電容，本實驗選用半固態的硫酸鋰凝膠電解質 (PVA-Li₂SO₄) 作為超級電容的電解質材料。半固態凝膠電解質有優異的抗彎曲性能，是柔性超級電容的理想電解質選擇。詳細製作流程如下：

1. 準備一個 20 ml 的透明樣本瓶，依序加入以下材料：1.5 g 聚乙烯醇、3 g 的 1-丁基-3-甲基氯化咪唑鎧 (BMIMCl)、1.65 g 硫酸鋰、15 ml 的去離子水 (DI water)。接著放入磁性攪拌子，並使用電磁加熱攪拌器採用隔水加熱法，在 90°C 的溫度下以 200 rpm 的速度攪拌，直到溶液均勻混合呈現透



明澄清狀。

2. 待樣本瓶內的溶液呈現澄清透明狀後，將樣本瓶從加熱浴槽中取出，並放置於室溫下以相同的速度攪拌，直到溶液冷卻至室溫，即得到聚乙烯醇-BMIMCl-硫酸鋰電解質溶液。
3. 將聚乙烯醇-BMIMCl-硫酸鋰電解質溶液用滴管滴入與網印區域相同大小的方形模具中，並將模具放置於冰箱冷凍室，使用冷凍乾燥法乾燥 24 小時後取出，即得到半固態的硫酸鋰凝膠電解質。

3.3.5 組裝柔性非對稱超級電容

本研究之柔性非對稱超級電容的詳細製作過程如圖 3.3-2 所示，透過在兩電極中間放入凝膠電解質，可將超級電容組裝形成三明治狀的夾心結構。詳細組裝流程如下：

1. 準備 1 片厚度為 0.25 mm 的透明 PVC 塑膠軟板，並將塑膠板裁切成數個約 3 公分×2.5 公分的矩形(略大於電極網印區域的大小即可)。
2. 使用滴管將 1 ml 的聚乙烯醇-BMIMCl-硫酸鋰電解質溶液滴在兩片裁切好的塑膠板上，接著分別鋪上還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極與還原氧化石墨烯電極，使電極的網印區域可以吸收電解質溶液並與塑膠板黏合。
3. 在已黏合塑膠片的碳布電極上再次滴定 1 ml 的電解質溶液，確保碳布電極的網印區域已完全覆蓋電解質溶液後，放入冰箱冷凍室中冷凍乾燥 24 小時，使電解質由液體轉變為凝膠電解質。
4. 確認碳布電極上的電解質溶液乾燥成凝膠狀後，再次滴定 0.5 ml 的電解質溶液，並將先前使用模具製作的半固態硫酸鋰凝膠電解質放置於還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極上，同時確認凝膠電解質已完全覆蓋電極的網印區域。
5. 在放置於還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極上的硫酸鋰凝膠電解質上滴定

0.5 ml 的電解質溶液後，將還原氧化石墨烯電極放置於凝膠電解質上方，形成三明治狀的夾心結構。

6. 輕壓兩側的電極確認兩電極與凝膠電解質完全的接觸後，再次放入冰箱冷凍室冷凍乾燥 24 小時。乾燥完成後，即完成柔性非對稱超級電容的製作。

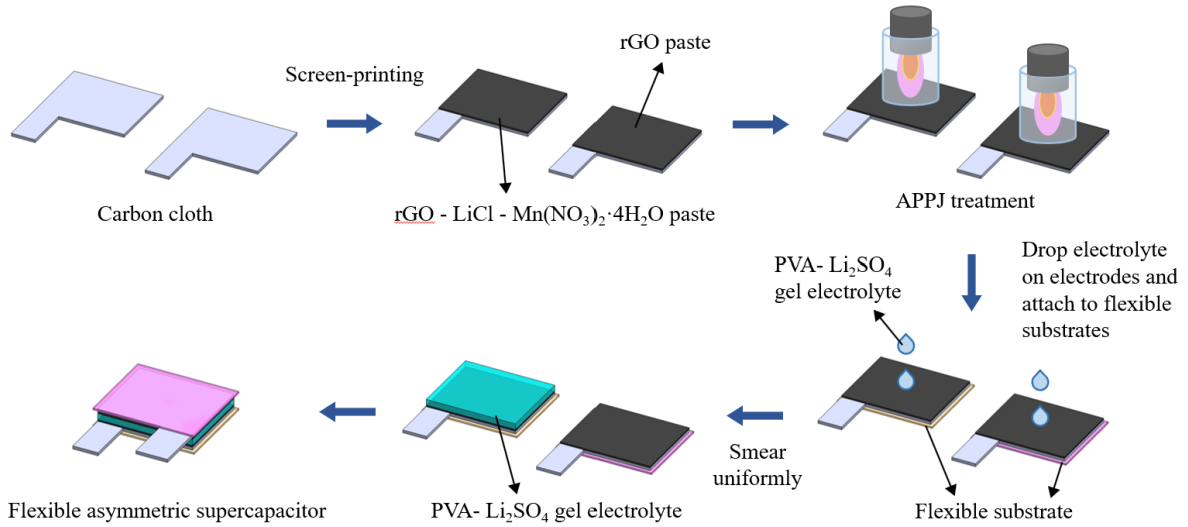


圖 3.3-2 柔性非對稱超級電容製作流程圖[1]



3.4 分析設備

3.4.1 場發射鎗掃描式電子顯微鏡

場發射鎗掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) 是一種高解析度的電子顯微鏡，其原理是利用場發射電子鎗 (Field Emission Gun, FEG) 產生高亮度、低能量散度的電子束，能以奈米級的分辨率觀測樣品表面的形貌與結構。FE-SEM 的特徵在於其電子鎗設計，可使電子束直徑小於幾奈米，拍攝出更精細的影像細節，特別適合表面形貌的精密觀測和材料微結構的研究。掃描式電子顯微鏡的結構如圖 3.4-1 所示。電子束經透鏡系統聚焦後，以高能量電子束掃描樣品表面，並與樣品發生相互作用，產生多種訊號，例如二次電子、背散射電子和 X 射線等，這些訊號經檢測後，可用於表面形貌成像、成分分析及結構特徵研究[110]。

掃描式電子顯微鏡 (SEM) 的發展歷史可追溯至 1930 年代，Busch 提出電子光學理論，奠定了電子顯微學的基礎。1935 年，Knoll 開發了早期的掃描顯微鏡，但其解析度受到電子束直徑的限制。1942 年，Zworykin 建造了第一台真正意義上的 SEM。1948 年，Oatley 改進了 SEM 設計，並於 1956 年由 Smith 引入非線性信號放大及柱透鏡校正技術，顯著的提升了成像效果。1960 年代，Everhart 和 Thornley 開發了二次電子檢測器 (ETD)，大幅改善了影像品質。隨後，1965 年劍橋科學儀器公司 (Cambridge Scientific Instrument Company) 推出了第一款商業化的 SEM "Stereoscan MK1"，SEM 技術正式的進入實用化階段[111, 112]。

本研究使用場發射鎗掃描式電子顯微鏡，以不同的放大倍率觀察並詳細分析了還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、還原氧化石墨烯電極及兩者在不同電漿處理時間和電漿處理前後的表面形貌及材料組成。

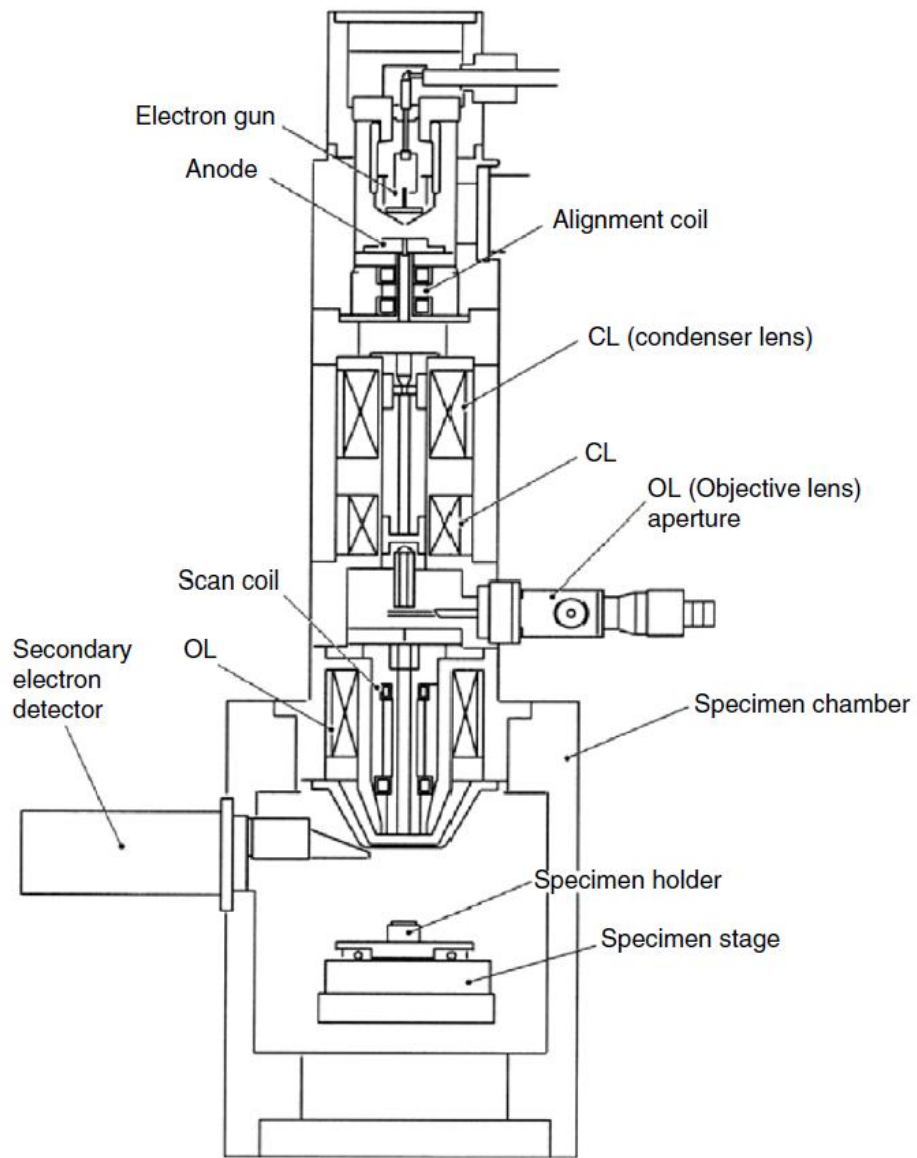


圖 3.4-1 掃描式電子顯微鏡結構示意圖[110]



3.4.2 接觸角量測儀

接觸角量測儀 (Contact angle goniometer) 是一種用於量測液體與固體界面接觸角的儀器，廣泛應用於材料科學、表面化學和生物醫學等領域。接觸角與接觸角量測儀之示意圖如圖 3.4-2 與圖 3.4-3 所示。接觸角的定義為液體、固體和氣體三相交界處，液體與固體界面所形成的夾角，其大小取決於液體的表面張力、固體的表面自由能以及固液界面間的介面張力。接觸角與表面張力關係通常使用楊氏方程式 (Young's equation) (3.4.1) 描述 [113]：

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\theta \quad (3.4.1)$$

其中 γ_{SV} 為固體-氣體間的介面張力、 γ_{SL} 為固體-液體間的介面張力、 γ_{LV} 為液體-氣體間的介面張力， θ 為接觸角。當接觸角 $\theta < 90^\circ$ 通常表示固體表面為親水性，反之接觸角 $\theta > 90^\circ$ 則代表為疏水性 [114, 115]。本研究使用常壓噴射電漿對碳布電極進行表面改質，透過觀察水接觸角的變化可以確認電漿處理對電極親疏水性的影響。

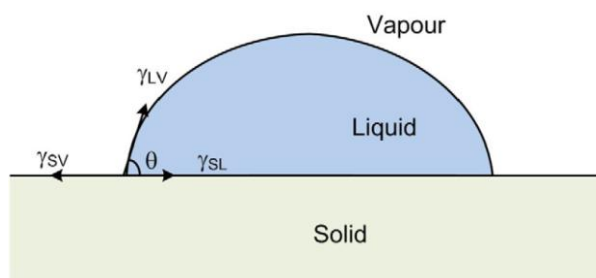


圖 3.4-2 接觸角示意圖 [113]

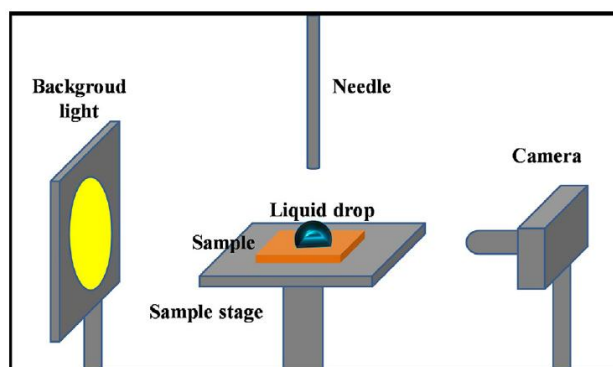


圖 3.4-3 接觸角量測儀示意圖 [115]



3.4.3 X 射線繞射分析儀

X 射線繞射分析儀 (X-ray diffraction, XRD) 是一種用於研究材料晶體結構、相組成和晶粒大小等為結構特性的非破壞性檢測儀器。利用 X 射線照射樣品後，透過檢測器收集繞射訊號並轉化為圖譜，再透過旋轉樣品和檢測器來掃描多角度的繞射訊號，可獲得材料全面的晶體資訊。X 射線繞射示意圖如圖 3.4-4 所示。

XRD 的核心原理主要是基於布拉格定律 (Bragg's law)，其關係式如式(3.4.2)所示 [116, 117]：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.4.2)$$

其中， n 為繞射級數、 λ 為 X 射線波長、 d 為晶面間距、 θ 為 X 射線繞射角。當 X 射線照射晶體時，X 射線在不同晶面上散射，若滿足布拉格定律，則相位會疊加形成干涉，產生強烈的繞射訊號。這些繞射訊號在繞射圖譜中則稱為特徵峰。每種晶體都有獨特的特徵峰，同時，也可以根據特徵峰的強度及位置依照布拉格定律來計算晶面間距。未知樣品的組成也可以使用國際衍射數據中心 (ICDD，前身為粉末衍射標準聯合委員會 JCPDS) 的資料庫比對來判斷晶體的組成 [118]。

本研究使用低掠角 X 射線繞射分析 (GIXRD) 進行超級電容電極表面材料的組成以及晶體結構分析，以確認電極在不同電漿處理時間下表面的晶體結構變化。

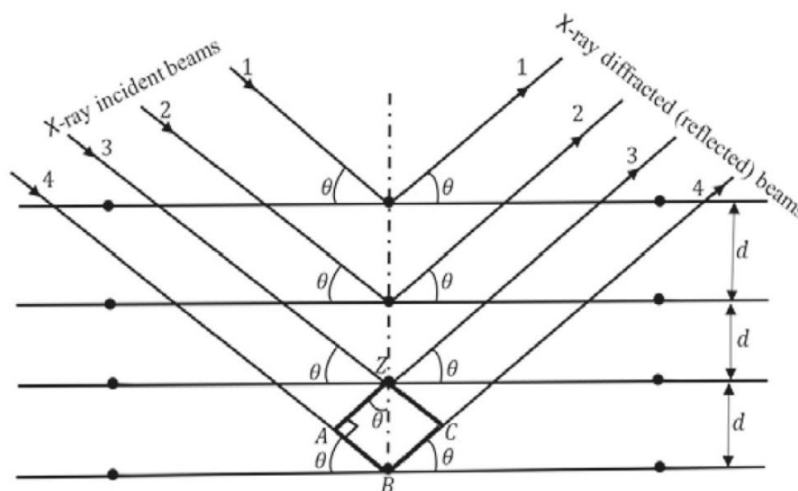


圖 3.4-4 X 射線繞射示意圖 [118]



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) 是一種用於研究材料表面化學組成及化學狀態的非破壞性檢測儀器。XPS 示意圖如圖 3.4-5 所示。其原理主要是基於光電效應，當單色 X 射線 (如 Al K α 或 Mg K α) 照射樣品表面時，內層電子吸收光子能量後，會發射光電子，通過測量光電子的動能及結合能，可以獲得表面元素的種類、化學鍵結及氧化態的資訊[119, 120]，光電子激發過程示意圖如圖 3.4-6 所示。XPS 使用的能量關係式可以用式(3.4.2)描述[121]：

$$E_B = hv - E_K - \phi \quad (3.4.3)$$

其中， E_B 為電子的結合能、 hv 為 X 射線能量 (h 為普朗克常數， v 為 X 射線光子的頻率)、 E_K 為光電子動能、 ϕ 為光譜儀的工作函數。XPS 具有高靈敏度和表面專一性，可分析厚度約為 1-10 nm 的表層材料。測量過程會在高真空下進行，以避免電子與氣體分子相互作用而影響分析結果。在本研究中，使用 X 射線光電子能譜儀分析超級電容碳布電極上材料的化學組成以及化學鍵結的差異。

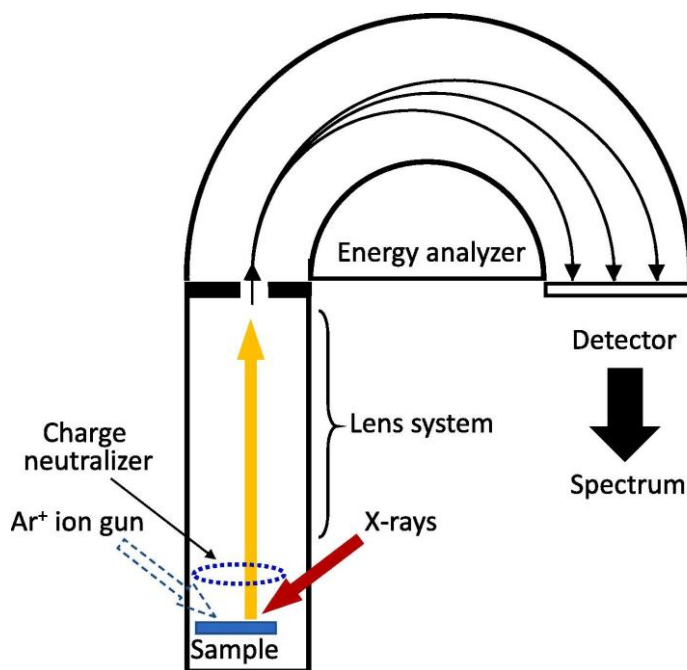


圖 3.4-5 X 射線光電子能譜儀示意圖[122]

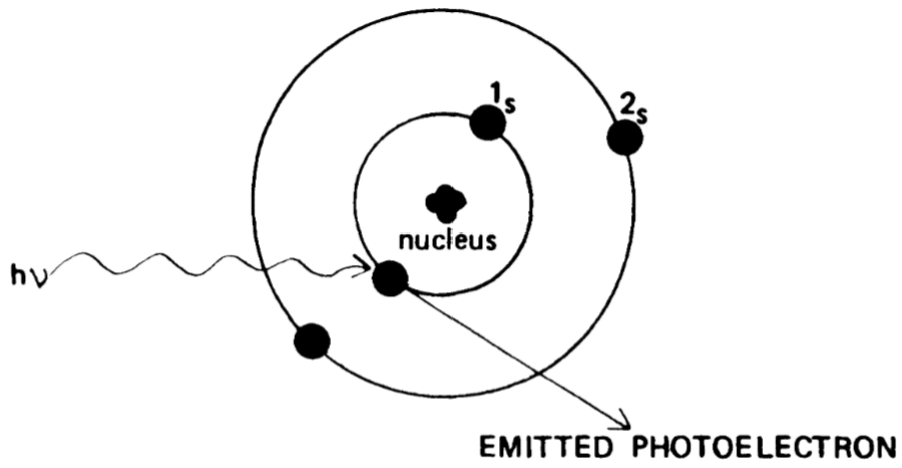


圖 3.4-6 光電子激發過程示意圖[119]



3.4.5 電化學工作站

電化學工作站 (Electrochemical workstation) 是用於研究和測量材料電化學反應的精密設備。其原理主要是透過電位控制器 (Potentiostat) 和伺服放大器 (Galvanostat)，對電化學系統中施加特定的電壓或電流，並記錄反應過程中的電流或電壓響應，從而分析電極材料的電化學特性。電化學量測系統依照不同的電極配置通常分為兩種：兩電極系統 (Two-electrode system) 和三電極系統 (Three-electrode system)，兩種電極配置的示意圖如圖 3.4-7 所示。

兩電極系統配置主要由工作電極 (Working Electrode, WE) 和對/參考電極 (Counter Electrode/Reference Electrode, CE/RE) 組成。該系統的總電壓是由工作電極和對電極之間的電位差決定，由於無法單獨測量工作電極的精確電位，兩電極系統通常應用於裝置層級的性能測試，而非材料的電化學行為分析，適合用於測量包含完整陰陽電極的裝置 (如電池或超級電容) 的整體性能。

三電極系統則是由工作電極 (Working Electrode)、參考電極 (Reference Electrode) 和對電極 (Counter Electrode) 組成。參考電極的作用為提供穩定的參考電位，確保精確測量工作電極的電位，因此並不會參與反應。常用的參考電極包括銀/氯化銀電極 (Ag/AgCl) 或飽和甘汞電極 (SCE)。對電極則是用於平衡工作電極的電流，確保系統的電流穩定，一般使用高導電且化學穩定性良好的材料，如鉑或石墨。工作電極是電化學反應的主要電極，反應發生於其表面，因此待測材料通常作為工作電極。相比兩電極系統，三電極系統能精確控制和測量工作電極的電位，適用於單一電極的氧化還原行為和電化學反應的詳細研究，主要應用於電極材料的基礎研究和機制探索[52, 123, 124]。

本研究使用循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV)、恆電流充放電 (Galvanostatic Charging/Discharging, GCD) 和電化學阻抗圖譜分析 (Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS) 等電化學量測方法來進行非對稱超級電容及碳布電極的面積電容量、充放電性能以及循環穩定性的測試與分析。

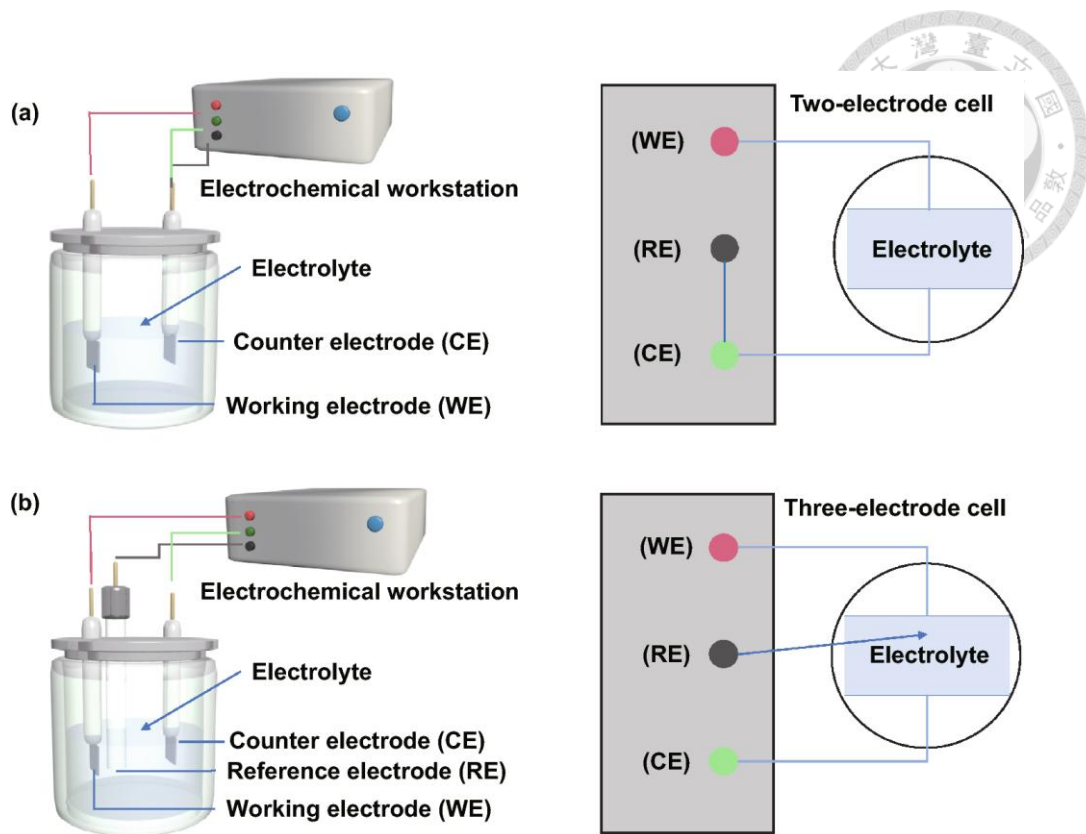


圖 3.4-7 電化學量測電極配置示意圖：(a)兩電極系統、(b)三電極系統[123]

3.4.5.1 循環伏安法 (Cyclic Voltammetry, CV)

循環伏安法是一種廣泛應用於超級電容材料與裝置的電化學測試技術，其原理是對電極系統施加線性變化的電位，並記錄相應的電流響應，並繪製出 CV 曲線。透過分析 CV 曲線可以確認材料的氧化還原行為、電荷儲存機制與電化學可逆性等[52, 125]。典型的氧化還原 CV 曲線如圖 3.4-8 所示。循環伏安法測試能有效區分電雙層電容 (EDLC) 與偽電容 (PC) 材料的儲能機制。不同類型材料的 CV 曲線如圖 3.4-9 所示。對於理想的電雙層電容材料，CV 曲線通常呈現接近矩形的形狀，表示電荷儲存過程為可逆的表面電荷吸附行為；而偽電容材料的 CV 曲線通常伴隨明顯的氧化還原峰，代表材料內部可逆的法拉第氧化還原反應的參與。然而，氧化還原反應的機制較為複雜，根據不同的材料或電解質通常會表現出不同類型的電化學特徵。因此，完整的氧化還原反應機制仍需要透過進一步的分析與研究才可以獲得更全面的理解[57, 126]。

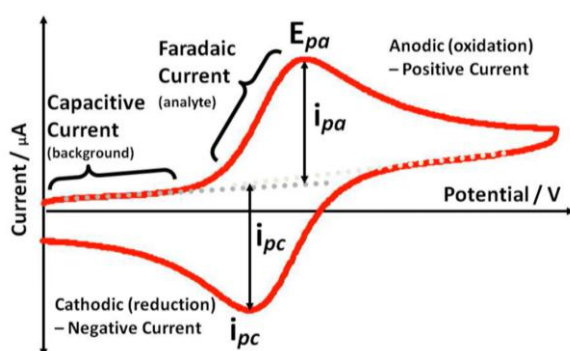


圖 3.4-8 典型的氧化還原 CV 曲線圖[127]

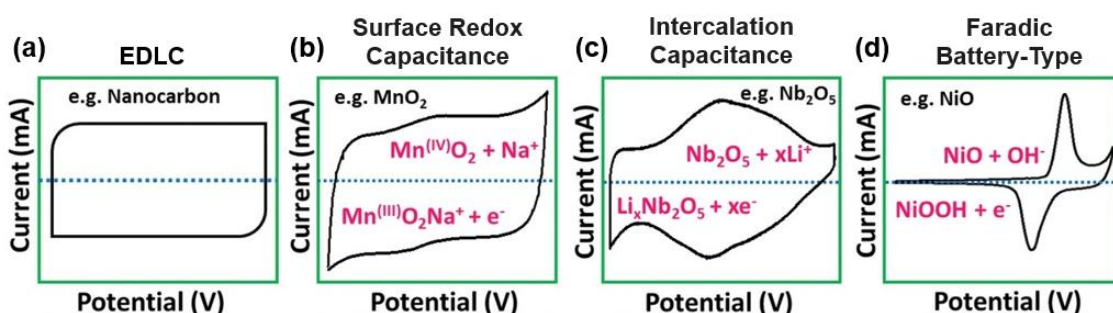


圖 3.4-9 不同類型材料的 CV 曲線示意圖：(a)電雙層電容、(b)表面氧化還原電容、(c)嵌入電容、(d)法拉第電池型[57]

在循環伏安法測試中，掃描速率 (Scan Rate) 表示電位的變化速率，單位通常使用毫伏/秒 (mV/s)，而電位變化範圍則稱為電位窗口 (Potential Window)。根據循環伏安法測試的掃描速率、電位窗口及獲得的 CV 曲線結果，可以計算面積電容值。面積電容 (C_A) 根據不同電極配置的計算公式如式 (3.4.4) 及式 (3.4.5) 所示[128]：

三電極法：

$$C_A = \frac{S}{2 \times A \times v \times \Delta V} \quad (3.4.4)$$

兩電極法：

$$C_A = \frac{S}{A \times v \times \Delta V} \quad (3.4.5)$$

其中， S 為 CV 曲線所包圍的總面積、 A 為電極的有效面積、 v 為電位掃描速率、 ΔV 為電位窗口。本研究使用循環伏安法進行電化學測試。在單一電極測量中，採用三電極配置，並將電位窗口設定為 0~0.8 V；在非對稱超級電容測試中，則使用兩電



極配置，將電位窗口設定為 0~1.6 V。根據不同的計算公式，分別計算其面積電容，以評估單一電極與非對稱超級電容裝置的儲能特性。

3.4.5.2 恆電流充放電 (Galvanostatic Charging/Discharging, GCD)

恆電流充放電測試是評估超級電容性能的標準方法之一，主要用於測量比電容、能量密度、功率密度以及循環穩定性等關鍵參數。恆電流充放電測試通過對電極或超級電容裝置施加恆定的電流，並記錄電位隨時間變化的曲線，以分析其電化學行為及儲能特性[57, 129]。典型的電雙層電容 GCD 曲線示意圖如圖 3.4-10 所示。與循環伏安法相似，恆電流充放電測試在不同類型材料的 GCD 曲線趨勢也會有所不同。不同類型材料的 GCD 曲線示意圖如圖 3.4-11 所示。對於理想的電雙層電容材料，由於電荷儲存僅涉及物理吸附與脫離，GCD 曲線應表現為線性對稱的三角形形狀，表示均勻的充放電過程，而偽電容材料則因為法拉第氧化還原反應的參與，使 GCD 線出現非線性電位變化。此外，GCD 曲線在開始放電的瞬間的電壓突降 (IR drop) 也可用於評估等效串聯電阻 (Equivalent Series Resistance, ESR) 的大小，較大的 IR 降通常代表較高的內部電阻或不良的電極-電解質界面接觸[130]。

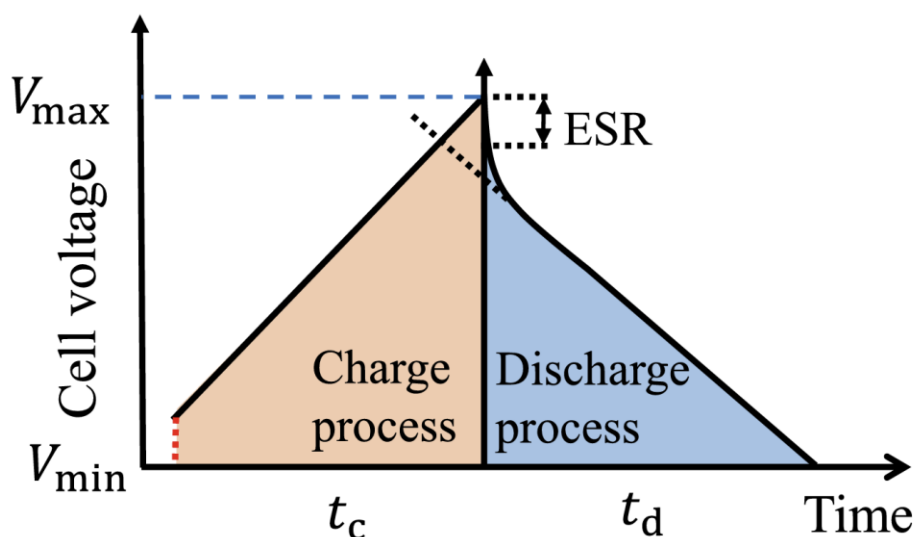


圖 3.4-10 典型的電雙層電容 GCD 曲線示意圖[130]

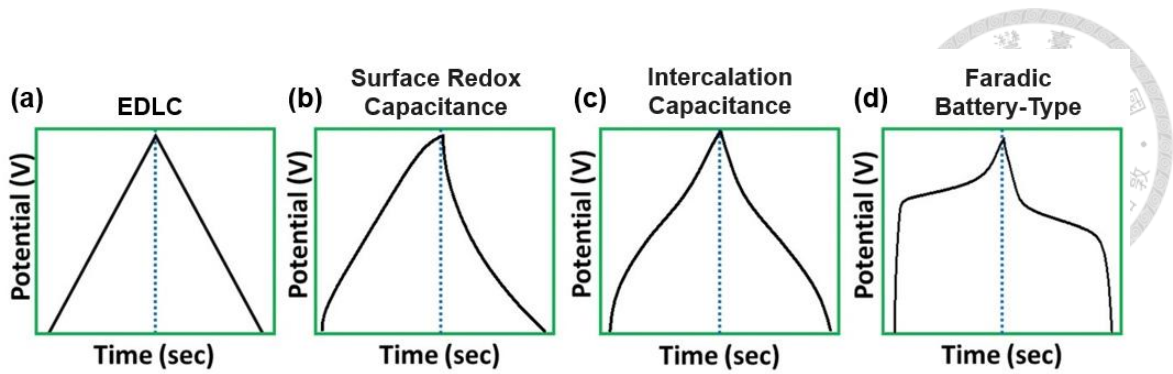


圖 3.4-11 不同類型材料的 GCD 曲線示意圖：(a)電雙層電容、(b)表面氧化還原電容、(c)嵌入電容、(d)法拉第電池型[57]

超級電容的面積電容也可以根據 GCD 曲線計算獲得。面積電容(C_A)根據不同電極配置的計算公式如式(3.4.6)及式(3.4.7)所示[131]：

三電極法：

$$C_A = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times A} \quad (3.4.6)$$

兩電極法：

$$C_A = \frac{2 \times I \times \Delta t}{\Delta V \times A} \quad (3.4.7)$$

其中， I 為充/放電電流、 Δt 為放電時間、 ΔV 為電位窗口、 A 為電極的有效面積。本研究的恆電流充放電測試條件與循環伏安法相同，均使用固定的電位窗口與相同的電極配置。此外，也使用恆電流充放電進行非對稱超級電容的長循環充放電測試，以評估其循環穩定性與耐久性。

3.4.5.3 電化學阻抗譜 (Electrochemistry Impedance Spectroscopy, EIS)

電化學阻抗譜是一種基於交流電訊號的電化學測試技術，廣泛應用於研究超級電容及其電極材料的電荷傳輸現象、離子擴散特性和等效電路等資訊。其原理是透過在恆定偏壓條件下施加小幅交流電壓（通常小於 10 mV），並測量特定頻率範圍內（0.01 Hz 至 100 kHz）的阻抗響應，以評估超級電容在不同頻率條件下的電化學響應特性[125, 132, 133]。電化學阻抗譜測試的結果通常以奈奎斯特圖(Nyquist plot)和波德圖(Bode plot)來呈現。奈奎斯特圖是電化學阻抗譜測試中最常用的數



據呈現方式，其主要為電化學阻抗虛部對實部的複數平面圖，可用於分析材料的電化學行為。典型電雙層電容電極的奈奎斯特圖如圖 3.4-12 所示。電化學阻抗的關係式可以用式(3.4.8)表示[134]：

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (3.4.8)$$

其中， Z' 為阻抗的實部，作為奈奎斯特圖的橫軸， Z'' 為阻抗的虛部，作為奈奎斯特圖的縱軸， j 為虛數單位($\sqrt{-1}$)。在奈奎斯特圖中，X 軸上的截距可對應於電解質的溶液阻抗(R_s)，高頻區域的半圓直徑則對應於電荷轉移電阻(R_{ct})，而低頻區域的直線段則對應於擴散阻抗(W_o) [135, 136]。透過對奈奎斯特圖的形狀進行線性擬合，可建立對應的等效電路模型，以進一步分析系統內不同組件的阻抗貢獻。圖 3.4-13 為常見的奈奎斯特圖及其對應的等效電路模型示意圖。本研究使用電化學阻抗譜對非對稱超級電容進行阻抗分析，以探討不同電漿處理時間下其阻抗變化及對整體性能的影響。

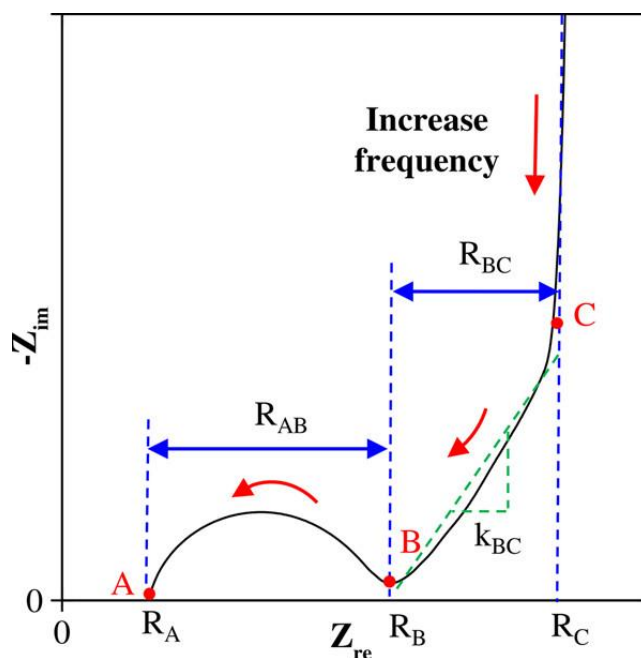


圖 3.4-12 典型的電雙層電容電極或設備的奈奎斯特圖[132]

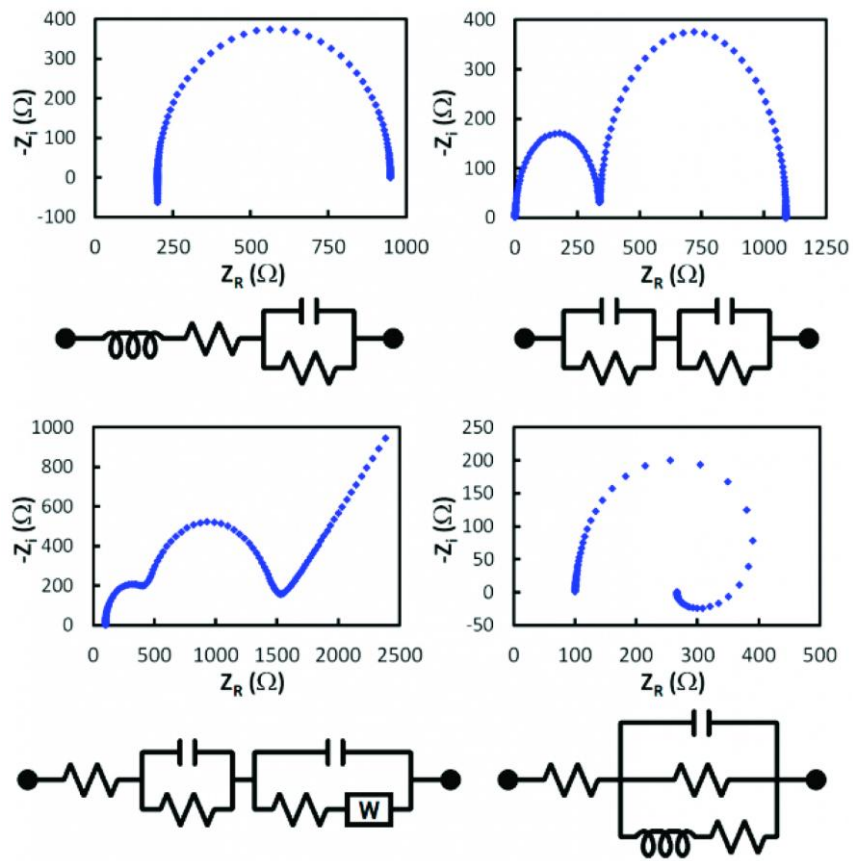
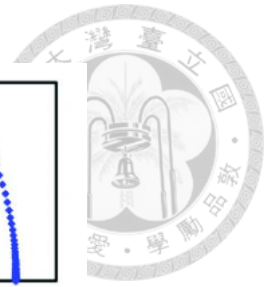


圖 3.4-13 常見之奈奎斯特圖及對應的等效電路模型[133]

第四章 結果與討論



4.1 氮氣常壓噴射電漿之實驗參數設定

本研究採用網版印刷法將電極材料網印至碳布基板上，為確保漿料能均勻覆蓋於碳布表面，需調配適當的網印漿料以提升其印刷適性。因此，本實驗於網印漿料中添加乙基纖維素作為黏稠劑，以提高漿料的黏度，從而改善網印效果。然而，乙基纖維素本身並不具導電性，若殘留於電極中可能增加額外阻抗，影響電極的電化學性能，因此需透過適當的後處理將其去除。根據文獻研究，乙基纖維素在約 344°C 時會開始逐漸裂解[137]。基於此結果，本研究選用氮氣常壓噴射電漿進行快速高溫熱處理，以促進網印漿料中的電極材料氧化，同時有效去除乙基纖維素。根據本實驗室團隊先前的研究成果，當電漿流量設定為 46 slm 時，其溫度可達約 620°C ，此條件下可獲得最佳的電漿處理效果。電漿溫度的量測結果如圖 4.1-1 所示，而詳細的常壓電漿參數已於本文第 3.3.3 節中說明。因此，本研究採用該流量進行電漿處理，並透過調整電漿處理時間的方式進行後續的非對稱超級電容比較分析。此外，根據本實驗室先前對還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物對稱型超級電容的研究，其比較電極在電漿處理 180 秒與 300 秒後的結果。因此，本研究同樣選擇這兩種處理時間進行比較，並進一步探討對稱型與非對稱型超級電容的性能差異。

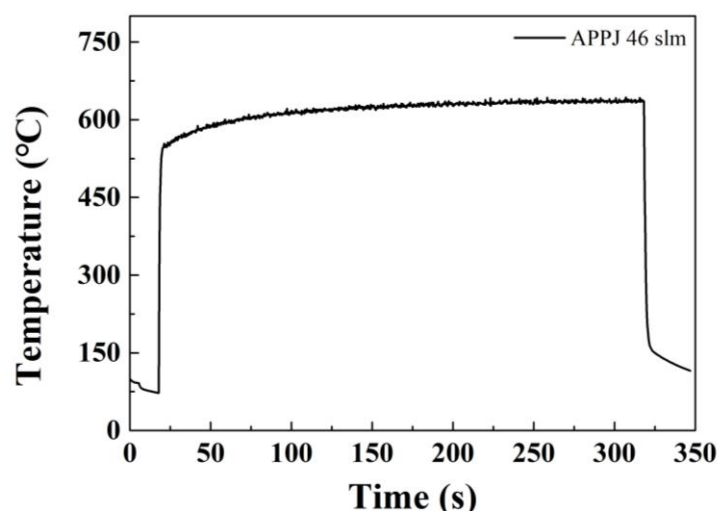


圖 4.1-1 氮氣常壓噴射電漿設定氣體流量 46 slm 時之溫度量測結果



4.2 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容電極之表面形態分析

本研究使用場發射鎗掃描式電子顯微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM) 觀察不同放大倍率下，還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極與還原氧化石墨烯電極在不同時間氮氣常壓噴射電漿 (APPJ) 處理後的表面形態變化。

圖 4.2-1 至圖 4.2-3 分別顯示不同放大倍率下，純碳布、未經電漿處理的電極，以及經過不同時間 APPJ 處理後的 SEM 影像。

圖 4.2-1 顯示 100 倍放大倍率下的碳布電極 SEM 影像。可以觀察到，網版印刷法能有效將電極漿料均勻沉積於碳布基材上，並均勻分布於碳布纖維之間。其中，經 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極表面，相較於未經處理的樣本，出現明顯的還原氧化石墨烯顆粒。這些增加的還原氧化石墨烯顆粒可有助於提升電極的表面積，進而增強電雙層電容 (EDLC) [138]。圖 4.2-2 為 1000 倍放大倍率下的 SEM 影像。圖 4.2-2 (b) 顯示，含有乙基纖維素的網印漿料顆粒參雜於碳布纖維中。由於乙基纖維素不具導電性，若殘留過多，可能導致電極阻抗增加。而圖 4.2-2 (c)-(d) 顯示，在經過 APPJ 處理後，含乙基纖維素的漿料顆粒幾乎被去除，並轉化為附著於碳布纖維上的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物結晶。

圖 4.2-3 為 5000 倍放大倍率下的 SEM 影像，更清楚顯示材料在碳布纖維上的分布狀況。圖 4.2-3 (c)-(d) 清楚顯示附著於碳布纖維上的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物結晶。隨著 APPJ 處理時間增加，碳布纖維上沉積的電極材料明顯增多，且纖維表面因電漿離子轟擊產生孔洞。這些孔洞有助於提升電極表面積，進一步增強電容的性能。圖 4.2-3 (e)-(f) 顯示還原氧化石墨烯電極在 APPJ 處理後，漿料從原本的顆粒狀結構轉變為不規則片狀，並分布於碳布纖維之間。這些片狀結構能有效提升材料表面積，進而提供更多的電雙層電容。

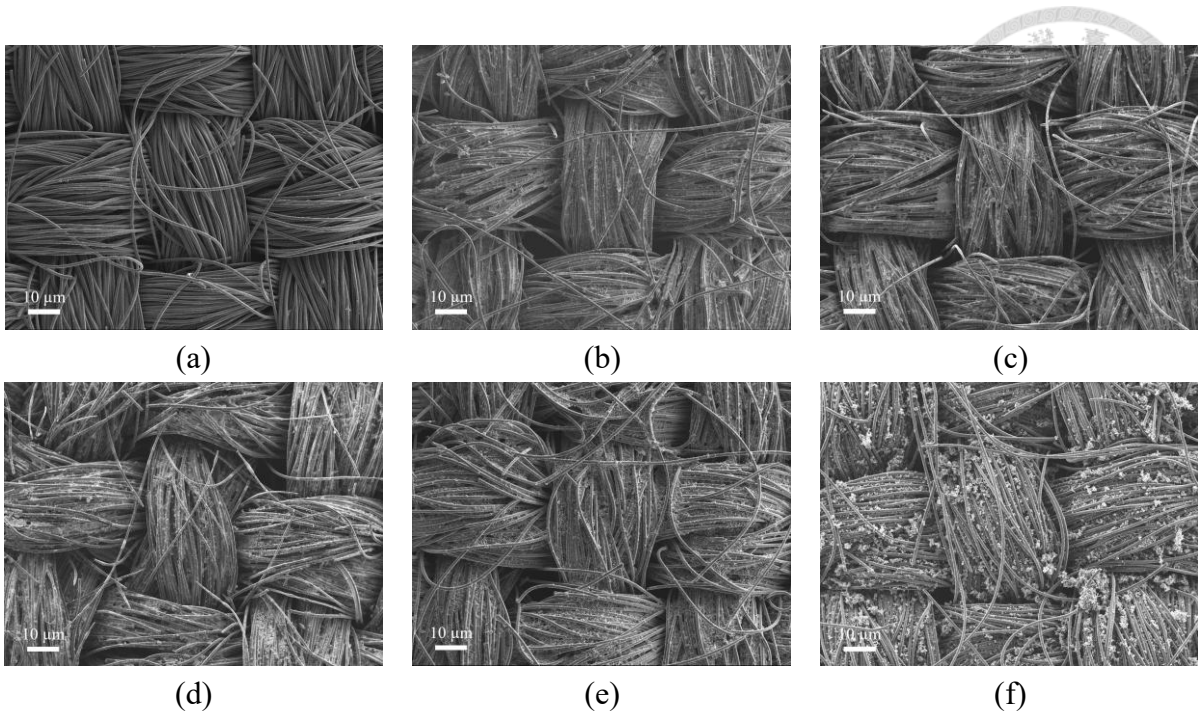


圖 4.2-1 非對稱超級電容電極之 SEM 影像圖 (放大倍率: 100x): (a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1]

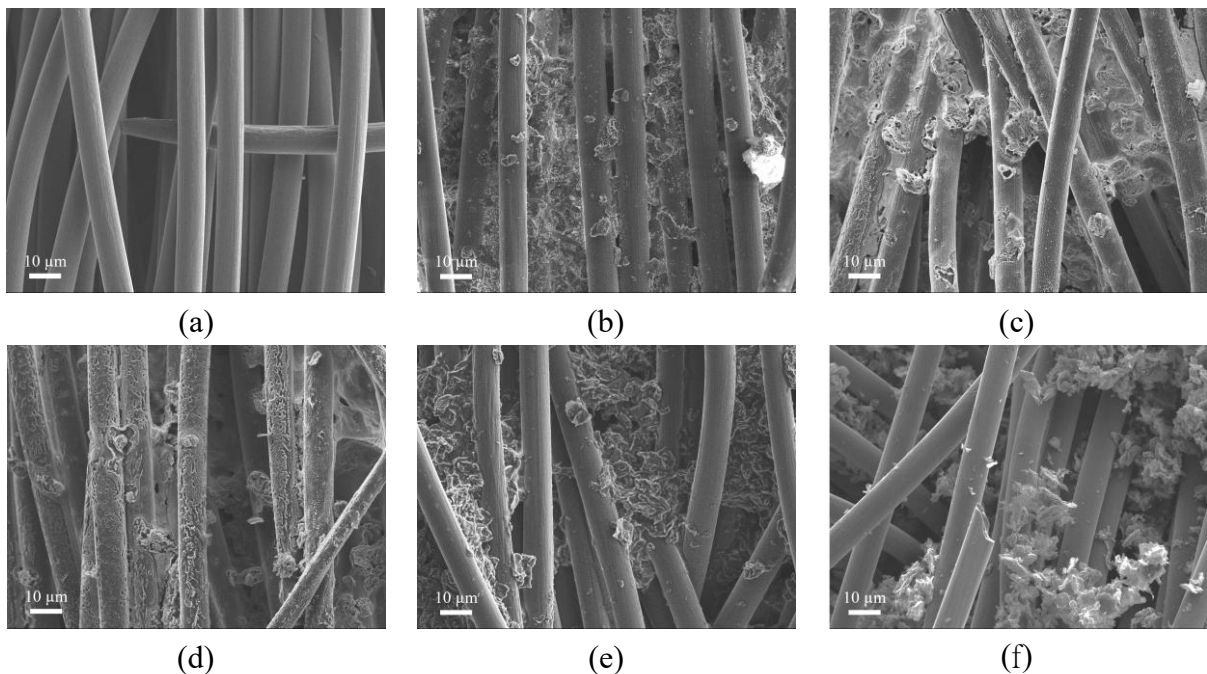


圖 4.2-2 非對稱超級電容電極之 SEM 影像圖 (放大倍率: 1000x): (a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1]

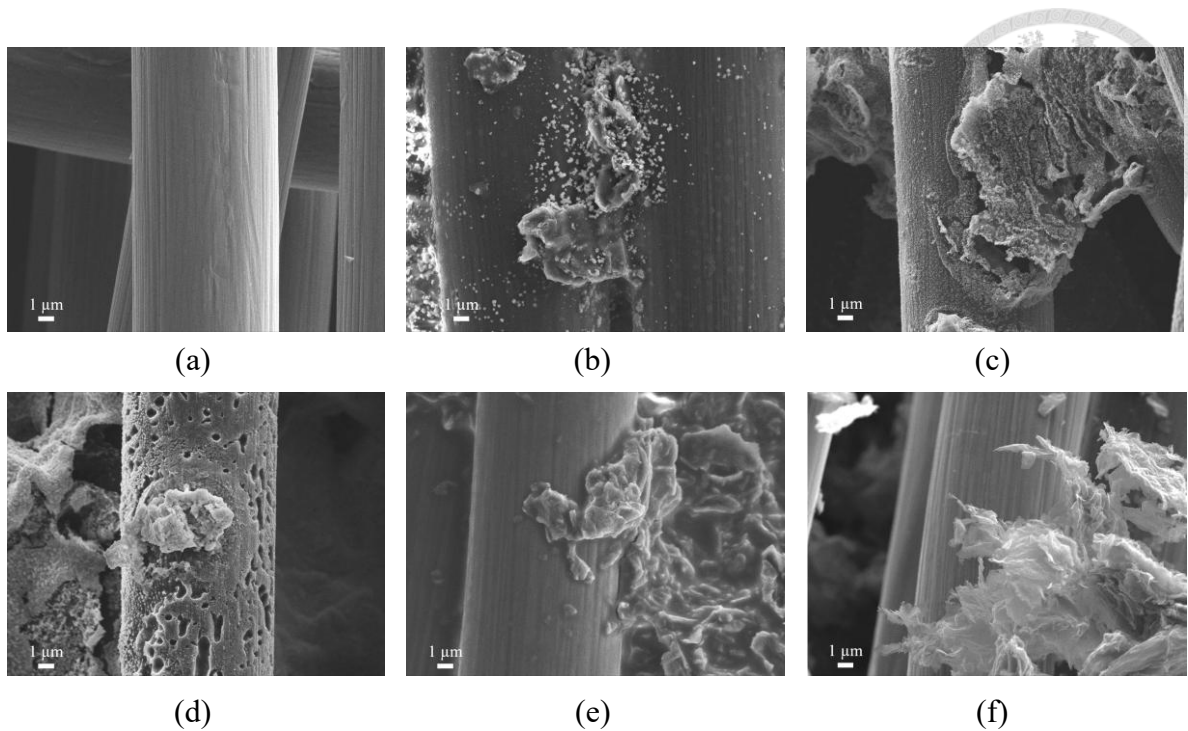


圖 4.2-3 非對稱超級電容電極之 SEM 影像圖 (放大倍率: 5000 \times): (a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1]



4.3 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容電極之親水性測試

超級電容電極的親水性對其電化學性能具有相當重要的影響。親水性較高的電極材料能夠促進電解液在電極表面的均勻潤濕與滲透，從而增強離子傳輸速率，降低內部阻抗 (Internal Resistance, IR)，並提升電極的電荷儲存能力。本研究使用接觸角量測儀(Contact angle goniometer)對純碳布、未經電漿處理的電極以及經過不同時間 APPJ 處理後的電極進行水接觸角測試，以分析電極在電漿處理前後的親疏水性變化。測量方式為將一滴純水緩慢滴加於電極表面，並記錄水滴的滲透情況。若表面具疏水性，則使用影像分析軟體計算液滴與電極表面之接觸角，以評估其潤濕特性。

圖 4.3-1 顯示了純碳布、未經電漿處理的電極以及經過不同時間 APPJ 處理後電極的親水性測試結果。圖 4.3-1 (a)顯示純碳布的水接觸角為 128.28° ，當接觸角超過 90° 時，表示基材碳布表面具有疏水性[114, 115]。圖 4.3-1 (b)-(d)則顯示未經電漿處理及 APPJ 處理後的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極皆呈現親水性，其親水程度可透過水滴滲透至基材所需的時間進行比較。未經處理的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極約需 85 秒才能使水滴完全滲透，而經過 APPJ 處理的電極則在水滴接觸瞬間即被基材吸收，顯示其親水性顯著提升。這一結果表明，還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極的網印漿料本身即具有親水性。然而，經過氮氣 APPJ 處理後，電漿離子與表面物質反應，生成親水性官能基，使電極表面的親水性進一步增強 [139]。

圖 4.3-1 (e)-(f)顯示還原氧化石墨烯電極的水接觸角變化情形。未經過 APPJ 處理的還原氧化石墨烯電極，其水接觸角達 136.52° ，相較於純碳布更具疏水性，這主要歸因於還原氧化石墨烯本身的疏水特性[135]。然而，經 APPJ 處理後，其親水性顯著提升，趨勢與還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極相似。電漿處理的過程促使電極表面產生親水性官能基，進一步改善電解液與電極之間的潤濕性，從而提升超

級電容的整體性能[140]。

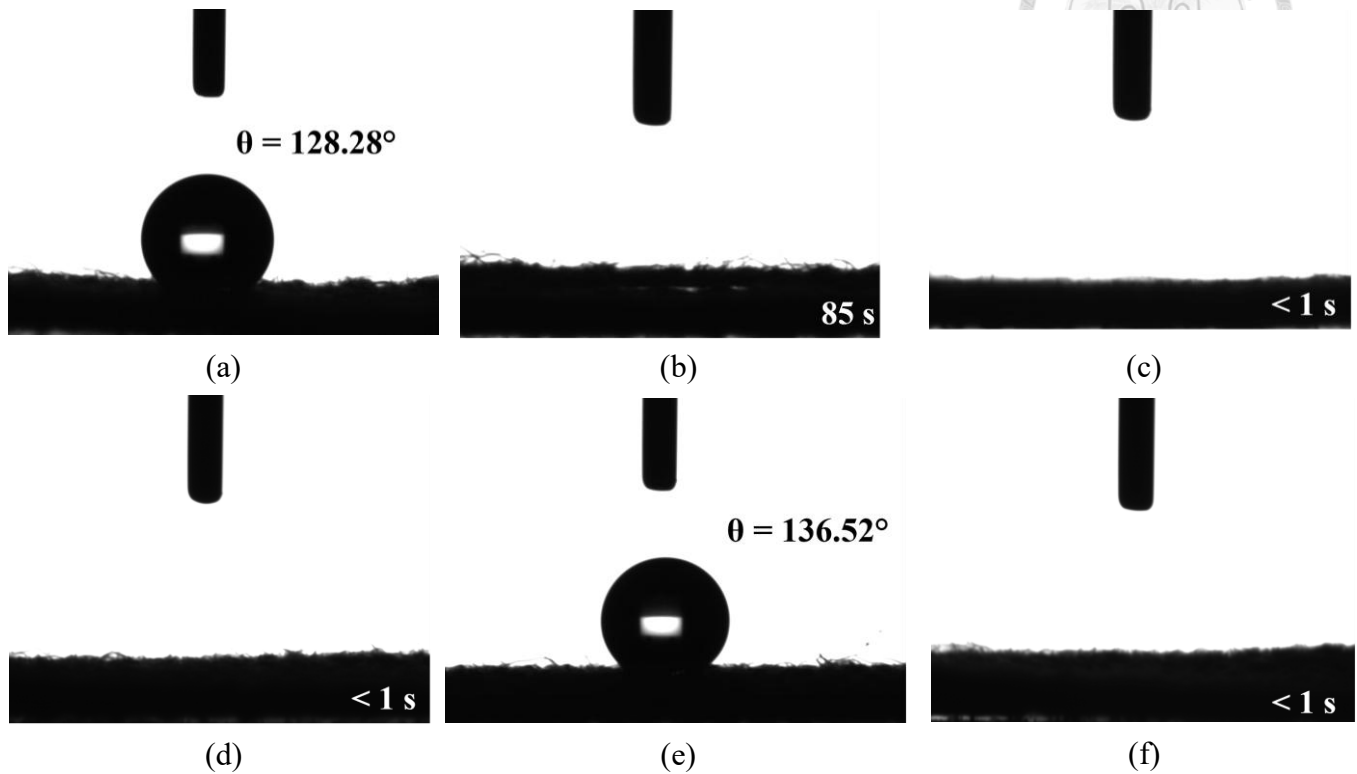


圖 4.3-1 非對稱超級電容電極的親水性測試結果：(a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1]

4.4 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容電極之晶體結構分析



本研究利用 X 射線繞射分析儀 (X-ray diffraction, XRD) 技術對超級電容電極進行晶體結構分析, 以確認電極材料的結晶特性與組成。然而, 初步 XRD 測試結果顯示, 電極材料並未產生明顯的繞射峰訊號, 難以進一步解析其結晶結構。因此, 為獲得更詳細的晶體資訊, 本研究採用低掠角 X 射線繞射 (Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD) 進行進一步分析。測試過程中, X 射線入射角設為 1.8° , 掃描範圍設定為 $10^\circ \sim 70^\circ$ (2θ), 掃描速率為 $2.5^\circ/\text{min}$ 。圖 4.4-1 和圖 4.4-2 分別顯示了還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極與還原氧化石墨烯電極的 XRD 分析結果。

圖 4.4-1 顯示還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極在 APPJ 處理前後的 XRD 圖譜。未經氮氣 APPJ 處理的電極未出現明顯的繞射峰, 而經過 APPJ 處理後, 樣本中出現對應於鋰錳氧化物的繞射峰, 包括 LiMnO_2 (JCPDS NO. 35-0749) 和 LiMn_2O_4 (JCPDS NO. 35-0782) [141, 142], 證實了電漿處理確實促進了鋰錳氧化物的結晶形成。然而, 鋰錳氧化物的 XRD 訊號相較於基材碳布較為微弱, 這可能是由於鋰錳氧化物在電極表面存在的量較少, 且可能以較低結晶度的形式附著, 導致難以產生明顯的繞射峰。

圖 4.4-2 顯示純碳布及還原氧化石墨烯電極在 APPJ 處理前後的 XRD 圖譜。結果顯示, 經氮氣 APPJ 處理前後的電極未出現顯著差異, 主要繞射峰對應於碳材料 (JCPDS NO. 41-1487) [143]。此外, (002) 晶面之繞射峰亦未出現明顯的峰位偏移 [144], 這可能是由於 APPJ 處理後, 沉積於碳布表面的還原氧化石墨烯仍未形成明顯的結晶結構所致。綜合以上結果, 雖然 XRD 測試未能清楚呈現強烈的材料訊號, 但仍可確認還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極在經過 APPJ 處理後, 網印漿料已成功轉換為鋰錳氧化物結晶, 並附著於碳布電極表面。

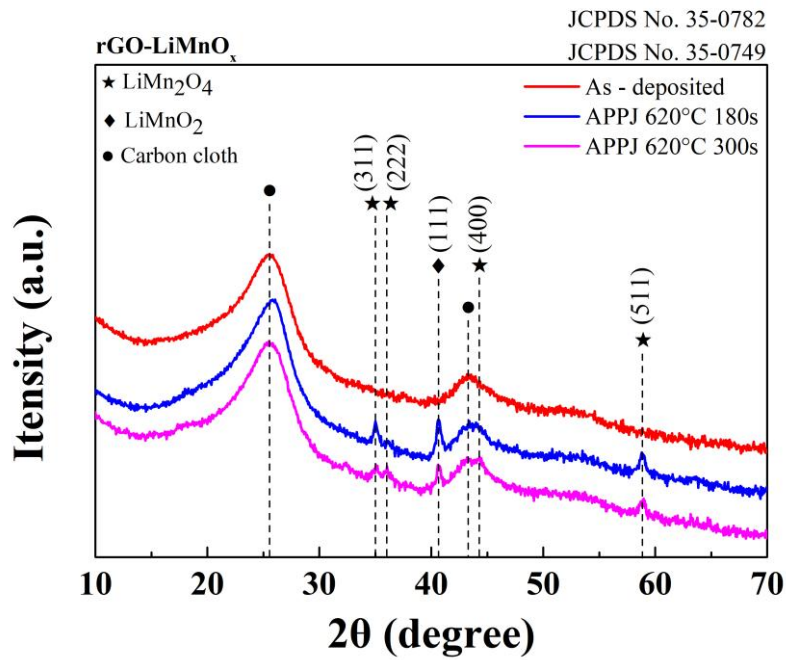


圖 4.4-1 未經電漿處理及經過 APPJ 處理 180 秒與 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之 XRD 圖譜[1]

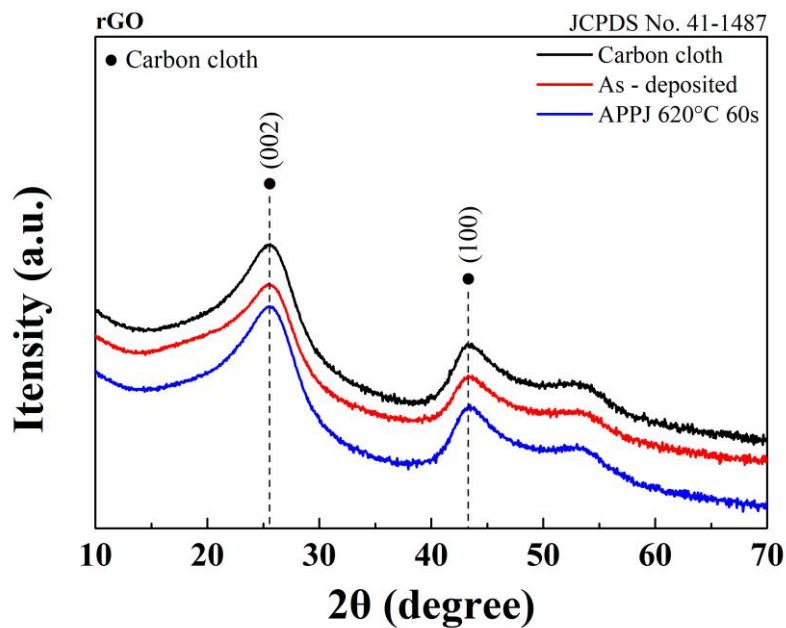


圖 4.4-2 未經電漿處理及經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極之 XRD 圖譜[1]



4.5 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容電極之表面化學型態表徵

本研究利用 X 射線光電子能譜 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 分析超級電容電極的表面化學組成與鍵結狀態，以探討電漿處理對電極材料元素組成及化學鍵結特性的影響。XPS 分析可提供材料表面元素價態的分佈，進一步解析電極材料在電漿處理後的化學鍵結變化，進而評估其對電化學性能的影響。測試結果透過 XPS 全譜 (Survey Scan) 確認電極表面主要元素，並利用高解析 XPS 進一步分析各元素的鍵結狀態。

圖 4.5-1 顯示純碳布、未經電漿處理的電極，以及經過不同時間 APPJ 處理後電極的 XPS 全能譜圖。圖 4.5-1 (a)-(d) 的結果顯示，純碳布電極表面主要由 C 1s 訊號組成，並伴隨較弱的 O 1s 訊號。而還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極則主要包含 C 1s、O 1s、N 1s、Cl 2p、Mn 2p 及 Li 1s (Mn 3p) 等訊號。其中，相較未處理的電極，經 APPJ 處理後的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極 Mn 2p 和 Li 1s (Mn 3p) 的訊號顯著增強，顯示 APPJ 處理有效促進網印漿料中的鋰與錳元素轉化為鋰錳氧化物，並附著於碳布電極表面。

此外，圖 4.5-1 (e)-(f) 顯示，還原氧化石墨烯電極在 APPJ 處理後出現 N 1s 訊號，證明氮氣 APPJ 處理可在還原氧化石墨烯電極表面引入氮摻雜。研究顯示，這些氮摻雜石墨烯能有效提升超級電容的儲能性能，並進一步改善其電化學行為 [145]。

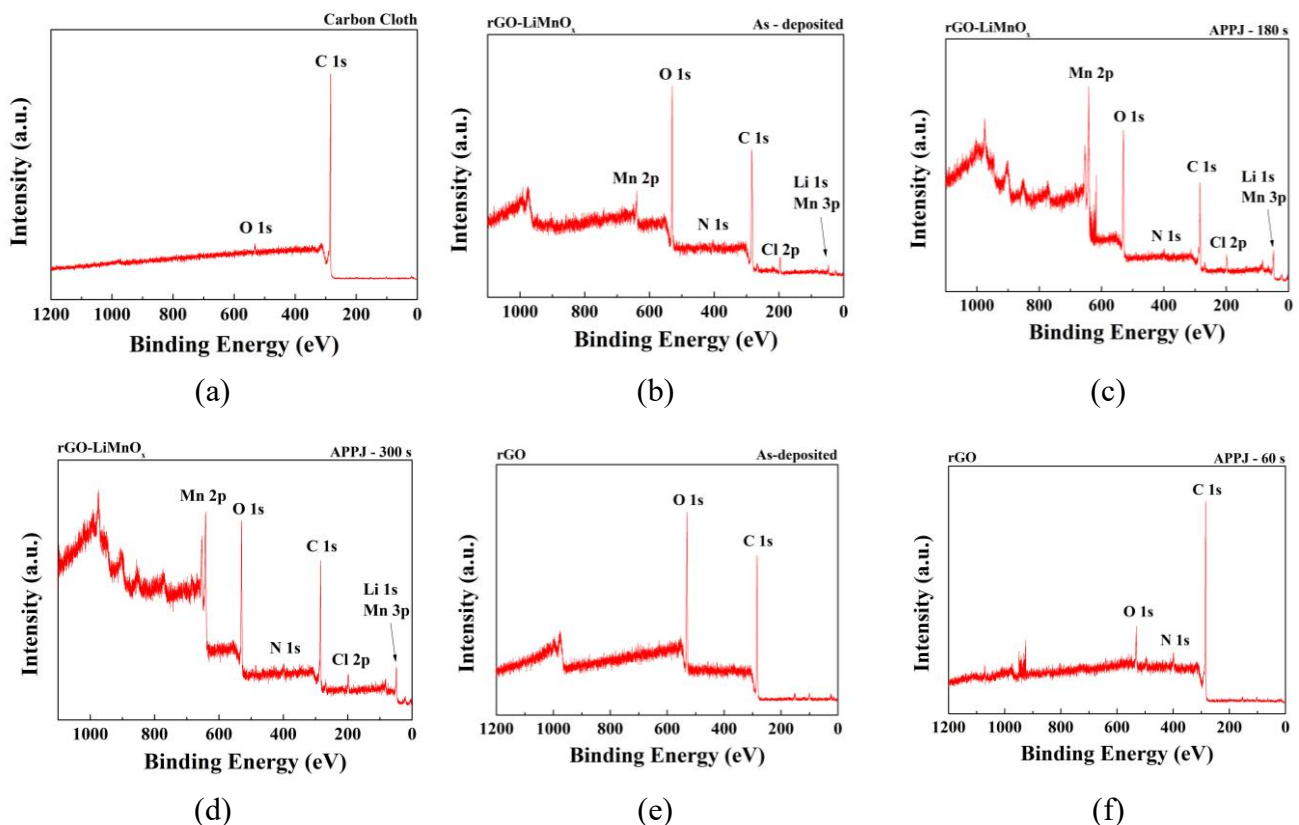


圖 4.5-1 非對稱超級電容電極之 XPS 全能譜圖：(a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1]

圖 4.5-2 顯示了純碳布、未經電漿處理的電極，以及經不同時間 APPJ 處理後電極的 C 1s 軌域 XPS 能譜圖。結果顯示，還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極表面主要包含五種類型的碳鍵結，包括 C=C (284.5 eV)、C-C (285.4 eV)、C-O (286.3 eV)、C=O (287.6 eV) 及 O-C=O (288.9 eV) [146, 147]。其中，C=C 和 C-C 鍵主要來自於碳布基材與還原氧化石墨烯，而 C-O 鍵則主要源自於網印漿料中的乙基纖維素。此外，C=O 和 O-C=O 鍵可能與環境中的氧氣及基材的相互作用有關。經過氧氣 APPJ 處理後，C-O 鍵的比例顯著降低，而 C=C 鍵的比例明顯增加，顯示乙基纖維素已大幅去除，同時碳布電極表面亦經過修飾，且基材結構未受到顯著損壞。此外，還原氧化石墨烯電極與還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極皆包含相同的五種碳鍵結類型，並呈現相似的變化趨勢。在未經處理的還原氧化石墨烯電極中，

C-O 鍵 (286.3 eV) 比例最高，主要來自漿料中的乙基纖維素。而在經氮氣 APPJ 處理後，乙基纖維素被大量去除，且主要峰位轉移至 C=C 鍵，顯示還原氧化石墨烯與碳布基材成為電極表面主要的碳來源[148, 149]。表 4.5-1 提供了非對稱超級電容電極的 C 1s 軌域原子鍵結比例，更詳細地顯示不同製程條件下電極表面原子鍵結的變化。

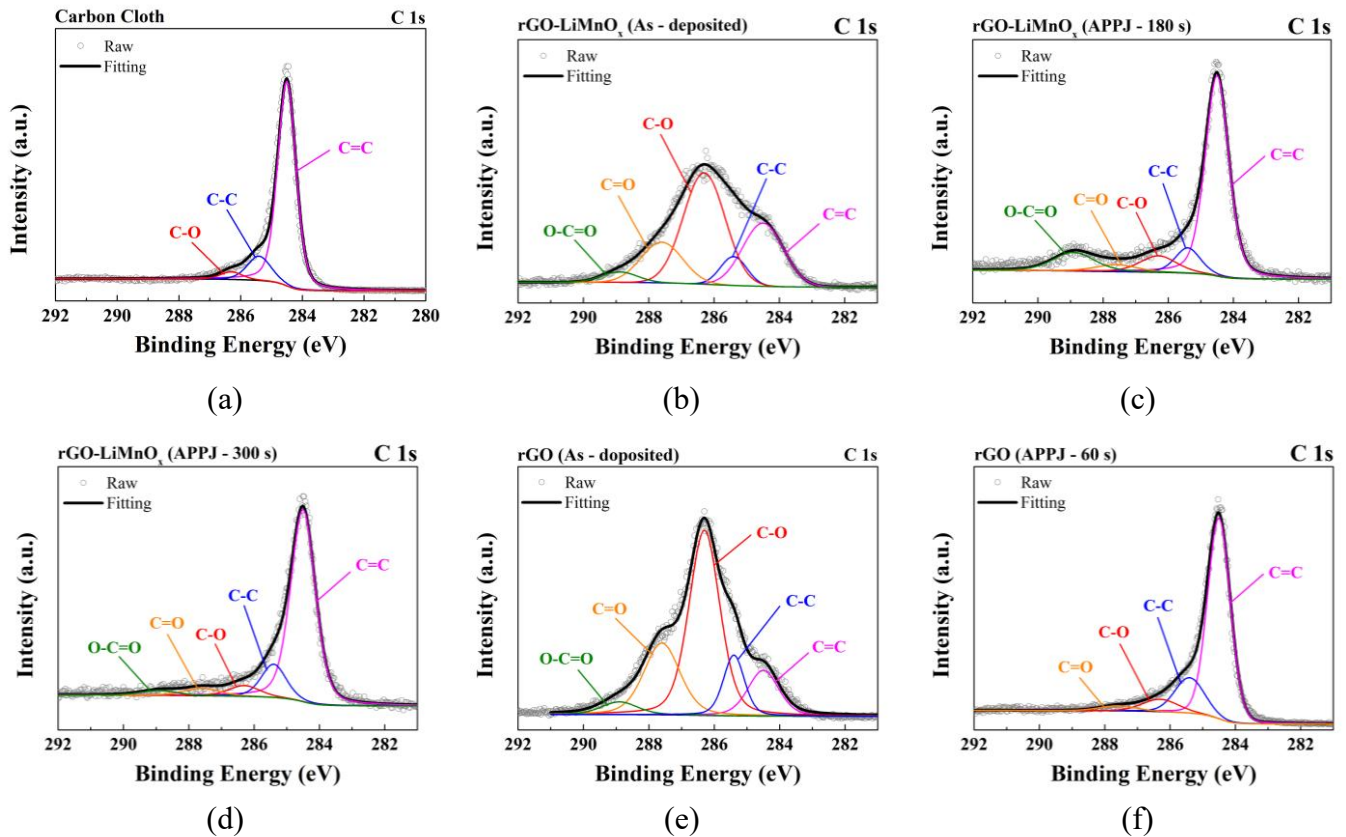


圖 4.5-2 非對稱超級電容電極之 C 1s 軌域元素分析：(a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1]

表 4.5-1 非對稱超級電容電極之 C 1s 軌域原子鍵結比例[1]

Atomic ratio of C bonding status		bonding status (at%)				
Electrode	APPJ treatment	C=C	C-C	C-O	C=O	O-C=O
		rGO-LiMnO _x	As-deposited	25.65	7.63	46.15
APPJ - 180 s	67.44		8.99	8.50	4.11	10.96
APPJ - 300 s	75.06		12.88	5.23	4.13	2.70
rGO	As-deposited	12.33	11.16	49.86	22.64	4.01
	APPJ - 60 s	73.39	16.71	7.01	2.89	-

圖 4.5-3 和表 4.5-2 分別顯示了純碳布和非對稱超級電容電極在不同製程下的 O 1s 軌域 XPS 能譜圖與原子鍵結比例分析。根據分析結果可以發現，還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極表面主要由六種類型的含氧鍵結組成，包括 Mn-O-Mn (530 eV)、Mn-O-H (531.4 eV)、H-O-H (532.2 eV)、C-O (533 eV)、O=C-O (534.4 eV) 及 C-OH (531.1 eV)。在未經氮氣 APPJ 處理前，電極表面主要由 C-O 鍵組成，與 C 1s 光譜的分析結果相符。然而，經過 APPJ 處理後，Mn-O-Mn 鍵的比例顯著增加，顯示錳氧化物成為主要的鍵結形式。此外，還觀察到 C-OH 親水性官能基的生成[150, 151]，顯示電漿處理對電極表面化學性質的改變。相比之下，還原氧化石墨烯電極則主要由不含錳的四種含氧鍵結組成。其鍵結比例變化趨勢與還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極相似，經氮氣 APPJ 處理後，C-O 鍵的比例降低，而 C-OH 鍵的比例顯著增加，這些結果顯示，電漿處理能有效調控電極表面的化學鍵結，進一步提升其親水性，有助於改善電解液的潤濕性與電極的電化學性能。

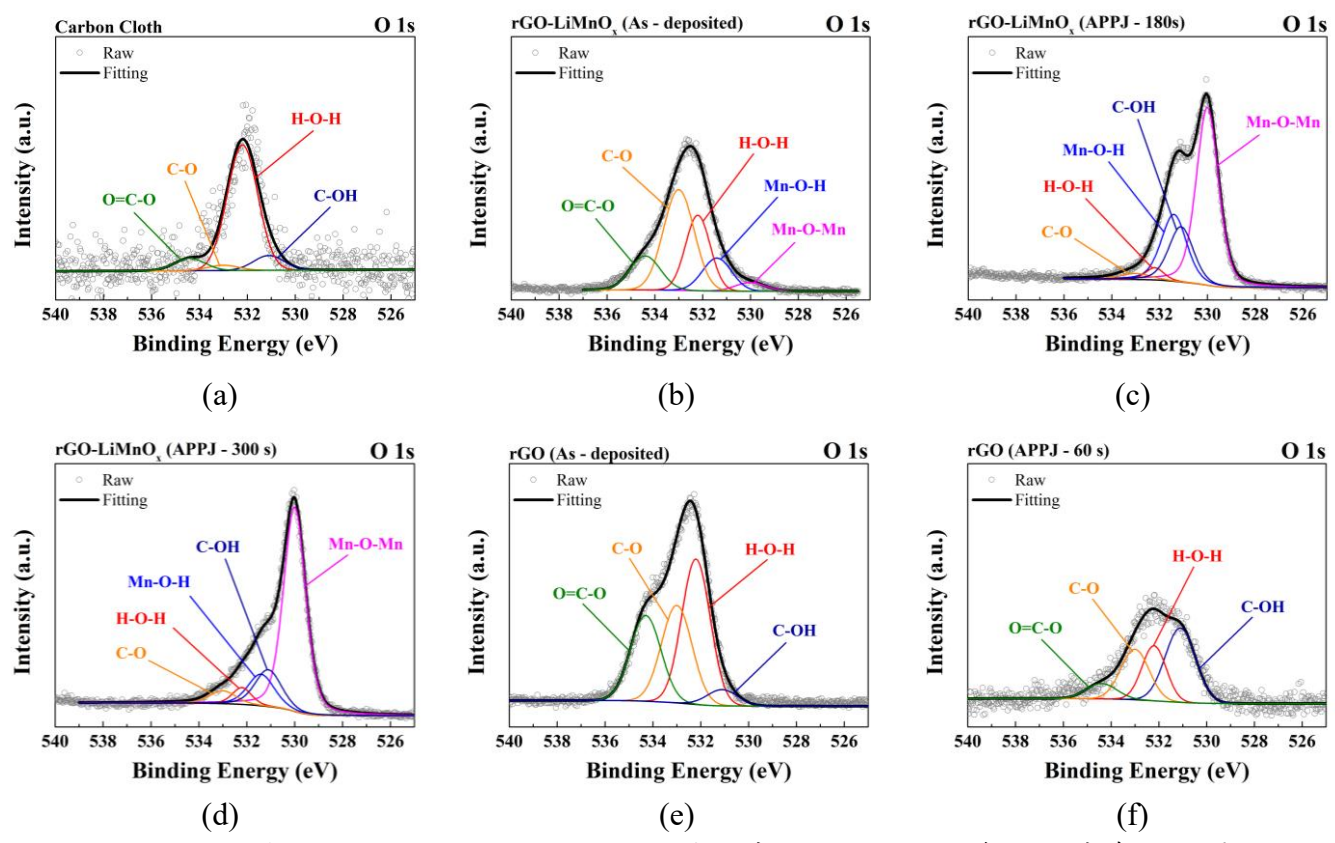


圖 4.5-3 非對稱超級電容電極之 O 1s 軌域元素分析：(a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1]

表 4.5-2 非對稱超級電容電極之 O 1s 軌域原子鍵結比例[1]

		Atomic ratio of O bonding status					
Electrode	APPJ treatment	bonding status (at%)					
		Mn-O-Mn	Mn-O-H	H-O-H	C-O	O=C-O	C-OH
rGO-LiMnO _x	As - deposited	3.65	13.31	25.92	42.71	14.41	-
	APPJ - 180 s	53.37	22.83	2.98	2.44	-	18.38
	APPJ - 300 s	64.77	11.90	4.60	4.85	-	13.88
rGO	As - deposited	-	-	40.41	29.13	25.61	4.85
	APPJ - 60 s	-	-	24.24	26.03	8.52	41.21

圖 4.5-4 顯示了純碳布及非對稱超級電容電極在 APPJ 處理前後的 N 1s 軌域 XPS 能譜圖，其含氮鍵結比例列於表 4.5-3。在未經處理的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極中，可觀察到明顯的 NO_3^- 峰值，顯示電極表面仍存在未完全轉化的硝酸亞錳 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [152, 153]。然而，經過氮氣 APPJ 處理後， NO_3^- 峰值消失，並出現三種類型的含氮鍵結：吡啶氮 (Pyridinic N, 398.6 ± 0.5 eV)、吡咯氮 (Pyrrolic N, 400.7 ± 0.5 eV) 及季銨氮 (Quaternary N, 401.4 ± 0.5 eV)。這些含氮官能基已被證實可提升電極的電催化性能[145, 154]。此外，碳基材料的氮摻雜也可有效提高電子導電性，進而改善電極的電化學性能[155, 156]。另一方面，還原氧化石墨烯電極在 APPJ 處理前未測量到 N 1s 軌域的訊號，而在氮氣 APPJ 處理後，電極表面則出現含氮官能基，顯示電漿處理成功引入氮摻雜。這些含氮官能基與還原氧化石墨烯的結合，可進一步提升電極的電化學性能[157, 158]。

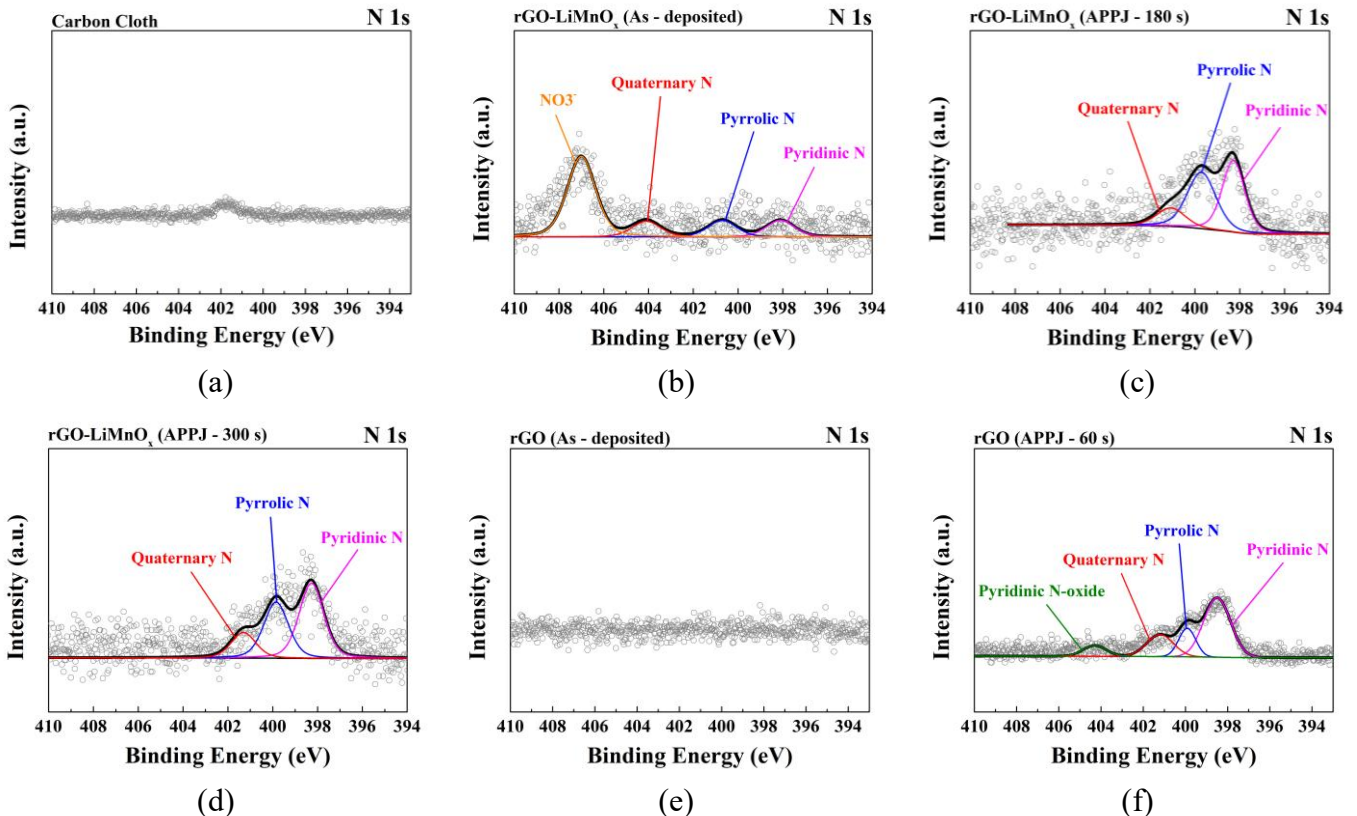


圖 4.5-4 非對稱超級電容電極之 N 1s 軌域元素分析：(a)純碳布、(b)未處理之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、經過 APPJ 處理(c) 180 秒和(d) 300 秒的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極、(e)未處理之還原氧化石墨烯電極和(f)經過 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極[1]

表 4.5-3 非對稱超級電容電極之 N 1s 軌域原子鍵結比例[1]

Electrode	APPJ treatment	Atomic ratio of O bonding status				
		bonding status (at%)				
		NO ₃ ⁻	Pyridinic N	Pyrrolic N	Quaternary N	Pyridinic N-O
rGO-LiMnO _x	As - deposited	62.22	12.89	12.74	12.15	-
	APPJ - 180 s	-	43.07	42.96	13.97	-
	APPJ - 300 s	-	47.93	35.76	16.31	-
rGO	As - deposited	-	-	-	-	-
	APPJ - 60 s	-	54.69	16.57	20.18	8.56

圖 4.5-5 顯示了還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之 Mn 2p 軌域元素分析。可以發現，還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極的 Mn 2p 核心能階光譜顯示出兩個明顯的峰值，分別對應於 Mn 2p_{3/2}和 Mn 2p_{1/2}。其自旋軌道分裂值可由兩個峰值的鍵結能差計算得出。樣本的 Mn 2p_{3/2}峰值位於 Mn₂O₃ (641.6 eV) 與 MnO₂ (642.6 eV) 之間，顯示電極中 Mn³⁺與 Mn⁴⁺離子共存[159]。

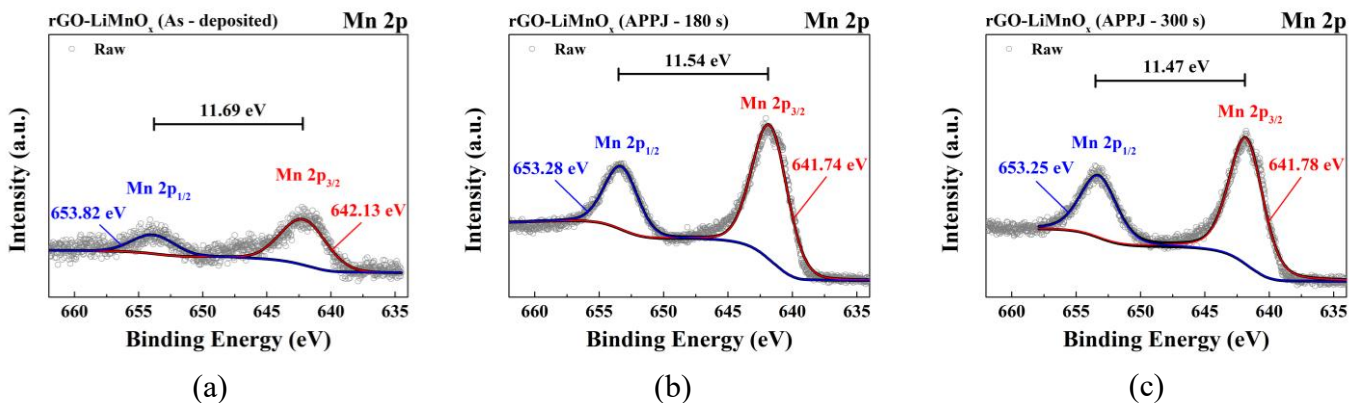


圖 4.5-5 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之 Mn 2p 軌域元素分析：(a)未經 APPJ 處理之電極和經過 APPJ 處理(b) 180 秒和(c) 300 秒之電極[1]

圖 4.5-6 為還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之 Mn 3s 軌域元素分析結果。結果顯示，Mn 3s 光譜呈現兩個分裂峰，這是由於 XPS 測試過程中 3s 核心電洞與 3d 電子間的相互作用所導致。分裂能量 (ΔE_{3s}) 的大小主要取決於 Mn 離子的價電子態，其中 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的 ΔE_{3s} 分裂值分別約為 6.5 eV、5.5 eV 和 4.5 eV [160]。由實驗結果可以發現，當樣本經過 APPJ 處理的時間愈久，分裂能量逐漸降低，代表 Mn 離子的價電子態呈現逐漸上升的趨勢。樣本的平均價態可透過式 (4.5.1) 之線性方程式計算得出 [161, 162]：

$$V_{Mn} = 7.875 - 0.893\Delta E_{3s} \quad (4.5.1)$$

未經 APPJ 處理、經過 180 秒 APPJ 處理以及 300 秒 APPJ 處理後的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極樣本，Mn 的平均價態分別為 2.3741、2.8206 和 3.1332。隨著 APPJ 處理時間的增加，電極中高氧化態的 Mn 離子的比例逐漸提升。而較高氧化態 Mn 離子的氧化還原反應可促進電極的快速電荷傳輸，有助於提升超級電容的電化學性能 [163, 164]。

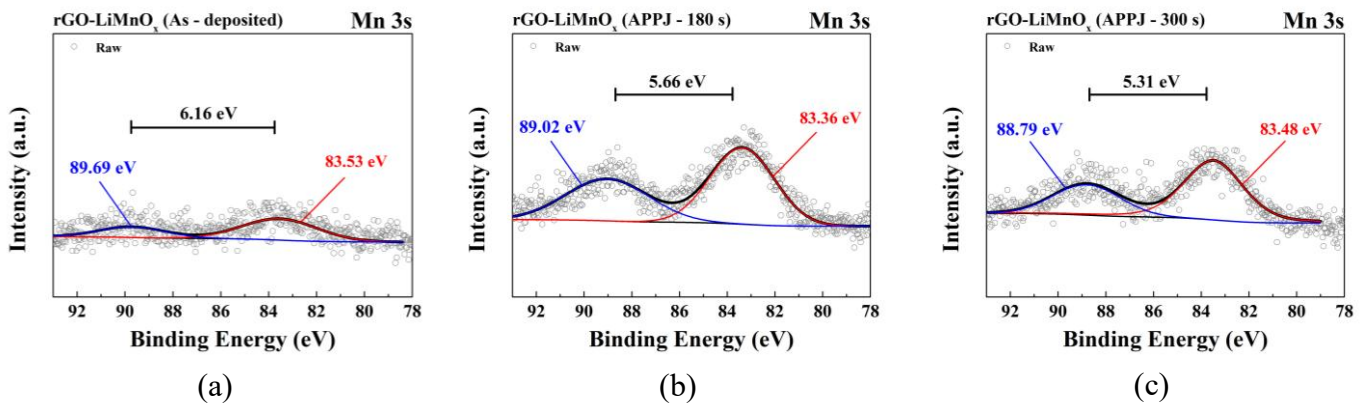


圖 4.5-6 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之 Mn 3s 軌域元素分析：(a) 未經 APPJ 處理之電極和經過 APPJ 處理 (b) 180 秒和 (c) 300 秒之電極 [1]

還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之 Li 1s (鄰近 Mn 3p) 軌域元素分析結果如圖 4.5-7 所示。由於 Li 1s 特徵峰 (53.8 eV) 通常較弱，因此較難被清晰觀察。比較電極在 APPJ 處理前後的結果可發現，經氮氣 APPJ 處理後，Li 1s 峰值強度略微

增加，而 Mn 3p 峰值則顯著增強，顯示電極內的鋰離子已處於氧化態[165, 166]。此外，表 4.5-4 提供了 XPS 分析所得的電極表面原子比例。結果顯示，經 APPJ 處理後，電極中的 Mn 原子比例顯著增加，且電極內出現氮摻雜，進一步證實氮氣電漿處理對電極材料表面成分的改變。然而，由於鋰的含量低且原子量輕，其訊號較弱，導致 XPS 分析無法產生清晰的峰值，進而無法準確提供原子比。因此，鋰元素未列入表中。

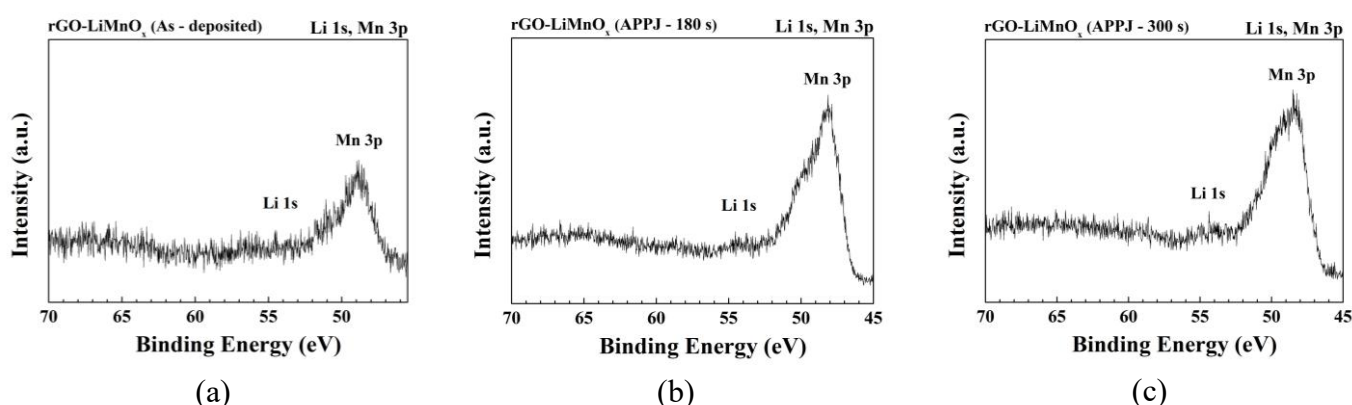


圖 4.5-7 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之 Li 1s (鄰近 Mn 3p) 軌域元素分析：(a)未經 APPJ 處理之電極和經過 APPJ 處理(b) 180 秒和(c) 300 秒之電極[1]

表 4.5-4 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之表面原子比例[1]

Atomic%	CC	rGO-LiMnO _x	rGO-LiMnO _x	rGO-LiMnO _x
		(As-deposited)	(APPJ – 180 s)	(APPJ – 300 s)
C	98.67	70.28	56.87	61.50
N	-	-	0.65	0.44
O	1.33	28.53	30.65	28.45
Mn	-	1.19	11.82	9.60



4.6 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之電化學分析

本研究利用電化學工作站，採用三電極系統分別對還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極和還原氧化石墨烯電極進行電化學測試，以研究單一電極的電化學行為並確定電極材料的反應機制。三電極系統測試使用 1 M 硫酸鋰 (Li_2SO_4) 作為電解質，並進行循環伏安法 (CV) 與恆電流充放電 (GCD) 分析，以評估電極的電化學特性。此外，為了評估非對稱超級電容的整體性能，本研究採用兩電極系統對組裝完成的非對稱超級電容進行電化學測試，其中還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物 (rGO-LiMnO_x) 電極作為超級電容之正極，而還原氧化石墨烯 (rGO) 電極作為負極。分析方法包括循環伏安法 (CV)、恆電流充放電 (GCD)、Trasatti 分析、電化學阻抗譜 (EIS)、彎曲測試以及長循環穩定性測試，以綜合評估非對稱超級電容的儲能性能與耐久性。

4.6.1 電極之循環伏安法分析與恆電流充放電分析

透過循環伏安法 (CV) 及恆電流充放電 (GCD) 測試，評估不同製程條件下的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極與還原氧化石墨烯電極的單一電極電化學性能，以更精確的研究電極材料的反應機制。在 CV 測試中，還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極的掃描電位窗口設定為 0 ~ 0.8 V，而還原氧化石墨烯電極的掃描電位窗口則設定為 0 ~ -0.8 V，並分別以 200 mV/s、20 mV/s 和 2 mV/s 三種掃描速率進行測試，以評估不同掃描速率對電極電化學行為的影響。GCD 測試則採用相同的電位窗口，並分別施加 4 mA、2 mA 和 1 mA 的恆定電流進行充放電測試，以進一步分析電極的儲能特性與穩定性。此外，透過式(3.4.4)和式(3.4.6)計算面積電容量 (C_A)，以量化電極在不同製程條件下的電化學性能差異，進一步評估 APPJ 處理對電極微觀結構與電荷儲存能力的影響。



(1) 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物 (rGO-LiMnO_x) 電極

圖 4.6-1 顯示了還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極在電位窗口 0 ~ 0.8 V 下的循環伏安法測試結果。從 CV 曲線可以觀察到，電極在不同掃描速率下皆呈現對稱的近矩形形狀，顯示其具有良好的可逆性，並表明電極材料的電荷儲存過程受到電雙層電容 (EDLC) 和偽電容 (PC) 機制的共同影響。此外，當掃描速率由 200 mV/s 降低至 2 mV/s 時，電極的電容值顯著提升，這主要歸因於較低掃描速率下，離子擴散與吸附過程得到了更充足的時間，使得更多的離子能夠吸附至電極表面，從而增強電雙層電容效應 (EDLC)。同時，較長的反應時間也促進了電極材料中的氧化還原反應進行，進一步提升了偽電容效應，顯示出電極良好的法拉第電荷儲存能力[167]。

表 4.6-1 顯示了根據 CV 數據計算的面積電容結果。相較未經 APPJ 處理的電極，經 APPJ 處理後的電極電容值顯著提升，說明電漿處理有效改善了電極的表面化學性質與微觀結構，進而提升了儲能性能。其中，經 300 秒 APPJ 處理的電極，其面積電容達到 138.91 mF/cm²，顯示出最佳的電化學性能。這些結果證實了氮氣 APPJ 處理對電極材料的改質作用，進一步提升了超級電容的能量儲存能力。

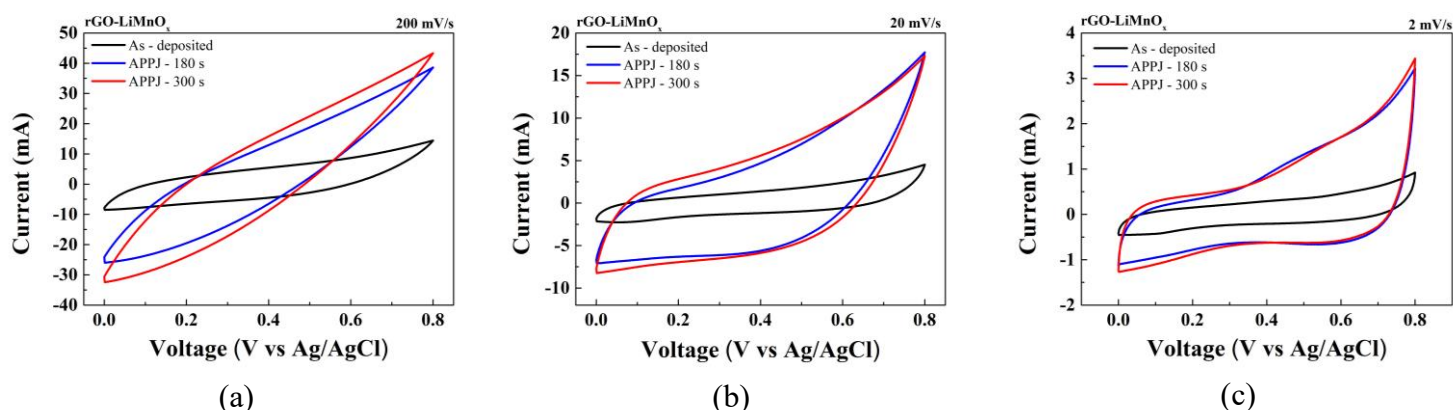


圖 4.6-1 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極在不同掃描速率下的循環伏安曲線圖：
(a) 200 mV、(b) 20 mV 和(c) 2 mV [1]

表 4.6-1 根據 CV 結果計算還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極的面積電容[1]

APPJ treatment	Areal capacitance (mF/cm ²)		
	Potential scan rate (mV/s)		
	200	20	2
As-deposited	6.49	20.28	41.83
APPJ - 180 s	11.97	68.87	133.31
APPJ - 300 s	14.73	78.66	138.91

圖 4.6-2 和表 4.6-2 顯示了電極在電位窗口 0 ~ 0.8 V 及不同恆定電流條件下的 GCD 測試結果。經過氮氣 APPJ 處理後的電極 GCD 曲線呈現類三角形形狀，顯示電極內含有偽電容性的 MnO_x 材料，證明其氧化還原反應的發生。此外，該結果也表明電極具有良好的穩定性與可逆性[57, 126]。隨著充放電電流的降低，電容值顯著增加，這與循環伏安法測試在較低掃描速率下的觀察結果一致。較長的反應時間允許更多離子吸附至電極表面，促進更完整的氧化還原反應，進而提升電容量。在 1 mA 恆定電流條件下，經 300 秒 APPJ 處理的樣本達到了最大面積比電容 117.35 mF/cm²。這顯示適當的電漿處理時間能顯著增強電極的儲能能力，而在 300 秒的最佳處理條件下，電極的電化學行為達到最優化狀態，進一步證實電漿處理對電極微結構與表面化學特性的正面影響。

綜合以上 CV 與 GCD 測試結果，證明氮氣 APPJ 處理能有效提升電極的面積電容，且在 300 秒的電漿處理時間內，處理時間越長，電極的電化學性能表現則越佳。

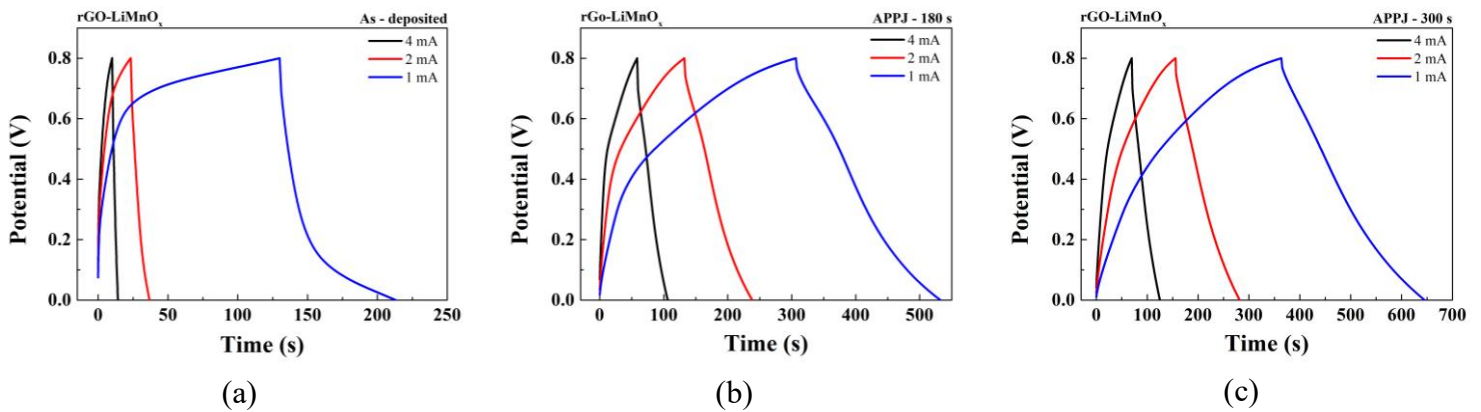


圖 4.6-2 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極在不同恆定電流下的恆電流充放電曲線圖：(a)未經 APPJ 處理之電極和經過 APPJ 處理(b) 180 秒和(c) 300 秒之電極[1]

表 4.6-2 根據 GCD 結果計算還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極的面積電容值[1]

APPJ treatment	Areal capacitance (mF/cm ²)		
	Discharging current (mA)		
	4	2	1
As-deposited	7.05	11.30	34.64
APPJ - 180 s	79.57	88.35	94.13
APPJ - 300 s	91.97	105.14	117.35

(2) 還原氧化石墨烯 (rGO) 電極

經氮氣 APPJ 處理 60 秒的還原氧化石墨烯電極在穩定電位窗口 0 ~ -0.8 V 下進行循環伏安法與恆電流充放電測試，以評估其電化學性能[168]。分析結果如圖 4.6-3 及表 4.6-3 所示。從 CV 測試結果可觀察到，即使在高掃描速率 200 mV/s 下，還原氧化石墨烯電極的 CV 曲線仍保持近矩形形狀，顯示其具有優異的電容行為與低接觸電阻。此外，當掃描速率降低至 2 mV/s 時，電極獲得最大面積比電容 14.97 mF/cm²，顯示在較低掃描速率下，離子擴散與吸附過程更為充分，進而提升儲能能力。這表明 APPJ 處理不僅有助於提升還原氧化石墨烯電極的親水性與離子吸附能力，同時也可能增加其表面缺陷，從而增



強電極的儲能行為。

此外，GCD 測試結果顯示電極的充放電曲線呈對稱的三角形，進一步確認還原氧化石墨烯電極具有理想的電雙層電容 (EDLC) 特性[158]。在低恆定電流 1 mA 的條件下，測得的面積比電容為 10.88 mF/cm²，顯示其具備穩定的電荷儲存能力。這些結果顯示，在較低電流密度下，還原氧化石墨烯電極同樣能夠維持良好的電容特性，進一步證實 APPJ 處理對其電化學性能的正向影響。

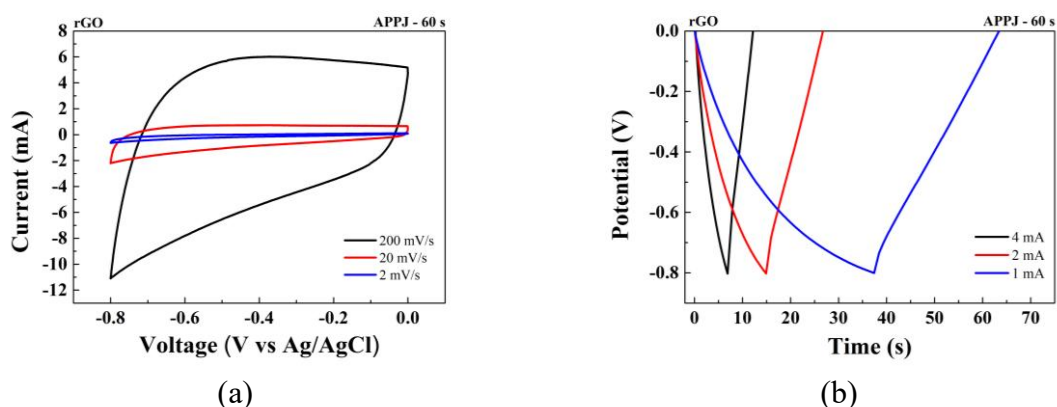


圖 4.6-3 還原氧化石墨烯電極之循環伏安法與恆電流充放電測試結果：(a)循環伏安曲線、(b)恆電流充放電曲線[1]

表 4.6-3 還原氧化石墨烯電極根據 CV 以及 GCD 分析結果計算之面積電容值[1]

Areal capacitance (mF/cm ²)						
APPJ scan times	Potential scan rate (mV/s)			Discharging current (mA)		
	200	20	2	4	2	1
APPJ - 60 s	8.02	12.47	14.97	8.80	9.93	10.88



4.6.2 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之循環伏

安法與恆電流充放電分析

本研究以還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物 (rGO-LiMnO_x) 電極作為正極、還原氧化石墨烯 (rGO) 電極作為負極，並搭配硫酸鋰凝膠電解質 (PVA-Li₂SO₄)，成功製作出柔性非對稱超級電容 (ASC)，詳細的組裝流程與結構示意圖如圖 3.3-2 所示。

圖 4.6-4 顯示了還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極與還原氧化石墨烯電極在 2 mV/s 掃描速率下的循環伏安曲線比較圖。還原氧化石墨烯電極的 CV 測試範圍為 -0.8 ~ 0 V，而還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極的測試範圍為 0 ~ 0.8 V，兩者的總電位差為 1.6 V，顯示所製作的非對稱超級電容可在 1.6 V 的電位窗口內穩定運行 [158]。

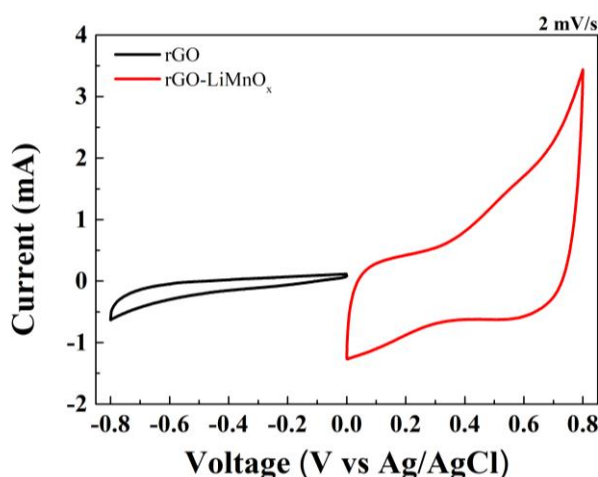


圖 4.6-4 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極與還原氧化石墨烯電極之循環伏安曲線比較圖[1]

為進一步評估電極對柔性非對稱超級電容性能的影響，本研究選用經過不同氮氣 APPJ 處理時間的電極進行非對稱超級電容製作與測試。其中，還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極分別採用經 180 秒與 300 秒 APPJ 處理的樣本，而還原氧化石墨烯電極則固定採用經 60 秒 APPJ 處理的樣本。最終組裝完成的非對稱超級電容分別命名為 ASC-180s 和 ASC-300s，並進行電化學分析與比較。透過不同處理條

件的對比分析，可進一步評估不同 APPJ 處理的電極對超級電容電化學行為的影響，進而優化製程參數，以提升裝置的儲能性能。

非對稱超級電容的循環伏安法 (CV) 與恆電流充放電 (GCD) 測試採用兩電極系統，並在 1.6 V 的電位窗口內進行測量。圖 4.6-5 顯示了非對稱超級電容在不同掃描速率 (200 mV/s、20 mV/s 和 2 mV/s) 下的 CV 測試結果。結果顯示，即使在 200 mV/s 的高掃描速率下，CV 曲線仍呈現準矩形形狀，說明製作的非對稱超級電容具有良好的電容特性。同時，CV 曲線的趨勢也顯示超級電容同時有電雙層電容 (EDLC) 和偽電容 (PC) 的貢獻[169]。圖 4.6-6 則顯示了非對稱超級電容在不同恆定電流 (4 mA、3 mA、2 mA、1 mA 和 0.5 mA) 條件下的 GCD 測試結果，其充放電曲線呈現接近等腰三角形的形狀，說明其具有優異的電容充放電行為。此外，在較低充放電電流條件下，ASC-300s 的充電時間較短，而放電時間較長，曲線形狀更接近標準三角形，顯示經 300 秒 APPJ 處理的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極製作之非對稱超級電容具備更理想的電容特性[170]。非對稱超級電容的面積電容(C_A)可根據式(3.4.5)和式(3.4.7)計算得到。

表 4.6-4 和表 4.6-5 分別列出了 CV 與 GCD 測試所獲得的非對稱超級電容面積電容計算結果。結果顯示，與經 180 秒 APPJ 處理的樣本相比，採用 300 秒 APPJ 處理的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物電極之非對稱超級電容具有更優異的電化學性能，表明適當延長 APPJ 處理時間可有效提升電極的電容表現。這可能與更長的電漿處理時間促進了表面氧化還原活性位點的形成、提升了電極的導電性與離子傳輸能力有關，使其在超級電容應用中展現更優秀的儲能性能。

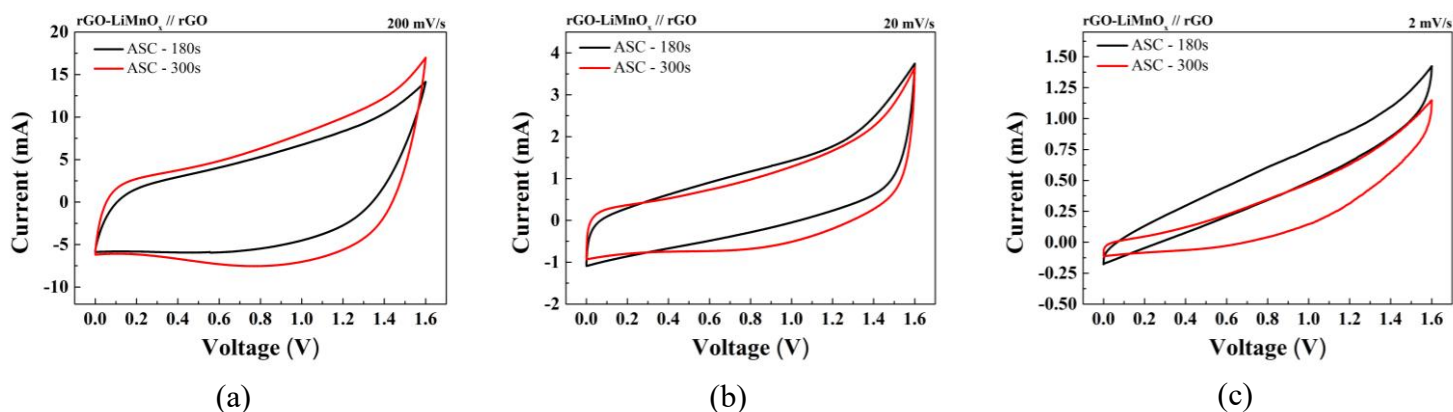


圖 4.6-5 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容在不同掃描速率下的循環伏安曲線圖：(a) 200 mV/s、(b) 20 mV/s 和(c) 2 mV/s[1]

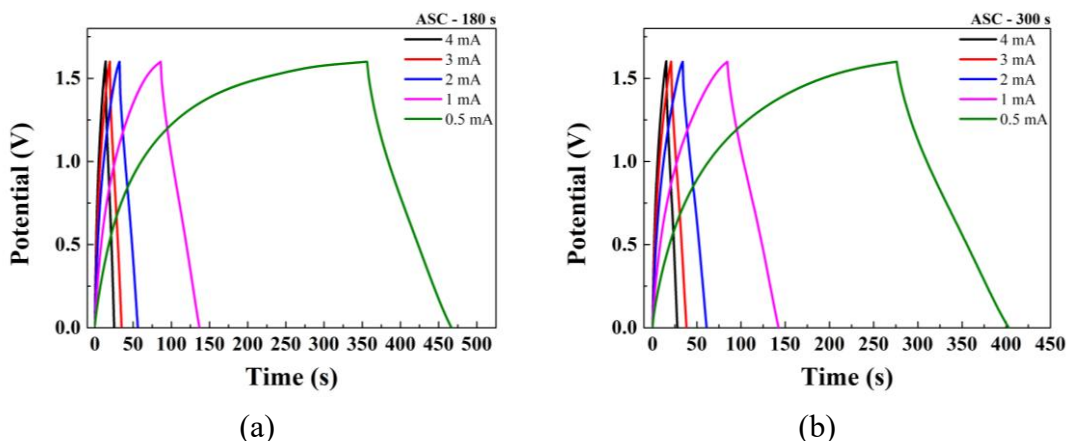


圖 4.6-6 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容在不同恆定電流下的恆電流充放電曲線圖：(a) ASC-180s 和(b) ASC-300s[1]

表 4.6-4 根據 CV 測試結果計算之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容的面積電容[1]

ASC sample	Areal capacitance (mF/cm ²)		
	Potential scan rate (mV/s)		
	200	20	2
ASC – 180s	14.72	23.59	37.90
ASC – 300s	19.76	26.17	40.47

表 4.6-5 根據 GCD 測試結果計算之還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容的面積電容[1]

Areal capacitance (mF/cm²)					
ASC sample	Discharging current (mA)				
	4	3	2	1	0.5
ASC – 180s	18.63	19.36	20.05	21.15	23.01
ASC – 300s	21.03	21.70	22.63	24.15	26.43



4.6.3 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之 Trasatti

分析

從圖 4.6-5 的循環伏安法曲線圖的趨勢可以發現，還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容同時有電雙層電容(EDLC)和偽電容(PC)的貢獻[169]。Trasatti 分析可用於評估非對稱超級電容裝置中電雙層電容與偽電容的貢獻比例。此分析方法基於不同掃描速率或充放電時間下所測得的比電容變化趨勢，透過延伸至無限慢掃描速率（或無限長充放電時間）的極限電容值來評估材料的儲能行為。

根據 Trasatti 的理論，超級電容的電荷儲存機制可分為表面電荷儲存 (C_{out}) 與擴散控制電荷儲存 (C_{in})。其中， C_{out} 主要來自於活性材料表面的電荷累積，對應於 EDLC；而 C_{in} 主要受擴散影響，與偽電容行為相關。而總電容量 (C_{total}) 為兩種儲存機制的和，即 $C_{total} = C_{in} + C_{out}$ [135]。當掃描速率趨近無限大時，電容主要由 C_{out} 貢獻，因為此時電荷僅能在材料表面累積；相反地，當掃描速率趨近零時，離子擴散與氧化還原反應有足夠的時間進行，因此可測得總電容 C_{total} [171]。

圖 4.6-7 顯示了非對稱超級電容在不同掃描速率（2 至 200 mV/s）下的循環伏安法測試結果。根據 Trasatti 方法，透過繪製 $1/C_A$ 對 $v^{0.5}$ 作圖，其縱軸截距會對應於推算出的總電容 C_{total} （掃描速率接近無限小），結果如圖 4.6-8(a) 所示。同時，透過繪製 C_A 對 $v^{-0.5}$ 作圖，其縱軸截距則對應於表面電容 C_{out} （掃描速率接近無限大）[172]，結果如圖 4.6-8(b) 所示。然而，在高掃描速率下， MnO_2 的電阻特性可能導致歐姆降（ohmic drop）及部分不可逆氧化還原反應，使數據偏離線性關係，因此線性擬合時僅使用較低掃描速率範圍進行分析[171]。表 4.6-6 彙整了根據 Trasatti 方法計算的電容貢獻比例。結果顯示，ASC-300s 具有較高的總電容與更高比例的偽電容成分，表明經 300 秒 APPJ 處理的正極表面生成了更多的偽電容性材料，進一步提升了其電荷儲存能力。

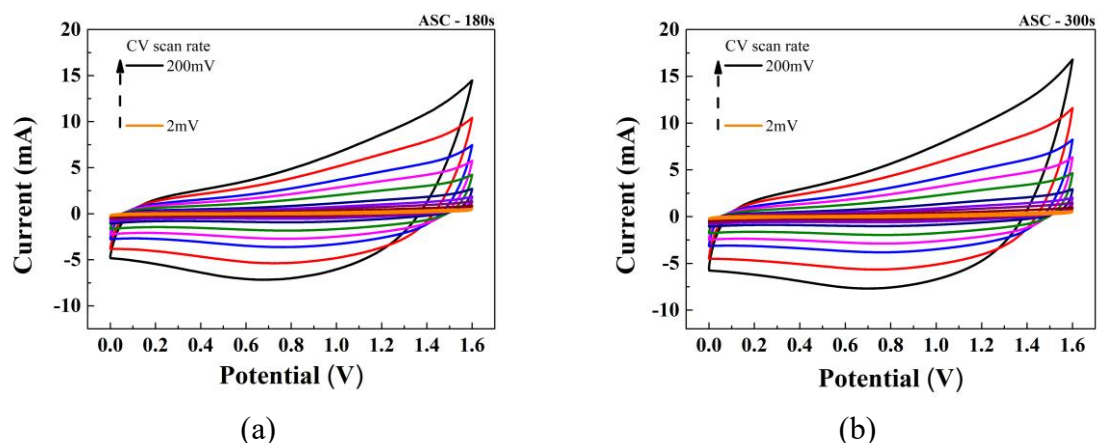


圖 4.6-7 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容在不同掃描速率下的循環伏安法測試結果：(a) ASC-180s 和(b) ASC-300s[1]

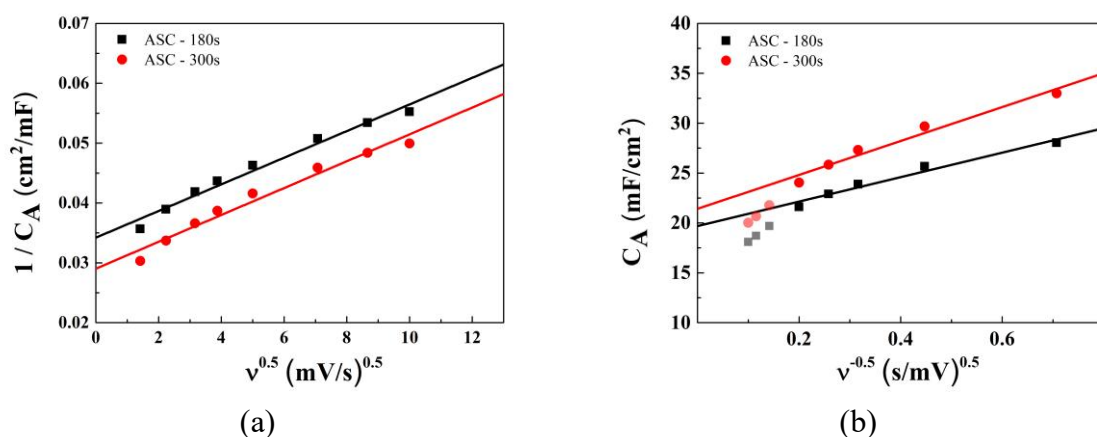


圖 4.6-8 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之 Trasatti plots：(a) $1/C_A$ vs. $v^{0.5}$ 和(b) C_A vs. $v^{-0.5}$ [1]

表 4.6-6 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容由 Trasatti 分析獲得之電容貢獻比例[1]

Capacitive contributions of ASCs				
ASC sample	C_{total} (mF/cm ²)	C_{out} (mF/cm ²)	C_{in} (mF/cm ²)	Capacitive contribution (EDLC : PC) (%)
ASC – 180s	29.23	19.69	9.54	67.4 : 32.6
ASC – 300s	34.45	21.42	13.03	62.2 : 37.8

4.6.4 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之 Ragone plot



Ragone plot 是一種常用於評估與比較儲能裝置性能的圖表，透過繪製能量密度 (Energy Density, E_A) 與功率密度 (Power Density, P_A) 之間的關係，來分析不同儲能技術的應用範圍與性能優勢。本研究根據還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容恆電流充放電的分析結果，利用公式(4.6.1)和(4.6.2)分別計算其能量密度 (E_A) 和功率密度 (P_A)，並繪製 Ragone plot，以作為非對稱超級電容性能比較的參考。能量密度與功率密度的計算公式如下[173]：

$$E_A = \frac{C_A \times \Delta V^2}{7.2} \quad (4.6.1)$$

$$P_A = \frac{3.6 \times E_A}{T} \quad (4.6.2)$$

其中， E_A 為能量密度 ($\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$)、 C_A 為非對稱超級電容透過恆電流充放電分析計算的面積電容 (mF/cm^2)、 ΔV 為電壓窗口、 P_A 為功率密度、 T 則為放電時間。

圖 4.6-9 顯示了本研究所製備的還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容的 Ragone plot，而表 4.6-7 列出了不同充放電電流條件下的能量密度數據。測試結果顯示，ASC-300s 在 0.5 mA 放電電流下達到了最高的能量密度 $9.40 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$ ，而在 4 mA 放電電流下則表現出最佳功率密度 $2.13 \text{mW}/\text{cm}^2$ 。此外，與 ASC-180s 相比，ASC-300s 在相同功率密度下展現出更高的能量密度，顯示其具備更優異的電容性能與儲能潛力。

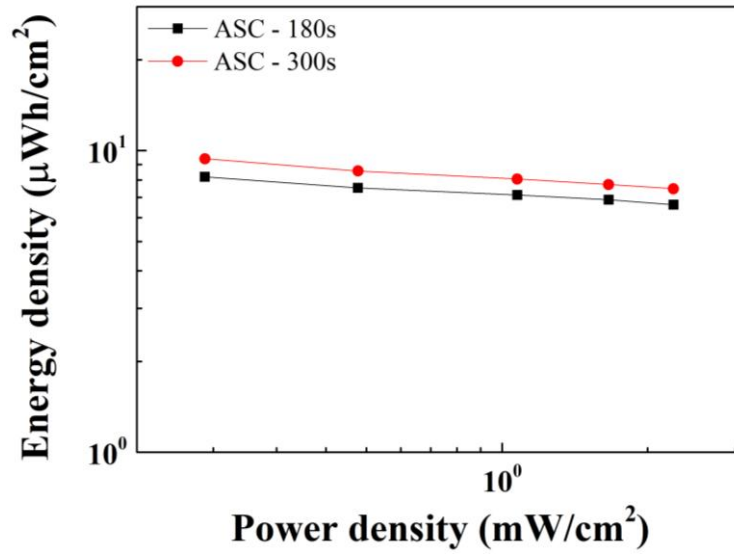


圖 4.6-9 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之 Ragone plot [1]

表 4.6-7 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容在不同充放電電流下之能量密度[1]

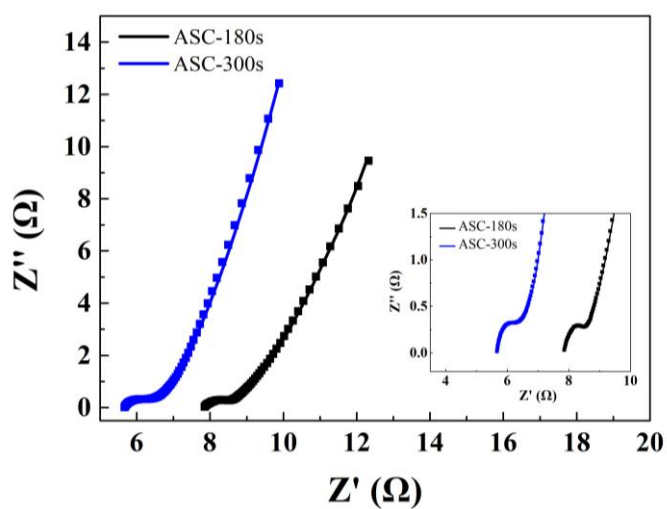
ASC sample	Energy density (μWh/cm ²)				
	Discharging current (mA)				
	4	3	2	1	0.5
ASC – 180s	6.62	6.88	7.13	7.52	8.18
ASC – 300s	7.48	7.72	8.05	8.59	9.40

4.6.5 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之電化學

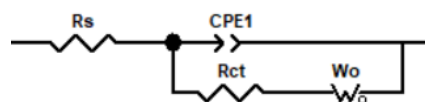
阻抗譜分析

本研究利用電化學阻抗譜 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 進一步探討還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容在不同電漿處理時間下的電化學行為變化及阻抗特性。電化學阻抗譜分析採用 5 mV 振幅的交流電壓訊號，頻率範圍設定為 0.1 Hz ~ 10⁵ Hz，以全面評估裝置的阻抗特性與電化學反應機制。

圖 4.6-10 顯示了還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容的奈奎斯特圖及其等效電路模型。奈奎斯特圖主要由溶液電阻 (R_s)、電荷轉移電阻 (R_{ct}) 以及 Warburg 擴散阻抗 (W_o) 所組成。其中，高頻區域的半圓曲線對應於電荷轉移電阻 R_{ct} ，而 X 軸的截距則代表溶液電阻 R_s 。此外，低頻區域的線性斜率則對應於 Warburg 擴散阻抗 (W_o)，反映了離子在電極內部的擴散行為[135, 136]。一般而言，在奈奎斯特圖的低頻區域，線性區域斜率越大，表示超級電容具有更優異的離子傳輸能力與電荷儲存能力。表 4.6-8 彙整了不同電漿處理時間下製作之非對稱超級電容的電化學阻抗數據，顯示 ASC-300s 樣本在電化學表現上較優。進一步透過線性擬合分析，結果顯示 ASC-300s 的電荷轉移電阻為 0.30 Ω ，而 ASC-180s 的電荷轉移電阻則為 0.59 Ω ，較低的電荷轉移阻抗代表 ASC-300s 具有更優異的離子電荷傳輸能力與電容表現[174]。



(a)



(b)

圖 4.6-10 (a)還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之奈奎斯特圖、(b)奈奎斯特圖分析使用之等效電路模型[1]

表 4.6-8 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之電化學阻抗 R_s 、 R_{ct} 比較 [1]

EIS analysis		
Sample	R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)
ASC – 180s	7.88	0.59
ASC – 300s	5.71	0.30



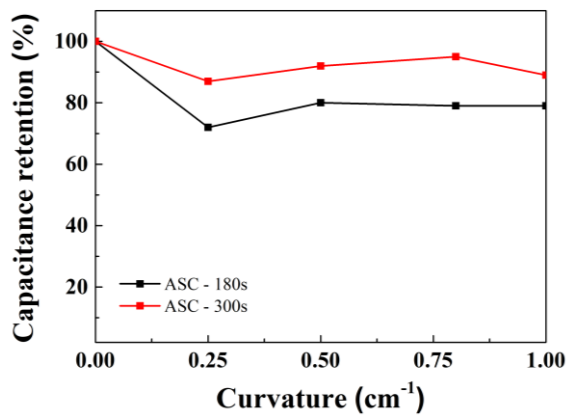
4.6.6 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容之穩定性

測試

為了評估還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容的機械穩定性和循環穩定性，本研究針對製作的非對稱超級電容進行了彎曲測試 (Bending Test) 與長循環恆電流充放電 (GCD) 測試，以評估其在變形狀態與長時間運作條件下的電化學性能。

圖 4.6-11(a)顯示了非對稱超級電容在不同彎曲曲率 (Curvature) 條件下的電容保留率。彎曲測試透過循環伏安法進行評估，掃描速率設定為 20 mV/s，測試曲率分別為 0.25 cm^{-1} 、 0.5 cm^{-1} 、 0.8 cm^{-1} 及 1 cm^{-1} ，並使用圖 4.6-11(b)所示之不同曲率的模具進行測試。彎曲測試的結果顯示，當曲率達到最大值 1 cm^{-1} 時，ASC-300s 樣本的電容保持率仍維持在初始電容值的 89%，而 ASC-180s 則可以達到 79%，表明即使在高應變條件下，ASC 仍能維持穩定的電化學性能，顯示其具備優異的柔性與抗彎折穩定性。這一結果證實了電極材料在反覆彎折過程中仍能維持良好的結構完整性與離子傳輸能力，使其適用於可撓性儲能裝置的應用。

此外，圖 4.6-12 顯示了還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容在 1 mA 恆定電流條件下進行長循環 GCD 測試的結果。結果顯示，經過 4000 次充放電循環後，ASC-180s 的電容保持率為 80%，而 ASC-300s 則達到 96%，顯示本研究製備之非對稱超級電容具備優異的循環穩定性。進一步比較 ASC-300s 與 ASC-180s 的長循環量測結果，顯示較長時間的氮氣 APPJ 處理有助於提升電極的結構穩定性與電化學耐久性。這可能歸因於電漿處理促進了電極表面氧化物的成長，使其在長期充放電循環中保持更穩定的界面結構與離子傳輸通道，進而減少內阻增加與電容衰減的影響。



(a)

(b)

圖 4.6-11 (a)還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容在不同曲率下的彎曲測試結果、(b)彎曲測試使用之量測模具[1]

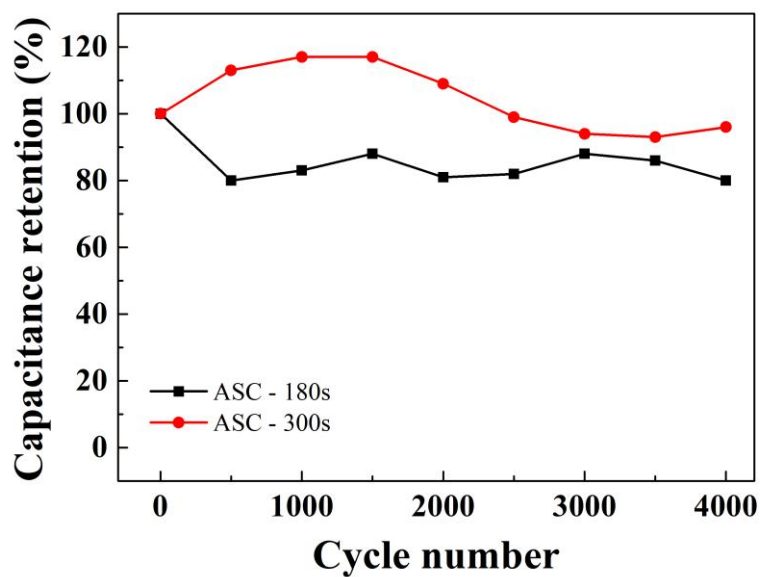


圖 4.6-12 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容的長循環穩定性測試結果 [1]

4.7 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱與對稱型超級電容之性能比較



本研究團隊於先前研究中，已成功製備還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物 (rGO-LiMnO_x) 對稱型超級電容 (SC)，並驗證其電化學性能[146]。在本研究中，我們進一步採用類似的製程方法，成功製備還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容 (ASC)，並針對其電化學特性進行詳細分析。

為了比較本研究所製備之 ASC 與先前研究之 SC 的性能差異，將兩者的電化學測試數據進行彙整與分析，以確認非對稱結構對儲能性能的影響。表 4.7-1 彙整了還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物 SC 與 ASC 的電化學性能數據比較。從結果可以觀察到，雖然 ASC 的面積電容值略低於 SC，但由於 ASC 採用非對稱結構設計，使其可承受較寬的電位窗口，最高可達 SC 的兩倍，因此能提供更高的能量密度。此外，在長循環穩定性測試中，ASC 的電容保持率顯著優於 SC，顯示其在長期運行下具備更穩定的電化學行為。

綜合以上結果，ASC 相較於 SC 在能量儲存與循環壽命方面展現更優異的表現，突顯其於高效能儲能應用中的實際應用價值與發展潛力。此外，透過優化非對稱電極的組成與電位匹配，ASC 的儲能性能仍有進一步提升的空間，值得後續研究進一步探討。

表 4.7-1 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱與對稱型超級電容之電化學性能比較

Sample		Energy density ($\mu\text{Wh}/\text{cm}^2$)				Areal capacitance (mF/cm^2)			Retention (cycles)
		Discharging current (mA)				Potential scan rate (mV/s)			
		4	2	1	0.5	200	20	2	
rGO-LiMnO _x	SC – 180s	3.25	3.93	4.53	5.34	17.60	44.92	65.13	68% (1000)
SCs	SC – 300s	4.11	4.97	5.60	5.94	21.15	56.47	86.42	78% (1000)
rGO-LiMnO _x	ASC – 180s	6.62	7.13	7.52	8.18	14.72	23.59	37.90	80% (4000)
ASCs	ASC – 300s	7.48	8.05	8.59	9.40	19.76	26.17	40.47	96% (4000)

4.8 還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物非對稱超級電容與其他金屬氧化物材料非對稱超級電容之性能比較

本研究同時比較了以金屬氧化物(主要為氧化錳)作為電極材料之非對稱超級電容(ASC)的電化學性能,並與相關文獻中的ASC進行對比分析。表4.8-1為常見之金屬氧化物ASC的電化學性能比較表。從結果可觀察到,本研究所製備的ASC在循環穩定性方面顯著優於部分現有文獻報導的裝置,顯示其在長期充放電過程中具備更穩定的電化學行為。然而,分析結果亦顯示,本研究製備之ASC在能量密度方面仍有進一步提升的空間。因此,我們正致力於優化電極材料的組成與結構,提升活性材料的負載量,同時維持優異的循環穩定性,以進一步增強其儲能能力。此外,透過調整電極材料的微觀結構與材料比例,有望進一步提升離子與電子的傳輸效率,使ASC在高倍率充放電條件下仍能維持優異的儲能性能。

表 4.8-1 金屬氧化物非對稱超級電容之電化學性能比較

ASCs	Voltage window	Energy density	Retention (cycles)	Reference
rGO-LiMnO _x //rGO	1.6 V	9.40 μWh cm ⁻²	96% (4000)	This work
MnO ₂ //AC	2.0 V	21.0 Wh kg ⁻¹	88% (1000)	[175]
MnO ₂ //FMCNTs	2.0 V	47.4 Wh kg ⁻¹	90% (1000)	[176]
LiMn ₂ O ₄ //NGC	1.8 V	44.3 Wh kg ⁻¹	93% (2000)	[177]
MnO ₂ /PANI@cellulose//rGO@cellulose	1.7 V	41.5 Wh kg ⁻¹	78% (3000)	[178]
Fe ₃ O ₄ //CNT	1.4 V	3 μWh cm ⁻²	87% (25000)	[179]
Co ₃ O ₄ //AC	1.5 V	24.9 Wh kg ⁻¹	90% (5000)	[180]
MnO ₂ /CF//MXene/CF	1.6 V	6.4 Wh kg ⁻¹	84% (3000)	[181]

第五章 結論



本研究成功展示了利用常壓噴射電漿 (APPJ) 技術對還原氧化石墨烯 (rGO) 與鋰錳氧化物 (LMO) 複合電極進行表面改質的可行性與有效性。通過對網版印刷於碳布上的還原氧化石墨烯負極與還原氧化石墨烯-鋰錳氧化物 (rGO-LiMnO_x) 正極進行快速、低溫的常壓噴射電漿處理，有效克服了傳統製程的限制。研究結果深入揭示了常壓噴射電漿處理的關鍵作用機制：不僅去除了阻礙導電的黏合劑，更在電極表面誘發了多孔奈米結構的形成、顯著提升了表面的親水性、促進了高電容活性 LiMnO₂與 LiMn₂O₄晶相的生成，並增加了有利於法拉第反應的表面含氧官能基與高價態錳離子。這些結構與化學特性的優化，直接轉化為顯著的電化學性能增強。組裝的柔性非對稱超級電容 (ASC) 展現了具競爭力的面積電容與能量密度，尤其在循環穩定性方面，經過 4000 次循環後超級電容之容量保持率達 96%，且在機械柔韌性方面也表現突出。此研究不僅證實了常壓噴射電漿技術在快速、低成本、常壓條件下製備高性能柔性電極的可行性與優勢，也為開發適用於下一代穿戴式電子產品的高效、耐用柔性儲能元件提供了重要的實驗依據與創新的製程思路。

第六章 附錄:利用常壓噴射電漿處理電化學沉積 鋅錳氧化物電極於超級電容之應用



6.1 摘要

本研究之實驗結果已證實，利用常壓噴射電漿進行快速熱處理可有效調控電極材料的化學特性，並有效提升超級電容之電化學性能。然而，在前述實驗中碳布電極上之活性材料量相對較低，可能限制其儲能能力。因此，本文之附錄內容進一步嘗試以電化學沉積方式製備電極以提升電極材料量，並搭配常壓噴射電漿進行後續熱處理，以形成具氧化態結構的金屬氧化物電極材料，並驗證其應用於超級電容的可行性與性能表現差異。由於電化學沉積法無法使用含鋰離子的電鍍液，因此本附錄實驗改以鋅金屬取代原本使用的鋰金屬，製備含鋅-錳之複合材料電極。具體製程上包括先於碳布基材上進行鋅錳金屬共沉積，隨後利用常壓噴射電漿所產生之高溫環境，將電極表面金屬轉化為氧化態，形成鋅錳金屬氧化物 ($ZnMnO_x$) 結構。最後，將電極與氫氧化鉀凝膠電解質 (PVA-KOH) 組裝為柔性對稱型超級電容，並進行電化學測試以評估其儲能性能與長循環穩定性。實驗結果顯示，未經電漿處理之超級電容比電容約為 9.74 F/g，而經過電漿處理 180 秒之超級電容的比電容可以提升至 21.30 F/g，對應面積電容可達到 44.03 mF/cm²，證實電化學沉積搭配常壓電漿熱處理為一可行且有效的柔性超級電容電極製備策略。

6.2 實驗步驟

首先將碳布裁切成 1.5 公分 x 6 公分之長方形，作為電化學沉積用之工作電極，並以功率 11 W、氣體組成為 5% O₂ + 95% Ar 的低壓電漿處理 1 分鐘，以提升其表面親水性。接著，調配鋅錳金屬電沉積用之電鍍液：將 0.25 g 硝酸錳、0.15 g 硝酸鋅與 25 ml 乙醇加入燒杯中，置入磁力攪拌子後於常溫下以 200 rpm 攪拌至完全混合，完成鋅錳電鍍液的配置。電化學沉積系統採用兩電極架構，正極為與碳布尺寸

相同之碳紙，作為惰性對電極使用；負極為經過預處理之碳布。兩電極浸入電鍍液的深度固定為 2 cm，實際電鍍面積為 2 cm × 1.5 cm。設定電壓 10 V，沉積時間為 15 分鐘。沉積完成後，將碳布電極放置室溫下風乾 1 小時，接著再放入烘箱中以 60°C 烘乾 30 分鐘，完成鋅錳 (Zn-Mn) 電極的初步製作。隨後，使用與本研究相同參數之常壓噴射電漿對鋅錳電極進行熱處理，處理時間分別為 90 秒與 180 秒，即可製得鋅錳金屬氧化物 (ZnMnO_x) 電極。

電解質部分則採用氫氧化鉀凝膠電解質 (PVA-KOH)。製備時將 0.75 g 聚乙炔醇與 7.5 mL 去離子水加入樣品瓶中，置入磁性攪拌子，以隔水加熱方式在 90°C 下以 200 rpm 攪拌至澄清透明，接著冷卻至室溫後，緩慢滴入 2.5 mL 之 4 M KOH 溶液並攪拌均勻，即完成凝膠電解質配置。裝置組裝方面，先將調製好的凝膠電解質均勻塗覆於兩片鋅錳金屬或鋅錳氧化物電極表面，待其乾燥後重複塗覆與乾燥三次。最後一次塗佈時將另一片電極對齊覆合於其上，待完全乾燥後，即完成超級電容之製作，完整的超級電容製作流程如圖 6.2-1 所示。

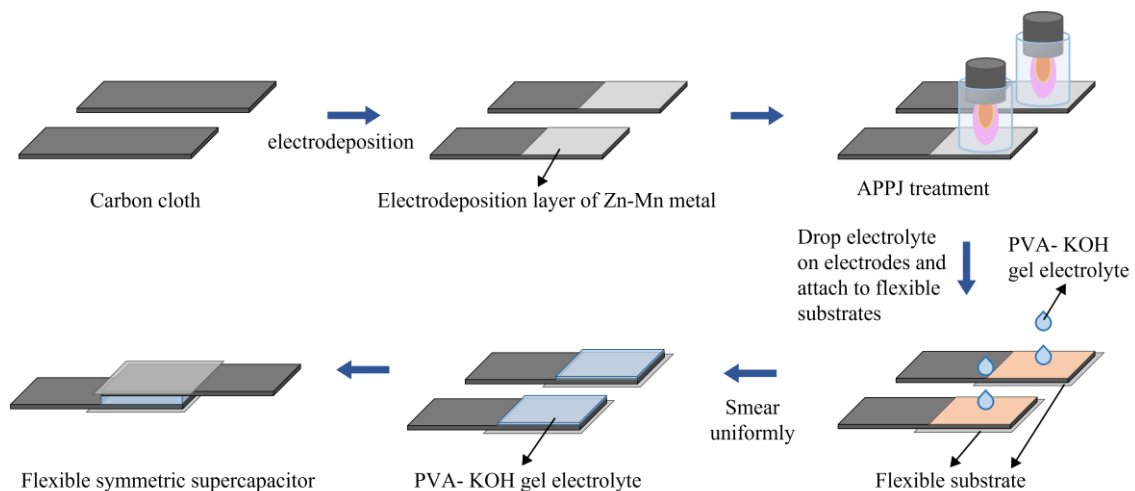


圖 6.2-1 鋅錳氧化物超級電容之製作流程圖



6.3 結果與討論

6.3.1 鋅錳氧化物超級電容之循環伏安法分析

在本研究的附錄實驗中，使用電化學工作站進行兩電極系統之循環伏安法(CV)分析，比較未經電漿處理的鋅錳超級電容與經常壓噴射電漿處理的鋅錳氧化物超級電容之性能差異，以探討電漿處理對超級電容性能的影響。為更準確評估材料的儲能行為，除面積電容(Areal Capacitance)外，亦計算比電容(Specific Capacitance)，以反映電極材料本身對電化學性能的實際貢獻。本研究中循環伏安法分析之比電容計算公式如式(6.3.1)所示：

$$C_S = \frac{S}{m \times v \times \Delta V} \quad (6.3.1)$$

其中 S 為 CV 曲線所包圍的總面積、 m 為電極材料質量、 v 為電位掃描速率、 ΔV 為電位窗口。圖 6.3-1 為鋅錳超級電容與鋅錳氧化物超級電容在 0 ~ 0.8 V 電位窗口下的循環伏安曲線圖。從圖中可觀察兩者皆呈現近似矩形、對稱之曲線形狀，顯示良好的可逆性與理想的電容行為，同時也表現出電雙層電容和表面氧化還原偽電容的共同電化學反應行為。而經電漿處理的鋅錳氧化物超級電容展現出更完整對稱的循環伏安曲線，顯示其具有更優異的電容特性。

表 6.3-1 彙整了由 CV 分析結果計算所得的鋅錳超級電容與鋅錳氧化物超級電容之面積電容與比電容值。結果顯示，在 2 mV 的掃描速率下，未經電漿處理的鋅錳超級電容表現出最大的面積電容，達 52.92 mF/cm²；而經過電漿處理 180 秒的鋅錳氧化物超級電容則表現出 44.03 mF/cm²的面積電容，略低於前者。然而，從比電容的角度來看，經電漿處理的鋅錳氧化物超級電容展現更優異的性能，其比電容達 21.30 F/g，顯著高於未處理電極之 9.74 F/g。此一結果推測與電漿處理造成的質量變化有關。在電漿處理過程中，高能離子轟擊可能導致部分活性材料自電極表面脫落，加上金屬材料經由電漿熱效應轉化為氧化物，進一步影響了電極材料的質量 [182]。由於面積電容計算未考慮材料質量變化的影響，因此可能會低估經處理樣

本的實際儲能表現。相比之下，以質量為基礎的比電容計算則能更準確反映材料的本質電化學行為。此外，未經處理的鋅錳電極主要以純金屬為主，其儲能機制以電雙層電容 (EDLC) 為主，性能受限於電極的比表面積與孔洞結構。而經常壓噴射電漿處理後，電極表面形成具有偽電容 (PC) 特性的 ZnMnO_x 材料，其儲能行為除了 EDLC 機制外，還可藉由法拉第反應進行快速可逆氧化還原反應，顯著提升整體電容表現[183, 184]。進一步比較不同電漿處理時間的樣本，結果顯示處理 180 秒者之比電容高於 90 秒樣本，顯示較長的電漿處理時間有助於生成更多的活性氧化物材料，進而增強法拉第反應活性與電荷儲存能力，提升超級電容的整體儲能效能。

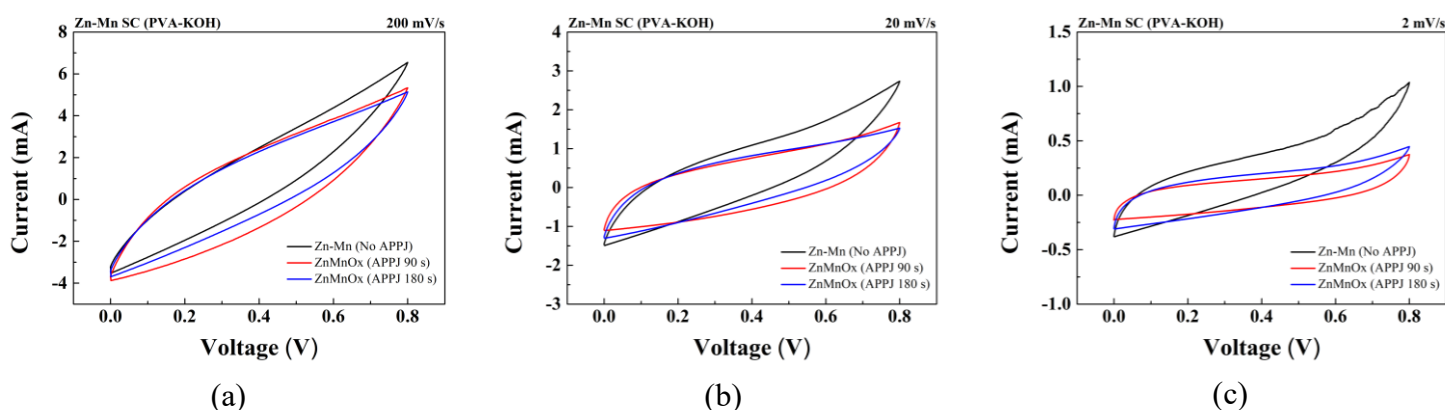


圖 6.3-1 鋅錳超級電容及鋅錳氧化物超級電容在不同掃描速率下的循環伏安曲線
圖：(a) 200 mV、(b) 20 mV 和 (c) 2 mV

表 6.3-1 根據 CV 結果計算鋅錳超級電容及鋅錳氧化物超級電容之電容值

SC sample	Areal capacitance (mF/cm ²)			Specific capacitance (F/g)		
	Potential scan rate (mV/s)					
	200	20	2	200	20	2
Zn-Mn (No APPJ)	3.31	17.26	52.92	0.61	3.18	9.74
ZnMnO _x (APPJ 90 s)	4.69	17.98	38.91	1.50	5.74	12.42
ZnMnO _x (APPJ 180 s)	3.82	16.50	44.03	1.85	7.98	21.30



6.3.2 鋅錳氧化物超級電容之恆電流充放電分析

在本研究附錄實驗中，亦針對製作的鋅錳超級電容與鋅錳氧化物超級電容進行恆電流充放電 (GCD) 分析，以觀察其充放電行為，並進一步計算裝置的能量密度。同時，亦計算了超級電容之比電容，以更準確地研究超級電容材料的性能表現，恆電流充放電分析之比電容計算公式如式 (6.3.2) 所示：

$$C_s = \frac{2 \times I \times \Delta t}{\Delta V \times m} \quad (6.3.2)$$

其中， I 為充/放電電流、 Δt 為放電時間、 ΔV 為電位窗口、 m 為電極材料質量。恆電流充放電分析的測試條件與循環伏安法分析相同，採用兩電極配置，電位窗口為 0 ~ 0.8 V，並分別於不同恆定電流 (4 mA、2 mA、1 mA、0.5 mA) 進行分析。

圖 6.3-2 顯示鋅錳超級電容與鋅錳氧化物超級電容在不同恆定電流條件下的充放電曲線。可觀察到，所有樣品皆呈現近似對稱的類三角形曲線，代表具有穩定的電容性儲能行為。其中，鋅錳氧化物超級電容展現出更理想的對稱性，說明其穩定性與儲能效率較佳。此外，其曲線形貌亦呈現典型偽電容反應的特徵。值得注意的是，鋅錳超級電容在 0.5 mA 的恆定電流測試條件下未能完成完整充放電，推測原因為內部阻抗較大 (較大的 IR drop)，因此並未繪製其 0.5 mA 的充放電曲線。

根據 GCD 數據所計算的面積電容與比電容結果彙整於表 6.3-2。整體趨勢與循環伏安法分析結果一致。在相同電流密度下，鋅錳超級電容表現出最大的面積電容，達到 28.69 mF/cm²。而在比電容方面，經 180 秒常壓電漿處理的鋅錳氧化物超級電容則表現出最佳的比電容，達到 8.82 F/g。此結果再次驗證，電漿處理可有效提升電極表面活性，促進鋅錳材料向氧化物相轉化，進而增強電化學性能。同時，更長的電漿處理時間亦有助於生成更多具反應活性的氧化物相，使超級電容器之儲能表現進一步提升。

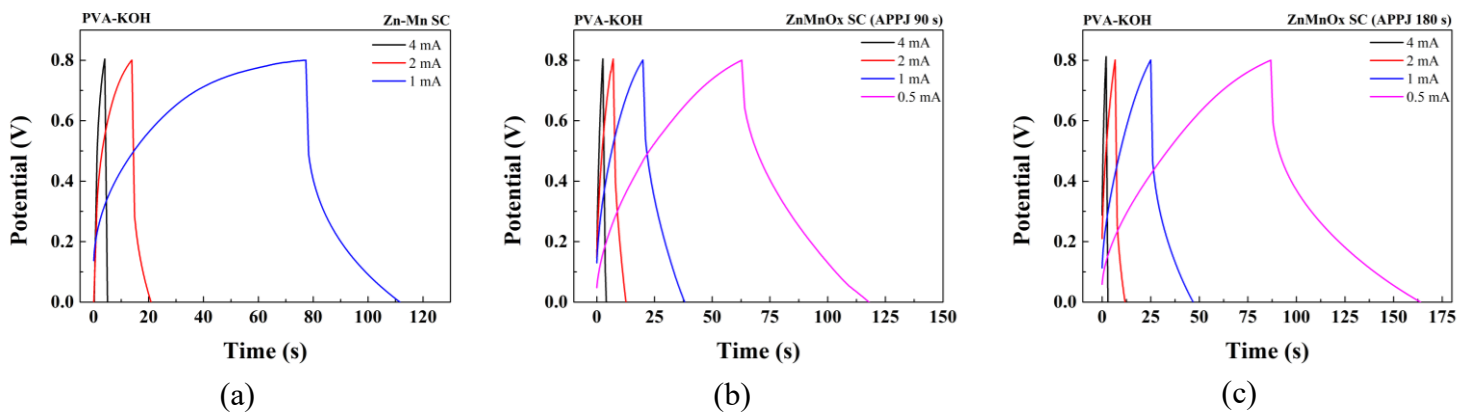


圖 6.3-2 鋅錳超級電容與鋅錳氧化物超級電容在不同恆定電流下的恆電流充放電曲線圖：(a)鋅錳超級電容、經過 APPJ 處理(b) 90 秒和(c) 180 秒之鋅錳氧化物超級電容

表 6.3-2 根據 GCD 結果計算鋅錳超級電容及鋅錳氧化物超級電容之電容值

SC sample	Areal capacitance (mF/cm ²)				Specific capacitance (F/g)			
	Discharge current (mA)							
	4	2	1	0.5	4	2	1	0.5
Zn-Mn (No APPJ)	3.47	11.71	28.69	-	0.63	2.16	5.28	-
ZnMnO _x (APPJ 90 s)	5.28	9.28	15.15	23.01	1.68	2.96	4.83	7.34
ZnMnO _x (APPJ 180 s)	3.50	8.59	18.23	32.14	1.69	4.15	8.82	15.55

此外，根據恆電流充放電分析結果，進一步利用所獲得之比電容值計算鋅錳超級電容與鋅錳氧化物超級電容的能量密度，以評估其儲能裝置的實際性能。表 6.3-3 彙整了不同超級電容裝置在不同充放電電流條件下所對應之能量密度數值。結果顯示，在 0.5 mA 充放電電流下，經常壓電漿處理 180 秒的鋅錳氧化物超級電容，其能量密度可以達到 1.38 mWh/kg，展現優異的儲能能力。整體比較結果亦顯示，無論在何種電流密度條件下，經電漿處理 180 秒的鋅錳氧化物超級電容均表現最佳，證實常壓噴射電漿處理對於提升電極材料儲能性能具有顯著正向的效果。

表 6.3-3 鋅錳超級電容及鋅錳氧化物超級電容在不同充放電電流下之能量密度

SC sample	Energy Density (mWh/kg)			
	Discharge current (mA)			
	4	2	1	0.5
Zn-Mn (No APPJ)	0.056	0.19	0.47	-
ZnMnO _x (APPJ 90 s)	0.15	0.26	0.43	0.65
ZnMnO _x (APPJ 180 s)	0.15	0.37	0.78	1.38

6.3.3 鋅錳氧化物超級電容之循環穩定性測試

為評估鋅錳超級電容與鋅錳氧化物超級電容的循環穩定性，本研究於附錄實驗中進行長循環恆電流充放電 (GCD) 測試，以觀察裝置於長時間操作下的電化學性能變化與衰減情形。圖 6.3-3 為鋅錳超級電容及鋅錳氧化物超級電容在 1 mA 恆定電流下進行 5000 次充放電循環後之電容保留率結果。測試結果顯示，經常壓電漿處理的鋅錳氧化物超級電容展現出明顯優於未處理鋅錳超級電容的循環穩定性。其中，以 180 秒電漿處理之樣本表現最為優異，其在 5000 次循環後仍能保有 56% 的初始電容，顯示出良好的長期操作穩定性。此穩定性提升可歸因於電漿處理所導入之氧化過程，使電極表面形成結構完整且具有高電化學活性的鋅錳氧化物相。該氧化物具備更優異的結晶穩定性與導電網絡結構，能有效抑制多次充放電過程中常見的材料脫落、體積膨脹或溶出現象，因此在長期操作下仍能維持穩定的儲能表現[185]。

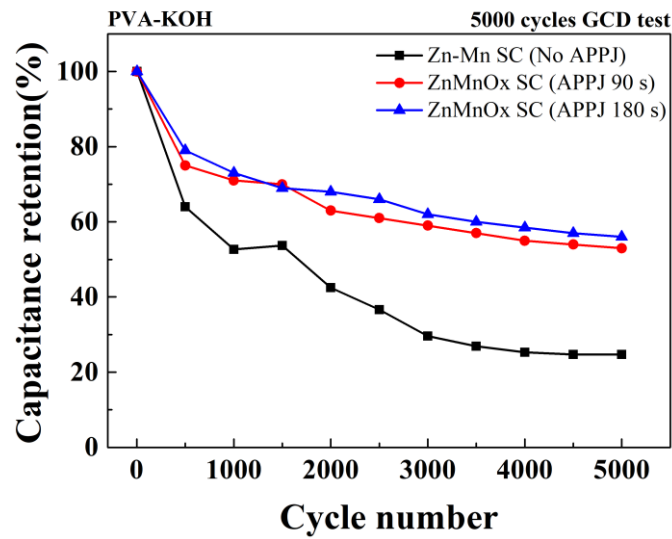


圖 6.3-3 鋅錳超級電容及鋅錳氧化物超級電容的長循環穩定性測試結果

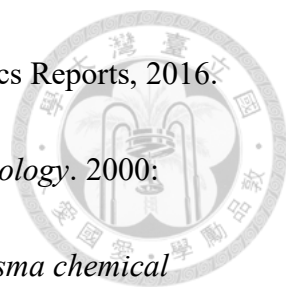
6.4 結論

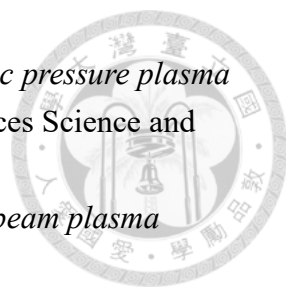
本研究之附錄實驗針對鋅錳氧化物超級電容進行實驗與性能評估，證實常壓噴射電漿（APPJ）處理對其儲能特性具顯著提升效果。透過電化學沉積方式將鋅與錳金屬共沉積於碳布基材上，再以 APPJ 進行熱處理成功生成 ZnMnO_x 複合電極。材料經電漿處理後，其表面由鋅錳金屬轉化為具有偽電容特性的鋅錳氧化物，並展現出更穩定的結構與更優異的電化學活性。循環伏安與恆電流充放電測試結果顯示，經 180 秒 APPJ 處理的鋅錳氧化物超級電容在比電容、充放電曲線對稱性與循環穩定性方面均優於未處理樣本。其中，比電容可達 21.30 F/g，能量密度最高可達 1.38 mWh/kg，並於 5000 次循環後仍保有 56% 電容，顯示其在長時間操作下具有良好的穩定性。相較未處理電極，其性能提升可歸因於電漿處理所導入的高活性鋅錳氧化物相與穩定結構。綜合上述結果，鋅錳氧化物顯示出作為超級電容電極材料的高度應用潛力，搭配常壓電漿簡便且高效的表面改質技術，不僅可有效提升儲能性能，亦有助於延長循環壽命。未來若能進一步結合詳細的材料結構與機制分析，將有助於更全面理解 APPJ 處理對電極材料的實質影響，並推動其應用於柔性儲能裝置與便攜式能源系統之實用發展。

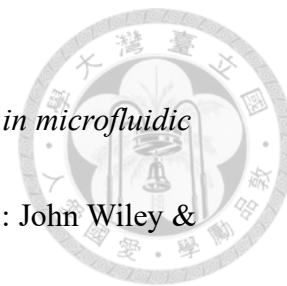
參考文獻




1. Chen, C.-S., et al., *Flexible Asymmetric Supercapacitors with Reduced Graphene Oxide and Lithium Manganese Oxide Electrodes Processed by Atmospheric-Pressure Plasma Jet*. *Ceramics International*, 2025.
2. Zhang, J. and M. Chen, *Supercapacitors. Towards Next Generation Energy Storage Technologies: From Fundamentals to Commercial Applications*, 2024: p. 331-368.
3. Wang, Y., et al., *Flexible supercapacitor: Overview and outlooks*. *Journal of Energy Storage*, 2021. **42**: p. 103053.
4. Sharma, S. and P. Chand, *Enhanced electrochemical performance of fabricated asymmetric supercapacitor in redox additive electrolyte*. *Ceramics International*, 2024. **50**(3): p. 5775-5786.
5. Malik, M.T.U., et al., *Performance enhancement of graphene/GO/rGO based supercapacitors: A comparative review*. *Materials Today Communications*, 2021. **28**: p. 102685.
6. Xu, W., et al., *Approaching the lithium-manganese oxides' energy storage limit with Li₂MnO₃ nanorods for high-performance supercapacitor*. *Nano Energy*, 2018. **43**: p. 168-176.
7. Tendero, C., et al., *Atmospheric pressure plasmas: A review*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006. **61**(1): p. 2-30.
8. Laroussi, M. and T. Akan, *Arc-free atmospheric pressure cold plasma jets: A review*. *Plasma Processes and Polymers*, 2007. **4**(9): p. 777-788.
9. Sharma, K., A. Arora, and S.K. Tripathi, *Review of supercapacitors: Materials and devices*. *Journal of Energy Storage*, 2019. **21**: p. 801-825.
10. Von Woedtke, T., et al., *Plasma medicine: A field of applied redox biology*. *In vivo*, 2019. **33**(4): p. 1011-1026.
11. 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.
12. Eliezer, S., *The interaction of high-power lasers with plasmas*. 2002: CRC press.
13. Gerdeman, D.A. and N.L. Hecht, *Arc plasma technology in materials science*. 2012.
14. Bruggeman, P.J., F. Iza, and R. Brandenburg, *Foundations of atmospheric pressure non-equilibrium plasmas*. *Plasma Sources Science and Technology*, 2017. **26**(12): p. 123002.
15. Lu, X., et al., *Reactive species in non-equilibrium atmospheric-pressure*

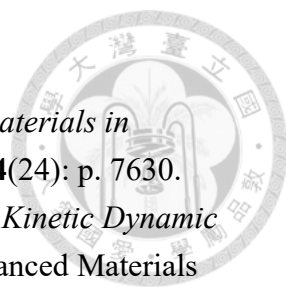
- 
- plasmas: Generation, transport, and biological effects*. Physics Reports, 2016. **630**: p. 1-84.
16. Chao, T., *Introduction to semiconductor manufacturing technology*. 2000: Prentice Hall New Jersey.
 17. Eliasson, B. and U. Kogelschatz, *Nonequilibrium volume plasma chemical processing*. IEEE transactions on plasma science, 1991. **19**(6): p. 1063-1077.
 18. Nojiri, K., *Mechanism of dry etching*, in *Dry etching technology for semiconductors*. 2014, Springer. p. 11-30.
 19. Loveless, A.M. and A.L. Garner, *A universal theory for gas breakdown from microscale to the classical Paschen law*. Physics of Plasmas, 2017. **24**(11).
 20. Wittenberg, H., *Gas tube design*. Electron Tube Design, 1962. **792**.
 21. Wilden, J., J. Bergmann, and H. Frank, *Plasma transferred arc welding— modeling and experimental optimization*. Journal of Thermal Spray Technology, 2006. **15**: p. 779-784.
 22. Chen, Z.-K. and K. Sawa. *Effect of arc behavior on material transfer: A review*. in *Electrical Contacts-1996. Proceedings of the Forty-Second IEEE Holm Conference on Electrical Contacts. Joint with the 18th International Conference on Electrical Contacts*. 1996. IEEE.
 23. Gauvin, W., *Some characteristics of transferred-arc plasmas*. Plasma chemistry and plasma processing, 1989. **9**: p. 65S-84S.
 24. Goldman, M., A. Goldman, and R. Sigmond, *The corona discharge, its properties and specific uses*. Pure and Applied Chemistry, 1985. **57**(9): p. 1353-1362.
 25. Goldman, M. and R. Sigmond, *Corona and insulation*. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1982(2): p. 90-105.
 26. Loeb, L.B., *Electrical coronas: their basic physical mechanisms*. 2023: Univ of California Press.
 27. Kogelschatz, U., *Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications*. Plasma chemistry and plasma processing, 2003. **23**(1): p. 1-46.
 28. Kogelschatz, U., B. Eliasson, and W. Egli, *Dielectric-barrier discharges. Principle and applications*. Le Journal de Physique IV, 1997. **7**(C4): p. C4-47-C4-66.
 29. Xu, X., *Dielectric barrier discharge—properties and applications*. Thin solid films, 2001. **390**(1-2): p. 237-242.
 30. Penkov, O.V., et al., *A review of recent applications of atmospheric pressure plasma jets for materials processing*. Journal of Coatings Technology and Research, 2015. **12**: p. 225-235.

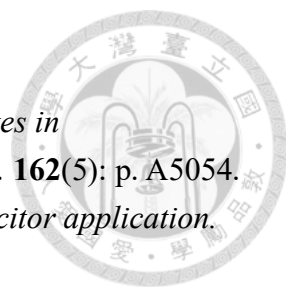
- 
31. Winter, J., R. Brandenburg, and K.-D. Weltmann, *Atmospheric pressure plasma jets: an overview of devices and new directions*. Plasma Sources Science and Technology, 2015. **24**(6): p. 064001.
32. Koinuma, H., et al., *Development and application of a microbeam plasma generator*. Applied physics letters, 1992. **60**(7): p. 816-817.
33. Inomata, K., et al., *Open air deposition of SiO₂ film from a cold plasma torch of tetramethoxysilane-H₂-Ar system*. Applied physics letters, 1994. **64**(1): p. 46-48.
34. Ha, H.K., K. Inomata, and H. Koinuma, *Plasma Chemical Vapor Deposition of SiO₂ on Air-Exposed Surfaces by Cold Plasma Torch*. Journal of the Electrochemical Society, 1995. **142**(8): p. 2726.
35. Halper, M.S. and J.C. Ellenbogen, *Supercapacitors: A brief overview*. The MITRE Corporation, McLean, Virginia, USA, 2006. **1**.
36. Libich, J., et al., *Supercapacitors: Properties and applications*. Journal of energy storage, 2018. **17**: p. 224-227.
37. Mitali, J., S. Dhinakaran, and A. Mohamad, *Energy storage systems: A review*. Energy Storage and Saving, 2022. **1**(3): p. 166-216.
38. Aneke, M. and M. Wang, *Energy storage technologies and real life applications—A state of the art review*. Applied Energy, 2016. **179**: p. 350-377.
39. Ke, Q. and J. Wang, *Graphene-based materials for supercapacitor electrodes—A review*. Journal of Materiomics, 2016. **2**(1): p. 37-54.
40. Wei, W., et al., *Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes*. Chemical society reviews, 2011. **40**(3): p. 1697-1721.
41. Galiński, M., A. Lewandowski, and I. Stępnia, *Ionic liquids as electrolytes*. Electrochimica acta, 2006. **51**(26): p. 5567-5580.
42. Shao, Y., et al., *Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors*. Chemical reviews, 2018. **118**(18): p. 9233-9280.
43. Zhang, Z., et al., *A review of technologies and applications on versatile energy storage systems*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021. **148**: p. 111263.
44. Zakeri, B. and S. Syri, *Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis*. Renew. Sustain. Energy Rev, 2015. **42**(2015): p. 569-596.
45. Helmholtz, H.v., *Studien über electrische Grenzschichten*. Annalen der Physik, 1879. **243**(7): p. 337-382.
46. Najib, S. and E. Erdem, *Current progress achieved in novel materials for supercapacitor electrodes: mini review*. Nanoscale Advances, 2019. **1**(8): p. 2817-2827.
47. Oldham, K.B., *A Gouy–Chapman–Stern model of the double layer at a (metal)/(ionic liquid) interface*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008.

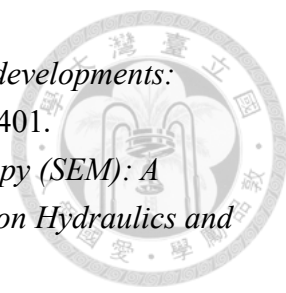


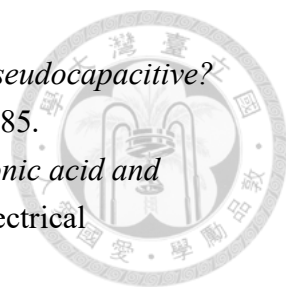
- 613(2): p. 131-138.
48. Kirby, B.J., *Micro-and nanoscale fluid mechanics: transport in microfluidic devices*. 2010: Cambridge university press.
 49. Newman, J. and N.P. Balsara, *Electrochemical systems*. 2021: John Wiley & Sons.
 50. Stojek, Z., *The electrical double layer and its structure*. Electroanalytical methods: Guide to experiments and applications, 2010: p. 3-9.
 51. Burt, R., G. Birkett, and X. Zhao, *A review of molecular modelling of electric double layer capacitors*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014. **16**(14): p. 6519-6538.
 52. Bard, A.J., L.R. Faulkner, and H.S. White, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. 2022: John Wiley & Sons.
 53. Bagotsky, V.S., *Fundamentals of electrochemistry*. 2005: John Wiley & Sons.
 54. Lyklema, J., *Fundamentals of interface and colloid science: soft colloids*. Vol. 5. 2005: Elsevier.
 55. Grahame, D.C., *The electrical double layer and the theory of electrocapillarity*. Chemical reviews, 1947. **41**(3): p. 441-501.
 56. Bockris, J.M., M. Devanathan, and K. Müller, *On the structure of charged interfaces*, in *Electrochemistry*. 1965, Elsevier. p. 832-863.
 57. Chodankar, N.R., et al., *True meaning of pseudocapacitors and their performance metrics: asymmetric versus hybrid supercapacitors*. Small, 2020. **16**(37): p. 2002806.
 58. Bhojane, P., *Recent advances and fundamentals of Pseudocapacitors: Materials, mechanism, and its understanding*. Journal of Energy Storage, 2022. **45**: p. 103654.
 59. Conway, B.E., *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications*. 2013: Springer Science & Business Media.
 60. 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.
 61. Zheng, J., P. Cygan, and T. Jow, *Hydrous ruthenium oxide as an electrode material for electrochemical capacitors*. Journal of the Electrochemical Society, 1995. **142**(8): p. 2699.
 62. Dunn, B., H. Kamath, and J.-M. Tarascon, *Electrical energy storage for the grid: a battery of choices*. Science, 2011. **334**(6058): p. 928-935.
 63. Carbide, T.-D.T., *Cation intercalation and high volumetric capacitance of science*, 2013. **1241488**(1502): p. 341.
 64. Huang, H. and M. Niederberger, *Towards fast-charging technologies in Li⁺/Na⁺*

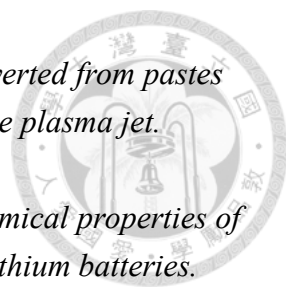
- 
- storage: from the perspectives of pseudocapacitive materials and non-aqueous hybrid capacitors. *Nanoscale*, 2019. **11**(41): p. 19225-19240.
65. Dubal, D.P. and P. Gomez-Romero, *Metal oxides in supercapacitors*. 2017: Elsevier.
 66. Yu, G., et al., *Enhancing the supercapacitor performance of graphene/MnO₂ nanostructured electrodes by conductive wrapping*. *Nano letters*, 2011. **11**(10): p. 4438-4442.
 67. Dong, L., et al., *Multi hierarchical construction-induced superior capacitive performances of flexible electrodes for wearable energy storage*. *Nano energy*, 2017. **34**: p. 242-248.
 68. Tang, Z., C.h. Tang, and H. Gong, *A high energy density asymmetric supercapacitor from nano-architected Ni (OH)₂/Carbon nanotube electrodes*. *Advanced Functional Materials*, 2012. **22**(6): p. 1272-1278.
 69. Lu, K., et al., *An advanced aqueous sodium-ion supercapacitor with a manganous hexacyanoferrate cathode and a Fe₃O₄/rGO anode*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015. **3**(31): p. 16013-16019.
 70. Liew, S.Q. and H.K. Jun, *Fundamentals, mechanism, and materials for hybrid supercapacitors*, in *Nanostructured Materials for Supercapacitors*. 2022, Springer. p. 71-100.
 71. Lee, J.-H., et al., *Flexible solid-state hybrid supercapacitors for the internet of everything (IoE)*. *Energy & Environmental Science*, 2022. **15**(6): p. 2233-2258.
 72. Pandolfo, A.G. and A.F. Hollenkamp, *Carbon properties and their role in supercapacitors*. *Journal of power sources*, 2006. **157**(1): p. 11-27.
 73. Frackowiak, E. and F. Beguin, *Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors*. *Carbon*, 2001. **39**(6): p. 937-950.
 74. Frackowiak, E., et al., *Supercapacitors based on conducting polymers/nanotubes composites*. *Journal of Power Sources*, 2006. **153**(2): p. 413-418.
 75. Wang, Y., Y. Song, and Y. Xia, *Electrochemical capacitors: mechanism, materials, systems, characterization and applications*. *Chemical Society Reviews*, 2016. **45**(21): p. 5925-5950.
 76. Ribeiro, B., et al., *Carbon nanotube buckypaper reinforced polymer composites: a review*. *Polímeros*, 2017. **27**: p. 247-255.
 77. Stoller, M.D., et al., *Graphene-based ultracapacitors*. *Nano letters*, 2008. **8**(10): p. 3498-3502.
 78. El-Kady, M.F., et al., *Laser scribing of high-performance and flexible graphene-based electrochemical capacitors*. *Science*, 2012. **335**(6074): p. 1326-1330.
 79. Zhou, Q., et al., *Three-dimensional porous graphene/polyaniline composites for high-rate electrochemical capacitors*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014.


- 
- 2(41): p. 17489-17494.
80. Michalkiewicz, S., A. Skorupa, and M. Jakubczyk, *Carbon materials in electroanalysis of preservatives: A review*. *Materials*, 2021. **14**(24): p. 7630.
81. Cui, X., et al., *Insight on the Energy Storage Mechanism and Kinetic Dynamic of Manganese Oxide-Based Aqueous Zinc-Ion Batteries*. *Advanced Materials Technologies*, 2023. **8**(16): p. 2300321.
82. Snook, G.A., P. Kao, and A.S. Best, *Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes*. *Journal of power sources*, 2011. **196**(1): p. 1-12.
83. Zhang, K., et al., *Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes*. *Chemistry of Materials*, 2010. **22**(4): p. 1392-1401.
84. Zhang, R., et al., *Conductive polymer doped two-dimensional MXene materials: opening the channel of magnesium ion transport*. *RSC advances*, 2022. **12**(7): p. 4329-4335.
85. Naguib, M., et al., *Two-dimensional transition metal carbides*. *ACS nano*, 2012. **6**(2): p. 1322-1331.
86. Pang, J., et al., *Applications of 2D MXenes in energy conversion and storage systems*. *Chemical Society Reviews*, 2019. **48**(1): p. 72-133.
87. Hong, W., et al., *Double transition-metal MXenes: Atomistic design of two-dimensional carbides and nitrides*. *Mrs Bulletin*, 2020. **45**(10): p. 850-861.
88. Zhong, C., et al., *A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors*. *Chemical Society Reviews*, 2015. **44**(21): p. 7484-7539.
89. Pal, B., et al., *Electrolyte selection for supercapacitive devices: a critical review*. *Nanoscale advances*, 2019. **1**(10): p. 3807-3835.
90. Fic, K., et al., *Novel insight into neutral medium as electrolyte for high-voltage supercapacitors*. *Energy & Environmental Science*, 2012. **5**(2): p. 5842-5850.
91. Rogers, R.D. and G.A. Voth, *Ionic liquids*. *Accounts of chemical research*, 2007. **40**(11): p. 1077-1078.
92. Armand, M., et al., *Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future*. *Nature materials*, 2009. **8**(8): p. 621-629.
93. Fan, L.-Q., et al., *Improving the energy density of quasi-solid-state electric double-layer capacitors by introducing redox additives into gel polymer electrolytes*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014. **2**(24): p. 9011-9014.
94. Verma, M.L., M. Minakshi, and N.K. Singh, *Synthesis and characterization of solid polymer electrolyte based on activated carbon for solid state capacitor*. *Electrochimica Acta*, 2014. **137**: p. 497-503.
95. Fang, X. and D. Yao. *An overview of solid-like electrolytes for supercapacitors. in ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. 2013.


- 
- American Society of Mechanical Engineers.
96. Akinwolemiwa, B., C. Peng, and G.Z. Chen, *Redox electrolytes in supercapacitors*. Journal of the electrochemical society, 2015. **162**(5): p. A5054.
 97. Frackowiak, E., et al., *Redox-active electrolyte for supercapacitor application*. Faraday discussions, 2014. **172**: p. 179-198.
 98. Thackeray, M.M., *Manganese oxides for lithium batteries*. Progress in Solid State Chemistry, 1997. **25**(1-2): p. 1-71.
 99. Gummow, R., A. De Kock, and M. Thackeray, *Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells*. Solid State Ionics, 1994. **69**(1): p. 59-67.
 100. Wang, J., et al., *Effect of Al-doping on the electrochemical properties of a three-dimensionally porous lithium manganese oxide for lithium-ion batteries*. Electrochimica acta, 2012. **75**: p. 115-122.
 101. Jiang, H., et al., *Advanced ferroferric oxide-based composites for lithium-ion battery: recent developments and future perspectives*. Progress in Natural Science: Materials International, 2023. **33**(6): p. 743-753.
 102. Uyama, T., K. Mukai, and I. Yamada, *High-pressure synthesis and electrochemical properties of tetragonal LiMnO₂*. RSC advances, 2018. **8**(46): p. 26325-26334.
 103. Compton, O.C. and S.T. Nguyen, *Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials*. small, 2010. **6**(6): p. 711-723.
 104. Zhao, B., et al., *Supercapacitor performances of thermally reduced graphene oxide*. Journal of power sources, 2012. **198**: p. 423-427.
 105. Huang, C., et al., *PVP-assisted growth of Ni-Co oxide on N-doped reduced graphene oxide with enhanced pseudocapacitive behavior*. Chemical Engineering Journal, 2019. **378**: p. 122202.
 106. Ławkowska, K., et al., *Application of graphene in tissue engineering of the nervous system*. International Journal of Molecular Sciences, 2021. **23**(1): p. 33.
 107. Schnyder, A., *"In vitro" and "in vivo" drug targeting using biotinylated immunoliposomes*. 2005, University_of_Basel.
 108. Wu, P., et al., *A review on flexible thermoelectric technology: material, device, and applications*. International Journal of Thermophysics, 2021. **42**(8): p. 111.
 109. Jeong, J., et al., *Etching materials with an atmospheric-pressure plasma jet*. Plasma Sources Science and Technology, 1998. **7**(3): p. 282.
 110. Zhou, W., et al., *Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)*. Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications, 2007: p. 1-40.

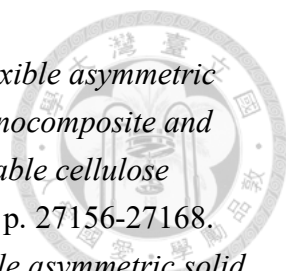
- 
111. Bogner, A., et al., *A history of scanning electron microscopy developments: Towards “wet-STEM” imaging*. *Micron*, 2007. **38**(4): p. 390-401.
112. Mohammed, A. and A. Abdullah. *Scanning electron microscopy (SEM): A review*. in *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*. 2018.
113. Makkonen, L., *Young’s equation revisited*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016. **28**(13): p. 135001.
114. Adamson, A.W. and A.P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*. Vol. 150. 1967: Interscience publishers New York.
115. Zhao, T. and L. Jiang, *Contact angle measurement of natural materials*. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2018. **161**: p. 324-330.
116. Ali, A., Y.W. Chiang, and R.M. Santos, *X-ray diffraction techniques for mineral characterization: A review for engineers of the fundamentals, applications, and research directions*. *Minerals*, 2022. **12**(2): p. 205.
117. Bunaciu, A.A., E.G. UdrișTioiu, and H.Y. Aboul-Enein, *X-ray diffraction: instrumentation and applications*. *Critical reviews in analytical chemistry*, 2015. **45**(4): p. 289-299.
118. Ameh, E., *A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications*. *The international journal of advanced manufacturing technology*, 2019. **105**(7): p. 3289-3302.
119. Andrade, J.D., *X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)*. *Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers: Volume 1 Surface Chemistry and Physics*, 1985: p. 105-195.
120. Seah, M., *The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review*. *Surface and Interface Analysis*, 1980. **2**(6): p. 222-239.
121. Krishna, D.N.G. and J. Philip, *Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges*. *Applied Surface Science Advances*, 2022. **12**: p. 100332.
122. Greczynski, G. and L. Hultman, *X-ray photoelectron spectroscopy: towards reliable binding energy referencing*. *Progress in Materials Science*, 2020. **107**: p. 100591.
123. Lv, H., et al., *A review on nano-/microstructured materials constructed by electrochemical technologies for supercapacitors*. *Nano-Micro Letters*, 2020. **12**: p. 1-56.
124. Cui, Z. and W. Sheng, *Thoughts about choosing a proper counter electrode*. *ACS Catalysis*, 2023. **13**(4): p. 2534-2541.
125. Zhang, S. and N. Pan, *Supercapacitors performance evaluation*. *Advanced Energy Materials*, 2015. **5**(6): p. 1401401.

- 
126. Brousse, T., D. Bélanger, and J.W. Long, *To be or not to be pseudocapacitive?* Journal of The Electrochemical Society, 2015. **162**(5): p. A5185.
127. Khan, M.S., et al., *Dopamine detection using mercaptopropionic acid and cysteamine for electrodes surface modification.* Journal of Electrical Bioimpedance, 2018. **9**(1): p. 3-9.
128. Gund, G.S., et al., *Low-cost flexible supercapacitors with high-energy density based on nanostructured MnO₂ and Fe₂O₃ thin films directly fabricated onto stainless steel.* Scientific reports, 2015. **5**(1): p. 1-13.
129. Raza, W., et al., *Recent advancements in supercapacitor technology.* Nano Energy, 2018. **52**: p. 441-473.
130. Zhao, J. and A.F. Burke, *Review on supercapacitors: Technologies and performance evaluation.* Journal of energy chemistry, 2021. **59**: p. 276-291.
131. Zhao, Q., et al., *Vertically oriented polyaniline-graphene nanocomposite based on functionalized graphene for supercapacitor electrode.* Journal of applied polymer science, 2017. **134**(19).
132. Mei, B.-A., et al., *Physical interpretations of Nyquist plots for EDLC electrodes and devices.* The Journal of Physical Chemistry C, 2018. **122**(1): p. 194-206.
133. Magar, H.S., R.Y. Hassan, and A. Mulchandani, *Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): Principles, construction, and biosensing applications.* Sensors, 2021. **21**(19): p. 6578.
134. Macdonald, D.D., *Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy.* Electrochimica acta, 2006. **51**(8-9): p. 1376-1388.
135. Liu, C., et al., *Dielectric barrier discharge plasma jet (DBDjet) processed reduced graphene oxide/polypyrrole/chitosan nanocomposite supercapacitors.* Polymers, 2021. **13**(20): p. 3585.
136. Kaipannan, S. and S. Marappan, *Fabrication of 9.6 V high-performance asymmetric supercapacitors stack based on nickel hexacyanoferrate-derived Ni(OH)₂ nanosheets and bio-derived activated carbon.* Scientific Reports, 2019. **9**(1): p. 1104.
137. Desai, J., K. Alexander, and A. Riga, *Characterization of polymeric dispersions of dimenhydrinate in ethyl cellulose for controlled release.* International journal of pharmaceutics, 2006. **308**(1-2): p. 115-123.
138. Xu, B., et al., *Highly mesoporous and high surface area carbon: A high capacitance electrode material for EDLCs with various electrolytes.* Electrochemistry Communications, 2008. **10**(5): p. 795-797.
139. Kim, M., et al., *Surface modification for hydrophilic property of stainless steel treated by atmospheric-pressure plasma jet.* Surface and Coatings Technology, 2003. **171**(1-3): p. 312-316.

- 
140. Chang, J.-H., et al., *Flexible rGO-SnO₂ supercapacitors converted from pastes containing SnCl₂ liquid precursor using atmospheric-pressure plasma jet*. *Ceramics International*, 2021. **47**(2): p. 1651-1659.
141. Chen, S., et al., *Facile hydrothermal synthesis and electrochemical properties of orthorhombic LiMnO₂ cathode materials for rechargeable lithium batteries*. *RSC Advances*, 2014. **4**(26): p. 13693-13703.
142. dos Santos Junior, G.A., et al., *High-performance Li-ion hybrid supercapacitor based on LiMn₂O₄ in ionic liquid electrolyte*. *Electrochimica Acta*, 2019. **325**: p. 134900.
143. Saravanan, A., et al., *Efficiency of transition metals in combustion catalyst for high yield helical multi-walled carbon nanotubes*. *Advanced Science, Engineering and Medicine*, 2014. **6**(7): p. 809-813.
144. Tamilselvi, R., et al., *Reduced graphene oxide (rGO): supported NiO, Co₃O₄ and NiCo₂O₄ hybrid composite on carbon cloth (CC)—bi-functional electrode/catalyst for energy storage and conversion devices*. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018. **29**: p. 4869-4880.
145. Maddi, C., et al., *Nano-Architecture of nitrogen-doped graphene films synthesized from a solid CN source*. *Scientific reports*, 2018. **8**(1): p. 3247.
146. Lan, P.-L., et al., *Ultrafast Fabrication of H₂SO₄, LiCl, and Li₂SO₄ Gel Electrolyte Supercapacitors with Reduced Graphene Oxide (rGO)-LiMnO_x Electrodes Processed Using Atmospheric-Pressure Plasma Jet*. *Micromachines*, 2023. **14**(9): p. 1701.
147. Sonia, F.J., et al., *Correlations between preparation methods, structural features and electrochemical Li-storage behavior of reduced graphene oxide*. *Nanoscale*, 2017. **9**(31): p. 11303-11317.
148. Lai, J.-Y., et al., *LiMn₂O₄ Li-ion hybrid supercapacitors processed by nitrogen atmospheric-pressure plasma jet*. *Ceramics International*, 2023. **49**(7): p. 11067-11075.
149. Kuok, F.-H., et al., *Atmospheric-pressure-plasma-jet processed carbon nanotube (CNT)—reduced graphene oxide (rGO) nanocomposites for gel-electrolyte supercapacitors*. *RSC advances*, 2018. **8**(6): p. 2851-2857.
150. Siddique, A.B., et al., *Amorphous carbon dots and their remarkable ability to detect 2, 4, 6-trinitrophenol*. *Scientific reports*, 2018. **8**(1): p. 9770.
151. Nieto-Gligorovski, L., et al., *Interactions of ozone with organic surface films in the presence of simulated sunlight: impact on wettability of aerosols*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008. **10**(20): p. 2964-2971.
152. Bao, W., et al., *Controlled preparation of Ni–Al LDH–NO₃ by a dual-anion intercalating process for supercapacitors*. *Ionics*, 2019. **25**: p. 3859-3866.

- 
153. Dong, Z. and L. Zhao, *Surface modification of cellulose microsphere with imidazolium-based ionic liquid as adsorbent: effect of anion variation on adsorption ability towards Au (III)*. Cellulose, 2018. **25**: p. 2205-2216.
154. Shao, Y., et al., *Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(35): p. 7491-7496.
155. Hou, C., et al., *Boosted lithium storage performance by local build-in electric field derived by oxygen vacancies in 3D holey N-doped carbon structure decorated with molybdenum dioxide*. Journal of Materials Science & Technology, 2023. **142**: p. 185-195.
156. Yang, W., et al., *Honeycomb-like nitrogen-doped porous carbon decorated with Co₃O₄ nanoparticles for superior electrochemical performance pseudo-capacitive lithium storage and supercapacitors*. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2022. **5**(4): p. 3146-3157.
157. Gao, Z., et al., *Graphene incorporated, N doped activated carbon as catalytic electrode in redox active electrolyte mediated supercapacitor*. Journal of Power Sources, 2017. **337**: p. 25-35.
158. Li, S.-M., et al., *N-doped structures and surface functional groups of reduced graphene oxide and their effect on the electrochemical performance of supercapacitor with organic electrolyte*. Journal of Power Sources, 2015. **278**: p. 218-229.
159. Vu, N.H., et al., *Hydrothermal Synthesis of Li₂MnO₃-Stabilized LiMnO₂ as a Cathode Material for Li-Ion Battery*. Journal of Nanomaterials, 2021. **2021**(1): p. 9312358.
160. Wu, Q.-H., M. Liu, and W. Jaegermann, *X-ray photoelectron spectroscopy of La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃*. Materials Letters, 2005. **59**(16): p. 1980-1983.
161. Haruna, A.B., et al., *Defect-engineered β-MnO₂– δ precursors control the structure–property relationships in high-voltage spinel LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄– δ*. ACS omega, 2021. **6**(39): p. 25562-25573.
162. Li, J.-Y., et al., *P2-type Na_{0.5}MnO₂ nanorods with superior rate capabilities as advanced cathode material for sodium ion batteries*. Chemical Engineering Journal, 2017. **316**: p. 499-505.
163. Belachew, K., et al., *Conversion of Mn²⁺ into Mn³⁺ in manganese ions doped KF-CaO-B₂O₃ glasses: Electrical and spectroscopic properties*. Physica B: Condensed Matter, 2022. **645**: p. 414225.
164. Li, X., et al., *A static tin–manganese battery with 30000-cycle lifespan based on stabilized Mn³⁺/Mn²⁺ redox chemistry*. ACS nano, 2023. **17**(5): p. 5083-5094.
165. Schiavi, P.G., et al., *Aqueous electrochemical delithiation of cathode materials as a strategy to selectively recover lithium from waste lithium-ion batteries*.

- 
- Journal of Energy Chemistry, 2024. **88**: p. 144-153.
166. Szubka, M., et al., *Effects of natural leaching on electronic properties of common lithium manganese oxide LiMn_2O_4* . Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2024. **589**: p. 171610.
 167. Chang, J.-H., et al., *Carbon dioxide tornado-type atmospheric-pressure-plasma-jet-processed rgo-sno2 nanocomposites for symmetric supercapacitors*. Materials, 2021. **14**(11): p. 2777.
 168. Yang, C.-H., et al., *Flexible reduced graphene oxide supercapacitor fabricated using a nitrogen dc-pulse atmospheric-pressure plasma jet*. Materials Research Express, 2017. **4**(2): p. 025504.
 169. Fleischmann, S., et al., *Pseudocapacitance: from fundamental understanding to high power energy storage materials*. Chemical Reviews, 2020. **120**(14): p. 6738-6782.
 170. Luan, F., et al., *High energy density asymmetric supercapacitors with a nickel oxide nanoflake cathode and a 3D reduced graphene oxide anode*. Nanoscale, 2013. **5**(17): p. 7984-7990.
 171. Shao, J., et al., *Mechanism analysis of the capacitance contributions and ultralong cycling-stability of the isomorphous $\text{MnO}_2 @ \text{MnO}_2$ core/shell nanostructures for supercapacitors*. Journal of Materials Chemistry A, 2015. **3**(11): p. 6168-6176.
 172. Huang, C., et al., *Solid-state supercapacitors with rationally designed heterogeneous electrodes fabricated by large area spray processing for wearable energy storage applications*. Scientific reports, 2016. **6**(1): p. 25684.
 173. Zhang, Y., et al., *Boosting the electrochemical properties of carbon materials as bipolar electrodes by introducing oxygen functional groups*. RSC advances, 2020. **10**(58): p. 35295-35301.
 174. Yin, J. and J. Park, *Asymmetric supercapacitors based on the in situ-grown mesoporous nickel oxide and activated carbon*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2015. **19**: p. 2391-2398.
 175. Khomenko, V., E. Raymundo-Pinero, and F. Béguin, *Optimisation of an asymmetric manganese oxide/activated carbon capacitor working at 2 V in aqueous medium*. Journal of Power Sources, 2006. **153**(1): p. 183-190.
 176. Jiang, H., et al., *A green and high energy density asymmetric supercapacitor based on ultrathin MnO_2 nanostructures and functional mesoporous carbon nanotube electrodes*. Nanoscale, 2012. **4**(3): p. 807-812.
 177. Yang, X., et al., *High-performance aqueous asymmetric supercapacitor based on spinel LiMn_2O_4 and nitrogen-doped graphene/porous carbon composite*. Electrochimica Acta, 2015. **180**: p. 287-294.

- 
178. Hekmat, F., S. Shahrokhian, and N. Taghavinia, *Ultralight flexible asymmetric supercapacitors based on manganese dioxide–polyaniline nanocomposite and reduced graphene oxide electrodes directly deposited on foldable cellulose papers*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018. **122**(48): p. 27156-27168.
179. Avasthi, P., et al., *Fabrication of iron oxide-CNT based flexible asymmetric solid state supercapacitor device with high cyclic stability*. *Nanotechnology*, 2020. **31**(43): p. 435402.
180. Zhang, C., et al., *Electrochemical performance of asymmetric supercapacitor based on Co₃O₄/AC materials*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2013. **706**: p. 1-6.
181. Wei, Y., et al., *All pseudocapacitive MXene-MnO₂ flexible asymmetric supercapacitor*. *Journal of Energy Storage*, 2022. **45**: p. 103715.
182. Sigmund, P., *Sputtering by ion bombardment theoretical concepts*. *Sputtering by Particle Bombardment I: Physical Sputtering of Single-Element Solids*, 2005: p. 9-71.
183. Senthilkumar, N., et al., *Studies on electrochemical properties of heterolite (ZnMn₂O₄) nanostructure for supercapacitor application*. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2019. **106**: p. 121-126.
184. Ameri, B., et al., *Cathodic electrosynthesis of ZnMn₂O₄/Mn₃O₄ composite nanostructures for high performance supercapacitor applications*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017. **720**: p. 408-416.
185. Barkhordari, H., et al., *Facile synthesis of ZnMn₂O₄ nanosheets via cathodic electrodeposition: characterization and supercapacitor behavior studies*. *Ionics*, 2019. **25**: p. 275-285.

個人期刊發表



本論文主文「常壓噴射電漿處理還原氧化石墨烯與鋰錳氧化物電極於柔性非對稱超級電容器中的應用」之實驗數據與結果已於 2025 年發表於期刊“Ceramics International”，期刊文章標題為“Flexible asymmetric supercapacitors with reduced graphene oxide and lithium manganese oxide electrodes processed by atmospheric-pressure plasma jet” [1]。