LSC氧離子導體 作為電極對贋電容的性能影響

作者:吳子揚

李冠逸

指導教師:曹淇峰 老師

指導教授:吳乃立 教授



研究動機

現今生活中的儲能設備之優缺點:

- 傳統電池: 儲電量高,功率極低
- 超級電容: 功率高,儲電量低

那有兩全其美的解決方案嗎?





研究目的



1.藉由燃燒合成法製作我們欲檢測的 LSC 氧離子導體,一組額外加入 PEG 以探討其作用,並將其製作成電極片。

2.將電極以循環伏安法(CV)和恆電流充放電法(CD)進行電化學分析。

3.探討如何改良電極使其功率密度與能量密度皆最佳。

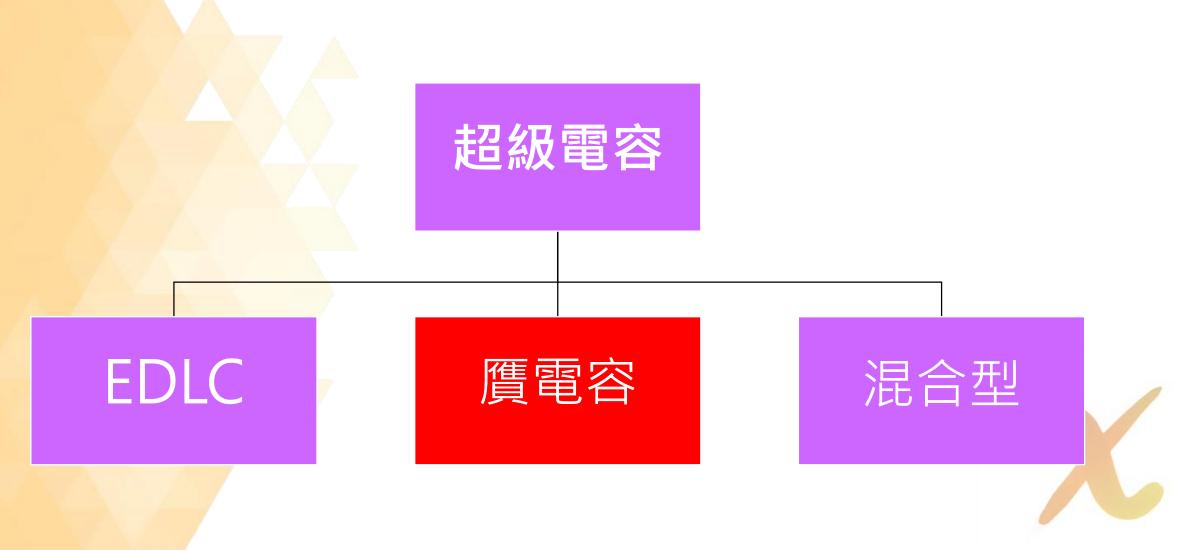


文獻探討



超級電容分類





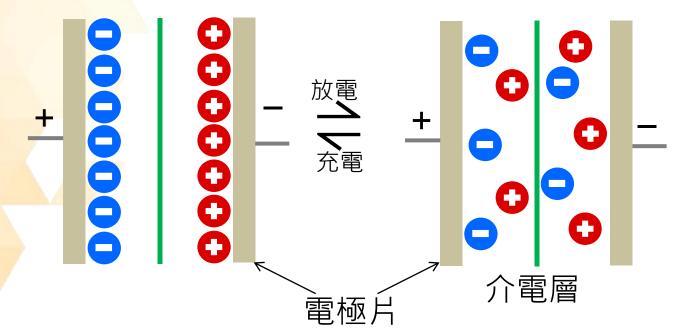
EDLC(雙電層電容)

Εύρηκα

• 材料:高表面積的碳

• 儲能機制: 電極間產生的電位差

•優點:高功率密度

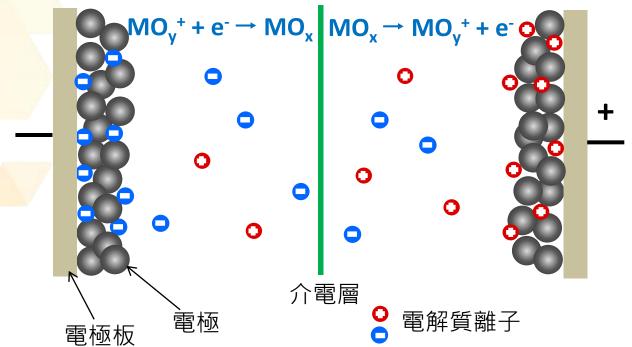




贋電容

Εύρηκα

- 材料:金屬氧化物
- 儲能機制:氧化還原反應
- 優點:高功率密度、高電容量



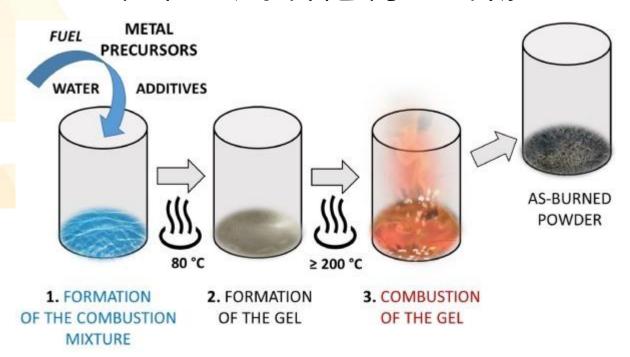
燃燒合成法

Εύρηκα

• 原理:

金屬鹽類 + 燃料

→ 奈米金屬氧化物 + 氣體



燃燒合成法

Εύρηκα

優點

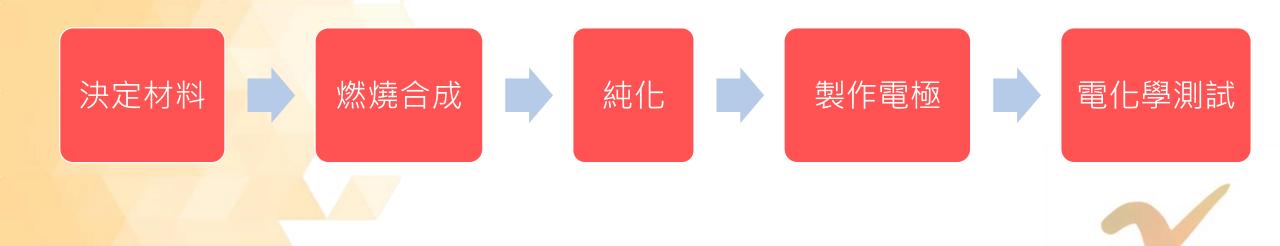
- 1. 反應快速、反應條件容易滿足
- 2.產物純度高
- 3.便宜的製程
- 4. 精準控制產物的大小、晶型結構



研究過程



實驗大綱



1.決定材料



参考了一些文獻過後,我們決定研究以下兩種材料:

LSC1 $La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-\delta}$ LSC2 LSC1+carbon



2.計算材料用量

採用的原料:

 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$

 $Sr(NO_3)_2$

 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

(NH₂)₂CO 【尿素】

PEG 【聚乙二醇】

Εύρηκα



3.燃燒合成法

- Εύρηκα
- (1) 根據計算出的用量秤取藥品,並配製成溶液。
- (2) 確保鍛燒箱就緒,就可放入溶液。
- (3) 開始燃燒合成,直到500°C後即可關閉電源。冷卻後將 粉末刮下備用。









4-1.高溫鍛燒純化

- Εύρηκα
- (1)將粉末倒入坩鍋並平鋪,再以銅網包覆坩鍋。
- (2)將坩鍋推入加熱爐中央。
- (3)設定加熱流程:
 - a.自室溫加熱至120℃,同時通入氮氣
 - b.維持120℃持續20分鐘
 - c.加熱至850°C,並維持4小時
 - d.自然冷卻至室溫

4-2.常温純化

Εύρηκα

- (1) 以鋯珠及球磨機研磨粉末。
- (2) 將研磨後的粉末進行過篩。
- (3) 分別用酒精及水離心粉末4次。
- (4) 放進烘乾箱烘乾三天。

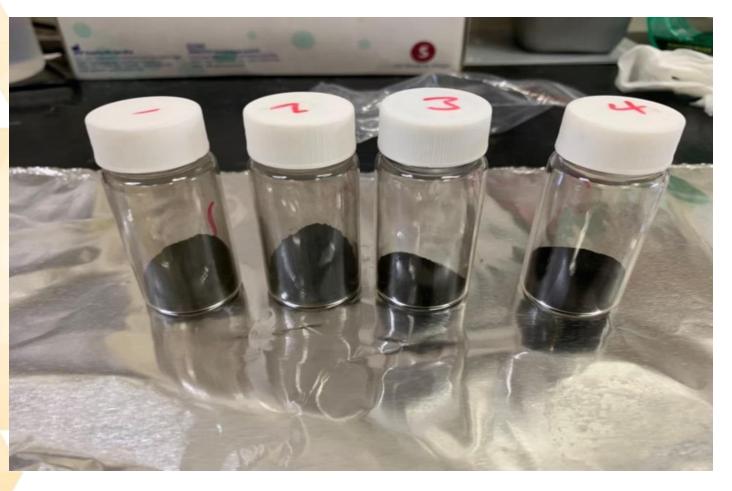


球磨機



離心機





經雙重純化過後的粉末



5.電極片製作



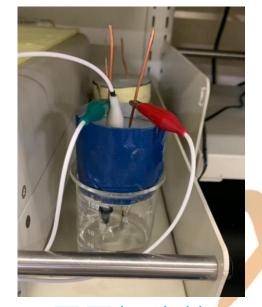
- (1)將導體粉末與奈米碳黑拌勻,然後滴入PVDF(黏著劑) 再攪拌至黑色膠狀。
- (2)將鈦片以特殊形式貼在疏水板上,並將兩滴配製好的溶液滴於一端。
- (3)以塗膜器抹勻溶液,並將膠帶撕起,電極片拿去烘乾。



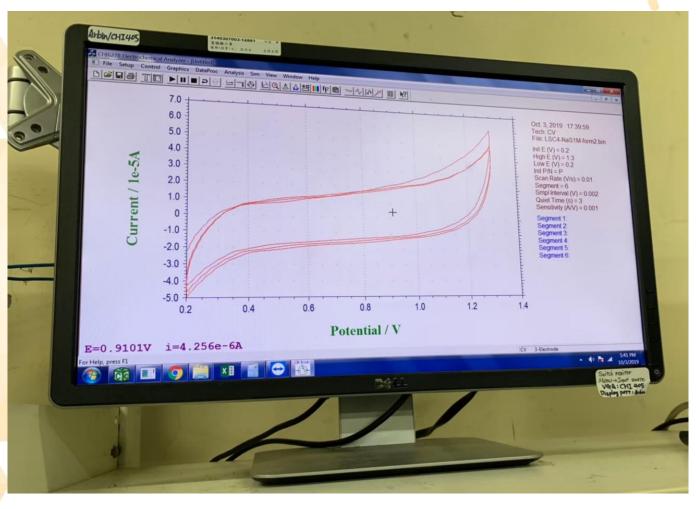


6.電化學測試

- Εύρηκα
- (1) 配置1M硫酸鈉 (Na_2SO_4) 作為電解質.
- (2) 剪下一平方公分的電極片,並和鉑片及參考電極形成三電極系統。
- (3) 打開測試系統,開始依據各參數設定。



三電極系統

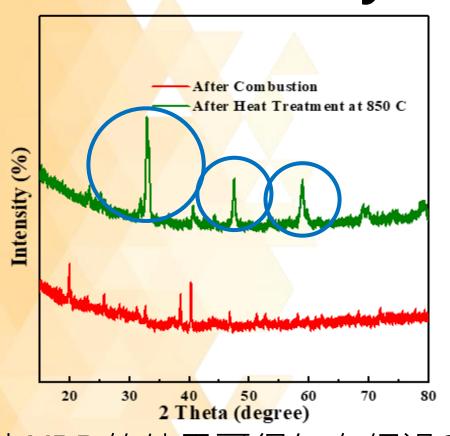


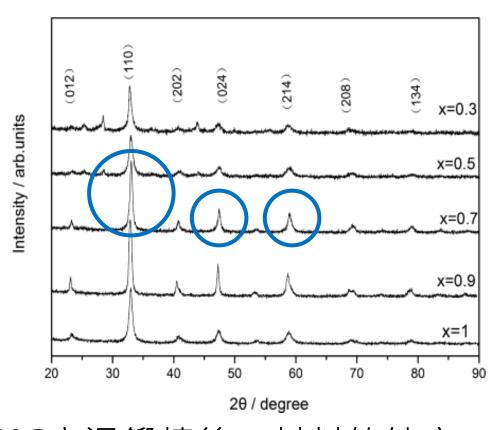
電化學分析程式

研究結果



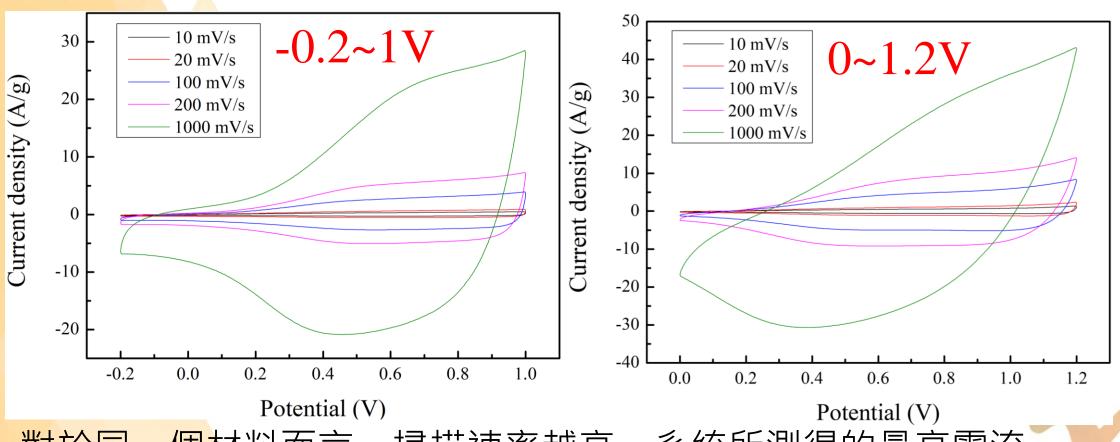
1.XRD(X-ray Diffraction)



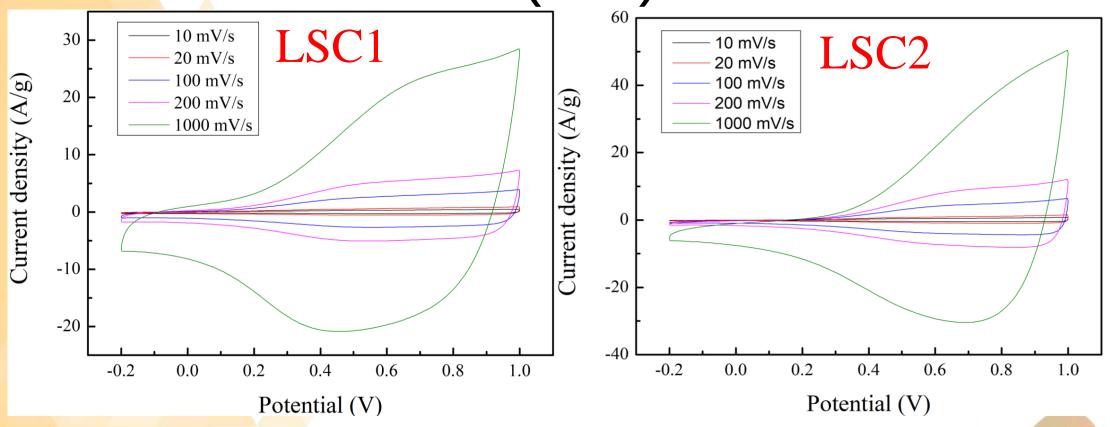


由XRD的結果可得知在經過850℃高溫鍛燒後,材料的純度有明顯的提升。並經過比對後,我們的圖與文獻資料十分相似,這證實我們的材料有相當高的純度。

2-1.循環伏安法(CV)—不同工作電壓

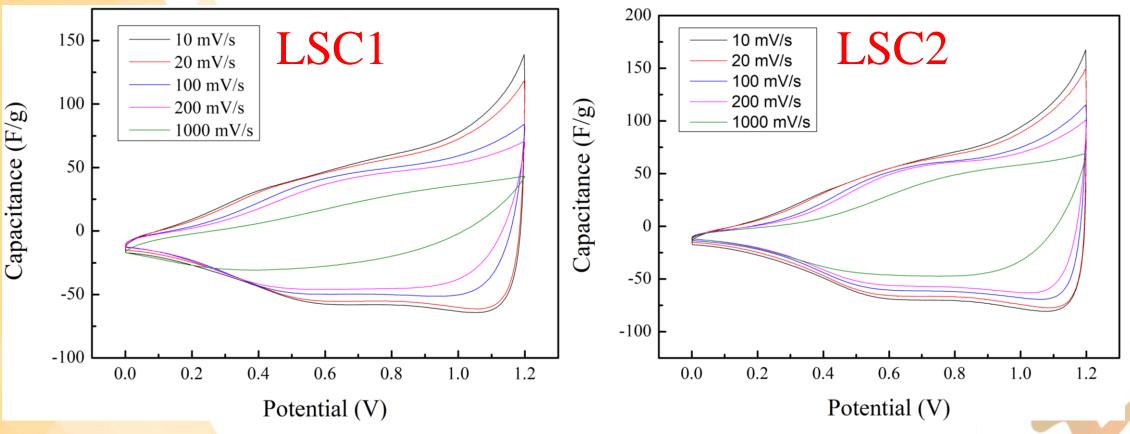


對於同一個材料而言,掃描速率越高,系統所測得的最高電流 越大。且在不同的工作電壓下,較高的電壓(0V~1.2V)均表現 出較高的最高電流。 2-2.循環伏安法(CV)—不同材料



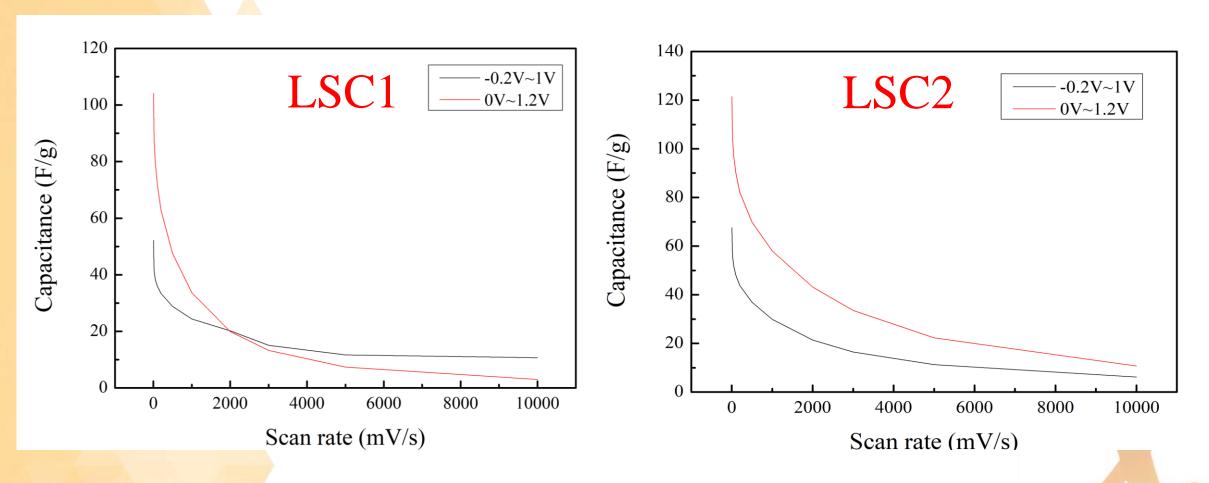
- •相同條件下,LSC2均表現出較高的電流,意味著擁有較高電容。
- 在電壓逐步升高至最大電壓時,LSC2的圖形斜率較大,代表充 放電的速度較快,是較為理想的超級電容。

3.電壓跟電容的關係



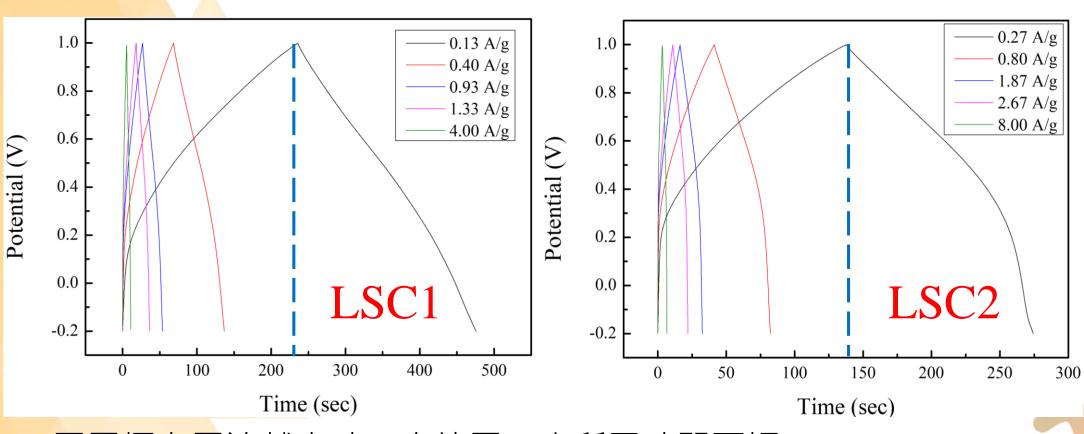
- 此圖形所圍成的面積,除以工作電壓後,即為該材料的電容值。
- 掃描速率越高時,電容值越低,且LSC2的電容值高於LSC1,掃
 速10mV/s時高達109.7F/g。

4.電容跟掃描速率的關係



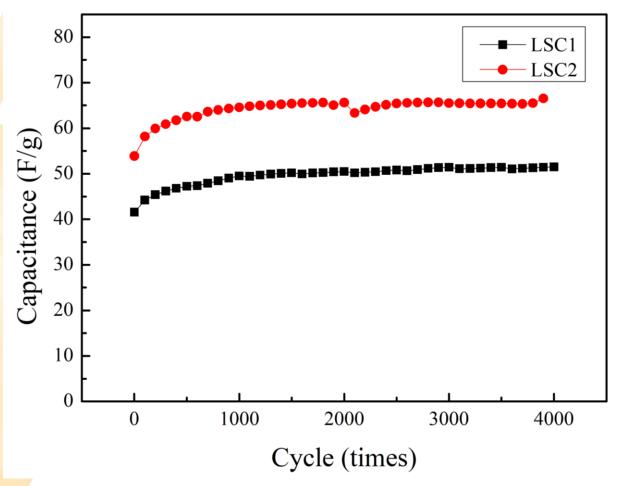
由圖可知在同一材料中掃描速率越大,電容值逐漸降低。

5.恆電流充放電法(CD)



- 同電極在電流越高時, 充放電一次所需時間更短。
- 而在LSC1和LSC2相比較時,LSC2的圖形較為對稱。同時,LSC1 充電電量稍高於放電電量,故LSC2為較理想的超級電容。

6.循環充放電衰退測試



在掃描速率50mV/s下,對材料進行循環充放電測試其衰退率。 結果顯示,經過4000次的充放電後,材料完全沒有衰退的跡象。

研究結論



(一)最高電容值

在掃描速率為 10 mV/s,工作電壓為 $0 \sim 1.2 \text{V}$ 時,LSC2 具有本實驗最高電容值 109.7 F/g。

(二)成功製作電極

透過此研究,我們成功用燃燒合成法合成出所要的氧離子導體 La_{0.7} Sr_{0.3} CoO_{3-δ},並完成純化。再以此製作出主要導體占75%的電極材料,並製作出電極片。

(三)樣品高純度

利用XRD的數據和標準圖譜進行比對,確定此次實驗樣本純度 十分的高。

(四)PEG具正面效用

利用CV、CD法和許多程式的輔助,測出了LSC1、LSC2的電容值,發現LSC2表現皆較為優秀。另外我們也求出相同材料中,掃描速率跟電容值呈負相關。

(五)電極穩定性高

將電極進行充放電4000個循環後,發現電容趨向穩定,可知此電容頗為優秀。

未來應用



(一)高功率密度效用大型りかん公

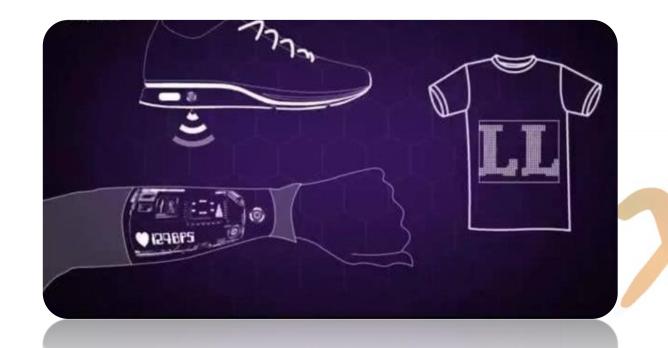
超級電容的高功率密度特性在很多需要節省時間的方面,都很值得開發。像電動車的啟動若能用超級電容快速充電並啟動,或許能獲得大眾的喜愛,並逐漸淘汰傳統電池。



(二)廣泛的應用範圍

超級電容之電極材料原形為極細之粉末,所以可適應任何 形狀,應用範圍極廣。若我們能做出效能極佳之電極材料, 再搭配其極廣之應用範圍和穩定的性能,將會是一重大的

革新。



參考資料



- 1. 陳雪丹、陳碩翼、喬志軍、傅冠生、阮殿波(2016)。超級電容器的應用。儲能科學與技術,第 五卷第六期,799-805。
- <mark>2. 劉海晶、</mark>夏永姚(2011)。混合型超級電容器的研究進展。**化學進展・第23卷第2/3期**,595-<mark>6</mark>04。
- 4. 林黃媛、黃品淳(2019)。一步合成碳奈米複合材料與奈米碳管應用於超級電容電極修飾。中華 民國第58屆中小學科學展覽會。
- 5. Zhibin Wu, Yirong Zhu, Xiaobo Ji, Craig E.Banks(2016). Transition Metal Oxides as Supercapacitor Materials. *Nanomaterials in Advanced Batteries and Supercapacitors* (pp 317-344). Switzerland: Springer, Cham.
- 6. Pierre Lannelongue, Steven Le Vot, Olivier Fontaine, Moulay-Tahar Sougrati, Olivier Crosnier, Thierry Brousse, Frederic Favier(2018). Investigation of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xFe_{1-x}O_{3-δ} as a pseudocapacitive electrode material with high volumetric capacitance. *Electrochimica Acta, 271*, 677-684.
- 7. Tao Ling, Pengfei Da, Xueli Zheng, Binghui Ge, Zhenpeng Hu, Mengying Wu, Xi-Wen Du, Wen-Bin Hu, Mietek Jaroniec, Shi-Zhang Qiao(2018). Atomic-level structure engineering of metal oxides for high-rate oxygen intercalation pseudocapaacitance. *Science Advances*.
- 8. Stephen J Skinner, John A Kilner (March 2003). Oxygen ion conductors. *materialstoday. Volume 6, Issue 3,* p.30-37
- 9. Wikipedia: The free encyclopedia. (15 January 2020). Supercapacitor. Retrieved 22 January 2020, from https://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor

感謝

Ξύρηκα

• 首先當然大力感謝曹淇峰老師對我們的研究勞心勞力的教誨與提點!

• 感謝吳乃立教授提供用不完的經費讓我們有辦法想做啥就做啥。

感謝我媽媽買給我新電腦讓我可以做出稍微美觀一點的報告。

• 感謝我女朋友提供心靈跟生理上的慰藉。

• 感謝李冠逸讓我這頁可以自由發揮。